

수용성 고분자를 이용한 견의 염색

황은경 · 김문식 · 이동수

한국견직연구원

Effects of the Addition of Water-soluble Polymers on Silk Dyeing

Eun Kyung Hwang, Moon Sik Kim and Dong Soo Lee

Korea Silk Research Institute, 33-106, Sangdae-Dong, Chinju 660-322, Korea

ABSTRACT

The low-pollution dyeing condition and dyeing method suitable for the silk fiber were investigated. Instead of surfactants, water-soluble polymers and electrolytes were added as auxiliary agents in the new process of dyeing. By the new method, the level dyeing and sufficient exhaustion were achieved. The K/S values of silk fabrics were little different among electrolytes added in the dye-bath.

Key words : Silk fiber, Low-pollution dyeing, Water-soluble polymer, Electrolyte

서 론

견의 염색에 있어서 비교적 여러가지 많은양의 조제를 필요로 한다. 염색공정에서 일어나는 문제의 경우 대부분 중성염이나 계면활성제 등을 염욕에 첨가함으로써 해결하는 것이 일반적이다. 따라서 새로운 문제가 발생하게 되면 다시 새로운 조제를 추가하게 되므로 염욕에는 조제가 지속적으로 첨가되는 결과를 가져오게 되며, 특히 이들 조제는 제조업체의 처방에 따라 사용되는 것이 보통이지만 염색에 큰 무리가 따르지 않는 범위 내에서 대부분 과량의 조제가 사용되고 있다. 특히 고농도의 흑염이나 우수한 염색건뢰도를 필요로 하는 경우에 이러한 경향은 더욱 심화된다고 보고하였다(生谷, 1990). 그러나 염욕 내 조제의 상호 작용을 고려한다면 여러 종류의 조제를 사용하는 것은 조제와 염료의 회합·침전, 염색기 오염, 수세 곤란, 기포 발생 등의 새로운 문제를 야기할 수 있으므로 염색 처방 중의 조제의 첨가는 가능하다면 적은 것이 바람직할 것이다.

견의 염색에 주로 사용되는 산성염료는 염색 농도가 높아짐에 따라서 습윤건뢰도가 낮아지는 경향이 있으므로 습윤건뢰도 향상을 위하여 고착제를 사용

하는 것이 일반적이지만, 고착제 처리는 가공 결점이 생기기 쉽고, 견의 특성을 손상시키는 중요한 원인이 될 뿐만 아니라 불량이 발생하였을 경우 원상 회복이 불가능한 결정적인 단점으로 나타나게 된다(生谷, 1990).

그러므로 우수한 염색건뢰도가 요구되는 경우에는 반응성염료, 금속착염염료, 건염염료 등이 일부 사용되고 있으며, 이들 염료를 사용한 염색에는 알칼리에 의한 섬유의 손상이나 염반의 발생을 억제하기 위한 섬유보호제와 여러 가지 계면활성제가 많이 첨가되고 있다. 이러한 계면활성제와 섬유보호제는 염료와 섬유 상의 염착 좌석에 대하여 염료와 경쟁적으로 흡착하거나 염료와의 친화성에 따라 계면 활성, 미셀 형성 및 다른 분자와 결합하는 특징을 지니고 있다(三石, 1985). 또, 原(1996)은 섬유에 대하여 염료와 비슷한 친화력과 확산 계수를 가지고 있기 때문에 섬유 상의 염착 좌석에 대해서 염료와 경쟁적으로 결합함에 따라서 염료의 염착 속도를 느리게 하여 균일 효과를 발휘한다고 하였다.

그러나 이러한 조제의 사용은 염색 공정을 복잡하게 할뿐만 아니라 견의 염색에 사용하기에는 기술적 지원이 충분하지 않은 상태이므로, 염색건뢰

도 향상을 위한 방법으로 중성염에서 사용할 수 있는 supermilling형 산성염료 및 1:2형 금속착염염료가 주로 이용되고 있으며, 이들 염료로 염색하면 높은 일광견뢰도와 세탁견뢰도를 얻을 수 있다(加藤, 1995).

중성염 염법에서는 염색 속도를 적절히 제어하여 염반이 없는 균일한 염색물을 얻기 위하여 다량의 중성염 및 계면활성제가 사용되고 있다. 특히, 견섬유는 다른 섬유와는 달리 저온에서 빠른 염색 속도를 나타내므로 염색 초기 단계에서의 염착을 제어함으로써 염반의 발생을 방지하여야 하며, 이를 위해서 균염제 또는 완염제로서 비이온 계면활성제를 사용하여야 한다(近藤, 1994, 赤土, 1993). 그러나 계면활성제는 가용화 현상에 의해서 물에 녹아 있는 것처럼 보이지만 실제로는 난분해성의 방향족 환이나 복잡한 고리 형태의 구조를 가지고 있기 때문에 수중에서 잘 분해되지 않고, 질소 등과 결합하여 하천 부영양화의 원인이 된다. 따라서 난분해성의 염색 폐액에 의한 하천의 착색 오염, 기포 발생, 적조 등 어패류에 대한 악영향 등 환경 오염과 관련한 여러 가지 문제가 발생하게 되며, 염색 가공 공정에서도 계면활성제에 의한 기포 발생으로 문제가 종종 발생하므로 염색기 내의 기포 발생을 억제하기 위한 소포제를 사용하지만 이로 인하여 염색견뢰도가 불량하게 될 가능성도 있다. 또 염색 후에는 섬유 상에 잔류하고 있는 계면활성제를 제거하기 위하여 여러 차례 수세가 필요하므로 경제적인 측면에서 계면활성제의 사용은 피하고 싶으나 균일한 염색물을 얻기 위해서는 사용하지 않을 수 없는 실정이다.

上平(1983)은 비이온계 계면활성제의 친수 부분에 해당하는 수용성 고분자인 poly-ethyleneoxide(PEO)는 적당한 온도에서 임의의 비율로 물에 용해하며, 이 용해성은 저분자량의 oligomer부터 700만 정도의 고분자량에서도 동일하고, 이와 같은 반복 구조를 가진 polyethylene glycol(PEG)는 $-CH_2-CH_2-O-$ 의 산소원자와 말단의 OH기가 물분자와 수소결합하고 있는 구조를 가지고 있으므로, PEG만으로는 계면활성 기능을 발휘할 수 없지만 전해질을 첨가하면 계면활성 기능을 가지게 된다고 보고하였다.

따라서 본 연구에서는 염색 공해 경감을 위한 한 가지 방법으로 중성염 염법에서 물에 대한 용해성이 우수한 PEG와 비슷한 구조를 가진 polyvinyl alcohol(PVA) 등의 수용성 고분자와 중성염을 공존시킨 상태에서 불균염성의 금속착염염료로 견직물을 염색하고, 이들 수용성 고분자의 균염제로서의 적용 가능성을 조사하였다.

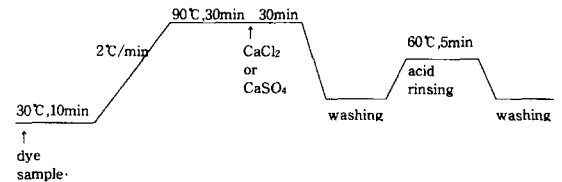
재료 및 방법

1. 시료 및 시약

시료는 Crepe de chine(CDC, 경사:21/3, 무연, 120본/inch, 위사:21/3, 2700S/Z, 96본/inch)를 사용하였다. 염료는 C. I. Acid Black 58의 시판 염료를 별도의 정제없이 그대로 사용하였다. Acetic acid(CH_3COOH), sodium sulfate(Na_2SO_4), ammonium sulfate($(NH_4)_2SO_4$), ammonium chloride(NH_4Cl), sodium dodecyl sulfate(SDS), polyethylene glycol(PEG), polyvinyl alcohol(PVA, MW=22000), calcium chloride($CaCl_2$), calcium sulfate($CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$)는 시약 1급품을 그대로 사용하였고, 시판 균염제로는 공업용 Lyogen MS(Clariant, 이하 MS)를 그대로 사용하였다.

2. 염색

견직물인 CDC를 염료 농도 5% o.w.f., 욕비 1:50으로 다음과 같이 염색하였다.



3. 염착량의 측정

염착량(표면염착농도)은 CCM(Spectraflash SF600, Datacolor, USA)을 이용하여 각 파장대의 반사율을 측정하고, 최대흡수파장의 표면반사율로부터 다음의 Kubelka-Munk식에 의해서 산출하였다.

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

여기서, R은 최대흡수파장에서의 표면반사율($0 < R < 1$)이며, K는 흡광계수, S는 산란계수이다.

4. 염색견뢰도 시험

땀에 대한 염색견뢰도는 KS K 0715, 드라이클러닝에 대한 염색견뢰도는 KS K 0644, 마찰에 대한 염색견뢰도는 JIS 0849법에 준하여 시험하였다.

결과 및 고찰

1. 중성염이 계면활성 거동에 미치는 효과

수용성 고분자인 PEG 및 PVA와 중성염을 동일 염

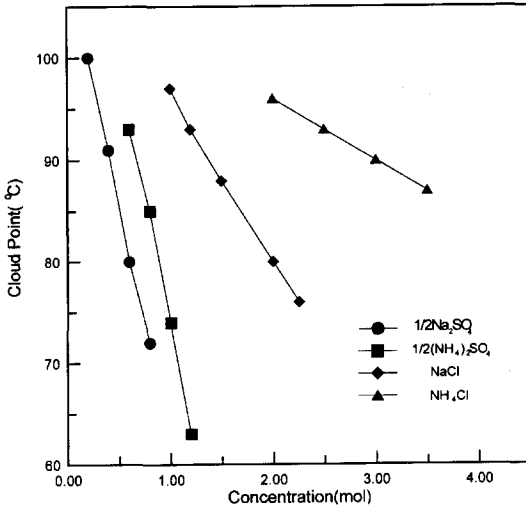


Fig. 1. Effect of the concentration of electrolytes on the cloud point of PEG.

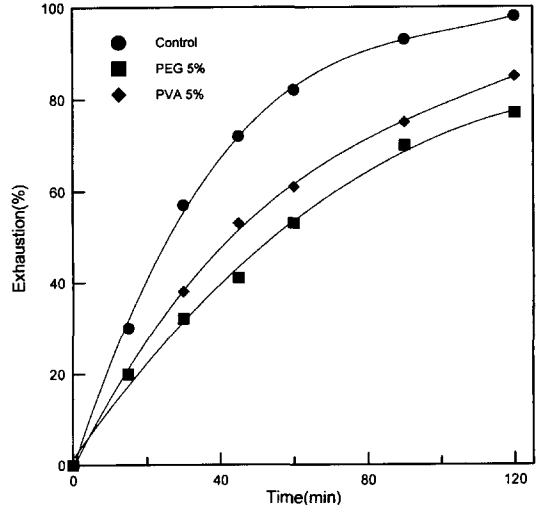


Fig. 2. Exhaustion of silk fabrics with water-soluble polymers and (NH₄)₂SO₄.

육에 첨가하여 계면활성제로서의 기능에 대해서 검토하였다.

PEG에 전해질을 첨가하여 담점(cloud point)을 측정 한 결과는 Fig. 1과 같다. PEG 수용액의 담점은 그림과 같이 전해질의 농도 증가에 따라 급격하게 저하한다. 그 중에서도 NaCl, NH₄Cl 등의 1가 염보다 Na₂SO₄, (NH₄)₂SO₄와 같은 2가 염의 저농도 영역에서 현저하게 담점이 저하하고 있다. 이것은 전해질의 공존 하에서 PEG가 온도 상승에 따라서 계면활성 기능을 발휘하고, 1가 염보다는 2가 염의 첨가에 의해서 계면활성 기능이 증대되는 것을 의미한다. 이 결과로 보아 PEG를 균염제로 사용할 때 계면활성 능력이 우수한 (NH₄)₂SO₄를 중성염으로 첨가하는 것이 균염성 증대에 가장 효과적일 것으로 기대되고, 최적 농도는 1 mol/l 정도일 것으로 추정된다.

2. 친수성 고분자의 영향

Fig. 2는 (NH₄)₂SO₄를, PEG와 PVA를 이용하여 염색한 결과를 나타낸 것으로써, 수용성의 계면활성을 지닌 고분자인 PEG, PVA를 첨가한 때에는 염료 단독으로 염색한 경우에 비해서 염색 초기의 흡착율이 다소 저하하였다. 초기 염착량이 감소하는 것이 균염성 향상의 지표가 된다(鹽澤, 1990)는 사례를 참고로 할 때, 이러한 현상은 PEG 또는 PVA를 중성염인 (NH₄)₂SO₄와 함께 첨가함으로써 염료 흡진이 억제되어 완염 및 균염이 되는 현상이라 볼 수 있다. 따라서 중성염과 친수성 고분자의 사용에 의해서 계면활성 작용을 획득할 수 있는 것으로 나타났다.

또 PEG를 사용한 경우보다는 PVA를 사용하였을 때가 초기 염착 속도와 염착량이 다소 높게 나타났다. 이것은 PEG의 helix 구조(上平, 1983)에 의하여 물에 의한 수화가 더 많이 일어나서 계면활성 능력이 더욱 증가하기 때문으로 추정된다. 염색 개시 40분 이후에도 PEG 또는 PVA/(NH₄)₂SO₄ 염욕에서 염색한 시료의 염료 흡착율은 계속하여 증가하는 것으로 보아 저온에서는 계면 활성을 나타내지만, 고온 상태에서는 계면 활성이 저하되어 염착량이 증가되는 것으로 추정된다.

위 결과를 확인하기 위하여 동일 농도(5% o.w.f.)의 음이온 계면활성제인 SDS와 비이온계면활성제인 MS를 첨가하여 위와 같은 방법으로 염색한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 음이온계 계면활성제를 사용하여 염색을 행한 때에는 pH 4~5 이하의 산성 영역에서는 염색 초기에 완염 효과를 나타내었지만, 그 이상의 pH(중성 영역)에서는 염착량이 직선적으로 증가하여 오히려 축염 효과를 나타내었고, 비이온계 계면활성제는 초기 염착량이 저하하여 완염효과는 있는 것으로 생각된다. Fig. 4에는 시간에 따른 표면 염착 농도를 나타내었다. 염료 흡진율과 비슷한 경향을 보이고 있고, 비이온계 계면활성제인 MS를 사용한 경우의 최종 염착량은 산성 조건의 거의 절반에도 미치지 못한다. 이것은 비이온계 계면활성제는 염료와 약한 결합을 통하여 완염 효과를 나타내므로, 결과적으로 최종 염착량이 저하하는 것으로 생각된다.

Table 1에는 Fig. 3과 같은 조건으로 염색한 염색물의 L*, a*, b*값을 나타내었다. 계면활성제의 종류에

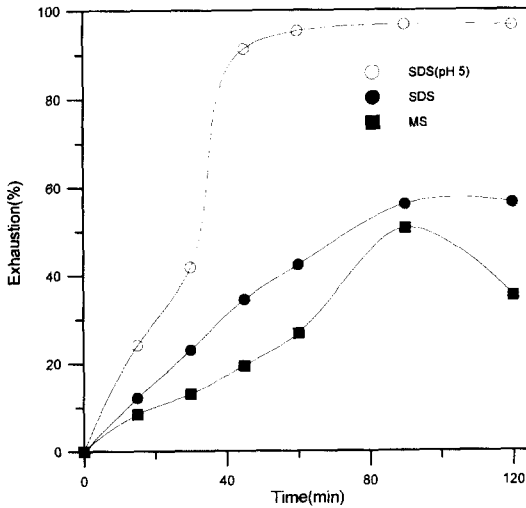


Fig. 3. Exhaustion of silk fabrics with SDS and MS.

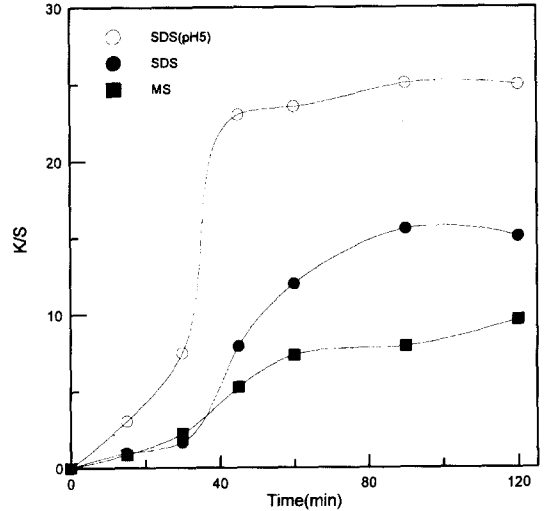


Fig. 4. K/S values of silk fabrics with SDS and MS.

관계없이 염색 시간이 증가할수록 색농도는 증가하였지만 SDS를 사용한 경우에 산성 조건하에서는 염색 온도가 90°C에 도달한 시점인 45분 이후에는 색상의 차이가 거의 없으나, SDS 중성 조건과 MS를 이용한 조건하에서는 b값이 많이 감소하여, 온도 상승에 따라서 염색이 불안정하게 된 것을 반영하고 있다.

또, 염색 후 피염물의 수세 과정에서 계면활성제를 이용한 염색 방법에서는 거품이 많이 발생하여 상당

량의 세정수가 필요하였으나, 수용성 고분자와 중성 염을 사용한 본 실험의 염색 방법에서는 세정이 비교적 간단하였다.

따라서 PEG 또는 PVA/(NH₄)₂SO₄의 첨가에 의한 염색 방법은 견섬유에 대해서 충분한 균염성을 얻을 수 있을 뿐만 아니라 고온에서의 계면활성 효과의 상실로 인하여 염착량을 증대시킬 수 있기 때문에 균염성과 염착성 향상의 목적을 동시에 달성할 수 있을

Table 1. L*, a*, b* values vs. surfactant of dyed silk fabrics

Surfactant	Time(min)	L*	a*	b*	DL*	Da*	Db*
SDS	15	61.479	-1.285	-5.139			
	30	54.040	-1.699	-7.541	-7.439	-0.414	-2.402
	45	31.954	-1.383	-10.448	-29.525	-0.098	-5.309
	60	26.589	-1.117	-10.406	-34.890	0.168	-5.267
	90	23.222	-0.852	-9.752	-38.257	0.433	-4.613
	120	23.568	-0.893	-9.734	-37.911		-4.594
SDS (pH5)	15	44.870	-1.453	-8.191			
	30	32.250	-1.229	-9.399	-12.620	0.224	-1.208
	45	17.572	0.150	-6.734	-27.298	1.603	1.458
	60	17.167	0.308	-6.317	-27.702	1.761	1.874
	90	16.412	0.375	-6.125	-28.457	1.829	2.067
	120	16.549	0.289	-6.148	-28.321	1.742	2.043
MS	15	62.849	-1.328	-4.684			
	30	49.771	-1.568	-8.271	-13.078	-0.240	-3.588
	45	37.744	-1.691	-10.674	-25.104	-0.363	-5.990
	60	33.235	-1.590	-11.008	-29.613	-0.262	-0.325
	90	32.232	-1.543	-11.021	-30.617	-0.214	-6.337
	120	29.653	-1.438	-11.025	-33.195	-0.110	-6.342

것으로 기대된다. 또 세정수가 적게 사용되고, 중성 조건에서 염색할 수 있기 때문에 공해 방지의 효과도 기대된다.

3. 칼슘염 첨가의 영향

중성염으로써 $(NH_4)_2SO_4$ 가 첨가된 염욕으로 염색 도중 $CaCl_2$, $CaSO_4$ 를 첨가하면 복분해 반응이 일어나서 NH_4Cl 이 생성되는 것으로 알려져 있다. PEG의 담점에 미치는 NH_4Cl 의 효과는 $(NH_4)_2SO_4$ 에 비해서 매우 작으므로(Fig. 1), 수용성 고분자의 계면 활성 기능은 $(NH_4)_2SO_4$ 를 NH_4Cl 로 전환시킴으로써 현저히 저하시킬 수 있을 것이다. 따라서 초기 흡착이 완료되는 시점으로 보이는 염색 개시 약 30분 후에 $(NH_4)_2SO_4$ 와 같은 양량의 $CaCl_2$ 와 $CaSO_4$ 를 첨가하면 염료의 흡착량을 증가시킬 수 있을 것으로 기대된다.

Fig. 5는 수용성 고분자인 PEG와 $(NH_4)_2SO_4$ 를 사용하여 염색하는 도중 90°C에서 칼슘염을 첨가하였을 때의 염착곡선을 나타낸 것으로, 칼슘염 첨가에 의하여 흡진율이 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 수용성 고분자인 PEG와 $(NH_4)_2SO_4$ 를 사용하여 초기 염착을 지연시킨 후 칼슘염을 첨가함으로써 관행 염색법에 비하여 손색없는 충분한 염착량을 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

Table 2는 계면활성제를 첨가하지 않고 각 중성염에 대해서 $CaCl_2$ 와 $CaSO_4$ 를 첨가하였을 경우의 최종 표면염착량을 K/S 값으로 나타낸 것이다. 중성염이 첨가되지 않았을 때는 $CaCl_2$ 와 $CaSO_4$ 가 첨가되지 않은 쪽의 염착량이 많았고, 중성염으로 Na_2SO_4 와

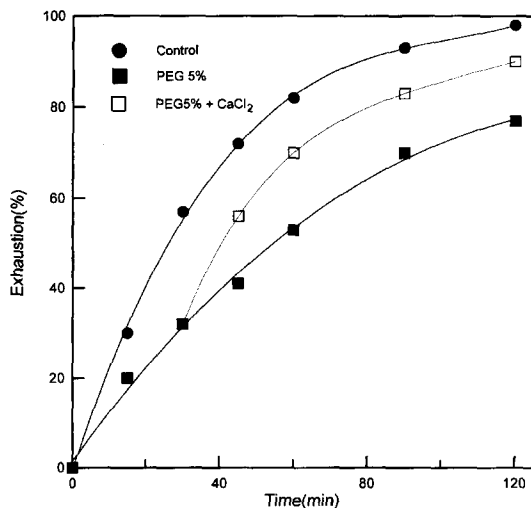


Fig. 5. Exhaustion of silk fabrics with water-soluble polymers, $(NH_4)_2SO_4$ and $CaCl_2$.

Table 2. K/S values of silk fabrics dyed with the water-soluble polymers and electrolytes.

Salt	Additives	K/S value			
		Control	PEG	PVA	Lyogen MS
None	Control	27.98	28.86	27.37	27.93
	$CaCl_2$	27.91	28.41	28.68	29.03
	$CaSO_4$	27.38	27.82	28.57	28.29
Na_2SO_4	Control	28.51	27.59	27.88	28.46
	$CaCl_2$	28.57	26.85	28.59	27.74
	$CaSO_4$	28.50	28.25	29.38	28.66
$(NH_4)_2SO_4$	Control	27.99	27.57	27.23	28.01
	$CaCl_2$	28.17	27.75	29.64	28.18
	$CaSO_4$	27.50	27.4	29.88	27.60
NH_4Cl	Control	28.15	28.09	28.56	27.08
	$CaCl_2$	27.63	28.12	27.91	29.17
	$CaSO_4$	29.64	26.39	29.53	28.66

$(NH_4)_2SO_4$ 가 첨가된 경우에는 칼슘염의 영향이 거의 없었으며, NH_4Cl 을 첨가할 경우에는 $CaSO_4$ 를 첨가한 쪽의 염착량이 높게 나타나 복분해 반응을 반영한 결과를 나타내었다.

또, 수용성 고분자인 PEG를 첨가한 경우에는 중성염 첨가에 따라 염착량이 다소 감소하였고, $CaCl_2$ 를 첨가한 영향은 거의 없는 것으로 나타난 반면, PVA를 첨가한 경우에는 PEG를 첨가한 경우보다 다소 높은 표면 염착 농도를 나타내었고, 두 경우 모두 $CaSO_4$ 를 첨가한 쪽의 표면염착농도가 다소 높게 나타났다. 또, 중성염 중에서는 $(NH_4)_2SO_4$ 가 칼슘염 첨가에 의한 영향이 가장 적은 것으로 나타났으며, 본 염색 방법 중에서는 가장 안정된 경향을 나타내었다.

비이온계면활성제인 MS를 첨가한 경우, MS 및 칼슘염이 첨가되었을 때의 표면염착량은 PVA나 PEG를 첨가하였을 때 보다 다소 높게 나타났으며, 이는 칼슘염의 첨가를 통하여 MS의 계면활성 능력이 현저하게 떨어지기 때문인 것으로 추정된다.

수용성 고분자인 PEG와 PVA를 첨가하여 견직물을 염색한 결과, 이들을 첨가함에 따라 초기 염착 속도가 다소 낮게 나타나서 균염성 증진의 가능성이 확인되었으며, 칼슘염 첨가에 의하여 염료의 흡진율과 표면염착농도가 증가하였으므로, 난분해성의 염색 조제 사용량 경감에 따른 공해 방지와 고농도 염색의 달성이 기대된다.

4. 염색건리도

Table 3은 각 염법으로 염색한 견직물의 염색건리

Table 3. Color fastness of silk fabrics

Fastness		Additives	Control	PEG	PVA	Lyogen MS
Dry cleaning	Fade		4	4	4	4
	Stain	Silk	4~5	4~5	4~5	4~5
Cotton		4	4	4	4	
Acidic	Fade		5	5	5	5
	Stain	Silk	4~5	4~5	4~5	4~5
		Cotton	4~5	4~5	4~5	4~5
	Fade		5	5	5	5
	Stain	Silk	4~5	4~5	4~5	4~5
		Cotton	5	5	5	5
Alkaline	Fade		5	5	5	5
	Stain	Silk	4~5	4~5	4~5	4~5
		Cotton	4~5	4~5	4~5	4~5
	Fade		5	5	5	5
	Stain	Silk	4~5	4~5	4~5	4~5
		Cotton	5	5	5	5
Dry	Fade		3	3	3	3
	Stain		2	2	2	2
	Fading		4	4	4	4
			3~4	3~4	3~4	3~4
	Wet	Fade		3	3	3
Stain			2	2	2	2
Fading			3~4	3~4	3~4	3~4
			3	3	3	3

도를 나타낸 것이다. 드라이클리닝에 의한 염색견뢰도는 모두 4급으로 우수하였다. 땀에 대한 염색견뢰도는 산성 땀액, 알칼리성 땀액에서 변퇴색은 5급, 오염은 4급 이상으로 우수하였다. 마찰에 대한 염색견뢰도는 전해질을 첨가하지 않고 염색한 경우는 견, 습모두 변퇴색 3급, 오염 2급으로 나타났으나 전해질 첨가의 경우 다소 개선되는 것으로 나타났으며 계면활성제의 종류에 따른 견뢰도에 대한 영향은 거의 없는 것으로 나타났다.

결론

견섬유의 염색에 주로 사용되고 있는 균염제인 계면활성제 대신에 수용성 고분자인 PEG 및 PVA와 전해질을 공존시킨 상태에서 비교적 균염성이 낮은 C. I. Acid Black 58을 이용하여 염색성을 조사한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 수용성 고분자와 중성염을 이용한 계면활성 효

과는 1가 중성염보다 2가 중성염이 우수하였다.

2. PEG, PVA와 $(NH_4)_2SO_4$ 를 첨가하여 염색하고, 90 °C에서 칼슘염을 추가함으로써, 계면활성제를 사용하지 않고도 균염성과 충분한 염착량을 획득할 수 있었다.

3. 드라이클리닝, 땀에 대한 염색견뢰도는 4급 이상으로 우수하였고, 마찰에 대한 염색견뢰도는 전해질 첨가에 의하여 다소 향상되었다.

4. 난분해성 계면활성제의 사용을 억제하고, 충분한 염착량을 획득함으로써 폐수에 의한 착색 오염과 기포 발생 등의 환경 오염 방지가 기대되며, 염색 공정의 기포 발생 감소를 통하여 소포제 등의 사용을 억제할 수 있으며, 잔류 계면활성제를 제거하기 위한 수세 회수의 감소로 용수 절감 등 경제성에 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

인용문헌

加藤弘(1995) 絹纖維の加工技術と應用, 纖維研究社,

- 東京, 152.
- 近藤 一夫(1994) 染色, 東京電氣大學出版社, 36.
- 三石 賢(1985) 均染劑のはたらき, 纖維學會誌, **41(7)**: 215.
- 上平 恒(1983) イオンと高分子の水和, 纖維學會誌, **39**: 181.
- 生谷 吉男(1990) 絹の染色加工技術解説(8), 染色工業, **38(2)**: 95.
- 生谷 吉男(1990) 絹の染色加工技術解説(9), 染色工業, **38(4)**: 200.
- 原 敏之(1996) 糖鎖を持った化合物を纖維處理に應用する, 纖維學會誌, **52(2)**: 45.
- 澤和 男(1990) 染色仕上加工技術, 地人書館: 225.
- 社 正美(1993) 染色・加工學, 三共出版株式會社: 99.