

<연구논문(학술)>

수지처리에 의한 PET직물의 심색화

김재호¹ · 김혜진² · 김동욱³ · 홍승표⁴ · 김상진⁵ · 김희동⁶ · 김현아⁷ · 허만우[†]

¹성안합섬(주), ²(주)경인양행, ³신화섬유공업(주), ⁴국제염직(주), ⁵삼성화학,
⁶한국섬유개발원, ⁷한국패션산업연구원, 경일대학교

Increase in Color Depth of Polyester Fabric by Resin Treatment

Jae-ho Kim¹, Hye-jin Kim², Dong-uk Kim³, Seung-pyo Hong⁴,
Sang-jin Kim⁵, Hee-dong Kim⁶, Hyun-ah Kim⁷ and Man-woo Huh[†]

¹Seong An Synthetics Co., Ltd., Gumi, Korea, ²Kyungin Synthetic Corporation, Seoul, Korea
³Shinhwa Textile Industry Co., Ltd., Daegu, Korea, ⁴Kukjetec Co., Ltd., Daegu, Korea
⁵Samsung Chemical, Daegu, Korea, ⁶Korea Textile Developpe Institute, Daegu, Korea
⁷Korea Research Institute for Fashion Industry, Daegu, Korea
Department of Liberal Arts in Engineering, Kyungil University, Daegu, Korea

(Received: July 4, 2014 / Revised: August 1, 2014 / Accepted: September 16, 2014)

Abstract: To improve the deep coloring effect of PET fabrics, the alkali treated and black dyed PET fabrics were treated with 2 kinds of low refractive compounds such as acrylic resin and silicone resin. The color depth effect of treated PET fabrics was evaluated as lightness(L) change by UV-visible spectrophotometer. As the weight loss of PET fiber treated with alkali increased, the color depth of PET fabrics increased. Lightness(L) of PET fabrics treated with deep coloring agent was lower than that of untreated PET fabrics. The optimum concentration of treated PET with deep coloring agent was 4% o.w.s. The deep coloring effect of PET fabrics treated with silicone resin was higher than one treated with acrylic resin. PET fabrics treated with silicone resin only might be more appropriate process than PET fabrics treated with acrylic and silicone resin for giving deep coloring effect for polyester fabrics.

Keywords: deep coloring, acrylic resin, silicone resin, lightness, alkali treatment

1. 서 론

Polyester 섬유(PET)는 물리적, 화학적으로 우수한 물성을 가지므로 현재 일반 의류용에서부터 산업용 재료에 이르기까지 대단히 광범위하게 사용되고 있다. PET 섬유의 개발 초기에서 고급 의류용 소재인 양모나 견 등의 천연 섬유와 함께 기능성을 위주로 한 의류용으로 사용되었으나, 감성이나 패션성이 강조된 분야에 사용 될 때는 천연섬유에 비해 이용도가 크지는 않았다. 그러나 PET 섬유를 소재로 한 정장복의 질은 검정색을 일반 검정색과 구별하여 사용되어 지기도 한다.

특히 중동 전통의류시장에서는 특유의 Jet-black

color에 대한 선호도가 높다. 뿐만 아니라 심색성의 고품화 제품의 소비가 매년 증가하고 있으며, 최근 우리나라 제품은 중동전통의상용 직물시장의 35% 정도를 점유하고 있다. 따라서 심색성 및 고기능성의 중동지역 전통의상 제품을 지속적인 판매를 위한 제품 개발이 항구적으로 요구된다.

그러나 PET 섬유를 표면이 매끄럽고 굴절률이 높으며, 분자흡광 계수가 낮은 분산염료로 염색되기 때문에 섬유표면에서 가시광선 영역의 반사광이 많아 염색된 PET 섬유라고 하더라도 색이 진하게 보이지 않는 결점을 가지고 있다. 특히 PET 섬유는 굴절률이 1.62로서 양모직물 1.56, Acetate섬유 1.48, 면직물 1.56, Nylon섬유 1.55 등에 비해 비교적 높은 값을 갖고 있다. PET 섬유의 심색화 기술은 섬유의 표면개발에 의한 방법¹⁻³⁾, 염색후 심색제

[†]Corresponding author: Man-woo Huh (mwhuh@kiu.kr)

Tel.: +82-53-600-5488 Fax.: +82-53-600-5499

©2014 KSDF 1229-0033/2014-9/187-194

처리에 의한 방법^{4,6)}, 새로운 적합 염료의 개발과 염색기술의 개선을 통한 방법⁷⁻¹¹⁾ 등이 응용되고 있다. 이 중에서 염색 후 심색제 처리에 의한 방법은 염색 후 저굴절률의 피막을 섬유표면에 형성시켜 섬유표면에서의 반사광을 줄여 염색물의 색이 보다 진하게 보이게 하는 방법으로서 여기에는 silicone계, fluorine계, polyurethane계 등의 수지가 이용된다.

염색한 섬유에 백색광이 입사하여 어떤 색이 우리의 눈에 보인다고 하는 것은 섬유표면에서 반사되는 정반사광과 섬유내부로 흡수, 반사되어 나오는 내부반사광이 혼합된 것이다.

따라서 동일 염료라도 정반사광이 많으면 담색으로 보여지며, 정반사광량은 반사표면의 굴절률에 의존하며 섬유표면이 고굴절률을 가질수록 증가한다. 심색제로 처리한 섬유표면에서는 수지표면의 빛 반사(R1)와 수지와 섬유의 계면에서 일어나는 반사(R2)가 합해져서 아래의 식(1)과 같이 표시된다.

$$R = R1 + R2 = \left(\frac{n_{resin} - 1}{n_{resin} + 1}\right)^2 + \left(\frac{1.62 - n_{resin}}{1.62 + n_{resin}}\right)^2 \quad \dots (1)$$

where, n_{resin} : Refraction ratio of bathochromic agent

이때 반사계수(R)는 오로지 심색제의 굴절률에만 관계가 있으며 수지의 굴절률에 대한 2차 함수의 형태로 나타내게 된다. 이 함수를 그래프로 도식화한 문헌에 의하면 쌍곡선의 형태가 되며 심색제의 굴절률이 1.34일 때 표면 반사율이 4.12%로서 최소가 된다. 따라서 PET 섬유의 심색화는 사용한 심색제의 굴절률이 1.34에 가까울수록 효과적인 심색 효과가 기대된다고 볼 수 있다.

본 연구에서는 몰흡광계수가 높은 구조를 도입

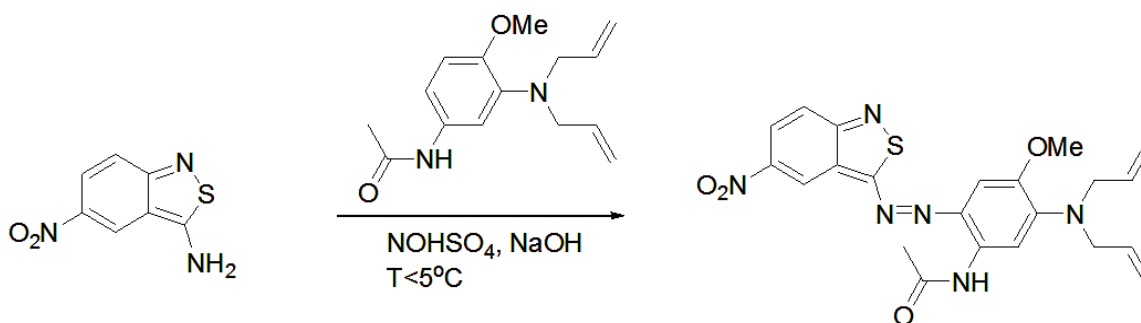
한 blue disperse 염료를 새롭게 합성하고 기존의 Disperse orange 61 염료와 Disperse Violet 93 염료들과 배합하여 심색성을 증진시킨 black 염료로 소정의 염색공정으로 PET 직물을 염색하였다. 뿐만 아니라 심색제로서는 고흡분의 입자의 크기를 최소화하고 균일화 시킨 acryl계 수지와 저항변과 마찰견뢰도를 향상시킨 silicone계 수지를 새롭게 제조하여 심색성 염료로 염색된 PET 섬유표면에 acryl계, silicone계를 기초로 한 화합물을 피막상으로 coating 함으로써 섬유표면의 반사광을 줄여서 PET 섬유를 심색화 하고자 하였다.

2. 실험

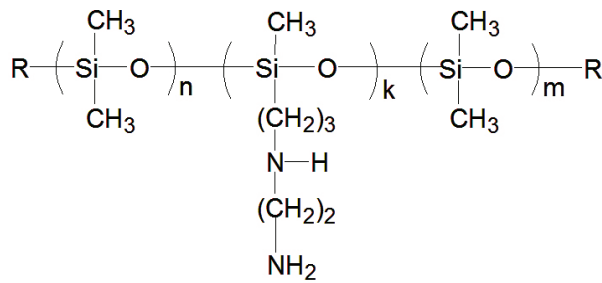
2.1 염료 및 시약

실험에 사용한 심색염료는 최근 산업현장에서 심색염료로 가장 많이 사용되는 일반 Black KB(中國産, Commercial dye)와 새롭게 합성한 심색성 염료((주)경인양행, Synthetic dye)로 염색하였다.

심색제는 삼성화학 개발한 Silicone계 및 고흡분의 입자의 크기를 최소화하고 균일화 시킨 acryl계 심색제를 사용하였다. NaOH를 사용하여 감량하였고 분산제는 P390(DH Chemical Co.)를 사용하였다. 그리고 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 및 NaOH 등을 환원세정에 사용하였다. 새롭게 합성하여 사용한 심색성 black 분산염료는 헤테로 사이클 구조를 도입하고 심색성 증진을 위해 장파장흡수가 가능하도록 설계하여 새로운 blue disperse 염료를 합성하였다. 합성한 Blue Disperse 염료의 화학적 구조는 Scheme 1에 나타내었다. 합성된 염료를 미립자화하여 기존의 Disperse Orange 61염료와 Disperse Violet 93을 사용하여 color rendering이 최소화되는 조건으로 심색성 Black 분산염료를 제조하였다. 또한 새롭게 개발한 저항



Scheme 1. Chemical structure of synthetic Blue Disperse dye.



Scheme 2. Chemical composition of reactive amino silicone resin type.

변과 마찰견뢰도를 향상시킨 silicone계 수지의 화학적 조성을 Scheme 2에 나타내었다.

2.2 시료

PET 직물(경사: ITY 135/72, 위사: ITY 135/72 5,984본, 49.5")을 소정의 조건으로 감량가공하여 실험에 사용하였다.

2.3 염색

염색은 IR염색기를 사용하여 욕비 1:30, pH 4.5-5, 염색개시온도 50℃에서 80℃까지는 승온속도 2℃/min, 80℃에서 10min 유지 후 80℃에서 130℃까지는 2℃/min, 그리고 130℃에서는 50분간 유지하고 2℃/min의 속도로 80℃까지 낮추는 고온고압 염색법으로 행하였다. 염색 후 80℃에서 20분간 NaOH 2g/l와 Na₂S₂O₄ 2g/l를 사용하여 욕비 1:50으로 환원 세정하였다.

2.4 심색 가공처리

염색된 PET 직물을 2종의 심색제(acryl계, silicone계)를 사용하여 4% o.w.s 용액을 제조하였다. 이 용액으로 Mangle을 이용하여 2dip-2nip으로 Pick up율 60%로 조정하여 Pick up ratio 65%로 조정하여 심색제를 Padding 처리하였다. Padding 처리된 PET 직물을 건조기에서 100℃에 3분간 pre-dry 후, 160℃에서 3분간 Curing 하였다. 단, 심색제 처리는 1욕 처리 시 acryl계와 silicone계 각각 단독 처리하였고, 2욕 처리는 acryl계 심색제를 같은 조건으로 처리하고 다시 silicone계 심색제를 같은 방법으로 처리하였다.

2.5 염색성 및 심색효과 측정

Computer Color Matching System(Spectra Flash

600 Plus, DataColor Co., USA)을 이용하여 λ_{max}에서 표면반사율(R)을 구하여 다음의 식(2)의 K/S값을 측정하였다.

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

where, K : The coefficient of absorption of the dye at λ_{max}
 S : The coefficient of scattering λ_{max}
 R : The reflected light at λ_{max}

색차(이하 ΔE) 역시 K/S값과 마찬가지로 염색된 시료를 Computer Color Matching System(Spectra Flash 600 Plus, DataColor Co., USA)를 이용하여 광원 D₆₅, 시야 10°의 조건으로 색의 밝기를 나타내는 L, 색도를 나타내는 a*, b* 값을 측정하였으며 색차는 염색처리를 하지 않은 백색 시료를 기준으로 하여 나타내었다. 또한 여기서 알아낸 L, a*, b* 값을 기준으로 먼셀표색 변환계를 이용하여 다음의 식(3)의 H(Hue) V(Value)/C(Chroma)를 측정하였다. 단, 심색효과는 L값으로 평가하였다.

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2} \dots\dots\dots (3)$$

where, Value of Untreated Sample : L₁, a₁, b₁

Value of Dyed Sample : L₂, a₂, b₂

$$\Delta L = L_1 - L_2 \quad \Delta a = a_1 - a_2 \quad \Delta b = b_1 - b_2$$

2.6 염색 견뢰도 측정

마찰견뢰도(wet/dry)는 ISO 105×12법으로 측정하였고, 승화견뢰도는 ISO 105 P01법, 세탁견뢰도는 ISO 105-C06, C25법, 일광견뢰도는 ISO 105-B02법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 감량율에 따른 염색성의 변화

Figure 1은 감량율에 따른 염색한 시료들의 K/S 값을 나타낸 것이고, Figure 2는 감량율에 따른 L값을 나타낸 것이다.

Figure 1에서 알 수 있는 바와 같이 감량율이 증가할수록 K/S 값이 증가함을 나타내었다. 이러한

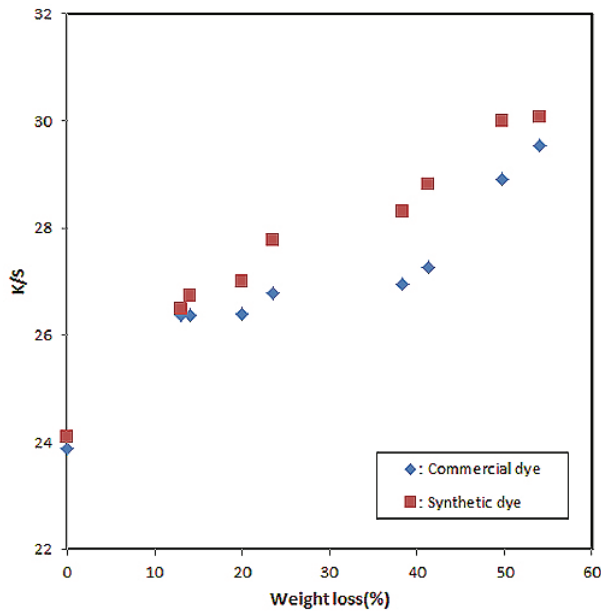


Figure 1. K/S values of PET fabrics dyed with commercial dye and synthetic dye according to weight loss ratio.

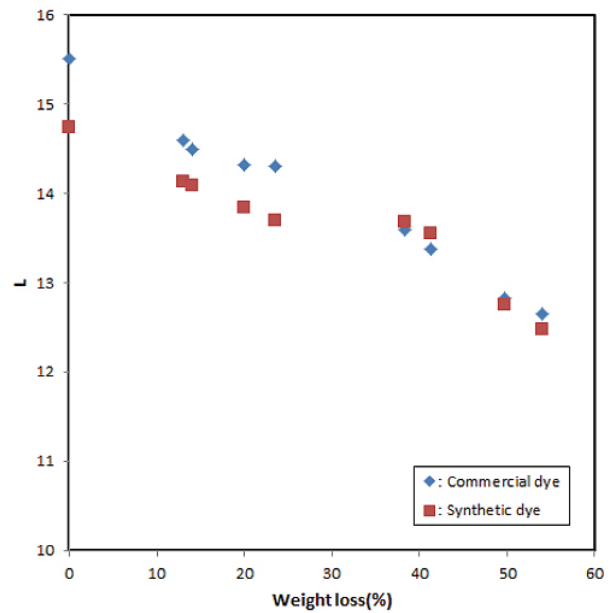


Figure 2. L values of PET fabrics dyed with commercial dye and synthetic dye according to weight loss ratio.

현상은 감량율이 증가할수록 표면에 분포되어 있던 TiO₂가 NaOH에 의해서 peel off되어 빠져 나와 crater 형태가 형성되어 난반사가 줄어들기 때문이다. 또한 시판 black 염료보다 합성한 염료가 다소 K/S 값이 큰 것은 염색된 섬유 자체 반사율은 같으나 염료의 반사율이 작아졌기 때문이며, 따라서 L값이 합성한 염료가 낮아졌다.

3.2 심색제 처리 농도에 따른 염색성의 변화

심색제의 처리농도에 따른 염색성의 변화를 확인하기 위하여 동일한 조건으로 염색한 시료를 심색제의 농도를 달리 가공처리하여 그에 따른 K/S 값과 L값을 Figures 3, 4에 나타내었다. 이들 Figure에서 알 수 있는 바와 같이 처리 농도 4%에서 가장 높은 K/S값과 가장 낮은 L값을 나타내고 있다.

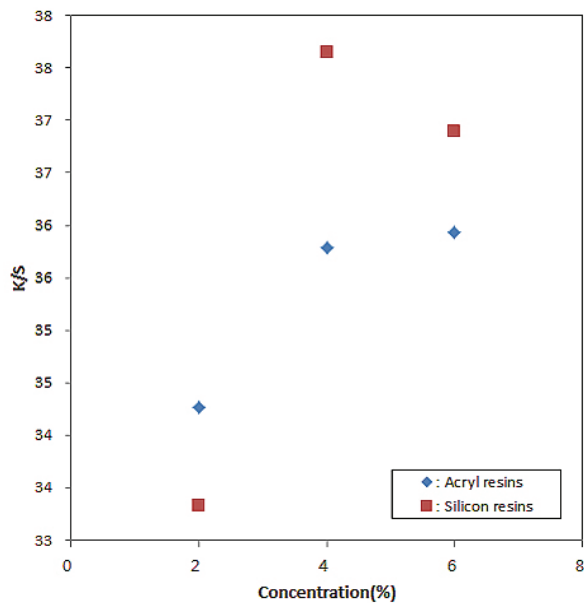


Figure 3. K/S values of PET fabrics coated with deep coloring agent according to concentration(%).

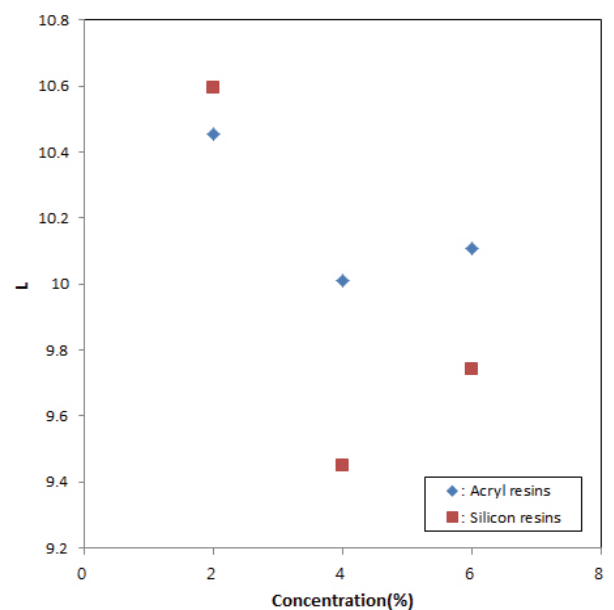


Figure 4. L values of PET fabrics coated with deep coloring agent according to concentration(%).

심색제의 최적 처리농도는 4%인 것으로 생각된다. 섬유표면에 coating 되는 수지의 두께가 너무 두꺼우면 직물의 촉감도 불량해 질뿐만 아니라 오히려 심색 효과도 감소될 것으로 생각된다.

따라서 본 실험에 사용된 심색제의 경우는 acryl계 수지와 silicone 수지 모두 처리 농도를 4% 정도가 적당한 것으로 생각된다.

3.3 심색제 처리에 따른 염색성의 변화

일반적으로 염색한 섬유에 백색광이 입사하여 사람이 색상을 느끼게 되는 것은 섬유표면에서 반사되는 정반사광과 섬유 내부로 흡수·반사되어 나오는 내부 반사광과 혼합되어 인지되는 것이다. 그러므로 동일 염료라 할지라도 정반사광이 많으면 담색으로 인지하게 된다. 정반사광량은 반사표면의 굴절률에 의존하며 섬유표면이 고굴절률 일수록 증가한다⁵⁾.

Figures 5, 6는 감량율에 따른 acryl계 심색제만을 처리하여 K/S값과 L값을 심색처리 전의 시료와 비교하여 나타낸 것이다. Figure 5, 6에서 알 수 있는 바와 같이 감량율이 증가함에 따라 K/S값은 증가하고 있으며, L값은 감소하였다. 이와 같은 결과는 감량에 따른 표면 morphology의 변화에 기인한 것으로 생각된다. 또 acryl계 심색제를 처리하지 않은

시료와 비교해 보면 K/S값일 경우 처리하지 않은 시료의 값은 24.09~30.06을 나타내지만 심색제 처리한 시료의 값은 28.21~37.59을 나타내고 있다. 또 L값의 경우는 미처리 시료의 값은 15.51~12.65를 나타내고 있으나 심색처리한 시료의 값은 10.88~9.22를 나타내고 있다. 이와 같이 acryl계 수지 처리한 시료들이 미처리 시료보다 K/S값은 크고 L값이 적은 이유는 굴절률이 1.49인 acryl계 수지로 섬유표면을 피막 상으로 Coating 처리함으로써 섬유표면의 반사광이 감소시켜 심색화되었기 때문인 것으로 생각된다.

Figures 7, 8은 감량율에 따른 silicone계 심색제만을 처리하여 K/S값과 L값을 심색처리 전의 시료와 비교하여 나타낸 것이다. Figures 7, 8에서 알 수 있는 바와 같이 감량율이 증가함에 따라 K/S값은 증가하고 있으며 L값은 감소하였다. 그러나 silicone 심색제를 처리 하지 않은 시료와 비교해 보면 silicone 계 심색 가공 처리한 시료의 K/S값은 36.66~46.90 값을 나타내고 있으며 L값은 10.98~8.31의 값을 나타내고 있다.

따라서 silicone계 심색 가공 처리한 시료는 silicone 수지의 굴절률이 1.43 정도이기 때문에 표면에 silicone 수지로 coating된 섬유 표면의 반사광을 감소시켜 심색화된 것으로 생각된다. 또 Figures

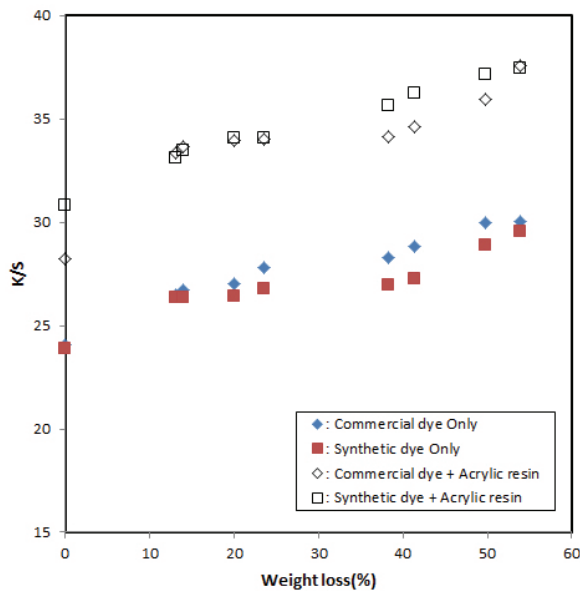


Figure 5. K/S values of PET fabrics coated with acrylic resin type deep coloring agent according to weight loss ratio.

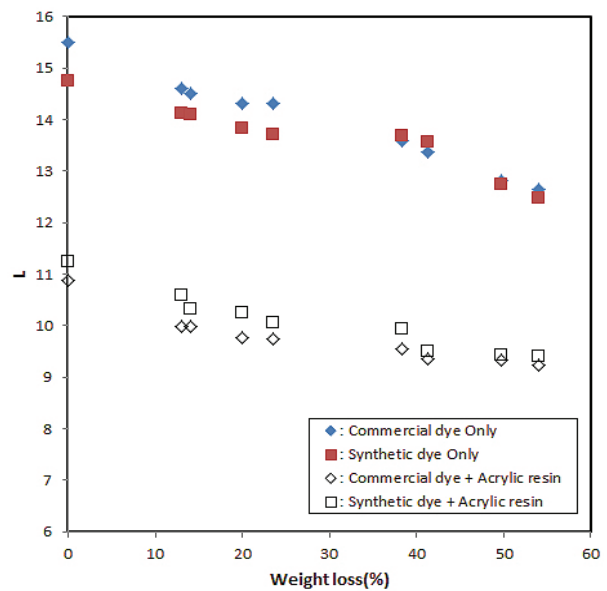


Figure 6. L values of PET fabrics coated with acrylic resin type deep coloring agent according to weight loss ratio.

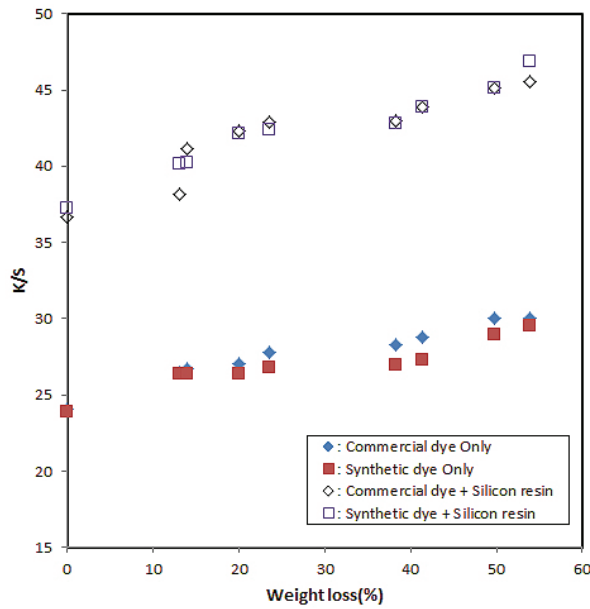


Figure 7. K/S values of PET fabrics coated with silicon resin type deep coloring agent according to weight loss ratio.

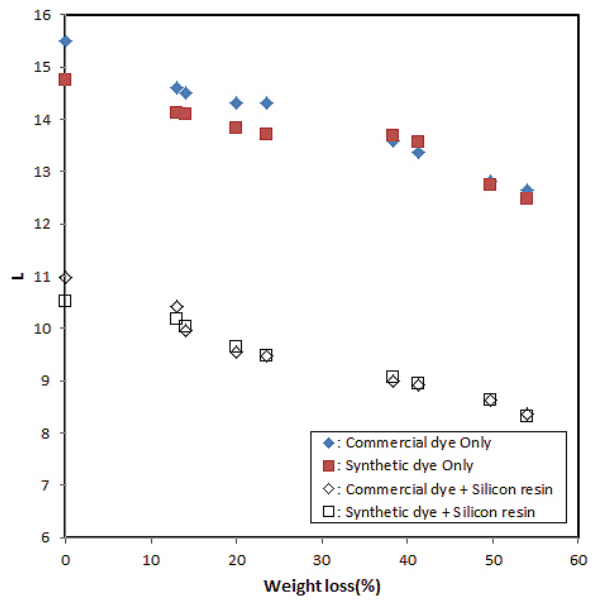


Figure 8. K/S values of PET fabrics coated with silicon resin type deep coloring agent according to weight loss ratio.

9, 10은 acryl계 수지 처리된 시료와 silicone계 수지 처리된 시료의 K/S값과 L값을 나타내었다. 이 Figure에서 알 수 있는 바와 같이 silicone계 수지를 처리한 시료가 acryl계 수지를 처리한 시료보다 높은 K/S값과 낮은 L값을 가지고 있음을 알 수 있었다. 이와 같은 현상은 수지의 굴절률이 다르기 때문에 반사광의 크기에 따른 것으로 생각된다.

Figures 11, 12에서 나타난 바와 같이 acryl계 수지를 먼저 처리하고 다시 silicone 수지를 처리한 2옥 처리된 시료와 silicone계 수지만을 처리한 시료의 K/S값과 L값을 비교하여 보면 큰 차이를 보이지 않고 있다. 이와 같은 현상은 2옥법 수지 처리할 경우 2번째 처리된 수지가 표면에 coating 되므로 첫 번째 수지의 영향을 적게 미치게 되므로 2번

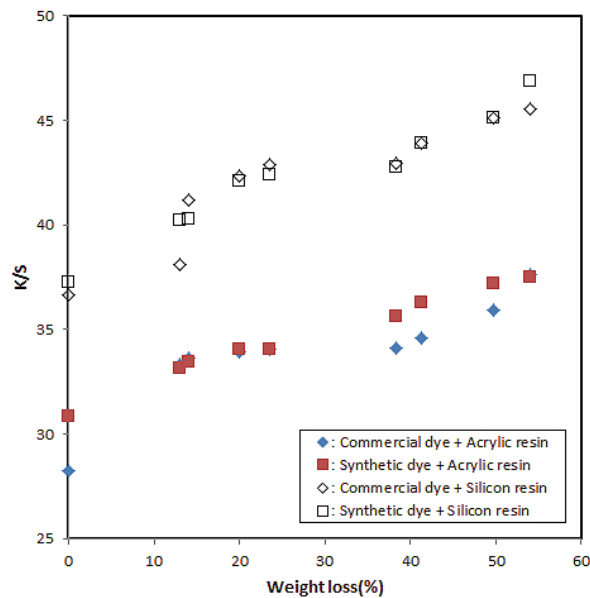


Figure 9. K/S values of PET fabrics coated with acrylic resin type and silicon resin type deep coloring agent according to weight loss ratio.

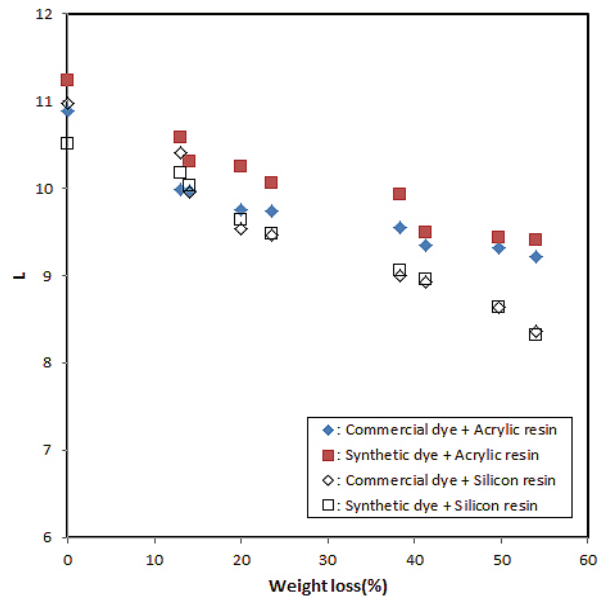


Figure 10. L values of PET fabrics coated with acrylic resin type and silicon resin type deep coloring agent according to weight loss ratio.

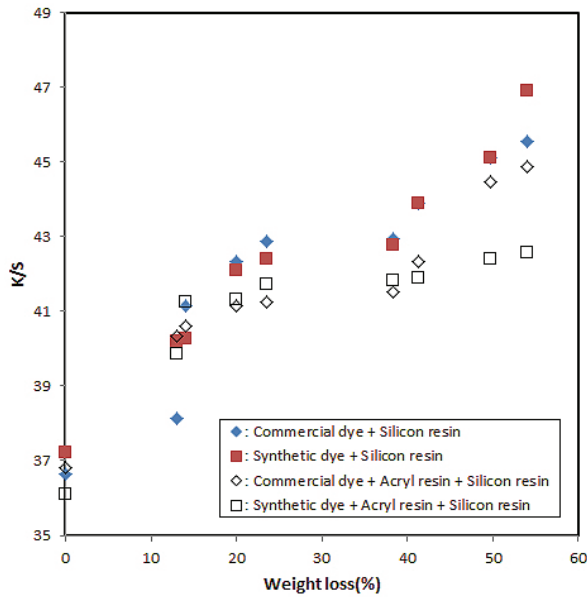


Figure 11. K/S values of PET fabrics coated with various deep coloring agent according to weight loss ratio.

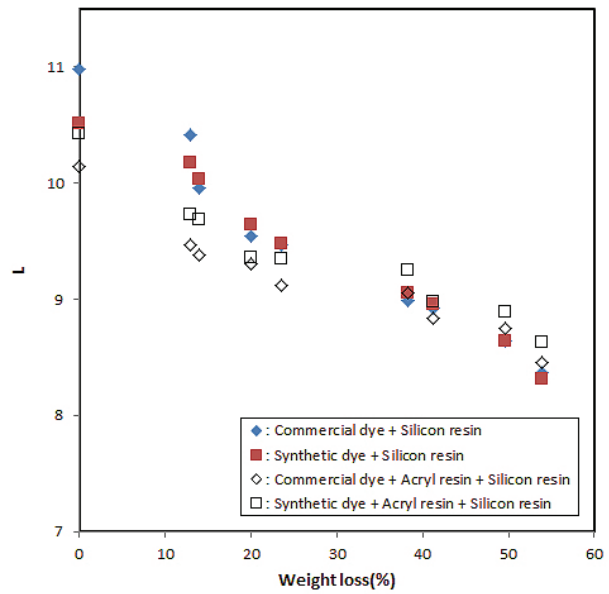


Figure 12. L values of PET fabrics coated with various deep coloring agent according to weight loss ratio.

재 처리한 silicone 수지의 굴절률의 영향 때문에 심색화 정도가 silicone 수지 단독 처리한 경우와 큰 차이를 보이지 않는다고 생각된다.

따라서 2욕으로 처리할 필요 없이 silicone계 수지 단독 처리하여 공정을 최소화 시키는 것이 바람직한 것으로 사료된다.

4. 결 론

PET 섬유의 심색성을 향상시키기 위하여 몰흡광 계수가 높은 구조를 도입한 blue disperse 염료를 새롭게 합성하여 기존의 Disperse orange 61 염료와 Disperse Violet 93 염료들과 배합하여 심색성을 증진시킨 black 염료로 염색하고, 고형분의 입자크기를 최소화하고 균일화 시킨 acryl계 수지와 저항변과 마찰견뢰도를 향상시킨 silicone계 수지를 섬유 표면에 처리하여 심색효과를 검토하였다.

PET 직물 감량율을 달리하여 Black 염료로 염색한 결과 감량율이 증가할수록 높은 K/S값과 낮은 L값을 가진다. 심색제 최적 처리 농도는 4% 정도였다.

Acryl계 type의 심색제보다 silicone계 type의 심색제가 높은 K/S값과 낮은 L값을 가지므로 더 큰 심색효과를 나타내었다. 또 acryl계 수지와 silicone계 수지를 2욕으로 처리한 경우와 silicone 단독으로 처리한 PET 직물의 심색효과는 별 차이가 없으므로

로 silicone 단독 처리하는 것이 공정 상 유리할 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부가 지원하는 글로벌 전문기술개발사업(과제번호 10042013)으로 수행하였으며, 이에 감사드립니다.

References

1. Y. B. Shim and M. C. Lee, Increase in Color Depth of Black Dyed PET Fabrics Treated by Sputter Etching, *Textile Coloration and Finishing (J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **9**(1), 15(1997).
2. T. K. Kim, Y. Jin, J. D. Seok, and K. H. Cho Increase in Color Depth of Polyester Fiber by Alkali Treatment and Analysis of Surface Structure, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **11**(5), 22(1999).
3. P. K. Pak, M. C. Lee, and G. Y. Park, Bathochromic Finish of Dyed Fabrics by Low-Temperature Plasma and Sputter Etching Treatment, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **8**(2), 56(1996).
4. H. R. Lee, D. J. Kim, and K. H. Lee,

- Anti-reflective Coating for the Deep Coloring of PET Fabrics Using an Atmospheric Pressure Plasma Technique, *Surface and Coatings Technology*, **468**, 142(2001).
5. M. S. Park, C. M. Jang, M. Y. Seo, S. S. Kim, and S. C. Yoo, The Bathochromic Effect of Polyester Fabric Treated with Low Refractive Compounds, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **10**(5), 48(1998).
 6. E. J. Lee, S. H. Jeong, B. S. Lee, B. H. Lee, and J. Y. Jaung, Color Depth of PET Fabrics with Nano Sized Metallic Powder, *J. of the Korean Fiber Society*, **39**(1), 67(2002).
 7. Y. I. Choi, K. S. Bae, Y. D. Kim, E. H. Park, and Y. K. Hong, Application of Deep Black Color on Polyester Fabrics by Color Matching, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **22**(1), 28(2010).
 8. J. H. Jang, M. J. Kim, and Y. J. Jeong, Cationic Dyeable Treatment of PET and PTT Fabrics by Continuous UV/O₃ Irradiation, *J. of the Korean Fiber Society*, **40**(5), 424(2003).
 9. T. K. Kim, J. H. Jeon, and E. C Kim, The Process Optimization for Development of Super Deep Black Fiber, *Textile Coloration and Finishing (J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **19**(1), 53(2007).
 10. H. R. Kim, H. K. Jang, and J. J. Lee, Black Dyeing of PET with Disperse Dyes of Three Primary Color, *Textile Science and Engineering*, **45**(6), 331(2008).
 11. J. H. Jang, S. I. Eom, and Y. H. Kim, Continuous Surface Modification of PET Film via UV Irradiation -Effect of Spectral Irradiance-, *J. of the Korean Fiber Society*, **39**(1), 100(2002).