

Heterobifunctional 반응성염료의 폴리아마이드 섬유에의 염착특성

¹손영아 · 홍진표 · *김태경

충남대학교 공과대학 섬유공학과

*한국염색기술연구소

(2003. 6. 7. 접수/2003. 7. 24. 채택)

The Application of Heterobifunctional Reactive Dyes on Polyamide Fibers and Their Dyeing Properties

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 June 7, 2003/Accepted July 24, 2003)

Abstract—Of the various types of dye that can be used to apply polyamide fibers, acid dyes and pre-metallised acid dyes are great in use so far. However, since these acid dyeings suffer from dye loss during laundering, recourse to an aftertreatment is usually necessary to achieve adequate fastness to washing. In the case of reactive dyes, the characteristically high washfastness of dyeings comes with the concomitant advantages of brightness and low environmental impact. Despite the obvious advantages, the commercialization of reactive dyes for polyamide fibers has not gained widespread success. In this context, the rewards for approach are likely to be considerable.

Heterobifunctional reactive dyes were applied to polyamide fibers using various conditions. Optimum conditions and fixation were determined. The forms in which the vinylsulphone and hydrolyzed moieties were examined using HPLC-Mass. In addition, it was found that the extent of the washfastness secured, in terms of both change in color and staining of adjacent multifiber was being acceptable.

Keywords : heterobifunctional, vinylsulphone, sulphatoethylsulphone, reactive dyes, polyamide, washfastness

1. 서 론

대표적인 합성섬유인 나일론은 강도, 탄성 및 내마모성등이 우수하여 상업용으로 개발된 후 현재까지 지속적으로 발전하여 왔다. 또한 염색가공성이 우수하고 내약품성이 큰 장점을 가지고 있어 의류용 및 산업용의 응용 분야에서도 수요가 증대되어 1950년대 이후 생산량의 꾸준한 증가를 보이고 있다^{1~4)}. 나일론 섬유에 대한 염색성의 관점에

서²⁾ 살펴보면 산성염료, 합금속염료 및 분산염료의 사용이 널리 이용되고 있으나 염색공정의 편리성, 색상 및 섬유-염료간의 염착결합력 관점에서 산성염료를 이용한 나일론 섬유에의 이용이 일반적 염색공정이다. 하지만 염료와 섬유의 결합특성에서 기인하는 이온결합력으로 말미암아 수세 및 세탁에 대한 내구성은 그다지 만족스럽지 못하다^{2,5,6)}. 합금속 염료를 이용하여 일광 및 세탁견뢰도의 향상을 가져올 수 있으나 염료 중에 포함된 중금속으로 인한 환경오염에 대한 우려로 점차 사용이 규제되고 있다. 또한 산성염료 및 합금속염료의

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

경우에 있어서도 원하는 수준의 세탁견뢰도를 얻기 위해서는 후처리공정이 반드시 필수적이다. 산성염료의 후처리 공정에 있어서는 일반적으로 탄닌산 및 합성탄닌을 이용한 고착처리 방법과 이에 이은 캐티온화 고분자를 이용하여 흡착되어진 탄닌 물질과의 복합체를 이용하는 방법이 주로 사용되며 매우 효과적이다^{2,5,6)}.

이에 반하여 반응성염료^{7,8)}의 나일론 섬유에의 이용은 염료분자와 섬유고분자간의 공유결합으로 인하여 세탁이나 수세에 대한 우수한 내구성을 가진 염색결과물을 얻을 수 있고, 선명한 색상을 나타낼 뿐 아니라 염료분자내에 중금속을 포함하지 않으므로 환경오염에 대한 관점에서 큰 장점을 가지고 있다고 말할 수 있다. 이러한 관점에서 양모/실크 등의 천연폴리아미드 섬유 및 나일론 섬유에의 반응성염료의 이용은 충분한 주목을 받을 수 있다고 생각된다.

이들 염료 중에서 하나 이상의 반응기를 가지는 bifunctional^{9,10)} 타입 염료를 사용함으로써 높은 수준의 염료-섬유간의 결합을 기대할 수 있으며 각각의 반응기가 나타내는 결합의 반응범위를 모두 포함할 수 있어 매우 유연하게 응용조건을 조절할 수 있을 것으로 생각된다. 본 연구에서는 4종의 이중이관능반응성염료를 사용하여 최적의 pH 조건, 온도, 고착율 향상, 세탁견뢰도 특성고찰 등 반응성염료의 염착특성을 확인하고자 한다.

2. 실험

2.1 시료

실험에 사용한 나일론은 KS K 0905에 규정된 시험용 표준 백포를 그대로 사용하였다.

2.2 염료 및 시약

실험에 사용된 염료는 sulphatoethylsulphone (vinylsulphone) 기와 monochlorotriazine 기를 동시에 가지는 이중이관능반응성염료로서, C. I. Reactive Red 198, C. I. Reactive Red 176, C. I. Reactive Red 241 및 C. I. Reactive Blue CL의 4종을 사용하였다. 세정시에 첨가되는 비이온 계면활성제로서는 Sandopur MCL Liq.(Clariant Ltd.)를 사용하였다. 그리고 기타시약들은 특급 시약을 정제하지 않고 모든 실험에 그대로 적용하였다.

2.3 Buffer 용액

실험에 사용된 buffer 용액은 McIlvaine buffer 시

스템으로 0.2M의 Na₂HPO₄ 수용액 과 0.1M citric acid 수용액의 혼합비를 달리하여 pH 3~8 범위로 각각 준비하였다.

2.4 염색실험

염색은 고온고압 pot식 IR 염색기를 이용하여 반응성염료를 2% o.w.f.의 염료농도로 욕비 30:1을 기준으로 하여 실험조건에 따라 변화하였으며, 2°C/min의 속도로 승온하여 98°C 및 각 실험조건에 요구되는 염색온도로 상승시킨 후 온도를 유지하면서 60분간 염색하였다. 염색된 샘플은 세정을 통하여 표면에 부착된 염료를 제거하였다. 세정은 2g/l의 Na₂CO₃ 및 2g/l 비이온 계면활성제를 사용하여 60°C에서 20분간 실시하였다.

2.5 염색성의 평가

모든 염색 시료의 염색성 평가는 각각 염료의 검량곡선을 미리 준비한 후 염색전과 후의 흡광도를 측정하여 흡착율을 구하고(Eq. 1) 고착율의 경우에 있어서는 25% pyridine 수용액을 사용하여 염색시료를 90°C에서 6hrs 추출하고 추출한 염료의 흡광도를 측정하여 흡착된 염료량을 기준으로하여 고착율을 측정하였다(Eq. 2). 또한 최적염착효율을 Eq. 3을 이용하여 계산하였다. 그리고 염색시료의 색상강도는 최대흡수파장에서 표면반사율을 측정 한 후 Kubelka-Munk식에 따라 K/S값을 산출하였다.

$$\%E = \left(\frac{D_o - D_t}{D_o} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 1})$$

$$\%F = \left(\frac{D_o - D_t - D_e}{D_o - D_t} \right) \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

$$\%FE = \left(\frac{E \times F}{100} \right) \quad (\text{Eq. 3})$$

D_o : the quantity of dye initially in the dyebath

D_t : the quantity of residual dye in the dyebath

D_e : the quantity of extracted dye

2.6 HPLC-MS를 이용한 염육의 염료구조분석

염육내 염료의 상태를 조사하기 위하여 HPLC-MS(Hewlett Packard, series 1100) 분석을 실시하였다. C. I. Reactive Red 198을 사용하여 pH를 12와 5.5로 조절한 염육에서 나일론 섬유를 염색한 후 잔육의 염료를 분석하였다. 이때 사용된 분리 column은 HP Eclipse® XDB-C18(4.6x150mm, 3.5 μ m) column 이었으며, 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 fragmentor는 100으로 조절하여 분석하였다.

2.7 세탁견뢰도 측정

세탁견뢰도 시험은 ISO 105 C06 B1S 방법에 의 해 실시하였고¹¹⁾, 시료의 변퇴색과 침부백포의 오염정도를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

폴리아마이드 섬유, 즉 나일론섬유에의 반응성 염료의 pH에 따른 염착특성을 관찰하기 위하여 buffer 용액을 이용하여 pH를 세분화하여 조사하기에 앞서 산성, 중성 및 알칼리 조건으로 크게 염착 거동을 조사하여 보았다. 염착의 조성을 준비하기 위하여 산성조건으로 2g/l CH₃COOH, 중성 및 알칼리 조건은 2g/l의 Na₂CO₃을 사용하여 염색을 행하였다.

각 조건에 있어서의 염색시료의 색상강도(K/S)를 Table 1에 나타내었다. Table 1에 나타난 것처럼 중성 및 알칼리 조건에서의 염색시료의 색상강도는 매우 낮게 관찰되기 때문에 이들 두 조건에 있어서의 반응성염료의 흡착율 및 고착율의 측정은 그다지 큰 의미를 부여하지 않는다고 판단된다. 이들 두 시료에 있어서는 음이온성인 반응성 염료와 결합할 수 있는 나일론 섬유의 말단에 존재하는 아미노기의 양성화가 낮은 수준으로 존재하기 때문에 염색과정을 통하여 섬유로 이동할 수 있는 반응성염료의 친화력이 매우 약하다고 설명할 수 있다. 반면에 산성조건에 있어서는 나일론 섬유분자의 말단에 양성화된 아미노기가 다량 존재하여 반응성염료의 음이온 그룹의 흡착이 용이하여 이온결합력으로 흡착성이 증가하여 색상강도가 높은 값으로 관찰되어 진다고 설명할 수 있으며, 이렇게 흡착되어진 염료중의 일부분이 염색과정 중에 공유결합을 형성하여 섬유 상에 고착되어지는 것으로 이야기할 수 있다. 따라서 Table 1의 기초 데이터를 기준으로 하여 pH를 buffer 용액을 준비하여 pH 3~8의 범위로 세분화하고 각 pH에서의 흡착율 및 고착율을 확인해 보고자 다음의 실험을 행하였다. 또한 세분화된 조건에서 얻어진 최적의 pH에서 온도변화에 따라 흡착율 및 고착

율의 변화를 조사하여 온도의 상승이 미치는 염착 특성도 함께 알아보았다. Mallvaine buffer 시스템을 이용하여 pH 조건을 3에서 8까지 세분화하여 4종의 이종이관능반응성염료를 이용하여 얻은 염색 시료의 흡착율 및 고착율을 Fig. 1~3에 나타내었다. 이들 반응성염료의 경우에 있어서 낮은 pH 조건에서는 양성화된 말단 아미노기가 다량존재하기 때문에 음이온성 염료와의 친화력이 증대되어 높은 흡착율을 나타내고 있으며 pH가 높아짐에 따라 아미노기의 양성성이 감소하여 흡착율의 급격한 감소를 보이고 있다. 이와는 달리 고착율의 경우에 있어서는 낮은 pH 조건에서는 이온결합력이 크게 작용하기 때문에 흡착된 염료의 대부분이 정전기적인력에 의존하며 흡착된 염료 중에 공유결합을 형성한 염료의 비율이 낮아 고착율은 매우 낮은 값을 보이고 있다. 이는 나일론 섬유 중에 존재하는 친핵성 아미노그룹의 함량이 낮기 때문으로 설명할 수 있다. 또한 염료의 경우에 있어서도 낮은 pH 조건에서의 염료는 대부분이 sulphatoethylsulphone의 형태로 존재하고 반응성을 가진 vinylsulphone의 형태는 매우 적게 존재하거나 또는 거의 존재하지 않는다. 반대로 pH 조건이 증가함에 따라 아미노기의 양성화가 적기 때문에 초기의 염료 흡착율은 낮지만 흡착된 염료 대부분이 섬유의 친핵성전자를 가진 아미노기와 반응하여 공유결합을 형성하기 때문에 높은 값의 고착율을 보이고 있다. 따라서 흡착율과 고착율을 함께 고려한 관점에서 최적효율의 pH 조건을 설정하여 다음의 염색과정에 이용하였다. Fig. 3으로부터 pH 5.5 범위에서 가장 높은 효율의 염착특성을 보이는 것으로 판단하였다.

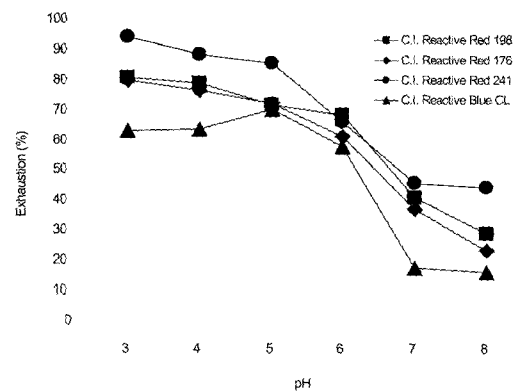


Fig. 1. Effect of application pH on exhaustion (%).

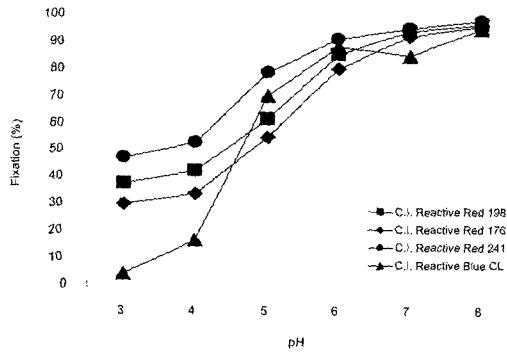


Fig. 2. Effect of application pH on fixation(%).

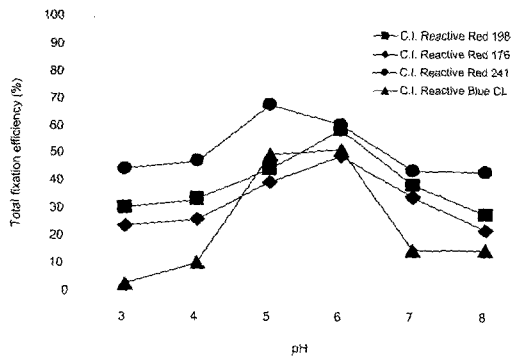


Fig. 3. Effect of application pH on total fixation efficiency(%).

Table 1. Effect of application pH on color strength of reactive dyeings

Dyes	Color strength of dyeings (K/S)		
	Acidic	Neutral	Alkaline
C. I. Reactive Red 198	16.56	4.56	0.03
C. I. Reactive Red 176	14.21	6.16	0.26
C. I. Reactive Red 241	17.06	2.89	0.02
C. I. Reactive Blue CL	14.51	6.61	0.03

위 결과로부터 알칼리 조건에서 반응성염료의 나일론 섬유에 대한 공유결합형성으로 고착을 향상을 가져옴을 확인할 수 있었다. 하지만 강알칼리 조건에서는 염료의 가수분해가 다량 일어나 섬유와 공유결합을 형성할 수 있는 염료가 vinyl-sulphone 형태로 존재하지 않을 수도 있으므로 최적 효율조건으로 구해진 pH 5.5에서와 강알칼리 조건에서의 염색 중에 존재하는 염료의 형태를 HPLC 및 Mass측정을 이용하여 구조분석을 행하였다.

Fig. 4에서 pH 5.5 및 pH 12에서의 HPLC 분석 결과를 나타낸 것으로 pH 5.5에서는 RT 2.66min에서 주피크가 나타나고, pH 12에서는 RT 2.27min에서 주피크가 관찰되었다. 이들 두 조건에서의 성분들이 HPLC를 지나 Mass로 주입되면서 각각의 질량 분석스펙트럼이 얻어졌다.

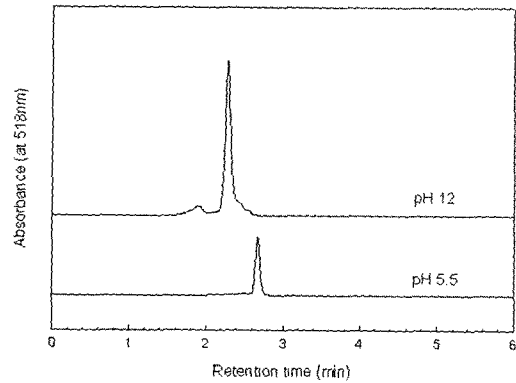


Fig. 4. HPLC analysis of C. I. Reactive Red 198 at pH 5.5 and pH 12.

Fig. 5는 RT 2.66min, 그리고 Fig. 6은 RT 2.27min에서 나타난 염료성분의 질량분석 결과이다. HPLC 분석결과에서는 이들 두 성분이 동일분리조건에서 다른 retention time에서 나타났으므로 서로 다른 화학구조를 가지고 있음이 분명하지만 질량분석결과에서는 동일한 m/z 840의 질량피크가 주피크로 나타났다. 그러나 Fig. 5와 6에서 동위원소 피크에 해당하는 m/z 841, 842, 843, 844, ... 의 피크의 상대적인 비가 다르게 나타나고 있음에 주의할 필요가 있다.

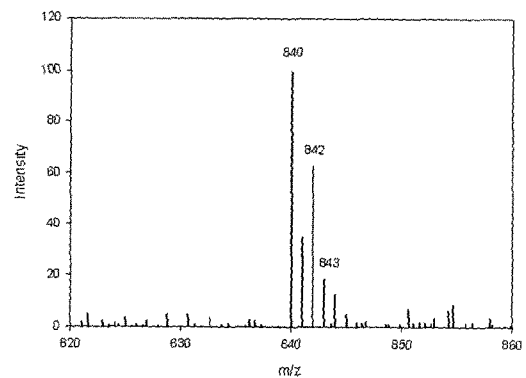


Fig. 5. Mass analysis of C. I. Reactive Red 198 at pH 5.5(RT 2.66min).

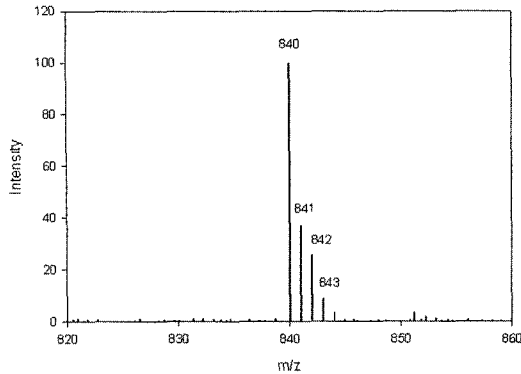


Fig. 6. Mass analysis of C. I. Reactive Red 198 at pH 12(RT 2.27min).

C. I. Reactive Red 198은 monochlorotriazine기와 sulphatoethylsulphone기를 각각 1개씩 가지는 heterobifunctional 반응성염료로서 두 반응성기는 모두 가수분해될 수 있으며, 특히 sulphatoethylsulphone기는 vinylsulphone체의 형태와 가수분해체 형태의 두 가지 형태로 바뀔 수 있다. 이들 두 반응성기로부터 생성될 수 있는 구조를 조합한 후 이들 중 840의 질량을 가질 수 있는 구조를 예측하면 Fig. 7의 두 가지 구조가 가능하다.

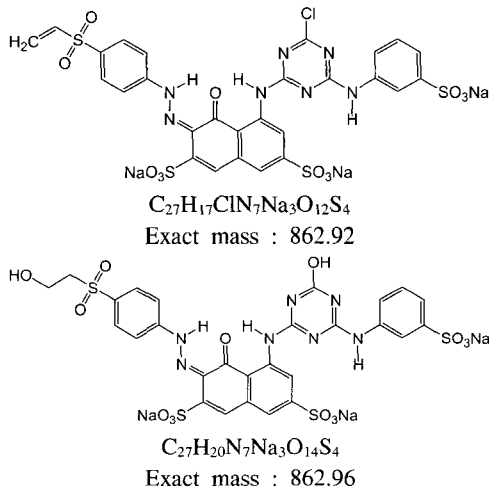


Fig. 7. The moieties of C. I. Reactive Red 198 having molecular mass 863.

Fig. 7의 구조 1은 두 반응성기중 sulphatoethylsulphone기는 vinylsulphone기로 바뀌고 monochlorotriazine기는 그대로 존재하는 경우이고, 구조 2는 sulphatoethylsulphone기와 monochlorotriazine기가 모두 가수분해된 형태이다. 이 두 가지 구조 모

두 공교롭게도 exact mass가 거의 동일한 863을 가지며 LC/MS의 API-ES negative mode의 특성상 음이온성 염료의 경우 sodium 원자(원자량 23)가 하나 빠진 형태로 분석되므로 질량분석 피크중 m/z 840(863-23)은 여기에 기인한다. 그러나 Fig. 7의 두 가지 구조에서 보면 질량분석에서 동위원소의 기여도가 커서 아주 중요하게 여겨지는 염소원자가 구조 1에서는 하나 존재하는 반면 구조 2에서는 존재하지 않는다.

자연계의 염소원자는 ^{35}Cl 이 100%의 비율로 존재할 때 동위원소인 ^{37}Cl 이 32%의 비율로 존재하므로 만약 분자구조내에 염소원자가 한 개 존재한다면 이들의 확률적 존재가능성이 그대로 질량분석에 반영되어 m/z 840이 100%로 존재한다면 질량수가 2가 큰 m/z 842는 32%의 확률로 존재해야 한다. 그러나 동위원소의 비율이 염소원자 만큼 높지는 않다고 하더라도 화학구조내의 탄소원자나 산소원자, 그리고 황원자도 그 수가 많을 경우 동위원소의 기여도를 고려해야 하므로 이들을 종합하여 확률적으로 계산하면 이론적인 동위원소 피크를 계산할 수 있다. 이렇게 이론적으로 계산한 동위원소 피크의 강도와 실제 MS 분석을 통해 얻은 동위원소 피크의 강도를 Table 2에 나타내었다. Table 2에서도 알 수 있는 바와 같이 같은 동일한 질량을 가진다고 하더라도 그 구성원자가 다르고 특히 동위원소의 기여도가 큰 염소원자 등이 포함된 경우 질량분석의 동위원소 피크를 정밀하게 분석함으로써 구조적인 차이를 명확히 구분할 수 있다. 따라서 이들의 결과를 종합해 보면 pH 5.5의 염욕에서 생성된 염료성분(RT 2.66min, Fig. 5)은 구조 1의 형태이고, pH 12의 염욕에서 생성된 염료성분(RT 2.27min, Fig. 6)은 구조 2로서 두 개의 반응성기가 모두 가수분해된 형태임을 확인할 수 있다.

Table 2. Mass data considering isotopic contributions

Peak	m/z	Relative peak intensity (%)			
		Structure 1		Structure 2	
		calculated	measured	calculated	measured
[M-Na]	840	100.0	100.0	100.0	100.0
[M-Na+1]	841	36.4	35.7	36.6	37.0
[M-Na+2]	842	58.5	60.9	27.0	25.9
[M-Na+3]	843	19.6	18.9	8.1	8.9
[M-Na+4]	844	11.5	12.2	3.1	3.5

그리고 위 실험결과로부터 얻은 최적효율조건인 pH 5.5 조건에서 흡착율 및 고착율에 미치는 온도의 영향을 알아보기 위하여 각 온도별로 실험을 행하였다. 각 온도조건에 있어서의 염착특성을 Fig. 8~9에 나타내었다. Fig. 8~9로부터 온도가 증가함에 따라 염료분자의 운동이 활발해지고 및 나일론 섬유분자가 이완되어 내부로의 침투가 용이하여 흡착율 및 고착율이 증가함을 확인할 수 있었다. 98℃ 이상에서 색상강도의 증가가 완만하여 일반적인 산성염료의 나일론 섬유에의 염색 시 사용되어진 98℃에서 충분한 염착특성을 보여줌을 확인하고 일련의 염색실험에서 이 온도를 적용하였다.

고착율을 향상시키기 위한 방법중 하나로 반응성염료분자 중의 sulphatoethylsulphone 기를 염색전 인위적으로 vinylsulphone의 구조로 변형하여 염색에 응용할 수도 있으나 실용적인 면에서는 쉽게 적용하기 어려움이 있어 산성조건에서 염착을 실시하여 흡착이 충분히 일어나게 한 다음 알칼리

를 투입하여 염료를 vinylsulphone 형태로 바꾸어 고착율을 향상시키고자 하였다. 따라서 나일론 섬유에 대한 고착율에 미치는 알칼리의 영향을 알아보기 위하여 염착이 진행되는 과정중에 알칼리를 시간별로 투입하여 이에 대한 영향을 알아보았다. 반응성염료의 나일론 섬유와의 공유결합은 우선 적절한 염료의 흡착이 섬유기질에 대하여 일어난 후와 동시에 염료-섬유간의 반응이 적절한 pH 조건에서 형성되고 이로 인하여 전체적인 고착효율이 향상되어진다고 생각할 수 있다. 이들의 염착거동은 일반적인 반응성염료의 셀룰로오스섬유에 대한 적용에서의 마찬가지로 염료의 흡착이 이루어진 후 알칼리를 투입하여 고착을 진행시키는 과정과 유사하게 진행되어진다. 염색조건은 알칼리의 영향을 알아보기 위하여 CH₃COOH을 이용하여 pH 3.5로 진행되었으며 온도가 98℃로 승온된 후 15분, 30분 및 50분이 경과한 후에 2g/l의 Na₂CO₃을 투입하여 흡착율 및 고착율의 증감 유무를 조사하였다. 알칼리를 첨가하지 않고 산성조건에서 염착이 진행된 샘플의 경우 정전기적인 인력으로 인하여 흡착율이 높은 반면 친핵성 아미노기의 존재가 부족하여 고착율이 문제가 되었으므로 흡착율도 높은 수준을 유지함과 동시에 알칼리 투입으로 인하여 고착율의 향상도 가져올 수 있다면 반응성염료를 이용한 나일론섬유 염색에 있어서 우수한 견뢰도 특성을 부여할 수 있는 방법이라고 생각된다. 이들 실험에 대한 염색시료의 축색 결과 및 고착율을 Table 3 및 Fig. 10에 나타내었다. Table 3으로부터 염색시료의 색상강도에 있어서 알칼리를 투입하지 않고 진행한 Nil 샘플의 경우에 있어서 K/S 값이 3종의 알칼리 첨가에 의한 염색시료보다 높은 값을 나타내었다. 이러한 결과는 알칼리가 첨가된 염색시료의 경우에 있어서는 알칼리 첨가로 인하여 나일론 섬유의 말단 아미노기의 양성화가 저하되어 흡착이 저하되어 일어난 것으로 생각할 수 있으며 알칼리 투입이 빠를수록 이러한 현상이 뚜렷하다. 염착종료 10분 전, 98℃에서 즉 50분이 경과한 후에 알칼리를 첨가한 경우에 있어서는 지속적인 아미노기의 양성화가 이루어져 정전기적으로 결합한 염료-섬유의 결합이 유지되어 15분 및 30분에 알칼리를 투입한 염색시료와 비교하여 높은 색상강도를 나타내고 있는 것으로 확인되었다. 반면에 고착율의 변화에 있어서는 전체적으로 알칼리 첨가 염색시료의 경우가 Nil 염색시료와 비교하여 고착율의 향상을 가져오고 있으며 알칼리 투입시간이 빠를수록 색

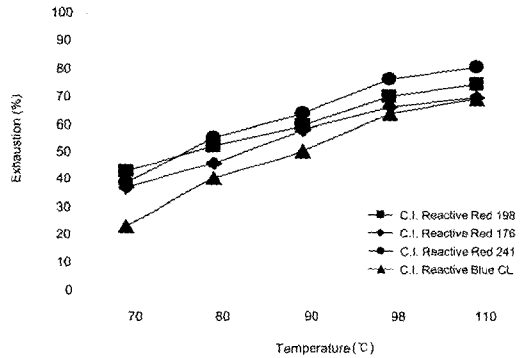


Fig. 8. Effect of application temperature on exhaustion(%).

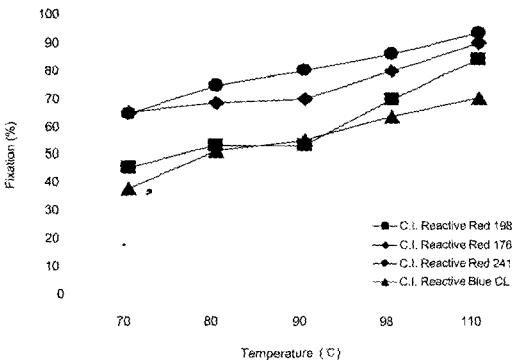


Fig. 9. Effect of application temperature on fixation(%).

상강도의 저하는 발생하지만 고착율의 향상은 뚜렷하다. 이는 알칼리 투입 후 염색과정이 진행되는 동안 충분한 반응을 할 수 있는 시간이 유지되어 염료-섬유간 공유결합이 많이 형성함에 기인되는 것으로 설명할 수 있다. 따라서 일반적인 셀룰로오스섬유의 경우와 마찬가지로 알칼리의 투입을 적절하게 조절함으로써 원하는 수준의 효율적인 흡착 및 고착을 나타내는 결과물을 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

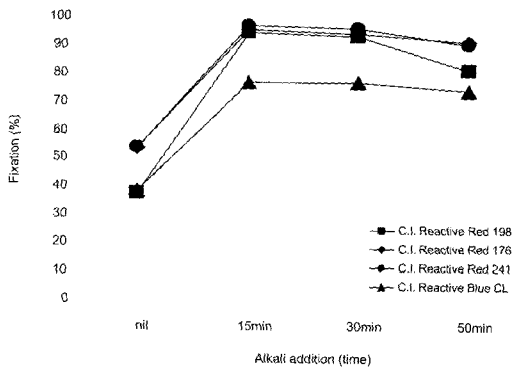


Fig. 10. Effect of alkali addition on fixation(%).

Table 3. Effect of alkali addition on color strength of dyeings

Dyes	Alkali addition	L	a*	b*	C	h	K/S
C. I. Reactive Red 198	Nil	41.74	58.90	11.51	60.01	11.06	16.32
	15min	40.92	53.27	0.26	53.27	0.28	12.18
	30min	40.85	53.19	0.55	53.2	0.59	12.14
	50min	40.07	53.91	2.31	53.96	2.45	13.72
C. I. Reactive Red 176	Nil	69.29	31.60	79.03	85.11	68.20	14.35
	15min	70.62	31.25	78.01	84.04	68.17	11.91
	30min	70.56	30.95	77.46	83.42	68.22	11.65
	50min	70.46	30.94	77.75	83.68	68.30	11.97
C. I. Reactive Red 241	Nil	40.36	59.10	3.90	59.23	3.77	16.87
	15min	39.78	56.01	-0.34	56.01	359.65	14.99
	30min	39.88	55.76	-0.7	55.76	359.28	14.74
	50min	39.11	55.46	0.03	55.46	0.03	15.46
C. I. Reactive Blue CL	Nil	31.77	-4.08	-12.65	13.30	252.12	9.80
	15min	36.79	-5.24	-14.70	15.61	250.38	7.21
	30min	38.57	-5.29	-14.61	15.53	250.10	6.32
	50min	32.70	-4.95	-14.08	14.93	250.62	9.64

마지막으로 4종의 이중이관능반응성염료로 염색된 결과물의 세탁견뢰도를 시험하고 Table 4~5에 나타내었다. 염색시료를 세탁견뢰도 시험법 ISO 105 C06 BIS법을 이용하여 이들의 세탁시험 전후의 측색 결과 및 침부 오염도에 대한 Grey scale 등급으로부터 견뢰도 우수성을 평가할 수 있었다. Table 4로부터 4종의 염료 모두 세탁시험 전후의 측색 결과에 있어서의 brightness, saturation 및 hue의 값이 모두 유사하게 나타나고 있으며, 시험 전후 시료의 색상차이도 C. I. Reactive Red 176을 제외하고 모두 1미만의 값으로 거의 동일하게 관찰되어 이들 결과로부터 세탁견뢰도 시험 후에도 염료의 탈착이 거의 일어나지 않아 색상강도가 유지되고 있음을 알 수 있다. 또한 Table 5에서의 Grey scale의 평가에 있어서도 4/5~5급을 보이고

Table 4. Colorimetric data of reactive dyeings on wash test

Dyes	Wash	L	a*	b*	C	h	ΔE_{ab}
C. I. Reactive Red 198	before	41.53	64.93	6.87	65.30	6.04	0.65
	after	41.22	64.44	6.57	64.78	5.82	
C. I. Reactive Red 176	before	76.20	29.95	90.55	95.37	71.70	1.28
	after	76.00	29.09	89.62	94.22	72.02	
C. I. Reactive Red 241	before	44.23	70.34	2.23	70.37	1.82	0.56
	after	43.93	69.87	2.14	69.90	1.75	
C. I. Reactive Blue CL	before	23.80	-0.20	-13.55	13.55	269.17	0.44
	after	23.55	0.16	-13.56	13.56	270.65	

Table 5. Grey scale assessments for reactive dyeings on nylon

Dyes	Change in Color	Staining					
		Acetate	Cotton	Nylon	PET	Acryl	Wool
C. I. Reactive Red 198	5	5	5	5	5	5	5
C. I. Reactive Red 176	5	5	5	4/5	5	5	4/5
C. I. Reactive Red 241	5	5	5	5	5	5	4/5
C. I. Reactive Blue CL	5	5	4/5	5	5	5	4/5

있어 침부 시험포에의 염료의 오염이 거의 관찰되지 않아 Table 4의 결과를 뒷받침하고 있다.

4. 결 론

이중이관능반응성염료의 나일론 섬유에의 염착 특성을 관찰하기 위하여 4종의 염료를 이용하여 최적의 pH 조건, 염욕의 염료구조분석, 온도의 영향, 고착율 향상 및 세탁견뢰도 특성 등을 조사하였다. 낮은 pH 조건에서는 말단 아미노기의 양성화가 풍부하기 때문에 음이온성 염료의 친화력이 증가하여 높은 흡착율을 나타내며 pH의 증가에 따라 흡착율의 급격한 감소를 보이고 있다. 이와는 달리 고착율의 경우에 있어서는 낮은 pH 조건에서는 흡착된 염료의 대부분이 정전기적 인력으로 결합하여 흡착된 염료중에 공유결합을 형성한 염료의 비율이 낮아 고착율은 매우 낮은 값을 보이고 있다. 반대로 pH가 증가함에 따라 아미노기의 양성화가 적기 때문에 초기의 염료의 흡착율은 낮지만 흡착된 염료 대부분이 섬유중의 가진 아미노기와 공유결합을 형성하기 때문에 높은 값의 고착율을 보이고 있다. 알칼리 조건에서 고착율의 향상을 가져오며 따라 최적흡착효율을 보이는 pH 5.5 와 pH 12 에서의 염욕의 염료 구조를 확인한 결과 pH 5.5의 조건에서는 두 반응성기중 sulphatoethylsulphone기는 vinylsulphone기로 바뀌고 monochlorotriazine기는 그대로 존재하는 경우이고, pH 12 의 경우에 있어서는 sulphatoethylsulphone기와 monochlorotriazine기가 모두 가수분해된 형태로 확인되었다. 온도의 영향에 있어서는 온도가 증가함에 따른 염료분자의 활발한 운동 및 나일론 섬유분자의 이완으로 내부로의 침투가 용이하여 흡착율 및 고착율이 증가하였다. 고착율을 향상시키기 위하여 알칼리를 염색과정중에 첨가한 실험에서는 Nil 샘플의 경우에 있어서 색상강도 (K/S)의 값이 3종의 알칼리를 첨가한 염색시료보다 높은 값을 나타내었다. 고착율의 변화에 있어서는 전체적으로 알칼리 첨가 염색시료의 경우가 Nil 염색시료와 비교하여 고착율의 향상을 가져오고 있으며 알칼리 투입시간이 빠를수록 색상강도의 저하는 발생하지만 고착율의 향상은 뚜렷하였다. 세탁견뢰도 시험에 있어서는 염료의 탈착이 거의 일어나지 않아 색상강도가 유지됨을 알 수 있었고, 또한 Grey scale의 평가에 있어서도 4/5~5급을 보이고 있어 침부 시험포에의 염료의 오염이 거의 관찰되지 않았다.

감사의 글

“이 논문은 2002년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-2002-003-D00466).”

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 & 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 & Finishers*, **14**, 335~341(2002).
5. S. M. Burkinshaw and Y. Son, The After-treatment 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. C. Preston, "The Dyeing of Cellulosic Fibers", The Dyer' Company Publications Trust, London, pp.142~147, 165~172(1986).
8. R. M. Christie, R. R. Mather and R. H. Wardman "The Chemistry of Colour Application", Blackwell Science Ltd, Oxford, pp. 95~97(2000).
9. J. A. Taylor, K. Pasha and D. A.S. Phillips, The Dyeing of Cotton with Heterobifunctional Reactive Dyes Containing both a Monochlorotriazinyl and a Chloroacetyl amino Reactive Group, *Dyes and Pigments*, **51**, 145~152(2001).
10. M. Matsui, U. Meyer and H. Zollinger, Dye-Fibre Bond Stabilities of Dyeings of Bifunctional Reactive Dyes Containing a

Monochlorotriazine and a β -Hydroxysulphone Sulphuric Acid Ester Group, *J. Soc. Dyers and Colourists*, **104**, 425~431(1988).

11. "*Methods of test for colour fastness of textiles and leather*", 5th ed. Society of Dyers and Colourists, Bradford, U.K. C06(1990).