

화학적 개질에 의한 셀룰로스 섬유의 염색성 개선(II)

4. 실험

가. 시료

○ 면 : 모든 실험에 사용된 직물은 표백은 했으나 머서화 가공은 하지 않은 면직물이다.

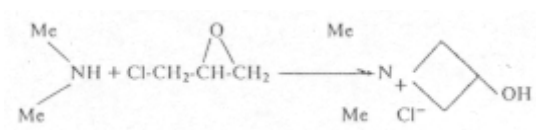
○ 고분자물 : 고형분 12.5%인 Hercosett 125 수용액(Hercules Powder사)을 사용하였다.

○ 염료 및 조제 : 모든 염료 및 조제는 시장에서 판매되는 일반 상용급을 사용하였다.

○ 화학약제 : 티오염산나트륨(분석용 시약급) ; 수산화나트륨, 황화수소나트륨, 디메틸아민 수용액 (40%), 에피클로로히드린(실험실용시약급) ; 글리시딜트리메틸암모늄 클로라이드(Glytac A(Protex사))를 사용하였다.

나. DMA-AC의 합성

DMA-AC(1,1-디메틸-3-히드록시아지티디늄 클로라이드)는 기초 약제로 디에틸아민을 사용한 Gaertner가 제시한 방법과 비슷한 방법으로 합성하였다. 디메틸아민(1M)을 0 5°C로 냉각한 후, 에피클로로히드린(1M)을 20분간에 걸쳐 서서히 적하하였다. 0 5°C에서 2시간 동안 휘저어준 후, 승온하여 20°C에서 16시간 동안 반응시켰다. 생성된 액체는 완전히 수용성인 것이 확인되었다. 반응식은 다음과 같다.



다. 고분자 및 저분자 반응성 화합물의 처리

패드-드라이-큐어 ; 패딩액에 면직물을 침지시킨 후, Benninger 실험실용 망글을 사용하여 웻 픽업이 80%가 되도록 조정하였다. 시료들을 Werner Mathis AG 스티머를 사용하여 100°C에서 3분간 건조하였다. 필요한 경우 건조 후 열처리(200°C에서 1분간)하였다.

패드-배치(저온) : 필요한 약제를 사용하여 위와 같은 방법으로 시료를 패딩한 후, 폴리에틸렌(polythene) 속에 넣고 봉하여 일정 시간 동안 배치한 후 흐르는 물로 수세하였다.

라. 미처리된 면과 처리된 면의 염색

모든 염색은 100ml의 스테인레스 스틸로 만든 염색통에 피염물을 넣어 봉한 후, 액비 20 : 1로 Rotadyer(John Jeffreys사) 실험실용 염색기에 장착하여 행했다. 개질된 면의 염색은 50°C에서 시작하여 25분간 승온(2°C/분)한 후, 60분간 끓였다. 미처리된 면은 특정 반응성염료에 대해 염료제조업체에서 제시하는 방법과 비교를 위해 개질된 면에 사용한 방법의 두 가지 방법으로 염색하였다. 염색된 시료를 수돗물로 완전히 수세한 후 같은 크기로 2등분하였다. 한개는 Sandozin NIE(Sandoz사) 5g/l, 탄산나트륨 2g/l가 포함된 수용액에서 액비 50 : 1로 15분간 100°C에서 소핑하였다.

마. 염료 고착률 및 염착농도의 측정

개질된 면과 미처리면의 염착농도는 일반적인 분광광도방법으로 측정하였다. 염료 고착률은 피염물을 25% 피리딘 수용액(액비 10 : 1)속에서 끓여 염료가 더 이상 빠져나오지 않을 정도로 반복 추출하여 결정하였다.

원래의 피염물과 염료가 추출된 피염물의 쿠벨카 뭉크(Kubelka-Munk)식의

K/S값을 ICS의 Micromatch 측색장치를 사용하여 구한 후 염료 고착률을 계산하였다.

쿠벨카 뭉크식의 K/S값 : 색재의 반사율을 나타내는 일반적인 식으로서 K/S값은 다음과 같다.

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

단, K : 흡수계수, S : 산란계수, R_{∞} : 고유반사율

바. 총 질소함량의 측정

처리된 섬유의 총 질소함량은 ASTM SD 1013-81 ; 수지 및 플라스틱에 포함되어 있는 총 질소함량의 측정을 위한 표준시험법에 의해 측정하였다.

사. 일광견뢰도 시험

일광견뢰도는 Microscal 램프로 시험하여 퇴색 정도를 SDC 표준청색색표 (blue scale)로 평가하였다.

5. 결과 및 고찰

Hercosett에 의한 면의 개질에 관한 이전의 연구에 의하면, 반응성이 높은 염료나 낮은 염료나 모두 개질된 섬유에 대해 중성에서 높은 직접성을 나타내지만, 고착률이 높게 나타나는 것은 반응성이 높은 염료인 것으로 밝혀졌다<표 1>.

이러한 사실은 수지로 개질된 면에 포함되어 있는 친핵성 2급 아미노기들이 수지에 포함되어 있는 반응성 아지티디늄(azetidinium) 잔기들과 너무 빨리 반응하여 개질된 면의 2급 아미노기들이 반응성이 낮은 염료들과 반응할 수 없게 만들기 때문이라고 믿어진다. 따라서 낮은 반응성을 갖는 염료와 반응

할 수 있을 만큼 충분한 친핵성을 갖는 반응좌석을 부가적으로 면에 도입하여 모든 형태의 반응성염료에 사용할 수 있도록 개질할 필요성이 있다.

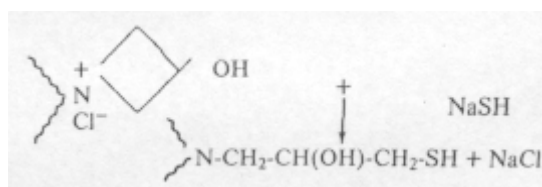
<표 1> 염색된 직물의 염착농도

염 료 *	K/S		고착률 (%)	일 광 견뢰도
	소평전	소평후		
Procion Red MX-G	15.274	13.944	91	3
Procion Red HE3B	13.918	8.529	61	3
Procion Red H8BN	14.177	8.670	61	3

*염료 농도 2% owf로 pH 7에서 염색

아조익염료들이 산화작용에 의해 히드라존 형태로 퇴색하는 것이 Hercosett으로 처리된 면의 일광견뢰도를 나쁘게 하는 원인이 되는 것 같다. 어떤 환원기들을 도입하면 개질된 면을 염색했을 때 일광견뢰도를 증진시킬 수 있을 것이다.

위에서 검토한 것을 토대로 친핵성이 강하고 또한 환원성이 강한 티올기 (thiol group)를 다음 방식에 따라 개질된 면에 도입시키기로 하였다.



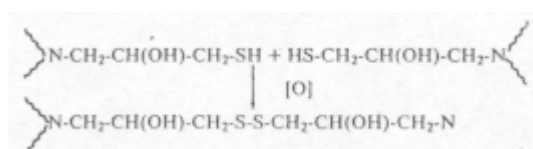
앞의 반응은 Hercosett으로 처리한 면을 NaSH 40% 수용액으로 패드-배치 (저온)방법에 의해 처리하여 16시간 동안 방치한 후, 찬물로 수세하는 것으로 진행되었다. Bates에 따르면 Hercosett 수용액으로 셀룰로스를 처리했을 때 아지티디늄 반응기의 약 60 70%가 건조 후 반응하지 않은 채 남는다고 하였다. 이런 잔기들이 앞의 조건에서 NaSH와 반응하여 티올기를 형성하게 될

것이다. Hercosett/NaSH로 처리된 면을 염색하여 염착농도와 일광견뢰도를 측정하였다. 그 결과가 <표 2>에 나와 있다.

<표 2> Hercosett 처리 후 염색한 직물의 염착농도와 일광견뢰도

염 료	pH	염 첨가량 (g/l)	K/S		고착률 (%)	일 광 견뢰도
			소평 전	소평 후		
Procion Red MX-G	5	0	12.407	8.369	67	3
	7	0	3.248	1.873	57	3
	7	80	9.940	8.094	81	3
Procion Red HE3B	5	0	14.542	5.026	35	3
	7	0	5.881	2.304	39	3
	7	80	13.576	8.409	62	3
Procion Red H8BN	5	0	12.156	1.205	9	3
	7	0	1.708	0.744	43	3
	7	80	8.049	2.999	37	3

<표 2>는 NaSH 처리 후에 Procion HE와 H 염료의 고착률이 증진되지 않은 것을 보여주고 있다. 티올기가 중성이나 약산성 조건에서 모노클로로트리아진 염료와 쉽게 반응할 수 있다는 것은 의심할 여지가 없기 때문에 이런 결과가 나온 이유는 아마도 티올기에 의한 반응이 연속적으로 일어나서 양 끝이 티올기로 된 고분자물을 형성하기 때문인 것 같다. 티올로 처리된 직물을 건조하는 동안 다음과 같은 공기에 의한 산화반응이 일어날 가능성이 높다.



디설파이드 결합이 생성되면, 친핵성 좌석이 감소하게 된다. 중성이나 약산성의 염색조건에서 앞과 같은 형태의 디설파이드 결합은 반응성염료에 대해 반응성을 갖지 못하며, 이웃하는 펩티드 카보닐기에 의해 활성화되어 쉽게 가수분해하여 친핵성 티올이 되는 양모 시스틴결합의 디설파이드와는 달

리 매우 안정하다.

<표 2>는 또한 Hercosett으로 처리된 면에 존재하는 양이온성 아지티디늄기들이 반응성염료의 염착에 중요한 역할을 한다는 것을 보여주고 있다. 염을 첨가하지 않고 pH 7에서 염색된 피염물들의 결과를 비교해 보면, 이를 알 수 있다<표 1, 2>. NaSH 처리 후에 아지티디늄기들은 티올기나 디설파이드기를 형성함으로써 양이온성 좌석을 잃게 되어 직접성이 상당히 감소하게 된다.

티올로 개질된 기질의 염색이 pH에 매우 민감하다는 것을 <표 2>로 알 수 있다. pH 5에서 직접성이 급격히 증가하는 것은 고분자물에 존재하는 2급 및 3급 아미노기가 수소 이온을 받아들이기 때문인 것이 틀림없다. 염의 첨가없이 pH 5에서 염색했을 때의 염착농도가 염을 80g/l 첨가하여 pH 7에서 염색했을 때의 염착농도와 거의 같다. 이런 결과는 염료에 대한 직접성을 저하시키지 않고, 높은 농도의 전해질을 첨가할 필요 없는 효과적인 방법이 있다는 것을 보여주고 있다.

티올기나 디설파이드기 등, 환원기의 도입은 Hercosett으로 처리된 면을 반응성염료로 염색했을 때 피염물의 일광견뢰도를 증진시키지 못한다. 이는 피염물의 일광견뢰도가 나쁜 주요 원인이 염료의 침투 및 분포가 불량한 것과 관련 있다는 것을 보여주고 있다. 고분자 가공제로 전처리를 하면, 고분자물이 각각의 섬유에 침투하지 못하기 때문에 저분자 화합물에 의한 전처리보다 염료분포가 더 불량해진다. 반응성염료는 도입된 새로운 반응좌석들과 주로 공유결합하기 때문에 염료의 침투를 좋게 하여 전처리된 셀룰로스가 우수한 일광견뢰도를 갖는 피염물을 얻기 위해서는 저분자 반응약제로 전처리할 필요가 있다.

가. 저분자 화합물에 의한 처리 효과

개질된 면에 대해 일광견뢰도가 우수한 피염물을 얻기 위해 저분자 화합물인 디메틸아지티디늄 클로라이드(DMA-AC)를 합성하여 면의 처리에 사용하였다. 이 화합물은 수용성이며, 아지티디늄기를 갖고 있기 때문에 양이온성이어서 친핵성 셀룰로세이트 음이온이 반응할 수 있다는 점에서 Hercosett과 성질이 비슷하다. 이 화합물의 처리방법을 검토하여 그 결과를 아래에 기술하였다.

나. DMA-AC 패딩액 농도의 염착농도에 대한 영향

여러 가지 농도의 DMA-AC 수용액으로 패드-드라이-큐어 방법에 의해 면직물을 처리하였다. 처리된 면직물을 pH 7에서 2% owf의 Procion Brilliant Red HEGL로 염색하였다. 반응성염료로 염색한 피염물의 일광견뢰도를 측정하여 Hercosett으로 처리한 면직물과 미처리된 면직물을 종래의 방법으로 염색한 피염물과 비교하였다. 일광견뢰도 결과를 <표 3>에 나타내었다.

<표 3> 염색된 직물의 일광견뢰도

염 색 방 법	일광견뢰도
Hercosett	3
DMA-AC	5
종래의 염색법	5

Procion Brilliant Red HEGL 2% owf

<표 4>는 DMA-AC 농도를 증가시켰을 때 얻은 염착농도를 나타낸 것이다. 결과로부터 패딩액 내의 DMA-AC농도가 40g/l일 때 적당한 염료흡착량을 얻는 데 필요한 최소 농도임을 알 수 있다. 그러나 염료 고착률은 DMA-AC 농

도가 높아질수록 증가하였다.

<표 4> DMA-AC 처리 면직물의 염색 후 염착농도

DMA-AC 농도 (g/l)	K/S		고착률 (%)
	소평 전	소평 후	
80	18.561	12.165	66
60	18.792	10.740	57
40	18.453	9.733	53
20	13.732	6.357	46
종래염색법	14.815	12.165	82

Procion Brilliant Red HEGL 2% owf

다. 최적의 열처리 조건

<표 5>와 <표 6>은 패딩한 직물을 3분간 건조한 후 200℃에서 1분간 열처리하고, 염색 전에 수세하지 않을 때 최적의 염착농도를 얻을 수 있다는 것을 보여준다.

<표 5> 열처리 조건에 따른 염착농도

DMA-AC 농도 (g/l)	온도 (℃)	열처리 시 간 (분)	K/S		고착률 (%)
			소평전	소평후	
80	200	1	18.562	12.165	66
	150	2	15.369	11.115	72
			10.161	6.401	63
60	200	1	18.792	10.740	57
	150	2	13.974	5.704	41
40	200	1	18.453	9.733	53
	150	2	14.815	5.383	36

Procion Brilliant Red HEGL 2% owf

<표 6> 염색 전 수세공정의 염착농도에 대한 영향

염처리 후 수세과정	K/S		고착률 (%)
	소평 전	소평 후	
수세 안함	18.483	9.733	53
수세함	14.502	9.351	64

DMA-AC의 농도는 40g/l, 염료는 Procion Brilliant Red HEGL 2% owf를 사용

라. DMA-AC 패딩액에서의 알칼리 영향

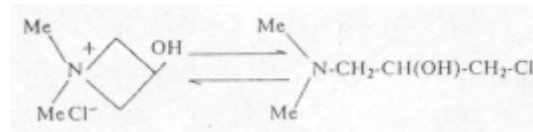
강알칼리 존재 하에 DMA-AC 액을 직물에 처리하는 방법에 대해서도 조사하였다<표 7>. 그 결과 DMA-AC와 셀룰로스가 충분히 강한 공유결합을 형성하기 위해서는 패딩액에서 강알칼리의 존재가 필수적인 것으로 나타났다. 중성조건에서 DMA-AC액을 셀룰로스에 처리할 때 DMA-AC의 거동을 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉, 셀룰로스와 반응하여 $(Me)_2N-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-Cell$ 을 형성하거나 또한 섬유 내로 침투해 들어갈 수 있을 정도의 중간 분자량을 갖는 올리고머(oligomer)를 형성할 가능성도 있다.

<표 7> DMA-AC 패딩액 내에 존재하는 NaOH의 염료고착률에 대한 영향

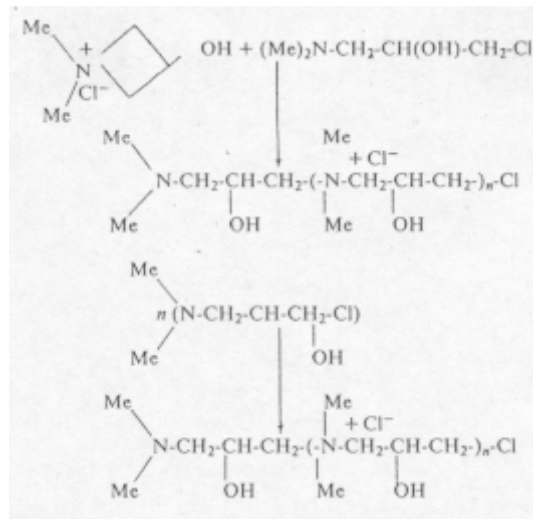
NaOH 농도 (g/l)	K/S		고착률 (%)
	소평 전	소평 후	
0	11.660	5.664	49
4	12.234	11.612	95

DMA-AC의 농도는 40g/l, 염료는 Procion Brilliant Red HEGL 2% owf를 사용

DMA-AC와 1-N,N-디메틸아미노-2-히드록시-3-클로로프로판 사이의 평형은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

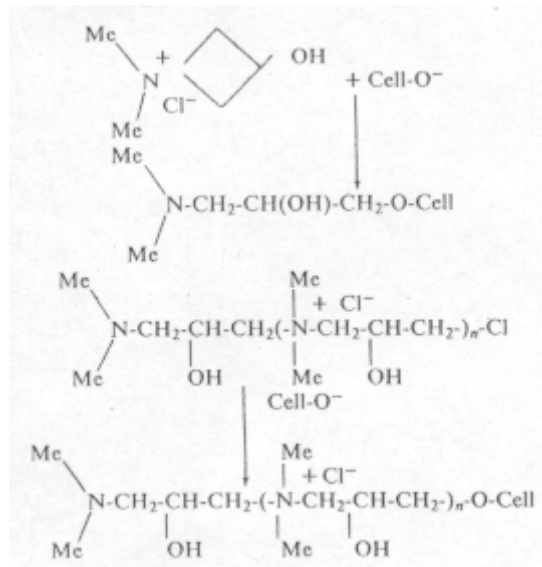


3급 아미노기는 친핵성이 강하기 때문에 아지티디늄 양이온이나 γ -클로로기와 반응하여 DMA-AC 올리고머를 형성할 수 있다.



이런 올리고머는 양이온성이 강하고 비교적 큰 분자량을 갖기 때문에 분자 간 상호작용과 이온결합에 의해 면에 대한 직접성을 갖게 된다. 이런 처리로 생성된 결합물은 중성 조건에서 제거되지 않지만 알칼리 조건에서는 상당한 양이 제거되어 반응성염료의 고착률이 보통 수준밖에 되지 않는다.

수산화나트륨과 같은 강알칼리 존재하에서 DMA-AC를 처리하면, 올리고머의 형성가능성 외에도 셀룰로스의 친핵성이 증가하기 때문에 DMA-AC 또는 이것의 올리고머와 셀룰로스의 반응이 증진되었다. 따라서 DMA-AC와 이것의 올리고머들은 셀룰로스와 공유결합되어 있기 때문에 알칼리 소핑 조건에서도 제거되지 않는다.



반응성염료들은 중성 조건에서 셀룰로스와 반응하지 않으므로 DMA-AC로 처리된 면을 중성의 염색조건에서 염색했을 때 피염물의 고착률이 좋은 이유는 3급 아민 친핵성기가 존재하기 때문에 염기성 3급 질소원자나 4급 질소원자들에 의해 근처에 있는 수산기들이 수소원자를 빼앗길 가능성이 커지기 때문으로 생각된다. 이러한 영향은 주로 친핵성이 아주 강한 셀룰로세이트 잔기를 형성하게되어 중성이나 약산성에서도 반응성염료와 쉽게 공유결합을 형성하게 된다.

마. DMA-AC로 처리한 면을 염색할 때의 pH의 영향

<표 8>에서는 DMA-AC로 처리한 면의 염착농도가 약산성 조건에서보다 중성 조건에서 반응성이 큰 염료들로 염색했을 때 약간 더 높은 것을 나타내고 있다. 이는 개질된 면에 존재하는 양이온성기가 pH 5 ~ 7에서 충분한 직접성을 갖기 때문인데, 중성 조건에서 Cell-O⁻의 농도 증가로 개질된 면의 반응성이 더 높기 때문에 염착농도가 더 높아지게 된다.

<표 8> DMA-AC 처리 면을 염색할 때 pH의 피염물 염착농도에 대한 영향

pH	K/S		고착률 (%)
	소평 전	소평 후	
5	11.172	10.989	98
7	12.766	12.625	99

DMA-AC의 농도 40g/l, NaOH 농도 4g/l, 2% owf Procion Red MX-G가 사용
되었음.

바. DMA-AC 처리와 Glytac A 처리의 비교

Glytac A(Protex사)는 글리시딜-트리메틸암모늄 클로라이드 수용액으로 판매되고 있는 상품명이다. 이 화합물은 서론에서 밝혔던 식에 따라 반응성 에폭시기를 통해 셀룰로스와 반응한다.

DMA-AC 처리의 실용적 중요성을 검토하기 위해 DMA-AC 처리와 Glytac A 처리를 비교해 보았다. <표 9>의 결과를 보면, DMA-AC로 전처리하거나 Glytac A로 전처리하거나 거의 같은 염색거동을 한다는 것을 알 수 있다. 이는 DMA-AC 전처리방법이 높은 염료고착률을 가지며, 중성 조건에서 셀룰로스를 반응성염료로 염색할 수 있다는 것을 나타낸다. DMA-AC나 Glytac A로 전처리했을 때 두 방법 모두 종래의 염색방법과 비교해서 훨씬 강한 염착농도를 얻었다. 이상의 결과들은 3급 또는 4급 아미노기를 공유결합에 의해 셀룰로스에 부착시켜 개질시키면, 염은 첨가하지 않고 pH 7에서 반응성염료로 염색할 수 있는 기질을 얻을 수 있다는 것을 나타내준다. 섬유에 대한 염료의 고착률이 아주 높으며, 끓는 온도에서 행하는 장시간의 소평공정이 필요 없다.

<표 9> DMA-AC 및 Glytac A로 처리한 면을 염색했을 때의 염착농도

시 약 (g/l)	총 질소함량 (%)	염 료	K/S		고착률 (%)
			소평 전	소평 후	
Glytac A	0.108	Procion Red MX-G	12.238	11.775	92
		Levafix Br.Red E-BA	10.754	10.722	99
DMA-AC	0.150	Procion Red MX-G	12.766	12.625	99
		Levafix Br. Red E-BA	11.037	10.256	93
종래의 염색법	—	Procion Red MX-Levafix	4.245	3.477	83
		Br.Red E-BA	10.561	9.583	90

a. DMA-AC 및 Glytac A 패딩액 모두 4g/l NaOH가 포함되어 있음.(열처리조건 : DMA-AC의 경우 200°C, 1분, Glytac A의 경우 120°C, 3분, 염색 : 2% owf 염료농도로 pH 7, 100°C에서 했음)

6. 결 론

2급, 3급, 4급 아미노와 티올, 디설파이드 등의 잔기를 셀룰로스와 공유결합 시키기 위해 여러 가지 반응성 화합물로 셀룰로스를 개질시켰다. 고분자 화합물로 전처리한 섬유를 반응성염료로 염색했을 때는 링 염색현상이 일어나 피염물의 일광견뢰도가 나빠졌다. 저분자 화합물에 의한 전처리로 염색했을 때는 이런 문제점이 나타나지 않았다.

중성이나 약산성 조건에서도 개질된 섬유에 대한 반응성염료의 직접성과 고착률이 증진되는 것으로 나타났다. Hercosett으로 전처리한 면이 중성 조건에서 염색했을 때 염료고착률이 증가하는 것은 수지 내에 존재하는 친핵성이 아주 강한 2급 아미노기가 존재하기 때문으로 생각된다. DMA-AC와 Glytac A로 처리하면, 셀룰로스에 3급 및 4급 아미노기들이 도입되어 중성 조건에서의 염료고착률이 증진되는데, 이는 강한 염기성기들이 근처에 있기 때문에 셀룰로스 수산기의 이온화가 증가된 결과라고 말할 수 있다.