

알칼리 減量 PET의 코치닐 染色 (II)

- 色相, 洗濯堅牢度, 摩擦堅牢度, 摩擦帶電壓을 中心으로 -

金賢秀 · 全東源*

梨花女子大學校 衣類織物學科 碩士課程
梨花女子大學校 衣類織物學科 教授*

Cochineal natural dyeing of alkali-treated PET (II)

- Color, Washfastness, Abrasion Resistance,
Static Electricity Characteristics -

Kim, Hyun-Su · Jeon, Dong-Won*

Graduate student, Dept. of Clothing and Textiles, Ewha Womans University
Prof., Dept. of Clothing and Textiles, Ewha Womans University*

Abstract

It has been reported that natural dyeing is impossible without pre-treatment with metal mordanting agents. However, pre-treatment with chitosan, which has high affinity to natural dyes, could result in an excellent dyeing with various natural dyes. In this study, three treatment methods were employed;

- 1) Using PET without any pre-treatment (Method 1)
- 2) Using PET with chitosan acid solution pre-treatment (Method 2)
- 3) Using PET with chitosan pre-treatment and subsequent crosslinking using citric acid (Method 3)

Method 2 and 3 enhanced the Cochineal dyeability remarkably compared to Method 1. Washfastness was also enhanced, and moisture content, static property, abrasion resistance, and fabric hand changes were investigated.

Key Words : alkali treatment(알칼리 감량), polyester(폴리에스터),
cochineal(코치닐), fastness(견뢰도)

1. 서론

천연염색의 유용성은 이미 다양한 측면에서 검증되고 있다. 합성염료가 표출할 수 없는 자연친화적 색상과 편안함은 가장 큰 장점으로 인정되고 있다. 그러나 천연염료는 염료 자체가 다색성 복합염료이기 때문에 매염제의 선택에 따라서 고유한 색상이 발현되며 주로 천연섬유에서만 염색이 가능한 것으로 알려져 있다. 천연섬유 중에서도 단백질계 섬유에 속하고 있는 견과 양모는 거의 모든 천연염료와 염색이 용이하다. 특히 견의 경우는 섬유 자체의 손상이 우려되기는 하지만 염료의 염착력이 우수할 뿐만 아니라 염색견뢰도도 우수한 것으로 평가되고 있다. 그러나 면섬유에서는 견섬유 만큼 염색이 용이하지 않을 뿐만 아니라 염색견뢰도가 매우 낮게 유지되고 있다.

단백질계 천연섬유에서의 염색 우수성은 합성섬유인 나일론에서 그대로 나타나고 있다. 나일론은 합성섬유로서 수분율이 천연섬유에 비해서 현저히 낮을 뿐만 아니라 결정화도가 매우 높아 염색이 어려운 것으로 평가되고 있다. 그러나 예상과는 정반대로 대부분의 천연염료로 염색이 이루어지고 있다. 물론 견과는 서로 다른 패턴으로 염색이 이루어지고 있지만 질은 농도로 염색이 이루어지고 있음은 확실하다. 이는 천연염색의 적용범위를 넓혀줄 수 있는 가능성의 제시로 판단되며 염색의 이론적 접근을 가능하게 하고 있다. 견과 나일론이 전부 polypeptide계 섬유로서 분자구조 내에 $-NH_2$ 기와 $-COOH$ 기를 소량이나마 잔기로서 포함하고 있다는 사실을 감안할 때 천연염색에서도 피염색물의 화학적조성에 따라서 염착메커니즘이 좌우되고 있다는 사실이 확인되고 있다. 이러한 합성섬유에서의 천연염색은 이제까지 천연염색의 한계를 넘어서서 합성섬유의 염색에까지 영역을 확장시킬 수 있을 것으로 기대된다.

합성섬유의 염색에서 그 가능성 타진을 위해서는 가장 염색이 어려운 섬유에 대하여 천연염색

을 시도해 볼 필요가 있다. 합성섬유 중에서도 PET는 분자구조 내에 친수성기가 전무할 뿐만 아니라 결정화도가 너무 높아서 일반적인 염색이 불가능한 것으로 알려져 있다. PET의 경우는 고압염색법 등이 적용되고 있다. 만약 PET에 대하여 천연염색이 이루어질 수 있다면 일반적으로 염색이 어려운 소재들에 대해서도 천연염색이 용이해지리라 판단된다.

사전 연구 결과들에 의하면¹⁾ PET는 별도의 사전처리가 도입되지 않는 한 어떠한 천연염료로도 염색이 불가능한 것으로 보고되어 왔다. 그러나 염료와의 친화력이 매우 큰 키토산으로 사전처리하면 우수하게 염색이 이루어지며 견뢰도도 우수하다는 사실이 보고된 바 있다^{2) 3)}.

키토산은 분자구조 내에 $-NH_2$ 기를 다량 함유하고 있는 천연고분자 화합물로서 섬유나 직물의 가공분야에서 널리 사용되어왔다. 대표적인 경우는 양모의 방축가공, 항공방취가공 등이 제시될 수 있다. 본 연구자는 PET를 키토산으로 사전처리하여 코치닐을 비롯한 대부분의 천연염료로 염색이 가능하다는 사실을 보고한 바 있다^{4) 5)}. PET 섬유 표면에 키토산이 도포되면 키토산은 천연염료를 견고하게 다량 흡착함으로써 PET의 간접적인 염착효과가 촉진되는 것으로 판명되었다.

그러나 상기의 실험에서도 개선되어야할 문제점이 지적되고 있다. 키토산은 중성의 물에 불용이므로 pH4 이하의 산성용액으로 용해시켜서 직물에 도포시켜 건조시켜야만 한다. 그 결과 직물 표면에 부착되어 있는 키토산은 free $-NH_2$ 기 상태가 아니라 산성염의 상태를 유지하고 있으므로 세탁과정에서 물에 의하여 다시 용해되어 탈리될 가능성이 매우 크다.

직물표면에 부착되어 있는 키토산의 세탁내구성을 증진시키기 위한 여러 가지 방법이 제시⁶⁾되고 있다. 구체적인 방법으로는 중성의 물에 가용인 키토산의 산성염을 파괴시켜 다시 free $-NH_2$ 기 상태의 키토산으로 변형시키거나 epichlorohydrin

등의 가교제로 처리하여 물에 불용성인 3차원 가교 키토산으로 변환시키는 방법이 적용되고 있다.

물에 불용성인 키토산으로 변환시킴으로써 세탁내구성의 변화뿐만 아니라 부수적인 물리적/화학적 장단점들이 수반된다. 세탁내구성은 전반적으로 상승되며 수분율, 정전기 발생정도, 마찰견뢰도, 촉감 등이 변화된다. 본 연구에서는 아래와 같이 3가지 처리방법이 서로 비교되었다.

- 1)별도의 사전처리 없이 PET 원포를 사용하는 방법(방법 1이라 약칭함)
- 2)PET를 키토산 만으로 처리하거나(키토산 산성염이 도포 된 상태, 방법 2라 약칭함)
- 3)도포 된 키토산에 구연산을 이용하는 가교를 도입(방법 3이라 약칭함)

상기에 제시된 3가지 처리법에서는 코치닐의 염색성 향상과 함께 서로 다른 염색효과들이 확인되고 있다.

II. 실험

1. PET의 alkali 감량

PET 백색시험포(KS K 0905)를 30cm×30cm 크기로 절단하여 5%(w/w) 농도의 NaOH 수용액 속에서 75℃를 유지하면서 감량시켰다. 욕비는 1 : 50으로 고정하였으며 감량시간은 각각 3, 5, 6 시간 범위로 설정하여 3종류의 PET 감량포를 얻었다.

감량이 완결된 PET 시료는 탈이온수로 세척액의 액성이 중성이 될 때까지 충분히 세정하였다.

2. 염료

실험에 사용된 염료는 미광인터내셔널(주)에서 제조된 코치닐 추출분말을 사용하였다.

3. 시약

매염제로 SnCl₂·2H₂O, Alk(SO₄)₂·12H₂O, CuSO₄·5H₂O (Duksan Pure Chemical CO., LTD.)를 사용하였다. 키토산의 가교제로서는 구연산과 초산나트륨이 사용되었다.

실험에 사용된 키토산은 본 연구실에서 제조되었으며 분자량은 Mw 1,745,000, Pd 1.28의 특성을 가지며 탈아세틸화도는 93.19%로 측정되었다.

4. PET 시험포의 키토산 처리

1%(w/w) 농도의 초산수용액에 키토산을 용해시키고 12시간 교반시켜 1%(w/w) 농도의 키토산 초산수용액을 제조하였다. 시험포는 30×30cm의 크기로 준비하여 앞에서 제조된 키토산 초산수용액에 60시간 침지시킨 후 Mangle Roller(Typ-Nr, HVF 29092, Werner Mathis AG, Swiss)로 시료에 따라 압력과 속도를 조절하여 패딩시켰다. 다음 Tenter를 사용하여 120℃에서 60초 동안 curing시켰다.

5. 키토산으로 도포된 PET 시험포의 가교처리

탈이온수 20ℓ에 초산나트륨 8.5g, 구연산 17g을 용해시켜 가교처리 용액을 제조하였다. 이 용액 속에 키토산으로 도포된 PET 시험포를 넣고 60℃를 유지하면서 30분간 처리하였다. 가교가 완결된 PET 시료는 탈이온수로 충분히 세정하였다.

6. 매염

욕비 1 : 50(o.w.f)으로 조절된 탈이온수에 Sn, Al, Cu 매염제의 농도가 각각 2%, 5%, 2%(o.w.f)가 되도록 매염제를 가한 후 가열시켜 40℃에 도달되었을 때 시험포를 침지시켰다. 20분에 걸쳐서 가열시켜 60℃에 도달되면 이 시점에서 1시간 동안 매염 한 후 상온에서 서서히 냉각시켰다.

7. 염색

욕비 1 : 50(o.w.f)으로 조절된 탈이온수를 가열하여 40℃에 도달되면 염료를 5% 농도로 용해시킨 후 매염 처리한 시험포를 넣고, 30분에 걸쳐서 가열시켜 60℃에 도달되면 이 시점에서 1시간 동안 염색 한 후 상온에서 서서히 냉각시켰다. 염색된 시료는 탈이온수로 충분히 수세하여 건조시켰다.

8. 색차 측정

염색 시료의 색상변화를 알아보기 위하여 염색 후 Chroma Meter(MINOLTA, chroma meter CR-200b, Japan)를 이용하여 명도지수 L과 색좌표지수 a, b 값을 측정하였다. L, a, b 값으로 다음의 식으로 색차(ΔE)를 구하였다.

$$\Delta E = \sqrt{(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2}$$

9. 공기투과도 측정

FX 3300 Air Permeability Tester(Textest, Switzerland)를 사용하여, 125pa의 조건하에서 공기투과도를 측정하였다. 동일 염색포를 5회 측정하여 평균값을 구하였다.

10. 마찰대전압과 마찰견뢰도 측정

마찰대전압과 마찰견뢰도는 각각 Kanebo 식 마찰대전압 측정기와 Crock Meter(EHS 119, Korea)를 사용하여 측정하였다.

III. 실험결과 및 고찰

1. PET포의 알칼리 감량

PET포의 감량효과는 NaOH의 농도와 감량시간, 온도에 전적으로 의존하기 때문에 이들 조건을 적절히 설정함으로써 감량의 정도를 조절하는 것이 가능하다. 감량시간은 대체적으로 3~6 시간 범위가 가장 선호되고 있다. 6시간 이상의 감량에서는 촉감이 현저히 개선되기는 하지만 감량의 정도가 너무 커져서 흐느적거리는 물리적 특성이 나타나며 두께가 불균일해지는 단점 등이 지적되고 있다. 이러한 사실들을 감안하여 본 연구에서는 감량시간을 3~6 시간 범위로 설정하고 그 결과를 고찰하였다. 감량의 결과를 아래의 Table 1에 제시하였다.

예상하였던 대로 3시간 감량에서는 감량율이 12% 정도에 미치고 있어서 효과적인 감량이라고 보기 어렵다. 3시간 감량시료는 촉감을 측정하였을 때 촉감의 변화가 거의 감지되지 않고 있다. 5시간과 6시간 감량에서는 감량율이 25~35% 범위로 유지되고 있는데 매우 효과적인 감량이 이루어진 것으로 판단된다. 지금까지 알려진 바에

<Table 1> The effect of alkali-treatment of PET upon treatment time

Treatment time(hrs)	0	3	5	6
Weight reduction (%)	0	12.06	27.82	33.12
Maximum padding ratio of chitosan(%)	35.05	35.04	49.02	49.88

의하면 감량율이 대략 20~30% 범위에서 촉감을 비롯한 제반 물성이 가장 우수하다고 평가하고 있다.

감량효과를 판별할 수 있는 가시적이고 간단한 방법이 제시될 수 있는데 이는 수분에 대한 친화성 변화를 측정해 보는 것이다. PET는 결정화도가 매우 높고 극도의 소수성이 유지되기 때문에 물에 거의 적셔지지 않는다. PET포를 키토산 초산수용액으로 도포하는 경우에는 키토산 초산수용액의 점성도가 존재하지 않는다면 도포가 불가능한 것이 당연하다. 키토산 초산수용액은 물보다도 극성이 현저히 크기 때문에 비극성인 PET에 도포 될 가능성이 매우 낮다. 실제로 키토산의 농도가 매우 희박하여 점도가 낮거나 초산의 농도를 증가시키면(용액의 극성이 증가되면) 키토산은 PET포에 도포되지 않고 있으며 pick up율이 5% 이하로 낮게 유지된다. 이러한 이유로 인하여 본 연구에서는 키토산의 농도를 1% 정도까지 상승시켜서 키토산 초산수용액의 점도를 상승시켰다.

Table 1에는 감량율과 함께 별도로 PET포를 padding시킬 때 최대 pick up율을 제시하였다. PET포가 감량에 의하여 수분에 대한 친화성이 향상된다면 당연히 최대 pick up율도 상승될 것으로 예상된다. Table 1에서 최대 pick up율을 살펴보면 감량율 0%와 12.6%에서 최대 pick up율이 35%로서 동일하게 유지되고 있음을 볼 수 있다. 이는 3시간 감량에서 이루어지는 12% 정도의 감량으로는 PET의 물리적/화학적 특성변화에 거의 기여하지 못하고 있음을 직접적으로 증명하고 있는 것이다. 그러나 감량율이 증가하여 30% 부근에 도달되면 27.82%와 33.12% 감량율에서 최대 pick up율이 각각 49.02%와 49.88%에 도달되고 있다.

이러한 사실은 PET포의 감량에서는 감량율이 대략 30% 부근까지 접근되어야만 한다는 사실을 다시 한번 입증시켜주고 있는 것이다. 또 한가지 주목해야 할 사항은 감량율 27.82%와 33.12%에

서 최대 pick up율이 거의 동일하게 유지되고 있다는 사실이다. 이는 감량율이 대략 30%를 넘어 서게 되어도 감량의 효과가 거의 상승되지 않고 있다는 사실을 의미하는 것으로 판단된다. 감량 시간 5시간과 6시간 PET포는 감량이 보여줄 수 있는 여러 특성들을 보여줄 수 있을 것으로 기대된다.

2. PET포들의 공기투과도 변화

감량이 이루어지면 대략 2가지 현상에 기인하여 PET포의 특성이 변화하게 되는데 첫째는 분자쇄의 절단과정에서 -COOH기가 소량이나마 생성되어 화학적으로 영향을 미치게 될 것으로 예측된다. 두 번째는 감량과정이 절제되고 인위적으로 조절된 PET 고분자의 분자쇄 절단과정이라 할지라도 원하는 만큼 조절된 상태로 분자쇄의 절단은 진행될 수 없다. 그 결과 PET 섬유 구조가 불균일해지고 섬유표면과 내부에 pore의 형성이 유발되는데 이러한 특성들이 촉감이나 염색에 영향을 미치게 된다. PET포 상태에서 감량이 이루어지므로 PET 구성사간의 간격도 영향을 받게되며 두께도 얇아지게 되므로 공기투과도의 변화가 유발되리라 기대된다. 우선 키토산이 처리되지 않고 단순히 감량만 이루어진 PET 시료(방법 1)들을 살펴보면 미감량포에서 공기투과도가 18.57로 유지되었던 것이 3시간 감량에서 37.7로 상승되고 있다. 3시간 감량에서 감량율이 12.06%이었다는 점을 감안할 때 감량에 의하여 공기투과도가 상승되고 있음이 확실하다. 5시간 감량과 6시간 감량에서 감량율이 각각 27.82, 33.12라는 점과 공기투과도가 54.92, 62.85로 상승되고 있어서 공기투과도는 감량율에 의하여 지배되고 있음이 증명되고 있다. 감량에 의하여 PET포를 구성하는 구성사 간의 간격이 넓어지고 포의 두께가 얇아지기 때문으로 생각된다.

앞서 감량정도와 수분율간의 관계에서는 수분율의 증가가 단순히 감량율에 비례하지 않고 있음을 보았다. 수분율은 공기투과도 처럼 단순한 물리적 현상이 아니며 수분의 거동은 좀 더 복잡

<Table 2> The change of air permeability upon chitosan treatment methods of PET fabrics

	Method 1				Method 2				Method 3			
	Chitosan untreated				Chitosan treated				Chitosan+CH ₃ COONa +Citric Acid			
Time(hrs)*	0	3	5	6	0	3	5	6	0	3	5	6
sample1	17.1	33.3	52.3	62.2	16.9	51.8	86.1	112.0	17.1	43.0	81.1	116.0
sample2	18.5	36.8	58.4	58.6	20.9	45.9	83.4	115.0	18.5	49.8	85.8	117.0
sample3	20.2	39.5	55.2	61.5	21.1	55.4	99.1	113.0	17.0	46.3	89.1	112.0
sample4	18.5	41.2	53.8	69.1	17.9	54.2	95.9	116.0	17.2	47.4	88.5	116.0
Average	18.57	37.70	54.92	62.85	19.2	52.57	91.12	114.0	17.45	46.62	86.12	115.25

* Alkali treatment time

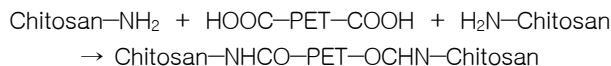
한 화학적 현상까지 관여되고 있음을 의미하는 것으로 볼 수 있다.

다음은 감량된 PET포들이 키토산 만으로 처리 되었을 때(방법 2)의 공기투과도 변화를 살펴보기로 한다. 방법 2에 의하여 감량된 PET포 위에 부착되어 있는 키토산의 형태는 free -NH₂기 상태가 아니라 산성염의 상태를 유지하고 있으므로 이를 감안하여야만 한다. 미감량 포에서는 키토산 처리가 이루어지지 않았을 때와 차이가 거의 없어 키토산 처리효과가 나타나지 않는 것으로 평가된다. 이는 감량이 이루어지지 않는 경우는 PET 포가 워낙 두꺼울 뿐만 아니라 키토산이 부착된다 할지라도 고도의 소수성인 PET 구성사에 대하여 영향을 미치지 못하기 때문으로 생각된다.

그러나 감량시간이 3시간을 초과하는 경우에는 키토산의 처리효과가 현저히 나타나고 있다. 감량시간 3시간, 5시간, 6시간에서 공기투과도는 각각 52.57, 91.92, 114.0으로 급격히 증가되고 있다. 감량을 증가에 따른 공기투과도의 상승은 키토산 미처리 포에서와 마찬가지로 일차적으로

는 PET포의 두께가 얇아지는 것도 주원인이 될 수 있을 것이다. 그러나 키토산 미처리 포와 키토산 처리포에서 감량율의 증가에 따른 공기투과도의 증가정도는 큰 차이를 보이고 있음을 알 수 있다. 키토산으로 처리되는 경우 감량을 증가에 따른 공기투과도의 급격한 증가현상은 PET 구성사와 키토산 간의 결합력이 증가되어가고 있음을 의미한다.

알칼리 감량포는 알칼리에 의해서 PET가 가수분해되면서 chitosan과 물리적 또는 화학적으로 결합이 가능한 -COOH기가 다수 생성되므로 chitosan과 PET간의 결합이 촉진될 수 있다. -COOH기는 chitosan의 -NH₂기와 화학결합을 형성시킬 수 있기 때문에 PET포 위에 chitosan의 부착이 견고해 질 수 있다. 뿐만 아니라 아래에 제시되는 화학반응식에 의거하여 -COOH기가 chitosan의 서로 다른 분자쇄에 존재하는 -NH₂기에 작용하여 가교가 유발될 수 있기 때문에 PET포에 부착된 chitosan은 불용화 되어 물에 대한 내구성이 일층 증진될 수 있다.



결과적으로 감량율이 증가되면 PET 구성사가 친수화 되면서 키토산 초산수용액과의 결합력이 강해지고 키토산이 건조되는 과정에서 구성사에 대한 키토산에 의한 코팅효과가 증가되기 때문으로 판단된다. 고점성도의 키토산이 PET포 위에 도포되고 있음에도 불구하고 공기투과도가 오히려 상승되고 있다는 사실은 매우 바람직한 현상으로 받아들여지고 있다. 특히 감량시간 5시간, 6시간에서는 키토산 미처리 포에 비해서 공기투과도가 거의 100% 정도 상승되고 있음을 볼 수 있다.

다음은 키토산 처리 후 구연산으로 키토산을 가교시킨 경우(방법 3)를 살펴보기로 한다. 키토산을 구연산으로 처리하는 경우에는 3염기 산인 구연산에 의하여 키토산 분자쇄들 간에 가교가 촉진되어 키토산이 불용화되는 것으로 알려져 있다. 구연산에 의하여 키토산이 가교되면 중성의 물에 대하여 불용성이 부여되므로 키토산 입자 또는 직물 표면에 도포되어 있는 키토산을 불용화 시키는데 흔히 적용되고 있는 방법이다.

방법 3에서는 기대하였던 바와 달리 구연산 처리효과가 크게 나타나지 않고 있으며 앞서 방법 2에서와 거의 동일하거나 오히려 약간 공기투과도가 저하되는 듯한 결과를 보여주고 있다. 단순히 공기투과도의 변화만으로 볼 때에는 키토산만으로 처리하였을 때와 거의 동일하므로 감량된 PET포의 표면에 부착되어 있는 키토산의 형태가 서로 동일한 것처럼 보인다. 그러나 가교처리 과정을 고려할 때 키토산만으로 처리하였을 때와 동일한 형태의 키토산이 PET포 위에 존재할 가능성은 희박하다. 추측하건데 이러한 결과는 이미 방법 2에서 PET포 위에 도포되어 있는 키토산 성분이 curing 과정에서 PET 분자쇄와 매우 강한 결합을 형성하였을 가능성을 암시하고 있는 것으로 볼 수 있다.

3. PET포들의 코치닐 염색결과

본 연구에서는 감량과 함께 키토산만으로 처리되

는 방법 2와 방법 3에 의하여 키토산의 가교가 도입되므로 염색에 의한 색상의 차이가 기대되고 있다. Table 3에 PET 감량포들의 코치닐 염색결과를 정리하였다.

PET포의 감량처리와 키토산 처리효과가 확인되고 있다. 우선 키토산 처리가 이루어지지 않은 경우를 살펴보면 Sn 매염을 제외하고는 거의 염색이 이루어지지 않고 있다. 감량처리에 관계없이 Al, Cu 매염에서 염색이 이루어지지 않고 있어서 PET포의 알칼리감량은 코치닐의 염색에 거의 영향을 미치지 못하고 있음이 증명된다. 앞서 서론에서 가정하였을 때는 PET는 알칼리감량에 의하여 분자쇄가 절단되면서 -COOH기가 생성되는데 이로 인하여 코치닐 염료의 염착이 조금이나마 증진될 것으로 기대되었다.

그러나 Table 3의 결과를 살펴보면 감량율에 관계없이 Sn 매염을 제외하고는 염색이 거의 이루어지지 않고 있음을 볼 수 있다. 이는 감량으로부터 PET의 분자구조 내에 생성되는 -COOH기가 코치닐의 염착에 거의 기여하지 못하고 있다는 사실을 증명하는 것이다. 코치닐의 분자구조를 살펴볼 때 가장 중요한 작용기로서 -COOH기와 -OH기를 꼽을 수 있는데 2종류의 작용기 전부 PET 분자구조 내에 형성된 -COOH기와 친화성이 큰 것으로 기대되지 않는다는 점도 염착율의 상승에 기여하지 못하게 되는 것으로 예측케 한다. 단 미감량의 PET포에서 Sn 매염의 경우 ΔE 값이 12~18 범위로 유지되고 있다는 사실은 의외로 받아들여지고 있다. 미감량의 경우 ΔE 값이 12.8이나 감량이 이루어지면 ΔE 값이 16~18 범위로 상승되고 있어 감량효과가 나타나고 있다. Sn 매염의 경우는 육안으로 관찰하여도 연분홍색으로 우수한 염착이 이루어지고 있음이 확인되고 있다. Sn 매염에서의 이러한 특이한 현상은 차후 연구에서 별도로 다루어져야 할 것이다.

다음은 키토산 처리가 이루어진 경우(방법 1)를 살펴보기로 한다. 전반적인 경향은 ΔE 값이 급격히 상승하고 있다는 점이다. 감량 여부에 관계없

<Table 3> Color change upon chitosan treatment methods of PET fabrics

Time(hrs)*	Mordants	Method 1				Method 2				Method 3			
		L*	a*	b*	ΔE	L*	a*	b*	ΔE	L*	a*	b*	ΔE
0	Non	88.85	1.42	0.80	0	55.43	22.68	7.57	37.8	57.58	22.73	8.56	36.3
	Al	86.41	1.53	0.93	0.5	58.21	18.63	-2.41	32.8	60.58	20.18	5.97	32.0
	Sn	79.47	12.44	0.81	12.8	76.76	17.63	1.07	18.6	75.75	18.64	0.33	20.0
	Cu	85.57	1.96	0.90	0.7	50.61	17.72	-1.12	39.0	55.77	15.04	-1.51	33.2
3	Non	85.10	2.12	0.81	1.1	57.15	23.34	8.03	36.9	59.18	21.33	7.35	34.0
	Al	84.71	3.14	1.09	2.1	56.31	18.23	-2.48	34.2	60.34	21.57	7.05	33.2
	Sn	76.92	16.35	1.38	17.5	76.71	17.28	1.11	18.4	75.80	18.10	0.39	19.5
	Cu	84.66	2.63	1.04	1.8	50.25	19.51	0.28	40.0	56.76	16.08	-0.17	32.7
5	Non	84.92	2.47	0.82	1.6	55.61	23.59	8.35	38.3	54.15	23.45	8.75	39.5
	Al	83.98	3.90	0.95	3.2	62.42	15.37	-2.58	27.6	61.67	23.49	6.47	31.4
	Sn	76.91	15.37	0.23	16.6	76.22	17.38	0.56	18.7	76.23	17.54	0.81	18.8
	Cu	84.03	0.30	1.43	2.8	49.53	19.41	0.46	40.6	54.19	16.65	-0.20	35.2
6	Non	83.40	2.94	1.20	3.0	50.99	24.33	8.82	42.6	56.26	21.29	6.96	36.3
	Al	84.38	3.15	1.00	2.3	59.80	16.50	-1.88	30.3	63.99	17.54	4.79	27.5
	Sn	76.52	16.24	1.12	17.6	77.70	15.38	1.07	16.2	76.02	17.52	1.37	18.9
	Cu	83.61	3.18	1.80	2.9	51.25	19.45	0.54	39.1	57.36	16.50	-0.91	32.4

* Alkali treatment time

이 ΔE 값이 37~42 범위로 크게 상승되고 있다. 육안으로 관찰할 때 짙은 색상이 발현되고 있다. 미감량, 키토산 미처리에서 ΔE 값이 0이었으나 미감량, 키토산 처리의 경우 ΔE 값이 37.8까지 상승하고 있다. 미감량, 키토산 미처리에서 염색이 전혀 이루어지지 않다가 미감량, 키토산 처리에서 ΔE 값이 이렇게 현저하게 상승되는 이유는 코치닐 염료가 PET포 위에 도포된 키토산 성분에 염착하기 때문이다. 키토산 분자구조 내에 존재하는 $-NH_2$ 기는 코치닐의 $-COOH$ 기와 반응성이 높을 것으로 예상된다. PET포 위에 도포된 키토산의 상태가 free $-NH_2$ 기 상태가 아니라 $-NH_3^+$ 상태라 할지라도 크게 영향을 받지 않고 코치닐과 반응하고 있다. Sn 매염의 경우에는 키토산 처리에도 불구하고 여타의 매염처리에서와 달리 ΔE 값이 크게 상승되지 않고 있는데 이는 예상되지 않았던 결과이다. Sn 매염에서의 이러한 현상은 Sn 매염에서는 매염의 특수성으로 인하여 도포된 키토산에 코치닐 염료가 거의 염착되지 않고 있음을 의미하는 것이다.

구연산으로 가교가 이루어진 경우(방법 3)를 살펴보면 키토산만으로 처리되었을 때와 차이를 보여주지 않고 있다. 키토산은 가교가 이루어지는 경우 일반적으로 $-NH_2$ 기의 함량이 감소되므로 염료와의 친화력도 감소될 것으로 예상되었으나 염착력의 저하가 거의 수반되지 않고 있다. 그러나 PET포 위에 도포되어 있는 키토산의 형태가 변화되므로 여타의 물리적 특성은 변화될 것으로 기대된다.

4. 코치닐로 염색된 알칼리 감량 PET의 세탁견뢰도

염색된 PET포들의 세탁견뢰도를 Table 4에 제시하였다.

Table 4의 결과적 수치만을 본다면 키토산 미처리포에서 세탁견뢰도 등급이 주로 5등급으로 나타나고 있기 때문에 가장 우수한 것처럼 보인

다. 그러나 키토산 미처리포들은 거의 염색이 이루어진 상태가 아니기 때문에 세탁견뢰도가 높다 할지라도 의미가 없는 것으로 평가된다. 반면 정상적인 염색이 이루어진 Sn 매염에서 견뢰도가 5등급으로 측정되고 있어 견뢰도 측면에서 바람직한 것으로 평가된다. 키토산만으로 처리된 방법 2에서도 견뢰도가 대부분 5등급으로 유지되고 있다.

키토산만으로 처리되는 경우 PET포 위에 도포된 키토산의 형태가 산성염이므로 세탁내구성이 낮아질 것으로 예측되었다. 그러나 세탁견뢰도가 5등급으로 나타나고 있다는 사실은 키토산 사용에서 우려되었던 내구성 측면에서 매우 바람직한 결과로 평가된다.

이렇게 내구성이 향상되는 이유로서 여러 가지 원인이 제시될 수 있겠으나 PET포에 키토산을 도포한 후 120°C에서 60초 동안 curing시킬 때 키토산 성분과 PET 간에 결합력이 형성됨과 동시에 키토산 자체가 불용화되는 결과로 예측된다.

5. 코치닐로 염색된 알칼리 감량 PET의 마찰견뢰도

염색된 PET포들의 마찰견뢰도를 Table 5에 제시하였다. 마찰견뢰도의 측정에서는 건마찰견뢰도와 습마찰견뢰도를 별도로 구분하여 측정하였다. 세탁견뢰도에서와 마찬가지로 방법 1에서 가장 높은 견뢰도 등급을 보여주고 있는데 이는 염착이 원활치 않기 때문에 나타나는 결과로 해석된다.

전반적인 경향으로 볼 때 건마찰견뢰도 보다는 습마찰견뢰도가 1등급 정도 저하되고 있다.

키토산만으로 처리된 방법 2에서는 건마찰견뢰도가 3~5 등급, 습마찰견뢰도가 1~4 등급 범위로 유지되고 있다. 방법 2에서 알칼리 감량과 관련된 특이한 현상이 발견되고 있는데 매염이 이루어지지 않는 경우 감량율이 상승되어 갈수록 견뢰도가 저하되고 있다는 점이다.

5시간, 6시간 감량에서는 견뢰도가 1~2 등급

<Table 4> Washfastness of Cochineal dyed alkali-treated PET

Time(hrs)*	Mordants	Chitosan untreated						Chitosan treated						Chitosan+CH ₃ COONa +Citric Acid					
		Acetate	Cotton	Nylon	PET	Acryl	Wool	Acetate	Cotton	Nylon	PET	Acryl	Wool	Acetate	Cotton	Nylon	PET	Acryl	Wool
0	non	5	5	5	5	5	5	5	4	5	5	5	5	5	4-5	5	5	5	5
	Al	5	5	5	5	5	5	5	4-5	5	5	5	5	5	4-5	5	5	5	5
	Sn	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4-5	5	5	5	5
	Cu	5	5	5	5	5	5	5	3-4	4-5	5	5	5	5	4-5	5	5	5	5
3	non	5	5	5	5	5	5	5	4	5	5	5	5	5	4-5	5	5	5	5
	Al	5	5	5	5	5	5	5	4-5	5	5	5	5	5	4-5	5	5	5	5
	Sn	5	5	5	5	5	5	5	4-5	5	5	5	5	5	4-5	5	5	5	5
	Cu	5	5	5	5	5	5	5	3-4	4-5	5	5	5	5	4	4-5	5	5	5
5	non	5	5	5	5	5	5	5	4-5	5	5	5	5	5	4	4-5	5	5	5
	Al	5	5	5	5	5	5	5	4-5	5	5	5	5	5	3-4	4-5	5	5	5
	Sn	5	5	4-5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4-5	5	5	5	5
	Cu	5	5	4-5	5	5	5	5	4-5	5	5	5	5	5	4-5	5	5	5	5
6	non	5	5	5	5	5	5	5	4	5	5	5	5	4-5	3-4	4-5	4-5	4-5	5
	Al	5	5	5	5	5	5	5	4-5	5	5	5	5	4-5	3-4	5	5	5	5
	Sn	5	4-5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4-5	5	5	5	5
	Cu	5	5	5	5	5	5	5	4	5	5	5	5	5	4	5	5	5	5

* Alkali treatment time

<Table 5> Abrasion resistance of Cochineal dyed alkali-treated PET

Time(hrs)*	Mordant	Method 1		Method 2		Method 3	
		Chitosan untreated		Chitosan treated		Chitosan +CH ₃ COONa +Citric Acid	
		dry	wet	dry	wet	dry	wet
0	Non	5	4-5	4-5	3-4	4-5	3
	Al	5	4-5	4	3	4-5	3-4
	Sn	4-5	4	4-5	3-4	4-5	3-4
	Cu	5	4	4	3-4	4-5	3
3	Non	5	4-5	3-4	3	3-4	1-2
	Al	5	4-5	3-4	2-3	3	2-3
	Sn	4-5	4	4-5	4	4-5	4
	Cu	5	4-5	3	2-3	4	2-3
5	Non	5	4-5	2	2	2	1-2
	Al	5	4-5	3-4	2	2-3	1-2
	Sn	4-5	4	4-5	3-4	4-5	3-4
	Cu	5	4-5	3	1-2	3-4	2
6	Non	5	4-5	2	1-2	2-3	1-2
	Al	5	4-5	2-3	1-2	2	1-2
	Sn	4-5	4	4-5	4	4-5	4
	Cu	5	4-5	2	1-2	2-3	2

* Alkali treatment time

까지 저하되고 있음을 볼 수 있다. 감량이 진행되어 갈수록 PET의 분자구조 내부에 -COOH기가 생성되므로 키토산과의 결합력이 상승되며 키토산과 코치닐 염료간의 염착이 증진될 것으로 예상되었으나 정반대의 결과가 나타나고 있다. 이는 매염이 도입되지 않음으로써 염료, 금속이온, 키토산간의 불용성 복합체가 형성되고 있지 않음을 암시하고 있는 것이다.

감량의 결과 PET포의 표면특성이 변화되고 있다는 점도 하나의 원인으로 작용할 수 있다. 그러

나 매염이 도입되면 매염제의 종류에 따라서 차이가 있기는 하지만 대체적으로 건마찰견뢰도가 3~5 등급 범위가 유지되고 있다. Sn 매염은 견뢰도가 가장 우수한 것으로 나타나고 있다.

구연산에 의하여 가교가 도입된 방법 3의 경우도 방법 2와 비교할 때 큰 차이가 발견되지 않고 있다. 다만 건마찰견뢰도가 극미량 상승되고 있는 것처럼 보이거나 큰 의미가 부여되지는 않는 것처럼 보인다. 이는 키토산 만으로 처리된 방법 2와 키토산에 가교가 도입된 방법 3에서 키토산의

물리적/화학적 특성이 거의 유사하다는 사실을 알려주고 있는 것이다. 키토산 만으로 처리하였을 때와 비교하여 구연산 가교에 의하여 세탁견뢰도, 마찰견뢰도 등이 크게 상승되지 않고 있다는 사실은 키토산 만으로 처리하여도 PET 표면에 부착된 키토산 성분이 안전한 상태로 유지되고 있음을 의미하는 것이다. 지금까지 다수의 연구자들에 의해서 키토산이 산성성분 상태로 직물 표면에 도포 되어 있을 때의 견뢰도에 대한 우려성이 제기되어 왔던 것이 사실이다. 그러나 상기의 결과들을 종합해 볼 때 도포 된 키토산의 산성염 상태에 가교를 도입시켜 불용화 시켜도 내구성 증진에 크게 기여할 수 없다는 사실이 증명되고 있다.

6. 코치닐로 염색된 알칼리 감량 PET의 마찰대전압

PET는 수분율이 거의 0%에 도달되고 있기 때문에 모든 섬유 중에서 정전기의 발생이 가장 큰 것으로 알려져 왔다. PET 섬유에서 정전기 발생의 억제는 가공분야에서 가장 중요한 주제로 취급되고 있다. 알칼리 감량가공은 일차적으로 촉감의 개선이 가장 큰 목적이지만 PET 분자쇄를 절단시킴으로써 분자량의 변화와 함께 극미량 이나 수분율을 변화시키려는 의도도 포함되어 있다. 본 연구에서는 키토산 처리된 PET포의 염색과 함께 변화되는 마찰대전압을 살펴보았다. Table 6에 마찰대전압 측정결과를 제시하였다.

<Table 6> Static electricity of Cochineal dyed alkali-treated PET

Time(hrs)*	Mordant	Method 1	Method 2	Method 3
		Chitosan untreated	Chitosan treated	Chitosan+CH ₃ COONa +Citric Acid
		Average	Average	Average
0	Non	-17.70	-18.50	-22.75
	Al	-20.10	-21.80	-10.50
	Sn	-20.50	-21.90	-10.95
	Cu	-20.20	-21.50	-10.60
3	Non	-21.55	-7.90	-24.70
	Al	-20.10	-21.10	-15.50
	Sn	-20.15	-23.35	-16.45
	Cu	-20.00	-20.30	-16.00
5	Non	-22.75	-14.55	-18.80
	Al	-22.10	-22.00	-14.50
	Sn	-22.45	-22.45	-12.25
	Cu	-22.35	-22.10	-14.60
6	Non	-21.60	-18.15	-24.50
	Al	-21.00	-20.00	-13.90
	Sn	-20.00	-24.50	-13.75
	Cu	-21.10	-22.20	-15.50

* Alkali treatment time

마찰대전압에서는 방법 1, 방법 2, 방법 3간에 큰 차이를 보여주고 있다. 이는 PET포에 부착되어 있는 키토산의 상태 차이에서 기인되는 것으로 짐작된다. 앞서 색상, 세탁견뢰도, 마찰견뢰도 등에서는 방법 1, 방법 2, 방법 3간에 큰 차이가 발견되지 않은 바 있으나 마찰대전압에서 큰 차이가 발견되고 있어 키토산의 처리방법이 차별화되고 있다.

방법 1에서는 PET의 알칼리 감량이나 매염의 여부, 매염제의 종류변화 등이 마찰대전압의 변화에 아무런 영향을 미치지 않고 있다. 매염이 도입되지 않고 염색되는 경우 감량율이 증가될수록 마찰대전압이 조금 증가되는 경향을 보여주고 있다. 방법 1에서는 염색이 거의 이루어지지 않았다는 점을 감안하여 해석이 이루어져야만 할 것이다.

키토산 만으로 처리된 방법 2에서는 상황이 변화되고 있다. 매염이 도입되어 염색된 경우는 방법 1에서와 완벽히 일치하고 있으나 무매염의 경우는 마찰대전압이 현저히 저하되고 있다. 무매염의 경우는 PET포 위에 금속이온이 전혀 도입되지 않았다는 점을 감안할 때 단순히 도포된 키토산의 영향만을 받으면서 염색이 이루어지는데 도포된 키토산은 마찰대전압을 현저히 저하시키고 있는 것으로 결론지어진다. 방법 2에서 매염이 도입되면서 마찰대전압이 상승되고 있는 이유는 매염제로 도입된 금속이온의 영향으로 판단된다.

키토산에 가교가 도입된 방법 3에서는 예상되었던 가교에 의한 키토산의 구조변화를 확인시켜 주고 있다. 방법 3에서는 방법 2에서와 정반대의 결과를 보여주고 있다. 즉 매염이 도입되지 않는 경우보다 매염이 도입되는 경우 마찰대전압이 급격히 저하되고 있음을 볼 수 있다. 그러나 매염이 도입되는 경우 PET포의 감량은 마찰대전압의 저하에 결정적인 영향을 미치지 못하고 있으며 오히려 미감량포에서 제일 낮은 값이 발견되고 있다.

다양한 색상의 발현을 위하여 매염이 요구되고 있다는 사실을 감안할 때 단순히 키토산 만으로 처리하는 방법 2보다는 키토산에 가교를 도입시키는 방법 3이 더욱 바람직한 방법인 것으로 결론지어진다.

IV. 결 론

합성섬유로서 천연염색이 불가능한 것으로 알려져 있는 PET의 염색 가능성을 타진하였다.

PET는 염료와 결합할 수 있는 친수성 작용기가 전무하며 결정성이 너무 높기 때문에 합성염료로도 염색이 어려운 것으로 알려져 있다. PET의 염색에서는 이러한 문제점을 해결하기 위하여 고압염색법 등이 적용되고 있다. 본 연구에서는 PET의 천연염색 가능성을 타진하기 위하여 PET포에 대하여 몇 가지 사전처리 과정을 도입하였다. PET의 분자쇄를 절단하고 결정화도를 저하시키기 위하여 알칼리 감량처리를 적용하였다. 감량이 이루어진 PET포를 키토산으로 사전처리하여 천연염료인 코치닐의 염착성 향상을 시도하였다. 키토산의 처리에서는 키토산 산성염에 대한 세탁내구성 향상을 위하여 구연산을 사용하여 가교를 도입시켰다. 실험으로부터 얻어진 결과를 정리하면 아래와 같다.

1. PET의 감량율은 3시간에서 12%, 5시간과 6시간 감량에서는 감량율이 25~35% 범위로 유지되고 있어 매우 효과적인 감량이 이루어지고 있다.
2. 감량된 PET포를 키토산 초산수용액으로 padding시킬 때 최대 pick up율은 감량 정도에 따라서 변화되고 있다. 감량율 0%와 12.6%에서는 최대 pick up율이 35%로서 동일하게 유지되고 있다. 그러나 감량율이 증가되어 30% 부근에 도달되면 27.82%와 33.12% 감량율에서 최대 pick up율이 각각 49.02%와 49.88%에 도달되고 있다.

3. 알칼리 감량포를 키토산으로 처리하는 경우 감량시간이 3시간을 초과하는 경우에는 키토산의 처리효과가 현저히 나타나고 있다. 감량시간 3시간, 5시간, 6시간에서 공기투과도는 각각 52.57, 91.92, 114.0으로 급격히 증가되고 있다. 키토산으로 처리되는 경우 감량을 증가에 따른 공기투과도의 급격한 증가현상은 PET 구성사와 키토산 간의 결합력이 증가되어가고 있음을 의미한다.

4. 키토산 처리가 이루어지면 염색물의 ΔE 값이 급격히 상승되어 감량 여부에 관계없이 ΔE 값이 37~42 범위로 높게 유지된다. 육안으로 관찰할 때 짙은 색상이 발현되고 있다.

구연산으로 키토산 성분에 가교가 도입되어도 키토산 만으로 처리되었을 때와 비교할 때 차이를 보여주지 않는다.

5. 키토산 만으로 처리되는 경우 PET포 위에 도포된 키토산의 형태가 산성염이므로 세탁내구성이 낮아질 것으로 예측되었다. 그러나 세탁견뢰도가 5등급으로 나타나고 있다는 사실은 키토산 사용에서 우려되었던 내구성 측면에서 매우 바람직한 결과로 평가된다.

6. 키토산 만으로 처리되는 경우 건마찰견뢰도가 3~5 등급, 습마찰견뢰도가 1~4 등급 범위로 유지되고 있다. 구연산에 의하여 가교가 도입된 방법 3의 경우도 방법 2와 비교할 때 큰 차이가 발견되지 않는다.

7. 키토산 만으로 처리되는 경우는 무매염에서 마찰대전압이 현저히 저하되고 있다. 이는 도포된 키토산은 마찰대전압을 현저히 저하시키고 있는 것으로 결론지어진다.

구연산으로 키토산에 가교가 도입되는 경우는 매염이 도입되지 않는 경우보다 매염이 도입되는 경우 마찰대전압이 급격히 저하되고 있다. 이러한 사실을 감안 할 때 매염이 요구되는 경우는 단순히 키토산 만으로 처리하는 방법보다는 키토산에 가교를 도입시키는 방법이 더욱 바람직하다.

참고문헌

- 1) 전동원(2003). “키토산으로 처리된 알칼리 감량 PET의 코치닐 천연염색”, *이화여자대학교 인간생활연구소 논집* 2호, 65-76.
- 2) 이동민, 전동원, 김종준 (2005). “코치닐 염색에서 키토산 처리방법의 변화가 면, 나일론, PET의 염색에 미치는 영향(Ⅰ) -색상과 공기투과도 특성에 관하여-”, *패션비즈니스학회지*, 9(2), 57-70.
- 3) 이동민, 전동원, 김종준 (2005). “코치닐 염색에서 키토산 처리방법의 변화가 면, 나일론, PET의 염색에 미치는 영향(Ⅱ) -세척에 의한 색상변화, 세척견뢰도와 마찰견뢰도 특성에 관하여-”, *패션비즈니스학회지*, 9(2), 71-83.
- 4) 홍신지, 최인려, 전동원, 김종준 (2005). “면과 나일론 직물의 오배자 염색 시 키토산 처리와 매염이 색상에 미치는 영향”, *복식문화연구*, 13(3), 380-390.
- 5) 홍신지, 전동원, 김종준, 전지혜 (2005). “면과 나일론 직물의 오배자 염색 시 키토산 처리와 매염이 공기투과도, 견뢰도, 및 향균성에 미치는 영향”, *복식문화연구*, 13(4), 540-549.
- 6) 광정기, 김종준, 전동원 (2005). “Chitosan-Polyurethane 혼합용액으로 처리된 직물의 태 연구 -Epichlorohydrin에 의한 가교가 도입되는 경우-”, *한국의류산업학회지*, 7(4), 445-451.

(2005년 6월 15일 접수, 2005년 8월 10일 채택)