

염료의 일광견뢰도개설(12)

7. 염료-섬유간 결합력과 일광견뢰도와 있을 수 있는 관계

일광견뢰도는 염료-섬유간 결합력과 일정한 관계를 갖고 있다는 사실이 수차 시사된 바 있는데, 즉 결합력이 강하면 강할수록 염료분자는 흡수된 광 Energy를 보다 쉽게 기질로 전달시키게 됨으로서 염료의 광학적 초기분해의 가능성을 감소시킬 수 있다는 것이다.

이러한 사실에 대한 고찰은 근 50년 전으로 거슬러 올라간다. Gelohard는 일광견뢰도는 염료-섬유간 결합력이 크면 클수록 향상되는 경향이 있다고 고찰했다. 그 당시만 하더라도 섬유의 구조와 염료-섬유간 결합성에 대해서 알려진 것이라고는 거의 없었으므로 결합력은 습윤처리에 있어서의 염료제거의 난이성에 의해서 판단되는 것이 상례였다. 이 결합력은 결과적으로 염료의 집합과 폭종의 직접적인 관계를 갖는 것이므로 앞에 시사된 관계는 염료의 집합도와 일광견뢰도와에도 직접적인 관계가 있다는 것을 의미한다. 그 문제는 최근에 Schaeffer에 의해서 검토되었는데, 그는 각종의 염료-섬유계에 있어서의 일광견뢰도와 세탁견뢰도와의 관계를 조사했다.

이상의 가설은 언제나 성립될 수는 없다. 왜냐하면, 만일 그 가설이 진이라면, 모든 반응성염료는 가장 높은 일광견뢰도를 가져야 할 것이기 때문이다. 그러나 실제로는 그렇지 않다.

즉 그들 염료의 일광견뢰도 등급은 섬유소상의 다른 견뢰한 염료보다 두드러지게 높은 것은 아니며, 어떤 경우에는 사실상 매우 얇다. 그렇기는 하나 염료-섬유간 결합력의 실질적인 증가는 일광견뢰도를 향상시키며 반면 그의 감소는 일광견뢰도를 저하시킨다는 것을 세가지계에 입각해서 설명할 수 있는 몇 가지 증거가 사실상 있다.

(i) 염기성염료와 Polyacrylonitrile 섬유와의 계

Wegmann은 흑종의 염기성염료의 일광견뢰도는 섬유와 ion결합을 형성하려는 경향이 증대하면 상승한다고 지적하고 있다. 그러나 염료분자의 electron-repelling group의 수가 감소할 때에, 다시 말하면 산화에 대한 저항도가 증가할 때에 일광견뢰도가 상승한다는 것은 2종의 6개의 염료에 관한 그의 자료로부터 명백하다. 즉 이 염료섬유계는 비단백성 기질상에서는 염료의 산화에 대한 저항도가 증가하면 일광견뢰도가 향상한다는, 이미 앞에서 언급한 일반적인 법칙에 따르고 있는 것이다.

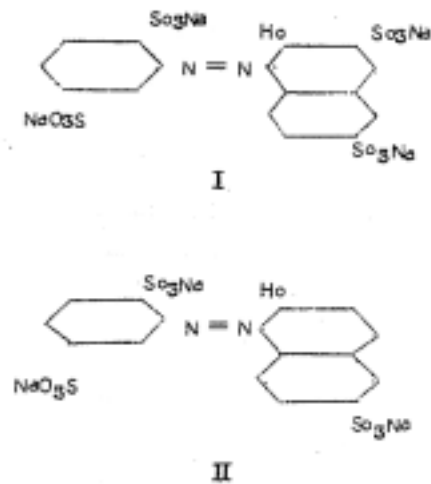
(ii) 직접염료와 섬유소섬유와의 계

본계의 많은 경우에 있어 양ion성 계면활성제로 후처리하면 일광견뢰도가 저하한다. Gill은 Vanderwaals력에 의해서 섬유소섬유에 정상적으로 부착된 염료분자는 양 ion성 계면활성제와 착염을 형성함으로써 섬유분자와의 밀접한 결합을 잃게 된다고 시사했다. 착염을 형성한 염료분자는 흡수된 광 Energy를 쉽게 열의 형태로 섬유소에 전달할 수 없기 때문에 광분해하기 쉽게 된다. Schaeffer도 또한 그와 비슷한 견해를 표명한 바 있다.

(iii) 산성염료와 단백질섬유와의 계

산성염료분자의 Sulfon기의 수가 증가하면 일반적으로 양모에 있어서의 염료의 일광견뢰도를 향상시킨다는 사실이 최근에 밝혀졌다. 어떤 경우에 있어 그러한 효과는 염료의 계면활성이 감소함으로써 그의 물리적인 상태에 변화를 가져오는 것에 기인하는 것 같다. 그러나 어떻게 해서 계면활성이 분자구조의 변화에 의해서 변화될 수 있는가를 알아내는 것은 어려우므로 이러한 설명이 적용되지 못하는 경우도 있다. 예를 들면, 염료 I 은 염료 II보다 일광에 견뢰하다.(Gelatin상) 이 경우에 견뢰도가 증가한다는 것은 아마도 염료와 섬유간에 ion결합이 이루어질 가능성이 증가함으로써 결과적으로 염료-섬유

간 결합력이 증가하는 것에 기인하는 것인지 모른다.



본계에 있어서는 결합력과 건뢰도와의 직접적인 관계는 단분산염료의 퇴색, 다시 말하면 아마도 초기퇴색에 한해서만 적용될 것이다. 왜냐하면 염료의 대부분은 일반적인 경우 섬유와 직접적으로 결합하는 것이 아니라 집합 상태로 존재함으로써 혼란이 일어날 것이기 때문이다.

그럼에도 불구하고 염료-섬유간 결합은 일반으로 섬유소섬유상에서의 건뢰도를 결정함에 있어 결정적인 중요성을 띠울수는 없다. 이 점은 극히 대부분의 경우에 있어 염료의 일광건뢰도는 면상에서 보다 Viscose rayon상에서 더 건뢰하다는 사실에 의해서 명백해 진다.

그리고 이것은 직접염료, Vat염료 및 반응성염료에 그대로 적용된다. 그러나 염료의 친화력, 그러니까 염료-섬유간 결합력은 면상에서나 Viscose rayon상에서나 같으므로 어떤 다른 요인이 건뢰도차이에 작용하는 것이 틀림없다. 이 요인이란 보다 비결정성 섬유인 Viscose rayon에 염료의 보다 큰 집합의 의심할 것 없이 형성될 가능성이다.

Viscose rayon은 아마도 약간 많은 비율의 Carboxyl기를 갖고 있으므로

Viscose rayon의 화학구조는 면의 구조와 아주 일치하는 것은 아니다. 그러나 그렇다고 해서 이러한 점이 일광견뢰도에 차이를 가져오는 효과로 설명할 수 있다고 생각할만한 이유는 못된다.

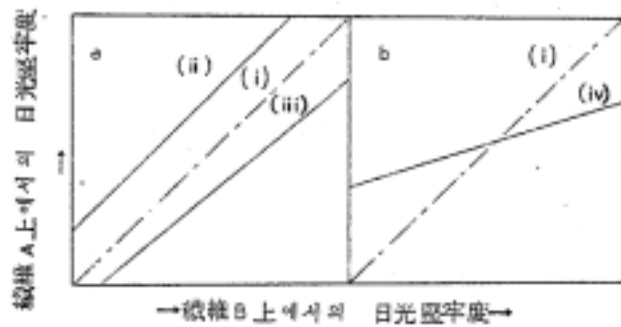
면용직접염료의 일광견뢰도는 gel화막, 다시 말하면 제조 후 건조하지 않은 막상에서는 보통의 건조한 막상에서 보다 약 2배나 높다. 이들 재료는 화학적으로는 같으므로 일광견뢰도의 차이가 나는 원인은 gel화 막은 보통막보다 비결정성이고 따라서 집합된 염료는 염색이 진행되는 동안에 큰 입자로 성장할 수 있는 것에 있다는 것이 틀림없다. 이러한 시사는 전형적인 염료에 대한 y/x -대의 흡광비가 보통막에서 보다는 gel화 막에서 크다는 사실에 의해서 뒷받침된다. Gel화 막을 염색하기 전에 수개월간 암소에 놓아 두면, 그 일광견뢰도는 이미 보통막보다 높지는 않다. 이 경우에 그 막은 아마도 서서히 결정화하여 마침내는 보통의 막에 가까운 상태로 발전하는 것이다.

8. 기질의 화학적 성질에 의한 영향

앞에서 기술한 바와 같이 단백질상에서의 퇴색기구에는 근본적으로 다른 것 같이 보이는데, 실제로 염료는 단백질상에서는 정상적으로 환원되며, 비단백질상에서는 산화된다.

이와 같은 결론은 한정된 수의 염료와 기질에 대한 시험결과로부터 내려진 것이었으나, 사실에 있어서는 각종 염색물의 계에 아마도 적용할 수가 있다. 다시 말하면 퇴색은 일반으로 여하한 비단백질상에서나 염료의 산화에 의한 것이며 단백질상에서는 환원에 의한 것이다. 이것은 유럽의 염료 제조업자들이 내놓은 출판물속의 자료를 조사함으로써 명백해졌다. 수조의 섬유상의 일련의 염료에 대한 각 일광견뢰도 등급을 비교함으로써 단백질 또는 비단백질 하는 식으로 “퇴색의 종류”가 같은 것 끼리, 그리고 또 하나

는 다른 것 끼리 한데 모아 상호의 일광견뢰도 관계를 설명한 것이 그림 10이다.



<그림 10> 각 쌍의 섬유상에 있어서는 염료에 대한
일광견뢰도의 이론적인 비교 :

a. 공히 단백섬유 또는 비단백섬유 :

b. 하나는 단백섬유이고 다른 하나는 비단백섬유 :

(i) 두 섬유상의 일광견뢰도에 아무런 차이가 없을 때의 해당 직선

(ii) 섬유A상의 염료가 섬유B상에서 보다 높은 견뢰도를 가지려는 경향일 때

(iii) 섬유A상의 염료가 섬유B상에서 보다 낮은 견뢰도를 가지려는 경향일 때

iv) 섬유A는 단백성이고 섬유B는 비단백성임. 직선의 기울기는 두 섬유상에서의 퇴색의 화학적인 성질의 차이가 염료의 집합효과와 중복되어 나타나는 결과임 : 집합은 일반적으로 견뢰도가 높은 염료에서 현저함.

그림 10은 퇴색의 종류가 같은 섬유일 때에는 견뢰도의 차이는 전견뢰도 범위에 걸쳐 거의 균일하나, 퇴색의 종류가 다른 섬유일 때에는, 견뢰도가 낮은 염료는 비단백질 상에서 보다는 단백질상에서 더 좋은 견뢰도를 갖는 경향이 있으며, 견뢰도가 높은 염료들은 비단백질 상에서 더 높은 견뢰도를 갖는 경향이 있다는 것을 보여주고 있다.

예를 들면 견뢰도가 낮은 면용 직접염료는 일반적으로 면이나 Nylon상에서 보다는 양모상에서 더 좋은 견뢰도를 가짐에 반하여 견뢰도가 높은 금속-착염염료는 양모나 견상에서는 Nylon상에서 보다 낮은 견뢰도를 갖는 것이 보통이다.