

〈染色加工技術〉

## 染浴의 物性(III)

박미라 · 金公朱  
전북대학교 섬유공학과

### 6. 染料-助劑

染色助劑로서 가장 많이 사용되고 있는 界面活性劑를 비롯하여 무기화합물(황산나트륨, 식염, 아세트산 나트륨)과 염욕의 pH를 조절할 수 있는 산도 역시 조제의 하나이다. 또 용제첨가 염색에서의 용제 그리고 PET 염색에서의 carrier도 조제의 역할을 하고 있다. 이들 조제가 염욕에서 염료와 어떤 상호 작용을 하는지에 대해 알아보겠다.

#### 6.1 染料-界面活性劑

界面活性劑는 염색공업의 모든 분야에서 이용되고 있으며 그 역할은 현저히 넓고 복잡하다. 따라서 界面活性劑의 染色助劑로서의 거동을 확실하게 규정한다는 것은 극히 어렵다고 생각된다. 그러나 界面活性劑의 성질에서 볼 때 界面活性에 주로 의존하는 경우와 섬유나 염료에 대한 親和力에 주로 의존하는 경우로 나눌 수 있다. 그런데 여기에서는 界面活性劑와 染料와의 상호작용에 대해서만 다루기로 한다.

일반적으로 염색액의 침투는 염료가 섬유내를 침투하는 확산이나 移行(migration)과는 본질적으로 관계가 없는 것으로 알려져 있다<sup>1,2)</sup>. vat염료, azoic염료, 분산염료 등과 같은 물에 불용이거나 난용의 염료 및 안료의 침염이나 날염에서는 可溶化劑, 分散劑로 界面活性劑가 사용된다. 분산염료는 보통 약간 물에 용해하나 대부분은 결정상태에서 물에 可溶化, 分散시켜 사용한다. 또 염색에서는 單分子 分散의 염료에 한정되어<sup>3)</sup> 있으므로 結晶 染料의 熔解速度가 染色速度의 律速段階가 된다는 사실에서 염료가 미세화할수록 염색속도가 빨라진다는 것이다<sup>4)</sup>. vat염료도 미세화에 의해 분

산이 좋아지며 섬유에 균일하게 침투하고 건조 후 환원 발색하는 pigment pad염색<sup>5)</sup>이 가능하다. 염료의 미세화는 分散劑를 포함한 염료 paste로서 이루어진다<sup>6)</sup>. 시판의 분산염료는 2~4 $\mu$ 의 직경을 가지며 예를들면 alkyl naphthalene sulfone산 formaline 축합물이 分散劑로서 20~40%, 침투제가 4% 정도 혼합되어 있다. 그러나 이 양은 염색시의 가열에 의해 염료의 집합방지에는 부족하므로 염욕에는 다시 0.5~2g/l의 음이온 또는 非이온 活性劑를 가한다<sup>7)</sup>.

물에 불용의 염료나 안료는 용제에 용해하여 乳劑化劑로 O/W, W/O형 emulsion으로 하여 사용되나 이것과는 역으로 염료의 수용액에 鑛油를 가하여 非이온 活性劑, 예를들면 di-iso hexyl butyl phenol 6 EO(EO=ethylene oxide)로 乳劑化하여 捺染에 쓰이는 방법이 개발되었다<sup>8)</sup>. 분산염료에 의한 polyester섬유의 염색에서는 carrier의 乳劑化劑 및 高溫 染色의 分散劑로서 많은 음이온 活化劑, 非이온 活性劑가 사용된다<sup>9)</sup>.

界面活性劑가 염색조제로 사용하는 경우 纖維親和性 助劑(界面活性劑와 염료가 同種이온의 경우)와 染料親和性助劑(界面活性劑와 염료가 반대이온의 경우이거나 非이온 活性劑나 兩性活性劑)가 있다.

纖維親和性 助劑는 염료와 섬유좌석을 경쟁적으로 탈취하여 염료의 초기 흡착 속도를 억제하는 작용을 하며 染料親和性 助劑는 염료와 상호작용하여 염료의 섬유에 대한 親和力을 저하시켜 移染을 促進한다. 또 vat염료 및 azoic염료의 염색물은 표면에 부착된 염료를 제거함으로써 마찰 견뢰도가 향상한다. 界面活性劑, 예를 들면 poly vinyl pyrrolidone은 환원제와 병용하여 환원욕에 이탈된 염료, 예를들면 vat염료의 leuco체와 complex를 만

들어 재부착을 방지한다.

이상에서 본 바와 같이 界面活性劑의 染色助劑의 응용은 다중다양하여 거의 경험적이므로 거기에 일괄된 이론을 찾는다는 것은 곤란하다. 그러나 염료와 界面活性劑의 상호작용에 의해 균염, 염료의 분산, 가용화, 탈색 등 이용이 다중 다양하며 염색조제의 거동 전반에 관계가 있는 일반적 이론도 있다.

### 6.1.1 염료와 非이온 界面活性劑

산성염료 또는 직접염료의 수용액 중에 非이온 界面活性劑를 가하면 수중에서의 염료의 확산계수는 크게 저하한다. 이와 같은 현상을 최초로 발견한 Valco<sup>10)</sup>는 이 현상은 염료가 집합하기 때문이라고 생각하여 Stocks-Einstein의 식을 사용하여 염료의 집합수를 구하였다.

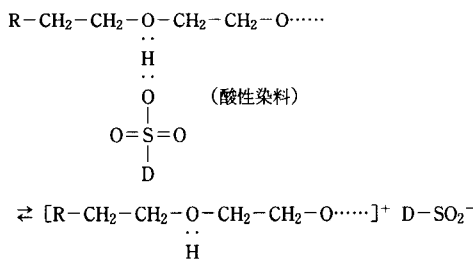


그림 24. 산성염료와 非이온 界面活性劑와의 상호작용(Happe).

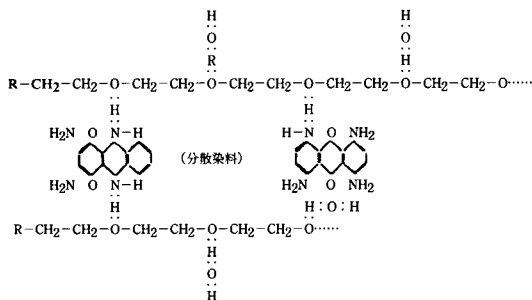


그림 25. 분산염료와 非이온활성제와의 결합(Happe).

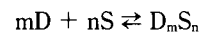
그러나 이와같은 생각은 그후 Luck<sup>11)</sup>에 의해 수정되었으며 염료가 집합하는 것이 아니라 非이온 界面活性劑가 집합하여 미셀을 형성하고 염료분자

는 그 안에 들어가 있기 때문에 이 미셀 전체가 擴散(앞의 큰 집합수는 미셀의 크기를 나타내므로 擴散係數가 저하)한다는 주장이 지지를 받게 되었다. 염료와 非이온활성제와의 상호작용 기구에 대해서 최초 Happe<sup>12)</sup>은 그림 24 및 25처럼 양자가 수소결합에 의해서 이루어진다는 모델을 제안하였다.

그러나 그후 염료와 非이온활성제와의 상호작용은 양자의 친수성기에 의해 행해지거나 소수기에 의해 행해진다는 의견이 제시되었다<sup>13)</sup>. Luck<sup>11)</sup>은 非이온활성제와 Bromphenol Blue의 상호작용을 자세하게 조사하여 complex의 형성을 보고하였다. 이 염료의 흡수 스펙트럼은 非이온 界面活性劑의 첨가에 의해 장파장측에 옮겨져 等吸收點(isosbestic point)가 생성됨을 알았다(그림 26).

根本<sup>14)</sup>은 수종의 산성염료, 직접염료의 흡수 스펙트럼이 非이온활성제에 의해 현저하게 장파장측에 이행한다는 사실과 complex형성을 보고하였다. 즉 C. I. Acid Blue 120과 NP 9.0(nonyl phenol)에 9.0 mole의 ethylene oxide가 첨가된 것)과의 혼합용액의 可視部 吸收스펙트럼의 변화에서 等吸收點(isosbestic point)이 측정되었다.

염료와 非이온世界活性劑와의 사이의 평형은 다음과 같이 생각할 수 있다.



Complex결합 mol 比 m/n은 光學的 연속 변화법에 의해 얻어진다. 결합 mol 比를 알면 다음에 스펙트럼 변화에서 complex 형성량을 구한다. 여기에서 어떤 파장에서 염료의 分子吸光係數를 ε, complex의 分子吸光係數를 ε'라 하고 염료의 초농도를 a, complex 형성농도를 x라 하면 또 대개의 경우 m=1이므로 complex를 DS<sub>n</sub>가 되며 염료의 光學密度的 非이온활성제 첨가에 따른 변화량은 다음과 같다.

光學密度的 差

$$\Delta \text{Density} = \epsilon(a-x) + \epsilon'x - \epsilon a = x(\epsilon' - \epsilon)$$

↓

혼합후의 광학밀도    염료의 광학밀도

ε' - ε은 정수이므로 光學密度的 差는 complex 형성량에 비례하는 것이 된다.

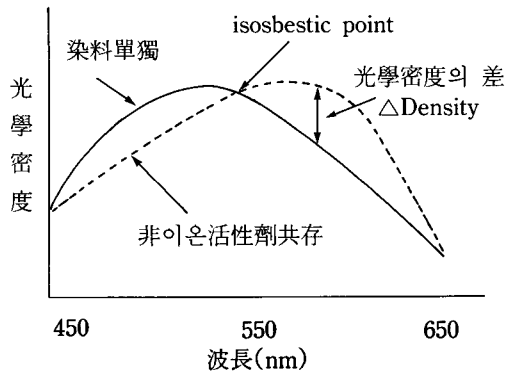


그림 26. 단독염료와 非이온활성제 공존 용액에서의 光學密度的 變化.

이와같이 하여 구해진 x에서 평형정수 K가 얻어진다.

$$K = \frac{[D_m S_n]}{[D]^m [S]^n} \quad (1)$$

根本<sup>14)</sup>은 C. I. Acid Blue 120과 NP 9.0(nonil phenol에 9.0 mole의 EO(ethylene oxide)가 첨가된 것)과의 혼합액의 가시부 흡수 스펙트럼의 변화를 그림 27에 나타내었다. 여기에서 본 바와 같이 NP 9.0의 농도의 증가에 따라 흡수스펙트럼이 장파장측에 이행한 것을 알 수 있었다

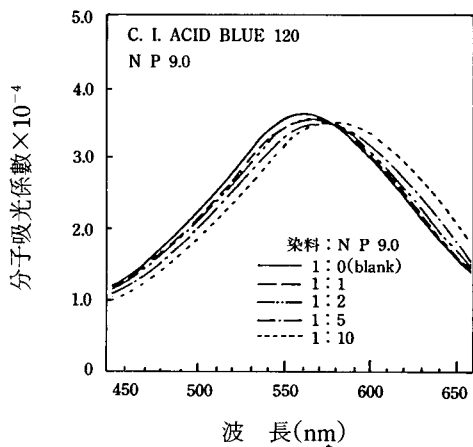


그림 27. 非이온 世界活性劑 공존계에서의 吸收 스펙트럼의 變化.

또 根本<sup>15)</sup>은 C. I. Acid Blue 120과 非이온활성제의 상호작용의 열역학 parameter를 조사하였다. 여기에서 entropy변화는 (+)으로 疎水基가 커지

거나 EO 부가 몰수가 증대할수록 증가한다. Entrop변화가 (+)이라는 사실은 상호작용이 일어나는 系는 高確率의 상태 특 무질서의 상태가 된다는 사실을 나타내고 있다. 이것은 용해된 D와 S가 각각 물분자를 구속하고 있으며 그것이 DS결합이 됨으로서 물분자의 일부가 자유롭게 되어 총체적으로 entropy가 증대한다고 설명하고 있다. 물론 염료나 非이온활성제 자신은 complex를 형성하여 질서 있는 방향으로 옮겨가나 물분자의 entropy 증대가 그것을 상회하고 있다. 즉 물분자의 entropy변화는 염료나 非이온활성제의 疎水부분의 외측에 있는 결정된 iceberg가 자유로운 물분자로 변하므로 큰 entropy 증대가 기대된다. 이 경우 결국 염료와 非이온활성제의 疎水基의 중첩에 의해 일어남으로 疎水結合(hydrophobic bond)이라 불리우고 있으나 상호작용 그 자체는 무극성 Van der Waals 힘에 의존하고 있으며 거기에 entropy의 증대가 상호작용을 유리하게 하는 방향으로 이끌고 있다.

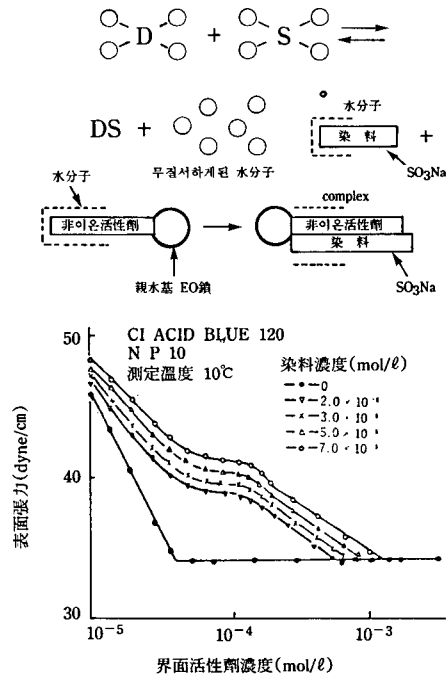


그림 28. 染料-界面活性劑 공존계의 表面張力の 變化.

또 根本은 C. I. Acid Blue 120과 NP 10의 공존

계에서 염료의 증가에 따른 表面張力의 변화를 측정하여 그림 28에 나타내었다. 이것을 모델화하면 그림 29와 같다.

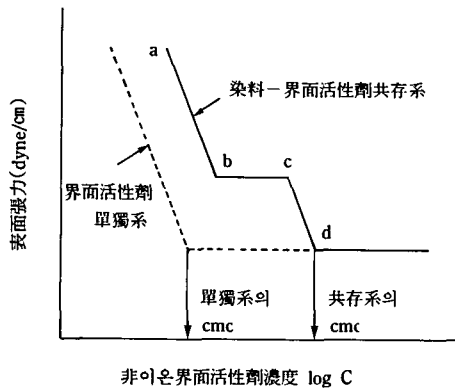


그림 29. 이온성염료-非이온界面活性劑 공존계의 표면장력의 모델.

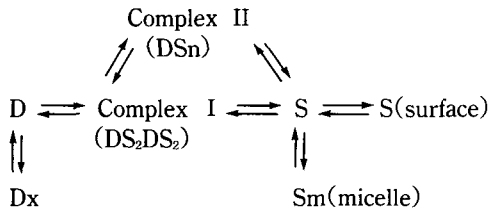


그림 30. 이온성염료(D)-非이온계면활성제(S) 평형계.

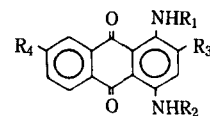
이와 같은 계에서는 염료농도를 일정하게 하여 두고 활성의 농도를 증가시키면 그림 중의 b, c, d점과 같이 屈曲點이 나타난다. 이 계 중에는 염료(D)와 非이온계면활성제(S)와의 사이에 그림 30과 같은 평형이 존재한다고 생각하고 있다. 그림 29의 a-b 간에서는 complex I (小 complex)이 생성한다고 생각하고 있으며 이 활성제 농도에서 共存系 쪽이 활성제만의 경우보다 표면장력(γ)의 값이 큰 것은 complex I 이 D와 S의 분자의 疎水性部分끼리의 집합이므로 親水性部分의 상대적인 비율이 증가하여 계면활성이 적어지기 때문이다.

이 사실은 complex 생성의 엔트로피변화가 큰 (+)의 값(예 : NP 9.0에서는 ΔS<sup>0</sup>=18 cal/mole deg)을 나타내는 사실에서 말해 주고 있다. 즉 complex 생성으로 소수성부분의 표면적이 적어져서

疎水性水和의 기여도의 감소(물의 構造的 파괴)에 의한 엔트로피의 감소보다 크기 때문이다. 다음 b 점과 c점 사이의 complex II (大 complex)가 생성되므로 그 사이에서는 활성제의 表面吸着은 증가하지 않으며 γ는 일정한 값을 나타낸다. c점에서 complex II의 생성이 종결되어 다시 흡착이 일어나 γ의 저하가 생긴다. 그리하여 d점에 이르는 곳에서는 非이온계면활성제만의 미셀이 생성한다. 따라서 그 이상은 농도가 증가하여도 γ는 저하하지 않는다.

Complex II를 형성하고 있는 非이온계면활성제의 분자수 n 값은 그림 28의 染料濃도에 의한 c. m. c.의 변화에서 결정할 수가 있다.

Complex 生成에 대한 疎水性水和의 기여에 대해서도 생각해 보자. Datyner 등<sup>10)</sup>은 anthraquinone 系の 산성염료의 친수성이 큰 것에서 소수성이 큰 것까지 8종류(그림 31에 그 중 몇 개의 예가 있음)를 써서 NP 10 및 NP 30에 대한 상호작용과 羊毛에 대한 염색거동을 조사하였다. 결과에 따르면 일반적으로 온도가 상승하면 complex가 생성되기 어려우며 염료의 소수성이 클수록 활성제와의 상호작용이 커져서 緩染이 된다. 이들은 어디까지나 소수성수화의 기여에 의한 것이라고 말할 수 있다. 한편 NP 10과 NP 30에서는 표 24에서 보는 것처럼 NP 30과의 상호작용이 크나 NP 30은 친수성부분인 ethylene oxide가 30 mole 부가된 것으로서 NP 10 보다 친수성이 크므로 얼핏 보면 먼저 서술한 것과는 모순된 생각이 든다.



|       | R <sub>1</sub>     | R <sub>2</sub>     | R <sub>3</sub>                   | R <sub>4</sub>     | C. I. NO.      |
|-------|--------------------|--------------------|----------------------------------|--------------------|----------------|
| (I)   | H                  | H                  | SO <sub>3</sub> Na               | SO <sub>3</sub> Na | ACID BLUE 56   |
| (II)  | SO <sub>3</sub> Na | SO <sub>3</sub> Na | H                                | H                  | ACID GREEN 25  |
| (III) | H                  | SO <sub>3</sub> Na | SO <sub>3</sub> Na               | H                  | ACID BLUE 41   |
| (IV)  | SO <sub>2</sub> Na | SO <sub>3</sub> Na | H                                | H                  | ACID GREEN 27  |
| (V)   | H                  | SO <sub>3</sub> Na | OC <sub>12</sub> H <sub>23</sub> | H                  | ACID VIOLET 51 |

그림 31. anthraquinone系 酸性染料.

표 24. 친수성염료와 非이온界面活性劑와의 상호 작용과 염색거동.

| 染料 No. | 相互作用과<br>染色舉動* |       | 曇點(°C) |       |
|--------|----------------|-------|--------|-------|
|        | NP 10          | NP 30 | NP 10  | NP 30 |
| —      | —              | —     | 65     | 110   |
| I      | A              | A     | 58     | 109   |
| II     | B              | B     | 88     | 111   |
| III    | A              | C     | 98     | 113   |
| IV     | B              | C     | 106    | 117   |
| V      | C              | C     | 118    | 119   |

\* A : 상호작용없이 速染  
 B : 고온에서 상호작용이 있어서 緩染  
 고온에서 상호작용이 없어서 速染  
 C : 상호작용이 있어서 緩染

그러나 상호작용에 의해 complex가 생성하면曇點(cloud point)이 상승한다(이 사실은 complex 쪽이 친수성을 나타내고 있다)는 사실에서 complex의 형성은 소수성부분에 의하나 그 생성과 非이온 界面活性劑의 미셀생성이 경합하여 미셀을 만들기 쉬운 것은 염료와의 complex가 되기 어렵다. 즉 NP 10은 NP 30 보다 c. m. c.가 낮으므로 미셀형성에는 유리하나 complex 형성에는 불리하게 될 것이라고 추론하고 있다.

다음은 非이온성 염료와 非이온 界面活性劑와의 상호작용에 대해 생각해 보자. 일반적으로 합성섬유는 소수성이므로 친수성 염료로는 염색을 할 수 없다. 따라서 소수성 섬유에는 소수성 염료(난용성 염료)가 쓰인다. 이 때 염료는 수중에서 미입자로 분산된 상태로 쓰이므로 분산염색이라 하나 분산 염색에서는 어떻게 하면 균일하고 안정된 염색을 얻을 수 있는가가 최대의 문제이다. 그러므로 분산염료는 적당한 분산제(界面活性劑)와 혼합하여 분산하기 쉬운 상태로 시판되며 사용에 있어서도 여러 界面活性劑를 첨가하여 안정성의 향상을 기도하고 있다. 따라서 分散染色에서는 염색중에 있는 分散劑로서의 界面活性劑의 거동 및 界面活性劑와 염료와의 상호작용이 중대한 문제가 된다. 또한 분산염료와 계면활성제의 혼합 비율에 의해

염색중에 여러가지 영역의 형성상태를 그림으로 나타내면 그림 32와 같다고 추론하고 있다<sup>17)</sup>. 분산 염료의 물에 대한 용해도는 매우 적으나 그렇다고 0은 아니므로 먼저 염료가 분자상으로 용해되는 영역이 나타난다. 또 계면활성제는 특히 상대가 염료의 경우라도 c. m. c. 이하에 있어서도 상호결합이 일어남으로 상호 결합 영역이 존재할 것이다. 계면활성제의 농도가 증대하여 c. m. c.를 넘으면 micelle이 형성된다. c. m. c. 이상에서는 염료가 그 안에서 분자상으로 용해된 상태, 즉 可溶化영역이 나타난다. 계면활성제의 공존량에 대해 염료의 양이 많으면 현탁(suspension) 영역이 출현한다. 이것은 물 불용성의 액상 물질에 의해 만들어진 emulsion 영역에 대응하는 것이다.

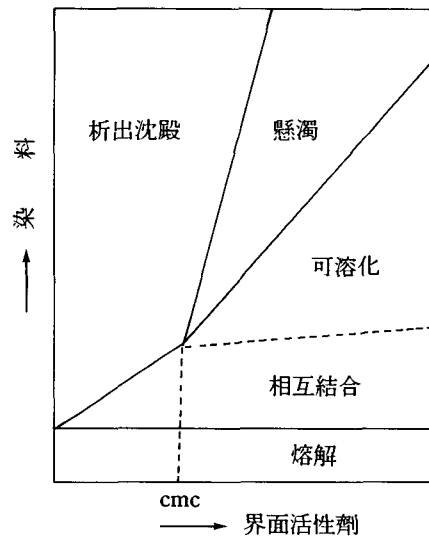


그림 32. 염료-계면활성제의 상태(분산염료-계면활성제).

따라서 그림 32의 가용화 영역에서는 어떤 것이나 열역학적으로 안정된 영역이나 다시 염료함유량이 많은 현탁 영역은 준안정 영역으로 시간의 경과와 더불어 점차 석출 침전 영역에 이행할 것이다. 그러므로 현탁 영역과 석출침전 영역의 사이에는 확연한 領界線을 긋기 어렵다. 그런데 실제의 염색공정에서 사용되고 있는 분산염색은 그림 32에서 나타난 모든 영역을 포함하는 혼합계라는 것은 당연하다. 그러나 용해된 분산염료만이

염색에 관여함으로 용해된 염료가 염색으로 인하여 소비되면 가용화 염료가 용해되면서 염욕은 평형을 유지한다. 可溶化는 분산염색의 기구에서는 매우 중요한 역할을 하나 그 상태는 염료 및 계면활성제의 구조에 의해 달라진다. 일반적으로 미셀은 소수부를 내측으로, 친수부를 외측으로 하여 집합하고 있으므로 소수성이 크고 水系 중에서 안정하게 존재하기 어려운 분산염료가 미셀 내부의 소수성이 큰 곳에 들어가 얼핏 용해된 것처럼 보이는 것이다.

그러나 일단 미셀 중에 들어가면 절대로 나오지 못하는 것은 아니며 可溶化된 염료와 수중에 있는 염료와의 사이에는 평형관계가 있으므로 수중에 있는 염료량의 증감에 의해 평형은 그것을 보충하는 방향으로 쏠린다. 즉 분산염료의 염색에 있어서는 섬유相에 移行하는 분산염료는 수중에 溶解하고 있는 것이며 가용화 된 염료가 그대로 吸附하는 것이 아니므로 吸附에 의해 용해염료의 양이 감소하면 미셀에서 지금까지 가용화 된 염료는 수중에 나가 용해하게 된다. 이와같은 경우 미셀은 염료의 저장고와 같은 역할을 하고 있으며 용해도가 적은 분산염료를 실용농도에까지 吸附시키기 위해서는 없어서는 안되는 것이다.

黑岩<sup>18)</sup> 등은 수 중의 amino anthraquinone계 분산염료에 대해 비이온 계면활성제(NP 계) 및 poly oxyethylene glycol를 분산제로 하는 분산액, n-헥산 및 벤젠을 용매로 하는 염료 용액 등의 可視部 吸收 스펙트럼을 측정 비교하였다. 그 결과에서 보면 아미노기 및 水酸基가 많은 염료는 미셀 주변의 친수성부분(poly oxyethylene 사슬부분)에 가용화되며 이같은 치환기를 하나밖에 가지지 않는 염료의 경우는 미셀 내부의 소수성부에 들어가 가용화 한다.

또 mono methylene amino基와 같은 치환기를 도입한 염료의 경우는 미셀 주변과 내부의 꼭 중간 근처에서 가용화되며 소수기의 벤젠核을 가진 계면활성제의 경우 위의 경향이 확실하게 나타난다고 할 수 있다. 또 앞에서 말한 염료의 貯藏庫로서의 미셀의 예를 들어 보면 Bird<sup>19)</sup>는 難溶性의 염료[O<sub>2</sub>NC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N=NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]의 아세테이트에 대한 염색에서 분산제[Na-1-oleil-4-anicidine-2-sulfonate]의 작용을 측정 보고하였다.

### 6.1.2 비이온성 염료와 이온성 계면활성제

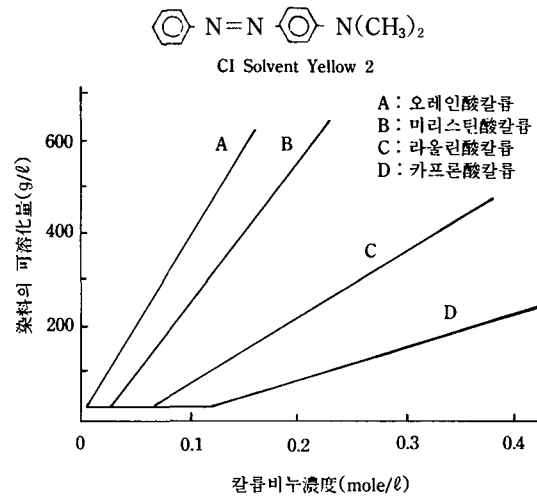


그림 33. C. I. Solvent Yellow 2의 칼륨비누 수 용액에 의한 가용화.

그림 33은 이온성 계면활성제에 대한 분산염료의 가용화의 예이다. 가용화량은 칼륨비누의 지방산의 알킬사슬이 길수록 크다. 즉 형성된 미셀의 소수성부분이 클수록 분산염료를 가용화할 수 있는 능력이 크다는 것이다. 분산염료의 물에 대한 용해도는 매우 적으나 그 정확한 측정이 어려워 측정자에 따라 또 측정하는 방법에 따라 값이 달라진다. 예를 들면 1,4-diamino anthraquinone에 대해서 glass-filter 여과법으로는 (25°C)  $8.4 \times 10^{-7}$  mole/l란 값이 얻어진 데 대해<sup>20)</sup> 흡수스펙트럼법에서는  $5.8 \times 10^{-7}$  mole/l의 값이라는 보고가 있다<sup>17)</sup>. 이것은 수중에 있는 염료분자가 단분자, 2분자 회합, 3분자회합 등 여러 상태로 존재하며 어디까지를 용해 상태로 보느냐에 따라 달라진다. 그런데 용해도는 온도를 올리면 일반적으로 급격하게 증대하며 앞서의 1,4-diamino anthraquinone의 경우에는 80°C가 되면 필터 여과법으로  $3.1 \times 10^{-5}$  mole/l의 값이 된다.

지금까지 말한 溶解度란 염료만의 경우이나 계면활성제의 공존계에서는 먼저 c. m. c.이하의 활성제농도에서 염료와의 상호작용에 의해 complex가 이루어 진다. 이 상호 작용은 물론 양자의 소수부에 의한 것으로, 예를 들면 1, 4, 5, 8-tetra amino anthraquinone은 dodecyl 황산나트륨과 25°C에서 1

: 1 및 1:4(mole 比)의 2종의 complex를 형성하고 또 dodecyl benzene sulfone 산 나트륨과는 1:1의 complex를 형성한다<sup>21)</sup>.

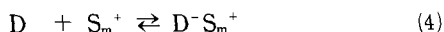
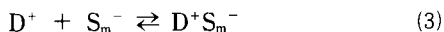
분산제 즉 계면활성제를 가하지 않는 경우에 비해 분산제를 소량 첨가하면 염착량은 일단 감소하고 분산제를 증가시켜감에 따라 염착량은 증가하였다. 이 사실은 분산제의 미셀에 염료가 일단 가용화(complex 형성)하여 거기에서 염착을 위한 염료가 공급된다는 사실을 말해 주고 있다.

### 6.1.3 서로 荷電을 달리하는 染料과 界面活性劑

용액에서 서로 荷電을 달리하는 염료이온 D<sup>+</sup>와 활성제 이온 S<sup>-</sup>과의 상호작용에는 다음과 같이 생각된다. 먼저 c. m. c. 이하의 농도에서는 염료이온과 活性劑가 分子的인 상호작용을 할 경우



또 활성제의 농도가 c. m. c. 이상의 경우에는



여기서 S<sub>m</sub><sup>-</sup> 및 S<sub>m</sub><sup>+</sup>는 각각 음이온 및 양이온 활성제의 미셀이다. (1) 및 (2)식의 반응은 이온對의 생성에 따른다고 생각된다. 이 상호작용에 대해서는 山木<sup>22)</sup>는 많은 염료와 활성제를 조합한 용액의 전도율을 측정하여 상호작용의 평형정수 및 열역학적 함수를 구하였다. 그 결과 (1) 및 (2) 식의 반응에서 Δμ<sup>0</sup>는 (-)값을 나타내었다. 이 사실로서 용액중에서는 (1) 및 (2)식의 반응은 각각 complex 생성의 방향으로 진행을 나타내고 있다. 반응열은 이온 결합의 경우와 비교하여 적다는 사실이다. 이 반응열은 염료와 활성제 분자간의 상호작용의 총화로서 복잡하다. 그 원인의 하나로서 D 및 S 이온이 큰 水和 entropy를 가진다는 사실을 들 수 있으나 반응열의 내용에 대해서는 다시 검토할 필요가 있다. 또 ΔS가 (-)이므로 D 및 S 이온은 水和하고 있을 때가 complex 상태보다 자유도가 크다는 것을 의미한다. (3) 및 (4) 식의 반응의 정략적인 검토는 Malik 등<sup>23)</sup>에 의해 Klotz<sup>24)</sup>의 방법을 써서 카치온 염료와 음이온 활성제, 산성염료와 양이온 활성제와의 상호작용에 대해 검토하였다.

그림 34의 그 결과에서 활성제와 결합하는 염료의 비율은 매우 적다. 이 결과에 대해 Malik 등은 활성제는 염료와 분자적으로 상호작용하지 않는 micelle을 형성하고 있기 때문으로 해석하고 있다.

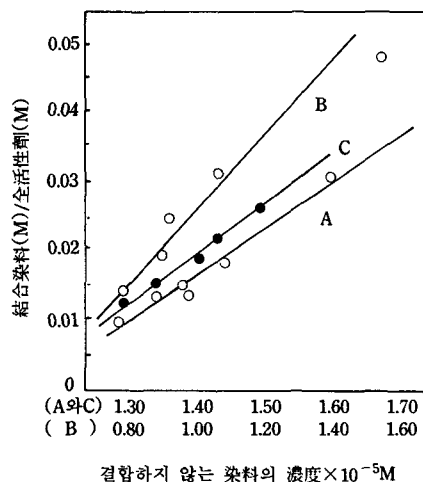


그림 34. Malachite Green과 sulfonated phenylsulfonate와의 結合 : A ; pH 2.72, B ; pH 7.00, c ; pH 9.12(Malik).

(1)~(4)식에서 나타낸 염료와 활성제의 반응에 관해서는 그 외에 많은 연구가 되고 있다. 예를 들면 활성제의 c. m. c.를 결정하기 위해서는 그 활성제와 이종으로 하전되어 있는 색소를 이용하는 방법이 있다<sup>25)</sup>. 이 방법은 그 활성제의 c. m. c. 부근의 농도에 있어서 색소의 색상이 급변하는 것을 이용하는 것이다.

### 6.1.4 染料과 同種 荷電하는 界面活性劑

용액에서 염료와 계면활성제가 同種으로 하전하는 경우, 용액내에 있어서 양자의 상호작용은 활성제의 농도가 c. m. c. 이하의 경우에는 하전을 달리하는 염료와 계면활성제와의 상호작용과는 다르며 훨씬 적다. 여기에서는 염료와 同種으로 하전하는 활성제를 완연제로서 가하였을 때의 경우에 한하여 다루고자 한다.

이 종류의 활성제는 섬유상의 좌석에 대해 염료와 같이 상호작용을 하고 또 섬유에 대해서는 염료와 같은 정도의 친화력을 가지는 것이 많으므로 좌석에 대해서 염료와 결합하여 염료의 흡착을 방

표 25. 染料酸 및 음이온 활성제의 nylon에 대한 親和力(三石)

| 염료 및 활성제                               | nylon에 대한 친화력 |
|--|---------------|
| lauryl 황산(DS)                          | 16.3 kcal/mol |
| Metanil Yellow(C. I. Acid Yellow 36)   | 16.6          |
| Orange II(C. I. Acid Orange 7)         | 15.0          |
| Roccelline(C. I. Acid Red 88)          | 19.0          |
| Alizarine Saphirol(C. I. Acid Blue 43) | 14.9          |

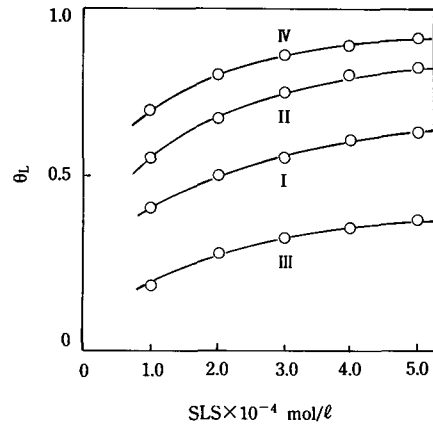


그림 35. dodecil 황산이온의 座席占有率  $\theta_L$ (三石). I : Metanil Yellow, II : Orange II, III : Roccelline, IV : Alizarine Saphirol SE

표 26. 染料酸의 吸着에 미친 sodium lauryl sulfate의 영향(90°C)

| lauryl 황산 나트륨 첨가량          | Metanil Yellow              | Orange II                   | Roccelline                  | Alizarine Saphirol SE       |
|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| 0                          | $3.24 \times 10^{-5}$ mol/l | $3.08 \times 10^{-5}$ mol/l | $4.79 \times 10^{-5}$ mol/l | $2.85 \times 10^{-5}$ mol/l |
| $1.0 \times 10^{-4}$ mol/l | 2.82                        | 1.77                        | 4.47                        | 1.03                        |
| 2.0                        | 2.36                        | 1.28                        | 3.97                        | $6.20 \times 10^{-6}$       |
| 3.0                        | 2.14                        | $9.12 \times 10^{-6}$       | 3.76                        | 4.34                        |
| 4.0                        | 1.84                        | 7.40                        | 3.59                        | 3.55                        |
| 5.0                        | 1.78                        | 6.22                        | 3.51                        | 2.78                        |

해한다고 생각하고 있다. Nylon6을 산성염료로 염색하였을 때에 음이온 활성제를 첨가하면 어떤 효과가 있는가에 대해 三石<sup>26)</sup>은 평형론적으로 검토하고 있으며 高岡<sup>27)</sup>은 카시미론의 cation 염료 염색에서 볼 수 있는 양이온 활성제의 완염효과에 대해 평형론 및 속도론적으로 검토하였다.

染料酸 및 음이온 활성제(sodium lauryl sulfate)의 nylon에 대한 親和力은 각각 표 25에 나타내었다. 표에 나타난 4종의 염료산에 의해 nylon을 염색 하였을 때 sodium lauryl sulfate를 가하면 각각의 染料酸의 平衡吸着量은 표 26과 같다. 이 결과를 써서 DS이온의 좌석 점유율  $\theta_L$ 을 산출하면 그림 35와 같다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 染料酸의 親和力이 적을 수록  $\theta_L$ 의 완염작용은 染

料酸의 親和力과 깊은 관계가 있으므로 실제로 염색할 때는 염료의 親和力을 고려하여 완염제의 선택 및 그 첨가량을 결정하여야 한다.

高岡<sup>27)</sup>은 카치온 염료에 의한 카시미론의 염색에서 양이온 활성제의 완염효과를 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 즉 (1) 섬유에 대한 조제의 친화력은 조제의 완염효과와 겨우 비슷한 정도이고 (2) 확산속도는 일반적으로 조제쪽이 크고 확산의 활성화 energy는 조제쪽이 적으며 (3) 흡착개시온도는 조제쪽이 10~15°C 정도 낮고 (4) 섬유에 대한 친화력이 큰 조제일수록, 염료의 평형 흡착률 및 초기 흡착률을 크게 저하시킨다. (5) 친화력이 큰 염료일수록 조제의 완염효과는 적다. 이 이외에도 많은 연구가 있으나 이것으로 줄인다.



6.2 용제첨가염색(Solvent assisted dyeing)에  
서 용제 및 비이온 활성제

6.2.1 염료와 용제

유기용제의 이용은 Peters 등<sup>28)</sup>과 Kätrholm 등<sup>29)</sup>이 羊毛染色에 용제를 첨가하면서부터 시작되었으며 1960년 Boal 등<sup>30)</sup>은 양모염색에 benzyl alcohol을 용제로 첨가하여 용제첨가 염색의 실용화를 주장하였다.

염색가공에 있어서 유기용제의 효과에 대한 설은 많으나<sup>31~33)</sup> Takagishi<sup>34)</sup>는 합성섬유의 染色 및 加工에 미치는 용제의 효과에 대해 다음의 3因子로 집약하였다.

- (1) 염료의 溶解性
- (2) 염료의 섬유와 용제간의 分配平衡
- (3) 용제에 의한 섬유의 구조변화

여기에서 염료와 용제와의 상호작용은 (1)의 염료의 용해성과 (2)의 염료의 섬유와 용제간의 분배 평형을 들 수 있다.

1) 염료의 용해성

분산염료의 여러 용매에 대한 용해도를 보면 표 27<sup>35)</sup>와 같다. 분산염료처럼 해리기를 갖지 않는 염료에서는 용해도의 차이는 염료의 섬유-용매간의 분배 평형과 관계가 있다. 그러나 해리기를 가진 염기성 염료의 경우에는 水系와 非水系溶媒系에서 큰 차이가 있다.

표 27. 용매중에서 Palanil Blue 3RE의 용해도

| 溶 媒                  | 溫度(°C) | 溶解度 (g/kg) |
|----------------------|--------|------------|
| perchloroethylene    | 120    | 0.76       |
| methylglycol acetate | 120    | 7.80       |
| dimethyl formamide   | 120    | 15         |
| benzyl alcohol       | 120    | 15         |
| dimethyl sulfoxide   | 120    | 15         |
| methanol             | 64     | 3.3        |
| 물                    | 120    | 0.6        |

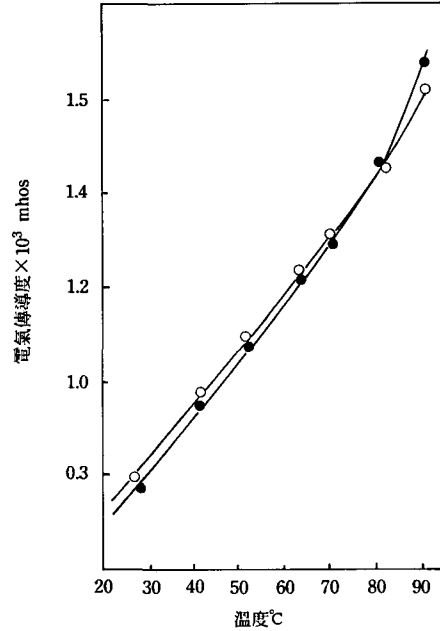


그림 36. C. I. Basic Green 4의 전기전도도.

- 水
- 水에 benzyl alcohol을 0.1mol/l 포함한 경우

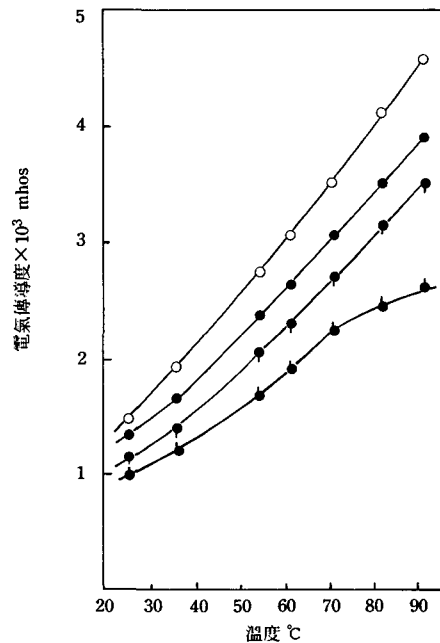


그림 37. C. I. Basic Green 4의 전기전도도.

- benzyl alcohol에 물을 3mol/l 넣은 경우
- benzyl alcohol에 물을 2mol/l 넣은 경우
- ▲ benzyl alcohol에 물을 1mol/l 넣은 경우
- benzyl alcohol

Ingamells 등<sup>36)</sup>은 C. I. Basic Green 4의 전기전도도를 조사하여 그림 36에 나타내었다. 물에 소량의 benzyl alcohol(0.1 mol/l)을 첨가하여도 염료의 전기전도도는 순수증의 전기전도도와 큰 변화가 없다. 그러나 benzyl alcohol에 물 1, 2, 3 mol/l로 첨가를 증가하여감에 따라 전기전도도는 증가한다. 따라서 염료이온에 해리하기 쉬워진다는 것을 나타낸다. 이와 같이 용매의 종류 또는 혼합용매의 경우에는 두 성분의 비율에 따라 염료용액의 전기전도도는 변화를 나타내어 염료의 해리도가 변화한다는 사실을 알았다. 염료의 해리상태의 변화에 의해 염착기구가 변화하는 것은 당연하며 이온성 염료의 경우에는 용매의 효과는 이와 같은 점에서 염색성과 관계하고 있다.

## 2) 염료의 섬유-용매간의 분배 평형

분산염료의 경우 분산염료의 섬유-용매간의 분배계수는 염착량 특히 염착량 및 color yield에 영향을 준다. 분배계수 K는 (1)로 나타내나 같은 염료에서도 水系와 非水溶媒系에서 크게 다르다.

$$K = \frac{\text{섬유 중의 염료농도}}{\text{용매 중의 염료농도}} \quad (1)$$

한 예를 표 28<sup>37)</sup>에 나타내었다. 일반적으로 분산염료는 물에대한 가용성기를 갖지 않기 때문에 물에 대한 용해도는 유기용매 중에서의 용해도에 비해 현저하게 적고 분배계수는 큰 값을 가진다. 합성 섬유를 분산염료로 염색하는 경우 염착등온선은 일반적으로 분배형이 되며 그 경우 분배계수와 color yield의 사이에는 다음 관계가 성립한다.

$$A = \frac{KF}{KF+1} \quad (2)$$

여기서 A는 color yield를, K는 분배계수를 그리고 F는 욱비를 나타낸다. 이 식에서 분배계수가 큰 경우는 큰 color yield를 얻을 수 없다는 사실이다. 염색매체인 용매의 종류 특히 물과 유기용매의 경우에는 분배계수가 크게 다르므로 color yield에도 큰 차이가 있다. 유기용매를 단독으로 쓰는 경우에도 위에서 말한 용매의 효과가 나타나며 염색성에 차이가 나타나나 유기용매와 물을 혼합하여 쓰는 경우에는 다시 큰 차이가 염색성에 나타난다.

Wakida 등<sup>38)</sup>은 물과 perchloroethylene(PCE) 添

加溶液 간의 염료의 分配平衡(K)을 다음과 같이 나타내어 염색성의 향상을 설명하고 있다.

$$K_1 = \frac{[D]_F}{[D]_S}$$

$$K_2 = \frac{[D]_F}{[D]_W}$$

$$K_3 = \frac{[D]_S}{[D]_W}$$

$[D]_S$  : PCE 중의 염료농도

$[D]_W$  : 물 중의 염료농도

$[D]_F$  : 섬유 중의 염료농도

표 28. polyester 섬유를 물 및 perchloroethylene 욱에서 염색한 경우의 分配係數

| Temp.<br>(°C) | Red 88 |                   | Red 60 |                   |
|---------------|--------|-------------------|--------|-------------------|
|               | Water  | Perchloroethylene | Water  | Perchloroethylene |
| 100           |        | 13.8              |        | 0.693             |
| 105           |        | 12.4              |        |                   |
| 110           |        | 10.9              |        | 0.644             |
| 115           | 668    | 9.61              | 5000   |                   |
| 120           | 588    | 8.45              | 4520   | 0.602             |
| 125           | 502    |                   | 4100   |                   |
| 130           | 406    |                   | 3730   |                   |

分散染料의 경우, 그 化學構造에 따라 약간의 차이는 있으나 용해도는 일반적으로 물보다 PCE 쪽이 크다. 따라서 PCE-물 혼합계에서  $K_1$ ,  $K_2$  및  $K_3$ 의 대소관계는 다음과 같다.

$$K_1 < K_2 < K_3$$

그러므로 PCE에 물을 첨가한 系에 있어서는  $K_2$ 가 크기 때문에 染着量이 증대한다는 것을 알 수 있다. 溶劑添加染色은 첨가한 물의 分配平衡因子를 증가시키고 용제가 섬유에 可塑化를 주어 染着率의 향상이 기대되나 용제와 물의 균일한 乳化分散을 기대하기가 어려워 均染을 얻기 어렵다.

균일한 乳化分散을 얻기 위해서는 다량의 界面活性劑가 필요하지만 계면활성제가 섬유상에 잔존

하여 表面物性에 나쁜 영향을 준다.

6.2.2 용제첨가 염색에서의 비이온 계면활성제

비이온활성제로 EO 부가 물수가 적은 疎水性의 것은 양모의 疎水部分에 잘 흡수됨으로 산성염료에 의한 羊毛染色의 속도를 증대시킨다<sup>39)</sup>. 예를 들면 nonil phenol 6-10 EO를 쓰면 양모염료가 저온에서 빨리 염색하게 된다. 이것은 비이온활성제가 benzyl alcohol 등의 용제와 같은 거동을 함으로써 섬유에 흡착된 비이온활성제가 benzyl alcohol 등의 용제와 같은 거동을 함으로써 섬유에 흡착된 비이온활성제에 염료가 흡착되어 섬유 표면의 염료농도를 증가시켜 염료의 확산속도를 증대시킨다고 말하고 있다<sup>40)</sup>. 비이온 활성제의 EO가 적은 것은 速染의으로 작용하고 EO가 증가하면 緩染의으로 작용하는 것은 complex가 섬유표면에 있는가, 용액내에 있는가의 문제와 complex의 안정성에 관계가 있다고 생각된다.

Alkyl amide, 예를들면 지방산 1mol에 alkylol amine 2mol 부가물의 농후 수용액(40g/l)은 망초(0.5~5g/l)를 가함으로써 쉽게 coacervation 된다. coacervation 층에 millig 산성염료, 1:2형 금속착염 염료, 분산염료, 염기성염료 등이 용해된다. 여기에 양모나 아세테이트 섬유를 침지하면 低溫에서 염료가 빨리 섬유표면에 집합함으로 다음에 10~20분 증기처리하여 염료를 고착시킴으로써 견뢰하고 균일한 염색이 된다<sup>41)</sup>. 비이온 활성제로 가열에 쉽게 coacervation 한 nonil phenol 9 EO 에도 이 염색법이 적용된다<sup>42)</sup>.

6.2.3 染色助劑로서의 無機 化合物

일반적으로 이온성염료로 염색할 경우 황산나트륨, 식염, 아세트산나트륨 등의 무기염을 가하여 염착률의 증가를 기도하고 있다. 직접염료와 같은 안이온계염료는 술폰산기 또 카르복산기를 가지며 그 나트륨염으로 이용한다. 이들 염료로 염색할 때 가해지는 무기염의 작용은 그 이온에 따른 전기적 효과라고 생각해도 무방하다. 그 효과의 하나는浴중의 염료 안이온에 대한 共通鹽效果(commom salt effect)이며 또 하나는 섬유의 표면전위에 대한 효과이다. 전자는 다음과 같은 효과라고 생각한다. 즉 染浴 내에서의 염료의 解離平衡(DNa $\rightleftharpoons$

D<sup>-</sup> + Na<sup>+</sup>)에 무기염(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  $\rightleftharpoons$  2Na<sup>+</sup> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>)을 가하면 육중의 Na<sup>+</sup>의 농도가 증가하므로 염료의 平衡은 左로 기울어(이온의 농도 변화를 보충하는 방향) 염료이온의 解離가 억제된다.

그렇게 되면 염료 안이온간의 靜電的 反撥力이 적어지고 염료분자 중의 소수부 주위의 소수성수화의 기여가 상대적으로 커지므로 염료분자끼리 집합이 쉽게 된다. 이와 같은 경향은 염의 농도의 증가와 더불어 증가되어 염료의 집합수가 커진다. 또 집합은 일반적으로 염료분자 중의 산기의 수가 적을수록 많이 나타난다.

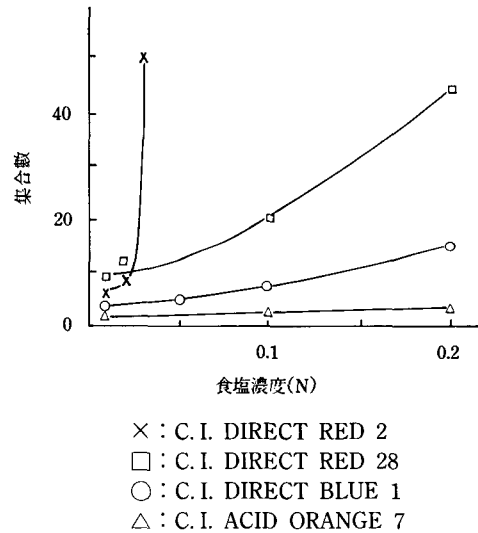


그림 38. 食鹽濃度에 따른 염료의 集合數의 變化例.

그림 38 및 표 29에 이 현상을 나타냈으며 그 중에서 C. I. Direct Red 2의 산기의 수는 2개, C. I. Direct Blue 1은 4개이므로 이들의 집합수를 비교하면 흥미가 있다<sup>43)</sup>. 후자의 효과는 염을 가하면 섬유의 표면전위가 저하하므로 염료이온이 섬유의 표면에 근접하기 쉽기 때문이라고 본다. 염욕중에 가해진 무기염이 위와 같이 염료와 섬유의 쌍방에 작용하여 相乘的으로 염착성에 영향을 미친다고 생각하나 그 중에서도 直接染料-線 등은 전자의 효과가 또 酸性染料-羊毛에의 경우는 후자의 효과가 각각 강하게 작용하고 있을 것이라고 추리고 있다.

표 29. 염료의 溶液內 擴散係數와 集合數

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

직접염료의 경우에는 염료에 따라 위와 같은 염의 효과의 영향이 다르다고 하여 鹽制御性이란 양이 제안되고 있다<sup>43)</sup>.

이것은 다음 식으로 나타내며  $E_0$ ,  $E_{10}$ 은 각각 염이 없을 때와 綿重量의 10%의 黃酸나트륨을 가했을 때의 染着率이다.

$$\text{鹽制御性} = (E_0 - E_{10})/E_0$$

염료에 따라 영향을 받는 방법이 다르며 染制御性的 값이 적을수록 염착이 빠르고 얼룩이 되기 쉽다. 또 같은 염료라도 섬유에 의해 영향도 크게 다르다<sup>44)</sup>. 동시에 염욕의 pH를 조절하기 위하여 가하는 각종의 酸도 助劑의 하나로서 여기에 대해서도 鹽과 같은 효과를 생각할 수 있다. 즉 염료  $D-SO_3Na \rightleftharpoons D-SO_3^- + Na^+$ 는 해리하고 산  $HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$ 로 해리하여  $H^+$  이온의 증가로 염료의 해리가 억제된다. 그 결과로 염료와 섬유와의 친화력을 증대시키는 작용을 한다.

#### 6.4 염료와 고분자전해질

염료와 고분자 전해질과의 상호작용은 염색계

의 model, 生體高分子에 대한 색소의 흡착<sup>45)</sup>, meta-chromasis 등과 관련함으로 여러가지 입장에서 검토되고 있다. 또 염료와 고분자 전해질과의 상호작용에도 疎水的 상호작용이 중요한 역할을 한다는 사실에 대한 많은 보고가 있다. 그러나 고분자 전해질과 염료분자의 양자에 여러 종류의 疎水基를 도입함으로써 그들의 疎水基의 역할을 논하는 보고는 많지 않다.

Takagishi 등<sup>45)</sup>은 여러가지 치환기를 도입한 poly amine sulfone(표 30)에 methyl orange(MO), ethyl orange(EO) 및 proryl orange(PO)를 각각 평형 투석법에 의해 결합시켜 그 기구에 대해 검토하였다. 그림 39는 PAS 1에 대한 3종의 염료의 결합등온선이다.

PAS-1에 대한 여러 염료의 결합량은  $MO < EO < PO$ 의 순으로 alkyl 基가 커짐에 따라 증대하고 있다. 또 MO의 여러 PAS에 대한 결합량도 증대한다. 이들은 이 실험에서 Klots의 결합정수를 구하여 그 온도 의존성에서 PAS에 대한 염료의 열역학 parameter를 구한 것이 표 32이다. 표 32은 PAS와 MP와의 반응은 발열적이라는 것과 entropy를 증가시킨다는 것을 나타내고 있다.  $\Delta S^\circ$ 가

1) Ehrlich는 생태조직을 화학적으로 순수한 염료로 염색한 경우에 염료 용액과 다른 색상으로 염색되는 현상을 말한다. 그 원인은 (1) 색소 분자의 집합 상태의 변화, (2) 고분자 이온과 색소 이온간의 상호작용에 의해 염료의 전자상태의 변화 등을 들 수 있다.

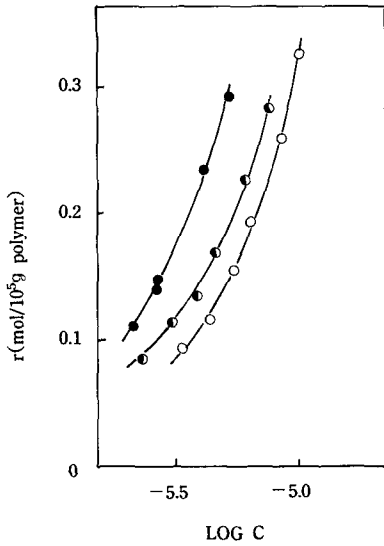


그림 39. PAS에 대한 염료의 결합(25°C, 0.1M Tris-acetate 緩衝液, pH 7) (高岸 등).  
○ : methyl orange, ◐ : ethyl orange  
● : propyl orange

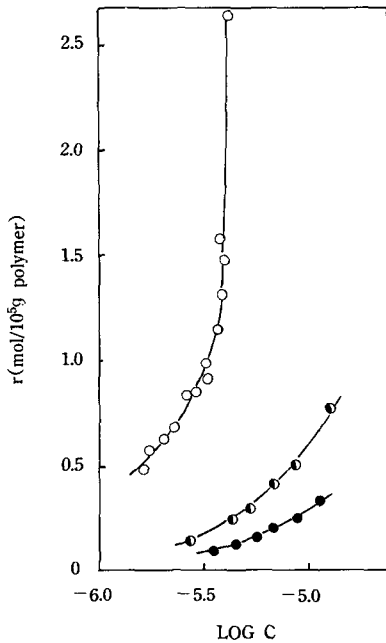
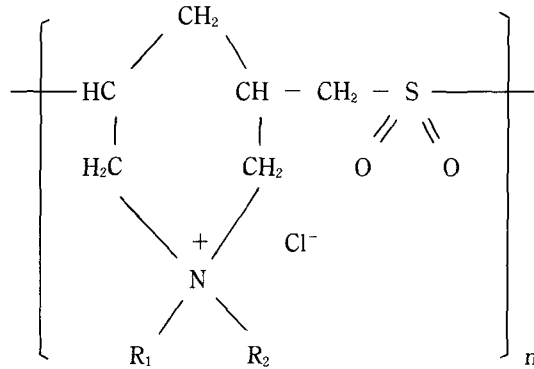


그림 40. PAS에 대한 methyl orange의 결합(25°C, 0.1M Tris-acetate 緩衝液, pH 7) (高岸 등).  
○ : PAS 1, ◐ : PAS 2  
● : PAS 3

표 30. poly amine sulfate

|       | R <sub>1</sub> 및 R <sub>2</sub>   |
|-------|---|
| PAS-1 | R <sub>1</sub> =CH <sub>3</sub> , R <sub>2</sub> =CH <sub>3</sub>                             |
| PAS-2 | R <sub>1</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , R <sub>2</sub> =C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> |
| PAS-3 | R <sub>1</sub> =CH <sub>3</sub> , R <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> -                           |
| PAS-4 | R <sub>1</sub> =CH <sub>3</sub><br>R <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> ·CH <sub>2</sub> OH        |



(+)이고 염료의 疎水基가 커짐에 따라 ΔS°의 값이 점차 커진다는 사실에서 PAS에 대한 MO 同族 염료의 결합기는 소수적 상호작용의 기여를 예상하고 있다.

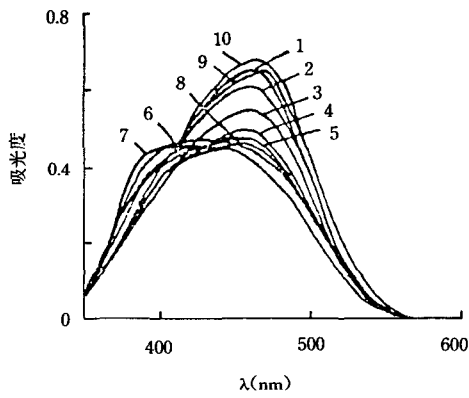
고분자 전해질과 염료와의 상호작용에 대해 가시 spectrum을 측정하여 검토한 보고도 많다. 三石等<sup>46)</sup>은 PAS-4(표 28)와 MO, EO 및 BO를 써서 PAS의 첨가에 따른 염료의 가시 spectrum의 변화를 측정하여 양자의 상호작용에 대해 고찰하였다.

그림 41는 2.5·10<sup>-5</sup> mol MO에 여러농도의 PAS-4를 첨가한 경우의 가시 spectrum이다. 465 nm 부근의 유리 MO의 흡수는 PAS 농도가 증가함에 따라 점차 단파장 쪽으로 이동하여 400nm 부근으로 옮겨간다. 이것은 MO가 PAS상에서 회전된 stacking 형 spectrum 이다. PAS의 첨가농도가 더 증가하면 λ<sub>max</sub>은 역으로 장파장쪽으로 돌아가 유리 MO의 흡수보다 약간 커진다. 이것은 MO가 PAS에 대해 단분자 상으로 결합한 것으로

표 31. PAS에 대한 methyl orange와 그 同族染料의 熱力學的 parameter(25°C)

| PAS   | 染料            | $\kappa_1 \times 10^{-4}$ |      |      |      | $\Delta F^0$<br>cal | $\Delta H^0$<br>cal | $\Delta S^0$<br>eu |
|-------|---------------|---------------------------|------|------|------|---------------------|---------------------|--------------------|
|       |               | 5°C                       | 15°C | 25°C | 35°C |                     |                     |                    |
| PAS-1 | Methyl orange | 3.97                      | 3.33 | 2.78 | 2.40 | -6090               | -2970               | 10.5               |
| PAS-2 | Ethyl orange  | 5.26                      | 4.29 | 3.61 | 3.09 | -6220               | -2930               | 11.0               |
| PAS-1 | Propyl orange | 7.19                      | 6.29 | 5.35 | 4.66 | -6450               | -2790               | 12.3               |
| PAS-2 | Methyl orange | 8.29                      | 6.90 | 5.88 | 5.17 | -6500               | -2470               | 13.5               |

\* $\kappa_1$  : Klotz의 제1 결합정수



- |                         |                        |
|-------------------------|------------------------|
| PAS-4濃度                 | PAS濃度                  |
| 1. 0                    | 6. $5 \times 10^{-5}$  |
| 2. $5 \times 10^{-6}$ N | 7. $2 \times 10^{-4}$  |
| 3. $1 \times 10^{-5}$   | 8. $5 \times 10^{-4}$  |
| 4. $2 \times 10^{-5}$   | 9. $2 \times 10^{-3}$  |
| 5. $3 \times 10^{-5}$   | 10. $1 \times 10^{-2}$ |

그림 41. Methyl orange와 PAS-4와의 상호작용(25°C) (三石 등).

MO의 결합 spectrum 변화는 일반적으로 볼 수 있는 pattern 으로 Booij<sup>47)</sup>는 그림 42에 나타낸 것과 같은 model 로서 spectrum 변화를 설명한다.

즉 그림 A는 수중에서의 염료 분산상태를 나타내고 있다. 이 용액중에 소량의 고분자 물질을 넣은 경우가 B이다. 염료는 고분자 물질표면에 있어서 회합체를 형성한다. 이때는 stacking 특유의 spectrum을 나타낸다. C와 같은 고분자 물질의 농도가 높은 경우에는 B의 회합체가 작아진다. PAS-4에 대한 MO의 결합도 이 Booij model에 의해 설명할 수가 있다. MO와는 양상이 다르다. 즉

PAS-4의 첨가농도가 증가함에 따라 MO의 경우와는 다르게 단분자 결합 특유의 spectrum을 나타내지 않는다. 이것은 BO내의 butyl기의 효과에 의한 것으로 요소의 영향등을 고려하면 PAS-4와 MO, BO와의 사이에도 강한 소수적 상호작용의 존재가 예상된다.

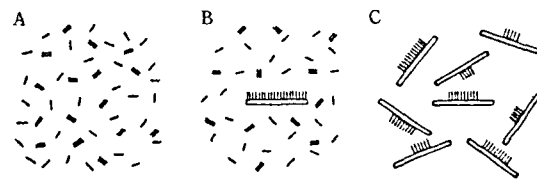


그림 42. 高分子物質에 의해 일어나는 meta chromasis(Booij).

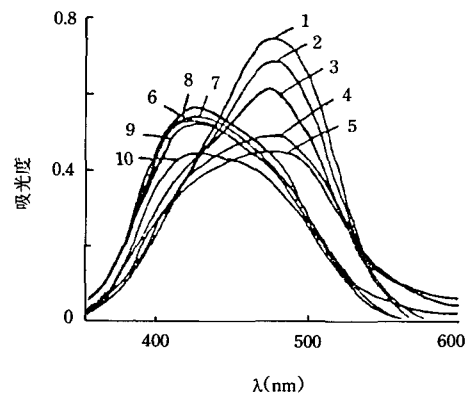


그림 43. Butyl orange와 PAS-4와의 상호작용(25°C) (三石 등) PAS-4 濃度는 그림 41과 같다.

## 參 考 文 獻

1. A. M. Schwartz, J. W. Perry, "Surface Active Agents Vol. I" Interscience Pub. Inc., New York (1949) p. 426.
2. 根本, 名古屋工研報 18, 16(1958) ; 23, 4(1959).
3. T. Vickerstaff, E. Waters, J. Soc. Dyers Colour. 58, 116(1942).
4. C. L. Bird, P. Harris, F. Manchester, *ibid.* 71, 139(1955).
5. K. Venkataraman, "The Chemistry of Synthetic Dyes Vol. II" Academic Press Inc., New York (1952) p. 875.
6. K. Venkataraman, *ibid.* p. 865.
7. C. L. Bird, palette(Sandoz) No. 15, 25(1964).
8. Societa Anonima Italiana Colori, 日特公 31~4790, 3340.
9. "油脂化學製品便覽" 日刊工業(1963) p. 904.
10. E. Valco, J. Soc. Dyers Colour., 55, 173(1939).
11. W. Luck, J. Soc. Dyers Colour., 74, 221(1958).
12. Happe, Melliand Textilber., 35, 871(1954).
13. Datyner stal, Aust. J. Chem., 24, 1849(1971).
14. 根本嘉郎 外, 工化誌, 62, 1286(1959).
15. 根本嘉郎, 染料と藥品, 14, 329(1969).
16. B. R. Craven, A. Datyner, J. Soc. Dyers Colour., 77, 304(1961).
17. 黒岩茂隆, 染色工業, 17, 641(1969).
18. 黒岩茂隆 外, 織學誌, 21, 386(1965).
19. 黒岩茂隆 外, 織學誌, 24, 536(1968).
20. C. L. Bird et al., J. Soc. Dyers Colour., 70, 26(1966).
21. C. C. Bird et al., Disc. Faraday Soc., 16, 85(1954).
22. 山木, 工化, 65, 1854(1962).
23. W. U. Malik, S. P. Verma, J. Physical Chem., 70, 26(1966).
24. I. M. Klotz, J. Am. Chem., Soc., 68, 2299(1946).
25. M. L. Corrin, W. D. Harkins, J. Am. Chem., Soc., 69, 679, 683(1947).
26. 三石, 小菅, 會日, 織學誌, 21, 23, 443(1965).
27. 高岡, 關, 織學誌, 21, 18(1965).
28. L. Peters, C. B. Stevens, Dyers, 115, 327(1956).
29. M. Kärholm, J. Lindberg, Text. Res. J., 26, 528(1956).
30. W. Beal, K. Dickinson, E. Bellhouse, J. Soc. Dyers Colour., 76, 333(1960).
31. P. A. Alexander, K. A. Stacey, J. Soc. Dyers Colour., 72, 241(1956).
32. D. D. Halada, Am. Dyest. Rep., 47, 788(1958).
33. A. N. Derbyshire, E. D. Harvey, D. Parr. J. Soc. Dyers Colour., 91, 106(1975).
34. 高岸徹, 纖維加工, 31, 487(1979).
35. K. Gebert, J. Soc. Dyers and Colour., 87, 509(1971).
36. Z. Gur-Arich, W. Ingamells and R. H. Peters, J. Soc. Dyers Colour., 92, 332(1976).
37. 片山, 比野, 黒木, 織學誌, 28, 302(1972).
38. 脇田登美司, 高岸徹, 片山明, 黒木宣彦, 織學誌, 31, T-433(1975).
39. D. P. Collins, Am. Dyest. Rep., 53, 219(1964).
40. 山下, 根本, "高分子活性劑と染色助劑の界面化學" 纖維新光社, p. 152(1963).
41. R. Casty, Am. Dyest. Rep., 49, 952(1960).
42. 木材, 矢野, 笠升, 根本, 油化學研究發表會講演, (1963) 名古屋.
43. D. R. Lemin, E. J. Vickerstaff, J. Soc. Dyers Colour., 63, 132(1946).
44. J. Hanson, S. W. Neale, W. A. Strans, Faraday Soc., 31, 1718(1953).
45. Takagishi et al, J. Polymer Sci., 12, 807(1974).
46. 三石等, 第16回 染色化學討論會講演要旨集, 15(1974).
47. Booi, Acta. Nisto Chem., Suppl., 37(1958).