

폴리에스테르 섬유의 분산염색에 있어서 캐리어의 작용기구

이일건 · 윤남식 · 임용진

경북대학교 공과대학 염색공학과
(1990. 11. 15 접수)

The Carrier Mechanism in the Disperse Dyeing of Poly(ethylene terephthalate)

Il Keon Lee, Nam Sik Yoon, and Yong Jin Lim

Department of Dyeing and Finishing, College of Engineering, Kyungbook National University, Taegu 702-701, Korea
(Received November 15, 1990)

Abstract—The diffusion coefficient of C.I. Disperse Red 4 in the dyeing of carrier-pretreated poly(ethylene terephthalate) film was investigated by Sekido's film-rolled method.

From the result it was shown that the diffusion coefficient increases exponentially with the concentration of carrier in the film, and, for the films containing same concentration of carrier, the carrier effect was enhanced with the molar volume of the carriers. The greater carrier effect was accompanied by the decrease in diffusion activation energy and entropy, which shows that the carrier with larger molar volume plasticizes PET film to more extent.

1. 서 론

폴리에틸렌테레프탈레이트(폴리에스테르, PET) 섬유의 침염법으로는 130°C 부근에서 염색하는 고온염색법이 주로되어 왔으나 최근의 에너지문제 및 PET-천연섬유 혼방 신소재의 개발에 따라 저온염색의 필요성이 증대되고 있다.

PET 섬유의 저온염색은 용제염색, 용제전처리 염색, 캐리어염색 등으로 연구되고 있으며, 캐리어 염색은 염색시의 많은 문제점에도 불구하고 필요에 의해 오래전부터 널리 실용화되어 있다.

캐리어염색에 있어서 캐리어의 작용기구로서는 섬유의 팽윤설(Increased Swelling of fiber),¹⁾ 물 흡수설(Increased water imbibition),²⁾ 수송설(Transport theory),²⁾ 피막형성설(Film theory),³⁾ 염료의 용해도증진설(Increased solubility of dye),⁴⁾ 윤활설(Molecular lubrication theory),⁵⁾ 염착좌석 증가설(Increased dyeing site theory)⁶⁾ 및 가소화설(Plasticization theory)^{2,7)} 등이 제안되어 있으나

일반적으로 Vickerstaff에 의한 가소화설이 정설로 받아 드려지고 있다. 즉 캐리어는 플라스틱내에서의 가소화제와 같은 역할을 하여 섬유고분자 사슬간의 인력을 감소시켜 섬유의 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)를 낮추어 염색성을 향상시킨다는 것이다.

캐리어의 종류에 따른 캐리어효과는 주로 캐리어와 섬유간의 용해도파라미터의 차이에 따른 캐리어의 염색속도와 섬유간 분배계수,^{8,9)} 염색속도,⁷⁾ 유리전이온도(T_g)^{8,10)} 및 염색전이온도(T_d)의 변화¹¹⁻¹³⁾로서 검토되고 있으며 일반적으로 섬유와 유사한 용해도파라미터를 가지는 캐리어일수록 캐리어효과가 우수한 것으로 알려져 있다.

한편 Glenz 등^{14,15)}은 trichlorobenzene과 benzoic acid를 캐리어로 사용한 염색에서 섬유내 캐리어의 농도가 같을 경우에는 염색속도가 비슷하다고 하였으며 Robert 등⁷⁾도 섬유내 캐리어의 농도가 커질수록 염색성은 증가하지만 캐리어의 농도가 같을 경우 염색성의 차이는 없다고 하였다. 따라서 섬유와

유사한 용해도파라미터의 캐리어일수록 캐리어효과가 큰것은 이들 캐리어들의 섬유에 대한 침투력이 크기 때문으로 생각할 수 있다. 그러나 섬유내에 같은 농도(mole/kg)의 캐리어가 포함이 되었어도 각 캐리어의 부피에 따라 섬유의 가스화력은 달라질 것으로 생각된다.

따라서 본 연구에서는 몰부피가 상이한 7종의 캐리어를 사용하여 PET를 염색할 때 캐리어의 몰부피와 염색성과의 관계를 염료의 확산계수를 구하여 고찰해 보고자 한다.

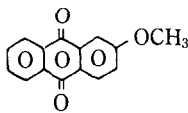
2. 실험

2.1 시료 및 시약

시료 : PET 필름(12 μm, kolon제)

캐리어 : chlorobenzene, *o*-dichlorobenzene, 1,2,4-trichlorobenzene, acetophenone, mesityl oxide, toluene, *o*-phenylphenol

염료 : Acetoquinone Pink RLZ Conc.(C.I. Disperse Red 4, ICI제)



위의 염료를 아세톤으로 추출 후 재결정하여 사용하였으며 Chromatography로 순도를 확인하였다.

2.2 염색방법

2.2.1 시료의 전처리

40°C의 캐리어내에 PET 필름을 일정시간 침적 후 꺼내어 아세톤으로 세척하여 건조하였다. 처리 전과 처리건조 후의 무게를 측정하여 PET 필름내에 포함된 캐리어의 농도(mole/kg)를 구하였다.

2.2.2 염색

Sekido의 필름권층법¹⁶⁾에 따라 2.2.1에서 준비한 캐리어 전처리 필름을 직경 1 cm 정도의 유리막대에 감아서 필름권층을 만들고 90, 100, 110°C에서 일정 시간 동안 염색하였다. 염색한 필름을 물로 씻고 건조하여 필름 각층의 흡광도를 측정하였다.(λ_{max} 519 nm)

2.2.3 확산계수의 계산

Sekido의 필름권층법에서와 같이 확산매체의 확

산거리가 무한하다고 가정할 때 염료의 확산거동은 다음식으로 표시된다.

$$\frac{C}{C_0} = \text{erfc} \frac{X}{2(Dt)^{1/2}} \quad (1)$$

식 (1)에서 C₀ 및 C는 t시간 염색시 표면염착량 및 거리 X에서의 염착량을 나타내며 D는 확산계수이다.

그러나 식 (1)로부터 직접 확산계수를 구하기는 어렵기 때문에 Shibusawa¹⁷⁾는 식 (1)의 역함수에 대한 근사치가정을 하였다(식 2).

$$1.0 > \frac{C}{C_0} > 0.074 \text{인 경우}$$

$$\frac{X}{2(Dt)^{1/2}} \approx \frac{0.7771002 + 2.898635Z - 3.675716Z^2}{1 + 5.0469Z - 0.6741Z^2 - 0.347225Z^3} \times (1 - 0.3 \ln Z) \quad (2)$$

$$\Delta \frac{X}{2(Dt)^{1/2}} = \pm 0.000005$$

식 (2)에서 Z는 C/C₀를 나타내며 ΔX/2(Dt)^{1/2}은 역함수와 가정근사치 사이의 X/2(Dt)^{1/2}의 최대오차를 나타낸다. 따라서 표면농도 C₀(혹은 표면흡광도, A₀)와 거리 X에서의 농도 C (혹은 흡광도, A)를 측정하여 확산계수 D를 구할 수 있다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서는 PET 필름내에서의 염료의 확산계수를 이용하여 캐리어효과를 검토하였다. 확산계수는 PET 필름을 Sekido의 필름권층법에 의하여 염색한 후 Shibusawa의 근사식에 의해 구하였다. Table 1에 캐리어 미처리 PET 필름을 110°C에서 960분 염색시켜 (2)식에 의해 확산계수를 구하는 과정을 나타내었다.

Fig. 1-3은 각 캐리어에 침적한 PET 필름을 90°C, 100°C, 110°C에서 같은 방법으로 염색하였을 때 필름내에 포함된 캐리어의 농도에 따른 확산계수를 Table 1에서와 같이 구하여 나타낸 것이다.

그림에서와 같이 포함된 캐리어의 농도에 따라 확산계수가 지수적으로 증가하는 것을 알 수 있으며 또한 일부 보고된 것과는 달리 같은 캐리어농도에

Table 1. Diffusion coefficient of C.I. Disperse Red 4 in PET film at 110°C for the dyeing time of 960 min

No. of layer	x (x10 ⁻⁶ m)	A	A/A ₀ (=Z)	D×10 ¹⁴ (m ² /sec)
0	0	1.850		
1	6	1.650	0.8919	1.69
2	18	1.264	0.6832	1.69
3	30	0.920	0.4973	1.70
4	42	0.638	0.3449	1.72
5	54	0.467	0.2200	1.68
6	66	0.259	0.1400	1.74

D_{mean}=1.70

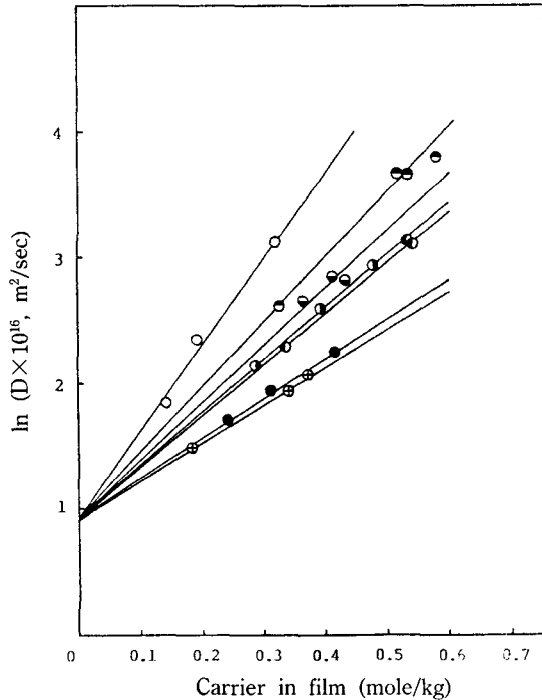


Fig. 1. The natural logarithm of the diffusion coefficient of C.I. Disperse Red 4 at 90°C, as a function of the concentration of carrier in the fiber;

(○ : o-phenylphenol, ● : 1,2,4-trichlorobenzene, ⊙ : acetophenone, ⊚ : mesityl oxide, ⊛ : o-dichlorobenzene, ⊜ : toluene, ⊝ : chlorobenzene)

서도 캐리어의 종류에 따라 확산계수가 크게 변함을 알 수 있다. 일정 캐리어농도에서의 확산계수를 비교하기 위해 필름이 0.3 mole/kg의 캐리어를 포함

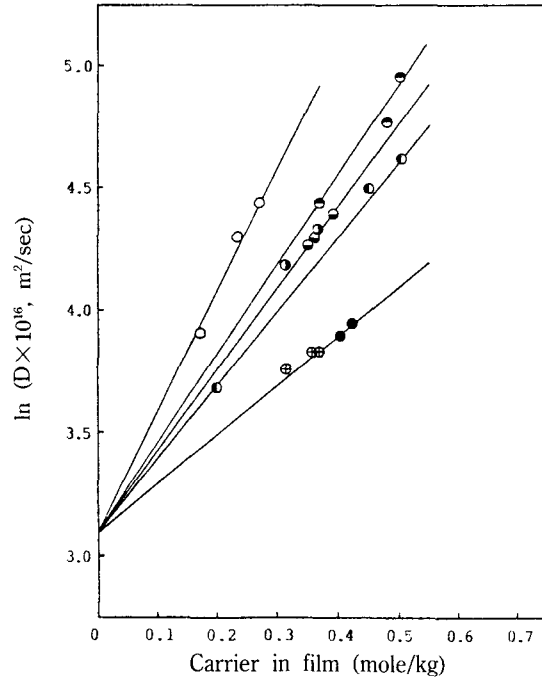


Fig. 2. The natural logarithm of the diffusion coefficient of C.I. Disperse Red 4 at 100°C, as a function of the concentration of carrier in the fiber;
Symbols have the same meanings as those in Fig. 1.

하고 있을 때의 확산계수 및 각 캐리어의 몰부피를 Table 2에 나타내었다.

표에서와 같이 PET 필름이 같은 농도의 캐리어를 포함하고 있어도 캐리어의 몰부피가 클수록 확산계수는 증가함을 알 수 있다.

한편 캐리어의 존재에 따른 기질의 가소화는 염료의 확산에 필요한 활성화에너지와 활성화엔트로피를 구하여 확인할 수 있다. 확산계수의 온도의존성은 Arrhenius식으로 주어진다.(식 3)

$$D = D_0 \cdot e^{-E_d/RT} \tag{3}$$

(3)식에서 D는 온도 T에서의 확산계수를 나타내며 D₀는 preexponential factor, E_d는 확산활성화에너지를 나타낸다. (3)식에서 ln D와 1/T를 플롯하여 직선의 기울기로부터 확산활성화에너지를 구할 수 있다. Fig. 4는 각 캐리어가 0.3 mole/kg 존재시 (3)식에 따른 Arrhenius 플롯이다.

한편 속도론에서 Arrhenius식에서의 Preexpon-

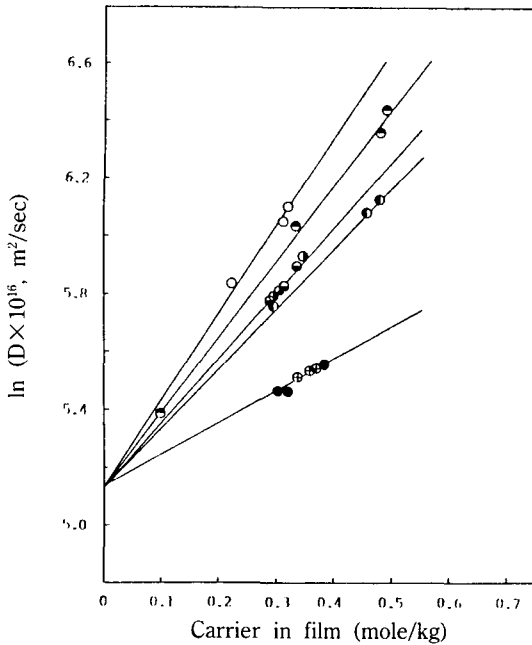


Fig. 3. The natural logarithm of the diffusion coefficient of C.I. Disperse Red 4 at 110°C, as a function of the concentration of carrier in the fiber; Symbols have the same meanings as those in Fig. 1.

Table 2. Molar volumes of carriers and diffusion coefficient of C.I. Disperse Red 4 in PET film containing 0.3 mole/kg of carrier

Carrier	\bar{v} cm ³ /mole	ln(Dx10 ¹⁶ , m ² /sec)		
		90°C	100°C	110°C
<i>o</i> -Phenylphenol	133.8	3.00	4.58	6.04
1,2,4-Trichlorobenzene	124.0	2.50	4.20	5.92
Acetophenone	117.1	2.31	4.10	5.81
Mesityl oxide	115.0	2.20	4.10	5.81
<i>o</i> -Dichlorobenzene	112.6	2.17	4.01	5.76
Toluene	106.3	1.88	3.71	5.47
Chlorobenzene	101.7	1.84	3.71	5.47
미처리		0.94	3.10	5.14

ntial factor D_0 는 (4)식으로 주어진다.¹⁸⁾

$$D_0 = (e\lambda^2RT)/h \cdot \exp(\Delta S^*/R) \quad (4)$$

(4)식에서 ΔS^* 는 확산활성화엔트로피, R은 기체 상수, T는 절대온도, k 및 h는 각각 Boltzmann 및 Planck상수를 나타낸다. 한편 λ 는 확산되는 분자의

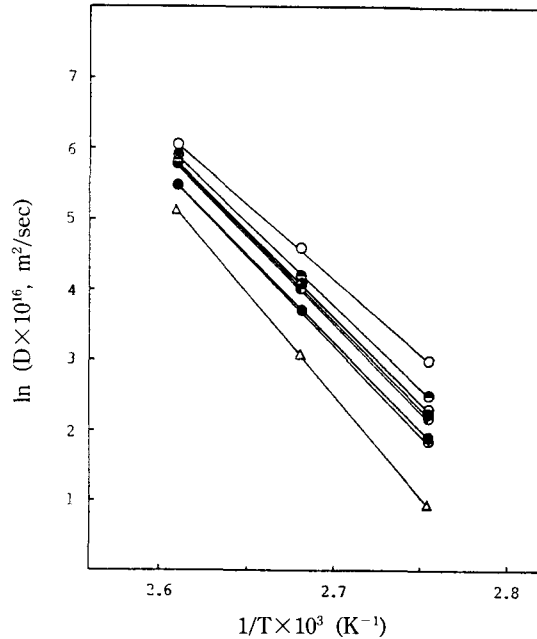


Fig. 4. Temperature dependence of diffusion coefficient of C.I. Disperse Red 4 in PET film containing 0.3 mole/kg of carrier; (○ : *o*-phenylphenol, ⊙ : 1,2,4-trichlorobenzene, ⊖ : acetophenone, ⊕ : mesityl oxide, ● : *o*-dichlorobenzene, ● : toluene, ⊕ : chlorobenzene, △ : untreated)

1회 이동거리를 나타내는 것으로 Patterson 및 Sheldon¹⁹⁾은 폴리에스테르섬유 내에서의 분산염료의 확산에 관한 연구에서 15×10^{-8} cm를 사용하였다. 따라서 Arrhenius 플롯에서 얻어진 D_0 로부터 확산활성화엔트로피 ΔS^* 를 구할 수 있다.

0.3 mole/kg 농도의 캐리어를 포함한 PET 필름에 있어서 Fig. 4와 식 (4)로부터 얻어진 확산활성화에너지와 100°C에서의 확산활성화엔트로피를 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서와 같이 캐리어를 0.3 mole/kg 포함한 PET 필름의 경우 확산활성화에너지가 크게 감소하며 이러한 확산활성화에너지의 감소는 포함된 캐리어의 몰부피에 대체로 비례함을 알 수 있다. 또한 캐리어 포함시의 확산활성화엔트로피도 크게 감소함을 알 수 있는데 이는 캐리어가 PET를 가소화함에 따라 고분자사슬의 mobility를 증대시켜 엔트로피를 증대시키고 따라서 확산이 일어나기 위한 확산활성화엔트로피가 감소하게 되는 것이다. Barrer²⁰⁾는

Table 3. Molar volume of carrier and activation energy and activation entropy of diffusion of C.I. Disperse Red 4 in PET film containing 0.3 mole/kg of carrier

Carrier	Molar volume cm ³ /mole	E _d KJ/mole	ΔE _d KJ/mole	ΔS*100°C J/mole K	Δ(ΔS*100°C) J/mole K
<i>o</i> -Phenylphenol	133.8	176	67	286	168
1,2,4-Trichlorobenzene	124.0	198	45	342	112
Acetophenone	117.1	202	41	352	102
Mesityl oxide	115.0	209	34	370	84
<i>o</i> -Dichlorobenzene	112.6	208	35	367	87
Toluene	106.3	208	35	365	89
Chlorobenzene	101.7	210	33	370	84
미처리		243		454	

Table 4. Values of x from the equation D_c=D_{c=0} · e^x

Carrier	x		
	90°C	100°C	110°C
<i>o</i> -Phenylphenol	6.87	4.93	3.00
1,2,4-Trichlorobenzene	5.20	3.67	2.60
Acetophenone	4.57	3.33	2.23
Mesityl oxide	4.20	3.33	2.23
<i>o</i> -Dichlorobenzene	4.10	3.03	2.07
Toluene	3.13	2.03	1.10
Chlorobenzene	3.00	2.03	1.10

폴리머 내로의 가스의 확산에서 활성화에너지의 대부분은 고분자사슬간의 응집력(Cohesive force)에 대해 확산에 필요한 공간(hole)을 생성하고 계의 엔트로피를 증대시키는데 사용된다 하였다. 따라서 Table 3에서와 같이 캐리어의 존재로 인한 활성화 엔트로피의 감소는 염료분자가 확산하기 위해 증대되어야 할 엔트로피가 감소함을 나타내며 Δ(ΔS*)가 커질수록 확산에 필요한 공간(hole)의 생성에 더 적은 에너지가 필요하게 되고 따라서 확산활성화 에너지가 감소하게 되는 것이다. 또한 같은 농도의 캐리어를 포함하고 있어도 캐리어의 몰부피가 커질수록 활성화에너지 및 활성화엔트로피의 감소가 일어나 PET의 가스화가 더욱 증대하는 것으로 생각된다.

Fig. 1-3에서와 같이 일정온도에서 PET에 포함된 캐리어의 농도와 확산계수는 다음 식으로 표시될 수 있다.

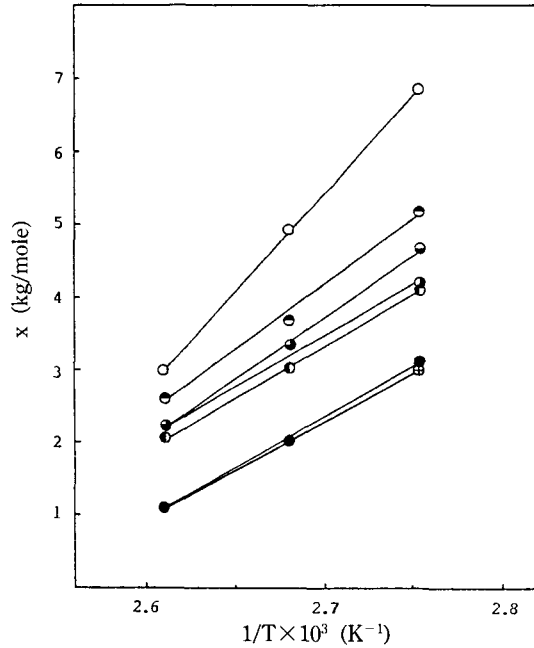


Fig. 5. The temperature dependence of the factor, x, in the equation D_c=D_{c=0} · e^x; Symbols have the same meanings as those in Fig. 1.

$$D_c = D_{c=0} \cdot e^{x_c} \tag{5}$$

(5)식에서 D_c는 캐리어의농도 C일 경우의 확산 계수이고 D_{c=0}는 캐리어 미처리필름에서의 확산계수로서 X는 Fig. 1-3에서 각 직선의 기울기를 나타낸다. Table 4는 90, 100, 110°C에서의 각 캐리어에 대한 X값을 나타낸 것으로 캐리어효과는 온도가 높아짐에 따라 감소함을 알 수 있으며 X와 1/T를 플롯하면 Fig. 5에서와 같이 직선이 얻어져서 이 직

선을 $X=0$ 까지 연장하면 캐리어효과가 전혀 없어지는 온도(T_0)를 구할 수 있다. 본 실험에서와 같이 C.I. Disperse Red 4로 PET 필름을 염색할 경우 120-130°C에서 캐리어 효과가 완전히 없어짐을 알 수 있었다.

결 론

폴리에틸렌테레프탈레이트 필름을 7종의 캐리어로 전처리한 후 Sekido의 필름권증법에 의해 C.I. Disperse Red 4로 염색하여 확산계수를 구하였다.

실험결과 필름내에 포함된 캐리어의 농도에 따라 확산속도는 지수적으로 증가하였으며 같은 농도의 캐리어를 포함한 경우에는 캐리어의 몰부피가 클수록 확산활성화에너지 및 확산활성화엔트로피가 감소하여 확산이 증대되었다. 이는 캐리어의 몰부피가 클수록 PET의 가소화능력이 커져서 염료의 확산에 필요한 공간(hole)의 생성에 더 적은 에너지가 필요하기 때문으로 생각된다.

또한 캐리어효과는 온도가 높아짐에 따라 감소하게 되어 캐리어효과-온도 그림으로부터 캐리어효과가 완전히 없어지는 온도(T_0)를 구할 수 있었으며 본 실험에서 C.I. Disperse Red 4로 염색할 경우 120-130°C에서 대부분의 캐리어효과가 없어짐을 알 수 있었다.

참고문헌

1. E. Waters, *J. Soc. Dyers Color.*, **66**, 609(1951).
2. Vickerstaff, *Hexagon Digest*, **20**, 7(1945).
3. Millson, *Amer. Dyestuff Rep.*, **44**, 417(1955).
4. Zimmerman, Mecco and Calino, *ibid.*, **44**, 301(1955).
5. Schuler, *Text. Res. J.*, **27**, 352(1957).
6. A. Murray and K. Mortimer, *Rev. Prog. Color.*, **2**, 67(1971).
7. G.A.F. Roberts and R.K. Solanki, *J. Soc. Dyers Color.*, **95**, 427(1979).
8. W. Ingamells and A. Yabani, *ibid.*, **93**, 417(1977).
9. W. Ingamells and A. Yabani, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1583(1978).
10. G.A.F. Roberts and R.K. Solanki, *J. Soc. Dyers Color.*, **97**, 220(1981).
11. M.L. Gulrajani and R.K. Saxena, *ibid.*, **95**, 330(1979).
12. G. Alberti, A. Cernian and R.D. Giorgi, *Text. Res. J.*, **55**, 635(1985).
13. W. Ingamells and M.N. Thomas, *Text. Chem. Color.*, **16**, 55(1984).
14. Glenz, Beckmann and Wunder, *J. Soc. Dyers Color.*, **75**, 141(1959).
15. Glenz, *Melliand Textilber.*, **40**, 413(1959).
16. 關戸實, 松井健一, *織学誌*(日本), **20**, 778(1964).
17. T. Shibusawa, *ibid.*, **37**, T-39(1981).
18. Glasstone, Laidler and Eyring, "The Theory of Rate Process", New York, McGraw Hill, 1941.
19. Patterson and Sheldon, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1254(1959).
20. Barrer, "Diffusion in and through Solids" Cambridge University Press, 1941.