

Methacrylamide 에 의한 Graft 加工 絹絲의 染色性

全南大學校 師範大學
教授 崔 喆 鎬

要 旨

Methacrylamide(MAA) graft 加工 前後에 대한 絹絲의 染色性의 變化를 알아보기 위해서 各種 染料를 使用하여 染色試驗을 行하였고 染料의 種類와 染着率의 關係를 檢討하였다. MAA graft 加工 綿絲를 酸性, 反應性, cation 染料로 染色한 경우에 反應性, cation 染料의 染着率은 未加工 絹絲에 比하여 約 8% 低下하나, 直接染料를 使用하여 酸性染法으로 染色한 경우는 未加工 絹絲의 染着率과 거의 同一하거나 약간 增加하는 傾向을 나타냈다. 이들의 實驗結果에 基因하여 直接染料分子와 絹 피브로인(fibroin) 또는 MAA 共重合體와의 結合形態에 關해서 약간의 考察을 하였다.

1. 緒 言

衣類消費의 個性化를 피하기 위하여 洋裝用品에 적합한 絹素材의 研究開發을 적극적으로 推進하는 것과 各種 染料로 染着할 수 있는 染色技術을 確立하는 일이 重要하다.

衣類用에 적합한 用途의 폭넓은 素材로서는 技能面에 있어서 實用性이 優秀하도록 處理되고, 各種의 染料로 染色할 수 있는 것이 바람직하다. graft 加工 絹絲의 染色性을 알아내는 일은 패션素材로서의 絹의 優秀성과 實用性을 보아도 重要한 研究課題의 하나이다.

化學加工한 絹絲의 染色性을 檢討한 結果¹⁾에 따르면 分散染料를 使用했을 때 스타이렌 그라프트 加工 絹絲의 染色性이 向上하는 것을 알 수 있다. 또 各種 染料로 MAA graft 加工 絹織物을 染色한 경우에 graft 率이 增加하면 表面染着濃도가 多少 減少하기는 하였으나, 堅牢도와 色度에는 큰 變化가 보이지 않았음을 알 수 있다.²⁾ 化學加工

絹絲에 대한 染色性을 상세히 檢討해 보는 일은 基礎, 實用面에서 重要한 研究課題이다.

그래서 MAA graft 加工 絹絲 및 未加工 絹絲에 染色實驗을 行하여 染着率과 染料種類의 關係를 檢討함과 동시에 MAA graft 加工에 대한 染色機構를 考察하였다.

2. 實驗方法

2.1 試料

生絲는 42中生絲(1978년 晩秋蠶)을 8本 合絲한 後, 1m 當 150回 꼬임을 未精練絲로 하였다. MAA graft 加工은 potassium perhydrosulfate 를 重合開始劑로 하여 앞 論文³⁾에 準하여 實施하였고, 使用試料의 MAA graft 率은 40%였다.

使用染料와 染色條件을 表 1에 나타냈다. 使用染料는 表 1에 나타낸 바와 같이 酸性染料, 反應性染料, cation 染料, 直接染料의 4種으로 大別한다. 染色은 加藤의 方法³⁾에 依하였으며 染料 및 各種 助劑를 가한 反應系로 하였다. 染着率(DE)은 다음 式에 依하여 求하였다.

$$\text{但 } DE = (a-b)/a \times 100(\%)$$

a : 染色前의 染料濃度 ($\times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{dye}/\text{ml}$)

b : 染色後의 染料濃度 ($\times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{dye}/\text{ml}$)

3. 實驗結果 및 考察

各種 染料는 染色한 絹絲의 染着率을 表 2에 나타냈다. 酸性染料, 反應染料, cation 染料에 依한 graft 加工絲의 染着率은 未加工 絹絲에 比하여 平均 8% 減少하였다. 이에 比하여 直接染料(DD-1, 2, 3)을 사용, 酸性浴染法으로 染色한 경우에 加工後의 染着率은 未加工 때와 거의 同一하거나 약간

表 1. 使用染料와 染色條件

條 件	染 料	助 劑	反 應		
			溫度(℃)	時間(分)	最終 pH
I. 酸性染料					
AD-1	Suminol Fast Red B conc 1.5%	Acetic Acid 4% Ammonium Acetate 2%	80	40	4.75
AD-2	Suminol Fast Red B conc 1.5%	Acetic acid 3% Ammonium Acetate 2%	80	40	4.66
AD-3	Lanasyn Olive 2GL 170%, 2%	Ammonium Acetate 4% Sodium Hydrosulfate 20% Avolon IL 4%	94	40	8.28
AD-4	Lanasyn Olive 2GL 170%, 2%	Ammonium Acetate 4% Edolan PAW liq.4% Sodium Hydrosulfate 20%	94	40	7.81
AD-5	Kayakalan Bordeaux BL 2%	Ammonium Acetate 4% Sodium Hydrosulfate 20%	94	45	7.07
AD-6	Kayakalan Bordeaux BL 2%	Ammonium Acetate 4% Sodium Hydrosulfate 20% Edolan PAW liq. 4%	94	45	7.23
AD-7	Kayakalan Yellow GL 2%	Ammonium Acetate 4% Sodium Hydrosulfate 20%	94	70	6.82
AD-8	Kayakalan Yellow GL 2%	Ammonium Acetate 4% Sodium Hydrosulfate 20% Edolan PAW liq. 4%	94	70	6.99
II. 反應染料					
RD-1 (低溫形)	Mikacion Red 5 BS 2%	Sodium Carbonate 0.1% Sodium Hydrosulfate 3%	25	60	9.96
RD-2 (低溫刑)	Mikacion Red 5 BS 1.5%	Sodium Hydrosulfate 3% Urea 30%	25	60	10.08
RD-3 (高溫形)	Kyacelon React Red CN-3B 2%	Sodium Carbonate 0.1% Sodium Hydrosulfate 6% Sodium Hydroxide/Phosphoric Acid 2% Phosphoric Acid 1% Sodium Hydroxide(80/20) 0.2%	80	60	6.50
III. Cation染料					
CD-1	Kayacryl Red GRL-ED 2%	Acetic acid 2%, Sodium Acetate 0.2%	90	60	4.48
IV. 直接染料					
DD-1	Kayarus Light Red F5G 2%	Acetic Acid 2% Ammonium Acetate 4%	95	60	5.13
DD-2	Kayarus Light Red F5G 2%	Acetic Acid 2% Ammonium Acetate 4%	94	40	5.07
DD-3	Kayarus Supra Blue 4B L conc 2%	Acetic Acid 2% Ammonium Acetate 4%	94	40	5.14
DD-4	Kayarus Direct Rhoduli- ne Red B 2%	Sodium Hydrosulfate 30%	98	40	6.31
DD-5	Kayarus Supra Blue RC L 2%	Sodium Hydrosulfate 30%	98	40	6.53

表 2. Methacrylamide graft 加工 前, 後에 대한 絹絲(加工率, 40%)의 染着率(%)

條 件 試 料	染 着 率(%)	
	加 工 前	加 工 後
I. 酸性染料		
AD-1	93.5(100)	87.5(94)
AD-2	94.3(100)	89.6(95)
AD-3	76.5(100)	67.5(88)
AD-4	92.0(100)	84.7(92)
AD-5	86.9(100)	81.1(93)
AD-6	82.6(100)	79.6(96)
AD-7	91.5(100)	81.8(89)
AD-8	90.3(100)	83.2(92)
II. 反應染料		
RD-1	98.2(100)	94.8(97)
RD-2	95.4(100)	93.9(98)
RD-3	66.6(100)	48.8(73)
III. Cation 染料		
CD-1	52.7(100)	50.3(95)
IV. 直接染料		
DD-1	44.1(100)	44.1(100)
DD-2	41.3(100)	44.6(104)
DD-3	67.2(100)	77.0(108)
DD-4	78.0(100)	70.0(88)
DD-5	22.2(100)	20.1(91)

增加하는 傾向을 나타냈다. DD-4, 5의 直接染料를 使用한 中性浴染法에서는 染着率에 약간 低下하였으나 이것에 대하여는 후에 考察한다.

酸性染料, 反應染料 및 cation 染料에 의해서 MAA graft 絹絲를 染色한 경우, 未加工 絹絲의 染着率 보다 減少하는 傾向을 나타낸 것은 graft 加工에 의해서 表面染着濃度가 약간 減少하였다고 한 加古¹⁾의 結果와 酸性染料에 대하여 吸收率에 약간 減少하였다고한 清水, 德永⁴⁾의 報告와 基本的으로 같다고 생각된다. 그러나 直接染料(DD-1, 2, 3)에 있어서 MAA graft 加工 絹絲의 染着率에 未加工 絹絲 보다도 약간 增加한 점이 本 實驗에서 알게된 새로운 結果라고 생각된다.

다음은 染料에 따라 染着率에 相異하게 나타났던 上記의 原因에 관하여 考察한다. 直接染料를 使用한 경우의 染色機構는 酸性, 反應, cation 染料의

경우에 비해서 van der Waals 結合, 疎水結合, 水素結合 力 등에 의한 非이온의인 染着이 주되게 關係하고 있다. 이에 비하여 酸性, 反應 및 cation 染料分子는 染浴 中에서 帶電하는 試料分子 測鎖의 NH₂基 또는 OH 基間에 이온結合 및 共有結合의 강한 結合으로 染着한 경우가 비교적 많다. 따라서 MAA graft 加工에 의하여 絹피브로인 分子測鎖의 NH₂基 또는 OH 基 등의 染着座席이 立體障害를 받기 때문에 이온結合 또는 共有結合에 의한 染着量이 低下하는 것이라 생각된다.

直接染料(DD-1, 2, 3)가 直接染料(DD-4, 5) 보다 높은 染着量을 나타낸 것은 最後 pH(表 1)에서 보는 바와 같이 前者에서는 acetic acid, ammonium acetate 을 助劑로한 酸性浴染法을 後者에서는 sodium hydrosulfate 에 의한 中性浴染法을 採用하고 있으므로 直接染料를 使用한 酸性浴液 中에서의 染色時에는 graft MAA 分子測鎖와 染料分子와의 사이에 새로운 水素結合 및 疎水結合이 생겨서 染着量은 低下하지 않았다고 사료된다. 한편 中性浴染法(DD-4, 5)에서는 graft MAA 分子의 測鎖가 解離하지 않으므로 染料分子와의 사이에는 相互作用이 생기지 않아서 立體障害에 의한 影響으로 染着量이 低下한 것으로 豫想된다.

앞서 塚田, 石黑⁵⁾는 走査形 電子顯微鏡을 撮影한 그 結果에서 MAA graft 率 45% 以上이 되면 絹絲 表面에 MAA polymer 가 析出한 것을 確認하고 MAA polymer 의 充填部位는 試料絹絲의 void, fibrile 間隙 및 micro fibrile 間隙의 領域이라고 推定하였다. MAA graft 加工時에 있어서 絹 fibroin 의 活性點 즉 graft 反應이 일어나는 開始點을 實驗적으로 證明한 data 는 現在까지 정확하지 못하다. 活性點이 絹絲分子의 C α 자리의 水素原子部分이고 하는 中川の model⁶⁾을 適用하여 染料의 染着機構를 Fig. 1과 같이 나타낼 수 있다.

直接染料分子(D)와 絹 fibroin 分子測鎖와는 주로 이온結合을 하며 또 直接染料分子와 graft MAA polymer 分子測鎖部分의 CONH₂는 水素結合을 통하여 染料分子가 理化學적으로 吸着한다고 생각된다. 더욱이 染料分子의 benzen 環과 MAA 分子 中의 CH₃基와는 疎水結合하는 것으로

思料된다.

앞선 報告⁵⁾에 의하면 graft 加工 絹絲의 DSC 測定結果에서 絹 fibroin 分子와 MAA polymer 分子와의 相溶性이 비교적 낮게 나타났다. 그럼에도 불구하고 酸性, 反應, cation 染料에 의해서 染色된 graft 加工 絹絲의 染着率이 微加工 絹絲보다도 平均 8% 低下했다고한 表 2의 結果는 試料에 充塡하고 있는 MAA polymer 鎖가 絹 피브로

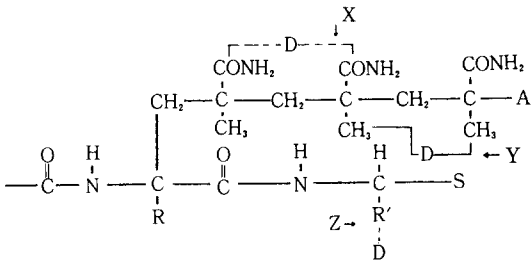


Fig. 1. 直接染料에 의한 Methacrylamide graft 加工 絹絲에의 染着機構(pH 5.1)

SFF : 絹 Fibroin 纖維, D : 直接染料分子
X : 水素結合 Y : 疎水結合 Z : Ion 結合

인 側鎖에 立體障害 效果를 일으킨 結果, NH₂ 또는 OH 基를 갖는 絹分子 側鎖部分에 對應한 染着 座席數가 相對的으로 減少한 것도 考察할 수 있다. 이것은 MAA polymer 分子側鎖의 NH₂基가 染色時에 解離하지 않으며, 染料의 染着座席으로

이룰 수 없다는 것을 示唆하는 것이다. 본 實驗에서 使用한 加工絲의 MAA graft 率은 40%이며, MAA polymer 가 試料表面에 析出하는 初期 graft 율(45%) 附近으로부터 一部の MAA polymer 는 試料表面에도 析出하고 있음을 豫想할 수 있다. 絹絲의 表面에 配列된 fibrile 部分에 充塡된 MAA polymer 가 만일 直接染料의 試料내 擴散을 妨害한다 하더라도 Fig. 1에 나타낸 模型圖로부터도 推定할 수 있는 것 같이 直接染料分子(DD-1, 2, 3)는 試料表面의 가깝게 偏在하는 MAA polymer 부근에 많이 吸收하는 것으로 생각된다. 直接染料를 使用하는 경우, 未加工 絹絲의 染着率에 비해서 MAA graft 加工 絹絲의 染着率이 低下하지 않는 것은 이상과 같은 理由 때문 이라 할 수 있다.

참고문헌

1. 加古武, 片山明, 黒木宣彦 : 日蠶雜, 46, 103-107, 1977.
2. 加古武, 片山明 : 日蠶雜, 54, 191-196, 1985.
3. 加藤弘 : 日蠶雜, 51, 479-485, 1982.
4. 徳永達郎, 清水浩二 : 纖維, 38, 75-85, 1986.
5. 塚田益裕, 石黒善夫 : 日蠶雜, 53, 121-126, 1984.
6. 中川房吉 : 蠶絲科學研究所彙報, 13, 44-58, 1965.