

<研究論文(學術)>

Energy Level이 다른 분산염료를 이용한 Poly(trimethylene terephthalate)섬유의 염색성

백지연 · 김정렬 · 이난형* · 윤태희 · ¹김삼수

영남대학교 섬유패션학부

*영남대학교 지역협력연구센터

(2003. 6. 24. 접수/2003. 9. 19. 채택)

The Dyeing Properties of Poly(trimethylene terephthalate) by Disperse Dyes with Different Energy Level

Jee-Yun Paik, Jeong-Ryeol Kim, Nan-Hyung Lee*, Tae-Hew Yoon, and ¹Sam-Soo Kim

School of Textile and Fashion, Yeungnam Univ., Kyeongsan, Korea

*Regional Research Center, Yeungnam Univ., Kyeongsan, Korea

(Received June 24, 2003/Accepted September 19, 2003)

Abstract—In order to investigate the dyeing property of poly trimethylene terephthalate(PTT) fabric, the dyeing of PTT fabric was carried at under condition of different dyeing temperature by using several disperse dyes with different energy level. Particularly, this study discussed the PTT dyeing thermodynamically. Used disperse dyes were selected based on the their chemical structure and energy level. The obtained results were as followings; The dye adsorption of S type disperse dye such as C. I. Disperse Blue 79 increased with increasing dyeing temperature. In a exhaustion rate of PTT fabric with disperse dyes, C. I. Disperse Blue 56 showed higher values than that of C. I. Disperse Orange 29 and Blue 79. For the interpretation of thermodynamic dyeing behavior, the partition coefficient (K) and some several thermodynamic parameters such as standard affinity($-\mu^\circ$) and heat of dyeing(ΔH°) calculated from the adsorption isotherm. From above results, as the energy level of disperse dye is small, the partition coefficient and standard affinity increased. But the heat of dyeing of PTT fabric with disperse dye showed high negative value in order of E type(C. I. Disperse Blue 56), SE type(C. I. Disperse Orange 29) and S type(C. I. Disperse 79).

Keywords : PTT, disperse dye, dyeing property, energy level, thermodynamic dyeing

1. 서 론

지난 수십년 동안 폴리에스테르계 섬유에 대한 연구의 대부분은 PET를 중심으로 진행되었다.^{1~7)} PET는 분자구조상 용점이 높고, 높은 결정성을 가지므로 기계적 특성 및 화학적 안정성이 우수하지만, 낮은 신축성과 흡습성 결여 및 염색의 어려

움 등의 단점을 가지고 있다.

그러나 PTT는 PET와 PBT에 비해 뛰어난 탄성 회복력을 가지고 있는 것으로 알려져 있다. 그러므로 PTT 섬유는 PET 섬유에는 없는 우수한 신축성과 강도를 갖고 있으며, 화학적·열적 특성도 PET에 비해 크게 떨어지지 않고 기존의 PET 생산 설비를 이용하여 섬유를 제조할 수 있다는 장점을 가지고 있다.^{8~9)} 이러한 물리적·화학적 장점을 가진 PTT 섬유는 상업적 용도의 엔지니어링 플라

¹Corresponding author. Tel. : +82-53-810-2784 ; Fax. : +82-53-811-2735 ; e-mail : sskim@yu.ac.kr

스틱 분야 외에도 카펫용이나 의류용으로도 그 사용이 증가될 수 있을 것으로 여겨진다.

이러한 PTT 섬유는 나일론보다 부드럽고, 견과 같은 고급스러운 촉감을 가질 뿐만 아니라 특수 가공을 통해 양모와 같은 촉감을 부여할 수도 있다. 또한 우수한 신축성때문에 고가의 스판덱스를 대용할 수영복, 스포츠 웨어와 여성 의류소재 용도로도 전개가 크게 기대되고 있다. 또 기존의 천 염색염료와 염색 특성이 유사하기 때문에 양모, 견 및 면섬유 등과의 혼방으로도 사용할 수 있어 소재의 다양화에도 크게 기여할 것으로 보인다.

PTT 섬유는 구조적으로 PET 섬유와 유사하여 PET 섬유에 염색 가능한 분산염료로 염색이 가능하다. 분산염료를 화학적으로 분류하면, 발색단에 따라 아조계와 안트라퀴논계로 크게 나눌 수 있고, 활성화 에너지에 따라서는 E, SE 및 S type으로 분류할 수 있는데, 화학구조에 따르면 E type은 안트라퀴논계, SE와 S type은 아조계 분산염료가 대부분을 이루고 있다.

이 연구에서는, energy level이 다른 3종의 분산염료를 사용하여 PTT 섬유의 염색성을 검토하고자, 선행된 기초 연구¹⁰⁻¹¹⁾를 바탕으로 이들 염료의 염색성에 미치는 영향을 열역학적으로 조사하였다. 염색의 열역학적 접근을 위해 먼저 염색 온도에 따른 흡착등온선을 얻고, 이로부터 분배계수, 표준친화력($-\Delta\mu^\circ$) 및 염색열을 각각 계산하였다. 이들의 열역학적 파라미터로부터 energy level이 다른 분산염료들의 PTT 섬유에 대한 염착 거동과 염료의 섬유 내 염착형태를 예측함으로써, 이들 염료의 화학 구조와 에너지 level에 따른 염색성의 차이를 PTT 섬유의 미세구조로부터 해석하였다.

2. 실험

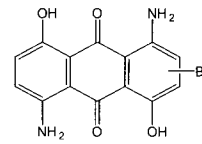
2.1 시료

경·위사 80d/24f의 PTT 직물을 정련제(Ultravon, Ciba) 2g/l로 65℃에서 40분 동안 정련하였다. 그리고 정련한 시료를 일정 장력하에서 건조기에 넣어 180℃에서 30초 동안 열처리 하였다.

2.2 염료 및 시약

실험에 사용한 분산염료는 energy level에 따라 C. I. Disperse Blue 56, Orange 29, Blue 79의 염료를 사용하였고, 이 염료들의 화학적 구조와 특징은

Scheme 1과 같다. 그리고 시약은 monochlorobenzene, acetic acid 및 NaOH로 일급 시약[Ducksan Pure Chemical Co.]을 그대로 사용하였다.

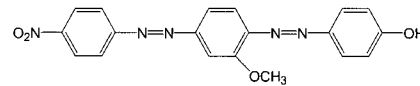


(E-type)

C. I. Disperse Blue 56

M.W : 365.18

IOB : 1.27

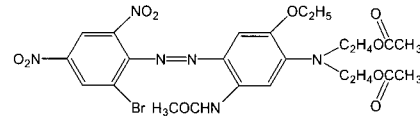


(SE-type)

C. I. Disperse Orange 29

M.W : 377.35

IOB : 0.65



(S-type)

C. I. Disperse Blue 79

M.W : 639.41

IOB : 0.91

Scheme 1. Chemical structures and Properties of Disperse dyes.

2.3 실험방법

2.3.1 염색

고온고압염색기(Mathis Labomat Beaker Dyer-type, Switzerland)를 사용하여 1℃/min.의 승온속도로 90~130℃의 염색온도에서 염색하였다.

2.3.2 흡진을 곡선

예비실험 결과를 기초로 충분한 염착량을 얻을 수 있는 염색조건에서 3종의 분산염료로 염색하면서 승온시 온도에 따른 염착의 흡광도를 측정하고, 미리 작성한 검량선에 따라 염색온도에 따른 흡진율을 계산하였다.

또, 흡진을 곡선을 통해 흡수 개시온도와 흡수 종료온도, 염색속도를 구하여 PTT섬유에 대한 각 염료의 염색 특성을 조사하였다.

2.3.3 흡착등온선

0.01g의 PTT 직물을 0.005, 0.01, 0.02, 0.03g/l 염액농도로, 액비 5,000:1의 무한염착의 조건으로

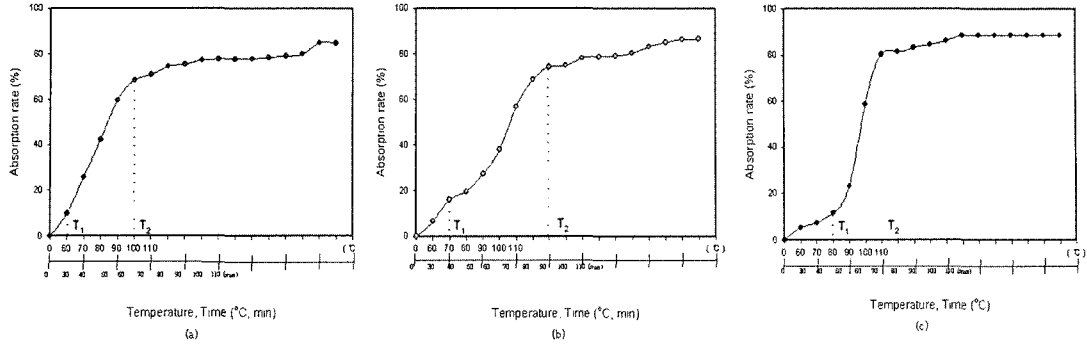


Fig. 1. Exhaustion rate on dyeing PTT with C.I. Disperse Blue 56(a), Orange 29(b), Blue 79(c).

Table 1. Partition coefficient(K) & Standard affinity($-\Delta\mu^\circ$) of C.I. Disperse Blue 56, Orange 29, Blue 79 on PTT at various temperatures

| C.I. Disperse | Blue 56(E) | | | Orange 29(SE) | | | Blue 79(S) | | |
|--------------------------------|------------|-------|-------|---------------|-------|-------|------------|-------|-------|
| Temp.(°C) | 90 | 110 | 130 | 90 | 110 | 130 | 90 | 110 | 130 |
| K | 1308 | 1266 | 1183 | 1730 | 1659 | 1370 | 546 | 423 | 287 |
| $-\Delta\mu^\circ$ (kcal/mole) | 5.179 | 5.434 | 5.669 | 5.381 | 5.639 | 5.782 | 4.667 | 4.604 | 4.532 |

90°C, 110°C, 130°C의 염색온도에서 평형에 도달할 때까지 염색하여 흡착등온선을 얻고, 이로부터 분배계수와 표준친화력을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 염료의 흡수속도

Fig. 1은 충분히 염착이 일어나는 염색조건에서 3종 분산염료로 염색하면서 승온시 온도에 따른 흡진을 곡선을 나타낸 것이다. 최종 염착량의 20%를 흡수하는 온도를 흡수개시온도(T_1), 90%를 흡수하는 온도를 흡수종료온도(T_2)라고 한다면¹²⁾, Blue 56은 T_1 과 T_2 가 각각 60°C와 100°C이고 Orange 29는 70°C와 110°C(×20min.), Blue 79는 80°C와 110°C이다. 그러므로 E type의 Blue 56이 다른 두 염료에 비해 더 낮은 온도에서 먼저 섬유에 흡착함을 알 수 있다. T_1 이 낮다는 것은 섬유내 염료의 확산 속도가 빠르다는 것이고 저온에서 염색되기 시작한다는 것을 의미한다. Blue 56이 다른 두 염료에 비해 T_1 이 낮다는 것은 염료의 분자량이 3종의 분산염료 중 가장 작기 때문이라 여겨진다. S type의 Blue 79로 염색한 경우 흡진을 곡선의 기울기로 보아 흡착기의 속도가 다른 두 염료에 비해 빠르고, 최종 흡진율도 가장 높게 나타남

을 알 수 있다.

3.2 흡착등온선

염료의 친화력이란 염료분자가 섬유에 흡착될 때 표준화학포텐셜차를 말한다. 즉, 표준상태에서 섬유 내의 염료의 화학적포텐셜(μ_f°)과 염욕내의 염료의 화학적포텐셜(μ_s°)의 차이를 나타내며, 이것은 표준상태에서 염료가 염욕에서 섬유로 이동하려는 경향성의 척도로서 사용된다.¹³⁾ Fig. 2~4는 염색온도 90°C, 110°C 및 130°C에서 각각의 염료로 염색한 PTT섬유의 흡착등온선을 나타낸 것이다. 흡착등온선 모두 상관계수(r^2) 0.95이상의 범위에서 직선관계를 얻을 수 있었다. 또 흡착등온선의 기울기인 염료의 분배계수(K)를 구하여, 식(1)을 이용하여 염료의 친화력($-\Delta\mu^\circ$)을 계산하였다. 얻어진 3종 염료의 표준친화력을 Table 1에 나타내었다. 모든 염료의 경우에서 온도가 낮을수록 분배계수가 높게 나타났다. 이것은 염색 온도가 높을수록 염색 시 발생하는 열에 의해, 염료가 섬유로의 염착과정에 방해받기 때문이라 생각된다. 특히 S type의 Blue 79의 경우, 다른 두 염료에 비해 온도에 따른 흡착등온선의 기울기 차이가 크게 나타남을 알 수 있다. 염료의 친화력에 있

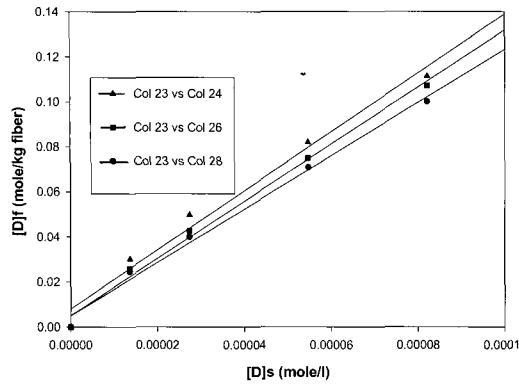


Fig. 2. Adsorption isotherms of C.I. Disperse Blue 56 on PTT at various temperatures.

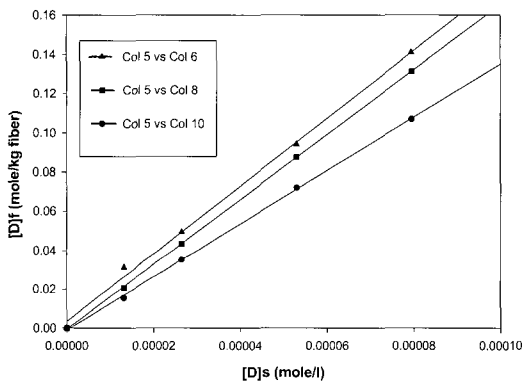


Fig. 3. Adsorption isotherms of C.I. Disperse Orange 29 on PTT at various temperatures.

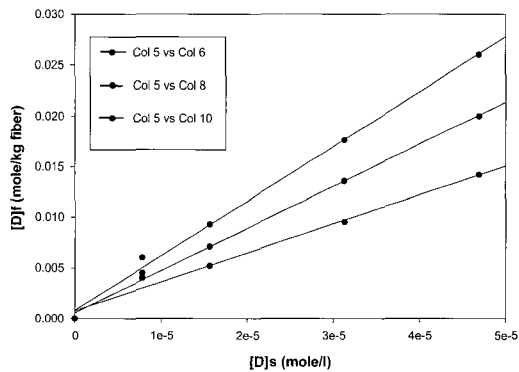


Fig. 4. Adsorption isotherms of C.I. Disperse Blue 79 on PTT at various temperatures.

어서는, S type의 Blue 79보다 E type의 Blue 56과 SE type의 orange 29가 그 값이 더 큼을 알 수 있다. 그러므로, 표준친화력이 큰 값을 갖는 E type과 SE type의 염료가 용액상태에서 섬유로 이동하려

는 경향이 크다는 것을 알 수 있다.

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

3.3 염색열

식 (2)에 나타낸 바와 같이 $\Delta\mu^\circ / T$ 와 $1/T$ 의 관계로 플롯하면 직선관계를 얻을 수 있고 그 때의 직선의 기울기가 염색열이 된다.

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

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

Fig. 5는 앞에서 얻은 표준친화력을 $\Delta\mu^\circ / T$ 와 $1/T$ 에 대해 플롯하여 나타낸 것이고 Table 2는 그 직선의 기울기 값을 나타낸 것이다. Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 Blue 79의 염료로 염색할 경우 염색열이 다른 두 염료에 비해 상당히 큰 값을 나타냄을 알 수 있다. 염색열의 크기는 염료분자가 섬유상에 얼마나 강하게 결합되어 있는

Table 2. Heat of dyeing (ΔH°) in dyeing PTT dyed with C.I. Disperse Blue 56, Orange 29 and Blue 79

| C.I. Disperse | Blue 56 (E) | Orange 29 (SE) | Blue 79 (S) |
|-----------------------------|-------------|----------------|-------------|
| ΔH° (cal/mole) | -333.646 | -840.792 | -2578.605 |

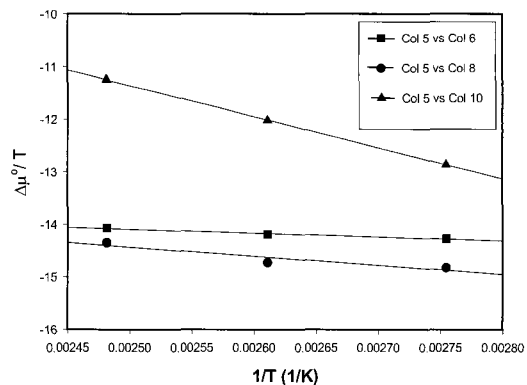


Fig. 5. Relationship between $\Delta\mu^\circ / T$ and $1/T$ in dyeing of PTT with C.I. Disperse Blue 56, Orange 29, Blue 79.

가를 나타내는 척도로 이해된다.¹³⁾ 염료분자가 섬유고분자와 결합될 때 많은 열 에너지가 방출한다는 것은, 염료와 섬유분자 사이에 그 만큼 강한 결합을 형성한다고 생각되기 때문이다. 따라서 S type의 Blue 79의 염료가 Blue 56과 Orange 29보다 PTT 섬유에 더 강하게 결합되어 있다고 여겨진다.

4. 결 론

1. E type의 Blue 56은 SE type과 S type의 염료에 비해 더 낮은 온도에서 섬유에 흡착하고, 흡수 개시온도가 낮아 섬유 내의 염료의 확산속도가 빠르고 저온에서도 염색이 쉽게 일어난다.
2. S type의 염료의 경우 섬유에 대한 흡착기 속도가 빠르고 최종 흡진율도 다른 두 염료에 비해 높게 나타났다.
3. 모든 염료의 경우 온도가 낮을수록 분배계수가 높게 나타났고, E type과 SE type의 분산 염료가 S type의 분산염료보다 높은 친화력을 가진다. 따라서 E type의 분산염료가 용액상 상태에서 섬유로 이동하려는 경향이 더 크다는 것을 알 수 있다.
4. E type보다 S type의 분산염료가 염색 시 높은 염색율을 나타내는 것으로 보아 염료와 섬유 사이에 더 강한 결합을 나타냄을 알 수 있다.

감사의 글

이 연구는 영남대학교 지역협력 연구센터(RRC)의 연구비 지원으로 이루어졌음을 밝혀두고 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. R. W. Moncrieff, "Man-made Fibers", Newnes-Buter Worths, London, p.434(1975).
2. E. Pnnusamy and T. Balkarishnan, Preparation and Characterization of poly(ethylene-trimethylene-trimethyleneterephthalate) copolymers, *J. Macromol. Sci.*, **2**, 3, 373(1985).
3. E. Pnnusamy and T. Balkarishnan, Studies of

- Copolyesters. Thermal Characterization and Kinetics of Thermal Degradation of Poly(ethylene/trimethylene terephthalate) Copolyesters, *Polymer J*, **17**, 3, 47(1985).
4. S. Y. OH, The Characteristic and Technical Development Trend of PET/PBT, *Polymer Science and Technology(Korea)*, **3**, 96(1992).
5. T. S. Lu, Y. M. Sun and C. S. Wang, Novel Copolyesters Containing Naphthalene Structure. II. Copolyesters Prepared from 2,6-Dimethyl Naphthalate, 1,4-Dimethyl Terephthalate, and Ethylene Glycol, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **33**, 2841(1995).
6. Saleh A. Jabarin, "PET-Chemistry and Preparation", The University of Toledo(1996).
7. Bronwyn Fox, Graeme Moad, Gary Van Diepen, and Lan Willing, Characterization of Poly(ethylene terephthalate) and Poly(ethylene terephthalate), *Polymer*, **38**, 12(1997).
8. I. J. Desborough, I. H. Hall and J. Z. Neisseer, The structure of poly(trimethylene terephthalate), *Polymer*, **20**, 545 (1979).
9. S. B. Seo, *Toflon (Technical report)*, **2**, 27(1999).
10. J. Y. Paik, W. S. Lyoo and S. S. Kim, The Dyeing Property of Poly(trimethylene terephthalate) with Disperse Dyes, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, Fall academy seminar, **12**, 2, October(2000).
11. J. Y. Paik, J. W. Jeon, W. S. Lyoo, and S. S. Kim, The Dyeing Property of Poly(trimethylene terephthalate) with Disperse dye Having Different Energy Level, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, Spring academy seminar, **13**, 1, April(2001).
12. Hideaki Imafuku and Ryouichi Sekioka, Study of Level dyeing with Disperse Dyes, *Dyeing Industry(Japan)*, **38**, No.2, p.89(1990).
13. T. Vickerstaff, "The Physical Chemistry of Dyeing", pp.102~120(1954).