

Syantn 처리에 의한 폴리아마이드 섬유의 케티온 염료 염착특성

박영민 · 김병순 · 손영아*

충남대학교 바이오응용화학부, BK21 FTIT 유기소재·섬유시스템전공

Dyeing properties of cationic dye on polyamide fibers using syntan treatment

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 November 13, 2006/Accepted February 14, 2007)

Abstract— Exhaustion increase using cationic dyes on polyamide fibers are not easy work due to the limited amounts of the functional end groups(-COOH) in the substrates. Therefore, to enhance dye exhaustion, polyamide fibers are required to be modified onto desired surface properties of the fibers using anionic bridging agent. In this study, synthetic tanning agent for pre-treatment finishing and cationic dye(berberine chloride) for dyeing of polyamide fibers were used. For surface modification, polyamide fibers were pre-treated with synthetic tanning agent at various concentrations and temperatures. The increased concentration and temperatures of synthetic tanning agents had resulted in exhaustion increase. The modified polyamide substrates showed increased cationic dyeing exhaustions and the corresponding dyeing results from treated samples represented higher exhaustion properties than those of non-treated counterpart. The increased dyeing effects of cationic dye can be attributed to the supplied ionic interaction and electrostatic attraction sites on the surface of polyamide substrates..

Keywords: *syntan, polyamide, cationic dye, bridging agent, attraction sites*

1. 서 론

나일론 섬유¹⁻³⁾, 즉 폴리아마이드¹⁾ 섬유에 대하여 정전기적 결합인력을 이용한 염료의 적용은 일반적으로 산성염료⁴⁻⁵⁾에 의한 염색과 케티온 염료에 의한 적용⁶⁻⁷⁾으로 나누어 볼 수 있다. 각각의 pH 염욕조건에 따라 폴리아마이드 분자의 말단 그룹이 상반되는 전하를 가지게 되고, 이에 따른 반대의 결합력을 가진 염료를 이용하여 이온결합 특성을 가진 염착을 진행하는 것은 널리 알려진 사실이다.

산성염료를 이용한 염착조건에서는 일반적으로 염료의 높은 수용성 특성으로 인하여 섬유의 염색 공정 후, 후처리⁸⁻⁹⁾공정을 통하여 염료의 섬유내부로 부터의 탈착을 감소시키는 방법이 반드시 수반

된다. 천연탄닌산과 금속염을 이용한 방법이 가장 효과도 우수하며 가장 오래 사용되어 왔지만, 이로 부터 발생하는 여러 단점으로 인하여 후처리 효과는 다소 감소하지만, 공정의 편이성, 효과의 우수성 및 환경친화적 측면 등의 고려하여 합성탄닌산, 즉 syntan⁸⁻¹⁰⁾을 이용한 후처리가공이 보편으로 고려되고 있다. Syntan의 경우에 폴리페놀술폰산을 축합한 형태로서 섬유기질의 표면에 수렴하여 또한 섬유내부에 염착된 염료와 정전기적 반발 특성으로 섬유내부로부터 빠져나오는 음이온 염료의 탈착을 저하시키는 역할을 한다. 또한 이와 상반되는 특성으로는 폴리아마이드 섬유기질에 수렴되면 섬유 표면에 음이온 그룹 사이트를 다량 제공할 수

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

있게 되기 때문에, 일상생활에서 발생할 수 있는 여러 천연 및 합성 음이온 색소의 접근으로부터 정전기적 반발력 특성으로 오염을 크게 감소시킬 수 있으며, 또한 이어지는 수세 및 세탁에서도 용이하게 제거할 수 있는 장점도 가지고 있다.

따라서 이와 같은 특성 중 섬유기질에 대한 다량의 음이온 그룹을 부여할 수 있는 특성을 이용하여, 섬유기질에 매개화합물 (bridge compound)을 적용시켜 캐티온 염료와의 결합사이트를 증가시키는 목적으로 진행하였다. 캐티온 염료의 경우에는 음이온으로 하전된 폴리아마이드 섬유 기질과 정전기적 결합이 일어날 수 있기 때문에, 매개체로서 섬유표면에 음이온 그룹의 도입이 증가하게 되면 알칼리 조건에서 뿐만 아니라 중성조건에서도 캐티온 염료의 염착량을 증가시킬 수 있을 것이다. 그리고 매개체를 도입하는 또다른 이유로는 합성 폴리아마이드 섬유, 즉 나일론 섬유의 경우에 해당되는 말단 그룹, 즉 $-NH_2$ 및 $-COOH$ 의 당량 함유량이 양모나 실크 섬유와 비교하여 현저히 낮기 때문에 염색조건에 따른 염착량의 증가는 다소 어려움이 있어 표면 개질 특성에 의한 염착량의 증가도 중요하게 고려되어야 할 연구방향으로 고려된다. 이의 처리조건에 대한 캐티온 염료로는 천연염료로서 중요하게 고려되며, 또한 염료의 양이온 특성으로 항균효과도 우수하게 부여할 수 있는 Berberine 색소를 이용하여 각 조건에 따른 염착특성을 비교 검토 하였다. Syntan 및 berberine의 화학구조를 Fig. 1에 나타내었다.

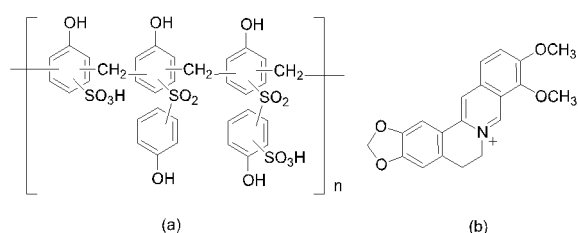


Fig. 1. Structures of (a)syntan and (b)berberine chloride.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

본 실험에서는 KS K 0905 폴리아마이드 섬유를 사용하였고, 캐티온 염료로는 Berberine chloride (Aldrich Co.)를 사용하였다. 폴리아마이드 섬유와 캐티온 염료사이의 염착결합력을 높여주기 위한 매개체로서 synthetic tanning agent(syntan), Matexil FA-AN 25 (ICI Surfactant)를 사용하였다.

2.2 Syntan 처리 및 염색

폴리아마이드 섬유표면에 결합 사이트를 부여하기 위한 매개체로서의 Syntan 처리 및 Berberine 염색은 IR 염색기를 이용하였고, 처리 및 염색조건은 다음과 같다. Syntan을 2% o.w.f의 농도로 중성 조건에서 욕비 1:50을 기준으로 하여, 40°C에서 폴리아마이드 섬유 2g을 침지시켜서 10분간 먼저 처리를 한 후, 2°C/min의 승온 속도로 40~80°C까지 상승시킨 후 온도를 유지하면서 20분간 전처리를 하였다. 전처리 되어진 폴리아마이드 섬유는, Berberine 2% o.w.f의 농도로 욕비 1:50을 기준으로 하여 30°C에서 전처리된 섬유를 침지시킨 후 2°C/min의 승온 속도로 70°C까지 상승시킨 후 온도를 유지하면서 60분간 처리하였다.

2.3 흡착율 평가

다음의 식을 이용하여 syntan의 흡착율(% exhaustion)과 흡착량(g)을 계산하였다.

$$\%E = \frac{(D_0 - D_t)}{D_0} \times 100 \quad (1)$$

$$gE = C \times \%E \quad (2)$$

where,

D_0 : the amount of syntan in liquor prior to treatment

D_t : the amount of syntan in liquor after treatment

C : concentration of syntan

3. 결 과

3.1 Syntan 처리

폴리아마이드 섬유의 경우, 특히 합성섬유인 나일론 섬유의 경우에 섬유분자의 말단 음이온 그룹이 적어, 이와 결합이 가능한 캐티온 염료를 적용할 경우에 있어서 염착효율 면에서 좋은 결과를 얻기 어렵기 때문에, 폴리아마이드 섬유와 캐티온 염료사이의 결합력을 높일 수 있도록 음이온 사이트를 부여할 수 있는 매개체 (bridge) 역할로서 일반적으로 산성염료에 대한 세탁 및 수세에 대한 견뢰도증진 목적으로 사용되는 syntan을 섬유기질에 전처리하여 음이온 그룹을 도입하여 해당되는 캐티온 염료의 결합을 증가할 수 있도록 고안하였다 (Fig. 2). Syntan의 경우 전처리 목적으로 사용할 경우에는 일반적인 음이온 색소물질의 오염을 방지하여 위하여 stain blocking 목적으로는 중요하게

적용되고 있다. 이러한 처리를 통하여 표면에 음이온 특성을 부여함으로써 생활에서 쉽게 오염될 수 있는 천연 혹은 합성 음이온 색소 화합물을 정전기적 반발력을 이용하여 오염으로부터의 방지 및 제거를 용이하도록 이용하였다. 하지만 이 경우에는 전처리 가공 목적을 캐티온 염료의 결합특성을 증진시켜 염착효율을 높이고자 하였다. Syntan의 농도 및 처리 온도의 변화를 통하여, 폴리아미드 섬유에 대한 흡착정도를 Figs. 3-4과 Table 1에 나타내었다. Figs. 3-4과 Table 1에 나타난 결과로부터 폴리아미드 섬유에 대한 syntan 전처리 조건에 따른 흡착정도를 확인 할 수가 있다.

저온의 처리 조건에서는 흡착율이 낮은 수준으로 이루어 졌으나, 처리 조건의 온도가 점차 상승

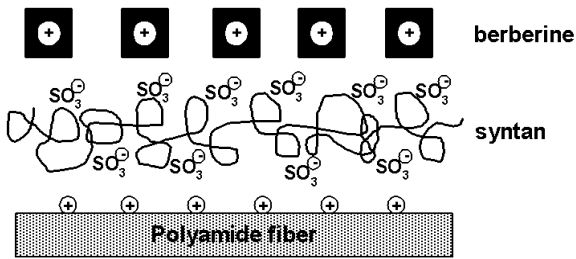


Fig. 2. Reaction scheme of syntan and berberine attraction on polyamide fibers.

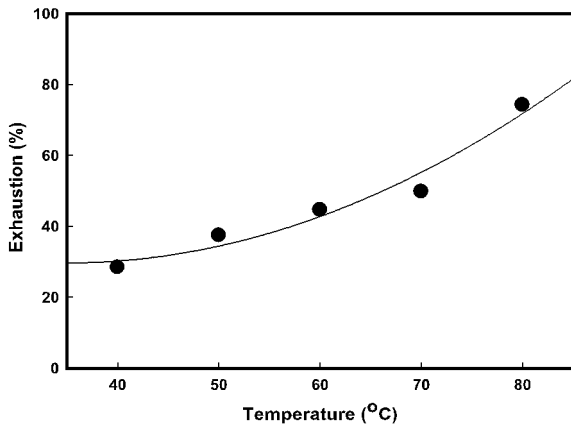


Fig. 3. Effects of temperature on the syntan exhaustion.

함에 따라 흡착율이 상당히 증가함을 알 수 있다. 따라서, 고온의 처리 조건에서 syntan 처리를 행하면 만족스러운 전처리 효과를 얻을 수 있을 것으로 판단된다. 폴리아미드 섬유에 대한 syntan의 흡착이 처리 온도가 높아짐에 따라 증가하는 것은, 온도가 높아짐에 따라 처리 욕 중에서 폴리아미드 섬유의 팽윤이 이루어지기 때문에 syntan 분자가 섬유 내부로의 침투가 용이해지며 syntan 분자들의 운동에너지가 높아져 섬유 내부로의 확산력도 커지게 되어, 처리 온도가 높아짐에 따라 흡착율

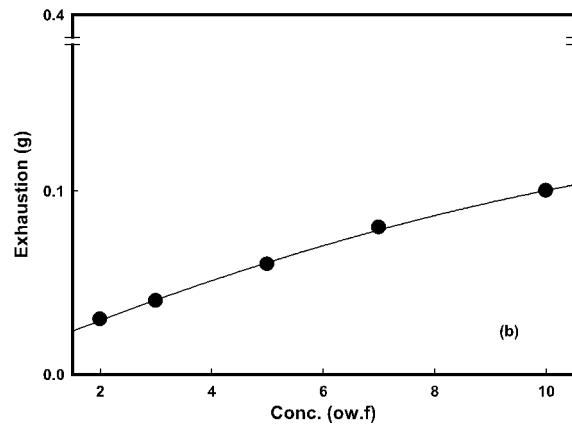
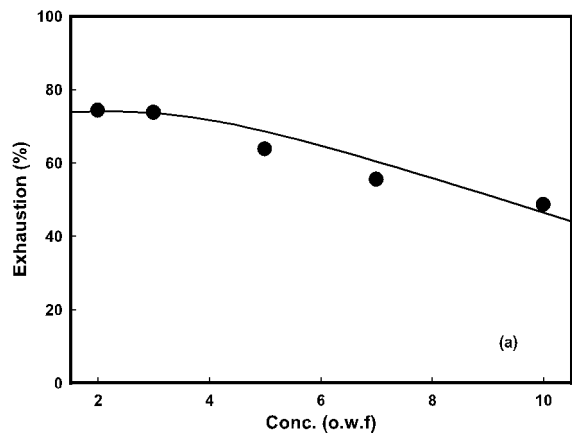


Fig. 4. Effects of concentration on the syntan exhaustion: (a) %E, (b) gE.

Table 1. Effects of temperature and concentration on the syntan exhaustion

o.w.f	40°C		50°C		60°C		70°C		80°C	
	(%)E	(g)E	(%)E	(g)E	(%)E	(g)E	(%)E	(g)E	(%)E	(g)E
2	28.4	0.011	37.4	0.015	44.6	0.018	49.8	0.020	74.2	0.030
3	23.5	0.014	33.0	0.020	43.2	0.026	50.7	0.030	73.6	0.040
5	17.5	0.018	23.3	0.023	35.6	0.036	44.2	0.040	63.7	0.060
7	11.40	0.016	17.8	0.025	27.8	0.039	40.4	0.060	55.4	0.080
10	9.7	0.019	12.7	0.026	23.1	0.046	33.5	0.070	48.5	0.100

이 증가하는 것으로 생각할 수 있다. 또한, syntan의 농도변화에 따라 진행된 폴리아마이드 섬유에의 적용 흡착율은 syntan의 농도가 4% o.w.f를 지나면서 감소되는 경향을 보이지만, 섬유에 흡착되는 절대적인 syntan 분자의 흡착량은 지속적으로 증가하는 경향을 확인 할 수가 있다. 이는 농도가 증가함에 따라 섬유에 결합되는 syntan 분자의 포화치에는 한계가 있기 때문에 적용량이 많아질수록 상대적인 흡착율은 감소하지만, 적용하는 양이 많아질수록 절대적량으로 섬유분자에 결합하는 분자의 수는 지속적으로 증가하고 있어 이 두가지 경향특성을 적절히 조합하여 효율적인 공정의 선택을 참고할 수 있을 것이다.

3.2 캐티온 염료의 염착거동

처리 온도 및 농도조건에 따른 syntan의 흡착거동을 앞의 실험에서 소개하였다. 위의 결과를 토대로 하여, 각각의 전처리 조건에 대하여 캐티온 염료, 즉 Berberine을 2% o.w.f의 농도로 70°C에서 용비 1:50을 기준으로 하여 전처리된 폴리아마이드 섬유에 적용하였다. 이에 대한 결과를 Fig. 5과 Table 2에 나타내었다. Fig. 5와 Table 2에 나타난 결과로부터 전처리된 폴리아마이드 섬유에 대한 캐티온 염료의 염착량의 변화를 확인 할 수가 있다.

Syntan 처리된 폴리아마이드 섬유에 대한 캐티온 염료의 흡착특성은 syntan 미처리 폴리아마이드 섬유에 비하여 각각의 조건에 따라 지속적으로 증가함을 확인할 수 있었다. 저온의 syntan 전처리 조건에서는 앞의 실험의 결과로부터 syntan 자체의 폴리아마이드 섬유에 대한 흡착정도가 낮기 때문에 섬유기질에 목적으로 한 음이온 그룹의 양이 고온의 처리조건에 비해서 상대적으로 적기 때문에 반대 전하를 가지고 있는 캐티온 염료의 적용에 있어서, 섬유기질에 매개제 syntan 으로부터 도입

된 음전하와 염료의 양전하사이의 정전기적 인력으로 인한 이온결합특성의 차이가 생겨 궁극적인 염착율의 차이를 가져다 준 것으로 설명할 수 있다. 또한, syntan의 농도를 변화시켜 전처리한 폴리아마이드 섬유에 대한 캐티온 염료의 적용에서도 전처리 농도가 증가할수록 Berberine 색소의 염착률이 증가함을 확인할 수가 있었다. 전처리 온도조건에 따른 섬유기질에 캐티온 염료의 염착율이 증가하는 것과 마찬가지로 폴리아마이드 섬유기질에 대한 syntan 전처리 농도에 결과에 따른 Berberine

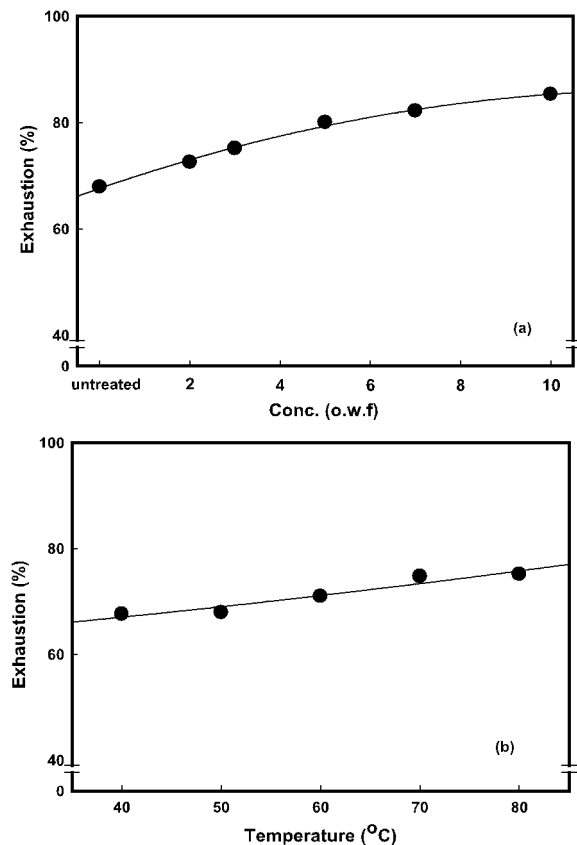


Fig. 5. Effects of pre-treated syntan concentration and temperature on the exhaustion of cationic dyeings; (a) concentrations, (b) temperatures.

Table 2. Effects of pre-treated syntan concentration and temperature on the exhaustion of cationic dyeings

Conc. of syntan (o.w.f)	Pre-treated temperatures				
	40°C	50°C	60°C	70°C	80°C
untreated	65.3	66.6	66.7	68.2	67.9
2	68.0	67.2	69.0	72.3	72.5
3	67.6	67.9	71.0	74.7	75.1
5	68.2	70.1	73.7	77.2	80.0
7	67.9	71.1	74.4	79.2	82.2
10	69.4	72.6	76.1	81.9	85.3

의 염착율이 증가하는 것도 섬유기질에 매개체로서 syntan 분자의 도입이 증가하여 염료양이온과 결합할 수 있는 염착사이트의 부여가 향상된 특성으로 설명할 수 있으며, 이의 결과로 폴리아마이드 섬유의 정전기적 특성이 변화하여 염료 양이온에 대한 정전기적 결합력이 증가된 것으로 이야기할 수 있다.

4. 결 과

본 실험에서는 폴리아마이드 섬유에 캐티온 염료를 적용하여 염색특성 및 이의 결과로 얻을 수 있는 항균성을 부여하기 위한 목적으로 진행되었다. 이를 위하여 천연색소로서 또한 항균특성 역시 부여하는 Berberine 화합물을 이용하였다. 폴리아마이드 섬유에 대한 산성염료 및 캐티온염료에 대한 적용특성은 널리 알려져 있으나, 이들 염료의 적용 시에는 폴리아마이드 섬유분자의 말단 그룹을 pH 조건에 따라 정전기적 결합이 가능하도록 활성화시켜야 하는 부분이 수반된다. 따라서 이번 연구에서 캐티온 염료에 대한 알칼리 조건에서 뿐만 아니라 중성조건에서도 섬유기질에 정전기적 결합력을 높일 수 있는 결합 사이트를 부여하고자 하였다. 일반적으로 염색된 직물의 세탁 및 수세견뢰도 향상의 목적과 더불어 섬유제품에 대한 오염방지, 즉 stain blocking 목적으로 중요하게 사용되는 syntan 화합물을 미염색시료에 전처리 가공시켜 일반적인 음이온 색소에 대한 오염방지효과와 더불어 캐티온 염료에 대한 염착효율을 증진시키고자 고안하였다. Syntan 전처리의 경우, 처리 온도가 높아짐에 따라 폴리아마이드 섬유에 대한 흡착율이 지속적으로 증가하는 것을 확인할 수가 있었고 또한, 처리 농도가 높아질수록 섬유에 결합하는 포화치 때문에 상대적인 흡착율은 감소하지만 절대값의 흡착량은 지속적으로 증가하는 것을 확인할 수가 있었다.

Syntan 처리된 폴리아마이드 섬유에 대한 캐티온 염료의 적용은 syntan이 처리되지 않은 폴리아마이드 섬유에 비하여 향상된 특성을 확인할 수 있었으며, syntan 분자의 음이온 그룹이 폴리아마이드 섬유에 부여된 정도에 따라 반대전하를 가진 캐티온 염료와의 정전기적 인력 및 이온결합을 통한 염착율이 증가함을 확인할 수가 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구결과로 수행되었음.

참고문헌

1. Ali Demir, Hassan Mohamed Behery, "Synthetic Filament Yarn: Texturing Technology", abba books, USA, UT, pp. 8-12, 1997.
2. Tae-Kyu Kang, Yang Kim, Won-Jei Cho and Chang-Sik Ha, Effects of amorphous nylon on the properties of nylon 6, *Polymer Testing*, **16**, 391-401(1997).
3. Xinqiao Jia, Margarita Herrera-Alonso, Thomas J. McCarthy, Nylon surface modification. Part 1. Targeting the amide groups for selective introduction of reactive functionalities, *Polymer*, **47**, 4916-4924(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. Minghua Ma, Gang Sun, Antimicrobial cationic dyes. Part 3: simultaneous dyeing and antimicrobial finishing of acrylic fabrics, *Dyes and Pigments*, **66**, 33-41(2005).
7. Hea-in Kim and Soo-min Park, A study on natural dyeing(5) - Adsorption properties of berberine for silk fabrics-, *J. of Korea Society of Dyers and Finishers*, **14**(2), 9-17(2002).
8. S. M. Burkinshaw, Young-A Son, Aftreatment of disulfonated 1:2 pre-metallised acid dyeings on nylon 6,6 using a syntan in conjunction with a complexing agent, *Dyes and Pigments*, **70**, 149-155(2006).
9. S. M. Burkinshaw, B. Bahojb-Allafan, The development of a metal-free, tannic acid-based aftreatment for nylon 6,6 dyed with acid dyes. Part 4: tannic acid, *Dyes and Pigments*, **62**, 159-172(2004).
10. Young-A Son, Jin-Pyo Hong and Tae-Kyung Kim, Application of an anionic syntan on Nylon 6.6 fibers: Exhaustion properties and staining resistance, *J. of Korea Society of Dyers and Finishers*, **15**(6), 18-26(2003).