

〈研究論文(學術)〉

## 산소 저온 Plasma 처리에 의한 Poly(ethylene Terephthalate) 직물의 심색화에 관한 연구

조 환 · 장병울\* · 장두상\*\* · 허만우\*\*\* · 조인술 · 이광우

영남대학교 공과대학 섬유공학과

\*갑을기술연구소 제2연구실

\*\*영남전문대학 섬유과

\*\*\*경북산업대학 섬유공학과

(1992. 1. 31 접수)

## A Study on Bathochromic Finish of Poly(ethylene Terephthalate) Fabrics by Low Temperature Plasma(O<sub>2</sub>) Treatment

Hwan Cho, Byong Ryul Chang\*, Du Sang Chang\*\*, Man Woo Huh\*\*\*,  
In Suol Cho, and Kwang Woo Lee

*Department of Textile Engineering, Yeungnam University, Kyongsan, Korea*

*\*Kabool Research Center, Taegu, Korea*

*\*\*Department of Textile Yeungnam Junior College, Taegu, Korea*

*\*\*\*Department of Textile Engineering, Kyungpook Sanup University, Taegu, Korea*

(Received January 31, 1992)

**Abstract**—In order to study on the surface modification of the poly(ethylene Terephthalate)(PET) fabrics, low temperature plasma(O<sub>2</sub>) has been irradiated on the PET fabrics in various conditions. Experiments were carried out at pressure ranging from 0.5 torr to 3 torr. The properties of PET fabrics treated with low temperature plasma(O<sub>2</sub>), such as bathochromic, wettability, antistatic property were measured. Etching ratio was increased as the pressure and the output of discharge increased. When its were put on the cathode, the most efficient effect of etching according to the position of sample between anode and cathode was obtained. The bathochromic effect has more or less improved as pressure was getting high in case of dyed fabrics treated with only low temperature plasma(O<sub>2</sub>). And when it was treated with the low refractive index resin, the bathochromic of dyed fabrics treated with low temperature plasma(O<sub>2</sub>) was better than that of the dyed fabrics untreated.

### 1. 서 론

전자재료에 이미 응용되고 있는 plasma etching 기술을 응용하면, 종래의 chemical etching (alkali 감량가공)에 의한 것보다 섬유표면의 요철을 훨씬 복잡하고 미세하게 조면화시키므로써 섬유표면에서의 광의 경면반사를 방지하여, 심색효과를 나타나게 한다는 사실이 알려져 있다.<sup>1)</sup>

저온 plasma에 의한 고분자 표면의 etching은 두

가지의 주요과정에 의해 일어난다. 그 중 하나는 physical sputtering이고, 또 다른 하나는 chemical etching이다. 가령 Ar과 같은 비반응성 sputtering은, 근본적으로 momentum-exchange process인 physical etching의 전형적인 예이고, chemical etching의 보기에는 O<sub>2</sub> plasma에 의한 oxidation과 除去要素를 지닌 충돌입자의 화학적 반응 등이 포함된다.<sup>2)</sup> 또한 chemical etching은 전기적 energy를 가진 O<sub>2</sub> 분자의 상호작용에 의하여 생성되는, 활성

종의 농도에 의존한다. 그러므로 flow system에서 O<sub>2</sub>의 농도를 결정하는 flow rate와 discharge power는 etching rate를 결정하는데 중요한 역할을 한다.<sup>3)</sup>

이 연구에서는, 내부 전극형 저온 plasma 장치를 이용하여 O<sub>2</sub> plasma를 발생시키고, 전극판 사이 에 둔 시료의 위치에 따른 PET 직물의 etching 속도 차에 대해서 고찰하고, 각 parameter에 대한 etching율과 심색성과의 관계를 검토하였으며, 이들 염색시료에 다시 저굴질을 수지처리하여 그에 대한 심색성의 효과와 흡수속도 등의 물성을 검토하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시료 및 시약

- 시료 : 鮮京(株)製 polyester 평직(75D/36filament, 170/inch 120/inch, 경사 : full dull, 위사 : semidull)

- O<sub>2</sub> gas : 99.99% 시판품

- 분산염료 : Lumacron Black RSL(공업용)

- Formic Acid : 시약 1급품

- 분산제 : 공업용(Anion계)

- 저굴질을 수지 : JET Black T-101(日本, 大日工業(株)製, 불소계)

### 2.2 실험장치

13.56 MHz의 RF-generator(MAX. power : 650 W)가 부착된 glow-discharge treatment system(自製試作品)을 사용하였다.<sup>4)</sup>

### 2.3 처리방법

#### 1) 저온 plasma 처리방법

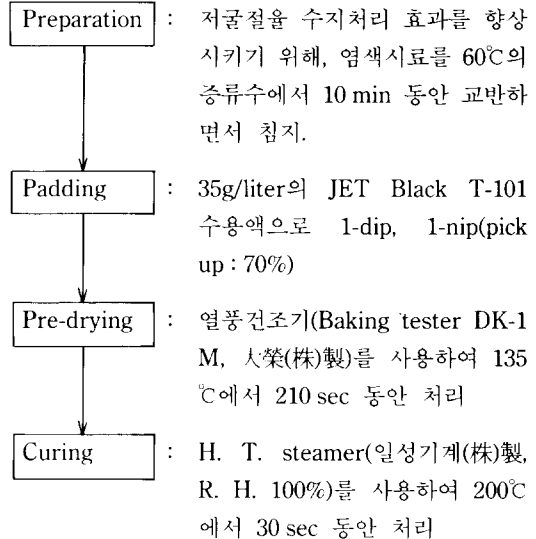
반응기를 0.05 Torr까지 감압시킨 후, 실험에서 요구되는 압력(0.5, 1, 2, 3 Torr)에서, 소정의 처리 조건(Time : 1, 5, 10, 20 min., Output : 200, 300, 400, 500 W)으로 plasma 처리하였다. 그리고 시료의 위치에 대한 처리효과를 조사하기 위한 실험으로는 A형(setting on anode), B형(1 cm from anode), C형(2 cm from anode)을 사용하여 각각 처리하였다.

#### 2) 염색방법

실험용 고온 고압염색기(일성기계(株))를 사용하여 시료를 Lumacron Black RSL 5%(o.w.f), 분산제 1

g/liter, 개미산 0.4 cc/liter(pH 4-5)의 조건에서 130 °C, 30분간 염색한 후, 증류수로 세정한 다음 soaping하고, hydrosulfite 0.5, soda ash 0.5%, 욱비 1 : 100으로 후처리를 하고난 후, 건조하였다.

#### 3) 저굴질을 수지 처리방법



### 2.4 구조확인 및 제물성 측정

#### 1) FT-IR(ATR법)에 의한 표면구조 확인

FT-IR spectrophotometer[DIGILAB FTS-20/80, 日本 分光공업(株)]을 사용하고, 다음과 같은 조건에서 측정, 분석하였다.

Sample holder : KRS-5(ATR plate), SCANS : 1024  
Measurement Angle : 70° RES. : 8.0

#### 2) SEM에 의한 표면관찰

시료를 10<sup>-2</sup> mmHg의 압력하에서 Au-증착하여, Scanning electron microscope[JSM-T200, 日本電子(株)製]로 촬영, 조사하였다.

#### 3) 심색성 측정

(2-3-2)의 방법으로 염색한 후 저온 plasma처리한 시료를 Color Computer(SM Colour Computer SM-3, SUGA Co.)를 이용하여, L value를 구하고, 다시 이들 시료를 저굴질을 수지로 coating하여 L value를 구하여 심색 정도를 비교 검토하였다.

#### 4) 흡수성 측정

JIS L 1079-5.25.1의 B법으로 각 시료에 대하여 5회씩 측정한 후, 그 평균치를 흡수성의 척도로 하였다.

5) 제전성 측정

마찰대전압측정기(Rotary static tester RST-201, JAPAN DAIEI Co.)를 사용하여, 경사 위사 방향으로 각각 6매씩 채취하여, KS K 0555-1983 B법으로 측정한 다음, 그 평균값을 측정 시료의 대전압(V)으로 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 방전 출력에 따른 etching 속도

이 연구에서는 PET 직물의 심색화를 연구함에 있어서, 각종 gas들 중에서 반응성 gas인 산소 plasma의 경우가 etching 속도가 가장 빠르다고 보고된 바 있어,<sup>5)</sup> 공급 gas로서 산소를 사용하여, PET 직물의 표면을 plasma etching하였다.

Fig. 1은 A형(Setting on anode) 시료의 위치에 있어서, 각각 200, 300, 400, 500 W의 방전출력으로 처리한 PET 직물의 etching 속도를, 처리압력에 대하여 plot한 것이다.

이들 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 방전 출력이 증가함에 따라, etching 속도가 증가하는 경향을 보이고 있다.

이것을 방전출력이 증가함에 따라 plasma 상태에 있어서, 높은 전계를 얻은 전자나 이온이 크게 가

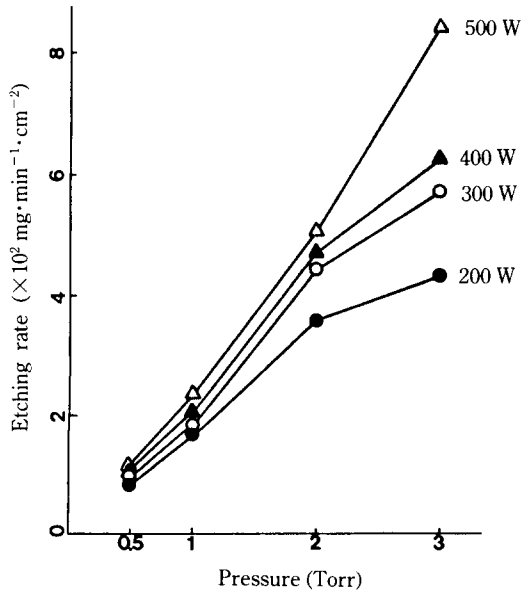


Fig. 1. Plots of etching rate vs. discharge power.

속될 뿐만 아니라, 출력이 증가함에 따라, 도입된 gas 분자의 전리, 해리, 여기되는 확률이 높게 되어, 상대적으로 더욱 많은 ion과 전자 등이 생성되기 때문에 etching 속도가 증가하는 것이라 생각된다.

3.2 Gas의 압력에 따른 etching 속도

Fig. 2는 A형 시료 위치에 있어서, gas의 압력에 따라서 방전출력과 etching 속도와 관계를 나타낸 그림이다. 이 그림에서 알 수 있는 바는 처리압력이 높아질수록 etching 속도가 증가하고 있는 사실이다.

이와 같은 결과는 gas 압력이 증가함에 따라 전자-원자의 충돌, 전자-분자의 충돌, 전자-준안정원자의 충돌, 원자-준안정원자의 충돌 등의 Maxwell-Boltzmann 분포함수로 표현되는 충돌확률이 높아져, etching이 일어날 확률이 증가하기 때문인 것으로 고찰된다.

3.3 시료의 위치에 따른 etching을

Fig. 3은 500 W의 방전출력과 gas 압력 2 torr의 조건에서 저온 plasma 처리시, anode와 cathode 극판 사이에서 시료의 위치, 즉 A형(setting on anode), B형(1 cm from anode), C형(2 cm from anode)에 따른 etching율을, 시간에 대하여 plot한 그림이다.

이 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 조사시간이 길어짐에 따라, A, B, C형 모두 etching율은 증가

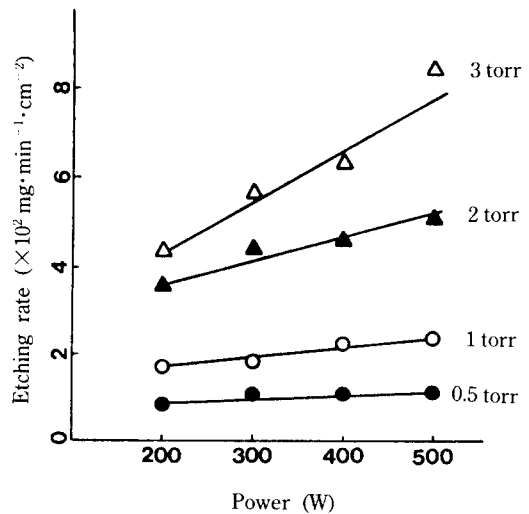


Fig. 2. Plots of etching rate vs. gas pressure.

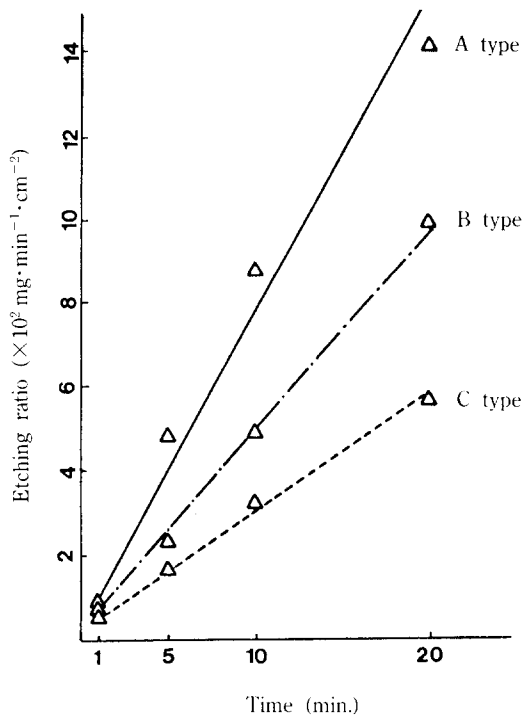


Fig. 3. Plots of etching rate vs. irradiation time.

하고 있는 것을 나타내고 있다.

시료의 위치에 따른 etching율의 차이는, 양극판 위에 올려 놓고 처리했을 때(A type)가 극판에서 1 cm 떨어진 위치에서(B type)나, 2 cm 떨어진 위치(C type)에서 처리한 경우보다 다소 높은 etching율을 나타내고 있다.

이와 같은 결과는, 일반적으로, 고주파 sheath의 두께는 gas 압력을 수 mm Torr로 낮게하면 1 cm 정도로 된다는 보고가 있는데,<sup>6)</sup> 이 실험에서는 0.5~3 torr의 압력에서 실험을 행하였으므로 sheath의 두께가 1 cm보다는 짧지만, 처리시료를 anode 극판 위에 올려 놓고 처리할 경우, 두 극판 사이에서 시료는 ion sheath내에 위치하게 된 것으로 고찰된다. plasma 영역에서 전자나 이온은 균일한 energy 분포를 가지고 있으나, ion sheath 영역에서는, ion과 전자의 이동도 크기의 차이가 있기 때문에 anode와 cathode 극판의 표면적비 차가 클수록 커지는, self-bias( $V_s$ )가 형성될 것이다. 그래서 anode 극판은 전자의 축적에 의하여陰으로 하전되기 때문에, sheath 영역과 plasma 영역의 경계면에서 양이온은 수백

V에서 수 kV에 달하는  $V_s$  전압으로 가속되어 anode 위에 놓여진 시료를 衝擊할 것이다.<sup>7)</sup> 이로 인해 plasma 영역에서 처리한 B형이나 C형 시료위치의 경우보다, ion sheath 영역인 anode 극판위에 올려 놓고 처리한 경우의 etching 속도가 훨씬 빨라서, 높은 etching율을 나타내고 있는 것으로 추정된다.

### 3.4 SEM에 의한 表面觀察

Fig. 4는 저온 plasma 처리한 PET 직물의 위사(semi-dull)를 중량감소율에 따른 SEM 사진을 나타내었다. 여기서 A는 미처리 시료의 사진이고, B, C, D는 각각 산소 저온 plasma에 의하여 4.0%, 9.16%, 22.5%로 etching된 시료를 촬영한 사진이다.

이들 사진에서 알 수 있는 바와 같이, 원시료의 표면은 아주 평활한데 반하여, 저온 plasma 처리에 의해서 중량감소율이 증가할수록, PET 섬유 표면에서 많이 심하게 생겨나고 있으며, 특히 4.0% etching된 시료의 표면은 미세한 micropore가 많이 생성되어 있고, titanium dioxide( $TiO_2$ )를 중심으로 하여 선택적으로 etching이 많이 되었으며, etching율이 증가함에 따라 큰 micropore의 수가 증가하고 있는 것을 보이고 있다.

그리고 이들 micropore는 연신된 섬유축과 직각 방향으로 길고, 규칙적인 etching이 일어나 있는데, Blakey 등<sup>8)</sup>은 이러한 것을 multi-bridged voids라고 불렀으며, 이 때 micropore의 길이는 PET 섬유의 연신율(draw ratio)에 의존하고, micropore의 수는  $TiO_2$ 의 농도와 분포에 의존한다고 보고하고 있다.

### 3.5 FT-IR에 의한 表面構造 調査

Fig. 5는 미처리 시료와 gas 압력 1 torr에서, 400 W의 방진출력으로, 10분 동안 산소 저온 plasma 처리한 시료의 FT-IR(ATR method) spectra이다.

Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이, 미처리 시료에 비해 저온 plasma 처리한 시료는  $1650\text{ cm}^{-1}$  부근에 carboxyl group의  $\nu_{C=O}$ 이라 추정되는 특성 peak가 나타나 있으며,  $1040\text{ cm}^{-1}$  부근에 ethylene group의  $\nu_{CH_2}$ 이라 추정되는 특성 peak의 감소와 chemical shift로 미루어 보아 저온 plasma 방전 처리로 인해 PET 직물 표면의 화학적 변화가 생겨나 있는 것을 확인할 수 있고, 이들 결과로 보아, 산소 저온 plasma로 처리할 경우, PET 직물표면의 ester bonding

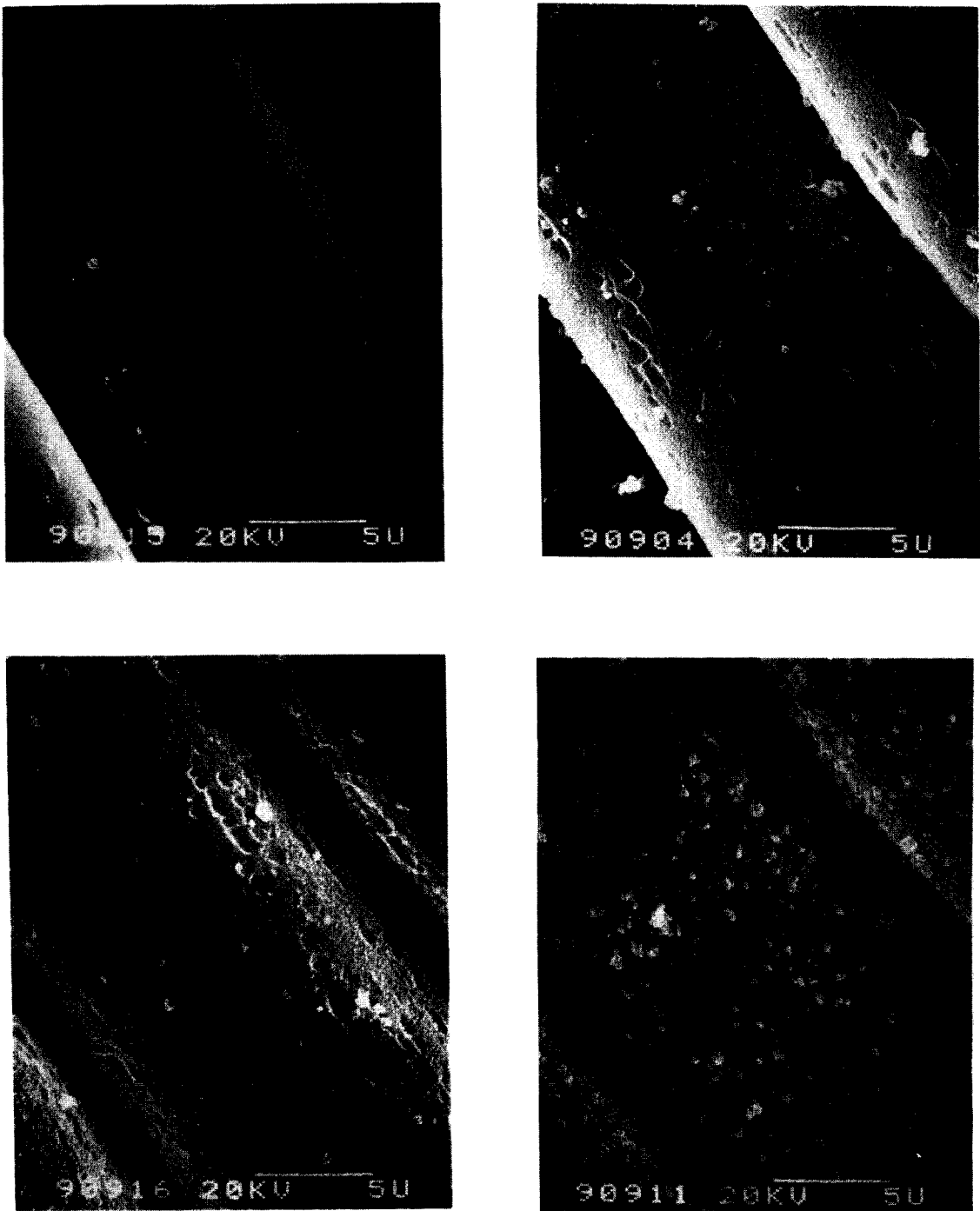
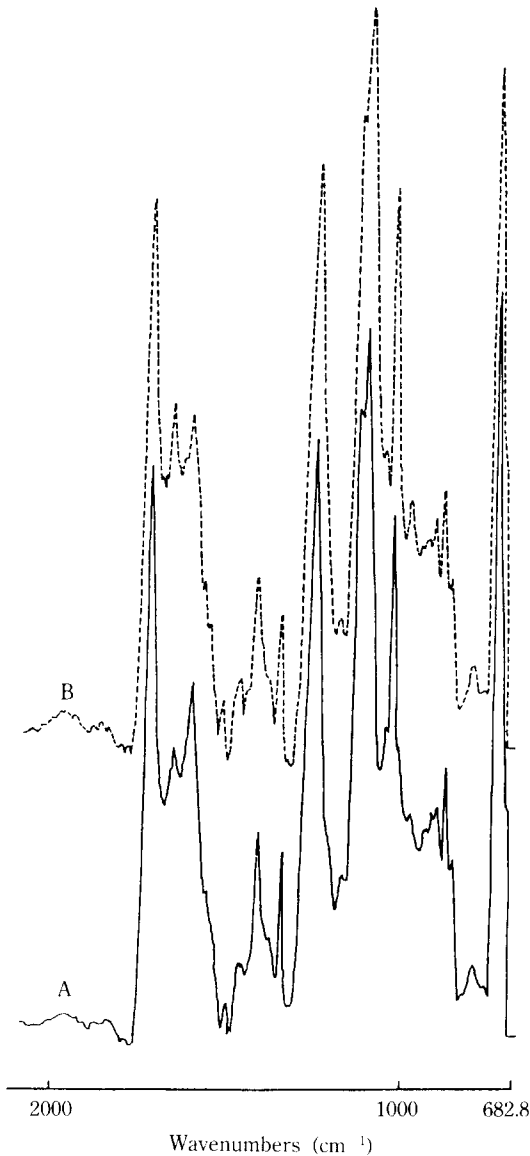


Fig. 4. SEM photographs of PET fabrics treated with plasma.  
A : Untreated, B : 4.0%, C : 9.16%, D : 22.5%

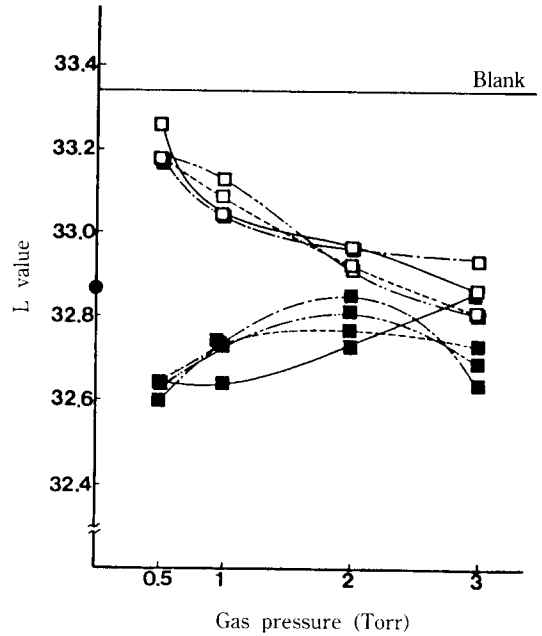


**Fig. 5. IR spectra of PET fabrics treated with plasma.**  
 A : Untreated, B : Treated : 1 torr, 400 Watts, 10 min.

부분이 산소 plasma에 의해 생성된 전자나 양이온의 공격에 의해 절단되어 etching이 일어나는 것으로 고찰된다.<sup>9,10)</sup>

**3.6 Etching ratio에 따른 深色效果**

Fig. 6은 2.2.3.2)의 방법으로 염색하여 시료의 위치



**Fig. 6. Plots of L value of dyed of PET fabrics against pressure at various irradiation time. Position of sample : A type, Out put : 300 Watts.**  
 □ : Only treated plasma (1 min, 10 min), ■ : Treated low reflective resin after plasma (5 min, 20 min).

A형(setting on anode)일 경우, 300 W의 방전출력과 0.5, 1, 2, 3 torr의 gas 압력으로 저온 plasma 처리한 후, color computer로 측색한 L값을 gas 압력에 따라 plot한 그림이다.

여기에서 나타낸 L값의 수치는 CCM(Computer color matching)에 의해서 구해진 값이 아니고, Labo형 Color Eye로서 구한 값이기 때문에 상대적인 비교를 했다.

이들 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 저온 plasma만 처리한 경우, 이 실험의 gas 압력 조건하에서는 gas 압력이 높아짐에 따라 L값이 낮아지는 경향을 보이고 있다.

그리고 plasma 처리 후 염색한 동일 시료를 2.2.3.2)의 방법으로 저굴절율 수지를 coating한 시료의 L값의 변화는 0.5 torr의 경우가 가장 낮은 L값을 보이나, gas 압력이 높아질수록 L값은 증가하고 있는 것을 나타내고 있다.

또한 Fig. 7은 시료의 위치 B형(1 cm from anode)

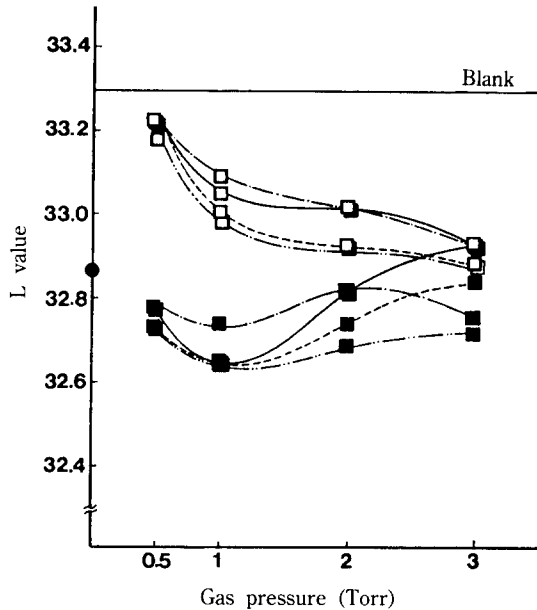


Fig. 7. Plots of L value of dyed of PET fabrics against pressure at various irradiation time. Position of sample : A type, Out put : 300 Watts. □ : Only treated plasma (1 min, 10 min), ■ : Treated low reflective resin after plasma (5 min, 20 min).

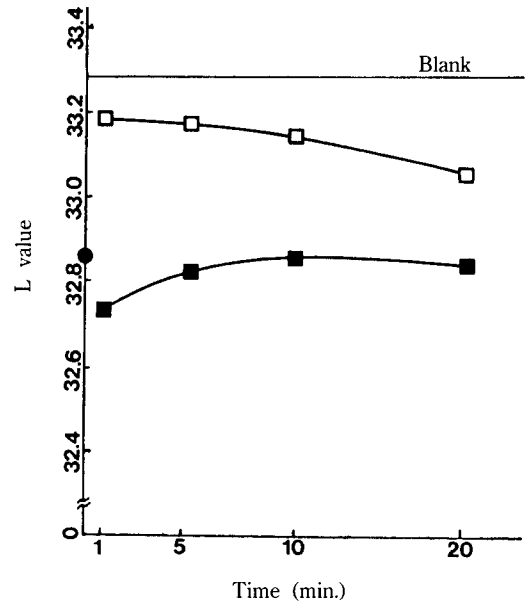


Fig. 8. Plots of L value of dyed of PET fabrics against time at 300 Watts Position of sample : C type, Pressure : 3 torr. Position of sample : A type, Out put : 300 Watts □ : Only treated plasma, ■ : Treated low reflective resin after plasma.

에서 A형과 동일조건으로 저온 plasma 처리한 후, 염색한 것과 저굴절을 수지로 coating한 후, color computer로 측색한 L값들을 plot한 그림이다.

이 그림에서 알 수 있는 바와 같이, A형과 마찬가지로 plasma만을 처리한 후 염색한 시료의 L값들은, 전반적으로 gas 압력이 높아질수록, 그리고 처리시간이 길어질수록 낮은 경향을 보이고 있고, 저굴절을 수지를 coating했을 경우의 L값에 있어서, gas 압력 1 torr의 경우가 가장 낮은 L값을 나타내고 있는 것으로 보아 다소 심색성이 향상되는 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 C형(2 cm from anode) 시료 위치에서 3 torr의 gas 압력일 경우, 300 W의 방전출력으로 처리한 PET 직물의 L값을, 처리시간에 대하여 plot한 것이다.

이 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 미처리 시료에 비하여 처리 후 염색한 경우가 약간 낮은 L값을 보이긴 하나, A형 및 B형의 경우 보다는 전반적으로 높은 L값을 나타내고 있고, 또한 저굴절을 수지를

coating한 경우에 있어서도 모두 미처리 시료와 거의 유사한 L값을 보이고 있다.

이들의 결과를 종합하여 보면, plasma만을 처리했을 경우에 있어서, 극판사이에서 시료의 위치에 따른 효과로서는 A형과 B형으로 처리하였을 경우가 C형 보다 다소 유리하다고 생각되고, 또한 이들 시료에 대하여 저굴절을수지를 coating하였을 경우, gas 압력이 0.5 Torr와 1 Torr에서는 A, B, C형 모두 미처리 시료보다 낮은 L값을 나타내고 있으나, 2 Torr, 3 Torr에서는 미처리 시료와 거의 같은 경향을 보이고 있다.

그리고, 3 Torr에서 plasma만을 처리한 후 염색한 시료의 L값은, A형과 B형 모두 plasma 미처리시료에 저굴절을 수지를 coating한 경우의 L값과 비슷한 것으로 보아, 심색성을 향상시키는데 있어서, 3 Torr에서 plasma만을 처리하는 것이 경제적인 면을 고려해 볼 때 좋은 조건이 되리라고 생각된다.

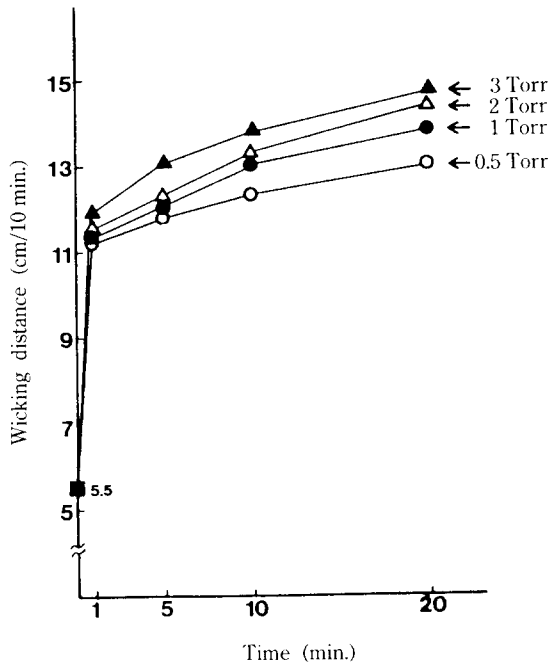


Fig. 9. Plots of wicking distance of PET fabrics treated with plasma against time under various pressure.  
Output : 400 Watts

### 3.7 흡수성

Fig. 9는 400 W의 방전출력에 있어서 압력에 따른 처리시간과 wicking distance의 관계에 대하여 plot한 그림이다.

Fig. 9에서 알 수 있는 바와 같이, 조사시간이 길어질수록, 그리고 gas 압력이 높아질수록 저온 plasma 처리시료의 wicking distance가 길어진 것을 알 수 있으며, 한편 처리시간이 1 min.이라는 극히 짧은 시간에서도 미처리 시료의 wicking distance가 5.5 cm/10 min. 인데 비해서, 저온 plasma 처리시료의 wicking distance는 12 cm/10 min. 정도로 빠른 흡수속도를 나타내고 있다.

이와 같은 친수성의 증가는, 산소 저온 plasma를 처리함에 의해 PET 직물의 최외표면에 친수성의 작용기, 즉 C=O기, -OH기, -COOH기 등이 도입됨에 의한 것과, peroxide와 같은 radical이 PET 섬유 표면층에 형성되기 때문이라고 추정된다.

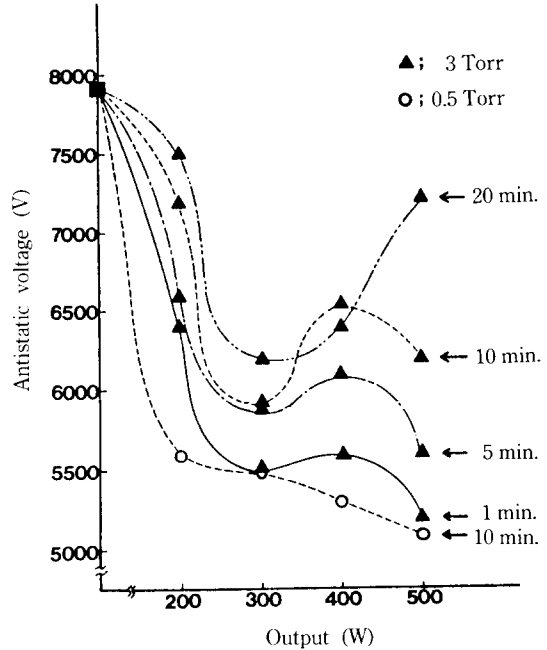


Fig. 10. Plots of output against irradiation time on antistatic property.

### 3.8 制電性

Fig. 10은 0.5, 3 torr의 압력하에서 200, 300, 400, 500 W의 방전출력으로 처리한 시료의 제전성을 고찰하기 위하여, 마찰대전압 측정기를 사용하여 대전압을 측정하고, 그 값을 처리시간에 대하여 plot한 그림이다.

Fig. 10에서 알 수 있는 바와 같이, 방전출력이 증가할수록 대전압은 낮은 값을 나타내고 있으나, 처리시간이 길어질수록, 대전압은 오히려 증가하고 있으며, 조사시간을 1 min으로 처리했을 경우가 가장 낮은 대전압을 나타내고 있다. 그리고 처리시간이 20 min일 경우, 방전출력이 300 W까지는 대전압이 감소하다가 400, 500 W로 높아질수록 대전압은 증가하고 있는 것을 보이고 있다.

이 결과는 PET 직물이 저온 plasma 처리에 의해 Fig. 10에서와 같이 섬유의 최외표면에 극성기가 도입되어 친수성이 증가함으로 인하여 제전성은 증대하지만, 처리시간이 길어지면 섬유표면에 많은 etching이 일어나서, 마찰대전압을 측정할 때 마찰포와의 마찰면적이 넓어짐에 의해, 마찰계수가 증가하여, 오히려 제전성은 감소하는 것으로 추정된다.



#### 4. 결 론

PET 섬유의 심색성을 향상시키기 위해, PET 직물을 산소 저온 plasma로 처리하여, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Etching율은 gas 압력과 방전출력이 높아짐에 따라 증가하고, 시료위치에 따른 효과에 있어서는 cathode 위에 올려 놓고 처리한 경우가 가장 효과적이다.

2) 심색성은 산소 저온 plasma만 처리한 염색포의 경우, gas 압력의 증가에 따라 다소 향상되고, 심색제를 처리했을 경우, 미처리 염색포 보다 산소 저온 plasma 처리한 염색포의 심색성이 보다 양호하다.

3) 산소 저온 plasma 처리에 의한 제전효과는, 방전출력이 높아질수록, 압력은 낮아질수록 좋은 효과가 얻어지며, 흡수성은 조사시간이 길어짐에 따라, 압력과 방전출력이 증가함에 따라 크게 증가한다.

#### 감사의 말씀

이 논문은 1988년도 상공부 섬유공업기반기술개발연구비로 수행된 연구결과의 일부를 논문으로 간추린 것임을 밝혀, 관계기관에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. 高田忠彦, 古川雅嗣, 高分子論文集, Vol. 47, No. 3, 2534 (1990).
2. H. Yasuda, Plasma polymerization, p. 184 (1985)
3. H. Yasuda, Plasma polymerization, p. 186 (1985)
4. 曹 煥 등, 韓國染色加工學會誌, Vol. 2, No. 3, 8 (1990).
5. T. Hirotsu and A. Ohkubo, 日本 纖維高分子材料研究所 研究報告, 第 143號, 31 (1984).
6. Brian Chapman, Glow discharge processes, Wiley-interscience, 151 (1980).
7. 檜垣寅雄, 低溫プラズマ應用技術, p. 24 (1983).
8. P.R. Blakery, M.O. Alfy, *J. Text. Inst.*, **24**, 6, 38 (1977).
9. T. Hirotsu, Y. Suda, 工業材料, Vol. 31, No. 7, 56 (1983).
10. 高田忠彦, 古川雅嗣, 高分子論文集, Vol. 47, No. 3, 245 (1990).