Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers
Vol. 1, No. 1, pp. 47~53 (1989)

〈研究論文(學術)〉

견섬유의 염색에 있어서 첨가용제의 영향(Ⅰ)

황성민 · 윤남식 · 임용진 · 이동수* · 이인전*

경북대학교 공과대학 염색공학과
*경북대학교 농과대학 잠사학과

(1989. 10 .30 접수)

The Effect of Organic Solvent in the Dyeing of Silk Fiber

Sung Min Hwang, Nam Sik Yoon, Yong Jin Lim, Dong Soo Lee* and In Jeon Rhee*

Department of Dyeing and Finishing, College of Engineering, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea
**Department of Sericulture, College of Agriculture, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea*

(Received October 30, 1989)

Abstract—The effect of organic solvent in the dyeing of silk fiber by acid dye was investigated.

Acetophenone and benzyl alcohol were shown to be the most effective for the rate of dyeing of silk fiber by Milling Cyanine 5R (C.I. Acid Blue 113), a milling type acid dye, but, with benzyl alcohol, the equilibrium dye uptake was much lower than that in the absence of it. In the presence of solvent, maximum dye uptake shifted to lower temperature than 60°C, while without solvent, it was shown at about 60°C.

When dyed by Orange II (C.I. acid Orange 7) under same condition equilibrium dye uptake of silk fiber was lower than that for milling type acid dye, and in the presence of benzyl alcohol, still much lower uptake resulted.

All these fact reveals that organic solvents in the solvent-assisted dyeing of silk fiber broaden micelle spacings too much, resulting in increased rate of dyeing, and decreased equilibrium dye uptake, contrary to wool.

1. 서 론

밀링형 산성염료 또는 함금속연료로 양모를 염색할 때 benzyl alcohol이나 n-butyl alcohol과 같이 물에 약간 용해하는 유기용제를 소량 첨가함으로서 염색속도가 크게 증가한다는 것은 잘 알려져 있다.[1-4] 또 이들 염착기구에 대해서도 많이 보고되어 있다.[5-8] 그러나 같은 단백질계 천연섬유인 견섬유에 대해서는 이 분야의 연구가 그리 많지 않다.

清水[9,10]의 유기용제에 의한 견의 팽윤 및 용해에 관한 연구나 平林[11] 등의 견의 메카노케미칼반응에 관한 연구, 桑原 등[12]의 유기용매처리에 의한 견의 미세구조의 변화는 몇 가지 유기용매로 견섬유를 전처리한 후 이의 수축거동이나 X-선 회절상에 의한 결정성의 변화 등을 조사한 것이며 염색성과 관련지어 연구한 것은 麓泉[13]의 묽은 염산으로 전처리한 견피브로인의 산성염료에 의한 염색성 및 桑原[14]의 유기용제로 전처리한 견의 저온염색에 관한 연구 뿐으로, 묽은 염산으로 전처리한 경우는 염색성이 증가하였지만 유기용제처리의 경우는 처리용제나 염료에 따른 처리의 효과가 분명치 않다. 저자들은 밀링형염료인 C.I. Acid Blue 113으로 양모를 염색할 때 소량의 아세토페논을 첨가함으로서 염착성이 크게 증가함을 보고한 바 있으며[8] 이 때의 염색거동이 표피를 제거한 양모의 염색성[15]과 매우 유사함을 알았다.

견섬유는 양모와는 달리 표피가 없고 또 구성성분이 다르지만 양모와 같은 천연 단백질섬유이므로 견의 염색에 양모염색에서 효과적인 유기용제

를 첨가하여 염색거동을 살피는 것은 매우 흥미있는 일이다. 따라서 본 연구에서는 양모염색에서 매우 효과적인 아세토페논 및 벤질알코올 등 몇 가지 유기용제를 산성염료에 의한 견염색에 소량 첨가하여 이의 염색성을 조사하고자 한다.

2. 실 험

2.1 시료 및 시약

2.1.1 시료

21d 중국 泗川산 생사를 25% 마르세이유 비누 용액으로 욕비 1 : 50, 40분간 2회 비등시킨 후 70℃의 3, 2, 1%의 탄산나트륨용액(욕비 1 : 50)으로 각각 30분간 처리한 후 충분히 수세건조하여 사용하였다. 이 때 정련감량률은 26.6%였다.

2.1.2 염료 및 시약

사용한 염료는 밀링형 산성염료인 Milling Cyanine 5R(C.I. Acid Blue 113)과 균염형 산성염료인 Orange II(C.I. Acid Orange 7)로서 Milling Cyanine 5R은 시판품을 디메틸포름아미드로 추출한 후 에탄올로 3차 재결정하였으며 Orange II는 Sulfanilic acid의 diazonium염을 β-naphthol과 커플링시켜 합성한 후 에탄올로 3차 재결정하여 chromatography 및 분광광도법으로 순도를 확인하였다.

첨가용제는 acetophenone, benzyl alcohol, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, urea로 시약특급을 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, 염료 추출용 용제인 pyridine은 1급시약을 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 염색

정련한 견사 0.05g을 욕비 1 : 800으로하여 일정시간 염색 후 수세건조하였다. 염욕의 pH는 인산염완충용액(1/30 M KH_2PO_4+1/30 M Na_2HPO_4)을 사용하여 5.5로 조절하였으며 평형염색시간은 40℃에서 192시간 50℃에서 72시간, 60℃에서 56시간, 70℃에서 48시간, 80℃에서 30시간, 90℃에서 20시간 이었다.

2.2.2 염착량의 측정

염색 후 수세건조한 시료를 25% pyridine 수용액으로 완전히 추출한 후 추출액의 흡광도를 측정하여 미리 작성한 검량선으로부터 염착량을 구하였다. 사용한 기기는 Beckman DU-64 Spectrophotometer였다.

3. 결과 및 고찰

밀링형 산성염료에 의한 견섬유의 염색에 있어서 유기용제의 영향을 조사하기 위하여 염욕에 acetophenone, benzyl alcohol, dimethyl formamide(DMF), dimethyl sulfoxide(DMSO), urea 등 단백질섬유와 상호작용이 큰 것으로 알려진 유기화합물을 소량 가하여 용제 첨가시의 염색속도를 측정하였다.

Fig.1은 Milling Cyanine 5R로 50℃에서 견섬유를 염색할 때 염욕에 benzyl alcohol, DMF, DMSO, urea를 각각 0.3 mole/l, acetophenone은 낮은 용해도 때문에 0.04 mole/l를 가한 후 시간에 따른 염착량을 나타낸 것이다. Fig.1에 의하면 DMSO, urea, DMF를 첨가했을 경우에는 첨가하지 않았을 때와 비슷한 염색속도를 나타내나 acetophenone과 benzyl alcohol을 첨가했을 때는 초기 염색속도가 크게 증가하였다. 그러나 시간이 지남에 따라 acetophenone의 경우는 첨가하지 않았을 때보다 염착량이 크거나 비슷한 반면, benzyl alcohol을 첨가한 경우에는 염착량이

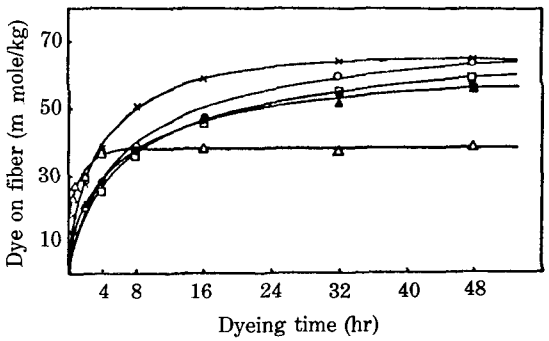

Fig. 1. Effect of solvents on the apparent rate of dyeing of silk with Milling Cyanine 5R at 50°C and pH 5.5.
Concentration of all solvents was 0.3 mole/l except acetophenone, 0.04 mole/l: (○) none; (X) acetophenone; (△) benzyl alcohol; (▲) DMF; (□) DMSO; (●) urea

크게 떨어짐을 볼 수 있다. 또한 DMSO, urea, DMF 등도 염착량이 시간이 지남에 따라 유기용제를 첨가하지 않았을 때보다 조금씩 감소하는 경향이 있다. 이와 같은 현상은 Milling Cyanine 5R에 의한 양모염색의 경우 benzyl alcohol이나 acetophenone을 본 실험에서와 같은 양 첨가하였을 때 염색속도가 2배 이상 빨라지고 염착량도 증가[8]하는 데 비하면 전혀 다른 거동으로 benzyl alcohol을 첨가한 경우 초기 염색속도가 매우 커서 5시간 정도 지나면 염착량이 일정하게 되며 최대 염착량은 첨가하지 않았을 때에 비하여 2/3 정도에 지나지 않는다. 또한 DMF, DMSO, urea 들은 清水[10]와 桑原[12]의 보고에 따르면 견섬유와 상호작용이 큰 것으로 밝혀져 있으나 이들을 첨가하여 염색한 경우 모두 첨가하지 않았을 때와 비교하여 염색속도는 같고 염착량은 오히려 적게 나타났다. 이와 같은 현상들은 견섬유가 양모와 같이 천연단백질섬유이지만 그 구성단위 및 조성 그리고 내부 미세구조가 다른 것에 기인한 것이라 생각된다. 특히 견섬유의 경우 양모에 비하여 비극성 아미노산 부분이 두배나 많고 이온결합을 할 수 있는 염기성 부분은 1/3 정도로 적으므로[22] 산성염료에 의한 염색시 이온결합외의 다른 인자가 염착에 관여할 가능성도 예상이 된다.

Fig.1에서 용매첨가 효과가 뚜렷이 나타난 acetophenone과 benzylalcohol의 첨가량에 따른 염색속도의 변화를 Fig.2와 3에 나타내었다.

Fig.2에 따르면 acetophenon의 경우 염착속도

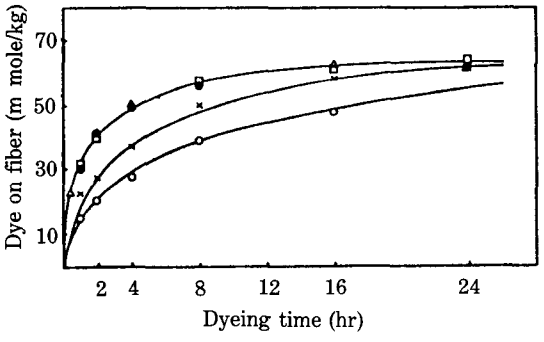

Fig. 2. Effect of the concentration of acetophenone on the apparent rate of dyeing of silk with Milling Cyanine 5R at 50°C and pH 5.5.
Concentration of acetophenone: (○) none; (×) 0.04 mole/*l*; (△) 0.1 mole/*l*; (□) 0.2 mole/*l*; (●) 0.3 mole/*l*.

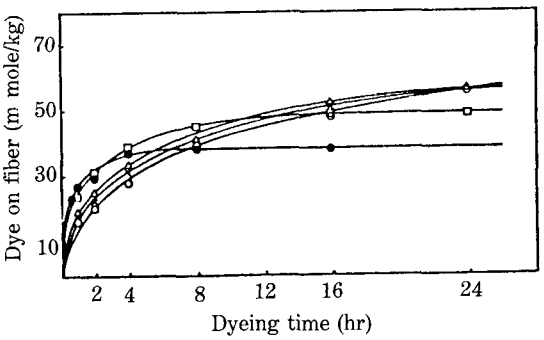

Fig. 3. Effect of the concentration of benzyl alcohol on the apparent rate of dyeing of silk with Milling Cyanine 5R at 50°C and pH 5.5.
Concentration of benzyl alcohol: (○) none; (×) 0.04 mole/*l*; (△) 0.1 mole/*l*; (□) 0.2 mole/*l*; (●) 0.3 mole/*l*.

가 0.1 mole/*l* 까지는 크게 증가하다가 그 이상의 농도에서는 더 이상 증가하지 않았으며 benzyl alcohol의 경우 0.04 mole/*l* 첨가했을 때는 첨가하지 않았을 때와 거의 같았으나 0.1, 0.2, 0.3 mole/*l* 로 첨가량을 증가시켰을 때는 염색속도가 첨가량에 따라 급격히 증가하는 반면 평형염착량은 감소함을 알 수 있다. 첨가용매의 증가에 따라 염착속도가 증가하고 빨리 평형에 달하는 것은 염색의 일반적 현상으로 이해할 수 있으나 평형염착량이 감소하는 것은 견특유의 흥미로운 현상이다.

일반적으로 일정한 온도에서 직경이 r인 실린더형 섬유의 염색초기에는 다음과 같은 근사식이 적용된다.[16]

$$\frac{C_t}{C_\infty}=4\sqrt{\frac{D_t}{\pi r^2}} \qquad (1)$$

식 (1)에서 C_t 및 C_∞는 각각 시간 t 및 평형에서의 염착량을 나타내며 D는 확산계수를 나타낸다. 따라서 평형염착량에 대한 t시간 후의 염착량을 $\sqrt{t}$에 대하여 플롯하면 직선이 얻어지고 이 직선의 기울기는 확산계수의 제곱근에 비례함을 알 수 있다.

Milling Cyanine 5R로 견섬유를 단시간 염색할 때 acetophenone과 benzyl alcohol을 각각 첨가한 경우 (1)식에 따른 시간에 대한 염착량을 Fig.4에 나타내었다.

Fig.4에 의하면 용제를 첨가한 경우나 첨가하지 않았을 경우 모두 좋은 직선관계를 나타내고 있으

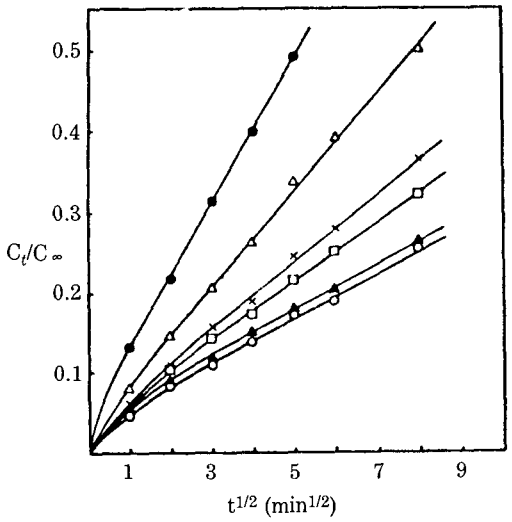

Fig. 4. Rate of dyeing of Milling Cyanine 5R on silk in the presence of solvents.
(○) none; (×) acetophenone 0.04 mole/*l*; (△) acetophenone 0.1 mole/*l*; (▲) benzyl alcohol 0.04 mole/*l*; (□) benzyl alcohol 0.1 mole/*l* (●) benzyl alcohol 0.3 mole *l*.

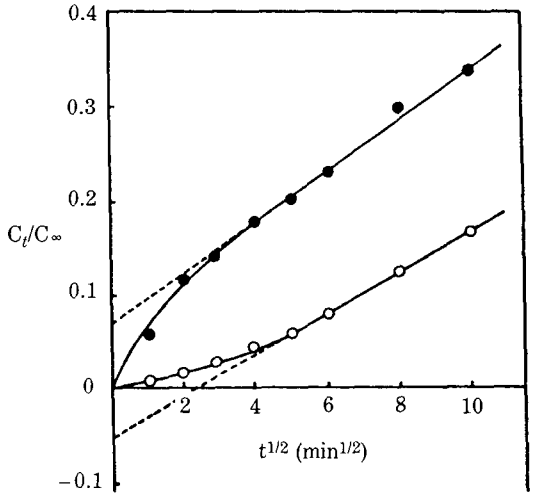

Fig. 5. Rate of dyeing of Milling Cyanine 5R on Wool at 70°C and pH 5.5.
(○) normal wool; (●) descaled wool.

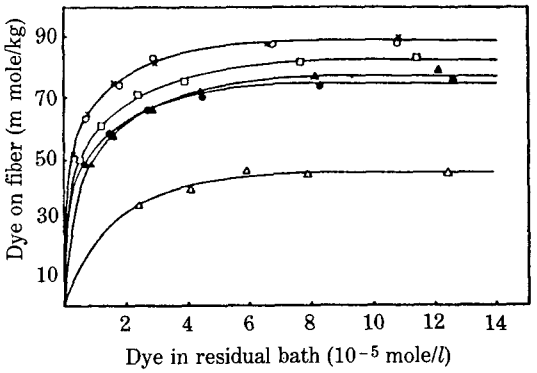

Fig. 6. Adsorption isotherms for Milling Cyanine 5R on silk at 50°C and pH 5.5.
Concentration of all solvents was 0.3 mole/*l* except acetophenone, 0.04 mole/*l*. Symbols have the same meanings as those in Fig. 1.

며 acetophenone이나 benzyl alcohol의 첨가량이 증가할수록 확산계수가 증가함을 알 수 있다. 또한 같은 양을 첨가했을 때 benzyl alcohol보다는 acetophenone이 더 효과적이라는 것을 알 수 있다. 한편 이들 직선들의 원점 근처 즉 염색 초기 부분은 모두 위로 굽어진 형태를 나타내는데 이는 초기 염착량이 매우 큼을 말한다.

Fig.5는 같은 염료로 양모를 염색할 때 염색속도를 (1)식에 따라 나타낸 그림[15]으로 정상양모의 경우 염색초기 부분이 아래로 볼록한 형태로 나타나는데, 이는 양모표피가 염색장벽 역할을 하기 때문이다. 그러나 양모의 표피를 제거한 descaled wool의 경우에는 위로 볼록한 형태로 나타난다. 이는 양모의 표피를 제거함에 따라 표면이 거칠고 매우 다공성인 keratin층이 노출되어 초기 염착량이 매우 커진결과로 이와 비슷한 결과는 거친 keratin막을 이용한 염료의 침투실험[17]에서도 볼 수 있다. 이와 같은 결과로 볼 때 Fig.4에서와 같이 견섬유의 표면이 비교적 거칠고 다공성이어서 염료가 쉽게 침투함을 알 수 있다. 이러한 실험결과는 견섬유의 경우 결정영역과 비결정영역의 비율이 1 : 1 정도로 양모에 비하여 비결정영역이 크고 또 비결정부분의 영역이 견섬유의 표면으로부터 내부까지 분포되어 있어 염료가 섬유내부로 확산되는 통로역할을 하며 이것이 견섬유의 염색성을 좌우하는 큰 요인이라고한 生谷의 총설[18]이 잘 뒷받침해준다.

Fig.6은 견섬유를 acetophenone, benzyl alcohol, DMF, DMSO, urea를 첨가하여 Milling Cyanine 5R로 염색한 염착등온선으로 모두가 Langmuir형을 취하고 있어 용매첨가에 따른 염착기구의 변동은 없는 것으로 생각된다. 그러나

평형염착량이 acetophenone의 경우 첨가하지 않은 경우와 비슷하나 그외의 용제는 모두 첨가하지 않았을 때보다 DMSO, DMF, urea, benzyl alcohol의 순으로 감소하며 benzyl alcohol의 경우에는 월등히 감소하였다. Benzyl alcohol, DMF, DMSO, urea 등 견섬유와 상호작용이 큰 용매의 첨가로 평형염착량이 줄어드는 것은 양모와 다른 견섬유 고유의 염색성으로 이는 앞에서 설명한 견섬유의 내부 미세구조에 기인된 것으로 생각된다. 즉 견섬유는 양모에 비하여 비결정영역이 많고 또 그 크기가 큰데다 이들 견섬유와 상호작용이 큰 용제로 인하여 비결정영역 즉 micelle은 간격이 너무 커져서 본 실험에 사용한 Milling Cyanine 5R이 효과적으로 염착하지 못하기 때문이라 생각된다. 이와 같은 경향은 저자들[19]이 행한 다른 실험결과와 일치하는 것으로 몇 가지 용매로 전처리한 폴리에스테르 섬유에 기능기는 같고 분자량이 다른 수종의 안트라퀴논계 분산염료로 염색한 결과 전처리 정도에 따라 같은 염료라도 염착량이 다름을 알 수 있었다. 즉 micelle 간격이 클수록 분자량이 큰 염료가, micelle 간격이 작을수록 분자량이 작은 염료의 염착량이 커짐을 볼 수 있었다. 또 이를 뒷받침에 줄 수 있는 염색모델실험[20,21]으로 vinyl pyrrolidone과 divinyl benzene을 부틸오렌지 존재하에서 가교공중합체로 만들어 고분자 matrix 내의 염료분자를 녹여낸 후 이를 메틸오렌지, 에틸오렌지, 프로필오렌지, 부틸오렌지로 각각 binding 실험을 한 결과 부틸오렌지가 가장 큰 염착량을 나타내었으며 부틸오렌지보다 분자량이 적은 프로필오렌지, 에틸오렌지, 메틸오렌지의 순으로 염착량이 줄어들었다. 따라서 본 실험의 경우에서도 첨가한 유기용제에 의하여 견섬유의 micelle 간격이 매우 커짐을 알 수 있으며 benzyl alcoh이 보다 DMF, DMSO, urea가 효과가 적은 것은 이들 물질의 물에 대한 큰 용해도 때문으로 생각된다.

이상과 같은 논의내용은 같은 조건에서 분자량이 적은 염료로 염색해 봄으로서 더욱더 명확히 할 수 있다.

Fig.7은 acetophenone과 benzyl alcohol을 첨가하여 Orange II로 견섬유를 염색할 때의 염색속도와 염착량을 나타낸 것으로 염색속도곡선은

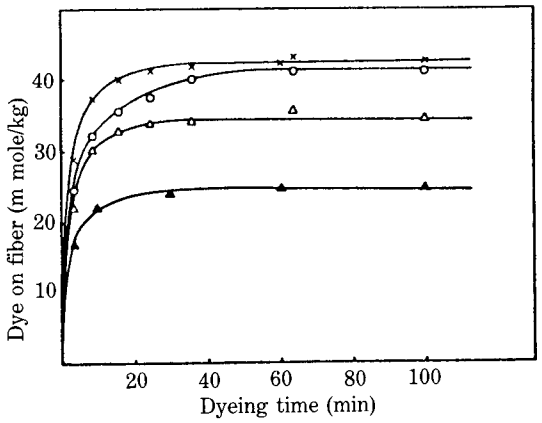

Fig. 7. Effect of solvents on the apparent rate of dyeing of silk with Orange II at 50°C and pH 5.5. (○) none; (×) acetophenone 0.1 mole/*l*; (△) benzyl alcohol 0.1 mole/*l*; (▲) benzyl alcohol 0.3 mole/*l*.

Fig.1의 Milling Cyanine 5R과 비슷하나 Orange II의 경우 염착속도가 매우 높아서 용제를 첨가했을 때 50℃에서도 30분 정도에서 평형에 도달함을 알 수 있다. 또한 Milling Cyanine 5R은 2염기산염료인데 비하여 Orange II는 1염기산 염료로 같은 조건이라면 Orange II가 Milling Cyanine 5R에 비해 2배 정도의 평형염착량을 나타내어야 하나 오히려 더 적은 염착량을 나타내고 있다. 이처럼 견섬유에 대한 Orange II의 염착량이 낮은 것은 앞에서 설명한 바와 같이 염료크기에 비해 Micelle 간격이 지나치게 커져서 짧은 시간내에 평형에는 도달할 수 있지만 효과적인 염착이 어렵기 때문이다.

Fig.8은 견섬유의 용제첨가 염색시 온도에 따른 Milling Cyanine 5R의 평형염착량을 나타낸 것으로 용제를 첨가하지 않았을 경우에는 60℃ 근처에서 최대 염착량을 보였으나 용제가 첨가됨에 따라 최대 염착이 더 낮은 온도에서 일어남을 알 수 있다.

Fig.9는 같은 염료로 양모를 염색할 때 온도에 따른 평형염착량을 나타낸 것[8]으로 acetophenone을 첨가하지 않은 경우는 온도에 따라 평형염착량이 계속 증가하였으나 acetophenone을 첨가한 경우는 전체적으로 염착량이 크고 최대 염착량이 70℃ 부근에서 나타남을 알 수 있다. 이는 acetophenone을 첨가한 경우 70℃에서 염착에

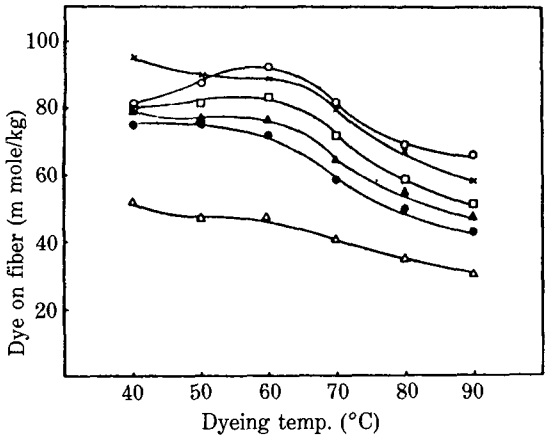

Fig. 8. Temperature dependence of equilibrium adsorpton of Milling Cyanine 5R on silk at pH 5.5.
Concentration of all solvents was 0.3 mole/*l* except acetophenone, 0.04 mole/*l*. Symbols have the same meanings as those in Fig. 1.

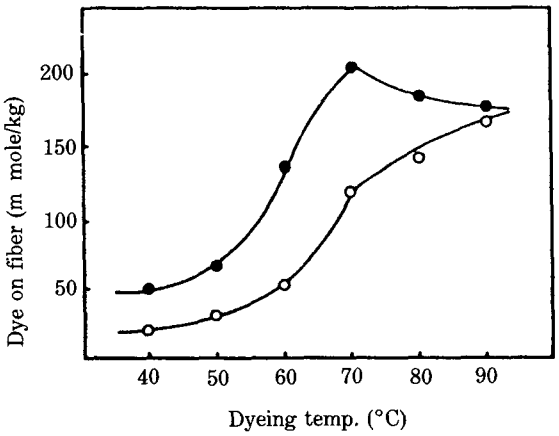

Fig. 9. Temperature dependence of equilibrium adsorption of Milling Cyanine 5R on Wool at pH 5.5.
(○) none; (●) acetophenone 0.04 mole/*l*.

필요한 micelle 간격이 충분히 커져서 최대 염착량을 나타내고 그 이상의 온도에서는 열적 평형에 의해 오히려 염착량이 감소하는 것으로 생각된다. 따라서 Fig.8에서와 같은 견섬유의 용제첨가 염색에 있어서도 염료의 크기가 더욱 크거나 실험온도 범위가 더 낮을 경우 Fig.9에서와 같은 최대염착온도가 나타날 것으로 예상된다.

이상의 결과로 미루어 볼 때 견섬유의 경우 양모와는 달리 상호작용이 큰 유기용제의 첨가로 견섬유의 micelle 간격이 너무 커져서 염착속도는 크게 증가하는 반면 평형염착량은 오히려 감소함을 알 수 있다.

4. 결 론

산성염료에 의한 견섬유의 염색시 견섬유와 상호작용이 클 것으로 예상되는 5종의 유기물질을 소량 첨가하여 견섬유의 염착거동을 검토하였다.

밀링형 산성염료인 Milling Cyanine 5R로 견섬유를 염색할 때 염색속도 증진에 가장 효과적인 용제는 acetophenone과 benzyl alcohol이었으나 benzyl alcohol의 경우 염착속도는 크게 증가시키지만 같은 조건에서의 양모염색에서와는 달리 평형염착량은 오히려 크게 감소하였다.

견섬유의 평형염착량은 60℃ 근처에서 최대로 나타났으며 용제첨가시에는 그 이하의 온도에서 최대 염착량을 나타내었다. 또한 분자가 작은 균염형 산성염료인 Orange II로 견섬유를 염색할 경우 Milling Cyanine 5R에 비해 염착량이 크게 줄어들었으며 benzyl alcohol 첨가시에는 더욱 줄었다.

이상의 결과로 미루어 볼 때 견섬유의 염색시 유기용제의 첨가는 섬유 내부의 micelle 간격을 지나치게 크게하여 염착속도는 증가시키지만 평형염착량은 오히려 감소시킴을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. L. Peters and C.B. Stevens, *J. Soc. Dyers Col.*, **72**, 100 (1956).
2. P.A. Alexander and K.A. Stacey, *ibid*, **72**, 241 (1956).
3. M. Karrholm and J. Lindberg, *Text. Res. J.*, **26**, 528 (1956).
4. W. Beal, K. Dickinson and E. Bellhouse, *J. Soc. Dyers Col.*, **76**, 333 (1960).
5. P.J. Choquette, *Text. Res. J.*, **24**, 387 (1954).
6. L. Peters, C.B. Stevens, J. Budding, B.C. Burdett and J.A.W. Sykes, *J. Soc. Dyers Col.*, **76**, 543 (1960).
7. D.D. Hallada, *Am. Dyest. Rep.*, **47**, 789 (1958).
8. Y.J. Lim, J. Koga and N. Kuroki, *Bull. Univ. of Osaka Pref.*, **A31**, 143 (1982).
9. 清水慶昭, 滋短大誌, **13**, 18(1972).
10. 清水慶昭, 日蚕雑, **47**, 417(1978).

11. 平林潔, 大木良一, 重松正矩, 荒井三雄, 日蚕雜, **49**, 27(1980).
12. 桑原昂, 仲道弘, 柳森弘美, 日蚕雜, **52**, 22(1983).
13. 麓泉, 日繊學誌, **42**, T-534(1986).
14. 桑原昂, 柳森弘美, 日蚕雜, **54**, 32(1985).
15. Y.J. Lim, S.H. Kim, K.H. Ryew and I.D. Park, *J. of Korean Soc. of Text. Eng & Chem.*, **21**, 325 (1984).
16. C.L. Bird, The theory and practice of wool dyeing, 4th ed., The Society of Dyers and Colourists, Bradford, Yorkshire (1972).
17. J.A. Medley and M.W. Andrews, *Text. Res. J.*, **29**, 398 (1959).
18. 生谷吉男, 染色工業, **37**, 113(1989).
19. Y.J. Lim, M. Tahara, T. Takagishi, N. Kuroki and T. Wakida, *Sen-i Gakkaishi*, **40**, T-216 (1984).
20. T. Takagishi, T. Sugimoto, H. Hamano, Y.J. Lim, N. Kuroki and H. Kozuka, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **22**, 283 (1984).
21. T. Takagishi, T. Sugimoto, H. Hamano, Y.J. Lim, N. Kuroki and H. Kozuka, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **22**, 12 (1984).
22. R.S. Asquith, Chemistry of natural protein fibers, New York: Plenum Press New York (1977).