

< 研究論文(學術) >

## 용제염색에서 극성 화합물이 염착속도에 미치는 영향

이대수·안태환\*

성균관대학교 섬유공학과, \*(주)코오롱기술연구소  
(1990. 2. 15 접수)

## The Effects of Polar Compounds on the Rate of Dye Exhaustion in Solvent Dyeing

Dae Soo Lee and Tae Hwan Ahn\*

Department of Textile Engineering, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746, Korea

\*R & D Center, Kolon Ltd., Gumi, Korea

(Received February 15, 1990)

**Abstract**—In order to obtain high dye uptake initially, polyethylene terephthalate (PET) filaments were dyed with C.I. Disperse Orange 3 and Red 1 in mixed solvents of tetrachloroethylene acidic solvent, ethyl alcohol and tetrachloroethylene basic solvent, DMF. The dyeing behavior in the mixed solvent of tetrachloroethylene and basic solvent, DMF, the initial uptake of disperse dyes increased rapidly. The shrinkage of PET increased when the solubility parameter values of PET fiber and mixed solvent approached gradually.

### 1. 서 론

염색가공폐수에 의한 환경공해방지, 생산성의 향상, 에너지소비의 절감, 품질향상 등을 목적으로, 염색매체로써 수계대신 용제계를 사용하려는 연구가 구미와 일본 등지에서 활발히 진행되어 왔다.

그러나 용제의 선택에 따르는 많은 조건, 비이온성 염료사용에만 적용되는 한정성, 타염료와의 동욕염색의 불가능성, 기존 분산염료가 나타내는 낮은 염착율 등의 난점 때문에 현재는 용제염색의 발전이 둔화된 편이다.

용제염색에 있어서 용제계의 연구는 Hildebrand가 제창한 solubility parameter의 이론을 도입하면서 많은 발전을 하였다.

Milicevic<sup>1)</sup>은 tetrachloroethylene (PER)의 사용이 수계보다 염착속도 및 energy 절감에 큰 효과가 있다고 하였고, Gebert<sup>2)</sup>는 PER에 소량의 물의 첨가가 염착속도 및 염착량에 뛰어난 효과가 있다고 하였으며, 분배계수와 욱비 및 염착율

과의 관계식을 제시하였다. Perkins와 Hall<sup>3,4)</sup>은 trichloroethylene에 의한 polyethylene terephthalate 섬유(PET 섬유)의 염색에서 염료의 극성이 커질수록 평형염착량도 증가한다고 하였고, Madan과 Khan<sup>5)</sup>은 대부분의 분산염료와 PET 섬유의 solubility parameter( $\delta$ )치가 근사하기 때문에 낮은 염착율을 나타내며, 용제가 섬유를 팽윤시키고, 제2차 전이온도(Tg)를 낮추는 능력은 용제와 섬유의 solubility parameter치에 의존한다고 하였다. 일본의 橋本<sup>6)</sup>은 용제와 섬유의 solubility parameter치가 근사하면 팽윤과 분해가 쉽게 일어나고, Hansen<sup>7)</sup>이 정의한 분산력 solubility parameter( $\delta_b$ )를 도입하여 용제와 섬유의  $\delta_b$ 치가 근사하면 염료의 확산계수가 증가한다고 하였고 羽賀<sup>8)</sup>는 PET 섬유의 용제처리에 있어서, PET 섬유와 solubility parameter치가 근사한 두가지 이상의 용제에 PET 섬유를 처리했을 때 생기는 팽윤도의 차이는 용제의 전자공여성과 전자수용성 여부에 따르는 것이라고 하였다. 桑原<sup>9)</sup>은 Ibe<sup>10)</sup>가 정의한 solubility parameter A

( $\delta_A$ )를 도입하여 PET 섬유내부의 비결정율은 PET 섬유와 용제의  $\delta$  치가 근사할수록 증가하며,  $\delta_A$ 가 근사할 때 수축율도 크고, 비결정율은 PET 섬유의 수축율, 염료의 확산계수 및 평형 염착량과 거의 증가하는 직선관계를 갖는다고 하였다.

Solubility parameter와 전자공여성과 전자수용성 용제를 조합한 혼합용제계의 염색성에 대한 보고는 거의 찾아볼 수 없고, 아직까지의 solubility parameter를 도입한 염착이론은 용제계와 섬유계의 이원적인 측면에서 연구된 바 있으므로 본 연구에서는 더 나아가 PER에 전자공여성 용제인 DMF와 전자수용성 용제인 Ethanol을 혼합하고, Ethylene Glycol과 Propylene Glycol이 solubility parameter 치가 높은 편으로, 이들을 첨가하여 혼합용제의 solubility parameter치를 PET 섬유의 solubility parameter 치에 근사하게 변화시켜 염착속도 및 염착량과 수축, 팽윤거동을 살펴보고 염료의 solubility parameter치를 측정하여 용제계, 염료계, 섬유계의 삼원적인 상호관계에 입각하여 염착현상을 구명할 목적으로 시도한 것이다.

## 2. 이 론

본 실험을 전개하고 결과를 추론하는데 응용한 solubility parameter에 관한 이론은 다음과 같다.

Solubility parameter는 대절울, I. O. B (Inorganic Organic Balance)와 더불어 유기화합물의 친수성, 친유성을 나타내는데 사용되는 것으로 응집에너지 밀도(C. E. D)의 평방근으로 정의된다. 용액의 solubility parameter를 구하는 방법에 대해 소개하면 다음과 같다.

### 1. 증발열에서 구하는 방법<sup>11)</sup>

$$C. E. D = \delta^2 = \Delta \frac{H - RT}{V} = \frac{\Delta E}{V}$$

T ; 온도

R ; 기체상수

V ; mole 용량

$\Delta H$  ; 증발 enthalpy

$\Delta E$  ; 증발 energy

2. 비점에서 구하는 방법 (Hildebrand의 경험식)

$$\Delta H_{298}(\text{cal/mole}) = -295 + 23.7 T_b + 0.020 T_b^2$$

$T_b$  ; 비점(절대온도)

3. 표면장력에서 구하는 방법

$$\delta = 4.1 \left( \frac{\gamma}{V^{1/3}} \right)^{0.43}$$

$\gamma$  ; 표면장력, V ; mole 용량

4. 용해도 값에서 구하는 방법<sup>11)</sup>

용질의 기지 용매에 대한 용해도값과 용매의  $\delta$ 치를 용해도의 기본식에 대입하여 구한다.

$$RT \ln a_2 = RT \ln X_2 + V_2 \phi_1^2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

T ; 온도

a ; 상대활동도

X ; mole 분율

V ; 용액의 체적

$\phi$  ; 용량분율

이처럼 solubility parameter는 액체간의 혼합성의 척도로 액체간의 특성치를 나타내던 것이나, 근래는 고분자물질 및 다른 물질까지 그 응용을 확대하여 이용하고 있다.

염색현상을 염료가 염욕에서 이행하여 고분자물질 내부로 확산하여 가는 것이라고 하면, 이에 수반하는 열역학적 요구를 Gibb's의 자유 energy 변화  $\Delta F$ 로 다음 식과 같이 표시할 수 있다.

$$\Delta F = \Delta H - T \Delta S \quad (1)$$

(1)식에 나타난 것처럼 Gibb's의 자유 energy 변화  $\Delta F$ 는 enthalpy  $\Delta H$  및 entropy  $T \Delta S$  항으로 성립된다. Entropy  $T \Delta S$ 가 +로 증가한다면,  $\Delta F$ 항은 보다 -로 되어 자발혼합에 적당한 조건을 나타낸다. Entropy 항  $\Delta H$ 는 +, - 또는 0의 값으로 이것이 상수를 가질 때에도 entropy 항  $T \Delta S$ 보다는 약간 +이다.

(1)식에서 혼합의 열역학적인 해석은 부의 자유 energy 감소를 말하는 것이기 때문에 enthalpy 변화  $\Delta H$ 를 최소로 하고 entropy 항  $T \Delta S$ 를 지배하는 것이 바람직하다. 이러한 혼합에 있어서의 enthalpy 변화  $\Delta H$ 는 다음 식으로 표시될 수 있다.<sup>11)</sup>

$$\Delta H = V_m \left[ \left( \frac{\Delta F_1}{V_1} \right)^{1/2} - \left( \frac{\Delta F_2}{V_2} \right)^{1/2} \right]^2 \Phi_1 \Phi_2 \quad (2)$$

$$V_m = X_1 V_1 + X_2 V_2 \quad (3)$$

$$\Delta S = R [n_1 \ln X_1 + n_2 \ln X_2] \quad (4)$$

$V_m$  : 혼합물의 용량

$\Delta E_1$  : mole 용량  $V_1$ 과 용량분율  $\Phi_1$ 을 가지는 증기 energy 밀도

$\Delta E_2$  : mole 용량  $V_2$ 와 용량분율  $\Phi_2$ 를 가지는 증기 energy 밀도

$X$  : mole 분율

$n$  : mole 수

(2)식에서  $\Delta E/V$  항은 응집 energy 밀도이므로  $(\Delta E/V)^{1/2}$ 은  $\delta$ 와 같다.

따라서 (2)식을 바꾸어 쓰면 (5)식으로 된다.

$$\Delta H = V_m (\delta_1 - \delta_2)^2 \Phi_1 \Phi_2 \quad (5)$$

즉, 두 물질의 혼합에 있어서  $(\delta_1 - \delta_2)$ 항의 값이 작으면  $\Delta H$ 도 작게 되고 식 (1)에서의 Gibb's의 자유 energy 변화  $\Delta F$ 도 작게 되므로 자발혼합에 가까워지는 것이다. 다시말하면 두 물질 사이의  $\delta$ 치가 근사할수록 Gibb's의 자유 energy 변화  $\Delta F$ 가 작아져서 혼합이 용이하게 되는 것이다. 이 식들은 주로 용액간의 혼합에 적용되지만, 고분자 물질 등에 확대하여 적용되기도 한다.

Hansen<sup>7)</sup>은 이러한 물질 사이의 혼합에 필요한 energy를 분산력, 극성 Val. der Waals 힘, 수소결합 energy의 세가지로 구분하여 이에 대응하는 solubility parameter를 분산력 solubility parameter ( $\delta_D$ ), 극성 Van der Waals 힘 solubility parameter ( $\delta_P$ ), 수소결합 energy solubility parameter ( $\delta_H$ )의 세가지로 정의하여 (6)식으로 표시하였다. 또한 Ibe<sup>10)</sup>는 solubility parameter A를 (7)식과 같이 정의하였다.

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (6)$$

$$\delta_A^2 = \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad (7)$$

(6)식과 (7)식으로부터 다음의 (8)식이 유도된다.

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_A^2 \quad (8)$$

또한 두 가지의 용제를 혼합하여 혼합용액을 만

들 때, 혼합용액의 solubility parameter 치는 다음의 (9)식으로 계산된다.

$$\delta_M = \delta_1 V_1 + \delta_2 V_2 \quad (9)$$

$\delta_M$  : 결보기 solubility parameter

$\delta_1, \delta_2$  : 용제 1, 2의 solubility parameter

$V_1, V_2$  : 용제 1, 2의 용량분율

### 3. 실험

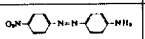
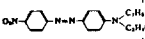
#### 3.1 시료

PET filament 사(150<sup>d</sup>/48<sup>f</sup> semi-dull)를 사용하였다.

#### 3.2 시약

##### 3.2.1 염료

시판 Miketone Fast Scarlet B(三井, C.I. Disperse Red 1)과 Cibacet Orange 3R(CIBA, C.I. Disperse Orange 3)를 ethanol(95%)을 사용, Patterson & Sheldon method<sup>12)</sup>로 정제하였고, 분광광도계 Color eye(model; D-1, I. D. L. Collmorgen, U. S. A.)를 사용하여 염료의 최대흡수파장이 더이상 변하지 않는 것으로서 불순물이 없음을 확인하였다. 염료의 화학적 구조 및 성질은 다음과 같다.

C. I. Disperse	化學的構造	分子量	最大吸收波長
Orange 3		242	420 (nm)
Red 1		315	480 (nm)

##### 3.2.2 시약

Tetrachloroethy- ylene	시약1급	Kanto Chem.	일본
Monochloroben- zene	시약1급	純正化學	일본
Cyclohexane	시약1급	純正化學	일본
n-Buthanol	시약1급	純正化學	일본
Sodium hy- droxide	시약1급	和光化學	일본

N,N-Dimethylformamide	시약1급	和光化學	일본
Sodium Hydrosulfite	시약1급	和光化學	일본
Carbontetrachloride	시약1급	Shinyo Chem.	일본
Triton X-100	시약1급	Shinyo Chem.	일본
Ethylene Glycol	시약1급	Shinyo Chem.	일본
Propylene Glycol	시약1급	東京化成	일본
Ethyl alcohol (99.9%)	시약1급	Merck	Germany

g/l, 옥비 1 : 100에서 80°C로 30분씩 처리한 후 80°C의 온수 및 냉수에서 10분씩 세정하고 건조시켰다.

**3.3.2 시료의 밀도측정**

밀도구배관에서 Carbontetrachloride와 n-Heptane을 사용하여 20°C에서 측정하였다.

**3.4 Solubility Parameter의 측정**

**3.4.1 염료의 solubility parameter의 측정**

대부분의 분산염료의 solubility parameter 치는 9~12 사이의 값을 가지므로 solubility parameter 치가 비교적 낮은 Cyclohexane( $\delta=8.18$ )과 비교적 높은 ethanol(99.9%,  $\delta=12.92$ )을 조합하여 혼합용액을 만들어 solubility parameter 치를 여러 가지로 결정한 후, 20°C에서 염료의 용해도를 측정하고 Siddiqui<sup>13)</sup>의 방법대로 가장 높은 용해도를 나타내는 혼합용액의  $\delta$  치를 그 염료의  $\delta$  치로 결정하였다.

**3.4.2 용제의 solubility parameter의 결정**

**3.3 시료의 세정 및 밀도측정**

**3.3.1 시료의 세정**

Sodium Hydroxide 1.4g/l, sodium hydrosulfite 2g/l, 비 ion 계면활성제인 Triton X-100 2

溶 劑	$\delta$	$\delta_D$	$\delta_P$	$\delta_H$	$\delta_A$
PER	9.36	8.9			2.9
Ethanol (99.9%)	12.92	7.73	4.3	9.5	10.43
N,N-Dimethylformamide	12.14	8.52	6.7	5.5	8.67
Ethylene Glycol	16.30	8.25	5.4	12.7	13.80
Propylene Glycol	14.80	3.24	4.6	11.4	12.29

Table 1. 混合溶液의 組成 및 겉보기  $\delta$  値.

	溶劑의 容量分率			$\delta$	$\delta_D$	$\delta_A$
	PER	EG	DMF			
혼합용액 1	$\frac{55}{75}$		$\frac{20}{75}$	10.10	8.80	4.44
" 2	$\frac{55}{76}$	$\frac{1}{76}$	$\frac{20}{76}$	10.17	8.79	4.56
" 3	$\frac{55}{77}$	$\frac{2}{77}$	$\frac{20}{77}$	10.26	8.78	4.68
" 4	$\frac{50}{72}$	$\frac{2}{72}$	$\frac{20}{72}$	10.33	8.77	4.81
" 5	$\frac{55}{83}$	$\frac{3}{83}$	$\frac{25}{83}$	10.45	8.76	5.03

EG : Ethylene Glycol.

Hansen<sup>7)</sup>의 값을 인용했으며  $\delta_A$ 는 식 (7)을 사용하여 계산했다.

실험에 사용한 혼합용제의 조성 및 solubility parameter 치는 Table 1 및 2와 같다.

Table 1은 전자공여성 용제인 DMF와  $\delta$ 치가 큰 Ethylene Glycol을 PER과 혼합시켜 PET 섬유의  $\delta$ 치와 근사한 값을 나타내도록 한 것이며, Table 2는 전자수용성 용제인 Ethanol과  $\delta_D$ 치가 아주 작은 Propylene Glycol을 PER과 혼합한 것이다.

**3.4.3 PET 섬유의 solubility parameter**

桑原<sup>9)</sup>의 문헌에 나타난  $\delta$ 치를 확인하였다.

**3.5 염색 및 측정**

**3.5.1 염색방법**

3.4.2에서 만들어진 혼합용제로 시료 400mg, 염료 2% (o.w.f), 욕비 1:20, 온도 70°C에서 C.I. Disperse Orange 3, C.I. Disperse Red 1을 3l flask에 reflux condenser를 사용하여 염색하였고, Table 2의 혼합용액에 있어서는 C.I. Disperse Red 1%, 온도 60°C로 하였다. 고착 염료의 제거를 위하여 염욕에서 꺼낸 직후 PER과 물로 충분히 세정하였다.

**Table 2. 混合溶液의 組成 및 겉보기  $\delta$  値.**

	溶劑의 容量分率			$\delta$	$\delta_D$	$\delta_A$
	PER	PG	Et-OH			
혼합용액 1	$\frac{30}{36}$	$\frac{1}{36}$	$\frac{5}{36}$	10.00	8.58	4.20
" 2	$\frac{30}{44}$	$\frac{4}{44}$	$\frac{10}{44}$	10.66	8.12	5.46
" 3	$\frac{20}{34}$	$\frac{4}{34}$	$\frac{10}{34}$	11.04	7.87	6.21
" 4	$\frac{10}{35}$	$\frac{5}{35}$	$\frac{20}{35}$	11.15	7.75	6.39
" 5	$\frac{10}{26}$	$\frac{6}{26}$	$\frac{10}{26}$	11.99	7.14	7.95

PG : Propylene Glycol

Et-OH : Ethanol

註: 예를 들어 Table 1의 PER  $\frac{55}{75}$ 는 전체용액 75 ml에 PER이 55 ml의 比率로 혼합된 것을 뜻함.

**3.5.2 염착량의 측정**

Monochlorobenzene으로 두 염료에 대한 표준 용액을 만들고 color eye로 측정하여 Lambert-Beer의 식으로 Optical Density를 측정하여 검량선을 만들고, 염색된 시료 50mg을 채취하여 100°C에서 삼각 flask에서 monochlorobenzene으로 2회 추출한 후, 그 농도를 측정하여 미리 작성된 검량선으로 염착량을 구하였다.

**3.6 수축율의 측정**

시료를 100cm씨 절단하여, 용제에 처리한 후, 건조시켜 다시 길이를 측정하여 산출하였다.

**3.7 mole 팽윤도의 측정**

용제처리 전의 중량과 용제처리 직후의 중량(시료표면에 있는 여분의 용제는 여과지로 흡수시켜 제거)을 측정하여 다음의 식으로 mole 팽윤도를 산출하였다.

$$\frac{(m_{p+s} - m_p) / M_s}{(m_{p+s} - m_p) / M_s + m_p / M_p} \times 100$$

$m_p$  ; 용제처리 전 시료의 중량

$m_{p+s}$  ; 용제처리 직후의 중량

$M_s$  : 용제의 분자량

$M_p$  : PET 섬유 구조단위의 분자량

### 4. 결과 및 고찰

#### 4.1 시료 solubility parameter 및 검량선

실험 3.4.1로부터 Fig.1 및 2와 같은 용해도 곡

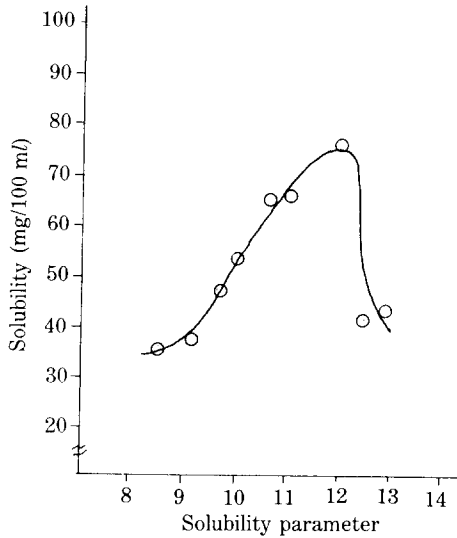


Fig. 1. Relation between solubility of C.I. Disperse Orange 3 and solubility parameter.

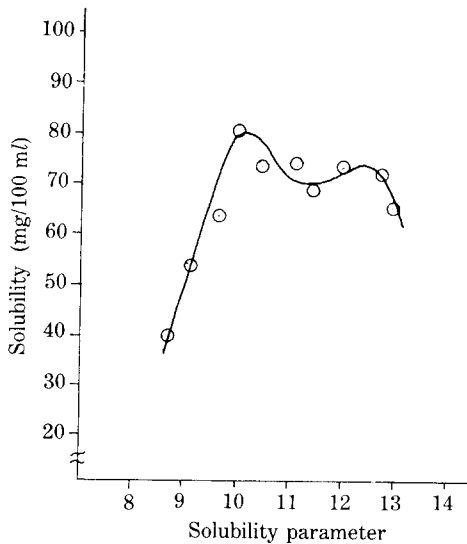


Fig. 2. Relation between solubility of C.I. Disperse Red 1 and solubility parameter.

선을 얻었다. Fig. 1은 C.I. Disperse Orange 3 염료로서 혼합용액(Ethanol 과 Cyclohexane)의  $\delta$  치가 12.0에서 가장 높은 용해도를 나타내었으므로 C.I. Disperse Orange 3의  $\delta$  을 12.0으로 정하고, Fig. 2는 C.I. Disperse Red 1 염료로서 혼합용액의  $\delta$  치가 10.0에서 가장 높은 용해도를 나타내었으므로 C.I. Disperse Red 1의  $\delta$  는 10.0으로 정하였다.

또한 C.I. Disperse Orange 3과 C.I. Disperse Red 1의 검량선은 Fig. 3 및 4로서 두

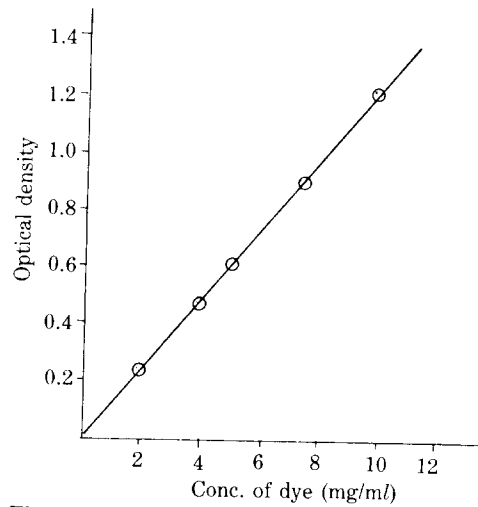


Fig. 3. Relation between optical density and the concentration of C.I. Disperse Orange 3.

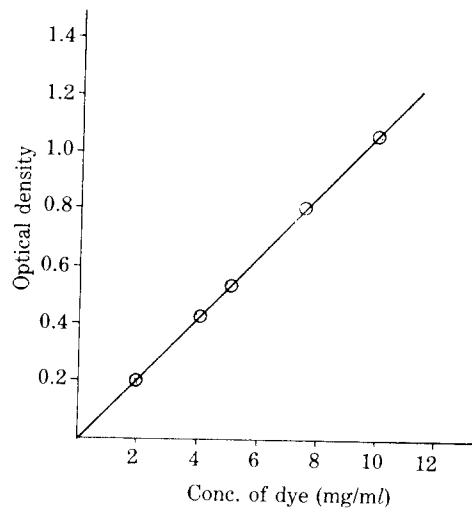


Fig. 4. Relation between optical density and the concentration of C.I. Disperse Red 1.

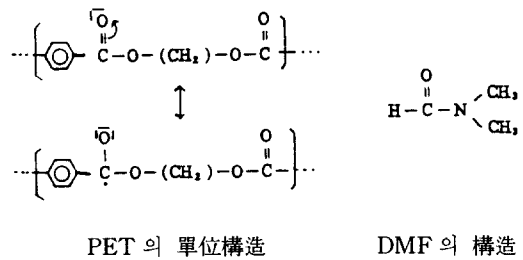
직선의 기울기는 C.I. Disperse Orange 3이 8.22이고 C.I. Disperse Red 1이 10.6이다.

4.2 PET 섬유의 mole 팽윤도와 용제와의 관계

3.7의 실험방법으로 PET 섬유를 전자공여성 용제인 DMF와 전자수용성 용제인 Cyclohexane과 PER을 사용하여 4시간 처리한 후의 mole 팽윤도를 온도의 변화에 따라 측정하여 Fig.5와 같은 결과를 얻었다. Fig.5를 보면 전자공여성 용제인 DMF는 전자수용성 용제인 Cyclohexane에 비해 뚜렷한 차이를 나타내며, 특히 DMF는 0°C 부근에서도 높은 팽윤도를 나타내다가 50~70°C에서는 낮은 팽윤도를 나타내고, 다시 온도의 상승과 더불어 팽윤도가 증가함을 보여주고 있다. 반면에 전자수용성 용제인 PER과 Cyclohexane은 온도의 상승에 따라 팽윤도가 증가함을 보여준다.

이러한 PET 섬유의 전자공여성 용제 중에서의 팽윤거동이 온도의 상승에 따라 일정치 않고, 낮은 온도에서도 높은 팽윤을 나타내는 것은 낮은 온도에서 PET 섬유의 분자구조와 DMF가 화학적 상호작용을 일으키는 것으로 설명될 수 있다. 그러다가 서서히 결정화가 진행되어 50°C 부근에서

는 낮은 팽윤도를 나타내게 되고, 70°C 정도부터 온도의 상승과 더불어 팽윤도가 증가하는 것으로 생각한다. 저온에서의 PET 섬유와 DMF의 화학적 작용은 아래의 도해와 같이 비록 PET 섬유가 비극성 고분자물이라 해도 주쇄의 carbonyl radical은 전자구조에 있어서 π 전자들이 산소에 강하게 끌리어 carbonium ion을 형성하고, 이것이 전자공급능력을 가진 2개의 methyl radical로 인하여 질소의 높은 전자밀도를 가진 DMF와의 사이에 친화력을 나타내기 때문이라고 추측된다.



그러나 전자수용성 화합물의 경우에는 이러한 작용이 없으므로 온도가 상승하면서 PET 섬유의 Tg에 가까이 갈수록 비결정 영역에 있는 segment의 mobility가 증가하여 팽윤현상이 증가하는 것으로 볼 수 있다.

4.3 수축율과 용제의 solubility parameter의 관계

3.6의 실험방법으로 Table 1에서의 혼합용제에 PET 섬유를 70°C로 30분 처리하였을 때의 수축율을 측정하여 Fig.6의 결과를 얻었다. Fig.6에서 보면 용제의 δ<sub>A</sub>치가 4.8 부근에서 가장 높은 수축율을 나타내는데, PET 섬유의 δ<sub>A</sub>치가 4.8이므로 앞의 이론에서와 같이 상호작용력이 커져서 일어나는 것으로 알 수 있다. 이와 같은 수축율의 증가는 섬유내부의 결정율을 증가시키므로 염색에 있어서 평형염착량을 감소시킨다고 생각한다.

4.4 염착현상과 혼합용제의 관계

염착현상은 solubility parameter 치와의 관계와 전자공여성 용제인 DMF를 사용하였을 때와 전자수용성 용제인 Ethanol을 사용하였을 때로 구분하여 검토하고자 한다.

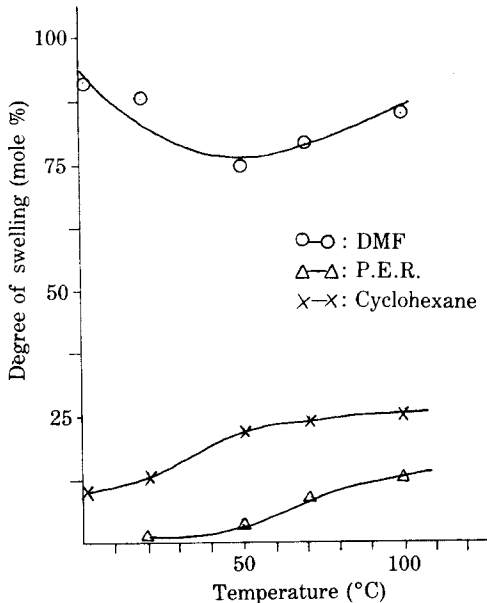


Fig. 5. Degree of swelling vs. temperature (Treating time: 4 hrs).

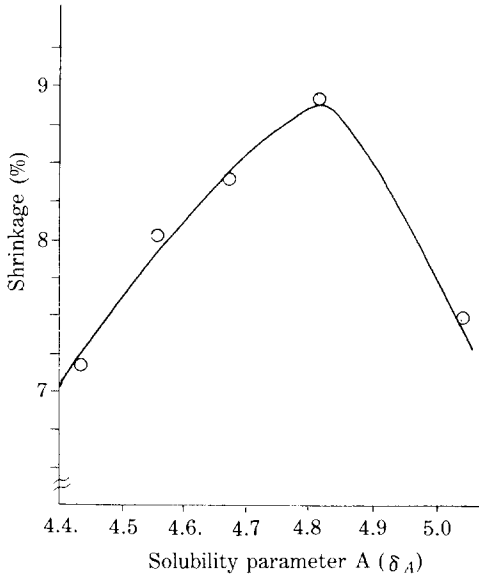


Fig. 6. Shrinkage of PET fiber vs. solubility parameter A of mixed-solvent.

4.4.1 혼합용제의  $\delta$  치와의 관계

Fig. 7 및 8은 Table 1에서의 혼합용제 1, 2, 3, 4, 5에서의 C.I. Disperse Orange 3과 C.I. Disperse Red 1의 시간에 따른 염착량을 나타낸 것이다. 1~10분 정도까지의 염착량은 갑자기 증가하였다가 시간이 경과할수록 줄고, 다시 일정하게 유지되는 것을 볼 수 있다. 점선으로 연결하여 보면 10분 정도 이후의 일정하게 된 상태부터는 전형적인 평형염착곡선을 보여주고 있다. 30분 정도에는 거의 평형염착량에 도달한 것과 같은 곡선을 나타낸다. 이 때의 혼합용제 1, 2, 3, 4, 5의  $\delta_A$  치와 염착량과의 관계를 보면 Fig. 10과 같다. 즉 PET 섬유에의  $\delta_A$  치인 4.8 부근에서 가장 낮은 염착율을 나타낸 것은 Fig. 6의 결과와 마찬가지로 상호작용력이 증대하여 결정화도가 증가하는 것으로 설명될 수 있다. 한편 Fig. 9는 시간의 경과에 따라 염착량이 증가하는 전형적인 등온염착곡선을 나타내고, Table 2에서의 혼합용제 1, 2, 3, 4, 5의  $\delta_A$  치와 염착량과의 관계를 보면 Fig. 11과 같이 PET의  $\delta_A$  치인 10.7 부근에서 낮은 염착량을 보여 주는데, 이것 또한 앞의 설명과 같다.

4.4.2 전자공여성 용제의 영향

Fig. 7 및 8에서와 같이 전자공여성 용제인

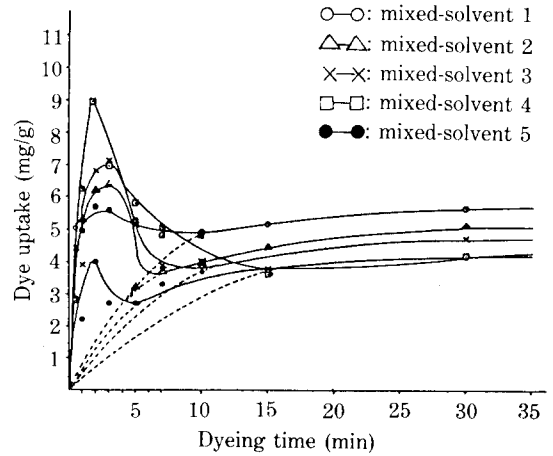


Fig. 7. The uptake of C.I. Disperse Orange 3 vs. dyeing time in the mixed-solvents of Table 1.

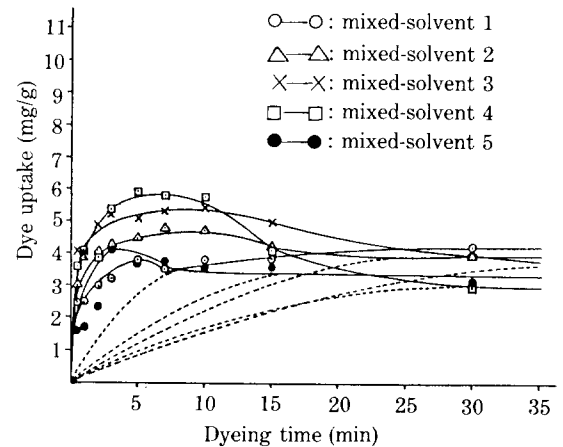


Fig. 8. The uptake of C.I. Disperse Red 1 vs. dyeing time in the mixed-solvents of Table 1.

DMF를 혼합한 용제계에서의 염착량이 1~10분 정도 사이에서 높게 나타나고 있는 반면에 Fig. 9의 전자수용성 용제인 ethanol을 사용한 혼합용제에서의 염착량은 시간의 경과에 따라서만 증가하는데, 이것은 4.2에서의 mole 팽윤도의 설명과 같이 PET 섬유와의 화학적 작용으로 짧은 시간에 높은 팽윤이 일어나 염착량이 증가하였다가, 일정시간이 지나면서 수축작용을 일으켜 염착량이 감소하였다가 다시 서서히 염착량이 증가하는 전자공여성 용제의 효과를 알 수 있다. 이것으로 PET에 전자공여성 용제의 첨가가 비교적 짧은 시간(1~10분)에 높은 염착량을 나타내는 것을 알



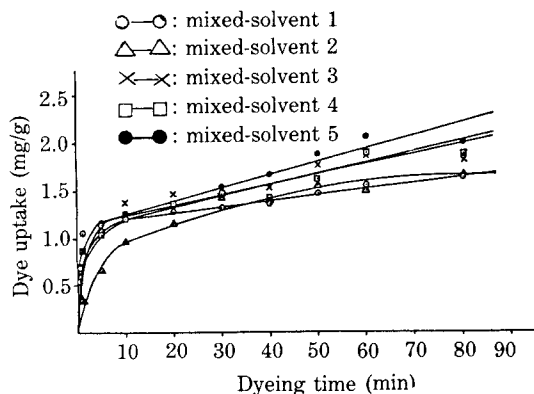


Fig. 9. The uptake of C.I. Disperse Red 1 vs. dyeing time in the mixed-solvents of Table 2.

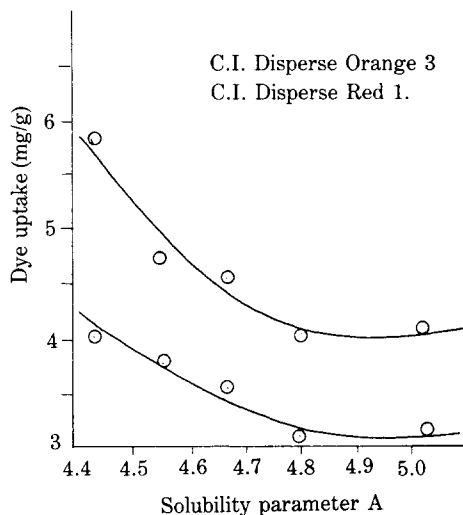


Fig. 10. The uptake of C.I. Disperse Orange 3 and Red 1 vs.  $\delta_A$  of mixed-solvents. (dyeing time; 45 min).

았다.

#### 4.5 염료의 $\delta$ 치와 염착량의 관계

염료가 용제, 즉 염색매체에서 섬유로 얼마만큼 잘 이행할 것인가의 문제는 섬유계, 염료계, 용제계의 3계에서 염료가 섬유와 용제 사이에서 어느 쪽으로 이행하려는 힘이 큰 것인가의 문제와 같다. Table 1에서의 혼합용제 1의 경우를 보면  $\delta$ 치가 10.10이고, C.I. Disperse Orange 3는 12.0, PET 섬유는 10.7이므로 2.이론에서의 식 (1)~(5)에 응용하여 보면, 자유 energy 변화  $\Delta F$ 가 적을수록 상호작용력이 자발혼합과 비슷하

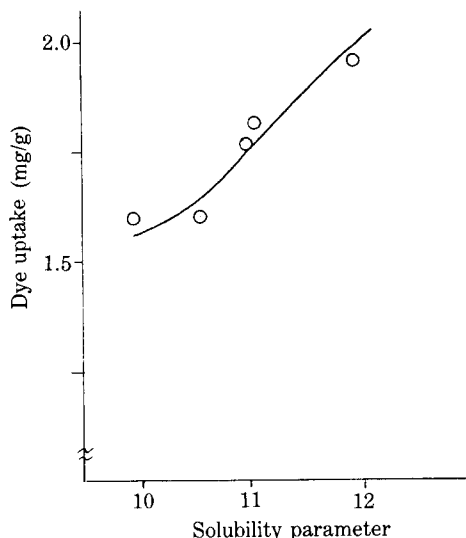


Fig. 11. The uptake of C.I. Disperse Red 1 vs.  $\delta$  of mixed-solvents. (dyeing time; 80 min).

게 되고, 이러한  $\Delta F$ 는 enthalpy  $\Delta H$ 가 최소일 때 가장 적어진다. 우선 섬유-염료 사이의 반응 enthalpy를  $\Delta H_f$ , 염료-용제 사이의 반응 enthalpy  $\Delta H_s$ 로 하여 고찰하면

$$\Delta H_f = V_m \phi_1 \phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 = V_m \phi_1 \phi_2 (1.69)$$

$V_m \phi_1 \phi_2$ 를 K로 치환하면  $\Delta H_f = 1.69K$ 가 되고,

$\Delta H_s = V_m' \phi_1' \phi_2' (3.61)$ 이 된다. 이때

$$\frac{\Delta H_f}{\Delta H_s} \text{항을 가정하면,}$$

$$\frac{\Delta H_f}{\Delta H_s} = \frac{1.69K}{3.61K'} \quad (K' = V_m' \phi_1' \phi_2' \text{로 치환함}) \text{가 된다.}$$

C.I. Disperse Red 1은  $\delta = 10.0$ 이고, 염색이 같은 조건에서 행하여 졌으므로 K 및 K' 항은 C.I. Disperse Red 1에서의  $\Delta H_f = 0.49K$ ,  $\Delta H_s = 0.01K'$ 가 되고

$$\frac{\Delta H_f}{\Delta H_s} = \frac{0.49K}{0.01K'} \text{가 된다.}$$

$\frac{\Delta H_f}{\Delta H_s} > 1$ 이면 염료와 섬유의 자유 energy 변화  $\Delta F$  값이 큰 경우이므로 염료와 섬유의 반응은 많은 energy를 필요로 하게 되어 상호작용력이 줄어든다. 반면  $\Delta H_f < \Delta H_s$ 이면 염료와 섬유의 자유 energy 변화가 염료-섬유간의 자유 energy 변화 보다 큰 경우이므로 염료는 섬유쪽으로 이행하려

는 힘이 크게 된다. Fig. 7 및 8에서 염착량을 비교하여 보면 C.I. Disperse Red 1보다 C.I. Disperse Orange 3가 높게 나타나는 것을 볼 수 있는데, 이것은 위의 설명에 일치하는 것이다. 이것을 종합하면, 같은 조건하에서 두가지 염료를 사용하여 PET 섬유를 염색했을 때, K 및 K' 항은 같게 되므로

$$\frac{\Delta H_f}{\Delta H_s} = x \cdot \frac{K}{K'}$$

로 표시되는 값을 계산하여 x의 값이 적은 염료쪽이 더 좋은 평형 염착량을 나타내는 것으로 예측할 수 있다. 단 (1)식에서의 entropy TΔS 항은 온도와 압력이 같은 상태이므로 고정된 값으로 전제하였다.

## 5. 결 론

PET 섬유를 각종 용제에 처리하여 mole 팽윤도를 측정하고, PER에 전자공여성 용제인 DMF를 첨가하고, Ethylene Glycol로 길보기  $\delta_A$ 치를 조정하였을 때와 PER에 전자수용성 용제인 Ethylene Glycol를 첨가하고, Propylene Glycol로 길보기  $\delta_A$ 치를 조정하였을 때의 C.I. Disperse Orange 3과 C.I. Disperse Red 1의 염착현상을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전자공여성 용제는 낮은 온도에서도 PET 섬유에 높은 mole 팽윤도를 나타낸다. 이 사실을 PET 섬유의 carbonyl radical과 DMF의 높은 전자밀도를 가진 산소와의 사이에 큰 친화력을 나타내기 때문이라고 추론할 수 있다.

2. 혼합용제의 길보기  $\delta$  및  $\delta_A$ 치가 PET 섬유의  $\delta$  및  $\delta_A$ 치인 10, 7과 4.0 범위에 각각의 침투율

수축율이 증가하며, 수축의 이유인 결정율의 증가로써 평형염착량도 감소한다.

3. PER에 전자공여성 용제인 DMF를 첨가하고, 길보기  $\delta_A$ 치를 4.0-5.0 사이로 조정한 혼합용제에서의 PET 섬유의 분산염료에 의한 염착량은 비교적 짧은 시간(1-10분)에 높은 염착량을 나타내었다. 이 사실은 1항에서 지적된 원인에 기인하는 것으로서 DMF에 의한 PET 섬유의 과대한 선택적 부분팽윤과 염료의 분산회합 때문에 일어난 현상으로서 온도의 상승에 따라 감소 추세를 나타내는 것은 이러한 해석에 잘 부합하는 결과라고 할 수 있다.

## 참고문헌

1. B. Milicevic, *J. Soc. D.C.*, **12**, 503(1971).
2. K. Gebert, *J. Soc. D.C.*, **12**, 509(1971).
3. W.S. Perkins and D.M. Hall, *Text. Res. J.*, **7**, 528(1974).
4. W.S. Perkins and D.H. Hall, *Text. Res. J.*, **2**, 111(1973).
5. W.S. Perkins and A.H. Khan, *Text. Res. J.*, **8**, 481(1973).
6. 橋本勇, 纖維學會誌, **33**, 8(1977).
7. *J. Text. Machin. Soc., Japan*, **27**, 10(1974).
8. C.M. Hansen, *J. Paint Tech.*, **39**, 511(1967).
9. 羽賀敏雄, 石橋博, 纖維學會誌, **29**, T-251 (1973).
10. 桑原滋, 纖維學會誌, **34**, 9(1978).
11. E.C. Ibe, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 837(1970).
12. D.H. Kaelble, *Phys. Chem. of Adhesion*, 84-116.
13. R.P. Sheldon and D. Patterson, *J. Soc. D.C.*, **76**, 178(1960).
14. S.A. Siddiqui, *Text. Res. J.*, **8**, 527(1981).