

〈研究論文(學術)〉

산성염료 및 중성고착형 반응성염료를 이용한 나일론/면 교직물의 1욕 1단 염색

김지연·이기풍·박현민*¹·윤남식*·조광호**

한국염색기술연구소

*경북대학교 공과대학 염색공학과

**삼일염직(주)

(2004. 6. 23. 접수/2004. 10. 11. 채택)

The One-bath One-step Dyeing of Nylon/Cotton Blends with Acid Dyes and Monocotinic acid-triazine type Reactive Dyes

Ji-Yeon Kim, Ki-Poong Lee, Hyun-Min Park^{*}, ¹Nam-Sik Yoon^{*},
and Kwang-Ho Cho^{**}

Testing and Research Team, Korea Dyeing Technology Center, Daegu, Korea

^{*}Department of Dyeing and Finishing, College of Engineering,

Kyungpook National University, Daegu, Korea

^{**}Sam-il Dyeing Corporation, Daegu, Korea

(Received June 23, 2004/Accepted October 11, 2004)

Abstract — Because acid dyes and reactive dyes require acidic condition for adsorption and alkaline condition for fixation respectively, it is difficult to dye nylon/cotton blends in one-bath one-step dyeing method. In this paper we tried to find out the suitable dye and dyeing condition for one-bath one-step dyeing of nylon/cotton blends.

MNT type reactive dyes showed higher exhaustion on cotton as compared with MCT type dyes at neutral pH, which means that the MNT type reactive dyes are preferable for one-bath one-step dyeing method. The optimum condition for one-bath one-step dyeing of nylon/cotton blends was found to be pH 7. Wash fastness of fabrics dyed with half-milling type acid dyes was superior to that of fabrics dyed with levelling type acid dyes, when MNT type reactive dyes were used together.

Keywords : nylon/cotton blends, one-bath one-step dyeing, MNT type reactive dyes, pH, wash fastness

1. 서 론

최근의 섬유소재는 단일소재가 아닌 복합소재를 일반적으로 사용하고, 특히 면과 합성섬유와의 교직소재인 경우 각 섬유의 단점을 보완하고 장점을 극대화시켜 제품화되고 있다. 특히 나일론과 면 교직물의 경우는 스포츠웨어 등에 활용빈도가 높아져서 효과적인 염색가공법이 필요하다. 현재 나

일론/면 교직물의 염색은 CPB(cold pad batch)를 통해 면을 염색한 후 후처리 공정을 거쳐 래피드 염색기나 지거 염색기에서 나일론염색을 하여 후처리를 거치는 2욕법이 일반적이다. 이는 반응성염료로 면을 염색할 경우에는 일반적으로 알칼리욕에서 행해지고 산성염료로 나일론을 염색할 경우에는 산성염욕을 사용하므로, 1욕에서 반응성염료와 산성염료의 동시염색이 불가능하기 때문이다. 그러나 이 방법은 염색시간이 길고, 색상의 재현성을 얻기 어렵고, 에너지와 용수의 파다소모 등

¹Corresponding author. Tel. : +82-53-950-5642; Fax. : +82-53-950-6617; e-mail: nsyoon@knu.ac.kr

의 문제점을 안고 있다. 따라서 면과 나일론 소재의 동일 염색 염색을 위해 비 알칼리 염색에서도 우수한 염착성을 나타내는 중성염 고착형 반응성 염료를 선정하였다. 원래 중성염 고착형 반응성 염료는 폴리에스테르/면 혼방 교직물의 1욕 1단 염색을 위하여 개발된 염료이나, 중성에서도 염색이 가능한 특성 때문에 나일론/면 혼방 교직물의 염색에 적용해 보고자 한다. 본 연구에서는 나일론/면 교직물을 반응성·산성염료 염액에서 염색시 알칼리 투입없이 고착되는 1욕 1단 염색이 가능한 반응성염료의 종류를 알아보기 위하여, triazine base 구조에 치환기가 각각 다른 mononitrocinic acid-triazine(MNT) type의 중성염 고착형 반응성염료(이하 MNT type의 중성염 고착형 반응성염료라 약함)와 monochloro-triazine(MCT) type의 반응성염료(이하 MCT type의 반응성염료라 약함)의 pH 변화에 따른 염착성을 알아보았다. 그리고 산성염료 MNT type의 중성염 고착형 반응성염료의 나일론과 면에 대한 pH에 따른 염착량을 조사하고, 세탁 견뢰도를 비교하여 최적 염색 조건을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 사양

실험에 사용된 면은 KS K 0905에 규정된 시험용 표준백면포이고, 나일론은 semi-dull 70d/24f, 경사밀도 101/inch, 위사밀도 84/inch의 것을 사용하였다. 나일론/면 교직물은 경사 semi-dull 70d/24f, 위사 20'S, 경사밀도 106/inch, 위사밀도 72/inch, 혼합비율 3 : 7 인 직물을 사용하였다. 염료는 MNT type의 중성염 고착형 반응성염료는 Kayacelon React Yellow CN-EX, Kayacelon React Red CN-3B, Kayacelon React Blue CN-MG를 사용하였고, levelling type의 산성염료는 Telon Yellow 4R, Telon Red KB-RLL, Telon Blue KB-RLL을 사용하였으며, half-milling type의 산성염료로는 Nylosan Yellow N-3RL, Nylosan Red N-2RBL, Nylosan Blue N-BLN을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 그리고 MCT type의 반응성염료로는 Suncion Yellow H-E4R, Suncion Red H-E3B, Suncion Blue H-ERD를 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 황산나트륨(Na_2SO_4)은 1급 시약을 그대로 사용하였고, 소평제는 음이온계면활성제(마르세이유비누)를 사용하

였다.

2.2 실험방법

2.2.1 반응성염료의 type별 pH에 따른 염착량
면에 대하여 MNT type의 중성염 고착형 반응성 염료 2% o.w.f., 황산나트륨 30g/L, 욕비 10:1 조건에서 완충용액으로 조절하여 pH 3, 4, 7, 9, 11 염액에서 98℃로 40분간 염색 후 측색하여 K/S 수치로 나타내었다. 비교시료로서 MCT type의 반응성 염료도 동일한 방법으로 염색하였다.

2.2.2 승온염착곡선

면은 MNT type의 중성염 고착형 반응성염료 2% o.w.f.로 염색하였고, 나일론은 levelling type 이나 half-milling type의 산성염료를 2% o.w.f.로 염색 하되, 황산나트륨 30g/L, 욕비 10:1, pH 7 완충용액 내에서 온도에 따라 염색 후 측색하여 K/S 수치로 나타내었다.

2.2.3 나일론과 면섬유의 1욕 염색시 pH에 따른 염착량

MNT type의 중성염 고착형 반응성염료 3종과 산성염료 6종 중에서 하나의 염료씩을 선택하여 면 및 나일론을 각각 동일 욕기 내에서 염료 2% o.w.f., 황산나트륨 30g/L, 욕비 10:1 조건에서 완충용액으로 조절하여 pH 3, 4, 7, 9, 11 염액에서 98℃에서 40분간 염색 후 측색하여 K/S 수치로 나타내었다.

2.2.4 색상강도 (K/S) 측정

염색한 시료는 1g/L 음이온계면활성제를 사용하여 욕비 50:1의 조건으로 40℃에서 5분간 소평하고 수차례 수세한 후 건조하였다. 염색한 직물은 분광광도계(Spectraflash SF 600, Data Color)를 이용하여 최대흡수파장에서의 K/S값을 측정하였다. 각 염료의 최대흡수파장은 다음과 같다. Kayacelon React Yellow CN-EX, Telon Yellow 4R과 Nylosan Yellow N-3RL 염료의 최대흡수파장은 390nm이고, Suncion Yellow H-E4R 염료는 430nm이었다. 그리고 Kayacelon React Red CN-3B, Suncion Red H-E3B, Telon Red KB-RLL과 Nylosan Red N-2RBL 염료는 520nm에서 최대흡수를 보였고, Kayacelon React Blue CN-MG, Suncion Blue H-ERD, Telon Blue KB-RLL과 Nylosan Blue N-BLN 염료는 620nm이다.

2.2.5 반응성염료와 산성염료의 나일론/면 교직물 1욕 1단 염색의 세탁견뢰도

나일론/면 교직물에 MNT type의 중성염 고착형 반응성염료 1% o.w.f., levelling type 및 half-milling type의 산성염료 각 1% o.w.f.를 동시 투입하고 황산나트륨 30g/L, 욕비 10:1, pH 7 완충용액으로 조절하여 98°C에서 40분간 염색하였다. 염색한 후 소핑 전·후의 시료에 대하여 세탁견뢰도 시험(KS K 0430 A-1)을 하여 변퇴색과 오염정도를 grey scale로 비교하여 등급으로 표시하였다

3. 결과 및 고찰

3.1 반응성염료의 type별 pH에 따른 염착량

Fig. 1은 triazine base에 니코틴산을 치환한 mon-onicotinic acid-triazine(MNT) type의 중성염 고착형 반응성염료의 pH에 따른 색상강도를 나타낸

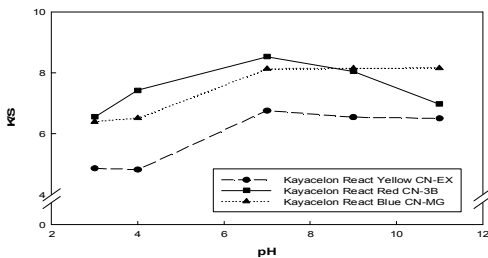
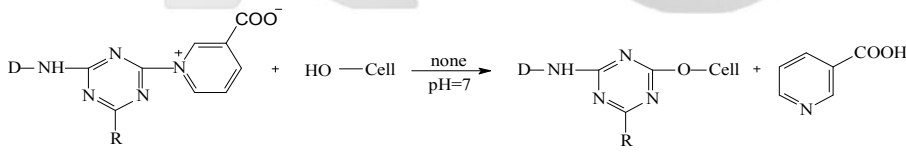
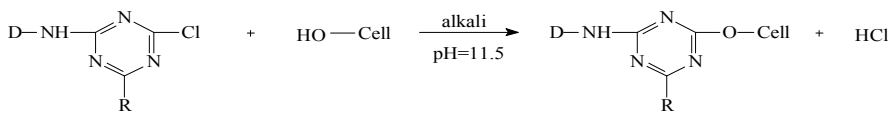


Fig. 1. The effect of pH on K/S value of cotton dyed with MNT type reactive dyes.

Fig. 1. The effect of pH on K/S value of cotton dyed with MNT type reactive dyes .



Kayacelon React CN dye (MNT type)



Monochlorotriazine dye (MCT type)

Fig. 3. Dyeing behavior of MNT type and MCT type reactive dyes on cotton fabrics.

것이다. 그림에서 보는 바와 같이 yellow, red 염료의 경우는 pH 7에서 가장 높은 색상강도를 보였으며 중성염에서의 높은 염색성을 나타내었다. 반면에 Fig. 2는 동일한 triazine base에 할로젠을 치환한 monochloro-triazine(MCT) 형 반응성염료로 염색의 pH에 따른 색상강도를 나타낸 것으로, 산성과 중성에서의 염착량은 서로 비슷하였으나 알칼리인 pH 9 이상에서 증가하여 알칼리 조건에서의 높은 염색성을 보여, 산성 및 중성염에서의 염색은 효율적이지 않다. 따라서 알칼리 투입없이 반응성·산성염료로 1욕에서 염색할 때는 MNT type의 중성염 고착형 반응성염료가 적당함을 알 수 있었다.

Fig. 3에서 보이는 바와 같이 Kayacelon React CN(MNT type) 염료와 같은 중성염 고착형 반응성염료는 염료의 흡진과 더불어 섬유상에서 친핵 치환 반응이 일어나 고착된 후 니코틴산이 탈리되는

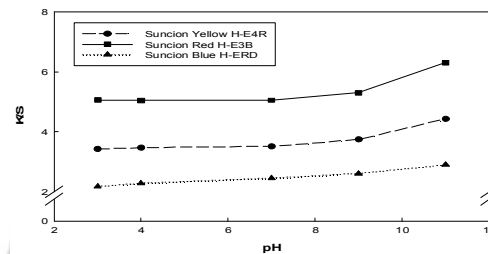


Fig. 2. The effect of pH on K/S value of cotton dyed with MCT type reactive dyes.

Fig. 2. The effect of pH on K/S value of cotton dyed with MCT type reactive dyes.

데, 이 니코틴산은 수용성 비타민B의 일종으로 안전한 화학물질이다¹⁻⁴⁾. Croft 등은 중성염 고착형 반응성염료는 탈리기인 제4급 암모늄염이 양이온성을 나타내기 때문에 셀룰로오스 이온(Cell-O)과 염료와의 접근이 용이하여 알칼리의 도움 없이도 염착성을 얻을 수 있고, 염액의 온도를 상승시킴으로써 셀룰로오스 이온 농도가 증가하여 섬유와의 친화성을 높여 물과 반응하는 기회를 억제하므로 반응속도를 높게 할 수 있다고 보고하였다⁵⁾. 반면에 monochlorotriazine(MCT type)의 염료는 셀룰로오스 섬유와 반응 시 염산을 생성하게 되므로 중화를 위해 알칼리, 또는 분해하여 알칼리가 생기는 잠재 알칼리가 필요하다. 즉, MNT type의 중성염 고착형 반응성염료는 기존의 MCT type의 반응성염료의 반응 탈리기를 할로겐형에서 제4급 암모늄형으로 개량한 것으로서, 피리딘, 니코틴 산과 같은 제4급 암모늄기를 탈리기로 가지고 있으므로 염료와 섬유가 효과적으로 반응할 수 있게 한다. 따라서 MCT type 반응성염료보다 낮은 pH, 높은 온도에서 염색하여 섬유 속으로 쉽게 침투하고 높은 균염 효과를 얻게 된다⁶⁻⁹⁾.

3.2 승온염착곡선

Fig. 4~6은 MNT type의 중성염 고착형 반응성 염료 및 levelling type, half-milling type의 산성염료의 온도 및 시간에 따른 색상강도를 나타낸 것으로, 평형 염착에 이르는 온도를 조사해 보았다. 1욕 1단 염색 시 반응성염료와 산성염료는 염착속도가 비슷하여 상용성이 있어야 균염을 이루기 쉽다. MNT type의 중성염 고착형 반응성염료와 2가지 type의 산성염료 모두 80~90℃ 사이에서 염착이 거의 완료되었고 서로 유사한 경향을 나타내어 상용성이 있는 염료라고 할 수 있다.

3.3 나일론과 면섬유의 1욕 염색시 pH에 따른 염착량

MNT type의 중성염 고착형 반응성염료와 산성 염료를 나일론과 면을 동시에 투입하여 염색할 때, 염욕의 pH에 따라 염착과 오염이 이루어지는 경향을 알아보고 최적의 pH를 조사해 보았다. Fig. 7은 MNT type의 중성염 고착형 반응성염료로 나일론과 면에 염색 후 색상강도를 나타낸 것으로, pH 7에서 면직물에 가장 높은 염착량을 나타내었

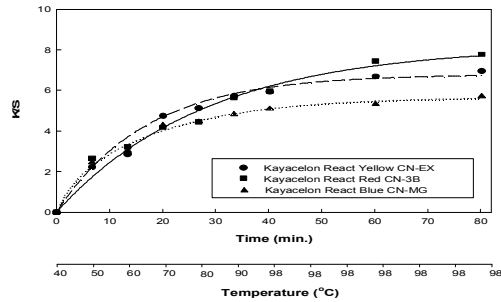


Fig. 4. The effect of temperature and time on K/S value of cotton dyed with MNT type reactive dyes.

Fig. 4. The effect of temperature and time on K/S value of cotton dyed with MNT type reactive dyes.

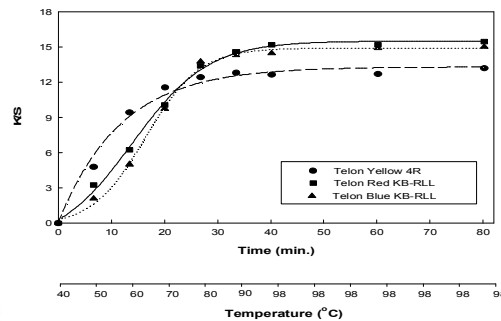


Fig. 5. The effect of temperature and time on K/S value of nylon dyed with levelling type acid dyes.

Fig. 5. The effect of temperature and time on K/S value of nylon dyed with levelling type acid dyes.

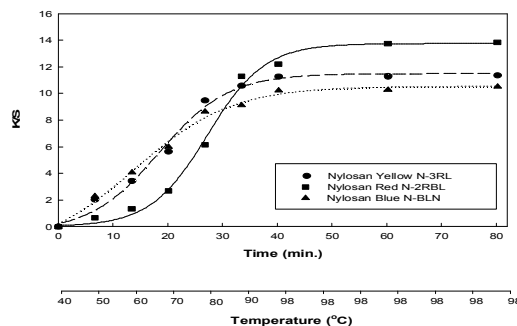


Fig. 6. The effect of temperature and time on K/S value of nylon dyed with half-milling type acid dyes.

Fig. 6. The effect of temperature and time on K/S value of nylon dyed with half-milling type acid dyes.

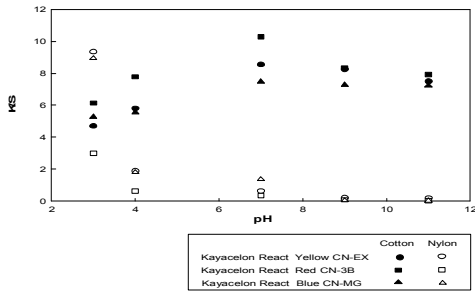


Fig. 7. The effect of pH on K/S value of cotton and nylon dyed with MNT type reactive dyes.

Fig. 7. The effect of pH on K/S value of cotton and nylon dyed with MNT type reactive dyes.

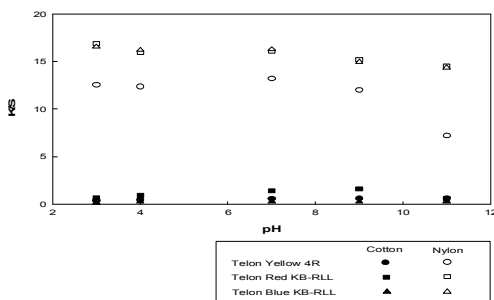


Fig. 8. The effect of pH on K/S value of cotton and nylon dyed with levelling type acid dyes.

Fig. 8. The effect of pH on K/S value of cotton and nylon dyed with levelling type acid dyes.

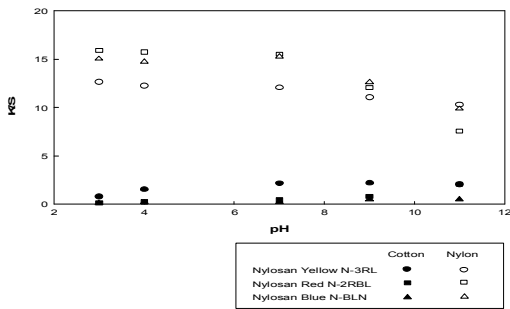


Fig. 9. The effect of pH on K/S value of cotton and nylon dyed with half-milling type acid dyes.

Fig. 9. The effect of pH on K/S value of cotton and nylon dyed with half-milling type acid dyes

고, 나일론에는 오염이 적었다. pH 3에서 반응성 염료는 면보다 나일론에의 염착량이 오히려 더 높게 나타나는데, 이것은 MNT type의 중성염 고착형 반응성염료가 산성조건에서 말단기인 -COOH가 음이온을 나타내어 나일론 섬유에의 말단 양이온 쪽으로 이행하여 산성염료처럼 행동하기 때문으로 생각된다. Fig. 8 및 9는 산성염료로 나일론과 면에 염색 후 색상강도를 나타낸 것으로, pH 3과 4에서의 나일론에의 염착량이 pH 7에서의 염착량과 비슷하여 중성에서 염색하여도 나일론에 충분한 염착량을 얻었다. 이는 염색시 함께 투입한 Na₂SO₄가 산성염료의 용해도를 낮추어 섬유 쪽으로의 염료의 이동을 쉽게 해 주었기 때문으로 생각된다. 따라서 Fig. 7~9를 종합해서 볼 때 MNT type의 중성염 고착형 반응성염료와 산성염료를 사용하여 나일론과 면을 1욕 1단 혼합 염색을 할 경우, 반응성염료와 산성염료의 염착량에 영향을 주지 않고 오염을 줄일 수 있는 적절한 pH는 7로 나타났다.

3.4 반응성염료와 산성염료의 나일론/면 교직물 1욕 1단 염색의 세탁견뢰도

나일론/면 교직물에 MNT type의 중성염 고착형 반응성염료와 levelling type 및 half-milling type의 산성염료를 각각 조합 염색 후의 세탁견뢰도 시험 결과는 Table 1과 2에 나타내었다. Table 1은 MNT type의 중성염 고착형 반응성염료와 levelling type의 산성염료를 1욕 1단으로 염색한 후 소핑 유무에 따라 세탁견뢰도 시험을 하여 변퇴색 및 오염을 나타낸 것이다. 표에서 알 수 있듯이 변퇴색은 4급 이상으로 우수하나, 소핑한 후에도 오염이 2~3등급으로 좋지 않았다. Table 2는 MNT type의 중성염 고착형 반응성염료와 half-milling type의 산성염료로 염색한 경우로서 대부분 4~5등급을 나타내어 소핑 전 후 모두 Table 1에 비해 우수한 견뢰도를 나타내었다. Half-milling type의 산성염료로 조합한 염색물의 견뢰도가 levelling type의 경우보다 더 우수한 것은 half-milling type의 산성염료 분자가 더 크고 회합한 상태로 있기 때문에, 나일론과 결합시 주된 결합인 이온결합 이외에도 반데르발스결합 등을 할 수 있는 기회가 많아 훨씬 강한 결합을 유지하기 때문으로 생각된다.

Table 1. Wash fastness of N/C dyed by 1 step-1 bath method with reactive dye and levelling type acid dye

Dye	Change of shade	Staining on adjacent fabric	
		Cotton	Nylon
Kayacelon React Yellow CN-EX + Telon Yellow 4R	After dyeing	4	3-4
	After soaping	4	3-4
Kayacelon React Red CN-3B + Telon Red KB-RLL	After dyeing	4-5	2
	After soaping	4-5	2-3
Kayacelon React Blue CN-MG + Telon Blue KB-RLL	After dyeing	4	2-3
	After soaping	4-5	3-4

Table 2. Wash fastness of N/C dyed by 1 step-1 bath method with reactive dye and half-milling type acid dye

Dye	Change of shade	Staining on adjacent fabric	
		Cotton	Nylon
Kayacelon React Yellow CN-EX + Nylosan Yellow N-3RL	After dyeing	4	4
	After soaping	4	4
Kayacelon React Red CN-3B + Nylosan Red N-2RBL	After dyeing	4-5	4
	After soaping	4-5	4-5
Kayacelon React Blue CN-MG + Nylosan Blue N-BLN	After dyeing	4-5	3-4
	After soaping	4-5	4-5

4. 결 론

나일론/면 교직물을 반응성·산성염료로 1욕 1단으로 염색하기 위하여 적절한 반응성 염료를 선정하고, 최적 염색 pH를 유추한 후, 그 결과를 기초로 1욕 1단으로 산성, 반응성염료를 혼합 염색하여 소핑 전·후 산성염료의 type에 따른 견뢰도 성능을 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. MNT type의 중성욕 고착형 반응성염료는 pH 7, MCT type의 반응성염료는 pH 9 이상의 알칼리 염욕에서의 염착량이 가장 높게 나타났다. 따라서 나일론/면 교직물의 1욕 1단 염색의 경우에는 알칼리 투입 없이도 염착성이 우수한 MNT type의 중성욕 고착형 반응성염료를 사용하는 것이 적절함을 알 수 있다.
2. MNT type의 중성욕 고착형 반응성염료와 산

성염료를 사용하여 나일론과 면을 1욕 1단 혼합 염색을 할 때, 반응성염료와 산성염료 모두 염착량이 우수하고 인접한 섬유에 대한 오염을 줄일 수 있는 적절한 pH는 7이다.

3. 세탁견뢰도를 고려하면 MNT type의 중성욕 고착형 반응성염료와 함께 half-milling typ의 산성염료가 levelling type보다 더 적합하였다

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 출연금 등으로 수행한 지역 전략사업 석박사 연구 인력 양성사업의 연구 결과입니다.

참고문헌

1. J. Pashley, Dyeing and finishing polyester-

- /cotton-the commercial approach, *J. Soc. Dyers & Colour.*, **109**, 379(1993).
2. N. Norimura, *Amer. Dyst. Rep.*, **74**, 28(1985).
 3. J. P. Luttringer, A new generation of reactive dyes for cotton, *Text. Chem. Colour.*, **25**(5), 25(1993).
 4. A. H. M. Renfrew, Cellulose reactive dyes : recent developments and trends, *Rev. Prog. Coloration*, **20**, 1(1990).
 5. S. N. Croft, D. M. Lewis, Neutral-fixing reactive dyes for cotton. Part 1-synthesis and application of quaternised S-triazinyl reactive dyes, *J. Soc. Dyers & Colour.*, **108**, 195(1992).
 6. J. A. Tayler and A. H. Renfrew, Reactive dyes for cellulose. An unexpected hydrolysis product of a triazinyl reactive dye with a 3-carboxypyridine (nicotinic acid) leaving group, *J. Soc. Dyers & Colour.*, **106**, 230(1990).
 7. J. R. Aspland, Continuous nylon carpet dyeing, *Text. Chem. Colour.*, **25**(5), 35(1993).
 8. Geoffery Hallas, "Colorant and Auxiliaries", Chapter 7, Society Dyers & Colorists, Bradford, U. K., **1**, p.331(1990).
 9. T. Sugimoto, Neutral-fixing reactive dyes for cotton. Part 2-commercial reactive dyestuffs and their classification, *J. Soc. Dyers & Colour.*, **108**, 497(1992).

