

〈研究論文(學術)〉

부가형 반응염료로 염색된 면직물의 발염에 있어 발염제에 관한 연구

—여러가지 약제들에 의한 발염 가능성—

박건용 · 노덕길*

충남산업대학교 섬유공학과

*충남방직주식회사

(1995년 11월 30일 접수)

Study on Discharging Agent for Discharge Printing of Cotton Fabrics Dyed with Vinylsulfonyl Reactive Dyes

—Discharge Possibility of Some Chemicals—

Geon Yong Park and Duck Kil Ro*

Dept. of Textile Eng., Chungnam Sanup Univ., Hongsung, Korea

**Choongnam Spinning Co., Ltd., Taejon, Korea*

(Received November 30, 1995)

Abstract—In discharge printing of cotton fabrics dyed with C.I. Reactive Orange 16(O-16), C.I. Reactive Blue 19(B-19) and C.I. Reactive Black 5(BI-5), when the dyes were discharged by some chemicals, such as K_2CO_3 , BASB, DSR, sarcosine and GSB, the single use of those chemicals made a very poor discharge, but mixing them with K_2CO_3 resulted to the outstanding improvement of discharge. Especially the dischargeability of K_2CO_3 +BASB or K_2CO_3 +DSR was very gratifying. For O-16, K_2CO_3 +DSR was slightly more effective than K_2CO_3 +BASB, but for B-19 and BI-5 K_2CO_3 +BASB and K_2CO_3 +DSR showed similar good results.

In discharging of O-16 and B-19 by K_2CO_3 +BASB or K_2CO_3 +DSR, the dischargeabilities of them increased as the time of 102°C steaming increased under the condition of 102°C steaming and no baking, but not under the condition of 102°C steaming and 160°C baking. However for BI-5, without regard to baking, the 102°C steaming of more than 15 minutes caused the discharge to be much more remarkable than that of 8 minutes did.

Generally baking elevated the dischargeability, and this was sure in discharging by K_2CO_3 +BASB or K_2CO_3 +DSR. And it was confirmed that the structure of vinylsulfonyl reactive dyes could effect on the dischargeability because the three dyes, though little, showed different discharge behaviors.

1. 서 론

최근 면직물의 가공 기술 발달로 방추성과 형태안정성 등이 크게 개선되어 면섬유 소재의 고급화가 가능하게 되었고, 아울러 패션 산업의 활성화로 인해 고급 면직물 소재의 요구가 커짐에

따라 염색 및 날염에서도 이에 부응할 수 있는 고도의 기술을 바탕으로 한 고부가가치 상품의 개발이 크게 요구되고 있다.

방발염법은 발염의 효과를 낼 수 있어 부가가치를 높일 수 있고 바탕색의 균염성이 뛰어난 반면 조건 설정이 까다로운 어려운 점이 있다. 또한

방염법은 공정과 조작이 간단하나 방염호의 인날이 불충분할 경우 얼룩이 생길 위험이 있다. 이 두 방법에 의한 날염 제품에 비해 훨씬 고급스럽고 따라서 최고의 부가가치를 얻을 수 있는 날염 방법인 발염법은 효과적인 발염제와 발염 조건이 연구 개발되지만 한다면 공정 관리가 쉽고, 응용기술을 병행하면 다양한 효과를 낼 수 있는 방법으로 그 기대 효과가 매우 클 것으로 사료된다¹⁻³⁾.

종래의 셀룰로오스계 섬유에 환원제에 의한 발염에 있어 착색염료로 사용되는 배트염료는 선명한 색상을 내기 어렵고, 발색재현성이 떨어지며, 작업관리가 곤란한 문제점이 있고, 안료는 견뢰도가 나쁘고, 촉감이 딱딱하고, 입체감이 떨어지는 단점이 있다⁴⁾. 한편 선명하고 다양한 색상과 뛰어난 견뢰도를 갖는 반응염료를 바탕색 및 착색에 사용한 아황산계 화합물에 의한 면직물의 방발염과 방염은 1980년대 일본과 유럽 등지에서 발전한 것으로 우리나라에서도 1990년대 초에 연구 개발이 이루어져 현재는 비교적 큰 어려움없이 현장 생산이 가능하게 되었다⁵⁻⁸⁾. 그러나 앞으로는 보다 부가가치가 큰 상품을 생산하기 위한 기술인 반응/반응염료에 의한 발염 기술이 개발되어야 한다.

이 연구는 구조가 다른 세 종류의 부가형 반응염료를 연속염색에 의해 면직물에 염색한 후 K_2CO_3 , benzaldehyde sodium bisulfite (BASB), sarcosine, glyoxal sodium bisulfite (GSB), 그리고 부가형 반응염료의 발염제로 소개된 Cleantex DSR(DSR)의 5가지에 의한 발염호와 K_2CO_3 과 나머지 네 약제와의 혼합에 의한 혼합발염호를 조성하여 날염한 후 백색 발염성을 비교 분석함으로써 면섬유와 공유결합에 의해 염착되어 있는 비닐술폰형 반응염료를 섬유로부터 효과적으로 탈착시킬 수 있는 발염제에 관해 고찰해 보았다.

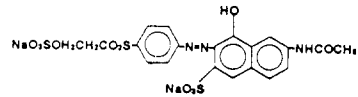
2. 실험

2.1 발염 공정

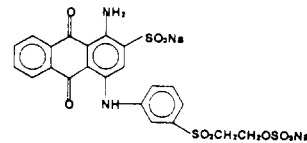
연속염색→발염호 인날→건조→증열 고착→수세

2.2 염료, 시료 및 시약

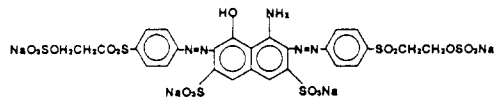
바탕색 염료는 C. I. Reactive Orange 16 (O-16), C. I. Reactive Blue 19 (B-19), C. I. Reactive Black 5 (BI-5)를 사용했고, 다음에 구조를 나타냈다. 시료는 정련, 표백 및 머서라이징이 끝난 직물밀도 133×72, 경위사 40번수인 면직물을 사용했다.



C. I. Reactive Orange 16



C. I. Reactive Blue 19



C. I. Reactive Black 5

$NaOH$, Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , 알칼리나트륨(고점도), 요소, K_2CO_3 등은 공업용을 사용했고, sarcosine(분말)과 GSB(분말)는 1급 시약을 사용했으며, 부가형 반응염료용 방염제인 BASB(50% 액상), 발염제로 소개된 Cleantex DSR(분말, 日本 共榮化學), 이염방지제, 환원방지제, 합성호제(Emvatex G) 등은 시판 상품을 그대로 사용했다.

2.3 연속염색공정

부가형 반응염료 패딩→건조→알칼리 패딩→증열(100℃×90초)→수세

이 때 부가형 반응염료 농도는 50g/l이며, 알칼리 패딩액은 $NaOH$ 10g/l, Na_2SO_4 200g/l, Na_2CO_3 30g/l, 환원방지제 10g/l을 사용해 조성했다.

2.4 발염호 조성

Recipe	No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
K ₂ CO ₃		100	—	—	—	—	100	100	100	100
BASB(50%)		—	100	—	—	—	100	—	—	—
Cleantex DSR		—	—	100	—	—	—	100	—	—
sarcosine		—	—	—	100	—	—	—	100	—
GSB		—	—	—	—	100	—	—	—	100
thickener*		700	700	700	700	700	700	700	700	700
balance		200	200	200	200	100	100	100	100	100
total		1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000

* thickener recipe : sodium alginate(6%) 330 g/kg, Emtatex G(8%) 330 g/kg, urea 100 g/kg, reduction inhibitor 10 g/kg

2.5 인날, 증열, 세정 및 분석

인정 스퀴징압으로 1회 인날 후 110°C×3분 건조했고, 증열은 102°C×8분, 102°C×15분, 102°C×30분의 각각의 증열 처리 후 베이킹하지 않거나 또는 160°C×2분, 160°C×5분 베이킹 처리했으며, 세정 공정은 다음과 같다.

냉수→온수(60~70°C)→열수(90~95°C, 계면활성제 1g/l)→온수(50~60°C)→냉수→건조

또한 측색기(COLOR-7e², KURABO)를 이용해 백색발염 부분의 L값을 구해 비교분석했다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 면직물에 염색된 아조계 비닐술폰형 반응염료인 O-16(L=44)을 빼내기 위해 K₂CO₃, BASB, DSR, Sarcosine, GSB, K₂CO₃+BASB, K₂CO₃+DSR, K₂CO₃+Sarcosine, K₂CO₃+GSB의 9가지 발염호로 인날 후 각각 102°C에서 8분, 15분, 30분 증열 후 베이킹을 하지 않은 경우로 단독 약제 사용의 경우 DSR의 발염성이 비교적 양호했고, K₂CO₃도 약간의 발염 능력을 가지나 부가형 반응염료의 방염제로 이용되고 있는 나머지 세 종류의 약제는 거의 발염 효과를 내지 못했다. 반면 K₂CO₃와 혼합하여 사용한 경우 4약제 모두 단독의 경우에 비해 월등히 발염능력이 향상되었고, 그 중 BASB와 DSR은 매우 양호한 백색 발염성을 보였으며, 특

히 BASB의 경우는 단독으로는 거의 발염 능력이 없는데 반해 K₂CO₃와의 혼합에 의해 현저한 발염능력향상을 보였다. 또한 전체적으로 102°C의 증열 시간이 길수록 다소 발염 효과가 좋아지는 경향을 보였다.

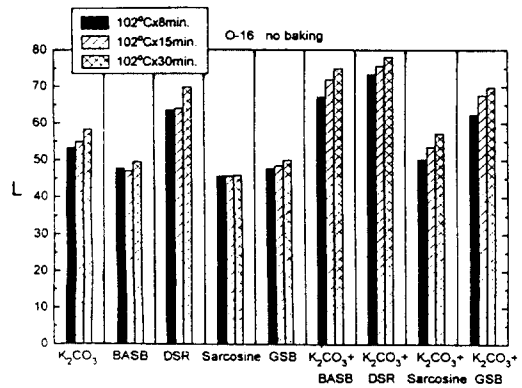


Fig. 1. L values of white discharged parts of cotton fabrics dyed with O-16. printed with discharging pastes of various chemicals, and steamed for 8, 15, and 30 minutes at 102°C without 160°C bakng.

Fig. 2는 O-16의 발염에 있어 102°C 증열 후 160°C×2분 베이킹 처리한 경우로 앞의 경우와 마찬가지로 단독 사용에 비해 K₂CO₃와 혼합에 의해

현저한 발염 능력 향상을 보였고, BASB와 DSR은 역시 매우 양호한 백색 발염성을 보였으며, 특히 DSR의 경우 L값이 80 정도로 백포에 가까운 높은 백도를 보였다. 또한 앞의 베이킹 않은 경우에 비해 160°C×2분 베이킹에 의해 전체적으로 발염 효과

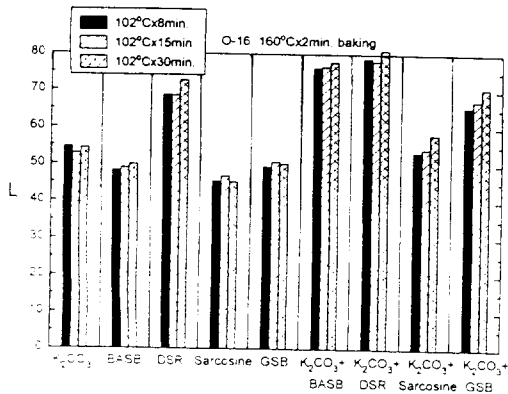


Fig. 2. L values of white discharged parts of cotton fabrics dyed with O-16, printed with discharging pastes of various chemicals, and steamed for 8, 15, and 30 minutes at 102°C with 160°C×2min. baking.

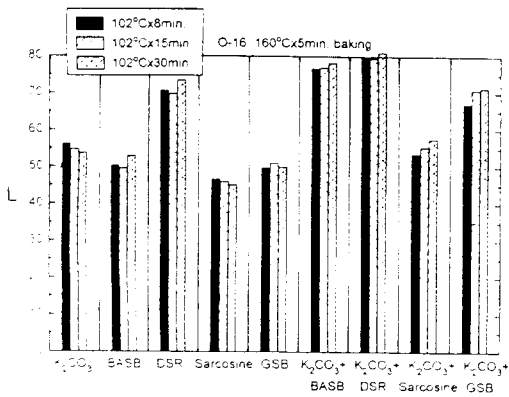


Fig. 3. L values of white discharged parts of cotton fabrics dyed with O-16, printed with discharging pastes of various chemicals, and steamed for 8, 15, and 30 minutes at 102°C with 160°C×5min. baking.

가 향상되었으며, 102°C의 증열 시간 증가가 백도 향상에 미치는 영향은 크게 줄었다.

Fig. 3은 102°C 증열 후 160°C×5분 베이킹 처리한 경우의 O-16의 발염 결과로 앞의 160°C×2분 베이킹 처리한 경우보다 약간의 백도 향상이 보이나 전체적으로 비슷한 경향을 보였다.

다음에는 안트라퀴논계 비닐술폰형 반응염료인 B-19(L=30)의 발염 거동을 살펴보았다. Fig. 4는 102°C에서 8분, 15분, 30분 증열 후 베이킹을 하지 않은 경우로 O-16에서 DSR 단독사용의 경우 보여준 높은 발염성이 B-19의 경우에는 나타나지 않은 반면 K₂CO₃의 발염 능력이 오히려 크게 나타났다. O-16의 경우와는 달리 K₂CO₃+BASB에 의한 발염 능력이 크게 향상되어 K₂CO₃+DSR의 경우와 거의 같은 발염 효과를 나타냈으며, K₂CO₃ 그리고 K₂CO₃와의 혼합 발염제의 경우 102°C 증열 시간이 증가함에 따른 발염성 향상이 두드러졌다.

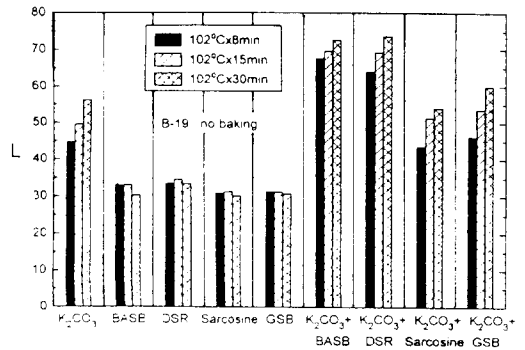


Fig. 4. L values of white discharged parts of cotton fabrics dyed with B-19, printed with discharging pastes of various chemicals, and steamed for 8, 15, and 30 minutes at 102°C without 160°C baking.

Fig. 5는 102°C 증열 후 160°C×2분 베이킹 처리한 경우의 B-19 발염 거동을 본 것으로 DSR 단독 사용시 발염 효과는 미흡하나 앞의 베이킹 않은 경우에 비해 2분 베이킹에 의해 L값이 크게 향상되었다. K₂CO₃+BASB 그리고 K₂CO₃+DSR의 경우도 베이킹 않은 경우에 비해 발염성이 크게

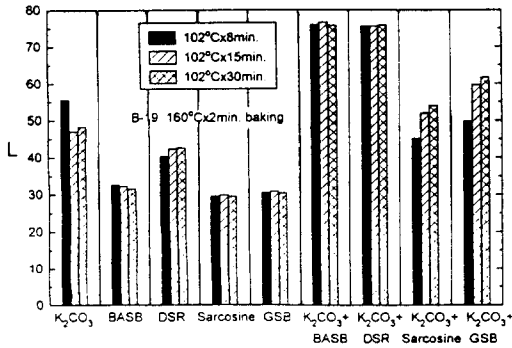


Fig. 5. L values of white discharged parts of cotton fabrics dyed with B-19, printed with discharging pastes of various chemicals, and steamed for 8, 15, and 30 minutes at 102°C with 160°C×2min. baking.

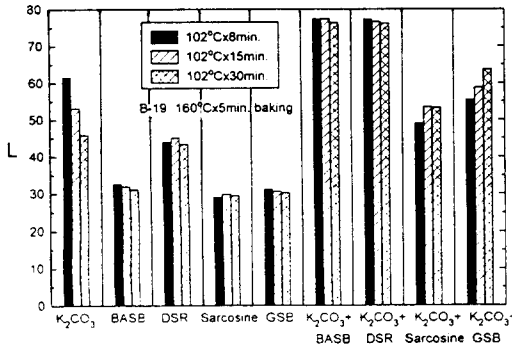


Fig. 6. L values of white discharged parts of cotton fabrics dyed with B-19, printed with discharging pastes of various chemicals, and steamed for 8, 15, and 30 minutes at 102°C with 160°C×5min. baking.

향상되었으며, 베이킹 않은 경우 결과와는 달리 102°C 증열 시간의 증가에 따른 발염성 향상은 일어나지 않았다.

Fig. 6은 역시 B-19의 발염에 있어 102°C 증열 후 160°C×5분 베이킹 처리한 경우로 전체적으로 앞의 160°C×2분 베이킹 처리한 경우와 대략 같은 결과를 보였으며, 102°C 증열 시간증가에 따라 오

히려 K₂CO₃ 단독의 경우는 두드러지게 그리고 K₂CO₃+BASB, K₂CO₃+DSR의 경우는 약간 발염성이 저하했다.

다음은 비닐술폰기를 두 개 가지고 있는 디스아조계 반응염료인 BI-5(L=8)로 염색된 면직물의 발염 거동을 살펴본 것이다. Fig. 7은 102°C 증열 후 베이킹을 하지 않은 경우로 O-16과 B-19에 비해 전체적으로 매우 낮은 L값을 보였는데 K₂CO₃+BASB 그리고 K₂CO₃+DSR의 경우는 예외적으로 양호한 발염 효과를 보였고, 102°C에서 15분 이상 증열에 의해 현저한 백도 향상이 나타났다.

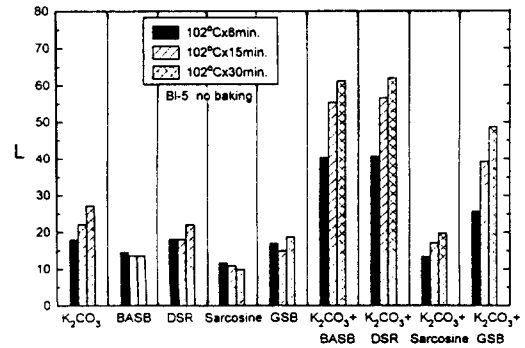


Fig. 7. L values of white discharged parts of cotton fabrics dyed with BI-5, printed with discharging pastes of various chemicals, and steamed for 8, 15, and 30 minutes at 102°C without 160°C baking.

Fig. 8과 Fig. 9는 102°C 증열 후 160°C에서 2분과 5분 베이킹한 경우의 BI-5의 발염 결과를 나타낸 것으로 대략 비슷한 결과가 얻어졌으며, K₂CO₃+BASB 그리고 K₂CO₃+DSR의 경우는 앞의 베이킹 않은 경우에 비해 베이킹에 의해 크게 발염성이 향상되었는데 특히 108°C×8분 증열에서 두드러지며, 베이킹 않은 경우와 마찬가지로 102°C에서 8분 증열에 비해 15분 이상 증열에 의해 발염성이 크게 향상되었다.

이상 결과에서 세 염료에 대해 공통적으로 K₂CO₃, BASB, DSR, sarcosine, GSB 등의 약제 단독으로는 전혀 만족할 만한 결과를 얻을 수 없었던 반면

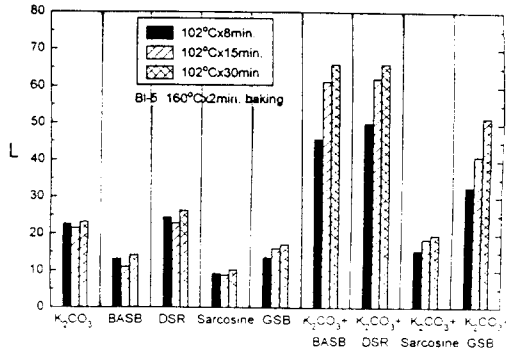


Fig. 8. L values of white discharged parts of cotton fabrics dyed with BI-5, printed with discharging pastes of various chemicals, and steamed for 8, 15, and 30 minutes at 102°C without 160°C×2min. baking.

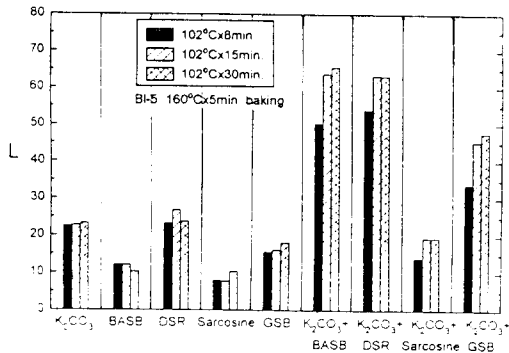


Fig. 9. L values of white discharged parts of cotton fabrics dyed with BI-5, printed with discharging pastes of various chemicals, and steamed for 8, 15, and 30 minutes at 102°C without 160°C×5min. baking.

K_2CO_3 와 혼합하여 사용한 경우는 두드러진 발염성 향상을 보였으며, 특히 K_2CO_3 +BASB와 K_2CO_3 +DSR의 경우 매우 만족할 만한 결과를 얻을 수 있었는데 이는 증열시 발염호 중의 K_2CO_3 에 의한 비교적 강한 알칼리 작용으로 면섬유와 부가형 반응염료와의 결합이 다소 불안정한 상태를 취하고

있을 때 부가형 반응염료와 친화력이 클 뿐만 아니라 반응속도도 빠른 BASB나 DSR 등에 의해 섬유로부터 염료가 탈리되어 염착성질을 잃은 불활성화 염료로 전환되어 발염이 이루어지고, 일부는 역시 알칼리와 열에 의한 가수분해로 면섬유와 반응염료와의 결합이 절단되어 불활성의 가수분해물이 생성됨으로써 발염이 이루어지는 것으로 추정된다. 예상되는 K_2CO_3 +BASB에 의한 발염메카니즘을 다음과 같이 추론해 보았다⁹⁾.

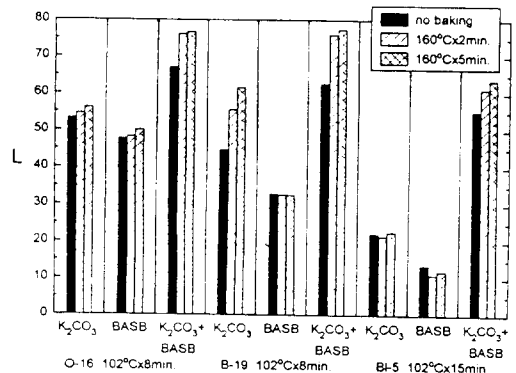


Fig. 10. L values of white discharged parts of cotton fabrics dyed with O-16, B-19, and BI-5, printed with discharging pastes of K_2CO_3 , BASB, and K_2CO_3 /BASB, and steamed at 102°C without or with 160°C baking.

Fig. 10은 세 바탕색 염료에 대한 K_2CO_3 , BASB 그리고 K_2CO_3 +BASB의 경우 베이킹 영향을 비교한 것으로 O-16의 경우 세 발염제 모두에 있어 베이킹 효과가 큰 것으로 나타났고, B-19의 경우는 BASB가 베이킹 영향 없이 일정한 낮은 백도를 보인데 반해 K_2CO_3 는 베이킹의 영향이 매우 큰 것으로 보아 K_2CO_3 +BASB의 베이킹에 의한 큰 발염성 향상 결과는 B-19에 대한 K_2CO_3 의 베이킹 영향에 기인한 것으로 추정된다. 또한 BI-5에 있어서는 K_2CO_3 그리고 BASB는 베이킹 영향을 거의 받지 않는데 반해 K_2CO_3 +BASB의 경우는 베이킹에 의해 다소 발염성이 향상하는 것으로 나타났다. 따라서 K_2CO_3 +BASB의 경우만을 보면

세 염료에 있어 모두 베이킹이 발염성 향상에 기여함을 알 수 있다.

보아 염료의 구조도 어느 정도 발염성에 영향을 미치는 인자임을 확인했다.

4. 결 론

C.I. Reactive Orange 16(O-16), C.I. Reactive Blue 19(B-19), C.I. Reactive Black 5(BI-5)의 세 염료에 대한 몇가지 약제의 발염성을 살펴본 결과 K_2CO_3 , BASB, DSR, sarcosine, GSB 등을 단독으로 사용한 경우에는 전혀 만족할 만한 결과를 얻을 수 없었던 반면 K_2CO_3 와 혼합하여 사용한 경우에는 두드러진 발염성 향상을 보였고, 특히 K_2CO_3 +BASB와 K_2CO_3 +DSR의 발염 결과는 매우 만족스러웠다. 이는 증열시 발염호 중의 K_2CO_3 에 의해 면섬유와 부가형 반응염료와의 결합이 다소 불안정한 상태를 취하고 있을 때 BASB나 DSR이 부가형 반응염료와 빠른 속도로 결합하여 섬유로부터 염료를 탈리시켜 발염이 이루어지는 것으로 추정된다. 이 때 O-16은 K_2CO_3 +DSR이 K_2CO_3 +BASB 보다 다소 효과가 좋고, B-19와 BI-5는 K_2CO_3 +BASB와 K_2CO_3 +DSR이 대략 비슷한 정도로 발염성이 우수했다.

K_2CO_3 +BASB, K_2CO_3 +DSR에 의한 발염에 있어 102°C 증열과 160°C 베이킹이 발염에 영향을 미쳤는데 전체적으로 베이킹에 의해 크게 발염성이 향상되었고, BI-5의 경우는 베이킹 여부에 관계없이 102°C의 8분 증열에 비해 15분 이상 증열로 발염성이 현저히 크게 향상되었다. 또한 세 바탕색 염료의 발염 거동이 다소 차이를 보이는 것으로

감사의 글

이 연구는 1995년도 충남산업대학교 산학협동 연구비에 의해 수행된 것으로 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참 고 문 헌

1. 住友化學工業株式會社(日本), “捺染”(染色實習技術資料 14號), p. 3(1986).
2. 武部猛, 寺尾久繁, “捺染の基礎と實際”, 纖維社(日本), 大阪, p. 261(1990).
3. Sumitomo Chemical Co., LTD., “Sumitomo Dyestuffs”, Osaka.
4. 寺尾久繁, 纖維加工(日本)(增刊 捺染手帖 24), 38, 44(1986).
5. 김진우, “알칼리발염기술의 개발(I)” (공업기반기술개발사업보고서), 상공부, p. 48(1990).
6. 박윤철, 박건용, 김진우, 韓國纖維工學會誌, 28, 120(1991).
7. 김형우, 박건용, 박병기, 김진우, 본지, 7, 22(1995).
8. 박건용, 본지, 7, 게재예정(1995).
9. J. F. Ralph and S. F. Joan, “Organic Chemistry” (Ed.2), Williard Grant Press, Boston, p. 296(1981).