분산염료/산성염료에 의한 PTT(polytrimethylene terephthalate)/견 교직물의 염색에 관한 연구

성우경

경일대학교 공과대학 섬유패션학과

A Study on the Dyeing of PTT(polytrimethylene terephthalate)/Silk Mixture Fabrics with Disperse Dyes/Acid Dyes

Woo Kyung Sung

Dept. of Textile and Fashion technology, College of Eng., Kyungil University, Kyungsan, Korea

Abstract : The dyeing of poly(trimethylene terephthalate)(PTT)/silk mixture fabrics can be accomplished by a two bath dyeing method with separate application of the disperse dyes on the PTT, reduction cleaning of the stained silk and then dyeing the silk with the acid dyes, or by one bath dyeing method with mixed dye ranges, possibly followed by a cleaning treatment. The two bath dyeing method has the advantage of better results with respect to dry cleaning fastness properties thanks to the possibility of an intermediate reduction clear. On the other hand, as compared with the two bath dyeing method, one bath dyeing method with a mixed dye range permits rapid and more reproducible dyeing, without the risk of great difference with respect to the shade of the strike on both substrates as well as savings of time, energy and water usage. This study was carried out to investigate dyeing characteristics of PTT/silk mixture fabrics with disperse dyes/acid dyes by one bath dyeing method in comparison with two bath dyeing method in the interests for rationalization of the dyeing process.

Key words: poly(trimethylene terephthalate)(PTT)/silk mixture fabrics, disperse dyes, acid dyes, one bath dyeing method, two bath dyeing method

1. 서 론

Poly(trimethylene terephthalate)(PTT)는 영국 Calico Printing Ink의 (Whinfield & Dicson, 1941)에 의하여 처음으로 합성된 것으로, PTT섬유는 terephthalic acid(TPA) 또는 dimethyl terephthalate(DMT)와 1,3-propanediol(PDO)의 축중합물로서 poly(ethylene terephthalate)(PET)와 중합방법 뿐 아니라, 방사방법이 유사하여 기존의 PET설비를 약간만 개조시킨다면, 생산가능 한 장점을 갖고 있다.

현재까지 폴리에스테르 섬유 중에서 가장 많이 사용되는 PET섬유는 기계적, 열적, 내약품성 등의 성질이 우수하여 의류용 섬유로 널리 적용되어 왔으나, 신축성, 제전성, 촉감, 염색성 등의 면에서 문제점이 지적되고 있다. 따라서 이러한 단점을 상당부분 보완한 PTT섬유는 메틸렌기가 3차원적 스프링구조를 취하는 zigzag형태의 결정구조로 인하여 변형에 대한 우수한 원상회복력과 높은 신축성을 나타낼 뿐 만 아니라, 상업

에서도 높은 염색성을 나타내어 염색공정에 따른 에너지 절감 효과를 기대할 수 있다. 그러나 PTT섬유의 장점에도 불구하고 단량체인 PDO의 가격이 \$10/lb 정도로 매우 높은 관계로 주목을 받지 못하다가 1995년 미국의 Shell사가 저가의 PDO의 개발에 성공함으로써 PTT섬유의 상업화에 크게 기여를 하였다(Chuah, 1996; Brown, & Chuah, 1997). 이처럼 본격적인 PTT섬유의 제품화 개발은 미국의 Shell사에 의하여 시작됐으나 이를 세계 최초로 상업화한 것은 한국기업으로 Huvis사의 전신인 SK케미칼이 Shell사와 2년에 걸친 공동연구를 통해 세계 최초로 “EPSOL”이라는 상품명으로 상업화에 성공하였다(한국경제신문, 1999).

견은 고급 의류용 섬유로서 독특한 태, 우아한 광택, 흡습성, 보온성 등이 양호하여 옛부터 각광을 받아 왔으나 고가일 뿐 아니라, 방추성, 세탁성, 황갈성 등의 결점으로 인하여 제품의 시장성은 항상 제한되는 경향이 있다. 반면에 합성섬유는 가격이 저렴하고, 실용성이 우수하여 제품의 시장성은 풍부하지만, 보온성, 흡습성 등은 부족하여 제품의 고급화에는 한계가 있다. 따라서 견과 합성섬유가 가지고 있는 부족한 면을 상호보완시켜 고급의류용 섬유로 발전시키기 위한 일환으로 PET/견의 혼방, 교직물이 대표적인 제품으로 지금까지 자리매김을 해왔으

Corresponding author; Woo Kyung Sung
Tel. +82-53-850-7207, Fax. +82-53-850-7605
E-mail: wksung@kiu.ac.kr

며, 이의 염색과 관련하여 일련의 연구(Park et al., 1991; 笹倉, 1989; 小紫, 長坂, 1984)가 보고된 바 있다. 그러나 염색특성상 고온, 고압에서 염색이 이루어지는 PET의 염색조건에서는 견 특유의 태의 손상 및 강력저하 등 물성저하가 발생되므로 PET와 견의 혼방물은 염색 가공시 많은 문제점이 야기될 수 있다. 한편 PTT섬유는 PET에 비해 낮은 modulus로 인하여 nylon과 유사한 부드러운 촉감을 발현하고, 20~30°C의 낮은 온도에서도 염료 흡진율이 높고 균염성, 견뢰도 등이 우수하여 상압염색이 가능하다. 따라서 천연소재와 혼방 또는 교직된 PTT섬유는 고감성이 요구되는 부가가치가 높은 복합소재로써 충분히 활용될 것으로 기대된다.

최근 PTT섬유의 구조와 물성과 관련하여 PTT섬유의 결정화 속도와 모폴로지의 변화(Hong et al., 2002), 연신과 열처리에 따른 PTT섬유의 동적 기계적 거동변화(Oh et al., 1999) 및 PTT섬유의 고속방사에 따른 미세구조의 형성과 물성(Cho et al., 2001) 등에 관한 연구가 있다. 한편 PTT섬유의 염색성과 관련된 연구로서 (Yoon et al., 2001a; Yoon et al., 2001b)는 PTT섬유의 밀도, 결정화도, 열적성질 등의 물성과 염색속도, 염색전이온도 및 염색의 열역학적 파라미터를 기존의 PET섬유와 비교 검토한 바 있다. 藤田(2000)은 PET와 PBT 섬유의 중간 정도의 염색특성을 나타내는 PTT섬유는 염색온도는 100~110°C, 환원세정온도는 60~70°C가 적당하다고 보고하였다. Jeong et al.(2007)는 전처리 및 염색가공에서 문제가 많이 발생되고 있는 cotton/spandex의 교편물을 대체할 수 있는 PTT/셀룰로스 교편물의 염색·가공성에 대해 연구한 바 있다. 박영환 외(2003)는 PTT에 대한 분산염료의 에너지 type별 염색거동을 분석한 결과 E-type의 염료가 상압염색에 가장 적당함을 조사하였다. 그러나 탄성회복률이 우수하고 부드러운 촉감을 발현할 수 있는 PTT와 함께 견 특유의 물성을 최대한 살리면서 차별화 제품으로 기대되는 PTT/견 교직물에 관한 연구는 거의 없는 실정이다.

이러한 배경하에서 본 연구는 고부가가치 소재로서 활용될 수 있는 PTT/견 교직물에 대해 저에너지형인 분산염료와 밀링형 산성염료의 염료계를 사용하여 상압의 조건하에서 혼합염료계에 의한 1욕염색성과 단독염료계에 의한 2욕염색성을 평가하고, 이의 결과를 토대로 성에너지 측면에서 유리한 1욕염색법의 적용가능성을 검토하여 염색공정의 합리화를 도모하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시료 및 시약

PTT/견 교직물의 모델시료로는 전처리가 끝난 PTT시료(weave: plain, count: 75d×75d, density: 272×118 threads/inch, 견시료(weave: 2/2twill, 42d×63d, density: 140×80 threads/inch)를 사용하였다. 견측에 사용되는 산성염료는 PTT/견 교직물의 염색 pH를 고려하여 약산성에서도 염착성이 우수하고 수

세견뢰도가 우수한 밀링형 산성염료로서 염료배합시 3원색 염료간 상호 조합성이 우수한 Rifa Red N-FGS(Unknown C.I. Generic Name), Rifa Yellow N-5GN(C.I. Acid Yellow 127), Rifa Blue N-RN(C.I. Acid Blue 260) 등의 상용염료 3종을 사용하였다. 그리고 PTT측에 적용된 분산염료로는 상압염색에 가장 적합하고 분산성, 균염성 및 염료배합시 3원색 염료간 상호 조합성이 우수한 저에너지 균염type인 E-type의 Dianix Red FB-E(C.I. Disperse Red 60), Dianix Yellow 3G-E(C.I. Disperse Yellow 54), Dianix Blue EB-E(C.I. Disperse Blue 56) 등의 상용염료 3종을 사용하였다. 사용된 약제로는 sodium carbonate, sodium hydrosulphite, sodium hydroxide, acetic acid, sodium acetate, citric acid 등은 1급시약을, 분산균염제(Snosol ACE-111, (주)스노젠) 및 소우평제(Liptol T/C-300S, Liptol SK, 니카코리아(주)) 등은 공업용을 사용하였다.

2.2. 염색실험

2.2.1. 산성염료에 의한 견의 염색성과 PTT의 오염성

산성염료에 의한 견의 염색성 실험은 Lab. Infrared rays dyeing M/C(Korea science CO., LTD.)를 사용하여 욕비 1:20, 염료농도 2%owf가 적용된 30°C의 염욕에 시료를 넣고 1.5°C/min의 속도로 100°C까지 승온한 뒤, 이 온도에서 40분간 유지한 후, -2°C/min의 속도로 냉각시켜 70°C에 이를 때까지 염색을 하였다. 염욕의 pH 조절을 위하여 pH 3.0은 sodium hydroxide와 citric acid, pH 4.5는 acetic acid와 sodium acetate, pH 7.0은 증류수를 사용하였다. 염색이 끝난 시료의 세정·수세조건은 찬물수세→60~70°C(Liptol T/C-300S, 1g/l)→열탕수세(60~70°C)→찬물수세→60~70°C(Liptol SK, 1g/l)→열탕수세(60~70°C)→찬물수세의 일련의 과정을 거쳤다. 산성염료에 의한 PTT의 오염성 실험은 욕비 1:20, pH4.5, 염료농도 1%owf가 적용된 30°C의 염욕에 견과 동량의 PTT를 넣고 전술한 조건의 승온프로그램 및 세정·수세 조건으로 오염성 실험을 하였다.

2.2.2. 분산염료에 의한 PTT의 염색성과 견의 오염성

분산염료에 의한 PTT의 염색성과 견에 대한 오염성 실험은 욕비 1:20, 염료농도 1%owf가 적용된 30°C의 염욕에 PTT와 동량의 견을 넣고 2-2-3항의 1욕법 및 2욕법의 승온프로그램 및 세정·수세 조건으로 하였다.

2.2.3. 분산염료/산성염료에 의한 1욕법과 2욕법의 염색

1욕법에 의한 PTT/견 교직물의 분산염료/산성염료의 염색은 욕비 1:20, 30°C, pH4.5, 분산균염제 0.5 g/l, 분산염료 1%owf, 산성염료 1%owf의 조건으로 한 염욕에 동일한 무게로 칭량한 PTT, 견시료를 넣고, 1.5°C/min의 속도로 100°C까지 승온한 뒤, 이 온도에서 40분간 염색을 하고, -2°C/min의 속도로 냉각하여 70°C에 이를 때까지 염색을 하였다. 염색이 끝난 시료에 대해서는 견측에 염착된 산성염료를 감안하여 환원세정이 배제

된 수세·세정공정이 적용되므로 세정효과는 2욕법에 비하여 다소 불리하기 때문에 상대섬유에 대한 오염성을 최소화 하기 위하여 찬물수세→60~70°C(Liptol T/C-300S, 1 g/l)→열탕수세(60~70°C)→찬물수세→60~70°C(Liptol SK, 1 g/l)→열탕수세(60~70°C)→찬물수세의 일련의 철저한 수세·세정공정을 실시 하였다.

2욕법에 의한 염색은 욕비 1:20, 30°C, pH4.5, 분산균염제 0.5 g/l, 분산염료 1%owf의 조건으로 한 욕에 동일한 무게로 칭량한 PTT, 견시료를 넣고 1욕법에 적용된 승온프로그램과 동일하게 하여 1단계 염색을 하였다. 1단계 염색이 끝나면 sodium hydrosulphite(2 g/l)와 sodium carbonate(1 g/l)를 사용하여 60°C에서 20분간 환원세정을 하였다. 이어서 2단계 염색을 위하여 산성염료 1%owf, pH4.5, 욕비 1:20의 염색의 조건으로 상온에서 2°C/min의 속도로 100°C까지 승온시킨 뒤, 이의 온도에서 40분간 염색을 하고, -2°C/min의 속도로 냉각시켜 70°C에 이를 때까지 염색을 하였다. 염색이 끝난 시료는 전술한 1욕법에 의한 염색이 끝난 후, 적용된 수세·세정공정과 동일하게 처리하였다.

2.3. 표면색의 분광특성, 염착농도 및 색차 측정

염색물의 표면색 농도는 CCM(Datacolor Spectraflash SF600, U.S.A.)을 이용하여 광원 D65, 10°조건으로 10 nm의 파장간격으로 360 nm~700 nm의 영역범위에서 측정된 값을 다음 (1)의 Kubelka-Munk식에 의해 구해지는 K/S값으로 나타내었다(Salzman, 1981).

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

K : 흡광계수(absorption coefficient)

S : 산란계수(scattering coefficient)

R : 최대흡수파장에서의 표면반사율(reflectance)

또한 염색물의 분광특성과 색채특성은 분광반사율곡선 및 CIE-LAB Graph의 거동 등에 의하여 평가하였다. 색차(ΔE)발생은 다음 (2)의 Hunter의 색차식을 이용하여 구하였다

$$\Delta E = \{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2\}^{1/2} \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 견에 대한 산성염료의 염착성에 미치는 pH영향

Fig. 1은 견에 대한 산성염료의 염착성에 미치는 pH영향을 나타낸 것이다. Fig. 1에 따르면 염색의 pH값이 증가할수록 산성염료 3종의 K/S값이 감소하여 염착성은 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 염색의 pH값이 증가함에 따라 욕중의 산농도 감소로 인한 견의 부전하 발생을 증가시켜, 이로 인하여 음이온 색소로 해리되는 산성염료의 염착성을 감소시키는 효과를 나타내기 때문이다. 사용된 밀링형 산성염료는 습윤건뢰도가 특히 우수하므로 견뢰산성염료(fast acid dyes)라고도 불

Fig. 1. Effect of pH on the K/S values of silk fabric dyed with acid dyes.

리워진다. 견을 염색하는 데는 불균염성의 경향으로 인하여 염욕에 가해지는 산은 불균염성을 초래할 수 있으므로 중성욕에서 염색하는 것이 권장되고 있다. 따라서 염착성이 가장 높게 나타나는 pH3에서는 불균염성이 초래할 경향이 우려되므로 1욕염색시 분산염료의 안정성 및 PTT의 염착성 등을 고려한다면, 약산범위에 속하는 pH4.5가 적당할 것으로 생각된다.

3.2. 산성염료에 의한 PTT의 오염성

Fig. 2는 욕비 1:20, pH4.5, 산성염료 농도 1%owf가 적용된 30°C의 염욕에 견과 동량의 PTT를 넣고, 2-2-1항의 승온프로그램 및 세정·수세 조건으로 하였을 때, 3종의 산성염료에 의하여 오염된 PTT의 분광반사율곡선을 나타낸 것이다. 그리고 Table 1은 오염 전의 PTT를 표준으로 하여 오염 후의 PTT의 오염성을 색차로 계산할 경우 산성염료 Red N-FGS, Yellow N-5GN, Blue N-RN에 의하여 오염된 PTT의 색차값은 각각 1.82, 2.45, 2.99를 나타내어 산성염료에 의한 PTT의 오염성은 육안으로 아주 미미할 정도로 적게 나타났다.

Fig. 2. Reflectance spectra of PTT fabrics contaminated by acid dyes.

Table 1. Colour difference of PTT fabrics contaminated by acid dyes.

Acid dyes	L*	a*	b*	H°	ΔE
Blank	91.84	-0.25	4.03	93.55	0
Red N-FGS	90.77	1.19	4.33	74.63	1.82
Yellow N-5GN	91.02	-0.70	6.29	96.35	2.45
Blue N-RN	89.28	-1.33	2.16	121.62	2.99

3.3. 분산염료에 의한 PTT염색과 견의 오염성

2-2-3항의 1욕법 및 2욕법의 승온프로그램 및 세정·수세 조건으로 욕비 1:20, 염료농도 1%owf가 적용된 30°C의 염욕에 PTT와 동량의 견을 넣고 염색하였을 때, Fig. 3과 Fig. 4는 각각 분산염료에 의하여 염색된 PTT와 오염된 견의 분광반사율곡선거동을 나타낸 것으로, 1욕법에 비하여 2욕법에 의하여 염색된 PTT의 분광반사율곡선 및 오염된 견의 분광반사율곡선이 약간 상승한 것으로 나타났다. Table 2는 Fig. 3과 Fig. 4의 최저반사율로부터 구한 K/S값을 나타낸 것이다. Table 2에 따르면 분산염료 Red FB-E, Yellow 3G-E, Blue EB-E에 의하여 오염된 견시료의 K/S값은 1욕법의 경우 각각 1.65, 2.38,

Fig. 3. Changes in the reflectance spectra of PTT fabrics dyed with disperse dyes by one bath and two bath dyeing method.

Fig. 4. Changes in the reflectance spectra of silk fabrics contaminated with disperse dyes by one bath and two bath dyeing method.

Table 2. Dyeability(K/S) of PTT fabrics dyed and silk fabrics contaminated with disperse dyes by one bath and two bath dyeing method.

Dispers dyes	PTT		Silk	
	one bath	two bath	one bath	two bath
Red FB-E	11.58	10.62	1.65	1.18
Yellow 3G-E	16.20	16.02	2.38	2.11
Blue EB-E	13.43	12.72	1.47	1.14

1.47의 값을, 2욕법의 경우에는 1.18, 2.11, 1.14의 값을 나타내어 1욕법의 경우가 2욕법에 비하여 오염성이 미미하게 증가됨을 나타내었다.

즉 이러한 현상은 PTT의 표면염착농도는 1욕법에서는 일련의 세정수세 조건에서 환원세정이 생략되었기 때문에 2욕법에 비하여 다소 증가하였고, 이의 영향으로 견에 대한 오염은 환원세정을 거친 2욕법의 경우가 분산염료의 탈락을 증진시켜 오염성이 저하하여 표면염착강도가 미미하게 저하되기 때문으로 생각된다. 분산염료의 견오염은 Lacy et al.(1961)에 따르면 이온간의 힘에 의한 결합 및 수소결합 등의 물리적 힘에 의한 흡착에 의해 발생하는 것으로 일종의 염착현상으로 보고 있다. 또한 Son et al.(1993)의 연구에서는 단백질 섬유인 양모와 견 섬유의 염착좌석은 주쇄 말단 및 측쇄 말단에 있는 아미노기나 카르복시기 등은 이온 결합기이므로 분산염료와는 이온 결합할 기능성은 없으며 주쇄중의 펩티드 결합(-CONH-)이 염색성에 관여하는 것으로 검토한 바 있다.

3.4. 분산염료/산성염료에 의한 1욕법과 2욕법의 염색

Fig. 5와 Fig. 6은 30°C, pH4.5, 욕비 1:40의 염욕에 분산염제 0.5 g/l, 분산염료 1%owf, 산성염료 1%owf의 조건으로 동일한 무게로 칭량한 PTT, 견을 넣고 1욕법에 의하여 염색시 각각 PTT와 견의 분광반사율곡선을, Fig. 7과 Fig. 8은 2욕법에 의하여 염색시 각각 PTT와 견의 분광반사율곡선을 나타낸

Fig. 5. Changes in the reflectance spectra of PTT components of PTT/silk fabrics dyed with mixtures of disperse dyes/acid dyes by one bath dyeing method.

Fig. 6. Changes in the reflectance spectra of silk components of PTT/silk fabrics dyed with mixtures of disperse dyes/acid dyes by one bath dyeing method.

것이다. 1욕법과 2욕법이 적용된 PTT의 경우 Fig. 5와 Fig. 7의 분산염료 Red와 배합된 산성염료 3종에서 최저반사율영역은 500 nm~540 nm, 최대반사율영역은 640 nm~700 nm에서 나타나는 적색계통으로, 520 nm에서 최저반사율값 범위는 4.13~4.73으로 이때 겉보기 염착강도 K/S값 범위는 9.59~11.13으로 나타났다. 또한 분산염료 Yellow와 배합된 산성염료 3종에서 420 nm~460 nm에서의 최저반사율영역과, 580 nm~700 nm에서의 비교적 넓은 최대반사율영역 등이 나타나는 황색계통으로, 450 nm에서 최저반사율값 범위는 2.90~3.24으로 이때 K/S값 범위는 14.45~16.74로 나타났다. 그리고 분산염료 Blue와 배합된 산성염료 3종에서 최저반사율영역은 590 nm~650 nm에서의 최저반사율영역과 sharp한 봉우리가 단파장대인 410 nm~430 nm과 장파장인 700 nm에서 나타나는 청색계통으로 630 nm에서 최저반사율값 범위는 3.20~3.70으로 이때 K/S값 범위는 12.53~14.64의 값을 나타내었다. 따라서 1욕이든, 2욕이든 관계없이 PTT의 분광반사율곡선은 산성염료의 색상에는 거의 영향을 받지 않고, 거의 분산염료의 배합색상에 영향

Fig. 7. Changes in the reflectance spectra of PTT components of PTT/silk fabrics dyed with mixtures of disperse dyes/acid dyes by two bath dyeing method.

Fig. 8. Changes in the reflectance spectra of silk components of PTT/silk fabrics dyed with mixtures of disperse dyes/acid dyes by two bath dyeing method.

을 받는 것을 알 수 있다. 그리고 1욕법의 경우가 2욕법에 비하여 PTT의 분광반사율곡선의 최저반사율값이 미미하게나마 약간 상승하여 염착강도가 다소 증가한 것은 세정·수세를 실시하였지만, 환원세정의 생략에 따른 탈락 분산염료의 감소에 따른 것으로 보인다.

전으로서 1욕법과 2욕법이 적용된 Fig. 6과 Fig. 8에서 분산염료 Red와 배합된 산성염료 Red의 경우는 520 nm에서 각각 최저반사율값 4.65, 4.75으로 이때 K/S값은 9.78, 9.55이며, 산성염료 Yellow의 경우는 430 nm에서 각각 최저반사율값 9.06, 9.60으로 이때 K/S값은 4.56, 4.26이며, 산성염료 Blue의 경우는 560 nm에서 각각 최저반사율값 10.31, 11.26으로 K/S값은

Fig. 9. CIE-LAB graph of PTT components of PTT/silk fabrics dyed with mixtures of disperse dyes/acid dyes by one bath dyeing method. 1:Red/Red, 2:Red/Yellow, 3:Red/Blue, 4:Yellow/Red, 5:Yellow/Yellow, 6:Yellow/Blue, 7:Blue/Red, 8:Blue/Yellow, 9:Blue/Blue

Fig. 10. CIE-LAB graph of silk components of PTT/silk fabrics dyed with mixtures of disperse dyes/acid dyes by one bath dyeing method. 1:Red/Red, 2:Red/Yellow, 3:Red/Blue, 4:Yellow/Red, 5:Yellow/Yellow, 6:Yellow/Blue, 7:Blue/Red, 8:Blue/Yellow, 9:Blue/Blue

3.9, 3.5를 나타내었다. 분산염료 Yellow와 배합된 산성염료 Red의 경우는 520 nm에서 각각 최저반사율값 4.64, 5.25으로 이때 K/S값은 9.80, 8.55이며, 산성염료 Yellow의 경우는 440 nm에서 각각 최저반사율값 7.42, 9.04으로 이때 K/S값은 5.78, 4.58이며, 산성염료 Blue의 경우는 630 nm에서 각각 최저반사율값 8.89, 9.87으로 이때 K/S값은 4.67, 4.12를 나타내었다. 분산염료 Blue와 배합된 산성염료 Red의 경우는 530 nm에서 각각 최저반사율값 5.56, 6.38으로 이때 K/S값은 8.02,

Fig. 11. CIE-LAB graph of PTT components of PTT/silk fabrics dyed with mixtures of disperse dyes/acid dyes by two bath dyeing method. 1:Red/Red, 2:Red/Yellow, 3:Red/Blue, 4:Yellow/Red, 5:Yellow/Yellow, 6:Yellow/Blue, 7:Blue/Red, 8:Blue/Yellow, 9:Blue/Blue

Fig. 12. CIE-LAB graph of silk components of PTT/silk fabrics dyed with mixtures of disperse dyes/acid dyes by two bath dyeing method. 1:Red/Red, 2:Red/Yellow, 3:Red/Blue, 4:Yellow/Red, 5:Yellow/Yellow, 6:Yellow/Blue, 7:Blue/Red, 8:Blue/Yellow, 9:Blue/Blue

6.87이며, 산성염료 Yellow의 경우는 430 nm에서 각각 최저반사율값 14.44, 16.61으로 이때 K/S값은 2.53, 2.09이며, 산성염료 Blue의 경우는 630 nm에서 각각 최저반사율값 7.93, 7.98으로 K/S값은 5.34, 5.31를 나타내었다.

한편 1욕법이든, 2욕법이든 관계없이 견의 분광반사율곡선은 염착성이 있는 산성염료 뿐 만 아니라 배합되는 분산염료의 색상에도 많은 영향을 받는 것을 알 수 있다. 특히 산성염료와 분산염료간 이색상으로 배합된 경우 이러한 경향이 두드러지게 나타나 산성염료와 분산염료의 중간색상으로 나타나는 경향을 나타내었다. 또한 견의 경우 산성염료의 염착에는 2욕법이 유리할 것으로 보이지만, 1욕법 적용시 환원세정의 생략에 따른 분산염료의 견에 대한 오염성의 미소한 증가로 인하여, 2욕법에 비하여 견의 분광반사율곡선의 최저반사율값이 미소하나마 약간 감소하여 염착강도가 다소 증가한 것으로 나타났다.

한편 CIE-Lab system의 색상좌표는 0을 기준으로 하여 a^* 축과 b^* 축으로 이루어지며 $+a^*$ 는 red, $-a^*$ 는 green, $+b^*$ 는 yellow 그리고 $-b^*$ 는 blue를 의미하는 4분면상에 위치한다. Fig. 9~Fig. 12는 상기 Fig. 5~Fig. 8의 1욕법과 2욕법에 의하여 염색된 시료들에 대한 표면 색채거동을 CIE-Lab system의 색상좌표(a^* , b^*)로서 나타낸 것이다. 그리고 염색된 시료의 색상각(H°)을 $\tan^{-1} = b^*/a^*$ 에 의하여 구하여 1욕법과 2욕법에 의하여 염색된 시료에 대해서 각각 Fig. 13과 Fig. 14에 나타내었다. 앞서 고찰한 Fig. 5와 Fig. 7의 분광반사율의 거동과 함께 PPT축의 1욕법과 2욕법이 적용된 Fig. 9와 Fig. 11의 (a^* , b^*)좌표값의 분포와 이로부터 얻어지는 색상각의 변화를 나타낸 Fig. 13과 Fig. 14의 결과들을 종합해보면 분산염료 Red와 배

Fig. 13. Changes in the hue angle(H°) of PTT and silk components of PTT/silk fabrics dyed with mixtures of disperse dyes/acid dyes by one bath dyeing method.

1:Red/Red, 2:Red/Yellow, 3:Red/Blue, 4:Yellow/Red, 5:Yellow/Yellow, 6:Yellow/Blue, 7:Blue/Red, 8:Blue/Yellow, 9:Blue/Blue

함된 산성염료 3종의 경우 $0.65\sim 2.92^\circ$, 분산염료 Yellow와 배합된 산성염료 3종의 경우에는 $89.49\sim 93.57^\circ$, 분산염료 Blue와 배합된 산성염료 3종의 경우에는 $269.68\sim 272.88^\circ$ 의 색상각의 범위를 나타내었다. 따라서 1욕법이든 2욕법이든 PTT측의 경우에는 분산염료와 산성염료의 배합염색시 분산염료의 색상에 따름을 알 수 있다. 이러한 결과로 분산염료와 동색계통의 산성염료를 사용했을 경우는 물론이고 이색계통의 염료를 사용했을 경우에도 $+a^*$ 축, $+b^*$ 축, 그리고 $-b^*$ 축 부근에 위치를 함을

Fig. 14. Changes in the hue angle(H°) of PTT and silk components of PTT/silk fabrics dyed with mixtures of disperse dyes/acid dyes by two bath dyeing method.

1:Red/Red, 2:Red/Yellow, 3:Red/Blue, 4:Yellow/Red, 5:Yellow/Yellow, 6:Yellow/Blue, 7:Blue/Red, 8:Blue/Yellow, 9:Blue/Blue

Fig. 15. Color difference(ΔE) according to one bath and two bath dyeing method of PTT components of PTT/silk fabrics dyed with mixtures of disperse dyes/acid dyes.

1:Red/Red, 2:Red/Yellow, 3:Red/Blue, 4:Yellow/Red, 5:Yellow/Yellow, 6:Yellow/Blue, 7:Blue/Red, 8:Blue/Yellow, 9:Blue/Blue

알 수 있다. 그리고 Fig. 6과 Fig. 8의 분광반사율의 거동과 함께 견착의 1욕법과 2욕법이 적용된 Fig. 10과 Fig. 12의 (a^* , b^*) 좌표값의 분포와 이로부터 얻어지는 색상각의 변화를 나타낸 Fig. 13과 Fig. 14의 결과들을 종합해보면 분산염료 Red와 배합된 산성염료 1욕법의 경우, Red는 21.84° , Yellow는 47.99° , Blue는 296.97° 을, 그리고 2욕법의 경우 Red는 18.54° , Yellow는 46.72° , Blue는 294.35° 을 나타내었다. 그리고 분산염료 Yellow와 배합된 산성염료 1욕법의 경우, Red는 26.16° , Yellow는 89.80° , Blue는 195.16° 을, 그리고 2욕법의 경우 Red는 24.70° , Yellow는 92.96° , Blue는 193.28° 을 나타내었다. 또한 분산염료 Blue와 배합된 산성염료 1욕법의 경우,

Fig. 16. Color difference(ΔE) according to one bath and two bath dyeing method of silk components of PTT/silk fabrics dyed with mixtures of disperse dyes/acid dyes.

1:Red/Red, 2:Red/Yellow, 3:Red/Blue, 4:Yellow/Red, 5:Yellow/Yellow, 6:Yellow/Blue, 7:Blue/Red, 8:Blue/Yellow, 9:Blue/Blue

Red는 356.03°, Yellow는 141.29°, Blue는 266.81°을, 그리고 2욕법의 경우 Red는 358.10°, Yellow는 142.84°, Blue는 268.83°을 나타내었다. 1욕법이든 2욕법이든 견측의 경우 산성염료의 염착성 뿐 아니라 분산염료의 염착성도 무시할 수 없기 때문에, 이로 인하여 산성염료와 분산염료의 배합염색시 색상에 따라 다소 차이가 있지만, 이색염색시 이들의 혼합된 색상이 나타남을 알 수 있다.

Fig. 15와 Fig. 16은 30°C, pH4.5, 욕비 1:40의 염욕에 분산균염제 0.5 g/l, 분산염료 1%owf, 산성염료 1%owf의 조건으로 동일한 무게로 칭량한 PTT, 견을 넣고 염색시 각각 1욕법과 2욕법의 차이에 따른 PTT견간 및 견측간의 색차(ΔE)변화를 나타낸 것이다. Fig. 15에서 1욕법과 2욕법에 따른 PTT측의 색차변화에서 분산염료 Red와 배합된 산성염료의 경우, 색차값이 Red는 1.33, Yellow는 0.89, Blue는 3.06을 나타내었다. 분산염료 Yellow와 배합된 산성염료의 경우 Red는 2.28, Yellow는 1.49, Blue는 3.94을 나타내었다. 그리고 분산염료 Blue와 배합된 산성염료의 경우 색차값이 Red는 0.57, Yellow는 0.85, Blue는 3.77을 나타내었다. Fig. 16에서 1욕법과 2욕법에 따른 견측의 색차변화에서 분산염료 Red와 배합된 산성염료의 경우 색차값이 Red는 4.52, Yellow는 4.89, Blue는 2.31을 나타내었다. 분산염료 Yellow와 배합된 산성염료의 경우 Red는 4.25, Yellow는 4.71, Blue는 2.46을 나타내었다. 그리고 분산염료 Blue와 배합된 산성염료의 경우 색차값이 Red는 2.34, Yellow는 3.41, Blue는 1.60을 나타내었다. 따라서 Fig. 15와 Fig. 16의 결과로부터 분산염료와 산성염료의 색상별 배합 9종에 따른 1욕법과 2욕법간의 PTT측의 색차값은 평균 2.02값을, 견측의 색차값은 평균 3.39값을 나타내었다. 이러한 결과는 분산염료와 산성염료의 동색 및 이색배합에 따른 PTT측과 견측에서의 1욕법과 2욕법에서의 색상거동의 미소한 차이를 잘 감안 한다면, 육안상 거의 같은 컬러 매칭의 결과를 얻음으로써 성에너지 측면에서 유리한 1욕법의 적용이 가능할 것으로 생각된다. 이와 관련하여 염료선택이 매우 중요한 사항으로, 복합섬유에 적용되는 염료는 자체섬유의 염색성은 물론이고, 상대섬유에 대한 염착성, 오염성을 비롯하여 염료의 배합에 따른 칼라 매칭 등을 감안한 염료의 상용성 등을 고려해야 한다. 수많은 염료들 중에서 최적의 염료조합을 선정한다는 것은 실제적으로 어렵기 때문에, 복합소재의 특성과 적용되는 염료군의 염색특성을 사전에 면밀히 고려할 필요가 있다. 따라서 본 연구 결과를 토대로 한다면 PTT/견의 분산염료/산성염료에 의한 염색의 경우, 현장적용성이 높은 상용성이 우수한 염료군을 중심으로 하여 PTT측의 상압염색에 가장 적합한 E-type의 분산염료. 그리고 PTT측의 염욕의 pH를 고려하여 견측의 약산성에서도 염착성이 우수하고 수세견뢰도가 우수한 밀링형 산성염료를 적용시키는 것이 표준적 염료조합으로서 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

다만 1욕법을 채택할 경우 분산염료와 산성염료의 색상별 배합 9종에 따른 1욕법과 2욕법간의 평균 색차값이 견측이 PTT

측에 비하여 미소하게 높은 점을 감안하면, 가급적이면 견측에 오염성이 적은 분산염료를 사용하고, 환원세정의 생략에 따른 세심한 수세·세정공정이 필요할 것으로 생각된다.

4. 결 론

고감성 소재로서 활용될 수 있는 PTT/견 교직물에 대해 저에너지형인 분산염료와 밀링형 산성염료의 염료계를 사용하여 혼합염료계에 의한 1욕법과 단독염료계에 의한 2욕법에 의한 염색특성을 평가하여 이를 토대로 성에너지 측면에서 유리한 1욕법의 적용가능성을 검토한 일련의 실험결과는 다음과 같다.

1. PTT/견 교직물 염색에 사용한 밀링형 산성염료는 pH가 낮을수록 견에 대한 염착성이 향상 하였으나, 불균염성의 우려와 분산염료에 의한 PTT의 염색조건을 감안하여 약산범위에 속하는 pH4.5가 적합할 것으로 생각된다.

2. 욕비 1:20, pH4.5, 산성염료 농도 1%owf의 조건하에서 산성염료 Red N-FGS, Yellow N-5GN, Blue N-RN에 의하여 오염된 PTT시료의 색차값은 각각 1.82, 2.45, 2.99를 나타내어 산성염료에 의한 PTT의 오염성은 육안으로 아주 미미할 정도로 적게 나타났다.

3. 욕비 1:20, pH4.5, 분산균염제 0.5 g/l, 분산염료 농도 1%owf의 조건하에서 분산염료 Red FB-E, Yellow 3G-E, Blue EB-E에 의하여 오염된 견의 최대 K/S값은 1욕법의 경우 각각 1.65, 2.38, 1.47의 값을, 2욕법의 경우에는 1.18, 2.11, 1.14의 값을 나타내어 환원세정을 거친 2욕법의 경우가 1욕법에 비하여 분산염료의 탈락을 증진시켜 오염성이 저하하여 표면염착강도가 미미하게 저하하였다.

4. 욕비 1:40, pH4.5, 분산균염제 0.5 g/l, 분산염료 1%owf, 산성염료 1%owf의 조건으로 동일한 무게로 칭량한 PTT, 견을 넣고 1욕법과 2욕법에 의하여 염색시 PTT의 분광반사율곡선은 산성염료의 색상에는 거의 영향을 받지 않고, 거의 분산염료의 배합색상에 영향을 받았으며, 견의 경우는 염착성이 있는 산성염료 뿐 만 아니라 배합되는 분산염료의 색상에도 많은 영향을 받았다.

5. 분산염료와 산성염료의 색상별 배합 9종에 따른 1욕법과 2욕법간의 PTT측의 색차값은 평균 2.02값을, 견측의 색차값은 평균 3.39값을 나타내어 육안상 거의 같은 컬러 매칭의 결과를 얻음으로써 성에너지 측면에서 유리한 1욕염색의 적용이 가능할 것으로 생각된다.

참고문헌

- 박영환, 심재운, 김중운, 차희철. (2003). PTT섬유의 염색가공기술. *섬유기술과산업*, 7(3), 261-272.
- 세계시장의 미래. (1999, 11. 6). *한국경제*. 자료검색일 2008, 12. 3, 자료출처 <http://www.hankyung.com>
- 藤田 隆. (2000). PTT 繊維の染色. *繊維加工*, 35(5), 310-313.
- 笹倉正明. (1989). 絹混用品の染色法について. *染色工業*, 37(1), 44-53.

- 小紫辰幸, 長坂寛子. (1984). 絹・交織布の一浴異色染色について. *繊維加工*, 36(1), 14-21.
- Brown, H. S., & Chuah, H. H. (1997). Texturing of textile filament yarns based on poly(trimethylene terephthalate). *Chemical Fibers International*, 47(1), 72-74.
- Chuah, H. H. (1996). Corterra poly(trimethylene terephthalate)-new polymeric fiber for carpets. *Chemical Fibers International*, 46(6), 424-428.
- Cho, H. H., Joo, S. H., & Kikutani, T. (2001). Fine structure formation and property changes of poly(trimethylene terephthalate) fibers obtained by high-speed melt spinning. *Journal of the Korean Fiber Society*, 38(9), 429-438.
- Hong, P. D., Chung, W. T., & Hsu, C. F. (2002). Crystallization kinetics and Morphology of poly(trimethylene terephthalate). *Polymer*, 43(2), 3335-3343.
- Jeong, S. H., Cha, Y. H., Lee, K. S., & Oh, T. H. (2007). Studies on presetting and dyeing of poly(trimethylene terephthalate)/cellulose single jersey knitted fabrics. *Textile Science and Engineering*, 44(5), 285-291.
- Lacy, R. E., Salvin, V. S., & Schoeneberg, W. A. (1961). Optimum dyeing and finishing of specific polyester blend fabrics(part II). *American Dyestuff Reporter*, 50(12), 978-981.
- Oh, P. R., Jung, K. J., & Kim, Y. H. (1999). Dynamic mechanical analysis of drawn and annealed of poly(trimethylene terephthalate) fiber. *Journal of the Korean Fiber Society*, 36(2), 132-139.
- Park, H. T., Song, M. K., Kim, J. J., & Kim, G. J. (1991). A study on the dyeing method of silk/polyester blend fabrics. *Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers*, 3(2), 16-24.
- Saltzman, B. (1981). *Principle of color technology* (2nd ed.). New York: John Wiley & Sons, pp. 140.
- Son, S. S., Kim, J. J., Lee, J. D., Lee, J. M. & Kim, G. J. (1993). One bath dyeing of silk/synthetic fiber blends(I). *Journal of the Korean Fiber Society*, 30(5), 361-369.
- Yoon, S. H., Kim, T. K., Lim, Y. J., & Cho, K. M. (2001a). The physical properties and dyeability of poly(trimethylene terephthalate) fibers. *Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers*, 13(3), 43-48.
- Yoon, S. H., Kim, T. K., Lim, Y. J., & Cho, K. M. (2001b). The interpretation of dyeing behavior of poly(trimethylene terephthalate) fiber with a disperse dye. *Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers*, 13(4), 23-29.
- Whinfield & Dicson. (1941). Improvements Relating to the Manufacture of Highly Polymeric Substance, Br. Patent 578,079.

(2009년 6월 19일 접수/ 2009년 7월 15일 1차 수정/2009년 7월 15일 게재확정)