

溶劑染色에 關한 基礎的 研究

第二報 물, TCE 및 물/TCE處理를 한 PET의 染色性

鄭 斗 鎮

釜山大學校 家政大學 衣類學科

A Fundamental Study on the Solvent Dyeing

Part 2. Dyeing Properties of PET Treated with Water, TCE and water/TCE Emulsion

Deo Jin Chung

Dept. of Clothing & Textiles, College of Home Economics, Busan National University

Abstract

In order to obtain basic information for solvent dyeing, polyethylene terephthalate (PET) films was pretreated with water, tetrachloroethylene (TCE) and water/TCE emulsion for three hours at 140°C for stabilizing the substrate.

By film roll cyliderical method, Disperse Red 60, Disperse Yellow 42, and Disperse Blue 27 were diffused in the films and examined dyeing properties.

The results are summarized as follows;

- 1) Diffusion coefficient increases in the order, water < TCE < water/TCE.
Activation energy of diffusion decreases in the order, water > TCE > water/TCE
- 2) A linear relationship between diffusion coefficient and shrinkage was observed
- 3) The temperature dependence of the diffusion coefficient can't be expressed by WLF equation.

1. 緒 論

溶劑染色과 關連하여 各種 合成纖維와 有機溶剤와의相互作用에 關하여는 이미 많은 研究結果들이 報告되어 있다.^{1), 2)}

渡邊 等은 PET필름을 여러가지 有機溶剤로 處理하였을 때 纖維와 溶剤와의 相互作用, 膨潤 및 再結晶化의 過程에서 纖維의 微細構造가 變化한다고 報告하였다.³⁾ Ingamells等⁴⁾⁻⁸⁾은 아크릴纖維 및 폴리에스테르纖維를 벤질알코올/물系에서 染色할 때 纖維의 物理的性質과 染色性이 크게 變化하고 있음을 報告하였다. 脇田 等⁹⁾은 물/perchloro ethylene emulsion 속에서 6-

나일론 纖維를 染色 할 때의 微細構造의 變化를 調査하고 有機溶剤에 少量의 물을 첨가하므로써 染色量이 현저히 增加할 뿐 아니라 基質의 收縮率과 微細結晶도 커진다고 報告하고 있다. 高橋¹⁰⁾⁻¹⁴⁾는 有機溶剤中에서의 分散染料 및 cation染料의 擴散係數의 溫度依存性을 WLF式으로 表現할 수 있다고 報告하고 있다.

著者는 溶劑染色에 關한 體系의이고 綜合的인 情報를 얻기 위하여 tetrachloro ethylene(TCE)과 물 및 물/TCE emulsion(2%)으로 polyethylene terephthalate를 처리하였을 때의 微細構造의 變化와 染色性에 對하여 調査하고 그 中 微細構造의 變化에 對하여는 前報¹⁵⁾에서 報告하였으며 本報에서는 이들 媒體處理에 의한 染色性의 變化를 基質의 變化와 관連시켜 考察하

고자 한다.

2. 實驗

2.1. 試料 및 試藥

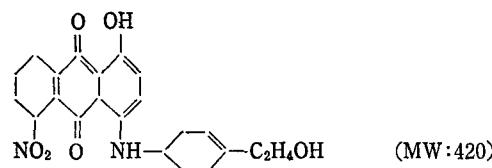
試料 ; PET필름(Myler film, 두께 約 6 μ)

試藥 ; TCE試藥 1級合

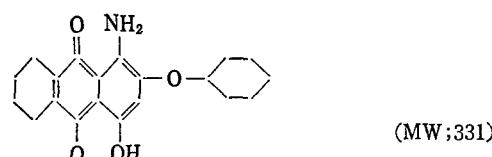
Monochlor benzene; 試藥 1級

Tween 20

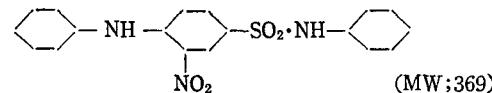
資料 ; C.I. Disperse Blue 27



C.I. Disperse Red 60



C.I. Disperse Yellow 42



日本化學(株)에 提供 받은 純品을 에탄올로 再結晶하여 使用하였다.

2.2. 實驗方法

2.2.1. 試料의 豫備處理

PET필름을 길이 約 50cm로 절단하여 각각 물, TCE 및 물/TCE Emulsion(2%) 속에서 140°C, 3時間, 弛緩狀態에서 處理한 후 洗滌하고 減壓乾燥하여 實驗에

使用하였다.

2.2.2. 染色實驗

豫備處理한 PET 필름을 直經 約 1cm의 유리막대에 감아서 필름卷層을 만들고 100°C~140°C의 溫度範圍內에서 所定時間 染色한 후 水洗하고 風乾하여 自記分光光度計(日立 124)를 使用하여 필름狀으로 光學密度를 測定하고 미리 作成한 檢量線(染着 필름을 mono chloro benzene으로 抽出)에 의거 各層의 染着量을 調查하였다. 染溶은 Tween 1.5g/500ml 溶液에, Blue 27은 0.2g/500ml, Yellow 42는 1.5g/500ml, Red 60은 0.15g/500ml의 浓度로 물에 分散 調製하였으며 染色은 密閉된 세펜리스 鋼製의 染色容器 中에 필름 卷層을 染液에 담지 않도록 세우고 容器를 恒溫槽 속에 넣어 所定의 溫度에 到達한 後(約 30分)容器를 倒立시켜 擴散을 開始시켰다.

擴散係數는 關戶一松井의 方法¹⁰⁾에 依하여 計算하였다.

3. 結果 및 考察

3.1. 擴散係數와 微細構造의 變化

媒體處理 條件에 따르는 擴散係數를 Table 1에 나타내었다. 處理 媒體의 種類에 따르는 擴散係數의 傾向을 보면, 물<TCE<물/TEC Emulsion의 順序로 나타나고 있으며 이는 前報¹⁰⁾에서 報告한 收縮率과 같은 傾向을 나타내고 있다. Table 1의 擴散係數를 PET필름의 收縮率에 對하여 plot한 것이 Fig. 1이며 多少의 變動은 있으나 直線關係가 成立된다.

一般的으로 PET의 收縮率은 結晶化度의 變化 配向의 弛緩 等에 基因된다고 생각되며 Fig. 1은 染料의 擴散係數의 變化가 主로 處理媒體에 依한 PET의 微細構造의 變化에 基因하고 있음을 말해 준다.

Table 1. Diffusion coefficients ($\times 10^{-9}\text{cm}^2/\text{min}$)

temp. (°C)	Water			TCE		water/TCE	
	Red 60	Yellow 42	Blue 27	Red 60	Yellow 42	Red 60	Yellow 42
1 4 0	57,221	57,232	39,707	52,710	45,740	54,313	53,676
1 3 5	32,033	29,492	21,158	27,408	28,367	37,581	35,169
1 3 0	20,365	12,682	11,364	16,828	16,506	21,058	21,934
1 2 5	10,327	7,161	5,750	9,941	7,053	12,088	10,313
1 2 0	4,297	3,560	2,433	5,150	4,259	7,449	6,167
1 1 5	2,545	1,893	1,455	2,420	2,721	3,298	3,274
1 1 0	0,840	0,712	0,560	1,234	1,145	2,043	2,013
1 0 5	0,369	0,355	0,394			1,120	1,120

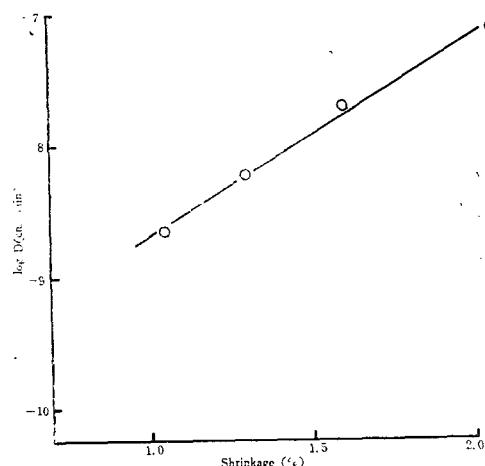


Fig. 1. plot of $\log D$ vs Shrinkage Disperse Yellow 42, PET was treated with water/TCE

高橋等¹⁷⁾은 PET纖維를 물, n-부탄올, 벤질 알코올, 디에틸 포름 알데히드 및 이들의 5%, 90%수溶液으로豫備處理하여 染色을 한結果 有機溶劑/물處理에 依하여 基質의 結晶이 成長함과 同時に 非結晶領域의 형클립이 커지고 可塑化되어 染料吸着의 内部有効容積이 增大하여 染着量이 增大하며 同時に 可塑化에 依하여 初期染色速度에도 顯著한 變化가 일어난다고 報告하고 있다.

本研究의 結果도 물이나 TCE單獨媒體로 處理했을 경우보다 물/TCE에 멜존으로 處理했을 경우에擴散係數が 增大하고 있으며 이는 前報에서도 論及한 바와 같이 물과 TCE의 分子容의 差나溶解度 parameter의 差 등으로 基質可塑化의 機構가 다르기 때문이라고 생각된다. 同時に 물과 TCE는 각各基質內의 可塑化領域도 다른 것으로 생각된다. TCE는 PET中의 疏水性部分을 可塑化시키기 쉬운反面, 물은 親水性이 큰 글리콜部分을 우선적으로 可塑化시키라고 생각되며 TCE로 처리한 試料의擴散係數가 물로 처리한 試料의擴散係數보다 커지는 것은 PET의 疏水性部分의 물分率이 親水部分의 물分率보다 크다는點을 감안할 때 TCE는 물보다 PET의 微細構造를 보다 크게 變化시켜

擴散係數는 보다 커졌다고 생각된다. 물/TCE에 멜존의 경우는 이兩者的可塑化作用이 同時に 일어나서擴散係數는 더욱 커진다고推定된다.

桑原¹⁸⁾에 의하면 直鎖 알코올과 이소옥탄을 TCE에 添加한 染浴中에서 PET를 染色한結果 擴散係數는 알코올의 添加比率의 增加와 더불어 增加하며 20~30%에서 最高에 達하고 極大值는 C數가 적은 것일수록 커지며 이소옥탄의 경우는 混合比率의 增加와 더불어擴散係數는 減少하며 極大值를 나타내지 않는다고 한다.

그는 이러한現象의變化는 混合媒體에 依한 PET의微細構造의變化와 密接한關係가 있다고結論짓고 있다. 直鎖狀 알코올의 C數가 減少하면 親水性이 增加하는 것이며 結果의으로 擴散係數가 增加했다는 것은本研究에 있어서의 TCE에 물을 添加했을 경우擴散係數가 增加하는 것과 같은現象이라고 생각된다.

染料의種類에 따른擴散係數의變化는 僅少한 差이기는 하나 Blue 27<Yellow 42<Red 60의順序이다. 關戸等¹⁹⁾은擴散係數는 主로 染料의分子容積의影響을 받는다고 報告한 바 있으나 本研究에 使用된 染

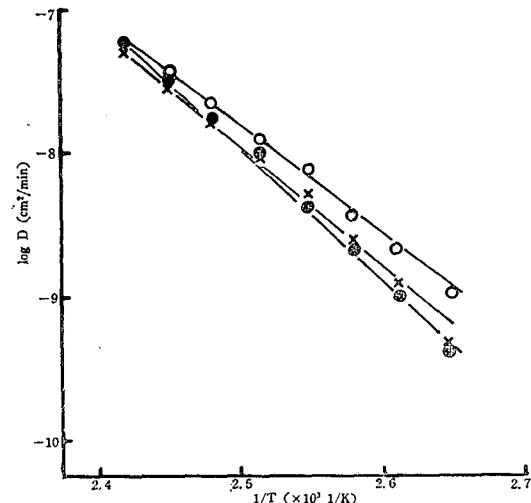


Fig. 2 plot of $\log D$ vs $1/T$
—●—; Red 60, treated with water
—×—; Red 60, treated with TCE
—○—; Red 60, treated with water/TCE

Table 2. Activation energy of diffusion

(Kcal/mol)

water			TCE		water/TCE	
Red 60	Yellow 42	Blue 27	Red 60	Yellow 42	Red 60	Yellow 42
45.73	45.73	41.24	38.9	38.4	35.1	34.4

料는 그 化學構造로부터 推定할 때 分子面積 또는 分子容積은 Blue 27 > Yellow 42 > Red 60의 順이므로 이는 擴散係數의 順序와 일치함을 알 수 있다.

3.2. 擴散의 活性化 energy

擴散係數의 Arrhenius plot 例示한 것이 Fig. 20이
다.

(1)式에 대하여 Fig. 2의 直線의 기울기로부터 計算한 擴散의 恬活性化 energy를 Table 2에 나타내었다. 處理媒體의 種類에 따르는 恬活性化 energy는 물/TCE< TCE< 물의 順序이며 이는 收縮率과 같은 順位로 되어 있다.前述한 바와 같이 TCE에 少量의 물이나 直鎖狀 알코올을 添加할 때는 PET 基質의 微細構造가 크게 變化하여 染料가 擴散해 들어가기 쉬운 狀態로 되기 때문에 恤活性化 energy는 減少된다고 생각된다. 따라서 基質을 可塑化시키는 程度가 큰 媒體일수록 恤活性化 energy는 작아질 것이다. 그러나 恤活性化 energy는 基質의 狀態에만 依存하는 것이 아니고 penetrant의 條件에도 影響을 받을 것으로 생각되나 本 實驗의 結果로는 處理媒體가 같을 때는 染料의 種類에 따른 差가 認定되지 않는다. 이는 染料의 分子容積이 크게 다르지 않으므로 penetrant의 條件보다 基質의 狀態가 크게 影響을 미쳤기 때문이라고 생각된다. 또한 PET基質은 140°C에 3時間이라는 가혹한 條件에서豫備處理하여 安定化시켰으므로 染料分子의 크기가 미치는 影響은 減少되었으리라 여겨진다.

3.3. 擴散係數에 對한 WLF式의 適用

前報¹⁵⁾에서 求하였던 PET의 收縮開始溫度와 이 收縮開始溫度를 基準溫度(TS)로 잡고 Fig. 2의 Arrhenius plot을 内挿하여 求했는 擴散係數(DS) 및 $(T - TS)/\log \alpha_T$ 를 Table 3에 나타내었다.

Tadle 3, 稿本¹⁰⁾⁻¹⁴⁾는 $(T - T_S)/\log \alpha_T$ 와 $T - T_S$ 를 plot하면

(2) 式의 C_1 과 C_2 가 求해지면 擴散係數의 溫度 依存

性을 WLF式으로 表現할 수 있다고 主張하였다. (2)式

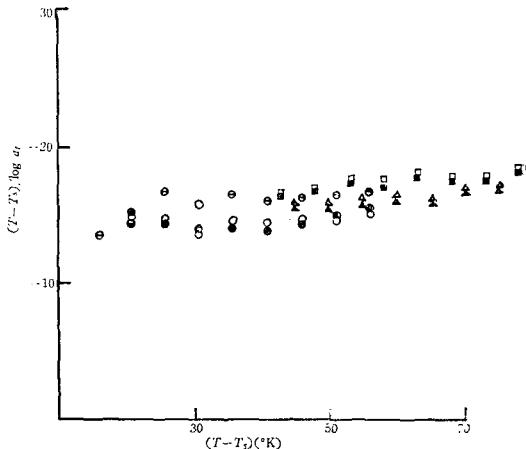


Fig. 3. Plot of $(T - T_S)/\log \alpha_T$ vs $(T - T_S)$

에서 a_T 는 移動因子로서 基準溫度 T_S 및 溫度 下에서
의 擴散係數를 各各 D_S , D_T 를 할 때 $a_T = \frac{D_S}{D_T}$ 가 되.
며 C_1 , C_2 는 各各 定數에다 本 實驗에서 얻어진 $(T - T_S)/\log a_T$ 와 $T - T_S$ 를 plot한 것이 Fig 30이다.

Fig. 3에서의 $(T - T_s)/\log \alpha_T$ 의 값은豫備處理한媒體別로 모든 $T - T_s$ 에對하여 거의變化가 없고 그平均值는 물處理; 14.42, TCE處理; 16.12, 물/TCE處理; 17.41이었으며 (2)式의 C_1 , C_2 의 값을定해지지않는다.喜多村²⁰⁾도染料의擴散係數의溫度依存性을WLF式으로表現할 수 있다고報告하고 있으나本實驗의結果와는相異하나그들은基質의豫備處理를하지않고그대로染色을하였으며本研究에서는PET필름을14°C에서3時間豫備處理하여安定化시킨後에染色을하였다는點이 다르다.따라서擴散係數의溫度依存성이WLF式으로表現된다고하는것은染色過程을通한加熱效果가基質을可塑화시켰기때문이며染料의擴散自體는WLF式으로表現되지 않는 것으로생각된다.

Table 3. T_S , D_S and $(T - T_S)/\log \alpha_T$

solvent item	water			TCE		water/TCE	
	Red 60	Yellow 42	Blue 27	Red 60	Yellow 42	Red 60	Yellow 42
$T_s(^{\circ}\text{K})$	357	357	357	333	333	335	335
$D_s(\times 10^{-11}$ $\text{cm}^2/\text{min})$	1.25	1.05	1.55	0.17	0.16	0.27	0.30
$(T - T_s)/\log \alpha_T$	14.38	14.46	15.76	16.08	16.16	17.26	17.55

4. 結 論

PET필름을 물, TCE 및 물/TCE에 멀촌으로豫備處理한 후分散染料로染色하고 그染色性을調查한結果 다음과 같은事實들을 알았다.

1) 染料의擴散係數는 물, TCE, 물/TCE處理의順으로 커지며擴散의活性화에너지의 위의順으로 작아진다.

2) 擴散係數와收縮率 사이에는直線關係가成立된다.

3) PET필름을豫備處理하여基質을安定化시켰을때는擴散係數의溫度依存性은 WLF式으로表現되지않는다.

附記 本研究는 蛾山社會福祉財團에서 支給된 研究助成費에 依하여 이루어진 研究의 一部임을 밝힙니다.

引 用 文 獻

- 1) H.D. Weigman, M.G. Scott, A.S. Ribnick and L. Rebenfeld, Interaction of Nonaqueous Solvent with Textile Fibers. *Textile Res. J.*, **46**, 574 (1976)
- 2) 鈴木公宏, 浅野哲男, 池田功夫, 木戸猪一郎, ポリエチレンテレフタレート繊維の溶剤處理による内部構造變化. 繊學誌(日), **30**, T 413 (1974)
- 3) 渡邊孝寛, 三好政和, 高橋利禎, 遠本石雄, ポリエチレンテレフタレートの有機溶剤中における結晶化. 繊學誌(日), **33**, T 185 (1977)
- 4) Z. Gur-Arieh, W. Ingamells, The plasticisation and Swelling of Acrilan under Dyebath Conditions. *J. Soc. Dyers Color.*, **90**, 12, (1974)
- 5) Z. Gur-Arieh, W. Ingamells and R.H. Peters, The dyeing of Acrilan with Basic Dyes in the Presence of Benzyl Alcohol. *ibd*, **92**, 336, (1976)
- 6) Z. Gur-Arieh, W. Ingamells and R.H. Peters, The Effect of Plasticizing Compounds on Acrylic Fibers. *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 41, (1976)
- 7) W. Ingamells, R.H. Peters and S.R. Branton, The Mechanism of Carrier Dyeing. *ibd*, **17**, 3733, (1973)
- 8) W. Ingamells and K.V. Narasimham, The effect of benzyl alcohol on the physical and dyeing properties of poly (ethylene terephthalate) Filament. *J. Soc. Dyers & Color.*, **93**, 306, (1977)
- 9) 脇田登美司, 高岸徹, 版山明, 黒木宣彦, ナイロン繊維の水/パーコロロエチレンエマルジョン染色による微細構造の變化. 繊學誌(日), **31**, 433, (1975)
- 10) 橋本勇, 有機溶剤中でのナイロンへの染料の擴散に対する Williams-Lander-Ferry式の適用. 繊學誌(日), **33**, 556, (1977)
- 11) 橋本勇, 有機溶剤中でのアクリル繊維へのカチオン染料の擴散速度. 同誌, **33**, 561, (1977)
- 12) 橋本勇有, 機溶剤中でのトリアセテートへの分散染料の擴散速度. 同志, **33**, 123, (1977)
- 13) 橋本勇, 有機溶剤中でのジアセテートへの分散染料の擴散速度. 同志, **33**, 123, (1977)
- 14) 橋本勇, 有機溶剤中でのポリエチレーテラートへの分散染料擴散速度. 同誌, **33**, 342, (1977)
- 15) 鄭斗鎮, 溶剤染色에 關한 基礎的 研究. 韓國衣類學會誌, **2**, 245, (1978)
- 16) 關戶實, 松井建一, パソト染料染色に関する研究(第一報). 繊學誌(日), **20**, 778, (1964)
- 17) 高岸徹, 脇田登美司, 黒木宣彦, ポリエスタル繊維の有機溶媒/水處理による微細構造變化と染色性. 繊學誌, **34**, T 536 (1978)
- 18) 桑原滋, ポリエチレンラレフタレートのテトラクロロエチレン染色に及ぼす直鎖アルコールとイソオクタこの影響. 繊學誌(日), **35**, T 345 (1979)
- 19) 關戶實, 小島弘, 分散染料の染色性に関する研究第2報 ポリエステル物質内に於ける精製分散染料の擴散. **22**, 33 (1966)
- 20) 喜多村一夫, ポリエステル中の分散染料の擴散に対する Williams-Lander-Ferry式の適用. 繊學誌(日), **30**, T-471 (1974)