

## 몇 가지 용매가 양모의 저온염색에 미치는 영향

도성국

동아대학교 섬유산업학과

### Effect of Several Solvents on Low Temperature Wool Dyeing

Seong-Kook Dho

Department of Textile Industry, Dong-A University, Pusan, Korea

**Abstract :** To reduce the dependence of wool dyeing on the temperature several solvents with different properties and structures were added to the dye bath of C. I. Acid Yellow 42. Nearly the same total solubility parameters( $\delta_t$ ) of solvents as those of wool fiber and hydrophobic part of the dyestuff were needed to increase disaggregation of dye molecules, loosening the wool fiber and wickability of dyeing solution; besides, the large surface tension( $\gamma$ ) value of the solvents and the well balanced values of the three-component Hansen solubility parameters such as dispersion( $\delta_d$ ), polar( $\delta_p$ ), and hydrogen( $\delta_h$ ) bonding parameters were required. Among the added solvents dimethylphthalate(DMP) and acetophenone(AP) were satisfied with these conditions and worked the most successfully in the low temperature wool dyeing. Their effectiveness proven by the dyeing rate and the activation energy ( $E_a$ ) of the dyeing was in the order of DMP > AP > DBE > CH > M > NONE. In conclusion the total solubility parameters( $\delta_t$ ), the three-component Hansen parameters and the surface tension( $\gamma$ ) of DMP and AP could be the guidelines to select suitable solvents for low temperature wool dyeing.

**Key words:** dimethylphthalate(DMP), acetophenone(AP), solubility parameters( $\delta$ ), surface tension( $\gamma$ ), activation energy ( $E_a$ )

## 1. 서 론

양모의 좋은 물성을 유지하면서 단시간, 저온에서 평형 염착량을 얻기 위하여 온도효과를 대신할 수 있는 유기용매의 영향들이 연구되었다(도성국, 2003, 2007, 2008; 임용진, 黒木宣彦, 1983; Beal et al., 1960; Peters et al., 1960). 첨가한 용매들의 전체 용해도 파라미터( $\delta_t$ )가 양모와 염료 소수부의  $\delta_a$ 가 가까울수록 섬유 이완능, 섬유표면의 염료농도를 높이는 능력 및 염료의 해회합능이 컸으며 이들은 염착량 증진에 긍정적으로, 용매화된 염료분자의 입체장애 및 배향은 부정적으로 작용하였다(도성국, 2003). 그리고  $\delta_t$ 가 비슷한 경우 염색에 첨가한 용매의 wicking성이 클수록 평형 염착량이 많았다(도성국, 2007).

또 아세토페논(acetophenone, AP) 첨가가 염색의 온도 의존성을 감소시킨다는 지금까지의 추정(도성국, 2003, 2007)을 AP를 첨가하지 않은 경우에 비해 더 큰 염색반응속도상수와 더 낮은 활성화 에너지 값( $E_a$ ) 및 각종 활성화 파라미터 값들로 확인하였다(도성국, 2008). 그러나 첨가 용매의  $\delta_t$ 가 양모와 염료의 소수부와 비슷한 경우에도 온도 의존성 감소 효과의 차이가 존재하므로  $\delta_t$ 만으로 저온염색의 가능성을 정확히 예측하는

것은 쉽지 않다.

따라서 이 연구에서는 전보들(도성국, 2003, 2007, 2008)에서 얻어진 결론을 바탕으로 지금까지 전혀 시도된 적이 없었던, 양모의 저온 염색에 유리한 용매의 물리적 성질을 구체화 및 일반화하기 위해 전체 용해도 파라미터( $\delta_t$ )는 비슷하지만 분산 용해도 파라미터( $\delta_d$ ), 극성 용해도 파라미터( $\delta_p$ ), 수소결합 용해도 파라미터( $\delta_h$ ) (Barton, 1983), 표면장력( $\gamma$ ), 점도( $\eta$ ), 극성도 등이 다른 4 가지 용매를 선정, 염욕에 넣어 양모 직물을 온도와 시간을 달리하여 염색하였다. 그리고 첨가한 용매의 온도 의존성 감소 효과를 알기 위하여 염색 속도 상수(k), 활성화 에너지( $\Delta E^*$ ) 등을 계산하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시 료

경·위사 밀도가  $25 \times 25 / \text{cm}^2$ 인 정련된 양모 직물을 에탄올로 24시간 추출, 증류수로 세정, 실온에서 건조한 다음 36% 황산 데시케이터 안에 보관하여 사용하였다. 전보(도성국, 2003)에서 계산한 양모의 전체 용해도 파라미터( $\delta_t$ )는 20.1이었다.

### 2.2. 염 료

불균염성 C. I. Acid Yellow 42를 디메틸포름아미드로 추출하여 불순물을 제거한 다음 메탄올로 2차 재결정하여 분광광

Corresponding author; Seong-Kook Dho  
Tel. +82-51-200-7543, Fax. +82-51-200-7335  
E-mail: skdho@donga.ac.kr

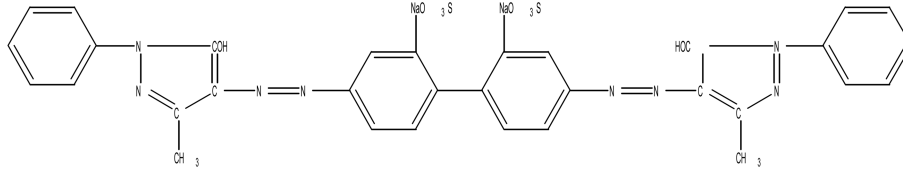


Fig. 1. Molecule of C. I. Acid Yellow 42 (MW: 759, λ<sub>max</sub>: 409 nm)

도계로 순도를 확인한 후 사용하였다. Fig. 1에 사용한 염료의 분자 구조를 나타내었다. 문헌(Barton, 1983)에 의거, 계산한 염료소수부의 전체 용해도 파라미터(δ<sub>t</sub>)는 27.7로 전보(도성국, 2003, 2007, 2008)에서 사용한 염료인 C. I, Acid Red 114의 27.2와 비슷하였다.

2.3. 용매

Dimethylphthalate(DMP, 1급), AP (1급), dibromoethane(DBE, 1급), cyclohexanone(CH, 1급)과 methanol(M, 1급)을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2.4. 염액의 제조

각종 용매를 염욕에 대해 0.04 M되도록 먼저 메탄올 100 ml 에 녹인 후 이것에 완충용액과 염료 10<sup>-3</sup> mole을 더하여 1리터가 되게 하여 1×10<sup>-3</sup>M 의 염료용액을 제조하였다.

2.5. 염색

용매를 첨가한, 염료농도 1×10<sup>-3</sup>M 염액으로 양모 직물을 욕비 1 : 100, 소정 시간, 소정 온도에서 IR염색기 (BRA-12, Mathis Labomat, Swiss)로 염색한 후 수세, 건조하였다. 인산염 완충용액을 사용하여 염욕의 pH를 5.5로 일정하게 유지하였다.

2.6. 염착량 측정

미리 작성한 검량 선으로 염색 후 염욕의 농도를 분광광도계(UV 2401PC, Shimadzu, Japan)로 정량하고 이것을 염색전 염욕의 농도에서 빼서 염착량을 구하였다.

2.7. K/S 값의 측정

염색된 양모직물을 평활하게 다린 후 양면의 K/S 값을 분광 반사율 측정 장치(Color Flex, Hunter Lab., USA)로 각각 3회 측정하여 그 평균값을 취하였다.

2.8. 염색속도 상수의 계산

아래 식(Vickerstaff, 1954)으로 그래프를 그리고 직선 회귀하여 그 기울기를 반응속도상수로 하였다.

$$\{1/(D-D_1)-1/D\} = kt \tag{1}$$

여기서 D는 평형 염착량, D<sub>1</sub>는 소정 시간 동안의 염착량이다.

2.9. 첨가 용매의 온도별 표면장력(γ)의 계산

Table 1에 나타낸 문헌의 값(淺原照三 등, 1985; Rohac V. et al., 1999)을 참고로 다음의 Eötvös 방정식(Glasstone & Lewis, 1960) 으로 구하였다.

$$\gamma(V_M)^{2/3} = a(T_c-T) \tag{2}$$

여기서 γ, 표면장력, V<sub>M</sub>, 용매의 몰부피, a, 상수, T, 절대온도, T<sub>c</sub>, 임계온도이다. Table 1과 2의 값들로 25°C에서 구한 DMP, AP, DBE, CH, M의 a값은 각각 3.29, 2.24, 2.68, 2.31, 1.27이었다.

2.10. 첨가 용매의 온도별 점도(η)의 계산

Table 1에 의해 다음 식(Bird et al., 1960)으로 구하였다.

$$\eta = N h \cdot \exp(3.8T_b/T)/V_M \tag{3}$$

여기서 η, 점도, N, 아보가드로수, h, 플랑크상수 T<sub>b</sub>, 끓는점, T, 절대온도, V<sub>M</sub>, 용매의 몰부피이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 첨가 용매의 용해도파라미터(δ)와 표면장력(γ)이 K/S 값에 미치는 영향

Table 1. Physical properties of the solvents used

physical properties	DMP	AP	solvents DBE	CH	M
Critical temperature (T <sub>c</sub> , K)	765.15	729.15	309.8	356	513.15
Boiling temperature (T <sub>b</sub> , K)	555.15	475.15	404.56	428.8	338.15
Molar volume (cc/mol)	162.64	117.1	86.6	103.6	40.4
Density (g/cc)	1.194	1.026	2.169	0.958	0.792

DMP, AP, CH, DBE의 농도가 각각 0.04 M인 염액으로 50°C~90°C에서 양모직물을 염색하고 시간별 K/S 값을 Fig. 2~4에, 온도별 K/S 값을 Fig. 5에 나타내었다.

전반적으로 각종 용매를 첨가한 경우가 첨가하지 않은 경우에 비하여 염료의 확산 속도가 크기 때문에 염착 속도가 빠르고 평형에서의 K/S 값이 크다. 특히 저온에서는 DMP와 AP를 넣은 경우가 CH와 DBE를 넣은 경우에 비해 염색 속도가 현저히 빠르고 K/S 값도 훨씬 크며 저온염색효과는 DMP > AP > DBE > CH > M의 순서이다. 그러나 온도가 높아지면 용매효

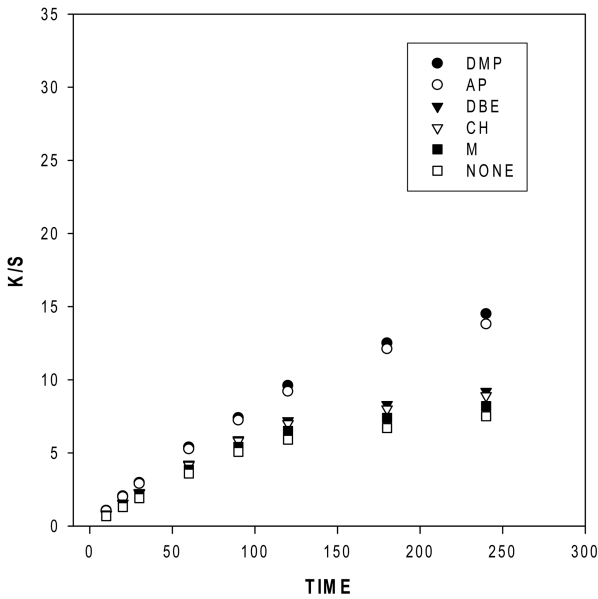


Fig. 2. Effect of various solvents on K/S of wool dyed with C. I. Acid Yellow 42 at 50°C.

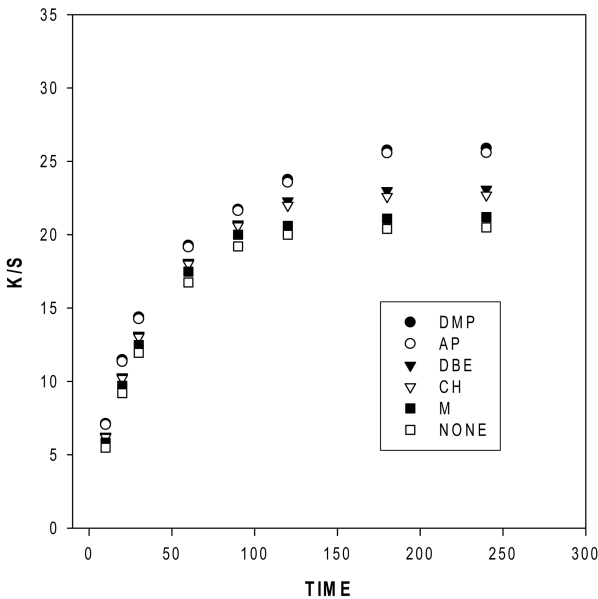


Fig. 3. Effect of various solvents on K/S of wool dyed with C. I. Acid Yellow 42 at 70°C.

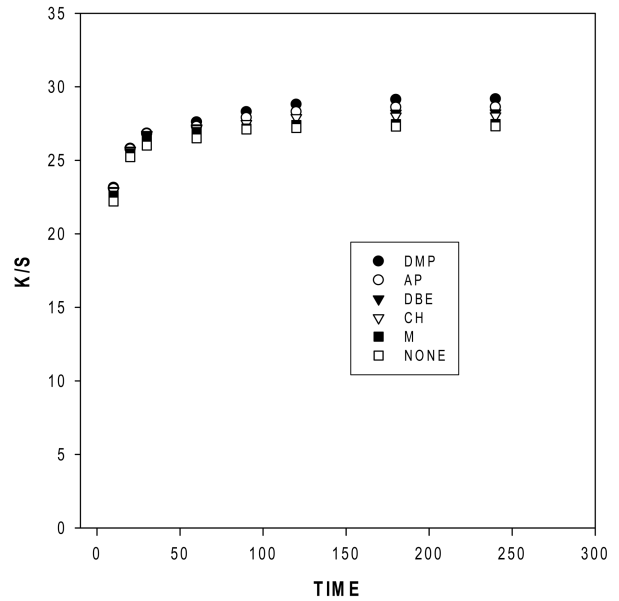


Fig. 4. Effect of various solvents on K/S of wool dyed with C. I. Acid Yellow 42 at 90°C.

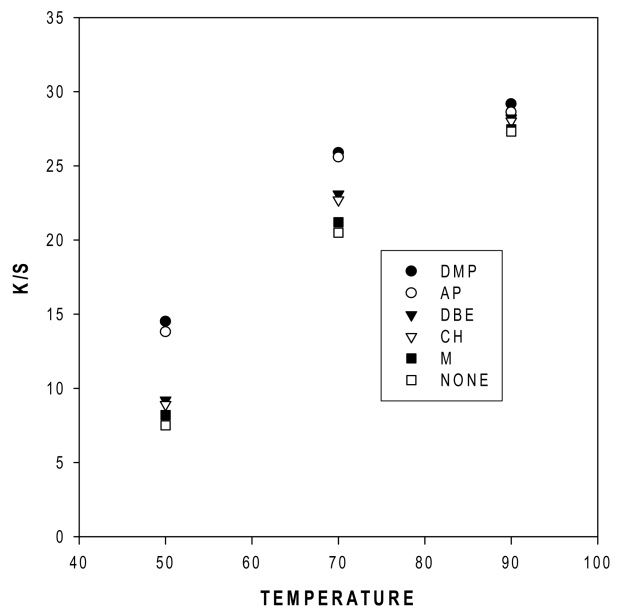


Fig. 5. Effect of various solvents on K/S of wool dyed with C. I. Acid Yellow 42 at various temperatures for 240 min.

과가 약해져, 즉 온도를 대신하는 효과가 약해져 염색 속도와 평형에서의 K/S 값은 용매첨가와 무첨가의 경우가 근접하는 것을 볼 수 있다.

전보(도성국, 2003, 2007)에서 밝힌 대로 이것은, 양모 및 염료 소수부의  $\delta_2$ 와 첨가 용매의  $\delta_1$ 가 가까우므로 저온에서도 양모 섬유에 대한 불균형성 염료의 해회합이 촉진되어 이완된 섬유 표면에 단분자화된 염료의 농도가 높아지고 첨가 용매가 염액의 wicking성을 크게 하여 나타난 결과로 추정된다. 그러나

첨가 용매들은 전체 용해도 파라미터( $\delta_t$ )는 비슷하지만 분산 용해도 파라미터( $\delta_d$ ), 극성 용해도 파라미터( $\delta_p$ ), 수소결합 용해도 파라미터( $\delta_h$ ) (Barton, 1983)는 다르다. 반데르발스 인력으로 결합하고 있는 염료 소수부의 용해를 위해서는 분산 용해도 파라미터( $\delta_d$ )값은 크고 극성 용해도 파라미터( $\delta_p$ )값과 수소결합 용해도 파라미터( $\delta_h$ ) 값은 작은 것이 유리하다. 또 염료 소수부에 미치는 영향을 최소화 하면서 염료 극성기의 용해를 위해서는 적당한 극성용해도 파라미터( $\delta_p$ )값과 수소결합 용해도 파라미터( $\delta_h$ ) 값이 필요하다. 그리고 양모의 이완을 위해서도 양모의 극성기와 비극성기에 대한 위와 같은 추정치 유효할 것이다. 그러므로 이들 세 가지 값이 적절한 조합을 이룬 용매가 양모의 저온 염색에 유리 할 것이다.

Table 2에 사용용매의 전체 용해도 파라미터( $\delta_t$ )를 비롯한 분산 용해도 파라미터( $\delta_d$ ), 극성 용해도 파라미터( $\delta_p$ ), 수소결합 용해도 파라미터( $\delta_h$ )(Barton, 1983)를 나타내었다. 첨가한 4가지 용매 중 가장 큰 K/S 값을 나타낸 DMP와 AP가 이러한 조건에 잘 부합하는 것으로 판단된다.

또 염액의 wicking에 의해 섬유내 기포가 제거되고 섬유표면의 염료 농도가 높아지므로 염액의 wicking속도가 빠를수록 염착량이 높아질 것을 예상 할 수 있다. 그리고 아래 식에 의하면 wicking 속도는 표면 장력에 비례하고 점도에 반비례하지만 표면장력이 더 큰 영향을 미친다는 것을 전보(도성국, 2007)에서 밝힌 바 있다.

$$s = kt^{1/2} \tag{4}$$

$$ds/dt = 2r\gamma_{LV} \cos\theta/8\eta s = 0.5kt^{1/2}W \tag{5}$$

$$k^2 \propto r\gamma_{LV} \cos\theta/\eta \tag{6}$$

여기서 s는 wicking 거리, k는 비례상수, t는 이동하는 데 걸린 시간, r은 모세관의 직경이다.

**Table 2.** Solubility parameters for the solvents used

solvents	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$	$\delta_t$
DMP	18.6	10.8	4.9	21.9
AP	19.6	8.6	3.7	21.7
DBE	19.6	6.8	12.1	21.3
CH	17.8	6.3	2.1	20.3
M	15.1	12.3	22.3	29.7

**Table 3.** Surface tension( $\gamma$ ) and viscosity( $\eta$ ) of the solvents

Surface tension( $\gamma$ ) and viscosity( $\eta$ )	Temperature( $^{\circ}$ C)	Solvents				
		DMP	AP	DBE	CH	M
$\gamma$ (dyn/cm)	50	48.06	37.46	34.79	31.36	19.91
	70	45.86	35.59	32.05	29.27	17.74
	90	43.65	33.71	29.31	27.18	15.58
$\eta$ (cp)	50	1.68	0.91	0.54	0.60	0.53
	70	1.15	0.66	0.41	0.44	0.42
	90	0.82	0.49	0.32	0.34	0.34

All the values were calculated from the equation (2) and (3).

Table 3에 사용용매의 표면장력( $\gamma$ )과 점도( $\eta$ ) 를 나타내었다. 표면장력의 크기는 DMP > AP > DBE > CH > M으로 저온 염색 효과의 순서와 일치하고 전보의 결론과 부합하는 것을 알 수 있다.

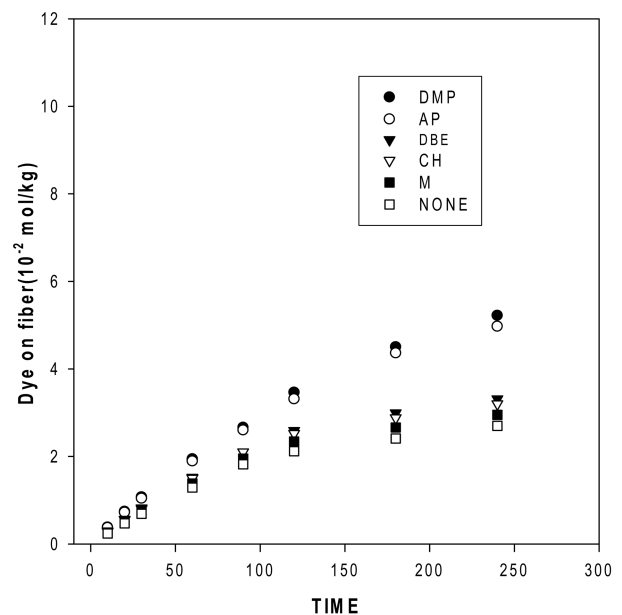
### 3.2. 염색 속도 상수 및 활성화 parameter

첨가한 용매는 용액 내에 존재하는 염료의 단분자화와 양모 섬유의 팽윤 및 염액의 wicking을 촉진하여 염색의 온도의존성을 감소시키므로 용매는 염색 반응 속도에 큰 영향을 미친다. 그리고 온도의존성 감소 정도는 염색 반응속도 상수와 온도의 관계로 구한 염색의 활성화에너지( $E_a$ )로 확인 할 수 있다.

Fig. 6-8의 염착량과 평형 염착량의 값을 (1)식에 대입, 반응속도상수 k를, k의 자연 대수 값과 1/T을 직선 회귀한 Fig. 9의 Arrhenius plot의 기울기로 활성화 에너지( $E_a$ )를 구하여 table 4에 나타내었다.

용매들이 염색 과정에 영향을 미쳐 첨가한 경우가 첨가하지 않은 경우 보다 반응속도상수가 더 크고 온도가 높아질수록 활성화 에너지보다 더 큰 포텐셜 에너지를 가진 염료 분자의 수와 섬유의 염착좌석수가 많아져 반응 속도 상수가 크다.

전이 상태 착물(activated complex)의 포텐셜 에너지인 활성화 에너지( $E_a$ )는 반응물이 극복해야할 에너지 장벽이므로  $E_a$ 가 작으면 반응이 쉽게 일어난다. 활성화 에너지( $E_a$ )의 크기는 DMP < AP < DBE < CH < M < NONE의 순서로 용매의 온도의존성 감소 효과 및 table 3의 표면장력의 역순과 정확히 일치하고 그 값은 119,281J~127038J 사이에 있다. 첨가하지 않은 경우는 126,514J로 문헌(Vickerstaff, 1954)의 값인 29,000cal (121,336J)와 거의 비슷하다.



**Fig. 6.** Effect of various solvents on the rates of wool dyeing with C. I. Acid Yellow 42 at 50°C.

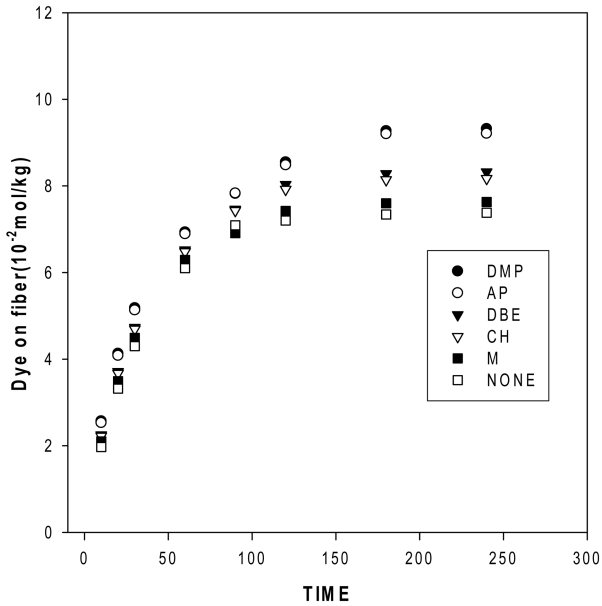


Fig. 7. Effect of various solvents on the rates of wool dyeing with C. I. Acid Yellow 42 at 70°C.

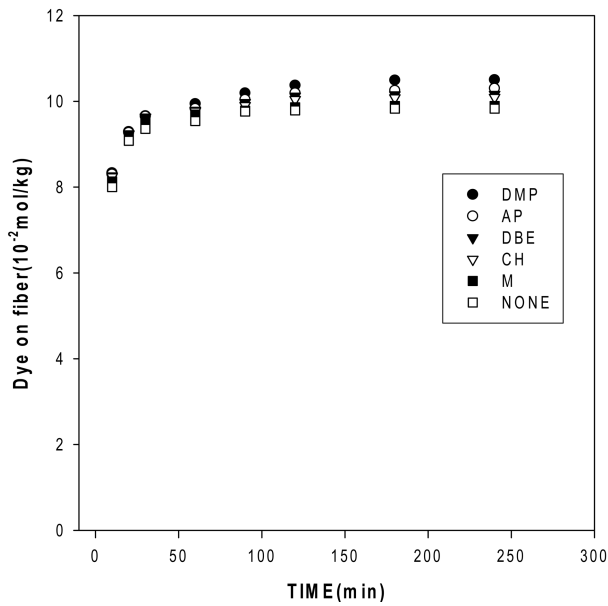


Fig. 8. Effect of various solvents on the rates of wool dyeing with C. I. Acid Yellow 42 at 90°C.

용매를 첨가한 경우의 활성화 에너지( $E_a$ )가 첨가하지 않은 경우 보다 작는데, 이는 첨가한 용매에 의해 염색의 온도 의존성이 줄어들므로 저온에서도 양모 섬유에 의한 불균형성 염료의 해회합이 촉진되어 단분자화된 염료의 농도가 높아져 섬유와 느슨한 결합을 형성한 염료 분자(전이 상태 화학종)의 수가 많아지고 염색의 wicking성이 증가하여 염색의 에너지 장벽이 낮아진데 기인하며 전보들(도성국, 2003, 2007, 2008)의 결

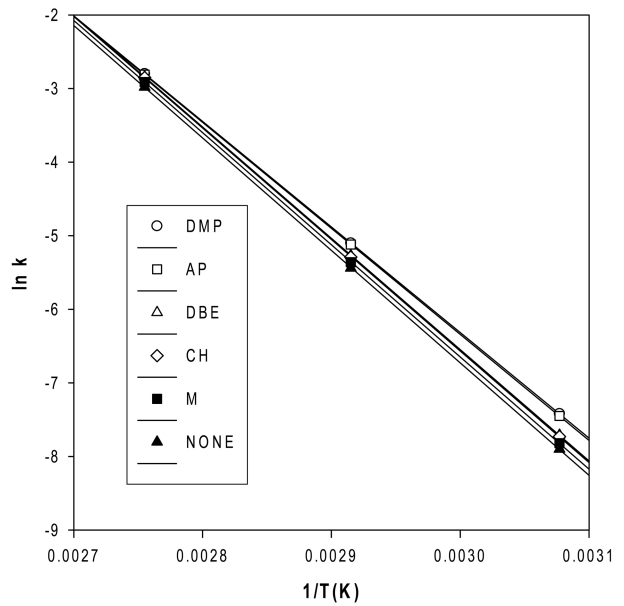


Fig. 9. Arrhenius plot for the dyeing reaction.

Table 4. Rate coefficients (k) and activation energies ( $E_a$ )

Solvents	$k \times 10^{-4}$ ( $\text{kg mol}^{-1} \text{s}^{-1}$ )			$E_a$ (J/mol)
	50°C	70°C	90°C	
DMP	6.00	51.54	610.44	119281
AP	5.80	50.49	599.98	119805
DBE	4.50	43.33	590.11	125741
CH	4.40	42.67	589.86	125999
M	4.00	39.55	589.55	126772
NONE	3.73	36.68	508.11	127038

론과 잘 일치한다.

온도가 높아지면 극복해야할 순수한 에너지 장벽, 즉 반응을 위해 필요한 최소에너지인 활성화 자유에너지 ( $\Delta G^*$ )가 작아져 전이 상태 화학종의 많아지므로 반응속도가 증가하여 염착량이 커지고 용매의 온도 대체 효과는 약해진다. 그러나 역시 위와 같은 이유로 용매를 첨가한 경우의 속도상수가 첨가하지 않은 경우의 속도상수 보다 크다.

#### 4. 결 론

구조와 성질이 다른 5가지 용매를 염색에 각각 첨가하여 C. I. Acid Yellow 42로 양모 섬유를 염색하는 경우, 첨가 용매의 전체 용해도 파라미터( $\delta_t$ )가 염료 소수부의 용해도 파라미터( $\delta_d$ ) 및 양모섬유의 용해도 파라미터( $\delta_f$ )와 비슷하여도 불균형성 산성염료의 효율적인 단분자화, 양모섬유의 이완 및 wicking성 향상을 위해서는 분산 용해도 파라미터( $\delta_d$ ), 극성 용해도 파라미터( $\delta_p$ ), 수소결합 용해도 파라미터( $\delta_h$ )가 적절한 균형을 이루고 표면장력( $\gamma$ )이 커야함을 알았다. 첨가한 용매 중 DMP와 AP가 이 조건에 부합하였고 양모섬유의 저온 염색에 가장 성공적이었다. 이들의 효율성은  $\text{DMP} > \text{AP} > \text{DBE} > \text{CH} > \text{M} > \text{NONE}$

의 순서이었고 이는 염색 속도 상수와 염색의 활성화 에너지 ( $E_a$ )로 입증되었다. 따라서 DMP와 AP의 전체 용해도 파라미터( $\delta_t$ ), 분산 용해도 파라미터( $\delta_d$ ), 극성 용해도 파라미터( $\delta_p$ ), 수소결합 용해도 파라미터( $\delta_h$ )의 4가지 용해도 파라미터와 표면 장력이 양모의 저온염색용 용매 선택의 기준이 될 수 있다고 판단되었다. 그리고 포화 염착량과 염색의 경제성을 고려할 때 사용용매는 DMP또는 AP, 용매의 농도는 0.04 M, 염색온도는 50-60°C, 염색시간은 90분 정도가 적절하다고 생각된다.

### 감사의 글

이 논문은 2007학년도 동아대학교 학술연구비(공모과제)에 의한 것으로 학교 당국에 사의를 표합니다.

### 참고문헌

도성국. (2003). 양모의 저온염색(1) -용해도 파라미터( $\delta$ )를 중심으로-. *한국염색가공학회지*, 15, 413-420.  
 도성국. (2007). 염액의 wicking성이 양모의 저온염색에 미치는 영향. *한국의류산업학회지*, 9, 113-118.  
 도성국. (2008). 아세토페논이 양모의 염색속도에 미치는 영향. *한국의류산업학회지*, 10, 394-398.  
 임용진, 黒木宣彦. (1983). 양모염색에 있어서 아세토페논의 영향. *한*

*국섬유공학회지*, 20, 23-28.  
 浅原照三, 戸倉仁一郎, 大河原信, 熊野谿從, 妹尾學. (1985). *溶劑ハンドブック*. 東京: 講談社, pp. 309, 327, 533, 539, 613.  
 Barton, A. F. M. (1983). *CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*. Florida: CRC Press Inc., pp. 62-66, 153-156, 447.  
 Beal, W., Dickinson, K., and Bellhouse, E. (1960). The Dyeing of Wool by Solvent-assisted Process. *J. Soc. Dyers and Colourists*, 76, 333-341.  
 Bird, R. B., Stewart, W. E., and Lightfoot, E. N. (1960). *Transport Phenomena*. New York: John Wiley, p. 29.  
 Glasstone, S. & Lewis, D. (1960). *Elements of Physical Chemistry*. Tokyo: Maruzen, p. 146.  
 Peters, L., Stevens, C., Budding B. J., Burdett B. C., and Sykes J. A. W. (1960). The Effects of Solvents in Wool Dyeing. *J. Soc. Dyers and Colourists*, 76, 543-550.  
 Rohac, V., Musgrove, J. E., Ruzicka, K. Ruzicka, V.,and Zabransky, M. (1999). Thermodynamic Properties of Dimethylphthalate Along the (vapor+liquid) Saturation Curve, *J. Chem. Thermodynamics*, 31, 971-986.  
 Vickerstaff, T. (1954). *The Physical Chemistry of Dyeing*. London: Oliver and Boyd, p. 90, p. 148.

(2009년 6월 29일 접수/ 2009년 7월 17일 1차 수정/  
 2009년 7월 24일 게재확정)