

플라즈마 전처리가 PET직물의 알칼리 감량가공에 미치는 영향

신준섭, 김지현, 송석규
한양대학교 공과대학 섬유공학과

1. 서론

글로우 방전에 의한 플라즈마는 전자의 평균 에너지가 1~10eV, 전자 밀도가 $10^9 - 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ 정도이며 전자온도(Te)와 가스온도(Tg)간에 열평형이 성립치 않는 비평형 플라즈마로서 Te/Tg의 비가 $10 \sim 10^2$ 정도이다. 열평형의 부재로 인해 플라즈마 중의 전자는 계속적인 이온화, 화학결합의 절단, 분자의 여기 등의 고 에너지의 화학반응을 유발하면서도 반응공간의 온도는 거의 실온 정도로 유지할 수 있는 장점이 있으며, 간단한 저압 방전장치에 의해 플라즈마 상태를 유지할 수 있어 열적으로 민감한 고분자물질의 표면처리에 플라즈마 화학 반응이 이용되고 있다.

저온 플라즈마에 의한 고분자 재료의 표면 개질은 “플라즈마 처리와 플라즈마 중합”으로 나누어진다. 플라즈마 처리란 시료 고분자 표면의 물리화학적 성질이 비중합성 플라즈마와의 상호 작용에 의해 변화됨을 의미하며, 플라즈마 중합은 플라즈마 공간에서 단량체의 중합 반응과 이의 시료 표면에의 증착을 의미한다.

플라즈마 처리의 효과는 피처리 고분자 물질의 화학 조성, 표면 특성은 물론 사용 플라즈마 가스의 종류 및 방전조건에 따라 상이하나 크게 나누어 플라즈마 가스로부터 생성된 특성의 화학종이 피처리 고분자 물질의 표면에 직접 도입되었는지의 유무에 따라 “비반응성 플라즈마 처리”와 “반응성 플라즈마 처리”로 구분된다.

비반응성 플라즈마 처리는 알곤 등의 불활성 기체 플라즈마에 의한 처리로서 플라즈마 내의 가속 전자 및 이온 또는 광자의 에너지가 시료 물질의 표면에 전달됨으로써 고분자 표면의 여기, 분자쇄의 절단, 제거 및 표면 라디칼 생성 등의 과정을 의미한다. 이러한 비반응성 플라즈마 처리의 대표적인 예로는 피처리 표면을 에칭하는 것과 불활성 기체의 활성화종에 의한 표면의 가교 효과를 들 수 있다.

반면, 산소나 암모니아 플라즈마 처리에 의한 카보닐, 카복실, 또는 아민기 등 특정 화학종의 피처리 고분자 표면에의 도입은 표면의 화학 조성 또는 화학 반응성을 변화시키는데, 이 경우 고분자 표면의 변화가 플라즈마 중의 활성화된 화학종과 시료 표면의 직접적인 반응에 의해 야기되므로 이를 반응성 플라즈마 처리라고 한다.

비반응성 플라즈마 처리는 가교 효과 이외에도 표면에 생성된 라디칼의 공기중 산화에 의한 친수화, 플라즈마 처리에 의해 생성된 표면 라디칼의 부가중합 개시 효과에 의한 그라프팅 등에 많이 이용되고 있으며, 반응성 플라즈마 처리의 경우는 생성 화학종의 화학 반응성을 이용하여 고분자 물질의 표면 개질 등에 다양하게 이용되고 있다.

저온 플라즈마를 이용한 섬유가공은 건식공정으로써 환경오염문제가 없고, 절수, 에너지 절약의 장점이 있으며, 섬유재료의 대부분의 특성에는 전혀 영향을 주지 않고 극히 표면에만 작용하는 특징이 있다. 이에 섬유의 염색성 향상, 친수화, 대전방지, 방오, 난연가공, 풀베기가공 및 양모의 방축가공 등에 플라즈마 가공법을 이용하고자 하는 많은 시도가 이루어지고 있다.¹⁻⁴

폴리에틸렌테레프탈레이트(이하 PET)섬유는 높은 수준의 형태안정성, 강력, easy-care성, 내열성, 내광성 등의 제반성질이 우수한 반면에, 치밀한 구조와 전형적인 소수성 때문에 100℃이하에서는 잘 염색되지 않고 흡수성, 제전성등이 낮은 결점이 있다.

PET섬유의 알칼리 감량가공은 PET고분자 사슬중의 에스터기가 가수분해되어 일어나는 현상으로, 알칼리의 친핵성이 강한 OH⁻이 PET섬유의 carbonyl 그룹과 반응하여 terephthalic acid와 ethylene glycol이 생성되고, 이 terephthalic acid는 수용성인 disodium terephthalate가 되면서 중량감소가 일어나 드레이프성이 증가되며 견과 같은 촉감이 부여되는 가공이다.

최근 환경문제가 산업체 전반에 대두되는 가운데 섬유가공기술분야에서도 폐수등 환경오염의 문제로 습식공정 대신 건식공정에 대한 관심이 고조되고 있다. 플라즈마 처리는 물을 사용하지 않는 건식공정이고 플라즈마 처리로 알칼리 감량가공효과를 증대시켜 알칼리의 양을 줄이므로 처리후 폐수를 줄일 수 있다고 생각된다.

이에 따라 본 연구는 PET 직물의 알칼리 감량가공전에 플라즈마 처리를 하여 알칼리 감량 효과를 향상시키기 위한 연구로서, 플라즈마 처리기체의 종류, 조건 등의 변화에 따른 감량률의 변화를 알아보았고, 이에 따른 직물의 염색성, 표면구조의 변화와 인장강도 등을 조사하였다.

2. 실험

사용된 시료는 경사 75D/36F, 위사 150D/48F인 PET직물(동양폴리에스터, semidull type)을 정련제로 정련하여 사용하였으며, 플라즈마 처리용 단량체로는 알콘, 산소, 공기를 사용하였다. 플라즈마 처리장치는 용량결합형 저압 글로우 방전 장치를 이용하였고, 글로우 방전용 전력은 라디오파 발전기(13.56MHz, 0~300W용량)와 임피던스 정합장치(IM)를 통하여 스테인리스 스틸 재질의 상부전극(직경 15cm)으로 공급하였고, 반응기 외벽에는 냉각수 순환용 코일을 부착시켜 방전중 반응기 내부의 온도를 일정하게 유지시켰다. 플라즈마 처리 조건은 시간(1-30분), 방전압력(50-300mtorr), 방전출력(10-100W) 등을 달리하여 변수에 따른 특성을 조사하였다. 알칼리 처리조건은 욕비(1/200), 농도(5%), 온도(90℃)등을 고정시키고 처리시간(5-60분)을 달리하여 감량률을 조사하였고, 감량률은 알칼리 처리전후의 무게감소를 측정하여 감량률을 계산하였다. 염색은 분산염료로 고온고압염색기를 이용하여 염색한 후 염색성은 K/S값과 UV를 사용하여 조사하였다. 플라즈마 처리와 감량률에 따른 직물표면의 표면구조 관찰을 위하여 시료를 금으로 진공증착후 주사형 전자현미경을 사용하여 관찰하였다. 직물인장시험기를 사용하여 경사방향에 대해 인장강도를 측정하였고, 감량전후의 결정성 변화를 알아보기 위해 X-ray diffractometer를 사용하여 X-ray 회절곡선을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

정해진 알칼리 처리조건에서 플라즈마 처리를 하지 않은 PET직물의 감량률은 17%였고, 알곤 플라즈마로 처리 조건을 변화시켜 알칼리 감량가공을 하였을 때는 섬유 표면적의 증가로 감량률이 21~25%까지 증가하였다. 방전출력이나 방전시간에 비례해서 감량률은 증가하였고, 방전압력의 경우에는 감소하는 경향을 보였다.

하지만 활성 기체인 공기 플라즈마의 경우에는 오히려 미처리 시료보다 감소하는 경향을 보였다. 그 이유는 공기 플라즈마가 표면의 화학반응성을 변화시켜 나타난 결과라고 생각된다.

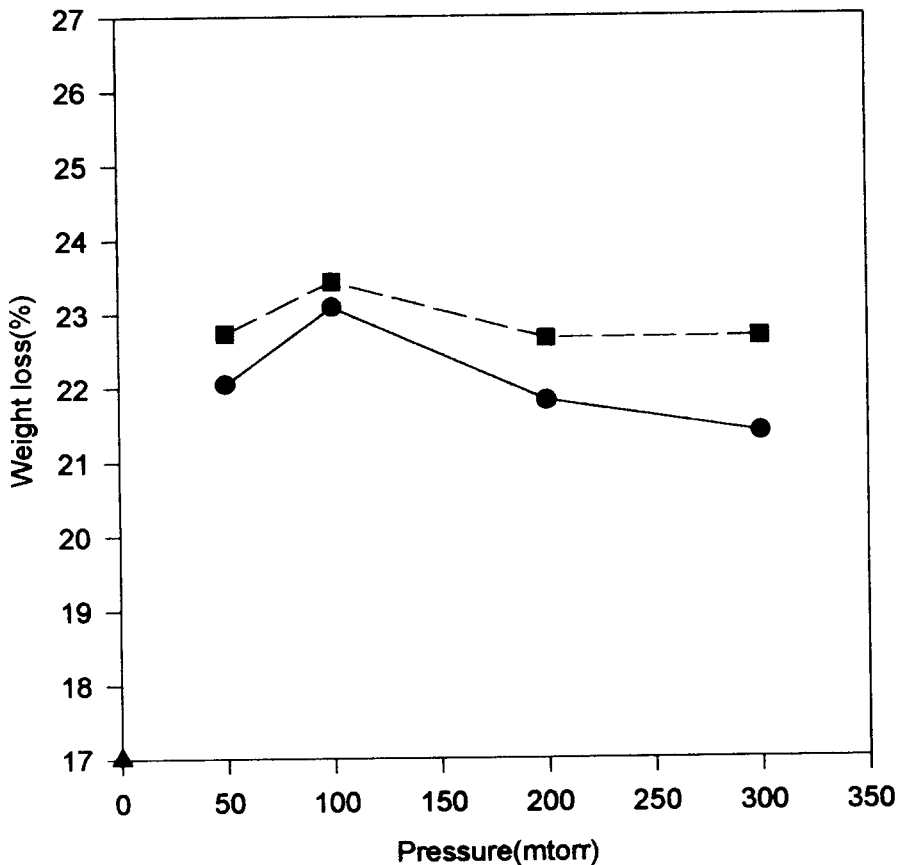


Fig. 1. Effect of discharge pressure on alkali treatment after plasma treatment (▲ : untreated, ● : argon plasma treated at 20W, 5min, ■ : argon plasma treated at 100W, 5min)

Fig. 1. 은 알콘 플라즈마의 방전압력에 따른 감량률의 변화를 나타낸 것이다. 알칼리 처리조건을 동일하게 하고 플라즈마 처리조건을 100W, 100mtorr, 5min으로 하였을 때 미처리 시료보다 6%이상의 감량효과가 증대되었다. 방전압력이 증가함에 따라 초기에는 감량률이 증가하다가 100mtorr이상에서는 감소하는 경향을 볼 수 있다. Yasuda 와 Okuno의 연구에 따르면 Nylon의 air 플라즈마 처리에서도 이 같은 현상을 볼 수 있다.⁵ 감량률이 증가하는 단계에서는 플라즈마 에칭입자의 양이 증가하지만 감량률이 감소하는 단계에서는 입자 에너지 강도가 저하되어 그림과 같은 결과가 나타났다.

4. 참고 문헌

1. M. Shen and A.T. Bell, "Plasma Polymerization", ACS symposium 108, 1979.
2. 低温プラズマ 應用技術, CMC, 日本, 1983.
3. K.W.Bieg and K.B.Wischmann, *Sol. Energy Mater.*, **3**, 301(1980)
4. H. Yasuda, T. Okuno and T. Yasuda, *Textile Res. J.* **62**(8), 474-480(1992)
5. T. Yasuda and T. Okuno, *Kobunshi Robunshu*, **38**, 701 (1981)