

〈染色加工技術〉

低溫 플라즈마 및 放電에 의한 纖維의 表面改質과 染色加工에의 應用

協田 登美司

岐阜女子大學 家政學部

방전에 의한 섬유의 표면개질 기술로서, 저온 플라즈마, Sputter Etching 처리에 대해 서술하고 표면개질 효과를 표면장력, ESCA, SEM을 근거로 해서 고찰하였다. 더우기 접착성, 염색물의 색채에 미치는 효과에 대해 검토하였다.

1. 서 언

섬유의 염색가공에 있어 젖음, 발수, 발유, 접착, 대전방지, 광택, 촉감 등의 표면에 관련하는 기능적 혹은 감각적 특성이 중요한 역할을 하고 있다. 섬유재료의 내부(bulk)의 특성을 살리면서 표면특성의 개질에 의해 한층 기능성을 향상시키는 것은 큰 의미를 가지며, 그와 관련한 표면개질 기술의 연구에 관심을 갖게 되었다. 종래에는 오로지 습식법에 의한 화학약품 처리나 그래프트 공중합 등이 많이 이용되어져 왔으나 습식가공법은 공업적으로는, 다량의 물, 유기용제, 色材, 수지, 계면활성제 등을 사용하기 때문에 피처리물의 건조에 필요한 에너지, 배수처리, 유기용제의 회수 등의 문제가 지적되고 있다. 이들 습식계의 문제점을 극복하는 기술로서 최근은 방전처리나 자외선 처리 등의 건식처리가 많이 연구되어 오고 있다.

2. 저온 플라즈마 처리

2.1 저온 플라즈마 처리의 특징

플라즈마 처리는 플라즈마 상태로 존재하는 활성종을 이용하는 기술이다. 플라즈마 상태는 방전

에 의한 기체의 電離에 의해 쉽게 얻어질 수 있다. 전리한 기체중에는 고속으로 운동하는 전자, 이온, 라디칼, 勵起分子, 자외선이 존재하기 때문에 이들을 이용해서 여러가지 화학반응을 일으키는 것이 가능하다.

유기재료의 가공을 위한 플라즈마 源으로는 글로우(glow) 방전이 자주 이용된다. 글로우 방전은 일반적으로 저압에서 안정하게 얻어지는 방전이다. 글로우 방전에 의한 얻어지는 플라즈마는 가스온도와 전자온도가 열적인 평형에 도달해 있지 않기 때문에 비평형 플라즈마라고 불려진다. 또 가스온도가 常溫 정도로 낮아지는 것으로부터 저온 플라즈마라고도 불려지며, 유기반응에 이용되는 것이 가능하다. 일반적으로 저압의 글로우 방전에서 얻어지는 플라즈마 種을 이용하는 유기재료 가공이 저온 플라즈마로 불려지고 있다.

섬유, 고분자재료의 저온 플라즈마 처리는 기질 표면과 플라즈마 中の 활성종이 반응해서 에칭(etching), 表面架橋, 化學修飾, 플라즈마 중합 등이 복합적으로 일어나 표면의 물리적, 화학적 성질이 개질된다.

2.2 저온 플라즈마 처리에 의한 표면특성의 변화

각종 기체로 저온 플라즈마 처리한 폴리에스터 필름의 표면장력을 표 1에 나타내었다¹⁾. 임계표면장력 γ_c (Zisman) 및 $\gamma_c(\max)$ 는 Zisman 플롯에 의해 구하였다. 표면장력 및 표면장력의 각 성분은 北崎 등에 의한 확장 Fowkes 식과 Young-Duple 식으

표. 1 저온 플라즈마 처리한 폴리에스터 필름의 표면장력¹⁾

플라즈마 처리	표면장력(mN/m)					
	Zisman plot		확장 Fowkes식			
	γ_c (Zisman)	γ_c (max)	γ_s^a	γ_s^b	γ_s^c	γ_c
미처리	43	46	37.6	1.2	4.2	43.0
O ₂	56	56	16.6	0.7	40.1	57.4
N ₂	57	57	17.6	1.0	38.4	57.0
H ₂	39	50	33.6	0.6	14.4	48.7
He	56	56	16.8	1.1	37.2	55.1
Ar	56	56	17.6	1.2	37.2	56.0
CF ₄	20	20	19.7	1.8	3.2	24.7
CHF ₃	19	20	22.6	2.1	0.8	22.5
CClF ₃	36	44	41.8	4.0	2.4	48.2
(CH ₃) ₄ Si	34	35	42.5	0.4	1.1	44.0
O ₂ →CF ₄	20	20	21.2	1.3	4.0	26.5
CF ₄ →O ₂	58	58	17.0	1.4	37.5	55.9

로부터 유도한 아래식을 이용해서 접촉각 측정식으로부터 구하였다.

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2[(\gamma_L^a \gamma_s^a)^{1/2} + (\gamma_L^b \gamma_s^b)^{1/2} + (\gamma_L^c \gamma_s^c)^{1/2}]$$

윗 식의 θ 는 접촉각, γ_L 은 액체의 표면장력, γ_s 는 고체의 표면장력을 나타내며,添字 a, b 및 c는 각각 표면장력의 분산력 성분, 쌍극자력 성분, 수소결합력 성분을 나타낸다.

산소, 질소, 알곤 플라즈마 처리에 의해 표면장

력이 증대하였다. 이 표면장력의 증대는 특히 수소결합력 성분의 기여가 크다는 것이 보여진다. 이와 같은 표면장력의 증대에 의해 접착성, 젖음성, 대전방지성이나 soil release 성이 향상될 것으로 기대된다. 더우기 ESCA에 의한 표면화학조성을 표 2에 나타내었다¹⁾. 산소, 알곤 플라즈마 처리에 의해 O1s의 증대가 확인되었다. 기질표면으로의 산소의 도입이 표면장력의 증대에 기여한 것으로 생각되어 진다.

표. 2. 저온 플라즈마 처리한 폴리에스터 필름의 표면원소의 ESCA 상대강도¹⁾

플라즈마 처리	표면의 화학조성(%)					
	C _{1s}	O _{1s}	N _{1s}	F _{1s}	Si _{2p}	Cl _{2p}
미처리	73.1	26.9	0	0	0	0
O ₂	64.3	34.3	1.4	0	0	0
N ₂	67.9	29.7	2.4	0	0	0
H ₂	77.7	22.3	0	0	0	0
He	69.3	29.7	1.0	0	0	0
Ar	68.4	31.6	0	0	0	0
CF ₄	41.8	6.5	0	51.6	0	0
CHF ₃	45.4	1.2	0	53.3	0	0
CClF ₃	53.4	13.5	0	8.4	0	24.6
(CH ₃) ₄ Si	68.6	10.2	0	0	21.2	0
O ₂ →CF ₄	39.6	6.6	0	53.8	0	0

CF₄나 CHF₃ 플라즈마 처리에 의해 표면장력은 저하하고 있다. 이들 불화탄소계 가스의 저온 플라즈마 처리에 의해 기질표면에는 불소가 도입되고 있다. 불소의 도입에 의해 표면은 테프론 수지와 같은 저에너지 표면으로 개질되어 발수, 발유성을 나타내는 것이라 여겨진다.

저온 플라즈마 처리의 섬유가공에의 응용연구는 많이 이루어지고 있다^{3~8)}. 양모를 저온 플라즈마 처리함으로써 방축성이 얻어지는 것은 이전부터 알려져 있다. 양모의 스케일에 기인하는 마찰계수의 방향 異方性은 펠트화(felting)나 양모직물의 수축 원인으로 되고 있다. 방축가공은 스케일을 약품에 의해 제거하는 脫스케일법, 수지에 의해 스케일 구조를 물어버리는 수지코팅법 등이 행해지고 있다. 이러한 방법으로는 양모특유의 촉감, 광택 등의 태나 내마찰성을 손상시키는 것이 문제로 되어있다. 양모의 저온 플라즈마 처리에 의해 스케일의 탈리는 확인되지 않았기 때문에 태나 내마모성을 크게 변화시키지 않고 방축성이 얻어지는 것이 저온 플라즈마 양모 방축가공의 특징으로 되어 있다. 또 산소 등의 저온 플라즈마 처리에 의해 양모의 염색성 향상^{9), 10)}, 산소나 공기 저온 플라즈마 처리에 의한 면직물의 정련¹¹⁾, 불화탄소 저온 플라즈마 처리에 의한 수증기 투과성과 발수성을 부여하는 직물가공¹²⁾, 플라즈마 중합이나 플라즈마 그래프트 중합으로 합성섬유의 염색성이나 대전성을 개질하는 연구^{13~16)} 등이 보고되고 있다.

2.3 대기압 저온 플라즈마 처리의 배경

저압에서의 글로우 방전을 이용하는 저온 플라즈마 처리의 연구는 흥미깊은 성과가 얻어지고 있으나 저압계인 것이 공업적인 응용의 큰 장애로 되고있다. 저압계의 공업화에로의 문제점으로는 진공배기계의 接地, 진공라인의 유지관리 등이 있다. 또 섬유가공의 경우는 생산성, 단위면적당의 코스트 등의 문제로부터 특히 대형재료의 연속처리의 요구가 많고, 연속화를 위해서는 피처리물을 대기압으로부터 저압장치로 공급하는 기구가 필요하게 된다. 또 천연섬유는 흡습량이 많기 때문에 진공에 가까운 저압으로 유지하는 것이 곤란한 것 등도 큰 문제로 된다. 이상과 같은 점들로 부터 대기압

하에서의 저온 플라즈마 처리에의 요구가 생기게 된다. 대기압 하에서의 저온 플라즈마 처리와 같은 효과가 얻어진다면 생산성의 향상도 용이하게 된다.

岡崎 등은 Ozonizer를 발전시킨 대기압 글로우 방전장치를 제작하여 대기압 글로우 방전의 안정화 기구에 대하여 보고하고 있다. 대기압 글로우 방전의 안정에는 희석가스에 헬륨을 이용하는 것, 전극사이에 유전체를 삽입하는 것, 고주파 전원을 이용하는 것의 3가지가 필요조건으로 되어 있다. 유전체는 방전이 한 점에 집중하는 것을 방지하고, 유전체 표면에 전하집적을 일으켜 역전위 형성으로부터 방전이 정지되어 puls 방전을 일으키는 작용을 한다. puls 방전의 형성에 의해 arc 방전으로 轉移하기 전에 방전이 중단되는 것으로 된다. 이것에 의해 Ozonizer 방전과 같은 小放電의 모임으로부터 이루어지는 방전이 얻어진다. 헬륨은 방전개시로부터 arc 방전으로 이행하기 까지의 시간이 긴 성질이 있고, 또 높은 준안정상태를 유지하는 것으로부터 혼합가스 등의 이온화를 촉진하여 유전체상의 小放電을 확산시키는 작용을 한다. 이것에 의해 글로우 플라즈마가 얻어지고 있다.

2.4 대기압 저온 플라즈마 처리의 효과

대기압 저온 플라즈마 처리 직물의 물방울 침투시간을 표 3에 나타내었다²¹⁾. 양모 및 폴리에스터 직물은 미처리에서는 물방울의 침투는 거의 확인되지 않았으며 물방울은 증발하고 소실하였다. 대기압 저온플라즈마 처리직물의 경우는 두 직물과 모두 처리시간의 증가와 함께 물방울 침투시간이 짧아져 젖음성이 증대하였다.

대기압 저온 플라즈마 처리한 양모, 폴리에스터 직물의 ESCA 측정에 의해 구해진 표면화학조성을 표 4에 나타내었다²¹⁾. 표 중의 O_{1s}/C_{1s}는 젖음성과 상관관계가 있으며, 표면친수화 효과를 나타내는 파라미터로서 종종 이용된다^{1), 25), 26), 28)}. C_{1s}의 감소 및 O_{1s}의 증대가 보여지며 O_{1s}/C_{1s}가 증대하고 있는 것은 젖음성의 결과와 잘 대응하고 있다.

또 대기압 저온 플라즈마 처리에 의한 양모의 산성염료에 대한 염색성의 향상²²⁾, 양모직물의 세탁수축의 억제²³⁾, 직물의 접착성 향상²⁴⁾ 등 저압 저온 플라즈마 처리와 같은 효과가 보여졌다. 대

표 3. 대기압 저온플라즈마 처리직물의 水浸透性²¹⁾

처리시간(초)	물방울 침투시간(초)
폴리에스터	> 3600
미처리	
아세톤/Ar 플라즈마	
10	1167
30	285
60	173
180	24
He/Ar 플라즈마	
10	240
30	94
60	60
180	20
양 모	> 3600
미처리	
아세톤/Ar 플라즈마	
10	> 2400
30	2000
60	900
180	60
He/Ar 플라즈마	
10	> 1800
30	150
60	10
180	< 1

기압 저온 플라즈마는 진공계를 필요로 하지 않는 것이기 때문에 섬유, 염색가공에의 응용에 유효한 기술이라고 생각된다.

3. Sputter etching 처리

3.1 Sputter etching 처리의 효과

Sputtering은 저압의 분위기중에서 방전에 의해 운동에너지를 가진 이온이나 원자가 전극금속에 충돌하여 고체표면으로부터 구성원자나 분자를 내 %는 현상이다. Sputter etching은 이 현상을 이용하여서 기질표면을 개질하는 처리법이다. 그림 1에 그 개념도를 나타내었다.

섬유, 고분자재료에 대해 sputter etching 처리를 하면 submicron order의 충돌 및 micro crater로 이루어진 표면미세구조가 기질에 형성된다²⁵⁻²⁹⁾. 이 표면 미세구조의 형태는 기질의 결정성이나 분자쇄의 배향에 따라 크게 변화한다²⁵⁻²⁷⁾. 또 표면 미세구조의 형성은 접착성 향상에 크게 기여한다²⁸⁾.

표 4. 대기압 저온 플라즈마 처리한 직물의 표면원소의 ESCA 상대강도¹⁾

처리시간(초)	표면의 화학조성(%)				
	C _{1s}	O _{1s}	N _{1s}	S _{2p}	P _{1s} C _{1s}
폴리에스터					
미처리	74.5	25.5	-	-	34.2
아세톤/Ar 플라즈마					
30	68.6	31.4	-	-	45.8
180	68.0	32.0	-	-	47.7
He/Ar 플라즈마					
30	67.9	32.1	-	-	47.3
180	67.6	32.3	-	-	47.7
양 모					
미처리	69.9	14.3	9.1	6.7	20.5
아세톤/Ar 플라즈마					
30	62.1	33.1	2.4	9.1	20.5
180	59.8	33.8	4.4	2.0	56.5
He/Ar 플라즈마					
30	56.3	26.8	12.3	4.6	47.6
180	53.2	30.4	11.5	4.9	57.1

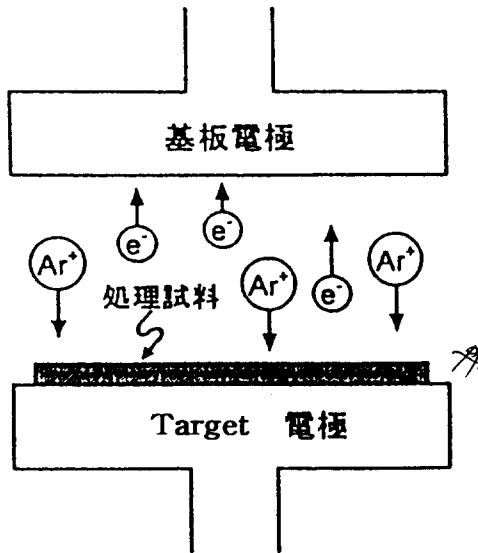


그림 1. Sputter etching의 개념도.

3. 2 Sputter etching에 의한 염색직물의 농색화

섬유의 표면개질에 의해 염색물의 색농도를 향상시키는 연구는 주로 흑염색 폴리에스테르 섬유에 대해 행해져 왔다³⁰⁻³²⁾. 저굴절율 물질을 섬유표면에 코팅하는 방법과 섬유표면에 가시광을 파장에 대응한 submicron order의 요철을 형성하는 방법이 검토되고 있다. sputter etching 처리는 後者의 효과를 기대할 수 있다. 양모, 나일론 등의 黒染色織物에 대해 농색효과가 확인되어져 있다²⁹⁾.

아라미드 섬유는 분자쇄가 강직하고 열운동성이 낮기때문에 상당히 難染色이다^{33,34)}. 따라서 염색한 색농도를 보다 향상시키는 농색화기술에 대해 관심이 기대되고 있다. 테크노라(Technolar), 케블라(Kevlar) 및 코넥스(Cornex)의 방전처리후의 SEM 사진을 그림 2에 나타내었다³⁵⁾. Sputter etching에 의해 특히 테크노라의 처리표면에 0.1에서 0.5 μ m 정도의 microcrator가 보여진다. 또 케블라에 있어서도 테크노라 정도로 현저하지는 않지만 가는 microcrator가 확인되었다. 한편 코팅에 있어서는 조면화가 관찰되는 것의 microcrator는 거의 확인

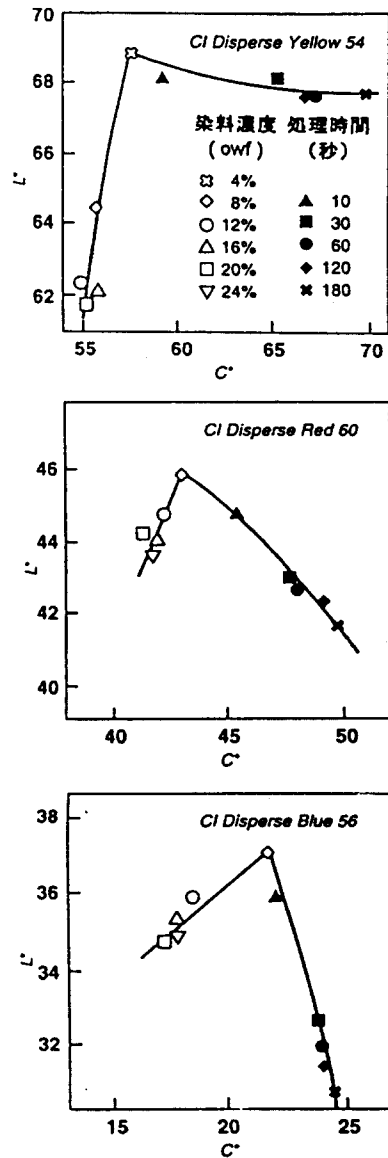
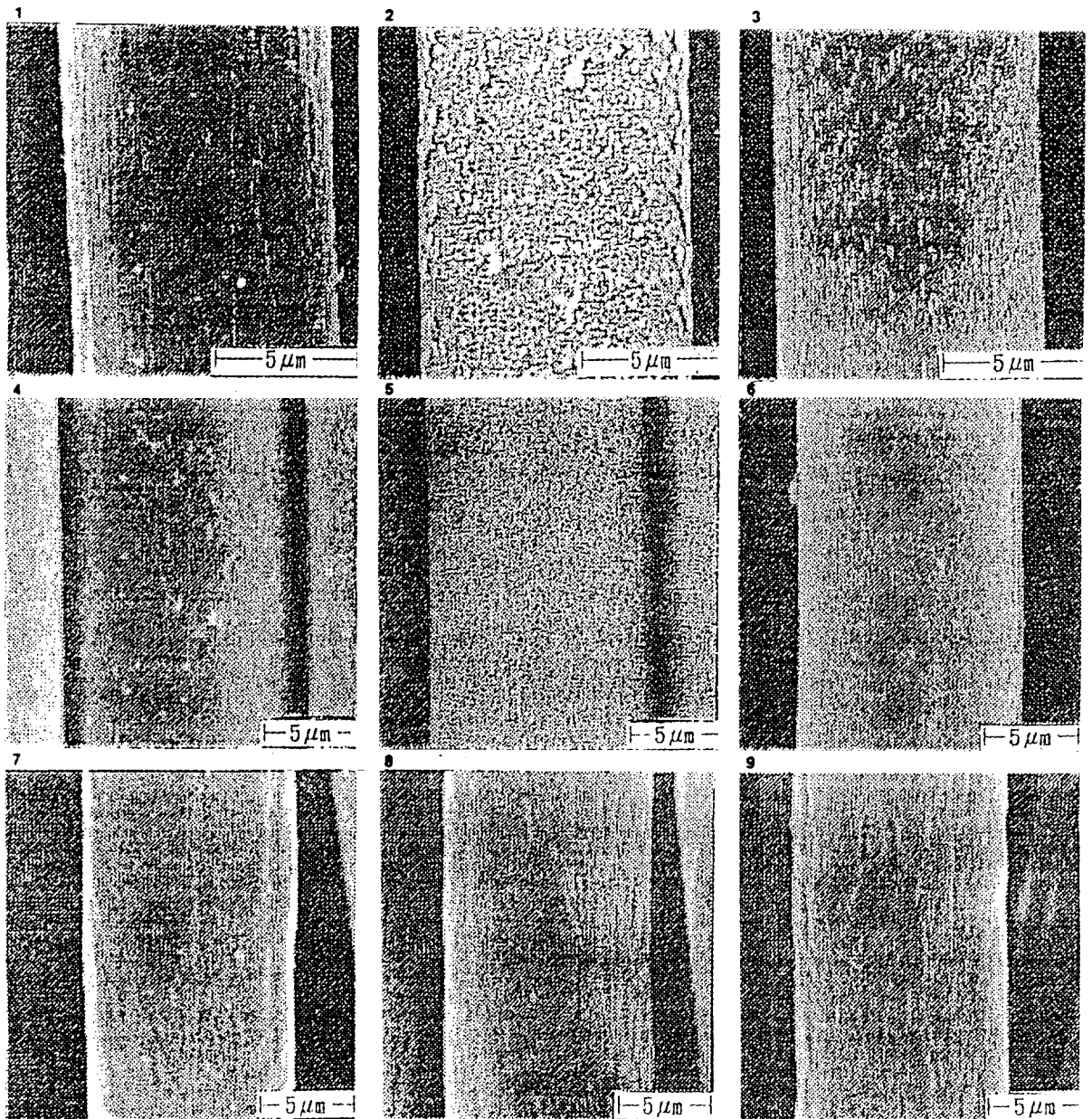


그림 2. 방전처리한 아라미드 직물의 SEM 사진³⁵⁾.

되지 않았다. 저온플라즈마 처리에서는 sputter etching에 비하여 각 섬유와 모두 凹凸의 형성은 현저하지 않았다.

표 5에 C. I. Disperse Yellow 54, C. I. Disperse Red 60, C. I. Disperse Blue 56의 혼합에 의해 흑으로 염색한 아라미드(Aramid) 직물의 sputter etching 및 저온 플라즈마 처리시간에 따른 L*의



	미처리	Ar sputter etching	Ar 저온 플라즈마
테크노라	1	2	3
케블라	4	5	6
코빅스	7	8	9

그림 3. 염색 테크노라 직물의 sputter etching 처리에 의한 L^* , C^* 의 변화.

표 5. 방전처리에 의한 黑染色 아라미드 직물의 L*의 변화³⁵⁾

처리시간 (초)	Ar Sputter Etching 처리						Ar 저온플라즈마 처리					
	테크노라		케블라		코넥스		테크노라		케블라		코넥스	
	L*	ΔE*	L*	ΔE*	L*	ΔE*	L*	ΔE*	L*	ΔE*	L*	ΔE*
0	33.2	-	30.8	-	18.1	-	33.2	-	30.8	-	18.1	-
30	29.3	4.6	29.0	1.9	16.1	1.8	32.7	0.5	30.7	0.5	17.8	0.4
60	27.7	6.5	27.4	3.6	16.4	1.8	32.4	0.8	30.8	0.6	17.8	0.4
180	25.7	9.0	23.0	8.6	16.6	1.8	30.5	3.4	30.7	0.6	17.8	0.4
300	24.7	9.9	23.0	8.9	17.7	1.8	29.7	4.2	30.2	1.2	17.0	0.4

변화를 나타내었다³⁵⁾. L*는 CIELAB 표색계에 있어서 명도지수이다. ΔL*는 미처리에 대한 색차이다. L*=0은 理想黑色, L*= 100은 理想白色을 의미하는 것으로부터 흑염색 직물의 L*의 감소는 보다 검어지는 것에 해당한다. 테크노라와 케블라는 sputter etching 처리로 L*의 저하가 크며, 저온 플라즈마 처리에서는 L*의 저하는 작은 것으로 확인되었다. 코넥스는 양처리 모두 L*의 저하는 거의 확인되지 않았다. L*의 변화경향은 표면형태의 관찰결과와 잘 대응하고 있다. submicro order의 microcrator의 형성이 L*값의 저하에 기여하고 있는것으로 생각된다.

그림 3에 C. I. Disperse Yellow 54, C. I. Disperse Red 60, C. I. Disperse Blue 56으로 각각 黃, 赤, 靑으로 염색한 테크노라에 있어서 염료농도를 변화시켜 염색한 경우와 염료농도는 일정하게 하고 sputter etching의 처리시간을 변화시킨 경우의 L*, C*의 변동을 나타내었다³⁶⁾. C*는 CIELAB 표색계의 채도로부터 구해진 색감각의 속성에 대응한다. 염료농도의 증가와 함께 색 모두 L* 및 C*는 함께 감소한다. 한편 sputter etching 처리하면 黄色으로 염색된 테크노라는 sputter 처리시간의 증가와 함께 C*가 증가하게 되나 L*는 그다지 변화하지 않는다. 또 赤 및 靑으로 염색한 테크노라의 경우는 sputter etching 처리시간이 길어지면 L*는 저하하고 C*가 증대하는 경향을 나타낸다. sputter etching 처리는 유체색의 염색물에 대해 농색화와 함께 염료농도를 증가시킨 것으로는 얻어지지 않는 선명성을 향상시키는 효과가 있다는 것이 확인되었다.

참 고 문 헌

1. T. Wakida, H. Kawamura, J. Song, T. Goto, and T. Takagishi, *Sen'i Gakkaishi*, **43**, 338 (1987).
2. 北崎寧昭, 畑 敏雄, *日本接着學會誌*, **8**, 131 (1972).
3. A. E. Pavlath and R. F. Slater, *Appl. Polym. Symp.*, **18**, 1317(1971).
4. M. M. Millard, K. S. Lee, and A. E. Pavlath, *Text. Res. J.*, **42**, 307(1972).
5. K. S. Lee and A. E. Pavlath, *Text. Res. J.*, **45**, 625(1975).
6. A. E. Pavlath and K. S. Lee, *Text. Res. J.*, **45**, 742(1975).
7. K. S. Giegorski and A. E. Pavlath, *Text. Res. J.*, **50**, 42(1980).
8. 柳 章美, 脇田登美司, 河村晴夫, 後藤德樹, 高岸 徹, *織學誌(日本)*, **43**, 257(1987).
9. 李 文澈, 脇田登美司, *織學誌(日本)*, **48**, 699 (1992).
10. 柳 章美, 河村晴夫, 脇田登美司, 李 文澈, *織學誌(日本)*, **48**, 213(1992).
11. 後藤德樹, 脇田登美司, 中西藤司夫, 太田泰史, *織學誌(日本)*, **48**, 133(1992).
12. I. Iriyama, T. Yasuda, D. L. Cho, and H. Yasuda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 249(1990).
13. G. A. Byrne and K. C. Broen, *J. Soc. Dyers Colour.*, **88**, 113(1972).

14. A. M. Sarmadi, T. H. King, and F. Denes, *Text. Res. J.*, **63**, 697(1993).
15. 廣津敏博, 中島 茂, *織學誌(日本)*, **43**, 666 (1987).
16. 後藤徳樹, 脇田登美司, 田中逸雄, *織學誌(日本)*, **46**, 192(1990).
17. 岡崎幸子, 小駒益弘, *工業加熱*, **27**, 5(1992).
18. T. Yokoyama, M. Kogoma, T. Moriwaki, and S. Okazaki, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **23**, 1125 (1990).
19. S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki, and S. Okazaki, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **21**, 838 (1988).
20. T. Yokoyama, M. Kogoma, S. Kanazawa, T. Moriwaki, and S. Okazaki, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **23**, 374(1990).
21. T. Wakida, S. Tokino, S. Niu, H. Kawamura, Y. Sato, M. Lee, H. Uchiyama, and H. Ingaki, *Text. Res. J.*, **63**, 433(1993).
22. T. Wakida, S. Tokino, S. Niu, M. Lee, H. Uchiyama, and M. Kaneko, *Text. Res. J.*, **63**, 438(1993).
23. S. Tokino, T. Wakida, H. Uchiyama, and M. Lee, *J. Soc. Dyers Colour.*, **109**, 334(1993).
24. 解野誠司, 脇田登美司, 佐藤幸弘, 紀村 健, 内山 宏, *織學誌(日本)*, **51**, 186(1995).
25. 具 剛, 西池 博, 脇田登美司, 佐藤幸弘, *織學誌(日本)*, **48**, 221(1992).
26. 具 剛, 脇田登美司, *織學誌(日本)*, **48**, 15(1992).
27. K. Koo, T. Wakida, H. Kawamura, and M. Ueda, *Sen'i Gakkaishi*, **48**, 372(1992).
28. 具 剛, 脇田登美司, 佐藤幸弘, 朴 炳基, 紀村 健, *織學誌(日本)*, **49**, 137(1993).
29. J. Ryu, J. Dai, K. Koo, and T. Wakida *J. Soc. Dyers Colour.*, **108**, 278(1992).
30. 佐藤利男, 中島徳彦, 京近直喜, 形都健一, *繊維と工業(日本)*, **44**, 265(1988).
31. 小出和佳, 關 昌夫, *染色工業(日本)*, **37**, 64 (1989).
32. 由田浙雄, 谷 正幸, *染色工業(日本)*, **34**, 112 (1986).
33. 小林重信, 伊藤泰輔, 村瀬泰弘, *織學誌(日本)*, **50**, 229(1994).
34. 小林重信, 伊藤泰輔, 佐佐木良幸, *織學誌(日本)*, **51**, 34(1995).
35. S. Kobayashi, T. Wakida, S. Niu, S. Hazama, T. Ito, and Y. Sasaki, *J. Soc. Dyers Colour.*, **111**, 72(1995).
36. S. Kobayashi, T. Wakida, S. Niu, S. Hazama, C. Doi, and Y. Sasaki, *J. Soc. Dyers Colour.*, **111**, 111(1995).