

염료의 일광견뢰도 개선(14)

11. 첨가제에 의한 영향

섬유내에 염료이외의 처리제가 존재하면 대다수 염료의 일광견뢰도는 일반적으로 저하되는 방향으로 영향을 받는다. 그 중에서 섬유의 비결정 영역에 염료 이외의 물질이 존재함으로써 염료집합의 성장이 제한을 받는 것은 물리적인 영향에 속하며, 다음에 몇 가지 예를 든다.

(1) 이산화 Titanium

이 소광제는 흔히 견뢰도를 저하시킨다. 예를 들면 이초산섬유소상에서 시험된 44개의 분산염료중에서 12개의 염료가 소광섬유상에서는, 미처리섬유상의 것과 비교하여 견뢰도가 저하한 반면, 나머지 32개의 염료는 견뢰도에 영향을 받지 않았다. 이때의 견뢰도저하의 원인은 과산화수소 발생으로 인한 촉매효과가 아니면 앞에 시사된 물리효과이다.

(2) 방추가공용 수지

방추처리가 흔히 일광견뢰도에 역효과를 가져온다는 것은 잘 알려진 사실이다. Goldstein과 Koenig은 몇 가지 방추처리가 염료의 견뢰성에 미치는 영향을 계통적으로 검토한 결과에 대해서 기술하고 있는데, Urea-Formaldehyde는 Dimethylol Cyclic Ethylene Urea보다 영향을 덜 준다는 사실이 밝혀졌다(그러나 methylol기는 큰 영향은 미치지 않는 것 같다). 이러한 효과가 나타나는 염료에 그 종류가 많은 것으로 보아 그들은 일광견뢰도 저하의 원인이 수지와 염료간의 반응에 기인되는 것이 아니라 아마도 광산란과 같은 종류의 물리적인 원인에 기인되는 것이라고 고찰했다.

Urea-Formaldehyde(U/F)처리가 Viscose Rayon상의 직접염료의 일광견뢰도에 미치는 작용에는, 하나는 화학적이고 또 하나는 물리적인 두 가지 상반된 효

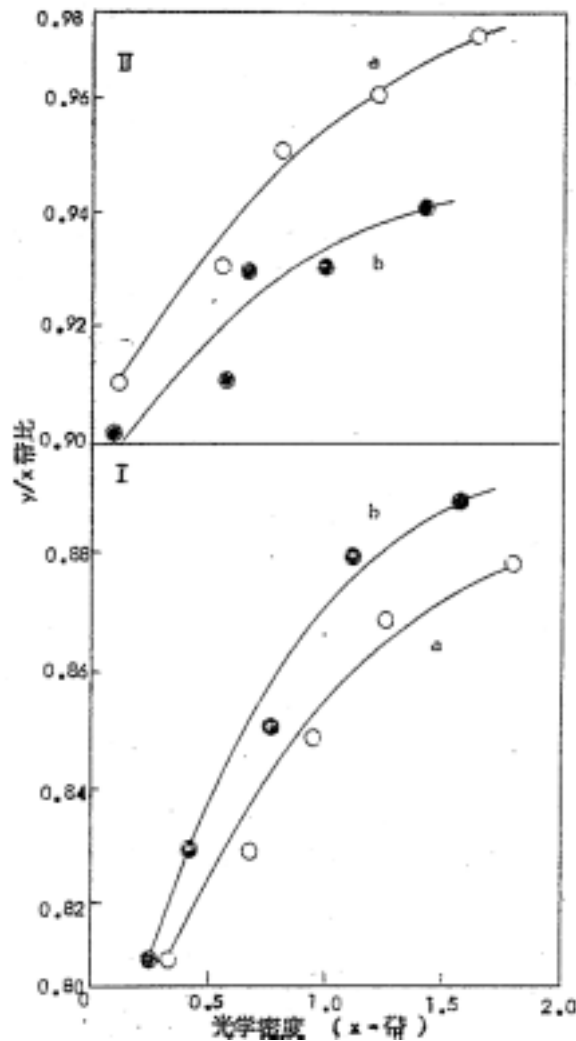
과가 있을 수 있다고 일찍이 시사되었다. 이 경우에 있어 화학적인 효과는 퇴색을 지연시키려는 경향이 있는 Formaldehyde의 존재로 인한 환원작용일지도 모르는데, 이것은 U/F방추처리가 건뢰도가 낮은 형(표 4)에 속하는 보통의 직접염료에 미치는 작용을 설명해 주는 것으로 볼 수 있다. 표 4에서 보듯이 비교적 많은 비율의 염료가 그들의 일광건뢰도를 개선하나 반면에 물리적인 작용 역시 고려할 수 없다. 일광건뢰도가 높은 직접염료들은 건뢰도가 낮은 형의 것보다 아마도 섬유내에서는 더 집합된다. 그러므로 섬유의 내부공극의 크기를 감소시키므로써 염료집합의 성장을 억제하는 것과 같은 수지의 물리적인 영향은 일광건뢰도가 높은 급에 속하는 염료에 더 명백히 나타나야 한다. 이러한 가설에 따라 건뢰도는 사실상 감소되고 있다.(표 4)

<표 4> Urea-Formaldehyde 방추가공이 Viscose Rayon상의
직접염료의 일광건뢰도에 미치는 영향

구분 및 시험염료수	일광건뢰도 변화에 관한 염료백분율		
	저하	무변화	상승
일광건뢰도가 낮은 염료(184)	13%	26%	61%
일광건뢰도가 높은 염료(165)	48%	31%	21%

이 견해에 의한다면 염료집합의 크기의 변화는 방추가공용 수지의 습윤처리가 진행되는 동안에 일어나야 한다.

최근에 Eigenmann과 Kern은 Phthalocyanine Sulfon산을 사용하고, Giles 등은 일광에 건뢰한(고도로 집합된) 면용 직접염료(그림 14)를 사용하여 수지처리9 염색된 재생섬유소막에 대한)는 사실상 염료의 집합도를 감소시킨다는 것을 보여준 바 있다. 즉 두 가지 경우가 모두 수지는 염료의 Y/x spectra대의 비에 저하를 가져온다는 것을 보여 주었다.



<그림 14> Cellophane 재생섬유소막에 있어서의 직접염료의 농도증가에 따르는 광학밀도비(y/x대)의 변화를 나타내는 곡선.

- I . C.I.Direct Blue 1(일광견뢰도, Viscose Rayon상에서 표준농도일 때, 2; U/F방추가공 Rayon을 비누처리했을 때, 3)
- II . C.I.Direct Blue 74(일광견뢰도, Viscose Rayon상에서 표준농도일 때, 6; U/F 방추가공 Rayon상, 4-5) a, 미처리물; b, Urea-Formaldehyde후처리물.

일광견뢰도가 낮은 염료(그림 14)에 대한 Giles등의 그와 유사한 시험은 이 염료가 수지처리가 되었을 때에 받는 일광견뢰도의 개선은 적어도 일부는

집합도의 증가에 기인함을 보여 주는 것 같다.

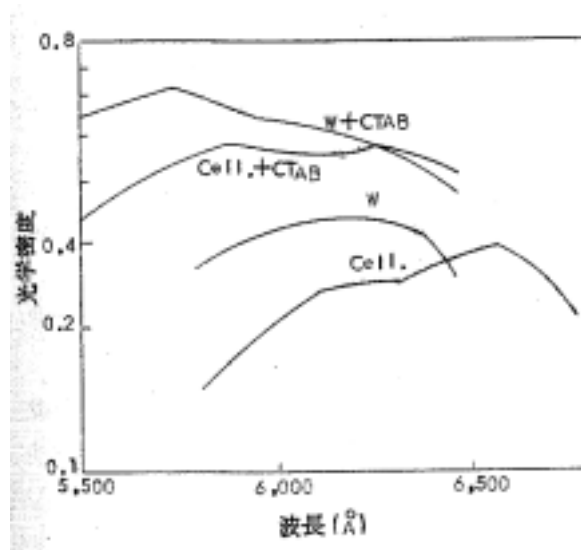
그러나 적어도 흑종의 Vat염료의 경우에는 수지처리효과는 일종의 화학적인 효과가 작용한다는 증거가 있다. 즉 섬유소상에서 시험된 30개의 Vat염료 중에서 17개가 열고착성 수지로 처리되었을 때에 견뢰도가 저하하였는데, 이것은 열처리나 축매, 또는 유리Formaldehyde에 기인되는 것이 아니라 수지중의 $>N \cdot CH_2OH$ 기나 아마도 C-O결합에 기인되는 것 같다는 보고가 있다. 그러한 효과는 환상 Ethylene Urea수지가 사용되었을 때나 Methyl화 Melamine수지가 사용되었을 때나 동일하다. 또 섬유소의 광취화를 야기시키는 염료의 축매작용과 수지처리 후의 일광견뢰도 저하 사이에는 상관관계가 있다. 그러나 수지에 의한 후처리가 이미 불용성화한 Vat염료에 물리적인 변화를 일으킬 수 있는 가능성은 물론 없다.

(3) 양이온성 후처리제

섬유소섬유상의 직접염료의 습견뢰도를 증진시키는데에 사용되는 이들 처리제 중의 몇몇은 일광견뢰도를 저하시킨다. 즉 세 가지 상이한 처리제로 후처리된 출처가 다른 750종의 직접염료중에서 정도의 차이는 있으나 376개가 일광견뢰도에 저하를 가져왔으며, 265개는 아무런 영향도 받지 않은 반면 불과 9개 만이 일광견뢰도에 향상을 가져왔다.

그러나 이들에 대한 CF곡선을 검토했을 때에 일반적으로 후처리에 의해서 곡선의 기울기는 변화되었는데 바로 이것은 어느 염료농도에서 두 개의 곡선(미처리염료와 처리염료에 대한)은 서로 교차함으로서 교차한 곡선의 한쪽에서는 처리염료의 견뢰도가 처리되지 않은 것 보다 더 높다는 것을 의미하는 것이다. 곡선의 기울기는 처리한 쪽이 작은 것이 보통이며 이거은 바로 색상이 엷으면 견뢰도가 개선되려는 경향이 있고 색상이 짙으면 처리에 의해서 저하되려는 경향이 있음을 의미하는 것이다.

아마도 색상이 옅을 때에는 염료끼리의 집합이 처리제에 의해서 촉진됨으로서 전의 단분산상 염료는 보다 큰 염료입자를 형성하나, 색상이 짙어짐에 따라 염료와 양이온 활성제끼리의 집합이 촉진됨으로서 순염료 입자보다 광에 불안정한 혼합 Micell이 형성된다. 두 가지 경우 다 염료분자는 Gill에 의해서 시사된 바와 같이 섬유소분자에 따라서 배열된 위치로부터 이탈될 가능성이 있다.



<그림 15> 양이온성 계면활성제의 영향을 나타내는

Sky Blue FF(C.I.24410)의 흡수 Spectra.

Cell, CTAB부재하에 염색된 Cellophane막의 Spectrum: W,수용액의 Spectrum;
CTAB, cetyltrimethylammonium Bromide(각 경우 공히 Mole염료당 2Mole의 CTAB.

이러한 효과에 관한 몇 가지 증거는 다른 물리시험에 의해서도 얻어 질 수 있다. 즉 Cetyltrimethylammonium Bromide(“CTAB”)와 같은 처리제는 수중에서 Sulfon화한 염료와 혼합 단분자층을 형성하므로 물분자로 둘러 쌓인 섬유

유소분자쇄에서도 같은 형의 단분자층을 형성할 것이다. 그런데 CTAB와 sulfon화한 직접염료간의 상호작용은 Spectra흡수곡선에 의해서 설명된다. 전형적인 직접염료인 Sky Blue FF를 섬유소에 적용했을 때에 염료의 장파장(x-)대는 수용액중에서의 본래의 흡수 감으로서 염료분자는 섬유소분자쇄에 따라서 배열됨을 보여준다. 염색된 섬유소에 CTAB를 처리하면 이 파장대는 수용액중에서의 본위치로 돌아감으로서 염료분자의 섬유소분자와의 배열의 해소를 나타낸다. Gill은 직접염료로 염색된 섬유소를 양이온성 계면활성제로 처리했을 때에 이색성이 사라지는 것을 관찰해 냄으로서 그러한 배열의 해소가 일어나는 것이 틀림없다고 시사했다. 또한 CTAB는 수중에서나 섬유소에서나 Sky Blue FF의 단파장(y-)대를 더 짧은 파장쪽으로 이동시킴으로서 x-대와 관련되는 광학밀도를 증가시키는데, 이것은 염료입자의 보다 큰 집합을 형성시킨다는 사실과 일치한다.

(4) 수소결합형성제

Phenol은 염료와 함께 존재할 때에는 일광견뢰도를 저하시킨다. Phenol의 그러한 효과는 Giles가 속해 있는 실험실에서 제시된바 있는데, Carrier의 존재하에 염색된 Polyester섬유상의 분산염료의 견뢰도에 관한 자료에 명백히 나타나 있다. 아마도 강력한 수소결합형성제인 4-Hydroxydiphenyl이 Carrier로 사용될 때에는 대부분의 염료의 견뢰도는 저하되나, 수소결합 형성력이 없는 Diphenyl에 의해서는 저하되지 않는다. 또한 Chlorobenzene과 Ester류(Butyl Benzoate, Methyl Salicylate)가 Carrier로 사용될 때에는 일광견뢰도는 저하되지 않는 다고 주장되고 있다. Phenol,은 용액과 고체기질 중의 염료의 집합해소제로 작용하며, 4-Hydroxydiphenyl은 Polyester섬유중의 분산염료의 집합을 해소시키므로 이러한 작용은 Phenol과 같은 물질이 일광견뢰도에 미치는 영향을 설명할 수 있다고 본다. 그러나 Phenol류는 용이하게 산화하여 퇴색물질을

로 변하므로 염색한 직물에서 볼 수 있는 일광견뢰도의 약간의 저하는 이것에 기인되는 것인지도 모른다.