

〈研究論文(學術)〉

황산구리/치오요소 후처리에 의한 직접염료의 견뢰도 증진에 관한 연구(II)

윤정임 · 김경환

부산대학교 공과대학 섬유공학과
(1993년 10월 1일 접수)

A Study on Improvement of Fastness on Cotton-dyed Fabric by Aftertreatment with Copper Sulfate/Thiourea

Jung Im Yoon, Kyung Hwan Kim

*Department of Textile Engineering, Pusan National University
Pusan 609-735, Korea
(Received October 1, 1993)*

Abstract—The Cotton fabric was dyed with various direct dyes, and then treated with copper sulfate or copper sulfate/thiourea.

Munsell color system, dye exhaustion, tensile strength, light fastness, washing fastness and rubbing fastness were investigated for the treated fabrics.

The results obtained are as follows :

1. The color variation of the cotton-dyed fabric by aftertreatment with copper sulfate was shown redish, but original color with copper sulfate/thiourea.
2. Copper sulfate/thiourea was much more effective than copper sulfate only to increase the light fastness, washing fastness and rubbing fastness.
3. Dye exhaustion of the cotton-dyed fabric by aftertreatment with copper sulfate was decreased about 20% more than those of untreated.
4. Tensile strength of cotton-dyed fabric by aftertreatment with copper sulfate/thiourea was decrease about 10% more than those of untreated.

1. 서 론

각종 섬유중 면섬유는 흡습성, 쾌적성 등 장점을 많이 가지고 있고 품질도 많이 향상되어 수요가 날로 증가하고 있다. 면섬유는 직접염료, vat염료, naphthol염료, 반응성염료로 염색하는데 이 중에서 직접염료는 염가이고 염색법이 간단한 반면 각종 견뢰도가 좋지 못하므로 대부분 고가이고 기법이 까다로운 반응성염료나 vat염료를 사용하고 있다.

그러나 최근 염색업계에서는 국제원자재값과 노동 임 등의 상승으로 채산성이 맞지않아 새로운 염색 기술의 개발을 절실히 요구하고 있는 실정이며,

직접염료에 의한 염색성 향상을 바라는 업체도 날로 속출되고 있다.

한편, 직접염료는 후처리에 의해 견뢰도를 보정시키고 있는데 그 방법을 대별하면 ;

- (1) 금속염처리(CuSO_4 , Cr)
- (2) formaline처리
- (3) 현색처리
- (4) coupling 처리
- (5) cation고착제 처리 등이다.

이 중에서 (1) 금속염처리 (5) cation고착제 처리 방법이 일반적으로 채용되고 있다. 금속염처리는 1915년 o, o-hydroxy 구조의 직접염료와 Cu가 약간

2.2 시료의 처리

2.2.1 염색

염료농도 1g/l, Na₂CO₃ 1g/l, 욕비 1 : 100으로 90°C에서 1시간 염색하였다.

2.2.2 황산구리 처리

염색물을 수세, 건조한 후 1% 황산구리, 2.5% 아세트산(30%)을 함유한 액에서 70°C에서 20분간 처리시켰다.

2.2.3 치오요소 처리

황산구리 처리한 염색물을 수세, 건조한 후 황산구리 1몰에 치오요소 3몰의 비율로 처리하였다 (이하 황산구리/치오요소 처리로 한다).

2.3 염착량 측정

25% 피리딘 수용액을 사용하여 섬유상의 염료를 완전히 추출하고 U. V. spectrophotometer를 사용하여 흡광도를 측정한 다음 미리 작성한 검량선에 의하여 염착량을 측정하였다. 표준용액 조제시 피리딘 수용액 중의 각 염료농도와 광학밀도 사이에는 직선관계가 성립함을 확인하였다.

2.4 일광견뢰도 시험

KSK 0770에 의한 일광견뢰도 시험법에 준하여 XENON-ARC-LAMP로 측정하였다.

2.5 마찰견뢰도 시험

JISL 0844에 의한 마찰견뢰도 시험방법에 준하여 마찰시험기 II형(Dyeing Abrasion Tester Model)으로 측정하였다.

2.6 세탁견뢰도 시험

JISL 0844에 의한 세탁에 의한 염색견뢰도 시험 방법 중 B법으로 측정하였다.

2.7 측색

Computer Color matching을 사용하여 Hunter의 색차식에 의한 색차(ΔE)와 먼셀표색계의 3속성을 측정하였다.

$$\Delta E(\text{Lab}) = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$$

2.8 강신도 시험

KSK 0520에 준하여 cut strip 법으로 경사 방향으로 장력을 주어 측정하였다.

2.9 황변지수(yellowing index)

황변지수는 다음 식¹⁷⁾으로 계산하였다.

$$\text{황변지수} = \frac{Rf_{700\text{nm}}\text{반사율} - Rf_{450\text{nm}}\text{반사율}}{Rf_{700\text{nm}}\text{에서의 반사율}} \times 100$$

3. 결과 및 고찰

3.1 색의 3속성 변화

Table 1~3은 무처리, 황산구리 및 황산구리/

Table 1. Color qualities(Value) for untreated cotton with copper sulfate-treated and copper sulfate/thiourea-treated cotton

Dyes	Untreated	Aftertreated	
		Copper sulfate	Copper sulfate/thiourea
C.I.Direct			
Yellow 24	8.1	8.0	8.2
Red 31	3.8	3.8	3.9
Red 2	4.6	4.3	4.8
Brown 1 : 2	4.0	3.5	3.8
Brown 95	5.4	5.4	5.3
Brown 2	2.7	2.5	2.7
Green 1	3.1	3.2	3.1
Blue 15	3.7	3.8	4.0
Blue 2	2.7	2.6	2.6
Black 38	2.1	2.0	2.0

Table 2. Color qualitles(Chroma) for untreated cotton with copper sulfate-treated and copper sulfate/thiourea-treated cotton

Dyes	Untreated	Aftertreated	
		Copper sulfate	Copper sulfate/thiourea
C.I.Direct			
Yellow 24	11.9	10.2	10.6
Red 31	12.5	10.1	12.3
Red 2	13.7	9.0	11.7
Brown 1 : 2	8.0	5.3	6.8
Brown 95	2.9	2.3	2.9
Brown 2	4.2	3.3	3.7
Green 1	2.4	1.8	2.4
Blue 15	6.4	4.8	6.1
Blue 2	3.2	2.8	2.9
Black 38	0.0	0.5	0.1

Table 3. Color qualitles(Hue) for untreated cotton with copper sulfate-treated and copper sulfate/thiourea-treated cotton

Dyes	Untreated	Aftertreated	
		Copper sulfate	Copper sulfate/thiourea
C.I.Direct			
Yellow 24	2.3Y	4.0Y	3.4Y
Red 31	7.8RP	7.0RP	7.5RP
Red 2	5.6R	4.8R	4.6R
Brown 1 : 2	1.6YR	1.2YR	2.5YR
Brown 95	0.3YR	1.0YR	0.1YR
Brown 2	2.9R	2.9R	2.8R
Green 1	1.0BG	8.6G	1.0BG
Blue 15	2.3PB	6.7PB	1.4PB
Blue 2	5.3PB	7.8PB	5.4PB
Black 38	7.0BG	5.9RP	3.8PB

치오요소로 처리한 경우 10종류의 직접염료로 염색한 면직물에 대한 명도, 채도 및 색상값을 각각 나타낸 것이다.

각 Table에서 보는 바와 같이 색상은 3종류 시료에서 큰 차이가 보여지지 않으나 명도와 채도값은 황산구리 처리건의 값이 저하하고 있는데, 명도보다 채도가 더 현저한 저하를 보이고 있다. 특히 밝은 색상인 yellow, red, brown계열은 무처리

면에 비하여 황산구리 처리한 것이 상당히 저하되나 green, blue, black계열은 그다지 영향을 미치지 않았다. 이러한 현상은 황산구리 처리시 Cu이온 고유의 푸른 빛으로인한 결과로써, 처리면의 색상이 어두워지는 것을 말한다. 그러나 황산구리/치오요소 처리면은 명도, 채도값이 증가되어 무처리면과 비슷한 수준을 보이고 있다.

이것은 치오요소(H_2NCSNH_2)가 직접염료의

OH, CH₃기와 배위결합하여 착체로 형성된 Cu이온과 결합하여 Cu₂(Thiourea)₆의 무색의 착화합물을 섬유상에서 형성한 결과 본래의 염색물 색상으로 환원되었다고 생각되어진다.

따라서 황산구리/치오요소 처리는 색상면에서 직접염료 후처리시의 결점인 변색을 제거할 수 있을 것으로 생각된다.

3.2 세탁견뢰도 변화

Fig. 1은 무처리면, 황산구리/치오요소 처리면의 세탁견뢰도(오염)의 색차값 ΔE를 나타낸 것이다. 10종류의 전 염료에 걸쳐서 처리면이 후처리면에 비해 세탁견뢰도가 우수하다.

염색물의 견뢰도를 결정하는 인자로는 염료의 화학구조와 물리적 상태, 기질의 성질, 염료이외의 가공제 등 여러인자가 있으나 가장 중요한 것은 염료구조로써 친수성기(-OH, -COOH, -SO₃H)를 많이 가지는 염료일수록 세탁견뢰도가 나쁘다. 직접염료의 후처리법의 원리는 주로 염료분자 크기를 증대시켜 물에 대한 용해도를 저하시키는 것으로 염료분자의 분자량이 증대되면 섬유내부에서의 염료의 기계적이동이 제한되고, 따라서 염료모체와 섬유와의 수소결합이 증가하여 수세견뢰도는 향상된다.¹⁸⁾ 여기서 황산구리면의 세탁견뢰도가 우수한 원인으로서는 Cu가 염료구조 중 -OH, -COOH 등 친수성기와 배위결합하여 봉쇄시키는 것에 기인하고 있다.

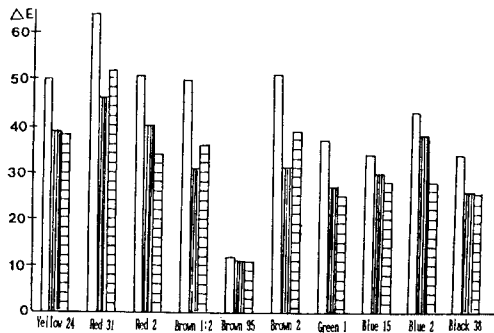


Fig. 1. ΔE by washing fastness(sation) in various direct dyes.
 (□) : untreated
 (■) : copper sulfate-treated
 (■) : copper sulfate/thiourea-treated

다음에 황산구리/치오요소 처리면의 세탁견뢰도는 3시료 중 가장 우수한 것을 알 수가 있는데 이것은 Cu의 염료구조의 친수성기를 봉쇄한 데 더하여 Cu와 치오요소가 염료분자위에서 결합하여 【Cell-OH-염료-Cu₂(Tu)₆】구조의 염료의 고분자화를 일으켜서 물에 대한 용해도를 감소시킨 결과라 분석된다.

Fig. 2는 무처리면과 황산구리/치오요소 처리면의 세탁견뢰도(변퇴) 색차값ΔE를 도시한 것이다. 전 염료에 걸쳐서 황산구리/치오요소 처리면이 우수한 것을 알 수 있다.

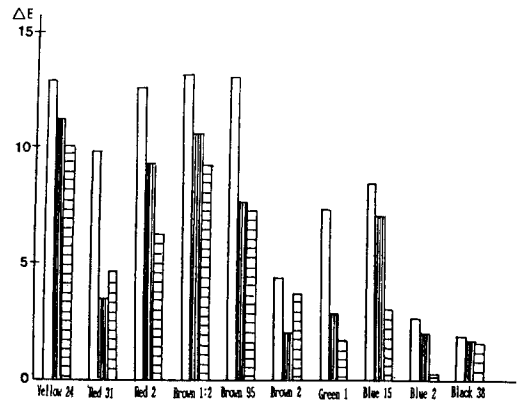


Fig. 2. ΔE by washing fastness(alternation) in various direct dyes.
 (□) : untreated
 (■) : copper sulfate-treated
 (■) : copper sulfate/thiourea-treated

3.3 일광견뢰도 변화

Fig. 3은 무처리면과 황산구리 처리면, 황산구리/치오요소 처리면의 일광견뢰도의 색차값을 ΔE를 나타낸 것이다.

그림에서 보는 바와 같이 황산구리면은 10종류 염료 중 yellow 24, red 31, brown 1:2는 무처리면에 비해 저하되었고 나머지 7종류는 상승되었다.

황산구리 처리에 의한 일광견뢰도 상승의 원인은 Cu이온이 CuO로 되어서 얇은 막을 형성하여 자외선이 섬유에 도달하는 것을 방해하는 장애물로써 활동한다는 Neal¹⁹⁾의 연구 또는 Cu이온이 염료와 배위하는 것에 의해 염료분자의 물리적상태(응집)가 변화한다는데 기인한 Giles²⁰⁾의 연구에

의하면 Cu가 광 에너지를 흡수하여 염료가 자외선에 의해 산화되는 것을 막아준다는 실, Giles²¹⁾

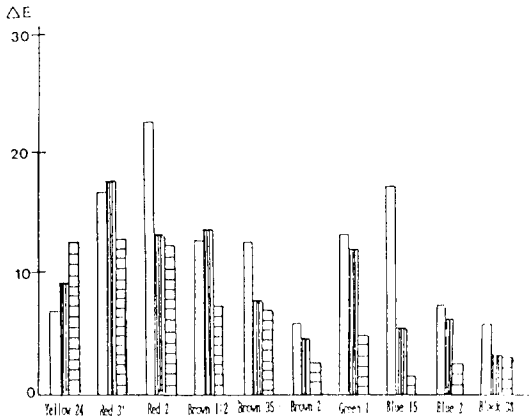


Fig. 3. ΔE by light fastness for 40 hrs in various direct dyes.

- (□) : untreated,
- (▣) : copper sulfate-treated,
- (■) : copper sulfate/thiourea-treated.

등은 고착제로써 750종의 염료를 사용하여 후처리를 실시한 결과 전염료에 걸쳐 세탁견뢰도는 상승되었으나 일광견뢰도는 저하된 것 360종, 변하지 않은 것 265종, 상승하는 것 9종이라고 보고하고 있고, 직접염료의 후처리법 중 금속염 후처리를 제외하면 일반적으로 일광견뢰도는 저하되는 경향이 있는 것으로 알려져 있다.

금속후처리의 경우도 본 실험에서와 같이 세탁 견뢰도는 모두 상승되나 일광견뢰도는 일부분 저하되는 것을 알 수 있다. 또한 일광견뢰도가 상승되는 7종류 중 Red, Brown, Green계열은 Table 1, 2에서 알 수 있듯이 변색되는 것을 감안하면 황산구리 처리시 일광견뢰도에 효과가 있는 염료는 Blue, Black계열이라고 할 수 있다.

다음에 황산구리/치오요소 처리법의 경우는 Yellow 24만 제외하고 9종류염료에 걸쳐서 무처리법에 비해 우수하고 색차값에 있어서 황산구리 처리법 보다 더 우수한 것을 알 수 있다. 이 황산구리/치오요소 처리가 일광견뢰도에 뛰어난 효과를 발휘하는 원인으로 첫째는 염료와 결합된 $Cu_2(Tu)_6$ 의 착체가 염료분자상에서 얇은 피막을 형성하여

자외선에 대해 차단효과를 발휘하는 것으로 추론되는 것과 둘째는 小西²⁴⁾의 연구에 의하면 치오요소 성분 중 (H_2NCSNH_2) 의 S성분이 자외선에 대해 차단효과를 발휘한다고 보고한 바 있어 위의 Cu의 일광에 대한 제어작용과 종합하여 $Cu_2(Tu)_6$ 의 Cu와 S성분이 복합으로 자외선에 대해 강력한 제어작용을 하는 것으로 추론되는 것, 셋째는 $Cu_2(Tu)_6$ 의 착체가 염료보다 자외선에 더 빨리 산화를 받아서 결과적으로 염료의 퇴색을 막아준다는 추론등으로 그 원인을 찾을 수 있다.

윤²⁶⁾은 길이 전이 금속류(Cu, Cr, Zn, Ni)를 흡수하는 성질을 이용하여 직직물의 일광견뢰도 증진을 위해 황산구리/치오요소로 처리하여 보고한 바 있다. 따라서 황산구리/치오요소 처리로 인한 일광견뢰도 상승의 원인을 밝히기 위해 무처리건과 황산구리/치오요소 처리건의 황변지수값을 Fig. 4에 나타내었다(면은 구리를 흡수할 수 없으므로 황변지수를 구할 수 없다). 그림에서 알 수 있듯이 무처리건에 비해 황산구리/치오요소 처리건이 황변지수값이 상당히 높은 것을 알 수 있다. 따라서 $Cu_2(Tu)_6$ 의 착체가 Xenon Arc의 자외선을 염료보다 더 빨리 흡수하여 산화되므로써 결과적으로 염료의 산화를 막아준 것을 알 수가 있고 따라서 위의 세가지 추론 중 세번째가 그 원인이라고 분석된다.

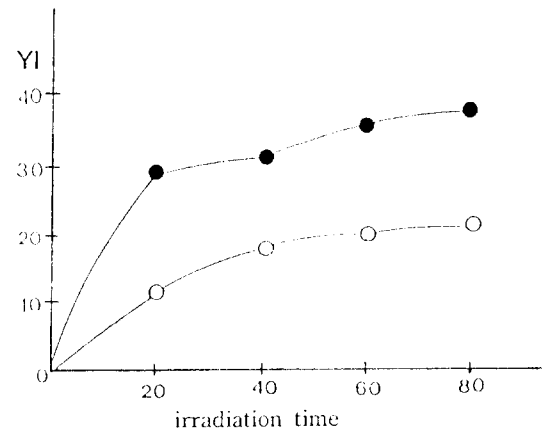


Fig. 4. Y.I.(yellowing index) by irradiation time in silk.

- (○) : untreated
- (●) : copper sulfate/thiourea-treated

이것은 日高²⁷⁾의 연구처럼 염료보다 퇴색을 받기

쉬운 약제가 존재하면 염료의 퇴색이 지연된다고 한 보고와 일치하며 실제로 그는 각종 직접염료나 형광증백제로써 면포를 염색하여 티오유산 soda 용액에서 건조시키면 일광견뢰도가 1~2급 상승된다고 보고하였다. 또한 색상면에서 Table 1, 2에서 알 수 있듯이 황산구리 처리면처럼 변색되는 경향이 없는 것을 감안하면 역시 일광견뢰도면에서도 우수한 후처리법이라고 생각된다.

3.4 마찰견뢰도 변화

Fig. 5는 무처리면, 황산구리 처리면 및 황산구리/치오요소 처리면의 습마찰견뢰도를 도시한 것이다. 마찰견뢰도에 작용하는 인자는 염료의 종류, 기질의 상태, 가공제 첨가 유무 등 여러인자가 있으나 일반적으로 직접염료, 나프톨염료가 마찰견뢰도가 나쁘며 같은 염료로 염색시 결정이 높은 소수성 섬유보다 친수성 섬유가 나쁘다. 혹은 염료가 간단하게 부착된 때, 과염색이 되었을때나 soap불량 등도 그 원인이 된다.

직접염료는 섬유와 약한 수소결합(결합에너지 2~10Kcal/mol)으로 결합되어 있으므로 외력에 의해 쉽게 염료가 이탈하여 마찰견뢰도가 좋지않다.

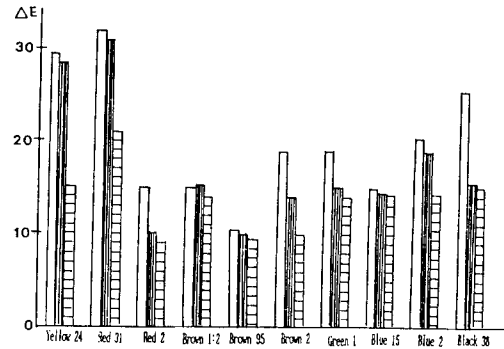


Fig. 5. ΔE by rubbing fastness(wet) in various direct dyes.

- (□) : untreated
- (■) : copper sulfate-treated
- (■) : copper sulfate/thiourea-treated

또한 면섬유는 물을 흡수하여 분자끼리의 수소결합이 절단되어 외력에 의해 변형을 받기 쉬우며 따라서 마찰견뢰도를 좋게 하려면 염료를 섬유내 부까지 침투시켜 표면에 부착된 염료를 적게하는 것이 좋으나 현재의 기술적 수단으로는 마찰견뢰도를 좋게하는 방법은 없는 실정이다. 다만 섬유

Table 4. Dye exaustion of copper-treated and copper sulfate/thiourea-treated cotton(unit : 1/10 mg/g)

Dyes	Untreated	Aftertreated	
		Copper sulfate	Copper sulfate/thiourea
C.I.Direct			
Yellow 24	18.2	14.0	12.4(31.9%)
Red 31	26.0	24.4	22.0(15.4%)
Red 2	37.6	36.0	34.0(9.6%)
Brown 1 : 2	32.0	27.6	26.0(18.8%)
Brown 95	3.6	2.4	2.4(33.3%)
Brown 2	28.4	27.0	26.2(7.0%)
Green 1	10.0	9.6	7.4(26.0%)
Blue 15	14.6	13.0	11.2(21.9%)
Blue 2	18.4	17.0	16.4(10.9%)
Black 38	27.2	21.6	21.0(22.8%)

() : Rate of decrease in dyeing exaustion of copper sulfate/thiourea treated cotton compared to untreated.

상에 film을 형성, 즉 전분, 알긴산 soda, P.V.A 등으로 처리하면 마찰견뢰도가 좋게 된다는 보고가 있다²⁹⁾.

Fig. 5에서 보듯이와 같이 부처리법에 비해서 처리면이 전염료에 걸쳐서 마찰견뢰도가 우수하고 3시료중 황산구리/치오요소 처리면이 가장 우수하다. 이 원인은 $Cu_2(Tu)_6$ 의 착체가 염료상에 얇은 피막으로 형성되어 염료가 외력에 의해 다른 물질로 이행되는 것을 막아준 결과라 여기지며 상세한 것은 검토중이다.

3.5 염착량과 강도의 변화

Table 4는 3시료의 염착량을 나타낸 것이다. 염료에 따라 다소 차이가 있으나 부처리 보다 황산구리/치오요소 처리가 평균 20% 저하한다. 그러나 이러한 염착량의 감소에도 불구하고 부처리보다 우수한 견뢰도를 보여주는 것은 황산구리/치오요소 처리가 강한 염료의 고착효과를 발휘한다는 것을 알 수 있다.

Table 5는 3시료의 강도값을 나타낸 것이다. 부처리면에 비해 황산구리/치오요소 처리가 평균 10% 정도 감소하였다.

Table 5. Tensile strength for copper sulfate-treated and copper sulfate/thiourea-treated cotton (unit : kg/inch)

Dyes	Untreated	Aftertreated	
		Copper sulfate	Copper sulfate/thiourea
C.I.Direct			
Yellow 24	19.7	20.5	16.8(14.8%)
Red 31	18.6	20.2	17.4(4.3%)
Red 2	20.5	19.3	17.9(14.1%)
Brown 1 : 2	18.3	17.9	16.7(8.7%)
Brown 95	19.0	18.9	18.2(4.2%)
Brown 2	18.2	17.6	16.7(8.2%)
Green 1	19.1	18.2	16.1(15.7%)
Blue 15	20.1	19.2	17.4(13.4%)
Blue 2	20.4	19.9	18.7(8.3%)
Black 38	19.2	18.4	17.4(9.4%)

() : Rate of decrease in tensile strength of copper sulfate/thiourea treated silk compared to untreated.

4. 결 론

직접염료로 염색된 면직물의 각종 견뢰도를 증진시키기위해 황산구리/치오요소로 처리한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 황산구리로 처리된 면섬유는 색상이 red shift 되는 때, 특히 밝은 색상인 red, yellow, brown의 경우는 현저하였다. 그러나 황산구리/치오요소로 처리하면 본래 염색물의 색상으로 되돌아 왔다.
2. 황산구리와 치오요소를 복합처리시킴에 따

라

- 1) 일광견뢰도는 yellow 24만 제외하고 9종류 전 염료에 걸쳐 부처리나 황산구리 처리보다 우수하였다.
- 2) 세탁견뢰도는 Brown 2, Red 31을 제외하고 부처리나 황산구리 처리보다 우수하였다.
- 3) 마찰견뢰도는 전염료에 걸쳐서 부처리나 황산구리 처리보다 우수하였다.
3. 염착량은 20% 정도 감소되었다.
4. 강신도는 평균 10% 감소되었다.

참 고 문 헌

1. 김 공주, 이 정분, 염색화학, **234**, 형성출판사 (1962).
2. 日高佐吉, 纖維加工(日), **27**, 277 (1975).
3. 失留智津子, 小川和彦, 纖維學會誌(日), **29**, 556 (1973).
4. 南後守, 片山明, 纖維學會誌(日), **30**, 387 (1974).
5. 片山明, 南後守, 纖維學會誌(日), **34**, 46 (1978).
6. 윤 남식, 임 용진, 이 동수, 이 인진, 한국염색가공학회지, **2**, 37 (1990).
7. D. J Kilpa Rick and I. D Rattee, J. S. D. C, **93**, 424 (1977).
8. P Rex Bready, J. S. D. C, **92**, 56 (1976).
9. K. L Ctarnner, J. S. D. C, **90**, 331 (1974).
10. 清水慶昭, 木林光雄, 纖維學會誌(日), **54**, 143 (1985).
11. J. Cegarra, J. cacen M caro and M pepio, J. S. D. C, **104**, 273 (1988).
12. J. M Leaver, Text Res J, **48**, 610 (1978).
13. L. CT Cruen and AS Imglis, Text Res J, **38**, 509 (1968).
14. 小西行雄, 纖維學會誌(日), **1**, 260 (1944).
15. 化學大辭典(日), 東京化學同人, 1400 (1989).
16. 윤 정임, 김 경환, 한국염색가공학회지, **5**, 119 (1993).
17. * 木英夫, 石坂弘子, 佐藤莊助, 日*雜(日), **42**, 400 (1973).
18. 日高佐吉, 纖維加工(日), **27**, 214 (1975).
19. R. I. C Michie and S M Neal, J. Text Inst, **55**, 219 (1964).
20. C. M Giles, R. B Maray, T. R. J, **33**, 537 (1963).
21. C. M. Giles, J. S. D. C, **73**, 127 (1957).
22. 日高佐吉, 纖維加工(日), **15**, 12 (1963).
23. 日高佐吉, 纖維加工(日), **27**, 345 (1975).