

극세섬유직물의 濃色化 技術

영남대학교 공과대학

曹煥

1. 머릿말

近年에 와서 고분자 배열체 제조기술이라고 하는 특수한 기술로, 0.1 denier 이하의 미세한 섬유가 제조되어, 이 섬유들을 素材로 한 suede 調의 인공피혁들이 各社로부터 제조 판매되기에 이르렀다. 이와 같은 인공피혁용 極細纖維素材의 제조를 계기로, 1.0 denier 이하의 細纖度纖維의 製絲기술이 급속하게 발전하여, silk like 素材로서 각광을 받게 되었을 뿐 아니라, 기모편직물로서 많이 응용되게 되어 合纖工業界에 새로운 時代가 열리게 되었다. 이러한 극세섬유를 사용하는 제품의 염색은, regular 纖度섬유를 사용하는 제품의 염색에 비해, 조작·기술적인 측면에서 볼 때 많은 주의를 요하고, 특히 진한 검정색으로 염색코자 할 때에는, 염료제

조와 염색가공기술 양면에서 아직도 더 많은 연구개발이 진행되어야 할 것으로 알려져 있다.

그러나 여기에서는, 극세섬유의 일반적인 염색기술과, 저온 plasma 기술을 응용하는 농색화기술 및 부수적인 몇몇 특수가공에 대해서만 간단히 정리하여, 독자 여러분들에게 참고가 되게 할까한다.

2. 극세섬유의 정의와 주요 용도

일반적으로, 극세섬유란 1.0 denier 이하의 섬유를 가르키고 있고(그림 1, 표 1 참조),¹⁾ 천연섬유에서는 피혁섬유, 모피의 솜털 등이 이 범주에 속하고, 보드라운 촉감과 외관을 부여하는 주요인으로 되고 있다. 合纖 중에서 極細纖維로 알려져 있는 極細絲들은, 各社에서 시판하고 있는 suede 調 인공피혁에

표 1. 시판 극세섬유 소재

제조사명	상품명	초극세섬유, 극세섬유		판매시작년도	비고
		Type	섬도(d)		
Kanebo	Savina PS	박리분할형	0.1~0.2	PET/N	84年 얇은 기모
	구라센	용해형	0.18~0.37	N	85 얇은 기모
	나스가	용해형	0.18~0.37	PET	89 Loop
Teijin	Ajenty	박리분할형	0.23	PET/N	88 얇은 기모
	이제루	직방식	0.44	PET	88 Loop
	Mixel VII	직방식	0.44	PET	79 Satin
Unitika	Microplus	직방식	0.3	PET	88 얇은 기모
	로미나	직방식	0.3	PET	88 Loop
	EQ/FT	직방식	0.3	PET	88 얇은 기모
Toray	피셈	박리분할형	0.2/0.7	PET/N	88 얇은 기모
	리바구	직방형	0.4/0.6	PET	87 얇은 기모
Kuraray	Wramp	박리분할형	0.2/0.3	PET/N	88 Loop, 얇은 기모

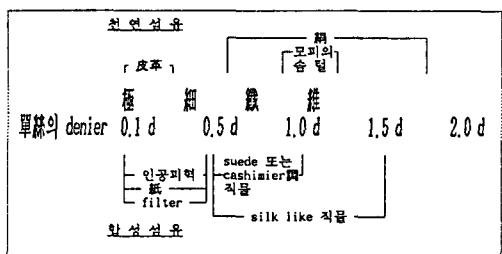


그림 1. 섬유의 굵기와 그 용도.

사용된 0.1 denier 이하의 섬유와, suede 調 편직물과 silk like 調 편직물에 사용된 0.1~0.3 denier의 섬유로 대별된다.

3. micro fiber의 염색특성

polyester 섬유의 比重을 1.35로 가정하여, denier 數와 직경(μ) 및 표면적 (m^2/g)을 구하면 표 2와 같이 된다.

denier가 작아지면, 당연히 직경은 작게 되고, 단위 중량당 표면적은 크게 된다. denier와 표면적(S)의 관계는, 다음의 (1) 식으로 나타낼 수 있다.²⁾

$$\frac{S_A}{S_B} = \sqrt{\frac{d_B}{d_A}} \quad (1)$$

$S_A : d_A$ denier 때의 표면적

$S_B : d_B$ denier 때의 표면적

이와 같이 micro fiber의 표면적이 커지는 것은, 염색물의 發色性(겉보기 표면 농도)과 염색거동에 크게 영향을 미친다.

3.1 염색물의 發色性

micro fiber는 regular 絲에 비해, 염착율이 同量 이거나 혹은 보다 큼에도 불구하고, 겉보기 표면농도가 저하한다. micro fiber의 경우, 섬유의 표면적이

표 2. Denier 數와 直徑 및 표면적

Denier	0.1	0.5	1.0	5.0
직경 (μ)	3.2	7.2	10.2	22.8
표면적 (m^2/g)	1.81	0.81	0.58	0.26
표면적비	3.1	1.4	1.0	0.4

*표면적비는 1.0 denier를 기준으로 하여 나타내었음.

엄청나게 증대하기 때문에, 섬유표면에서의 반사광이 증가하여 염색물의 겉보기 표면농도가 쉽게 된다는 것은 公知의 사실이다.

denier 數가 相異한 가는 섬유를 같은 농도로 보이게 하기 위해서는, 염료 사용량을 증가시킬 필요가 있다. 이러한 관계는 다음 (2) 식으로 나타낼 수 있다.²⁾

예를 들면, 식이 뜻하는 바는 3 denier의 섬유를 1.0 o.w.f. 염색한 것과 같은 농도를 얻기 위해서는 1 denier의 경우 약 1.7% o.w.f., 또 0.3 denier의 경우, 약 3.0% o.w.f. 염색하지 않으면, 동등한 농도가 얻어지지 않는 것을 나타내고 있다.

micro fiber에 있어서, 염료 사용량을 증가시키는 것은, 濃色化 不良, 壓牢度(濕潤, 升華 등) 저하 등의 원인이 되어 나타나며, 모든 micro fiber가 갖는 공통적인 문제점으로 지적되고 있다.

$$\frac{C_A}{C_B} = \sqrt{\frac{d_B}{d_A}} \quad (2)$$

$C_A : d_A$ denier 때의 염료 사용량

$C_B : d_B$ denier 때의 염료 사용량

同一 염착량에 있어서도, 염색물의 發色性(겉보기 농도)이 섬유의 纖度와 形態 및 단면형과 표면형태 등에 따라 변화하는 사실은 앞에서 언급한 바 있다. 극세섬유의 경우, 1.0 denier 이하에서는 그림 2에 나타낸 바와 같이, 표면적이 현저히 커지고, 섬유 표

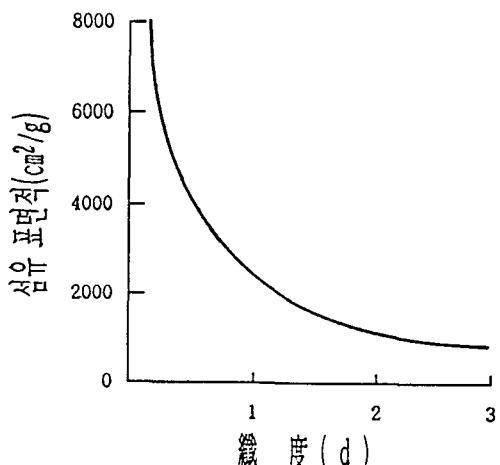


그림 2. 섬도와 섬유의 표면적.

면에서의 반사광이 크게 증가하여 염색물의 겉보기 색은 짙게 될 것임을 알 수 있다.

4. 극세섬유의 염색성

현재 공업화되고 있는 극세섬유는 polyester가 주체이고, PET와 polyamide의 혼합물과, acryl 섬유들이 약간 있다. 따라서, 여기에서는 polyester 극세섬유의 염색성에 대해서만 설명한다.

4.1 겉보기 염착량¹⁾

여기서는 극세섬유 염색의 선구자격인 Toray 社의 Ito 氏의 연구결과를 소개한다.

이 실험에서는 시료로서, 통상의 용융방사에 의해 실험실적으로 製絲한 50 D-72 F(單絲纖度 0.7 denier)의 polyester 絲, 혹은 75 D-72 F(單絲纖度 1.0 denier)의 polyester 絲를 alkali 처리법으로 감량하여, 單絲纖度 0.7 denier로 한 것을 사용하였으며, 비교용으로서, 통상의 75 D-36 F(單絲纖度 2.1 denier) polyester 絲를 사용했다.

염료는 비교적 분자량이 큰 C.I. Disperse Blue 79를 사용하였으며, 소정 농도의 염욕을 조제하여, 통상 130°C, 90 min의 조건에서 염색한 결과를 그림 3에 나타내었다. 겉보기 염착량은, 섬도가 가늘수록 증가되고 있다. 0.7 denier 絲의 경우, alkali 감량에

의해 非晶部의 배향이 저하하고, 섬유표면의 粗面化에 의해 실질적으로 더욱 더 표면적이 증대하여, 염착량 증가에 기여하고 있는 것으로 추측된다.

4.2 염색속도

그림 4에서 C.I. Disperse Blue 56(분자량 349)를 사용하여, 絲의 염색속도와의 관계를 구한 것이다. 염료 농도는 2% o.w.f., 염색온도는 98°C로 하여 실용염색에 있어서 염색초기의 상태를 想定하고 있다.

이 경우도, 絲의 섬도가 가늘수록 염색속도는 크게 되고, Crank의 속도식 (3)에 따른다.

$$\frac{C_t}{C_\infty} = 4\sqrt{\frac{D_t}{\pi r^2}} \quad (3)$$

C_t : 시간 t에 있어서 염착량

r : d_B 섬유半徑

C_∞ : 평형염착량

D_t : 확산계수

4.3 염색견뢰도

일반적으로 극세섬유 염색물은, 同色으로 보이는 regular 纖度의 염색품에 비하여, 염착량이 대단히 많기 때문에, 습윤견뢰도와 승화 및 iron 견뢰도 등은 0.5~1.0 정도로 저하하는 것이 적지 않다. 그

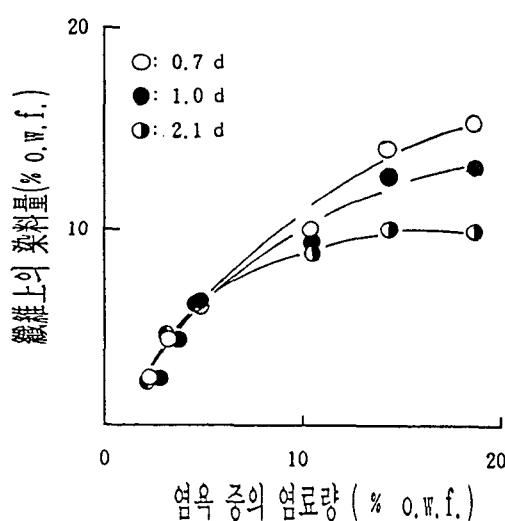


그림 3. 섬유의 섬도와 염착량과의 관계.

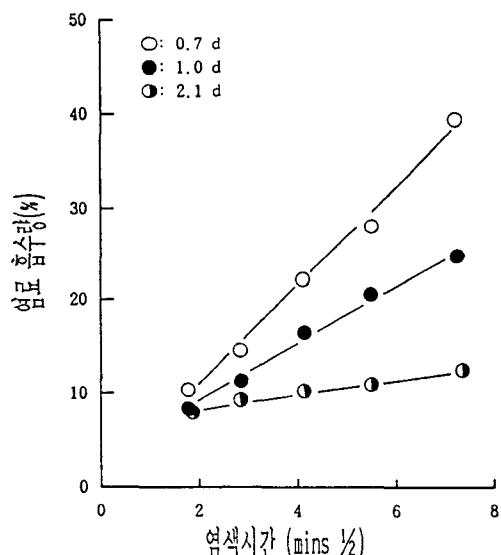


그림 4. 섬유의 섬도와 염착속도와의 관계.

래서, nylon의 극세섬유는 사용염료에 따라 습윤견뢰도가 현저히 저하하여, 실용상 문제로 제기되고 있다. polyester의 경우는, 당초의 견뢰도 level이 높기 때문에, 극세섬유화 해도 실용상 장해는 거의 없다. 그러나, 승화 및 iron 견뢰도에는 충분한 주의가 필요하다는 것을 Hikota⁴⁾氏와 Tanabe⁵⁾氏 등이 지적하고 있다.

또 이러한 견뢰도의 개선에는 염색 후에 실시하는 환원세정의 강화와, 염료선택이 중요하다고 지적하고 있다.

그림 5는 纖度가 相異한 絲를 別浴에서 염색한 경우의 염색속도 곡선이고, 그림 6은 같은 시료를 同浴에서 염색한 경우의 결과이다. 前者の 경우, 單絲纖度가 작은 絲가 염색초기에 약간 염색속도가 큰 경향을 나타내고 있다.

이에 반해, 後者の 경우는, 염색초기에 單絲纖度가 작은 絲에 급속하게 염료가 흡착되고 있지만, 염색 후기에는 單絲 사이에서의 염료 移染이 활발하게 되어, 兩者간의 염착량차는 줄어들어, 거의 같은 염착량으로 된다.

그러나, 염착물의 겉보기 색감을 고려하면, 同色으로 보이기 위해서는 兩者的 염착량이 어느 정도相異해야 할 것인가를 쉽게 짐작할 수 있다.

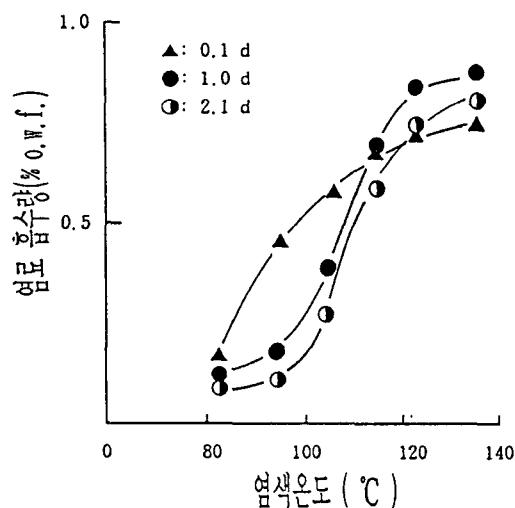


그림 5. Denier가 相異한 경우의 染着性의 差(別浴染色).

[염색조건] C.I. Disperse Blue 56 (분자량 349)을 사용
1% o.w.f., 60 min, 1:50

4.4 실용염색상의 문제점

위에서 설명한 바와 같이 극세섬유의 염색성은, regular 纖度纖維와 相異하기 때문에, 그에 알맞은 실용 염색조건을 확립할 필요가 있다. 즉, 섬유의 표면적 증가의 영향을 고려한 染料選擇과 염색조건의 설정이 중요하다. 특히, 진한 검정색(眞黑色)으로 염색코자 할 때는, 특수 技法을 택하지 않으면 전연 불가능하다.

(가) 균염염색

극세섬유를 사용한 編織物의 염색은, 다음 2가지 이유에서 염색얼룩이 나기 쉽다.

첫째, 염착속도가 빠르다.

둘째, 실가닥 내의 單絲間 공극이 작기 때문에, 염료가 섬유사이에 침투하기 어렵다.

따라서, 실제 염색조건으로서는, 低溫度 영역에서의 승온속도를 늦추어, 섬유 사이에 염료를 침투시키기 위해 교반작용을 충분히 부여해야 할 것이다. 그 뿐만 아니라, regular 纖度의 실로 짠 직물의 염색에 비해, 섬유내 확산보다도, 섬유표면에서의 염료흡착과 纖維間의 移染이 보다 중요한 요인이 되는 것으로 추측된다. 이 사실들은 polyester 섬유의 염색에 있어서 균염요인으로서, 최근 중시되어 온 경향과⁶⁾ 잘 일치하고 있다.

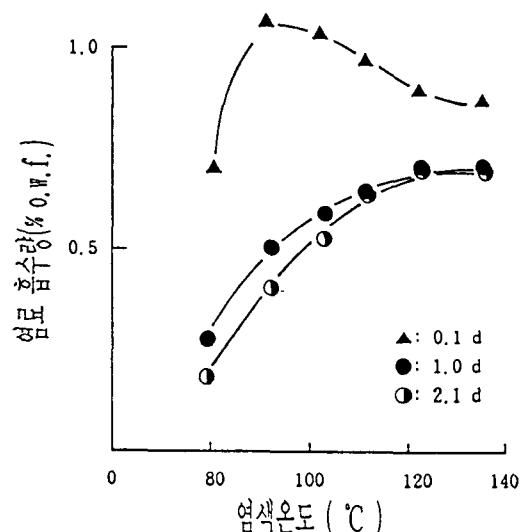


그림 6. Denier가 相異한 경우의 染着性의 差(同浴染色).

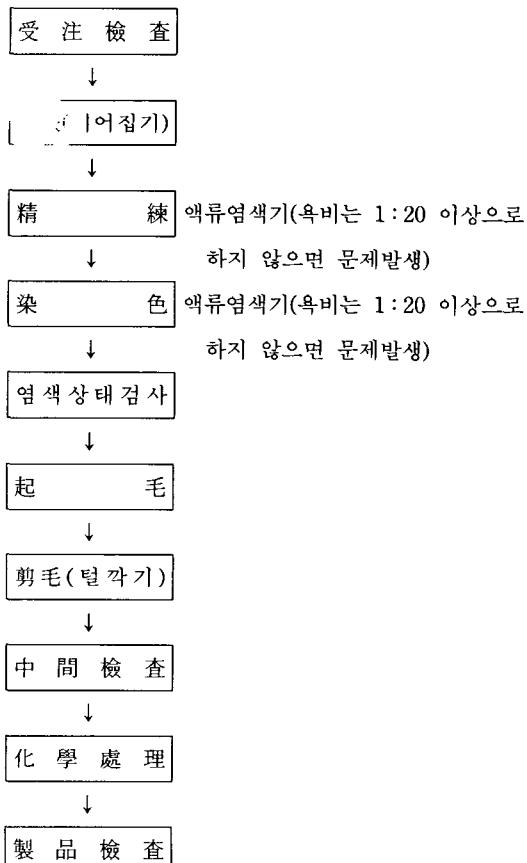
(나) 異纖度單絲을 사용한 편직물의 同色染色(균
염성)

극세섬유는 그 특징을 살려, 주로 얇은 silk like 調 편직물, 기모편직물에 사용되고 있지만, 입음직 스러운 성질을 가지게 하기 위해서 regular 纖度의 単絲로 된 絲와 交織物, 交燃 또는 混纖하여 사용하는 예가 많다. 이와 같이, 纖度가 다른 単絲로 된 실로 제작한 직물을 同浴에서 염색할 경우에는, 당연한 일일 것이지만, 양자 사이에 염색속도의 차이가 있어, 同色染色은 쉬운 일이 아닐 것으로 예상된다.

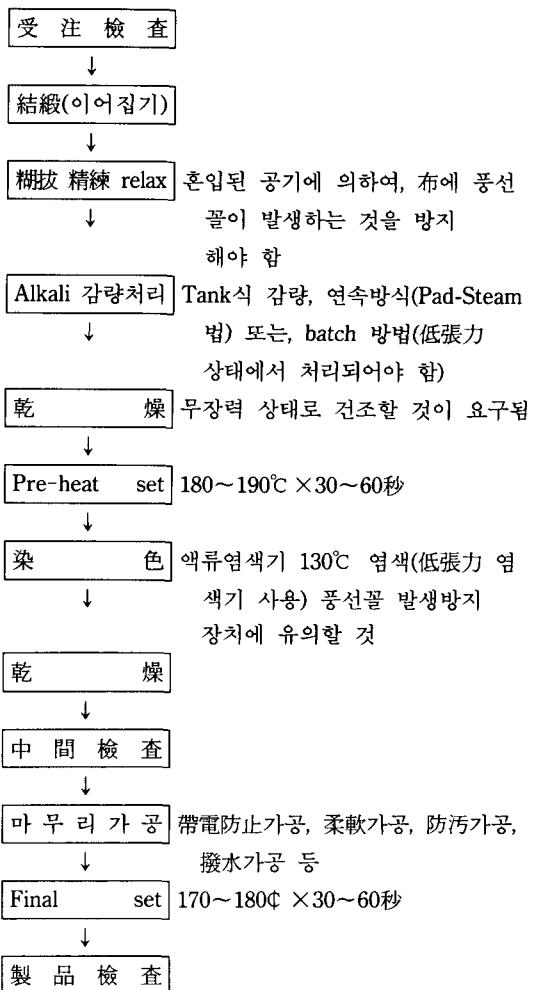
5. 극세섬유직물의 염색공정

극세섬유를 사용한 옷감용 소재들의 대표적인 것으로서 人工皮革類와, 직물류들로 대별된다. 인조피 혁과 직물류에서는, 염색가공공정이 서로 다르다.

〈인조피혁류의 염색가공공정〉



〈직물의 염색가공공정〉



5.1 정련공정

極細纖維素材 직물들은, 제작단계에서 絲의 보호와 평활성을 부여하기 위한 목적으로, acryl 계 호제보다도, oil 類와 wax 類를 사용하는 예가 많다. 그 뿐만 아니라, 고밀도 소재가 많은 것도 정련하기를 대단히 어렵게 하는 큰 요인이 되고 있다.

제작시에 사용되고 있는 wax 類는, 고용점인 것이 많아 정련욕에서 재부착하는 경향이 강하다. 그러기 때문에, 이와 같은 극세섬유 직물들은, 염색전의 pre-set 時에 smoking을 일으키기도 하고, 염색열룩 등의 trouble이 생기기 쉽게 된다. 경우에 따라서는, 이와 같이 정련공정의 중요성이 증가하고 있는 상황하에서, 정련제로서도 oil과 wax 류에 대해 충분한 乳

化力과, 可溶化力を 가진 것이 요망되고 있다. 이러한 목적을 충족시키기 위해, 최근 各社에서 많은 정련제들이 개발되어 시판되고 있다.

그 한 예를 들면, Sunmorl WX-9(Nikka 化學)〈batch 정련용, NaOH 幷用 必要, 低起泡性〉

Sunmorl WX-10(Nikka 化學)〈연속 정련용〉
이와 같은 정련제들과 함께 chelate 제의 병용도 유효하다(Kayachelate-C-1000, K-1). 정련 불충분인 직물에 대해서는, alkali 염색이 효과적일 것으로 생각되고, 실제적으로도 많이 실시되고 있는 것으로 알려져 있다.

5.2 Alkali 감량

현재, 거의 모든 polyester 직물들은 alkali 감량 처리를 행하고 있다. 특히, 극세섬유 직물은 alkali 감량처리를 함으로써, 그 기능성을 한층 더 발휘한다. 일반 素材는 pad steam 법이 채택되고 있으나, 극세섬유 중에서 分割과, 分纖을 要하는 素材는 batch 법이 채택되고 있다.

分割, 分纖하는 경우, 문지름효과 등의 물리적이고, 기계적인 요소가 중요한 조건이 된다. 그 때문에, washer 라던가 액류염색기를 사용하여 alkali 감량 처리를 한다. 그 뿐만 아니라, alkali 감량효과를 높이는 방법으로서, cation 계 감량촉진제를 사용하는 방법도 있으나, 될 수 있는 한 사용치 않는 것이 좋다. 왜냐하면, cation 계 감량촉진제는 polyester 표면에 흡착되어, ester 기의 가수분해 반응을 촉매적으로 촉진해서 強度低下를 유발하기도 한다. 그 뿐만 아니라, 감량촉진제들은 섬유표면에 흡착성이 강하기 때문에, 감량 후에 섬유상에 남아서, 많은 문제를 야기시킨다는 것을 강조해 둔다.

* cation 계 감량촉진제의 잔류에 의하여 발생하는 trouble

- 布地의 황변
- 염색 trouble
- oligomer의 제거곤란
- 관체오염 등

이와 같은 여러가지 trouble을 방지할 목적으로, 잔류량이 적은 특수한 cation 계 감량 촉진제를 사용하지 않으면 안된다.

* 감량가공처방 예(polyester/nylon 분할 극세사 직물의 alkali 감량)

NaOH(Flake)	10% o.w.f.
Neoret NCB(Nikka 化學)	5 g/l
욕 비	1 : 20
	100°C × 60 min
[결 과] 감량율 15% 分纖狀態 良好	
湯 洗	85°C × 20 min
	↓
soaping (anion 화)	
Biksen AG-25(Nikka 化學) 2 g/l	85°C × 20 min
Kayachelate-C-1000, K-1 1 g/l	
	↓
탕 세	
	↓
수 세	
	↓
중화	

* Denier가 相異한 섬유가 조합되어 있을 경우, 감량속도가 달라지기 때문에, 저농도의 NaOH를 사용하여, 시간을 길게 잡아 천천히 감량처리하는 편이 좋고, 연속감량보다는 batch 식 減量을 하는 것이 양호한 만점새를 얻기 쉽다.

5.3 염색공정

극세섬유의 염색성은, regular 纖度纖維와 다르기 때문에, 그에 알맞은 실용 염색조건을 확립할 필요가 있다. 즉, 섬유의 표면적 증가의 영향을 고려한 染料選擇과 염색조건의 설정이 특히 중요한다.

극세섬유직물의 염색에 있어서, 유의해야 할 문제점으로서는 다음 사항들을 들 수 있다.

- 균염성
- Build up 성
- 마찰얼룩, 부딪침, rope 구김
- 염색견뢰도

① 균염성

극세섬유를 사용한 編織物의 염색은, 앞에서 지적한 바와 같이, 다음 2가지 이유에서 염색얼룩이 나기 쉽다.

- 염착속도가 빠르다.
- 실가닥내의 單絲間 공극이 작기 때문에 염료가 섬유사이에 침투하기 어렵다.

따라서 실제 염색조건으로서는, 低溫度 영역에서 는 승온속도를 늦추고, 섬유 사이에 염료를 신속

균일하게 침투시키기 위하여, 양질의 균염제를 사용해야 할 것이나, 아와 같은 소재의 균염 목적으로, 어떠한 경우에도 두루 사용할 수 있는 획일적인 균염제는, 현재까지 시판된 바 없다. 그러나, 일부의素材에 대해서는, carrier 能을 가진 균염제가 효과적인 경우가 있다고 알려져 있다.⁸⁾

② Build up 성

극세섬유는同一 염착량일지라도, 염색물의發色性(겉보기 농도)은 섬유의纖度와 형상 및 단면형 등과 같은 표면상태에 따라 변화하는 사실은 이전부터 잘 알려져 있다. 극세섬유의 경우, regular 絲과 비교할 때 표면적인 대단히 넓기 때문에, 섬유표면에서의 반사광이 많아져서 염색물의 겉보기 색은 쉽게 된다.

絲의 纖度와 염착량, 겉보기 색감(色感)과의 관계를 그림 7에 나타냈다.

纖度가 가늘게 됨에 따라 겉보기의 색농도는 저하하고, 그 경향은 농색일수록 현저하다. 따라서, 0.7 denier의 극세사가 2.0 denier의 regular 纖度絲와 동등한 겉보기 농도를 나타내기 위해서는, 사용하는 염료량을 淡色에서 20~40%, 농색에서 70~120% 증가시킬 필요가 있다.

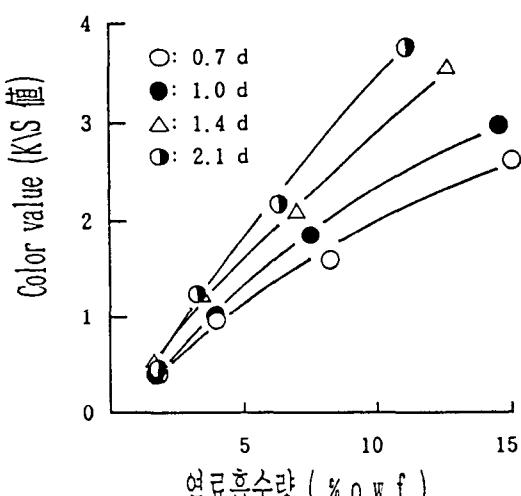


그림 7. 섬유의 염료흡수량과 염색물의 겉보기 농도.
[염색조건] C.I. Disperse Blue 73 (분자량 349)을 사용
염색장치: 하이구이 염색기
 $130^{\circ}\text{C} \times 60\text{ min}, 1:50$

③ 마찰열룩, 부딪침, rope 구김

극세섬유직물은 고밀도화 하기 때문에 염액의 판통성(貫通性)이 나쁘고, 염색시에 기포들이 빠지지 않고 크게 모여서, 공기 주머니 모양으로 부풀어 올라 풍선풀이 되기 쉬우며, 주행성불량을 초래하여 마찰열룩이라던지, 부딪침홀이 발생하기 쉽다. 염액의 순환속도와 布速을 빠르게 하면 포면마찰열룩이 생기기 쉽고, 부분 마찰열룩, 전면 마찰열룩을 일으켜 색상의 채도가 나빠진다.

또, 천이 너무 지나치게 부드럽기 때문에 주행성에 관련한 문제를 야기시키기도 한다. 이상에서 열거한 원인들을 고려하여, 1 batch 당 加工疋數를 소량으로 제한할 필요가 있다. 또, 그 대책으로서는 다음과 같은 사항들을 들 수 있다.

- 마찰열룩 방지제를 사용한다.
- 浴中 유연제를 사용한다.
- 염색기의 용량에 따라 넣는 疋數를 줄인다.
- 액량을 많이 늘인다.
- 나팔관과 nozzle의 직경을 넓힌다.
- 布速을 느리게 한다.
- 액의 循環回數를 줄인다.

④ 염색견뢰도

일반적으로 극세섬유 염색물은, 同色으로 보이는 regular 纖度의 염색품에 비하여, 염착량이 대단히 많기 때문에, 습윤견뢰도와 승화 및 iron 견뢰도 등은 0.5~1.0급 정도 저하는 것이 적지 않다. 그래서, nylon의 극세섬유는 특히 사용염료에 따라 습윤견뢰도가 현저히 저하하여, 실용상 문제로 대두되고 있다. polyester의 경우는, 원래의 견뢰도 level이 높기 때문에, 극세섬유화 해도 실용상 장해는 거의 없다. 그러나, 승화 및 iron 견뢰도에서 충분한주의가 필요하다.

또, 이러한 견뢰도의 개선에는, 염색 후 환원漂정의 강화화, 염료선택이 중요하다. 특히, polyester/nylon 분할 극세섬유직물의 경우, 분산염료와 산성염료를 사용한 二浴染色을 행하고, 산성염료의 고착처리를 하더라도 견뢰도 향상은 불가능하며, 오히려 분산염료만을 사용한 염색법을 권장하고 있다.⁷⁾

* 권장 reduction cleaning 병

Rongalite C

2 g/l

Amiladin D(Daiichi 工業製藥)	1 g/l
Formic acid	0.2 cc/l
비	1 : 20
온도, 시간	80~90°C × 20 min
Thiourea dioxide	6 g/l
NaOH(Flake)	4 g/l
Sunmorl RC-700(Nikka 化學)	1 g/l
비	1 : 20
온도, 시간	80~90°C × 20 min
＊ 권장 염료	
◦ 담색용 3원색	
Kayalon Polyester Yellow PAL-E	
Kayalon Polyester Red PAL-E	
Kayalon Polyester Blue PAL-E	
◦ 중담색용 삼원색	
Kayalon Polyester Yellow BRL-E	
Kayalon Polyester Red TL-E	
Kayalon Polyester Blue GL-E	
◦ 그외 권장 염료	
Kayalon Polyester Brill. Flavin GL-SF	
Kayalon Polyester Light Yellow 5G-S	
Kayalon Polyester Yellow HGL-SF	
Kayalon Polyester Yellow BRL-S2000	
Kayalon Polyester Brill. Orange HL-SF200	
Kayalon Polyester Yellow Brown 2RL-S	
Kayalon Polyester Scalet RL-SF	
Kayalon Polyester Red TL-SF	
Kayalon Polyester Red HL-SF	
Kayalon Polyester Blue BR-SF	
Kayalon Polyester Blue B-SF conc.	
Kayalon Polyester GL-SF	
Kayalon Blue E-TB	
Kayalon Sky Blue BL-S	
Kayalon Brill. Blue CLB-S200	
Kayalon Turq. Blue EX-SF200	
Kayalon Navy Blue GL-SF200	
Kayalon Navy Blue EX-SF200	
Kayalon Navy Blue EXN-SF300	
Kayalon Black EX-SF200	
Kayalon Black EXN-SF200	
(* 표시는 수출 전용품)	

注 1: 극세섬유를 배합 염색할 경우, 염료의 조합에 따라 내광견뢰도가 현저하게 저하는 것이 있다. 이 현상은, 염료의 섬유내 확산속도차에 의한 것과, 촉매적 퇴화(catalytic fade)에 의한 것으로 추정된다.

注 2: 극세섬유를 사용한 직물은, 염색 이후의 열처리에 의해 섬유표면으로 염료의 bleed가 일어나기 쉽다. 특히, 승화견뢰도가 낮은 염료의 경우, heat set와 加壓 press 및 iron 공정 등은 처리온도에 주의해야 할 필요가 있다.

5.4 마무리공정

극세섬유의 마무리가공으로서는, 柔軟가공, 帶電防止가공, 廢水가공, 吸汗防汚가공, 농색화가공, sleep 방지가공 등 여러가지 방지가공들이 있지만, 극세섬유 본래의 성질을 살리고 silk like 화 하면서, 부풀성과 알맞은 반발성, 평활성을 부여할 수 있는 urethane 변성 수지가공이라던지, silicone 變性 수지가공제를 사용하여 마무리가공 처리하는 것이 일반적이다.

만집새로는 超 soft 화, 기능적으로는 방오성, 발수성, 발유성, 대전방지성, 농색화, 可縫性 등을 개선해야 할 필요가 남아 있다. 극세섬유 직물은, 오염되기 쉽고, 염색견뢰도의 저하, 봉제시의 trouble 등, 금후의 발전을 위해서도 마무리가공 약제의 측면에서 시급히 대처할 필요가 있다.

6. Kuraray 社의 濃色化 技術開發

앞에서 언급해온 바와 같이, PET 극세섬유 직물들은 짙은 색으로 염색하기가 어렵다. 이러한 문제를 해결코자 한 연구들은 많으나, 여기서는 Kuraray 社의 Akaki 氏 등의 연구팀이 연구개발한 저온 plasma 가공기술을 특별히 소개하여, 독자 여러분들의 참고가 되게코자 한다.

6.1 Plasma 化學의 基礎

아주 높은 高溫이나 가속전자, 加速 ion 등의 energy를 物質에 加하면 중성물질은 電子, ion, radical로 解離한다. energy가 持續的으로 外部로부터 加해져서, 물질이 음전하와 양전하를 띤 荷電粒子 및 radical로 解離한 狀態를 plasma라 한다. 氣體放電은 電子의 가속 energy로서 物質을 解離시키는

것이고, 技術的으로 매우 容易하다.

Gas에 電場을 걸어주면, 기체속에 少量 存在하는 free electron이 加速되어 加速 energy를 획득한다. 低壓 glow 방전의 경우, 低壓이므로 分子間 거리가 常壓에 비해서 아주 멀고, 電子는 空間을 아주 멀리 운동할 수 있으며, 加速되어서 쉽게 10~20 eV의 energy를 획득한다.

이렇게 加速된 가속전자가 原子나 分子에 衝突하면 원자궤도나 分子軌道를 끊어서 電子, ion, radical 등과 같은 普通狀態에서는 不安定한 화학종으로 解離시킨다. 解離한 電子는 다시 전계가속을 받아서 또 다른 原子나 分子를 해리시키므로, gas 系는 급 속히 高度의 電離狀態(plasma gas)가 된다.

電界加速은 電荷를 띤 ion 種에도 미치지만, 질량이 전자에 比해서 壓倒的으로 크기 때문에 加速 energy는 그다지 생기지 않고, 中性인 radical은 전연 加速되지 않는다. 바꾸어 말하면, plasma의 특징은 電子만이 아주 빠른 高速運動을 해서 原子나 電子의 解離를 계속 유지시키면, 系의 질량주체인 ion이나 中性種들은 加速 energy(熱 energy)를 거의 가지지 않는 점이다.

6.2 저온 plasma 가공기술과 그 특징

저온 plasma 가공이란, 真空에 가까운 희박한 gas 분위기 속에서, 전극간에 고주파 전력을 付加하므로서 발생하는 plasma(電子, 分子, ion, radical 등이 混在한 전기적으로 中性인 gas)를 處理物 표면에 작용시켜 표면개질을 행하는 가공이다.

이 가공기술이 관심을 끄는 이유는 ①고부가가치가공, 省 energy, 無公害, dry process로서의 혁신적인 기술로 받아들여지고 있기 때문임과 동시에, ②극히 표면층에서만 개질이 일어나기 때문에, 섬유고분자가 固有로 가지고 있는 bulk로서의 여러가지 특성이 유지되는 특징, ③저온처리이기 때문에 融點이나 轉移點이 낮은 섬유고분자에도 適用이 가능한 점, ④plasma 응용의 특이성 때문에 從來에 없었던 새로운 구조와 성질을 가지는 섬유표면의 製造를 기대할 수 있는 점 등을 겸비하고 있기 때문이다.

저온 plasma 가공을 大別하면, 그림 8에 나타낸 바와 같이 「非重合性 gas plasma에 의한 plasma

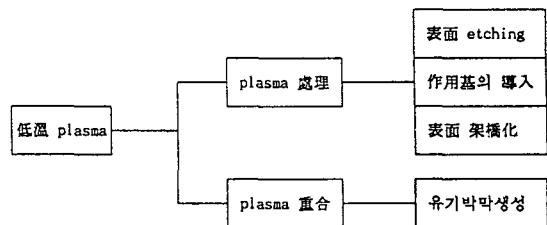


그림 8. 저온 plasma 가공의 분류.

처리와, 重合性 gas plasma에 의한 plasma 중합」의 2종류로 분류된다.

6.3 PET 섬유의 發色性

염색된 섬유에 태양광선을 쪼였을 경우, 눈에 들어오는 빛깔은, 섬유표면에서 반사된 正反射光(白色光)과, 섬유내부에서 염료에 흡수되고 난 殘餘反射光인데, 이 光을 학술적으로는 内部反射光(着色光)이라고 부르고, 우리들의 눈에 들어오는 빛은 이 두 종류의 混合된 着色光이다(그림 9 참조).

따라서 같은 量의 염료로 염색된 섬유일지라도 正反射光이 많을 경우는, 이 白色光에 의하여 着色光이 묽혀져 짙은 빛깔로 보여져 버린다.

이 正反射光 量은 섬유표면의 굴절률에 의존하고, 高屈折率일수록 증대한다. PET 섬유는 모든 섬유들 중에서 굴절률이 가장 큰 섬유 중의 하나로 알려져 있다. 이 때문에 끊임없는 염료의 개발과, 염색법의 개선에도 불구하고 충분한 농색(濃色)을 얻지 못하고 있는 것이 현실이다.

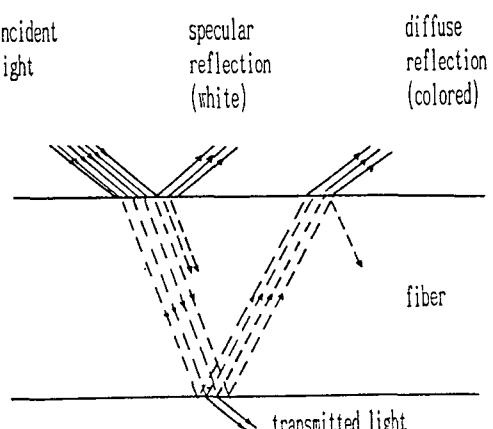


그림 9. Light reflection behavior of fiber.

6.4 PET 섬유의 粗面化에 의한 濃色化

자연계에는 지극히 정밀하고, 합리적인 粗面構造를 가진 생물이 있다. 어두운 밤에 날아다니면서 동물의 피를 빨아먹는 모기의 눈알이 바로 그러한 구조를 하고 있다.⁹⁾(그림 10 참조).

이 특이한 구조는 야행성 곤충들에 특유한 것으로서, 아주 약한 빛을 효율성 좋게 흡광하도록 되어 있는 천연의 신비스러운 구조라고 생각된다. 모기의 눈은 角膜表面의 높이와 간격이 모두 약 0.2 μm의 突起로 最密充填된 상태의 미세한 凹凸構造로 되어 있고, 이로 인하여 角膜表面의 굴절률이 저하되는 효과가 생겨나서, 빛의 표면 반사율이 현저하게 감소하게 된다는 사실이 과학적인 관찰결과로 알려져 있다.

PET 섬유의 표면을 조면화(粗面化)해서, 모기의 角膜과 동일하게, 可視光 波長帶(0.2~0.7 μm)의 凹凸構造로 변형시킬 수 있는 기술이, 최근 몇년간의 저온 plasma 처리기술의 발전에 따라 가능하게 되었다. 보통 PET 섬유에 plasma를 쪼이면, 섬유축에 직교하는 옆은 물결모양의 미세한 凹凸構造가 얻어지는 것도 알려져 있다.

SiO_2 미립자를 첨가한 PET 섬유의 경우는, SiO_2 미립자가 plasma를 차폐하기 때문에 입자에 가리워진 쪽은 etching되지 않고 남게 되어, 균일하면서도 미세한 表面 凹凸構造가 생겨나게 된다(그림 11 참조).

뿐만 아니라 보통 PET 섬유의 경우라도 그 표면에 collid 狀 SiO_2 의 미립자를 묻혀 놓은 다음에 plasma를 쪼여주면, 섬유 내부에 SiO_2 미립자를 内

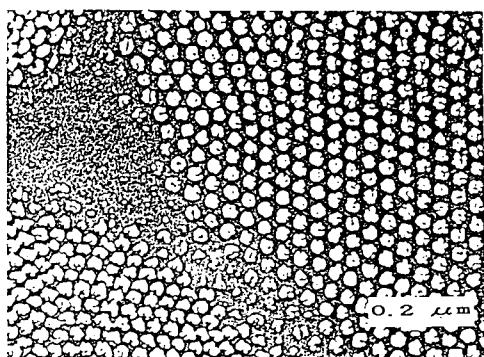


그림 10. Cornea surface of a night moth.

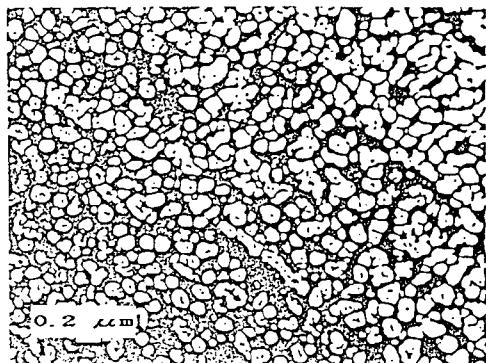


그림 11. Etching surface of fiber containing small particle on it.

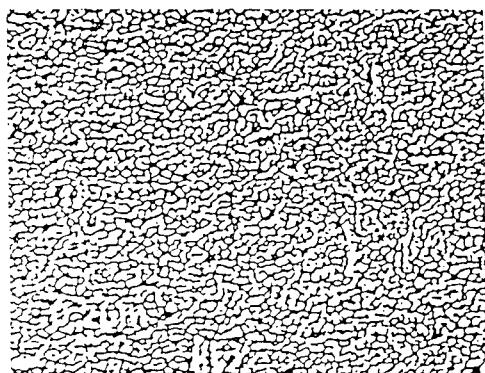


그림 12. Etching surface of fiber attached small particle on it.

部添加한 경우와 같은 모양의 表面凹凸構造가 생겨난다는 보고도 있으며, 이렇게 처리하면 한층 더 진한 濃色效果를 얻을 수 있다는 특허도 있다.¹⁰⁾(그림 12 참조).

Plasma 처리법으로 부연한 PET 섬유의 표면 凹凸構造는, 그 크기와 균일성이 모두 모기눈의 角膜 표면구조와 비슷하게 되어 있고, 얻어지는 濃色效果도 한층 강하게 나타난다. 특히, 미립자를 묻혀 준 다음에 plasma를 처리한 경우는, 섬유 표면에 크기가 큰 凹凸構造가 섞여서 나타나지 않는 관계로 해서, PET 섬유의 광택이 유지되면서 농색효과가 얻어지기 때문에 보다 선명하면서도 심도 있는 진한색이 된다고 추정된다.

Kuraray 社에서는, 근년에 이러한 방법으로 제조된 PET 섬유 상품에는 「Black Max」라는 상품명을

붙여 正裝用 服地로 시판하고 있다.

6.5 Plasma 重合에 의한 濃色化

“물에 젖은 자주고름은 한층 더 진하게 보인다”는 속담과 같이, 염색된 직물의 표면에, 低屈折率을 나타내는 물질로 아주 얇은 膜을 형성시켜 주면, 표면으로부터의 正反射光이 감소되기 때문에, 보다 짙은 색으로 보이는 것은 널리 알려져 있는 사실이다.

PET 섬유의 경우에도, 弗素계나 silicone 계, acryl 계 혹은 urethane 계 화합물들의 低屈折率 수지들을, 섬유표면에 아주 얇은 피막상으로 coating시켜주므로서, 濃色을 얻는 가공기술이 개발되어 있다(그림 13 참조).

보통 coating은 유화분산액을 塗布하는 방법으로 행해지고 있으나, 섬유표면에 균일한 두께의 薄膜層을 형성하기는 대단히 어렵다.

이 점에서 plasma 중합기술을 응용할 것 같으면, 균일한 얇은 膜을 설계대로의 두께로 coating할 수 있음으로서, 종래의 다른 방법들 보다도 더 현저한 濃色效果를 얻을 수 있다.¹¹⁾

박막 coating의 경우, 이론적인 계산에 의하면, coating되는 물질의 굴절율과 섬유의 굴절율에 따라서, 빛의 반사율이 최소가 되는 膜의 두께가 존재한다. silicone 系 重合膜의 경우, 100 μm 근방이

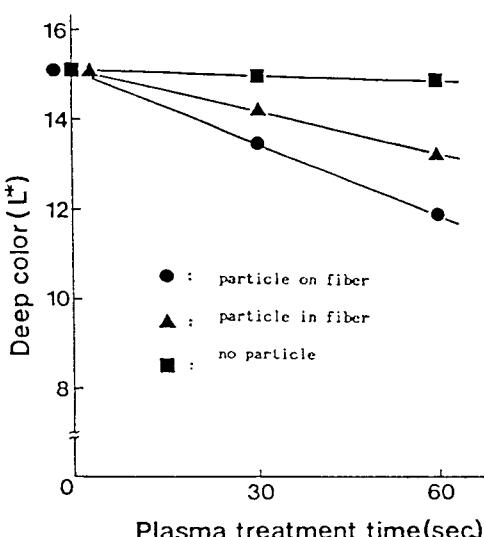


그림 13. Etching effect of silica particle.

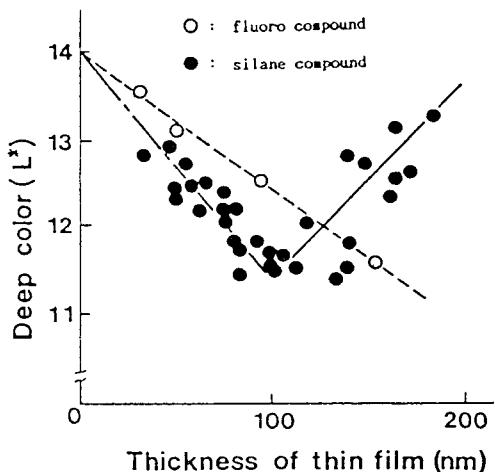


그림 14. Relationship between thickness of polymerization film and deep color (L^*).

최적 濃色效果가 나타나게 되고, 弗素系 重合膜의 경우는 膜의 두께가 보다 큰 값일 때 최적 濃色效果가 나타날 것으로豫想된다(그림 14 참조).

Plasma 중합에 의한 濃色加工은 粗面化에 의한 濃色加工과는 달라서, 가공에 의한 만짐새 변화가 없음으로, wool-like한 正裝服의 濃色加工에 채택되고 있다고 한다.

6.6 Plasma 重合에 의한 分산염료의 移行防止

PET 직물은 분산염료에 의하여 염색되고 있다. 분산염료로 염색된 PET 직물류를, polyurethane 등으로 透濕防水-coating이나, laminating한 제품들은, 분산염료가 polyurethane 층에 移行昇華하므로써, 제품의 汚染을 유발하고 있음은, 전문업체에 널리 알려져 있는, 해결하지 못하던 일들 중에 하나로서, 이러한 결정적인 문제 때문에 PET 직물은 透濕防水-coating 분야에 사용되지 못하고 있는 실정이다.

그러나, PET 계 직물류의 coating이나 laminating 중의 겉표면에, 각종 용해도 parameter를 가진 monomer를 plasma 중합해서, plasma 重合薄膜에 의한 분산염료의 移行昇華防止를 할 수 있다.

분산염료의 용해도 parameter(SP值)와, 먼 SP值를 가지는 monomer에 의한 plasma 重合薄膜은, 분산염료의 移行昇華防止效果가 크다.

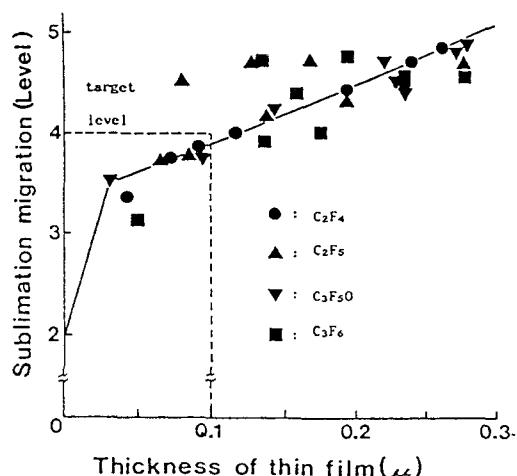


그림 15. Relationship between thickness of polymerization film and level of sublimation migration.

移行昇華防止效果가 큰 弗素계 중합막의 경우, 막 두께 0.1 μm 로서 실용상 문제가 없는 정도가 되고 상품화할 수 있다고 알려져 있다⁴⁾(그림 15 참조). 이상에서 간략히 적은 바와 같이, 저온 plasma

처리기술은, 濃色化 加工과 光干涉으로 多樣하게 發色하는 特殊發色化技術 등, 최근 수년 동안의 눈부신 발전을 거듭하고 있으나, 實用面에서 고찰해 보면, 真空技術과 電子技術, 그리고 纖維化學技術의 종합된 연구결과가 調和를 이루어야만 비로소 공업화할 수 있게 된다는 것을 添言해, 우리 모두가 함께 분발하여, 섬유기술 고도화에 이바지 하고자 소리쳐 본다.

참고문헌

1. Shinya Ito. 染色工業, **28**, No. 1, p. 2 (1980).
2. 日本化薬(株), 新合纖の染色, TI-567 (J).
3. J. Soc. Dyers Colourists, **60**, 93 (1944).
4. 日本纖維機械學會誌, **31**, 209 (1978).
5. 染色工業, **25**, 407 (1977).
6. 安倍, 國信, 廣田, 纖維加工 **31**, 335 (1979).
7. 北村, 加工技術, **27**, No. 5, 66 (1992).
8. Ibid., **27**, No. 5, 69 (1992).
9. C. G. Bernhard, Endeavor, **26**, 79 (1967).
10. Kuraray: 特開 昭 59-16347.
11. Kuraray: 特開 昭 1-92478, 1-111072.