

반응성 음이온 화합물로 처리된 면직물에 대한 중금속 이온의 흡착특성

김미경, 윤석한, 김태경, 송병갑, 김홍제

한국염색기술연구소

1. 서론

셀룰로오스계 섬유 중의 하나인 면섬유는 흡습성이나 염색성 등이 우수하고 일상적인 환경에서의 물성과 안정성이 충분하여, 일반적인 의류용 섬유제품 등에 단독 또는 합성섬유와의 혼방으로 가장 보편적인 섬유로 사용되어지고 있다.

이러한 면섬유는 직접염료 또는 반응성 염료에 의한 염색이 대표적이거나 직접염료에 의한 염색물은 색상이 선명하지 못하고 염색 견뢰도가 현저히 나빠 일반적으로 면섬유는 셀룰로오스 섬유와 공유결합을 형성하여 높은 염색 견뢰도와 선명한 색상을 부여할 수 있는 반응 염료에 의한 염색이 주로 행해지고 있다.

그러나 면섬유 제품의 용도가 캐주얼, 스포츠용의 의류분야로 확대됨에 따라 반응성염료에 의한 면 염색물 또한 인간이 의복으로서 착용, 세탁시 또는 보관시에 일광, 열, 땀성분에 의한 색소모체의 아조기, 아미노기의 산화분해 그리고 산성가스나 산소계 표백제 분위기 하에서 염료와 섬유사이의 화학결합의 개열에 의한 섬유상의 오염 유발, 활성염소를 함유하는 수돗물로 세탁하는 반복조건에 의하여 변퇴색이 촉진되는 등 염색물의 품질에 대한 문제점이 발생되고 있다¹⁾.

한편, 최근 급속한 산업활동의 증대와 더불어 각종 대기, 수질 등의 환경오염이 심각하며 이 중에서도 중금속의 증가는 중금속 오염이라는 심각한 문제를 야기하며 인간에게 치명적인 악영향을 미칠 수 있다²⁾. 면섬유의 염색에 대부분 사용되는 반응성 염료는 셀룰로오스 섬유와 쉽게 공유결합을 형성하여 고견뢰도의 염색물을 얻을 수 있으나 수용성기로 작용하는 설펜산염이 염욕 중에 해리하여 음이온성($-SO_3^-$)을 나타내므로 이러한 음이온기를 가지는 반응염색 섬유제품들은 일상적인 환경 내에 존재하는 양이온성을 띄는 중금속과 쉽게 결합할 수 있을 것으로 생각된다. 그러므로 염색물의 품질에 대한 일반적인 문제뿐만 아니라

중금속이 섬유상의 음이온기와 결합하여 축적됨으로서 인체에 직접적으로 유해할 수 있다는 것 또한 큰 문제점으로 여겨진다.

따라서, 본 연구에서는 음이온성기를 가지는 반응성 염료의 모델화합물로서 전보³⁾에서 발표한 바 있는 디클로로트리아진환을 가지는 반응형 음이온화제를 합성하여 면직물에 대한 중금속이온의 흡착성에 관하여 조사하였다. 그리고 이러한 모델화합물을 실제 반응성 염료의 경우까지 확대 조사하기 위하여 적당한 설펜산기의 수를 가지는 반응성 염료를 선정하고 반응 염색물에 대한 중금속 이온의 흡착특성을 검토하였다.

2. 실험

2.1. 시료 및 시약

실험에 사용한 면직물은 시험용 표준백포를 사용하였고, 음이온화제의 합성에 사용한 Cyanuric chloride, Sulfanilic acid를 비롯한 Lead(II) nitrate, Cadmium nitrate tetrahydrate, Chromium(III) nitrate nonahydrate, Cobalt(II) nitrate hexahydrate, Copper(II) nitrate hydrate, Nickel(II) nitrate hexahydrate, Chromium (VI) oxide 의 중금속 화합물 및 그 외 각종 시약들은 1급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2.2 반응형 음이온화제의 합성

Cyanuric chloride이 용해된 알칼리 용액에 Sulfanilic acid가 용해된 pH 1~2의 아세톤 수용액을 서서히 가해 0~5℃의 조건에서 교반시킨 후 pH를 6으로 조절한다. 반응이 진행되면 백색의 고체가 석출되기 시작하며, 0~5℃로 유지하면서 60분간 교반하여 반응을 종결한다. 얻어진 백색의 고체 생성물을 흡인여과하고 증류수 및 아세톤으로 수회 세척하여 미반응물을 완전히 제거한다. 여과, 수세된 생성물을 실온에서 감압 건조하였으며, 이때 얻어진 생성물의 수율은 79%였다.

2.3. 면직물에 대한 합성 음이온화제의 처리

합성 음이온화제의 온도별 처리 실험에서 1.0g의 면직물에 대해 욕비를 1:20으로 고정하고, 음이온화제는 1% owf, 탄산나트륨과 황산나트륨의 농도는 각각 10g/l와 100g/l를 사용하여 처리온도를 30~80℃으로 변화시켜가며 60분간 처리하였다.

음이온화제의 빌드업성을 알아보는 실험에서는 음이온화제의 농도를 1~50% owf로 조절하고, 중금속 처리 직물은 반응형 음이온화제 10% owf를 사용하여 30℃에서 위와 동일한

조건으로 처리하였다.

처리가 끝난 면직물은 80°C의 증류수로 3회이상 수세하여 미고착 음이온화제를 완전히 제거하였다. 음이온화제의 고착량은 초기사용량으로부터 처리 후 잔류에 남은 음이온화제와 섬유상에 단순히 흡착한 음이온화제의 양을 뺀 값으로 계산하였다.

2.4. 음이온화제 처리 면직물에 대한 중금속의 처리 및 흡착량 계산

중금속 농도별 처리실험에서 음이온화제 처리된 면직물과 미처리 면직물 각 1g을 초순수를 용매로 하여 10, 30, 50, 70, 100, 200ppm으로 제조된 각각의 Pb, Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Cr(VI)의 중금속 용액에 가하여 1:25의 조건으로 30°C에서 1시간 처리하였다.

pH별 중금속 용액 처리 실험에서는 1N NaOH 수용액과 1N HCl 수용액으로 조정된 200ppm의 pH 3, 5, 6, 7, 9, 11의 중금속 용액 내에서 각 면직물들을 위와 동일한 조건으로 처리하였다. 중금속 이온의 흡착량은 초기 중금속 용액의 사용량으로부터 처리 후 잔류에 남은 중금속의 양을 뺀 값으로 계산하였으며, 이때 용액상의 중금속의 농도는 Inductively Coupled Plasma(Optima 2000DV, Perkin Elmer) spectrometer를 사용하여 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1.은 같은 몰수의 cyanuric chloride와 sulfanilic acid로 합성된 음이온화제의 셀룰로오스 섬유에 대한 반응 메카니즘을 나타낸 것으로 이 음이온화제는 셀룰로오스와 저온에서도 쉽게 공유결합을 형성함으로써 우수한 내구성의 음이온기(-SO₃⁻)를 부여한다.

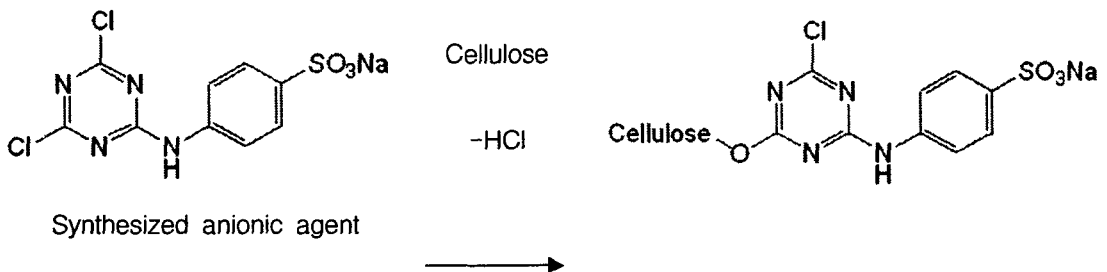


Fig. 1. The reaction of anionic agent with cellulose fibers.

본 합성 음이온화제는 디클로로트리아진계의 저온반응형으로 설계되었으므로 이를 확인하기 위해 온도별 고착량을 조사하였다. Fig. 2는 30~80°C의 온도구간에서의 면직물에 대한 고착량을 조사한 것으로 온도가 낮아질수록 음이온화제의 고착량이 증가하여 30°C에서의 고

착량이 가장 큰 것으로 나타나 예상대로 저온반응형의 거동을 보임을 확인하였다.

Fig. 3는 음이온화제의 빌드업성을 알아보기 위해 최대 50% owf까지 사용량을 변화시켜 가며 고착량을 조사한 것으로 그 결과 10~20% owf 정도까지 지속적으로 고착량이 증가하였으나 그 이상의 농도에서는 음이온화제의 농도를 증가시켜도 더 이상 섬유에 고착이 일어나지 않았다. 결과적으로 음이온화제의 최적사용량은 10% owf 로 생각되어 모든 실험에서 면섬유에 대한 음이온화제의 처리량은 10% owf로 하였다.

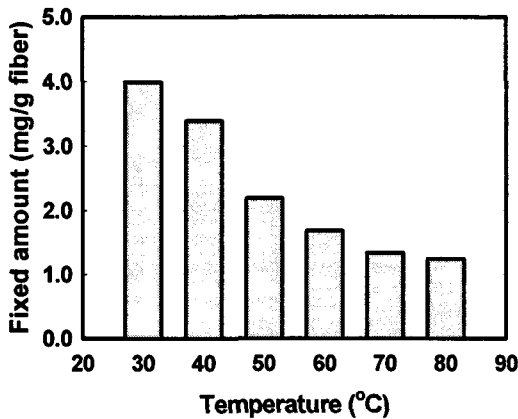


Fig.2. Effect of temperature on the fixed amount of anionic agent on to the cotton.

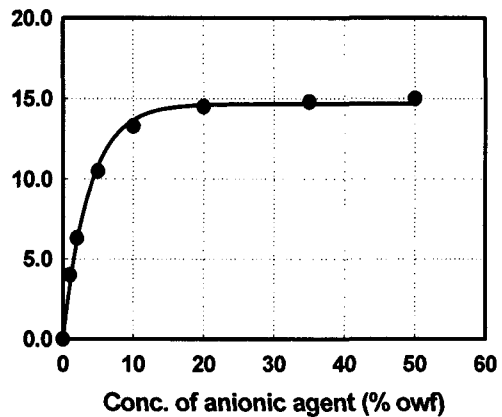


Fig.3. Build-up of the anionic agent on to the cotton fabrics.

음이온화제로 처리된 셀룰로오스 섬유에는 다수의 음이온기($-SO_3^-$)가 부여되었으며 여기에 많은 양이온성의 물질을 결합시킬 수 있다. 전보³⁾에서는 음이온화제 처리 면직물에 대한 카티온성 염료의 흡착특성을 검토한 바 있으며, 본 실험에서는 음이온화된 면직물에 대한 응용분야로서 인체에 유해한 중금속 이온의 흡착성을 조사하였다. Fig. 5는 음이온화제 처리 및 미처리 면직물에 대한 Pb, Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Cr(VI)의 각 중금속 농도별 중금속 이온의 흡착량을 나타낸 것이다. 여기서 알 수 있는 바와 같이 음이온화제 처리 면직물은 미처리 면직물에 비하여 전체적으로 중금속 이온의 흡착률이 크게 증가됨을 알 수 있다. 음이온화제 처리 면직물의 경우에는 중금속 농도 100ppm에서도 Cr 중금속을 제외한 대부분의 중금속을 90% 이상 흡착하였고, 200ppm 에서도 50% 이상의 흡착률을 나타낸다. 반면, 저농도의 중금속 농도에서는 음이온화제 미처리 면직물의 경우에도 현저한 중금속 흡착을 보이나 10ppm이상의 농도에서 급격한 중금속 흡착률의 감소를 보이고 있다. 그리고 Pb의 경우는 모든 농도에서 중금속의 흡착률이 가장 높게 나타났으며 Cr(VI)의 경우는 모든 면직물에

거의 흡착되지 않았다.

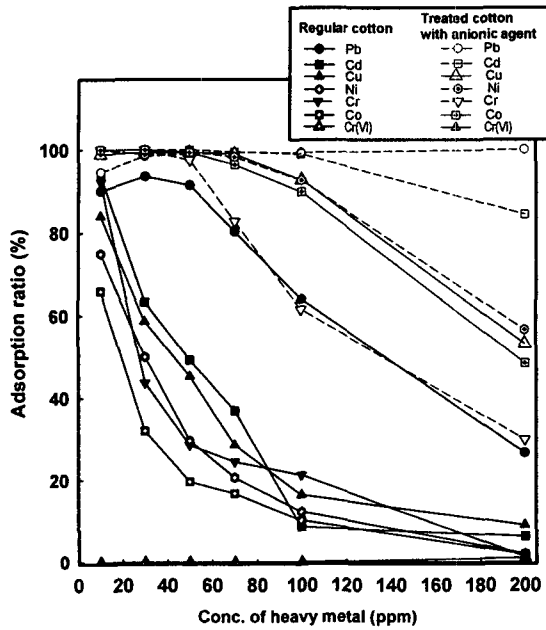


Fig. 5. Effect of concentration on the adsorption ratio of heavy metal on to the cotton.

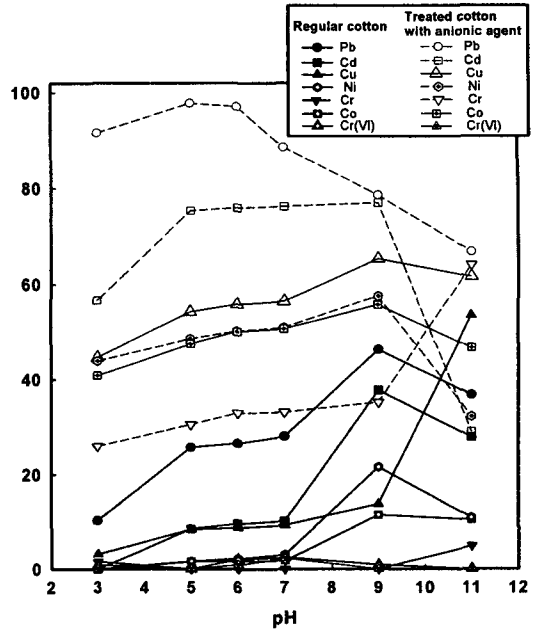


Fig. 6. Effect of pH on the adsorption ratio of heavy metal on to the cotton.

Fig. 6은 중금속 농도를 200ppm으로 고정하고 각 면직물에 대한 각 중금속 용액의 pH별 흡착량을 나타낸 것으로 여기서도 마찬가지로 대부분의 중금속에서 음이온화제 처리한 경우의 중금속 이온의 흡착률이 크게 증가한 것으로 나타났다. 그리고 모든 면직물의 경우 산성 영역에서는 비교적 낮은 흡착률을 나타내지만 알칼리영역에서는 비교적 높은 흡착률을 보이다가 pH 11에서는 급격히 감소하고 있다. 이것은 pH 5이하의 산성영역에서는 섬유상의 음이온기(-SO₃⁻)의 일부가 해리도가 상대적으로 약한 설폰산기(-SO₃H)로 될 수 있으므로 양이온성의 중금속 이온의 흡착률이 감소하고, 알칼리 영역에서는 섬유상 존재하는 유효 음이온기의 수가 상대적으로 많아져 금속 이온의 흡착률이 다소 증가한 것으로 보이며 pH 11의 경우에는 대부분 중금속의 침전현상으로 인하여 흡착률이 크게 감소하는 것으로 생각된다.

한편, Cr 화합물의 경우는 모든 용액에서 침전현상이 일어나지 않아 알칼리 영역으로 갈수록 Cr의 흡착량은 크게 증가되었으며, Pb의 경우는 pH 6~7이상에서 침전현상이 일어나 알칼리 영역으로 갈수록 흡착량은 급격히 감소하였다.

4. 결 론

면섬유의 염색에 대부분 사용되는 반응성염료는 셀룰로오스 섬유와 공유결합을 형성하여 고견뢰도의 염색물을 얻을 수 있으나 염욕 중 설펜산염의 해리로 인하여 음이온성(-SO₃⁻)을 나타낸다. 이러한 음이온기를 가지는 반응염색 섬유제품들은 일상적인 환경 내에 존재하는 양이온성을 띄는 중금속과 쉽게 결합할 수 있어 인체에 직접적으로 유해할 수 있다. 본 연구에서는 음이온성기를 가지는 반응성 염료의 모델화합물로서 디클로로트리아진환을 가지는 반응형 음이온화제를 합성하여 면직물에 대한 Pb, Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Cr(VI)의 중금속이온의 흡착특성을 조사하였다. 그 결과 대부분의 중금속 용액 내에서 미처리 면직물에 비해 음이온화제를 처리한 면직물의 경우에 중금속 이온의 흡착성이 매우 크게 증가하였다. 그리고 산성영역에서 보다 약알칼리 영역에서 흡착성이 다소 높았으며 pH11에서는 중금속 침전현상으로 인하여 중금속의 흡착이 급격히 감소하였다.

5. 참고문헌

1. 남성우, 서보영, 이대수, “염료화학”, 보성문화사, pp.239-302(1998).
2. H. K. An, B. Y. Park and D. S. Kim, The removal of heavy metals by crab shell in aqueous solution, *J. of Korean Environmental Science Society*, 9, 409-414(2000).
3. T. K. Kim, S. H. Yoon, Y. J. Lim, and Y. A. Son, The synthesis of reactive dichloro-s-triazinyl anionic agent for cellulose fibers and its application, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, 15, 294-300(2003).