

〈研究論文(學術)〉

## 캐티온화한 면섬유에 대한 산성염료의 염색성

정영진 · 이영희 · 박수민 · 곽경환

부산대학교 공과대학 섬유공학과  
(1994년 1월 28일 접수)

### Dyeing Properties of Cationized Cotton Fiber with Acid Dye

Young Jin Jung, Young Hee Lee, Soo Min Park and Kyung Hwan Kim

Department of Textile Engineering, Pusan National University Pusan 609-735 Korea

(Received January 28, 1994)

**Abstract**—Acrylamidomethylated cellulose(AMC) was prepared by a reaction of N-methylolacrylamide(NMA) in the presence of acid catalyst, and pendent C=C double bonds are created on cellulose.

Using the pendant double bonds as a site for Michael addition, a number of modified cellulose could be readily prepared.

When AMC is treated in an aqueous solution containing sodium dihydrogen phosphate and methylamine, the chemical structure of cellulose is represented as follow ; Cell-O-CH<sub>2</sub>-NHCO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NHMe.

Therefore in this paper, dyeing properties of modified cellulose for the acid dye were investigated.

## 1. 서 론

셀룰로오스를 기능성 고분자 재료로서 제조하기 위한 개질<sup>1-2)</sup>은 주로 에테르화, 아실화, 술폰화 반응을 이용하거나, 친핵성기인 아민기를 도입하여 금속의 흡착제<sup>3)</sup>, 이온교환수지, 그래프트반응의 좌석부여<sup>4)</sup>등 많은 부분에 응용되고 있다.

셀룰로오스계 섬유의 흡습성, 염색성을 개선하는 방법으로는 저급 알킬아민을 처리하거나, 아크릴로니트릴을 사용한 시아노에틸화 및 수산화나트륨이나 액체암모니아를 사용한 머셔화를 이용하여 섬유의 비결정 영역을 증가시키는 방법<sup>5)</sup>이 있다.

또한 이온기를 도입<sup>6)</sup>하는 방법은 주로 아미노기를 도입하여 캐티온화하는 것으로 Guthrie<sup>7)</sup>는 2-아미노에틸술폰산을 사용하였으며, Hebeish 등<sup>8)</sup>은 방향족 니트로화합물을 반응시킨 후 환원에 의한 방법으로 아미노기를 도입하였다.

Daly 등<sup>9)</sup>은 아크릴로니트릴 처리한 후 환원시켜 높은 치환도의 아미노푸로필셀룰로오스를 제조하는 방법을 보고하였다.

전보<sup>10)</sup>에서는 알칼리 촉매하에 아크릴아미드를 면직물에 처리한 후 차아염소산나트륨으로서 Hofman반응으로 아미드기를 아미노기로 변화시켜 캐티온화 하였다.

본 연구에서는 N-메틸올아크릴아미드를 합성하여 면섬유에 처리하고 알킬아민<sup>11)</sup>과 반응시켜 아미드기와 아미노기를 도입하여 캐티온화시킨 후 산성염료에 대한 염색성을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

시료는 면사 30'S를 정련 표백하여 사용하였고,

아크릴아미드, 포름알데히드, Cupferron, 에틸아민 및 기타 약제들은 1급 시약을 그대로 사용하였다.

**2.2 N-methylolacrylamide(NMA)의 합성**

아크릴 아미드 4 mol과 37% 포름알데히드 수용액 4 mol에 수산화나트륨 0.5g 및 중합금지제로 소량의 Cupferron을 첨가한 상태에서 질소기류하에 25°C에서 5시간 반응시킨 후 염산으로 pH 6.5로 조정하였다.

**2.3 시료의 처리**

**2.3.1 NMA와의 반응**

NMA와 산성축매를 증류수에 녹여 농도를 5%~40% (v/v)로 변화시킨 용액에 시료를 침지시킨 후에, 100% pick up으로 패딩하여 예비건조하고 150°C에서 3시간 큐링하고 냉수로 수세한 후 건조시켰다.

**2.3.2 메틸아민과의 반응**

NMA처리한 시료를, 10g/l sodium dihydrogen phosphate와 20ml/l 메틸아민으로 용비 1:40로 하여 100°C에서 60분간 반응시킨 후 수세 건조하여 염색시료로 사용하였다.

**2.3.3 질소의 정량**

처리한 시료의 질소함유량 및 치환도(D. S)는 유기화합물의 질소정량법인 Kjeldahl법에 의해 다음 식으로 부터 계산하였다.

$$N(\%) = \frac{1.4(25 \times Fa - 0.1N \text{ NaOH 소비량}(ml) \times Fb)}{W}$$

Fa : 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 factor  
 Fb : 0.1N NaOH의 factor  
 W : 건조 시료의 무게(mg)

$$D. S = \frac{162 \times N(\%)}{1400 - [115 \times N(\%)]}$$

**2.3.4 적외선 분광 분석**

건조한 시료를 KBr pellet로 만들어 FT-IR Spectrophotometer(NICOLET)를 사용하여 측정하

였다.

**2.3.5 아미노기 정량<sup>9)</sup>**

건조된 시료 100mg을 분쇄하여 0.1N HCl용액 10ml에 넣고 24시간 실온에서 교반한 후 여과하여 잔액을 0.1N NaOH용액으로 적정하였다.

**2.4 염색 실험**

**2.4.1 염료의 정제**

실험에 사용한 염료는 시판 산성염료 Acid Orange II (C. I. Acid Orange 7)로서 Robinson & Mills의 방법에 따라 정제하여 분광 광도계에 의하여 농도가 다이상 상승하지 않는 것을 확인하였다.

**2.4.2 산성염료의 염색**

염욕은 초산과 초산나트륨으로 소정의 pH값으로 완충용액을 조제하고 용비 1:2000으로 40°C, 60°C, 80°C에서 평형염착에 도달할 수 있도록 48시간, 24시간, 16시간 염색하였다.

**2.4.3 염착량 측정**

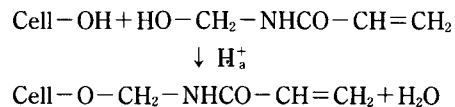
염색한 시료는 증류수로 충분히 수세하고 건조한 후 25% 피리딘 수용액으로 80°C에서 1시간 추출한 후 최대 흡수 파장에서 UV spectrophotometer(HITACHI 200, JAPAN)로 광학밀도를 측정하여 미리 작성한 검량선에 의하여 흡착량을 계산하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1 캐티온화한 면섬유**

**3.1.1 Acrylamidomethyl(AMC)화**

면섬유를 산성 축매하에 pad-dry-cure법으로 NMA와 반응시키면



로 되어 아미드기가 도입된 acrylamidomethyl화면이 된다.

산성축매로서 MgCl<sub>2</sub>와 citric acid의 혼합축매를 사용했을 때가 NH<sub>4</sub>Cl이나 MgCl<sub>2</sub>를 단독으로 사용

했을 때보다 많은 이중결합을 도입시킬 수 있고 촉매의 양은 10%(o. w. r)일때 최대값에 도달한다고 보고된 바 있다<sup>12)</sup>.

3.1.2 면섬유의 아민화

NMA처리한 면을 sodium dihydrogen phosphate와 알킬아민 수용액으로 처리하면 도입된 C=C 이중결합이 부가반응의 좌석으로 되어, 쉽게 개질화된 셀룰로오스 유도체를 생성할 수 있으며, 사용한 아민의 종류에 따라 각종의 아미노기가 셀룰로오스에 도입된다. 암모니아를 사용했을 경우 면섬유의 화학적 구조는 Cell-O-CH<sub>2</sub>-NHCO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>로 되며, 메틸아민을 사용했을 경우 Cell-O-CH<sub>2</sub>-NHCO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NHMe로 되어 2급 아민기가 도입된다.

Fig. 1은 NMA 농도를 5~40% (v/v)에 MgCl<sub>2</sub>와 citric acid의 혼합촉매(10% o. w. r)를 사용하여 반응시킨 후 수세 건조하고 메틸아민 수용액을 처리한 시료의 N(%)를 측정하여 NMA농도가 증가함에 따라 치환된 질소함유량도 증가함을 알 수 있었다. 질소함유량의 증가는 도입된 이중결합의 양이 증가되는 것을 의미하며 NMA농도, 사용 촉매, 큐어링조건 등에 영향을 받는다. NMA농도가 40%에서는 과도한 가교반응으로 인한 강력의 감소를 확인할 수 있었다.

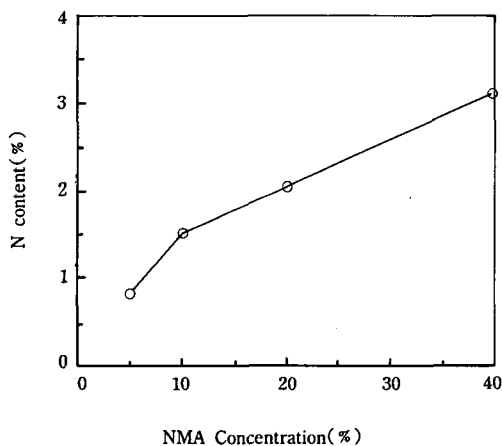


Fig. 1. Relationship between N content and NMA concentration on treated cotton.

Fig. 2는 미처리 면섬유(A)와 NMA처리에 의하

여 아미드기와 C=C 이중결합이 도입된 AMC화 면섬유(B) 및 메틸아민 처리로 아민기가 도입된 아민화 시료(C)의 IR흡수스펙트럼을 나타낸 것으로 AMC화 면섬유에서 1664cm<sup>-1</sup>와 1538cm<sup>-1</sup>에 나타난 흡수 peak는 도입된 아미드기의 C=O stretching 및 NH<sub>2</sub> deformation에 의한 것으로 추정되며 1625cm<sup>-1</sup>에 나타난 흡수 peak는 C=C 이중결합의 존재로 추정된다.

(C)에서는 C=C 이중결합을 의미하는 1625cm<sup>-1</sup>의 흡수 peak가 소멸된 것은 이중결합에 아민이 부착되어 면섬유에 캐티온화가 이루어 졌다고 생각된다.

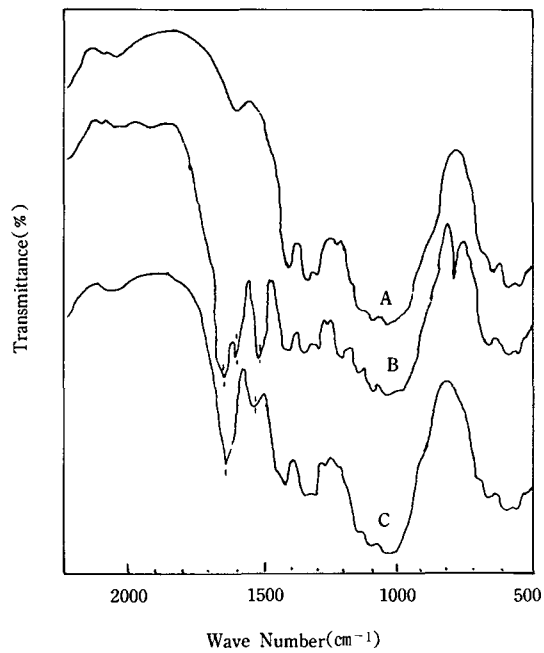
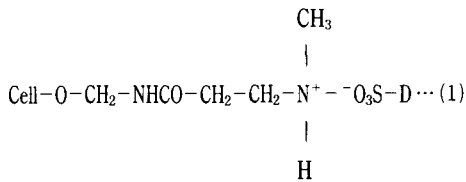


Fig. 2. Infrared spectra of various cottons.  
A. Untreated cotton  
B. NMA treated cotton  
C. NMA/methylamine treated cotton.

3.2 산성염료에 대한 염색성

면섬유는 산성염료와는 염색이 되지 않지만 아미드나 아미노기와 같은 친핵성기를 도입하면 산성염료의 염착좌석을 제공할 수 있으므로 양모섬유나 나일론섬유의 산성염료에 대한 염착거동과

유사하게 다음과 같은 전기적 인력에 의해 염색이 가능하다.



3.2.1 평형염착량

Fig. 3은 면섬유에 치환된 아미드기 및 아미노기의 함량을 달리한 시료를 Acid Orange II로 60°C에서 염색하였을 때의 흡착등온곡선을 나타낸 것이다.

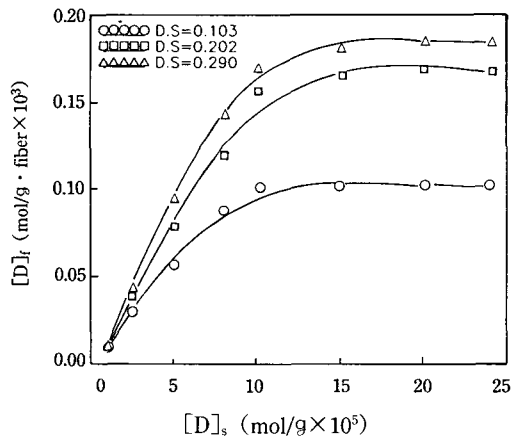


Fig. 3. Relationship between  $[D]_r$  and  $[D]_s$  of Acid Orange II on the aminized cotton at 60°C and pH 2.63.

치환도에 따라 평형에 도달하는 염료의 농도에 차이가 나타났으며, 흡착등온곡선은 Langmuir 형임을 알 수 있었다.

이들 시료의 산성염료에 대한 평형상태에서의 염료의 흡착속도와 탈착속도는 동일하므로  $[D]_r = K[D]_s([S]_r - [D]_r)$ 로 되어 양변의 역수를 사용한 Klotz식에 따라

$$\frac{1}{[D]_r} = \frac{1}{K[S]_r[D]_s} + \frac{1}{[S]_r} \quad \cdots (2)$$

으로 부터  $1/[D]_r$ 를  $1/[D]_s$ 에 대하여 plot하여 그

절편값의 역수로 부터 포화염착량을 구할 수 있다.

$[D]_r$  : 평형염착량(mol/g · fiber)

$[D]_s$  : 평형시의 잔류의 염료농도(mol/l)

K : 비례상수

$[S]_r$  : 포화염착량(mol/g · fiber)

Fig. 4는  $1/[D]_s$ 와  $1/[D]_r$ 를 plot한 것이며, 이것으로 부터 포화염착량  $[S]_r$ 의 값과 0.1N 염산과 0.1N 가성소다 용액으로부터 적정에 의하여 구한 시료의 아미노기 함량을 표 1에 나타내었다. 표 1에서 포화염착량과 아민함량을 비교했을 때 높은 포화염착량은 아미노기외에 도입된 아미드기가 낮은 pH에서 활성화되어 산성염료의 좌석으로 작용한 것으로 생각된다.

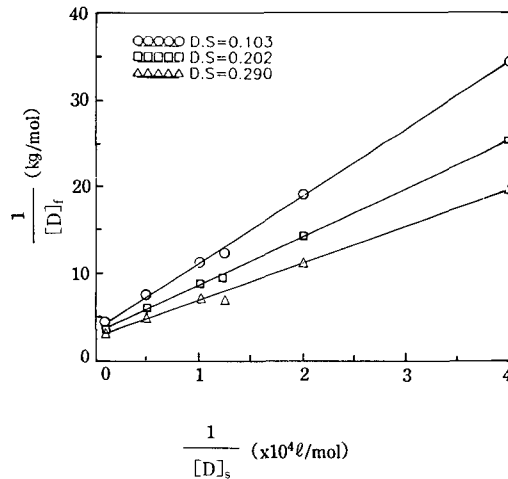


Fig. 4. Reciprocal plots( $1/[D]_r$  and  $1/[D]_s$ ) of Acid Orange II on aminized cotton at 60°C and pH 2.63.

Table 1. Saturated adsorption value and amine content for various aminated cotton at 60°C and pH 2.63.

D. S	Saturation value (mol/g · fiber × 10 <sup>4</sup> )	Amine content (mol/g · fiber × 10 <sup>3</sup> )
0.103	2.83	0.20
0.202	3.23	0.36
0.290	3.61	0.45

3.2.2 표준친화력, 염색열 및 염색엔트로피의 변화

Fig. 5는 염료농도  $1 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ 로 pH값에 따라 60°C에서 염색한 각 시료의 흡착량을 나타낸 것이다.

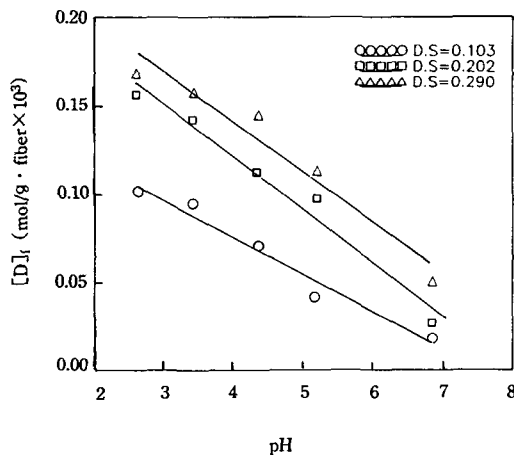


Fig. 5. Adsorption of Acid orange II on the aminized cotton at various pH value and 60°C.

pH가 증가함에 따라 흡착량은 감소하며, 아미노기의 치환도에 따라 흡착량의 차이를 나타내고 있다. pH변화에 따른 아민화셀룰로오스와 염료간의 친화력을 구하기 위해 술폰산기를 1개 가진 염기성염료에 적용되는 다음 식<sup>13)</sup>을 사용하였다.

$$-\Delta\mu^\circ = RT \ln \frac{\theta}{1-\theta} - RT \ln[D]_s \dots(3)$$

R : 1.987(cal/K/mol)

T : 절대온도(K)

$\theta$  : 시료의 아민기에 대한 좌석과 염료 anion이 흡착된 좌석과의 비율( $[D]_r/[S]_f$ )

$[D]_s$  : 평형시의 잔류 염료농도

식 (3)에 의해 구한 친화력을 표 2에 나타내었다.

Table 2. Affinity of Acid Orange II for aminized cotton at various pH value and 60°C

pH	$-\Delta\mu^\circ(\text{kcal/mol})$		
	D. S.=0.103	D. S.=0.202	D. S.=0.290
2.63	6.11	5.92	5.76
3.43	6.02	5.81	5.69
4.36	5.97	5.57	5.59
5.19	5.22	5.44	5.38
6.86	4.54	4.45	4.72

표 2에서 알 수 있는 바와 같이 pH가 증가할수록 친화력은 감소되었으며, 치환도가 높을수록 친화력은 낮게 나타났다. 치환도가 높을수록 평형염착량은 증가하지만, 도입된 아미드가 아미노기의 전량이 염착의 좌석으로 활성화되지는 않았기 때문이라 생각된다.

Fig. 6은 염욕의 pH를 2.63으로 조정하여 염액의 농도  $1 \times 10^{-4} \text{mol/l}$ 로 40°C, 60°C 및 80°C에서 염색하여 얻어진 평형염착량의 값을 나타낸 것으로 염색온도가 증가함에 따라 평형염착량은 감소하는 경향을 나타내었다.

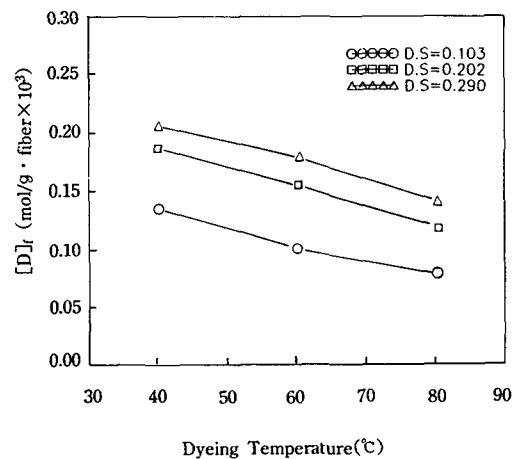


Fig. 6. Effect of temperture on adsorption of Acid Orange II for aminized cotton. pH 2.63.

**Table 3. Thermodynamic parameters of Acid Orange II for aminized cotton**

D. S	Temp. (°C)	-Δμ° (kcal/mol)	-ΔH° (kcal/mol)	-DS° (cal/K/mol)
0.103	40	6.60		
	60	6.11	12.86	20.08
	80	5.81		
0.202	40	6.15		
	60	5.92	10.19	12.87
	80	5.64		
0.290	40	5.98		
	60	5.76	9.17	10.20
	80	5.58		

표 3은 열역학적 파라미터 값을 나타낸 것이다. 열역학적 파라미터의 데이터에서 알 수 있는 바와 같이 수용액에서의 염색과정은 주로 ΔS°(염색 엔트로피) 기여가 따르며 ΔH°(염색엔탈피), Δμ°(표준화력)은 음의 값을 나타낸다. 염색과정은 기질, 염료 및 기질과 염료가 수화된 형태로 존재하는 복잡한 계에서 이루어진다. 평형상태에 있는 섬유상 및 염색상 중의 염료분자의 표준화학 포텐셜의 차에서 Δμ°는 염료가 염색상에서 섬유상으로 이행하는 경향을 나타내며, 값이 음으로 나타나는 것은 섬유상 중의 화학포텐셜보다 작다는 것을 의미하므로 염착 경향을 나타내며 이 절대치가 큰 만큼 그 경향이 강함을 의미한다. -Δμ°값은 온도가 상승할수록 작아지며 이는 염색계가 발열반응인 것으로도 알 수 있다.

아미노기의 치환도가 높을수록 -Δμ°, ΔH° 및 ΔS°값은 작아진 것으로 보아 염색성이 나쁜 것으로 생각할 수 있다.

**3.2.3. 겉보기 확산계수, 활성화 에너지**

무한염색 중에서 원주상의 섬유에 염료가 확산할 때에는 Hill의 식이 적용되므로 준원상의 면섬유를 이 식에 적용하면 염색초기에는 다음과 같은 근사식을 사용할 수 있다.

$$\frac{C_t}{C_\infty} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{\sqrt{D_a \cdot t}}{r} \quad \dots (4)$$

- C<sub>∞</sub> : 평형염착량(mol/g · fiber)
- C<sub>t</sub> : 시간 t에서의 염착량(mol/g · fiber)
- D<sub>a</sub> : 겉보기 확산계수(cm<sup>2</sup>/sec)
- r : 섬유의 반지름(cm)

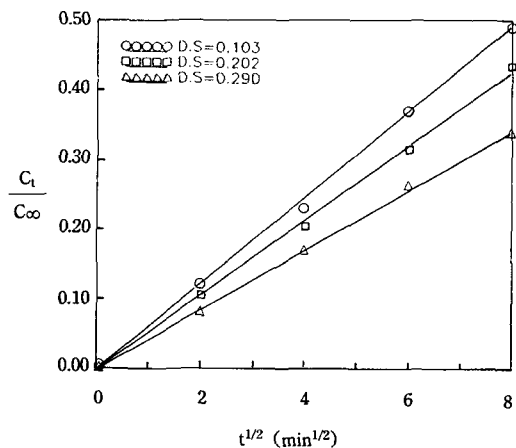
염착량 C<sub>t</sub>는 √t에 비례하여 증가하므로 C<sub>t</sub>/C<sub>∞</sub>와 √t의 관계에서 직선의 기울기로부터 겉보기 확산계수를 구할 수 있다.

Fig. 7~9는 염색의 농도 1×10<sup>-4</sup> mol/l에서 40°C, 60°C 및 80°C에서 시료를 염색하였을 때 C<sub>t</sub>/C<sub>∞</sub>와 √t의 관계를 나타낸 것이다.

각 시료에 대한 염료의 겉보기 확산계수는 기울기를 (4)식에 대입하여 구하였으며, 그 결과를 표 4에 나타내었다.

**Table 4. Apparent diffusion coefficient of Acid Orange II for aminized cotton**

D. S.	Apparent diffusion coefficient D <sub>a</sub> (cm <sup>2</sup> /sec × 10 <sup>-10</sup> )		
	Temperature (°C)		
	40	60	80
0.103	5.20	8.87	10.0
0.202	4.03	8.16	8.52
0.290	2.59	6.84	7.65



**Fig. 7. Relationship between C<sub>t</sub>/C<sub>∞</sub> and t<sup>1/2</sup> of aminized cotton with Acid Orange II at 40°C, pH 2.63.**

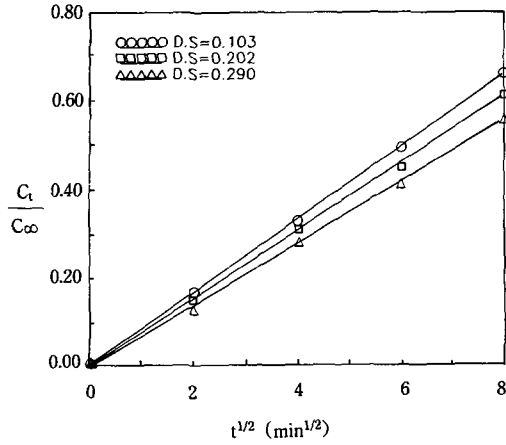


Fig. 8. Relationship between  $C_t/C_\infty$  and  $t^{1/2}$  of aminized cotton with Acid Orange II at 60°C, pH 2.63.

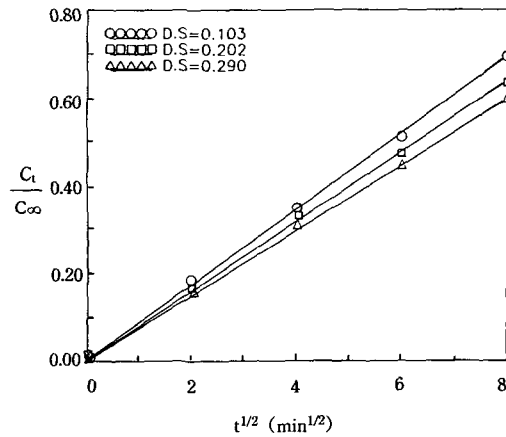


Fig. 9. Relationship between  $C_t/C_\infty$  and  $t^{1/2}$  of aminized cotton with Acid Orange II at 80°C, pH 2.63.

확산속도의 온도에 대한 영향을 활성화 에너지로 나타낼 수 있으며 이것은 섬유 중의 확산의 용이성을 비교하는데 필요하다.

확산계수의 대수와 절대온도의 역수 사이에는 직선관계가 성립하므로 확산의 겉보기 활성화 에너지는 Arrhenius plot에 의한 직선의 기울기로 부터 다음 식으로 구할 수 있다.

$$E_a = -2.303 R \frac{d(\log D_T)}{d(1/T)} \quad \dots (5)$$

$E_a$  : 확산의 활성화 에너지(kcal/mol)  
 $D_T$  : 절대온도 T에서의 확산계수( $cm^2/sec$ )  
 $R$  : 기체상수(1.987 cal/K/mol)  
 $T$  : 절대온도(K)

Fig. 10은 각 시료의 겉보기확산계수에 대한 온도의 의존성을 나타낸 것으로 이 그래프의 기울기를 (5)식에 대입하여 산출한 겉보기활성화 에너지를 표 5에 나타내었다.

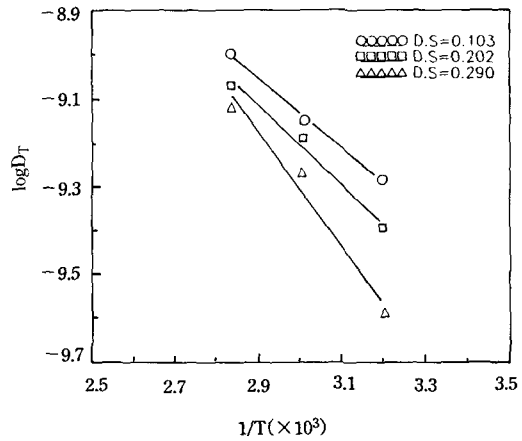


Fig. 10. Arrhenius plot of aminized cotton with Acid Orange II.

Table 5. Apparent activation energies of Acid Orange II for aminized cotton

D. S.	Apparent activation energy	
	$E_a$ (kcal/mol)	
0.103	3.60	
0.202	4.13	
0.290	5.98	

아미노기의 치환도가 높을수록 확산의 활성화 에너지 값이 증가하는 것은 에너지 장벽이 높아 염색이 이루어지기 어렵다는 것을 의미한다. 이는 앞의 열학적파라미터 데이터와도 잘 일치하였다.

#### 4. 결 론

면섬유에 아미드기를 도입하여 캐티온화하면 산

성염료에 대해 염착의 좌석을 제공하여 염색이 가능하므로 N-methylolacrylamide를 합성하여 처리하고 도입된 이중결합의 반응성을 이용하여 메틸아민과 반응시켜 아미노기를 도입한 시료의 산성염료에 대한 염색성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 면섬유에 NMA를  $MgCl_2$ 와 citric acid의 혼합 촉매를 사용하여 처리했을 때, NMA 농도에 따라 질소 함유량이 증가하므로 C=C 이중결합을 이용하여 아미노기를 도입하여 캐티온화할 수 있음을 확인하였다.

2. 캐티온화한 면섬유는 아미드 및 아미노기에 의해 산성염료와 염색이 가능하며, 흡착량은 치환도가 높을수록, pH가 낮을수록 증가하였다.

3. 치환도가 증가할수록 표면친화력, 염색열 및 확산계수의 값이 감소하였으며, 활성화 에너지는 큰 값을 나타내었다.

### 참 고 문 헌

1. 栗田惠輔, 高分子, 36, 406(1987).

2. 松崎啓, 宇田和夫, Sen-i Gakkaishi, 38, 156 (1982).

3. 前川英一, 上野機夫, 越島哲夫, Sen-i Gakkai-shi, 37, 57(1981).

4. T. Miyamoto, J. Appl. Polym. Sci., 31, 2303 (1986).

5. A. Hirai, M. Hosone and W. Tsuji, Sen-i Gakkaishi, 34, 40(1978).

6. 福岡淳一, 染色工業, 36, 109(1988).

7. J. D. Guthrie, Text. Res. J., 17, 625(1947).

8. A. Hebeish, A. Waley, A. Z. Moirsi and F. A. Mohdy, J. Appl. Polym. Sci., 25, 457(1980).

9. W. H. Daly and ARSHAD, MUNIR, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 22, 975(1984).

10. 정영진, 이영희, 박수민, 김경환, 한국염색가공학회지, 17, 20(1993).

11. D. M. Lewis and X. P. Lei, J. Soc. Dyers Colour., 107, 102(1991).

12. 이승구, 이의소, 한국섬유공학학회지, 26, 21(1989).

13. K. Joko, J. Koga and Y. J. Lim, Sen-i Gakkai-shi, 39, 198(1983).