

<研究論文(學術)>

유 기 용 매 염 색 (Ⅳ)

- 알칸류를 염색매체로 한 폴리에스테르 섬유에 있어서 물의 영향 -

김태경 · 임용진, 조광호* · 조규민** · 박태수

경북대학교 공과대학 염색공학과

*삼일염직(주) 연구소

**영남이공대학 텍스타일시스템계열

***섬유기능대학 섬유가공과

(2000년 8월 9일 접수)

Organic Solvent Dyeing (Ⅳ)

- The Effect of Water on Dyeing of Polyester Fiber in Alkanes -

Tae Kyung Kim, Yong Jin Lim, Kwang Ho Cho*,
Kyu Min Cho**, and Tae Soo Park***

*Department of dyeing and finishing, College of Engineering,
Kyungpook National University, Taegu, Korea*

**Sam-Il Dyeing and Finishing Co. Ltd., Research Center, Taegu, Korea*

***Division of Textile system,*

Yeungnam College of Science & Technology, Taegu, Korea

****Textile Finishing Department, Textile Polytechnic College, Taegu, Korea*

(Received August 9, 2000)

Abstract—The dyeability of C. I. Disperse Violet 1 on polyester fiber in alkanes including a small amount of water was investigated. Up to 1% of water in alkanes the dye uptakes were increased rapidly. The dyeing transition temperature of the polyester fiber in alkanes with 1% of water was 86.5°C that is lower by 11°C than 97.5°C in alkanes only. This means that water plasticizes the polyester fiber, and that dyes begin to penetrate the polyester fiber at lower temperature.

Addition of trichloromethane which is known as a strong plasticizer on polyester fiber, in alkanes, increased the dye uptakes of C. I. Disperse Violet 1 on polyester fiber at 100°C, but the dyeing transition temperature was lower by 3°C than in alkanes only.

1. 서 론

전보^{1,2)}에서는 각종 유기용매들의 용매염색의 가

능성을 알아보기 위해 물과 테트라클로로에틸렌을 포함한 24종의 유기용매를 대상으로 C. I. Disperse Violet 1을 사용하여 폴리에스테르 섬유

에 대한 염색성을 검토한 결과, 다른 유기용매들에 비해 헥산과 시클로헥산에서의 염착량이 현저히 크고 물에서의 염착량과 유사하다는 사실을 알아내고¹⁾ 이를 기초로 알칸의 탄소수에 따른 염색성을 조사함으로써 알칸의 탄소수가 작을수록 C. I. Disperse Violet 1의 폴리에스테르 섬유에 대한 염착량이 급격히 증가하는 경향을 나타냄을 알았다²⁾. 각종 유기용매들에서의 이러한 염착량의 차이는 용매 내에서의 염료의 용해도에 지수적으로 반비례하였다.

물을 염색매체로 이용하는 수계염색에 있어서 폴리에스테르 섬유의 염색온도를 낮추기 위해 캐리어를 사용하는 캐리어 염색법이 많이 연구되었으며 실제로 이용되고 있다. 이들 캐리어들은 대부분이 유기용매들로서, 이들의 작용기구는 캐리어-염료 착체형성설, 용해도 증가설, 피막형성설, 팽윤설, 가소화설, 구조이완설 등 많은 보고가 있으며^{3~7)} 이들이 단독으로 또는 복합적으로 작용하고 있는 것으로 생각되고 있다.

Roberts등은 테트라클로로에틸렌을 염색매체로 한 폴리에스테르 섬유의 염색에 있어서 소량의 물을 첨가하여 염색전이온도, 염료의 확산계수, 그리고 염료의 확산활성화에너지 등을 조사한 결과 유기용매염색에서 소량의 물이 캐리어로서의 역할을 할 수 있음을 보고한 바 있다⁶⁾.

본 연구에서는 이와 같은 물의 작용이 알칸류내에서도 적용되는지를 검토하기 위해 소량의 물을 첨가하여 염색성과 염색전이온도를 조사하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

시료로는 경사 176 fil./inch, 위사 82 fil./inch의 폴리에스테르 평직물을 사용하였으며, 염료는 시약용 분산염료인 1,4-diaminoanthraquinone(C. I. Disperse Violet 1)을 사용하였다. 염색매체로 사용한 알칸류와 그 외의 시약들은 1급 시약을 그대로 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 염색성

0.2g의 폴리에스테르 직물을 0.005g의 염료를 사

용하여 용비 250 : 1의 조건으로, 각각 70°C에서 30분간에 걸쳐 130°C까지 승온시킨 후, 이 온도에서 60분간 염색하였다. 염색이 끝난 폴리에스테르 직물은 아세톤으로 3회 세척한 후 진공건조시켜 보관하였고, 염색기는 고압 pot형의 Auto Textile Dyeing Machine(고려과학산업, 한국)을 사용하였다.

2.2.2 염색전이온도(Dyeing Transition Temperature, Td) 측정

0.2g의 폴리에스테르 직물을 0.005g의 염료를 사용하여 용비 250 : 1의 조건으로, 60°C에서 120°C 사이의 각 온도에서 30분간 염색하였다. 이 직물의 염착량을 측정된 후 온도에 대해 도시하고, 이 때 염착량이 직선적으로 증가하는 구간을 온도축상으로 연장하여 그때의 온도를 염색전이온도로 하였다.

2.2.3 염착량 측정

염색 후 진공 건조된 폴리에스테르 섬유 일정량을 100% N,N-dimethylformamide로 95°C에서 완전히 추출하고 분광광도계(UV-Vis. Spectrophotometer, UV-2100, Shimadzu)를 사용하여 이의 흡광도를 측정하고 미리 작성된 검량선으로부터 염착량을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

알칸내에서 C. I. Disperse Violet 1의 폴리에스테르 섬유에 대한 염색성에 물이 어떤 영향을 미치는지를 알아보기 위해 알칸에 물을 10%까지 농도별로 첨가하여 130°C에서의 염착량을 조사하였다. Fig. 1에서 알 수 있는 바와 같이 실험에 사용한 모든 알칸의 경우에 물의 농도 약 1% 정도까지 염착량이 급격히 증가하다가 그 이상의 농도로 갈수록 펜탄의 경우에는 서서히 감소하기 시작하며, 헥탄에서 데칸까지는 서서히 증가하기 시작하여 물만을 사용하여 염색한 경우의 염착량에 근접해 가는 것을 알 수 있다.

Fig. 2는 물을 주용매로 하는 경우에 알칸을 보조용매로 하여 최대 1%까지 첨가했을 경우의 130°C에서의 염착량의 변화이다. 물이 주용매인 경우인 Fig. 2에서는 1%까지의 소량의 알칸이 첨가되더라도 염착량의 큰 변화는 보이지 않는다.

알칸을 주용매로 하는 용매염색에 있어서 소량

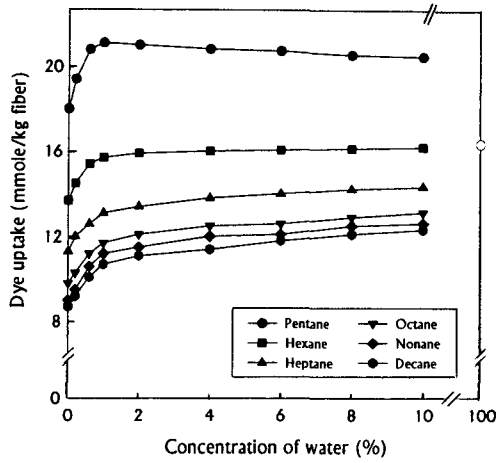


Fig. 1. Effect of water on dye uptakes of C. I. Disperse Violet 1 on polyester fiber in alkanes at 130°C.

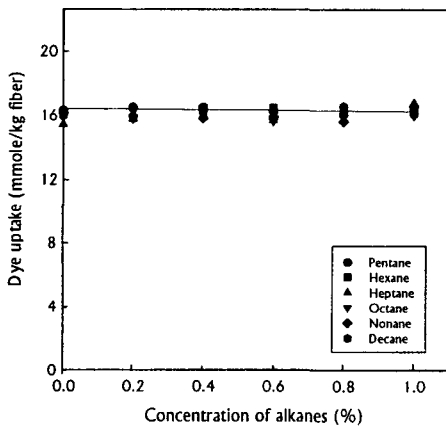


Fig. 2. Effect of alkanes on dye uptakes of C. I. Disperse Violet 1 on polyester fiber in water at 130°C.

의 물이 염착량의 증가를 가져온다는 사실은 수계 염색에서 소량의 특정 유기용매가 캐리어로 작용하여 염착량을 증가시키는 경우와 유사하게 생각할 수 있다. 수계염색에서 캐리어의 작용기구는 여러 가지가 알려져 있으나 그 중에서 가장 유력하게 받아들여지고 있는 설은 가소화설로서, 캐리어가 폴리에스테르 섬유를 가소화시킴으로써 내부 구조가 이완되고 따라서 염료의 침투가 저온에서도 비교적 용이해지기 때문이라는 설이다³⁻⁶⁾. 이

외에도 피막형성설^{3,4)}이나 용해도증가설⁷⁾ 등이 일부 적용되는 경우도 있다. 피막형성설은 물에 비해 분산염료의 용해도가 상대적으로 크고 폴리에스테르 섬유에 대해 친화력이 높은 캐리어가 폴리에스테르 섬유의 표면에 염료의 농도가 높은 피막을 형성함으로써 염색속도나 염착량이 증가한다는 설이며, 용해도증가설은 염욕내의 분산염료의 용해도를 다소 증가시킴으로써 폴리에스테르 섬유내로 침투가능한 단분자 상태의 분산염료의 수를 증가시켜서 염색속도를 증가시킨다는 설로서, 본 연구에서와 같이 첨가되는 보조용매인 물에 대한 염료의 용해도가 주용매인 알칸에 비해 더 적은 경우²⁾에는 해당되지 않는 설이다.

이러한 사실을 기초로 할 때, 알칸을 주용매로 하고 소량의 물이 보조용매로 첨가되는 경우에는 가소화설이 역시 유력할 것으로 생각된다. 이를 상세하게 알아보기 위해 염색전이온도(T_d)를 조사하였다.

Fig. 3과 4에서는 각각 물과 알칸에서의 염색전이온도를, 그리고 Fig. 5는 알칸에 1%의 물을 첨가한 경우의 염색전이온도를 나타낸 것이다. 물에서의 폴리에스테르 섬유의 염색전이온도는 Fig. 3에서와 같이 90.3°C 정도로 나타났으며, 알칸에서의 염색전이온도(Fig. 4)는 물의 경우보다 높은 97.5°C 정도인 것으로 나타났다. 알칸의 경우 홍미

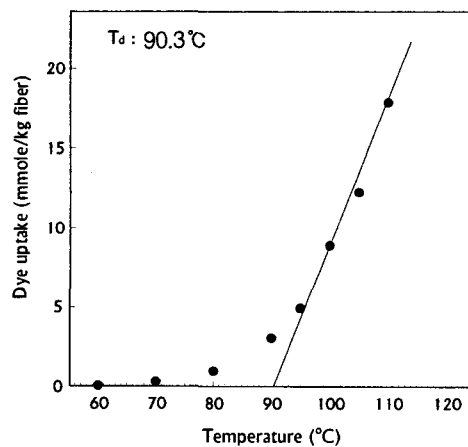


Fig. 3. Dyeing transition temperature(T_d) of polyester fiber in water, dyed with C. I. Disperse Violet 1 for 30 min.

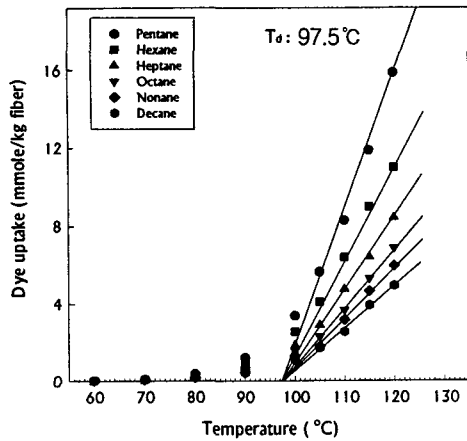


Fig. 4. Dyeing transition temperature(T_d) of polyester fiber in alkanes, dyed with C. I. Disperse Violet 1 for 30 min.

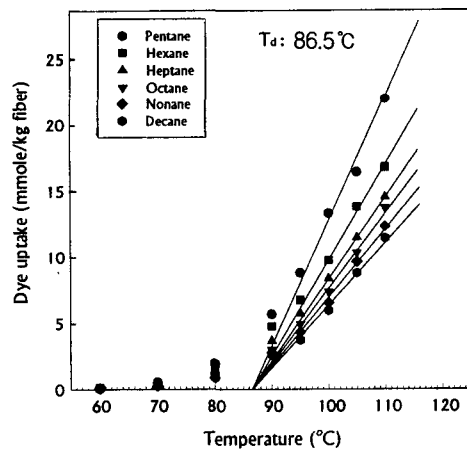


Fig. 5. Dyeing transition temperature(T_d) of polyester fiber in alkanes with 1% of water, dyed with C. I. Disperse Violet 1 for 30 min.

로운 사실은 각 온도에서의 염착량과 직선의 기울기는 알칸의 탄소수에 따라 다르나 염색전이온도는 한 점, 97.5°C에 수렴한다는 사실이다. 이는 알칸이 탄소수는 서로 다르나 구성원자는 동일하므로 폴리에스테르 섬유에 미치는 영향은 거의 동일함을 나타내는 것이다. Fig. 5는 알칸에 1%의 물을 첨가한 경우로써 Fig. 4와 동일하게 한 점으로

수렴하는 것을 알 수 있다. 염색전이온도는 물의 90.3°C와 알칸의 97.5°C보다도 더 낮은 86.5°C를 나타내고 있다. 이러한 사실로부터 알 수 있는 것은 앞에서 가정한 바와 같이 알칸을 주용매로 하는 용매염색에 있어서 소량의 물이 폴리에스테르 섬유를 어느 정도 가소화시킴으로써 내부구조가 이완되어 보다 낮은 온도에서부터 염색이 진행되고 결국 염착량의 증가를 가져온 것이라 생각된다.

알칸내에서 소량의 물이 폴리에스테르 섬유의 구조를 가소화시킬 수 있음을 시사하는 보고는 Knox등에 의한 연구⁸⁾에서도 볼 수 있다. Knox등은 폴리에스테르 섬유를 여러 종류의 유기용매속에서 일정 시간동안 처리한 후, 섬유표면에 묻어 있는 용매를 완전히 제거하고 폴리에스테르 섬유의 팽윤된 비결정영역내의 고분자만의 부피분율(ϕ)과 길이수축률(S)을 측정하였다. 그 중에서 일부를 발췌하여 Table 1에 나타내었다. Table 1에 의하면 헥산이나 헵탄과 같은 알칸류는 2일 후와 90일 후의 폴리에스테르 섬유의 비결정영역내의 고분자만의 부피분율(ϕ)이 거의 1.0인 것으로 보아 폴리에스테르 섬유 고분자 내에 알칸이 전혀 침투하지 않았음을 알 수 있다. 또한 20시간후, 2일 후, 90일 후의 길이수축률이 모두 0인 것으로 보아 알칸류들은 폴리에스테르 섬유 고분자의 구조에는 어떠한 영향도 주지 않는 것으로 생각된다. 반면 물의 경우는 작은 양이긴 하나 ϕ 값이 2일 후에 0.94, 90일 후에 0.89로 고분자 내에 물이

Table 1. The volume fraction of the polymer in the swollen amorphous domains (ϕ) and the longitudinal shrinkage (S) after solvent treatment⁸⁾

Solvents	ϕ (2 days)	ϕ (90 days)	S (20 hrs)	S (2 days)	S (90 days)
Water	0.94	0.89	-0.21	-0.10	0
n-Hexane	1.00	0.99	0	0	0
n-Heptane	1.00	0.99	0	0	0
Cyclohexane	1.00	0.89	0	0	0
Trichloromethane	0.76	-	15.2	15.5	15.6

일부 침투해 있으며, 길이수축률에 있어서도 약간의 변화가 있음을 알 수 있다. 이들을 T_d 와 관련시켜 생각해 보면, 폴리에스테르 섬유에 구조를 전혀 가소화시키지 않는 알칸내에 다소의 가소화 작용이 있는 물을 소량 첨가함으로써 폴리에스테르 섬유의 내부구조가 이완되어 보다 낮은 온도에서부터 염착이 일어나고, 염착량 또한 증가한 것으로 생각된다.

폴리에스테르 섬유에 대한 물의 가소화 효과로 인해 염착량이 증가하였다면 가소화 효과가 아주 큰 용매를 보조용매로 첨가함으로써 더욱 큰 캐리어 효과를 나타낼 수도 있을 것으로 생각되어, Knox 등의 연구에서 ϕ 가 크게 감소하고 S가 많이 증가하는 용매 중에서 트리클로로메탄을 사용하여 가소화 효과를 검토하였다. 알칸류의 용매내에 트리클로로메탄을 1%의 농도까지 첨가했을 때의 130°C에서의 염착량을 조사하고 Fig. 6에 나타내었다. 예상과는 달리 극히 소량임에도 불구하고 트리클로로메탄의 첨가에 의한 염착량의 증가는 나타나지 않으며, 오히려 첨가량에 따라 완만하게 감소함을 알 수 있다. 트리클로로메탄의 폴리에스테르 섬유에 대한 가소화 효과는 큼에도 불구하고 염착량의 증가가 나타나지 않는 것은 다음과 같이 생각할 수 있다. 트리클로로메탄이 폴리

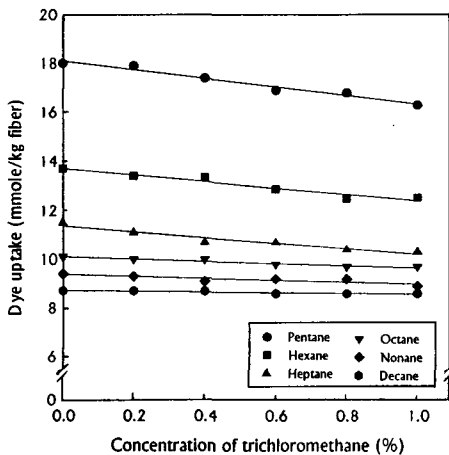


Fig. 6. Effect of trichloromethane on dye uptakes of C. I. Disperse Violet 1 on polyester fiber in alkanes at 130°C.

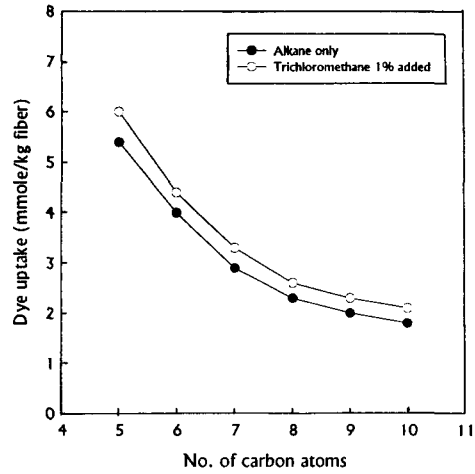


Fig. 7. Effect of trichloromethane on dye uptakes of C. I. Disperse Violet 1 on polyester fiber in alkanes at 100°C for 1 hour.

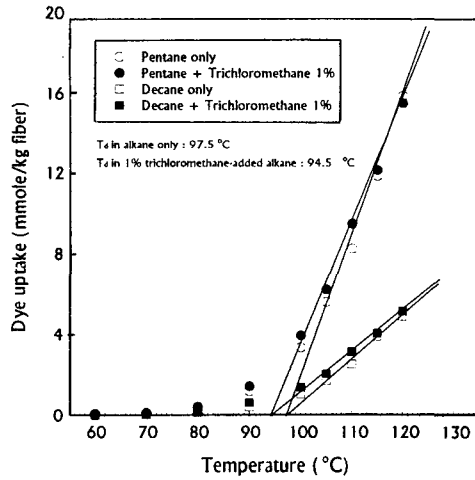


Fig. 8. Dyeing transition temperature(T_d) of polyester fiber in alkanes with and without 1% of trichloromethane, dyed with C. I. Disperse Violet 1 for 30 min.

에스테르 섬유를 가소화시키기는 하나 130°C라는 염색온도가 이미 충분히 높아서 온도 그 자체만으로 폴리에스테르 섬유의 구조가 이완되어 트리클

로로메탄의 가소화 효과는 나타나지 않는 것으로 생각할 수 있다. 그렇다면 폴리에스테르 섬유 구조가 충분히 이완되어 있지 않은 낮은 온도에서는 트리클로로메탄의 가소화 효과가 나타날 수도 있을 것으로 생각된다. 따라서 이를 알아보기 위하여 알칸에 1%의 트리클로로메탄을 첨가하여 100°C에서의 염착량을 조사하였다. Fig. 7에 의하면 예상대로 알칸만을 사용했을 경우에 비해 트리클로로메탄을 1% 첨가한 경우의 염착량이 다소 높게 나타났다. 펜탄과 데칸의 경우 트리클로로메탄의 첨가에 의한 T_d 의 변화를 조사하고, Fig. 8에 나타내었다. 트리클로로메탄을 첨가하지 않은 경우의 T_d 가 97.5°C였는데 비해 트리클로로메탄을 1% 첨가함으로써 3°C 정도가 낮아져 94.5°C로 되었음을 알 수 있다. 트리클로로메탄의 경우 가소화 효과는 물에 비해 크나 T_d 저하가 3°C 정도로써 물의 경우(11°C)보다 적은 것은 트리클로로메탄에서의 C. I. Disperse Violet 1의 용해도와 관련지어 생각할 수 있다. 전보^{1,2)}에서 유기용매내에서 폴리에스테르 섬유에 대한 분산염료의 염착량은 그 용매 내에서의 염료의 용해도와 지수적으로 반비례하였다. 물과 알칸 그리고 트리클로로메탄에서의 C. I. Disperse Violet 1의 용해도를 Table 2에 나타내었다. Table 2에 의하면 물에서의 C. I. Disperse Violet 1의 용해도는 0.00001g/100mL로써 알칸에서의 0.00016~0.00035g/100mL보다 아주 낮은 값을 보이고 있다. 따라서 물이 첨가될 경우 물에서의 염료의 용해도는 염착량에 영향을 끼치

지 않으며 단지 물의 폴리에스테르 섬유에 대한 가소화 효과만 나타난다고 볼 수 있다. 그러나 트리클로로메탄의 경우, 가소화 효과는 물에 비해 아주 강하지만 트리클로로메탄에서의 염료의 용해도가 너무 커서 비록 소량이라 할지라도 용해도가 염착량에 영향을 미치므로 T_d 의 저하가 크지 않은 것으로 생각된다.

이상의 결과를 종합해 보면, 알칸류는 폴리에스테르 섬유의 구조를 전혀 가소화시키지 않는데 비해, 물은 염료의 용해도는 증가시키지 않으면서도 가소화 효과를 부여함으로써 염착량의 증가를 가져올 수 있다고 볼 수 있다. 트리클로로메탄의 경우는 가소화 효과는 아주 크나 염색온도가 이미 충분히 고온이라면 그 효과가 나타나지 않으며 또한 염료의 용해도가 크므로 가소화 효과는 상쇄되어 두드러지지 않음을 알 수 있다.

4. 결 론

알칸을 매체로 하는 용매염색계에 물을 소량 첨가하여 염착량의 변화를 검토하였다. 그 결과 물의 첨가량이 1% 정도까지는 실험에 사용한 모든 알칸에서 염착량이 급격히 증가하다가 그 이상의 농도로 갈수록, 펜탄의 경우는 서서히 감소하고, 헵탄에서 데칸까지는 완만하게 증가하여 물에서의 염착량에 접근해 가는 것을 알 수 있었다. 이를 염색전이온도를 통해 검토한 결과 물은 염액내의 C. I. Disperse Violet 1의 용해도는 증가시키지 않으면서 폴리에스테르 섬유의 구조를 이완시키는 가소화 작용을 함으로써 염색전이온도를 10°C 이상 저하시키고 따라서 보다 낮은 온도에서부터 염색이 시작된 것을 알 수 있었다.

폴리에스테르 섬유에 대해 가소화 작용이 아주 큰 트리클로로메탄을 보조용매로 첨가한 결과 130°C의 고온에서는 염착량의 증가가 나타나지 않았으나 상대적으로 저온인 100°C에서는 염착량이 다소 증가하였다. 이 경우 역시 염색전이온도를 조사한 결과 트리클로로메탄을 첨가하지 않았을 경우에 비해 염색전이온도가 약 3°C 정도 낮아졌음을 확인할 수 있었다.

Table 2. The solubilities of C. I. Disperse Violet 1 in several solvents at 15°C.

Solvents	Solubility (g/100mL)
Water	0.00001
n-Pentane	0.00016
n-Hexane	0.00018
n-Heptane	0.00020
n-Octane	0.00025
n-Nonane	0.00030
n-Decane	0.00035
Trichloromethane	0.28920

참고문헌

1. 김태경, 허재원, 김병인, 임용진, *한국염색가공 학회지*, **9**, 232(1997).
2. 김태경, 허재원, 김병인, 임용진, *한국염색가공 학회지*, **10**, 25(1998).
3. Alan Johnson, "The theory of coloration of textiles, 2nd Ed", Society of Dyers and Colourists, Bradford, p.225-236(1989).
4. E. R. Trotman, "Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibers, 6th Ed", Wiley-Interscience, New York, p.486(1984).
5. Thomas Vickerstaff, "The Physical Chemistry of Dyeing, 2nd Ed", Oliver and Boyd, London, p.490(1954).
6. George A. F. Roberts and Raman K. Solanki, *JSDC*, **97**, 220(1981).
7. Zimmerman, Mecco, and Carlino, *Amer. Dyestuff Rep.*, **44**, 301(1955).
8. B. H. Knox, H. D. Weigmann, and M. G. Scott, *Text. Res. J.*, **45**, 203(1975).