

〈研究論文(學術)〉

저온 플라즈마 처리한 폴리에스테르 직물의 키토산
처리에 따른 물리화학적 특성변화
- KES평가를 중심으로 -

구 강¹ · 김삼수 · 박영미* · 유재영 · 구분식** · 유승춘**

영남대학교 섬유패션학부, *영남대학교 공업기술연구소, **섬유패션기능대학

Physicochemical Characterization of PET Fabrics Treated with
Chitosan after Exposure to O₂ Low Temperature Plasma
- Especially by KES evaluation -

Kang Koo¹, Sam Soo Kim, Young Mi Park*, Jae Yeong Yu,
Bon Shik Koo**, and Seung Chun Yoo**

School of Textiles, Yeungnam Univ., Gyeongsan, Korea

^{*}Institute of Industrial Technology, Yeungnam Univ., Gyeongsan, Korea

^{**}College of Textile & Fashion

(Received June 4, 2005/Accepted August 19, 2005)

Abstract— This study was carried to evaluate mechanical characteristics of Poly(ethylene terephthalate) fabrics (by Kawabata evaluation system(KES)) which was systematically treated with O₂ low temperature plasma and chitosan acetate solution. Furthermore, surface structure was investigated by SEM, AFM, air permeability and wettability. Tensile energy(WT), shear rigidity(G) and surface roughness(MIU) properties calculated by KES-FB have increased with increasing plasma treatment time, while bending rigidity(G) and energy of compression(WC) value were decreased compared with those of the untreated. SEM photographs showed the identification of chitosan coating but did not confirm the plasma etching structure. Air permeability was decreased according to plasma treatment time with increasing concentrations of chitosan. The water absorption rate made rapid progress by chitosan treatment.

Keywords : Poly(ethylene terephthalate) fabric, Chitosan, Low temperature plasma, KES-FB, AFM

1. 서론

PET 섬유는 형태안정성, 내약품성, 내일광성 및 강도 등의 물리화학적인 성질이 우수하여 의류용뿐만 아니라 산업용 섬유재료로서 널리 이용되고 있는 반면, 화학반응을 할 수 있는 관능

기가 거의 없고 구조적으로 고결정성, 소수성이므로 염색이 용이하지 않다. 또한, 수분흡수성이 부족하여 정전기가 발생하는 등의 문제로 인해 인체친화성이 결여되는 단점이 있다. 따라서 PET의 이러한 문제점을 극복하고 신태섬 섬유로서 고부가가치를 창출하기 위한 다양한 물리화학적 개질 방법들이 제시되고 있다¹⁻²⁾. 예를 들면, 알칼리를 이용하여 표면을 개질하지 않고

¹Corresponding author. Tel. : +82-53-810-2785, Fax: +82-53-810-4684 ; e-mail : kkoo@yu.ac.kr

천연고분자인 키토산을 표면에 부착시켜 직물의 염색성을 증가시키는 가공방법이 등이 있다³⁾.

키토산은 새우, 게 등의 해양생물의 폐기물 및 효모나 미생물 등에서 추출된 키틴의 탈아세틸화 물질로서, 지구상에서 셀룰로오스 다음으로 풍부한 생분해성 물질이다. 키토산은 섬유에 직접 처리할 경우 키토산의 아미노기 함량(탈아세틸화도)의 변화 및 분자량의 크기의 정량화 문제, 가공 후 내구성의 결여 등의 이유로 아직까지 산업적으로 광범위하게 응용되지 못하는 실정이다⁴⁾. 다만, 천연섬유인 면직물을 키토산의 산성염 수용액 중에 침지함으로써 표면을 마와 같은 효과를 얻기 위한 의미 가공, 셀룰로오스 섬유의 취약점의 하나인 각종 바이러스와 세균에 대응한 항균방취성을 부여하는 가공, 양모의 방축 가공 및 소수성인 합성섬유에 친수성을 부여하기 위한 방오가공을 비롯하여 염색성을 향상시키기 위한 시도는 다양하게 이루어지고 있다^{3,5)}.

한편, 저온 플라즈마 가공기술은 섬유내부의 구조적인 변형 없이 표면에너지를 활성화시키는 수단으로 널리 이용되고 있는데⁶⁻⁷⁾, PET 섬유도 표면의 물성을 개량하기 위하여 플라즈마를 이용하는 많은 연구 결과가 제시되고 있다. PET의 표면에 친수성을 부여하기 위해서는 가공 후 폐기물의 후처리가 요구되는 화학적인 개질보다는, 플라즈마 전처리를 하게 되면 공정에 따른 환경오염의 문제를 줄일 수 있는 특성이 있다.

태(handle)는 인간의 감각에 의한 평가특성으로, 촉각과 시각에 의한 직물과 섬유제품의 평가량을 의미하지만, 촉각을 중심으로 하는 관능평가가 중요하다. 또한 태는 직물의 최종용도에 대한 본질적인 성능을 판단하는 기본적인 수단으로 다양한 역학적 특성에 의해 결정되는 총체적 표현이기도 하다. 이러한 직물의 역학적 특성치는 직물을 구성하는 섬유소재, 원사의 구조, 직물형태 및 가공약제를 첨가할 경우 가공제와 가공방법에 의해서도 큰 영향을 받을 수 있다. 따라서 이러한 태를 변화시켜 용도에 적합하게 이용하려는 시도가 계속되고 있다⁸⁾.

통상 PET에 키토산을 처리하는 가공은 표면의 물성을 현저하게 변화시키는 것이 가능하지

만 가공 후 내구성이 지극히 나쁜 특성이 있다. 따라서 본 연구에서는 PET 섬유를 산소 저온 플라즈마 처리하여 표면을 친수화한 후, PET의 인체에 대한 촉감 및 쾌적성을 향상시키기 위해 키토산을 다양한 농도로 처리하여 직물의 관능적인 특성을 객관적으로 평가하는 KES-FB에 의해 직물의 물리량과 관능량을 살펴보았으며, 플라즈마 처리한 후 키토산을 직물에 첨가하였을 때 그 효과에 따른 태의 변화가 PET 직물의 기능성 향상에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 실험

2.1 시료

본 시험에 사용된 PET 직물은 한국 의류시험검사소에서 제작한 염색건뢰도 시험용 백포 (KS K 0905)이며, 플라즈마에 의한 효과를 확인하기 위해 별도의 전처리를 하지 않았으며, 그 특성은 Table 1과 같다

Table 1. Characteristics of a polyester fabric

Material PET	100%
Yarn number	75D 75D
Weave	plain
Fabric count(ends×picks/5cm)	210×191
Thickness (mm)	0.1078
Fabric weight (g/m ²)	67±3

2.2 플라즈마 장치 및 처리조건

플라즈마 처리 장치는 전보⁶⁾와 동일한 사양으로, 처리 방법은 20cm×20cm 크기로 시료를 잘라서 플라즈마 내의 평행 전극판 위에 놓고 진공도 0.5torr, 방전 출력 100W, 처리시간 0, 3, 5, 7, 9분, 상부전극과 하부전극간 거리는 5cm에서 실시하였다. 플라즈마 처리에 사용된 산소 가스는 순도 99.99% 이상의 초고순도 공업용 가스를 이용하고, 13.56MHz의 고주파 발생기를 사용하였다. 플라즈마 처리에 의한 PET 직물의 감량률은 다음의 식과 같이 증량손실률로 계산하였다.

$$Weight\ loss(\%) = \frac{weight\ of\ dried\ sample - weight\ of\ plasma\ treated\ sample}{weight\ of\ dried\ sample} \times 100 \dots \dots \dots (1)$$

2.3 키토산 처리와 add-on

2.3.1 키토산 아세트산수용액 제조

1% 농도(w/w)의 초산수용액 1000 ml에 탈아세틸화도 83%인 키토산(평균분자량 31,000, 태훈바이오)을 1.0g, 2.5g, 5.0g씩 첨가하여 불용분이 없도록 상온에서 완전히 녹여 키토산 아세트산수용액을 만들었다. 또한 아세트산에 의한 분자량의 감소를 고려하여 제조한 즉시 실험에 사용하였다.

2.3.2 PET 직물의 키토산 처리

PET 시료를 플라즈마 처리한 즉시 키토산 초산수용액에 24시간 동안 침지하여 충분히 용액을 침투시킨 다음, mangle 을 이용하여 경·위사 방향으로 padding하였다. 이 때 wet pick-up율은 PET 무게의 80%이상 되도록 균일하게 스퀴징하였으며, 예비 건조를 한 후, 110℃에서 10분간 curing하였다. 열처리한 시료를 중성이 될 때까지 반복하여 수세한 후 건조하여 중량을 측정하였다.

2.3.3 키토산 부착률

키토산 처리 후 부착정도를 확인하기 위해 중량감소가 없을 때까지 완전히 건조 후, 키토산 처리 전·후의 중량을 측정하여 다음 식에 의해 Add-on을 구하였다.

$$Add-on(\%) = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100 \dots \dots \dots (2)$$

where, W_1 and W_0 represent weights of chitosan treated PET and untreated PET, respectively.

2.4 KES-FB analysis

Hand value 계측장치인 Kawabata Evaluation System for Fabrics (KES-FB, KATO Tech, Co. Ltd, Japan)을 이용하여 high sensitivity 조건에서 인장특성, 굽힘특성, 압축특성, 전단특성 표면특성의 16개 측정항목의 역학적 특성치를 구하였으며 이방성을 고려하여 경, 위사 방향의 평균값을 측정하였다. 모든 측정은 20℃, 65% RH 의 항온항습 조건에서 이루어졌다.

2.4.1 인장특성

인장특성은 인장전단 시험기 KES-FB1을 사용하여 직물의 응력을 최대하중(F_{max})이 500 gf/cm가 될 때 까지 인장속도 0.2mm/sec로 인장하여 인장에너지(WT, tensile energy), 인장강성

(LT, tensile linearity) 및 탄성회복일(RT, tensile resilience)를 측정하여 인장변형 및 회복특성을 분석하였다.

2.4.2 굽힘특성

굽힘특성은 KES-FB2를 사용하여 곡률(k) 한계는 ± 2.5 의 범위에서 굽힘강성(B, bending rigidity)과 굽힘히스테리시스 폭(2HB, moment of bending hysteresis)을 측정하였다.

2.4.3 전단특성

전단특성은 KES-FB1 을 사용하여 전단각 $\phi = \pm 8^\circ$ 까지 변형시켜 전단강성(G, shear rigidity)과 전단응력의 이력(2HG, shear hysteresis, $\phi = 0.5^\circ$ 2HG5 ($\phi = 5^\circ$))을 측정하였다.

2.4.4 표면특성

표면특성은 KES-FB4를 사용하여 직물의 표면에 10gf로 접촉되는 접촉자에 50gf의 하중을 가해 표면마찰계수(MIU, coefficient of friction), 마찰계수의 평균편차(MMD, mean deviation of MIU), 표면거칠기의 평균편차(SMD, geometrical roughness)를 구하였다.

2.4.5 압축특성

KES-FB3에 의해 최대하중 50gf/cm²로 하여 압축속도 50mm/s, 유효시료 면적 2cm²를 압축선형성의 선형성(LC, compression linearity), 압축에너지(WC, energy required for the compression), 압축회복일(RC, compression resilience)를 측정하였다.

2.4.6 두께 및 무게

KES-FB3의 압축특성 측정 시, 압축하중 0.5gf/cm²에서 두께(T_0)와 시료의 단위면적당 무게(W)를 측정하였다.

2.5 공기투과도 측정

플라즈마 처리한 PET 표면의 공기투과도는 compact type의 AP-3603(DAIEI KAGAKU SEIK MFG. CO. Ltd, Kyoto, Japan) 공기투과도 측정장치를 이용하여 1.5MPa의 압력으로 각 시료 당 5회의 측정에 대한 평균값을 구하였다.

2.6 SEM (Scanning Electronic Microscope) 및 AFM (Atomic Force Microscope) 관찰

플라즈마 전처리를 한 후 키토산을 부착시킨

PET 표면의 구조를 관찰하기 위해 Ion sputter-(E-1030)로 백금 증착시킨 시료를 주사전자현미경(S-4200, Hitachi Co. Ltd. Japan)을 이용하여 표면을 1,000배로 하여 관찰하였다. AFM은 전보⁹⁾와 동일한 조건에서 측정하였다.

2.7 물방울 흡수시간 측정

흡수시간은 DataPhysics Instruments OCA 20 (Germany)을 이용하여 항량화된 시료표면에 micro pipette으로 1ml의 물을 떨어뜨린 후, 물이 완전히 침투되는 시간을 상온에서 10회 반복 측정 후 평균값을 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 플라즈마 처리효과에 따른 무게 감소율

폴리에스테르 섬유는 내부구조가 치밀하고 고결정성이므로 물리화학적 반응성이 낮아 반응기를 도입하여 염색성과 친수성을 향상시키기 위한 여러 가지 시도가 이루어지고 있는데, 그 중 알칼리 감량에 의한 표면개질 방법이 가장 많이 응용되어져 왔다^{9,10)}. 한편, 플라즈마에 의해 폴리에스테르 직물을 전처리하면 플라즈마에 의해 표면의 활성에너지를 증가시킬 수 있기 때문에 표면가공 방법으로서 이용되고 있다. 산소가스 상태에서 저온 플라즈마에 의한 PET의 시간에 따른 무게감소 결과를 Fig. 1에서 확인할 수 있다. Fig. 1은 방전출력이 100W일 때 PET의 중량감소를 나타낸 것으로 플라즈마 처리시간이 9분 이상 되면 플라즈마 효과는 감소될 것으로 추측된다. 그리고 이는 표면구조를 확인한 AFM의 결과와도 잘 일치하고 있었다.

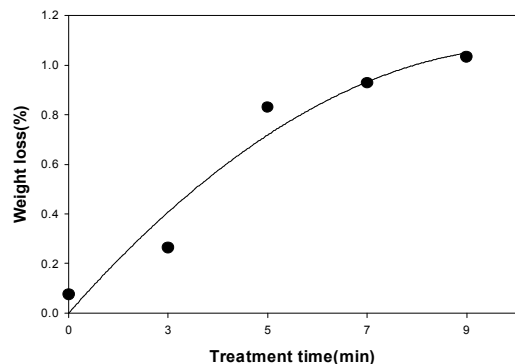


Fig. 1. Weight loss of PET treated with plasma .

3.2 키토산 처리에 의한 부착율(add-on) 변화

키토산은 약산성 수용액내에서 가장 안정한 물질로 알려져 있으며, 직물에 키토산을 처리하는 일반적인 방법은 키토산의 아미노기(-NH₂)가 산성 수용액에 해리된 후, 직물을 침지하는 방법이다. 본 연구에서는 키토산의 분자량과 탈아세틸화도가 산성수용액에서도 비교적 변함이 없는 아세트산수용액 중에 PET 직물을 충분히 침지한 후, 과량의 용액을 제거하기 위해 mangle로 압착한 다음, 열처리하여 고화하는 방법으로 가공하였다.

플라즈마 처리 효과가 키토산의 부착을 증가시키는 것을 add-on을 통해 확인할 수 있었다. Fig.2에서와 같이 키토산의 농도가 증가하면 키토산의 부착량이 증가하며, 동시에 플라즈마 처리시간에 따라 add-on이 증가하는 것도 확인할 수 있다. 특히 0.1%의 농도로 키토산 처리한 경우 플라즈마 처리시간이 7분과 9분일 때 add-on이 상승했는데 이는 플라즈마의 영향에 의한 것으로, Fig. 1에서 나타난 중량감소와 일치하여 이는 감량된 섬유표면 위로 키토산의 부착이 잘 이루어진 것으로 고찰된다.

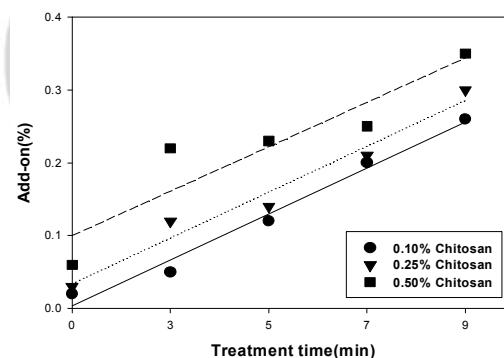


Fig. 2. Relationship between chitosan add-on and plasma treatment time.

3.3 KES에 의한 역학적 특성

KES-FB system은 직물의 태를 감각에 의한 평가수단으로 많이 이용되고 있는데 이러한 태평가에 의한 역학적 특성치들은 직물의 소재, 원사의 구조, 직물형태 및 사용하는 가공제에 따라 달라질 수 있다.

3.3.1 인장특성

인장특성은 직물의 인장거동 및 회복특성과 연관되는 고유한 특성으로서, WT(인장에너지), RT(탄성회복율), LT(인장강성)의 측정을 통해 외관의 감각치를 분석하여 그 중 WT의 결과를 Fig. 3에 제시하였다. 일반적으로 직물의 표면에 이물질이 부착될 경우 인장과 회복의 역학적 특성치는 감소하는 경향이 있다. 이는 직물의 표면뿐 만 아니라 구성사 주위로 고분자가 침투되기 때문에 직물을 구성하는 경사와 위사의 교점이 접촉됨에 기인하며, 여기서는 플라즈마 처리에 의해 폴리에스테르의 표면으로 카르복시기(-COOH)가 화학적 결합을 할 수 있는 상태가 됨으로써 키토산의 아세트아미드기와 결합을 형성하여 고착된 것으로 추정된다. 따라서 Fig. 3에서와 같이 플라즈마만 처리할 경우 처리시간에 따라 그 값이 아주 약간 증가하지만, 키토산을 처리하면 농도에 비례하여 WT는 오히려 아주 약간 감소하고 있다. 특히 키토산의 농도가 낮을수록 인장에너지의 변화가 거의 없는데 이는 키토산의 농도가 낮을수록 플라즈마에 의한 영향이 크고, 가공 후 탈락하는 키토산이 더 적기 때문으로 고찰된다. 또한 인장에너지가 크면 직물을 늘이는데 에너지가 많이 드는데, 키토산 처리와 플라즈마 처리에 의해 직물의 WT가 처음과 비교해 거의 변화가 없는 것으로 보아 키토산 처리와 플라즈마 처리가 인장특성에 미치는 영향은 아주 적다고 판단된다.

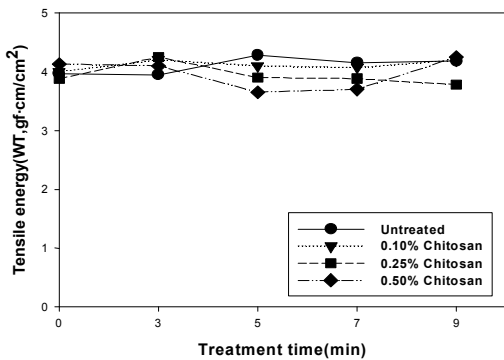


Fig. 3. Relationship between WT and plasma treatment time.

3.3.2 굽힘특성

굽힘성은 직물의 뻗뻗함을 나타내는 특성으로 직물의 drape성, 촉감, 구김, 주름과 관계가 있다.

일반적으로 직물에 키토산과 같은 가공제를 처리하면 B(굽힘강성)와 2HB(굽힘이력) 값은 증가하는 것으로 보고되고 있다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 미처리 시료에 비해 굽힘강성이 증가하며, 특히 플라즈마 처리에 의한 영향뿐 만 아니라, 키토산의 농도가 높을수록 굽힘강성이 더 크게 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 직물 표면에 고분자가 부착되면 경. 위사의 접촉 면적이 증가하여 구성사간의 움직임이 감소하기 때문이다. 플라즈마 처리시간이 길어지더라도 그 값이 크게 증가하지는 않는데, 이러한 이유는 용액상 키토산이 플라즈마에 의해 재퇴적(re-deposition)^{6,7)}이 일어나 불규칙한 표면위로 부착되었기 때문으로 추정된다. 더구나 키토산의 처리 농도가 0.1%에서 0.5%로 증가하면 굽힘 강성도 키토산의 농도에 비례하여 증가하고 있어, 이러한 키토산과 플라즈마 처리에 의한 표면변화는 폴리에스테르의 단점 중의 하나인 인체에 대한 부착으로 인한 불쾌감을 해소시키는 기능성을 부여할 수 있을 것으로 기대된다.

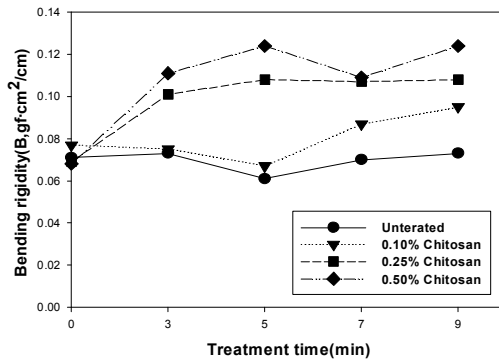


Fig. 4. Relationship between B and plasma treatment time.

3.3.3 전단특성

Fig. 5에서는 키토산 농도별 플라즈마 처리시간에 따른 전단강성의 변화에 대해 나타냈다.

전단에 관한 역학적 특성은 경사와 위사의 비틀림의 차이에서 비롯되며, KES에 의한 분석 결과 G(전단강성), 2HG(전단각 0.5°에서의 히스테리시스), 2HG5(전단각 5°에서의 히스테리시스) 모두 증가하고 있다. 전단특성은 직물과 인체의 곡면과의 조화, 드레이프성과 밀접한 관계가 있으며 전단거동을 보면, 첫째, 섬유자체의 인장과 전단저항

둘째, 경사와 위사의 마찰에 의한 교차점에서의 상호작용 증가, 실의 굽힘 등 변형특성, 마지막으로 구성사간 압착현상이 지배적이다. 따라서 플라즈마 처리로 깎여 나간 표면위로 키토산이 부착되면서 섬유구성사간 마찰력으로 인해 섬유의 전단강성은 증가하게 된다. 그러나 키토산을 첨가하면 첨가농도에 따른 전단강성 값의 차이는 있지만 플라즈마 처리시간이 7분 이상 지나면 미처리 시료를 제외하고 그 값이 오히려 감소하는 것을 알 수 있는데, 이것은 플라즈마 시간이 증가하면 키토산의 농도와 무관하게 직물이 점차 유연해지는 것을 나타내며, 또한 플라즈마에 의한 키토산의 탈락이 그 원인으로 추정된다. 따라서 플라즈마 처리시간이 더욱 증가하면 전단강성에 대한 효과가 더욱 클 것으로 보인다.

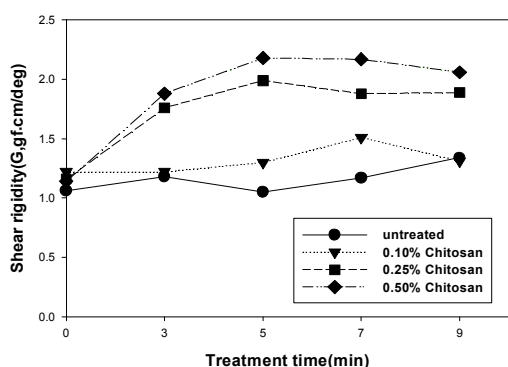


Fig. 5. Relationship between G and plasma treatment time.

3.3.4 표면특성

섬유표면의 마찰성질은 섬유집합체의 연신, 실의 장력, 축융가공, 천의 촉감, 기계공정 중 받는 마찰, 수축 등의 관련을 갖는다. 일반적으로 직물은 형태안정성을 지니기 위해서, 또는 전단응력이 저하함에 따라서 작업성이 저하하는 것을 막기 위해 어느 정도의 마찰이 필요하지만 공정 중 불필요한 경우도 있다. 표면특성을 측정하는 역학적 특성으로는 MMD(마찰계수의 평균편차), MIU(마찰계수), SMD(표면거칠기의 평균편차) 등이 있으며, 이 중 섬유의 마찰계수 MIU는 하중, 속도, 접촉면적, 직물의 표면상태 및 습도 등에 따라 달라진다. 통상 MIU는 작을수록 표면이 매끄러운 것을 나타내는데 표면특성을 분석한 결과 Fig. 6에서와 같이 키토산의 농도가 높을수록 MIU는

작은 것을 확인할 수 있는데, 이는 미처리 포에 키토산을 처리함에 따라 섬유 내 단사간의 공극이 작아지고, 직물구조가 치밀해지기 때문에 표면이 매끄럽게 되어 마찰계수가 감소하는 것으로 생각된다. 또한 키토산을 처리하지 않고 플라즈마만 처리했을 때 시간에 따라 MIU가 증가하는 것은 직물의 표면에 플라즈마로 인한 구조변화가 발생하였기 때문이며, 플라즈마 시간이 9분에서 증가하던 MIU가 감소한 것은 직물에 있던 이물질이 탈락하였거나, 재퇴적에 의한 결과로 생각된다. 특히 키토산 농도가 낮은 것은 플라즈마 처리 초기에 MIU가 크게 감소하였고 키토산 농도가 높은 것은 MIU가 별로 차이가 없는 것으로 미루어, 이는 표면에 부착이 잘 되었음을 의미한다.

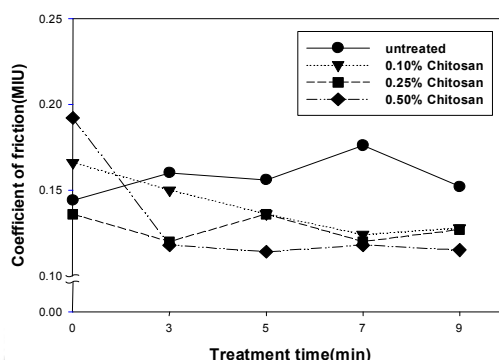


Fig. 6. Relationship between MIU and plasma treatment time.

3.3.5 압축특성

섬유는 힘을 받으면 압축이나 굴곡이 생기는데 압축탄성은 섬유가 굽을수록 단면비가 작을수록 커지며 따라서 이러한 압축특성은 직물의 두께, 볼륨감과 밀접한 관련이 있다.

압축특성을 분석한 결과, LC(압축선형성), WC(압축에너지), RC(압축회복율) 모두 감소하였으며, Fig. 7에 WC를 나타내었다. 미처리 시료와 0.1% 농도로 처리한 시료의 WC가 플라즈마 처리 후 3분경에 감소하는 것은 키토산의 부착량이 적고 폴리에스테르 섬유 자체의 표면구조에 의해 섬유가 뺏겨서 압축 시 딱딱해진 것으로 예상된다. 그러나 플라즈마 처리 후 3분까지는 압축에너지의 감소량이 크지만 처리시간이 5분 이상에서는 거의 일정한데 이것은 압축 레질리언스의 증가 효과에 따른 것으로 예상된다. 이

러한 결과는 섬유표면이 플라즈마 처리 후 키토산의 부착량이 증가함에 따라 두께와 무게가 증가하여 표면의 볼륨감이 커진 결과로 추측된다. 또한 플라즈마에 의한 요철로 인해 굴곡이 발생하였지만 WC가 크게 상승하지 않은 것은 플라즈마 처리가 균일하다는 것을 증명하는 단적인 예로 들 수 있으며, 플라즈마 처리된 PET 직물의 표면에 키토산이 골고루 부착되었음을 간접적으로 알려주는 것으로 볼 수 있다.

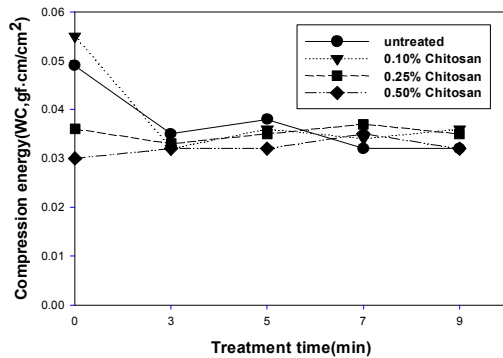


Fig. 7. Relationship between WC and plasma treatment time.

3.4 의복착용시의 형태 및 변형에 관한 기본특성의 분석

실제로 의복을 착용하였을 때 형태나 변형에 관한 인자를 추정하기 위하여 역학적 특성치의 조합으로부터 의복착용시 형태 및 변형에 관한 관계를 알아보고 그 의미를 고찰하였다.

Table 2로부터 B/W는 단위면적당 중량을 나타내는 드레이프성과 관련된 값으로, 그 값이 증

가하면 드레이프성이 저하하는 것을 의미한다.

또한 B/W는 역학적특성 중 전단특성과 유사한 경향을 나타내는데, 키토산 처리 및 플라즈마 처리로 그 값이 다소 감소하지만 키토산과 플라즈마를 동시에 처리하면 드레이프성이 약간 증가하는 것을 알 수 있다. 2HB/B 값은 bending 과 관련된 인자로서 그 값이 작을수록 주름회복성이 양호하다.

B/W값과 같이 키토산 단독으로 처리하면 큰 차이가 없지만 플라즈마 처리와 키토산을 병행하여 처리하면 주름회복 향상에 다소 기여할 것으로 추정된다. 또한, WC/W는 의복착용으로 압축이 가해졌을 때 부드러움의 정도를 나타내는 값으로 그 수치가 클수록 유연한 것을 의미하는데, Table 2에서와 같이 플라즈마 처리하지 않고 키토산만 처리한 경우는 키토산의 농도에 비례하여 그 값이 감소하여 직물이 뻣뻣해지고 있음을 알 수 있지만, 플라즈마 처리한 후 키토산을 농도별로 증가시키면 키토산의 처리 농도에 비례하여 WC/W가 약간 증가하였다.

WC/T는 직물두께에 대한 압축에너지를 결정짓는 인자로 미처리 보다 전반적으로 값이 감소하는데 이는 압축 시 딱딱해짐을 의미하고 있다. 한편 W/T는 두께 T에 대한 단위면적당의 중량에 대한 압축에너지의 비를 나타내며 이는 공기함유량이 작을수록 값이 커지는데 키토산만을 처리하면 키토산의 농도가 높을수록 직물조직을 엮매이는 특성으로 인해 공기함유량이 작아지는 것으로 추정된다. 그러나 플라즈마 전처리를 함에 따라 키토산의 부착량이 증가하여 직물 조직간 수축이 일어나 공기함유량은 증가하고 볼륨감이 커지는 것을 알 수 있다.

Table 2. Basic characteristic values for wearing of the PET cloth

characteristic value	control	chitosan			plasma	chitosan with plasma		
		0.1%	0.25%	0.5%		0.1%	0.25%	0.5%
B/W	0.012	0.013	0.012	0.012	0.012	0.015	0.018	0.019
2HB/B	0.618	0.556	0.620	0.6015	0.584	0.544	0.407	0.391
WC/W	0.008	0.010	0.006	0.0052	0.005	0.005	0.006	0.008
WC/T	0.236	0.248	0.182	0.1685	0.166	0.161	0.187	0.189
W/T	28.245	25.878	29.230	32.2472	30.829	31.936	29.596	23.213
$\sqrt[3]{\text{of } BW}$	0.230	0.238	0.229	0.2280	0.227	0.245	0.263	0.266
$\sqrt{2HB/W}$	0.086	0.087	0.086	0.0844	0.083	0.089	0.086	0.086

3.5 공기투과도

합성섬유에 고분자가 부착하거나 가공제에 의해 코팅이 되면 공기투과도는 일반적으로 저하한다고 알려져 있다⁴⁾. 이는 고분자에 의해 섬유 표면의 공극이 감소하기 때문이며, PET 섬유의 경우는 그다지 큰 영향을 받지 않는 것으로 알려져 있다. 또한 키토산의 농도가 높아지면 공기투과도는 감소하게 된다. 공기투과도는 Fig. 8 에서와 같이 플라즈마 처리시간이 길어질수록 점차 감소하는데, 이는 플라즈마 처리로 인해 요철이 생긴 직물 표면위로 키토산 분자가 부착되었으나 PET 표면에 부착된 고분자 즉, 키토산의 영향을 덜 받기 때문에 키토산의 농도와 상관없이 공기투과도가 감소한다고 할 수 있다. 전반적으로 키토산에 의해 공기투과도가 감소하지만, 플라즈마 처리시간이 지남에 따라 7분경에는 미처리 시료와 0.5% 농도의 키토산 처리 시, 또한 9분경에는 0.1%와 0.25% 농도의 키토산 처리 시에 공기투과도가 부분적으로 상승하는 것은 PET 섬유의 구조에 의한 영향보다는 플라즈마 처리 후 부착되어 있던 키토산이 일부 탈락했음을 배재할 수 없다.

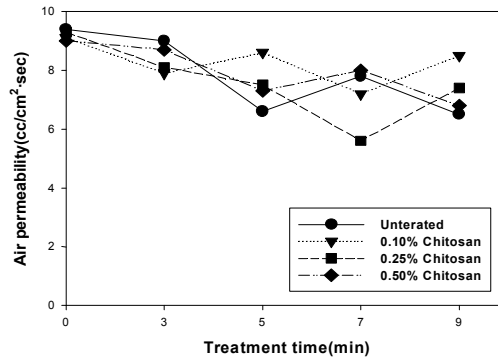


Fig. 8. Relationship between air permeability of PET treated by various chitosan concentrations and plasma treatment time.

3.6 SEM에 의한 표면관찰

PET 직물의 산소 저온 플라즈마 처리시간에 따른 효과와 키토산 처리 효과를 검토하기 위하여 섬유표면의 morphology 변화를 SEM으로 관찰한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 미처리 PET의 경우 표면상태가 smooth한 것을 알 수 있으며 plasma 효과를 보기 위해 정렬하지 않은 미정렬 포를 사용했기 때문에 섬유의 제조공정에서 받

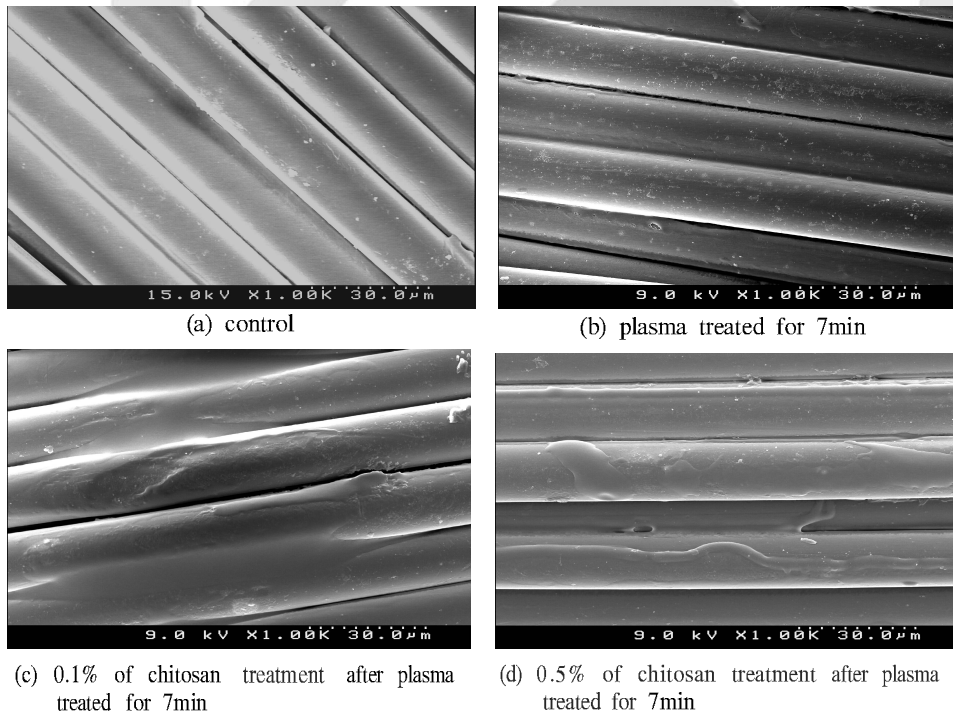


Fig. 9. SEM photographs of the PET treated with different chitosan concentration after O₂ plasma treatment.

생한 것으로 보이는 불순물이 남아 있다. 그러나 키토산 처리한 경우는 시간에 따라 키토산의 침지에 의한 부착상태의 확인이 가능하지만 균일성이나 Add-on 효과는 확실히 확인할 수 없으며, 특히, 플라즈마만 처리한 경우는 표면 상태를 SEM으로 확인하는 것은 불가능하였다. 이것은 PET의 표면에 플라즈마에 의한 etching 효과가 기대에 미치지 못한 결과로 추정된다. 따라서 플라즈마에 의한 etching 효과는 AFM을 통해 알아보았다.

3.7 AFM에 의한 표면관찰과 roughness

Fig. 10은 PET 섬유의 표면을 AFM으로 확인한 결과를 3차원으로 나타낸 사진이다. Fig. 10에서와 같이 미처리 시료는 굴곡이 전혀 없는 비교적 완전한 표면을 나타내고 있지만, 시간이 지남에 따라 섬유표면의 요철이 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한 처리시간이 3분일 때와 9분일 때의 roughness 상태는 완만하던 요철모양이 서서히 날카로워지는 것을 알 수 있다. 이러한 사실은 플라즈마 내에 활성화된 에너지에 의해 섬유표면의 약한 결합은 절단되어 제거되며, 또

한 결합이 끊어진 부분은 재결합에 의해 표면변화가 일어났기 때문이며, SEM에서와 달리 상당한 표면변화를 관찰할 수 있었다. 따라서 키토산의 부착물이나 탈락은 플라즈마 처리와 상당히 관련이 있으며, 또한 PET 섬유의 화학적인 구조특성 때문에 일어난 현상으로 간주하기보다는 물리적인 부착이 더 큰 원인으로 생각된다.

한편, AFM에 의해 플라즈마 처리에 의한 각 표면의 수직방향의 높이차의 분포로부터 rms-(root mean square) roughness를 구하였다. R_{rms} 는 표면의 분포상태를 AFM에 의해 계산한 결과로서 표면의 전체적인 경향을 확인하는 것이 가능하다. Table 3에서 보는 바와 같이 미처리 시료는 3.9nm 정도로 그다지 높이차가 많이 나지 않지만 3분, 5분, 7분이 지나면서 그 값이 7.5nm, 7.7nm, 8.6nm로 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나 플라즈마 처리시간이 9분이 되면 6.8nm로 다시 감소하여 최대 roughness는 처리시간이 7분임을 알 수 있다. 이것은 AFM의 결과에서는 9분이 지난 시간에 비교적 요철의 모양이 sharp해져 roughness가 더 커질 것으로 예상된 것과는 일치하지 않았다.

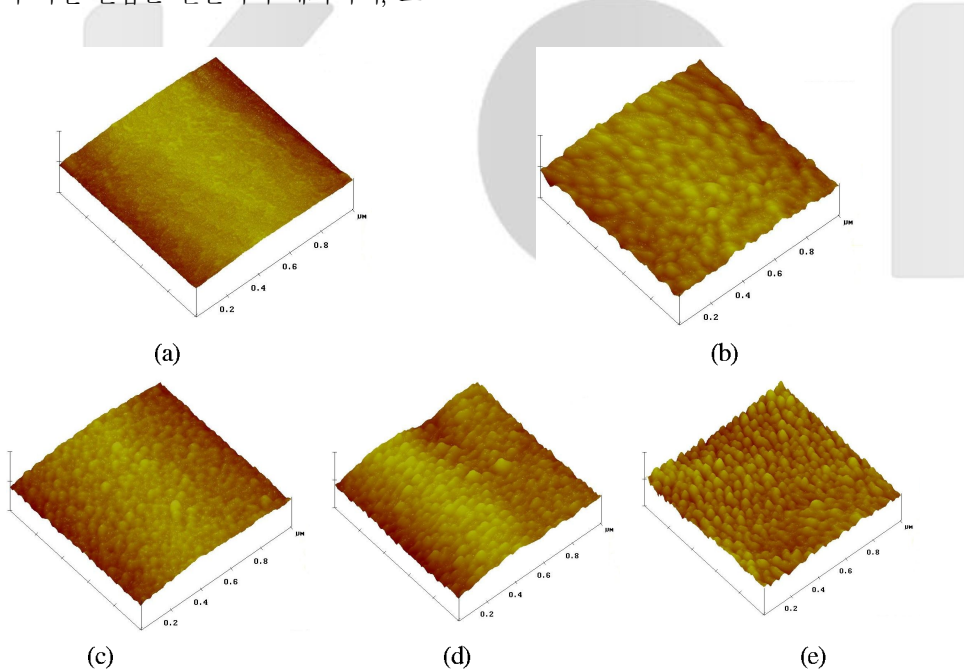


Fig. 10. AFM photographs of PET treated by plasma (a) control; (b) plasma treated for 3min; (c) plasma treated for 5min; (d) plasma treated for 7min; (e) plasma treated for 9min.

Table 3. Rrms roughness of PET treated with plasma at 100W power

Treatment time(min)	Untreated	3	5	7	9
R _{rms} (nm)	3.9	7.5	7.7	8.6	6.8

3.8 물방울 침투시간

섬유표면의 친수화 정도를 고찰하기 위해 물방울 침투시간을 측정하여 Fig. 11에서와 같은 결과를 얻었다. 미처리 시료를 제외한 모든 시료의 흡수시간은 키토산의 농도에 비례하여 길어지며, 플라즈마 처리시간의 영향은 저농도인 0.1%와 0.25%일 때는 처리시간이 3분일 때 약간 증가하다가 거의 일정하여 그다지 큰 영향이 없지만, 0.25%의 고농도에서는 플라즈마 처리시간이 지날수록 물방울 침투시간도 지속적으로 증가하고 있다. 이는 플라즈마 처리에 의해 깎여 나간 섬유표면 위로 키토산이 침투함에 따라 표면이 평활하게 코팅되어 두께가 두꺼워져 침투시간이 더 많이 걸린 것으로 추정된다. 즉, 키토산을 첨가하지 않고 플라즈마만 조사한 경우는 플라즈마 처리에 의해 물방울 침투시간이 감소하고 있어 위에서 확인한 AFM image의 플라즈마 처리경향을 반영한 것으로 사료된다.

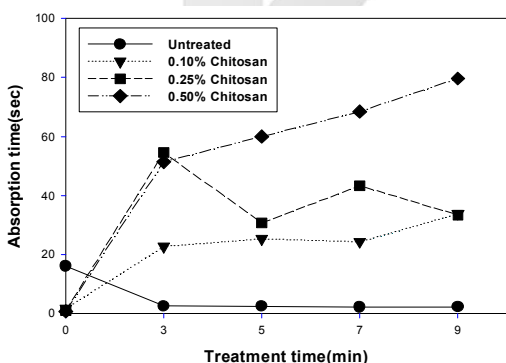


Fig. 11. Water absorption time of untreated and chitosan-coated fabrics.

4. 결 론

PET 섬유에 플라즈마와 키토산을 동시에 처리하여 PET 섬유의 친수성 도입에 따른 물리적 변화를 관찰하고, KES-FB 분석을 통해 검토한 결과, 인장특성에 있어서 WT 는 플라즈마 처리

시간과 키토산의 농도에 큰 영향이 없었으며, 굽힘특성은 미처리 직물에 비하여 키토산 농도와 플라즈마 처리 시간에 따라 굽힘강성이 증가하였으며, 전단특성에서 G 값은 미처리 키토산을 제외하고 키토산의 처리 농도에 비례하여 그 값이 증가하였으며, 표면특성의 분석결과 키토산의 농도가 높을수록 MIU는 감소하였으며, 압축의 역학적 특성치는 압축에너지 WC가 미처리 시료와 0.1%의 저농도에서 플라즈마 처리시간이 3분 지나면 감소하다가 거의 일정한 것으로 나타났다.

KES-FB 분석에 의한 역학적 특성치로부터 실제로 의복착용시의 형태나 변형에 관한 관계를 고찰한 결과, B/W는 다소 감소하는 결과를 나타내었지만 플라즈마 처리를 병행하여 처리할 경우 드레이프성은 약간 증가하였다. 2HB/B는 키토산 단독일 때 보다 플라즈마 처리를 동시에 했을 경우 주름회복성이 양호해지는 것으로 나타났다으며, WC/T는 미처리의 경우 감소하는 것으로 나타났다.

공기투과도는 플라즈마 처리시간이 지날수록 감소하였으며, SEM과 AFM에 의한 표면상태를 관찰한 결과 SEM으로 키토산의 부착상태를 확인할 수 있었으며, AFM image와 roughness 값을 통해 플라즈마 조사 시간에 따라 요철이 형성된 것을 확인할 수 있었다.

PET 직물의 화학적인 변화를 고찰하기 위하여 친수화 정도를 물방울 침투시간을 통해 확인해 본 결과, 키토산을 첨가하지 않은 경우는 플라즈마 처리시간에 비례하여 물방울 침투시간이 감소하여 친수화 되는 것을 알 수 있지만, 키토산의 부착은 처리 농도가 커지면 커질수록 물방울 침투시간이 길어져 표면이 두껍게 코팅이 된 것을 예상할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 산업자원부의 신기술실용화 기술개발사업(과제번호:10023513)과 한국과학재단(과제

번호 : M02-2004-000-20853-0) 의 지원을 받아 수행된 연구로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. Friedrich, I. Loeschke, H. Frommelt, H. Reiner, H. Zimmermann, and P. Lutgen, Ageing and Degradation of Poly(ethylene terephthalate) in an Oxygen Plasma, *Polym. Degrad. Stability*, **31**(1), 97-114(1991).
2. K. Koo, T. Wakida, C. I. Sul, and C. Hwan, Surface Characteristics of Sputter Etched Poly(ethylene terephthalate) and Nylon 6 Films, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **3**(2), 25-33(1991).
3. S. Y. Lee, S. W. Park and S. S. Kim, A Study on the High Functional Finishing of Polyester Flat Fabrics Treated with Chitosan, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **16**(3), 22-30(2004).
4. Y. M. Park and Ph. D. Thesis, "A Study on the Heavy Metal Adsorption Characteristics of Chitosan", Dept. of Clothing and Textiles, Graduate School, Ewha Womans University, Korea, P. 5(2002).
5. J. J. Kim, D. W. Jeon and Y. K. Kwon, A Study on the Change of Hand of Chitosan-treated Fabrics(III), Effects of Chitosan Treatment Conditions, *J. Korean, Fiber, Soc.*, **34**(10), 689-700(1997).
6. Y. M. Park, J. H. Hwang and K. Koo, Functional Improvement of Poly(Vinyl Alcohol) Polarization Film by O₂ Low Temperature Plasma Treatment, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **16**(3), 14-21(2004).
7. K. Koo and Y. M. Park, A Study on Adhesive Properties of Cellulose Triacetate Film by Argon Low Temperature Plasma Treatment *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **16**(5), 28-34(2004).
8. Y. M. Jeon, T. W. Son, M. G. Jeong, M. J. Kim, and H. S. Lim, Mechanical Properties of High Add-on Chitosan Treated Cellulose Fabrics, *J. Korean, Fiber, Soc.*, **40**(2), 177-188(2003).
9. B. I. Kim, T. K. Kim and Y. J. Lim, The Porosity and the Dyeability of Polyester Fiber Treated with Sodium Hydroxide Aqueous Solution, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **12**(6), 44-52(2000).
10. K. V. Datye and B. H. Palan, Effect of Alkali on Filaments of Poly(ethylene Terephthalate) and Its Copolyesters, *J. Appl. Polym. Sci.* **38**(8), 1447-1468(1989).