

〈研究論文(學術)〉

**유기용매염색(Ⅲ)**  
**- Alkane류를 염색매체로 한 PET의 염색에 있어서 열역학적 파라미터에  
의한 염착거동 해석 -**

김태경, 임용진, 조광호\*, 조규민\*\*

경북대학교 공과대학 염색공학과

\* 삼일염직(주) 연구소

\*\* 영남이공대학 텍스타일시스템계열  
(1999년 12월 13일 접수)

**Organic Solvent Dyeing(Ⅲ)**  
**- The Interpretation of Dyeing Behavior by Thermodynamic Parameters  
on Dyeing of Polyester Fiber in Alkanes as Dyeing Media -**

**Tae Kyung Kim, Yong Jin Lim, Kwang Ho Cho\*, and Kyu-Min Cho\*\***

*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*

(Received December 13, 1999)

**Abstract**—In the prior studies, we reported that the dye uptakes of C. I. Disperse Violet 1 on polyester fiber in hexane and cyclohexane were higher than those in the other solvents, as the number of carbon atoms of alkanes decreased, the dye uptake increased, and the logarithmic plot of the dye uptakes vs. the solubilities of the dye showed that the dye uptakes are inversely proportional to the solubilities.

In this study, for interpretation of dyeing behavior of C. I. Disperse Violet 1 on polyester in alkanes, the thermodynamic parameters of dyeing, such as standard affinity, heat of dyeing(enthalpy change), entropy change, diffusion coefficient, and activation energy of diffusion, were obtained from isotherms and dyeing rates at different temperature.

As the number of carbon atoms of alkanes increased, the standard affinity decreased, but the heat of dyeing(enthalpy change) and the entropy change showed larger negative values. These results mean that as the number of carbon atoms of alkanes increases, the dye uptake decreases, but both the fraction of the dye molecules dyed at relatively highly aligned or compact region of polyester fiber and the regularity of dye aggregates in the fiber become increased.

As the number of carbon atoms of alkanes increased, the diffusion coefficient decreased, but the activation energy of diffusion increased. In the alkane of larger number of carbon atoms, because the solubility of the dye is higher, the desorption rate of the dye is faster and the diffusion coefficient

is smaller than those in the smaller alkanes. But the energy required to separate the dye molecules from the alkane molecules is much higher because the interaction between the alkane molecule and the dye molecule become strong with the number of carbon atoms.

1. 서 론

전보<sup>1,2)</sup>에서는 각종 유기용매들의 용매염색의 가능성을 알아보기 위해 물과 테트라클로로에틸렌을 포함한 24종의 유기용매를 대상으로 C. I. Disperse Violet 1을 사용하여 PET에 대한 염색성을 검토한 결과 다른 유기용매들에 비해 헥산과 시클로헥산에서의 염착량이 현저히 크고 물에서의 염착량과 유사하다는 사실을 알았다<sup>1)</sup>. 또 알칸의 탄소수에 따른 염색성을 조사한 결과 알칸의 탄소수가 적을수록 C. I. Disperse Violet 1의 PET에 대한 염착량이 급격히 증가하는 경향을 나타냄을 알았다<sup>2)</sup>. 각종 유기용매들에서의 이러한 염착량의 차이는 용매 내에서 염료의 용해도에 지수적으로 반비례하며 따라서 이 들의 대수그래프에서는 직선적인 반비례 관계를 보였다.

본 연구에서는 서로 다른 탄소수를 가지는 알칸에서의 염색성의 차이를 열역학적으로 해석하기 위해 여러 온도에서의 흡착등온선을 구하여 이로부터 표준친화력(Standard Affinity,  $-\Delta\mu^\circ$ ), 염색열(Heat of dyeing or Enthalpy Change,  $\Delta H^\circ$ ) 그리고 엔트로피의 변화량(Entropy Change,  $\Delta S^\circ$ )을 계산하였다. 또한 온도에 따른 염색속도를 조사하여 각 온도별 확산계수(Diffusion Coefficient,  $D$ )를 구하고, 이로부터 염료의 확산활성화에너지(Activation Energy of Diffusion,  $E$ )를 계산하였다.

이들의 열역학적 파라미터로부터 알칸 내에서의 C. I. Disperse Violet 1의 PET에 대한 염착거동과 염료의 섬유내 염착형태를 예측함으로써 알칸의 탄소수에 따른 염색성의 차이를 염료분자와 PET의 미세구조로부터 해석하고자 하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

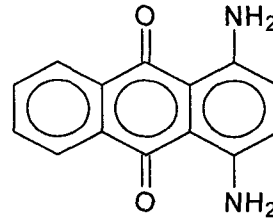
2.1.1 시 료

경사 176 fil./inch, 위사 82 fil./inch의 PET 평

직물을 사용하였다.

2.1.2 염 료

시약용 분산염료인 1,4-diaminoanthraquinone (C. I. Disperse Violet 1)을 사용하였으며, 염료의 구조와 분자량 및 최대흡수파장은 다음과 같다.



M.W. : 238.25 g/mole  
 $\lambda_{max}$  : 593.2 nm (in DMF)

2.1.3 시 약

염색매체로 사용한 펜탄, 헥산, 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸 등은 고순도의 분석용 시약을 사용하였으며, 염료 추출용 용매인 디메틸포름아미드(DMF), 그리고 염료 세척용 용매인 아세톤 등은 1급 시약을 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 흡착등온선

0.01g의 PET를 0.01, 0.02, 0.03g/l의 염료용액을 사용하여 육비 1:5,000의 무한염욕의 조건으로 각각 110°C, 120°C, 130°C에서 평형에 도달할 때까지 염색하여 흡착등온선을 얻고, 이로부터 분배계수와 표준친화력 그리고 염색열과 엔트로피 변화량을 계산하였다.

2.2.1.1 분배계수와 표준친화력

$$-\Delta\mu^\circ = -(\mu_f^\circ - \mu_s^\circ) = RT \ln \frac{[D]_f}{[D]_s} = RT \ln K$$

..... (1)

$-\Delta\mu^\circ$  : 표준친화력

R : 기체상수 (1.9872 cal/mole·K)

- $T$  : 절대온도 (K)
- $[D]_f$  : 섬유내 염료농도 (mole/kg)
- $[D]_s$  : 염욕내 염료농도 (mole/L)
- $K$  : 분배계수

2.2.1.2 염색열

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

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

- $\Delta H^\circ$  : 염색열 (cal/mole)
- $-\Delta\mu^\circ$  : 표준친화력 (cal/mole)
- $T$  : 절대온도 (K)
- $C$  : 적분상수

2.2.1.3 엔트로피 변화량

$$\Delta\mu^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \dots\dots\dots (3)$$

- $-\Delta\mu^\circ$  : 표준친화력 (cal/mole)
- $\Delta H^\circ$  : 염색열 (cal/mole)
- $\Delta S^\circ$  : 엔트로피 변화량 (cal/mole·K)
- $T$  : 절대온도 (K)

2.2.2. 염색속도

0.01g의 PET를 0.1g/l의 염료용액을 사용하여 욕비 1:5,000의 무한염욕의 조건으로 각각 110℃, 115℃, 120℃, 125℃에서 염색속도를 구하고, 이로부터 염료의 확산계수와 확산활성화에너지를 계산하였다.

2.2.2.1 확산계수

$$\frac{C_t}{C_\infty} = 4\sqrt{\frac{Dt}{\pi r^2}} \dots\dots\dots (4)$$

- $C_t$  : 시간 t에서의 염착량 (mole/kg)
- $C_\infty$  : 평형에서의 염착량 (mole/kg)
- $D$  : 확산계수 (cm<sup>2</sup>/min)
- $r$  : 섬유의 반지름 (cm)

2.2.2.2 확산활성화에너지

$$\ln D_T = \ln D_o - \frac{E}{RT} \dots\dots\dots (5)$$

- $D_T$  : 온도 T에서의 확산계수 (cm<sup>2</sup>/min)
- $D_o$  : 상수
- $E$  : 확산활성화에너지 (cal/mole)

- $R$  : 기체상수 (1.9872 cal/mole·K)
- $T$  : 절대온도 (K)

2.2.3 염착량 측정

염색후 진공 건조된 PET 섬유 일정량을 100% DMF로 95℃에서 완전히 추출하고 분광광도계 (UV-Vis. Spectrophotometer, UV-2100, Shimadzu)를 사용하여 이의 흡광도를 측정하고 미리 작성된 검량선으로부터 염착량을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

염색의 열역학적 파라미터 중에서 가장 기본적인 것은 표준친화력( $-\Delta\mu^\circ$ )으로서 이는 표준상태에서 섬유내의 염료의 화학포텐셜( $\mu_f^\circ$ )과 염욕내의 염료의 화학포텐셜( $\mu_s^\circ$ )의 차이로 정의되며, 표준상태에서 염료가 염욕에서 섬유로 이동하려는 경향의 척도로서 사용된다<sup>3-5</sup>.

알칸의 탄소수에 따른 C. I. Disperse Violet 1의 PET에 대한 표준친화력을 계산하기 위해 각각 110℃, 120℃, 130℃에서의 흡착등온선을 구하고 이로부터 분배계수(K)를 구하였다. Fig. 1은 130℃에서의 흡착등온선으로 모든 알칸에 있어서 좋은 직선관계가 얻어짐으로써 Henry형의 염착메카니즘 자체에는 변화가 없음을 확인할 수 있다. 110℃와 120℃의 경우에도 좋은 직선관계가 얻어졌으며, 이들 흡착등온선의 기울기인 분배계수를 Fig. 2에 나타내었다.

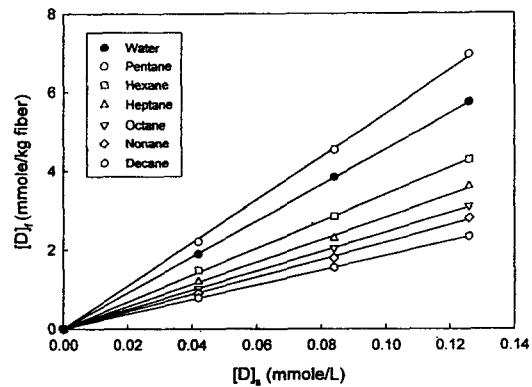


Fig. 1. Adsorption isotherms of C. I. Disperse Violet 1 on polyester fiber in alkanes at 130℃.

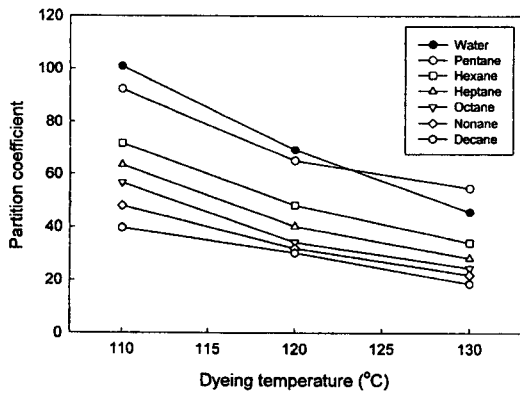


Fig. 2. Temperature dependence of the partition coefficient of C. I. Disperse Violet 1 in polyester-alkane system.

실험구간의 전 온도에서 알칸의 탄소수가 감소함에 따라 C. I. Disperse Violet 1의 분배계수가 증가하는 경향은 동일하며, 같은 용매에서는 온도가 낮을수록 분배계수가 증가하였다. 온도에 따른 분배계수는 섬유고분자의 열적운동과 염색이 일반적으로 발열반응이라는 열역학적인 면이 복합적으로 작용하는 것으로 알려져 있다. 분산염료에 의한 PET의 염색에 있어서는 주로 110°C 정도를 전후로 그 이하의 온도에서는 섬유고분자의 열적운동성에 의존하므로 온도가 증가할수록 분배계수가

커지나, 그 이상의 온도에서는 이미 섬유고분자의 열적운동은 충분한 상태이므로 온도가 증가함에 따라 열역학적인 면에 주로 의존하여 분배계수는 낮아지는 것이 일반적이다. Fig. 2에서 온도가 110°C에서 130°C로 증가함에 따라 분배계수가 감소한 것은 염색매체가 물이 아닌 알칸인 경우에도 동일한 열역학적 현상이 적용됨을 나타내는 것이다. 110°C나 120°C의 경우에는 물의 경우가 모든 알칸보다 큰 분배계수를 가지나 130°C에서는 펜탄이 물보다 더 높은 분배계수를 나타내었다.

이들 분배계수를 식(1)에 대입하여 표준친화력을 계산하여 Table 1에 나타내었다. 분배계수와 동일한 경향으로 알칸의 탄소수가 적을수록, 온도가 낮을수록 표준친화력이 더 큰 값을 가지고 C. I. Disperse Violet 1이 용액상태에서 PET로 이동하려는 경향이 증가함을 알 수 있다.

전술한 바와 같이 염료의 섬유내 염착과정은 일반적으로 발열반응이다. 그러나 발열량(염색열)은 섬유나 염료, 염색매체 등과 같은 여러 조건에 따라 다르며, 염색의 엔트로피와 함께 염료분자가 섬유 상에 얼마나 견고하게 또는 질서정연하게 결합되어 있는가를 나타내주는 척도로 해석될 수도 있다. 본 연구에서는 동일한 염료(C. I. Disperse Violet 1)를 이용하여 동일한 섬유(PET)를 염색할 때 서로 다른 염색매체 즉, 서로 다른 탄소수를 가

Table 1. The partition coefficient(K) and the standard affinity(-Δμ°) of C. I. Disperse Violet 1 on polyester fiber in alkanes.

Solvents	K			-Δμ° (cal/mole)		
	110°C	120°C	130°C	110°C	120°C	130°C
Water	101.0	69.3	45.7	3,512	3,310	3,060
Pentane	92.3	65.2	54.7	3,443	3,262	3,205
Hexane	71.8	48.3	34.1	3,252	3,027	2,826
Heptane	63.5	40.2	28.3	3,159	2,885	2,676
Octane	56.7	34.3	24.5	3,073	2,760	2,563
Nonane	48.0	32.0	22.0	2,946	2,706	2,474
Decane	39.7	30.3	18.6	2,801	2,662	2,341

지는 알칸에서의 염색열과 엔트로피 변화량을 조사하였다.

염색에 있어서 엔탈피 변화 즉 염색열( $\Delta H^\circ$ )은 앞의 식(2)로 표현된다<sup>3~5)</sup>. 식(2)로부터도 알 수 있는 바와 같이  $\Delta\mu^\circ/T$ 를  $1/T$ 에 대해 나타내면 직선관계를 얻을 수 있고 그때의 직선의 기울기가 염색열이 된다. Table 1에서 얻은 표준화력값을  $\Delta\mu^\circ/T$ 와  $1/T$ 에 대해 나타낸 것이 Fig. 3이다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 물과 모든 알칸류에서 좋은 직선관계를 얻을 수 있으며 이 직선의 기울기값을 구하여 Table 2와 Fig. 4에 나타내었다.

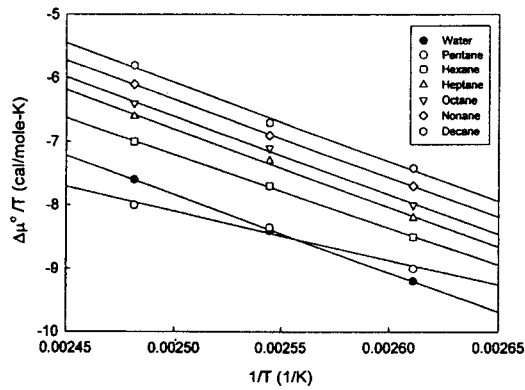


Fig. 3. Relationship between  $\Delta\mu^\circ/T$  and  $1/T$  in dyeing of polyester fiber with C. I. Disperse Violet 1 in alkanes.

Table 2. The heat of dyeing( $\Delta H^\circ$ ) in dyeing of polyester fiber with C. I. Disperse Violet 1 in alkanes.

Solvents	$\Delta H^\circ$ (cal/mole)
Water	-12,345
Pentane	-7,736
Hexane	-11,580
Heptane	-12,358
Octane	-12,358
Nonane	-12,345
Decane	-12,488

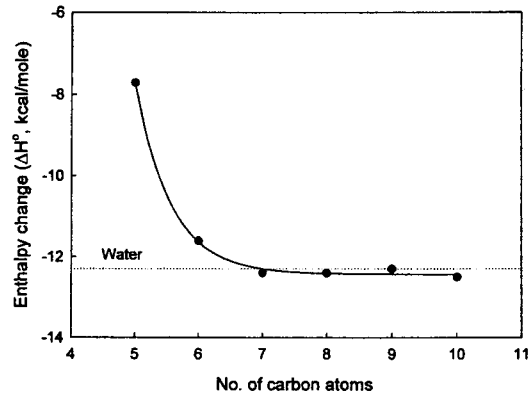


Fig. 4. The enthalpy change(heat of dyeing) in dyeing of polyester fiber with C. I. Disperse Violet 1 in alkanes.

물과 모든 알칸에서 음(-)의 엔탈피 변화를 나타내는 것으로 보아 물과 마찬가지로 알칸에서도 역시 염색현상은 발열반응임을 알 수 있다. 알칸의 탄소수에 따른 염색열을 살펴보면, 알칸의 탄소수가 감소함에 따라 작은 절대값을 가지는 것으로 보아 염료의 염착에 의한 발열량이 적어짐을 알 수 있다. 반대로 알칸의 탄소수가 증가함에 따라 발열량이 많아지는 경향이긴 하나 헵탄 이상으로 탄소수가 많아짐에 따른 염색열은 차이를 보이지 않는다.

염색열의 크기는 염료분자가 섬유고분자상에 얼마나 강하게 결합해 있는가를 나타내는 척도로 해석될 수 있다. 염색열은 염료분자가 섬유고분자와 결합할 때 열의 형태로 방출하는 에너지로서 많은 양의 열을 방출한다는 것은 그만큼 강한 결합을 형성하는 것으로 생각할 수 있다. 알칸의 경우 탄소수가 증가함에 따라 발열량이 많다는 것은, PET에 염착된 전체 염료분자중에서 상대적으로 강하게 결합된 염료분자의 비율이, 낮은 탄소수의 알칸에서보다 높은 탄소수의 알칸에서 더 높다는 것을 의미하는 것으로 생각된다. 절대염착량에 있어서는 적은 탄소수의 알칸에서의 염착량이 더 많으나 이 경우는 약하게 결합된 염료분자도 상당히 많을 것으로 생각된다. 그러나 높은 탄소수의 알칸에서는 절대염착량은 낮으나 상대적으로 많은 염료분자가 강하게 결합되어 있을 것으로 생각된다.

이러한 염색열과 함께 염료의 염착상태를 예측할 수 있는 또 다른 열역학적 파라미터로는 염색에 의한 엔트로피의 변화량( $\Delta S^\circ$ )이 있다<sup>3-5)</sup>. 엔트로피의 변화량은 식(3)을 기초로  $\Delta\mu^\circ$ 를 T에 대해 플롯했을 때(Fig. 5)의 직선의 기울기값이다.

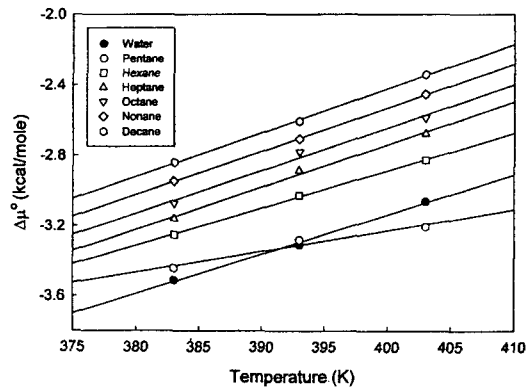


Fig. 5. Relationship between  $\Delta\mu^\circ$  and T in dyeing of polyester fiber with C. I. Disperse Violet 1 in alkanes.

Fig. 5에서 물과 모든 알칸에서 직선관계가 얻어짐을 확인할 수 있으며, 이들 직선의 기울기인 엔트로피 변화량을 Table 3과 Fig. 6에 각각 나타내었다. 알칸의 탄소수에 따른 곡선의 경향이 염색열의 경우와 거의 흡사하며, 물을 포함한 모든

Table 3. The entropy change ( $\Delta S^\circ$ ) in dyeing of polyester fiber with C. I. Disperse Violet 1 in alkanes.

Solvents	$\Delta S^\circ$ (cal/mole·K)
Water	-22.6
Pentane	-11.9
Hexane	-21.3
Heptane	-24.2
Octane	-24.3
Nonane	-24.7
Decane	-24.9

알칸에 있어서 엔트로피의 변화량이 음(-)의 값을 가짐을 알 수 있다. 이는 자유로운 용액상태 내에서 존재하던 염료분자가 섬유고분자 속으로 염착되어 들어감으로써 분자운동이 구속되기 때문인 것으로 알려져 있다. 그러나 엔트로피 변화량의 크기에 있어서는 절대값이 보다 큰 값을 가질수록 염색 전에 비해 염색후의 염료분자의 자유도가 더욱 크게 감소함을 의미한다.

Fig. 6에서 알칸의 탄소수가 증가함에 따라 엔트로피 변화량의 절대값이 증가하는 것은 다음과 같이 설명할 수 있다. 전보<sup>2)</sup>에서 알칸의 탄소수가 증가함에 따라 염착량은 감소하고 이는 염료인 C. I. Disperse Violet 1의 용해도가 증가하기 때문이라고 보고한 바 있다. 염료의 용해도가 크다는 것은 용액 내에 그만큼 단분자 상태의 염료분자가 많이 존재할 것으로 생각할 수 있다. 단분자 상태의 염료분자가 많아지면 섬유고분자의 구조가 보다 치밀한 영역까지 염료분자가 침투할 가능성은 커진다. 분산염료에 의한 PET 섬유 염색과정은 산성염료에 의한 나일론, 양모, 견의 염색이나 반응성염료에 의한 면의 염색과 같이 특별한 염착좌석을 가지는 것이 아니라 소수결합(염색매체가 물인 경우)이나 반데르발스력과 같은 2차결합에 의해 염료가 염착되므로<sup>5)</sup> 하나의 염료가 섬유 상에 염착된 후 그 위에 또다른 염료분자가 회합의 형태로 다시 염착될 수 있다<sup>6)</sup>. 이러한 회합의 형태로 염료가 염착될 때 앞에서와 같이 단분자 상태

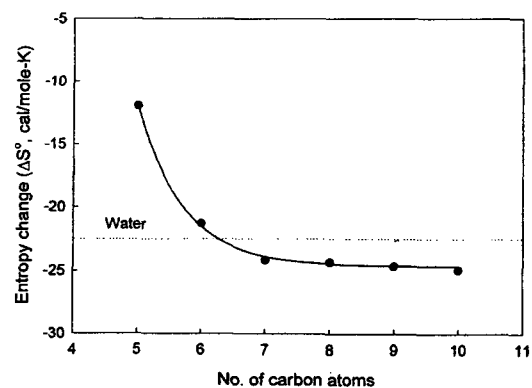


Fig. 6. The entropy change in dyeing of polyester fiber with C. I. Disperse Violet 1 in alkanes.

의 염료분자의 수가 증가할수록 보다 질서정연하고 규칙적인 형태로 회합 염착될 수 있다.

염색과정은 섬유에 대해 염료분자의 염착과 탈착이 무한히 반복되는 현상으로 염색초기에는 염착속도가 탈착속도에 비해 상대적으로 빠르며 염색이 진행됨에 따라 서로간의 속도차이가 줄어들고 최종적으로 이들간의 속도차이가 같아지는 점이 염색의 평형상태라고 말할 수 있다. 용매 내에서의 염료의 용해도가 증가하면 염착된 염료분자의 탈착속도가 상대적으로는 빨라지므로 평형상태에서의 분배계수는 낮아지게 된다. 이와 같이 염료의 탈착이 용이해지면 섬유고분자의 구조가 상대적으로 덜 치밀하고 분자배열이 덜 규칙적인 영역에 염착된 염료분자의 탈착이 우선적으로 일어날 것이다. 이는 섬유 상에 염착된 전체 염료분자 중에서 섬유의 구조가 보다 규칙적이고 치밀한 곳에 염착된 염료분자수의 비율이 많아짐을 의미한다. 즉 알칸의 탄소수가 증가함에 따라 분배계수를 비롯한 절대염착량은 감소하더라도 염착된 전체 염료분자 중에서 보다 규칙적으로 배열되고 보다 치밀한 영역에 구속된 염료분자수의 비율이 증가하는 것으로 생각할 수 있다. Fig. 6에서 알칸의 탄소수가 증가함에 따라 엔트로피 변화량의 절대값이 증가하는 것은 이와 같이 염착된 염료분자가 보다 규칙적으로 또 보다 치밀한 영역에 염착되므로 염료분자의 자유도가 상대적으로 저하하기 때문으로 해석할 수 있다. 이러한 결과는 염색열의 경우 탄소수가 큰 알칸일수록 발열량이 많은 것 과도 일치한다.

앞에서 설명한 바와 같이 알칸의 탄소수가 증가함에 따라 C. I. Disperse Violet 1의 용해도가 증가함으로써 염료의 탈착속도가 상대적으로 증가할 것이라는 것은 염색속도를 통해 확산계수를 조사함으로써 확인할 수 있다. Fig. 7은 125°C에서 물과 알칸 내에서의 PET에 대한 C. I. Disperse Violet 1의 염색속도를 나타낸 것이다. 이 염색속도로부터 식(4)를 이용하여 초기 염색속도에 대한  $C_i/C_\infty$ 를  $t^{1/2}$ 에 대해 플롯함으로써(Fig. 8) 얻어지는 직선의 기울기로부터 염료의 섬유내 확산속도를 구할 수 있다<sup>7)</sup>.

이러한 염색속도를 125°C 이외에도 120°C, 115°C, 110°C의 여러 온도에서 구하고  $C_i/C_\infty$ 와  $t^{1/2}$

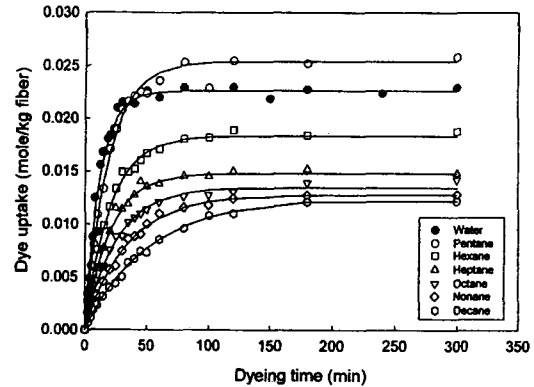


Fig. 7. The dyeing rate of C. I. Disperse Violet 1 on polyester fiber in alkanes at 125°C.

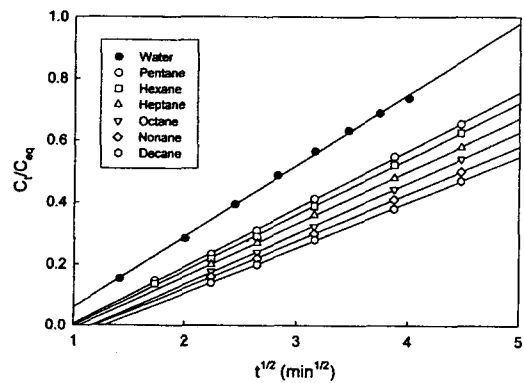


Fig. 8. Relationship between  $C_i/C_{eq}$  and  $t^{1/2}$  in dyeing rate of C. I. Disperse Violet 1 on polyester fiber in alkanes at 125°C.

에 대해 플롯하여 확산계수를 구하였다. 이를 Table 4와 Fig. 9에 각각 나타내었다. Fig. 9에서 보면 모든 온도에서 알칸의 탄소수가 증가할수록 염료의 섬유내 확산속도가 감소함을 알 수 있다. 이는 앞에서 설명한 바와 같이 알칸의 탄소수의 증가에 따른 염료의 용해도가 증가함에 따라 염료의 탈착속도가 상대적으로 증가한다는 사실을 뒷받침하는 결과이다. 온도의 증가에 따른 확산계수의 증가는 일반적으로 잘 알려진 사실과 일치한다.

확산속도에 대한 온도의 효과는 확산의 활성화에너지( $E$ )를 결정함으로써 정량적으로 표시할 수 있다. 확산활성화에너지는 앞의 Arrhenius식(5)에 의해  $\ln DT$ 를  $1/T$ 에 대해 플롯함으로써(Fig. 10)

Table 4. The diffusion coefficient(D) of C. I. Disperse Violet 1 on polyester fiber in alkanes.

Solvents	D (cm <sup>2</sup> /min, ×10 <sup>-9</sup> )			
	110°C	115°C	120°C	125°C
Water	1.31	2.54	3.96	5.74
Pentane	0.66	1.19	2.13	3.55
Hexane	0.51	1.08	1.98	3.34
Heptane	0.42	0.84	1.55	3.04
Octane	0.36	0.67	1.34	2.69
Nonane	0.31	0.63	1.22	2.42
Decane	0.28	0.56	1.10	2.25

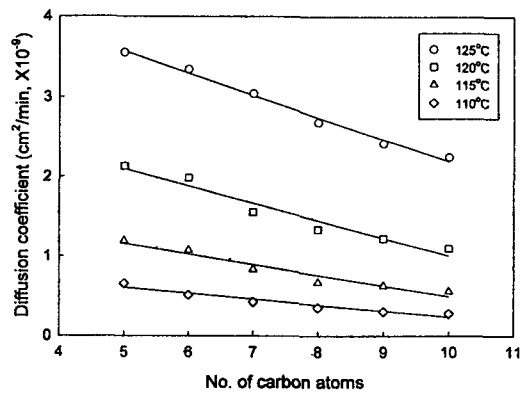


Fig. 9. The diffusion coefficient of C. I. Disperse Violet 1 on polyester fiber in alkanes at various temperature.

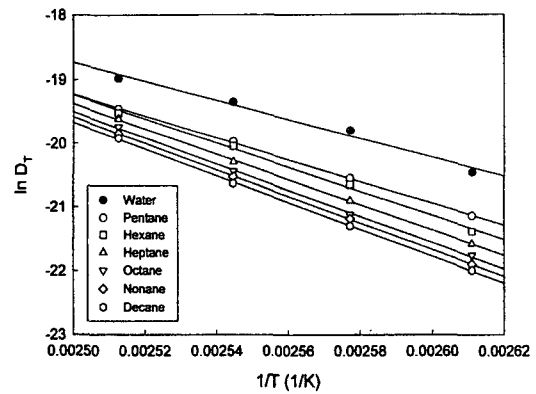


Fig. 10. Relationship between ln D<sub>1</sub> and 1/T in dyeing of polyester fiber with C. I. Disperse Violet 1 in alkanes.

얻은 직선의 기울기로부터 구할 수 있다<sup>5,7)</sup>.

Fig. 10에서 얻은 직선의 기울기로부터 확산활성화에너지를 계산하여 Table 5와 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 11에서 보면 알칸의 탄소수가 증가함에 따라 확산활성화에너지는 증가하나 그 기울기는 완만해지는 경향으로써 이는 염색열이나 엔트로피 변화에서와는 정반대의 결과이다. 확산활성화에너지는 염료분자가 섬유내부로 확산되기 위해 넘어야 하는 에너지 장벽을 의미하는 것으로 확산활성화에너지가 크면 에너지 장벽이 크다는 것을 나타내고, 반대로 그 값이 작으면 에너지 장벽이

작으므로 쉽게 확산이 이루어진다는 것을 나타낸다. 알칸의 탄소수가 커질수록 확산활성화에너지가 커지는 것은, 큰 탄소수의 알칸일수록 밀도가 커져서 염료분자와의 인력이 증가하게 되므로<sup>2)</sup> 그만큼 염료분자가 용매인 알칸으로부터 분리되어 섬유로 확산되어 들어가는 데 높은 에너지를 필요로 하기 때문이다.

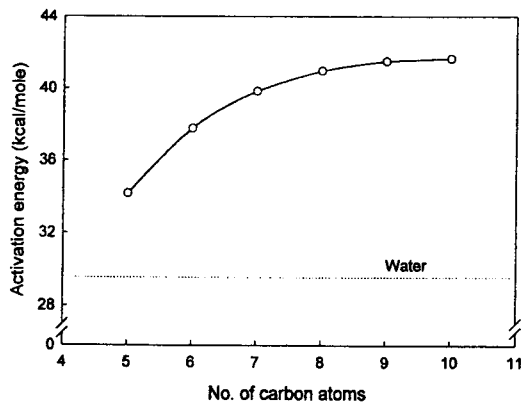
이상의 결과를 종합해 보면, 알칸의 탄소수가 증가함에 따라 분배계수와 표준친화력은 감소하였으나, 염색열과 엔트로피 변화량의 절대값은 증가함으로써 염료분자가 PET 섬유고분자의 보다 치



밀하고 질서정연한 곳에 염착된 것으로 생각된다. 또한 확산계수는 알칸의 탄소수가 증가함에 따라 염료의 용해도의 증가로 감소하였으나 알칸분자와 염료분자의 인력이 커짐으로써 확산활성화에너지는 증가하였다.

**Table 5. The activation energy of diffusion(E) of C. I. Disperse Violet 1 on polyester fiber in alkanes.**

Solvents	E (cal/mole)
Water	29,619
Pentane	34,164
Hexane	37,780
Heptane	39,850
Octane	40,978
Nonane	41,500
Decane	41,650



**Fig. 11. The activation energy of diffusion of C. I. Disperse Violet 1 on polyester fiber in alkanes.**

## 4. 결 론

전보에 이어 알칸의 탄소수에 따른 C. I. Disperse Violet 1의 PET에 대한 염착량의 차이를 열역학적으로 검토하기 위해 여러 온도에서의 흡착등온선과 염색속도로부터 표준친화력, 염색열, 엔트로피 변화량, 확산계수, 확산활성화에너지 등의 열역학적 파라미터를 조사하였다.

알칸의 탄소수가 증가함에 따라 분배계수가 감소하므로 표준친화력 또한 감소하는 것으로 나타났다. 그러나 염색열과 엔트로피 변화량의 절대값은 증가한다. 이는 보다 큰 탄소수의 알칸에서 염착된 염료분자는 상대적으로 더욱 강하게 그리고 질서정연하게 염착되어 있기 때문으로 생각된다.

확산속도에 있어서는 큰 탄소수의 알칸일수록 작은 값을 나타내며, 알칸의 탄소수에 따른 확산활성화에너지에 있어서는 탄소수가 증가할수록 커지는 경향을 나타낸다.

## 참고문헌

1. 김태경, 허재원, 김병인, 임용진, 본지, **9**, 232 (1997).
2. 김태경, 허재원, 김병인, 임용진, 본지, **10**, 25 (1998).
3. Alan Johnson, "The theory of coloration of textiles, 2nd Ed.", Society of Dyers and Colourists, Bradford, p.269~284(1989).
4. Thomas Vickerstaff, "The Physical Chemistry of Dyeing, 2nd Ed.", Oliver and Boyd, London, p.102~121(1954).
5. E. R. Trotman, "Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres, 6th Ed.", Griffin, New York, p.273~286(1984).
6. 남성우, 서보영, 이대수, "염료화학", 보성문화사, p.351~356(1993).
7. H. D. Weigmann, M. G. Scott, A. S. Ribnick, and R. D. Matkowsky, *Text. Res. J.*, **47**, 745(1977).