

〈研究論文(學術)〉

## 황산구리/치오요소 처리에 의한 습윤견뢰도 증진에 관한 연구(III)

윤정임 · 김경환

부산대학교 섬유공학과  
(1995년 2월 17일 접수)

## A Study on Improvement of Washing Fastness by Treatment with Copper Sulfate/Thiourea(III)

Jung Im Yoon and Kyung Hwan Kim

*Dept. of Textile Eng., Pusan National Univ., Pusan, Korea*  
(Received February, 17, 1995)

**Abstract**—The effect of copper sulfate/thiourea on the diffusion and the dye exhaustion of two dyes, C. I. Acid Orange 7 and C. I. Food Yellow 3 in nylon 6 fiber has been studied. The results obtained from the experimetal are as follows :

- 1) Copper sulfate reacted with thiourea at constant temperature and then generated the colorless trasparent coordination compound, and then combined end group of carboxyl of nylon 6 fiber.
- 2) The coordination compound  $[Cu_2(Tu)_6](SO_4)_2$  is conducted at pH 5-6 in solution intensity and repulsed the sulfonic acid group of dyes, and therefore the diffusion of dyes is restraint.
- 3) Dye uptake and diffusion coefficient were decreased in the order of untreated > copper sulfate/thiourea-treated > tannin-treated.

### 1. 서 론

섬유산업은 그간 고도의 성장으로 양적인 면에서는 세계 3,4의 생산국으로 알려져 있으나 질적인 면에서는 아직 국제수준에 미치지 못하고 있으며, 특히 염색가공면에서는 국제수준의 중위권에 머물고 있다. 섬유제품의 부가가치는 염색가공에 좌우되며 특히 염색물의 견뢰도는 염색의 기술평가면에서 가장 중요시 되고 있다.

염색물의 견뢰도 증진은 염료자체 만으로는 해결하기가 곤란한 점도 없지않다. 그러므로 최근에는 염색견뢰도를 증진시키는 방법으로 염색전후의 각종 고착제를 처리하는 방법이 많이 시도되고 있으며,

고착제로는 탄닌산, 요소, 황산구리, 중크롬산 칼리, 염화제일철 등이 사용되고 있다. 특히 탄닌처리에 의한 습윤견뢰도 증진에 대한 연구로서 Shore<sup>1)</sup>은 나일론 섬유를 탄닌산과 토주석으로 전처리후 산성염료로 염색한 결과 탄닌과 토주석이 불용성의 complex를 형성하여 물에 대한 용해성과 알칼리에 대한 산화를 감소시키기 때문이라고 보고하였고, Cook 등<sup>2)</sup>은 탄닌과 유사한 폐놀구조를 가진 화합물과 탄닌 전처리 나일론 6를 염색하여 확산속도로부터 습윤견뢰도 증진에 관한 원인을 고찰하였으며, 小笠原 등<sup>3-12)</sup>도 탄닌 전처리 나일론 6 필름의 표면염착량과 확산거동으로부터 습윤견뢰도 증진의 원인을 검토하였다.

저자 등은 전보<sup>13,14)</sup>에서 견섬유 및 면직물을 사용하여 염색후 황산구리/치오요소 후처리에 의한 일광, 습윤 및 마찰 등의 염색건뢰도가 증대하였다는 것을 보고한 바 있다.

그런데 황산구리/치오요소 후처리가 어떠한 원인에 의해 습윤건뢰도를 증진시키는가에 대한 연구가 필요하다는 관점에서, 또한 면은 황산구리/치오요소 전처리시에 구리(Cu)를 흡착할 수 있는 작용기(예컨대 카르복실기)를 함유하고 있지 않아 이 처리가 불가능하다는 사실로부터 본 연구는 나일론 6 섬유를 기질로 하여 황산구리/치오요소로 전처리하여 반응물의 농도 및 pH 값에 따른 傳導度 변화, 산성염료에 의한 염색성을 탄닌 전처리와 비교하여 고착제에 의한 습윤건뢰도 증진의 원인에 대하여 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

시료는 나일론 6 연신 필라멘트(70D/24F, 동양 나일론제)를 사용하여 60°C에서 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>로 30분간 정련하였다.

황산구리(CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O), 치오요소(H<sub>2</sub>NCSNH<sub>2</sub>), 초산 및 초산나트륨은 시약특급을 사용하였다.

염료는 C. I. Acid Orange 7과 C. I. Food Yellow 3을 사용하였으며 Acid Orange 7에 대해서는 Robinson과 Mill의 방법에 따라 정제하였다. 이들 염료의 구조식과 특성은 Table 1과 같다.

### 2.2 시료의 처리

#### 2.2.1 황산구리/치오요소 처리

정련한 나일론 6을 황산구리 0.015M로 70°C에서 30분간 처리한 다음 수세건조하고 황산구리 1M당 치오요소 3M의 비율로 처리하였다.(이하 황산구리/치오요소 처리로 한다.)

#### 2.2.2 탄닌처리

정련한 나일론 6을 탄닌산 2% (o.w.f.), 아세트산 0.1% (o.w.f.), 욕비 1 : 100으로 60°C에서 30분간 처리하였다.

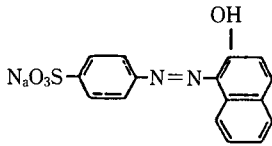
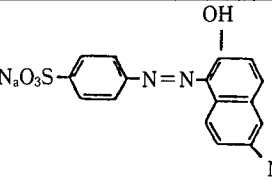
### 2.3 염색실험

#### 2.3.1 염색조건

초산(0.1N)과 초산나트륨(0.1N)으로 조정된 pH 6.0의 완충용액의 염욕에서 염료농도 5 × 10<sup>-4</sup> mol/l, 욕비 1 : 250, 온도 80°C에서 소정의 시간동안 염색하였다.

#### 2.3.3 염착량 측정

Table 1. Dyes used in this study

Dyes	Chemical structure	$\lambda_{max}$ (nm)	Number of sulfonic acid group	Molecular wight
Acid Orange 7		487	1	350
Food Yellow 3		486	2	453

염색한 시료를 증류수로 충분히 수세건조후 20% 피리린 수용액에서 80°C에서 반복 추출한 후 최대흡수파장에서 UV Spectrophotometer(Hitachi 200, Japan)로 광학밀도를 측정하여 미리 작성한 검량선에 의하여 염착량을 계산하였다.

#### 2.4 전도도 측정

초산과 초산나트륨으로 pH 3, 4, 5 및 6으로 조정하여 표준상태(25°C, RH 70%)에서 Conductivity Meter(Ten Way 4020)를 사용하여 측정하였다.

#### 2.5 표면형태의 관찰

시료의 표면형태를 전자현미경을 이용하여 소정의 배율(X150)로서 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 염욕의 pH 의존성

Fig. 1은 Acid Orange 7과 Food Yellow 3의 염욕의 pH 값을 2~10까지 변화시켜 염색한 나일론 6 섬유의 흡착량을 나타낸 것이다. 일반적으로 산성염료에 의한 nylon 6의 염색은 pH 2.5이하에서 염착량이 급격하게 증대하는 아미드기(amide)의 흡착량

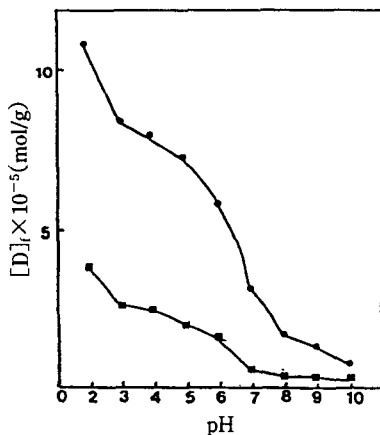


Fig. 1. Effect of pH of dyebath on the dye exhaustion of nylon 6 fiber with Acid Orange 7 and Food Yellow 3 at 80°C.  
 ● : Acid Orange 7  
 ■ : Food Yellow 3

에 상당하는 부분과 pH 3.5~6.0까지의 거의 평행한 말단 아미노기의 흡착에 상당하는 부분, pH 7~8 이상의 흡착량이 급격하게 저하하는 3부분으로 나뉘어진다.

나일론 6의 산성염료의 흡착은 등전점(pH 5부근)이하의 pH 영역에서는 amino기가 해리상태에 있기 때문에 이 아미노기와 염료 음이온과 이온결합이 형성되며 등전점이상의 pH 영역에서는 아미노기는 불해리상태에 있고 카르복실기가 해리하므로 섬유전체로서는 음의 전하를 가진다. 따라서 말단 아미노기는 염료 음이온과 조결합을 형성하지 않고 그외의 흡착현상이 일어난다.

黒木<sup>15)</sup>의 연구에 의하면 나일론 6 섬유의 산성염료에 의한 염색은 주로 등전점上下를 취하는 말단 아미노기 함량에 의존하는 흡착을 하며, 그러므로 일반적으로 pH 4~5에서 염색이 행해지고 있다.

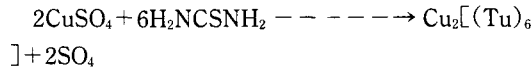
Fig. 1에서 보는 바와같이 pH 2.5이하에서 흡착량이 급격하게 증대되는 이유로서는 아미드기(-CONH-)가 프로톤을 받아들여 제2의 염착좌석으로 되던지 혹은 amide기가 가수분해되어 새로운 아미노기가 염착좌석으로 되는가의 두 학설이 있으나 이 pH영역에서는 나일론 6의 강도저하가 심하므로 실용성이 없다 하겠다. 다음에 두 염료의 염착량을 살펴보면 Acid Orange 7이 Acid Food 4의 거의 3배의 염착량을 나타내고 있다. 일반적으로 나일론 6은 말단 아미노기가 양모나 견에 비해 1/5~1/10 밖에 되지 않아 염색성이 좋지않다.

분자량의 크기와 슬폰산기의 수에 따른 산성염료의 나일론 6에 대한 염색성에 대해서 여러 보고가 있는데<sup>16-18)</sup>, 이들 보고에 의하면 분자량과 분자쇄가 긴것이 반드시 낮은 흡착량을 나타내고 분자량이 적고 분자쇄장이 짧은 염료가 높은 흡착량을 나타내는 것은 아니며, 또한 슬폰산기의 수만에 의한 것도 아니며 주로 벤젠환의 증가, 슬폰산기와 수산기의 배위장소등에 의해서 크게 영향을 받는다고 결론짓고 있으나 일반적으로 슬폰산기의 수가 많은 염료일수록 염색성이 좋지않다. 그 이유는 나일론 6의 아미노 말단기 평균거리가 25Å 이고 염료의 슬폰산기의 거리가 5~10Å 이라고 한다면 염료분자중 하나의 슬폰산기는 아미노기와 결합하면 다른쪽의 슬폰산기는 아미노기 사이의 거리가 멀어져

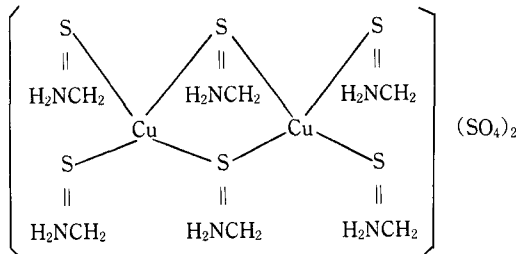
다른 아미노기와의 결합이 어렵게 되기 때문이라고 설명되고 있다.

3.2 황산구리/치오요소 배위화합물의 전도도

황산구리와 치오요소는 상온에서 반응하여 무색 투명하며 물에 불용성인 황산구리/치오요소 배위화합물을 생성하는데, 그 반응식은 다음과 같다.



여기서 6개의 치오요소기(Tu)는 Cu에 직접 결합되어 있으며 그 구조식은 다음과 같다.



다음에 Fig. 2 및 Fig. 3은 황산구리/치오요소 배위화합물의 mole수와 pH 값 변화에 따른 전도도를 각각 나타낸 것이다.  $[\text{Cu}_2(\text{Tu})_6](\text{SO}_4)_2$  배위화합물은 수용액에서  $[\text{Cu}_2(\text{Tu})_6]^{+4}$ 와  $(\text{SO}_4)_2^{-4}$  이온으로 전하를 띄게되며 그림에서 보는것과 같

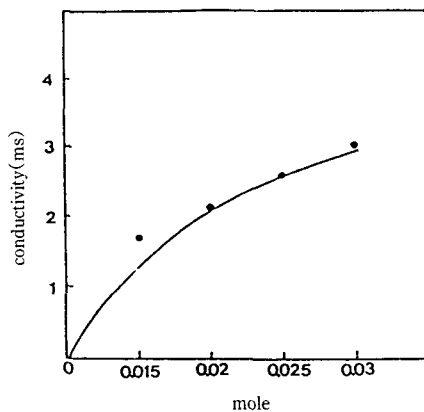


Fig. 2. Relationship between conductivity and concentration of copper sulfate /thiourea

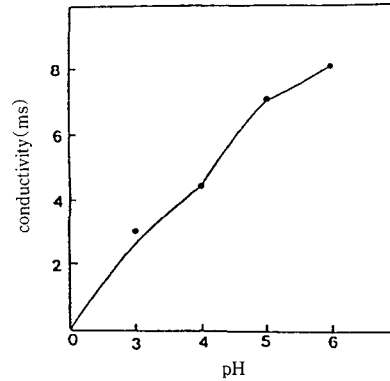


Fig. 3. Relationship between conductivity and pH value of solution of copper sulfate/thiourea

이 mole수가 증가할수록 또한 산성에서 중성으로 갈수록 전도도가 증가함을 알 수있다. 이것은 황산구리/치오요소 착체가 산성용액보다 중성영역에서 보다 강하게 이온으로 해리하고 있다고 여겨진다.

3.3 SEM에 의한 표면형태 관찰

미처리 및 황산구리/치오요소 처리 나일론 6 섬유의 표면형태를 전자현미경(×150)으로 관찰한 결과는 Fig. 4와 같다.

SEM 사진에서 보는 바와같이 미처리 나일론 6은 전체가 매끈한데 비해 처리한 시료는 섬유표면에 황산구리/치오요소 배위화합물이 형성된 것을 관찰할 수가 있었다.

3.4 염착량의 변화

Fig. 5, Fig. 6은 무처리, 황산구리/치오요소 전처리, 탄닌 전처리한 3 시료의 Acid Orange 7과 Food Yellow 3의 pH 3~6에 따른 염착량의 변화를 각각 나타낸 것이다. 小笠原<sup>6)</sup>의 연구에 따르면 탄닌에 의한 나일론 6의 고착효과는 pH 2~3에서 주로 탄닌에 의한 나일론 6의 아미노 말단기 봉쇄량에 상당하는 부분과, 탄닌의 페놀성 수산기가 강하게 해리하는 중성영역(pH 5~6)에서의 산성 염료의 염기성기를 반발하는 정전기적 반발효과의 두 부분으로서 주로 후자의 쪽이 탄닌의 염료고착효과에 기여한다고 추론하였다.

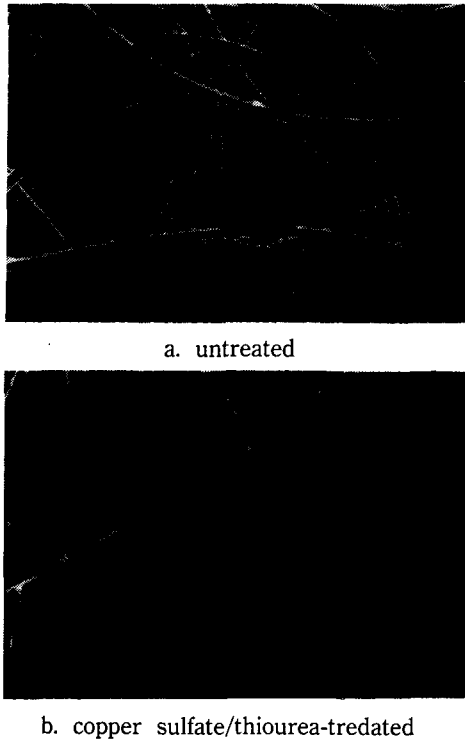


Fig. 4. SEM photographs of nylon 6 fiber treated with copper sulfate/thiourea.

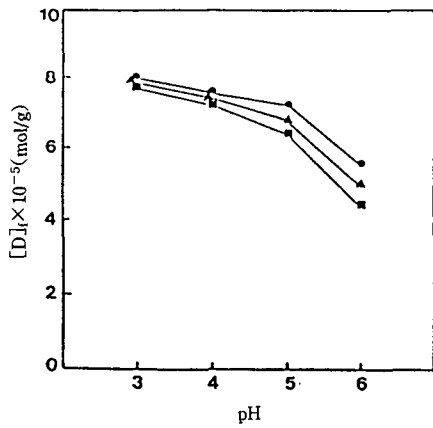


Fig. 5. Relationship between dye exhaustion of the treated nylon 6 fibers and pH value with Acid Orange 7 at 80°C.  
 ● : Untreated  
 ▲ : Copper sulfate/thiourea-treated  
 ■ : Tannin-treated

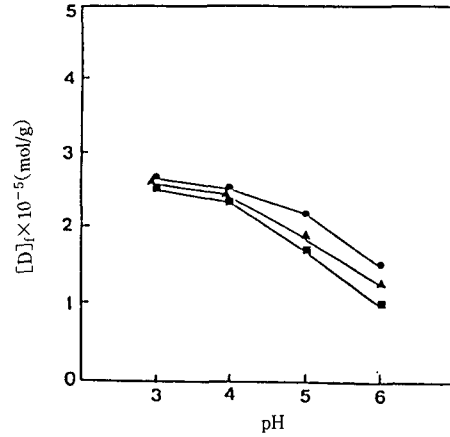


Fig. 6. Relationship between dye exhaustion of the treated nylon 6 fibers and pH value with Food Yellow 3 at 80°C.  
 ● : Untreated  
 ▲ : Copper sulfate/thiourea-treated  
 ■ : Tannin-treated

즉 탄닌의 페놀성 수산기는 중성영역에서 강하게 해리하여 음전하를 띄며 산성염료의 염기성기를 반발하여 염료를 섬유내부로 밀어넣게 되고 따라서 염료는 물속으로 탈락되기 어렵다고 하였으며, 이러한 결과에 대하여 Z전하를 측정하여 계면전기 화학적으로 이것을 뒷받침하였다<sup>9)</sup>. 즉 탄닌 미처리 시료의 Z전하는 산성측에서 양, 중성측에서 음으로 되며 pH 5부근에서 등전점을 지나 탄닌 처리시료의 Z전하는 탄닌산 흡착증가와 함께 음이 되어 등전점은 산성측으로 이동하는 것을 확인하였다.

Fig. 5 및 Fig. 6을 보면 3 시료의 pH 값에 따른 2 가지 염료의 염착량은 어느 경우도 pH 3~4에서는 미처리 시료에 비해 탄닌처리나 황산구리/치오요소 처리가 염착량의 감소가 미처리 > 황산구리 > 치오요소 처리 > 탄닌처리 순으로 나타났으나, 그 차는 아주 근소한 반면, pH 5~6에서는 미처리 > 황산구리/치오요소처리 > 탄닌처리순으로 염착량이 크게 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 탄닌처리의 경우, 산성염료에 대한 정전기적 반발효과에 기인하는 것이며 황산구리/치오요소의 경우는 Fig. 2에서 알 수 있듯이  $[Cu_2(Tu)_6]^{+4}(SO_4)_2^{-4}$  배위화합물의  $(SO_4)_2^{-4}$  이온이 중성영역에서 산성염료의

SO<sub>3</sub>Na<sup>-</sup> 산기를 정전기적으로 반발하는 효과로 설명할 수 있으며, 그 정도는 탄닌에 비해서 다소 약함을 볼 수 있다.

3.5 확산계수

Fig. 7, Fig. 8은 3 시료에 대한 Acid Orange 7과 Food Yellow 3의 염착량을 시간의 평방근

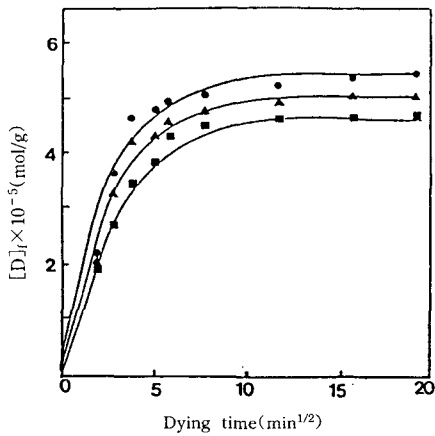


Fig. 7. Dyeing rate of Acid Orange 7 for nylon 6 fibers at 80°C and pH 6.0.  
 ● : Untreated  
 ▲ : Copper sulfate/thiourea-treated  
 ■ : Tannin-treated

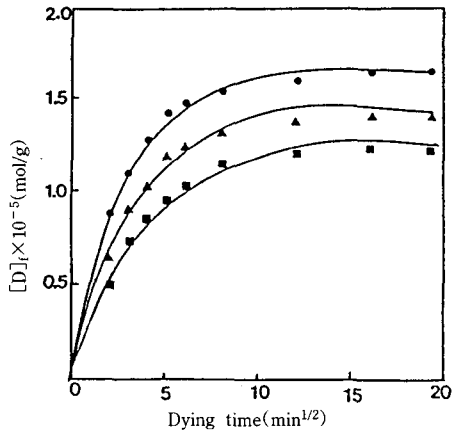


Fig. 8. Dyeing rate of Food Yellow 3 for nylon 6 fibers at 80°C and pH 6.0.  
 ● : Untreated  
 ▲ : Copper sulfate/thiourea-treated  
 ■ : Tannin-treated

에 대해서 플롯한 것이다. 무한염욕중에서 원주상의 섬유에 염료가 확산될때는 Hill식이 적용되며 원주상의 나일론 6에 이 식을 적용하면 염색초기에는 다음과 같은 근사식으로 나타내어질 수 있다.

$$\frac{C_t}{C_\infty} = \frac{4}{\pi^{1/2}} \times \frac{(D_a t)^{1/2}}{r}$$

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

이때 나일론 6 섬유의 r은 9.54m로 하였다.

Fig. 7, Fig. 8로부터 두 염료의 각 시료에 대한 평형염착량을 구한 다음 C<sub>t</sub>/C<sub>∞</sub>와 t<sup>1/2</sup>와의 관계를 나타낸 것이 Fig. 9 및 Fig. 10이다. 염착량 C<sub>t</sub>는 t<sup>1/2</sup>에 비례하여 증가하므로 C<sub>t</sub>/C<sub>∞</sub>와 t<sup>1/2</sup>의 관계에서 직선의 기울기로 부터 겉보기 확산계수를 구할 수 있다. 그 결과는 Table 2에 나타내었다. 표에서 보는 바와같이 두 염료 모두 확산계수는 미처리 > 황산구리/치오요소 > 탄닌순으로 감소하였다. 나일론 6 중에서의 염료 음이온은 주로 기질세공내의 용액층을 확산한다고 생각되므로 염료 음이온의 확산에 대한 섬유세공의 유효직경은 탄닌산 또는 황산구

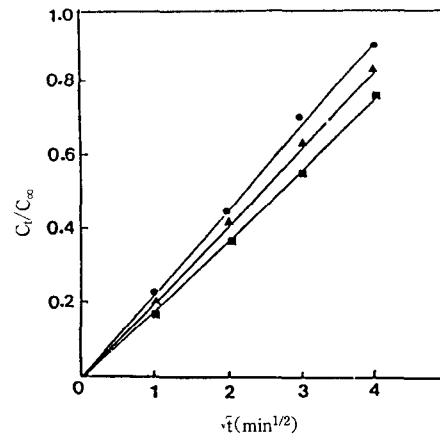


Fig. 9. Relationship between C<sub>t</sub>/C<sub>∞</sub> and t<sup>1/2</sup> of Acid Orange 7 for nylon 6 fibers at 80°C and pH 6.0.  
 ● : Untreated  
 ▲ : Copper sulfate/thiourea-treated  
 ■ : Tannin-treated

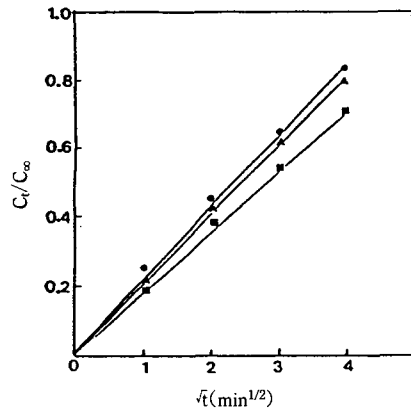


Fig. 10. Relationship between  $C_t/C_\infty$  and  $t^{1/2}$  of Food Yellow 3 for nylon 6 fibers at 80°C and pH 6.0.

- : Untreated
- ▲ : Copper sulfate/thiourea-treated
- : Tannin-treated

는 상온에서 반응하여  $[\text{Cu}_2(\text{Tu})_6](\text{SO}_4)_2$ 의 무색 투명한 불용성의 배위화합물을 형성하여 나일론 6 말단기중 카르복실기와 결합한다.

(2)  $[\text{Cu}_2(\text{Tu})_6](\text{SO}_4)_2$  배위결합물은 수용액의 중성부근에서 강하게 해리하여 산성염료의 염기성기를 정전기적으로 반발하는 효과로써 염료의 염착 및 확산을 제어한다.

(3) 미처리, 탄닌처리, 황산구리/치오요소 처리 시료의 염료에 대한 염착과 확산계수는 미처리 > 황산구리처리/치오요소처리 > 탄닌처리순으로 높게 나타났다.

(4)  $[\text{Cu}_2(\text{Tu})_6]\text{SO}_4$  배위화합물의 산성염료에 의한 정전기적 반발효과는 탄닌보다는 약하였다.

#### 참 고 문 헌

1. J. Shore, *J. Soc. Dyers Colour.*, 87, 3(1971).

Table 2. Apparent diffusion coefficient of dyes for nylon 6 fiber treated with copper sulfate/thiourea and tannin

Dyes	Apparent diffusion coefficient, $D_a (\times 10^{11} \text{cm}^2/\text{sec})$		
	Untreated	Copper sulfate /thiourea-treated	Tannin-treated
Acid Orange 7	14.98	12.79	10.69
Food Yellow 3	13.05	11.84	9.06

리/치오요소 배위화합물의 정전기적 반발에 의해서 좁아진 결과 확산계수가 감소하였고 생각되어진다.

그리고 동일한 시료에서 두 염료의 확산계수를 비교하면 1염기산인 Acid Orange 7이 2염기산인 Food Yellow 3보다 큰 값을 가지나, 그 차는 기질의 차이에 비해 근소한 것을 알 수 있으며, 이것은 두 염료 모두 분자량이 작아서 비교적 작은 자유 체적을 형성하는데다 Food Yellow 3의 술폰산기의 위치에 의한 것이 아닌가 생각되어진다.

#### 4. 결 론

나일론 6 기질중에 있어서 산성염료의 염착 및 확산에 미치는 황산구리/치오요소 처리의 영향에 대해서 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 황산구리( $\text{CuSO}_4$ )와 치오요소( $\text{H}_2\text{NCSNH}_2$ )

2. C. C. Cook and M. Hajisharifi, *Text. Res. J.*, 47, 244(1977).
3. 小笠原眞次, 黒岩武隆, *纖維學會誌(日本)*, 26, 221(1970).
4. 小笠原眞次, 黒岩武隆, *纖維學會誌(日本)*, 29, T-221(1973).
5. 小笠原眞次, 黒岩武隆, 岡隆夫, *纖維學會誌(日本)*, 31, T-131(1975).
6. 小笠原眞次, 加藤敏男, 黒岩武隆, *纖維學會誌(日本)*, 32, T-121(1976).
7. 小笠原眞次, 甘利義夫, 黒岩武隆, *纖維學會誌(日本)*, 36, T-541(1980).
8. 小笠原眞次, 瀧野定行, 細谷武司, 黒岩武隆, *纖維學會誌(日本)*, 37, T-330(1981).
9. 小笠原眞次, 淺見弘昌, 木村祥史, 黒岩武隆, *纖維學會誌(日本)*, 37, T-241(1981).

10. 小笠原眞次, 淺見弘昌, 纖維學會誌(日本), 34, T-232(1978).
11. 小笠原眞次, 伊藤研一, 柳一彦, 黑岩武隆, 纖維學會誌(日本), 38, T-42(1982).
12. 小笠原眞次, 黑岡秀次, 小泉誠, 黑岩武隆, 纖維學會誌(日本), 38, T-224(1982).
13. 윤정임, 김경환, 본지, 5, 117(1993).
14. 윤정임, 김경환, 본지, 5, 263(1993).
15. 黒木宣彦, 片山明, 纖維學會誌(日本), 24, 185(1968).
16. 黒木宣彦, 片山明, 纖維學會誌(日本), 24, 430(1968).
17. E. Atherton, D. A. Downey, and R. M. Peters, *Text. Res. J.* 25, 997(1955).
18. 정원규, 한국섬유공학회지, 10, 161(1973).