

## 캐티온염료를 이용한 Silk/Cationic Dyeable Polyester 혼합사의 염색거동

최종문\* · 권해용 · 박영환

\*동국합섬(주) 연구소, 서울대학교 농업생명과학대학

### Dyeing Behavior of Silk/CDP Mixed Filament with a Cationic Dye

Jong Mun Choe\*, Hae Yong Kweon and Young Hwan Park

\*Tong-kook Synthetic Fibers Co., Seoul, Korea

College of Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Suwon, Korea

#### Abstract

Dyeing behavior of Silk/Cationic dyeable polyester(CDP) mixed filament was investigated by using a cationic dye. The effects of pH, temperature and additives such as carrier, levelling agent and salt were examined for each silk and CDP component of mixed filament in order to find out the optimum dyeing condition. Based on these results, the dyeing behavior was investigated for Silk/CDP mixed filaments concerning various dyeing parameters. The dye adsorption was significantly changed on the dyeing temperature, carrier addition and pH of the dyebath. Specially, the dye migration phenomena were observed for a mixed filament, showing that the dyes initially adsorbed on the surface of silk fiber migrate to the CDP component during a dyeing process. The dyeing of Silk/CDP mixed filaments accompanied by dye migration and as a result, dye adsorption can be developed only for a CDP component. Therefore, the control of dyeing temperature is most important for a Silk/CDP mixed filament, in order that both silk and CDP component are able to be dyed by a cationic dye simultaneously in one bath/one dye system.

Key words : Dyeing behavior, silk, cationic dyeable polyester(CDP), cationic dye, dye migration.

#### 緒 論

견섬유는 옛부터 광택, 촉감, 탄력성 및 보온 흡수성이 뛰어나서 섬유소재로서 널리 이용되어 왔으나 내구성, 내세탁성, 내마찰성 등 실용성능이 다소 떨어지는 단점을 가지고 있다. 이에 반하여 합성섬유는 견섬유와는 반대로 실용성능은 상당히 우수하지만 보온성, 흡수성 등 기능적이고 감성적인 면이 좋지 못하여 단점으로 지적되고 있다. 이런 단점을 상호 보완하는 방법으로 견섬유와 합성섬유간의 복합사 및 복합직물에 대한 연구(高林 1987; 宋 등 1977; 宋·李 1982)가 많이 진행되어 왔으며 복합사 및 복합직물의

개발에 따라 이들의 염색방법에 대한 연구(박 등 1991; 安田 1990; 加藤 등 1987; 加藤과 安田 1988)도 이루어지고 있다. 그러나 이런 혼방직물의 염색은 서로 다른 성격의 섬유를 재료로 사용하며 또한 두 가지 이상의 염료를 사용함으로써 염색공정이 상당히 까다로운 것으로 알려져 있다. 김 등(1993a, 1993b)에 의하면 Silk/PET 염색에 있어서는 견섬유에 대한 분산염료의 오염에 따른 문제와 PET의 염색조건이 너무 가혹하기 때문에 견섬유에 손상을 초래하는 등 여러가지 문제점이 많은 것으로 보고되어 있다.

따라서 본 논문에서는 상기와 같은 염색의 단점을 보완하고 동일한 1가지 염료로 염색을 행하기 위하여

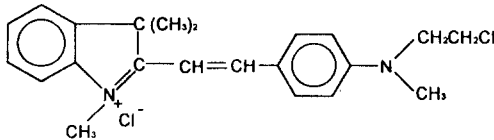
결과 Cationic Dyeable Polyester(CDP)를 사용하여 제조한 복합사를 두 구성섬유에 모두 염착이 가능한 캐티온(cationic dye)을 사용하여 일염색을 실시하고 pH, 염색온도, 염색조제 등 염색조건에 따른 염착거동을 고찰하였다.

**材料 및 方法**

**1. 실험재료**

본 실험에 사용한 견사(21D 2합사), CDP filament (75D 단사, 동양나이론) 및 이들의 혼합사(무게비 1:1)는 일반적인 견정련법에 따라 비누정련을 실시하여 염색 피염체로 이용하였다. 염색에 사용한 염료는 C.I. Basic Red 13(Rifa Industrial Co., LTD.)으로  $\lambda_{max} = 533.8 \text{ nm}$ 인 캐티온염료이다. 염료의 구조식은 아래와 같으며 시판 염료를 끓는 에탄올(약 8~10 vol.)에 녹였다가 재결정화하는 방법으로 4회 이상 반복하여 순수한 염료가 제조되었음을 UV/VIS spectrophotometer(UV-2201, Shimadzu사)를 사용하여 확인한 후 염료로 이용하였다. 또한 염색조제에 있어서 carrier로 사용한 Levegal PEW(Bayer사) 및 균염/분산제로 사용한 Avolan IW(Bayer사)는 시판 시약을 그대로 사용하였다.

C.I. Basic Red 13



**2. 실험방법**

**2) 염색실험**

상업고온염색기(동양이화학사)를 사용하여 시료 0.1 g, 욕비 1:300으로 준비한 염욕에서 일정한 염색온도에서 염색하였으며 염색조건을 규명하기 위하여 염색온도, pH, 균염/분산제의 양을 변화시켰다.

**2) 혼합사의 염착량 계산**

Silk/CDP 혼합사의 전체 염착량은 잔액비색법에 의하여 측정하였으며 CDP component의 염착량은 전체염착량에서 silk component의 염착량을 빼서 계산하였다. 혼합사에서 silk component의 염착량을 계산하기 위하여 염색된 silk/CDP 혼방사를  $\text{ZnCl}_2$  9 M 용액으로 용해하여 견에 염색된 염료를 추출하여 측정하였다.

**3) 이염성 시험**

Silk/CDP 혼합사의 염색시 관찰된 염료의 이염현상(migration phenomena)을 확인하기 위하여 염색된 시료와 염색되지 않은 blank시료를 같은 욕에서 1시간 처리하여 염색되지 않은 시료로의 염료의 이동정도를 측정하였다.

**結果 및 考察**

**1. Silk 및 CDP섬유의 염색거동**

**1) 염욕의 pH에 따른 효과**

Ionic dyeing system에서는 염욕의 pH에 따라 염색거동이 많은 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 100 °C에서 염욕의 pH를 변화시켜가면서 silk 및 CDP섬유의 염료흡착량(염착량)을 조사한 결과는 Fig. 1과 같다. 견섬유의 경우 pH가 증가함에 따라 염착량이 현저하게 증가하는 경향을 보이고 있는 반면 CDP의 경우는 pH가 염착량에 미치는 효과가 거의 없는 것으로 나타났다.

Cationic dye의 염착기구는 염료양이온과 견섬유 중의 산성아미노산 측쇄의  $\text{COO}^-$  기간의 이온결합에 의한 것으로 생각된다. 따라서 견섬유의 등전점이 pH 3.8 정도이므로 pH 4 이상에서 견섬유는  $\ominus$  전하를 띠기 때문에 pH가 증가할수록 염착량이 증가하는 것으로 나타났으며 Dohmyo *et al.*(1991)의 보고와도 일치하는 결과를 나타냈다. 그러나 염계 pH(pH 6)

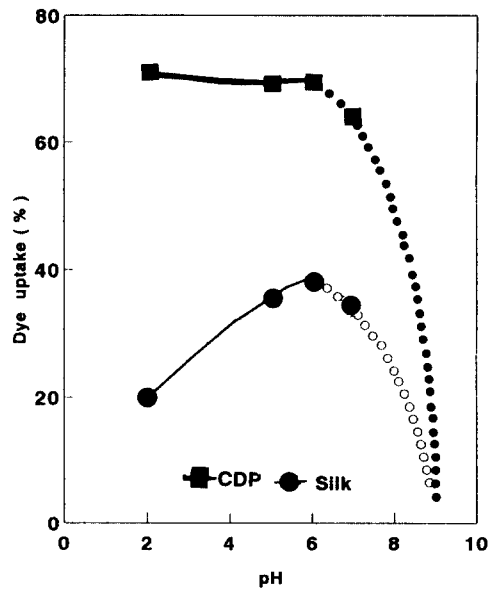


Fig. 1. Effect of pH on the dye adsorption for Silk and CDP fibers dyed with a cationic dye.

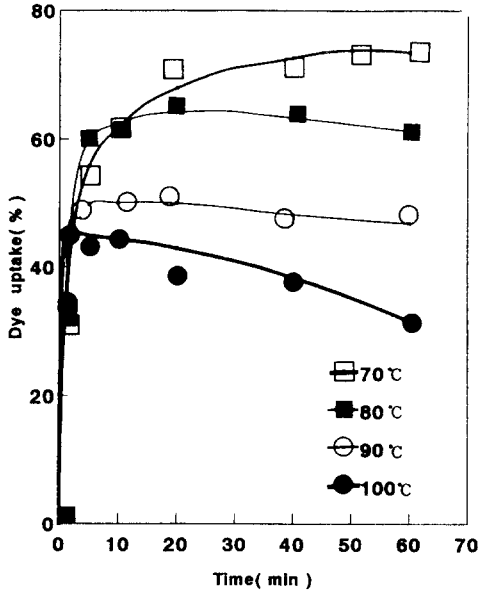


Fig. 2. Effect of dyeing temperature on the dye adsorption for Silk fibers dyed with a cationic dye.

이상에서는 오히려 염착량이 감소함을 나타냈는데 높은 pH 조건에서 염색의  $\text{OH}^-$  이온과 염료양이온이 complex를 생성할 뿐만 아니라 염료자체의 분해가 일어나기 때문으로 해석된다. CDP섬유의 경우 본 실험에 사용된 CDP는 sulfone산기를 도입하여 개질된 것이므로 분자쇄내의 sulfone산기가 염착좌석으로 작용하고 수용액상태에서  $-\text{SO}_3^-$  전하를 띄기 때문에 pH의 변화와는 무관하게 일정한 염착량을 갖는 것으로 나타났다. 이 경우에도 pH 6(임계 pH) 이상에서는 염착량이 감소하기 시작하였다.

## 2) 염색온도에 따른 효과

염색온도를 70~100°C 범위에서 변화시켰을 때의 견섬유와 CDP의 염착곡선을 각각 Fig. 2와 3에 나타내었다. 견섬유의 경우(Fig. 2) cationic dye의 흡착은 초기에 빠르게 진행되었으며 80°C 이상의 온도에서는 10분 이내에 염착평형에 도달하는 것으로 나타났다. 그러나 70°C에서 염색한 것은 초기 섬유표면에서의 염착속도가 다소 느린 것을 알 수 있었다. 일반적으로 염색온도가 염색거동에 미치는 효과는 염색온도가 높을수록 염착속도는 증가하나 최종 염착량은 감소하는 것으로 알려져 있다. 본 시험결과 초기 염착속도는 온도변화에 따라 차이가 크게 나타나지 않은 반면 최종 염착량은 온도가 높을수록 감소하는 경향을 나타냈다. 특히 높은 온도(100°C)에서는 시간이 지남에 따라 흡착된 염료가 염색으로 빠져나와 염착량이 감

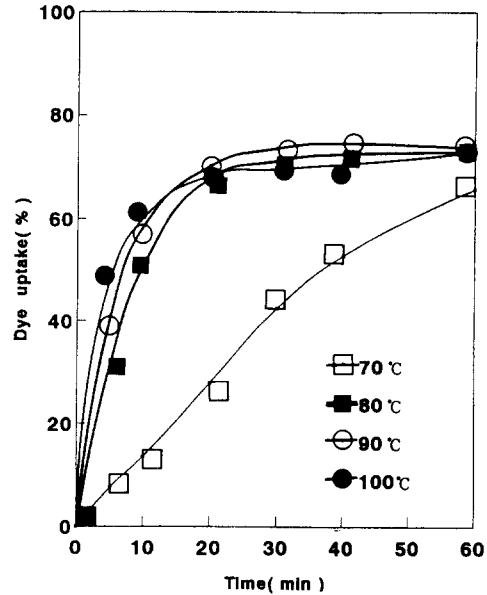


Fig. 3. Effect of dyeing temperature on the dye adsorption for CDP filaments dyed with a cationic dye.

소하는 경향을 나타냈다. 이것은 견섬유의 구조이완으로 인하여 염료의 탈착이 높은 온도에서 이루어짐을 의미한다.

한편 Fig. 3에서 보는 바와 같이 CDP의 경우 80°C 이상에서는 온도변화에 관계없이 염착이 빠르게 진행되며 거의 비슷한 염착거동을 나타낸 반면 70°C 온도에서는 염착이 매우 서서히 진행되어 60분후에도 계속적인 염착이 이루어졌다. 이것은 CDP의 유리전이온도가 72°C 부근이므로 이 온도 이하에서는 분자쇄의 segment운동이 제한되므로 염료흡착이 어려우나 시간이 지남에 따라 염착량이 증가하는 것은 carrier의 작용으로 인한 CDP섬유 구조이완의 결과라고 생각된다.

## 3) 조제 첨가의 효과

Carrier의 첨가 유무에 따른 염착곡선의 차이를 살펴본 결과(Fig. 4) 견섬유에는 carrier가 염착거동에 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 나타났으나 CDP의 경우 carrier를 사용하므로써 염착량의 증가가 현저하게 나타났다. 일반적으로 carrier는 염료보다 섬유의 비결정영역에 먼저 침투하여 섬유와 van der Waals 인력이나 수소결합 등의 상호작용으로 섬유내 분자쇄간의 결합력을 약화시키므로써 염색가능 온도를 낮게 할 뿐만 아니라 염색속도를 증가시키는 것으로 알려져 있다. 소수성 섬유인 합성섬유, 특히 PET섬유의 염색시 carrier의 사용은 필수적인 것으로 보통

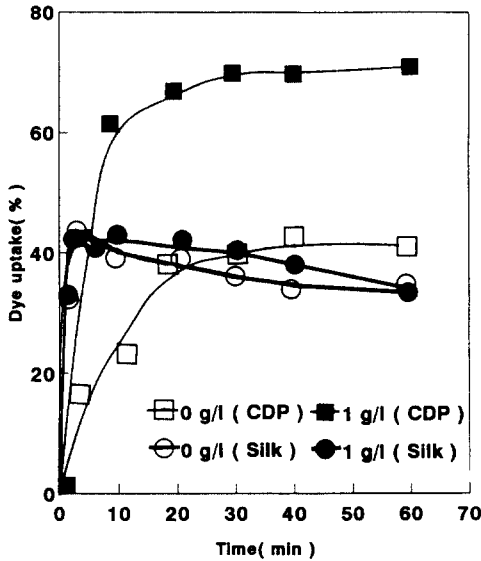


Fig. 4. Effect of carrier on the dye adsorption for Silk and CDP fibers dyed with a cationic dye.

100°C 부근에서 염색을 가능하게 하여 준다.

또한 균염/분산제의 농도는 염착속도와 최종염착량에는 별 영향이 없는 것으로 나타났으나 중성염(NaCl)의 농도를 증가시키면 초기 염착속도가 늦어지는 완염의 효과가 있었다.

## 2. Silk/CDP 혼합사의 염색거동

### 1) 온도의 효과

Fig. 5는 염색온도를 70, 80, 90°C로 변화시키면서 혼합사를 각각의 염욕에 염색하여 silk와 CDP component 염착량을 시간에 따라 나타낸 염착곡선이다. 염색온도가 증가할수록 CDP component에 흡착된 염착량의 증가가 두드러지게 나타났으며 한편 80°C 이상의 염색온도에서는 silk에 초기에 흡착된 염료가 섬유 내부로 확산되지 않고 탈착(desorption)되는 것과 동시에 CDP component에서의 염착량이 증가하고 있는 현상이 나타났다.

Cationic dye는 분자량이 적고 이온성을 띄므로 구조가 비교적 치밀하지 못한 silk component의 표면으로 초기에 빠르게 흡착되지만 시간이 지남에 따라 carrier에 의해 구조가 이완된 CDP의 염료흡착 능력이 증가됨에 따라 염욕의 평형이 깨어지게 된다. 이때 염료와의 결합력이 상대적으로 약한 silk component 내의 염료가 탈착되고 탈착된 염료가 CDP component의 염착좌석인  $-SO_3^-$ 기와 결합하게 되는 것으로 생각된다. 특히 온도가 높은 경우 두 component

모두 구조가 느슨하게 되므로 염료 이동현상은 더욱 두드러지는 것으로 나타났다. 따라서 캐티온염료를 사용하여 silk/CDP 혼합사를 염색할 경우 온도에 따라 염착량의 변화가 수반되므로 혼합사의 염색시 적절히 온도를 조절하는 것이 중요한 요인으로 작용할 것으로 사료된다.

### 2) 염욕의 pH에 따른 효과

Silk/CDP 혼합사의 pH변화에 따른 최종염착량의 변화를 살펴보면 Table 1과 같다. 앞의 Fig. 1에서 서술한 silk 및 CDP component 각각의 pH에 따른 염착거동의 결과를 고려하여 볼 때 혼합사의 경우 예측할 수 있는 바와 같이 pH 2와 3에서는 CDP component에만 염착이 이루어졌음을 알 수 있다. pH가 증가함에 따라 silk component에의 염착량이 증가하고 있다. 이러한 결과는 주로 pH에 따른 silk component의 charge 변화에 기인되는 것으로 생각된다. 즉 견섬유의 등전점이하에서는 염료와 섬유의  $\ominus$  charge간의 반발력에 의하여 염색이 될 여지가 없게 되고 등전점이상의 pH 조건하에서는 견섬유의 산성아미노산 측쇄나 말단 COOH기가 염착좌석으로 작용하기 때문인 것으로 생각된다.

Table 1. pH effect on the dye adsorption for Silk/CDP mixed filaments

pH	Dye adsorption (%)		
	Total	Silk component	CDP component
2	90	1	89
3	87	3	84
4	79	11	68
5	86	17	69

### 3) Carrier 첨가에 따른 효과

Carrier의 존재는 PET섬유와 같은 소수성 섬유의 염색에서는 필수적인 것으로 알려져 있으며 또한 앞서 Fig. 4에서 관찰한 바와 같이 CDP섬유의 염착량에 큰 영향이 있음을 확인하였으며 견섬유의 염색에서는 carrier가 염착거동에 큰 영향을 미치지 못하는 것으로 나타났다. Fig. 6은 혼합사의 염색에 있어서 carrier가 염착거동에 미치는 영향을 살펴본 결과이다. 앞서 carrier가 있는 경우(Fig. 5)와는 달리 carrier가 없을 경우에는 silk component에만 염색이 이루어짐을 알 수 있었다. 그러나 carrier가 존재하게 되면 CDP component에 염착이 이루어짐과 동시에 silk component에서 탈착이 수반되는 염색거동을 보였다. 이러한 원인은 carrier의 존재가 CDP섬유의 염착능

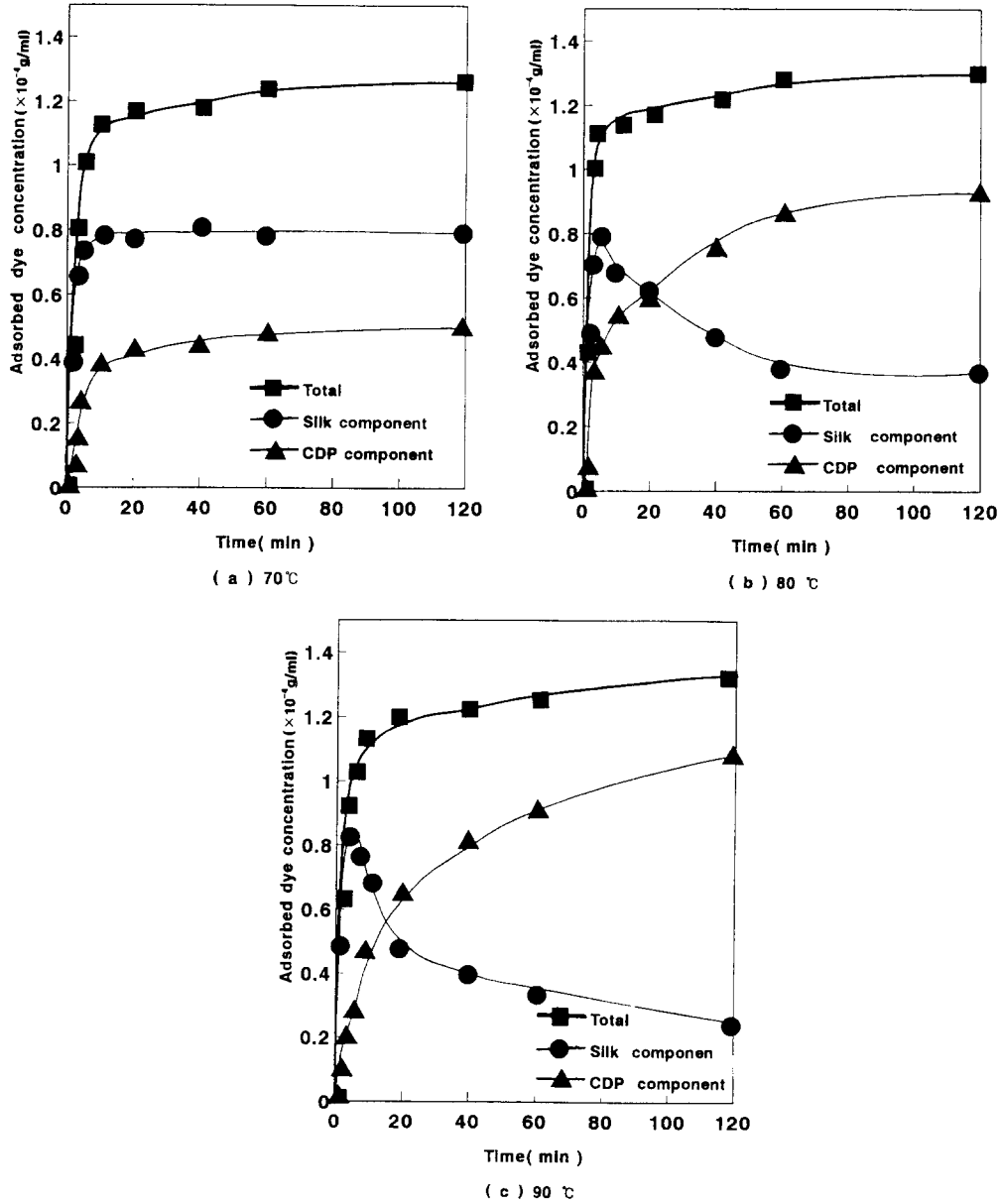


Fig. 5. Dye adsorption curves of Silk/CDP mixed filaments dyed with a carrier at various dyeing temperatures.

력을 향상시킨다는 것을 나타내는 것이라고 생각된다.

### 3. 염료의 이염현상 고찰

Silk/CDP 혼합사의 염색에서 초기에 silk component로 흡착된 염료가 carrier의 작용에 의하여 CDP filament가 구조이완됨에 따라 염착평형이 깨어지고

새로운 평형에 도달할 때까지 탈착과 흡착이 계속 진행된다. Fig. 7은 carrier가 포함된 염욕내에서 견섬유에만 60분간 먼저 염색한 후 같은 중량의 CDP filament를 염욕에 넣어 염료의 탈착과 흡착을 관찰한 것이다. 캐티온염료가 견섬유에 염착되어 염착평형에 도달한 이후에 CDP filament를 넣은 것인데 견섬유에서 염료가 빠르게 탈착되어 CDP component로 이

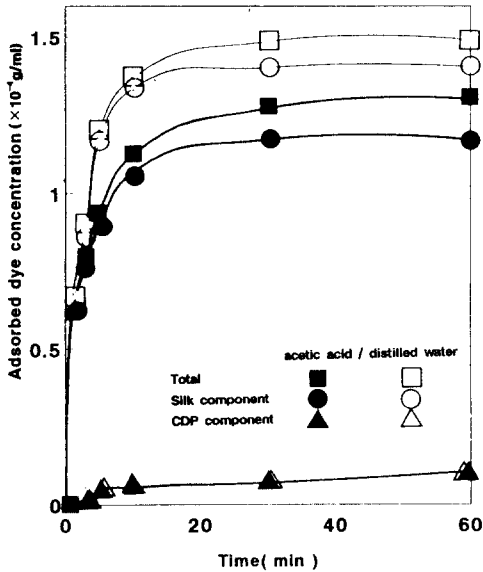


Fig. 6. Dye adsorption curves of Silk/CDP mixed filament dyed without a carrier: pH-controlled by acetic acid (pH 5.1) and distilled water(pH 6.7).

동되는 것을 나타낸다. 이러한 현상은 염료와 섬유 간의 결합력 및 염료 이동의 척도가 되는 친화력 등의 복합적인 작용으로 인하여 나타나는 것으로 생각된다.

염료 이동의 원인을 좀 더 자세히 관찰하기 위하여 migration 실험을 한 결과를 Table 2에 나타냈다. 염색된 견섬유가 들어있는 욕에 미염색 견섬유를 넣으면 carrier 첨가 유무에 관계없이 염료가 염색된 견섬유에서 탈착되어 동등한 염착량을 나타낼 때까지 미염색 견섬유로 이동하였다. 그러나 미염색 CDP를 넣을 경우에는 carrier가 있는 경우에는 거의 모든 염료가 견섬유에서 탈착하여 CDP로 이동하였음을 보여주고 있으나 carrier가 없는 경우에는 견섬유에서 염료의 탈착 및 migration이 일어나지 않았다. 즉 염료와 친화력이 있는 물질의 존재여부에 따라 염색 견섬유의 탈착이 유도됨을 나타낸다고 생각된다. 염색된 CDP인 경우에는 미염색 견섬유나 CDP를 넣어도 carrier의 유무와는 관계없이 염료의 탈착이 일어나지 않았다.

견섬유는 구조상 수용액 상태에서 이온을 띠고 있으며 비결정영역이 40~50%를 차지하고 있으므로 염료의 흡착이나 확산이 용이하고 친화력이 큰 것으로 알려져 있으며 또한 캐티온염료는 견섬유와 강하게 결합되어 있지 못하므로 견뢰도가 낮은 것으로 알려져 있다. Sone *et al.*(1985)에 의하면 견섬유에의 캐티온 염료의 염착은 van der Waals interaction과 hydro-

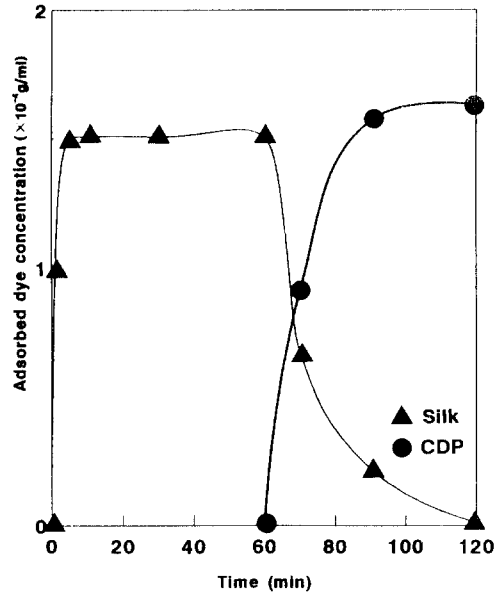


Fig. 7. Dye adsorption curve of Silk and CDP mixed filament dyed with 60 min interval.

Table 2. Results of dye migration test

Dyed sample	Blank sample	Use of carrier on test	Percentage of dyes migration(%)
Silk	Silk	Yes	50
		No	50
CDP	CDP	Yes	96
		No	0
CDP	Silk	Yes	0
		No	0
CDP	CDP	Yes	0
		No	0

phobic interaction이 작용하고 있다고 보고하고 있다. 게다가 염료 cation과 견섬유에 있는 산성아미노산 측쇄의 COO<sup>-</sup> 기간의 이온결합이 그리 강한 편이 아니며 또한 섬유 내부에서의 염료의 확산이 용이하다는 것은 염료의 탈착도 비교적 쉽게 일어날 수 있음을 나타낸다. 반면에 CDP인 경우에는 밀집된 구조와 배향성이 좋기 때문에 염료의 이동이 형태구조상 어렵고 carrier 첨가에 의해 염착된 염료와의 결합력도 클 것으로 생각된다. CDP섬유의 -SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온과 염료의 ⊕이온간에 비교적 강력한 정전기력이 작용하므로 일단 CDP filament 내부로 침투한 염료분자가 섬유의 밀집된 구조내에서 강한 결합력에 의하여 배열되어 있기 때문에 염료내로의 염료탈착이 일어나지

않는 것으로 사료된다.

### 摘 要

Silk/CDP 혼합사의 염색거동을 살펴보기 위하여 pH, 염색온도, 조제 등 염색조건을 변화시켜가면서 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 견섬유는 염욕의 pH가 증가함에 따라 임계 pH까지 염착량이 증가하는 경향을 나타냈으나 CDP 섬유는 pH에 따른 염착량의 변화가 거의 나타나지 않았다. 염색온도의 염착거동에 대한 영향은 염색온도가 증가하면 초기염착속도는 증가하는 반면 최종 염착량은 줄어드는 일반적인 경향을 나타내었다. 특히 CDP섬유의 경우 유리전이온도 이하에서는 염착속도가 상당히 느린 결과를 보였다.

2. Carrier를 사용하여 silk/CDP 혼합사를 염색하는 경우 염욕의 pH 및 염색온도에 따라 각 component에의 염료 흡착 및 탈착거동, 염착량 변화 등이 차이가 나는 것으로 나타났다. 또한 carrier가 없는 경우에는 CDP component에는 거의 염착이 이루어지지 않았다.

3. Silk/CDP 혼합사의 염색시에 나타나는 이염현상은 carrier의 존재하에서 CDP component의 구조이완에 따라 염착능력이 증대되고 염욕의 평형이 깨어지면서 silk component의 탈착과 동시에 친화력이 큰 CDP component 쪽으로 염료이동이 일어나는 것으로 나타났다.

### 引 用 文 獻

- 加藤弘 · 安田公三 · 山口雪雄 (1987) 絹/アクリル混の染色, 纖維加工, **40**: 51-58.
- 加藤弘 · 安田公三 (1988) 絹/66ナイロン混の染色, 纖維加工, **41**: 51-58.
- 김공주 · 광인준 · 박미라 · 전재홍 (1993a) 絹/합성섬유의 혼방품에 대한 일욕염색(II), 한국염색가공학회지, **5(2)**: 9-18.
- 김공주 · 광인준 · 윤경섭 · 김애순 (1993b) 絹/합성섬유의 혼방품에 대한 일욕염색(III), 한국염색가공학회지, **5(4)**: 67-78.
- 高林千辛 (1987) 細絲用新素材シルランの開発, 夏大教材 **40**: 25-44.
- Dohmyo, M., Y. Shimizu and M. Kimura (1991) Dyeing of Silk with a Basic Dye, J. Seric. Sci. Jpn., **60(3)**: 161-165.
- 박태현 · 송미경 · 김지주 · 김공주 (1991) 絹/polyester 혼방직물의 염색에 관한 연구, 한국염색가공학회지, **3(2)**: 16-24.
- 安田公三 (1990) 絹/カシミア複合素材の染色, 蠶絲昆蟲研究, **2**: 71-86.
- Sone, T., Y. Nakai, T. Yamazaki and S. Ooya (1985) Dyeing of Silk with Cationic Dyes, Sen-i Gakkaishi, **41(4)**: T164-172.
- 宋基彦 · 李龍雨 · 南重熙 · 崔然泓 · 金炳豪 · 趙元煥 (1977) 複合生絲 및 複合絹織物 開發에 關한 研究, 農試報告(家衛 蠶業) **19**: 55-59.
- 宋基彦 · 李龍雨 (1982) S/P 複合絲 및 複合絹織物 開發에 關한 研究(V), 農試報告(農機 農經 蠶業) **24**: 116-121.