필름 권층법에 의한

염색속도의 측정

염색이론은 염색평형론과 염색속도론으로 대별되는데, 실제의 염색은 평행에 달할 때까지 염색하는 일은 거의 없으므로, 염색평행에 달할 때까지의 과정을 생각하는 속도론이 중요한 의미를 갖는다. 그러나 속도론은 평행론에 비해서 취급이 까다로와 이 방면의 이론이 뒤떨어져 있다. 염색속도론이란 염료분자가 섬유 내부로 확산해 가는 즉, 염색의 건속단계에 있어서의 빠름에 관하여 생각하는 분야이다.

염료의 섬유중에 있어서의 확산 거동은 확산계수의 크기를 구하면 알 수 있다. 따라서 염색과정의 속도론적 연구의 목적의 하나는 확산계수를 구하는 것이라고 할 수 있다.

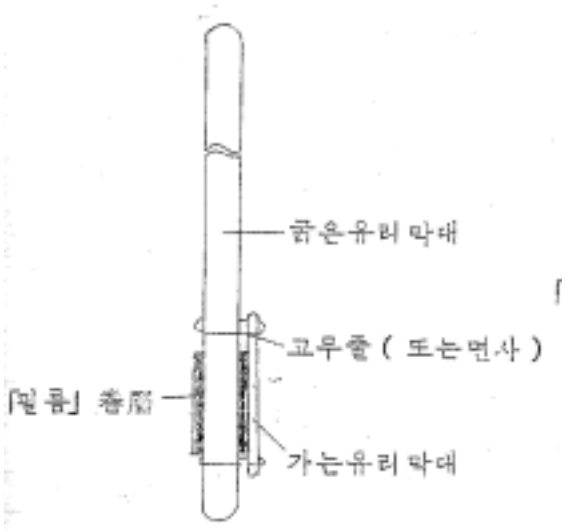
확산계수를 구하는 실험방법은 크게 두가지로 나눌 수 있다. 즉, 확산염료의 총량(총염착량)으로부터 구하는 방법과 확산한 염료의 농도분포로부터 구하는 방법이다. 필라멘트 섬유중의 총 염착량으로부터 Hill의 식을 써서 계산하는 방법은 전자이고 필름권층법, 필름적층법, 특별히 설계된 micro-spectrophotometer을 써서 섬유 단면등의 농도분포를 측정하는 Micro-densitometer법 등은 후자에 속한다. 이들 중에서 필름 권층법은 특별한 기기가 없어도 균일한 필름상 물질만 있으면 비교적 간단하게 염료의 확산계수를 측정할 수 있다는 이점이 있다. 이 방법은 우리나라에도 소개되어 응용된 예가 있으나 그리 알려져 있지 않은 듯 하여 그 이론과 측정방법을 약술한다.

1. 필름 권층법

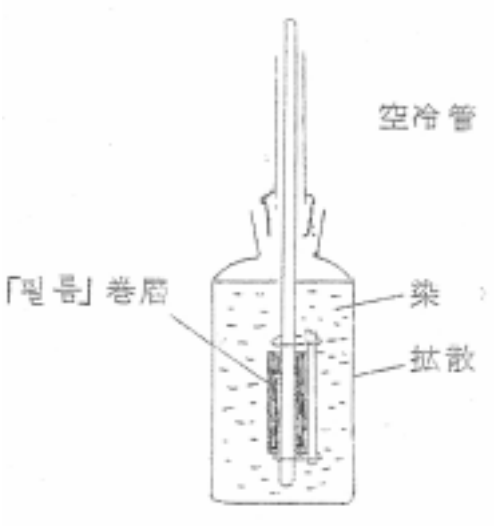
필름권층법에서 가장 중요한 일은 두께가 균일하고 염색시 물리적인 구조 변화가 생기지 않는 필름을 얻는 것이다. 현재 쓰이고 있는 필름은 셀로판, 아세테이트, 나일론, 폴리에스터, 아크릴 필름 등이다. 먼저 필름은 일정한 폭(3~6cm가 적당)과 길이로 자른다. 길이는 염색시간에 따라 다르나 50~100cm의 것이 흔히 쓰인다. 일정한 크기로 자른 필름은 증류수 또는 계면활성제 용액중에서 처리하여 세정한다. 물론 이 때 필름이 너무 구기거나 흠이 생기지 않게 조심해야 한다. 또한 필름의 종류에 따라서는 (예컨대 나일론, 폴리에스터)염색온도 이상에서 일정시간 처리하여 염색중의 미세구조의 변화에 의한 염색성의 변화가 생기지 않게 예비처리를 필요로 한다. 세정, 예비처리가 끝난 일정크기의 각 필름은 50~60℃의 증류수중에서 굵은 유리막대(대개 직경이 1cm)에 거품이 들어가지 않게 감는다. 필름이 다 감기면 가느 유리막대로 필름끝을 누르고 고무줄(수용성 염료의 경우) 또는 면사(부산염료의 경우)등을 써서 굵은 유리막대와 가는 유리막대를 묶는다. <그림 1> 만들어진 필름권층은 <그림 2>와 같은 공냉관이 달린 확산병의 염욕중에 넣고 항온조에서 일정시간 염색한다. 염색은 필름의 최내층까지 염료가 확산하기 이전에 염색을 마쳐야 한다. 만일 염료가 필름층을 통과하여 유리막대에 닿으면 역방향으로 확산하기 때문이다.

대개 6~10층 정도면 확산계수를 구하는데 충분하다. 염색이 끝나면 염액에서 꺼내 곧 권층표면 물로 헹구고 권층을 풀어 여과지 등의 사이에 끼워 눌러 말린다. 얻어진 염색 필름은 <그림 3>과 같이 된다. 가는 유리막대 자욱이 각 층 사이를 분명하게 구분해 주게 된다. 물론 필름권층의 위 아래로 부터의 확산도 있지만 중앙부분만 취하면 상하로부터의 확산은 무시할 수 있다. 이것을 각 층별로 잘라 내부의 미염색 부분을 기준으로 하여 각 필름층

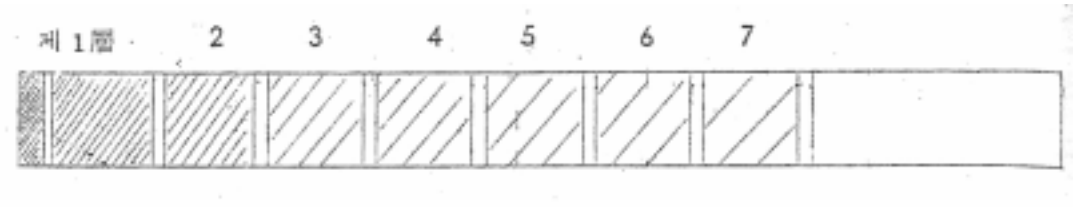
의 광학밀도를 측정한다. 따로 광학밀도와 염착량간의 검량선을 만들어 두면 각 층의 염료농도 또는 염착량을 알 수 있게 된다. 각 층을 25% 피리딘 수용액(직접, 산성 염료의 경우) 또는 알코올(분산염료의 경우)로 추출해서 정량할 수도 있으나 필름 권층법의 이점의 하나가 필름상 정량인 점을 생각하면 필름자체의 광학밀도를 측정하는 것이 간편하다.



<그림 1> 필름 권층 단면



<그림 2> 필름 권층법의 확산병]



<그림 3> 염색 필름

앞에서도 지적했지만 필름의 두께가 균일하고, 무한염액의 염색조건이 충족되어야 한다. 만일 필름 두께가 층에 따라 다를 경우에는 뒤에 보정을 해주어야 함은 물론이다.

2. 이론 및 계산예

필름 권층은 반경방향으로의 반무한피염체라고 생각할 수 있다. 이 때의 염료의 확산방정식은

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial \chi}(D \cdot \frac{\partial c}{\partial \chi}) \cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

로 주어진다. 여기서 x는 필름권층의 표면에서 반경방향에의 거리, t는 시간 c는 염료농도, D는 확산계수이다. 확산계수는 $[L^2 \cdot T^{-1}]$의 디멘존을 가지며 섬유중의 염료의 확산의 경우에는 보통 $[cm^2/min]$의 단위로 나타난다.

필름권층법에서는 보통 미염색의 필름권층을 무한염액중에 넣어서 확산실험을 하게 되므로 그 초기 조건 및 경계조건은

$C = O$, $\overline{\chi} > O$ $\quad t = O \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (2)$

$C = CO$, $\overline{\chi} = O$ $\quad t > O \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (3)$

로 주어진다. 경계조건이 성립하는 것은 각 염색시간에 있어서의 농도분포

로부터 표면농도 Co의 일정성이 확인된 것으로 알 수 있다. 필름권층법의 시험치로부터 확산 계수의 대표적인 계산 예를 보기로 한다.

(1) 환산계수가 농도의존성일 경우

산성염료의 나일론 필름 중의 확산처럼 Fick형이 아니고 농도의존성이 있을 경우라도 이 방법에 의해서 비교적 쉽게 확산계수를 구할 수 있다.

먼저 확산계수 D 는 농도 C만의 함수라고 가정한다. 그리하여 (1) 식을 Boltzmann 변환

$$\eta = \frac{1}{2}\chi / t^{\frac{1}{2}} \quad \cdots\cdots (4)$$

을 하면, (1) 식은 상미분 방정식

$$-2\eta\frac{dc}{d\eta} = \frac{d}{d\eta}(D\cdot\frac{dc}{d\eta}) \cdots\cdots (5)$$

이 된다. 이 식을 η에 관하여 적분하면

$$-2\eta\int_0^{c_1}\eta\cdot dc = (D\cdot\frac{dc}{d\eta})_{c=0}^{c=c_1} = (D\cdot\frac{dc}{d\eta})_{c=c_1} \cdots\cdots (6)$$

$(0\leq c_1\leq c_0)$

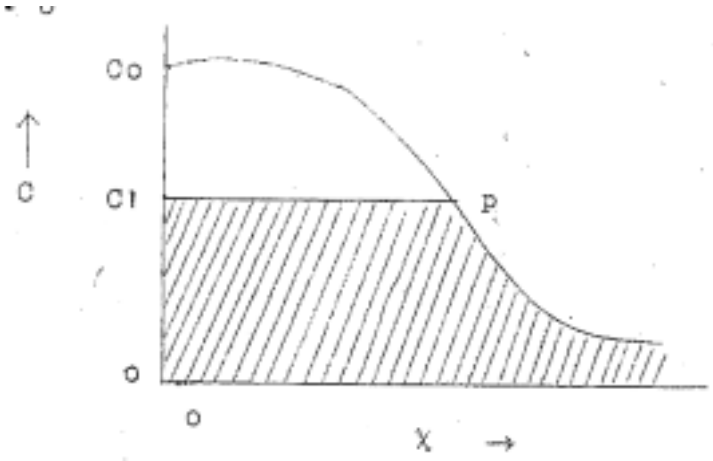
로 된다. 여기서

$$C = 0 \text{ 때 } D = \frac{dc}{d\eta} = 0 \cdots\cdots (7)$$

이다. 다시 (6)식에 (4)식을 대입하면 η를 소지하면

$$D_c = c_1 = -\frac{1}{2t}(\frac{dx}{dc})\int_0^{c_1} x\cdot dx \quad \cdots\cdots (8)$$

가 얻어진다. 이 식을 쓰면 한번의 도상 미분과 한번의 도상적분으로 농도 C1에 있어서의 확산계수를 구할 수 있다. <그림 4> 여기서 (dx/dc)는 P점에 있어서의 농도분포곡선의 기울기의 역수, $\int_0^{c1}\chi dc$는



<그림 4> 염료의 농도부분

사선부분의 면적이다. 필름권층법에서는 각 층의 중심점의 농도와 같다고 보아도 무바하나 농도의 기울기가 클 경우에는 주의를 요한다.

(2) 확산계수가 농도의존성이 아닐 경우

이는 각 층의 염착량을 알고 있을 경우의 확산계수를 구하는 방법이다. 다만 확산계수 D는 농도에 의존치 않고 일정하다고 가정한다. (Fick의 법칙), 따라서 (1)식은

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial \chi^2} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (1')$$

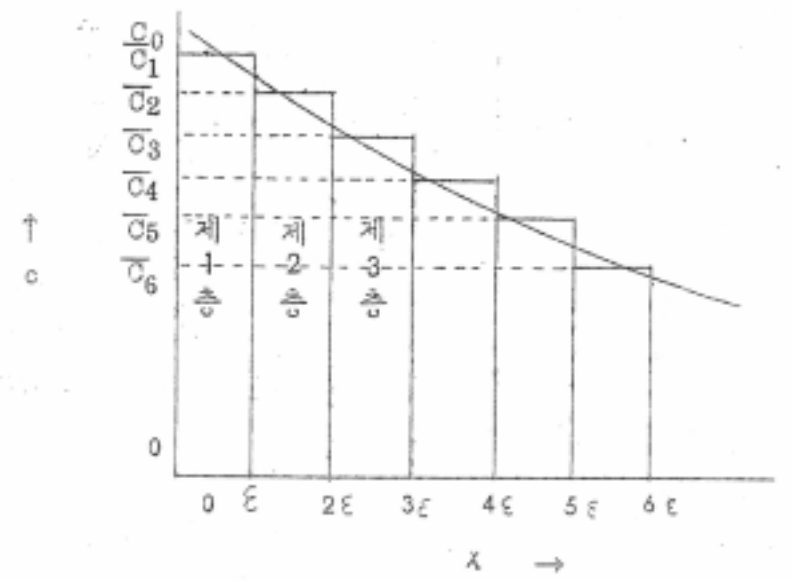
이 된다. 이것은 Laplace변환에 의해 (2), (3)의 조건에 따라 풀면

$$\frac{C}{C_0} = \mathrm{erfc}\frac{\chi}{2\sqrt{Dt}} \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (9)$$

가 된다. 단

$$\mathrm{erfc}\chi = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{\chi}^{\infty} e^{-\eta} \cdot d\eta \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (10)$$

이다. (9)식은 Fick의 법칙에 따르는 경우의 농도분포를 나타내는 이론식이다.



<그림 5> 농도분포와 평균농도 $\overline{C}i$의 관계

지금 <그림 5>에 있어서 한층의 두께를 ε이라 하면, 제 i 층의 염착량 $\overline{C}i$는

$$\overline{C}i = \int_{(i-1)\varepsilon}^{i\varepsilon} \overline{C} \cdot dx = 2C_0\sqrt{Dt}\,(\mathrm{ierfc}\frac{\overline{i-1}\varepsilon}{2\sqrt{Dt}}) \cdots\cdots\cdots\cdots (11)$$

(i = 1, 2, 3, ····· , n)

이 된다. 단

$$\mathrm{i\,erfc}\chi = \int_{\chi}^{\infty} \mathrm{erfc}\xi \cdot d\xi \cdots\cdots\cdots\cdots (12)$$

이다. 또 $\overline{C}i$는 단위를 농도로 잡으면 제 i 층의 평균농도가 된다.

$$\frac{\varepsilon}{2\sqrt{Dt}} = \varsigma \cdots\cdots\cdots\cdots (13)$$

라 놓으면, (11)식은

$$\frac{Ci}{C\nu} = \frac{1}{\zeta}(\mathrm{i\,erfc}\,\overline{i-1}\,\zeta - \mathrm{ierfc}\,i\zeta \cdots\cdots\cdots\cdots (14)$$

(i = 1, 2, 3, ·····, n)

가 된다. 이것은 표면농도와 제 i 층의 평균농도와의 비를 나타낸 식이다. 여기서 서로 이웃한 층의 염착량(또는 평균농도)의 비를 취하면

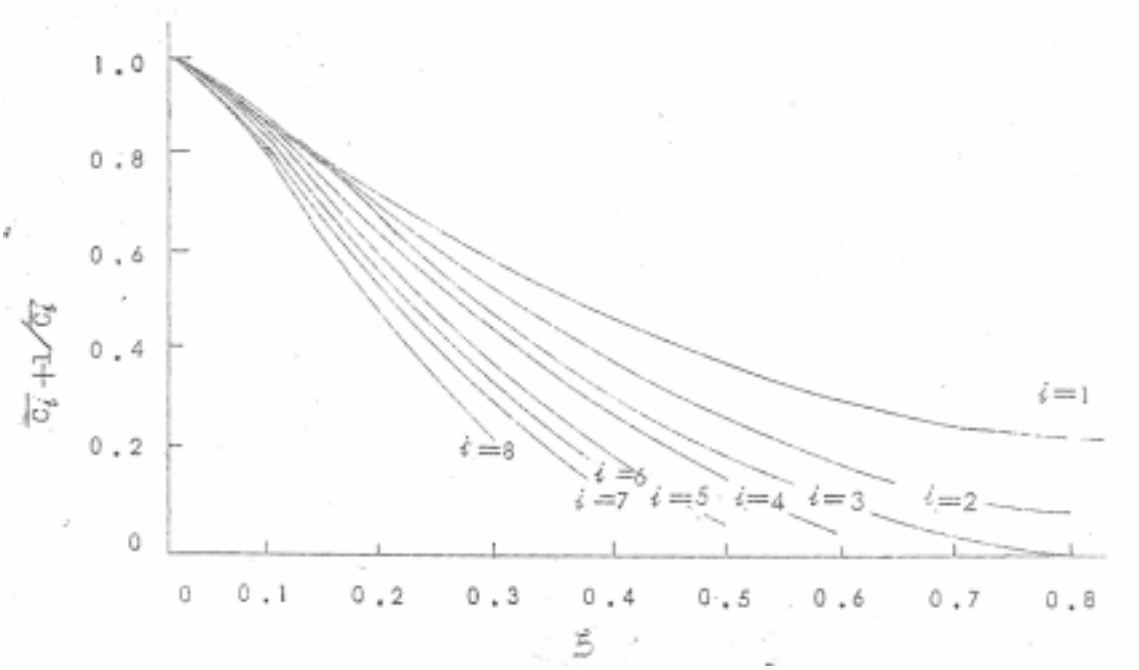
$$\frac{\overline{C}_{i+1}}{C_i} = \frac{i\,\mathrm{erfc}\,i\zeta - i\,\mathrm{erfc}\,\overline{i+1}\zeta}{i\,\mathrm{erfc}\,\overline{i-1}\zeta - i\,\mathrm{erfc}\,i\zeta} = \frac{\alpha_i - \alpha_{i+1}}{\alpha_{i+1} - \alpha_i} \cdots\cdots (15)$$

이 된다. 단

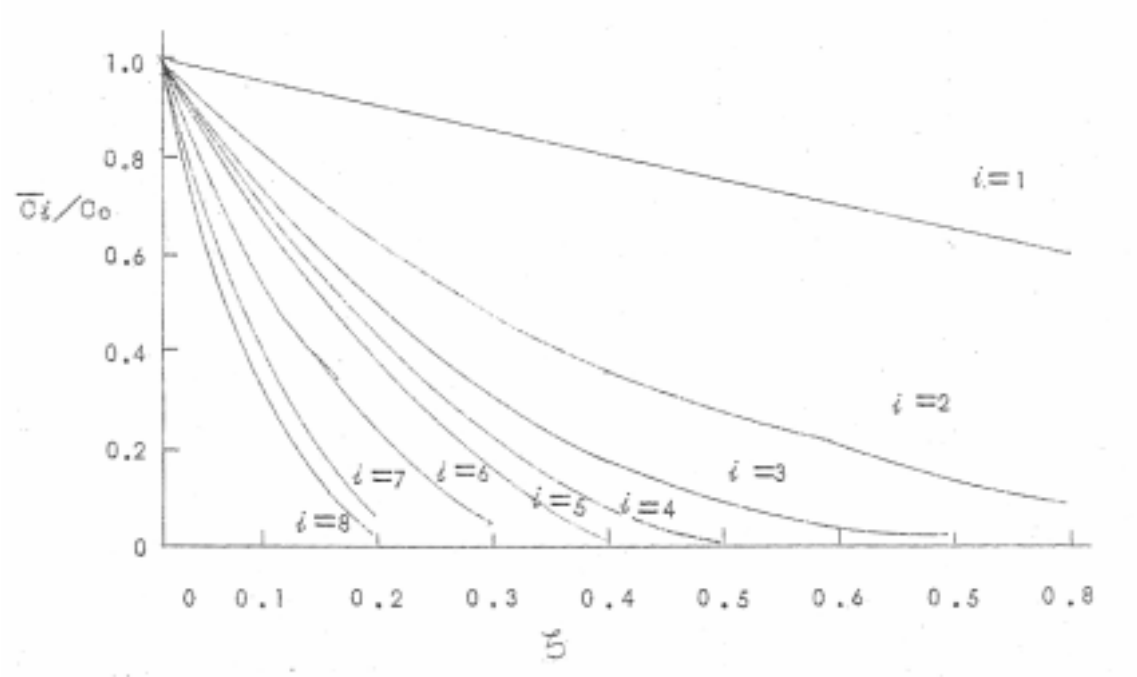
$$\alpha\, i = i\,\mathrm{erfc}\, i\,\zeta \cdots\cdots (16)$$

이다. (14)식 및 (15)식의 좌근과 우근의 관계를 그래프로 표시하면 <그림 6> 및 <그림 7>이 얻어진다.

그러면 <그림 6> 및 <그림 7>을 써서 확산계수와 표면농도를 계산한 예를 들어보자.



<그림 6> $\overline{C}^{i+1}/\overline{C}i$로부터 ζ를 구하는 선도



<그림 7> ζ와 $\overline{C}i$로부터 C0를 구하는 선도

<표 1>에 셀로판중의 chrysophenine G의 확산 예가 나와있다. 제 2란의 광학밀도는 염색한 각 층의 최대흡수파장에 있어서의 흡수스펙트럼의 실측치이다. 또한 이것을 검량선에 의해서 각 층의 평균농도로 고친 것이 제3란이다. 이 경우 광학 밀도와 농도가 직선관계(Beer의 법칙)이면 이 환산은 필요치않고, Co를 구할 때만 환산하면 된다. 다음 각 층의 농도의 비 $\overline{C}^{i+1}/\overline{C}i$를 계산한다. 이 $\overline{C}^{i+1}/\overline{C}i$의 i=1~6에 대하여 <그림 6>에서 각각 상당하는 ζ를 찾아낸다. 이 경우 i = 6의 값이 정도가 떨어지므로 i = 1~5를 산술평균하여 $\zeta = 0.124$를 구한다.

(13)식에 의하면

$$D = \frac{\varepsilon^2}{4} \cdot \frac{1}{t} \cdot \frac{1}{\zeta^2} \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (17)$$

이므로 팽윤시의 셀로판의 두께 4.66×10^{-3}cm를 대입하여 D = 3.52×10^{-7} cm^2/min가 얻어진다. 일반적으로 ζ는 반드시 일정하지는 않다. 따라서 이러한 방법에 의해서 평균한 확산계수가 구해지는 셈이 된다. 다음 <그림 7>에서 i =1~5에 관하여 각각의 ζ에 상당하는 $\overline{C}_i / Co$를 찾아서 $\overline{C}_i$를 이것으로 나누어 주면 Co가 얻어진다. 이것을 평균하면 평균치의 Co가 구해진다.

<표 1> Chrysophenine G의 환산

(90℃; 1000min; 1.00×10^{-5}mol dye/*l* ; 3.00×10^{-2} mol Nacl/*l*)

i	光学密度	$\bar{C}i\times10^7$	$\bar{C}i+1/\bar{C}i$	ζ	$\bar{C}i/Co$	$Co\times10^7$
1	0.175	4.99	0.851	0.125	0.929	5.37
2	0.146	4.25	0.839	0.124	0.793	5.36
3	0.125	3.56	0.808	0.128	0.651	5.47
4	0.101	2.88	0.832	0.107	0.697	4.13
5	0.084	2.39	0.750	0.136	0.502	4.75
6	0.063	1.80	0.698	0.147		
7	0.044	1.25				
8	0.033					
9	0.023					
10	0.019					

λmax : 425 mμ

ζ = 0.620/5=0.124

D = 3.52×10^{-7} cm²/min

Co= 5.02×10^{-7} mol/cm³ Swollen cellophane

이 경우 농도의 단위는 팽윤한 셀로판의 단위체적중의 물 농도 [mol/cm^3 Swollen cellophane]로 나타나 있다.