

絹의 低溫 染色에 관한 研究

I. 酸性 Milling型 染色에 있어서의 低溫染色

裴道奎 · 裴鉉哲 · 鄭台岩
韓國絹織研究所

The Studies of Low Temperature Dyeing on Silk Fibers

I. Low Temperature Dyeing of Silk Fiber in the Milling Type Acid Dye

Do Gyu Bae, Hyun Seok Bae and Tae Am Chung
Korea Silk Research Institute

Abstract

Using the new type auxiliary(K-1), dyeing experiment was done at the various dyeing conditions and the effects of auxiliary on the dyeing properties of acid milling dye for the silk fiber were discussed.

The results obtained were as follows;

1. The exhaust rate of acid milling dye was increased according to the auxiliary concentration at dyebath pH 7. But the increasing tendency of exhaust rate was decreased above auxiliary concentration 3% o. w. f..
2. It was the same tendency of exhaust rate at dyebath pH 5, but the diffusion was more powerful at dyebath pH 7 than pH 5.
3. The decreasing ratio of exhaust rate according to dye concentration increasing was lower at auxiliary addition than auxiliary non-addition.
4. The exhaust rate curve according to increasing dyeing temperature showed the inflection point at auxiliary non-addition, but it was not observed in auxiliary addition.

Consequently, it seems to be avoid that the occurrence of uneven dyeing at auxiliary addition.

Key words : Silk fibers, dyeing, milling type

1. 緒 論

絹의 染色에는 일반적으로 酸性染料, 反應性 染料 등이 주로 사용되고 있으며, 染料와 絹과의 結合은 대부분 蛋白質 分子의 生活基와 染料 分子間的 公有 結合, Ion結合, 水素結合, Van der Waals 結合 等에 의해 染色이 이루어지는 것으로 알려져 있다.

絹에 사용할 수 있는 染料는 많지만 일반적으로 染法이 쉽고 色數가 많은 酸性染料를 많이 쓰고 있

으며, 酸性染料는 크게 均染性 酸性染料(levelling type acid dye)와 不均染性 酸性染料(milling type acid dye)로 분류되는데 levelling type은 강한 酸性浴에서 染色이 이루어지지만 milling type은 내지 약알칼리 욕에서 染色이 이루어진다. Milling type은 각종 堅 牢度가 levelling type보다 優秀하지만 纖維內에서의 移染性이 떨어지기 때문에 高溫, 長時間의 染色條件이 필요하게 되므로 많은 에너지가 消耗될 뿐만 아니라 絹纖維의 品質低下를 招來할 수 있다.

따라서 이러한 諸般 問題點을 解決하기 위하여 低溫 染色法이 研究되어지고 있다.

Hobday 等(1960)은 나일론의 염색에 benzyl alcohol이나 음이온성 物質을 添加하면 纖維에 親和性을 부여하며 특히 蛋白質 纖維인 羊毛의 염색에 있어서는 不均染을 招來하지 않는다고 보고하였으며, Peters 等(1956)은 染浴에 水溶性 溶劑를 添加해 주면 低溫에서도 羊毛에 대한 染着速度가 빨라진다고 하였으며 Beal 等(1960)은 舍金屬染料(1:2型)와 酸性 milling type染料로 染色時 benzyl alcohol 添加에 따른 染色 結果 染色時間의 短縮 可能함을 보고하였다.

한편 絹纖維의 低溫染色에 관한 報告로서는 卓 等(1992)은 絹纖維의 染色에 있어서 benzyl alcohol의 添加 效果를 速度論的으로 考察하여 低溫染色의 可能性을 提示했다.

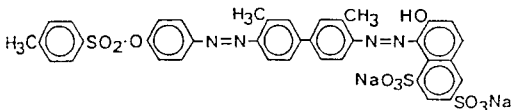
Fu Jishu 等(1989)은 稀土類 元素 化合物인 NdCl₃, LaCl₃ 等을 少量 添加하면 絹纖維의 浸透 및 膨潤性을 增加시켜 低溫에서도 染色可能함을 示唆한 바 있으며, 本 研究에서는 酸性 milling type 染料에 대한 低溫 染色의 可能性을 새로운 助劑(K-1)를 이용하여 染色 溫度, 染料濃度, 染浴의 pH, 染色時間 等에 따른 染色速度를 測定하고 低溫染色의 可能性이 考察되었다.

II. 材料 및 方法

1. 材料

1) 染料

C.I. acid Red 114(Erionyl Red 114)



M.W.; 830.39

The structure of Erionyl Red 114

2) 絹絲: 2I中/2合

3) 助劑: K-1

4) 其他試藥: 市販用 1級

2. 方法

1) 絹絲의 精練 및 精製

마르세이유 비누 15% o.w.f.와 Na₂CO₃ 10% p.w.f.로 精練한 後 Soxhelt 裝置에서 ethanol과 ether로 각각 48時間 精製하였다.

2) 染料의 精製

染料의 精製는 Robinson and Mill法으로 精製 後, paper chromatography展開液; DMF: n-butanol: water=11:11:3 vol. 比)와 UV-spectrophotometer에 의해 純粹한 物質임을 確定하였다.

3) 染浴의 pH 調整

染浴의 pH는 Buffer(disodium hydrogenphosphate 2×10⁻³mol/l, citric acid 1×10⁻³mol/l)를 이용하여 5와 7로 調整하였다.

4) 染色

가. 浴比; 1:200

나. 染料濃度; 2.5, 5, 10(×10⁻⁵ mol/l)

다. 助劑濃度; 0, 0.5, 1, 3, 5% o.w.f.

라. 染色溫度; 30, 50, 70, 昇溫(2°C/min, programable waterbath)

마. 吸盡率 測定; UV-spectrophotometer (UV-3100, Shimadzu)로 殘額 比色法에 의해 求하였다.

III. 結果 및 考察

일반적으로 纖維의 染色段階를 考察할 때 다음의 3 段階를 거쳐서 染色이 完成되는 것으로 간주되고 있다.

1段階; 染浴중에서 纖維表面에로의 染料의 擴散

2段階; 纖維表面上에의 染料의 吸着

3段階; 纖維表面에서 中心으로 향한 染料의 擴散

여기에서 第1段階는 水溶液 中에서의 染料의 擴散 이고 第2段階는 1, 3段階에 비해 극히 빠르고 순간적인 현상이며, 第3段階는 纖維表面에서 内部로의 擴散이라고 말할 수 있다. 특수한 경우를 제외하고는 3段階보다 1段階가 빨리 進行된다.

일반적으로 酸性 milling 染料와 같이 染料의 分子量이 클 수록 染料는 染浴중에서 콜로이드상으로 舉動하려는 傾向이 강하게 된다. 이러한 現象은 染色段階에서 볼 때 第2段階의 纖維表面에의 染料의 吸着이 單分子層을 形成하기 어렵다는 것을 의미한다. 따라서 第3段階의 纖維内部로 染料의 擴散이 그만큼 어렵게 된다.

이러한 染色段階別 現象을 考察해 볼때 低溫染色은 第 2, 3段階의 速度를 增加시키는 것이라고 考慮되며, 이중 第3段階의 速度를 增加시켜 줄 수 있으며 이상적이라고 考慮된다. 酸性 milling 染料에서는, 第2段階 速度의 增加는 pH를 낮추어 주던지 中性에서는 芒초를 添加하는 方法이 주로 사용된다.

그러나 pH를 낮추어주면 表面吸着은 增加하나 纖維内部로의 擴散은 오히려 妨害를 받기 쉽게 되고 中性에서의 芒초의 添加는 그 效果에 限界가 있다.

다라서 低溫染色이 가능하려면 이러한 方法이 아닌 새로운 方法이 追求되어야 한다. 즉, 中性에서 染色速度를 增加시키는 方法이 이상적이라 할 수 있다.

Fig. 1은 助劑의 添加가 染色에 미치는 影響을 나타낸 것으로서 助劑의 濃度別로 pH 7, 30°C 에서 染色하였다. 無添加區에서의 吸盡率은 높게 나타났으며, 助劑의 濃度가 높아짐에 따라 吸盡率의 增加도 거의 비례적인 增加를 보였으며 60分間 染色時 無添加區에 비해 助劑 5% o.w.f. 添加區에서는 약 4배 정도의 높은 吸盡率을 나타내었다.

Fig. 2에서는 助劑 濃度別로 50°C 에서 染色한 것

으로 30°C, 添加區가 無添加區에 비해 높은 吸盡率을 나타내었으나, 助劑의 濃度가 3% o.w.f. 이상에서는 增加의 傾向이 다소 둔화되었다. 이것은 助劑의 效과로 이 染料濃度에서는 더이상 吸着할 染料가 染浴에 상대적으로 적게 남아 있기 때문이라고 고려된다.

pH 7, 70°C 에서 染色한 것을 Fig. 3에서 보면 30, 50°C 에서와 마찬가지로 助劑의 添加區가 無添加區에 비해 높은 吸盡率을 나타내었으며, 5% o.w.f. 添加區에서는 10분 이후부터 거의 平衡狀態에 도달한 것으로 보여진다. 따라서 助劑의 添加區가 無添加區에 비해 染色時間을 短縮시키며 吸盡率 增加에 상당한 效果가

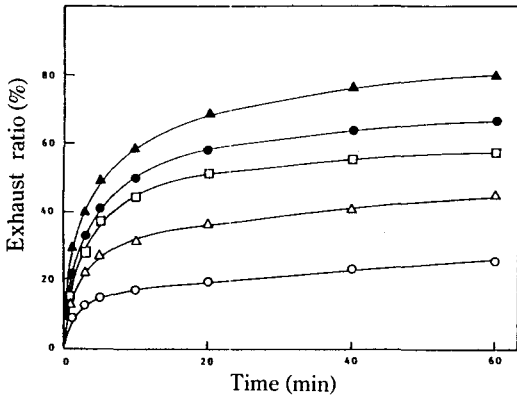


Fig. 1. The effects of K-1 on the dyeing rate. dye conc.; 5×10^{-5} mol/l. pH; 7, dyeing temp.; 30°C, L.R.; 1:200
○; non-addition, △; K-1 0.5% o.w.f., □; K-1 1% o.w.f., ●; K-1 3% o.w.f., ▲; K-1 5% o.w.f.

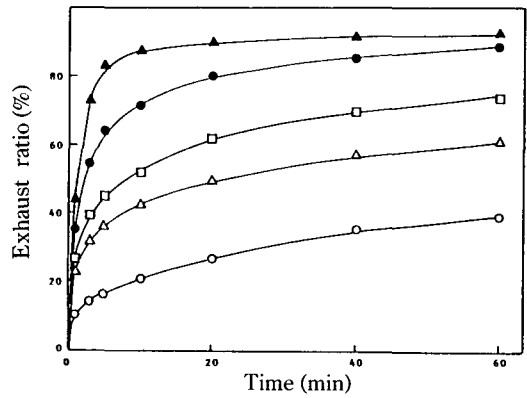


Fig. 3. The effects of K-1 on the dyeing rate. dye conc.; 5×10^{-5} mol/l. pH; 7, dyeing temp.; 70°C, L.R.; 1:200
○; non-addition, △; K-1 0.5% o.w.f., □; K-1 1% o.w.f., ●; K-1 3% o.w.f., ▲; K-1 5% o.w.f.

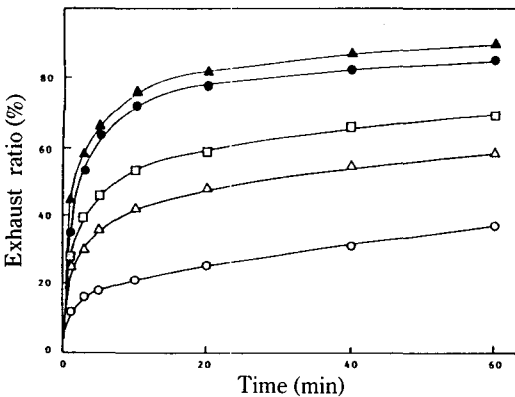


Fig. 2. The effects of K-1 on the dyeing rate. dye conc.; 5×10^{-5} mol/l. pH; 7, dyeing temp.; 50°C, L.R.; 1:200
○; non-addition, △; K-1 0.5% o.w.f., □; K-1 1% o.w.f., ●; K-1 3% o.w.f., ▲; K-1 5% o.w.f.

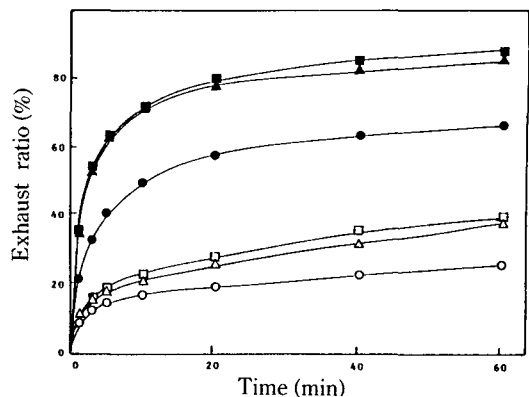


Fig. 4. The effects of K-1 on the dyeing rate. dye conc.; 5×10^{-5} mol/l. pH; 7, L.R.; 1:200
○; non-addition 30°C, △; non-addition 50°C, □; non-addition 70°C, ●; K-1 3% o.w.f., 30°C, ▲; K-1 3% o.w.f., 50°C, ■; K-1 3% o.w.f., 70°C

있는 것으로 보여진다. 또한 助劑의 添加가 染色速度 曲線의 形態에 미치는 影響은 큰 變化가 없었다.

Fig. 4는 pH 7에서 助劑의 添加의 溫度에 따른 影響을 비교한 것으로서 添加區나 無添加區 모두 溫度가 높아짐에 따라 吸盡率이 增加되었으며, 添加區는 無添加區에 비해 높은 吸盡率을 보였다. 특히 助劑 3% o.w.f. 添加區의 30°C 에서 染色한 것이 無添加區의 70°C 에서 染色한 것보다 높은 吸盡率을 나타내었다. 이는 助劑의 添加가 染色速度를 增加시키는 것을 의미하며, 따라서 기존의 染色方法보다 低溫에서 染色 可能함을 시사해 주고 있다.

Fig. 5는 助劑濃度를 3% o.w.f.로 하여 pH 5, 30

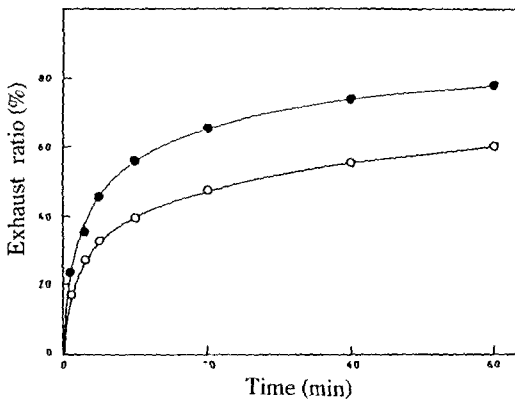


Fig. 5. The effects of K-1 on the dyeing rate. dye conc.; 5×10^{-5} mol/l. pH; 5, dyeing temp.; 30°C, L.R.; 1:200
○; non-addition, ●; K-1 3% o.w.f.

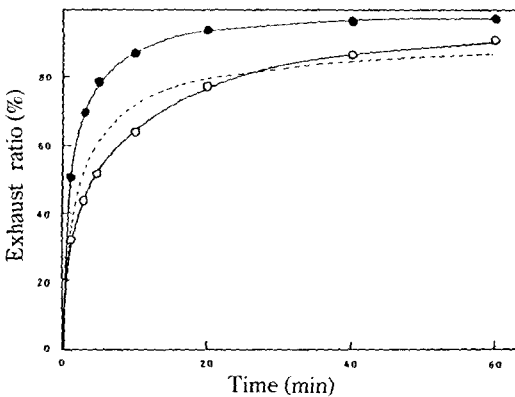


Fig. 6. The effects of K-1 on the dyeing rate. dye conc.; 5×10^{-5} mol/l. pH; 5, dyeing temp.; 50°C, L.R.; 1:200
○; non-addition, ●; K-1 3% o.w.f., ---; pH 7, K-1 3% o.w.f.

°에서의 吸盡率을 비교한 것이다. pH 7에서의 마찬가지로 助劑의 添加區가 無添加區에 비해 높은 吸盡率을 나타내고 있다.

Fig. 6에서는 pH 5 50°C 에서 染色한 것으로 助劑의 添加區에서는 약 20분에 平衡狀態에 도달하였지만 無添加區에서는 60분간 染色하여도 添加區 20분간 染色했을 때보다 낮은 吸盡率을 나타내고 있다. pH 5에서도 pH 7에서의 마찬가지로 助劑의 添加가 吸盡率을 높여 줄뿐만 아니라 染色時間 短縮에도 큰 효과가 있는 것으로 나타내고 있다. Fig. 6에서 接선으로 나타난 染色速度 曲線은 pH 7, 50°C 에서 助劑 3% o.w.f.를 添加하여 染色 비교한 것으로 20분 이

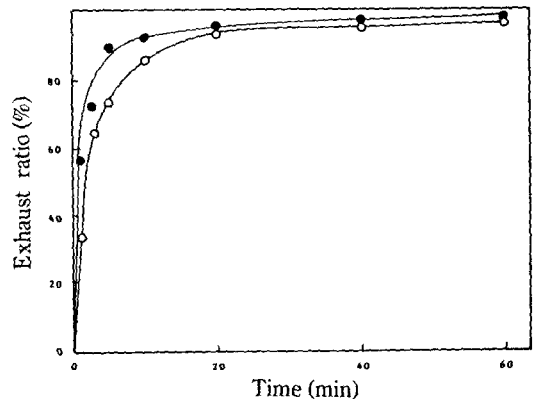


Fig. 7. The effects of K-1 on the dyeing rate. dye conc.; 5×10^{-5} mol/l. pH; 5, dyeing temp.; 70°C, L.R.; 1:200
○; non-addition, ●; K-1 3% o.w.f.

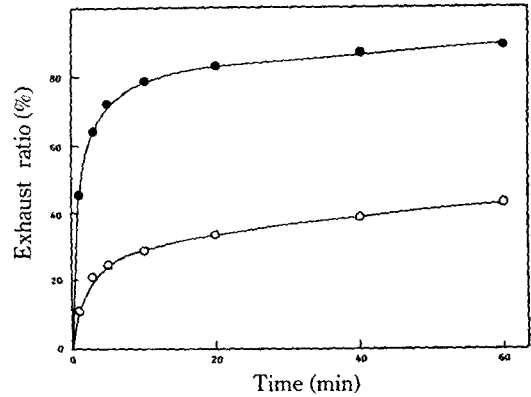


Fig. 8. The dyeing rate of acid Red 114 at pH 7, dyeing conc. 2.5×10^{-5} mol/l, dyeing temp. 50°C, L.R.; 1:200
○; non-addition, ●; K-1 3% o.w.f.

전에는 pH 5 無添加區에 비해 높은 吸盡率을 나타내었으나 그 이후는 거의 비슷한 吸盡率을 나타내고 있다. 이는 助劑의 添加區에서 擴散성이 높은 것을 의미하고 있다.

Fig. 7은 pH 5, 70°C 에서 染色하여 添加區와 無添加區間에 비교한 것으로서 助劑 添加區에서는 10분에 거의 平衡狀態에 도달된 것으로 보여지지만 無添加區에서는 20분 정도에서 平衡에 도달한 것으로 보여진다. 따라서 助劑의 添加로 인하여 染色時間을 短縮시키는 效果가 있는 것을 나타내고 있다.

pH 7, 溫度 50°C 에서 染料濃도에 따른 助劑의 效果를 검토한 것을 Fig. 8, 9에 나타냈다. 전반적으로

助劑의 添加區가 無添加區에 비해 2배 이상의 높은 吸盡率을 나타내었다. 染料의 濃도가 높아짐에 따라 吸盡率은 減少되었지만 無添加區에 비해 助劑의 添加區가 감소율이 적었는데 이는 助劑의 添加로 인하여 濃染에도 큰 效果가 있는 것으로 보여진다.

Fig. 10, 11은 pH 5에서 染料濃도에 따른 助劑의 效果를 나타낸 것으로 染料의 濃도가 낮을 때는 助劑의 添加나 無添加區間의 큰 차이를 보이지 않고 있었으나 染料濃도가 높아짐에 따라 無添加區의 吸盡率은 큰 폭으로 減少되었지만 助劑의 添加區에서는 큰 變化가 없었다. 따라서 pH 5에서도 pH 7에서와 마찬가지로 助劑의 添加가 染料의 濃도가 높을 때 그

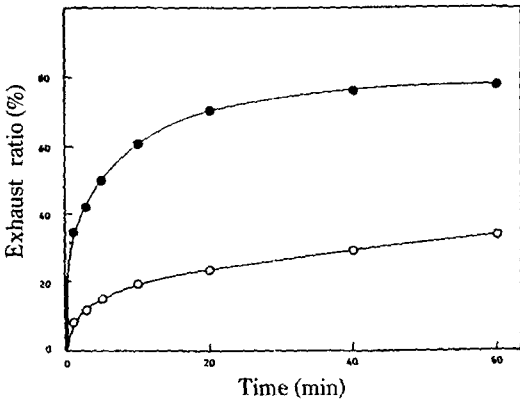


Fig. 9. The dyeing rate of acid Red 114 at pH 7, dyeing conc. 1×10^{-4} mol/l, dyeing temp. 50°C, L.R.; 1:200
○; non-addition, ●; K-1 3% o.w.f.

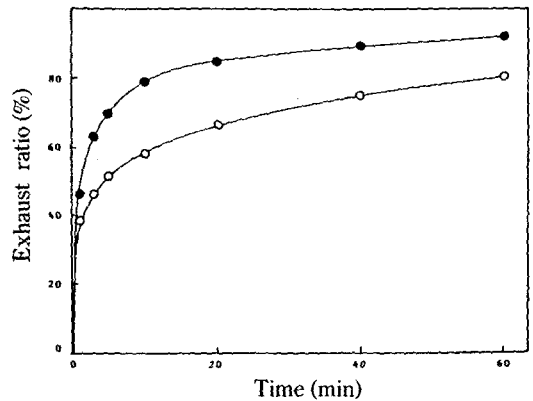


Fig. 11. The dyeing rate of acid Red 114 at pH 5, dyeing conc. 1×10^{-4} mol/l, dyeing temp. 50°C, L.R.; 1:200
○; non-addition, ●; K-1 3% o.w.f.

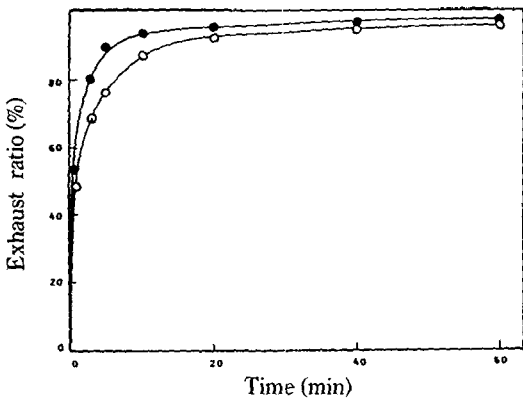


Fig. 10. The dyeing rate of acid Red 114 at pH 5, dyeing conc. 2.5×10^{-5} mol/l, dyeing temp. 50°C, L.R.; 1:200
○; non-addition, ●; K-1 3% o.w.f.

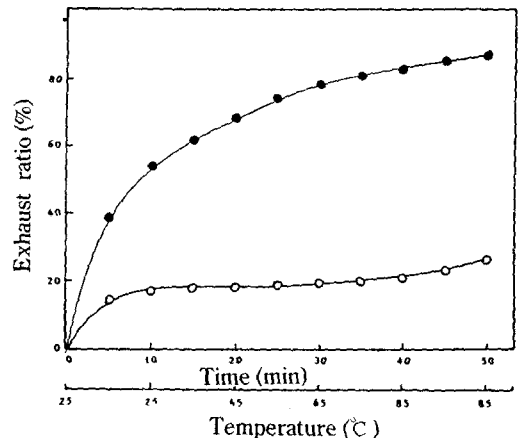


Fig. 12. Effects of K-1 on exhaustion of acid Red 114, dye conc.; 5×10^{-5} mol/l, pH; 7, L.R.; 1:200
○; non-addition, ●; K-1 3% o.w.f.

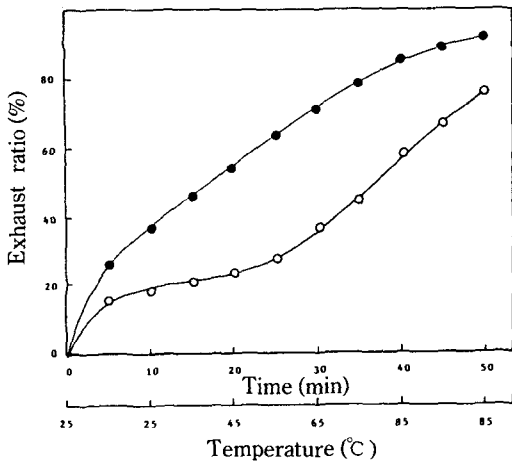


Fig. 13. Effects of K-1 on exhaustion of acid Red 114 dye conc.; 5×10^{-5} mol/l, pH; 5, L.R.; 1:400
○; non-addition, ●; K-1 3% o.w.f.

효과가 더 크게 나타나며 농도에 상당한 효과가 있음을 시사하고 있다.

Fig. 12는 pH 7에서 昇溫 염색한 것으로 無添加區에서 50分間 염색하였을시 30% o.w.f. 이하의 낮은 흡盡率을 보였으며, 高溫 長時間 염색하더라도 完染하기는 어려운 狀態로 보여지나 助劑 3% o.w.f. 添加區에서는 昇溫에 큰 變化없이 緩慢한 增加의 吸盡率을 나타내고 있으며, 50分間 염색時 90% 정도의 높은 吸盡率을 나타내고 있다.

pH 5에서 昇溫 염색한 것을 Fig. 13에서 보면 助劑의 添加區에서는 溫度 및 時間의 經過에 따라 큰 變化없이 染色速度 曲線의 形態가 緩慢하였지만 無添加區에서는 溫度의 增加에 따라 몇개의 曲線點을 나타내고 있다. 또한 無添加區에 비해 添加區에서 吸盡率도 높게 나타나고 있다. 따라서 助劑의 添加區에서는 均染이 可能하지만 無添加區에서는 溫度의 影響이 크므로 染斑이 發生할 소지가 상당히 높은 것으로 사료된다.

이상의 結果를 綜合적으로 考察할때 低溫染色助劑(K-1)의 添加效果는 吸盡率에 크게 變化를 줄 뿐만

아니라 均染도 可能하리라고 보여진다. 또한 絹纖維를 低溫에서 染色하거나 高溫일 경우에는 短時間 染色이 이루어질 수 있을 것으로 기대된다.

摘要

絹의 低溫染色用 助劑(K-1)를 사용하여 染料 濃度, 染浴의 pH, 染色時間에 따른 染色速度를 구하여 이 低溫染色用 가 染色에 미치는 影響을 分析한 結果를 다음과 같이 要約한다.

1. pH 7에서 K-1의 濃度가 增加할수록 無添加區에 비해 吸盡率은 增加 하였으며, K-1의 濃度가 3% o.w.f. 이상에서는 增加의 傾向이 鈍化되었다.
2. pH 5에서도 無添加보다 K-1의 添加區에서 높은 吸盡率을 보였으며, pH 7의 50°C 添加區가 pH 5, 50°C 의 無添加區보다 擴散性은 높게 나타났다.
3. 染料 濃度別로 볼 때 pH 7과 pH 5에서 모두 K-1 添加區에서는 無添加區보다 吸盡率이 클 뿐만 아니라 染料 濃度에 따른 吸盡率 減少가 적게 일어났다.

引用文獻

Beal, W., K. Dikson and E. Bellhouse(1960). The dyeing of wool by solvent-assisted process. J. Soc. Dyers and Col. 76: 333.

Bird, C.L. and W.S. Boston(1975). The theory of colouration of textiles. Dyers company Publication Trust. 41~110.

Hobday, C. and G. Siegrist(1960). Schmeilau fende Bobinet-soitzen maschinen, Melljand Textilber. 41: 419.

Jishu, F. and Y. Yajun(1989). 絹의 低溫染色. 纖維加工, 41(10): 41~42.

黒木宣彦(1966). 染色理論化學. 愼書店. 31~37.

黒木宣彦(1980). 解説染色の化學. 愼書店. 10~48.

皆川 基(1981) 絹の科學. 關西衣生活 研究會. 106~220.

Peters, R.H. and C.B. Stevens(1956) Dyers. 115: 327.

卓泰文, 金鍾鎮, 裴道奎(1992) Benzyl alcohol이 絹纖維의 染色에 미치는 影響(I)-Milling系 酸性染料에 의한 染色速度-. 韓國染色加工學會誌. 4(2): 1~9.