

# Energy Level 이 다른 분산염료를 이용한 Poly (trimethylene terephthalate) 섬유의 염색성 (II)

백지연, 이재웅, 김삼수, 류원석, 허만우\*

영남대학교 공과대학 섬유패션학부,

경일대학교 공과대학 섬유패션학과\*

## I. 서론

PTT 섬유는 1,3-propanediol과 테레프탈산의 축합으로 생성되는 방향족 폴리에스테르 섬유로서, 구조적으로 기존의 PET 섬유에 비해 신축성과 탄성회복률이 우수하여 산업용 섬유로서 뿐만 아니라 의류용 소재로도 각광을 받고 있다. 최근 PTT 섬유의 중합 원료로 사용되는 1,3-propanediol을 저가로 공급할 수 있게됨으로써 PTT 섬유의에 대한상업적 연구가 적극적으로 이루어지고 있다.

PTT 섬유는 PET 섬유와 달리 캐리어 없이도 상압에서 염색이 가능하고 동일한 염색조건으로 100℃에서 염색한 PTT섬유의 염색은 130℃에서 염색한 PET 섬유의 염색결과와 유사한 색상을 나타낸다. 특히, 낮은 염색이 가능하며 염색의 적용 pH 범위가 넓어 100% PTT직물 뿐만 아니라 PTT 혼방 또는 교직물의 염색에도 큰 장점이 될 수 있다.[1] 또 100℃이상의 염색온도에서도 PTT 섬유는 안정하여, 최적 염색온도가 110~120℃이며, 환원세정 온도는 60~70℃가 적합하다고 보고하고 있다.[2]

PTT 섬유는 구조적으로 PET 섬유와 유사하므로 PET 섬유 염색에 사용되는 분산염료로 염색이 가능하다. PET 섬유를 염색하는데 사용되는 분산염료는 활성화에너지에 따라 E, SE, S type으로 분류할 수 있는데, 화학구조에 따르면 E type은 Anthraquinone계, SE와 S type은 Azo계 분산염료가 대부분을 이루고 있다.

이 연구에서는, 전보의 연구결과[3],[4]에 기초하여 분산염료 중에서 Energy level이 다른 3종의 분산염료를 이용하여 PTT 섬유에 염색하고 이들 염료가 염색성에 미치는 영향을 열역학적으로 비교하기 위하여 염색 온도에 따른 흡착등온선을 얻고 이로부터 분배계수와 표준친화력(standard affinity,  $-\Delta\mu^\circ$ ) 및 염색열(Heat of Dyeing)을 계산하였다.

## II. 실험

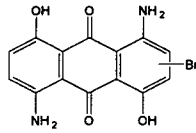
### 1. 시료

PTT직물(경·위사 80d/24f)을 정련제(Ultravon, Ciba) 2g/l로 70℃에서 40min동안 정련하고, 정련한 시료를 장력 하에 Drying Oven(HB-502L, Hanbeak Co.)에 넣어 180℃에서 30초

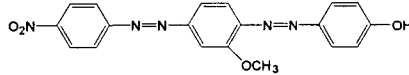
간 열처리 하였다.

## 2. 염료

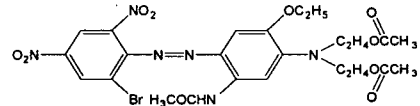
실험에 사용한 분산염료는 Energy level에 따라 C.I.Disperse Blue 56, Orange 29 및 Blue 79의 염료를 사용하였고, 이 염료들의 화학적 구조와 특징은 다음과 같다.



( E-type )  
C. I. Disperse Blue 56  
M.W : 365.18  
IOB : 1.27



( SE-type )  
C. I. Disperse Orange 29  
M.W : 377.35  
IOB : 0.65



( S-type )  
C. I. Disperse Blue 79  
M.W : 639.41  
IOB : 0.91

## 3. 실험방법

### 3-1. 염색

고온고압염색기(Mathis Labomat Beaker Dyer-type, Switzerland)를 사용하여 1°C/min.의 승온속도로 염색 조건에 따라 염색하였다.

### 3-2. 흡진을 곡선

예비실험의 결과를 기초로하여 충분한 염착량을 얻을 수 있는 염색조건에서 각각의 염료로 염색하면서 승온시 온도에 따른 염착의 흡광도를 측정하여 미리 작성한 검량선에 의해 염색 온도에 따른 흡진율을 계산하였다.

또, 흡진을 곡선을 통해 흡수 개시온도와 흡수 종료온도, 염색속도를 구하여 PTT섬유에 대한 각 염료의 염색 특성을 살펴보았다.

### 3-3. 흡착등온선

0.01g의 PTT 직물을 0.005, 0.01, 0.02, 0.03 g/l 염액농도로, 액비 5,000:1의 무한염착의 조건으로 90°C, 110°C, 130°C의 염색온도에서 평형에 도달할 때까지 염색하여 흡착등온선을 얻고, 이로부터 분배계수와 표준친화력을 계산하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 염색속도

Fig. 1은 충분히 염착이 일어나는 염색조건에 따라 세 가지 type의 염료로 염색하면서 승온시 온도에 따른 흡진을 곡선을 나타낸 것이다. 최종 염착량의 20%를 흡수하는 온도를 흡수 개시온도( $T_1$ ), 90%를 흡수하는 온도를 흡수종료온도( $T_2$ )라고 한다면[5], Blue 56은  $T_1$ 과  $T_2$ 가 각각 60°C와 100°C이고 Orange 29는 70°C와 110°C(×20min.), Blue 79는 80°C와 110°C이다. 그러므로 E type의 Blue 56이 다른 두 염료에 비해 더 낮은 온도에서 먼저 섬유에 흡착함을 알 수 있다.  $T_1$ 가 낮다는 것은 섬유내 염료의 확산 속도가 빠르다는 것이고 저온에서

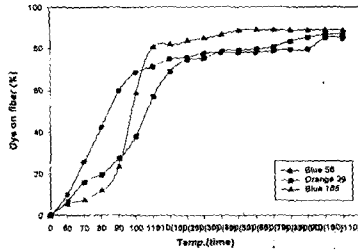


Fig. 1 Exhaustion rate on dyeing PTT with C.I. Disperse Blue 56, Orange 29, Blue 79

## 2. 흡착등온선

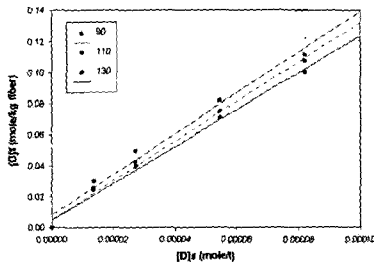


Fig. 2 Adsorption isotherms of C.I. Disperse Blue 56 on PTT at 130°C에서 각각의 염료로 염색한 PTT섬유의 흡착등온선을 various temperatures.

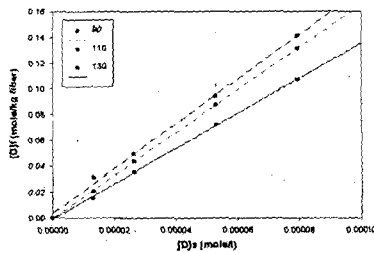


Fig. 3 Adsorption isotherms of C.I. Disperse Orange 29 on PTT at various temperatures.

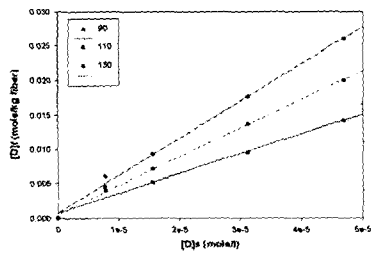


Fig. 4 Adsorption isotherms of C.I. Disperse Blue 79 on PTT at various temperatures.

염색되기 시작한다는 것을 의미한다. Blue 56이 다른 두 염료에 비해  $T_1$ 이 낮다는 것은 염료의 분자량이 세 염료 중 가장 작기 때문이라 여겨진다. S type의 Orange 79로 염색한 경우 흡진을 곡선의 기울기로 보아 흡착기의 속도가 다른 두 염료에 비해 빠르고, 최종 흡진율도 가장 높게 나타남을 알 수 있다.

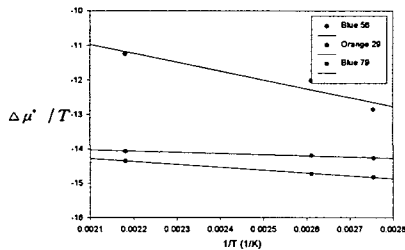
염료의 친화력이란 염료분자가 섬유에 흡착되므로 생기는 표준화학포텐셜 차를 말하는 것이다. 즉, 표준상태에서 섬유 내의 염료의 화학적포텐셜( $\mu_f$ )과 염색액 내의 염료의 화학적포텐셜( $\mu_s$ )의 차이를 나타내며, 이것은 표준상태에서 염료가 염색액에서 섬유로 이동하려는 경향성의 척도로서 사용된다.[6] Fig. 2, 3, 4는 염색온도 90°C, 110°C 및 130°C에서 각각의 염료로 염색한 PTT섬유의 흡착등온선을 나타낸 것이다. 흡착등온선 모두 상관계수( $r^2$ ) 0.95이상의 범위에서 직선관계를 얻을 수 있었다. 또 흡착등온선의 기울기인 염료의 분배계수( $K$ )를 구하고, 식(1)에 의해 염료의 친화력( $-\Delta\mu^\circ$ )을 계산하여 그 값을 Table 1에 나타내었다. 모든 염료의 경우에서 온도가 낮을수록 분배계수가 높게 나타났다. 이것은 염색 온도가 높을수록 염색시 발생하는 열에 의해, 염료가 섬유로의 흡착과정에 방해받기 때문이라 생각된다. 특히 S type의 Blue 79의 경우, 다른 두 염료에 비해 온도에 따른 흡착등온선의 기울기 차이가 크게 나타남을 알 수 있다. 염료의 친화력에 있어서는, S type의 Blue 79보다 E type의 Blue 56의 경우 그 값이 더 큼을 알 수 있고, E와 S type의 중간적 성질을 갖는 SE type의 Orange 29는 Blue 56과 유사한 친화력을 나타내었다. 그러므로, 표준친화력이 큰 값을 갖는 E type 염료일수록 염료가 용액상태에서 섬유로 이동하려는 경향이 증가한다는 것을 알 수 있다.

$$-\Delta\mu^\circ = -(\mu^\circ_f - \mu^\circ_s) = RT \ln \frac{[D]_s}{[D]_f} = RT \ln K \dots \text{식(1)}$$

**Table 1.** Partition coefficient(K) & Standard affinity( $-\Delta\mu^\circ$ ) of C.I.Disperse Blue 56, Orange 29, Blue 79 on PTT at various temperatures.

C.I.Disperse	Blue 56(E)			Orange 29(SE)			Blue 79(S)		
Temp.(°C)	90	110	130	90	110	130	90	110	130
K	1308	1266	1183	1730	1659	1370	546	423	287
$-\Delta\mu^\circ$ (kcal/mole)	5.179	5.434	5.669	5.381	5.639	5.782	4.667	4.604	4.532

### 3. 염색열



식 (2)로부터 알 수 있듯이  $\Delta\mu^\circ / T$ 를  $1/T$ 에 대해 나타내면 직선관계를 얻을 수 있고 그 때의 직선의 기울기가 염색열이 된다.

$$\Delta H^\circ = \frac{\delta(\Delta\mu^\circ / T)}{\delta(1/T)}$$

$$\frac{\Delta H^\circ}{T} = \frac{\Delta\mu^\circ}{T} + C \dots \text{식(2)}$$

**Fig. 5** Relationship between  $\Delta\mu^\circ / T$  and  $1/T$  in dyeing of PTT with C.I.Disperse Blue 56, Orange 29, Blue 79

Fig 5.는 앞에서 얻은 표준친화력을  $\Delta\mu^\circ / T$ 와  $1/T$ 에 대해 플롯하여 나타낸 것이고 Table 2.는 그 직선의 기울기 값을 나타낸 것이다. Table 2.에서 알 수 있듯이 Blue 79의 염료로 염색할 경우 염색 시 염색열이 다른 두 염료에 비해 월등히 높은 값을 나타냄을 알 수 있다. 염색열의 크기는 염료분자가 섬유상에 얼마나 강하게 결합되어 있는가를 나타내는 척도로 이해된다.[6] 염료분자가 섬유고분자와 결합될 때 많은 열 에너지가 방출한다는 것은, 염료와 섬유분자 사이에 그 만큼 강한 결합을 형성한다고 생각되기 때문이다. 따라서 S type의 Blue 79의 염료가 Blue 56과 Orange 29보다 PTT 섬유 더 강하게 결합되어 있다고 여겨진다.

**Table 2.** Heat of dyeing( $\Delta H^\circ$ ) in dyeing PTT dyeing with C.I.Disperse Blue 56, Orange 29 and Blue 79

C.I.Disperse	Blue 56(E)	Orange 29(SE)	Blue 79(S)
$\Delta H^\circ$ (cal/mole)	-333.646	-840.792	-2578.605

## IV. 결론

1. E type의 Blue 56이 SE와 S type의 염료보다 더 낮은 온도에서 먼저 섬유에 흡착하였고, 흡수개시온도가 낮아 섬유 내의 염료의 확산속도가 빠르고 저온에서도 염색이 쉽게

일어난다.

2. S type의 염료의 경우 섬유에 대한 흡착기 속도가 빠르고 최종 흡진율도 다른 두 염료에 비해 높게 나타났다.
3. 모든 염료의 경우 온도가 낮을수록 분배계수가 높게 나타났고, E type의 염료가 S type의 염료보다 높은 친화력을 가진다. 따라서 E type의 염료일 경우 염료가 용액상태에서 섬유로 이동하려는 경향이 더 크다는 것을 알 수 있다.
4. E type보다 S type의 경우가 염색 시 염색열이 높다. 이러한 이유로 S type의 염료가 E type의 염료에 비해 섬유와 더 강한 결합을 형성한다.

#### V. 참고문헌

- [1] www.shellchemicals.com, - shell chemical-online literature; Dyeing Behavior 100 Percent Poly(Trimethylene Terephthalate)(PTT) Textiles frome CORTERRA Polymers.
- [2] 加工技術 vol. 35, No.5 (2000) 310
- [3] 한국염색가공학회 추계학술논문집 vol. 12, No. 2 October 2000
- [4] 한국염색가공학회 추계학술논문집 vol. 13, No. 1 April 2001
- [5] 纖維技術論集(I), 한국섬유개발연구원, p122~130 (1994)
- [6] T. Vickerstaff, "The Physical Chemistry of Dyeing", p 102~120 (1954)