

〈研究論文(學術)〉

폴리에스테르 직물의 저온플라즈마 처리에 따른 계면동전위와 심색성 향상에 관한 연구

¹전상민 · 이기풍 · 구 강*

한국염색기술연구소 염색연구팀
*영남대학교 공과대학 섬유패션학부
(2003. 2. 26. 접수/2003. 6. 7. 채택)

Increase in Color Depth and Analysis of the Interfacial Electrokinetic Potential of Poly(Ethylene Terephthalate) Fabric by Plasma Treatment

¹Sang-Min Jeon, Ki-Poung Lee, and Kang Koo*

Team of Dyeing Research, Korea Dyeing Technology Center, Taegu, Korea

*School of Textiles and Fashion, Yeungnam Univ., Kyeongsan, Korea

(Received February 26, 2003/Accepted June 7, 2003)

Abstract—We investigated the effect of color depth on polyester fabrics by plasma treatment. In this study, although it have many paper about effects of plasma treatment, we observed interfacial electrokinetic potential of polyester fabrics by plasma treatment and also we investigated relationship between deep coloring agent and plasma treatment to get the effect of color depth on polyester fabrics.

The results obtained are as follows,

1. Plasma treatment did not enhanced the effect of color depth of polyester fabrics by plasma treatment independently.
2. In the case of using the deep coloring agent with plasma treatment on polyester fabrics, lightness was more decreased than using the deep coloring agent itself.
3. Plasma treatment could not affect surface shape and tensile strength of treated polyester fabrics.

Keywords : plasma, deep coloring agent, interfacial electrokinetic potential

1. 서 론

섬유제품의 심색화는 천연섬유나 합성섬유를 불문하고 요구되는데 특히 PET 직물은 타 섬유에 비해 높은 굴절률(1.725)을 가지고 있어 섬유와 공기 간 굴절률의 차이가 커 섬유표면에서의 반사율이 커지게 된다. 또한 구조가 치밀하고 염료 확산 가능부위가 적을 뿐만 아니라 표면이 평활하기 때문

에 더욱 심색화가 요구되며, 특히 검정색의 경우 진하게 염색되지 않는 문제점을 가지고 있다.^{1~5)}

그러나 이러한 문제점이 있음에도 PET는 기계적 특성이 우수하고 열가소성, 내약품성과 내열성이 우수하며 값싸게 대량공급이 가능하여 의류 및 각종 산업분야에 폭넓게 이용되어지고 있다.⁴⁾

따라서 합섬의 장점을 유지하여 본질을 바꾸지 않으면서 폴리에스테르섬유의 최대 결점들(대전성, 소수성, 염색성)의 제거가 가능하다면 사용량은 더욱 늘어날 것으로 보며, 결점들 중의 하나인 심색성을 향상시키려는 연구가 많이 이루어지고 있는

¹Corresponding author. Tel. : +82-53-350-3871 ; Fax. : +82-53-350-3888 ; e-mail : smjeun@dyetec.or.kr

데, 예를 들면 굴절율이 낮은 불소, 실리콘, 우레탄 화합물을 섬유표면에 부여하는 후가공을 행하는 방법과 섬유단면을 이형으로 함으로서 섬유표면을 요철화하는 방법 등의 연구 등이 있으며⁶⁾ 최근에는 저온 플라즈마 가공기술을 섬유가공에 응용하는 연구가 이루어지고 있다.^{7~12)}

저온 플라즈마를 이용하여 섬유고분자에 이용한 예로서는 양모의 방축성 향상^{13,14)}, 풀감의 제거¹⁵⁾, 폴리에스테르 섬유염색물의 농색화가공^{1,2,4)}, 표면장력 증가에 의한 친수성 향상¹³⁾, 저온플라즈마 중합에 의한 기능성 부여^{16,17)} 등이 연구되어 왔다.

즉 저온플라즈마 처리에 의해 피처리물의 표면을 개질함으로써 새로운 성질을 부여하고자 하는 연구들이 진행되어 오고 있다고 볼 수 있다.

따라서 저온플라즈마 처리에 의한 표면의 변화에 대한 해석으로서 Laser-Doppler 법을 이용하여 직물표면의 전위를 측정하였다.

계면동전현상의 연구는 표면에서의 각종 물질의 성질이나 이에 대한 흡착현상을 설명하는데 주로 이용되어 왔으나 섬유표면이 관련된 분야의 연구에서도 많이 다루어지고 있다.

계면전위의 섬유표면에 대한 응용은 Perrin에 의해서 면의 표면전위가 측정된 이래, Harrison의 면에 대한 정량적인 표면전위 측정, Briggs의 섬유소 섬유에 대한 계면동전위 측정, Kanmaru의 섬유소 섬유의 전기 운동전위, 친용매성, 등전점 및 염색 가공성에 대한 보고가 있으며, PVA 섬유의 계면동전위 측정, 계면활성제의 흡수와 응집 기구 등에서 섬유표면과 관련된 많은 연구가 행해졌다.¹⁸⁾

따라서 이 연구에서는 폴리에스테르 직물의 저온플라즈마 처리에 의한 심색성 향상을 목표로 폴리에스테르 black 염색물에 저온 플라즈마 처리를 하였을때와 저온플라즈마처리와 심색제를 사용하여 처리하였을 경우 그 심색화 정도를 살펴보고 각각의 상태에서 직물표면의 제타포텐셜(ζ -potential) 및 표면상태를 살펴보았다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

2.1.1 시료

직물조직에 따라 명도값 및 심색화 효과의 차이가 있으므로 KS 규격의 폴리에스테르 표준백포를 사용하였다.

| | Denier(tex) | Filament No./5cm | Weight(g/m ²) |
|------|-------------|------------------|---------------------------|
| Warp | 75D(8.3tex) | 210 | 70±5 |
| Weft | 75D(8.3tex) | 191 | |

2.1.2 염료

염료는 DyeStar의 Dianix Black SE-RN 300%를 사용하였다.

2.1.3 심색제

심색제로는 silicone계인 KF Black 97[한국정밀화학(주)]을 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 염색

염색은 마티스 적외선염색기(Mathis LABOMAT, BFA24, Switzerland)를 사용하여 액비 1:30, pH=4.5~5, 분산제 농도 1g/l의 조건으로 40℃에서 130℃까지 90분간 승온한 후 60분간 염색하였다. 또한 염색물의 환원세정은 Na₂S₂O₄ 2g/l, NaOH 1g/l로서 80℃에서 20분간 처리한 후 수세하여 건조하였다.

2.2.2 저온플라즈마 처리

실험에 이용한 장치는 PLASMA KPR 50/50 (H.T.P Unitex, Italy)을 사용하였으며 아래에 장치의 도식도와 사양 및 처리조건을 나타내었다.

Table 1. Specification of plasma equipment

| | | |
|---|--------|----------|
| Rolling width | mm | 700 |
| Working width | mm | 500 |
| Batch diameter | mm | max. 500 |
| Working speed | m/min. | 5~30 |
| Length of treated fabric in "plasma area" | m | 2.5 |
| Frequency | Hz | 60 |

Table 2. Experimental conditions for plasma treatment

| Parameter | |
|----------------------------|------------------|
| Nature of plasma gas | O ₂ |
| Reactor pressure(Gas flow) | 80 Pa.(≒0.6Torr) |
| Treatment time | 15~150 Sec. |
| Treatment speed | 10m/min. |
| Frequency | AC 60Hz |

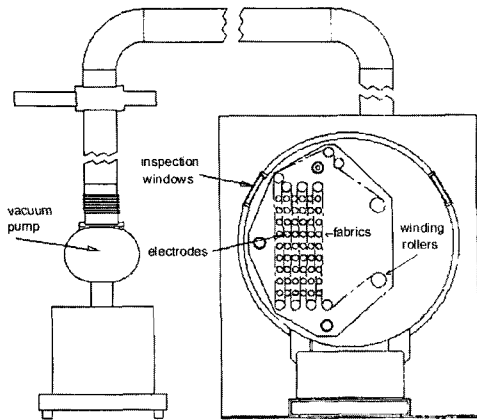


Fig. 1. Diagram of plasma equipment(KPR 50/50).

2.2.3 심색제 처리

심색제의 처리는 8%의 농도로 PDC 가공법에 따라 처리를 하였다. 패딩은 Mathis padding mangle를 사용하여 pick-up rate는 50~60%로 하였으며 예비건조와 열처리는 Mathis Labdryer type LTE를 사용하여 각각 100℃, 30sec., 180℃, 60sec. 조건으로 처리하였다.

2.2.4 명도(Lightness) 측정

처리에 따른 폴리에스테르 black 염색물의 명도 변화는 KURABO사제의 Color7X를 사용하여 D65 광원, 10도 시야의 조건으로 측정하였다.

2.2.5 표면전위 측정

심색제의 이온성 및 저온플라즈마 처리에 따른 폴리에스테르 직물표면의 전위 변화는 전기영동산란측정법(Laser-Doppler법)을 이용하는 표면전위측정기[OTSUKA ELECTRONICS, Model ELS-8000, Japan]를 사용하여 측정하였다.

2.2.6 표면상태 측정

저온플라즈마 처리에 의한 직물의 표면상태를 측정하기 위해 주사형전자현미경[SEM 5800-LV, JEOL, Japna]과 질소흡착형 미세기공분석기[ASAP 2010, Micromeritics, USA]를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 저온플라즈마 처리에 따른 폴리에스테르 직물의 중량감소율 및 계면동전위

T. Yasuda 등^{19,20)}에 의하면 폴리에스테르 직물에

저온플라즈마 처리 및 알칼리 처리에 의한 감량율을 비교하였을 때 두 경우 모두 처리시간이 경과함에 따라 감량율은 증대하는데 저온플라즈마 처리의 경우에는 물리적인 표면감량으로서 직선적으로 증가함에 비해 알칼리 처리의 경우는 화학반응이기 때문에 초기 감량율에 있어서는 저온플라즈마 처리보다 다소 떨어진다고 보고한 바 있다.

Plasma KPR 50/50을 사용하여 처리시간에 따른 감량율을 측정한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2.에서 보는바와 같이 처리시간이 경과함에 따라 감량율은 직선적으로 증가함을 볼 수 있는데 저온플라즈마 처리의 경우 비교적 장시간인 150초의 처리에 의해서도 약 0.3%의 감량율을 나타내므로 감량효율면에서는 큰 효과가 없음을 알 수 있다.

그러나 저온플라즈마 처리시간에 따라 미비한 차이지만 직선적인 영향이 있는 것은 직물표면에서 O₂ gas에 의한 불순물의 제거 및 표면의 에칭을 의미한다고 볼 수 있다.

Fig. 3에는 폴리에스테르 표준백포와 염색후의 시료에 대해 저온플라즈마 처리시간에 따른 표면동전위를 나타내었다.

저온플라즈마 미처리 직물의 경우를 보면, 염색 공정후의 표면전위가 양의 값쪽으로 변화된 것을 볼 수 있는데 이는 직물이 고온의 염욕에서 처리됨에 따라 표면의 전위가 상쇄되었기 때문이라고 추정되며 이에 대한 구체적인 해석을 위해서는 더욱 심도있는 연구가 필요하겠다. 그러나 저온플라즈마 처리에 의해 두 직물 모두 유사한 값을 가지는 것을 볼 수 있으며 저온플라즈마를 처리하지 않은 염색시료의 ζ-potential 값은 약 -38mV를 나타내지만 30초 처리 후에는 약 -55mV로서 음의 값쪽으로 변화되는 것을 볼 수 있다.

즉 직물표면이 더욱 음의 값을 나타내므로 양이온을 띠는 가공제와의 흡착능이 더욱 증가될 것으로 기대된다.

30초 이상의 처리시간에서는 다시 양의 값쪽으로 변화하는 경향을 나타내고 있는데 저온플라즈마 분위기 내에는 radical, electron, ion, electronic excited particles 등이 혼재하여 직물표면과의 충돌 등에 의해 표면의 활성화가 일어나는데 이 과정이 진행됨에 따라 활성화 반응이 포화상태에 이르러서는 직물표면에서 여기되어 있는 활성화된 기(基)들이 서로 재결합 등에 의해 안정화되려고 하는 반응이 진행되기 때문으로 추정된다.

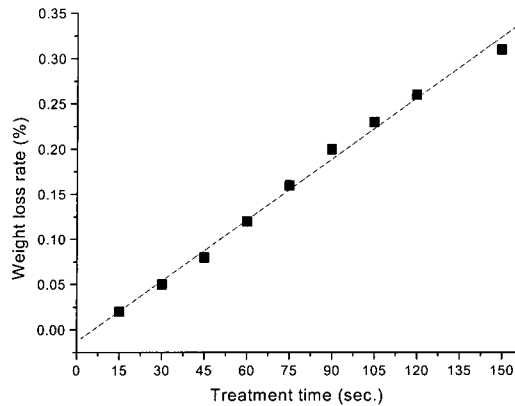


Fig. 2. Relationship between plasma treatment time and weight loss rate of PET fabric.

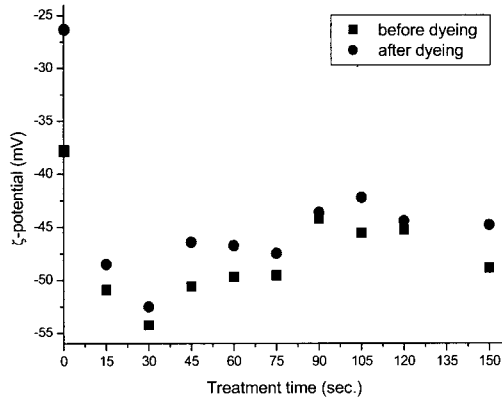


Fig. 3. Influence of plasma treatment time on ζ -potential of PET fabric.

3.2 저온플라즈마 처리에 따른 black 염색물의 명도변화

Fig. 4는 폴리에스테르 표준백포에 black 염색 후 저온플라즈마 처리를 하였을 때 명도 변화를 나타낸 것이다.

염색물의 명도값 21.9에서 저온플라즈마 처리시간을 증가함으로써 명도값은 약간 낮은값을 나타내고 있으나 심색효과가 있다고는 할 수 없으며 이 범위는 염색 lot차라고 하여도 무방할 정도로 미비한 것이다.

즉 저온플라즈마 처리에 의해 폴리에스테르 black 염색물의 표면에칭의 효과로 심색효과를 얻을 수는 없음을 알 수 있었으며, 또한 이 실험에 사용한 분산염료의 ζ -potential은 +46mV로서 양의 값을 가지는데 저온플라즈마 처리에 의해 직물 표면의 ζ -potential이 음의 값을 갖더라도 분산염

료에 의한 염색은 이온결합이 아니라 분자내 공극에 관여하므로 black 염색 후 저온플라즈마 처리에 의해서는 심색효과를 볼 수 없음을 알 수 있다.

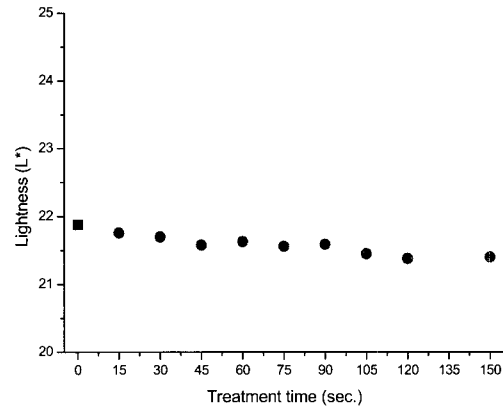


Fig. 4. Lightness of polyester fabric dyed with black dye according to plasma treatment time.

3.3 심색제와 저온플라즈마 처리의 상관성

Plasma KPR 50/50 장치를 이용한 저온플라즈마 처리 단독으로서는 폴리에스테르 black 염색물의 심색효과를 증대시키기에는 어려움이 있다는 것을 확인한 바 심색제와 병행하였을 때의 효과에 대해 검토한 것을 Fig. 5에 나타내었다.

A. Nishikawa 등^{1,21)}은 심색효과를 한층 향상시키기 위해 굴절을 1.71의 폴리에스테르 섬유상에 실리카 금속을 포함하는 심색가공제를 코팅 또는 수지가공을 행하고 그 다음 저온플라즈마 처리를 행하는 방법을 이용하였는데, 이 방법은 실리카 금속이 저온플라즈마 조사를 차폐하고 금속이 부착되어 있지 않는 장소에 에너지를 집중시키는 방법으로서 기질표면을 보다 깊이 요철상 또는 다공질의 표면으로 하여 직물의 심색성을 향상시켰다.

심색제 처리 후에 저온플라즈마 처리를 하였을 때의 명도변화를 살펴보면심색제 처리후에 저온플라즈마 처리한 직물의 명도값이 염색만 된 직물보다 오히려 높은 명도값을 나타내고 있다.

그러나 black 염색물에 저온플라즈마를 시간별로 처리한 후 동일한 농도의 심색제를 처리하였을 때의 명도변화를 살펴보면 전체적으로 저온플라즈마 처리 후 심색제 처리한 직물의 명도값이 저온플라즈마 미처리 black 염색물보다 낮은 명도값을 나타내고 있는데 경향성이 Fig. 3과 유사함을 알 수 있다.

즉 저온플라즈마 처리에 의해 직물표면의 전위가 음의 값을 나타내며 양이온성을 띠는 심색제 (ζ -potential value : +46.5mV)의 흡착정도는 직물 표면의 전위값에 따른다고 볼 수 있다.

Black 염색물의 저온플라즈마 처리시 30초 처리에서 표면 전위 값이 가장 음의 값을 나타내고 있는데 마찬가지로 저온플라즈마 처리 후 심색제 처리시 30초간 저온플라즈마 처리한 직물이 가장 낮은 명도값을 나타내고 있다.

즉 Black 염색물의 명도값 21.9에서 심색제 처리시 19.5로서 그 값이 2.4가 낮아짐을 알 수 있으며 저온플라즈마 30초 처리후 심색제 처리시 명도값이 16.5로서 심색제 단독처리시보다 3의 값이 더 낮아짐을 알 수 있다.

따라서 black 염색물에 심색제 처리시 2.4의 명도값을 떨어뜨릴 수 있었으며 black 염색물에 저온플라즈마 30초 처리 후 심색제를 처리하였을 경우 5.4라는 큰 폭의 명도값을 떨어뜨릴 수 있었다.

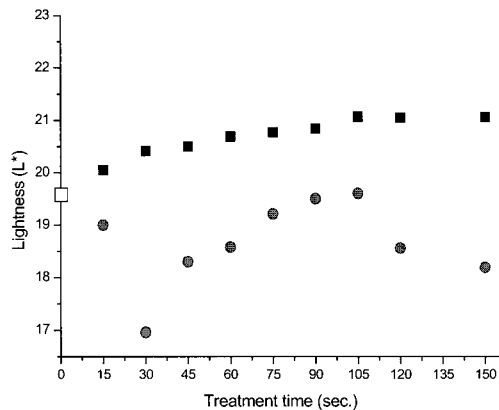


Fig. 5. Lightness of the black dyed polyester fabric treated by plasma and deep coloring agent treatment(agent concentration : 8%).

■ : deep coloring agent treatment before plasma
● : deep coloring agent treatment after plasma

3.4 저온플라즈마 처리에 의한 표면특성 및 인장 강도

Fig. 6에 저온플라즈마 처리 시간에 따른 폴리에스테르 직물표면을 주사형전자현미경으로서 관찰한 사진을 나타내었다.

A. Nishikawa 등^{1,21)}의 보고와는 달리 미처리(a)

와 비교하여 저온플라즈마 150초(f)의 장시간 처리에 의해서도 표면의 형태는 큰 차이는 보이지 않는다.

이것은 저온플라즈마 장비의 차이로 인한 것으로 추정되며 SEM에 의해서는 전체 시료의 일부분만을 측정할 수 있으며 아주 작은 미세기공의 크기 및 분포 등을 분석하기에는 다소 무리가 있다.

따라서 질소흡착형 porosimeter를 사용하여 미처리 시료와 저온플라즈마 처리(150초)한 시료에 대한 미세기공의 크기 및 분포를 분석한 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

그림에서 알 수 있듯이 mesopore(20~200Å)나 macropore(200Å 이상)의 범위에서는 큰 차이가 보이지 않으며 micropore(20Å 이하)에서 미처리 시료의 경우 5.5Å, 저온플라즈마 처리한 시료의 경우 4.5Å 부근에서 많은 분포를 보이고 있다.

그러나 두 곡선의 경우 실험오차 범위에 속한다고 할 수 있을 정도로 미비한 차이를 보이므로 저온플라즈마 처리에 의해 표면의 물리적 에칭효과는 보이지 않는다고 볼 수 있다.

또한 저온플라즈마 처리시간에 따른 절단하중 및 절단 변형율도 큰 차이가 없음을 볼 수 있으나 150초 처리된 시료는 강도, 신도 모두 상당한 저하현상이 보이는데 이는 저온플라즈마 처리에 의해 발생하는 열에 의한 PET의 물성변화 때문이 아닌지 생각된다.(Table 3)

Table 3. Breaking load and extension of plasma treated polyester fabric

| Treatment time (sec.) | Breaking load (kgf) | Breaking extension (%) |
|-----------------------|---------------------|------------------------|
| untreated | 30.919 | 40.329 |
| 15 | 32.097 | 38.262 |
| 30 | 31.790 | 38.065 |
| 45 | 30.444 | 35.208 |
| 60 | 31.650 | 34.166 |
| 75 | 31.541 | 37.912 |
| 90 | 32.524 | 38.368 |
| 105 | 31.587 | 38.059 |
| 120 | 30.218 | 35.088 |
| 150 | 28.900 | 29.063 |

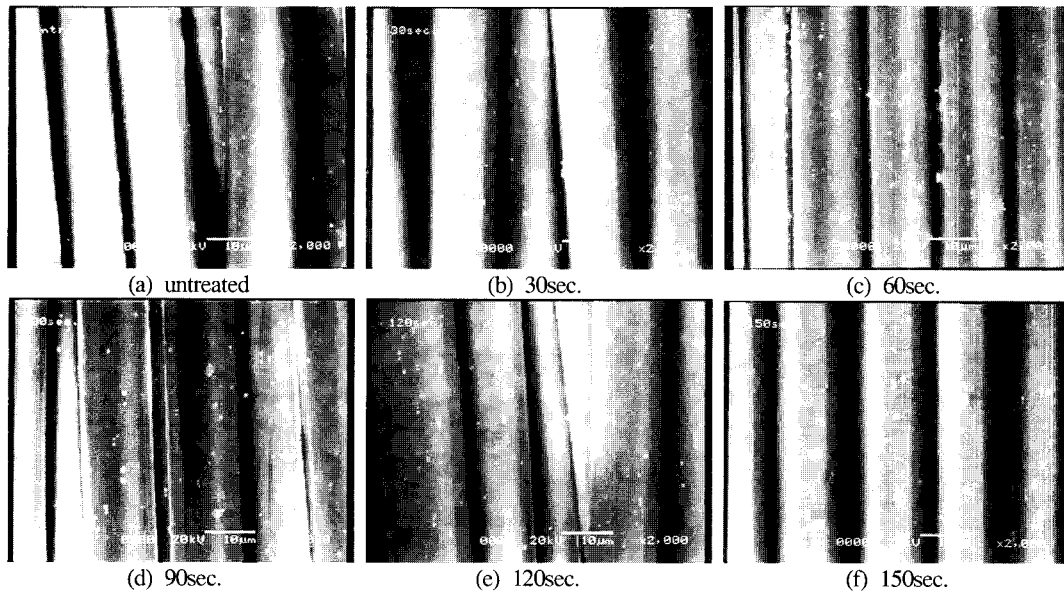


Fig. 6. SEM photographs of plasma treated polyester fabric.

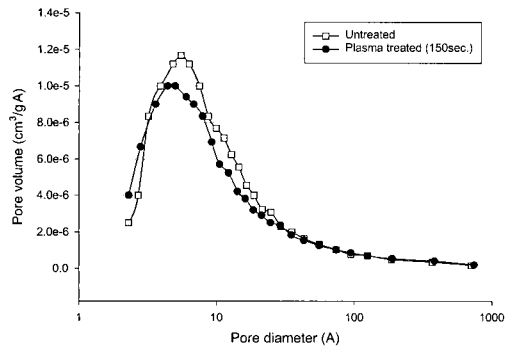


Fig. 7. Pore distribution of polyester fabric treated with plasma.

4. 결 론

저온 저온플라즈마 장비인 KPR 50/50을 사용하여 폴리에스테르 직물에 대한 심색효과와 계면동전위 변화를 살펴보았다.

저온플라즈마 처리시간에 따른 직물의 중량감소율은 직선적으로 증가하지만 감량효율면에서는 효과를 얻기 어렵고, 직물표면의 전위는 큰 차이가 나타났으며 이것은 또한 심색제와의 흡착력과의 상관성이 있었다.

또한 저온플라즈마 단독 처리에 의해서는 표면의 에칭효과 결여로 인하여 심색효과는 거의 없다고 볼 수 있지만 저온플라즈마 처리 후 심색제를

병행하였을 경우에는 심색제 단독처리보다 명도값을 3정도 더 떨어뜨릴 수 있었다.

그리고 저온플라즈마 처리를 하더라도 표면형상과 표면의 미세기공도 및 인장강신도에는 큰 영향이 없는 것으로 나타나 심색성이 있는 고부가가치 상품의 개발도 가능할 것으로 보인다.

참고문헌

1. A. Nishikawa, K. Ejiri, K. Hayashi, K. Miyazaki, 特許からみたポリエステルの低温 プラズマ深色加工, *Dyeing Industry*, **35**, 322(1987).
2. J. A. Yu and J. W. Kim, Increase of Color Depth of Poly(Ethylene Terephthalate) Micro Fiber Fabric by Corona Discharge and Low Temperature Plasma Treatments, *J. Korean Fiber Soc.*, **30**, 903(1993).
3. T. K. Kim, Y. J. Lim, J. D. Seok, and K. H. Cho, Increase in Color Depth of Polyester Fiber by Alkali Treatment and Analysis of the Surface Structure, *J. Kor. Soc. Dyers & Finishers*, **11**, 300(1999).
4. Y. R. Choi, K. P. Li, Y. H. Han, S. Y. Kim, and S. K. Song, Color Depth of Dyed Polyester Fabric by Plasma Polymerization of Tetramethylsilane, *J. Korean Fiber Soc.*, **31**, 903(1994).

5. Y. I. Choi, H. J. Cho, G. S. Bae, L. Y. Lee, and J. M. Lee, "Proceedings of the Korean Textile Conference", p.87, 1996.
6. T. Sato, N. Nakashima, N. Kyochika, and K. Katabe, Shade Enhancement of Textiles, *Sen-i Gakkaishi*, **44**, 265(1988).
7. T. Goto, T. Wakida and I. Tanaka, Improvement of Surface Property of Polyester Fabric Treated with Poly(Ethylene Glycol) and Low Temperature Plasma, *Sen-i Gakkaishi*, **46**, 192(1990).
8. T. Takada and M. Furukawa, SEM Observation of PET Fiber Surface Profile by Low-Temperature Plasma Treatment, *Sen-i Gakkaishi*, **46**, 142 (1990).
9. T. Goto and T. Wakida, K. Koo, Effect of Temperature During Low Temperature Plasma Treatment on Durability of Hydrophilic Property of Polyester Fabrics, *Sen-i Gakkaishi*, **47**, 136(1991).
10. T. Takada and M. Furukawa, Change of PET film Surface by Low-Temperature Plasma, *Sen-i Gakkaishi*, **46**, 134(1990).
11. K. Koo and T. Wakida, M. Ueda, Effect of Preheat- Treatment Temperature on Weight Loss of Poly(Ethylene Terephthalate) Fiber by Low-Temperature Oxygen Plasma Treatment, *J. Kor. Soc. Dyers & Finishers*, **7**, 223(1995).
12. J. W. Park, J. H. Kim and S. K. Song, Increase of Color Depth of Poly(Ethylene Terephthalate) Micro Fiber Fabric by Corona Discharge and Low Temperature Plasma Treatments, *J. Kor. Fiber Soc.*, **33**, 790(1996).
13. J. Ryu, T. Wakida, H. Kawamura, T. Goto, and T. Takagishi, Frictional Coefficient of Wool Treated with Low Temperature Plasma, *Sen-i Gakkaishi*, **43**, 257(1987).
14. C. W. Kan, K. Chan and C. W. M. Yuen, Low Temperature Plasma on Wool Substrates: The Effect of the Nature of the Gas, *Text. Res. J.*, **69**, 407(1999).
15. T. Goto, T. Wakida, T. Nakanishi, and Y. Ohta, Application of Low Temperature Plasma Treatment to the Scouring of Gray Cotton Fabric, *Sen-i Gakkaishi*, **48**, 133(1992).
16. T. I., Chun, S. C. Choi and S. Y. Mo, The Graft Polymerization of Acrylic Acid in Vapour Phase onto Poly(ethylene Terephthalate) by Cold Plasma (2) - Analysis and Evaluation of Surface Characteristics, *J. Korean Fiber Soc.* **28**, 667 (1991).
17. K. P. Lee and S. K. Song, *J. Korean Fiber Soc.*, **29**, 131(1992).
18. 김삼수, "산성/캐티온 혼합염료 용액에서의 양모 및 아크릴 섬유 염색의 계면동전위와 염색성", 서울대 대학원, 박사학위논문(1992).
19. T. Yasuda, T. Okuno and K. Yoshida, On the Ablation of Poly(Ethylene Terephthalate) Fiber by Air Plasma, *Sen-i Gakkaishi*, **42**, 11(1986).
20. T. Yasuda, *加工技術*, **23**, 29(1988).
21. A. Nishikawa, K. Ejiri, K. Hayashi, K. Miyazaki, 폴리에스테르纖維의低溫プラズマ處理による樹脂加工, *纖維加工*, **42**, 277(1990).