

染浴의 物性(I)

박미라 · 김공주
전북대학교 섬유공학과

1. 서 론

근년 염색의 문제는 화학구조론, 고분자화학론 또는 colloid화학의 입장에서 취급되어 규명되고 있다. 실제의 염색계는 이미 Luck¹⁾ 및 黒木²⁾가 지적한 것처럼(그림 1) 여러 종류의 상호작용이 복잡하게 연결되어 있다.

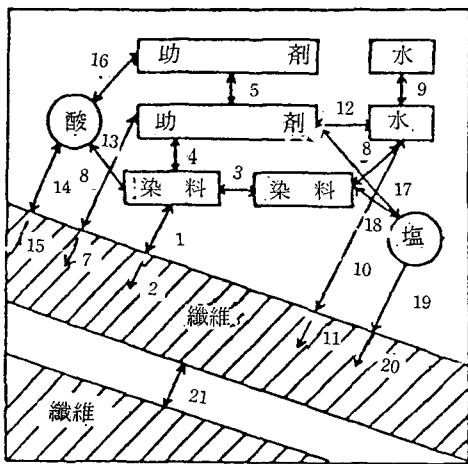


그림 1. 염욕중의 평형.

- | | |
|--------------|-----------|
| 1. 섬유-염료 | 9. 水-水 |
| 2. 염료-염료(회합) | 10. 산-염료 |
| 3. 염료-조제 | 11. 산-섬유 |
| 4. 조제-조제(회합) | 12. 산-조제 |
| 5. 조제-섬유 | 13. 염-염료 |
| 6. 염료-水(수화) | 14. 염-조제 |
| 7. 섬유-水(수화) | 15. 염-섬유 |
| 8. 조제-水(수화) | 16. 섬유-섬유 |

염색의 주목적은 이들 상호작용 중 염료-섬유 상호작용을 어떻게 유효하게 높이느냐에 있다. 즉

용액 중에서 안정하게 분산된 염료가 섬유표면에 향하여 확산, 흡착하여 다시 섬유 내부에 확산하는 각각의 과정을 유효하게 진행시키느냐 하는 것이 주요한 문제가 된다. 그러나 이들의 모든 과정은 용액에서 염료의 분산상태, 즉 염료-염료 상호작용, 염료-다른 성분 상호작용 등의 영향을 크게 받게 된다. 이와 같이 용액 중에서 염료를 중심으로 하여 일어나는 상호작용의 이해를 높이는 것은 염색 현상의 해명 또는 염색 기술의 개발에 관여하는 우리에게 필수적인 일이라고 생각한다.

저자가 염료 용액에서 16의 상호작용에 대해 소고를 쓰게 된 것은 위의 관점에서 염색에서 가장 중요한 염욕의 물성에 대해 체계적으로 정리한 총설이 없으며 현장에서 종사하는 여러분들의 기초지식을 정리하면 지금 처해 있는 업계의 발전에 기여하리라고 믿기 때문이다.

2. 섬유와 염료

섬유가 스펀지나 해면과는 다르게 염착하는 능력을 친화력이라 하는데 그 힘은 어디서 오는지 알아보려고 한다. 염료 수용액에 섬유를 넣었을 때

- D: 염료분자
- F: 섬유
- : 물 분자

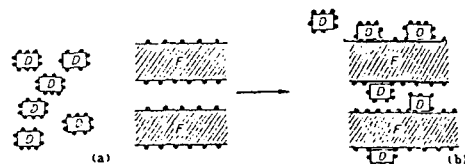


그림 2. 섬유에서의 염료 거동.

염료는 가지고 있는 친수성기와 물과의 상호작용에 의해 수화(水和) 되어 있으며(염료와 물과의 사이에 가벼운 결합을 생각함), 한편 섬유도 셀룰로오스이든, 단백질이든 친수성기(전자는 히드록시기, 후자는 아미노기, 카르복실기, 아미드기)를 가지고 있으므로 역시 수화한다(섬유와 물과의 가벼운 결합).(그림 2.(a))

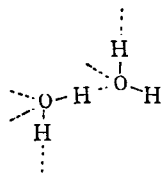
이와같은 계에서는 염료는 물과 같이 섬유의 표면에 향해 확산하고(그림 2.(b)) 섬유 표면에 이르면 거기서 섬유의 표면에 흡착이 일어나 시간이 흐름에 따라 표면에서 내부에 향해 확산이 일어난다. 이와 같이 염료는 섬유내에 들어가 염료와 섬유사이에 상호작용이 일어나며 따라 종래의 염료-물, 섬유-물의 결합의 일부는 끊어져 물을 방출하고 새로운 염료-섬유간의 결합이 생긴다. 그림 2에서 염료, 섬유 및 섬유간격의 크기의 관계는 상관하지 않고 단 염료-물, 섬유-물, 염료-섬유 등의 결합의 관계만을 나타낸 것이다. 여기서 염료와 섬유간에 일어나는 결합이 문제가 되는데 염료와 섬유에 따라 다르나 이온결합, 수소결합, Van der Waals결합, 공유결합, 배위결합 등이 일어난다.

2.1 분자간 상호작용

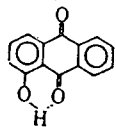
2.1.1 수소결합

수소결합은 그 결합의 형에 따라 다음과 같이 분류한다. 즉

분자간 수소결합 : 동종 또는 이종의 분자 간에



물의 분자간 수소결합



α-oxyanthraquinon의 분자내 수소결합

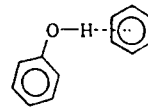
그림 3. p형 수소결합.

일어난다(그림 3.(a), 그림 3.(b)).

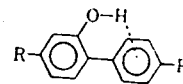
분자내 수소결합 : 동일 분자 내에서 일어난다 또 Y의 종류에 따라 다음과 같이 분류한다.

P형 수소결합 : Y가 물이나 알콜의 O원자처럼 비공유전자대를 가지는 경우 X-H...Y (그림 3).

P형 수소결합 : Y가 페놀의 벤젠환과 같은 P전자계인 경우 X-H...φ(그림 4).



(a) 분자간 π형 수소결합



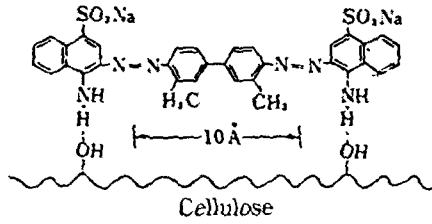
(b) 분자내 π형 수소결합

그림 4. π형 수소결합.

일반적으로 π형 수소결합의 힘은 1~2.5kcal/mole 정도로서 P형 수소결합 5kcal/mole보다 비교적 적으나 P전자는 일정한 원자에 극한 되어 있고 π형 수소결합에서 수소결합에 관여하는 π전자는 일정한 원자에 극한되지 않고 공역된 π전자계 전체에 퍼져 있다. 즉 수소결합 생성의 에너지는 수소결합에 관여하는 전자의 유효 면적이 지배함으로 π전자에서는 공역계가 클수록 큼으로 전체적으로는 π형 수소결합 에너지가 크다고 할 수 있다.³⁾

염색에서 수소결합을 처음으로 제창한 사람은 Velco⁴⁾이며 전 염색 현상을 수소결합설로 통일적으로 설명하려 한 사람은 Vickerstaff⁵⁾이다. 이들이 크게 강조한 것은 직접염료에 의한 셀룰로오스계 섬유의 염색이었다. 셀룰로오스 내의 OH기가 프로톤 공여성 및 수용성기로서, 그리고 직접 염료(아조염료)내의 아미노기가 프로톤 공여성 및 수용성기로서 또 아조기가 프로톤 수용성기로서 작용하여 P형 수소결합을 일으킨다. 물론 이 중에서는 OH와 NH₂ 사이의 수소결합이 강하다.

일반적으로 직접염료와 셀룰로오스용 염료의 친화력(직접성)에 대해 종래에는 염료분자의 길이, 평면성, 치환기의 위치 등이 중요시 되어 왔으나

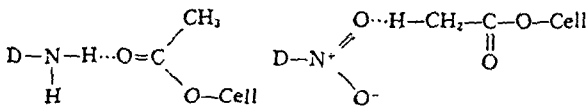


직접염료와 셀룰로오스와의 수소결합

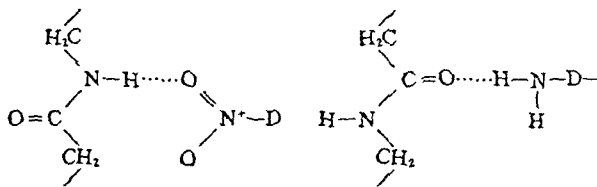
이것만으로는 설명할 수 없는 일이 많으며 특히 vat염료의 친화력을 설명하는 데는 불가능하다. 여기에 대해 셀룰로오스의 OH기와 vat염료의 π전자계와의 사이에 π형 수소결합이 일어난다고 생각하게 되었다.⁶⁾

대개의 경우 분산염료에 의한 섬유 염색은 수소결합으로 이루어진다.

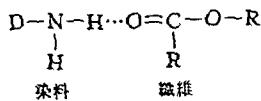
아크릴섬유와 분산 염료와의 사이에는 아크릴섬유의 주성분인 니트릴기 -C≡N은 수소 결합기로서 염착좌석이 되어 염색이 이루어진다.



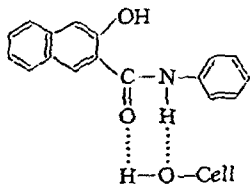
셀룰로오스 아세테이트와 분산염료와의 수소결합



아미드기와 분산염료와의 수소결합



폴리에스테르와 분산염료와의 수소결합



나프톨 AS류와 셀룰로오스와의 수소결합

2.1.2 배향력

염료분자와 같은 복잡한 화학식을 가진 것은 어떤 것이나 거의 유극성이다. 이와같이 유극성 분자가 가진 쌍극자를 영구쌍극자라 한다. 영구쌍극자끼리(동종 또는 이종분자간)가 접근하면 각각 가지고 있는 전하의 종류에 따라 인력 또는 척력이 작용하게 되는데 이들의 상호작용을 배향력이라고 한다. 여기 고체 내에서 두개의 영구 쌍극자가 그림 5 처럼 위치를 잡고 있으면 양자간의 인력 또는 척력, 즉 상호작용의 에너지는 다음과 같다.

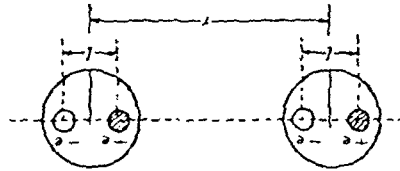


그림 5. 영구쌍극자의 배치(배향력).

$$\epsilon = -\frac{2e^2}{r} - \frac{e^2}{r-1} - \frac{e^2}{r+1} \tag{1}$$

l < r 인 경우 (1)식은

$$\epsilon = -\frac{2e^2l^2}{r^3} - \frac{2e^2l^4}{r^5} \tag{2}$$

$$\frac{2e^2l^2}{r^3} \gg \frac{2e^2l^4}{r^5} \text{ 이고 또 } \mu = el \text{ 이므로}$$

$$\epsilon \approx -\frac{2e^2l^2}{r^3} - \frac{2\mu^2}{r^3} \tag{3}$$

즉, 상호작용의 에너지는 쌍극자 간의 거리의 3승에 반비례한다고 말할 수 있다.

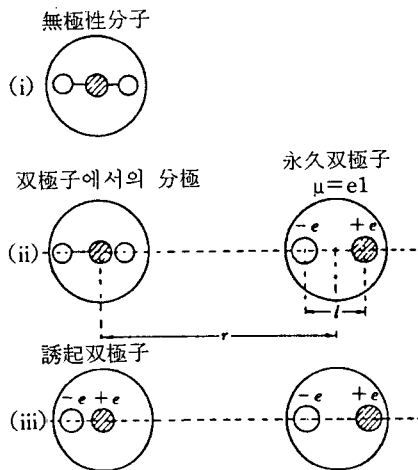
2.1.3 유기력

앞절에서 말한 것처럼 무극성분자는 분자내의 전자가 한쪽으로 기울어지는 일이 없으며 분자 내의 정전하와 부전하가 정확하게 spring으로 균형이 잘 잡혀 있다고 가정하는 일이 있다(그림 6(i)). 여기에 영구 쌍극자가 가까워지면 그 전장의 영향을 받아서 무기성분자가 분극을 일으켜 유기쌍극자가 생겨 양자간에 상호작용이 나타난다(그림 5(ii, iii)). 이것을 유기력이라 한다.

영구쌍극자의 모멘트를 μ, 거리를 r라 하면 그 전장 F는 -2μ/r³으로 나타내므로 이 전장내에 놓여진 무극성분자에 일어나는 유기 쌍극자모멘트

m은 F와 분극률 α와의 적의 반으로 나타낸다. 따라서 양자 사이의 유기 에너지는 다음과 같이 나타낸다.

$$\epsilon = -mF = -\frac{1}{2} \alpha F^2 = -\frac{2\mu^2\alpha}{r^6} \quad (4)$$



즉 거리의 6승에 반비례하므로 상호작용 중에서는 가장 약한 것이 된다. 배향력과 유기력을 극성 Van der Waals 힘이라 하며 염색에서는 대개의 경우 어떤 형태로든지 관여하고 있다고 생각해도 무방하다. 특수한 극성 Van der Waals 결합인 수소결합 이외의 쌍극자-쌍극자 또는 유기쌍극자간의 상호작용도 물론 염색에서 어느 정도의 역할을 하고 있다. 특히 셀룰로오스 아세테이트에 있어서 수소결합 외에 셀룰로오스 아세테이트 내의 카르보닐기와 분산염료중의 극성기와의 사이에 배향효과, 유기효과에 의한 결합을 고려해야 한다고 Major⁷⁾는 보고하고 있다. 이 외에도 나일론 기타의 극성기를 가진 합성섬유의 분산염색에서도 이와 같은 결합이 큰 역할을 하고 있으리라는 상상이 어렵지 않다.

2.1.4 분산력

무극쌍극자라 하더라도 분자 중에는 다수의 전자가 존재하여 운동하고 있으므로 어떤 순간에 전기적인 불균형이 일어난다.

그렇다면 그 순간에는 쌍극자모멘트가 생길 것이므로 이것을 순간적 쌍극자모멘트라 하고 이것에 의해 생기는 상호작용을 분산력이라 부른다.

이것을 또 비극성 Van der Waals 힘 또는 London 력이라 하며 어떤 분자에도 존재하고 있을 것으로 모든 물질을 액체로 하거나 또 고체로 하는 응집력이 근간을 이루고 있는 것이다.

순간적인 쌍극자모멘트를 μ, 분극률을 α, 분자를 구체로 가정하여 그 반경을 r라하면 분산력의 에너지는

$$\epsilon = -\frac{4\mu^2\alpha}{r^6} \quad (5)$$

여기서 전하를 e로 하고 이온화퍼텐셜을 I라 하면

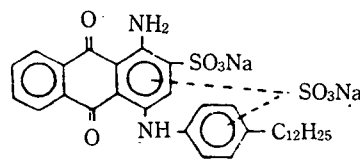
$$\mu \leq ea, I = e^2/a \text{ 이므로}$$

α = r³ 이라 가정하면 (5)식은 일반적으로 다음과 같이 나타낸다.

$$\epsilon = -\frac{3a^2I}{4r^6} \quad (6)$$

분산력은 보편적인 것이므로 앞에서 말한 바와 같이 대개는 다른 상호작용과 중복하여 일어나고 있으므로 분산력의 예를 구체적으로 들기는 곤란하다.

Carbolan 염료(장쇄알킬기를 가진 산성염료(그림 7, ICI社))의 알킬기의 도입에 의한 양모에의 친화력의 증대도 분산력의 효과⁸⁾라고 말하고 있으



(VII) CI ACID BLUE 138

그림 7. Carbolan 염료.
(...선은 어디와 결합하고 있는가 알지 못함을 나타냄)

나 이때는 염료의 알킬기를 포함한 소수부와 양모의 소수부와의 사이에 분산력에 의한 결합이 생각된다. 그러나 그 결합을 연출하고 촉진하는 것은 염욕내에서의 알킬기의 소수성수화의 효과로서 염료는 염욕에서 추출하기 쉬운 상태가 되어 양모의 소수부에의 흡착이 쉽게 일어난다.

2.1.5 분자간 상호작용에 의한 염착거동

염색의 경우처럼 염욕과 섬유와의 사이의 염료의 분배에 의한 평형은 가장 일반적인 액상-고상, 액상-액상, 기상-고상 혹은 기상-액상에서 평형이 되어 있는 물질은 전반적으로 같다고 생각할 수 있다. 이와 같은 2개의 상 사이에 있는 물질이 평형상태로 분배될 때 각각의 상에서 그 물질의 농도에 대한 관계식을 흡착등온식이라고 하며 이것을 나타내는 그래프를 흡착등온선이라 한다.

염색에 관여하는 대표적인 형은 C형(Henry), F형(Freundlich), L형(Langmuir) 및 H형(High affinity : C형과 L형의 복합)이다.

C형과 F형

$$(D)_f = K(D)_s^n$$

여기서 $(D)_f$ 는 염착량, $(D)_s$ 는 염욕 중의 염료 농도, K 는 정수이다. 식에서 $n=1$ 의 경우 C형 즉 $(D)_f/(D)_s = K$ 가 되어 Henry의 분배칙에 의해 직선형이 된다. 또 $n \neq 1$ 의 경우는 F형이 되어 일반적으로 $0.1 < n < 1$ 이다.

C형과 F형은 섬유-염료와의 분자간 상호작용(특히 수소 결합)에 의해 염색이 이루어질 때 일어나는 염착 등온식이다.

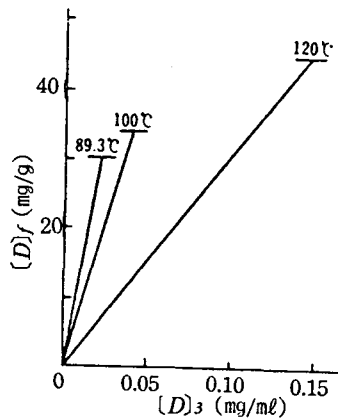


그림 8. C형 흡착등온선.

그림 8의 C형은 합성섬유와 분산염료와의 수소 결합에 의한 염착에서 일어나며 그림 9의 F형은 셀룰로오스와 직접염료와의 수소결합에 의한 염착 거동이다. F형은 희박용액의 염색 초기현상이며 곡선 끝의 수량은 NaCl의 양이다.

C형 F형은 수소결합이 주가 되지만 극성 Van

der Waals의 힘의 작용을 많이 받는다고 알려져 있다.

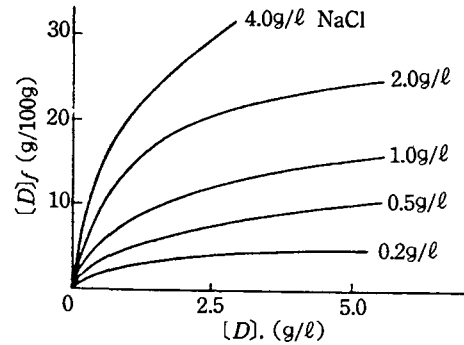


그림 9. F형 흡착등온선.

2.2 화학결합

염색에 관계가 있는 화학결합은 이온결합, 배위결합, 공유결합을 들 수 있으나 같은 화학결합이라도 이온결합과 공유결합은 크게 다르며 배위결합은 꼭 그 중간에 있다고 할 수 있다.

앞 절에서는 분자 간의 상호작용의 힘에 대해 생각하여 왔으나 그 중에서 가장 큰 에너지를 가진 p형 수소결합의 경우에도 그 강도는 5kcal/mol 정도이다. 여기에 대해 공유결합에 의해 물의 분자를 형성하고 있는 H원자가 1가를 O원자에서 떼어 내려고 하면 실측치로 약 118kcal/mol 정도⁹⁾로서 약 24배의 힘을 필요로 하는 결과가 된다. 이 값은 H원자와 O원자 사이의 공유결합의 강도를 나타낸 것이며 공유결합의 에너지는 일반적으로 50~150 kcal/mol로 극히 크다.

여기에 대해 이온결합은 정(+), 부(-) 양이온의 정전적인 인력에 의해 이루어져 있으므로 수중에서는 크든 적든 각각의 이온으로 해리한다. 즉 이온결합의 일부 또는 전부가 수중에서는 해리하여 흩어진다. 예를들면 식염은 Na^+ 이온과 Cl^- 이온의 교차로 배열하여 결정을 만들고 있으며 물을 용해하면 양 이온이 각각 수화하여 수중에는 NaCl이란 분자는 존재하지 않게 된다.

2.2.1 이온결합

원자가 완전한 전자 배열을 취하기 위해서 자기가 갖고 있는 전자를 방출하거나 다른 곳에서 전자를 얻어오려고 하는 원인 결합이며 무기화합물

에서 일어나는 대부분의 화합물이 여기에 속한다.

염색에서 이온결합현상이란 이온해리기를 가진 섬유(양모, 견, 나일론 등)를 이온성염료(산성염료, 염기성염료, 1:2형 금속착염산성염료)로 염색할 때 이온결합이 지배하여 왔다.

산성염료($D-SO_3Na \rightarrow D-SO_3^- + Na^+$)가 플러스의 염착좌석을 가진 섬유(양모, 견, 나일론 등)에 염착할 때의 결합력으로서 가장 큰 역할을 하는 것이 양자간의 정전결합으로 그 에너지 (E)는 (7) 식으로 나타낼 수 있다.

$$E = -\frac{e_A e_B}{\mu R} \quad (7)$$

단, e_A , e_B 는 염료, 섬유의 국부적 하전량, R은 양자의 거리, μ 는 매체의 유전율이다.

(7)에서 염료, 섬유의 하전량이 클수록, 양자의 거리가 적을수록 정전결합 에너지가 커진다는 것을 알 수 있다. 일반적으로 염색은 매체 중에서 행해지므로 물처럼 유전율이 큰 용매 중에서는 정전결합력은 약해진다. 좀더 자세히 언급하면 물 매체 중에서 염료 및 섬유가 친수성이 크면 정전결합은 약해지며 염료 및 섬유의 소수성이 커지면 수 중에서라도 정전결합은 강해진다. 실제 염착의 경우에는 물리결합도 동시에 작용하여 염착을 돕는다.

염색에서 이온결합이라 함은 이온해리기를 가진 섬유를 이온성염료로 염색할 때(양모-산성염료염색계) 과거에는 이온결합이 모두를 지배하고 있는 것처럼 생각하여 왔다. 그러나 현재는 이온결합의 지배에 보태어 다른 여러 가지의 상호작용의 기여를 합하여 생각하게 되었다.

산성염료의 경우에 대해 생각해 보자. 염료분자 중의 술포산기와 같은 아ни온과 양모 및 견 등의 프로톤화된 말단 아미노기와 사이에 이온결합이 생기고 이 반응이 빨리 진행되기 위해서는 그 용해도적이 적지 않으면 안된다. 이와 같은 경우의 이온결합은 염료의 구조 및 섬유 내에서의 말단기의 위치와 그 주위의 상황 등에 의해 그 강약이 좌우된다.

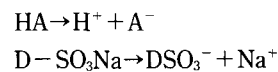
예를들어 균염성산성염료는 일반적으로 밀링염료보다 분자량이 적고 분자 중 점하는 술포산기의 비율이 크므로(친수성이 크다) 섬유 중의 NH_3^+ 기와의 이온결합의 용해도적은 비교적 크다. 따라서

염색 중에서는 NH_3^+ 와 결합하는 염료분자가 끊임없이 교체하고 있으며(평형에 달한 후에도 결합염료분자와 염색 중의 염료분자와는 끊임없이 교체하는 동적인 평형) 염색시간의 경과와 더불어 섬유 내에서의 염료의 분포가 균일하게 되어 결과적으로 균염이 얻어진다. 이 경우 염색의 pH가 용해도적에 큰 영향을 주어 강한 산성으로 하면 용해도적이 적어지므로 염색이 촉진된다.

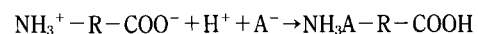
여기에 대해 밀링 염료 및 1:2형 금속착염염료 등은 분자의 소수성부분이 크므로 섬유의 소수성부와의 사이에 분자간격이 크게 작용(소수성수화의 기여)하므로 한번 결합이 되면 염료분자는 거기에서 움직이려고 하지 않는다(불균염이 되기 쉽다). 이 때는 상기의 소수부끼리의 작용은 pH에 의존하지 않으므로 염색이 약산성이거나 중성으로 만들어 용해도적을 크게하여(염료분자를 움직이기 쉽게 한다) 균염이 되도록 하여야 한다.

① 균염성 염료와 단백 섬유

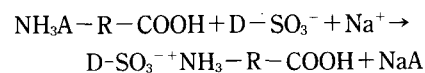
이 경우 강산 염색 중에서 산 및 염료는 각각 다음과 같이 전리한다.



그러나 이 전리속도는 산쪽이 빠르므로 먼저 산과 섬유 간에 다음의 반응이 일어난다.



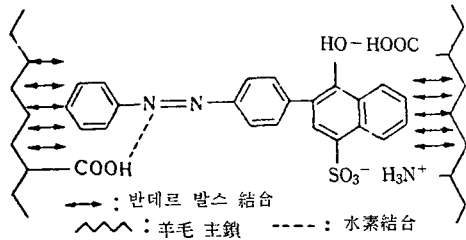
다음 산보다 늦게 전리된 염료의 색소 아ни온은 대 이온인 Na^+ 가 자유롭게 수중에서 운동하므로 극히 안전한 상태로 되어 원래 전리하기 쉬운 성질이 있는 산 이온 A^- 와 상대적으로 치환하여 염색이 완료된다.



② Milling형 산성염료와 단백 섬유

단백질계의 섬유는 수중에서 부전하가 크게 발현하고 산성염료는 색소 아ни온을 만들어 섬유와 염료는 결합이 불가능하므로 조제로써 산이 작용하면 섬유는 정전하를 띠므로 염색이 된다는 것이 정립되어 있으나 milling산성염료는 중성 및 약강성 염액에서 잘 염색된다는 사실이다. 이것은 이온결합 이외에 다른 어떤 힘이 작용하고 있다고 볼

수 있으며 현재로서는 섬유(-CONH)와 염료간의 수소결합 혹은 Van der Waals 결합으로 생각되고 있다.



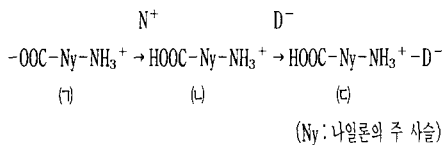
이 사실은 milling형 염료가 섬유소계 섬유에도 다소 염착된다는 사실과 단백질계 섬유의 측쇄의 -NH₂기를 diazo화 처리하여도 염착된다는 사실 등으로 타당하다고 본다.

③ 염기성 염료와 단백 섬유

단백질계 섬유는 등전점을 중심으로 하여 알칼리쪽에서는 N₂N-R-COO⁻로 전리하고 염기성염료는 D-NH₃Cl → D-NH₃⁺ + Cl⁻로 전리한다. 따라서 H₂N-R-COO⁻ + D-NH₃⁺ → H₂N-R-COO⁻ + H₃N⁺-D 로 이온결합한다.

④ 산성 염료와 나일론

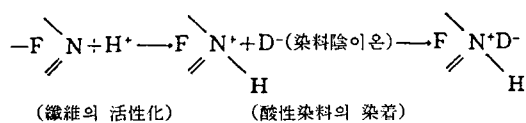
산성염료는 단백질 섬유와 같이 이온결합에 의해 염색된다.



일반적으로 산성으로 염색용액을 만들고 이 염색용액에서 나일론은 (ii)의 상태가 되며, 음이온 염료(산성염료)는 (iii)과 같이 이온결합을 한다. 산성염료에 의한 나일론 염색에서는 양모와 비교하면 균염성이 나쁘고 짙은 색상을 얻을 수 없으며, 블로킹(blocking)현상이 일어난다.

⑤ 산성염료와 아크릴 섬유

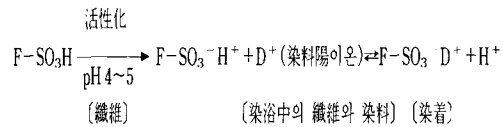
염기성기를 가진 아크릴란형 아크릴섬유는 섬유중에 있는 염기성기 N과 산성염료와의 사이에 이온결합으로 염색한다.



이 때 섬유중의 염착좌석을 활성화하기 위하여 염욕은 강한 산성으로 할 필요가 있으며 pH 2-3에서 최고의 염착이 얻어진다.

⑥ Cation 염료와 아크릴 섬유

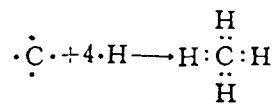
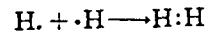
여기에 적합한 오울론형은 섬유중에 있는 산성기 -SO₃H(공중합 성분)와 캐치온 염료의 결합은 다음과 같이 이온결합을 한다.



이온결합에 의한 염착은 섬유를 활성화시키기 위하여 염욕의 pH가 염착성에 큰 영향을 준다. 염욕을 최적 pH 4.5~5로 조정하여 염색한다.

2.2.2 공유결합

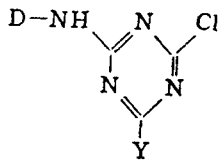
원자가 안전한 전자배열을 취하기 위하여 서로 전자를 공유하여 안전화하므로 공유부가 1조이면 단결합(single bond), 2조이면 이중결합(double bond)이라 하며 일반적으로 동일원자끼리의 결합이 많으며 유기화합물 또는 금속원자의 결합을 들 수 있다.



염색에서 유일한 예는 반응염료에 의한 염색의 경우이다.

대표적인 것 중의 하나가 클로르트리아진(chlorotriazine)기를 반응기로 하는 염료 (1)에 대한 염료-섬유간 공유결합의 생성을 생각해 보자. (1)에서 Y는 저온형에서는 Cl, 고온형에서는 보통 -NHR이다. 염색조건, 즉 알칼리성 하에서 일어나는 셀룰로오스 음이온(cell-O⁻)과 (1)과의 반응성은 Cl이 결합되고 있는 탄소원자의 양성이 지배된다. 이 예로서는 환탄소의 양측에 헤테로원자(-N=)가 존재하기 때문에 C-Cl 탄소의 양성은 클로르벤젠의 양성보다 크게 되어 있으나 이 양성은 트리아진환에 결합된 치환기(Y, NH-D)에 의해 변

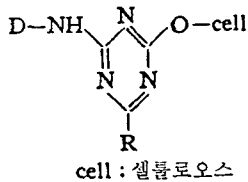
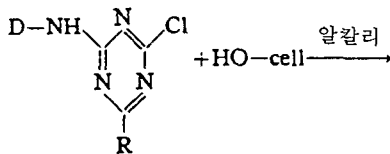
화한다. 트리아진환에는 근사적으로 하메트규칙 (Hammett's rule)이 성립하므로 (1)의 C-Cl탄소에 의 치환기 효과로서는 Y 및 NH-D의 m-σ값은 D (염료모체)의 구조에 의해 변화하나 그 정도는 적 으며 더우기 값은 항상 부(-)이다. 따라서 Y의 m-σ값에 의해 (1)의 반응성이 지배되며 m-σ>0이면 저온반응형, m-σ<0이면 고온반응형이 된다.



(1)

또 (1)의 C-Cl의 Cl을 다른 적당한 기로 바꿈으로써 반응성을 조절할 수가 있다.

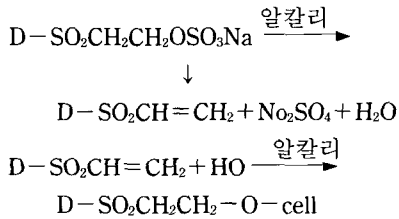
① 친핵성 치환 반응형



② 친핵성 첨가 반응형

a) 비닐술폰형(레마졸)

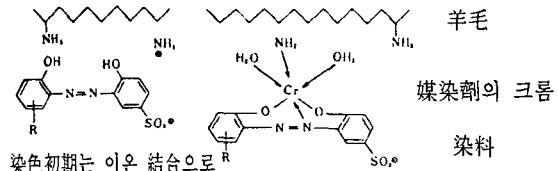
D-SO₂CH₂CH₂OSO₃Na
(중간에 비닐술폰 유도체 D-SO₂CH=CH₂를 생성한다.)



↓ : 친핵성 첨가 반응이 일어나는 위치(이하 같음)

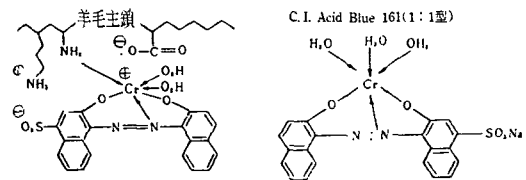
2.2.3 배위결합

배위결합은 공유결합과 이온결합에 비하면 익숙 하지 못하므로 특수한 결합처럼 생각할지 모르나 앞서서도 언급한 것처럼 이온결합과 공유결합의 중간 정도로서 공유결합과 같이 생각해도 무방하 다. 염색에 직접 관여하고 있는 염료로는 1:1형 금속착염 염료 및 매염염료 그리고 산성매염염료 의 경우이며 1:2형 금속착염염료는 분자내 배위 결합을 가지고 있으나 염색자체에는 직접 관여하 지 않는다.



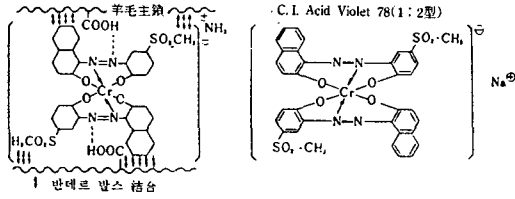
② 1:1 금속착염염료

Neolan형이 1:1형이며 미리 Cr을 분자내 착염 의 형으로 함유하고 더욱 -SO₃H기를 가지고 있으 므로 염착메커니즘은 산성매염염료와 같다. 단, 양 결합이 일욕 중에서 동시에 일어나는 점이 다른 점이다. 이 종류의 염료가 강산성의 염욕을 필요



③ 1:2형 금속착염염료

Irgalan형이 여기에 속하며 미리 Cr을 포함시키 는 점은 같으나 이 Cr에는 배위결합능력도 없으며 -SO₃H기도 없으므로 염착메커니즘은 1:1형과는 다르다. 이 형은 하나의 Cr을 중심으로 두 개의 염료가 서로 수직으로 입체배치하여 전체로서 색 소 아ни온을 형성하므로 이온 결합에 의한 것으로 생각되고 있으나 이 염료가 중성염욕에서 염색된다는 사실과 비교적 소수성이 강한 합성섬유 등에 도 잘 염색된다는 사실 등은 milling형 산성염료의 염착이론처럼 수소결합 및 Van der Waals 결합으 로 이루어진다.



2.2.4 이온결합에 의한 염착거동

염료의 흡착이 섬유중의 특별한 좌석에서만 일어나며 하나의 좌석에서 하나의 염료 분자만이 흡착한다는 가정아래 단분자층 흡착을 기초로 하여 Langmuir가 L형을 제창하였다.

L형

흡착속도 $d(D)_i/dt$ 는 농도 $(D)_s$ 와 공석수 $(S-D)_i$, 단, S는 포화치 즉 좌석의 총수에 비례하고 동시에 탈착하는 속도 $-d(D)_i/dt$ 는 $(D)_i$ 에 비례한다. 그런데 평형에 달한다는 것은 흡착과 탈착의 속도가 같아야 하므로 $(d(D)_i/dt = -d(D)_i/dt)$ 가 되어 다음식이 얻어진다.

$$(D)_i = \frac{K \cdot S \cdot (D)_s}{1 + K(D)_s}$$

윗식은 Langmuir의 흡착등온식이라 하며 좌석의 총수 S와 흡착된 좌석의 수 $(D)_i$ 와의 비 $(D)_i/S = \theta$ (좌석점유율)을 써서 다음 식을 표시하기도 한다.

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K(D)_s$$

윗 식에서 염색의 극히 초기, 즉 θ 가 매우 적을 때를 생각하여 $1-\theta \approx 1$ 로 보면 $\theta = K(D)_s$ 가 되어 C형과 같아진다. 즉 흡착된 공석이 가득있는 상태에서는 흡착량은 염색농도에 비례한다고 생각해도 좋을 것이다(L형등온선의 초기의 상승부분)

여기서 말하는 흡착, 탈착이 일어나기 쉬운 특성의 좌석이란 일반적으로 정전기적인 인력에 의한 것을 말하는 경우가 많으므로 염색에서 L형은 이온성염료와 이온성섬유간(균염형산성염료-양모염색계)에 나타나고 있다(그림 9). 염료분자란 소수부분이 비교적 많은 비율을 차지하므로 어떤 경우의 염착에 있어서도 소수성수화의 기여에 의한 염료와 섬유와의 소수성부분의 결합이 일어난다고 보아야 할 것이다.

따라서 이온성염료와 이온성 섬유 간의 결합에

서 이온성좌석에의 흡착만으로 완전한 L형은 절대로 보이지 않으며 대개의 경우 H형, 즉 L형과 C형이 복잡되어 있다고 생각하는 것이 좋겠다.

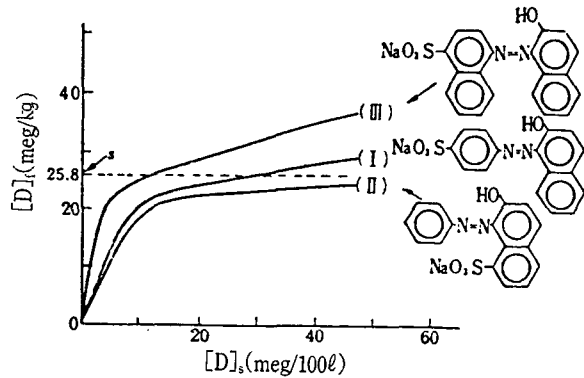


그림 9. F형 흡착등온선(산성염료-나일론6).

H형

L형에서 조금 언급한 것처럼 L형의 이온흡착(이온성의 특정좌석에서 일어남)과 C형의 분산흡착(기타의 불특정다수의 좌석에서 생김)과 동시에 정합하여 일어나므로 이것을 다음식으로 나타내었다.

$$(D)_i = \frac{K_L S (D)_s}{1 + K_L (D)_s} + K_C (D)_s$$

K_L 과 K_C 는 각각 L형과 C형에 대한 정수이다.

L형과 C형의 비율은 염료의 친수성과 소수성의 균형에 의해 결정되며 L형은 섬유의 이온성좌석의 수가 포화치가 되며 염료의 소수성의 비율이 클수록 C형이 증가하고 섬유가 나일론 등과 같이 소수성이 비교적 크면 등온선의 형이 마치 F형과 같이 된다.

즉 산성염료 중에서 균염성염료는 이온성의 비율이 크므로 거의 L형에 가까우나 밀링염료처럼 소수성부분의 비율이 크면 C형의 비율이 높아진다. 금속착염 염료중에서 술포산염을 가진 1:1형은 밀링염료와 비슷하나 1:2형은 일반적으로 술포산기를 갖지 않으므로 소수부의 비율이 커서 전형적인 H형의 등온선을 나타낸다. 그러나 같은 1:2형 염료라도 도입되는 치환기의 종류에 따라 친수성과 소수성의 균형이 바뀌므로 거기에 따라 L

형과 C형의 비율도 변한다. 그림 10은 H형의 예를 나타낸 것이며 그림 중의 점선은 L형과 C형을 분리한 것이다.

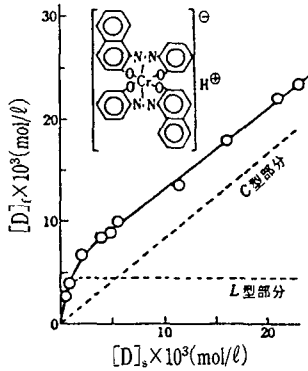


그림 10. H형 흡착등온선.
(1 : 2형 금속착염염료 - 나일론 6필름, pH 3.5, 80°C, 120hrs)

참 고 문 헌

1. W. Luck, Ang. Chem., **72**, 57(1960).
2. 黒木宣彦, “染色理論化學”, 槓書店, p. 2(1966).
3. 學振/120委編, 新 染色加工講座, 共立出版, 3(1972).
4. E. Valco, Kolloidchemische Glundlagen d. Textilveredlung, Berlin(1937).
5. T. Vickerstaff, The Phys. Chem. of Dyeing, Oliver & Boyd, p. 11(1954).
6. Z. Yoshido, etal, J. Phys. Chem., **68**, 2895(1964).
7. T. G. Majury, J. Soc. Dyers Col., **70**, 442(1954).
8. I. C. I., BP 443835(1934).
9. J. A. Campbell, Valence, Clarendon Press(1952).