

<研究論文(學術)>

Bisphenol sulfone산계 고분자의 합성 및 나일론 오염방지성에 관한 연구 (II)

최영주 · 송승종* · ¹윤남식

경북대학교 염색공학과, *한국정밀화학(주)
(2000년 10월 6일 접수)

Studies on the Synthesis of Bisphenol Sulfonate Polymers and Their Staining Resist Effect in the Dyeing of Nylon/Cotton Union (II)

Cui Yong Zhu, Seung Jong Song*, and ¹Nam Sik Yoon

Department of Dyeing and Finishing, Kyungpook National University, Taegu, 702-701 Korea
^{*}Korea Fine Chemical Co. Ltd., 56-2 3ga, rowon dong, Taegu, Korea

(Received October 6, 2000)

Abstract—In the previous studies, we reported about the synthesis of poly[3-methylene-3-methylenesodiumbisulfite-bis(4-hydroxyphenyl)sulfone](PMSBPS) and their effect on the staining of direct dye on nylon in the dyeing of nylon/cotton union. The results showed that PMSBPS have good staining resist effect on nylon in the dyeing of nylon/cotton union.

In this study, the staining resist effects of PMSBPS in varied dyeing process and method were investigated, and the fastness to washing, light, and rubbing of the dyed N/C unions was tested.

The results are as follows ;

1. In the two bath two step method, the staining of direct dye on nylon was decreased with the concentration of PMSBPS, and the fastness to washing, light, and rubbing of the dyed N/C unions were increased by addition of PMSBPS.

2. In the one bath two step method, optimum concentration of PMSBPS was 4% o.w.f..

1. 서 론

N/C(나일론/면)교직물이나 혼방품의 염색에 있어서 면에 사용되는 직접염료는 면섬유에만 염착될뿐만 아니라 나일론에도 상당한 친화력을 가지고 있기 때문에¹⁾ 직접염료가 나일론을 오염시키는 문제가 종종 발생되어 최종제품의 색상이나 견뢰도에 많은 악영향을 주게 된다²⁾. 그리하여 N/C교

직물의 염색에서는 이를 억제 혹은 방지하기 위한 조제, 즉 나일론오염방지제를 병용하게 된다.

전보³⁾에서는 나일론 오염방지제로 시판되고 있는 음이온성 다가 phenol화합물을 참고로 하여 bis(4-hydroxyphenyl)sulfone(BPS)를 base로 하는 poly[(3-methylene-3'-methylenesodiumbisulfite-bis(4-hydroxyphenyl)sulfone](PMSBPS)을 합성하였다. 합성한 PMSBPS는 N/C 교직물의 염색에 병용하여 PMSBPS의 사용에 따른 나일론섬유에의 직접염료의 오염량과 염색된 포지의 색차를 각각 측정함으로써 PMSBPS의 나일론 오염방지성에 대해 검토해보았다. 그 결과, PMSBPS를 사용

¹Corresponding author. Tel. : +82-53-950-5642 ; Fax : +82-53-950-6617 ; e-mail : nsyoon@knu.ac.kr

한 것이 사용하지 않는 것에 비해 직접염료의 나일론측으로의 오염이 감소되었고, 그 대신 산성염료의 나일론측으로의 염착량이 증가한 것으로 나타났다. 그리고 PMSBPS의 사용에 따른 염색포와 산성염료로만 염색한 100% 나일론염색포 standard³⁾와 의 색차는 점차 줄어드는 경향이 나타났다.

본 연구에서는 전보에 이어서 염색공정과 염색방법에 따른 PMSBPS의 나일론오염방지성을 검토해보았고 또한 PMSBPS의 사용에 따른 N/C교직물염색포의 각종 견뢰도도 측정하여 비교해보았다. 그리고 본 실험에서는 가능한 염색업체의 실제현장조건에 맞추어 실험을 진행함으로써 실제현장의 N/C교직물의 염색공정에 적용시키도록 시도하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

(1) 시료

정련처리한 N/C(나일론/면)(경사: 면 100%, 위사: 나일론 100%)평직교직물을 사용하였다.

(2) 염료

염료는 시판되는 DyStar사의 염료중에서 build-up성과 균염성이 우수한 염료를 선정하여 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

산성염료: Telon Orange AGT(C.I. Acid Orange 116)

직접염료: Direct Black ED

(3) 오염방지제

전보에서 BPS와 포르말린을 6시간 중축합시킨 후 다시 formaldehyde sodium bisulfite와 1:0.5비율로 합성한 PMSBPS-6-0.5 즉, poly [3-methylene-3'-methylenesodiumbisulfite-bis(4-hydroxyphenyl)sufone] 를 사용하였다.

(4) 조제

한국정밀화학(주)의 Lipotol SK(soaping제), Newbon TS-400S(분산균염제)를 사용하였다.

2.2 염색공정에 따른 PMSBPS의 직접염료에 대한 오염방지성

정련처리한 N/C교직물을 일정한 크기로 절단한 후 IR염색기(대림 Starlet DL-1001)를 사용하여 2욕2단과 1욕2단법으로 염색하였다. 오염방지제는 PMSBPS-6-0.5를 사용하였고 그 사용량은

2%, 4%, 6%, 8% o.w.f.으로 하였다.

2.2.1 2욕 2단법

2욕2단에서는 1단계의 염색이 나일론이나 면이나 따라 나일론에의 직접염료의 오염정도가 많이 다르므로 이 두가지 경우를 다 고려하여 염색하였다. 즉 먼저 나일론의 산성염료에 의한 염색을 행한 후, 면의 직접염료에 의해 염색하는방법과 먼저 면의 직접염료에 의한 염색을 행한 후, 나일론의 산성염료에 의해 염색하는 두가지 방법으로 염색하였다.

① 나일론/산성염료 선염, 면/직접염료 후염

1th Step 나일론의 산성염료에 의한 염색

· 산성염료 Telon Orange AGT 1%o.w.f., 균염제 Newbon TS-400S 1g/l, 황산암모늄 3% o.w.f., 초산 1.0 ml/l, 욕비 1:30.

· 염색(98℃×60분)→온수세(60℃×5분)→수세

2nd Step 면의 직접염료에 의한 염색

· 직접염료 Direct Black ED 1%o.w.f., 황산나트륨 20% o.w.f., 오염방지제 PMSBPS-6-0.5, 욕비 1:30.

· 염색(80℃×60분)→온수세(60℃×5분)→soaping(60℃×10분)→수세

② 면/직접염료 선염, 나일론/산성염료 후염

1th Step 면의 직접염료에 의한 염색

· 직접염료 Direct Black ED 1%o.w.f., 황산나트륨 20% o.w.f., 오염방지제 PMSBPS-6-0.5, 욕비 1:30.

· 염색(80℃×60분)→온수세(60℃×5분)→수세

2nd Step 나일론의 산성염료에 의한 염색

· 산성염료 Telon Orange AGT 1%o.w.f., 균염제 Newbon TS-400S 1g/l, 황산암모늄 3% o.w.f., 초산 1 ml/l, 욕비 1:30.

· 염색(98℃×60분)→온수세(60℃×5분)→soaping(60℃×10분)→수세

2.2.2 1욕 2단법

· 산성염료 1% o.w.f., 직접염료 1% o.w.f., 황산암모늄 3% o.w.f., 균염제 0.3 g/l, 빙초산 1.0 ml/l, 황산나트륨 20% o.w.f., 욕비 1:30.

· 나일론/산성염료 염색(98℃×60분)→온수세(60℃×5분)→면/직접염료 염색(80℃×60분)→온수세(60℃×5분)→soaping(60℃×10분)→수세

2.3 염착량의 측정

나일론 및 면섬유에 염착 혹은 오염된 산성 및 직접염료의 양을 정량하기 위하여 염색된 직물을

경사(면)와 위사(나일론)로 분리하여 50% pyridine 수용액에 90°C에서 1시간 동안 침지시켜 염료를 추출하였다. 추출된 각각의 염료는 UV를 사용하여 흡광도를 측정하여 미리 작성한 검량선으로부터 염료의 농도를 구하였다. 그리고 나일론섬유에 염착된 산성염료와 오염된 직접염료, 면섬유에 염착된 직접염료와 오염된 산성염료, 즉 산성염료와 직접염료의 혼합염료에 대해서는 다음과 같은 식⁴⁾에 의해 각각의 염료의 농도를 구해냈다.

$$D_1 = \frac{X}{M} A_1 + \frac{Y}{N} B_1, \quad D_2 = \frac{X}{M} A_2 + \frac{Y}{N} B_2$$

여기에서 A_1, A_2 는 염료A의 표준용액에서의 흡광도, B_1, B_2 는 염료B의 표준용액에서의 흡광도, D_1, D_2 는 미지염료 A(X g/l)와 B(Y g/l)의 파장 λ_1, λ_2 에서의 흡광도, X, Y 는 미지염료 A와 B의 농도(g/l), M, N 은 각각 염료A, B의 표준용액에서의 농도(g/l)이다.

만약 $M, N = 1$ g/l 이라면 위 식은 아래와 같다.

$$X = \frac{D_1 B_2 - D_2 B_1}{A_1 B_2 - A_2 B_1}, \quad Y = \frac{D_1 A_2 - D_2 A_1}{A_2 B_1 - A_1 B_2}$$

2.4 건뢰도 시험

위에서 얻은 염색포를 아래의 시험방법으로 세탁, 일광, 마찰건뢰도를 측정하였다.

- 세탁건뢰도 : JIS L 0844(1986)
- 일광건뢰도 : JIS L 0841(1992)
- 마찰건뢰도 : JIS L 0849(1971)

3. 결과 및 고찰

3.1 염색공정에 따른 PMSBPS의 나일론 오염방지성

3.1.1 2욕 2단계

(I) 나일론/산성염료 선염, 면/직접염료 후염

1단계에서 나일론섬유를 산성염료로 염색한후 2단계에서 면섬유를 직접염료로 염색하였으며 PMSBPS-6-0.5는 2단계에서 투입하여 사용했다. Fig. 1은 PMSBPS-6-0.5에 따른 나일론에 염착된 산성염료 염착량과 오염된 직접염료의 오염량을 나타내었으며, Fig. 2는 면에 염착된 직접염료 염착량과 다소 오염된 산성염료의 오염량을 나타낸 것이다. 나일론섬유에 있어서 PMSBPS-6-0.5의 사용량이 증가함에 따라 산성염료 염착량은 점차 증가하는 경향을 보여주고 있고, 직접염료의 오염량은 점차 감소하는 경향을 보이고 있다. 면섬유에서는 PMSBPS-6-0.5의 농도가 증가함에 따라

직접염료 염착량은 점차 증가 하는 경향이 보이고 있고 산성염료의 오염량은 거의 변화가 없었다. 이는 나일론/산성염료 선염, 면/직접염료 후염 2욕 2단계에서 우선 1단계에서 N/C교직물을 단지 산성염료만 들어 있는 염욕에서 염색하였기 때문에 나일론섬유는 산성염료에만 염색되었고 직접염료에 의한 오염문제는 전혀 없었고 2단계에서는 직접염료의 염욕에서 직접염료에 의한 오염은 있었지만 오염방지제PMSBPS-6-0.5의 사용으로 인해 직접염료의 나일론측으로의 오염을 방지하는 효과가 나타나서 오염량이 낮아진것으로 생각된다. 즉, 음이온성인 PMSBPS-6-0.5가 산성에서 양이온을 띤 나일론섬유에 부착되어 음이온성인 직접염료의 나일론측으로의 염착을 억제한 것이다⁵⁻⁶⁾. 그리고 산성염료의 면측으로의 오염이 거의 일어나지 않았는것은 산성염료가 면섬유에 대해 친화력이 거의 없기 때문으로 생각된다⁷⁾.

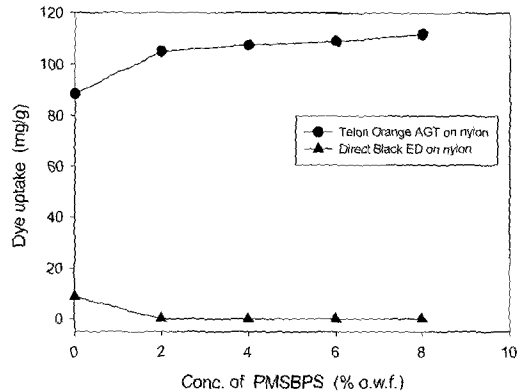


Fig. 1. Dye uptake of nylon in two-bath/two-step(first nylon, and then cotton) method.

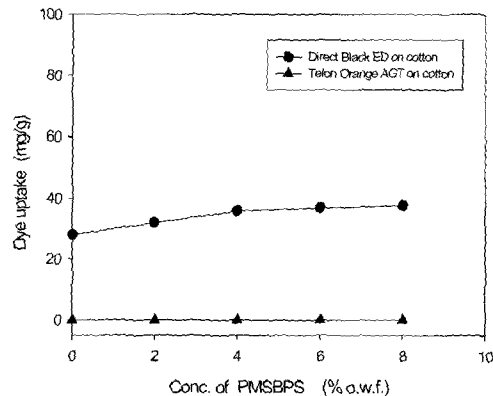


Fig. 2. Dye uptake of cotton in two-bath/two-step(first nylon, and then cotton) method.

(2) 면/직접염료 선염, 나일론/산성염료 후염

1단계에서 직접염료로 면섬유를 염색하였고 2단계에서는 산성염료로 나일론 섬유를 염색하였다. PMSBPS-6-0.5는 1단계에서 사용하였다. Fig. 3은 나일론섬유에 염착된 산성염료의 염착량과 오염된 직접염료의 오염량을 나타내었고 Fig. 4는 면섬유에 염착된 직접염료의 염착량과 다소 오염된 산성염료를 나타낸 것이다. 나일론섬유에서는 PMSBPS-6-0.5의 사용량의 증가에 따라 산성염료의 염착량이 점차 증가하는 경향을 보여주고 있지만 염착량은 나일론을 선염한 경우 3.1.1(1)에 비해서는 낮은 것으로 나타났다. 또한 직접염료의 오염량은 점차 감소하고 있지만 그 오염량은 나일론을 선염한 경우 3.1.1(1)에 비해서 높은 것으로 나타났다. 이는 염색법에 기인된 것으로서 1단계에서 나일론이 이미 직접염료의 친화력에 의해 염착(오염)되었기 때문에 나일론에 염착된 산성염료가 나일론을 선염한 경우에 비해서 낮게 나타난 것으로 생각된다. 그러나 1단계에서는 오염방지제 PMSBPS-6-0.5를 사용하였기 때문에 직접염료의 나일론측으로의 오염이 억제되어 상대적으로 PMSBPS-6-0.5를 사용하지 않은 것에 비해 나일론측에 염착된 산성염료가 증가된 것으로 판단된다. 마찬가지로 면섬유에서는 염착되어야 할 직접염료가 나일론측을 오염시켜 상대적으로 직접염료의 면섬유측으로의 염착량이 낮았지만 PMSBPS-6-0.5의 사용으로 인해 직접염료의 나일론측으로의 오염이 억제되어 면섬유에 염착된 직접염료가 증가한 것으로 판단된다. 그리고 여기에서도 3.1.1(1)과 마찬가지로 면섬유의 산성염료에 의한 오염은 거의 일어나지 않았다.

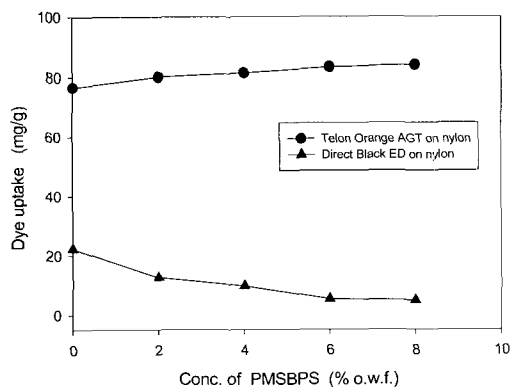


Fig. 3. Dye uptake of nylon in two-bath/two-step(first cotton, and then nylon) method.

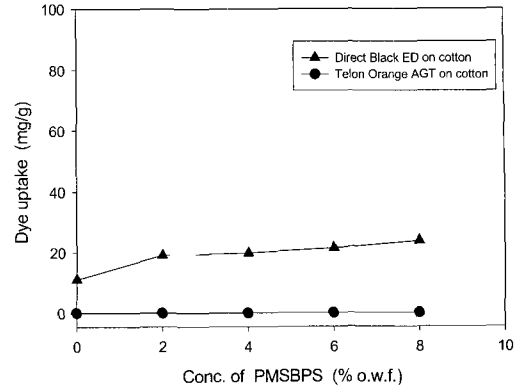


Fig. 4. Dye uptake of cotton in two-bath/two-step(first cotton, and then nylon)method.

3.1.2 1욕 2단법

1단계에서는 산성염료와 직접염료가 함께 들어 있는 염욕에서 산성하에서 나일론섬유를 염색하였고 2단계에서는 그 염욕상태에서 탄산나트륨을 넣어 염욕을 중화시킨 후 면섬유를 염색하였다. 오염방지제 PMSBPS-6-0.5는 1단계에서 사용하였다. Fig. 5는 나일론에 염착된 산성염료와 직접염료의 오염량을 나타내었고 Fig. 6은 면에 염착된 직접염료와 다소 오염된 산성염료의 오염량을 나타내었다. 나일론섬유에서는 PMSBPS-6-0.5의 농도가 증가함에 따라 산성염료의 염착량이 4% o.w.f.에서 최고치를 나타내었지만 6%, 8%o.w.f.에서는 점차 감소하는 경향을 보이고 있고 직접염료의 오염량은 점차 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이는 산성염료와 직접염료가 함께 들어 있는 염욕에서 오염방지제를 적당하게 사용하면 우수한 오염방지효과를 얻을수 있지만 과량 사용하면 직접염료를 억제할뿐만 아니라 산성염료의 염착도 억제하게 되므로^{8,9)} 산성염료의 나일론섬유측으로의 염착량이 오히려 감소되었다고 생각된다. 그리고 면섬유에서도 PMSBPS-6-0.5의 농도가 증가함에 따라 직접염료의 염착량이 점차 증가하고 있고 산성염료에 의한 오염은 거의 일어나지 않았다. 이는 오염방지제PMSBPS-6-0.5의 사용으로 인해 직접염료의 나일론에의 오염량이 감소함에 따라 면섬유에의 직접염료의 염착량이 증가하였기 때문으로 생각된다.

3.2 PMSBPS의 사용에 따른 N/C 교직물염색물의 견뢰도

Table 1은 PMSBPS-6-0.5의 사용에 따른 염색

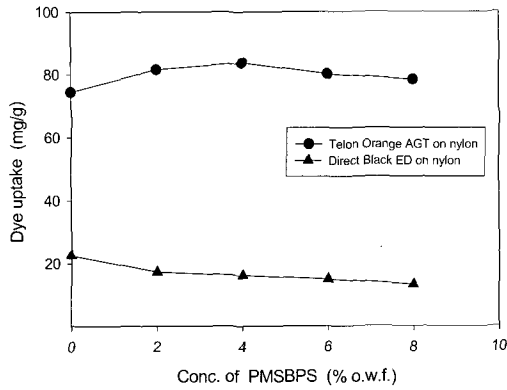


Fig. 5. Dye uptake of nylon in one-bath/two-step(first nylon, and then cotton) method.

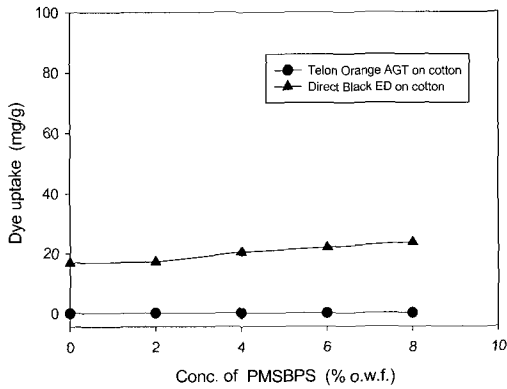


Fig. 6. Dye uptake of cotton in one-bath/two-step(first nylon, and then cotton) method.

포의 세탁, 일광, 마찰견뢰도를 나타낸 것이다. 표에 서와 같이 2욕2단에서는 PMSBPS-6-0.5의 사용량이 증가함에 따라 각종 견뢰도가 점차 향상되었지만 1욕2단에서는 4% o.w.f. 사용량에서 세탁, 일광, 마찰견뢰도가 가장 높게 나타났다. 이는 앞서 나타난 4% o.w.f. 사용량에서 나일론섬유에의 산성염료의 염착량이 가장 높고 직접염료의 오염량이 낮았기 때문에 그에 따른 견뢰도에 미친 영향도 적어져 각종견뢰도가 높아진 것으로 생각된다.

4. 결 론

염색공정별로 N/C교직물을 염색하여 PMSBPS-6-0.5의 사용에 따른 직접염료의 나일론섬유로의 오염량을 측정하고 또한 그에 따른 세탁, 일광, 마찰견뢰도를 측정, 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 염색공정에 따른 염색에 있어서 2욕2단에서는 PMSBPS-6-0.5의 사용량이 증가함에 따라 직접염료의 나일론섬유로의 오염량은 점차 감소하는 경향을 나타내었지만 1욕2단에서는 4% o.w.f.의 사용량에서 오염량이 가장 많이 감소되었다.
- (2) PMSBPS-6-0.5 사용에 따라 세탁, 일광, 마찰견뢰도가 증진되었다. 2욕2단에서는 PMSBPS-6-0.5의 사용량이 증가함에 따라 각종 견뢰도가 0.5~1급정도 증진되었으며, 1욕2단에서는 4% o.w.f. 사용량에서 견뢰도가 0.5급

Table 1. Fastness of N/C union

Dyeing method		PMSBPS (% o.w.f.)	Fastness to washing		Fastness to light	Fastness to rubbing
			Nylon	Cotton		
Two-bath/ Two-step	first nylon, and then cotton	0	3-4	3	3-4	3-4
		2	4	3	4	4
		4	4	3-4	4	4
		6	4	3-4	4-5	4-5
	first cotton, and then nylon	0	3	2-3	2-3	3
		2	3	3	2-3	3-4
		4	3-4	3	3	4
		6	3-4	3	3-4	4
One-bath/ Two-step	first nylon, and then cotton	0	2-3	2-3	2-3	2-3
		2	3	3	3	3
		4	3-4	3	3-4	3-4
		6	3-4	2-3	3-4	3
		8	3	2-3	3	2-3

증진된것으로 가장 높게 나타났다.

참고문헌

1. 星野慶司, “ナイロンの 染色”(日本), 日本染色新聞社, p.47(1978).
2. “複合素材의 染色”, 加工技術(日本), **34**, 51 (1999).
3. Y. Z. Cui, S. J. Song, and N. S. Yoon, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **12**, 256 (2000).
4. T. Vickerstaff, “*The Physical Chemistry of Dyeing*”, Oliver and Boyd Ltd., London, p.45~47(1954).
5. S. K. Chang and K. S. Kim, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **3**, 175(1991).
6. 北原文雄, “界面活性劑-物性應用.化學生態學”(日本), 講談社, p.310~313(1986).
7. 남성우, “염료화학”, 보성문화사, p.127(1993).
8. 星野慶司, “ナイロンの 染色”(日本), 日本染色新聞社, p.171(1978).
9. “テキスタイル複合素材の實際知識(日本)”, 纖維社, p.276(1992).