

음이온성 syntan을 이용한 나일론 6.6 섬유의 흡착거동 및 오염방지성

¹손영아 · 홍진표 · 김태경*

충남대학교 공과대학 섬유공학과
*한국염색기술연구소
(2003. 9. 25. 접수/2003. 12. 2. 채택)

Application of an Anionic Syntan on Nylon 6.6 Fibers: Exhaustion Properties and Staining Resistance

¹Young-A Son, Jin-Pyo Hong, and Tae-Kyung Kim*

Department of Textile Engineering, Chungnam National University, Daejeon, 305-764 S.Korea
*Korea Dyeing Technology Center, Daegu, S.Korea
(Received September 25, 2003/Accepted December 2, 2003)

Abstract—Nylon 6.6 was treated with anionic synthetic tanning agent at different pH values, temperatures and liquor ratios to determine exhaustion properties. Treatments using syntan were conducted to the undyed nylon 6.6 fiber and three acid dyeings and then samples of the bath solution were subjected to HPLC analysis. Mass analysis was considered to determine the syntan components. In addition, the effect of applications using syntan and syntan/cation in improving the stain resistance was observed. The optimum treatment condition of syntan was achieved and the major component of syntan, being exhausted to the nylon substrates, was determined. In terms of stain blocking effect, a significant improvement was achieved by the syntan and syntan/cation treatments.

Keywords : Nylon fibers, acid dyes, synthetic tanning agent, syntan, HPLC

1. 서 론

대표적인 합성섬유인 나일론은 강도, 탄성 및 내마모성 등이 우수하여 개발된 이후 현재까지 지속적으로 발전하여 왔다. 또한 염색성이 매우 우수하고 내약품성도 큰 장점을 가지기 때문에 의류용 및 산업용의 사용 분야에서도 수요가 증대되어 생산량의 꾸준한 증가를 보이고 있다¹⁻⁴⁾. 나일론 섬유에 대한 염색성의 관점에서²⁾ 살펴보면 산성염료, 함금속염료 및 분산염료의 사용이 널리 이용되고 있으나 염색공정의 편리성, 색상 및 섬유-염료간의 염착 결합력 관점에서 산성염료를 이용

한 나일론 섬유에의 이용이 일반적이다. 하지만 염료와 섬유의 결합특성에서 기인하는 이온결합력으로 말미암아 수세 및 세탁에 대한 내구성은 그다지 만족스럽지 못하다^{2,5,6)}. 이러한 결과로서 산성염료의 적용에 있어서 원하는 수준의 세탁견뢰도를 얻기 위해서는 후처리공정이 필수적으로 수반된다. 이때 사용되어지는 산성염료의 후처리 공정에 있어서는 일반적으로 탄닌산(gallotannin) 및 합성탄닌(synthetic tanning agent, syntan)을 이용한 고착처리 방법이 주를 이루고 있고, syntan의 경우에는 syntan의 처리 후에 캐티온화 고분자를 이용하여 흡착되어진 syntan 화합물과의 복합체를 형성하는 방법이 주로 사용되며 매우 효과적인 견뢰도 향상을 나타낸다^{2,5,6)}. 또한 세탁견뢰도 향상에

¹Corresponding author. Tel. : +82-42-821-6620 ; Fax. : +82-42-823-3736 ; e-mail : yason@cnu.ac.kr

사용되는 목적 이외에도 섬유산업, 특히 카페트 산업의 오염방지가공에 있어서 이들 syntan의 사용이 보편화되어 있다.

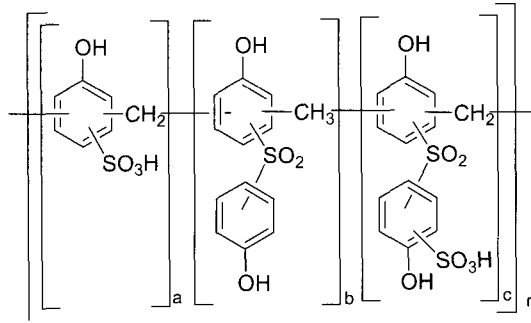


Fig. 1. Structure of general sulphonated aromatic aldehyde compounds(syntan).

이때 사용되는 syntan은 sulphonated aromatic aldehyde(SAC)의 축합물로서^{7,8)} 이들의 일반적인 화학구조적 조성은 잘 알려져 있다(Fig. 1). 이들 화합물은 페놀형 하이드록실기를 다량 함유하고 있으며, 이러한 극성기들은 나일론 섬유의 아마이드기와 수소결합을 형성하는데에 주요한 역할을 하며, 또한 나일론 섬유에 존재하는 양이온화된 말단 아민기와의 이온결합을 형성하는 술포산 그룹도 syntan 분자내에 다량 존재하고 있다⁷⁾.

Syntan의 오염방지효과에 있어서⁸⁾ 오염을 발생시키는 음식물이나 음료의 경우에, 이들은 주로 천연 음이온성 물질들이다. 이들 물질들은 분자내에 존재하는 음이온성 그룹의 영향으로 말미암아 나일론 섬유의 양이온화된 말단 아민과 이온결합을 형성하기 때문에 syntan 화합물이 우선적으로 나일론 섬유에 처리되어지면, 음이온성 오염물이 흡착할 수 있는 흡착좌석을 미리 선점하여 오염물의 흡착을 어렵게 만들고 또한 섬유에 흡착된 후 섬유표면에 있어서 음이온성 전하를 만들기 때문에 음이온성 염료 및 천연 오염물의 접근에 있어서 반발력으로 작용하여 색소 오염을 저하시키는 작용도 함께 부여한다⁸⁾.

이러한 관점에서 syntan의 적용에 따른 최적의 흡착거동을 여러조건에서 조사하여 보고 또한 LC/MS 분석을 병행하여 이들 신탄의 흡착에 따른 성분의 변화 추이를 알아보려고 한다. 또한 오염 방지효과 측면에서 미처리 시료, syntan 처리시료 및 syntan/cation 고착제 처리시료에 인위적인 오염을 부여하고 세탁 시험후에 오염방지효과를 알아

보고자 한다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

실험에 사용된 나일론 6.6 섬유(70d/24f; 2.92 denier)는 정련 및 수세과정을 거쳐서 사용하였다. 산성염료는 C. I. Acid Red 361, C. I. Acid Yellow 219 및 C. I. Acid Blue 277 의 3종을 사용하였다. Synthetic tanning agent(syntan)는 *Matexil FA-AN 25* (ICI Surfactant Ltd.)를 사용하였다. 캐티온 고착제로서는 *Lanasan® FW Liq.*(Clariant Ltd.)을 사용하였다. 그리고 기타시약들은 특급 시약을 정제하지 않고 모든 실험에 그대로 적용하였다.

2.2 Buffer 용액

실험에 사용된 buffer 용액은 McIlvaine buffer 시스템으로 0.2M의 Na_2HPO_4 수용액 과 0.1M citric acid 수용액의 혼합비를 달리하여 pH 3-6 범위로 각각 준비하였다.

2.3 Syntan 처리 및 염색

Syntan처리는 IR 염색기(ACE 6000T)를 이용하여 syntan을 2% o.w.f.의 농도로 pH 조건(pH 3-6), 욕비 조건(25:1, 50:1 및 100:1) 및 처리 온도(50°C, 80°C 및 98°C)을 기준으로 하여 실험조건에 따라 변화하였으며, 2°C/min의 속도로 승온하여 각 실험조건에 요구되는 염색온도로 상승시킨 후 온도를 유지하면서 처리를 행하였다. 3종의 산성염료를 이용한 염색에서는 C. I. Acid Red 361, C. I. Acid Yellow 219 그리고 C. I. Acid Blue 277을 사용하여 각각 2% o.w.f.로 욕비 50:1로 염색을 행하였다.

2.4 흡착율(% Exhaustion) 및 Color difference(ΔE , CMC 2:1) 측정

Syntan 처리 시료의 흡착 평가는 처리전과 후의 잔류의 흡광도를 측정하여 Eq. 1의 식을 이용하여 흡착율(% E)을 구하였다. 또한 syntan 미처리 시료 및 처리시료에 대한 오염방지효과에 있어서 세탁 후 잔존하는 오염에 대한 색상차이 (ΔE , CMC 2:1) 값은 Eq. 2의 식을 이용하여 측정하였다⁹⁾.

$$\%E = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

A_0 : Absorbance at time 0

A_t : Absorbance at time t

$$\Delta E = \left[\left(\frac{\Delta L^*}{\ell S_L} \right)^2 + \left(\frac{\Delta C^*_{ab}}{c S_c} \right)^2 + \left(\frac{\Delta H^*_{ab}}{S_H} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{Eq. 2})$$

S_L : a function of the lightness(L)

S_C : a function of the chroma(C)

S_H : functions of the hue(H) and chroma(C)

2.5 LC/MS를 이용한 syntan 처리전/후의 잔류분석

Syntan 처리전과 후 잔류의 흡착성분에 관한 실험으로 LC/MS (Hewlett Packard, series 1100) 분석을 행하였다. 이때 사용된 분리 column은 HP Eclipse® XDB-C18(4.6x150mm, 3.5 μ m) column 이었고, 분석조건은 물과 이소프로판올 87:13의 혼합용매를 이동상으로 하여 0.5ml/min의 이동속도로 전개하였다. 전개된 염료성분은 MS로 주입되면서 각 성분의 질량분석스펙트럼이 얻어졌으며, API-ES negative mode로 하여 fragmentor voltage는 100V로 조절하여 분석하였다.

2.6 홍차오염시험

홍차티백 4개에 200ml의 증류수를 가하여 100°C에서 용액이 100ml로 감소 될 때까지 추출하였다. 그리고 준비되어진 나일론섬유 시료 위에 직경 5cm의 탬플릿을 만들고 준비된 홍차 오염액 2ml를 주입하여 오염시킨 후 건조하였다.

2.7 세탁견뢰도 시험

세탁견뢰도 시험은 ISO 105 C06/C2 의 방법에¹⁰⁾ 의해 실시하였고, syntan 처리 및 미처리 시료의 색상차이(ΔE , CMC 2.1) 값을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 pH 조건에 따른 흡착거동

나일론섬유에의 sulphonated aromatic aldehyde 화합물, 즉 synthetic tanning agent(syntan)의 pH에 따른 흡착 거동의 특성을 관찰하기 위하여 McIlvaine buffer 시스템을 이용하여 pH를 세분화하여 각각의 처리용 조건으로 구분하고 pH별 흡착거동을 조사하여 보았다.

Syntan은 일반적으로 나일론 섬유에의 견뢰도 향상을 위한 후처리제로 사용되는 음이온성 축합물로서 화합물의 화학적 결합 특성으로 인하여, 산성염료의 흡착거동과 유사하게 산성처리용 조건에

서 양성화된 나일론 섬유고분자의 말단 아민기에 이온결합으로 강한 흡착을 나타낸다. pH 조건에 따른 syntan의 흡착율의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 각각의 산성 처리용을 준비하기 위하여 buffer 용액을 이용하여 처리용을 pH 3에서 pH 6까지로 세분화하고 각각의 조건에서의 흡착거동을 조사하였다. Fig. 2에서 보면 pH 6에서 pH 3까지 처리용 중의 pH가 낮아질수록 syntan 화합물의 흡착율이 점차적으로 증가함을 보이고 있다. 따라서 음이온성 화합물의 syntan 분자가 산성염료의 흡착과정과 유사하게 산성처리 조건에서 양성화된 나일론 섬유의 아민기와 정전기적 결합 특성을 나타내고 있다. 또한 처리 시간이 증가함에 따라 지속적인 흡착량의 증가를 보이고 있으며 20분 이후에서는 흡착량의 증가가 완만해지고 흡착평형을 보이고 있어 이들의 흡착 메카니즘도 Langmuir형태의 흡착거동을 따른다고 생각할 수 있다. 이 결과는 일반적으로 제조회사로부터 제시되어지는 30분 이내의 처리 조건과도 잘 일치되고 있다. 이들의 산성 처리조건에서의 흡착거동은 산성용에서 나일론의 말단 아민기에 흡착할 수 있는 수소 양이온이 증가하고, 이로 인하여 syntan 분자의 접근 및 정전기적 결합이 크게 증가하기 때문이다. 또한 처리 시간이 증가함에 따라 흡착율의 증가가 완만해지는 것은 처리시간의 초기에 있어서는 나일론 섬유 말단기에 접근 가능한 흡착 좌석이 다량 존재하지만 처리시간이 진행될 수록 syntan 분자의 점진적인 흡착이 진행되기 때문에 섬유 내부에 존재하는 흡착이 가능한 빈 좌석이 줄어들기 때문으로 설명할 수 있다.

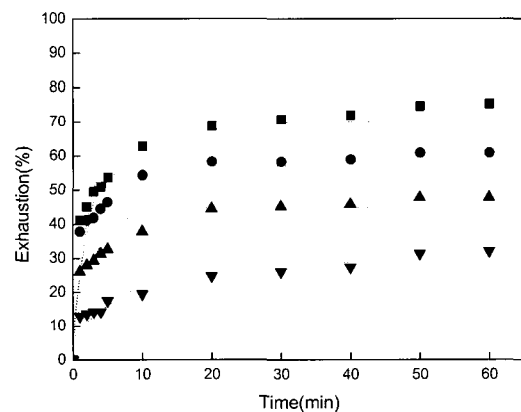


Fig. 2. Effect of pH on exhaustion (%): ■ pH 3; ● pH 4; ▲ pH 5; ▼ pH 6.

3.2 처리시간에 따른 흡착거동

Fig. 3부터 Fig. 6에서는 나일론 섬유의 말단 아민기로부터 부여되는 흡착좌석이 syntan의 이온결합으로 인한 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위하여 각각 시료에 대한 처리후 잔류의 흡광도를 측정하였다. 즉 미염색 나일론 백포 시료 및 3종류 산성염료로 염색된 시료에 대한 syntan처리 후의 잔류의 흡광도 변화를 나타내고 있다. 미염색 시료의 경우에는(Fig. 3) 나일론 섬유 중에 존재하는 양성화된 말단 아미노기가 다량 존재하기 때문에 처리 시간이 증가할수록 syntan의 흡착도 점진적으로 증가하여 흡광도의 변화에 있어서도 시간이 지남에 따라 처리후 용액중에 존재하는 syntan의 흡광도 강도가 급격하게 감소함을 보이고 있다. 따라서 산성염료의 경우와 마찬가지로 처리시간이 길어질수록 정전기적 결합으로 인한 점진적인 흡착이 나일론 섬유 기질로 진행되어짐을 확인 할 수 있다. 하지만 Fig. 4, Fig. 5 및 Fig. 6의 경우에 있어서는 3종의 산성염료가 나일론 섬유의 말단 아민기에 미리 염착되어 syntan 분자의 흡착좌석을 점유하고 있기 때문에 미염색 백포 시료와 비교하여 흡착좌석의 부족으로 인하여 처리시간이 증가하여도 처리후 용액 중에 존재하는 syntan 분자의 나일론 섬유로의 흡착이 진행되지 않아 결과적인 흡광도의 변화도 그다지 크지 않다. 또한 이들 Fig. 4에서 Fig. 6으로부터 음이온성 syntan의 경우 일반적인 균염계로서의 음이온성 계면활성제가 보여주는 결합 특성과 마찬가지로 나일론의 말단 아민기와 흡착좌석을 놓고 염료분자와 경쟁하기 때문에 미리 염착 되어진 염료분자를 탈착시키고

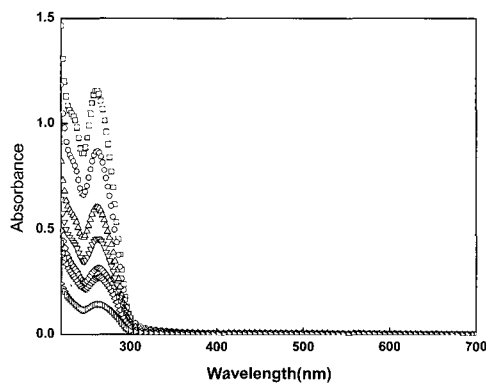


Fig. 3. Syntan adsorption to the undyed nylon 6.6: □ 0min; ○ 1min; △ 5min; ▽ 10min; ◇ 20min; ◁ 30min; ▷ 60min.

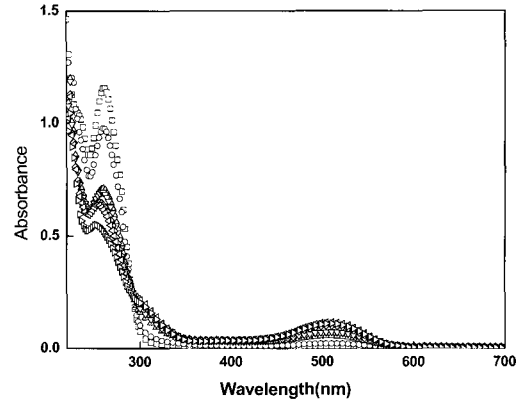


Fig. 4. Syntan adsorption to the dyed nylon 6.6 with C. I. Acid Red 361: □ 0min; ○ 1min; △ 5min; ▽ 10min; ◇ 20min; ◁ 30min; ▷ 60min.

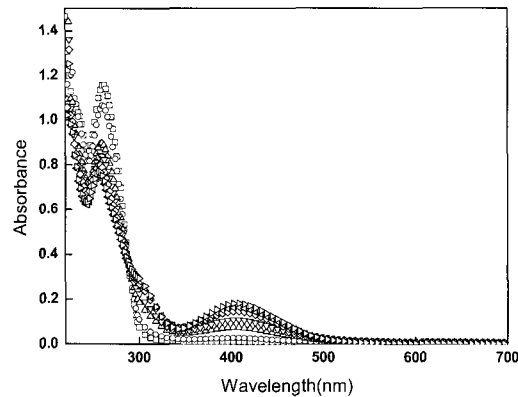


Fig. 5. Syntan adsorption to the dyed nylon 6.6 with C. I. Acid Yellow 219: □ 0min; ○ 1min; △ 5min; ▽ 10min; ◇ 20min; ◁ 30min; ▷ 60min.

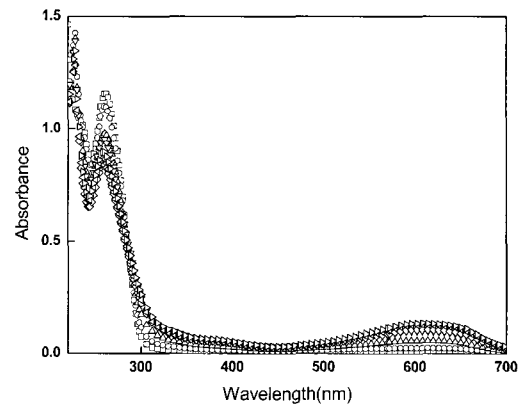


Fig. 6. Syntan adsorption to the dyed nylon 6.6 with C. I. Acid Blue 277: □ 0min; ○ 1min; △ 5min; ▽ 10min; ◇ 20min; ◁ 30min; ▷ 60min.

syntan 분자의 흡착이 일어나는 현상도 관찰 할 수 있다. 즉 3종의 염색된 샘플의 경우 300nm 부근에서 isosbestic point를 보이고 있으며 각각의 염료에 대한 흡수피크의 증가가 보여진다.

3.3 처리온도에 따른 흡착거동

처리 온도에 따른 syntan의 흡착거동을 Fig. 7에 나타내었다. 앞에서 언급한 pH에 따른 흡착 거동의 관찰에 있어서 처리욕중의 pH가 낮아짐에 따라 흡착율이 증가하였기 때문에 pH 3의 조건에서 온도에 따른 흡착거동을 관찰하기 위하여 50℃, 80℃ 및 98℃의 처리온도 조건을 설정하고 2% o.w.f의 처리농도로 흡착율의 변화를 살펴보았다. pH에 의한 흡착거동과 유사하게 20분 이상의 처리조건에서 대부분의 syntan 분자의 흡착이 완료됨을 알 수 있었다. 50℃ 저온의 처리조건에서는 흡착율의 뚜렷한 증가는 보이지 않고, 80℃ 및 98℃로 처리온도가 상승함에 따라 흡착율이 상당히 증가함을 알 수 있었다. 따라서 80℃ 이상의 조건에서 syntan 처리를 행하면 만족스러운 처리 결과를 얻을 수 있을 것으로 판단된다. 나일론 섬유에 대한 syntan분자의 흡착이 온도가 증가함에 따라 높아지는 것은 다음과 같은 이유로 설명할 수 있다. 즉 온도가 상승함에 따라 syntan 분자들의 운동에너지가 높아지고 이에 따른 분자의 섬유 내부로의 확산력도 커지게 될 것이다. 또한 이들 요인과 함께 온도의 증가에 의하여 처리욕 중에서 섬유고분자의 팽윤성도 커지기 때문에 내부로의 침투가 용이하여, 이러한 요인들이 결과적인 흡착량 증가에 함께 작용할 것으로 생각할 수 있다.

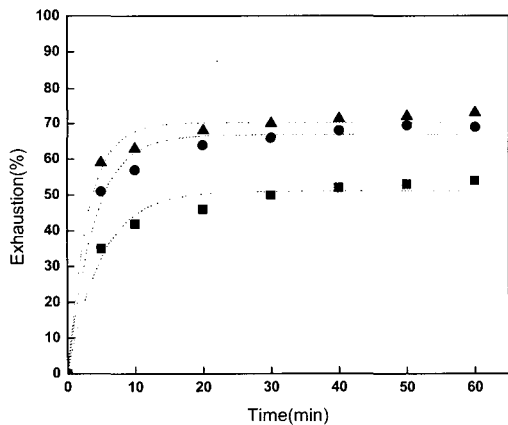


Fig. 7. Effect of temperatures on exhaustion (%): ■ 50℃; ● 80℃; ▲ 98℃.

3.4 처리욕비에 따른 흡착거동

Fig. 8은 나일론 섬유에 대한 syntan의 처리에 있어서 처리욕비의 영향을 나타내고 있다. 나일론 섬유에 대한 syntan의 흡착속도 및 흡착율이 처리욕의 액량비가 감소할 수록 증가함을 보이고 있다. 처리욕중에 존재하는 syntan 분자의 상대적인 농도 증가가 액량비의 감소에 따라 커지기 때문에 결과적으로 나일론 섬유와 syntan 분자와의 결합이 쉽게 일어날 것으로 생각된다. 또한 액량비의 감소와 함께 정전기적 인력으로 syntan 분자의 나일론 섬유에의 초기 흡착이 일어난 후, 고욕비 처리조건과 비교할 때 상대적인 syntan 분자의 농도가 처리욕 중에서 높기 때문에 나일론섬유 기질에 있어서 미리 흡착된 syntan 분자와 주위에 존재하는 분자들 사이에 syntan-syntan 간의 회합의 영향도 궁극적인 흡착율의 증가에 영향을 미칠 것으로 생각할 수 있다.

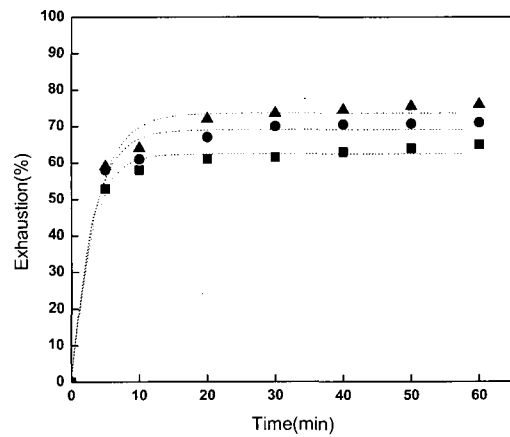


Fig. 8. Effect of liquor ratio on exhaustion (%): ■ 100:1; ● 50:1; ▲ 25:1.

3.5 LC/MS를 이용한 syntan 처리전/후의 잔류분석

나일론 섬유의 sulphonated aromatic aldehyde 화합물, 즉 syntan의 처리에 있어서 흡광도에 따른 흡착율(% Exhaustion)의 조사와 연관지어 LC/MS 분석을 통하여 처리 전후에 따른 syntan 성분의 감소 변화를 알아보려고 일련의 실험을 행하였다. Fig. 9는 처리전 syntan 용액의 HPLC chromatogram을 나타내고 있으며 Fig. 10에서 Fig. 13까지는 미염색 시료 및 3종의 염색시료에 대한 syntan 처리 후 잔류의 chromatogram을 나타내고 있다. Fig. 9에서 처리 전 용액의 syntan 화합물에 대하여 분리되

어진 성분에 따른 흡수 피크가 이동상의 전개 시간에 따라 관찰되어졌다. Fig. 9와 연관지어 미염색 나일론 백포 시료에 대한 syntan 처리 후 잔류의 흡수 피크에서 보면, Fig. 10에서는 Fig. 9의 처리 전의 syntan 용액과 비교하여 전체적인 흡수 피크의 값(mAU)이 낮아졌음을 확인할 수 있고, 이들 흡수 피크중에서 특히 RT 6.2분 부근에 있어서 흡수 피크의 감소가 매우 뚜렷하다. 이러한 피크의 감소는 RT 6.2분 부근에서 분리되어지는 성분이 나일론 섬유에의 흡착에 중요한 역할을 나타내고 있다고 설명할 수 있다. 하지만 Fig. 11에서 Fig. 13의 결과에서 보면 미염색 나일론 백포 시료와 비교하여 3종의 염색 샘플에 대한 흡착에서는 전체적인 흡광도의 값(mAU)은 감소하였지만 양이온화 되어진 나일론 섬유 말단에 산성염료가 미리 정전기적 결합력으로 좌석을 선점하였기 때문에 syntan의 흡착이 감소되어 미염색된 시료의 경우와 비교하여 RT 6.2분 부근에 있어서 뚜렷한 감소는 관찰되어지지 않았다. 이들 감소 성분의 변화를 주요한 RT에 따른 피크의 면적비 값으로 Fig. 14에 나타내었다. 처리된 syntan 용액의 결과와 비교하여 미염색 나일론 백포 시료와 3종의 염색된 시료의 경우에 있어서 흡착이 진행된 후 처리욕에서 분리되어진 주피크의 면적이 염색된 시료의 경우와 비교하여 미처리 백포 시료의 경우에는 양이온화된 섬유의 흡착좌석이 풍부하여 RT 6.2분 부근에서 성분의 급격한 감소가 피크 면적비로서 관찰되기 때문에 Fig. 11에서 Fig. 13의 결과를 더욱 명확히 뒷받침하고 있다.

일반적으로 사용되는 상업용 syntan 화합물은 sulphonated aromatic aldehyde 및 여러 화합물의 축합물로서 칼럼분리과정에 의하여 여러 성분으로 나뉘어질 수 있고 또한 연속하여 mass 질량 분석으로 주입될 때 분석 강도에 따라 성분의 fragmentation이 이루어질 수 있기 때문에 피크에 대한 각각의 성분을 명확하게 확인하는데는 어려움이 있다. 하지만 흡착 성분의 감소가 가장 뚜렷한 RT 6.2분에 있어서는 분리 성분을 HPLC 분석을 지나 mass로 주입되면서 질량스펙트럼을 얻을 수 있었다. Fig. 15에서 나타내어진 것처럼 RT 6.2분에서 m/z 329의 질량피크가 주피크로 관찰되어졌다. LC/MS의 API-ES negative mode의 특성상 음이온성 화합물의 경우 H^+ 나 Na^+ 의 양이온 성분이 하나 빠진 형태로 분석되기 때문에 질량분석 피크 중 m/z 329는 m/z 330을 가진 성분으로 판단할 수

있다. 이들 성분 중 m/z 330을 가진 성분으로 생각할 수 있는 것은 syntan의 축합 시에 가장 대표적으로 사용되는 4,4'-bis(4-hydroxyphenyl)-sulphone의 술폰산 형태로서(Fig. 16) 이 화합물의 exact mass가 m/z 330으로 RT 6.2에서의 질량분석 결과치와 일치하기 때문에 이 성분의 흡착이 RT 6.2분에서

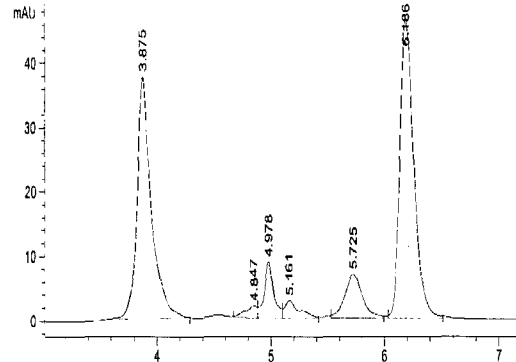


Fig. 9. HPLC chromatogram of syntan solution.

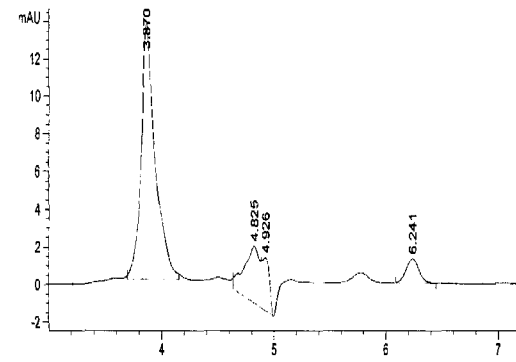


Fig. 10. HPLC chromatogram of syntan treated bath to the undyed nylon 6.6.

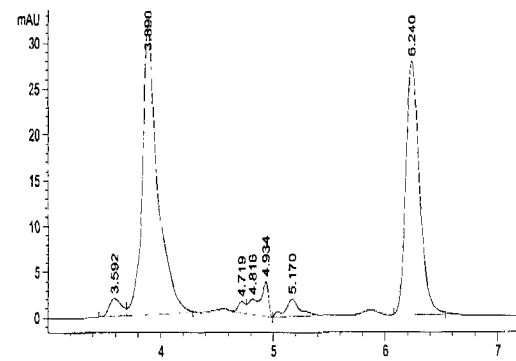


Fig. 11. HPLC chromatogram of syntan treated bath to the C. I. Acid Red 361 dyeing.

의 피크의 감소에 주된 영향을 미치는 것으로 생각할 수 있다.

3.6 Syntan 및 캐티온 고분자를 이용한 오염방지 효과

또한 기본적인 syntan의 나일론 섬유에의 흡착거

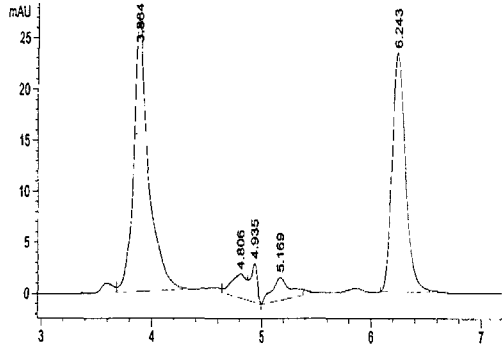


Fig. 12. HPLC chromatogram of syntan treated bath to the C. I. Acid Yellow 219 dyeing.

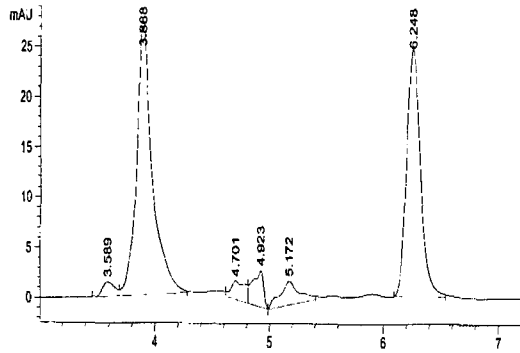


Fig. 13. HPLC chromatogram of syntan treated bath to the C. I. Acid Blue 277 dyeing.

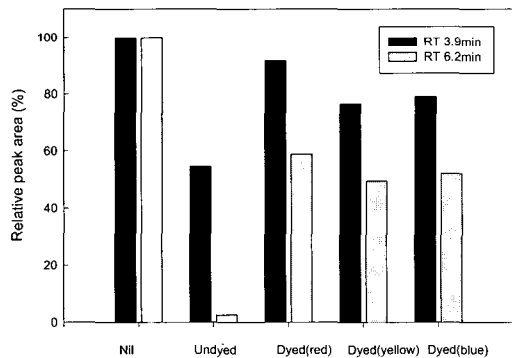


Fig. 14. Relative peak areas of syntan applications to the nylon 6.6 fiber.

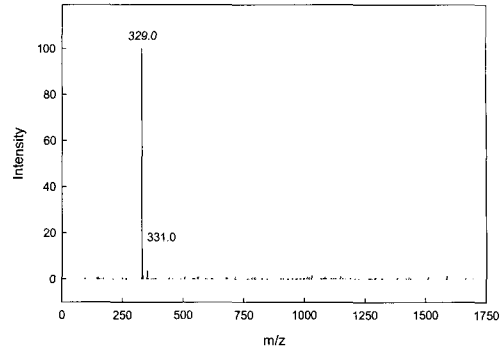


Fig. 15. Mass analysis of components at RT 6.2 min.

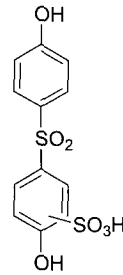


Fig. 16. Structure of 4,4'-bis(4-hydroxyphenyl)sulphone derivative.

동 이외에 응용측면에 관한 효과를 알아보기 위하여 외부적인 오염에 있어서 나일론 섬유에 대하여 syntan 화합물의 처리가 오염방지 효과에 미치는 영향을 알아보려고 하였다. 일반적으로 세탁견뢰도 향상에 사용되는 후처리제로서의 syntan의 응용에 있어서 음이온성 syntan 처리 자체만으로도 견뢰도 향상을 얻을 수 있고 또한 syntan처리 후에 연속하여 cation 고착제를 처리함으로써 음이온성 syntan 분자와 캐티온 고분자의 정전기적 결합으로 복합체를 형성하여 분자량이 증대하고 아울러 결합된 화합물의 수용성도 감소하여 세탁견뢰도 시험에 있어서 염색된 시료로부터의 염료의 탈착을 막아주는 역할을 부여한다. 이러한 관점에서 이번 실험에서는 미염색 나일론 백포에 syntan 및 캐티온 고착제를 함께 처리하고, 이들 시료에 대한 외부적인 오염에 있어서의 방지 효과를 미처리 백포 시료와 비교하고자 하였다. Table 1에 미처리 나일론 시료, syntan, syntan/cation 고착제를 함께 처리한 시료에 대한 홍차의 오염에 있어서 세탁시험 전과 후의 측색 결과 및 색상차이(ΔE, CMC 2.1)를 나타내었다. 오염전의 미처리 시료와 비교하여 syntan 처리 및 syntan/cation 고착제 처리 시료

에 있어서는 명도값에 있어서 큰 변화를 보이지 않지만, chroma 값인 a 및 b의 값에 있어서 수치의 변화가 관찰된다. 이들은 syntan 및 cation 고착제의 처리가 나일론 백포 시료 표면에 형성되어 흡착 결과에 영향을 미친 것으로 생각할 수 있다. 또한 결과적인 홍차액의 오염에 있어서 세탁 전과 후의 시료에 대한 색상차이 값, 즉 $\Delta E(\text{CMC}_{2.1})$ 의 결과에서 보면 syntan 및 syntan/cation 고착제 처리 샘플의 경우에 있어서는 오염을 부여한 후 세탁 시험 전에 있어서도 색상차이 값이 25.7 및 24.7로서 미처리 시료의 36.5와 비교하여, 홍차액의 흡착에 의한 오염방지에 있어서 효과적임을 확인할 수 있고, 세탁 시험후의 결과에서도 미처리 시료의 경우에는 ΔE 값이 1.13으로 오염방지 처리된 시료와 비교할 때(각각 0.64 및 0.69), 2배 이상의 ΔE 값의 차이를 보이고 있어 이들 처리 화합물이 오염 방지 역할에 있어서도 효과적으로 사용가능할 것으로 사료된다.

Table 1. Colorimetric data of staining on nylon 6.6 after washing

Samples	L*	a*	b*	C*	h°	fk	$\Delta E(\text{CMC}_{2.1})$
Nil	92.79	-0.35	0.62	0.72	119.4	0.34	
Tea stain	79.13	6.92	24.27	25.24	74.1	6.41	36.51
After wash	92.51	-0.10	1.35	1.36	94.1	0.38	1.13
Syntan	92.15	-0.71	2.43	2.54	106.3	0.45	
Tea stain	80.58	5.82	21.48	22.25	74.9	5.15	25.71
After wash	91.87	-0.31	2.14	2.16	98.4	0.47	0.64
Syntan/Cation	91.85	-0.57	2.84	2.90	101.4	0.52	
Tea stain	80.04	5.89	21.62	22.41	74.8	5.42	24.74
After wash	91.63	-0.30	2.35	2.36	95.7	0.54	0.69

4. 결 론

pH 조건에 따른 syntan의 흡착율의 변화는 pH가 낮아질수록 점차적으로 증가하였고 흡착 메커니즘에 있어 산성염료의 경우와 유사하게 Langmuir 형태의 흡착거동을 나타내었다. 3종의 염색된 시료에 대한 syntan의 처리에 있어서는 산성염료가 양이온화된 말단 아민기에 미리 염착하여 흡착좌석을 점유하여 처리시간이 증가하여도 처리속 중에

존재하는 syntan 분자의 흡광도 변화가 그다지 크지 않았다. 온도가 상승함에 따라 syntan 분자들의 운동에너지가 높아지고 분자의 확산력도 커지게 되며, 또한 처리속 중의 섬유고분자의 팽윤성도 커졌기 때문에 syntan의 흡착량이 증가하였다. 액량비에 의한 영향으로는 처리속 중에 존재하는 syntan 분자의 상대적인 농도 증가가 액량비의 감소에 따라 커지기 때문에 syntan의 섬유상으로 이동이 용이할 것으로 생각되며, syntan-syntan 분자간 회합의 경향도 증가하여 결과적인 흡착을 향상을 부여하였다. LC/MS 분석을 통하여 처리 전후에 따른 처리속 중에 존재하는 syntan 성분의 감소 변화는 처리 전과 비교하여 처리 후 욕중에 존재하는 syntan 성분의 전체적인 흡수피크값(mAU)이 낮아졌으며, 특히 질량분석 결과로부터 4,4'-bis(4-hydroxyphenyl)-sulphone의 술폰산 형태가 존재하는 RT 6.2분 부근에서의 흡수피크값이 뚜렷하였다. 나일론 백포 시료와 비교하여 3종의 염색 시료에 대한 syntan 흡착 후 처리속의 분석에서는 전체적인 흡광도의 값(mAU)은 감소하였지만 산성염료가 미리 좌석을 선점하였기 때문에 RT 6.2분에 있어서의 뚜렷한 감소는 관찰되어지지 않았다.

Syntan 및 cation 고착제를 이용한 오염방지처리는 미처리 시료와 비교하여 홍차액의 오염에 대하여 방지효과가 우수함을 확인할 수 있었고, 세탁 시험 후의 결과에서 미처리 시료의 경우에 오염방지 처리된 시료와 비교하여 2배 이상의 색상차이(ΔE , $\text{CMC}_{2.1}$)값을 보여 처리시료의 오염방지 효과를 확인할 수 있었다.

감사의 글

“이 논문은 2002년도 충남대학교 자체연구비의 지원에 의하여 연구되었음”

참고문헌

1. R. W. Moncrieff, "Man-Made Fibres", The Whitefriars Press Ltd., London, pp. 346~353(1975).
2. S. M. Burkinshaw, "Chemical Principles of Synthetic Fibre Dyeing", Blackie Academic & Professional, London, pp.77~80(1995).
3. T. Kim, S. Yoon, Y. Lim, Y. Son and J. Han, The Physical Properties and the Dyeability of Nylon Fibers Prepared by High Speed Spinning. *J. Korean Soc. Dyers and Finishers*, **14**, 197~

- 207(2002).
4. S. Yoon, T. Kim, Y. Lim and Y. Son, The Physical Properties and the Dyeability of Nylon Fibers Prepared by High Speed Spinning at Different Godet Roller Draw Ratio. *J. Korean Soc. Dyers and Finishers*, **14**, 335~341(2002).
 5. S. M. Burkinshaw and Y. Son, The Aftertreatment of Acid dyes on Nylon 6.6 Fibers: Part 1. 1:2 Pre-metallised Acid Dyes, *Dyes and Pigments*, **48**, 57~69(2001).
 6. S. M. Burkinshaw, Y. Son and M. J. Bide, The Aftertreatment of Acid dyes on Nylon 6.6 Fibers: Part 2. 1:2 Non-metallised Acid Dyes, *Dyes and Pigments*, **48**, 209~215(2001).
 7. P. W. Harris and D. A. Hangey, Stain Resist Chemistry for Nylon 6 Carpet, *Textile Chemists and Colorists*, **21**, 25~30(1989).
 8. A. S. Johnson, B. S. Gupta and C. Tomasino, Topical Treatments of Nylon Carpets: Fluorochemicals and Stainblockers, *American Dyestuff Reporter*, June, 17~21(1994).
 9. A. Berger-Schunn, "Practical Color Measurement", John Wiley & Sons, New York, pp.35~44(1994).
 10. "Methods of test for colour fastness of textiles and leather", 5th ed. Society of Dyers and Colourists, Bradford, U.K. C06(1990).