

〈研究論文(學術)〉

## 견섬유의 염색에 있어서 아세토페논의 영향

김태경·임용진·박태수\*

경북대학교 공과대학 염색공학과

\*섬유기능대학 섬유가공기술학과

(1998년 9월 16일 접수)

## The Effect of Acetophenone on the Dyeing of Silk

Tae Kyung Kim, Yong Jin Lim, and Tae Soo Park\*

*Department of Dyeing and Finishing, College of Engineering,*

*Kyungpook National University, Taegu, Korea*

*\*Textile Finishing Department, Textile Polytechnic College, Taegu, Korea*

(Received September 16, 1998)

**Abstract**-In the prior study, the dyeing behaviors of Milling Cyanine 5R on silk fiber in aqueous dyeing liquor including small amount of organic compounds were investigated. The most effective compound was acetophenone which increased dye uptake as well as dyeing rate.

In this study, the role of the acetophenone in dyeing of silk with Milling Cyanine 5R was studied. By addition of acetophenone into the dye solution, the molar absorptivity of Milling Cyanine 5R increased, and the wavelength of maximum absorption was shifted to longer wavelength, namely bathochromic shifted. This shows that the acetophenone prevents the dye to aggregate, and increases the number of monomeric dye molecule relative to the dye solution without acetophenone. This fact was also confirmed by the increase of the permeation rate of the dye through cellulose semipermeable membrane from the dye solution including the acetophenone.

From these results, the acetophenone acts as a prohibitor of dye aggregation, increases the number of monomeric dye molecules even at relatively low temperature, and makes the dyes penetrate into the fiber easier.

### I. 서 론

견섬유는 고유의 광택이나 촉감, 드레이프성 등의 우수한 물성을 가지고 있으나, 염색과정에서 열에 의해 이들 물성이 쉽게 손상될 우려가 있으므로,

견섬유의 염색은 가급적 낮은 온도에서 이루어지고 있다<sup>1-3)</sup>. 그러나 저온염색은 견섬유 특유의 물성은 유지할 수 있으나, 섬유의 내부구조를 충분히 이완시키지 못하고 또 염료의 섬유내 침투와 확산을 느리게 함으로써 결국 염색속도와 함께 염착량까지

도 감소시킬 수 있는 원인으로도 작용한다. 특히 심색성의 분자량이 큰 밀링형 염료에서는 충분한 염착이 이루어지지 않아 염색물의 건뢰도를 저하시키는 경향이 있다. 이러한 문제점을 보완하기 위해 산화환원(redox)계를 이용하여 견섬유와 산성염료 상에 라디칼을 생성시킴으로써 이들간의 공유결합을 통해 견섬유의 저온염색을 시도한 예가 있으나<sup>4)</sup>, 이 경우 그 작용 메커니즘이 명확하지 않고 오히려 산화환원계에 의해 발생한 산이 일반적인 산성염료의 염착기구에서와 같은 축염작용에 의하여 염착량이 증가하는 것으로 밝혀졌다<sup>5)</sup>.

같은 단백질계 천연섬유인 양모의 염색에 있어서 소량의 유기용매를 첨가함으로써 염색속도가 증가한다는 것이 잘 알려져 있으며, 또 이들의 염착기구에 대해서도 많이 보고되어 있다<sup>6-9)</sup>. 그러나 견섬유에 대해서는 이 분야의 연구가 많지 않으나, 저자들은 산성염료에 의한 견섬유의 염색에 몇 가지 유기용매를 첨가하여 염색성을 조사한 결과, 양모염색에 있어서 효과적인 벤질알코올은 초기염착량은 크게 증가시키지만 평형염착량은 오히려 감소시키는데 비하여 아세토페논의 경우는 소량 첨가하여도 염착속도와 염착량을 크게 증가시킨다는 것을 알아내고 이를 보고한 바 있다<sup>10)</sup>.

본 연구에서는 산성염료에 의한 견섬유의 염색에 있어서 첨가한 아세토페논의 역할을 규명하고 이로부터 견섬유의 저온염색의 가능성에 대하여 검토하였다.

## 2. 실험

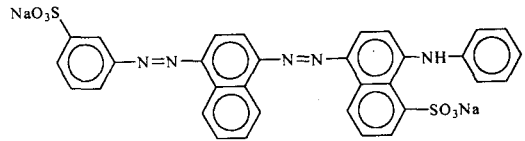
### 2.1 시료

21denier의 중국 泗川산 생사를 25% 마르세이유 비누용액을 사용하여 욕비 50 : 1로 40분간 비등시킨 후, 다시 3, 2, 1%의 탄산나트륨 수용액을 사용하여 욕비 50 : 1로 70°C에서 각각 30분간 정련하고 충분히 수세, 건조하였다. 이때의 정련감량률은 26.6%였다.

### 2.2. 염료 및 시약

사용한 염료는 밀링형 산성염료인 Milling Cyanine 5R(C. I. Acid Blue 113)로서 시관품을 디메

틸포름아미드로 추출한 후 에탄올로 3차 재결정하여 분광광도법으로 순도를 확인한 후 사용하였으며, 염료의 구조와 분자량 및 최대흡수파장은 다음과 같다.



M.W. : 681.649 g/mole

$\lambda_{max}$  : 605nm(in 25% pyridine)

$\epsilon$  : 34,400(in 25% pyridine)

첨가용제인 아세토페논과 염료 추출용제인 피리딘 그리고 완충용액제조용 potassium dihydrogen phosphate( $KH_2PO_4$ )와 disodium hydrogen phosphate( $Na_2HPO_4$ ) 등은 1급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

### 2.3 염색

정련한 견사 0.05g을  $3.0 \times 10^{-4}$  mole/l의 염료 용액을 사용하여 욕비 1 : 800의 조건으로 일정시간 염색한 후 수세, 건조하였다. 염욕의 pH는 인산염 완충용액(1/30M  $KH_2PO_4$  + 1/30M  $Na_2HPO_4$ )을 사용하여 5.5로 조절하였으며, 평형염색시간은 40°C에서 192시간, 50°C에서 95시간, 60°C에서 56시간, 70°C에서 48시간, 80°C에서 30시간이었다.

### 2.4 염착량 측정

염색후 진공 하에서 건조한 시료를 25% 피리딘 수용액을 사용하여 90°C에서 완전히 추출하고 이 추출액의 흡광도를 측정하여 미리 작성한 검량선으로부터 염착량을 구하였다. 사용한 기기는 SHIMADZU사(일본)의 UV-2100 spectrophotometer였다.

### 2.5. 몰흡광계수 및 최대흡수파장의 측정

아세토페논을 0, 2, 4, 5g/L의 농도로 첨가한 수용액에 Milling Cyanine 5R을 각각  $1.47 \times 10^{-4}$  mole/L의 농도로 용해시키고, 이를 각 농도에 해당하는 아세토페논 수용액으로 희석해가면서 그때의

흡광도를 측정하여 검량선을 작성한 후 이 검량선으로부터 염료의 몰흡광계수를 계산하였다. 또 각각의 염료농도에 대해 최대흡수파장을 측정하였다.

### 2.6 K/S치 측정

Milling Cyanine 5R로 염색한 견섬유의 K/S치를 Milton Roy사(미국)의 Diano Match Scan II spectrophotometer를 사용하여 590nm에서 측정하였다.

### 2.7. 염료의 막투과 시험

분자량이 약 1,000 이하인 분자만을 통과시킬 수 있는 셀룰로오스 투석막을 사용하여 60°C에서의 Milling Cyanine 5R의 투과속도를 측정하였다. 투석용 셀룰로오스 bag의 내부에 0.04mole/L 농도의 아세트페논 및 2×10<sup>-3</sup>mole/L의 Milling Cyanine 5R 수용액 100ml를 넣은 후, 이 bag을 100ml의 물이 들어있는 시험관에 담그고, 시간에 따른 염액의 농도변화를 측정하였다. 셀룰로오스 bag의 내부와 외부의 용액은 모두 완충용액을 사용하여 pH 5.5로 조절하였다.

## 3. 결과 및 고찰

전보<sup>10)</sup>에서 밀링형 산성염료에 의한 견섬유의 염색에 있어서 유기용제의 영향을 조사하기 위하여 염색에 벤질알코올, 아세트페논, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, 요소 등 단백질 섬유와 상호작용이 큰 것으로 알려진 유기화합물을 소량 가하여 이에 대한 염색성을 조사하였다. 그 결과 50°C에서 Milling Cyanine 5R로 견섬유를 염색할 경우 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드 및 요소는 첨가하지 않았을 때와 비슷한 염색성을 나타내었으나 벤질알코올과 아세트페논의 경우는 염색성에 큰 영향을 나타내었다. 벤질알코올은 초기 염색속도는 크게 증가시켰으나 염착량은 오히려 감소시킨 반면, 아세트페논의 경우는 염색속도 뿐만 아니라 염착량도 증가시켰다. 따라서 아세트페논이 견섬유의 저온염색에 기여할 것으로 생각되어 본 연구에서는 Milling Cyanine 5R로 견섬유를 염색할 경우 첨가한 아세트페논의 역할을 보다 상세히 알아보기 위하여 먼저

온도에 따른 견섬유의 염색성을 조사하였다.

Fig. 1은 견섬유를 40°C, 60°C, 80°C에서 Milling Cyanine 5R로 염색할 때 아세트페논의 첨가유무에 따른 염색성을 나타낸 것이다. 각 실험에서 아세트페논의 첨가량은 6.4g/L로 일정하게 하였으며, 이는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 40°C에서의 아세트페논의 물에 대한 용해도에 해당된다.

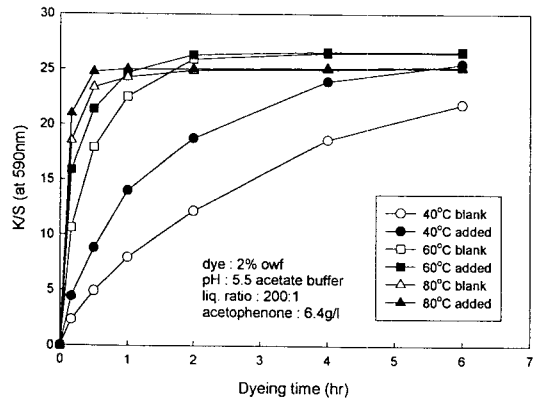


Fig. 1 Temperature dependence of dyeing rate of Milling Cyanine 5R on silk when acetophenone added.

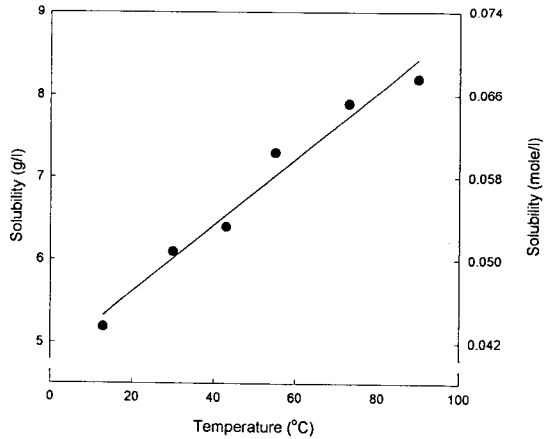


Fig. 2 The solubility of acetophenone in water according to temperature.

Fig. 1에서 보는 바와 같이 온도가 낮을수록 아세트페논의 첨가에 의하여 염착량이 크게 증가함을 알 수 있다. 40°C에서 실제 염색시간이 1~2시간 염색의 경우 K/S 값은 아세트페논을 첨가했을 경

우가 첨가하지 않았을 경우에 비하여 50% 이상 더 많은 염착량을 보여주고 있다.

아세토페논은 물에 대해 난용성의 유기용매로서 소량만이 용해되므로 본 실험에서 아세토페논의 온도에 따른 적정 첨가량을 결정하기 위해 온도별 용해도를 조사하였다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 약 10°C 정도에서 5.2g/L의 용해도를 가지며 온도에 따라 점차 증가하여 90°C에서의 용해도는 8.3g/L로써 실험구간 내에서는 거의 직선적으로 증가한다.

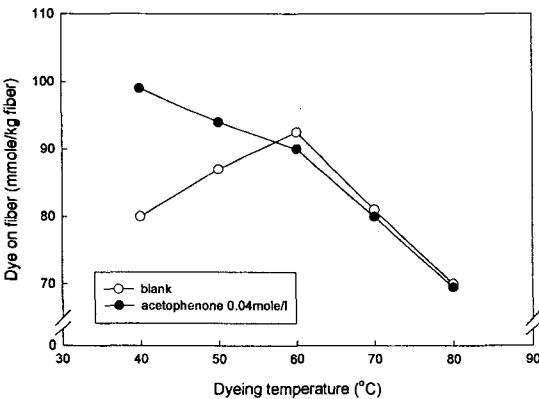


Fig. 3 Temperature dependence of equilibrium adsorption of Milling Cyanine 5R on silk at pH 5.5. The concentration of the dye was  $3.0 \times 10^{-4}$  mole/l.

Fig. 3은 아세토페논의 첨가 및 미첨가시 온도에 따른 평형염착량을 나타낸 것으로 Fig. 3에 의하면 미첨가의 경우 60°C에서 최대염착량을 보이나, 아세토페논이 0.04mole/L 첨가된 경우는 온도가 낮을수록 평형염착량이 증가함을 알 수 있다. 아세토페논을 첨가하지 않았을 경우 60°C에서 최대의 평형염착량을 나타내는 것은 염색현상이 발열반응으로 섬유 내부구조와 염색의 열적평형에 의한 일반적인 현상으로 이해된다. 그러나 염료의 크기에 비하여 섬유의 내부구조가 충분히 이완되지 못하는 낮은 온도에서도 아세토페논의 첨가에 의하여 거의 직선적으로 평형염착량이 증가하는 것은 매우 흥미로운 일이다. 염욕에 소량의 아세토페논을 첨가함으로써 저온에서의 염착속도 및 평형염착량의 증가는 견섬유의 저온염색의 가능성을 더욱 크게 해주는 결과로써, 이때 첨가되는 아세토페논의 역할을 규명하기

위해 아세토페논을 포함하고 있는 Milling Cyanine 5R 수용액의 몰흡광계수와 최대흡수파장을 조사하였다.

Fig. 4는 미첨가 및 2, 4, 5g/L의 농도로 아세토페논을 첨가한 경우의 Milling Cyanine 5R 염욕의 검량선이다. 일반적으로 비교적 저농도의 염욕에서는 염욕의 농도에 따른 흡광도가 직선적으로 증가하므로 이 구간에서의 직선의 기울기를 염료의 몰흡광계수로 규정한다<sup>11)</sup>. Fig. 4에서도 실험에 사용된 염료농도 구간 내에서 좋은 직선관계를 나타내므로 이 직선들의 기울기를 Milling Cyanine 5R의 몰흡광계수로 하였다. 미첨가의 경우에 비해 아세토페논이 첨가된 경우의 직선의 기울기가 점점 커지는 것을 알 수 있다. 이 직선의 기울기, 즉 몰흡광계수를 아세토페논의 첨가량에 대해 나타낸 것이 Fig. 5이다. 미첨가의 경우 12,500 정도이던 Milling Cyanine 5R의 몰흡광계수가 아세토페논의 첨가량에 따라 점점 증가하여 5g/L의 아세토페논을 첨가했을 경우 16,200까지 증가하고 평형상태에 근접해 가는 것을 알 수 있다.

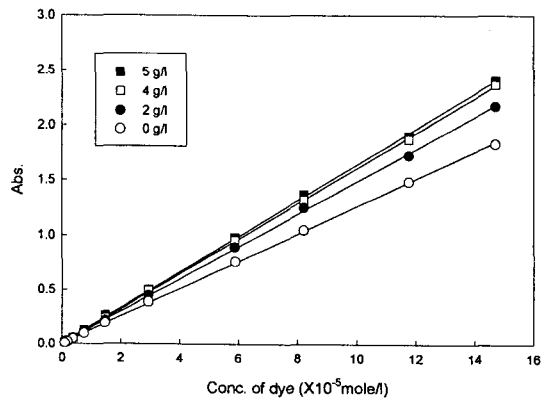


Fig. 4 Molar absorptivity of Milling Cyanine 5R at various concentration of the acetophenone in aqueous solution of pH 5.5.

밀링형 산성염료와 같이 비교적 분자량이 큰 염료들은 묽은 용액 내에서는 농도에 따른 흡광도가 직선성을 나타내지만 염료의 농도가 증가하면 직선성이 없어진다. 이는 용액내의 염료의 농도가 증가함에 따라 용액 내에서 염료분자간의 평균거리가

가까워지므로 서로간의 충돌기회가 점차 증가하여 단분자 상태의 염료들이 다분자 상태의 회합체를 형성하며, 고농도로 갈수록 이러한 회합도는 점점 증가하기 때문이다. 회합도가 증가하면 여러 분자가 모여서 하나의 분자처럼 행동하게 되므로 염료의 흡광계수가 감소하고 반대로 회합도가 감소하면 흡광계수는 증가한다<sup>11)</sup>.

Fig. 5에서 아세트페논의 첨가에 의해 염료의 몰 흡광계수가 증가한 것은 아세트페논이 Milling Cyanine 5R의 회합을 억제하기 때문인 것으로 생각할 수 있다. 아세트페논의 농도가 5g/L 정도에서 증가가 완만해지는 것은 상온에서의 아세트페논의 포화용해도에 접근해 가기 때문이다.

흡광계수와 함께 염료의 회합상태를 예측할 수 있는 또 다른 방법은 염료의 최대흡수파장의 이동이다. 흡광계수의 경우와 유사하게, 염료가 회합체를 형성하게 되면 여러 분자가 모여 하나의 분자처럼 행동하므로 염료 고유의 최대흡수파장이 이동한다<sup>11)</sup>.

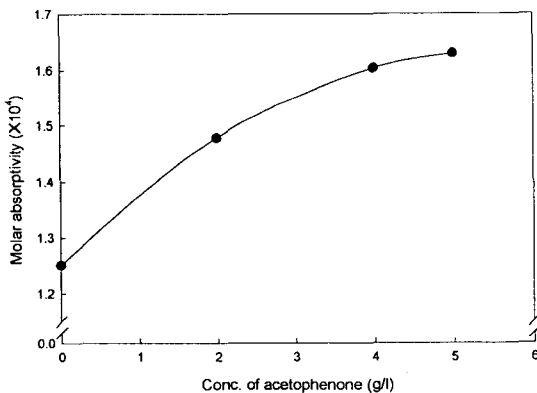


Fig. 5 Molar absorptivity of Milling Cyanine 5R at various concentration of acetophenone in aqueous solution of pH 5.5.

Fig. 6과 Table 1은 아세트페논의 첨가에 따른 Milling Cyanine 5R의 최대흡수파장의 이동을 나타낸 것이다. 아세트페논을 첨가하지 않은 경우 염료의 농도가  $5.88 \times 10^{-5}$  mole/L일 때 526.0nm이던 최대흡수파장이 염료의 농도가 묽어짐에 따라 급격하게 장파장 쪽으로 이동하여 극히 저농도( $0.092 \times 10^{-5}$  mole/L)에서는 최대흡수파장이 571.5nm로써 45.5 nm나 이동한 것을 알 수 있다. 이것은 고농도에서

발생한 염료의 회합이 저농도로 감에 따라 점차 단분자 상태로 변하여 최대흡수파장이 이동하는 현상을 잘 나타내 주는 것이다<sup>11,12)</sup>. 이에 비해 아세트페논이 2, 4, 5g/L의 농도로 첨가된 경우는 고농도( $5.88 \times 10^{-5}$  mole/L)의 염욕에서 각각 546.0nm, 556.0nm, 560.5nm로 장파장 쪽으로 이동함을 알 수 있다. 염료의 농도가 묽어짐에 따라 세 가지 경우 모두 572.5~573.0nm 정도로 이동해 간다. 아세트페논을 첨가한 경우나 첨가하지 않은 경우 모두 극히 저농도에서는 최대흡수파장이 거의 한 점으로 수렴하는 것으로 보아 약 572nm 정도가 본 염욕에서의 Milling Cyanine 5R의 한계치인 것으로 생각된다. 이러한 최대흡수파장의 이동은 염료의 흡광계수의 증가와 함께 아세트페논이 Milling Cyanine 5R의 회합을 억제시킨다는 것을 잘 나타내 주는 것이다.

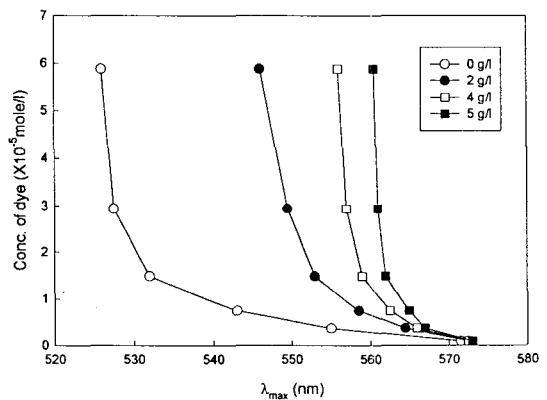


Fig. 6 The shift of maximum absorption wavelength( $\lambda_{max}$ ) of Milling Cyanine 5R at various concentration of acetophenone in aqueous solution of pH 5.5.

흡광계수의 증가와 최대흡수파장의 이동을 통해 알아 본 아세트페논의 염료회합억제능력을 뒷받침하기 위해 아세트페논의 첨가에 의한 염료의 막투과속도를 측정하였다. 분자량이 약 1,000 이하인 분자만을 통과시키는 셀룰로오스 반투막을 사용하여 60°C, pH 5.5의 수용액 내에서 Milling Cyanine 5R의 투과속도를 측정하였다. Milling Cyanine 5R의 분자량은 681.65g/mole로서 단분자 상태에서는 셀룰로오스 반투막을 쉽게 통과할 수 있으나 이합체 또

Table 1. The shift of the maximum absorption wavelength of Milling Cyanine 5R by addition of acetophenone.

Conc. of Dye (mole/L, $\times 10^{-5}$ )	Conc. of Acetophenone (g/L)			
	0g/L	2g/L	4g/L	5g/L
5.88	526.0	546.0	556.0	560.5
2.94	527.5	549.5	557.0	561.0
1.47	532.0	553.0	559.0	562.0
0.74	543.0	558.5	562.5	565.0
0.37	555.0	564.5	566.0	567.0
0.092	571.5	572.5	572.5	573.0

는 그 이상의 회합체로 될 경우 반투막을 투과하기 어려워진다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 미첨가에 비해 아세트페논이 0.04mole/L 첨가된 경우의 투과속도가 훨씬 빠름을 알 수 있다. 이는 아세트페논이 Milling Cyanine 5R의 회합을 억제함으로써 미첨가에 비해 상대적으로 단분자 상태의 염료분자의 수를 증가시키는데 기인한 것으로 앞의 분광학적 방법에 의한 결과와 잘 일치한다.

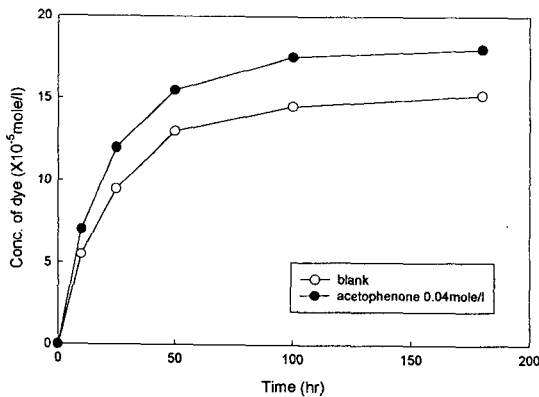


Fig. 7 The effect of acetophenone on the permeation rate of Milling Cyanine 5R through cellulose semipermeable membrane(M.W.cutoff : 1000) at 60°C and pH 5.5.

앞의 Fig. 1과 Fig. 3에서 아세트페논의 첨가에

의해 염색속도 및 평형염착량이 크게 증가하는 것은, 이상에서 살펴본 바와 같이 아세트페논이 염료의 회합을 억제함으로써 섬유내부로 침투하기 쉬운 단분자 상태의 염료분자의 수를 증가시키기 때문인 것으로 생각된다.

일반적으로 온도가 증가하면 염료의 회합은 감소하고, 반대로 온도가 저하하면 회합도는 커진다<sup>11)</sup>. 아세트페논의 첨가에 의한 염색속도의 증가가 저온일수록 뚜렷해지고, 평형염착량에 있어서도 60°C 이상에서는 미첨가와 첨가의 경우 비슷한 값을 나타내나 60°C 이하로 갈수록 미첨가에 비해 아세트페논이 첨가된 경우가 더 많은 평형염착량을 나타낸 것은 비교적 고온에서는 온도 그 자체만으로 염료의 회합이 상당히 억제되기 때문에 아세트페논의 염료 회합억제 효과가 크게 나타나지 않으나, 저온에서는 Milling Cyanine 5R의 회합이 심해지므로 아세트페논의 효과는 훨씬 크게 나타난다.

이상의 결과를 종합해 보면, Milling Cyanine 5R에 의한 견섬유의 염색시 첨가된 아세트페논은 회합성이 큰 밀링형 산성염료인 Milling Cyanine 5R의 회합을 억제시킴으로써 상대적으로 단분자 상태의 염료분자의 수를 증가시키고 이 단분자 상태의 염료는 회합체에 비해 저온에서도 섬유내부로의 침투가 용이해진다고 생각된다. 따라서 비교적 분자량이 큰 밀링형 산성염료로 견섬유를 염색할 때 염욕중에 아세트페논을 소량 첨가함으로써 염색속도 뿐만 아니라 저온에서의 평형염착량이 크게 증가하므로 견섬유의 저온염색을 가능하게 할 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

전보<sup>10)</sup>에서는 단백질 섬유와 상호작용이 큰 것으로 알려진 벤질알코올, 아세트페논, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, 요소 등의 유기화합물을 밀링형 산성염료에 의한 견섬유의 염색시 소량 첨가하여 염색한 결과 아세트페논이 염색속도 뿐만 아니라 염착량도 증가시킨다는 사실을 알았다.

따라서 아세트페논이 견섬유의 저온염색에 기여할 것으로 생각되어 아세트페논을 첨가한 경우의 온도별 염색속도와 평형염착량을 구하고, 이때 아세트페논의 역할을 보다 상세히 알아보기 위하여 아세

토페논의 첨가에 의한 Milling Cyanine 5R의 물흡광계수와 최대흡수파장의 변화, 그리고 셀룰로오스 반투막을 이용한 염료의 투과속도를 측정하였다.

40°C, 60°C, 80°C에서 염색속도를 측정한 결과, 아세트토페논을 첨가한 경우가 미첨가에 비해 염색속도가 모두 증가했으며, 저온일수록 그 효과는 크게 나타남을 알 수 있었다. 온도별 평형염착량에 있어서는 미첨가한 경우 섬유의 내부구조와 염색계의 열적평형에 의해 60°C에서 최대평형염착량을 나타내나 아세트토페논이 첨가된 경우는 그 이하의 온도에서 최대평형염착량을 나타낸다. 이를 Milling Cyanine 5R의 물흡광계수의 증가와 최대흡수파장의 장파장 이동, 그리고 셀룰로오스 반투막에 대한 염료의 투과속도의 증가 등을 통해 고찰한 결과, 아세트토페논이 염료의 회합을 억제함으로써 미첨가한 경우에 비해 상대적으로 저온에서도 단분자 상태의 염료분자의 수를 증가시킴으로써 섬유내부의 염료의 침투를 보다 용이하게 한 것을 알 수 있었다. 따라서 비교적 분자량이 큰 밀링형 산성염료로 견섬유를 염색할 때 염욕중에 아세트토페논을 소량 첨가함으로써 인하여 저온염색이 가능할 것으로 생각된다.

### 참고문헌

1. R. H. Peters, "Textile Chemistry", Vol. I. Elsevier, New York, p.311(1968).
2. M. Minagawa, "Science of Silk", Kansai Seikatsu Kenkyukai, p.106(1981).
3. E. R. Trotman, "Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres, 6th Ed.", Wiley-Interscience, New York, p.352(1984).
4. J. Luo, *J.S.D.C.*, 107, 117(1991).
5. J. Y. Park, T. K. Kim, and Y. J. Lim, *Sei-i Gakkaishi*, 50, 175(1994).
6. L. Peters and C. B. Stevens, *J.S.D.C.*, 72, 100 (1956).
7. W. Beal, K. Dickinson, and E. Bellhouse, *J.S.D.C.*, 76, 333(1960).
8. P. J. Choquette, *Text. Res. J.*, 24, 387(1954).
9. Y. J. Lim, J. Koga, and N. Kuroki, *Bull. Univ. of Osaka Pref.*, A31, 143(1982).
10. 황성민, 윤남식, 임용진, 이동수, 이인전, *본지*, 1, 47(1989)
11. T. Vickerstaff, "The Physical Chemistry of Dyeing, 2nd Ed.", Imperial Chemical Industry Ltd., p.30-45(1954).
12. 윤남식, 임용진, 이동수, 이인전, *한국섬유공학 회지*, 2, 174(1990).