

分散染料 및 分散型 反應染料의 Nylon 6 film 中の 擴散舉動

金 榮 柱 · 金 鎮 佑*

漢陽女子專門大學 衣類科 · *漢陽大學校 工科大学 纖維工學科

Study on the Dyeing Property of Nylon 6 Film with Procinyl Dyes and Dispersol Dyes

Young-Joo Kim · Jin-Woo Kim*

Department of Clothing and Textiles, Hanyang Women's Junior College, Seoul, Korea

*Department of Textile Engineering, College of Engineering, Hanyang University, Seoul, Korea

(1988. 3. 30. 접수)

1. 緒 言

Nylon用으로서 從來 사용되어지고 있는 염료, 예컨 데 산성염료, 분산염료, 금속착염료 등의 汎用염료 중 세탁, 일광견뢰도가 좋은 염료는 균염성이 나쁘고, 균염성이 좋은 염료는 비교적 낮은 견뢰도를 나타낸다. 이 때문에 Nylon用으로서 새로운 型의 반응염료의 개발이 행하여졌다. 이 목적을 위하여 개발된 것이 분산형 반응염료이다. 이 염료에 의해 염색된 Nylon布는 균염성 및 각종 견뢰도가 우수하다.

분산형 반응염료는 Nylon과 공유결합을 형성하는 원자단을 함유하고 있지만 섬유내 확산단계에 있어서는 일반의 분산염료와 같은 거동을 하기 때문에 Nylon에 대한 뛰어난 균염성이 얻어진다고 말해지고 있다. 이러한 목적에 따라 Nylon用 반응염료로서 Procinyl염료가 주목받고 있다. 이 타일의 염료에 의한 Nylon의 염색에 관해서는 Elöd,¹⁾ Scott 및 Vickerstaff²⁾ 등에 의하여 연구된 바 있고 반응염료 수용액과 Chlorotriazinyl型 반응염료의 가수분해거동에 관해서는 駒城³⁾ 등과 堀⁴⁾ 등에 의해 연구되었다.

본 연구에서는 Procinyl염료 6종류와 汎用분산염료 8종류를 선택하여 이들 염료의 Nylon 6 필름중의 확산 거동을 필름전증법에 의해 검토하고 염료와 汎用분산

Procinyl염료의 Nylon 6에 대한 염색성을 비교 검토 했다.

2. 實 驗

2-1. 시 료

시료는 두께가 15 μ m, 아미노말단기 함량이 4.09 \times 10⁻⁵equiv./g인 2축연신한 Nylon 6 필름(Unitika Ltd. Japan)을 사용하였다. 확산실험에 사용한 필름의 크기는 4cm \times 60cm이며 95 $^{\circ}$ C에서 20시간 이온교환수로 예비처리 하였다.

2-2. 염 료

다음의 시판염료(ICI社)를 그대로 사용하였다.
Procinyl Blue R(C.I. Reactive Blue 6)
Procinyl Orange G(C.I. Reactive Orange 3)
Procinyl Red G(C.I. Reactive Red 44)
Procinyl Rubine BS(C.I. Reactive Red 30)
Procinyl Scarlet G(C.I. Reactive Red 10)
Procinyl Scarlet GS(C.I. Reactive Red 10)
Dispersol Red B-3B(C.I. Disperse Red 11)
Dispersol Rubine B(C.I. Disperse Red 13)
Dispersol Violet A-2R(C.I. Disperse Violet 1)
Dispersol Yellow A-G(C.I. Disperse Yellow 3)

Dispersol Blue B-G(C.I. Disperse Blue 26)
 Dispersol Blue B-N(C.I. Disperse Blue 3)
 Dispersol Orange A-G(C.I. Disperse Orange 3)
 Dispersol Scarlet B(C.I. Disperse Red 13)

2-3. 실험방법

확산실험에 사용한 Nylon 6 필름은 염색하기 전에 염색온도 이상에서 일정시간 처리하여 염색중에 Nylon 6 필름의 미세구조의 변화에 의한 염색성의 변화가 생기지 않도록 예비처리를 하였다. 필름권층은 지름 약 1cm의 유리막대에 40~45°C의 증류수 속에서 공기가 들어가지 않게 단단히 감은 다음 最外層을 가는 유리막대로 고정하고 그 위와 아래를 미리 정련처리를 한 면사로 묶어서 염색중에 풀리지 않게 하였다. 이렇게 만들어진 필름권층을 염색전에 미리 염색하려는 온도와 같은 온도의 이온교환수중에 담갔다가 준비한 無限染浴⁵⁾에 옮겨서 염색하였다.

확산실험은 500ml 확산병에 500ml 이온교환수와 염료 0.6g을 넣어 염색하였고 이때 온도는 60, 70, 80 및 85±0.1°C로 하였다. 염색이 끝난 필름은 염욕에서 꺼내 곧 권층표면을 물로 행구고 권층을 풀어 여과지 사이에 끼워 눌러 말렸다. 얻어진 염색필름은 증별로 순

서대로 자른 다음 Color eye(Instrument Development Lab., Mass. U.S.A.)로 흡광도⁶⁾를 측정하고 따로 작성해 둔 검량선을 사용하여 필름중의 염료농도를 정량했다. 검량선을 만드는데 있어, 분산형 반응염료(Procinyl염료)에 의해 염색된 Nylon 6 필름은 0-Chlorophenol : MeOH(2 : 1)의 용액에 필름과 함께 용해하였고 분산염료에 의해 염색된 Nylon 6 필름은 MeOH로 염료를 추출했다. 이때 염색시간은 예비실험을 통하여 염료가 필름권층의 最內層으로부터 세어서 제 3~4층 이상 침투하지 않게 잡았다. 염료가 필름의 표면 沈着이 심하기 때문에 필름권층의 제 1층은 빼고 확산계수를 산출하였다. 필름권층은 반경방향으로의 半無限被染體라고 생각할 수 있으므로 표면농도가 일정할 경우 농도분포로부터 확산계수를 구할 수 있다.^{7,8)}

3. 實驗結果 및 考察

3-1. 농도분포

분산형 반응염료와 汎用분산염료에 의한 Nylon 6의 염색에서 얻은 확산의 농도분포의 예를 보이면 Fig. 1과 Fig. 2와 같다. 이 그래프에서는 필름권층의 표면으로부터의 거리에 따라 염착되어 있는 염료의 량을 나

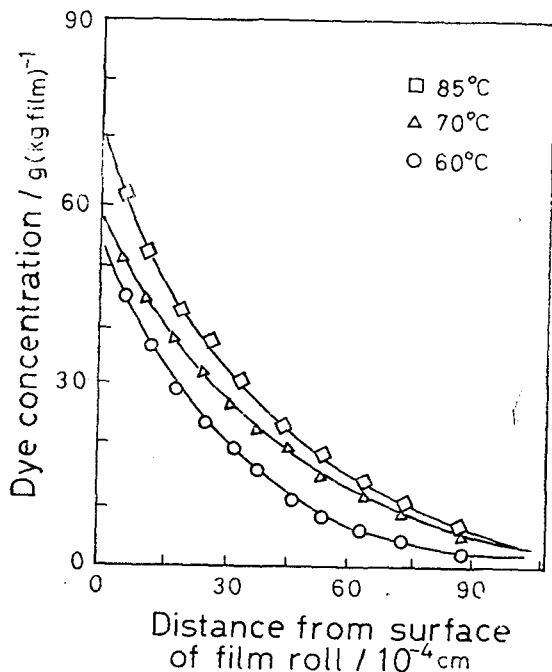


Fig. 1. Concentration profiles for Procinyl dyes.
(Dye: Procinyl Blue R)

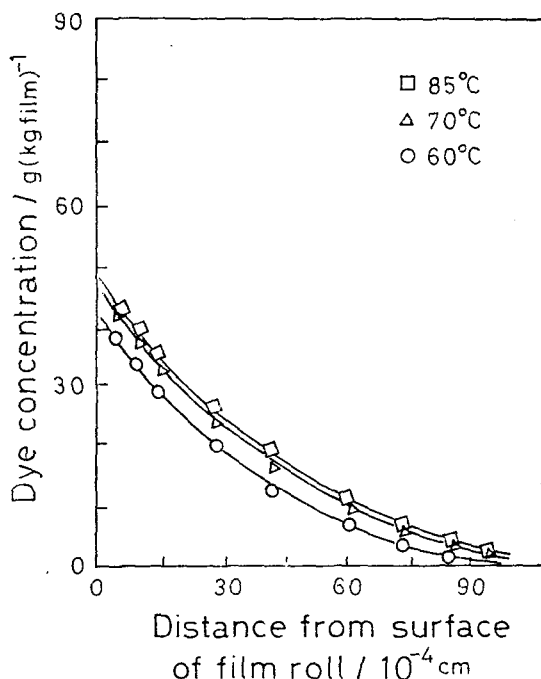


Fig. 2. Concentration Profiles for Dispersol dyes.
(Dye: Dispersol Blue BN)

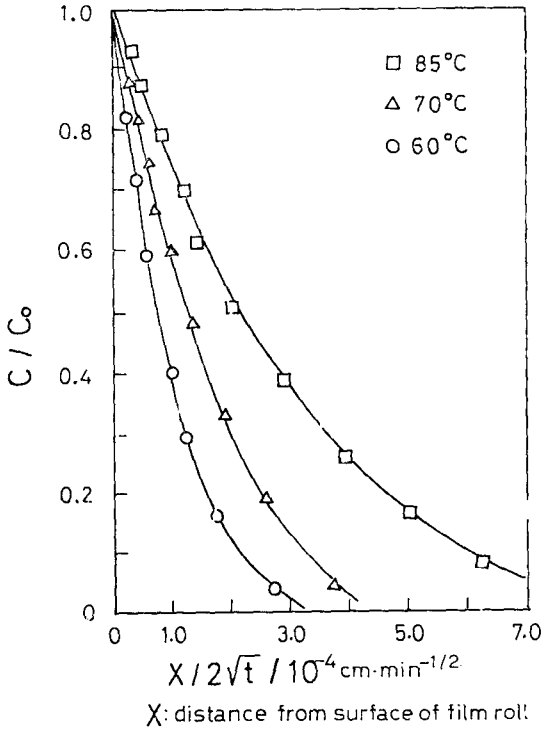


Fig. 3. Normalized plot of concentration profiles for Procinyl dyes. (Dye: Procinyl Blue R)

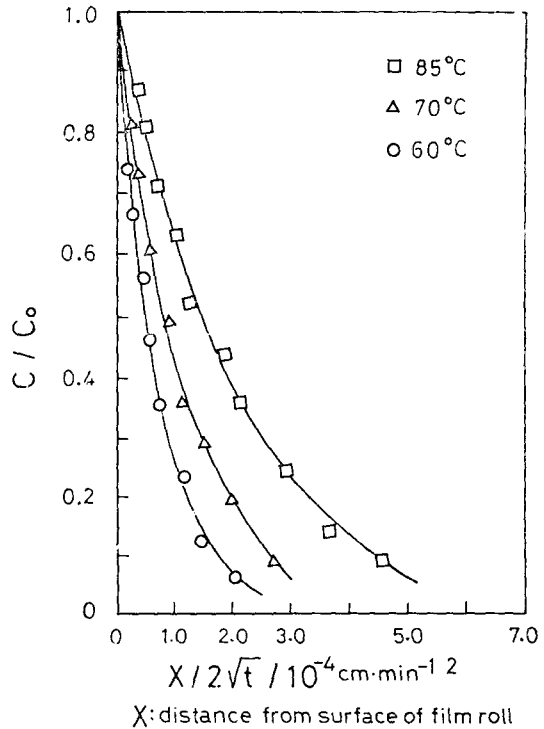


Fig. 4. Normalized plot of concentration profiles for Dispersol dyes. (Dye: Dispersol Blue BN)

타냈다. 필름권층의 표면으로부터의 거리를 x 축으로 잡았고 y 축은 필름 1kg에 염착되어 있는 염료의 g 수를 나타냈다. 또한 Fig. 3 및 Fig. 4는 농도분포곡선에 대한 염색시간의 영향을 배제하기 위하여 확산거리에 $\frac{1}{2\sqrt{t}}$ (t : 염색시간)을 곱하여 고쳐 그린 것이다. 결과는 전형적인 Fick型 흡착을 나타내고 있으며 확산계수가 나일론 필름 중의 염료농도에 의존하지 않음을 알 수 있다.

Table 1. Saturation Values(C_0) of Procinyl dyes*

Dye	60°C	70°C	80°C	85°C
Procinyl Blue	52.1	56.1	34.0	68.2
Procinyl Orange	86.9	88.0	83.0	97.8
Procinyl Scarlet GS	97.0	121	170	121
Procinyl Red			73.1	
Procinyl Rubine			94.5	
Procinyl Scarlet G			175	

*Units of C_0 are g/kg

Table 2. Saturation Values(C_0) of Dispersol dyes*

Dye	60°C	70°C	80°C	85°C
Dispersol Blue BN	42.0	47.7	50.0	49.3
Dispersol Red	17.3	18.2	20.3	21.3
Dispersol Yellow	24.9	27.8	24.4	30.2
Dispersol Rubine			38.2	
Dispersol Blue BG			42.7	
Dispersol Orange			35.6	
Dispersol Scarlet			22.6	
Dispersol Violet			24.3	

*Units of C_0 are g/kg

3-2. 포화염착량

Fig. 1과 Fig. 2에서 필름의 표면으로부터의 각 거리에 따른 염료의 량을 y 축에 외삽하여 C_0 (포화염착량)를 구했다. Table 1과 Table 2는 분산형 반응염료와 분산염료의 C_0 를 구한 결과이다. 여기에서 분산형 반응염료가 분산염료에 비하여 월등히 높은 포화농도

값을 갖는다는 것을 알 수 있다.

3-3. 확산계수

Table 3과 Table 4는 분산형 반응염료와 분산염료의 확산계수를 산출한 결과이다. 확산계수의 산출⁹⁾은 분산형반응염료—나일론 6과 분산염료—나일론 6의 염색계에 있어서는 Fig. 1과 Fig. 2에 도시된 바와 같이 Fick型 흡착을 나타내므로 확산계수가 농도의존성이 없다고 하겠다.

염료의 확산방정식¹⁰⁾은

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \cdot \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (1)$$

로 주어진다. 여기서 x 는 필름권층의 표면에서 반경방향에의 거리, t 는 시간, C 는 염료농도, D 는 확산계수이다. 확산계수는 $[L^2T^{-1}]$ 의 차원을 갖는다.

필름권층법에서는 보통 未染色의 필름권층을 무한염욕중에 넣어서 확산실험을 하게 되므로 그 초기 조건 및 경계조건은

$$C=0, \quad \bar{x}>0, \quad t=0$$

$$C=C_0, \quad \bar{x}=0, \quad t>0$$

로 주어진다. 경계조건이 성립하는 것은 각 염색시간에 있어서의 농도분포로부터 표면농도 C_0 의 일정성이 확인된 것으로 알 수 있다. 염색된 필름의 각 층의 염착량을 알고 있고 확산계수 D 는 농도에 의존치 않고 일정하므로 (Fick의 법칙) (1)式은

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial \bar{x}^2} \quad (1')$$

이 된다. 이것을 Laplace 변환을 시켜주면

$$\frac{C}{C_0} = \text{erfc} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \quad (2)$$

가 된다. 단,

$$\text{erfc} x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-y^2} dy \quad (3)$$

이다. (2)式은 Fick의 법칙에 따르는 경우의 농도분포를 나타내는 이론식이다. 필름의 두께를 ϵ 이라 하면 제 \bar{C}_i 층의 염착량 \bar{C}_i 는

$$\bar{C}_i = \int_{(i-1)\epsilon}^{i\epsilon} \bar{C} dx = 2C_0\sqrt{Dt} \left(i \text{erfc} \frac{i-1\epsilon}{2\sqrt{Dt}} - i \text{erfc} \frac{i\epsilon}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad (4)$$

($i=1, 2, 3, \dots, n$)

이 된다. 단,

$$i \text{erfc} x = \int_x^\infty \text{erfc} 2d\zeta \quad (5)$$

이다. 또 \bar{C}_i 는 단위를 농도로 잡으면 제 i 층의 평균농도가 된다.

$$\frac{\epsilon}{2\sqrt{Dt}} = \zeta \quad (6)$$

라 놓으면 (4)式은

$$\frac{C_i}{C_0} = \frac{\epsilon}{\zeta} (i \text{erfc} i-1\zeta - i \text{erfc} i\zeta) \quad (7)$$

($i=1, 2, 3, \dots, n$)

가 된다. 이것은 표면농도와 제 i 층의 평균농도와의 비를 나타낸 식이다. 여기서 서로 이웃한 層의 염착량(또는 평균농도)의 비를 취하면.

$$\frac{\bar{C}_{i+1}}{\bar{C}_i} = \frac{i \text{erfc} i\zeta - i \text{erfc} i+1\zeta}{i \text{erfc} i-1\zeta - i \text{erfc} i\zeta} = \frac{\sigma_i - \sigma_{i+1}}{\sigma_{i-1} - \sigma_i} \quad (8)$$

이 된다. 단,

$$\sigma_i = i \text{erfc} i\zeta \quad (9)$$

이다. (7)式 및 (8)式의 좌변과 우변의 관계에서 확산계수와 표면농도를 산출해 낼 수 있다.

여기에서 특이한 것은 Table 1과 Table 2에서 알 수 있듯이 일반적으로 포화염착량은 분산형반응염료가 월등하게 큰 값을 갖지만 확산계수는 분산염료가 더 큰 값을 갖는 것을 알 수 있다. 분산형반응염료의 포화농

Table 3. Diffusion coefficients of Procynyl dyes

Dye	Diffusion coefficients, $\times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{min}$			
	60°C	70°C	80°C	85°C
Procynyl Blue	2.58	4.95	6.68	14.3
Procynyl Scarlet GS	0.96	2.58	4.63	8.19
Procynyl Orange	1.70	3.99	5.28	10.2
Procynyl Scarlet G			3.98	
Procynyl Red			2.35	
Procynyl Rubine			2.31	

Table 4. Diffusion coefficients of Dispersol dyes

Dye	Diffusion coefficients, $\times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{min}$			
	60°C	70°C	80°C	85°C
Dispersol Yellow	3.38	11.3	22.0	19.3
Dispersol Blue BN	3.26	7.08	17.0	23.0
Dispersol Red	3.99	10.2	16.6	27.1
Dispersol Rubine			5.89	
Dispersol Blue BG			7.47	
Dispersol Scarlet			10.1	
Dispersol Orange			30.7	
Dispersol Violet			29.3	

도값(C_0)이 분산염료의 포화농도값(C_s)보다 큰데, 확산 계수가 더 작은 이유는 분산형반응염료가 분산염료에 비하여 염료와 나일론 6간의 결합강도가 더 세기 때문에 확산단계에서 염료의 확산을 저해하기 때문이라고 생각된다. 또한 분산형 반응염료의 분자량이 분산염료의 분자량보다 크다는 것을 추정할 수 있다.

3-4. 나일론 6과의 반응

분산, 아조 혹은 산성염료로서 염색된 나일론은 Chloro benzene, Propanol 혹은 액체 Pyridine과 같은 용제를 사용하여 沸點 가까이에서 염료를 추출할 수 있다. 이것들은 Procinyl 염료에 대한 훌륭한 solvent이지만 나일론으로부터 Procinyl염료를 추출하지는 못한다. 이것은 Procinyl염료가 나일론에 염착할 때 흡착, 기계적 보유 혹은 이온결합과는 다른 어떤 힘이 작용한다는 것을 나타내는 것이다. Procinyl염료가 나일론과 화학결합을 한다는 다른 증거는 분산염료에 의해 염색된 Nylon 6 film을 0-Chlorophenol에 용해시키고 이 용액에서 나일론을 침전시키기 위해 여기에 Propanol용액을 혼합하면 염료의 색깔은 액상에 나타난다. 그러나 Procinyl염료에 의해 염색된 나일론 섬유를 똑같은 방법으로 처리하면 염료는 침전된 나일론에 결합하여 남는다. 분산염료에 의해 염색된 나일론 6필름층의 염료는 MeOH로 완전히 추출이 되는데, Procinyl염료로 염색된 Nylon 6 film은 MeOH로는 완전히 추출되지 않는다. 이때 MeOH로 추출되지 않고 남아 있는 것은 섬유와 공유결합을 하고 있기 때문이라고 생각된다.

Table 5는 Procinyl염료로 염색한 나일론 6필름층의 흡착된 염료와 공유결합한 염료의 비를 나타낸 것이다. 그러나 섬유-염료간의 결합양식은 앞으로 더 검토되어야 하리라고 생각된다.

Table 5. Ratio of exhaustion & fixation of Procinyl dyes

Dye	Fixation/Exhaustion $\times 100$			
	60°C	70°C	80°C	85°C
Procinyl Blue	35.5	34.6	5.03	34.1
Procinyl Scarlet GS	3.80	5.30	20.5	
Procinyl Scarlet G			17.2	10.9
Procinyl Orange			27.7	
Procinyl Rubine			24.1	
Procinyl Red			41.7	

Table 6. Dye "fixed" (equiv./g)

Dye	mole/g
Procinyl Blue	3.50×10^{-6}
Procinyl Scarlet GS	6.97×10^{-5}
Procinyl Scarlet G	6.02×10^{-5}
Procinyl Orange	4.60×10^{-5}
Procinyl Rubine	4.60×10^{-5}
Procinyl Red	6.10×10^{-5}

3-5. 염착작용

염료와 나일론 6간의 반응이 아미노말단기에서만 일어난다고 생각하면 아미노말단기 함량 이상의 化學量論적인 결합이 이루어지지 않을 것이다. Procinyl염료의 분자구조가 분명치 않으므로 염료의 평균분자량을 500이라고 가정하여 각종 Procinyl염료의 나일론 6 필름에 대한 고착량을 나타낸 것이 Table 6이다.

Table 6을 보면 아미노말단기 함량 이상으로 염착되어 있음을 알 수 있다. 그 이유는 다음 2가지를 생각할 수 있다.

- a) 아미드 결합의 가수분해에 의해 새로운 아미노 염착작용의 생성
- b) 아미드기와 염료와의 반응

그러나 Scott 및 Vickerstaff²⁾에 의하면 일반 염색 조건下에서는 아미드 결합의 가수분해작용은 무시해도 좋을 정도라는 것을 명백히 하고 있다.

따라서 본 실험에서 사용한 나일론 6필름의 아미노말단기 함량 4.09×10^{-5} equiv./g보다 훨씬 많은 염착량을 나타내는 것은 Procinyl염료가 나일론 6필름과 반응을 할 때 아미노말단기에서만 일어나는 것이 아니고 나일론 사슬을 따라 아미드기와도 반응을 일으킨다고 생각된다.

4. 結 論

분산형반응염료(Procinyl염료)와 분산염료(Dispersol염료)를 사용하여 나일론 6섬유에 대한 염색성을 비교 검토하기 위하여 나일론 6필름을 필름편층법에 의하여 염색하고 염료의 겔보기 확산계수를 산출하여 염색결과에 미치는 영향을 동력학적으로 검토한 결과 다음의 결론을 얻었다.

- 1) Procinyl 및 Dispersol염료 모두 나일론 6필름층의 확산은 Fick型이다.
- 2) 분산형 반응염료가 汎用분산염료에 비하여 월등하게 큰 포화농도 값을 갖는다.

3) 포화농도 값은 분산형반응염료가 분산염료보다 크지만 확산계수는 분산염료가 더 큰 값을 갖는다. 이것은 분산형반응염료가 분산염료에 비하여 염료와 섬유간의 결합강도가 더 세기 때문이라고 생각된다.

4) 분산형반응염료와 나일론 6필름간의 반응은 아미노말단기에서 뿐만 아니라 아미드기와도 반응함을 알았다.

참 고 문 헌

- 1) E. Elöd and U. Einsele, *Melliand Textilber.*, **41**, 1377(1960).
- 2) D.F. Scott and T. Vickerstaff, *J. Soc. Dyers Colour.*, **76**, 104(1960).
- 3) 駒城素子, 金田知子, 林雅子, 矢部章彦, 飛田溝彦, *織學誌(日本)*, **62**, T-546(1973).
- 4) 堀 照夫, 笈田陽次, 平 健次, 清水融, *織學誌(日本)*, **32**, T-507(1976).
- 5) A. Datyner, M.J. Dolaney, and T. Iijima, *Textile Res. J.*, **43**, 48(1973).
- 6) T. Vickerstaff, "The Physical Chemistry of Dyeing," 2nd ed., p.31, Oliver and Boyd, London, 1954.
- 7) J. Crank, "The Mathematics of Diffusion," p.232, Oxford, London, 1956.
- 8) 關戶實, 松井健一, *織學誌(日本)*, **20**, 778(1964).
- 9) 關戶實, "擴散係數の計算表(1)", 山形大學工學部, 日本, 1967.
- 10) I.D. Rattee, M.M. Breuer, "The Physical Chemistry of Dye Adsorption", p.65, Academic Press, London and New York, 1974.