

아민기를 도입한 면직물의 염색성에 관한 연구

최 연 주·유 효 선

서울대학교 가정대학 의류학과

A Study on the Dyeability of the Aminized Cotton Fabrics

Yeon Joo Choi · Hyo Seon Ryu

Dept. of Clothing and Textiles, Seoul National University

(1994. 9. 12 접수)

Abstract

Cotton fabric was treated with acrylonitrile in t-butyl alcohol and then aminated by reduction of the resultant cyanoethyl cellulose with LiAlH₄, under various temperatures and times. Aminated cotton fabric was dyed with acid and reactive dye. Dyeability as to temperatures, pH, and color fastness were compared to the amine group content of treated cotton fabrics.

The results of this study were as follow:

1. D.S of cyanoethyl cellulose has been increased by increasing treating temperatures and times. Maximum D.S of cyanoethyl cellulose was 1.45. By SEM and the tensile strength, the damage of the treated cotton was not observed.
2. Since aminated cotton has greater affinity on acid dye than untreated cotton, dyeability increased with the increase of amino group content, and the lower pH, 60°C.
3. Since amino group in aminated cotton changes surface charge of cotton, dyeability for reactive dye increased by increasing the amino group content. Optimum dyeability was obtained at pH 5-7, 40°C. And dyeability of the amine treated cotton increased with the NaCl conc.
4. Color fastness to washing & light of the amine treated cotton was very low except for the wash fastness of the reactive dye.

I. 서 론

면직물의 염색을 위해 최근에는 반응성 염료의 사용이 증가되고 있다. 반응성 염료는 밝고 선명한 색으로서 염색이 가능하고, 면직물의 하이드록실기와 반응하여 공유결합을 형성하므로, 고착정도가 견고하고 습윤

결퇴도가 우수한 장점이 있다^{1~4)}. 그러나, 면직물과 음이온성 염료-반응성, 산성염료-는 수용액상에서 모두 응전하를 띠게 되어 상호간 반발력에 의해 염색성이 저하된다. 그러므로, 음이온 염료와 면직물사이의 반발력을 최소화하는 연구가 계속되어 왔다. 여기에는 염색 공정중에 다양한 전해질을 첨가하여 반발력을 감소시키거나, 면직물에 양이온기를 도입하여 면직물의

표면전하를 바꾸는 방법이 있다. 그러나, 반응성 염료로 면직물을 염색하는 경우, 다양한 전해질을 첨가하면 염색 후 수세시간이 오래 걸리고, 얼룩이 생기며 흡착된 염료가 떨어질 가능성이 증대된다^{3,5-7)}. 이밖에 면혼방직물을 염색할 경우, 두 섬유사이의 최적 pH 차이로 인하여 일욕염색이 힘들어 염색공정이 까다롭게 되는 문제점이 발생한다. 이를 보완하기 위해 면직물에 양이온기를 도입하여 직물에 대한 반응성 염료의 반응을 증진시키고자 하는 공정이 많이 개발되었다^{8,9)}. 면직물을 양이온화하기 위해 전처리제를 사용하면 염색성은 향상되나^{9,7,10)}, 높은 온도와 강alkali의 조건에서 처리하므로 면직물이 많이 손상된다. 이외에 면직물에 아민기를 도입하기 위해 acrylonitrile, dichloro-s-triazine 유도체, acrolein 등을 이용하여 면직물을 개질시키면 산성 염료와 반응성 염료의 염색성이 향상되었음을 고찰한 연구도 있다^{11,18)}.

본 연구에서는 면직물에 아민기를 도입할 때, 직물이 손상되지 않도록 하여 시아노에틸 셀룰로오스를 제조하고 이를 환원하여 아미노프로필 셀룰로오스를 제조하였다. 아민기를 도입한 면직물의 염색성을 살펴보기 위해 온도, pH에 따른 염색성과 수세, 일광견뢰도를 측정하였다. 주사형 전자 현미경으로 직물의 표면 형태를 관찰하고 인장강도를 측정하여, 처리후 면직물의 상해정도를 고찰하고, 유연도를 측정하여 비교 검토하였다.

II. 실험

1. 시험포 및 시약

1) 시험포

한국 의류 시험 검사소에서 제작한 섬유류 제품의 염색 견뢰도 시험용 면 첨부배포를 10% Na₂CO₃ 수용액으로 액비(w/v) 1:50에서 2시간 끓여 정련한 후

Table. 1 Characteristics of fabric

Material	cotton 100%
Weave	plain
Yarn Number(Ne)	36×36
Fabric count(ends×picks/5cm)	148×133
Thickness(mm)	0.299

사용하였으며, 그 특성은 Table 1과 같다.

2) 시약 및 염료

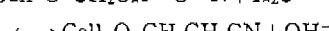
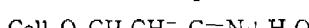
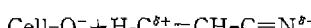
시약은 1급이상을 사용하였고 반응성 염료는 dichlorotriazine type의 Procion MX-G. 산성 염료는 균염성의 Irganol Red Bis를 제제하여 사용하였다^{17,18)}.

2. 실험방법

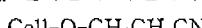
1) 면직물의 아민기 도입

면직물을 2% NaOH 수용액에서 1시간 침지하여 팽윤시킨 뒤, 용매를 t-butyl alcohol로 한 15% 아크릴로니트릴 용액에서 온도는 25, 40, 60°C, 시간은 1시간과 2시간으로 변화시켜 액비 1:30에서 반응시킨 뒤 반응의 종결을 위해 5% CH₃COOH수용액에 처리하여 전조시키고^{19,20)}, LiAlH₄를 치환한 니트릴 물수에 대해 1:2의 양으로 0°C에서 diethylether(액비 1:25)용액에서 환류냉각시키면서 환원시켰다. 치환도는 micro Kjeldahl법에 의해²¹⁾, 환원시료의 아민기 양은 역적정 방법에 의해 정량하였다²²⁾.

다음은 면직물에 아민기를 도입하기 위한 전처리로 생성되는 시아노에틸 셀룰로오스의 반응기구이다²⁰⁾.



생성된 시아노에틸 셀룰로오스를 LiAlH₄로 환원하면 면직물에 아민기가 도입된다.



2) 염색 및 염색성의 평가

산성염료 C.I. Acid Red 168과 반응성 염료 C.I. Reactive Blue 163을 사용하여 액비 1:20에서 미처리면과 처리면을 pH별, 온도별로 염색하였다. 반응성 염료의 경우, NaCl농도를 달리하여 염색하였다. 염색 전·후의 흡광도를 UV-spectrophotometer(Shimadzu model UV-240)로 측정하여 염착량과 흡착량을 계산하였다. 염색견뢰도 측정을 위해 KS K 0430과 0700에 의해 세탁견뢰도(Laundermeter), 일광견뢰도(Carbonmeter)를 측정하였다.

3) 직물의 물리적 성질의 평가

인장강도는 KS K 0520에 명시된 레블드스트립법으로 경사방향의 강도를 Instron(Universal testing instrument, table model 1130)을 이용하여 측정하였고, 유연도는 Clark Softness Tester를 사용하여 Clark법에 의해 측정하였으며, 주사형 전자 현미경(Hitachi, s-520)을 이용하여 미처리면과 처리면의 표면형태를 관찰한 결과는 Fig.1과 같다.

III. 결과 및 고찰

1. 면직물의 아민기 도입에 따른 물리적 성질

면직물에 아민기를 도입하기 위한 전처리로, 면직물에 시아노기를 도입한 시아노에틸 셀룰로오스를 제조할 때, 처리시간과 처리온도에 따른 질소함량과 치환도의 변화는 Table 2에 나타나 있다. 질소함량과 치환도의 변화는 Table 2에 나타나 있다. 질소함량과 치환도의 변화는 Table 2에 나타나 있다.

환도는 처리시간과 처리온도가 증가함에 따라 점차 증가하였으며, 특히, 처리온도에 따라서 그 증가율이 더 크게 나타났다.

Table 2. Degree of Substitution of Cyanoethyl cellulose under various treating temperatures & times

시아노에틸셀룰로오스		질소함량(%)	치환도(D.S)
처리온도(°C)	처리시간(hr)		
25	1	2.77	0.36
	2	4.96	0.70
40	1	5.69	0.84
	2	6.91	1.08
60	1	7.86	1.29
	2	8.52	1.45



(a) Untreated

(b) D.S 0.17 APC



(c) D.S 0.26 APC

(d) D.S 0.35 APC

Fig. 1. Scanning electron micrographs of treated cottons under various aminization yields($\times 500$)

Table 3. Strength retention, moisture regain & softness of treated cottons under various aminization yields

Fabrics	Tensile Strength		Moisture regain(%)	Softness (mm)
	average(Kg)	Strength retention(%)		
untreated	25.93	100	8.03	48.5
D.S 0.09 APC	25.43	98.08	7.70	49.1
D.S 0.17 APC	24.99	96.40	7.01	49.6
D.S 0.20 APC	24.74	95.40	7.86	49.4
D.S 0.26 APC	24.61	94.90	7.37	49.6
D.S 0.31 APC	24.54	94.60	6.89	50.8
D.S 0.35 APC	24.45	94.30	6.97	50.9

Table 3은 아민기 도입에 따른 면직물의 인장강도, 수분율, 유연도 변화를 측정한 것으로 아민함량이 증가함에 따라 점차 모두 감소하는 경향을 나타내지만, 유의한 차이는 나타나지 않는다. 아민함량에 따른 면직물의 표면형태를 살펴본 Fig. 1에서도 같은 경향을 나타낸다. 이로써 아민처리에 의해 면직물은 거의 손상되지 않음을 알 수 있다.

2. 아민기를 도입한 면직물의 염색성

1) 산성염료에 의한 염색성

산성염료는 면직물에 대해 친화력이 없어 염색이 거

의 불가능하지만, 아민기가 도입되면 면직물은 조염결합에 의해 산성염료의 염색이 가능할 것이라고 생각된다.

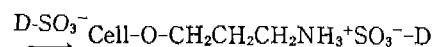
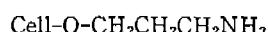


Fig. 2는 염료농도 3.0% (o.w.f), 온도 60°C에서 pH에 따른 염착량 변화이다. 도입된 아민기의 함량이 많을수록 염착량은 증가하고, pH증가에 따라서는 염

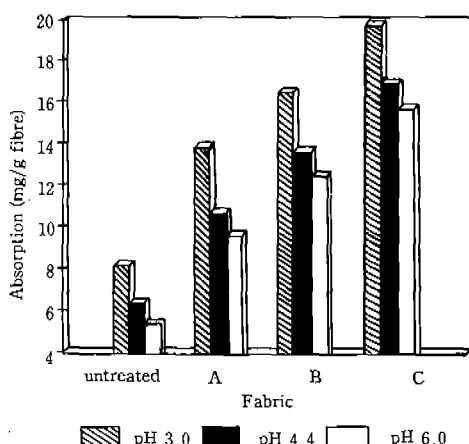


Fig. 2. Influence of dyeing pH value on the dye absorption of aminopropyl celluloses dyed with acid dye at 60°C

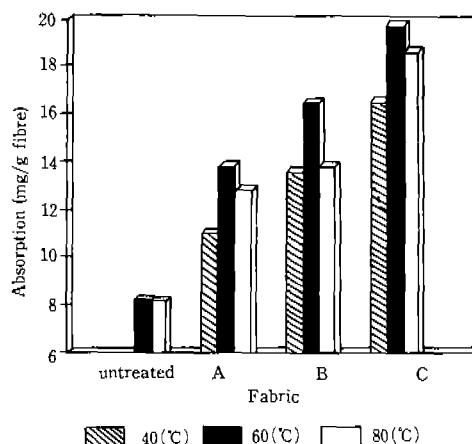


Fig. 3. Influence of temperature on the dye absorption of treated cottons dyed with acid dye at pH 3.0

료와의 친화력이 감소되어 염착량은 점차 감소한다. 흡착량에서도 동일한 결과를 보인다. Fig.3은 염착량이 가장 높은 pH 3.0에서 온도에 따른 염착량을 살펴본 것이다. 염착량은 온도에 따라서 $60 > 80 > 40^{\circ}\text{C}$ 순으로 높게 나타난다.

2) 반응성 염료에 의한 염색성²³⁾

면직물에 아민기를 도입하면 직물의 표면전하가 부분적으로 양전하로 바뀌어 반응성 염료와의 반발력이

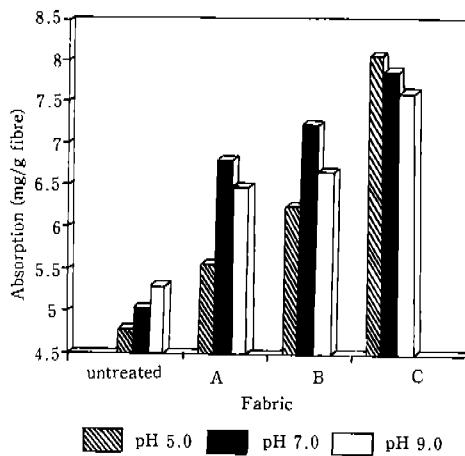


Fig. 4. Influence of pH value on the dye absorption of treated cottons dyed with reactive dye at 60°C

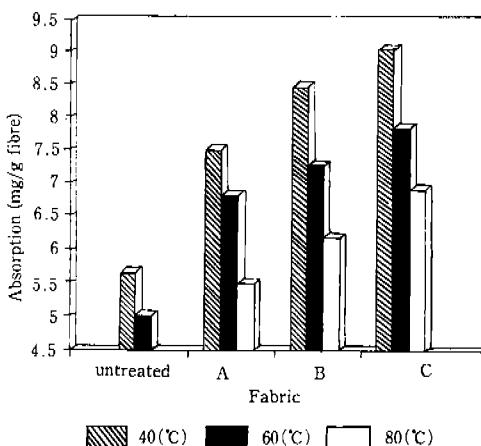


Fig. 5. Influence of temperature on the dye absorption of treated cottons dyed with reactive dye at pH 7.0

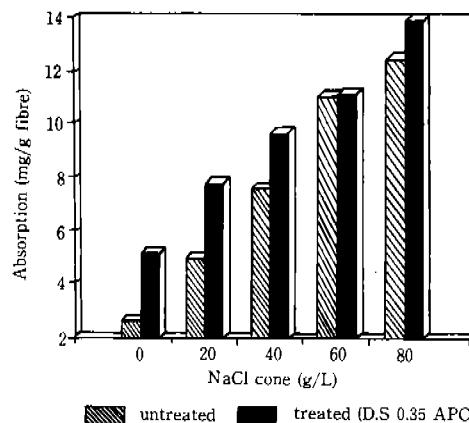


Fig. 6. Influence of NaCl concentration on the dye absorption of untreated & treated cotton fabrics dyed with reactive dye at 60°C

감소하므로 염료의 흡착이 증가되며, 치환된 아민기의 염기도에 의해 중성이하에서도 염색이 가능하리라고 생각된다.

Fig. 4는 염료농도 3.0%, 온도 60°C 에서 pH에 따른 염착량의 변화이다. 아민기를 도입한 면직물은 아민함량이 증가함에 따라 염착량은 점차 증가하고, 중성조건에서도 염착량이 높게 나타남을 알 수 있다. Fig. 5는 중성 조건인 pH 7.0에서 온도에 따른 염착량의 변화를 나타낸 것이다. 염착량은 온도가 증가함에 따라 점차 감소하는 경향을 나타낸다. 고착률에서도 동일한 결과를 보인다.

Fig. 6은 미처리 직물과 처리직물의 중성염 농도변화에 따른 염색성 변화이다. 중성염의 농도가 증가함에 따라 처리유무에 관계없이 모두 염색성이 증가하나, 아민화된 면직물의 경우, 소량의 중성염을 사용하여도 염색성이 향상된다.

3) 염색 견뢰도

반응성 염료로 염색한 경우, 직물의 처리유무에 관계없이 세탁 견뢰도는 4-5로 우수하나, 일광 견뢰도는 2-3 정도로 나쁘다. 산성 염료인 경우에는 세탁, 일광 견뢰도가 모두 나빠서 면직물에 아민기를 도입하여도 견뢰도가 향상되지는 않음을 알 수 있다.

IV. 결 론

면직물과 염료와의 반발력을 감소시키고, 친화력을 증가시킬 수 있도록 면직물에 아민기를 도입한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 면직물에 아민기를 도입해도 면직물은 거의 손상되지 않았다.
2. 처리 직물을 산성염료로 염색한 경우, 도입된 아민기와의 조밀결합에 의해 염색성이 향상되었으며, 염착량과 흡착량은 모두 pH 3.0, 60°C에서 높게 나타났다.
3. 처리 직물을 반응성 염료로 염색한 경우, 도입된 아민기의 염기도에 의해 중성이하에서의 염색과 저온 염색이 가능하였고, 소량의 중성염을 사용해도 염색성이 향상되었다. 이는 아민함량이 많을수록 더욱 증가하였다.
4. 면직물에 아민기를 도입하여도 염색 결회도에는 아무 영향을 미치지 않았다.

참 고 문 헌

- 1) Giles C.H, "Dye-Fibre bonds & Their Investigation", & Ingamells W.C, "The Influence of Fiber Structure on Dyeing" in *The Theory of Coloration of Textiles*, 2nd, The Society of Coloration & Colorists, Alan Johnson(ed), pp.97-254(1989)
- 2) Aspland J.R, Chapter 5: Reactive Dyes & Their Application, *Text. Chem. & Color.*, 24(5), pp.31-36 (1992)
- 3) Turner G.R(ed), Dyes and Dyeing Procedures for Cotton and Cotton Blends, *Text. Chem. & Color.*, 16 (8), pp.41-43(1984)
- 4) Houser N, Selecting Dyes for Cellulosics, *Am. Dyestuff & Report.*, 79(9), pp.66-75, 95(1990)
- 5) Abeta S, Yoshida T & Imada K, Problems & Progress in Reactive Dyes. *Am. Dyestuff & Report.*, 7(9), pp.26-31, 49(1984)
- 6) Lewis D.M & Lei X.P, New Methods for Improving the Dyeability of Cellulose Fibres with Reactive Dyes, *J. Soc. Dyer.*, 107(3), pp.102-109(1991)
- 7) Lewis D.M. & Lei X.P, Improved Cellulose Dyeability by Chemical Modification of the Fiber, *Text. Chem. & Color.*, 21(1989) 23
- 8) Rupin M, Dyeing with Direct and Reactive Dyes, *Text. Chem. & Color.*, 8(1976) 139.
- 9) Evans G.E, Shore J & Steaf C.V, Dyeing Behavior of Cotton after Pretreatment with Reactive Quaternary Compounds. *J. Soc. Dyer. & Color.*, 100(10), pp. 304-319(1984)
- 10) Berkinshaw S.M, Lewis D.M & Lie X.P, Modification of Cotton to Improve its Dyeability Part 1 -Pretreating Cotton with Reactive Polyamide-Epichlorohydrin resin, *J. Soc. Dyer. & Color.*, 105 (11), pp.391-398(1989)
- 11) 조현태, 이재덕, 조재준, 김노수, 셀룰로오스의 캐터온화와 그 응용(I), *한국섬유공학회지*, 25(6), pp. 51-57(1988)
- 12) 조현태, 이재덕, 조재준, 김노수, 셀룰로오스의 캐터온화와 그 응용(II), *한국섬유공학회지*, 25(7), pp. 16-23(1988)
- 13) 조현태, 이재덕 등, 셀룰로오스의 캐터온화와 그 응용(III), *한국섬유공학회지*, 26(7), pp.36-42(1989)
- 14) 조현태, 조재준, 이용호, 김노수, 셀룰로오스의 캐터온화와 그 응용(IV), *한국섬유공학회지*, 26(7), pp. 43-52(1989)
- 15) 조현태, 이재덕, 조재준, 아미노프로필 셀룰로오스의 염색성 및 응용성, *한국섬유공학회지*, 28(8), pp. 70-77(1991)
- 16) 조현태, 이재덕, 조재준, 방향족 1급 아민화 셀룰로오스의 염색성 및 응용성, *한국섬유공학회지*, 28(8), pp.53-60(1991)
- 17) Kiss E, Urea in Reactive Dyeing, *Text. Res. J.* 39(8), pp.734-741(1969)
- 18) 失部 章彦, “家庭學 實驗 シリーズ/6”, 폐복정리학, 염색화학 실험, 158(1977)
- 19) Grant J.N, Greathouse L.H, Reid J.D & Weaver J. W, A Progress Report on Cyanoethylated Cotton, *Text. Res. J.*, 25(1), pp.76-83(1955)
- 20) Daul G.C, Reinhardt R.M & Reid J.D, The Preparation of Partially Cyanoethylated Cotton with Acrylonitrile, *Text. Res. J.*, 25(3), pp.246-253(1955)
- 21) 辛孝善, 식품 분석(이론과 실험), 신광, pp.83-87 (1982)
- 22) Daly W.H & Munir A, Aminopropyl Cellulose, Synthesis & Derivatization, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. ed* (22), p.975(1984)
- 23) 김공주, 이정민, 반응성 염료에 의한 견 fibroin의 염색 특성에 관한 연구, *한국섬유공학회지*, 17(2), pp.22-37(1980)