

## 물/유기용매 불혼합 이성분계에서의 반응염색(II)

### - C. I. Reactive Blue 203을 이용한 견섬유의 염색 -

김미경, 김태경\*, 임용진, 조광호\*\*

경북대학교 염색공학과

\*한국염색기술연구소

\*\*삼일염직(주) 연구소

#### 1. 서 론

반응성염료들은 염색시 알칼리 존재하에서 물분자와도 경쟁적으로 결합함으로써 염료는 가수분해되어 고착률이 저하되고 그로 인해 폐수문제를 발생시킨다<sup>1-5)</sup>.

만약 반응성염료를 이용한 염색에서 물의 양을 극적으로 줄일 수 있다면 염료의 염착량/가수분해의 비가 증가할 것이며, 따라서 고착률은 증가하고 폐수문제도 줄어들 것이다. 그러나 염색시 물의 양을 과도하게 줄이게 되면 불균염을 초래하게 된다.

전보<sup>7)</sup>에서는 monochlorotriazine계 반응성염료인 Procion Red P-4BN(C. I. Reactive Red 3)을 이용한 면섬유의 염색에 있어서 물의 양을 기존의 침염법에서는 불가능한 정도의 극소량으로 줄이고 이때 염욕의 부족으로 야기되는 불균염을 방지하기 위해 물과 섞이지 않는 소수성 유기용매를 첨가하는 염색방법을 고안하고 이때의 염료의 고착률과 균염성을 조사하였다. 그 결과 면직물 1.0g을 물 2ml와 디클로로메탄 23ml로 완전한 균염을 얻었으며, 반응성염료의 고착률도 욱비 10:1 정도의 물만을 사용하는 기존의 염색법에 비해 아주 높음을 알 수 있었다.

본 연구에서는 vinylsulfone계의 반응성염료를 이용한 견섬유의 염색시에도 소량의 물과 디클로로메탄을 함께 사용하는 이성분 불혼합용매의 균염효과 및 고착률 증가가 나타나는지를 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료 및 시약

시료로는 경사 102 fil/inch, 위사 152 fil/inch, 71g/m<sup>2</sup>의 정련된 견직물을 사용하였으며, 염료는 vinylsulfone계의 반응성염료인 Remazol N/Blue GG(C. I. Reactive Blue 203) 공업용을, 그리고 그 외의 시약들은 1급 시약을 사용하였다.

### 2.2. 실험방법

#### 2.2.1. 염색

1.0g의 견직물을 물과 유기용매의 이성분 불혼합용매 25ml내에서 일정량의 염료와 2.0g/l의 탄산나트륨을 사용하여 각 조건에서 70℃에서 1시간 동안 염색하였다. 중성염의 첨가에 따른 고착률의 변화에 있어서는 각각 10, 20, 40, 70, 100g/l의 황산나트륨을 첨가하여 염색하였다. 염색기는 밀폐형의 고압 pot염색기인 Auto Textile Dyeing Machine(고려과학산업)을 사용하였다.

#### 2.2.2. 염착량 및 고착률 측정

염색이 끝난 후 pot 내부와 섬유상에 남아있는 미고착염료를 95℃의 증류수로 완전히 수세하여 모으고, 분광광도계를 사용하여 수세액의 흡광도를 측정한 후, 미리 작성된 검량선으로부터 농도를 계산하고 초기염료량으로부터 염착량과 고착률을 구하였다.

## 3. 결과 및 고찰

견직물 1g 대하여 따른 물과 디클로로메탄의 총량을 25ml로 고정시킨 상태에서 물의 양을 변화시키는데 따른 염착량과 고착률을 검토하였다. 실험에 사용한 C. I. Reactive Blue 203 반응성염료의 양은 물에 대해서 일정한 농도인 5.0g/l로 하였고, 탄산나트륨의 양은 단백질 섬유에의 경우 알칼리에 취약하므로, 전보<sup>7)</sup>의 면직물의 경우에서와 같이 탄산나트륨의 양을 10.0g/l 사용시 견직물 자체의 손상이 우려되므로 본 연구의 견직물에서는 물의 양에 대해서 일정한 농도인 2.0g/l 만을 사용하였다.

그 결과를 Fig. 1에 물의 양에 따른 염착량과 고착률로서 나타내었다. 염착량은 물의 양이 증가함에 따라 지속적으로 증가함을 알 수 있었다. 이것은 염료와 탄산나트륨이 물과 디클로로메탄 중 물에만 용해하므로 이성분용매 중에서 물에 대한 염료와 탄산나트륨의 농도는 일정하다고 하더라도 물의 양이 증가함과 동시에 pot내의 염료와 탄산나트륨의 절대량도 증가하기 때문이다. 그러나 초기염료량에 대한 염착량의 비율인 고착률은 물의 양이 적어질수록 급격히 증가하는 경향을 나타내고 있다. 물의 양이 적

어짐에 따라 염료가 섬유와 접촉할 기회가 상대적으로 많아지게 되므로, 물분자와 결합하여 가수분해되는 염료분자에 비해 섬유에 고착되는 염료분자의 비율이 커지게 되므로 고착률이 급격히 증가한 것이다. Fig. 1에서도 알 수 있는 바와 같이 본 실험에서 디클로로메탄의 존재하에 재현성 있는 균염을 얻을 수 있는 최소량의 물은 견직물 1.0g에 대해 3ml로써 육비 3:1에 해당하는 초저육비임을 알 수 있으며, 이는 기존의 물만을 이용하는 침염법에서는 불가능한 육비이다.

Fig. 2와 3은 각 염색 pot내에 투입하는 초기염료의 절대량을 동일하게 한 상태에서 물과 디클로로메탄의 양을 상대적으로 변화시켜가며 염료의 염착량과 고착률을 조사한 것이다. 염료는 1% o.w.f.(0.01g), 3% o.w.f.(0.03g), 5% o.w.f.(0.05g)일 경우에 대해 각각 조사하여 나타내었다. 이 때 사용한 탄산나트륨의 양은 견직물의 손상을 고려해 절대량을 동일하게 하지 않고 물에 대해 일정한 농도인 2g/l를 사용하였다.

Fig. 1에서는 물의 양이 적어짐에 따라 염료와 탄산나트륨의 절대량이 적어짐으로써 염착량은 감소했는데, Fig. 2에서는 물의 양이 적어짐에 따라 염착량이 증가했으며 이것은 염료

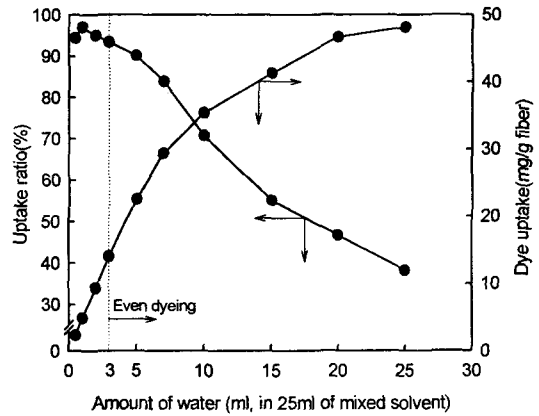


Fig. 1. The dye uptake and uptake ratio of C. I. Reactive Blue 203 on 1.0g of silk fabrics in water/dichloromethane at 70°C for 1 hour.

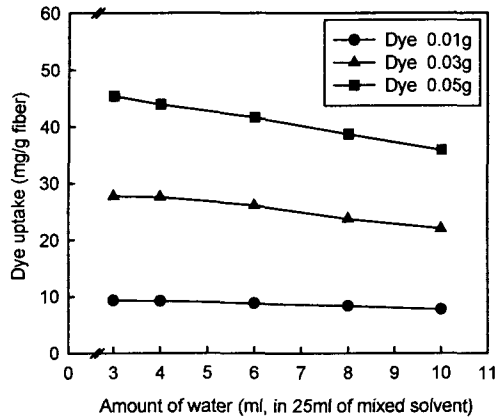


Fig. 2. The dye uptake of C. I. Reactive Blue 203 on 1.0g of silk fabrics in water/dichloromethane at 70°C for 1 hour.

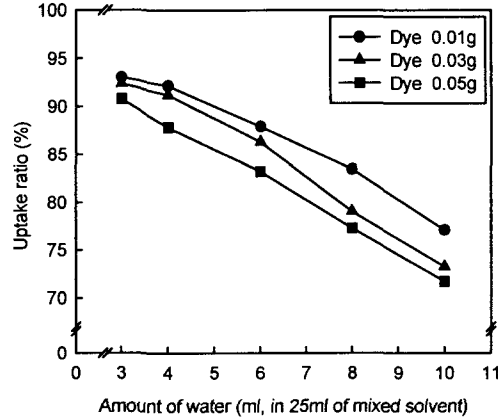
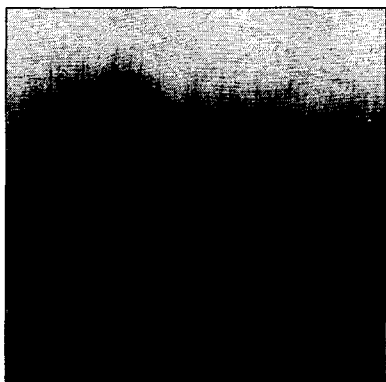


Fig. 3. The uptake ratio of C. I. Reactive Blue 203 on 1.0g of silk fabrics in water/dichloromethane at 70°C for 1 hour.

의 절대량은 동일하게 함으로써 물의 양이 적어짐에 따라 염료의 농도가 증가하기 때문이다.

Fig. 3의 고착률에서는 염료의 사용량이 적은 경우의 고착률이 다소 높게 나타났고, 물의 양이 감소할수록 염료의 섬유에 대한 고착률이 크게 증가하는 것을 알 수 있었으며 이 경우 물의 양이 많을 때 보다 물의 양이 적을 때의 염료의 “섬유와의 접촉횟수/물과의 접촉횟수”의 비가 상대적으로 증가하기 때문이다.

반응성염료와 탄산나트륨이 물과 디클로로메탄중 물에만 용해되고 고착률의 증가가 물의 감소로 인한 것이라면, 여기서 비용매인 디클로로메탄의 역할은 무엇인지를 알아보기 위하여 염료의 초기 절대량을 0.03g 투입한 상태에서 디클로로메탄 없이 물만을 3ml 사용하여 염색하고, 이를 디클로로메탄 22ml가 함께 첨가된 경우와 비교하여 Photo 1에 나타내었다. 그리고 물 10ml와 디클로로메탄 15ml 사용한 경우와 물만을 25ml 사용한 경우를 함께 비교하여 나타내었다. 앞서 실험에서 견직물 1g을 충분히 균염시킬 수 있는 최저 물의 양은 3/25ml로 Photo 1에서 보는 바와 같이 물의 양이 3ml일 경우 디클로로메탄을 사용한 경우는 완전한 균염을 얻을 수 있으나 디클로로메탄을 사용하지 않고 물만을 사용한 경우 소량의 염액이 섬유의 일부분에만 흡수, 고착되어 버림으로써 불균염이 발생함을 알 수 있다.



water 3ml, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 0ml



water 3ml, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 22ml



water 10ml, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 15ml



water 25ml, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 0ml

Photo 1. Dyed silk fabrics with 0.03g net weight of C. I. Reactive Blue 203 and 2.0g/l of sodium carbonate at 70°C for 1hr.

물의 양이 3ml 이상일 경우에도 완전히 균염이 된 것을 볼 수 있으며, 염료의 절대량을 동일하게 했으므로 물의 양이 증가함에 따라 염료의 농도가 저하하고 염료의 염착량/가수분해의 비가 감소하여 피염물의 염착량은 저하함으로써 색상이 연해지는 것을 확인할 수 있었다. 여기서 디클로로메탄은 염색초기에 물과 경쟁적으로 섬유에 흡수되어 염색이 진행됨에 따라 서서히 수용액 상태의 염액으로 치환되며, 또 디클로로메탄은 물과는 거의 섞이지 않는 소수성 유기용매이므로 고농도의 수용액 상태의 염액을 농도의 희석 없이 섬유의 여러 부분으로 분산이동시킴으로써 극소량의 염액이 염색초기에 섬유의 일부분에서만 급속히 흡수되어 염료가 고착되는 것을 방지함으로써 충분한 균염이 되도록 하는 역할을 하는 것으로 생각된다.

견직물 1g에 대하여 C. I. Reactive Blue 203 0.03g, 탄산나트륨 2.0g/l 사용하고 중성염인 황산나트륨의 첨가량에 따른 고착률을, 첨가하지 않은 경우와 비교 조사하여 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에 의하면 10g/l의 황산나트륨의 첨가에 의해 고착률은 급격히 증가하며 그 이상의 농도로 첨가함에 따라 조금씩 증가하는 것을 알 수 있다. 황산나트륨을 전혀 첨가하지 않은 경우, 물의 양을 3ml로 감소시킴으로써 중성염을 첨가한 경우의 고착률과 거의 흡사한 정도의

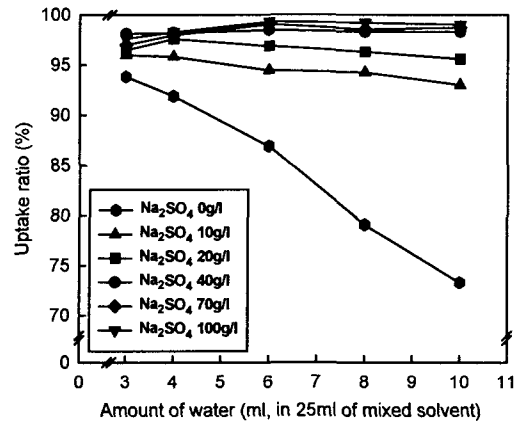


Fig. 4. The effect of sodium sulfate on the uptake ratio of C. I. Reactive Blue 203 on 1.0g of silk fabrics in water/dichloromethane at 70°C for 1 hour.

고착률을 나타내는 것으로 보아 디클로로메탄의 존재하에서 물의 사용량을 극적으로 감소시키면 중성염을 거의 첨가하지 않거나 극소량만 첨가하더라도 충분한 고착률을 얻을 수 있을 것으로 생각된다. 한편 중성염인 황산나트륨이 첨가되는 양이 증가함에 따라 균염에 필요한 최소 물의 양이 다소 증가하는 현상이 나타나 황산나트륨의 양이 10g/l까지는 3ml의 물만으로 충분히 균염이 얻어졌으나 그 이상으로 갈수록 균염에 필요한 최소 물의 양은 증가해

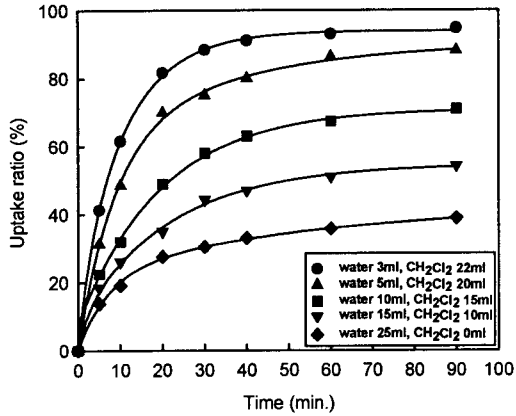


Fig. 5. The Dyeing rate of C.I. Reactive Blue 203 on silk fabrics in different water/dichloromethane at 70°C.

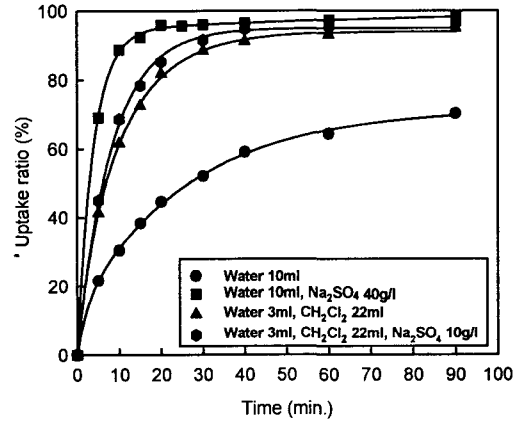


Fig. 6. The dyeing rate of C. I. Reactive Blue 203 on silk fabrics at 70°C

서 40g/l까지는 4ml, 70g/l까지는 6ml, 100g/l까지는 8ml였다. 이것은 황산나트륨의 농도가 증가함에 따라 수용액 상태에 염료의 용해도가 감소하며, 또한 염료의 염색속도가 너무 빠르기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 5는 물과 디클로로메탄의 총량이 25ml인 염욕에서 물의 양에 따른 염색속도를 나타낸 것이다. 이 때의 염료의 양은 절대량으로 0.03g, 탄산나트륨 농도는 물에 대해 2.0g/l를 사용하였다. 앞서 Fig 3에서 물의 양이 감소할수록 고착률이 증가함을 보인데 이어 여기에서도 물양이 적을수록 염색속도도 빨라짐을 확인할 수 있다.

Fig. 6에서는 디클로로메탄 없이 물만을 10ml 사용한 경우와, 여기에 황산나트륨을 40g/l의 농도로 첨가한 경우, 그리고 물을 3ml와 디클로로메탄을 22ml을 함께 사용한 경우, 또한 물 3ml일 경우에 황산나트륨의 농도가 10g/l 이상이 되면 불균염이 발생하므로 물 3ml와 디클로로메탄 22ml에 황산나트륨을 10g/l의 농도로 첨가한 경우의 염색속도를 조사하였다. Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이 물만 10ml 사용한 경우의 염색속도가 가장 느리며, 물 3ml와 디클로로메탄 22ml를 함께 사용한 경우에는 염색속도가 아주 크게 증가한 것을 알 수 있

다. 염색속도가 가장 빠른 경우는 물 10ml에 황산나트륨을 40g/l의 농도로 첨가한 경우이며, 물 3ml와 디클로로메탄 22ml를 함께 사용하고 여기에 황산나트륨을 10g/l 첨가한 경우에는 황산나트륨을 첨가하지 않은 경우에 비해 조금 증가했다.

물과 디클로로메탄 불혼합용매에서 물의 양을 극적으로 줄여 중성염의 첨가 없이도 염료의 고착률과 염색속도가 크게 증가하는데, 물의 양이 작으면 염료가 섬유에 흡착되는 속도가 증가할 것이므로 그로 인해 염색속도가 크게 증가한 것으로 볼 수 있다.

#### 4. 결 론

전보에서와 마찬가지로 반응성염료를 이용한 염색에 있어서 가수분해에 의한 염료의 손실을 줄이고 섬유에 대한 염료의 고착률을 높이기 위해 극소량의 물만을 사용하고 보조용매로서 유기용매를 사용하는 염색법을 고안하고 이를 검토하여, 본 연구에서는 이를 견섬유에 적용하여 물의 양에 따른 반응성염료의 고착률과 균염성 그리고 염색속도 등을 조사하였다.

물의 양이 감소함에 따라 염료의 고착률이 증가하였고, 균염에 필요한 최소 물의 양에 있어서는 3ml 정도임을 알 수 있었다. 중성염의 첨가에 따른 고착률의 변화를 조사한 결과 본 실험에서는 물의 양이 극도로 감소함으로써 중성염이 거의 필요없거나 극히 소량만으로 충분한 고착률을 얻을 수 있음을 확인하였다. 염색속도로부터 물만을 10ml 사용한 경우에 비해 물 3ml와 디클로로메탄 22ml를 사용한 경우의 염색속도가 아주 빨라졌음을 알 수 있었으나, 물을 10ml 사용하고 황산나트륨을 40g/l 사용한 경우에 비해서는 다소 느린 염색속도를 나타냈다.

#### 5. 참고문헌

1. P. Cooper, "Colour in Dyehouse Effluent", Society of Dyers and Colourists, England, p.9-21 (1995).
2. A. Johnson, "The Theory of Coloration of Textiles"(2nd Ed.), Society of Dyers and Colourists, England, p.428-476 (1989).



3. J. Shore, "*Cellulosics Dyeing*", Society of Dyers and Colourists, England, p.241-242 (1982).
4. C. M. Carr, "*Chemistry of the Textiles Industry*", Blackie Academic & Professional, London, p.295 (1983).
5. E. R. Trotman, "*Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres*", Charles Griffin & Co. Ltd., New York, p.447-469 (1984).
6. C. Preston, "*The Dyeing of Cellulosic Fibres*", Dyers Company Publications Trust, England, p.169 (1986).
7. T. K. Kim, S. H. Yoon, Y. J. Lim, K. H. Cho, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **13**, 55 (2001).
8. R. B. Chavan and A. Subramanian, *Text. Res. J.*, **53**, 539 (1983).