Seri. J. of Korea Vol. 24(2), 1983

絹纖維에 대한 Orange II의 二元收着

卓　泰　文

Dual Sorption of Orange II by Silk Fibroin

Tae Moon Tak

College of Agriculture, Seoul National University, Suweon 170, Korea

Summary

The equilibrium sorption of Orange II by silk fibroin in the range of 50°, 70°, 90°C and to pH 1.5, 2.2, and 4.0 have been discussed in the light of the dual sorption.

Langmuir sorption constant K_L and partition coefficient K_p were decreased with the increase of the temperature and the pH for the dyeing of silk fibroin with Orange II. Positive values for adsorption entropy were observed. It was found that the values of $\Delta H°$ is negative for dyeing conditions, and the dyestuff/fibre reaction is therefore exothermic.

緖　論

단백질섬유용 染料로서 많이 使用되고 있는 染料中의 하나로 酸性染料를 들 수가 있다. 酸性 染料는 대부분이 설폰산基($-SO_3H$)를 含有하고 있고, 水溶液中에서 이온 解離하여 염료는 陰이온으로써 存在하여 단백질섬유, 폴리아마이드系 섬유에 染着할 때 陽으로 荷電한 섬유중의 아미노기와 相互作用하여 일반적으로 Langmuir型으로 收着한다고 알려져 있다(T. Vickerstaff 1954, R.H. Peters 1975).

그러나 나일론 또는 단백질섬유의 染色인 경우, 염료 음이온의 染着量이 섬유中의 아미노기含量 以上의 收着이 간혹 보여지고 있다(T. Vickerstaff 1954, R.H. Peters 1975, H.S. and 1975, E. Atherton 1956, 北條舒正 1980). 이러한 現象을 소위 over dyeing이라 불리워지는데, 여기에 대해 著者는 산성염료의 收着 및 擴散이 Langmuir型과 Nernst型의 合인 二元收着 및 擴散으로 이루어 진다고 提案하였고 이 것에 對해 定量的으로 解釋하였다(T.M. Tak 1979, 1981).

本硏究는 단백질섬유인 絹에 對하여 酸性染料인 Orange II의 收着에 관하여 pH 및 온도를 變化시켜 각각의 條件에서의 收着式의 檢討를 行하였고 標準親和力, 吸着熱 및 吸着 entropy를 求하여 吸着 機構에 관한 見解를 얻을 目的으로 行하였다.

實驗材料 및 方法

1) 材　料

本 실험에 使用한 絹絲는, 生絲(21d)를 마르세이유비누 15%o.w.f와 無水탄산나트륨 10% o.w.f液(浴比 50 : 1)中에서 온도 90°~95°C 범위에서 3時間 정도 처리하고, 脫液後 40~50°C의 無水탄산나트륨(1g/l)로 數次 洗淨한 後 40~50°C의 溫湯으로 3回, 冷水로 2回 水洗하여 殘存 Sericin을 제거하였다. 이 때의 練減率은 約 22.7%이었다. 또한 精練된 絹絲를 Acetone, Benzene로 各各 15시간정도 Soxhlet抽出을 行하여 섬유中의 油溶性物質을 제거한 後, 大氣中에 건조시켜 초산마그네슘을 넣은 dessicator에 보관하여 使用하였다.

使用된 染料는 酸性染料인 Orange II(C, I, Acid Orange 7, Merck Co)를 Robinson and Mill法으로 정제하였다. 정제된 染料는 paper chromatography法 및 分光法에 의해 순수한 物質임을 확인하였다.

2) 平衡收着

먼저 所定의 온도 및 pH에서의 平衡收着曲線을 求하기 前에 各各 所定의 염산 溶液(pH 1.5, 2.2 및 4.0)에서 絹絲를 平衡收着될 때까지 예비실험을 通하여 行하였다. 이와같이 처리된 絹絲를 溫度(50°C, 70°C 및 90°C) 및 所定의 pH溶液中에서 染浴의 농도를 變化시켜 平衡收着시킨 후 殘液比色法에 의해 染色前後의

最大波長에서의 吸光度를 測定하여 미리 作成된 檢量線에 의해 건조絹絲 무게에 對한 染料分子의 平衡收着量을 求하였다.

3) 係數의 決定

Nernst型 分配係數 K_P, Langmuir型 收着平衡常數 K_L 및 飽和値 S의 값은 最小二乘法을 利用하여 電子計算機에 의해求하였다.

實驗結果와 考察

絹섬유에 있어서 無機酸을 첨가하여 酸性染料에 의해 染色하는 反應機構는 다음에 표시되는 것과 같이 無機陰이온과 染料陰이온間의 이온交換反應으로 알려져 있다(北條舒正 1980).

$$NH_2—F—COOH \xrightarrow{HCl} Cl^-N^+H_3—F—COOH \xrightarrow{D^-} D^-N^+H_3—F—COOH$$

여기서 F는 Fibroin의 主鎖를 意味하고 D^-는 染料陰이온($D—SO_3^-$)을 意味한다.

위에 表示된 機構를 說明하면, 第一段階로 染浴中에서 擴散速度가 큰 H^+ 및 Cl^-가 fibroin의 活性基와 各各 結合하고, 다음 段階에서 Cl^-와 D^-이 이온交換反應하여 染色이 進行된다. 이것은 D^-이 Cl^-보다 親和力이 크기 때문에 일어나는 現象이다. 또한 이러한 相互作用은 化學量論的으로 染料陰이온이 아미노基에 染着된다고 알려져 있다(木村光雄 1973).

一般的으로 폴리아마이드系나 단백질섬유와 산성염료와의 吸着等溫曲線은 Langmuir型의 收着曲線을 나타내고 있으며, 이러한 現象은 絹 또는 羊毛의 特定座席, 即 아미노기에 染料陰이온이 染着하여 Site Saturation(座席飽和)이 된다고 說明하고 있다(黑木宣彦 1966).

그러나 緖論에서도 언급하였지만, 때때로 Over dyeing(過染色)의 現象이 나타나고 있다. 이러한 現象은 pH가 대단히 낮을수록 현저하게 나타나고 있는데, 이러한 현상에 대하여 McGregor(1962)等은 强酸性浴에서 아미드(-CONH-)결합이 proton化되어 染料陰이온이 결합한다고 推論하고 있다.

그러나 이러한 假定이 事實이라면, 이온結合으로서 나타나는 吸着等溫線은 Langmuir型 收着만으로 나타내야 할 것이다. 다시말하면 이러한 收着은 飽和値가 증가할지언정 染浴中의 染料濃度가 클 경우에도 一定한 收着이 이루어지어야 될 것이다.

그림 1, 2는 pH 2.2 HCl染浴中에서 온도를 50°, 70° 및 90°C, 또한 온도 50°C에서 pH 1.5, 2.2 및 4.0의

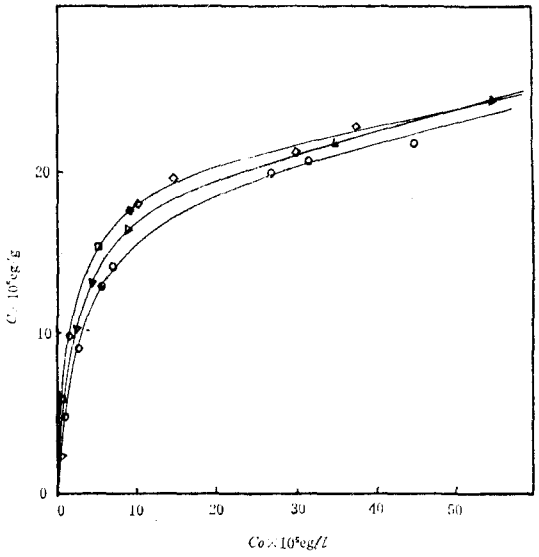

Fig. 1. Isothermal sorption of orange II by silk fibroin at pH 2.2. ○ : 90°C, △ : 70°C, □ : 50°C.

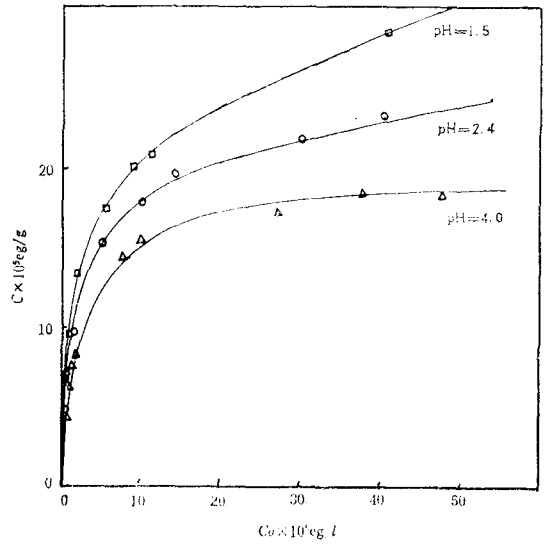

Fig. 2. Isothermal sorption of orange II by silk fibroin at 50°C.

染浴에서의 絹絲에 대한 Orange II의 平衡收着曲線을 나타낸 것이다. 그림에서 보는바와 같이 pH 4.0에서는 染料中의 염료농도가 클 경우에도 거의 일정한 收着量을 보여주고 있다. 그러나 pH가 낮을수록 收着量이 현저하게 증가함을 볼수 있다. 즉, 等電點부근인 pH 4.0에서는 거의 Langmuir型의 收着거동만을 나타내고 있고, 後者인 경우는 Langmuir型의 收着以外에 다른 型의 收着이 作用한다고 볼 수 있다. 特히 高濃度에서의 收着量은 거의 농도와 더불어 一定한 比率로 收着됨을 보여주고 있다. 이러한 收着擧動은 이온결합 以

外에 非이온型의 結合을 하고 있다는 것을 示唆하고 있다. 다시말하면, 溶液相으로 解離한 이온種은 各各 絹絲相의 荷電 Site에 靜電氣的으로 結合하고 있고, 非解離種은 絹絲基質과 非靜電氣的으로 結合한다고 사료된다.

따라서 絹絲中의 染料分子는 熱力學的으로 2型 即, "adsorbed"(L)인 Langmuir型 收着과 "dissolved"(p)인 分配型의 Nernst型의 收着의 合으로 나타낼 수 있다. 이와같이 絹絲中의 酸性染料에 의한 收着式은 다음과 같이 2元model收着式으로 나타낼 수 있다.

$$C=C_P+C_L$$

$$=K_PC_0+\frac{K_LSC_0}{1+K_LC_0} \quad (1)$$

여기서 C 및 C_0는 絹絲中의 染料농도 및 染浴의 농도이다. C_P, C_L 및 K_P, K_L은 各各 分配型, Langmuir型의 收着量 및 平衡常數이고, S는 飽和値로서 絹絲中의 全座席을 意味한다.

위의 式을 再整理하면

$$C[K_L+1/C_0]=K_P\cdot K_LC_0+K_P+K_LS \quad (2)$$

가 된다.

따라서 式(2)에서 K_L값을 變化시켜 C_0값과 左項의 값을 利用하여 所定의 온도 및 pH에서의 parameter K_P, K_L, S를 最小2乘法에 의해 求할 수가 있다. 이러한 方法으로 求한 結果를 Table 1에 나타냈다.

Table 1. Equilibrium constants K and Saturation values S for the dyeing of silk fibroin with Orange II.

pH	Temp. (°C)	K_L (l/mol)	K_P (l/g)	S(eq/g)
2.2	50	7.1×10^4	0.099	1.91×10^{-4}
	70	5.4×10^4	0.105	1.91×10^{-4}
	90	3.0×10^4	0.091	2.00×10^{-4}
1.5	50	8.0×10^4	0.202	2.10×10^{-4}
4.0	50	4.0×10^4	0.010	1.97×10^{-4}

Table 1에서 보는바와 같이 온도의 상승과 더불어 K_L값은 감소하는 경향을 보였으며, K_P값은 그다지 큰 변화는 없었다. 이러한 事實은 온도가 상승함에 따라 染浴中의 染料分子 및 섬유鎖狀分子의 熱運動에 의해 비교적 收着이 용이하게 일어날 수 있으나, 온도의 상승과 더불어 脫着이 더 커지는 경향이 많음을 意味한다. 또한 pH가 낮을수록 K_P 및 K_L값이 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이러한 것은 pH가 낮을수록 絹絲中의 아미노基가 陽으로 荷電되기가 쉬워 染料陰이온이 보다 結合하기가 쉬워지기 때문이라 사료된다. pH감소에 의한 K_P값의 증가는 非靜電氣的 效果가 더 커져 絹絲의 疎水性基質과 非解離種의 染料分子가 보다 더 收着하는 경향이 커짐을 意味한다. 特히, pH 4.0에서는 K_P값이 거의 없음을 볼 수 있고, 浴中의 染料濃度가 클 경우에도 거의 一定한 收着量을 보여주고 있다(그림 2 참조). 이러한 收着型은 Langmuir型으로 나타낼 수 있는데, 이러한 收着은 絹絲中의 座席에 대해서만 染料陰이온이 結合하는 것을 意味한다.

한편, pH 1.5, 2.2 및 4.0인 染浴中에서의 絹絲에 對한 Orange II의 飽和値를 보면 絹絲의 아미노基含量 (1.91×10^{-4}eq/g)(北條舒正 1980)과 거의 一致됨을 알 수 있다. 이러한 事實로 미루어 보아 絹絲中의 座席(여기서는 아미노기에 해당)과 靜電氣的으로 染料陰이온이 結合하고, 非解離種으로서 絹絲基質과 染料酸의 酸基以外의 芳香環 및 置換基등과 分子相互作用의 原因이 되는 非이온 結合이 일어난다고 推論할 수 있다. 총괄적으로 보면, 低濃度에서는 Langmuir型이 高濃度에서는 Nernst型이 지배적임을 판단할 수 있다.

한편, L型 및 P型 收着에 있어서의 標準親力($\Delta\mu^0$), 標準吸着熱(ΔH^0)및 표준 entropy(ΔS^0)의 계산은 다음式에서 求할 수가 있다.

$$-\Delta\mu_L{}^0=(-\Delta\mu_L{}^0{}_{(H)})+(-\Delta\mu_L{}^0{}_{(D)})=2RT\ln K_L$$

$$-\Delta\mu_P{}^0=RT\ln K_P$$

$$\Delta H^0=\frac{d(\Delta\mu^0/T)}{d(1/T)}$$

Table 2. Thermodynamic magnitudes for the dyeing of Silk fibroin with Orange II.

pH	Temp. (°C)	$-\Delta\mu_L{}^0$ (Kcal/mol)	$-\Delta\mu_P{}^0$ (Kcal/mol)	$-\Delta H_L{}^0$ (Kcal/mol)	$-\Delta H_P{}^0$ (Kcal/mol)	$\Delta S_L{}^0$(e.u.)	$\Delta S_P{}^0$(e.u.)
2.2	50	14.3	3.1	10.1	1.0	13.0	6.5
	70	14.9	3.3			14.0	6.7
	90	14.9	3.4			13.2	6.6
1.5	50	14.5	3.5				
4.0	50	13.6	1.6				

$$\Delta\mu^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (3)$$

여기서 R 및 T는 各各 氣體常數 및 絕對溫度이다.

따라서 所定의 온도 및 pH에 있어서의 平衡常數 K_P, K_L을 利用하여 式 (3)에 의해 $\Delta\mu_L^0$, $\Delta\mu_P^0$, ΔH_L^0, ΔH_P^0 및 ΔS_L^0, ΔS_P^0를 求할 수 있다. 이러한 方法으로 計算된 結果를 Table 2에 要約했다. Fig. 3은 ΔH_L^0을 求하는 方法을 例示한 것이다.

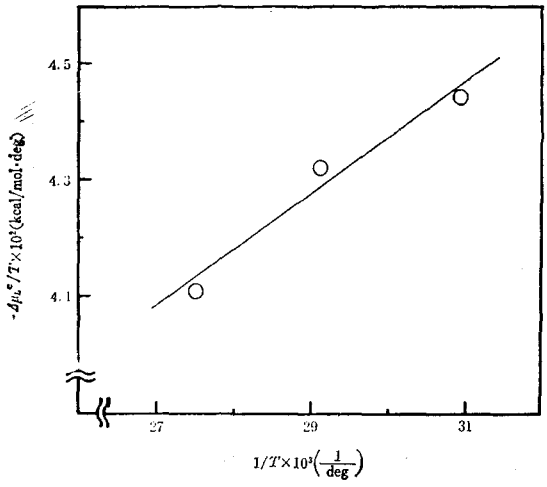

Fig. 3. A plot of $-\Delta\mu_L^0/T$ vs. $1/T$

Table 2에서 보는바와 같이 各各의 型에서의 標準親和力 $\Delta\mu_L^0$ 및 $\Delta\mu_P^0$는 온도의 상승과 더불어 미세하나마 약간 증가하는 경향을 보였으며, 같은 온도(50°C)에서는 pH가 높아질수록 약간 減少하는 경향을 볼 수 있다. 이러한 標準化學 potential의 差는 染料가 染浴中의 표준상태로 부터 섬유상의 표준상태에 移動하는 경향의 尺度를 意味한다.

한편 entropy ΔS_L^0 및 ΔS_P^0의 값이 正임에 注目할 만하다. 收着 그 點에 主眼을 두어 고려하면, 이온收着은 一種의 會合反應이기 때문에 entropy가 감소하는 것이 妥當하다고 여겨지나, 여기서는 正의 값을 나타내고 있다. 一般的으로 이러한 反應은 荷電을 지니고 있는 絹絲基質과 染料分子와의 이온結合이 지배적으로 作用하는 染色絲에서 볼 수 있다. 여기에 대하여 Iijima (1961)는 吸着座席에 配向되어 있던 물分子가 吸着이 進行함에 따라 脫離하는 現象이라 說明하였다. 따라서 本硏究서도 ΔS^0값이 正인 것으로 보아 收着이온 및 固定荷電基의 脫水和가 全收着過程中에서 가장큰 要素가 아닌가 示唆하고 있다.

또한 標準吸着熱을 보면, ΔH_L^0, ΔH_P^0 모두 負의 값으로 絹과 酸性染料와의 反應은 發熱反應임을 알 수 있다. 이러한 事實로 미루어보아, 解離種 및 非解離種이 絹絲基質과 結合하는 과정에 있어서의 反應熱이 脫水和過程에 있어서의 反應熱보다 더 커 强固한 結合을 形成하고 있는 것을 示唆하고 있다.

以上, 所定의 온도 및 pH용액에서의 絹絲에 대한 산성염료인 Orange II의 收着거동을 검토한 결과, over dyeing의 現象은 二元收着 model 즉, Langmuir 收着型과 Nernst 分配型의 合으로 表示될 수 있다고 사료된다.

本 硏究遂行에 있어서 實驗을 도와준 吳炳周君에게 感謝드린다.

摘 要

絹絲에 대한 酸性染料인 Orange II의 平衡收着을 pH 2.2 HCl染浴中에서 온도 50°, 70° 및 90°C로 變化시켜, 또한 온도 50°C에서 pH를 1.5, 2.2 및 4.0으로 조절하여 收着式을 검토하였다. pH 1.5 및 2.2에서의 收着式은 二元 model 즉 Langmuir型과 Nernst型의 合으로 表示됨을 알았다.

Langmuir收着平行常數 K_L은 온도의 상승과 pH의 증가에 따라 감소하였고, Nernst分配係數 K_P도 비슷한 경향을 보였다. 收着反應은 發熱反應임을 알수 있었고 標準 entropy는 正의 값임을 알았다.

參 考 文 獻

T. Vickerstaff, The physical chemistry of Dyeing, Oliver and Boyd, (1954)

E. Atherton and R.H. Peters, Text. Res. J., 26, 497 (1956)

黑木宣彦, 染色理論化學, 槇書店, 東京 (1966)

H. sand, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 69, 333(1975)

木村光雄, 染色工業, 21, 712 (1973)

北條舒正編, 續絹絲の構造, 信州大 (1980)

R.H. Peters, The Physical Chemistry of Dyeig, Textile Chemistry Vol. III, Elsevier (1975)

R.McGregor, R.H. Peters and J.H. Petropolous, Trans. Faraday Soc., 58, 1054 (1962)

T.M. Tak, J. Komiyama, and T. Iijima, Sen-i Gakkaishi, 35, T-486 (1979)

T.M. Tak, T. Sasaki, J. Komiyama, and T. Iijima, J. Appl. Polym. Science, 26, 3325 (1981)

T.M. Tak, J. Komiyama, and T. Iijima, Sen-i Gakkaishi, 37, T-262(1981)

T. Iijima, Sen-i Gakkaishi, 17, 844 (1961)