

〈研究論文(學術)〉

산소 플라즈마 처리가 폴리에스테르 직물의 황변에 미치는 영향

권영아

신라대학교 생활과학부 패션디자인산업학전공
(1998년 4월 28일 접수)

Influence of Oxygen Plasma Treatments on Yellowing of Polyester Fabrics

Young Ah Kwon

Div. of Human Life Sciences, Major in Fashion Design & Industry, Silla University
(Received April 28, 1998)

Abstract-The effects of oxygen plasma treatments at different discharge power, reaction pressure, treatment time on yellowing of polyester fabrics were studied. Surface characteristics of the treated fabrics were also investigated by means of SEM and ESCA.

The results were as follows : The yellowing of fabrics increases as the power and the treatment time are increased, and decreases as the pressure is increased. The plasma treatment of 100 Watt, 200 mTorr, 5 min. is the optimal condition which is most effective in holding whiteness as well as high weight loss of fabrics.

I. 서 론

최근 저온 플라즈마 기술은 여러 목적으로 섬유 제품의 성능을 향상시키기 위해서 활발히 연구 검토되고 있다. 저온 플라즈마 처리는 방전을 통해서 간단히 행해질 수 있으며, 작업환경이 깨끗하며, 종전의 습식공정에 비해 폐수등의 환경오염이 적으며 절수와 에너지 절약을 할 수 있는 가공공정이므로 미래의 가공방법으로서 그 잠재성이 매우 크다¹⁻³⁾. 방전가공에 의한 섬유표면의 개질에 대해서는 상당히 많은 연구가 보고되고 있는데^{4,5)}, 이중 산소 저온 플라즈마 처리에 의한 섬유표면의 개질에 대한 연구만해도 다각적으로 행해지고 있다^{6,7)}.

산소 저온 플라즈마 처리는 폴리에스테르와 같은

소수성 섬유표면에 극성기를 도입하여 친수성을 부여하거나 접착성을 향상시키려는 연구가 활발히 이루어지고 있다^{8,9)}. 산소 플라즈마 처리는 폴리에스테르 섬유 표면에 -OH 또는 -OOH기 등의 극성기를 표면에 도입함으로써 표면에너지가 증가하게 되며, 표면에너지가 증가하면 친수성 및 접착성이 향상된다^{10,11)}. 그러나 산소 플라즈마는 섬유 표면에 충격이 과다하게 가해져서 고분자 표면 특성 뿐만 아니라 고분자 물질 자체의 성질을 변화시킬 수도 있다¹²⁾.

전보¹¹⁾에서는 산소 플라즈마 처리에 의해 폴리에스테르 섬유표면층에 microcrater가 생기며, 이 microcrater의 크기가 플라즈마 처리 조건에 따라 변화되며, 이에 따라 폴리에스테르 섬유의 감량이 이루어진다는 것을 보고하였다.

현재까지 폴리에스테르 직물의 감량은 알칼리감량법이 많이 사용된다. 알칼리 감량가공법은 폴리에스테르 섬유에 에스테르 결합부분이 알칼리에 의해 가수분해되어 저분자 물질로 분해 절단된 부분이 표면에 용해되어 나와서 감량이 이루어진다. 이 알칼리 감량가공에서 감량률에 영향을 주는 중요한 요인으로는 알칼리 농도, 처리온도 및 처리시간이다. 반면 산소 플라즈마 처리에서는 섬유표면으로부터 비결정영역이 에칭되어 감량이 이루어진다¹³⁾고 알려져 있다. Koo 등¹⁴⁾의 산소 플라즈마 처리된 열처리 온도가 PET의 감량에 미치는 영향에 대한 연구에서 열처리온도를 증가함에 따라 결정화도가 증가하고, 감량률은 160°C까지는 감소하다가 그 이상에서는 다시 증가한다고 보고하였다. 산소 플라즈마를 이용한 섬유, 고분자 재료의 표면개질에 관한 다방면의 연구에서 산소 플라즈마 처리시 방전출력, 반응압력, 처리시간 등에 의해 감량률이 영향을 받는다고 잘 알려져 있다^{14,15)}. 그러나 산소 플라즈마 처리에서 감량률에 영향을 줄 수 있다고 생각되는 처리조건에 따른 폴리에스테르의 감량률 변화를 황변과 함께 검토한 연구는 드물다.

전보¹¹⁾에서 직물표면의 측색을 통해 산소 플라즈마 처리된 섬유표면이 황변된다는 사실도 밝혀진 바 있으나, 산소 플라즈마 처리 조건이 폴리에스테르 직물의 황변에 미치는 영향에 대해서는 체계적으로 검토하지 않았다. 섬유제품 황변의 주요한 원인은 섬유자신, 섬유가공용수, 첨가제, 포장재, 대기오염 및 기체 등이며, 빛, 수분, 열이 가해져서 더욱 촉진된다고 알려져 있다¹⁶⁾. 산소 플라즈마 처리 조건에 따라 발생하는 빛, 열, 산화작용으로 폴리에스테르 섬유의 황변도가 다르게 나타날 것으로 예상되는 바, 산소 플라즈마 처리 조건이 황변에 미치는 영향을 검토함으로써 황변을 최소화할 수 있는 처리 조건을 찾는 것이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 산소 저온 플라즈마 처리 조건이 폴리에스테르 직물의 감량 및 황변에 미치는 영향에 대하여 검토하고자 하였다. 플라즈마 방전출력과 반응압력, 처리시간을 독립변수로 하여 직물의 감량률, 직물의 백도(Hunter Whiteness), 섬유표면의 ESCA 측정 및 SEM 사진촬영 등을 통해 산소 플라즈마 처리 조건에 따른 황변을 방지하면서

감량할 수 있는 최적 조건을 찾고자 하였다.

II. 연구방법

1. 시료

실험용 시료는 폴리에스테르 평직물(Test Fabric, D65)을 9cm×9cm크기로 잘라 사용하였다. 각 시료는 Soxhlet 추출기에 의해 toluene, acetone, 증류수로 각각 4시간씩 세척된 후 24시간 동안 항온항습실(20°C, 50% RH)에서 건조후 사용하였다.

2. 저온 플라즈마 처리

본 실험에 사용한 저온 플라즈마 처리장치는 크게 플라즈마 반응기, 스테인레스스틸 전극판, 고주파 발생 장치, 압력조절장치, 기체 주입장치, 진공펌프로 이루어져 있다(Fig. 1). 전원 주파수는 30kHz이고 두 전극간의 거리는 2cm였다. 실린더형의 상하로 평행한 두 전극판으로 이루어진 반응기내에서 직물 시료를 하부전극판 위에 올려 놓고 반응기를 50 mTorr까지 감압시킨 다음 기체를 주입시키면서 반응기 내부의 압력으로 조절한 후 고주파 발생장치 스위치를 켜서 플라즈마 처리를 선택된 처리시간 동안 유지시킨다. 플라즈마 처리후 시료들을 반응기로부터 꺼내어 파이렉스용기에 넣어 항온항습실(20°C, 65% RH)에서 보관하였다.

3. 직물의 감량률 측정

산소 플라즈마 처리에 의한 폴리에스테르 직물의 감량률은 다음 식과 같이 처리전 후의 중량손실률로 계산하였다. 플라즈마 처리 전 후 시료를 뚜껑 열린 칭량병에 넣어서 표준상태에서 24시간동안 방치하여 수분평형에 도달하게 한 다음 시료의 무게를 달았다. 시료의 무게를 측정하는 동안 주위환경의 영향을 받으므로 항온항습실에서 측정되었다.

$$\text{Weight Loss}(\%) = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100$$

여기서 W_0 : 플라즈마 처리전의 시료무게

W_1 : 플라즈마 처리후의 시료무게

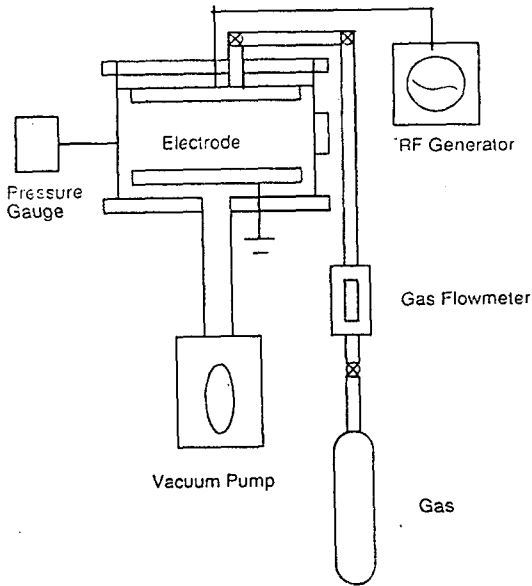


Fig. 1 Schematic diagram of oxygen plasma treatment device.

4. 섬유표면의 화학적 분석

섬유표면의 화학적 구조는 ESCA(Perkin-Elmer 5400 spectrometer)로 관찰하였다. 37.25 eV의 pass energy를 multiple spectra 분석에 사용하였다. C_{1s}, O_{1s}, N_{1s} 스펙트라의 피크 면적에 따른 표면의 상대 원소비를 플라즈마 처리하기 전과 처리한 후에 각각 측정하였다.

5. SEM 사진 촬영

JEOL Scanning Electron Microscope를 사용하여 시료표면의 morphology를 관찰하였다. 시료표면을 금으로 증착 후 가속전압 15KV, 배율 7,500배, 섬유각도 45도 경사각으로 하여 촬영하였다. 가속전압을 10KV, 배율을 5,000배 이하로 하여 SEM를 관찰하다가, 플라즈마 방전 출력에 따른 micropit의 크기와 분포를 비교하기 위해서 고배율로 확대하여 촬영하였다.

6. 직물의 황변 측정

미처리 및 플라즈마 처리된 시료들의 황변은 측색기(ACS Spectorphotometer)를 이용하여 Hunter

Whiteness를 측정하여 평가했다.

III. 결과 및 고찰

1. 플라즈마 처리 조건에 따른 직물의 감량

산소 플라즈마 처리시료의 표면을 SEM사진을 통해 관찰한 결과 섬유표면에 미세한 microcrater가 형성됨을 알 수 있었다(Fig. 2과 Fig. 3). 이것은 방전에 의해 운동에너지를 가진 산소 이온이나 원자가 전극판에 충돌하여 섬유표면으로부터 구성원자나 분자를 에칭하기 때문이다.

Fig. 4는 산소 플라즈마 처리시 방전출력, 처리시간, 반응압력의 수준 변화에 따른 직물의 감량률을 측정된 결과이다. 100W, 200mTorr을 제외한 모든 출력과 반응압력 수준에서 플라즈마 처리 시간을 5분에서 20분으로 증가시키기에 따라 직물의 감량률이 약간 증가하는 경향을 보였으나, 8가지 조건으로 처리된 섬유무게 측정상의 오차분산이 방전 출력 및 처리시간 등 처치에 따른 요인분산보다 크므로 방전출력 및 처리시간이 감량률에 미치는 영향이 통계학적으로는 유의하게 나타나지 않았다. 따라서 반응압력을 200mTorr로 고정하고, 처리시간을 30분으로 증가한 조건으로, 방전출력을 200, 300, 400 및 500W로 더욱 증가시키면서 감량률의 변화를 살펴 보았다. Table 1과 Fig. 5는 방전출력이 PET직물의 감량률 변화에 유의하게 영향을 미치는 것을 보여 주고 있다.

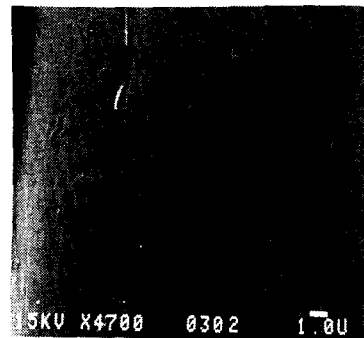
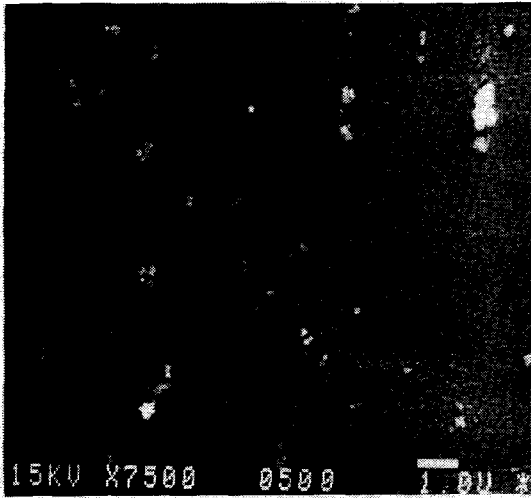
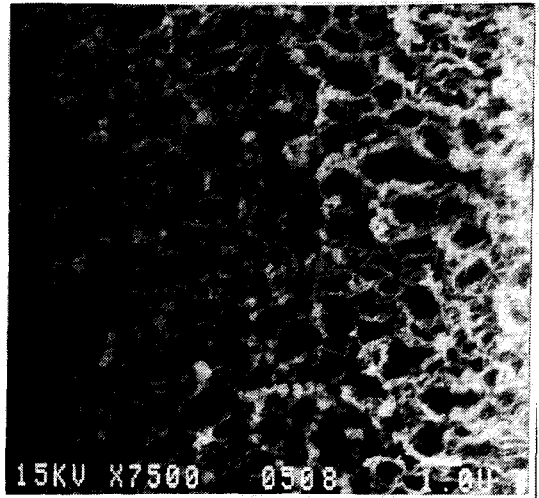


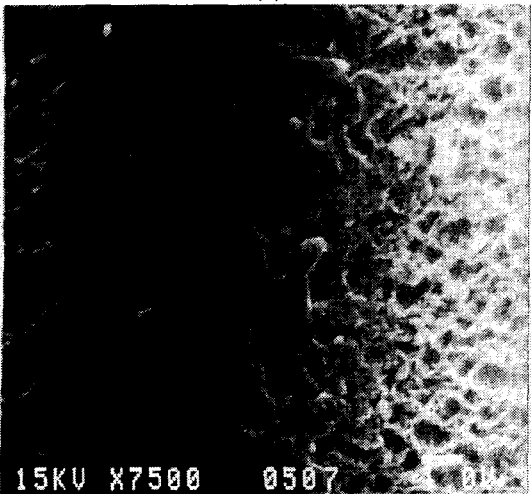
Fig. 2 SEM Photographs of Untreated Polyester Fabrics.



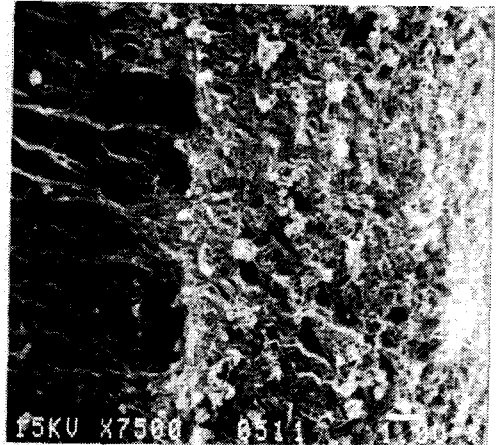
(a)



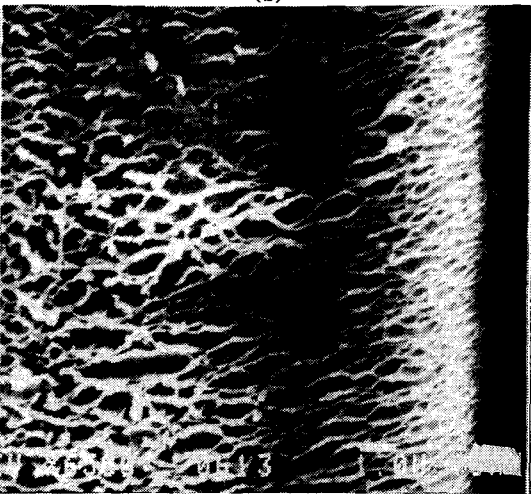
(d)



(b)



(e)



(c)

Fig. 3 SEM Photographs of Polyester Fabrics : Oxygen Plasma Treated at 50W (a), 100W(b), 200W(c), 400W(d), 500W(e).

100W, 200mTorr의 수준으로 5분에서 20분까지 처리 시간을 증가시킨다해도 감량율이 더 이상 증가하지 않는 이유는, 이 조건에서 플라즈마 처리 장치 내의 플라즈마가 섬유 표면의 비결정영역을 거의 모두 에칭하지만, 결정영역까지 에칭할 정도의 충분한 에너지를 갖지 못해서 처리시간을 더 길게 한다 해도 감량율이 더 이상 증가하지 못한 것으로 생각할 수 있다. 그러나 200mTorr, 30분의 처리에서 방전

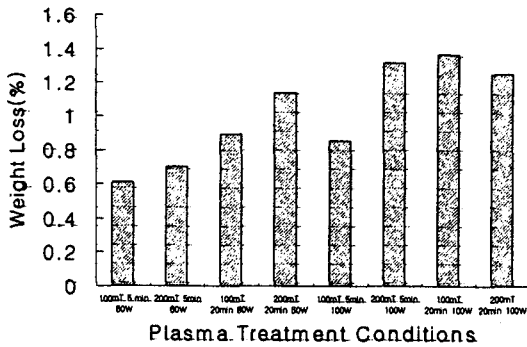


Fig. 4 Effect of Plasma Treatment Conditions on the Weight Loss of PET Fabrics.

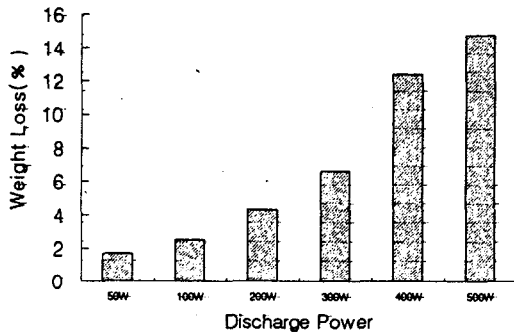


Fig. 5 Effect of Discharge Power on the Weight Loss (%) of Oxygen Plasma Treated(30 min. of treatment time and 200 mTorr of reaction pressure) PET Fabrics.

출력을 증가함에 따라 감량률은 비선형적으로 증가하였다.

출력이 100에서 200W로 증가함에 따라 섬유표면의 에칭이 더욱 강하게 일어났음은 SEM 사진 분석에서도 알 수 있었다. Fig. 3에서 방전출력을 400 W까지 증가함에 따라 섬유표면의 microcrater 크기가 커지다가 500W 이상이 되면 micropit의 크기가 큰 것과 작은 것이 혼재하면서 그 밀도는 더욱 높아지는 것을 볼 수 있다. 200W이상으로 출력이 증가함에 따라 감량률이 더욱 증가하는 것은, 출력 증가에 따라 충격에너지가 향상되거나 증가된 활성 종들이 섬유표면의 결정에까지 공격한 것으로 생각할 수 있다. 출력증가에 따른 감량률이 더욱 증가한 이유는 Reneker¹⁷⁾의 폴리에틸렌 표면 morphology에 미치는 산소플라즈마의 영향에 관한 연구결과에서

밝힌 것과 같이, 강한 산소플라즈마는 새롭게 노출된 섬유표면의 비결정영역을 공격하기 전 여러겹으로 접힌 라멜라를 공격하며 장시간의 처리는 다층 결정을 상당히 제거한다고 설명할 수 있다. Fig. 4의 100W, 200mTorr 처리조건에서 5분 이상 처리하면 비결정영역의 에칭과 함께 수축이 일어나며, 200W에서는 0.3~0.8 μ m에 이르는 큰 pore들이 생성되는데, 이는 섬유표면의 공유결합이 많이 끊어져서 mass가 제거되면서 부분적인 수축과 함께 작은 pore들의 병합이 이루어진 것으로 생각할 수 있다. 이러한 섬유표면은 Lee등¹⁸⁾이 초고분자량 폴리에틸렌 섬유의 산소플라즈마 처리에 따른 표면미세구조의 변화를 분석한 결과와 일치한다. Fig. 3의 SEM 사진에서 방전출력 400W 처리에서 0.01~0.1 μ m 정도의 작은 micropit이 사진의 백색 망상 구조에서 나타나기 시작하고, 500W 처리에서는 이렇게 작은 micropit의 밀도가 더욱 증가하는 것을 볼 수 있는데, 0.1 μ m 이하의 작은 micropit의 밀도가 증가하는 것은 강한 플라즈마에 의해 결정 및 재결정부분의 에칭도 일어난다고 생각할 수 있다. 즉 200W 이상(400, 500 W)의 강한 처리에서 플라즈마 반응기내의 온도가 유리전이온도보다 훨씬 고온을 유지하여 라멜라가 여러겹으로 겹쳐지면서 에칭이 일어나고 이어서 보다 두꺼운 라멜라의 재결정이 일어남과 동시에 이 부분의 에칭이 일어난다고 생각할 수 있다¹⁹⁾.

Table 1. Effect of Discharge Power on Weight Loss of PET Fabrics.

Discharge Power(watt)	Weight Loss (%)
50	1.7 _a
100	2.6 _{a, b}
200	4.3 _b
300	6.6 _c
400	12.4 _d
500	14.7 _e

Oxygen plasma treatment was done at 200 mTorr for 30 min.

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

일정한 출력 및 처리 시간에서 반응 압력을 증가시키면 감광률이 증가하는 결과도 보여준다. SEM 사진에서 실험에 사용된 두 반응 압력 하에서 플라즈마 처리된 섬유표면에 에칭이 일어났음을 보여주었는데 반응압력이 200mTorr가 되면 에칭이 더 강하게 일어났음을 알 수 있었다. 반응 압력이 증가하면 반응기내에 활성종들이 증가하여 섬유표면에 에칭이 강해지고 따라서 감광률도 커졌을 것이라고 생각할 수 있다.

2. 직물의 황변

Fig. 6에서 모든 처리 수준에서 방전출력이 높고 처리시간이 길수록 직물의 황변이 심해지는 것을 볼 수 있다. 그러나 반응압력을 100mTorr에서 200 mTorr로 증가시키에 따라 황변이 오히려 감소하는 경향을 보여주었다. 따라서 방전출력 및 처리시간이 모두 높은 수준(100W, 20분)에서 반응 압력을 50 mTorr부터 250mTorr로 증가시키면서 직물의 백도를 측정한 결과(Fig. 7), 반응 압력이 증가할수록 백도가 증가하는 것을 알 수 있었다. 이 결과에서 방전출력이 높을 경우 반응압력을 증가시키면 직물의 감광률을 증가시키면서 황변은 덜 발생시킨다는 것을 알 수 있다. 이것은 반응압력을 증가시키면 에칭을 일으킬 수 있는 중성 래디칼의 농도가 증가하지만, 황변을 초래할 수 있는 강한 에너지를 갖는 이온의 농도는 증가하지 않기 때문인 것으로 추정된다. 그러나 반응기 내에서의 래디칼 및 이온 농

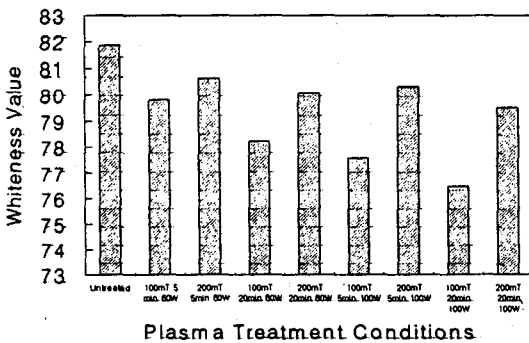


Fig. 6 Effect of Plasma Treatment Conditions on the Whiteness Value of PET Fabrics.

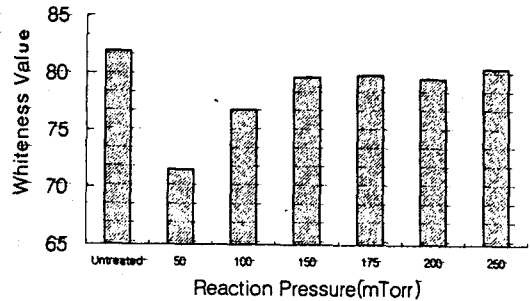
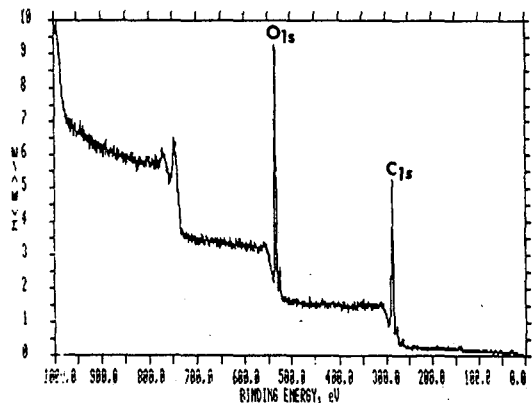


Fig. 7 Effect of Oxygen Plasma Reaction Pressure (100 W of discharge power for 30 min. of treatment time) on the Whiteness Value of PET Fabrics.

도는 본 실험에서는 측정되지 않았으므로 이에 대한 확실한 규명을 위해서는 후속적인 연구가 이루어져야 할 것이다.

Fig. 8은 플라즈마 처리전 후 폴리에스테르 섬유 표면의 ESCA wide spectra이다. 플라즈마 처리 전 폴리에스테르 섬유 표면의 ESCA wide spectra에서는 산소 및 탄소 피크만 나타나지만, 산소 플라즈마 처리 후에는 산소 및 탄소 이외에 400 eV 근처에서 질소피크가 뚜렷하게 생겨났다. 산소 플라즈마 처리에 의해 생긴 섬유 표면의 질소피크는 플라즈마 처리 후 대기중의 질소가 섬유 표면에 결합된 것이라고 추정된다.

Fig. 9는 산소 플라즈마 방전출력에 따른 폴리에스테르 섬유 표면의 C_{1s} spectra를 비교한 것이다. 산소 플라즈마 처리 후 PET의 C_{1s} spectra는 미처



(a)

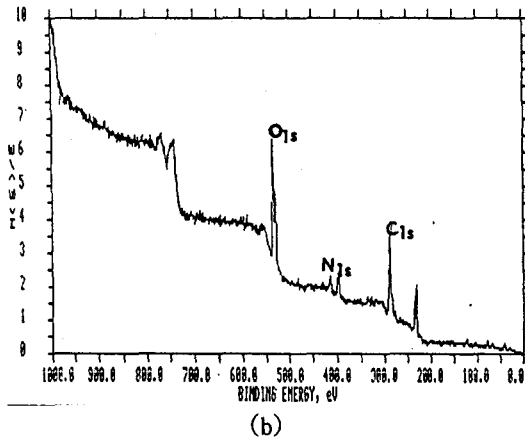


Fig. 8 ESCA wide spectra of control (a) and oxygen plasma treated (b) PET Fibers.

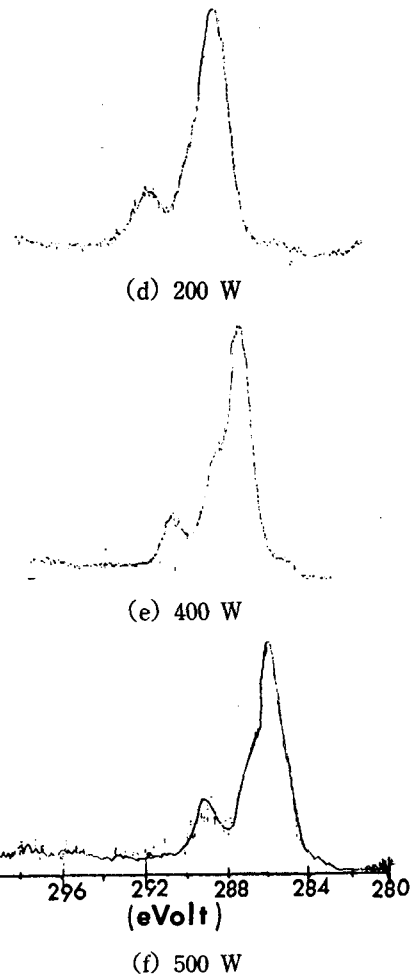
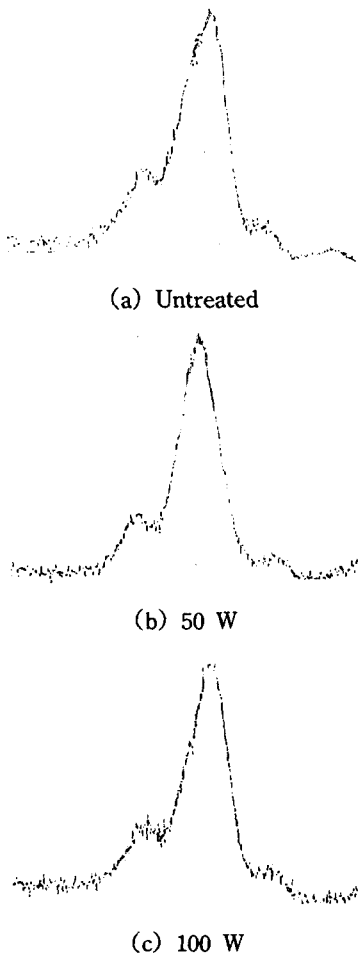


Fig. 9 ESCA C_{1s} spectra of control and oxygen plasma treated at different discharge power(30 min. of treatment time and 200 mTorr of reaction pressure).

리섬유표면의 것에 비해 높은 에너지 쪽으로 쉬프트한 것을 볼 수 있다. 미처리섬유의 경우 285eV 근처에 -C-, 286.5eV에 -CO-, 289.5eV에 -COO-의 구조로 분리될 수 있는 반면, 산소플라즈마 처리 후에는 285eV(-C-)의 피크는 감소하면서, 286.5~288eV(-CO-, -CN-), 288~290eV(-COO-, -CON-), 290~292eV(-COON-)의 에너지 영역에서 피크가 커지고 있음을 보여준다.

Table 2는 플라즈마 처리에 따른 섬유 표면의

화학적 변화를 섬유 표면의 원소비로 비교한 것이다. 다른 연구 결과에서와 마찬가지로 산소 플라즈마 처리 후 폴리에스테르 섬유 표면의 O_{1s}/C_{1s} 및 N_{1s}/C_{1s} 비가 증가하였다. 플라즈마 방전출력을 200W 이상으로 증가하면 O_{1s}/C_{1s} 비는 증가하지만 N_{1s}/C_{1s} 비는 더이상 증가하지 않았다. 방전출력이 증가할수록 반응기 내에 활성화된 산소가 증가하여 섬유표면의 구조가 -C에서 -CO와 -COO의 형으로 변하여 O_{1s}/C_{1s} 비는 증가하였을 것이고, 처리 후 산소가 도입된 섬유표면이 대기 중에 노출되어서야 대기 중의 질소와 결합하여 -CON-, -COON-의 형으로 변화되지만 C에 대한 N의 비율은 일정하기 때문에 N_{1s}/C_{1s} 비는 출력의 영향을 받지 않는다고 생각된다. 플라즈마 방전출력을 높일수록 감광률을 증가할 수 있으나, 황변을 최대한 억제하기 위해서는 방전출력을 100W 이하로 설정하는 것이 적절하다.

Table 2. ESCA of Surface Atoms of PET Fibers Treated with Oxygen Plasma.

Treatment	Chemical Composition of Surface(%)			Ratio	
	C _{1s}	O _{1s}	N _{1s}	O _{1s} /C _{1s}	N _{1s} /C _{1s}
Untreated	67.4	32.6	0	0.5	0
50W	63.0	33.5	3.5	0.5	0.1
100W	57.8	37.3	5.0	0.6	0.1
200W	52.8	43.5	4.3	0.8	0.1
400W	52.8	43.0	4.0	0.8	0.1
500W	53.5	41.5	4.8	0.8	0.1

IV. 결 론

산소 플라즈마 처리 조건이 폴리에스테르 직물의 감광 및 황변에 어떤 영향을 미치는지 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 플라즈마의 방전출력이 높을수록 감광률 및 황변이 증가한다.
- 2) 플라즈마 처리 시간이 길수록 감광률 및 황변이 증가한다.
- 3) 반응 압력이 높을수록 감광률은 증가하나 황변은 감소한다.
- 4) 산소 플라즈마 처리하면 섬유축에 직각방향으로 microcrater가 섬유표면에 형성된다. 방전출력,

반응 압력, 처리시간을 증가시킬수록 microcrater의 크기가 커진다.

- 5) 가능한한 황변을 줄이면서 감광률을 최대화할 수 있는 최적의 산소 플라즈마 처리 조건은 100W의 방전출력, 200mTorr의 반응압력, 5분간의 처리시간이다.

참고문헌

1. A New Technique for Preparing Low Surface Energy Polymers for Adhesive Bonding, *Polymer Letters*, 4, 203(1966).
2. Blakey, P.R. and Alfy, M. O., *J. Text. Inst.*, 69, 38(1978).
3. 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).
4. Hansen, R. H., Pascale, J. V., Benedictis, T. D., and Rentzepis, P. M., *Journal of Polymer Science : Part A*, 3, 2205(1965).
5. Occhiello, E., Morra, M., Cinquina, P. and Garbassi, F., *ACS Polym. Prepr.*, 31, 308(1990).
6. Kaplan, S. L., *Plastics Eng.*, 44, 77(1988).
7. Yamagami, M., Taniguchi, S., Hayashi, H., and Harigai, S., *Dyeing Industry*, 37, 613(1989).
8. Joseph, E. G., Wilkes, G. L., and Baird, D. G., *Polym. Sci. Tech.*, 28, 197(1985).
9. Gaboury, S. R., and Urban, M. W., *Polym. Mat. Sci., Eng.*, 64, ACS, 93(1991).
10. Goto, T., Wakida, T., and Tanaka, I., *Sen-I Gakkaishi*, 46, 192(1990).
11. Sarmadi, A. M., Kwon, Y. A., *Text. Chem. Color.*, 25, 12(1993).
12. Merin, E., Carbonell, J., Lerch, U., and Sunahuja, V., *J. Soc. Dyers Colour*, 70, 16 (1954).
13. Niu, S., Wakida, T., *Text. Res. J.*, 63, 6(1993).
14. K. Koo, T. Wakida, and M. Ueda, *J. of Kor. Soc. of Dyers and Finishers*, 7, 3(1995).
15. H. Cho, B. R. Chang, D. S. Chang, M. W. Huh, I. S. Cho, and K. W. Lee, *J. Kor. Soc. Dyers*

- Finishers*, 4, 1(1992).
16. 浦畑俊博, *Jpn. Res. Assn. Text. End-Uses*, 33, 5(1992).
17. D. H. Reneker and L. H. Bolz, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A10, 3(1976).
18. S. G. Lee, J. I. Yuck, C. W. Joo, and T. J. Kang, *J. Kor. Fiber Soc.*, 33, 4(1996).
19. J. E. Mark, A. Eisenberg, L. Mandelkern, E.T. Samulski, J.K. Koenig, and G.D. Wignall, "*Physical Properties of Polymers*", 2nd Ed., ACS Professional Reference Book (1993).