

〈研究論文(學術)〉

PET섬유의 염색성에 미치는 미세구조 해석

손영아 · 허재원 · 김종호* · 임용진

경북대학교 공과대학 염색공학과

*동양폴리에스터 주식회사

(1996년 10월 1일 접수)

Influence of Fine Structure on Dyeability of PET Fibers

Young-A Son, Jae Won Hu, Jong Ho Kim and Yong Jin Lim

Dept. of Dyeing and Finishing, College of Engineering,

Kyungpook National University, Taegu, Korea

**Tongyang Polyester co. Ltd*

(Received October 1, 1996)

Abstract—Even if fibers are practically identical with respect to chemical composition and denier, the dyeabilities are frequently a little different in an industrial processing. It is difficult to interpret the numerical values of dye diffusion coefficients from a dye solution into fibers. The main reasons are the multicomponent nature of the diffusion process and the inhomogeneities of the substrate, so-called, various kinds of ordered and disordered regions of polymers, void and pores.

The equilibrium dye adsorptions and dyeing rates of a disperse dye into the several PET fibers having the same denier were determined at various temperatures. The dyeability of examined samples was divided into two groups, that is, lower dye adsorption fiber and higher ones at the lower temperatures.

This result was discussed with the degree of crystallinity, DSC diagram, X-ray diffractometry and Porosimetry of the PET fiber, and an appropriate model for fine structure of PET fiber was proposed.

1. 서 론

PET섬유는 방사후 강력을 부여하고 형태 안정성을 향상시키기 위하여 연신과 열처리공정을 거친다. 이 두 가지 공정의 조건에 따라 PET섬유분자의 결정성과 배향성이 현저하게 변화하고 결과적으로 PET섬유의

물성과 염색성이 변화하게 된다. 평형염착량은 분자 구조의 결정성과 직접적인 관계가 있어 PET섬유의 결정화도가 높으면 염착량이 저하하고 배향도가 높으면 염료의 확산계수가 감소하게 된다. 즉 PET섬유는 결정성이 치밀할 뿐 아니라 방사, 연신, 열처리 조건에 따라 결정성이 달라진다.^{1,2)} 이들 결정성의

변화는 바로 염색에 영향을 미치므로 세밀한 염색 시험을 거치지 않고는 원사 상태의 염색성을 알 수가 없다. 또한 결정화도에서 거의 차이가 나지 않는, 즉 거의 결정화도가 유사한 원사의 염색성(염색결과)을 예측하기는 더욱 어렵다고 생각할 수 있다. 따라서 몇가지 결정성의 data로부터 염색성을 예측할 수 있다면 원사 maker뿐만 아니라 염색현장에 있어서 염색·가공에 매우 유용하리라 생각된다. 본 연구는 PET섬유의 결정성과 염색성의 상관관계를 알아보기 위하여 화학적 조성과 굵기는 같으나 제조 회사가 다른 7종의 원사를 대상으로 이들의 평형염착량, 염착속도등 염색성과 결정화도, DSC diagram, X-ray 회절 및 porosimetry 데이터로부터 이들 PET섬유의 염색성을 PET섬유의 미세구조와 관련지워 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1 시료

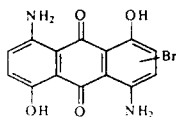
사용한 섬유샘플은 서로 다른 회사에서 제조된 동일한 섬유굵기(2.08d(75d/36F))를 가지고, 결정화도가 거의 유사한 7종의 필라멘트를 사용하였다. 실험에 사용한 시료들의 특성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Characteristics of PET fibers

A	75D/36F	semi dull	POY
B	75D/36F	semi dull	POY
C	75D/36F	semi dull	POY
D	75D/36F	semi dull	POY
E	75D/36F	semi dull	FDY
F	75D/36F	semi dull	POY
G	50D/24F	semi dull	POY

2.2 염료

염료는 anthraquinone계 분산염료인 C.I Disperse Blue 56을 사용하였고 염료의 분자 구조, 분자량, 및 최대흡수 파장은 다음과 같다.



M.Wt : 349.1
 λ_{max} : 636.4nm(in DMF)

2.3 염색

평형염착량 실험은 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130°C의 여러 온도에서 각각 평형에 달할 때까지의 소정시간 염색하였고, 염색속도 실험은 100, 130°C에서 실시하였다. 염욕은 초산으로 pH를 5로, 욕비는 1000 : 1로 하였다. 염색된 섬유는 수세후 다시 아세톤으로 린스하고, 40°C에서 건조후 DMF를 사용하여 추출하고 미리 작성한 검량곡선에 의하여 염착량을 구하였다.

2.4 결정화도 측정

2.4.1 밀도구배관에 의한 측정

각 시료는 사염화탄소와 톨루엔의 밀도구배관을 이용하여 23°C에서 밀도를 측정하였고, 결정화도는 다음식³⁾에 의하여 계산하였다.

$$\omega_c = (1/\rho - 1/\rho_a) / (1/\rho_c - 1/\rho_a)$$

ω_c : W_c/W (weight-fraction degree of crystallinity)

(W, W_c : total, crystalline weight)

ρ : measured density

ρ_a : amorphous density(1.336 for PET)

ρ_c : crystalline density(1.514 for PET)

2.4.2 시차주사열분석기(DSC)에 의한 측정

시차주사열분석장치(V4,OB Dupont 2000)을 사용하여 각 시료의 용해열로부터 결정화도를 계산하였다. 계산식⁴⁾은 다음과 같다. 또 DSC data의 전체용해열로부터 구한 값을 gross로, 전체용해열에서 온도 상승과정에서 일어난 재결정 부분의 용해열을 뺀 값으로부터 구한 값을 net로 구분하였다.

$$\omega_c = \Delta H / \Delta H^\circ$$

ω_c = weight-fraction degree of crystallinity

ΔH : measured heat of fusion

ΔH° : heat of fusion of the 100% crystalline polymer(138 J/g)

2.5 미세기공측정

비결정영역의 크기는 Micronics(porosizer 9320)을 사용하여 pore size 0.006 μ m~360 μ m사이의 비결정영역의 크기를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 평형염착량

7개의 시료를 50°C부터 130°C까지의 온도 범위에서 10°C 간격으로 각 온도에서 평형에 달할 때까지 소정시간 염색하였다. 염색한 시료들의 온도에 따른 평형염착량을 Table 2에 나타내었다. Table 2에 의하면 7종 시료 모두 온도가 증가함에 따라 평형 염착량이 같은 양상으로 증가하고 있음을 보여주고 있다. 그러나 시료 F와 G는 100°C부근에서 다른 시료보다 조금 낮은 염착량을 나타내고 있다. 이들 평형염착량을 plot한 것이 Fig. 1로, Fig. 1에서 더 명확히 알 수 있다. 평형염착량이 130°C에서 떨어지는 것은 사용한 염료 C.I. Disperse Blue 56이 130°C의 고온에서 장시간 염색함에 따라 일부 분해함에 기인하는 것이 확인되었다.

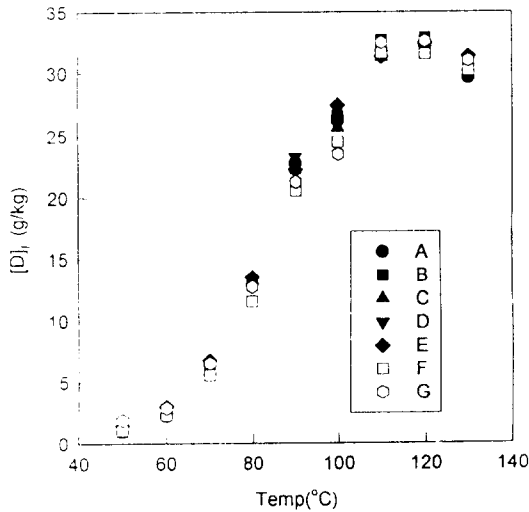


Fig. 1 The equilibrium dye adsorptions of C.I. Disperse Blue 56 on PET fibers at various temperature

3.2 염색속도

이들 섬도가 동일한 7종의 시료들의 염색속도를 100°C와 130°C에서 측정하고 그 결과를 Fig. 2와 Fig. 3에 각각 나타내었다. Fig. 2에서 보논바와 같이 100°C

에서는 시간이 지남에 따라 계속 염착량이 증가하고 있으나 Fig. 3의 130°C에서는 20분 정도에서 거의 평형에 도달하였다. 앞의 100°C부근에서 타시료에 비하여 낮은 평형염착량을 보인 시료 F와 G가 염색속도에 있어서도 100°C에서 낮음을 보여주고 있다.

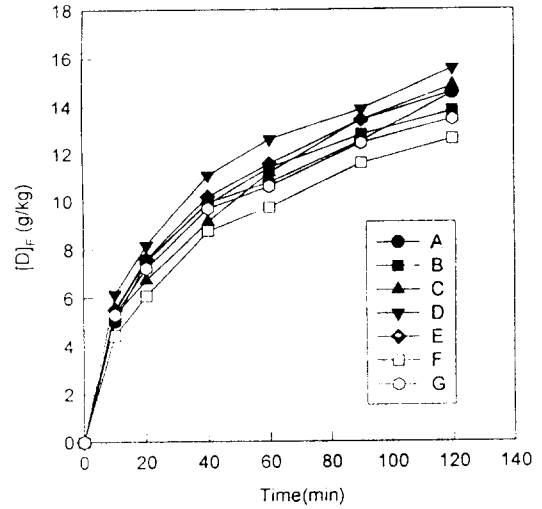


Fig. 2 The dyeing rates of C.I. Disperse Blue 56 on PET fibers at 100°C

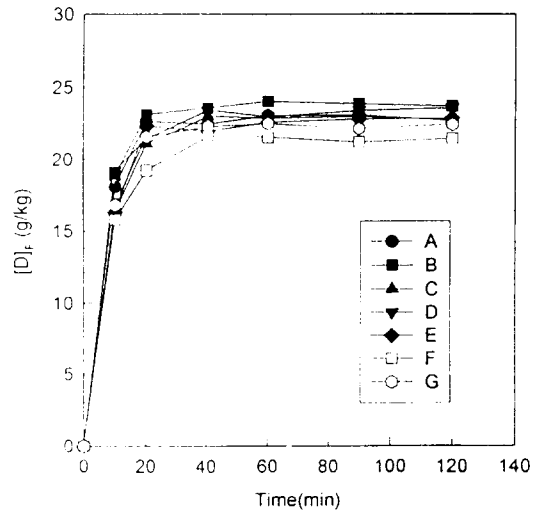


Fig. 3 The dyeing rates of C.I. Disperse Blue 56 on PET fibers at 130°C

Table 2. Equilibrium dye adsorption at various temperatures(g dye/kg fiber)

Sample	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C	110°C	120°C	130°C
A	0.953	2.218	5.660	12.865	22.820	26.192	31.862	32.263	29.589
B	0.973	2.429	5.961	13.036	22.318	26.593	32.715	32.899	30.105
C	1.254	2.730	6.774	13.266	22.870	25.664	31.232	32.398	29.787
D	1.887	2.630	6.031	13.367	23.281	26.292	31.455	32.313	29.863
E	1.435	3.021	6.804	13.527	22.238	27.396	31.310	32.414	31.360
F	1.064	2.318	5.569	11.560	20.560	24.486	31.611	31.510	30.206
G	1.887	2.875	6.562	12.715	21.254	23.500	32.464	32.611	31.000

3.3 결정화도

본 실험에 사용한 7종의 섬유 시료들의 결정화도를 밀도구배관법 및 DSC diagram으로부터 측정하여 Table 3에 나타내었다. DSC 데이터의 gross는 전체용해열로부터 구한 결정화도이며 net은 온도상승 과정에서 일어난 재결정 부분을 뺀 값을 말한다. 이들 섬유 시료들은 제조회사는 다르지만 필라멘트의 굵기가 같고 또 대체로 같은 공정에 의하여 제조되었으므로 Table 3에서 보는 바와 같이 측정 방법에 따라 약간 차이는 있으나 섬유 시료들간에는 거의 비슷한 결정화도를 가지고 있다. 이들 섬유샘플들의 평형염착량을 이들의 결정화도에 따라 plot한 것이 Fig. 4이다. Fig. 4에서 보는바와 같이 결정화도가 증가할수록 염착량은 약간 떨어지는 감이 있는 것 같으나 그 경향은 뚜렷하지 못하다. 특히 130°C에서는 거의 동일한 값을 나타낸 반면에 100°C에서는 시료 F와 G가 타섬유 시료들에 비하여 낮은 값을 나타낸다. 결정화에 따른 염색성의 비교에 있어서 결정화도가 크게 차이가 나는 경우에는 밀도구배관이나 DSC 등의 방법으로 결정화도를 측정해서 염색성을 평가, 즉 결정화도가 클수록 염색성이 떨어지는 것으로 예측이 가능하지만, 거의 유사한 결정화도를 가지는 시료에 대해서는 결정화도만 가지고는 예측이 어렵다는 것을 알 수 있다. 즉 같은 결정화도를 가지더라도 결정의 크기, 모양 그리고 결정, 비결정 부분이 어떠한 형태로 분포되어 있느냐 등에 따라 염착성이 달라 질 것이 예측된다.

Table 3. The Crystallinities of PET fibers

Sample	Density-gradient method		DSC method	
	density	crystallinity	crystallinity (net)	crystallinity (gross)
A	1.372	0.225	0.360	0.422
B	1.372	0.225	0.348	0.446
C	1.372	0.221	0.388	0.448
D	1.372	0.221	0.363	0.445
E	1.371	0.215	0.346	0.463
F	1.378	0.261	0.396	0.448
G	1.371	0.217	0.363	0.469

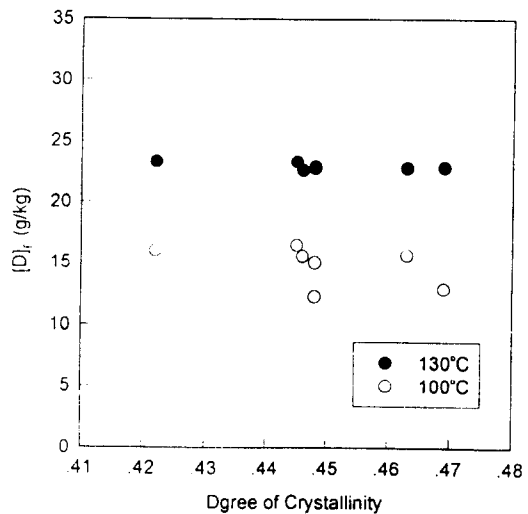


Fig. 4 The relation between amount of dye adsorbed in fiber and degree of crystallinity

3.4 DSC diagram

DSC diagram으로부터 구한 결정화도는 7개의 시료들이 거의 비슷한 값을 나타내지만, diagram의 peak모양은 2가지 형태로 구분되어진다. 즉 시료 A, B, C, D, E의 DSC diagram이 서로 유사하며, 시료 F와 G가 서로 비슷하다. 따라서 이들 중 대표적인 시료 B의 DSC diagram을 Fig. 5에, 시료 F의 DSC diagram을 Fig. 6에 나타내었다. 이들 시료들은 모두가 유사한 thermal history를 가지고 있지만 시료 F와 G의 경우 타 시료들에 비하여 main peak의 모양은 매우 다르다. 즉 Fig. 5에 의하면 시료 B의 DSC diagram은 main peak외에 큰 shoulder를 가지고 있는데 비하여 시료 F(Fig. 6)는 main peak가 매우 sharp하다. 또 Fig. 7에 나타난 이들시료의 X-ray diffractogram에서도 시료 B보다 시료 F의 경우가 sharp한 peak를 가지고 있다.⁶⁾ 이는 이들 시료 B와 F가 비슷한 결정화도를 가지고 있지만 시료 F의 경우가 시료 B보다 결정의 형태가 균일하거나 결정자체가 perfect하다는 것을 의미한다.⁷⁾

3.5 미세기공측정

섬유 내부의 미세구조는 섬유고분자가 규칙적인 배열을 하고 있는 결정영역과 비결정영역으로 나누어진다. 결정화도는 섬유 내부의 결정영역이 섬유 전체에 대하여 차지하는 비율로, 결정의 크기나 형

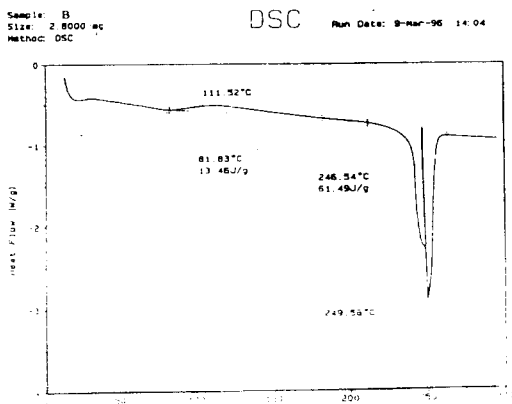


Fig. 5 DSC diagram of sample B

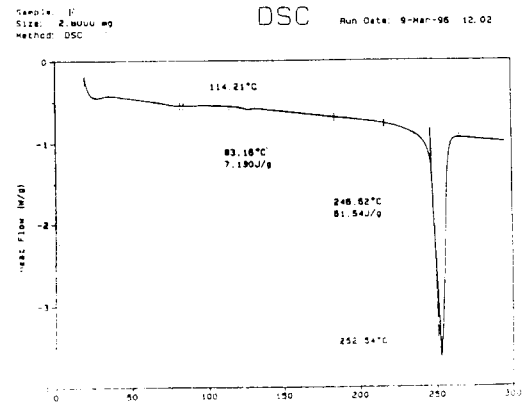


Fig. 6 DSC diagram of sample F

태 및 이들의 분포와는 무관하다. 그러나 DSC diagram이나 X-ray diffraction은 이들 결정의 균일성이나 결정의 perfectness에 대한 정보를 제공해 준다. 그러나 실제로 염료가 염착 되는 곳은 섬유 내부의 결정영역이 아닌 비결정영역이므로 이들의 data는 간접적인 정보에 불과하다.

Porosimeter는 고체 matrix내부의 micro pore에 대한 직접적인 정보를 제공하는 것⁸⁾으로 위의 7가지 시료에 대하여 Micronics(porosizer 9320)로 섬유 내부의 pore size을 측정하였다. 시료 B와 F에 대한 porosimeter data를 Table 4, 5에 나타냈었다. 시료 B의 경우 1100 Å부터 측정가능한 60 Å에 걸쳐 다양한 pore가 존재하는데 반하여 시료 F의 경우는 95 Å 이하의 pore만이 존재함을 보여준다. 이 경우도 시료 A, C, D, E의 porosimeter의 data는 시료 B의 data와 비슷하고, 시료 G의 data는 시료 F의 그것과 유사하였다. 이상의 결과를 종합하여보면 80°C~100°C부근에서 타시료들에 비하여 염착량이 현저히 떨어진 시료 F와 G의 경우는 비결정영역인 micelle 간격이 작고 균일한 반면 나머지 5개의 시료들은 micelle간격이 큰 것과 작은 것이 불규칙하게 이루어져 있음을 알 수 있다. Fig. 8은 이를 극단적으로 도식화한 것으로 시료 F의 경우 결정의 크기가 비교적 일정함에 따라 비결정영역의 크기도 거의 일정하나, 시료 B의 경우는 결정의 크기가 불균일하여 비결정영역의 크기도 큰것에서부터 작은것까지 다양하게 분포되어 있다고 볼 수 있다.

Table 4. The data of sample B with pore filling at each pressure

PORESIZER 9320 V2.05 PAGE 2

SAMPLE DIRECTORY/NUMBER: DATA1 /16
 OPERATOR: l.m.a
 SAMPLE ID: B
 SUBMITTER: s.y.a

LP 03:47:21 08/18/95
 HP 04:06:49 08/18/95
 REP 04:06:49 08/18/95

PRESSURE psia	PORE DIAMETER A	MEAN DIAMETER A	CUMULATIVE VOLUME mL/g	INCREMENTAL VOLUME mL/g	DIFFEREN VOL dV/dD mL/g-A
0.67	2702812	2702812	0.0000	0.0000	1.147E-07
4.89	369599	1536205	0.6301	0.6301	7.961E-07
7.94	227658	298629	0.7506	0.1205	1.006E-06
10.02	180538	204098	0.8054	0.0548	1.250E-06
16.20	111631	146085	0.9093	0.1039	1.730E-06
20.01	90407	101019	0.9483	0.0390	1.860E-06
23.44	77155	83781	0.9737	0.0254	1.512E-06
25.12	71986	74571	0.9796	0.0059	1.302E-06
40.71	44429	58208	1.0146	0.0350	1.146E-06
60.01	30139	37284	1.0277	0.0131	1.372E-06
79.64	22709	26424	1.0421	0.0144	1.731E-06
100.80	17943	20326	1.0475	0.0054	4.265E-07
149.46	12101	15022	1.0475	0.0000	0.000E+00
181.30	9976	11038	1.0475	0.0000	0.000E+00
201.80	8963	9469	1.0475	0.0000	0.000E+00
250.96	7207	8085	1.0475	0.0000	0.000E+00
302.80	5973	6590	1.0475	0.0000	0.000E+00
352.13	5136	5555	1.0475	0.0000	0.000E+00
452.46	3997	4567	1.0475	0.0000	0.000E+00
607.13	2979	3488	1.0475	0.0000	4.819E-08
656.80	2754	2866	1.0475	0.0000	1.567E-07
806.80	2242	2498	1.0477	0.0002	1.935E-07
905.97	1996	2119	1.0477	0.0000	0.000E+00
1007.97	1794	1895	1.0477	0.0000	2.433E-08
1205.13	1501	1648	1.0477	0.0000	0.000E+00
1509.63	1198	1349	1.0477	0.0000	2.532E-07
1804.30	1002	1100	1.0478	0.0001	3.441E-07
2106.47	859	931	1.0478	0.0000	3.506E-07
2508.47	721	790	1.0479	0.0001	1.760E-06
3007.13	601	661	1.0483	0.0003	1.708E-06
3507.64	516	559	1.0483	0.0000	2.991E-06
4007.80	451	483	1.0487	0.0005	3.307E-06
5003.97	361	406	1.0487	0.0000	1.908E-06
7006.14	258	310	1.0493	0.0006	8.851E-06
10009.64	181	219	1.0504	0.0011	2.274E-05
12005.48	151	166	1.0514	0.0010	4.922E-05
14998.31	121	136	1.0537	0.0024	1.086E-04
18005.31	100	111	1.0565	0.0028	1.744E-04
19997.14	90	95	1.0585	0.0019	2.341E-04
22990.81	79	85	1.0620	0.0036	2.987E-04
25989.47	70	74	1.0648	0.0028	3.519E-04
29989.81	60	65	1.0687	0.0039	4.409E-04

본 실험에서 시료 F와 G의 경우가 나머지 시료 즉 B를 포함한 5종의 시료들에 비하여 80°C~100°C 낮은 온도에서 평형염착량 및 염색속도가 떨어지는 것은 5종의 시료들은 큰 비결정영역을 가지고 있어 비교적 낮은 온도에서도 이 영역에의 염착이 쉽게 이루어지기 때문에 잘 설명된다. 따라서 같은 결정화도를 가지는 섬유라 하더라도 섬유내부의 미세구조가 다르므로 염착성에 차이를 가지고 온다고 볼 수 있다.

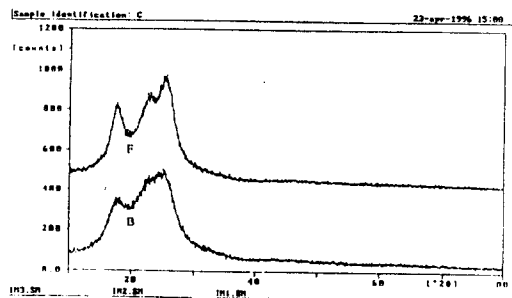


Fig. 7 X-ray diffractogram of sample B and F

Table 5. The data of sample F with pore filling at each pressure

F

PORESIZER 9320 V2.05 PAGE 2

SAMPLE DIRECTORY/NUMBER: DATA1 /14
 OPERATOR: l.m.s LP 01:40:14 08/18/95
 SAMPLE ID: F HP 02:01:56 08/18/95
 SUBMITTER: s.y.a REP 05:16:35 08/18/95

PRESSURE psia	PORE DIAMETER A	MEAN DIAMETER A	CUMULATIVE VOLUME mL/g	INCREMENTAL VOLUME mL/g	DIFFEREN VOL dv/dD ml./g-A
0.53	3443920	3443920	0.0000	0.0000	9.475E-08
1.26	1431068	2437494	0.2929	0.2929	2.579E-07
2.14	844169	1137619	0.5383	0.2453	4.378E-07
6.95	203368	552267	0.9268	0.3885	1.275E-06
8.90	203297	231831	1.0096	0.0829	1.376E-06
13.07	138389	170843	1.0974	0.0878	1.560E-06
16.55	109264	123827	1.1505	0.0530	1.868E-06
20.46	88393	98828	1.1806	0.0361	1.124E-06
23.67	76403	82398	1.1941	0.0076	8.225E-07
25.18	71836	74119	1.1985	0.0043	9.303E-07
40.91	44209	58022	1.2368	0.0384	1.570E-06
59.69	30302	37256	1.2594	0.0226	1.714E-06
79.49	22754	26528	1.2724	0.0130	1.272E-06
100.81	17941	20348	1.2760	0.0036	3.592E-07
150.14	12046	14994	1.2772	0.0012	3.237E-07
180.97	9994	11020	1.2780	0.0008	2.744E-07
202.14	8948	9471	1.2782	0.0002	1.207E-07
253.47	7135	8042	1.2782	0.0001	1.238E-08
303.30	5963	6549	1.2782	0.0000	4.296E-11
355.80	5083	5523	1.2782	0.0000	0.000E+00
454.14	3983	4533	1.2782	0.0000	0.000E+00
607.64	2976	3480	1.2782	0.0000	0.000E+00
856.31	2756	2866	1.2782	0.0000	0.000E+00
807.47	2240	2498	1.2782	0.0000	0.000E+00
908.14	1992	2116	1.2782	0.0000	0.000E+00
1005.31	1799	1895	1.2782	0.0000	0.000E+00
1206.31	1499	1649	1.2782	0.0000	0.000E+00
1509.16	1198	1349	1.2782	0.0000	0.000E+00
1805.00	1002	1100	1.2782	0.0000	0.000E+00
2108.16	858	930	1.2782	0.0000	0.000E+00
2504.84	722	790	1.2782	0.0000	0.000E+00
3005.84	602	662	1.2782	0.0000	0.000E+00
3506.50	516	559	1.2782	0.0000	0.000E+00
4004.00	452	484	1.2782	0.0000	0.000E+00
5005.00	361	407	1.2782	0.0000	0.000E+00
7004.17	258	310	1.2782	0.0000	0.000E+00
10005.34	181	219	1.2782	0.0000	0.000E+00
12009.34	151	166	1.2782	0.0000	0.000E+00
15001.18	121	136	1.2782	0.0000	8.923E-08
17999.18	100	111	1.2782	0.0000	4.351E-05
19997.34	90	95	1.2790	0.0008	1.192E-04
22991.18	79	85	1.2813	0.0023	2.458E-04
25986.67	70	74	1.2841	0.0028	3.467E-04
29981.00	60	65	1.2879	0.0038	4.338E-04

4. 결 론

본 실험은 제조회사는 다르지만 조성, 제조공정 및 섬도가 같은 7종의 PET 필라멘트 시료를 대상으로 이들의 염색성을 조사한 결과 2군으로 나누어졌다. 즉 2종은 나머지 5종의 시료에 비하여 염착량과 염색속도가 떨어지며 이는 낮은 온도일수록 현저하게 나타났다. 이들 시료들의 이와 같은 염색성의

차이를 시료들의 DSC-diagram, X-ray diffractometry 및 Porosimetry 데이터를 근거로 고찰하고 이로부터 PET 섬유내의 내부미세구조 모델을 제시하였다. 즉 결정의 크기가 균일함에 따른 비결정영역의 크기가 일정한 모델 A와 결정의 크기가 불규칙하며 이에 따른 비결정영역의 크기도 큰것으로부터 작은 것에 이르기까지 다양하게 분포되어 있는 모델 B로 극단적으로 나타낼 수 있다. 따라서 PET 섬유의

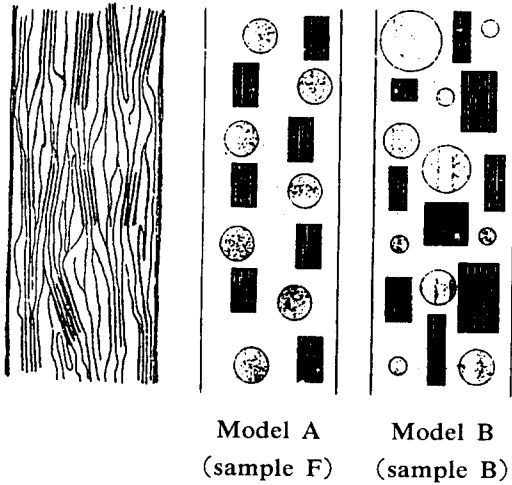


Fig. 8 A model of fine structure of PET(■Crystalline, ●Amorphous regions)

결정화도가 같아도 모델 A의 경우는 모델 B에 비하여 저온일수록 평형염착량과 염색속도가 떨어진다 것을 쉽게 이해 할 수 있으며 본 실험 결과는 위에 제안한 모델로서 잘 설명된다.

참 고 문 헌

1. 이대수, 한명희, 한국염색가공학회지, 2, 139 (1990)
2. SM Burkinshaw, "Chemical Principles of Synthetic Dyeing", p. 6(1995)
3. John Wiley & Sons, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 4, 483(1985)
4. John Wiley & Sons, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 4, 488(1985)
5. C.L. Bird and W.S Boston, 'The Theory of Coloration of Textiles', Ch. 3, The Dyers Company Publ. Trust. England(1975)
6. Jose Cegarra, Publio Puente, Jose Valdeperas, "The Dyeing of Textile Materials", p. 11
7. C.M. Roland, "Polymer Engineering and Science", 31, 850(1991)
8. Charles N. Satterfield, "Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice", p. 150(1993)