

〈研究論文(學術)〉

綿織物の 乾式轉寫捺染에 關한 研究

황증호 · 이석영 · 조 환*

한국섬유기술진흥원
*영남대학교 섬유공학과
(1995년 6월 25일 접수)

Studies on the Transfer Printing of Cotton Fabrics

Chong Ho Hwang, Suk Young Lee, and Hwan Cho*

Korea Institute of Textile Technology, Taegu, Korea
**Dept. of Textile Eng., Yeungnam Univ., Gyongsan, Korea*
(Received June 25, 1995)

Abstract—Effects of glycol pretreatment conditions such as concentration and molecular weight of glycols and dye types of different constitutions on the degree of transfer were investigated when transfer printed onto the cotton fabric with disperse dyestuffs.

Obtained results are as follows ;

1. Although the degree of transfer increases linearly with temperature a time, above a certain critical point, they show decremental aspects for both of C.I. Disperse Orange 3 and C.I. Diperse Violet 1.
2. Degree of transfer increases with molecular weight of glycols, but PEG 200 which has a molecular weight 200 and boiling point of 300°C is more efficient than that of lower molecular weight.
3. Degree of transfer for the C.I. Disperse Orange 3 having constitution of azo benzene type is somewhat higher than that of C.I. Disperse Violet 1 of amino anthraquinone.

1. 서 론

최근 섬유의 소비패턴이 다양화, 개성화됨에 따라 이에 부응한 고부가가치, 차별화 상품의 개발을 위한 여러가지 새로운 기술들이 연구 개발되어 대체롭게 실용화되고 있다.

날염분야에 있어서, 전사날염은 gravure 인쇄방식으로 전사지에 인날 후 전사함으로 대단히 정교한 design의 표현이 가능하고, 다양한 색상과 design의 변화를 줄 수 있으며, 수세, 건조 등의 후처리 공정이 생략되기 때문에 염색폐수 등의 공해문제가 거의 없으며, 수요에 따른 소재대응이 단시간에 가능하고 編地와 같이 신축성이 큰 소재에도 날염이 가능하므로 그 관심이 점점 높아지고 있다¹⁾.

전사날염은 1959년 프랑스 Filatures Provost Masurel사의 기술개발부 연구원인 Du Plasse에 의해 특허가 출원되었고, 1966년, Ciba-Geigy사와 공동으로 Sublistatic SA사를 창설하여 poly(ethylene terephthalate)(이하 PET로 약함) 직물에 실용화 시켰다²⁾. 그 후, Ciba-Geigy사에서는 acryl 섬유에 염착된 cation 염료의 ion 결합을 일시적으로 중성화하여 생기는 遊離基를 이용한 昇華轉寫捺染 방법을 실용화시키는 등³⁾, glass 전이점이 분명한 합성섬유에 대한 전사날염법이 활발히 연구, 개발 되었으나, 최근에는 면, 견⁴⁾ 등의 천연섬유 및 그 혼방품에 대한 전사날염법들도 연구, 검토되고 있다.

면 및 PET/면 혼방품에 대한 전사날염의 경

우, PET 섬유는 180~200°C의 온도에서 용융, 기화한 분산염료가 피날염포의 표면에 흡착된 후 섬유의 내부에 확산하므로 염착이 가능하지만³⁾, 면섬유의 경우는 분산염료가 소수성이므로 친수성인 면섬유에 대하여 친화성이 낮아 염착이 곤란하다⁶⁾. 이에 대한 개선방법으로 불소화 sulfonyl기를 함유한 반응성분산염료와 같은 새로운 염료 개발에 의해 면과 PET 섬유를 동시에 염착시키는 방법⁷⁾과, 면섬유 樹指나 高沸點 膨潤劑 등을 화학적으로 처리하는 방법⁸⁻¹⁸⁾ 및 면섬유를 疏水化시키는 화학개질법¹⁹⁻²³⁾ 등이 연구, 개발된 바있다.

R. B. Chavan 등은 Polyalkylene glycol 유도체 수용액으로 면섬유를 처리하여 열전사시, glycol성분이 난용성인 분산염료를 가용화시키는 작용과, 면섬유를 팽윤시키는 작용을 이용하여 전사시키는 방법⁸⁻¹³⁾, 그리고 C. E. Vellin, R. B. Chavan 등은 N-methylol melamine계 수지와 polyalkylene glycol 유도체로 만든 혼합액으로 처리한 후, 전사시키는 방법¹⁴⁻¹⁸⁾에 대하여 연구한 방법들을 발표한바 있다.

면섬유를 화학적으로 개질하여 소수화시킨 후 전사하는 방법으로는, 무수초산과 촉매로서 과염소산을 사용하여 acetyl화 시키는 방법¹⁹⁾, 면섬유 중에 방향족 acyl기를 도입하는 방법²⁰⁾ 면섬유에 electron beam을 照射하여 styrene을 graft 공중합시키는 방법²¹⁾, acrylic acid로 공중합 시키는 방법²²⁾, vinyl monomer의 공중합에 의한 방법²³⁾ 등이 있으나, 이들 면섬유에 대한 화학적 개질방법들은 제품의 불균일성 및 경제성 등에 문제점이 있어 곤란하다¹¹⁾고 알려져 있다.

본 연구에서는 값싼 화학약제로 알려져 있는 면직물의 高沸點膨潤劑인 glycol류를 면포에 처리하고, 전사성이 양호한 분자량 230~340의 분산염료들²⁴⁾ 중 azo계인 C.I. Disperse Orangae 3와 anthraquinone계인 C.I. Disperse Violet 1 염료를 선정하여, 열전사시에 일어날 것으로 예상되는 glycol류의 작용 및 전사율에 미치는 영향을 대하여 연구, 검토하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

2.1.1 직 물

본 연구에 사용한 직물은 모소, 호발, 정면, 표백한 다음 20.6% NaOH로 Mercerrization한 경사 및 위사의 번수 40, 絲密度는 경사 90本/in, 위사 75本/in인 면직물(平織物)을 사용하였다.

2.1.2 염 료

Table 1에 나타난 시판염료를 정제하지 않고, 그대로 사용하였다.

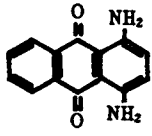

2.1.3 호 료

호료는 Carboxy Methyl Starch인 Solvitose C-5(Avebe Co.) 공업용을 그대로 사용하였다.

2.1.4 Glycol류

Glycol류는 Katayama chemical사제 1급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, 그 종류는 다음과 같다.

Table 1. Structural formulae and properties of dyestuffs

C.I. No. & Name	Manufactures	Structural Formula	M.W.	M.P.
61100	Cibacet		238	205~208°C
C.I. Disperse Violet 1	(Ciba Geigy)			
11005	Cellition			
C.I. Disperse Orange 3	Orange GR (BASF)		242	210~212°C

- Ethylene glycol (이하 E. G. 라 약함)
- Diethylene glycol (이하 D. E. G. 라 약함)
- Triethylene glycol (이하 T. E. G. 라 약함)
- Polyethylene glycol 200 (이하 PEG 200라 약함)
- Polyethylene glycol 400 (이하 PEG 400라 약함)
- Polyethylene glycol 600 (이하 PEG 600라 약함)

2. 1. 5 전사지

중량 250g/m²인 art paper(부림제지 Co.)를 사용하였다.

2. 2 실험방법

2. 2. 1 면직물의 glycol 처리

면직물의 glycol 처리는 각각의 glycol을 50g/l에서 300g/l까지 50g/l씩 추가하여 처리액을 만들고, pad mangle(Tsujii dyeing M/C, Model VPM-1)에서 pick up을 80%로 pad한 후 dry oven(Yasuda seiki Co., Model Dk-1M)에서 80°C±2°C로 5분간 건조하여 시험용 포지로 사용하였다.

2. 2. 2 날염호 제조

Carboxy Methyl Starch(7% o.w.p)를 냉수에 풀어 48시간 팽윤시켜 원호를 만들고, 다음과 같은 조성으로 색호를 만들었다.

Disperse dyes	2 part
Paste	70 part
H ₂ O	28 part
	100 part

2. 2. 3 전사지의 제조

Art paper에 시험용 자동스크린 날염기(Tsujii dyeing M/C., Model SP-300)로서, polyester紗로 만든 screen (mesh No. 100)을 사용하여 인날하였으며, 인날된 전사지는 dry oven (Fisher Co., Model 350)에서 40°C±2°C로 5분간 건조하였다.

2. 2. 4 열전사 날염

전사지와 시험용 포지를 Fig. 1과 같이 hot press m/c(Yasuda seiki Co.)로 압력을 150g/cm² 하고, 온도를 170°C에서 200°C까지 10°C씩 승온시켜 최적전사온도를 찾고, 시간을 20에서 80 sec. 까지 10 sec. 씩 변화시켜 최적전사시간을 찾아 그 조

건에서 전사날염하고, 이것을 전사날염시료로 하였다.

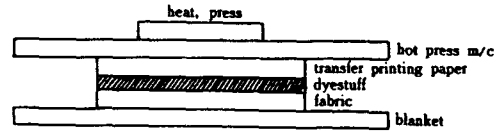


Fig. 1. Method of heat transfer printing.

2. 2. 5 전사율의 측정

전사지와 소정의 조건하에서 전사된 전사지 및 전사날염시료를 각각 N, N-Dimethyl formamide (DMF)용액 (용비 1 : 100)을 사용하여 전사지와 전사날염시료상의 염료를 추출하고 U.V. Spectrophotometer (Hitachi Co., Model 200-20)로서 흡광도를 측정한다. 미리 작성한 검량선에 의하여 전사율을 측정하였다. 표준용액 조제시 DMF 용액 중의 각 염료농도와 광학밀도사이에는 직선관계가 성립함을 확인하였다.

전사율은 전사지와 전사날염시료로부터 추출한 용액을 최대 흡수파장에서 흡광도를 측정하여 다음식으로 계산하였다.

$$D. T. (\%) = \frac{A_2}{A_1} \times 100$$

Where, D. T. : Dye transfer

A₁ ; Concentration of extracted solution from printed transfer printing paper.

A₂ ; Concentration of extracted solution from transfer printed cotton fabric.

3. 결과 및 고찰

3. 1 전사온도와 전사율

최적전사조건을 알아보기 위하여 PEG 600을 300 g/l의 농도로 처리한 면직물에 전사시간을 60 sec.로 일정하게 하고, 전사온도를 170°C에서 220°C씩 승온시켜 가며 전사시켜고 그 상관관계를 Fig. 2에

나타내었다.

Fig. 2에서 보면 D. I. Disperse Orange 3와 C. I. Disperse Violet 1 두 염료 모두 같은 경향으로서, 200°C까지는 전사온도가 상승함에 따라 전사율이 증가하고 있음을 알 수 있다. 이는 전사온도가 상승하면 분산염료가 전사지로부터 승화되어 면직물로 이동하게 되고, 면직물에 처리한 PEG 600에 의해 팽윤된 면섬유의 비결정 영역으로 확산되기 때문에 전사율이 높아진다고 생각된다.

그러나 200°C이상의 고온이 되면, Fig. 2에서 보는 바와 같이 전사온도가 상승할수록 전사율이 오히려 약간 감소하는 경향을 나타내고 있다.

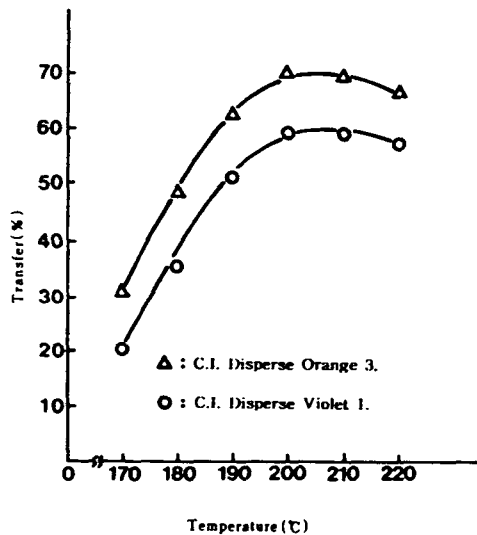


Fig. 2. Effects of temperature on dye transfer treated with PEG 600, 300 g/l for 60 sec.

이는 Table 1에 나타낸 염료의 융점과도 관계가 있다고 생각할 수 있다. 즉, 염료의 융점이 C. I. Disperse Orange 3은 210~212°C이고, C. I. Disperse Violet 1은 205~208°C로 융점 이상일 경우, PET에 thermosol 염색시 분산염료가 열에 의해 승화되어 기화한 후 PET의 비결정영역에 확산되어 고착되지만, 승화하기 쉬운 염료의 경우 일단 고착된 염료가 PET 표면에 있는 염료증기 계면층에 농도변화에 의해 역확산 되는 것처럼²⁵⁾, 온도가 상

승하면서 승화된 염료가 PEG 600에 의해 가용화되어 면섬유의 비결정영역에 확산되어 일단 고착되지만, 사용한 염료가 고온에 의해 면섬유의 표면으로 역확산되어 전사율이 저하한 것으로 추측된다. 이와 같은 결과는 본 연구에서 사용한 염료가 열에 의해 승화되기 쉬운 aminoazobenzene계와 amino anthraquinone계의 염료²⁶⁾이기 때문일 것이다.

3.2 전사시간과 전사율

최적전사시간을 알아보기 위하여 PEG 600을 300 g/l의 농도로 처리한 면직물에 전사온도를 200°C로 일정하게 하고, 전사시간을 20sec.에서 80sec.까지 10 sec.씩 변화시켜 가며 전사시켜 그 상관관계를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3에서 보면 C. I. Disperse Orange 3, C. I. Disperse Violet 1 두 염료 모두 같은 경향으로서, 전사시간이 길어질수록 전사율이 증가하다가 60sec. 이상에서는 감소하는 경향을 보이고 있다.

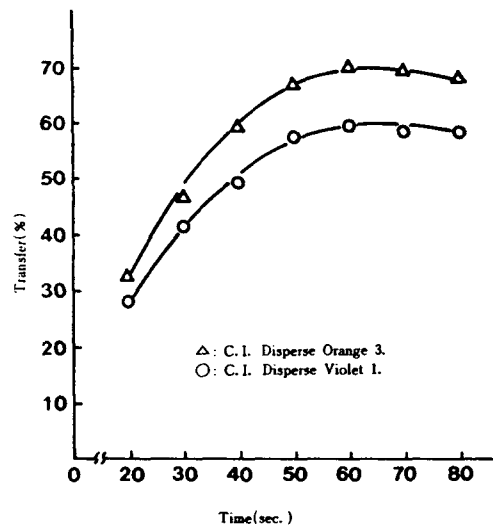


Fig. 3. Effects of time on dye transfer treated with PEG 600, 300 g/l for 60 sec.

이는 염료가 융점에 가까운 온도에서도 시간이 길어지면, 전사온도와 전사율과의 관계에서와 같이,

열에 의해 승화되어 일단 고착된 염료가 염료증기 계면층의 농도 변화에 의해 면섬유 표면으로 역 확산되어 전사율이 저하하는 것으로 추측된다.

3.3 Glycol류의 농도와 전사율

Fig. 4 및 5는 C. I. Disperse Orange 3와 C. I. Disperse Violet 1의 glycol류의 처리농도가 전사율에 미치는 영향에 대하여 나타낸 것이다.

Fig. 4 및 5에서 보면, 2종의 염료 모두 glycol류의 처리농도가 250g/l까지는 처리농도가 증가할수록 전사율도 증가하면 것을 보여주고 있다. 그러나 그 이상의 농도에서는 농도의 증가에 그다지 영향을 받지 않고 있다.

일반적으로 면섬유를 수용성 염색할 때의 염착원리는 먼저 섬유가 물에 의해 팽윤되고 수용성 염료가 물에 용해된 상태로 섬유내부에 이동되는 것으로 설명된다. 그러나 분산염료를 소수성 섬유에 염색하는 경우, 소수성 섬유는 물에 의해 팽윤되지 않으므로 가열했을 때 熱的攪拌에 의해 생성되는 자유부피내로 염료가 확산되는 機構로 설명되어진다²⁷⁾.

그러므로 분산염료가 물에 분산된 상태로 존재하는 경우 낮은 수용성 때문에 면섬유에는 염착성이 거의 없다.

그러나 glycol류를 사용하는 경우에는 glycol류가 고온에서 면섬유를 팽윤시킬 뿐만 아니라 분산염료와 glycol류 사이의 수소결합에 의한 hydrotropic작용으로 사용된 분산염료 분자들이 면섬유내부에 존재한 glycol류에 의해 가용화되어²⁸⁾ 비결정영역으로 확산되는 것으로 생각할 수 있다. 그러므로, glycol류의 처리농도가 증가할수록 면섬유의 팽윤도가 증가하여 전사율이 높아지고 glycol류에 의해 팽윤이 최대가 되는 농도 이상에서는 전사율에 변화가 거의 없는 것으로 추측된다.

또한 Fig. 4 및 5에서 알 수 있듯이 분자량이 증가할수록 전사율이 증가하였으며, 특히 평균분자량이 200 이상인 PEG에서는 전사율이 높게 나타났다.

이는 Table 2에서 보는 바와 같이 분자량이 증가할수록 비등점이 높아지며, 비등점 상승은 전사율에도 밀접한 관계가 있을 것이라 생각된다. 즉,

비등점이 197.6°C인 E.G. 나 244.8°C인 D.E.G. 경우에는 200°C에서 전사하는 동안 glycol 성분이 대부분 증발하여 면섬유의 팽윤도가 감소²⁹⁾하는 반면, 평균 분자량이 200 이상이고, 비등점이 300°C이상인 PEG에서는 전사하는 동안 소량만 증발하고, 대부분이 섬유의 내부에 잔류하여 팽윤된 상태를 유지하므로 전사율이 높아진 것이라 추측된다.

Table 2. Properties of ethylene glycols³⁰⁾

Glycol	M.W.	B.P.(°C)
E.G.	62.07	197.6
D.E.G	106.12	244.8
T.E.G	150.17	285
PEG 200	200	328
PEG 400	400	-
PEG 600	600	-

3.4 염료구조와 전사율

Table 3은 250g/l 농도의 glycol류로서 처리한 면섬유에 대한 전사율을 나타낸 것으로, 염료구조와 전사율 사이에 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

즉, 모든 glycol류 대하여 4-nitro-4-amino azobenzene 구조를 C.I. Dispers Orange 3이 aminoanthraquinone 구조를 가진 C. I. Disperse Violet 1 보다 조금 높은 전사율을 나타내고 있다. 이와같은 전사율의 차이는 cellulose 섬유에 대한 염료의 직접성에 관계가 있을 것이라 생각된다.

직접성의 이론³¹⁾에 대하여 살펴보면, Meyer는 cellulose가 棒狀의 구조를 가졌으므로 만약 긴 線狀의 염료분자가 되면 구부러진 분자에 비하여 cellulose 섬유에 접근하기 쉽다고 말하고 있으며, Hodgson은 공액이중결합을 많이 가진 염료일수록 직접성이 증가하며, Pain과 Rose는 염료분자가 cellulose 섬유에 직접성을 가지기 위해 분자구조에 -NH₂와 같은 수소결합 형성기를 많이 가질수록 직접성이 증가한다고 하며, Peters와 Summer는, amino anthraquinone계의 염료의 경우, 수소 결합 능력을 크나, 이러한 염료들은 치밀한 구조를 가지고 있는 불활성 화합물이기 때문에 직접성이 적다고 한다. 이상과 같은 직접에 대한 이론을 살펴볼

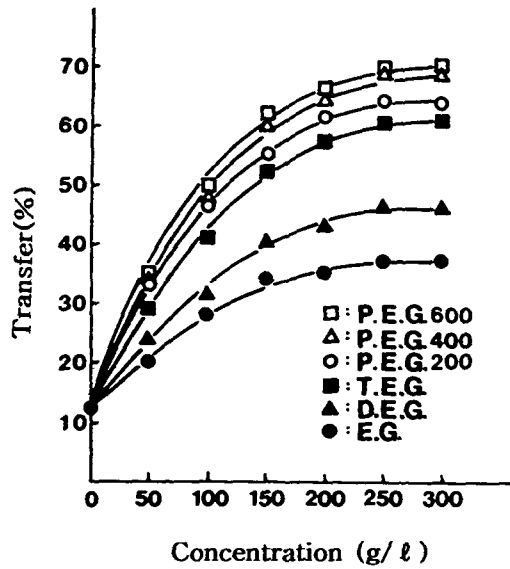


Fig. 4. Effects of ethylene glycols on dye transfer of C.I. Disperse Orange 3 for 60 sec. at 200°C.

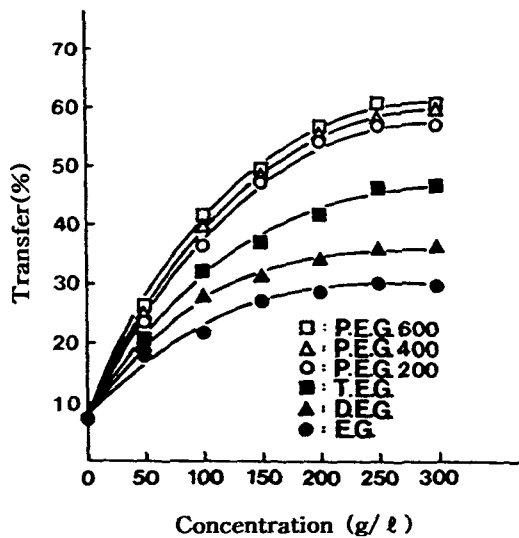


Fig. 5. Effects of ethylene glycols on dye transfer of C.I. Disperse Violet 1 for 60 sec. at 200°C.

때, C. I. Disperse Orange 3는 전상의 구조를 가지고 있으며 공액이중결합 및 -NH₂基와 같은 수소결합 가능성을 가지고 있는 반면, C. I. Disperse Violet 1은 공액이중결합 및 -NH₂基와 같은 수소결합 가능성을 가지고 있으나, 치밀한 구조이기 때문에 C. I. Disperse Orange 3가 C. I. Disperse Violet 1 보다 약간 높은 전사율을 나타낸다고 고찰할 수 있을 것으로 생각된다.

1은 공액이중결합 및 -NH₂基와 같은 수소결합 가능성을 가지고 있으나, 치밀한 구조이기 때문에 C. I. Disperse Orange 3가 C. I. Disperse Violet 1 보다 약간 높은 전사율을 나타낸다고 고찰할 수 있을 것으로 생각된다.

Table 3. Effects of structure of dyestuffs on dye transfer in 250 g/l for 60 sec. at 200°C Unit : %

Glycol	Dyes	
	C.I.Dis. Orange 3	C.I.Dis. Violet 1
Untreated	12.5	7.8
E.G.	37.2	30.0
D.E.G.	46.3	35.4
T.E.G.	60.6	46.1
PEG 200	64.9	57.2
PEG 400	69.0	57.6
PEG 600	69.7	60.4

4. 결 론

면직물의 건식전사날염에 있어서 면직물에 glycol류를 처리하여 전사시킨 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 열전사시 전사율은 온도와 시간에 비례하여 증가하나 어느 한계점에서는 C. I. Disperse Orange 3, C. I. Disperse Violet 1 모두 감소하는 경향이 있으며, 최적전사조건은 200°C, 60 sec. 이었다.

2) Glycol류의 분자량이 증가함에 따라 전사율이 증가하며, 분자량이 200 이상이고 비점이 300°C 이상인 PEG 200 이상에서 보다 효과적이었다.

3) 염료구조에 따른 전사율은 azobenzene계의 C. I. Disperse Orange 3가 amino anthraquinone계의 C. I. Disperse Violet 1 보다 다소 높은 전사율을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. Fenard Schapp. *Text. Res. J.* 47, 203(1977).
2. Sumio ishii, *染色工業(日本)*, 38, 11, 543(1990).
3. Ciba-Geigy, *特開 昭 51-11984*(1976).
4. 武部 猛, "捺染技術のすべて", p. 294, 纖維社.

- (1980).
5. Francis Jones, *J. Soc. Dyers Colour.*, **96**, 286 (1980).
 6. 益田 恭, *加工技術(日本)*, **23**, 49(1988).
 7. Nishida, Okano., *J. Soc. Dyers Colour.*, **90**, 324 (1974)
 8. E. J. Blanchard, *Amer. Dye. Rep.*, **65**, 26(1976).
 9. Ciba-Geigy, *特開 昭 50-12389*(1975).
 10. British Industrial Plastic, *British Pat.* - 1445 201(1976).
 11. C. E. Vellins, *Amer. Dye. Rep.*, **68**, 38(1979).
 12. 東洋紡績, *特開 昭 50-29552*(1975).
 13. 東洋紡績, *特開 昭 50-12386*(1975).
 14. C. E. Vellins, *Amer. Dye. Rep.*, **68**, 38(1979).
 15. Sublistatic, *特開 昭 50-90789*(1975).
 16. R. B. Chavan and M. H. Langer. *Tex. Res. J.*, **58**, 51(1988).
 17. Felix Miksowsky, *J. Soc. Dyers Colour.*, **96**, 347(1980).
 18. 久保田 靜男, *捺染手帖*, **33**, 19(1981).
 19. W. Tsuji and N. Kitamura, *Sen-i Gakkaishi*, **35**, 492(1979).
 20. 數島紡績, *特開 昭 51-99185*(1976).
 21. W. Tsuji and Akita, *Sen-i Gakkaishi*, **35**, 492 (1979).
 22. 西田 and 杉浦, *染色と加工(日本)*, **20**, 1, 11 (1977).
 23. 久保田 靜男 and 大萩成男, *纖維學會誌(日本)*, **39**, 421(1977).
 24. K. Gonsterdine, "Heat transter printing", p. 18, Shireprint Co.(1974).
 25. 的場由穂, "染色ノウハウの理論化", p. 464, (株)染織經濟新聞社.
 26. 赤土正美, "染色加工學概論", p. 132, 纖維研究社(1965).
 27. T. Hori, Y. Sato, and T. Shimizu, *J. Soc. Dyers Colour.*, **97**, 6(1981).
 28. 武部 猛 & 寺尾 久繁, "捺染の基礎と實際", p. 60, 纖維社(1990).
 29. R. B. Chavan & A. K. Jain, *J. Soc. Dyers Colour.*, **104**, 5, 222(1988).
 30. J. A. Dean, "Lange handbook of chemistry", pp.10, 99, Mcgraw-Hill Co., N. Y.(1985).
 31. 黒木宣彦, "解説 染色の化學", pp. 75, 112, 槇書店(1971).