

<研究論文(學術)>

중성염이 견의 반응염색에 미치는 영향 (II) - 음이온의 영향 -

¹도성국 · 박찬현 · 권지윤*

동아대학교 생활과학대학 의상섬유학부

²부산대학교 공과대학 섬유공학과

(2001년 2월 19일 접수)

Effect of Neutral Salts on the Reactive Dyeing of Silk (II) - Effect of Anions -

¹Seong Kook Dho, Chan Hun Park, and Ji Yun Kwon*

Division of Fashion and Textile Studies, College of Human Ecology, Dong-A Univ., Pusan, Korea

²Dept. of Textile Engineering, College of Engineering, Pusan National University, Pusan, Korea

(Received February 19, 2001)

Abstract—Four kinds of neutral sodium salts with different anions, NaF, NaCl, NaBr, and NaI, were added to the dye bath to accurately understand the effect of anions on the reactive dyeing of silk with C. I. Reactive Black 5.

The sodium cation lowered the negative surface potential of the silk and increased the dye-uptake on the fabric as reported previously. However, because of the discrepancy in the anions' inhibition power from cation's lowering the surface negative potential the amount of the dye on the silk fiber was different from each other in the order of $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$.

The activation energy(E_a) for the dyeing was in the order of $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$ but the dye-uptake on the fabric and the activation free energy(ΔG^\ddagger), the real energy barrier for the reaction, were in the order of $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ because the strength of the interaction of the anions with sodium cations was the same as the order of the latter. In other words F^- exerted the weakest electrostatic force on Na^+ and competed with the dyestuff anions least of all. The decrease in ΔS^\ddagger may be due to the loosely bonded activated complex of dyestuff anions, sodium cations and fiber molecules at transition state.

It was clarified from the Brønsted equation that sodium salts with different anions also had the ionic strength effect and the specific salt effect on the reactive dyeing.

1. 서 론

전보¹⁾에서 견섬유의 반응염색에 첨가한 중성염

의 양이온은 염착량을 증진하는데 이는 이온 강도 효과와 specific salt effect에 의한 것임을 알 수 있었다. 그러나 중성염의 음이온은 양이온의 염착량 증진효과를 억제 할 수도 있으므로 전보¹⁾에 이어 이 연구에서는 견 섬유 염색시 음이온이 미치는 영향을 검토하기 위해 음이온이 각각 다른

¹Corresponding author. Tel. : +82-51-200-7543 ; Fax : +82-51-200-7335 ; e-mail : skdho@mail.donga.ac.kr

나트륨 염을 다양한 농도로 첨가, 비닐술포계 2작용성 반응염료인 C. I. Reactive Black 5로 견직물을 온도와 시간을 달리하여 염색하였다. 실험에서 구한 염색 속도 상수(k)로 활성화 에너지(ΔE^*), 활성화 엔탈피(ΔH^*), 활성화 엔트로피(ΔS^*), 활성화 자유에너지(ΔG^*) 등을 계산하여 전이상태(transition state)에 초점을 두고, 음이온들이 양이온의 염착량증진효과 억제 정도가 각각 다른 이유를 열역학적으로 해석하였다.

2. 실험

2.1 시료

평직 견직물(경사: 21d, 무연, 110본/inch, 위사: 21d/합, 850S/650Z, 100본/inch)을 5×5cm의 크기로 재단하고 마르세이유 비누 15%(o.w.f)와 Na_2CO_3 10%(o.w.f) 혼액으로 95°C에서 1시간동안 2회 반복정련한 후 온수 및 냉수로 충분히 수세하여 실온에서 건조하였다. 연감율은 23%였다.

2.2 염료

비닐술포계 2작용성 반응염료인 C. I. Reactive Black 5(이하 B5, 분자량 991)를 35°C에서 충분한 양의 dimethylformamide(DMF, 특급, Junsei, Japan)에 녹인 후 감압 깔대기에 통과시켜 염료에 섞여있던 불순물을 제거하고 그 청정액을 디에틸 에테르(특급, Katayama Chemical, Japan)에 부어 염료 침전이 일어나면 filter glass 3G-3로 여과하여 진공건조한 후 paper chromatography와 spectrophotometer로 정제된 염료가 순수한 물질임을 확인하였다.

2.3 중성염

아래의 중성염들을 정제하지 않고 사용하였다.

NaF(일급, Ajax Chemical, Japan, assay 98.5%)
NaCl(특급, Junsei, Japan, assay 99.5%)
NaBr(일급, Katayama Chemical, Japan, assay 99%)
NaI(일급, Katayama Chemical, Japan, assay 99%)

2.4 염색

액비 1:100, 농도 10^{-4} M의 염액에 Na_2CO_3 로 습윤시킨 견직물을 넣고, 중성염(neutral salt)을 첨가, 50°C, 70°C, 90°C에서 진탕·교반이 가능한 정밀 항온수조로 염색하였다. 염색 후 80°C에서 25% 피리딘 수용액 으로 1시간 씩 2회 반복하여

추출하고 추출된 염료의 양을 정량하였다.

2.5 염료의 정량

사용 염료를 Lambert-Beer의 법칙을 만족하는 범위 내의 농도로 희석하여 분광광도계(UV 2401PC, Shimadzu Co., Japan)로 광학 밀도를 측정해 검량선을 그리고 이를 이용하여 염색 전후 염욕의 농도를 비교, 직물상 염료의 농도를 구하고 이것에서 추출된 염료의 양을 빼서 고착염료량을 구하였다.

2.6 전기전도도 측정

10^{-4} M농도의 염액에 소정농도의 중성염과 Na_2CO_3 로 습윤한 견직물 시료를 넣고 잘 저은 다음 30°C에서 전기전도도 측정기(YSI Model 35)로 전기전도도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 염색 속도 곡선, 속도상수 및 활성화 parameter

3.1.1 염색속도곡선

음이온이 서로 다른 중성염 NaF, NaCl, NaBr, NaI를 각각 0.7M 농도로 염욕에 첨가하여 50°C, 70°C, 90°C에서 견섬유를 염색하고 그 속도곡선을 Fig. 1~3에 나타내었다.

염색 온도가 높을수록 염료의 확산 속도가 크기 때문에 초기의 염착 속도는 빠르지만 평형 염착량은 염색 과정이 발열 반응이므로 적은 것²⁾을 알 수 있는데 이는 반응 염료로 견을 염색하는 경우도 염색의 일반적인 현상과 일치하는 것을 나타낸다.

음이온 변화에 따른 중성염의 염착량 증진효과 차이는, 중성염 음이온이 나트륨 양이온의 섬유표면 음전위 저하작용을 방해하는 정도 및 섬유 표면에 접근하기 위해 염료 음이온과 경쟁하는 정도의 두가지로 나누어 생각할 수 있다. 즉 친핵성이 작은 음이온일수록 양이온과 상호 작용이 작아 나트륨 양이온이 섬유표면에 쉽게 가까이 가게 할 수 있고 염료 음이온과 적게 경쟁할 것이다.

음이온의 크기가 증가 할수록 수소 결합하는 능력이 작아지므로³⁾ 수중에서 물과 수소 결합하는 능력은 $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ 순서이고 이온의 이동도는 이것의 역순이다. 수용액내 하전체의 이동도는 전기전도도에 비례하는 양이므로 음이온의 전기전도도가 작을수록 양이온과의 상호작용의 세기도 약하다. 그러므로 수화수의 갯수가 많아 음하전이 차단된 정도가 크고 이동도가 낮아 전기전

도도가 작은 음이온 일수록 이온쌍 형성능이 작고 염료 음이온과 덜 경쟁할 것이다. 따라서 Table 1의 전기전도도가 작은 중성염일수록, 즉 NaF > NaCl > NaBr > NaI의 순서로 염착량이 증가하는 것은 위 사실을 정확히 반영하는 것이라고 할 수 있고 전보와 마찬가지로 specific salt effect가 작용했음을 알 수 있다.

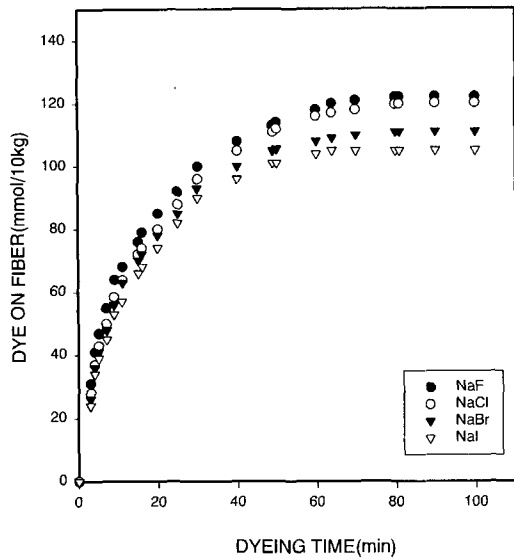


Fig. 1. Rate of dyeing of C.I. Reactive Black 5 at 50°C (concentration of salts : 0.7M).

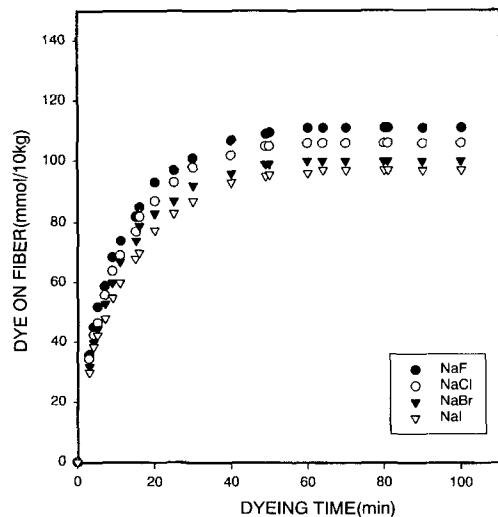


Fig. 2. Rate of dyeing of C.I. Reactive Black 5 at 70°C (salt concentration : 0.7M).

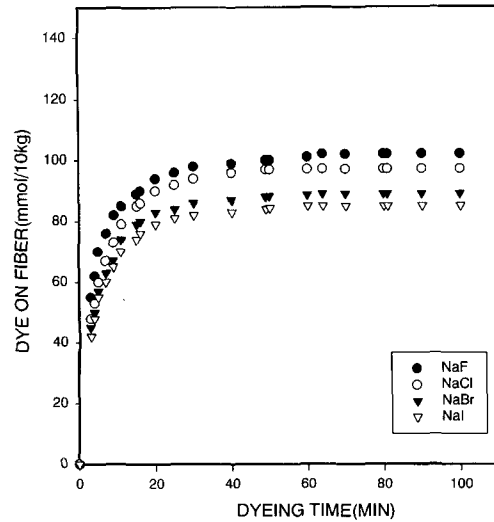


Fig. 3. Rate of dyeing of C.I. Reactive Black 5 at 90°C (concentration of salts : 0.7M).

Table 1. Conductivity of salts in 10⁻⁴ M aqueous dye solution at 30°C

Salts	Conductivity(mho/cm)					
	Concentration of salt (N)					
	0	0.1	0.3	0.5	0.7	0.9
NaF	100.9	102.4	110.9	120.5	125.9	128.5
NaCl	100.9	106.5	118.3	132.8	144.2	162.0
NaBr	100.9	107.1	120.7	135.4	146.7	167.4
NaI	100.9	107.7	121.3	135.8	148.1	168.5

3.1.2 염색 속도 상수

첨가한 염을 구성하는 이온과 용액내에 존재하는 용질 이온 또는 극성 물질 사이의 강한 상호작용에 의해 용매화 에너지가 생성되므로, 염은 반응 속도와 반응 메커니즘에 큰 영향을 미친다^{4,5)}. 따라서 첨가한 염의 음이온이 견의 반응염색에 미치는 영향을 정량적으로 평가하고 그 메커니즘을 추정하려면 염색속도 상수를 구하는 것이 필요하다.

전보¹⁾와 같은 방법으로 Fig. 1~3의 염색속도 곡선을 상용 대수 그래프로 변환하고 이 그래프들의 직선구간의 기울기 n과 반응속도상수 k를 구하여 Table 2에 나타내었다.

첨가한 중성염의 음이온의 종류에 따라 나트륨 양이온의 음전위 저하능을 방해하는 정도가 상이하므로 반응속도상수가 다른 것을 알 수 있고 온도가 높아질수록 활성화에너지 보다 더 큰 poten-

tial energy를 가진 염료 분자수와 섬유의 염착좌석수가 많아져 반응 속도 상수는 커지지만, 발열 반응이라 평형 염착량이 감소하여 대수그래프의 기울기가 완만해 지기 때문에 확산 저항 상수는 n은 작아진다.

3.1.3 활성화 parameter

첨가한 염의 음이온은 섬유와 염료의 최종결합에는 관계하지 않기 때문에 그 역할을 알려면 전이상태에서의 염료, 섬유, 첨가한 염의 상호 작용

Table 2. Rate coefficient and diffusion resistance constant

Temp. (°C)	Neutral salt (0.7(mol/l))	$K \times 10^2 (\text{sec}^{-1})$	n
50	NaF	3.525	0.4009
	NaCl	3.446	0.4062
	NaBr	3.409	0.4100
	NaI	3.384	0.4368
	NaF	4.597	0.3464
70	NaCl	4.566	0.3603
	NaBr	4.540	0.3634
	NaI	4.432	0.3968
	NaF	4.636	0.1576
90	NaCl	4.572	0.1752
	NaBr	4.543	0.1761
	NaI	4.451	0.1881

들을 유추해야 한다. 이를 위하여는 활성화 parameter들을 구하여야 하는데 이 값들은 반응 속도와 온도의 관계로 구한 활성화에너지(E_a)가 그 기본이 되므로 Table 2의 속도 상수의 자연 대수 값과 $1/T$ 을 직선 회귀한 Fig. 4의 Arrhenius plot의 기울기로 활성화 에너지(E_a)를 구하고 전보¹⁾와 같이 활성화 엔탈피(ΔH^*), 활성화 엔트로피(ΔS^*), 활성화 자유에너지(ΔG^*) 등을 구하여 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Activation parameters

Salt	E_a (J/mol)	ΔH^* (J/mol)	ΔS^* (J/K)	ΔG^* (J/mol)
NaF	6583	3565	-254.0	95767
NaCl	6095	3077	-255.4	95787
NaBr	5851	2833	-256.1	95797
NaI	5364	2346	-257.6	95854

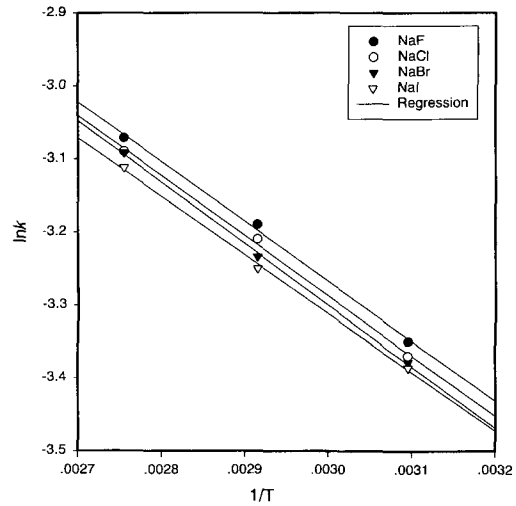


Fig. 4. Arrhenius plot for the reaction.

활성화 에너지(E_a)는 $F > Cl > Br > I^-$ 의 순서인데 이것은 나트륨 양이온의 건섬유의 표면 음전위를 낮게하는 능력은 같지만 음이온이 이를 방해하는 정도와 염료 음이온과 경쟁하는 정도, 즉 염육내에서 음이온의 정전기적 인력의 세기가 위와 역순이기 때문이다.

속도상수 k는 다음식으로 나타낼 수 있으므로

$$k = A \exp(-\Delta G^*/RT) \quad (1)$$

($A = KT/h$, 여기서 h, k, K는 각각 플랑크 상수, 속도상수, 볼츠만 상수)

활성화 자유에너지(ΔG^*)가 작을수록 반응속도 상수는 크다. 반응을 위해 필요한 최소에너지인 활성화 자유에너지(ΔG^*)의 크기는 $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ 순으로 Table 2의 속도상수값의 순서와 잘 일치한다. 즉 NaF를 첨가할때가 염색의 에너지 장벽이 가장 낮음을 알 수 있다.

활성화엔트로피(ΔS^*)의 순서는 ΔG^* 의 역순인데 이것은 음전위 저하능을 방해하는 정도가 작을수록 섬유 주위에 염료분자와 양이온이 더 많이 모여 무질서해지기 때문이고 실험 결과와 잘 일치한다. 그리고 염료음이온, 나트륨 양이온 및 섬유가 전이상태에서 느슨한 결합을 형성하므로 ΔS^* 는 감소하여 모두 음의 값을 나타내고 있다.

이상의 열역학 parameter들로 추정된 전이상태에 대한 추론을 요약하면 다음과 같다. 염육내에서 정전기적인 인력이 작은 음이온일수록 양이온의 이동을 쉽게하여 섬유의 표면 음전위를 더 떨어뜨려 E_a 를 더 크게 하지만 염료분자와 덜 경쟁하므로 섬유표면에 염료분자를 더 밀집하게하여

ΔS^* 를 더 크게하므로 결과적으로 ΔG^* 가 감소하여 반응속도를 빠르게 하고 염착량을 많게 한다고 할 수 있다.

3.2 중성염 농도의 영향

중성염을 0.1M, 0.3M, 0.5M, 0.7M, 0.9M 농도로 첨가하여 100분 동안 염색한 결과를 Fig. 5~7에 나타내었다.

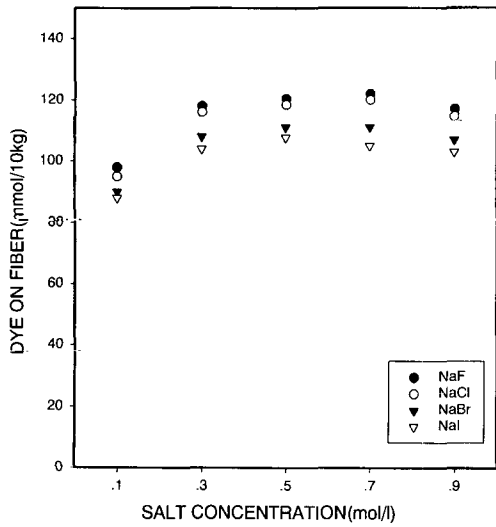


Fig. 5. Effect of concentration of salts on dye-uptake at 50°C for 100min.

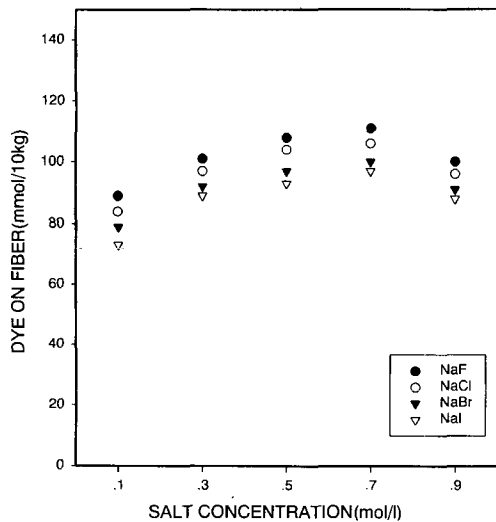


Fig. 6. Effect of concentration of salts on dye-uptake at 70°C for 100min.

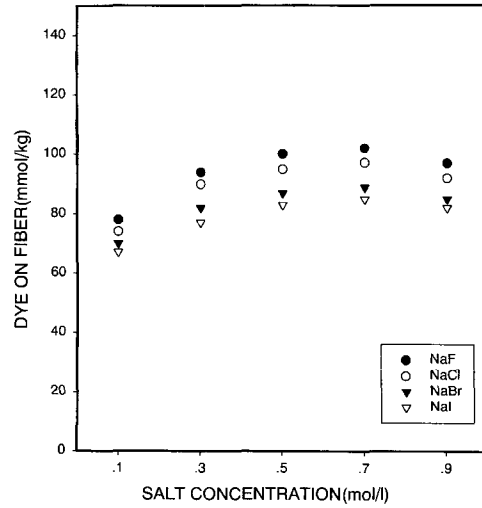


Fig. 7. Effect of concentration of salts on dye-uptake at 90°C for 100min.

0.1M에서 0.7M로 농도가 증가하면 염욕내에 나트륨 양이온이 많아져 섬유 표면의 음전위 저하 효과가 증가하기 때문에 염착량이 증가한다. 그러나 0.9M의 경우 염착량이 오히려 감소하는데 이는 섬유 표면에 나트륨 양이온이 집중되어 염료 분자의 섬유내 침투가 어렵게 되고, 또 Le Chatelier의 법칙에 따라 염료의 용해도가 낮아지기 때문으로 생각된다.

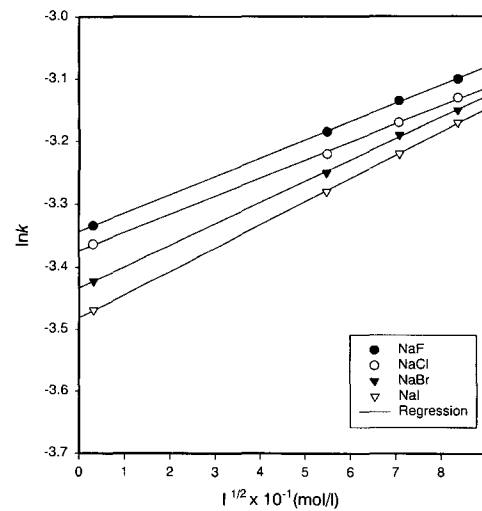


Fig. 8. Graph of $\ln k$ against square root of ionic strength.

염의 농도가 증가하면 이온 강도가 증가하는데

이온 강도가 염착량에 영향을 미치는지 알기 위하여 이온 강도 효과에 대한 Brønsted의 다음 식⁷⁾을 이용하여 $\ln k$ 와 $I^{1/2}$ 을 plot 하여 Fig. 8에 나타내었다.

$$\ln k = \ln k_0 + 2AZ_s Z_d I^{1/2} \quad (2)$$

음이온이 다른 중성염을 넣었을때도 전보¹⁾의 양이온이 다른 중성염을 넣었을 때와 같이 속도상수의 자연대수 값은 이온강도의 제곱근에 비례하여 직선적으로 증가하므로 이온강도 효과가, 그리고 그 기울기는 중성염에 따라 다르므로 specific salt effect가 작용하는 것을 알 수 있고 이는 실험결과와 일치한다.

4. 결 론

건염의 반응 염색에 미치는 음이온의 영향을 알아보기 위하여 NaF, NaCl, NaBr, NaI를 각각 염욕에 첨가하여 비닐술폰계 2작용성 반응염료인 C. I. Reactive Black 5로 견직물을 염색하고 그 결과를 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 음이온의 크기가 작을수록 양이온과의 이온쌍 형성능이 작고 염료 음이온과 덜 경쟁하므로 염착량은 $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$ 의 순서이다.
- 2) 염색의 활성화 에너지(E_a)는 $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$ 의 순서이지만 반응을 위해 필요한 최소 에너지인 활성화 자유에너지(ΔG^*)의 크기는 $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ 그리고 ΔS^* 는 $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$ 의 순으로 NaF를 첨가했을

때가 염착량이 가장 많았다.

- 3) 음이온이 다른 중성염도 이온 강도 효과와 specific salt effect에 의해 반응 속도를 증가시켰다.

참고문헌

1. S. K. Dho, C. H. Park, and J. Y. Kwon, "J. Korean Soc. Dyers & Finishers", **12**, 372 (2000).
2. Y. H. Lee, Ph. D Thesis, Graduate school, Pusan National University, p.22(1992).
3. Orest Popovych and Reginald P. T. Tompkins, "Nonaqueous solution chemistry", John Wiley and Sons Inc., New York, p.190, (1981).
4. S. Glasstone and D. Lewis, "Elements of Physical Chemistry" 2nd. Ed., Maruzen Asian Ed., pp.514~515(1960).
5. W. P. Jencks, "The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters", Interscience-Publishers, London, p.524(1969).
6. K. J. Laidler, "Chemical Kinetics", translated by I. C. Lee, B. S. Lee, S. J. Kim, and S. B. Song, Tamgoodang, Seoul, pp.131~134 (1991).
7. S. Patai, "The Chemistry of Carboxylic Acids and Esters", Interscience-Publishers, London, pp.524~525(1969).