분산염료에 의한 PLA 직물의 염색성

이소희 · 송화순*[†]

숙명여자대학교 건강 · 생활과학연구소, *숙명여자대학교 생활과학부 의류학과

Dyeing Properties on Polylactic Acid (PLA) Fabrics by Disperse Dyes

So Hee Lee · Wha Soon Song*[†]

Research Institute of Health and Living Science, Sookmyung Women's University

*Dept. of Clothing & Textiles, Sookmyung Women's University

접수일(2013년 8월 7일), 수정일(2013년 9월 16일), 게재확정일(2013년 10월 3일)

Abstract

This study optimizes a suitable dyeing method for polylactic acid (PLA) fabrics using disperse dyes. For this, disperse red 60 (DR 60), disperse blue 56 (DB 56), and disperse yellow 54 (DY 54) were used and dyed on PLA fabrics dependent of dyeing temperature and time. The fastness of PLA fabrics dyed with three disperse dyes were evaluated; in addition, dye exhaustion, color strength (K/S value), and colorimetric properties of PLA fabrics were compared with PET fabrics. The experiments indicated optimum dyeability of PLA fabrics with disperse dyes. The dyeing temperature was 90°C for every dye and the dyeing time were 20 min, 60 min, and 40 min for DR 60, DB 56, DY 54, respectively. PLA fabrics had good color fastness to washing, dry cleaning fastness, hot pressing fastness, rub fastness, and perspiration fastness by DR 60, DB 56, and DY 54. The dye exhaustion of PLA fabrics were lower than PET fabrics; however, K/S values were higher than PET fabrics.

Key words: PLA (Polylactic acid), Dyeing properties, Disperse dye, Fastness; 폴리유산 섬유, 염색특성, 분산염료, 염색견뢰도

I. 서 론

폴리유산(이하 PLA) 섬유는 옥수수로부터 추출한 천연자원유래의 고분자(Drumright et al., 2000)이기 때문에 섬유산업에서 바이오 매스로서 주목받고 있다. PLA 섬유는 낮은 단가로 경제적이고, 환경 친화적이며, 생분해가 가능할 뿐만 아니라, 밀도, 유리전이온도, 인장강도, 영률(Young's modulus) 등의 기계적인 특성이 기존의 폴리에스터 및 나일론 섬유와 유사하여, 폴리에스터의 대

체 소재로써(Sawada et al., 2007) 상업적으로 효용가치가 높아 개발이 가속화되고 있다. 그러나 PLA 섬유는 선형 지방족 폴리에스터로 가수분해에 대한 화학적인 저항성이 낮아(Farrington et al., 2005) 섬유산업의 적용에 어려움이 있다(Burkinshaw & Jeong, 2012). PLA 섬유를 의류소재로 사용하기 위해서는 정련, 염색 등의 후가공이 요구되며, PLA 섬유에 적합한 후가공 방법들 중 PLA 섬유의 손상 없이 물성을 향상시킬 수 있는 연구가 시도되고 있다(Lee & Song, 2011a, 2011b, 2013). 특히, 섬유/의류산업에서 PLA 섬유를 이용하기 위해서는 염색성이 요구되며, 이에 PLA 섬유의 염색에 관한 연구가 다방면으로 시도되고 있지만(Choi & Seo, 2006), PLA 섬유에 적합한 염색방법은 매우 제한적이다.

[†]Corresponding author

E-mail: doccubi@sookmyung.ac.kr

본 연구는 숙명여자대학교 교내연구비지원에 의해 수행되었음(과제번호 1-1303-0123).

PLA 섬유는 폴리에스터(PET) 섬유의 벤젠구조를 가지고 있지 않지만, 폴리에스터 섬유와 유사하게 에스터 결합으로 연결되어 있는 소수성 섬유로, 분산염료와 수 소결합에 의해 염착이 가능하다고 알려져 있다(Burkinshaw & Jeong, 2012; Choi & Seo, 2006; Korea Patent No. 10-0731584, 2007; Karst et al., 2007; Karst & Yang, 2005; Lee et al., 2010; Scheyer & Chiweshe, 2001). 그러나 PLA 섬유의 염색거동이 다른 폴리에스터계 섬유의 염색거동과 다르기 때문에 염료의 선택이 까다롭고 (He et al., 2009), PLA 섬유의 분산염료에 의한 염착량이 폴리에스터보다 낮아(Karst & Yang, 2005) 상업적인 분산염료의 사용이 한정되어 있다(Lunt & Bone, 2001; Yang & Huda, 2003). 또한 PLA 섬유는 다른 생분해성 고분자에 비해 융점(T_m)이 높고 열률이 우수하지만, 폴리에스터 섬유에 비해 융점과 유리전이온도(T_g)가 낮으므로, 분산염료에 의한 염색에 있어서 온도의 제약을 받는다(Korea Patent No. 10-0731584, 2007; Karst et al., 2007). 이는 PLA 섬유가 폴리에스터 섬유에 비해 가수분해에 민감하고, 유리전이온도가 낮기 때문에 한계 이상의 온도에서 염색하거나 한계 이상의 시간에서 염색을 하면 PLA 섬유의 분해가 일어나거나, 분자량이 감소하고, 인장강도 및 신도가 감소하기 때문이다(Choi et al., 2007; Philips et al., 2004). 따라서 PLA 섬유의 염색은 폴리에스터의 일반적인 염색온도인 125~130°C(WO 2007/093-505 A1, 2007)의 조건이 아닌, 폴리에스터의 염색온도보다 낮은 온도인 110~115°C에서 염색하도록 권장된다(Burkinshaw & Jeong, 2012; Korea High Tech Textile Research Institute, 2010).

폴리에스터에 가장 염착이 잘 되는 염료는 아조계 분산염료로, 안트라퀴논계 분산염료에 비해 색상영역이 넓고, 견뢰도가 우수하며, 생산비용이 저렴해 전체 분산염료의 약 50%를 차지한다. 그러나 아조계 염료는 생물학적 독성을 띠기 때문에(Jeong et al., 2008) 인체에 대한 유해성이 끊임없이 지적되고 있다. 이에 염색성은 다소 떨어지지만, 견뢰도가 높고, 알칼리 및 환원제 등의 화학적 약품에 안정하여 실용성이 큰(Park & Seo, 2007) 안트라퀴논계 분산염료에 대한 연구가 이루어지고 있다(Burkinshaw & Jeong, 2012; He et al., 2009; Jung et al., 2011; Lee et al., 2010; Park & Seo, 2007). 또한 PLA 직물 및 폴리에스터 직물에 동일한 조건으로 염색 후, 염색성 및 염색견뢰도의 차이에 대한 연구(Avinc et al., 2009; 2010; Choi et al., 2007; Choi & Seo, 2006; He et al., 2010; Lee et al., 2010), PLA 직물에 적합한 염색조

건 설정에 관한 연구(Avinc et al., 2010; Burkinshaw & Jeong, 2008a, 2008b, 2008c, 2012; Choi et al., 2007; He et al., 2010; Lee et al., 2010; Scheyer & Chiweshe, 2001)도 이루어지고 있다. 이 외에도 분자량의 모델링을 통한 용해 파라미터 조절에 관한 연구나 염료 합성을 통해 새로운 분산염료를 제조하여 PLA 섬유의 염착량을 최대화하는 방법에 대한 연구도 이루어지고 있다(Drivas et al., 2011; He et al., 2007, 2009, 2010). 그러나 이상의 분산염료에 대한 PLA 섬유의 염색성에 대한 선행연구는 특정 분산염료에 대해 각기 다른 측정방법을 사용하여 개별적으로 연구되었기 때문에, 이들 연구결과와 산업적 활용에는 제약이 따르므로, 비교·분석을 통한 종합적인 연구가 필요하다. 특히, 의류소재로서 필수적인 성능 중 하나인 염색견뢰도에 대한 연구의 경우, 특정 분산염료에 대하여 세탁 및 일광과 같은 소수 요인의 연구만 행해졌기 때문에 PLA 섬유의 의류소재로서 다양한 용도의 폭넓은 활용을 위해서는 다양한 염색견뢰도에 대한 연구가 시급한 실정이다.

이에 본 연구에서는 선행연구의 고찰을 통해 폴리에스터 염색 시 가장 많이 사용되며, 균염성, 캐리어와의 상용성 등이 우수하고, 낮은 에너지 준위의 E-type으로 PLA 직물의 염색에 가장 효과적인 것으로 확인된 Disperse Red 60, Disperse Blue 56, Disperse Yellow 54 (Choi, 2003)의 세 가지 염료를 사용하여, 동일한 조건의 PLA사 및 폴리에스터사를 제직하고, 염색온도 및 염색 시간에 따른 PLA 직물의 적절한 염색조건 설정, 폴리에스터 섬유와의 색상차이, 마찰, 핫프레스, 드라이크리닝, 일광, 세탁견뢰도 결과의 비교·분석을 통한 종합적인 연구를 하고자 한다. 이를 위하여 첫째, PLA 직물의 분산염료 염색 시, 최적 염색조건을 설정하기 위하여 안트라퀴논계 및 퀴놀린계의 세 가지 분산염료로 PLA 직물을 온도별, 시간별로 염색하여 염료 흡진율 및 K/S값을 평가하고 PLA 직물의 염색 최적 조건을 구하였다. 둘째, 최적 조건에서 염색된 PLA 직물의 다양한 염색견뢰도를 평가하여 실제 의류용으로 이용할 경우 실용성을 평가하였다. 마지막으로 기존의 폴리에스터 직물과 염료 흡진율, K/S값을 비교하고, 염색된 직물의 색상을 평가하여 폴리에스터 염색에 우수성을 나타내는 분산염료 3종의 PLA 직물의 염색가능성을 평가하였다. 본 연구 결과는 PLA 직물의 의류소재로서 산업적 활용에 실용적 데이터로 적용될 뿐 아니라 궁극적으로 PLA 직물의 고부가가치 의류소재로의 개발에 기여할 것으로 기대된다.

II. 실험

1. 시료 및 시약

본 연구는 휴비스에서 75 데니어, 72 필라멘트의 PLA 사 및 폴리에스터사를 제공받아 동일한 조건으로 제작하여 사용하였다. 각 시료의 특성은 <Table 1>과 같다. 분산염료는 안트라퀴논계인 Lumacron red EFB(C. I. Disperse red 60, M. Dohmen GmbH., Germany), Lumacron blue EFB(C. I. Disperse blue 56, M. Dohmen GmbH., Germany), 퀴놀린계인 Lumacron yellow E3G(C. I. Disperse yellow 54, M. Dohmen GmbH., Germany)를 사용하였으며, 각 염료의 구조는 <Fig. 1>과 같다. 염색을 위해 분산제 2g/l(Turkey red oil, Finecenter, Korea)를 사용하였다. 염료는 정제과정 없이 시판염료를 사용하였으며, 분산제는 1등급을 사용하였다.

Fig. 1. Structure of disperse dyes.

((a): Disperse red 60, (b): Disperse blue 56, (c): Disperse yellow 54)

2. 실험방법

1) 염색

PLA 직물은 0.5%(o.w.f) 분산염료로, 액비 30:1로 온도조건(60°C, 70°C, 80°C, 90°C, 100°C, 110°C) 및 시간조건(20분, 40분, 60분, 90분)을 달리하여 적외선 자동염색기(Infrared ray dyeing machine, Starlet-2, Daelim Starlet Co. LTD., Korea)를 사용하여 염색하였다. 염색 후, 시료는 증류수로 수세 후 상온건조하였다.

2) 흡진율

염색 전·후의 염액의 흡광도는 Disperse Red 60은 560nm, Disperse Blue 56은 590nm, Disperse Yellow 54는 430nm에서 자외선 분광분석기(UV-Vis spectrophotometer, M-3100, Scinco Co. LTD., Korea)를 사용하여 측정하였다. PLA 직물의 염액의 흡진율은 <Eq. 1>에 의하여 환산하여 계산하였다.

$$\text{Exhaustion (\%)} = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100 \quad \dots \text{Eq. 1.}$$

C_0 : Dye absorbance in the dye bath before dyeing

C_1 : Dye absorbance in the dye bath after dyeing

3) K/S값 측정

염색한 PLA 직물의 표면색은 Computer Color Matching System(JX777, Japan, 이하 CCM)을 사용하여 측정하였다. K/S값은 각 시료의 표면반사율을 Y filter로 측정 한 후, Kubelka-Munk식 <Eq. 2>에 의하여 구하였다.

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

K : absorption coefficient

S : scattering coefficient

R : reflectance coefficient

4) 염색견뢰도

염색한 PLA 직물의 견뢰도는 세탁견뢰도, 드라이크

Table 1. Fabric characteristics

Fiber (%)	Weave	Yarn count (denier)	Fabric count (yarn/inch)	Fabric weight (g/m ²)	Thickness (mm)
PLA 100	Plain	75	90×68	56.83	0.132
Polyester 100	Plain	75	115×89	70.21	0.101

리닝건뢰도, 마찰건뢰도, 핫프레스건뢰도, 땀건뢰도로 측정하였다. 세탁건뢰도는 Lounder-O-meter (Koa Shokai Ltd., Kyoto, Japan)를 사용하여 KS K ISO 105-C01, 드라이크리닝건뢰도는 드라이클리닝시험기(Sungshin Testing M. C. Co., Korea)를 사용하여 KS K ISO 105-D01, 마찰건뢰도는 크로크미터(Sungshin Testing M.C. Co., Korea)를 사용하여 KS K 0650, 핫프레스건뢰도는 핫프레스기(Sungshin Testing M. C. Co., Korea)를 사용하여 KS K 0460, 땀건뢰도는 Perspiration Tester(AATCC Atlas Electric Device)를 사용하여 KS K ISO 105-E04에 준하여 측정하였다.

5) 표면색 측정

염색한 PLA 직물의 표면색은 색차계를 사용하여 광원 D65, 10°의 각에서 측정한 후, Munsell의 표색계 변환법에 의해 색의 삼속성인 색상(H), 명도(V), 채도(C)를 구하였다. CIE Lab 색차에 의하여 L, a*, b*값을 측정하였다.

6) 동색성 측정

염색한 PLA 직물과 폴리에스터 직물의 동색성은 K/S값을 이용하여 <Eq. 3>에 의하여 구하였다(Lee et al., 2010; Zheng et al., 2008).

$$K = \frac{(K/S)_{PLA}}{(K/S)_{PET}} \quad \dots \text{Eq. 3.}$$

III. 결과 및 고찰

1. PLA 직물의 염료 흡진율 및 K/S값

<Fig. 2>는 PLA 직물을 0.5% (o.w.f.) Disperse Red 60 (이하 DR 60), Disperse Blue 56(이하 DB 56), Disperse Yellow 54(이하 DY 54)로 염색 시, 염색온도(60~110°C) 변화에 따른 흡진율 결과이다. <Fig. 2>에 나타난 바와 같이, 전반적인 염료 흡진율은 온도가 증가할수록 증가하였다. DR 60의 흡진율은 염색온도가 높아짐에 따라 선형적으로 증가하다가 온도 90°C에서 95% 정도까지 상승하였으며, 그 이상에서 염착평형 상태에 도달하였다. DB 56의 경우에도 흡진율은 DR 60에 비해 다소 낮았으나, 90°C 이상에서 흡착평형이 나타나 흡진율이 더 이상 증가하지 않았다. 반면, DY 54의 경우 초기 흡진율이 다른 두 염료의 30% 수준으로 시간이 증가함에

따라 선형적으로 증가하다가 110°C 부근에서는 DB 56과 거의 비슷한 정도까지 상승했다. 흡진율이 증가한 이유는 염욕의 온도가 증가함에 따라 섬유가 습윤/팽창되어, 염료가 침투할 수 있는 공간이 많아져 섬유 내 염착량이 증가하기 때문이다(Scheyer & Chiweshe, 2001). 그러나 한계 이상의 온도에서는 염착평형에 도달했으므로, 더 이상의 흡진율 증가는 나타나지 않았다. 또한 DY 54의 경우에는 온도가 증가함에 따라 염료의 흡진율은 지속적으로 상승하였는데, 실제로 110°C의 온도로 염색한 PLA 직물은 수축하는 경향을 나타냈다. 이는 PLA 섬유의 내열성이 약하기 때문으로(Lee & Song, 2011a, 2013), 오차범위를 고려했을 때, 90°C 이상의 온도는 바람직하지 않다. 따라서 DR 60, DB 56, DY 54로 PLA 직물을 염색 시 염색온도는 90°C가 적당하다.

<Fig. 3>은 PLA 직물을 0.5%(o.w.f.) 농도의 DR 60, DB 56, DY 54로 염색 시, 염색온도(60~110°C) 변화에 따른 K/S값 결과이다. <Fig. 3>에 나타난 바와 같이, K/S값은 세 염료 모두 온도가 증가함에 따라 점차적으로 증가하였다. 이는 온도가 증가함에 따라 염색의 균염성이 증가하고, 색상이 진해게 나타난다고 보고한 Jung et al.(2011)의 연구와 일치한다. K/S값은 DY 54 > DR 60 > DB 56 순으로 감소하였다. DY 54 염료의 경우, 흡진율은 상대적으로 가장 낮았으나, K/S값이 가장 큰 것으로 보아, 적은 양으로도 높은 염색성을 얻을 수 있음을 확인하였다. 반면, DB 56의 경우에는 흡진율도 낮고, 염색성도 낮아 염료의 효율이 가장 저하되는 것을 확인하

Fig. 2. Dye exhaustion of PLA fabrics dependent on dyeing temperatures dyed with disperse red 60 (DR 60), disperse blue 56, (DB 56) and disperse yellow 54 (DY 54) (Dyeing conditions: 0.5% (o.w.f) of dye concentration, 60 minutes of treatment time, 30:1 of liquor ratio).

Fig. 3. K/S value of PLA fabrics dependent on dyeing temperatures dyed with disperse red 60 (DR 60), disperse blue 56, (DB 56) and disperse yellow 54 (DY 54) (Dyeing conditions: 0.5% (o.w.f) of dye concentration, 60 minutes of treatment time, 30:1 of liquor ratio).

Fig. 4. Dye exhaustion of PLA fabrics dependent on dyeing time dyed with disperse red 60 (DR 60), disperse blue 56 (DB 56), and disperse yellow 54 (DY 54) (Dyeing conditions: 0.5% (o.w.f) of dye concentration, 90°C of treatment temperature, 30:1 of liquor ratio).

였다. 즉, DB 56의 경우, 동일한 염색조건에서 염색이 어렵다. 또한 K/S값은, 염료 흡진율 그래프와 달리, 온도가 증가함에 따라 대부분 선형적으로 증가하고 있는데, 실험결과, 염료 흡진율과 K/S값은 어느 정도 상관성은 있으나, 흡진이 100% 일어났다고 해서 K/S로 표현되는 직물 표면의 염착량이 크다고 볼 수는 없다. 대부분의 염료에서는 K/S값을 바탕으로 판단하였을 때, 염착 평형에 도달하지 않았으나, DR 60의 경우 80°C부터 미세하게 염착평형이 일어나기 시작하는 것을 알 수 있다.

따라서 온도에 따른 염색 시, 염료의 흡진율 및 직물의 K/S값을 측정 한 결과, 염색 시 최적 온도는 80~90°C가 적당함을 확인하였으며, 흡진율 측정결과, DY 54 및 DR 60의 경우 80°C보다 90°C에서 염료 흡착이 잘 되었기 때문에 본 연구에서는 PLA 직물의 최적 염색 온도 조건을 90°C로 설정하였다.

<Fig. 4>는 PLA 직물을 0.5% (o.w.f.) DR 60, DB 56, DY 54로 염색 시, 염색시간(20~90분) 변화에 따른 흡진율 결과이다. <Fig. 4>에 나타난 바와 같이 DR 60 경우 시간에 따른 염착량 변화는 크게 나타나지 않았다. 즉, DR 60의 경우 짧은 시간에 염착평형에 도달하였음을 알 수 있었으며, DB 56의 경우, 염색성은 시간에 따라 증가하다가 염색시간이 60분에서 염착평형에 도달하였다. DY 54의 경우 시간이 증가하면서 염착성은 서서히 증가하다가 40분에서 염착평형이 관찰되었다. DR 60의 경우 20분, DB 56의 경우 60분, DY 54의 경우 40분에서 염착

평형에 도달하였다. <Fig. 4>에 나타난 바와 같이, 염료에 따른 흡진율은 DR 60이 가장 크고, 그 다음으로 DB 56, DY 54의 순으로 나타났으며, 염료별 흡진율의 차이는 약 3배로 나타났다. 이는 온도에 따른 흡진율의 결과와 유사한 경향으로, 동일한 염색시간에서 DR 60염료가 DY 54 염료보다 3~4배 높은 염착량을 보인다는 Jung et al.(2011)의 연구결과와 일치하며, 염료의 분자량 및 에너지 준위에 차이가 있어 발생하는 염료 자체의 특성에 기인한 것으로 생각된다. <Fig. 2>의 온도에 따른 흡진율과 비교했을 때, 시간에 따른 각 염료의 흡진율은 온도에 따른 흡진율보다 그래프의 기울기가 완만하게 나타났다. 즉, PLA의 염색 시, 염색성은 시간에 의한 영향보다는 온도에 의해 더 크게 영향을 받음을 알 수 있다.

<Fig. 5>는 PLA 직물을 0.5% (o.w.f.) DR 60, DB 56, DY 54로 염색 시, 염색시간(20~90분) 변화에 따른 K/S 값 결과이다. <Fig. 5>에 나타난 바와 같이 전반적으로 시간에 따른 K/S 값의 변화는 나타나지 않았다. DR 60의 경우 60분까지 K/S값의 변화는 약간 감소하다가 90분 이상에서 K/S값이 다소 증가하였다. DB 56 및 DY 54의 경우 시간에 따른 K/S값의 차이는 크게 나타나지 않았다. 즉, 세 가지 염료 모두 시간에 따른 영향은 없는 것으로 생각된다. <Fig. 4>의 흡진율 결과와 비교했을 때, DR 60의 경우 20 내에서 염색이 모두 이루어졌기 때문에 염색시간을 늘리는 것은 비효율적이며, DB 56의 경우, 흡진율이 60분에서 눈에 띄게 증가한 반면, 실제 K/S

Fig. 5. K/S value of PLA fabrics dependent on dyeing time dyed with disperse red 60 (DR 60), disperse blue 56 (DB 56), and disperse yellow 54 (DY 54) (Dyeing conditions: 0.5% (o.w.f) of dye concentration, 90°C of treatment temperature, 30:1 of liquor ratio).

값은 조금씩 증가하여 60분 이상에서 가장 크게 나타났으나, 시간에 따른 차이는 크지 않았다. DY 54의 경우 40분 이상에서 흡진율이 약 10% 증가하였으며, K/S값에는 영향을 미치지 않았으나, 흡진율의 큰 증가는 염료가 섬유 내부로 깊숙이 침투했음을 나타내므로, K/S값의 큰 변화가 나타나지 않더라도, 견뢰도 등의 문제를 고려하였을 때, 40분 이상의 염색시간이 필요함을 나타낸다. PLA 직물의 염색 시, 시간에 따른 흡진율 및 K/S값을 고려한 결과, 대부분의 염료 시간에 따른 큰 차이가 나타나지 않았다. DR 60의 경우에는 20분, DB 56의 경우 60분, DY 54의 경우에는 40분이 적당할 것으로 생각된다.

PLA 직물의 분산염료 염색 시, 온도 및 시간을 변화시

켜 흡진율 및 K/S값을 평가한 결과, 온도는 모든 염료에서 90°C, 시간은 DR 60로 염색 시 20분, DB 56은 60분, DY 54로 염색 시 40분이 적당하다.

2. PLA 직물의 염색견뢰도

<Table 3>은 DR 60, DB 56, DY 54 염료로 염색한 PLA 직물의 염색견뢰도 결과이다. 염색견뢰도는 모든 분산염료로 염색 시, 전반적으로 우수하게 나타났다. 세탁견뢰도의 경우, DR 60, DB 56, DY 54 모두 변퇴가 4급, 오염이 3~4급으로 나타났다. 섬유와 염료 사이의 결합력이 낮으면, 염색견뢰도가 낮게 나타나는데(He et al., 2009), DR 60, DB 56, DY 54 염료는 모두 불용성 염료이지만, 본 연구에서 분산염료에 의한 염색은 물을 기반으로 한 염색방법을 토대로 물속에서 섬유와 염료의 결합이 이루어졌다. 따라서 세탁 시, 직물 표면에 흡진되었으나, 안정적으로 결합이 이루어지지 않은 염료들이 섬유로부터 탈락을 해 세탁견뢰도 중 변퇴에 의한 견뢰도는 3급으로 나타난 것으로 생각된다. 오염에 의한 견뢰도를 보면, 변퇴보다는 오염에 의한 견뢰도가 우수하였는데, 이는 염료 자체가 물에 불용성이기 때문에 탈락한 염료들이 분산제의 첨가 없이는 재염색이 되지 않기 때문이다. 그 중, DR 60의 세탁견뢰도 중 오염은 제1, 제2 침부백포 모두 동일한 값을 나타냈는데, DB 56 및 DY 54의 경우 제1 침부백포의 오염보다 제2 침부백포의 오염 등급이 더 낮았다. 이를 통해, DB 56 및 DY 54 염료가 DR 60 염료보다 제2 침부백포인 셀룰로오스계 섬유에 대한 친화성이 더 큼을 알 수 있다. 세 염료의 세탁견뢰도 시험 측정결과, 염료 자체의 흡진율의 정도는 섬유의 견뢰도에 큰 영향을 미치지 않음을 확인하였다. 드라이

Table 3. Fastness of DR 60, DB 56, DY 54

Disperse Dyes		DR 60			DB 56			DY 54		
		Fade	Stain		Fade	Stain		Fade	Stain	
			1	2		1	2		1	2
Washing		3	4	4	3	4	3	3	4	3
Dry cleaning		3	-		3	-		3	-	
Rubbing	dry	4	4		4	4		4	4	
	wet	4	4		4	4		4	4	
Hot pressing	dry	5	5		5	5		5	5	
	wet	5	5		5	5		5	5	
Perspiration	acid	4	5		5	5		4	5	
	alkali	5	5		5	5		5	5	

크리닝에 의한 견뢰도는 세 염료 모두 3등급을 나타내, 드라이크리닝용제에 있어서도 변색이 일어남을 확인하였다. 분산염료는 분산제에 의해 분산되어 소수성 고분자인 폴리에스터 섬유에 착색되는(Kang et al., 2011) 소수성 염료로 퍼클로로에틸렌과 같은 비극성 용매(Korea Patent No. 10-0973098, 2010)에는 친화성이 있다. 따라서 드라이크리닝 중 섬유 내부로 확산되지 못한 염료들이 탈락되어 드라이크리닝에 의한 견뢰도가 낮은 편이다(Jo, 1991). 일반적으로 분산염료로 염색된 합성섬유의 경우 세탁견뢰도, 드라이크리닝견뢰도, 내용제성이 중급정도로 나타나는데(Jo, 1991), 본 연구에서도 위와 같은 결과에 의해 세탁견뢰도 및 드라이크리닝견뢰도가 3등급을 확인하였다. 마찰에 의한 견뢰도의 경우 건/습식에 의한 견뢰도는 변퇴 및 오염 모두 4급으로 동일하였다. 즉, 마찰을 가하였을 때, 물에 의한 영향보다는 마찰자에 의한 영향을 크게 받음을 알 수 있다. 따라서 외부의 압력이 가해졌을 때, 염착이 제대로 이루어지지 않았던 염료들이 이탈하여 변색이 나타난 것으로 판단되며, 이러한 염료들이 외부 압력에 의해 다시 오염포에 오염이 된 것으로 생각된다. 핫프레싱에 의한 견뢰도는 세 염료 모두 5등급으로 우수하게 나타나 핫프레싱에 의해서도 염료의 탈락이 이루어지지 않은 것을 확인하였다. 땀 견뢰도의 경우, DR 60 및 DY 54 염료는 산성 땀에 의해 변퇴 등급이 4등급으로 나타났다. 즉, 이 두 염료는 산성의 조건에서는 염료의 탈락이 DB 56보다는 용이한 것으로 생각된다. 알칼리 땀에 대한 견뢰도는 세 염료 모두 변퇴 및 오염 모두 5등급으로 나타나 알칼리성 땀에 의한 견뢰도가 우수함을 확인하였다. 이는 안트라퀴논 및 퀴놀린계의 염료가 알칼리에 대한 안정성이 우수하기 때문이다(Park et al., 1993a; Park & Park, 1996; Park & Seo, 2007; Park et al., 1993b). PLA 직물의 염색견뢰도 측정결과, DR 60, DB 56, DY 54로 염색 시, 대부분의 견뢰도가 우수하였으며, 이를 통해 세 가지 염료 모두 PLA 직물의 염색에 적합함을 알 수 있다.

3. PLA 및 PET 직물의 염색특성 비교

<Fig. 6>~<Fig. 7>은 PLA 및 폴리에스터 직물의 염색특성을 비교한 그래프이다. 일반적으로 아조계 및 안트라퀴논계 염료는 폴리에스터의 염색에 적합하지만, 아조계 염료가 안트라퀴논계 염료보다 물 흡광계수가 높고, 공액 이중결합의 길이가 유사하여 폴리에스터 및 PLA의 염색에는 적합해도, 안트라퀴논계 염료는 PLA 섬유

Fig. 6. Dye exhaustion of PLA and PET fabrics dyed with disperse red 60 (DR 60), disperse blue 56 (DB 56), and disperse yellow 54 (DY 54) (Dyeing conditions: 0.5% (o.w.f) of dye concentration, 90°C of treatment temperature, 20 min of dye time for DR 60, and 60 min of dye time for DB 56, 40 min of dye time for DY 54, 30:1 of liquor ratio).

에 대한 염착성이 폴리에스터보다 좋지 못하다(Lee et al., 2010). 따라서 본 연구에서는 분산염료에 의한 PLA 직물과 폴리에스터 직물의 염색특성을 비교하기 위하여, <Fig. 2>~<Fig. 5>에서 설정한 PLA 직물의 최적 염색조건에서 PLA 및 폴리에스터 직물을 염색하였다. <Fig. 6>은 PLA 및 폴리에스터 직물의 염료 흡진율을 비교한 결과이다. DR 60, DB 56, DY 54 염료 모두 PLA보다 폴리에스터 직물에서의 흡진율이 약 3~12% 증가하였다. 즉, 동일한 염료를 동일한 조건에서 염색했을 때, 폴리에스터 직물의 염료를 흡진하는 효율이 PLA 직물보다 더 큰 것을 알 수 있다. 이는 폴리에스터 섬유에 대부분의 상업적인 분산염료에 의한 흡진율이 PLA보다 우수하다는 Yang and Huda(2003)의 연구와도 일치하는 결과이다.

<Fig. 7>은 PLA 및 폴리에스터 직물의 K/S값을 비교한 결과이다. K/S값은 PLA 직물이 폴리에스터 직물보다 10~50% 이상 크게 나타났다. 특히, DB 56보다는 DR 60 및 DY 54의 경우 약 50%의 차이를 나타났다. 일반적으로 폴리에스터의 염색조건에서 PLA를 염색할 경우, PLA의 색상은 더 밝고, 명도도 크게 염색된다. 그 결과 K/S값이 폴리에스터 값보다 작다(Choi & Seo, 2006). 그러나 본 연구에서는 같은 조건에서 염색 시, PLA 직물의 K/S값이 크게 나타났다. 이는 Choi and Seo(2006)의 연구와 일치하는 결과로, 실제 PLA 및 폴리에스터 직물

Fig. 7. K/S value of PLA and PET fabrics dyed with disperse red 60 (DR 60), disperse blue 56 (DB 56), and disperse yellow 54 (DY 54) (Dyeing conditions: 0.5% (o. w.f) of dye concentration, 90°C of treatment temperature, 20 min of dye time for DR 60, and 60 min of dye time for DB 56, 40 min of dye time for DY 54, 30:1 of liquor ratio).

이 100°C 이하의 낮은 조건에서 염색되면서 130°C 이상에서 최적으로 염색되는 폴리에스터 섬유 염색 조건을 충족시키지 못했다. 따라서 <Fig. 6>에서와 같이 PLA의 염색조건에서는 폴리에스터의 흡진율이 PLA보다 우수하다 할지라도, 폴리에스터 직물이 충분히 염색될 만한 조건이 이루어지지 않았기 때문에 폴리에스터 직물의 K/S 값은 PLA보다 작게 나타났다. Choi and Seo(2006)에 따르면, 실제로 폴리에스터 섬유의 염색은 110°C 이상의 온도에서 시작되었으므로, 해당 온도 이하의 온도에서는 염색되지 않은 것으로 사료된다. 따라서 PLA 직물이 폴리에스터 직물에 비해 염료를 덜 흡진하더라도, 이미 흡진된 염료가 섬유 내부 깊숙이 침투하여 골고루 염착되었으므로, K/S값이 크게 나타났다. 따라서 분산염료로 PLA 직물을 염색 시, 흡착량은 폴리에스터 직물에 못 미치지만, 실제 염착되는 색상에서 그 효과가 입

증됨을 확인하였다. 따라서 폴리에스터 직물의 실제 염색조건 이하에서도 충분히 PLA 직물은 염색이 가능함을 확인하였다.

<Table 4>는 PLA 및 폴리에스터 직물의 색상 비교결과이다. 색차를 비교한 결과, PLA 및 폴리에스터 직물의 색상은 다소 차이가 있는 것으로 나타났다. 크게 H* 값을 비교했을 때에는 염색 후, 유사한 계열의 색상으로 염색된 것을 확인하였다. DR 60의 경우 PLA 직물의 L* 값이 폴리에스터 직물보다 낮았으며, c*는 높았다. L* 값, 즉, 명도가 감소함으로써 PLA 직물의 K/S값은 폴리에스터 직물보다 크고, c*값이 높음으로 인해 더 밝아 보이는 색상을 띄도록 염색이 되었다(Burkinshaw & Jeong, 2012). a*의 차이보다 b*의 차이가 더 크고, PLA 직물의 b*값이 더 큰 것으로 보아 유사한 붉은 색이지만, 폴리에스터 직물의 색상이 PLA 직물보다 더 푸른 기가 감도는 것을 알 수 있다. DB 56의 경우에도 PLA 직물의 명도값이 폴리에스터 직물보다 낮아서 더 진하게 염색되었음을 알 수 있고, c*의 경우 폴리에스터 직물이 높았기 때문에 DB 56으로 염색 시, 폴리에스터 직물에서 채도가 높다는 것을 알 수 있다. 또한 b*의 차이보다는 a*값의 차이가 크게 나타나 유사한 푸른색이지만, PLA 직물이 보다 붉은 기가 돌게 염색이 되었다. DY 54의 경우 PLA 직물의 명도가 폴리에스터 직물보다 낮았으므로, K/S값이 크게 나타났다. 또한 DY 54의 명도차가 다른 두 염료에 비해 크게 나타났는데, 이를 통해 DY 54의 K/S값이 가장 큼을 알 수 있다. 또한 c*값은 폴리에스터 직물이 우수하여 폴리에스터 직물의 채도가 더 밝음을 알 수 있다. PLA 직물과 폴리에스터 직물은 유사한 a*값을 가졌지만, b*값의 차이가 있고, 폴리에스터 직물의 b*값이 더 크므로, PLA 직물보다 폴리에스터 직물이 좀 더 노란 색을 띄는 것을 확인하였다. 또한 PLA 직물 및 폴리에스터 직물의 동일 조건에서 염색 시, 동색성을 나타내는 K값을 평가한 결과, DB 56 염료의 동색성이 가장 컸으며, DR 60 및 DY 54 염료의 경우에는

Table 4. Colorimetric properties of the PET and PLA dyeing

Treatment		L*	a*	b*	c*	H*	V	K
DR60	PLA	68.96	50.96	8.77	51.71	RP	6.73	1.559
	PET	69.62	47.96	-2.01	48.00	RP	6.80	
DB56	PLA	56.38	9.08	-37.24	38.34	PB	5.47	1.061
	PET	57.95	5.74	-39.83	40.24	PB	5.63	
DY54	PLA	93.45	-14.40	56.61	58.42	YG	9.24	1.488
	PET	96.49	-14.54	63.08	64.73	YG	9.55	

PLA 직물의 색상 값이 더 크게 나타났다. 본 연구를 통해 동일한 염료로 염색한다 하더라도, 염색되는 섬유의 특성이 다르므로, 염료가 섬유와 반응하였을 때, 색의 미세한 변화가 나타났으며, <Fig. 6>의 연구결과와 같이 동일 조건, 즉 저온의 조건에서 PLA 직물의 K/S값이 폴리에스터 직물보다 크게 나타남을 확인하였다.

IV. 결 론

본 연구에서는 PLA 직물에 적합한 분산염색법을 확립하기 위하여 Disperse red 60, Disperse blue 56, Disperse yellow 54 염료를 사용하여, 온도 및 시간에 따른 PLA 직물의 최적 염색조건을 설정하고 최적 조건에서 염색된 PLA 직물의 염색견뢰도를 평가하였다. 또한 PLA 직물의 최적 염색조건에서 PET 직물의 염색성과 염료의 흡진율, K/S값 비교를 통해 PLA 직물의 분산염료에 의한 염색성을 평가하였다.

이상의 실험결과, PLA 직물은 Disperse red 60으로 염색 시 온도 90°C, 염색시간 20분, Disperse blue 56으로 염색 시 온도 90°C, 염색시간 60분, Disperse yellow 54로 염색 시 온도 90°C, 염색시간 40분으로 설정하였다. 염색견뢰도는 세 가지 분산염료 모두 대부분의 염색견뢰도에서 우수하였으며, 핫프레싱, 알칼리 땀견뢰도가 5등급으로 특히 우수하였고, 세탁견뢰도, 드라이크리닝 견뢰도가 3등급, 마찰견뢰도 및 산성 땀견뢰도가 4등급이었다. PLA 및 폴리에스터 직물의 흡진율 및 K/S값 측정결과, 동일 조건에서 염색 시, PLA 직물의 염료 흡진율이 폴리에스터 직물보다 낮았으나, 흡진된 염료가 모두 염착되어 실제적으로 K/S값은 폴리에스터 직물보다 우수함을 확인하였다. 또한 동색성 측정결과, DB 56의 경우 폴리에스터 직물과 동일 색상으로 염색되었으며, DR 60, DY 54는 PLA 직물의 색이 더 진하게 염색됨을 확인하였다. 따라서 폴리에스터 직물에 적용 가능하던 분산염료가 PLA 직물의 염색에 적합함을 확인하였다. 본 연구를 통해, 세 가지 분산염료의 최적 염색조건을 얻었으며, 실제 PLA 직물의 염색에 효과적으로 적용될 수 있음을 확인하였다.

References

- Avinc, O., Phillips, D., & Wilding, M. (2009). Influence of different finishing conditions on the wet fastness of selected disperse dyes on polylactic acid fabrics. *Coloration Technology*, 125(5), 288–295.
- Avinc, O., Wilding, M., Bone, J., Phillips, D., & Farrington, D. (2010). Evaluation of colour fastness and thermal migration in softened polylactic acid fabrics dyed with disperse dyes of differing hydrophobicity. *Coloration Technology*, 126(6), 353–364.
- Burkinshaw, S. M., & Jeong, D. S. (2008a). The clearing of poly (lactic acid) fibres dyed with disperse dyes using ultrasound: Part 1 - Colorimetric analysis. *Dyes and Pigment*, 77(1), 171–179.
- Burkinshaw, S. M., & Jeong, D. S. (2008b). The clearing of poly (lactic acid) fibres dyed with disperse dyes using ultrasound: Part 2: Fastness. *Dyes and Pigment*, 77(1), 180–190.
- Burkinshaw, S. M., & Jeong, D. S. (2008c). The clearing of poly (lactic acid) fibres dyed with disperse dyes using ultrasound: Part 3. *Dyes and Pigment*, 77(2), 387–394.
- Burkinshaw, S. M., & Jeong, D. S. (2012). The dyeing of poly (lactic acid) fibres with disperse dyes using ultrasound: Part 1 - Initial studies. *Dyes and Pigment*, 92(3), 1025–1030.
- Choi, H. (2003). The effect of carriers on dyeing properties of PET fiber. *Journal of the Korean Society for Clothing Industry*, 5(5), 545–549.
- Choi, J. H., Kim, M. H., Park, J. S., Jeon, J. M., Kim, D. O., & Towns, A. D. (2007). Coloration of poly (lactic acid) with disperse dyes. II. Dyeing characteristics and color fastness. *Fibers and Polymers*, 8(1), 37–42.
- Choi, J. H., & Seo, W. Y. (2006). Coloration of poly (lactic acid) with disperse dyes. 1. Comparison to poly (ethylene terephthalate) of dyeability, shade and fastness. *Fibers and Polymers*, 7(3), 270–275.
- Choi, J. H., Seo, W. Y., & Jeon, J. M. (2007). Dyeing method of PLA fiber, *Korea Patent No. 10-0731584*. Daejeon: Korean Intellectual Property Office.
- Drivas, I., Blackburn, R. S., & Rayner, C. M. (2011). Natural anthraquinonoid colorants as platform chemicals in the synthesis of sustainable disperse dyes for polyesters. *Dyes and Pigment*, 88(1), 7–17.
- Drumright, R. E., Gruber, P. R., & Henton, D. E. (2000). Polylactic acid technology. *Advanced Material*, 12, 1841–1846.
- Farrington, D. W., Lunt, J., Davies, S., & Blackburn, R. S. (2005). Poly (lactic acid) fibers. In R. S. Blackburn (Ed.), *Biodegradable and sustainable fibres* (pp. 191–218). Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- He, L., Lu, L., Zhang, S., & Freeman, H. S. (2010). Synthesis and application of yellow azo-anthraquinone disperse dyes for polylactide fibres. *Coloration Technology*, 126(2), 92–96.

- He, L., Zhang, S., Tang, B., Wang, L., & Yang, J. (2007). Dyes with high affinity for polylactide. *Chinese Chemical Letters*, 18(9), 1151–1153.
- He, L., Zhang, S., Tang, B., Wang, L., & Yang, J. (2009). Dyeability of polylactide fabric with hydrophobic anthraquinone dyes. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 17(1), 156–159.
- Huntsman Advanced Materials GMBH. (2007). *WO 2007/09-3505 A1*. Geneva: World Intellectual Property Organization.
- Im, H. G., & Im, H. C. (2010). Cleaning method of residual PCBs and electrical insulation oil immersed electric apparatus, *Korea Patent No. 10-0973098*. Daejeon: Korean Intellectual Property Office.
- Jeong, Y., Lim, W. T., Kim, J. H., Oh, H. S., & Kim, Y. H. (2008). Discoloration of azo-dyes using zerovalent iron. *Journal of Korean Society of Environmental Engineering*, 30(12), 1262–1267.
- Jo, K. R. (1991). *염색이론과 실험* [Dyeing theory and test]. Seoul: Hyungsulchulpansa.
- Jung, I. I., Lee, S. Y., Lim, G., & Ryu, J. H. (2011). Super-critical fluid dyeing of polyester fiber with two different dispersion dyes. *Clean Technology*, 17(2), 110–116.
- Kang, I. S., Song, W. S., Yoo, H. S., Lee, J. S., & Jeong, H. W. (2011). *염색의 이해* (제2개정판) [Understanding of dyeing (2nd ed.)]. Paju: Kyomunsa.
- Karst, D., Nama, D., & Yang, Y. (2007). Effect of disperse dye structure on dye sorption onto PLA fiber. *Journal of Colloid and Interface Science*, 310(1), 106–111.
- Karst, D., & Yang, Y. (2005). Using the solubility parameter to explain disperse dye sorption on polylactide. *Journal of Applied Polymer Science*, 96(2), 416–422.
- Korea High Tech Textile Research Institute. (2010). *Dyeing and finishing technology of PLA blended fabrics, January 2010*. Seoul: Yoshimura, Y.
- Lee, H. Y., Choi, Y. J., Park, E. J., & Kim, S. D. (2010). Dyeing properties of poly (lactic acid)/poly (ethylene terephthalate) union fabric by disperse dyes. *Textile Science and Engineering*, 47(1), 1–6.
- Lee, S. H., & Song, W. S. (2011a). Enzymatic hydrolysis of polylactic acid fiber. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 164(1), 89–102.
- Lee, S. H., & Song, W. S. (2011b). Hydrolysis of polylactic acid fiber by lipase from *porcine pancreas*. *Journal of Korean Society of Clothing and Textiles*, 35(6), 670–677.
- Lee, S. H., & Song, W. S. (2013). Modification of polylactic acid fabric by two hypolytic enzyme hydrolysis. *Textile Research Journal*, 82(3), 229–237.
- Lunt, J., & Bone, J. (2001). Properties and dyeability of fibers and fabrics produced from polylactide (PLA) polymers. *AATCC Review*, 1, 20–23.
- Park, G. Y., Lee, C. H., & Kim, J. W. (1993a). The alkaline hydrolysis of azo disperse dyes (III). *Journal of the Korean Fiber Society*, 30(6), 459–464.
- Park, G. Y., & Park, C. H. (1996). Kinetics and mechanism for alkaline hydrolysis of C. I. Disperse Blue 284. *Journal of the Korean Fiber Society*, 33(10), 882–887.
- Park, G. Y., & Seo, G. S. (2007). Fixing behaviors of dimethylamino anthraquinone disperse dyes and monochlorotriazinyl azo reactive dyes on P/C blended fabrics in one-step printing. *Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers*, 19(3), 18–25.
- Park, G. Y., Yu, J. A., Oh, H. E., & Kim, J. W. (1993b). The Alkaline Hydrolysis of Azo Disperse Dyes (IV). *Journal of the Korean Fiber Society*, 30(7), 513–518.
- Philips, D., Suesat, J., Wilding, M., Farrington, D., Sandukas, S., Sawyer, D., Bone, J., & Dervan, S. (2004). Influence of different preparation and dyeing processes on the physical strength of the Ingeo fibre component in an Ingeo fibre/cotton blend. Part 1: Scouring followed by dyeing with disperse and reactive dyes. *Coloration Technology*, 120(1), 35–40.
- Sawada, K., Urakawa, H., & Ueda, M. (2007). Modification of polylactic acid fiber with enzymatic treatment. *Textile Research Journal*, 77(11), 901–905.
- Scheyer, L. E., & Chiweshe, A. (2001). Application and performance of disperse dyes on polylactic acid (PLA) fabrics. *AATCC Review*, 2, 44–48.
- Yang, Y., & Huda, S. (2003). Comparison of disperse dye exhaustion, color yield, and colorfastness between polylactide and poly (ethylene terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science*, 90(12), 3285–3290.
- Zheng, J., Liu, X., & Brady, P. R. (2008). One-bath union dyeing of wool/polytrimethylene terephthalate blends. *Coloration Technology*, 124(4), 204–210.