

染色物の日光에 對한 堅牢性에 關한 研究

(第1報) 直接染料로 染色된 纖維素 纖維內에 있어서의 染料의 存在狀態(豫報)

河 完 植\*

(1962. 5. 31 受理)

Studies on the Light Fastness of Dyeings (Part 1) The State of Direct Dyes in Cellulose (preliminary report)

By Wan Shik Ha

Textile Testing Laboratory, Spinners & Weavers Association of Korea

It is thought that the adsorption isotherms in dyeing of cellulose by the direct cotton dyes are consisted of combined type of Langmuir and Freundlich as the opinion of Fujino, et al;

[D]F = ab[D]s / (1 + b[D]s) + k[D]s

where a, b, k; constants, [D]F; dye adsorption on the fiber, [D]s; dye concentration in the bath.

This means that the dyes adsorbed in cellulose present in the state of partly mono molecular and partly aggregate; the characteristic fading order curve will be expressed as the combined system of uniform particle size distribution and assumed that the slope of the theoretical models of Baxter, et al., and assumed that the slope of curve will be changed near the point of a, the saturation value of Langmuir isotherms in the above equation. Firstly, the theoretical fading rate curve was treated with small colour difference as the one step of experimental of above consideration.

緒 論

Gnehm과 Kauffler<sup>1)</sup>는 木綿에 吸着된 直接染料는 水洗을 反復해도 完全히 除去할 수는 없다 했고, 이와 關連하여 Peters, Vitkerstaff<sup>2)</sup> 등은 그들이 얻은 纖維素纖維에 對한 直接染料의 染着等溫曲線이 原點을 通過하지 않고, 纖維中の 染料濃度軸을 截하는 直線으로 나타나 는 原因으로서 纖維中에는 活性度가 다른 染着座席이 存在한다고 생각하였다. 한편 Baxter와 Giles<sup>3), 4)</sup> 등은 染料의 基質上의 物理的 狀態와 日光堅牢度에 關한 研究에서 直接染料는 纖維素 纖維內에서 一部는 單分子的으로 一部는 會合狀態로 存在한다는 示唆을 주어 單分子的으로만 存在한다는 지금까지의 一般의 見解<sup>5)</sup>에 異論을 提起했다. 이에 對하여 Leonard Weissbein과 Glenn E. Coven<sup>6)</sup>은 電子顯微鏡의 研究를 通하여 Baxter와 Giles의 見解를 支持한바 있다. 著者는 이들 理論의 定量的인 뒷받침의 試圖로서, 染着等溫曲線과 C.F.O. 曲線과를 解析的으로 關連시키려 했으며, 지금

까지 viscose 膜에 對한 光學密度의 變化를 測定하여 作成되어 온 理論褪色速度曲線이, 木綿 織物에 對한 色差 變化의 測定으로 作成되면, 어떠한 모양으로 나타날 것인가를 考察하려고 하였다.

實驗 方法

C.F.O. 曲線이나 理論褪色速度曲線은 지금까지 纖維狀이 아닌 膜狀態에 對한 日光照射後의 光學密度를 測定하여 作成되어 왔는데, 著者는 纖維狀에 對하여는 Adams의 色差式을 使用하여 作成하는 것이 좋다고 생각했다. Adams의 色差式은 다음과 같다.

ΔE = f { [d(V2 - V1)]^2 + (0.23ΔV1)^2 + [0.4d(V2 - V1)]^2 }^1/2.....(1)

式(1)中 f 值에 對하여 Vickerstaff와 Tough<sup>7)</sup>는 42를, Nickerson<sup>8)</sup>은 40을 使用하고 있으나 一般으로 後者의 값이 널리 쓰이고 있으므로 40을 採用하였다.

C.F.O. 曲線은 纖維上의 染料濃度變化에 對한 一定比率의 染料가 分解할때 까지의 時間의 變化를 示하는 것이므로 理論褪色速度曲線으로부터 求해진다는 것은 明白하다.

\*大韓紡織協會 紡織試驗檢査所.

i) 試料

密度: 144×76本/in., 番手: 40×30's인 綿 poplin을 다음과 같은 방법으로拔糊한後 充分히水洗한 다음乾燥한 것을 사용하였다.

Novofermasol GS conc. 300% (Sandoz); 1.5g/l

NaCl; 3 g/l

Sandozin NI; 1 g/l

pH; 6.5~7.5

溫度: 60°C

處理時間: 4時間

ii) 染料

1) Diphenyl Fast Red 5BLN

2) Diphenyl Fast Blue RL

3) Solar yellow BG

위의 세가지 市販 直接染料을 그대로 사용하였다. 實

験의 性格上 染料의 純度는 그리 重要視되지 않는다.

iii) 染色方法

染浴의 組成은 다음과 같다 (percentage는 被染物의 重量에 對해서임).

染料; 1%

Soda ash; 1%

Sodium sulphate; 10%

Sandozol KB conc. 167%; 0.2%

浴比; 1:30

上記 染液에 試料을 30°C에서 加한後 水浴槽上에서 溫度를 徐徐히 上昇시켜 水浴槽의 溫度를 沸騰點에 이르게 한 다음 同 沸騰 水浴槽上에서 1時間 染色하고나서 水洗한後 乾燥시켰다.

染色된 試料을 FDA-R型 Fade-Ometer(Atlas)로 一定時間 照射後<sup>9)</sup> "Color-Eye" model C (Instrument

TABLE I  
Fading of Dyed Cotton Fabrics on Exposure to Light

Pattern	Exposure (hr.)	C.I.E. Co-ordinates			Munsell Co-ordinates			Colour difference ΔE(f=40)
		X	Y	Z	V <sub>x</sub>	V <sub>y</sub>	V <sub>z</sub>	
Diphenyl Fast Red 5 BLN	0	0.28763	0.15663	0.10944	5.94	4.51	3.55	—
	2.5	0.28763	0.15946	0.10536	5.94	5.55	3.49	2.88
	5.0	0.25300	0.16914	0.12270	5.62	4.67	3.74	19.24
	10.2	0.25708	0.17530	0.13094	5.66	4.74	3.85	20.52
	20.5	0.26992	0.19192	0.14626	5.77	4.93	4.06	23.92
	30.7	0.27946	0.20334	0.16982	5.86	5.06	4.34	25.96
	40.5	0.29866	0.22790	0.19234	6.03	5.32	4.59	29.96
	50.2	0.31690	0.25668	0.22500	6.19	5.54	4.92	33.00
Diphenyl Fast Blue RL	0	0.10224	0.09376	0.25570	3.75	3.57	5.20	—
	2.5	0.10139	0.09464	0.25468	3.74	3.58	5.19	0.84
	5.0	0.10602	0.09464	0.25366	3.81	3.58	5.18	2.04
	10.2	0.10826	0.09816	0.25468	3.85	3.65	5.19	1.80
	20.5	0.11254	0.10168	0.25570	3.92	3.71	5.20	2.84
	30.7	0.11590	0.10781	0.25982	3.97	3.81	5.24	3.96
	40.5	0.12086	0.11303	0.26085	4.05	3.90	5.25	5.56
	50.2	0.12801	0.12094	0.26700	4.16	4.01	5.31	6.83
Solar Yellow BG	0	0.51166	0.59072	0.21480	7.59	8.00	4.82	—
	2.5	0.50207	0.57753	0.20663	7.53	7.92	4.74	1.08
	5.0	0.53955	0.58368	0.21174	7.76	7.96	4.79	8.40
	10.2	0.53282	0.57405	0.21684	7.72	7.90	4.84	9.44
	20.5	0.53299	0.57313	0.23015	7.72	7.90	4.97	10.03
	30.7	0.52645	0.56090	0.23632	7.68	7.83	5.03	13.00
	40.5	0.52762	0.56178	0.25162	7.69	7.83	5.17	13.72
	50.2	0.52674	0.56090	0.25379	7.69	7.83	5.23	14.32

Development Lab., Inc.)를 사용하여 測定한 C. I. E. 三刺激値 X, Y, Z로부터 式(1)에 의하여 色差  $\Delta E$ 를 算出했다.

實驗結果 및 考察

Table I은 實驗結果이다. Table 中の Munsell value scale 인  $V_x, V_y, V_z$ 는 Nickerson<sup>2)</sup>의 表로부터 求할 수 있고, 式(1)中 各項의 計算은 Buc<sup>10)</sup>가 만든 表에 의하여 簡單히 求할 수 있다. Fig. 1은 Table 1에 의한 理論褪色速度曲線을 나타낸다. Fig. 1은 세가지 染料가 모두 褪色이 二段階로 進行됨을 表示해 주고 있다. 即 第一段階에서 褪色이 急速히 進行되다가 一定時間 經過後 第二段階에 이르면 褪色이 緩漫히 進行된다는 것을

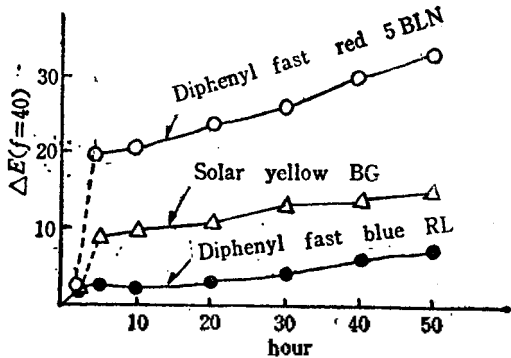


Fig. 1—Fading rate curve of some dyed cotton fabrics.

表示해주고 있다. 이것은 Giles 등이 viscose 膜에 對한 光學密度의 變化의 測定에 의하여 얻은 理論褪色速度曲線의 모양과 完全히 一致하는 것으로서 織物類에 對한 色差變化의 測定에 의하여 얻어지는 理論褪色速度曲線에 對해서도 誤의 경우와 같은 取扱을 할 수 있다는 것을 暗示해 주고 있다.

Leonard Weissbein 과 Glenn E. Coven<sup>6)</sup> 등은 電子顯微鏡的인 研究를 통하여 會合狀態로 있는 染料는 單分子의 으로 分散되어 있는 染料보다 그 日光堅牢性이 堅牢하다는 Baxter<sup>3)</sup> 등의 見解를 支持했다. 그들의 實驗結果는 直接的인 觀察이라는 데에 그 意義가 크다고 보 있으나 個個染料의 化學構造가 日光堅牢度에 미치는 影響을 除去하지 못했다는 缺陷이 있다고 생각된다. 이에 反하여 上記 Baxter 와 Giles 등의 理論的인 取扱은 지나치게 模型的 내지 推理的이라고 생각된다. 따라서 著者는 여기에 解析의 내지 定量的인 方法을 導入할 수 있는가를 檢討하려고 하였다.

지금 Fig. 2와 같은 染色等溫曲線과 Fig. 3과 같은 C. F. O. 曲線을 想定한다. Fig. 2에서 全體的인 曲線의 모

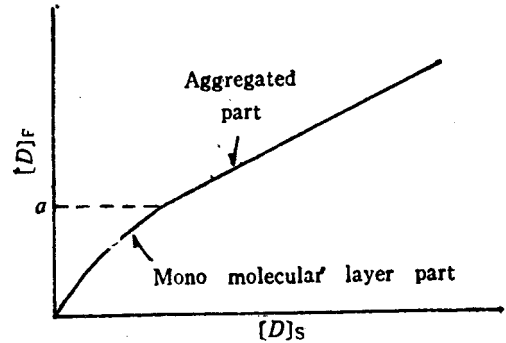


Fig. 2—Typical adsorption isotherms in dyeing of cellulose by the substantive dyes.

양은 曲線部分과 直線部分과의 結合으로 構成된다. 이것은 染色等溫曲線의 여러 模型들을 參考로 할때에 曲線部分은 染料가 單分子層으로 存在하는 狀態, 直線部分은 會合하고 있는 狀態를 表示하는 것이라고 생각할

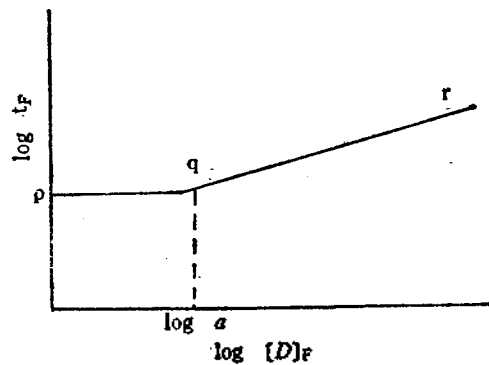


Fig. 3—Typical characteristic fading order curve of dyed cellulose with the substantive dyes.

수 있으며 解析的으로는 Langmuir의 染色等溫式과 Freundlich 染色等溫式과의 結合型으로 볼 수 있으므로 式으로는 다음과 같이 表示된다.

$$[D]_F = a \cdot b [D]_S / (1 + b [D]_S) + k [D]_S \quad (2)$$

但  $a, b, k$ 는 各各 係數,  $[D]_F$ 는 纖維中의 染料濃度,  $[D]_S$ 는 染液中의 染料濃度이다.

萬一 式(2)와 같은 解析的 取扱이 妥當하다면 直接染料로 染色된 纖維素纖維의 褪色에 對하여 Fig. 3과 같은 C. F. O. 曲線을 想定할 수 있게 된다. 即 染料가 單分子의

으로 존재하는 상태에서는 Baxter<sup>1)</sup> 등의 固體 基質에 존재하는 染料의 理論模型에 있어 等粒度 分布系에 相當하므로, 染料의 濃度增加에 比例하여 그 表面積이 增加하나 單位 粒子의 모양은 不變하여 單位重量當의 表面積은 一定하며, 一定 比率의 染料가 分解하는데 必要한 時間은 一定하게 되어 C.F.O. 曲線은 一次反應에 相當하는  $\overline{pq}$ 를 나타내게 될 것이고, 纖維中の 染料 濃度가 單分子的으로 存在할수 있는 濃度 以上으로 增加하며, 다 시말하면 式(2)의 Langmuir의 染着等溫式中的 飽和染着量을 表示하는 係數인  $a$ , 또는 Fig. 2의 纖維中の 染料濃度  $a$  以上으로 增加하여 一部는 單分子的으로 一部는 會合狀態로 存在하게 되어, 等粒度 分布系와 一定粒子數 分布系가 共存하는 C.F.O. 曲線인  $\overline{pqr}$ 을 얻게 될 것이다.

以上과 같은 考察을 要約해 보면, 纖維素纖維에 對한 直接染料의 染着等溫曲線을 求하여, 式(2)中的 Langmuir의 染着等溫式中 飽和染着量  $a$ 를 算出하고, 그 染料의 C.F.O. 曲線의 기울기의 變化가 이  $a$ 點에서 (Fig. 3에서는  $\log a$ 에 相當) 일어나는가를 確認하는것은 進而 纖維素纖維에 對한 直接染料의 染着等溫曲線을 式(2)로서 取扱하려는 생각이 適當한가 또 Baxter와 Giles의 지금까지의 主張이 適當한가를 說明해 주리라 고 생각된다.

위와 같은 考察에 있어 色差變化 測定에 의해서 作成되는 理論褪色速度曲線이나 C.F.O. 曲線은 光學密度의 測定에 의해서 作成되는 曲線에 比하여 몇가지 나은 點을 갖는것으로 생각된다. 即 (1) 萬一 染料粒子의 크기가 一定하지 않으면, 光學密度는 染料무게에 比例하지 않는다는 點<sup>11)</sup>—例컨데 一定重量의 染料에 對하여 光學密度는 染料의 粒子의 크기가 작아짐에 따라 增加한다. 結果의으로 이 効果는 染料粒子가 褪色되어 그 크기가 작아짐에 따라 理論褪色速度曲線의 曲率에 影響을 주게 되어, 그로부터 作成되는 C.F.O. 曲線의 기울기 變化에 影響을 줄것이므로 染着等溫曲線과 C.F.O. 曲線과를 關聯시키려는 試圖에 支障을 줄것이다. (2) 理論褪色速度曲線의 一般의인 評價에 보다 便利할 것이라는 點—Fig. 1에서 日光堅牢도가 다른 Diphenyl Fast Red 5BLN의 褪色速度의 變化點은 容易히 알수 있으나 日光堅牢도가 比較的 좋은 Diphenyl Fast Blue RL의 褪色速度의 變化點은 認知하기 힘들다. 그런데 viscose 纖維는 綿纖維보다 分子間의 空隔이 크므로, 染料分子가 吸着되는 동안 綿纖維內에서 보다 쉽게 會合할 수 있게 되어 그 日光堅牢度는 綿纖維에 있어서 보다 낮다는 것이

認定되고 있다. 따라서 同一染料로 染色된 木綿 織物과 viscose film의 理論褪色速度曲線을 作成한다면 色差變化의 測定에 의하여 作成되는 木綿織物의 理論褪色速度曲線이 그 染料의 纖維內에서의 物理的 存在狀態를 推定하는데 보다 도움이 될것이라는 것이 明白하다. (3) C.F.O. 曲線을 作成하는 時間을 短縮시킨다는 點—Fig. 1에서 色差 10까지의 時間을 一定比率의 染料가 分解할때까지의 時間으로 하면, Diphenyl Fast Red 5BLN은 大略 3時間, Solar yellow BG는 11時間, Diphenyl Fast Blue RL은 87時間이 된다. 萬一 이등 세가지 染料로 viscose film을 染色하였다면, 위의 時間이 各各 增加할 것은 明白한 일이다.

### 總 括

몇가지 直接染料로 染色된 木綿織物에 對한 理論褪色速度曲線을 色差變化 測定法에 의하여 作成한 結果 膜類에 對한 光學密度의 測定으로 얻어지는 理論褪色速度曲線과 同一한 取扱을 할 수 있다는 것을 알았고 이 와 關聯하여 染着等溫曲線과 C.F.O 曲線과를 解析的으로 結付시키려 하였다. 아울러 色差變化 測定法에 의한 理論褪色速度曲線의 利點을 考察했다.

### 引 用 文 獻

- 1) Gnehm and Kauffler; *Z. angew. Chem.* p. 346 (1902) quoted by Peters, R.H. and Vickerstaff, T.<sup>2)</sup>
- 2) Peters, R.H.; and Vickerstaff, T.; *Proc. Roy. Soc. of London*, 192, 292(1948-3).
- 3) Baxter, G., Giles, C.H., and Lewington, W.J.; *J. Soc. Dyers & Col.*, 73, 386(1957-8).
- 4) Baxter, G., Giles, C.H., Mckee, M.N., and Macaulay, N.; *ibid.*, 71, 218(1955-5).
- 5) Morton, T.H.; *ibid.*, 62, 272(1946-9).
- 6) Leonard Weissbein and Glenn E. Coven; *Text. Res. J.*, 30, 58(1960-1).
- 7) Vickerstaff, T. and Tough, D.; *J. Soc. Dyers & Col.* 65, 606(1949).
- 8) Nickerson, D.; *Am. Dyes. Repr.*, 39, 541(1950).
- 9) A.A.T.C.C.; Carbon-Arc Lamp Test, Standard Test Methop 16A-1957.
- 10) Buc., G.L.; *Am. Dyes. Repr.*, 41, 353(1952).
- 11) Giles, C.H., Baxter, G., and Rahman, S. M. K.; *Text. Res. J.*, 31, 821-44(1961-10); *Am. Dyes Repr.*, 51, A 146 (1962-2).