

〈研究論文(學術)〉

양모의 저온 염색(1)  
- 용해도 파라미터( $\delta$ )를 중심으로 -

도성국

동아대학교 의상섬유학부  
(2003. 11. 28. 접수/2003. 12. 11. 채택)

**Dyeing of Wool at Low Temperature**  
**- focusing on solubility parameter( $\delta$ ) -**

**Seong-Kook Dho**

*Division of Fashion and Textile Studies, Dong-A University, Pusan 604-714, Korea*  
(Received November 28, 2003/Accepted December 11, 2003)

**Abstract**—Wool fabrics were dyed with the aqueous solution of C. I. Red Acid 114 mixed with methanol dissolving three kinds of barely water soluble ketones, acetophenone, 2-pentanone, and 3-pentanone.

The steric hinderance and the orientation of the bigger hydrophobic part of the solvated dye molecules to the fiber slowed down the dyeing rate, however, loosening the wool molecule, say a little swelling, disaggregating the dye molecules, and attaining the higher dye concentration on the fiber surface by the added solvents increased the amount of dye on the fabric. The higher concentration or/and the higher dyeing temperature helped loosen fiber molecules and made it easier for the solvated dye molecules to penetrate into the inside of the fiber. Acetophenone, the most influential solvent used, showed that the ability to loosen fiber molecules was the most important of all the three positive solvent actions mentioned above.

The considered mechanism provided before reflected the fact that the dye uptake on the fabric dyed with the solvents included, except for 0.034M and 0.051M of acetophenone, was even lower than that without any solvents at 50 °C, but all the solvents added to the dye bath increased the dye uptake on the fiber at 70 °C.

**Keywords** : *solubility parameter( $\delta$ ), solvation, disaggregating, steric hinderance, loosening fiber molecules*

## 1. 서 론

18종류의 아미노산으로 구성된 단백질인 양모는 분자 내 수소결합과 분자간 시스틴 결합을 하는  $\alpha$ -helix 구조로 탄성회복율, 형태 안정성, 방추성 등이 우수하고 흡습성, 보온성이 뛰어나 쾌적성, 내구성 등의 총체적인 성능이 높기 평가되는 섬유이다.

그러나 양모 섬유의 좋은 물성은 100°C에 가까운 고온에서 염색하면 열에 의해 손상되기 쉽고

이를 피하기 위해 저온에서 염색하면 섬유의 물성은 유지할 수 있지만 평형염착량에 이르는 시간이 오래 걸려 생산성 면에서 매우 불리하다. 그러므로 양모의 특성을 유지하면서 단시간에 평형염착량을 얻기 위하여 온도효과를 대신할 수 있는 유기용매의 영향들이 연구되었고<sup>1-3)</sup> 첨가한 용매는 섬유의 표면에 얇은 층을 형성하여 염료 농도를 바깥쪽의 염료 농도보다 상대적으로 높이거나, 용매를 넣지 않았을 때에 비하여 염료의 해회합도를 크게 하거나 섬유구조를 이완시켜 염색속도를 빠르게 한다<sup>4)</sup> 고 추정하고 있다.

<sup>1</sup>Corresponding author. Tel. : +82-51-200-7543; Fax.: +82-51-200-7335; e-mail: skdho@daunet.donga.ac.kr

위의 메카니즘에 의해 염색속도가 증가한다고 하면 염욕내의 염료, 섬유, 용매, 물 상호간 용해성이 염색속도와 염착량에 큰 영향을 미칠 수 있으므로 이들의 용해도 파라미터(solubility parameter,  $\delta$ )가 중요한 요소라고 생각 할 수 있다.

1916년 Hildebrandt 는 용질의 용매에 대한 용해도는 용매의 내부압력에 의해 결정된다고 지적하였고 1931년 Scatchard는 Hildebrandt의 이론에 단위 부피 당 응집에너지인 응집에너지밀도 개념을 도입하였다.<sup>5)</sup> Hildebrandt는 1936년에 이 개념들을 정리하고 1946년에 응집에너지 밀도의 제곱근을 용매의 거동을 알 수 있게 하는 용해도 파라미터(solubility parameter)라는 용어와 기호  $\delta$ 를 제안하였다<sup>5)</sup>. 이들에 의하면<sup>6)</sup>

$$\Delta H_m/V_m \psi_1 \psi_2 = [(\Delta E_1/V_1)^{1/2} - (\Delta E_2/V_2)^{1/2}]^2 \quad (1)$$

$$\delta = (\Delta E/V)^{1/2} \quad (2)$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \leq 0 \quad (3)^{7)}$$

이다. 여기서  $\Delta H_m$ 은 혼합열,  $V_m$ 은 혼합물의 부피,  $\psi_1$ ,  $\psi_2$ 는 각각 성분 1, 2의 부피 분율,  $\Delta E_1$ ,  $\Delta E_2$ 는 각각 성분1, 2의 증발에너지  $V_1$ ,  $V_2$ 는 각각 성분 1, 2의 몰부피,  $T$ 는 절대온도,  $\Delta G_m$ 은 혼합자유에너지,  $\Delta S_m$ 은 혼합엔트로피이다.

(1)식에서 두물질의 혼합열은  $(\delta_1 - \delta_2)^2$ 에 의존하고 (3)식이 성립하기 위하여 즉 성분 1과 2가 혼합되기 위하여  $\Delta H_m$ 은 음 또는 0의 값을 가지거나 작은 양의 값을 가져야 함을 알 수 있다. 그러므로  $(\delta_1 - \delta_2)^2$ 값은 상당히 작아야 즉 용해도 파라미터가 비슷해야 쉽게 용해하는 것을 알 수 있다.

따라서 염욕 내에 용매를 첨가하는 경우 섬유표면의 용매 농도를 높이고 섬유의 이완을 촉진하려면 섬유와 용매의  $\delta$ 가 비슷하도록, 염욕 쪽 염료의 농도를 높이고 해회합을 촉진하려면 용매와 염료의  $\delta$ 가 비슷하도록 선택하여야 할 것이다. 그러나 양모와 염료의 결합에너지보다 용매와 염료의 용매화 에너지가 더 크면 평형이 용액쪽으로 이동하여 염착량이 감소 할 수 있고 또 섬유에 대해 양용매인 경우 섬유에 손상을 입힐 수도 있으므로 첨가 용매를 신중하게 선택하여야 한다.

이 연구에서는 카르보닐 기 좌우의 원자단이 서로 다른 케톤계 용매인 acetophenone, 2-pentanone, 3-pentanone을 염욕에 첨가하여 염색한 후 염료, 양모섬유, 첨가한 용매들의 용해도 파라미터  $\delta$ 로 알 수 있는 여러 가지 사항들을 토대로 실험결과

를 논리적으로 검토, 해석하여 용매의 작용 메카니즘을 추정하였다.

## 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 데시게이터 안에 보관하여 사용하였다.

### 2.2 염 료

Fig. 1의 불균염성 C. I. Acid Red 114를 디메틸포름아미드로 추출하여 불순물을 제거한 다음 에테르로 2차 재결정하여 분광광도계로 순도를 확인한 후 사용하였다.

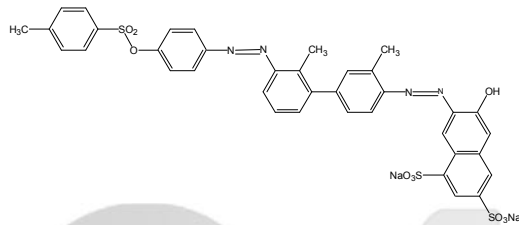


Fig. 1. Molecule of C. I. Acid Red 114(MW: 330.8,  $\lambda_{\text{max}}$ : 512nm).

### 2.3 용매

케톤류인 acetophenone(MW, 120), 2-pentanone(MW, 86), 3-pentanone(MW, 86)과 methanol(MW, 42) 등 1급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 문헌상 이들의 물에 대한 용해도는<sup>8)</sup> 각각 0.55, 5.9, 5.1 wt %이다.

### 2.4 염액의 제조

위 용매들은 수 용해도가 낮고 특히 acetophenone의 경우 위와 같은 용해도를 갖는다고 나와 있지만 실제로는 수불용성 이라고 할 정도이었다. 그래서 케톤류의 세가지 용매를 소정농도로 먼저 메탄올 120ml 에 녹인 후 이것에 완충용액과 염료  $10^3$  mole을 더하여 1리터가 되게 하여  $10^{-3}$  M의 염료용액을 제조하였다.

### 2.5 염 색

여러 가지 용매를 첨가한, 염료농도  $1 \times 10^{-3}$  M

염액으로 양모 직물을 욕비 1 : 100, 소정 시간, 소정 온도에서 IR염색기(BRA-12, Mathis Labomat, Swiss)로 염색한 후 수세, 건조하였다. 염욕의 pH는 인산염 완충용액을 사용하여 5.5로 일정하게 유지하였다.

2.6 염착량 측정

미리 작성한 검량선으로 염색 후 염욕의 농도를 분광광도계(UV 2401PC, Shimadzu, Japan)로 정량하여 구하고 이것을 원래 염료의 농도에서 빼서 염착량을 구하였다.

2.7 염료의 셀룰로오스 막 투과 실험

용매들의 해회합도를 알아보기 위하여 Spectrum사의 cellulose bag(wet cellulose dialysis tubing, m.w. cut off : 1000 )에 염액들을 넣어 완충용액속에 담근후 50℃에서 소정시간 간격으로 완충용액 내 염료의 농도를 분광광도계(UV 2401PC, Shimadzu, Japan)로 측정하였다

2.8 염료와 섬유의 용해도 파라미터 계산

2.8.1 염료의 용해도 파라미터

Table 1에 나타낸 염료분자를 구성하는 각종 원자단이 응집에너지와 몰 부피(V)에 기여하는 양을 구하여<sup>3, 9)</sup> 다음 식으로 계산하였다.

Table 1. Group contribution to cohesive energy (ΔE) and molar volume(V) of C. I. Acid Red 114

groups	ΔE(J/mol)	V(cm <sup>3</sup> /mol)
-CH <sub>3</sub>	4710	33.5
phenylene	34940	52.4
phenyl(trisubstituted)	34940	33.4
phenyl(tetrasubstituted)	34940	14.4
-CH-	4310	13.5
=C=	4310	-5.5
-SO <sub>3</sub> Na	240000	33.8
-N=N-	4190	-
-O-	3350	3.8
-SO <sub>2</sub> -	11300	32.5
-OH	21850	13

$$\delta = (\sum \Delta E / \sum V)^{1/2} \tag{4}$$

2.8.2 양모섬유의 몰부피

Table 2에 나타낸 18종의 양모 아미노산 잔기

들이 조성 몰퍼센트(a<sub>i</sub>)<sup>10)</sup> 만큼 몰부피<sup>5, 9)</sup>에 기여한다고 가정하여 (5)식으로 양모의 몰 부피V<sub>wool</sub>를 계산하였다.

Table 2. Amount(a<sub>i</sub>) and molar volume(V<sub>i</sub>) of major amino acids in wool

Amino acid	Mol %(a <sub>i</sub> )	Molar volume(V <sub>i</sub> )
Glycine	8.6	25.6
Alanine	5.3	41.7
Phenylalanine	2.9	96.0
Valine	5.5	41.0
Leucine	7.7	90.5
Isoleucine	3.1	90.5
Serine	10.3	37.6
Threonine	6.5	54.0
Tyrosine	4.0	88.9
Aspartic acid	6.4	53.1
Glutamic acid	11.9	69.2
Histidine	0.9	55.6
Arginine	6.8	79.5
Lysine	3.1	91.9
Methionine	0.5	86.0
Cystine	10.5	58.0
Tryptophan	0.5	89.5
Proline	5.9	61.0

$$V_{wool} = \frac{\sum_{i=1}^{18} a_i V_i}{100} \tag{5}$$

2.8.3 양모섬유의 용해도 파라미터

(5) 식으로 구한 양모의 몰부피 V= 60.9cm<sup>3</sup>, 표면장력<sup>11)</sup> γ= 30 dyncm<sup>-1</sup>를 이용하여 다음식으로<sup>6)</sup> 양모의 용해도 파라미터 δ<sub>wool</sub> = 20.1(J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>을 구하였다.

$$\delta(\text{cal/cm}^3)^{1/2} = 4.1(V^{-3})^{0.43} \tag{6}$$

2.8.4 반응속도상수의 계산<sup>12, 13)</sup>

아래 식으로 그래프를 그리고 직선 회귀하여 그 기울기를 반응속도상수로 하였다.

$$\{1/(D-D_1) - 1/D\} = kt \tag{7}$$

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

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에 12 v/v% 메탄올 수용액에 acetophenone (A), 2-pentanone(2P), 3-pentanone(3P)을 0.051M첨가하여 염색한 결과와 물(W)/메탄올(M) 혼합 염액 및 염료 수용액만으로 염색한 결과를 나타내었다. acetophenone을 넣은 경우만이 염료수용액만으로 염색한 경우보다 평형염착량이 더 많다.

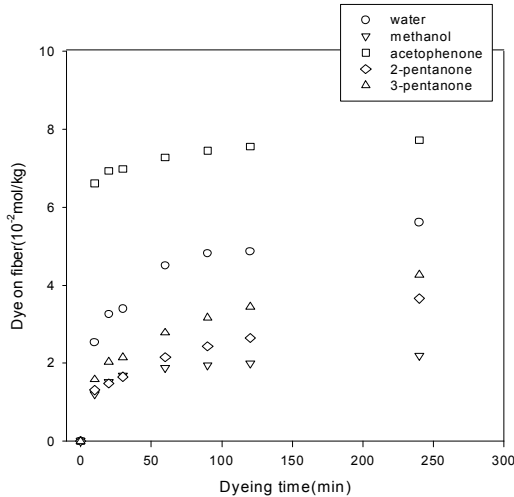


Fig. 2. The effects of the solvents on the dyeing rate at 50°C. The concentration of three ketones, acetophenone, 2-pentanone, and 3-pentanone is 0.051M in 12 v/v % of methanol/water dye bath. 'Methanol' in the legend box means 12 v/v % methanol/water dye bath without any ketones.

용질과 용매의  $\delta$ 가 비슷할수록 용질은 잘 녹고 고분자의 경우 용해 또는 고분자 쇄의 이완이 쉬우며 용매를 혼합하였을 경우 혼합용매의  $\delta$ 는 부피평균값이 된다.<sup>14)</sup> 물, 메탄올, acetophenone, 2-pentanone, 3-pentanone의 용해도파라미터  $\delta$ 는 각각 47.9, 29.7, 19.8, 17.8, 18<sup>15,16)</sup>이고 양모의  $\delta$ 는 (6)식에 의해 20.1(J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>이다. 사용한 염료의  $\delta$ 는 구성 원자단별 용해도 파라미터에 기여하는 정도를 (4)식으로 계산하면 43.1(J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>이다. 그러나 메탄올을 제외한 첨가한 용매는 극히 소수성이어서 거의 전적으로 염료의 소수부에 용매화 되고 따라서 염료 소수부의  $\delta$ 가 염료의 용매에 대한 용해성을 좌우할 것이다. 그러므로 수용성을 갖게 하는 부분인 -SO<sub>3</sub>Na를 제외한 소수부만의  $\delta$  = 27.2(J/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>를 고려하는 것이 섬유표면의 염료농

도, 용매화 및 해회합(disaggregation)을 논의 할 때 합리적이라고 생각된다.

용매와 염료 소수부의  $\delta$ 차의 절대값  $|\delta_D - \delta_S|$ 은 methanol(M) < acetophenone(A) < 3-pentanone(3P) < 2-pentanone(2P) < water(W) 이지만 용매를 혼합했을 경우 혼합용매의  $\delta$ 는 그 부피평균값이 되므로<sup>14)</sup> acetophenone, 2-pentanone, 3-pentanone과 메탄올 혼합용매의  $\delta$ 는 모두 메탄올의 29.7보다 작은 각각 29.2, 29.4, 29.4가 된다. 그리고 메탄올과 염료가 공존하는 염액 속에서 분배 평형은,  $\delta$ 값의 차이가 메탄올 보다 작은 염료의 소수부 쪽으로 기울 것이라 판단된다. 그러므로 혼합용매의 단분자화능은 모두 메탄올 보다 크고 첨가한 케톤류 용매와 염료의 소수부와  $\delta$ 차이가 작을수록 단분자화능 즉 해회합도(disaggregation)가 커 그 순서는 A>3P>2P>M>W 일 것이다. 그러므로 염료의 단분자화가 양모의 용매첨가 염색시 염착량 증가의 주요인 이라면 염착량도 이 순서이어야 할 것이다.

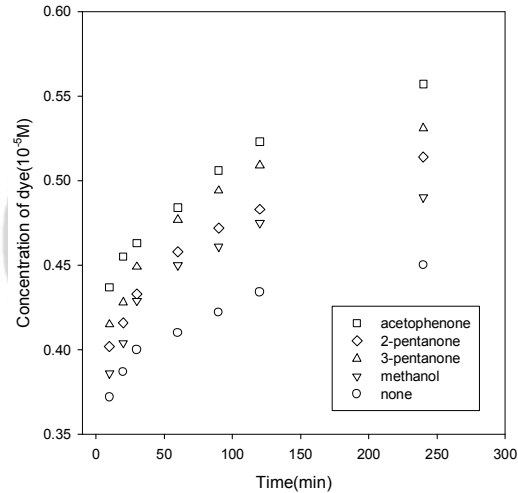


Fig. 3. The changes in the dye concentration permeated through cellulose membrane from 10<sup>-3</sup>M dyeing solution at 50°C. All the concentrations are the same as those in fig. 2.

Fig. 3에 용매들에 의한 염료의 단분자화 정도를 알아보기 위하여 분자량 1000 이하만 투과하는 cellulose bag(wet cellulose dialysis tubing, m.w. cut off : 1000)에 5 가지 염액들을 넣어 완충용액 속에 담근 후 50°C에서 소정시간 간격으로 완충용액으로 투과되어 나온 염료의 농도를 분광 광도계로

측정하고 그 결과를 나타내었는데 용매들과 염료 소수부의  $\delta$ 를 비교하여 예측한 것과 정확히 일치하는 것을 알 수 있다. 그러나 실제 염착량은  $A > W > 3P > 2P > M$ 이다. 이것은 염료의 단분자화가 염착량 증가의 가장 큰 요인<sup>3)</sup>이 아니라는 것을 나타낸다. 그러나 첨가한 용매만을 고려하면 염착량은  $A > 3P > 2P > M$ 의 순으로 용매들의 단분자화능과 정확히 일치한다.

염욕 내 용매는 염료 뿐 아니라 양모에도 영향을 미치는데 이 경우도 첨가한 케톤류 용매의 분배평형은 염액보다는  $\delta$ 값이 가까운 양모 쪽으로 치우칠 것을 쉽게 짐작 할 수 있다.

첨가한 용매의 용해도파라미터( $\delta_s$ )와 양모의 용해도 파라미터( $\delta_w$ )의 차의 절대값  $|\delta_w - \delta_s|$ 는  $A < 3P < 2P < M < W$ 의 순서이므로 용매가 양모를 이완하는 능력은 이것의 역순인  $A > 3P > 2P > M > W$ 일 것이다. 그리고 섬유표면의 염료 농도 역시 같은 순서일 것이다. 첨가한 용매만을 고려하면 이것 역시 염착량은  $A > 3P > 2P > M$ 의 순으로 정확히 일치한다.

첨가한 용매는 염료의 회합을 억제하지만 동시에 용매화 되어 염료분자 한 개당 여러개의 용매가 소수성 결합을 이루는데 용매화수(solvation number)는 염료 소수부의 용해도파라미터  $\delta_D$ 와 용매의  $\delta_s$ 차의 절대값  $|\delta_D - \delta_s|$ 에 반비례할 것이다. 즉 염료 소수부의 용매화 수(solvation number)는  $A > 3P > 2P > M > W$ 일 것이다. 수용액내 이온의 수화수가 많아질수록 이동이 늦어져 전기 전도도가 감소하듯이 염료 역시 용매화 수가 크고 용매의 분자량이 클수록 염욕 내에서 이동하는 속도가 늦으리라 짐작된다. 용매를 전혀 넣지 않은 수용액 내 염료는 염료 소수부에 의한 회합이 이루어지므로 그 이동속도를 추정하기 어렵다. 그러나 녹아있는 염료 전부가 회합상태로 있는 것은 아니고 일부 염료는 단분자 상태가 되어 섬유 내부로 이동하고 염색 과정 내내 회합상태와 단분자 상태가 평형을 이루고 있다. 이것은 Fig. 3에서 명백하다. 그러므로 이동하는 속도는  $A < 3P < 2P < M < W$ 일 것이다.

그리고 염료분자는 용매화된 채로 섬유내부에 침투하는데 용매화 수가 클 수록 섬유내부로 침투하기가 어려워지고 용매화된 소수부가 양모 쪽을 향하고 수화된 친수부는 염액 쪽을 향할 것이라는 것은 어렵지 않게 추측 할 수 있다. 그러나 염료 수용액의 경우 수화되지 않은 염료의 소수부가 양모 쪽으로 이동하여 염료와 양모가 결합하는 순간 물

이 이탈하는 과정을 상상 할 수 있다. 용매화 수가 크고 용매분자의 분자량이 클수록 썩기의 뚫룩한 부분에 해당하는 용매화된 소수부가 커 입체장애가 클 것으로 생각되고 입체장애의 크기는  $|\delta_D - \delta_s|$ 가 작고 용매의 분자량이 클수록 커  $A > 3P > 2P > M > W$ 의 순서이고 이것은 염욕 내를 이동하는 용매화된 염료분자의 크기와 일치 할 것이다. 막투과 실험에 사용한 cellulose 막은 친수성이므로 염료의 친수부가 막의 pore 쪽으로 향하고 용매화된 소수부는 막 내부에서 용액 쪽을 향하고 pore를 지나 막 외부의 완충용액으로 이동하는 순간 소수성 용매가 이탈하는 과정을 생각 할 수 있다.

이상의 논의를 토대로 염착량의 순서가  $A > W > 3P > 2P > M$ 인 이유를 추정해 보면 다음과 같다 A 는 입체장애가 가장 크고 이동 속도가 가장 늦지만 해회합능과 양모섬유의 이완능 및 섬유표면의 염료 농도를 높이는 능력이 가장 커서 염착량이 최대일 것이라 추정되고 염료수용액의 경우 염료 분자의 배향이 염착량에 결정적으로 기여하는 것 같다.

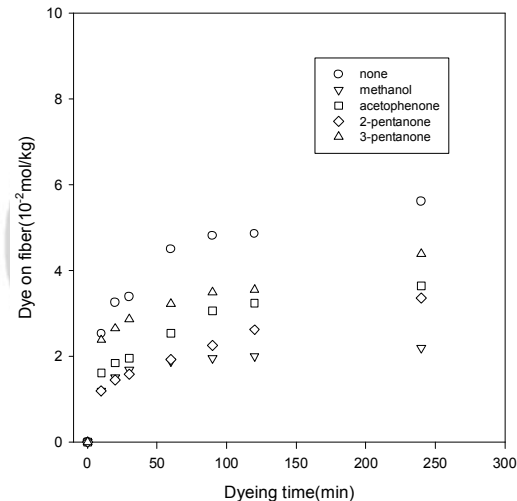
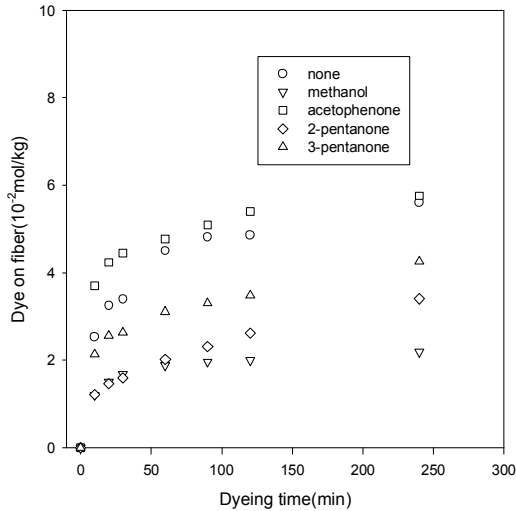


Fig. 4. The effects of the solvents on the dyeing rate at 50°C. The concentration of three ketones, acetophenone, 2-pentanone, and 3-pentanone is 0.017M in 12 v/v % of methanol/ water dye bath. 'Methanol' in the legend box means 12 v/v % methanol/water dye bath without any ketones.

그러나 용매의 농도가 낮으면 해회합능과 양모 섬유의 이완능 및 섬유표면의 염료농도를 높이는 능력이 작아져 입체장애가 더 큰 영향을 미쳐 염료 수용액이 최대 염착량을 보일 것으로 짐작된다. Fig. 4는 용매농도가 0.017M일 때의 염착량을

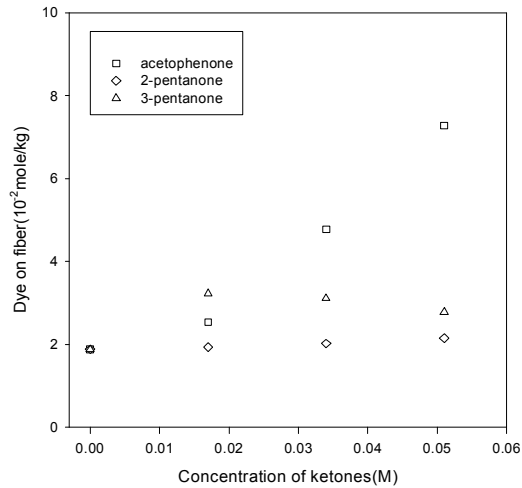
나타낸 것인데 그 순서는  $W>3P>A>2P>M$ 이다. 0.017M의 경우 염착량에 긍정적으로 기여하는 능력 세 가지가 최대인 A가 3P와 2P사이인 것은 용매의 농도가 낮아 섬유에 의한 흡착과 섬유표면의 염료 농도가 충분하지 못하고 용매화된 염료의 입체 장애가 가장 크기 때문이라 생각된다. 이것에서도 용매의 해회합능이 염착량 증가의 가장 큰 요인이 아님을 알 수 있다. 그러나 케톤류 용매의 농도가 0.034M일 때의 염착량을 나타낸 Fig. 5는 염착량 순서가  $A>W>3P>2P>M$ 으로 Fig. 2와 같다.



**Fig. 5.** The effects of the solvents on the dyeing rate at 50°C. The concentration of three ketones, acetophenone, 2-pentanone, and 3-pentanone is 0.034M in 12 v/v % of methanol/water dye bath. 'Methanol' in the legend box means 12 v/v % methanol/water dye bath without any ketones.

용매의 농도를 증가 시켰을 때 염착량이 증가하는 정도는 A가 가장 현저하고 2P는 농도증가에 따라 염착량이 소량 증가, 3P는 소량 감소하는 경향이지만 큰 변화가 없음을 Fig. 6에서 알 수 있다. 용매의 농도 증가는 섬유표면의 염료농도 및 섬유의 이완도를 증가시켜 염색에 긍정적으로 기여하는 반면 염착된 염료를 다시 용액중에 녹아 나오게 하는 부정적 기여도 동시에 하는데 2P의  $\delta$ 가 3P의  $\delta$ 보다 작으므로 섬유와 염료에 대한 친화력도 작아 염료를 녹아 나오게 하기 보다는 염착량 증가에, 3P는 이것과 반대로 작용한다고 생각된다.

만약 용매의 농도 증가에 따라 해회합도가 증가



**Fig. 6.** The effect of the concentration of the ketones in the dye bath on the amount of dye taken up at 50°C for 60min.

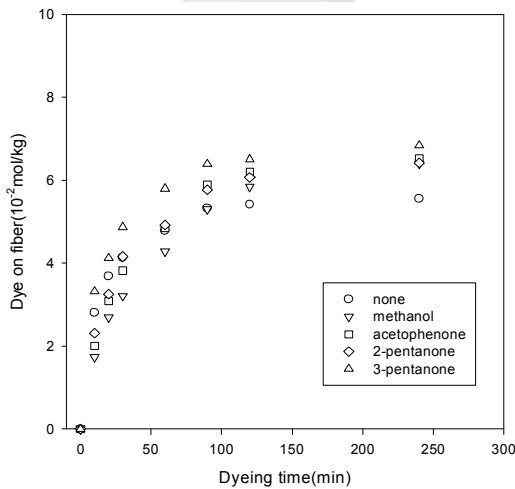
한다면 염착량도 당연히 증가하여야 할 것인데 그렇지 못한 것으로 미루어 볼 때 용매화수가 거의 일정한 것을 알 수 있다. 이것은 A의 경우도 마찬가지라 생각된다. 0.017M의 경우 낮은 용매농도라 하지만 염료의 농도가  $10^{-3}$ M인 것을 고려하면 염료분자수의 17배정도 되는 용매 분자수가 존재하는데, 25°C에서 농도에 따라 수용액 내  $Na^+$ 이온의 수화수의 개수가  $4 \sim 13^{17}$ 정도인 것을 감안하면 타당한 추정이라 판단된다. 따라서 A의 농도 증가에 따라 섬유의 이완도도 증가하므로 용매화된 염료분자가 입체 장애를 쉽게 극복하여 염착량이 가장 크고 나머지 용매들은 섬유이완에는 그다지 큰 영향을 미치지 못하고 용매화에 의한 입체 장애 때문에 염료수용액보다 오히려 염착량이 적다고 결론지을 수 있다. 이것은 앞서 언급한  $|\delta_w - \delta_s|$ 의 크기가  $A<3P<2P<M<W$  순이므로 이완능은  $A>3P>2P>M>W$ 의 순서라는 추정과 일치한다.

온도가 상승하면 양모 분자의 운동이 활발해지므로 용매에 의한 섬유 이완 효과가 염착량에 미치는 영향이 상대적으로 줄고 또 용매들의 분자 운동도 활발해져 용매화 수가 감소하여 용매화된 분자의 크기도 작아져 입체장애에 의한 염착량 저하작용도 상당량 줄어들 것이다. 그러나 온도를 높인다고 하여도 용매의 농도가 낮은 경우에는 용매화된 염료분자의 입체장애가 클수록 초기 염착량은 작고 시간의 경과와 함께 용매의 침투에 의해 섬유가 이완되므로 소정 시간이 지나면 입체장

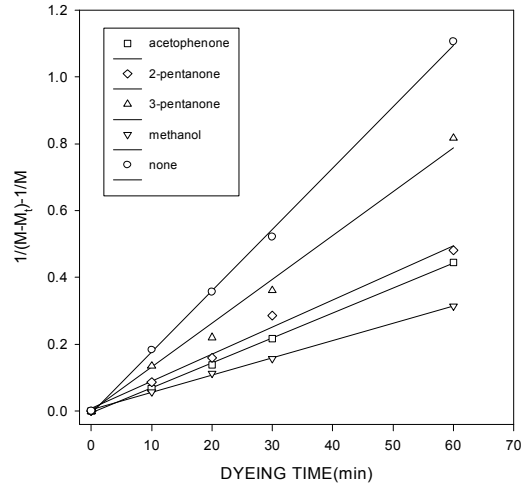
애가 극복되어 염료수용액만으로 염색한 경우보다는 최종 염착량이 더 커야 할 것이다.

양모섬유 이완 능력이 현저하지만 입체장애가 가장 큰 A의 경우는 염색초기에는 가장 낮은 염착량을 나타내다가 시간이 감에 따라 점차 커질 것이나 농도가 낮으면 양모섬유의 불충분한 이완 때문에 여전히 입체장애가 존재하여 가장 큰 염착량은 가지기가 어려울 것이다. 양모섬유에 대한 이완 능력, 입체장애, 해회합 능력이 A보다 작고 2P 보다는 큰 3P는(Fig. 2 ~5에서 보았듯이 용매에 의한 섬유 이완과 용매화에 의한 염료의 입체장애가 염착량에 큰 영향을 미치므로) 온도에 의한 섬유의 이완효과와 입체장애 감소효과가 상승작용을 하여 가장 큰 염착량을 나타낼 것이다.

Fig. 7은 이러한 추정을 잘 반영하고 있으며 이 그래프로  $1/(D-D_0) - 1/D_0$ 의 값을 구하여 염색시간 t에 대하여 그린 Fig. 8은 이것을 더욱 뚜렷이 보여주고 있다. Fig. 8의 기울기인 염색속도상수의 값 k는 위의 설명과 상응하는 3P>2P>A>M의 순서로 각각 1.3300, 0.8109, 0.7477, 0.5180 (kg/mol/min)이다. 섬유의 이완능이 가장 작은 M은 염착량 증가속도가 가장 늦고, 이완능이 가장 큰 동시에 입체장애 역시 가장 큰 A는 두 번째, 이완능이 M보다는 크지만 A, 3P 보다는 작고 입체장애 역시 이들보다 작은 2P는 세번째를 나타내고 있다 최종 염

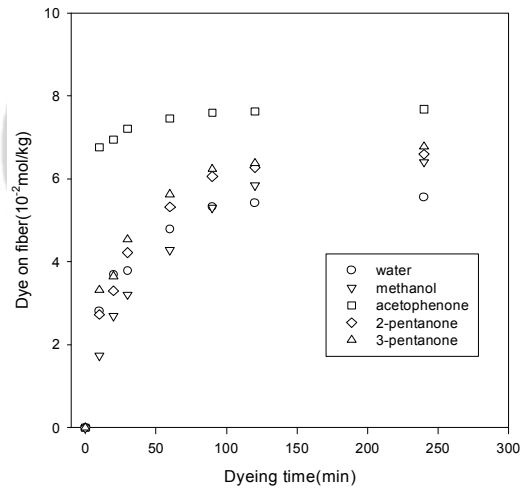


**Fig. 7.** The effects of the solvents on the dyeing rate at 70°C. The concentration of three ketones, acetophenone, 2-pentanone, and 3-pentanone is 0.017M in 12 v/v % of methanol/water dye bath. 'Methanol' in the legend box means 12 v/v % methanol/water dye bath without any ketones.



**Fig. 8.** Dyeing kinetics for 0.017 M of ketones in the dye bath. 'Methanol' in the legend box means 12 v/v % methanol/water dye bath without any ketones.

착량은 이들의 영향들(해회합능, 이완능, 입체장애, 섬유표면의 염료농도들)이 긍정 및 부정적으로 작용하여 3P>A>2P≅M>W의 순을 나타내고 있다.



**Fig. 9.** The effect of the concentration of the ketones in the dye bath on the amount of dye taken up at 70°C for 60min.

용매의 농도를 높일 경우 용매화 수는 거의 일정하므로 추가된 용매의 대부분은 섬유 쪽으로 이동하여 섬유의 이완과 섬유표면의 염료 농도 증가에 기여할 것이다. 이 경우에도 섬유이완 능력이 작은 용매인 2P와 M은 염색초기에는 역시 입체

장애가 존재하므로 염착량이 적고 시간이 경과하면 섬유에 흡착된 염착량이 증가할 것이다. Fig. 9는 이러한 예상을 잘 반영하고 있다. 용매의 농도증가에 의한 입체장애 현상이 줄어 초기 염착량의 차이가 감소하지만 최종 염착량은 역시  $A > 3P > 2P > M > W$ 의 순서이다.

#### 4. 결 론

케톤류의 3가지 수반용성 용매인 acetophenone, 2-pentanone, 3-pentanone을 각각 일정량의 메탄올에 녹이고 이것을 불균염색 산성염료인 C. I. Acid Red 114 염료 수용액에 첨가하여 양모 직물을 염색하였다.

케톤류 용매의  $\delta$ 가 양모와 염료의  $\delta$ 와 가까울수록 섬유흡착능, 섬유표면의 염료농도를 높이는 능력 및 해회합능(disaggregation ability)이 컸으며 이들은 염착량 증진에 긍정적으로, 그 중 섬유흡착능이 가장 크게 기여하는 것으로, 용매화된 단분자 상태 염료분자의 입체장애 및 배향은 부정적으로 작용하는 것으로 추정되었다. 그러나 염색온도와 용매 농도에 따라 한가지 효과가 지배적이라기보다는 여러 가지 요소가 긍정 및 부정적으로 영향을 미쳤고 이것은 용해도 파라미터( $\delta$ ), 막 투과 실험, 염색반응속도 등에 의해 설명이 가능하였다.

#### 감사의 글

“이 논문은 2002 학년도 동아대학교 학술연구비(공모과제)에 의한 것임”

#### 참고문헌

1. W. Beal, K. Dickinson, and E. Bellhouse, The Dyeing of Wool by Solvent-assisted Process, *J. Soc. Dyers and Colourists*, **76**, 333~341(1960).
2. L. Peters, C. B. Stevens, J. Budding, B. C. Burdett, and J. A. W. Sykes, The Effects of Solvents in Wool Dyeing, *J. Soc. Dyers and Colourists*, **76**, 543~550(1960).
3. Yong Jin Lim, Joichi Koga, and Nobuhiko Kuroki, The Role of Acetophenone in the Solvent-assisted Dyeing of Wool, *J. Korean Fiber Soc.*, **20**, 23~28(1983).
4. 黒木宣彦, “染色 理論化學”, 積書店, 東京, p.343(1973).
5. D. W. Van Krevelin, “*Properties of Polymers*”, Elsevier, Amsterdam, p.129(1980).
6. J. Brandup, E. H. Immergut, Editors, “*Polymer Handbook*”, John Wiley and Sons, New York, p. IV-337(1975).
7. J. C. Remigy, E. Nakache, and P. D. Brechot, Computer-Aided Method for the Determination of Hansen Solubility Parameters. Application to the Miscibility of Refrigerating Lubricant and New Refrigerant, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 4470~4476(1999).
8. 浅原照三, 戸倉仁一郎, 大河原信, 熊野谿從 妹尾學, “*溶劑ハンドブック*”, 講談社, 東京, pp. 515~517, 539(1985).
9. Allan F. M. Barton, “*CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*”, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, p.8(1983).
10. David M. Lewis, “*Wool Dyeing*”, Society of Dyers and Colourists, West Yorkshire, England, pp.4~5(1992).
11. M. J. Schick, “*Surface Characteristic of Fibers and Textiles*”, Marcel Dekker, Inc., New York, p.147(1975).
12. Maria Rita De Giorgi and Ado Cerniani, “Dyeing Kinetics of Monochlorotriazinyl Dyes for Nylon”, *Textile Res. J.*, **57**, 563~567(1987).
13. T. Vickerstaff, “*The Physical Chemistry of Dyeing*”, Oliver and Boyd, London, p.148(1954).
14. John Burke, “Solubility Parameters: Theory and Application”, *AIC Book and Paper Group Annual*, **3**, 13~58(1984).
15. J. Brandup, E. H. Immergut, Editors, “*Polymer Handbook*”, John Wiley and Sons, New York, p. IV-341~344(1975).
16. D. W. Van Krevelin, “*Properties of Polymers*”, Elsevier, Amsterdam, p.587(1980).
17. John Burgess, “*Metal Ions in Solution*”, John Wiley and Sons, New York, pp.104~120(1978).