

배트염료에 의한 나일론/스판덱스 교직물의 염착특성

박영민 · 김병순 · 손영아*

충남대학교 바이오응용화학부, BK21 FTIT 유기소재 · 섬유시스템전공

Dyeing properties of Nylon/Spandex blends with vat dye

Young-Min Park, Byung-Soon Kim and Young-A Son*

BK21 FTIT, Dept. of Organic Materials and Textile System Engineering,
Chungnam National University, Daejeon, S. Korea

(Received October 17, 2006/Accepted December 6, 2006)

Abstract — In synthetic/spandex blends fibers, contents of the synthetic fiber by percentage is higher than those of spandex. Thus, the dyeing process of the blends fiber is mainly focused on the synthetic fiber, but not the spandex. In this study, we used several series of vat dyes for dyeing the nylon/spandex blend fabrics and their dyeing properties(*fk* value) were investigated at various reduction agents, temperatures, pH which have the potential for deep shade dyeing effects. The formamidinesulfonic acid were found to be effective to increase the *fk* values of the blend fiber compared to sodium hydrosulfite and Rongalit C. Higher temperature(100 ℃) and lower pH(pH 4) were observed as suitable conditions for maximum *fk* values.

Keywords: Nylon/spandex, vat dye, dyeing properties, blends, leuco

1. 서 론

최근, 신축성 직편물에 대한 수요가 증가하면서 기능성이나 심미성이 보다 강조되어, 이의 우수한 특성의 제품을 요구하는 경향 때문에 수영복, 내의류, 의의류 등에 스판덱스섬유와 함께 폴리에스테르 섬유와 나일론 섬유를 많이 이용하는 추세이다. 하지만, 스판덱스의 경우 대부분 core사로 이용되어 스판덱스 자체의 염색특성은 그다지 중요하게 고려되고 있지 않다. 이러한 관점에서 혼방섬유의 상대적으로 함유량이 많은 합성섬유의 염색에 초점을 맞추어야 한다^{1,2)}.

합성섬유 중 나일론과 폴리에스테르 섬유는 정해진 염료로서 염색이 대부분 이루어지며, 예를 들면 나일론의 경우 산성^{3,4)} 혹은 반응성염료⁵⁾, 분산염료⁶⁾ 및 금속착염료⁷⁾가 이용되고 있으나, 폴리에스테르는 거의 대부분이 분산염료로 염색되어진다.

최근에 이르러 나일론 섬유를 비롯한 합성섬유에 기존에 적용되어온 염료와 다른 염료를 사용하기 위해 많은 연구가 이루어지고 있다^{8,10)}.

이러한 다른 대안 중의 하나로서, 배트염료의 합성섬유에의 응용은 셀룰로오스 섬유에의 적용¹¹⁾과 달리 많은 제약이 있으며 세심한 주의가 요구된다. 특히 고온에서 염색이 이루어지기 때문에 환원된 염액의 안정성이 가장 중요한 요소가 되며, 이러한 특성이 염색물의 심색화 정도를 좌우한다. 염욕 속에 존재하는 환원제가 고온에서 지속적인 안정성을 가지지 못할 경우 염료의 섬유내부로의 침투 및 확산이 어려워 궁극적인 염착량의 저하로 심색화가 일어나기 어렵고 이를 극복하기 위하여 과량의 환원제를 사용해야 하기 때문에 가격 면이나 환경오염의 측면에서도 불리하다. 또한 환원시 온도 및 환원제에 따라 염착성이 저하하거나 색상의 변화가 일어날 수도 있으므로 이런 요소들을 제어할 수 있는 환원제의 선택, 온도, pH 등의 대한 체계적인 확립이 필요하다^{12,13)}.

이번 연구에서는 5종의 배트염료에 의한 나일론/

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

스판덱스 교직물의 염색성에 미치는 환원조건의 영향, 염색온도, 염욕의 pH 등에 따른 심색화의 가능성에 대하여 검토하였다. 또한 배트염료를 이용하여 입자의 분산염법으로 염색함으로써 환원염법과의 염색정도의 차이도 함께 비교 검토하였다.

2. 실험

2.1 시료

본 실험에는 Nylon/Spandex 경편 조직의 40/10 denier 시료를 사용하였다.

2.2 염료 및 시약

환원염료 5종(Mik-Bril Green FFB, Aldrich 사의 Indigo 와 Dystar 사의 Indanthrene Yellow, Indanthrene Red Violet 과 Ciba 사의 Cibacrone Red 6B) 을 사용하였으며, 환원제로서 Sodium dithionite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), Formamidinesulfinic acid($\text{H}_2\text{NC}(=\text{NH})\text{SO}_2\text{H}$), Rongalit C, 알칼리로서 Sodium carbonate(Na_2CO_3) 를 사용하였다. 그리고 환원 제정시에 첨가되는 비이온 계면활성제로서는 Sandopur MCL Liq.(Clariant Ltd.)를 사용하였다.

2.3 환원, 염색 및 세정

염색은 고온, 고압 IR 염색기를 이용하여 염색하였고, 염색조건은 다음과 같다. 5종의 환원염료를 2% o.w.f의 농도로 옥비 1:60, Na_2CO_3 5g/l, 환원제 2g/l를 기준으로 하여 실험을 하였으며, 70°C에서 30분간 먼저 환원시킨 후 환원 염욕에 나일론/스판덱스 편성물 2g을 침지시켜서 2°C/min의 승온 속도로 100°C까지 상승시킨 후 온도를 유지하면서 60분간 염색하였다. 염색되어진 샘플은 별도의 산화제를 사용하지 않고 공기 산화로 발색시켰으며, 환원세정을 통하여 표면에 부착된 염료를 제거하였다. 환원세정은 1g/l의 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, 2g/l의 Na_2CO_3 및 2g/l 비이온 계면활성제를 사용하여 60°C에서 20분간 실시하였다.

2.4 염색성 평가

모든 염색 시료의 염색성 평가는 염색, 산화발색 후 환원세정 과정을 통하여 잔류 염료를 완전히 제거한 후 측정하였다. 염색 시료의 겉보기 색상강도 측정은 측색장치(Diano color formulation, Milton Roy사)를 이용하여 10도 시야로 측정하여, 최대흡수파장에서 표면반사율을 측정 후 Kubelka-

Munk식에 따라 K/S값을 산출하였으며, 필요에 따라 400~700nm의 전파장영역에서 10nm간격으로 측정된 색상강도 값으로 fk value를 나타내었다.

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

where ,

K : coefficient of absorption of the dye at λ_{max}

S : coefficient of scattering at λ_{max}

R : reflected light at wavelength λ_{max}

3. 결과 및 고찰

3.1 환원제의 종류에 따른 염색거동

5종의 배트염료에 의한 섬유 염색에서는 염색 후 미흡착 염료 잔존물이 염욕에 과량으로 존재하고 있다. 따라서 본 연구에서는 3종의 환원제를 사용하여 이들의 염색성을 비교 검토하였다. 각각의 환원제를 이용하여 염색 후 측정된 나일론/스판덱스 섬유의 색상강도를 Fig. 1과 Table 1에 나타내었다. Fig. 1과 Table 1에 나타난 fk value로부터 환원제의 종류에 따른 색상강도의 차이를 확연히 구별할 수 있다.

Sodium Hydrosulfite 나 Rongalit C의 경우에는 적용한 염료와는 관계없이 낮은 수준의 색상강도로 염착이 이루어졌으나, Formamidinesulfinic acid의 경우에는 동일한 조건에서 2~3배 정도의 높은 수준의 색상강도로 염착이 이루어진 것을 확인할 수가 있었다. 이에 따라서 Formamidinesulfinic acid를

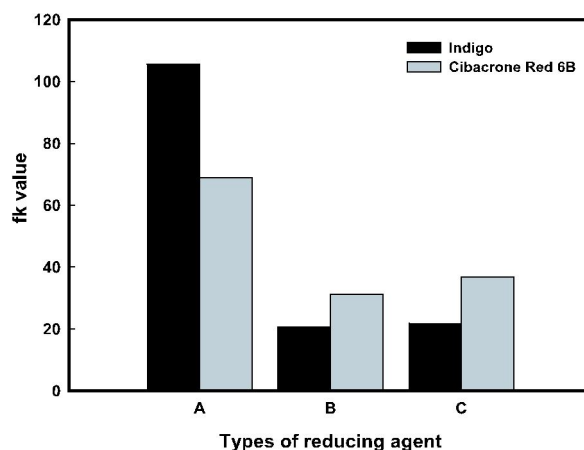


Fig. 1. Effect of reducing agents on the fk value of Nylon/Spandex blended fibers ;

(A) Formamidinesulfinic acid, (B) Sodium Hydrosulfite (C) Rongalit C.

Table 1. Effect of reduction agent on fk values

	Indigo	Indanthrene Yellow	Cibacrone Red 6B	Indanthrene Red Violet	Mik-Bril Green FFB
Formamidine sulfinic acid	105.56	28.25	68.96	67.48	95.55
Sodium hydrosulfite	20.58	12.23	31.11	13.08	29.69
Rongalit C	21.73	12.21	36.72	65.02	30.56

환원제로 사용할 경우, 다른 두 종류의 환원제보다 우수한 염착결과를 얻을 수 있었다. 이러한 결과를 통하여, 다음의 일련의 실험에 있어서 각 조건에 따라 환원제로 Formamidinesulfinic acid를 사용하였다.

3.2 온도에 따른 염색거동

섬유의 염색에서 중요한 요소 중의 하나인 온도의 영향을 알아보기 위하여 온도 조건을 30~120 °C 범위에서 염색을 진행하였다. 염색은 온도조건에 따라 환원염욕을 준비하는 온도를 달리하였는데, 70 °C 이상의 염색온도의 경우에는 70 °C에서 30분간 먼저 환원시킨 후 나일론/스판덱스 섬유를 침지시켜 염색 하였으며, 70 °C 이하의 염색온도의 경우에는 각각의 염색온도에서 30분간 먼저 환원시킨 후 나일론/스판덱스 섬유를 침지시켜 염색하고 이들 시료에 대한 섬유 표면의 색상강도(fk value)를 측정하여 Fig. 2와 Table 2에 나타내었다.

Fig. 2와 Table 2에서 보여 지듯이, 염색에 적용한 염료의 종류에 따라서는 색상강도의 값이 Indigo의 경우가 다른 4종의 염료에 비하여 보다 높은 수준을 나타내는 것을 확인할 수가 있었으나, 온도에 따른 전체적인 염착에 따른 색상강도의 변화는 동일함을 확인할 수가 있었다. 30~50 °C에서는 염색에 의한 염색성 증가를 확인하기가 쉽지가 않지만, 60~100 °C 사이에서는 염착량의 증가가 나타나며 100 °C 부근에서 가장 높은 수준의 색상강도를 관찰할 수가 있었다. 100 °C 이후에서는 온도에 따른 염색성의 변화를 뚜렷하게 관찰되지 않았다.

이러한 염착거동은 산성염료, 반응성염료 및 분산염료 등을 이용하여 일반적으로 사용하는 나일론 섬유에의 염착거동과 유사하며 배트염료로 셀룰로오스 섬유에의 적용 시 나타나는 저온에서의 염착 친화력 및 흡착거동과는 상이하기 때문에 염료의 종류 및 특성 보다는 염색에 사용된 섬유 기질 즉, 나일론/스판덱스 섬유에 염착온도가 크게 영향을 미치는 것으로 생각할 수 있다.

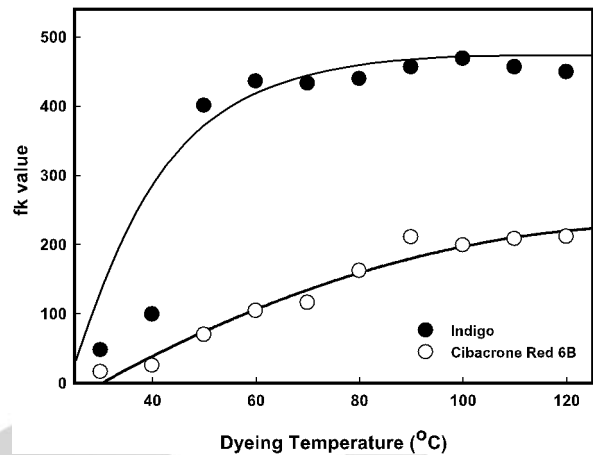


Fig. 2. Effect of dyeing temperatures on the fk value of Nylon/Spandex blended fibers.

Table 2. Effect of dyeing temperatures on fk values

	Indigo	Indanthrene Yellow	Cibacrone Red 6B	Indanthrene Red Violet	Mik-Bril Green FFB
30 °C	47.27	6.22	15.67	24.88	38.95
40 °C	98.67	6.75	24.84	36.03	68.89
50 °C	400.21	11.08	69.42	93.50	287.73
60 °C	435.28	16.64	103.94	132.56	358.04
70 °C	432.28	22.38	115.68	191.38	376.96
80 °C	438.73	35.63	161.59	259.68	384.54
90 °C	455.86	35.81	210.24	258.14	408.29
100 °C	468.19	51.01	198.44	285.75	433.49
110 °C	455.79	55.88	207.69	221.75	431.32
120 °C	448.99	63.83	210.99	223.87	407.28

3.3 염색 방법에 따른 염색거동

배트염료 2종(Indigo, Cibacrone Red 6B)을 2% o.w.f의 조건을 이용하여 환원염법과 소수성 섬유 염색에 사용되는 일반적인 염료 입자의 분산염색법을 이용하여, 염색과정의 변화에 따른 염색 정도의 차이를 확인해 보았다. 먼저, 환원염법의 경우에는 기존에 사용된 염착방법을 이용하여 실험을 하였으며, 분산염법의 경우에는 배트염료도 분산염

료와 마찬가지로 소수성을 나타내는 염료이기 때문에 분산제를 첨가하여 분산염료염색과 유사한 방법으로 염착과정을 진행하였고, 이들 시료에 대한 섬유 표면의 색상강도(fk value)를 측정하여 Fig. 3과 Table 3에 나타내었다.

Fig. 3.과 Table 3에서 나타난 것처럼 환원염법의 경우 배트염료를 이용하여 염착과정을 진행하기 전에 leuco 염색을 만들어서 섬유와의 결합이 가능하도록 하여 높은 수준의 염착정도를 얻을 수 있었으나, 분산염법의 경우 단지 분산제를 이용하여 환원염료를 염색에서 분산만 시켜 물리적 결합을 요구하였으나, 단순히 물리적 결합에 의해서 시료에 대한 염착거동이 잘 이루어 지지 않음을 관찰할 수가 있었다. 이러한 결과를 통하여, 염색 시 온도뿐만 아니라 염료의 특성도 염색정도에 영향을 미칠 수 있음을 판단할 수 있다.

3.4 pH에 따른 염색거동

나일론/스판덱스 섬유의 기질의 특성과 관련하여, 염착정도에 영향을 미칠 것으로 판단이 되는 염색의 pH에 대하여 실험에 사용된 5종의 환원염료 중, Indigo 염료를 이용하여 염색을 진행하였다

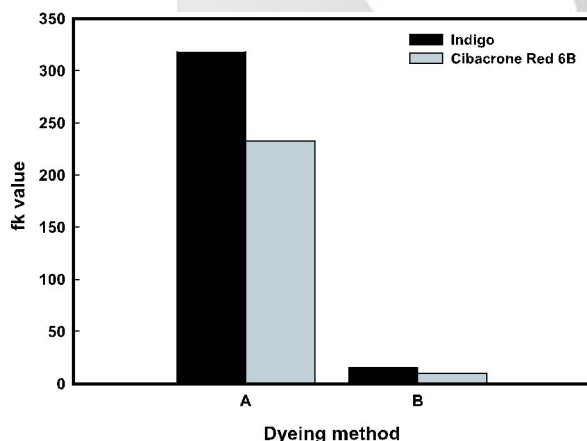


Fig. 3. Effect of dyeing method on the fk value of Nylon/Spandex blended fibers ;

(A) reduction dyeing method, (B) disperse dyeing method.

Table 3. Effect of dyeing method on fk values

	Indigo	Indanthrene Yellow	Cibacrone Red 6B	Indanthrene Red Violet	Mik-Bril Green FFB
Reduction Method	317.62	44.23	232.40	178.21	408.46
Disperse Method	15.32	7.02	9.73	8.16	13.68

염색의 pH조절은 환원염색의 생성 후 formic acid를 이용하였다. 이는 환원상태의 알칼리성 류코염색의 생성 후 소수성 섬유기질에 염착특성을 나타내는 산성 류코염색의 생성과 매우 중요하기 때문에 인위적인 산의 첨가에 의해서 염색중의 산성류코의 형성을 높이는 목적으로 진행되었다. pH 조절시 환원염색이 공기 중에서 산화과정이 이루어 질 수가 있기 때문에 pH조절시 세심한 주의를 필요로 한다.

또한 이러한 pH의 첨가는 환원염색에서 환원제에 의해서 과환원이 일어나는 것을 방지하는 역할로써 염색농도와 색상의 편차에 의한 불균염 및 염색의 재현성 불량 등의 문제가 발생할 수 있는 요소들에 영향을 미칠 수 있을 것이라 판단된다. 이러한 염색과정을 통하여 염색된 시료에 대한 섬유 표면의 색상강도(fk value)를 측정하여 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 나타난 것처럼 formic acid를 이용하여 염색의 pH를 조절하였을 경우 pH 3과 pH 7에서 낮은 수준의 색상강도(fk value)를 얻었으며 pH 4과 pH 6 사이에서는 상당히 높은 수준의 색상강도(fk value)를 얻었다. 이 중에서 pH 4 염색의 경우가 다른 pH조건에서보다 조금은 더 높은 수준의 색상강도를 나타내었다.

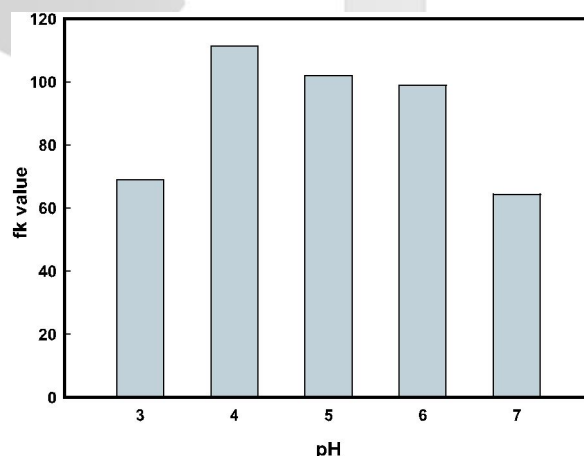


Fig. 4. Effect of pH on the fk value of Nylon/Spandex blended fibers.

4. 결 론

본 실험에서는 심색한 염색물을 얻기 위한 목적으로 배트염료를 사용하여 나일론/스판덱스 섬유에의 염색이용 가능성을 다양한 조건으로 조사하였다. 3종의 환원제(Formamidinesulfinic acid, Sodium hydrosulfite, Rongalit C)를 사용하여, 환원제의 종류에 따른 염색거동에 있어서는 Formamidinesulfinic acid의 경우, 다른 환원제에 비하여 동일한 조건에서 2~3배 정도의 높은 수준의 색상강도로 염착이 이루어진 것을 확인할 수가 있었다. 이에 따라서 나일론/스판덱스 섬유에 대한 염색거동에 있어서 환원제의 특성이 염색정도에 영향을 미칠 수 있을 것이라 판단된다.

온도에 따른 나일론/스판덱스 섬유에 있어서는 온도의 차이에 의한 최종 염색물의 색상강도의 변화를 확인할 수가 있었다. 이러한 염착거동에서 나일론 섬유에 대한 염착거동과 비슷한 염착거동을 확인하였으며 이에 따라 나일론/스판덱스 섬유에 대한 염색거동이 염료의 종류 및 특성 보다는 염색에 사용된 섬유 기질에 염착온도가 크게 영향을 미치고, 심색화에 영향을 줄 수 있을 것이라 판단된다.

염색방법에 따른 나일론/스판덱스 섬유에 있어서는 환원염법과 분산염법에 의해서 염착정도의 차이를 확인할 수가 있었다. 분산제를 이용하여 환원염료를 염욕에서 분산만 시켰을 경우, 환원염법에 비해서 염착정도가 상당 수준 낮음을 확인할 수가 있었다. 이에 따라 염색 시 온도뿐만 아니라 염료의 특성도 염착정도에 영향을 미칠 수 있을 것이라 판단된다.

마지막으로 pH에 따른 나일론/스판덱스 섬유에 있어서는 pH조건에 따라서 염착정도의 차이를 확인할 수가 있었다. 이러한 pH조건 변화를 위한 산첨가는 산성류코의 형성 및 환원염욕에서 환원제에 의해서 과환원이 일어나는 것을 방지하는 역할로써 염색농도와 색상의 편차에 의한 불균염 및 염색의 재현성 불량 등의 문제가 발생할 수 있는 요소들에 영향을 미칠 수 있을 것이라 판단된다.

이러한 염색물의 심색화에 영향을 미칠 수 있을 것이라 판단되는 다양한 요소에 대하여 나일론/스판덱스 섬유의 염착실험을 시행하여 심색화된 염색물을 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구결과로 수행되었음.

참고문헌

1. Young Sik Chung, Keun Wan Lee and Pyong Ki Pak, Compatibility analysis of disperse dyes in dyeing of PET/Spandex blends, *J. of Korea Society of Dyers and Finishers*, **14**(4), 12-17(2002).
2. Gajanan Bhat, Subhash Chand and Simon Yakopson, Thermal properties of elastic fibers, *Thermochimica Acta*, **367-368**(8), 161-164(2001).
3. S. M. Burkinshaw and Young A Son, A comparison of the colour strength and fastness to repeated washing of acid dyes on standard and deep dyeable nylon 6,6, *Dyes and Pigments*, **70**(2), 156-163(2006).
4. S. M. Burkinshaw and K. D. Maseka, Improvement of the wash fastness of non-metallised acid dyes on conventional and microfibre nylon 6,6, *Dyes and Pigments*, **30**(1), 21-42(1996).
5. M. Rita De Giorgi, Enzo Cadoni, Debora Maricca and Alessandra Piras, Dyeing polyester fibres with disperse dyes in supercritical CO₂, *Dyes and Pigments*, **45**(1), 75-79(2000).
6. Maged H. Zohdy, Cationization and gamma irradiation effects on the dyeability of polyester fabric towards disperse dyes, *Radiation Physics and Chemistry*, **73**(2), 101-110(2005).
7. Y. Cai, S. K. David and M. T. Pailthorpe, Dyeing of jute and jute/cotton blend fabrics with 2:1 pre-metallised dyes, *Dyes and Pigments*, **45**(2), 161-168(2000).
8. Young A Son, Jin Pyo Hong and Tae Kyung Kim, An approach to the dyeing of polyester fiber using indigo and its extended wash fastness properties, *Dyes and Pigments*, **61**(3), 263-272(2004).
9. Hea Young Jang, Ho Jung Kim and Mun Cheul Lee, Dyeing properties of synthetic fibers with indigoid vat dye, *J. of Korea Society of Dyers and Finishers*, **13**(5), 41-47(2001).
10. Dong Suk Jeong, Mi Nam Choi, Dae Ho Jeong, Oh Cheul Kwon and Mun Cheul Lee, Dyeing properties and color fastness of cotton, nylon and polyester dyed with vat dyes, *J. of Korea Society of Dyers and Finishers*, **17**(6),

- 11-19(2005).
11. T. Bechtold, A. Turcanu, S. Geissler and E. Ganglberger, Process balance and product quality in the production of natural indigo from *Polygonum tinctorium* Ait. applying low-technology methods, *Bioresource Technology*, **81**(3), 171-177(2002).
 12. Young A Son and Tae Kyung Kim, The application of non-ionic vat dye to polyester fiber : Practical aspects and preliminary studies, *J. of Korea Society of Dyers and Finishers*, **15**(1), 23-29(2003).
 13. Dong Seok Jeong, Doo Hwan Lee, Mun Cheul Lee and Toniji Wakida, Dyeing properties of nylon 6 and polyester fabrics with vat dyes -effect of composition of reducing agent and alkali on color change-, *J. of Korea Society of Dyers and Finishers*, **14**(5), 24-33(2002).

K C I