

〈染色加工技術〉

纖維의 Plasma 加工 (2)

—纖維加工을 위한 應用例—

日本 纖維高分子材料研究所
廣津敏博

영남대학교 공과대학 섬유공학과
曹煥

1. 머릿말

前報에서는, 섬유에 대한 plasma 가공의 기초가 되는 처리예들을 중심으로 기술하였다. 이번 보고에서는 전보에 이어서, 그 응용전개 측면에서 간추려 보고자 한다.

앞에서도 언급한 바와 같이, plasma 처리의 process상 특징은, ①건식공정 ②간략화된 가공, 이라고 하는 두 가지 특징을 들 수 있다. 일반적인 섬유가공에서는 처리시에 대량의 물이라든지, 증기를 사용하고, 또, 多量의 열 energy를 요하기 때문에, plasma 처리와 같은 氣相處理技術에 대한 기대가 그 무엇보다 크다. 만약, 종래의 습식공정에 의한 섬유가공공정의 전부나, 일부를, 이 건식방법인 plasma 공정으로 바꿀 수만 있다면, 節水라든지, energy 절약에도 크게 이바지하여, 경제적인 효과가 클 뿐 아니라, 염료와 염색조제들을 위시한, 가공처리제 등의 사용량도 크게 줄일 수 있어서, 公害의 未然防止에도 크게 이바지하게 될 것이다.

섬유가공에 대한 plasma의 응용은, polyester 섬유의 친수화와, 염색성 향상을 목적으로 이미 1965년경, 美國에서 시작되었던 것이다. 美國 N.C.州의 Surface Activation Co.(SAC社)에 의해 열심히 연구된 것으로, 그 목적을 acrylic acid의 graft 중합에 의해서 달성되었다.^{1,2)} 이렇게 하여 가공한 제품은, "Refresca"라고 하는 상품명으로 市販되기에 이르렀다고 한다. 그러나 이 기술이 널리 보급되었다는 소문은 들은 바 없다.

이 SAC社가 목적으로 하였던, PET 섬유의 친수

화와 같은 개질은 超微細纖維化라든지, 斷面の 複雜形狀化 등과 같은 방사공법의 연구에 의해서 달성되어, plasma 공정을 꼭 필요로 하지 않아도 되었던 것이, 그 당시 plasma 가공의 대대적인 보급을 중단케 한 하나의 원인이었음지도 모른다. 그 뒤, 美합중국 농무성의 Pavlath 등은, plasma 처리에 의하여 양모직물의 방축가공에 성공하였다. 미처리 양모직물의 경우 수축율 30%인 것이, 1~3분간 plasma 처리함에 의하여 6~7% 수축으로, 개량된다고 보고하고 있다.³⁾

이상과 같은 성과를 이어받아, 日本에서는 섬유기업체들을 중심으로 하여 plasma 연구개발이 추진되었다. 그래서 PET 염색포의 濃色化가공 등에 있어서는 독자적인 발전을 이룩하였다. 또, 양모직물의 방축가공도, 한 日本기업에서 완성되어, 이 두 기술은 실용화되어 제품을 시판하기에 이르렀다. 이들 기업체들의 개발연구와는 별도로, plasma를 섬유가공에 응용코자 하는 연구에 관해서 通産省工業技術院이 主導하여, 産官合同 project로서 연구가 추진되었다.

다시 말하면, 「快適性の 평가특성에 기초한 高度多機能 합성섬유의 가공기술」(1984~1988年度)의 연구개발이 강력히 추진된 바 있다.

그 연구들 중에서, PET 섬유를 중심으로 化學加工과, 저온 plasma 가공에 의한 섬유의 개질과, 新機能의 부여라고 하는 관점에서, 연구가 행하여졌다.⁴⁾

이 논문에서는 여태까지의 섬유가공에 대한 plasma 응용의 보기들 중에서 아래와 같은 항목들을

중심으로 간추려 보고자 한다.

- (1) 표면 etching에 의한 감량처리
- (2) PET 염색포의 濃色化處理
- (3) 분산염료의 移染防止處理
- (4) 양모직물의 방축가공
- (5) graft 중합에 의한 섬유가공
- (6) 이들 가공에 필요한 plasma 장치개발 현황

2. plasma 가공의 실예들

2.1 표면 etching에 의한 감량처리

섬유의 표면적은, film에 비해 엄청나게 더 크고, 따라서 etching의 속도도, 그 만큼 더 크게 된다. 중량감소율로부터 추정되는 etching 속도는, 이용하는 plasma gas와 섬유를 구성하는 화학구조에 의존한다.

(1) 섬유의 중량감소

그림 1은 공기 및 산소 plasma를 이용했을 때의 각종 섬유들의 중량감소를 plasma 처리시간에 대한 의존성으로 나타낸 것이다.⁵⁾

중량은, 당연히 plasma 조사시간이 길어지면 감소하고, 또, etching은 산소 plasma 쪽이 더 크다.

etching에 의한 중량감소는 섬유에 따라 달라지나, 일반적인 경향으로서, Rayon(R), 양모(W), 마(FI), 동암모니아인견(Cup), 면(Cot) 등과 같은 천연섬유 및 그로부터 유도되는 섬유류에서 중량감소 정도가 크다. 한편, 이에 반해서, PET, acrylic fiber, nylon (Ny) 등과 같은 합성섬유류는 중량감소가 적고, plasma에 대한 저항성이 큰 것을 알 수 있다. 또,

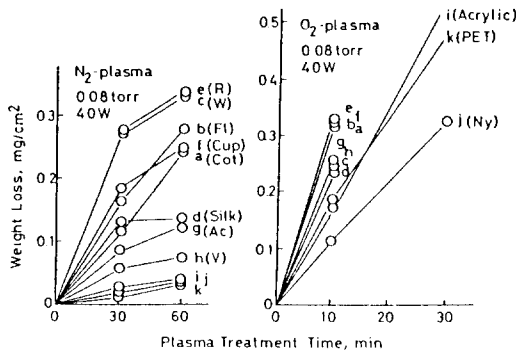


그림 1. 각종 섬유류의 O₂ 및 공기 plasma etching에 의한 중량감소.⁵⁾

동일한 산화성 gas 일지라도 O₂/N₂=1:4의 공기 plasma에 의한 처리에서는 중량감소는 적다. 이와 같은, 氣相에서의 etchin 처리는, 종래로부터 행하여져 온 PET의 alkali 감량가공을 代身할 수 있는 방법으로서 기대된다. 만약, 이 代替가 성공한다면 alkali 감량에 사용되는 大量의 NaOH가 필요없게 되고, 따라서, 그 후처리라든지 회수작업 등도 불필요하게 된다. 또, PET로부터 생기는 분해찌꺼기들은 CO₂라든지, H₂, H₂O 등으로 배기됨으로, NaOH-감량시의 加水分解에 의하여 생기는 terephthalic acid-Na라든지, ethylene glycol의 폐액처리도 불필요하게 될 것이다.

(2) alkali 감량에 대한 효과

PET 직물의 감량은 보통 20~40% 정도로 처리된다. 그러나, 그림 1의 결과로부터도 알 수 있듯이, 이 정도까지의 감량에는 plasma 단독으로는 너무 긴 시간이 소요됨으로, 실제공정으로서의 아마도 현실적인 것이 못된다. 그러나, plasma-전처리한 PET의 alkali 감량가공 촉진에 유효하다.

그림 2는 산소 및 공기 plasma를 사용해서 처리한 PET 섬유를, NaOH 수용액으로 처리했을 때의 중량감소를 처리시간에 대한 의존성으로 나타낸 것이다.⁵⁾

未處理 PET에 비해서, plasma 처리한 것은 중량감소 정도가 크고, 감량에 유효하다는 것을 알 수 있다. 이 효과는 섬유표면의 親水化와 etching 효과에 기인하는 것이다.

(3) 緞의 정련

주지하시는 바와 같이, 누에로부터 얻어진 原絹絲의 물레는 가용성 단백질인 sericin으로 덮혀 있다. 그래서, 絹絲로서 사용하기 위해서는, 이 sericine을

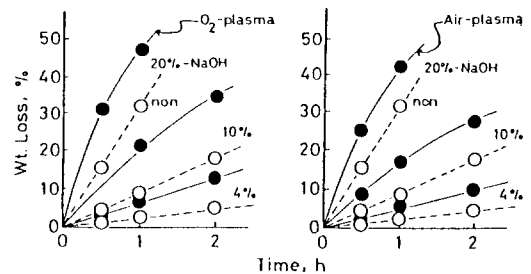


그림 2. Plasma 처리 PET 布의 alkali 감량.

제거하여 core 부분의 fibroin 섬유로 해야한다. 이 때문에, 계면활성제를 사용해서 끓이는 처리가 행해지고 있다(PET 직물의 alkali 감량기술은, 이 견사정련에서 배운 것이라고 한다).

그래서, 위에서 언급한 바와 같은 방법이 絹정련에 응용되지 않을가를 검토하였다. 그러기 위해서는, 絹原絲의 plasma 단독처리에 의한 sericin 제거나, 혹은, 전처리에 의한 정련축진을 검토하였으나, sericin 제거는 실질적으로 되지 않았다.⁶⁾

2.2 PET 染色布의 濃色化處理

PET는 1.7이나 되는 높은 光反射指數를 지녔고, 이 때문에 빛이 반사해 버리게 되고, 따라서, 다른 余他의 染色된 纖維類에 비해 色의 깊이가 모자라는 결점을 띄게 된다. 이러한 결점을 극복하기 위한 연구들이 시도된 바 있는데, plasma에 의한 가공도 그 중의 하나이다. plasma의 응용에는, 다음과 같은 방법들이 채택되고 있다.

(1) 그 중 하나는, 산소 plasma에 의한 표면 etching으로 섬유표면에 거친 光學的 次元의 多孔性 표면층을 형성시켜, 光反射를 분산시키는 방법이다.

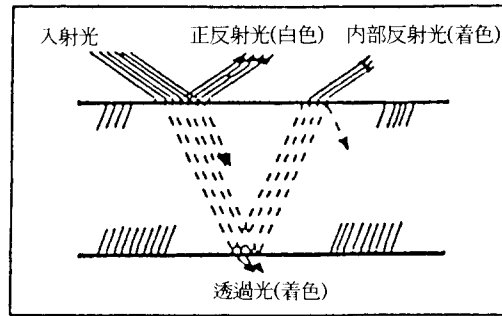
(2) 다른 하나는, 염색한 섬유표면에 낮은 光反射率을 가진 薄膜層을 형성시켜, 光反射를 방지하는 방법이다(이를 위해서는, 低反射性 弗素系 monomer의 plasma 중합에 의한 薄膜形成이나, 혹은, graft 重合에 의한 polymer층의 형성 등의 방법들이 시도되고 있다).

이들 처리시 PET 섬유의 염색 후에 행해지고 있다. 따라서, 염색성 축진이 아닌 濃色化라고 할 수 있게 된다. 아래에, 이들 방법으로 시도된, 濃色化處理의 예들을 소개한다.

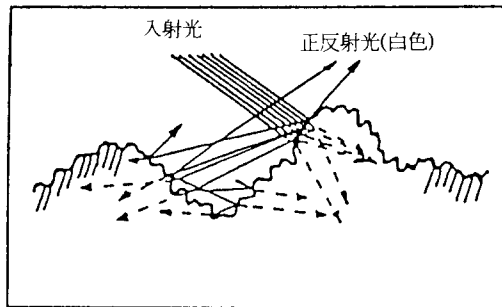
(가) 表面 etching에 의한 방법

etching에 의하여 섬유표면에 光學的 次元의 거칠은 多孔性 표면층이 형성되고, 光反射가 분산되어 染色布의 濃色化가 달성된다. 이 濃色化에 관하여, KURARAY社의 AKAKI(赤木)氏는 그림 3에 나타낸 바와 같은, 超 microcrater model로 설명하고 있다.⁷⁾

단, 직접 PET 염색포를 plasma etching함으로써, 언제든지 濃色化가 가능해지는 것은 아니다. 아시는 바와 같이, plasma 중에는 分子結合을 파괴하는 자외선(UV) 등의 성분이 포함되어 있다. 다시 말하면,



普通 polyester 纖維



超 microcrater 纖維

그림 3. 섬유류의 光反射特性.⁷⁾

염색포를 plasma속에 쪼이는 것은, 光退色處理를 하는 것과 같은 일이 된다. PET 염색포의 plasma 처리는, 約 60초까지의 처리는 濃色化를 증진시키나, 그 이상으로 길어지면 오히려 退色效果를 가져온다는 보고도 있다.

(나) silicone 수지가공과의 組合處理

일반적으로는 silicone 수지 등으로 가공한 다음에 plasma 처리를 하는 경우가 많다. 그림 4는 KANEBO社의 KONDO(近藤)氏에 의한 결과이다.⁸⁾ 이 내용은, 1990년에 TOKYO에서 개최되었던 日本-韓國-中國 3國 合同 plasma chemistry symposium에서 보고된 것으로서, silicone 수지가공을 한 다음, plasma 처리해서 濃色化를 시도하고 있다. silicone 수지가공 그 자체도 濃色化效果가 있으나, 여기서 다시 plasma 처리를 첨가함으로써 그 효과는 한 층 더 증진되어, L값은 約 5가 되고 충분한 농색화가 얻어져 있다.

이와 같은 농색효과는 앞에서 언급한 바와 같이, 염색포 표면에 光學的 次元의 거친 多孔性 구조를

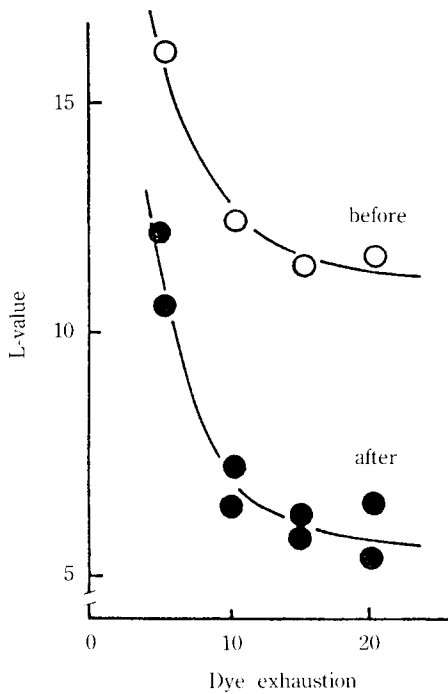


그림 4. Silicon 수지 가공과 그 plasma 처리물의 濃色效果.⁸⁾

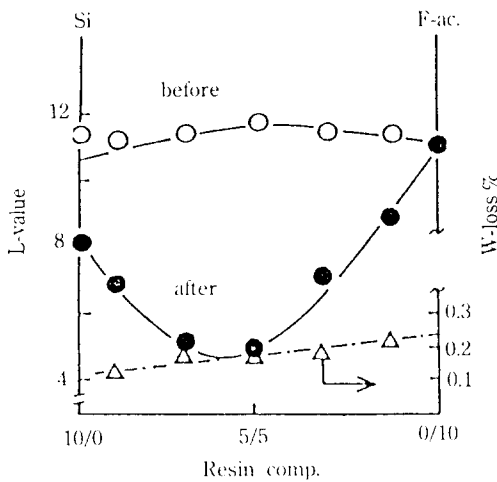


그림 5. Silicon 수지와 acryl 수지와의 혼합 및 plasma 처리에 의한 濃色效果.⁸⁾

생성시키면 한층 더 커진다. 그래서, plasma 분해성이 큰 acryl 수지를, 이 silicon 수지와 혼합해서 가공한 다음, 다시 plasma-etching을 해서 그 효과를 조사한 바 있다. 이 acryl 수지(F-Ac)와 silicon 수지

(Si)와의 혼합비율에 의한 濃色化의 의존성을 그림 5에 나타내었다. acryl 수지의 혼합에 의해서, L-값은 4 정도에 이르러, 농색화가 현저히 향상되어 있음을 알 수 있다.⁸⁾

이와 같은 plasma-etching 후의 표면 상태가 SEM으로 관찰되어 있고, 粗面化가 확인되어 있다. 즉, 섬유표면의 粗面化와, silicon 수지 층에 의한 光의 低反射라고 하는 두 효과가 농색화에 효과적으로 작용하고 있다.

(다) SiO₂ 微粒子 혼합에 의한 방법

PET 섬유 방사시에 SiO₂ 등과 같은 미립자를 혼합하고, 그 섬유를 plasma 처리해서 표면을 조면화하는 것도 농색화에 유효하다. 이 방법은 KURARAY社에 의해서 개발된 방법⁹⁾으로서, 미립자는 섬유표면에 coating하는 것이 아니고, 내부에 혼합해 두는 것이 농색화에는 보다 유효하다.

(라) plasma graft 중합에 의한 방법

弗素置換 acrylate monomer를, plasma-活性化시킨 PET 섬유표면에 graft 시킴에 의해서도 농색화가 가능하다. 이 방법은, TORAY社의 HATADA(畑田)氏が 보고하고 있는 방법이다.¹⁰⁾

graft된 弗素系 graft polymer의 光屈折率は 1.2 이고, 이 값은 PET의 1.7보다 엄청나게 적다. 더욱 흥미로운 것은, 이 1.2라고 하는 값은, 이 弗素系 homopolymer에서 얻어지는 값인 1.4보다도 낮은 屈折率인 점이다. 이와 같은 적은 굴절율이 염색된 섬유의 濃色化 結果에 결정적으로 기여하고 있다.

이 처리에 의한 색맞춤은 graft 정도에 의존한다. 농색화 효과가 나타나는 최초의 graft량은, 약 1000 Å이고, 이 값은 silicone 수지의 coating에 의한 농색효과가 최대에 이르는 두께와 일치하고 있다. 光反射는 graft 량에 의해서 변화하고, graft량이 적을 때에는 붉은 빛을 띠고, 또 이보다 많을 때에는 보라빛을 띤다고 한다. 이와 같은 결과는 필자들의 실험결과와도 잘 일치하고 있다.

2.3 分散染料의 移行防止處理

plasma 중합에 의해서, 架橋가 풍부한 치밀한 구조의 薄膜層이 형성된다. 그리고 이와 같은 膜은 酸素分離와 같은 목적으로, 오래전부터 응용개발이 추진되어 왔다. 분자량이 보다 큰 염료의 경우에는

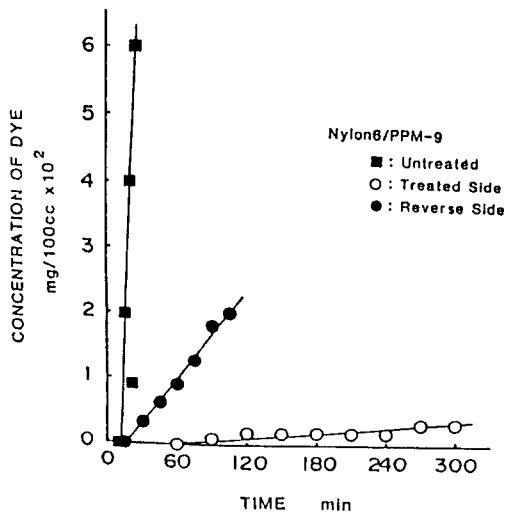


그림 6. Methane plasma polymer 피복 nylon film의 염료(Solar Orange R)의 透過性.¹¹⁾

移染이르든지 分散染料의 昇華防止 層을 형성시킬 수 있다.

Yasuda 등은, nylon film 상에 methane으로부터 얻어지는 plasma polymer의 薄膜層을 생성시켜, 그 複合膜을 통한 酸性염료와 분산염료들의 移行防止 效果에 대해서 검토하고 있다.

그림 6은 未處理 nylon film, methane-plasma 被覆處理 nylon film을 통해서 일어나는 산성염료 (Solar Orange R)의 透過結果를 나타내고 있다.¹¹⁾ plasma-polymer의 薄膜層을 이룬 複合膜에서는 染料透過가 극히 적고, 染料移行을 방지하고 있음을 알 수 있다. 특히 흥미로운 것은, plasma-polymer로 coating한 면과 coating하지 않은 면으로부터의 투과성은 피다르고, coating한 면에 의하여 생기는 투과억제 효과가 크다.

같은 방법으로, 분산염의 승화이행은, plasma-polymer 층으로 coating 함으로서 방지할 수 있다.

lamine布에서는, 염료의 승화이행이 자주 문제화 되어 왔으나, 이와 같은 移染防止가 KURARAY社에 의해서 열심히 연구되어, plasma 중합에 의한 架橋性이 풍부하고, 또 염료와의 相互溶解性이 적은, 緻密構造의 薄膜層을 형성시킴에 의해서 성공되었다.¹²⁾ 그림 7은 이 결과를 나타내고 있다.

여기서, 移染性評價는 120°C의 高溫壓力下에서 80

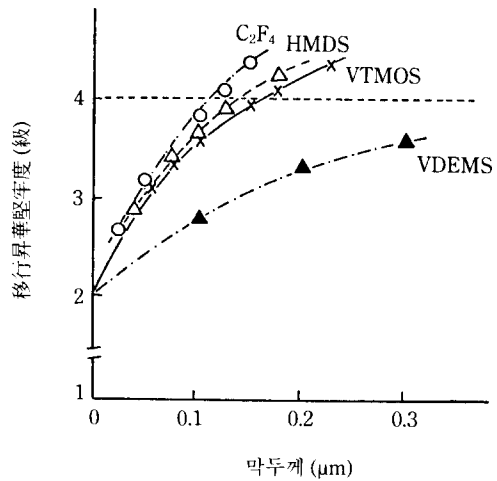


그림 7. 弗素系와 硅素系 plasma 중합막의 染料移行 堅牢度에 미치는 막두께 의존성.¹²⁾

분간 경과한 다음에 실시되었다. 이 결과를 간추려 보면 다음과 같이 요약된다.

(1) 분산염료와 용해도 parameter가 크게 다른 silicon계 및 불소계의 plasma polymer층 형성이 移行防止에 유효하다.

(2) 또, 이를 위해서 필요한 최소한의 plasma polymer층의 두께는 약 0.1 μ이다.

2.4 양모직물의 방축처리

양모직물의 방축처리도, 주목할 만한 plasma 응용의 성공적인 보기들 중의 하나이다. 이 試圖은, 이미 언급한 바와 같이, 1960年代에 美國에서 시작되었다. 그리고 이 방법의 경위에 대해서는, Pavlath의 총설³⁾에 상세히 적혀 있어서 그것을 바탕으로 하여 설명키로 한다.

(1) 양모직물의 수축성이 放電處理에 의해서 개선된다고 하는 관찰은, 1963년에 Kassenbech에 의해서 보고되었다.¹³⁾ 100 torr(torr=1/760 氣壓)의 압력하에서 500 Hz의 저주파수로 처리된 양모섬유로서 sweater를 다. 이 sweater를 반복해서 손세탁을 하고, 미처리품과 비교해 본 결과 수축성의 개선이 나타났다.

(2) 1968년, Thorsen은 常壓下에서 低周波放電處理를 行하고, 前者와 같은 결과를 얻고 있다.¹⁴⁾

415 Hz의 주파수를 사용한 corona 방전을 이용

해서, 11.7~13.1 KV로 처리했을 때, 공기 중 80°C까지의 온도 범위에서는 인정될 만한 효과는 없었으나, 그 이상의 온도에서 처리했을 때는 방축효과가 있었고, 150°C에서 처리했을 때의 효과가 가장 컸다고 보고된 바 있다.

(3) Goring은 보다 높은 高周波數를 이용했을 때는, 短時間處理로서 방축효과가 나타남을 示唆한 바 있다.

實際, Thorsen은 150 Hz까지의 범위에서 주파수를 변경시켜서 방축효과를 조사하고, 그림 8에 나타낸 바와 같은 결과를 얻고 있다.¹⁵⁾ 다시 말하면, 방축성은 주파수와 거의 비례해서 향상하고 있다.

(4) 이상의 연구 결과는, 미국농무성 서부지역 연구소에서 13.56 MHz의 radio 波 및 2450 MHz의 micro 波 처리로서 양모직물의 방축가공을 실시한 연구과제에 연계되었다. 미국 농무성의 Pavalth 등은, 이 연구과제 중에서 많은 연구성과를 이룩하여, plasam 응용의 研究成果로서 주목받았다.

표 1은 羊毛布의 면적수축율에 대한, plasma gas의 효과를 나타내고 있으나, 이들 결과는, 양모의 수축성은 plasama gas의 종류에는 영향을 받지 않는다는 것을 나타내고 있다.

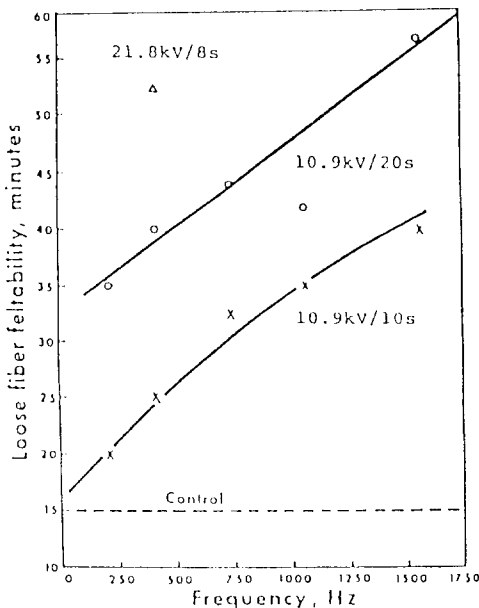


그림 8. Plasma 처리 양모포의 방축성에 미치는 周波數 依存性.¹⁵⁾

이러한 결과를 토대로 하여, plasma 중의 電子作用이 양모의 방축에 기여하고, gas에 기인한 cation이나, 혹은 活性中間體들은 실질적으로 영향을 미치지 않은 것으로 생각되고 있다.

Pavalth는, 이상과 같은 plasma 처리의 양모방축에 대한 효과에 대해서, (가) 마찰성의 감소, (나) 친수성의 증가, 라고 하는 두 가지 작용을 생각하고 있다. 다시 말하면, plasam etching에 따른 양모섬유 표면의 scale의 제거라고 하는 물리적인 효과와, 극성기 도입에 의한 친수화라고 하는 화학적인 효과가, 相乘的으로 작용해서 방축성이 나타나는 것이라고 하고 있다.

이와 같이 하여, 美國의 연구 group들은 빛나는 성과를 거두었는데도 불구하고, 羊毛織物의 방축가공 實用化에는 성공하지 못하였다. 그러나, 이들 성과에 주목해서, 장치개발을 포함한 實用化에 多大한 노력을 경주해서, 성공을 거둔 것은 日本의 섬유기업체인 UNITIKA社였다. 아래에 UNITIKA社의 기술자료로부터 인용해 소개한다.

羊毛布의 수축율 평가를 위해서, sharkskin과 serge 등에 있어서의 면적 수축율이 구해졌다. 이들 미처리 양모직물들은, 세탁회수에 따라서 수축정도가 커지는데 대해서, plasma 처리한 뒤에는 수축이 거의 없어져 있다. UNITIKA社의 後藤(GOTO)氏 등은, 이 결과들을 纖維學會誌 등에 보고하고 있다.

이 처리는, 自社開發 처리장치로서 연속적으로 실시하고 있다.

양모포는 roller에 잡혀지고, 전극판 사이를 지나가는 동안에 plasma 처리된다. roller의 폭은 1.8m,

표 1. 양모 布의 면적수축율에 대한 plasma gas 源의 효과¹⁶⁾

Gas	Pressure (mmHg)	Power (W)	Residence time (sec)	Area shrinkage (%)
Air	2	30	1.2	4.0
O ₂	4	30	1.2	3.0
N ₂	3	30	1.2	4.3
CO ₂	3	60	1.2	2.1
CO ₂	3	60	0.7	8.1
H ₂	3	30	1.2	4.2
He	3	30	1.5	2.0
NH ₃	4	60	1.2	3.6

포폭은 1.5 m이다. 또, 최대처리속도는 50 m/min이다.

2.5 plasma graft 처리

처음에 언급한 바와 같이, 섬유가공을 목적으로 한 plasma 응용 事例의 시작은 SAC社에 의한 섬유용 plasma graft 중합에 의한 개질가공이었다.

이를 위하여 실제로 사용하였던 장치의 계략을 그림 9에 나타내었다.

미리, chamber 앞부분에서 plasma 처리되고, radical 상태로 活性化된 PET 섬유는 오른쪽으로 유도되어서, 그 가운데에서 acryl monomer의 증기에 마주치고, graft 중합이 일어난다.

이와 같은 방법으로 가공한 PET 布는, PET 섬유의 최대 결점으로 알려져 있는 염색성과, 흡습성, 흡수성 등이 개선되어 있다.

우리들도, 이 plasma graft 중합에 주목해서, 섬유가공이라든지, 또 다른 응용을 목적으로 검토를 계속해 왔다. 이들 중 몇몇 예를 아래에 소개한다.

(1) PET 布에 대한 흡습성과 재전성 부여

그림 10과 11은 각각, acrylamide(AAm) 및 acrylic acid(AA)를 plasma graft 중합시킨 PET 布의, 흡습성과 재전성을 graft 중합량에 대한 의존성으로 나타낸 것이다.¹⁵⁾

이들 결과로부터 흡습성은 이들 친수성 monomer들의 graft 정도에 따라서 증대되고, 또, NaOH를 사용해서 Na-ion 化 함에 의하여, 보다 크게 개선되고 있음을 알 수 있다.

한편, PET 섬유의 또 하나의 문제점인 帶電性도, 이 graft 중합에 의하여 개선된다. AA-graft 布의 Na-ion 化에 의하여 전기저항치가 $10^8 \Omega$ 정도까지 줄어들었다. 이렇게 하여 실용적 수준까지 개량되었다. graft 量은 PET의 중량에 대해서 0.3% 정도의 소량

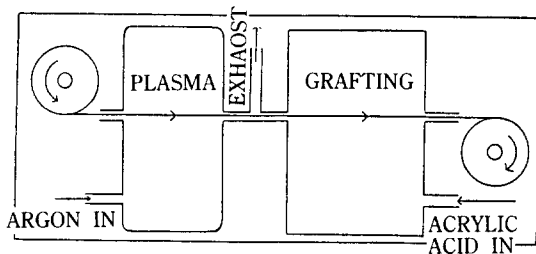


그림 9. PET 布의 plasma graft 중합장치도.¹⁵⁾

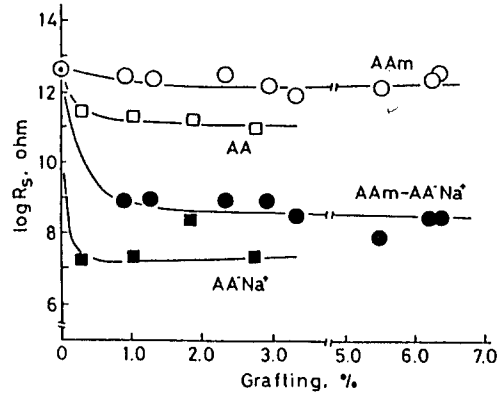


그림 10. AA- 및 AAm-plasma graft化 PET 布의 흡습성.¹⁵⁾

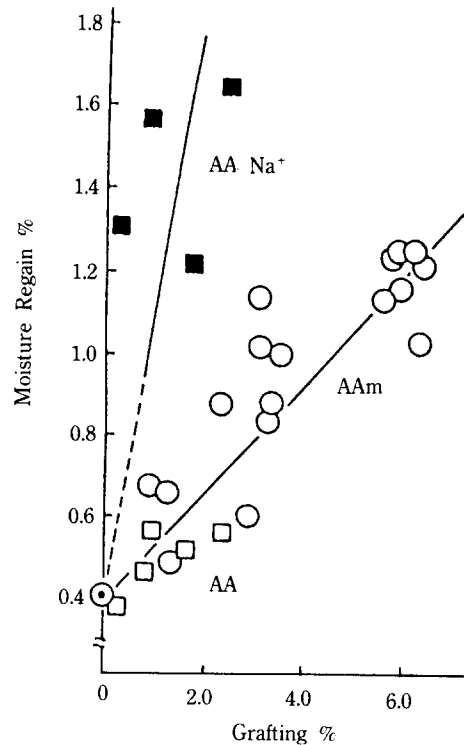


그림 11. AA- 및 AAm-plasma graft化 PET 布의 帶電性.¹⁵⁾

으로서 효과가 나타남에 주목된다.

(2) 염색성

섬유가공에서 자주 사용되는 monomer인 methacrylic acid-2-hydroxyethyl(HEMA)를 사용해서 綿, 絹 및 PET 布에 plasma-graft 중합을 행하고, 염

표 2. HEMA graft化 綿布의 염색성¹⁶⁾

	Sample	X	Y	Z	L*	a*	b*
(a)	Original	65.32	67.22	78.68	85.61	-0.14	-0.45
(b-1)	Kuchinashi (orig.)	58.58	60.20	43.92	81.94	0.04	24.23
(b-2)	Kuchinashi (%1-HEMA)	57.61	59.65	44.70	81.64	-1.01	22.88
(b-3)	Kuchinashi (%5-HEMA)	51.35	52.41	33.25	77.52	0.95	29.42
(c-1)	Grape (orig.)	38.57	39.16	49.55	68.87	1.51	-4.23
(c-2)	Grape (%1-HEMA)	26.64	26.03	32.86	58.07	5.44	-3.59
(c-3)	Grape (%5-HEMA)	24.31	24.34	28.58	56.42	2.78	-0.45
(d-1)	Tea (orig.)	42.85	43.20	37.80	71.69	2.45	13.61
(d-2)	Tea (%1-HEMA)	27.51	24.54	9.97	56.63	15.14	36.99
(d-3)	Tea (%5-HEMA)	20.49	18.37	8.59	49.94	13.24	29.72

색성에 대한 효과를 조사하였다.¹⁶⁾ 염료로서는, 친 염색소를 사용해서 비교하였다. 표 2에 graft化 綿布의 염색성에 관한 실험결과를 비교해서 나타내었다.

HWMA의 graft化에 따라, 綿纖維의 염색성이 개선되어 있음이 명백하다. 다시 말하면, poly(HEMA) 층에 의한 염료흡착이 염색성 향상에 유효하게 작용하고 있다.

단, 이 graft 처리는 綿布에 대해서, 말하자면 糊付하고 있는 것과 같은 것으로서, 布의 만짐새는 나빠졌다.

3. 장치개발

plasma 응용에 있어서는 그 목적에 맞는 장치개발이 필수적이다. 이미 SAC社라든지 UNITIKA社의 보기를 소개한 바 있다. 또 다른 많은 기업체들이 서로 제각기 장치개발에 努力하고 있다.

그림 12는, 日本의 公開特許公報에 실려 있는 plasma 처리장치의 개요도이다.

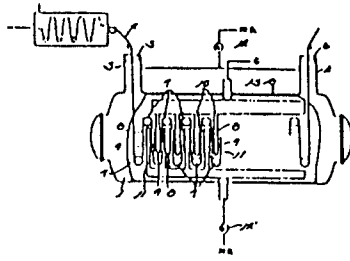
이 그림은, UNITIKA社의 GOTO(後藤)씨의 출원

에서 인용하였다. 이들의 實用化를 목표로 한 장치들에는, 제나눔대로 여러 가지 목적을 달성코자 연구되어, 제각기 특징 있는 특수장치로 제작된 것으로 생각되나, 거의 공통적인 특징으로서서는 아래와 같은 것들을 지적할 수 있다.

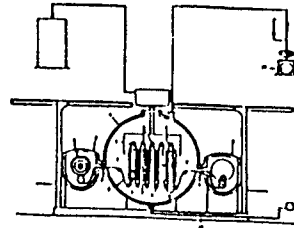
(1) 거의 모두가 실험실적 수준으로 채택하고 있는 13.56 MHz의 radio wave가 아니고, KHz대의 audio wave를 電力源으로 사용하고 있는 점. 이것은, 아마도 연속적인 대형처리 공장에서 야기되는, matching 문제 때문일 것이다.

(2) 내부전극을 사용한 容量結合方式이 채택되고 있는 점. 이것도 matching 문제 때문일 것이다. 이와 같은 内部電極型의 경우는, 전극 근방은 온도가 높아지기 쉽고, 처리시에 시료의 加熱에 주의할 필요가 있다.

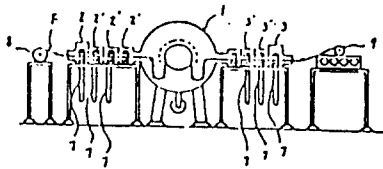
또, plasma 중합에 의한 전극의 contamination에 많은 주의를 댈한다(부기 gas를 사용해서 표면처리를 한다고 해도, etching에 의해서 遊離하는 gas와의 작용으로, carbon계의 중합퇴적물이 형성되는 수가 있다. 이들은 전극표면을 피복하고, plasma 상태, 즉, 반응상태에 영향을 미친다).



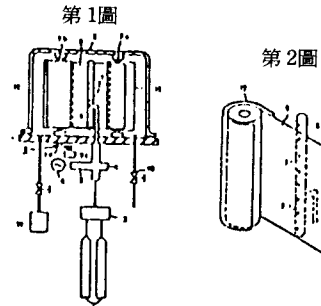
特公昭 63-36389 (유니티카, 山東鐵工所)



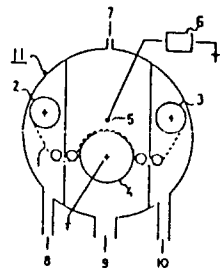
特開昭 63-28967 (유니티카, 山東鐵工所)



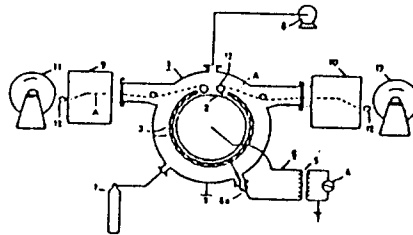
特公昭 60-59251 (信越化學, 日立製作所)



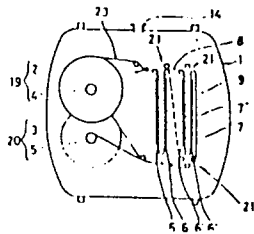
特公昭 61-146870 (豊田合成, 鈴寅整染)



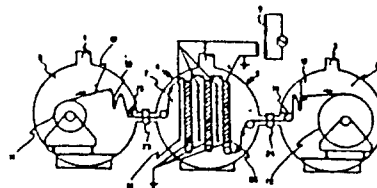
特公昭 63-33497 (東레이)



特開昭 62-289233 (쿠라레이)



特開昭 62-172036 (東레이)



特開昭 59-213736 (쿠라레이)

그림 12. 日本國 公開特許公報에서 볼 수 있는 plasma 처리장치의 概要圖.¹⁷⁾

(3) 연속적인 처리장치로서는, 두 가지 형이 고안되어 있다. 즉, ①air-to-air 방식과 ②閉鎖 batch 방식의 두 방법이다.

前者의 air-to-air 방식은, 대기중에서부터 布나 film 등의 연속물을 처리 chamber 속으로 유도하고, 거기서 plasma 처리한 후에, 다시 대기속으로 끄집어 내는 것이다. 이 경우, 진공은 단계적으로 높여지고, 진극부분에서 plasma 반응에 알맞은 압력이 되게끔 설계되어 있다. 이 air-to-air 방식의 문제점으로서, 연속물을 공급하는 부분에 있고, 이 搬送는 slit이든지, roller이든지 둘 중의 하나를 택하여 실시된다.

前者의 slit 搬送 방식에서는, 布의 마찰에 의한 손상이 크고, 또 後者인 roller 방식에서는, 壓迫에 의한 섬유구조의 변질이 일어날 위험이 있다.

閉鎖 batch 방식에서는 이와 같은 문제가 없기는 하지만, 처리기의 용량이 제한되기 때문에, 그 생산성이 문제시 된다.

(4) 피처리 布와, plasam와의 접촉시간을 될 수 있는 대로 길게 하기 위해서, 여러 개의 진극을 사용하여 布가 plasma에 닿는 경로를 길게 하고 있다.

4. 맺음말

저온 plasma는 여태까지 몇 종류의 섬유가공에 응용되었고, 특히, PET 布의 濃色加工이라든지, 양모 布의 방축가공은 實用化가 성공적으로 수행되었음은, 이미 기술해 온 바와 같다. 이 기술들이 앞으로 새롭게 더욱 더 발전해 갈지 못갈지는, 섬유가공에 대한 수요와 그 수요에 대한 plasma의 가능성의 兩 측면으로부터 살펴보기 않으면 안된다. 그런 검토를 할 때에는, 종래기술에 비해서 plasma 가공의 長點과 短點은 새로이 음미·검토되어야 할 필요가 있다.

단, 섬유가공에서의 필요성도, 시대에 따라 바뀌어진다. 어떤 때에는, energy 절감이라든지 公害防止가 강조되고, 또, 온 세상이 변형되고 있는 시대에는 高級製品이 추구되어 그에 부응한 加工이 요

구된다. 이러한 배경하에서, plasma의 특징을 如何히 살려서, 그 응용전개를 해 갈 것인가 하는 것이 앞날의 과제이다.

특히, 성숙단계에 들어간 섬유가공분야에, plasma와 같은 선진기술이 가져올 충격은 대단히 클 것으로 생각된다. 이러한 관점에서 새로운 발전을 기대해 보고자 한다. 뿐만 아니라, 섬유가공을 위한 plasma의 응용은 多種多様하고 광범하다. 이 논문에서 소개한 것은, 지면관계상 극히 일부에 치우쳐 버린 점을 밝혀, 독자 여러분의 양해를 구하고자 한다.

參考文獻

1. A. Bradley, J.D. Faless, *Chem. Tech.*, 232 (1971).
2. S.M. Suchecki, *Text. Ind.*, 74 (1971).
3. A.E. Pavlath, Plasma Treatment of Natural Materials, Chapter 4 in "Techniques and Applications of Plasma Chemistry", (J.R. Hollahan and A.T. Bell, eds.) John-Wiley & Sons, (1974).
4. 足立公洋, 纖維學會誌, 47(1), 50 (1991).
5. 廣津敏博, 大久保愛二, 織高研研究報告, No. 143, 31 (1984).
6. 廣津敏博, 中島 茂, 未發表.
7. 赤木孝夫, 加工技術, 22, 763 (1987).
8. Y. Kondo, S. Ida, K. Iwase, Proceedings of Japan-China-Korea Trilateral Symposium on Plasma Chemistry, 253 (1990).
9. 赤木孝夫, 特開昭59-16347 (クラレ).
10. 畑田研司, 小林弘明, 増田豊, 北野幸重, 高分子論文集, 38, 615 (1981).
11. T. Yasuda, T. Okuno, H. Yasuda, *J. Membr. Sci.*, 23, 93 (1985).
12. 赤木孝夫, 第29回高分子討論會予稿集, 290 (1990).
13. P. Kassenbech, *Bull. Inst. Text. France*, 18, 7 (1963).
14. W.J. Thorsen, *Text. Res. J.*, 38, 644 (1968).
15. 廣津敏博, 中島 茂, 纖維學會誌, 43, 666 (1987).
16. Mustafa Abdulhalik Iskander, Technical Report on Polymer and Textile Technology Course, JICA (1989).
17. 後藤德樹, 加工技術, 24, 244 (1989).