

열역학적 파라미터에 의한 상압가염형 폴리에스테르 섬유의 염색거동 해석

¹김태경 · 윤석한 · 신상엽* · 임용진** · 조규민***

* (주)새한 섬유가공연구소

** 경북대학교 공과대학 염색공학과

*** 영남이공대학 텍스타일시스템 계열

(2001. 12. 24. 접수/2002. 1. 29. 채택)

The Interpretation of Dyeing Behavior of the Easily Dyeable Polyester Yarn under Atmospheric Pressure by Thermodynamic Parameters

¹Tae-Kyung Kim, Seok-Han Yoon, Sang-Yub Shin*,
Yong-Jin Lim**, and Kyu-Min Cho***

Korea Dyeing Technology Center

* Saehan Industries Inc., Textile Finishing R&D Center

** Department of Dyeing and Finishing, College of Engineering,
Kyungpook National University, Taegu, Korea

*** Division of Textile System, Yeungnam College of Science & Technology, Taegu, Korea

(Received December 24, 2001/Accepted January 29, 2002)

Abstract—In the prior study, the mechanical properties and the dyeability of the easily dyeable polyester yarn(EDY) were investigated. In this study, to interpret the dyeing behavior of EDY with C. I. Disperse Violet 1, the thermodynamic parameters of dyeing, such as the standard affinity, the heat of dyeing(the enthalpy change), the entropy change, the diffusion coefficient, and the activation energy of diffusion, were obtained from adsorption isotherms and dyeing rate at various temperatures and compared to those of regular polyester (REG-PET).

The heat of dyeing(the enthalpy change) and the entropy change for EDY showed smaller negative values than those for REG-PET. This means that the dye molecules in the EDY are combined more loosely than in the REG-PET and that is due to the flexibility of polymer chains of EDY.

The diffusion coefficients of C. I. Disperse Violet 1 into the EDY were larger than those for REG-PET, and the activation energy of diffusion on EDY was smaller than that on REG-PET.

Keywords : *Easily dyeable polyester yarn(EDY), Thermodynamic parameter, Disperse dye, C. I. Disperse Violet 1, Diffusion*

1. 서 론

¹Corresponding author. Tel. : +82-53-350-3856 ; Fax. :
+82-53-350-3888 ; e-mail : ktk615@hanmail.net

합성섬유중 가장 큰 비중을 차지하고 있는 폴리

에스테르 섬유는 분자배열이 치밀하고, 결정성이 크기 때문에 강도, 탄성, 구조회복성 등의 기계적 성질이 우수하며 알칼리 감량에 의해 부드러운 촉감이 발현되는 등의 특징을 가지고 있어 산업용 및 의류용 소재로서 광범위한 용도를 가지고 있다. 그러나 한편으로는 다른 합성섬유나 천연섬유에 비해 염색이 어려우므로 난염성 섬유로 분류되어 다른 섬유보다 고온(130°C), 고압에서 염색되고 있다¹⁾.

이렇게 고온 고압하에서 염색된 폴리에스테르 섬유제품은 염색성이나 견뢰도에 있어서 기본적인 문제는 없으나, 천연섬유와의 혼용시 천연섬유의 고온에 의한 손상이 문제점으로 지적되고 있다. 이러한 문제의 해결책으로써 캐리어를 이용하여 염색온도를 낮추거나^{2~3)}, 중합시 음이온성의 단량체를 일부 공중합으로써 카티온염료에 의한 염색이 가능하게 한 카티온염료 가염형 폴리에스테르(Cationic Dyeable Polyester, CDP)도 개발되어 있다⁴⁾.

이에 비해 일반 폴리에스테르 섬유와 같이 분산 염료를 사용하면서 대기압하에서 염색이 이루어지도록 개발된 섬유가 상암가염형(常壓可染型) 폴리에스테르 섬유로서⁵⁾ 이염성(易染性) 폴리에스테르 섬유(Easily Dyeable polyester Yarn, EDY)라고도 불린다. 이러한 EDY는 폴리에스테르 섬유내 구조의 치밀성을 감소시키고 친수성을 높이기 위해 중합도가 500~1,000 정도인 폴리에틸렌글리콜을 에틸렌글리콜과 일부 혼합하여 중합한 폴리에스테르 섬유로서 전보⁶⁾에서는 이러한 EDY의 밀도, 결정화도, 강신도, 열적성질 등의 기본적 물성과 염색 전이온도(Dyeing Transition Temperature, T_d), 염색속도, 온도별 평형염착량 등의 염색성을 일반 폴리에스테르 섬유(Regular Polyester, REG-PET)와 비교하여 고찰하였다. 이어서 본 연구에서는 분산염료에 의한 EDY의 염색거동을 열역학적으로 해석하기 위해 여러 온도에서의 흡착등온선을 구하고 이로부터 표준친화력(standard affinity, -Δμ⁰), 염색열(heat of dyeing or enthalpy change, ΔH⁰), 그리고 엔트로피 변화량(entropy change, ΔS⁰)을 계산하였다. 또한 온도에 따른 염색속도로부터 각 온도별 확산계수(difusion coefficient, D_D)를 구하고, 이로부터 염료의 확산활성화에너지(activation energy of diffusion, E_D)를 계산하였다.

2. 실험

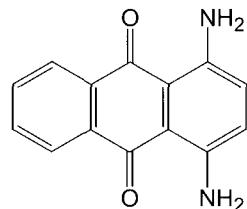
2.1 시료 및 시약

2.1.1 시료

시료로는 정련을 거친 EDY 및 REG-PET 평직물[(주)새한, 108×82fil./inch, 75den./36fil., Semi-Dull yarn]을 사용하였다.

2.1.2 염료 및 시약

염료는 시약용 분산염료인 C. I. Disperse Violet 1(1,4-diaminoanthraquinone)을 사용하였으며, 그 구조와 최대흡수파장은 아래와 같다. 그 외의 시약은 시약1급을 그대로 사용하였다.



M.W. : 238.25 g/mole

λ_{max} : 593.2nm (in DMF)

2.2 실험방법

2.2.1 흡착등온선

EDY 및 REG-PET 각 0.01g을 0.0010, 0.0015, 0.0020, 0.0025, 0.0030g/l 농도의 염료용액을 사용하여 유크비 10,000:1의 무한염욕의 조건으로 10 0°C, 110°C, 120°C, 130°C의 온도에서 평형에 도달할 때까지 염색하여 흡착등온선을 얻고, 이로부터 분배계수와 표준친화력 그리고 염색열과 엔트로피 변화량을 계산하였다.

2.2.1.1 분배계수와 표준친화력

$$-\Delta\mu^0 = -(\mu_f^0 - \mu_s^0) = RT\ln \frac{[D]_f}{[D]_s} = RT\ln K \quad (1)$$

-Δμ⁰ : 표준친화력

μ_f⁰ : 표준상태에서 섬유내의 염료의 화학포텐셜

μ_s⁰ : 표준상태에서 염욕내의 염료의 화학포텐셜

R : 기체상수 (1.9872 cal/mole·K)

T : 절대온도 (K)

[D]_f : 섬유내 염료농도 (mole/kg)

[D]_s : 염욕내 염료농도 (mole/L)

K : 분배계수

Table 1. Partition coefficient(K) and standard affinity(- $\Delta\mu^\circ$) of C. I. Disperse Violet 1 on EDY and REG-PET at various temperatures

Fiber	EDY				REG-PET			
Temp.(°C)	100	110	120	130	100	110	120	130
K	175.05	127.33	96.98	69.89	152.41	118.75	82.12	59.19
- $\Delta\mu^\circ$ (kcal/mol)	3.83	3.69	3.57	3.40	2.73	2.59	2.39	2.21

려진 현상과 잘 일치한다⁹⁾.

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 섬유상에 얼마나 견고하고 강하게 결합되어 있는가를 나타내주는 척도로 해석될 수도 있다. 본 연구에서는 C. I. Disperse Violet 1을 이용하여 EDY와 REG-PET를 염색할 때의 염색열과 엔트로피 변화량을 비교조사하였다.

염색에 있어서 엔탈피 변화 즉 염색열(ΔH°)은 앞의 식(2)로 표현된다^{7~9)}. 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 표준친화력값을 $\Delta\mu^\circ/T$ 와 $1/T$ 에 대해 나타낸 것이 Fig. 2이다. Fig. 2에서도 알 수 있듯이 EDY와 REG-PET 모두 좋은 직선관계를 얻을 수 있으며 이 직선의 기울기값을 구하여 Table 2에 나타내었다. 두 가지

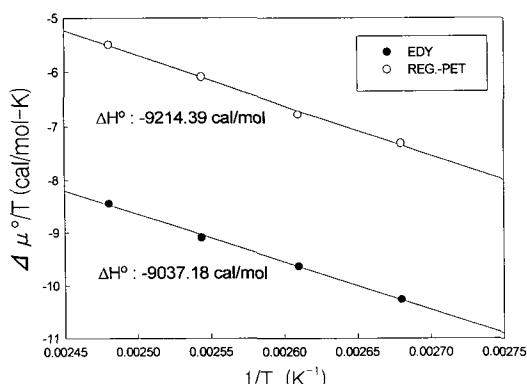
섬유 모두 음(-)의 엔탈피 변화를 나타내는 것으로 보아 이 경우에도 염색은 발열반응이라는 일반적인 사실과 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

Table 2. Heat of dyeing(ΔH°) in dyeing of EDY and REG-PET fibers with C. I. Disperse Violet 1

Fiber	EDY	REG-PET
ΔH° (kcal/mol)	-9.04	-9.21

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. REG-PET가 EDY에 비해 염색 시 더 큰 발열을 하고 있는 것으로 보아 염색 열역학적 측면에서 볼 때 EDY에 비해 REG-PET에 대해 염료가 더 강하게 결합되어 있다는 것을 의미한다. 이것은 전보⁶⁾에서도 살펴본 바와 같이 EDY가 REG-PET에 비해 비결정 영역내의 분자쇄의 유연성이 더 커지는데 기인한 것으로 생각된다. 즉 EDY는 REG-PET에 비해 분자구조가 유연하여 EDY에 염착된 염료분자가 REG-PET에서만큼 강하게 결합되어 있지 않다는 것을 의미하는 것으로 생각된다.

이러한 염색열과 함께 염료의 염착상태를 예측할 수 있는 또 다른 열역학적 파라미터로는 염색에 의한 엔트로피의 변화량(ΔS°)이 있다^{7~9)}. 엔트로피의 변화량은 식(3)을 기초로 $\Delta\mu^\circ$ 를 T 에 대해 플롯했을 때(Fig. 3)의 직선의 기울기값이다. Fig. 3에서 EDY와 REG-PET 모두 직선관계가

**Fig. 2.** Relationship between $\Delta\mu^\circ/T$ and $1/T$ in dyeing of EDY and REG-PET fibers with C. I. Disperse Violet 1.

얻어짐을 확인할 수 있으며, 이들 직선의 기울기인 엔트로피 변화량을 Table 3에 나타내었다.

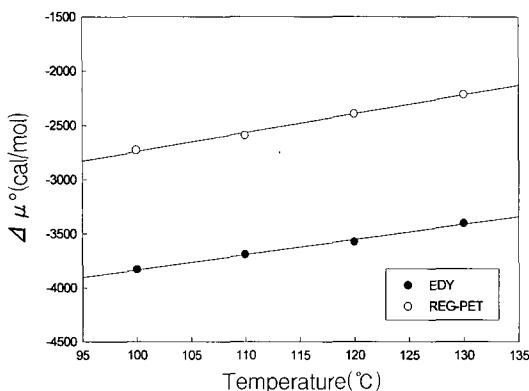


Fig. 3. The relationship between $\Delta\mu^\circ$ and dyeing temperature of EDY and REG-PET.

Table 3. Entropy change(ΔS°) in dyeing of EDY and REG-PET fibers with C. I. Disperse Violet 1

Fiber	EDY	REG-PET
ΔS° (cal/mol · K)	-13.98	-17.40

EDY와 REG-PET 모두 엔트로피의 변화량이 음(-)의 값을 가짐을 알 수 있는데, 이는 자유로운 용액상태 내에서 존재하던 염료분자가 섬유고분자 속으로 염착되어 들어감으로써 염료분자의 운동이 구속되기 때문인 것으로 알려져 있다⁹⁾. 그러나 엔트로피 변화량의 크기에 있어서는 보다 큰 절대값을 가질수록 염색 전에 비해 염색후의 염료분자의 자유도가 더욱 크게 감소하며 다시 말해 염료분자가 섬유내에 더 구속됨을 의미한다. Table 3에서도 알 수 있는 바와 같이 REG-PET에 비해 EDY에서의 엔트로피 변화량이 더 작은 절대값을 가지는 것으로 보아 EDY 내에 염착된 염료분자가 REG-PET 내에 염착된 염료분자에 비해 적게 구속되어 있음을 의미하는 것으로 생각된다. 이러한 사실은 염색열의 경우와 유사한 것으로 EDY는 유연한 폴리에틸렌글리콜의 공중합으로 인해 REG-PET에 비해 비결정영역내의 분자쇄의 유연성이 더 커지기 때문에 EDY에 염착된 염료분자가 REG-PET에 염착된 염료분자에 비해 덜 구속되어 있는 상태에 있으며, 이는 EDY의 분자쇄가

REG-PET에 비해 유연하다는 물리적 성질을 염색 열역학적으로 뒷받침하는 결과이다.

EDY와 REG PET의 서로 다른 물성에서 기인하는 염색성의 차이로서 염색속도를 들 수 있다. 염료가 섬유에 염착되는 과정은 먼저 염욕중의 염료분자가 섬유표면으로 이동하여 흡착하는 첫 번째 단계와 표면에 흡착된 염료분자가 섬유내부로 확산되어 들어가는 두 번째 단계, 그리고 마지막으로 내부로 확산되어 들어간 염료분자가 섬유에 완전히 염착되는 세 번째 단계로 나눌 수 있다. 그러나 이중에서 염료가 내부로 확산되어 들어가는 두 번째 단계가 속도결정 단계로써 염색속도에 있어서 가장 중요한 단계라고 할 수 있다. 염료분자가 섬유내부로 확산되어 들어가기 위해서는 섬유고분자쇄들의 열적운동에 의하여 일시적으로 free volume이 형성되어야 하며 이 free volume이 연속적으로 내부로 형성될 때 염료가 섬유속으로 확산되어 들어간다^{10~11)}. 이 때 섬유고분자의 열적운동은 동일한 온도 조건이라면 섬유고분자쇄의 강직성에 직접적으로 관련이 있다. 즉 섬유고분자쇄가 강직하면 섬유고분자쇄의 움직임이 작아서 염료가 확산되어 들어가기 어려우나 섬유고분자쇄가 유연하면 그만큼 열적운동이 용이해져서 염료의 확산이 빨라진다. EDY는 REG PET에 비해 분자구조가 더 유연하므로 염색속도가 크게 빠를 것으로 예상된다. 이를 조사하기 위해 EDY와 REG PET의 온도에 따른 염색속도를 조사하여 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에 의하면 90°C, 110°C, 130°C의 모든 경우에서 EDY에서의 평형염착량이 REG PET에서의 평형염착량에 비해 크게 나타나며 염색속도에 있어서도 훨씬 빠름을 알 수 있다.

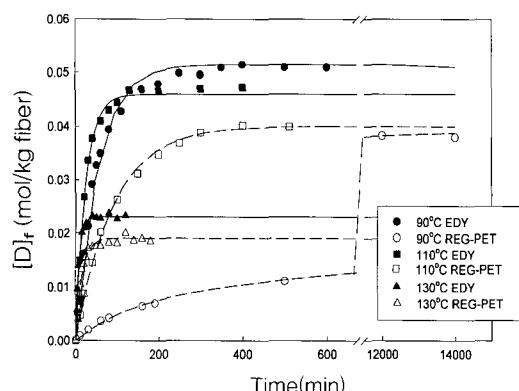


Fig. 4. The dyeing rate of C. I. Disperse Violet 1 on EDY and REG-PET at various temperature.

염색속도로부터 식(4)를 이용하여 초기 염색속도에 대한 C_t/C_{eq} 를 $t^{1/2}$ 에 대해 플롯하여(Fig. 5) 이때 얻어지는 직선의 기울기로부터 염료의 섬유내 확산속도를 구할 수 있다¹¹⁾.

Table 4는 EDY와 REG-PET의 온도별 확산계수를 나타낸 것이다. 온도가 높을수록 염료의 확산계수가 증가하는 것은 일반적인 현상과 잘 일치하며, 전체적으로 EDY의 경우가 REG-PET의 경우에 비해 더 크게 나타난다. 이는 앞에서도 설명한 바와 같이 EDY의 경우 REG-PET에 비해 보다 유연한 구조의 비결정영역을 가지므로 염료의 섬유내부로의 확산이 용이해진 결과이다.

염료의 섬유내부로의 확산성을 비교하기 위해서 사용될 수 있는 파라미터로서 확산활성화에너지가 있다. 확산활성화에너지는 앞의 Arrhenius식(5)에

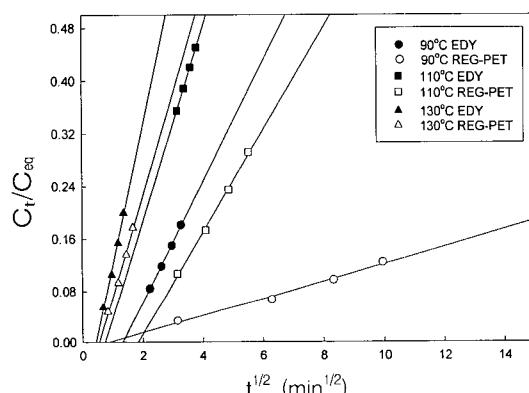


Fig. 5. Relationship between C_t/C_{eq} and $t^{1/2}$ in dyeing rate of C. I. Disperse Violet 1 on EDY and REG-PET at various temperature.

Table 4. Diffusion coefficients(D_T) of C. I. Disperse Violet 1 into EDY and REG-PET at various temperatures

Fiber	Temp. (°C)	D_T (cm ² /min)
EDY	90	8.69×10^{-10}
	110	2.21×10^{-9}
	130	4.61×10^{-9}
REG-PET	90	1.85×10^{-11}
	110	6.33×10^{-10}
	130	2.46×10^{-9}

의해 $\ln D_T$ 를 $1/T$ 에 대해 플롯함으로써(Fig. 6) 얻은 직선의 기울기로부터 구할 수 있다^{9·10)}.

Fig. 6에서 얻은 직선의 기울기로부터 확산활성화에너지를 계산하여 Table 5에 나타내었다. Table 5에서 보면 EDY의 경우가 REG-PET에 비해 훨씬 낮은 확산활성화에너지를 가짐을 알 수 있다. 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. Table 5에 의하면 EDY의 확산활성화에너지는 REG-PET에 비해 약 1/3에 불과하므로 염료분자는 REG-PET보다 EDY의 경우에 보다 저온에서 확산이 가능함을 의미한다.

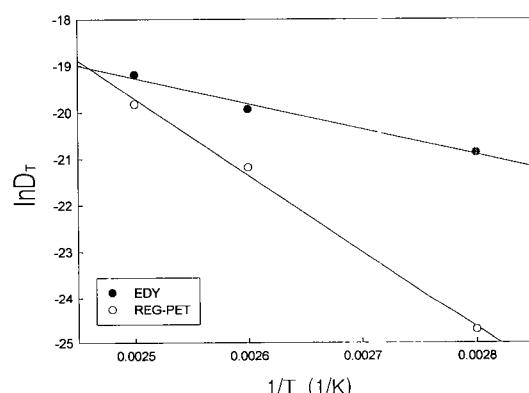


Fig. 6. Relationship between $\ln D$ and $1/T$ in dyeing rate of EDY and REG-PET With C. I. Disperse Violet 1.

Table 5. Activation energy of diffusion(E_D) of C. I. Disperse Violet 1 on EDY and REG-PET fibers

Fiber	EDY	REG-PET
E_D (kcal/mol)	10.8	32.8

4. 결 론

EDY의 기본 물성과 염색성을 조사한 전보의 연구에 이어 본 실험에서는 염색의 열역학적 파라미터를 통하여 REG-PET와의 염색거동의 차이를 해석하였다. 흡착등온선으로부터 표준친화력, 염색열 및 엔트로피 변화량을 구하였으며, 온도별

염색속도로부터 확산계수와 확산활성화에너지를 구하였다.

표준친화력에 있어서는 EDY의 경우가 REG-PET에 비해 큰 값을 나타냄으로써 염료가 REG-PET에 비해 EDY에 보다 더 잘 염착된다는 것을 알 수 있었다.

염색열과 엔트로피 변화량에서는 EDY가 REG-PET에 비해 염색 시 더 적은 발열량을 나타내고, 또 엔트로피 변화량이 더 작은 절대값을 가지는 것으로 보아 염색 열역학적 측면에서 볼 때 EDY 내에 염착된 염료분자가 REG-PET 내에 염착된 염료분자보다 약하게 그리고 적게 구속되어 있음을 알 수 있었다.

확산계수는 EDY의 경우가 REG PET의 경우에 비해 크게 나타났으며, 확산활성화에너지는 EDY의 경우가 REG PET에 비해 낮은 것으로 나타나 EDY의 경우 보다 낮은 온도에서 염색이 이루어짐을 열역학적으로 해석할 수 있었다.

참고문헌

1. E. R. Trotman, "Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres" Wiley Interscience, New York, pp. 485-492(1984).
2. S. R. Shukla, R. V. Hundekar, and A. N. Saligram, Solvent assisted Dyeing of Acrylic Fibers, Part 1: Effect of Solvents on Physical Properties of Fibers, *J. Soc. Dyers Colour.*, **107**, 407-409(1991).
3. S. R. Shukla, R. V. Hundekar, and A. N. Saligram, Solvent assisted Dyeing of Acrylic Fibers, Part 2: Dyeing with Disperse and Cationic Dyes, *J. Soc. Dyers Colour.*, **107**, 463-465(1991).
4. 韓國纖維工學會, “人造纖維”, 형설출판사, pp. 378-379(1994).
5. 韓國纖維工學會, “人造纖維”, 형설출판사, pp. 380(1994).
6. T. K. Kim, S. H. Yoon, S. Y. Shin, Y. J. Lim, and K. M. Cho, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **13**, 391-396(2001).
7. Alan Johnson, "The theory of coloration of textiles, 2nd Ed.", Society of Dyers and Colourists, Bradford, pp. 269-284(1989).
8. Thomas Vickerstaff, "The Physical Chemistry of Dyeing, 2nd Ed.", Oliver and Boyd, London, pp. 102-121(1954).
9. E. R. Trotman, "Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres, 6th Ed.", Griffin, New York, pp. 273-286(1984).
10. H. D. Weigmann, M. G. Scott, A. S. Ribnick, and L. Rebenfeld, Interaction of Nonaqueous Solvents with Textile Fibers, Part VII: Dyeability of Polyester Yarns After Heat and Solvent induced Structural Modifications, *Text. Res. J.*, **46**, 574-587(1976).
11. H. D. Weigmann, M. G. Scott, A. S. Ribnick, and R. D. Matkowsky, Interaction of Nonaqueous Solvents with Textile Fibers, Part VIII: Mechanism of Dye Diffusion in Solvent treated Polyester Yarns, *Text. Res. J.*, **47**, 745-754(1977).