

저온플라즈마처리에 의한 폴리에스테르직물의 흡수성 및 발수성 변화

권 영 아

부산여자대학교 자연과학대학 의류학과

Wettability and Water Repellency of Polyester Fabrics Treated by Low Temperature Plasma

Young Ah Kwon

Dept. of Apparel, Busan Womens University
(1994. 10. 22 접수)

Abstract

The objective of this study was to determine the effects of low temperature plasma on the surface properties of polyester fabric with respect to wettability and water repellency. Highly wettable polyester fabric surfaces were obtained by oxygen treatment. The improved wettability of oxygen plasma treated fabrics decreased with aging time up to 30 days, and then the wettability remained relatively constant and still exhibited significant improvement compared to that of untreated polyester. Water repellency was significantly improved by tetrafluorocarbon plasma treatment. Such an improvement appears due to introduced fluorine atoms or a thin fluorocarbon film on the fiber surface. Water repellency remained constant in fact, even after 150 days.

I. 서 론

합성섬유의 화학적 가공은 중요한 산업이다. 섬유고분자의 표면개질에는 화학약품처리법, 자외선조사법, 그래프트주입법, 저온플라즈마처리법등이 있다. 이중에서도 최근들어 저온플라즈마처리법은 여러 목적으로 섬유제품의 성능을 변형시키기위해서 연구되고 있다.

플라즈마는 일반적으로 이온화된 기체로서 정의된다. 이온화된 기체는 전자, 양이온, 음이온, 기체상태의 원소, 활성화된 분자의 집합체이다. 고도로 이온화

된 플라즈마에 대립시켜서 이온화가 덜 된 플라즈마는 저온플라즈마로 정의 된다¹⁾.

저온플라즈마를 생성할 수 있는 가장 간단한 방법은 전기방전을 통해서이다. 전기방전에 의해서 생성된 저온플라즈마는 화학적 작용을 일으킬 수 있을 만큼 다양한 입자를 포함한다. 이 전기방전을 이용한 저온플라즈마처리는 증전의 습식공정에 비해 건식공정이기 때문에 폐수등의 환경오염이 적으며 절수와 에너지절약, 공정환경이 깨끗하다. 또한 섬유내부특성에 영향을 주지않고, 사용되는 기체와 모노머의 종류에 따라 섬유표면층에 다양한 변화를 일으킬 수 있다.

플라즈마기술은 주로 재료표면의 박막형성을 위해

다른 산업에서 사용되어져 왔다. 일반적으로 고분자재료에 적용되어온 플라즈마처리에 관한 연구는 접착력, 흡수성, 염색성 및 프린트성을 향상시키기 위한 것이었다. 그러나 섬유제품의 성능을 플라즈마로 변형시킨 연구들은 비교적 많지 않으며 연구된 결과들조차 서로 불일치하거나 때로는 아주 상반되어 있다. 예를들면, 산소플라즈마처리에 의한 흡수성의 향상을 보여준 연구가 있는가 하면²⁾, 산소플라즈마처리에 의한 흡수성의 감소를 보여주는 연구결과도 있다³⁾. 한편 Clark⁴⁾ 등은 불소처리된 폴리에틸렌표면은 상당한 양의 산소를 포함하게 되므로 높은 발수성을 나타내지 못한다고 보고하였고, Yasuda⁵⁾ 등은 불소플라즈마 방전처리는 섬유고분자표면에 중합반응을 일으켜서 섬유표면을 더욱 소수화시킨다고 보도하였다.

따라서 본 연구의 목적은 저온플라즈마가 폴리에스테르섬유표면을 어떻게 변화시키며 직물의 흡수성 및 발수성에 어떤 영향을 미치는지 알아보려고 하였다. 흡수성 증가를 위해서는 O_2 플라즈마를, 발수성 증가를 위해서는 CF_4 플라즈마를 폴리에스테르직물에 처리하였다. 플라즈마처리된 섬유표면의 특성은 물접촉각 (Water Contact Angle) 측정, DWT (Demand Wettability Test), ESCA (Electron Scanning Chemical Analysis), SEM (Scanning Electron Microscope) 등을 이용하여 분석하였다.

II. 연구방법

1. 플라즈마 방전처리

플라즈마를 생성하는데는 여러가지 기술이 사용될 수 있지만, 본 연구에서는 고주파방전에 의해 생성된 저온플라즈마를 사용했다. 고주파방전플라즈마는 저주파플라즈마와 마이크로웨이브플라즈마사이의 중간주파의 플라즈마이고 일반적으로 라디오주파의 전기에너지로 생성된다. 또한 고주파방전플라즈마는 저압상태의 저온플라즈마환경에서 생성된다.

Fig. 1은 본연구에 사용된 플라즈마처리장치의 구조를 보여준다. 플라즈마 처리장치는 플라즈마 반응기(1), 고주파발생장치(2), 압력조절장치(3), 기체 또는 모노머 주입장치(4), 진공펌프(5) 등으로 이루어진다. 플라즈마 반응기는 Technique II-A장치⁶⁾를 사용했다. 실린더형의 스테인레스스틸 반응기내에는 평행한

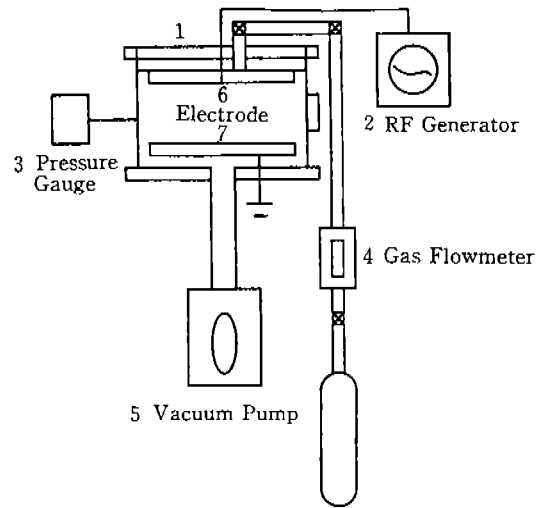


Fig. 1. Schematic apparatus of plasma treatment.

두 전극판이 있다. 윗부분의 전극판(6)은 반응기내의 뚜껑 부분에 부착되어 있고 반응기내의 아래부분에 부착된 전극판(7) 위에는 시료를 올려 놓을 수 있게 되어 있다. 아래 전극판은 접지되어 있다.

플라즈마처리시간, 방전출력 및 반응압력은 반응기 외부에 장치한 조절 다이얼로 조절될 수 있다. 본 연구에서 플라즈마처리조건에 따른 직물의 성능변화를 보기위해서 플라즈마처리시간 30초~30분, 방전출력 10~500Watt, 반응기내압력은 50부터 500mTorr까지의 범위를 사용했지만, 대부분의 플라즈마 처리는 최소한 표면열화(황변)와 최대한의 표면특성향상을 보이는 100Watt의 방전출력, 200mTorr의 반응기내압력, 5분간의 처리시간을 사용하였다.

9cm 지름의 직물시료를 아래 전극판위에 올려 놓고 반응기내를 ground pressure(50mTorr) 수준까지 감압시킨다. 그다음 기체를 주입시키면서 선택된 반응기내압력으로 조정된 다음 라디오파발생장치 스위치를 켜서 플라즈마방전기처리를 선택된 처리시간 동안 유지시킨다. 플라즈마 조사후에 시료들을 반응기내에서 꺼내어 파이렉스용기에 넣어 온도와 습도가 조절된 항온항습실(20°C 65% RH)에 보관하였다.

2. 섬유표면의 화학적 구조 측정

플라즈마처리에 의한 섬유표면의 화학적 변화는

ESCA(Perkin-Elmer 5400 spectrometer)로 관찰되었다. 37.25eV의 pass energy가 multiple spectra를 분석하는데 쓰였다. 산소와 탄소비(O_{1s}/C_{1s}), 불소와 탄소비(F_{1s}/C_{1s})가 플라즈마처리전과 처리후에 각각 측정되었다. 높은 O_{1s}/C_{1s} 비는 섬유유 의 친수성을, 높은 F_{1s}/C_{1s} 비는 섬유유 의 소수성을 나타낸다.

3. 단섬유의 물점측각 측정

단섬유의 물점측각(water contact angle)은 Wilhelmy⁶⁾법을 이용하여 측정하였다. 단섬유가 물속에 들어갈 때에 나올 때의 힘인 advancing force와 receding force가 electrobalance에 의해 측정되고 그 힘들이 recorder에 의해 기록된다(Fig. 2), 섬유유 의 최대흡수력(maximum wetting force)은 섬유유 가 액체에서 떨어져나오는 순간에 해당된다. 평균 최대흡수력이 0도의 접촉각치에 해당한다고 가정하면 물점측각의 Co-sine 값은 advancing force와 maximum wetting force의 비가 된다. 물점측각은 각 직물유 의 시료에서

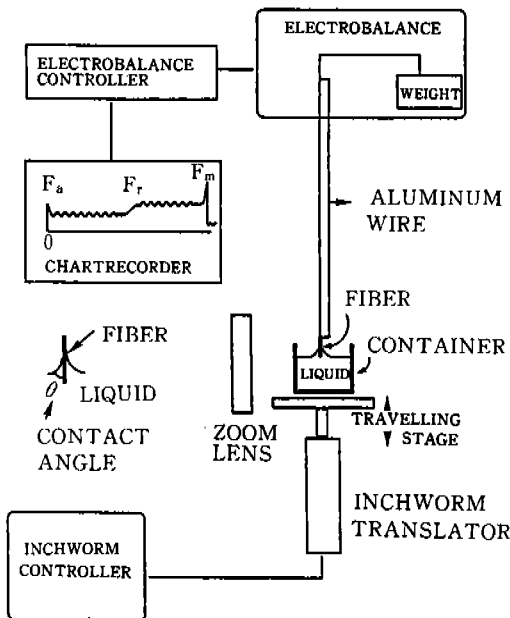


Fig. 2. Schematic apparatus for measuring contact angle by Wilhelmy technique.

무작위로 뽑혀진 10개 섬유유 의 측정치를 평균하여 얻었다.

4. 직물유 의 흡수성 및 발수성 측정

직물유 의 흡수성 및 발수성 의 정도는 demand wettability test(DWT)⁷⁾에 의해 측정되었다. 직물시료가 물에 젖음에 따라 물이 든 플라스틱용기로부터 줄어드는 물의 양을 처음 1분간은 5초 간격으로, 그 다음엔 15초 간격으로 10분간 기록하였다. DWT에 의해 얻어지는 측정치는 물이 젖기 시작할 때의 초기 시간, 흡수곡선중 직선부분의 기울기인 흡수속도와 측정 10분간의 총 흡수량을 나타내는 최대흡수량 등이다.

5. SEM에 의한 섬유유 표면 형태 변화 측정

JEOL Scanning Electron Microscope를 사용하여 섬유유 표면의 형태변화를 관찰해 보았다. 섬유유 의 절연을 위해 직물시료표면을 금으로 코팅하였다. 시료는 50에서 10000배까지 확대하여 관찰하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 섬유유 표면의 화학적 변화

플라즈마 처리시간에 따른 폴리에스테르(이하 PET라 부름) 섬유유 표면의 화학적 변화는 직물표면의 O_{1s}/C_{1s} 원소비와 F_{1s}/C_{1s} 원소비로 비교하였다. Table 1, 2에서 보는바와 같이 O_2 플라즈마처리시간이 길어질수록 O_{1s}/C_{1s} 가 증가하고, CF_4 처리시간이 길어질수록

Table 1. Treating Time Effect on O_{1s}/C_{1s} of O_2 Plasma Treated Polyester

Treatment Time (sec.)	O_{1s}/C_{1s}
Untreated	0.46 ^b (0.02)
30	0.44 ^a (0.03)
60	0.55 ^c (0.03)
180	0.78 ^d (0.03)
300	0.81 ^d (0.03)

Fabrics were treated at 100 Watts and 200 mTorr.

Those populations with the same letter have means that are not significantly different according to the least significant difference criterion.

The value in () indicates the standard deviation of 4 replicates.

Table 2. Treating Time Effect on Atomic Ratios of CF₄ Plasma Treated Polyester

Treatment Time (sec.)	O _{1s} /C _{1s}	F _{1s} /C _{1s}	F _{1s} /O _{1s}
Untreated	0.46 ^d (0.02)	0.00 ^a (0.00)	0.00 ^a (0.00)
30	0.39 ^c (0.01)	0.93 ^b (0.02)	2.39 ^b (0.10)
60	0.29 ^b (0.01)	1.10 ^c (0.05)	3.82 ^b (0.40)
180	0.21 ^a (0.01)	1.11 ^c (0.05)	5.35 ^c (0.52)
300	0.21 ^a (0.00)	1.14 ^d (0.03)	5.42 ^c (0.05)

Fabrics were treated at 100 Watts and 200 mTorr, then 7 days aged.

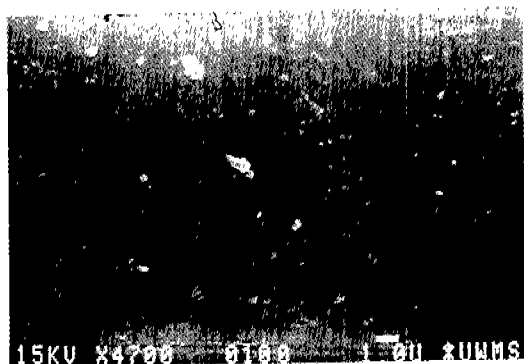
Those populations with the same letter have means that are not significantly different according to the least significant difference criterion.

The value in () indicates the standard deviation of 4 replicates.

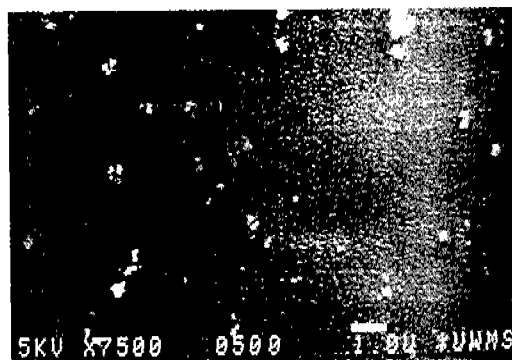
O_{1s}/C_{1s}는 감소하는 반면 F_{1s}/C_{1s}는 증가되었다.

O₂플라즈마처리된 시료의 O_{1s}/C_{1s}의 증가는 산소를 포함하는 다양한 작용기들(-C=O, -COOH, -

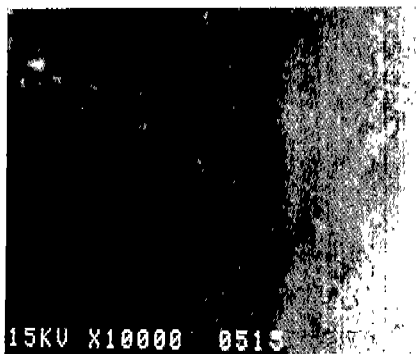
COH)이 생겨났기 때문이라고 말할 수 있다²⁾. 표면산화 작용은 또한 에칭에 영향을 미친다. Fig. 3에서 볼 수 있는 바와 같이 O₂플라즈마처리시간에 따라 에칭효



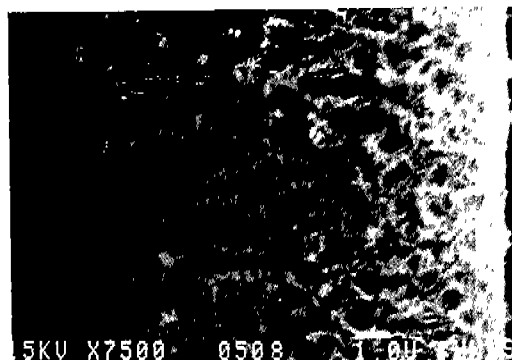
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 3. Effect of plasma treatment time on the surface of morphology of O₂ plasma treated polyester: (a) untreated, (b) 1 minute, (c) 5 minutes, (d) 30 minutes treated at 100 Watt of discharge power and 200 mtorr of discharge pressure.

Table 3. Discharge Power Effect on O_{1s}/C_{1s} of O_2 Plasma Treated Polyester

Power Level (Watt)	O_{1s}/C_{1s}
Untreated	0.46 ^b (0.02)
40	0.47 ^{a,b} (0.02)
100	0.65 ^{a,b,c} (0.03)
200	0.78 ^c (0.10)
300	0.67 ^{a,b,c} (0.05)
400	0.82 ^c (0.04)
500	0.78 ^{b,c} (0.04)

Fabrics were treated at 200 mTorr for 5 minutes, then aged for 30 days.

Those populations with the same letter have means that are not significantly different according to the least significant difference criterion.

The value in () indicates the standard deviation of 4 replicates.

과가 증가하는 경향을 볼 수 있다.

방전출력이 O_{1s}/C_{1s} 원소비에 미치는 효과는 Table 3에 보여진다. 100W까지 증가하는 방전출력은 산소 반응기의 활성기를 증가시키므로 보인다. 반면 100에서 500W까지의 방전출력의 증가에 따른 O_{1s}/C_{1s} 의 증가는 통계적으로 유의하지 않았다.

반응기내압력이 O_2 플라즈마처리된 시료의 O_{1s}/C_{1s} 원소비에 미치는 효과는 Table 4에 보여진다. 200 mTorr까지의 반응압력의 증가에 따라 O_{1s}/C_{1s} 값은 증가되고 200mTorr에서 400mTorr까지의 반응압력의 증가에 따른 더이상의 O_{1s}/C_{1s} 값의 증가는 보이지 않는다. 또한 100mTorr의 압력조건에서도 플라즈마입

Table 4. Discharge Pressure Effect on O_{1s}/C_{1s} of O_2 Plasma Treated Polyester

Pressure Level (mTorr)	O_{1s}/C_{1s}
Untreated	0.46 ^a (0.02)
100	0.53 ^b (0.01)
200	0.63 ^c (0.04)
400	0.62 ^c (0.01)

Fabrics were treated at 100 Watts for 30 minutes, then aged for 115 days.

Those populations with the same letter have means that are not significantly different according to the least significant difference criterion.

The value in () indicates the standard deviation of 4 replicates.

Table 5. Aging Effect on O_{1s}/C_{1s} of O_2 Plasma Treated Polyester

Aging (Day)	O_{1s}/C_{1s}
1	0.85 ^a (0.03)
7	0.70 ^b (0.03)
30	0.63 ^c (0.04)
150	0.63 ^c (0.04)

Fabrics were treated at 100 Watts and 200 mTorr for 30 minutes.

Those populations with the same letter have means that are not significantly different according to the least significant difference criterion.

The value in () indicates the standard deviation of 4 replicates.

Table 6. Aging Effect on Atomic Ratio of CF_4 Plasma Treated Polyester

Aging (Day)	O_{1s}/C_{1s}	F_{1s}/C_{1s}	F_{1s}/O_{1s}
1	0.19 ^a (0.01)	1.16 ^c (0.02)	6.10 ^e (0.03)
7	0.19 ^{a,b} (0.02)	1.14 ^{b,c} (0.05)	6.00 ^d (0.04)
30	0.22 ^{a,b} (0.01)	1.15 ^c (0.05)	5.23 ^b (0.04)
60	0.21 ^{a,b} (0.02)	1.12 ^{a,b} (0.03)	5.33 ^c (0.04)
150	0.25 ^c (0.02)	1.11 ^a (0.02)	4.44 ^a (0.02)

Fabrics were treated at 100 Watts and 200 mTorr, then 7 days aged.

Those populations with the same letter have means that are not significantly different according to the least significant difference criterion.

The value in () indicates the standard deviation of 4 replicates.

자가 표면개질을 일으키기에 충분한 에너지를 갖지만, 200 또는 400mTorr의 압력에 비교해서 섬유의 표면 친수화에 영향을 덜 미치고 있음을 보여주고 있다.

O₂플라즈마처리된 직물의 화학적변화에 미치는 aging효과는 Table 5에 보여진다. O₂플라즈마처리후 1에서 7일까지 O_{1s}/C_{1s}값은 급속히 감소한다. 7에서 30일 경과시 O_{1s}/C_{1s}값은 서서히 감소되다가, 30일 이후에는 O_{1s}/C_{1s}값은 거의 변화가 없다. Aging초기에 O_{1s}/C_{1s}값의 감소를 보이는 것은 섬유표면의 친수기인 카보닐기나 하이드록실기와 같은 산소를 함유한 작용기들이 분자쇄회전운동으로 섬유의 벌크구조안으로 어느정도 이동하기 때문이고, 반면에 30일 이후의 안정된 산소량은 섬유표면의 분자간 가교결합으로 더이상의 분자쇄운동이 일어나지 않기 때문인 것으로 판단할 수 있다⁹⁾.

CF₄처리된 PET 섬유의 C_{1s} Spectra가 Fig. 4에 보여진다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 CF₄플라즈마처리된 섬유의 C_{1s} spectra는 처리되지 않는 섬유의 것에 비해 훨씬 더 넓게 분포되어 있다. O₂플라즈마처리된 것보다 훨씬 더 넓게 퍼진 C_{1s} Spectra가 나타나는 것은 상당한 양의 산소와 불소화합물이 섬유표면에 존재하기 때문으로 추정된다. 알콜과 에테르같은 산소와의 단일 결합이 286에서 287eV 근처에, 케톤기의 탄소는 288eV에, 산과 에스테르의 탄소는 약 289.5eV에 각각 나타난다. 290과 297eV사이의 C_{1s} shift는 대부분 불소화합물과 탄소화합물의 복잡한 결합으로 이루어진 것이다. 30초정도의 짧은 CF₄처리시간에도 섬유표면의 주된 구조물은 불소와 탄소화합물로 변화되는 것을 볼 수 있다.

CF₄플라즈마처리된 PET 섬유의 C_{1s} spectra에서 290eV 이상의 높은 에너지 영역의 면적은 방전출력이 증가함에 따라 현저하게 증가하는 것을 보여주는 데, 이는 섬유표면에 도입된 불소화합물의 증가에 기인한 것이라고 볼 수 있다.

Table 6에서 보는 바와 같이 PET직물의 F_{1s}/C_{1s}값이 CF₄플라즈마처리후 7일까지는 감소하다가 7일 이후에는 비교적 안정화되었다. CF₄처리된 직물은 150일 경과후에도 높은 F_{1s}/C_{1s}값을 나타내어 매우 안정된 소수성 표면이 형성되었다고 판단할 수 있다.

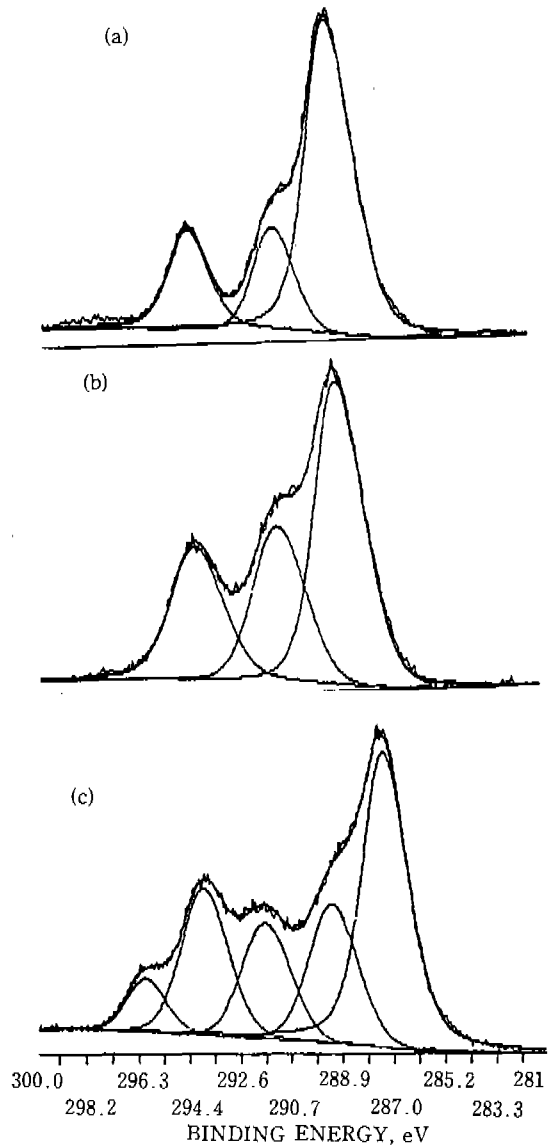


Fig. 4. C_{1s} Spectra of the untreated (a), O₂ plasma treated (b), and CF₄ plasma treated (c) polyester. Fabrics were treated at 100 Watt and 200 mTorr for 30 seconds.

2. 섬유의 물점축각 변화

PET섬유의 물점축각은 O₂플라즈마처리에 의해서는 증가하고 CF₄플라즈마처리에 의해서는 감소하였다. O₂플라즈마처리한 섬유표면의 물점축각이 감소하는 것은 ESCA결과에서도 나타났듯이 플라즈마처리에 의해서 섬유표면에 여러가지 산소기를 포함하는 극성기들

이 도입되었기 때문이라고 말할 수 있다.

Table 7은 O₂플라즈마처리시간이 30초에서 5min.까지 증가함에 따라 물접촉각이 감소하다가 10min.의 처리에는 증가하는 것을 보여주고 있다. 이것은 ESCA의 결과와도 일치하는 것으로서, 5min.까지 O₂플라즈마처리시간으로 증가함에 따라 고분자표면에 산소를 포함하는 작용기들이 생성되어 섬유의 wettability가 증가하였음을 알 수 있다. 10min.의 장시간 처리가 5min.처리보다 물접촉각이 큰 결과를 낳은 것은 섬유표면의 가교결합증가에 의한 것이라고 판단할 수 있다.

Table 8은 O₂플라즈마처리 방전출력의 의존성을, Table 9는 반응압력의 의존성을 보여준다. 방전출력이나 반응압력의 증가에 따라 물접촉각이 유의적으로 감소함을 나타낸다.

Aging이 섬유의 물접촉각에 미치는 영향은 Table 10에 보여진다. 하루에서 일주일까지 경과됨에 따라

Table 7. Treatment Time Effect on Water Contact Angle of O₂ Plasma Treated Polyester

Treatment Time (sec.)	Contact Angle, Degree
Untreated	76 ^c (4)
30	59 ^b (6)
60	58 ^b (8)
120	58 ^b (4)
240	59 ^b (4)
300	54 ^a (8)
600	61 ^b (7)

Fabrics were treated at 100 Watts and 200 mTorr, then aged for 30 days.

Those populations with the same letter have means that are not significantly different according to the least significant difference criterion.

The value in () indicates the standard deviation of 10 replicates.

Table 8. Discharge Power Effect on Water Contact Angle of O₂ Plasma Treated Polyester

Treatment Condition	Contact Angle, Degree
Untreated	76 ^e (4)
400 mTorr, 1 min., 30 Days Aged, 80 Watt	67 ^d (4)
400 mTorr, 1 min., 30 Days Aged, 180 Watt	63 ^c (4)
200 mTorr, 5 min., 7 Days Aged, 60 Watt	53 ^b (5)
200 mTorr, 5 min., 7 Days Aged, 100 Watt	49 ^a (4)

Those populations with the same letter have means that are not significantly different according to the least significant difference criterion.

The value in () indicates the standard deviation of 10 replicates.

Table 9. Discharge Pressure Effect on Water Contact Angle of O₂ Plasma Treated Polyester

Treatment Condition	Contact Angle, Degree
Untreated	76 ^e (4)
100 Watt, 5 min., 7 Days Aged, 100 mTorr	61 ^d (4)
100 Watt, 5 min., 7 Days Aged, 200 mTorr	49 ^{a,b} (4)
100 Watt, 1 min., 1 Day Aged, 200 mTorr	52 ^{b,c} (4)
100 Watt, 1 min., 1 Day Aged, 400 mTorr	47 ^a (5)
60 Watt, 5 min., 7 Days Aged, 100 mTorr	61 ^e (4)
60 Watt, 5 min., 7 Days Aged, 200 mTorr	53 ^c (4)

Those populations with the same letter have means that are not significantly different according to the least significant difference criterion.

The value in () indicates the standard deviation of 10 replicates.

물접촉각이 증가하는 것은 섬유표면의 친수기가 초기 aging이 진행됨에 따라 분자쇄운동으로 섬유내부로 이전했기 때문이며, 이것은 섬유표면에 산소를 포함하는 작용기의 유의적 감소를 보여준 ESCA결과와 일치한다. 7에서 150일이 경과후 물접촉각이 비교적 일정해지고 미처리 시료의 것에 비해서는 유의적으로 낮은

것도 ESCA의 결과와 일치한다.

Table 11은 CF₄플라즈마처리시간을 1min.에서 5 min.으로 증가함에 따라 물접촉각이 87도에서 92도로 유의하게 증가함을 보여준다. 또한 방전출력을 60에서 100W로 올림에 따라 물접촉각도 유의적으로 증가했다. 따라서 이미 언급했듯이 CF₄플라즈마는 대부분 100W의 방전출력과 200mTorr의 반응압력이라는 조건에서 1분 또는 5분간 처리되었다. 이 때 두 시료에서 채취된 섬유는 모두 90도이상의 물접촉각을 나타내

Table 10. Aging Effect on Water Contact Angle of O₂ Plasma Treated Polyester

Aging (Days)	Contact Angle, Degree
Untreated	76 ^e (4)
1	42 ^a (4)
7	49 ^b (4)
30	55 ^{c,d} (10)
60	53 ^c (9)
120	58 ^d (7)
150	57 ^d (5)

Table 11. Treatment Time Effect on Water Contact Angle of CF₄ Plasma Treated Polyester

Time Level (sec)	Contact Angle, Degree
Untreated	76 ^e (8)
60	87 ^b (14)
300	92 ^b (4)

Fabrics were treated with O₂ Plasma at 100 Watt, 200 mTorr for 5 minutes.

Fabrics were treated with O₂ Plasma at 100 Watt and 200 mTorr.

Those populations with the same letter have means that are not significantly different according to the least significant difference criterion.

Those populations with the same letter have means that are not significantly different according to the least significant difference criterion.

The value in () indicates the standard deviation of 10 replicates.

The value in () indicates the standard deviation of 10 replicates.

Table 12. Treatment Time Effect of the Demand Wettability of O₂ Plasma Treated Polyester Fabrics

Treatment Time (sec.)	Water Uptake Amount as a Function of Time (mg/cm ²)		
	5 sec.	300 sec.	600 sec.
Untreated	10.6 ^a (0.4)	27.0 ^{c,d} (4.1)	28.3 ^d (4.3)
30	14.4 ^b (0.7)	26.6 ^c (0.7)	27.2 ^c (1.1)
60	14.5 ^{b,c} (1.7)	23.3 ^b (2.6)	23.3 ^b (2.6)
120	15.3 ^{b,c,d} (0.7)	20.3 ^a (2.7)	20.4 ^a (2.6)
180	15.5 ^{b,c,d} (1.8)	19.9 ^a (2.2)	19.9 ^a (2.2)
240	16.3 ^d (0.7)	28.7 ^d (3.2)	28.7 ^d (3.2)
300	18.4 ^e (2.6)	26.5 ^c (2.8)	26.9 ^c (2.9)
600	15.2 ^{b,c} (2.0)	26.1 ^c (3.5)	26.2 ^c (3.5)
1200	14.5 ^{b,c} (2.0)	22.8 ^b (4.1)	22.8 ^b (4.1)

Fabrics were treated 100 Watts and 200 mTorr, aged for 2 days, then water uptake amount measured after 5, 300, 600 seconds of demand wettability test time.

Those populations with the same letter have means that are not significantly different according to the least significant difference criterion.

The value in () indicates the standard deviation of 4 replicates.

어 CF₄플라즈마처리에 의한 소수성표면이 얻어졌음을 알 수 있다. 이는 ESCA에 의해 설명된 바와 같이 CF₄플라즈마처리에 의해 섬유표면이 다양한 불소를 포함한 작용기로 그래프팅되었기 때문이다.

3. 직물의 Demand Wettability 변화

Table 12는 O₂플라즈마처리된 PET직물의 demand

wettability를 보여준다. 직물의 단위면적당 흡수량을 측정시간의 함수로써 나타낸 것이다. 초기측정 5초동안 미처리 시료에 비해서 O₂플라즈마처리된 시료가 훨씬 더 빠른 속도로 물을 흡수하고, O₂플라즈마처리된 시료의 경우 5초만에 최대흡수량의 50%에 도달했다.

100W의 방전출력과 200mTorr의 반응압력의 조건으로 O₂플라즈마처리시간을 증가시켰을 때, 5분처리

Table 13. Discharge Power Effect on the Demand Wettability of O₂ Plasma Treated Polyester Fabrics

Discharge Power (Watt)	Water Uptake Amount as a Function of Time (mg/cm ²)		
	5 sec.	300 sec.	600 sec.
Untreated	10.6 ^c (0.4)	27.0 ^a (4.1)	28.3 ^f (4.3)
40	10.0 ^c (2.0)	19.7 ^{bc} (1.1)	20.8 ^{cd} (1.2)
100	15.0 ^a (1.1)	21.5 ^c (1.5)	22.9 ^{de} (1.5)
200	15.4 ^a (0.8)	23.4 ^d (1.9)	24.9 ^e (1.7)
300	13.8 ^d (0.3)	17.1 ^b (1.5)	17.9 ^b (1.4)
400	5.3 ^b (0.6)	18.2 ^b (1.7)	19.0 ^{bc} (1.7)
500	2.7 ^a (0.6)	10.4 ^a (1.5)	11.1 ^a (1.3)

Fabrics were treated at 200 mTorr for 30 minutes, aged for 2 days, then water uptake amount measured after 5, 300, 600 seconds of demand wettability test time.

Those populations with the same letter have means that are not significantly different according to the least significant difference criterion.

The value in () indicates the standard deviation of 4 replicates.

Table 14. Discharge Pressure Effect on the Demand Wettability of O₂ Plasma Treated Polyester Fabrics

Discharge Power (mTorr)	Water Uptake Amount as a Function of Time (mg/cm ²)		
	5 sec.	300 sec.	600 sec.
Untreated	10.6 ^c (0.4)	27.0 ^f (4.1)	28.3 ^a (4.3)
60	12.0 ^a (2.0)	20.6 ^d (1.7)	21.0 ^{bcd} (1.5)
75	11.3 ^a (1.1)	20.3 ^d (1.5)	23.1 ^{bcd} (2.4)
100	12.5 ^{ab} (0.8)	20.3 ^d (1.4)	21.6 ^{bcd} (2.9)
125	14.2 ^{bc} (0.3)	17.0 ^b (1.5)	18.0 ^a (0.2)
150	14.8 ^{cd} (0.6)	18.7 ^b (1.7)	19.1 ^{abc} (3.0)
175	14.6 ^{cd} (0.7)	17.5 ^a (1.3)	18.6 ^{ab} (0.9)
200	17.2 ^b (0.6)	21.7 ^e (1.5)	23.7 ^{bc} (1.2)
250	16.3 ^a (0.6)	19.5 ^c (1.4)	20.6 ^{abcd} (2.1)

Fabrics were treated at 100 Watts for 30 minutes, aged for 2 days, then water uptake amount measured after 5, 300, 600 seconds of demand wettability test time.

Those populations with the same letter have means that are not significantly different according to the least significant difference criterion.

The value in () indicates the standard deviation of 4 replicates.

까지는 흡수속도가 어느정도 증가하다가 그 이후는 점차 감소하는 것을 보이고 있다. 이와같은 결과는 5분까지의 O_2 플라즈마처리에 의해 섬유표면의 친수기가 거의 포화상태까지 생성되고, 그 이상의 처리는 직물에 가해지는 온도의 영향으로 열에 의해 직물이 수축하므로 capillary channel의 크기가 미처리시료의 것에 비해 작아지기 때문으로 고찰된다.

Table 13은 방전출력이 PET직물의 흡수속도 및 흡수량에 미치는 영향을 보여준다. 최대흡수량의 50%까지의 흡수속도는 미처리시료에 비해 O_2 플라즈마처리시료가 빠르지만, 최대흡수량은 O_2 플라즈마처리에 의

해 감소하였다. 이 결과는 O_2 플라즈마처리에 의해 섬유표면에 친수성이 부여되었으나 직물의 pore volume이 감소하여 물을 함유하는 양을 증가시키지 못하고 단지 초기 흡수속도만을 증가시키는 것으로 고찰할 수 있다.

Table 14는 반응압력이 미치는효과를 보여준다. 이 표에 의하면 O_2 플라즈마 반응압력의 증가에 따라 초기 흡수속도는 유의적으로 증가되고 총흡수량은 유의적으로 감소함을 보여준다.

Table 15는 반응압력 200mTorr, CF_4 플라즈마처리 시간 1분간의 조건에서 방전출력의 의존성을 보여준

Table 15. Discharge Power Effect on the Demand Wettability of CF_4 Plasma Treated Polyester Fabrics

Discharge Power (Watt)	Water Uptake Amount as a Function of Time (mg/cm ²)		
	5 sec.	300 sec.	600 sec.
Untreated	10.6 ^d (0.4)	27.0 ^d (4.1)	28.3 ^d (4.3)
10	6.0 ^e (2.6)	17.8 ^e (1.7)	19.5 ^e (1.5)
20	1.5 ^b (0.5)	10.7 ^b (1.5)	12.5 ^b (2.4)
60	1.4 ^b (1.0)	3.5 ^a (1.4)	6.0 ^a (2.9)
80	0.3 ^a (0.4)	2.4 ^a (1.5)	2.9 ^a (0.2)
100	0.2 ^a (0.5)	2.5 ^a (1.7)	3.1 ^a (0.3)

Fabrics were treated at 200 mTorr for 1 minute, aged for 2 days, then water uptake amount measured after 5, 300, 600 seconds of demand wettability test time.

Those populations with the same letter have means that are not significantly different according to the least significant difference criterion.

The value in () indicates the standard deviation of 4 replicates.

Table 16. Discharge Pressure Effect on the Demand Wettability of CF_4 Plasma Treated Polyester Fabrics

Discharge Power (mTorr)	Water Uptake Amount as a Function of Time (mg/cm ²)		
	5 sec.	300 sec.	600 sec.
Untreated	10.6 ^e (0.4)	27.0 ^d (4.1)	28.3 ^b (4.3)
75	1.0 ^b (0.7)	34.3 ^a (4.8)	45.2 ^d (6.8)
100	1.6 ^b (0.2)	9.2 ^c (2.3)	33.2 ^c (5.6)
150	1.7 ^b (0.4)	2.1 ^b (0.9)	4.3 ^a (1.4)
200	0.1 ^a (0.2)	1.6 ^a (1.1)	4.1 ^a (2.2)

Fabrics were treated at 100 Watt for 1 minute, 4 days aged, then water uptake amount measured after 5, 300, 600 seconds of demand wettability test time.

Those populations with the same letter have means that are not significantly different according to the least significant difference criterion.

The value in () indicates the standard deviation of 4 replicates.

Table 17. Aging Effect on the Demand Wettability of CF₄ Plasma Treated Polyester Fabrics

Aging (Day)	Water Uptake Amount as a Function of Time (mg/cm ²)		
	5 sec.	300 sec.	600 sec.
Untreated	10.6 ^b (0.4)	27.0 ^b (4.1)	28.3 ^b (4.3)
1	0.2 ^a (0.4)	2.0 ^a (2.1)	2.3 ^a (2.2)
7	0.2 ^a (0.6)	1.9 ^a (1.7)	2.7 ^a (1.5)
30	0.3 ^a (0.5)	1.7 ^a (1.5)	2.5 ^a (2.4)
60	0.4 ^a (0.4)	2.5 ^a (1.4)	2.8 ^a (2.0)
150	0.3 ^a (0.4)	2.4 ^a (1.5)	2.9 ^a (2.2)

Fabrics were treated at 200 mTorr for 1 minute, aged, then water uptake amount measured after 5, 300, 600 seconds of demand wettability test time.

Those populations with the same letter have means that are not significantly different according to the least significant difference criterion.

The value in () indicates the standard deviation of 4 replicates.

다. CF₄플라즈마처리시 100W까지의 방전출력을 증가시키면 직물의 demand wettability가 점차적으로 감소되어서 100W의 조건에서 직물의 초기흡수속도를 50배까지 감소시키고 최대흡수량을 10배까지 감소시키는 것을 보여준다. 이것은 직물표면의 구성 섬유들이 모두 물점축각 90도 이상을 갖는 높은 소수성으로 변형되어 우수한 발수효과가 부여되었다고 할 수 있다.

Table 16은 CF₄플라즈마반응압력이 75에서 200 mTorr까지 증가함에 따라 초기흡수량 및 최대흡수량이 모두 감소하는 것을 보여준다. 반응압력이 상승함에 따라 공급된 활성 플라즈마의 양이 많아지므로 그 라프트된 확률이 증가되었다고 추정한다.

Table 17은 CF₄플라즈마처리후 150일의 경과에도 우수한 발수성을 보여주고 있다. 이 결과도 ESCA나 물점축각측정의 결과와 일치한다. 150일이 경과 한 후에도 섬유표면에 상당한 불소작용기가 존재하여 높은 물점축각과 발수성에 기여한 것으로 고찰된다.

V. 결 론

본 연구는 저온플라즈마처리가 섬유의 표면에 어떤 변화를 일으키며 직물의 흡수성 및 발수성에 어떤 영향을 미치는지 분석하기 위하여 폴리에스테르직물표면에 O₂ 및 CF₄플라즈마방전처리한 후 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. O₂플라즈마처리는 섬유표면에 산소작용기를 증가시킨다. 반면에 CF₄플라즈마방전처리는 섬유표면에 각종 불소작용기를 그래프팅시킨다.

2. O₂플라즈마처리는 섬유의 물점축각을 유의하게 감소시키는 반면, CF₄플라즈마처리는 섬유의 물점축각을 유의하게 증가시킨다.

3. O₂플라즈마처리는 직물의 흡수속도를 증가시키면서 최대흡수량을 감소시킨다. 그러나 CF₄플라즈마처리는 직물의 흡수속도 및 최대흡수량을 모두 현저히 감소시킨다.

4. O₂플라즈마처리조건에 따라 섬유표면의 형태적 특성은 영향을 받는다. 즉 O₂플라즈마처리시간이 길수록, 방전출력 및 반응압력이 높을수록 섬유표면의 에칭이 심해진다. 그러나 CF₄플라즈마처리조건에 따른 섬유표면의 형태적 특성은 차이가 없다.

5. O₂플라즈마처리후 시간이 경과함에 따라 처리효과가 감소하지만 30일 이후에는 안정화되며, CF₄플라즈마처리효과는 7일만에 안정화된다.

O₂플라즈마처리에 의하여 폴리에스테르섬유표면에 산소를 포함하는 친수성기의 도입과 섬유의 물점축각을 감소시킴으로써 직물의 흡수속도를 현저히 증가시킬 수 있다. 직물의 최대흡수량은 도리어 감소되는데 최대흡수량의 증가를 위해서는 다른 친수성 플라즈마처리를 비교해보는 후속연구가 필요하다. 반면에 CF₄플라즈마처리에 의해 섬유표면을 fluorocarbon그래프

팅시켜 물점촉각을 증가시킴으로써, 직물의 흡수속도는 물론 흡수량을 현저히 감소시킬 수가 있다.

이상과 같이 저온플라즈마처리는 고 성능, 고 기능성 섬유재료로 전환하는데 많은 잠재적 유용성을 갖고 있다는 점 이외에도 깨끗한 작업환경을 갖출수 있으며 공해문제를 해결할 수 있다는 점에서 더욱 다양한 연구가 이루어져야 하겠다.

참 고 문 헌

- 1) Clark, D.T., Dilks, A. and Shuttleworth, D., *The Application of Plasmas to the Synthesis and Surface Modification of Polymers*, Chapter 9, University of Durham (1987)
- 2) Hansen, R.H., Pascale, J.V., Benedictis, T. D., and Rentzepis, P.M., "Effect of Atomic Oxygen on Polymers", *Journal of Polymer Science: Part A*, 3, p. 2205 (1965)
- 3) A New Technique for preparing Low Surface Energy Polymers for Adhesive Bonding, *Polymer letters*, 4, p. 203 (1966)
- 4) Clark, D.T., Abrahman, M.Z., "Plasma Polymerization, A Systematic Investigation of the Inductivity Coupled RF Plasma Polymerization of the Isomeric Tetrafluorobenzenes", *Journal of Polymer Science, Poly. Chem. Ed.*, 19, p. 2689 (1981)
- 5) Yasuda, H. and Hsu, T., "Some Aspect of Plasma Polymerization of Fluorine-Containing Organic Compounds" II. Comparison of Ethylene and Tetrafluoroethylene, *Journal of Polymer Sciences: Polymer Chemistry Edition*, 16, p. 415 (1978)
- 6) Miller, Bernard and Young Raymond A., "Methydoglogy for Studying the Wettability of Filament", *Textile Research Journal*, 45, p. 359 (1975)
- 7) Miller, Bernard and Tyomkin, Ilya, Spoltaneous Transplanar Uptake of Liquids by Fabrics, *Textile Research Journal*, 54, p. 702 (1984)