

〈研究論文(學術)〉

양모섬유의 염색시 디스아조계 산성염료의 변색현상 규명

김미경 · ¹김태경 · 윤석한 · 임용진*

한국염색기술연구소
*경북대학교 공과대학 염색공학과
(2003. 3. 15. 접수/2003. 4. 4. 채택)

The Investigation on Color Change of Dis-azo Acid Dye in Wool Dyeing

Mee-Kyung Kim, ¹Tae-Kyung Kim, Seok-Han Yoon, and Yong-Jin Lim*

Korea Dyeing Technology Center, Taegu, Korea

¹Department of Dyeing and Finishing, College of Engineering, Kyungpook National University, Taegu, Korea

(Received March 15, 2003/Accepted April 4, 2003)

Abstract—It is already known that the color of wool fabric dyed with disazo acid dyes could be changed in dyeing process and this is accelerated under alkaline condition. Focus was given to figuring out the mechanism of this color change, through the LC-MS analysis.

In this study, no color change was seen in wool fabrics dyed with C. I. Acid Blue 113 under weak acidic, neutral and weak alkaline conditions for 1hour. However, the wool fabrics dyed under weak alkaline condition for a long time over 3 hours turned reddish orange.

When the wool fabrics dyed under weak acidic, neutral and weak alkaline conditions were treated with 0.5g/L Na₂CO₃ solution, all of them turned reddish orange. On the other hand, the color of silk fabrics dyed with C. I. Acid Blue 113 were not changed after the same alkaline treatment.

Wool contains cystine and cysteine, whereas silk does not. Due to the reversible reduction/oxidation process of cystine and cysteine in wool dyeing, the C. I. Acid Blue 113 of the dis-azo type is decomposed by reduction and consequently turned them into the reddish orange mono-azo types dye.

Keywords : Wool, Dis-azo Acid dye, C. I. Acid Blue 113, Dyeing, Alkali treatment, Color change, LC-MS

1. 서 론

산성염료는 염색성의 측면에서 균염성(Levelling), 반균염성(Half-milling), 불균염성(Milling)으로 분류되며, 구조적인 측면에서는 크게 아조계와 안트라퀴논계, 트리페닐메탄계로 분류된다. 그 중 많은 부분을 차지하고 있는 아조계 산성염료는 색상이 주로 커플링 성분에 의하여 결정되는 경우가 많고, 다시 모노아조 염료와 폴리아조 염료로 구분된다. 특

히 색상을 깊게 하거나 모노아조 염료보다 염색성과 견뢰도를 개선하기 위하여 폴리아조 염료를 사용한다.

폴리아조 염료는 아조기를 2개 이상 갖는 염료이지만, 대부분 디스아조 염료이다. 흑색 또는 청색의 심색을 낼 수 있는 디스아조계의 산성염료는 양모섬유 염색 중에 분해되어 적색으로 변색되는 결점이 있어서 담색염색에는 사용이 곤란하며 이러한 변색현상은 산성염색에서는 그다지 심각하지 않으나 알칼리 조건하에서 가속화되는 것으로 알려져 있다^{1,2)}. 그러나 지금까지 산성염료를 사용한 양모 염색물의 염료분해에 의한 색변화에 관한 채

¹Corresponding author. Tel. : +82-53-350-3730 ; Fax. : +82-53-350-3818 ; e-mail : ktk615@hanmail.net

계적인 연구는 거의 이루어지지 않았고, 산성염료의 변색현상은 주로 염료의 화학적인 변화에 의한 것으로만 단순히 이해되고 있다³⁻⁵⁾.

본 연구에서는 Navy Blue의 심색 염색이 가능한 디스아조계 밀링형 산성염료인 C. I. Acid Blue 113을 사용한 양모 염색포의 변색현상을 LC-MS분석 등을 통하여 명확하게 규명했다.

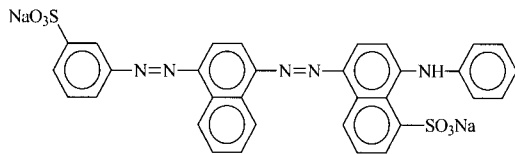
2. 실험

2.1 시료

양모섬유는 경사 72 본(2합 72^s)/inch, 위사 74 본(단사 40^s)/inch의 geberdine(제일모직) 순모를 사용하였고, 견섬유는 경사 102 본/inch, 위사 152 본/inch, 71g/m²의 정련된 견직물을 사용하였다.

2.2 염료 및 시약

디스아조계 밀링형 산성염료 중의 하나인 Sandoz사의 Nylosan Navy N-RBL(C. I. Acid Blue 113)을 N,N-dimethylformamide(D.M.F)로 추출한 후 비용매인 diethyl ether를 첨가하는 방법에 의해 재결정하여 사용하였다. 염료의 화학구조와 분자량은 다음과 같으며, 그 외 실험에 사용한 각종 시약은 1급 시약을 그대로 사용하였다.

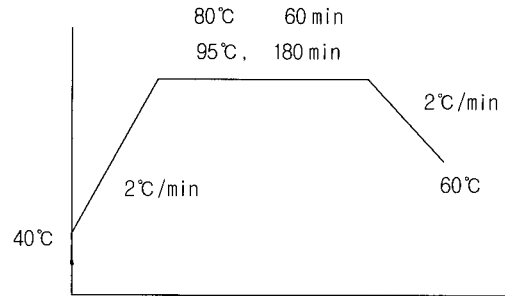


Exact Mass : 681.07 g/mole
Molecular Weight : 681.65 g/mole

2.3 실험방법

2.3.1 염색 및 알칼리 처리

각 2g의 양모섬유와 견섬유 시료를 1% o.w.f의 C. I. Acid Blue 113을 사용하여 pH 5, 7, 9, 11의 완충용액 내에서 욕비 20:1의 조건으로 아래와 같은 승온곡선에 따라, 양모섬유는 95℃에서 60분 또는 180분간 염색하였고, 견섬유는 80℃에서 60분간 염색한 후 수세, 건조하였다. 염색기는 고압 pot형의 Auto Textile Dyeing Machine(고려과학산업, 한국)을 사용하였다.



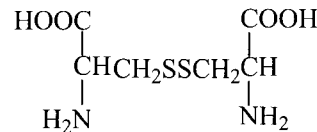
알칼리 후처리는 60분간 염색한 후 건조된 각각의 염색포로부터 1g을 취하여 0.5g/l의 탄산나트륨 용액 내에서 욕비 100:1의 조건으로 95℃에서 2시간 처리한 후 수세, 건조하였다.

2.3.2 표면색 측정

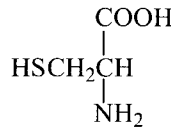
염색포 및 염색 후 알칼리 처리포의 표면색을 측정하기 위하여 Color-7X(Kurabo, Japan)를 사용하여 CIELAB 표색계에 근거한 L*, a*, b* 값을 측정하였다.

2.3.3 황 함유 아미노산에 의한 염료분해

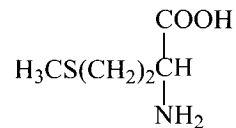
0.1g의 L-Cystine, L-Cysteine 그리고 L-Methionine 이 각각 첨가된 pH 9와 pH 11의 완충용액 100ml에 염료 0.03g을 가해 95℃에서 60분 동안 처리하고 분광광도계(UV-Vis. Spectrophotometer UV-2100, Shimadzu)를 사용해 흡광도를 측정하여 양모 염색포의 알칼리 처리액과 비교하였다.



Cystine



Cysteine



Methionine

2.3.4 LC-MS를 이용한 염료 분해물의 분석

양모 염색포를 알칼리에 처리시 변색된 염액과 시스테인 및 시스테인을 각각 첨가하여 처리한 알칼리 염액을 LC/MS(Hewlett Packard Series 1100, USA)를 이용하여 분석하였다. 이때 이동상으로 물

과 메탄올을 1:9의 비율로, 이동속도는 0.5ml/min이고 C18 column을 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 pH별 양모 염색포의 변색현상

서론에서 이미 언급한 바와 같이 디스아조계 산성염료를 이용한 양모섬유의 염색 중 염색포의 변색여부를 알아보기 위하여 약산성~중성염에서 염색이 가능한 디스아조계 밀링형 산성염료인 C. I. Acid Blue 113을 사용하여 약산성, 중성, 약알칼리성 염욕에서 염색했다.

Table 1은 pH 5, 7, 9, 11의 각 pH별 완충용액 내에서 양모섬유를 95℃에서 60분간, 그리고 변색 여부를 확실히 알아보기 위하여 염색시간을 늘여 180분간 염색 처리하여 염색포의 색상을 CCM으로 측정된 결과 60분간 염색 처리된 각 양모 염색포는 약산성, 중성, 약알칼리성 염욕의 전반에 걸쳐 변색현상 없이 본래 navy blue의 색상을 나타내고 있었으나, 180분간 염색 처리된 양모 염색포는 pH 9와 pH 11의 약알칼리성 염욕에서 reddish orange로 변색됨을 확인할 수 있었다.

Table 1. CIELab and H V/C of wool fabrics at various pH, 95 °C

| Dyeing time | pH | L* | a* | b* | H | V/C |
|-------------|----|-------|-------|--------|-------|---------|
| 60 min | 5 | 18.66 | 8.79 | -20.16 | 7.5PB | 1.8/4.5 |
| | 7 | 19.30 | 8.64 | -19.94 | 7.5PB | 1.9/4.4 |
| | 9 | 19.61 | 8.60 | -20.64 | 7.3PB | 1.9/4.6 |
| | 11 | 19.11 | 8.65 | -20.32 | 7.4PB | 1.9/4.5 |
| 180 min | 5 | 19.02 | 8.49 | -19.97 | 7.4PB | 1.9/4.4 |
| | 7 | 21.20 | 6.76 | -18.15 | 7.3PB | 2.1/3.9 |
| | 9 | 59.70 | 24.42 | 35.82 | 3.0YR | 5.8/7.8 |
| | 11 | 61.13 | 20.56 | 31.83 | 3.4YR | 5.9/6.8 |

3.2 염색포의 알칼리 처리시 변색성

앞서 살펴본 바와 같이 C. I. Acid Blue 113을 사용하여 약알칼리 염욕에서 장시간 염색된 양모 염색포는 reddish orange로 변색됨을 확인할 수 있었다. 일반적으로 약산성~중성염에서도 양모섬유의 염색시 변색현상이 나타나기도 하며, 그 정도가

크지는 않다고 하더라도 이러한 미묘한 색상변화는 현장 염색시 color matching에 심각한 문제가 되기도 한다. 변색현상은 알칼리 조건하에서 가속화되므로 본 실험에서는 이러한 변색현상을 규명하기 위하여 가혹한 조건인 알칼리 조건으로 처리하여 보았다. Fig. 1은 각 염욕별 양모 염색포를 알칼리 처리 시 변색현상을 알아보기 위하여 pH 5, 7, 9, 11의 각 pH별 완충용액 내에서 염색한 양모 염색포의 알칼리 처리 전, 후의 색상을 CCM으로 측정하여 CIELab에서 a* 와 b* 값의 변화를 나타낸 것이다. 그 결과 약산성, 중성, 약알칼리성의 모든 염욕에서 염색한 후 알칼리 처리된 양모 염색포는 모두 reddish orange로 변색됨을 확인할 수 있었다.

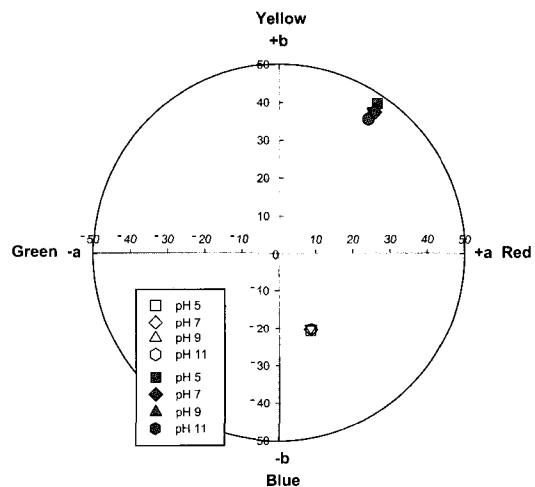


Fig. 1. CIELab diagram of untreated and treated wool fabrics with alkali after dyeing at various pH, 95 °C, 60min(□ untreated, ■ treated).

3.3 양모 변색물의 LC-MS분석

앞서 살펴본 바와 같이 양모 염색포를 알칼리 용액 내에서 처리시 변색현상이 일어났다. 그러므로 양모 염색물이 변색되는 메커니즘을 알아보기 위하여 양모 염색포를 알칼리액에 처리시 변색된 잔액을 LC-MS로 분석해 보았다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 RT 4.3min에서 변색된 염료성분이 나타났으며, 염료분해 전 염액의 최대흡수파장은 580nm이었으나 변색성분은 450nm 부근에서 최대흡수파장을 가짐으로써 reddish orange의 색을 나타냈다.

Fig. 3은 양모 염색포를 알칼리로 처리했을 때 reddish orange로 변색된 염액의 질량스펙트럼이다.

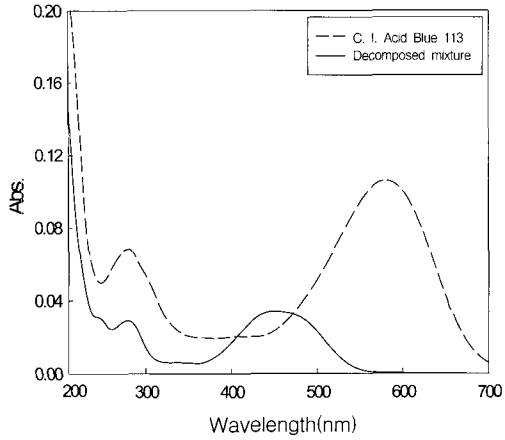


Fig. 2. UV/Vis. absorption spectra of C. I. Acid Blue 113 and decomposed mixture of C. I. Acid Blue 113.

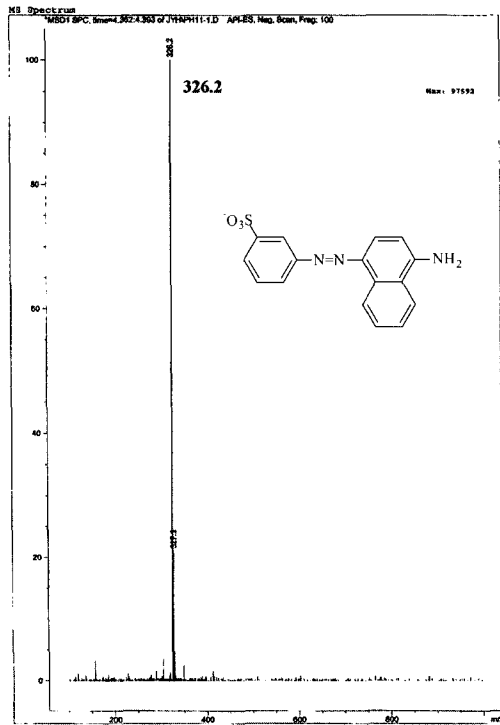


Fig. 3. Mass spectrum of decomposed material of C. I. Acid Blue 113, RT 4.3min.

RT 4.3min일 때 m/z 326.2(M^+)의 주피크가 나타났다. C. I. Acid Blue 113은 분자량이 681.07이므로 m/z 326.2(M^+)는 염료분자 중간의 아조기가 분해하여 생성된 염료 분해 물질임을 알 수 있다.

그러므로 양모 염색포의 알칼리 처리시 염색포 및 염액이 reddish orange로 변색됨은 디스아조 염료인 C. I. Acid Blue 113이 분해되어 모노아조 형태가 되었기 때문임을 알 수 있다. 이때 예비실험을 통해 염액 내에 양모섬유가 존재할 때만 변색이 일어나고, 염료만 존재할 경우에는 전혀 변색이 일어나지 않았기 때문에 염료분해가 알칼리로 인하여 손상된 양모 분해물에 의한 것으로 여겨진다.

3.4 염욕별 견섬유 염색포의 알칼리 처리시 변색성

앞서 언급한 바와 같이 염액 내에 양모섬유가 존재할 경우에만 염료의 분해가 일어나는 것은 양모섬유의 구성성분과 관계가 있다고 생각된다. 한편, 견섬유도 양모섬유와 같은 단백질 섬유이므로 산성염료는 양모섬유에 대한 염착기구와 동일한 기구에 의해서 견섬유에 염착되며 대체로 양모섬유에 준하여 염색된다고 생각된다. 그러므로 양모 염색포의 변색현상을 견섬유 염색물과 비교하기 위하여 C. I. Acid Blue 113을 사용하여 견섬유를 pH 5, 7, 9, 11에서 염색한 후 알칼리 용액으로 처리하였다.

Fig. 4는 알칼리 처리 전후의 견섬유 염색포의 색상을 측정하여 CIELab에서 a^* 와 b^* 값의 변화를 나타낸 것인데, 알칼리 처리 전후의 견섬유 염색포 모두 navy blue의 본래 색상을 나타내고 있다. 그러므로 견섬유 염색포는 양모 염색포에서와 같은 reddish orange로 변색현상이 일어나지 않음을 확인할 수 있었다.

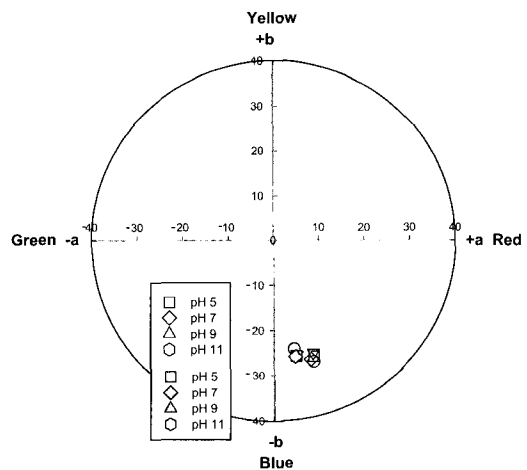


Fig. 4. CIELab diagram of untreated and treated silk fabrics with alkali after dyeing at various pH, 80°C (□ untreated, ■ treated).

3.5 Wool과 Silk의 화학적 성분 차이

양모 염색포가 알칼리 용액에 처리시 reddish orange로 변색되는 현상은 C. I. Acid Blue 113의 디스아조가 모노아조로 분해되었기 때문이라는 것을 LC-MS 분석에 의해서 알 수 있었다. 그러나 견섬유에는 이러한 변색현상이 일어나지 않고 양모에서만 일어난다는 것은 양모와 견섬유의 단백질 섬유를 구성하고 있는 아미노산 차이 때문이라고 추측된다.

양모섬유는 견섬유에 거의 존재하지 않는 황원자를 함유한 아미노산인 시스틴과 소량의 시스테인 그리고 메티오닌을 가지고 있다고 알려져 있다⁶⁻⁸⁾. 그러므로 양모 염색물의 변색은 이러한 황 함유 아미노산과 관련이 있다고 추측된다.

3.6 황 함유 아미노산에 의한 염료의 변색성

앞서 언급한 바와 같이 양모섬유는 견섬유에 거의 존재하지 않는 황 함유 아미노산인 시스틴과 소량의 시스테인 그리고 메티오닌을 가지고 있다. 따라서 이들 아미노산이 알칼리와 반응하여 환원되고, 이것이 염료를 분해하였다고 가정하여 시스틴과 시스테인 그리고 메티오닌을 알칼리 염액에 각각 가하고 고온에서 처리함으로써 이들 아미노산이 알칼리 처리된 양모 염색포 및 염액의 변색에 실제 관여하였는지를 알아보았다. Fig. 5~6은 양모 염색포의 알칼리 처리액과 시스틴과 시스테인이 각각 첨가된 pH 9와 pH 11의 완충용액에 C. I. Acid Blue 113을 가하여 변색시의 흡광도를 비

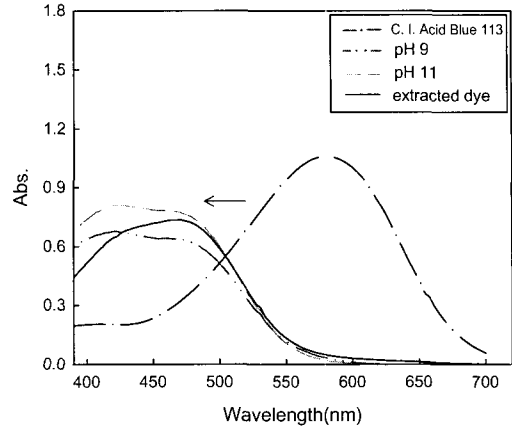


Fig. 6. UV/Vis. spectrum of C. I. Acid Blue 113 in pH 9, pH 11 with cysteine(treated at 95 °C for 1hr) and the extracted dye from the dyed wool in alkaline solution.

교한 것이다. C. I. Acid Blue 113의 염액은 580nm의 최대흡수파장을 가지나 시스틴과 시스테인을 첨가한 염액의 흡수 파장은 양모 염색포의 알칼리 처리액과 거의 동일하게 424nm과 466nm의 완만한 피크를 가지는 UV/Vis. 흡수스펙트럼으로 나타나고 있다.

그러나, Fig. 7의 메티오닌이 첨가된 염액은 변색이 일어나지 않아 최대흡수파장이 540nm부근으로 나타났다. 그러므로 메티오닌은 알칼리 처리된 양모 염색포의 변색현상에 영향을 끼치지 않음을 확인할 수 있었다.

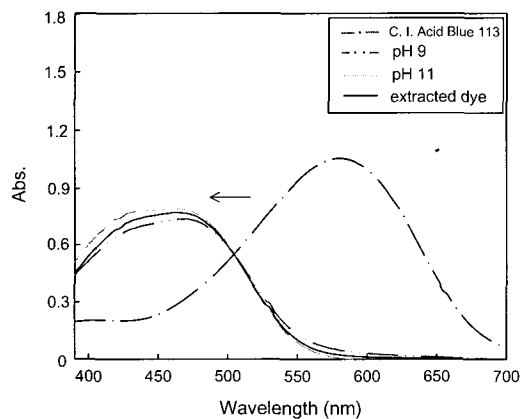


Fig. 5. UV/Vis. spectrum of C. I. Acid Blue 113 in pH 9, pH 11 with cystine(treated at 95 °C for 1hr) and the extracted dye from the dyed wool in alkaline solution.

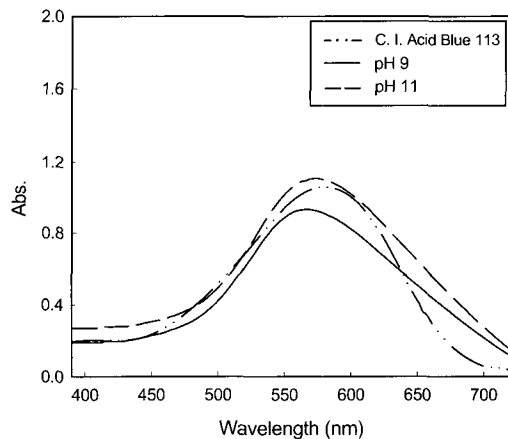


Fig. 7. UV/Vis. spectrum of C. I. Acid Blue 113 in pH 9 and pH 11 with methionine(treated at 95 °C for 1hr).

일반적으로 양모는 알칼리에 약하기 때문에 알칼리로 처리하면 주로 시스틴의 디설파이드 결합이 용이하게 절단되고 시스테인을 형성한다^{8~10)}. 시스틴의 절단으로 인해 생성된 시스테인은 불안정한 화합물로서 -SH기를 가지고 있으므로 쉽게 환성화되어 환원력을 가진다¹¹⁾. 또한 형성된 시스테인 중 일부가 시스틴으로 재형성¹²⁾되는 가역적 산화과정에서 염료의 환원분해를 일으킬 것으로 생각된다.

그러므로 C. I. Acid Blue 113을 사용한 navy blue의 양모 염색포가 알칼리 처리에 의해 reddish orange로 변색하는 현상은 알칼리 처리시 양모섬유의 시스틴 분해로 형성되는 환원물질들에 의해 염료 아조기(-N=N-)의 이중결합이 끊어져 -NH₂로 환원분해 되면서 염료의 색변화가 일어난다고 생각된다.

3.7 시스틴과 시스테인 처리염액의 LC-MS 분석

알칼리 염액에 시스틴과 시스테인이 가해져 변색된 염액성분을 LC-MS로 분석하여 보았다. 이들 변색액의 흡수파장을 보면 450nm 부근에 최대흡수파장이 나타났기 때문에 앞의 양모섬유에서와 같이 reddish orange 색상을 확인할 수 있다. Fig. 8과 Fig. 9는 변색성분의 질량스펙트럼인데 시스틴과 시스테인의 경우 모두 m/z 326(M⁺)이 주피크로

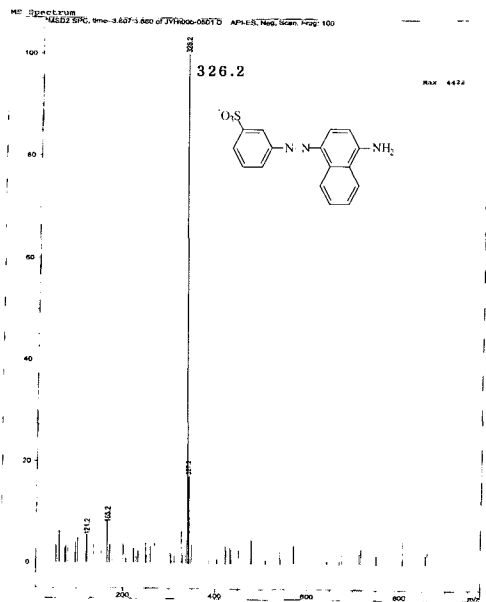


Fig. 8. Mass spectrum of decomposed material of C. I. Acid Blue 113 with cysteine.

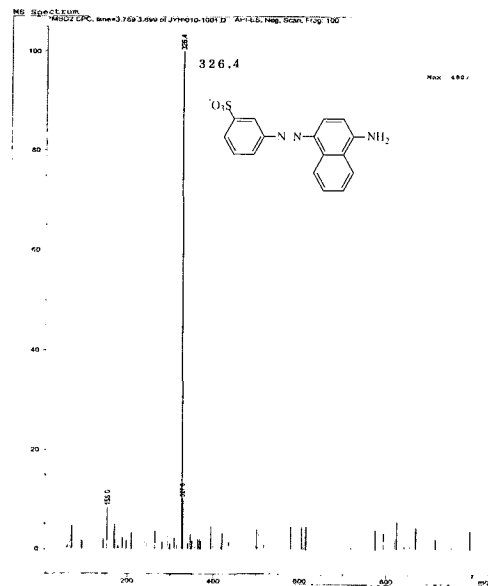


Fig. 9. Mass spectrum of decomposed material of C. I. Acid Blue 113 with cysteine.

나타나 둘다 동일함을 알 수 있었다. 이것은 Fig. 3의 양모 염색물을 알칼리에 처리시 그 변색액의 mass 분석에서와 동일하게 C. I. Acid Blue 113이 모노아조 형태로 된 염료 분해물질임을 확인할 수 있었다.

그러므로 고온의 알칼리액 내에서 주로 양모의 시스틴과 시스테인으로부터 형성된 양모 분해물질에 의해 C. I. Acid Blue 113 염료의 디스아조가 환원분해되어 모노아조 형태의 물질을 형성하고 이것은 reddish orange 색을 나타냄을 명확히 알 수 있었다.

4. 결 론

심색의 navy blue로 염색이 가능한 디스아조계 밀링형 산성염료인 C. I. Acid Blue 113을 사용하여 약산성, 중성, 약알칼리에서 염색한 양모 염색포를 95℃에서 탄산나트륨 용액으로 처리하여 본 결과 알칼리 처리된 양모 염색포는 모두 reddish orange로 변색되었다. 또 알칼리 처리시의 변색액을 LC-MS로 분석한 결과 변색성분은 C. I. Acid Blue 113이 분해되어 형성된 모노아조 형태의 염료 분해물질임을 알 수 있었다.

한편, 양모섬유와 같은 단백질계 섬유인 견섬유 염색물에서는 이러한 변색현상이 나타나지 않았다. 이러한 현상은 단백질 섬유를 구성하고 있는

아미노산 차이에 의한 것인데, 주로 양모섬유에만 존재하는 시스틴은 고온의 알칼리액 내에서 결합이 절단되어 환원력을 가지는 시스테인을 형성한다. 그리고 일부 시스테인은 시스틴으로 재형성되기도 하여 상호 가역적 변화 과정에서 환원력을 가지는 성분이 발생한다. 이러한 환원력을 가지는 양모 분해물질들은 디스아조계 염료의 아조기를 환원 분해시키며, 이처럼 분해된 염료는 reddish orange 색을 나타내는 모노아조 염료형태임을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. 南成祐, 徐輔永, 李大秀, “染料化學”, 普成文化社, pp.145~149(1998).
2. John Shore, “Colorants and auxiliaries”, Society of Dyers and Colourists, pp.83~87(1990).
3. “絹의 染色加工”, 韓國絨織研究院, pp.109(1995).
4. 공업계 전문대학 교재편찬위원회, “染色學”, 형설출판사, pp.164~165.
5. B. S. Furniss, A. J. Hannaford, P. W. G. Smith, A. R. Tatchell, “Vogel's textbook of practical organic chemistry”(15th Ed.), The School of chemistry, Thames Polytechnic, London, pp.947~948(1988).
6. Park, Tae Soo, *The effect of acetophenone on the dyeing of silk*, The Graduate School of Industry, Kyungpook National University(1999).
7. Steven B. Warner, “Fiber Science”, Prentice Hall, Englewood Cliffs, pp.20~21(1995).
8. D. M. Lewis, “Wool dyeing”, Society of Dyers and Colourists, pp.4~5, 236~237, 275~277(1992).
9. 根本嘉郎, “羊毛の化學改質と染色性”, 染色工業, **32**, No.12, 574(1984).
10. I. Steenken, H. Zahn, Investigation of the alkaline modification of wool using new analytical methods for the determination of degradation, *J. Soc. Dyers & Colour.*, **102**, 269(1986).
11. 金炳熙 외 18인, “成文理化學辭典”, 한국사전연구사, pp.144, 687, 1527(1996).
12. Dong Hwa Lee, Eun Ae Kim, A Study on the Changes of Cystine contents and Physical Properties of Permanent Pleats Finished Wool Fabrics, *J. of Kor. Soc. Clothing & Textiles*, **13**, No.2, 137(1989).