

〈染色加工技術〉

## 染浴의 物性(IV)

박미라, 金公朱  
전북대학교 섬유공학과

### 7. 纖維-調劑

#### 7.1 纖維-界面活性劑

界面活性劑는 그 구조상 안이온성, 중성, 카치온성 활성제의 셋으로 나눈다. 따라서 상대의 섬유가 카치온 또는 안이온을 가졌을 때 섬유-활성제간에 이온결합이 일어나는 것은 당연히 생각된다. 또한 탄소의 chain이나 벤젠핵, 나프탈렌핵 등을 가진 경우가 많으므로 충분히 섬유와 근접시키면 分散力이 작용한다는 사실, 또는 분자 중의 극성기와 섬유 중의 극성기와의 사이에 Van der Waals 힘이 작용한다는 사실도 상상된다. 상대의 섬유가 proton 제공성의 기를 가지며 활성제 쪽이 방향족환을 가질 경우  $\pi$ 형 수소결합이 이루어질 가능성도 있다.

Köbel 교수 등의 탄소수가 다른 n-alkyl 황산 ester, p-n-alkyl benzene sulfone 산, 지방산 나트륨을 합성하고 그들과 나일론 6, 나일론 66, 나일론 610, 나일론 11, poly acrylonitrile, polyester, 면, 양모상에서의 흡착 거동을 연구한 흥미있는 결과<sup>1)</sup>를 여기에 소개하고자 한다.

##### 7.1.1 n-alkyl 황산나트륨의 흡착

$C_8-C_{16}$ ,  $C_{18}$ 의 n-alkyl 황산나트륨의 0.01N 용액 10ml중에 나일론을 80°C, 3시간 침지한 결과를 그림 1에 나타내었다. 나일론 6의 흡착은 나일론 66보다 많았으며 나일론 11, 나일론 610의 순으로 감소하고 있다. 또 나일론 6과 나일론 66에서는  $C_{14}$ , 나일론 11은  $C_{12}$ 와  $C_{14}$ 에서, 그리고 나일론 610은  $C_{12}$ 와  $C_{16}$ 에서 극대값이 나타나고 있다. 셀룰로오스 섬유인 cuprammonium rayon, acetate rayon의 그림 2의 곡선에서도  $C_{12}$ 의 곡선에서도  $C_{14}$  또는

$C_{16}$ 이 극대값을 나타내었으나 나일론의 경우  $C_8$ 에서 극대까지 연속적으로 상승한 것이 아니라  $C_{10}$ 과  $C_{11}$ 에서 극소가 나타나고 있다.

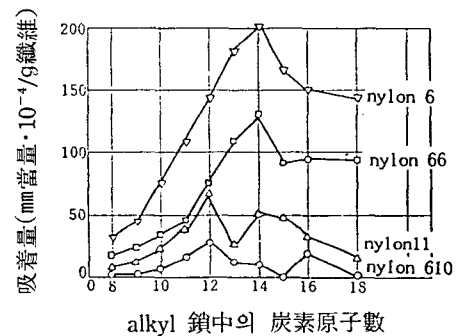


그림 1. n-alkyl 황산Na의 nylon 흡착시 alkyl 鎖의 길이의 影響(3h, 80°C)(Köbel, Hörig).

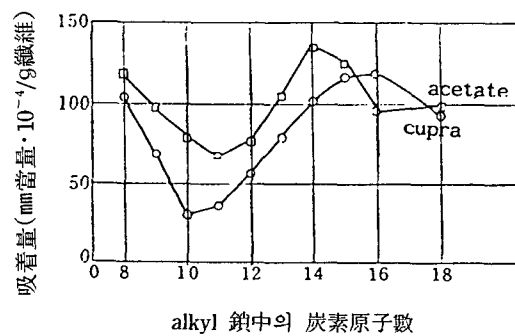


그림 2. n-alkyl 황산Na의 cupra, acetate 흡착시의 alkyl 基의 길이의 影響(3h, 80°C)(Köbel, Hörig).

##### 7.1.2 n-alkyl 황산의 흡착

나트륨염에 비해 alkyl 황산은 나일론에 10배 정도 강하게 흡착된다. 이 경우도 나일론 6, 66, 11, 610의 순으로 흡착은 감소하고 있다. 극대의 위치는 나트륨염의 경우와 같다.(그림 3)

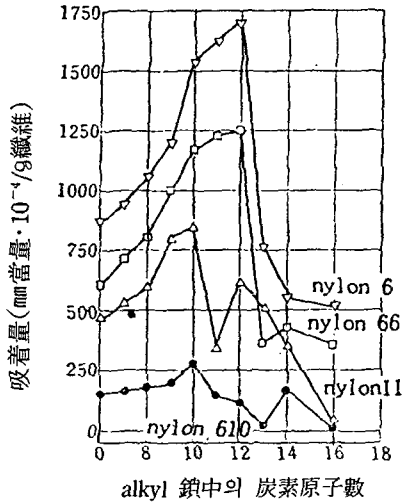


그림 3. n-alkyl 황산Na의 nylon 흡착시 alkyl기의 길이의 影響(3h, 80°C)(Köbel, Hörig).

7.1.3 나트륨 비누의 흡착

탄소 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20의 비누의 비누 0.01 N 용액의 흡착 결과를 그림 4에서는 나일론, 그림 5에서는 cupra, acetate으로 나타내었다. 나일론에서는 alkyl 황산염과 대체로 같은 강도로 흡착되

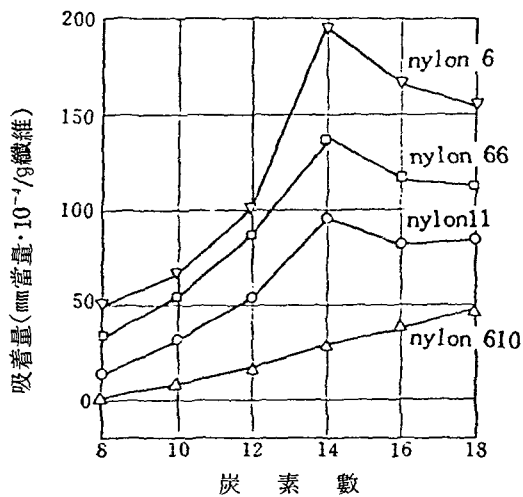


그림 4. Nylon의 Na비누의 吸着(3h, 60°C)(Köbel, Hörig).

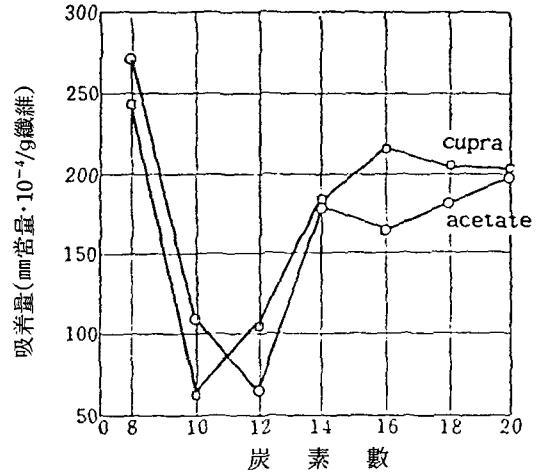


그림 5. Cupra, acetate의 Na비누의 吸着(3h, 60°C)(Köbel, Hörig).

었다. 이때도 나일론 6, 66, 11, 610의 순으로 감소하고 있다. 극대는 나일론 6, 66, 11에서는 C14이고 나일론 610에서는 alkyl 황산염보다 약간 강하게 吸着되고 C10 또는 C12에서 극소, C18 또는 C14에서 극대가 생겼다.

7.1.4 p-n-alkyl benzene sulfone 산의 흡착

C1-C10, C12, C14, C16의 p-n-alkyl benzene sulfone 산의 흡착 결과는 그림 6에 나타내었다.

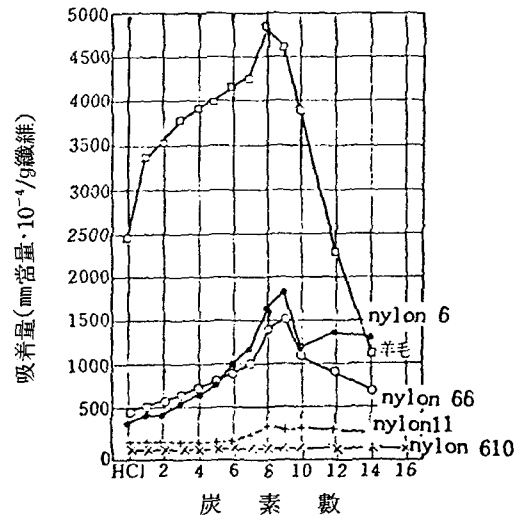


그림 6. 鹽酸 및 p-n-alkyl benzene sulfone산의 nylon 및 羊毛의 alkyl기의 길이의 影響(48h, 23°C)(Köbel, Hörig).

양모의 흡착이 현저히 많고 나일론의 흡착은 위에서와 같이 나일론 6, 66, 11, 610의 순이며 흡착의 세기는 alkyl 황산과 대체로 같았다. 극대는 양모와 나일론 11에서는 C<sub>8</sub>, 나일론 11과 6에서는 더우기 C<sub>10</sub>과 C<sub>12</sub>에 약한 제2의 극대점을 볼 수 있었다.

Cupra, 면, acryl, polyester에 대한 결과는 그림 7에 나타내었다. cupra에서는 alkyl 황산염이나 비누와 대체로 같은 세기의 흡착을 볼 수 있다. cupra와 면의 흡착곡선은 매우 닮았다. 양쪽 다 C<sub>2</sub>에서 제1의 약한 극대를, C<sub>12</sub>에서 제2의 강한 극대를 볼 수 있다.

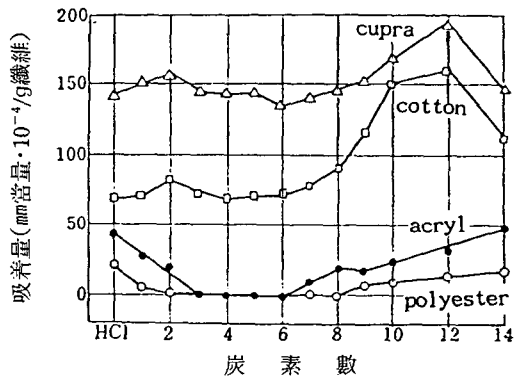


그림 7. Cupra, cotton, acryl, polyester의 p-n-alkyl benzene sulfon산 및 鹽酸의 吸着 (48h, 23°C)(Kölbel, Hörig).

Acryl과 polyester의 흡착은 극히 낮으며 극대도 볼 수 없다. 변한 것은 acetate의 경우로서 흡착은 일어나지 않으며 acetate의 가수분해가 일어난다. 분해 아세트산의 양은 alkyl benzene sulfone산의 alkyl chain의 길이에 매우 강하게 영향을 받고 있다. (그림 8) 염산에서는 흡착이 인증되나 C<sub>1</sub>에서 이미 명확하게 아세트산의 분해가 보이며 chain길이가 증가함에 따라 분해는 증가하고 C<sub>8</sub>에서 극대가 되어 그 이후 조금씩 감소하고 있다.

이들의 결과에서 조제의 차이보다 섬유유의 차이가 크게 영향을 준다는 사실을 알았다. 주로 分散力만이 작용한다고 생각되는 acryl, polyester에서는 흡착량은 적으며 chain이 길수록 흡착량은 증가한다. 대해 나일론류, 양모에서는 흡착량이 커지며 특히 산성에서 현저하다. 이것은 섬유유의

-NH<sub>3</sub><sup>+</sup>와 조제의 -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>간의 정전결합에 의한 것이다. 셀룰로오스계 섬유(cupra, acetate)에는 중성 염, 산성염 등의 흡착량에 차이가 인증되며 Kobel 등은 수소결합이 관여를 생각하고 있으나 이와 같

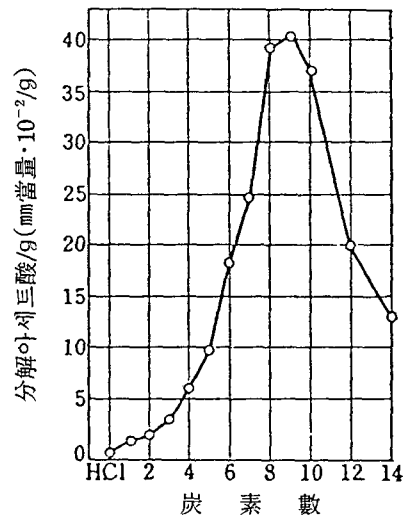


그림 8. p-n-alkyl benzene sulfon산에 의한 acetate에서의 아세트산분해에서 alkyl 鎖의 길이의 영향(48h, 23°C)(Kölbel, Hörig).

이 강한 친수성기가 proton 수용체가 되는 수소결합은 생각하기 어렵다. 아마 分散力 외에 極性力이 작용하고 있을 것으로 생각된다.

나일론, 양모, 셀룰로오스 섬유에서 흡착량이 어떤 탄소수에서 극대값을 가지나 이것은 탄소 chain이 길수록 分散力은 증대하나 어느 길이가 되면 섬유유의 다음의 흡착좌석을 alkyl chain이 blocking하기 때문에 흡착량이 감소하기 때문에 극대값이 나타난다고 생각된다. 이러다가 다시 chain이 길어지면 分散力이 증가하나 또는 이웃의 흡착좌석은 alkyl chain으로 blocking 당하게 되면 제2의 극대를 일으키게 된다. 또 조제중의 벤젠환은 alkyl기의 길이를 증대시켜 分散力을 증대시키는 효과만을 가진다고 생각된다.

n-alkyl benzene sulfone 산 나트륨 및 n-alkyl 황산 나트륨의 최대흡착량을 나타내는 alkyl기의 탄소수와 각 섬유의 흡착좌석간의 거리를 나타내면 표 1과 같으며 대체로 일치하고 있다는 사실은

주목해 보아야 한다.

표 1.

纖維	吸着活性 基間距離	alkyl benzen sulfon에 있어서 極大	alkyl 황산에 있어서 極大
cotton	10.3Å(1-2)	C <sub>2</sub> = 9.7Å	-
cupra	10.3Å(1-2)	C <sub>2</sub> = 9.7Å	-
nylon	13.9Å(1-2)	C <sub>6</sub> =13.9Å	C <sub>12</sub> =15.2Å
nylon 11	15.1Å(1-2)	C <sub>6</sub> =16.1Å	C <sub>12</sub> =15.2Å
nylon 6	17.2Å(1-2)	C <sub>9</sub> =17.2Å	C <sub>14</sub> =17.2Å
nylon 66	17.2Å(1-2)	C <sub>9</sub> =17.2Å	C <sub>14</sub> =17.2Å
cotton	20.6Å(1-2)	C <sub>12</sub> =20.4Å	C <sub>16</sub> =19.0Å
cupra	20.6Å(1-2)	C <sub>12</sub> =20.4Å	C <sub>16</sub> =19.0Å
nylon	22.3Å(1-2)	C <sub>14</sub> =22.5Å	C <sub>16</sub> =19.0Å

7.2 纖維의 界面電位와 電解質의 效果

固相이 異性極(電離性) 吸着媒(섬유)에서 볼 수 있는 바와 같이 固相界面分子의 解離에 의해서 생긴 ion層이 固相分子의 骨格으로서 界面에 形成된 2重層인 固定층을 構成하고 反對符號의 ion은 熱運動 때문에 擴張性에 基礎를 두고 前者에 대해서 可動의 層으로 對立되는 경우로서 絹, 羊毛, poly amide 섬유 등과 電解質水溶液의 二重層을 形成하고 固相이 同極性(比電離性) 吸着媒(섬유)인 경우에서 볼 수 있는 바와 같이 다른 溶液에 있어서 正負 ion에 대한 吸着能의 相違를 基礎로 하여 어떤 큰 ion(一般的으로 anion)이 固相壁에 強하게 흡착되어 固相이 영향을 받아 비교적 不動의 固定荷電層이 되며 적은 ion(일반으로 cation)이 외부에 접촉하고자 하는 可動層이 되는 경우로서 섬유소섬유, vinyl alcohol, polyester와 電解質水溶液에서 볼 수 있는 현상이다. 다시 말해서 各種 섬유중 poly vinyl alcohol, polyester 및 poly acrylonitril계 섬유는 여러가지 원인에 의해서 水中에서 陰ion이 될 酸性基를 가지고 있으므로 이들 섬유를 陰性섬유라고 한다.<sup>2)</sup> 綿은 漂白 및 다른 원인에서 일부 산화되어 carboxyl기를 가지고 있으며<sup>3)</sup> poly vinyl alcohol은 제조시 脫醋酸과정 등에서 末端基로 carboxyl기가 存在한다는 것이 認證되었으며<sup>4)</sup> polyester계 섬유는 당연히 말단기로서 carboxyl기가 존재한다.<sup>5)</sup> poly acryl계 섬유는 제조시의 촉매

로서 과산화鹽 등을 사용한 결과 强산성인 sulphone산기 등을 가지고 있을 것이라고 추리하고 있다. 이상과 같이 界面에서 ion의 電荷層이 界面에 고정된 고정ion층과 弱산성의 가동ion층이 二重層을 形成할 때 이 兩者間의 電位差를 ζ-電位라 하며 섬유와 같은 高分子膠質에서는 吸着, 응고, 乳化, 팽윤 등 colloid계의 界面화학적 諸現象에 関여하는 것이므로 ζ-電位가 실제로 笁색 쪽에서 보았을 때 的의가 크다고 본다.

이와 같이 笁색과 깊은 關係가 있는 ζ-電位 전해질 수용액에서의 거동에 대해 알아보고자 한다. ion二重層의 ζ-電位에 대해서는 용액에서의 ion의 종류 및 그 농도의 효과는 중요하다. 물에 대해서 負로 하전하는 非電離性高相으로서의 綿과 일종의 電離性高相으로서의 산화섬유소의 ζ-電位 농도곡선을 그림 9에 나타내었다.<sup>6)</sup> 여기에 의하면 동일 섬유에서도 電解質의 種類, 電解質의 濃도에 따라 ζ-電位는 變化함을 알 수 있다.

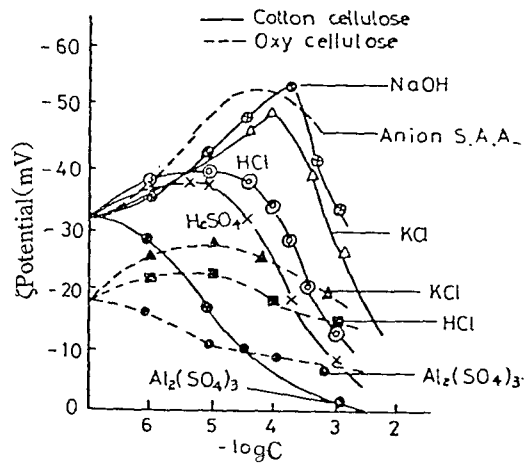


그림 9. Zeta-Concentration curve.

그림 9에서 전해질의 농도 증가에 의해 ζ-電位가 저하하는 것과 일단 증가하였다가 저하하여 극대치를 나타내는 것을 알 수 있다. 이 사실에 대해서는 고찰해 보면 먼치럼 (-)로 대전하고 있는 섬유의 경우 수 중에 존재하는 카치온은 원자가가 큰 것일 수록 界面에 흡착되기 쉽고 ζ-電位를 저하하는 경향이 강함으로 Al<sup>3+</sup>나 Th<sup>3+</sup> 등에서는 ζ-電位の 부호가 역전하는 일이 있다. 또 원자가가

같은 이온 상호 동지끼리에서는 水和數가 적은 것일수록 表面에 흡착하기 쉽다. 예를 들어  $Na^+$ 보다  $K^+$  쪽이 水和數가 적으므로 흡착하기 쉽고  $\zeta$ -電位の 저하하는 경향이 강하다.<sup>7)</sup> 한편 음이온의 경우도 역시 水和數가 적은 쪽이 흡착하기 쉬우나 그 흡착에 의해  $\zeta$ -電位는 역으로 증대한다. 즉  $SO_4^{2-}$ 보다  $Cl^-$  쪽이 그 경향이 강하다. 따라서 이들을 총합하여 그림 9에서  $\zeta$ -電位の 변화를 나타내었으며 극대치를 주는 것은 전해질 농도가 낮은 곳에서는 음이온의 흡착이 우선적으로 일어난다는 사실을 나타낸 것으로 생각할 수 있겠다.<sup>8)</sup>

電離性固相의 한 예로서 이것을 電解質水溶液에 넣었을 때 가지고 있는 산성 및 염기성기의 존재 때문에 양성적으로 거동하는 양성적 교질ion 흡착 또는 電離能은 극히 특수하다. 이 경우  $H^+$  농도 여하에 따라 正負ion이 같은 정도로 분리하여 동량 존재하고 더욱 그 總和가 극소인 등전점 상태로 나타난다. 이들 양성적 교질의 수용액에 있어서 계면전기화학적거동을 아는 수단으로서  $\zeta$ -電位-pH곡선을 결정하는 것이 중요하며 Nylon 6의 HCl-NaOH-NaCl용액에서의  $\zeta$ -pH曲線은 그림 10과 같다.<sup>9)</sup>

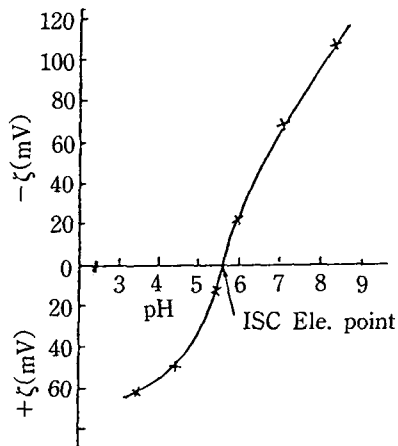


그림 10. Iso-electric point of nylon 6(Relative of zeta-pH).

양모의 등전점은 표 2, 각종 섬유의 등전점은 표 3에서 볼 수 있으며 섬유의 등전점 결정에 있어서 단순한 산-alkali 용액에서 측정하는 경우와 緩衝液을 쓰는가에 따라 ion효과가 달라지며 또한 중

요한 것은 양모 등의 천연섬유에서 볼 수 있는 바와 같이 섬유에 함유되어 있는 불순물(灰分)등에 의해서 등전점이 달라진다고 알려져 있다.<sup>10)</sup> 또한 동일섬유에 있어서도 등전점이 다른 것은 섬유의 정도, pH의 조절에 쓰이는 수용액의 종류, 이 이외의 몇가지 원인으로서는 양모의 경우 섬유의 표면에 있는 keratin분자의 배열때문에 섬유 표면의 등전점의 pH가 내부와는 다르다는 것이 원인이며<sup>11)</sup> 견의 경우에는 정련정도의 여하에 따라 다르며 Harris의 연구결과에 따르면<sup>12)</sup> sericin의 등전점은 fibroin의 등전점에 비해서 약간 alkali성측에 편재하고 있다고 알려져 있으며 문헌에서 본 견의 등전점의 불일치는 이 점 때문인 것으로 사려된다. 합성섬유인 Nylon 66와 Nylon 6에서는 제조시의 연신<sup>13)</sup> 및 가해진 중합안정제<sup>9)</sup> 등의 영향이 있다고 믿고 있다.

표 2. Iso-electic point of wool

Iso-ele point (pH)	Measurement method	Kird of solution	Reporter
4.2	Cataphoresis	Acetic acid-sodium acetate	Sookne Harris 1)
3.4	Cataphoresis	Phtalic acid salt Buffer solution	Sookne Harris 1)
3.4	Cataphoresis	Buffer solution	Harris 2)
3.4	Streaming	HCl-NaOH-NaCl	A.Dumanski 3)
4.9	Single fibre cataphoresis	HCl-N <sub>2</sub> OH	S.M.Neale 4)
4.9	Titration curve	HCl-N <sub>2</sub> OH	E.Elöd 5)
4.9	Streaming	HCl-NaOH	金丸 6)
3.4	Streaming	HCl-NaOH-NaCl	J.S.Stanley 7)
3.4	Streaming	HCl-NaOH-NaCl	須澤 8)

표 2에서 본 바와 같이 양모의 등전점측정에서 衝液 등을 쓰는 경우에는 등전점은 등ion점보다 산성측에 이동하나 여기에 반해서 섬유 물질에 함유되어 있는 무기성 불순물의 K, Na 등의 alkali 금속 및 Mg, Ca 등의 alkali토금속류 또는 Fe, Na 등의 금속산화물(염기성성분)의 많은 존재는 등ion점보다 alkali측에 이행시키고 있다. 이와 같이 등전점이 산성측 또는 alkali성측에 이동하는 현상은 섬유의 구조와는 관계없이 외부적 요인에 의한 이외에 섬유 자신의 구조에 기인하는 경우로 생각된다.(이 경우 엄밀한 의미에서는 섬유 자신의 등전점의 이동이라고 말할 수는 없다) 이것은 표 3

에서 본 양면의 경우처럼 섬유 표면과 내부의 분자배열등의 구조적 차이에서 등전점이 다르다고

표 3. Iso-electric point of various fibre

Fibre	Iso-elec point(pH)	Reporter
Wool	3.4	1), 2), 3), 7), 8), 4), 5), 6)
Silk	3.8-4	6)
Poly amide series	3.1	4)
Nylom 66	2.6	7)
Poly amide series	3.65(draft) 4.1 (Nondraft)	金丸
Nylon 6	5.0 (draft) 5.6 (Nondraft)	須澤
Poly urea series	6.6	須澤
Poly acryl series	5.0	山木
Poly urethane	3.4	須澤

추정<sup>11)</sup>하는 경우도 있으며 Nylon 6의 연신률의 차로 인하여 섬유의 결정화 등 미세구조의 변화에 따라 그림 11에서 본 바와 같이 다른 경우도 있다.<sup>13)</sup>

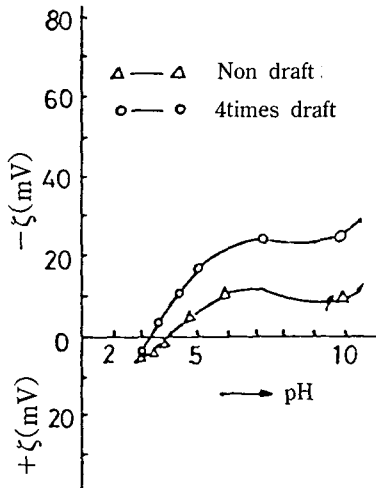


그림 11. Iso-electric point of nylon 6.

7.3 纖維와 溶劑

양모에 어떤 종류의 염료로 염색하는 경우 물에 난용인 용제를 첨가하면 염색속도를 증대하여 단 시간에 흡착이 완료된다는 사실이 1956년 Stevens,

peter<sup>14)</sup>에 의해 처음으로 보고 되었다. 보통의 염색기계, 조작에서 benzyl alcohol을 용제로 하여 70℃~80℃, 30분 이라는 저온, 단시간의 염색에 중성 혹은 금속착염료, 선택된 milling 염료에서 완전하게 만족한 결과가 얻어졌다.

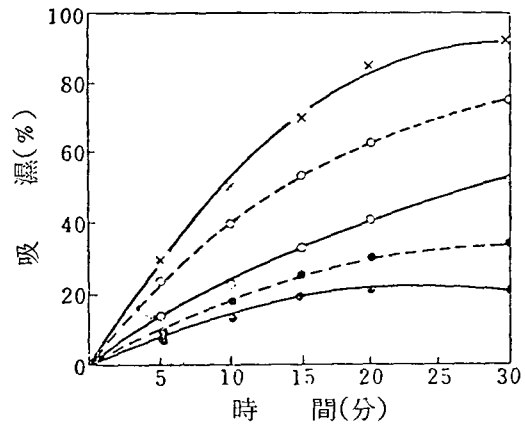


그림 12. Effect of benzyl alcohol의 효과(Beal 등).

(Irgalan gley-BL2%, 浴比 50 : 1, 70℃, pH 7.3, 40% 아세트산 1% 사용)  
 —×— 4      ---○--- 3  
 —○— 2      ---●--- 1  
 —●— 無

그림 12는 그 하나의 예이다. 여기서의 용제를 조제로 이용한 용제첨가 염색의 예이며 완전한 용제 염색은 아니다. 그림 12에 나타난 benzyl alcohol의 첨가효과는 전보<sup>15)</sup>에서와 같이

- (1) 염료의 용해성
- (2) 염료와 섬유와 용제간의 分配平衡
- (3) 용매에 의한 섬유의 구조변화, 可塑化의 효과이다.

여기에서 (1)과 (2)의 상호작용에 대해서는 전보<sup>15)</sup>에서 설명하였으나 (3)의 섬유와 용매와의 상호작용에 대해 본 장에서 살펴보기로 한다. Takagish<sup>16)</sup>는 polyester 섬유의 염색성에 미치는 용매의 효과의 연구에서 (3)의 인자에 대해 주목하여 polyester 섬유의 염색성에 미치는 용매의 효과와 연구에서 (3)의 인자에 대해 주목하여 polyester 섬유에 대해 얻어진 결과를 중심으로 발표하였다. 여러 종류의 용매 중에서 polyester의 zero收縮溫度, ΔTg 및 용해 parameter의 값을 표 4에 나타내었다.

표 4. 여러 溶媒중에서 polyester의 zero收縮溫度,  $\Delta T_g$  및 용해 parameter

溶 媒	zero收縮溫度(°C)	용 해 parameter (cal/cm <sup>2</sup> ) <sup>1/2</sup>	$\Delta T_g$ (°C)
건조(공기중)	83		
butanol	30	11.30	53
perchloro ethylene	20	9.36	63
toluene	20	8.91	63
acetnitril	-8	11.75	91
trichloro ethylene	-18	9.28	101
chloro benzene	-33	9.57	116
nitro methane	-54	12.30	137
dimethyl acetamide	-57	10.80	140
nitro benzen	-61	10.62	144
dioxane	-63	9.74	146
pyridin	-67	10.61	150
DMF	-72	12.14	155
1,1,2-trichloro ethane	-92	10.18	175
1,1,2,2-tetrachloro ethane	-135	9.85	217
chloroform	-143	9.56	226

zero收縮溫度는 segment 운동의 개시점인 Tg에 대응한다고 말할 수 있으며 이 표중의  $\Delta T_g$ 은 건조(공기중, 미처리) 섬유의 Tg의 차를 나타낸다.  $\Delta T_g$ 와 용해 parameter  $\delta$ 의 관계를 plot하면 그림 13과 같이 되며 비교적 많이 흩어져 있으나  $\delta=10.0$  및 12.1의 부근에  $\Delta T_g$ 의 극대값이 존재한다는 사실을 알았다. 따라서 이 2점의 부근에 있어서 polyester는 용매와 큰 상호작용을 하고 구조적으로 큰 변화를 받는다는 사실을 나타내고 있다.

$\delta=10$  부근의 극대값은 polyester의 비극성기와 용매와의 상호작용에 기인하고  $\delta=12$  부근의 peak는 polyester의 극성기와 용매와의 상호작용에 기초를 두고 있다고 생각된다. 따라서 polyester의 극성 및 비극성부분과 동시에 상호작용을 하는 용매를 쓰면 섬유에 대한 可塑효과는 클 것으로 생각된다. 즉 물/유기용매의 혼합 용매를 쓰면 유효하다는 사실을 알게 되었다.

脇田, 高岸등<sup>18)</sup>은 여러 유기용매, 즉 benzyl alcohol, n-butanol, DMF와 물의 혼합계에서 polyester를 전처리한 다음 그 후 염색하여 염착량, 염색속도 및 염색개시 온도 등을 조사하였다.

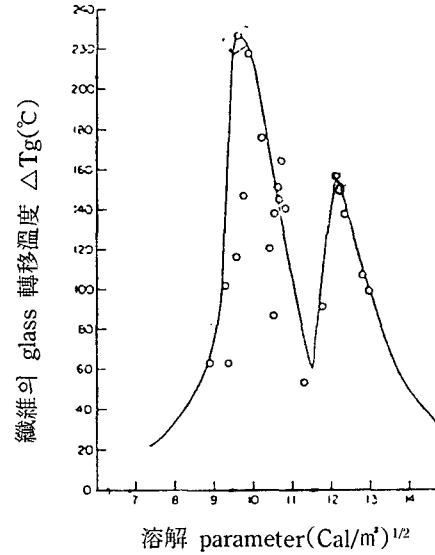


그림 13. 용해 parameter  $\delta$ 와  $\Delta T_g$ 의 관계(polyester).

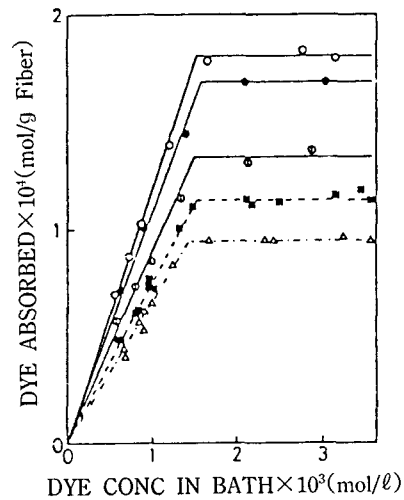


그림 14. Benzyl alcohol/물처리 polyester 섬유 염착등온선.

(Diacelliton Fast Violet 3R)

- 미처리
- △ 물처리
- 5% benzyl alcohol 처리
- 100% benzyl alcohol 처리
- 90% benzyl alcohol 처리

그림 14의 benzyl alcohol/물 처리 polyester의 염착등온선에서 보면 염착등온선은 분배형이며 평형 염착농도가 약  $1.5 \times 10^{-3}$  mol/l에서 염착은 포

화에 도달하였다. 여기에서  $K = [D]_f / \langle D \rangle_s$ 에서 구한 분배계수를 표 5에 나타내었다.  $[D]_f$  및  $\langle D \rangle_s$ 는 각각 섬유중(Kg) 및 미처리 섬유의 포화 염착량( $S_0$ )과 유기용매/물 처리 섬유의 포화 염착량(S)의 비  $S/S_0$ 의 값도 동시에 나타내었다. benzyl alcohol/물 계에 대해서는 그림 14 및 표 5에서 나타난 것처럼 분배계수 및 포화 염착량은 다음의 순서이었다.

표 5. 유기용매/물처리 polyester 섬유의 분배계수 및 포화염착량(Diacelliton Fast Violet 3R)

Solvent	Partition coefficient	Saturation Value $\times 10^4$ (mol/g Fiber)	S/S <sub>0</sub>
Untreated	75	1.13	1
Water	66	0.94	0.83
Benzyl alcohol 5%	89	1.33	1.18
90%	118	1.80	1.59
100%	109	1.68	1.49
Butanol 5%	82	1.11	0.98
90%	102	1.35	1.19
100%	93	1.27	1.12
DMF 5%	64	0.96	0.85
90%	113	1.63	1.44
100%	117	1.77	1.57

물처리 < 미처리 < 5% benzyl alcohol 처리 < 100% benzyl alcohol 처리 < 90% benzyl alcohol 처리.

물처리에서 결정의 성장 및 비결정 부분의 구조가 일층 치밀화 하기 때문에 미처리 보다 염착량은 감소한다. 물에 5% benzyl alcohol을 첨가하면 미처리 보다도 염착량은 증대한다. 100% benzyl alcohol 처리에서 염착량은 다시 증대하나 물을 10% 첨가된 90% benzyl alcohol 처리에서는 염착량은 최대가 된다. 90% benzyl alcohol 처리의 포화 염착량은 미처리의 약 50% 증가한다. 이와 같이 유기용매/물 처리에 의한 분배계수의 변화는  $[D]_f$ 의 크기에 영향을 주고 또 포화 염착량이 크게 변화하는 것은 유기용매/물처리에 의해 polyester 섬유 기질의 可塑化가 일어나 여기에 따라 염착가능한 영역이 변화하고 있음을 알았다.

이상과 같이 유기용매/물처리에 의해 polyester

섬유의 염색성은 크게 변한다는 사실이 확실해졌다. 이와 같이 염색성의 변화는 어디서 일어나는가. 앞에서 이 원인으로 유기용매/물처리에 의한 섬유의 可塑化라는 말로 표현하였다. 그러나 可塑化라는 말은 편리한 말이나 매우 애매한 표현이며 엄밀성이 없다고 생각된다. 따라서 염색성의 증대는 섬유 구조의 micro 및 macro변화와 어떻게 대응할 것인가를 명확하게 할 필요가 있다. 이 문제는 매우 어려운 문제이고 아직 미해결부분이 많다.

## 8. 染色에서의 물의 작용

染浴을 형성하고 있는 주체는 물로서 물이 존재하지 않는 상태에서 상호작용은 생각조차 할 수 없고 또 물과의 상호작용이 매우 중요한 역할을 한다고 생각한다. 그러나 염색화학 연구에 있어서 물은 염색분자 및 에너지의 단순한 운반역할을 하는 데 불과하다고 생각되어 그 중요성을 인정 받지 못하였으며 Vickerstaff의 저서인 "Physical Chemistry of Dyeing"에서조차 물의 역할에 관한 기술이 전혀 없다. 그러나 근년 환경오염방지 및 수자원부족에 대처하기 위해 溶劑染色을 비롯하여 泡染色, 低浴比染色 등의 연구가 진행됨에 따라 물을 용매로 하는 염색계에서도 물의 역할의 중요성이 재발견되어 물에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

인류가 언제부터 물을 매체로 하여 염색을 하였는지에 대해서는 명확하게 알 수 없으나 수천년의 역사를 가진 것만은 분명하다. 먼 옛날 우리 조상 등이 발견한 染色法은 전부 물을 매체로 하였음에 틀림 없다.

염색이 어떤 매체를 통해 이루어질 때 매체는 다음의 두가지 역할을 하게 된다.

① 고체염료를 單分子狀으로 溶解分散시키는 역할

② 基質중에 염료분자를 수용하는 데 충분한 크기의 void를 만드는 역할

위의 역할은 염료가 기질 내부에 확산되어 가는 과정에 있어서 절대 필요하며, 매체가 이 두가지의 역할을 동시에 이루면 염색은 자연히 일어나는 것이다. 그런데 이들 역할을 가장 잘 연출하는 것이 액체로서의 물이다.



물은 무기물, 유기물을 불문하고 많은 물질을 용해한다. 또한 현재 수 많은 합성염료를 용해하여 單分子狀으로 분산시키기도 한다. 이와 같이 우수한 용해력을 지니고 있는 물은 우수한 염색매체가 될 수 있는 한가지 이유가 된다. 또한 물은 綿, 養母, 絹 등의 천연섬유를 충분히 膨潤시켜 구조가 弛緩되어 기질내에 pore를 형성할 수가 있다. 천연섬유는 전부 生體細胞 내의 물 분위기에서 만들어져, 본질적으로 친수성을 지니므로, 팽윤에는 물이 가장 유효하다. 그 외에 염색매체로서 물이 지니는 또 하나의 장점은 물이 우리들에게 본질적으로 무해하다는 것이다.

염색현상을 근본적으로 생각해 보면 염료분자가 液相에서 高相에 이행하는 相間移動현상이라 할 수 있는데 이런 현상은 자연계에도 흔히 볼 수 있는 현상의 하나이다. 따라서 염료 분자 및 각종의 조제는 액상인 염욕 중에 용매로서의 물분자에 의해 水和(용해)되며 동시에 高相인 섬유의 非結晶領域 역시 水和(팽윤되어 void형성)된다. 따라서 이들의 水和의 형성 및 각각의 상대적인 힘의 차이가 染色性を 결정 짓는다.

8.1 물과 물의 상호작용

물이 100°C에서 끓고 0°C에서 언다는 사실을 화학적 기초이론에서 본다면 분자량 18의 물질이 常溫에서 액체로 존재하기 어려움에도 존재한다는 사실을 이상하게 생각하나 표 6 및 7을 살펴보면 분명하게 알 수 있다.

표 7의 他物質에서의 예상값은 물이 분자량에 상응해서 舉動할 때의 값을 표시하는 것으로서 물의 物性直는 매우 특이하여 분자량 18의 물질이라고는 생각할 수 없다는 사실을 보여주고 있다.

물에 처음으로 주의를 기울인 사람은, (1892)이며, Sutherland(1906)는 기체인 수증기는 H<sub>2</sub>O, 액체인 물은 (H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>+(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>, 고체인 얼음을(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>의 분자식을 사용해야 한다고 주장하였으며 분자간에 특별한 힘이 작용하고 있다고 생각하였다. 어떤 물질이라도 그것이 액체 또는 고체로 존재하기 위해서는 이들의 분자 간에 極性 van der Waals 힘 및 분산력 등의 상호작용이 존재하지 않으면 안되며, 이들의 힘은 1Kcal/mol 정도이나 물의 경

우는 그 분자의 크기로 볼 때 더 큰 힘이 작용하

표 6. 同程度の 分子量 性質比較

物質名	分子量	沸點(°C)	融點(°C)
methane CH <sub>4</sub>	16	-161	-184
ammonia NH <sub>3</sub>	17	- 33	- 77
水 H <sub>2</sub> O	18	100	0
弗化水素 HF	20	19	- 92
Neon Ne	20	-246	-249

표 7. 물의 物性值의 特殊性

物 性	實側值	他物質에서의 豫想值
臨界點(°C)	374	50
沸 點(°C)	100	-100
融 點(°C)	0	-120
蒸發熱(Kcal/mol)	9.7	3
融解熱(Kcal/mol)	1.4	0.5
熱容量(Kcal/mol.deg)	18	8
液體의 密度(g/cc)	1	0.5
	(4°Cmax)	(單調變化)
凝固時의 體積變化(cc/g)	+1.62	-1.5
粘 度(cp)	1.7	0.2
表面張力(dyne/cm)	75	7

고 있을 것으로 생각된다.

물분자는 두 정점에는 H원자가 있어서 정전하를 나타내고 다른 두 정점에는 O원자가 가진 lone pair가 존재, 부전하를 나타내고 있는데 전하치는 각각 +0.171e 및 -0.171e로서 물분자가 강한 극성을 가지고 있으며 雙極子能率은 1.84debye, 유전율은 87.74(0°C)이다.<sup>19)</sup>

이와 같은 물은 극성이 매우 크므로 용해성이 크며, 이 극성의 강도가 물의 異常性を 푸는 Key가 되며 얼음의 구조를 보면 그것을 한층 더 확실하게 알 수 있다. 얼음 즉, 물의 결정의 구조를 조사하기 위하여 흔히 重水를 사용하여 중성자회절을 행하는 일이다. 그 결과에 의하면 이웃에 있는 두 개의 분자 [(D<sub>2</sub>O)<sup>x</sup>와 (D<sub>2</sub>O)<sup>y</sup>]의 O<sup>x</sup>, D<sup>x</sup>, O<sup>y</sup>의 3개의 원자는 그림 15에 표시한 것처럼 거의 일직선상에 있으며 각 원자 간의 거리는 그림 15와 같다.<sup>20)</sup> R<sub>D</sub>, R<sub>O</sub>는 각각의 원자에 대한 van der Waals의 반경으로 D<sup>x</sup>와 O<sup>y</sup>의 양원자의 사이에 어떤 힘이

작용하지 않으면 이  $R_0$ 와  $R_0$ 를 합한  $2.72\text{\AA}$  이하로 가까이 할 수가 없다. 그런데  $O^x-D^x$ 사이에는 보통

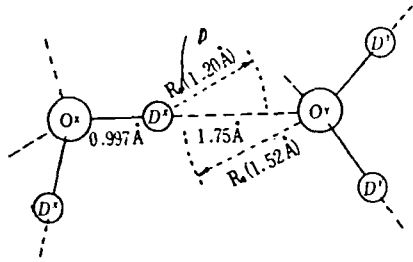


그림 15. 重水結晶의 原子間距離.

의 공유결합 ( $0.957\text{\AA}$ )보다 약간 길어진  $0.997\text{\AA}$ 인 반면에  $D^x-O^y$ 사이에는  $R_0$ 와  $R_0$ 의 합보다 약  $1\text{\AA}$ 이 짧아진  $1.75\text{\AA}$ 이라는 사실은 양자의 사이에 강한 상호작용이 있음을 시사해 주고 있다. 이것은 앞에서 말한 극성에 의한 것으로 정전하를 띤  $O^x$ 에  $O^y$ 의 lone pair가 끌어 당겨지기 때문이다. 이와 같은 상호작용을 수소결합(이 경우는 p형임)이라 부르고 있는데 그 강도는 대체로  $5\text{Kcal/mol}$  정도이다. 이 값은 공유결합( $50-150\text{Kcal/mol}$ )등과는 비교할 수 없을 정도로 적은 값이나 극성 van der Waals 力, 分散力보다 훨씬 큰 값으로서 이것이 바로 물의 물성의 異常現象의 主要原因이다.

그런데 온도를 올려  $0^\circ\text{C}$ 에 이르면 각 물분자는 에너지를 얻어 얼음의 구조를 崩壞하여 물 분자가 움직이기 시작한다. 그러나 액체인 물이 되어도 위에서 말한 얼음의 구조가 곧 없어진다는 뜻은 아니다. 이 사실은 X선 회절의 결과 및 용해열의 값에서 입증되고 있다. 즉 얼음이 용해하여 액체인 물이 될 때,  $1.4\text{Kcal/mol}$ 의 용해열의 값에서 입증되고 있다. 즉 얼음이 용해하여 액체인 물이 될 때  $1.4\text{Kcal/mol}$ 의 용해열이 얻어졌는데 만일 용해되어 수소결합에 의한 얼음의 구조가 전부 붕괴된다면 수소결합의 생성열이  $4.8\text{Kcal/mol}$ 이므로 1분자당 수소결합이 두 개 있는 물의 경우는  $9.6\text{Kcal/mol}$ 의 용해열이 측정되지 않으면 안된다. 이 사실은 실측치와 견주어( $1.4/9.6 \approx 0.15$ ) 약 15%만이 용해할 때 절단된다고 추정할 수 있다. 또 용해열과 승화열( $11.4\text{Kcal/mol}$ , 분자가 완전히 흐트러진 상태, 즉 분자간 상호작용이 존재하지 않는 상태)의 비가  $1.4/11.4 \approx 0.12$ 이므로 수소결합의 약 12%

만이 절단된다고 추정하는 경우도 있다.<sup>21)</sup> 또 이 값은 그 만큼 전체의 수소결합이 느슨해졌다고 강하게 남아 있다고 볼 수 있는 것이다. 이와 같은 규칙성은 온도의 상승과 더불어 감소하나 비점 근처까지 가열하여도 상당히 남아 있다. 이것은 다른 극성이 적은 유기용매에서는 볼 수 없는 현상으로, 염색가공이란 견지에서 물의 가장 큰 특징이기도 하다.

8.2 水和

앞장에서는 용해의 기본적인 것과 용해 parameter가 염착과의 사이에 어떤 관계가 있는지에 대해서 서술하였다. 일반적으로 용질이 용매에 녹는 경우 분자수는 용매 쪽이 압도적으로 많은 것이 보통이므로 용액 중에서는 용질의 분자의 주위를 용매의 분자가 둘러싸고 있다. 즉 용매가 용매화(solvation)를 하고 있는 것으로, 용매가 물인 경우는 수화(hydration)하고 있는 것이다. 수화의 내용은 여러가지로 복잡하고 또 수화가 염색에 중요한 역할을 하고 있으므로 여기에 대해서도 알아보기로 하겠다. 수화는 크게 이온성 수화와 소수성 수화도 나눌 수 있다.

8.2.1 이온성 水和

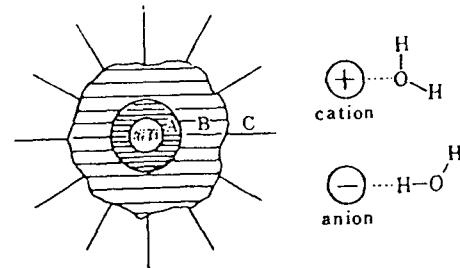


그림 16. 이온性水和의 모델.

그림 16은 이온성수화의 각각의 모델을 나타내고 있다.<sup>22)</sup> 여기에서 A영역에 있는 水分子의 속박이 가장 심하다. 즉 단거리 질서성이 높으므로 용질이 존재하지 않을 때 보다 더 물의 규칙성이 커지는데 이와 같은 용질을 水構造性水和(water structure former)라 한다. 이 경우 溶解의 엔트로피의 감소와 혼합에 의한 엔트로피의 증가등의 통합으로 결정되며 물분자의 질서형성의 효과가 크면

엔트로피 변화는 負의 값을 표시하게 된다. 따라서 水構造形成性의 용질에 대한 水和를 正의 수화(positive hydration)라고 부른다.

여기에 대해 어떤 물질이 녹음으로서 그 주위의 물의 구조성이 나빠지는 경우가 있으며 이를 負의 수화(negative hydration)라 칭한다. 그림 16에서 A가 있는 A영역의 물분자는 B영역의 물분자보다 움직이기 쉬운(구조성이 적다) 상태가 되지 않으면 안된다. 그래서 이와 같은 형의 수화를 負의 수화라 하며, 용질의 水構造破壞性(water structure breaker)이 있다고 말하나 이때의 용해에 의한 엔트로피 변화는 正이 된다. 그러나 여기에서 중요한 것은 이들의 수구조형성성 또는 수구조 파괴성은 어디까지나 상대적이라는 점으로 각각의 세기의 정도에 따라 다르다. 예를 들면 형성성의 순서가  $X > Y > Z$ 의 경우 Y는 Z보다 형성성이 있으나 X보다는 파괴성이 크다고 말할 수 있겠다.

8.2.2 疎水性水和

최근까지 水和라 하면 이온성수화를 지칭하였으 며 소수성수화란 개념은 널리 일반화되지 않았었다. 그러나 합성섬유의 염색현상을 이해하는 과정에 있어서 소수성 수화는 중요한 개념으로 등장하였다. 일반의 염료분자 또는 계면활성제의 분자처럼 친수성의 부분과 소수성의 부분으로 되어 있는 것을 대상으로 생각해 보자. 이런 분자가 그 친수성부의 기여에 의해 물에 용해할 경우 그 분자 내에 공존하는 소수성부도 어쩔 수 없이 수중에 끌려 들어가게 된다. 이 때 그 소수성부의 주위에서 물의 분자는 어떤 變動을 할 것인가? 이와 같은 물 분자의 거동에 관한 것이 소수성수화로, 이온성수화와 구별하고 있다.

물속에 소수성 물질이 놓여지면 소수성물질과의 접촉면적을 가장 적게 하기 위하여 물을 서로 강하게 속박되어 있는 물분자의 구조를 iceberg(氷狀構造, iceberg라고도 함)라 부른다.<sup>23)</sup> 바꾸어 말하면 물로 만들어진 바구니 속에 소수성물질이 들어 있다고 생각할 수 있는 것이다.

이와 같은 물의 구조는 먼저 말한 이온성수화의 경우와는 크게 다르나 용질-용매 간의 상호작용의 일종이므로 역시 水和의 일종으로 보아 소수성수화(hydrophobic hydration)라 불리우고 있다. 그

림 17, 18은 각각 소수성수화 및 탄화수소 주위의 물의 구조를 나타내고 있다.

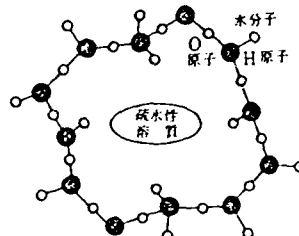


그림 17. 疎水性水和의 모델.

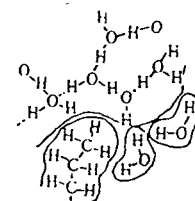


그림 18. 水中에 溶解된 炭化水素주위의 물의 구조.

iceberg의 형성에 의해 크게 엔트로피 減少가 나타나고 있으며<sup>24)</sup> 물분자가 소수성을 가진 용질과 접촉면적을 가장 적게 하도록 작용하는 힘에 의해 용질의 소수성부가 서로 동지끼리 집합하여 水系의 밖으로 도망치려는 경향이 있다. 이 같은 소수성수화에 따른 엔트로피의 감소의 기여에 의해 소수성기 또는 분자 동지끼리 집합하려 하는 경향을 소수결합(hydrophobic bond)이라 한다.<sup>25)</sup>

8.2.3 水和와 染色

染浴에서 염색이 일어나기 전에 염료, 조제 및 섬유가 각각 가지고 있는 소수성부분과 친수성부분의 성상에 따라 각종의 수화가 일어난다. 이 중에서 염료분자가 섬유 내에 이행하는지(염색현상이 일어남) 않는지는 매우 많은 요소에 의해 정해지는 것이나 그 중에서도 水和는 매우 중요한 要素의 하나이다.

예를 들면 이온성염료의 경우 친수성부분의 이온성수화가 강하면 이것을 섬유상에 이행시키기 위해서는 그 이상의 강한 힘이 필요하게 되므로 염색에는 불리하다고 보아야 하겠다. 동시에 소수성부분은 큰 쪽이 소수성수화의 기여가 작용하므로 염색에는 유리하나 너무 크면 섬유상에 이행하

기전에 염욕 중에서 염료끼리 집합하여 침전한다는 것은 이미 언급한 바와 같으므로 염료분자 중의 친수성부분과 소수성부분의 비율의 균형이 중요하다.

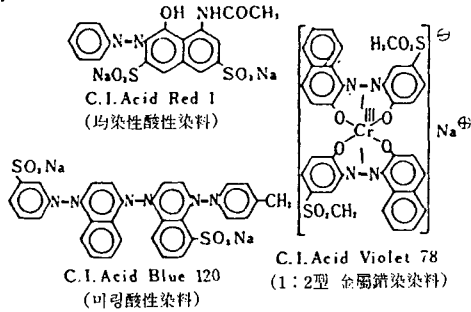


그림 19. 산성염료와 금속착염염료의 예.

그림 19는 균염성 산성염료, milling산성염료 및 1:2형 금속착염염료의 각각의 예를 나타냈는데 前者일 수록 친수성부분의 비율이 크고 이온성수화가 강하므로 양모 등을 염색할 경우 염욕에 산을 가해 술폰산기의 해리를 억제하여 이온성수화의 기여를 적게 할 필요가 있다. 균염성이 있다는 것은 앞에서 말한 것처럼 염료의 소수성수화의 기여가 적으므로 섬유에 대한 친화력이 적고 염료의 술폰산 안이온과 섬유의 아미노 말단기  $-NH_3^+$ 와의 사이에 이온결합과 해리가 반복해서 일어나는 사이에 균염이 이루어진다고 말할 수 있겠다.

여기에 대해 milling산성염료의 경우는 소수성부분의 비율이 커서 섬유에 대한 친화력이 크나 그 대신 일단 염색되면 쉽게 이염되지 않아 불균염이 되기 쉬우며 염욕에서 염료분자끼리 집합이 일어나기 쉽다. 따라서 염색할 때 약산성 또는 중성으로 하여 이온성수와의 기여의 비율을 증가시킬 필요가 있다. 1:2형 금속착염염료의 경우는 그 경향이 더욱 심하다.

분산염료처럼 비이온성의 염료는 친수성부분의 비율이 매우 적어서 염료가 물에 거의 녹지 않으며 극히 낮은 염욕의 농도를 갖는다. 이런 상태에서는 실용의 농도로 염색할 수가 없으므로 계면활성제의 助力을 필요로 한다.

그림 20은 anthraquinone계의 염료에 알킬기를 도입한 예로서 이 염료로 수용액 중에서 집합을 측정하였다.<sup>26)</sup> 여기에 의하면 도입된 알킬기가 커짐에 따라 집합이 일어날 농도가 낮아지며 온도를

높이거나 욕중에 尿素를 첨가하면 집합이 일어날

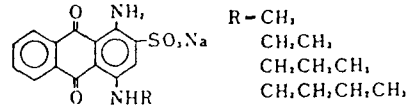


그림 20. Alkyl기를 도입한 Anthraquinone계 염료.

표 8. 二重體生成濃도에 미친 置換基, 尿素, 溫度 등의 影響

alkyl基	共存物質	二重體生成限界染料濃度(mole×10 <sup>3</sup> /ℓ)	
		30°C	40°C
CH <sub>3</sub>	0.05M KCL	0.7	
	0.05M NaCl	2.35	3.31
	0.05M NaCl + 4M 尿素	8.9	
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	0.05M KCL	0.58	
	0.05M NaCl	1.86	2.69
	0.05M NaCl + 4M 尿素	7.2	
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	0.05M KCL	0.5	
	0.05M NaCl	1.51	1.90
	0.05M NaCl + 4M 尿素	5.9	
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0.05M KCL	0.41	
	0.05M NaCl	1.15	1.41
	0.05M NaCl + 4M 尿素	4.1	

농도가 높아진다.(표 8)

이 결과는 어떤 것이나 물의 구조성이 좋아지면 용해되어 있는 염료분자끼리의 집합이 일어나기 쉬움을 시사하고 있다. 즉 염료분자의 다른 부분의 구조는 같으나 alkyl기가 커지면 소수성이 커져 소수성수와의 기여가 증대되어 알킬기 끼리의 집합이 쉽게 일어나는 것이다. 또 온도가 높아지면 물의 구조성이 적어지며 또 요소는 물의 구조를 파괴하는 작용(hydrope제)을 가지고 있으므로 집합이 일어나기 어려워지는 것이다.

일반적으로 염료의 분자량이 커지면 섬유에 대한 친화력이 커진다고 말할 수 있다.(다만 술폰산기와 같은 이온성기를 도입하여 분자량이 커지는 경우는 반대현상이 나타난다) 이것은 앞서 말한 알킬기의 도입에 의한 소수성수와의 기여의 증대

와 같은 결과이다. 다시 말하면 염욕 중에서 염료 분자끼리 집합하기 쉬운 상태 즉 염욕에서 추출되기 쉬운 상태가 섬유에 대한 친화력의 증가로 나타난다고 말할 수 있겠다.

끝으로 染浴에서의 각종 상호작용에 대한 논술을 마치면서 우선 染色加工學會誌를 열심히 봐 주신 독자들에게 감사드리며 染浴의 物性에 대해 성원해 주시고 격려해 주신데 대해 힘을 얻었으며 우리나라의 염색기술의 발전에 도움이 되었으면 합니다.

### 참 고 문 헌

1. H. Kolbel, P. Kubn, *Ang. Chem.*, **71**, 211(1959)
2. 須澤利郎, 染料と藥品 **8**, 543(1963)
3. 金丸競, 化學と工業 **12**, 89(1959)
4. 金公朱, 最新染色學 p. 151(1977)
5. T. Vickerstaff, *The physical chemistry of dyeing* p. 485(1954)
6. 金丸競, 纖維素工業, **7**, 29(1931)
7. 北原文雄, 渡迎昌共論, “界面電氣現象”, 共立出版(1972)
8. 學振120委編 “新染色加工講座” **3**, 共立出版(1972)
9. 須澤, 工化 **65**, 2043(1962)
10. 金丸, 工業 **43**, 293(1939)
11. J.S.Stanley, *J. phys. Chem.*, **58**, 535(1954)
12. A.M.Sookne and M.Harris, *Tex. Res. J.*, **9**, 374, 437(1939)
13. Harris, Sookne, *Tex. Res. J.*, **11**, 285(1941)
14. L.Peters, C.B.Stevens, *Dyer*, **115**, 327(1956)
15. 박미라, 김공주, 染色加工學會誌, **6**, 79(1994)
16. 高岸徹, 纖維加工, **31**, 433(1979)
17. A.S.Ribnick and H. -D. Weigman, *Tex. Res. J.*, **43**, 316(1973)
18. 高岸, 脇田, 黒木, 織學誌, **34**, T-536(1978)
19. 中垣正幸編, “水構造와 物性” 南江堂 (1974)
20. J. Kroon, J. A. Kanters, *Nature*, **248**, April, 19, 667(1974)
21. J. J. Fox, A. E. Martin, *Proc. Roy. Soc. A.*, **174**, 234(1940)
22. 藤代亮一 著, “現代物理化學講座” **8**, 東京化學同人 (1968)
23. H. S. Frank, M. W. Evans, *J. Chem. Phys.*, **13**, 507(1945)
24. G. Nemethy, H. A. Scheraga, *J. Chem. Phys.*, **36**, 3401(1962)
25. W. Kauzman, *Adrans. Protein Chem.*, **14**, 1 (1959)
26. S. R. Sivaraja Tyer, G. S. Singh, *J. S. D. C.*, **89**, 128(1973)