

〈研究論文(學術)〉

## 코로나 방전처리에 의한 폴리에스테르 및 P/C 혼방직물의 복합기능화 가공(I) — 난연 및 위생가공 —

이방원 · 박병기 · 김환철 · 이현자 · 이화선

전북대학교 공과대학 섬유공학과  
(1997년 1월 20일 접수)

## Multi-Functional Finish of Polyester and P/C blend Fabrics by Corona Discharge(I) — Flame-Retardant and Sanitary Finish —

Bang One Lee, Pyong Ki Pak, Hwan Chul Kim, Hyun Ja Lee and Hwa Sun Lee

*Dept. of Textile Eng., College of Eng., Chonbug National Univ., Chonju, Korea*  
(Received January 20, 1997)

**Abstract**— This paper was carried out to introduce flame retardant and antibiotic properties to polyester(PET) and polyester/cotton(P/C) blend fabrics. PET and P/C blend fabrics were treated by a pad-dry-cure method in the aqueous solutions of the finishing agents(JA 6034, JA 6050, DC-5700). The corona discharge technique was applied to increase the polar group of the polymer surface.

The characteristics of the treated fabric were investigated by means of scanning electron microscope (SEM) and electron spectroscopy for chemical analysis(ESCA), and water penetration time, limiting oxygen index(LOI), and K/S value were also measured. Wettability of the fabrics was increased considerably with the corona discharge treatment. ESCA was used to elucidate the surface chemical composition of the fabrics treated with the corona discharge. Relative O1s intensity increased and oxygen was incorporated in the form of  $-C-O-$ ,  $-C=O$ , and  $O=C-O$  on the polymer surface. The current study indicated that corona discharge treatment was effective for modifying the polymer surface.

### 1. 서 론

물질적인 생활이 풍족하게 되면서 소비자의 욕구는 확대되고 개성화가 진행됨에 따라 다양하고 고급스런 소재 개발이 요구되고 있으며, 또한 고도의 기능적 성능과 감성적 소재 제품 개발에 의한 섬유제품의 고기능화와 고부가가치화에 대한 필요성이 커지고 있다.

최근에는 섬유에 건강과 쾌적성을 도입한 제품이 미래첨단 소재로서 큰 호응을 불러 일으키고 있으며 이에 난연성, 대전성, 발수성, 젖음성, 염색성 등을 복합시킨 복합가공 소재의 개발이 필요하게 되었다. 전세계적으로 악취잔류, 세균증식 등을 방지하는 항균방취기능은 자동차용 내장재 뿐만 아니라 의류, 신발, 침구류 등에 확대 부여되어 가고 있다. 최근 착용 중 발생하는 악취를 제거하기 위한 항균방취

가공이나 향료를 마이크로 캡슐화 하여 섬유 제품에 부착시키는 위생가공에 관심이 집중되고 있다.

섬유제품에 가공제를 부착시킬 때는 주로 수지가 공에 의해서 결합시키고 있는데 가공제의 섬유에 대한 침투성, 섬유표면 수지 반응성 또는 밀착성이 불충분하기 때문에 사용중 수지가 탈락하여 품질을 하락시키는 원인이 되고 있다. 이러한 단점을 개선하기 위해 섬유 표면에 알칼리로 처리하여 섬유표면을 조면화 하므로서 수지부착량을 증가 시키는 방법도 활용되고 있으나, 이 방법은 강도감소가 크고 폐수처리에 문제가 발생한다. 따라서 최근에는 저온 플라즈마를 이용한 섬유 표면의 개질 방법이 크게 주목받고 있다.<sup>1~3)</sup> 플라즈마란 여기된 높은 에너지 상태의 기체가 해리된 분자 혹은 원자와 이온, 전자 등과 같은 활성종 들이기 때문에 이것을 섬유표면에 작용시키면 과거에 불가능하던 표면적 성질을 변화시킬 수 있다. 또 이 처리 방법은 건식법이기에 때문에 폐수처리 문제가 없을뿐만 아니라 섬유표면 개질도 플라즈마 처리 조건에 따라서 조절이 가능하다. 난연 및 위생가공을 행할 경우 여러가지 지적된 결점 즉 handle 악화, 흡수성 감소, 내세탁성 감소 등과 같은 문제점에 대해서도 저온 플라즈마로 처리하여 개선시킬 수 있다.<sup>4)</sup>

섬유제품의 난연화 방법에는 원사제조 단계의 난연화 방법과 후처리에 의한 난연화 기술이 있는데 섬유제품의 후처리 가공용 난연제에 대해서는 균일한 효과와 견뢰도를 향상시키기 위해서 처리기법의 개량, 개발을 계속할 필요가 있다. 천연섬유와 합성섬유의 복합소재에 대한 방염<sup>5~7)</sup>, 항균방취<sup>8,9)</sup>, 대전방지, 방염·발수 등 복합기능성 부여 가공의 공정도 확립되어야 한다.

PET 섬유는 천연섬유와 비교할 때 여러가지 좋은 물성을 갖고 있지만 단점으로 대전성, 흡습성 및 염색성이 나쁘다. PET를 개질하여 대전성과 흡습성을 향상시키려고 할 때 PET는 높은 결정구조를 갖고 있을 뿐만 아니라 반응성도 없기 때문에 기능을 부여하기가 어려운 실정이다.

고분자 표면 개질법<sup>10~14)</sup>에는 여러가지 방법이 개발되어 있는데 일반적으로 약품처리법, 자외선조사법, 저온플라즈마 처리법, 그래프트 중합법 등이 있다. 이중 저온 플라즈마 처리법은 저기압에서 처리

하는 글로우 방전과 저전류 밀도, 대기압 부근에서 처리하는 코로나 방전으로 나눌 수 있는데 코로나 방전법이 편의성과 효과의 유용성 때문에 가장 주목받고 있는 가공방법이다.

이 연구에서는 폴리에스테르, PET/면 혼방 직물에 코로나 방전처리를 실시하여 직물 표면에 친수성 극성기를 도입하므로서, 각 가공제와의 흡착, 침투를 용이하게 했다. 코로나 방전처리 전후의 표면상태를 비교하기 위하여 SEM과 ESCA로 분석하였으며, 난연과 위생가공을 실시하여 난연 및 위생 효과를 관찰했다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

PET 직물은 밀도 137×88올/in<sup>2</sup>, 무게 99.2g/m<sup>2</sup>, P/C(65/35) 혼방직물은 밀도 136×94 올/in<sup>2</sup>, 무게 94.1g/m<sup>2</sup>, P/C(40/60) 혼방직물은 밀도 135×70올/in<sup>2</sup>, 무게 164.71g/m<sup>2</sup>, P/C(20/80) 혼방직물은 밀도 136×92올/in<sup>2</sup>, 무게 125.2g/m<sup>2</sup>인 직물을 정련, 표백하여 사용하였다. 시약은 시판 1급 시약을 그대로 사용했다.

합섬섬유의 난연제로는 환상 지방족 포스페이트 올리고머인 JA 6034(신영화성공업(주))를 사용했고, 셀룰로오스 섬유용 난연제로는 phosphonium-propione amide계인 JA6050(신영화성공업(주))을 사용했다. 위생가공제는 유기실리콘계 4급 암모늄염인 DC 5700(Dow Corning, Co)을 사용했다.

### 2.2 코로나 방전 장치

코로나 방전장치는 알루미늄 재질의 전극과 실리콘 고무인 cover 시료대로 구성되어 있다. 전극에 radio-frequency(RF) generator를 연결하여 코로나 power가 전달되고, 시료대는 횡축을 따라 일정한 속도로 움직일 수 있게 제작했다. 시료대 위에 시료를 올려놓고 내부에 dry air를 20ℓ/min의 속도로 흘러주었다. 시료대가 10mm/sec의 속도로 이동함과 동시에 전극으로부터 코로나가 방전되고 이 때 방전되는 코로나 출력을 변화시키면서 시료를 처리했다.

2.3 패딩 및 열처리

패더(Uenoyama Kiko Co., Ltd)에 의해서 0.8kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 압착하여 가공제를 패딩해 주었고, 건조기(Mechanical convection oven, 국제 엔지니어링(주))를 이용하여 열처리해 주었다.

2.4 Water penetration time

코로나 방전처리한 PET와 PET/면 혼방직물의 물 젖음성을 조사하기 위해서, 약 1.5μℓ의 증류수를 코로나 방전처리 전후의 직물에 떨어뜨려 물방울이 완전히 침투할 때 까지의 시간을 측정했다.

2.5 표면 분석

코로나 처리한 직물표면의 화학적 성분을 조사하는데 ESCA(ESCA LAB MK II, V.G.Scientific Co.)를 이용했다. 또, 가공한 섬유 표면 상태를 주사전자현미경 SEM X-650(Hitachi, Japan)으로 관찰했다.

2.6 한계산소지수(LOI) 측정<sup>15)</sup>

Limiting Oxygen Index(LOI)는 산소지수연소성 시험기(YASUDA SEIKI SEISAKU SHO., LTD, Japan)를 이용하여 측정하고 ASTM D-2863에 따라서 한계산소지수를 구했다.

2.7 항균효과 및 균감소율 측정

항균방취가공한 섬유의 항균효과는 福土安樹 등이 제안한 간단하고 쉬운 측정법<sup>16)</sup>에 따라서, 적정용 pH 지시약으로 발색시킨 다음 발색 농도로 항균효과를 측정했는데, 이 실험에서는 BPB(bromophenolblue)용액을 사용했다. K/S값은 Gerdner type color difference meter(BYK Co.)를 이용하여 측정된 직물의 반사율을 Kubelka-Munk의 식에 대입하여 계산했다.

$$K/S = (1-R)^2/2R$$

여기서, R: 표면반사율, K: 흡광계수, S: 산란계수  
 균감소율은 KS K 0693(Shake Flask L.T.M. 0923 test method, 공시균 Staphylococcus Aureus ST-RAIN 209)에 따라서 측정했다.

3. 결과 및 고찰

3.1 코로나 처리 조건에 따른 LOI 효과

PET 직물의 교율(pick up)에 따른 LOI 효과를 알아보기 위해서, 교율을 변화시키면서 LOI value를 측정한 결과, 교율 50%일 때 27, 60%일 때 27, 70%일 때 27.3, 80%일 때 27.7, 90%일 때 28인 LOI value를 나타냈다. 90%일 경우의 LOI 값이 가장 우수하지만 처리액의 이행(migration)에 의한 얼룩이 발생할 우려가 있고 LOI 값 사이에도 큰 차이를 보이지 않기 때문에 70% 정도일 때 적당하다고 생각된다. 코로나 처리 속도에 따른 LOI value를 비교했을 때, 단면 처리의 경우 4.3mm/sec는 26.7, 10mm/sec는 26.7, 14.3mm/sec는 27의 값을 나타냈고 10mm/sec로 양면 처리했을 경우 27의 LOI 값을 나타냈다. 처리 속도에 따른 방염효과는 큰 차이를 나타내지 않았고 양면 처리해 주었을 때 시료 표면이 균일 처리되었다. 코로나 처리에 따른 LOI 값을 보면 코로나 처리시료의 경우 27, 미처리시료는 25로서 corona 처리의 경우 가공제의 흡착이 용이함을 알 수 있다.

3.2 Water penetration time

Table 1은, PET직물과 혼방률이 다른 P/C혼방 직물의 물방울 침투시간을 측정된 결과인데, 미처리 PET 시료의 경우 400초 이상이고, P/C혼방 직물도 각각 혼방률에 따라 (65/35, 40/60, 20/80) 51.4초, 1.8초, 4.8초임을 알 수 있다. Corona 처리할 경우 corona 출력이 증가함에 따라 물방울 침투시간은 급격하게 줄어들어 코로나 처리에 의해 PET직물 표면에 친수성 극성기들이 생겼음을 추정할 수 있다.

Table 1. Effect of the corona treatment on the water penetration time

Corona power(w)	PET	P/C(65/35)	P/C(40/60)	P/C(20/80)
Untreated	400>	51.4	1.8	4.8
100	17	0<	0<	1.2
150	7	0<	0<	0.89
200	2.6	0<	0<	1

### 3.3 난연가공

PET를 난연제로 단독 처리한 경우, 열처리 온도, 열처리 시간, 농도, 코로나 출력에 따른 방염효과를 비교한 것이 Fig. 1이다. Fig. 1은, 열처리 온도에 따른 LOI값을 나타낸 그림인데, 열처리 온도가 150°C일 경우 가장 우수한 LOI값을 나타내어 최적 처리 온도는 150°C인 것으로 생각된다. Fig. 2는, 열처리 시간에 따른 LOI의 변화를 나타낸 것이고, Fig. 3은 코로나 처리장치의 출력에 따른 LOI 변화를 나타낸 것이다. Fig. 2와 Fig. 3에서 볼 수 있는 바와 같이, 열처리 시간은 13분, Corona 출력은 150W에서 가장 우수한 LOI값을 나타내어 최적 처리 조건이라고 생각된다. Fig. 4는 가공제의 농도에 따른 LOI값을 나타낸 그림인데, 20%까지는 23정도의 LOI값을 나타내다가 방염성이 급격히 증가하여 30% 이상이 되면 우수한 방염효과를 나타내고 있다. P/C혼합품의 경우 LOI값은 처리 인자에 따라 어떤 일정한 경향을 보이지 않고 있으나, 실험결과 열처리 조건은 120°C에서 5분 정도가 적당하다고 생각된다.

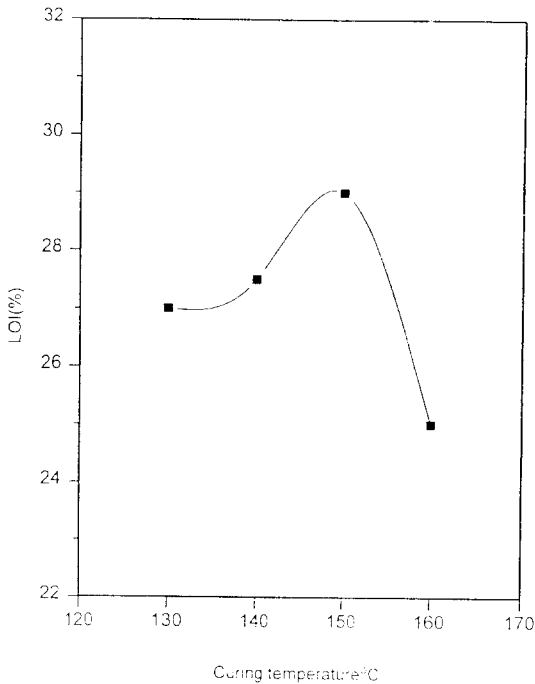


Fig. 1 LOI value change with the curing temperature for PET fabrics.

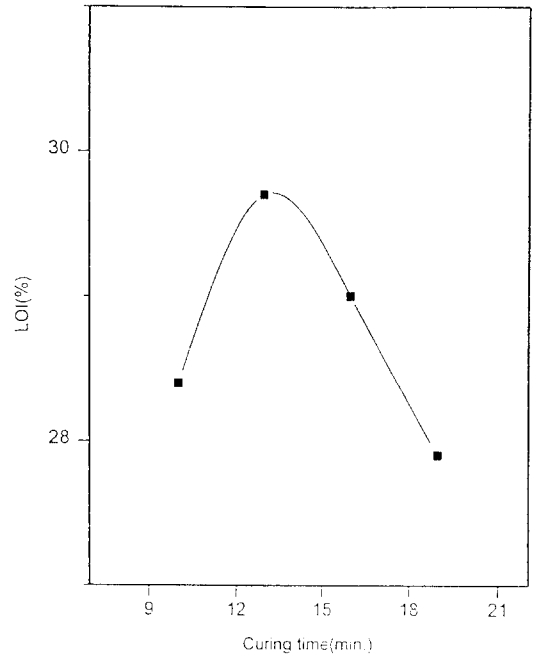


Fig. 2 LOI value change with the curing time for PET fabrics.

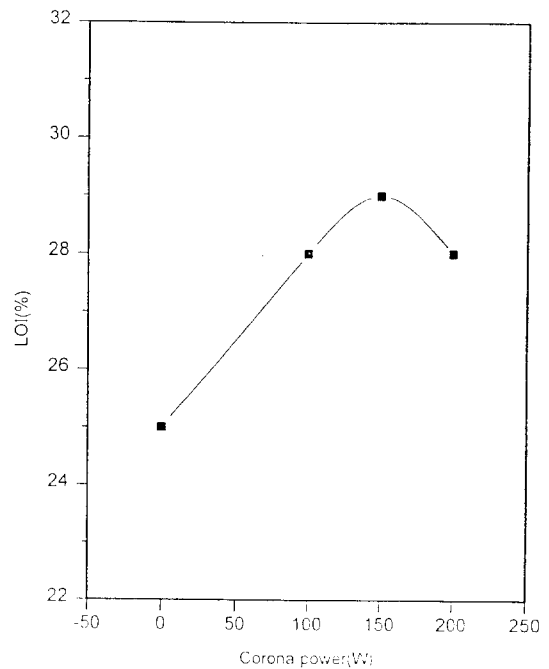


Fig. 3 Relationship between the LOI and the corona power for PET fabrics.

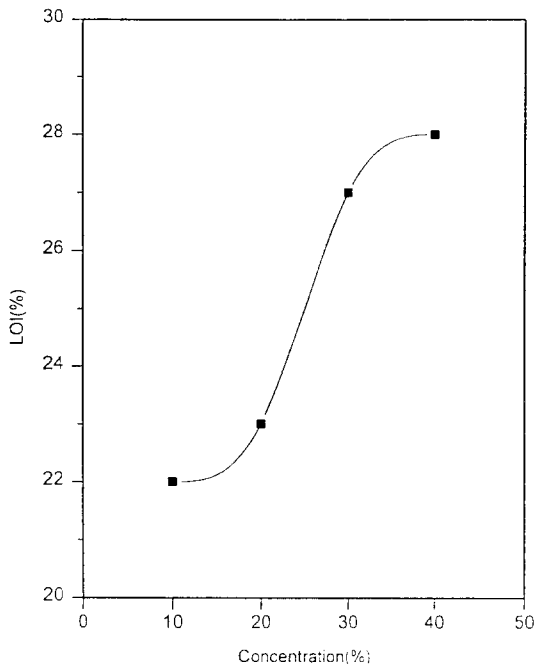


Fig. 4 Relationship between the LOI and the concentration of the finishing agent for PET fabrics.

### 3.4 위생가공

위생가공 처리한 직물을, 적정용 pH 지시약으로 발색시켜 발색 농도를 측정 한 후 균감소율과 비교한 결과, 발색 농도가 증가함에 따라 균감소율도 증가한다는 연구가 있다.<sup>16)</sup> PET 및 P/C 혼방직물의 열처리 온도, 농도, 열처리 시간, 코로나 출력에 대한 항균 효과를 간이 측정법에 따라서 조사한 결과를 Fig. 5, 6, 7, 8에 나타내었다.

Fig. 5는, 농도에 따른 K/S 값을 나타낸 것인데, PET 및 P/C 혼방직물 모두 농도가 증가함에 따라 항균성도 증가하고 있다. Fig. 6은, 열처리 온도에 따른 K/S 값을 나타낸 것인데, 열처리 온도 140°C 일 경우 P/C(65/35) 혼방직물을 제외하고 항균성이 가장 크게 나타나 있다. Fig. 7은, 코로나 출력에 따른 K/S 값을 나타낸 것인데, PET의 경우에는 코로나 출력이 증가 할수록 항균성이 크게 나타나 있고, 혼방직물의 경우에는 코로나 출력이 100W와 200W일 때 항균성이 크게 나타나 있다. 이러한 현상은 PET의 경우 코로나 처리에 의해 표면에 친수성 극성기가 도입

되어 가공제 흡착이 용이해졌기 때문이라고 생각된다. Fig. 8은, 열처리 시간에 따른 K/S 값을 나타낸 것인데, PET의 경우에는 열처리 시간이 증가함에 따라 K/S 값이 조금씩 증가함을 알 수 있으나, 혼방직물 경우에는 열처리 시간에 따라서 K/S 값이 일정한 경향을 나타내지 않음을 알 수 있다. Table 2는, DC 5700 5% 용액으로 처리한 PET 및 P/C 혼방직물의 균감소율을 측정 한 결과인데, 100%의 우수한 가공효과를 나타내고 있음을 보여주고 있다.

Table 2. Reduction rates(%) of fabrics treated with antibiotic agent

Treatment	Reduction rates of bacteria(%)	
	PET	P/C(65/35)
Untreated	4.7	3.4
Treated (DC 5700 5%)	100	100

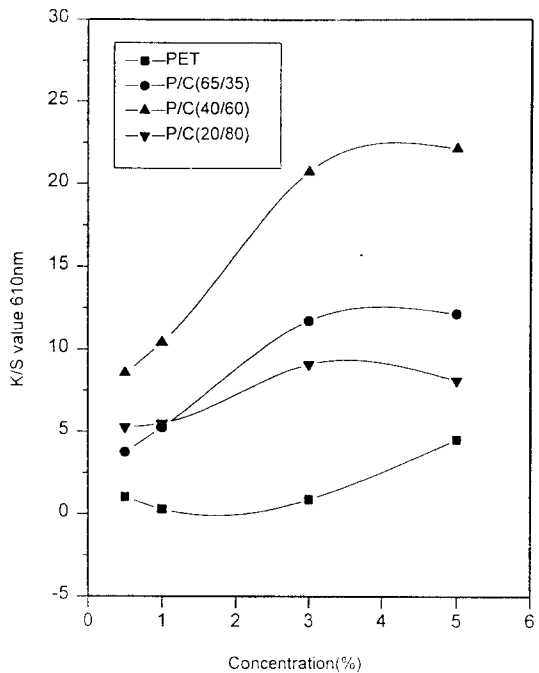


Fig. 5 Variation of K/S value(610nm) with the concentration of the antibiosis agent.

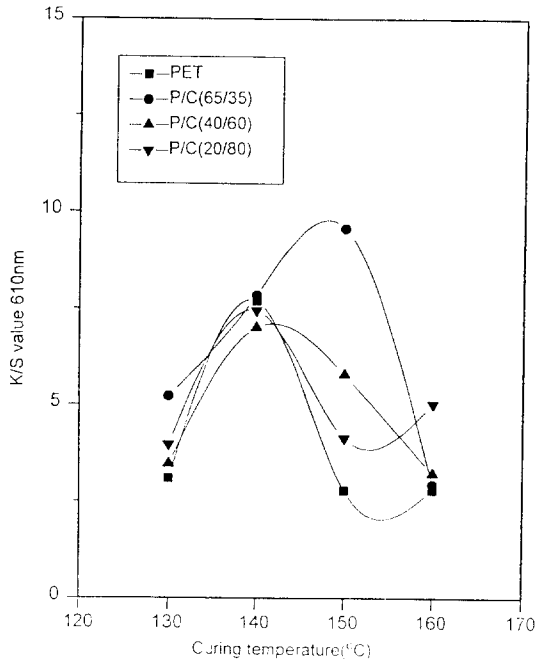


Fig. 6 Variation of K/S value(610nm) with the curing temperature treated with the antibiosis agent.

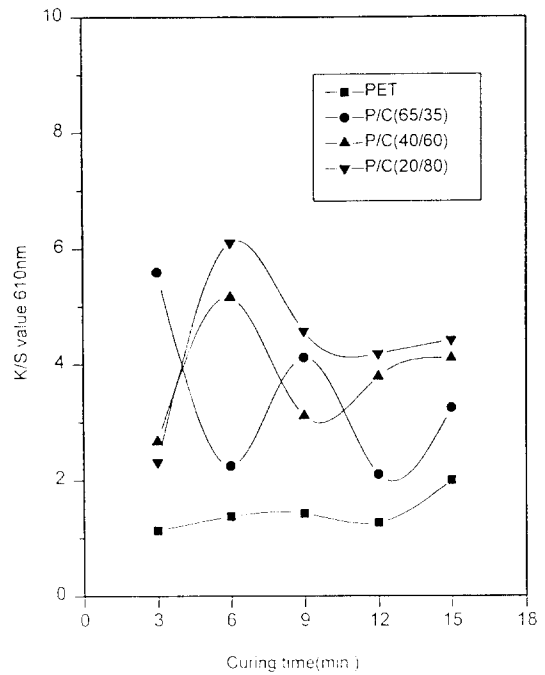


Fig. 8 Change of K/S value(610nm) with the curing time treated with the antibiosis agent.

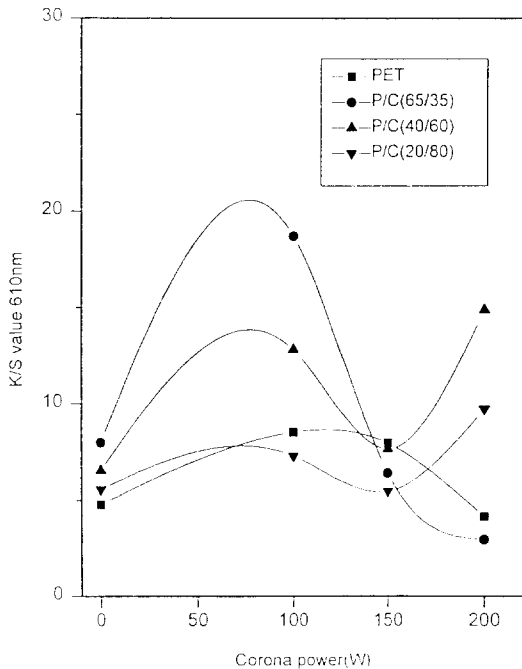


Fig. 7 Variation of K/S value(610nm) with the corona power treated with the antibiosis agent.

### 3.5 ESCA 분석에 의한 섬유 표면의 화학조성

Table 3은, 코로나 처리한 직물과 처리하지 않은 직물의 각 원소 퍼센트를 나타낸 것이다. 코로나 처리 직물과 처리하지 않은 직물의 O<sub>1s</sub>/C<sub>1s</sub>를 비교해 보면, 코로나 처리한 직물의 O<sub>1s</sub>/C<sub>1s</sub>비는 39.7, 코로나 처리하지 않은 직물은 38.2로 코로나 처리한 직물이 더 크게 나타나 있다.

Table 3. Effect of corona treatment on the atomic % of ESCA spectra for the PET fabric treated with the flame retardant

Treatment	Atomic %						
	C <sub>1s</sub>	O <sub>1s</sub>	N <sub>1s</sub>	S <sub>2p</sub>	P <sub>2p</sub>	Si <sub>2p</sub>	O <sub>1s</sub> /C <sub>1s</sub>
Corona untreated	69.28	26.45	2.08	0.19	0.46	1.54	38.2
Corona treated	66.96	26.56	3.54	0.18	1.02	1.74	39.7

Fig. 9는, 코로나로 처리한 직물과 처리하지 않은 직물을 난연제인 JA 6034 40% 용액으로 P-D-C 법에 의해 가공처리하여 ESCA로 표면의 화학 성분을 조사한 결과이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이, 코로나 처리한 경우 284.6eV에서 -C-C 피크가 코로나 처리하지 않은 것보다 작게 나타나 있고, 286.1 eV에서 -C-O 피크, 287.7eV에서 -C=O 피크, 288.6 eV에서 O=C-O로 추정되는 피크가 크게 나타남을 볼 수 있다. 이 결과를 볼 때, 코로나 처리를 하면 표면에 산소를 함유하는 여러 작용기들이 도입되어 활성화되는 것으로 추정된다.

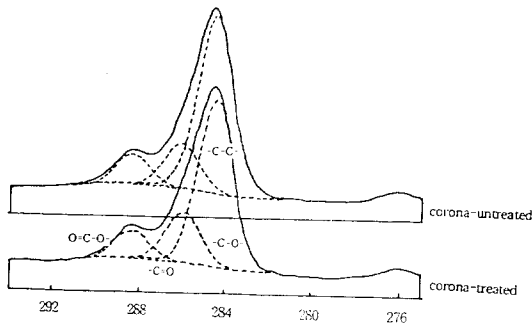


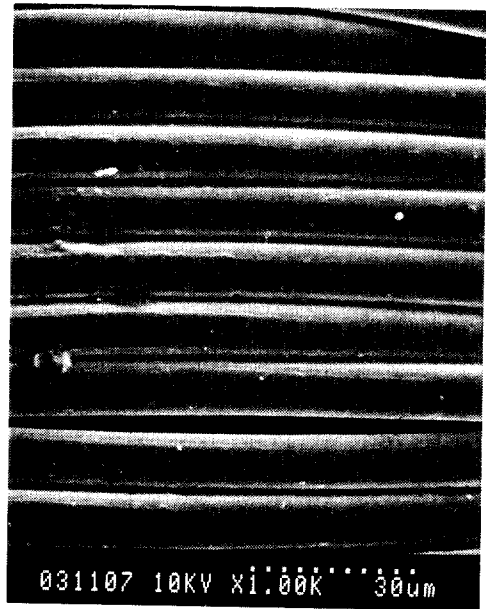
Fig. 9 Comparison of ESCA carbon 1s spectra of the corona treated and untreated fabrics.

### 3.6 SEM에 의한 표면 관찰

Fig. 10~11은 PET직물 및 P/C(65/35)혼방 직물의 표면 SEM 사진으로서, 코로나 처리하여 열처리한 직물과 코로나 처리하지 않은 직물의 표면을 관찰한 것이다. PET 직물의 코로나 처리 상태를 비교해 보면, 코로나로 처리했을 경우 가공제가 균일하게 분포되어 있고, P/C 혼방 직물의 경우에도 코로나 처리를 할 경우 비교적 균일하게 분포되고, 코로나 처리를 하지 않을 때는 가공제가 한 부분에 응집됨을 알 수 있다.

## 4. 결 론

폴리에스테르와 P/C혼방직물을 코로나로 처리하여 이들 직물에 대한 난연가공 및 위생가공 효과를 water penetration time, ESCA에 의한 섬유표면

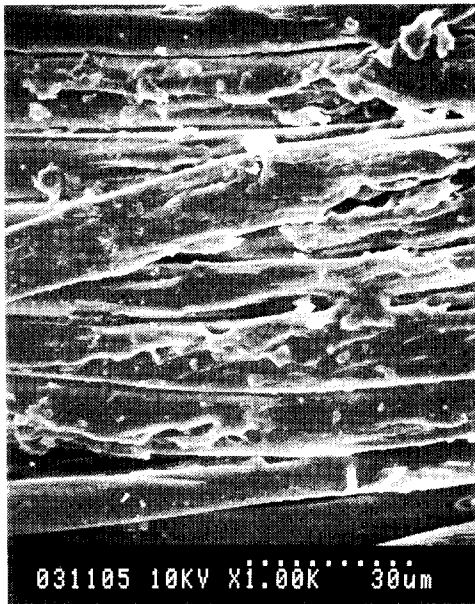


(A) corona untreated

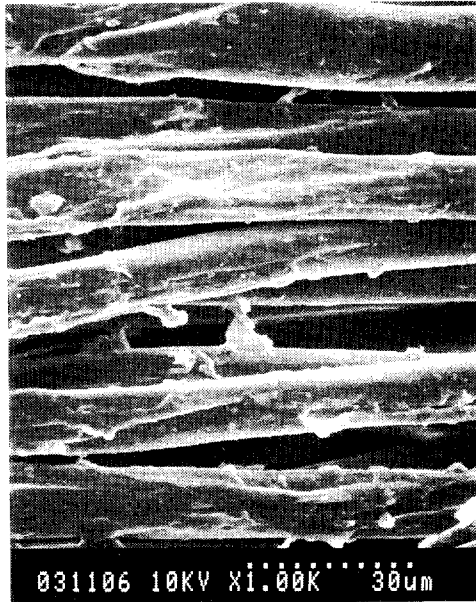


(B) corona untreated

Fig. 10 SEM photographs( $\times 1000$ ) of the PET fabrics treated with flame retardant(JA6034 8%)



(A) corona untreated



(B) corona untreated

Fig. 11 SEM photographs( $\times 1000$ ) of the P/C (65/35) fabrics treated with flame retardant(JA6034 8%)

성분분석, SEM 표면 관찰, 위생가공의 간이 측정법, LOI 값에 의해서 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PET 직물을 난연제로 처리할 경우, 열처리 온도  $160^{\circ}\text{C}$ 를 제외하면 26이상의 LOI 값을 나타내고, 열처리 시간은 13min.일 경우 가장 우수한 LOI 값을 나타내며, 난연제 농도가 30% 이상일 때 26 이상의 LOI 값을 나타낸다. 코로나로 처리한 경우 LOI 값이 모두 26 이상이 되어 코로나 처리에 의한 가공 효과가 우수하다.
2. 항균방취가공제로 처리하면 K/S 값은 항균방취가공제 농도에 비례해서 증가하지만 다른 인자는 뚜렷한 경향을 보이지 않는다.
3. 코로나 처리에 의해서 직물표면의 친수성이 크게 향상되고, 가공제 침투가 용이하다.

감사의 글 : 본 연구는 전북대학교 자동차 신기술 연구소의 지원을 받아 수행하였으며 이에 감사드립니다(연구과제번호 : AR95-09).

## 5. 참고 문헌

1. M. M. Kadasb, C. G. Seefried, *Plast. Eng.*, 41 (1985).
2. D. K. Owens, *J. Appl. Polym.*, 19, 265(1975).
3. H. Yasuda, *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, 16, 199(1981).
4. 齊藤秀夫 et al., *纖維加工*, 43, 9(1991).
5. 市川通夫 et al., *加工技術*, 26, 580(1991).
6. 原哲郎, *纖維學會誌*, 48, 200(1992).
7. Yutaka Tanaka, *J. Tex. Mach. Soc. Japan*, 44 (11), 516(1991).
8. 早川博允, 石坂 昇, *染色工業*, 32, 266(1984).
9. 高麗 寬紀, 中河貴世, *防菌防*, 16, 49(1988).
10. N. Ichinose, N. Kitamura, and H. Masuhara, *Macromolecules*, 26, 2331(1993).
11. I. K. Mehta, S. Kumar, G. S. Chauhan, and B. N. Misra, *J. Appl. Polym. Sci.*, 41, 1171 (1990).
12. G. H. Hsiue and C. C. Wang, *J. Polym. Sci. : Polym. Chem.*, 31, 3327(1993).



13. T. Hirotsu and S. Ohnishi, *J. Adhesion*, **11**, 57 (1980).
15. P. Rohringer, P. Stensby, and A. Adler, *Text. Res. J.*, **45**, 586(1975).
14. K. S. Gregorski and A. E. Pavlath, *Text. Res. J.*, **50**, 42(1980).
16. 福士 安樹 et al., *纖維加工*, **46**, 11(1994).