

〈研究論文(學術)〉

코로나 방전처리에 의한 폴리에스테르 및 P/C 혼방직물의 복합기능화 가공(II) - 복합 기능화 가공 -

이방원 · 박병기 · 여주홍* · 이화선

전북대학교 공과대학 섬유공학과, 경북대학교 농과대학 천연섬유학과*
(1997년 2월 15일 접수)

Multi-Functional Finish of Polyester and P/C blend Fabrics by Corona Discharge(II) - Multifunctional finish -

Bang One Lee, Pyong Ki Pak, Joo Hong Yeo* and Hwa Sun Lee

Dept. of Textile Eng., College of Eng., Chonbuk National Univ., Chonju, 561-756, Korea

**Dept. of Natural Fiber Sci., College of Agri., Kyungpook National Univ., Taegu 702-710, Korea*

(Received February 15, 1997)

Abstract—Plasma techniques permit modification of the surface layers of the substrate while maintaining its bulk properties. The use of plasma treatment on textile fibers and fabrics is very limited, however, the limitations, plasma treatments have been used to modify surface properties of textiles. In this study, multifunctional finish was performed by corona discharge technique for surface functionalization. Electron spectroscopy for chemical analysis(ESCA) was used to determine the ratios of carbon, oxygen, nitrogen, and phosphor at a 20Å sampling depth. K/S value and limiting oxygen index(LOI) value were used to obtain information on the effect of the finished fabrics. The mechanism of the flame retardancy was analyzed by the thermogravimetry and the residue number.

In ESCA, relative N1s intensity increased in case of mixtrure. The flame retardancy of the polyester and polyester/cotton fabrics treated with JA-6034 and JA-6050 was found to be operative mainly in the condensed phase mechanism. The multifunctional finish was better effect for the post treated finish agent.

1. 서 론

섬유의 복합기능화에 의한 섬유산업의 고도화, 상품의 고부가가치화 등에 대한 관심이 증가되고 있으나 이에 대한 연구는 아직 활발하게 진행되지 않고 있다. 섬유의 복합기능화는 1960년대에 컨쥬

게이트 섬유가 등장하여 스웨터의 벌키성과 스타킹에 신축성 등을 개량했으며 고도의 복합소재는 인공피혁을 등장시켰다. 1970년대에는 합성섬유가 천연섬유의 수요를 추월하고 고도의 품질, 성능, 기능을 부여하므로서 양모 또는 면과 폴리에스테르 필라멘트 및 폴리에스테르 스테이플과의 코어스핀사, 다

층스핀사 등 고도의 복합사 용융제품을 만들게 되었다. 또한 스펀 라이크합섬분야에서는 복합가연가공사, 인공피혁분야에서는 superfine yarn을 이용한 인공스웨드를 만들었다. 한편 제전성섬유분야에서는 도전성 컨슈메이트 섬유가 등장하게 되었다. 1980년대에는 질적변화의 시대로서 섬유의 고도복합화가 이루어지게 되어 쾌적소재, 기능성소재, 투습방수직물, 향균, 방취, 소취 등과 같은 소재개발이 이루어지게 되었다. 1990년대에 이르러 고도다양화시대로 최고품질의 복합화 시대가 도래하므로써 고기능과 고감도의 융합 및 분화가 이루어지고 아름다움과 건강을 추구하는 착용감과 착용의 용이성을 도모하게 되었으며 예술, 문화적인 면 까지 요구하게 되었다.

본 연구에서는 폴리에스테르 및 폴리에스테르/면 혼방직물에 난연가공과 향균방취가공을 실시하므로써 질의 고급화와 용도의 다양화를 이룩하고자 하였다. 또 폴리머의 벌크성을 유지하면서 표면을 개질하기 위해서 코로나방전처리를 이용하였다. 저온 플라즈마는 직물의 표면 개질에 많이 이용되고 있는데 수축성, 젖음성, 염착성 등을 향상시킬 수 있는 방법으로 많은 연구가 이루어지고 있다¹⁻⁴⁾. 미국 등 선진국에서는 거의 모든 섬유제품에 법률로서 방염가공을 의무화하고 있는 실정이고 내구성있는 방염가공이 절실히 요구되고 있으며, 혼방, 교직에 의한 난연성 복합소재의 개발도 활발히 이루어지고 있다⁵⁾. 또한 일상 생활 환경에서도 청결성과 쾌적성을 추구하게 되어 제품의 기능성을 중시하고 감각 및 제품의 위생적 건강지향 제품에 대한 욕구가 강하게 나타나고 있다. 이러한 점에 착안하여 섬유상의 미생물 증식을 억제하고 악취가 발생하지 않는 향균 방취가공 섬유제품의 연구개발 및 용도를 확대하기 위한 연구가 진행되고 있다⁶⁻⁹⁾. 또한 고부가가치 부여는 물론 개성적 만족을 주는 섬유제품을 만들기 위해 미생물제어에 의한 고급화 가공이 수행되고 있다. 본 연구에서는 폴리에스테르, 폴리에스테르/면 혼방직물에 코로나로 방전처리하여 가공제의 흡착, 침투를 용이하게 했으며, 난연과 위생가공의 처리를 1-bath와 2-bath로 구분 처리하여 난연 및 위생효

과를 관찰했다. 가공제로 처리한 후 섬유표면의 성분을 ESCA로 분석했고, 직물의 표면상태를 비교하기 위하여 SEM을 찍었다. 방염메카니즘을 확인하기 위해서 TGA로 얻은 residue number를 분석, 고찰했다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

PET 직물은 밀도 137×88 올/in², 무게 99.2 g/m², P/C(65/35) 혼방직물은 밀도 136×94 올/in², 무게 94.1 g/m², P/C(40/60) 혼방직물은 밀도 135×70 올/in², 무게 164.71 g/m², P/C(20/80) 혼방직물은 밀도 136×92 올/in², 무게 125.2 g/m²인 직물을 정련, 표백하여 사용하였다. 시약은 시판 1급 시약을 그대로 사용하였다.

난연제로서는 내구성이 우수하고 촉감 감소가 적으며 염색물의 건뢰도 감소가 적은 환상 지방족 포스페이트 올리고머인 JA 6034와 포스포늄 프로피온아미드 화합물인 JA 6050을 사용하였다. 위생가공제로는 유기실리케네 제 4급 암모늄염인 DC 5700을 사용하였는데, 제 4급 암모늄염은 항미생물 작용기로 실란이 섬유와 화학적으로 결합하기도 하고 자체가 중합하여 얇은 막을 섬유표면에 형성하여 고정하는 역할을 하기도 한다.

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 의해 0.8kg/cm²의 압력으로 압착하여 가공제를 패딩해 주었고, 건조기(Mechanical convection oven, 국제 엔지니어링(주))를 이용하여 열처리해 주었다.

2.4 표면 분석

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

2.5 한계산소지수(LOI) 측정¹⁰⁾

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

2.6 항균효과 및 균감소율 측정

항균방취가공한 섬유의 항균효과는 福土安樹 등이 제안한 간단하고 쉬운 측정법¹¹⁾에 따라서, 적정용 pH 지시약으로 발색시킨 다음 발색 농도로 항균효과를 측정했는데, 이 실험에서는 BPB(bromophenol-blue)용액을 사용했다. K/S값은 Gerdner type color difference meter(BYK Co.)를 이용하여 측정한 직물의 반사율을 Kubelka-Munk의 식에 대입하여 계

산했다.

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

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

2.7 Residue Number의 측정

Residue Number의 측정¹²⁻¹³⁾은 Pensa 등이 제안한 방법에 의해서 Thermogravimetric Analyser (Shimadzu TGA-50)에 질소를 100ml/min로 흘려 보내면서 10°C/min으로 600°C까지 승온하여 중량변화를 측정했다. 그 다음, TGA curve로 부터 얻은 자료를 이용하여 Residue Number(Nr)를 구했다.

3. 결과 및 고찰

3.1 ESCA 분석에 의한 섬유 표면의 화학조성

Table 1은 PET 직물의 표면 화학 조성을 조사한 ESCA 분석결과로서 C_{1s}, O_{1s}, N_{1s}, S_{2p}, P_{2p}, Si_{2p}의 상대강도를 나타낸 것이다. 처리조건은 난연제 40%, 항균방취 가공제 3%를 이용하여 처리해 주었다. C_{1s} 강도는 가공제로 처리했을 경우 감소한 반면 O_{1s} 강도는 상대적으로 증가했다. 난연제와 위생가공제를 섞어서 처리했을 경우 N_{1s} 강도가 난연제 단독처리했을 때보다 크게 증가함을 알 수 있는데 이것은 위생가공제의 4급 암모늄염에 기인한 것이라고 판단된다. Fig. 1은 난연제와 위생가공제를 단독 또는

Table 1. Relative intensities of C_{1s}, O_{1s}, N_{1s}, S_{2p}, P_{2p}, Si_{2p} in wide scanning ESCA analysis of PET fabrics treated with corona discharge

Treatment	Surface chemical composition, %					
	C _{1s}	O _{1s}	N _{1s}	S _{2p}	P _{2p}	Si _{2p}
PET fabric control	75.31	24.69	—	—	—	—
flame retardant only corona untreated	69.28	26.45	2.08	0.19	0.46	1.54
flame retardant only corona treated	66.96	26.56	3.54	0.18	1.02	1.74
mixture corona treated	67.75	26.46	5.30	0.16	0.33	—

혼합처리 후 코로나 처리 효과를 본 것이다. ESCA peak에서 P_{2p} 강도는 난연제와 위생가공제를 섞어 처리했을 때가 난연제 단독으로 처리한 경우보다 적게 나타남을 볼 수 있다. 미처리, 코로나 처리하지 않고 난연제로 처리, 코로나 처리한 후 난연제로 처리, 코로나 처리후 혼합하여 처리한 각각의 LOI 값은 19, 23, 27, 30으로 나타났다. 코로나로 처리하지 않고 난연제만 단독 처리한 경우보다 혼합하여 처리한 직물의 P_{2p} 강도가 더 적게 나왔으나 LOI 값은 혼합하여 처리한 경우가 더 우수하게 나타났다. 인은 질소와의 상승작용으로 필요한 인의 양을 감소시키는 효과가 있는 것으로 알려져 있다. 혼합하여 처리한 경우 위생가공제에 포함된 질소성분에 의한 결과라고 볼 수 있다.

3.2 SEM에 의한 표면 관찰

폴리에스테르의 경우에는 SEM 사진에 의해서 가공제나 가공방법의 차이점을 구분하기가 어렵기 때문에, 본 연구에서는 혼방직물을 대상으로 살펴

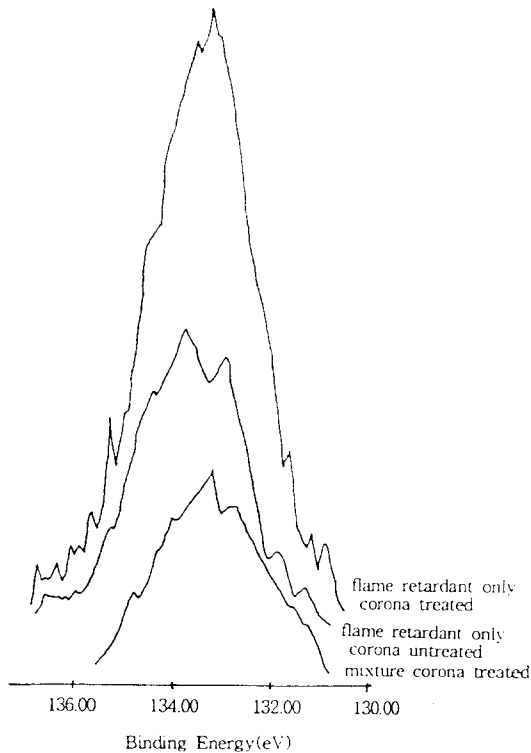


Fig. 1 ESCA P_{2p} spectra of PET fabrics with the variation of finish method.

보았다. Fig. 2는 난연가공제와 항균방취제를 혼합하여 처리한 P/C(65/35) 혼방직물의 농도 변화에 따른 SEM 사진이다. 농도가 증가함에 따라 표면에 부착되어 있는 가공제의 양이 증가함을 알 수 있고, 40%일 때 가공제가 많이 부착되어 있음을 알 수 있었다. Fig. 3~5는 P/C(40/60) 혼방직물의 코로나 처리유무와 가공제 처리에 따른 P/C(40/60) 혼방직물의 SEM 사진이다. 코로나로 처리해준 직물의 경우 가공제가 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다. 가공방법에 따라서는 위생가공 후 난연가공을 했을 경우 가공제가 촘촘히 부착되어 있음을 볼 수 있으며, 난연가공 후 위생가공을 실시하면 표면이 매끄럽게 피복되어 있음을 알 수 있었다. 혼합하여 처리했을 경우에는 촘촘한 면과 매끄러운 면이 섞여 나타났다. 이것으로 난연가공제와 위생가공제의 특성에 기인하여 후처리한 가공제의 특성이 나타난 것으로 볼 수 있다.

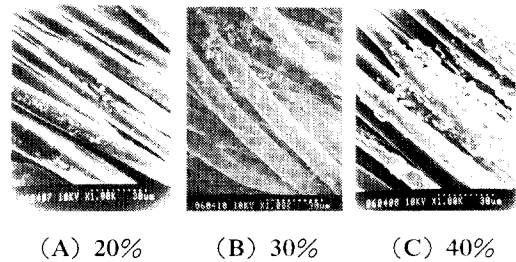


Fig. 2 SEM photographs($\times 1000$) of the P/C (60/35) fabrics with different finishing agent concentration(mixture).

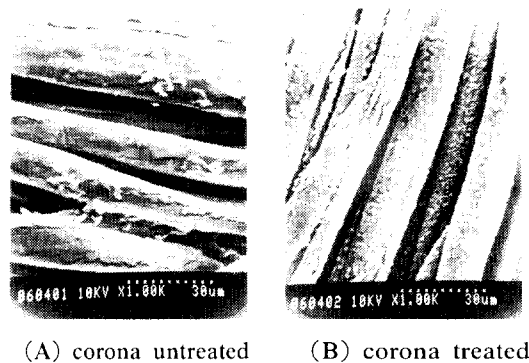
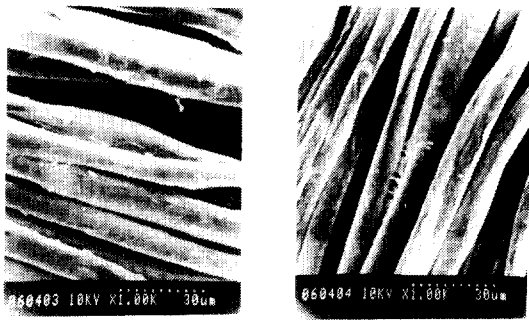


Fig. 3 SEM photographs($\times 1000$) of the P/C (40/60) fabrics treated with finishing agent(antibiosis-flame retardant).



(A) corona untreated (B) corona treated

Fig. 4 SEM photographs($\times 1000$) of the P/C (40/60) fabrics treated with finishing agent(flame retardant-antibiosis).



(A) corona untreated (B) corona treated

Fig. 5 SEM photographs($\times 1000$) of the P/C (40/60) fabrics treated with finishing agent(mixture).

3.3 열중량 분석

Pensa와 Sello 등¹²⁾은 방염 메카니즘을 규명하는 방법으로 열중량 분석법을 이용해서 residue number(Nr)의 개념을 제안했다. 응축상 메카니즘으로 작용하는 방염제는 방염제 양이 증가하면 LOI값과

residue number가 모두 증가하고, 가스상 메카니즘으로 작용하는 방염제는 방염제 양이 증가함에 따라 LOI값은 증가하지만 residue number는 비교적 일정한 값을 갖게된다.

Fig. 6, 7은 난연제 단독 처리, 난연제와 위생가

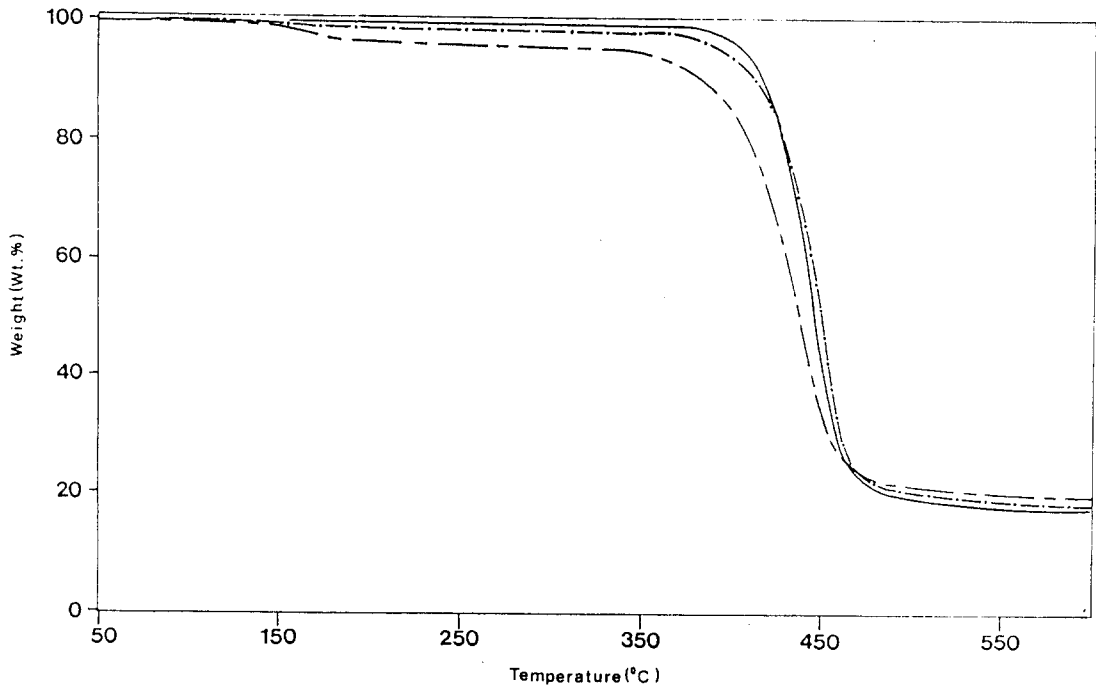


Fig. 6 Thermogravimetric analysis curves of the PET fabrics treated with the flame retardant.
 — untreated PET fabric JA 6034 4% - - - JA 6034 8%

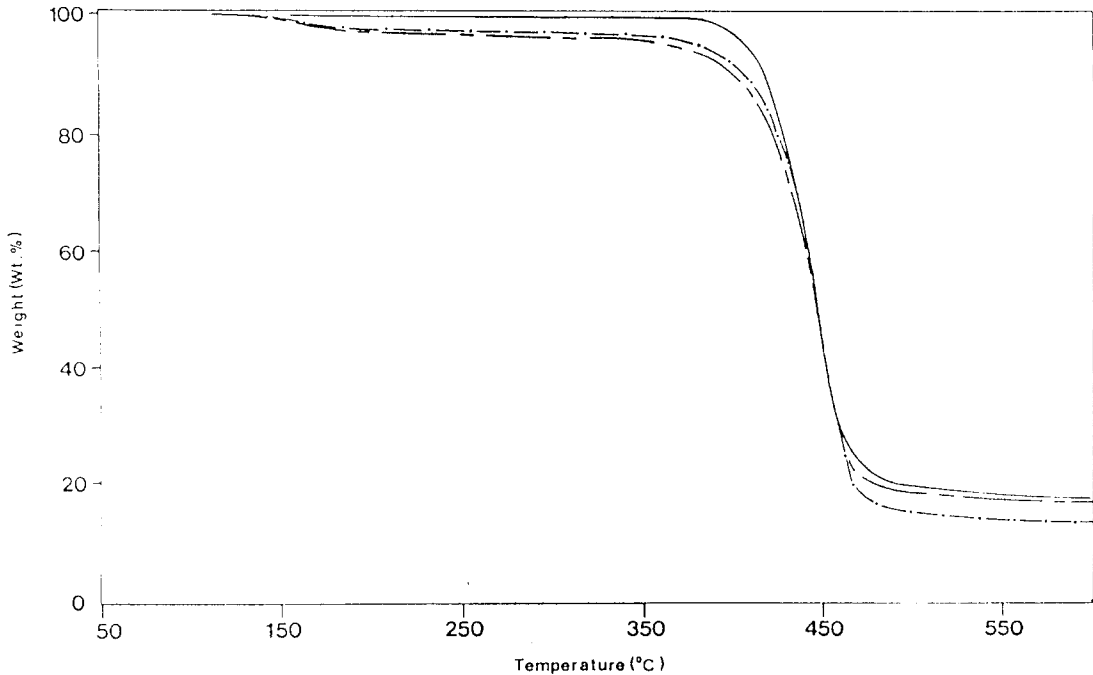


Fig. 7 Thermogravimetric analysis curves of the PET fabrics treated with the flame retardant and sanitary finishing agents.

— untreated PET fabric JA 6034 4% - - - JA 6034 8%

공제를 혼합하여 처리한 PET 직물의 TGA 곡선이고 Fig. 8은 P/C(65/35) 혼방직물의 난연제와 위생가공제를 혼합하여 처리한 직물의 TGA 곡선이다. TGA 곡선을 보면 초기 열분해개시온도가 미처리보다 빠르게 일어남을 볼 수 있는데 이러한 현상은 방염제가 탄화물의 생성을 촉진시켜 섬유 분해가 조기에 일어나기 때문인 것으로 생각된다. Table 2, 3은 PET 직물을 난연제 및 혼합하여 처리했을 경우의 residue number와 LOI 값인데 LOI 값의 증가와 더불어 Nr 값도 증가하고 있다. Table 4는 P/C(65/35) 혼방직물의 residue number와 LOI 값인데 난연제 농도에 따라 Nr 값도 증가함을 알 수 있었다.

3.4 위생가공 간이측정법

福士安樹 등¹¹⁾이 제안한 위생가공 간이 측정법에 의하면 K/S 값과 균감소율이 비례관계에 있다고

연구된 바 있다. 본 연구에서는 코로나 처리의 유무나 처리방법에 따라 K/S 값이 비교적 뚜렷하게 나타나는 P/C(40/60) 혼방직물에 대해서 균감소율을 측정하므로서 서로의 상관관계를 조사했다. 위생가공제로 처리한 후 난연가공제를 처리했을 경우, K/S 값은 코로나 처리하지 않은 직물의 경우 1.39, 코로나 처리한 직물의 경우 3.01을 나타냈고 균감소율은 각각 98.3과 99.7을 나타냈다. 난연가공제로 처리한 후 위생가공제로 처리했을 경우 K/S 값은 각각 2.47과 3.79를 균감소율은 각각 97.6과 99.3을 나타냈다. 혼합하여 처리했을 경우 K/S 값은 각각 0.11과 0.11을, 균감소율은 각각 97.9와 98.9를 나타냈다. 이러한 결과로 볼 때 K/S 값과 상관없이 균감소율은 아주 우수하게 나타났다. 위생가공을 하면 전부 90% 이상의 우수한 효과를 나타내기 때문에 큰 차이점을 찾을 수는 없었지만 위생가공효과가 낮은 시료도 비교해 볼 필요가 있다고 생각한다.

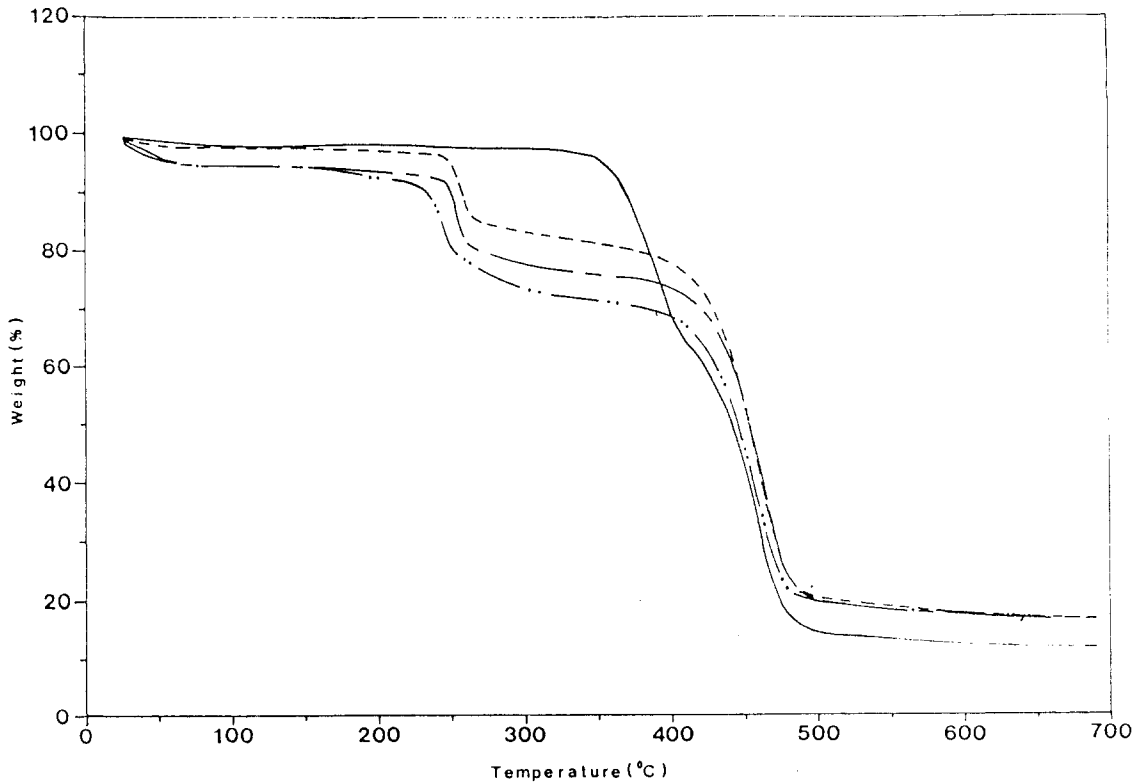


Fig. 8 Thermogravimetric analysis curves of the PET fabrics treated with the flame retardant and sanitary finishing agents.

— untreated P/C(65/35) Mixture 10% - - - Mixture 20% - · - Mixture 30%

Table 2. Residue Number and LOI value of flame retardant treated PET fabrics

Flame retardant conc.(%)	R _i (%)	F	N _r	LOI
4	18.79	0.98	1.08	21
8	19.71	0.95	1.16	22

*R_u 17.83

Table 3. Residue Number and LOI value of flame retardant and sanitary agent treated PET fabrics

Flame retardant conc.(%)	R _i (%)	F	N _r	LOI
4	13.17	0.97	0.76	20
8	15.99	0.93	0.96	22

*R_u 17.83

Table 4. Residue Number and LOI value of flame retardant and sanitary agent treated P/C(65/35) fabrics

Flame retardant conc.(%)	R _i (%)	F	N _r	LOI
10	15.97	0.95	1.45	23
20	16.49	0.89	1.60	24
30	16.46	0.80	1.78	27

*R_u 11.58

3.5. 복합 기능화 가공

Fig. 9는 PET 직물과 P/C(65/35) 혼방직물의 위생가공과 난연가공의 처리방법에 따른 LOI 값을 나타낸 것으로 위생가공제 1%와 난연가공제 30%로 처리했을 때의 결과이다. 미처리 PET 직물 및 P/C 혼방직물의 LOI 값은 모두 19를 나타냈는데, PET

직물을 난연가공한 다음 위생가공을 실시했을 때 LOI 값이 21을 나타냈다. 두가지 가공제를 섞어 처리한 1-bath와 위생가공한 다음 난연가공을 실시한 2-bath는 LOI 값이 27을 나타냈다. P/C(65/35) 혼방직물은 위생가공 후 난연가공한 것과 혼합하여 처리한 경우 LOI 값이 27을 나타냈고, 난연가공 후 위생가공한 경우에는 LOI 값이 20을 나타냈다.

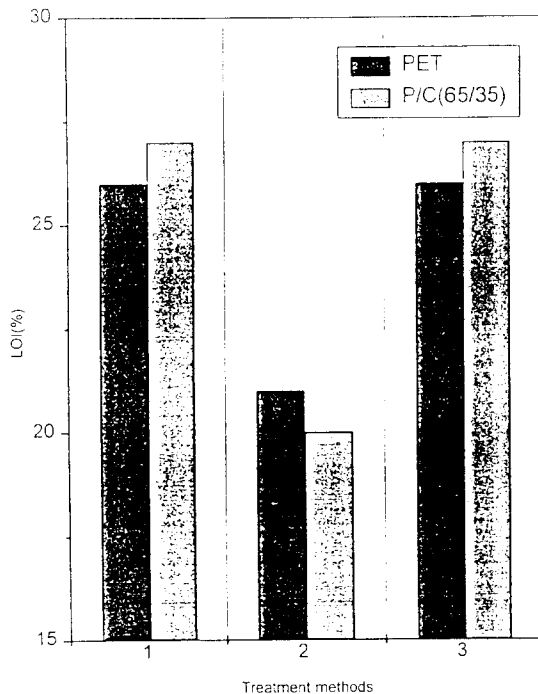


Fig. 9 Variation of LOI value with the treatment methods.

- 1 : antibiotics-flame retardant
- 2 : flame retardant-antibiosis
- 3 : mixture.

Fig. 10은 PET 직물과 P/C(65/35) 혼방직물의 위생가공과 난연가공의 처리 방법에 따른 K/S 값을 나타낸 그림이다. 항균효과를 간이 측정법으로 측정했을 때 PET 직물은 위생가공 처리 후 난연가공한 것 보다 난연가공 후 위생가공했을 때 K/S 값이 크게 나타났으며 혼합하여 처리한 경우 K/S 값이 작게 나타났다. P/C(65/35) 혼방직물도 위생가공 처리 후 난연가공 보다 난연가공 후 위생가공했을 경우 K/S

값이 크게 나타났고 혼합하여 처리한 경우 작게 나타났다.

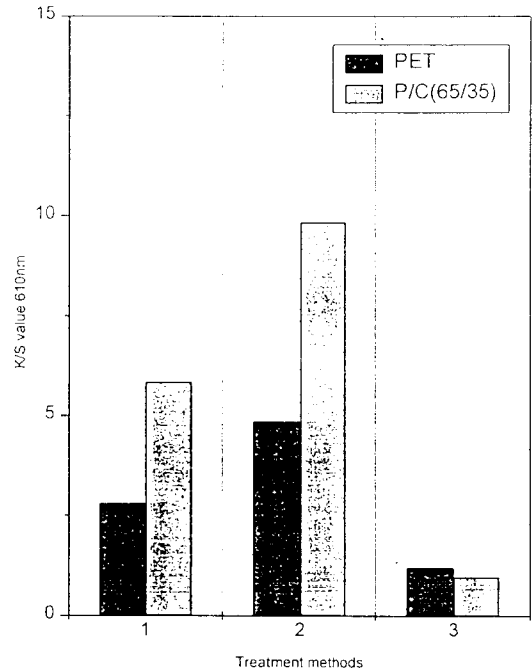


Fig. 10 Variation of K/S value with the treatment methods.

- 1 : antibiotics-flame retardant
- 2 : flame retardant-antibiosis
- 3 : mixture.

이상의 결과로부터 후처리한 가공제의 효과가 우수하게 나타남을 알 수 있는데 이것은 전처리한 가공제 표면에 후처리한 가공제가 흡착하여 전처리한 가공제의 기능을 상쇄시킨 때문이라고 생각된다. 혼합처리했을 경우 난연제의 효과가 크게 나타남을 볼 때 난연제와 위생가공제를 섞어서 처리하면 위생가공제가 난연제보다 직물에 침투하기 쉽지 않음을 알 수 있었다.

4. 결 론

폴리에스테르와 P/C 혼방직물을 처리방법에 따라 분석하여 난연가공 및 위생가공 효과를 ESCA 분석,

SEM 표면 관찰, K/S 값, LOI 값에 의해 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. ESCA 분석한 결과 산소를 함유하는 $O=C-O$ 피크가 크게 나타났고, 혼합하여 처리했을 경우 N1s 강도가 항균방취가공제의 영향으로 인하여 크게 나타남을 알 수 있었다. 난연제 단독 처리와 혼합하여 처리한 경우 P_{2p} 강도가 단독처리했을 경우보다 적음을 알 수 있었다.
2. SEM 사진을 보면 가공방법에 따라 직물표면의 가공제 흡착 상태를 알 수 있었으며 후처리한 가공제의 효과가 직물표면에 나타남을 알 수 있었다.
3. TGA를 통한 방염 메커니즘을 분석한 결과 인계인 JA 6034와 JA 6050은 모두 응축상 메커니즘으로 작용함을 알 수 있었다.
4. 가공방법에 따른 난연가공과 위생가공의 효과를 볼 때 후처리했을 경우 LOI 값 및 K/S 값모두 우수하게 나타났고 혼합하여 처리했을 경우 난연가공 및 위생가공의 효과가 모두 우수하게 나타났다.

참고문헌

1. G. M. Abbott, *Tex. Res. J.*, **47**, 141(1977).
2. G. L. Bhalla and J. K. Nigam, *Tex. Res. J.*, **56**, 585(1986).
3. S. Holmes and P. Schwartz, *Composites Sci. Technol.*, **3**, 1(1990).
4. Y. Iriyama and H. Yasuda, *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, 97(1988).
5. S. K. Kunda, P. K. Ray, and S. K. Sen, *J. Appl. Sci.*, **38**, 1951(1988).
6. A. Williams, "Flame Resistant Fabrics", p.291, Noyes Data Corporation, New Jersey, 1974.
7. 松本日出男, *纖維科學*, **32**, 31(1990).
8. T. L. Vigo and M. A. Benjaminson, *Text. Res. J.*, **51**, 454(1981).
9. S. F. Hayes and W. C. White, *Am. Dyest. Rep.*, **72**, 35(1984).
10. P. Rohringer, P. Stensby, and A. Adler, *Text. Res. J.*, **45**, 586(1975).
11. 福士安樹 et al., *纖維加工*, **46**, 11(1994).
12. I. E. Pensa and S. B. Sello, *J. Fire. Flam.*, **5**, 227(1974).
13. E. S. Lee, *J. Korean Fiber Soc.*, **30**, 315(1993).