Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society
Vol. 20, No. 11 pp. 527-536, 2019

https://doi.org/10.5762/KAIS.2019.20.11.527
ISSN 1975-4701 / eISSN 2288-4688

PTT BCF의 분산염료 염색에서 첨가제의 내열성 및 내광성 효과

문창헌[1], 이헌[2*]
[1]한국의류시험연구원 전략기획실, [2]청주대학교 에너지광기술융합학부 응용화학

Thermal and UV Resistance of Polytrimethylene Terephthalate Bulked Continuous Filament (PTT BCF) and The Influence of Additive on Those

Chang-Heon Moon[1], Hun Lee[2*]
[1]Strategic Planning Division, Korea Apparel Testing & Research Institute
[2]Division of Energy & Optical Technology Convergence, Cheongju University

요 약 본 연구에서는 PTT BCF의 열과 자외선에 의한 취화거동과 분산염료의 열 및 자외선에 의한 퇴색거동을 연구하였다. 염료의 퇴색과 PTT BCF의 취화를 억제시킬 수 있는 첨가제를 방사과정에서 첨가하여 그 효과를 알아보았다. PTT BCF의 열처리 이후 취화거동은 열처리 온도와 노출시간이 증가할수록 취화현상이 가속화되어 시료의 인장강도 저하가 두드러졌다. 시료가 120 °C까지의 온도에 노출하였을 때는 인장강도의 저하가 크지 않으나 그 이상의 온도인 150 °C에서는 노출시간에 비례하여 급격한 인장강도 저하를 보였다. 열에 의한 취화는 산화방지 첨가제가 높은 온도에서는 그 효과가 안정적이지 않으며 산화반응이 급격하였다. 열처리 이후 시료의 퇴색은 열처리 온도가 증가할수록 K/S 값이 감소하였고, 노출시킨 시간이 증가할수록 퇴색되는 경향이 강하게 나타났다. 특히 고온으로 갈수록 열에 의한 퇴색거동이 급격하게 증가하였으며 열퇴색 억제제가 그 효과를 발휘하지 못했다. 자외선 조사 이후 PTT BCF의 취화거동과 퇴색거동을 인장강도 변화와 K/S 값 변화로 각각 살펴보았다. 자외선 조사에 따른 취화는 열처리 시의 취화보다 더 크게 나타났으며, 특히 장시간 동안 노출된 경우 인장강도의 저하가 급격하였다. 또한 K/S 값의 변화 역시 온도와 노출시간이 증가할수록 퇴색거동이 강하게 나타났다. 시료의 취화거동과 퇴색거동은 자외선 조사의 경우가 더 가혹하게 나타났다. 열 및 자외선 모두가 분산염료의 퇴색에 영향을 주며, 자외선 조사는 같은 온도에서 노출했을 때에 비해 아주 높은 퇴색속도를 보였다. 결론적으로 열과 자외선에 의한 퇴색과 취화는 특정 산화방지제와 자외선흡수제에 의해 다소 억제되어 저하되었다.

Abstract This study examines the degradation of PTT BCF and fading behavior of disperse dye by heat treatment and UV irradiation.
The behavior in strength degradation of PTT BCF after treat treatment was examined by measuring the tensile strength of samples. The strength retention of PTT BCF rapidly decreased with increasing exposure time at 150 °C. The K/S value decreased with increasing temperature and its trend accelerated with increasing exposure time on heat. The behavior on strength degradation of PTT BCF and the fading of disperse dye on it were studied under UV irradiation at various temperatures. The tensile strength of PTT BCF and the K/S value of the sample dyed with disperse dye after UV irradiation decreased with increasing temperature and exposure time. PTT BCF exposed under UV irradiation exhibited lower strength and K/S value compared with the sample after heat treatment. Additional study on the effects of additives used to improve the resistance to fading of disperse dye and degradation of PTT BCF revealed that antioxidant and UV absorbent in PTT BCF showed a small improvement in the strength degradation of PTT BCF and the fading of dye.

Keywords : PTT BCF, Thermal Resistance, UV Resistance, Disperse Dye, Additive

*Corresponding Author : Hun Lee(Cheongju Univ.)
email: Hunlee80@cju.ac.kr
Received July 17, 2019 Revised August 14, 2019
Accepted November 1, 2019 Published November 30, 2019

1. 서론

PTT(polytrimethylene terephthalate)는 TPA (terephthalic acid)나 DMT(dimethyl terephthalate)를 PDO(Propanediol)와 축중합한 물질로서, PET(Polyethylene terephthalate)와 중합방법 및 화학적 구조가 매우 유사하나 Methylene unit의 차이로 인해 열적, 기계적, 내약품성에 있어 많은 차이를 나타낸다. 따라서, 제품으로 만들었을 경우 신축성, 알칼리 감량성, 촉감 및 염색성 등이 크게 차별화되고, 이로 인해 수영복, 에어로빅 등의 스포츠 레저 의류, 인조가죽, 자동차 내장재, 카펫 등의 매우 다양한 용도로 활용된다[1]. 특히 PTT BCF(Bulked continuous filament)는 동일한 제품군의 타소재에 비하여 제반 물성이 우수할 뿐 아니라 가격 경쟁력도 뛰어나 카펫용과 내장재용 소재로 그 활용도가 높다. 그러나 이러한 활용의 소재는 다른 소재에 비해서 자외선이나 열 등의 외부환경에 장시간 노출되고, 이 경우 퇴색현상과 함께 취화현상을 일으킨다[2].

PTT는 비교적 낮은 유리전이온도와 용융점을 가지고 있어 염색성과 후처리 가공성은 뛰어난 반면 열에 대하여 불안정한 단점이 있다. 이러한 특성은 PTT BCF가 자외선이나 열에너지에 의해 취화 또는 퇴색되는 현상에 취약점을 드러낸다. 이는 염료 자체가 자외선이나 열에 의해 분해되는 것과 PTT 고분자 사슬의 분해과정에서 생성되는 라디칼의 영향이 모두 원인이 된다[3,4]. 따라서 열이나 자외선에 의해 염료가 분해되는 현상을 막기 위해서 산화를 억제시킬 수 있는 첨가제와 자외선 흡수제의 응용이 필요하다. 일반적으로 이러한 PTT의 내열성과 내광성에 대한 견뢰도를 향상시키기 위해 산화방지제와 자외선 흡수제를 염색과 동시에 처리하거나 후처리하는 방법이 있다[5,6]. 그 외에도 균염 및 안정성 향상을 위한 유화기술을 도입하는 방법, 염료와 함께 염욕에 첨가하는 방법, 공중합체를 만드는 방법 등 다양한 방법이 제시되었다[7,8]. 또한 더욱 우수한 내열 내광견뢰도를 가지는 염료의 개발도 요구되어 연구되었다[9-11]. 하지만 고온과 외부환경에 장시간 노출되는 가혹한 응용 조건에서 PTT BCF의 내열과 내광 특성의 거동에 대한 폭넓은 연구가 부족하다.

본 연구에서는 열과 자외선의 장시간 노출이 카펫 자동차용 매트로 제조되는 PTT BCF의 취화와 분산염료 퇴색에 미치는 영향과 그 거동을 알아보았다. 그리고 분산염료의 퇴색과 PTT BCF의 취화를 억제시킬 수 있는 첨가제를 방사과정에서 첨가하여 그 효과를 검토하였다.

2. 본론

2.1 실험

2.1.1 시료

소재는 H사로부터 첨가제가 없는 100 % PTT 한 종류와 각각 다른 산화 방지제와 자외선 흡수제가 복합 첨가된 3가지 종류를 제공받았다. 제공받은 고분자 재료(Chip 형태)를 BCF 방사장치(TW-503 Barmag, TMT, Japan)로 방사하여 filament 형태로 제조하였다. 방사된 1300d/68f PTT BCF를 2합하여 사가공한 원사를 환편기(6" diameter, Greenwood Corp. model 6-CK)로 편성하여 시료로 사용하였다. Table 1은 각 시료 내 첨가제의 종류와 함량을 나타내었으며, Table 2는 사용된 각각의 첨가제 화학구조식을 나타내었다.

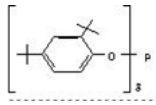
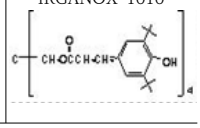
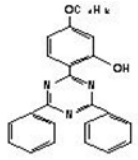
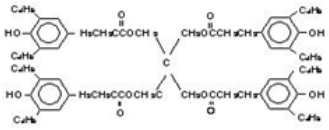
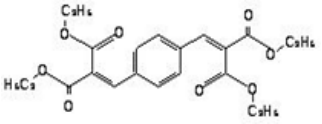
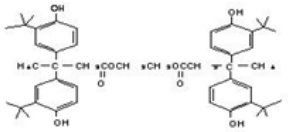
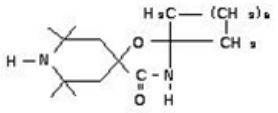
Table 1. Additive in samples

Type	Additive	Amount of antioxidant (wt %)	Amount of UV absorbent (wt %)	Molecular weight (g/mol)
Sample A	-	-	-	-
Sample B	IRGANOX B561	0.3	-	753
	TINUVIN 1577	-	0.5	425
Sample C	ADK AO-60	0.1	-	1178
	HOSTAVIN B-CAP	-	0.3	418
Sample D	HOSTANOX 03	0.2	-	794
	HOSTAVIN N30	-	0.5	〉1000

2.1.2 염색

시료 (A), (B), (C), (D)는 고온고압 염색기(Turbo Color, Ahiba, Swiss)를 이용하여 액비 1:20으로 염색하였다. 사용된 염료는 Dystar사의 E 타입 분산염료인 Dianix Blue AC-E 제품과 분산제는 Clariant사의 Lyocol RDN를 사용하였다. 염색조건은 분산제 1 g/l 농도와 0.6 % o.w.f (On Weight of Filament) 염료 농도로 30 °C에서부터 승온하여 98 °C에서 60분간 염색 진행하였다. 염색 후 냉각된 시료는 표면의 미 염착된 염료 제거를 위해 증류수로 충분한 수세과정을 거치고, Auto-Desiccator Cabinet(SA0001, SANPLATEC, Japan)에서 48 hrs 동안 건조하였다. Figure 1는 전체 염색과정 프로파일을 나타내었다.

Table 2. Chemical structure of additives

Additive	Chemical structure
IRGANOX B561	IRGAFOS 168  IRGANOX 1010 
TINUVIN 1577	
ADK AO-60	
HOSTAVIN B-CAP	
HOSTANOX 03	
HOSTAVIN N30	

2.1.3 흡진율 측정

각 시료의 분산염료에 대한 염색성을 알아보기 위해 시간에 따른 염착량의 변화를 DyeMax L system(Dyetex 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 흡진을 4분 간격으로 측정하였다.

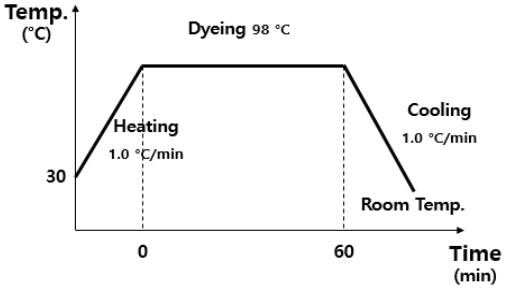


Fig. 1. Dyeing process of the PTT BCF with Dianix Blue AC-E

2.1.4 열처리 및 자외선 조사

분산염료로 염색된 PTT BCF의 열과 광에 의한 취화거동과 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 hrs 동안 열처리를 진행하였다. 자외선 조사는 염색된 시료를 Q-SUN 1000(Q-Panel Lab Products, 미국)를 사용하여 Irradiance 1.80 W/m^2 (420 nm)로 각각의 온도 65, 83 °C 조건에서 40, 80, 120, 160, 200 hrs 동안 처리하였다.

2.1.5 인장강도 측정

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

2.1.6 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. (1)로 표현된다.

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

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

2.2 결과 및 고찰

2.2.1 분산염료의 염색성

Figure 2은 염료의 입자가 비교적 작은 분산염료인 Dianix Blue AC-E를 사용하여 염색할 때의 염료 흡진율 그래프이다. 흡진율은 초기 염액 농도에 대한 염료가 흡착되고 남은 잔액의 염료농도의 비로 Eq. (2)로 나타내어진다.

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

Where, A_0: Absorbance of initial dyebath, A_t: Absorbance of residual dyebath

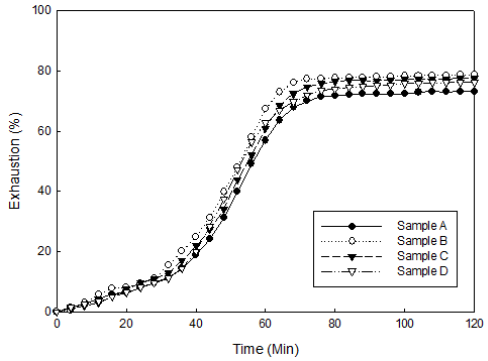


Fig. 2. Exhaustion of Dianix Blue AC-E on PTT BCF

PTT BCF 시료가 염색이 진행되면서 염색 시간에 따라 염액의 스펙트럼 변화가 나타났으며, 이는 곧 분산 염료의 염착곡선이라 할 수 있다. (A), (B), (C), (D) 시료의 염착곡선은 모두 비슷한 거동을 보이고, 염색시간 80분 이후에는 더 이상의 변화가 없음을 보였다. 이는 98 °C 염색온도에서 분산염료의 PTT 시료 염색은 80분이면 완료가 되고 더 이상의 염료 흡착이 진행되지 않음을 나타낸다. 그 중 첨가제가 복합 투입된 (B), (C), (D) 시료는 100 % PTT 시료 (A)보다 흡진이 더 빠르고 최종 흡진율도 더 높은 것을 알 수 있다. 산화방지제와 자외선 흡수제의 첨가는 방사과정에서 시료의 결정화도가 감소하고 비결정 영역이 늘어나도록 만든다. 이에 따라 고분자의 자유부피로 확산되어 들어가는 분산염료의 특성으로 인해 시료의 비결정 영역으로의 염료 흡착이 더 수월하게 진행되기 때문이다.

2.2.2 분산염료로 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 [3,4]. 즉, PTT BCF는 열에 의한 산화반응이 진행되고 고분자 주사슬이 절단되어 분자량 감소가 일어난다. 이 현상은 PTT BCF의 물리적 성질의 급격한 감소를 유발하게 된다.

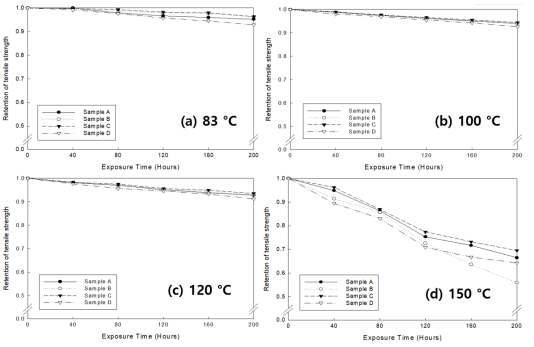


Fig. 3. Retention of tensile strength of PTT BCF exposed at various temperature

Figure 3은 열처리 온도에 따른 PTT BCF의 인장강도 변화를 각각 나타낸 것이다. 인장강도의 변화는 처리 전의 인장강도를 S_0, 처리 후의 인장강도를 S로 보고 S/S_0를 계산하여 원래 시료가 가진 인장강도에서 처리조건과 시간에 따른 변화 정도를 나타내었다. 시료를 각각 83, 100, 120, 150 °C의 온도에서 노출시켰을 때 인장강도는 모두 감소하는 경향을 보였다. 83, 100, 120 °C의 온도에서 노출시켰을 때의 인장강도는 10 % 이내의 강도저하를 보였고, 특히 (D)시료가 (A), (B), (C)시료보다 강도저하가 더 크게 나타났다. 노출시간을 증가할수록 시료의 강도가 더 저하되는 완만한 열적 산화반응을 보여주었다. 반면에 시료를 150 °C의 온도에 노출시켰을 때 인장강도의 저하가 두드러지는 경향을 보였다. 시간이 지날수록 인장강도 저하 정도가 커지다가 200 hrs 에서는 최대의 인장강도 저하가 나타났다. 특히 (B)시료의 인장강도 저하는 45 %로 150 °C에서 급격한 열적 산화반응을 보였다. 이는 (C) 시료에 첨가되어 있는 산화방지제 (ADK AO-60)는 열적 산화반응으로부터 시료의 강도저하를 억제시키는 효과를 나타냈지만, (B)와 (D)시료에 첨가된 산화방지제는 강도저하를 억제시키는데 큰 역할을 하지 못했다고 볼 수 있다. 시료 (C)에 첨가된 산화방지제는 다른 (B), (D)시료에 첨가된 산화방지제보다 분자량

이 거의 1.5배 가량 큰 첨가제로 산화반응이 발생하여 라디칼이 발생되는 말단기가 더 적다고 할 수 있다. 이로인해 열에 의한 산화반응으로 인한 기계적 강도 저하는 시료 (C)가 (B), (D) 시료보다 더 작게 나타났다고 할 수 있다.

염료의 열에 의한 취화 속도식은 유도된 것과 실험적으로 나타낸 것 등 여러 가지가 제시되고 있다. 그러나 이러한 식들은 일반적으로 적용되는 식이라기보다는 특정 소재와 염료에 따라 다르게 제시된다. 열에 의한 취화 속도식의 기울기인 속도상수는 환경조건에 따라서 변화하는 요소로서 반응속도의 크기를 나타내는데 매우 유용하다[12]. PTT BCF에서 분산염료의 열에 의한 취화 속도식은 Figure 3의 결과를 가장 만족시키는 경험식 Eq. (3)를 적용하였다.

$$F_t = F_0 \cdot exp(-kt) \quad (3)$$

$$lnF_t = lnF_0 - kt \quad (4)$$

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

Eq. (3)의 양변을 대수로 취하면 Eq. (4)와 같으며, Eq. (4)에서 $\ln[F_t/F_0]$와 시간 t가 직선관계이므로 시간에 따른 $\ln[F_t/F_0]$의 변화값으로부터 속도상수 k를 구할 수 있다. 열에 오랜 시간 노출된 시료의 경우, 취화로 인해 인장강도 값의 편차가 심하게 된다. S/S_0값이 일정한 경향을 가지고 있는 노출시간에서의 데이터를 사용하여 속도상수 k_1를 구하였다. 여기서 F_t는 열처리 시간 t에서의 시료의 인장강도 S, F_0는 열처리 전 (t=0) 시료의 인장강도 S_0를 의미한다. 속도상수 k_1의 절대값은 클수록 취화 반응속도가 빠르다는 것을 의미한다. 각각의 온도에서 열처리를 한 시료의 열취화 속도상수 값을 Figure 4에 나타내었다.

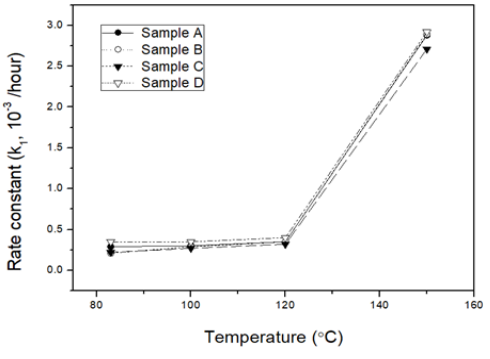


Fig. 4. Thermal degradation rate constant of PTT BCF dyed with Dianix Blue AC-E

열처리 온도 83, 100, 120 °C에서는 열취화 속도상수를 의미하는 기울기 값이 서로 큰 차이가 없다. 하지만 150 °C에서는 시료의 열취화 속도가 현저히 증가함을 알 수 있다. 이것은 150 °C에서는 산화방지 첨가제가 열취화 억제에 기여하지 못하고, 고온에서는 열분해가 증가하여 라디칼 형성으로 인한 산화반응이 가속화된 것을 의미한다.

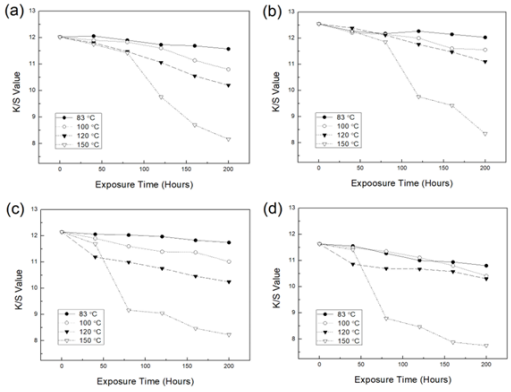


Fig. 5. K/S Value of PTT BCF treated at various temperature (a) Sample A, (b) Sample B, (c) Sample C, (d) Sample D

Figure 5에 83 °C에서부터 150 °C까지 온도에서 열처리 시간에 따른 시료의 파장별 K/S 값의 변화를 표현하였다. 열처리 이후 시료의 반사율 측정을 하여 노출시간별 각 시료의 최대반사율파장(λ_{max}=630 nm)에서의 K/S 값을 나타내었다. PTT BCF 시료는 모든 열처리 온도에서 열처리 시간이 늘어날수록 K/S 값이 작아져 퇴색되는 경향을 볼 수 있다. 또 어떤 시료든지 노출시킨 열처리 온도가 증가할수록 K/S 값의 저하가 두드러져 퇴색되는 경향이 강하게 나타났다. 이는 열처리 시간 증가와 열처리 온도의 증가에 따른 열에너지의 증가로 인해 염료의 퇴색이 가중된 것이 원인이다.

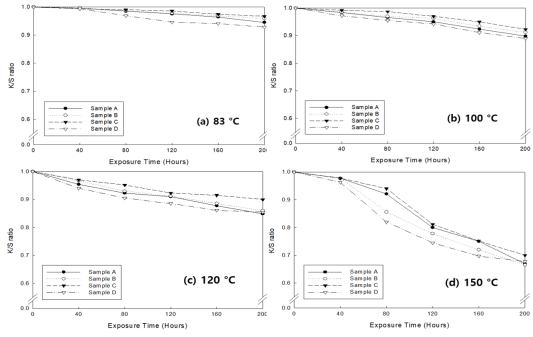


Fig. 6. K/S ratio of PTT BCF dyed with Dianix Blue AC-E after various heat treatment

K/S 값의 변화(퇴색정도)는 처리 전의 값을 $(K/S)_0$, 처리 후의 값을 K/S로 하여 그 비를 계산하여 표현하였다. 이는 시료의 퇴색정도를 열처리 시간에 따라 나타내는 수치로 Figure 6에 각 온도별 열에너지에 의한 효과를 나타내었다. 83 °C의 낮은 온도에서는 200 hrs 노출 시 약 10 %의 퇴색이 일어나고 열처리 온도가 증가할수록 열에 의한 퇴색이 급격히 증가한다. 120 °C에서 약 20 %, 150 °C에서는 약 40 %의 염료가 분해되는 것을 알 수 있다. 첨가제가 있는 (B)와 (D) 시료의 경우 첨가제가 없는 100 % PTT BCF 시료인 (A)와 큰 차이가 없는 K/S 값 변화거동을 보였다. 반면에 (C) 시료는 첨가제가 없는 100 % PTT BCF 시료보다 열퇴색이 억제됨을 확인하였다. 결론적으로 첨가제에 의한 영향은 (C) 시료의 첨가제(ADK AO-60)가 열퇴색을 가장 억제하는 효과를 보였고, (B)와 (D)시료의 첨가제는 열퇴색 억제의 효과가 크지 않았다. 이는 (B), (D) 시료의 첨가제는 특히 고온으로 갈수록 열에 의한 영향을 억제하지 못함을 의미한다. 이 역시 시료 (C)에 첨가된 산화방지제인 ADK AO-60의 높은 분자량으로 인해 PTT BCF의 열적 산화반응이 (A), (B), (D) 시료에서보다 억제되었음을 확인할 수 있었다.

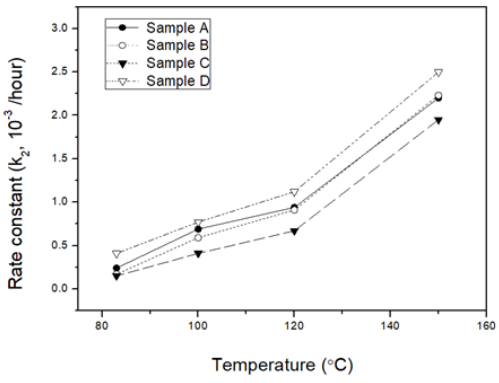


Fig. 7. Thermal fading rate constant of PTT BCF dyed with Dianix Blue AC-E

Figure 6의 실험치를 가장 만족시키는 Eq. (4)을 PTT BCF에서 분산염료의 열처리에 의한 퇴색 속도식으로 이용하였다. 시간에 따른 $\ln[F_t/F_0]$의 변화값으로부터 K/S ratio가 일정한 경향을 띠는 노출시간에서의 데이터를 사용하여 속도상수 k_2를 구하였다. 여기서, Ft는 열처리 시간 t에서 시료의 K/S, F_0는 열처리 전(t=0)의 시료의 $(K/S)_0$를 의미한다. Figure 7는 PTT BCF 염색사의 열퇴색 속도상수 k_2를 나타낸 것이다. 열처리 온도가 증가함에 따라 열퇴색 속도상수가 지수함수적으로 증가하여 변퇴색이 일어나는 것을 알 수 있다. 산화방지제가 첨가된 (D) 시료의 경우는 100 % PTT BCF 시료 (A)보다 열퇴색 속도가 작게 나왔으나, 다른 (B)와 (C) 시료는 첨가제의 효과로 인해 퇴색속도가 개선되지 않았다.

2.2.3 분산염료로 염색한 PTT BCF의 광에 의한 취화 및 퇴색거동

PTT BCF의 열에 의한 산화반응은 단순히 화학결합이 끊어짐으로써 개시되지만, 광분해반응은 화학결합의 직접분해보다는 전자적인 들뜬상태와 에너지전달과정을 거치는 광물리적인 메커니즘으로 설명된다. 자외선은 200 - 400 nm 파장의 높은 에너지를 가지고 있어 발색단을 여기시키고, 그 그룹들은 에너지를 이동시켜 분해반응을 촉진하여 취화현상과 퇴색현상이 나타나게 된다[13,14]. 게다가 고분자 물질의 강도저하와 염색 색상변화는 광분해과정에서 카르복실기와 카르보닐기, 하이드로퍼옥사이드기와 같은 작용기에서 주로 발생하는 메커니즘을 따른다[15,16].

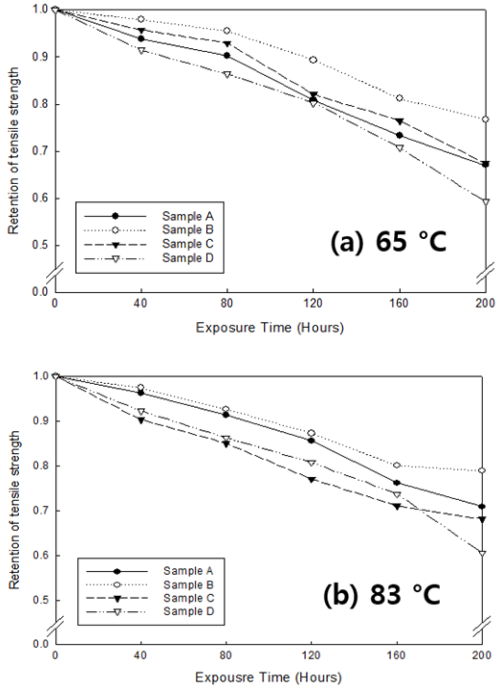


Fig. 8. Retention of tensile strength of PTT BCF exposed under UV-irradiation

Figure 8은 자외선 조사 시 PTT BCF의 인장강도 변화를 처리조건과 시간에 따른 정도로 나타내었다. 자외선

조사에 따른 PTT BCF의 취화는 열처리 시의 취화보다 큰 차이를 보여주고 있다. 장시간 동안의 자외선 조사는 모든 시료의 인장강도 저하를 가져왔으며 이는 급격한 광산화반응으로 인해 취화가 심하게 일어났음을 뜻한다. 그 중 (B) 시료는 100 % PTT 시료 (A)보다 좋은 인장강도유지율을 보여 광취화를 억제하는 첨가제의 효과를 나타냈지만, (C)와 (D) 시료는 광취화 억제 효과가 나타나지 않았다. 이는 (B)시료에 첨가된 자외선흡수제인 TINUVIN 1577의 화학적 구조가 광분해과정에서 라디칼이 발생하는 작용기의 함유가 (C), (D) 시료의 자외선 흡수제보다 적은데에서 기인한다. 이로인해 시료 (B)는 (A), (C), (D) 시료보다 자외선에 의한 인장강도 저하가 덜 나타났음을 확인할 수 있었다.

Table 3. UV degradation rate constant (10^{-3} $hour^{-1}$) of PTT BCF dyed with Dianix Blue AC-E

Type	Exposed Temperature	
	65 °C	83 °C
Sample A	1.78	1.79
Sample B	1.57	1.62
Sample C	1.72	2.04
Sample D	1.84	1.89

PTT BCF에서 분산염료의 자외선 조사에 의한 취화 속도식을 실험치에 만족시키는 Eq. (4)을 이용하여 계산한 광취화 속도상수 k_3 값을 Table 3에 나타내었다. 자외선 조사 조건 65 °C와 83 °C에서의 광취화 속도상수의 차이는 없지만, Figure 4의 83 °C에서 열취화 속도상수(k_1)와 자외선 조사 83 °C의 광취화 속도상수(k_3)는 큰 차이가 발생하는 것을 알 수 있다. 소재의 광취화는 광에너지에 의해 생성되는 라디칼에 의한 고분자 사슬의 절단에 기인되며, 염료 또한 광에너지를 받아 분해를 일으킨다[17]. 이로인해 염료의 분해과정에서 생성되는 라디칼이 고분자 사슬의 절단을 촉진시키는 촉매 역할을 하여 광취화가 가속화되었기 때문에 광취화 속도상수가 더 크게 나타난다.

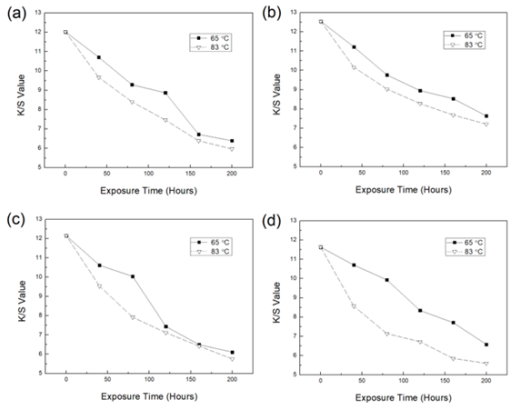


Fig. 9. K/S value of PTT BCF exposed under UV-irradiation (a) Sample A, (b) Sample B, (c) Sample C, (d) Sample D

염색된 PTT BCF의 자외선에 의한 퇴색거동을 알아보기 위하여 시료를 자외선에 노출시키고 시간에 따른 K/S 값의 변화를 최대파장(λ_{max}=630 nm)에서 측정하였다. Figure 9는 65 °C와 83 °C 온도에서 자외선 조사시간에 따른 시료의 K/S 값의 변화를 나타낸 것이다. 모든 시료가 자외선 조사 시간이 늘어날수록 K/S 값이 작아지는 경향을 볼 수 있으며, 온도가 증가할수록 퇴색 정도가 더 커지는 것을 알 수 있다. 이는 자외선 조사 시간이 증가할수록, 또 처리 온도가 증가할수록 광에너지에 의한 염료의 분해가 진행되어 퇴색이 가중된 것이다.

Figure 10에 65 °C와 83 °C 온도에서 자외선에 의한 염료의 퇴색정도를 처리 전 K/S_0와 처리 후 K/S의 비로 나타내었다. 자외선 조사시간이 늘어날수록 퇴색이 증가하며, 200 hrs 조사 시에는 절반에 가까운 퇴색현상을 보였다. 시료 (B)의 경우 첨가제가 자외선에 의한 퇴색을 억제하는 효과가 가장 높게 나타났다. 반면에 (C)와 (D) 시료는 자외선흡수제의 효과가 100 % PTT BCF 시료인 (A)와 별다른 차이를 보이지 않았다. 이역시 (B) 시료에 첨가된 TINUVIN 1577 자외선흡수제가 (C), (D) 시료에 첨가된 자외선 흡수제보다 적은 작용기로 인해 광분해반응을 억제시켰다고 할 수 있다. 그리하여 시료 (B)는 자외선 퇴색거동에 있어서 (A), (C), (D) 시료보다 더 뛰어난 결과를 보였다.

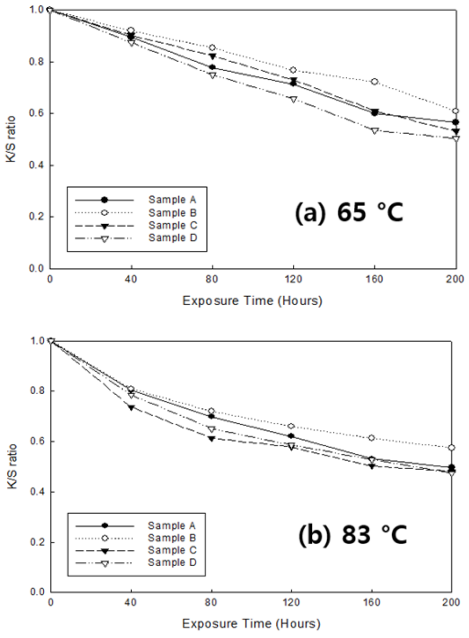


Fig. 10. K/S ratio of PTT BCF dyed with Dianix Blue AC-E exposed under UV-irradiation

분산염료로 염색된 PTT BCF의 자외선에 조사에 의한 광퇴색 속도상수 k_4는 Eq. (4)를 이용하여 계산하였다. 자외선 조사에 의한 퇴색 속도식에서 시간에 따른 $\ln[F_t/F_0]$의 변화값으로부터 K/S ratio가 일정한 경향을 가지고 있는 노출시간에서의 데이터를 사용하여 속도상수 k_2를 구하였다. Table 6은 PTT BCF의 광퇴색 속도상수를 나타낸 것이다. 65 °C와 83 °C 온도에서 자외선을 조사했을 때 광퇴색 속도상수 값은 비슷한 수치를 보였다. 65 °C에서 광퇴색 속도상수(k_4)와 Table 4의 150 °C에서 열퇴색 속도상수(k_2)와 비슷한 범위의 값을 보이는 것을 확인하였다. 이는 열에 의한 퇴색효과보다 자외선 조사와 같은 광에 의한 퇴색현상이 더 가혹하게 나타난다. 광에 의한 염료의 분해가 열처리의 경우보다 더 촉진되어 형성된 라디칼이 퇴색에 영향을 미쳤다고 할 수 있다.

Table 4. UV fading rate constant (10^{-5} $hour^{-1}$) of PTT BCF dyed with Dianix Blue AC-E

Type	Exposed Temperature	
	65 °C	83 °C
Sample A	2.92	3.09
Sample B	2.12	2.26
Sample C	3.39	3.75
Sample D	3.55	3.76

3. 결론

본 연구는 PTT BCF의 열과 자외선에 의한 취화거동과 분산염료의 열퇴색 및 자외선에 의한 퇴색거동을 연구하였다. 염료의 퇴색과 PTT 고분자의 취화를 억제시킬 수 있는 여러 종류의 첨가제가 함유된 원재료를 방사과정을 통해서 PTT BCF로 만들어 그 효과를 검토하였다.

PTT BCF의 열처리 이후 취화거동은 인장강도 측정을 통하여 알아보았다. PTT BCF는 열처리 온도가 올라갈수록 노출시간이 증가할수록 열산화반응으로 인한 취화현상이 가속화되어 시료의 인장강도 저하가 두드러졌다. 시료가 83, 100, 120 °C까지의 온도에 노출하였을 때는 인장강도의 저하가 크지 않으나 그 이상의 온도인 150 °C에서는 노출시간에 비례하여 급격한 인장강도 저하를 보였다. 열에 의한 PTT BCF의 취화는 산화방지 첨가제가 높은 온도에서는 그 효과가 안정적이지 않으며 산화반응이 급격하였다. 열처리 이후 시료의 퇴색정도를 K/S 값 변화거동으로 살펴보았다. 열처리 온도가 증가할수록 시료의 K/S 값이 감소하였고, 노출시킨 시간이 증가할수록 퇴색되는 경향이 강하게 나타났다. 특히 고온으로 갈수록 열에 의한 퇴색거동이 급격하게 증가하였으며 열퇴색 억제 첨가제가 그 효과를 발휘하지 못했다. 열처리에 의한 PTT BCF의 취화와 퇴색은 첨가된 산화방지제 중 ADK AO-60의 첨가제가 높은 분자량으로 으로 인해 가장 좋은 효과를 나타내었다.

자외선 조사 이후 PTT BCF의 취화거동과 퇴색거동을 인장강도 변화와 K/S 값 변화로 각각 살펴보았다. 자외선 조사에 따른 PTT BCF의 취화는 열처리 시의 취화보다 더 크게 나타났으며, 특히 장시간 동안 노출된 경우 인장강도의 저하가 급격하였다. 또한 K/S 값의 변화 역시 온도와 노출시간이 증가할수록 퇴색거동이 강하게 나타났다. 이는 자외선 조사 시간이 증가할수록, 또 처리 온도가 증가할수록 광에너지에 의한 염료의 분해가 진행되어 취화와 퇴색이 가중된 것으로 해석된다. 각 시료에 첨가된 자외선흡수제의 효과는 광분해반응의 작용기가 가장 적은 TINUVIN 1577가 함유된 시료가 자외선 노출에 있어 취화와 퇴색거동이 억제되는 효과가 가장 높게 나타났다.

열처리 효과와 자외선 조사의 효과를 비교해 본 결과 광에 의한 시료의 취화거동과 퇴색거동은 자외선 조사의 경우가 더 가혹하게 나타났다. 이것은 광에너지에 의해 생성되는 라디칼이 열적 산화반응에 의하여 발생되는 경우보다 고분자 사슬과 염료의 분해를 촉진한 결과라 할

수 있다. 결론적으로 열과 자외선에 의한 PTT BCF의 취화와 염료의 퇴색은 특정 산화방지제와 자외선흡수제에 의해 다소 억제되어 저하되었다고 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

[3] 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

[4] 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

[5] S. D. Kim, E. J. Park, "Relation between Chemical Structure of Yellow Disperse Dyes and Their Ligthfastness", *Fibers and Polymers*, Vol. 2, Issue 3, pp. 159-163, Sep. 2001.
DOI: https://doi.org/10.1007/BF02875330

[6] J. J. Lee, H. H. Lee, S. I. Eom and J. P. Kim, "UV absorber aftertreatment to improve lightfastness of natural dyes on protein fibers", *Coloration Technology*, Vol. 17, Issue 3, pp. 134-138, Jun. 2001.
DOI: https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.2001.tb00051.x

[7] C. Hwo, T. Forschner, R. Lowtan, "Poly(Trimethylene Phthalates or Naphthalate) and Copolymers: New Opportunities in Film and Packaging Applications", *Journal of Plastic Film and Sheeting*, Vol. 15, Issue 3, pp. 219-234, Jul. 1999
DOI: https://doi.org/10.1177/875608799901500305

[8] L. J. Wang, Z. H. Hu, "Synthesis and Application of a Basic Copolyamide as an Acid-dyeable PTT Fiber Additive", *Textile Research Journal,* Vol. 79, Issue 12, pp. 1135-1141, Jul. 2009
DOI: https://doi.org/10.1177/0040517508101461

[9] J. H. Choi, "Dyeing of High Light Fastness Solvent Dyes on Polyster Fiber", T*extile Coloration and Finishing,* Vol. 15, No. 3, pp. 50-58, Jun. 2003.
UCI: G704-000439.2003.15.3.004

[10] R. G. Ovejero, J. R. Sanchez, J. B. Ovejero, "Kinetic and Diffusional Approach to the Dyeing Behavior of the Polyester PTT", *Textile Research Journal,* Vol. 77, Issue 10, pp. 804-809, Oct. 2007.
DOI: https://doi.org/10.1177/0040517507080665

[11] D. S. Jeong, "Color Fastness of PLA Fiber Dyed with Vat Dyes", *Textile Coloration and Finishing,* Vol. 25, No. 1, pp. 75-81, May 2013.
DOI: https://doi.org/10.5764/TCF.2013.25.1.75

[12] 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.
DOI: http://www.riss.kr/link?id=A19572222

[13] 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

[14] 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

[15] G. J. Fechine, M. S. Rabello, R. M. Souto-Maior, "The Effect of Ultraviolet Stabilizers on the Photodegradation of Poly(ethylene terephthlate)", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 75, Issue 1, pp153-159, Jan. 2002.
DOI: https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00214-2

[16] D. J. Carlsson, D. M. Wiles, "The Photooxidative Degradation of Polypropylene. Part I. Photooxidation and Photoinitiation Processes", *Journal of Macromolecular Science, Part C*, Vol. 14, Issue 1, pp 65-106, Dec. 2006.
DOI: https://doi.org/10.1080/15321797608076113

[17] P. C. Crew, D. J. Clark., "Evaluating UV Absorbers and Antioxidants for Topical Treatment of Upholstery Fabrics", *Textile Research Journal*, Vol. 60, Issue 3, pp. 172-179, Mar. 1990.
DOI: https://doi.org/10.1177/004051759006000309

문 창 헌(Chang-Heon Moon) [정회원]

- 2006년 2월 : 숭실대학교 유기신소재공학과 (공학석사)
- 2007년 2월 ~ 현재 : 한국의류시험연구원 전략기획실 과장

〈관심분야〉
섬유가공, 염색

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 응용화학과 교수

〈관심분야〉
고분자 소재, 응용화학