

양모의 아조계 산성염료 염색시 알칼리 처리에 따른 변색성

김미경, 강건우, 임용진

경북대학교 염색공학과

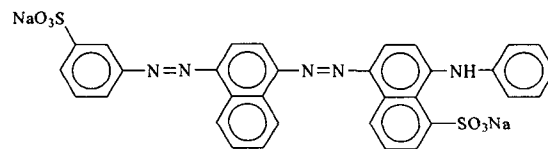
1. 서론

디스아조계 밀링 산성염료인 C. I. Acid Blue 113은 양모나 견섬유의 염색에서 navy blue의 심색 염색이 가능하므로 많이 사용되고 있다. C. I. Acid Blue 113으로 염색한 양모가 알칼리에 의하여 변색되는 것을 발견하고 견섬유 염색물과 비교해 보았다. 그 결과 C. I. Acid Blue 113으로 염색한 견섬유는 알칼리에 안정하지만 양모는 알칼리에 의하여 변색된다는 것을 알았으며 이 사실은 매우 흥미로운 일로써 이를 규명하기 위하여 C. I. Acid Blue 113의 pH에 의한 안정성, 알칼리 하에서의 양모의 역할 등을 조사하여 양모 염색물의 알칼리 처리에 의한 변색 메커니즘을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시료 및 시약

양모는 경사 72분(2합 72^S)/inch, 위사 74분(단사 40^S)/inch의 geberdine(제일모직) 순모을 사용하였고, 견섬유는 경사 102분/inch, 위사 152분/inch, 71g/m²의 정련된 견직물을 사용하였으며 염료는 Sandoz사의 Nylosan Navy N-RBL(C. I. Acid Blue 113)을 N,N-dimethylformamide로 추출, 정제하여 사용하였다. 그리고 Sodium carbonate, L-Cystine 등 그 외의 시약들은 1급 시약을 그대로 사용하였다



Molecular Weight : 681.649 g/mole

2.2. 실험방법

2.2.1. 양모 및 견섬유의 pH별 염색 및 알칼리 처리

양모 및 견섬유 각 1g의 시료를 3% o.w.f의 염료를 사용하여 pH 3, 5, 7, 9, 11의 각 완충 용액 내에서 욕비 20:1의 조건으로 양모는 95°C, 견섬유는 80°C에서 1시간 염색하였다. 염색기는 고압 pot형의 Auto Textile Dyeing Machine (고려과학산업)을 사용하였다. 염색된 양모를 수세, 건조 후 0.5g/l 농도의 sodium carbonate 용액 내에서 욕비 100:1의 조건으로 2시간 처리하였다. 초기 염액 및 잔액, 알칼리 처리액을 적당히 희석하여 흡광도를 측정해 비교하였다.

2.2.2. 색채 및 색차의 측정

염색포 및 염색 후 알칼리 처리포의 색채 및 색차를 Color-7X(Kurabo, Japan)를 사용하여 CIELAB 표색계와 먼셀 표색계에 근거한 L^* , a^* , b^* 및 H(V/C) 값을 측정하였다.

2.2.3. pH별-양모의 영향에 의한 염료의 안정성 및 변색성

염료 0.03g을 각 pH 3, 5, 7, 9, 11의 완충용액 150ml에 가해 상온(약 25°C)과 95°C에서, 그리고 같은 조건에서 1g의 염색되지 않은 양모를 넣은 후 95°C에서 각 시간별로 염액을 적당히 희석하여 흡광도를 측정하였다.

2.2.4. 시스틴의 영향

0.1g의 Cystine이 첨가된 각 pH 11의 완충용액 100ml에 염료 0.03g을 가해 95°C에서 60분 동안 처리하고 흡광도를 측정하였다.

2.2.5. LC-MS의 분석

변색된 염액을 LC/MS(HP, USA)를 이용하여 이동상으로 물과 메탄올을 사용하여 C18 column에 의해 각 성분을 분리하고 적정 RT에서의 mass를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 양모 및 실크의 pH별 염색 및 알칼리 처리

양모 및 견섬유 각 2g씩을 pH 3, 4, 5, 7, 9, 11의 완충용액 내에서 C. I. Acid Blue 113으로 1% o.w.f, 욕비 1:20으로 양모는 95°C, 실크는 80°C에서 1시간 염색 후 수세, 건조하였다. 각

각의 염색포 1g을 0.5g/l의 sodium carbonate 용액 내에서 용비 1: 100의 조건으로 95℃ 1시간 처리한 후 수세, 건조하였다.

이들 염색포의 알칼리 처리 전, 후 색상을 CCM으로 CIELab를 측정하고 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1~2에서 알 수 있듯이 단지 염색만 한 양모와 견섬유는 navy blue를 나타내고 있으나 염색포를 알칼리 처리한 경우는 pH 5이상에서 염색한 염색포가 reddish orange로 크게 변색됨을 알 수 있다.

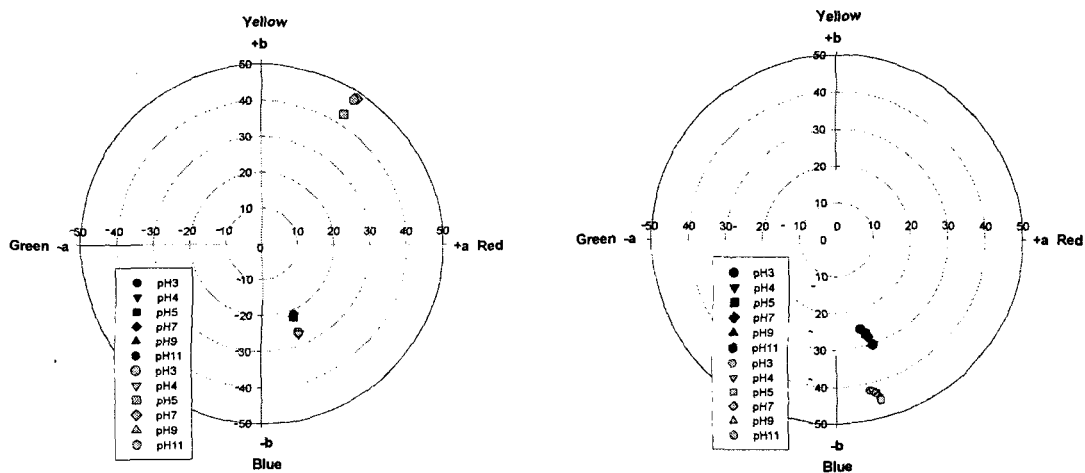


Fig. 1. CIELab diagram of untreated and treated wool fabrics by alkali after dyeing in various pH. ■:untreated □:treated
 Fig. 2. CIELab diagram of untreated and treated silk fabrics by alkali after dyeing in various pH. ■:untreated □:treated

각각의 pH에서 염색한 양모 염색포는 색상이 동일한데 pH 5이상에서 염색한 양모만이 알칼리 처리에 의하여 전혀 다른 색상으로 변색한다는 것과 이런 현상은 견섬유에서는 나타나지 않는다는 것은 매우 흥미로운 일이다.

따라서 양모 섬유의 염색 전후의 염색 및 알칼리 처리 후 처리 액의 λ_{max} 를 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이 염색 전 염색의 λ_{max} 는 pH의 변화에 무관함을 알 수 있으나 염색 후 잔액은 pH 11의 경우는 크게 red-shift함을 알 수 있다. 그리고 염색포를 알칼리 처리한 후의 잔액은 pH 5부터 크게 red-shift하였다.

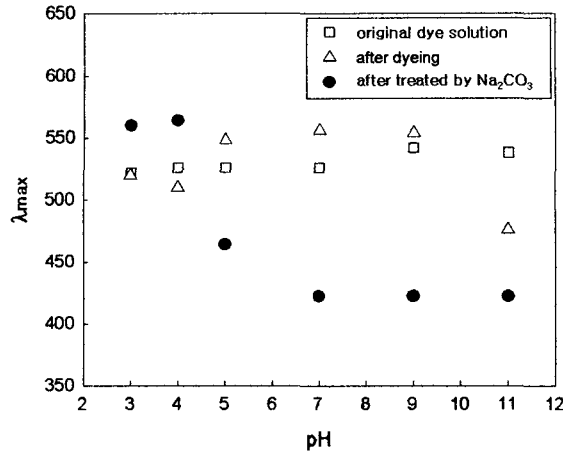


Fig. 3. λ_{\max} of dye solution, before and after dyeing and treated dyed wool with alkali.

3.2. 염료의 pH별 안정성

염료의 pH가 염색물의 변색에 직접적인 영향을 주었는지 알아보기 위해 염료를 pH 3, 5, 7, 9, 11의 완충용액에 각각 용해시킨 후 95°C에서 시간에 따라 염액의 흡광도를 측정하여 Fig. 4에 pH에 따른 최대흡수파장의 변화를 나타내었다. pH 3에서 염료 용액은 산에 의해 염료 용액 내에서 색소산으로의 침전과 염료의 아조기들의 산에 의한 전자 이동 현상¹⁻²⁾으로 인해 10분 이후 적색을 띄었으며, 최대흡수파장의 shift 현상은 초기의 552 nm에서 7시간 후 490 nm으로 크게 나타났다. 그 이외의 pH에서는 파장의 shift 현상이 거의 나타나지 않아 염료는 고온에서도 pH 5~11 범위에서는 대체로 안정하다고 볼 수 있다. 그리고 pH 3에서 염료의 색소산의 침전으로 인한 염료자체의 적색으로의 변색은 알칼리 처리시의 염료의 reddish orange로의 변색과는 다른 경향이므로 알칼리에 의한 양모의 reddish orange로의 변색에 직접적인 영향을 끼치지 않았음을 알 수 있다.

그러나 각종 pH에서의 양모 염색시 잔액의 λ_{\max} 는 염색시간에 따라 크게 변화함을 알 수 있다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 염색시간이 길어짐에 따라 pH 9 와 11에서는 크게 red-shift 함을 알 수 있다.

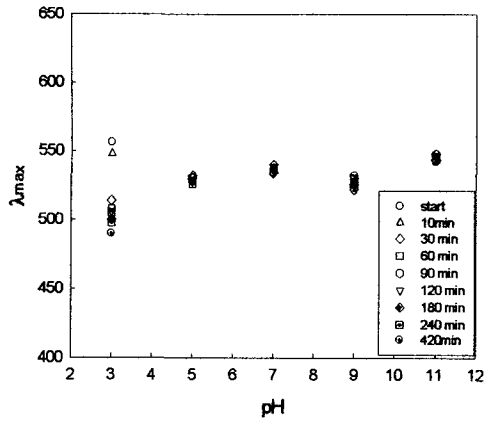


Fig. 4. λ_{\max} of Acid blue 113 in various buffer solutions at 95°C.

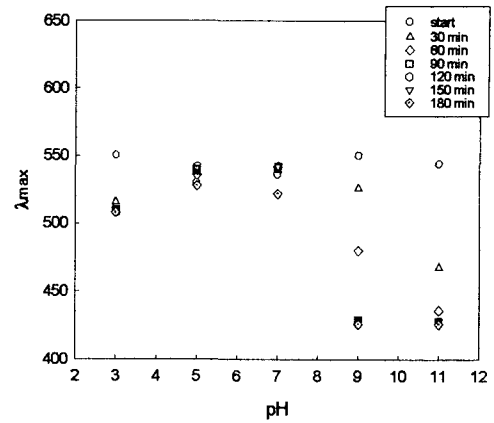


Fig. 5. λ_{\max} of dyeing solution according to dyeing time in various pH at 95°C.

3.3. 양모 변색물의 LC-MS분석

pH 5이상에서 염색한 양모 염색물이 알칼리 처리에 의하여 변색되는 mechanism을 알기 위하여 우선 변색된 처리 잔액을 LC-MS로 분석해 보았다. Fig. 6에 의하면 m/z 326.3(M^+)이 주피크로 나타나며 주피크의 RT 4.362에서 분석하였다. C. I. Acid Blue 113은 분자량이 681.6이므로 m/z 326.3(M^+)은 염료분자 중간의 디아조 기능이 분리되어 형성된 염료 분해 물질(Fig. 7)로 탄소원자의 동위체에 의한 m/z 327.2($M+1$)는 약 19.8%로 이론과 비슷한 값으로 나타난다. 그러므로 양모의 알칼리 처리시 염색포 및 염액의 reddish orange로 염료의 변색은 disazo인 C. I. Acid Blue 113이 분해되어 monoazo type으로 되기 때문이라는 것이 밝혀졌다.

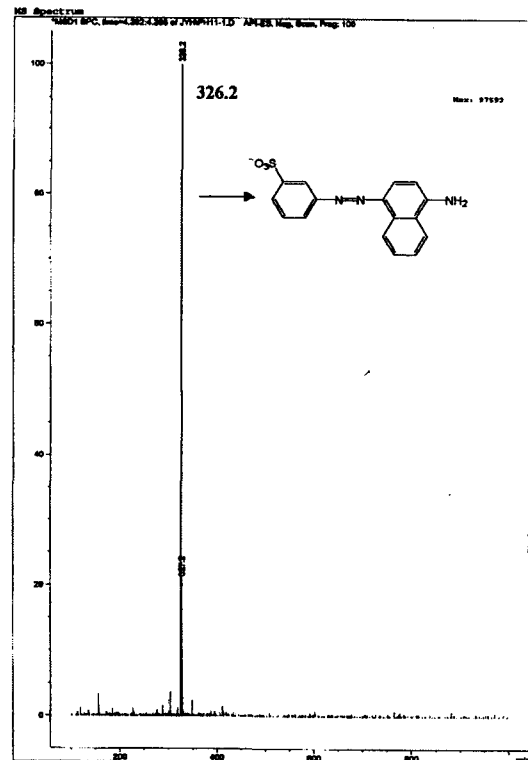


Fig. 6. MS spectrum of decomposed materials of C. I. Acid Blue 113.

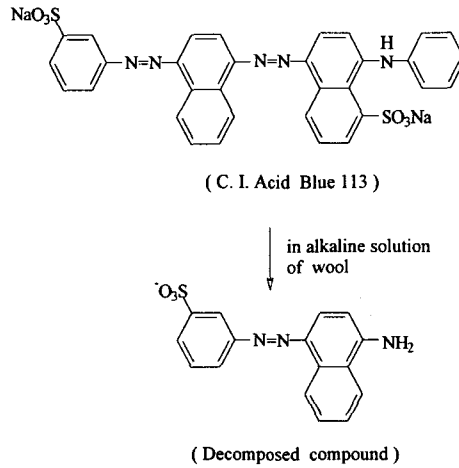


Fig. 7. Decomposition of C. I. Acid Blue 113

3.4. 시스틴에 의한 염료의 변색

양모 염색 중 특히 pH 5이상에서 염색한 양모가 알칼리에서 reddish orange로 변색되는 것은 C. I. Acid Blue 113이 깨어져서 간단한 monoazo로 되었기 때문이라는 것은 LC-MS분석으로 알 수 있었으나, 견섬유에는 이런 현상이 일어나지 않는데 양모에서만 일어난다는 것은 양모와 견의 구성 아미노산의 차이에서 기인하는 것으로 짐작된다. 양모에서는 견섬유에는 없는 유황을 함유하는 아미노산인 cystine 과 cystein을 가지고 있다³⁻⁴⁾.

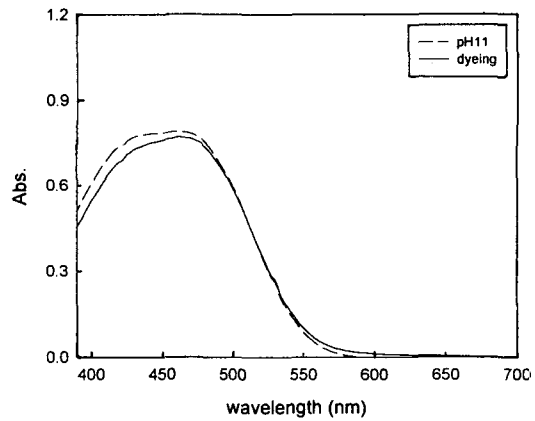


Fig. 8. UV/Vis. spectrum of C. I. Acid Blue 113 in pH11 with cystine(treated at 95°C for 1hr) and dyeing solution.

따라서 이들은 알칼리와 반응하여 환원되고 이것이 염료를 분해하지 않겠는가 하는 가정 하에서 L-cystine으로 염료 용액을 알칼리 용액에서 처리하여 보았다. 염료와 함께 pH 11의 완충용액에 가해 처리 후 흡광도를 측정해 본 결과 Fig. 8의 흡광 파장이 yellow계열의 424와 466 nm의 완만한 peak를 가지는 UV/Vis. 흡수스펙트럼을 얻었으며 이것은 알칼리 양모

분해물에 염료를 처리했을 때와 같았다. 그러므로 원래의 navy blue의 색을 가지는 C. I. Acid Blue 113이 알칼리 액 내의 시스틴의 가교결합의 절단으로 인해 형성된 환원성을 가지는 황화수소나 티올³⁻⁵⁾, 그리고 시스틴 재형성시 유리되는 수소 이온에 의해 염료가 환원 분해되어 reddish orange로 변색되었으므로 양모 분해물질 중에서 환원성을 나타내는 것은 주로 시스틴에 의한 것으로 추정할 수 있다.

4. 결론

밀링형 산성염료인 C. I. Acid Blue 113을 사용하여 등전점 이상에서 염색한 양모를 알칼리 용액에 처리시 reddish orange로 변색되었다. 이는 양모가 고온의 알칼리액 내에서 분해되는 시스틴 가교결합의 절단이 일어나 시스테인과 황화수소 등을 형성한다. 그리고 시스테인은 시스틴으로 재형성시 수소이온을 유리시킨다. 이러한 황화수소나 티올기, 수소이온 등은 산성염료의 아조기를 환원시켜 아미노기를 형성하면서 염료를 분해하며 분해된 염료는 reddish orange색의 monoazo염료임이 밝혀졌다.

이러한 염료의 분해로 인해 변색되는 것을 양모 염색 후 알칼리 염에 의한 착색발염으로도 응용가능 할 것이다.

5. 참고문헌

1. 金魯洙, "染色化學", 敎文社, p.153-184 (1996).
2. B. S. Furniss, A. J. Hannaford, P. W. G. Smith, A. R. Tatchell, "Vogel's textbook of practical organic chemistry"(15th Ed.), The School of chemistry, Thames Polytechnic, London, p.947-948.
3. D. M. Lewis, "Wool dyeing", Society of Dyers and Colourists, p.4-5, p.275-277 (1992).
4. R. S. Asquith, "Chemistry of natural proteine fibers", Plenum press, New York and London, p.103-104, p.198-200, p.272-279 (1977).
5. I. Steenken, H. Zahn, *J. Soc. Dyers & Colourists*, **102**, 269 (1986).