

〈研究論文(學術)〉

Plasma polymerization에 의한 PET 織物の 深色化에 관한 研究

조 환, 김한기*, 장병을*, 이광우**, 조인솔***, 허만우****

영남대학교 공과대학 섬유공학과

*감울기술연구소 제2연구실

**상주산업대학 의상디자인학과

***영남공업전문대학 염색과

****경북산업대학 섬유공학과

(1993년 8월 27일 접수)

A Study on the Bathochromic of Poly(Ethylene Terephthalate) Fabrics by Plasma Polymerization

Hwan Cho, Han-gi Kim*, Byung-Yul Chang*, Kwang-Woo Lee**,
In-Sul Cho***, Man-Woo Huh****

Department of Textile Engineering, College of Engineering, Yeung Nam University

**The R & D Lab. 2, Kabool Research Center*

***Department of Clothing and Design, Sang Joo Sanup University*

****Department of Coloration, Yeung Nam Junior College of Tech.*

*****Department of Textile Engineering, Kyungpook Sanup University*

(Received August 27, 1993)

Abstract—Plasma polymerization in prepared glow discharge was carried out to improve the bathochromic of dyed PET fabrics by using silicon containing vinyl monomer in plasma polymerization equipment which consists of a pair of electrodes was connected to the 13.56MHz RF generator. The optimum condition for the bathochromic effect was investigated on various plasma polymerization parameters. By plasma polymerization used silicon containing vinyl monomer, the bathochromic of dyed PET fabrics was very enhanced. The optimum conditions on this equipment were as follows ; electrode distance : 3cm, discharge output : 60W, gas pressure : 0.3 Torr, monomer flow rate : 30cm³/min. plasma polymerization time : 60sec. The apparent strength of plasma polymerized PET fabrics was increased about 40~47% with decreasing about 3 of L value.

1. 서 론

제품의 고부가가치화와 처리공정에서의 절수, energy절약 및 환경공해 예방에 관한 문제들은 섬유가공공정에 있어서 연구되어야 할 중요한 과제 들임은 주지의 사실이다.

특히, 소비자의 기호가 섬유제품의 다양화, 고급 화되어지고 산업의 국제분업화가 진행되고 있는

지금 혁신적인 기술개발의 요망에 부응될 가능성이 있는 기술의 하나로서, 저온건식가공 및 energy절약 등 공정상의 많은 매력을 가진 것으로 알려져 있는 저온 plasma에 대한 연구 개발이 활발히 진행되고 있다.^{1~4)}

전기공학적 분야로만 취급된 방전현상이 고분자 재료에 적용되어 표면의 극히 얇은 층의 작용기 도입을 위한 수단인 됨으로서 저온 plasma의 유용

성은 널리 인식되었다.³⁾

최근에는 전자공학과 진공공학의 발달에 힘입어 저온 plasma의 섬유가공에 대한 응용이 한층더 증진되었으며 특히, PET직물의 단점들을 보완하기 위한 방법으로 Black염색물의 심색화와 견뢰도의 개선, 친수성, 대전방지성 등의 표면특성개질을 위한 노력과 연구가 활발히 진행되고 있어 실로 기대되는 바 크다.^{5~10)}

따라서, 본 연구에서는 PET직물의 심색화를 목적으로 당 연구실에서 試作한 내부 전극형 저온 plasma중합장치로 PET직물을 silicone계 vinyl monomer로서 저온 plasma중합 처리하여 plasma중합시에 각 parameter에 따른 농색효과의 최적조건을 찾고 SEM에 의한 표면형태 관찰, FT-IR에 의한 표면구조분석과 몇가지 물성들을 연구·검토하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

흑색으로 염색된 제일합섬(주)제 PET평직물[경

사(75/36 semidull), 위사(75/36 semidull)]과, 선경(주)제 흑색으로 염색된 PET평직물[경사(150/48), 위사(150/48)]을 각각 길이 15cm×40cm로 잘라서, 50°C의 열풍건조기 내에서 3시간 동안 건조시킨 다음, desiccator내에서 24시간 이상 방치하여 향량화시킨 후, 시료로 사용하였다.

Monomer는 silicone계 vinyl monomer 1급시약을 온도 55°C, 압력 60mmHg에서 감압증류하여, 탈기한 후 사용하였고, Ar gas와 O₂ gas는 99.99% 시판품을 그대로 사용하였다.

2.2 실험장치

13.56MHz의 RF-generator가 장착된, 試作機(1號) (Fig. 1) glow-discharge polymerization system을 사용하였고, 공업적으로 응용할 수 있는 가장 가까운 data를 얻기 위하여 극판의 크기를, 다른 실험 장치들에 비해 크게 하였으며, 음극판의 온도 상승에 따른 실험오차 발생을 방지하기 위하여 냉각수를 순환 공급하였다. 실험장치의 제원은 다음과 같다.

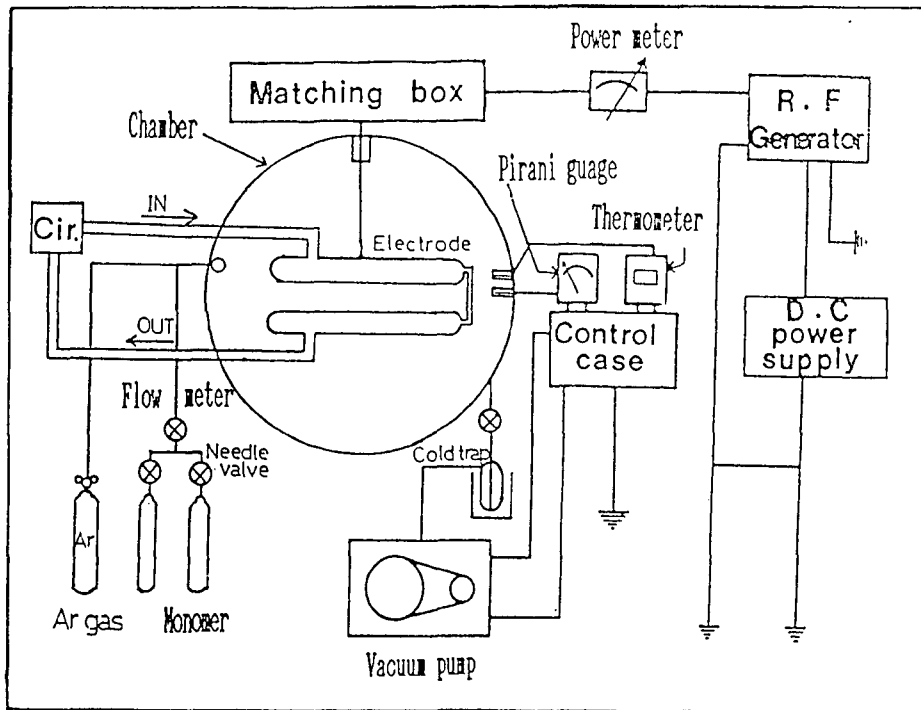
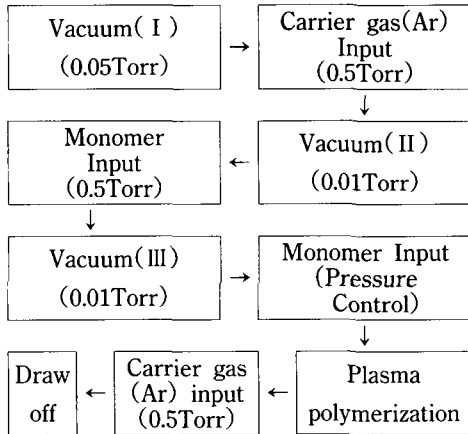


Fig. 1. Schematic diagram of capacitively coupled plasma polymerization apparatus.

Reactor type : Cylindrical chamber
 Reactor volume : 0.3cm³(130 liter)
 Electrode mode : Capacitively coupled electrode
 Electrode size : 175mm×430mm×3mm
 Vacuum pump capacity : 200Liter/min.
 Vacuum gauge : Pirani gauge
 Mass flow controller : Max. 300cm³/min.(Nupro Co.)

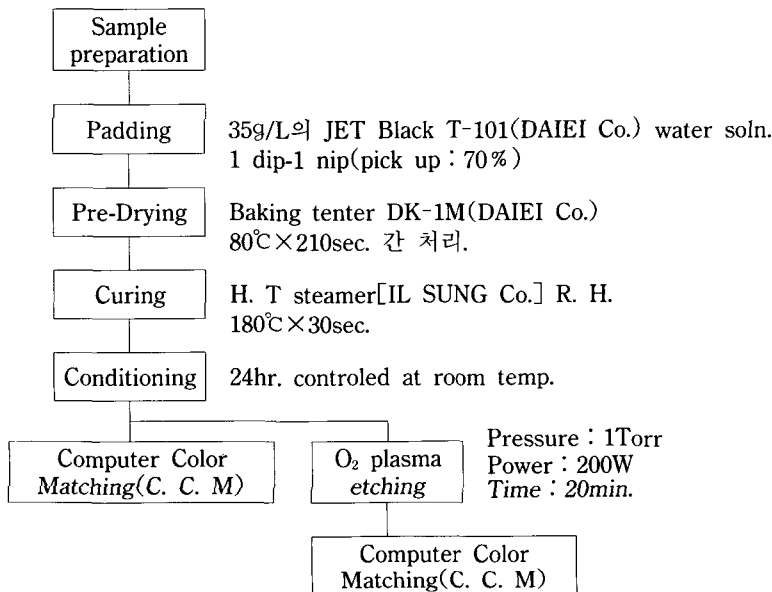
2.3 실험방법

2.3.1 Plasma 重合方法



- 1) 장치내를 5×10^{-2} Torr까지 감압하고, carrier gas(Ar)를 5×10^{-1} Torr까지 주입한 상태에서 15분간 배기한 후, 다시 1×10^{-2} Torr까지 배기하였다.
- 2) Monomer를 포화증기압으로 5×10^{-1} Torr까지 氣相으로 도입한 상태에서, 15분간 배기한 후, 다시 1×10^{-2} Torr까지 배기하였다.
- 3) Monomer를 다시 도입하여 소정의 압력으로 조절 후, monomer를 계속 도입하는 상태에서 13.56MHz의 고주파 전력을 印加하여 소정 시간 중합하였다.
- 4) 중합이 끝난 후, carrier gas(Ar)를 5×10^{-1} Torr까지 주입한 상태에서, 10분간 배기한 후, 다시 1×10^{-2} Torr까지 배기하였다.
- 5) 처리된 시료의 미반응 monomer와 잔존 oligomer를 제거하기 위하여, Werner Mathis Z-F type 염색 시험기를 사용하여 욕비(1:30)에서 soaping제(Ekaline-F: 2g/L)를 넣고, 60°C 증류수에서 30분간 수세하였다.
- 6) 이 시험장치에서, plasma중합 중 계내의 온도는 50°C 미만이었으며, plasma 조사시간 80 sec. 이하의 일반적인 처리조건에서 온도 상승은 30°C 미만으로 하였다.

2.3.2 저굴절을 수지처리 방법



2.3.3 SEM에 의한 표면관찰

미처리시료, plasma중합한 시료, 중합 후 수세한 시료를 감압하에서 Au-coating하여 日本電子(株) 製 Scanning Electron Microscope JSM-T 200으로 촬영하였다.

2.3.4 FT-IR 분석

FT-IR spectrophotometer[DIGILAB FTS-20/80, 日本 分光工業(株)]를 사용하여, plasma중합하기 전의 monomer와 중합후 생성된 polymer의 구조를 분석하였다.

2.3.5 심색성 측정

시료의 심색도를 측정하기 위하여 Computer Color Matching System(C. C. M)을 이용하여, 400 nm~700nm 사이의 가시영역에서 L, a, b, ΔE 값 과 반사율 및 K/S값을 각각 측정하였고, L value를 심색도의 척도로 삼았다.^{11,12)}

2.3.6 견뢰도 측정법

세탁견뢰도는 KS K 0430 A-2법으로, 일광견뢰도는 KS K 0700법으로, 그리고 승화견뢰도는 KS K 0651 4-2법으로 각각 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Plasma중합장치의 전극간 거리와 심색효과

Fig. 2는 gas의 압력 0.08Torr, 방전출력 300W, 중합시간 150sec., monomer 유량 35cm³/min.의 조건으로 plasma중합시켰을 때, 전극간 거리에 따른 심색도 L value를 plot한 것이다.

Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이 전극간 거리가 3cm가 될 때까지는 L value가 낮아지나, 그 이상에서는 오히려 L value가 높아지는 경향이 있는 것으로 보아, 전극간 거리에 있어서는 3cm일 때가 가장 심색효과가 좋은 것을 알 수 있다.

이는 Paschen curve $V_s=f(p \cdot d)$ 의 식^{13~15)}에서 볼 때 압력(p)을 일정하게 했을 경우 절연 파괴 전압 V_s 는 전극간 거리(d)에 따라서 minimum breakdown voltage인 $(pd)_{min}$ 를 갖게 되는데, 이 실험에서는 $(pd)_{min}$ 는 3cm일 때인 것으로 추정된다. 즉 d=3cm에서 가장 효율적인 전계를 받은 전자와 이온이 크게 가속되어, 도입된 monomer분자의 전

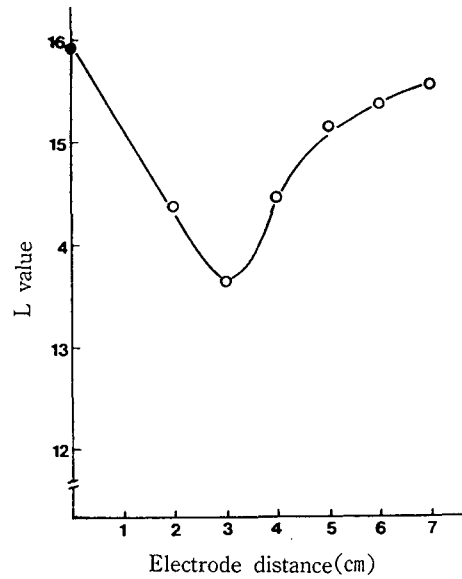


Fig. 2. Plot of L value of plasma polymerized PET fabrics against electrode distance : discharge output : 300 watt, pressure : 0.08Torr, flow rate : 35cm³/min., time : 150sec.

리, 해리, 여기의 확률²²⁾을 높여 중합속도가 증가되어, 섬유표면에 막을 형성하고 이 형성된 막이 반사방지막의 역할을 함으로서 심색효과가 향상된 것이라 생각된다.

한편 3cm 이상에서는 L value가 높은 것은, 일정 압력내에 전극간 거리가 멀어짐에 따라 막의 두께가 얇아진 것에 기인한 것이라 생각되며, 전극간 거리가 3cm보다 가까워졌을 경우는, 중합속도가 빨라져 중합막이 너무 두꺼워진 것에 기인한 것이라 생각된다. 또한 이는 Osada 등¹⁶⁾이 보고한 중합속도와 전극간 거리와의 관계에서, 전극간 거리는 방전출력과 같은 효과를 가지며, 전극간 거리가 짧아짐에 따라 중합속도의 증대와 함께 분말상 중합체가 생성된다는 결과와 잘 일치하고 있다.

3.2 Monomer gas의 압력과 심색효과

Fig. 3는 극간거리 3cm, 방전출력 60W, 중합시간 40sec., monomer 유량 25cm³/min.에서 plasma 중합시킬 때 공급한 monomer gas의 압력에 따른 L value를 plot한 것이다.

Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이, 압력이 증가함에 따라서 0.3Torr까지는 L value가 급격히 감

소하고 있으나, 그 이상의 압력에서는 다시 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이것으로 보아 압력에 따른 L value의 효과는 0.3Torr가 최적 조건임을 알 수 있다. 이는 압력이 증가함에 따라 plasma zone에 머무르는 monomer의 입자수가 많아져, 전자와 원자의 충돌, 전자와 분자의 충돌, 전자와 안정화된 준원자의 충돌 등 Maxwell-Boltzmann 분포함수^{17~20}로 표현되는 충돌 확률이 높아져, 중합속도가 빨라진 것에 기인한 것이라 고찰되며, 0.3 Torr 이상이 되면, monomer의 입자수가 너무 많아져서 오히려 중합이 많이 일어나, polymer중합층이 너무 두꺼워져서, 심색효과는 감소된 것이라 추정된다. 이러한 현상은 Akaki 등²¹이 실험한 중합층의 두께와 농색효과와의 관계에서 볼 수 있는 바와 같이, 두께가 100nm까지는 L value가 감소하지만, 그 이상의 두께에서는 L value가 다시 증가하여, 심색효과는 떨어지는 결과와 잘 일치하고 있다.

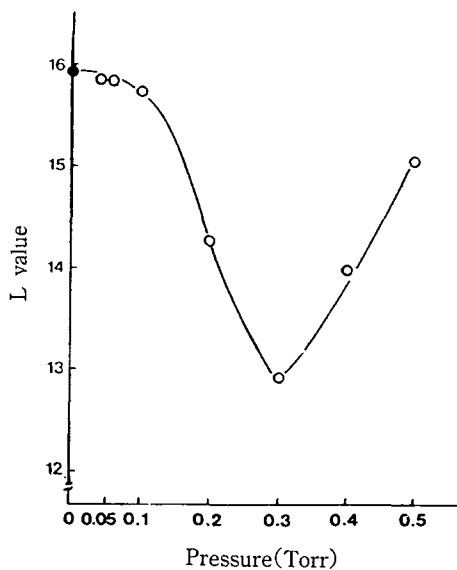


Fig. 3. Plot of L value of plasma polymerized PET fabrics against pressure : electrode distance : 3cm, discharge output : 60 watt, flow rate : 25cm³/min., time : 40sec.

3.3 Monomer gas의 유량과 심색효과

Fig. 4는 전극간 거리 3cm, 방전출력 60W, 공급

한 monomer gas의 압력 0.3Torr, 중합시간 60sec.에서 중합시켰을 때 공급한 monomer gas의 유량에 대한 L value를 plot한 것이다.

Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 유량 30cm³/min.까지는 유량이 증가함에 따라 L value가 낮아지고 있으며, 유량 30cm³/min.에서 최저치에 달하고, 그 이상의 유량에서는 다시 L value가 높아지는 경향을 보이고 있는것으로 보아 이 실험에서의 최적 유량조건은 30cm³/min.이다.

이는 30cm³/min. 이하에서는 monomer gas의 밀도가 증가함에 따라, 중합막의 두께가 직선적으로 증가하고 있기 때문에 심색효과가 증가되는 것으로 생각된다.

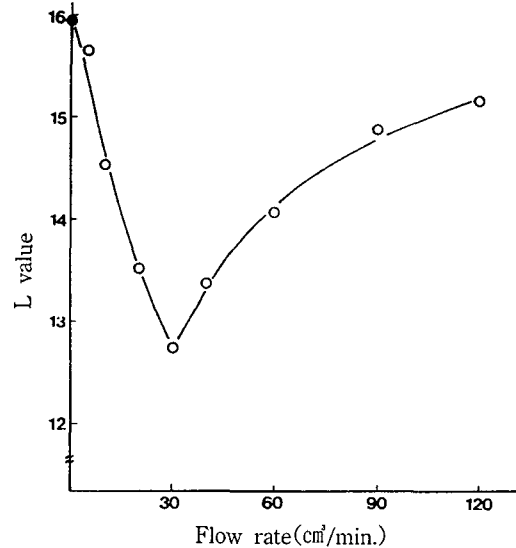


Fig. 4. Plot of L value of plasma polymerized PET fabrics against flow rate : electrode distance : 3cm, discharge output : 60 watt, pressure : 0.3Torr, time : 60sec.

그러나 monomer의 유량이 30cm³/mon.보다 높게 되면, 방전전력이 일정할 경우, monomer gas의 밀도가 높아지므로, 중합속도가 너무 빨라져 중합막이 지나치게 두꺼워진데 기인한 것이며, 또한, 반응에 필요한 활성종이 반응계 내에서 머무는 시간이 짧아짐에 따라, 중합이 일어나기도 전에 활성종들이 반응계 밖으로 사라져 버림에 따라 L값이 다시 높아진 것으로 고찰된다.

또한 이러한 결과는 Bell 등¹⁶이 실험한 출력 50

W, 압력 0.3Torr일 때 유량이 30cm³/min.에서 가장 높은 중합속도를 얻었다고 보고된 결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

3.4 방전출력과 심색효과

Fig. 5는 극간거리 3cm, 공급한 monomer gas의 압력 0.3Torr, 유량 30cm³/min., 중합시간 60sec.의 조건으로 중합할 때, 방전출력에 따른 L value를 plot한 것이다.

Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 방전출력 60W까지는 L value가 급격히 감소하다가, 그 이상의 방전출력에서는 다시 L value가 증가하는 경향을 보이고 있다.

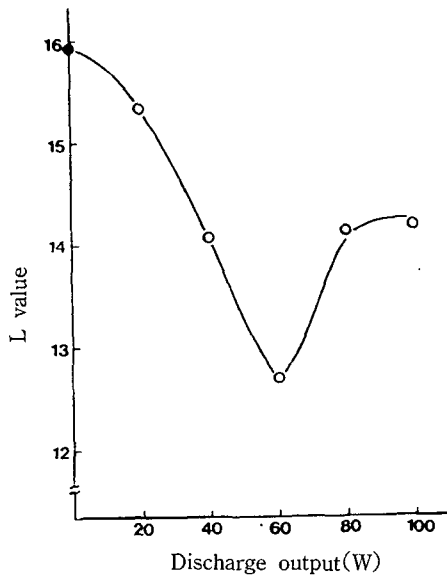


Fig. 5. Plot of L value of plasma polymerized PET fabrics against discharge output ; electrode distance : 3cm, pressure : 0.3Torr, flow rate : 30cm³/min., time : 60sec.

이러한 결과는 Inagaki 등²³⁾이 발표한 trimethylvinylsilane(TMVS)은 낮은 W/FM(단, W : 방전출력, F : 공급한 monomer gas의 유량, M : monomer의 분자량) 값에서 중합이 유리하다는 이론과, Osada 등¹⁶⁾이 발표한 methacrylate methyl의 중합속도가 60W에서 가장 컸다는 보고와 잘 일치하고

있으며, Nishigawa 등²³⁾이 실험한 Dimethyl amino ethyl methacrylate로 PET직물을 처리했을 때, 중합율이 50W에서 가장 높았다고 보고된 결과와도 일치하고 있음을 알 수 있다.

이와 같은 결과는 중합시에 필요한 방전출력은, full glow를 얻을 수 있는 최저의 방전전력인 임계방전전력(W_c) 이상이어야 하고, 임계방전전력은 monomer의 유량에 의존하므로, 이 실험에서 유량을 30cm³/min.로 한 경우, 60W 이하의 낮은 방전전력에서는 출력에 비해 monomer의 유량이 오히려 너무 많으므로, 임계방전전력 이하로 됨에 따라 full glow가 형성되지 않게 되어, 중합율이 낮아진 것이라 추정되며, 60W 이상에서는 유량에 비해 방전출력은 임계방전전력보다 높음에 따라 오히려 ablation이 일어나, 형성된 중합층의 두께가 다시 얇아짐에 기인한 것이라 추정되며, 이는 중합속도를 높임에 있어 단순히 출력을 올리는 것은, 입자가 가진 energy는 높게 하지만, 반드시 중합에 결부되는 것은 아닌 것으로서, Competitive Ablation and Polymerization(CAP) mechanism^{24, 25)}으로도 설명이 가능하다.

3.5 중합시간과 심색효과

Fig. 6은 전극간 거리 3cm, 방전출력 60W, 공급한 monomer gas의 압력 0.3 Torr의 조건에서, monomer gas의 유량을 40, 60, 120 cm³/min.으로 고정시키고, 중합시간에 따른 L value를 plot한 것이다.

Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이, 모두 중합시간이 길어질수록 L value가 감소하는 경향을 보이며, monomer gas의 유량이 40, 60 cm³/min.에서는 90sec.에서 L value가 가장 낮으며, monomer gas의 유량이 120cm³/min.에서는 120sec.에서 최소치에 달하고 있다.

이는 처리시간이 길어짐에 따라, polymer중합층이 점점 두꺼워지면서, L value가 감소함에 따라 심색효과는 증가하나, 일정시간 이상에서는 polymer중합층이 너무 두꺼워졌기 때문에, 심색효과는 다시 낮아진 것이라 추정된다. 그리고 처리시간과 심색효과와의 관계인 이 실험에서는, 유량 40cm³/min., 시간 90sec.가 가장 낮은 L value를 나타내고 있지만, Fig. 4, Fig. 5의 유량 30cm³/min., 시간 60

sec.와 비교해 볼 때, 처리시간이 짧으면서도 L value가 오히려 저하되는 60sec.가 최적조건으로 생각된다. 다시 말하면 Fig. 4와 Fig. 5는 이 실험을 수행하는 과정에서, 전극간 거리 : 3cm, monomer gas 압력 : 0.3torr와 처리시간 : 60sec.로 고정시킨 조건하에서, Fig. 4의 결과는 flow rate를, Fig. 5의 결과는 印加전력을 각각 변화시켜 가면서 얻은 상태에서의 최적조건이며, 이 두 별개의 실험에서 얻은 L value가 거의 동일한 값을 알 수 있고, 따라서 이 실험에서 사용한 심색화제의 경우 좋은 再現性을 보이고 있음을 알 수 있으며, 또한 동일한 조건에서 처리할 경우, 同一한 L value를 나타내는 것으로 보아, 이 실험실에서 試作한 장치 또한 주의 깊게 조작을 할 경우엔, 충분한 재현성을 발휘할 수 있음을 실증하고 있다.

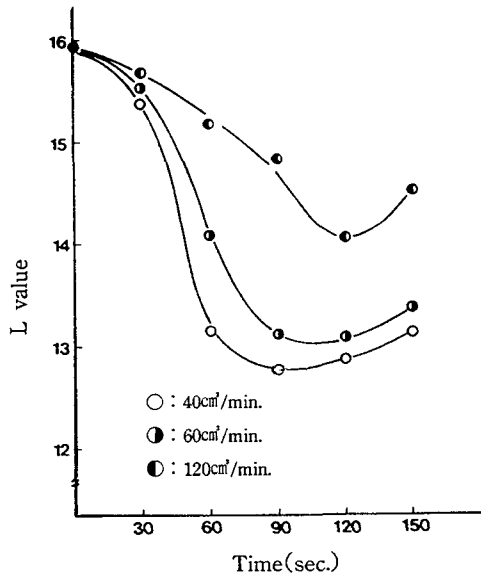


Fig. 6. Plots of L value of plasma polymerized PET fabrics against time under various flow rates : electrode distance : 3cm, discharge output : 60 watt, pressure : 0.3Torr.

Fig. 7은 전극간 거리 3cm, 공급한 monomer gas의 압력 0.3Torr일 경우, 방전출력과 monomer gas의 유량을 각각 100W · 120cm³/min., 60W · 60cm³/min., 60W · 120cm³/min.로 할 때 중합시간에 따른 중합율을 나타낸 것이다.

Fig. 7에서 알 수 있는 바와 같이 100W · 60cm³/

min.와 60W · 60cm³/min.일 경우에는 중합시간이 길어짐에 따라 중합율이 급격히 증가하는 경향을 보이고 있으나, 100W · 120cm³/min.에서는 시간이 증가함에 따라서 낮은 증가율을 보이고 있으며, 또한, 유량이 같은 경우에는 시간이 증가함에 따라 60W일 경우가 100W인 경우보다 중합율이 좀더 높다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 Yasuda 등^{26,27)}이 보고한 바 있는 plasma중합에 가장 큰 영향을 미치는 방전출력과 monomer유량의 관계인 W/FM식을 이용하면, 분자량(M)과 방전출력(W)이 동일할 경우 공급한 monomer gas의 유량(F)이 적을수록 중합율이 증가하고, 분자량과 유량이 동일한 경우에는 방전출력이 클수록 중합율이 증가한다는 이론과 잘 일치하고 있음을 실증하고 있다.

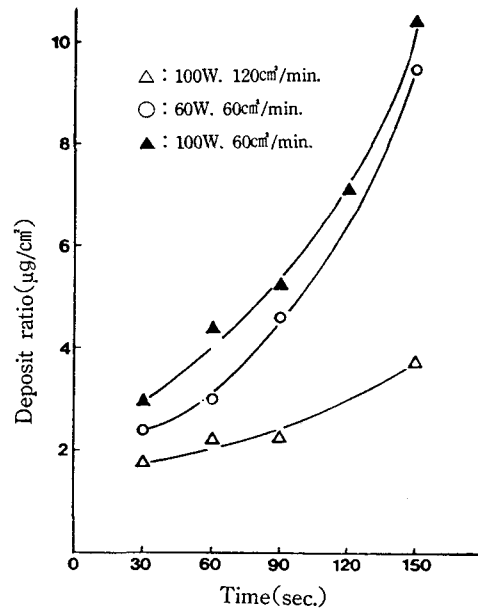


Fig. 7. Plots of deposit ratio of plasma polymerized PET fabrics against time under various discharge output and flow rate ; electrode distance : 3cm, pressure : 0.3Torr.

3.6 심색화 방법과 심색효과

Table 1은 일반적으로 심색성 PET원사라고 불리는 시료와 regular PET시료를 미처리 시료로 하고, 저굴절을 수지를 coating한 시료들과 수지

Table 1. L value and apparent strength of PET fabrics were treated at different methods

Treatment method	Bathochromic PET		Regular PET*	
	L value	Apparent strength(%)	L value	Apparent strength(%)
Untreated	15.92	—	17.32	—
only resin coating	15.55	4.35	15.55	9.30
Resin coating+O ₂ plasma etching	12.77	36.95	14.29	34.04
only plasma polymerization	12.67	44.63	12.70	44.07

* : Treated with alkali

coating한 두시료를 방전출력 200W, 공급한 산소 gas의 압력 1Torr, 처리시간 20min.에서 산소 plasma etching한 그리고 미처리 시료들을 단지 plasma중합만을 행한 시료들을 각각의 L value와 겉보기 강도를 비교한 것이다.

Table 1에서 알 수 있는 바와 같이, 심색화방법을 달리함에 따라 미처리시료에 비해, 심색효과는 모두 증가되었다. 특히, 저굴절을 수지만 coating한 것은, L value가 미처리 시료에 비해 큰 차이가 없으나 이 결과는 수지 coating 과정에서 생긴 수지피막의 두께가 지나치게 두꺼워 일어난 현상이라고 고찰되고, 수지 coating한 다음, 산소 plasma etching한 시료는 미처리 시료에 비해, 두 시료 모두 L value가 3정도로 훨씬 작아지면서 심색효과는 향상되었다. 이 결과는 너무 두껍게 coating된 수지표면을 산소 plasam etching함으로써, 수지표면이 동일한 양으로 etching됨에 따라 두껍게 coating된 수지막이 얇아짐은 물론, 광학적 차원에서 보다 섬세하고 균일한 요철이 형성됨에 기인한 것이라 생각된다.

한편, plasma중합만 행한 경우는, 미처리 시료에 비해 두 시료 모두 L value가 상당히 낮아져 심색효과는 대단히 증가하고 있다. 이 결과 plasma중합에 의해 형성된 저굴절을 피막이, 빛의 반사방지막 역할을 충분히 하고 있음을 실증하는 결과라고 고찰할 수 있다. 그러나 이상에서 얻은 모든 결과를 종합해 보면 PET직물의 심색화방법에 있어서는, 수지 coating이나, 수지 coating하고 난 시료를 산소 etching을 하는 방법보다, silicone계 vi-

nyl monomer를 이용한 plasma중합막 생성에 의한 방법이 훨씬 효과적이라 할 수 있다.

3.7 Plasma중합한 PET직물의 표면형태

Fig. 8은 regular PET의 미처리 시료, plasma중합한 시료, 저굴절을 수지 coating한 시료들의 SEM사진이다.

Fig. 8에서 볼 수 있는 바와 같이, 미처리 시료는 표면에 micro pore가 선명하게 관찰되며 plasma중합된 시료의 표면은 micro pore는 그대로 유지되면서, 표면에 균일하게 박막이 형성되어 있음을 관찰할 수 있다. 한편, 저굴절을 수지 coating한 시료의 표면은 표면이 완전히 피복되어 micro pore는 전혀 관찰되지 않고, 균열이 형성되어 있음을 관찰할 수 있다.

이와 같은 결과는 plasma중합에 의해서는 micro pore는 그대로 유지되면서 얇고 균일한 막을 생성시킬 수 있으며, micro pore의 심색효과와 중합에 의해 생성된 박막의 심색효과가 상승적으로 작용하여, 빛의 반사방지막의 역할에 기여할 수 있음을 시각적으로 입증하는 것이다. 또한, 저굴절을 수지 coating에 의한 방법으로는, 표면에 균일한 박막을 생성시키기가 어려울뿐만 아니라, 너무 두꺼운 막의 형성으로 인하여 빛의 반사방지막의 역할이 저하됨으로 심색효과는 오히려 저하된 것이라 고찰된다.

Fig. 9는 심색사 PET의 미처리 시료, plasma중합한 저굴절용 수지를 coating한 시료들의 SEM사

진이다. Fig. 9는 전술한 Fig. 8과 동일한 결과를 보이고 있다.

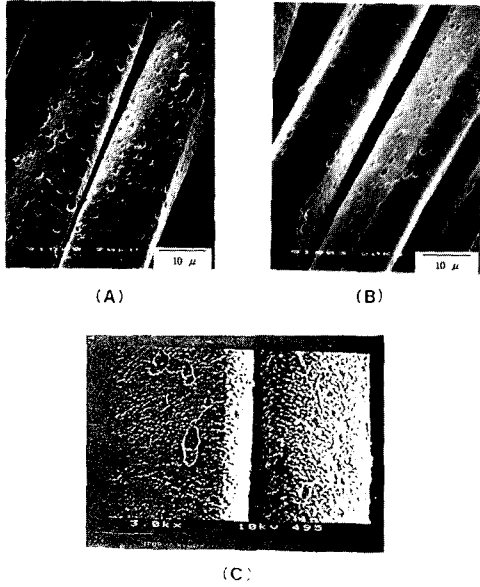


Fig. 8. SEM photographs of PET fabrics.
 (A) : Regular PET
 (B) : Plasma polymerized PET
 (C) : Resin coated PET

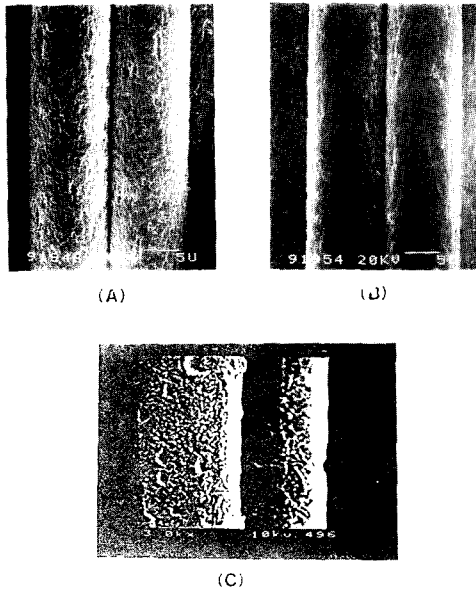


Fig. 9. SEM photographs of PET fabrics.
 (A) : Bathochromic PET
 (B) : Plasma polymerized PET
 (C) : Resin coated PET

Fig. 10은 심색사 PET를 plasma중합한 시료와 중합한 후 수세한 시료들의 SEM 사진이다. Fig. 10에서 볼 수 있는 바와 같이 plasma중합 후 수세 하더라도 표면에 형성된 박막의 형상은 그대로 유지되고 있음을 관찰할 수 있다. 따라서 이 실험에서 사용한 silicone계 vinyl monomer로 plasma 중합시, 생성되는 polymer는 강한 가교결합으로 박막을 형성하고, 기질과도 접착력을 갖게 되며, 내구성도 향상됨을 실험적으로 증명하고 있는 것으로 고찰된다.

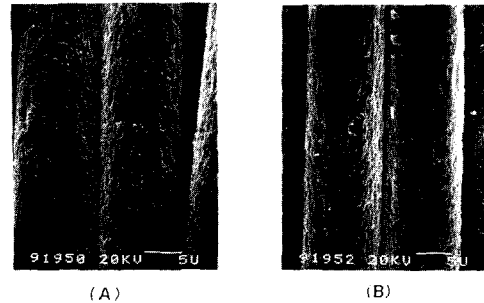


Fig. 10. SEM photographs of plasma polymerized PET fabrics.
 (A) : Before washing
 (B) : After washing

3.8 plasma중합막의 구조 확인

Fig. 11는 silicone계 monomer와 이 monomer를 plasma중합한 박막의 IR spectra를 나타낸 것이다. 이 spectra에서 알 수 있는 바와 같이 $1,080\text{cm}^{-1}$ 부근의(Si-O-C, Si-O-Si)에 기인한 특성 흡수 band가 있으며, $820\sim 760\text{cm}^{-1}$ 와 1400cm^{-1} 부근의 C=C-H(out-of-plane)과, C=C-H(in-plane)에 기인한 $\delta_{\text{C-H}}$ band의 현저한 감소가 보이고, $1,600\text{cm}^{-1}$ 부근의 $\nu_{\text{C=C}}$ band의 감소 등으로 보아 silicone계 vinyl monomer가 plasma중합시 π -bond가 열리면서 생성된 radical을 기점으로 중합이 일어난 것으로 추정된다.

3.9 plasma중합 처리한 PET직물의 발수효과

Fig. 12는 전극간 거리 3cm, 공급한 monomer gas의 압력 0.3Torr, 방전출력 60W, monomer gas 유량 $40\text{cm}^3/\text{min}$.에서, plasma중합한 직물의 물방울 침투시간을 중합시간에 따라 plot한 것이다.

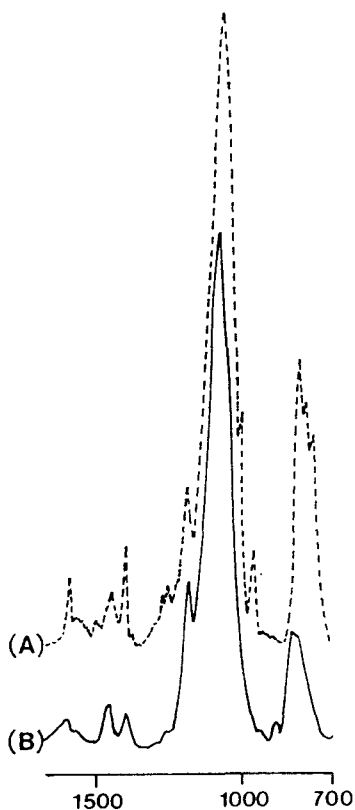


Fig. 11. FT-IR spectra of (A) monomer, (B) plasma polymerized polymer.

Fig. 12에서 알 수 있는 바와 같이 중합시간이 길어질수록 물방울 침투시간은 길어지며, 중합시간 90sec.에서 포화치에 도달하고 있다. 따라서 이 실험에 사용된 silicone계 화합물은 농색효과와 더불어 발수효과도 발휘하고 있음을 나타내고 있으며, 그 발수효과는 일정한 중합층의 두께에서 포화성을 가짐을 시사하고 있다.

3.10 견뢰도

Table 2는 plasma중합한 PET직물의 세탁 견뢰도를 나타내며, Table 3은 일광견뢰도를 그리고 Table 4는 승화견뢰도를 각각 나타낸 것이다. Table 2에서는 미처리 시료에 비해 plasma중합된 시료는 세탁견뢰도는 큰 변화가 없이 양호하며, 이 결과로 보아 이 실험에서 사용한 silicone계 vinyl

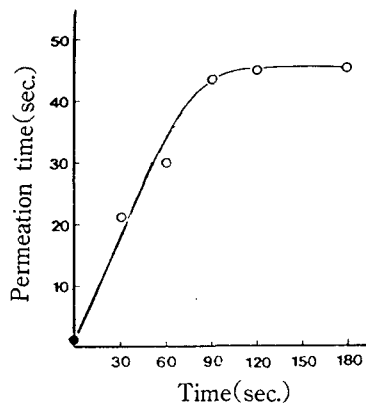


Fig. 12. Plot of permeation time of plasma polymerized PET fabrics against time ; electrode distance : 3cm, discharge output : 60 watt, pressure : 0.3Torr, flow rate : 40cm³/min.

monomer로 plasma중합할 경우 생성되는 피막은 세탁견뢰도에는 실용상 큰 문제가 없음을 알 수 있다.

Table 2. Colorfastness to washing of plasma polymerized PET fabrics

Sample No.	L value	Colorfastness (degree)	Stain(degree)	
			Polyester	Cotton
Untreated	15.92	4	4~5	4
1	15.45	4	4~5	4
2	14.92	4	4~5	4
3	14.07	4	4~5	4
4	13.81	4	4~5	4
5	13.05	4	4~5	4
6	12.93	4	4~5	4
7	12.70	4~5	4~5	4

Table 3에서 알 수 있는 것은, 미처리 시료에 비해, 심색효과가 점점 증가하더라도 일광 견뢰도는 변화가 없으며, 이는 본 실험에서 사용한 silicone계 vinyl monomer로 plasma중합할 경우, 직물의 일광 견뢰도는 문제가 없음을 알 수 있다.

Table 4의 승화견뢰도에서 알 수 있는 바는, 미처리 시료에 비해 심색효과가 증가할수록 퇴색 견

Table 3. Colorfastness to light of plasma polymerized PET fabrics

Sample No.	L value	Colorfastness to light
Untreated	15.92	4 <
1	15.01	4 <
2	14.54	4 <
3	13.47	4 <
4	12.70	4 <
5	12.68	4 <
6	12.67	4 <

되도는 변화가 없으나, 오염 건되도는 다소 향상되는 것을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는, PET직물을 이 실험에서 사용한 silicone계 vinyl monomer로 plasma 중합할 경우, 분산염료의 염료 이행방지효과가 있음을 실증하고 있는 것이며, 적절한 monomer를 선정한다면, 탁월한 이행방지효과의 결과도 얻을 수 있을 것임을 시사하는 것이라 생각된다.

이와 같은 일련의 건되도 향상은 plasma중합은 그 반응 특성상 섬유표면에서 특수한 가교결합형 고분자 피막을 생성한다는 일반 이론과 잘 부합되는 결과로 고찰할 수 있다.

Table 4. Colorfastness to sublimation of plasma polymerized PET fabrics

Sample No.	L value	Color fading (degree)	Stain (degree)
Untreated	15.92	4	2
1	15.82	4	2~3
2	13.66	4	2~3
3	14.64	4	2~3
4	12.75	4	2~3

4. 결 론

PET직물의 농색화를 위한 방법으로서 silicone계 vinyl monomer를 plasma중합하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Silicone계 vinyl monomer를 plasma중합시켰을 때 농색효과는 대단히 우수하다.
2. 본 연구실에서 試作한 plasma중합 반응기를 사용하여 실험한 최적 조건은 전극간 거리 : 3cm, 방전출력 : 60W, gas 압력 : 0.3Torr, flow rate : 30cm³/min., 중합시간 : 60sec.이다.
3. 겉보기 농색 강도의 증가율은 약 40~47%이다.

감사의 글

이 논문은 상공부 공업 기반기술 개발비로 수행된 연구결과의 일부를 논문으로서 간주된 것임을 밝히며, 관계기관에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. Hotta, Goto, Tanaka, 染色工業, Vol. 32, No. 7, 322(1984).
2. 廣津敏博, 須田昌男, 纖維機械學會誌, Vol. 38, No. 3, 1(1985).
3. D. Briggs, D. G. Rance, C. R. Kendull and A. R. Blythe, Polymer, 21, 8, 895(1980).
4. T. Hirotus, S. Nakajima, 纖維學會誌, Vol. 43, No. 12, 666(1987).
5. 모상영, 천태일, 최석철, 한국염색가공학회지, 1, 7(1987).
6. 서은덕, 강영립, 임학상, 한국염색가공학회지, 3, 4(1991).
7. 佐藤利男, 纖維と工業, Vol. 44, No. 7, 37(1988).
8. 田中逸雄, Dyeing and Finishing Vol. 19, No. 7, 35(1987).
9. Kuraray, 特開昭 54-120728, 55-107512, 55-1107544, 55-107547
10. 曹煥 등, 韓國纖維加工學會誌, Vol. 4, No. 1 (1992).
11. 寺主一成, “色材色彩工學”, 染色社, 208(1983).
12. 小西行雄, “工業測色學”, (株)住友化學, 270 (1968).
13. 板谷良平 et al. 共譯, “プラズマ工學の基礎” オーム社, 150(1985).

14. John L. Vossen, W. Kern, "Thin film process (I)" Academic press, 24(1978); "Thin film process(II)" Academic press, 19(1990).
15. 小沼光時著, "プラズマと成膜の基礎" 日刊工業新聞社, 51(1982).
16. 長田義仁, "プラズマ重合" 74, 88(1986).
17. 電子材料 編集部, "超 LSI時代の プラズマ化学", 工業調査會, 47(1983).
18. B.Chapman, "Glow discharge process", Willey Interscience, 52(1980).
19. 武田 進, "電氣放電の基礎", 東京前記大學出版局, 3(1990).
20. 菅野卓雄, "半導體プラズマプロセス技術", 産業圖書, 19(1980).
21. Akaki, Polymer preprints, Japan, Vol. 39, No. 9, 2905(1990).
22. N. Inagaki et al, JAPS, Vol. 27, 4337(1982).
23. Nishigawa, 纖維加工, Vol. 42, No. 9, 401(1990).
24. H. Yasuda, Plasma polymerization, 180, 313 (1985).
25. H. Yasuda, JPS, Macromolecular Review, Vol. 16, 199(1981).
26. H. Yasuda et al, J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., Vol. 16, 743(1978).
27. M. Gazicki, J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Sym., 46, 137(1990).