

## 염색공업과 저온 플라즈마 기술

조인술\*

### 1. 서 언

저온 플라즈마 기술(low temperature plasma technology)이 우리나라의 염색가공공업에 소개된지도 이미 10여년이 지났다. 필자가 저온 플라즈마 기술의 연구를 시작한지도 벌써 10년이라는 세월이 흘렀다. 그러나 우리나라에서는 film 산업의 일부 분야를 제외하고는 아직도 이 기술을 적용하는 염색현장은 전무하다. 외국에서는 몇 가지 염색가공분야에서 이미 실용화하여 가동하고 있는 데, 그 중 대표적인 기술은 PET 염색물의 농색화와 양모직물의 방축가공이다. PET 염색물의 농색화는 중동지역의 "아바야" 소재로써 고부가가치 소재에 속하는 데 이 기술은 일본의 Kuraray가 독점하고 있으며, 양모직물의 방축가공은 축융성 때문에 물세탁이 불가능한 점을 저온 플라즈마 기술로써 개선한 것으로 일본의 Unitika-山東鐵工가 독점하고 있다.

따라서 이 원고에서는 이들 기술을 중심으로 한 저온 플라즈마 기술의 응용가능성과 필자가 그 동안 연구한 결과를 중심으로 소개한다.

### 2. 염색물의 농색화 기술

#### 2.1 농색이란?

염색전문가라 할지라도 농색과 심색을 혼동하는 때가 많다. 특히 일본의 출판물들을 보면 더욱 심한 데, 여기에서 설명하려는 농색이란

동일색의 염료로 염색했을 때 질음을 의미하는 뜻이다. 심색이란 장파장의 흡수를 나타내는 색소(염료)의 색깔을 의미하는 말이다. 예를 들어 435~480nm의 파장영역에서 흡수가 일어나는 색소라면 yellow의 색이 되고, 580~595nm에서 흡수가 일어나는 색소라면 blue의 색이 될 것이다. 이 때 'yellow에 비해서 blue는 심색이다'라고 표현한다. 농색은 동일한 blue 색소로 염색을 할 때 하나는 1% owf로 염색하고 다른 하나는 2% owf로 염색했다면 '1% owf로 염색한 염색물 보다 2% owf로 염색한 염색물이 더 농색으로 염색되었다'라고 표현하는 것이 정확한 표현법이다.

#### 2.2 농색화 방법

##### (1) 섬유표면의 요철화에 의한 농색화

자연에는 극히 정교하면서 체계적인 요철 구조가 존재하는 데, 그 중 하나가 모기의 복안 렌즈 표면구조이다.<sup>1)</sup> 이 구조는 야행성 곤충들이 갖는 특유한 것인 데 약한 광을 효율적으로 끌어모을 수 있는 능력을 갖게 한다. 모기의 복안 렌즈 표면구조는 각막표면의 높이와 간격이 동일하게 약 0.2 $\mu$ m(200nm)인 규칙적인 돌기가 조밀하게 충전되어 있다. 따라서 각막표면의 굴절율을 저하시키는 효과가 생겨 광의 표면반사율을 급격히 저하시킨다.

따라서 굴절율이 매우 높은 폴리에스터 섬유(약 1.7)의 표면을 요철화해서 모기의 각막과 같이 광파장 order(200~700nm)의 요철구조를 형성시키면 섬유의 굴절율을 저하효과로 농색화

\* 嶺南專門大學 染色工業科 助教授·工博  
嶺南大學校 大學院 卒業  
705-037 대구광역시 남구 대명7동 1737

Prof., Dept. of Dyeing, Yeungnam Junior College  
1737 Taemyeungdong Namgu, Taegu, 705-037



가 가능하게 될 것이다. 이 기술은 기존의 습식 처리가공(alkali 감량가공)으로는 불가능하나 플라즈마 에칭은 습식처리기술에 비해서 미세하면서 동시에 크기가 균일한 표면요철구조를 형성시키는 것이 가능하다. Fig. 1과 Fig. 2에 모기의 각막표면과 플라즈마 에칭에 의한 폴리에스터 섬유표면의 사진을 나타내었다. 사진에서 볼 수 있듯이 플라즈마 에칭에 의해 섬유축의 직교방향으로 미세한 요철이 형성되었으며, 이때 저온 플라즈마 60초 처리로 deep color는 L\*값으로 최고 3정도의 저하를 보였다.<sup>2)</sup>

이 때 고려해야 할 점은 섬유방사시 첨가하는 small particle(TiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 등)의 크기인데, 그 크기와 균일도가 요구하는 요철의 크기와 비례해야 한다. 왜냐하면 첨가한 small particle은 플라즈마 에칭시 차폐효과를 부여하기 때문이다.

뿐만 아니라 더욱 중요한 점은 플라즈마의 강도이다. 너무 강한 전장을 걸어주면 요철이 너무 커서 난반사효과를 부여하지 못한다. 이론적으로 알려진 바로는 요철에 의해 형성한 돌기의 개수가 1억개/cm<sup>2</sup>이다.

이 기술로 상품화된 제품으로는 Kuraray의 「블랙 막스 1」이 있다.

**(2) 플라즈마 중합에 의한 농색화**

염색물의 표면에 저굴절율의 물질을 써서 중합박막을 형성시키면 표면의 정반사광이 감소해서 농색으로 보이게 된다. 폴리에스터 섬유에도 불소계, 실리콘계, 아크릴계, 우레탄계 화합물 등의 저굴절율 수지를 섬유표면에 박막화하여 코팅하므로써 농색을 도모하는 기술이 이미 실용화되어 있다. 그러나 일반적인 코팅법으로는 유화분산액을 섬유표면에 균일한 두께의 박막으로 도포하는 것은 매우 어려운 작업이다. 이 점에서 플라즈마 중합을 이용하면 균일한 박막을 설계한대로 코팅할 수 있어 기존의 습식코팅법 이상의 효과를 볼 수 있다.<sup>3)</sup>

Fig. 3에 플라즈마 중합한 염색물의 농색효과를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 사용한 화합물의 종류에 따라서 농색효과가 달라지는데, 실란화합물을 사용할 경우 막두께가 100nm일 때 최적의 농색효과를 보이고 불소계 화합물은 막두께가 두꺼워질수록 비례해서 농색효과도 증가하는 경향을 보인다. 그 때의 최대

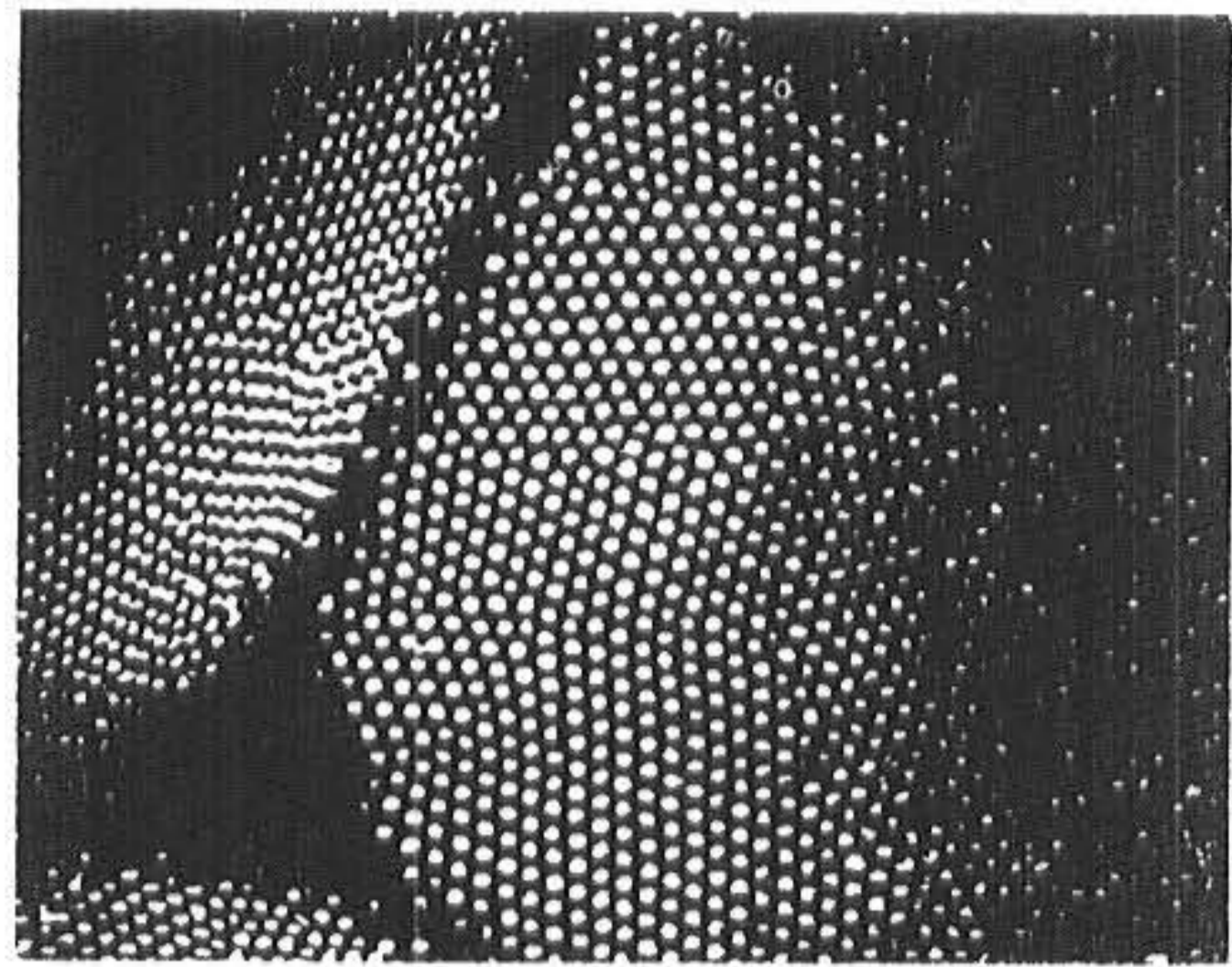


Fig.1 Cornea surface of a night moth.

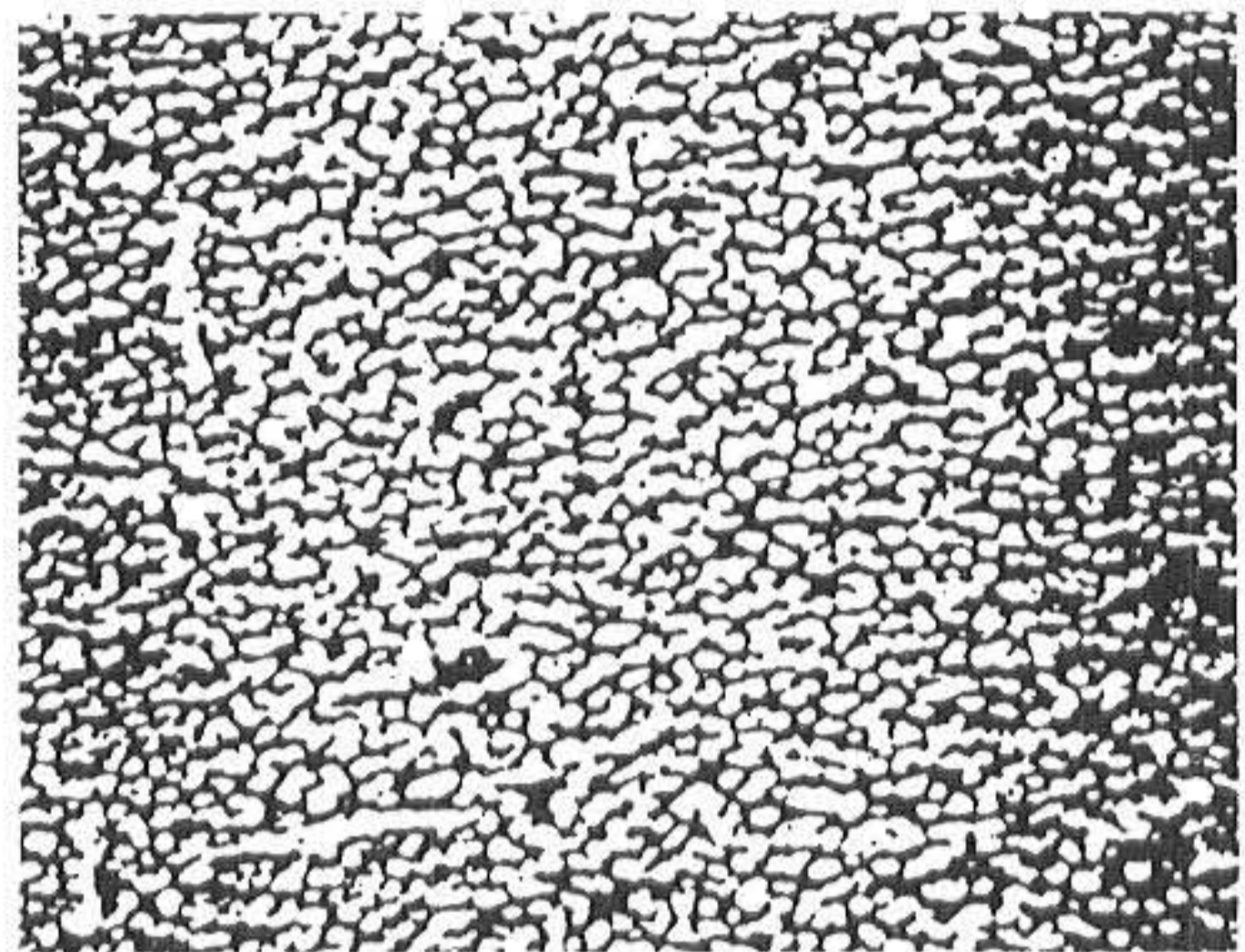


Fig. 2 Plasma etching surface of PET fiber.

효과는 L\*값으로 2.5 정도 저하했다.

Fig. 4는 카메라 필름을 그대로 현상하여 세정한 것과 세정한 필름에 불소계 모노머인 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedione(HFPD)을 8MJ/kg으로 저온 플라즈마 중합한 필름의 SEM 사진을 나타내었다.<sup>4)</sup>

원필름은 중합층이 관측되지 않는 데 비해 불소계 모노머로 플라즈마 중합한 필름은 그 중합층이 뚜렷이 관측되고 박막의 두께는 약 470nm이다.

또한 Table 1에 3종류의 불소계 모노머를 출발물질로 하여 저온 플라즈마 중합한 염색물의 L\*값을 나타내었다. 여기에서 사용한 시료는 PET Black 염색물로서 L\*값이 낮을수록 농색으로 된 것이다.

Table 1에서 알 수 있듯이 미처리 시료의 L\* value가 19.6인 데 비해 각종 불소계 모노머로 플라즈마 중합한 시료는 이 보다 훨씬 낮은 13.0~16.0의 값을 나타내는 것으로 보아 불소계 모노머를 플라즈마 중합하면 우수한 농색효



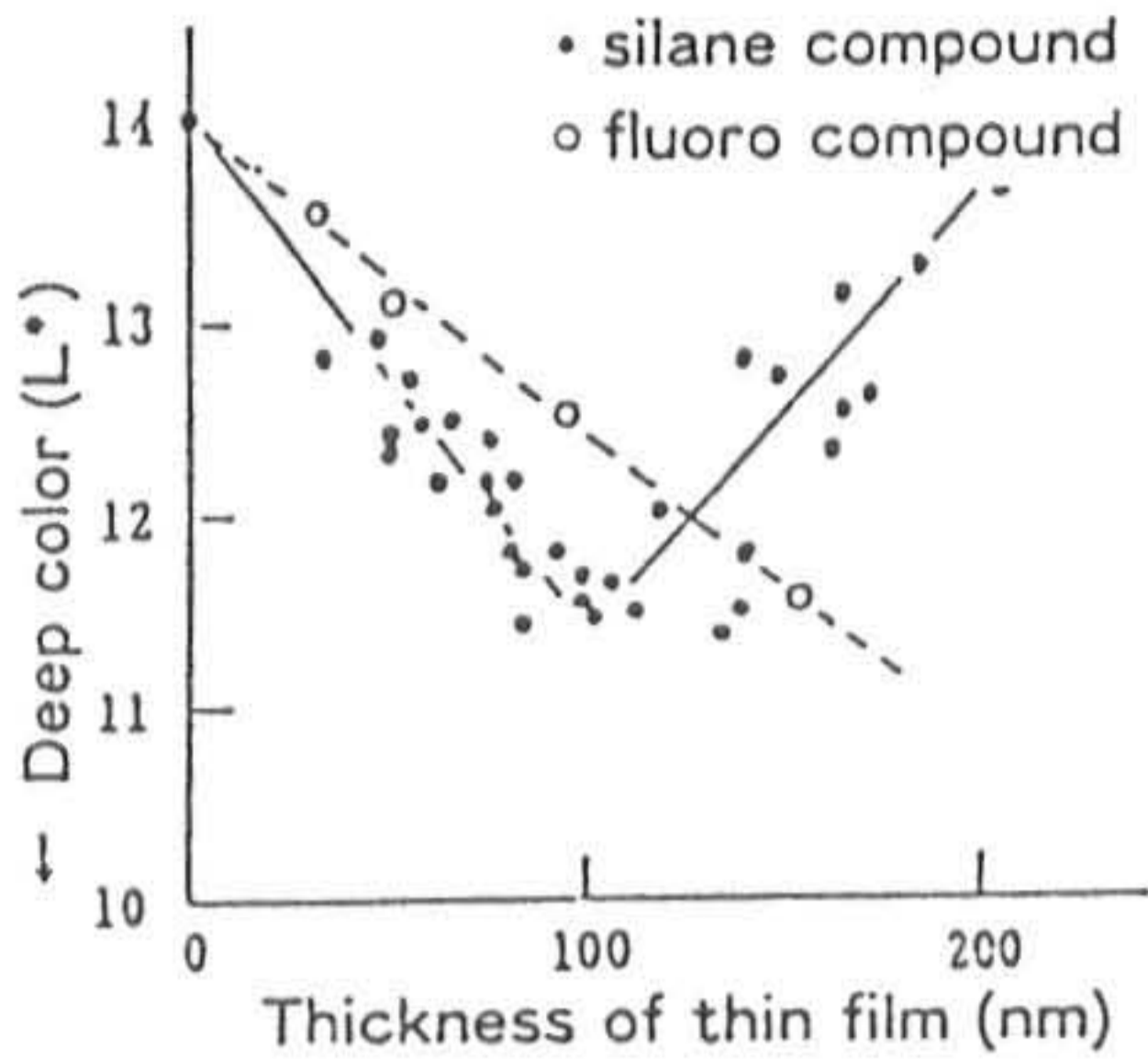


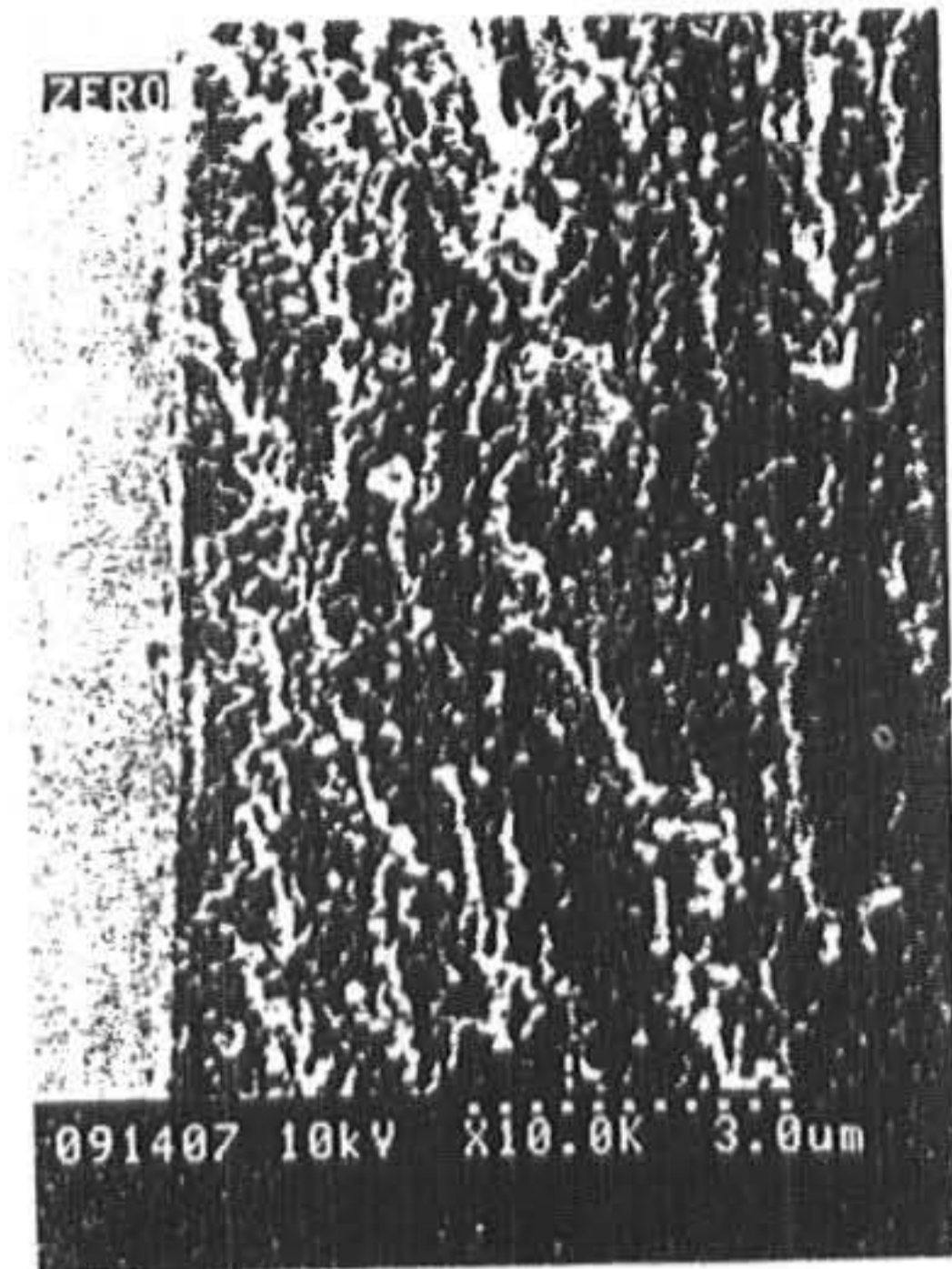
Fig. 3 Deep color of PET fabrics after plasma polymerization.

과를 부여한다는 사실을 알 수 있다. 또한 불소계 모노머의 농색효과는 모노머의 종류에 따라서 다소 차이가 있음을 알 수 있다. 여기에서 사용한 불소계 모노머의 굴절율은 각각 HFB가 1.3770, HFPD가 1.3320, HFGA가 1.3240인 데 플라즈마 중합물이 되면 모노머의 굴절율을 그대로 유지하는 것은 아니므로 모노머 선정에 있어 특별한 주의를 요한다.

### 3. 양모직물의 방축가공<sup>5)</sup>

양모직물은 물세탁하면 양모표면에 존재하는 각질단백질로 구성된 scale 때문에 심하게 수축을 일으키므로 현재 드라이크리닝하고 있다. 그러나 드라이크리닝제로 사용하고 있는 perchloroethylene이나 mineral terpene 등의 용제공해가 환경오염문제로 규제를 받고 있는 실정이다. 또한 염소계 산화제로 양모표면의 scale를 제거하여 방축성을 부여하는 방법은 방축효과는 우수하나 양모섬유의 강력이 저하할 뿐만 아니라 처리폐액에 유해한 유기염소화합물이 함유되므로 수질오염문제에 봉착해 있다.

일본의 Unitika는 이를 해결하기 위해서 저온 플라즈마 처리기술을 개발하고 현재 실용화하여 상품을 생산하고 있다. Fig.5는 Unitika-Santodeco가 개발한 저온 플라즈마 처리장치의 개략도를 나타내었으며, Fig. 6은 Unitika가 저온 플라즈마를 이용해서 방축가공한 양모직물의 방축특성을 반복 세탁하여 나타낸 것이다.



(A)



(B)

Fig.4 SEM of plasma polymer on the camera film A : untreated, B : HFPD

Table1. Lightness of black dyed PET fabrics treated by plasma polymerization<sup>4)</sup>

Polymerization conditions	Lightness(L* value)
Untreated	19.6
1.5~2.5 MJ/kg, HFB	14.0~15.0
3.0~10.0 MJ/kg, HFPD	13.0~14.0
4.0~10.0 MJ/kg, HFGA	15.0~16.0

\* 여기에서 HFB 및 HFGA는 각각 hexafluorobenzene과 hexafluoroglutaric anhydride의 약어이다.



Fig. 6에서 알 수 있듯이 플라즈마 단독처리로 10% 내외의 수축율을 보이고, 플라즈마 처리후 실리콘 수지처리하면 거의 완벽한 방축효과를 나타낸다는 사실을 알 수 있다.

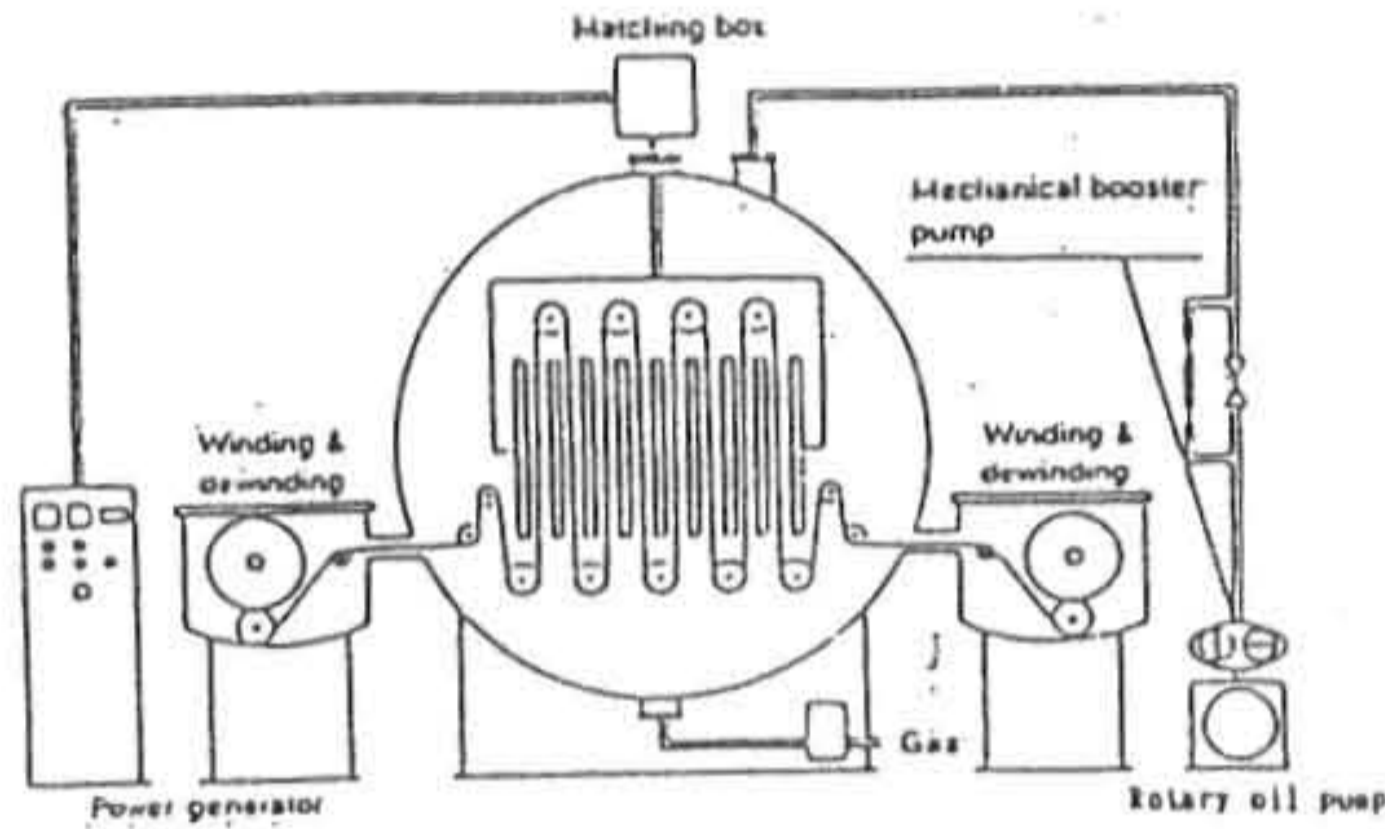


Fig.5 Plasma treating system(Unitika-Santodeco).

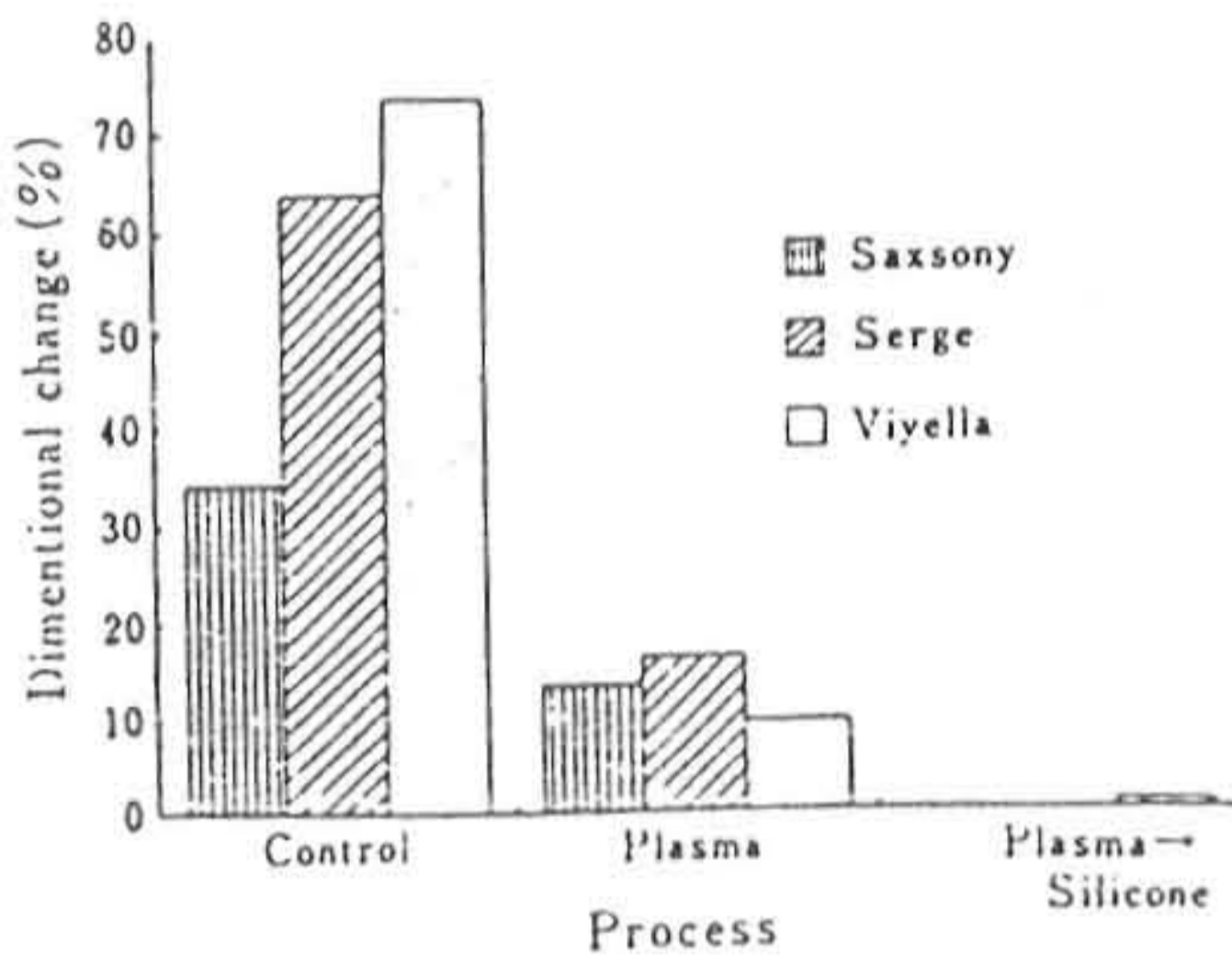


Fig.6 Shrink-proof properties of wool fabrics.

#### 4. 염색공업에 있어 저온 플라즈마의 응용 가능성

이상 언급한 바와 같이 PET 직물의 농색화 가공과 양모직물의 방축가공에 대해서는 이미 실용화되어 있으며, 최근 Unitika-Santodeco는 면직물의 전처리공정에 연속 저온 플라즈마 처리장치를 개발하여 시운전 중에 있다고 보고한 바 있다.<sup>6)</sup>

뿐만 아니라 소수성 섬유, 친수화 가공, 접착성 향상, 인쇄성 향상, 대전방지 가공, 날염성 향상 등의 분야에 응용가능성이 높은 것으로 알려져 있으며 이들 연구가 활발히 진행되고 있어 조만간에 많은 결실을 맺을 것으로 기대

된다.

#### 4. 결 언

이상 간략하나마 염색공업에 있어서의 저온 플라즈마 기술에 대해서 소개했다. 필자 등이 5여년 전에 저온 플라즈마 장치 실용기를 제작한 바 있는 데 국내 기업들은 선구자적인 기질을 가지고 남보다 앞서 신기술을 개척하고자 하는 의식이 부족한 까닭에 애써 개발한 장치를 해체한 적이 있다.

보다 고부가가치의 상품을 생산하고 우리만이 갖는 고유의 기술을 축적하여 세계 섬유염색공업의 선진국이 될 날을 기대해 본다.

#### 참고문헌

- 1) C.G. Bernhard, *Endeavor*, 26, 79(1967).
- 2) Kuraray, 特開昭 59-16347.
- 3) Kuraray, 特開平 1-92478, 1-111072
- 4) 조인술, 박사학위논문, "플루오르화 탄화수소의 저온 플라즈마 중합에 의한 PET 직물의 표면개질에 관한 연구", 영남대학교 (1994).
- 5) 後藤, 脇田, 細谷, *日本纖維學會誌*, 47, 358(1991).
- 6) 石徹白, *加工技術*, 32, 12, 784(1997)

(1998년 2월 25일 접수, 1998년 3월 10일 채택)