

〈研究論文(學術)〉

## 폴리에스테르직물의 알칼리욕에서의 Carrier염색

조은자 · 남성우 · <sup>1</sup>김인희

성균관대학교 응용화학부 텍스타일시스템공학전공  
(2001년 8월 17일 접수)

## Carrier Dyeing of Polyester Fabrics in Alkaline Dyebath

Eun Ja Jo, Sung Woo Nam, and <sup>1</sup>In Hoi Kim

Dept. of Textile System Eng., SungKyunKwan University, Suwon, Korea  
(Received August 17, 2001)

**Abstract**—The optimum carrier concentrations were obtained by the maximum exhaustion ratios of polyester fabrics at 80°C. The optimum concentrations of methylsalicylate, acetophenone, anisole, propiophenone, 2-ethyl hexyl alcohol, ethylene glycol and propylene glycol were 3g/l, 12g/l, 7g/l, 5g/l, 3g/l, 35g/l, and 40g/l, respectively. Azo, anthraquinone, and quinoline disperse dyes were quite stable up to pH 10.3, but nitro disperse dye were severely hydrolyzed in alkaline dyeing. The tensile strength decreased with increasing dyebath pH because the polyester fabrics were easily decomposed by alkali. The reduction cleaning could be canceled in alkaline dyeing because the carriers were solved by alkali during dyeing.

### 1. 서 론

섬유공업에서 필요로 하는 전체 에너지의 약 1/3을 염색 가공 공장에서 사용하는데 석유파동 이후 에너지비용은 점점 증가하고 있어 에너지 절약에 관한 연구가 많이 행해지고 있다. 그 일환으로 욕비의 감소와 가공액의 부피 증가, 고속 기계로의 이행<sup>1)</sup>, 시간 단축, 공정의 간소화 등을 행함으로써 어느 정도 에너지 절약을 시도하고 있지만 만족할만한 단계에 이르지 못하고 있다.

폴리에스테르 섬유의 경우는 조직이 치밀하고 소수성이 강하기 때문에 염색을 하기 위해서는 고온, 고압하에서 섬유 분자쇄의 열운동을 증가시켜 염색하거나 유기 용제 등의 처리로 섬유의 가소화를 유도하여 2차 전이점을 저하시켜 염색하는 방

법이 이용되고 있다. 폴리에스테르 섬유 염색에서 유기 용제는 캐리어로서 또는 용제 염색에서 용제로서 이용되어 왔다. 분산염료로 소수성 섬유를 염색할 때 캐리어의 작용 메카니즘에 대해서는 여러 가지 가설<sup>2)</sup>이 있으나 일반적으로 Vickerstaff에 의해 제안된 가소화설(plasticization theory)<sup>3)</sup>이 가장 타당성이 있는 것으로 받아들여지고 있다. 즉 섬유내에서 캐리어는 플라스틱 내에서의 가소화제와 같은 역할을 하여 섬유분자 사슬간의 인력을 감소시켜 유리전이 온도( $T_g$ )를 낮추어 주며 따라서 염료의 확산을 용이하게 한다. 폴리에스테르 섬유의 경우 캐리어의 가소화 능력은 섬유내 캐리어의 몰농도와 서로 다른 두 물질의 상용성을 나타내는 척도인 용해도 파라미터의 개념을 이용해 설명하는 보고가 많이 있다. 특히 유기 용매와 섬유간의 용해도 파라미터의 차이에 따른 섬유의 수축율, 팽윤도 및 유리전이온도( $T_g$ ), 초기 염색온도( $T_D$ ), 평형 염착량의 변화에 대한 많은 연구 보고

<sup>1</sup>Corresponding author. Tel. : +82-31-290-7316 ; Fax. : +82-31-290-7730 ; e-mail : ihkim316@yurim.skku.ac.kr

가 있다<sup>4-8)</sup>.

또한 고속 기계로의 이행에 따른 강력한 경사 호제의 사용에 의한 탈호 불량, 감량가공 포의 올리고머 발생, 잔류 알칼리 등에 의해 기존의 폴리에스테르 섬유의 산성욕 염색법에서는 올리고머 석출, 탈호 불량에 따른 염반 발생 등의 여러 가지 염색 사고가 발생하여 섬유의 품질을 저하시킨다. 이와 같이 염색시 발생하는 문제를 개선하기 위해 폴리에스테르 섬유의 알칼리욕 염색법<sup>9-11)</sup>이 검토되고 있다. 즉 기존의 폴리에스테르 섬유의 염색 공정은 염색공정만이 산성욕에서 행하여 지고 나머지 모든 공정은 알칼리성 욕에서 처리된다. 따라서 염색을 알칼리욕으로 처리하면 모든 공정이 알칼리성 상태에서 처리되어 공정이 단순화되고 알칼리에 의해 올리고머가 용해되기 때문에 산성욕 염색에서 얻을 수 없었던 환원 세정의 생략, 올리고머 석출의 방지, 유연 효과 등을 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 또 에너지 절약측면에서 여러 가지 전자파를 이용하거나 초임계 염색방법으로 에너지 절약을 시도하는 연구 결과도 보고되고 있다<sup>12)</sup>.

이 연구에서는 에너지면에서 보다 효율적인 캐리어 염색법을 이용하여 염색을 행하여 에너지 절약을 시도함과 동시에 폴리에스테르 섬유의 알칼리욕 염색의 장점을 유지하면서 고온·고압 염색에서 문제가 되는 물성변화(강도 저하, 표면 개질)를 최소화시키며 여러 분산염료에 모두 활용 가능한 알칼리욕하에서의 캐리어 염색법에 대하여 알아보았으며 산성욕 염색법과 알칼리욕 염색법을 비교하여 알칼리욕 염색의 장점들을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료

시험포는 정련 표백후 탈호 가공한 KS K 0905에 준한 폴리에스테르 직물을 사용하였으며 이 직물을 여러 가지 용매로 전처리한 시험포와 미처리 시험포로 실험을 하였다. 전처리 시료와 미처리 시료의 염색성의 차이점을 알아보기 위해 여러 가지 용매로 전처리하여 미처리 시료와 염착 및 흡착 특징을 비교하였으며 기본 시료의 특징은 Table 1과 같다.

### 2.2 염료 및 시약

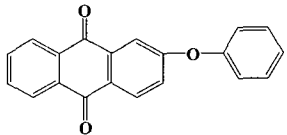
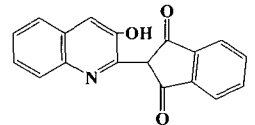
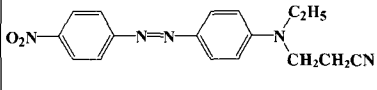
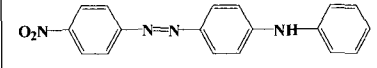
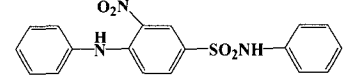
실험에서 사용한 염료는 안트라퀴논계 염료인 C. I. Disperse Red 60과 퀴놀린계 염료인 C. I.

Table 1. Specification of polyester fabrics

Weave	Counts		Fabric density (threads/5cm)		Weight (g/m <sup>2</sup> )
	Warp	Weft	Warp	Weft	
Plain	75D	75D	210	191	70±5

Disperse Yellow 54, 아조계 염료인 C. I. Disperse Orange 25, C. I. Disperse Orange 1 그리고 니트로계 염료인 C. I. Disperse Yellow 42를 사용하여 실험을 행하였고 그 구조는 Table 2와 같다. 사용한 캐리어로는 acetophenone, propiophenone, methyl salicylate, anisole, 2-ethylhexyl alcohol, propylene glycol, ethylene glycol을 정제없이 사용하였다.

Table 2. Chemical structure of used dyes

C.I Name	Chemical Structure
C. I. Disperse Red 60	
C. I. Disperse Yellow 54	
C. I. Disperse Orange 25	
C. I. Disperse Orange 1	
C. I. Disperse Yellow 42	

### 2.3 실험방법

#### 2.3.1 유기용제 전처리

폴리에스테르 섬유의 소수성과 치밀한 분자구조는 염료의 확산을 어렵게 하는 요인으로 작용하는데 이때 팽윤제를 사용하면 팽윤제에 의한 섬유의 팽윤, 분자구조의 이완, 기타 다른 여러 가지 구조변화를 일으켜 염료의 침투를 용이하게 한다. 일반적으로 전처리 용제로 사용되는 methylene chloride,

N,N-dimethyl acetamide, perchloroethylene, N,N-dimethylformamide를 전처리 용제로 택하여 사용하였다. Methylene chloride는 상온에서 처리하고 나머지 용제는 100℃로 승온시켜 2시간동안 직물을 침지하여 섬유를 팽윤시킨 후 표면에 부착된 용매를 거름종이를 이용하여 제거하였다. 이 시료를 실온에서 에틸알콜에 24시간 침지하여 섬유내부의 용제를 제거한 다음 진공건조기에서 24시간 진공 건조시킨후 염색하였다.

**2.3.2 염색 및 환원세정**

고온고압염색기(Roaches, TPC-3000, U.K.)를 이용하여 산성욕에서 염색한 피염물과 알칼리욕에서 염색한 피염물을 비교하기 위해 여러 범위의 pH 조건하에서 염색을 행하였다. 산성욕으로 조절시는 acetic acid를 사용하여 pH를 5.5로 조절하였고 알칼리욕 조절시는 sodium hydroxide, sodium bicarbonate를 사용하여 pH를 8.5, 9.5, 10.3으로 조절하여 염색물의 K/S 및 인장 강도의 변화, 염료의 가수분해 여부를 살펴보았다. 상압 염색은 60℃, 80℃, 90℃에서 30분간 염료를 흡착 시키고 알칼리를 첨가하여 15분동안에 100℃로 승온시켜 2시간 염착시키면서 일정 시간마다 시료를 꺼내어 수세하였다. 이때 실험이 종료될 때까지 교반함으로써 염료를 분산시켰다. 지방족 캐리어를 사용한 경우에는 에너지면과 염료의 균일한 흡착에서 보다 용이하다고 생각되어지는 온도인 80℃의 온도에서 지방족 캐리어를 사용하여 동일한 방법으로 염착하였다. 알칼리욕에서 염색을 하면 캐리어가 알칼리에 의해 용해되어 피염물에 남아있지 않아 견뢰도에 영향을 미치지 않을 것으로 기대된다. 미환원세정 피염물과 환원 세정한 피염물의 견뢰도 변화를 조사하기 위하여 환원 세정을 행하였다. 환원세정액은 sodium hydroxide 2g/l, sodium hydrosulfite 2g/l, non-ionic surfactant 2g/l를 용비 1 : 40으로 하여 온도 70℃에서 20분간 처리한 후 온수에서 2번 수세한 후 냉수로 수세하였다.

**2.3.3 색농도 측정**

색농도는 spectrophotometer(X-Rite, Model SP-B8, U.S.A.)를 사용하여 염색 직물의 최대 흡수파장에서 표면 반사율을 측정하여 Kubelka-Munk식에 따라 염색 농도(K/S)를 산출하였다.

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

where, K : light absorption factor  
 S : light scattering factor  
 R : reflectance

**2.3.4 인장강도 측정**

알칼리욕하에서의 섬유의 가수분해 유무를 확인하기 위해 Instron(Instron, Model 5565, U.S.A.)을 이용하여 KS K 0522(래블 스트립법)에 준하여 염료를 넣지 않은 다양한 pH의 blank용액에서 염색 처리와 같은 조건으로 처리한 후 인장 강도를 측정하였다.

**2.3.5 견뢰도 측정**

환원세정한 염색직물과 미환원세정 염색직물을 Fade-o-meter를 이용하여 KS K 0700법에 의해 일광견뢰도를 측정하였으며, Launder-o-meter를 이용하여 KS K 0430의 A-1법에 의해 세탁견뢰도를 측정하였다.

**2.3.6 섬유 표면 관찰**

주사전자현미경(JEOL, JSM-35CF, Japan)을 이용하여 염색한 피염물의 표면을 관찰하여 알칼리욕 염색도중 가수분해 여부와 올리고머 제거효과에 대해 알아보았다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1 캐리어의 농도가 염착에 미치는 영향**

캐리어는 섬유 구조를 이완시켜 염료 분자의 섬유내 침투를 용이하게 하여 염착률을 높인다. 그러나 필요 이상의 캐리어는 염욕내에서 2차 응집의 원인이 되어 오히려 염착률을 낮게하는 결과를 초래할 수도 있다. 또한 흡착 과정에서 너무 높은 흡착률을 보이면 불균염의 원인이 되기 때문에 적당한 온도와 농도의 설정이 필요할 것으로 예상된다. 따라서 필요 이상의 캐리어를 사용함으로써 야기되는 문제점을 지양하고 적절한 흡착 온도를 찾기위해 온도와 캐리어 양을 변화시켜 최적의 캐리어 효과를 나타내는 농도와 온도를 찾는 실험을 행하였다.

Fig. 1과 Fig. 2는 methyl salicylate와 pro-piophenone 방향족 캐리어를 사용하였을 때의 흡착률을 나타낸 것이다. 먼저 흡착에 미치는 염욕의 온도영향은 상당히 크게 나타난다. 온도가 증가할수록 염료의 흡착률은 20~30%정도 증가하고 60℃에서는 흡착률의 변화를 거의 보이지 않다가 80, 90℃에서는 현저한 증가를 나타낸다. 이는 온도가 증가할수록 캐리어의 활동이 활발해질 뿐만 아니라 섬유 자체의 분자구조의 운동도 보다 용이하여 염료의 흡착을 촉진시키는데 반해 60℃에서는 캐리어를 사용하지 않은 것과 거의 비슷한 흡

착물을 나타내는 것으로 보아 온도가 낮으면 섬유 내부 구조의 운동이 활발하지 못하고 캐리어도 제거능을 발휘하지 못하는 것으로 사료된다. 이는 캐리어 기능의 여러 가지 가설중 섬유가소화설과 일치한다고 볼수 있으며 캐리어가 제거능을 발휘하기 위해서는 온도도 중요한 역할을 함을 나타낸다.

캐리어 농도에 따른 흡착률의 변화는 60°C에서는 농도 변화에 대해 거의 일정한 흡착률을 나타내지만 80°C이상에서는 캐리어의 농도에 따라 흡진률의 증가가 나타나 각 캐리어마다 최적의 캐리어 작용을 나타내는 농도가 상이하다고 사료된다. 또한 최고의 흡진률을 나타내는 농도도 캐리어마다 다르게 되며 캐리어양과 흡착률은 비례하지 않음을 알 수 있다.

이 실험에서 사용한 캐리어의 최대 흡착률을 나타내는 양은 acetophenone 12g/l, propiophenone 5g/l, methyl salicylate 3g/l, anisole 7g/l로 흡착률과 분자량과의 명확한 상관관계는 성립하지 않지만 일반적으로 분자량이 클수록 적은 양으로도 최고의 흡착률을 나타내는 것에 비해 상대적으로 작은 분자량을 갖는 캐리어는 보다 높은 농도에서 흡착률이 최대가 되는 경향을 나타냄을 알 수 있다. 이러한 현상은 캐리어 효과가 용해도 파라미터와 같은 요인에 의해서도 좌우되지만 캐리어의 분자량에도 영향을 받는 것으로 보인다. 즉 캐리어의 분자량이 크면 캐리어에 의해 생성되는 세공의 크기가 상대적으로 커서 염료가 용이하게 흡착되지만 분자량이 작으면 형성되는 세공의 크기가 작아 분자량이 큰 염료가 섬유내부로 침투하는 것이 용이하지 않을 것으로 사료된다.

이로부터 온도가 증가할수록 캐리어의 운동이 활발해지고 섬유내부의 분자구조의 운동 가능성이 커져 염료의 흡착은 증가하고 각 캐리어에 따라 최대의 흡착률을 나타내는 농도도 다르며 분자량이 클수록 적은 양으로도 큰 흡착률을 얻을수 있음을 알 수 있다.

### 3.2 염색온도와 시간이 염착에 미치는 영향

최대의 흡착률을 나타내는 캐리어양으로 염착 실험을 행하였을 때 각 캐리어별로 최종 피염물의 K/S값을 비교하였다. Fig. 3과 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 흡착온도가 높을수록 초기 K/S값은 크게 나타나지만 시간이 지남에 따라 초기 온도에 상관없이 거의 일정한 값을 나타낸다. 그러나 캐리어를 사용하지 않은 시료는 시간이 지남에 따라 계속 K/S값은 증가하여 100°C승온후 2시간 염색하

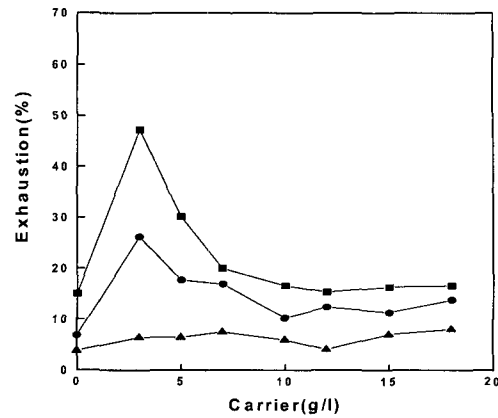


Fig. 1. Effect of methyl salicylate concentrations on the exhaustion of C.I. Disperse Red 60 ; ■ : 90°C, ● : 80°C, ▲ : 60°C.

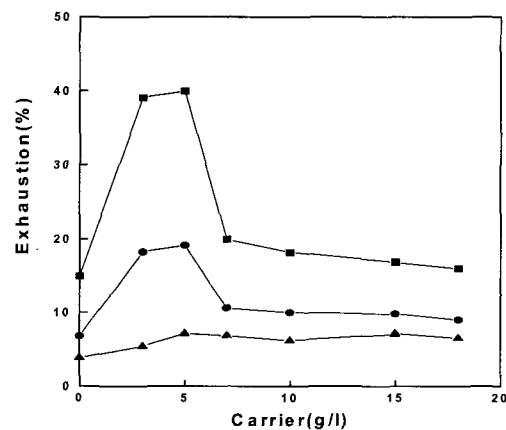


Fig. 2. Effect of propiophenone concentrations on the exhaustion of C.I. Disperse Red 60 ; ■ : 90°C, ● : 80°C, ▲ : 60°C.

면 캐리어를 사용한 피염물의 K/S에 약 50%정도의 값을 갖는다. 처음 60°C에서 흡착을 할 때는 캐리어의 운동이 활발하지 못하여 흡착에 영향을 미치지 못하다가 100°C로 승온시키면 캐리어의 운동이 활발해져 염색시간이 길어지면 80°C나 90°C에서 흡착을 시작하여 100°C로 승온시킨 피염물과 같은 K/S값을 나타내는 것으로 생각된다.

지방족 캐리어를 사용했을 때의 K/S값의 변화를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. 2-ethylhexyl alcohol을 제외하고 ethylene glycol은 최고의 K/S값을 나타내는데 방향족 캐리어보다 더 많은 양의 캐리어가 필요하고 최종 피염물의 K/S값도 방향족 캐리어를 사용했을 때보다 낮은 값을 갖는다.

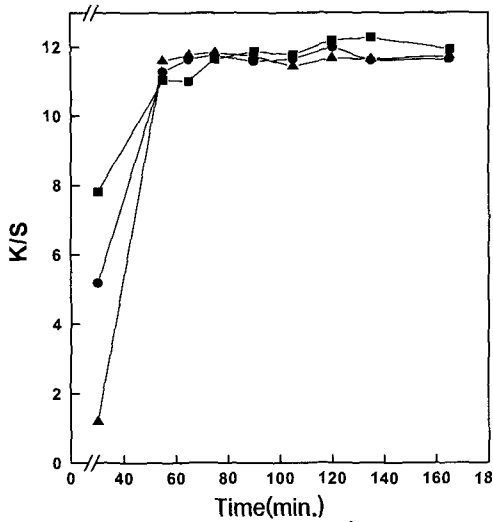


Fig. 3. Effect of dyeing time on K/S values of polyester fabrics dyed with C. I. Disperse Red 60 using acetophenone at pH 9.5 ; ■ : 90°C, ● : 80°C, ▲ : 60°C.

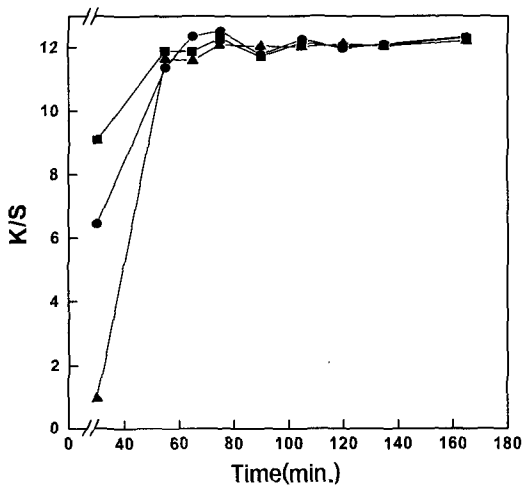


Fig. 4. Effect of dyeing time on K/S values of polyester fabrics dyed with C. I. Disperse Red 60 using anisole at pH 9.5 ; ■ : 90°C, ● : 80°C, ▲ : 60°C.

일반적으로 캐리어는 방향족으로 지방족인 2-ethylhexyl alcohol이 높은 캐리어 효과를 보이는 것은 주목할만 하다. 캐리어의 분자량을 비교해보면 ethylene glycol이나 propylene glycol은 100 미만의 분자량을 갖는데 캐리어의 분자량이 너무 작으면 염료가 침투할 세공이 상대적으로 작아져 최종 피염물의 염착에 큰 영향을 주지 못한다고

생각된다. 이에 반해 2-ethylhexyl alcohol은 분자량이 130으로 방향족 캐리어의 분자량과 비슷한 분자량을 갖고 있어 방향족 캐리어의 효과를 나타내는 것으로 생각된다. 그리고 일반적으로 용해도 파라미터중 가장 영향을 많이 미치는 것으로 알려진 분산 용해도 파라미터를 살펴보면 ethylene glycol은  $8.25(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ , propylene glycol은  $8.22(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 로 폴리에스테르 섬유에 대한 분산 용해도 파라미터와 비슷하지만 캐리어 효과가 없는 것은 캐리어의 작용에 용해도 파라미터의 영향도 있지만 분자량도 크게 영향을 미친다고 생각할수 있다. 또한 ethylene glycol과 propylene glycol의 경우 친수성이 높아 소수성 섬유에 대한 가소화 작용이 감소하리라 예상할수 있고, 2-ethylhexyl alcohol은 화학구조중에 탄화수소 부분이 크기 때문에 소수성이 증가하여 소수성 섬유에 대한 캐리어 효과가 높을것으로 생각된다.

3.3 pH가 피염물의 최종 염착량에 미치는 영향

일반적으로 분산염료는 산성욕에서의 염색을 전제로하여 개발한 것이 많으므로 분산염료는 알칼리욕에서 농도저하나 변색을 일으킨다. 이것은 화학구조에서 유래된 것이며 알칼리에 의해 가수분해를 받기 때문이다.

여러 종류의 염료에 대해 염욕의 pH에 따른 최종 피염물의 각 염료에 대한 K/S값을 Fig. 7~11에 나타내었다. 알칼리에 비교적 강한 안트라퀴논

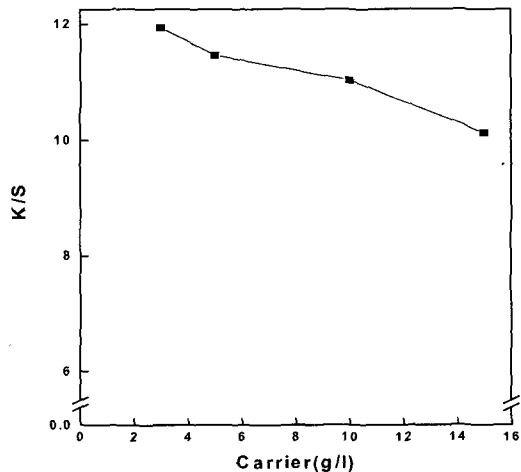


Fig. 5. Effect of dyeing time on K/S values of polyester fabrics dyed with C. I. Disperse Red 60 using 2-ethylhexyl alcohol at pH 9.5 and 100°C for 165min..

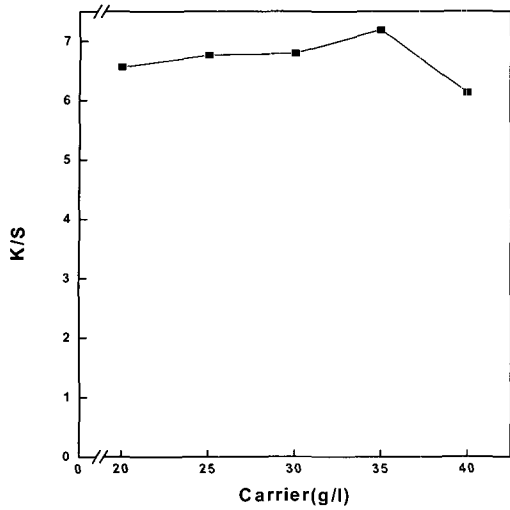


Fig. 6. Effect of dyeing time on K/S values of polyester fabrics dyed with C. I. Disperse Red 60 using ethylene glycol at pH 9.5 and 100°C for 165min..

계 염료인 C. I. Disperse Red 60과 퀴놀린계 염료인 C. I. Disperse Yellow 54로 염색하였을 때 pH가 10.3에서도 K/S값의 저하는 나타나지 않아 알칼리에 의해 염료가 가수분해되지 않았다고 볼 수 있다. 그리고 일반적으로 알칼리에 약한 것으로 생각되었던 아조계 염료인 C. I. Disperse Orange 25, C. I. Disperse Orange 1도 높은 알칼리욕에서 염색해도 K/S값의 변화를 나타내지 않는 것으로 보아 알칼리에 의해 염료 분해가 일어나지 않았음을 알 수 있다. 그러나 니트로계 염료인 C. I. Disperse Yellow 42는 약한 알칼리욕에서 염색하여도 산성욕에서 염색한 것에 비해 K/S값의 저하를 나타내어 이 염료는 알칼리욕 염색에 부적합한 염료임을 알 수 있다. 일반적으로 알칼리에 약하다고 생각되는 아조계 염료가 높은 pH의 알칼리욕에서 분해되지 않는 것은 본 실험이 고온·고압이 아니라 상압에서 염색하기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 고온·고압 염색법보다 상압하에서의 알칼리염색에서 염료 분해가 잘 일어나지 않는다는 것을 알 수 있으며 염료에 따라서는 상압하의 알칼리욕 염색에도 부적합한 염료가 있다고 생각할 수 있다.

3.4 전처리시료의 K/S값의 변화

섬유를 전처리함으로써 섬유구조를 이완시켜 염료의 침투를 용이하게 할 수 있다. 전처리의 효과

를 Table 3에 나타내었다. Table 3에 나타나는 바와 같이 방향족 캐리어를 사용하면 미처리 시료보다 K/S값이 증가하지만 그다지 큰 차이를 나타내지 않는 것으로 보아 섬유의 전처리가 염료의 염착에 커다란 작용을 하지 않음을 나타낸다. 이는 전처리 용제를 바꾸면 팽윤되는 정도도 다르

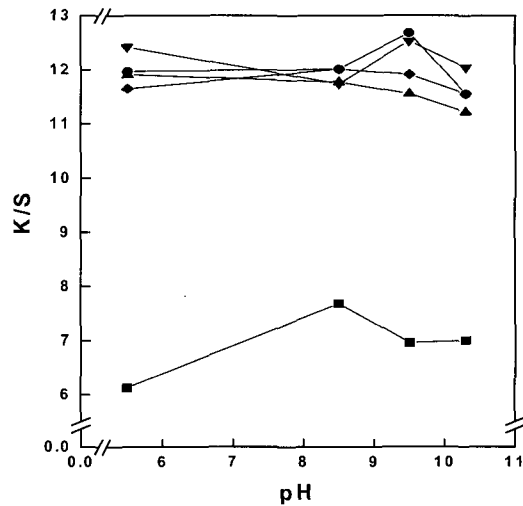


Fig. 7. Effect of pH on K/S values of polyester fabrics dyed with C. I. Disperse Red 60 for 165min. using various carriers ; ◆ : methyl salicylate, ● : acetophenone, ▲ : anisole, ▼ : propiophenone, ■ : no carrier.

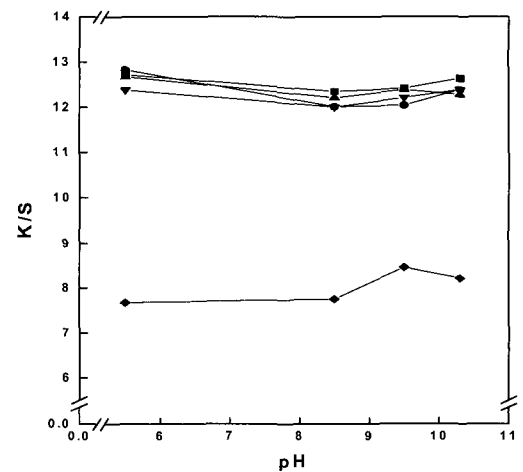


Fig. 8. Effect of pH on K/S values of polyester fabrics dyed with C. I. Disperse Orange 25 for 165min. ; ■ : methyl salicylate, ● : acetophenone, ▲ : anisole, ▼ : propiophenone, ◆ : no carrier.

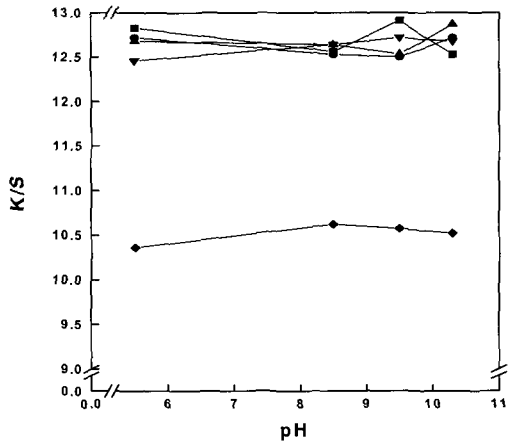


Fig. 9. Effect of pH on K/S values of polyester fabrics dyed with C. I. Disperse Yellow 54 for 165min. ; ■ : methyl salicylate, ● : acetophenone, ▲ : anisole, ▼ : propiophenone, ◆ : no carrier.

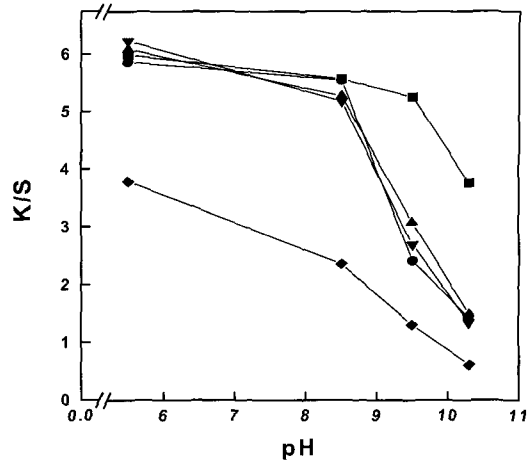


Fig. 11. Effect of pH on K/S values of polyester fabrics dyed with C. I. Disperse Yellow 42 for 165min. ; ■ : methyl salicylate, ● : acetophenone, ▲ : anisole, ▼ : propiophenone, ◆ : no carrier.

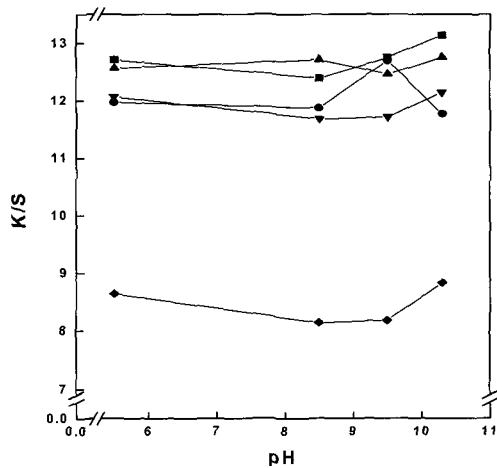


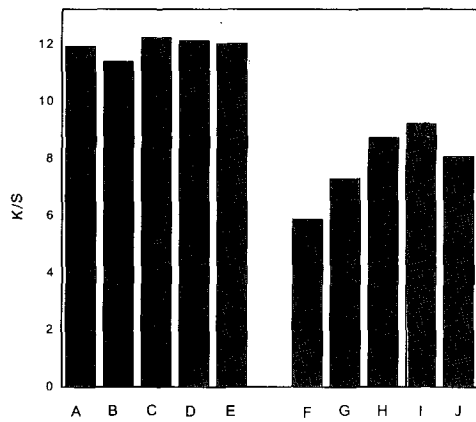
Fig. 10. Effect of pH on K/S values of polyester fabrics dyed with C. I. Disperse Orange 1 for 165min. ; ■ : methyl salicylate, ● : acetophenone, ▲ : anisole, ▼ : propiophenone, ◆ : no carrier.

기는 하지만 방향족 캐리어가 염색도중 다시 캐리어 작용을 하여 전처리 효과 보다는 캐리어 효과가 강하여 전처리 용제에 의한 팽윤도에 상관없이 전처리하지 않고 염색한 시료와 거의 비슷한 K/S 값을 나타내는 것으로 사료된다. 그러나 캐리어를 사용하지 않고 염색하면 전처리한 시료가 미처리 시료보다 큰 K/S값을 나타내는 것을 보아 일반적인 산성염색에서와 동일하게 알칼리 염색에서도

전처리에 의해 섬유가 팽윤되는 현상이 일어남을 알수 있다. N,N-dimethyl acetamide, N,N-dimethylformamide, methylene chloride로 전처리한 후 염색한 시료가 perchloroethylene으로 전처리한 후 염색한 시료보다 일반적으로 염착량이 더 많은 것으로 보아 전처리 용제에 따라 섬유의 팽윤도가 차이가 있다고 사료되고 용제마다 다른 팽윤도를 갖는 현상은 용해도 파라미터와 몰부피를 이용하여 설명할수 있다. 폴리에스테르 섬유의 용해도 파라미터는 방향족에 대해  $9.7(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ , 지방족에 대해  $12(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 이고 분산 용해도 파라미터는  $8.21(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 이다. 일반적으로 용해도 파라미터중에서 분산 용해도 파라미터가 섬유의 팽윤에 많은 영향을 미치는 것으로 알려져 있는데 methylene chloride는  $8.91(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ , N,N-dimethyl acetamide는  $8.2(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ , perchloroethylene은  $9.25(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ , DMF는  $8.52(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 의 분산 용해도 파라미터를 갖는다. Perchloroethylene을 제외하고 나머지 전처리 용제의 분산 용해도 파라미터가 폴리에스테르 섬유의 용해도 파라미터와 비슷한데 perchloroethylene의 경우는 분산 용해도 파라미터가 폴리에스테르 섬유와 비슷하지 않아서 다른 전처리제에 비하여 팽윤효과가 크지않아 염착량의 증가가 적지만 몰부피가 크기때문에 섬유를 팽윤시켜 처리하지 않은 경우보다는 염착량이 증가하리라 예상된다.

Fig. 12에 지방족 캐리어를 사용한 경우의 전처리

효과를 나타내었다. 지방족 캐리어를 사용하여 전처리한 섬유를 염색하면 2-ethylhexyl alcohol을 캐리어로 사용하였을 때 100℃에서 2시간 염색한 시료는 미처리 시료와 비교해서 염착량의 변화가 거의 없어 전처리 효과를 나타내지 않으나 propylene glycol을 캐리어로 사용하면 100℃에서 2시간 염색하면 전처리 용제에 따라 다른 K/S값을 나타낸다. 이는 propylene glycol을 캐리어로 사용하면 캐리어 효과가 없기 때문에 전처리 용제의 팽윤도에 따라 다른 K/S값을 나타내는 것으로 사료된다.



**Fig. 12.** K/S values of polyester fabrics pretreated with various organic reagents and dyed with C.I. Disperse Red 60 for 165min at pH 9.5  
 A, F : untreated, B, G : perchloroethane,  
 C, H : N, N-dimethyl formamide,  
 D, I : N, N-dimethylacetamide,  
 E, J : methylene chloride  
 (A, B, C, D, E : ethylhexyl alcohol ; F, G, H, I, J : propylene glycol).

**Table 3.** K/S values of polyester fabrics pretreated by various organic reagents and dyed with C. I. Disperse Red 60

Carrier	Organic solvent	Perchloro-ethane	Dimethyl formamide	Dimethyl acetamide	Methylene chloride
Methyl salicylate	up	11.52	12.21	12.32	12.39
	down	11.25	11.25	9.75	11.77(9)
Acetophenone	up	11.71	11.84	11.71	11.4
	down	11.31	11.68	11.97	11.81
Anisol	up	11.55	11.43	11.77	12.11
	down	11.84	11.77	11.55	11.52
Propiophenone	up	11.07	11.43	11.94	11.81
	down	10.87	11.25	11.31	11.68
No carrier	up	7.29	8.68	8.60	7.46
	down	4.89	7.53	7.17	7.24

up : treatment, down : untreated

**3.5 pH가 최종 피염물의 인장강도에 미치는 영향**

폴리에스테르 섬유는 알칼리에 의해 가수분해되는 성질이 있기 때문에 섬유의 물성에 큰 영향을 미친다. 본 실험도 알칼리욕에서 염색이 행해지므로 섬유가 알칼리에 의해 가수분해되는지의 여부를 인장강도를 측정하여 조사하였다.

Fig. 13에 pH에 따른 최종 피염물의 인장강도를 측정된 결과를 나타내었다. Fig. 13에서 알 수 있듯이 pH 5.5~10.3까지는 pH에 의해 인장강도가 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타나나 pH 11이상에서는 상당한 인장강도의 저하를 나타내고 캐리어를 첨가한 것이 더 큰 인장강도의 감소를 나타낸다. 이는 캐리어가 섬유 내부에서 섬유 분자를 이완시키고 공간을 만들어 알칼리가 섬유 내부로 침투하기 쉬워 캐리어를 사용하지 않은 시료보다 쉽게 가수분해에 노출되기 때문으로 사료된다. 또한 높은 알칼리에서는 염료의 가수분해도 촉진되어 염색을 방해하는 결과를 초래하기 때문에 알칼리 염색에서 사용하는 pH는 11이하가 바람직하리라 생각할 수 있다.

**3.6 환원세정이 견뢰도에 미치는 영향**

Table 4는 최종 피염물의 환원세정 전과 환원세정 후의 견뢰도 측정결과로서 환원 세정 전이나 후나 세탁견뢰도 및 일광견뢰도 모두 동일한 결과를 나타낸다. 일반적으로 산성욕 염색에서 캐리어를 사용할 경우 캐리어를 환원세정에 의해 완전히 제거하지 않으면 일광견뢰도의 저하를 일으키는데 Table 4의 결과로부터 미환원세정의 경우에도 일광견뢰도가 우수한 것으로 보아 알칼리욕에서 염색하면 캐리어가 알칼리에 의해 용해되어 일광견



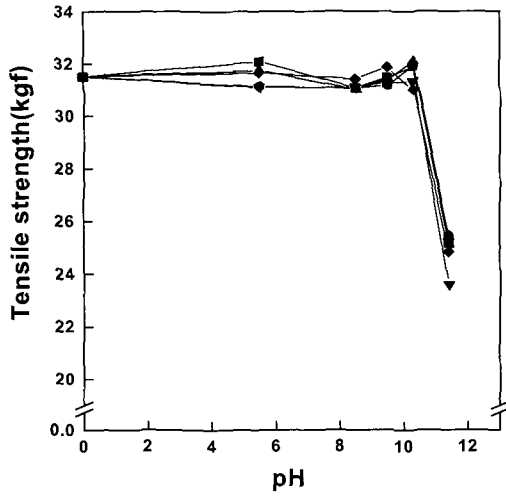


Fig. 13. Effect of pH on tensile strength of polyester fabrics treated in blank solution for 165min. using various carriers ; ■ : methyl salicylate, ● : acetophenone, ▲ : anisole, ▼ : propiophenone, ◆ : no carrier.

되도에 영향을 미치지 않는 것으로 나타난다. 이는 알칼리 염색의 장점인 환원세정의 생략이 가능함을 나타낸다고 사료된다.

Table 4. Fastness of polyester fabrics dyed with C.I Disperse Red 60

〈before R/C〉					
Fastness	Carrier	Methyl salicylate	Aceto-phenone	Anisol	Propio-phenone
	Wet Color Change		4~5	4~5	4~5
Fastness Staining		4~5	4~5	4~5	4~5
Light Fastness		4	4	4	4
〈after R/C〉					
Fastness	Carrier	Methyl salicylate	Aceto-phenone	Anisol	Propio-phenone
	Wet Color Change		4~5	4~5	4~5
Fastness Staining		4~5	4~5	4~5	4~5
Light Fastness		4	4	4	4

3.7 섬유 표면관찰

폴리에스테르 섬유를 염색하는 도중에 발생하는 올리고머는 산성욕 염색에서 백반 발생과 염료의

2차 응집의 원인이 되어 최종 제품의 품질을 저하시킨다. 그러나 올리고머는 알칼리에 의해 용해되기 때문에 폴리에스테르 섬유를 알칼리욕에서 염색하면 올리고머가 용해되어 산성욕 염색에서 발생하는 문제들을 해결할 수 있다. 또한 염색전 공정에서 탈호 불량도 발생하더라도 염색이 알칼리욕에서 행해지기 때문에 정련효과도 함께 얻을 수 있을 것으로 기대된다. Fig. 14는 pH의 변화에 따른 섬유 표면 변화로서 pH가 증가할수록 섬유 표면의 올리고머나 불순물들이 감소함을 나타낸다. 이로부터 폴리에스테르 섬유를 알칼리욕에서 염색하면 올리고머 제거효과와 정련효과를 기대할 수 있을 것으로 사료된다.

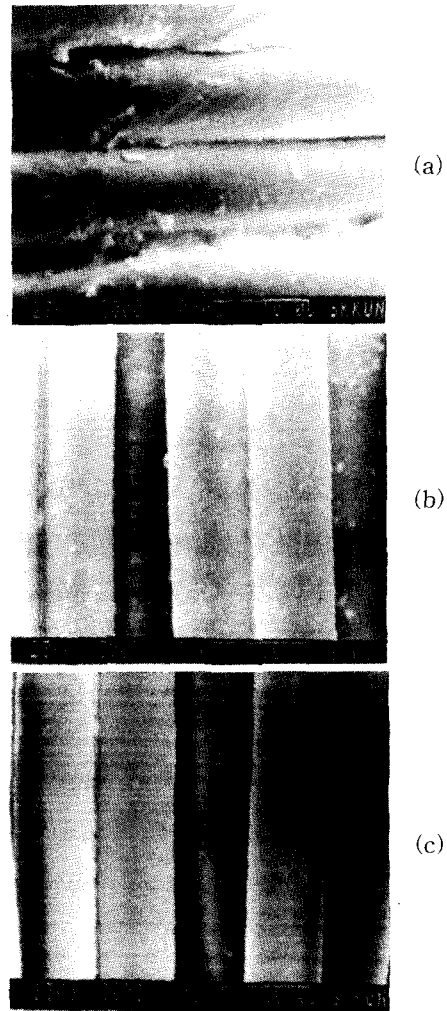


Fig. 14. SEM of polyester fabrics dyed in blank solution for 165min. at pH (a) 8.5, (b) 9.5, (c) 10.3.

#### 4. 결 론

여러 구조의 분산염료를 이용하여 방향족 캐리어와 지방족 캐리어로 상압염색한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 최대흡착률을 나타내는 캐리어 농도는 각각 methysalicylate 3g/l, acetophenone 12g/l, anisole 7g/l, propiophenone 5g/l, ethylene glycol 35g/l, propylene glycol 45g/l, 2-ethylhexyl alcohol 3g/l로 나타났다.
2. 캐리어의 최적 농도로 염색하면 캐리어의 종류와 초기 온도에 상관없이 최종 K/S값은 비슷하였고 분자량이 100이상인 캐리어에서 분자량이 증가할수록 보다 적은 농도로 큰 캐리어 효과를 얻을 수 있다. 지방족 캐리어 중에서는 2-ethylhexyl alcohol이 방향족 캐리어와 동일하게 알칼리욕하에서 캐리어 효과를 보였다.
3. pH의 변화에 대해 안트라퀴논계 염료, 아조계 염료, 퀴놀린계 염료의 염착량은 산성조건과 알칼리 조건에서 비슷한 값을 나타내었으나 니트로계 염료인 C. I. Disperse Yellow 42는 알칼리성 욕에서 염색하면 염착량이 현저하게 감소하였고, 전처리 섬유에 상압 염색시, 방향족 캐리어와 2-ethylhexyl alcohol은 캐리어 효과가 커서 전처리 효과가 크게 나타나지 않았다.
4. 상압 염색시 인장강도는 pH 11이상에서는 현저하게 감소하여 pH 11이상에서는 알칼리 염색이 불가능하고 pH가 높아질수록 섬유 표면의 올리고머나 불순물들은 제거되어 정련 효과와 올리고머 제거효과를 얻을수 있었다.

건뢰도 측정결과 pH 9.5이상에서 환원세정을 생략하여도 양호한 일광건뢰도와 세탁건뢰도를 얻어 환원세정의 생략이 가능하였다.

#### 참고문헌

1. A. D. Cunningham and Hitoshi Yamaguchi, *Dyeing Industry*(Japan), **44**(1), 9(1995).
2. R. A. F. Moore and H. D. Weigmann, *Textile Chem. Color.*, **13**, 70(1981).
3. S. O. Kang, H. T. Cho and S. R. Kim, *J. Kor. Fiber Soc.*, **19**, 18(1982).
4. G. J. Kim, K. R. Ahn and Y. U. Kang, *J. Kor. Fiber Soc.*, **23**, 47(1986).
5. R. H. Peters and W. Ingamells, *JSDC*, **89**, 397(1973).
6. K. S. Kim and J. I. No, *J. Kor. Fiber Soc.*, **24**(4), 92(1987).
7. H. D. Weigman, M. G. Scott, A. S. Ribnick, and L. Rebenfeld, *Textile Res. J.*, **46**, 574(1976).
8. Takahiro watanabe, Masakazu Miyoshi, Toshisada Takahashi, and Ishio Tsujimoto, *J. Soc. Fiber Sci. and Tech*(Japan), **33**(5), T185(1977).
9. B. H. Knox, H. D. Weigmann, and M. G. Scott, *Textile Res. J.*, **45**, 203(1975).
10. Hideaki Imafuka, *JSDC*, **109**, 350(1993).
11. F. J. Carrion Fite, *Textile Res. J.*, **65**(6), 362(1995).
12. A.N. Saligram, S. R. Shukla, and Manisha Mathur, *JSDC*, **109**, 263(1993).