

PET 織物에 對한 低溫 plasma(O₂) Etching에 關한 研究(I) —중량감소 및 심색성 효과—

조 환 · 정희천 · 조인술 · 허만우* · 장두상**

영남대학교 공과대학 섬유공학과, *경북산업대학 섬유공학과
**영남공업전문대학 섬유과
(1990. 8. 22 접수)

A Study on the Low-Temperature Plasma(O₂) Etching of Poly (ethylene terephthalate) Fabrics (I) —Effects of Weight Loss and Bathochromicity—

Hwan Cho, Hee Cheon Jeong, In Sul Cho, Man Woo Huh*, and Du Sang Chang**

Department of Textile Engineering, College of Engineering, Yeungnam University, Gyongsan, Korea
Department of Textile Engineering, Kyungpook Sanup University, Taegu, Korea
Department of Textile Engineering, Yeungnam Junior College of Tech., Taegu, Korea
(Received August 22, 1990)

Abstract—In order to study the modification of wettability, tactility, and bathochromicity of the poly (ethylene Terephthalate) (PET) fabrics, low-temperature plasma(O₂) has been irradiated on the PET fabrics in various conditions.

The results obtained from this study were as follows;

1) The weight loss rate of plasma-treated PET fabrics is proportional to irradiation time and internal gas temperature of treating chamber. Also, the effect of weight loss is remarkable at gas pressure ranging from 3 torr to 5 torr.

2) The bathochromic effect of PET fabrics treated with low-temperature plasma(O₂) was improved.

1. 序 論

최근, 저온 plasma를 이용하여 고분자재료를 개질하는 연구가 활발히 전개되고 있다.

系の 압력이 1~0.1 torr가 되면 전자온도(Te)와 가스온도(Tg)가 점차로 분리되어 전자온도는 1~10만°C(수 eV)가 되고, 가스온도는 상온에 접근하게 된다. 이와 같이, 전자온도와 가스온도가 분리된 系를 저온 plasma라고 부르고, 이 系에서는 열에너지에 의한 분자의 상호충돌이나 파괴가 거의 없으면서, 분자쇄도의 여기와 radical화 및 이온화가 加速電子에 의해서만 일어난다.¹⁾

Plasma를 섬유개질에 응용하기 시작한 것은 1960년대이나, 여러 가지 고분자재료의 개질에 본격적으로 활용된 최초의 實例는, 1970년 전후에 Surface activation Co.에 의해 개발된, plasma에 의한 graft 가공기술²⁾이라고 말할 수 있다.

저온 plasma의 고분자재료에의 작용을 대별하면, 1) etching, 2) graft copolymerization 3) implantation, 4) plasma polymerization 등으로 분류할 수 있으며, 섬유가공에의 응용은 풀빼기, 정련, 감량효과, 심색성, 방축가공, 친수화가공, 접착성 증대, 대전방지성, 방오성 등의 개질분야에 활용될 수 있을 것으로 알려져 있다.³⁻¹⁵⁾

본 연구에서는 poly(ethylene terephthalate) (PET)에 대한 低溫 plasma etching 能 및 그 파급효과를 확인키 위해, PET 직물을 저온 O₂-plasma로 처리하고, SEM 등으로 표면을 분석하고, 그 etching 能을 검토한 다음, 흡습성 및 몇가지 物性を 연구·검토하고자 시도하였다.

2. 實 驗

2.1 시료 및 시약

第一合纖(株)製 PET 染色性絲로서 製成한 PET 평직물을 통상의 방법으로 발호·정련하여, 105°C의 열풍건조기內에서 1시간 동안 건조시킨 후, silica-gel이 들어있는 desiccator內에 24시간 이상 방치하여 恒量化시킨 다음, 칭량하여 시료로 사용하고, 분산염료[Dispersol Black C-MD(ICI社製)]와 분산제는 공업용을 그대로 사용하였으며, 빙초산[純正化學(株)製]은 시약 1급 품을 사용하였다. 또한 O₂ gas는 99.90% 시판품을 사용하였다.

2.2 실험장치

13.56 MHz의 RF-generator(MAX. power : 650 W)가 장착된 glow-discharge etching system을 사용하였고, Fig. 1에 실험장치의 개요를 나타내었으며, 그 제원은 다음과 같다.

- Reactor capacity : 0.3 m³ (130 liter)
- Electrode mode : 内部電極型
- Reactor type : Cylindrical chamber
- Electrode size : 175 mm×550 mm×3 mm
- Vacuum pump : 200 liter/min.

2.3 실험방법

2.3.1 Plasma 처리

10×30 cm의 시료를 처리기內의 cathode 위의 중앙 위치에 두고, 소정의 조건으로 低溫 plasma (O₂) 放電처리하였다.

2.3.2 염색 및 심색성 측정

실험용 고온고압염색기를 사용하여 시료를 통상의

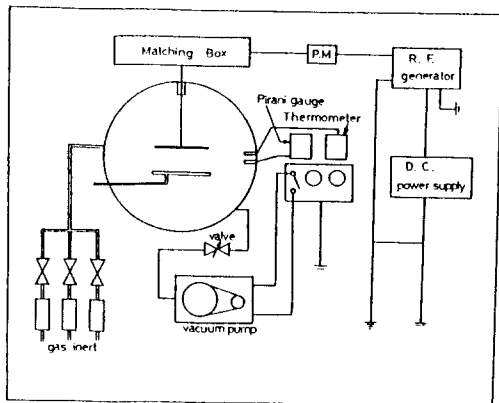


Fig. 1. Schematic view of the glow discharge etching system.

방법으로 염색한 후, 105°C의 열풍건조기속에서 1 시간 건조하여 CCM(IBM Personal sys. 12, model 50)을 이용하여, ΔL(difference luminance)을 측정하였다.

3. 結果 및 考察

3.1 低溫 plasma 處理條件에 따른 重量減少

Plasma 처리효과의 하나로서 各種 高分子物의 etching을 들 수 있다.¹⁶⁾ Yasuda 등¹⁷⁾은 고분자물질 중에 -O-를 함유한 것이 etching이 일어나기 쉽고, -N-를 함유한 高分子物은 etching이 일어나기 어렵다고 발표한 바 있으며, polyester의 etching 效果에 대해서는 알칼리처리가 公業化되어 있으나, 이 방법은 多量의 약품을 필요로 하고, 폐수처리가 큰 문제로 대두되며, 또 水洗한 직물의 건조에 많은 에너지를 필요로 할 뿐만 아니라, 방대한 量의 用水가 소요되는 등의 문제가 있다. 이것에 비해서 plasma 처리는 乾式加工技法이므로 용수의 문제가 없고, 약품을 사용하지 않으므로서 폐수처리문제가 해소되며, 섬유표면이 친수성으로 되는 등의 장점을 지니게 된다는 사실이 이미 알려져 있다.

PET 섬유에 etching에 있어서 反應性가스인 산소, 질소, 공기 중에서 산소의 경우가 etching 速度가 가장 빠르다고 보고¹⁶⁾된 바 있어, 本 실험에서는 公급가스로서 酸素만을 사용하였다.

Fig. 2는 방전출력 100 W일 때, 가스압력 0.1~5 torr에 있어서, 照射시간에 따른 重量감소율을 나타

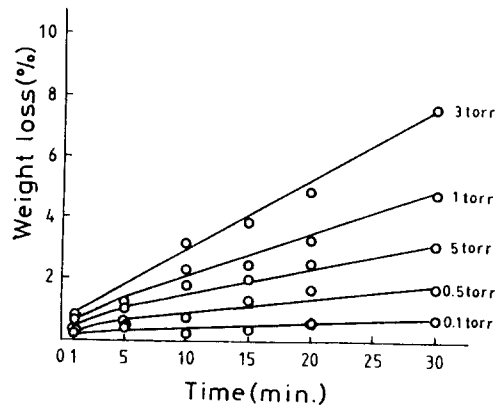


Fig. 2. Relation between weight loss of PET fabrics and irradiation time at various gas pressure at 100 W.

낸 것이다.

Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이, 照射시간이 길어짐에 따라서, 重量감소율은 증가하는 경향을 보이며, 가스압력이 높은 경우일수록 etching率은 빨라지는 경향을 보이나, 5 torr일 때는 0.5 torr와 1 torr의 중간 정도의 etching率을 보이고 있다. 이와 같은 현상은, 處理機內的 電子密度와 관계가 있는 가스압력의 적정성에 기인하는 것이라 추정되며, 5

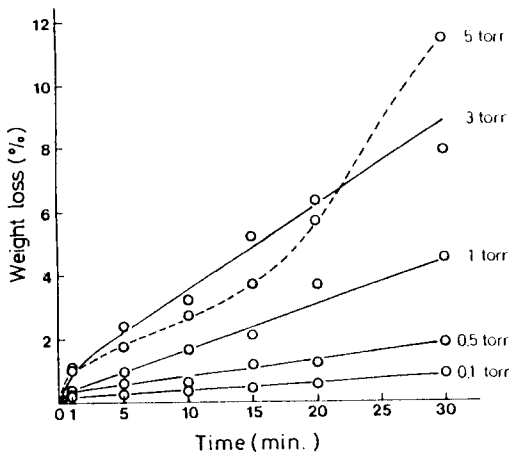


Fig. 3. Relation between weight loss of PET fabrics and irradiation time at various gas pressure at 200 W.

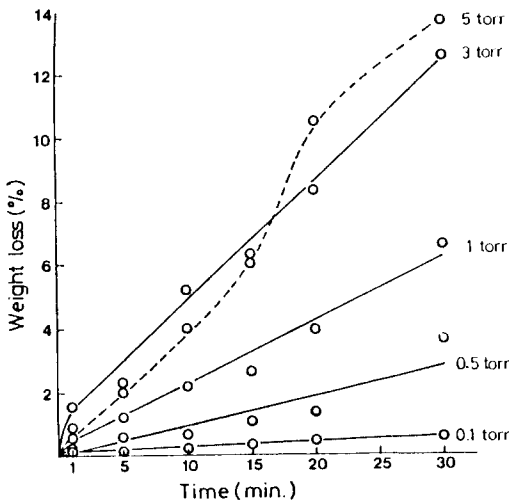


Fig. 4. Relation between weight loss of PET fabrics and irradiation time at various gas pressure at 300 W.

torr의 경우는 가속전자가 위의 가스와 충돌하는 횟수가 너무 많아서, 감속되기 때문에 etching에 기여하지 못하나, 3 torr의 경우는 加速電子의 數와 그 속도가 알맞은 것이라 생각된다.

Fig. 3은 0.1~5 torr의 가스압력에 있어서, 방전출력 200 W일 때의, 照射시간에 따른 重量감소율을 나타낸 것이다. Fig. 3에서도 마찬가지로 照射시간이 길어짐에 따라서 重量감소율은 증가하는 경향을 보이며, Fig. 2에서 보인 바와는 달리, 5 torr일 경우의 重量감소율은 照射시간 20분까지는 3 torr일 때보다 重量감소율이 지조하나, 30분 동안 照射한 지로는 逆轉하고 있는 특이한 경향을 보이고 있다.

Fig. 4는 방전출력 300 W일 때의 照射시간에 따른 重量감소율의 변화를 나타낸 것이다. Fig. 4에서 알 수 있는 바는, 3 torr와 5 torr에서의 重量감소율의 逆轉이, 照射시간 15분과 20분 사이에서 일어났다는 사실이다.

Fig. 5는 방전출력 500 W일 때의, 照射시간의 경과에 따른 重量감소율을 나타낸 것이다. Fig. 5에서 알 수 있는 것은, Fig. 2~4와는 달리, 5 torr일 때가 가장 빠른 etching 속도를 보이고 있는 점이다.

이상에서 알 수 있는 것을 종합해 보면, 本 실험에서 행한 條件下에서는, 방전출력이 낮은 때는 가스압력이 낮을수록 etching 効果가 크고, 방전출력이 높아짐에 따라서 가스압력이 높을수록 etching率이 증대되는 경향을 보이고 있다. 換言하면, 本 實驗의

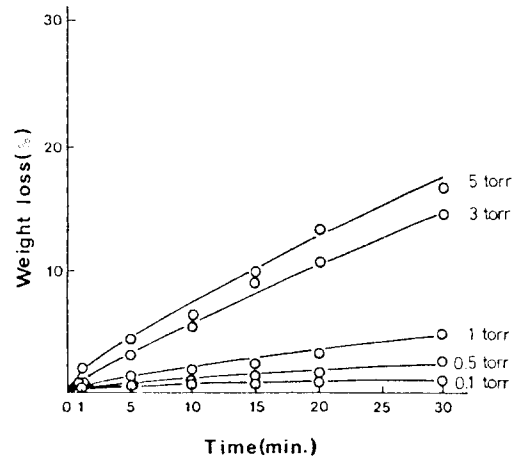


Fig. 5. Relation between weight loss of PET fabrics and irradiation time at various gas pressure at 500 W.

照射시간 조건의 한계인 30분 이내에서는 照射시간이 길어질수록 중량감소율은 모두 증가하는 경향을 나타내며, 방전출력 100 W, 200 W일 때는 가스압력이 3 torr일 때가 중량감소율이 가장 높고, 300 W일 경우에는, 照射시간 15분 이하에서는 3 torr일 경우가 가장 높으며, 20분과 30분에서는 5 torr일 경우가 가장 높다.

이와 같은 결과는 방전출력이 높아질수록 처리기 내의 가스온도가 上昇하여, PET 섬유를 Tg 이상까지 加溫한데 基因하는 것으로 推定된다.

3.2 처리기내의 가스온도 변화

照射時間에 따른 처리기내의 陰極板의 온도변화를 조사하여, Fig. 6~8에 나타내었다.

Fig. 6은 1 torr일 때, 방전출력 200, 300, 500 W에서의 照射時間에 따른 陰極板의 溫度를 나타낸 것이다.

Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이, 照射時間이 길어짐에 따라서 陰極板의 온도가 증가하고 있으나, 본 연구에서 실험한 방전출력에서는 모든 照射시간

의 범위내에 있어서, PET 섬유의 Tg 이상의 온도를 나타내고 있으므로, 이 條件下에서는 etching 속도에 처리기내의 온도가 크게 영향을 주지 않을 것으로 추정된다.

Fig. 7은 가스압력 3 torr일 때, 방전출력 300 W인 경우의 照射시간에 따른 음극판의 온도변화를 나타낸 것이다.

Fig. 7에서 알 수 있는 바와 같이, 照射시간이 길어짐에 따라서 陰極板의 온도가 증가하고 있으며, 照射시간 20분 이하에서는 PET 섬유의 Tg 이하, 30분에서는 PET 섬유의 Tg 이상을 나타내는 것으로 보아, 방전출력 300 W, 照射시간 30분에서는 음극판의 온도가 PET 섬유의 etching 속도에 영향을 미칠 가능성이 있음을 확인할 수 있다.

Fig. 8은 放電出力 200, 300, 500 W에 있어서, 가스압력 5 torr인 경우의 照射시간에 따른 陰極板의 온도변화를 나타낸 것이다.

Fig. 8에서 알 수 있듯이, 照射시간이 길어짐에 따른 陰極板의 온도변화는 Fig. 6 및 Fig. 7과 동일한 경향을 보이나, 放電出力 200 W일 때는 모두 PET

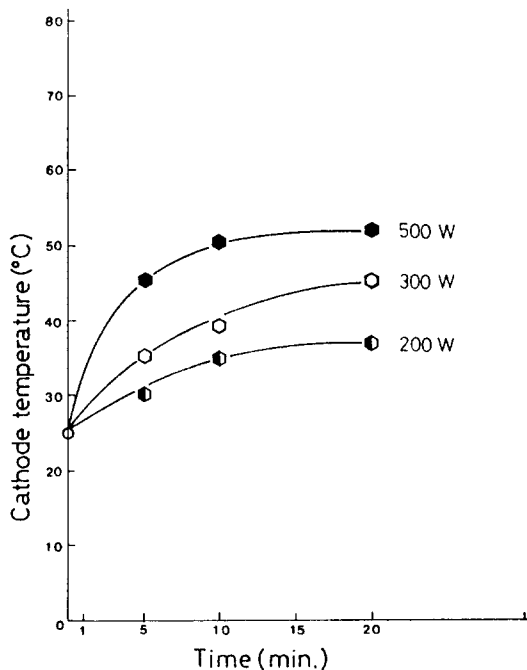


Fig. 6. Relation between electrode temperature and irradiation time at various output power at 1 torr.

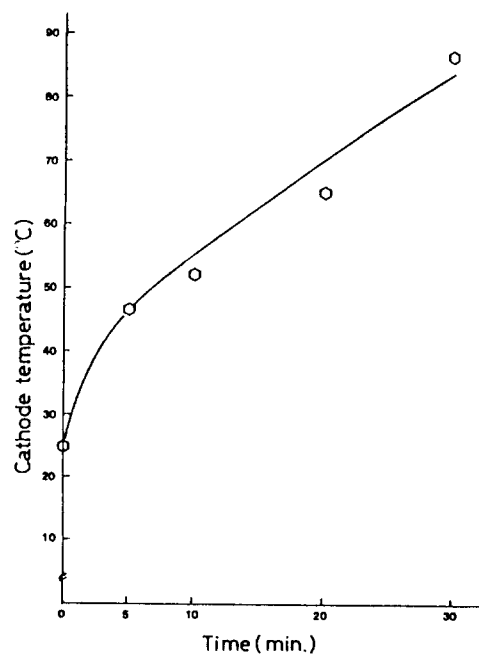


Fig. 7. Relation between electrode temperature and irradiation time at various output power at 3 torr.

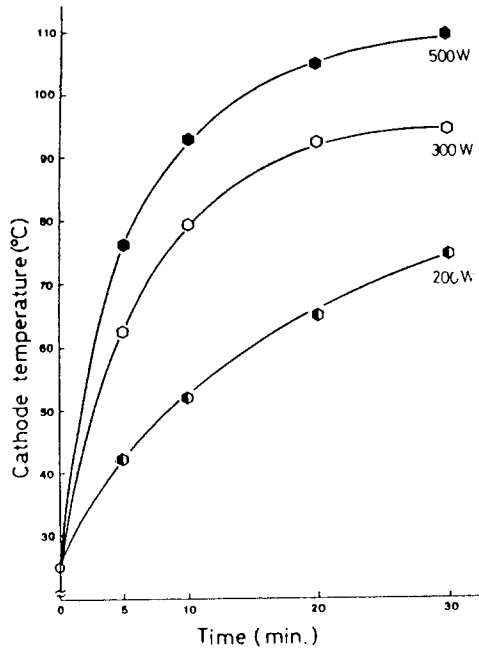


Fig. 8. Relation between electrode temperature and irradiation time at various output power at 5 torr.

섬유의 Tg 이하를 나타내고, 300 W와 500 W일 경우에 있어서, 照射시간 10분 이하에서는 PET 섬유 Tg 이하를 나타내나, 10분 이상으로 照射시간이 길어지며, 陰極板의 온도가 PET 섬유의 Tg 이상의 온도를 나타내고 있다.

이와 같은 결과로 미루어 보아, 중량감소율은 처리기内の 가스온도와 깊은 관계가 있음을 알 수 있고, 이는 PET 基質의 micro brown 운동과 밀접한 관계가 있을 것임을 示唆하는 것으로 추정된다.

3.3 低溫 plasma 處理 試料의 染色性 効果

저온 plasma 처리에 의한 PET 섬유의 심색화는, 섬유표면이 etching되고 요철화되어, 표면반사율이 저하하는 결과로서, 심색화된다고 하는 학설¹⁰⁾이 있고, 심색화에는 etching의 효과로 보아, 산소가 유리하다고 생각되어 반응성가스인 산소를 분 실험에 사용하였다. Fig. 9는 重量減少率과 ΔL值와의關係를 나타낸 것이다. Fig. 9에서 알 수 있는 바와 같이, 전반적으로 ΔL値는 미처리시료에 비해 상대적으로 증가한 경향을 보이고, 중량감소율 10% 부근에서 ΔL値가 가장 높으나, 그 以上の 중량감소

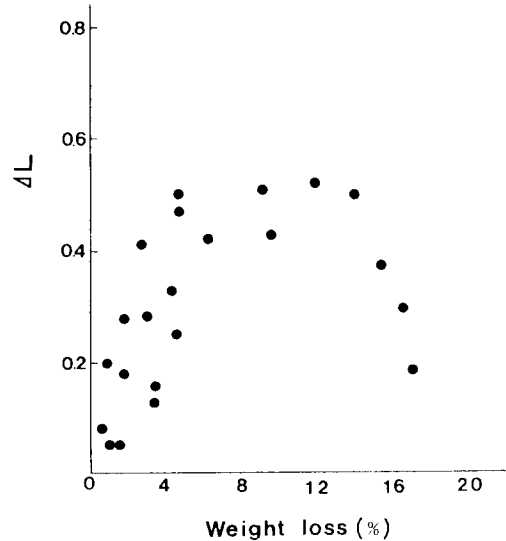


Fig. 9. Relation between ΔL value and weight loss in various condition.

율에서는 다시 감소하는 경향을 보이고 있다.

이와 같은 경향은 PET 섬유의 표면이 저온 plasma(O₂) 처리로 인해 etching될 때 중량감소율 10% 정도까지는 etching되므로서, 수많은 micropore가 생성되어, 표면반사율이 저하되기 때문에 일어난 현상인 것으로 추정되고, 약 15% 이상이 되면 micropore의 크기가 너무 커지기 때문에, 光波長의 길이에 따라 다르기는 하겠지만, 오히려 표면반사율이 다소 증가하여 ΔL値는 감소하는 것이라 생각되고, 이 현상은 생성된 micropore의 크기와 可視光의 파장과의 사이에 밀접한 관계가 성립된 것으로 추정되어 매우 흥미롭다.

4. 結 論

PET 섬유의 染色化, 촉감개선 및 흡습성 개선을 위한 연구목적으로 제작한 저온 plasma 실험기를 사용하여, PET 섬유에 저온 plasma(O₂)를 照射處理하여 얻은 결과는 다음과 같다.

- 1) 가스壓力이 3 torr~5 torr가 되어야 중량감소 효과가 현저하게 나타나고 중량감소율은 처리기内の 가스온도에 비례한다.
- 2) Plasma 處理에 의해서 심색효과는 향상되나 조사시간이 지나치게 길어지면 오히려 감소한다.

감사의 글

시료를 제공해 주신 한국염공주식회사 김일용 사장님과 관계자들께 깊은 감사를 드립니다.

參考文獻

1. 曹煥, 纖維技術振興, 第4卷, 4號, p7(1990)
2. 廣律敏博, 須田昌男, 纖維機械學會誌(纖維工學), Vol.38, No.3, 135(1985)
3. 長田, 入山, 化學會誌, 6, 831(1983)
4. 牟相榮, 韓國纖維工學會誌, 20, 3, 138(1983)
5. J.R. Hall *et al*, *J.A.P.S.*, 13, 2085 (1969).
6. 鬼玉廣律 *et al.*, 高分子論文集, 38, 725(1981)
7. M.M. Millard *et al*, *T.R.J.*, 5, 307 (1975).
8. T.L. Ward *et al*, *ibid*, 3, 256 (1982).
9. T. Wakida *et al*, *SEN-I GAKKAISHI*, 43, 7 (1987)
10. *idem*, *ibid*, 42, T-69 (1986).
11. T. Yasuda *et al*, *ibid*, 42, T-11 (1986).
12. 倉田 *et al.*, 纖維加工, 38, 5, 220(1986)
13. A. Nishikawa *et al.*, 纖維加工, 39, 4, 161(1987)
14. A. Nishikawa *et al.*, 纖維加工, 40, 1, 9(1988)
15. *idem*, *ibid*, 24,4,252 (1989).
16. T. Hirotsu and A. Ohkubo, 日本 纖維高分子材料 研究所 研究報告, 第143號, 31(1984)
17. 安田 武, 奥野 溫子, 高分子論文集, 38, 701(1981)
18. Y. Hirano, 日本纖維機械學會誌, 37, 3, p131(1984)