

〈研究論文(學術)〉

C. I. Reactive Black 5로 염색된 면직물의 알칼리발염에 있어 2단계 고착조건 및 요소의 영향

정화진·박건용

청운대학교 섬유유기재료패션공학과
(1998년 11월 3일 접수)

The Effects of Two-step Fixation and Urea on the Alkali Discharge Printing of Cotton Fabrics Dyed with C. I. Reactive Black 5

Hwa Jin Jeong and Geon Yong Park

Department of Textile & Fashion Engineering, Chungwoon University, Hongsung, Choongnam, Korea
(Received November 3, 1998)

Abstract—The effects of two-step fixation of steaming and baking on the dischargeability of cotton fabrics dyed with C. I. Reactive Black 5(BI-5) were investigated when the concentrations of K_2CO_3 and benzaldehyde sodium bisulfite(BASB) were increased over 120g/kg. Remarkably increased dischargeability resulted from baking for 3 min or more at $160^\circ C$ after steaming for 8 min or more at $102^\circ C$, but 120g/kg or more amounts of K_2CO_3 and BASB(50%) had little influence on dischargeability. Therefore the discharge mechanism can be suggested that covalent bonds between cellulose and BI-5 undergo S_N2 attack by hydroxide ion formed by the reaction of K_2CO_3 and water in steaming at $102^\circ C$ first and then, through transition states they are cleaved in baking at $160^\circ C$ to yield hydrolyzed BI-5 and compounds of BASB and BI-5 isolated from fiber, which are undyeable and removed by washing. The effect of urea, one of the hydrotrope agents, on discharge printing was also studied. The result which dischargeability was greatly improved by increasing the steaming time from 8 min to 15 min at $102^\circ C$ or by increasing the amount of urea obviously shows that water in steaming and urea in print paste play an important role in discharge printing. And as an increase of the baking time from 5 min to 7 min at $160^\circ C$ makes it possible to improve dischargeability, it is once more confirmed that high temperature of about $160^\circ C$ is exactly required to discharge the dyed BI-5. The colored discharge printing demands a more amount of urea because urea contributes to the putting color fixation as well as the discharge reaction.

1. 서 론

종래의 셀룰로오스계 섬유 발염 방법인 환원제발

염은 바탕색염료로 아조계 반응염료를 사용하고 착색염료로 배트염료나 안료를 사용하는 반면 반응/반응염료에 의한 알칼리발염은 바탕색 및 착색에

모두 선명하고 뛰어난 견뢰도를 갖는 반응염료를 사용한다. 이 두 방법을 비교해 보면 다음과 같다^{1,2)}.

	반응/반응염료의 알칼리발염	환원제발염
발염가능한 바탕색 농도	전범위	전범위
바탕색 안정성	증열 중에서의 변색과 퇴색 위험 적거나 없음	환원기체에 의한 변색과 퇴색 위험 있음
착색염료	염색공정 간단하고 선명한 반응염료	염색공정 복잡한 배트염료 또는 선명색이 어렵고 견뢰도가 낮은 황화염료나 안료 등
발염제	아황산부가물 등의 방염제와 알칼리 혼합물, 다소 경제적	염화제일주석 등의 환원제(高價)
작업성	인날후 증열까지의 방치기간 제한 없음	인날후 증열까지 방치기간 1~2일로 제한
증열 관리	손쉬움, HTS 필요	온도, 습도, 증기 공급량, 직물밀도 등의 관리가 중요
무늬의 尖銳性	정교하고 sharp한 무늬 가능, 할레이션 적음	sharp성 나쁘고 할레이션 위험 있음
직물의 접촉오염	적음	많음
발염부분의 白度	시간경과에 따른 발염부분 백도의 變化 없음	시간이 지나면 발염부분의 바탕색이 살아나는 위험 있음

한편 반응/반응염료에 의한 방발염 및 방염은 바탕색 미고착 상태에서 무늬 인날 또는 무늬 미고착 상태에서 바탕색 패딩을 동시에 함으로 바탕색 염색 불량 또는 날염 불량을 야기시키나 반면에 발염은 바탕색 염색이 완료된 상태에서 발염호를 인날하여 날염하기 때문에 불량은 최소화 할 수 있다.

본인 등은 전보에서 면직물에 염색된 부가형 반응염료를 효과적으로 빼낼 수 있는 발염제를 연구한 결과 기존의 방염제인 benzaldehyde sodium bisulfite(BASB)를 K₂CO₃와 혼합하여 발염제로 사용한 경우 만족스러운 발염 결과를 얻을 수 있었다³⁾. 이때 발염제 다음으로 큰 영향을 미치는 중요한 인자가 증열고착 조건으로 102°C에서 8분에 비해 15분 이상 증열한 경우와 102°C 증열후 160°C에서 베이킹한 경우 발염성이 크게 향상되었다. 또한 K₂CO₃와 BASB 혼합발염제의 농도 영향은 부가형 반응염료의 화학구조에 따라 약간의 차이는 있으나 K₂CO₃ 농도가 증가할수록 발염성이 크게 향상 되었다⁴⁾.

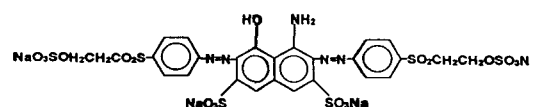
착색발염호 중의 고농도 탄산칼륨에 대한 착색염료인 치환형 반응염료의 안정성을 살펴본 결과 발색강도 저하나 색상 변화는 거의 없었고, 백색발염에서 보다 착색발염에서 더 적은 탄산칼륨의 양으로 양호한 발염이 얻어지는 것으로 보아 착색염료도 발염에 어느 정도 기여하는 것으로 예측되었다. 한편 C. I. Reactive Black 5의 발염성은 바탕색으로 아주 양호하지 못하였으나 탄산칼륨의 농도가 증가함에 따라 다소 향상되었고, 증열고착 조건이 BI-5의 발염에 지대한 영향을 미치는 인자임을 확인하였다⁵⁾.

본 연구는 앞에서 실험한 부가형 반응염료들 중 가장 발염이 어려운 BI-5의 발염성을 향상시키고자 고농도의 발염제를 처리하여 증열후 베이킹하는 2단계 증열고착과 습윤제인 요소가 BI-5의 발염에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 실험

2.1 시료, 염료 및 시약

시료는 머서라이징이 끝난 직물밀도 133×72, 경위사 40번수인 면직물을 사용했고, 부가형 반응염료인 C. I. Reactive Black 5(BI-5)와 부가형 반응염료용 방염제인 benzaldehyde sodium bisulfite (50% 액상)는 각각 시판품을 사용했다. BI-5의 화학구조식은 다음과 같다.



K₂CO₃, 요소, 알긴산나트륨 등은 1급시약을 사용했고, 이염방지제, 환원방지제 및 합성호제인 Emvatex G(日本 共榮化學製品) 등은 시판 상품을 그대로 사용했다.

2.2 C. I. Reactive Black 5의 염색

B1-5의 패딩액(B1-5 50g/l+ 이염방지제 30g/l)으로 pick up 약 70%로 패딩하고 건조시킨 후 알칼리액(NaOH 10g/l+Na₂SO₄ 200g/l+Na₂CO₃ 30g/l+ 환원방지제 10g/l)으로 다시 패딩한 다음 100°C에서 90초 증열처리하고 수세하여 바탕색을 염색했다.

2.3 착색염료 및 발염호 조성

착색염료로는 치환형 반응염료인 C.I. Reactive Blue 49(B-49)와 C.I. Reactive Orange 13(O-13)을 시판품 그대로 사용했다. 발염제는 K₂CO₃과 BASB(50%)의 혼합발염제를 사용했고, 호제는 알긴산나트륨과 Emvatex G의 혼합호를 사용했으며, 증열고

착 조건의 영향을 발염제와 요소의 농도를 변화시킴으로써 살펴보았는데 발염제 농도에 따른 발염호 처방은 Table 1과 같고, 요소의 농도에 따른 발염호 처방은 Table 2와 같다.

2.4 인날, 증열, 세정 및 분석

일정 압력으로 1회 인날 후 110°C×2분 건조했고, 102°C×8~30분 증열후 160°C×0~7분 베이킹 처리하는 2단계 고착처리를 했으며, 세정 공정은 전보³⁾와 같다.

또한 측색기(COLOR-7e², KURABO)를 이용해 구한 L값으로 백색 발염성을 검토했고, 착색발염은 B-49의 최대흡수파장인 600nm에서의 K/S(K/S₅₀₀)와 O-13의 최대흡수파장인 500nm에서의 K/S(K/S₅₀₀) 그리고 명도(L), 채도(C) 및 색상(H)으로부터 비교 분석했다. 단, M_{K/S}, M_L, M_C 및 M_H는 K/S, L, C 및 H의 값들을 평균한 값이다.

Table 1. Recipes of pastes for investigating the effects of fixing conditions on discharge printing

Recipe(g/kg)	White Discharge							Colored Discharge						
Illuminants*	-	-	-	-	-	-	-	50	50	50	50	50	50	50
K ₂ CO ₃	120	140	160	180	140	140	140	120	140	160	180	140	140	140
BASB(50%)	120	120	120	120	140	160	180	120	120	120	120	140	160	180
Thickener**	760	740	720	700	720	700	680	710	690	670	650	670	650	630
Total	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000

* Illuminants : C. I. Reactive Blue 49(50% liq.), C. I. Reactive Orange 13(40% liq.)

** Thickener : stock thickener(700g)+water(200g) (stock thickener : sodium alginate 30g/kg, Emvatex G 30g/kg, urea 150g/kg, reduction inhibitor 10g/kg)

Table 2. Recipes of pastes for investigating the effects of urea on discharge printing

Recipe(g/kg)	White Discharge							Colored Discharge						
Illuminants*	-	-	-	-	-	-	-	50	50	50	50	50	50	50
Urea	90	110	130	150	90	110	130	150	90	110	130	150	90	110
K ₂ CO ₃	120	120	120	120	140	140	140	120	120	120	120	140	140	140
BASB(50%)	120	120	120	120	140	140	140	120	120	120	120	140	140	140
Thickener**	670	650	630	610	630	610	590	570	620	600	580	560	580	560
Total	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000

* Illuminants : C. I. Reactive Blue 49(50% liq.), C. I. Reactive Orange 13(40% liq.)

** Thickener : stock thickener(550g)+water(200g) (stock thickener : sodium alginate 30g/kg, Emvatex G 30g/kg, reduction inhibitor 10g/kg)

3. 결과 및 고찰

K₂CO₃와 BASB(이하 50%)의 혼합발염제에 의한 발염시 앞의 실험에서 각각의 농도가 약 120g/kg까지 발염제 농도 증가에 따라 발염성이 향상한 것으로 보아 부가형 반응염료의 발염성 향상에 가장 크게 기여할 것으로 기대되는 인자가 발염제의 농도로 판단되었고 아울러 증열고착 조건도 매우 중요한 인자임을 확인했다³⁻⁵⁾. 이번 실험에서는 보다 발염성을 향상시키기 위해 K₂CO₃와 BASB의 농도를 각각 120g/kg이상으로 변화시키면서 동시에 증열과 베이킹에 의한 2단계 증열고착 영향을 살펴보다 발염제의 농도와 증열고착 조건의 발염성 향상에 대한 기여도를 비교분석했다.

Fig. 1은 BASB농도를 120g/kg으로 고정하고 K₂CO₃의 농도를 120g/kg 이상으로 증가시키면서 그리고 Fig. 2는 반대로 K₂CO₃ 농도를 120g/kg으로 고정하고 BASB의 농도를 120g/kg 이상으로 증가시키면서 102°C 증열과 160°C 베이킹이 BI-5로 염색된 면직물의 백색발염에 미치는 영향을 살펴본 것이다. 두 경우 모두 K₂CO₃와 BASB의 농도 증가에 의한 발염성 향상은 거의 나타나지 않은 반면 160°C에서 3분 이상 베이킹에 의해 현저히 발염성이 향상되었고, 또한 102°C에서 8분 이상 증열함으로써 발염성이 크게 향상되었다. 베이킹 처리없이 102°C×8분 증열만 하는 경우 L값이 약 40 정도로 매우 불량한 발염 결과를 보였으나 102°C×8분 증열후 160°C에서 3분 이상 베이킹함으로써 L값이 약 55 이상으로 증가하는 큰 발염성 향상이 이루어졌다. 또한 102°C 증열 시간이 8분부터 30분까지 증가함에 따라 L값이 63에서 70 이상으로 크게 향상했으나 15분을 넘으면 색번짐이 발생하는 문제가 있으므로 15분 이내로 증열시간을 설정해야 하는 제한이 따른다.

이상의 결과에서 발염성 향상에 가장 큰 영향을 미칠 것으로 예상한 120g/kg 이상의 K₂CO₃와 BASB 농도는 발염성 향상에 기여하지 못하는 반면 102°C×8분 증열후 160°C에서 3분 이상 베이킹함으로써 현저히 발염성이 향상되었고 102°C에서의 증열시간 증가에 따라 발염성이 크게 향상되었는데 이것으로 보아 셀룰로오스섬유와 부가형 반응염료와의 공유 결합이 알칼리와 아황산부가물에 의해 효과적으로

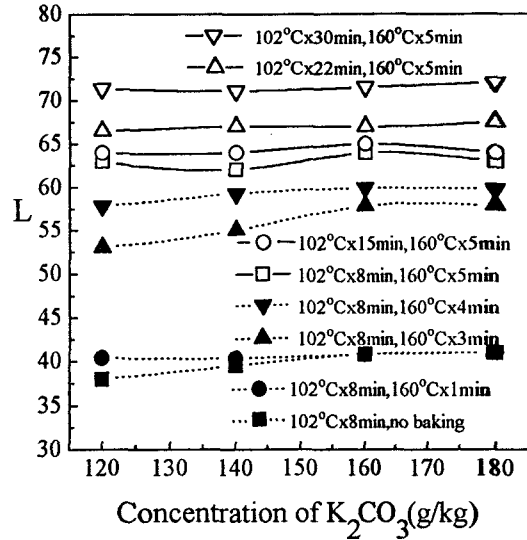


Fig. 1 The effects of fixing conditions and K₂CO₃, mixed with BASB(120g/kg) in the discharge agents on the discharge of BI-5 dyed cotton.

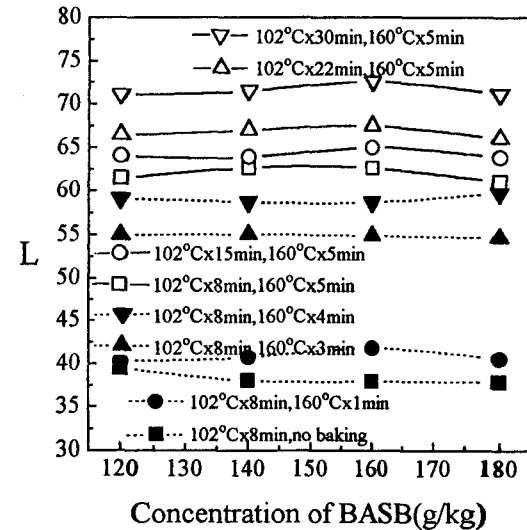


Fig. 2 The effects of fixing conditions and BASB mixed with K₂CO₃(140g/kg) in the discharge agents on the discharge of BI-5 dyed cotton.

절단되는데는 적당량의 수분과 고온이 요구된다는 것을 확인했다.

착색발염의 경우는 여러 시간의 102°C 증열후 일정하게 160°C×5분 베이킹했을 때 102°C 증열시간의 증가에 따른 착색 발염성을 K₂CO₃와 BASB 농도 120~180g/kg에 대해 살펴 보았는데 앞의 백색발염 결과에서와 같이 발염제 농도에 따른 차이가 그다지 크지 않으므로 각 발염제 농도에서의 K/S, L, C 및 H 값들을 평균하여 102°C 증열시간에 대해 살펴 보았다. Fig. 3은 착색염료가 B-49인 경우이고 Fig. 4는 O-13인 경우로 두 경우 모두 102°C의 증열시간이 증가함에 따라 제거되는 바탕색의 양이 증가하면서 평균명도(M_L)는 크게 증가했고 평균겉보기염착량(M_{K/S})은 크게 감소했다. 단 평균채도(M_C)의 경우만 B-49에서는 거의 변화가 없이 25 정도의 낮은 채도를 보인 반면 O-13의 경우에는 35에서 45로 크게 향상되는 결과를 보였는데 이는 B-49 자체의 채도가 44인데 반해 O-13의 채도는 78로 같은 정도로 검정의 바탕색이 발염에 의해 제거되더라도 상대적으로 채도가 높은 O-13의 고착에 의해 더 큰 채도 향상이 일어나는 것으로 판단된다. 이상 착색발염 결과에서도 앞의 백색발염에서와 마찬가지로 120g/kg 이상의 K₂CO₃와 BASB 농도는 별 영향을 미치지 못하는 반면 102°C의 증열시간 증가에 의해 발염성이 크게 향상되었다.

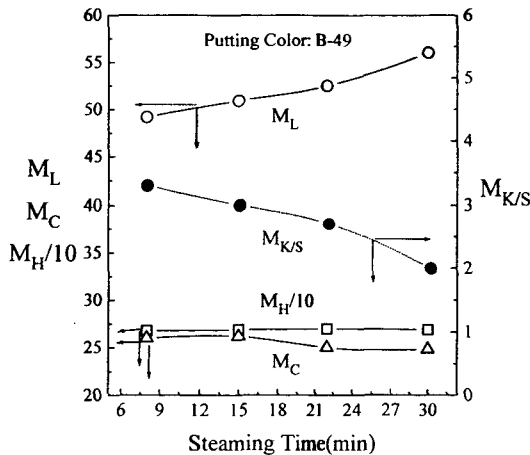


Fig. 3 The effects of steaming time at 102°C on the discharge of BI-5 dyed cotton (160°C×5min baking after steaming).

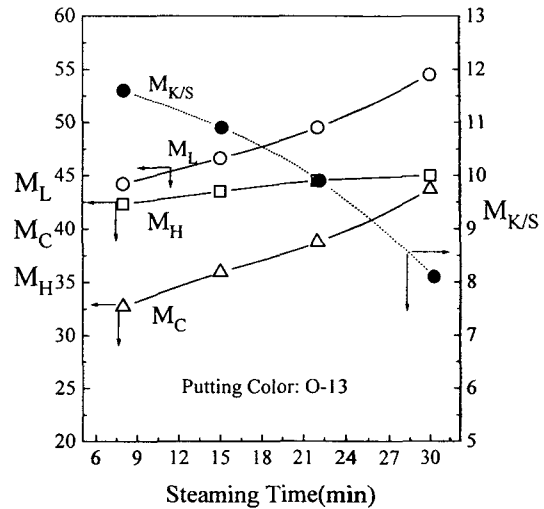
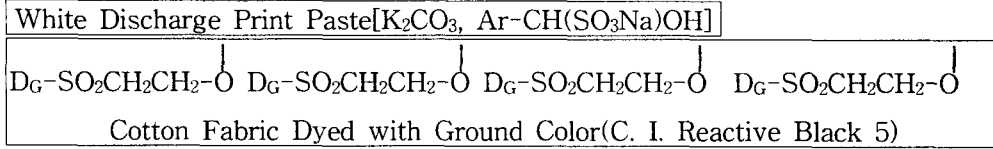


Fig. 4 The effects of steaming time at 102°C on the discharge of BI-5 dyed cotton (160°C×5min baking after steaming).

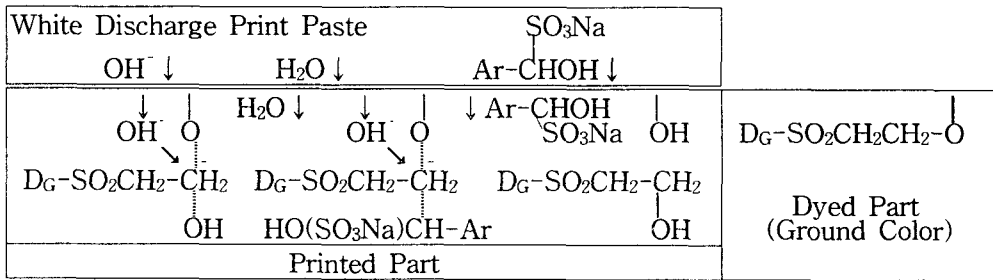
전보에서 K₂CO₃ 단독으로 백색발염한 경우가 BASB 단독으로 발염한 경우 보다 발염성이 더 우수했고 아울러 K₂CO₃ 단독의 경우 102°C 증열시간 증가에 의해 발염성이 향상된데 반해 BASB 단독의 경우는 별 변화가 없었던 결과³⁾와 102°C에서 8분 이상 증열후 160°C에서 3분 이상 베이킹하여 현저히 발염성이 향상된 결과로 보아 부가형 반응염료와 셀룰로오스의 공유결합을 절단시키는데 1차적으로 가장 중요한 인자가 K₂CO₃와 수분이고 다음이 BASB와 고온이란 것을 알 수 있다. 즉 102°C 증열시 K₂CO₃와 수분에 의해 생성된 OH가 부가형 반응염료의 가수분해물을 일부 생성시키면서 전체적으로 염료와 섬유와의 결합을 이완시킨 후 다음의 160°C 베이킹에서 이들 이완된 결합들이 완전히 절단되면서 섬유로부터 분리된 부가형 반응염료가 방염제인 아황산부가물과 반응하여 염착불능이 되어 수세시 탈착되는 다음과 같은 메카니즘을 추론할 수 있다.

앞에서 발염에 가장 큰 영향을 미치는 인자중의 하나가 수분임을 확인했는데 102°C의 15분 이상 증열은 블리딩 위험이 있으므로 15분 이내의 짧은 시간에 발염이 이루어질 수 있게 하기 위해서는 습윤제인 요소를 발염호에 사용하는 것이 가장 효과적일 것으로 판단된다⁶⁾. 따라서 다음에는 여러 조건의 증열과 베이킹 방법에 있어 요소가 발염에

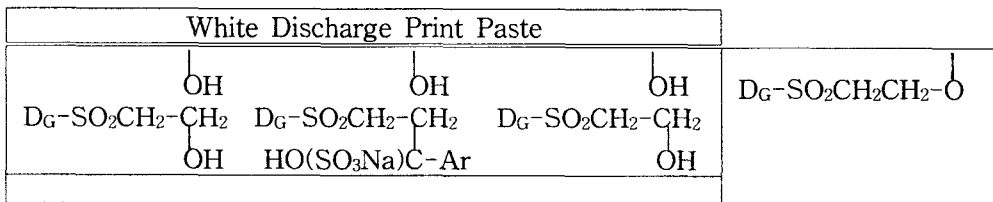
Printing & Drying



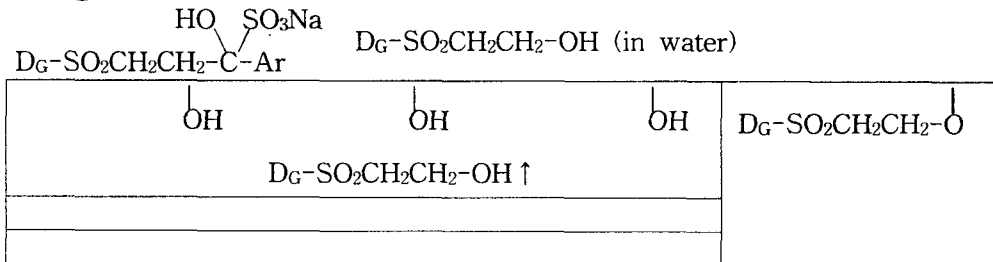
Steaming(102℃ × 8~15min)



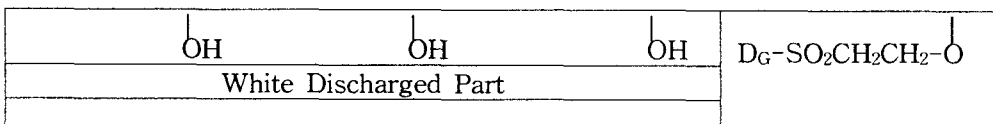
Baking(160℃ × 3~7min)



Washing



Drying



Scheme 1. Mechanism of white discharge printing in the process of two-step fixation.
 [DG : ground color chromogen, Ar : aromatic ring, Ar-CH(SO₃Na)OH : BASB]

미치는 영향을 살펴보았다.

Fig. 5는 K₂CO₃와 BASB의 혼합발염제 농도를 각각 120g/kg으로 했을 때의 결과이고 Fig. 6은 140 g/kg일 때의 결과로 두 경우 모두 102°C 증열후 베이킹을 하지 않거나 160°C에서 1분 베이킹으로는 요소 농도를 증가시켜도 전반적으로 매우 저조한 발염 결과를 보였고 반면에 앞의 발염제 농도의 경우와 마찬가지로 160°C에서 3분 이상 베이킹에 의해 현저히 발염성이 향상되었다. 요소와 수분의 영향을 보다 잘 비교하기 위해 가장 적은 요소 농도인 90 g/kg에서의 102°C 증열 시간에 따른 발염성을 살펴 보면 증열 시간이 8분인 경우에 비해 15분일 때 현저히 발염성이 향상되는데 반해 요소 농도가 150 g/kg으로 증가하면 8분 증열의 발염성이 향상되어 15분과의 발염성 차이가 크게 줄어드는 것과 15분 증열에서 적은 요소 양으로도 훌륭한 발염이 이루어지는 것으로 보아 발염성 향상에 크게 기여할 수 있는 인자가 증열시 존재하는 수분뿐만 아니라 습윤제인 요소에 의해서도 가능하다는 것을 확인할 수 있었다. 한편 160°C에서 7분 베이킹의 경우가 5분에 비해 적은 농도의 요소로도 훌륭한 발염 결과를 보였다.

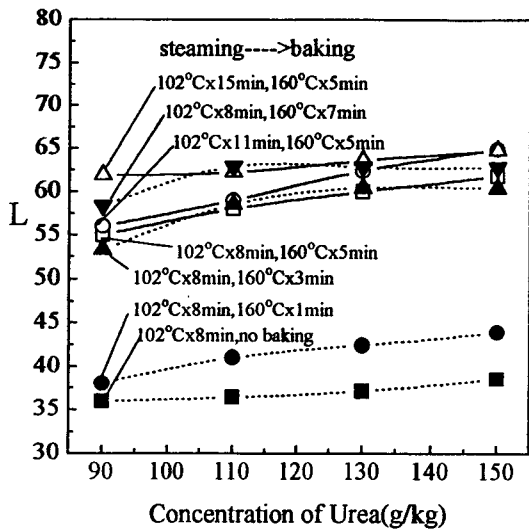


Fig. 5 The effects of fixing conditions and urea mixed with K₂CO₃/BASB(120/120 g/kg) in the discharge agents on the discharge of BI-5 dyed cotton.

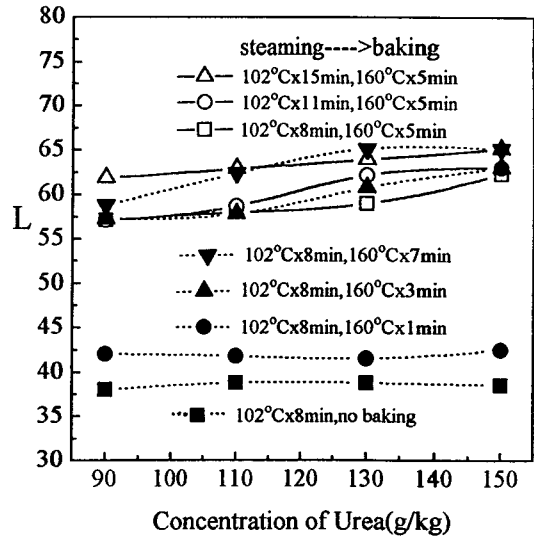


Fig. 6 The effects of fixing conditions and urea mixed with K₂CO₃/BASB(140/140 g/kg) in the discharge agents on the discharge of BI-5 dyed cotton.

다음에는 착색발염의 경우 착색 발염호중의 요소가 발염과 착색고착에 미치는 영향을 살펴보았다. Fig. 7은 착색염료가 B-49인 경우이고 Fig. 8은 O-13인 경우로 혼합발염제 농도가 각각 120g/kg인 경우 앞의 백색발염의 경우와는 달리 102°C에서 8분과 15분 증열 모두 요소 농도가 증가함에 따라 명도가 향상되었는데 이는 백색발염의 경우에는 요소가 발염을 위한 수분 공급이 주된 역할이었으나 착색발염의 경우는 발염과 착색고착의 두 가지 반응에 필요한 수분 공급을 해야하므로 15분 증열의 경우도 요소가 증가할수록 발염성 향상과 착색 고착량 증가에 기인한 L값의 증가 현상이 나타나는 것으로 판단된다. 반면 착색염료가 B-49인 경우 발염제 농도가 140g/kg일 때가 120g/kg일 때보다 적은 요소 농도에서 바탕색의 발염이 더 많이 일어났으나 동시에 착색의 고착량 저하가 매우 크므로 발염 효과는 떨어지는데 반해 O-13의 경우는 B-49와 달리 140g/kg일 때가 발염뿐만 아니라 착색의 고착도 더 효과적이었는데 이것으로 보아 착색염료의 종류에 따라 발염 거동이 다소 차이가 날 수 있음을 알았다.

이상에서 발염호중의 요소가 증열과 베이킹 과정에서 수분 공급을 통해 발염성 향상에 기여한다는

것을 확인했고, 착색발염의 경우에는 발염반응뿐만 아니라 착색 고착반응에도 기여하므로 두 반응이 모두 효과적으로 이루어지게 하기 위해서는 백색발염의 경우보다 많은 양의 요소가 필요함을 알 수 있었다.

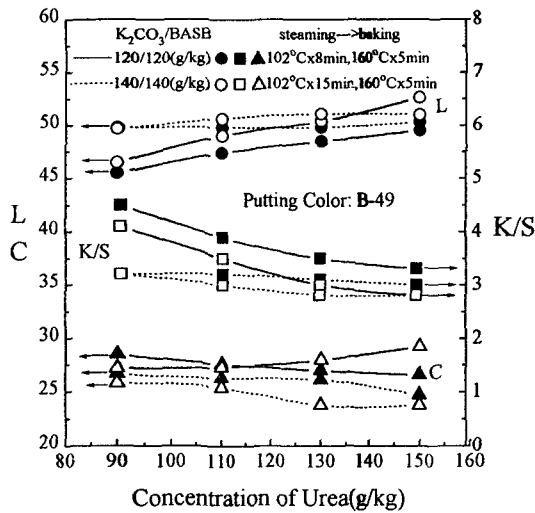


Fig. 7 The effects of urea in the discharge thickeners of K_2CO_3 /BASB and B-49 on the discharge of BI-5 dyed cotton.

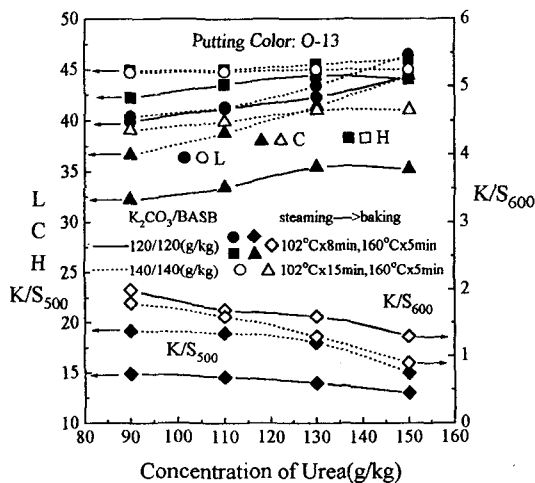


Fig. 8 The effects of urea in the discharge thickeners of K_2CO_3 /BASB and O-13 on the discharge of BI-5 dyed cotton.

4. 결 론

발염성을 향상시키기 위해 혼합발염제인 K_2CO_3 와 BASB의 농도를 각각 120g/kg 이상으로 변화시키면서 동시에 증열과 베이킹에 의한 2단계 고착의 영향을 살펴본 결과 가장 큰 영향을 미칠 것으로 예상한 120g/kg 이상의 발염제 농도는 발염성 향상에 거의 기여하지 못한 반면 더 우수한 발염 결과가 102°C×8분 이상 증열후 160°C에서 3분 이상 베이킹함으로써 얻어졌는데 이것으로 보아 2단계 고착에 의한 발염 메커니즘은 102°C 증열시 OH가 염료와 섬유와의 결합을 이완시키고 다음의 160°C 베이킹에서 고온에 의해 섬유로부터 분리된 부가형 반응염료가 OH와 아황산부가물에 의해 염착불능이 되어 수세시 탈착되는 것으로 추정되었다.

습윤제인 요소가 발염에 미치는 영향을 살펴본 결과 적은 요소 농도에서 102°C의 증열 시간을 8분에서 15분으로 늘이면 현저히 발염성이 향상되고 또한 8분 증열시 요소 농도를 증가시키면 발염성이 크게 향상되는 결과로부터 증열시의 수분이 발염성 향상에 크게 기여한다는 것을 확인했고, 발염성 향상에 고온이 반드시 필요하다는 것도 아울러 확인했다. 한편 착색발염의 경우에는 요소가 발염 반응뿐만 아니라 착색고착 반응에도 기여하므로 두 반응이 모두 효과적으로 이루어지게 하기 위해서는 백색발염의 경우보다 많은 양의 요소가 필요함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 청운대학교(구 충남산업대학교) 96년 산학협력연구비에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

1. 武部猛, 寺尾久繁, “捺染の基礎と實際”, pp.290, 纖維社(日本), 大阪, (1990).
2. 신중규, “날염기술”, pp.314, 형설출판사, 서울, (1994).

3. G. Y. Park and D. K. Ro, *J. Korea Soc. Dyers Finishers*, 8, 1(1996).
4. G. Y. Park and D. K. Ro, *J. Korean Fiber Soc.*, 33, 257(1996).
5. G. Y. Park, H. W. Kim, P. K. Pak, and J. W Kim, *J. Korean Fiber Soc.*, 34, 852(1997).
6. 武部猛, 寺尾久繁, “捺染の基礎と實際”, pp.61 繊維社(日本), 大阪, (1990).