

## Pad-steam 법을 활용한 PTT BCF에 대한 vat 염료의 염색 특성과 내열성 및 내광성 효과

이헌

청주대학교 에너지광기술융합학부 응용화학과

### Thermal and UV Resistance of Polytrimethylene Terephthalate Bulked Continuous Filament (PTT BCF) dyed with Vat Dye via Pad-steam Method and its Dyeing Properties

Hun Lee

Division of Energy & Optical Technology Convergence, Cheongju University

**요약** 본 연구는 PTT에 vat 염료의 염색성을 살펴보고, vat 염료로 염색된 PTT의 취화거동 및 퇴색거동을 연구하였다. PTT 소재에 vat 염료의 염착을 개선하기 위하여 pad-steam 법을 응용하였으며, 염색 중에 산 처리 효과를 살펴보았다. 염색 과정에서 산 처리는 vat 염료의 입자 크기를 작게 만들어 소재 내부 침투를 용이하게 하고 염료의 과환원을 방지하여 염색성을 향상시켰다. 여기에 pad-steam 염색법은 일반적인 침염법보다 염료의 낮은 고착성을 증가시켜 균염을 개선하였다. Vat 염료로 염색된 PTT의 취화와 퇴색거동은 열과 자외선에 일정시간 동안 노출시킨 후 인장강도와 K/S 값으로 분석하였다. 열과 자외선의 온도가 올라갈수록, 또 노출 시간이 증가할수록 시료의 인장강도 저하되었으나, 이러한 취화 속도는 산화방지제와 함께 분산염료로 염색된 시료보다 더 느리게 나타나서 향상된 거동을 보였다. 퇴색거동 역시 vat 염료로 염색된 시료가 자외선흡수제가 포함되고 분산염료로 염색된 시료보다 훨씬 뛰어난 특징을 나타냈다. 결과적으로 vat 염료는 pad-steam 법으로 PTT 소재에 효과적으로 적용시킬 수 있으며, 이때의 내열성과 내광성은 우수하게 나타났다.

**Abstract** This study investigated the thermal degradation and fading behavior of PTT dyed with vat dye and its dyeing ability. The PTT sample was dyed with vat dye using an acid treatment and pad-steam method to improve the dyeing performance. This method made dye particle nanosize and allowed it to penetrate the polymer material easily. The sample dyed using the pad-steam method showed level dyeing and enhanced dyeing affinity, compared to the batch-dyeing method. The degradation behavior of PTT dyed with vat dye after each heat and UV treatment was examined with the change in tensile strength or K/S value on the sample. The tensile strength and K/S values of the sample dyed with vat dye after the heat and UV treatment decreased with increasing temperature and exposure time. Although they showed high degradation under severe conditions, its rate constant was improved compared to the samples dyed with disperse dye. Consequently, acid treatment and the pad-steam method resulted in the introduction of vat dye on PTT. In addition, the PTT dyed with vat dye showed enhanced thermal and UV resistance because of their high molecular weight and chemical structure for stable adsorption behavior.

**Keywords** : PTT BCF, Vat Dye, Dyeing Properties, Pad-steam Method, Thermal Resistance

---

\*Corresponding Author : Hun Lee(Cheongju Univ.)

email: Hunlee80@cju.ac.kr

Received July 27, 2020

Accepted December 4, 2020

Revised August 31, 2020

Published December 31, 2020

## 1. 서론

PET(polyethylene terephthalate)와 중합방법 및 화학적 구조가 매우 유사한 PTT(polytrimethylene terephthalate)는 그 독특한 물성으로 다양한 산업계에 유용하게 활용되고 있다. 특히 PTT는 우수한 원상회복력 및 내오염성, 별키성 등을 고루 갖추고 있어 카펫용 소재와 자동차 내장재용으로 널리 사용되고 있다[1]. 이러한 용도의 소재는 내마모성, 내후성, 그리고 높은 염색 견뢰도가 요구되며, 장시간 열이나 자외선에 의해 견딜수 있어야 한다. PTT는 기존 분산염료를 사용하여도 100 ~ 110 °C에서 염색이 가능하고 염료간의 친화력이 PET보다 커서 흡진율도 우수하다. 그렇지만 PTT는 자외선이나 열과 같은 외부환경에 장시간 노출될 경우 퇴색현상과 함께 가교나 분해에 의한 취화현상을 일으키는 문제점을 가지고 있다[2].

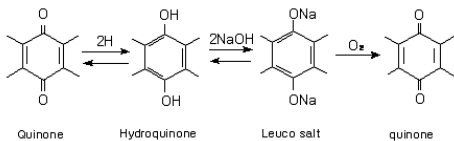


Fig. 1. Dyeing mechanism of vat dye

Vat 염료는 PET를 비롯한 합성소재에 적용하기 위해 수용액계 및 패딩법에 의한 연구가 이루어져왔다 [3]. Fig. 1에 표현한 것과 같이 Vat 염료는 물에 불용성인 염료로 소재에 대한 친화성이 낮으며, 알칼리성 환원욕에서 환원시켜 얻어지는 수용성의 leuco 물질의 형태로 흡착시킨 후 산화에 의하여 소재상에서 원래의 불용성 염료로 복귀시켜서 염색 목적을 달성하는 염료이다. 이러한 염색 화학적 특성으로 인해 다른 종류이 염료에서 얻어지지 않는 우수한 일광 및 세탁 견뢰도를 갖는다[4]. PTT에 대한 vat 염료의 염착은 셀룰로오스계 소재에 대한 염착과 다르게 특별한 메커니즘을 보인다[3]. 셀룰로오스계 소재의 경우 환원제 및 알칼리에 의해 환원한 후 물에 가용성인 leuco 염으로 염착되어 산화 발색한다. 반면에 PTT의 경우는 vat 산 상태에서 고용체적으로 염착되어 산화 발색한다. 그러나 일반적으로 vat 염료의 평균 분자량이 분산염료와 비교하여 크고, 입체적으로도 큰 화학적 구조이기 때문에 염착성은 분산염료보다 떨어진 다. 그렇기 때문에 PTT에 vat 염료의 염색은 일반적인 염색법보다 더 특수한 조건이 필요하게 된다. 첫째로 PTT의 유리전이온도는 50 ~ 60 °C 부근으로 염료 입자

가 고분자 소재 내부로 확산하기 위하여 그 염료 입자가 통과하기에 충분한 자유부피가 필요하다. 따라서 적절한 염색 온도는 소재의 유리전이온도보다 높은 온도가 필요하게 되는데, 일반적인 vat 염료의 염색 응용 온도는 60 °C 이하로 그 이상에서는 과환원이 발생하여 염착성 저하와 불균염이 발생하게 된다. 둘째로 알칼리성 환원욕에서 얻어지는 leuco 상태의 vat 염료는 음이온을 띄고, PTT도 역시 높은 표면 음전위를 가지고 있어 정전기적 반발력으로 인해 염료 흡착이 방해받게 된다. 이러한 문제점으로 인해 vat 염료를 사용하여 침염법으로 염색을 하는 경우, 염료가 안정적으로 흡착되지 못하고 소재 표면에 존재하여 탈착되므로 진한 중농색의 발현이 어렵다[5].

이에 본 연구에서는 vat 염료의 가용화 후 산을 첨가하여 미세 입자로 만들어 vat 염료의 과환원을 방지하였고, 중성염의 첨가로 소재의 표면 음전위를 상쇄시켜 염료의 흡착을 증가시켰다. 기존의 침염법을 적용하여 vat 염료의 염색성을 알아보고, 시료와 염료 간의 고착성을 증가시킬 수 있는 pad-steam 법으로 염색하여 침염법으로 염색한 경우와 비교하였다. 이와 같은 방법으로 vat 염료를 염색한 PTT를 열과 광에 대한 취화 및 퇴색거동을 기존의 분산염료로 염색한 PTT와 그 특성을 비교 분석하였다.

## 2. 본론

### 2.1 실험

#### 2.1.1 시료 및 염료

소재료는 H사로부터 산화 방지제와 자외선 흡수제가 없는 순수한 100 % PTT를 제공받아 사용하였다. 제공받은 고분자 재료(Chip 형태)를 BCF 방사장치(TW-503 Barmag, TMT, Japan)로 방사하여 filament 형태로 제조하였다. 방사된 1300d/68f PTT BCF를 2합하여 사가 공한 원사를 환편기(6" diameter, Greenwood Corp. model 6-CK)로 편성하여 시료로 사용하였다.

본 연구에 사용된 vat 염료인 ICI 사의 Indanthrene Blue BC는 분자내에 N,N-dihydropyrazine 고리를 갖는 아트라퀴논계 vat 염료이다. Vat 염료는 셀룰로오스계 시료에 대한 친화력이 높고 일광 및 세탁견뢰도가 우수하지만 과환원과 과산화가 발생하기 쉬운 단점이 있다. Fig. 2는 Indanthrene Blue BC의 화학구조와 이를 환원제로 환원시킨 leuco 화합물의 구조이다.

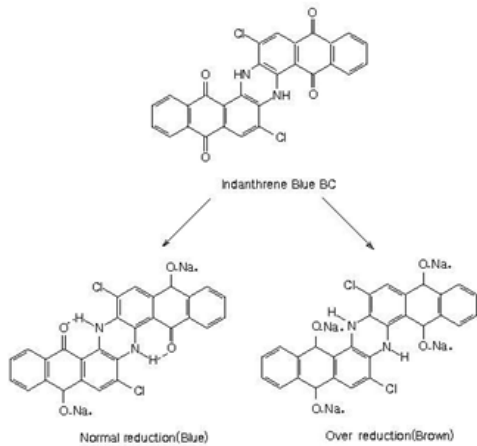


Fig. 2. Chemical structure of Indanthrene Blue BC and its reduced compounds

염료 1몰당 환원제 1몰이 반응하여 안트라퀴논 고리 중의 분자 내 수소결합을 하지 않는 카르보닐기 2개가 환원되어 청색의 leuco 화합물을 형성하는 것이 정상환원이다. 반면에, 2몰의 환원제가 반응하여 4개의 카르보닐기가 모두 환원되어 갈색의 dileuco 화합물이 만들어지는 것이 과환원이다. 과환원이 발생하면 염색물의 색상이 변하고 흡진율이 저하되므로 불균염이 발생하고 염색 재현성이 떨어진다[5].

### 2.1.2 침염법

일반적인 염색방법인 침염법은 고온고압 염색기 (Turbo Color, Ahiba, Swiss)를 이용하여 액비 1:20으로 시료를 염색하였다. 대조군인 분산염료의 염색조건은 0.6 % o.w.f. 염료와 분산제 1 g/L 농도로 98 °C에서 60분간 염색 진행하였다. 분산염료의 염색은 이전 연구에서의 실험을 따라 수행하였다[6].

Vat 염료의 염색조건은 PTT 시료를 2 % o.w.f. (On Weight of Filament) 농도로 30 °C에서부터 승온하여 98 °C에서 30분간 염색 진행하였다. 분산제 Lyocol RDN는 1 g/L, 환원제는 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 15 g/L, 알칼리는 NaOH 10 g/L, 중성염은 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20 g/L를 사용하였고, 염욕의 pH를 CH<sub>3</sub>COOH로 8에서 13까지 조절하였다. 염색된 시료는 공기 중에서 산화시킨 후, 소aping제인 Neosoaper 2 g/L로 60 °C에서 10분간 처리하여 표면에 부착된 미고착 염료를 제거하였다. 염색된 시료는 표면의 미 염착된 염료 제거를 위해 증류수로 충분히 수세하였다. 모든 시료는 Auto-Desiccator Cabinet(SA0001, SANPLATEC, Japan)에서 48시간

동안 건조하여 이후 실험에 사용하였다.

### 2.1.3 Pad-steam 법

염색성 향상을 위한 Pad-Steam 법은 PTT 시료를 미 환원 상태의 vat 염료 Indanthrene Blue BC 5 g/L 분산액에 padding하고, 120 °C에서 3분간 중간 건조시킨다. 이 후 시료를 환원제 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 20 g/L, 알칼리 NaOH 40 g/L, 중성염 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20 g/L, 아세트산 CH<sub>3</sub>COOH 9~11 g/L를 함유한 혼합액에 padding한 후 55 °C steamer에서 5분간 처리하였다. 스티프 처리된 시료는 공기 중에서 산화시킨 후에 소aping제인 Neosoaper 2 g/L로 60 °C에서 10분간 처리하여 부착된 미고착 염료를 제거하였다. Padding 시 염액의 pick-up율은 70 %가 되도록 조절하였다.

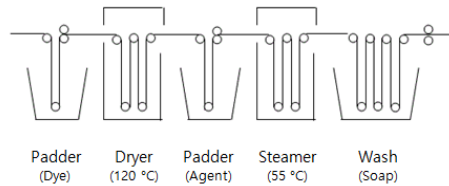


Fig. 3. Schematic of Pad-Steam method

### 2.1.4 입도 분석

Vat 염료로 염색 시 염색 과정 중의 염료의 크기 변화를 알아보기 위해 동적 광산란법을 이용한 Zeta-sizer (Malvern, 영국)를 이용하여 염료의 크기와 분포를 측정하였다. 광원으로는 He-Ne 레이저를 사용하였고, 측정 시 온도는 30 °C로 일정하게 유지하였다.

### 2.1.5 흡진율 측정

각 시료의 분산염료에 대한 염색성을 알아보기 위해 시간에 따른 염착량의 변화를 DyeMax L system (Dyette Engineering, 한국)을 사용하여 살펴보았다. UV-Visible Spectrophotometer(HP8452A, Hewlett Packard, US)가 연결된 고온고압 염색기(Turbo Color, Ahiba, Swiss)를 이용하여 염색하고, 그때 염액의 염료 흡진율을 4분 간격으로 측정하였다. 흡진율은 초기 염액 농도에 대한 염료가 흡착되고 남은 잔액의 염료농도의 비로 Eq. (1)로 나타내어진다.

$$\text{흡진율}(\%) = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (2)$$

Where, A<sub>0</sub> : Absorbance of initial dyebath, A<sub>t</sub> : Absorbance of residual dyebath

### 2.1.5 열처리 및 자외선 조사

분산염료로 염색된 PTT BCF의 열과 광에 의한 취화 거동과 퇴색거동을 알아보기 위하여 시료를 일정조건의 열처리와 자외선 조사를 진행한 후 그 변화를 측정하였다. 염색한 시료는 진공오븐(Thermofisher Scientific, Kor)을 이용하여 각각 83, 100, 120, 150 °C의 온도에서 40, 80, 120, 160, 200 시간 동안 열처리를 진행하였다. 자외선 조사는 염색된 시료를 Q-SUN 1000(Q-Panel Lab Products, 미국)를 사용하여 Irradiance 1.80 W/m<sup>2</sup> (420 nm)로 각각의 온도 65, 83 °C 조건에서 40, 80, 120, 160, 200 시간 동안 처리하였다.

### 2.1.6 인장강도 측정

취화거동은 열처리 또는 자외선 조사에 의한 영향력을 알아보기 위하여 시료는 각 처리 조건별 인장강도 측정을 진행하였다. 인장강도 측정은 KS K 0409 방법(외울법)으로 만능재료시험기(Instron Tensile Tester, US)를 이용하여 측정하였다.

### 2.1.7 Color yield 측정

열과 자외선에 의한 시료의 퇴색거동을 살펴보기 위하여 염색된 시료를 UV-Visible spectrophotometer (COLOR-EYE 7000, Macbeth, US)을 이용하여 반사율을 측정하였다. 측정한 반사율은 Kubelka-Munk식에 의해 시료상 염료농도에 비례하는 K/S 값으로 계산하여 열처리 및 자외선 조사의 전과 후를 평가할 수 있다. 반사율과 K/S 간의 관계식은 다음의 Eq. (2)로 표현된다.

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

Where, K: absorption coefficient, S: Scattering coefficient, R: reflectance

### 2.1.8 색차 측정

염색된 시료의 열처리 및 자외선 조사 전과 후의 변색 정도를 UV-Visible spectrophotometer의 CIE L\*a\*b\* 시스템으로 색차 ( $\Delta E$ )를 산출하여 평가하였다. 표준이 되는 색상의 좌표(L<sub>1</sub>, a<sub>1</sub>, b<sub>1</sub>)와 비교되는 색상의 좌표(L<sub>2</sub>, a<sub>2</sub>, b<sub>2</sub>)로 두 색의 차이는 Eq. (3)에 의해 계산된다.

$$\begin{aligned} \Delta L &= L_2 - L_1 \\ \Delta a &= a_2 - a_1 \\ \Delta b &= b_2 - b_1 \\ \Delta E &= \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \end{aligned} \quad (3)$$

Where, L: lightness value, a and b: color channels,  $\Delta E$ : color difference

## 2.2 결과 및 고찰

### 2.2.1 Vat 염료의 염색성

Fig. 4은 가용화된 Indanthrene Blue BC의 염기성 조건에서 온도 변화에 따른 UV-Vis 스펙트럼을 보여주고 있다. 염료의 최대흡수파장( $\lambda_{max}$ )은 718 nm에서 나타나며, 60 °C까지 흡광도가 증가하고 그 이상의 온도에서는 감소하는 결과를 보였다. 즉, 온도가 증가할수록 흡수대가 단파장 쪽으로 이동하는 Blue shift (hypsochromic shift)가 일어남을 확인할 수 있었다. 이는 온도가 증가할수록 600 nm의 영역에서 약한 흡수 피크가 생성되고 염액의 색상이 갈색으로 변하는 것으로 염료가 과환원 되었음을 설명하는 것이다. 과환원 발생시 나타나는 이러한 현상들은 염료 및 leuco 화합물의 화학 구조를 이용하여 설명이 된다 [7]. Vat 염료의 2개의 카르보닐기만 환원되는 정상 환원의 경우 산화형 vat 염료와 동일하게 분자내 수소결합에 의하여 염료분자가 평면성을 유지하여 청색을 띤다. 반면에 4개의 카르보닐기가 모두 환원되는 과환원의 경우 분자내 수소결합이 없어지면서 평면성이 파괴되고 공액이중결합이 절단되면서  $\pi$  전자의 흐름이 차단되어 Blue shift가 발생하게 된다.

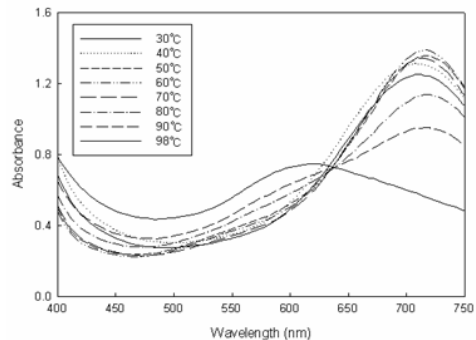


Fig. 4. UV-Vis spectra of vat dye at various temperatures

Vat 염료의 과환원을 방지하기 위해 염료를 가용화시킨 후 산을 첨가하여 입자 사이즈가 나노 단위로 유지하도록 만들었다. 염색 시 피크먼트 상태일 때의 vat 염료 입자 크기는 알칼리성 환원욕에 가용화시킨 후 과환원이 발생하기 전에 산을 첨가하여 다시 불용성으로 만들어준 염료 입자 크기와 차이가 난다. 산 처리를 한 염료 입자 크기가 피크먼트 상태일 때보다 더 작아서 시료 안으로 잘 들어갈 수 있는 유리한 상태가 된다. Fig. 5는 초기 피크먼트 상태일 때의 vat 염료의 입자 크기와 산 처리 후의 vat 염료 입자 크기와 분포를 측정 한 것이다. Vat 염료를 알칼리 환원욕에서 가용화시킨 후 각 pH에서 산 처리를 하였을 때 각각의 입자 크기의 변화를 나타내었다.

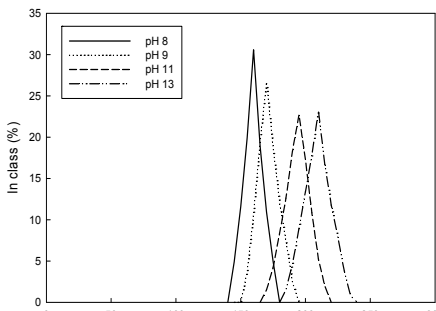


Fig. 5. Particle size of vat dye at various pH after acid treatment

산 처리를 하지 않은 pH 13일 때보다 산 처리를 하여 pH가 낮아질수록 염료 입자의 크기가 더 작아짐을 확인할 수 있었다. 이는 염색 중 과환원이 발생하기 전에 산 처리를 함으로써 불용성을 띠게 만들어 염료의 입자 크기를 작게 만들었기 때문이다. 이것은 Vat 염료의 입자 크기가 작아져서 시료 안으로 더 잘 침투할 수 있으며, 분산염료와 비슷한 염색성질을 갖게됨을 의미한다[3].

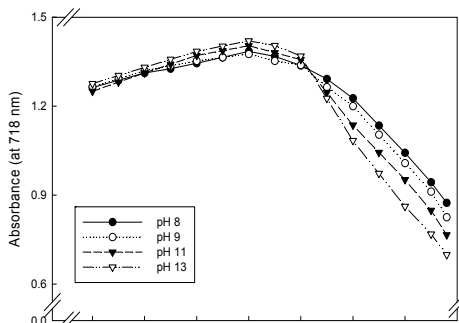


Fig. 6. Absorption of vat dye at various pH and temperatures

다양한 pH에서 온도에 따른 Vat 염료의 최대흡수파장 (718 nm)의 흡광도 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 산을 첨가하지 않은 높은 pH에서보다 산을 첨가하여 pH가 낮아질수록 흡광도가 서서히 감소하였다. 이는 산을 첨가하여 염료의 크기가 나노 입자로 만들어졌고, vat 염료의 과환원이 방지되었기 때문이다.

일반적인 침염법으로 vat 염료를 PTT BCF 시료에 염색하면 염색시간 60분 이후 최종 흡진율이 95 ~ 98 %로 거의 모든 염료가 시료 안에 흡착되었다. 산 처리를 하지 않은 pH 13에서 염색을 한 시료만이 불균염이 심했으며, 나머지 조건의 시료는 균염의 결과물을 보였다. 이후에 처리 과정으로 염색된 시료들의 표면에 부착되어 있는 염료를 제거하기 위해 soaping 과정을 거쳐서 표면의 미고착 vat 염료가 제거된다. Fig. 7은 침염법으로 염색한 시료의 soaping 전과 후의 K/S 값을 파장별로 나타낸 것이다.

파장 영역이 400 ~ 700 nm 구간에서 10 nm 간격으로 측정된 K/S 값을 합산한 염색물의 색농도 값을 비교하여 염료가 시료에서 빠져나오는 양을 계산하였다. 그 결과 soaping 후 약 45 %의 염료가 시료로부터 탈착되었다. 이것은 분자량이 큰 vat 염료가 염색 과정에서 충분히 시료 내부로 흡착되기 어려워 시료 표면에 존재하거나, 염료의 과환원으로 인해 수용성 타입으로 염료 구조가 변하여 soaping 과정에서 제거되기가 쉽기 때문이다. pH에 따른 K/S 값의 변화를 보면 산을 첨가하여 pH를 낮추수록 염료 입자의 크기가 작아져서 시료 안으로 잘 침투할 수 있기 때문에 K/S 값이 커짐을 보였다.

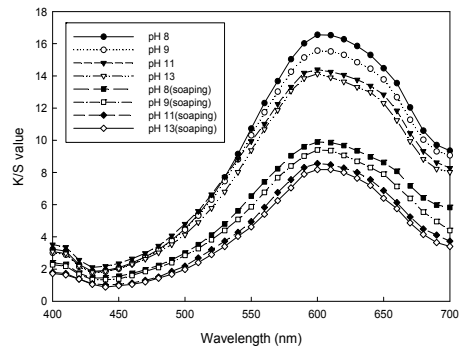


Fig. 7. K/S value of vat dye on PTT BCF at various pH by batch-dyeing method

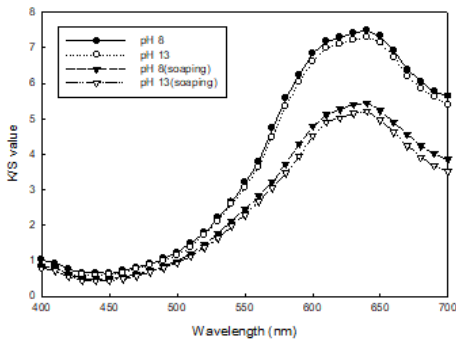


Fig. 8. K/S value of vat dye on PTT BCF at various pH by pad-steam method

Pad-steam 법으로 염색한 시료의 soaping 전과 후의 파장에 따른 K/S 값의 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 염색물의 색농도 값을 10 nm 간격으로 K/S 값을 측정하여 염료가 시료에서 빠져나오는 양을 비교하였다. 그 결과 약 15 % 정도로 침염법보다 염료 고착성이 향상되었고, 염색 시 산을 첨가한 시료의 K/S 값은 산을 첨가하지 않은 시료의 K/S 값보다 높게 나타났다. 일반적인 침염법보다 중성염과 환원제 혼합액의 염욕에서 padding 후에 고압/고열 증기 처리하는 pad-steam 염색법이 염료가 시료에 염착하는데 있어 유리하기 때문이다[8].

### 2.2.2 Vat 염료로 염색한 PTT BCF의 열에 의한 취화 및 퇴색거동

고분자 물질의 열에 의한 기계적 성질의 변화는 고분자 내의 탄소-수소 또는 탄소-탄소 결합이 열에 의해 활성화되어 수소 라디칼이 형성되고, 이후 이것이 산소와 반응하여 연속적으로 산화반응이 일어나는 과정이다. [9,10] 즉, PTT BCF는 열에 의해 산화반응이 진행되고 고분자 주사슬이 절단되어 분자량 감소가 일어난다. 이 현상은 PTT BCF의 물리적 성질의 급격한 감소를 유발하게 된다.

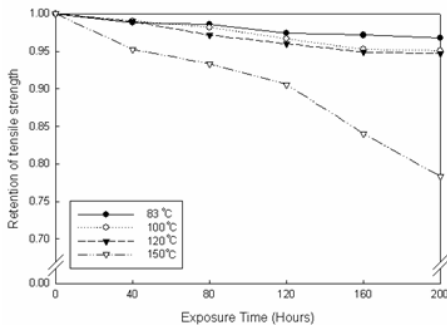


Fig. 9. Retention of tensile strength of PTT BCF exposed at various temperature

Figure 3은 Fig. 9은 열처리 온도에 따른 vat 염료로 염색된 PTT BCF의 인장강도 변화를 각각 나타낸 것이다. 인장강도의 변화는 처리 전의 인장강도를  $S_0$ , 처리 후의 인장강도를  $S$ 로 보고  $S/S_0$ 를 계산하여 원래 시료가 가진 인장강도에서 처리조건과 시간에 따른 변화 정도를 비율로 나타내었다. 모든 열처리 온도에서 시간이 지날수록 인장강도 저하율은 커졌으며, 특히 150 °C에서는 노출시간에 따른 인장강도 저하가 크게 나타났다. 이는 장시간의 고온에 노출된 시료는 급격한 열산화반응으로 인한 시료의 강도저하가 가속화 되었기 때문이다. 반면에 83, 100, 120 °C의 온도에서 노출시켰을 때의 인장강도는 5 % 이내의 강도저하로 우수한 강도 유지를 보였다.

열에 의한 취화 속도식의 기울기인 속도상수는 환경조건에 따라서 변화하는 요소로서 반응속도의 크기를 나타내는데 매우 유용하다 [11]. Vat 염료로 염색한 PTT BCF의 열에 의한 취화 속도식은 실험치를 가장 근사하게 만족시키는 경험식 Eq. (4)를 설정하여 적용시켰다.  $\ln(F_t/F_0)$ 와 시간  $t$ 가 직선관계이므로 시간에 따른  $\ln(F_t/F_0)$ 의 변화값으로부터 속도상수  $k$ 를 구할 수 있다. 여기서 일정한 경향성을 보이는 노출시간에서의 데이터를 사용하여 열취화 속도상수  $k_1$ 를 구하였다.

$$\ln F_t = \ln F_0 - kt \quad (4)$$

Where,  $F_t$ : The value of sample at time T,  $F_0$ : Initial value of sample,  $t$ : time,  $k$ : rate constant

Fig. 10은 vat 염료로 염색한 시료의 열취화 속도상수를 이전 연구에서 분산염료로 염색한 시료의 열취화 속도상수와 비교한 것이다. 열취화 속도상수의 절대값은 클수록 취화 반응속도가 빠르다는 것을 의미한다.

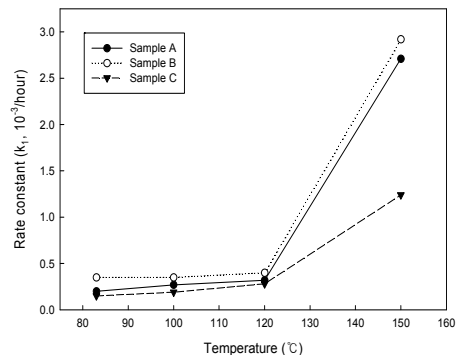


Fig. 10. Thermal degradation rate constant of PTT BCF dyed with vat and disperse dye

Vat 염료로 염색한 시료가 모든 열처리 온도 83, 100, 120, 150 °C에서 열취화 속도상수를 의미하는 기울기 값이 분산염료로 염색한 시료보다 우수하게 나타났다. 특히 150 °C 고온에서는 시료의 열취화 속도가 현격히 향상됨을 알 수 있다. 즉 열에 의한 시료의 취화는 vat 염료로 염색한 경우가 내열 첨가제가 없이도 현저히 느리게 나타남을 의미한다. 이는 열처리로 인한 열분해가 증가하여 발생하는 산화반응이 vat 염료의 큰 분자량과 안정적으로 시료에 염착되는 특성으로 인해 억제되는 것이다. 결론적으로 산화방지 첨가제로 인한 열취화 억제 효과보다 vat 염료로 인한 억제 효과가 뛰어나다고 할 수 있다.

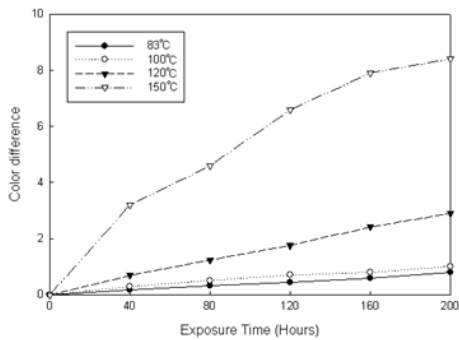


Fig. 11. Color difference of PTT BCF treated at various temperatures

열에 의한 PTT BCF의 vat 염료의 열퇴색 속도상수  $k_2$ 를 구하기 위해 Fig. 12 실험치를 가장 근사하게 만족시키는 Eq. (4)를 경험식으로 활용하였다. Vat 염료로 염색한 시료의 열퇴색 속도상수와 분산염료로 염색한 시료의 열퇴색 속도상수를 Fig. 14에 비교하였다.

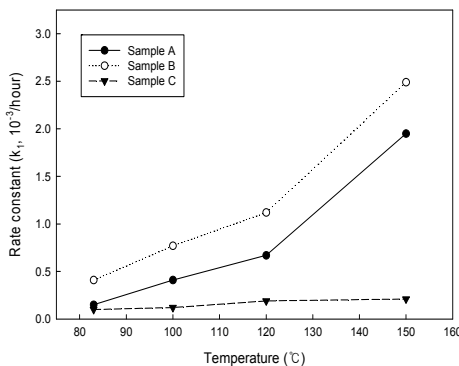


Fig. 12. Thermal fading rate constant of PTT BCF dyed with vat and disperse dye

분산염료로 염색된 시료 (A)와 (B)는 열처리 온도가 증가함에 따라 열퇴색 속도상수가 지수함수적으로 증가하여 변퇴색이 일어나는 것을 알 수 있다. 하지만 vat 염료로 염색한 시료 (C)는 열처리 온도가 증가하여도 열퇴색 정도가 크게 증가하지 않고 낮은 속도상수를 유지하였다. 즉 분산염료로 염색된 시료에 산화방지제가 첨가되어 열퇴색 속도가 개선되는 정도보다 vat 염료로 인한 열퇴색 억제 효과가 우수하게 나타났다. 특히 분산염료의 경우는 150 °C 고온에서는 열퇴색이 현격히 늘어나는데 반해 vat 염료는 고온에서도 퇴색현상이 억제되는 것이 변함없이 유지되었다. 이는 vat 염료가 열에 의해 시료 내에서 결정화가 일어나며, 높은 분자량으로 인하여 안정적으로 내부에 염착되기 때문으로 설명된다.

### 2.2.3 Vat 염료로 염색한 PTT BCF의 광에 의한 취화 및 퇴색거동

PTT BCF의 열에 의한 산화반응은 단순히 화학결합이 끊어짐으로써 개시되지만, 광분해반응은 화학결합의 직접분해보다는 전자적인 들뜬상태와 에너지 전달과정을 거치는 광물리적 메커니즘으로 설명된다. 자외선은 200 ~ 400 nm 파장의 높은 에너지를 가지고 있어 발색단을 여기시키고, 그 그룹들은 에너지를 이동시켜 분해반응을 촉진하여 취화현상과 퇴색현상이 나타나게 된다[12,13].

Vat 염료로 염색된 PTT BCF를 자외선 조사 후 노출 시간과 온도에 따른 인장강도의 변화 정도를 Fig. 15에 나타내었다. 자외선 조사 온도가 높아질수록 인장강도 저하율이 커지는 경향을 확인할 수 있으며, 장시간 동안의 노출은 약 30 ~ 35 %까지의 저하율을 보였다. 이는 자외선 조사로 인한 급격한 광산화 반응이 발생되어 취화가 심하게 일어났음을 의미한다.

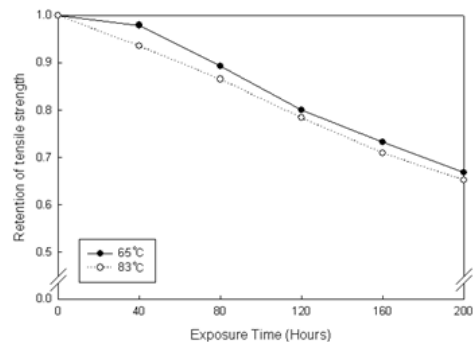


Fig. 13. Retention of tensile strength of PTT BCF exposed under UV-irradiation



Vat 염료로 염색한 시료 PTT BCF의 자외선에 의한 광취화 속도식은 Fig. 15의 결과를 가장 근사하게 만족시키는 경험식 Eq. (4)를 설정하여 속도상수  $k_3$ 를 구하였다. 분산염료로 염색한 시료 (A), (B)와 vat 염료로 염색된 시료 (C)의 광취화 속도상수를 비교하여 Table 1에 나타내었다.

Table 1. UV degradation rate constant ( $10^{-3} \text{ hour}^{-1}$ ) of PTT BCF dyed with vat dye and disperse dye

| Type     | Exposed Temperature |       |
|----------|---------------------|-------|
|          | 65 °C               | 83 °C |
| Sample A | 1.78                | 2.04  |
| Sample B | 1.84                | 1.89  |
| Sample C | 1.72                | 1.79  |

소재의 광취화는 광에너지에 의해 생성되는 라디칼에 의한 고분자 사슬의 절단에 기인되며, 염료 또한 광에너지를 받아 분해를 일으킨다 [14]. 이로인해 염료의 분해 과정에서 생성되는 라디칼이 고분자 사슬의 절단을 촉진시키는 촉매 역할을 하여 광취화가 가속화되었기 때문에 광취화 속도상수가 크게 나타난다. 모든 시료가 낮은 온도에서보다 높은 온도의 자외선에 노출된 경우가 광에 의한 인장강도 저하에 취약한 결과를 보였다. 이는 자외선 처리 온도가 증가할수록 광에너지에 의해 생성되는 라디칼이 증가하여 산화반응이 가속화되었기 때문이다. 또한 vat 염료로 염색한 시료가 분산염료로 염색한 시료보다 광취화 속도상수가 작게 나타났다. 심지어 vat 염료로 염색된 시료는 광취화 억제 효과가 있는 자외선 흡수제를 추가하지 않았음에도 불구하고 분산염료의 경우보다 우수한 광취화 억제 효과를 보였다. 이것은 Vat 염료의 높은 분자량과 안정적인 화학적 구조가 광분해과정에서 유발되는 라디칼의 발생이 용이하지 않게 억제하기 때문으로 풀이된다.

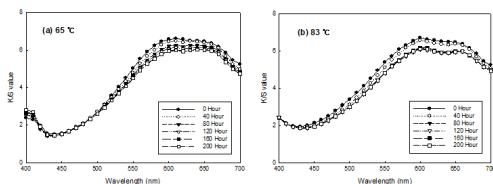


Fig. 14. K/S value of PTT BCF exposed under UV-irradiation

Vat 염료로 염색된 시료를 자외선에 노출시키고 시간에 따른 퇴색거동을 알아보기 위하여 K/S 값의 변화를 최대흡수파장 ( $\lambda_{max}$ )에서 측정하였다. 자외선 조사 온도 65 °C와 83 °C에서 노출 시간에 따른 시료의 K/S 값의 변화를 Fig. 16에 나타내었다. 자외선 조사 시간이 늘어날수록 K/S 값이 작아지는 퇴색 경향을 볼 수 있으며, 높은 온도에서 퇴색 이 더 커지는 결과를 얻었다. 이는 광에너지에 의한 염료 분해가 진행되어 퇴색이 일어나고, 자외선 노출 온도와 시간이 증가할수록 라디칼의 발생이 가속화되어 퇴색이 심화되었기 때문이다.

Fig. 17은 vat 염료로 염색한 시료의 퇴색 정도를 노출 시간과 온도에 따른 K/S 비율로 표현하였다. 자외선 조사 시간이 증가할수록 퇴색이 증가하며, 200시간 조사 시에도 약 10 %에 가까운 퇴색만을 보였다. 또한 자외선 노출 전과 후에 나타나는 시료의 색차를 Fig. 18에 나타내었다. 각각의 온도에서 자외선에 노출되는 시간이 늘어날수록 시료의 변색으로 인해 색차가 커지는 경향을 보였다. 하지만 vat 염료는 앞서 광퇴색 억제 첨가제를 함유한 시료를 분산염료로 염색한 경우보다 시료의 변색을 억제하는 우수한 효과를 보였다.

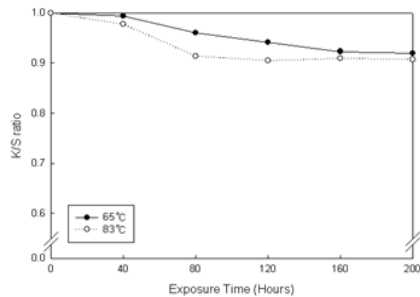


Fig. 15. K/S ratio of PTT BCF exposed under UV-irradiation

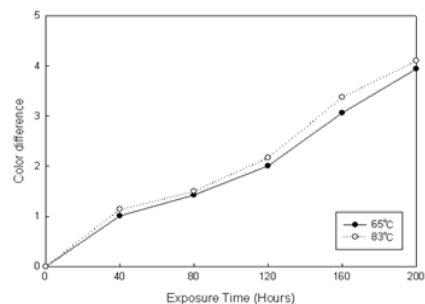


Fig. 16. Color difference of PTT BCF exposed under UV-irradiation



Eq. (4)를 이용하여 자외선에 의한 PTT BCF 내의 vat 염료의 광퇴색 속도상수  $k_4$ 를 구하였다. Table 2는 vat 염료로 염색한 시료 (C)의 광퇴색 속도상수와 분산 염료로 염색한 시료 (A)와 (B)의 속도상수를 비교한 것이다. Vat 염료로 염색한 시료 (C)의 광퇴색 속도가 분산 염료로 염색한 시료의 광퇴색 속도보다 현저히 느리게 나타났다. 이것은 높은 분자량인 vat 염료가 분산 염료보다 광에너지에 의한 분해가 억제되며, 시료 내에서 결정화가 일어나서 안정적으로 존재하기 때문이다.

Table 2. UV fading rate constant ( $10^{-3}$  hour $^{-1}$ ) of PTT BCF dyed with vat dye and disperse dye

| Type     | Exposed Temperature |       |
|----------|---------------------|-------|
|          | 65 °C               | 83 °C |
| Sample A | 3.39                | 3.75  |
| Sample B | 3.55                | 3.76  |
| Sample C | 0.39                | 0.49  |

### 3. 결론

본 연구는 우수한 견뢰도 특성을 갖는 vat 염료를 PTT BCF에 pad-steam 법을 응용하여 염색하였다. Vat 염료의 PTT 시료에 대한 염색성을 살펴보고, 열과 자외선에 의한 시료의 취화거동과 염료의 퇴색거동을 연구하였다.

Vat 염료의 염색 중 산처리를 통하여 염료 입자 크기를 미세 사이즈로 만들어 시료 내부로의 침투를 용이하게 만들고, 염료의 과환원을 방지함으로써 향상된 염색성이 나타났다. 그 결과 일반적인 침염법보다 pad-steam 법을 응용한 염색으로 soaping 이후의 염료 고착성이 증가하여 균염에 유리하였다. 염색된 PTT BCF의 열처리와 자외선 조사 이후 취화거동은 인장강도 측정을 통하여 알아보았다. 열과 광에 의한 취화는 vat 염료를 염색한 시료의 경우가 산화방지 첨가제가 들어간 시료를 분산염료로 염색한 경우보다 더 낮은 취화 속도상수를 보였다. 또한 열처리와 자외선 조사 이후 시료의 퇴색정도를 K/S 값 변화거동으로 살펴보았다. 퇴색 정도가 높은 온도에서 최장시간 노출된 경우에도 약 10%로 그 현상이 크지 않았다. Vat 염료로 염색한 시료의 변색에 있어서도 분산염료로 염색한 시료의 경우보다 더 우수한 억제력을 보였다.

결론적으로 산처리와 pad-steam 법을 활용하여 PTT BCF 시료에 vat 염료를 효과적으로 염색시킬수 있

었으며, vat 염료로 염색된 PTT BCF는 분산염료로 염색된 시료보다 취화거동과 퇴색현상이 억제되었다. 이는 vat 염료의 높은 분자량과 화학구조가 시료 내부에 안정적으로 염착되도록 만들었기 때문이라고 할 수 있다.

### References

- [1] J. C. Kim, T. H. Oh, J. H. Hyun, "PTT New Fibers in 21C", Fiber Technology and Industry, Vol.6, No.1, pp. 29-40, 2002.  
UCI: I410-ECN-0102-2009-580-004491284
- [2] D. Forsström, Björn Terselius, "Thermo oxidative stability of polyamide 6 films I. Mechanical and chemical characterization", Polymer Degradation and Stability, Vol.67, Issue 1, pp. 69-78, Jan. 2000.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(99\)00122-6](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00122-6)
- [3] D. S. Jeong, D. H. Lee, M. C. Lee, and T. Wakida, "Dyeing Properties of Nylon 6 and Polyester Fabrics with Vat Dyes - Effect of Composition of Reducing Agent and Alkali on Color Change", Textile Coloration and Finishing, Vol.14 No.5, pp.284-293, Oct. 2002.  
<http://www.ndsl.kr/ndsl/search/detail/article/articleSearchResultDetail.do?cn=JAKO200211921444314>
- [4] S. H. Kim, Y. A. Son, J. S. Bae, Dye Chemistry, pp.137-140, Green Publishers, 2005.
- [5] D. S. Jeong, M. N. Choi, D. H. Jung, O. C. Gwon, M. C. Lee, "Dyeing Properties and Color Fastness of Cotton, Nylon and Polyester Dyed with Vat Dyes", Textile Coloration and Finishing, Vol.17, No.6, pp.11-19, Dec. 2005.  
<http://www.ndsl.kr/ndsl/search/detail/article/articleSearchResultDetail.do?cn=JAKO200508824089926>
- [6] C. H. Moon, H. Lee, "Thermal and UV Resistance of Polytrimethylene Terephthalate Bulked Continuous Filament (PTT BCF) and The Influence of Additive on Those", J. Kor. Academia-Industrial, Vol.20, No.11, pp.527-536, 2019  
DOI: <http://dx.doi.org/10.5762/KAIS.2019.20.11.527>
- [7] M. H. Lee, S. R. Jin, S. D. Kim, "Overreduction Behavior of Vat Dyes", Textile Sci. Eng., Vol.37, No.3, pp.189-195, 2000.  
<http://www.ndsl.kr/ndsl/search/detail/article/articleSearchResultDetail.do?cn=JAKO200011919994072>
- [8] D.S. Jeong, M. Saito, T. Wakida, and K. Nishi, "Dyeing of Polyester fabrics with vat dyes by dry heat, super heat, and high pressure steam processings", Sen'i Gakkaishi, Vol.59, No.2 pp.72-75, 2003.  
DOI: <http://dx.doi.org/10.2115/fiber.59.72>
- [9] L. I. Rongfu and H. U. Xingzhou, "Study on discoloration mechanism of polyamide-6 during thermo-oxidative degradation", Polymer Degradation and Stability, Vol.62, Issue 3, pp.523-528, Dec. 1998.

DOI: [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(98\)00037-8](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(98)00037-8)

- [10] T. Karstens, V. Rossbach, "Thermo-oxidative degradation of polyamide 6 and polyamide 6,6. structure of UV/VIS-active chromophores", *Macromolecular Chemistry and Physics*, Vol.191, Issue 4, pp.757-771, Apr. 1990.  
DOI: <https://doi.org/10.1002/macp.1990.021910404>
- [11] W. S. Ha, "Theoretical Considerations of Anomalous Fading of Some Substantive Azo Dyes on Cellophane Film", *Seoul University Journal*, Vol.22, pp.23-42, 1974. <http://www.riss.kr/link?id=A19572222>
- [12] C. H. Giles, R. B. McKay. "The Lightfastness of Dyes: a Review", *Textile Research Journal*, Vol. 3, Issue 7, pp. 527-577, Jul. 1963.  
DOI: <https://doi.org/10.1177/004051756303300707>
- [13] C. L. Miranda, J. F. Stevens, V. Ivanov, M. McCall, B. Frei, M. L. Deinzer, D. R. Buhler, "Antioxidant and Prooxidant Actions of Prenylated and Nonprenylated Chalcones and Flavanones in Vitro", *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 48, Issue 9, pp. 3876-3884, Jul. 2000.  
DOI: <https://doi.org/10.1021/jf0002995>
- [14] G. J. Fechine, M. S. Rabello, R. M. Souto-Maior, "The Effect of Ultraviolet Stabilizers on the Photodegradation of Poly(ethylene terephthalate)", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 75, Issue 1, pp.153-159, Jan. 2002.  
DOI: [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00214-2](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00214-2)

이 헌(Hun Lee)

[정회원]



- 2007년 8월 : 숭실대학교 유기신소재공학과 (공학석사)
- 2013년 5월 : 노스캐롤라이나 고분자화학과 (공학박사)
- 2013년 8월 ~ 2016년 2월 : 삼성 전자 반도체연구소 책임연구원
- 2018년 3월 ~ 현재 : 청주대학교 응용화학과 교수

<관심분야>

고분자 소재, 응용화학