

<研究論文(學術)>

반응/반응염료에 의한 면직물 방발염에 있어 C.I. Reactive Black 5의 방발염 거동에 미치는 방염제의 영향

박 건 용

충남산업대학교 섬유공학과
(1995년 11월 30일 접수)

The Effects of Resist Agents on the Resist-Discharge Behaviors of C. I. Reactive Black 5 in the Resist-Discharge Printing of Cotton Fabrics with Reactive/Reactive Dyes

Geon Yong Park

Dept. of Textile Eng., Chungnam Sanup Univ., Hongsung, Korea
(Received November 30, 1995)

Abstract—In resist-discharge printing of cotton fabrics with reactive/reactive dyes the effects of both resist agents, benzaldehyde sodium bisulfite(BASB) and glyoxal sodium bisulfite (GSB), and Rongalite on the resist-discharge behaviors of C.I. Reactive Black 5(BI-5), which is disazo type and has two vinylsulfone groups, were investigated.

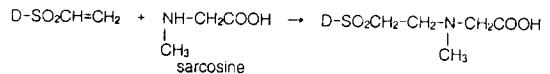
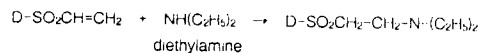
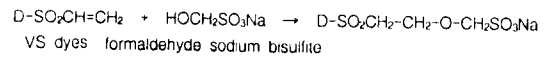
It was confirmed that BASB and GSB were effective resist agents, and about 4% of BASB or about 6% of GSB was proper to obtain successful white or colored resist-discharge results. It was thought that the good resist-dischargeability of BASB was due to the hydrophobicity of benzene in BASB, and also that of GSB resulted from the structural effects caused by two hydroxy groups in GSB and the ease of washing of unactivated reactive dye.

Only 5% Rongalite without any resist agents showed good resist-discharge result, but 1~3% Rongalite with 4% BASB brought about the stain of cotton fabric by reddish monoazo products produced by insufficient cleavage of two azo groups in BI-5.

1. 서 론

패드-프린트법에 의한 방염법인 일명 방발염
법에 있어 방염 원리는 부가형 반응염료가 알칼리
존재하에서 반응성이 큰 비닐술폰형(VS)으로 되
었을 때 방염제가 존재하면, 이 방염제가 활성화된
비닐술폰기와 신속하게 반응하여 부가형 반응염료
를 불활성화 시킴으로써 셀룰로오스 섬유로의 고
착을 막는다. 이 같은 방염 능력이 있는 방염제로는
포름알데히드아황산나트륨과 같은 아황산류, 디
에틸아민이나 에틸렌디아민과 같은 아민류, 그리

고 자르코신 등이 있다. 이들 방염제와 부가형
반응염료와의 반응 메카니즘은 대략 다음과 같다¹⁻³⁾.



이 연구는 부가형 반응염료의 방염제로 많이
이용되고 있는 벤즈알데히드아황산나트륨(BASB)

과 글리옥살아황산나트륨(GSB)의 두 방염제에 의한 면직물의 방발염 거동을 비교 검토하여 효과적이고 우수한 방염제의 구조적 특성을 고찰하고자 했고, 아울러 환원제인 Rongalite가 반응염료의 백색 방발염에 미치는 영향을 살펴보았다.

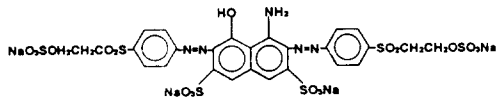
2. 실험

2.1 공 정

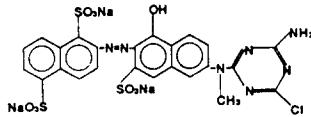
패딩(부가형 반응염료)→건조(110°C×1분)→인날(치환형 반응염료, 방염제)→건조(120°C×2분)→증열(상압, 103°C×12분)→수세

2.2 염 료

바탕색 염료로는 비닐술폰기를 두 개 가진 디스아조계 반응염료인 C.I. Reactive Black 5(BI-5)를 사용했고, 착색염료로는 모노클로로트리아진형 반응염료인 C.I. Reactive Orange 13(O-13)을 사용했으며, 그 구조를 다음에 나타냈다.



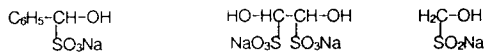
C. I. Reactive Black 5



C. I. Reactive Orange 13

2.3 시료 및 시약

시료 및 시약은 前報⁴⁾와 동일하게 사용했고, 다음의 벤즈알데히드아황산나트륨(BASB), 글리옥살아황산나트륨(GSB), Rongalite 등은 모두 1급 시약을 사용했다.



Benzaldehyde sodium bisulfite Glyoxal sodium bisulfite Rongalite

2.4 패딩, 인날, 증열 및 수세

전보⁴⁾와 동일하게 실험했다.

2.5 패딩액 및 날염호 조성

Table 1. Padding and printing recipes

Recipes	Padding(%)	Printing	
		white(%)	colored(%)
C.I.R. Black 5	6		
CCl ₃ COONa	6		
Reducnon	1	-	-
Na-alginate(1%)	10	-	-
urea	10	-	5
C.I.R. Orange 13	-	-	2
NaHCO ₃	-	-	2
BASB or GSB	-	x	x
Rongalite	-	y	-
Na-alginate(7%)	-	25	25
Emvatex M30(30%)	-	25	25
water	67	z	z
Total(% w/w)	100	100	100

패딩액 및 날염호 조성은 Table 1과 같다.

2.6 측색 및 분석

백색 방발염성의 비교에는 반사율(R), L값 및 다음 식의 Berger 백도(W)를 사용했다⁵⁾.

Berger Whiteness=3B+G-3A (B는 청색성분, G는 녹색성분, A는 적색성분) 착색 방발염성은 바탕색 및 착색의 최대흡수파장에서의 K/S값과 직접날염한 착색과의 L, C, H 차인 dL, dC, dH로 분석했다.

3. 결과 및 고찰

많은 부가형 반응염료가 방발염이 가능하지만 그 중 靑色이나 黑色과 같은 짙고 어두운 색을 바탕색으로 사용하는 경우에는 완전한 방발염이 어렵다. 반응염료는 일반적으로 직접성 친화력이 작은 것이 특징이지만 대부분 어두운 색의 색원체는 염료구조가 크기 때문에 셀룰로오스 섬유에 대한 친화력이 증가한다. 따라서 분자량이 비교적 작은 밝은 색의 염료 구조에서는 반응기인 비닐술폰기만 불활성화시키면 방발염이 가능하지만 직접 성을 갖는 큰 염료에서는 그것만으로는 완전한 방발염 결과를 얻기 어렵다. 따라서 디스아조계 염료로서 분자량이 크고 길이가 길며 비닐술폰기를 두 개나

가지고 있는 BI-5와 같은 부가형 반응염료를 효과적으로 방염할 수 있는 방염제의 특성을 살펴보기 위해 BASB와 GSB의 두 방염제에 의한 방발염 거동을 살펴 보았다.

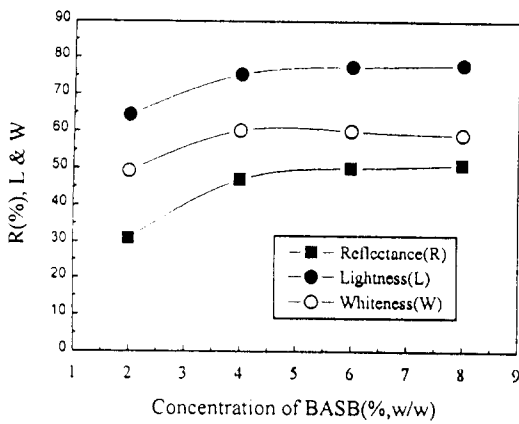
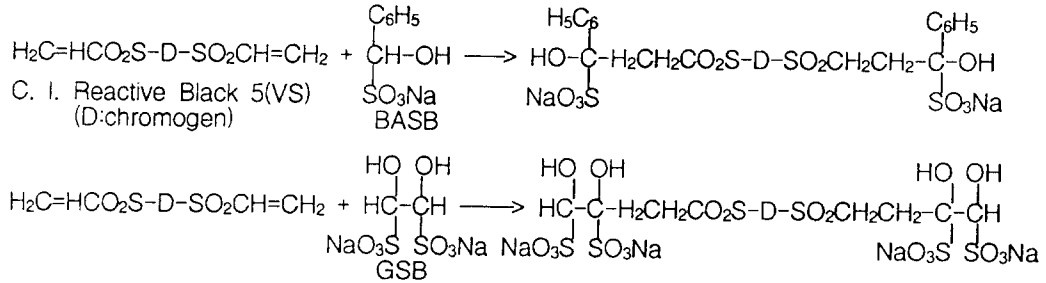


Fig. 1. Effect of concentrations of BASB in white printing pastes on the white resist-dischargeability.

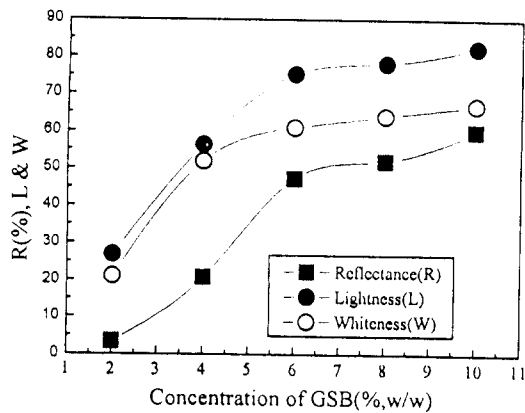


Fig. 2. Effect of concentrations of GSB in white printing pastes on the white resist-dischargeability.

Fig. 1은 방염제인 BASB 농도에 따른 백색 방발염성을 반사율(R), L값 및 Berger 백도 (W)로 비교한 것으로 BASB 농도 4%까지는 방발염성이

크게 향상되고 그 이상에서는 완만한 증가의 높은 방발염성을 보였다. Fig. 2는 GSB의 농도가 백색 방발염성에 미치는 영향을 살펴 본 것으로 2%에서는 매우 낮은 백도를 보였으나 농도가 증가함에 따라 크게 향상되어 6% 이상에서는 높은 양호한 백색 방발염성을 나타냈다. 이상의 결과로 보아 BASB와 GSB는 효과적인 방염제이고 아울러 만족할만한 백색 방발염 결과를 얻기 위해서는 BASB의 경우는 4% 정도가 그리고 GSB의 경우는 6% 정도가 적절한 농도임을 확인 할 수 있었다. 이 때의 부가형 반응염료의 비닐술폰기와 두 방염제와의 반응메카니즘은 다음과 같다⁶⁾.

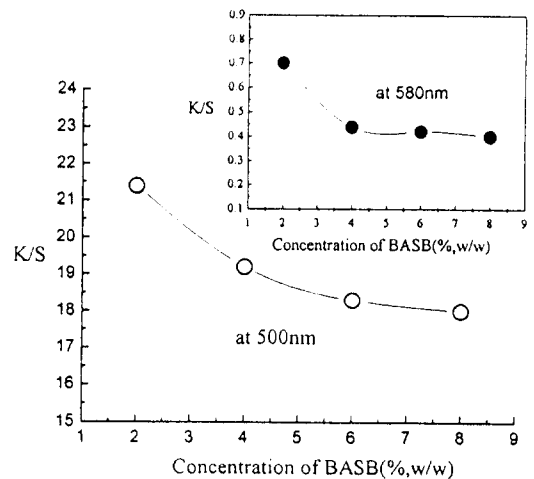


Fig. 3. Effect of concentrations of BASB in colored printing pastes on the colored resist-dischargeability.

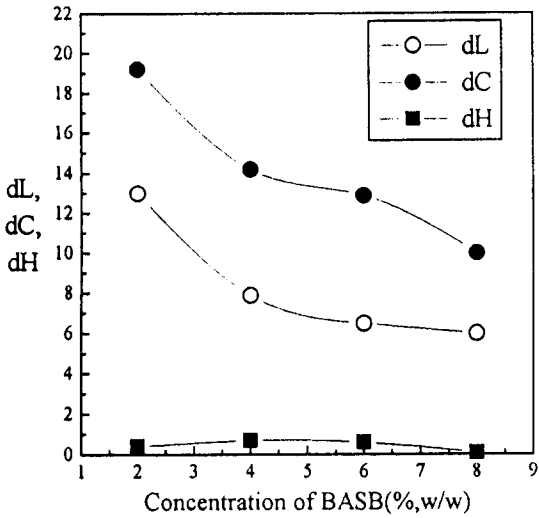


Fig. 4. The changes of dL, dC and dH of colored resist-discharged parts by various concentrations of BASB.

여기서 BI-5는 양 끝의 두 비닐술폰기에서 방염제와 반응하여 면섬유에 대한 염착불능 구조가 되고, 아울러 보다 수용성이 되어 세정시 제거가 용이해지기 때문에 효과적인 방발염이 일어나는 것으로 생각된다. 그러나 BI-5의 방발염에는 비닐술폰기를 하나만 갖는 반응염료의 방발염에 필요한 방염제의 양인 2~3% 보다 많은 양의 방염제가 소모된다.

다음은 착색방발염에 있어 BASB와 GSB에 의한 방발염 거동을 살펴 보았다. Fig. 3은 BASB 농도에 따른 착색 방발염성을 착색염료인 O-13의 최대 흡수파장인 500nm에서의 K/S와 바탕색 염료인 BI-5의 최대흡수파장이 나타나는 580nm에서의 K/S로 나타낸 것이다. BASB 농도가 2%일 때에는 착색과 바탕색 모두 매우 높은 K/S를 나타내는데 이는 바탕색이 충분히 빠지지 않은 상태에서 착색이 고착되어 질어졌기 때문이고, 4% 이상에서는 착색의 K/S가 18 정도로 직접날염의 경우와 대략 비슷하게 낮아졌고, 바탕색도 충분히 제거 되었음을 확인할 수 있다. Fig. 4는 직접날염시의 착색과 색상을 비교한 것으로 BASB 농도가 증가함에 따라 명도차(dL)와 채도차(dC)는 크게 줄어 원착색에 접근함을 알 수 있는데 이것으로 착색 방발염시

BASB 농도 증가에 따른 바탕색 BI-5의 방발염 거동을 일수가 있고, 아울러 착색의 색차(dH)가 없는 것으로 보아 방염제나 기타 방발염 조건에

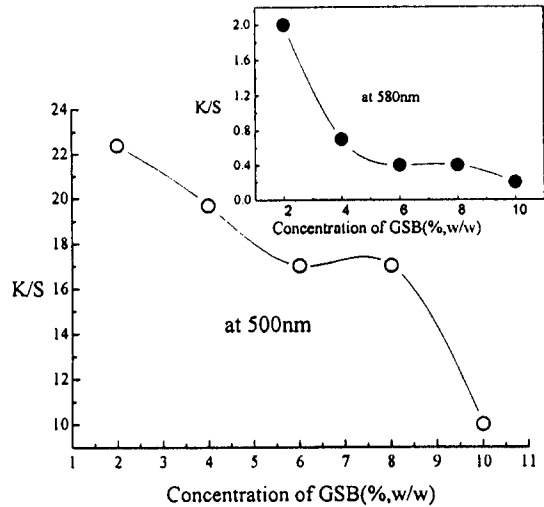


Fig. 5. Effect of concentrations of GSB in colored printing pastes on the colored resist-dischargeability(K/S of direct printed putting color : 19.1).

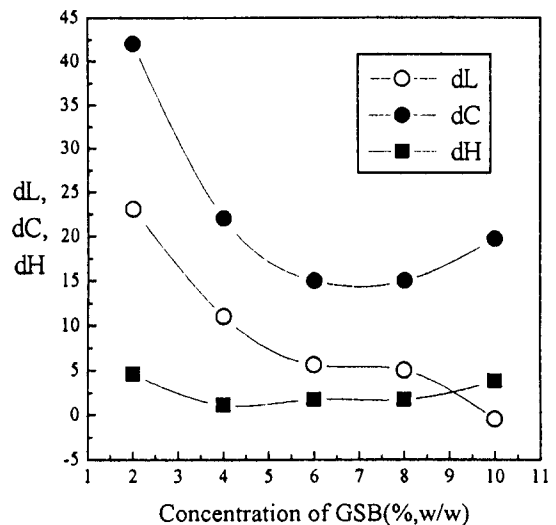


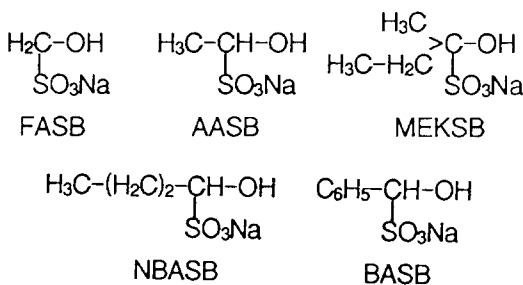
Fig. 6. The changes of dL, dC and dH of colored resist-discharged parts by various concentrations of GSB.

대한 착색염료의 안정성이 큼을 알 수 있다.

Fig. 5는 GSB의 경우 착색 방발염성을 살펴본 것으로 GSB 6% 미만에서는 580nm의 바탕색 제거가 불충분하여 500nm의 착색에서 높은 K/S를 보인 반면 6%와 8% 사이에서는 바탕색이 만족할 만한 정도로 제거 되어 착색도 원염료에 가까운 K/S를 보였다. 그러나 10%에서는 많은 양의 GSB에 의해 착색의 K/S가 크게 저하했는데 이상과 같은 결과들은 착색을 직접날염시와 비교한 Fig. 6으로 보다 자세히 확인할 수 있다. GSB 10%에서 명도차(dC)가 거의 없는 것은 많은 양의 방염제로 인해 검정의 바탕색이 거의 완전히 제거되었음을 의미하고 반대로 채도차는 오히려 커졌는데 이는 착색의 색강도 저하로 인해 선명도가 떨어졌음을 의미한다. 이상의 결과에서 착색방발염에 있어서도 BASB와 GSB는 적정 농도의 사용에 의해 훌륭한 착색 방염제가 될 수 있음을 알 수 있었다. 이 두 방염제의 구조가 현저히 다름에도 불구하고 어떻게 BI-5에 대해 비슷한 정도의 훌륭한 방염제 역할을 할 수 있는가를 살펴보면 다음과 같이 추론 될 수 있다.

방염제로 가장 많이 이용되고 있는 산성아황산 부가물 중 formaldehyde sodium bisulfite (FASB)를 메탄올의 α-술폰산나트륨으로 보고 메틸기에 여러가지 알킬기나 아릴기가 치환 된 acetaldehyde sodium bisulfite(AASB), methylethylketone sodium bisulfite(MEKSB), n-butylaldehyde sodium bisulfite(NBASB), benzaldehyde sodium bisulfite (BASB) 등을 C.I. Reactive Black 5에 대해 방염 실험 해 본 결과 FASB < AASB < MEKSB ≈ NBASB << BASB 순으로 방염능력이 크게 나타났다⁷⁾.

이는 방염제의 소수성기가 커짐에 따라 부가형 반응염료의 색원체에 대한 방염제의 직접성 친화



력이 증가하고, 방염제와 반응염료와의 반응물에 있어 소수성질이 커짐으로서 셀룰로오스 섬유로의 오염을 막는 효과가 커지기 때문으로 판단된다. 또한 한 분자 중에 두 개의 히드록시기를 가지고 FASB를 두 개 겹친 구조인 GSB는 소수성기의 측면에서

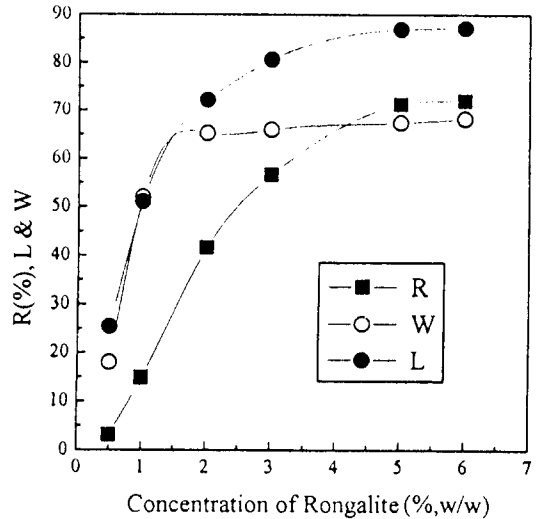


Fig. 7. Effect of concentrations of Rongalite in white printing pastes on the white resist-dischargeability.

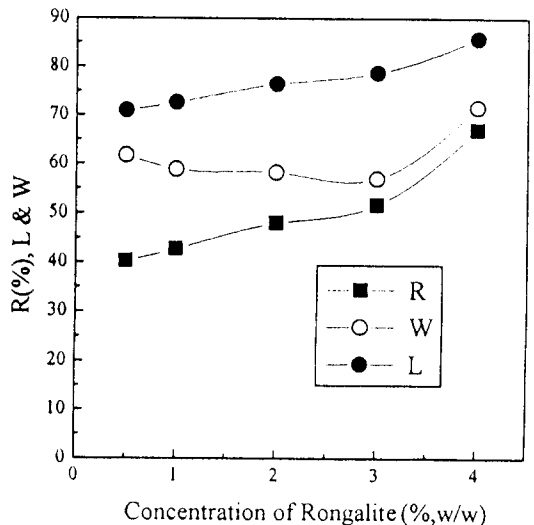
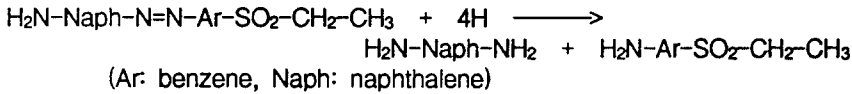
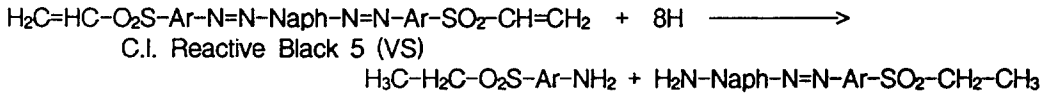
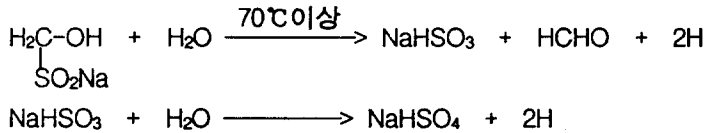


Fig. 8. Effect of concentrations of Rongalite in white printing pastes of 4% BASB on the white resist-dischargeability.

보면 FASB의 방염 효과 정도밖에 기대할 수 없으나 BASB와 비슷한 정도의 훌륭한 방염 능력을 보였는데 그 이유는 GSB 분자를 구성하는 두 개의 FASB와 반응염료의 비닐술폰기가 충돌하는 회수가 증가한다고 하는 입체구조적인 효과와 함께 방염제와 결합하여 불활성화된 반응염료의 용해성이 향상되어 세정시 제거가 용이해지기 때문으로 추정된다.

한편 아조계 염료의 환원발염시 발염제로 이용되고 있는 Rongalite(formaldehyde sodium sulfoxylate)가 BI-5의 방발염에 미치는 영향을 살펴

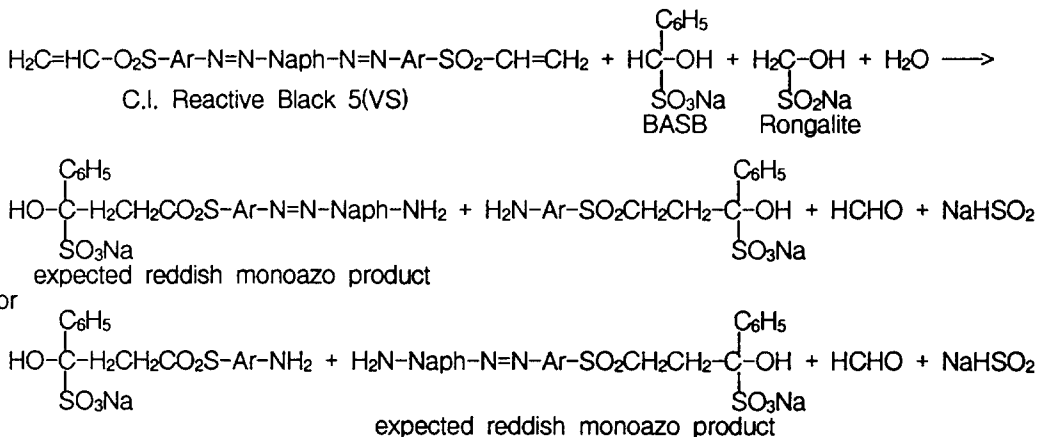
농도의 Rongalite를 첨가한 경우의 백색 방발염성을 본 것으로 Rongalite 4%와 BASB 4% 혼합 방염호의 경우는 Rongalite 5%만에 의한 양호한 결과와 비슷하나 Rongalite 1~3%와 BASB 4% 혼합 방염호로 방발염한 경우는 방발염한 백색 부분이 불그스름하게 오염되어 W가 매우 낮게 나타났다. 이때 오염 성분인 붉은 색소 성분은 다음과 같은 반응 메카니즘에 의해 생성되어 직접염료의 염착 거동과 비슷한 형식으로 면섬유에 오염된 것으로 추정된다. 즉 비교적 적은 양의 Rongalite에 의해 두 아조기의 절단이 완전히 일어나지



보았다. Fig. 7은 Rongalite만에 의한 백색 방발염 결과를 나타낸 것으로 Rongalite 농도가 증가함에 따라 백도가 크게 향상되고 5% 정도 부터는 매우 높은 백도의 만족할 만한 결과가 나타났다. 다음은 Rongalite와 BI-5의 예상되는 반응 메카니즘이다.

않음으로 인해 생긴 적색의 모노아조계 생성물이 방염제와 반응은 하였으나 분자의 크기가 큼으로 인해 극히 적은 양이지만 면섬유와 직접성에 의한 염착에 의해 오염 되는 것으로 판단된다.

Fig. 8은 BASB를 4% 함유한 방발염호에 여러



4. 결 론

반응/반응염료에 의한 면직물 방발염에 있어 두 개의 비닐술폰기를 가진 디스아조계 반응염료인 C.I. Reactive Black 5(BI-5)에 대한 벤즈알데히드아황산나트륨(BASB)과 글리옥살 아황산나트륨(GSB)의 방발염 거동을 비교 분석했고, 환원제인 Rongalite가 방발염에 미치는 영향을 검토했다.

BASB와 GSB는 효과적인 방염제임을 확인했고, 만족할만한 백색 및 착색 방발염 결과를 얻기 위해서는 BASB는 4% 그리고 GSB는 6% 정도가 적절한 농도임을 알았다. BASB가 좋은 방염제가 될 수 있는 이유는 방향환의 소수성에 의해 부가형 반응염료의 색원체에 대한 직접성 친화력이 증가하고, 반응 생성물의 소수성 또한 커짐으로서 셀룰로오스 섬유로의 오염이 방지되기 때문이며, GSB의 경우는 분자 중의 두 히드록시기가 반응염료의 비닐술폰기와 충돌하는 회수가 증가하는 입체구조적인 효과와 함께 불활성화된 반응 염료가 세정시 용이하게 제거되기 때문으로 추정된다.

Rongalite 5%만으로 방발염하는 경우 만족할 만한 결과를 얻었으나 1~3%의 비교적 적은 양의

Rongalite를 BASB 4%와 혼합하여 방염제로 사용한 경우 BI-5의 두 아조기의 절단이 완전히 일어나지 않음으로 인해 생긴 적색의 모노아조계 생성물에 의해 적색으로 오염되었다.

참 고 문 헌

1. 武部猛, 寺尾久繁, “*捺染の基礎と實際*”, 織維社(日本), 大阪, p. 261(1990).
2. Sumitomo Chemical Co., LTD., “*Sumitomo Dyestuffs*”, Osaka.
3. 김진우, “*알칼리발염기술의 개발(I)*”, 공업기반기술개발사업보고서, 상공부, p. 48(1990).
4. 김형우, 박건용, 박병기, 김진우, *본지*, 7, 22(1995).
5. R. Griesser, *Rev. Prog. Coloration*, 11, 25(1981).
6. 박윤철, 박건용, 김진우, *韓國纖維工學會誌*, 28, 120(1991).
7. 益田恭, 田尾和夫, *染色工業(日本)*, 26, 225(1978).