

# 물리적 처리법에 의한 섬유표면 개질

구 강 · 유재영

영남대학교 섬유패션학부, 영남대학교 대학원 섬유공학과

## 1. 서 론

폴리에스테르 섬유(이하 PET)나 아라미드 섬유의 우수한 역학적 특성을 유지하면서 친수성, 발수성, 접착성, 광학특성, 염색성, 마찰특성 등 섬유표면에 기능성을 부여하는 것이 기대되고 있다. 이러한 섬유의 표면특성을 부여하기 위하여 지금까지 주로 화학처리가 행해져 왔지만 최근에 다시 물리적 처리가 주목 받고 있다.

물리적 처리가 섬유표면의 기능성부여 기술로서 주목 받은 것은 습식처리라고도 불리우는 물과 유기용제를 사용하는 화학처리와 비교해서 건식처리라고도 불리우는 물리적 처리 쪽이 안전성이 높은 것과 환경친화적이라는 것이 커다란 요인의 하나라고 생각된다. 또 물리적 처리가 섬유의 본래 가지고 있는 역학적 특성이 유지되고, 표면만을 개질하는 가능성이 높기 때문으로 생각된다. 그러나 섬유 이외의 분야에서는 실용화되어 있는 물리처리기술도 섬유에서는 지금까지 실용화된 예가 거의 없다.

필자도 긴 시간 물리처리기술의 기업화 가능성을 찾아왔지만, 화학처리에 대한 특징적인 면을 나타낼 수 없었고, 실용화 기술을 개발하는데 어려움을 겪어 왔다. 가격과 성능의 밸런스도 문제이다. 최근 다시 물리처리법이 주목받기 시작한 것은 안전, 환경에 친화적인 기술이 요구되고 있는 것과 함께 처리방법 자체의 연구나 설비의 개조가 진행되어 온 것 때문이라고 생각한다.

여기서는 PET섬유를 중심으로 물리처리에 의한 표면개질을 특히 필자의 전문인 접착성 부여라는 초점에 맞추어 설명한다. 섬유의 물리처리에 관한 총설은 그 동안 많은 발표가 있었기 때문에 이것들도 참조하고자 한다<sup>(1-7)</sup>.

## 2. 표면 개질 기술의 분류

표면개질 기술에는 화학처리(습식처리)법과 물리처리(건식처리)법이 있다. Fig. 1에 각각의 처리 방법을 나타냈다. 많은 물리처리법이 개발되어 있다는 것을 알 수 있다.

물리처리에 의해 일어날 수 있는 섬유표면의 변화는 ① 작용기의 도입, ② 표면가교, ③ 표면 etching (요철), ④ 표면피복(chemicals, monomer 병용)이다. 이러한 표면피복에 의해 다양한 효과가 나타나고 섬유표면에 기능성이 부여된다. Fig. 2에 그 예를 나타냈다<sup>9)</sup>.

물리처리에 의한 여러 가지 섬유의 표면개질은 위에서 설명한 ①~③이 단독으로 일어나는 경우는 거의 없고 대부분은 복합적으로 일어난다. 예를 들면 접착성이 향상되는 것은 개질된 섬유표면에 대하여

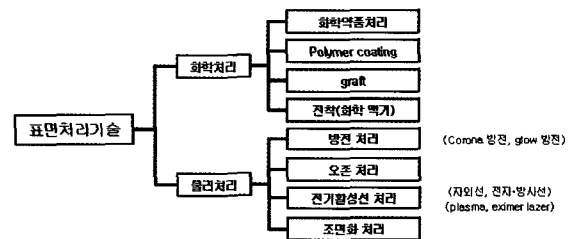


Fig. 1. 표면처리기술의 분류.

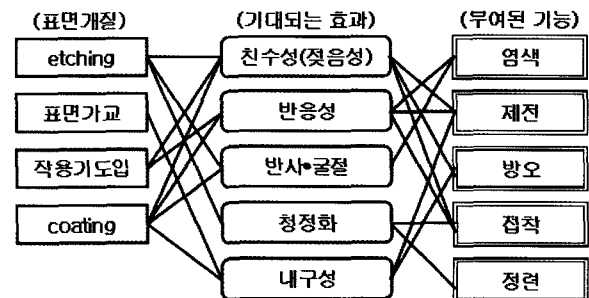


Fig. 2. 물리처리에 의한 섬유표면 기능성.



OH가 도입된다. 또 ester결합의 절단에 의해 para위치로의 phenolic OH도 도입되어 표면 개질된다.

최근 필자는 이 거동을 확인하기 위하여 자외선 처리(고압 수은등)에 의한 PET섬유의 표면 젖음성의 변화에 대하여 PET 필름과 비교해 가면서 그 거동을 검토한 결과 Fig. 5에서 나타낸 바와 같이 PET 필름과 섬유에서는 서로 다른 거동을 나타내는 것을 알 수 있다<sup>12)</sup>. (Fig. 5에서 PET 섬유는 tire cord용이고, Reg. Fiber 일반방사, HL Fiber는 치수 안정성을 개량한 섬유이다)

다시 말하면 PET 필름 쪽이 PET 섬유보다도 현저히 표면 개질하기 쉽고, 단시간 처리로서 젖음성이 개량되며 표면장력이 향상된다. 이러한 거동의 차이는 PET 필름과 PET 섬유의 표면 미세구조의 차이로 추정된다. 확실히 PET 필름과 PET 섬유의 각종 용매에 대한 젖음성은 서로 다르다. 또 XPS의 측정결과도 서로 달라 양자의 표면화학구조는 Fig. 6과 같이 추정되고, 이 구조의 상이함이 자외선 처리에 대한 표면변화의 차가 되고 있다<sup>13)</sup>. 그러나 해석한 PET 필름과 섬유는 분자량 및 형상(평면 및 원형)도 서로 다르기 때문에 직접 비교하는 것은 적합한지에 대해서 검증이 필요하다.

Owens가 제안한 반응기구로부터 추정해 보면 PET 필름의 표면 개질은 반응기구(I) 및 (II)가 상승적으로 일어나고, 작용기인 phenolic OH가 도입되지만, PET 섬유의 경우는 그 표면 구조로부터 반응기구(II), 즉 PET 주쇄의 절단에 기인하는 작용기 OH의 도입이 주로 일어날 것이다.

자외선 처리 PET 직물 및 필름에 고무용 접착제로서 유명한 RFL(resorcinol formalin rubber latex)을 처리하여 matrix rubber와의 접착성을 보면 미처리와 비교해서 접착성이 향상하는 것을 찾아냈다<sup>14, 15)</sup>. 이러한 결과로부터 자외선 처리를 하면 PET 섬유의 접촉각이 78°에서 68°로 저하하여 크게 접촉각이 저하하는 것은 아니지만, 접착성 개선 효과가 있는 것을 나타내고 있다. 그러나 최근 많은 연구자들의 연구에서는 데이터의 재현성이 좋지 못하고 개선효과를 보이지 못했다<sup>16)</sup>. 그 원인은 명확하지는 않지만 직물의 형태나 자외선 조사 조건이 서로 상이한 것의 영향일지도 모른다. 더욱 연구가 진행되어야 할 것으로 생각된다.

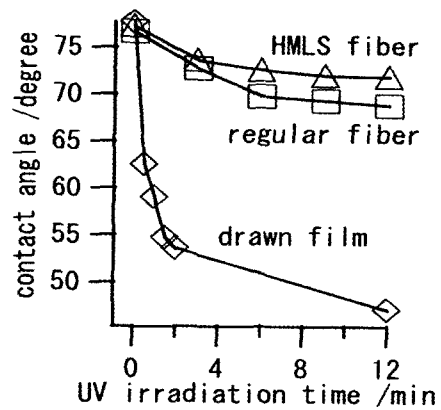


Fig. 5. 자외선 처리 후 PET 필름 및 섬유의 접촉각 변화.

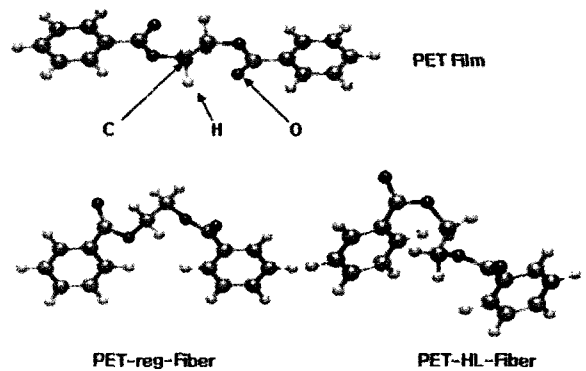


Fig. 6. PET 필름과 섬유의 추정 표면화학구조.

### 3.2 저온 플라즈마

13.56MHz의 radio파를 사용하는 저온 플라즈마 처리한 PET 섬유의 표면변화는 섬유 축방향에 대해 직각으로 나타나는 "sea shore구조"라고 부르는 요철의 발생과 표면에서의 작용기의 도입이 두드러진다. 발생한 요철은 심색화 효과가 있다는 것이 이미 잘 알려져 있다<sup>14)</sup>. Fig. 7은 저온 플라즈마 처리후 PET 섬유표면을 나타내고 있다.

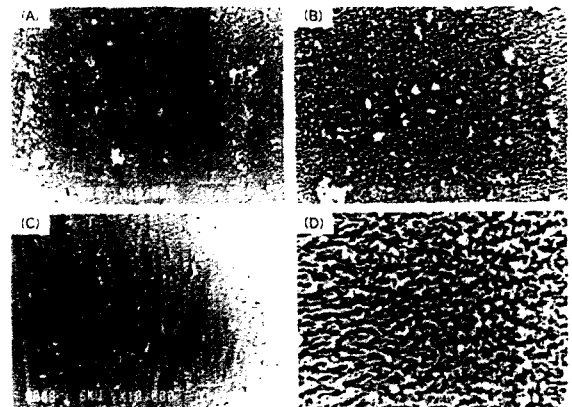


Fig. 7. 저온 플라즈마 처리 후 PET 섬유의 표면변화.

그러나 저온 플라즈마 처리는 심색화 기술로서는 아주 좋은 방법이었지만, chalk mark가 나타나기 쉽고, 내구성의 과제가 남아있어 플라즈마 중합 등 여러 가지 개선이 검토되기는 했으나 결국 실용화 기술로서는 지금까지 남아있지 않게 되었다고 생각한다. 요철의 발생은 플라즈마 발생 조건에 따라 다르다. 2.45GHz의 고주파로 플라즈마 처리하면, 플라즈마 발생부와 반응부가 서로 달라 반응부로 도입되는 과정에 있어서 활성종이 남게 되고, 결과적으로는 화학변화만이 일어나며 요철은 발생하지 않는다. Remote 플라즈마도 플라즈마 발생부와 radical, ion, 자외선부 중에 필요한 것만 골라서 표면처리 하는 방법이다<sup>18)</sup>.

저온 플라즈마 처리에 의해 발생하는 요철은 섬유 형성조건이나 미세구조에 따라 다르다. 필자들의 연구결과에서 미연신 PET 섬유의 경우에 요철이 발생하지 않는다. 이것은 섬유의 미세구조가 커다란 영향을 미치는 것으로 판단된다<sup>19)</sup>. 최근 우리들은 이미 언급한 대로 자외선 처리와 동등하게 PET 필름 및 섬유에 저온 플라즈마 처리를 하고 접촉각을 비교한 결과, Fig. 8에 나타난 바와 같이 PET 필름이 섬유에 비해 젖음성이 현저히 개선되었다는 것을 알 수 있다.

PET 섬유의 표면은 불활성이기 때문에 고무나 수지의 matrix에 대한 접착성이 나쁘다. 그것은 약제에 의한 표면처리(즉 primer 처리), 예를 들면 epoxy 처리가 필요하다. 이 처리의 대체기술로서 저온 플라즈마 처리가 많이 연구되고 있다<sup>10)</sup>.

이 연구는 Monsanto의 Lawton이 선구자이고<sup>21)</sup>, 보통 PET 섬유/고무의 접착기술은 epoxy 수지를 promoter 처리후 RFL 처리 한다. 우리는 epoxy 처리 대체기술로서 저온 플라즈마 처리에 의한 PET 섬유 표면 개질연구를 지속적으로 해 왔다. 확실히 epoxy 대체 기술로서 Fig. 9에 나타난 바와 같이 고무에 대한 접착효과가 발현하거나, 더욱이 기입화된 화학처리 기술과 비교하면 특징이 없다. 예를 들면 보통보다 엄격한 가황 조건(고온 혹은 장시간)의 접착력(과가황접착력)은 낮다. 이러한 현상은 저온 플라즈마 처리 후 PET 섬유표면은 미처리의 PET 섬유와 거의 유사하고, 고무 내에 포함된 물 혹은 amine에 대한 취화를 받기 쉽기 때문이라고 추정된다. 이 성질은 저온 플라즈마 처리에 의한 섬유

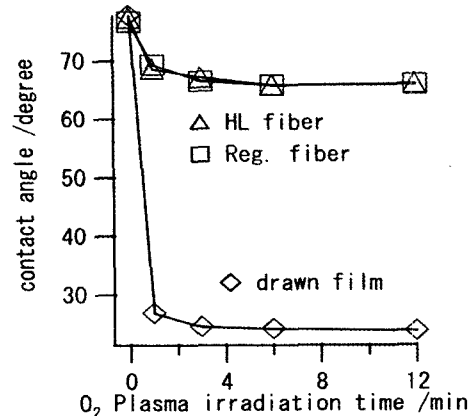


Fig. 8. 저온 플라즈마 처리 PET 필름 및 섬유의 접촉각.

표면 개질로도 개선되지 않는다. 여기서 우리들은 저온 플라즈마 처리후 ion plating 기술을 접목하여 플라즈마 상태를 유지하면서 RFL과 접착성이 좋아지고, 물이나 amine의 영향을 적게 받는 나일론 수지를 PET 섬유표면에 피복하는 것을 실험한 결과, 확실히 피복 나일론 표면의 특성에 따라 보통의 접착성 및 내열 접착력에도 향상효과가 나타났다<sup>23)</sup>. 최근 PET 섬유/고무의 접착용 표면처리기술의 연구로서는 J. Janca 등의 연구가 있다<sup>21)</sup>. 저온 플라즈마 중합에 관한 연구도 가끔 찾아 볼 수 있다. 이 연구에는 고무용 범용 접착제 RFL의 대체기술로서 PET 섬유나 아라미드 섬유 표면에 pyrrole이나 acetylene을 플라즈마 중합하는 것이다. 미처리의 고무는 접착효과가 적다<sup>25)</sup>.

저온 플라즈마 처리기술은 감압 하에서 실험하지 않으며 안 되고 그러다 보니 설비 면에서 제약이 따르기 마련이며 실용면에서는 어렵다고 판단된다. 섬유처리용으로 설비를 개발하는 것은 어느 정도 연구가 되어 있지만 실용화의 예는 적은 편이다. 그러나 최근 저온 플라즈마 처리가 다시 연구되고 있다<sup>23)</sup>. 상업에서 행하기 때문에 매우 매력적이어서 관심이 집중되고 있으며 설비도 개발되어 있다. 관련 특허도 다수 찾아볼 수가 있다<sup>27)</sup>.

### 3.3 Eximer laser 처리

Eximer laser는 여기 상태에서만 존재하는 여기된 2량체(Exited Dimer)로 이루어진 분자가 기저상태에서 표리할 때 방출하는 자외광이다. 파장 순도가 높은 pulse laser이며, 대기압에서의 처리가 가능하다. 이 laser에 의해 조사 고분자(섬유, 필름

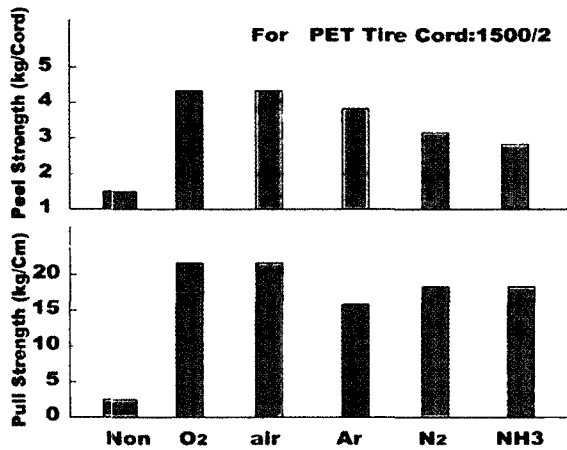


Fig. 9. 저온 플라즈마 처리 PET섬유의 고무와의 접착성.

및 수지)의 표면에 ablation 현상이 일어나 직접 분자결합을 절단하여 원자를 해리시키던지 다른 원자나 분자와 결합시킴으로써 표면상태를 변화시킨다. 일반적인 자외선 조사법과는 다르다. 보통 불활성 가스/할로젠 가스를 혼합하여 고전압을 걸면 방전되어서 생성되는 eximer laser를 상온, 상압에서 조사해 고분자 표면을 변화시킨다. ArF(193nm), KrF(248nm), XeCl(308nm), XeF(351nm) 등이 대표적이다. Eximer laser 처리는 marking이나 printer 기판의 천공(through hole) 기술로서 실용화되어 있다. 고분자의 개질 기술로서 수지 및 필름에 대해서 많은 연구가 발표되어 있다. 섬유에 관해서는 Watanabe 등이 PET 섬유나 아라미드 섬유의 표면 변화에 대해서 상세한 연구를 했다. Eximer laser 처리를 함으로써 섬유표면은 ablation되고, 섬유 축방향에 대하여 직각으로 저온 플라즈마 처리와는 다른 커다란 요철이 발생한다. 대표적인 예를 Fig. 10에 나타냈다. 요철의 형상은 섬유에 처리하는 가스의 종류나 이력에 따라 다르다. 또 섬유표면에 특정한 작용기의 도입은 불가능했다. 조사량이 적은 경우에는 친수화된 PET 섬유의 표면도 조사량이 늘어남에 따라 오히려 소수성 표면으로 변화했다. 그 이유는 eximer laser 처리한 PET 섬유의 고무에 대한 접착성 향상 효과는 나타나지 않았지만, 이중결합을 포함한 다가 알코올로 처리한 후 eximer laser로 처리하고 난 후 고무용 RFL로 처리하게 되면 일반적인 화학처리법에 필적하는 접착성이 향상된다.

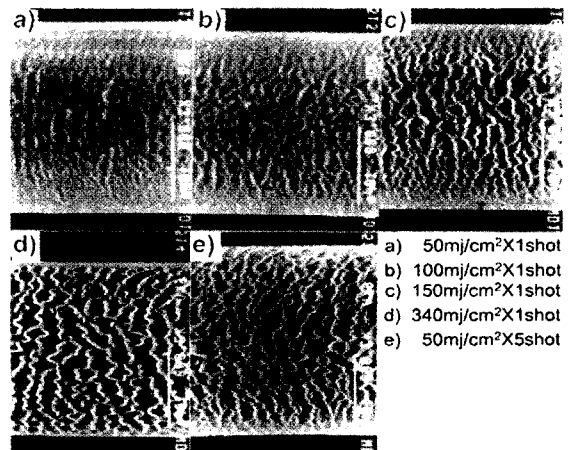


Fig. 10. KrF laser처리한 PET 섬유의 표면.

그러나 eximer laser 처리는 조사면적이 작고, 면적을 넓히기 위해서는 scanning이 필요하다. 전술한 것과 같이 특수한 chemicals를 병용하는 것에 의해 접착성이 개선되고 단순한 조사로서는 종래의 화학처리법 정도의 접착력이 얻어지지 않고 이 방법에도 한계가 있다고 생각된다. PET 섬유의 요철 효과에 의하여 저온 플라즈마와 동등한 심색화 효과가 나타난다<sup>17)</sup>.

### 3.4 전자선 처리

물리처리법 중에서 전자선 처리방법이 가장 먼저 섬유표면 개질법으로서 검토되었다. PET 섬유표면에 graft에 의해 침수화 처리 혹은 접착처리기술로서의 연구도 행해졌다. 그러나 이 방법은 특히 Table 1에 나타낸 바와 같이 조사 에너지가 크고, 반응 조절이 어렵다. 섬유에 주어지는 상처도 크며 강도가 저하하고, 섬유의 물리 표면처리 기술로서 PET 섬유에 대해서 현재 대부분 연구되어 있지 않다고 생각된다. 최근에는 고강도 polyethylene의 graft 중합에 의한 표면개질의 예가 보고되고 있다<sup>30)</sup>. 저조사 에너지의 전자선 처리기도 시판되고 있지만 섬유에 적용된 예는 매우 적다.

## 4. 물리적 처리법의 과제와 앞으로의 방향

지금까지 필자의 경험을 토대로 물리처리법 중에서 전리활성선(電離活性線)을 조사하는 자외선, 플라즈마, eximer laser 및 전자선에 대해서 섬유(주로 PET)의 처리방법으로서의 가능성을 보아 왔다.

이러한 물리처리법은 필자들만이 아니라 지금까지 많은 연구자가 섬유 표면 개질법으로써 훨씬 오랫동안 연구를 계속하고 있지만 결코 실용화는 간단하지 않다. 물리처리법의 특징은 많이 알려져 있지만 간단히 기업화되어 있는 화학처리법과 비교해서 ① 우위성이 없고, ② 가격/성능과의 균형이 없으며, ③ 설비비가 높은 것 등이 실용화되지 못하는 커다란 이유로 추정된다. 물리처리법과 관련한 특허 수는 꼭 많지만은 않다. 이렇게 생각해 보면 섬유의 물리처리법의 실현 가능성은 낮다고 생각되지만 환경, 안전성 면으로부터 새로운 면을 바라보게 되는 시기가 올 것으로 예상된다. 물리처리법은 특징을 버리기 어려운 가공법이므로 Break through를 기대해 본다. 최근 필자들은 화학처리와 자외선 처리를 병용함으로써 단시간의 표면처리에 대한 연구를 개시했다<sup>31)</sup>. 아직 좋은 결과가 얻어지지 않았지만 연구를 지속적으로 하고자 한다.

또 앞에서 이야기한 바와 같이 저온 플라즈마를 대체할 대기압 플라즈마는 감압이 필요하지 않는 대기압에서 처리하기 때문에 매력적이다. 그러나 간단히 종래의 연구를 반복하는 것으로는 그다지 흥미롭지 않을 것이다. 역시 무언가의 더 좋은 흥미를 불러 일으켜야 할 것이다. 저렴한 처리장치의 출현도 기대된다. 가격과 성능을 고려하면 아라미드 섬유, 탄소섬유 등 고기능성 섬유의 표면개질기술은 섬유자체의 가격이 아직 높기 때문에 물리처리법은 가능성이 있다고 생각된다.

## 5. 맺음말

이상으로 섬유, 특히 PET 섬유를 중심으로 물리처리법의 가능성을 이야기 했다. 물리처리법은 오래된 기술이면서 새로운 기술이기도 하다. 많은 특징을 지니고 있는 물리처리법은 다른 분야에서는 이미 실용화된 기술이지만, 섬유표면으로 기능성을 부여하는 기술로서는 그 예가 많지 않다. 그러나 수많은 문헌으로부터 확실히 많은 연구가 진행되고 있다는 것을 추정해 볼 수 있다. 이미 설명한 바와 같이 과거에서부터 해왔던 화학처리법에 대한 특징이 나타나지 않는 것이 커다란 이유라고 생각되지만, 화학약품의 안전성, 건강에 대한 요구가 한층 더 엄격해 지고 대체기술로서 물리처리법이 각광을 받게 되는 것이 분명하다. 이러한 시대가 도래할 가

능성도 많다. 부여된 기능을 포함해서 처리법으로서 안전성, 설비, 장치를 포함해서 더욱더 연구가 필요하다고 생각한다.

이 내용은 일본섬유기계학회지(Vol. 58, No. 8)에 게재된 高田忠彦의 “物理処理法による纖維表面の改質” 관한 내용을 참고, 정리하여 나타낸 것임을 밝혀둡니다.

## 참고문헌

1. 水町浩, 鳥羽山満 監修, 「表面処理技術ハンドブック」 (株) エヌ・ティー・エヌ) 517(2001).
2. 岩澤康裕ほか, 「界面ハンドブック」 (株) エヌ・ティー・エヌ) 830(2001).
3. 渡邊博左, 高田忠彦, 染色工業, **43**(1), 15(1995)エキシマレーザー.
4. 高田忠彦, 渡邊博佐, *トライポロジスト*, **41**(11), 935(1996).
5. K. Koo, T. Wakida and Ueda, Effect of Preheat-treatment Temperature on Weight Loss of Poly (Ethylene Terephthalate) Fiber by Low- Temperature Oxygen Plasma Treatment, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **7**, 223(1995).
6. 具剛, 染色工業, **42**(6), 278(1994).
7. 具剛, 脇田登美司, 佐藤 幸弘, 朴炳基, 紀村 建, *Sen-i Gakkaishi*, **49**(3), 69(1993).
8. 高田忠彦, *表面技術*, **40**, 1(1989).
9. 高田忠彦, 古川雅嗣, 渡邊博佐, 第49回コロイド及び界面化学討論会発表資料 (1996年 9月 19日) 筆者一部修正.
10. S. Luo, W. j. V Ooij, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **16**(13), 1715 1735(2002).
11. D.K Owens, *J. Apply Polym. Sci.*, **19**, 3315 (1975).
12. 正路大輔, 高田忠彦, 第50回高分子研究発表会(神戸) 50周年記念講演会講演要旨集, p.84 (平成16年7月15日).
13. 正路大輔, 伊藤幸一, 高田忠彦, *繊維学会誌*, **61**(7), 177-182(2005).
14. 古川雅嗣, 高田忠彦, 未発表.
15. 古川雅嗣, 高田忠彦, *高分子論文集*, **47**(3), 245 (1990).
16. 正路大輔, 高田忠彦, 未発表.

17. 例え、, 橋本一助, 伊藤寿, 吉田英敏, 吉田博一, 栗田征彦, 東京都立産業研究所研究報告、第5号, 105(2002).
18. 日刊工業新聞 ; 1994年5月30日号
19. 高田忠彦, 学位論文 (広島大学) 1990.
20. 正路大輔, 高田忠彦, 繊維学会予論集 (秋季研究発表会) 59(3), 28 (2004)
21. E. Lawton, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 1557(1974).
22. 古川雅嗣, 高田忠彦, *日本ゴム協会誌*, **63**(4), 209(1990).
23. 古川雅嗣, 高田忠彦, *日本ゴム協会誌*, **63**(4), 217(1990).
24. J. Janca, P. Stahel, J. Buchta, D. Subedi, F. Krcma, J. Pryckova, *Plasma and Polymers*, **6**(12), 15026(2001).
25. S. Luo, W. j. V. Ooij, *Rubber Chem & Tech.*, **73**, 121-137(1999).
26. 橋田和浩, 近藤慶和, 大石清, 戸田義朗, *KONIKA MINOLTA TECHNOLOGY REPORT*, **1**, 35(2004).
27. 例え、, 積水化学工業 (株) ; 特開平10 154598、 伸鋼電機 (株) ; 特公平07 062546、 松下電器 (株) ; 特許公開、特許公開2005 144318、 エアウォーター (株) ; 特許公開2004 207332、 319221, 319223, コニカミノルタホールディングス (株) ; 特許公開2004076076.
28. 渡邊博佐 ; 学位論文 (京都大学) , 1990.
29. 渡邊博佐, 高田忠彦, *染色工業*, **43**, 15(1995).
30. 近藤幸江, 宮崎孝司, 桜井謙資, *加工技術*, **39**(12), 742(2004).
31. 正路大輔, 高田忠彦, 繊維学会予論集, **60**(1) (年次大会), 244(2005).

저자소개



구 강

1986 영남대학교 섬유공학과 졸업  
 1990 일본 교토공예섬유대학  
 색염공예학(석사)  
 1993 일본 교토공예섬유대학  
 재료과학(박사)  
 2005~현재 영남대학교 섬유패션학부 교수  
 Tel. : 053-810-2785; Fax. : 053-810-4684  
 E-mail : kkoo@yu.ac.kr



유 재 영

2005 영남대학교 섬유패션학부 졸업  
 2005~현재 영남대학교 대학원 섬유공학과  
 Tel. : 053-810-2785; Fax. : 053-810-4684  
 E-mail : genuis@yu.ac.kr