

<研究論文(學術)>

Nitrogen Porosimeter를 이용한 산소 플라즈마 처리 PET의 미세구조 분석

김병인 · 김태경 · 조규민* · 임용진

경북대학교 공과대학 염색공학과

*영남이공대학 텍스타일시스템 계열

(1999년 8월 6일 접수)

The Analysis of the Micro-structure of Oxygen Plasma Treated PET Using a Nitrogen Porosimeter

Byung In Kim, Tae Kyung Kim, Kyu Min Cho*, and Yong Jin Lim

Department of Dyeing and Finishing, College of Engineering,

Kyungpook National University, Taegu, Korea

**Division of Textile system, Yeungnam College of Science & Technology, Taegu, Korea*

(Received August 6, 1999)

Abstract—The porosities of PET fibers were investigated using a nitrogen porosimeter according to oxygen plasma treatment and dyeing with a disperse dye, and they were discussed in terms of the change of internal micro-structure of the PET fiber.

The total pore volume, surface area and average pore size of the plasma treated PET fibers increased expectably compared with the untreated sample.

The PET fibers treated with oxygen plasma and then dyed with a disperse dye were increased significantly in the surface area and the total pore volume comparing with those of plasma treated only, but decreased in the average pore size. The increase of the surface area, after dyeing, of the plasma treated PET fibers was due to addition of the surface area of the dye itself to that of the PET fiber. The increase of the total pore volume of the plasma treated PET fibers by dyeing, which is the opposite result to the general idea that the pore volume of fibers would be reduced by occupation of dye molecules in the pores, could be explained by the free-volume model. This is that the amorphous region in the fiber expanded by occupation of dye molecules, and the marginal space surrounding dyes was generated as many smaller pores, and the decrease of the average pore size of the dyed sample also could be explained. The decrease of the average pore size was caused by the splitting of a larger pore into smaller pores.

1. 서 론

일반적으로 합성섬유는 결정영역과 비결정영역

이 서로 혼재되어 있는 구조로 이루어져 있다. 결정영역은 섬유강도와 같은 기계적 특성을 좌우하며, 비결정영역은 액체나 염료, 약품 등의 흡수

나 침투, 흡착 등에 관여하는 것으로 알려져 있다^{1~2)}. 이중 결정영역에 대한 연구는 X선 회절법이나 DSC와 같은 열분석시스템을 통해 많이 이루어져 왔으나^{3~5)}, 비결정영역에 대해서는 그 구조나 크기, 분포에 있어서 간접적인 자료들을 통해 개략적으로만 이해되고 있다.

최근 들어 mercury porosimeter를 이용하여 섬유에 존재하는 미세기공을 분석하고자 하는 시도가 이루어지고 있으나⁶⁾, 그 측정범위가 섬유표면에 형성된 crater의 분석수준에 머물러 있다. 미세기공분석기로는 고압 하에서 수은의 침투량을 측정하는 mercury system과 저온에서 질소의 흡착량을 측정하는 nitrogen system이 있는데, mercury system의 경우 미세한 기공을 분석하기 위해서는 수만 psi 까지 압력을 높여야 하므로 시료에 따라서는 변형도 우려된다. 그러므로 섬유와 같은 유연한 시료에 적용할 수 있는가 하는 것은 더 신중히 고려되어야 한다. 이에 비해 nitrogen porosimeter는 77K로 냉각된 시료에 질소기체를 흡착 또는 탈착시키고 각 압력 하에서의 질소기체의 흡착량을 구하여, 이로부터 시료의 표면적과 미세기공의 절대량과 분포 등을 계산한다.

본 연구에서는 nitrogen porosimeter를 이용하여 산소플라즈마 처리한 PET 섬유의 미세기공의 크기별 분포, 부피, 그리고 기공의 형성에 의한 표면적의 변화 등을 정량적으로 조사하고 또 이를 분산염료로 염색함으로써 염료의 침투에 의한 PET 섬유 내부의 비결정영역의 크기와 분포의 변화를 고찰하였다.

2. 실 험

2.1 시료 및 염료

시료로는 완전히 정련된 PET 평직물(75D/36F, 176×82 fil./in)을, 염료는 시약용 분산염료인 C. I. Disperse Violet 1 (1,4-diaminoanthraquinone)을 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 플라즈마 처리

30cm×15cm의 PET 평직물을 진공도 1Torr의 조건에서 출력과 처리시간을 각각 40W 10분,

40W 20분, 그리고 30W 60분으로 하여 플라즈마 처리하였다. 방전기체로는 고순도 산소를 사용하였으며, 처리전후의 시료의 무게 차이로부터 감량률을 구하였다.

2.2.2 염 색

플라즈마 처리, 미처리 PET 각 5g씩을 5% o.w.f의 염료를 사용하여 욕비 1:30의 조건으로, 70℃에서 130℃까지 60분에 걸쳐 승온시키고 130℃에서 60분간 염색하였다. 염색이 끝난 PET 섬유는 다른 유기용매나 약품에 의한 구조의 변화를 피하기 위해 아세톤 세척이나 환원세정을 하지 않고 100℃의 물에서 30분, 다시 70℃의 물에서 30분간 수세한 후 상온의 증류수로 수회 세척하였다. 이때 수세한 시료 소량을 아세톤으로 세척한 결과 시료로부터 염료가 용해되어 나오지 않기 때문에 표면에 흡착된 염료가 충분히 수세되었음을 확인하였다. 염색에 사용한 기기는 고려과학산업의 Auto Textile Dyeing Machine이었다.

2.2.3 기공도 분석

질소흡착형 미세기공분석기인 Micromeritics사의 Accelerated Surface Area and Porosimetry System, ASAP 2010을 사용하여, 플라즈마 처리와 염색된 각 시료 약 5g 정도의 무게를 정확히 측정된 후, 이를 porosimeter의 sample tube에 넣고 tube내의 진공도가 2 μ mHg (2×10⁻³ Torr)가 될 때까지 상온에서 degassing시키고 이 조건에서 다시 6시간 이상 지속시킴으로써 시료내부에 존재하는 수분과 불순물을 제거하였다. 전처리가 끝난 후 시료를 포함하는 sample tube의 무게를 다시 측정하여 순수한 시료만의 무게를 계산하여 측정하였다.

시료가 들어있는 tube는 액체질소가 들어있는 bath내에 담겨짐으로써 tube와 시료는 액체질소의 온도까지 냉각된다. 냉각된 진공상태의 tube내로 질소기체가 미리 정해진 여러 단계의 압력으로 주입되고 이때 질소기체의 일부가 시료표면 및 pore 내부표면에 흡착됨으로써 흡착되기 전의 tube내의 압력과 흡착후의 압력에는 차이가 발생하는데, 이 압력의 차이는 흡착량과 비례하게 되므로 이로부터 각 압력에서의 흡착량을 얻을 수 있다. 이것이 여러 계산과정을 거침으로써 결국 시료의 표면적

과 기공의 부피 등을 정량적으로 얻게 된다. 압력은 액체질소의 포화증기압(P_0)에 대한 흡착전의 tube내 압력(P)의 비인 상대압력(P/P_0)으로 나타내는데, 본 실험에서는 0.003125~0.995 P/P_0 의 구간 내에서 측정하였으며, 계산에 사용되는 기공의 직경은 4~3000Å으로 제한하였다. 그 이유는 질소기체 한 분자의 직경이 약 4Å정도이므로 그 이하의 직경은 측정이 무의미하며, 3000Å(0.3 μ m) 이상은 거대기공으로써 섬유 필라멘트 사이의 공간이나 물리적인 결합에 의해 발생한 기공을 포함할 가능성이 있으므로 제외시키는 것이 타당하기 때문이다.

3. 결과 및 고찰

플라즈마 처리조건에 따른 PET 섬유의 중량감소율을 Table 1에 나타내었다. 처리조건이 강해짐에 따라 중량감소율의 증가함을 확인할 수 있다.

Table 1. Weight losses of the PET fabrics treated with O₂ plasma

Power(W)	40		30
Time(min)	10	20	60
Weigh loss(%)	0.2	0.4	1.0

Nitrogen porosimeter로 분석한 산소플라즈마 처리 PET 섬유의 기공도 분포와 변화를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 알 수 있는 바와 같이 플라즈마 처리에 의해 전체적으로 기공의 양이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 플라즈마 처리에 의해 PET 섬유의 표면에 미세요철(기공)이 형성된다는 것을 정량적으로 나타내는 것이다. 감량률이 커짐에 따라 특히 200~1000Å의 직경을 가지는 기공의 양이 크게 증가하고, 10~40Å 정도에서는 변화가 크지는 않으나 조금씩 증가하는 경향이다. 그러나 10Å 이하의 미세기공은 감량률 0.4%까지는 거의 변화가 없다가 1.0%에서 크게 증가하는 모습을 보인다. 구체적으로 살펴보면, 40W의 출력으로 10분간 처리된 경우 기공의 분포가 미처리의 경우와 거의 유사하고 감량률 또한 작으므로 이 조건에서는 플라즈마의 효과가 거의 없으며, 40W

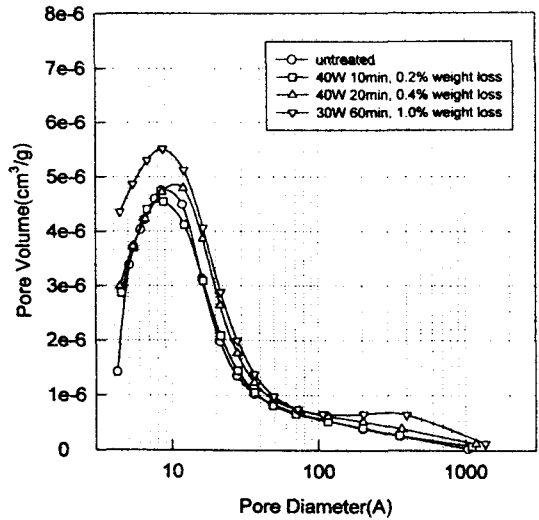


Fig. 1 Pore distribution of the oxygen plasma treated PET fabrics.

의 출력으로 20분간 처리된 경우는 10Å 이상에서 전체 기공에서 균일하게 증가하는 것으로 보인다. 그러나 30W의 출력으로 60분간 처리된 경우는 증가폭이 전체적으로 클 뿐 아니라 10Å 이하의 micropore와 200~1000Å의 macropore의 증가가 다른 경우에 비해 현저함을 알 수 있다. 한가지 고려해야 할 점은 그래프의 y축은 시료 1g내에 존재하는 해당 크기의 기공의 총부피를 나타내는 것으로 기공의 크기별 곡선의 상승치가 유사하다 하더라도 형성된 기공의 수는 큰 기공에 비해 작은 기공의 수가 기하급수적으로 많다는 것이다. 그러므로 40W, 20분의 경우 10Å 이상에서 곡선의 상승치는 유사하나 형성된 기공의 수는 기공의 크기가 작을수록 더욱 많아진다. 미처리 시료를 비롯한 모든 시료들에 있어서 전체적인 곡선의 모양이 10Å 부근에서 높은 것으로 보아 이 정도 크기의 기공의 수가 사실상 대부분이라고 볼 수 있다. 이는 플라즈마 처리에 의해 형성되는 기공의 수준에 있어서, 지금까지 SEM 등을 통해 관찰되어 온 μ m 단위의 기공 외에 이보다 현저하게 작은 크기의 기공이 수적으로 더욱 많다는 것을 나타낸다. 플라즈마 처리는 높은 에너지 상태로 전리된 기체 즉 플라즈마 상태의 원자가 섬유의 표면에 부딪치면서 섬유표면의 구성물질들을 물리·화학적 작용에 의해서 etching시키기 때문에⁷⁻⁸⁾ 그 작용범위

가 일차적으로 원자나 분자 수준이며 크게는 고분자의 경우 울리고며 수준임을 확인할 수 있다.

염료의 섬유내 염착은 섬유내에 존재하는 비결정영역내로 염료분자가 침투해서 고착되는 현상으로써 염료가 들어가는 공간 역시 섬유내부에 존재하는 pore로 볼 수 있으므로 이 내부 pore를 nitrogen porosimeter를 이용하여 분석하였다.

플라즈마 처리 및 미처리 PET를 C. I. Disperse Violet 1을 사용하여 130℃에서 염색한 경우의 기공도 변화를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 1과 2에서 알 수 있는 바와 같이 모든 경우에 있어서 염색한 후의 기공의 양이 염색하기 전에 비해 증가한 것으로 나타났으며, 특히 200Å 이상의 경우는 염색 전후의 기공의 양이 거의 변화가 없으나 200Å 이하에서는 전체적으로 기공의 양이 모두 증가한 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 염료가 섬유내의 비결정영역내에 존재하는 미세기공내에 들어가 염착됨으로써 염색후 섬유내부의 미세기공의 양이 감소할 것이라는 일반적인 생각과는 정반대의 결과이다. 염색전후의 미세기공의 변화를 더욱 명확히 비교하기 위해 염색전후의 시료내의 기공의 표면적과 기공의 총부피 그리고 기공의 평균크기 등을 각각 Fig. 3, 4, 6에 나타내었다.

모든 경우에 감량률에 따른 기공의 표면적 및

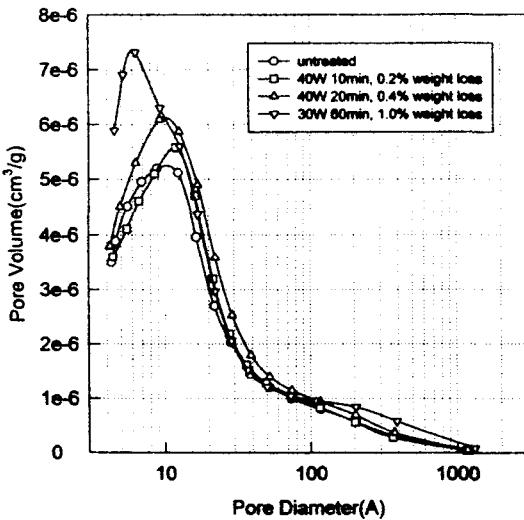


Fig. 2 Pore distribution of oxygen plasma treated PET fabrics dyed with C.I. Disperse Violet 1.

총부피, 기공의 평균크기는 거의 직선적으로 증가하는 경향을 보인다. Fig. 3의 표면적의 경우 감량률에 따라 PET의 표면적이 증가해 가는 경향은 플라즈마에 의해 형성된 미세요철의 효과로 염색 전후가 유사하나, 염색후의 표면적이 염색전의 표면적에 비해 크게 나타난다. 이것은 섬유내부로 염료가 침투해 들어감으로써 시료자체의 표면적이 염료들의 표면적이 더해진 결과라고 생각된다.

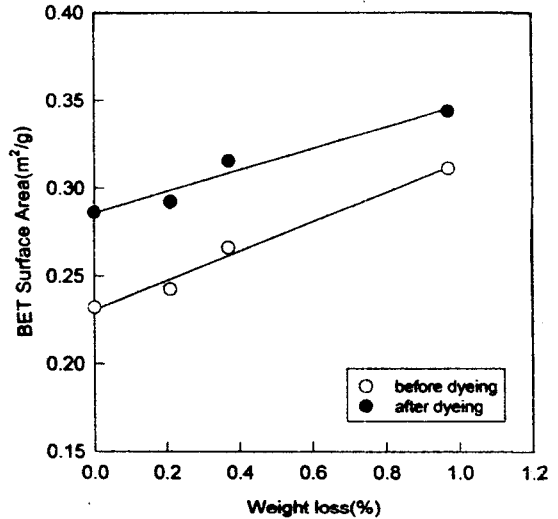


Fig. 3 The BET surface area of the oxygen plasma treated PET fabrics according to the weight loss before and after dyeing.

한편 Fig. 4의 기공의 총부피에서는 염료가 섬유의 비결정영역의 내부공간에 침투해 들어감으로써 남아 있는 기공의 부피가 감소할 것이라는 일반적인 생각과는 달리, 오히려 염료의 침투에 의해 기공의 총부피가 증가하는 것으로 나타났다.

염료가 섬유내의 비결정영역내로 확산되는 현상은 일반적으로 다음의 두 가지로 설명될 수 있다. 하나는 섬유내의 비결정영역내에는 염료가 들어갈 수 있는 crack이나 pore 형태의 내부공간이 이미 형성되어 있어서 그 내부공간내에 들어가기에 적당한 크기의 염료가 들어감으로써 염착이 이루어진다고 하는 rigid-pore mechanism으로서 이는 유리전이온도 이하의 온도에서 적용되며⁹⁻¹²⁾, 다른 하나는 섬유내에 공간이 사전에 형성되어 있는 않으나 염색시 가해지는 열에 의해 섬유의

비결정영역내의 분자쇄들이 열적운동을 하게 되고 이러한 분자쇄들의 열적운동에 의해 순간적으로 임의의 장소에 공간이 형성되며 이때 이 공간에 염료가 들어감으로써 염착된다고 하는 free-volume model로서 유리전이온도 이상의 온도를 필요로 한다^{9,10,13,14}. 그러나 후자의 경우 염착된 염료분자는 그곳에 계속 머무르는 것이 아니라 염색 온도가 계속 유지되는 한 분자쇄들은 지속적으로 열운동을 하게 되고 염료분자는 섬유내 비결정영역의 다른 곳으로 확산되어 간다. PET와 상호작용이 큰 디메틸포름아미드 등으로 PET를 전처리할 경우 섬유내부에 void가 생성되어 염료의 확산과정이 rigid pore mechanism을 따른다는 보고가 있으나⁹ 일반적으로 PET의 경우 free-volume model을 따르는 것으로 알려져 있다^{10,13,14}.

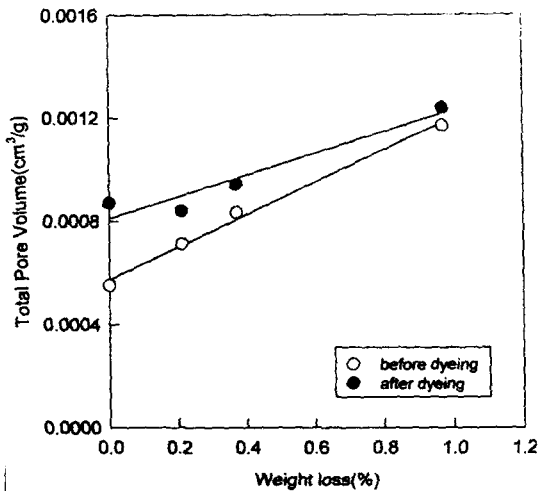


Fig. 4 The total pore volume of the oxygen plasma treated PET fabrics according to the weight loss before and after dyeing.

Fig. 2와 4에서 염색에 의해 PET의 내부 pore의 양이 증가한 것은 이러한 free-volume model과도 일치하는 결과로서 Fig. 5에 나타난 모델을 통해 설명될 수 있다. 염색전의 PET 섬유내에는 내부공간이 거의 없거나 적은 양으로 존재하나 염료의 침투로 인해 PET 섬유 내부의 비결정영역내 공간이 Fig. 5에서 보는 바와 같이 확대되므로 염

료분자 자체가 차지하는 공간 주위로 새로운 여유공간이 형성되므로써 전체적으로는 PET 섬유의 내부공간(기공)의 양이 증가한 것으로 생각된다. Fig. 4에서 염색 전에 기공의 양이 다소 존재하는 것은 측정된 기공의 부피는 섬유내부 뿐만 아니라 표면에 존재하는 기공의 부피를 포함하는 양이기 때문이다. 감량률이 큰 경우에는 염색후에도 기공의 총부피량은 큰 차이를 보이지 않는데, 이는 염료의 염착에 의한 기공의 부피증가가 크기가 작은 미세기공의 증가에 의한 것이라고 생각할 때, 큰 기공이 상대적으로 많은 큰 감량률의 시료일수록 이러한 효과는 작아지기 때문이라고 생각된다.

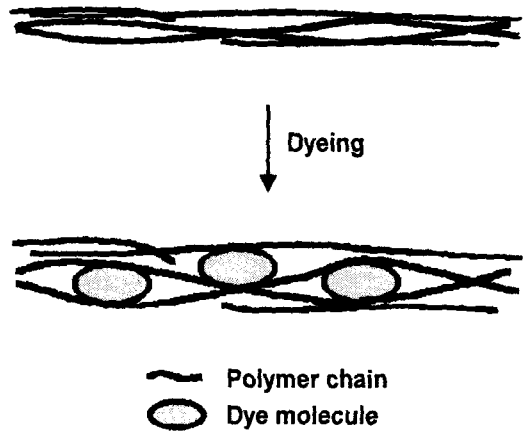


Fig. 5 Expansion of micropore in amorphous region of PET fiber caused by insertion of dye molecules.

Fig. 6의 평균 기공의 크기는 염색후가 염색전보다 작아지는 경향이며, 또한 염색전의 평균크기는 감량률에 따라 급격히 증가하는데 비해, 염색 후에는 그 증가가 아주 완만하다. 이것은 Fig. 1과 2에서 알 수 있는 바와 같이 염색에 의한 기공의 증가폭이 큰 기공보다는 미세한 기공일 때 더 크게 나타나기 때문인데, 이는 플라즈마 처리에 의해서 생긴 큰 기공(200~1000Å)이 염착이 일어나기에 따라 기공내에 염료분자가 채워지므로써 큰 기공이 여러 개의 작은 기공으로 분할되기 때문이라고 생각되며, 감량률이 클수록 큰 기공이 많이 생성됨과 동시에 이들 큰 기공에 주로 염착이 이루어진다고 생각하면 이해할 수 있다.

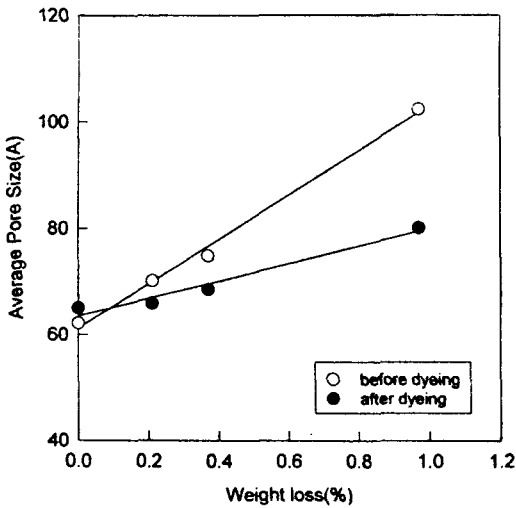


Fig. 6 The average pore size of the oxygen plasma treated PET fabrics according to the weight loss before and after dyeing.

4. 결 론

Nitrogen porosimeter를 사용하여 산소플라즈마 처리한 PET의 기공도 변화와 함께 염색에 의한 비결정영역의 내부구조 변화를 정량적으로 검토하였다.

플라즈마 처리에 의한 감량률에 따라 전체적으로 기공의 양이 증가하였다. 특히 200~1000Å 크기의 기공의 양이 현저하게 증가하였고, 10Å 이하의 기공은 감량률 0.4%까지는 거의 변화가 없으나 1.0%에서 크게 증가하였다.

염색에 의한 기공도의 변화를 기공의 표면적, 기공의 총부피 그리고 기공의 평균크기 등을 통해 살펴본 결과 표면적은 염색 전에 비해 증가하였으며, 감량률에 따라서는 거의 직선적으로 증가하였다. 이는 시료자체의 표면적에 염료의 표면적이 더해진 결과이다.

기공의 총부피는 염색에 의해 기공의 양이 감소할 것이라는 일반적인 생각과는 달리 염색한 후의 기공의 양이 오히려 증가하였다. 이는 PET의 경우 염료의 확산이 free-volume model을 따른다는 사실에 기초해 볼 때 염료의 침투에 의해 섬유내 비결정영역이 오히려 확대되고 염착된 염료 주위로 여유공간이 형성되었기 때문이라고 생

각된다.

기공의 평균크기에 있어서 염색 후가 오히려 염색 전에 비해 감소하는 것은 염료분자의 침투에 의해 큰 기공이 여러 개의 작은 기공으로 분할됨으로써 작은 기공이 보다 많이 생성되기 때문이라고 생각된다.

참고문헌

1. M. Lewin, and E. M. Pearce, "Handbook of Fiber Science and Technology : vol IV, Fiber Chemistry", P.29(1985).
2. 黒木, "染色理論化學", 榎書店, P.41(1966).
3. Z. W. Wilchinsky, *J. Appl. Phys.*, **30**, 792(1959).
4. I. I. Perepechko, "An introduction to Polymer Physics", Mir Publisher, P.41(1981).
5. H. S. Kim, S. Y. Bae, M. C. Lee, K. H. Kim, and H. H. Cho, *J. Kor. Fiber Soc.*, **32**, 150(1995).
6. S. K. Lee, J. I. Yuck, C. W. Joo, and T. J. Kang, *J. Kor. Fiber Soc.*, **33**, 376(1996).
7. 後藤徳樹, 脇田登美司, *織學誌*, **46**, 193(1990).
8. S. Kbota, *染色工業*, **36**, 10(1998).
9. H. D. Weigmann, M. G. Scott, A. S. Ribnick, and L. Rebenfeld, *Text. Res. J.*, **46**, 574(1976).
10. H. D. Weigmann, M. G. Scott, A. S. Ribnick, and R. D. Matkowsky, *Text. Res. J.*, **47**, 745(1977).
11. S. Rosenbaum, and F. L. Goodwin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 333(1965).
12. C. W. Davis, and P. Shapiro, "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Interscience, New York, P.342(1964).
13. J. H. Dumbleton, J. P. Bell, and T. Murayama, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 2491(1968).
14. M. Ingamells, R. H. Peters, and S. R. Thornton, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 3733(1973).