

자료의 일광견뢰도개설(16)

대기습도의 영향

습기가 퇴색에 미치는 촉진효과는 잘 알려진 바로서 이에 대하여는 태양광의 세기에 대한 견뢰도급수의 변화와 관련하여 이미 앞서 기술한 바 있다. 일반적으로 퇴색은 섬유의 수분함유량이 증가하면 촉진되나 전에는 그러한 효과에 대해서 명백한 설명이 가해지지는 못했다. Hedges의 흥미있는 일련의 정밀한 연구에서는 퇴색에 미치는 온도의 영향은 물론 습도의 영향도 연구되었다.

이들 시험에서는 수평으로 고정시켜 놓은 염색시험편을 온습도 조절하에서, 소형 상자모양으로된 Vita유리를 통하여 “Hanovia”석영수은증기광으로 쬔었다.

습도치는 시료밑에 Glycerol 또는 흑종의 염 수용액을 정치함으로서 조절하였으며, 상이한 조건하에서 조광된 일련의 시험편에 대한 퇴색도는 일정시간 경과 후 Lovibond Tintometer로 결정했다.

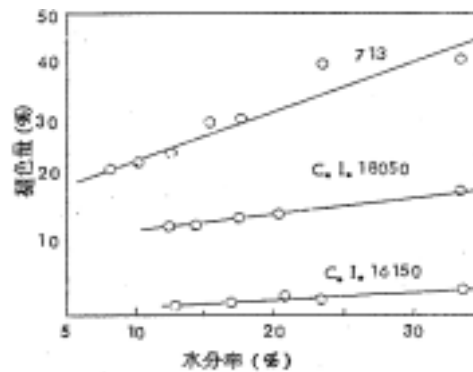
습도의 상승은 모든 경우에 퇴색을 촉진시킨다는 것이 밝혀졌으며 염료의 퇴색백분율과 시료의 수분함유량과의 사이에 적어도 수분함유량이 대략 5%에 이르도록 면이나 양모상의 수많은 염료에 대해서 직선관계가 성립함도 밝혀졌다.(그림 16 참조) 아마도 모든 곡선이 좌단에서는 원점을 향해서 급격히 하강할 것이나 실제로 이러한 하강이 관찰된 것은 한가지 경우에서 만이었다.(면상에서의 산성염료) 표 6은 그들 결과를 lead가 제공한 몇 가지 자료도 포함시켜 요약한 것이다.

이들 관찰결과를 토대로 하여 Hedges는 상이한 조건하에서의 퇴색을 예측하는 방법으로서 다음과 같은 관계식을 제의했다.

$$F = K \cdot \sqrt{T} (R + C)$$

즉 F = 염료의 퇴색백분율 K,C=정수

T = 온도 R = 직물의 수분율



<그림 16> 양모상의 산성염료에 대한 퇴색량(%)과 섬유수분율과의 관계

(표 6 참조) 염료 713 C.I 제1판번호임

<표 6> 일광견뢰도와 수분감응성간의 관계

水分感応性.				
染料 (C. I. No.) 및濃度 (%)	纖維	水分率 20% 時の褪色量 (%)	기울기 : 褪色量(%) / 水分率 (%)	水分率 35% 時の褪色量(%) / 水分率 10% 時の褪色量 (%)
C. I. 713 (第1版) (1%)	酸性染料 羊毛	33	0.65	1.8
Khaki Yellow WN (C. I. 14025) (1%)	羊毛	16	0.44	2.0
Azo Rubine (14720 ?) (1%)	羊毛	37	0.48	1.4
Ponceau RG (16150) (1.5%)	羊毛	3	0.14	5.0
(2%)	絹	20	0.075	-
Azo Geranine B (18050) (1%)	羊毛	16	0.25	1.4
Acid Green G (42085) (1%)	羊毛	16	0.50	2.0
Soluble Blue (42770 ?) (1%)	羊毛	22	0.67	2.0
Magenta (42510) (0.3%)	絹	90 (?)	4.0	3.3
Magenta (? %) (?)	絹	90	3.0	2.8
Methyl Violet 10 BL (42555) (0.5%)	羊毛	25	0.20	1.1
Victoria Blue RB (44040)	絹	60	1.25	1.6
Safranine FF (50240) (1.4%)	絹	32	1.6	3.3
Brilliant Green C 27 (0.6%)	絹	44	2.9	4.0
Brilliant Victoria Blue RB (0.9%)	絹	66	1.4	0.8

※ 必要한 경우에는 別法에 依해서 求하였음.

Cunliffe는 두 가지 온도와 두 가지 습도에서 양모상의 수많은 염료의 퇴색에 관한 자료를 제시하는 한편 실험에 사용한 장치에 대해서도 기술했다.

Lead는 관계습도가 45%내지 80%범위에서는 관계습도의 상승에 따라 다음과 같은 퇴색속도 증가가 있다고 보고했다. 양모상의 많은 염료, 대략 50%; 많은 직접염료, 혹종의 Azoic 염료, 그리고 많은 Indigoid Vat 염료, 200~300%; 혹종의 염기성염료 500%, 뿐만 아니라 그는 어떤 염기성염료의 퇴색속도는 섬유(섬유소재)의 수분함유량이 증가하여 감에 따라 직선적으로 증가하여 가는 두 가지 경우에 대해서도 설명을 가했다.

습감응성의 원인

이상 기술한 제 관찰결과의 더욱 구체적인 점에 대해서는 분명치 않다.

그러나 우선적으로 생각할 수 있는 것은 그들 결과가 단지 질량작용의 효과만을 나타내고 있다는 점이다. 즉, 퇴색 반응에 있어 수분은 기본성분이 되므로 퇴색속도는 수분량의 증가에 따라 증가한다.

그러나 이것이 사실이라면 그러한 효과는 각종 섬유상의 모든 염료에 대하여 유사해야 할것임에도 사실에 있어서는 그렇지가 않은 것이다. 더구나 반응기구는 어떻든 소요되는 물의 양은 섬유의 수분율에 비하여 매우 적다는 것이 틀림 없다. 예를 들면 hedges는 그의 실험에서 섬유중량에 대하여 2.0~0.3%에 달하는 각종 염료를 사용했으므로 측정된 최저수분율이 5%라는 것은 염료 매분자당 약 50~300개의 물 분자가 관여하고 있다는 것을 의미하는 것이므로 우리는 그 이상 물분자가 증가해도 퇴색반응속도에 전적으로 영향을 미치리라고 기대해서는 안된다. 그럼에도 사실에 있어서 퇴색속도는 0.1%보다도 적은 매우 낮은 수분율에서는 이미 일정해 진다는 것을 기대할 만 한 반면은 수분율, 심지어는 40%와도 같은 높은 수분율에서조차 일정해

지려는 징후는 없는 것이다.

그러나 습감응성의 원인으로 다른 두 가지가 시사될 수 있다. 그 한 가지는 습도의 증가는 조광열로 말미암은 염료입자의 집합의 해소를 방해한다는 점이다.

이러한 효과가 있다는 증거는 습한 대기중에서와 건조한 대기중에서의 염료의 퇴색속도곡선을 비교해 보면 확실히 알게 될 수 있다. 퇴색이 시작하기 전에 우선 염료의 광학밀도가 증가하는 것을 보게 된다. 이러한 광학밀도의 증가는 열로 말미암은 집합의 해소에 기인되는 것으로 보이며, 습한 상태에서 보다는 건조한 상태하에서 더 현저하다. 전형적인 경우로서 Gelatin막내에 분산된 미세하게 분할한 현료 Microfix Blue는 조광전에는 λ Max.에서 0.2의 광학밀도를 가지나 처음 40분간 조광(400-W수은광)되는 동안은 광학밀도가 증가하다가 그 후 부터는 일정하게 감소한다.

그러나 건조한 대기중에서의 광학밀도의 증가는 0.06단위인데 습한 대기중에서의 그것은 0.03단위에 불과하며, 그 후의 퇴색속도는 두 경우 다 같다.

Azoic염료와 반응성염료에도 그와 같은 양상을 띠우는 예가 있다.

두번째로 시사되는 원인은 오직 적은 비율의 수분만이 퇴색반응에 관여할 수 있다는 점이다. 이것은 섬유의 공극이 염료에 의해서 채워짐으로서(염료의 종류에 따라서 그 정도에 차가 있기는 하나) 수증기분자가 퇴색이 진행되는 부분으로 이동하는 것이 조해받게 된다는 것을 의미하는 것이다. 즉, 어떤 주어진 염료-섬유의 계의 퇴색속도는 물분자가 염료분자로 막힌 부분을 통과할 수 있다는 속도에 좌우된다 하겠다.

만일 이러한 염료분자에 의한 봉쇄가 공극안쪽에서 잘 형성되는 것으로 생각한다면 염료분자와 공극표면간에는, 물분자가 자유로 통과함으로서 외부의 상대습도의 변화에 따라 섬유의 수분율도 임의로 변화할 만치의 공간이

존재할 것이다.

염료에 의한 공극의 이러한 봉쇄가 생길 수 있다는 점에 대한 증거는 건조한 양모섬유에 의한 지방성 Alcohol이나 수증기의 흡착에 관한 측정에서 얻어진 바 있는데, 일반적으로 흡착속도와 포화흡착치는 미염색섬유보다는 염색섬유가 적은 값을 가지며, 그 차이는 염료의 종류에 따라서 다르다. Larose도 또한 양모의 수증기흡착은 염료(Orange II)가 섬유내에 존재할 때에는 감소된다는 것을 알아 내었다.

전에도 언급한바 있지만 많은 염료가 특히 일광견뢰도가 높은 염료가, 염색된 섬유내에서는 집합상태로 존재하는데, 이러한 염료의 집합은 분명히 염색이 진행되는 동안에 형성되는 것으로 믿어진다. 즉, 염색이 진행되는 조건하에서는 섬유는 고도로 팽윤되어 섬유의 분자쇄는 수분에 의해서 용이하게 벌어질 것이나, 공기중에서 섬유가 건조되면 점보다 훨씬 더 치밀한 구조로 화함으로서 염료입자를 견고히 보지하게 되는것으로 볼 수 있다. 이러한 상태는 염색된 Viscose막의 전자현미경사진에서 찾아 볼 수 있는 것 같다. 즉, 극소수의 염료분자만으로 구성되는 아주 작은 염료 입자 조차도 공기중에서 섬유가 건조되면 섬유공극의 일부를 봉쇄시킬 수 있는 원인이 될 수 있는 것이다.

일광견뢰도가 낮은 염료로 염색된 섬유에 있어 염료는 아마도 주로 작은 입자의 형태나 탄분산상으로 존재하는 반면에 일광견뢰도가 높은 염료로 염색된 섬유에서는 아마도 주로 큰 집합 상태로 존재한다. 즉, 염색된 친수성 섬유에 있어서의 일광견뢰도와 공극의 봉쇄간에는, 예컨대 봉쇄도는 일광견뢰도에 비례해서 증가한다는 것과 같은 종류의 정성적인 관계의 성립이 기대될만 하다.

퇴색속도는 염료입자에 의해서 야기된 봉쇄를 물분자가 뚫고 나갈 수 있

는 속도에 의해서 결정되는 것이 틀림 없다는 것은 앞에서도 언급되었다. 섬유의 수분율이 상승하면 퇴색속도는 장벽을 뚫으려고 시인하는 충돌 물분자의 농도가 증가함으로써 증대되기 마련이다.

지금 여기서 세운 가설에 입각해 보건대 이 점은 퇴색에 있어서의 습감응성의 한 가지 기본적인 원인이 된다. 만일 그렇다면 그 다음에 일광견뢰도와 습감응성간에 일정한 관계가 성립해야 되겠다. 다시 말해서 일광견뢰도가 낮은 염료는 주로 작은 입자로 존재하므로 일광견뢰도가 높은 염료에 비해서 수분의 확산에 대하여 별로 효과적인 장벽의 구실은 못한다. 이러한 추리에 대한 검토를 가능케 하는 약간의 자료가 있다.

Hedges의 실험결과(표 6)는 사실상 양모상의 산성염료의 습감응성과 일광견뢰도간에는 역관계가 있다는 것을 보여 주고 있다. 감응성은 견뢰도의 상승과 더불어 다시 말하면 퇴색백분율의 감소와 더불어 저하한다. 그러한 관계는 양모와 면상의 염기성염료의 몇 가지 예에 대해서도 성립하는 것 같다. 또한 염료는 일반으로 양모에서 보다는 면상에서 습감응성이 높다. 이것은 여기서 세운 가설에 입각해 보건대 양모중의 공극은 면중의 공극에 비해서 보다 쉽게 봉쇄된다는 것을 의미하는 것이다. 양모의 protein분자는 섬유소분자보다 굵히기 쉽다. 그런데 섬유소분자의 단량체의 단위(Glucose환)는 섬유소분자보다 굵히기 쉬운 양모섬유의 분자는 섬유소분자가 할 수 있는 것 보다는 쉽게 염료입자를 둘러 쌓을 수 있게 된다고 볼 수 있는 것이다.