

# PET 초극세사 염색에서 분산염료의 친화력과 온도 의존성

이헌

청주대학교 에너지광기술융합학부 응용화학과

## Influence of Temperature and Affinity of Disperse Dye on Dyeing of PET(Polyethylene Terephthalate) Microfiber

Hun Lee

Division of Energy & Optical Technology Convergence, Cheongju University

**요약** 본 연구에서는 PET 초극세사의 분산염료 등온흡착염색에서 염료의 분배계수와 표준친화력의 시료 굵기에 따른 영향성과 확산계수의 온도 의존성을 알아보았다. 염색은 해도형 초극세사 0.2, 0.06, 0.01 dpf 굵과 일반 극세사 0.5 dpf 굵을 anthraquinone계 염료 C.I. Disperse Blue 56으로 무한염욕조건 100, 110, 120, 130 °C에서 등온염색을 진행하였다. 그 결과 Nernst type과 잘 일치하는 분산염료의 시료 굵기별 등온흡착곡선을 얻었다. 해도형 PET 초극세사의 해상분 용출은 NaOH 수용액을 이용한 PET 알칼리 가공을 통하여 이루어졌다. 염색에 사용된 분산염료는 흡광도 측정을 토대로 고온에서 장시간 염색 진행시 안정성이 확보됨을 확인하였다. 초극세사의 염색은 결론적으로 동일 온도에서 굵기가 감소함에 따라 시료 표면적의 증가로 인해 분배계수 및 표준친화력은 증가하였다. 모든 굵기에서 염색현상은 발열반응이기 때문에 염색 온도가 증가할수록 분배계수가 감소하였고 이에 따라 표준친화력은 동일 굵기에서 대략 9% 감소하였다. 또한 굵기가 감소할수록 동일 온도에서 최대 염착되는 염료 농도가 증가하였고, 염색 과정에서 발생하는 염색열은 0.01 dpf 초극세사에서 -10.64 kcal/mol로 가장 낮게 나타났다. 시료 굵기가 감소할수록 염액과 접촉 가능한 표면적은 증가하였지만, 그에 반해 초극세사 사이의 공간이 조밀하게 되어 염액이 원활히 이동하기 어렵게 된다. 그 때문에 확산계수는 시료의 굵기가 극세화될수록 감소하였다. 이러한 경향성은 고온으로 갈수록 더 뚜렷하게 나타났으며, 시료의 굵기가 증가할수록 확산계수의 온도 의존성은 130 °C에서 40%까지 증가하였다.

**Abstract** PET microfibers with various diameters (0.5, 0.2, 0.06, and 0.01 dpf) were dyed with a dispersed dye (C.I. Disperse Blue 56) at various temperatures. The dyeing process was conducted under infinite dyebath conditions at constant temperatures. The effects of the dyeing temperature and diameter on the partition coefficient, affinity, and diffusion coefficient of disperse dyes were studied. The curve of isotherms was fitted well to Nernst-type model in a large range of initial dye concentrations. At the same temperature, the partition coefficient and affinity decreased with increasing sample diameter due to the increase in surface area. At all deniers, the partition coefficient and affinity decreased with increasing temperature because the dyeing process is an exothermic reaction. In addition, the decrease in radius of the sample gives rise to a decrease in the heat of dyeing. The fine diameter of the sample resulted in an increased surface area but decreased space between the microfibers. Consequently, decreasing the diameter of the microfibers leads to a decrease in the diffusion coefficient. At the same diameter, the diffusion coefficient increased with increasing temperature because of rapid dye movement and the large free volume of the sample inside. In addition, thermal dependence of the diffusion coefficient increased when the diameter of the sample increased.

**Keywords** : Disperse Dye, PET Dyeing, Microfiber, Diffusion Coefficient, Affinity

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

email: Hunlee80@cju.ac.kr

Received July 17, 2019

Accepted September 6, 2019

Revised August 14, 2019

Published September 30, 2019

## 1. 서론

PET(Polyethylene terephthalate) 초극세사는 굵기가 가늘어질수록 광택과 외관이 향상되고 질감이 부드러우며, 기존 제품이 가지고 있는 특성 향상과 더불어 때로는 새로운 기능이 구현되기도 한다. 또한 뒹음성, 흡수성, 보온성, 경량성 역시 우수해지는 특성이 있다. 이를 바탕으로 제조된 여러 다양한 소재는 여러 장점으로 인해 산업 전반에 걸쳐 다양한 용도로 활용된다[1]. 일반적으로 초극세사는 단사 굵기(denier per filament, dpf)가 0.3 이하인 시료를 말한다. 보통 복합방사법을 사용하여 제조되는 해도형 복합방사 초극세사(Sea-islands type Supermicro fiber)와 분할형 복합방사(Nylon/PET 분할사)가 초극세사 제조에 사용된다. 이러한 복합방사법을 활용하여 초극세사를 얻기 위해서는 필연적으로 후처리 가공이 필요하며, 이는 일반적으로 알칼리 수용액을 이용한 특정 성분의 용해를 통하여 구현된다[2-3].

PET 초극세사는 기존의 일반적인 굵기의 소재와 다른 염색 특성을 보인다. 염색에 있어서 소재의 표면적과 굵기는 아주 지대한 영향을 미친다고 할 수 있다. 그로인해 극세화에 따라 나타나는 염색현상은 명확하게 연구될 필요가 있다. 일반적으로 극세화가 될수록 염료의 분배계수 및 친화력은 증가하고, 염색 온도가 증가할수록 친화력은 감소한다고 알려져 있다[1]. 그러나 이러한 결과들은 대부분 일반 직방사를 온도와 굵기의 영향에 대한 내용이고 초극세사의 굵기에 따른 연구가 부족하다고 할 수 있다.

염색은 염료가 용액에서부터 시료 내부로 이동하는 단순한 이동 과정보다 복잡한 염색 메커니즘을 갖는다고 할 수 있다. 이러한 염색기구는 크게 세단계로 나눌 수 있다. 첫번째가 염욕에서 염료의 시료 표면으로의 이동이고, 그 다음으로 시료 표면에서의 염료 흡착 단계를 거쳐 최종적으로 염료가 시료 내부로의 확산 과정을 통하여 염색이 완료된다[4]. 이 이론적 메커니즘을 바탕으로 염료와 시료가 만나는 표면적은 염색기구에 큰 영향을 미치며 결과적으로 염색에 사용되는 염료량과 직결된다. 시료는 극세화가 심해질수록 비표면적이 크게 증가하며 그에 따라 염색현상과 염료의 염착량은 크게 변하게 된다. 일반적으로 동일한 색상을 얻기 위해서는 굵기가 가늘어질수록 더 많은 염료가 필요하며 초극세사의 경우 염색에 필요한 염료량이 기하급수적으로 증가하게 된다[3].

고체-용액 계면에서 평형이 이루어지도록 하고 특정 용액 농도에서 흡착된 용질의 양을 측정하면 대부분의 염색 등온곡선은 3가지 형태 중 하나와 유사하게 나타난

다. 시료 내의 염료농도와 염욕의 염료농도를 도시하였을 때 선형분배 흡착등온식 형태로 나타나는 Nernst type, 농도가 진해질수록 곡선에서 포화치가 되어 평형흡착량에 도달하는 Langmuir type, 평형흡착량이 없는 불균일한 흡착면에서의 흡착인 Freundlich type으로 구분할 수 있다[5]. 1990년대까지 진행된 등온흡착에 관한 선행논문에서는 분산염료의 거동에 직선적인 모양인 Nernst type을 적용하였다[4,6-8]. 그 이후에 Nakumara와 Shibusawa는 Langmuir type과 Nernst type이 결합된 새로운 모양의 Dual-mode type을 제시하였고[9-11], 온도가 증가하거나 농도가 감소할수록 Dual-mode type에서 Langmuir type으로 변한다고 하였다[12-14]. 또한 Park은 0.22 dpf 이상의 굵은 PET는 Langmuir type을 보인다고 하였다[15,16]. 시료의 굵기는 감소할수록 염료의 분배계수와 친화력이 증가하는 연구가 발표되었다[8,10,11,15]. 그러나 이 모든 선행논문이 수행한 실험이 초극세사에 대한 것이 아닌 일반 굵기의 시료에 국한되어 있고, 충분하지 않은 염료 농도범위에서 연구가 이루어진 한계가 있다. 따라서 본 연구에서는 분산염료의 염색을 다양한 굵기의 초극세사를 가지고 충분한 농도범위에서 등온흡착평형 조건으로 실험하였다. 염색은 무한염색조건으로 하였으며 다양한 염색온도에서 실험하여 결과를 비교 고찰하였다. 이때 각 염색온도에서 염색농도에 따른 염료의 흡착량을 측정하여 등온흡착곡선을 얻었다. 이를 바탕으로 염료의 분배계수, 친화력, 그리고 염색열을 계산하여 각각 시료의 굵기와 온도에 따른 영향성을 분석하였다. 시료의 굵기와 염색온도를 달리하면서 염색시간에 따른 결과로 특정시간에서의 염착량과 염색평형에 도달했을 때의 염착량을 측정하였다. 이를 굵기와 온도에 따른 효과로 분석하였다. 등온염색을 했을 때 특정시간에서의 염착량으로 염료의 확산계수를 계산하여 시료의 굵기에 따른 확산계수의 온도 의존성에 대해서 연구하였다.

## 2. 본론

### 2.1 실험

시료는 K사로부터 폴리에스터 해도형 초극세사(Sea-island type PET microfiber) 0.2, 0.06, 0.01 dpf(denier per filament)를 제공받고, B사로부터 폴리에스터 일반 극세사(Mono type PET) 0.5 dpf를 제공받아 비교시료로 사용하였다. 시료는 Hot Draw Knitter

(HDK-DFT, Lawson-Homphill)를 이용하여 환편 Single Jersey로 편직하여 각각 준비하였다. 준비된 시료의 조성분을 알칼리 처리를 통하여 해성분의 초극세사를 얻어내었다. 시료는 알칼리 처리 전후의 무게를 직접 측정하여 원하는 용출율에 도달하는 지점에서 해성분을 용출하였다. 알칼리 처리 조건은 고농도의 NaOH에서 해성분의 안정적인 용출거동 등을 고려하여 1% NaOH에서 0.2 dpf는 13분, 0.06 dpf는 19분, 0.01 dpf는 24분 처리하는 것을 최적용출조건으로 설정하여 사용하였다. 시료 종류는 Table 1에 나타내었다.

Table 1. The property and composition of samples

Type	No	Denier per filament (dpf)	Radius ( $\mu\text{m}$ )
Mono	#1	0.5	5.80
	#2	0.2	2.58
Sea-islands	#3	0.06	1.41
	#4	0.01	1.10

본 연구는 염색이 높은 온도에서 장시간 진행되기 때문에 염료가 염색이 진행되는 동안 고온에서 분해 등의 변형이 되지 않아야 된다. 또한 고온에서 염료의 분산성도 우수하여야 한다. 분산염료는 대표적으로 azo계 염료와 anthraquinone계 염료가 있다. 대부분의 분산염료는 고온에서 화학적인 변화가 일어나지 않아 분해안정성이 우수하다[17]. 하지만 azo계 염료의 경우 큰 친화력을 갖기 때문에 흡착거동이 매우 급격하여 데이터 분석에 어려움이 있다[18]. 따라서 고온의 염색과정에서 안정하고 흡착 및 염색속도가 급격하지 않은 anthraquinone계 염료인 CI Disperse Blue 56(Dianix Blue K-KBL, Fig. 1)를 사용하였다.

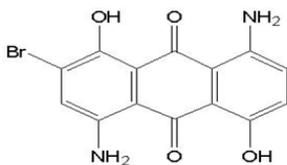


Fig. 1. Chemical structure of the CI Disperse Blue 56

염색은 시료 중량 0.02 g, 염액 200 ml, 농도 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1 g/l 조건으로 IR-Dyeing machine(DI-6000, 대림스타릿, 한국)을 사용하여 염색하였다. 동일한 염색조건을 위해 염욕의 온도는 미리 90 °C로 승온시킨 상태에서 시료를 투입하고 최

대한 빠른 속도로 목표온도 (100, 110, 120, 130 °C)까지 승온하였다. Fig. 2에 염색과정을 나타내는 시간-온도 프로파일을 나타내었다. 이때 염색시간에 따른 염착량의 변화를 통하여 염색속도를 측정하기 위하여 염색시간을 0, 5, 10, 30, 50, 100, 300, 600분으로 변화시켰다.

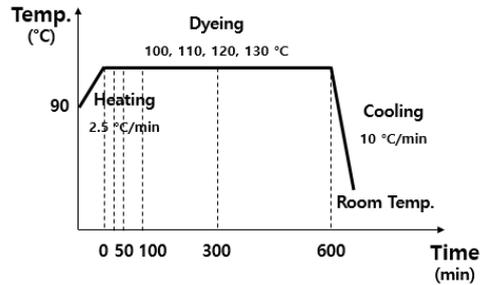


Fig. 2. Dyeing process of sample (time = 5, 10, 30, 50, 100, 300, 600 min)

염색이 완료된 염색 pot는 냉각과정에서 일어날 수 있는 염색을 최소화하기 위하여 냉수에 넣어 급랭시켰다. 염색이 완료된 후에 시료는 아세톤으로 1분간 2회 세척하여 미고착 염료를 제거하고 상온의 증류수로 충분히 수세하였다. 이후 시료의 건조는 Auto-Desiccator Cabinet(SA0001, SANPLATEC, JAPAN)에서 2일간 자연건조 시켰다. 염색이 완료된 이후에 시료에 염착된 염료의 양을 측정하여 염색의 진행 정도를 파악하여 확산 거동을 연구하였다. 염색된 시료에 있는 염료를 추출하기

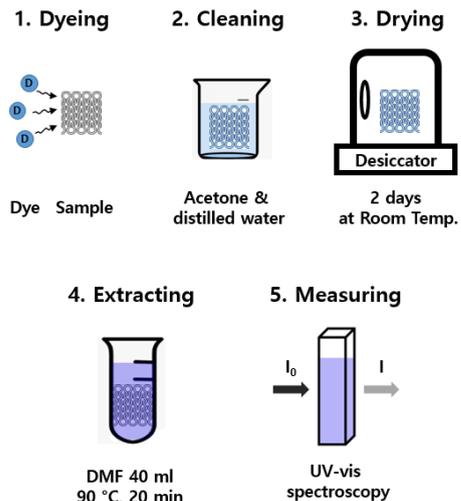


Fig. 3. Process for measuring dye uptake from dyed sample

위하여 완전히 건조된 시료를 N,N-dimethyl formamide(DMF) 40 ml가 들어있는 병에 넣고 교반하면서 90 °C에서 20분간 염색된 염료를 추출하였다. Fig. 3는 시료를 염색하는 과정에서부터 세척, 건조 후에 염색된 염료를 추출하는 과정을 거쳐 염료의 최종 염착량을 측정하는 전체 프로세스를 표현하였다.

사용된 염료에 대하여 DMF를 용매로 사용하여 일정한 농도별로 제조한 표준용액을 제조하고 Dyemax M System(Dyetex Engineering, 한국)를 이용하여 각 농도의 염액으로부터 최대흡수파장( $\lambda_{max}$ ) 614 nm에서 검량선을 작성하였다. 이 검량선과 시료로부터 추출한 염액의 흡광도를 가지고 Beer의 법칙으로 염착된 염료의 양을 구하였다. 단일 염료의 농도는 염액의 흡광도를 측정함으로써 알 수 있다. 흡광도와 농도 사이의 관계는 다음의 Eq. (1)와 같은 Beer의 법칙이 성립한다[5].

$$A = \epsilon \cdot \ell \cdot C \tag{1}$$

Where, A : absorbance,  $\epsilon$  : molar extinction coefficient,  $\ell$  : path length, C : concentration

따라서 염료의 분자흡광계수와 측정 투과거리를 알고 있으면 spectro-photometer에 의한 흡광도의 측정으로 염료농도를 산출해 낼 수 있다. 때문에 일정한 투과거리로 여러 농도에서 흡광도를 측정하였을 경우 흡광도와 염료농도 사이의 관계는 선형이 된다.

## 2.2 결과

염액의 농도를 달리하여 흡광도를 측정한 것을 Fig. 4에 나타내었다. 각 농도의 최대흡수파장에서 흡광도 값을 도시하였을 때 선형의 관계가 잘 나타났다. 따라서 앞서

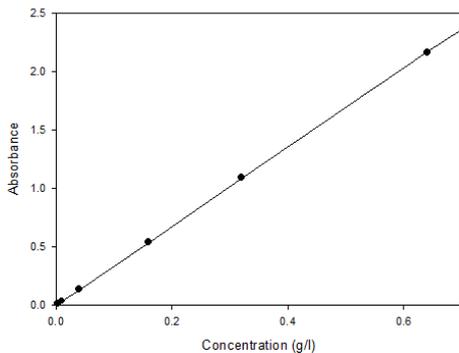


Fig. 4. Calibration curve of the CI Disperse Blue 56 ( $\lambda_{max}$ =614 nm)

설명한 Beer의 법칙에 따른 Eq. (1)를 이용하여  $\lambda_{max}$  흡광도와 농도의 관계식을 구할 수 있었다. 이렇게 구한 식으로 이후의 실험에서 염색된 염료의 농도를 산출하였다.

이 비이온성 염료의 염색계는 가역계이고 평형상태에 도달시킨 실험에서 결과가 직선형태의 등온식과 일치된다. Fig. 5은 해당 염색온도에서 무한염욕조건으로 평형상태에 도달할 때까지 염색을 진행하여 얻은 등온흡착선이다.

등온흡착선의 초반부는 염욕 내의 염료농도 ( $C_b$ )와 시료에 흡착된 염료농도 ( $C_f$ )의 관계가 직선식으로 나타난다. 이는  $C_b$ 가 증가함에 따라 용해되어 있는 염료농도가 증가하여 결국 시료에 흡착되는 염료의 농도가 증가됨을 뜻한다. 이 경향은 어떠한 온도와 굵기에서도 어느 농도 시점에서 이르러서는 더 이상 증가하지 않는 농도 구간이 나타난다. 이는 염욕의 농도를 증가시켜도 일정 농도 시점 이상에서는 분산염료의 특성상 용해도가 더 이상 증가되지 않기 때문이다. 이처럼 PET 초극세사에서 분산염료 염색의 등온흡착곡선은 Nernst type의 모델에 잘 부합되는 것이라 할 수 있다[5,14].

등온흡착곡선의 관계가 직선이므로 시료에 흡착된 염료 농도와 염욕 내의 염료 농도에 대한 비는 Eq. (2)과 같이 분배계수 K로 나타낼 수 있다[19].

$$K = C_f / C_b \tag{2}$$

Where, K: Partition Coefficient,  $C_f$  : Dye concentration on sample,  $C_b$  : Dye concentration in dyebath

Fig. 5의 등온흡착선에서 직선부분의 기울기에 해당하는 분배계수 K 값을 Fig. 6에 나타내었다. 동일 온도에서는 시료 굵기가 감소함에 따라 표면적 증가하므로 분배계수 K 값이 증가하였다. 한편 동일 굵기에서 온도에 따른 분배계수 K 값을 살펴보면 온도가 낮을수록 값이 증가함을 볼 수 있었다. 이는 열역학적으로 가역인 계에서 표준친화력 (Affinity) 개념으로 해석된다[18,20]. 평형상태에서 시료 및 염욕간의 염료분포를 고려할 때 특정 염색계에서 염료의 표준친화력은 표준상태에서 시료 내의 염료의 화학퍼텐셜과 표준상태에서 염욕 내의 염료의 화학퍼텐셜 차이로 나타내어진다. 즉 표준친화력이라는 것은 표준상태에서 염료가 염욕에서 시료로 이동하려는 경향의 척도이다.

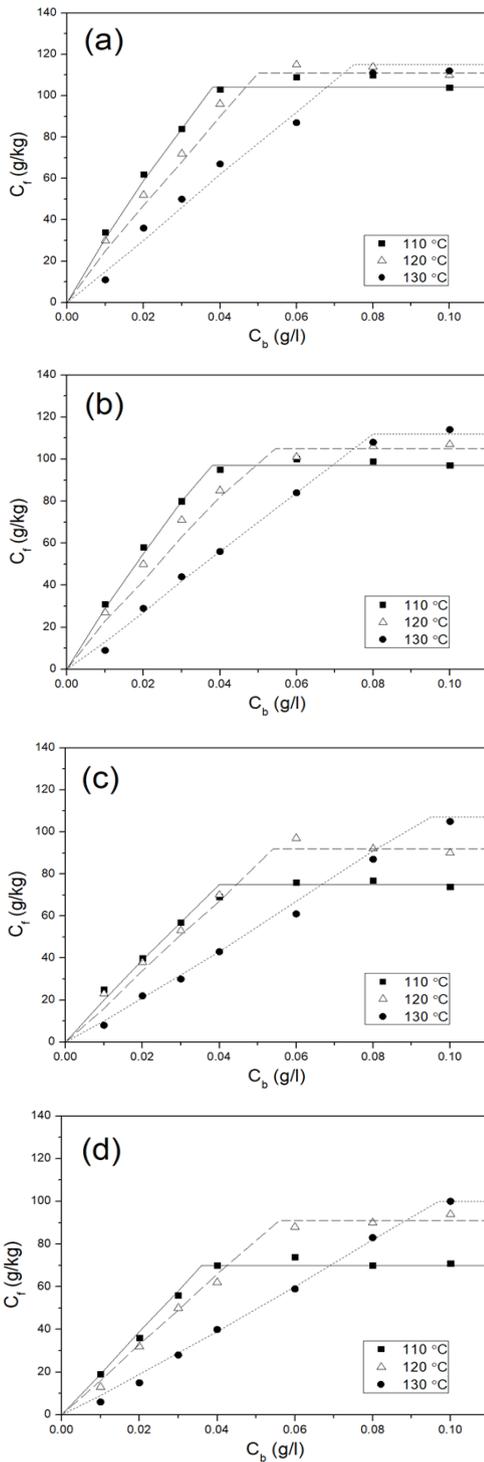


Fig. 5. Sorption isotherms of disperse dye on microfiber with different radius (a) 1.10 (b) 1.41 (c) 2.58 (d) 5.80  $\mu\text{m}$

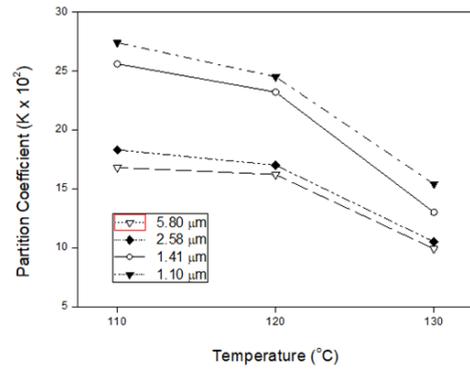


Fig. 6. Partition coefficient of PET microfibers with different radius at various temperature

비이온성 염료의 경우 등온곡선의 직선성 때문에 분배 계수가 일정하게 나타난다. 따라서 염료가 이상적인 거동을 하므로 활동도를 농도로 대체할 수 있어 Eq. (3)로 나타낼 수 있다[21].

$$\begin{aligned}
 -\Delta\mu^\circ &= -(\mu_f^\circ - \mu_s^\circ) = R \cdot T \cdot \ln \frac{a_f}{a_s} = R \cdot T \cdot \ln \frac{[C_f]}{[C_b]} \\
 &= R \cdot T \cdot \ln K \quad (3)
 \end{aligned}$$

Where,  $-\Delta\mu^\circ$  : standard affinity,  $\mu_f^\circ$  : Standard chemical affinity of dye on sample,  $\mu_s^\circ$  : Standard chemical affinity of dye in dyebath, R : Gas constant, T : Temperature,  $a_f$  : activity of dye on sample,  $a_b$  : activity of dye in dyebath,  $[C_f]$  : dye concentration on sample,  $[C_b]$  : dye concentration in dyebath, K : partition coefficient

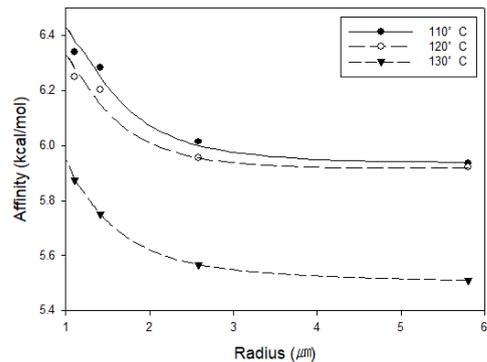


Fig. 7. Affinity of disperse dye on PET microfibers with different radius at various temperature

Fig. 7은 앞서 구한 분배계수 K 값을 Eq. (3)에 적용하여 표준친화력을 계산하여 나타낸 것이다. 동일온도에

서 표준친화력은 굵기가 감소할수록 증가하였다. 이는 분배계수와 마찬가지로 초극세사의 표면적 증가에 기인한다. 친화력이 크다는 것은 염료가 염욕에서 시료상으로 이동하려는 경향이 크다는 것을 의미한다. 즉 굵기가 감소할수록 표면적이 증가하여 염료가 염욕에서 시료상으로 이동하려는 경향이 증가하는 것이다. 하지만 동일한 굵기의 시료에서 온도가 증가할수록 분배계수와 마찬가지로 표준친화력이 감소하였다. 이는 염색과정에서 가해지는 열이 증가하면 표준친화력을 감소시켰음을 의미한다. 염색열 (Heat of dyeing)은 다음의 Eq. (4)으로 표현되고, 이를 적분하여 Eq. (5)로 나타낼 수 있다[22].

$$\Delta H^\circ = \frac{\delta(\frac{\Delta\mu^\circ}{T})}{\delta(\frac{1}{T})} \quad (4)$$

$$\frac{\Delta\mu^\circ}{T} = \frac{\Delta\mu^\circ}{T} + C \quad (5)$$

Where,  $\Delta H^\circ$  : heat of dyeing,  $-\Delta\mu^\circ$  : standard affinity, T : temperature, C : constant

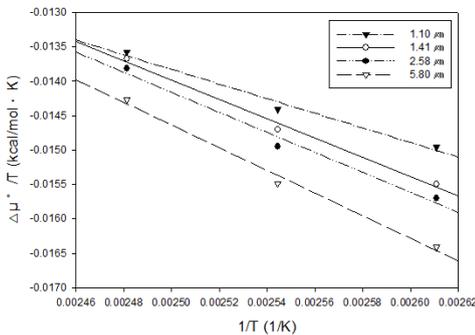


Fig. 8.  $\Delta\mu^\circ/T$  and  $1/T$  in dyeing of PET microfibers with different radius

따라서  $\Delta\mu^\circ/T$ 를  $1/T$ 에 대해 도시하면 염색열  $\Delta H^\circ$ 를 구할 수 있다. Fig. 8에 굵기 별로  $\Delta\mu^\circ/T$ 와  $1/T$ 를 도시하여 나타내었다. 이때의 기울기 값이  $\Delta H^\circ$ 가 되고 이 값이 음수가 되었다. 즉  $\Delta H^\circ$ 가 음수이므로 염색과정은 발열과정이라는 일반적인 현상과 잘 일치한다[23]. 염색과정에서 가해지는 열이 증가할수록 염료의 시료 내 염착에 불리하게 작용하여 평형상태에서의 염료 흡착량이 감소한다. 그래서 염색온도가 증가할수록 분배계수와 표준친화력이 감소하게 되는 것이다.

Fig. 8에서의 기울기 값, 즉 굵기별 염색열을 구하여

Table 2에 나타내었다. 굵기가 가늘어질수록 기울기 값의 절대값이 작아지는 것을 볼 수 있었다. 염색열은 염료 분자가 고분자와 결합할 때 열의 형태로 방출하는 에너지로 적은 양의 열을 방출한다는 것은 그만큼 결합을 형성하기가 쉽다는 의미가 된다. 따라서 굵기가 가늘어질수록 염색이 용이하게 된다고 생각할 수 있다. 이러한 결과는 선행논문에서도 제시된 등온흡착곡선의 type이 다르다 하더라도 같은 경향성을 보였다[10,24,25]. 즉 염색온도가 증가할수록 분배계수가 감소하였다. 이는 표준친화력의 감소에서 기인함으로 설명이 가능하다.

Table 2. Heat of dyeing of disperse dye on PET microfibers with different radius

$\Delta H^\circ$ (kcal/mol)	Radius ( $\mu\text{m}$ )
-16.48	5.80
-14.54	2.58
-14.06	1.41
-10.64	1.10

PET 시료를 분산염료로 염색하는 염색계는 비이온성 피염물에 비이온성 염색에 해당된다. 현재의 염색기구는 염료가 염욕 내에서 고체상태와 용해된 상태인 두가지 형태로 존재한다고 본다. (Fig. 9) 이때 염욕 내에 시료가 존재할 때는 염색온도에 의존하는 용해도(solubility)와 친화도(affinity)에 의해 평형상태가 결정된다[26]. 이렇듯 분산염료에 의한 염색은 단분자(용액)으로부터 시료 내부로의 염료분자의 확산이동에 의해 일어난다.

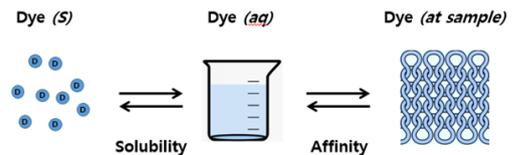


Fig. 9. Schematic diagram of dyeing

확산은 확산계수 D가 일정하고 x, y, z 방향에 무관할 때 x방향 1차원의 확산에 대한 식은 피크의 확산 법칙을 따른다. 결국 시료 내부에서 염료의 확산계수 D는 시간 t가 적은 경우인 염색의 초기 단계에서는 Eq. (6)와 같은 Crank 식으로 표현된다[5,27].

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 4 \left( \frac{D \cdot t}{\pi \cdot r^2} \right)^{1/2} \quad (6)$$

Where,  $M_t$ : dye uptake at time  $t$ ,  $M_\infty$ : dye uptake on equilibrium,  $t$ : time,  $D$ : diffusion coefficient,  $r$ : radius

따라서 등온염색을 했을때 시간  $t$ 에서의 염착량  $M_t$ 를 알면 염료의 확산계수는 Eq. (6)으로 쉽게 구할 수 있다.

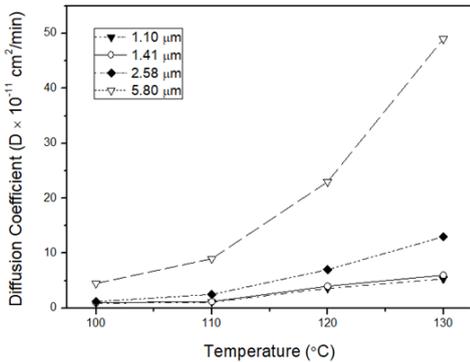


Fig. 10. Diffusion coefficient of disperse dye on PET microfiber at various temperature

Fig. 10은 염색시간을 달리한 염색에서 각각의 염료 흡착량을 측정하여 그때의 확산계수를 조건별로 나타낸 그림이다. 염색온도와 시료의 굵기가 감소할수록 확산계수의 값은 감소하였다. 앞선 선행논문에서도 일반사의 경우에서 굵기가 감소할수록 증가하던 확산계수가 해도형 초극세사의 경우로 갈 때 급격히 줄어드는 결과를 볼 수 있었다[11,16]. 이는 시료가 극세화가 되면서 표면적은 증가하지만 단사 필라멘트 사이의 공간은 해성분과 도성분의 분할이 되고난 뒤 협소해지기 때문에 확산계수는 감소하게 된다. 각 굵기에서 확산계수의 온도에 따른 변화를 살펴보면 0.5 dpf (5.80 μm)일 때가 가장 변화가 심하였다. 이는 비교적 넓은 공간이 주어지는 일반사의 경우에 확산계수의 온도 의존성이 큰 것으로 생각된다. 굵기가 증가할수록 충분한 공간으로 인해 온도 증가에 따른 확산계수의 증가 효과가 큰 것으로 나타난다. 이는 굵기가 감소하여 표면적이 늘어나면 낮은 온도에서도 이미 염색에 필요한 충분한 확산계수에 도달하는 것으로 해석할 수 있다.

염료분자가 시료내부로 확산되어 들어가기 위해서는 고분자 사슬들의 열적운동에 의하여 일시적으로 자유부피가 형성되어야 하며 이 자유부피가 연속적으로 내부에 형성될 때 염료가 시료 속으로 확산되어 들어간다 [28-30]. 이때의 시료 내부의 자유부피는 일정한  $T_g$ (유

리전이온도)를 갖는 경우 온도  $T$ 가 높을수록 증가한다 [31]. 따라서 염색 시 염료의 온도가 높을수록 자유부피가 커지므로 염료의 침투 및 확산이 용이하게 된다. 때문에 염색온도가 높은 경우에 더욱 빨리 염색평형에 도달한다. 염색이 시작되는 온도와 고분자의 유리전이온도가 일치하는 것은 고분자쇄의 분절 이동성이 시료 내로의 염료의 확산을 좌우한다는 이론을 뒷받침한다. 고분자 시료의 유리전이온도와 임의의 온도에서 자유부피의 관계로부터 확산계수와 자유부피와의 관계를 정리하여 나타낸 식은 다음의 Eq. (7)와 같다[22].

$$\log \frac{D_T}{D_0} = -\log a_T = \frac{A(T - T_{ref})}{B + (T - T_{ref})} \quad (7)$$

Where,  $D_T$ : diffusion coefficient at temperature  $T$ ,  $D_0$ : diffusion coefficient at standard temperature,  $A$ ,  $B$ : constant,  $T_{ref}$ : standard temperature ( $T_g$ ),  $a_T$ : shift factor

일단 기준온도에서의 확산계수가 결정되면 다른 어떤 온도  $T$ 에 대해서도  $\log a_T$  값을 계산할 수 있고 그 온도에서의 확산계수를 계산할 수 있다. 따라서 이러한 확산 거동은 자유부피 개념에 기초한 분절 이동성에 의존한다고 할 수 있다. Fig. 11은 기준온도로부터 임의 온도에서의 이동인자(shift factor)를 나타낸 것이다. 단, 본 연구에서는 기준온도를 100 °C로 정하여 110 °C와 120, 130 °C에서의 이동인자를 구하였다.

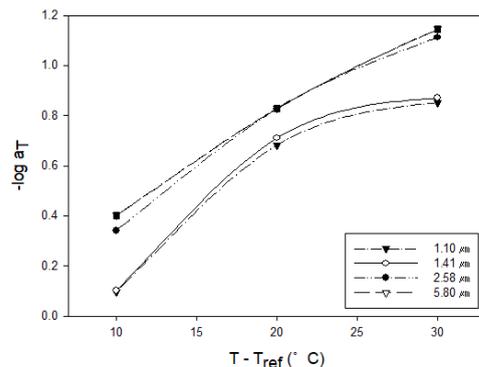


Fig. 11. Variation with temperature of the shift factor

기준온도에서 온도가 증가하여 온도차가 커질수록  $-\log a_T$  값이 증가함을 볼 수 있었다.  $-\log a_T$  값과  $\log(D/D_{ref})$  값이 같으므로 특정온도  $T$ 에서 확산계수  $D$ 값이

증가함에 따라  $\log(D/D_{ref})$  값이 증가하는 것이다. 동일 온도에서 굵기가 증가할수록  $-\log a_T$  값이 증가하였다. 이는 확산계수의 온도 의존성이 굵기가 굵을수록 크다는 것을 의미한다. 또 굵기가 가는 것보다 굵은 것이  $-\log a_T$  값의 증가하는 정도가 큰 것을 볼 수 있었다. 이 역시 온도가 증가할수록 굵기가 굵은 것이 온도에 따라  $-\log a_T$  값이 더 많이 증가한 것으로 온도 의존성이 크다고 할 수 있다.

### 3. 결론

해도형 초극세사의 분산염료 등온흡착염색에서 분배 계수와 친화력, 확산계수 온도 의존성을 연구하기 위하여 다양한 온도와 굵기에서 실험하였다.

PET와 분산염료를 일정한 온도에서 다양한 농도로 흡착평형염색을 실시하여 얻은 등온흡착평형 곡선은 Nernst type과 일치하였다. 또한 동일 온도에서 굵기가 감소함에 따라 시료 표면적의 증가효과로 인해 분배계수 및 표준친화력은 증가함을 보였다. 모든 굵기에서 염색현상이 발열반응이기 때문에 염색온도가 증가할수록 분배 계수가 감소하였고, 이에 따라 표준친화력은 감소하였다. 시료 굵기가 감소함에 따라 표면적의 증가로 인해 동일 온도에서 최대로 염착되는 염료량은 증가하였다. 염색과정에 발생하는 염색열은 굵기가 감소할수록 염색이 용이해져서 작아지는 경향을 확인하였다. 시료의 굵기가 감소할수록 초극세사의 표면적은 증가하지만 각각의 초극세사 사이의 공간이 좁아진다. 이로인해 염색과정에서 염액의 원활한 침투를 위한 공간이 부족하여 염액의 원활한 이동이 어렵기 때문에 확산계수가 감소하였다. 이러한 현상은 초극세사 분할이 심해져서 굵기가 가늘어질수록 확산계수가 더 감소되었다. 결론적으로 초극세사 시료의 굵기가 감소할수록 확산계수 값이 감소하였다. 이러한 경향성은 고온으로 갈수록 더 뚜렷하게 나타났으며 확산계수의 온도 의존성은 굵기가 굵을수록 증가하였다.

### References

[1] S. M. Burkinshaw, Chemical Principles of Synthetic Fibre Dyeing, Blackie Academic & Professional, pp. 194-217, Glasgow, 1995.  
 [2] G. Jerg, J. Baumann, Polyester Microfibers: A New Generation of Fabrics, Textile Chemist and Colorist,

Vol. 22, pp. 12-14, 1990.  
 [3] J. Militky, J. Vanicek, J. Krysfek, V. Hartych, Modified Polyester Fibres, Elsevier, pp. 61-62, Prague, 1991.  
 [4] W. S. Perkins, D. M. Hall, "A Fundamental Study of the Sorption from Trichloroethylene of Three Disperse Dyes on Polyester", Textile Research Journal, Vol. 43, Issue 2, pp. 115-120, Feb. 1973.  
 DOI: <https://doi.org/10.1177/004051757304300209>  
 [5] A. Johnson, The theory of coloration of textiles, 2nd, pp. 263-394, Society of Dyers and Colourists, 1989  
 [6] W. McDowell, R. Weingarten, "New Experimental Evidence about the Dyeing of Polyester Materials with Disperse Dyes", Journal of the Society of Dyes and Colourists banner, Vol. 85, Issue 12, pp. 589-597, Dec. 1969.  
 DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1969.tb02865.x>  
 [7] R. H. Peters, J. H. Petropoulos, R. McGregor, "A study of the Diffusion of Dyes in Polymer Films by a Microdensitometric Technique", Journal of the Society of Dyes and Colourists, Vol. 77, Issue 12, pp. 704-714, Dec. 1961.  
 DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1961.tb02420.x>  
 [8] J. G. Blacker, D. Patterson, "Molecular Mechanisms of Disperse Dyeing of Polyester and Nylon Fibres", Journal of the Society of Dyes and Colourists, Vol. 85, Issue 12, pp. 598-605, Dec. 1969.  
 DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1969.tb02866.x>  
 [9] T. Shibusawa, Y. Chigira, "Dual-Mode Sorption of Nonionic Azo Dyes by Nylon 6", Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, Vol. 30, Issue 6, pp. 563-568, May 1992.  
 DOI: <https://doi.org/10.1002/polb.1992.090300607>  
 [10] T. Nakamura, S. Ohwaki, T. Shibusawa, "Dyeing Properties of Polyester Microfibers", Textile Research Journal, Vol. 65, Issue 2, pp. 113-118, Feb. 1995.  
 DOI: <https://doi.org/10.1177/004051759506500207>  
 [11] T. Nakamura, R. R. Bomm, Y. Kamiishi, T. Shibusawa, "Dyeing Properties of a Polyester Ultrafine Fiber", Textile Research Journal, J. Vol. 70, Issue 11, pp. 961-968, 2000.  
 DOI: <https://doi.org/10.1177/004051750007001105>  
 [12] T. Shibusawa, "Polynomial Approximations Describing Rate of Dyeing from a Finite Bath", Journal of the Society of Dyes and Colourists, Vol. 96, Issue 6, pp. 293-296, Jun. 1980.  
 DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1980.tb03529.x>  
 [13] T. Shibusawa, "The mathematical expression of rate constants in empirical rate of dyeing equations in disperse dyeing", Journal of the Society of Dyes and Colourists, Vol. 104, Issue 1, pp. 28-33, Jan. 1988.  
 DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1988.tb01132.x>  
 [14] J. N. Ethers, "Isothermal Sorption from Finite Baths: Effect of the Boundary Layer on Sorption of Diffusants by Solids of Various Geometrical Shapes", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 42, Issue 6,

- pp. 1519-1523, Mar. 1991.  
DOI: <https://doi.org/10.1002/app.1991.070420605>
- [15] K. H. Park, M. Casetta, V. Koncar, " Diffusion of disperse dyes into microfibrils and conventional polyester fibres", *Coloration Technology*, Vol. 118, Issue 6, pp. 319-324, Nov. 2002.  
DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2002.tb00117.x>
- [16] K. H. Park, V. Koncar, "Diffusion of disperse dyes into super-microfibers", *Coloration Technology*, Vol. 119, Issue 5, pp. 275-279, Jun. 2003.  
DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2003.tb00183.x>
- [17] S.W. Nam, S.B. Young, D.S. Lee, *Dye Chemistry*, pp. 308-309, Boseong, 2000.
- [18] K. L. Georgiadou, E. G. Tsatsaroni, I. C. Eleftheriadis, A. H. Kehayoglou, "Disperse Dyeing of Polyester Fibers: Kinetic and Equilibrium Study", *Journal Applied Polymer Science*, Vol 85, Issue 1, pp. 123-128, Apr. 2002.  
DOI: <https://doi.org/10.1002/app.10664>
- [19] H. Lee, H. T. Cho, "Dyeing Behaviors of a Disperse Dye on Ultra-micro PET Fibers", *Textile Science and Engineering*, Vol. 47, No. 2, pp. 77-84, Apr. 2010
- [20] H. J. White, Jr, "Some Theoretical Considerations of the Dyeing of Cellulose Acetate with Disperse Dyes", *Textile Research Journal*, Vol 3, Issue 5, pp. 329-338, May 1960.  
DOI: <https://doi.org/10.1177/004051756003000501>
- [21] J. S. Ward, "Colour Terms and Definitions", *Journal of the Society of Dyes and Colourists*, Vol. 89, Issue 11, pp. 411-422, Nov. 1973.  
DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1973.tb03113.x>
- [22] I. D. Breuer, M. M. Rattee, "The physical chemistry of dye adsorption", *Academic press London and New York*, pp. 42-44, 1974.
- [23] T. Vickerstaff, *The physical chemistry of dyeing* 2nd Ed., PP. 102-121, Oliver and Boyd London, 1954.
- [24] S. H. Yoon, T. K. Kim, Y. J. Lim K. M. Cho, "The Interpretation of Dyeing Behavior of Poly(trimethylene terephthalate) Fiber with a Disperse Dye", *Textile Coloration and Finishing*, Vol. 13, No. 4, 249-255, Aug. 2001.
- [25] S. Dhoub, A. Lallam, F. Sakli, "Study of Dyeing Behavior of Polyester Fibers with Disperse Dyes", *Textile Research Journal*, Vol. 76, Issue 4, pp. 271-280, Apr. 2006.  
DOI: <https://doi.org/10.1177/0040517506061243>
- [26] D. Patterson, R. P. Sheldon, "The Dyeing of Polyester fibers with Disperse Dyes", *Transactions Faraday Society*, Vol. 55, pp. 1254-1264, Jan. 1959.  
DOI: <https://doi.org/10.1039/TF9595501254>
- [27] R. McGregor, J. N. Ethers, "Transitional Kinetics in Disperse Dyeing", *Textile Chemist and Colorist*, Vol. 11, Issue 9, pp. 59-63, Sep. 1979
- [28] J. H. Dumbleton, J. P. Bell, T. Murayama, "The effect of structural changes on dye diffusion in poly(ethylene terephthalate)", *Journal of applied polymer science*, Vol. 12, Issue 11, pp. 2491-2508, Nov. 1968.  
DOI: <https://doi.org/10.1002/app.1968.070121109>
- [29] H. D. Weigmann, M. G. Scott, A. S. Ribnick, R. D. Matkowsky, "Interactions of Nonaqueous Solvents with Textile Fibers: Part VIII: Mechanism of Dye Diffusion in Solvent-Treated Polyester Yarns", *Textile Research Journal*, Vol. 47, Issue 11, pp. 745-754, Nov. 1977.  
DOI: <https://doi.org/10.1177/004051757704701107>
- [31] J. Gagarra, P. Puente, "Influence of the Specific Surface of Polyester Fiber on the Kinetics of Dyeing with Disperse Dyes", *Textile Research Journal*, Vol. 36, Issue 2, pp. 134-142, Feb. 1966.  
DOI: <https://doi.org/10.1177/004051756603600206>

이 헌(Hun Lee)

[정회원]



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

<관심분야>

고분자 소재, 응용화학