

〈연구논문(학술)〉

**Silk Fibroin 膜에 관한 研究 (II)**  
—Silk Fibroin 膜에 대한 酸性染料의 吸着—

최해욱 · 박수민\* · 김경환\*

밀양산업대학교 이공학부 견섬유학과  
\*부산대학교 공과대학 섬유공학과  
(1994년 7월 26일 접수)

**Studies on Silk Fibroin Membranes(II)**  
—Adsorption of Acid Dyes in Silk Fibroin Membrane—

Hae Wook Choi, Soo Min Park\*, and Kyung Hwan Kim\*

*Dept. of Silk Textiles, College of Engineering, Miryang National  
University, Miryang 627-130, Korea*

*\*Dept. of Textile Engineering, College of Engineering, Pusan National  
University, Pusan 609-735, Korea*

**Abstract**—With the view of studying on the dual adsorption mechanism of acid dyes in connection with the structural difference of silk fibroin, silk fiber and silk fibroin memberane were used for equilibrium dyeing at 60°C, 70°C, 80°C and pH 3.2, pH 5.0.

The dyes used were C.I.Acid Orange 7 and C.I.Acid Red 88 introduced aromatic hydrocarbon into Acid Orange 7.

From the adsorption isotherm experiment, the total uptake of dyes can be described by Langmuir sorption and Nernst partition.

Nernst partition coefficient  $K_1$  decreased, while saturation value  $S$  and Langmuir sorption constant  $K_2$  increased with the decrease of crystalline regions and orientation.

The saturation value  $S$  of Acid Red 88 were larger than total amino group contents and it was attributed to hydrophobic bond.

On the other hand, the standard affinity and enthalpy were increased with the increase of hydrophobic part of dyes.

Both  $k_1$  and  $K_2$  were decreased with the increase of pH, but  $k_2$  were more effected than  $K_1$ .

1. 서 론

섬유 고분자에 대한 염료의 염착기구인 화학 결합과 물리적 결합은 경우에 따라 단독, 또는 이원적인 작용을 하는 것으로 알려져 있다.

Glenz와 Beckmann<sup>1)</sup>은 아크릴 섬유에 대한 카치온 염료의 염색에서 이온 결합에 따른 Lang-

muir형 흡착식에 물리적 결합에 따른 Nernst형 흡착을 고려한 2원적 흡착 등온식을 제시한 바 있으며, 나일론 및 양모섬유에 대한 산성염료의 흡착<sup>2,6)</sup> 등의 연구에서 이온 결합 외에 물리적 결합이 작용하고 있으며 산성 염료의 소수성이 증가할수록 물리적 흡착이 증가하며 섬유의 개질에 따른 친수성이 감소하여도 이와같은 물리적 흡착은 증

가함을 밝히고 있다.

Karasawa등<sup>6)</sup>은 acetyl화 Nylon 6 섬유에 대한 산성염료의 등온흡착은 무처리 섬유에 비해 증대함으로서 섬유 고분자의 친수성이 감소하면 물리적 흡착이 증대함을 밝히고 있으며, Nylon 6의 2원 흡착에서 산성염료의 친수성 증가는 이온 결합 정수를 증가시키는 반면에 물리적 결합 정수는 감소시키는 것으로 알려져 있다<sup>7)</sup>.

이와같이 2원적 흡착은 섬유의 물리적, 화학적 구조 및 염료의 구조와 밀접한 연관성을 갖고 있는 것으로 밝혀져 있으나 견을 소재로 한 이 방면의 연구는 드문 편으로 아미노기를 봉쇄한 견섬유의 산성 염료에 대한 염착성을 검토한 것<sup>8)</sup>과 견연사에 대한 산성염료의 등온흡착에 관한 연구<sup>9)</sup>가 있으며 염료에 따라서 이온 결합의 물리적 결합이 존재하고 있음을 추측하고 있는 정도이다. 그러나 견피브로인의 구조와 관련지워 염료의 2원 흡착기구를 검토한 경우는 거의 없는 것으로 생각된다.

본 연구는 견섬유 및 그 형태와 구조를 변화시킨 견피브로인 막을 시료로 사용하여 소수성부의 구조를 서로 달리하고 있는 산성염료의 염착성을 2원적 흡착기구로서 해석하므로써 이온결합 및 물리적 흡착의 변화를 검토하여 보았다.

## 2. 실험

### 2.1 견피브로인 수용액의 제조

전보<sup>12)</sup>와 같은 방법으로 정련한 견사를 사용하여 9.3M LiBr 수용액 중에서 40°C, 1시간(액비 30 : 1) 처리하여 용해시켰다. 견피브로인 용해액을 G-3 glass filter를 사용하여 불용해물을 감압여과한 다음 Cellulose tube내에 넣고 이온 교환수로서 3일간 투석하여 염을 제거하였다. 탈염 여부는 0.1 M AgNO<sub>3</sub> 수용액(W/V)으로 확인하였다.

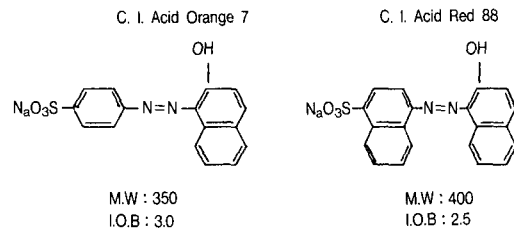
### 2.2 견피브로인 막의 제조

견피브로인 수용액을 송풍방법으로 농축시킨 다음 10mm acryl plate 위에 casting하고 실온에서 3일간 건조시켰다. 건조한 견피브로인 막은 수용성이므로 불용화시키기 위해 온도 30°C, 습도 100%

RH 하에서 24시간 처리하였다.

### 2.3 염료

C.I. Acid Orange 7, C.I. Acid Red 88(Aldrich Chemical Co.특급시약)을 선정하여 사용하였다.



### 2.4 염색방법

초산 및 초산나트륨으로 만든 완충액을 사용하여 pH 3.2, pH 5.0으로 조정된 염욕에 시료 20mg씩을 넣은 다음 온도 60°C, 70°C, 80°C에서 염착 평형에 도달할 때까지 염색하였다. 염착평형에 도달하는 시간은 예비실험을 통해 48시간(60°C), 36시간(70°C 및 80°C)으로 결정하였다. 염착량은 일정량의 25% 피리딘 수용액을 사용하여 추출한 추출액의 흡광도를 분광 광도계를 사용하여 측정하는 다음 미리 작성한 검량선의 기울기부터 구하였다.

흡광도는 UV-Visible spectrophotometer(spectronic 1201, Milton Roy Co, USA)를 사용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 흡착등온 곡선

Fig 1~4는 견피브로인막에 대한 산성염료의 흡착등온 곡선의 일례를 나타낸 것이다. (B)는 Langmuir형, (C)는 분배형으로 분리하여 도시한 것이다. 이들 흡착 등온선은 Glenz등<sup>11)</sup>이 아크릴 섬유/카치온 염료 염착에서 제시한 2원적 흡착 등온식을 사용하여 해석하였다.

$$D_F = K_1 \cdot D_s + \frac{K_2 \cdot S \cdot D_s}{1 + K_2 \cdot D_s} \quad (1)$$

단,  $D_F$  : 염착량

$D_s$  : 평형 상태에서 염욕의 농도

$S$  : 포화 염착량

$K_1$  : Nernst형 흡착정수

$K_2$  : Langmuir형 흡착정수

(1)식으로 부터 최소 자승법에 의해 컴퓨터를 사용하여  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $S$ 값을 구하였으며 그 값을 Table 1과 2에 나타내었다. 물리적 결합정수  $K_1$ 에 대한 Langmuir형 결합정수  $K_2$ 의 비( $K$ )를 계산하여 함께 표시하였다.

동일한 염색조건에서 견피브로인 막은 견섬유에 비하여  $S$  및  $K_2$ 값은 전체적으로 높은 경향을 보여 주고 있으며 반면에  $K_1$ 값은 낮은 경향을 나타내고 있다. Fig 1과 2는 이러한 경향의 일 예를 도시한 것이다.

산성 염료의 염착 좌석이 되는 아미노기의 양은 염기성 아미노산의 측쇄 아미노기량( $18.1 \times 10^{-5}$  eq/g)과 견피브로인 분자의 말단 아미노기량( $1.0 \times 10^{-5}$  eq/g)을 합하여  $19.1 \times 10^{-5}$  eq/g이며<sup>10)</sup>, 염기성 아미노산의 약 80%는 비결정 영역에 분포하고 있는 것으로 알려져 있다<sup>11)</sup>.

Table 1. Equilibrium constants  $K_1$ ,  $K_2$  and saturation values  $S$  for the dyeing of C. I. Acid Orange 7 on Silk fibroins

	PH	Temp(°C)	$K_1 \times 10^3$ (l/g)	$K_2$ (l/mol)	$S \times 10^3$ (eq/g)	$K = K_2/K_1$
Memberane	3.2	60	6.840	6097.3	16.172	891.4
		70	6.198	5170.0	16.051	834.1
		80	5.137	4504.9	16.132	876.9
	5.0	60	5.161	2326.7	13.359	450.8
		70	4.556	2004.0	13.390	439.8
		80	3.686	1783.2	13.495	483.7
Fiber	3.2	60	7.074	4976.0	15.311	703.4
		70	6.450	4237.4	15.237	656.9
		80	5.496	3781.0	15.167	687.9
	5.0	60	5.591	2014.5	12.642	360.3
		70	4.613	1806.2	12.710	391.5
		80	4.414	1549.4	12.638	351.0

Table 2. Equilibrium constants  $K_1$ ,  $K_2$  and saturation values  $S$  for the dyeing of C. I Acid Red 88 on silk fibroins

	PH	Temp(°C)	$K_1 \times 10^3$ (l/g)	$K_2$ (l/mol)	$S \times 10^3$ (eq/g)	$K = K_2/K_1$
Memberane	3.2	60	17.313	5805.9	22.404	335.3
		70	14.300	5031.0	22.624	351.8
		80	12.254	4348.8	22.710	354.8
	5.0	60	11.036	2256.6	18.908	204.4
		70	10.813	2004.2	18.811	185.3
		80	8.918	1870.7	18.937	209.7
Fiber	3.2	60	17.108	4657.6	21.627	272.2
		70	16.404	4032.6	21.607	245.8
		80	14.475	3481.2	21.684	240.4
	5.0	60	13.295	1994.3	18.102	150.0
		70	12.372	1782.2	18.257	144.0
		80	11.694	1532.0	18.281	131.0

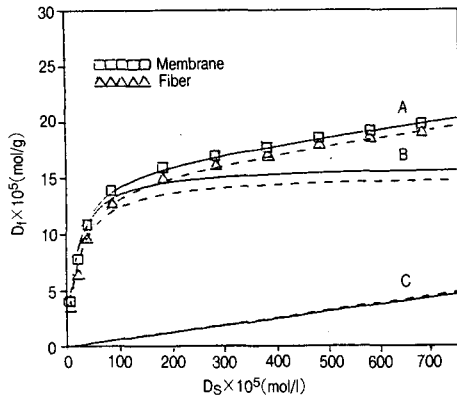


Fig. 1. Adsorption isotherms of silk fibroin dyed with C. I. Acid Orange 7 at 70°C, pH 3.2.  
A : dual sorption isotherm, B : Langmuir type, C : Nernst partition type.

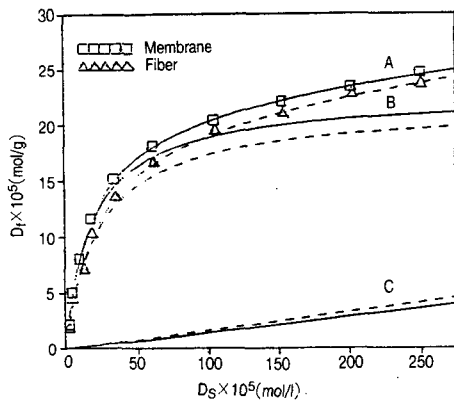


Fig. 2. Adsorption isotherms of silk fibroin dyed with C. I. Acid Red 88 at 70°C, pH 3.2.  
A : dual sorption isotherm, B : Langmuir type, C : Nernst partition type.

전보<sup>12)</sup>에서 X-선 회절법으로 구한 비배향성 견피브로인 막의 결정화도는 40%로서 견섬유의 48.6%에 비하여 낮으며 IR 결정도 지수도 견섬유에 비하여 낮은 값을 보였다. 견피브로인 막의 포화염착량 S 및 이온 결합정수  $K_2$ 값이 높은 것은 결

정구조의 감소에 기인하는 것으로 생각된다. 견섬유의 Nernst형 흡착정수  $K_1$ 값이 견피브로인 막에 비해 높은 이유도 역시 결정화도 및 배향도가 높은 것에 기인하는 것으로 생각된다.

양모 섬유를 연신하여  $\alpha$ -형 케라틴을  $\beta$ -형 케라틴으로 바꾸므로써 결정구조를 변화시킨 경우 산성 염료의 염착량은 현저한 증가를 보였으며 이러한 증가 현상은 하전기 주변의 환경 변화에 기인한다는 연구보고<sup>13)</sup> 등이 이러한 추정을 가능하게 한다.

한편, Acid red 88은 포화 염착량 S값이 매우 높으며 견피브로인의 총 염착 좌석수보다 높은 값을 보이고 있다.

이러한 현상은 Acid red 88은 소수성향이 비교적 강한 산성 염료로서 Acid Orange 7에 비해 상대적으로 매우 큰  $K_1$ ,  $K_2$ 값으로 미루어 반데르발스력, 분산력 등 물리적 결합이 강하게 작용하기 때문으로 생각된다.

pH값의 증가에 따라 이온 결합 정수  $K_2$ 값의 변화량은  $K_1$ 에 비해 매우 큼을 알 수 있다. Fig. 3과 4는 이러한 경향의 일 예를 도시한 것이다.

산성 염료와 같은 이온성 염료는 pH 영향을 크게 받으며 특히 견의 등전점으로 알려져 있는 pH

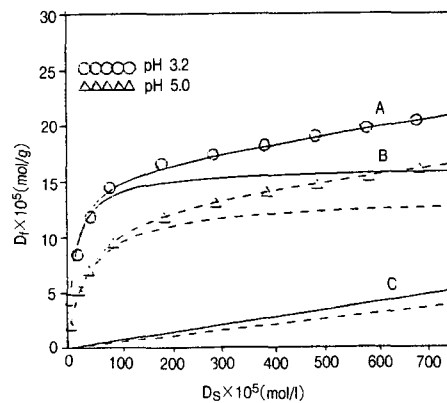


Fig. 3. Adsorption isotherms of silk fibroin membrane dyed with C. I. Acid Orange 7 at 60°C, pH 3.2 and pH 5.0.  
A : dual sorption isotherm, B : Langmuir type, C : Nernst partition type.

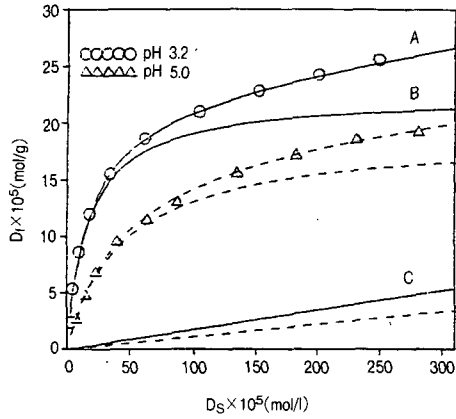


Fig. 4. Adsorption isotherms of silk fibroin membrane dyed with C. I. Acid Red 88 at 60°C, pH 3.2 and pH 5.0. A : dual sorption isotherm, B : Langmuir type, C : Nernst partition type.

3.8~3.9<sup>14)</sup>보다 높은 pH에서는 이온결합에 비해 물리적 결합이 크게 작용하는 것으로 생각된다.

3.2 열역학적 Parameter

친화력은 다음의 Gilbert-Rideal 식<sup>15)</sup>을 사용하여 구하였다.

$$\begin{aligned}
 -\mu^{\circ}HzD &= RT \ln \frac{\theta_D}{1-\theta_D} + zRT \ln \frac{\theta_H}{1-\theta_H} \\
 &\quad - RT \ln D_s - zRT \ln H_s \\
 &= (Z+1)RT \ln \frac{\theta_D}{1-\theta_D} - RT \ln D_s \\
 &\quad - zRT \ln H_s \tag{2}
 \end{aligned}$$

- 단,  $-\mu^{\circ}HzD$  : 색소산의 표준 친화력
- $\theta_H, \theta_D$  : 수소이온, 색소음이온의 흡착좌석분율
- $H_s, D_s$  : 염색액 내 수소이온, 색소음이온의 농도
- $D_f$  : 색소 음이온의 흡착량
- $z$  : 색소 음이온의 하전기수
- $R$  : 기체 정수 (1.987cal/mol)

염색 enthalpy  $\Delta H^{\circ}$ 는 (3)식을 이용한 plot의 기울기로 부터 구하였으며(Fig. 5),

염색 entropy  $\Delta S^{\circ}$ 는  $-\Delta\mu^{\circ}$ 와  $\Delta H^{\circ}$ 를 이용한 (4)식으로 부터 구하였다.

$$\Delta H^{\circ} = \frac{d(\Delta\mu^{\circ}/T)}{d(1/T)} \tag{3}$$

$$\Delta S^{\circ} = (\Delta H^{\circ} - \Delta\mu^{\circ})/T \tag{4}$$

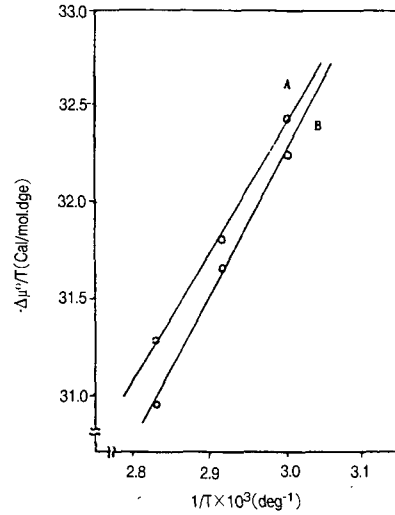


Fig. 5. A plot of  $-\Delta\mu^{\circ}/T$  vs.  $1/T$  for silk fibroin membrane dyed with C. I. Acid Orange 7 at pH 3.2.

Table 3, 4에 견피브로인에 대한 Acid Orange 7, Acid Red 88의 열역학적 변수를 나타내었다. 전반적으로 견섬유에 비해 견피로인 막의 친화력은 조금 높게 나타나고 있으며, 염료간에는 Acid Red 88이 Acid Orange 7에 비해 친화력 및 염색 enthalpy가 높다.

Zollinger<sup>5)</sup>는 양모섬유/산성염료 염색에서 염료 분자내에 소수성부를 도입함에 따라 소수 결합에 의한 친화력은 증대하며 특히, 지방족 알킬기에 비해 방향족 탄화수소를 도입한 경우 친화력이 더욱 높게 나타나며 이러한 현상은 van der Waals력, 유기력, 분산력 등 물리적 결합력에 기인하는 것으로 추정하고 있다.

한편, Kuroki 등<sup>16)</sup>은 비닐론/산성염료 염색에서 염료분자내에 벤젠 환을 도입하면 지방족 알킬기를 도입한 것에 비해 친화력과 염색열이 증가함을 발견하고, 친화력의 증대요인은 염료 분자중의  $\pi$  전자계 부분이 친화력을 결정하는 하나의 인자가 되며, 이의 염색열의 증대 즉 용액 내에서 섬유

Table 3. Thermodynamic parameters for the dyeing of C. I Acid Orange 7 on silk fibroins

	PH	Temp(°C)	$-\Delta\mu^\circ(\text{Kcal/mol})$	$-\Delta H^\circ(\text{Kcal/mol})$	$\Delta S^\circ(\text{cal/mol} \cdot \text{dg})$
Menberane	3.2	60	10.803	6.95	11.57
		70	10.912		
		80	11.041		
	5.0	60	12.331	2.77	28.69
		70	12.596		
		80	12.908		
Fiber	3.2	60	10.737	7.65	9.29
		70	10.860		
		80	10.925		
	5.0	60	12.101	4.10	24.04
		70	12.363		
		80	12.582		

Table 4. Thermodynamic parameters for the dyeing of C. I Acid Red 88 on silk fibroins

	PH	Temp(°C)	$-\Delta\mu^\circ(\text{Kcal/mol})$	$-\Delta H^\circ(\text{Kcal/mol})$	$\Delta S^\circ(\text{cal/mol} \cdot \text{dg})$
Menberane	3.2	60	12.140	9.50	7.82
		70	12.164		
		80	12.244		
	5.0	60	13.902	4.92	27.07
		70	14.231		
		80	14.487		
Fiber	3.2	60	11.702	10.95	2.27
		70	11.730		
		80	11.754		
	5.0	60	13.834	6.50	22.07
		70	14.093		
		80	14.284		

내로 염료분자가 이동할 때 포텐셜 에너지의 저하가 큰 것이 또 하나의 요인이 되는 것으로 추정하고 있다. 이러한 사실로 보아 Acid Red 88의 친화력 증대는 염색열의 증가와 염료분자내의  $\pi$  전자계 부분과 견피브로인 사이에 어떤 상호작용이 영향을 미치고 있는 것으로 생각된다.

염색계의 entropy 변화는 용액내의 염료분자가 섬유에 흡착함에 따라 entropy는 감소하며 동시에 섬유내 염착좌석 주변에 존재하던 물분자들은 탈착하여 자유수가 되므로 entropy는 증가하는 것으로 보고 있다<sup>17)</sup>.

견피브로인/산성염료 염색계의 entropy 변화가 모두 양의 값을 나타내는 것은 염착에 따른 entropy 감소량이 탈착수에 의한 entropy 증가량에 비해 적기 때문으로 생각된다.

#### 4. 결 론

견피브로인의 구조와 염색성을 2원적 흡착기구로 검토하기 위해 견섬유 및 견피브로인 막을 시료로 사용하여 소수성부가 서로 다른 산성염료로서 평형 염색하고 얻어진 흡착 등은 곡선을 2원적

흡착 등온식으로 해석하여 이온흡착 및 물리적 흡착의 변화를 검토하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 견피브로인에 대한 Acid Red 88, Acid Orange 7의 흡착 등온 곡선은 2원적 흡착 등온식으로 해석할 수 있었다.
2. 견섬유에 비해 결정화도가 낮고 비배향성인 견피브로인 막은 포화 흡착량 S 및 Langmuir형 결합정수  $K_2$  값이 높은 반면에 Ner-nst형 결합정수  $K_1$  값은 낮게 나타났다.
3. 소수성이 Acid Orange 7에 비해 상대적으로 큰 Acid Red 88이 총 염착좌석수 보다 높은 포화 흡착량을 보이는 것은 물리적 흡착에 의한 것이라 추정된다.
4. Acid Orange 7의 분자구조에 벤젠환이 추가된 Acid Red 88은 전반적으로 친화력과 염색 enthalpy가 증대하였다.
5. pH의 증가에 따라 Langmuir형 결합정수  $K_2$ 가 물리적 결합정수  $K_1$ 에 비해 큰 폭으로 감소 하였다.

#### 참 고 문 헌

1. O. Glenz, W. Beckmann, *Melliand Textilber.*, **38**, 783(1957).
2. H. Zollinger and G. Back, *Melliand Textilber.*, **42**, 73(1961).
3. J. Komiyama, T. Iijima, *J. Soc. Dyers Colourist.*, **93**, 217(1977).
4. M. Sekido and T. Iijima, *Sen-i Gakkaishi*, **15**, 911(1959).
5. H. Zollinger, *J. Soc. Dyers. Colourist.*, **81**, 345 (1965).
6. M. Karasawa, M. Sekido and T. Iijima, *Sen-i Gakkaishi*, **21**, 327(1965).
7. T. Tak, J. Komiyama and T. Iijima, *Sen-i Gakkaishi*, **35**, T486(1979).
8. M. Minagawa, *The Science of Silk*, p122(1980).
9. H. Kato, *Sen-i Gakkaishi*, **35**, T48(1978).
10. M. Mitsuishi and H. Kato, *Zoku Kenshi no Kozo (The Structure of Silk Fiber)*, Shinshu Univ, 553(1980).
11. Y. Katagata, A. Kikuchi, *J. Sericult. Sci. Jpn.*, **53**, 226(1984).
12. H. Choi, S. Park, K. Kim, *J. Kor. Soc. Dyers. Finishers*, **6**, 62(1994).
13. J. Koga, Y. Lim, N. Kuroki, *Sen-i Gakkaishi*, **39**, T198(1983).
14. K. Kanemaru, *Kenshi no Kozo*, p211~225(1957).
15. T. Vickerstaff, *The Physical Chemistry of Dyeing*, p400(1954).
16. A. Katayama, N. Kuroki, *Sen-i Gakkaishi*, **17**, 929(1961).
17. N. Kuroki, *The Theory of Dyeing Chemistry*, p98(1966).