

〈染色加工技術〉

染浴의 物性(II)

박미라 · 김공주
전북대학교 섬유공학과

3. 纖維와 纖維

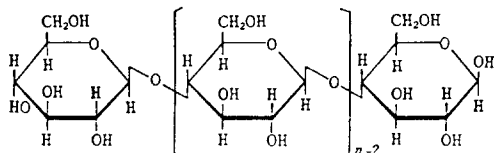
섬유에 대한 자세한 설명은 얼마든지 있다. 여기에서는 염색에 필요한 개념을 이야기할 예정이다.

모든 섬유는 매우 긴 사슬 분자로 되어 있으며 이들 사슬분자의 평균 분자량은 1~2만 정도의 고분자 물질에 속하며 그 성질은 우리가 알고 있는 저분자 화합물과는 크게 다르다. 따라서 염색에서 대상이 되는 것이 고리상의 고분자물이므로 고분자에 관한 지식을 갖추는 것은 중요하다.

주된 섬유의 선상구조를 나타내면 다음과 같다.

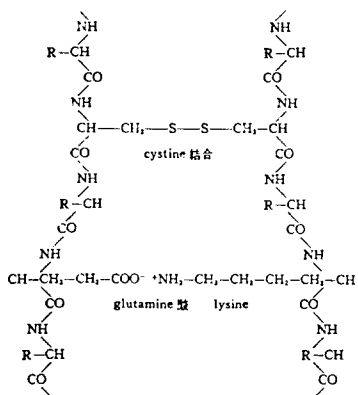
3.1 纖維素 纖維

綿, 麻, viscose rayon.

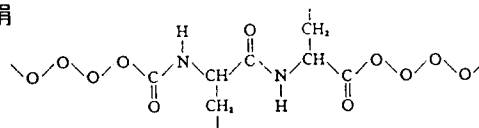


3.2 蛋白質 纖維

毛

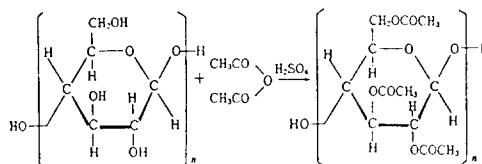


絹

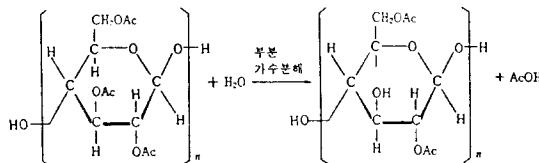


3.3 纖維素 誘導體

triacetate



diacetate



3.4 合成纖維

3.4.1 縮重合體

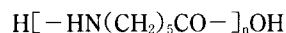
① Polyamide fibre

Nylon 66 : hexamethylene diamine($H_2N(CH_2)_6NH_2$)₄과 adipic acid($HOOC(CH_2)_4COOH$)와 축중합체



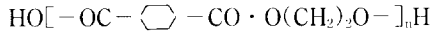
Nylon 6 : caprolactam($\begin{matrix} CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2-NH \end{matrix} >CO$)

의 중합체



(2) Polyester fibre

terephthalic acid(HOOCRCOOH)와 ethylene glycol(HO(CH₂)₂OH)의 중합체



(3) Polyurethane fibre



3.4.2 附加重合體

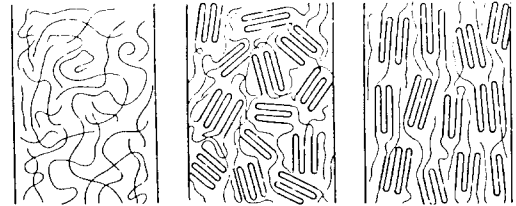
- (1) Polyacrylonitrile fibre(-CH₂·CHCN-)_n
- (2) Polyvinyl alcohol fibre(-CH₂·CHOH-)_n
- (3) Polyvinyl chloride fibre(-CH₂·CHCl-)_n
- (4) Polyethylene fibre(-CH₂·CH₂-)_n
- (5) Polypropylene fibre(-CH₂·CHCH₃-)_n
- (6) Polyvinylidene chloride fibre(-CH₂·CCl₂-)_n
- (7) Polystyrene fibre(-CH₂·CHC₆H₅-)_n
- (8) Polytetrafluorethylene(-CF₂·CF₂-)_n

위와 같은 고리상 분자의 고체 구조를 보면 random하게 엉켜진 그림 11 (a)처럼 非晶形(非結晶, 非配向)이란 구조를 취하는 경우가 하나의 극단적인 경우로서의 존재이다. 그러나 많은 경우는 비교적 규칙적으로 분자가 나열된 부분과 분자의 나열이 흐트러진 부분으로 이루어진 非配向, 結晶形이라 불리는 그림 11 (b)와 같은 구조를 취하는 경우가 많다. 이 비교적 규칙적으로 분자가 나열된 부분을 고분자에서는 結晶領域(좁은 선으로 나타낸 부분), 흐트러진 부분을 非結晶領域이라 부른다.

따라서 結晶이라 하더라도 低分子 物質처럼 완전히 配列되어 있는 것은 아니다. 또 低分子 結晶과 다른 것은 하나의 분자가 어떤 부분은 結晶領域에, 다른 부분은 非結晶領域에 관계하고 있다는 것이다. 그러나 (b)에서는 結晶領域의 방향이 완전히 엉켜져 있으므로 非配列 結晶形이라 부르고 있다. 그러나 이와같은 구조를 가진 것이라도 어떤 방향으로 인신하면 結晶領域이 한방향으로 배열하여 그림 11 (c)처럼 된다. 이와같은 구조를 配向, 結晶形이라 한다.

바꾸어 말하면 그림 11 (a)의 구조의 것은 結晶化度 및 配向도가 0이다. (b)의 경우는 結晶化도는 양호하나 配向도는 0이다. (c)는 結晶化度, 配向도

가 양호하다 할 수 있다. 그림 11의 아랫부분은 X-선 간섭도를 나타내었는데 섬유를 인신하면 결정과 비결정 분자들이 모두 섬유의 길이 방향으로 나란히 배열되는데 X-선 간섭도는 동심원상의 斑點으로 변한다(그림 11 (c)의 밑 사진).



(a) 비결정·비배향 (b) 결정·비배향 (c) 결정·배향
(폴리 醋酸비닐) (인신前 나일론) (인신後 나일론)

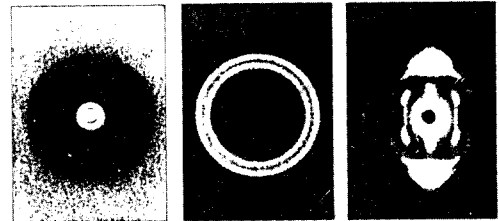


그림 11. 섬유의 내부 구조(모형도 : 上)와 그 X-선 간섭寫眞(下).

용융방사에 의해 만들어진 polyester 섬유의 방사 공정 이후의 미세구조의 변화를 보면 그림 12와 같다.¹⁾

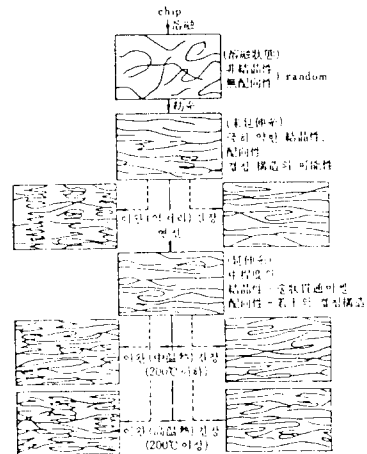


그림 12. PET의 미세구조.

용융상태에서의 섬유분자 고리를 결정 및 배향을 진연 찾아볼 수 없는 random배치를 하고 있다고 생각한다. 방사구(nozzle)에서 押出된 폴리머는 완전히 固化되기까지 약 10배로 引伸되어 未延伸絲의 물성은 다음과 같다.

- ① X선회절에서는 진연 결정의 존재는 찾아볼 수 없으며 비결정성 무리(halo)만이 보인다.
- ② 밀도 측정에서는 완전 비결정의 섬유보다 약간 크며 결정화도로 환산하여 10% 정도의 값을 나타낸다.
- ③ 복굴절율은 $3 \sim 10 \times 10^{-3}$ 정도로서 연신사의 $150 \sim 200 \times 10^{-3}$ 에 비해 극히 적으며 분자 사슬이 섬유축 방향을 향해 나열되어 있는 불과하다고 한다.

연신공정은 방사공정과 더불어 실의 내부구조를 결정하는 공정이며 $75 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 에서 數倍로 연신하는 것이 기본적인 연신 조건이다. 일반적으로 이 공정은 無定形의 미연신구조를 고도로 배향, 결정화된 구조로 변화시키는 과정임으로 연신배율과 복굴절(Δn) 및 밀도(d)와의 관계는 그림 13과 같다.²⁾

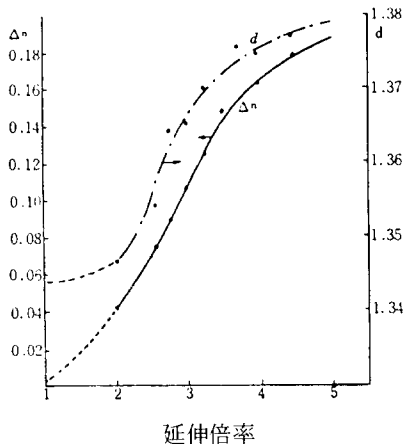


그림 13. 연신배율과 복굴절(Δn), 밀도(d) 변화.

복굴절은 처음부터 상승경향을 나타낸 데 대해 밀도는 그 2배를 넘어서면서 급증한다. 따라서 연신배율 2배 이하에서는 배향은 진행되나 결정화는 진행하지 않는 영역으로 비결정 약배향을 나타낸다고 본다.

위에서 결정영역에서는 분자가 비교적 규칙적으로 나열되어 있다고 하였는데 이와같이 분자를 나열하는 데는 이미 말한 같은 형식의 상호작용이다. 다만 다른것은 진장에서는 그힘이 纖維-染料 간에서 작용하였으나 여기서는 纖維-纖維간에 작용하는 것이며 그 결정 구조에 대해서는 X선 및 전자선 회절에 의해 명확한 데이터가 집적되었다.

그림 14, 15, 16에서 結晶領域에서는 그 領域内に 있는 結合에 參與하는 基 모두가 극히 유효하게 작용하고 있기 때문에 안정하고 치밀한 규칙 바른 배열을 하고 있다는 것을 알 수 있다. 여기에 대해서 非結晶領域에서는 거칠고 흐트러진 조직이기 때문에 각종의 基는 유효하게 작용하지 못하고 개중에는 유희상태의 것도 나올 것이다. 이와같은 상태는 그물을 생각해 보면 잘 이해할 것이다. 연결점을 結晶領域에서 생각해 보면 인접의 연결점에 제약되어 그 중간의 부분(이것을 非結晶領域으로 본다)은 늘어진 상태이며 연결점이 제한내에서 비교적 자유롭게 흐트러져 노닌다. 그림 11에서 보면 太綿의 부분이 연결점에 해당되고 세선의 영역이 그물 눈에 해당한다.

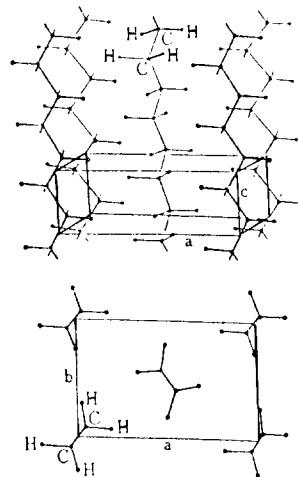


그림 14. polyethylene 결정의 구조.

섬유에 있어서는 대개의 경우 결정화도는 물론 纖維方向의 配列度도 양호하며 그 結晶領域 및 非結晶領域의 상태는 대체로 그림 11 (c)에 가깝다. 따라서 섬유는 치밀하게 모여 배열이 양호한 부분과 비교적 부피가 커지고 배열이 흐트러진 부분으

로 되어 있다.

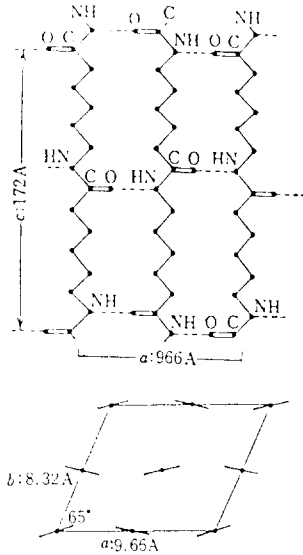


그림 15. 나일론 6의 구조(점선은 수소결합).

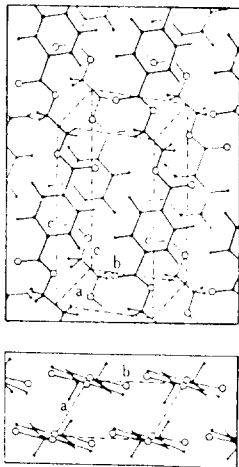


그림 16. polyethylene terephthalate 결정의 분자배열(大黑點-탄소, 小黑點-수소, 円-酸素)(Bunn 등).

결정성의 재료에 대해 결정, 비결정으로 경계를 명확하게 하지 않고 중간부분의 존재를 생각하여 결정부분에서 중간부분 그리고 더 흐트러진 비결정부분을 응집양식의 변화라 보고 이것으로 구조를 표현하려고 하였다. 鎖狀分子는 길이 방향으로 강

한 일차적인 화학결합으로 연결되어 있으므로 분자의 모임은 주로 해당분자의 측면에 있는 活性基 사이에 있는 상호작용에 의해 이루어진다. 이와 같은 분자의 집합방법 즉 응집의 정도는 측면방향의 응집양식인 lateral order(LO 측면질서)에 의해 규정한다. LO의 크기는 분자가 서로 응집하는 에너지의 크기에 의해 표시한다(그림 17).

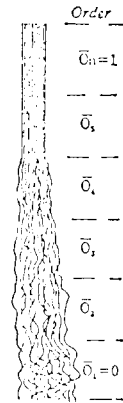


그림 17. lateral order.

한편 분자의 흐트러짐의 정도를 나타내는데 entropy가 쓰여진다. 가장 많이 흐트러진 상태에 있는 LO가 가장 적은 곳에서는 엔트로피가 크며 가장 큰 규칙성을 가진 LO가 가장 많은 곳에서는 엔트로피는 적다. 이와같이 엔트로피는 흐트러진 정도를 표시하는데는 매우 좋다. 그러나 섬유에서는 분자의 응집에너지가 비교적 커서 엔트로피 대신에 응집에너지(엔탈피)나 자유에너지를 취하여 LO의 표시로 하는 것이 많다. 따라서 셀룰로오스 섬유의 LO의 분포를 측정한 前田¹⁰⁾의 보고와 나일론 6 및 PET의 LO의 분포를 측정한 金網¹¹⁾의 보고가 있다.

結晶領域의 크기, 분포, 배열도는 섬유에 따라 다르다. 특히 인조섬유에 있어서는 紡絲, 延伸, 熱處理의 조건에 의해 結晶化度, 配向度 등 비교적 광범위하게 변화시킨다.

그런데 염료분자는 섬유가 (A)에서 나타낸 것처럼 결합할 수 있는 基를 가지고 있다면 이와같은 미세구조를 가진 섬유의 어느 부분과도 결합을 할 수 있을 것인가. 그렇지 않다. 왜냐하면 염료분자

는 비교적 크며 적어도 분자량 200 이상의 것이 있는 것이 일반적이므로 이와 같은 큰 것이 치밀하게 채워진 結晶領域에 침입한다는 것은 불가능하다.

$$\sum = a(\rho\text{형수소결합}) + b(\pi\text{형수소결합}) + c(\text{극성결합}) + d(\text{비극성결합}) + e(\text{이온결합}) \quad (A)$$

여기서 a, b, c, d, e는 어떤 특정한 纖維-染料絲의 특유한 정수이다.

따라서 염료가 관여하는 것은 주로 구조가 흐트러진 영역, 즉 非結晶領域이라는 것을 알 수 있다. 따라서 非結晶領域의 크기와 넓이 혹은 분포 상태는 물론 중요하다. 이 이외에 이 염료가 들어갈 수 있는 구멍(pore)이라 할 수 있는 영역의 폭 혹은 그 간격을 원통형으로 보았을 때의 직경이 중요하다. 즉 그물눈의 크기이다. 설사 용적이 크다 하더라도 구멍 입구의 크기가 적으면 염료는 들어갈 수 없다.

섬유의 구멍 크기의 측정은 비교적 어려운 문제이며 근사적인 측정치 만을 얻을 수 있으나 위의 섬유에 대해 얻어진 값은 단일의 염료 분자가 들어가는 데는 충분한 크기의 구멍을 가지고 있다는 것을 알았다. 즉 cellophane을 사용한 측정에서는 건조 상태의 구멍의 크기(pore size)는 5Å 정도로서 ethanol이나 benzene도 침입할 수 없으나 물론 팽윤시키면 20~30Å가 되었다. 무리로 팽윤시킨 羊毛섬유중의 구멍의 크기는 약 40Å 정도이며 보통 사용되고 있는 전형적인 산성, 염기성, 직접, vat 염료의 단분자는 충분히 들어갈 수 있는 크기이다. 여기에 대해 아세테이트의 구멍의 직경은 약 10Å로서 위에서 말한 섬유에 비해 적다. 따라서 大分子의 染料에 의해서는 표면의 침착만이 행해지며 섬유 내부에의 침입은 허용할 수 없으므로 실제로 그 섬유는 이와같은 염료에 의해서는 염색될 수 없다.

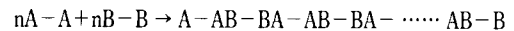
위에서 섬유내에 명확한 구멍의 존재를 생각하였으나 이것을 分子論에 의해 정확하게 관찰하면 高分子고리분자는 늘 熱運動을 하고 있으며 이 운동에 따라 구멍의 크기는 변화하고 있으므로 우리

가 어떤 온도에 있어서 측정된 구멍의 직경이라 하는 것은 결국, 각 순간 순간에 형성된 구멍의 평균의 크기이다. 이 열운동은 온도를 올리면 일층 격렬해지고 거기에 동반하여 染料分子가 들어갈 수 있는 크기의 구멍이 형성되는 확률도 증대한다.

이상에서 염료가 들어가는 것은 섬유중에서도 비교적 조직이 거치른 非結晶領域중에 있으며 micelle측에 주목하면 micelle 간격내에 있다는 사실이다. 지금 이 간격중에 염료가 들어갔다고 하면 非結晶部分내의 어떤 특정의 官能基와 이 染料중의 특정 官能基와의 사이에 어떤 結合이 형성되면 여기에 染着이 일어난 것이 된다.

이 섬유의 非結晶部와 染料간의 결합은 (A)식에 나타내었으나 이 계의 a, b, c, d, e의 크기에 따라 때로는 이온結合, 때론 水素結合, 혹은 極性, 非極性 Van der Waals結合이 우세하게 나타날 것이다. 반응염료에 대해서는 별도의 설명을 필요로 하겠다.

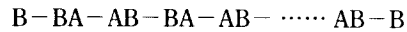
非結晶領域중의 染料의 좌석으로 가장 중요한 基는 末端基이다. 이것은 축합중합체 섬유에 많이 볼 수 있는 것은 예를 들면 A와 B에서 물이 떨어져지면서 AB가 일어나는 경우 등 mole의 A-A된 화합물과 B-B된 화합물이 축합하면



처럼 반드시 말단에 A와 B, 그리고 A-A을 과잉하게 쓰면 兩末端에서 A



B-B를 과잉으로 쓰면 兩端에 B基가 남는다.



즉 polyamide에 있어서는 amino基, carboxyl基, polyester 섬유에서는 hydroxyl基, carboxyl基가 양쪽 또는 한쪽에 반드시 末端基로서 남아 있으며 단백질 섬유에 있어서는 amino, carboxyl基가 양쪽에 존재하고 있다. 非結晶領域중에 있는 이 基가 하여야 할 역할이 크다는 사실은 당연하며 이온結合의 생성은 물론, 水素結合, 極性結合 形成에도 가장 큰 기여를 한다는 것은 이미 말한 바와 같다.

羊毛, 絹, nylon 66, amilan, perlon L 중에 존재

하는 amino基, carboxyl基의 양을 섬유 1g당의 mg 당량으로 나타내면 2-1과 같다.

표 1. 각섬유의 amino基, carboxyl基의 양

	羊毛	絹	nylon 66	amilon	perlon L
amino基	0.32	0.15	0.036	0.0735	0.069
carboxyl基	0.77	0.29	0.090	0.0693	0.072

단백섬유에 비해 polyamide 섬유의 amino基의 양은 1/10 정도이며 산성염료(균염성)로 nylon을 질게 염색하기 어려운 원인이 여기에 있다는 것을 알 수가 있다. 또 nylon 66에 비해 nylon 6인 amilan, perlon L이 염색하기 쉬운 것은 amino基의 양에 따르는 것이 큰 원인이다(nylon 6이 nylon 66보다 조직이 영성한 것도 한 원인이다).

이상은 하나의 고분자가 몇개의 結晶領域과 非結晶領域과를 차례로 관통한다는 술상(fringe) micelle model에 따라 설명하였다. 이 술상 micelle설은 오래되었으나 지금도 섬유구조를 가장 잘 설명한 것으로 일반적으로 받아들여진 설이나 단면 polyethylene의 결정구조의 연구에서 결정내에 분자고리가 겹침(fold) 단결합 model이 제창되어 PP, PVA, PVN, nylon, PET 등의 合纖高分子 이외에 天然高分子에 있어서는 조건에 따라 單結晶 상태가 된다는 것이 알려져 있다.

술상 micelle과 단결정 micelle의 관계는 한쪽은 완전히 틀리고 다른쪽은 바르다고 말할 수 없으며 조건에 따라 양쪽의 어떤 것이 나타날 것이다. model설에 대해서는 Hearle²⁾의 總說을 참고하기 바란다. 그러나 현재 染色이 이루어진 장소에 대해서는 술상 micelle에 따라 구조가 지닌 非結晶領域이 있다고 생각해도 무방하다. 조건에 따라서는 그 영역은 單結晶內的 겹침구조의 흐트러진 부분이 있다 하더라도 여태까지의 전개된 정도의 염색이론에서는 어떤것이냐 큰차가 없기 때문이다.

따라서 섬유중에 염료의 자리가 된 장소는 주로 배열이 흐트러져 비교적 분자가 기질에 펼쳐 있는 非結晶領域이며 그 중에서도 가장 염료가 들어가기 쉬운 장소는 들어가는 입구가 염료 단분자의 크기보다 크고 amino基나 carboxyl基와 같이 견고

한 이온結合, 水素結合 혹은 극성결합을 형성할 수 있는 基가 있는 장소라는 것을 알았을 것이다.

4. 染料와 染料

염색공업에서 쓰여지고 있는 염료는 분산염료 이외의 염료는 수용성이며 cation 및 anion으로 해리한다. 즉 sulfon산, carbon산, phenol성 수산기, ammonium 등의 친수성기가 존재하기 때문에 전하를 가진 유색염료 이온 부분과 대이온(보통은 Na⁺과 같은 무색의 cation이거나 Cl⁻과 같은 무색의 anion)으로 해리한다. 따라서 수용액중의 상태를 생각할 때는 염료분자보다 오히려 염료 anion 또는 염료 cation에 대해 서술하는 것이 좋다고 본다.

염료 수용액 중에서 염료가 회합하고 있거나 단일 분자로서 존재하거나 혹은 그 몇 %가 회합하여 있는가에 대해서 정확한 데이터를 얻을 수 있었던 것은 최근의 일이다. 수용액 중에서 염료 분자가 전리해서 생긴 단독의 색소 이온과 대이온 이외에 ion micelle이 존재하여 서로 평형상태를 유지하고 있다.

안이온성 직접염료는 용액 상태에서

- (1) D-SO₃⁻ + Na⁺
- (2) (D-SO₃)_n⁻ + nNa⁺
- (3) D-SO₃Na
- (4) (D-SO₃Na)_n
- (5) (D-SO₃)_n · D-SO₃Na + Na⁺

로 존재하여 이들이 서로 평형상태를 유지하고 있다. 그러나 대부분은 색소안이온이 이온미셀을 형성하고 있다.



D-SO₃Na : 염료분자 D-SO₃⁻ : 단독색소 안이온
 n : 염료 분자의 수 (D-SO₃)_n⁻ : 이온 미셀

여기서 단독의 색소 anion이 ion micelle을 형성하기 위해서는 어떤 인자가 필요할 것이며 그 원인은 수소결합에 의해 이루어진다. 염색 중에서는 같은 색소 anion을 가진 산성염료는 colloid성이 없으므로, ion micelle 형성능력은 없다. 카치온성인 염기성 염료에 대해서는

- ① $D-HN_3^+ + Cl^-$
- ② $(D-NH_3)^+_n + nCl^-$
- ③ $D-NH_3Cl$
- ④ $(D-NH_3Cl)_n$
- ⑤ $(D-NH_3)^+ \cdot D-NH_3Cl + Na^+$

①형은 단이온으로서 완전 해리를 나타내는 전형적인 전해질이며 ②형은 이온상태를 유지한 상태로 염료이온이 화합을 나타내는 이온미셀이며(colloid 전해질) ③형은 미해리 상태의 염료분자를 표시하고 있으며 ④형은 미해리 염료분자가 집합됨을 나타내고 ⑤형은 색소이온과 염료분자가 결합된 형태로 전형적인 colloid 입자이다. 이 중에는 염료(적어도 일부의 염료)외에 비누 기타의 계면 활성제가 포함되어 있다.

위에서 가장 많이 나타난 회합형 ①, ②, ⑤가 결과에 비치는 효과를 생각해보자. 과잉의 전해질의 존재하에 반투막을 써서 행해진 침투압의 측정에서는 ①의 형은 정규의 분자량을 부여한다. ②의 형은 분자량이 현저하게 증가를 가져오고 ⑤의 형은 극히 낮은 침투압, 즉 극히 높은 분자량을 준다. ①형의 전기전도도는 정상적이거나 ⑤의 형은 매우 낮다. ②형의 정상의 전도도보다 약간 낮은 값을 가진다. 그러나 염료가 가진 전하가 다르거나 용액의 농도가 매우 연하거나 이온간력이 작용하는 등 매우 복잡하다. 따라서 침투압이나 전기전도도의 측정으로 염료이온의 회합도에 대해 정확한

data를 얻는다는 것을 기대할 수 없다. 그러나 적어도 무염 용액에서는 염료의 대부분은 colloid 입자 ③의 형으로 존재하지 않는다는 것이다.

4.1 확산에 의한 측정

염료의 회합도를 정하는 방법 중 가장 널리 쓰여지고 있는 것은 확산의 측정이다. 과잉의 전해질의 존재하에서는 확산속도는 염료가 단일이온, 이온미셀 혹은 colloid로서 존재한다는 사실과는 관계가 없는 입자의 크기의 척도이며 여기에서 회합도를 알 수가 있다. glass filter板法(Valco)⁶⁾ 혹은 微小擴散法(Furth)⁷⁾에 의해 확산계수 D를 정하면 다음 식으로부터 粒子半徑 r을 구한다.

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta N} \cdot \frac{1}{r}$$

η : 매체의 점성계수

N : Avogadro 수

r을 알면 염료의 밀도를 1.5로 하여 회합수를 구한다. Valco는 이와같이 하여 여러 염료의 온도, 염료농도, 전해질 농도를 바꾸어 측정하여 염농도가 증가하면 입자의 크기가 증가하고 온도를 올리면 회합이 감소한다는 사실을 입증하였다(표 2⁸⁾, 그림 18).

산성염료는 대체로 단일 분산상태에 가깝다고 볼 수 있다. 직접염료는 실온에서 염농도가 증가

표 2. 염료의 용액내 확산계수와 집합체

染料名	染料濃度 (%)	食鹽濃度 (%)	擴散係數 (cm ² /sec)	粒子半徑 (cm)	集合數
CI Acid Orange 7	0.005~0.01	0.02	5.1×10 ⁻⁶	4.77×10 ⁻⁸	1.2
CI Direct Red 2	0.002~0.01	0.01~0.02	2.4×10 ⁻⁶	10.0 ×10 ⁻⁸	5.6
CI Direct Red 2	0.005~0.02	0.02	2.1×10 ⁻⁶	11.7 ×10 ⁻⁸	9.0
CI Direct Red 28	0.005	0.01	2.1×10 ⁻⁶	12.0 ×10 ⁻⁸	9.0
CI Direct Red 28	0.005~0.01	0.02~0.05	1.9×10 ⁻⁶	13.1 ×10 ⁻⁸	12
CI Direct Red 28	0.05	0.1	1.5×10 ⁻⁶	16.2 ×10 ⁻⁸	24
CI Direct Blue 1	0.002~0.02	0.02~0.05	2.5×10 ⁻⁶	9.55×10 ⁻⁸	3.7
CI Direct Blue 1	0.02	0.1	2.1×10 ⁻⁶	11.7 ×10 ⁻⁸	6.8
CI Direct Blue 1	0.02	0.2	1.6×10 ⁻⁶	15.0 ×10 ⁻⁸	14
CI Direct Blue 1	0.02	0.5	1.4×10 ⁻⁶	17.5 ×10 ⁻⁸	23

하면 집합도는 상승하며 염기성 염료는 실온에서는 약간 회합하고 있으나 비등상태에서는 완전하게 단일 분산하고 있다. anthraquinone형 vat 염료의 환원형은 실온에서 회합수 2-4이다. indigosol 염료(환원 vat 염료의 황산 에스테르)도 같은 값을 나타낸다. 이 사실에서 직접염료는 온도 및 농도의 영향을 가장 받기 쉽고 그 회합도는 광범위하게 분포됨을 알 수 있었다.

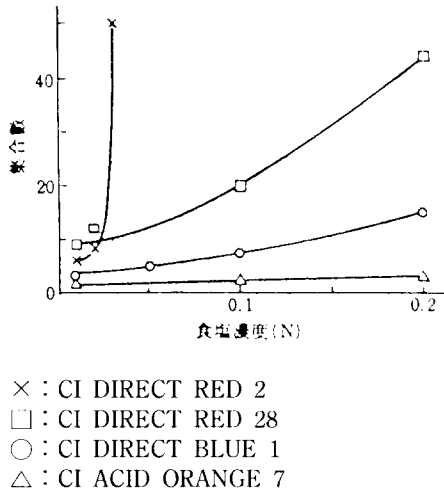


그림 18. 食鹽溫度에 따른 염료 집합수의 변화.

4.2 흡수스펙터법

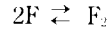
농도 $c(\text{mol}/\ell)$, 두께 $d(\text{cm})$ 의 용액에 강도 I_0 의 빛을 투사하였을 때 투과광의 강도를 I 라 하고

$$\log I_0/I = \epsilon cd (\epsilon : \text{분자흡광계수})$$

관계가 있으며 Lambert-Beer법칙이라 한다. 그런데 염료용액에 있어서는 이 Lambert-Beer의 법칙이 잘 맞지 않는 것이 많으며 이것은 염료 분자의 회합 때문으로 알려져 있다.

그림 19는 지시약인 Brom Phenol Blue(BPB) 수용액의 각종 농도에 있어서의 흡수 스펙트럼을 나타내었다.⁹⁾ 이 그림에서 BPB가 Beer의 법칙에 따르지 않고 높은 염료 농도에서는 565m μ 에 대응하는 새로운 band가 나타나 본래의 590.5m μ 의 band는 소실된다. 새로운 단파장의 band는 두 염료분자의 회합물(F_2)의 흡수에 의한 것으로 묽은 용액에서 보이는 band는 단일분자(F)에 대응하는

것이다. 이 二量體生成의 평형정수는 스펙터에서 계산된다.



BPB의 二量體 平衡定數 K_b 는

$$K_b = \frac{[F]^2}{[F_2]} = 7.16 \times 10^{-3} (20^\circ\text{C}, \text{pH}=7.97)$$

약 7%의 2분자 회합이 일어난다는 사실이다.

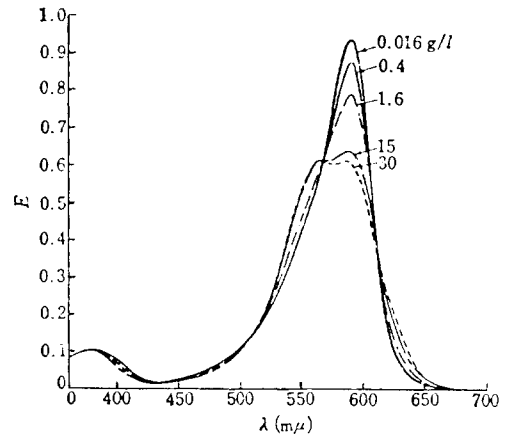


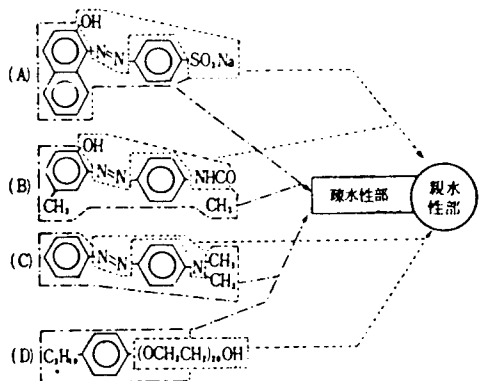
그림 19. Brom Phenol Blue會合 ; pH=7.97, 20°C (Luck).

유기용매중에도 회합이 일어난다는 사실도 알게 되었다. 예를 들면 2, 8 diamino acridine은 ethanol 중에서 2, butanol 중에서 4, pyridine 중에서는 8 量體가 된다는 것을 스펙터의 관찰에서 계산하였다.¹⁰⁾

染料混合物에 있어서의 상호작용은 cation성 염료와 anion성 염료에 있어서의 침전의 생성외에 같은 종류의 염료, 예를 들면 직접염료의 혼합에서도 나타나는 경우도 있다.¹¹⁾ 예를들면 Chryso-phenine G와 Chlorazol Sky Blue FF는 수용액 중에서 1:1 착체를 만들며 그 착체는 90°C에서도 비교적 많이 생성된다.

5. 助劑-助劑

界面活性劑와 染料는 근본적으로 다름바 없이 親水部와 疎水部를 가지고 있다(그림 20).



- (A) CI ACID ORANGE 7
- (B) CI DISPERSE YELLOW 3
- (C) CI SOLVENT YELLOW 2
- (D) NP₂₀(20 oxyethylene-nonylphenol)

그림 20. 染料 및 界面活性劑의 例.

따라서 염료 및 계면활성제를 수중에 넣었을 때 농도가 극히 낮은 경우는 각 분자가 완전히 히터져 수화하여 용해(단분자 분산)하나 그 수화의 상태는 각각의 분자의 친수성부와 소수성부의 세기에 의해 달라진다. 농도를 점점 높여 수중에 있는 그들 분자의 수가 증가하게 되면 그들끼리의 충돌이 증가하게 되며 분자 중의 소수성부의 세력이 강한 것일수록 그들의 분자끼리 집합하여 콜로이드(colloid) 용액으로서의 성질이 나타나게 되거나 물의 표면(氣液界面)에 집합하여 공기중에 소수성부분을 돌출시키게 된다. 그림 21은 그 모델이다.

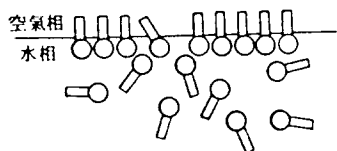


그림 21. 물의 표면에서의 용질분자의 배치모양.

이것은 앞서 언급한 疎水性수화의 기여에 의한 것으로 서로 조금이라도 居點地가 좋은 장소를 얻으려고 한다. 즉 엔트로피적으로 유리한 쪽에 움직이려고 한다. 이들의 상태에 대해 좀더 자세하게 알기 위하여 表面張力의 변화라는 관점에서 생각

해 보자. 表面張力(surface tension)이란 액체(여기서는 물)가 그 계면에 접하는 기체(일반적으로는 공기)와 성상이 다르므로 접촉면적, 즉 표면의 면적을 가급적 적게 하려고 하는 힘으로서 疎水性수화와 본질적으로 같은 것이다. 表面張력은 일반적으로 γ 로 표시하나 이것은 응집에너지의 1/2과 같으므로 표면에 용질분자가 집합하면 응집에너지가 감소하므로 γ 도 저하한다.¹²⁾

그림 22는 여러 용질의 경우 농도 c 와 γ 와의 관계를 모델로 나타내었다. (a)는 무기이온의 경우로서 소수부를 갖지 않으며 농도가 증가함에 따라 γ 도 증가한다. (b)는 대부분의 유기화합물의 경우로서 c 의 증가와 더불어 γ 는 저하한다. (c)는 계면활성을 가진 분자의 경우로서 c 의 증가와 더불어 이들 분자가 표면에 모여들므로 γ 는 급격하게 저하하고 어떤 농도에서는 이들의 집합체가 생긴다. 이 집합체를 미셀(micelle), 그 농도를 미셀 형성 농도(critical micelle concentration ; cmc)라 하며 그 이상의 농도에서는 표면의 集積은 그 이상 일어나지 않으므로 γ 는 거의 일정하다.

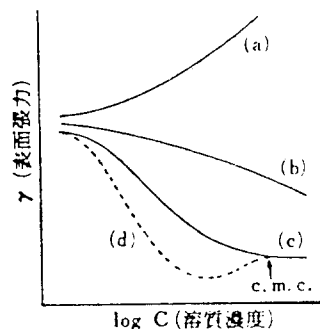


그림 22. 용질농도에 의한 表面張력변화의 형.

이와같은 미셀의 형성은 앞서서도 말한 바와 같이 疎水性수화의 기여에 의한 것이므로 분자의 소수성부분을 중심에, 친수성부분을 외측에 향한 형을 취하고 있으며 미셀 내에서 작용하고 있는 힘은 수소결합, 배향력, 유기력, 분산력 등이다. 미셀형성은 전해질의 존재로서 촉진되며 또 온도가 낮으면 유리하다.

미셀의 형 그림 22의 (d)의 점선은 실제의 계면

활성제의 경우에서 잘 볼 수 있는 것으로 극소값을 나타내는 것은 미량의 불순물 또는 부기의 흡수에 의한 것이라고 생각하고 있다.

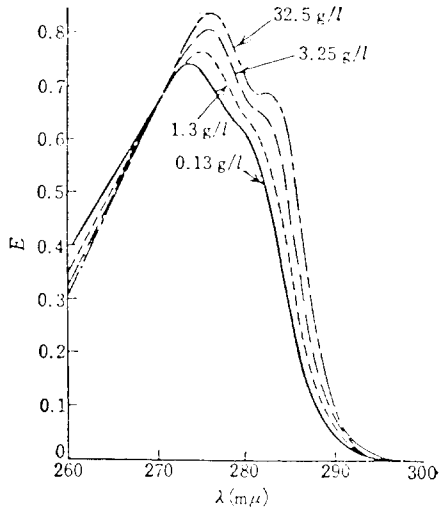


그림 23. p-iso octyl phenol 25mol ethylene oxide.

계면활성제(조제)도 염료와 같이 용액중에서 흡수하여 이때 농도가 낮은 때는 단분자 상태로 용해하는 것은 같으나 특정의 농도 이상이 되면 micelle을 형성하는 점이 다르다.

여기에서 micelle의 측정법을 보면 표면장력, 전기전도도, 침투압, 광산란 등의 성질이 있는 농도에서 급격하게 변하는 사실에서 측정된다.¹⁰⁾ 紫外部의 흡수스펙트럼의 측정에서도 조사할 수 있다.

표 3. p-iso octyl phenol polyethylene glycol ether micell 분자량(n=40) 및 평형상수

	pH = 7.97	
	M/15인 酸鹽 buffer	M/3인 酸鹽 buffer
M_{Mi}	11800	11800
m	6	6
K_{Mi}	9.17×10^{-16}	3.77×10^{-18}

M_{Mi} 는 micelle 분자량, m은 회합도

예로서 비이온성 조제 p-iso octyl phenol polyethylene glycol ether(B)(n=25)의 스펙트럼을 그림 23에 나타내었다. 이 경우 Beer의 법칙에서의 거리가 있다. 농도가 증가하면 283mμ에 새로운 micelle band가 나타난다. 조제 monomer(S)가 m 분자집합하여 micelle(M_i)을 생성하면



$$m \cdot S \rightleftharpoons M_i \quad \text{의 평형정수 } K_{Mi} \text{는}$$

$$K_{Mi} = \frac{[S]^m}{[M_i]}$$

(B) (n=40)의 조제에 대해서 얻어진 결과는 표 3과 같다. 조제의 회합은 물론 물분자와의 상호작용과 밀접한 관계가 있는 것은 당연하다. 염색조제로서 계면활성제 이외에 무기화합물인 식염, 황산 나트륨 및 아세트산 나트륨을 염색에 가하여 흡착율을 증가시키고 있다. 이들 무기염은 안이온 계면활성제와 같이 술포산기를 가진 그 나트륨 염으로 사용된다. 따라서 안이온 계면활성제와 무기염을 염색에 넣었을 때 계면활성제의 해리를 억제하여 집합을 촉진시키는 결과를 가져온다. 즉 염색에서 안이온 계면활성제의 해리 평형($S + Na^+ \rightleftharpoons S + Na^+$)에 위의 무기염을 가하면 용액의 Na^+ 의 농도가 증가하므로 계면활성제의 평형은 왼쪽으로 역진행되어(이온의 농도변화를 보충하는 방향) 계면활성제의 해리가 억제된다. 그렇게 하면 계면활성제 안이온간의 정전기적 반발력이 적어져서 계면활성제 분자중의 소수성부분의 주위의 疎水性水和의 기여가 상대적으로 증가하여 계면활성제 분자 동지끼리 집합하기 쉽게 된다는 것이다. 이와같은 경향은 염의 농도의 증가와 더불어 강해지며 계면활성제의 낮은 농도에서 cmc가 일어나게 한다는 것이다.

또 용제 염색에서의 계면활성제의 작용이다. 용제 물 첨가 염색에서의 계면활성제는 물의 가용화 및 emulsion화 하는 역할을 하며 용제 첨가 물 염색에서는 용제를 가용화 및 emulsion화 하는 상호작용을 들 수 있다.

參 考 文 獻

1. 伊藤信, ポリエステル, 纖維構造と染色性.
2. Du Image, Goddes, J. Polymer Sci., 31, 499 (1958).
3. 前田孔邦, 織學誌, 12, 6(1965).
4. 金綱久明, 織學誌, 18, 985(1962).
5. J. W. S. Hearle, J. Appl. Polymer Soc., 7, 1175, 1193, 1207(1963).
6. E. Valco, Trans. Faraday Soc., 31, 236(1935).
7. R. Furth, Koll. Z., 41, 300(1927).
8. E. Valco, J. Soc. Dyers Col., 74, 221(1939).
9. W. Luck, Ang. Chem., 72, 57~70(1960).
10. N. Mataga, Bull. Chem. Soc., Japan, 30, 375 (1957).
11. A. N. Derbyshire, R. H. Peter, J. Soc. Dyers Col., 59, 241(1943).
12. C. H. Giles, A. H. Souter, J. Soc. Dyers Col., 87, 301(1971).
13. A. N. Derbyshire and R. H. Peter, J. Soc. Dyers Col., 72, 268(1956).