

常壓 低溫 플라즈마 前處理한 폴리아미드系 織物의 色濃度

李文澈

慶星大學校 理科學 衣類學科
(1993. 5. 20 접수)

Color Depth of Polyamide Fabrics Pretreated with Low-Temperature Plasma under Atmospheric Pressure

Mun Cheul Lee

Department of Clothing and Textiles, Kyungsoong University, Pusan 608-736, Korea
(Received May 20, 1993)

Abstract—Wool, silk and nylon 6 fabrics were treated with low-temperature plasma under atmospheric pressure of acetone/argon or helium/argon for 30 and 180 sec, and then dyed with leveling type acid dye, C.I. Acid Red 18 and milling type acid dye, C.I. Acid Blue 83. In spite of short time of the plasma treatment for thirty seconds, the color depth of wool fabrics was increased remarkably with both of the plasma gases, acetone/argon or helium/argon and with the kinds of dyes i.e., leveling type or milling type. But the atmospheric low-temperature plasmas did not increase the depth of silk and nylon 6 fabrics dyed with both of the acid dyes regardless of the treated time and plasma gases. It seems that low-temperature plasma by atmospheric-pressure discharge is effective for improvement of dyeing of wools as is the same way with the low-temperature plasma by glow discharge. The kinds of plasma gases and treated time did not influence the depth of wool fabric pretreated with the atmospheric low-temperature plasmas.

1. 緒 言

고체표면의 물리적, 화학적 성질이 접착성, 젖음성, 내마모성, 내충격성 및 빛의 반사 등에 중요한 역할을 다 한다는 것은 잘 알려져 있다. 고분자 표면을 개질하는 유용한 기술로서 글로우 방전에 의한 저온 플라즈마 처리에 최근 관심이 집중되어 왔다.^{1,4)}

前報^{5,7)}에서 著者 등은 O₂ 및 CF₄ 低壓 glow 放電에 의한 저온 플라즈마 처리가 羊毛의 染色速度를 증대시키고, 染色初期에 보여지는 barrier 效果를 감소시키며, 특히 밀링型 酸性染料 染色時 飽和染色量이 현저히 增大하였다는 것을 보고하였다.

그러나 글로우 放電 플라즈마에서는 低壓下(1 torr 以上)에서의 처리로 인하여 장치비용이나 재현성의

면에서 몇 가지 문제점을 내포하고 있어 섬유가공에의 실용화가 그다지 진전되고 있지 않다.

최근 Okazaki 등^{8,9)}에 의해 常壓下에서도 저온 플라즈마가 발생된다는 것이 보고되어 있으며, 주로 薄膜이나 고분자 재료의 표면개질에 따른 발수성제어 효과에 대하여 검토하고 있다. 또한 前報¹⁰⁾에서 常壓 저온 플라즈마 처리양모 및 PET 직물의 표면특성이 저압 글로우 방전 플라즈마 처리의 그것과 거의 같은 거동을 나타낸다는 것이 ESCA 분석으로부터 명백히 밝힌 바 있다.

이 연구에서는 상압 저온 플라즈마 처리에 의한 염색성 향상을 도모하고자 헬륨/알곤, 아세톤/알곤 常壓 低溫 플라즈마 처리한 羊毛, 絹 및 나일론 織物을 均染型 酸性染料 및 밀링型 酸性染料로 염색

하여, 그 염색거동에 미치는 基質의 종류 및 플라즈마 처리의 영향을 色濃度の 변화로부터 검토하였다.

2. 實驗 方法

2.1. 試料 및 常壓 低溫 플라즈마 處理

羊毛 트로피칼 絹 하부다에 및 나일론 6 태피터의 폴리amide계 직물을 실험용 시료로 하였다. 이들 시료는 모두 염색시험용 白布로서 Fig. 1에 나타낸 장치를 사용하여 常壓下에서 헬륨/알곤 혹은 아세톤/알곤 가스로 30초 및 180초간 저온 플라즈마 처리하였다. 처리는 常壓下에서 연속적으로 행하여 지도록 하였으며, 반대하전을 가진 1쌍의 전극은 각각 誘電層을 갖도록 하였다. 불활성 가스인 헬륨 혹은 알곤은 플라즈마 반응장치에 가스 도입관을 통하여 연속적으로 공급되도록 하였다. 가스 도입부의 상세한 내용은 前報¹⁰⁾에 記述하였다. 플라즈마 장치내부에는 외부로부터 공기가 장치내부로 흘러 들어오지 못하도록 적당히 조절된 약간 높은 압력을 유지하도록 하여 전극상에 놓여 있는 試料를 上壓下에서 플라즈마 처리를 행하였다. 처리조건은

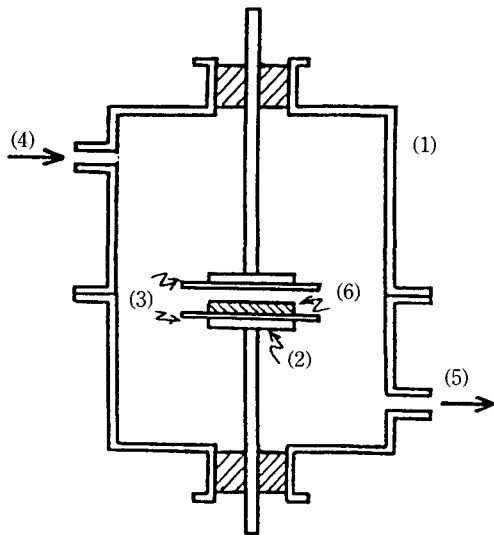


Fig. 1. Equipment for atmospheric low-temperature plasma treatment.
 (1) reaction chamber, (b) brass-electrode, (3) dielectric coated-layer, (4) gas inlet, (5) gas outlet, (6) specimen.

前報¹⁰⁾에 記述한 바와 같다.

2.2. 染料

실험에 사용한 염료는 均染型 酸性染料 C.I. Acid Red 18과 밀링型 酸性染料 C.I. Acid Blue 83로서 特級試藥(日本 Tokyo kasei製)을 그대로 사용하였다.

2.3. 染色

常壓 저온 플라즈마 처리한 양모, 견 및 나일론 직물 약 0.2~0.5 g을 각각 미리 물에 충분히 적신 후 염욕에 투입하였다. 염욕은 인산2수소칼리(KH₂PO₄, 0.1 mol/l)와 인산수소2나트륨(Na₂HPO₄, 0.1 mol/l)의 완충용액에서 C.I. Acid Red 18에 대해서는 pH 4.5로, C.I. Acid Blue 83에 대해서는 pH 5.5로 조정하였다.

염색농도 2% o.w.f., 욕비 1:150의 염욕에서 염류를 첨가하지 않은 상태에서 소정의 온도와 시간 동안 염색하였다. 또한 색농도의 비교를 위하여 미처리 시료에 대해서도 위와 같은 방법으로 염색하였다.

2.4. 測 色

미처리 및 常壓 저온 플라즈마 처리한 양모, 견 및 나일론 染色布의 색농도를 Macbeth Color Eye MS-2020를 사용하여 D₆₅ 광원, 10° 시야에서 측색한 후, CIELAB 表色系中 L* 및 ΔE*_{ab}는 다음 식에 따라 계산하였다. L* 값은 색농도의 증가와 더불어 감소하고, ΔE*_{ab}는 미처리 염색물과 비교한 色差를 나타내고 있다.

$$L^* = 116(Y/Y_n)^{1/3} - 16$$

여기서, X/X_n, Y/Y_n 및 Z/Z_n는 어느 것도 0.008856보다 크며, Y_n=100로 한다.

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

또한 C.I. Acid Red 18은 520 nm, C.I. Acid Blue 83에 대해서는 580 nm에서 最大 吸收波長을 나타내는 反射率을 측정하여 다음의 Kubelka-Munk 식에 의해 K/S 값을 계산하였다.

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

여기서, R: 反射率, K: 吸光係數, S: 散亂係數이다. 아세톤/알곤 및 헬륨/알곤 가스로 常壓下에서 30秒 및 180秒間 저온 플라즈마 처리한 양모, 견 및 나일론 직물을 미리 뜨거운 증류수에 충분히 적신 후 균염형 산성염료인 C.I. Acid Red 18과 밀링형 산성염료 C.I. Acid Blue 83으로 염색한 경우의 색농도 파라미터의 변화를 각각 Table 1 및 2에 나타내었다. 염색은 완충용액(pH 4.5 및 5.5)으로 調整된 染浴中에 시료의 종류 및 염료에 따라 적당한 온도 및 시간에서 행하였다.

먼저 양모염색에 있어서 色濃度에 관련하는 ΔE^*_{ab} 및 K/S 값은 균염형 혹은 밀링형 염료의 종류에 관계없이 아세톤/알곤 혹은 헬륨/알곤의 플라즈마 가스 어느 것도 미처리에 비하여 현저히 증대하였으며, 균염형 염료의 쪽이 보다 색농도 증대효과가 높게 나타났다. 이는 前報¹¹⁾에서 밝힌 O₂ 및 CF₄

가스에 의한 글로우 방전 저온 플라즈마 처리 양모직물의 염색거동과 비슷한 결과를 보여주고 있다. 또한 兩 플라즈마 처리 모두 비슷한 K/S 값을 나타내고 있어 플라즈마 가스의 종류에 따른 효과의 차이는 없다고 여겨진다. 플라즈마 처리시간에 있어서는 아세톤/알곤 30초간의 처리가 180초에 비하여 약간 높은 K/S 값을 나타내고 있으나, 全般的으로 보아 兩 플라즈마 어느 경우도 처리시간에 따른 K/S 값의 차이는 그다지 보여지지 않았다. 따라서 30초의 단시간의 常壓 저온 플라즈마 처리임에도 불구하고 K/S 값의 현저한 증대효과를 나타낸다고 생각되어진다. 이러한 결과는 常壓 저온 플라즈마 처리에 의해서도 미처리 양모염색에 보여지는 barrier 효과가 감소한다는 것을 시사하고 있으며, Leeder 등^{12,13)}이 지적한 바와 같이 양모에의 염료침투는 epicuticle 표면으로부터의 세포내 확산이 아니라 스케일 사이

Table 1. Changes in color depth of polyamide fabrics dyed with C.I. Acid Red 18 after pretreatment with low-temperature plasma under atmospheric pressure

Plasma treatment	Wool tropical			Silk habutae			Nylon taffeta		
	L*	ΔE^*_{ab}	K/S	L*	ΔE^*_{ab}	K/S	L*	ΔE^*_{ab}	K/S
Untreated	51.01	—	8.37	68.94	—	1.49	70.59	—	1.27
Aceton/argon									
30 sec	43.01	15.91	23.52	69.76	1.71	1.33	67.65	5.30	1.74
180 sec	43.94	11.22	19.85	68.35	1.34	1.61	70.00	1.05	1.35
Helium/argon									
30 sec	44.59	13.53	21.43	68.30	1.39	1.62	65.55	9.66	2.25
180 sec	42.71	13.67	22.38	68.06	1.63	1.65	68.21	4.49	1.66

Dyeing was carried out at 70 °C for 30 min in wool and silk, and for 60 min in nylon fabrics.

Table 2. Changes in color depth of polyamide fabrics dyed with C.I. Acid Blue 83 after pretreatment with low-temperature plasma under atmospheric pressure

Plasma treatment	Wool tropical			Silk habutae			Nylon taffeta		
	L*	ΔE^*_{ab}	K/S	L*	ΔE^*_{ab}	K/S	L*	ΔE^*_{ab}	K/S
Untreated	32.56	—	14.94	37.91	—	13.90	40.93	—	10.44
Aceton/argon									
30 sec	29.35	5.37	20.02	39.76	2.96	12.39	41.36	4.43	9.11
180 sec	29.17	5.26	19.85	37.98	0.84	13.55	44.05	7.44	7.66
Helium/argon									
30 sec	30.20	4.68	19.26	39.14	1.92	12.95	40.38	3.32	10.18
180 sec	28.49	6.98	21.64	38.87	1.29	13.26	41.31	1.09	9.85

Dyeing was carried out at 80 °C for 60 min in wool, 50 °C for 30 min in silk, and 90 °C or 60 min in nylon fabrics.

의 세포간 접합물질을 통하여 이루어진다는 것이 지배적인 견해이다. 그러므로 상압 저온 플라즈마 처리는 endocuticle의 표면 혹은 스케일간 접합물질 (Cell Membrane Complex)을 이완시켜, 그 결과 염색성의 향상에 기여하는 것이라 생각되어 진다.

한편, 견 및 나일론 직물의 염색결과를 살펴보면 균염형 산성염료 염색에 있어서 아세톤/알곤 및 헬륨/알곤 상압 플라즈마 처리 어느 것도 전에 비하여 나일론의 플라즈마 처리효과가 다소간 나타나고 있으며, 특히 나일론의 경우 兩 플라즈마 모두 단시간 처리의 쪽이 색농도 증대의 효과가 큼을 알 수 있다.

그러나 밀링형 산성염료인 C.I. Acid Blue 83으로 염색한 경우 견이나 나일론 직물의 K/S 값은 常壓 저온 플라즈마 처리한 것이 미처리에 비하여 兩 플라즈마 어느 경우도 플라즈마 처리시간에 관계없이 모두 감소하고 있다. 이와 같이 견이나 나일론 직물에 대하여 염료나 플라즈마 가스의 종류에 관계없이 常壓 저온 플라즈마 처리효과가 그다지 나타나지 않는 것은 이들의 표면구조가 매끄럽고 양모에서 보여지는 상압 저온 플라즈마 처리에 의한 표면 스케일의 구조이완의 가능성은 기대할 수 없는 것 등에 기인한다고 여겨진다.

Fig. 2는 常壓 저온 플라즈마 처리한 양모직물을 균염형 산성염료 C.I. Acid Red 18로 염색한 경우의 염색온도에 따른 색농도 변화를 나타낸 것이다. 또한 밀링형 산성염료인 C.I. Acid Blue 83으로 염색한 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

C.I. Acid Res 18의 염색의 경우 70°C 이상의 온도에서는 플라즈마 처리한 시료가 미처리에 비하여 현저한 색농도(K/S 값)의 증대를 보이고 있다. 그러나 50°C 이하의 온도에서는 미처리, 常壓 저온 플라즈마 처리시료 어느 것도 비슷한 K/S 값을 나타내고 있으며, 60°C에 이르러서는 플라즈마 가스와 처리시간에 상당한 차이를 보이고 있다. 예전대 兩 플라즈마 가스 모두 180초간 처리한 것이 30초의 것보다 높은 K/S 값을 보이고 있다. 이는 플라즈마 처리시간이 길어짐에 따라 양모 섬유표면에서의 etching 효과가 증대하고 있다고 생각되어 진다.

이에 비하여 밀링형 염료인 C.I. Acid Blue 83에서는 全 染色濃度 範圍에 걸쳐 저온 플라즈마 처리한 것이 미처리보다 약간 높은 색농도를 나타내고 있

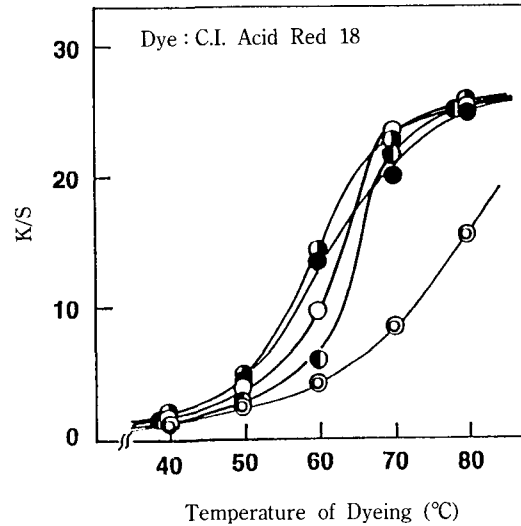


Fig. 2. Relationship between K/S and temperature of dyeing of wool treated with atmospheric low-temperature plasmas. Dyeing was carried out with C.I. Acid Red 18 for 30 min. Untreated (◎); acetone/argon, 30 sec (○); acetone/argon, 180 sec (●); helium/argon, 30 sec (◐); helium/argon, 30 sec (◑).

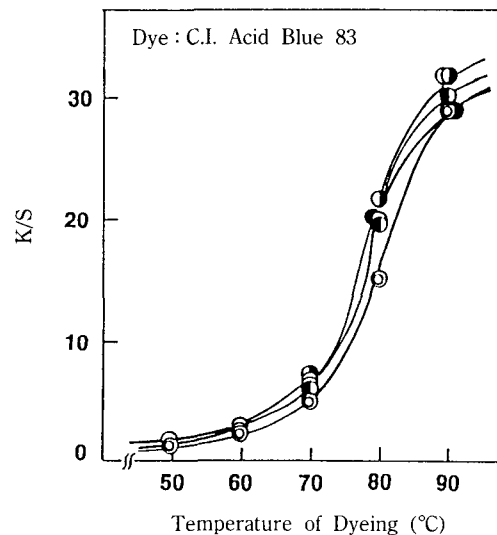


Fig. 3. Relationship between K/S and temperature of dyeing of wool treated with atmospheric low-temperature plasmas. Dyeing was carried out with C.I. Acid Blue 83 for 60 min. Untreated (◎); acetone/argon, 30 sec (○); acetone/argon, 180 sec (●); helium/argon, 30 sec (◐); helium/argon, 30 sec (◑).

으나, 온도에 따른 색농도의 차는 그다지 크지 않다. 균염형과 밀링형 산성염료의 이러한 K/S 값 증가의 차이는 低溫 글로우 방전 플라즈마 처리한 양모직물의 염색성¹¹⁾과 비슷한 거동을 나타내고 있다. 그러므로 常壓 저온 플라즈마 처리에 의해 일어나는 구조이완은 분자량이 큰 밀링형 염료보다 분자량이 보다 작은 균염형 염료에 보다 유리하게 작용하는 것이라 생각되어 진다.

4. 結 論

羊毛, 絹 및 나일론 織物에 아세톤/알곤 및 헬륨/알곤 가스로 30초 및 180초간 常壓下에서 저온 플라즈마 처리한 후, 균염형 및 밀링형 산성염료로 염색하였다. 염색물의 표면의 색농도를 측정하여 염색성에 미치는 플라즈마 가스, 처리시간, 기질의 종류 및 염색온도의 영향을 조사하여 다음의 결과를 얻었다.

1. 兩 플라즈마 가스에 의한 常壓 저온 플라즈마 처리한 양모직물의 색농도는 30秒의 단시간 처리에서도 현저히 증대하였으나, 견 및 나일론 직물에서는 플라즈마 가스의 종류나 처리시간에 관계없이 색농도는 거의 증대하지 않았다. 이러한 결과로부터 常壓 저온 플라즈마 처리에 의한 양모의 염색거동은 低溫 글로우 방전에 의한 저온 플라즈마 처리한 양모의 그것과 비슷하였다.

2. 양모직물의 常壓 저온 플라즈마 처리에서 플라즈마 가스의 종류와 처리시간은 색농도에 그다지 영향을 미치지 않았다.

3. 40~90 °C의 염색온도 범위에서 염색한 常壓 저온플라즈마 처리 양모직물의 색농도는 균염형 염료의 쪽이 밀링형 염료에 비하여 보다 높게 나타났다.

參考文獻

1. K. S. Gregorski and A. E. Pavlath, *Text. Res. J.*, **50**, 42 (1980).
2. R. R. Benerito, Y. L. Ward, D. M. Soignet and O. Hinojosa, *Text. Res. J.*, **51**, 224 (1981).
3. J. Ryu, T. Wakida and T. Takagishi, *Sen-i Gakkai-shi*, **47**, 612 (1991).
4. 後藤得樹, 脇田登美司, 太田泰史, *織學誌(日本)*, **48**, 133 (1992).
5. M. Lee, J. Ryu, T. Wakida and Y. Sato, *Chem. Express*, **7**, 241 (1992).
6. 柳長美, 河村晴夫, 脇田登美司, 李文澈, *織學誌(日本)*, **48**, 213 (1992).
7. 李文澈, 脇田登美司, *織學誌(日本)*, **48**, 699 (1992).
8. M. Kogamo, S. Kanazawa and S. Okazaki, *Dry Process*, **10**, 102 (1988).
9. S. Okazaki and M. Kogamo, *Kogyo Kanetsu*, **27**, 5 (1992).
10. T. Wakida, S. Tokino, S. Niu, H. Kawamura, Y. Sato, M. Lee, H. Uchiyama and H. Inagaki, *Submitted to Textile Res. J.*
11. 배소영, 이문철, *한국염색가공학회지*, **24**(2), 22 (1992).
12. J. D. Leeder, J. A. Rippon and D. E. Rivett, *Pro. of the 7th Wool Text. Res. Conf.*, **4**, 312 Tokyo (1985).
13. J. D. Leeder, J. A. Rippon, F.E. Rothery and I. W. Stapleton, *ibid.*, **5**, 99 (1985).