

絹에 대한 反應性染料의 平衡論的 研究

吳 炳 周·卓 泰 文

서울대학교 농과대학

A study on the Equilibrium Sorption of Silk fibroin by Reactive dye.

Byeong Joo Oh and Tae Moon Tak
College of Agriculture, Seoul National University

SUMMARY

The equilibrium sorptions of C.I. Reactive Blue 19 and C.I. Acid Blue 138 on Silk fibroin were investigated in the range of 50°C, 70°C, 90°C and to the pH range from 2.0 to 10.5. The results obtained are summarized as follows:

- 1) The amount of sorption of reactive dye was increased with the decrease of pH in dyeing solution and temperature. The amount of fixation showed the maximum value to pH 8.5 and 70°C.
- 2) In acidic region, the sorption behavior of acid dye was similar to that of reactive dye, and Langmuir adsorption constant was increased with the decrease of pH.
- 3) Langmuir constant of both dyes was decreased with the increase of temperature, while standard affinity was increased.
- 4) The reaction of both dyes was exothermic and the values of ΔS° were positive.
- 5) It was found that the sorption behavior of dyes against Silk fibroin could be described as Langmuir adsorption and Nernst distribution in lower pH region.

緒 論

最近, 反應性 染料을 이용한 絹의 染色에 많은 관심을 끌고 있다. 이러한 染料는 선명한 色相과 우수한 세탁堅牢度를 지니고 있음이 특징이며, 初期에는 綿의 染色을 위해 개발되었다. 따라서 셀룰로오스섬유에 대한 反應性染料의 染着舉動에 관한 研究는 많이 진행되어 왔으며 (Benz, 1961; Stamm, 1961, 1963; Sadov等, 1969). Bohnert(1961), Einsele(1961) 등은 glucose染料結合體를 分離하여 Cellulose 染料間에 共有結合을 形成한다고 報告하였다. 한편 단백질섬유의 하나인 羊毛에 대해서도 Shore(1968, 1969)는 羊毛과 反應性染料와의 메카니즘에 관하여 報告하였고, Derbyshire (1965), Reinert(1968) 등도 染料-아미노산 結合體의 분리에 의해 단백질-염료間的 共有結合을 증명하였다

그러나 같은 단백질 섬유인 絹에 대한 研究는 비교적 적은 편으로 특히 平衡收着에 관한 研究는 거의 없다.

本 研究는, 反應性染料中 求核付加反應인 vinyl sulfone系 染料인 C.I. Reactive Blue 19(Remazol Brill. Blue R)를 使用하여 pH 및 온도에 의한 染着量 및 固着量을 구하여 絹에 대한 反應性 染料의 染着舉動에 관하여 考察하였고, 各 조건에서의 收着式을 검토하여 標準親和力, 吸着熱 및 吸着 entropy를 求하여 收着機構에 관하여 考察하였다. 또한 染料母體는 同一하나 反應基를 가지고 있지 않는 酸性染料을 使用하여 反應性染料과 比較 檢討하였다.

材料 및 方法

1. 材 料

(1) 試料

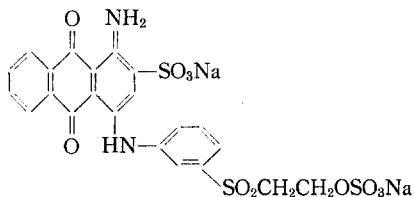
本 실험에 使用한 絹絲는, 生絲(21d)를 15% o.w.f. 마르세이유 비누와 10% o.w.f. 無水탄산나트륨液(溶比 50:1) 中에서 90~95°C에서 2.5時間 精練하여 脫液後, 45°C의 溫水 및 無水탄산나트륨液(1g/l)으로 3回 반복 세정후, 冷水로 세정하여 殘存세리신을 제거하였다. 이때의 練減率은 23.5%이었다. 精練된 試料는 大氣中에서 건조시켜 초산마그네슘을 넣은 데시케이터에 보관하였다.

(2) 染料

本 실험에 使用된 染料는 다음과 같다.

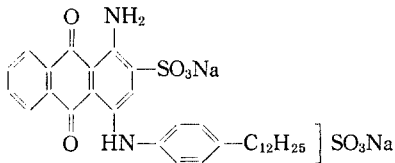
C.I. Reactive Blue 19 (C.I. 61200)

(Remazol Brill. Blue R)



C.I. Acid Blue 138 (C.I. 62075)

(Cablan Blue BN)



2. 實驗 方法

(1) 染料의 精製

① 反應性染料

적량의 染料를 dimethylformamide (D.M.F)로 약간 가열(30~40°C) 하면서 용해시켜 한시간 放置시킨 후, 원심분리(2,000 r.p.m., 15分) 시켜 淸淨液을 취하여 아세톤에 침전시켜 filter glass 3G-3로 여과한 후 진공건조기에서 건조시켰다. 정제된 染料는 paper chromatography(D.M.F: n-butanol: water=11:11:3 vol) 및 分光法에 의해 순수한 물질임을 확인 하였다(Brown(1960)).

② 酸性 染料

Robinson and Mill法(Vickerstaff, 1954; Peters, 1975)으로 精製 後, paper chromatography(n-butanol: CH3COOH:H2O:4:1:2 vol) 및 分光法으로 순수한 물질임을 확인하였다.

(2) 平衡收着

먼저 所定의 pH용액(HCl 및 NaOH 용액)에서 絹絲를 平衡收着 시킨후, 所定온도(50°, 70° 및 90°C) 및 pH染浴中에서 平衡收着시켜 Spectrophotometer (Pye

Unicam PU 8,800 UV/VIS)로, 染色 前後의 最大波長에서의 吸光度를 측정하여 미리 作成된 檢量線으로부터 건조된 絹絲무게에 대한 染料의 平衡收着量을 求하였다.

(3) 未固着染料의 抽出(淸水, 1975)

(2)의 方法으로 染色된 絹을 25% 피리딘 용액으로 85±2°C에서 2시간 추출한다. 이와 같은 方法으로 2~3회 반복하여 染料가 더 이상 추출되지 않음을 확인한 후, 추출액의 吸光度를 측정하여 미리 作成된 檢量線에 의하여 건조 絹絲무게에 대한 未固着染料量을 求하였다.

(4) 固着染料量

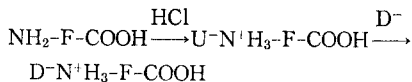
(2)의 方法으로 구한 染料量에서 (3)의 方法으로 구한 未固着染料量을 除하여 固着染料量을 求하였다.

(5) 係數의 決定

Langmuir型 收着平衡常數 KL, Nernst型 分配係數 Kp 및 飽和值 S의 값을 最小自乘法을 利用하여 Computer로 求하였다.

結果 및 考察

求核付加型 反應性 染料인 vinyl sulfone系 反應性 染料는 反應基로서 sulphate ethyl sulfone基를 가지고 있으며, 酸性染浴에서는 染料의 sulfone基가 絹 fibroin의 活性基와 이온결합을 形成하여 染着이 된다고 알려져 있다(皆川, 1981).



여기서 F는 絹 fibroin의 主鎖를 의미하고, D-는 染料陰이온을 의미한다. 이러한 機構는 酸性染料과 同一한 反應機構로, 染浴中에서 擴散速度가 큰 H+ 및 U-이 먼저 fibroin의 活性基와 結合하고, 다음이 Cl-과 D-이 交換됨으로써 反應이 進行된다(年, 1983).

또한 中性~弱알칼리 染浴에서는 sulphate ethyl sulfoze基가 알칼리에 의해 vinylsulfone基로 되고 이것이 絹 fibroin의 活性基가 求核의 付加反應에 의해 共有結合을 形成한다고 알려져 왔다(黒木 1980).

Fig. 1, 2는 70°C에서 染浴의 pH를 變化시켜 絹에 대한 C.I. Reactive Blue 19의 平衡收着 및 固着曲線을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 染浴의 pH가 낮을 수록 染着量이 증가하는 것을 알 수 있다.

이러한 現象은 前述한 바와 같이 pH가 낮을수록 染料와 fibroin과의 活性基間에 결합하기가 쉬워지기 때문이라 볼 수 있다. 다시 말하면 pH가 낮을 수록

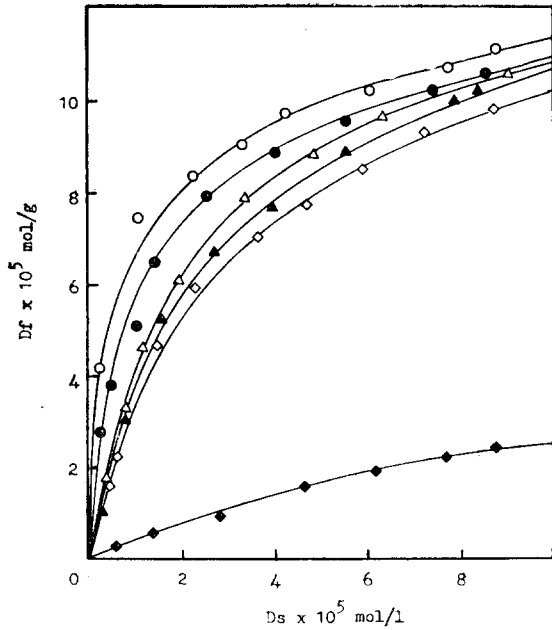


Fig. 1. Adsorption of Reactive Blue 19 by Silk fibroin at 70°C

○ : pH 2.0 ● : pH 4.0 △ : pH 7.0
 ▲ : pH 8.5 ◇ : pH 9.5 ◆ : pH 10.5

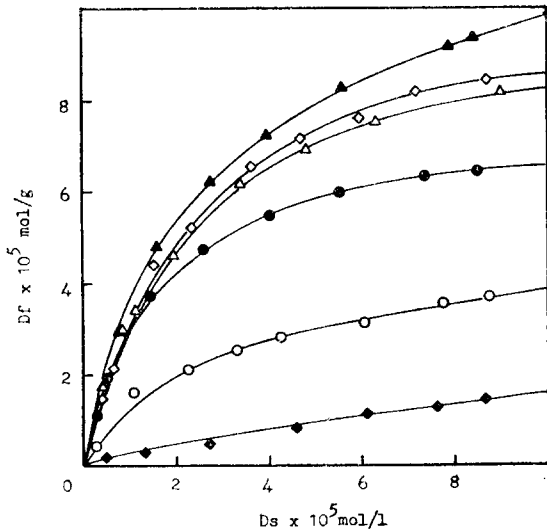


Fig. 2. Fixation of Reactive Blue 19 by Silk fibroin at 70°C

○ : pH 2.0 ▲ : pH 8.4 ● : pH 4.0
 ◇ : pH 9.5 △ : pH 7.0 ◆ : pH 10.5

fibroin의 染色座席의 數가 增加하기 때문에 染色量이 增加하는 現象이라 볼 수 있다. 또한 이러한 染色座席

以外에 낮은 pH에서는 染料酸이 存在하여 이러한 染料酸이 또 다른 型의 染色의 要因으로서 作用한다는 것을 示唆하고 있다. 한편 中性~弱알칼리 染浴에서도 染色量이 比較的 큰 이유는, 이온結合에 의한 染色은 減少하지만, 諸論에서 記述한 바와 같이 共有結合에 의한 染色이 많아지기 때문이라 볼 수 있으며, pH 10.5에서 染色量이 매우 낮은 것은 染料의 加水分解가 일어나기 때문이라 思料된다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 固着量인 경우는, pH가 높을수록 增加하여 pH 9.5에서 最大值를 보이고 pH가 9.5以上에서 다시 減少함을 알 수 있다. 이러한 사실로 보아 中性~弱알칼리 領域에서 絹과 染料間에 共有結合이 가장 많이 進行된다고 볼 수 있으며, pH 9.5以上에서는 絹과 反應하지 않는 β-hydroxy sulfone 基가 生成되기 때문에 pH 10.5에서는 染料의 대부분이 β-hydroxy sulfone基로 變하여 固着量이 적어진다고 말할 수 있다.

이러한 結果로 보아 固着量이 最大值를 보이는 pH 8.5에서 染色하는 것이 소비과학적인 면에서 강조되고 있는 堅牢度, 특히 세탁견뢰도가 높은 직물을 얻는데 適合하다고 思料된다.

Fig. 3, 4는 固着量이 가장 많은 pH 8.5에서 온도 50, 70 및 90°C로 변화시켜 各各의 조건에서 平衡染色 및 固着曲線을 나타낸 것이다.

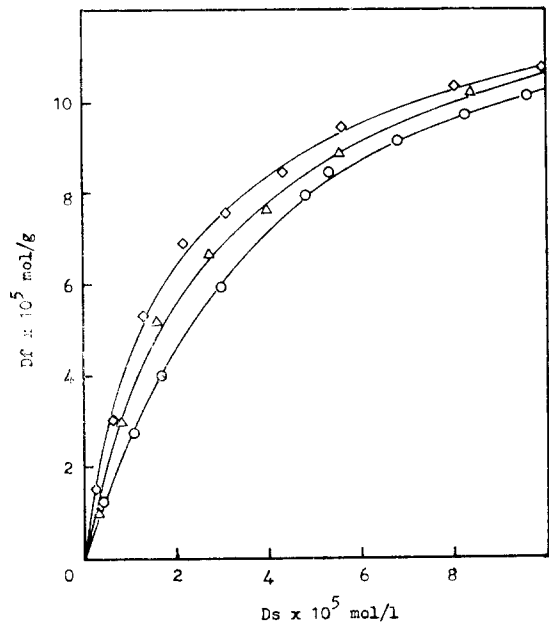


Fig. 3. Adsorption of Reactive Blue 19 by Silk fibroin at pH 8.5

◇ : 50°C △ : 70°C ○ : 90°C

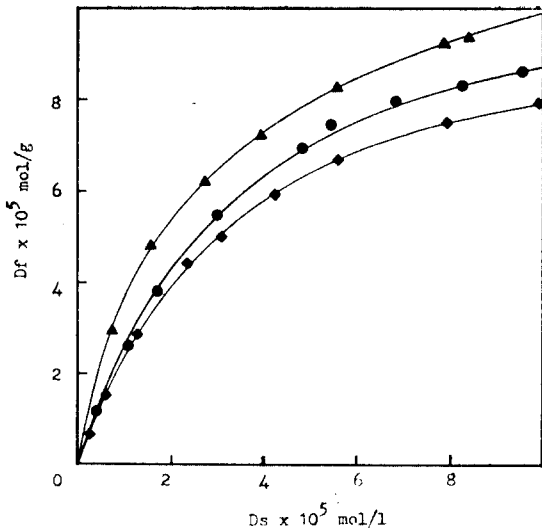


Fig. 4. Fixation of Reactive Blue 19 by Silk fibroin at pH 8.5

■ : 50°C ▲ : 70°C ● : 90°C

그림에서 보는바와 같이, 染色量은 온도의 상승과 더불어 減少하고 있음을 알 수 있다. 이러한 원인은 다음식에서 알 수 있는바와 같이 正의 엔탈피(- ΔH , Table 3 참조)를 가짐으로써 溶解度係數가 온도의 상승과 더불어 감소하기 때문이라 볼 수 있다.

$$S = S_0 \exp \{-\Delta H/RT\} \quad (1)$$

단, S : 溶解度係數, S_0 : 常數, ΔH : enthalpy, R : 氣體常數 T : 절대온도 또한 온도가 상승함에 따라 染浴中の 染料分子 및 섬유 鎖狀分子의 熱運動이 활발해져 비교적 染色이 용이하게 일어날 수 있으나, 온도의 상승과 더불어 染料의 脫着이 더 증가하기 때문이라 사료된다. 한편 固着量인 경우는, 70°C에서 가장 많이 固着되고 있음을 볼 수 있다. 이러한 사실로 보아 70°C 부근이 가장 많이 固着이 일어날 수 % 있고, 이러한 것은 染色과는 달리 強固한 結合을 形成하고 있기 때문에 온도상승에 다른 脫着현상이 쉽게 일어나고 있음을 示唆하고 있다.

Fig. 5, 6은 反應性染料과 같은 조건에서 비교하기 위하여 絹에 대한 酸性染料인 C.I. Acid Blue 138의 平衡收着曲線을 나타낸 것이다.

그림에서 보는 바와 같이, pH가 낮을수록 染色量이 증가하는 것을 볼 수 있다. 또한 모든 조건에서 固着이 전혀 없는 것으로 보아 산성염료의 吸着이 주로 이온 結合에 기인한다고 말할 수 있다. 특히 pH가 낮은 경우의 收着舉動이 Langmuir 型과는 다른 型을 보이

고 있다. 다시 말하면, Langmuir型 收着以外에 또 다른 型의 收着이 作用하고 있다는 것을 볼 수 있다. 이 점에 관해서는 後述 하기로 한다.

또한 온도가 높을수록 染色量이 減少하고 있음을 볼 수 있다. 이러한 현상은 前述한 바와 같이 正의 엔탈

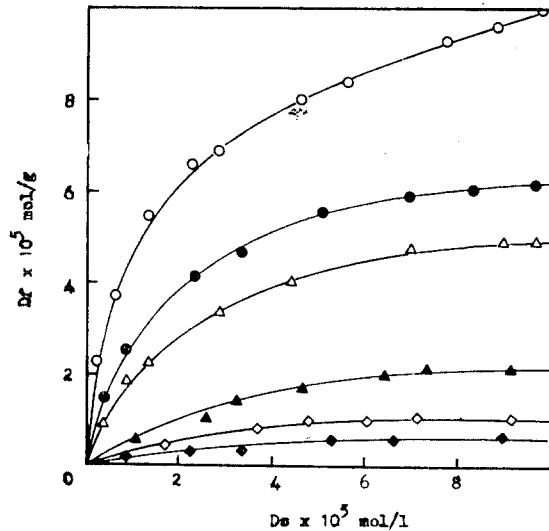


Fig. 5. Adsorption of Acid Blue 138 by Silk fibroin at 70°C

○ : pH 2.0 ▲ : pH 8.5 ● : pH 9.5
△ : pH 7.0 ◇ : pH 9.5 ◆ : pH 10.5

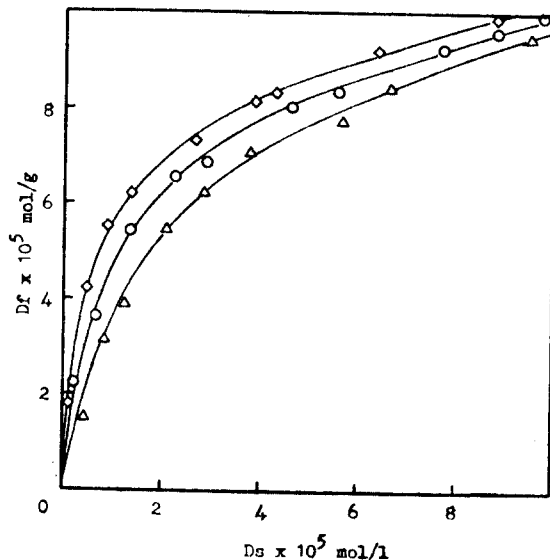


Fig. 6. Adsorption of Acid Blue 138 by Silk fibroin at pH 2.0

◇ : 50°C ○ : 70°C △ : 90°C

피로 인한 것이라 思料된다.

일반적으로 단백질섬유와 酸性染料와의 吸着等溫線은 Langmuir型 吸着曲線을 나타낸다고 알려져 왔다 (黒木, 1966). 이러한 현상은, 絹 또는 羊毛의 特定座席, 例를 들면 아미노基등에 染料陰이온이 吸着할때, 일정한 座席數 以上은 吸着되지 않는 것으로 說明되고 있다. 그러나 때때로 이러한 飽和值 以上으로 吸着이 일어나는 경우가 있다. 이러한 현상을 所爲 over dyeing 이라 말해지고 있으며, 이것은 섬유 特定座席以外에 다른 型의 結合도 일어나는 것을 示唆하고 있다.

本 연구에서도 Fig. 5에서 보는 바와 같이, pH 7.0 에서는 染浴의 농도가 높아져도 거의 一定한 染着量을 나타내고 있지만, pH가 낮을수록 染浴의 농도와 더불어 染着量도 계속 증가하는 경향을 보였다. 따라서 通常의 染色에 적용되고 있는 여러 吸着等溫線을 검토한 結果, 다음과 같은 收着式을 적용하였다.

$$D_t = D_p + D_L$$

$$= K_p D_s + \frac{K_L S D_s}{Z(1 + K_L D_s)} \quad (2)$$

여기서 D_t 및 D_s 는 各各 絹絲中の 染料농도 및 染浴농도이다. D_p, D_L 및 K_p, K_L 은 各各 分配型, Langmuir型의 吸着量 및 平衡常數, S 는 飽和值, Z 는 染料의 荷電數를 意味한다.

Table 1. Equilibrium constants K and Saturation values S for the dyeing of Silk fibroin with Reactive Blue 19.

pH	Temp. (°C)	K_L (l/mol)	K_P (l/g)	S (eq/g)
2.0	70	11.6×10^4	0.231	1.88×10^{-4}
4.0	70	9.5×10^4	0.273	1.84×10^{-4}
7.0	70	6.9×10^4	0.286	1.91×10^{-4}
8.5	50	11.3×10^4	0.411	1.57×10^{-4}
	70	7.0×10^4	0.289	1.83×10^{-4}
9.5	90	5.0×10^4	0.227	1.77×10^{-4}
	70	7.5×10^4	0.349	1.57×10^{-4}
10.5	70	—	—	—

Table 2. Equilibrium constants K and Saturation values S for the dyeing of Silk fibroin with Acid Blue 138.

pH	Temp. (°C)	K_L (l/mol)	K_P (l/g)	S (er/g)
2.0	50	13.7×10^4	0.288	1.59×10^{-4}
	70	12.9×10^4	0.249	1.63×10^{-4}
	90	9.9×10^4	0.206	1.70×10^{-4}
4.0	70	12.6×10^4	0.190	1.68×10^{-4}
7.0	70	3.1×10^4	0	1.68×10^{-4}

Table 1, 2는 上記式으로 부터 各各parameter (K_p, K_L, S)를 求한 값을 要約한 것이다. 反應性染料인 경우, 酸性側에서는 pH가 낮을 수록 K_L 값은 증가하고 K_p 값은 감소함을 볼 수 있다. K_L 의 증가는 絹絲中の 아미노基가 陽으로 荷電되기 쉬워 染料陰이온과 보다 쉽게 結合할 수 있다는 것을 意味하고 있다. 또한 pH의 增加에 따라 K_p 값이 커지는 것은, 固着染料量의 증가에 의한 非靜電氣의 效果가 커지기 때문이라 思料된다. 한편, 酸性染料인 경우는 pH가 낮을수록 K_L 및 K_p 값이 증가함을 볼 수 있다. 따라서 pH가 낮을수록 絹의 活性基가 正으로 荷電되기 쉬워 染料陰이온과 용이하게 이온 結合이 일어나고 있음을 알 수 있으며, pH가 낮을수록 染料酸(D-SO₃H)이 絹中에 많이 溶解되었음을 알 수 있다. 그리고 pH 7.0에서 K_p 값이 나타나지 않은 것으로 보아 Langmuir型 吸着만이 作用한다는 것을 알 수 있다. 한편, 飽和值를 보면 絹絲의 側鎖 및 末端아미노 基含量(1.91×10^{-4} eq/g)과 거의 一致하고 있다(北條, (1980)).

이러한 사실을 종합해 보면, 酸性染浴에서는 染料陰이온이 絹絲中の 아미노基와 靜電氣의으로 結合하고, 以外에 非解離種인 絹絲基質과 染料酸 및 芳香環 또는 置換基 등이 非이온적 結合을 한다고 推論할 수 있다.

한편, 反應性染料의 標準親和力($\Delta\mu^\circ$), 標準吸着熱(ΔH°) 및 標準entropy(ΔS°)의 計算은 다음式으로 求하였다.

$$-\Delta\mu^\circ = RT \{ \ln[D]_t / Z[D]_t - \ln[D]_s - (Z+1) \ln V \} \quad (3)$$

$$\Delta H^\circ = d(\Delta\mu^\circ / T) / d(1/T) \quad (4)$$

$$\mu S^\circ = (\Delta H^\circ - \Delta\mu^\circ) / T \quad (5)$$

여기서 V 는 絹絲의 有效容積 (0.3l/kg)이며 나머지는 前과 同一하여.

이러한 方法으로 求한 結果를 Table 3에 要約했다. Table에서 보는 바와 같이, $-\Delta\mu^\circ$ 는 pH가 증가할수록

Table 3. Thermodynamic magnitudes for the dyeing of Silk fibroin with Reactive Blue 19.

pH	Temp. (°C)	$-\Delta\mu^\circ$ (Kcal/mol)	$-\Delta H^\circ$ (Kcal/mol)	ΔS° (e.u)
2.0	70	14.95	—	—
4.0	70	14.59	—	—
7.0	70	14.36	—	—
8.5	50	13.59	34.79	34.79
	70	14.32		
	90	14.98		
9.5	70	14.17	—	—
10.5	70	10.66	—	—

Table 4. Thermodynamic magnitudes for the dyeing of Silk fibroin with Acid Blue 138.

pH	Temp. (°C)	$-\Delta\mu^{\circ}$ (Kcal/mol)	$-\Delta\mu^{\circ}$ (Kcal/ μ mol)	$-\Delta H_L^{\circ}$ (Kcal/mol)	$-\Delta H_P^{\circ}$ (Kcal/mol)	ΔS_L° (e.u.)	ΔS_P° (e.u.)
2.0	50	12.61	3.77	10.00	1.76	8.08	6.22
	70	12.65	3.91			7.72	6.26
	90	12.93	4.00			8.07	6.17
4.0	70	18.40	3.72	—	—	—	—
7.0	70	32.50	—	—	—	—	—

약간 減少하는 경향을 보였으며, 同一 pH (8.5)에서는 온도의 상승과 함께 약간 증가한다는 것을 알 수 있다 이러한 표준화력은 染料가 染浴中の 標準狀態로 부터 섬유상의 標準狀態로 移動하는 尺度를 意味하므로, pH가 낮을 수록, 온도가 높을수록 그 移動하기가 쉽다는 것을 알 수 있다. 한편 標準吸着熱($-\Delta H^{\circ}$)은 正의 값으로 絹과 反應性染料과의 反應은 發熱反應임을 알 수 있고, 前逆한 바와 같이 온도의 상승과 더불어 溶解度係數가 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 엔트로피(ΔS°)는 正의 값으로 보아 染料가 染着座席이 吸着할 때 무질서한 配置를 하고 있다는 것을 알 수 있다.

한편 酸性染料인 경우, $\Delta\mu^{\circ}$ 를 Gilbert-Rideal式을 利用하여 求하였다.

$$\frac{-\Delta\mu^{\circ} + RT \ln Z}{2.303(z+1)RT} = \log \frac{\theta_D}{1-\theta_D} + pH \quad (6)$$

$$-\Delta\mu^{\circ} = RT \ln K_p \quad (7)$$

여기서 θ_D 는 D_L/S 로 座席占有率을 의미하고, Langmuir型과 Nernst型으로 나누어 求하였다.

Table 4는 絹에 대한 酸性染料의 熱力學的 係數를 求한 것이다. $-\Delta\mu^{\circ}$ 과 $-\Delta H_L^{\circ}$ 는 온도가 상승함에 따라 약간 증가하였다. 이러한 현상은 反應性染料과 같이, 온도가 상승할수록 染浴中の 染料가 纖維上으로 移動하기가 쉬움을 의미한다. 또한 $-\Delta H_P^{\circ}$ 및 $-\Delta H_L^{\circ}$ 모두 正의 값으로 發熱反應임을 알 수 있고 온도의 상승과 더불어 染着量이 감소한다는 것을 알 수 있다. 그리고 ΔS° 가 正의 값을 가지는 것으로 보아 染着時 무질서한 상태로 反應이 進行된 다고 볼 수 있다.

以上 所定の pH 및 온도에서 絹絲에 대한 C.I. Reactive Blue 19 및 C.I. Acid Blue 138의 染着舉動을 비교 검토한 結果, 酸性側에서 反應性染料인 경우는 酸性染料인 경우와 거의 유사한 舉動을 나타내고 있음으로 보아 이온 結合이 主反應이라 볼 수 있다. 한편 알칼리性領域에서는 산성염료인 경우, 染着量이 적어진 反面, 反應性염료인 경우는 固着量이 증가하는 것으로 보아 共有結合이 主反應으로 이루어 진다는 것을 알 수 있다.

摘 要

求核付加型 反應性染料인 C.I. Reactive Blue 19와 酸性染料인 C.I. Acid Blue 138로 各各 絹을 平衡染着시켜 溫度 및 pH에 따른 染着量 및 固着量을 求하여 各 조건에서의 染着舉動을 比較檢討하였다.

1) 染着은 pH 및 온도가 낮을수록 兩染料 모두 증가하였고, 反應性 染料인 경우, pH 8.5, 70°C에서 最大 固着量을 나타내었다.

2) 酸性인 경우 反應性染料는 酸性染料과 같은 舉動을 나타내었다.

3) 酸性 및 反應性染料의 K_L 은 pH의 감소에 따라 증가하였고, K_P 는 前者인 경우 증가, 後者인 경우 감소하였다.

4) 온도가 상승할 수록 兩染料 모두 K_L 은 감소하였고, 표준화력은 증가하였다.

5) 酸性 및 反應性染料의 染着反應은 發熱反應이고 標準엔트로피는 正의 값을 나타 내었다.

6) 强酸性側에서는 酸性 反應性染料 모두 Langmuir型 吸着과 Nernst型 吸着的 습으로 나타낼 수 있다.

引 用 文 獻

- Benz, J.(1961) J. Soc. Dyes and Colour., 77, 734
 Bohnert, G.(1961) Melliand Textilber., 42, 1156
 Brown, J.C.(1960) J. Soc. Dyes and Colour., 76, 536
 Derbyshire, A.N. and Triman, G.R.(1965) ibid, 81, 584.
 Einsele, U.(1961) ibid., 42, 427
 北條舒正(1980) 續絹絲の構造, 信州大
 黒木宣彦(1966) 染色理論化學, 嶺書店
 皆川基(1981) 絹の科學, 關西生活研究會
 Peters, R.H.(1975) Textile Chemistry, Vol. III, Elsevier

- Reinert, G., Mella, K., Roueffe, P.F., and Zahn, H.
Melliand Textilber., 49, 1313.
- Sadov, F.I. and Krichevskii, G.E.(1969) *ibid.*, 85, 2.
- 清水慶昭(1975) 織學誌(日), 31, 177.
- Shore, J.(1968) *J. Soc. Dyes and Colour.*, 84, 408,
413, 545.
- Shore, J.(1969) *ibid.*, 85, 14.
- Stamm, O.A. and Zollinger H.(1961) *Helv. Chem.
Acta.*, 44, 1123.
- 卓泰文(1983) 韓蠶雜 24(2), 81.
- Vickerstaff, T.(1954) *The Physical chemistry of
Dyeing*, Oliver and Boyd., London