

絹纖維에 對한 酸性 Levelling 및 Milling 染料의 單一 및 混合染色에 있어서의 染色速度에 關한 研究

裴 道 奎

韓國絹織研究院

A study on the dyeing-rate in single and mixture dyeing of silk with levelling and milling acid dyes

Do Gyu Bae

Korea Silk Research Institute, Jinju, Korea

Summary

A study on dyeing-rate for single and mixture dyeing of silk with acid dyes was carried out. Single and mixture dyeings were performed with levelling and milling dyes at 70°C and at pH 3, pH 4 and pH 5, respectively.

The results of this study were summerized as follows:

1. C. I. Acid Orange 7.
 - A) At pH 3, dyeing-rate was more fast in the single dyeing than in mixture dyeing at the beginning of dyeing process.
 - B) At pH 4 and 5, dyeing-rates tend to get very similar in single and mixture dyeing.
2. C. I. Acid Blue 138.
 - A) At all pH value, dyeing-rates were more fast in the mixture dyeing than single dyeing at the beginning of dyeing.
 - B) As the time increased, the difference of dyeing-rate and adsorption amounts between single and mixture dyeing was not shown.

緒 論

絹纖維의 色相

원하는 色相을 가진 染色物을 얻기 위해서는 2種 以上の 染料을 配合하여 混合染色을 行하는 境遇가 많다.

絹纖維에 있어서도 實用上 混合染色이 상당히 重要함에도 불구하고 지금까지 여기에 關한 研究가 甚 少했다. 絹絲에 있어서 絹絲-酸性染料의 結合에 關하여는 主要 factor는 다음 네가지로 區分된다(Trotman, 1984).

- 1) Electrostatic force
- 2) H-bond

- 3) Van der Waals force
- 4) Hydrophobic interaction

이들 각 factor는 染料의 構造나 分子量, 特性, 染色條件(특히 pH) 등에 따라 結合에 關여하는 程度는 多少 差異가 있다.

絹絲는 α -amino acid의 linear polycondensation에 의해 생긴 polypeptide chain 分子로 構成된 纖維이다. 이는 side group으로 aspartic acid나 glutamic acid와 같은 acidic group을 5.3% 含有하고, lysine, arginine, histidine과 같은 basic group을 2.4% 含有하고 있어, 양쪽성 性質을 지니고 있다. 이는 水溶液 中에서 解離하여 Silk-NH_3^+ , Silk-COO^- 로 되며 獨특한 等電點을 갖는다. 이러한 polar side group의 존재로 인해

絹絲는 acidic dyes나 basic dyes 어느 것으로도 染色이 可能하다(Peters, 1975). 酸性染料에 의한 絹絲의 染色에 있어서는 酸性染料의 dyeing-site가 되는 Silk-NH₃⁺를 많이 生成시키는 것이 有利한데, 이는 染浴의 pH를 等電點 以下로 낮춤으로서 可能하다. 그러나 이는 적용될 染料의 levelling power나 migration 能力에 따라 慎重하게 考慮되어야 할 것이다.

一般的으로 酸性染料는 levelling 系와 milling 系로 大別되는데, levelling系는 水溶液 中에서 분자상으로 分散되기 쉽고 levelling power가 뛰어나며 絹絲와의 結合力은 주로 electrostatic force나 Van der Waals force에 의존한다. 따라서 이러한 染料로의 染色은 等電點 以下の 낮은 pH에서 적용된다. Milling系는 대개 分子量이 크고, 染浴中에서 會合적으로 分散되기 쉬우며, 絹絲와의 結合에 關여하는 結合력도 electrostatic force 이외에 H-bond, van der Waals force 및 hydrophobic interaction 등도 상당히 關여하고 있어 絹纖維와의 親和力도 크다. 이런 特性 때문에 等電點 以上の pH에서 染色하는 方法이 적용된다.

本 實驗에서는 이와 같이 染色性質이 判異한 두 染料를 同一浴에서 混合染色을 實施하였을 때, 單一染色과의 染色速度差異와 각각 染料의 染色特性을 究明하기 위해 遂行되었다. 같은 poly-amide계 纖維인 nylon의 境遇에는 混合染色에 關한 研究가 상당히 進歩되어 있으나(Zollinger, 1987), 絹絲에 있어서는 研究 程度가 微微하며, 다만 酸性染料에 대하여 平衡論의 檢討와 blocking 現象에 대한 研究가 行해진 보고가 있다(三石 賢 等, 1986).

材料 및 方法

1) 材料

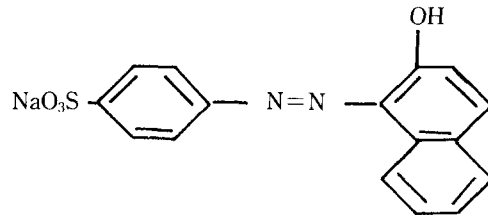
A) 試料: 本 實驗에 使用된 絹絲는 常法에 의해 精練한 후 所定의 鹽酸溶液(pH 3, 4, 5)에 미리 平衡吸着시킨 後, 室溫에서 乾燥하여 dessicator內에서 保管하여 必要할 때 稱量해서 使用하였다.

B) 染料: 使用된 染料는 Orange II(C. I. Acid Orange 7)과 Nylomine Blue C-G(C. I. Acid Blue 138)로서 再結晶法으로 精製한 後, paper chromatography法 및 分光法에 의해서 純粹物質임을 確認하였다. 使用染料의 構造는 Fig. 1과 같다.

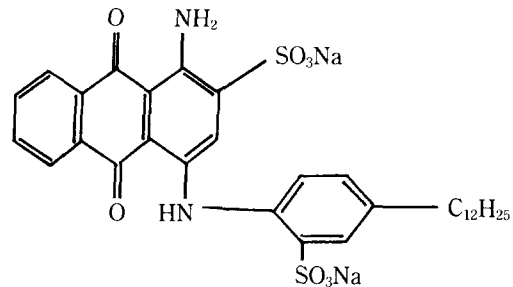
2) 方法

Dyeing condition

Dye concentration: 1×10^{-4} mol/l



Orange II(C. I. Acid Orange 7)
M. W. : 350.3



Nylomine Blue C. G.(C. I. Acid Blue 138)
M. W. : 687.8

Fig. 1. The dye structures used in this study

Dyeing liquor ratio: 1:100

pH of dyeing bath: 3, 4, 5, respectively (adjusted by hydrochloric acid)

Dyeing temperature: 70°C

Dyeing time: 5 sec. ~ 90 min.

Mixing ratio: Orange II(only)

Orange II: Blue 138 = 1:1(mol: mol)

Blue 138(only)

上記의 染色條件에 準하여 所定의 時間동안 染色한 後 殘液比色法에 의하여, 染色前後의 각 染料의 染料濃度 差로 吸着量을 求했다.

結果 및 考察

Fig. 2는 pH 3에서 Orange II의 單一染色과 Orange II : Blue 138 = 1 : 1로 混合染色했을 때, 染色時間에 따른 Orange II의 初期吸着量을 나타낸 것으로서, Orange II 1 : 1 mixture의 Orange II에 해당되는

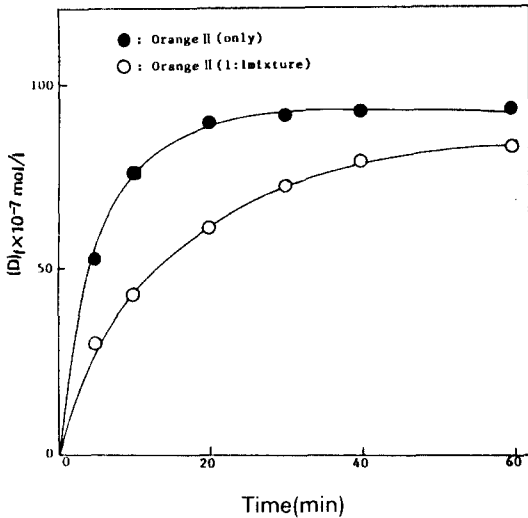


Fig. 2. Dyeing-rate silk with Orange II in single and mixture dyeing at pH 3

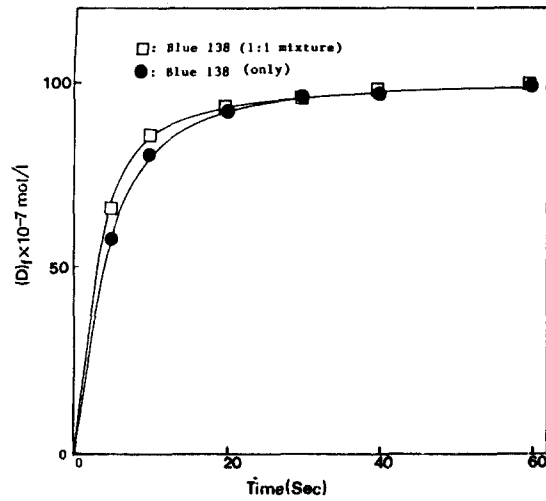


Fig. 3. Dyeing-rate of silk with Blue 138 in single and mixture dyeing at pH. 3

농도는 Orange II only와 동일하다. 染色 初期에 있어서는 單一染色때가 混合染色 때보다 더 많은 吸着量을 나타내고 있다. 이는 混合染色시 酸性染料의 dyeing-site가 되는 Silk-NH₃⁺를 親和力이 더 큰 Blue 138의 先占에 의한 것으로 考慮된다. 즉, 限定된 dyeing-site에 對하여, Orange II와 Blue 138이 競爭的으로 結合하게 되는데, 이는 긴 alkyl쇄를 가지고 있고, 分子量이 크며, electrostatic force 이외에도 H-bond 나 van der Waals force, hydrophobic interaction이 絹絲와의 結合力에 關係하는 Blue 138이 Orange II 보다 親和力이 크기 때문에, 먼저 dyeing-site를 占有하여 Orange II가 結合하는 것을 blocking하기 때문인 것으로 推定된다. 그러나 染色時間이 經過함에 따라 初期에 나타난 吸着量の 差異가 점점 줄어드는 傾向을 나타냈다.

Fig. 3은 pH에서 Blue 138의 單一染色과 Orange II와의 1:1 混合染色일 때가 더 많은 吸着量을 나타냈다. 이는 Blue 138과 같이 큰 疏水性基를 갖는 染料時, urea의 添加로 染浴內에서 dye-dye의 aggregation을 解體하여(disaggregation) 染色速度를 빠르게 하는 것처럼(道明美保子 等, 1985) Orange II가 Blue 138의 aggregation을 妨害하는 作用을 하기 때문이 아닌가 推定된다.

Fig. 4는 pH 4에서, pH 3에서와 마찬가지로 混合染色 및 單一染色을 했을 때, 각각 染料의 染色速度를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 Blue 138의 時間에

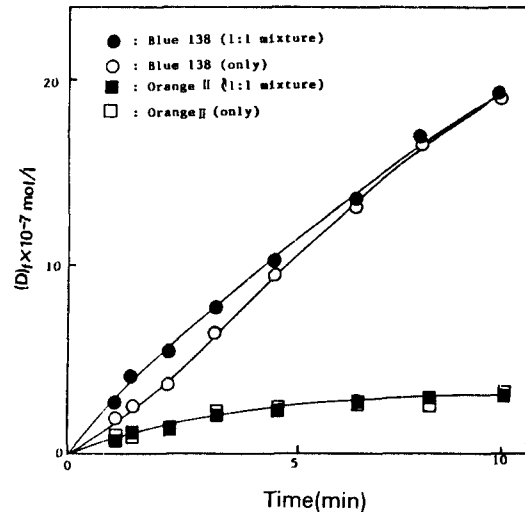


Fig. 4. Dyeing-rate of silk with Orange II and Blue 138 in single and mixture dyeing at pH. 4

다른 吸着이 거의 直線的으로 나타났는데, 이는 Dye-Silk간의 結合이 electrostatic force에 의한 것보다 van der Waals force, H-bond, hydrophobic interaction에 더 영향을 받는 것으로 考慮된다. 이와같은 結果는 dyeing-equilibria-isotherm curve에 있어서 Freundlich形과 類似하다(Vickerstaff, 1954). 또한 混合染色에 의해 染色한 染色物의 色相이 blue系統이 強하게

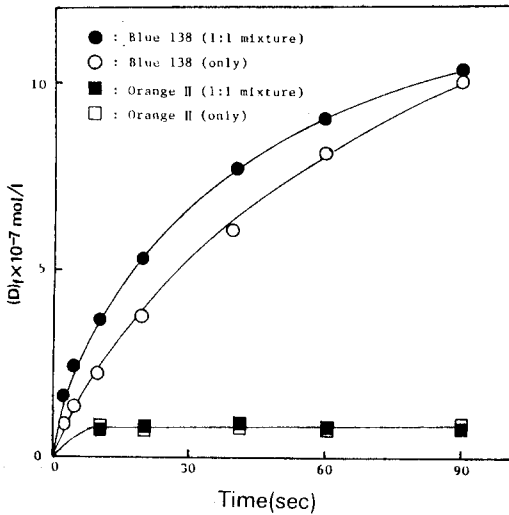


Fig. 5. Dyeing-rate of silk with Orange II and Blue 138 in single and mixture dyeing at pH. 5

나타나고, 그림에서 Orange II와 Blue 138의 흡착량에 의한 것으로 고려된다. 또한 단일-염색시와 혼합염색시, Blue 138의 초기 염색속도에 차이가 있는 것은 염색중의 Orange II의 존재로 인해 용액중의 Blue 138의 aggregation 및 diffusion 성질에 영향을 미친 것으로 보여진다.

한편 Orange II의境遇에 있어서, 혼합염색시나 단일-염색시 모두 흡착량이 적고,兩者간의 차이는 거의 없었다. pH 4에서 Orange II의 흡착량이 적은 것은 酸性染料의 dyeing-site가 되는 Silk-NH₃⁺가 적게 解離됐기 때문이며 絹絲에 주로 electrostatic force에 의한 結合에 의존하는 Orange II의 경우, 結合할 수 있는 deing-site가 不足하기 때문에 理由 ため인 것으로 理由된다. 이는 주로 염색초기에 보여지는 現象으로, 長時間 染色하는 境遇, 단일-염색과 혼합염색 兩者간에 吸着量의 差異는

거의 없었다. Orange II의 境遇, 吸着量은 極히 微微하며 混合염색과 單一-염색 兩者간의 吸着量 差異는 없었으며, 時間에 따른 吸着量의 增加는 보여지지 않았다.

거의 없었다. Orange II의 境遇, 吸着量은 極히 微微하며 混合염색과 單一-염색 兩者간의 吸着量 差異는 없었으며, 時間에 따른 吸着量의 增加는 보여지지 않았다.

摘 要

絹纖維에 대한 酸性 levelling 및 milling계 染料의 混合염색에 있어서 그 染色特性에 관한 기초적인 資料를 얻기 위하여, C. I. Acid Orange 7과 C. I. Acid Blue 138을 使用하여, 염욕의 pH를 각각 pH 3, 4, 5, 染色溫度 70°C의 條件으로 單一 및 混合염색을 實施하여 吸着速度에 關於하여 考察했다.

그 結果를 要約하면 다음과 같다.

- 1) C. I. Acid Orange 7
 - A) pH 3 : 染色初期에 있어서 單一-염색에 비해 混合염색을 했을 때 吸着速度가 빠르고 吸着量도 많았다.
 - B) pH 4, 5 : 單一-염색 및 混合염색 兩者간의 吸着速度 및 量에 거의 差異가 없었다.
- 2) C. I. Acid Blue 138
 - A) pH 3, 4, 5 전부 混合염색일 때가 染色初期에 더 빠른 吸着速度和 더 많은 吸着量을 나타냈다.
 - B) 染色時間이 경과함에 따라 混合염색과 單一-염색간의 吸着速度和 吸着量의 差異가 認定되지 않았다.

引 用 文 獻

- 三石 賢·八木敏之·石渡 勉(1986) 絹絲의 酸性染料による 混合論染色의 平衡論的 檢討. 日蠶雜 55 : 314~321.
- 道明美保子·大久保球子·清水慶昭·木村光雄(1985) 酸性染料による絹의染色に及ぼす尿素の影響. 日蠶雜 54 : 143~148.
- Peters, R. H.(1975) Textile chemistry. volume III. Elsevier Scientific(Amsterdam), pp. 771~821.
- Trotman, E. R.(1984) Dyeing and chemical textile fibres. Giffin(New York). pp. 331~352.
- Vickerstaff, T.(1954) The physical chemistry of dyeing. Oliver and Boyd(London), pp. 59~84.
- Zollinger, H.(1987) Color chemistry. VCH(Weinheim), pp. 215~235.