

〈研究論文(學術)〉

증기처리가 양모섬유의 염색성에 미치는 영향

이문철 · 배소영 · 왕인숙*

부산대학교 공과대학 섬유공학과, *경성대학교 이과대학 의류학과
(1997년 3월 7일 접수)

The Effect of Steam Treatment on Dyeing Properties of Wool Fibers

Mun Cheul Lee, So Yeung Bae and In Sook Wang*

Dept. of Textile Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

**Dept. of Clothing and Textile, Kyungsoong University, Pusan 608-736, Korea*

(Received March 7, 1997)

Abstract—Merino wool top and fabric have been treated with steams such as superheated steam or high pressure steam. Moisture regain, water absorbency, water penetration, zeta potential, ESCA, SEM, and dyeing behavior were studied.

Negative electric potential on the surface of wool fibers by steam treatment became higher than untreated. From the results of ESCA measurement, intensity of O_{1s} was increased by steam treatment. Rate of dyeing and saturation dye exhaustion of wools increased by steam treatment, especially high pressure steam treatment. Moisture regain, water absorbency, water penetration, and surface appearances by SEM photographs of the steam-treated wools didn't change. There is no relationship between dyeing of the steam-treated wool and wettability to water. Therefore It seems likely that relaxation of adhesive filler in interscale of wool by steam treatment accelerate dye penetration into the fiber.

1. 서 론

직물의 마무리 가공에 있어서 열을 이용하는 공정에는 합성섬유의 heat set, 양모직물의 crabbing이나 decatizing과 같이 건열, 습열, 열수만을 사용해서 섬유, 직물에 직접적으로 효과를 부여하는 경우 외에 수지가공의 baking, 침염 혹은 날염의 염료이행 촉진이나 습윤포의 건조 등 간접적으로 가열공정을 이용하는 경우가 있다^{1~2)}. 이러한 가열공정은 염색을 포함하여 직물 마무리에 널리 이용되는 필수 공정으로서 그 가열방법으로서는 열수나 수증기 등의

매체를 사용하는 경우가 대표적이다.

특히 양모직물의 마무리 가공의 하나인 증용(dry decatizing)은 열수대신에 수증기를 이용하여 짜여진 직물의 구김을 펴 평탄하게 함과 더불어 직물의 형, 길이, 폭을 안정화시키기 위한 셋트공정으로서 온화한 광택과 독특한 허릿감 있는 태를 부여하는 특징이 있다.

그런데 양모는 그 구조상 표면에는 소수성의 스케일이 있으며 내부는 친수성의 코르텍스로 이루어져 있다. 이들 각각의 물리적, 화학적 구조도 현저히 다르기 때문에 역학적 특성이나 염색 등의 거동도

대단히 복잡하여 그 상세한 내용은 아직도 명확하게 규명되어 있지는 않으며³⁾, 또한 양모의 증기처리에 의한 염색성에 대해 검토한 경우는 드문 실정이다.

한편 양모섬유의 염색에 있어서 섬유 중의 염료침투는 큐티클을 통해 염료의 확산이 진행된다는 세포내 확산설과 큐티클간의 세포접합물질(CMC)을 통해 염료확산이 진행된다는 세포간 확산설의 2가지 종류의 확산이 제창되어 왔다⁴⁻⁵⁾.

따라서 이 연구는 증용공정에 이용되는 가열매체로서 과열증기 및 고압증기로 메리노 양모를 처리하여, 이들 시료에 대해 ESCA 분석 및 표면의 전기적 특성으로서 유도전위법에 의한 지타 전위를 측정하고 산성염료로 염색하여 염색속도와 포화염착량의 염색 파라미터를 조사하였다. 이들의 결과를 기초로 하여 양모에의 염료침투가 큐티클 표면으로부터의 세포내 확산에 의해 진행되는가, 큐티클 사이로부터의 세포간 확산에 의해 진행되는가의 확산에 대한 표면특성의 효과에 대해 검토하였다.

2. 실험방법

2.1 시료 및 증기처리

시료는 메리노 양모섬유(wool top)와 직물(wool tropical)을 사용하였다. 메리노 울 톱은 에탄올 및 벤젠으로 각각 10시간 속속세 추출한 후 증류수로 반복세정, 실온 건조하였다. 양모 트로피칼은 시험용 백포를 그대로 사용하였다. 시료의 증기처리는 다음의 2종류의 방법으로 행하였다. 즉 과열증기처리는 과열증기발생장치(市金製, 日本)로 170°C에서 8분간, 그리고 고압증기처리는 고압스티머(上野山機工製, 日本)로 130°C에서 30분간 행하였다.

2.2 유도전위의 측정

충분히 세정한 증기처리 시료 약 1.2g을 나선상으로 채워 액탐에 접촉한 후 증류수를 유도시켜 다시 충분히 수세하였다. 유도액의 pH는 HCl 및 NaOH로 일정의 이온강도(1×10^{-3})로 유지하였다. 이어 유도전위(竹田理研製, Electrometer TR-8651, 日本) 및 전기전도도(横河電氣製作所製 만능 Bridge BV-13B, 日本)를 측정한 후 지타 전위를 산출하였다.

2.3 표면특성의 분석

증기처리한 양모섬유 표면의 물리적 변화를 주사형 전자현미경(Hitachi제, S-2360N, 日本)을 사용하여 관찰($\times 1000$)하였다. 시료는 두께 40~50Å의 금을 증착하여 가속전압 15kV로 45° 경사각에서 표면상태를 촬영하였다. 또한 ESCA-850(Shimadzu製, 日本)을 사용하여 섬유표면의 화학조성을 분석하였다. Mg K α 선을 사용하여 C_{1s}, O_{1s}, N_{1s}, S_{2p}의 스펙트라의 피크면적으로부터 상대 원소비를 구하였다.

2.4 액적침투시간의 측정

직물의 젖음성을 평가하기 위해 액적침투시간을 측정하였다. 6 μ l의 증류수를 직물표면에 조용히 적하하여 액적이 침투, 소실하기까지의 시간을 측정하였다.

2.5 수분율 및 흡수도 측정

증류수가 들어 있는 비커에 미처리 및 처리시료를 충분히 적신 후 진공건조기(20°C)에서 하루 동안 섬유 내의 공기를 뺀 후 꺼내어 원심분리기로 3000 rpm에서 20분간 탈수한 직후의 중량(W)을 측정하였다. 이어 예비건조(70°C, 1시간) 후 황산수용액이 들어 있는 데시케이터(20°C, 65% RH)에 시료를 넣어 24시간 방치후 흡습중량(W₁)을 측정하였다. 건조중량(W₀)은 건조기에서 건조(105°C, 2시간)한 시료를 염화칼슘 및 오산화인이 들어 있는 데시케이터에 넣어 48시간 방치한 후 측정하였다.

$$\text{수분율} = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100(\%)$$

$$\text{흡수도} = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100(\%)$$

여기서, W : 원심탈수직후의 중량(g)

W₁ : 흡습중량(g)

W₀ : 건조중량(g)

2.6 염료 및 염색조건

미처리 및 증기처리 양모섬유의 염색실험에 사용한 염료는 C.I. Acid Red 13으로서 특급시약(Tokyo kasei, Japan)을 그대로 사용하였다. 이 염료의 구조식과 25% 피리딘 수용액 속에서의 분자흡광계수 ϵ 및 최대흡수파장 λ_{max} 를 Table 1에 나타내었다.

C. I. Acid Red 13

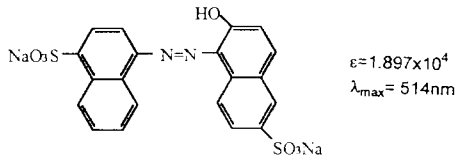


Table 1. Dyes used in this study

염욕은 인산2수소칼륨(KH_2PO_4 , 0.1mol/l)과 인산일수소나트륨(Na_2HPO_4 , 0.1mol/l)의 완충용액에서 pH 4.5로 조정하였다. 염색속도 실험은 염료농도 $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$, 1000 : 1의 욕비로 60°C에서 염색하였다. 평형염착량은 48시간 염색하여 구하였다.

염색후 수세, 건조시킨 염색물을 25% 피리딘 수용액으로 추출하여 비색정량에 의해 염착량을 구하였다. 흡착등온선은 초기염색농도 $1.6 \times 10^{-4} \sim 20 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ 의 범위에서 60°C에서 48시간 평형염색하여 얻어진 섬유 상의 염료농도 $[D]_t$ 와 잔욕의 농도 $[D]_s$ 로부터 구하였다.

2.7 측색

미처리 및 증기처리 양모 염색포의 표면염착농도는 적분구를 부착한 분광광도계(Hitachi, U-3000)를 사용하여 D_{65} 광원, 10°시야에서 표면반사율($\lambda_{max} = 514 \text{ nm}$)을 측정하여 Kubelka-Munk식에 의해 K/S 값을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 증기처리한 양모의 지타 포텐셜을 나타낸 것으로서 일반적으로 섬유표면의 전위가 음전위로 하전하고 있다는 것은 잘 알려져 있다. 그림에서 보는 바와 같이 증기처리에 의해 명백히 음전위가 높아졌으며, 특히 과열증기처리한 경우의 음전위가 한층

높은 값을 보이고 있는데, 이것은 섬유표면이 산화되어 -OH 혹은 -COOH를 생성하고 있음을 시사하고 있다. 산성염료 등의 음이온성 염료에 의한 염색의 경우 이러한 섬유표면의 음전위의 증대로 인해 섬유표면에서의 전기적인 반발이 한층 강해지는 것이 예측되며 또한 섬유표면으로부터 큐티클의 세포내 확산에 의해 염색이 진행한다고 보면 섬유표면에서의 음전위의 증가는 염색을 억제하는 작용을 나타낸다고 할 수 있다.

이와 같은 증기처리에 의한 지타 포텐셜의 변화는 섬유표면에서의 화학조성의 변화를 반영하고 있음은 명백하다.

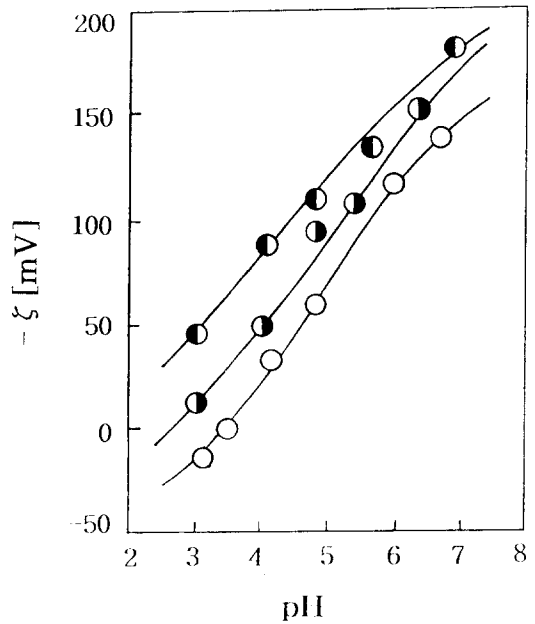


Fig. 1 Effect of steam treatments on ξ -potential of wool.

Untreated(○) ; superheated steam (◐) ; high pressure steam(●).

Table 2는 증기처리한 양모섬유표면의 ESCA 표면 분석에 의한 상대강도를 나타낸 것이다. 표에서 보는 바와 같이 과열증기처리의 경우 미처리보다 O_{1s} 강도가 증가하였다. 이러한 O_{1s} 강도의 증가는 섬유표면의 산소성분의 증가에 기여하고 있으며, 그 결과 지타 포텐셜 측정에 있어서 음전위가 높아진 것이라 여겨진다. 한편 고압증기 처리한 경우는 매체 중에서의 활성산소성분이 작아졌기 때문에 섬유표면의

O_{1s}강도 및 지타 포텐셜의 음전위가 그다지 높아지지 않았다고 생각되어진다.

이들 결과로부터 보면 지타 포텐셜, ESCA 분석의 결과로부터 양모의 증기처리에 의해 섬유표면이 미묘하게 변화를 받고 있음은 명백하다.

Fig. 2는 증기처리한 섬유표면의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 과열증기 및 고압증기 처리에 의해 스케일의 손상과 같은 섬유 표면의 형태적인 변화는 거의 없는 것으로 보여진다.

Table 2. Relative intensities of C_{1s}, O_{1s}, N_{1s} and S_{2p} in ESCA spectra of steam-treated wool fibers

Treatment	Relative intensities, %			
	C _{1s}	O _{1s}	N _{1s}	S _{2p}
Untreated	71.3	17.0	7.7	3.9
Superheated steam	67.1	20.1	8.9	3.9
High pressure steam	73.3	17.4	6.7	2.6

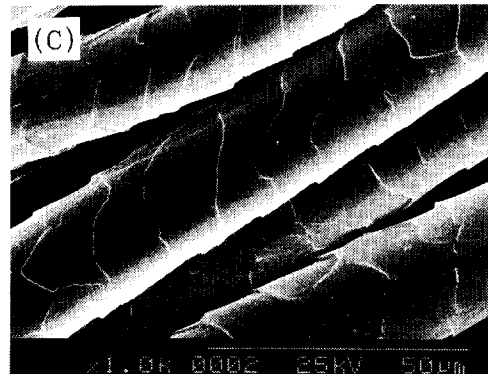
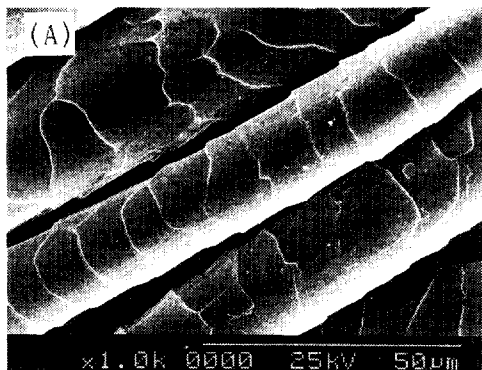


Fig. 2 SEM photographs($\times 1000$) of steam-treated wool fibers.

(A) Untreated, (B) Superheated steam, (C) High pressure steam

Fig. 3은 증기처리한 양모에 대해 Acid Red 13으로 염색한 경우의 염색속도곡선을 나타낸 것이다. 증기처리 종류에 따라 염색속도에 차이가 보이지만, 특히 고압증기 처리한 것은 미처리에 비해 염색속도가 현저하게 증대하고 있다. 지타 포텐셜의 측정으로부터 명백히 증기처리에 의한 음전위의 증대에도 불구하고 오히려 염색성이 증대하는 결과가 되었다. 그러므로 양모의 염색에 있어서 섬유표면에서의 음전위의 증가는 염색속도에는 무관하며, 따라서 세포내 확산에 의해 염색의 확산이 진행한다고는 생각되지 않는다.

Fig. 4는 증기처리 양모에 대한 Acid Red 13의 C_i/C_∞ 과 $t^{1/2}$ 의 관계를 나타낸 것이다. 증기처리나 미처리 시료 어느 것도 염색초기에 있어서는 직선 관계를 보이고 있다. 직선의 기울기를 염료이동의 파라미터로 보면, 각종 증기처리에 의한 직선의 기울기로부터 걸보기 확산계수가 커져, 확산속도가 증대하는 것이라 여겨진다.

염색속도로부터 구한 증기처리 양모의 반염색시간($t_{1/2}$)을 Table 3에 나타내었다. 표에서 알 수 있듯이 각종 증기처리 양모의 염색시간이 짧아져 섬유 중의 염료이동이 현저히 촉진된다고 생각된다. 일반적으로 미처리 양모의 경우, 스케일이 염료침입의 barrier로서 작용하기 때문에 염색에 시간지체

(time-lag)를 생기게 하여, C_t/C_∞ 와 $t^{1/2}$ 의 관계는 원점을 통과하지 않는다는 것이 잘 알려져 있다. 이에 대하여 증기처리한 경우는 점차 시간지체가 감소하여 원점에 가까운 직선이 되고 있다. 이는 증기처리한 경우 염색초기의 표면 barrier 효과가 작아져 염색 속도 증대에 기여하는 것이라 여겨진다.

上甲 등^{6,7)}은 양모섬유의 인신에 의해 염색속도가 빨라져 시간지체가 감소함을 보고한 바 있으며, 또

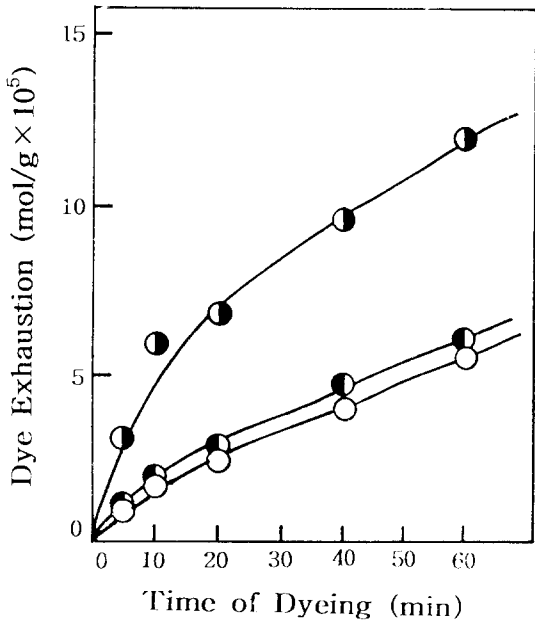


Fig. 3 Rate of dyeing of steam-treated wool with Acid Red 13 at 60°C (for key see Fig. 1).

Table 3. Time of half dyeing and saturation dye exhaustion of Acid Red 13 on steam-treated wool

Treatment	Time of half dyeing (min)	Saturation dye exhaustion ^a (mol/g·fiber × 10 ⁵)
Untreated	132	20.75
Superheated steam	113	21.63(4.2%)
High pressure steam	36	23.53(13.4%)

^a Parentheses indicate rate of increase in saturation dye exhaustion of the treated wool compared to untreated.

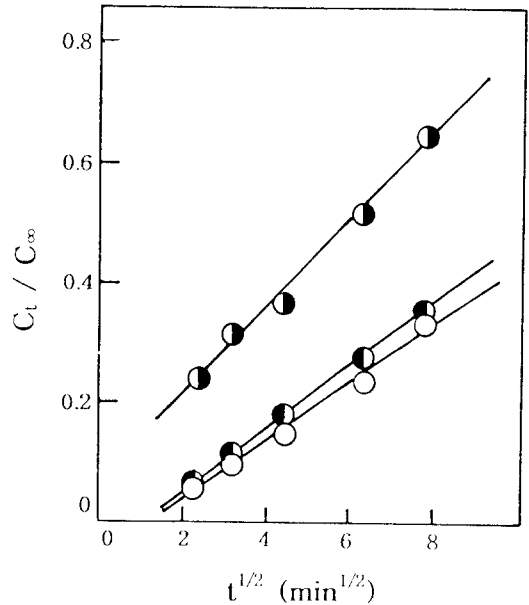


Fig. 4 Relationship between C_t/C_∞ and $t^{1/2}$ of steam-treated wool with Acid Red 13 at 60°C (for key see Fig. 1).

한 인신 양모의 물집축각 측정으로부터 염색성은 양모표면의 젖음성과는 관계가 없다는 것도 지적하고 있다.

Table 4는 증기처리한 시료의 수분율, 흡수도 및 물방울 침투시간의 결과를 나타낸 것이다. 수분율과 흡수도의 경우, 미처리와 거의 같은 값을 나타내고 있으며 물방울 침투시간 또한 변화가 없는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과로부터 양모염색 초기에 있어서의 표면의 barrier 효과는 양모표면의 에피큐티클의 젖음성과는 무관계하며 스케일간의 세포간 집착층의 구조이완이 염색촉진 효과에 크게 기여한다고 생각되어진다.

Table 4. Effects of steam treatment on moisture regain, water absorbency and water penetration of wool fabrics

Treatment	Moisture regain, %	Water absorbency, %	Time of water penetration, seconds
Untreated	13.0	28.5	>3600
Superheated steam	12.9	28.9	>3600
High pressure steam	13.1	31.0	>3600

Fig. 5는 Acid Red 13으로 염색하여 얻어진 흡착등온선으로부터 $[D]_s$ 와 $[D]_f$ 의 역수 플롯을 나타낸 것이다. $1/[D]_s$ 와 $1/[D]_f$ 의 직선관계로부터 명백히 랑그뮤어 흡착식에 따른다는 것을 보이고 있으며, 그 기울기가 염료의 친화성의 척도라 보면 증기처리에 의해 염색성이 향상됨을 보이고 있다. 또한 흡착등온선의 역수 플롯의 질편으로부터 구한 포화염착량을 Table 3에 나타내었는데, 고압증기처리한 양모가 미처리에 비하여 포화염착량이 크게 증대되었다. 이러한 증기처리의 종류에 따른 차이는 각 증기처리의 시간에 큰 영향을 미치리라 생각되어진다.

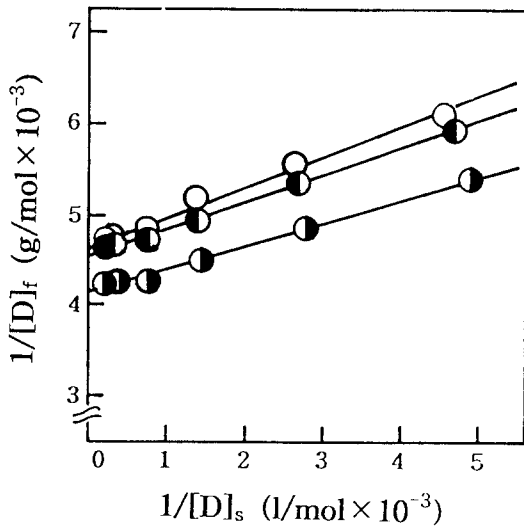


Fig. 5 Reciprocal plots($1/[D]_s$ and $1/[D]_f$) of steam-treated wool with Acid Red 13 at 60°C (for key see Fig. 1).

Fig. 6은 증기처리한 양모직물을 사용하여 Acid Red 13으로 염색온도를 바꾸어 10분간 염색한 경우의 염색온도에 따른 K/S값의 변화를 나타낸 것이다. 이 경우도 명백히 증기처리에 의해 K/S가 증대하고 있어 앞서 논한 염색속도, 흡착등온선의 결과와 일치하는 경향을 나타내고 있다.

이상의 결과로부터 양모염색, 특히 저온플라즈마 처리⁸⁾나 본 연구에서와 같이 과열증기, 고압증기 처리에 의한 현저한 염색성의 증대는 지타 포텐셜의 측정이나 ESCA 분석의 결과를 통해 고찰할 경우

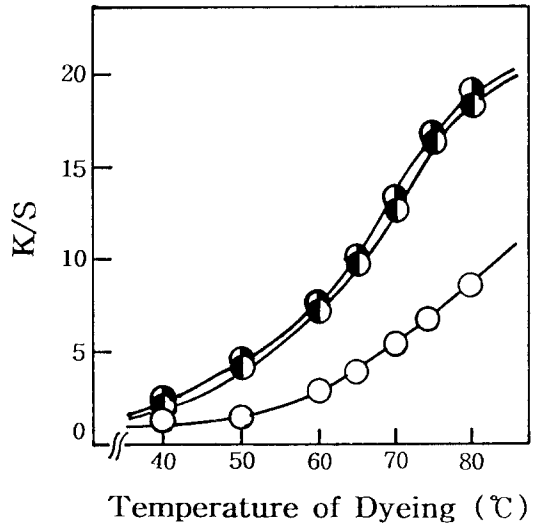


Fig. 6 Relationship between temperature of dyeing and K/S value of steam-treated wool with Acid Red 13 at 60°C (for key see Fig. 1).

세포간 접합물질을 통해 염료가 확산한다고 보는 편이 합리적이라 생각된다.

4. 결 론

양모섬유 및 직물을 과열증기, 고압증기 처리하여 지타 포텐셜, ESCA분석, 흡수성, 젖음성 및 염색거동을 조사하였다.

1. 지타 포텐셜의 측정 결과 증기처리에 의해 음전위가 높아짐을 알 수 있었다. 이것은 ESCA 분석 결과로부터 명백히 증기처리에 의해 O_{1s} 의 강도가 증대했기 때문이라 생각된다.
2. 증기처리, 특히 고압증기처리한 양모의 염색속도는 미처리보다 빨라졌으며, 포화염착량도 증가하였다.
3. 증기처리한 섬유의 표면관찰 결과 과열증기 및 고압증기 처리에 의해 스케일의 손상과 같은 섬유표면의 형태적인 변화는 거의 없었으며, 수분율, 흡수도 및 물방울 침투시간은 미처리와 거의 같은 값을 나타내고 있어 양모염색 초기에 있어서 염색속도는 표면의 젖음성과는 무관계하며 스케일간의 세포간 접촉층의 구조이완이

염색촉진 효과에 크게 기여한다고 생각되어진다.

4. 과열증기, 고압증기 처리한 양모의 지타 포텐셜, ESCA 분석, 젖음성 및 그 염색성으로부터 양모염색에 있어서 염료확산은 섬유표면의 큐티클로부터 침투하는 세포내 확산에 의한 것보다도 큐티클간의 세포내 집합물질을 통해 침투하는 세포간 확산으로 생각하는 것이 합리적이다.

5. 참고문헌

1. 脇田登美司, 纖維加工(日本), 31, 8(1980).
2. 脇田登美司, 纖維加工(日本), 31, 178(1980).
3. 上甲恭平, 染色工業(日本), 37, 291(1989).
4. J. D. Leeder, J. A. Rippon, and D. E. Rivett, *Proc. of the 7th Int'l Wool Text. Res. Conf.*, 4, 312, Tokyo(1985).
5. J. D. Leeder, J. A. Rippon, and D. E. Rivett, *Proc. of the 7th Int'l Wool Text. Res. Conf.*, 5, 99, Tokyo(1985).
6. 上甲恭平, 古賀城一, 織學誌(日本), 44, 461(1988).
7. 上甲恭平, 古賀城一, 織學誌(日本), 44, 569(1988).
8. 柳章美, 河村晴夫, 脇田登美司, 李文澈, 織學誌(日本), 48, 213(1992).