

## 견직물에서의 크롬(VI)의 흡착 특성

金 圭 範 · 陳 英 吉\*

晉州産業大學校 纖維工藝學科, \*慶尙大學校 衣類學科

### Charactrization of Chromium(VI) Adsorption onto Silk Fabrics

Kyu Beom Kim and Young Gil Chin\*

Dept. of Fiber Crafts, Chinju National University, Chinju, Korea,

\*Dept. of Clothing and Textiles, Gyeongsang National University, Chinju, Korea

#### Abstrct

The adsorption mechanism of Chromium(VI) uptake in silk fibroin fibers was discussed. The adsorption equilibrium of Chromium(VI) is significantly influenced by the initial adsorption rate and it showed 52% of the equilibrium uptake. The Chromium(VI) uptake by silk fibroin is increased with the acidic range of pH, which react upon Chromium(VI) oxidations. The enthalpy change in the Chromium(VI) on the temperatures,  $\Delta H$ , was found to be  $39.7 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . It means that the Chromium(VI) adsorption proceeds via a certain complex chemical reaction and the Chromium complex was found to be coordinated with carbonyl group of amides from the result of infrared spectra. The chroming of silk fibroin fibers is moderated in the conditions of  $50^\circ\text{C}$ , pH 2.4, and 3 hours, which prevent from the loss of physical properties. The equilibrium adsorption is attained at  $5 \times 10^{-3} \text{M}$  of Chromium(VI) solutions.

Key words : Silk fibroin fiber, adsorption mechanism, adsorption equilibrium

#### 緒 論

견섬유의 화학구조는 그 양단에 활성 아미노기 및 카르복실기를 가지고 있으며 수용액 중에서는 거의 양성 이온으로서 작용한다. 일반적으로 천이금속염은 수용액 중에서 금속 캐티온과 대 이온인 음이온으로 해리한다. 이 중에 견 피브로인 섬유를 투입하면 피브로인의 등전점 이하의 산성영역에 있어서는 말단 카르복실기와 이온결합에 의하여 금속 캐티온이 견 피브로인 섬유에 흡착된다. 이러한 견피브로인 섬유의 활성 말단기에 대한 흡착좌석과 금속캐티온 흡착의 연구대상은 니켈(II), 코발트(II), 망간(II), 구리(II) 등과 같은 2가 천이금속을 중심으로 하고 있다(Nakamura *et al.* 1985, Shimizu & Sakaguchi 1979, Shimizu *et al.* 1976).

양모 및 견섬유의 염색에 있어서 중요한 매염제로

서 사용되어온 크롬염은 산성매염료에 의한 양모 염색의 크로밍(chroming)에서 Cr(VI)의 흡착 메카니즘(Giles *et al.* 1974, Hartley 1970)을 어느 정도 밝히고 있지만, 양모와는 화학적 성질이 다른 견섬유에 대한 크롬염의 흡착 메카니즘은 거의 조사되지 않고 있다. 크롬염은 세리신정착(Cho 1981)에 이용되어 왔고, 최근 비닐 모노머의 금속레독스계 촉매(Lenka 1982)로서 주목되고 있다.

본 연구에서는 견 피브로인 섬유에 의한 Cr(VI) 흡착 메카니즘의 기초 연구로서 검토한 결과를 조사 보고하고자 한다.

#### 材料 및 方法

##### 1. 材 料

견 피브로인 섬유로서는 21/4d의 견사를 경·위사

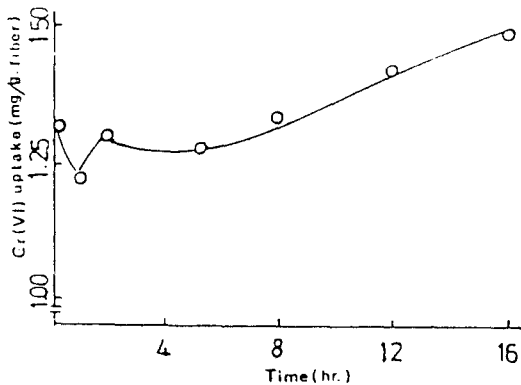


Fig. 1. Chromium(VI) uptake as a function of adsorption.

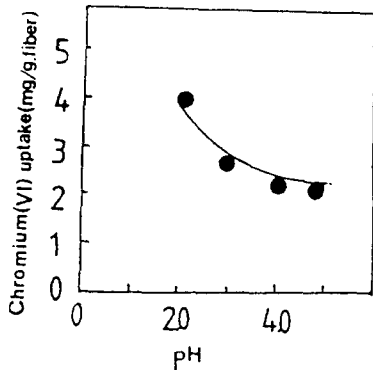


Fig. 2. Effects of pH on Chromium(VI) uptake. Cr(VI):  $1 \times 10^{-3}M$ , Liquor: 50 times.

밀도 56본/inch로 제작된 플래트크레이프(flat crape)를 정련하여 사용하였다. 시약은 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, Cr(VI)의 조제에 사용된 크롬염은 중크롬산칼륨( $K_2Cr_2O_7$ )이고, 물은 전도도가  $10 \mu\text{v/cm}$  이하의 이온교환수를 사용하였다.

## 2. 方 法

### 1) 크롬(VI)의 흡착방법

중크롬산 칼륨 용액을 약 0.25 g의 시료에 육비 1:50으로 일정시간 진탕 처리한 후 시료를 충분히 수세 건조하여 보관하고, 크롬 염 처리액의 잔류 농도를 자외선 분광광도계(Shimadzu UV-3100형)로서 544.0 nm에서 발색법에 의한 흡광도를 측정하여 Cr(VI)의 흡착량을 구하였다.

Cr(VI)의 농도는  $K_2Cr_2O_7$ 로서  $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}M$ 의 범위로서 변화시켜 처리하고, pH는 1 M 초산 나트

륨, 0.1 M의 염산 또는 초산을 사용하여 pH 2.00~5.00의 범위로 하였고, 평형흡착 실험은 30°C, 50°C, 70°C의 각 온도에서 소정 시간 처리하였다.

### 2) IR 분광분석

Cr(VI)의 흡착에 따른 건 피로인의 금속착제(Metal-Silk Protein Complex)를 확인하기 위하여 적외선 분광광도계(Hitachi 270-50형)를 이용하여 KBr법으로  $\nu N-H$ ,  $\nu C=O$ 의 흡수 스펙트럼을 조사하였다.

### 3) 물성조사

(1) 강력 및 신도 : Autograph 강신도 시험기(Shimadzu S-500A형)를 사용하여 KS-K 0522에 의하여 측정하였다.

(2) 탄성회복율 : KS-K 0541에 의하여 측정하였다.

(3) 촉감지수 : Handle-O-meter(Yasuda Seiki제)를 사용하여 시료직물의 full scale은 5mm로 하여 촉감지수(Handle Value)를 측정하였다.

## 結果 및 考察

### 1. 흡착평형

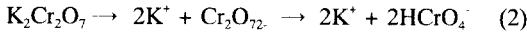
건 피브로인 섬유에 의한 흡착시간과 함수로서 나타난 Cr(VI)의 흡착량은 Fig. 1과 같다. 여기에서 보는 바와 같이 초기 5분 이내에 급속한 표면흡착이 일어나고, 짧은 시간내에 대부분의 흡착이 일어나지만 시간이 경과함에 따라 초기에는 증가했다가 약간 감소하다가 다시 증가하는 경향을 볼 수 있는데, 이것은 건 피브로인 섬유 내부로 안정한 배위결합(清水 등 1988)이 형성되어 흡착 평형이 일어나는데 까지 많은 시간이 필요하기 때문이다.

### 2. pH의 영향

건 피브로인 섬유에 의한 Cr(VI)의 흡착은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 pH의 값이 산성쪽으로 갈수록 흡착량이 증가한다. 이것은 건 피브로인의 크롬염이 pH에 따라 생성되는 전하의 형태가 다르기 때문이며, 건 피브로인의 등전점(金九 1957)이 약 3.8~3.9이므로 산성으로 갈수록 건 피브로인은 양전하를 많이 띠게 되어 크롬화합물의 흡착량이 증가한다.



한편, 크롬염은 pH 2~6 사이에서 흡착에 관여하는  $HCrO_4^-$ 가 약 10% 존재하며 염기성이 될수록 폴리크롬산( $Cr_2O_7^{2-}$ ) $_n$ 의 생성으로 크롬염의 흡착이 잘되지 않게 된다(Leon 1975, Peters 1970, Doblxy 1973).



이와 같이 Cr(VI)은 수용성의 산성 조건하에서 유기화합물에 대한 산화제(Cainelli & Cardillo 1984)로서 작용하고, 일반적으로 Cr(VI)의 근원으로서 사용되는 크롬염은 삼산화크롬, 중크롬산의 칼륨염 또는 나트륨염이며, 가장 빈번히 이용되는 수용성 산은 황산 및 초산을 들 수 있다. 그리고 천이금속착물로서 Cr(VI)은  $Cr(H_2O)_6^{3+}$ 와 같은 8면체의 착체를 대부분의 반응 중에서 생성하여 Cr(III)으로 치환되는데, 이것은 옥소아니온(oxoanion)의 화학종이 수화된 캐티온으로 변화한 것이며, 이러한 순이온반응들은 수소이온을 소비하는 반응이므로 수소 이온의 농도에 따라 반응속도가 증가한다(James 1970). 그러므로 Cr(VI)의 흡착량이 산성 쪽에서 증가하는 현상이 일어나는 것으로 생각된다.

### 3. 온도의 영향

견 피브로인 섬유에 의한 Cr(VI)이 흡착은 Fig. 3에서 보는 바와 같이 온도의 상승에 따라 증가한다.

그리고 Cr(VI)의 흡착에 따른 엔탈피( $\Delta H$ )의 변화를 구하기 위하여 분배계수( $K_d$ )를 실험 데이터로부터 계산하고, 분배계수  $C_s/CL$ 로 결정하였다. 여기서  $C_s$ 는 평형상태에서 견 피브로인 섬유 1g당에 흡착된 Cr(VI)의 양(mg/g)이고  $CL$ 는 처리한 크롬염 용액 1 ml/당의 Cr(VI)의 양(mg/g)이다. 흡착에 의한 엔탈피( $\Delta H$ )의 변화는 다음(3)식과 같이 표현할 수 있다(Yamashita *et al.* 1980).

$$\frac{d \ln K_d}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (3)$$

(3)식을 적분하면 다음의 (4)식을 얻을 수 있다.

$$\log K_b = -\frac{\Delta H}{2.3R} \cdot \frac{1}{T} + \text{Constant} \quad (4)$$

여기서 T는 흡착 온도(K), R는 기체상수이다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 분배계수는 흡착 온도에 따라 증가하고 있다.  $1/T$ 에 대한  $\log K_d$ 의 관계를 Fig. 4에 프로그래하였다. 이것으로부터 흡착에 의한 엔탈피( $\Delta H$ )의 값은  $39.7 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 로 얻어진다. 이러한 엔탈피의 변화는 Cr(VI)의 흡착이 물리적 흡착이나 이온교환반응에 의한 흡착이 아니라는 것을 의미한다. 일반적으로

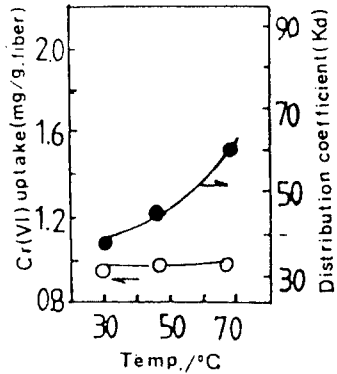


Fig. 3. Effects of temperature on Chromium(VI) uptake.

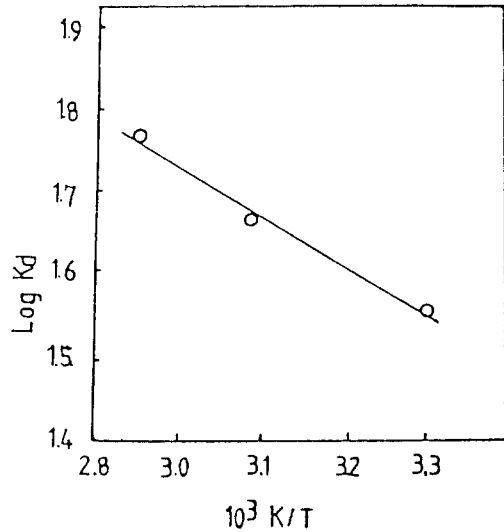


Fig. 4. Plots of  $\log K_d$  vs.  $1/T$ .

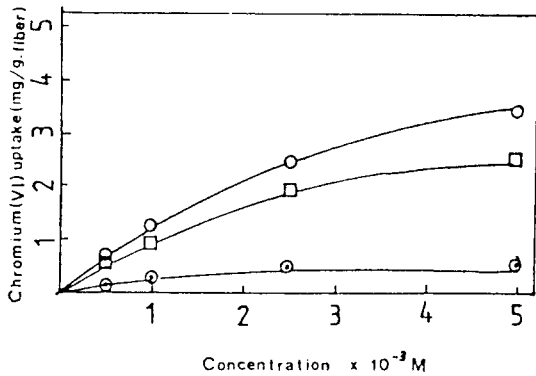
로 물리 흡착은 발열 반응이며 이온교환반응의 엔탈피 변화는  $-8.4 \sim 12.6 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 의 범위로 보고 있다(Helfreich 1962). 그러므로 Cr(VI)의 흡착은 착체화학적 반응을 거쳐 진행되어지는 것으로 생각된다.

### 4. Cr(VI) 농도의 영향

견 피브로인 섬유에 의한 Cr(VI)의 흡착은 크롬염의 농도에 따라 Fig. 5 및 Table 1에서 보는 바와 같이 일정한 농도까지는 흡착량이 증가하는 경향을 나타내지만, 크롬염 용액내에 있는 Cr(VI)의 양(mg/L)에 비하여 흡착량은 계속해서 감소하는 현상을 볼 수 있다. 즉 크롬염의 농도가  $5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$  이하로 되

**Table 1.** Effects of the concentration of Dichromate solution on Cr(VI) uptake

Molarity Concentration	Cr(VI) uptake (mg/g. fiber)		
	Adsorption temperature		
	30°C	50°C	70°C
$1 \times 10^{-3}$	15.23	11.62	13.73
$5 \times 10^{-3}$	39.34	26.85	36.34
$1 \times 10^{-4}$	4.55	3.86	4.31
$5 \times 10^{-4}$	8.05	6.11	7.31
$5 \times 10^{-5}$	1.23	-	2.11

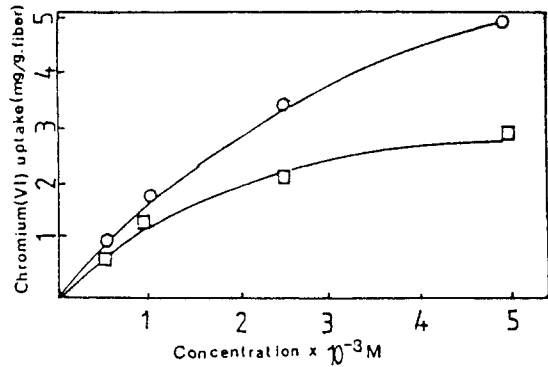


**Fig. 5.** The effects of potassium dichromate concentration on Chromium(VI) in 1% acetic acid solution. Liquor; 50 times, Treated time; 3hr, Treated temperature; 50°C, ○; First adsorption, □; Last adsorption, ⊙; Desorption.

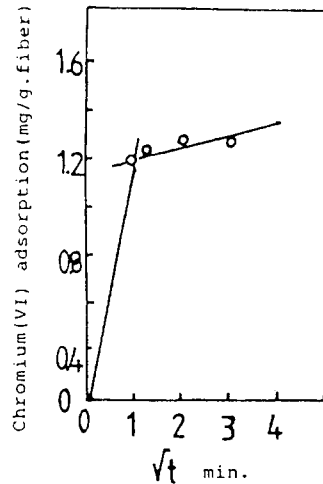
면 흡착율이 급격히 떨어지며,  $5.0 \times 10^{-3} M$  정도의 농도에서 평형 상태에 도달한다. 이것은 단백질 섬유로 되어 있는 견 피브로인에 존재하는 산성 배위기인 아민기 및 카르복실기의 비율에 기인하는 것(奥山과 徳武 1980)으로서, 견 피브로인 섬유와 생사에 대한 Cr(IV)의 흡착을 비교하여 보면 활성 작용기가 많은 생사의 경우가 Fig. 6에서 보는 바와 같이 생견 직물 흡착이 많이되고 안정한 배위가 일어나는 것으로 생각된다.

**5. 초기 흡착속도**

견 피브로인 섬유에 의한 Cr(IV)의 흡착에 대한 경시변화를 나타낸 것이 Fig. 7인데, 초기에 신속한 흡착을 하고 그 후에는 완만한 흡착을 한다. 그런데, 어떠한 금속 캐티온에 있어서 그 흡착량과 시간의 평방근 사이에 직선의 관계가 얻어진다면 금속 캐티온이



**Fig. 6.** Plots of Chromium(VI) adsorbed by silk fibroin and raw silk against of potassium dichromate concentration in 1% acetic acid solution. Liquor; 50 times, Treated time; 3hr, Treated temperature; 70°C, ○; Silk fibroin, □; Raw silk.



**Fig. 7.** Chromium(VI) plotted by  $t$ . pH; 2.4, Concentration of Cr(VI) ;  $1 \times 10^{-3} M$ , Treated temperature; 50°C.

견사 중예로의 확산이 율속(律速)된다고 생각할 수 있다. 즉 초기의 신속한 흡착으로부터 완만한 흡착이 되는 시점은 본 실험의 경우에는 Cr(IV)의 평형 흡착량이 약 52% 정도 될 때이다. 그리고 Fig. 7에서 보는 바와 같이 이 Cr(IV)의 흡착량과 시간의 평방근 사이에 직선의 관계(Shimizu & Sakaguchi 1980)가 얻어지므로 다음의 (5)식이 성립한다.

$$C = kt^{1/2} \tag{5}$$

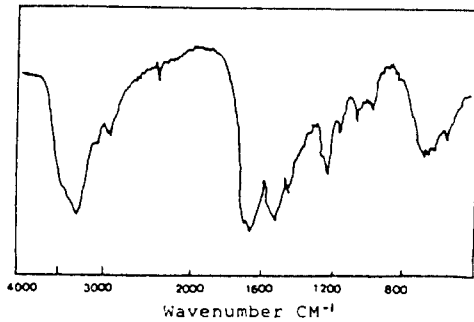


Fig. 8. IR spectrum of silk fibroin.

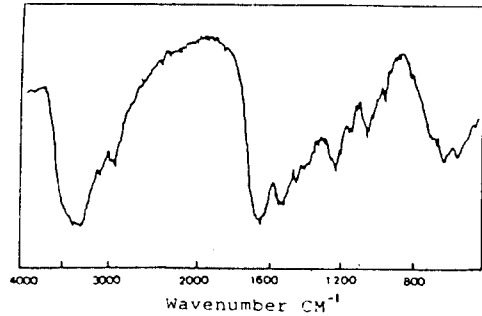


Fig. 10. IR spectrum of raw silk.

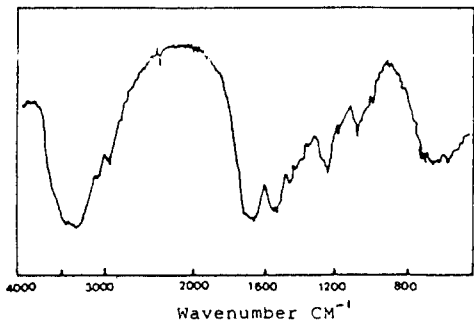


Fig. 9. IR spectrum of Chromium(VI) adsorbed by silk fibroin.

여기에서 C는 흡착량(mg/g)이고, k는  $mg \cdot g^{-1} \cdot t^{-1/2}$ 의 단위로서 나타낸 흡착속도 정수이다. 예를 들면, 50°C에서 Cr(IV)의 흡착속도 정수는  $0.162 mg \cdot g^{-1} \cdot min^{-1/2}$ 로 얻어진다.

6. 착물의 형성

크롬에 의한 단백질 섬유에의 금속착물에 있어서 양모의 경우에는 Cr(IV)이 시스틴의 산화에 의하여 Cr(IV)로 변환된 후 다시 시스틴 또는 티로신에 의하여 산화가 일어나고 Cr(II)로 되어 흡착된 후 공기중 산소와 열의 작용으로 곧 Cr(III)로 변화하여 완전한 배위가 이루어진다(Hartley 1968). 그러나 견 피브로인의 경우는 시스틴이 거의 없기 때문에 주로 티로신(5.20%)이나 미량의 트립토판(0.15%)이 금속 이온과의 반응에 관계한다(北條과 白井 1980, 坂本 등 1971).

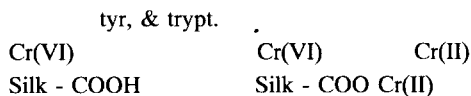


Table 2. Physical Properties of Silk fabrics treated with Dichromate Solution

Sample	Tenacity	Elongation	Elastic	Handle
N	50/6	32	86.7	69.9
A	46.2	30	91.0	57.9
B	45.2	30	94.3	54.7

Note : Non treated Sample(N), Treated with  $5 \times 10^{-3}M$  (A) and  $5 \times 10^{-4}M$ (B) Dichromate Solution.

oxygen in air  
Silk - COO Cr(III)

견 피브로인 및 크롬염이 흡착된 IR 스펙트럼은 Fig. 8의 견 피브로인에서 보는 바와 같이  $3400cm^{-1}$ 부근에서 NH 신축진동과 NH결합이 하나인 아마이드II (RCONHR)가  $1690 cm^{-1}$ 에서 나타나고, Cr(VI)을 흡착한 Fig. 9의 스펙트럼에서는 NH<sub>2</sub> 신축진동이 단파장 쪽으로 이동하고 아마이드 I (RCONH<sub>2</sub>)이 나타나므로, 아마이드형 카르보닐의 배위(Magoshi & Magoshi 1977, 차 등 1980)에 의한 크롬착물을 형성하는 것으로 생각된다. 그리고 Fig. 10의 생견직물에 대한 IR 스펙트럼을 Fig. 9의 Cr(VI) 흡착의 것과 비교하여 보면 크롬염의 올화(Olation)에 의한 세리신의 정착(南 1985)을 확인할 수 있다.

7. 물성의 변화

크롬염의 농도를  $5.0 \times 10^{-3}$ (A시료) 및  $5.0 \times 10^{-4}$ (B시료)로 처리한 물성 시험의 결과는 Table 2와 같은데, 미처리된 플랫폼 크레이프 견직물(N시료)와 비교하여 보면, 크롬처리된 A 및 B 시료는 탄성 회복율만 증가하고 강력 및 신도, 촉감지수는 약간 감소하였다. 이것은 견 피브로인 섬유내에 골격구조를 이루고 있

는  $\beta$ -sheet형의 peptide 사슬이 수축되고 Cr(VI)이온에 의한 케이지(cage)현상에 기인한 것(Tsuchida & Nishida 1977)으로 생각된다.

## 適 要

견 피브로인 섬유에 의한 Cr(VI)의 흡착 특성을 분석하였다. Cr(VI)의 흡착평형은 초기 흡착속도에 큰 영향을 받고 있으며 평형흡착량의 52% 정도에 이르고 있다. 견 피브로인 섬유에 의한 Cr(VI)의 흡착은 크롬염의 산화반응을 일으키는 산성의 pH 범위에서 흡착량이 증가한다. Cr(VI)의 흡착온도에 대한 엔탈피( $\Delta H$ )의 변화는  $39.7 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 로 얻어졌다. 이것은 Cr(VI)의 흡착이 착제 화학적 반응이라는 것을 의미하며 IR 스펙트럼의 결과에서도 아마이드 형 카르보닐의 배위에 의한 착물형성이 확인되었다. 또한, 견 피브로인 섬유의 크롬 흡착처리에서 물성의 과도한 저하를 고려한 조건은 온도  $50^\circ\text{C}$  pH 2.4, 3시간의 처리가 적당하고  $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ 의 농도에서 흡착평형에 도달하였다.

## 引 用 文 獻

- Cho, C. S. (1981) The Effect of Metal Salts on the Lightfastness of the Dyed Silk Fiber. *J. Kor. Textile Eng. and Chem.* 18 : 1-5.
- 차진순, 홍영식, 여수동 (1980) Fessenden의 유기화학, 형설사 : 512.
- Cainelli, G. and G. Cardillo (1984) Chromium Oxidations in Organic Chemistry, Springer-Verlag, pp. 1-7 and pp. 124-131.
- Doboxy, O. K. (1973) *Am. Dyestaff Rep.* 62 : 30.
- Giles, C. H., T. H. MacEwen, and N. McIver (1974) Binding of (1:1)-Metal-Complex Dyes to Proteins Studied by the Monolayer Method. *Textile Res. J.*, 44 : 580.
- Hartley, F. R. (1970) 羊毛中のクロム鹽の決定に對して透光と反射光とを使用する相對的な利点. *J. S. Dyers and Color*, 86 : 531.
- Helfreich, F. (1962) *Ion Exchange*, McGraw Hill : 166.
- Hartley, F. R. (1968) *Aust. J. Chem.* 21 : 2277.
- 北條舍正, 白井汪芳 (1980) 續絹絲の構造 (北條舍正編) : 464-472.
- James. H. Espensen (1970) *Accounts of Chem. Res.* 3 : 347.
- 奥山典生, 徳武 哲 (1980) 天然高分子. 高分子學會, 共立出版 : 160-179.
- 金九 競 (1957) 絹絲の構造 (伊藤武南監修), 千曲出版部 : 218.
- Leon, N. H. (1975) The Chemical Reactivity and Modification of Keratin Fibers. *Textile Progress* 7 : 22.
- Lenka Subasini (1982) Grafting of Vinyl Monomers onto Silk Fibers. *Macromol, Chem. Phys. C* 22(2) : 308.
- Magoshi, J. and Y. Magoshi (1977) Thermal Behavior of Silk Fibroin in the Random-Coil Conformation. *J. Polymer sci., Polym. Physic.* 15 : 1675-1683.
- 南 重熙 (1985) 絹織學, 東曠書林 : 261.
- 中村安善, 黒倉彰男, 清水 滉, 白井汪芳, 北條舍正 (1985) 逆平行 $\beta$ 構造を含むフィブロインと銅(II)イオンの錯體生成. *Sen-I Gakkaishi* 41(8), 69-70.
- Peters, R. H. (1970) *Textile Chemistry* 3 : 654-657.
- 坂本宗仙, 梶山孝一, 左康 正, 田中芳雄, 鹽崎英樹 (1971) プロピレンオキシドした各種タンパク纖維のアミノ酸ガスクロマトグラフ分析. 纖維學會, 昭和48年 年次大會發表 要旨集 : 124-125.
- 清水 滉, 茂木達安, 大川健介 (1988) 金屬鹽媒染によるタンニン酸吸着絹黒染. *日蠶雜* 57 : 223-226.
- Shimizu, F. and I. Sakaguchi (1979) Adsorption Behavior of Ni(II), Co(II) and Mn(II) on Silk Fibroin Fiber. *Sen-I Gakkaishi* 35 : 70.
- Shimizu, F., K. Jyoko, I. Sakaguchi and F. Iijima (1976) Adsorption Behavior of Cu(II) on Silk Fibroin Fibers. *Sen-I Gakkaishi* 32, 74-79.
- Shimizu, F. and I. Sakaguchi (1980) Adsorptive Rate of Metal Cations on Silk Fibroin Fiber. *Sen-I Gakkaishi* 36(3): 49-53.
- Tsuchida, E. and H. Nishida (1977) Polymer-Metal Complexes and Their Catalytic Activity. *Advances in Polymer. Science* 24 : 7-14.
- Yamashita, H., O. Yoshihiro, F. Nakajima, and T. Murata (1980) The Collection of Uranium from Sea Water with Hydrous Metal Oxide. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53 : 1-5.