

<연구논문(학술)>

알칼리 처리한 PET 직물의 소목염색에서 키토산 및 매염제의 사용

구 강 · 김삼수 · 최종덕 · 유재영 · 박영미^{*1}

영남대학교 섬유패션학부, *영남대학교 공업기술연구소

The Use of Chitosan and Mordanting in the Dyeing of Alkali Treated PET Fabrics with Wood of *Caesalpinia Sappan*

Kang Koo, Sam Soo Kim, Jong Deok Choe, Jae Young Yu
and Young Mi Park^{*1}

School of Textiles, Yeungnam Univ., Gyeongsan, Korea

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

(Received December 27, 2005/Accepted February 16, 2006)

Abstract—Treatment of PET fabrics with alkali, chitosan and Al-mordanting has been carried out and the role of the chitosan coating in the dyeing process was clarified. The pre-treatment was effectively evaluated differences in dyeing behavior between its treated and untreated PET fabrics using wood of *Caesalpinia sappan*. The pre-treatment on PET fabrics has been examined by SEM and evidence for the presence of chitosan sought using a air permeability test. Similar colour fastness by computer color matching(CCM) obtained on both untreated and pre-treated PET fabrics. The pre-treated PET was found to be of a deeper hue to that of its dyed untreated PET and, despite of its better colour depth, the wash fastness of the pre-treated dyeing was comparable to that of its dyed untreated PET. The application of chitosan or mordanting revealed that pre-treatment imparted to the PET additional functional groups that were available for coordination with the Brazilin.

Keywords : Chitosan, Al-mordanting, wood of *Caesalpinia sappan*, K/S value, wash fastness

1. 서 론

폴리에스테르 섬유(이하 PET라 함)는 조직의 치밀도와 결정화도가 높은 소수성 섬유소재로서 인장, 인열, 파열강도가 높고, 내수축성, 열가소성, 내약품성 등이 뛰어난 소재로 인정을 받고 있으며, 낮은 흡습성으로 인해 수분에 의한 물성의 변화에 비의존적일 뿐 만 아니라 신장, 굴곡에 대한 특유의 탄성을 지니고 있어 다른 섬유에 가장 많이 혼방을 하고 있다. 이와 같이 PET는 물리화학적 강도와 안정성이 좋아 의류용 및 산업용으로 다양하게 이용되는 반면, 염료, 물

등과 결합할 수 있는 반응성 관능기의 부재로 인해 몇 가지의 문제점이 지적되고 있다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위한 개질 방법 중 가장 대표적인 NaOH에 의한 알칼리 감량가공은 감량 반응공정을 제어하면서 대량가공 할 수 있는 기술로서 현재까지 널리 이용되고 있다^{1,2)}.

NaOH에 의해 가수 분해된 PET섬유는 표면에 요철이 생겨 거칠어지고 섬유 주쇄의 에스테르(-COO)기의 반응성이 증가되어 섬유표면이 팽윤화 되어 실과 실사이의 공극이 커지므로 직물의 물리적, 화학적 물성의 변화가 일어나 수분율이 증가하고 염색성 또한 증가하게 되는 것이다. 즉, PET섬유는 조직이 매우 치밀하여 염색이 어렵기 때문에 염색할 때에는 통상 분산염료, 배

¹Corresponding author. Tel.: +82-53-810-3898; Fax: +82-51-810-4684; e-mail: ympark9397@hanmail.net

트염료 또는 아조염료를 사용하여 고온, 캐리어, 저분자염색 하는 것이 일반적인 방법이다. 그러나 이들 염료는 합성염료이기 때문에 폐수처리에 의한 환경오염과 인체에 유해한 물질의 방출과 같은 문제를 유발할 수 있다. 한편, 근래에 생활환경이 윤택해지면서 여유와 기호 감각을 살리고 위생적이면서 건강지향적인 동시에 환경친화적인 섬유제품을 선호하게 되면서 일상에서도 향균, 소취, 항알레르기, 방충, 및 방향 등의 기능성을 갖는 섬유제품에 대한 관심이 높아지고 있는 가운데, 천연염료에 의한 염색은 색상이 자연스럽고 염색에 사용되는 재료가 대부분 한약재인 것이 많아 약효를 기대할 수 있는 특성과 폐수처리 등이 합성염료에 비해 간단한 점 등의 이유로 새롭게 주목을 받고 있다. 그러나 천연염색은 재료의 생산지, 성장환경, 채취시기 등의 요인에 따라 색상의 재현성이 어렵고, 견뢰도가 낮으며, 균염성이 낮은 등의 문제점 때문에 섬유제품의 고부가가치를 향상시키는데 있어 걸림돌로 지적되고 있다. Koo 등³⁾의 연구에서 인체친화적인 촉감과 기능을 부여하기 위해 PET섬유의 표면을 플라즈마⁴⁾ 조사하여 직물표면성질을 연구한 바 있다. 위와 같은 문제점을 해결하기 위해 본 연구에서는 천연염색시에 염료의 흡착성을 향상시키고 내구성을 좋게 하기 위해서 표면에 키토산을 전처리하여 직물의 표면변화와 염색성에 끼치는 영향을 알아보았다. 자연계에 다량으로 존재하고 있는 키토산은 키틴을 탈아세틸화한 기능성 다당류이며, 천연의 생체고분자 기능성을 가진 화합물로서 분자 내 반응성이 높은 유리 아미노기가 활성화됨에 따라 유사구조인 셀룰로오스 보다 기능기의 도입과 가교 등의 화학 수식이 용이하여 각 분야에서 주목 받고 있다⁵⁾. 섬유, 염색가공에서의 용도개발이라는 관점에서 키토산은 기초적인 성질과 가공재료로서 가능성이 보다 체계적으로 연구되어야 할 부분인데, 그 중 약산에서 활성화되는 키토산의 기능기가 수용액 내에서 직물과 결합하는 과정이나 염료의 흡착증대를 야기하는 메카니즘은 아직도 해결할 과제로 남아 있다. 따라서 이 연구에서는 PET직물에 다색성 천연염료인 소목에 의한 염색성을 향상시키기 위해 먼저 PET 직물을 알칼리 감량가공한 후, 키토산을 첨가하여 물리화학적 변화에 의한 표면구조의 변화를 조사하고, 가공제인 키토산을 첨가함에 따라 매염제를 사용하지 않아도 PET 직물의 소목에 대

한 염색성이 향상되는가를 조사함과 동시에 염색견뢰도를 측정하여 세탁 내구성을 평가하였다.

2. 실험

2.1 재료

2.1.1 시약 및 직물

분자량이 31,000인 키토산은 Taehoon-Bio Co. (Korea)에서 공급받은 것을 이용하였으며, 매염제인 Aluminium potassium sulphate($AlK(SO_4)_2 \cdot 24H_2O$), NaOH 및 CH_3COOH 는 덕산화학(주)에서 구입하였다. 또한 본 시험에 사용된 PET직물은 한국 의류시험검사소에서 제작한 염색견뢰도 시험용 백포 (KS K 0905)로서, 알칼리감량에 의한 표면효과를 관찰하기 위해 별도의 처리를 하지 않았으며, 그 특성은 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristics of PET fabric

Weave	Fabric count (ends×picks/5cm)	Yarn number	Width (mm)	Weight (g/m ²)
Plain	210×191	75D×75D	0.108	67±3

2.1.2 염료

천연염료 재료는 시판(대유약업사, 중국산)하는 소목심재를 사용하였다. 소목의 주성분으로 알려진 Brazilin($C_{16}H_{14}O_5$)의 구조는 Fig. 1에 나타내었다.

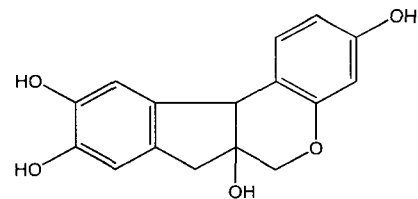


Fig. 1. Structure of Brazilin from wood of *Caesalpinia sappan*.

2.2 알칼리 감량처리

PET 직물의 알칼리 처리를 위해 7%(w/w) 수산화나트륨 수용액을 사용하여 욕비 100:1(o.w.f), 93°C에서 20분 동안 처리한 후, 상온의 증류수로 수차례 세척하고, 다시 0.2% 초산용액으로 중화하여 수세 건조하였다.

알칼리 처리한 시료는 완전히 건조한 후, 처리 전후의 무게를 측정하여 다음의 식에 의하여 감량률을 계산하였다.

$$\text{Weight loss}(\%) = \frac{\text{weight of dried sample} - \text{weight of alkali treated sample}}{\text{weight of dried sample}} \times 100$$

2.3 PET 직물의 키토산 처리

2.3.1 키토산-아세트산수용액 제조

1% 농도(w/w)의 초산수용액 1000ml에 점도 11.8cP, 탈아세틸화도 93%인 키토산을 첨가하여 불용분이 없도록 상온에서 완전히 녹여 1%의 키토산-아세트산수용액을 만들었다.

2.3.2 키토산 pad-cure-dry

알칼리 처리한 직물을 1%의 키토산-아세트산수용액에 24시간 동안 충분히 침지시킨 후, mangle을 이용해 pick-up율이 40%정도까지 padding하고, 110°C에서 3분간 curing하였다. 이와 같이 열처리한 시료를 중성이 될 때까지 수세한 후 자연건조 하였다.

2.3.3 Add-on율

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

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

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

2.4 염색

2.4.1 천연염료 농축액제조

천연염료로부터 색소를 추출하기 위한 과정으로, 먼저 잘게 자른 소목 심재 200g을 증류수에 넣고 30분간 침지하여 불순물을 제거한 후, 증류수와 메탄올(4:1) 혼합액 2L에 넣어 60분간 100°C로 가열하여 1차 추출액을 얻었다. 1차 추출하고 남은 소목에 증류수와 메탄올 용액을 추가하여 100°C에서 한 시간 동안 가열하여 2차 추출액을 얻었다. 1차, 2차 추출액을 375ml까지 농축한 후, 천으로 여과하여 잔존하는 불순물을 완전히 제거하여 염료농축액으로 사용하였다.

2.4.2 직물의 선매염

매염처리는 Aluminium potassium sulfate의 농도 1%(w/w), 욕비 80:1(o.w.f)로 만든 용액의 온

도가 30°C될 때 직물을 침지시키고, 계속 가온하여 60°C에서 30분간 염색기(IR dyeing machine KSL-24 PERFECT, Korea Science Co., Korea)를 이용하여 선매염 하였다. 매염 후 직물을 12시간 이상 자연건조 하였다.

2.4.3. 염색

매염이 끝난 직물을 소목 농축액 5ml/g의 염료 원액에 1:60(o.w.f)의 욕비로 하여 염색온도가 30°C일 때 침지하고, 계속 가열하여 60°C에서 60분간 염색하였다. 염색 후 수세하여 12시간 이상 자연건조 하였다.

2.5 SEM(Scanning electron microscope)

PET직물의 알칼리 처리에 의한 표면의 변화와 PET직물에 부착된 키토산을 관찰하기 위해 Ion sputter(VPS 020, ULVAC VACUUM Co. Ltd. Japan)로 백금 증착시킨 시료를 주사전자현미경(S-4200, Hitachi Co. Ltd. Japan)을 이용하여 관찰하였다. 배율을 5,000배로 하였다.

2.6 겉보기 염착량(K/S) 측정

CCM(Computer color matching, X-Rite 8200, X-Rite Co., USA)을 사용하여 미처리 및 가공 후 직물의 각 파장대의 반사율을 측정한 후, 최대흡수파장에서의 표면반사율로부터 다음의 Kubellka-Munk식에 따라 겉보기 염착농도(K/S)를 구하였다.

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

where, R and K and S denote the coefficient of the surface reflectance, light absorption, and the light scattering of the dyed fabrics at λ_{MAX} , respectively($0 < R < 1$).

2.7 표면색 측정

PET 직물의 색채 변화는 CCM(Computer Color Matching)을 사용하여 물리적 측정에 의해서 색을 정량적으로 표시하는 3색 자극량에 의한 CIELAB 표색계의 계산법에 의해 L^* (Whiteness), a^* (Redness), b^* (Yellowness) 및 미처리 시료와의 색차(ΔE)를 다음의 식 (1), (2), (3) 및 (4)로부터 계산하여 구하였다.

$$L^* = 116 \left(\frac{Y}{Y_0} \right)^{1/3} - 16 \dots\dots\dots (1)$$

$$a^* = 500 \left[\left(\frac{X}{X_0} \right)^{1/3} - \left(\frac{Y}{Y_0} \right)^{1/3} \right] \dots\dots\dots (2)$$

$$b^* = 200 \left[\left(\frac{Y}{Y_0} \right)^{1/3} - \left(\frac{Z}{Z_0} \right)^{1/3} \right] \dots\dots\dots (3)$$

where $X/X_0, Y/Y_0, Z/Z_0 > 0.01$,
 X, Y, Z ; tristimulus value of sample
 X_0, Y_0, Z_0 ; tristimulus value of specific
reference white considered ($Y_0 = 1$)

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2] \dots\dots (4)$$

where $\Delta L^* = L_T^* - L_S^*$
 $\Delta a^* = a_T^* - a_S^*$
 $\Delta b^* = b_T^* - b_S^*$

2.8 공기투과도 측정

각 직물표면의 공기투과도는 compact type의 AP-3603(DAIEI KAGAKU SEIK MFG. CO. Ltd. Kyoto, Japan) 공기투과도 측정 장치를 이용하여 1.5MPa의 압력으로 각 시료 당 5회의 측정에 대한 평균값으로 다음의 식에 의해 구하였다.

$$R = \frac{\bar{q}}{A} \times 167$$

Where \bar{q} = Arithmetic mean of flux
 A = Area of sample
167 = constant

2.9 세탁견뢰도 측정

미처리 및 알칼리, 키토산, 매염제를 처리한 PET직물의 염색 후 세탁견뢰도의 평가는 가정용세탁기(LG)에서 일반 세제(이코노)를 사용하여 표준세탁조건으로 1, 5, 10, 15회 세탁한 후 겉보기 염착량을 알아보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1 알칼리 처리에 따른 무게감소율

NaOH에 의한 알칼리 감량가공은 옥비 100:1 (o.w.f), 7%(w/w) 농도의 NaOH, 온도 93°C의 조건에서 60분 동안 처리하였으며, 산세 및 수세 하여 중화 · 건조시킨 후, 처리 전후의 건조무게에 의해 감량률을 계산하여 Table 2에 나타내었다. 통상적인 PET 알칼리 감량처리 조건과 대체로 비슷한 결과를 얻을 수 있었다.

Table 2. Weight loss of PET fabric

Factors	Alkali treatment condition
Concentrations of alkali	7%(w/w)
Treatment time	60min.
Treatment temperature	93°C
Weight loss	20%

* Mean value of 6 times

3.2 키토산 처리에 의한 Add-on 율

직물에 키토산을 처리하는 일반적인 방법은 키토산의 아미노기(-NH₂)가 산성 수용액에 해리된 후, 직물을 침지하는 방법이다. 본 연구에서는 키토산의 분자량과 탈아세틸화도가 산성수용액에서도 비교적 변함이 없다고 알려진 키토산-아세트산수용액 중에 PET직물을 충분히 침지한 후, 과량의 용액을 제거하기 위해 mangle로 압착한 다음, 열처리하여 고화하는 방법으로 가공하였다. 키토산가공 후 무게변동이 없을 때까지 충분히 건조 후 건조무게를 측정하고 Add-on율을 계산하였다. Fig. 2는 미처리 직물과 알칼리 감량한 시료의 키토산 첨가에 의한 Add-on율을 나타낸 그래프이며, 20% 알칼리 감량된 시료의 키토산 부착이 약간 더 좋은 것을 알 수 있다. PET 직물에 키토산이 부착하는 것은 Figure 3의 SEM 사진에서 보는 바와 같이 알칼리 감량에 의해 시료의 표면적이 증가함에 따라 부착량도 더 증대된 것으로 보인다. 또한 PET 직물을 알칼리 감량하면 고분자 주사슬의 에스테르(-COO)기가 활성화되어 키토산의 아미노(-NH₂)기와 결합하기 때문에 Add-on 율이 상승한 것으로 추측된다.

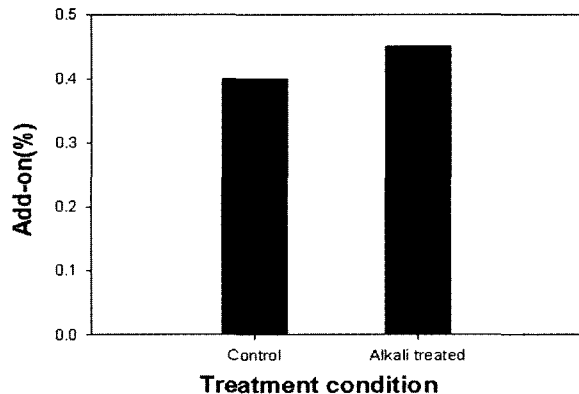


Fig. 2. Add-on of untreated and alkali treated PET fabric by chitosan.

3.3 SEM에 의한 표면관찰

PET는 화학반응을 할 수 있는 관능기가 거의 없고 구조적으로 고결정성, 소수성으로 염색이 용이하지 않다. 따라서 본 실험에서 천연염료를 이용하여 PET직물을 염색 시 PET 직물에 염료의 부착성을 증대시키기 위해 키토산을 염색 전 처리하였으며, Fig. 3은 미처리 시료와 알칼리 및 키토산처리한 직물의 SEM에 의한 표면구조를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 정렬하지 않은 미처리 시료의 사진에서는 표면에 불순물이 확인되며 알칼리 처리를 함에 따라 표면에 붙어 있던 불순물 등은 제거되고, 또한 NaOH에 의해 PET 표면이 가수 분해되면서 불규칙적인 크레이터(crater)가 생기는 것을 확인할 수 있다. 사진 (c)와 (d)는 각각 PET 직물을 키토산으로 처리한 경우와 알칼리 감량한 후 키토산을 처리한 사진이다. 즉, 키토산이 불균일하게 섬유에 잔존하고 있고, 알칼리 감량에 의해 키토산의 아미노기와 PET 분자사이의 결합으로 다량의 키토산이 부착될 것으로 예상되었으나 예측과 상관없이 둘 다 불균일하고 불안정한 부착상태를 나타내고 있었다. 이는 키토산이 PET 직물의 알칼리 감량과 관련하여 화학적 결합은 하지 않고, 단지 키

토산 처리 과정 중 padding 후 열처리로 고화하는 것에 의해 물리적으로 표면 또는 직물조직 사이에 부착되어 지는 것으로 생각된다. 따라서 PET의 감량에 의해 발생한 크레이터 사이로 키토산 분자가 부착하여야 하지만 확인한 결과 결합상태가 좋지 않은 것으로 보아 키토산의 분자량과 용매의 불균일성이 키토산의 부착량을 감소시키는 원인이 되었을 수도 있으며, 키토산과 PET와의 결합이 온도, pH등 또 다른 배제할 수 없는 요인이 작용하였음을 예측할 수 있다. 이와 같은 키토산의 불균일한 부착은 연속되는 매염이나 염색과정에서 최종 섬유제품의 균제도의 저하를 초래할 것으로 예상되기 때문에 저분자 키토산 사용이 제시될 수 있다.

3.4 알칼리 감량과 키토산 및 매염제에 의한 PET의 색채변화(ΔE)

20% 알칼리 감량한 PET 직물을 키토산에 침지하여 padding한 다음 열처리하여 알루미늄 선매염을 한 후 염색하였을 때 각 과정에서의 색상 변화를 알아보기 위해 색차를 분석하여 Table 3에 결과를 제시하였다. 즉, 미처리 시료와 매염만 처리한 경우 ΔE 값은 15.82이며, 알칼리 또는

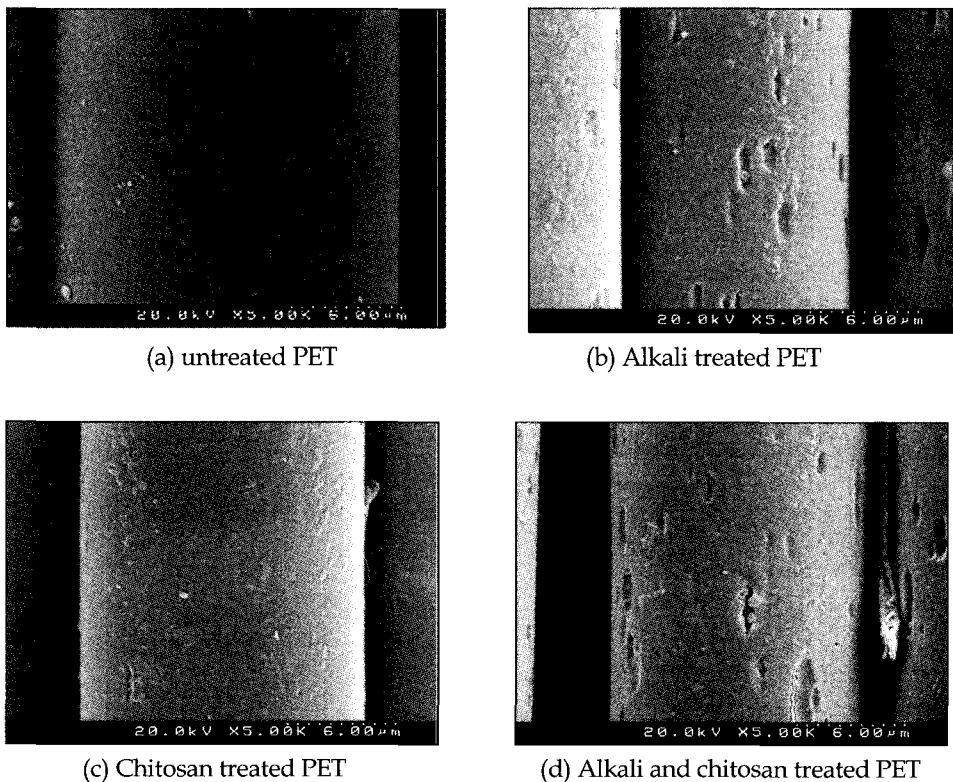


Fig. 3. SEM photographs of PET fabrics before and after treatment of alkali or chitosan.

Table 3. Color values of the PET dyed with wood of *Caesalpinia sappan* under various conditions

Mordant	Alkali	Chitosan	L*	a*	b*	ΔE
none	none	none	73.89	5.17	10.80	-
Al pre-mordant	none	none	62.67	15.35	6.23	15.82
none	7% NaOH	none	72.43	5.67	10.63	1.55
none	none	1% Chitosan	63.28	13.19	4.53	14.70
Al pre-mordant	7% NaOH	none	60.62	16.69	6.87	18.01
Al pre-mordant	none	1% Chitosan	47.61	21.06	2.92	31.70
none	7% NaOH	1% Chitosan	61.46	13.51	6.93	15.46
Al pre-mordant	7% NaOH	1% Chitosan	47.00	22.20	2.10	33.00

키토산만으로 처리한 경우 각각 1.55와 14.7로 나타났다. 이것은 PET가 선매염과 키토산 처리에 의해 소목염료와의 염착량이 증가하였음을 의미하는데 5% 알칼리 처리한 후 염색했을 때 L*, a*, b* 값의 변화가 거의 없이 일치하고 있어 알칼리 감량만 하였을 경우 크레이터의 생성으로 인한 PET와 소목염료와의 결합에 의한 염색성 향상효과는 기대하기 어렵다는 것을 알 수 있다. 즉, 일반적인 PET의 염색은 고온에서 이루어 지지만 본 연구의 조건이 천연염색을 목표로 하므로 온도조건이 부합하지 않아 염착성이 낮았던 것으로 예상된다. 그러나 알루미늄 선매염을 하였을 때와 키토산을 처리하였을 경우는 ΔE 값이 각각 15.82와 14.7로서 상당히 증가하는 것을 알 수 있는데 이것은 먼저 알루미늄 선매염의 경우, 소목색소의 주성분인 Brazilin이 매염제인 알루미늄과 배위 결합함에 따라 착체(metal complex)를 형성하는 것으로 추측되며, 또한 키토산의 기능기로 알려진 아미노기(-NH₂)는 이미 여러 연구를 통해 금속과의 흡착능이 우수한 것으로 보고되어져 있으므로 매염제와 강한 배위결합을 함으로써 ΔE 값이 크게 증가한 것으로 예상된다. 또한 알칼리 처리를 한 것과 하지 않은 것의 키토산 첨가에 따른 L*, a*, b* 값과 ΔE 값은 각각 61.46, 13.51, 6.93 및 15.46에서 63.28, 13.19, 4.53 및 14.7로서 거의 차이가 없음을 알 수 있으며, 알칼리 감량이 소목의 redness(a*)값을 크게 변화시키지 못한다는 것을 확인할 수 있다. 한편, 오늘날 대량 생산되는 섬유제품의 가공에서 매염제의 사용은 염색공정에서 중요한 역할을 하고 있지만, 본 연구에서 키토산과 알루미늄 매염제를 동시에 사용하여 염색한 결과 알칼리의 사용유무에 상관없이 L*, a*, b* 값은 거의 변화가

없었으며, ΔE 값도 31.7과 33.00으로서 큰 차이가 없으므로, 환경 친화적인 염색을 위해서는 매염제를 사용하지 않거나 최적정량을 사용하는 것이 바람직할 것으로 사료된다. 따라서 소목을 이용한 PET 직물의 천연염색 시 알칼리 사용과 매염제의 사용은 특별한 색상을 원하는 경우가 아니라면 사용을 고려해 볼 필요가 있을 것으로 생각된다.

3.5 알칼리 감량처리와 키토산 첨가가 PET의 염색성에 미치는 영향(K/S)

Fig. 4는 알칼리와 키토산 및 매염제의 사용에 따라 Kubelka-Munk식에 의해 계산한 겉보기 염착량(K/S)을 나타낸 것이다. 소목의 주성분인 Brazilin은 앞에서 설명한 바와 같이 금속매염제 및 키토산 분자의 아미노기와 배위결합에 의한 착체를 형성하여 강한 결합상태를 유지하므로 겉보기 염착량을 나타내는 K/S값에서도 다양한

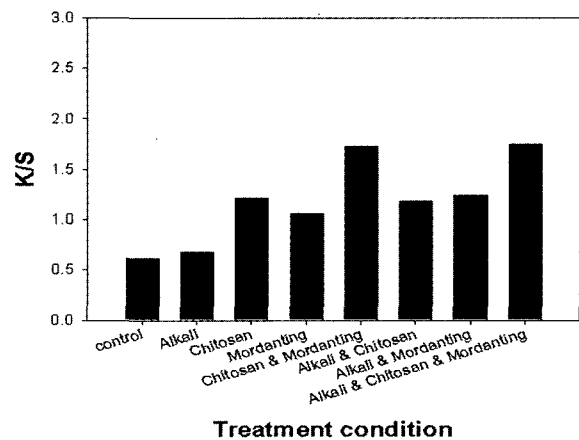


Fig. 4. K/S values of PET fabric dyed with wood of *Caesalpinia sappan* under different treatment methods.

변화가 관찰된다. 즉, 미처리 시료의 K/S값은 0.61, 알칼리 감량한 시료의 값은 0.67정도에 불과하지만 키토산과 매염제의 영향으로 그 값이 1.0을 훨씬 상회하고 있다. 또한 키토산의 아미노기와 금속매염제 및 염료와의 착체형성으로 인해 각각으로 염색한 경우보다 키토산과 매염제를 모두 사용할 때 훨씬 염착량이 증대되어 그 값이 미처리 시료의 3배 정도인 것을 알 수 있다. 매염처리 시료일 때 보다 키토산을 첨가하였을 때 K/S값이 더 높은 것으로 보아 키토산이 PET의 염색 시 금속매염제를 대신할 수 있을 것으로 기대된다(substantivity). 앞의 색차에서도 확인한 바와 같이 알칼리 감량은 염착량에 큰 영향을 미치지 않고 있으므로 천연염료인 소목의 염색 시 적절한 전처리 방법은 아니라고 생각된다. 이상에서 살펴보면 PET 직물의 소목염료와의 결합 과정은, 먼저 직물에 매염제인 Aluminium Potassium sulphate ($AlK(SO_4)_2 \cdot 24H_2O$)를 처리하면, 그 다음 소목의 주성분인 Brazilin이 배위결합에 의해 금속과 결합되며, 키토산은 직물표면, 또는 직물조직 사이에 존재하면서 염료와의 배위결합으로 염착량을 증가시키며 이와 함께 염색성도 향상되는 것으로 추정된다.

3.6 키토산과 매염제에 의한 공기투과도 변화분석

고분자인 키토산이 천연섬유에 비해 친수성이 적고 고밀도인 나일론, 폴리에스테르 등의 소수성 고결정성인 합성섬유에 부착할 가능성이 훨씬 적은 이유는 키토산의 아미노기가 주로 약산성의 수용액에서 해리된 후 섬유분자사이로 침투하는 과정이 쉽지 않기 때문이거나 결합에 참

여하는 합성섬유의 관능기가 적기 때문이다. 그러나 이와 같은 과정으로 키토산이 섬유분자 내에 또는 직물표면이나 조직사이에 부착되었을 경우 대개 합성섬유는 공기투과도가 감소하는 반면, 면직물의 경우는 직물조직 사이로 키토산이 강하게 부착됨에 따라 조직간 공극이 생겨 공기투과도 값이 약간 상승하거나 변화가 없는 것으로 보고되고 있다. Table 4는 미처리 시료와 알칼리, 키토산 및 금속매염을 각각 또는 한 염색과정 중에 순차적으로 처리했을 때 PET 직물의 공기투과도를 나타낸 것이다. 미처리 직물의 공기투과도 값이 21.4를 나타낸 반면, 산성 수용액상태의 고분자인 키토산을 처리한 직물 뿐만 아니라 모든 염색된 직물의 공기투과도 값이 상승하는 것을 알 수 있다. 특히 알칼리 처리한 PET의 경우는 가장 많이 상승하여 그 값이 41.91을 나타내는데, 대체적으로 직물을 알칼리로 감량하면 공기투과도가 상승하는 결과와 일치하고 있다. 이와 같은 결과는 앞의 색차결과 및 염착량에서 설명한 결과와 잘 일치하는데 즉, 알칼리 처리한 직물을 소목으로 염색한 경우 백포와 색차가 거의 없고 염착량 또한 낮아서 이는 결국 염료와 직물이 직접 결합하지 못한다는 것을 의미하므로 공기투과도에서도 동일한 결과가 나온 것으로 짐작된다. 직물에 키토산이나 매염제가 과다하게 부착하면 표면의 공극이 감소하여 공기투과도는 감소되어야 하나 본 연구의 결과는 그 값이 감소하지 않을 뿐만 아니라 미처리포와 거의 일치하는데 이것은 알칼리와 같은 전처리를 하지 않은 PET 직물에는 매염제나 키토산과 같은 극성물질이 화학적인 결합을 하기가 어렵기 때문이거나 키토산 용액 또는 매염제가 단순

Table 4. Air permeability of the PET dyed with wood of *Caesalpinia sappan* under various conditions

Mordant	Alkali Reduction	Chitosan	Air permeability (cc/cm ² /sec)
none	none	none	21.40
Al pre-mordant	none	none	21.47
none	7% NaOH	none	41.91
none	none	1% Chitosan	21.47
Al pre-mordant	7% NaOH	none	41.91
Al pre-mordant	none	1% Chitosan	19.40
none	7% NaOH	1% Chitosan	42.85
Al pre-mordant	7% NaOH	1% Chitosan	38.66

히 직물의 경위사 사이에 물리적으로 침투되어 있음을 의미한다고 볼 수 있다. 후자의 경우, 키토산의 분자량과 농도 및 직물의 종류에 따라 직물에 부착된 결과가 달라질 수 있겠지만, 합성섬유 직물에 대해서는 공기투과도를 저하시킬 만큼 부착량을 높인 후 유지하는 것이 쉽지 않고 현재까지 확실한 부착 메커니즘이 밝혀진 것도 없다. 그러나 소목으로 염색한 후 염착량이 크게 상승한 결과로부터 직물과 키토산, 또는 직물과 매염제의 결합을 예측할 수 있으며, 따라서 소목 염료와 키토산 분자 또는 소목염료와 매염제가 배위 결합함에 따라 염착량이 증대되고 공기투과도는 큰 변화가 없는 것으로 사료된다. 또한 알칼리 감량한 직물표면의 공기투과도 값이 키토산이나 매염제의 유무에 관계없이 모두 상승하는 것으로 보아 본 논문에서와 같은 농도(1%)의 키토산과 매염제 처리는 공기투과도에 크게 영향을 끼치지 않았음을 알 수 있다.

3.7 세탁견뢰도

3.7.1 ΔE에 의한 염색견뢰도 측정

소목으로 염색한 PET 직물을 1, 3, 6, 10, 15회 가정용 세탁기로 세탁한 후 ΔE 값을 측정하고 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 미처리 직물과 알칼리 처리한 직물의 경우 세탁횟수가 증가하면 염색된 염료가 탈착한다는 것을 거의 직선적으로 증가하는 ΔE 값을 통해서 알 수 있다. 그런데 키토산을 전처리한 경우 즉, 키토산처리 후 염색, 알칼리와 키토산 처리하여 염색, 매염제와 키토산 처리 후 염색, 알칼리, 매염제 및 키토산 처리 후 염색한 경우 PET 직물의 ΔE 값의 변화는 세탁을 3회까지 실시해도 ΔE 값의 변화가 없거나 아주 약간 감소하는 것을 확인할 수 있다. 또한 6회 세탁함에 따라 ΔE 값은 모두 2배 정도 상승하였으며 이후 10회, 15회 세탁에 의해서는 완만하게 ΔE 값이 상승하거나 변화가 없다. 일반적으로 ΔE 값의 변화는 색차를 의미하므로 L*(Whiteness), a*(Redness), b*(Yellowness) 값의 경우 세탁으로 인해 a*(Redness) 값 또는 b*(Yellowness) 값은 감소하였으나 L*(Whiteness) 값은 상승함에 따라 ΔE 값의 변화가 있었을 가능성을 배제할 수 없다. 이상의 결과로부터 소목으로 염색한 PET 직물의 세탁은 처음 3~5회 정도는 물세탁보다 드라이클리닝이 적절할 것으로 사료된다.

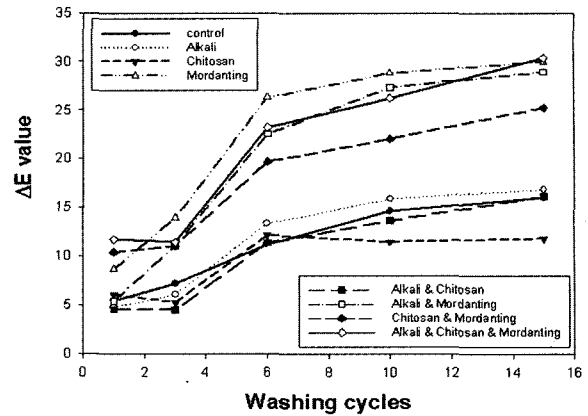


Fig. 5. ΔE change of PET fabrics laundering with water depends on washing cycles under the standard course at room temperature.

3.7.2 K/S에 의한 염색견뢰도 측정

알칼리 감량과 키토산가공에 의해 염색된 PET 직물의 세탁내구성 평가를 위해 1, 5, 10, 15회 반복 세탁을 한 다음 시료의 K/S 값을 측정하였다. 세탁 횟수에 따른 K/S 값의 변화를 Table 5에 나타내었다. 세탁횟수가 증가할수록 겉보기 염착량이 소량 감소하여 염료가 탈착되는 것으로 짐작되지만 감소량이 극히 작으며 이러한 현상은 알칼리나 키토산을 처리하거나 하지 않거나 상관없이 비슷한 현상을 나타내고 있다. 또한 알칼리 감량 후 키토산을 처리한 경우 처음 세탁 시 염착량이 약간 증가한 이유는 염색이 완료된 후에 염료입자가 섬유상에 잔존하거나 불용성의 물질로 변화되어 섬유상에서 염료분자가 응집되어 있다가 세척으로 기계적 힘에 의해 입자가 완화되고 또한 세척에 의해 염료분자의 용해가 쉬워지게 되면서 재염색 현상이 일어나 K/S 값이 증가한 것으로 추측된다. 따라서 세탁에 의한 내구성도 좋아진 것으로 예상된다. 그러나 세탁 횟수가 늘어날수록 PET 직물과 화학적 결합 메커니즘이 없는 키토산이 시료에서 탈락되어 키토산을 처리하지 않은 시료와 비슷한 양상을 나타

Table 5. Colorfastness change measured from K/S to laundering of PET fabrics

Washing cycles	Treatment conditions		
	Untreatment	Alkali	Alkali and Chitosan
0	14.59	14.03	14.03
1	14.17	14.31	14.08
5	13.39	13.26	13.18
10	11.77	11.55	11.65
15	10.6	10.6	10.28

내었다. 이는 키토산이 산수용액에서는 분자배열이 안정화되어있고 결합력도 강하지만 pH가 중성일 때는 불안정하기 때문에 염료와 탈리되어 직물로부터 탈락되었거나 세탁에 의한 기계적 힘의 작용 때문에 염료와의 결합이 직물조직 사이에서 더 이상 존재하지 못하게 되고 이러한 이유로 K/S 값이 감소한 것으로 추측된다.

4. 결 론

알칼리 감량한 PET 직물을 키토산 처리 한 후 알루미늄 매염을 하고 소목으로 염색하였을 때 직물의 표면변화를 관찰하고 소목에 의한 염색성 및 세탁내구성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PET 직물은 NaOH에 의한 알칼리 감량으로 표면에 크레이터가 생긴 것을 SEM 사진으로 확인할 수 있었으며 이것은 공기투과도 상승에 큰 영향을 주었으며, 알칼리 감량한 후 키토산을 부착시켜 매염, 염색한 직물의 공기투과도도 크게 감소하지 않았다.
2. 소목의 염색성 향상에 키토산과 알루미늄 매염제의 영향은 크지만 알칼리 감량에 의한 효과는 기대한 만큼 향상되지 않는다는 것을 알 수 있었다.
3. 키토산이나 매염제만으로 염색하였을 때 보다 키토산과 매염제를 모두 사용했을 때 염착량(K/S)이 높은 것으로 보아 PET 직물과 소목 염료와의 직접적인 물리화학적 결합보다 염료분자와 키토산 또는 염료분자와 매염제의 배위결합에 의해 염착량이 증가한 것을 예측할 수 있었다.
4. 세탁견뢰도 측정결과 키토산 처리한 직물은 3회 반복 세탁했을 때까지 ΔE 값이 변화가 없었고, K/S 값도 크게 감소하지 않은 것으로 보아 키토산이 염색내구성을 향상시키는 역할을 한 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 산업자원부의 신기술실용화 기술개발사업(과제번호:10023513)과 한국산업기술재단(KOTEF)의 지역혁신 인력양성사업의 지원을 받아 수행된 연구로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 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).
2. 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).
3. K. Koo, Y. M. Park, J. Y. Yu, J. H. Shin, B. S. Koo, and S. C. Yoo, Physicochemical Characterization of the PET Fabrics Treated with Chitosan After Exposure to O₂ Low Temperature Plasma(Especially by KES Evaluation), *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **17**(5), 26-36(2005).
4. K. KOO, W. S. LYOO, T. W. SON, and Y. M. PARK, Improvement of the Durability against High Humidity of PVA Iodine Polarizer Film by Low Temperature Plasma Treatment, *日本纖維機械學會*, **58**(9), 45-50(2005).
5. Y. M. Park. 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.