

VS계 반응염료 가수분해반응의 열역학적 해석

Thermodynamic Analysis on the Hydrolysis Reaction of Vinylsulfonyl Reactive Dyes

권혁성, 전영실, 남성우, 김인희

성균관대학교 공과대학 텍스타일시스템공학과

Abstract

The hydrolyses of ten VS dyes were examined at 40°C, 50°C, and 60°C and the kinetic parameters were estimated. The values of free energy, enthalpy and entropy of hydrolysis and reaction with cellulose for VS dyes were calculated. The linear relationship exist between the enthalpy and entropy. The structure and entropy of VS dyes gave a effect on the dimerization for VS reactive dyes. The VS dyes have small value of entropy were formed dimer. It was confirmed that no dimer form for m-substituted VS dyes. There were similarities among various reactions including homo- and mixed dimerization.

1. 서 론

면, 레이온, 마섬유와 같은 섬유소계 섬유의 염색에 주로 사용되고 있는 반응성염료는 다른염료에 비하여 늦게 개발되었으나 편리한 염법, 선명한 색상, 우수한 견뢰도등의 여러 가지 장점을 지니고 있는 염료이다. 염료중에서 유일하게 섬유와 화학반응을 일으켜 공유결합을 형성하는 염료로서 이러한 특성 때문에 고견뢰성의 염색물을 제조할 수 있다. 반응성염료는 다양한 종류의 염색모체를 갖고 있으며 그중에서 대표적으로 이용되고 있는 반응성염료는 모노클로로트리아닌(MCT)계 및 비닐설폰(VS)계가 있고 일반적으로 VS계 염료가 많이 사용되고 있다. 화학반응에 의하여 견뢰한 결합이 형성되는 장점등이 있는 반면에 수용액상태에서 염색이 행하여질때 물과의 가수분해반응과 같은 부반응이 수반되어 염료의 흡진율이 저하하는 단점이 있다. 가수분해 반응의 영향을 알아보기 위하여 반응성염료의 가수분해 반응과 섬유와의 고착반응을 정량적으로 조사하여 두 반응간의 연관성을 파악하거나 가수분해 반응과 염료구조와의 관계등을 조사할 필요가 있다.

본 연구에서는 8종류의 VS계 반응성염료의 가수분해 반응을 정량적으로 조사하여 여러가지 반응속도정수를 계산하고 기존 셀룰로스와의 고착반응 속도정수 및 본 연구에서 계산된 가수분해 반응속도정

수를 이용하여 열역학적함수를 계산하여 가수분해반응을 열역학적으로 해석함과 동시에 가수분해반응 속도정수 및 셀룰로스와 의 고착반응 속도상수들의 상관성 및 가수분해 반응성과 염료구조와의 관계를 조사함을 목적으로 하고 있다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

본실험에서는 10종류의 VS계 반응성 염료를 정제없이 사용하였다. 실험에 사용된 시약중 NaOH는 가수분해 반응의 pH 조절제로서 사용하였으며 HCl은 반응용액 중화제로서, MeOH와 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 는 HPLC 전개용매로서 사용하였다.

2.2 가수분해반응

가수분해반응 실험은 40°C, 50°C, 60°C 의 온도에서 반응용액의 pH를 10.5로 조정하고 항온조에서 용액을 교반하면서 행하여졌다. 소정시간에 일정량의 용액을 pipet out함과 동시에 염산용액으로 중화하여 반응의 진행을 억제하였다. 중화된 용액을 HPLC를 이용하여 각 성분농도를 정량분석하고 Hamming 및 Runge-Kutta법을 이용한 수치계산에 의하여 각 가수분해 반응속도정수를 계산하였다.¹⁾

3. 결과 및 고찰

3.1 가수분해반응의 열역학적함수 및 상관성

Table 1에 HPLC를 이용하여 소정시간에서의 각 성분농도를 파악하고 수치계산에 의하여 계산된 가수분해 반응속도를 이용하여 계산된 가수분해반응의 열역학적함수를 나타내었다. 표1에서 알 수 있듯이 각 염료들에서 활성화 자유에너지 와 활성화 엔탈피에 비하여 활성화 엔트로피의 차이가 크을 알 수 있다. 이량체형성의 용이성과 열역학적 함수를 비교하여 보면 Orange 16을 제외하고 일반적으로 가수분해 반응의 활성화 엔트로피가 큰 염료(Yellow 14, Orange 7, Red 22, Red 23) 는 이량체 형성이 어렵다는 것을 알 수 있다. Fig. 1에 10종류 염료들의 각 반응상수 및 기존 연구된 11종류 염료들의 셀룰로스와 의 고착반응 상수로부터 계산된 활성화 엔탈피와 활성화 엔트로피의 상관성을 조사한 결과를 나타내었다. 그림에서와 같이 각 반응의 활성화 엔탈피와 활성화 엔트로피 간에는 단독이량체의 생성반응(○1, ▲2, ◆3)을 제외한 반응의 경우 직선관계가 성립함을 알 수 있다. Fig. 2에 각 염료의 가수분해 반응 속도상수와 셀룰로스와 의 고착반응 속도상수 및 이량체의 생성 속도상수들의 상관성을 조사하여 나타내었다. 그림에서와 같이 각 반응 속도상수 사이에는 상관성이 존재하며 일반적으로 셀룰로스 또는 가수분해 반응성이 큰 염료 일수록 이량체를 형성하기 어렵다는 사실을 확인하였다. 또한 Fig. 1과 Fig. 2의 상관성의 결과로부터 이량체의 생성반응에 활성화 엔트로피의 영향이 크을 알 수 있다. 염료 구조와 반응성을 살펴보면 m-치환 염료들이 이량체를 형성하기 어려운 사실로 부터 가수분해 반응의 활성화 엔트로피가 적고 m-치환구조가 아닐수록 이량체가 용이하게 생성됨을 알 수 있다.

Table 1. Thermodynamic Parameters for Hydrolysis('kwi) of Vinylsulfonyl Reactive Dyes

Dyes	Yellow14	Yellow17	Orange7	Orange16	Red22	Red23	Violet5	Blue19
ΔG^* (kJ/mol)	87	85	85	87	86	87	89	86
ΔH^* (kJ/mol)	55	42	47	57	63	68	44	46
ΔS^* (J/K mol)	-36	-82	-58	-29	-15	-3.5	-73	-68

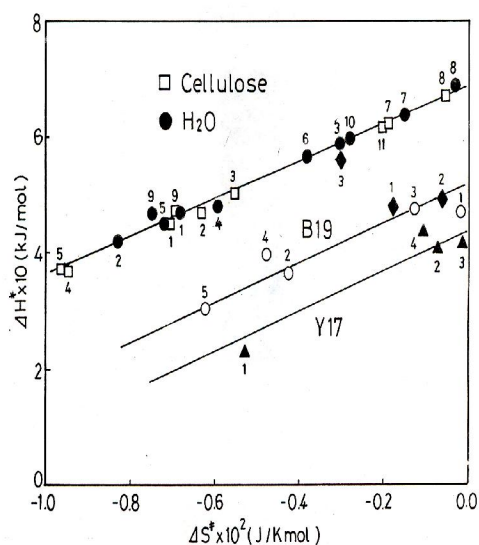


Fig. 1. $\Delta S^* - \Delta H^*$ correlations for various reactions of VS dyes. (●: 'k_w¹, □: 'k_{cell}, ○: 'k_D¹¹, ▲: 'k_D¹², ◆: 'k_D¹³)

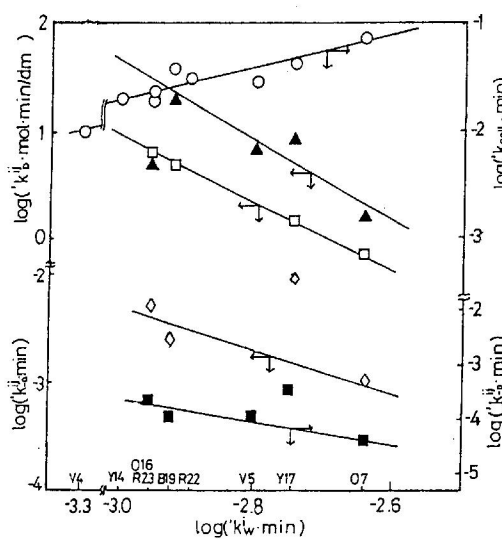


Fig. 2. Correlations of rate constants for VS dyes. (○: 'k_{cell}, ▲: 'k_D¹¹, □: 'k_D¹², ■: 'k_D¹¹, ◇: 'k_D¹²)

4. 결 론

8종류의 VS계 반응성 염료의 가수분해 반응을 정량적으로 조사하고 열역학적 함수를 이용하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 일반적으로 각 반응의 활성화 엔탈피와 활성화 엔트로피 및 각 반응속도상수 사이에는 직선관계가 성립하였다. 각 염료간의 활성화 엔트로피의 차이가 컸으며 각 염료의 이량체 생성에는 활성화 엔트로피의 영향이 컸다.

참고문헌

1. H. Motomura, I. H. Kim, and Z. Morita, Sen'i Gakkaishi, 47, 598(1991).