분산형캐티온염료/산성염료에 의한 CDP(cation dyeable polyester)/견 교편물의 염색에 관한 연구

성우경

경일대학교 자연계열자율전공학과

A Study on the Dyeing of CDP(cation dyeable polyester)/Silk Knitted Fabrics With Disperse Type Cation Dyes/Acid Dyes

Woo Kyung Sung

Dept. of Liberal Arts in Engineering, Kyungil University, Kyungsan, Korea

Abstract : This study was carried out to investigate dyeing characteristics of CDP(cation dyeable polyester)/silk knitted fabrics with disperse type cation dyes/acid dyes by one bath dyeing method in comparison with two bath dyeing method in the interests for rationalization of the dyeing process. The apparent color depth(K/S) of the disperse type cation dyes with CDP and that of acid dyes with silk decreased slowly with increasing pH values of dyebath with the exception of sharp decrease at alkali region for CDP. The contamination behavior of CDP by the acid dyes and that of silk by the disperse type cation dyes decreased with progressing of dyeing. The migration ratio(%) of the disperse type cation dyes with CDP is low compared with that of acid dyes with silk. The sediment in mixed dyeing solution of disperse type cation dyes and acid dyes remarkably less compared with that of regular type cation dyes and acid dyes at 100°C regardless applying of preventer agent of precipitation. When CDP/silk knitted fabrics was dyed with by with mixtures of disperse type cation dyes/acid dyes one bath or two bath dyeing method, the characteristic of reflectance spectra of CDP components were greatly influenced by disperse type cation dyes and that of silk components by acid dyes. It was confirmed that K/S values of each components of CDP/silk knitted fabrics dyed by one bath dyeing method decreased slightly compared with two bath dyeing method.

Key words : CDP(cation dyeable polyester), silk, disperse type cation dyes, acid dyes, one bath dyeing method, two bath dyeing method

1. 서 론

폴리에스테르 섬유는 기계적, 열적, 내약품성 등의 성질이 우수하나, 신축성, 제전성, 촉감, 난염성 등의 문제점이 지적되고 있다. 특히 주쇄나 측쇄에 친수성 이온기가 없을 뿐 아니라 섬유구조가 치밀하여 고온고압의 조건하에서 분산염료에 의존하는 염색법은 혼방품의 염색시 어려움이 따르고, 색상의 선명도가 부족하고 염색 가공후 마찰 및 승화견뢰도가 저하하는 결점이 있다. 따라서 이를 개선하기 위한 시도가 지속적으로 진행되어 온 바, 1962년 Dupon사에서 cationic dyeable polyester(이하 CDP섬유 약칭)섬유를 개발한 이후, 이와 관련된 개질 폴리에스테르 섬유의 개발은 꾸준히 이루어졌다(John et al., 1962; Robert, & Donald, 1972; Gene et al., 1974).

CDP섬유는 주로 sulfonic acid group을 가지는 화합물을 공

축합제로 하여 폴리에스테르주쇄 중에 sulfonic acid group을 가지는 화합물을 도입하여 염기성염료의 염착좌석을 부여하는 염착성 개질 효과를 나타내고 있다(Kim & Hong, 1978). 아울러 CDP섬유는 폴리에스테르섬유에 비해 결정화도가 떨어지고 구조가 치밀하지 않기 때문에 분산염료의 염착량이 증가할 뿐만 아니라, 부여된 $-SO_3Na$ 염착좌석으로 인하여 캐티온염료에 의해서 염색된다(한국섬유공학회, 1998).

폴리에스테르의 캐티온가염타입은 개발 초기의 120°C에서 염색을 하는 고온가염형CDP에서 최근에는 상압가염형 CDP이 개발되어 주목받고 있다.

상압가염형 CDP는 Du Pont사에서 개발된 sodium sulfoisophthal산을 공중합하는 방법이 중심기술이 되며, 염색 후의 섬유물성 특히 강도, 항필링성, 내마모성과 염색견뢰도 등을 고려하여 sodium sulfoisophthal산을 공중합하는 외에 polyalkylene oxide와 polyamide를 병용하게 된다(한국섬유기술 연구소, 1995).

CDP섬유의 염색성과 관련된 연구로서(Jung, & Huh, 1981)

Corresponding author; Woo Kyung Sung
Tel. +82-53-850-7207, Fax. +82-53-850-7628
E-mail: wksung@kiu.ac.kr

는 슬폰산기의 함량이 다른 3종의 CDP시료를 사용하여 양이온염료의 염착메커니즘을 논하였다. (Kim et al., 2006; Shin et al., 2005; Shin et al., 2005)는 CDP섬유의 염색성과 견뢰도, 염색성과 물성에 미치는 열처리의 영향, 일반 및 극세 CDP 섬유의 염색성과 물성에 대하여 연구 검토하였다.

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 실용화 측면에서 제한을 받고 있다. 반면에 합성섬유는 가격이 저렴하고, 실용성이 우수하여 제품의 시장성은 풍부하지만, 보온성, 흡습성 등은 부족하여 제품의 고급화에는 한계가 있다.

따라서 합성섬유와 견의 상호 부족한 면을 보완하는 측면에서 PET/견의 혼방, 교직물의 염색과 관련된 연구(Kim et al., 1993; Gwag et al., 1993; Park et al., 1993; 笹倉, 1989; 小紫, 長坂, 1984) 등이 보고된 바 있다. 그러나 견섬유는 염색특성상 고온, 고압에서 염색이 이루어지는 PET의 염색조건에서는 강력저하가 발생되거나 견 특유의 태의 손상 등의 물성저하를 초래하여 PET/견의 혼방 및 교직물은 염색 가공에 따른 많은 한계점을 안고 있다.

따라서 상압에서 염색이 가능한 개질된 폴리에스테르섬유를 양모, 견, 면 등의 천연섬유와 혼방 또는 교직물의 복합소재는 상압에서 상대의 섬유를 손상시키지 않고 천연섬유의 우수한 성능을 그대로 발휘시키는 메리트는 매우 크다고 할 수 있다. 이러한 측면에서 본 연구자는 Poly(trimethylene terephthalate) (PTT)/견교직물에 대한 분산염료/산성염료에 의한 염색에 관한 연구(성우경, 2010)를 수행한 바가 있다.

본 연구에서는 CDP섬유의 항필링성, 색상의 선명성, 저온염색성 등의 특징과 함께 견 특유의 물성을 최대한 살리면서 신소재 제품으로 기대되는 CDP/견 교편물을 상압하에서 분산형 캐티온염료와 밀링형 산성염료에 의한 염색거동에서 시료의 상호오염성, 이염성, 공침성, 1욕 및 2욕염색법 적용 등을 연구 검토하였다.

2. 실험

2.1. 시료 및 시약

CDP/견 교편물의 모델시료로는 상압가염형 CDP사(120D, Hubis)와 견사(21중6합)를 시험용 자동제편기(Ø30 mm, 신우공업사)로 제편된 CDP와 견시료를 제작하여 사용하였다. 염색에 사용된 산성염료로는 밀링형의 Rifa Red N-FGS, Rifa Yellow N-5GN, Rifa Blue N-RL 등의 3종을 그리고 분산형캐티온염료는 Kayacryl Red GRL-ED, Yellow-3RL-ED, Blue GSL-ED 등의 3종을, 공침성 실험에 사용된 일반형캐티온염료는 Astrazone Red GTL, Astrazone Yellow 3GL, Astrazone Blue FBL 등의 3종을 사용하였다. 약제로는 sodium carbonate, sodium hydrosulfite, sodium hydroxide, acetic acid, sodium acetate, citric acid, sodiumborate 등은 1급시약을, 침전방지제(Toplevel,

대한유화(주)), 정련·세정제(Snogen DS-20, (주)스노젠) 등은 공업용을 사용하였다.

2.2. 전처리

CDP시료는 sodium carbonate 1 g/l와 정련·세정제 1 g/l를 사용하여 80°C의 수용액에서 1시간 정련하였으며, 견시료는 중성 비누 2 g/l, sodium carbonate 1 g/l, sodium hydrosulfite 0.2 g/l의 90°C 수용액에서 1시간 정련표백 하였다.

2.3. 상호 오염성

분산형캐티온염료에 의한 견 및 산성염료에 의한 CDP의 오염성 거동 실험은 Lab. Infrared rays dyeing M/C(Korea science CO., LTD.)를 사용하여 각각의 염료농도 1%owf, pH 4.5, 욕비 1:40이 적용된 30°C의 염욕에 동량의 CDP와 견시료를 넣고 1.0°C/min의 속도로 승온시키면서 60°C, 90°C, 100°C×20분의 단계에서 각각 오염된 CDP 및 견시료와 미염색시료와의 색차(ΔE)값을 측정하여 구하였다.

2.4. pH영향

30°C, pH(3.0, 4.5, 7.0, 9.5), 염료농도 2%owf, 욕비 1:40의 염욕에 CDP시료에 대해서는 분산형캐티온염료, 견시료에 대해서는 밀링형산성염료를 사용하여 1.0°C/min의 속도로 100°C까지 승온한 뒤, 이의 온도에서 60분간 염색을 하였다. 염색이 끝난 후에는 찬물수세→60~70°C(DS-20, 1 g/l)→열탕수세(60~70°C)→찬물수세를 하였다. 염욕의 pH 조정을 위하여 pH 3.0은 sodium hydroxide와 citric acid, pH 4.5는 acetic acid와 sodium acetate, pH 7.0은 증류수, pH 9.5는 sodium hydroxide와 Sodiumborate를 사용하였다.

2.5. 이염성

염료농도 2%owf, 욕비 1:100의 염욕에 CDP시료에 대해서는 분산형캐티온염료, 견시료에 대해서는 산성염료를 사용하여 100°C에서 60분간 염색하고, 염색포(A:시험포)를 염료가 함유되지 않은 blank욕에서 미염색포(B:이염포)와 시험포를 함께 100°C에서 60분간 처리하여 다음 식(1)에 의하여 이염율을 구하였다.

$$\text{이염율}(\%) = \frac{\text{이염포(B)K/S} - \text{백포K/S}}{\text{시험포(A)K/S} - \text{백포K/S}} \times 100 \quad (1)$$

2.6. 공침성

분산형캐티온염료(3종)/산성염료(3종)와 일반형캐티온염료(3종)/산성염료(3종)에 의한 배합염색시 색상별 동량의 배합조건 하에서 pH 4.5, 욕비 1:10, 3.0%owf의 염료농도로 CDP 5g과 견 5g을 염색한다고 가정하고, 시료를 배제한 채 100°C에서 30분 처리하고 염액을 충분히 냉각 후, 핸드에스프레이트를 사용하여 감압여과 시켜 여과지(Ø110 mm, Advantec Toyo)에

잔존하는 침전물로서 공침성의 상태를 판정하였다.

2.7. 분산형캐티온염료/산성염료에 의한 1욕 및 2욕법의 염색

1욕법에 의한 CDP/견 교편물의 분산형캐티온염료/산성염료의 염색은 욕비 1:40, 30°C, pH4.5, 분산형캐티온염료 1%owf, 산성염료 1%owf의 조건으로 한 욕욕에 동일한 무게로 칭량한 CDP, 견시료를 넣고, 1.0°C/min의 속도로 70°C까지 승온시켜 이의 온도에서 20분간 유지한 다음, 1.0°C/min의 속도로 100°C까지 승온하여 이의 온도에서 40분간 염색을 한 다음 -2°C/min의 속도로 냉각하여 70°C에 이를 때까지 염색을 하였다. 염색이 끝난 시료에 대해서는 찬물수세→60~70°C(DS-20, 1 g/l)→열탕수세(60~70°C)→찬물수세→60~70°C(DS-20, 1 g/l)→열탕수세(60~70°C)→찬물수세의 일련의 수세·세정공정을 실시하였다.

2욕법에 의한 염색은 욕비 1:40, 30°C, pH4.5, 분산형캐티온염료 1%owf의 조건으로 한 욕욕에 동일한 무게로 칭량한 CDP, 견시료를 넣고 1욕법에 적용된 승온프로그램과 동일하게 하여 1단계 염색을 하였다. 1단계 염색이 끝나면 소디움하이드로설파이트(2 g/l)와 탄산나트륨(1 g/l)를 사용하여 60°C에서 20분간 환원세정을 하였다. 이어서 2단계 염색을 위하여 산성염료 1%owf, pH4.5, 욕비 1:40의 욕욕의 조건으로 상온에서 1.5°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.

2.8. 표면색의 분광특성, 염착농도 및 색차 측정

염색물의 겉보기 표면색 농도(K/S)는 광원 D65, 10° 조건으로 10 nm의 파장간격으로 360 nm~700 nm의 영역범위에서 CCM(Datacolor Spectraflash SF600, U.S.A.)으로써 표면반사율값을 측정하고, 다음 (2)의 Kubelka-Munk식에 의하여 구하였다(Salzman, 1981).

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

K : 흡광계수(absorption coefficient)

S : 산란계수(scattering coefficient)

R : 최대흡수파장에서의 표면반사율(reflectance)

또한 염색물의 분광특성과 색채특성은 분광반사율곡선 및 CIE-Lab Graph의 거동 등에 의하여 그리고 색차(ΔE)는 다음 (3)의 Hunter의 색차식을 이용하여 구하였다.

$$\Delta E = \{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2\}^{1/2} \quad (3)$$

Fig. 1. Effect of pH on the K/S values of CDP knitted fabrics dyed with disperse type cation dyes.

Fig. 2. Effect of pH on the K/S values of silk knitted fabrics dyed with acid dyes.

3. 결과 및 고찰

3.1. 염착성에 미치는 pH영향

Fig. 1은 분산형캐티온염료 Kayacryl Red GRL-ED, Yellow 3RL-ED, Blue GSL-ED 등의 3종이 CDP시료에 대하여 Fig. 2는 밀링형산성염료의 Rifa Red N-FGS, Yellow N-5GN, Blue N-RL 등의 3종이 견에 대하여 염착성에 미치는 pH영향을 각각 나타낸 것이다. Fig. 1과 2로부터 분산형캐티온염료는 CDP 섬유에 대해 pH 9.5에서는 거의 염착성이 없었으며, pH가 낮을수록 욕중 용해시 음이온성을 나타내는 분산형캐티온염료와 밀링형산성염료는 염착성이 상승하는 경향을 나타내지만, 분산형캐티온염료는 밀링형산성염료에 비하여 이러한 경향은 거의

Table 1. Colour difference of silk knitted fabrics contaminated by disperse type cation dyes.

	Red GRL-ED			Yellow-3RL-ED			Blue GSL-ED		
	60°C	90°C	100°C×20min	60°C	90°C	100°C×20min	60°C	90°C	100°C×20min
L*	59.56	83.6	86.42	81.47	87.89	87.75	58.59	79.34	86.24
a*	48.09	6.69	3.61	6.43	0.13	0.05	-14.22	-9.74	-2.19
b*	-14.22	3.50	5.05	50.76	12.86	9.64	-28.96	-7.64	2.76
ΔE	59.08	8.42	4.42	47.84	8.98	5.80	46.74	17.72	3.42

original silk fabrics : L*(88.64), a*(-0.04), b*(3.91)

Table 2. Colour difference of CDP knitted fabrics contaminated by acid dyes.

	Red N-FGS			Yellow N-5GN			Blue N-RL		
	60°C	90°C	100°C×20min	60°C	90°C	100°C×20min	60°C	90°C	100°C×20min
L*	83.86	84.87	87.82	91.01	91.33	91.65	87.17	88.16	88.94
a*	12.37	9.94	6.51	-1.1	-0.47	-1.11	-2.89	-1.52	-1.95
b*	1.20	1.11	1.21	5.77	4.84	4.46	-4.74	-3.06	-2.1
ΔE	15.04	12.20	7.74	3.69	2.59	2.39	8.89	6.64	5.58

original CDP fabrics : L*(91.77), a*(-0.05), b*(2.32)

둔화되어 비교적 광범위한 pH 3.0~7.0영역에서 pH의존성이 아주 적음을 알 수 있다. 그리고 염색의 pH값이 증가할수록 견에 대한 산성염료 3종의 염착성이 감소하는 현상은 염색의 pH값이 증가함에 따라 욕중의 산농도 감소로 인한 견의 부전하 발생을 증가시켜, 이로 인하여 음이온 색소로 해리되는 산성염료의 염착성을 감소시키는 효과를 나타내기 때문이다. 밀링형 산성염료는 욕에 가해지는 산으로 인하여 불균염성을 초래할 수 있으므로 약산성 또는 중성욕에서 염색하는 것이 권장되고 있다. 따라서 1욕염색시 견의 염색성 및 물성과 CDP의 염색성을 고려한다면, 약산성범위에 속하는 pH4.5가 적당할 것으로 생각된다.

3.2. 상호 오염성 거동

Table 1과 2는 각각 염료농도 1%owf, pH 4.5, 욕비 1:40이 적용된 30°C의 욕에 동량의 CDP와 견시료를 넣고, 분산형 캐티온염료에 의한 견 및 산성염료에 의한 CDP의 오염성 거동을 알아보기 위하여 30°C에서 2.0°C/min의 속도로 승온시키면서 60°C, 90°C, 100°C×20분의 단계에서 시료를 끄집어내어 오염된 CDP 및 견시료와 미염색포와의 색차(ΔE)값으로서 나타낸 것이다. Table 1과 2에 따르면 분산형캐티온염료 3종에 의한 견의 오염성이 60°C단계에서는 색차값이 46.74~59.08의 값을 나타내었으나, 100°C×20분의 단계에서는 3.42~5.80으로 크게 감소하였고, 산성염료에 의한 CDP의 오염성이 60°C단계에서는 3.69~15.04의 값을 나타내었으나, 100°C×20분의 단계에서는 2.39~7.74값을 나타내었다. 따라서 초기에는 상호오염성이 크게 나타났으나 염색이 경과됨에 따라 현저하게 상호오염이 저하하는 거동을 나타내었다.

Fig. 3. Migration ratio(%) of CDP knitted fabrics dyed with disperse type cation dyes by mock dyeing.

3.3. 이염성

염료농도 2%owf, 욕비 1:100의 염색의 조건에서 Fig. 3은 CDP시료에 대해서 분산형캐티온염료 3종, Fig. 4는 견시료에 대해 밀링형산성염료 3종을 사용하여 100°C에서 60분간 염색하고, 염료가 함유되지 않은 blank욕에서 미염색포와 시험포를 함께 100°C에서 60분간 처리한 경우의 이염율을 나타낸 것이다.

Fig. 3과 4에 따르면 분산형캐티온염료 3종은 10.2%~19.6%의 이염성 값에 비하여 밀링형산성염료 3종은 35%~75%의 높은 값을 나타내었다. 이염성은 균염성의 척도로서 사용되며, 전반적으로 견에 대한 산성염료에 비하여 CDP에 대한 분산형캐

Fig. 4. Migration ratio(%) of silk knitted fabrics dyed with acid dyes by mock dyeing.

티온염료의 이염성이 낮음을 알 수 있다. 따라서 이를 감안하여 CDP와 견 교편물의 1욕염색시 상압가염형 CDP는 저온(약 70°C)에서도 염료를 급속히 흡수하기 때문에 담색에서는 얼룩이 발생하기 쉽다. 따라서 이를 최대한 억제하기 위하여 적절한 완염제를 사용하거나, 본 연구에서 적용된 것처럼 70°C 부근에서 keeping 조건을 갖게 한 다음, 소정의 온도로 승온하는 2단계 승온법이 효과적인 것으로 생각된다.

Fig. 5. Photography of precipitate of dyeing solution prepared with mixtures of cation dyes/acid dyes on the filterpaper.

(A): disperse type cation dyes, not used preventer agent of precipitation
(B): disperse type cation dyes, used preventer agent of precipitation
(C): regular type cation dyes, not used preventer agent of precipitation
(D): regular type cation dyes, used preventer agent of precipitation

3.4. 공침성

Fig. 5는 분산형캐티온염료(3종)/산성염료(3종)와 일반형캐티온염료(3종)/산성염료(3종)에 의한 배합염색시 색상별 동량의 배합조건하에서 pH 4.5, 욕비 1:10, 3.0%owf의 염료농도로 CDP 5 g과 견 5 g을 염색한다고 가정하고, 침전방지제의 사용 유, 무에 따라 시료를 배제한 채 100°C에서 30분 처리하고 염액을 충분히 냉각 후, 핸드에스피레이트를 사용하여 감압여과시켜 여과지에 잔존하는 침전물로서 공침성의 상태를 나타낸 것이다.

Fig. 5에 따르면 분산형캐티온염료(3종)/산성염료(3종) 경우에는 침전방지제를 사용하지 않더라도 공침성의 효과는 아주 미미하게 나타나지만, 일반형캐티온염료(3종)/산성염료(3종)의 경우에는 침전방지제를 사용하는 경우에도 공침성이 뚜렷하게 나타났다. 이러한 현상은 분산형 캐티온염료는 캐티온염료와 음이온성 분산제를 복합시킨 것으로 저온에서는 음이온성분산제에 의해서 블록되어 있기 때문에 염욕중에서는 타종속염료와의 침전은 생기기 어렵지만, 일반형 캐티온염료는 산성염료와 욕중에서 이온

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

Fig. 7. Changes in the reflectance spectra of silk components of CDP/silk fabrics dyed with mixtures of disperse type cation dyes/acid dyes by one bath dyeing method.

결합에 의한 침전현상이 발생하기 때문으로 생각된다. 따라서 일 반형캐티온염료(3종)/산성염료(3종)의 경우 침전방지제의 첨가에 의하여 완화현상을 유발할 수 있지만, 분산형캐티온염료 정도만 큼 공침성 억제효과를 나타내지 못하고 있음을 알 수 있다.

3.5. 분산형캐티온염료/산성염료에 의한 1욕법과 2욕법에 의한 염색

Fig. 6과 Fig. 7은 분산형캐티온염료 1%owf, 산성염료 1%owf의 조건으로 조정된 30°C, pH4.5, 욕비 1:40의 염욕에 동일한 무게로 칭량한 CDP, 견을 넣고 1욕법에 의하여 염색시 각각 CDP와 견의 분광반사율곡선을, Fig. 8과 Fig. 9는 2욕법에 의하여 염색시 각각 CDP와 견의 분광반사율곡선을 나타낸 것이다. CDP의 경우 1욕법과 2욕법이 적용된 Fig. 6과 Fig. 8 에서 분산형캐티온염료 Red와 배합된 산성염료 3종의 경우, 최저반사율영역은 540 nm, 최대반사율영역은 670 nm~700 nm에서

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

Fig. 9. Changes in the reflectance spectra of silk components of CDP/silk fabrics dyed with mixtures of disperse type cation dyes/acid dyes by two bath dyeing method.

나타나는 적색계통으로, 540 nm에서 최저반사율값 범위는 3.49~4.42으로 이때 겉보기 염착강도 K/S값 범위는 10.33~13.34으로 나타났다. 또한 분산형캐티온염료 Yellow와 배합된 산성염료 3종의 경우는 470 nm에서의 최저반사율영역과, 590 nm~700 nm에서의 비교적 넓은 최대반사율영역 등이 나타나는 황색계통으로, 470 nm에서 최저반사율값 범위는 7.52~8.78으로 이때 K/S값 범위는 4.74~5.69로 나타났다. 또한 분산형캐티온염료 Blue와 배합된 산성염료 3종의 경우, 최저반사율영역은 630 nm에서의 최저반사율영역과 sharp한 봉우리가 단파장대인

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 CDP components of CDP/silk fabrics dyed with mixtures of disperse type cation 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. 11. CIE-LAB graph of silk components of CDP/silk fabrics dyed with mixtures of disperse type cation dyes/acid dyes by one bath dyeing method.

410 nm~430 nm과 장파장인 700 nm에서 나타나는 청색계통으로 630 nm에서 최저반사율값 범위는 3.39~4.28으로 이때 K/S 값 범위는 10.70~13.77을 나타내었다. 따라서 1욕이든, 2욕이든 관계없이 CDP의 분광반사율곡선은 산성염료의 색상에는 거의 영향을 받지 않고, 거의 분산형캐티온염료의 색상에 영향을 받는 것을 알 수 있다. 그리고 1욕법의 경우가 2욕법에 비하여 CDP의 분광반사율곡선의 최저반사율값이 미소하게 증가하여 염착강도가 다소 감소한 것은 상호 염료간의 공침성의 영향이 미미하나마 작용되었기 때문으로 생각된다.

견의 경우 1욕법과 2욕법이 적용된 Fig. 7과 Fig. 9에서 산

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 CDP components of CDP/silk fabrics dyed with mixtures of disperse type cation 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. 13. CIE-LAB graph of silk components of CDP/silk fabrics dyed with mixtures of disperse type cation dyes/acid dyes by two bath dyeing method.

성염료 Red와 배합된 분산형캐티온염료 3종의 경우, 최저반사율영역은 510~530 nm, 최대반사율영역은 670~700 nm에서 나타나는 적색계통으로 520 nm에서 최저반사율값 범위는 3.36~13.90으로 이때 겉보기 염착강도 K/S값 범위는 11.90~13.90으로 나타났다. 산성염료 Yellow와 배합된 분산형캐티온염료 3종의 경우, 최저반사율영역은 430 nm, 최대반사율영역은 580~700 nm에서 나타나는 황색계통으로 430 nm에서 최저반사율값 범위는 8.69~10.65이며, 이때 겉보기 염착강도 K/S값 범위는 3.75~4.80으로 나타났다. 산성염료 Blue와 배합된 분산형캐티온염료 3종

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. 14. Changes in the hue angle(H°) of CDP and silk components of CDP/silk fabrics dyed with mixtures of disperse type cation 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. 15. Changes in the hue angle(H°) of CDP and silk components of CDP/silk fabrics dyed with mixtures of disperse type cation dyes/acid dyes by two bath dyeing method.

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

Fig. 17. Color difference(ΔE) according to one bath and two bath dyeing method of silk components of CDP/silk fabrics dyed with mixtures of disperse type cation dyes/acid dyes.

의 경우, 최저반사율영역은 630 nm에서의 최저반사율영역과 sharp한 봉우리가 단파장대인 440 nm~450 nm과 장파장인 700 nm에서 나타나는 청색계통으로 630 nm에서 최저반사율값 범위는 9.22~10.94이며, 이때 겉보기 염착강도 K/S값 범위는 4.47~3.63으로 나타났다.

따라서 1욕법이든, 2욕법이든 관계없이 견의 분광반사율곡선은 염착성이 있는 산성염료의 색상에 영향을 받는 것을 알 수 있다. 특히 산성염료와 분산형캐티온염료간 이색상으로 배합된 경우에도 산성염료의 색상에 거의 의존함을 나타내었다. 그리고 CDP의 경우와 동일하게 견의 분광반사율곡선의 최저반사율값이 2욕법의 경우가 1욕법에 비하여 미소하게 약간 감소하

여 염착강도가 다소 증가한 것은 염료간의 상호 공침성의 영향이 배제되었기 때문으로 생각된다. 2욕법에 비하여 1욕법의 염착강도가 감소하는 경향은 산성염료에 비하여 분산형캐티온염료의 경우가 다소 크게 나타났다.

Fig. 10~Fig. 13은 1욕법과 2욕법에 의하여 염색된 시료들의 표면 색채거동을 CIE-Lab system의 색상좌표(a^* , b^*)로서 나타낸 것이며, Fig. 14와 Fig. 15는 각각 1욕법과 2욕법에 의하여 염색된 시료의 색상각(H°)을 $\tan^{-1} = b^*/a^*$ 에 의하여 구하여 나타낸 것이다.

Fig. 6과 Fig. 8의 분광반사율의 거동과 함께 CDP측의 1욕법과 2욕법이 적용된 Fig. 10과 Fig. 12의 (a^* , b^*) 좌표값의 분포와 색상각의 변화를 나타낸 Fig. 14와 Fig. 15의 결과들로부터 분산형캐티온염료 Red와 배합된 산성염료 3종의 경우 $0.31^\circ \sim 5.57^\circ$, 분산형캐티온염료 Yellow와 배합된 산성염료 3종의 경우에는 $79.42^\circ \sim 83.36^\circ$, 분산형캐티온염료 Blue와 배합된 산성염료 3종의 경우에는 $252.73^\circ \sim 263.77^\circ$ 의 색상각의 범위를 나타내었다. 따라서 CDP측의 경우 1욕법이든 2욕법이든 분산형캐티온염료와 산성염료의 배합염색시에는 분산형캐티온염료와 동색계통의 산성염료를 사용했을 경우는 물론이고 이색계통의 산성염료를 사용했을 경우에도 분산형캐티온염료의 색상을 따를 수 있다. 그리고 Fig. 7과 Fig. 9의 분광반사율의 거동과 함께 견측의 1욕법과 2욕법이 적용된 Fig. 11과 Fig. 13의 (a^* , b^*) 좌표값의 분포와 색상각의 변화를 나타낸 Fig. 14와 Fig. 15의 결과들로부터 산성염료 Red와 배합된 분산형캐티온염료 3종의 경우 $15.0^\circ \sim 19.6^\circ$, 산성염료 Yellow와 배합된 분산형캐티온염료 3종의 경우에는 $88.56^\circ \sim 101.37^\circ$, 산성염료 Blue와 배합된 분산형캐티온염료 3종의 경우에는 $265.34^\circ \sim 268.51^\circ$ 의 색상각의 범위를 나타내었다.

1욕법이든 2욕법이든 견측의 경우 산성염료의 색상에 거의 영향을 받으며, 이는 이색염색시 이들의 혼합된 색상의 경우에도 동일하게 나타났다.

Fig. 16과 Fig. 17은 30°C , pH4.5, 욕비 1:40의 염욕에 분산형캐티온염료 1%owf, 산성염료 1%owf의 조건으로 동일한 무게로 칭량한 CDP, 견을 넣고 염색시 각각 1욕법과 2욕법의 차이에 따른 CDP측간 및 견측간의 색차(ΔE)변화를 나타낸 것이다. Fig. 16에서 1욕법과 2욕법에 따른 CDP측의 색차변화에서 분산형캐티온염료 Red와 배합된 산성염료의 경우, 색차값이 Red는 3.52, Yellow는 6.87, Blue는 3.26을 나타내었다. 분산형캐티온염료 Yellow와 배합된 산성염료의 경우 Red는 5.54, Yellow는 3.28, Blue는 3.03을 나타내었다. 그리고 분산형캐티온염료 Blue와 배합된 산성염료의 경우 색차값이 Red는 2.79, Yellow는 5.52, Blue는 2.75을 나타내었다. Fig. 17에서 1욕법과 2욕법에 따른 견측의 색차변화에서 산성염료 Red와 배합된 분산형캐티온염료의 경우, 색차값이 Red는 2.80, Yellow는 3.23, Blue는 5.31을 나타내었다. 산성염료 Yellow와 배합된 분산형캐티온염료의 경우, 색차값이 Red는 6.64, Yellow는 3.23, Blue는 6.06을 나타내었다. 산성염료 Blue와 배합된 분산형캐티온염료의 경

우, 색차값이 Red는 3.89, Yellow는 4.61, Blue는 3.38을 나타내었다.

따라서 Fig. 16과 Fig. 17의 결과로부터 분산형캐티온염료와 산성염료의 색상별 배합 9종에 따른 1욕법과 2욕법간의 CDP 측의 색차값은 평균 4.06값을, 견측의 색차값은 평균 4.24값을 나타내었다. 전체적으로 1욕법이 2욕법에 비하여 염료혼합에 의한 공침성의 영향이 배제된 이유로 인하여 염착강도가 약간 상승한 바를 감안하면 분산형캐티온염료를 사용할 지라도 약간의 침전방지제를 사용한다면 효과가 있을 것으로 보인다. 아울러 분산형캐티온염료와 산성염료의 동색 및 이색배합에 따른 CDP 측과 견측에서의 1욕법과 2욕법에서의 색상거동의 미소한 차이를 잘 감안 한다면, 육안상 거의 같은 컬러 매칭의 결과를 얻을 것으로 성에너지 측면에서 유리한 1욕법의 적용이 가능할 것으로 생각된다.

4. 결 론

CDP섬유의 항필링성, 색상의 선명성, 저온염색성 등의 특징과 함께 견 특유의 물성을 최대한 살리면서 신소재 제품으로 기대되는 CDP/견 교편물을 상압하에서 분산형캐티온염료와 산성염료에 의한 염색시 시료의 상호오염성, 이염성, 공침성, 1욕 및 2욕염색법 등을 고찰한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 산성염료는 pH가 낮을수록 견섬유에 대한 염착성이 향상하였으나, 분산형캐티온염료는 CDP섬유에 대해 알칼리측에서는 거의 염착성이 없었으며, pH가 낮을수록 염착성이 미소하게 상승하는 경향을 나타내지만, 비교적 광범위한 pH 3.0~7.0영역에서 pH의존성은 매우 낮았다.
2. 분산형캐티온염료 3종에 의한 견의 오염성과 산성염료에 의한 CDP의 오염성은 염색시간과 온도가 상승함에 따라 오염성은 감소하는 거동을 나타내었다.
3. 분산형캐티온염료의 CDP섬유에 대한 이염율은 산성염료의 견에 대한 이염율에 비하여 낮게 나타났다.
4. 일반형캐티온염료는 침전방지제의 사용 유, 무에 관계없이 산성염료와의 혼합염료용액에서 여과지상에 침전물이 뚜렷하게 나타났지만, 분산형캐티온염료는 산성염료와의 혼합용액에서 침전방지제를 사용하지 않더라도 거의 침전물이 발생하지 않았다.
5. CDP와 견을 넣고 1욕법과 2욕법에 의하여 염색시 CDP의 분광반사율곡선은 분산형캐티온염료의 배합색상에, 견섬유는 산성염료의 배합색상에 영향을 나타내었으며, 2욕법에 비하여 1욕법의 염착강도가 미소하게 감소하는 경향은 산성염료에 비하여 분산형캐티온염료의 경우가 다소 크게 나타났다.
6. 분산형캐티온염료와 산성염료의 색상별 배합 9종에 따른 1욕법과 2욕법간의 CDP측의 색차값은 평균 4.06값을, 견측의 색차값은 평균 4.24값을 나타내었다.

참고문헌

- 한국섬유공학회. (1998). 인조섬유. 서울: 형설출판사, p. 378-380.
- 한국섬유기술연구소. (1995). 신탱섬 및 복합소재 염색가공. p. 157.
- 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.
- Kim, N. S., & Hong, S. I. (1978). Studies on the cationic dyeable polyester. *J. Korean Soc. Text. Eng. Chem.*, 15(2), 66-73.
- Kim, G. J., Gwag, I. J., Park, M. R., & Jeon, J. H. (1993). One bath dyeing of silk/synthetic fiber blends(II) -Color perception of adsorption and desorption behavior of dispers dyes on silk and transfer to synthetic fibers-. *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, 5(2), 9-18.
- Gwag, I. J., Yoon, K. S., Kim, A. S., & Kim, G. J. (1993). One bath dyeing of silk/synthetic fiber blends(III) -Adsorption behavior of acid dyes/disperse dyes on silk/PET-. *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, 5(4), 67-78.
- Gene, C. W., & Richmond, V. (1974). Polyesters with improved dyeability. U.S.P. 3,812,178.
- John, M. G., Grifton, N. C., & William, R. R. (1962). Sulfonate containing polyesters dyeable with basic dyes. U.S.P. 3,018,272.
- Jung, K. W., & Huh, Y. W. (1981). A Study on dyeing mechanism of cationic dyeable polyester fibres with cationic dyes. *J. Korean Soc. Text. Eng. Chem.*, 18(1), 23-32.
- Robert, W. S., & Donald E. S. (1972). Basic dyeable polymer of polyethylene terephthalate shaped article containing 0.5 percent of sulfonated pyrrole. U.S.P. 3,661,504.
- Park, H. T., Song, M. K., Kim, J. J., & Kim, G. J. (1991). A study on the dyeing method of silk/polyester blend fabrics. *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, 3(2), 16-24.
- Shin, W. Y., Jeong, D. S., & Lee, M. C. (2005a). Dyeing Properties of CDP Fiber (I) -Dyeing properties and color fastness of CDP fiber-. *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, 17(3), 119-125.
- Shin, W. Y., Jeong, D. S., & Lee, M. C. (2005b). Dyeing Properties of CDP Fiber (II) -Effect of heat setting on dyeing and physical properties of CDP fabric -. *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, 17(3), 126-133.
- Shin, W. Y., Jeong, D. S., & Lee, M. C. (2005c). Dyeing Properties of CDP Fiber (III) -Dyeing and solvent wicking and physical properties of micro CDP fiber-. *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, 17(5), 223-234.
- Sung, W. K. (2010). A Study on the dyeing of PPT(polytrimethylene terephthalate)/silk mixture fabrics with disperse dyes/acid dyes. *J. Kor. Soc. Cloth. Ind.*, 12(1), 94-102.

(2011년 5월 30일 접수/ 2011년 6월 30일 1차 수정/
2011년 6월 30일 게재확정)