

견섬유의 염색에 있어서 첨가용제의 영향(II)

—요소류 첨가에 따른 염색성의 변화—

윤남식 · 임용진 · 이동수* · 이인진*

경북대학교 공과대학 염색공학과
*경북대학교 농과대학 견섬유학과
(1990. 9. 5 접수)

The Effect of Organic Solvent in the Dyeing of Silk Fiber (II)

—The Change of Dyeability by Addition of Ureas—

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 Silk Fiber Science, College of Agriculture,
Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea
(Received September 5, 1990)

Abstract—The effect of urea and its derivatives, which are known as structure breakers of water, in the dyeing of silk with acid dyes was investigated.

Without ureas the maximum dye uptake was observed at 60°C when dyed with Milling Cyanine 5R, but in the presence of ureas the maximum dye uptake was decreased and its temperature also shifted to lower region in the order of urea > N-methyl urea > N,N-dimethyl urea > tetramethyl urea. These tendencies were more marked in the dyeing of silk fiber with Orange II, a typical levelling type acid dye.

These can be interpreted as the decrease in the hydrophobic interaction between fiber molecules which results in the broadening of the inter micelle spacing. The increased partition coefficient of dye molecules in the bath by the action of ureas also contributes to dyeing results, and it can be seen from the spectral characteristics of dyes in aqueous urea solution.

1. 서 론

전보¹⁾에서는 밀링형 산성염료에 의한 견섬유의 염색시, 양모를 염색할 때 효과적인 benzyl alcohol, acetophenone을 비롯하여 dimethyl formamide, dimethyl sulfoxide 및 urea를 소량 첨가하여, 이를 첨가한 유기용제에 의한 견섬유의 염색성 변화를 고찰하였다.

양모염색에서는 benzyl alcohol이나 acetophenone 등을 소량 첨가함에 따라 염색속도 및 염착량이 크게 증가하였으나, 견섬유의 경우는 염색속도는 증가하나 염착량은 오히려 감소하는 양모와는 전혀 다른 거동을 나타내었다.

이는 양모나 견섬유가 같은 단백질 섬유이지만 견섬유는 양모에 비하여 이온결합을 할 수 있는

염기성 부분이 양모의 1/3 정도로 적고, 비극성 아미노산 부분이 두배나 많아²⁾ 이들 비극성 아미노산 부분의 첨가용제와의 상호작용이 양모보다 더 크기 때문이라고 생각되었다.

최근 물을 매체로하는 염색계에 있어서 이들 비극성 부분에 의한 수소결합(hydrophobic interaction)의 기여가 밝혀지고³⁻⁶⁾ 있음에 미루어 볼 때 물의 구조에 영향을 준다고 알려진 urea류⁷⁻¹⁰⁾를 견섬유 염색시 첨가하여 이들 urea류의 소수기(hydrophobic group)의 변화에 따른 견섬유의 염색성 변화를 살펴보는 것은 견섬유의 염착 뿐만 아니라 저온염색의 관점에서 매우 흥미있는 일이다.

따라서 본 연구에서는 산성염료에 의한 견섬유의 염색시 urea, N-methyl urea, N,N-dimethyl urea, tetramethyl urea 등 urea류의 첨가에 따른 견섬유

의 염색성 변화를 소수결합과 관련지어 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

사용한 견섬유는 21d 중국 泗川산 생사를 전보¹⁾와 같은 방법으로 정련하고(정련감량율 26.6%), 밀링형 산성염료는 시판품 Milling Cyanine 5R을, 균염형 산성염료로는 Orange II를 각각 전보와 같은 방법으로 정제 또는 합성하여 사용하였다. 첨가한 urea류는 urea, N-methyl urea, N,N-dimethyl urea 및 tetramethyl urea로서 모두 특급시약을 그대로 사용하였다.

2.2 염색

정련한 견사 0.05g을 욕비 1 : 800, 20°C부터 90°C범위에서 10°C 간격으로 평형염색시간 이상 염색한 후 수세 건조하였다. 염욕은 인산염완충용액(1/30 M KH_2PO_4 + 1/30 M Na_2HPO_4)으로 pH 5.5를 유지하였다.

염색된 시료를 25% 피리딘 수용액으로 추출하여 추출액의 흡광도로부터 전보에서와 같은 방법으로 염착량을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

견섬유는 양모와 같은 천연단백질 섬유이지만 그 구성단위나 조성이 다를 뿐만 아니라 섬유내부의 미세구조가 다르다. 즉 견섬유는 양모에 비하여 비극성 아미노산 부분이 두배나 많은 반면 이온결합을 할 수 있는 염기성 부분은 오히려 1/3 정도로 작다. 또 견섬유의 경우 결정영역과 비결정영역의 비율이 거의 1 : 1 정도이기 때문에 양모에 비하여 비결정 영역의 양이 많고 또 이 비결정영역이 표면으로부터 내부까지 분포되어 있어¹¹⁾ 양모에서와는 전혀 다른 염색거동을 나타낸다.

따라서 비극성 아미노산부분이 많은 견섬유를 밀링형 산성염료로 염색할 경우 이온결합 이외에 소수결합의 기여가 있을 것으로 생각되며 만약 이들 염색계에 소수결합이 관여한다면 물의 구조파괴제(water structure breaker)로 알려진 urea류⁷⁻¹⁰⁾의

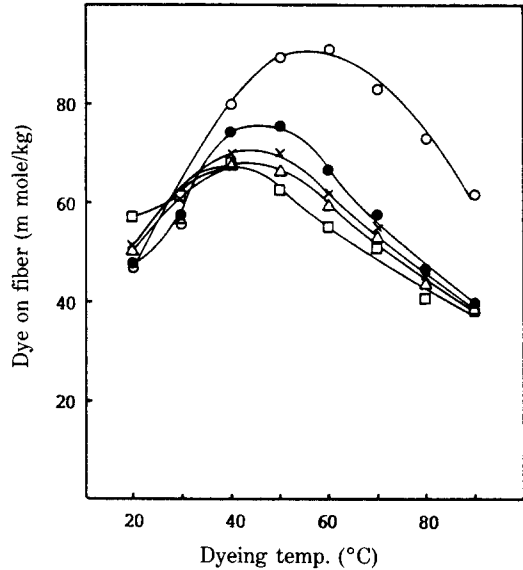


Fig. 1. Temperature dependence of equilibrium adsorption of Milling Cyanine 5R on silk in the presence of urea at pH 5.5.

Concentrations of urea (mole/l): (○) none; (●) 0.5; (×) 1.0; (△) 1.5; (□) 2.0.

첨가에 따라 견섬유의 염색성이 크게 달라질 것으로 생각된다.

Fig. 1은 Milling Cyanine 5R로 견섬유를 염색할 때 첨가한 urea의 양에 따른 평형염착량을 나타낸 것이다.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 urea를 첨가하지 않았을 때는 60°C 근처에서 평형염착량이 최대로 나타나지만 urea를 첨가함에 따라 60°C보다 낮은 온도에서 나타남을 알 수 있다. 그리고 첨가한 urea의 양이 증가할수록 최대염착온도가 더욱더 낮아지고 평형염착량도 줄어들고 있다. 이와 같은 현상은 Fig. 2의 N-methyl urea, Fig. 3의 N,N-dimethyl urea, Fig. 4의 tetramethyl urea를 첨가한 경우에 모두 나타났으며 그 정도는 urea < N-methyl urea < N,N-dimethyl urea < tetramethyl urea의 순서로 urea의 methyl기가 많을수록 그 경향이 뚜렷하다. Tetramethyl urea의 경우 0.5 mole/l만 첨가하여도 최대염착은 30°C 부근에서 나타났으며 그 이상의 농도에서는 실험한 20°C 이상에서는 나타나지 않는 것으로 볼 때 그 이하의 온도에서 나타나는 것으로 생각된다. 이를 정리한 것이 Table 1이다.

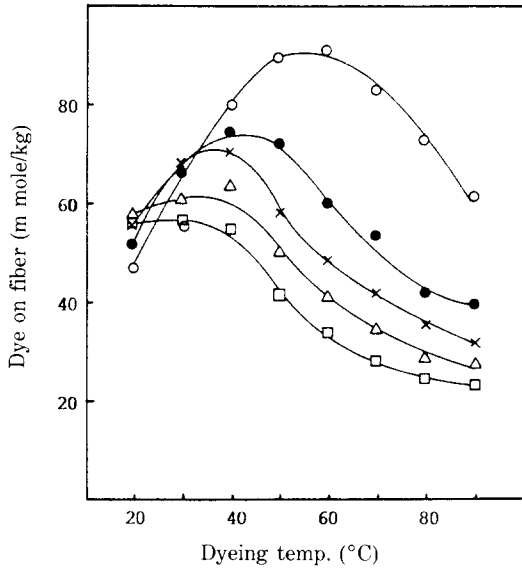


Fig. 2. Temperature dependence of equilibrium adsorption of Milling Cyanine 5R on silk in the presence of N-methyl urea at pH 5.5.
Concentrations of N-methyl urea (mole/l): (○) none; (●) 0.5; (×) 1.0; (△) 1.5; (□) 2.0.

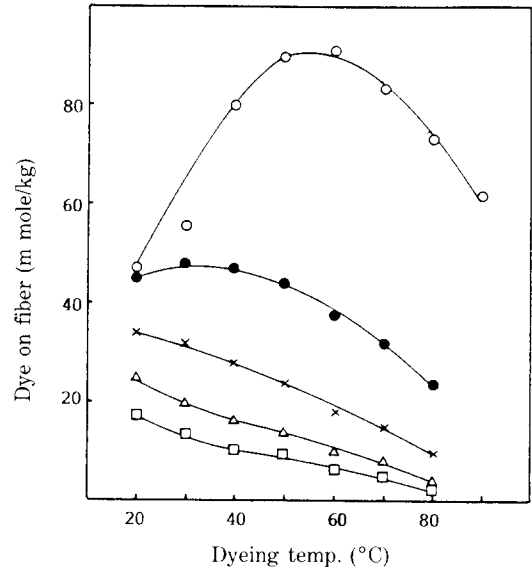


Fig. 4. Temperature dependence of equilibrium adsorption of Milling Cyanine 5R on silk in the presence of tetramethyl urea at pH 5.5.
Concentrations of tetramethyl urea (mole/l): (○) none; (●) 0.5; (×) 1.0; (△) 1.5; (□) 2.0.

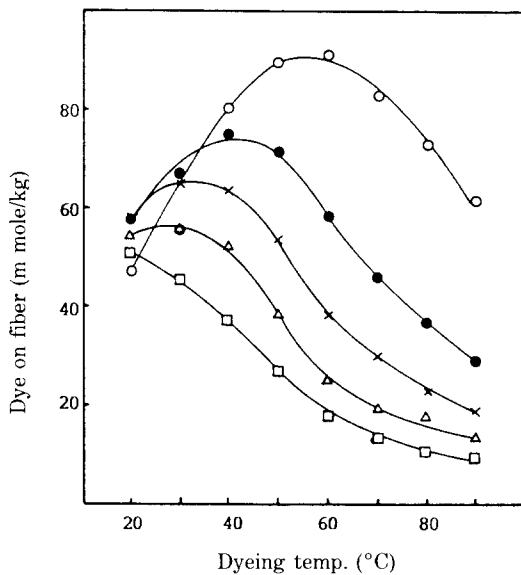


Fig. 3. Temperature dependence of equilibrium adsorption of Milling Cyanine 5R on silk in the presence of N,N-dimethyl urea at pH 5.5.
Concentrations of N,N-dimethyl urea (mole/l): (○) none; (●) 0.5; (×) 1.0; (△) 1.5; (□) 2.0.

Table 1. Temperature of maximum uptake of Milling Cyanine 5R on silk at pH 5.5.

Ureas	Conc. (mole/l)	Temp. (°C)	Dye uptake (m mole/kg)	
None		60	91.0	
	Urea	0.5	50	75.6
		1.0	40	70.0
		1.5	40	67.2
		2.0	40	68.6
N-Methyl urea	0.5	40	74.4	
	1.0	40	70.8	
	1.5	40	63.3	
	2.0	30	56.7	
N,N-Dimethyl urea	0.5	40	74.6	
	1.0	30	65.0	
	1.5	30	56.6	
	2.0	-	-	
Tetramethyl urea	0.5	30	48.0	
	1.0	20	-	
	1.5	20	-	
	2.0	20	-	

Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 urea류를 첨가하면 첨가하지 않았을 때에 비하여 평형염착량은 감소하고 또 최대염착량을 나타내는 온도도 저온쪽으로 이동하였다. 첨가한 urea의 양에 따라, 또한 urea의 소수기의 증가에 따라 규칙적으로 더욱더 뚜렷하게 나타남을 알 수 있다. Urea류가 물의 구조파괴제로 작용한다면 urea 수용액내의 소수기간의 상호작용을 약화시킬 것이므로 견섬유의 염색시 urea류를 첨가함에 따라 견섬유의 단백질 분자내의 hydrophobic part, 즉 비극성 아미노산 부분간의 결합을 약화시켜 미셀 간격을 크게 할 것이며^{3,4)} 또한 한편으로 밀링 염료의 회합을 억제할 것이므로 낮은 온도에서도 섬유내부에 염료가 자유로이 드나들 수 있어 최대염착량을 나타내는 온도가 이들 urea류의 첨가량에 따라 저온쪽으로 이동한 것으로 생각된다. 또 urea류의 첨가에 따라 평형염착량이 감소하는 것은 견섬유의 미셀 간격이 지나치게 커져서 섬유염료간의 효과적인 상호작용을 하지 못한 것과 염료의 회합도가 줄어들고 용해도가 증가되어 섬유내에서 보다 용액내에서의 분배계수가 커지기 때문이라고 생각된다.

이와 같은 현상은 전보에서도 설명한 바와 같이 vinyl pyrrolidone과 ivinyl benzene을 부틸오렌지 존재하에서 가교 공중합체로 만든 다음 고분자 매트릭스 내의 부틸오렌지를 녹여낸 후 메틸오렌지 동족체로 binding 실험을 한 염색모델실험^{12,13)}에서 메틸오렌지의 염착량이 가장 적다는 것으로도 뒷받침된다.

이상 고찰한 내용이 옳다면 Milling Cyanine 5R 대신 이보다 분자량이 작고 균염형 산성염료인 Orange II를 사용하여 같은 실험을 한다면 앞에서의 현상이 더욱 뚜렷하게 나타날 것이다.

Fig. 5에서 Fig. 8까지는 각각 urea, N-methyl urea, N,N-dimethyl urea, tetramethyl urea의 첨가에 따른 Orange II의 평형염착량에 대한 온도의 존재를 나타낸 것이다.

Orang II의 경우 urea류를 첨가하지 않았을 경우에도 최대염착량을 나타내는 온도가 실험한 온도 범위내에서 나타나지 않는 것으로 보아 20°C보다 더 낮은쪽에 있음을 알 수 있다. urea류의 첨가시에는 물론보다 더 낮은쪽에 있음을 알 수 있고 평형염착량도 크게 감소하였다. Urea류의 소수기의 증가에

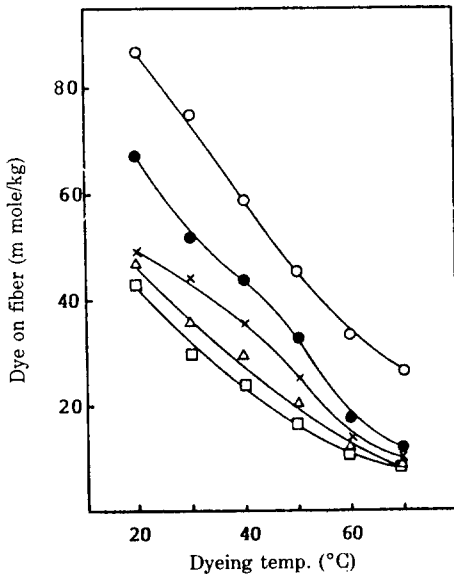


Fig. 5. Temperature dependence of equilibrium adsorption of Orange II on silk in the presence of urea at pH 5.5.

Concentrations of (mole/l): (○) none; (●) 0.5; (×) 1.0; (△) 1.5; (□) 2.0.

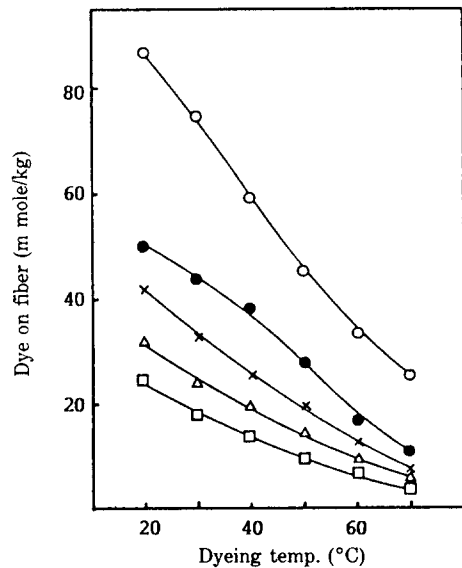


Fig. 6. Temperature dependence of equilibrium adsorption of Orange II on silk in the presence of N-methyl urea at pH 5.5.

Concentrations of N-methyl urea (mole/l): (○) none; (●) 0.5; (×) 1.0; (△) 1.5; (□) 2.0.

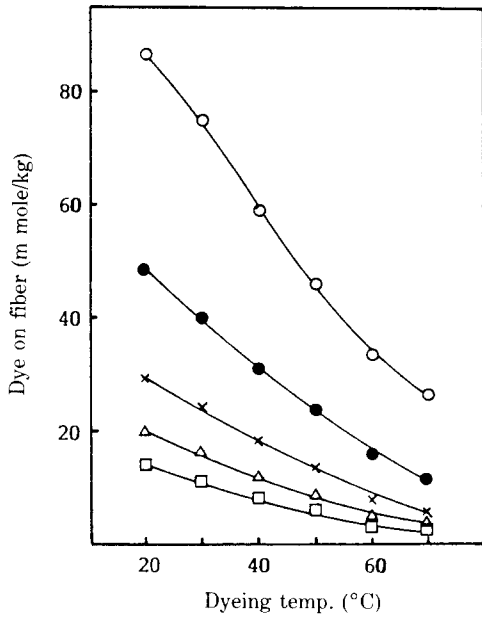


Fig. 7. Temperature dependence of equilibrium adsorption of Orange II on silk in the presence of N,N-dimethyl urea at pH 5.5.
Concentrations of N,N-dimethyl urea (mole/l): (○) none; (●) 0.5; (×) 1.0; (△) 1.5; (□) 2.0.

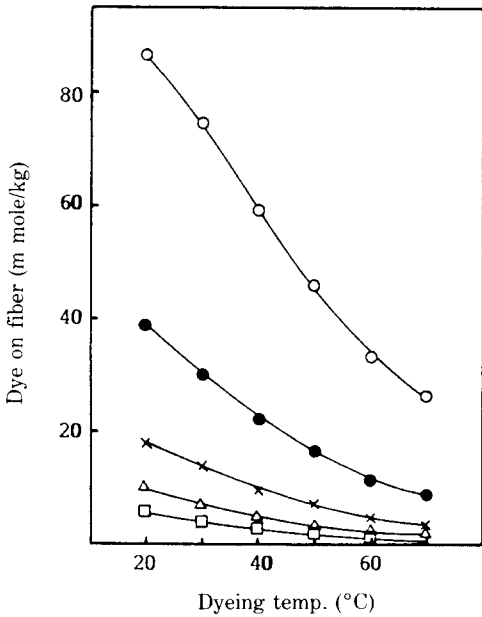


Fig. 8. Temperature dependence of equilibrium adsorption of Orange II on silk in the presence of tetramethyl urea at pH 5.5.
Concentrations of tetramethyl urea (mole/l): (○) none; (●) 0.5; (×) 1.0; (△) 1.5; (□) 2.0.

따라, 그리고 첨가량에 따라 이와 같은 경향은 Milling Cyanine 5R에서 보다 더 뚜렷하게 나타남을 볼 수 있다.

Urea 첨가에 따른 염료의 회합 등 용액내에서의 염료의 거동을 살펴보기 위하여 Milling Cyanine 5R과 Orange II의 각각 농도변화에 따른, 그리고 urea류의 첨가량에 따른 이들 염료의 최대흡광과장 및 몰 흡광계수를 구하였다.

Fig. 9는 Milling Cyanine 5R 및 Orange II의 수용액내에서 농도에 따른 최대흡광과장을 나타낸 것으로 실험한 농도범위에서 Orange II는 전혀 변화가 없으나 Milling Cyanine 5R은 1.0×10^{-6} mole/l에서 2.4×10^{-6} mole/l로 농도가 커짐에 따라 최대흡광과장이 572 nm에서 545 nm로 blue shift함을 볼 수 있다. 또 Fig. 10에서 urea류의 첨가에 따른 최대흡광과장의 변화를 볼 수 있는데 urea류의 양을 증가시키에 따라 모두 red shift함을 알 수 있으며 urea < N-methyl urea < N,N-dimethyl urea < tetramethyl urea 순으로 shift 정도가 커짐을 알 수 있다.

Fig. 11의 urea류의 첨가에 따른 Milling Cyanine 5R의 몰 흡광도의 변화도 Fig. 10에서의 λ_{max} 과 같은 경향을 나타낸다. 즉 urea류의 첨가량 및 hydrophobicity의 증가에 따라 몰 흡광계수가 크게 증가하고 있다. urea의 첨가에 따라 Milling Cyanine 5R의 λ_{max} 이 red shift하고 몰 흡광계수가 크게 증가한다는

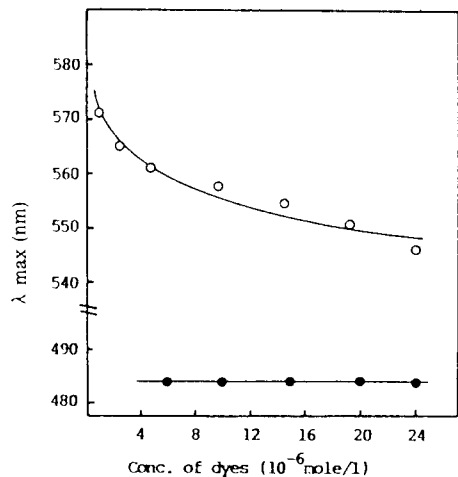


Fig. 9. Concentration dependence of absorption maximum (λ_{max}) of Milling Cyanine 5R (○) and Orange II (●) in aqueous solution at pH 5.5.

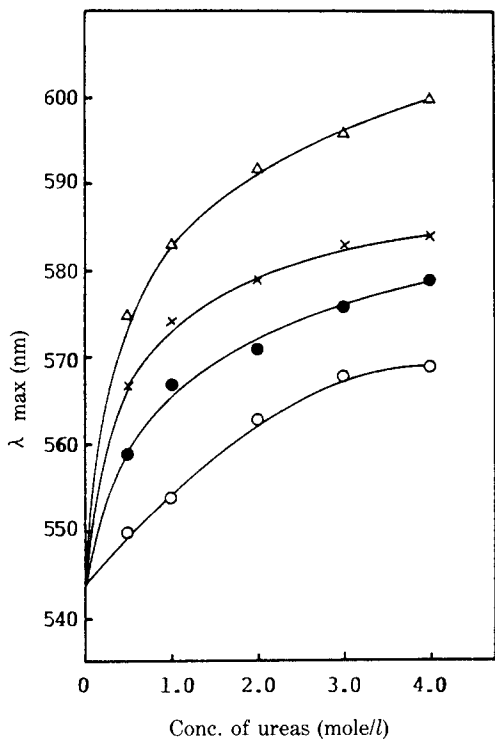


Fig. 10. Absorption maxima of aqueous urea solutions of Milling Cyanine 5R (2.4×10^{-5} mole/l) at pH 5.5:
 (○) urea; (●) N-methyl urea; (×) N,N-dimethyl urea; (△) tetramethyl urea.

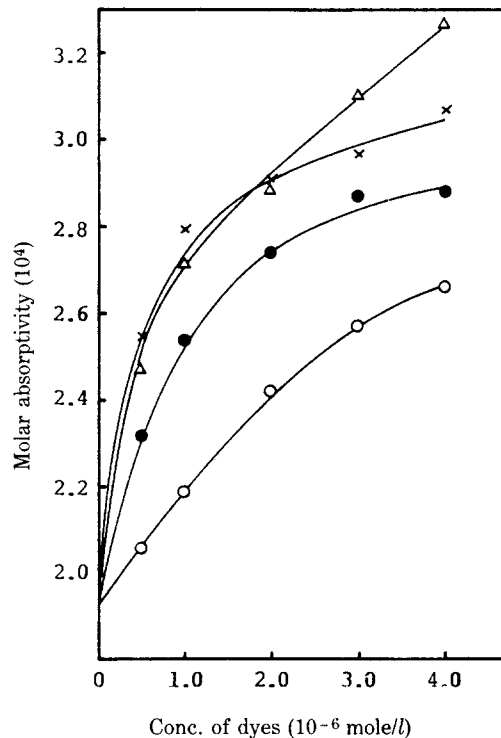


Fig. 11. Molar absorptivity aqueous urea solutions of Milling Cyanine 5R (2.4×10^{-5} mole/l) at pH 5.5:
 (○) urea; (●) N-methyl urea; (×) N,N-dimethyl urea; (△) tetramethyl urea.

것은 Milling Cyanine 5R을 순수로 점점 물혀갈 때와 같은 현상으로 urea류의 첨가에 따라 이 염료가 회합된 분자들이 해회합(dissociation)하여 균염형 염료처럼 작용한다는 것을 말해주고 있다.

이상의 결과를 종합해 보면 밀링형 산성염료로 견섬유를 염색했을 때 urea류를 첨가함에 따라 최대염착온도가 저온쪽으로 이동하고 각 온도에서의 평형염착량은 감소하였다. 이와 같은 경향은 urea류의 첨가량이 증가할수록, 또한 urea의 소수기가 커질수록 증가하였다. 이는 urea류가 견섬유의 소수기간의 소수결합을 약화시켜 미셀 간격을 크게 한데 기인하며 염착량이 줄어든 것은 urea류의 첨가에 따라 미셀 간격이 지나치게 커져서 섬유-염료 상호작용이 효과적이지 못한 것과 urea류가 밀링형 염료의 수용액내에서의 회합을 막아 물에 대한 분 증가시키기 때문이라고 해석된다.

4. 결 론

산성염료에 의한 견섬유의 염색시 물의 구조에 영향을 주는 것으로 알려진 urea류를 첨가하여 urea의 종류에 따른 염색성 변화를 고찰하였다.

밀링형 산성염료인 Milling Cyanine 5R로 견섬유를 염색했을 때 urea류 미첨가시 60°C 부근에서 최대염착이 일어났으나 urea류 첨가시에는 최대염착온도 및 최대 염착량이 urea > N-methyl urea > N,N-dimethyl urea > tetramethyl urea의 순으로 낮아졌으며, 또한 한 종류의 urea 첨가시에는 urea류의 농도가 커질수록 낮아졌다. 이러한 경향은 균염형 산성염료인 Orange II로 염색했을 때 더욱 뚜렷하였다. 이는 urea류가 견섬유내 섬유분자간의 소수결합을 약화시켜 미셀 간격을 크게 하고, 또한 urea류가 수용액내에서의 염료의 회합을 막아 염료의 용해도를 증진시켜 염료의 물에 대한 분배계수가

커지기 때문으로 생각된다. 이러한 염욕내의 염료 거동은 urea류 수용액에서의 염료의 흡광특성으로부터도 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. 황성민, 윤남식, 임용진, 이동수, 이인진. 한국염색가공학회지, **1**, 47(1989).
2. R.S. Asquith, Chemistry of Natural Protein Fibers, New York, Plenum Press New York (1977).
3. 임용진, 윤남식, 송성환. 한국섬유공학학회지, **26**, 40 (1989).
4. 임용진, 윤남식, 이창모, *ibid.*, **24**, 317(1987).
5. T. Takagishi, M. Shibano and Y.J. Lim, *J. Polym. Chem. Ed.*, **25**, 2585 (1987).
6. Y.J. Lim, S.H. Kim, Hamano and T. Takagishi, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem. Ed.*, **24**, 504 (1986).
7. J.A. Rupley, *J. Phys. Chem.*, **68**, 2002 (1964).
8. G.G. Hammes and P.R. Schimmel, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 442 (1967).
9. G. Borone, E. Rizzo and V. Vitagliano, *J. Phys. Chem.*, **74**, 2230 (1970).
10. H.S. Frank and F. Franks, *J. Chem. Phys.* **48**, 4746 (1968).
11. 生谷吉男, 染色工業, **37**, 113(1989).
12. T. Takagishi, T. Sugimoto, H. Hamano, Y.J. Lim, N. Kuroki and H. Kozuka, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, **22**, 283 (1984).
13. T. Takagishi, T. Sugimoto, H. Hamano, Y.J. Lim, N. Kuroki and H. Kozuka, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **22**, 12 (1984).