Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers
Vol. 10, No. 3, pp.36~42(1998. 6)

〈研究論文(學術)〉

"이 논문은 1996학년도 동아대학교 학술연구조성비(공모과제)에 의하여 연구되었음"

작용기의 종류에 따른 반응염색의 열역학

도성국

동아대학교 생활과학대학 의상섬유학부

(1998년 4월 14일 접수)

Thermodynamics of Reactive Dyes with Different Functional Groups

Seong Kook Dho

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

(Received April 14, 1998)

Abstract—The dyeabilities of C. I. Reactive Blue 19(B19, MW ; 626), C. I. Reactive Blue 4(B4, MW ; 637) and C. I. Reactive Black 5(B5, MW ; 991) were investigated. Initial dyeing rates were increased and the amount of dye on the fabric at equilibrium was decreased with temperature like other ordinary dyeing processes. Activation entropy(ΔS^*) was decreased because of loose bonding between dyestufffs and fiber molecules at transition state. It can be clarified that the entire reaction is exothermic and the number of molecular species at transition state becomes greater from decrease in activation enthalpy(ΔH^*) and the increase in activation free energy(ΔG^*) with temperature, respectively. The amount of B19 on the fabric at equilibrium was greater than that of B4, because B4 became unreactive towards textile substrates through hydrolysis. Due to the biggest size of the dye molecule, the reaction rate of B5 was the slowest but its difuncitonal group played an imporant role in achieving the greatest amount of dye on the fabric at equilibrium.

1. 서 론

견 염색에 사용되는 산성, 직접, 염기성, 산성매염, 건염 염료 등 다양한 종류의 염료[1]들은 염료의 색소 음이온 또는 양이온이 섬유의 아미노기, 카르복시기 등과 이온 결합, 염료의 극성기들이 단백질 분자의 아미드 결합 부분 및 극성 측쇄와 수소 결합 또는 염료와 섬유의 비극성기들 간의 반데르발스 결합 등에 의해 염착된다. 또 염료에 따라서 견직물의 고유 특성인 광택, 촉감, 드레이프성 등에 약간의 손상을 입히는 경우도 있다. 이러한 단점은 온화한 조건에서 염료와 섬유를 공유 결합시킴으로써 극복될 수 있는데, 견사 단백질과 공유 결합하는 염료는 섬유소 섬유의 수산기와 견섬유의 말단, 또는 측쇄의 아미노기와 부가반응 또는 친핵성 치환반응[2]에 의해 염착하는, 염색 방법이 간단하며 색상이 밝고 다양한

반응 염료이다. 그러나 반응 염료는 염색시 가수분해되어 섬유와 결합 할 수 있는 능력을 잃은 상태로 섬유에 남아 염색물의 고착율 및 견뢰도를 저하시키는 약점도 가지고 있다[3].

반응 염료는 그 분자구조에 따라 vinyl sulfone계, triazine계 및 acylamide계로 크게 나눌수 있고 각각의 계열에도 작용기의 수, 작용기 사이의 연결기의 크기, 전하, flexibility, 분자량, 그리고 염색조건 등에 따라 그 염색성이 다르다.

이 연구에서는 vlnyl sulfone계 1작용성 반응 염료인 C. I. Reactive Blue 19(이하 B19, 분자량 ; 626), dichlorotriazine계 반응염료인 C. I. Reactive Blue 4(이하 B4, 분자량 ; 637) 및 vinyl sulfone계 2작용성 반응염료인 C. I. Reactive Black 5(이하 B5, 분자량 ; 991) 로 견직물을 온도와 시간을 달리하여 염색하였다. 염색 속도 상수(k)로 부터 활성화 에너지(ΔE^*), 활성화 엔탈피(ΔH^*), 활성화 엔트로피(ΔS^*), 활성화 자유에너지(ΔG^*) 등을 계산하여 이들 vinylsulfone, dichlorotriazine 및 vinylsulfone계 2작용성 반응염료의 염착성 차이를 열역학적으로 해석하였다.

2. 실 험

2.1 시 료

평직 견직물(경사 ; 21d, 무연, 110본/inch, 위사 ; 21d/2합, 850S/650Z, 100본/inch)을 마르세이유 비누 15%(o.w.f.), Na_2CO_3 10%(o.w.f.) 혼액으로 95℃에서 1시간 2회 반복 정련한 후 온수 및 냉수로 충분히 수세 하였다. 연감율은 23% 이었다.

2.2 염료 및 염료의 정제

실험에 사용된 염료들을 35℃의 dimethylformamide(DMF)에 녹여 원심분리 하고, 그 청정액을 아세톤에 침전, filter glass 3G－3로 여과, 진공 건조한 다음 paper chromatography와 spectrophotometer로 정제된 염료가 순수한 물질임을 확인하였다.

2.3 염 색

액비 1 : 100, 농도 10^{-4}M 용액이 소정 온도에 도달하였을 때 Na_2CO_3 수용액으로 먼저 습윤시킨 시료와 Na_2SO_4를 염료용액에 대하여 6% 농도가 되게 넣고, 진탕 • 교반이 가능한 정밀 항온 수조로 소정 시간 염색하였다.

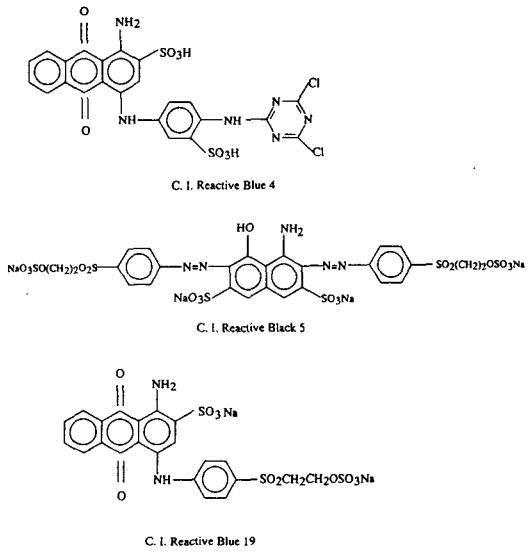

Fig. 1 Molecular structures of dyes used

2.3 흡착된 염료의 정량

실험에 사용한 염료를 Lambert-Beer의 법칙을 만족하는 범위내 농도로 희석한 후 분광광도계(UV 2401PC, Shimadzu Co., Japan)로 광학밀도를 측정해 검량선을 그리고 이를 이용, 염색 전후 염욕의 농도를 비교하여 직물상 염료의 농도를 정량하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 염색 속도 곡선

Fig. 2, 3, 4의 염료별, 온도별 염색 속도 곡선에 의하면 염색 온도가 높을 수록 염료의 확산 속도가 크기 때문에 초기의 염착 속도는 빠르지만 평형 염착량은 염색 과정이 발열 반응이므로 적은 것[4]을 알 수 있는데 이는 반응 염료로 견을 염색하는 경우도 염색의 일반적인 현상과 일치하는 것을 나타낸다.

평형 염착량은 B5 〉 B19 〉 B4 순서이다. 일반적으로 triazine계가 반응성이 가장 큰 것으로 알려져

있으나 dichlorotriazine계 반응염료인 B4는 저온형이기 때문에 실험온도 범위에서 타염료 보다 가수분해가 심하게 일어나 작용기가 1개인 B19 보다도 평형 염착량이 작은 것으로 생각되며 vinylsulfone계 2작용성 반응염료인 B5는 작용기가 2개인 동시에 가수분해가 적게 일어나 평형염착량이 가장 큰 것으로 추정된다.

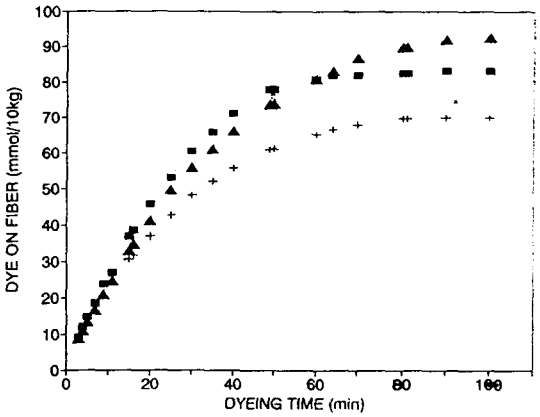

Fig. 2 Rate of dyeing of C. I. Reactive Blue 4(+), C. I. Reactive Black 5(▲) and C. I. Reactive Blue 19(■) at 50℃.

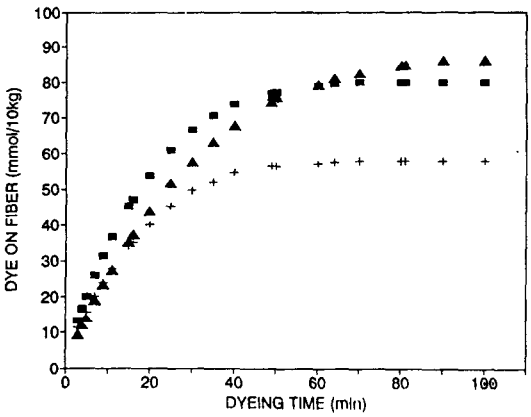

Fig. 3 Rate of dyeing of C. I. Reactive Blue 4(+), C. I. Reactive Black 5(▲) and C. I. Reactive Blue 19(■) at 70℃.

3.2 염색 속도 상수[5,6]

반응중심으로 반응물이 이동하기 위해서는 기질의 고분자 구조로 확산되어야 하며 반응중심에서는 반

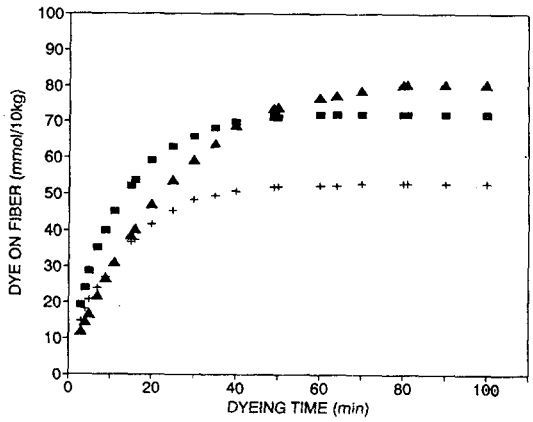

Fig. 4 Rate of dyeing of C. I. Reactive Blue 4(+), C. I. Reactive Black 5(▲) and C. I. Reactive Blue 19(■) at 90℃.

응이 순간적으로 일어나 결합이 이루어 진다. 그러므로 기질내 반응 site의 농도 S는 생성물 농도 P와 같다고 가정할 수있다. 기질의 표면에서 반응중심까지의 거리 x에 대한 P(S)의 미소 변화는 P에 비례하고 x에 반비례한다고 가정하면

$$-dS/dx = -dP/dx = nP/x \quad (1)$$

이다. 여기서 n은 비례상수이다. 이 미분방정식을 풀면

$$P = P_x(x)^n \quad (2)$$

이다. 여기서 P_x는 평형에서의 생성물 농도이다. t를 시간이라 하면 t=0일 때 x=0, P=0, 평형에서는 t=∞, x=1, P=P_x, 또 흡착체(absorbent, A_0)의 농도가 0이면 x=0, P=0이다. 이러한 경계조건을 모두 만족시키는 식은

$$x = 1 - \exp(-kA_0t) \quad (3)$$

이다. 여기서 A_0는 흡착체의 농도 즉 염색의 경우 섬유의 농도이다. 그러므로

$$P = P_x[1 - \exp(-kA_0t)]^n \quad (4)$$

이고 섬유의 농도 A_0는 상수이므로

$$P = P_x[1 - \exp(-k't)]^n \quad (5)$$

이다. 이 식으로부터

$$k't=-\ln[1-(P/P_\infty)^{1/n}] \quad (6)$$

를 얻고 t=1이면

$$k'=-\ln[1-(P/P_\infty)^{1/n}] \quad (7)$$

이고 t와 k'이 작으면(k'<0.1)

$$k'=(P/P_\infty)^{1/n} \quad (8)$$

(8)식=(7)식 이므로 (6)식의 우변을 (8)식으로 치환하면

$$k't=(P/P_\infty)^{1/n} \quad (9)$$

이 되고 양변에 log를 취하면

$$\log k'+\log t=1/n\cdot\log(P/P_\infty) \quad (10)$$

$$\log P=n\log k'+n\log t+\log P_\infty \quad (11)$$

그러므로 위식을 log P vs. log t 그래프로 나타내면 나머지 항은 전부 상수이고 n이 직선 구간의 기울기임을 알수 있다. 또 t=1 일 때 대수그래프에서 구한 n값과 P 및 P_∞값을 (8)식에 대입하면 k'을 구할 수 있다.

염색속도는 확산과 직접적인 관계가 있다. 기하학적으로 단순한 구조에 염료분자가 확산하는 경우에는 Fick의 미분방정식의 해를 구해 염착을 속도론적으로 해석 할 수 있지만 섬유처럼 구조가 복잡하고 불규칙해서 염료의 확산이 제한 되는 경우의 염색속도는 (4)식을 적용해 지수함수형태의 다음식으로 나타낼 수있다.

$$a=a_e[1\text{-}\exp(-kA_0t)]^n \quad (12)$$

여기서 a는 시간 t동안 염착된 염료의 양, a_e는 평형염착량, A_0는 섬유의농도, k는 반응속도상수, n(0<n<1)은 확산저항상수(diffusion resistance constant)이다. 확산저항이 작을 때는 n=1이고 1차 반응이며 확산저항이 클 때 n의 값은 일반적으로 작지만 섬유 및 염료의 구조, 염료의 반응성, 분자량 등이 바뀌면 n의 값도 변하므로 n값의 대소로 확산의 난이도를 평가할 수는 없다. 실린더형의 시료에 확산되는 Fick의 방정식은 다음과 같다[6].

$$D=\pi r^2/16t\cdot(a/a_e)^2 \quad (13)$$

여기서 r은 섬유의 반경이다. $k'=kA_0$ 이므로 짧은 시간동안의 반응에 대하여 (9)식에서

$$(a/a_e)^{1/n}=kA_0t \quad (14)$$

이다. 이 식을 (13)식에 대입하고 t=1인 경우를 생각하면

$$D=(kA_0)^{2n}\pi r^2/16 \quad (15)$$

로 되어 확산속도상수 D는 k^{2n}에 비례하게 된다.

(11)식의 P, P_∞에 Fig. 2~4에서의 염착량과 평형염착량의 값을 각각 대입, 염색속도 곡선을 상용 대수 그래프로 변환하고 이 그래프들의 직선구간의 기울기 n과 반응속도상수 $k=k'/A_0$의 값을 구하여 Table 1에, B19에 대한 상용대수그래프를 Fig 5~7에 나타내었다. 여기서 섬유의 농도 A_0는 0.01kg/l이다.

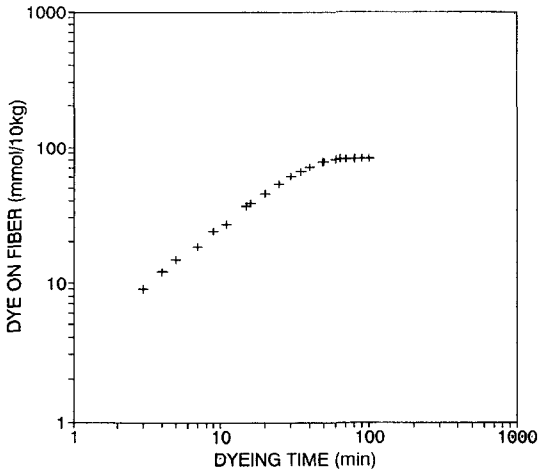

Fig. 5 Log-log graph for dyeing rate of B19 at 50℃

온도가 높아질 수록 염료와 섬유의 반응이 활발하여 반응 속도 상수는 크고 발열반응이라 평형염착량이 작아 확산속도는 빨라지지만 확산 저항 상수는 작아진다. 이것은 반응속도 상수는 커지지만 평형 염착량이 감소하여 대수그래프의 기울기가 완만해 지기 때문이다. 따라서 발열반응인 염색현상의 경우 염색온도가 증가하면 n값은 당연히 작아지기 마련이며, n값의 대소로 반응성과 염료구조가 달라

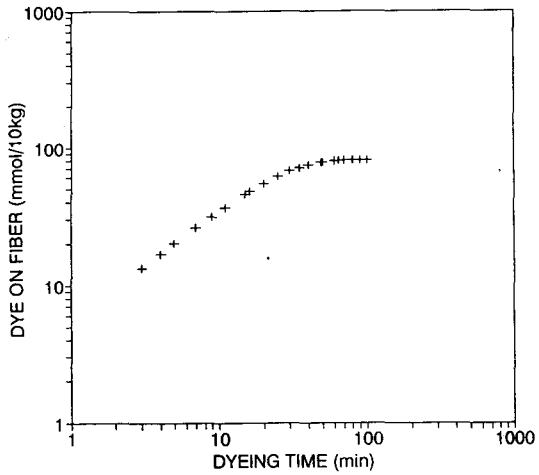

Fig. 6 Log-log graph for the dyeing rate of B 19 at 70℃

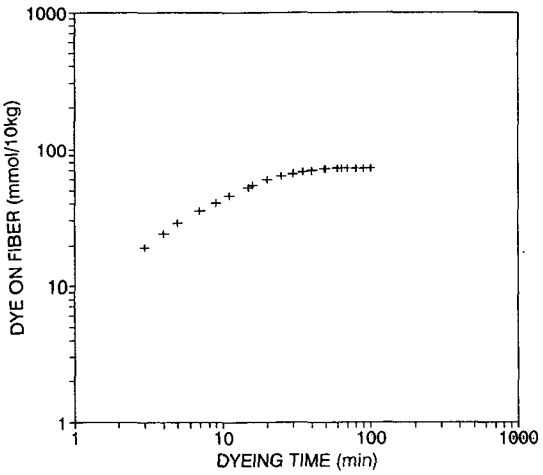

Fig. 7 Log-log graph for the dyeing rate of B 19 at 90℃

평형염착량에 차이가 있는 염료에 대하여 확산의 난이도를 논할 수는 없고, 다만 n값이 1보다 작다는 것으로 확산저항이 있다는 것과 온도가 증가함에 따라 n값이 작아진다는 것으로 발열반응이라는 사실을 확인할 수 있다.

B5는 분자량이 가장 커 작용기가 2개이지만 섬유내 확산이 어려워 확산의 온도 의존성이 낮기 때문에 반응 속도 상수 k의 값은 최저이다. B4는 triazine ring의 탄소와 염소의 결합이 가수분해되어[7] 반응기의 수가 상당량 감소할 것이 예상되므로 반응속도 상수는 B19가 크다. 이것은 염색속도곡선의 결과와 일치한다.

Table 1. Rate coefficient and diffusion resistance constant

Dye	Temp., ℃	$k\times10^{-5}, m^3\cdot l^{-1}\cdot s^{-1}$	n
B19	50	3.52	0.8004
	70	4.78	0.7342
	90	7.92	0.6612
B4	50	3.47	0.7659
	70	4.70	0.6655
	90	5.40	0.5051
B5	50	2.90	0.8081
	70	3.28	0.7835
	90	3.93	0.7312

* B19 ; C. I. Reactive Blue 19, B4 ; C. I. Reactive Blue 4, B5 ; C. I. Reactive Black 5

3.3 열역학 parameter

Table 1의 속도 상수의 자연 대수 값과 1/T을 직선 회귀하여 활성화 에너지(E_a) 및 다음의 관계식[8]으로 활성화 엔탈피(ΔH^*), 활성화 엔트로피(ΔS^*), 활성화 자유에너지(ΔG^*) 등을 구하여 Table 2에 나타내었다.

$$\Delta H^* = E_a - RT \quad (13)$$

$$\Delta S^* = R \ln (kh/KT) + \Delta H^*/T \quad (14)$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad (15)$$

여기서 h, k, K는 각각 플랑크 상수, 속도상수, 볼츠만 상수이다.

염료와 섬유가 전이 상태에서 느슨한 결합을 하고 있어 ΔS^*가 모두 음의 값을 나타내고 있다. 50℃에서 ΔS^*가 가장 작은 것은 섬유 주위에서 분자 운동하는 염료 수가 가장 적기 때문이며, 온도가 증가함에 따라 ΔS^*가 모든 염료의 경우 증가하는 이유는 전이상태에서 염료와 섬유의 느슨한 결합에 의해 감소하는 엔트로피 양보다 섬유 주위에 모이는 염료 분자의

무질서한 충돌에 의한 엔트로피 증가량이 더 큰데 기인한다. 온도가 높아질 수록 ΔH^*는 감소하고 ΔG^*가 증가하는 것은 염색의 전 과정이 발열 반응임과 전이 상태의 포텐샬에너지가 점점 커짐, 즉 전이상태에 도달한 분자수가 많아짐을 나타낸다.

Table 2. Activation parameters for dyeing of silk with C. I. Reactive Blue 19(B 19), C. I. Reactive Blue 4(B4), and C. I. Reactive Black 5(B5)

Dye	E_a (J/mol)	Temp (℃)	ΔH^* (J/mol)	ΔS^* (J/K)	ΔG^* (J/mol)
B19	21026	50	18341	−341	128484
		70	18174	−333	132393
		90	18008	−326	136346
B4	12230	50	9545	−313	110644
		70	9378	−307	114679
		90	9212	−304	119564
B5	8073	50	5388	−301	102611
		70	5221	−298	107435
		90	5055	−296	112503

일반적으로 확산저항이 없는 반응계는 활성화에너지가 낮으면 반응이 쉽게 일어나는 것으로 알려져 있지만 확산저항이 있는 경우, 식 (12)에 의하면 확산계수는 반응속도상수의 2n승에 비례하기 때문에 염착반응의 반응속도상수는 온도의존성이 낮아 E_a가 작지만 반응속도가 늦다. 그러나 확산은 시간의존성이 크기 때문에 일단 섬유내부의 염착좌석까지 확산만 되면 작용기가 2개인 염료가 반응확율이 높기 때문에 평형염착량은 오히려 커질수 있다. 분자량이 커 입체장애에 의한 확산 저항이 가장 크지만 작용기가 2개인 B5가 바로 이 경우에 속한다. 분자량이 가장 큰 B5는 다른 염료들에 비해 확산저항이 커 반응속도상수의 온도의존성이 낮으므로 E_a가 가장 작고 온도가 상승함에 따라 섬유내부로 침투하기위해 경합하는 염료분자수가 많아져 ΔS^*의 값이 점점 증가한다. 또 사용한 염료중 가장 큰 ΔS^*의 값은 B5의 확산이 다른 염료 보다 어렵다는 것을 증명한다. 그러나 일단 섬유내부의 염착좌석 까지 확산만 되면 작용기가 2개인 B5의 반응확율이 높기 때문에 평형염착량은 가장 크다.

B19와 B4는 B5 보다 분자량이 작아 확산이 비교적 쉽기 때문에 확산이 반응속도에 미치는 영향보다 염료와 섬유의 반응 메카니즘이 미치는 영향이 더 클 것으로 생각된다. Vinylsulfone계 반응염료의 이중결합생성과 부가 반응은 triazine계 반응염료의 치환 반응보다 어렵기 때문에 온도의존성이 큰 vinylsulfone계 반응염료인 B19의 E_a가 B4보다 크다. 그리고 가수분해에 의해 반응성이 없어진 많은 수의 B4분자들이 섬유와 전이 상태를 이루지 않은채 섬유의 염착좌석 주위에서 열운동하므로 B4의 ΔS^*가 섬유와 느슨한 결합이 이루어져 엔트로피가 감소한 B19의 ΔS^*보다 크다. 이것은 B19의 평형염착량이 B4 보다 큰 사실과 일치하고 B19의 ΔG^*가 B4의 ΔG^* 보다 큰 것에서도 확인 할수 있다.

4. 결 론

C. I. Reactive Blue 19, C. I. Reactive Blue 4 및 C. I. Reactive Black 5로 견을 염색하는 경우, 온도와 함께 초기 염색 속도는 증가하지만 평형 염착량은 감소하는 일반적인 경향이 나타났으며 염료와 섬유의 느슨한 결합에 의해 ΔS^*는 감소 하였고 온도가 상승 할수록 ΔH^*는 감소하고 ΔG^*는 증가하는 것으로 염색의 전 과정이 발열 반응임과 전이 상태에 도달한 분자수가 많아짐을 알 수 있었다. B4는 triazine 고리에 염소 원자가 2개 결합되어 있지만 가수분해에 의해 반응성을 많이 잃기 때문에 1작용성인 B19 보다 평형염착량이 작았다. B5는 분자량이 가장 커 확산 저항이 최대이므로 반응속도상수가 최저값을 나타냈지만 작용기가 2개이므로 평형염착량은 가장 컸다. 따라서 단시간에 높은 평형염착량에 도달하려면 분자량이 작고 염욕에서 가수분해 되지 않는 작용기가 2개이상인 반응염료가 필요하다.

참고문헌

1. 탁태문, 김순심, *한국잠사학회지*, **27**, 42(1985).
2. M. Dohmyo, Y. Shimizu, and M. Kimura, *Journal of Sericultural Science of Japan*, **53**, 64(1984).
3. 김기천, 김진우, *한국섬유공학회지*, **32**, 646 (1995).
4. 이영희, 박사학위 논문, p.22, 부산대학교 대학원, 1992.
5. Joseph Chrastil, *Int. J. of Biochem.*, **20**, 683 (1988).
6. Joseph Chrastil, *Tex. Res. J.*, **60**, 413(1990).
7. C. L. Bird and W. S. Boston "*Theory of Coloration of Textiles*", p.338~343, Dyers Company Publication Trust, 1975.
8. 도성국, 박사학위논문, p. 13, 영남대학교 대학원, 1993.