

Chitosan-polyurethane 혼합 용액으로 처리된 직물의 태 연구 - 면, 폴리에스터, 나일론 직물의 열 Curing -

곽정기 · 전동원[†] · 김종준

이화여자대학교 의류직물학과

A Study on the Hand of the Fabrics Treated with Chitosan-polyurethane Mixture Solution -Thermal Curing of Cotton, Polyester, and Nylon Fabrics-

Jung-Ki Kwak · Dong-Won Jeon[†] · Jong-Jun Kim

Dept. of Clothing and Textiles, Ewha Womans University

(2005. 3. 7. 접수)

Abstract

The textile finishing methods utilizing chitosan have been mostly focused on the applications in the improvement of the dyeing of cotton fabrics, or the improvement of hand of the cotton or wool fabrics. On the other hand, it is difficult to find the application examples in the synthetic fiber fabrics including polyester and nylon fabrics. The aim of this study is to improve the stiffness and the poor wash fastness of the fabrics treated only with chitosan. We tried to improve the softness by employing chitosan and polyurethane mixture solution and to prevent the detachment of the chitosan from the fabric. The treatment was applied to cotton, polyester, and nylon fabrics. The change of the properties of the treated fabrics were investigated. The optimum finishing condition was sought by changing the mixture ratio of the chitosan/PU(polyurethane) solutions. The adjusted ratios of the chitosan/PU solutions were 1 : 0, 1 : 0.25, 1 : 0.5, and 1 : 2 during the mixture solution preparation. Using the KES(Kawabata Evaluation System), the physical and mechanical properties of the finished fabric specimens were analyzed, and hand values of the specimens were calculated through the use of translational formulas. According to the chemical composition of the fibers, chitosan solution or chitosan/PU mixture exhibited wide range of coating effect. Since the chitosan acid solution has high polarity, the bonding force with the cotton fibers is high. By the appropriate addition of PU in the chitosan treatment of cotton, KOSHI and HARI values of the fabric improved. The air permeability of the chitosan/PU treated cotton fabric specimen improved, resulting in the highest value at the mixture of chitosan : PU = 1 : 0.25.

Key words: Chitosan, Nylon, Polyester, Polyurethane; 키토산, 나일론, 폴리에스터, 폴리우레탄

I. 서 론

환경보호에 대한 인식이 높아지면서 최근에는 섬

유나 직물의 가공에서도 가공에 의한 제3의 오염을 유발하지 않는 방향으로 연구가 진행되고 있다. 따라서 직물의 촉감 개선 가공이나 항공 가공에서도 환경 친화적이고 기존의 합성 가공제보다 인체 안전성이 뛰어난 천연화합물을 이용하고 있다.

스쿠알렌, 노송기름, 차조기 기름 등 가식성 천연화

[†]Corresponding author

E-mail: saccha@ewha.ac.kr

합물을 이용하려는 시도가 그 한 예이다(Denyr & Hugo, 1991; Domard & Taravel-Brun, 1992). 그러나 이러한 천연화합물들은 주로 향균, 방취, 방향 가공에 국한되는 경우가 대부분이며 handle 개선 가공에 응용된 경우는 드물다. 합성화합물에 비해 화학적 반응성이 낮을 뿐만 아니라 가공 후 그 효과가 크지 않기 때문이다. 최근에는 handle 개선 효과와 향균, 방취 효과를 동시에 만족시켜 줄 수 있는 무독성의 가식성 천연 고분자화합물인 키토산이 주목을 받고 있다. 키토산의 향균 가공(Hirano et al., 1977; Hirano & Nagano, 1989; Moore & Roberts, 1980; Muzzarelli et al., 1981; Samuels, 1981; Shigono et al., 1980; Tanaka et al., 1980)에 대한 응용은 1980년대 초 식품 가공 분야에서 출발하였다. 그 이후 1980년대 중반부터는 섬유용의 향균, 방취 가공에 이용되기 시작했으며 다수의 학술논문과 특허가 공개되었다.

키토산은 chitin의 탈아세틸화로부터 얻어지는 천연 고분자화합물로서 최근에 이르러 섬유가공에 빈번히 활용되고 있다(Muzzarelli, 1977). 키토산의 가장 중요한 특성은 갑각으로부터 얻어지는 천연 고분자화합물이기 때문에 독성이 없으며 인체 친화성이 우수하다는 점이다. 고감성이 요구되는 직물 또는 인체 적합성이 추후되고 있는 직물 가공에서 바람직한 가공제로서 평가되고 있다(特開平 3-220370, 1991).

지금까지 키토산을 이용하는 직물 가공에서는 후가공법이 주로 이용되고 있다(권영금 외, 1997; 김신희 외, 1995; 안선영 외, 1997). 구체적인 실시방법으로는 키토산을 산수용액에 용해시켜서 직물 표면에 도포시키게 된다. 그 다음 자연상태에서 건조시키거나 열curing을 통하여 키토산의 변성을 유도시켜 세탁 내구성을 증진시키고 있다.

키토산을 이용하는 후가공에서 가공 대상 섬유는 면, 나일론, PET(polyester) 등이다. 면섬유에 키토산이 처리되는 경우는 촉감이 변화되어 마와 유사한 촉감이 나타나고 있어서 의마가공에 응용되고 있다. 면섬유에서는 고점도의 chitosan 용액이 도포됨에도 불구하고 공기 투과도가 오히려 상승되어 청량감이 부여되는 것으로 보고된 바 있다(이현주, 1997; 이현주, 전동원, 1999).

그러나 Chitopoly(Shimizu et al., 2002) 이후 키토산을 응용하는 가공법이 상업화된 경우는 거의 찾아보기 어려우며 직물의 handle 개선에 적용된 예는 발견되지 않고 있다. 이렇게 산업화가 지연되고 있는

이유는 키토산을 이용하는 섬유나 직물의 가공에서 아직 해결되지 않고 있는 몇 가지 문제점이 남아있기 때문이다. 이러한 문제점 중 가장 시급한 것은 세탁 내 구성이 완벽히 해결되지 않고 있다는 점이다. 키토산은 중성의 물에 용해될 수 없으므로 주로 pH 4 이하의 산성 수용액에 용해시켜서 섬유나 직물에 처리하게 된다. 직물 표면에 도포된 키토산 성분은 free-NH₂기 상태인 키토산이 아니라 키토산의 산성염이다. 도포되어 있는 키토산 산성염들은 중성의 물과 접촉되는 경우, 다시 용해되면서 직물 표면에서 탈리된다. 결과적으로 키토산 산성염의 탈리를 방지할 수 있는 별도의 가공법이 제시될 수 없는 한 세탁 견뢰도가 충족되지 않아 상업화되기 어려울 것으로 추측된다.

앞서 언급되었던 키토산 가공 직물을 건조시키거나 열을 가해서 키토산의 변성을 유도하는 후처리법의 경우, 키토산과 피가공포 간에 견고한 화학적 결합이 이루어질 수 있다는 사실이 객관적으로 증명된 바 없다. 단지 열처리에 의하여 키토산의 변성이 유발됨으로써 물에 대한 용해성이 변화되어 다소 세탁 내구성이 증진되는 것으로 판단된다. 다른 견해로서는 열처리에 의해 키토산과 피가공포 간에 물리적 결합이 촉진되는 것도 세탁 내구성 증가의 일부 원인으로 받아들여지고 있다.

본 연구에서는 앞서 제시한 키토산 가공에서의 문제점들을 염두에 두고 다음과 같은 2 가지 측면을 조사하였다.

① 면, PET, 나일론 직물에 키토산을 적용시킴으로써 제반 물성 변화를 측정, 비교하였다. 키토산 가공에 따른 태의 변화를 객관적으로 평가하기 위하여 Kawabata Evaluation System으로 기본 태 값(Hand Value, H.V.)과 종합 태 값(Total Hand Value, T.H.V.)을 측정했으며 공기 투과도를 측정하였다.

② 단순한 키토산의 산성 수용액이 아닌 키토산/PU의 혼합 용액으로 처리하여 기존의 키토산 가공 직물이 뻣뻣해져서 청량감은 향상된 반면, 전반적인 촉감이 저하되었던 것을 개선하고(윤세희 외, 2004) 혼합 용액의 비율을 다양화하여 최적의 가공 조건을 조사하였다.

II. 실험

1. 시료 및 시약

1) 시료의 준비와 정련

본 연구에서는 한국의류시험연구원(KATRI)에서 구

입한 KS K 0905 표준 시험용 백포로서 백색의 100% cotton, PET, nylon 직물을 사용하였다. 25×25cm 크기로 재단하여 사용하였으며 면포는 정련한 후 사용하였는데 정련방법은 다음과 같다.

① 0.15% 농도의 효소세제 수용액을 35°C로 가열한 다음 가공 대상포를 한 장씩 넣고 35°C를 유지하면서 90분 간 교반시켰다.

② 효소세제 수용액에서 시료를 꺼내고 효소세제 수용액을 60°C로 가열시킨 후 0.1% 농도가 되도록 NaOH를 넣고 용해시킨다.

③ NaOH의 용해가 완료되면 대상 가공포를 다시 넣고 60°C로 유지하면서 40분 간 교반시켰다.

④ 다음 시료를 5분간 수세하고 탈수, 건조, press 하였다.

가공 대상포의 특성을 <Table 1>에 제시하였다.

2) 시약 및 키토산

한국산 홍게(*Chionoecetes opilio*)의 건조갑각으로부터 제조된 탈아세틸화도 98.7%, 분자량 50만으로 측정된 chitosan(KR-008132, 1997; KR-0125233, 1997; KR-190723, 1999)과 PU solution(solid content 25%)을 사용하였다. chitosan의 용매로서는 1%(w/w) 농도의 초산 수용액을 사용하였다.

2. 실험방법

1) 키토산 초산 수용액의 제조

1%(W/W) 농도의 초산 수용액 500ml 에 chitosan 1.25g을 첨가한 다음 상온에서 기계 교반기를 사용하여 1시간 동안 교반시켰다. 제조된 0.25% 농도의 chitosan 초산 수용액은 초산의 작용으로 분자쇄가 절단되어 분자량이 저하되는 것을 최소화하기 위하여 용해가 완결된 후, 24시간 이내에 사용하였다.

2) chitosan-PU 혼합 용액 제조

0.25% 농도의 chitosan 초산 수용액 500ml 에 각각 PU solution(solid content 25%) 1.25g, 2.5g, 5g, 10g을 혼합시켜서 chitosan/PU의 비율이 1:0, 1:0.25, 1:0.5, 1:1, 1:2로 유지되는 chitosan-PU 혼합 용액을 제조하였다.

3) 시료의 chitosan-PU 혼합 용액 처리와 열curing

25cm×25cm 크기의 면, PET, Nylon 직포를 chitosan/PU 혼합 용액 속에 40분 간 침지시켰다가 mangle을 이용하여 wet pick-up이 120%가 되도록 패딩시켰다. 상온에서 72시간 동안 자연건조시켜 가교처리 대상 시료를 제조하였다.

chitosan/PU 혼합 용액으로 처리된 시료는 tenter frame을 사용하여 수축률을 일정하게 유지시키면서 120°C의 열풍건조기 속에서 2분 간 열curing시켰다.

3. 측정 및 분석

1) K.E.S.(Kawabata Evaluation System)에 의한 측정 KES-FB system(Kato Tech. Co., Ltd., Japan)을 사용하여 인장 특성, 굽힘 특성, 전단 특성, 압축 특성, 표면 특성 및 두께와 무게에 해당하는 6개 그룹의 역학적 특성 항목에 대하여 16종류의 측정치를 구하였다(Kawabata, 1980). 이방성이 고려되는 인장, 굽힘, 전단 및 표면 특성은 경·위사 방향별로 평균값을 구하였다.

2) 태 평가치 산출

MEN'S SUMMER DRESS SHIRT를 기준으로 하여 역학적 특성에 의한 K.E.S.분석을 시행하였고 이로부터 KN-202-DS(SUMMER)의 변환식을 사용하여 H.V.(Hand Value)를 측정하였다. KN-303-DS-SUMMER의 변환식을 사용하여 T.H.V.(Total Hand Value)도 측정

Table 1. Fabric specification

Specification	Cotton	PET	Nylon
Material	Cotton 100%	PET 100%	Nylon 100%
Weave Structure	Plain	Plain	Plain
Yarn Count	40s×40s	75d×75d	70d×70d
Fabric Count(ends×picks/5cm)	272×144	240×180	214×150
Weight(g/m ²)	130	74	59
Thickness(mm)	0.58	0.12	0.12

하였다.

3) 공기 투과도 측정

Air Permeability Tester(Textest FX3300)를 사용하여 125Pa의 조건 하에서 chitosan/PU 혼합 용액으로 처리된 포의 공기 투과도를 측정하였다.

III. 실험결과 및 고찰

1. K.E.S.에 의한 분석

1) 역학적 특성

(1) Cotton

chitosan/PU 혼합액을 면포에 도포하고 열curing시키는 경우는 열이 가해짐으로써 chitosan 자체의 가교가 어느 정도 진행될 뿐만 아니라 chitosan과 cellulose 분자간에 물리적 결합력도 어느 정도 형성되는 것으로 알려져 있다. 지금까지의 chitosan 후가공에서 열curing이 도입되고 있는 이유 중의 하나가 바로 chitosan 자체의 열변성(열가교에 의한 불용화)과 chitosan과 cellulose 간의 결합력을 상승시키기 위한 목적으로 해석된다. 또

한 열curing에 의해서 키토산과 PU 간의 결합력도 상승될 것으로 예상된다.

chitosan에 가교가 도입되어 불용화될 수 있다는 점을 감안할 때 세탁 내구성이 어느 정도 향상될 수 있을 것으로 기대된다.

<Table 2>에 chitosan/PU 혼합액을 처리한 면직물의 역학적 특성 변화를 표시하였다.

인장 특성은 직물의 인장 거동 및 회복 특성과 연관되는 고유한 특성으로 주어진 최대하중(Fmax)에 대하여 EM(extensibility)값이나 WT(tensile energy)값이 커지면 대체로 쉽게 늘어나는 특성이 있다. 인장의 결과를 살펴보면 키토산과 PU의 혼합 비율에 따라서 고유한 특징을 보이면서 변화되고 있다. chitosan : PU = 1 : 0, 즉 PU가 첨가되지 않고 chitosan만으로 처리된 경우는 큰 변화가 나타나지 않고 있다. 키토산 초산 수용액의 농도가 0.25%로서 일반적으로 적용되고 있는 키토산 농도보다 현저히 낮기 때문에 사료된다.

그러나 chitosan : PU = 1 : 0.25의 비율에서는 신장성이 급격히 저하되고 있다. chitosan만 가해졌을 때보다 탄성력을 부여할 수 있는 PU가 소량 첨가되고 있음에도 불구하고 오히려 EM, WT값이 저하되고 있

Table 2. Mechanical properties of cotton fabric specimens treated with chitosan/PU mixture

Mechanical Characteristic Value		Control*	Ratio				
			1 : 0	1 : 0.25	1 : 0.5	1 : 1	1 : 2
Tensile	EM[%]	1.5117	1.6000	1.1200	1.6700	1.6800	1.3400
	LT[-]	0.4625	0.3940	0.4340	0.4710	0.4410	0.4800
	WT[gf · cm/cm ²]	1.6683	1.5700	1.1700	1.9500	1.8600	1.5900
	RT[%]	73.8050	62.7000	58.3900	55.5600	55.1600	55.4800
Bending	B[gf · cm ² /cm]	0.0675	0.1220	0.1910	0.1550	0.1200	0.1230
	2HB[gf · cm/cm]	0.0565	0.0860	0.1318	0.1036	0.0749	0.0800
Shear	G[gf/cm · deg]	1.7217	1.0600	1.2400	1.3200	1.1600	1.3100
	2HG[gf/cm]	2.6817	0.8700	0.8800	0.9900	0.9300	1.0700
	2HG5[gf/cm]	5.0400	3.3600	4.0500	4.1100	3.5500	3.7800
Surface	MIU[-]	0.1490	0.1230	0.1160	0.1170	0.0890	0.1100
	MMU[-]	0.0164	0.0148	0.0149	0.0159	0.0197	0.0184
	SMD[micron]	3.5100	1.0600	3.4800	3.6500	4.5300	3.1800
Compression	LC[-]	0.6617	0.5330	0.5540	0.6000	0.5750	0.6770
	WC[gf · cm/cm ²]	0.2067	0.0540	0.0510	0.0460	0.0560	0.0570
	RC[%]	43.6467	49.7000	44.9400	29.7900	47.6700	63.0700
Thickness & Weight	T[mm]	0.5810	0.6010	1.0520	0.9790	0.5370	0.4930
	W[mg/cm ²]	12.9850	13.0825	13.1675	13.2725	13.2225	13.2050

*control : scoured cotton fabric specimen

다는 사실은 매우 의외로 받아들여진다. 키토산에 의한 도포 효과와 PU의 도포 효과가 각각 최대로 발휘될 수 있는 환경이 성립되고 있는 것으로 예측된다. 또는 키토산과 PU가 서로 방해할 하지 않으면서 무리 없이 서로 혼합이 진행되어 도포 효과가 가장 상승되는 조건이 성립되고 있는 것으로 생각된다.

그러나 chitosan : PU = 1 : 0.5, chitosan : PU = 1 : 1의 비율에서는 EM, WT값이 현저히 상승되어 최대에 도달되고 있다. 이는 유연성이 큰 PU의 첨가량이 증가됨으로써 PU의 고유한 성질이 강하게 표출되어 나타나는 효과로 볼 수 있다. chitosan : PU = 1 : 2의 비율에서는 PU가 과량 첨가되는 효과가 나타나고 있다. 키토산만으로 처리되었을 때에 비해서 도포되는 키토산과 PU의 절대량이 3배에 달하게 되므로 가공 직물의 신장성이 저하하게 된다. 신장성 측면에서 볼 때 chitosan : PU의 비율이 1 : 0.5를 넘어서지 않는 것이 유리한 것으로 판단된다.

굽힘 특성은 B(bending rigidity)값으로 나타나고 있는데 B값이 작으면 유연한 반면 이 값이 커지게 되면 뻣뻣한 촉감이 증가하여 잘 굽혀지지 않게 된다.

키토산만으로 처리될 때 주목해야 할 사항은 굽힘 특성 중의 B값이 미가공포에 비해서 거의 2배로 크게 상승되고 있다는 사실이다.

chitosan 가공 처리 후 B값이 미가공포에 비해서 현저히 상승되는 이유는 chitosan 성분의 표면 도포로 인하여 뻣뻣한 성질이 부여되었기 때문으로 해석될 수 있다. 인장 특성에서와 마찬가지로 chitosan : PU = 1 : 0.25의 조건 하에서 가장 큰 B값이 유지되고 있는데 역시 이러한 조건 하에서 면직물의 구성사에 대한 도포 효과가 가장 크기 때문일 것이다. PU의 첨가량이 증가되어 갈수록 유연성이 부여되어 B값은 서서히 감소되어 가고 있다.

전단 특성은 G(Shear stiffness)값과 2HG(Shear hysteresis)값 등으로 나타나고 있는데 처리방법에 따라서 많은 차이점이 발견되고 있다.

키토산만으로 처리되는 경우는 G값과 2HG값이 급격히 저하되고 있다. 이는 묽은 키토산 산성 수용액으로 처리되는 경우는 구성사의 코팅이 원활해질 뿐만 아니라 수용액의 점성도가 낮기 때문에 구성사의 내부까지 침투도 용이해지게 된다. 그 결과 구성사들의 표면 기포가 사라지고 매끈한 성질이 부여되어 G값과 2HG값이 현저히 저하하게 된다. 그러나 PU가 첨가되게 됨으로써 G값과 2HG값이 서서히 증가되기

시작하는데 이는 키토산과 PU가 혼합되면서 키토산 자체만큼 매끈한 코팅을 할 수 없기 때문이다. 키토산과 PU는 원칙적으로 균일하게 혼합될 수 없기 때문에 PU의 함량이 증가될수록 혼합능은 저하되고 균일한 코팅 능력은 저하하게 된다. 그 결과 직물을 구성하는 실들의 표면이 덜 평활해지기 때문에 실 간의 마찰이 증가하여 G값은 상승하게 된다.

표면 특성은 표면의 마찰 특성인 MIU(coefficient of friction)값과 기하학적 요철에서 기인되는 거칠기를 나타내는 SMD(geometrical roughness)값으로 나타나는데 일반적으로 이 값들이 작아질수록 매끄러운 직물이라 할 수 있다.

키토산 처리만 이루어지는 경우는 MIU값과 SMD값이 급격히 저하되고 있는 것으로 보아 구성사에 대한 매끈한 코팅 효과가 매우 높게 나타나고 있음을 볼 수 있다. 앞서 언급되었던 전단 특성과 서로 연관되어 나타나는 현상으로 볼 수 있을 것이다. PU가 첨가되면서 MIU값은 거의 변화가 없으나 SMD값이 급격히 상승되는 것으로 보아 PU의 작용으로 가공포의 표면이 거칠어지고 있음이 확인되고 있다. 그러나 PU의 첨가로 인하여 키토산만 첨가되었을 때보다 SMD의 급격한 상승이 유발되어도 미가공포의 SMD값을 크게 넘어서지 않고 있어 심각한 물성의 변화가 유발되지는 않고 있다.

압축특성은 직물의 두께, 볼륨감과 밀접한 관계를 가지며, RC(compression resilience)값이 클수록 압축 변형에 대한 회복이 큼을 의미한다.

키토산만으로 처리되어도 압축 탄성은 향상되고 있다. 키토산과 PU를 혼합하여 처리하는 경우는 예상하였던 만큼 RC값이 상승되지 않고 있다. 단 chitosan : PU = 1 : 2에 해당하는 조건으로서 PU가 과량 첨가되어야만 RC값이 현저히 상승되고 있음을 볼 수 있다. 이는 PU의 화학구조에서 기인되는 물리적 성질, 즉 탄성 회복률이 높기 때문이라 할 수 있다. PU는 hard segment(H/S)와 soft segment(S/S)로 이루어져 있는데 H/S는 외부 변형에 대해 분자사슬 상호 간의 미끄러짐을 방지할 수 있는 망목 구조를 형성하여 회복률 상승에 기여한다고 볼 수 있다.

면포를 chitosan/PU 혼합 용액으로 처리하는 경우 굽힘 강성이 크게 증가되는 반면 전단강성은 저하되는 경향이 뚜렷하다.

chitosan에 PU를 첨가하는 경우 chitosan : PU의 비율을 1 : 0.5 이하로 유지시키는 것이 키토산 도포의

특성을 과다히 저하시키지 않으면서 키토산 도포에
서의 단점을 적절히 보완 가능한 것으로 평가된다.

(2) PET

면섬유에 비해서 가공 효과가 좀더 크게 나타나며
가공 조건의 변화에 따라서 많은 차이를 보여주고 있
다(Table 3).

우선 인장 특성을 살펴보면 키토산만 처리되는 경
우는 EM값이 약간 상승되고 있지만 PU가 혼합 첨가
되면 EM값과 WT값이 미가공포에 비해서 거의 2배
로 상승되고 있다. 면포와 비교할 때 PU의 고유한 특
성이 강하게 발현되고 있다.

면직물의 구성사가 스테이플사인 반면 PET는 필
라멘트사라는 점과 키토산/PU 혼합 용액과의 반응성
의 차이가 큰 차이를 유발시키지 않나 생각된다.

면포의 경우는 직물의 내부까지 키토산/PU 혼합
용액이 침투되는 반면 PET에서는 주로 직물의 표면
에 도포되기 때문에 추측된다. PET에서는 인장의
증가가 매우 크기 때문에 탄성이 부여된 PET를 얻기
에 유리하다.

한가지 특이한 점을 지적하지 않을 수 없는데 chitosan
:PU=1:0.25에서 EM값과 WT값이 최대로 상승되고
있다는 점이다. 신장율이 최대에 도달되려면 PU의 첨

가량이 클수록 유리할 것으로 생각되나 이와는 반대
로 PU가 소량 첨가되고 있는 chitosan : PU = 1 : 0.25
에서 최대의 신장율에 도달되고 있다. PU의 첨가량
이 증가되어도 EM값은 변화 없이 거의 일정하게 유
지되고 있는데 이러한 현상은 면포에서도 동일하게
나타난 바 있다.

키토산과 PU의 작용이 chitosan : PU = 1 : 0.25의
조건 하에서 서로 상승 작용을 할 수 있다는 점과 가
공포 위에 비교적 소량의 키토산/PU 혼합액이 도포
되고 있다는 사실과 어떤 연관성을 갖고 있지 않나
추정되고 있다.

chitosan : PU = 1 : 0.5의 비율을 초과하는 PU의 첨
가는 과다한 도포로 평가되며 가공포의 고유한 성질
의 유지에 도움이 되지 않는 것으로 사료된다.

키토산 단독으로 처리되는 경우 면섬유에서는 B값
이 2배로 상승되는 반면 PET에서는 변화가 없다. 이
는 면섬유에서는 키토산과 면섬유 간에 강한 결합이
형성되는 반면 PET에서는 키토산과 강한 결합이 성
립되지 않고 있음을 시사하는 것이다. 또는 PET에서
는 키토산의 도포 효과가 거의 나타나지 않고 있음을
의미하는 것이다. 면섬유에서는 PU의 첨가량이 증가
되어도 B값이 크게 저하되지 않는다. 뿐만 아니라

Table 3. Mechanical properties of PET fabric specimens treated with chitosan/PU mixture

Mechanical Characteristic Value		Control	Ratio				
			1 : 0	1 : 0.25	1 : 0.5	1 : 1	1 : 2
Tensile	EM[%]	0.4600	0.5000	0.8600	0.8000	0.7000	0.8400
	LT[-]	0.4030	0.4680	0.4170	0.3890	0.4420	0.2940
	WT[$gf \cdot cm/cm^2$]	0.4700	0.5900	0.8800	0.7800	0.7800	0.6100
	RT[%]	47.7800	42.6600	29.6000	31.7600	30.9100	44.1500
Bending	B[$gf \cdot cm^2/cm$]	0.2130	0.2230	0.1770	0.1400	0.1220	0.0970
	2HB[$gf \cdot cm/cm$]	0.0650	0.0743	0.0918	0.0832	0.0975	0.0652
Shear	G[$gf/cm \cdot deg$]	1.7200	1.7600	1.4700	1.7700	1.4000	1.2500
	2HG[gf/cm]	0.4200	0.7300	0.6000	0.5200	0.7800	0.8600
	2HG5[gf/cm]	6.2200	6.4700	4.0500	4.7200	3.7600	3.3600
Surface	MIU[-]	0.1230	0.0900	0.113	0.1230	0.1230	0.1200
	MMU[-]	0.0112	0.0114	0.0093	0.0126	0.0114	0.0110
	SMD[micron]	3.5600	3.2000	2.7500	2.9800	3.0700	3.1300
Compression	LC[-]	0.4870	0.4390	0.5010	0.5010	0.4610	0.4320
	WC[$gf \cdot cm/cm^2$]	0.0080	0.0080	0.0080	0.0080	0.0070	0.0070
	RC[%]	84.6200	108.0000	96.0000	104.0000	78.2600	65.0000
Thickness & Weight	T[mm]	0.1250	0.1270	0.1220	0.1200	0.1250	0.1200
	W[mg/cm^2]	7.3625	7.4975	7.4675	7.4300	7.4900	7.4400

PU가 최대로 첨가된 chitosan : PU = 1 : 2의 조건 하에서도 키토산으로만 처리되었을 때의 B값이 유지되고 있어서 PU의 작용 효과가 미미한 것으로 평가된다. 이는 면섬유에서는 키토산의 작용이 너무 크기 때문에 PU가 첨가되어도 키토산의 작용에 의하여 상승된 B값을 크게 저하시키지 못하게 되는 것이다. 반면 PET에서는 키토산의 작용이 미미하기 때문에 PU의 첨가효과가 좀더 강하게 나타나게 된다. PET에서는 PU의 첨가량에 비례하여 B값이 저하되고 있다. PET에서는 면섬유와 비교할 때 PU의 첨가량에 따라서 급격한 B값의 저하가 확인되고 있다.

면섬유와 키토산의 반응성이 매우 크다는 사실은 키토산/PU 혼합 용액 처리 결과로부터 다시 한번 확인되고 있다. 면섬유에서는 키토산만으로 처리되었을 때와 키토산/PU 혼합 용액으로 처리되었을 때의 B값이 서로 유사하게 유지되고 있다. 키토산/PU 혼합 용액이 처리되는 과정에서도 PU보다는 키토산이 면섬유에 더욱 우선적으로 작용하기 때문에 키토산만으로 처리되었을 때와 유사한 B값이 유지될 수 있는 것이다. 키토산이 우선적으로 면섬유와 반응하여 도포되므로 PU의 효과는 미약해지게 되는 것이다. 그러나 PET에서는 키토산/PU 혼합 용액이 도포되면

키토산 단독으로 처리되었을 때보다도 B값이 저하될 뿐만 아니라 PU의 첨가량에 비례하여 B값이 저하되고 있다. 이는 키토산/PU 혼합액이 PET에 도포 될 때에는 키토산은 도포 능력이 미미하여 PU 성분이 주로 도포되면서 PU의 특성이 강하게 나타나게 되는 것이다. 이로서 섬유의 구성 성분이 달라지면서 나타나게 되는 가공 후의 여러 차이점이 설명되고 있다.

전단 현상에서도 굽힘 특성에서 나타났던 현상이 그대로 나타나고 있다.

전체적인 경향으로 볼 때 PET에서는 키토산과의 친화성이 낮고 PU와의 친화성이 크기 때문에 키토산의 효과보다는 PU의 효과가 강하게 나타나고 있다. PET에서는 키토산만의 처리로서는 가공 효과가 미미하나 PU가 첨가됨으로써 인장이 증가되며 굽힘 강성이 크게 감소되고 있다. 키토산 가공의 효과를 반감시키지 않기 위해서는 chitosan : PU = 1 : 0.5 이하로 유지하는 것이 바람직하다.

(3) Nylon

나일론에서는 면섬유와 PET에서 도출되었던 결과들을 종합하여 예상하였던 예측치들이 실험결과와 실제로 거의 일치하고 있다(Table 4). 나일론은 PET보다는 다소 극성이 크기는 하지만 면섬유보다는 PET

Table 4. Mechanical properties of nylon fabric specimens treated with chitosan/PU mixture

Mechanical Characteristic Value		Control	Ratio				
			1 : 0	1 : 0.25	1 : 0.5	1 : 1	1 : 2
Tensile	EM[%]	1.0600	0.9300	1.5600	1.4400	1.1200	1.6100
	LT[-]	0.4550	0.4490	0.3680	0.3770	0.4760	0.3640
	WT[$gf \cdot cm/cm^2$]	1.1000	1.0200	1.3700	1.4100	1.3700	1.5100
	RT[%]	40.2800	44.6400	39.2800	39.1000	40.5300	39.6700
Bending	B[$gf \cdot cm^2/cm$]	0.1020	0.1310	0.0870	0.0870	0.0730	0.0680
	2HB[$gf \cdot cm/cm$]	0.0628	0.0576	0.0492	0.0510	0.0485	0.0536
Shear	G[$gf/cm \cdot deg$]	0.9000	1.1900	0.7800	0.7100	0.6900	0.6800
	2HG[gf/cm]	1.4700	0.8400	0.6500	0.6600	0.7500	0.6800
	2HG5[gf/cm]	3.8500	4.7300	2.1100	1.9200	1.8900	1.7200
Surface	MIU[-]	0.1710	0.1580	0.1790	0.1720	0.1800	0.1840
	MMU[-]	0.0489	0.0539	0.0429	0.0360	0.0319	0.0458
	SMD[micron]	3.1300	3.3100	2.9700	3.3400	3.4500	3.2900
Compression	LC[-]	0.4210	0.5300	0.4810	0.4050	0.4410	0.5150
	WC[$gf \cdot cm/cm^2$]	0.0040	0.0060	0.0040	0.0040	0.0040	0.0040
	RC[%]	83.3300	88.2400	83.3300	84.6200	81.8200	81.8200
Thickness & Weight	T[mm]	0.1250	0.1290	0.1220	0.1270	0.1250	0.1200
	W[mg/cm^2]	5.8700	5.9450	5.9650	6.0425	5.9775	5.9875

섬유에 가까운 거동을 할 것으로 예상되고 있다.

우선 인장 특성을 살펴보면 키토산/PU 혼합 용액으로 처리하는 경우 면섬유에서는 PU의 작용이 크게 나타나지 않기 때문에 PU의 첨가량이 증가되어도 EM값의 증가가 보이지 않았으나 나일론에서는 PET에서와 거의 유사한 양상을 보이고 있다.

그 이외에 굽힘 특성, 전단 특성, 표면 특성들에서도 PET와 거의 유사한 거동을 보여주며 면섬유에서와는 서로 다른 양상을 보여주고 있다.

2) 태 평가치

(1) Cotton

KOSHI는 chitosan : PU = 1 : 0.25일 때 가장 우수하며 FUKURAMI는 1 : 2일 때, SHARI와 HARI는 1 : 0.5일 때 가장 우수하다(Fig. 1).

KOSHI의 상승 측면에서 볼 때 chitosan : PU의 비율을 1 : 0.25 이상으로 상승시키는 것은 무의미한 것으로 사료된다. PU가 첨가되지 않고도 키토산 처리만 이루어져도 미가공포보다 FUKURAMI값이 현저히 상승되고 있다는 사실은 키토산 처리의 우수성으로 평가될 수 있다. FUKURAMI값이 chitosan : PU = 1 : 2에서 최대에 도달되기는 하지만 여타의 특성들이 너무 저하되기 때문에 의미가 없다. chitosan : PU = 1 : 0.5에서는 HARI값과 SHARI값이 가장 우수하며 KOSHI값도 비교적 높게 유지되고 있기 때문에 우수한 처리 조건으로 평가된다. 종합적인 태 평가의 측면에서 볼 때 chitosan : PU = 1 : 0.5에 해당하는 처리 조건이 가장 우수한 것으로 평가된다.

(2) PET

KOSHI와 HARI는 chitosan만으로 처리되었을 때 가장 우수하다(Fig. 2).

FUKURAMI는 chitosan : PU = 1 : 0.5일 때 가장 우수하며 SHARI는 1 : 2에서 가장 우수하다.

chitosan/PU 혼합액이 적용되면 KOSHI값이 점차적으로 저하되고 있어 PU의 첨가 효과가 강하게 나타나고 있다. 키토산만으로 처리되었을 때 KOSHI와 HARI가 가장 우수하며 FUKURAMI값도 비교적 높기 때문에 종합적인 태의 평가치로서 가장 우수하다고 볼 수 있다. PET에서는 키토산보다 PU에 대한 친화성이 우수하여 PU의 첨가 효과가 너무 강하게 나타나고 있다. 결과적으로 PU의 첨가는 키토산의 처리 효과를 반감시키고 있다는 점에서 바람직하지 않은 것으로 평가된다.

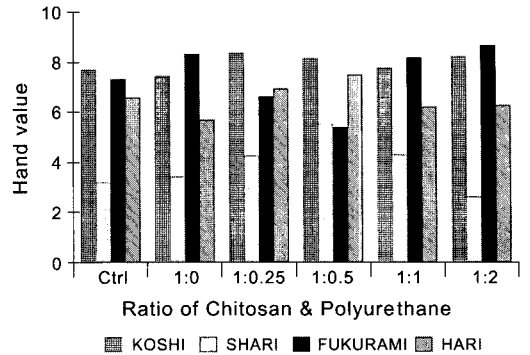


Fig. 1. Hand values of cotton fabric specimens treated with chitosan/PU mixture.

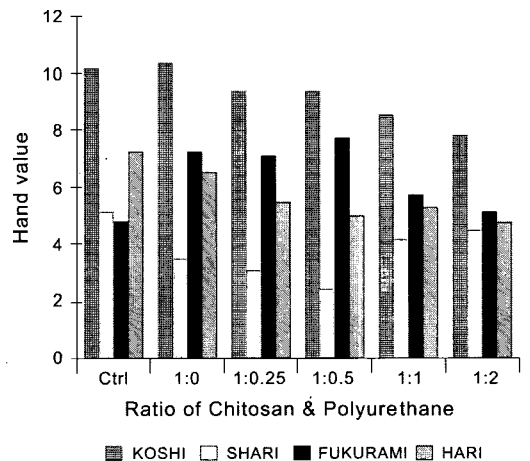


Fig. 2. Hand values of PET fabric specimens treated with chitosan/PU mixture.

(3) Nylon

KOSHI, HARI, SHARI는 chitosan만으로 처리하였을 때 가장 우수하며 FUKURAMI는 chitosan : PU = 1 : 0.5일 때 가장 우수하다(Fig. 3).

Nylon의 가공에서는 PU의 첨가 없이 키토산만의 처리로도 KOSHI, SHARI, HARI가 가장 우수하게 나타나고 있다. PU가 첨가되면 앞의 특성치들은 전반적으로 감소되는 반면 FUKURAMI만 점진적으로 증가되고 있다.

Nylon에서도 PET와 마찬가지로 PU를 첨가하지 않고 chitosan만으로 종합적인 태의 향상이 용이하다는 사실이 밝혀지고 있다.

전체적인 경향으로 볼 때 면섬유의 경우는 키토산 처리와 더불어 PU의 첨가로 서로의 상승 효과를 얻

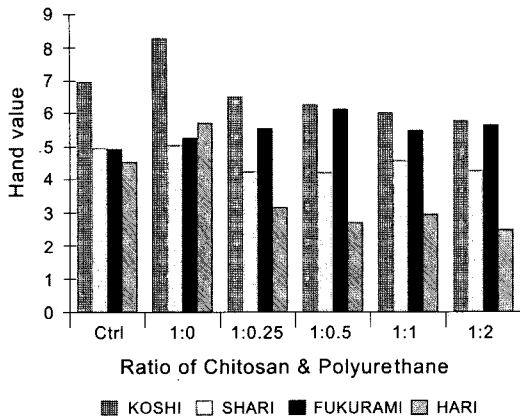


Fig. 3. Hand values of nylon fabric specimens treated with chitosan/PU mixture.

을 수 있다. 반면 PET와 나일론에서는 PU의 별도 첨가 없이 키토산만으로 가공의 효과를 얻는 것이 유리하다. PET와 나일론에서는 키토산/PU 혼합 용액이 첨가되는 경우 키토산보다는 PU에 대한 친화성이 너무 크기 때문에 키토산의 부착량이 저하되어 키토산의 효과가 반감되고 있다.

면섬유에서도 PU를 과다히 첨가하지 않는 것이 유리하여 chitosan : PU의 비율 1 : 0.5가 가장 유리한 것으로 판단되며 chitosan : PU의 비율 1 : 0.5를 초과하지 않는 것이 바람직한 것으로 생각된다.

2. 공기 투과도

chitosan으로 직물을 가공 처리하는 경우 고점성을 갖는 고분자 화합물이 직포 위에 도포되므로 공기 투과도가 현저히 저하될 것으로 예상되어 왔다. 분자량이 큰 chitosan일수록 용해되었을 때 점성이 커지므로 도포되었을 때 공기 투과도를 크게 저하시킬 것으로 예상되었다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 가공에 사용되는 chitosan은 분자량을 적절히 저하시켜서 사용하는 방향으로 연구가 진행되어 왔다.

그러나 최근 chitosan이 직물에 도포되어도 공기 투과도는 저하하지 않으며 가공 조건의 조절 여하에 따라서 공기 투과도가 오히려 증가된다는 사실이 밝혀진 바 있다. 가공 후 공기 투과도의 변화는 사용되는 chitosan 분자량의 크기와 가공 대상 직물의 화학적 조성에 의하여 최종적으로 좌우된다는 사실이 정량적으로 밝혀지고 있다(이현주, 전동원, 1999).

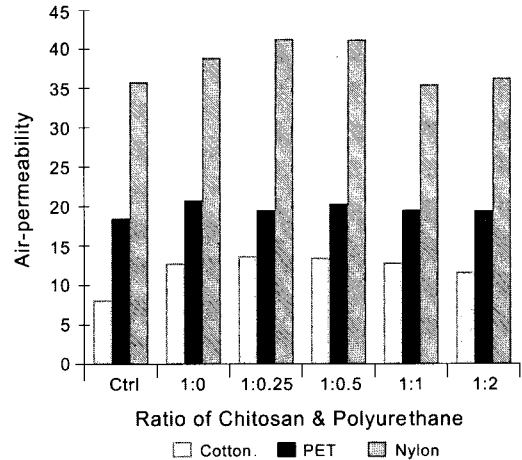


Fig. 4. Air-permeability of fabric specimens treated with chitosan/PU mixture, unit: $\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{sec}$.

chitosan과 물리적 결합이 용이한 천연섬유인 면포에서는 공기 투과도의 증가 정도가 크다. 그러나 chitosan과 물리적 결합능이 낮은 비극성의 합성섬유인 PET와 나일론에서는 공기 투과도의 증가가 미미한 것으로 보고되었다.

본 연구에서는 천연섬유인 면포와 합성섬유인 PET와 나일론을 대상으로 하여 분자량 50만에 해당하는 비교적 고분자량의 chitosan이 가공에 사용되었다.

면포의 경우 예상되었던 대로 공기 투과도가 현저히 상승되고 있음을 볼 수 있다(Fig. 4). 키토산만으로 처리되는 경우는 미처리포에 비해서 공기 투과도가 45~70% 범위로 상승되고 있다.

chitosan : PU = 1 : 0.25의 경우 공기 투과도의 상승 정도가 가장 크다. 더 이상의 PU 첨가에서는 PU의 첨가량이 증가될수록 공기 투과도는 저하되고 있다. chitosan : PU = 1 : 0.25의 조성으로 가공하는 것이 공기 투과도의 측면에서는 가장 바람직한 것으로 판단된다. 앞서 역학적 특성이나 태의 변화에서 보았듯이 chitosan : PU = 1 : 0.25의 조건에서 EM값이나 WT값이 가장 작았으며 굵힘 특성에서도 B값이 가장 커서 강직한 상태가 유발되었다. 앞에서 제시되었던 물리적 특성들과 연관시켜 볼 때 chitosan : PU = 1 : 0.25의 조건 하에서 공기 투과도가 가장 커지고 있다는 사실이 자연스럽게 합리화되고 있다. 이 조건 하에서는 키토산/PU 혼합 용액에 의하여 가장 완벽한 도포가 이루어지고 있음이 설명되고 있다.

PET와 나일론에서는 키토산만으로 처리되는 경우

미처리포에 비해서 공기 투과도가 5~15% 범위로 증가되고 있다.

면직물에서 키토산 처리 후 공기 투과도가 상승되는 근본적인 이유는 키토산 산수용액으로 도포된 상태의 젖은 직물이 건조되는 과정에서 키토산과 셀룰로오스 분자간에 강한 물리적 결합이 형성되기 때문이다. 연이어 키토산이 응고되는 과정에서 키토산의 수축, 응고에 의하여 직물을 구성하고 있는 실이 도포되면서 직물 구조상에 크기가 큰 기공이 형성되기 때문이다. 그러나 PU의 첨가량이 증가되면서 PU 성분 에 의하여 기공의 형성이 저하되어 공기 투과도는 서서히 저하하게 된다.

PET와 나일론에서 공기 투과도의 상승이 미미한 이유는 극성이 매우 큰 키토산 초산 수용액과 극성이 매우 작은 PET와 나일론 간에 강한 물리적 결합이 형성되지 않기 때문이다. 그 결과 키토산의 도포 효과가 면섬유에 비해서 현저히 저하된다. PET에 비해서 나일론은 극성이 조금 크기 때문에 키토산의 도포 현상이 촉진되어 공기 투과도의 상승 정도가 커지고 있다.

공기 투과도가 가장 크게 나타나게 되는 가공 조건은 역학적 성질이나 태가 가장 우수해지고 있는 가공 조건과 거의 일치하고 있다. 공기 투과도의 상승 측면에서 볼 때 PET나 나일론에서도 우수한 결과를 얻을 수 있으나 면직물에서 가장 바람직한 결과를 얻을 수 있다.

IV. 결 론

본 연구에서는 chitosan과 PU(Polyurethane) 혼합물의 조성을 변화시켜 가면서 면, PET, Nylon 직물을 처리하였다. 가공 처리된 직물에 대하여 물리적 변화를 측정하고 이를 바탕으로 하여 태의 변화를 검토하였다. chitosan과 PU를 각각 1:0, 1:0.25, 1:0.5, 1:1, 1:2의 비율로 혼합하여 직물을 도포한 후 열curing 시키는 과정을 통하여 가공포를 얻고 이를 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 가공의 대상이 되는 섬유의 화학적 조성에 따라서 키토산 자체, 또는 키토산/PU 혼합 용액의 도포 능력이 변화되며 이에 따라서 가공의 효과가 광범위하게 변화된다.

2. 가공의 효과를 변화시키게 되는 섬유의 화학적 조성 차이는 섬유의 극성 차이로부터 초래되고 있다. 키토산 산성 수용액은 극성이 크기 때문에 면섬유와의 결합력이 큰 반면 PU와는 결합력이 크지 않다. 반

면 PET와 나일론은 극성이 면섬유보다 작기 때문에 키토산과의 결합력은 약하지만 PU와의 결합은 강하게 나타나고 있다.

3. 면섬유의 경우 키토산/PU 혼합 용액이 적용되는 경우 키토산과 주로 결합되고 PU와의 결합력은 낮기 때문에 PU의 혼합 비율이 증가되어도 PU가 보여줄 수 있는 효과가 크게 나타나지 않는다.

4. 면섬유에서는 키토산/PU 혼합 용액 처리에 의하여 굽힘 강도가 2배 이상 상승되며 공기 투과도도 상승되기 때문에 의마가공, 또는 청량쾌적 가공에 적합한 것으로 평가된다.

5. 면섬유의 키토산 가공에서는 PU가 소량 첨가됨으로써 키토산만으로 처리되었을 때의 단점(너무 강직하거나 뻣뻣해 지는 현상, 세탁 내구성의 불량함)을 보완해 줄 수 있을 것으로 기대된다. PU 첨가에 의하여 KOSHI와 HARI가 현저히 향상되고 있다.

면섬유에 대한 최적 가공 조건은 chitosan : PU = 1 : 0.5의 조성인 것으로 판단된다.

6. 나일론과 PET에서는 키토산/PU 혼합 용액이 적용되는 경우 키토산 보다는 PU와의 결합이 우세하여 키토산의 처리 효과는 거의 나타나지 않으며 PU의 처리에서 기대되는 효과가 우세하게 발현되고 있다. 나일론과 PET에서는 굽힘 특성이나 전단 강성이 PU의 첨가량에 비례하여 저하된다.

7. PET에서는 키토산만으로 처리되었을 때 KOSHI, HARI가 가장 우수하며 FUKURAMI도 비교적 우수하기 때문에 키토산만으로 처리하는 것이 가장 우수한 처리 조건으로 판단된다.

8. 나일론에서는 chitosan만으로 처리되었을 때 KOSHI, HARI, SHARI가 가장 우수해지며 FUKURAMI는 chitosan : PU = 1 : 0.5의 조성에서 가장 우수하다.

Nylon에서도 PU를 첨가치 않고 chitosan만으로 처리할 때 가장 우수한 결과를 얻고 있다.

9. 면포의 경우 chitosan만으로 처리되었을 때 공기 투과도가 현저히 상승되어 45~70% 정도 상승된다. 면포에서 키토산 처리에 의한 공기 투과도의 상승은 키토산과 면섬유 간의 강한 결합력에 의하여 유발되는 것이다. chitosan : PU = 1 : 0.25의 조성에서 공기 투과도의 증가가 가장 크다.

10. PET와 나일론에서는 키토산/PU 혼합 용액으로 처리될 때 키토산과의 결합은 약한 반면 PU와의 결합력이 크기 때문에 면섬유만큼 공기 투과도가 상승되지 않는다.

참고문헌

- 권영금, 김종준, 전동원. (1997). 키토산 처리 조건 변화에 따른 면직물의 태 변화. *한국섬유공학회지*, 34(10), 689-700.
- 김신희, 김종준, 전동원. (1995). 키토산으로 처리한 면직물의 태의 변화에 관한 연구. *한국섬유공학회지*, 32(8), 782-789.
- 안선영, 김종준, 전동원. (1997). 키토산으로 처리한 직물의 태의 변화에 관한 연구(II). *한국섬유공학회지*, 34(9), 614-621.
- 안영무. (1998). *섬유학*. 서울: 학문사, p. 84-86.
- 윤세희, 전동원, 김종준. (2004). Chitosan-Polyurethane 혼합 용액으로 처리된 면직물의 KES에 의한 태 분석(I). *패션비즈니스*, 8(1), 141-155.
- 이현주. (1997). *키토산 가공 직물의 공기 투과도에 관한 연구*. 이화여자대학교 대학원 석사학위 논문.
- 이현주, 전동원. (1999). 키토산 가공 직물의 공기 투과도에 관한 연구. *한국섬유공학회지*, 36(6), 478-488.
- 전동원. (1997). '생체임상의학용 키토산 및 키토산의 제조방법'. 대한민국특허 등록 KR-008132.
- 전동원. (1997). '저온처리에 의한 생체임상의학용 키토산 및 키토산의 제조방법'. 대한민국특허 등록 KR-0125233.
- 전동원. (1999). '생체임상의학용 키토산 및 키토산의 제조방법'. 대한민국특허 등록 KR-190723.
- 特開平 3-220370. (1991).
- Denyer, S. P., & Hugo, W. B. (1991). *Mechanisms of Action of Chemical biocides*. Blackwell Sci. Ltd.
- Domard, A., & Taravel-Brun, M. (1992). *Advances in Chitin and Chitosan*. In C. Brine et al. (Ed.) London: Elsevier Applied Sci.
- Hirano, S., Miura, O., & Yamaguchi, R. (1977). *Agr. Biol. Chem.*, 41, 1755-1764.
- Hirano, S., & Nagao, N. (1989). *Agr. Biol. Chem.*, 53, 3065-3066.
- Kawabata, S. (1980). *The Standardization and Analysis of Hand Evaluation* (2nd Ed.). Osaka: The Hand Evaluation and Standardization Committee.
- Moore, G. K., & Roberts, G. A. F. (1980). *Intl. J. Biol. Macromol.*, 2, 115-123.
- Muzzarelli, R. A. A. (1977). *Chitin*. Oxford: Pergamon Press.
- Muzzarelli, R. A. A., Tanfani, F., & Emanuelli, M. (1981). *Carbohydr. Res.*, 88, 172-184.
- Samuels, R. J. (1981). *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 19, 1081-1091.
- Shigono, Y., Kondo, K., & Takemoto, K. (1980). *Angew. Macromol. Chem.*, 91, 55-64.
- Shimizu, Y., Nakajima, T., Yoshikawa, M., & Takagishi, T. (2002). *Text. Res. J.*, 72, 563-567.
- Tanaka, K., Itoh, M., Kanamoto, T., & Ogura, K. (1980). *Polymer Bulletin*, 2, 301-309.