Daehan Hwahak Hwoejee
Volume 8, Number 4, 1964
Printed in Republic of Korea.

染色物의 日光에 對한 堅牢性에 關한 研究(第2報)

褪色速度 曲線에 對하여

韓國纖維試驗檢査所

河 完 植

(1964. 8. 22 접수)

Studies on the Light Fastness of Dyeings. (Ⅱ)

Fading Rate Curve

by

Wan Shik Ha

Korea Textile Inspection and Testing Institute, Seoul

(Received Aug, 22, 1964)

Abstract

The author proposed an equation of fading rate, expressed as $\Delta E=\Delta E_{1\infty}(1-e^{-k_1t})+k_2t$, where ΔE=fading of dye (colour difference of N.B.S. unit), $\Delta E_{1\infty}$=extremity value of fading of molecularly dispersed dye, k_1, k_2=constants, t=exposure (hours).

The validity of above equation, which is connected with the state of dye in fibre, was confirmed by experimental in a range of 2-3 colour fading in grey scale value for assessing change in colour visually, except the case of increasing the fading rate with the time resulted from the break-down of dye particles through the heat effect of light; it was also discussed about possibility of evaluating of fastness to light of dye in early stage.

Ⅰ. 緖 論

1927年에 Barker[1]等은 染色梳毛織物을 fadeometer로 照光한 後 Lovibond tintometer로 그 褪色量을 測定하여 染色物의 褪色量은 照光時間의 平方根과 直線的인 關係가 있다 하였고, 그 後 Cunliffe와 Lambert[2]는 前記 Barker等의 關係式을 考察하여 褪色量이 約 25% 以上되는 範圍에 걸쳐서는 褪色量과 照光時間의 對數와는 直線關係에 있음을 나타내는 式이 Barker等의 關係式보다 오히려 滿足스럽다는 것을 言及함과 함께 褪色量과 照光時間과는 指數關係에 있음을 나타내는 다른 하나의 基本褪色式을 提示했다. 또한 最近에 이르러 平島等[3]은 cellophane에 染色된 直接 azo 染料는, 染料가 cellophane 中에서 會合을 이루지 않는 範圍內의 濃度에서는 그 褪色反應이 染料 濃度에 對하여 2次임을 나타내는 關係式을 얻었다. 그러나 이들 諸關係式은 染色物의 日光堅牢度 評價와 같은 日常의 實驗室的 作業에 應用함에 있어서는 例컨데 褪色量에 있어 實用單位 應用의 問題, 또는 式이 成立하는 範圍가 一定한 褪色範圍에 局限된다는 點等 더욱 많은 檢討를 要하는 것으로 생각된다.

그러므로 著者는 褪色量으로서 N.B.S.單位를 使用하고, 이에 依한 色差變化와 照光時間과의 關係를 求하여 褪色速度式의 應用面에의 寄與를 企圖했다.

Ⅱ. 實 驗

(i) 試 料

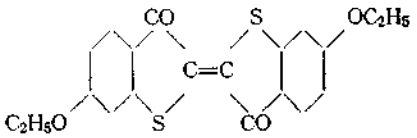
가. 織 物——市販 漂白 玉洋木〔161.4×147.6本/5cm(82×75本/in)〕700g을 25*l*의 물로 3時間 煮沸後 脫水한 다음 2% diastase溶液 25*l*로 65~75°C에서 5時間 處理後, 물로 2時間 다시 煮沸하고 나서 冷水로 5回 強洗滌後 0.5% 비누溶液 25*l*로 1時間 煮沸한 다음 다시 물로 1.5時間씩 2回 連續 煮沸한 後 乾燥시킨 것을 試料로 使用했는데 以上과 같은 脫糊, 洗淨 操作後의 試料의 組成은 다음과 같다.

길보기 番手; 33.4×33.4's

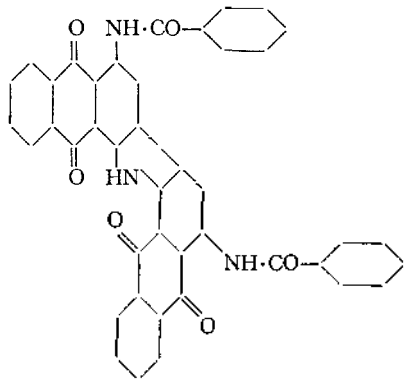
密度; 166.1×156.7本/5cm(84.4×79.6本/in)

나. 染 料——다음과 같은 2種의 vat染料를 蒸溜水로 5回 抽出하여 電解質分을 除去하여 精製한 것을 使用했다.

Ciba Orange R (C.I. Vat Orange 5)



Caledon Olive R (C.I. Vat Black 27)



(ii) 染色方法

附記에 記述한 方法에 따라 織物試料를 各種 濃度에 걸쳐 水浴槽上에서 染色하였다.

染色한 試料를 FDA·R型 Fade-Ometer(Atlas社製)로 一定時間 照光後[4] "Color-Eye" model C (Instrument Development Lab., Inc. 製)를 使用하여 既報한[5] 바와 같은 方法으로 照光後의 色差를 算出하는 한편, 標準 光源下에서의 視感에 依한 褪色判定도 並行하였다. 特히 Fade-Ometer照光時에는 光度試驗紙도 함께 照光하고, 그 褪色程度를 標準褪色紙와 比較하여 標準褪色紙에 對한 그의 係數를 算出함으로써 照光時間의 精密을 期했으며, 染色物에 對한 照光後의 X, Y, Z 三刺戟値는 豫備試驗을 거친後 그 값이 一定히 維持되도록 하기 爲하여 試料를 4枚씩 포개어 使用하여 測定했다.

Ⅲ. 實驗結果 및 考察

理論褪色速度式의 誘導

Fig. 1은 Caledon Olive R에 對한 褪色速度曲線이다. 褪色은 처음에 急激히 進行되나 時間의 經過와 함께 그 速度를 낮추며, 어느 一定한 時間을 지나면서부터는 直線的으로 進行됨을 表示해 주고 있다.

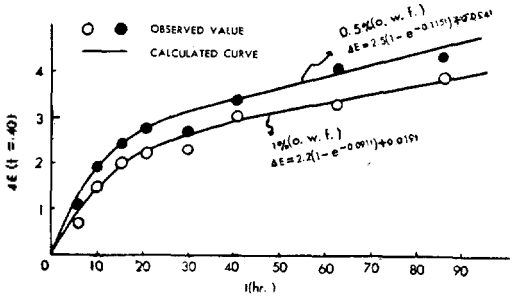


Fig. 1. Fading rate curve of Calldon Olive R.

Baxter等[6]은 染料가 單分子狀으로 基質에 染着하고 있을 경우의 光褪色反應은 染料濃度에 關해서 1次이고, 會合하여 큰 粒子로 染着하고 있을 때에는 0次로 進行된다 하고, 그러한 경우의 理論褪色曲線의 模型圖를 提示함과 함께 會合狀態로 있는 染料는 單分子狀으로 分散되어 있는 染料보다 그 日光堅牢性이 堅牢하다 했다.

지금 染料가 纖維內에서 一部는 單分子的으로 一部는 會合狀態로 存在하는 것과 같은 一般的인 경우, 會合狀態로 存在하는 染料는 單分子狀의 染料와 함께 照光始初부터 褪色에 關與한다는 假定을 세우고 Fig. 1을 다음과 같이 考察한다. 卽 褪色이 0次로 進行되는 것으로 생각되는 直線部分은 會合狀態의 染料가 褪色하는 것으로 생각하고 褪色이 複雜한 反應(假定에 依하여)으로 進行되는 것으로 생각되는 曲線部分은 單分子狀의 染料가 同時에 褪色하는 것으로 생각한다.

따라서 會合狀態로 있는 染料가 褪色反應의 初期부터 褪色에 關與한다고 假定할 때 그 褪色量은

$$\Delta E_2 = k_2 t \qquad (1)$$

但 ΔE_2; 褪色이 0次로 進行될때의 N.B.S. 單位에 依한 色差 : t; 照光時間(hr.) : k_2; 定數.

그러므로 單分子狀 染料의 褪色量은

$$\Delta E_1 = \Delta E - \Delta E_2 = \Delta E - k_2 t \qquad (2)$$

但 ΔE_1; 單分子狀染料의 褪色量(N.B.S. 單位에 依

한 色差) : ΔE; 染料의 褪色量.

式(2)로부터 染料의 褪色量 ΔE는 ΔE_1을 追求하면 求할 수 있게 되므로 一般化한 ΔE_1의 褪色式을 求하는 것이 重要하다.

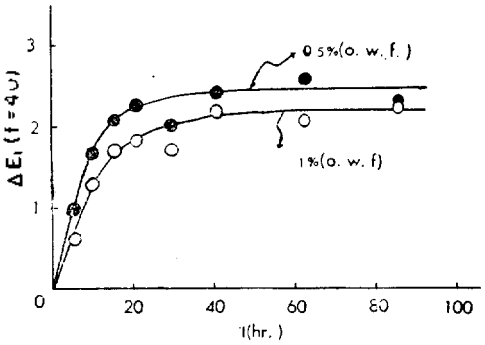


Fig. 2. Supposed fading rate curve of molecularly dispersed part of Caledon Olive R.

Fig. 2는 Fig. 1의 實驗結果로 부터 式(1) 中의 k_2를 求하여 式(2)에 따라 plot한 것으로서 이 曲線에 對하여 多角的인 檢討를 加한 結果 單分子狀 染着染料의 褪色은 다음과 같은 指數函數式에 따른다는 知見을 얻었다.

$$\Delta E_1 = \Delta E_{1\infty}\ (1-e^{-k_1 t}) \qquad (3)$$

但 $\Delta E_{1\infty}$; 褪色의 極限値 : k_1; 定數.

式(3)은 Cunliffe와 Lambert等[2]의 褪色式과 같은 形式의 것으로서 單分子狀으로 染着하고 있는 染料의 褪色은 全染料가 褪色할 때까지 1次反應으로 進行한다는 것을 表示하고 있어 前記 Baxter等의 見解를 뒷받침해 준다. 따라서 染料의 褪色式으로 式(3)을 式(2)에 代入하여

$$\Delta E = \Delta E_{1\infty}\ (1-e^{-k_1 t}) + k_2 t \qquad (4)$$

를 얻게 된다.

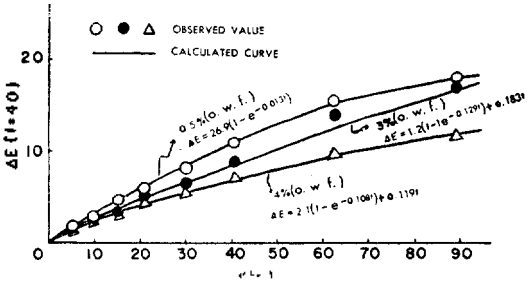


Fig. 3. Fading rate curve of Ciba Orange R.

Fig. 1은 式(4)에 依한 理論曲線으로서 이것은 實測値와 잘 一致하고 있음을 본다. Fig. 3는 Ciba Orange R에 對한 褪色速度曲線의 또하나의 例로서 亦是理論曲線은 實測値와 잘 一致하고 있음을 본다. 特히 Orange R 0.5%染色物의 경우에 있어서는 0次反應에 相當하는 褪色反應을 찾아볼 수 없는 것이 特色인데, 이것은 纖維에 吸着된 染料量이 적어 染料가 單分子狀으로만 染着하고 있는 것에 起因되는 것으로 생각되며, 褪色速度式도 式(4)에서 $k_2=0$으로 한 $\Delta E=\Delta E_{1\infty}\cdot(1-e^{-k_1 t})$의 形式으로 表示되고 있다.

染料가 纖維中에서 會合狀態로 存在할 수 있는 可能性은 非但 纖維素 纖維에만 局限될 問題는 아니다. Giles와 Mckay[7]는 蛋白質 纖維를 包含한 모든 纖維內에서 可溶性 染料가 會合狀態로 存在함을 指摘하고 있다.

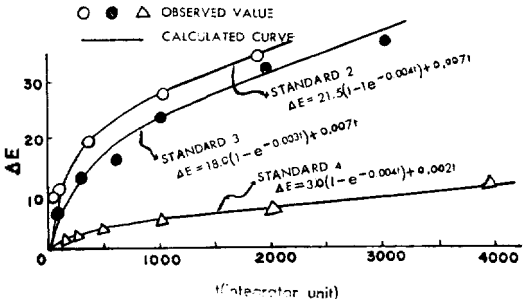


Fig 4. Fading rate curve of British blue standard[8].

Ricketts[8]는 英國標準青色染布의 褪色速度曲線에 對해서 論及하고 있는데 그가 얻은 色差測定値를 引用하여 式(4)에 따라 plot해 보면 Fig. 4와 같다. Fig. 4는 蛋白質 纖維에 吸着된 染料의 褪色도 式(4)에 따른다는 것을 示唆해 주고 있다.

式(4)는 最近에 發展된 染料의 纖維內에서의 存在狀態論에 그 根據를 두고 있으며, 褪色이 變褪色用 標準灰色色票로 判定하여 2-3級 程度로 進行된 相當한 褪色範圍內에서 式(4)의 成立을 確認할 수 있음을 보며 (Table 1 參照), 以上과 같은 考察結果를 綜合하여 式(4)에 對하여 다음과 같은 몇가지 경우를 想定해 둔다.

(Ⅰ)染料가 纖維內에서 單分子的으로만 存在하는 경우. ——이때에 式(4)는 第2項이 0이 되어 $\Delta E=\Delta E_{1\infty}\cdot(1-e^{-k_1 t})$가 되어 從來의 褪色式에 歸하게 된다.

(Ⅱ)單分子狀 染料가 會合狀態의 染料보다 많은 경우. ——0次的으로 褪色이 進行되는 部分은 褪色速度曲線上에 나타나지 않을 수도 있겠다.

(Ⅲ)單分子狀 染料와 會合狀 染料의 量이 같거나 거의 비슷한 경우.

(Ⅳ)會合狀 染料의 量이 單分子狀 染料의 量보다 많

은 경우.

(Ⅲ)과 (Ⅳ)의 경우가 式(4)가 成立하는 一般的인 경우로 생각된다.

(Ⅴ)染料가 會合狀態로만 存在하는 特別한 경우. —— 式(4)中의 第1項이 0이 되어 褪色速度式은 $\Delta E=k_2t$ 가 된다.

從來의 몇가지 理論褪色速度式에 對한 檢討

Barker 等은

$$T=aL^n \qquad (5)$$

但 T; 照光時間 (hr.) : L; 褪色量 : a; 染料에 따르는 定數 : n; 1.9 또는 2

으로 表示되는 褪色式을 提示했고, Cunliffe 와 Lambert 는

$$F=a\log t+b \qquad (6)$$

但 F; 褪色量 : a, b; 定數 : t; 照光時間 (hr.)

로 表示되는 褪色式 外에 基本褪色式으로서 式(3)型의 褪色式을 提出했다. 式(5)에 依하면 染色物의 褪色量은 照光時間의 平方根과 直線的인 關依에 놓여 있어야 할 것이고, 式(6)에 依한다면 褪色量과 照光時間의 對數사이에는 直線的인 關依가 成立해야 할 것이다.

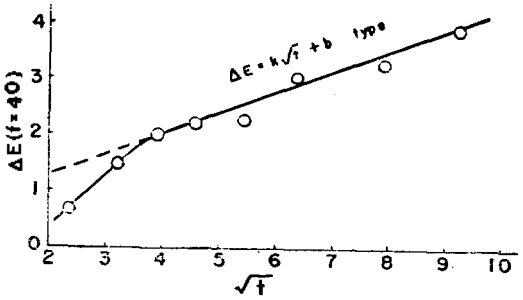


Fig. 5. Fading rate curve of Caledon Olive R 1% (o. w. f.).

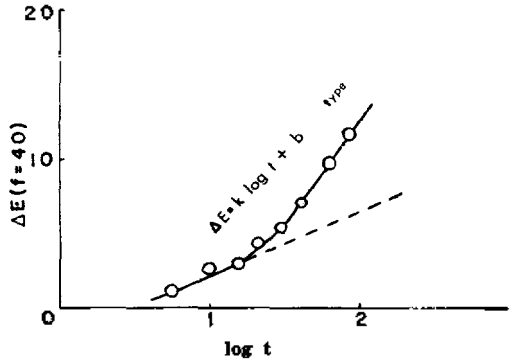


Fig. 6. Fading rate curve of Ciba Orange R 4% (o. w. f.).

Fig. 5는 Caledon Olive R 1%에 對한 式(5)의 形式에 따른 褪色速度曲線이고, Fig. 6는 Ciba Orange R 4%에 對한 式(6)의 形式에 따른 褪色速度曲線이다. 두 褪色曲線이 모두 各各의 褪色式이 提示하는 바와 같은 直線은 表示하고 있지 않음을 본다.

한편 式(3)은 變形하여 $\ln[(\Delta E_{1\infty}-\Delta E)/\Delta E_{1\infty}]=-k_1t$ 로 表示할 수 있으므로 $\ln[(\Delta E_{1\infty}-\Delta E)/\Delta E_{1\infty}]$는 照光時間과 直線的인 關係를 이루어야 할 것이다. Fig. 7은

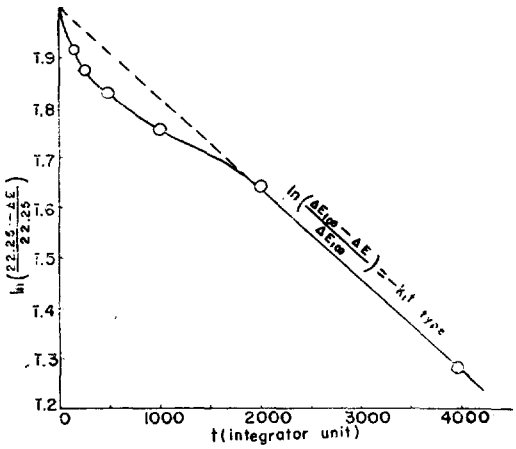


Fig. 7. Fading rate curve of British blue standard 4.

英國標準青色染布의 標準 4에 對한 關係圖로서 亦是 完全한 直線을 表示하지 않고 있어, 지금까지 提出된 몇가지 褪色式이 滿足한 것이 못된다는 것을 말해 주고 있다.

理論褪色速度式의 應用

現在 染色物의 日光堅牢度는 褪色되었다고 認定(appreciable fading)될때 까지의 照光時間에 依해서 決定되고 있는데, 式(4)에 依해서 어느 判定하고자 하는 染料의 理論褪色式을 求해 낸다면, 그 染料의 日光堅牢度를 早期에 判定해 낼 수 있는 것으로 생각된다. 卽 現在 各國의 工業規格은 變褪色用 標準灰色色票에 對하여, 그 級數가 5級일때 N. B. S. 單位에 依한 色差는 0.4級일때는 1.5, 3級일때는 3, 2級일때는 6, 1級일때는 12와 같이 級數 1級씩 낮아짐에 對하여 色差는 等比級數的으로 增加하는 것으로 規定[9]하고 있으므로, 지금 日光堅牢度를 判定하고자 하는 染色物에 對하여 褪色되었다고 認定되기 前까지의 照光時間에 따르는 色差變化를 測定하여 理論褪色式을 求하고, 아울러 變褪色用 標準灰色色票에 依한 褪色評價도 並行한다면, 이들 資料로 부터 日光堅牢度의 早期判定이 可能한 것으로 생각된다. 例를 들면 Ciba Orange R 3% 染色物에 對한 20.9時間 까지의 照光에 따르는 色差變化의 測定資料들로 부터 $\Delta E=1.2(1-e^{-0.159t})+0.183t$

로 表示되는 理論褪色式을 얻는 한편, 20.9時間 照光後 그 褪色이 變褪色用 標準灰色色票로는 4~3級程度로 褪色된 것으로 肉眼判定되었다면, 이때의 理論色差는 約 5이므로 4級程度로 褪色될 色差는 約 7.5가 되고, 上記理論式으로 부터 그때까지 所要될 照光時間은 大略 34時間이 되어 이 染色物의 日光堅牢度는 4級으로 推定 判定받게 되며, 이 結果는 Table 1로 부터의 實際의 判定結果와 一致함을 본다.

Ⅳ. 總 括

染料의 纖維內에서의 存在狀態와 그 褪色速度와를 關聯시켜 染料의 褪色速度式으로서

$$\Delta E = \Delta E_{1\infty}(1-e^{-k_1 t}) + k_2 t$$

로 表示되는 理論式을 提示하고, 그 式이 照光에 依한 熱의 影響으로 染料粒子가 分裂하여 時間과 더불어 褪色速度가 增加하는 것과 같은 特別한 경우를 除外하고는 變褪色用 標準灰色色票로 判定하여 2-3級程度로 褪色이 進行되는 相當한 褪色範圍에 걸쳐 成立함을 確認하는 한편 理論褪色式을 利用한 日光堅牢度 早期判定의 可能性에 對해서 考察을 加했다.

附記[10,11]:

i). Ciba Orange R (Indigoid vat 染料 染色法)——試料 5g에 對하여 4%의 濃度로 染色했을 경우의 染色例를 들면, 染料 1g을 秤量하여 beaker中에서 少量의 ethanol로 泥狀化하고, 蒸溜氣 100ml를 加한 다음 그中 20ml를 取하고 여기에 10% NaOH溶液 1.8ml, sodium hydrosulphite 0.3g을 加한 다음 60°C의 水浴槽上에서 約 10分間 加溫하여 還元시켰다. 이 還元液을 10% NaOH溶液 0.7ml와 sodium hydrosulphite 0.16g을 加하여 酸素分을 미리 除去시킨 60°C의 蒸溜水에 加하여 液量을 250ml(浴比 40:1)로 調整하고, 여기에 미리 濕潤시킨 試料를 加하여 45分間 60°C에서 處理했다. 處理가 끝난後 試料를 집어 내어 padder로 padding하고, 空氣中에서 約 10分間 酸化시켜 顯色시킨 다음 稀醋酸液으로 處理하여 試料에 남아있는 알카리分을 中和시키고, 60°C의 加溫 蒸溜水로 洗淨하고, 이어서 2g/l의 中性비누液으로 15分間 試料를 煮沸하여 soaping한 다음 蒸溜水로 5回 水洗하고 나서 乾燥시켰다.

ii). Caledon Olive R(溫浴法)——試料 5g에 對하여 1%의 濃度로 染色했을 경우의 例를 들면 i)에서와 같이 泥狀化한 染料에 蒸溜水 100ml를 加한 다음 그中 5ml를 取하고, 여기에 10% NaOH 1.25ml, sodium hydrosulphite 0.025g을 加한 다음 i)에서와 같이 하여 還元시켰다. 그 다음의 諸操作은 i)과 같이 했으며, 다만 酸素分 除去를 目的으로 蒸溜水에 加하는 10% NaOH와 sodium hydrosulphite의 量을 1ml와 0.1g으로 各各 調整하고, 試料處理 溫度를 50~60°C로 하였다.

以上과 같은 染色過程中 提示한 諸添加劑의 量의 一部는 i), ii) 共히 豫備實驗을 通하여 任意로 調整하여 選定했다.

한편 本硏究는 韓國纖維試驗檢査所 主管 第3回 紡織技術 討議會(1964年 4月 27日)에서 發表한 바 있으며, 끝으로 硏究遂行을 激勵해 주신 朴瑩植所長과 張哲植 檢査課長에게, 文獻 入手에 便宜를 提供해 주신 서울工大 禹濟麟 助敎授와 京城紡織 柳連榮氏에게, 그리고 一部 實驗遂行에 便宜를 提供해 주신 國工硏 陸英洙 染織科長에게 各各 謝意를 表한다.

Table 1. Fading results evaluated by the grey scale for change in colour.

Ciba Orange R

Conc. (%, o. w. f.) \ exposure (hr.)	5.5	9.9	15.4	20.9	29.7	40.7	62.7	85.7
0.5	5⁻	4-5	4	3-4	3	2-3	2	1-2
3.0	5	5⁻	5⁻	4-5	4⁺	4⁻	3	2-3
4.0	5	5	5	5	5	5⁻	5⁻	4-5

Caledon Olive R

0.5	5⁻	4-5	4	3-4	3	2-3	2-3	2-3
1.0	5⁻	4⁺	4	3-4	3-4	3	2-3	2-3

文 獻

1. S. G. Barker, H. R. Hirst, and P. N. Lambert, *J. Soc. Dyers Colourists*, **43**, 263(1927).
2. P. W. Cunliffe and P. N. Lambert, *ibid.*, **48**, 59 (1932).
3. 平島 恒亮, 貫鎬修, 檜山 八郎, 工業化學雜誌(日本), **64**, 1822 (1961).
4. A. A. T. C. C.; Carbon-Arc Lamp Test, Standard Test Method 16A-1957.
5. 河完植; 本誌, **6**, 104(1962).
6. G. Baxter, C. H. Giles, and W. J. Lewington, *J. Soc. Dyers Colourist*, **73**, 386(1957).
7. C. H. Giles and R. B. Mckay, *Textile Research J.* **33**, 550(1963).
8. R. H. Ricketts; *J. Soc. Dyers Colourists*, **68**, 200(1952).
9. 例컨대 B. S. 2662; 1961 (Grey Scale for Assessing Change in Colour).
10. C. H. Giles, Laboratory Course in Dyeing, (The Society of Dyers and Colourists, 1960) p. 11.
11. 有機合成化學協會; 染料便覽(丸善), p. 147(1959)