

〈研究論文(學術)〉

캐티온화제 처리한 면섬유에 대한 반응성 염료의 염색성

정영진 · 이영희 · 박수민 · 김경환

부산대학교 공과대학 섬유공학과
(1994년 11월 2일 접수)

A Study on Dyeing Properties of Cationicagent Treated Cotton Fibre with Reactive Dye

Young Jin Jung, Young Hee Lee, Soo Min Park and Kyung Hwan Kim

Dept. of Textile Eng., College of Eng., Pusan National University, Pusan, 609-735, Korea
(Received November 2, 1994)

Abstract—Polymer cationic agent was prepared by the initial polymerisation of epichlorohydrin followed by amination with diethylamine. Cotton fibre treated with the polymer (6~8% o.w.f.) is highly cationic and exhibit increased substantivity for reactive dyes under neutral to weakly acid conditions. The modified substrate could be dyed with reactive dyes without salt or a little salt from dye bath. The increased concentration of cationic agents resulted in an increase the colour yield. Futhermore, treated cotton has an electropositive surface charge. Adsorption of Reactive dye can be attributed to both van der waals force and electrostatic attraction.

1. 서 론

셀룰로오스계 섬유의 염색성을 개선하기 위한 화학적 개질¹⁻²⁾은 알칼리 팽윤에 의한 섬유의 미세구조를 변화시키거나 이온성기³⁾를 도입하는 방법이 연구되고 있다. 면섬유를 진한 수산화나트륨 용액으로 처리하면 길이의 수축과 단면의 확장으로 면섬유의 lumen이 리본형태에서 원통형으로 변하게 되며 분자간 수소결합이 약해지면서 미세구조는 느슨하게 되어 비결정화⁴⁻⁵⁾하므로 흡습성과 염착성이 향상된다. 수산화나트륨처리 후 아크릴로니트릴⁶⁾ 또는 에피클로로히드린을 반응시켜 분자간 수소결합에 의한 재결정화를 방지시킬 수 있다.

섬유내 음이온성기를 도입하여 캐티온염료로 염색하는 방법으로 Sabba⁷⁾는 푸로판술통을 처리하여

얻어진 술폰화면에 아크릴로니트릴을 그래프트시킨 후 캐티온염료로 염색하면 내광견뢰도가 향상된다고 보고하였으며, Hebeish⁸⁾은 아크릴아미드를 반응시킨면에 아크릴산을 그래프트시키면 카르복실기가 증가하므로 캐티온염료의 염착량도 증가한다고 하였다. 음이온성 염료에 대한 염착성을 향상시키기 위해 양이온성기로써 주로 아미노기를 도입하여 캐티온화하는 방법으로는 반응성이 높은 아민화합물을 직접 반응시키는 것으로 Reeves 등⁹⁾은 2-아미노에틸술폰산을, Segal 등¹⁰⁾은 에틸렌아민을, Soignet 등¹¹⁾은 β -클로로에틸디에틸아민하이드로클로라이드를 알칼리축매하에 셀룰로오스와 반응시켰으며, Hebeish 등¹²⁻¹³⁾은 P-니트로클로로벤젠이나 2,4-디클로로-6(P-니트로아닐린)-S-트리아진 등 방향족 니트로 화합물을 반응시킨 후 니트

로기를 환원시켜 아미노기를 도입하였다. Daly¹⁴⁾는 아크릴로니트릴을 반응시켜 시아노에틸셀룰로오스로 제조한 후 BH₃로서 니트릴기를 환원하여 1급 아민기를 도입하였고, Maekawa 등¹⁵⁾은 과요오드산으로 디알데히드를 생성시킨 후 히드록실아민에 의해 옥심화하고 환원시켜 높은 치환도를 얻었다. 제4급 암모늄기를 양이온성기로 하여 반응성 모노머와 중합에 의해 제조한 저분자 또는 고분자 화합물의 캐티온화제¹⁶⁻²¹⁾는 클로로히드린기, 에폭시기, 클로로트리아민기, 클로로피리미딘기 등의 반응성기를 갖고 있으므로 폴리머의 활성수소에 반응하기 쉽다.

본 연구에서는 에피클로로히드린을 개환중합한 후 디에틸아민과 반응시켜 제조한 고분자화합물의 반응형 캐티온화제를 면섬유에 전처리하여 반응성 염료의 염색성을 검토하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

시료는 면사 40's 및 면평직물(밀도 61올×56올)을 정련표백하여 사용하였고 에피클로로히드린, 보론트리폴로라이드에테레이트, 사염화 탄소, 디에틸아민 및 기타 약제들은 1급 시약을 사용하였다.

2.2 캐티온화제의 합성 및 시료의 전처리

2.2.1 에피클로로히드린의 중합 및 아민화 반응
 사염화 탄소 100ml와 보론트리폴로라이드에테레이트 8ml를 플라스크에 넣고 반응온도를 30°C로 유지하면서 에피클로로히드린 200ml를 소량씩 첨가하여 6시간 반응시켜 중합하고, 감압증류에 의해 용매를 추출한 후 디에틸아민 200ml와 95°C에서 9시간 반응으로 아민화하여 캐티온화제를 합성하였다.

2.2.2 ¹³C 및 ¹H-NMR 분석

에피클로로히드린 중합체와 아민화시킨 캐티온화제를 DMSO-d₆를 용매로 하여 300MHz 핵자기공명분광분석기(Bruker AM-300)을 사용하여 측정하였다.

2.2.3 시료의 전처리

욕비 1 : 50으로한 증류수에 시료를 침지시킨 후 40°C에서 일정량의 캐티온화제를 첨가하고, 70°C까지 승온한 후 알칼리 촉매로서 수산화나트륨 5g/l을 사용하여 30분간 처리하고 수세 건조하여 염색시료로 사용하였다.

2.2.4 원소분석

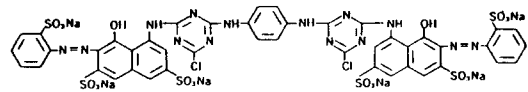
캐티온화제 처리한 시료의 질소함유량은 원소분석기(Carloerba, NA-1500)를 사용하여 측정하였다.

2.3 염색실험

2.3.1 염료의 정제

실험에 사용한 반응성염료 Procion Red H-E3B (C.I. Reactive Red 120)는 Solvent-nonsolvent 법으로 정제하여 사용하였으며 반응성염료의 구조식은 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical structure of Dyes in this study.



2.3.2 반응성염료의 염색

산성 및 중성욕에서의 염색은 초산, 초산나트륨, 인산수소나트륨 및 구연산으로 소정의 pH 값으로 조제한 완충용액을 사용하였고 기타의 염색은 증류수로 하여 욕비 1 : 100에 중성염으로 NaCl의 첨가량을 달리하여 95°C에서 1시간 염색하고 80°C에서 탄산나트륨으로 40분간 고착처리 하였다.

2.3.3 염착량 측정

반응성염료로 염색한 시료는 음이온계면활성제로 85°C에서 30분간 쇼핑하여 미반응염료를 제거한 후 수세 건조하고, 염색한 시료를 정확히 칭량하여 97% 진한 황산으로 0°C에서 24시간 방치하여 완전 용해시킨 용액을 증류수로 희석시켜 최대흡수파장 (λ_{max} 555nm)에서 UV-Spectrophotometer(Hitachi

220, Japan)로 광학밀도를 측정하고, 미리 정련표 백한 시료를 용해시킨 용액으로 부터 작성한 검량선에 의하여 염색시료의 염료농도를 산출하여 염착량으로 하였다.

2.3.4 견뢰도 시험

세탁견뢰도는 KSK 0430, A4 방법에 준하여 Launder-O-meter (L-8C type, DAE YOUNG, Japan)로 세탁시험을 한 후, 일광견뢰도는 KSK 0700에 의하여 Fade-O-meter (INTEC, CF-20N, Japan)로서 소정의 시간별로 광조사시킨 후, Computer Color Matching (AU COLOR 10A System, KURABO, Japan)을 사용하여 Munsell 표색계 H V/C와 C.I.E. 표색계를 기초로 Hunter의 식으로 부터 L, a 및 b 값을 사용하여 색차(ΔE)를 산출하였다.

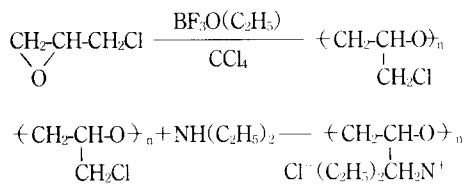
$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$$

3. 결과 및 고찰

3.1 캐티온화제의 제조

3.1.1 에피클로로히드린의 중합과 아민화

에피클로로히드린을 보론트리플로라이드에테레이트 촉매로서 중합시킨 후 디에틸아민과 반응시켰을때 다음과 같은 반응이 예상된다.



3.1.2 NMR-Spectra

Fig. 1은 에피클로로히드린 중합체의 ¹³C-NMR 스펙트럼으로 77.95 ppm에는 메탄탄소, 43.94 ppm에는 가지쇄의 클로로메틸탄소, 68.58 ppm에는 메틸렌탄소의 화학적 이동이 나타나고 있다.

Fig. 2는 에피클로로히드린 중합체 및 아민화처리한 시료의 ¹H-NMR 스펙트럼으로 3.4-4.0 ppm에 에피클로로히드린 중합체의 양성자 피크가 나타나고 아민화한 시료에서는 2.8 ppm에 아민의 양성자에 기인하는 새로운 피크가 생성된 것으로 부터 아민화가 이루어졌다고 생각된다.

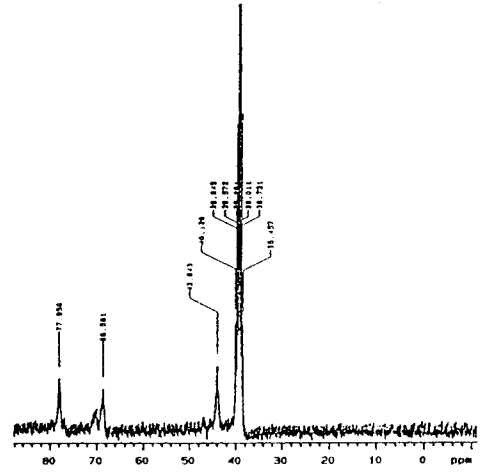


Fig. 1. ¹³C-NMR spectra of polyepichlorohydrin polymer in DMSO-d₆.

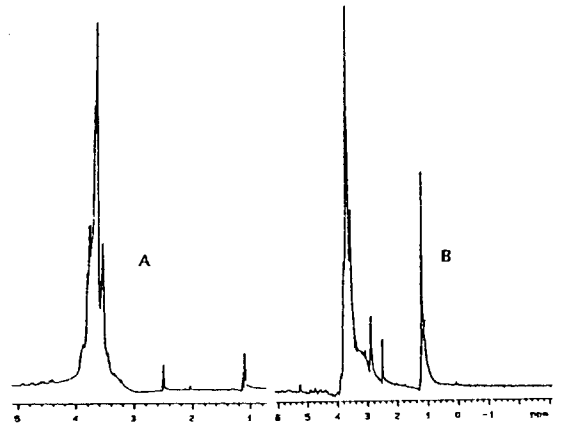


Fig. 2. ¹H-NMR spectra of polyepichlorohydrin and polyepichlorohydrin-amine polymer in DMSO-d₆.

A : polyepichlorohydrin polymer

B : polyepichlorohydrin-amine polymer.

3.1.3 면섬유의 질소 함유량

Fig.3은 캐티온화제의 처리농도를 2~10% (o.w.f.)로 하여 처리한 면섬유의 질소함유량을 측정함으로써 캐티온화제의 농도가 증가함에 따라 질소 함유량도 증가하였다.

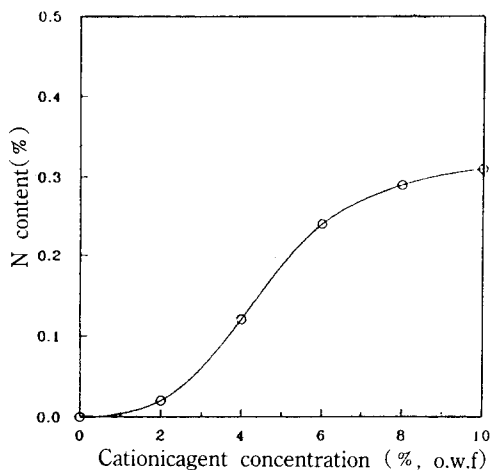


Fig. 3. Relationship between cationicagent concentration and N content on cationicagent treated cotton.

3.2 반응성염료에 대한 염색성

셀룰로오스섬유의 염색에 반응성염료의 사용량이 증가하는 이유는 색상의 선택이 광범위하고, 염색 작업이 간단하며 우수한 견뢰도를 얻을 수 있기 때문이다. 그러나 염료의 종류 및 농도에 따라 다량의 전해질을 사용해야 하며 알칼리고착을 필요로 하므로 환경적인 문제점이 존재한다. 셀룰로오스섬유에 아미노기를 도입하여 캐티온화하면 섬유에 치환된 친핵성기에 의하여 반응성염료에 대하여 높은 친화력을 가지므로 중성염의 사용량을 줄일수 있고, 약산성 및 중성염에서도 염색이 가능하다고 보고되어 있다¹⁷⁾.

3.2.1 캐티온화제의 농도에 따른 염착량

Fig. 4는 캐티온화제의 농도를 변화시켜 처리한 시료를 염료농도 2% (o.w.f)로 염색한 시료의 염착량을 나타낸것으로 캐티온화제의 농도가 6%까지는 급격히 증가한 후 8% 이후에서는 거의 평형에 도달하였다. 캐티온화제처리에 의해 염착량이 증가하는 것은 셀룰로오스분자에 친핵성기가 도입되므로 섬유의 전기적성질이 바뀌므로 염료 음이온에 대한 전기적 인력이 작용했기 때문이다. 섬유의 물성변화를 최소화하면서 염착량을 향상시키기위한

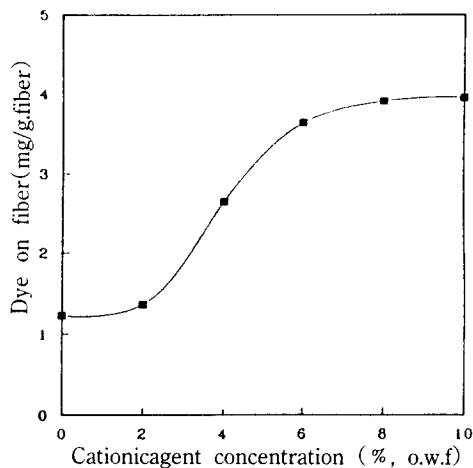


Fig. 4. Effect of cationicagent concentration on dye exhaustion of C.I. Reactive Red 120 on cotton fiber at 95°C.

것으로 생각된다.

캐티온화제의 최적농도는 6~8% (o.w.f)가 적당할

3.2.2 중성염의 양에 따른 염착량

셀룰로오스 섬유는 수용액이나 염욕에서 표면극성기의 이온화 또는 용매와 상호작용으로 표면에 음(-)의 하전을 띠게 되며, 염료 음이온과는 정전기적 반발에 의하여 섬유표면에 흡착이 어려우나 염욕에 전해질을 첨가하면 전해질의 양이온은 섬유의 표면 전위를 차폐시켜 음이온 염료에 대한 반발력을 억제시키고, 염료분자 주위에 수화된 물 구조와 섬유표면에 결합된 물구조를 파괴하므로, 염료 음이온이 섬유표면에 쉽게 접근하여 흡착한다. 또한 셀룰로오스 섬유에 염료 음이온의 흡착은 Donnan 포텐셜에 영향을 받는다고 알려져 있으며, 전해질의 첨가에 의해 계의 Donnan 포텐셜이 감소하고, 염료 음이온의 화학포텐셜이 증가하므로 염료의 흡착이 증가된다고 알려져 있다.

Fig. 5는 캐티온화제로 전처리한 시료와 미처리 시료를 중성염의 사용량에 따른 염착량으로 미처리 시료의 경우 중성염이 없는 상태에서는 전혀 염착이 일어나지 않지만, 캐티온화한 시료는 염착이 가능하며 미처리 시료에 비하여 염의 사용량을 적게 하여도 높은 염착량을 얻을 수 있다.

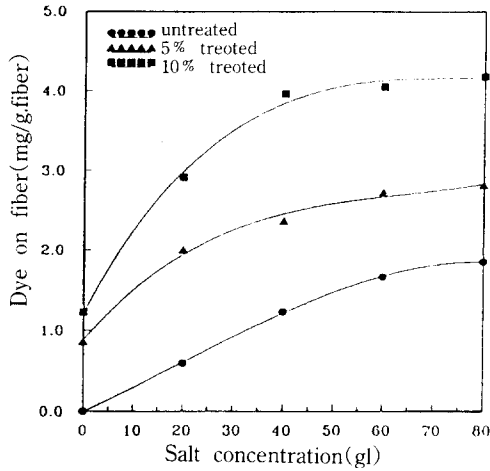


Fig. 5. Relationship between salt concentration and dye exhaustion of C.I. Reactive Red 120 on cotton fiber at 95°C.

3. 2. 3 염욕의 pH 값에 따른 염착량

반응성염료는 물리적 흡착이나 이온결합을 하는 염료와는 달리 셀룰로오스와 공유결합에 의한 화학결합을 하는 염료이며, 염욕으로부터 염료가 섬유내부 표면에 물리적 흡착을 일으킨 후 첨가한 알카리의 촉매작용에 의해 섬유의 히드록실기와 에테르결합에 의한 친핵성 치환반응 또는 친핵성 첨가반응을 통하여 섬유와 공유결합을 형성한다.

알칼리 첨가에 의하여 염료는 섬유와의 반응외에 물과 반응하여 가수분해를 일으키며 가수분해된 염료는 활성을 잃게 되어 섬유와 공유결합을 일으킬 수 없으므로 염욕의 pH에 따라 염착량에 큰 영향을 미친다.

Fig. 6은 염욕의 pH를 변화시켜 염색한 시료의 염착량으로서 미처리 시료의 경우 산성 및 중성염에서는 중성염에 의해 흡착된 염료는 섬유에 고착이 되지 않은 상태이므로 수세과정에서 전부 탈락하여 염착이 일어나지 않으나, 반면에 캐티온화한 시료의 경우 pH 5.0~pH 7.0의 산성 및 중성에서도 고착이 되어 염착이 이루어지는 것을 확인할 수 있었다. 산성 및 중성염에서 캐티온화한 시료의 염색은 도입된 아미노기에 의해 이온결합에 의한 것이며, 알칼리염에서는 셀룰로오스의 히드록실기와 공유결합에 의하여 염색되어진다.

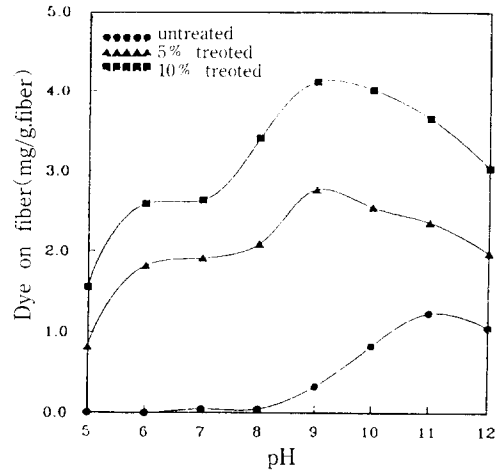


Fig. 6. Effect of pH on dye exhaustion of C.I. Reactive Red 120 on cotton fiber at 95°C.

최대 염착량은 캐티온화한 시료의 경우 pH 9.0에서 미처리 시료의 경우 pH 11.0로 나타났다. 미처리 시료의 경우 고착반응이 일어날 수 있도록 반응성을 높이기 위해 충분한 알칼리가 존재해야 하므로 염욕의 pH 값이 높게 되고, 이것은 동시에 염욕중의 염료에 가수분해를 촉진시키므로 섬유에 미부착된 염료는 활성을 잃게 되어 염착량의 증가에는 한계가 있다. 캐티온화한 시료는 친핵성기에 의하여 염료에 대한 친화력의 증가와 섬유의 전기적 성질의 변화로 흡착량이 크게 증가하고 도입된 아미노기의 염기성이 염료의 고착에 영향을 미쳐 약 알칼리에서 고착이 가능하므로 상대적으로 염료의 가수분해를 감소시켜 염착량이 증가한다.

3. 2. 4 염료의 농도에 대한 염착량

반응성염료의 염색에 영향을 미치는 요소는 염료의 농도, 중성염의 양, 염색온도, 염욕의 pH 및 욕비 등으로 염료의 농도를 증가시키거나 염색의 온도를 높이면 직접성은 감소하지만 확산계수의 값이 증가하여 염색초기의 염착량은 증가한다.

Fig. 7은 염료의 농도변화에 따른 염착량을 나타낸 것으로 캐티온화한 시료는 미처리 시료에 비하여 동일한 염료의 농도에서 매우 높은 염착량을 나타내는 것은 친핵성기의 도입으로 염료에 대한 친화력이 증가되었기 때문이다. 실용측면에서 농색의

색상을 필요로 할때 효과적으로 조절할 수 있으며 낭비되는 염료의 양을 감소시킬 수 있을 것으로 기대된다.

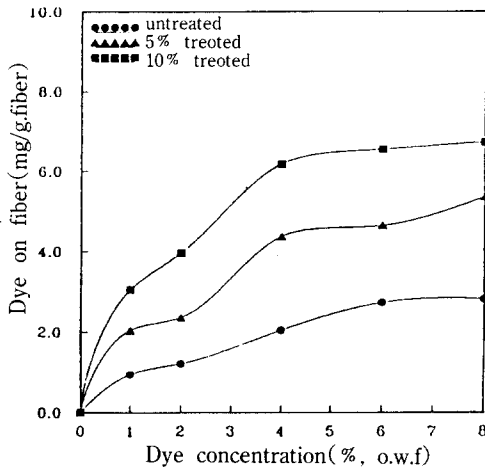


Fig. 7. Relationship between dye concentration and dye exhaustion of C.I. Reactive Red 120 on cotton fiber at 95°C.

3.3 염색 견뢰도

반응성염료로 염색한 시료에 대한 캐티온화제 처리가 세탁견뢰도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 세탁전후의 시료에 대한 색변화와 색차값을

Table 2에 나타내었고, 일광견뢰도의 영향은 조광 시간을 20hr과 40hr으로 하였을때 광퇴색에 의한 색변화 및 색차값을 Table 3에 나타내었다. 세탁 시험에 있어서 반응성염료의 경우 염료농도가 증가할수록 색차값이 증가하지만, 염료의 농도와 캐티온화제의 농도가 적당한 경우 색차값이 감소하였다. 일광견뢰도에 있어서는 염료의 농도가 증가할수록 색차값이 감소하는 정상퇴색을 나타내며, 캐티온화제 처리농도가 증가할수록 색차값이 증가하는 경향을 나타내었다.

4. 결 론

보론을 촉매로하여 에피클로로히드린을 캐티온 중합한 중합체에 디에틸아민을 반응시켜 제조한 반응형 캐티온화제를 알칼리 촉매하에 면섬유에 처리하여 캐티온화한 면섬유의 염색성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 면섬유에 도입된 질소의 함유량 및 반응성 염료에 대한 염착량은 캐티온화제의 처리농도에 따라 증가하였으며, 섬유의 물성변화가 없고 높은 염착량을 얻을수 있는 최적농도는 6~8 % (o.w.f.)이었다.
2. 캐티온화한 면섬유는 반응성염료의 약산성 및 중성욕에서도 염색이 가능하며, 최대염착량을 나타내는 pH 값이 9.0으로 미처리 pH 11.0

Table 2. Effect of Cationicagent concentration on color qualities and color difference(4E) of cotton fabrics dyed with C.I. Reactive Red 120

Dye Conc.	Cationicagent Conc.	Before washing			4E	After washing		
		Hue	Value	Chroma		Hue	Value	Chroma
1%	untreated	5.4RP	5.6	11.6	1.08	5.4RP	5.6	11.3
	5%	6.6RP	5.1	12.9	0.89	6.8RP	5.0	12.5
	10%	8.3RP	4.8	13.9	4.52	8.8RP	4.5	14.5
2.5%	untreated	7.5RP	5.2	14.3	1.31	7.7RP	5.1	14.4
	5%	8.0RP	4.9	14.5	1.39	7.8RP	5.0	14.8
	10%	8.7RP	4.6	14.5	5.54	7.9RP	4.9	13.8
5%	untreated	9.5RP	4.4	15.6	2.42	9.1RP	4.6	15.6
	5%	9.0RP	4.4	15.4	1.00	9.4RP	4.4	15.5
	10%	1.1R	4.0	15.1	0.64	1.2R	3.9	14.8

Table 3. Effect of Cationicagent concentration on color qualities and color difference(ΔE) of cotton fabrics dyed with C.I. Reactive Red 120

Dye Conc.	Cationicagent Conc.	0hr				20hr				40hr		
		H	V	C	ΔE	H	V	C	ΔE	H	V	C
1%	untreated	5.4RP	5.6	11.6	4.74	6.3RP	5.8	12.0	9.12	6.0RP	6.1	10.8
	5%	6.6RP	5.1	12.9	17.60	5.7RP	5.8	9.12	6.47	6.3RP	6.5	8.4
	10%	8.3RP	4.8	13.9	28.9	17.3RP	6.1	7.9	42.64	8.7RP	6.7	5.3
2.5%	untreated	7.5RP	5.2	14.3	2.92	7.4RP	5.3	13.6	6.74	7.2RP	5.4	12.9
	5%	8.0RP	4.9	14.5	14.11	6.8RP	5.5	11.6	19.40	6.6RP	5.9	10.9
	10%	8.7RP	4.6	14.5	17.38	6.9RP	5.5	11.2	26.67	6.0RP	6.0	9.8
5%	untreated	9.5RP	4.4	15.6	3.87	9.1RP	4.5	11.8	5.60	8.9RP	4.6	14.2
	5%	9.0RP	4.4	15.4	7.22	8.5RP	4.6	14.0	10.98	7.9RP	4.8	11.1
	10%	1.1R	4.0	15.1	9.24	9.2RP	4.2	13.7	15.58	8.3RP	4.7	12.7

에 비하여 약알칼리에서 일어나므로 염료의 가수 분해를 줄일 수 있고 또한 섬유표면의 전기적 성질의 변화로 염료에 대한 반발력을 감소시켜 염료의 흡착이 쉽게 되므로 중성염의 사용량을 줄이고도 높은 염착량을 얻을 수 있었다.

캐티온화제의 농도에 따른 면직물의 세탁견뢰성은 반응성염료에서는 염료의 농도와 캐티온화제의 농도가 적당한 경우 색차값이 감소하는 경향을 나타내며, 일광견뢰성은 캐티온화제의 농도가 증가할수록 색차값이 증가하는 경향을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. 福岡淳一, 染色工業(日本), 36, 109(1988).
2. 中西藤可夫, 染色工業(日本), 38, 12(1990).
3. A. Jacqueline Clipson and A. F. George. Robert, *J. Soc. Dyers Colour.*, 105, 158(1989).
4. A. Hirai, M. Hosono and W. Tsuji, *Sen-i Gakkaishi*, 34, 40(1978).
5. N. B. Patil, N. E. Dweltz, and T. Radhakrishan, *Text. Res. J.*, 35, 517(1965).
6. A. Hirai, W. Tsuji, and M. Hosono, *Sen-i Gakkaishi*, 34, 60(1978).
7. M. W. Sabba, *J. Appl. Polym. Sci.*, 31, 1131(1986).
8. A. Hebeish, *J. Appl. Polym. Sci.*, 31, 249(1986).
9. W. A. Reeves and J. D. Guthrie, *Text. Res. J.*, 23, 522(1953).
10. L. Segal and F. V. Eggerton, *Text. Res. J.*, 33, 739(1963).
11. D. M. Soignet and R. R. Benerito, *Text. Res. J.*, 37, 1001(1967).
12. A. Hebeish, A. Waly, A. A. Moursi, and M. H. El-Rafie, *J. Appl. Polym. Sci.*, 22, 2713(1978).
13. A. Hebeish, A. Waly, A. A. Moursi, and F. A. A. Mohdy, *J. Appl. Polym. Sci.*, 25, 457(1980).
14. W. H. Daly and A. Munir, *J. Polym. Sci.*, 22, 975(1984).
15. E. Maekawa, T. Kousaki, and T. Koshijima, *Sen-i Gakkaishi*, 42, 68(1986).
16. 中尾勝明, 加工技術(日本), 26, 801(1991).
17. D. M. Lewis and X. P. Lei, *Text. Chem. Col.*

- 21, 23(1989).
18. S. M. Burkinshaw, X. P. Lei, D. M. Lewis, J. R. Easton, B. Partan, and D. A. S. Phillips, *J. Soc. Dyers Colour.*, **106**, 307(1990).
19. X. P. Lei and D. M. Lewis, *J. Soc. Dyers Colour.*, **106**, 352(1990).
20. T. S. Wu and D. M. Chen, *J. Soc. Dyers Colour.*, **108**, 388(1992).
21. T. S. Wu and D. M. Chen, *J. Soc. Dyers Colour.*, **109**, 153(1993).