

(研究論文(學術))

나일론과 양모/산성염료계에 대한 계면동전위적 연구

박병기 · 김진우* · 김찬영**

전북대학교 공과대학 섬유공학과
*한양대학교 공과대학 섬유공학과
**삼양사 종합연구소
(1989. 10. 5 접수)

Electrokinetic Studies on Nylon and Wool/Acid Dye System

Pyong Ki Pak, Jin Woo Kim* and Chan Young Kim**

Department of Textile Engineering, College of Engineering, Chonbuk National University,
Chonju, 560-756 Korea

*Department of Textile Engineering, College of Engineering, Hanyang University, Seoul, Korea

**Sam Yang R.N.D. Center, Chonju, Korea

(Received October 5, 1989)

Abstract—In past, dye diffusion and dyeing rate in fibers have been emphasized in dyeing phenomena. However, in the light of the properties of colloids in the surface of disperse phase and dispersion, there exist specific characters such as adsorption or electric double layer, which seems to play important roles in determining the physiochemical properties in the dyeing system.

Electrostatic bonding, hydrogen bonding and Van der Waals adsorption are common in dyeing as well as covalent bonding. Particularly, electrostatic bonding is premised on the existence of ionic radicals in fibers.

The present study was aimed to clarify the electrokinetic phenomena of dyeing through the role of electric double layer by ion in amphoteric fibers with different ionic effects under different pH. Spectrophotometric analysis method was used to compare dyeing condition of surface, which can be detected by electrokinetic phenomena and the inner of fibers after decoloration of dyed fibers.

Nylon and wool, the typical amphoteric fibers were dyed with monoazo acid dyes such as C.I. Acid Orange 20, and C.I. Acid Orange 10.

Various combinations were prepared by combining pH, temperature and dye concentration, in order to generate streaming electric potential which were measured by microvolt meter and specific conductivity meter.

The results were transformed to zeta potential by Helmholtz-Smoluchowski formular and to surface electric charge density by Suzawa formular, surface dye amount, and effective surface area of fibers. The amount of dyes of inner fibers were also measured by the Lambert-Beer's law.

The main results obtained are as follows.

1. By measuring zeta potential, it was possible to detect the dyeing mechanism, surface charge density, surface dye amount and effective surface area concerning dye adsorption of the amphoteric fibers.
2. Zeta potential increases in negative at low pH and high dye concentration in the process of dyeing. This implied that there existed ionic bond formation in the dyeing mechanism between acid dyes and amphoteric fibers.
3. Dibasic acid dye had little changing rate in zeta potential due to the difference in solubility of dye and in number of dissociated ions per dye molecule to bond with amino radicals of amphoteric fibers. The dye adsorption of mono basic acid dye was higher than that of dibasic acid dye.
4. The effective surface areas concerning dyeing were $6.3E+05$ cm²/g in nylon, $1.6E+07$ cm²/g in wool fiber being higher order of wool than nylon.

1. 서 론

산성염료 염색시 양쪽성 섬유의 아미노기는 산에 의해 NH_3^+ 로 해리하고 이 이온에 염료 음이온이 결합하기 때문에 염색조건 설정에 중요한 역할을 하게 된다.

수용액 중에서 양쪽성 섬유의 해리기와 염료이온 사이에는 상호결합에 의해서 움직이지 않는 고정층과 열운동에 의해 액상 내부로 확산되는 확산층으로 전기 2중층이 형성되는데, 이 고정층과 확산층의 계면전위를 제타전위 혹은 계면동전위라 한다.

계면전위의 섬유에 대한 응용을 살펴보면, 1905년 Perrin에 의해 최초로 면에 대한 표면전위 측정¹⁾이 행해졌고, 1911년 Harrison에 의해서 면에 대한 정량적인 표면전위²⁾가 측정된 이래 1928년 Briggs의 섬유소에 대한 계면동전위 측정,³⁾ Kanamaru의 섬유소 전기운동전위, 종이 고해기구, 섬유소의 친용매성, 등전점, 염색가공 등⁴⁻⁸⁾의 보문이 발표되었다. 1950년대에는 Stanley의 섬유상 파라핀염 효과,⁹⁾ Yosisaki의 PVA 섬유,^{10,11)} Ottewill의 응집기구,¹²⁾ Sexsmith의 계면활성제 흡수,^{13,14)} Suzawa의 면과 비닐론에 관한 계면동전위 연구^{15,16)}가 시작되었다. 1960년대에 와서 Ottewill의 응집기구에 관한 연구^{17,18)}가 계속되고 Suzawa가 염료계면의 계면동전위에 관해서 많은 연구¹⁹⁻²⁹⁾를 수행하였다. 1970년대에는 Suzawa의 섬유소, 아크릴, PVA 등과 염료 용액 계면에 관한 연구,³⁰⁻³⁵⁾ Ogasawara의 타닌산에 관한 연구,^{36,37)} Lokhande의 폴리에스테르, 셀룰로오스에 관한 연구,³⁸⁻⁴²⁾ Hirata의 수착과정에 관한 연구⁴³⁻⁴⁶⁾가 수행되었다. 1980년대에는 Shimizu의 케라틴과 산성염료의 작용에 관한 연구,⁴⁷⁾ Ogasawara 등의 타닌산처리 나일론과 염료 용액 계면⁴⁸⁻⁵¹⁾ 및 Iwaware의 포르말화 PVA에 대한⁵²⁾ 계면동전위 연구가 발표되었다.

한편 국내의 연구동향을 살펴보면 1976~1978년 Kim 등이 제지공정에서 계면전기적 현상에 관한 연구를,⁵³⁻⁵⁶⁾ 1981~1989년 Pak 이 견섬유와 산성염료 계면의 계면전기적 성질,^{57,58)} 양쪽성 섬유의 등전점 측정⁵⁹⁾ 관해서 보고한 것에 불과하다.

국내의 염색에 관한 연구보고 중 평형론, 속도론

적으로는 수많은 보문이 발표되었으나 전기화학적 연구는 거의 발표된 바 없다.

본 연구는 섬유와 염료계면의 전기화학적 이론에 입각해서 양쪽성 섬유인 나일론과 양모의 표면 염착 현상을 조사하였으며 염착 평형론에 상응하는 총 염착량을 정량해서 표면과 총염착량 관계를 비교·검토했다.

2. 실 험

2.1 재료

나일론 양모섬유는 참고문헌 59, 사용염료와 시약은 참고문헌 58과 동일하다.

2.2 실험장치

참고문헌 57, 58과 동일하다.

2.3 실험방법

참고문헌 57, 58과 동일하다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 나일론 6/산성염료계에서 염료농도와 pH가 계면전기적 성질 및 염착량에 미치는 영향

나일론 6과 산성염료계에서 염료농도와 pH가 계면동전위에 미치는 영향을 조사하기 위해 나일론/산성염료계의 염료농도와 pH를 변화시키면서 계면동전위를 측정하여 Fig.1과 같은 결과를 얻었다. Fig.1에서 염료의 종류나 pH에 관계없이 염료농도의 증가와 더불어 $-\rho$ 값은 증가하여, 염료농도 증가와 더불어 염착량이 증가하고 평형에 달하는 염색현상과 잘 일치하였다. $-\rho$ 값이 증가하는 현상은 양으로 대전된 섬유의 NH_3^+ 기에 염료음이온이 결합하기 때문에 계의 $-\rho$ 값이 증가하였으며, 섬유의 NH_3^+ 기와 염료음이온 사이에는 이온결합이 형성된다는 것을 증명해 주었다.

동일한 pH에서 술폰산기가 1개인 Orange 1과 2개인 Orange G의 계면동전위값을 비교할 때 전자가 더 큰 $-\rho$ 계면동전위값을 나타냈다. 그 이유는 나일론 섬유가 한정된 양의 아미노기를 갖고 있기 때문에 Orange 1의 경우 염료 한 분자가 나일론의 아미노기 1개와 결합하지만 Orange G는 아

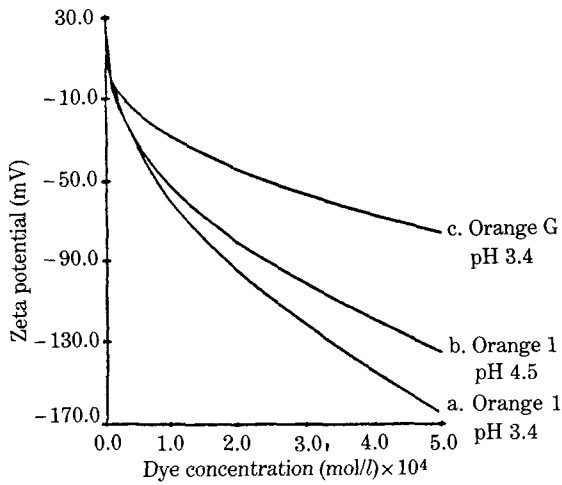


Fig. 1. Effect of pH & dye concentration in two of monoazo dyes on the zeta potential for nylon 6.

미노기 2개와 결합하기 때문에 후자의 계면동전위가 더 큰 값을 가지게 된다. 이와 같은 사실은 염료 1분자와 아미노기 1개가 결합하는 Orange 1보다 염료 1분자와 아미노기 2개가 결합하는 Orange G의 염착량이 적다. 또한 염료의 술폰산기가 증가함에 따라 물에 대한 용해성이 커지기 때문에 후자는 섬유에 대한 친화력이 감소하고 염착량이 적게 된다.

Fig.2에 나일론/산성염료계의 계면동전위값에서 구한 섬유표면의 전하밀도차 $\Delta\sigma$ 와 염색물의 추출·정량에 의해서 구한 총염착량을 플로트했다. $\Delta\sigma$ 값은 염료를 가한 계의 섬유표면 전하밀도 σ 값에서 염료를 가하지 않은 계의 섬유표면 전하밀도 σ 값을 뺀값으로서 섬유표면 염착량에 상당한

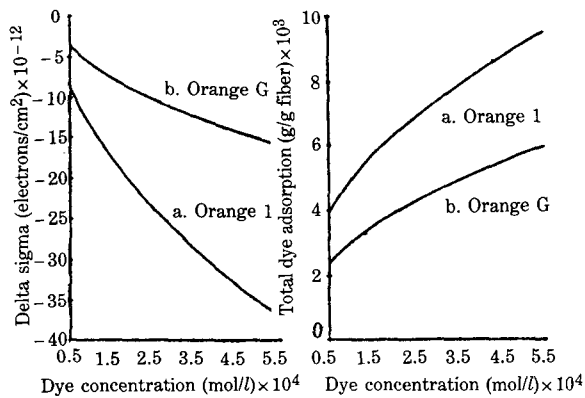


Fig. 2. Effect of dye concentration on dye adsorption for nylon 6 at pH 3.4/25°C with Orange 1 & Orange G.

다. 왜냐하면 섬유표면 전하가 NH_3^+ 에 기인한다고 하면 단위면적당 전하밀도(e.s.u./ cm^2)와 NH_3^+ 수가 병행관계에 있기 때문에 이와 결합하는 염료의 양이 표면염착량에 상당한다. NH_3^+ 기가 cm^2 당 몇 개 들어있는지 알기 위해서는 단위면적당 전하밀도를 전자전하 e로 나누어주면 단위면적당 전자수(electrons/ cm^2)가 되고 이에 상응하는 NH_3^+ 기 수가 결정된다. 따라서 $\Delta\sigma$ (e.s.u./ cm^2)를 e로 나누어 단위면적당 전자수를 구할 수 있고 이에 대응하는 흡착염료 이온의 갯수(염료이온 갯수/ cm^2)를 다시 염료이온의 가수(value)로 나누어서 구할 수 있다. 총염착량(g/g fiber)은 표면염착 상태와 전체 염착상태를 비교하기 위해서 추출·정량한 섬유내·외부에 염착된 전체염료의 양이다.

이 결과는 Fig.1에서 검토한 내용과 동일하여 다염기성 산성염료가 일염기성 산성염료보다 적은 염착량을 갖는다고 하는 사실⁶⁰과 일치한다. Orange 1의 pH 변화에 따른 $-\Delta\sigma$ 값과 총염착량 관계를 Fig.2와 3에서 비교해 보면 pH 3.4의 경우 pH 4.5일 때보다 $-\Delta\sigma$ 값이 더 큰 것을 알 수 있는데, 이는 더 많은 NH_3^+ 기가 염료음이온과 결합했다는 것을 의미하며 그 결과 총염착량이 증가한 것으로 나타났다.

Fig.4에서도 같은 Orange 1의 농도를 증가시켰을 때 pH 3.4의 경우 4.5일 때보다 큰 표면염착량을 보여주고 있으며, 같은 pH 3.4일 때 해리기를 1개 가지고 있는 Orange 1이 2개 갖고 있는 Orange G보다 더 큰 표면염착량을 나타냈다.

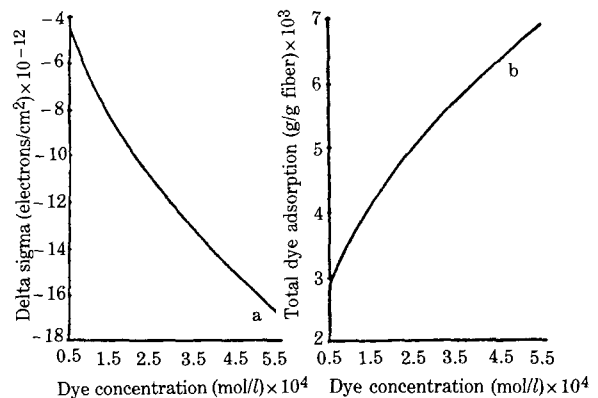


Fig. 3. Effect of dye concentration on dye adsorption for nylon 6 with Orange 1 at pH 4.5/25°C.

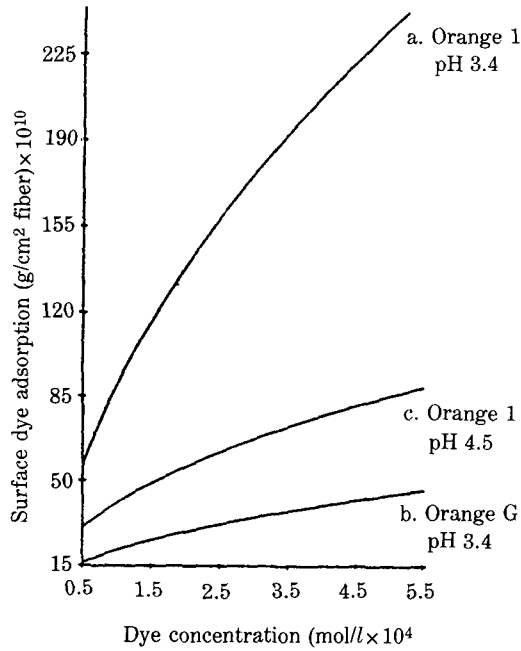


Fig. 4. Effect of dye concentration & pH on surface dye adsorption per unit area for nylon 6.

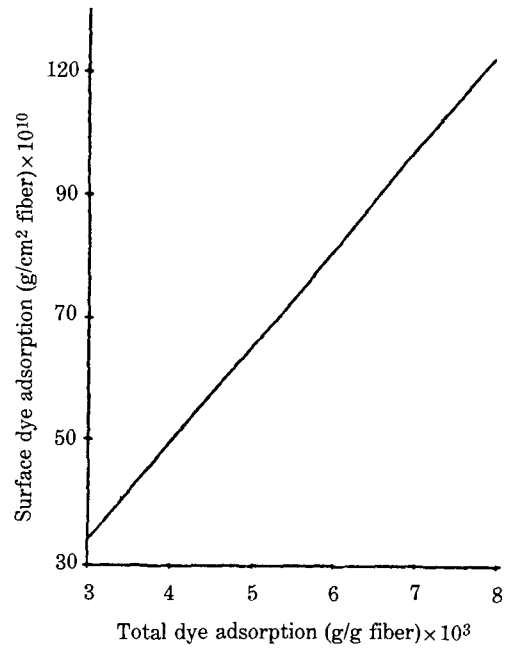


Fig. 5. Relation between surface day adsorption and total dye adsorption for nylon 6.

Fig.1-4를 비교해 볼 때 계면동전위, $-\Delta\sigma$ 값, 표면염착량, 총염착량이 염료농도 증가와 더불어 비례해서 증가함을 알 수 있다.

나일론6 섬유의 염착에 관여하는 유효표면적을 구하기 위해서 총염착량(g/g fiber)을 X 축에, 표면염착량(g/cm² fiber)을 Y 축에 플로트하여 Fig.5와 같은 결과를 얻었다. Fig.5에서 직선상관식을 유도하고 직선의 기울기역수를 구해 염착에 관여하는 나일론6 섬유의 유효표면적을 구한 결과 약 $6.4E+05 \text{ cm}^2/\text{g}$ 섬유값을 얻었다. Fig.5에서 얻은 직선의 상관식은 $Y=15.68X-13.10$ 이었다.

3.2 양모/산성염료계에서 염료농도와 pH가 계면전기적 성질 및 염착량에 미치는 영향

양모섬유/Orange 1 염색계에서 염료농도와 pH를 변화시키면서 구한 계면동전위값이 Fig.6이다. Fig.6의 계면동전위 측정결과에서 어느 염료농도에서나 pH 값이 크면 계면동전위값도 높았고, 염료농도 0일 때를 비교하면 pH 값이 높을 때 훨씬 큰 계면동전위를 나타냈다. 만약 염료농도 2E-0.4 mol/l에서 염료가 존재하는 계와 존재하지 않는

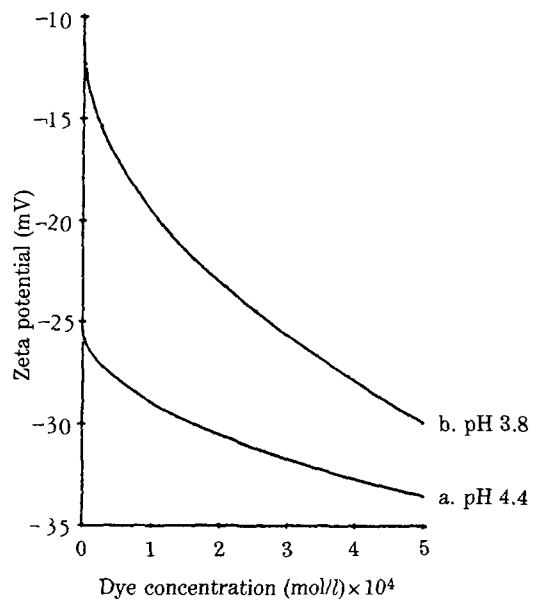


Fig. 6. Effect of dye concentration & pH on zeta potential for wool-dye system with Orange 1 at 25°C.

계의 계면동전위차를 구하면 pH 4.4의 경우 6 mV, pH 3.8의 경우 18 mV로서 pH가 낮을 때 표면염착량에 상당하는 계면동전위차가 컸다. 그

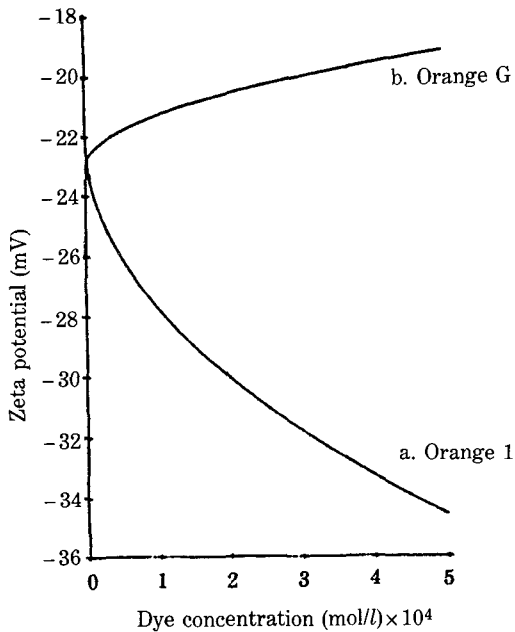


Fig. 7. Effect of dyes concentration on zeta potential for wool at pH 4.4/25°C.

이유는 양모섬유 중의 아미노기에 수소이온이 결합해서 섬유표면이 해리하고 여기에 염료음이온이 정전적으로 결합하기 때문이라고 생각된다.

Fig.6에서 Orange 1의 경우 어느 pH에서나 염료농도 증가에 따라서 -계면동전위는 증가했지만, Fig.7에서 Orange G의 경우 염료농도 증가와 더불어 -계면동전위가 감소하는 것을 볼 때 염료의 해리기수가 증가함에 따라 이계 속의 Na⁺이온도 증가해서 섬유표면의 전기 이중층 구조가 달라지는 것으로 생각된다.

2개의 염료의 농도변화에 따른 $\Delta\sigma$ 값을 계산하고 총염착량을 구해서 Fig.8의 결과를 얻었다. 섬유표면의 단위면적당 염료이온개수 및 총염착량은 모두 Orange 1이 Orange G보다 큰 값을 나타냈다. 이와 같은 현상은 나일론과 같은 현상으로 다염기성 산성염료가 일염기성 산성염료보다 흡착량이 적다고 하는 일반염색이론과 일치했다.

Fig.8의 염료 Orange 1(pH 4.4)에 대한 pH의 영향을 비교하기 위해 pH 3.8일 때 $\Delta\sigma$ 값과 총염착량을 구하여 Fig.9와 같은 결과를 얻었다. Fig. 8과 9를 비교해 볼 때 pH가 낮은 3.8의 경우 - $\Delta\sigma$ 및 총염착량은 pH 4.4일 때보다 큰 값을 나타냈다.

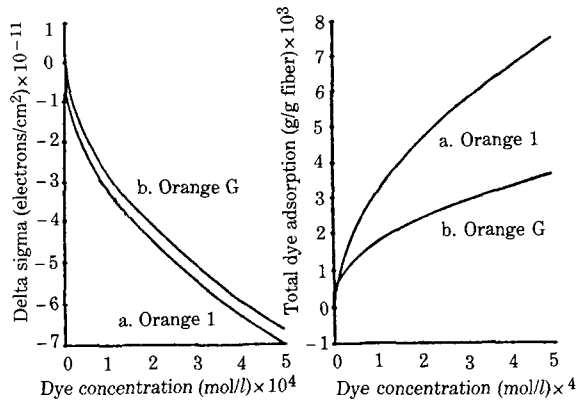


Fig. 8. Effect of two dyes from varying concentration on delta sigma & total dye adsorption for wool at pH 4.4/25°C.

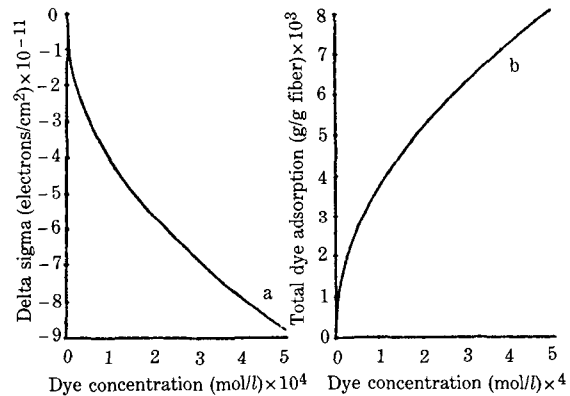


Fig. 9. Effect of dye concentration on delta sigma & total dye adsorption for wool with Orange 1 at pH 3.8/25°C.

Orange 1과 Orange G의 농도 및 pH 변화에 따른 표면염착량을 구하여 Fig.10을 얻었다. 섬유표면염착량은 염료의 종류와 pH에 관계없이 염료농도 증가와 더불어 증가했다.

Orange 1에 대한 pH의 영향을 검토해 볼 때 섬유표면염착량은 pH가 낮을수록 큰 값을 나타냈다. 그 이유는 양모섬유의 아미노기가 낮은 pH에서 더 많이 해리하게 되고 이 NH₃⁺기에 염료음이온이 정전적으로 결합하기 때문이다.

Fig.11은 양모섬유의 염착에 관여하는 유효표면적을 구하기 위해서 각 조건에서 얻은 표면염착량과 총염착량을 플롯하여 구한 직선으로서 직선식은 $Y=0.65X-0.18$ 이었다. 이 직선의 기울기의 역수로부터 구한 염착에 관여하는 양모섬유의 유효표면적은 약 $1.6E+07$ cm²/g 섬유로서 나일론의

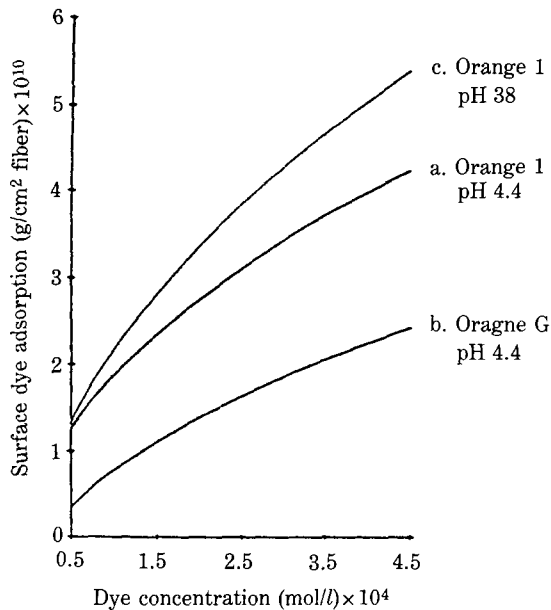


Fig. 10. Effect of dye concentration & pH on surface dye adsorption per unit area for wool.

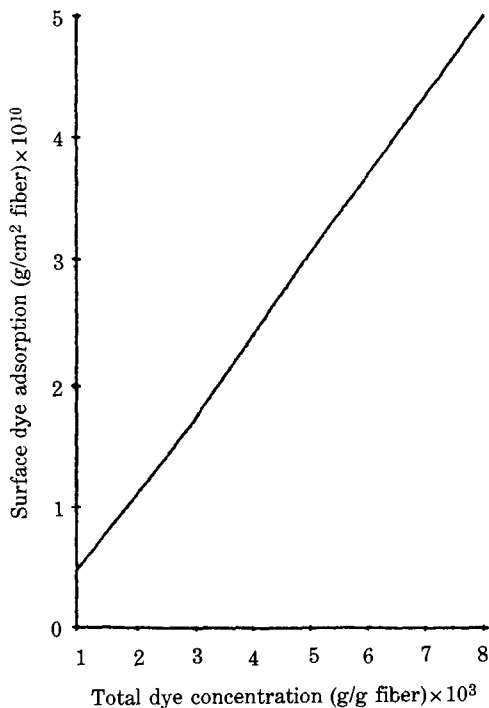


Fig. 11. Relation between surface dye adsorption & total dye adsorption for wool.

6.4E+05 cm²/g 섬유보다 약 2.5배 큰 값을 나타내었다. Warwicker⁶⁾는 폴리에스테르의 염색성과 구조적인 연구에서 같은 결정량을 포함하는 섬유라도 결정의 크기에 따라 염착속도가 다르며 결정의 크기가 작고 갯수가 많을수록 염착에 관여하는 유효표면적이 넓다고 해석하고 있다. 따라서 섬유구조로 미루어 본다면 양모의 결정이 나일론보다 작고 다량 존재한다고 생각되며 그 결과 염착에 관여하는 유효표면적이 클 것으로 추측된다.

4. 결 론

대표적인 양쪽성 섬유인 나일론6과 양모를 대상으로 모노이조계 산성염료인 숄폰기 1개의 C.I. Acid Orange 20, 숄폰기 2개의 C.I. Acid Orange 10 수용액 속에서 Stern 이론과 Helmholtz-Smoluckowski 식, Suzawa 식을 적용하여 표면염착 거동을 조사하고 추출·정량에 의한 총염착량을 측정하여 다음 결론을 얻었다.

1. 계면동전위 측정에 의해서 양쪽성 섬유의 염착기구, 표면전하밀도, 표면염착량 그리고 염착에 관여하는 유효표면적을 구할 수 있었다.
2. 염욕의 pH 값이 낮고 염료농도가 증가함에 따라 계면동전위가 감소하는 것으로 미루어 볼 때 산성염료와 양쪽성 섬유간의 염착메카니즘은 이온 결합임을 확인하였다.
3. 2염기성 산성염료가 1염기성 산성염료보다 계면동전위 변화율이 적은 것은 양쪽성 섬유 중의 아미노기와 결합되는 염료분자당 해리이온수 및 용해도차 때문이며, 염착량은 1염기성 산성염료쪽이 더 많았다.
4. 염착에 관여하는 유효표면적은 나일론 6.3E+05, 양모 1.6E+07 cm²/g 섬유로서, 양모 > 나일론이었다.

References

1. J. Perrin, *J. Chem. Phys.*, **3**, 50 (1905).
2. W. Harrison, *J. Soc. Dyers Col.*, **27**, 279 (1911).
3. D.R. Briggs, *J. Phys. Chem.*, **32**, 641 (1928).
4. K. Kanamaru, *Cellulose Ind.*, **7**, 29 (1931).
5. *Idem*, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **34**, 125 (1931).
6. *Idem*, *ibid*, **40**, 178 (1937).

7. *Idem, ibid*, **43**, 291 (1940).
8. *Idem, ibid*, **52**, 89 (1959).
9. J.S. Stanley, *J. Phys. Chem.*, **58**, 533 (1954).
10. O. Yosisaki, *Polymer Chem.*, **12**, 414 (1955).
11. T. Suzawa, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **15**, 761 (1958).
12. R.H. Ottewill and A. Wadanabe, *Kolloid-Zh.*, **170**, 38 (1959).
13. F.H. Sexsmith and H.J. White, *J. Colloid Sci.*, **14**, 598 (1959).
14. *Idem, ibid*, **14**, 630 (1959).
15. T. Suzawa, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **62**, 231 (1959).
16. *Idem, ibid*, **62**, 1231 (1959).
17. R.H. Ottewill and A. Wadanabe, *Kolloid-Zh.*, **168**, 115 (1960).
18. *Idem, ibid*, **171**, 33 (1960).
19. T. Suzawa, *Kogyo Kagaku Zasshi*, **63**, 148 (1960).
20. *Idem, ibid*, **63**, 1032 (1960).
21. *Idem, ibid*, **63**, 2205 (1960).
22. *Idem, ibid*, **63**, 1069 (1960).
23. *Idem, ibid*, **63**, 2208 (1960).
24. *Idem, ibid*, **64**, 369 (1961).
25. *Idem, ibid*, **65**, 127 (1962).
26. *Idem, Oil Chem*, **11**, 619 (1962).
27. *Idem, Kogyo Kagaku Zasshi*, **65**, 124 (1962).
28. *Idem, Dyestuff and Chemicals*, **8**, 543 (1963).
29. *Idem, Kogyo Kagaku Zasshi*, **66**, 1002 (1963).
30. T. Suzawa *et al*, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **7**, 1134 (1975).
31. T. Suzawa *et al, ibid*, **5**, 855 (1974).
32. T. Suzawa *et al, ibid*, **12**, 2424 (1972).
33. T. Suzawa *et al, Kogyo Kagaku Zasshi*, **74**, 2364 (1971).
34. T. Suzawa *et al, ibid*, **73**, 1858 (1970).
35. T. Suzawa *et al, ibid*, **73**, 2151 (1970).
36. S. Ogasawara *et al*, *Sen-I Gakkaishi*, **26**, 221 (1970).
37. S. Ogasawara *et al, ibid*, **29**, T211 (1973).
38. H.T. Lokhande *et al, Colloid & Polymer Sci.*, **254**, 1030 (1976).
39. *Idem, J. Applied Poly. Sci.*, **21**, 277 (1977).
40. *Idem, Colloid & Polymer Sci.*, **256**, 1021 (1975).
41. H.T. Lokhande *et al, J. Applied Poly. Sci.*, **19**, 461 (1975).
42. H.T. Lokhande *et al, ibid*, **23**, 2139 (1979).
43. M. Hirata *et al, Bull. Chem. Soc. Jap.*, **12**, 2397 (1972).
44. M. Hirata *et al, ibid*, **9**, 1758 (1974).
45. *Idem, Color Matter.*, **47**, 581 (1974).
46. M. Hirata *et al, ibid*, **48**, 15 (1975).
47. Y. Shimizu *et al, Sen-I Gakkaishi*, **37**, T236 (1981).
48. S. Ogasawara *et al, ibid*, **37**, T241 (1981).
49. S. Ogasawara *et al, ibid*, **37**, T330 (1981).
50. S. Ogasawara *et al, ibid*, **38**, T42 (1982).
51. S. Ogasawara *et al, ibid*, **38**, T224 (1982).
52. Y. Iwadare, *ibid*, **38**, T427 (1982).
53. J.Y. Kim *et al, The J. of Tappik*, **8**, 1 (1976).
54. *Idem, ibid*, **8**, 3 (1976).
55. *Idem, ibid*, **9**, 1 (1977).
56. *Idem, ibid*, **10**, 3 (1978).
57. P.K. Pak, *Kor. Soc. Text. Eng. and Chem.*, **18**, 166 (1981).
58. P.K. Pak *et al, ibid*, **22**, 4, 61 (1985).
59. *Idem, ibid*, **26**, 3,1 (1989).
60. T. Vickerstaff, "The Physical Chemistry of Dyeing," p.463, Oliver and Boyd, 1954.
61. J.O. Warwicker, *J. Soc. Dyers Col.*, **88**, 142 (1972).