

〈研究論文(學術)〉

Congo Red로 염색한 면섬유의 염색성에 미치는 전해질의 영향

이영희 · 박준명 · 성우경* · 김경환

부산대학교 공과대학 섬유공학과

*경북산업대학 섬유공학과

(1991. 5. 17 접수)

The Influence of Electrolytes on the Dyeing Properties of Congo Red on Cotton Fibers

Young Hee Lee, Joon Myung Park, Woo Kyung Sung*, and Kyung Hwan Kim

Department of Textile Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

*Department of Textile Engineering, Kyungpook Sanup University, Taegu, Korea

(Received May 17, 1991)

Abstract—The effects of electrolyte on dyeing properties of cotton fiber with Congo Red have been studied at 90, 70 and 40°C. Each dyeing carried into an infinite bath with 1×10^{-4} mol/l of Congo Red and with various concentration of electrolytes.

The results obtained from this study were as follow;

1. The equilibrium adsorption of dye (C_{∞}) values decreased with increasing dyeing temperature, C_{∞} values increased in the order $KCl > NaCl > LiCl$.
2. The values of apparent diffusion coefficients (D_a) increased with increasing dyeing temperature, but D_a values decreased in the order $KCl < NaCl < LiCl$.
3. D_a values decreased with increasing electrolyte concentration.
4. Effect of electrolytes decreased with increasing dyeing temperature.
5. The values of standard affinities of dyeing ($-\Delta\mu^{\circ}$), the standard heats of dyeing ($-\Delta H^{\circ}$) and the standard entropies ($-\Delta S^{\circ}$) increased in the order $KCl > NaCl > LiCl$.
6. Equilibrium adsorption isotherm curve were Freundlich type, and in the Equation $y = a \cdot x^n$, the values of a and n increased in the order $KCl > NaCl > LiCl$.
7. The value of $-\Delta\mu^{\circ}$, $-\Delta H^{\circ}$, and $-\Delta S^{\circ}$ decreased with increasing electrolyte concentration.

1. 서 론

섬유소 섬유 염색의 연구에 있어서 전해질의 역할은 매우 중요하다. Sivarajalayer *et al.*^{1,2)}은 섬유소 섬유를 직접염료 염색하는 경우, 같은 몰농도의 전해질 첨가시에는 염료흡착의 정도가 $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$ 의 순으로 증가하며, $-Cl^-$, $-Br^-$, $-I^-$ 와 같은 음이온은 염료흡착에 영향을 주지 않는다고 보고하고 있다. 같은 영향을 Madan G.L. *et al.*³⁾ 및 Nango M.⁴⁾도 보고하고 있다.

섬유소 섬유는 물과 전해질 용액에서는 표면 극

성기의 이온화,^{5,6)} 용매분자와의 표면 극성기의 상호작용⁷⁾ 때문에 pH 2.8 이상인 경우에는 -로 하전된다고 보고하고 있다.⁸⁾ -로 하전된 섬유소 섬유표면에 대한 음이온의 반발력 때문에 음이온은 염료흡착에 영향을 주지 않으며, 섬유소 섬유의 표면과 양이온의 상호작용으로 염료흡착이 증가되어진다고 보고하고 있다.

그러나 NaCl을 제외한 다른 전해질의 영향에 관한 연구는 드물므로, 본 연구에서는 면섬유를 90, 70, 40°C에서 Congo Red로 염색할 때 전해질이 염색성에 미치는 영향과, 전해질 농도가 염색성에 미치는

영향을 고찰 검토하였다.

2. 실험

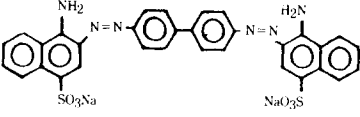
2.1 시료 및 염료

본 실험에 사용된 시료는 정련 표백된 면섬유이며, 사용된 전해질은 특급 시약으로 LiCl, NaCl, KCl이며, 각 원소의 특성은 Table 1과 같다. 사용된 염료의 특성은 Table 2와 같다.

Table 1. Characteristics of IA group elements

Elements	Atomic weight (g)	Atomic radius (pm)	Ionic radius (pm)	Ionization energy (KJ/mol)	
				first	second
Li	6.941	123	60	520	7296
Na	22.990	157	95	496	4563
K	39.098	203	133	419	3069

Table 2. Characteristics of Dye

Dye	Structure	C.I. Name	C.I. No.	M.W. (g)	λ_{max} (nm)
Congo Red		Direct Red 28	22120	696.67	516

*M.W.; molecular weight

2.2 염색방법

염료농도($2 \times 10^{-5} \sim 10 \times 10^{-5}$ M)와 전해질농도(0.03~0.1 M)의 무한염욕으로 90°C에서 8시간, 70°C에서 20시간, 40°C에서 50시간 염색을 한 후, 시료를 상온의 증류수로 충분히 씻었다.

2.3 염착량 측정

25% 피리딘 수용액을 사용하여 섬유상의 염료를 완전히 추출하고 UV & VIS Spectrophotometer (UV220, Hitachi Co, Japan)로서 흡광도를 측정한다. 다음, 미리 작성한 검량선에 의하여 염착량을 측정하였다.

2.4 열역학적 파라미터의 계산

무기전해질 NaCl을 포함한 계의 염색의 표준 친화력 $\Delta\mu^\circ$ 는 다음식⁹⁾으로 계산하였다.

$$-\Delta\mu^\circ = RT\{\ln[D]_f^Z - \ln[D]_s \cdot [Na]_s^Z - (Z+1)\ln V\} \quad (1)$$

$$[Na]_f = [D]_f \left\{ \frac{Z}{2} + \left[\frac{Z^2}{4} + \frac{[Na]_s \cdot [Cl]_s \cdot V^2}{[D]_f^2} \right]^{1/2} \right\} \quad (2)$$

$[D]_f$: concentrations of dye in the fiber at equilibrium state

$[D]_s$: concentrations of dye in the solution at equilibrium state

$[Na]_f$: concentrations of Na in the fiber at equilibrium state

$[Na]_s$: concentrations of Na in the solution at equilibrium state

$[Cl]_s$: concentrations of Cl in the solution at equilibrium state

R: gas constant(1.987 cal/mol·°K)

T: absolute temperature(°K)

Z: valency of dye ion

V: volume of the surface phase (0.22l/Kg)¹⁰⁾

또 KCl 및 LiCl을 포함한 계에 대해서도 $[K] \approx [Na]$, $[Li] \approx [Na]$ 로 바꾸어 같은 식으로 계산하였다.

표준염색열 ΔH° 는 다음식으로 계산하였다.

$$\Delta H^\circ = \frac{d\left(\frac{\Delta\mu^\circ}{T}\right)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\left(\frac{\Delta\mu_1^\circ}{T_1} - \frac{\Delta\mu_2^\circ}{T_2}\right)}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)} \quad (3)$$

염색의 표준 엔트로피 ΔS° 는 다음식으로 계산하였다.

$$\Delta\mu^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (4)$$

3.1 염색속도에 미치는 전해질의 영향

Fig. 1-3은 염료농도 10×10^{-5} M, 전해질 농도 0.1 M로 하여 면섬유에 Congo Red로 염색한 경우 90, 70, 40°C의 염색속도 곡선이다.

염색온도가 낮아질수록(90-40°C) 평형 염착량은 증가함을 알 수가 있었다. 아울러 전해질의 영향은 각 온도에서 모두 $LiCl < NaCl < KCl$ 의 순으로 염착량이 증가함을 알 수가 있었다.

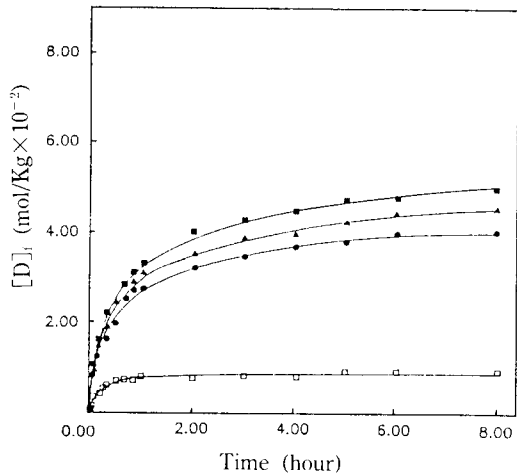


Fig. 1. Effect of electrolytes on dyeing rate of cotton fiber with Congo Red at 90°C. (dye concentration; 10×10^{-5} M, electrolyte concentration; 0.1 M) □: None, ●: LiCl, ▲: NaCl, ■: KCl

3.2 겉보기 확산계수에 미치는 전해질의 영향

무한 염류 중에서 원주상 섬유에 염료가 확산할 때는 Hill 식¹¹⁾이 적용되는데, 면섬유와 같은 준원상 섬유의 경우도 같은 식이 적용된다.

$$\frac{C_t}{C_\infty} = 1 - 0.692(e^{-5.786Z} + 0.190e^{-30.5Z} + 0.0775e^{-74.9Z} + 0.0415e^{-139Z} + 0.0258e^{-223Z} + \dots) \quad (5)$$

여기서 $Z = D_a t / r^2$

r = 섬유의 반지름

D_a = 겉보기 확산계수

C_∞ = 평형 염착량

C_t = 시간 t 에서의 염착량

관련 사용한 면사의 반지름은 다음 식¹²⁾으로 계산하였다.

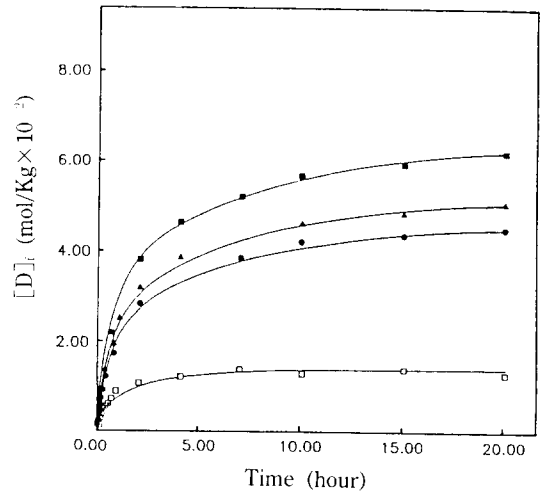


Fig. 2. Effect of electrolytes on dyeing rate of cotton fiber with Congo Red at 70°C. (dye concentration; 10×10^{-5} M, electrolyte concentration; 0.1 M) □: None, ●: LiCl, ▲: NaCl, ■: KCl

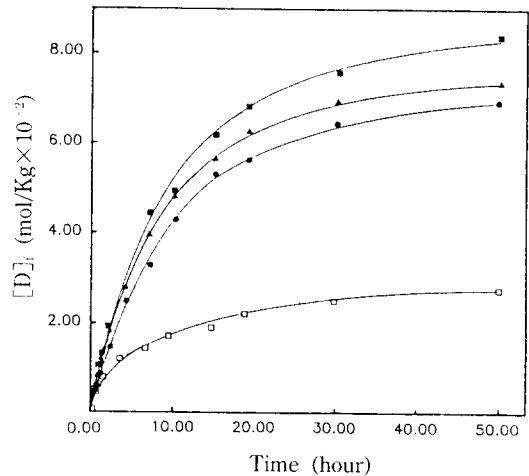


Fig. 3. Effect of electrolytes on dyeing rate of cotton fiber with Congo Red at 40°C. (dye concentration; 10×10^{-5} M, electrolyte concentration; 0.1 M) □: None, ●: LiCl, ▲: NaCl, ■: KCl

$$\text{실의 반경}(r) = \sqrt{59 \times 10^{-4} / \pi \times N \times \rho} \quad (6)$$

N : 변수(항중식 변수)

ρ : 실의 밀도

계산한 r 는 7.155×10^{-3} cm 이었다.

Fig. 4는 Vickerstaff¹³⁾에 의하여 주어진 C_t/C_∞ 및

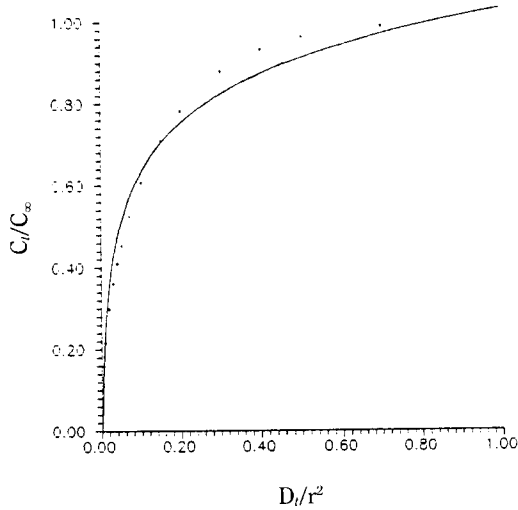


Fig. 4. Relation between C_i/C_∞ and D_i/r^2 in Eq. (5).

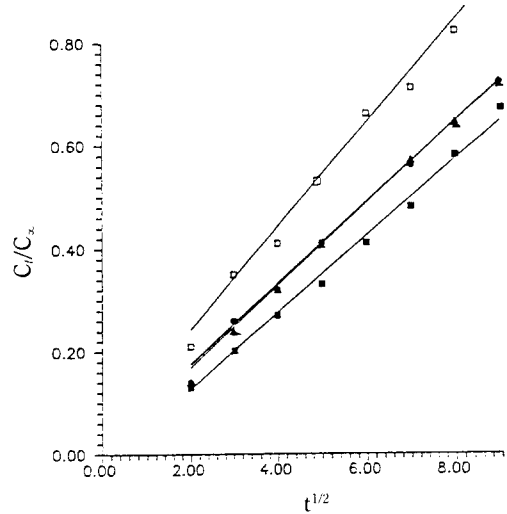


Fig. 6. Relation between C_i/C_∞ and $t^{1/2}$ in the presence of various electrolytes for Congo Red on cotton fiber at 70°C.

□; None, ●; LiCl, ▲; NaCl, ■; KCl

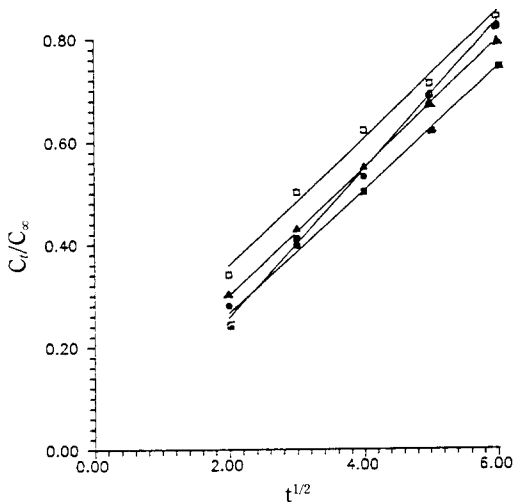


Fig. 5. Relation between C_i/C_∞ and $t^{1/2}$ in the presence of various electrolytes for Congo Red on cotton fiber at 90°C.

□; None, ●; LiCl, ▲; NaCl, ■; KCl

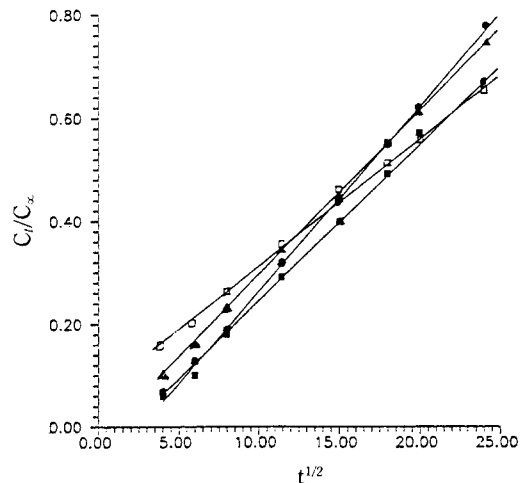


Fig. 7. Relation between C_i/C_∞ and $t^{1/2}$ in the presence of various electrolytes for Congo Red on cotton fiber at 40°C.

□; None, ●; LiCl, ▲; NaCl, ■; KCl

$D_a t/r^2$ 의 관계 그래프이다.

Fig. 5-7은 염료 농도 10×10^{-5} M, 전해질 농도 0.1 M의 경우 90, 70 및 40°C에서의 C_i/C_∞ 와 $t^{1/2}$ 을, Fig. 8-10은 염료 농도 10×10^{-5} M, 전해질 농도 0.03-0.1 M의 경우 40°C에서의 C_i/C_∞ 와 $t^{1/2}$ 의 관계를 나타낸 것이다.

각 시료에 대한 염료의 확산 계수 값은 Fig. 5-10의

기울기와 Fig. 4의 그래프로 구하였다.

D_a 값은 염색 온도가 상승할수록 모두 증가하였으며, LiCl > NaCl > KCl의 순으로 감소하였다. 또한 D_a 값은 같은 전해질인 경우 전해질의 농도가 증가할수록 감소하였다. 온도가 상승함에 따라 D_a 값이 커지는 경향은 Cellulose 분자의 열운동에 의한 lateral order의 저하와 염색 중 염료의 집합성이 저

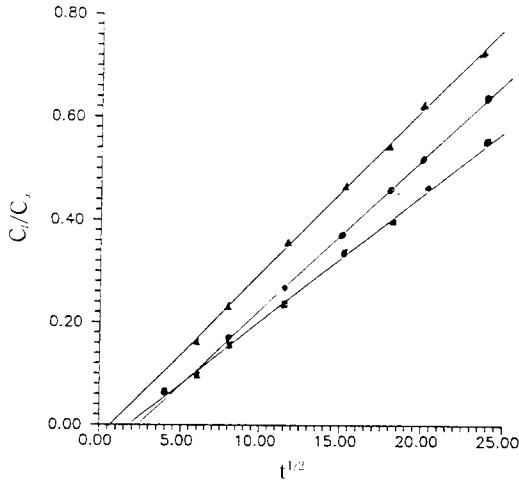


Fig. 8. Relation between C_t/C_∞ and $t^{1/2}$ in the presence of LiCl for Congo Red on cotton fiber at 40°C.
▲; 0.03 M, ●; 0.06 M, ■; 0.1 M

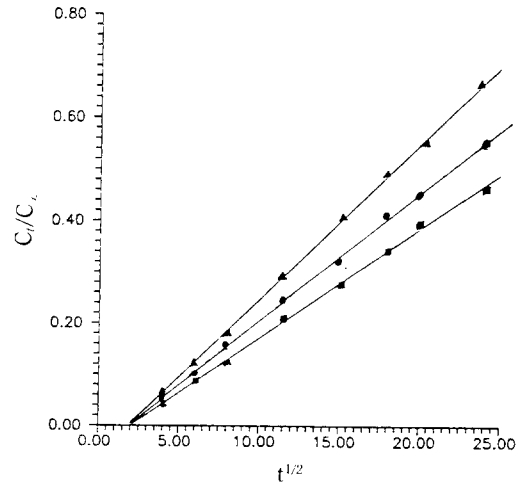


Fig. 10. Relation between C_t/C_∞ and $t^{1/2}$ in the presence of KCl for Congo Red on cotton fiber at 40°C.
▲; 0.03 M, ●; 0.06 M, ■; 0.1 M

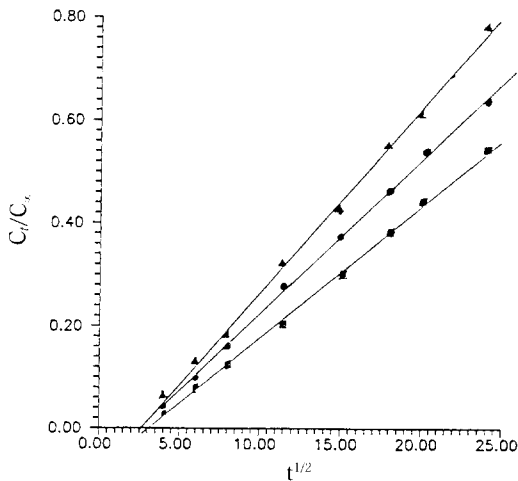


Fig. 9. Relation between C_t/C_∞ and $t^{1/2}$ in the presence of NaCl for Congo Red on cotton fiber at 40°C.
▲; 0.03 M, ●; 0.06 M, ■; 0.1 M

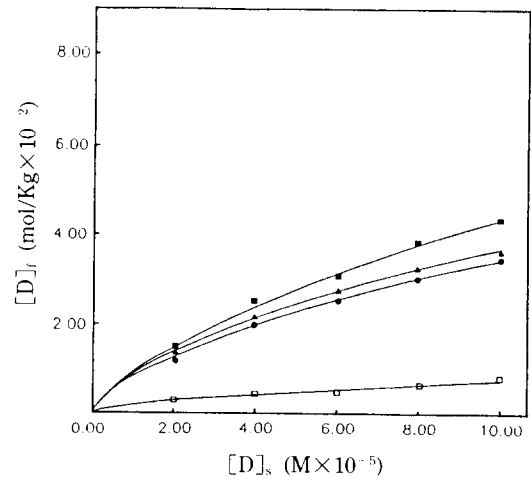


Fig. 11. Equilibrium adsorption isotherm for Congo Red on cotton fiber at 90°C.
(electrolyte concentration; 0.1 M)
□; None, ●; LiCl, ▲; NaCl, ■; KCl

하되어 염료분자의 운동이 활발해졌기 때문에 생각되어지며, D_s 값이 $\text{LiCl} > \text{NaCl} > \text{KCl}$ 의 순으로 감소한 원인은 원소와 이온의 수화정도에 대응한 것으로서 수화정도가 큰만큼 D_s 값도 커지는 것으로 생각되어진다. 또한 D_s 값이 같은 전해질인 경우 전해질의 농도가 증가할수록 감소하는 원인은 전해질의 농도가 증가할수록 염료 중 염료의 집합성이 커지는 것 때문으로 생각되어진다.

3.2 흡착등온곡선에 미치는 전해질의 영향

Fig. 11-13은 염료 농도 $2 \times 10^{-5} - 10 \times 10^{-5} \text{ M}$, 전해질 농도 0.1 M로 하여 면섬유에 Congo Red를 염색한 경우 90, 70 및 40°C에서의 평형흡착등온곡선이다.

그림에서 알 수 있는 바와 같이 모든 온도에서 $\text{LiCl} < \text{NaCl} < \text{KCl}$ 의 순으로 염착량이 증가하였다.

→로 하전된 섬유표면 때문에 음이온들은 반발

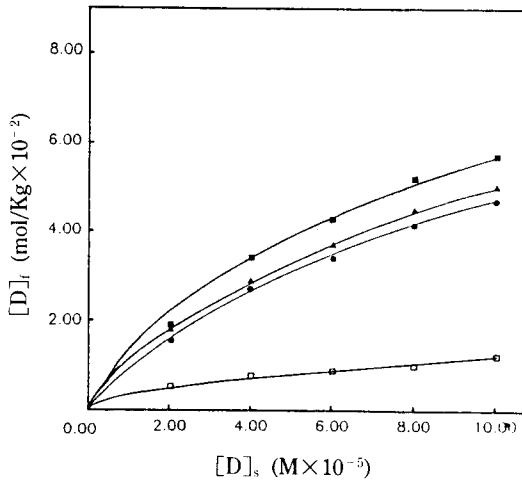


Fig. 12. Equilibrium adsorption isotherm for Congo Red on cotton fiber at 70°C. (electrolyte concentration; 0.1 M) □; None, ●; LiCl, ▲; NaCl, ■; KCl

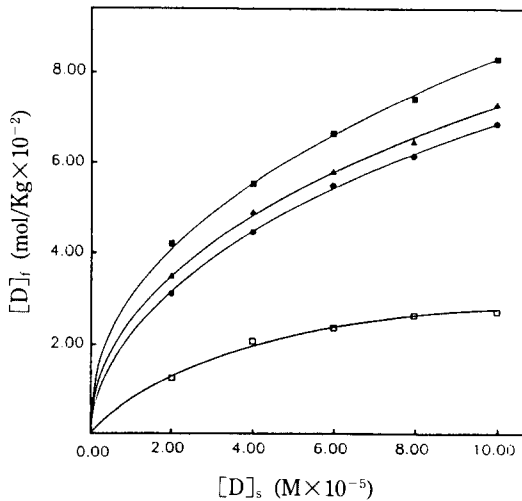


Fig. 13. Equilibrium adsorption isotherm for Congo Red on cotton fiber at 40°C. (electrolyte concentration; 0.1 M) □; None, ●; LiCl, ▲; NaCl, ■; KCl

되므로 +이온만이 섬유표면에 가까이 갈 수가 있으며, +이온이 염료와 섬유의 비극성기 주위에 있는 수화된 물을 파괴시킴으로서 염료 흡착을 용이하게 해서 염료와 섬유표면이 충분히 가까이 됨으로서 분산력이 섬유소 섬유의 표면에 염료와 튼튼하게 고착되도록 한다.

+이온들이 LiCl<NaCl<KCl의 순으로 염료흡착이 증가되는 이유로는 Table 1에 나타낸 바와 같이

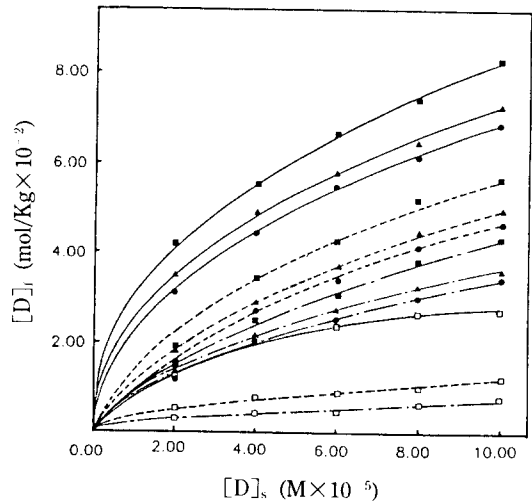


Fig. 14. Equilibrium adsorption isotherm for Congo Red on cotton fiber at various temperature. (electrolyte concentration; 0.1 M) □; None, ●; LiCl, ▲; NaCl, ■; KCl
- · - : 90°C, - - - : 70°C, — : 40°C

Li<Na<K 순으로 원자반경 및 이온반경의 크기가 증가하며, 이온 반경이 클수록 물 구조를 파괴하는 능력이 커지는 것에 기인하며, 이는 물 구조 파괴 능력 순서와 염료 흡착순서가 잘 일치되는 것¹⁴⁻¹⁸⁾으로 설명되어 질 수 있다.

또 LiCl와 NaCl의 염착량 차이보다는 NaCl과 KCl과의 차이가 훨씬 큰 이유도 원자반경 및 이온 반경의 차이에 기인된다고 생각되어진다.

Fig. 14는 온도에 따른 전해질의 영향을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 염색온도가 상승할수록(40°C-90°C) 전해질의 영향이 감소함을 알 수가 있다.

이는 온도의 상승에 따라 물 구조가 열에 의해 분해되기 때문에 전해질의 영향이 감소되는 것으로 생각되어진다.

Table 3은 전해질 농도 0.1 M일 때 흡착등온곡선이 Freundlich형의 경우를 지수 함수 $y = a \cdot x^n$ 으로 표시하여 a와 n의 값을 나타낸 것이다.

Table에서 알 수 있는 바와 같이 a, n값은 모두 LiCl<NaCl<KCl의 순으로 증가하였다. 이는 앞의 Fig. 1-3과 잘 일치함을 알 수 있다.

Table 4는 염료농도 10×10^{-5} M, 전해질 농도 0.1 M의 경우의 열역학적 파라메타값을 나타낸 것이다. 염색온도가 상승할수록 $-\Delta\mu^\circ$ 값은 감소하였다.

Table 3. a and n values of equilibrium adsorption isotherm equation $y=a \cdot x^n$

Electrolyte	a			n		
	temperature(C)			temperature(C)		
	90	70	40	90	70	40
LiCl	0.83	1.08	1.06	0.62	0.62	0.31
NaCl	0.91	1.18	2.52	0.61	0.63	0.45
KCl	0.91	1.20	3.00	0.68	0.72	0.46

*electrolyte concentration: 0.1 M

Table 4. Thermodynamic parameters

Electrolyte	$\Delta\mu^\circ$ (Kcal/mol)			$-\Delta H^\circ$ (Kcal/mol)	$-\Delta S^\circ$ (cal/mol·deg)
	temperature(C)				
	90	70	40		
LiCl	7.05	7.10	7.16	7.84	2.16
NaCl	7.16	7.31	7.43	9.07	5.20
KCl	7.53	7.80	7.90	10.68	8.64

*dye concentration; 10×10^{-5} M, electrolyte concentration; 0.1 M

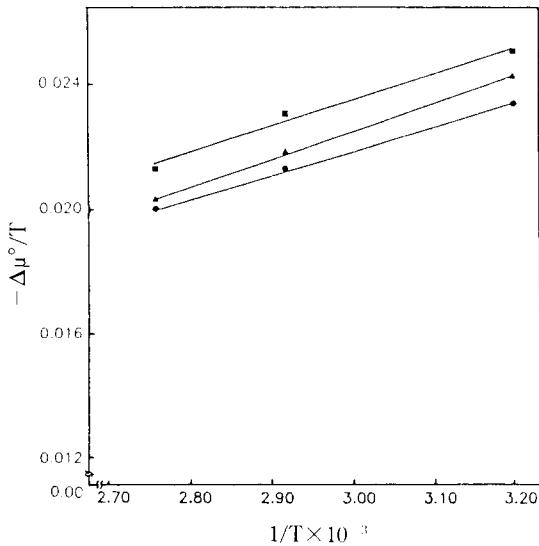


Fig. 15. Relationship between $-\Delta\mu^\circ/T$ and $1/T$.
●; LiCl, ▲; NaCl, ■; KCl

$-\Delta\mu^\circ$, $-\Delta H^\circ$, $-\Delta S^\circ$ 값은 LiCl<NaCl<KCl의 순으로 증가하였다.

이 값들에서 LiCl<NaCl<KCl의 순으로 염료와 섬유간의 상호작용이 커짐을 알 수가 있었다.

Fig. 15는 x축에 $1/T$, y축에 $-\Delta\mu^\circ/T$ 값을 대입하여 기울기에서 구한 ΔH° 값이다.

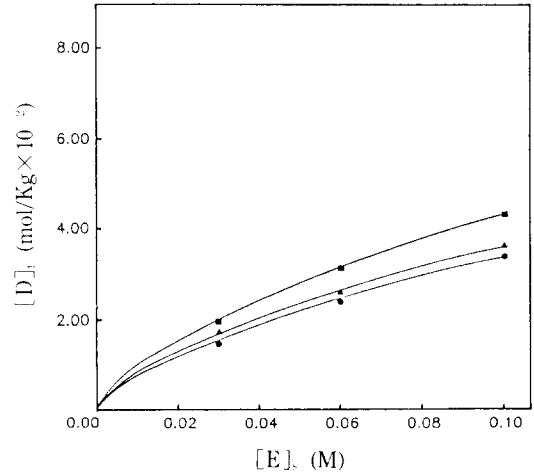


Fig. 16. Effect of electrolytes on the equilibrium adsorption isotherm of cotton fiber with Congo Red at 90°C.
(dye concentration: 10×10^{-5} M)
●; LiCl, ▲; NaCl, ■; KCl

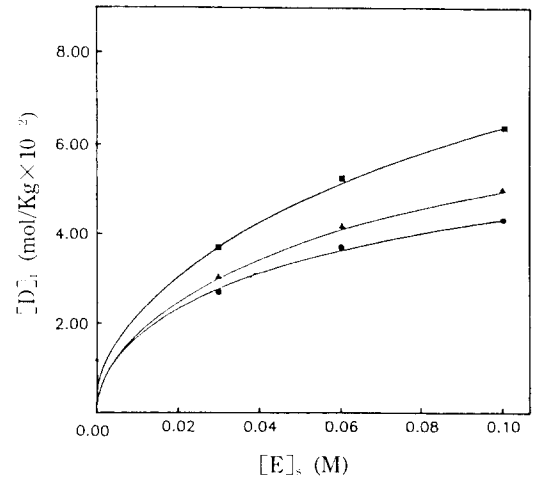


Fig. 17. Effect of electrolytes on the equilibrium adsorption isotherm of cotton fiber with Congo Red at 70°C.
(dye concentration: 10×10^{-5} M)
●; LiCl, ▲; NaCl, ■; KCl

Fig. 16-18은 염료농도 10×10^{-5} M인 경우, 전해질 농도변화에 따른 90, 70 및 40°C에서의 흡착등온곡선을 나타낸 것이다. 각 온도 모두 전해질 농도의 증가에 따라 흡착량이 증가하였으며, LiCl<NaCl<KCl의 순으로 증가하는 앞의 결과와 잘 일치됨을 알 수가 있었다.

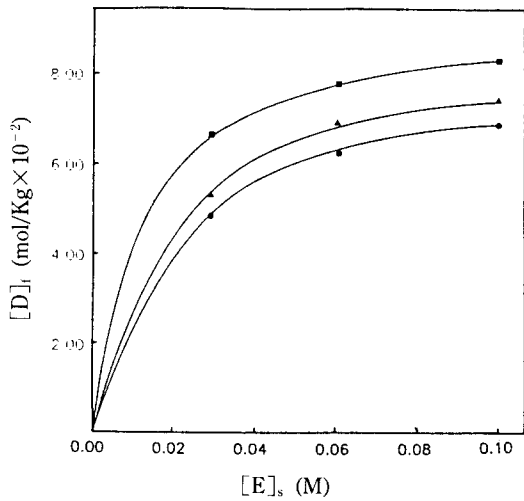


Fig. 18. Effect of electrolytes on the equilibrium adsorption isotherm of cotton fiber with Congo Red at 40°C.
(dye concentration: 10×10^{-5} M)
●; LiCl, ▲; NaCl, ■; KCl

Table 5는 염료농도 10×10^{-5} M인 경우 전해질 농도변화에 따른 a와 n값을 나타낸 것이다. Table에서 알 수 있는 바와 같이 a, n값은 온도의 증가에 따라 감소하였으며, LiCl < NaCl < KCl의 순으로 증가하였다.

Table 6은 전해질 농도변화에 따른 열역학적 파라미터값을 나타낸 것이다.

전해질 농도가 증가할수록(0.03-0.1 M) $-\Delta\mu^\circ$, $-\Delta H^\circ$ 및 $-\Delta S^\circ$ 값은 감소하는 경향을 나타내었다.

4. 결 론

면섬유를 90, 70 및 40°C에서 Congo Red로 염색할 때 전해질이 염색성에 미치는 영향과, 전해질 농도가 염색성에 미치는 영향을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 평형 흡착량은 염색농도가 상승할수록 감소하였으며, LiCl < NaCl < KCl의 순으로 증가하였다.
2. 겉보기 확산 계수 값은 염색온도가 상승할수록 증가하였으며, LiCl > NaCl > KCl의 순으로 감소하였다.
3. 겉보기 확산계수 값은 전해질 농도가 증가할수록 감소하였다.

Table 5. a and n values of equilibrium adsorption isotherm equation $y = a \cdot x^n$

Electrolyte	a			n		
	temperature(°C)			temperature(°C)		
	90	70	40	90	70	40
LiCl	15.15	10.04	2.92	0.65	0.37	0.29
NaCl	15.18	14.24	3.50	0.62	0.46	0.31
KCl	18.71	18.23	4.98	0.64	0.46	0.32

*dye concentration; 10×10^{-5} M

Table 6. Thermodynamic parameters

Electrolyte conc. (M)	$-\Delta\mu^\circ$ (Kcal/mol) temperature(°C)			$-\Delta H^\circ$ (Kcal/mol)	$-\Delta S^\circ$ (cal/mol·deg)
	90	70	40		
LiCl 0.03	7.02	7.77	8.00	15.42	23.04
0.06	7.04	7.39	7.58	11.47	12.17
0.1	7.05	7.10	7.16	7.84	2.16
NaCl 0.03	7.20	7.79	8.32	15.87	23.85
0.06	7.17	7.56	7.99	13.35	17.00
0.1	7.16	7.31	7.43	9.07	5.22
KCl 0.03	7.53	8.30	8.60	16.44	24.42
0.06	7.50	8.06	8.32	14.34	18.79
0.1	7.53	7.80	7.90	10.68	8.64

*dye concentration; 10×10^{-5} M

4. 전해질의 영향은 염색온도가 상승할수록 감소하였다.

5. $-\Delta\mu^\circ$, $-\Delta H^\circ$ 및 $-\Delta S^\circ$ 의 값은 LiCl < NaCl < KCl의 순으로 증가하였다.

6. 평형 흡착등온곡선은 Freundlich형 이었으며, $y = a \cdot x^n$ 의 식에서 a, n값은 LiCl < NaCl < KCl의 순으로 증가하였다.

7. $-\Delta\mu^\circ$, $-\Delta H^\circ$ 및 $-\Delta S^\circ$ 값은 전해질 농도가 증가함에 따라 감소하였다.

참고문헌

1. Sivarajalyer, Srinivasan and Baddi, *Text. Res. J.*, **38**, 693 (1968).
2. Sirarajalyer, Ghanekaer and Srinivasan, in *Adsorption at Interfaces* Ed Mittal (Washington D.C.: American Chemical Society Symposium Series 8, 1973) p. 79.
3. Madan, G.L., and Shrivastava, S.K., *Text. Res. J.*

- 49, 322 (1979).
4. Nango, M., Katayama, A., and Kuroki, N., Sen-i Gakashi, **34**, T-44 (1978).
 5. Daruwalla, E. and D'silva, A.P., *Text. Res. J.*, **33**, 40-51 (1963).
 6. Iyer, S.R.S. and Jayaram, R., *J.S.D.C.*, **87**, 338-342 (1971).
 7. Madan, G.L., Shrivastava, S.K., and Baddi, N.T., *Kolloid Z.U.Z. Polymere*, **251**, 483-489 (1973).
 8. Madan, G.L., Final Report on the Project, FG-I-398 (1974).
 9. T. Vickerstaff, *The Physical Chemistry of Dyeing*, (London: Oliver and Boyd, 1959), pp. 200, 206.
 10. 黒木宣彦, 染色理論化學, (槇書店, 1966) p. 124.
 11. T. Vickerstaff, *The Physical Chemistry of Dyeing*, (London: Oliver and Boyd, 1959) p. 131.
 12. 김정환, 조현옥, 섬유시험법(형설출판사, 1991) p. 57.
 13. T. Vickerstaff, *The Physical Chemistry of Dyeing*, (London: Oliver and Boyd, 1959), p. 132.
 14. Peters, *J.S.D.C.* **71**, 725 (1955).
 15. Zollinger, *ibid.*, **81**, 345 (1965).
 16. Meybeck and Galafassi, 4th Int. Wool Text. Res. Conf., Applied Polymer Symposia No. 18 (1970).
 17. Rattee, *J.S.D.C.*, **90**, 367 (1974).
 18. Sirarajalyer, *The Chemistry of Synthetic Dyes*, Vol. VII, Ed Venkataraman (New York: Academic Press, 1974), p. 115.