

〈研究論文(學術)〉

N-Methylmorpholine-N-Oxide 처리에 의한 셀룰로오스 직물의 염색성

조규민*, 강건우·임용진·김미경**·¹김태경**·이혜정***

경북대학교 공과대학 염색공학과

*영남이공대학 섬유패션산업계열

**한국염색기술연구소 염색연구팀

***한국생산기술연구원

(2003. 9. 19. 접수/2003. 10. 7. 채택)

The Dyeability of Cellulosic Fiber treated with N-methylmorpholine-N-oxide

Kyu-Min Jo^{*}, Gun-Woo Kang, Yong-Jin Lim, Mee-Kyung Kim^{**},
¹Tae-Kyung Kim^{***} and Hye-Jeong Lee^{***}

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

^{*}Division of Textile Fashion Industry, Yeungnam College of Science and Technology, Taegu, Korea

^{**}Textile Dyeing Research Team, Korea Dyeing Technology Center, Taegu, Korea

^{***}Korean Institute of Industrial Technology, Kyunggi-Do, Korea

(Received September 19, 2003/Accepted October 7, 2003)

Abstract—The cotton fabrics treated with 50% N-methylmorpholine-N-oxide(50% NMMO) and 75% N-methylmorpholine-N-oxide(75% NMMO) aqueous solution were examined in terms of the dyeability comparing with those of regular cotton fabrics.

The dyeing rate was increased with the increase of the concentration of NMMO in the treatment aqueous solution.

The NMMO treatment increased the diffusion coefficients and decreased the activation energy of direct dye onto cotton fabrics. This means that the NMMO could change the micro-structure of cotton fabrics.

Keywords : N-methylmorpholine-N-oxide, Cellulosic fiber, Cotton, Lyocell, Dyeing, Benzopurpurin 4B

1. 서 론

최근 수 십여 년간 레이온 섬유의 비스코스 제조 공법상의 단점을 해결하기 위하여 여러 가지 유기 용매에 셀룰로오스를 용해시키는 새로운 인견 제조공정이 모색되어왔다¹⁻²⁾. 그러나 레이온 섬유 제조시 원료가 되는 셀룰로오스는 분자식이 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 이고 β -D-glucose 로 구성된 선형 고분자로서 분자간 강한 수소결합으로 인하여 열에

의해 용융되지 않을 뿐만 아니라, DMF나 DMSO 와 같이 일반적으로 강한 극성용매에도 잘 용해되지 않는 특성이 있다.

회수율이 우수하고 독성이 없으며, 섬유에 처리시 섬유물성이 저하되지 않는 즉, 상업적으로 적용 가능한 요건을 갖는 용매는 매우 소수에 불과하며 현재, 환 구조를 갖는 3급 아민옥사이드가 셀룰로오스의 화학구조를 변화시키지 않고 직접적으로 용해시키는 적당한 용매계로 알려지고 있다. 그 중 공업적으로 가장 적합한 용매가 N-methylmorpholine-N-oxide(NMMO) 이고 이의 일수화물이 가장 셀룰로오스를 잘 용해시키는 것으로 판명되어 지금까지

¹Corresponding author. Tel. : +82-53-350-3730; Fax. : +82-53-350-3734 ; e-mail: ktk615@hanmail.net

연구되어져 왔다²⁻⁵⁾. Lyocell(신 인견면 섬유)은 이러한 NMMO/H₂O 용매 공정기술로 제조된 새로운 재생 셀룰로오스 섬유로서, 기존의 레이온에 비해 결정화도와 결정배향, 비결정 성분의 배향이 크고 강도가 뛰어나며 특히 습윤상태에서의 강도 유지율이 매우 높아 물세탁이 가능한 장점을 가지고 있다⁶⁾. 또한 제조공정 과정에서 환경오염을 유발시키지 않고, 공정이 간단하여 비스코스레이온을 상당히 대체할 수 있을 것으로 보인다.

이와 같이 NMMO는 천연의 셀룰로오스를 완전히 용해시켜서 재생시키는데 사용되지만, 본 연구는 단지 면직물을 NMMO로 후처리함으로써 야기되는 내부구조의 변화에 따른 염색성의 변화 등을 조사한 것으로, 전보⁷⁾에서는 NMMO 수화물에 처리된 면직물의 팽윤도, X-Ray에 의한 섬유내부구조분석, SEM에 의한 시료의 단면관찰 KES-FB 시스템을 이용한 직물의 태 등을 조사하여, 이를 미처리 면직물 및 리오셀 직물과 비교하여 보았다.

본 실험에서는 이를 바탕으로 직접염료를 이용한 NMMO 처리 면직물과 미처리 면직물 및 리오셀 직물과의 염색성의 차이를 알아보기 위하여, 온도에 따른 염색속도로부터 각 온도별 확산계수를 구하고, 이로부터 염료의 확산활성화에너지를 계산하였다. 또한 여러 온도에서의 평형염착량과 흡착등온선을 구하여 직물들간의 염색성을 비교해 보았다.

2. 실험

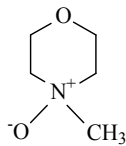
2.1 시료 및 시약

2.1.1 시료

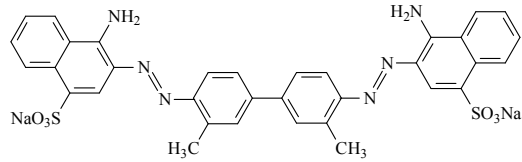
정련된 100% 면직물(50's, 140×80 yans/in)을 사용하였고, 리오셀 섬유는 2.2 데니어의 HANIL Lyocell[®](한일합섬(주)) 직물을 사용하였다

2.1.2 염료 및 시약

면직물 처리액으로 Aldrich사의 N-Methylmorpholine-N-Oxide(NMMO)를 그대로 사용하였으며, 염료는 직접염료인 C. I. Direct Red 2(Benzopurpurin 4B)를 사용하였다. NMMO와 염료의 구조는 아래와 같고, 그 외의 시약은 1급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.



N-Methylmorpholine-N-Oxide(NMMO)



Benzopurpurin 4B(C. I. Direct Red 2)

λ_{max} : 500nm(in water), 512nm(in 25% pyridine)

Molecular Weight : 724.73g/mole

2.2 실험 방법

2.2.1 염색속도 및 평형염착량 측정

50%와 75% NMMO 처리 및 미처리 면직물 그리고 리오셀 직물 각 0.5g을 3% owf의 Benzopurpurin 4B(C. I. Direct Red 2) 염료를 사용하여 욕비 40:1의 조건으로 60℃, 80℃, 100℃에서 일정시간 간격으로 염색하여 염색속도를 구하고, 이로부터 염료의 확산계수와 확산활성화에너지를 계산하였다. 그리고 염색속도와 같은 조건으로 50℃~100℃내에서 평형염착시간까지 염색하여 평형염착량도 구하였다. 염색기는 고압 pot 형의 Auto Textile Dyeing Machine(고려과학산업, 한국)을 사용하였다.

2.2.1.1 확산계수

염색속도곡선으로부터 다음의 Crank방정식의 근사식을 사용하여 확산계수를 구하였다⁸⁾.

$$\frac{C_t}{C_\infty} = 4\sqrt{\frac{Dt}{\pi r^2}} \dots \dots (1)$$

C_t : 시간 t에서의 염착량 (mol/kg)

C_∞ : 평형에서의 염착량 (mol/kg)

D : 확산 계수

r : 섬유의 반지름 (cm)

2.2.1.2 확산활성화에너지

다음의 Arrhenius 유도식을 사용하여 plot하여 얻은 직선의 기울기로부터 확산활성화에너지를 구하였다⁹⁾.

$$\ln D_T = \ln D_0 - \frac{E_D}{RT} \dots \dots (2)$$

D_T : 온도 T에서의 확산계수 (cm²/min)

D_0 : 상수

E_D : 확산활성화에너지 (cal/mol)

R : 기체상수 (1.9872 cal/mol · K)

T : 절대온도 (K)

2.2.2 흡착등온선 측정

50%와 75% NMMO 처리 및 미처리 면직물 그리고 리오셀 직물 각 0.01g을 용비 5,000:1의 무한 염욕에서 정해진 농도의 염료를 사용하여 80℃ 온도에서 평형흡착시간까지 염색하여 흡착등온선을 측정하였다.

2.2.3 염착량 측정

염색이 끝난 시료를 충분히 수세 하여 미고착 염료를 제거하고, 진공하에서 완전 건조 후 25% pyridine 수용액으로 90℃에서 완전히 추출하였다. 추출액의 흡광도를 분광광도계(UV-Vis. Spectrophotometer UV-2100, Shimadzu)를 사용하여 측정하고 미리 작성한 검량선으로부터 염착량을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 염색속도

염료가 섬유에 염착되는 속도는 섬유표면에 흡착된 염료분자가 섬유고체의 내부로 확산되어 가는 속도를 말한다. 염색의 초기단계에서는 염료는 섬유 내부에서 불균일하게 분포하며 섬유의 표면에서는 농도가 높고 내부로 들어감에 따라 점차 낮게 된다. 이 때 염료는 농도 구배에 비례하여 섬유 내부로 확산되며 섬유 표면과 농도가 균일하게 되면 확산이 끝나게 된다. 실제 염색 시 염색속도는 염료의 농도, 섬유와 염료간의 친화도, 염색시간, 용비, 염색조제, 섬유의 물리적 구조의 변화와 비결정 혹은 염색가능한 영역의 변화에 수반되는 응력의 완화 및 생성, 주된 상과 경계층내의 용매의 구조 및 분자 배향의 변화 등의 여러 가지 요인에 영향을 받는다^{8~10)}. 그러나 공통의 염색조건을 선정하여 서로간의 염색속도 특성을 비교 검토하는 것은 가능할 것이다.

본 실험에서는 전보⁷⁾에서 언급된 NMMO 처리 면직물 및 미처리 면직물 그리고 리오셀 직물의 팽윤도와 X-ray 회절 측정에서 밝혀진 결정화지수 결과에 비추어 셀룰로오스 섬유의 물리적 구조 특히 비결정영역에서의 내부구조차이가 염색속도에 큰 영향을 미칠 것으로 생각되어, Benzopurpurin 4B를 사용하여 NMMO 처리 및 미처리 면직물 그리고 리오셀 직물의 온도별 염색속도를 조사하여 Fig. 1~3에 나타내었다. 그 결과 NMMO 처리한 면직물이 미처리 면직물에 비해 염색속도가 더 빨라지고 염착량도 증가되었다. 이것은 NMMO 수화

물 처리에 의한 면섬유 내부구조의 팽윤현상으로 인해 결정영역이 감소하고 상대적으로 비결정영역이 증가하여 섬유내부로 염료의 침투 및 확산이 용이해졌기 때문이라 생각된다. 그리고 온도가 낮을수록 염색속도의 차이가 더욱 크게 나타나며, 100℃의 고온의 경우에는 염료가 섬유내부로 확산되기 위한 구조이완이 충분히 일어나기 때문에 그 차이가 상대적으로 작게 나타나고 있다.

한편, 전보에서 X-ray 회절 측정결과에서 살펴본 바와 같이 리오셀은 다른 면섬유에 비해 결정성이 높고 내부구조가 치밀함에도 불구하고 염색속도가 가장 빠르고 염착량이 가장 높게 나타나고 있는데, 이는 천연섬유인 면섬유와 재생 셀룰로오스 섬유인 리오셀의 셀룰로오스 결정의 내부구조 차이에 의한 결과로 추측된다.

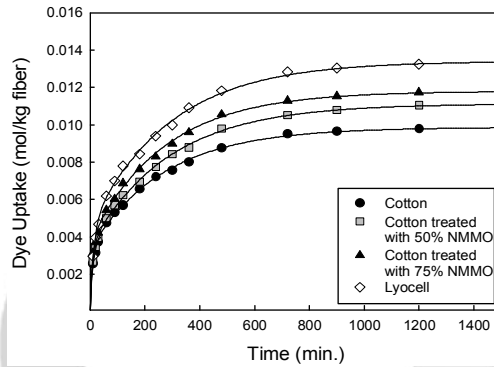


Fig. 1. Dyeing rate of cellulosic fibers with Benzopurpurin 4B at 60℃.

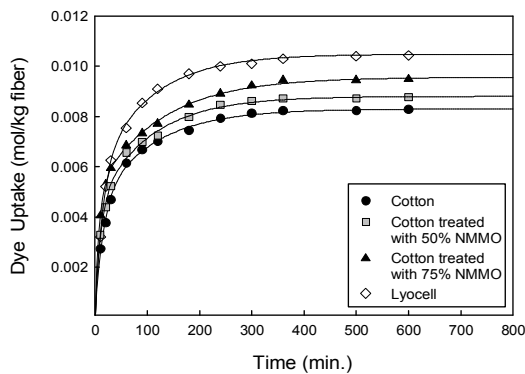


Fig. 2. Dyeing rate of cellulosic fibers with Benzopurpurin 4B at 80℃.

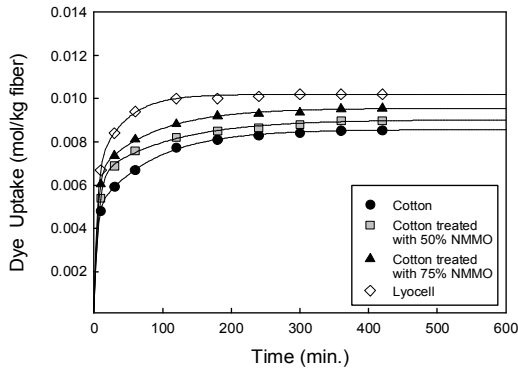


Fig. 3. Dyeing rate of cellulosic fibers with Benzopurpurin 4B at 100 °C

3.2 평형염착량

Fig. 4는 NMMO 처리 및 미처리 면직물 그리고 리오셀 직물의 온도별 평형염착량을 나타낸 것으로, 모두 60°C에서 최대 염착량을 가진다. 한편 면직물들은 60°C 이하에서도 최대치와 비슷한 염착량을 가지지만 리오셀의 경우는 면직물들에 비해 60°C 이하의 온도에서 염착량이 다소 감소하고 있는데, 이는 리오셀 섬유는 결정성이 높아 비교적 낮은 온도에서 내부구조이완이 충분히 일어나지 않았기 때문이다. 그리고 일반적으로 섬유의 염색 현상은 발열반응이므로 염료가 충분히 침투할 수 있을 정도로 구조의 이완이 충분히 일어나는 60°C 이상에서는 온도가 높아질수록 평형염착량이 감소하고 있다.

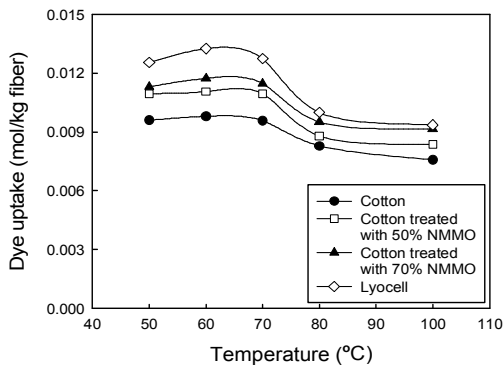


Fig. 4. Equilibrium dye uptake of cellulosic fibers with Benzopurpurin 4B at various temperature.

또한, 염색속도와 온도와의 관계는 불가분한 것으로 앞서 언급된 염색속도 결과와 연관지어 살펴보면, 일반적으로 온도가 상승하면 염색속도는 증가되지만 평형염착량은 저하된다¹¹⁾. 즉, Fig. 1~4에서 짧은 시간에 있어서의 염착량은 고온일수록 크지만 평형에 이를 정도의 시간동안 염색시에는 오히려 저온에서의 염착량이 더 증가하고 있어 염색시 발열현상을 잘 따르고 있음을 확인 할 수 있다.

3.3 확산 계수

섬유내부구조의 차이에 따른 염색성의 변화는 확산계수로부터 간접 비교될 수 있으며 지금까지 확산계수의 비교를 통해 섬유의 구조적 차이를 설명한 많은 연구 결과가 발표되었다^{12~14)}.

본 실험에서도 면직물 및 NMMO 처리 면직물, 그리고 리오셀 직물의 섬유내부구조차이에 따른 염색성의 차이를 확산계수를 통해 비교해 보았다. Fig. 5~7은 Fig. 1~3의 염색속도곡선으로부터 식(1)의 Crank 방정식의 근사식을 사용하여 초기염색속도에 대한 C/C_∞ 를 $t^{1/2}$ 에 대해 plot한 것으로, 이 때 얻어지는 직선의 기울기는 확산계수에 비례하며 이것으로부터 염료의 섬유 내 확산속도를 구할 수 있다⁸⁾.

Table 1은 일반 면직물 및 NMMO 처리 면직물 그리고 리오셀 직물의 온도별 확산계수를 나타낸 것이다. 온도가 높아질수록 염료의 확산계수는 증가하며 전체적으로 NMMO 처리 면직물이 미처리 면직물에 비해 확산계수가 더 높게 나타난다. 이

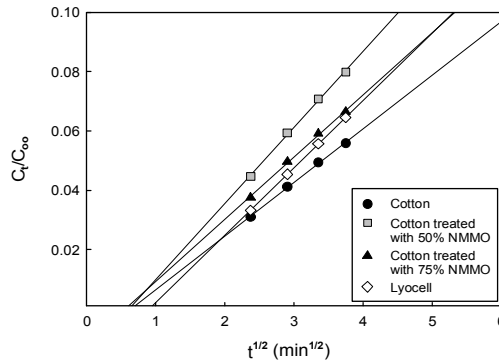


Fig. 5. Relationship between C/C_∞ and $t^{1/2}$ in dyeing rate of Benzopurpurin 4B on cellulosic fibers at 60 °C.

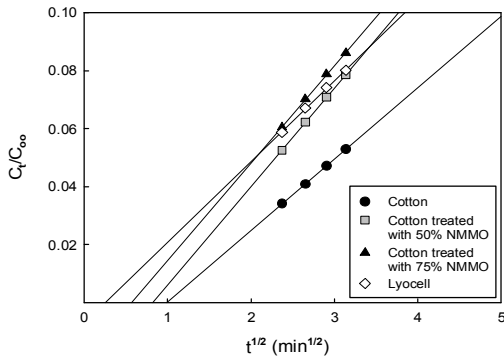


Fig. 6. Relationship between C_t/C_∞ and $t^{1/2}$ in dyeing rate of Benzopurpurin 4B on cellulosic fibers at 80 °C.

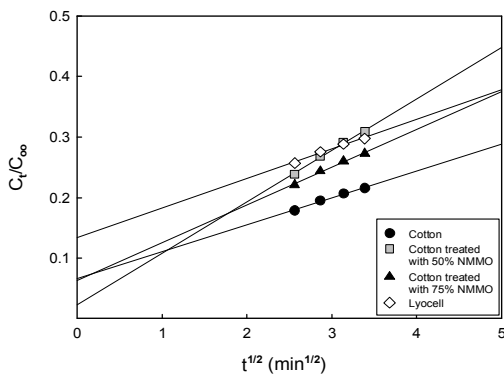


Fig. 7. Relationship between C_t/C_∞ and $t^{1/2}$ in dyeing rate of Benzopurpurin 4B on cellulosic fibers at 100 °C

Table 1. Diffusion coefficients of cellulosic fibers at various temperature

Cellulosic fiber	Temp(°C)	$D_T(\text{cm}^2/\text{min})$
Cotton	60	8.34×10^{-11}
	80	1.54×10^{-10}
	100	5.07×10^{-10}
Cotton treated with 50% NMMO	60	1.12×10^{-10}
	80	2.86×10^{-10}
	100	9.92×10^{-10}
Cotton treated with 75% NMMO	60	1.67×10^{-10}
	80	2.93×10^{-10}
	100	1.84×10^{-9}
Lyocell	60	1.64×10^{-10}
	80	2.45×10^{-10}
	100	7.53×10^{-10}

는 앞서 설명한 바와 같이 NMMO 처리에 의해 면 직물 내부의 비결정영역이 상대적으로 증가해 보다 유연한 구조를 가지므로 염료의 섬유내부로의 확산이 용이해 졌기 때문이다.

3.4 확산활성화에너지

염료의 섬유내부로의 확산성에서 온도에 대한 의존성은 확산활성화에너지를 측정하여 정량적으로 표시할 수 있다.

확산활성화 에너지는 앞서 언급된 Arrhenius 유도식(2)에 의해 $\ln D_T$ 를 $1/T$ 에 대해 plot 함으로써(Fig. 8) 얻은 직선의 기울기로부터 구할 수 있다⁹⁾.

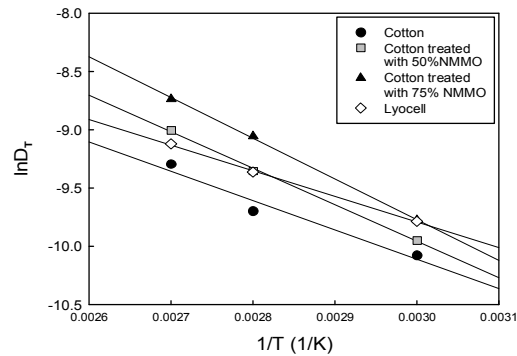


Fig. 8. Relationship between $\ln D_T$ and $1/T$ of cellulosic fibers.

Table 2은 Fig. 8에서 얻은 직선의 기울기로부터 확산활성화에너지를 계산하여 나타낸 것으로, NMMO 처리 면직물이 미처리 면직물에 비해 낮은 확산활성화에너지 값을 가진다. 확산활성화에너지는 염료가 섬유내부로 확산되어 들어가기 위해 넘어야하는 에너지장벽을 의미하는 것으로 확산활성화에너지가 작을수록 에너지 장벽이 낮으므로 염료가 섬유내부로 쉽게 확산될 수 있다는 것을 의미한다. 그러므로 NMMO 처리에 의해 섬유 내부의 팽윤현상으로 보다 비결정영역이 증가하여 염료가 섬유 내부로 확산되어 들어가는 데 보다 적은 에너지가 소요된 것으로 보인다.

한편, 리오셀의 경우는 가장 낮은 확산활성화에너지 값을 가지는데, 이미 언급한 바와 같이 리오셀은 같은 셀룰로오스계 섬유인 면섬유와는 제조상 근원적으로 다른 셀룰로오스 결정구조를 가지므로, 이러한 리오셀의 섬유내부구조는 염료가 확산되는데 훨씬 용이하여 보다 저온에서 염료확산이 가능할 것으로 생각된다.

Table 2. Diffusion activation energy of cellulosic fibers

Cellulosic fiber	E_D (kcal/mol)
Cotton	15.97
Cotton/50% NMMO	14.31
Cotton/75% NMMO	11.49
Lyocell	10.05

3.5 흡착등온선

Fig. 9는 NMMO 처리 면직물 및 미처리 면직물 그리고 리오셀 직물을 Benzopurpurin 4B를 사용하여 80°C에서 염색할 때의 염착량과 염욕 중의 염료농도와의 관계를 나타낸 흡착등온선으로, 일반적으로 알려져 있는 바¹⁵⁾와 같이 직접염료에 의한 셀룰로오스 직물 염색시의 염착기구와 동일한 Freundlich형을 잘 따르고 있음을 알 수 있다

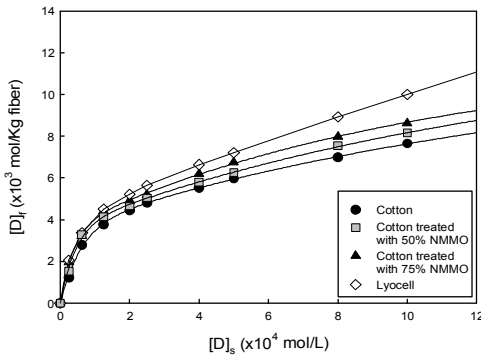


Fig. 9. Adsorption Isotherm of Benzopurpurin 4B on cellulosic fibers at 80 °C

4. 결 론

N-Methylmorpholine-N-Oxide(NMMO) 처리에 의한 면직물의 내부구조변화를 조사한 전보의 연구에 이어 본 실험에서는 처리 면직물의 염색성을 미처리 면직물 및 리오셀 직물과 비교해 보았다.

1. NMMO 처리에 의한 면직물의 염색성을 알아보기 위해 Benzopurpurin 4B를 사용하여 온도별 염색속도 및 평형염착량을 측정해 본 결과, NMMO 처리에 의해 면직물 내부구조의 이완 및 비결정영역의 증대로 면직물의 염색속도 및 염착량 모두 증가함을 알 수 있었고, lyocell 직물의 경우 염색속도 및 염착량이 가

장 높게 나타났다. 그리고 전체적으로 온도가 올라갈수록 평형염착량은 감소하였으며 60°C에서 가장 큰 염착량을 보였다.

2. 염색속도를 이용하여 확산계수 및 확산활성화에너지를 구해 본 결과, NMMO 처리 면직물이 미처리 면직물 보다 확산계수가 증가하였고, 확산활성화에너지의 값은 감소하였다.
3. 흡착등온선의 경우 모두 Freundlich형의 흡착을 나타내었다.

참고문헌

1. A. S. Chegolya, D. D. Grinshpan and E. Z. Burd, Production of Regenerated Cellulose Fibers Without Carbon Disulfide, *Text. Res. J.*, **59**(9), 501(1989).
2. P. Navard, J. M. Haudin, I. Quenin, and A. Peguy, Shear Rheology of Diluted Solutions of High Molecular Weight Cellulose, *J. Appl. Polymer Science*, **32**(7), 5829(1986).
3. O. Biganska, P. Navard and O. Bedue, Crystallisation of Cellulose/N-methyl-morpholine-N-oxide Hydrate Solutions, *Polymer*, **43**(23), 6139(2002).
4. Y. S. Oh, S. S. Han and D. K. Jung, New Opportunity for Lyocell Fiber, *Fiber Tech. and Ind.*, **6**(1/2), 1(2002).
5. H. S. Paek, J. S. Park, S. M. Jo, W. S. Lee, and K. J. Kim, The Effects of Preparation Conditions of Cellulose/N-Methylmorpholine-N-Oxide Solutions on Physical Properties of Fibers, *J. Korean Fiber Soc.*, **30**(8), 569(1993).
6. J. H. Jeon and H. S. Lee, New Development in Dyeing and Finishing of Lyocell, *Fiber Tech. and Ind.*, **2**(2), 188(1998).
7. K. M. Jo, G. W. Kang, Y. J. Lim, M. K. Kim, and T. K. Kim, The Structural Change and Hand of Cellulosic Fiber treated with N-methylmorpholine - N-oxide, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **15**(4), 243(2003).
8. Alan Johnson, "The theory of coloration of textiles 2nd Ed.", Society of Dyers and Colourists, Bradford, pp.269-284, pp.394 ~398 (1989).
9. E. R. Trotman, "Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres 6nd Ed.", A Wiley-Interscience

- Publication, pp.273 ~286(1984).
10. H. D. Weigmann, M. G. Scott, A. S. Ribnick, and L. Rebenfeld, Interactions of Nonaqueous Solvents with Textile Fibers. Part VII : Dyeability of Polyester Yarns After Heat and Solvent-Induced Structural Modifications, *Tex. Res. J.*, **46**(8), 574(1976).
 11. 金仁圭, “新染色學”, 文運堂, pp.66 ~70(1997).
 12. T. Vickerstaff, “*The physical chemistry of dyeing*”, Oliver & Boyd, London, pp.125~132(1954).
 13. H. Kobsa and C. M. Jones, Investigating the Structure of Nylon Fibers by Measuring the Diffusion Coefficient of Acid Dyes Part I : A Semi-Empirical, Approximate Solution to the Diffusion Equation, *Tex. Res. J.*, **55**(10), 573 (1985).
 14. V. B. Gupta, A. K. Gupta, V. V. P. Rajan, and N. Kasturia, Dye Diffusion in Poly(ethylene Terephthalate) Fibers, *Tex. Res. J.*, **54**(1), 54 (1984).
 15. F. Carrillo ; M. J. Lis and J. Valdeperas, Sorption isotherms and behaviour of direct dyes on lyocell fibres, *Dyes and Pigments*, **53**(2), 129(2002).

K C I