

아세토페논이 양모의 염색속도에 미치는 영향

도성국

동아대학교 섬유산업학과

Effect of Acetophenone on the Rate of Wool Dyeing

Seong-Kook Dho

Dept. of Textile Industry, Dong-A University, Pusan, Korea

Abstract : One of barely water soluble ketones, acetophenone (AP) was dissolved in methanol and then was mixed with aqueous solution of C. I. Red Acid 114. In order to find out the role of AP in the dyeing process the rate constants and the activation parameters were calculated. The rate for the dyeing with AP was faster than that without it. Because of the reduced temperature dependence by AP the activation energy (E_a) for the dyeing with AP was smaller than that without it. With increasing temperature the activation enthalpy (ΔH^\ddagger), the activation entropy (ΔS^\ddagger), and the activation free energy (G^\ddagger) decreased, which was more noticeable in dyeing with AP. The rate constants and the activation parameters agreed well with the results from the previous reports that the ability of AP to increase disaggregation of dye molecules, loosening the wool fiber, and wickability of dyeing solution made it possible to dye wool fiber at low temperature.

Key words : acetophenone(AP), rate constants, activation parameters

1. 서 론

양모의 좋은 물성을 유지하면서 단시간에 평형염착량을 얻기 위하여 온도효과를 대신할 수 있는 유기용매의 영향들이 연구되었다(임용진 등, 1983; Beal et al., 1960; Peters et al., 1960). 전보에서, 첨가한 용매들의 용해도파라미터(δ)가 양모와 염료의 δ 와 가까울수록 섬유에 대한 이완능, 섬유표면의 염료농도를 높이는 능력 및 염료의 해회합 능력이 컸으며 이들은 염착량 증진에 긍정적으로, 용매화된 염료분자의 입체장애 및 배향은 부정적으로 작용하고 첨가한 케톤계 용매 중 아세토페논(AP)의 효과가 가장 크다는 것을 알았다(도성국, 2003). 그리고 염욕에 첨가한 3가지 수난용성 케톤계 용매의 표면장력(γ)이 점도(η)보다 위킹성에 더 큰 영향을 미쳤고 위킹성이 클수록 평형염착량이 많았다. 따라서 표면장력과, 양모와의 상호작용이 동시에 큰 용매를 염욕에 첨가하여 위킹성을 크게 하면 저온에서 높은 염착량을 얻을 수 있다는 결론을 얻었다(도성국, 2006).

이 연구에서는 용매에 의한 염색의 온도의존성 감소효과를 구체적으로 알아보기 위하여 지금까지는 시도되지 않았던 활성화 파라미터들의 값을 계산하여, 양모의 저온염색에 효과가 가장 뚜렷한 아세토페논(AP)이 염색속도에 미치는 영향을 전이 상태를 중심으로 추정하였다. 이를 위하여 불균일성 산성염료

인 C. I. Acid Red 114로 양모직물을 온도와 시간을 달리하여 염색하고 염색속도상수(k), 활성화에너지(ΔE^\ddagger), 활성화엔탈피(ΔH^\ddagger), 활성화엔트로피(ΔS^\ddagger), 활성화자유에너지(ΔG^\ddagger) 등을 계산하였다.

2. 실험

2.1. 시료

경위사 밀도가 $25 \times 25/\text{cm}^2$ 인 정련된 양모직물을 에탄올로 24시간 추출, 증류수로 세정, 실온에서 건조한 다음 36% 황산 테시게이터 안에 보관하여 사용하였다.

2.2. 염료

Fig. 1의 불균염성 C. I. Acid Red 114를 디메틸포름아미드로 추출하여 불순물을 제거한 다음 메탄올로 2차 재결정하여 분광광도계로 순도를 확인한 후 사용하였다.

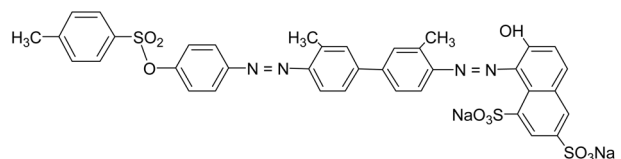


Fig. 1. Molecule of C. I. Acid Red 114 (MW: 830.8, λ_{max} : 512 nm).

2.3. 시약

아세트페논(1급, MW, 120)과 메탄올(1급, MW, 42)을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2.4. 염액의 제조

아세트페논을 소정농도로 먼저 메탄올 100 ml에 녹인 후 이것에 완충용액과 염료 1×10^{-3} 몰을 더하여 1리터가 되게 하여 1×10^{-3} M의 염료용액을 제조하였다.

2.5. 염색

용매를 첨가한, 염료농도 1×10^{-3} M 염액으로 양모직물을 용비 1:100, 소정시간, 소정온도에서 적외선염색기(BRA-12, Mathis Labomat, Swiss)로 염색한 후 수세, 건조하였다. 인산염 완충용액을 사용하여 염욕의 pH를 5.5로 일정하게 유지하였다.

2.6. 염착량 측정

염색 전·후 염욕의 농도를 분광광도계(UV 2401PC, Shimadzu, Japan)로 정량하여 염착량을 구하였다.

2.7. K/S 값의 측정

염색된 양모직물을 평활하게 다린 후 양면의 K/S 값을 분광반사를 측정 장치(Color Flex, Hunter Lab, USA)로 각각 3회 측정하여 그 평균값을 취하였다.

2.8. 염색속도상수의 계산

아래 식(Maria et al., 1987; Vickerstaff, 1954)으로 그래프를 그리고 직선 회귀하여 그 기울기를 염색속도상수로 하였다.

$$\{1/(D-D_0)-1/D\}=kt \tag{1}$$

여기서 D는 평형염착량, D₀는 소정 시간 동안의 염착량, k는 염색속도상수, t는 염색시간이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 염색속도곡선

아세트페논(AP)의 농도 0~0.06 M 염액으로 40°C~90°C에서 양모직물을 염색하고 그 속도곡선을 Fig. 2~5에 나타내었다. Fig. 2~5에 의하면 온도가 낮을수록 초기 염색속도가 낮고 평형에서의 K/S값이 작으며 AP의 농도가 높을수록 초기 염색속도가 빠르고 평형에서의 K/S 값이 크다. 즉, 염색온도와 첨가한 AP의 농도가 높을수록 염료의 확산속도가 크기 때문에 염착속도가 빠르고 평형에서의 K/S 값이 크다. 특히 저온에서는 AP를 넣지 않은 경우에 비해 AP를 넣은 경우, 용매가 온도효과를 대신하므로 염색속도가 현저히 빠르고 K/S 값도 훨씬 크다. 그러나 온도가 높아지면 용매효과가 약해져, 즉 온도를 대신하는 효과가 약해져 AP를 넣지 않은 경우도 염색속도와 평형에서의 K/S 값이 AP를 넣은 경우에 근접하는 것을 볼 수 있다.

온도에 따른 AP 농도별 K/S 값의 변화를 나타낸 Fig. 6에서 저온에서는 AP를 넣지 않은 경우에 비해 AP를 넣은 경우, 용매가 온도효과를 대신하므로 K/S 값이 훨씬 큰 것을 뚜렷이 알 수 있다. 그리고 온도가 높아지면 용매효과가 약해져, 즉 온도를 대신하는 효과가 약해져 AP를 넣지 않은 경우도 염색속도와 평형에서의 K/S 값이 AP를 넣은 경우에 근접하는 것을

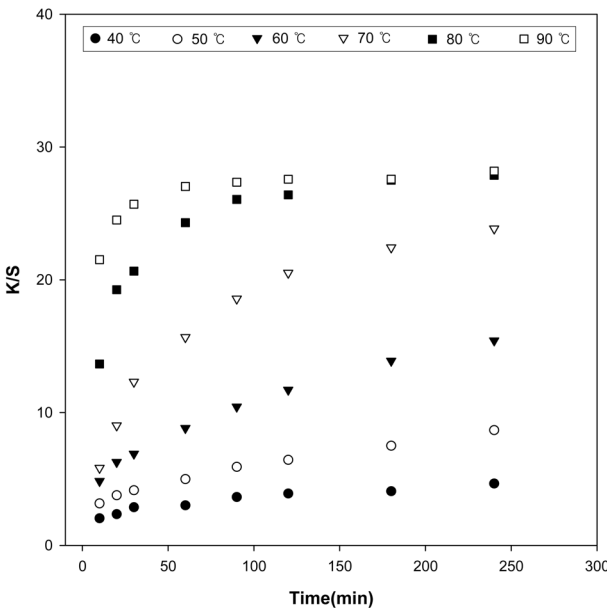


Fig. 2. Changes of K/S in dyeing of C. I. Acid Red 114 with no AP on wool at various temperatures.

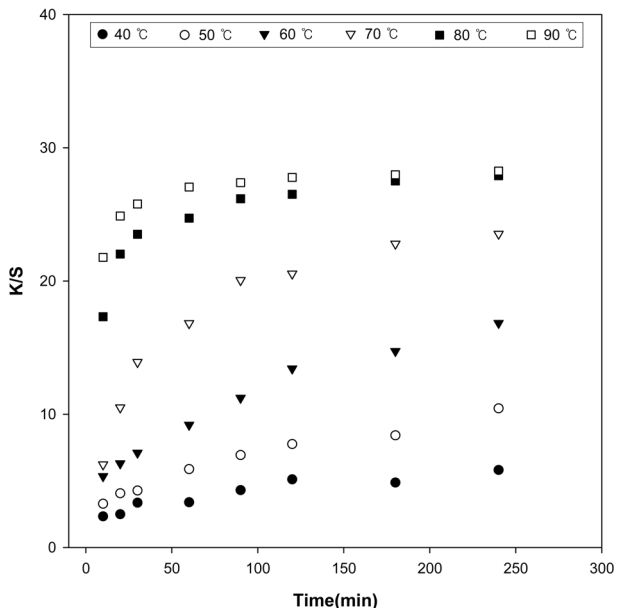


Fig. 3. Changes of K/S in dyeing of C. I. Acid Red 114 with 0.02M AP on wool at various temperatures.

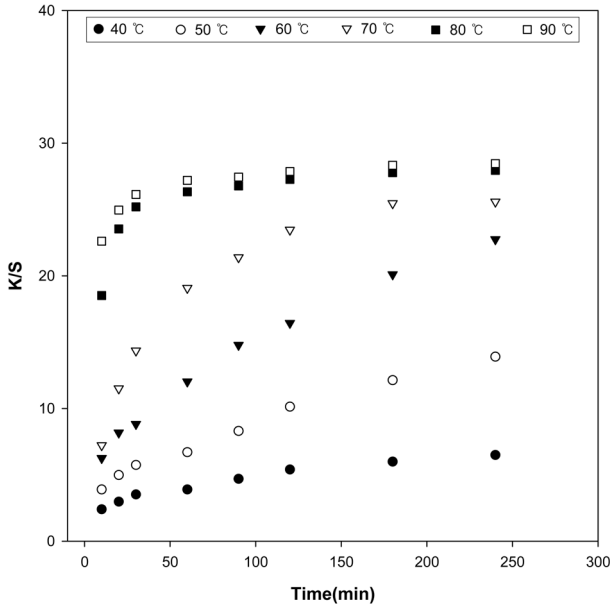


Fig. 4. Changes of K/S in dyeing of C. I. Acid Red 114 with 0.04M AP on wool at various temperatures.

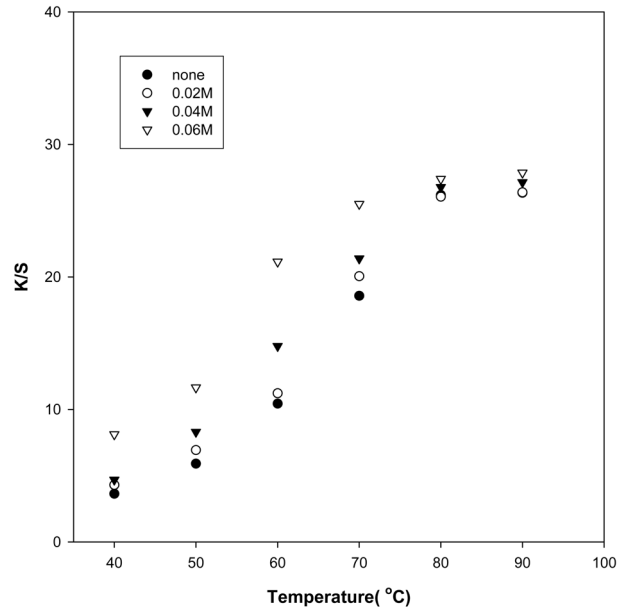


Fig. 6. The effect of AP concentration on the dyeing for 90 minutes at various temperatures.

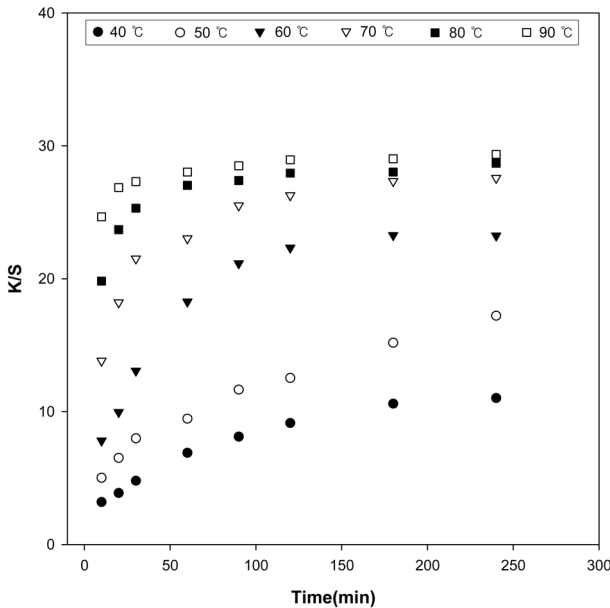


Fig. 5. Changes of K/S in dyeing of C. I. Acid Red 114 with 0.06M AP on wool at various temperatures.

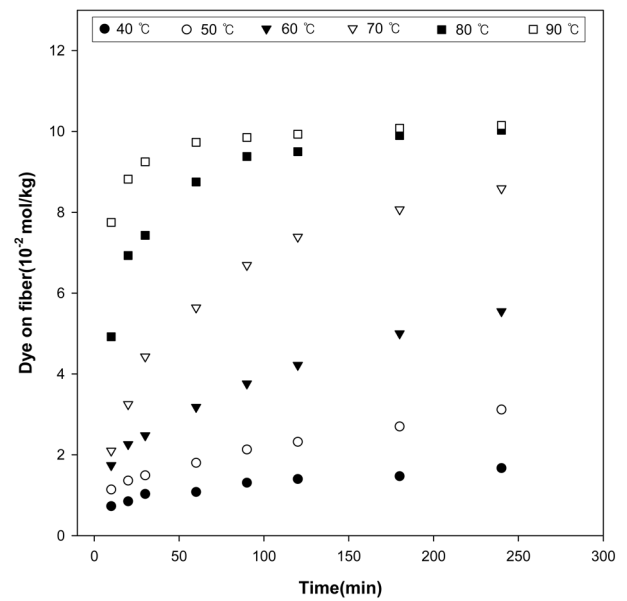


Fig. 7. Rates of dyeing of C. I. Acid Red 114 with no AP on wool at various temperatures.

볼 수 있다.

전보(도성국, 2003; 도성국, 2006)에서 밝힌 대로 이것은, 양모와 염료의 δ 가 AP의 δ 가 가까우므로 AP에 의해 저온에서도 양모 섬유에 이완과 불균형성 염료의 해회합이 촉진되어 이완된 섬유의 표면에 단분자화된 염료의 농도가 높아지고 표면장력과 양모와의 상호작용이 큰 AP가 염액의 위경성을 크게 하여 나타난 결과로 추정된다.

3.2. 염색속도상수 및 활성화파라미터

첨가한 AP와 용액 내에 존재하는 염료음이온의 소수부 사이의 상호작용에 의해 용매화 에너지가 생성되므로, AP는 반응속도와 반응메커니즘에 큰 영향을 미친다. 그러나 첨가한 AP는 섬유와 염료의 최종결합에는 관계하지 않기 때문에 그 역할을 알려면 전이상태에서의 염료, 섬유, 첨가한 AP의 상호작용을 유추해야 한다.

이를 위하여 활성화파라미터들을 구하여야 하는데 이 값들은 반응속도상수와 온도의 관계로 구한 활성화에너지(E_a)가 그 기본이 되므로 Fig. 7~8의 염착량과 평형염착량의 값을 (1)식에 대입, 반응속도상수 k 를, k 의 자연 대수 값과 $1/T$ 을 직선화시킨 Fig. 9의 Arrhenius 그래프의 기울기로 활성화 에너지(E_a)를, 다음의 관계식(Connors, 1990)으로 활성화엔탈피(ΔH^*), 활성화엔트로피(ΔS^*), 활성화자유에너지(ΔG^*) 등을 구하여 Table 1에 나타내었다.

$$E_a = U^* + RT \quad (2)$$

$$\Delta H^* = E_a - RT \quad (3)$$

$$\Delta S^* = R \ln(kh/KT) + H^*/T \quad (4)$$

$$\Delta G^* = H^* - TS^* \quad (5)$$

여기서 ΔU^* , h , k , K 는 각각 활성화내부에너지, 플랑크상수, 속도상수, 볼츠만상수이다.

AP가 염색 과정에 영향을 미쳐 첨가한 경우가 첨가하지 않은 경우 보다 반응속도상수가 더 크고 온도가 높아질수록 활성화에너지보다 더 큰 포텐셜에너지를 가진 염료분자의 수와 섬유 염착좌석수가 많아져 반응속도상수가 크다.

전이상태 착물(activated complex)의 포텐셜에너지인 활성화에너지(E_a)는 반응물이 극복해야할 에너지장벽이므로 E_a 가 작으면 반응이 쉽게 일어난다. AP를 첨가한 경우의 활성화에너지(E_a)는 120,819J, 첨가하지 않은 경우는 126,514J로 문헌(Vickerstaff, 1954)의 값인 29,000cal(121,336J)와 거의 비슷하다. AP를 첨가한 경우의 활성화에너지(E_a)가 첨가하지 않은 경우 보다 작는데, 이는 첨가한 AP에 의해 염색의 온도의존성이 줄어들므로 저온에서도 양모섬유의 이완과 불균염성 염료의 해회합이 촉진되어 단분자화된 염료의 농도가 높아지고 염색의 위경성이 증가하여 염색의 에너지장벽이 낮아진데 기인하며 전보들(도성국, 2003; 도성국, 2006)의 결론과 잘 일치한다.

온도가 증가하면 반응이 쉽게 일어나므로 반응속도상수 값이 증가하고 극복해야할 순수한 에너지 장벽, 즉 반응을 위해 필요한 최소에너지인 활성화자유에너지(ΔG^*)는 작아진다. 따라

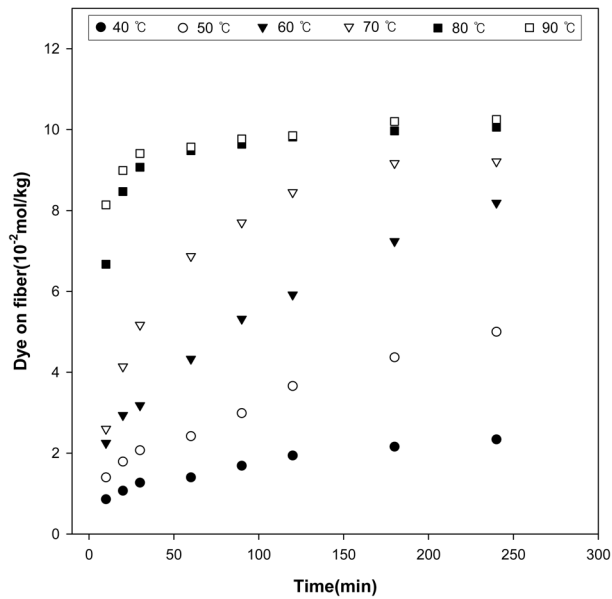


Fig. 8. Rates of dyeing of C. I. Acid Red 114 with 0.04M AP on wool at various temperatures.

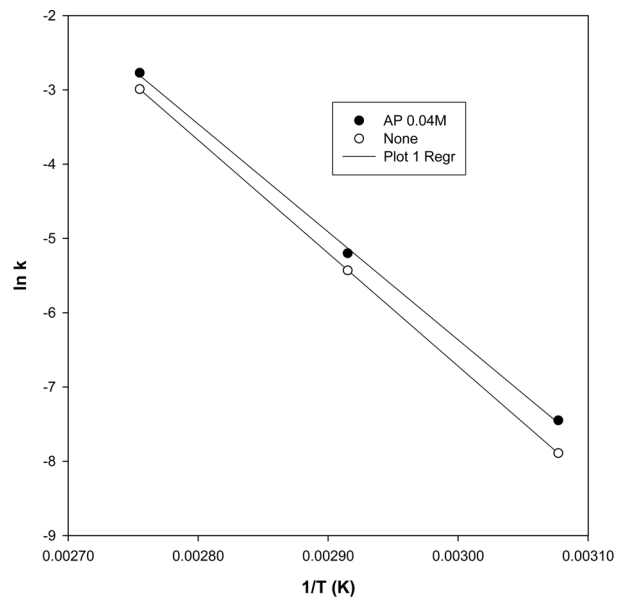


Fig. 9. Arrhenius plot for the dyeing reaction.

Table 1. Rate coefficients and activation parameters

Solvent	$K \times 10^{-4}$ ($\text{kg mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	E_a (J/mol)	Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH^* (J/mol)	ΔS^* (J/K)	ΔG^* (J/mol)
0.04M AP	5.80	120819	50	118134	58	99400
	55.17		70	117967	55	99102
	600.24		90	117801	55	97836
None	3.74	126514	50	123829	72	100573
	44.03		70	123662	70	99652
	499.87		90	123496	68	98812

서 AP에 의해 염색의 온도의존성이 줄고 염액의 위킹성이 증가하여 염색의 에너지장벽이 낮아져 ΔG^* 역시 AP를 첨가한 경우가 첨가하지 않은 경우보다 더 작다. 그리고 이익춘(이익춘외, 1991) 등의 식(6)에 의하면 ΔG^* 가 작을수록 속도상수가 큰데, 이것은 Table 1의 AP를 첨가한 경우의 속도상수가 첨가하지 않은 경우의 속도상수 보다 큰 사실과 잘 일치한다. 또한 온도가 높아질수록 ΔH^* 가 감소하는 것은 염색의 전 과정이 발열반응임을 나타낸다.

$$k = (KT/h)\exp(-G^*/RT) \quad (6)$$

전이상태에서는 단분자화된 염료와 이완된 섬유분자가 섬유와 느슨한 결합을 형성한 염료분자(전이상태 화학종)의 수 보다 더 많으므로 활성화엔트로피가 양의 값을 나타낸다. AP를 첨가한 경우가 첨가하지 않은 경우 보다 섬유와 느슨한 결합을 형성한 염료분자의 수가 더 많으므로 활성화엔트로피(ΔS^*)가 더 작은 것으로 추정되며 AP를 넣은 경우의 염착량이 더 큰 것이 이것에 대한 간접적인 증거이다. 50°C에서 ΔS^* 가 가장 큰 것은 전이상태에 이른 섬유와 염료분자의 수가 적기 때문이며, 온도가 증가함에 따라 ΔS^* 가 대체로 감소하는 이유는, 단분자화된 염료의 분자 수와 이완된 섬유의 분자 수 증가에 의한 엔트로피 증가량보다 전이상태 화학종의 증가에 의한 엔트로피 감소량이 더 큰데 기인한다. 이것은 온도가 증가함에 따라 반응속도상수 값과 염착량이 커지는 사실과 잘 일치한다.

4. 결 론

불균염성 산성염료 C. I. Acid Red 114로 양모섬유를 염색하는 경우, 아세토페논(AP)을 첨가한 경우가 첨가하지 않은 경우 보다 염색속도는 더 빨랐으며 염색의 온도의존성이 더 작아져 활성화에너지(E_a)가 더 작았고 염료와 섬유의 느슨한 결합(전이 상태)에 이른 화학종들이 더 많아 ΔS^* 는 더 크게 감소하였다. 온도가 상승 할수록 ΔH^* 가 감소하는 것으로 염색의 전 과정이 발열반응임과, ΔG^* 가 감소하는 것으로 전이상태의 포

텐셜 에너지가 점점 작아져 염색반응이 쉬워짐을 알았고 이 현상은 AP를 첨가한 경우가 더 뚜렷하였다. 그리고 염색속도상수와 활성화파라미터들은, AP첨가에 의해 양모섬유의 이완, 불균염성 염료의 해회합, 및 염액의 위킹성이 증가하여 저온에서의 염착량이 AP를 첨가 하지 않은 경우보다 크다는 전보의 결론들과 잘 일치하였다.

감사의 글 : 이 논문은 2006학년도 동아대학교 학술연구비(공모과제)에 의한 것으로 학교 당국에 사의를 표합니다.

참고문헌

도성국 (2003) 양모의 저온염색(1) (2003) -용해도 파라미터(δ)를 중심으로-. *한국염색가공학회지*, **15**, 413-420.
 도성국 (2006) 염액의 wicking성이 양모의 저온염색에 미치는 영향. *한국의류산업학회지*, **9**, 113-118.
 이익춘·이분수·김시준·송호봉 (1991) "화학반응속도론", 탐구당, 서울, p.131.
 임용진·黒木宣彦 (1983) 양모염색에 있어서 아세토페논의 영향. *한국 섬유공학회지*, **20**, 23-28.
 浅原照三·戸倉仁一郎·大河原信·熊野谿從·妹尾學 (1985) "溶劑ハンドブック". 講談社, 東京, pp. 515-517, 539.
 Beal, W. Dickinson K. and Bellhouse E. (1960) The Dyeing of Wool by Solvent-assisted Process. *J. Soc. Dyers and Colourists*, **76**, 333-341.
 Connors, K. A. (1990) "Chemical Kinetics". VCH publishers, Inc., New York, pp. 207-209.
 Maria Rita De Giorgi and Ado Cerniani (1987) Dyeing Kinetics of Monochlorotriazinyl Dyes for Nylon. *Textile Res. J.*, **57**, 563-567.
 Peters, L., Stevens, C., Budding B. J., Burdett B. C., and Sykes J. A. W. (1960) The Effects of Solvents in Wool Dyeing. *J. Soc. Dyers and Colourists*, **76**, 543-550.
 Vickerstaff, T. (1954) "The Physical Chemistry of Dyeing". Oliver and Boyd, London, p. 90, p. 148.

(2008년 4월 21일 접수/2008년 5월 29일 1차수정/2008년 6월 16일 게재확정)