

## 양모직물의 염착농도에 미치는 저온플라즈마 처리의 영향

배소영 · 이문철

경성대학교 이과대학 의류학과  
(1992. 6. 9 접수)

## Effect of Low Temperature Plasma Pretreatment on the Color Depth of Wool Fabrics

So Yeung Bae and Mun Cheul Lee

*Department of Clothing and Textiles, Kyung Sung University,  
Pusan 608-736, Korea  
(Received June 9, 1992)*

**Abstract**—Wool tropical and nylon taffeta were treated with low temperature plasma of O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub> and CH<sub>4</sub> for the intervals of 10 to 300 sec, and then dyed with leveling and milling type acid dyes in presence or absence of buffer solution. From the color depth of dyed fabrics, effect of plasma gases, treated time, dyeing time and temperature on dyeing property was studied.

The results of the experiment can be summarized as follows:

- 1) The plasma treatments except methane gas increased the color depth of dyed wool fabrics, but not that of dyed nylon fabrics regardless of the plasma gases used.
- 2) The color depth of wool fabrics dyed in the dye bath without buffer solution was increased by the low temperature plasma, especially increased much more by CF<sub>4</sub> plasma treatment. It is found that with the identification of F<sup>-</sup> ion in the residual dye bath the hydrogen fluoride gas was adsorbed on wool fabrics in the plasma treatment.
- 3) The color depth of wool fabrics was increased with the time of O<sub>2</sub> and CF<sub>4</sub> plasma treatments.
- 4) In both cases of the leveling and milling type acid dyes, the rate of dyeing was increased in the low temperature plasma treatments, and it is found that the leveling type acid dye increased the color depth at relatively low temperature below 40°C, compared with the milling type acid dye.

### 1. 서 론

저온플라즈마 처리에 의한 고체표면의 물리적, 화학적 개질기술은 etching, 플라즈마중합, 화학수식 등에 이용되어 왔으며, electronics, 고분자재료의 분야에 있어서는 이미 실용단계에 접어 들고 있다. 섬유가공에 있어서도 점차 종래의 습윤 process를 대신하는 건식계 가공기술로서 저온플라즈마 처리가 관심의 대상이 되어 이미 많은 연구가 보고되고 있다.<sup>1,4)</sup> 저온플라즈마 처리는 벌크의 성능을 변화

시키지 않고 표면특성만을 약간 개질시킴으로써 고체 전체의 성능에 현저히 변화를 받는다는 것은 잘 알려져 있다.

예컨대 양모에 대해서는 플라즈마 처리에 의한 양모직물의 방축가공,<sup>5-10)</sup> 검정색 양모직물의 심색화,<sup>11)</sup> 저온플라즈마 처리양모의 ESCA 분석,<sup>12,13)</sup> 양모의 염색성 향상<sup>14,15)</sup> 등 광범위한 분야에 걸쳐 연구되고는 있으나 섬유가공에의 실용적인 전개가 극히 일부를 제외하고는 아직은 거의 이루어지고 있지 않은 실정이다.

전보<sup>14,15)</sup>에서는 여러가지 기체로 3분간 저온플라즈마 처리한 양모섬유를 완충용액에서 균염형 및 밀링형 산성염료로 염색하여 저온플라즈마 기체종류에 따른 염색성에 대하여 검토하였다. 또한 O<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub> 기체의 저온플라즈마 처리 시간을 10초에서 5분간 달리하여 염색속도와 포화염착량에 미치는 플라즈마 처리시간의 영향을 검토하였다.

본 연구에서는 양모 및 나일론 직물을 사용하여 CF<sub>4</sub>를 비롯한 몇가지 기체로 처리시간을 바꾸어 저온플라즈마 처리한 후, 완충용액을 사용한 상태와 사용하지 않은 상태에서 2종류의 산성염료로서 염색하였다. 이 염색물의 표면 염착농도를 측정하여 기질의 종류, 저온플라즈마 기체의 종류, 처리시간 및 염색시간, 염색온도의 영향을 염착농도의 변화로부터 검토하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시 료

양모 tropical을 Plasma Reactor PR-501A (Yamato 과학제)을 사용하여 O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub> 및 CH<sub>4</sub>로 출력 300 W, 진공도 1 torr에서 10, 30, 60, 180 및 300초간 저온플라즈마 처리를 하였다. 또한 염색성을 비교하기 위하여 나일론 6 tafetta를 위와 같은 방법으로 플라즈마 처리를 행하였다.

### 2.2 염 색

균염형 산성염료, Orange II(C.I. Acid Orange 7)과 밀링형 산성염료, Kayanol Milling Cyanine 5R(C.I. Acid Blue 113)을 사용하여 저온플라즈마 처리한 양모 및 나일론 직물을 미리 물로 충분히 적신 후, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>와 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>의 완충용액으로 pH를 C.I. Acid Orange 7에 대해서는 4.5로, C.I. Acid Blue 113에 대해서는 6.5로 조정하고, 2% o.w.f., 욕비 1 : 150의 염욕에서 염류를 첨가하지 않고 소정의 온도에서 소정의 시간동안 염색하였다. 또한 완충용액을 사용하지 않은 상태에서도 위와 똑같은 방법으로 염색하였다.

### 2.3 측 색

저온플라즈마 처리한 양모 및 나일론직물의 염색의 염착농도 변화를 Macbeth Color Eye MS-2020를

사용하여 D<sub>65</sub> 광원, 10° 시야에서 측색한 후, CIE-LAB 표색계인 L\*, a\*, b\*, ΔE\*<sub>ab</sub>는 다음 식에 따라 계산하였다.

$$\begin{aligned} L^* &= 116(Y/Y_n)^{1/3} - 16 \\ a^* &= 500[X/X_n]^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3} \\ b^* &= 200[Y/Y_n]^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3} \end{aligned}$$

여기서 X/X<sub>n</sub>, Y/Y<sub>n</sub> 및 Z/Z<sub>n</sub>는 어느 것도 0.008856보다 크며, Y<sub>n</sub>=100로 한다.

$$\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

또한 반사율을 측정하여 다음의 Kubelka-Munk 식에 의해 K/S값을 계산하였다.

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

여기서, R : 반사율

K : 흡광계수

S : 산란계수

### 2.4 불소이온(F<sup>-</sup>)의 검출

증류수 45 ml, TISAB III(총이온강도 완충용액) 5 ml 및 0.1 M의 NaF 표준용액으로 이루어진 혼합액으로 검량선을 작성한 후, CF<sub>4</sub> 저온플라즈마 처리한 양모직물(약 0.3g)을 증류수 50 ml 중에 60°C에서 10분간 처리하여 섬유에 흡착되어 있는 불소이온(F<sup>-</sup>)을 추출하였다. 추출 후 Ion Analyzer를 사용하여 액중의 전위를 측정, 불소이온(F<sup>-</sup>) 농도를 정량하였다. 실험에 사용된 전극과 불소이온(F<sup>-</sup>)의 산출식<sup>16)</sup>은 다음과 같다.

Ion Analyzer(Orion제, Model 901, USA)

불소이온 선택성 전극(Orion제, Model 94-09)

Reference electrode(Orion제, Model 900100)

$$E = K - \frac{RT}{F} \ln(F^-)$$

여기서, E : 물질의 전위(V)

K : 표준전극전위(V)

F<sup>-</sup> : 불소이온의 농도(mol/l)

R : 기체상수

T : 절대온도(K)

F : Faraday 상수

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 저온플라즈마 기체의 영향

미처리 및 O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>로 3분간 저온 플라즈마 처리한 양모직물을 미리 뜨거운 증류수에 충분히 적신 후 균염형 산성염료 C.I. Acid Orange 7과 밀링형 산성염료 C.I. Acid Blue 113으로 염색한 경우의 플라즈마기체 종류에 의한 염착농도 파라미터의 변화를 Table 1과 2에 나타내었다. 염색은 완충용액을 사용하여 pH 4.5 및 pH 6.5로 조정한 염욕과 완충용액을 사용하지 않은 염욕에서 50°C에서 각각 30분 및 65분간 행하였다.

완충용액에서 염색한 경우 염착농도에 관련하는

**Table 1. Changes in color depth of dyed wool fabrics after pretreatment with low temperature plasma**

Plasma treatment	With buffer solution			Without buffer solution		
	L*	ΔE* <sub>ab</sub>	K/S	L*	ΔE* <sub>ab</sub>	K/S
Untreated	66.25	—	1.90	74.10	—	0.74
O <sub>2</sub>	65.42	1.18	2.01	70.43	8.41	0.74
N <sub>2</sub>	65.47	1.20	2.02	70.33	8.11	1.18
NH <sub>3</sub>	64.94	2.11	2.06	70.54	7.90	1.17
CF <sub>4</sub>	64.26	3.35	2.15	63.42	17.62	2.20
CH <sub>4</sub>	66.73	0.60	1.85	72.13	4.32	0.94

Plasma treatments were carried out at a power of 300 W and a pressure of 1 torr for 180 sec. Wool fabrics were dyed with C.I. Acid Orange 7 for 30 min at 50°C.

**Table 2. Changes in color depth of dyed wool fabrics after pretreatment with low temperature plasma**

Plasma treatment	With buffer solution			Without buffer solution		
	L*	ΔE* <sub>ab</sub>	K/S	L*	ΔE* <sub>ab</sub>	K/S
Untreated	60.99	—	0.98	67.74	—	0.60
O <sub>2</sub>	58.31	2.70	1.18	61.51	6.45	0.95
N <sub>2</sub>	60.15	0.87	1.03	61.63	6.24	0.94
NH <sub>3</sub>	58.86	2.15	1.23	59.93	7.94	1.06
CF <sub>4</sub>	57.34	3.73	1.25	56.08	11.69	1.34
CH <sub>4</sub>	60.59	0.53	1.00	63.43	4.40	0.83

Plasma treatments were carried out at a power of 300 W and a pressure of 1 torr for 180 sec. Wool fabrics were dyed with C.I. Acid Blue 113 for 65 min at 50°C.

K/S값은 CH<sub>4</sub> 저온플라즈마 처리를 제외하고는 모두 미처리에 비해 염착농도가 약간 증대하였다. C.I. Acid Orange 7 및 C.I. Acid Blue 113 어느 것도 CF<sub>4</sub> 저온플라즈마 처리에서 가장 높은 값을 나타내고 있으며, 그 다음으로는 NH<sub>3</sub>, 그리고 O<sub>2</sub> 및 N<sub>2</sub> 플라즈마 처리는 대체로 비슷한 값을 보이고 있다. 이러한 염착농도의 증대는 전보<sup>14,15)</sup>에서 지적한 바와 같이 염료의 침투에 방해요소가 되고 있는 양모 스케일의 barrier가 어떤 구조이완을 받아 염료의 침투가 용이해진 결과, 표면의 염착농도가 증대한 것이라 생각되어진다. CH<sub>4</sub> 저온플라즈마 처리에서는 C.I. Acid Orange 7 및 Blue 113 모두 미처리의 것과 비슷한 K/S값을 나타내고 있어 염착농도에 대한 효과는 보여지지 않았다. CH<sub>4</sub> 저온 플라즈마 처리하면 수소이탈반응에 의한 탄화수소 폴리머가 생성된다는 것은 잘 알려져 있다. 그 결과 양모직물의 섬유표면이 균일하게 소수성 폴리머로 덮혀, 이러한 물리적인 barrier의 생성에 의해 염료의 침투가 본질적으로 억제된 때문이라 사료된다.

한편 완충용액을 사용하지 않은 염욕에서는 C.I. Acid Orange 7와 C.I. Acid Blue 113 어느 경우도 미처리에 비해 저온플라즈마 처리한 것이 현저한 염착농도의 증대를 보여주고 있으며, 특히 CF<sub>4</sub> 저온플라즈마 처리한 경우는 미처리의 약 3배 정도의 K/S값을 나타내고 있다.

CF<sub>4</sub> 저온플라즈마 처리에 의한 염착농도의 현저한 증대효과를 고찰하기 위해 저온플라즈마 3분간 처리한 양모직물과 처리 후 60°C, 10분간 3회 세척한 양모직물을 C.I. Acid Orange 7으로 60°C에서 염색하여 얻어진 염착농도와 염색 후 잔욕의 pH값 변화를 염색시간에 따라 조사하였다. Fig. 1은 그 염색속도곡선을 나타낸 것이다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 미처리와 CF<sub>4</sub> 처리에 의한 염착농도와 잔욕의 pH값 변화는 현저히 다른 양상을 보이고 있다. 염착농도에 있어서 CF<sub>4</sub> 플라즈마 처리의 경우는 염착이 일어난 직후인 1분 정도에서 미처리에 비하여 현저한 염착표면 농도의 증대가 보여지며, 약 10분간 염색에서 이미 평형에 도달하고 있다. 더욱이 3회 세척한 후 60°C에서 30분간 염색한 경우에 있어서도 세척전의 염착농도와 그다지 차이는 보이지 않고 있다. 한편 pH값의 변화에서는 염색초기인 1분 이

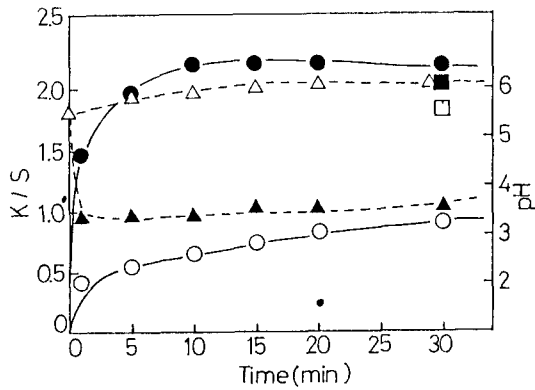


Fig. 1. Changes in K/S values and pH value of residual bath with dyeing time of wool fabrics pretreated with CF<sub>4</sub> plasma. Dyeing was carried out with C.I. Acid Orange 7 without buffer solution at 60°C.

K/S; (○) Untreated, (●) CF<sub>4</sub> 180 sec, (■) three times of extraction at 60°C for 10 min after CF<sub>4</sub> 180 sec, pH; (△) Untreated, (▲) CF<sub>4</sub> 180 sec, (□) three times of extraction at 60°C for 10 min after CF<sub>4</sub> 180 sec.

Table 3. Fluoride ion concentration in the extracted solution of wool fabrics treated with CF<sub>4</sub> low temperature plasma

Treatment	Fluoride ion, F <sup>-</sup> (mmol/l)	pH
Untreated		
1st extraction	0.0	5.90
2nd extraction	0.0	5.88
CF <sub>4</sub> plasma, 180 sec		
1st extraction	21.0	2.88
2nd extraction	3.4	3.36

Extraction of F<sup>-</sup> ion in wool fabric was carried out with 50 ml of blank solution at 60°C for 10 min.

내에서 염색의 pH값이 급격히 저하한 것으로 보아 염색에 유리한 산성물질(H<sup>+</sup>)이 염색내에 현저히 증가하였다고 생각된다.

이러 염색의 pH값 저하의 원인을 알아보기 위해 CF<sub>4</sub>로 3분간 저온플라즈마 처리한 양모직물을 증류수(pH 5.50)에 60°C, 10분간 2회 추출하여, 추출액 중의 F<sup>-</sup> 이온농도를 측정하였다. Table 3은 F<sup>-</sup> 이온농도의 검출결과를 나타낸 것이다. 미처리 시료는

1, 2회 추출에 관계없이 당연히 F<sup>-</sup> 이온은 검출되지 않았으며, 또한 pH값의 변화에서 미량이지만 하나 액중의 산성물질을 흡착한 결과, 추출전보다 오히려 pH값이 약간 증가하였다. 이에 비하여 CF<sub>4</sub> 플라즈마 처리의 경우는 1회째의 추출에서 21.0 mmol/l, 2회째는 3.4 mmol/l의 F<sup>-</sup> 이온이 검출되었으며 pH값도 현저히 감소되었다. 이와같이 완충용액을 사용하지 않은 염색에서 C.I. Acid Orange 7 및 Blue 113으로 염색한 경우 어느 것도 CF<sub>4</sub> 플라즈마 처리 양모직물의 염착농도가 미처리에 비해 현저히 증대된 것은 저온플라즈마 처리도중 혹은 처리 후에 직물표면에 물리적으로 흡착된 불화수소(HF) 기체가 염색중에 F<sup>-</sup> 이온과 H<sup>+</sup> 이온으로 순간적으로 해리되어 수용액이 산성을 나타내는 결과, 염착착색이 활성화되어 이온결합의 기여가 증대된 때문이라 사료된다.

이러 나일론 직물을 3분간 저온플라즈마 처리한 후, 균염형 산성염료 C.I. Acid Orange 7, 밀링형 산성염료 C.I. Acid Blue 113으로 50°C에서 30분간 염색하여 얻어진 염착농도에 미치는 플라즈마 처리 기체, 완충용액 사용유무의 효과를 Table 4 및 5에 각각 나타내었다. 완충용액을 사용한 염색에서는 2 종류의 염료 어느 경우도 양모직물에서 보여지는 염착농도 증대의 효과는 플라즈마 기체의 종류에 관계없이 거의 보이지 않고 있다. 또한 완충용액을 사용하지 않은 경우도 C.I. Acid Orange 7의 염색에서 O<sub>2</sub> 및 CF<sub>4</sub> 처리한 나일론 직물만이 약간의 염착농도의 증대를 보이고 있으나, 양모직물의 염색에 비하여 매우 낮은 증대효과를 나타내고 있다. 특히 CF<sub>4</sub> 플라즈마 처리시의 염착농도값이 양모직물에 비하여 낮은 이유는 섬유 표면구조적인 상이에 의한 불소원자의 도입량 감소 및 염색성의 차이에 기인한다고 생각되어진다.

한편 C.I. Acid Blue 113의 경우 CF<sub>4</sub> 저온플라즈마 처리에서 양모직물의 염색결과와는 달리 미처리에 비하여 오히려 염착농도가 저하하였다. 이러한 염착농도의 저하는 저온플라즈마 표면처리시, 불소원자의 도입에 의한 나일론 직물표면의 수소화 및 보다 큰 분자량을 가진 밀링형 염료의 구조에 기인한다고 생각된다. 이와같이 3분간의 CF<sub>4</sub> 저온플라즈마 처리에 의한 수소화가 양모 및 나일론 직물 어느 경우에도 일어나 염색성의 감소가 예상됨에도 불구하고

**Table 4. Changes in color depth of dyed nylon fabrics after pretreatment with low temperature plasma**

Plasma treatment	With buffer solution			Without buffer solution		
	L*	$\Delta E^*_{ab}$	K/S	L*	$\Delta E^*_{ab}$	K/S
Untreated	62.94	—	1.78	65.69	—	1.24
O <sub>2</sub>	62.87	0.45	1.80	64.52	3.16	1.52
N <sub>2</sub>	63.01	0.21	1.78	65.67	0.25	1.26
NH <sub>3</sub>	62.98	0.09	1.78	65.80	0.17	1.23
CF <sub>4</sub>	62.61	0.46	1.85	63.43	4.71	1.69
CH <sub>4</sub>	63.04	0.11	1.75	65.89	0.28	1.22

Plasma treatments were carried out at a power of 300 W and a pressure of 1 torr for 180 sec. Nylon fabrics were dyed with C.I. Acid Orange 7 for 30 min at 50°C.

**Table 5. Changes in color depth of dyed nylon fabrics after pretreatment with low temperature plasma**

Plasma treatment	With buffer solution			Without buffer solution		
	L*	$\Delta E^*_{ab}$	K/S	L*	$\Delta E^*_{ab}$	K/S
Untreated	54.86	—	1.55	54.99	—	1.55
O <sub>2</sub>	55.05	0.32	1.55	55.35	0.41	1.51
N <sub>2</sub>	54.66	0.36	1.57	55.14	0.15	1.53
NH <sub>3</sub>	54.99	0.38	1.53	55.63	0.67	1.49
CF <sub>4</sub>	54.56	0.62	1.56	57.25	2.39	1.32
CH <sub>4</sub>	54.66	0.52	1.56	54.98	0.30	1.54

Plasma treatments were carried out at a power of 300 W and a pressure of 1 torr for 180 sec. Nylon fabrics were dyed with C.I. Acid Blue 113 for 65 min at 50°C.

고 Table 1 및 2에서와 같이 플라즈마 처리에 의해 양모직물의 염착농도가 증대한 것은 epicuticle 표면의 물에 의한 젖음성이 염색에 대하여 본질적으로 영향을 미치지 않으며, 양모의 스케일 간극의 세포간 접착층을 형성하는 표면 barrier의 구조이완에 기인<sup>14)</sup>하는 반면, 나일론 직물의 경우는 표면이 매끄러운 원형단면을 이루고 있어 저온플라즈마 처리에 의한 etching 효과만으로는 염료의 침투성 향상은 기대하기가 어렵다고 생각되어진다.

### 3.2 저온플라즈마 처리시간의 영향

양모직물을 O<sub>2</sub> 및 CF<sub>4</sub>로 저온플라즈마 처리시간을 10, 30, 60, 180 및 300초간으로 바꾸어 처리하여

**Table 6. Changes in color depth of dyed wool fabrics after pretreatment with oxygen and tetrafluorometane low temperature plasma**

Plasma treatment	With buffer solution			Without buffer solution		
	L*	$\Delta E^*_{ab}$	K/S	L*	$\Delta E^*_{ab}$	K/S
Untreated	66.25	—	1.90	74.10	—	0.74
O <sub>2</sub> plasma						
10 sec	65.39	1.47	1.97	71.32	6.50	1.05
30 sec	65.52	1.09	1.97	71.23	6.83	1.07
60 sec	65.38	1.30	1.96	70.59	7.49	1.13
180 sec	65.42	1.18	2.01	70.43	8.41	1.18
300 sec	65.22	1.54	2.09	69.92	9.96	1.27
CF <sub>4</sub> plasma						
10 sec	65.62	1.20	1.99	64.49	17.02	2.10
30 sec	65.06	1.81	2.08	64.12	17.39	2.16
60 sec	65.05	1.95	2.09	64.12	17.39	2.16
180 sec	64.26	3.35	2.15	63.42	17.62	2.20
300 sec	64.39	2.86	2.16	63.50	17.67	2.20

Plasma treatments were carried out at a power of 300 W and a pressure of 1 torr for 180 sec. Wool fabrics were dyed with C.I. Acid Orange 7 for 30 min at 50°C.

완충용액의 염욕 및 완충용액을 사용하지 않은 염욕에서 C.I. Acid Orange 7로 50°C에서 30분간 염색하였다. Table 6은 저온플라즈마 처리시간에 의한 염착농도 변화를 나타낸 것이다. 완충용액을 사용한 염색에서는 O<sub>2</sub> 및 CF<sub>4</sub> 저온플라즈마 처리 어느 경우도 10초 정도의 단시간의 처리에서도 약간의 염착농도 증대가 보여지며, 또한 저온플라즈마 처리 시간이 길어질수록 염착농도가 점차 증가하고 있으나 처리시간의 영향은 작다고 생각되어진다. 플라즈마기체간의 차이를 보면 CF<sub>4</sub> 플라즈마 처리한 것이 O<sub>2</sub> 처리보다 약간의 염착농도가 증대하는 경향이지만 그 이유에 대해서는 명백하지 않다. 한편 완충용액을 사용하지 않은 염색의 경우 O<sub>2</sub> 저온플라즈마에서는 처리시간이 길어질수록 염착농도가 증대하고 있으나, CF<sub>4</sub> 플라즈마에서는 처리시간에 관계없이 거의 일정한 값을 나타내고 있다. 이러한 결과는 불화수소기체가 양모직물 표면에 순간적으로 흡착하여 10초 정도의 극히 단시간에서도 상당한 양이 생성되며, 또한 작은 분자량을 가진 균염형 염료의 섬유내부로의 이동이 빠르다는 것에 기인한다고 생각되어진다.

**Table 7. Changes in color depth of dyed wool fabrics after pretreatment with oxygen and tetrafluorometane low temperature plasma**

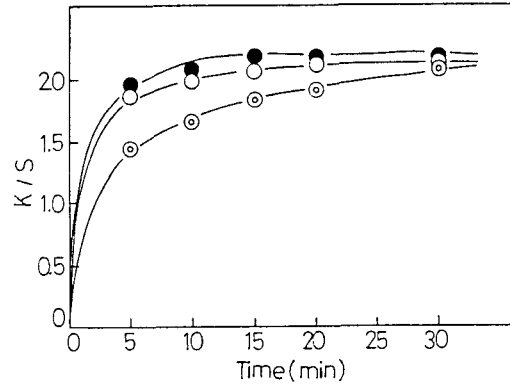
Plasma treatment	With buffer solution			Without buffer solution		
	L*	$\Delta E^*_{ab}$	K/S	L*	$\Delta E^*_{ab}$	K/S
Untreated	60.99	-	0.98	67.74	-	0.60
<b>O<sub>2</sub> plasma</b>						
10 sec	61.08	0.14	0.97	64.93	2.88	0.74
30 sec	60.86	0.27	0.98	64.37	3.51	0.78
60 sec	60.28	0.74	1.03	63.38	4.50	0.83
180 sec	58.31	2.70	1.18	61.51	6.45	0.95
300 sec	57.25	3.76	1.25	59.92	8.01	1.06
<b>CF<sub>4</sub> plasma</b>						
10 sec	60.73	0.27	1.00	60.09	7.67	1.03
30 sec	60.21	0.80	1.03	59.61	8.14	1.06
60 sec	58.87	2.14	1.13	58.60	9.16	1.13
180 sec	57.34	3.73	1.25	56.08	11.69	1.34
300 sec	57.48	3.61	1.26	56.40	11.36	1.32

Plasma treatments were carried out at a power of 300 W and a pressure of 1 torr for 180 sec. Wool fabrics were dyed with C.I. Acid Blue 113 for 65 min at 50°C.

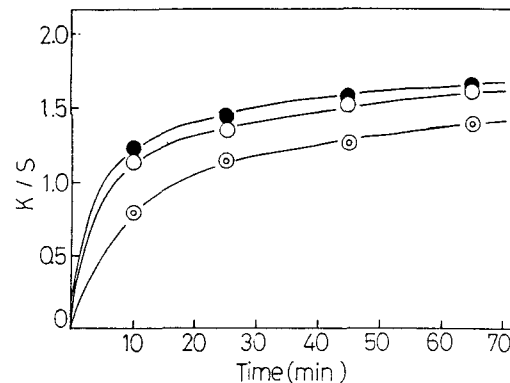
Table 7은 C.I. Acid Blue 113으로 50°C에서 65분간 염색하여 얻어진 염착농도의 결과를 나타낸 것이다. C.I. Acid Orange 7의 염색결과와 마찬가지로 완충용액의 염욕에서는 플라즈마 처리시간이 길어질수록 염착농도의 증대가 보여지고 있으나, 30초 이내의 단시간에서는 염착농도의 증대효과를 나타내고 있지 않다. 또한 완충용액을 사용하지 않은 염색의 경우 CF<sub>4</sub> 처리에서 나타난 바와 같이 C.I. Acid Orange 7의 경우와는 달리 염착농도가 플라즈마 처리시간의 영향을 받고 있는 것으로 보아 플라즈마 처리 양모직물체의 염료의 이동은 섬유 미세구조와 염료분자의 크기에 의존한다고 생각되어진다.

**3.3 염색시간 및 온도의 영향**

미처리 및 O<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub> 기체로 3분간 저온플라즈마 처리한 양모직물을 완충용액의 염욕에서 C.I. Acid Orange 7과 C.I. Acid Blue 113으로 염색한 경우의 염색속도곡선을 Fig. 2 및 3에 나타내었다. 양모염색에 있어서는 표면의 스케일이 염료의 침투를 방해한다는 것이 잘 알려져 있다. C.I. Acid Orange



**Fig. 2. Relationship between K/S value and dyeing time of wool fabrics treated with low temperature plasmas.**  
Dyeing was carried out with C.I. Acid Orange 7 in buffer solution for 30 min. (○) Untreated, (●) CF<sub>4</sub> 180 sec, (○) O<sub>2</sub> 180 sec.



**Fig. 3. Relationship between K/S value and dyeing time of wool fabrics treated with low temperature plasmas.**  
Dyeing was carried out with C.I. Acid Blue 113 in buffer solution for 65 min. (○) Untreated, (●) CF<sub>4</sub> 180 sec, (○) O<sub>2</sub> 180 sec.

7의 염색의 경우 저온플라즈마 처리한 시료가 5분 정도의 염색시간에서 거의 평형에 달하고 있지만 C. I. Acid Blue 113에서는 어느 시료의 경우도 실험에 사용한 염색시간 범위내에서는 평형에 도달하고는 있지 않다. 그러나 실험에 사용한 2종류의 염료 어느 경우도 Fig. 2에서 보는 바와 같이 O<sub>2</sub> 및 CF<sub>4</sub> 처리에 의해 염색속도는 증대하였다. 양모중에서의 염료확산은 Leeder 등<sup>17,18)</sup>이 지적한 바와 같이 스케일 간극의 세포간 접합물질을 통하여 염료가 침입한다는

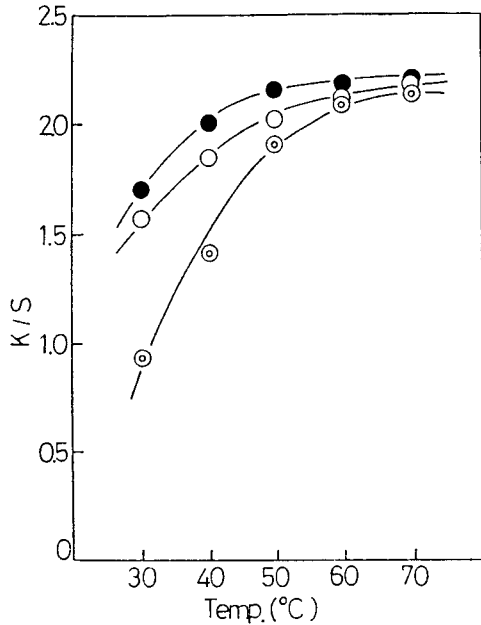


Fig. 4. Relationship between K/S value and dyeing temperature of wool fabrics treated with low temperature plasmas.

Dyeing was carried out with C.I. Acid Orange 7 in buffer solution for 30 min. (○) Untreated, (●) CF<sub>4</sub> 180 sec, (○) O<sub>2</sub> 180 sec.

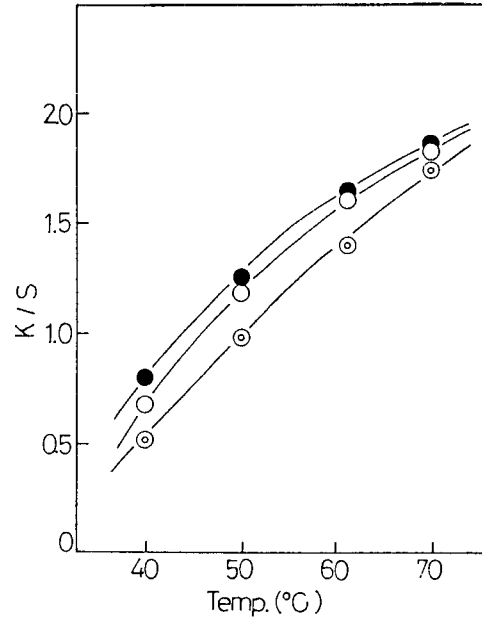


Fig. 5. Relationship between K/S value and dyeing temperature of wool fabrics treated with low temperature plasmas.

Dyeing was carried out with C.I. Acid Blue 113 in buffer solution for 65 min. (○) Untreated, (●) CF<sub>4</sub> 180 sec, (○) O<sub>2</sub> 180 sec.

것이 일반적으로 받아들여지고 있다. 저온플라즈마 처리에 의해 섬유·고분자표면은 물리적, 화학적으로 개질되지만, 양모의 처리에 있어서도 표면의 endocuticle 혹은 스케일사이의 세포간 접합물질의 비교적 표면부분의 미세구조가 개질을 받아 이완되기 때문에 섬유내부와의 염료이동이 현저히 영향을 받는다고 생각된다. Fig. 4와 5는 저온플라즈마 처리 양모직물의 염착농도에 미치는 균염형 및 밀링형 염료의 염색온도의 영향을 나타낸 것이다. 사용한 2종류의 염료 어느 경우도 저온플라즈마 처리에 의해 염착농도는 증대하고 있다. 균염형 염료인 C.I. Acid Orange 7의 염색에서는 미처리, 플라즈마처리 시료 어느 것도 60°C 이상의 온도에서 거의 같은 염착농도를 나타내고 있으나 40°C 이하의 저온에서는 O<sub>2</sub>, CF<sub>4</sub> 처리한 것이 미처리에 비하여 현저한 염착농도의 증대를 보이고 있다. 이에 비하여 밀링형 염료인 C.I. Acid Blue 113에서는 저온플라즈마 처리한 것이 미처리보다 약간 높은 염착농도를 나타내고 있으나, 온도에 따른 염착농도의 차는 그다지

크지 않다. 균염형과 밀링형 염료의 이러한 저온에서의 염착농도 증대의 차는 저온플라즈마 처리에 의해 구조이완을 수반하는 스케일 간극의 세포간 접착층에 분자량이 큰 밀링형 염료보다는 분자량이 보다 작은 균염형 염료가 보다 침투하기가 쉬운 때문이라 여겨진다.

#### 4. 결 론

양모 tropical 및 나일론 taffeta를 O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>로 10초에서 300초간 저온플라즈마 처리한 후 균염형 및 밀링형 산성염료로 완충용액을 사용한 염색과 사용하지 않은 염색에서 염색하여 얻어진 염색물의 염착농도를 측정하였다.

저온플라즈마 처리에 의해 양모직물의 염색물의 염착농도는 메탄처리를 제외하고는 미처리에 비해 증대하였으나 나일론 직물에서는 저온플라즈마 기체의 종류에 관계없이 염착농도의 증대효과는 거의 나타나지 않았다. 완충용액을 사용하지 않은 염색

에서 염색한 양모직물의 염착농도는 저온플라즈마 처리, 특히 CF<sub>4</sub> 처리에 의해 현저히 증대하였다. 염색 후 염욕의 불소이온의 검출로 저온플라즈마 처리시 양모직물에의 불화수소 기체의 흡착에 의한 것임이 확인되었다.

O<sub>2</sub> 및 CF<sub>4</sub> 플라즈마 처리에서 처리시간이 길어짐에 따라 양모직물의 염착농도는 증대하였다. 균염형 및 밀링형 산성염료 어느 경우도 저온플라즈마 처리에 의해 염색속도는 증대하였으며, 40℃ 이하의 저온염색에서 밀링형에 비하여 균염형 산성염료로 염색한 쪽의 염착농도가 보다 크게 증대함을 알 수 있었다.

### 참고문헌

1. W. Rakowski, M. Okoniewski, K. Bartos, and J. Zawadzki, *Melliand Textilber.*, **63**, 307 (1982).
2. R.R. Benerito, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 1987 (1979).
3. R.R. Benerito, T.L. Ward, D.M. Soignet, and O. Hinojosa, *Text. Res. J.*, **51**, 224 (1981).
4. T.L. Ward and R.R. Benerito, *Text. Res. J.*, **52**, 256 (1982).
5. 別宮不二雄, "新染色加工講座", 11, 共立出版, p. 153 (1972).
6. M.M. Millard, K.S. Lee, and A.E. Pavlath, *Text. Res. J.*, **42**, 307 (1972).
7. A.E. Pavlath and R.F. Slater, *Appl. Polym. Sympo.*, No. 18, 1317 (1971).
8. K.S. Gregorski and A.E. Pavlath, *Text. Res. J.*, **50**, 42 (1980).
9. A.E. Pavlath and K.S. Lee, "Plasma Chemistry of Polymer", p. 251, Marcel Dekker Inc. (1976).
10. 柳長美, 脇田登美司, 河村晴夫, 後藤德樹, 高岸 徹, *織學誌*, **43**, 257 (1987).
11. J. Ryu, T. Wakida, and T. Takagishi, *Sen-i Gakkaishi*, **47**, 612 (1991).
12. 脇田登美司, 河村晴夫, 柳長美, 後藤德樹, 日本纖維學會, 1985年度 秋季研究發表會 講演要旨集, p. 251 (1985).
13. 田原充, 森田均, 宮崎克彦, 藤原逸代, 日本纖維學會, 1991年度 秋季研究發表會 講演要旨集, F-167 (1991).
14. 柳長美, 河村晴夫, 脇田登美司, 李文澈, *織學誌*, **48**, No. 5 (1992) 掲載豫定.
15. M. Lee, J. Ryu, T. Wakida, and Y. Sato, *Chem. Express*, **7**, 241 (1992).
16. G.W. Ewing, "Instrumental Methods of Chemical Analysis", McGraw-Hill, 5th Ed., p. 281 (1985).
17. J.D. Leeder, J.A. Rippon, and D.E. Rivett, *Pro. of the 7th Wool Text. Res. Conf.* **4**, 312, Tokyo (1985).
18. J.D. Leeder, J.A. Rippon, F.E. Rothery, and I.W. Stapleton, *ibid.*, **5**, 99 (1985).