

Permanent Pleats 가공이 산성염료로 염색된 모직물의 색변화에 미치는 영향

유 화 숙 · 김 은 애

연세대학교 가정대학 의생활학과

The Effect of Permanent Pleats Finish on the Color Change of Acid dyed Wool Fabrics

Hwa Sook Yoo · Eun Ae Kim

Dept. of Clothing and Textiles College of Home Economics, Yonsei University
(1989. 8.25 접수)

Abstract

The Purpose of this study was to investigate the color changes of acid dyed wool fabrics after imparting permanent pleats with si-ro-set finish. Monoethanolamine sulfite was used as a reducing agent.

Color changes were determined by measuring CIELAB values after treating the dyed fabrics with various setting temperatures, times and concentrations of MEAS.

Setting temperature affected the color changes: in the order of 150°C > 130°C > 170°C. Setting time had a tendency to increase the color change. As the concentration of MEAS increased, ΔE was increased.

Azo dye was more affected than anthraquinone dye by MEAS treatment. Color changes were mainly due to ΔL .

I. 서 론

양모섬유는 케라틴이라는 단백질로 이루어져 있으며 이 케라틴은 여러가지 종류의 아미노산이 나선상으로 연결되어 있다. 아미노산중에는 황을 함유하는 시스틴이 있어 케라틴분자내에서 또는 케라틴분자간에 가교를 형성하며, 산성 및 염기성아미노산간에는 조염결합도 가능하다. 또한, 수소결합뿐 아니라 알라닌과 로이신등의 탄화수소에 의한 아미노산은 수소결합(hydrophobic bond)^{1,2)}을 이루고 있다. 따라서, 모직물을 일정한 형태로 고정하기 위해서는 이러한 케라틴 분자간의 시스틴결

합, 수소결합, 소수결합등의 재배열이 필요하다. 수소결합과 소수결합은 열, 계면활성제, 물 존재하에서 열되며³⁾ 시스틴 결합은 티올-디설파이드 교환반응에 해서 재배열되고 이 과정은 흔히 환원제에 의해서 특고온에서 빨리 일어난다. 따라서, 모직물의 세트가공에는 환원제, 물, 열이 동시에 필요함을 알 수 있다. 이러한 점을 이용하여 모직물에 영구주름을 부여하기 위한 가공방법이 호주의 연방과학산업기구(CSIRO)의하여 개발되었다. 즉, 모직물에 환원제인 ME(Monoethanolamine sulfite)를 분무하여 스팀프리를 하는 시로세트가공을 함으로써 티올-디설파이드 환반응에 의하여 시스틴이 재배열되어 주름의 보유성

아니라 수축율을 감소시키는 결과를 얻을 수 있다.

그러나 염색된 모직물은 환원제와 수분 존재하에 고온 처리를 함으로써 색변화를 일으킬 수 있다. 염색된 섬유 제품이 소비자에 의해 착용중이나 세탁시 또는 생산공정 중 가공처리나 후처리에 의해서 변색되거나 퇴색된다면 섬유제품으로서의 가치를 저하시키게 되므로 염색된 섬유제품의 색변화는 소비자에게나 생산자에게 중요한 요소이다. 그러므로 염색된 양모직물을 세트처리할 경우 그 직물은 세트처리에 대해 안정한 조건이 요구된다.

지금까지 세트에 관한 연구들은 주로 가공에 의한 내부의 화학적인 변화와 물성을 다루었으며 염료에 대한 세트처리제의 영향에 관한 연구는 거의 없다. 따라서, 본 연구에서는 양모직물에 주로 사용되는 산성염료로 직물을 염색한 후 MEAS용액으로 시로세트(Si-Ro-Set) 가공을 하여 가공제의 처리온도, 시간 및 농도가 염색된 직물의 색변화에 미치는 영향에 대하여 고찰하고자 한다.

II. 실험방법 및 절차

1. 시 료

1) 시험포

시험포로서는 시판되는 100% 모직물(두정물산)을 정련, 수세처리한 후 자연건조한 것을 사용하였으며, 그 특성은 Table 1 과 같다.

Table 1. Characteristics of fabric

Material	Wool 100%
Weave	Plain
Yarn Number	40 Ne x 40 Ne
Fabric Count	98 x 100/5cm x 5cm
Weight	97 g/m ²

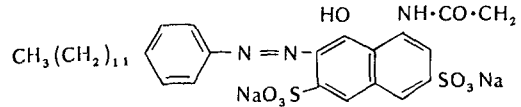
2) 시약

시로세트처리제로는 Monoethanolamine sulfite (MEAS : 일부메이세이 화학)를 사용하였으며 기타 사용된 조제는 모두 시약 1급을 사용하였다.

3) 염료

염료는 C.I. Acid Red 138(Nylomine Red C-2B, ICI 사)과 C.I. Acid Blue 129(Nylomine Blue A-3R, ICI 사)를 사용하였다. C.I. Acid Red 138은 모노아조계이

며 그 구조는 다음과 같다.



C.I. Acid Blue 129는 브롬아민산과 2,4,6트리메틸아닐린의 축합물이라고 보고되어 있으며⁵⁾ 제조회사가 정확한 구조는 밝히지 않고 있다.

2. 염 색

시료직물 120g을 50°C의 물에 담그어서 충분히 적신 후, Table 2와 같은 조성의 염액을 이용하여 자동 온도 조절염색기 [HCHC-100/90 Package D/M(HISAKA, JAPAN)]에서 Fig. 1과 같은 조건으로 염색하였다.

3. 시로세트처리

6cm×7cm크기의 시료에 3%, 5%, 7%, 9%로 희석한 MEAS용액을 직물 중량의 50% 분무하고 분무처리된 시료를 비닐봉지에 넣어 10분간 방치하여 분무액이 충분히 스며들도록 하였다. 분무한지 10분이 경과한 후 온도를 130°C, 150°C, 170°C로 하여 각각 60초, 80초, 100초, 120초, 240초동안 4.5 kg/cm²의 압력하에서 steamset하여 자연건조 하였다.

Steamset처리는 Hoffman Press기(Novakust, Model: 340/EPLI)를 사용하여 steaming, batching,

Table 2. Composition of dye bath

Concentration (%)	Chemicals
0.5	Dyes
3	(NH ₄) ₂ SO ₄
3	CH ₃ COOH (30%)
1	Matexil LA-NS (Levelling Agent)
1	Matexil LC-CWL (Levelling Agent)

pH = 5, Liq. Ratio = 100 : 1

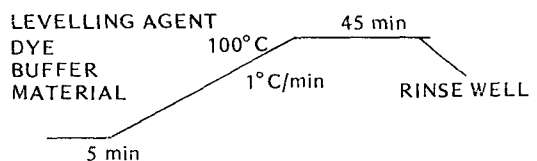


Fig. 1. Dyeing procedure of acid dyes

vacuuming의 순서로 하였으며, vacuuming 시간은 15 초로 일정하게 하였다. 따라서, steamset처리조건 60초는 steaming 30초, batching 30초, vacuuming 15초를 의미하며, 처리조건 120초는 steaming 60초, batching 60초, vacuuming 15초를 의미한다.

4. 색차측정

시료의 색차(color difference)를 구하기 위하여 colorimeter[ICS-TEXICON MM-9000 System: U. K., (Head: Macbeth MS 2020*(U.S.A)]를 사용하여 CIELAB값을 측정한 후 다음과 같은 식에 의하여 ΔE를 산출하였다.

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta A)^2 + (\Delta B)^2]^{\frac{1}{2}}$$

$$\Delta L = L \text{ sample} - L \text{ standard}$$

$$\Delta A = A \text{ sample} - A \text{ standard}$$

$$\Delta B = B \text{ sample} - B \text{ standard}$$

이때 광원은 Daylight 65를 사용하였으며 10° 시야에서, 한 점에서 2회 측정하고 위치를 바꾸어 가면서 5회 반복하여 모두 10회 측정치의 평균값으로 계산하였다.

5. 염료의 정량분석

MEAS 용액내로 용출되어 나오는 염료를 정량분석하기 위해서 5%, 9%의 MEAS 용액 20ml에 시료 0.2g씩을 넣어 85°C 오븐에서 2시간 및 24시간을 방치한 후 미리 작성한 검량선을 이용하여 각 농도에서 3회씩 반복하여 염료의 농도를 정량하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 시로세트가공이 산성염료의 색변화에 미치는 영향

시로세트가공이 산성염료에 미치는 영향을 알아보기 위하여 본 실험에서는 산성염료중 가장 많이 사용되고 있는 아조(azo)계와 안트라퀴논계(anthraquinone)계 염료를 1종씩 선택하여 모직물을 염색한 후 시로세트처리온도, 시간 및 MEAS 농도가 색변화에 미치는 영향을 검토하였다.

1) MEAS 처리온도에 따른 색변화

처리온도에 따른 영향을 알아보기 위하여 Fig. 2는 산성 레드아조(Acid Red Azo)계 염료를, Fig. 3은 산성블루안트라퀴논(Acid Blue Anthraquinone)계 염료의 색변화를 나타내었다.

루안트라퀴논(Acid Blue Anthraquinone)계 염료의 색변화를 나타내었다.

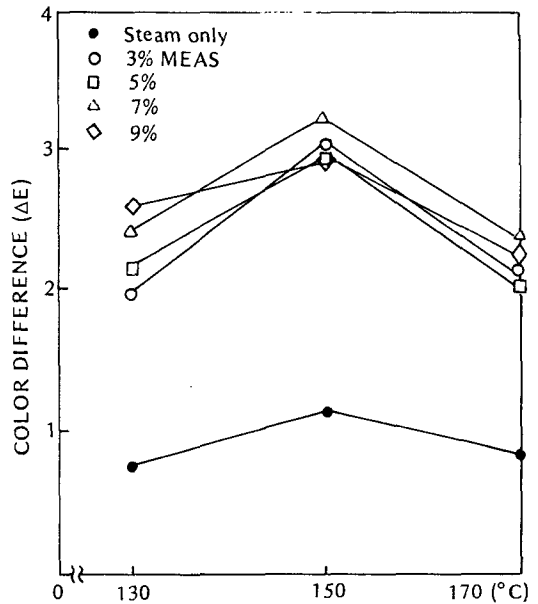


Fig. 2. Color differences of wool fabrics dyed with acid azo dye after si-ro-set treatment (80 sec)

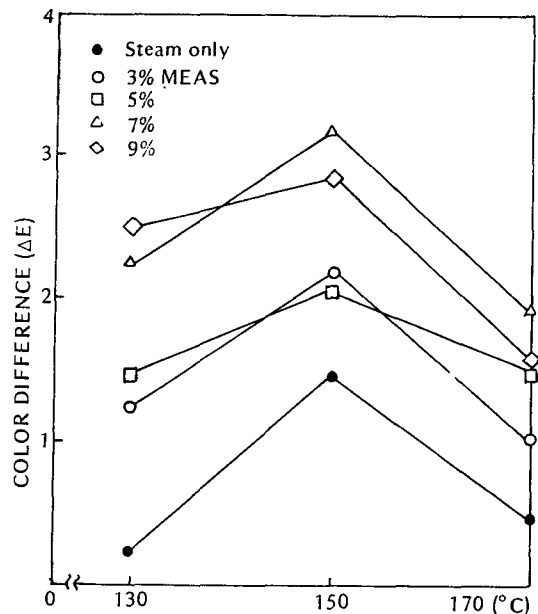


Fig. 3. Color differences of wool fabrics dyed with acid anthraquinone dye after si-ro-set treatment (80 sec)

레드아조 염료와 블루안트라퀴논 염료 모두 처리온도가 130°C에서 150°C로 증가함에 따라 ΔE가 증가한 것으로 보아 염료환원이 많이 일어났고 170°C로 증가하면 ΔE가 감소하여 오히려 염료환원이 적게 발생했음을 알 수 있었다.

처리온도가 130°C에서 150°C로 증가함에 따라 염료환원이 증가한 것은 모직물을 150°C로 열처리하면 수소결합과 조염결합등의 분해가 일어나며 아스파르틸, 트레오닌, 프로릴등의 잔기가 절단되어 MEAS 용액의 침투가 증가하고 온도상승에 따른 MEAS 확산속도 증가에 의해 염료의 환원이 증가된 것이라 생각된다. 그러나 온도가 170°C로 증가하면 환원분해는 오히려 감소하였다. 170°C와 같은 높은 온도에서는 모섬유내의 가교절단이 증가하고 결정영역의 분해가 일어나 섬유 내부구조가 변하게 된다. 또한, 섬유내에 결합되어 있던 염료가 유동성이 증가하여 섬유내부로 침투와 이염(migration)이 일어나며 늘어난 섬유공간내에서 염료분자들이 단분자상으로 이동하게 된다. 여기서, 가교의 절단과 동시에 측쇄의 카르복실 그룹과 아민그룹간에 새 아미드결합이 형성되고 이러한 아미드결합형성에 의해 염착좌석에의 재염착에 방해받게 되므로 단분자상으로 움직이던 염료분자들은 서로 모여 집합체를 형성하여 환원체의 영향을 덜받기 때문인 것으로 해석된다.

MEAS를 사용하지 않고 스팀처리만을 한 경우에도 MEAS 처리한 것보다 ΔE가 적기는 하나 색변화가 나타나서 고온상태의 수분에 의해서도 염료가 영향을 받을 수 있다. 또한, 아조계의 경우 온도에 따른 ΔE의 변화가 크지않은 반면, 안트라퀴논계의 경우, 130°C에서 150°C로 온도가 증가하면 ΔE가 큰 폭으로 증가하고 170°C로 온도가 증가하면 상당히 감소함을 나타내어 MEAS 처리시의 ΔE변화 그래프와 형태가 유사하다. 따라서, 안트라퀴논계 염료는 고온에서 수분의 영향도 MEAS 영향 못지않게 큰 영향을 미쳤을 것으로 생각된다.

2) MEAS 처리시간에 따른 색변화

처리시간에 따른 색변화는 Fig. 4,5에서 나타난 바와 같이 시간이 증가할수록 대체로 증가하는 경향을 나타낸다. 그러나 반드시 일관된 결과를 나타내지 않은 것은 원제가 염색된 직물에서 염료를 환원분해하는 동안 몇의 반응(process)이 동시에 진행되고, 이 들 반응들 서로 상호작용하여 어떤 한 반응의 속도는 부분적으

로 다른 반응에 의해서 결정되기 때문이다. 이러한 복합성이 염료의 환원분해에서 처리시간에 의한 일관된 결과를 얻는데 장애요소가 된 것으로 생각된다.

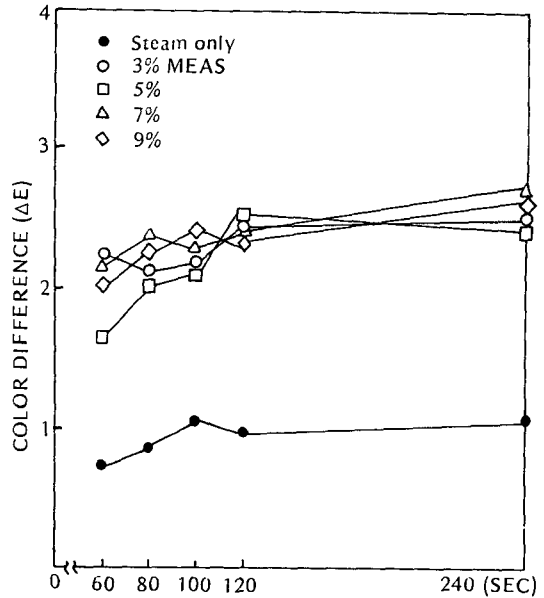


Fig. 4. Color differences of wool fabrics dyed with an acid azo dye after si-ro-set treatment (170°C)

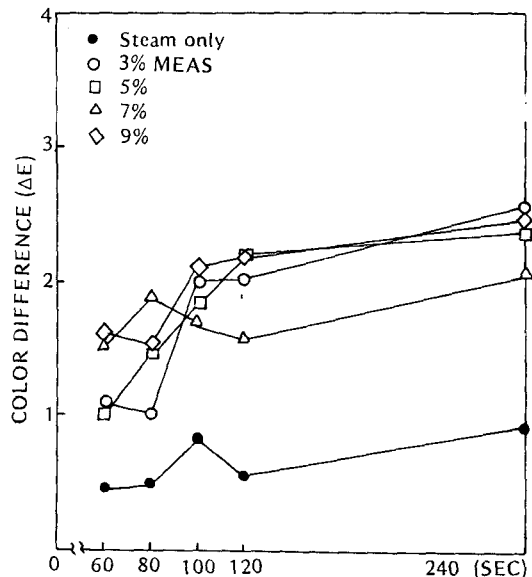


Fig. 5. Color differences of wool fabrics dyed with an acid anthraquinone dye after si-ro-set treatment (170°C)

스팀만을 한 경우에도 시간이 증가함에 따라 ΔE가 대체로 증가하는 경향을 나타내었다.

3) MEAS 농도에 따른 색변화

MEAS 농도가 증가함에 따라 색변화는 증가하는 경향이 있으나 항상 일치되는 결과를 나타내지는 않았다 (Fig. 6. 7) 즉, MEAS 농도 3%, 5%가 비슷한 ΔE값을, 7%, 9%가 비슷한 ΔE값을 나타내었고 조건에 따라서는 7%가 9%보다 ΔE가 큰 경우도 있었다. 그러나 MEAS의 농도가 증가함에 따라 색차가 큰 경향으로 나타난 것은 MEAS의 농도가 증가하면 아민에 의하여 케라틴 분자쇄의 소수결합의 절단이 증가하고¹⁾ 에탄올기의 농도증가에 따른 CMC(Cell Membrane Complex) 지질성분제거로 인한 환원제의 침투 증가로 염료의 환원이 증가하는 것으로 추측된다⁸⁾.

2. MEAS 용액내에서의 산성염료의 반응

염색된 시료에서 MEAS 용액내로 용출되어 나오는 염료의 양을 측정된 결과는 Table 3과 같다.

측정결과 두 염료 모두 2시간후에는 어느정도 염료가 용액으로 용출되었으나 24시간 후에는 용출된 염료의 양이 줄어들어 복색이 된 것을 알 수 있다. 따라서 산성염료가 물 또는 MEAS와 반응하여 완전히 반응성을 상실한 형태가 아니라 시간이 지나면 섬유와 다시 반응할 수 있는 형태로 MEAS 용액내에서 존재하는 것으로 생각된다. 특히, 아조염료는 보통의 환원제에 의해서 환원이 일어나면 색소체의 활동성이 파괴되어서 비가역적이거나 MEAS 용액내에서 아조염료는 아조-설파이트(azo-sulphite) 형태로 되어 있다가 MEAS에서 분해되어 나오는 암모니아에 의해서 다시 복색될 수 있다⁹⁾.

안트라퀴논계 염료의 경우에는 루코화합물(leuco compound)로 되었다가 섬유에 재흡수되어 다시 산화

Table 3. Extraction of acid dyes with MEAS solution (10⁻³g/g fabric)

Dye Time (hr)	Acid Red		Acid Blue	
	2	24	2	24
MEAS Conc. (%)				
5	0.70	0.06	2.47	0.00
9	0.90	0.13	2.46	0.19

Red : Azo, Blue : Anthraquinone

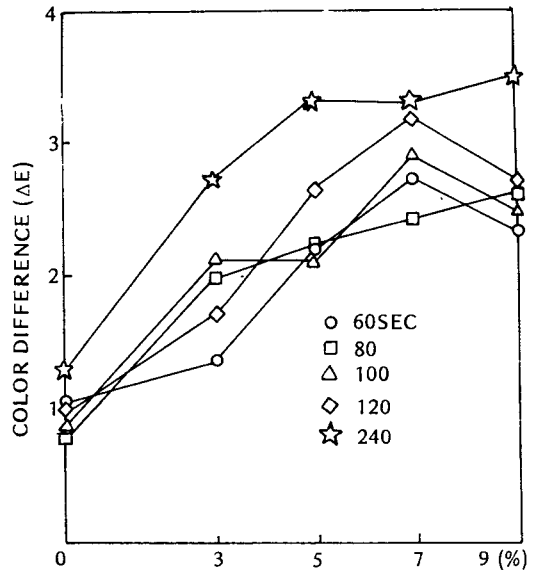


Fig. 6. Color differences of wool fabrics dyed with acid azo dye after si-ro-set treatment (130°C)

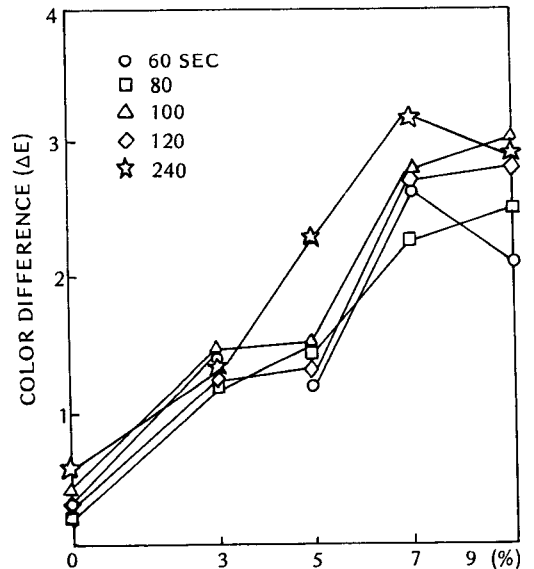


Fig. 7. Color differences of wool fabrics dyed with acid anthraquinone dye after si-ro-set treatment (130°C)

하여 복색되는 것으로 생각된다.

또한, 농도증가에 따라 2시간후 용출된 양이 달랐는데 아조계의 경우 증가하였으며 안트라퀴논계 염료의 경우에는 큰 변화가 없었다. 이로 인해 아조계 염료가 안

라퀴논계 염료에 비해 MEAS의 영향을 많이 받는 것을 알 수 있으며 처리조건에 따른 영향을 검토한 결과와도 일치한다(Fig. 2.3.4.5.6.7).

3. 산성염료의 구조에 따른 MEAS의 영향

Table 4에서 보면 아조계 염료가 안트라퀴논계 염료보다 ΔE가 대체로 큰 것을 알 수 있다.

일반적으로, 아조계 염료는 보통의 환원제에 의해 환원분해되어 1급아민과 아미노유도체를 생성하면서 거의 색상이 없어지며¹⁰⁾ 안트라퀴논계 염료는 보통의 환원제에 의해서는 잘 환원되지 않는다는 사실은 잘 알려져 있다. 그러나 Table 4에서 보듯이 아조계 염료의 경우 염료 환원분해가 많이 일어났다고는 보기 어렵다. 그 이유는 모섬유의 시스틴 결합과 염료의 시로세트에 대한 안정성 두 측면에서 설명이 가능하다.

먼저, 염색된 직물에서 염료가 환원분해되는 정도는 그 직물의 환원될 수 있는 또 다른 물질의 존재에 의해서 영향을 받는데⁷⁾ 모섬유의 경우 시스틴결합은 MEAS의 많은 양을 소비하여 직물에 세트성을 부여하므로 염료의 환원이 적게 발생한 것으로 생각된다.

둘째로, 염료의 시로세트처리제에 대한 안정성이다. C.I. Acid Red 138은 염료의 구조내에 환원제의 영향을 받기쉬운 -NO₂기를 갖고 있지 않으며, 나프탈렌핵의 1-위치(position)에 -OH기를 가지고 있는 것을 볼 수 있는데¹¹⁾이 -OH기와 아조그룹간에 킬레이트를 형성하면서 o-OH 화합물에 보호적인 영향(protective influence)을 부여하게 된다.

4. 색변화(ΔE)의 성분치 비교

일반적으로, 색변화는 퇴색과 변색 두 의미를 포함하게 된다. 그러나, Table 4에 나타난 ΔE의 성분치들을 보면 ΔE는 대체로 ΔL에 의해 큰 영향을 받은 것으로 나타나서 MEAS에 의한 색변화는 주로 퇴색에 의한 것으로 염료의 환원분해가 색변화를 초래한 것을 알 수 있다.

Fig. 8,9는 400~700 nm에 걸친 산성염료의 spectrophotometric graph로써 MEAS처리한 시료가 염색만 한 것보다는 반사율이 증가하여 명도차에 의해서 색이 변화한 것을 알 수 있으며 Fig. 8에서 620~700 nm사이에서 파장의 모양이 약간 변하여 색상(hue)에서 약간의

Table 4. Color difference of wool fabrics dyed with acid dyes after si-ro-set treatment (80sec)

MEAS Conc (%)	Temp (°C)	C.D. Color	130°C			150°C			170°C					
			ΔE	ΔL	ΔA	ΔB	ΔE	ΔL	ΔA	ΔB	ΔE	ΔL	ΔA	ΔB
			3	red blue	1.98 1.22	1.97 0.84	0.21 0.44	0.10 -0.77	3.05 2.17	2.86 2.15	0.79 0.06	-0.69 -0.29	2.13 1.00	1.85 0.95
5	red blue	2.16 1.46	2.07 0.72	0.59 0.71	0.10 -1.06	2.97 2.04	2.63 2.04	1.31 0.14	-0.45 0.05	2.00 1.48	1.82 1.37	0.79 0.30	-0.28 0.48	
7	red blue	2.40 2.24	2.37 1.98	0.40 0.49	-0.08 -0.98	3.23 3.16	2.96 3.11	1.14 -0.26	-0.42 0.56	2.33 1.87	2.15 1.51	0.86 0.48	-0.28 1.00	
9	red blue	2.59 2.50	2.46 2.40	0.81 0.32	-0.02 -0.64	2.96 2.85	2.69 2.85	1.10 0.11	-0.58 -0.41	2.26 1.50	2.15 1.47	0.53 0.10	-0.49 -0.06	
Steam only	red blue	0.78 0.22	0.71 0.09	0.26 -0.07	-0.17 -0.18	1.14 1.46	0.84 0.78	0.74 0.72	0.00 0.99	0.84 0.47	0.54 0.09	0.57 -0.21	-0.03 -0.41	

blue : anthraquinone

red : azo

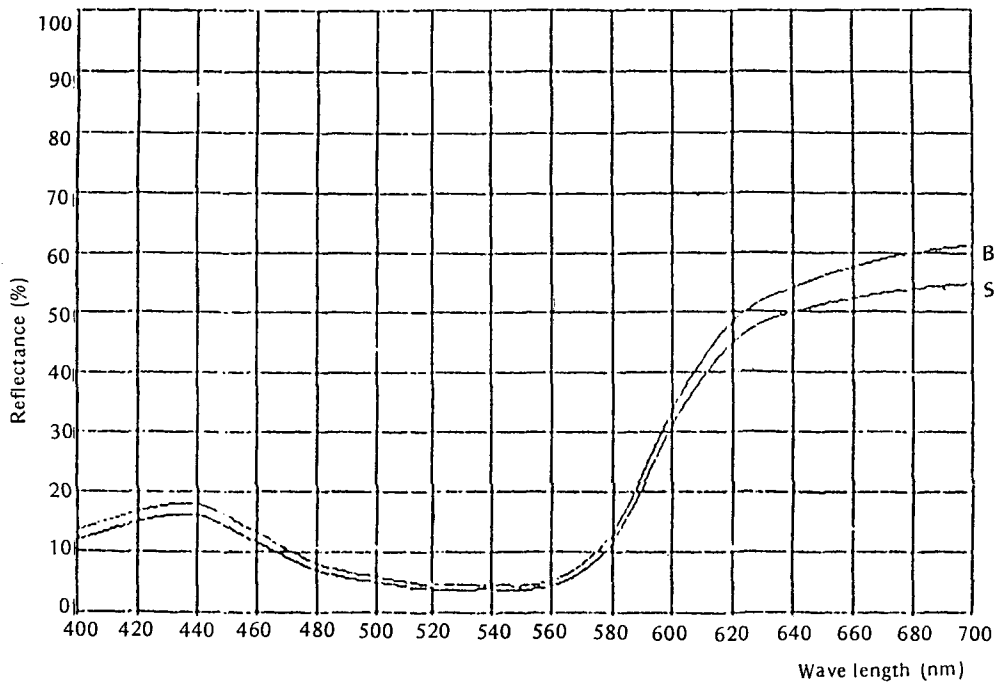


Fig. 8. Spectrophotometric recordings of reflectance curve (acid azo dye) S: Control fabric (dyeing only) B: MEAS treated fabric (170°C 9% 240 sec)

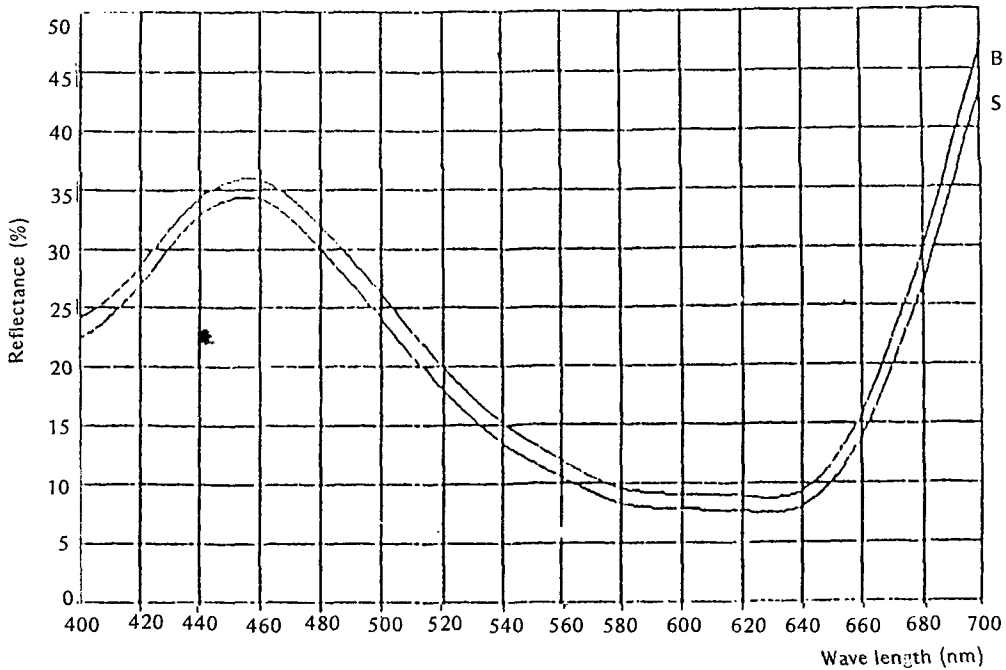


Fig. 9. Spectrophotometric recordings of reflectance curve (acid anthraquinone dye). S: Control fabric (dyeing only) B: MEAS treated fabric (170°C, 9%, 240 sec)

화가 있었음을 알 수 있다.

IV. 결 론

본 연구에서는 양모직물에 산성염료로 염색을 한 후 MEAS를 사용한 시로세트가공시 처리온도 및 시간, MEAS 농도에 따른 색변화를 연구조사하였으며, 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. MEAS 처리온도에 따른 색변화는 $170^{\circ}\text{C} < 130^{\circ}\text{C} < 10^{\circ}\text{C}$ 의 순으로 증가하였다.
2. 처리시간에 따른 색변화는 대체로 시간이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다.
3. MEAS 농도가 증가할수록 색변화는 일관성있는 과를 나타내지는 않았으나 대체로 증가하는 경향을 나타내었다.
4. MEAS 처리시에 아조계 염료인 C.I. Acid Red 8 염료가 안트라퀴논계 염료인 C.I. Acid Blue 129 염에 비해 큰 색변화를 나타내었으며 색변화(ΔE)의 주원인은 ΔL 에 의한 것이었다.

REFERENCES

- 1) Asquith, R.S., Carthew, P., Hanna, H.D and Otterburn, M.S., "The Covalent Reactions of Primary Amino Side-Chains and Disulphide Bonds in Wool Keratin", *J. Soc. Dyers. Col.*, 90, pp. 357-367, (1974)
- 2) Némethy, G. and Scheraga, H.A., "The Structure of Water and Hydrophobic Bonding in Proteins. III. The Thermodynamic Properties of Hydrophobic Bonds in Proteins", *J. Phys. Chem.*, 66, p. 1774, (1962)
- 3) Forbes, E.A., Dittrich, J.H., Wemyss, A.M. and White, M.A., "Further Aspects of Bisulphite Setting of Wool Carpet Yarns in a Tape Scouring Machine," *J. Soc. Dyers. Col.*, 98, pp. 59-60(1982)
- 4) I.W.S., "Permanent Press 毛織物 및 가멘트", *I.W.S. 染色가공*, No. 9, pp. 1-16, (1976)
- 5) Mark, H.F., Othmer, D.F., Overberger, L.G. and Seaberg, G.T., ed. *Encyclopedia of Chemical Technology*, 8, John Wiley & Sons Inc., p. 257, (1979)
- 6) B.J.Sweetman, "The Hydrothermal Degradation of Wool Keratin Part II: Chemical Changes Associated with the Treatment of Wool with Water or Steam at Temperatures Above 100°C " *Textile Research Journal*, 87, No. 10, pp. 844-851, (1967)
- 7) Mayston, R.S., "Stripping Dyestuffs from Textiles." *American Dyestuff Reporter*, 45, pp. 168-172, (1956)
- 8) 이동화, "시로세트가공된 모섬유의 물리화학적 성질 변화에 관한 연구," 연세대학교 석사학위논문, (1988)
- 9) Rebenfeld, L., "Chemical Mechanism of Wool Setting," *American Dyestuff Reporter*, 54, pp. 38-41, (1965)
- 10) Venkataram, K., *The Chemistry of Synthetic Dyes I*, Academic Press Inc., pp. 448-452, (1952)
- 11) Bergen, W.V., *Wool Handbook II*, John Wiley & Sons Inc, p. 939, (1970)