

絹織物の捺染에 관한 研究

II. Vinylsulfone系 反應性染料

卓 泰 文·金 順 心

서울대학교 農科大學

Studies on the Printing of Silk Fabric

II. Vinylsulfone Reactive Dye

Tae-Moon Tak and Soon Shim Kim

College of Agriculture, Seoul National University

SUMMARY

Silk fabric was printed with the reactive dye (vinylsulfone type) to investigate the change of adsorption and fixation by steaming time, viscosity of dyeing paste and alkali concentration. It was found that the amount of adsorption and fixation against silk increased with the increase of steaming time, and showed the maximum value at 340cp of dyeing paste. The amount of adsorption and fixation was influenced by alkali concentration. Light, washing, and perspiration fastness were very excellent.

1. 緒 論

絹의 染色에 있어서는 從來부터 酸性染料가 가장 많이 利用되어왔고, 그 外에 直接, 鹽基性, 酸性媒染, 建染, 天然染料등 많은 染料가 用途에 따라 使用되어왔다. (日本學術進興會(1972), 皆川基(1981), Trotman(1975), 高分子學會(1969))

이러한 染料와 絹纖維와의 結合은 주로 단백질 分子中 또는 分子 末端의 極性基와 結合하는 외에 수소결합 또는 Van der Waals 結合등에 의해서 染着된다고 알려져 왔다(黒木(1966), Vickerstaff(1954), Peters(1975)). 그러나, 이러한 結合에 의한 染色物의 堅牢度는 비교적 낮은 편이므로 消費科學의인 面에서 問題視되고 있다. 1956년 영국의 I.C.I社에서 反應性染料가 開發됨으로써 많은 注目を 끌게 되었는데 이러한 染料는 初期에는 綿의 染色을 위해 應用된 것으로서 뛰어난 色相과 높은 染着性을 지니고 있고 良好한 染色 堅牢度를 지니고 同時에 加工 操作이 비교적 간단한 特

徵을 지니고 있다, Stamm(1961) Kissa(1969), Sadov(1969)등은 cellulose섬유와 反應性染料와의 染着 mechanism에 關하여 纖維의 -OH 基와 反應性染料가 親核置換的 혹은 付加反應을 함으로서 ether結合을 形成한다고 보고하였다. Shore(1968, 1969)는 反應性染料와 羊毛間의 反應 mechanism에 關하여 體系的 研究를 하였으며, Derbyshire(1965)는 단백질과 反應性染料와의 結合이 共有結合을 形成하고 있다는 것을 證明하였다. 그러나, 단백질 섬유와 絹에 對한 反應性染料의 研究는 비교적 적은 편이고, 이러한 研究는 주로 浸染에 關한것이 대부분이며 捺染에 關한 것은 거의 發表된 것이 없다.

本 研究는 前報(卓等, 1984)에 이어 反應性染料의 하나인 vinylsulfone系 染料에 의한 견섬유의 捺染에 關하여 調査하기 위하여 蒸熱時間, 糊料의 粘度, 알카리 濃度에 의한 染着量 및 固着量을 測定하여 絹纖維에 對한 捺染特性 및 反應메카니즘에 關하여 考察하였다. 또한 消費科學의인 側面에서 染色堅牢度を 調査하여 實用化 可能性에 關하여 檢討하였다.

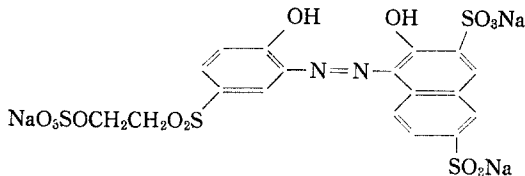
2. 實驗材料 및 方法

1) 材 料

生絹(平織, 經絲 161/inch, 緯絲 116/inch, 62g/yard)을 前報와 同一한 方法으로 마르세이유비누와 탄산나트륨으로 精練하여 使用하였다.

使用한 染料는 다음과 같은 構造로서 反應性 染料중 vinylsulfone系인 Remazol Red 3B(C.I. Reactive Red 23(C.I. 16202))를 Kissa의 方法으로 精製하여 Paper chromatography 및 分光法으로 純粹物質임을 확인하였다.

本 실험에 使用한 糊料는 Sodium alginate로서 粘度 160cp, 340cp, 570cp를 7%濃度로 調製하여 使用하였다.



2) 方 法

① 捺染

糊料 3.5g을 증류수 46.5g에 溶解시켜 捺染糊를 만들고 前報와 같은 方法으로 染液을 만들어 印捺하고 所定時間에 蒸熱處理하여 水洗 및 Soaping하였다.

② 未固着染料量 測定

前報와 同一한 方法으로 捺染布를 25% 피리딘溶液에서 3回 處理하고 spectrophotometer로 最大波長 540nm에서 測定하여 檢量線으로부터 未固着染料量을 算出하였다.

③ 固着染料量 測定

未固着染料를 제거한 試料를 $CaCl_2 : H_2O : C_2H_5OH = 1 : 8 : 2$ mole比의 一定比率溶液에서 $60^\circ C$, 1시간 處理하여 溶解시켜 filter glass 2G3로 여과하여 比色定量에 使用하였다. $CaCl_2$ 混合溶液을 標準溶液으로 最大波長 520nm에서 吸光度를 測定하여 檢量線에 의해 固着染料量을 求하였다.

④ 染色堅牢度 測定

使用한 染料는 消費科學의인 面을 고려하여 會社製品 그대로 使用하였다.

(i) 세탁견뢰도

KS K0430에 의거하여 Launder-o-Meter에서 처리하고 試驗片 變退色은 spectrophotometer로 그의 色差를 求하여 判定하였고 添付白布의 汚染은 汚染用 標準灰色色表에 의해서 判定하였다.

(ii) 日光 堅牢度.

KS K0700에 의거하여 複合試驗片을 Fade-o-Meter (ATLAS Model 18-WR/25)로 처리하여 그 變化度를 判定하였다.

(iii) 땀 堅牢度.

KS K0715에 依據하여 Perspirometer (Toyoseiki Co.)에 넣어 處理하고 汚染과 變退정도를 각각 Spectrophotometer에 의해 그 色差를 求하여 判定하였다.

3. 結果 및 考察

序論에서 記述한 바와 같이 反應染料에 의한 絹의 反應은 주로 共有結合에 의해 固着 染色하는 것으로 反應性染料를 利用한 捺染은 보다 빠른 固着速度와 높은 固着率을 지니고 있기 때문에 바람직하다고 하겠다.

以下 各 조건에서의 染着量 및 固着量에 對해 考察하기로 한다.

1) 蒸熱 時間에 따른 染着量 및 固着量

Fig. 1~3은 vinylsulfone系 染料의 蒸熱時間에 의한 染着量과 固着量의 變化를 나타낸 것이다. 固着量은 染着量과 거의 類似한 傾向을 나타내고 있으며 vinylsulfone계 염료는 粘度에 관계없이 蒸熱時間의 增加에 따라 染着量 및 固着量이 增加하는 傾向을 나타내고 있다.

이러한 現狀은 蒸熱에 의해서 纖維와 捺染糊가 水分을 吸水하고 膨潤되어 纖維 分子間的 熱運動이 활발해지고 捺染糊의 染料 또한 熱運動에 의해 활발해져 內部로 擴散되기가 보다 容易해져서 纖維와 染料間的 結合이 쉽게 일어 난다고 볼 수 있다. 一般의으로 絹과 反應性染料와의 吸着은 PH가 낮을수록 染着量이 커지

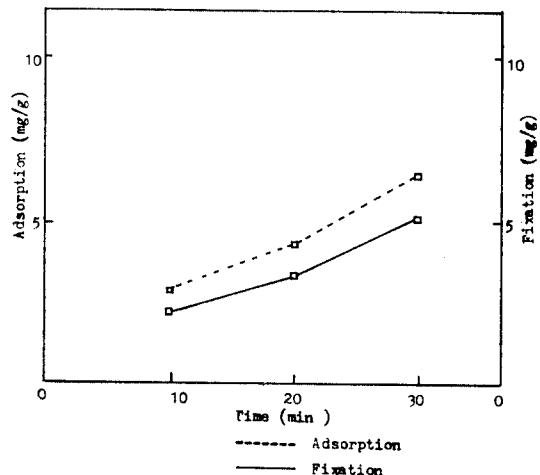


Fig. 1. Effect of steaming time on adsorption and fixation in 160cp.

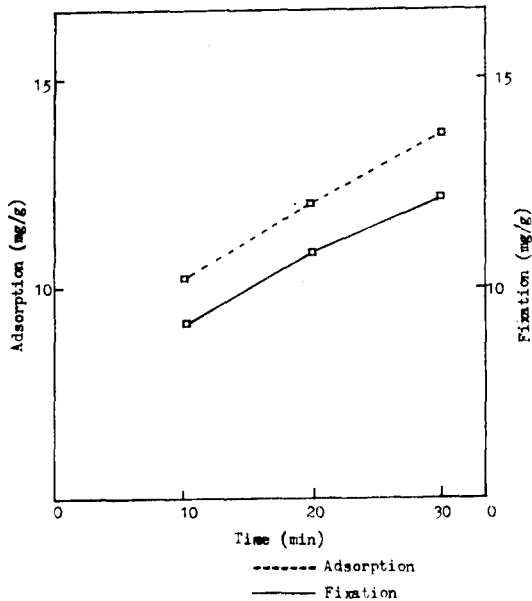


Fig. 2. Effect of steaming time on adsorption and fixation in 340cp.

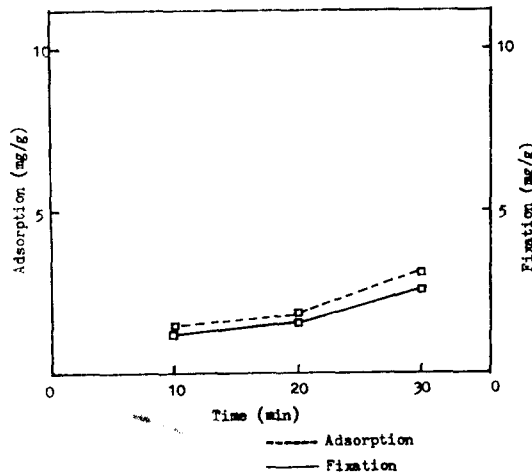


Fig. 3. Effect of steaming time on adsorption and fixation in 570cp.

고 固着量이 작아지는 傾向으로 알려져 왔으나, 本 實驗에서는 一定한 알카리 濃도가 含有된 捺染糊 즉, 알카리側에서의 染着量 및 固着量을 나타낸 것으로 80% 이상의 높은 固着率을 나타낸 것이라 볼 수 있다. 이러한 높은 固着量으로 보아 活性基와 강건한 反應이 일어나는 것이라 推測할 수 있다.

2) 糊料 粘度에 의한 染着量 및 固着量

vinylsulfone계 染料의 糊料 粘度에 따른 染着量 및 固着量을 Fig. 4에 나타냈다. 粘度 340cp에서의 染着量 및 固着量이 다른 捺染糊의 粘度에 비해 더 높은 傾向을 나타내고 있음을 볼 수 있다.

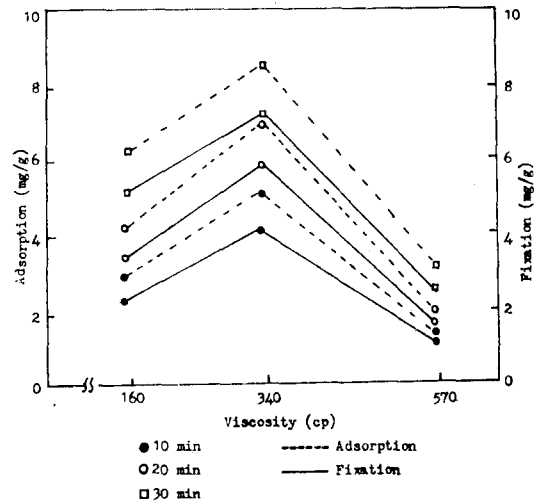


Fig. 4. Effect of Viscosity of paste on adsorption and fixation.

이러한 現象은 160cp보다 340cp의 捺染糊인 경우, 粘度가 커짐에 따라 絹布에 對한 捺染糊의 付着量이 많아짐으로서 染料分子가 많이 存在하게 되어 纖維와 染料間의 結合이 일어날 수 있는 確率이 더 커지기 때문이라 思料된다. 그러나 점도 570cp와 같이 어느 以上の 粘度로 높아지게 되면 糊料의 分子가 染料分子를 強하게 잡아주기 때문에 染料分子가 纖維表面에 吸着하기가 어렵게 되며 纖維内部로의 擴散 또한 늦어지게 됨으로써 一定한 時間에서 充分히 染料分子가 纖維分子와 結合할 수 있는 確率이 적어지게 되어 섬유 表面層의 糊料와 함께 남아있던 染料이 水洗 및 soaping 過程에서 함께 빠져나와 染着量이 떨어진 結果라고 思料된다.

3) 알카리 濃도에 의한 染着量 및 固着量

Fig.5는 monochlorotriazinyl系 염료와 vinyl sulfone系 염료에 對하여 알카리 濃도를 變化시켜 染着量 및 固着量을 比較한 것이다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 알카리 濃도가 增加함에 따라 染着量 및 固着量이 增加함을 볼 수 있다. 그러나, chlorotriazinyl系 染料보다 vinylsulfone系 染料가 더 큰 影響을 미치고 있다. 特別히 前者는 알카리가 전혀 添加되지 않아도 固着量이 있음에 비해 後者は 거의 固着量을 나타내고 있지 않다. 이러한 事實로 보아 Remazo系는 반드시 알카리 存在下에 綫의 活性基와 染料의 分子와의 反應이 일어남을 示唆하고 있다. 다시 말하면, Remazo系 染料는 다음 項에 나타낸 것처럼 일단 비닐 설편기를 生成하고 이것이 피브로인 纖維의 活性基와 反應하여 結合하기 때문에 chlorotriazinyl系 染料보다 알카리의 影響을 더욱 크게 받은 것으로 思料된다.

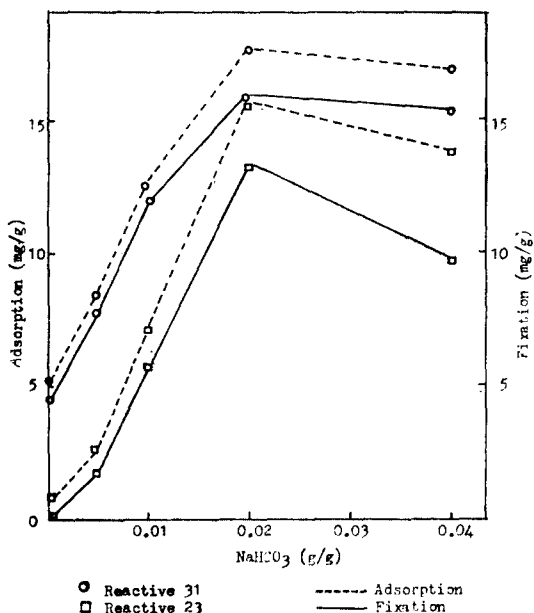


Fig. 5. Effect of alkali concentration on adsorption and fixation.

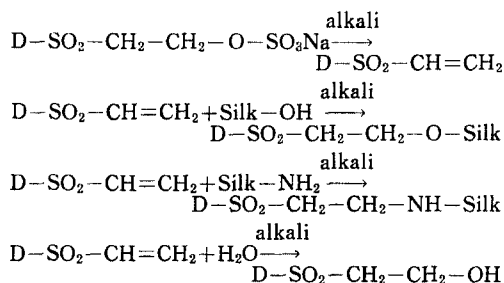


Table 1. Color fastness of C.I. Reative Red 23

Viscosity (cps)	Steaming Time (min)	Washing			Light	Sweat					
		Fading	Pollution			Fading		Pollution			
			Annexed Silk	Annexed Cotton		Acid	Alkali	Acid		Alkali	
								Annexed Silk	Annexed Cotton	Annexed Silk	Annexed Cotton
160	10	3~4	5	5	6	2~3	3	4	4~5	3~4	3~4
	20	4	5	5	6	4	5	4	4~5	3	3~4
	30	4~5	5	5	6	4	4	4	4~5	3	3
340	10	4~5	5	5	6	3~4	4~5	4	4~5	3	3
	20	4~5	5	5	6	3	3~4	4	4~5	3~4	3
	30	4~5	5	5	6	4	4~5	4	4~5	3	3
570	10	4	5	5	6	4	4	4	4~5	3	3
	20	4	5	5	6	4	3	4	4~5	3	3
	30	3~4	5	5	6	4	4~5	4	4~5	3	3

그러나 위에 나타난 것과 같이 알카리 添加量이過多해지면, 염료의加水分解가 일어나 絹과化學結合할수 있는 捺染糊 中の 染料分子가 적게되어 染着量이 떨어진다고 볼 수 있다. 따라서 반응성염료의實用성을 높이기 위해서는 染料의加水分解성을 충분히 고려하면서 纖維에 對한 反應性이 높고 未反應染料의親和성을 낮추는데 重點을 둘 必要가 있다.

4) 染色 堅牢度

消費科學的 側面에서 絹에 대한 vinylsulfone系 染料의 利用度를 調査하기 위하여 각종 堅牢度증 세탁, 日光, 汗 堅牢度를 調査한 結果를 Table 1에 提示하였다.

汚染의 정도는 모두 添付絹布와 添付綿布로 부터 標準灰色色表에 의해 判定하였으나 變退의 경우는 color-spectrophotometer로 Hunter 色差式을 求한 後 Adams 色差式에 代입하여 色差를 求하여 染色堅牢度 等級을 求하였다.

세탁 堅牢度は 4~5等級으로 매우 뛰어난 濕潤堅牢度를 지니고 있다. 이것은 세탁時 染料가 거의 流出되지 않고 汚染되지 않음을 意味하며 前述한 바와 같이 높은 固着率을 나타낸 것으로 보아 反應染料와 纖維와의 강한 化學結合으로 因한 結果라고 思料된다.

日光 堅牢度は 매우 높은 等級을 나타내고 있으며 實用上의 우수성을 보여주고 있다. 特히 前報의 chlorotriazinyl계 染料에 비해서 높은 堅牢度를 나타내고 있는데 이러한 성질은 染料의 構造의 特性에 기인하는 것으로, 光에 의한 파장의 變化가 거의 없는 것이라 볼 수 있다.

또한, 땀 堅牢度도 비교적 우수한 堅牢度を 나타내고 있다. 산성 땀액과 알칼리성 땀액에서의 堅牢度を 比較해보면, 산보다는 알칼리에서 그 汚染도가 더 심하였다. 이러한 現象은 알칼리보다는 산성에서 더 安定함을 意味하며 Fig. 5에 나타난 것처럼 vinylsulfone계 染料이 알칼리의 影響을 크게 받는다는 事實이 이러한 結果의 한 要因으로 볼 수 있다.

또한 堅牢도로 보아 消費科學的인 면에서 다른 染料에 비해 實用上 가장 바람직하다고 思料된다. 한편 糊料의 粘度別, 蒸熱時間別 堅牢度の 變化는 거의 볼 수 없는데 이것은 蒸熱時間 및 糊料의 粘度變化가 染着量과 固着量에 미치는 影響은 크나 堅牢度에는 어떠한 影響을 주지 않고 다만 染料의 構造的 特性만이 堅牢도와 관련됨을 보여준다.

以上 絹織物에 對하여 反應性染料中 vinylsulfone系 染料에 의한 蒸熱時間, 糊料의 粘度, 알칼리 濃도에 의한 染着量 및 固着量을 測定하여 反應性染料의 捺染特性에 關하여 考察하였고, 消費科學的인 側面에서 實用化 可能性에 關하여 檢計하였다.

4. 摘 要

反應性 染料의 하나인 vinylsulfone系 染料로 絹纖維에 捺染하여 蒸熱時間, 糊料의 粘度, 알칼리 濃도에 의한 染着量 및 固着量의 變化를 測定하여 反應性染料의 絹에 對한 捺染特性을 檢計하고 研究한 結果를 다음과 같이 要約한다.

- 1) 蒸熱時間과 더불어 染着量 및 固着量은 增加하였으며 染着量과 固着量은 비례關係를 나타내고 있다.
- 2) 固着率は 80% 以上으로 높은 固着率을 나타내고 있다.
- 3) 糊料의 粘度에 따라 染着量과 固着量이 달라지며

적당한 粘度가 要求됨을 示唆한다.

4) 알칼리 濃度は 染着量과 固着量의 變化에 큰 影響을 주는 要因이었으며 적당한 알칼리 添加가 必要함을 나타낸다.

5) 세탁 堅牢도와 日光 堅牢도가 뛰어났으며 實用上 매우 우수한 染料임이 立證되었다.

vinylsulfone계 染料는 우수한 發染性和 堅牢度を 가지고 있어서 絹織物의 染色分野에 充分한 應用을 期할 수 있다.

引 用 文 獻

- 日本學術振興會(1972), 染色加工第120委員會編, 新染色加工, 共立出版社.
- 皆川基(1981), 絹の科學, 關西生活研究會.
- Trotman, E.R. (1978), Dyeing and Chemical Technology of Textiles Fibres, Griffin, London.
- 高分子學會編(1969), 化學纖維의 染色と加工, 地人書館.
- 黒木宣彦(1966), 染色理論化學, 槇書店.
- Peters, R.H.(1975), Textile Chemistry, Vol. III. Elsevier Scientific Pub. Co.
- Stamm, O.A. (1963), J. Soc. Dyers Col., 81, 416.
- Kissa, E. (1969), Text. Res. J., 39, 134.
- Sadov, F.I. and Krichevskii, G.E. (1969), *ibid.*, 2, 85.
- Derbyshire, A.N. and Trimman, G.R. (1965), J. Soc. Dyers Col., 81, 584.
- 皆川基(1975), 絹の染色に關する研究(5), 大阪市立大學生活科學部紀要, 23, 43.
- Shore, J. (1968, 1969), J. Soc. Dyers Col., 84, 413, 545, 85, 14.
- 卓泰文, 金順心(1984), 韓蠶誌, 25 (2), 58.