

〈研究論文(學術)〉

수종의 분산 염료 및 환원염료에 의한 Polyester microfiber의 고견뢰 염색기술

백진주·권오대·손아름·이난형*¹·김삼수

영남대학교 섬유패션학부

*영남대학교 지역협력연구센터

(2003. 6. 24. 접수/2003. 11. 12. 채택)

High Fastness Dyeing Technology of Polyester Microfiber with Several Disperse Dyes and Vat dye

Jin-Joo Beak, Oh-Dae Kwon, A-Rum Son, Nan-Hyung Lee *, 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 November 12, 2003)

Abstract—Polyester microfiber has usually greater dye uptake than normal denier polyester fiber in same dyeing condition. In spite of this high dye uptake dyed microfiber fabric has not only low visual colour depth but also poor washing fastness property.

In order to study high colouring dyeing technology and high washing fastness of polyester microfiber, dyeing property of polyester microfiber was investigated according to the dye solubility and particle size of used disperse dyes in aqueous dye solution.

After disperse dyeing, dyed fabric with disperse dye was redyed with a vat dye without reduction clearing in order to obtain a high washing fastness property. The result were as followings ; A small particle sized disperse dyes such as C. I. Disperse Blue 56 and Red 60 showed high rate of initial exhaustion compared with a large particle sized disperse dyes like C. I. Disperse Blue 165 and Red 343. In study of dyeing property of polyester microfiber with C. I. Vat Blue 1, polyester microfiber could achieve high dye uptake at a given optimum vating process conditions. On the other hand, in consecutive dyeing with disperse and vat dye, K/S value of polyester microfiber with a small particle sized disperse dye increased without reduction clearings, but K/S value of polyester microfiber with a large particle sized disperse dye decreased with reduction clearings.

Keywords : polyester microfiber, vat dye, disperse dye, particle size, reduction clearing

1. 서 론

현재 사용되고 있는 극세섬유는 크게 분할형과 해도형 또는 용출사로 나눌 수 있다. 해도형은 방사과정에서 도(島) 성분 폴리머의 고도분배와 재통

합을 통해 집속 방사한 뒤 해(海)성분을 녹이고 도성분만을 남게 한 것으로 폴리에스테르와 나일론 극세사 제조에 많이 이용되고 있다. 분할형은 폴리에스테르와 나일론의 이성분 고분자 용융액을 유동거동과 용융정도를 미세하게 조절 관리하여 복합방사한 뒤, 후가공에서 보통 0.1 d 수준으로 박리분할 시키는 극세화 기술로서, 직물의 용도에 따라 다양한 분할방법이 개발되어 있다. 그리고 용

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

출사는 해도사보다 염색성이 용이한 것으로써 NP 분할사의 nylon 부분 대신 ESP(Easy Soluble Polyester)가 사용된 것을 말한다¹⁻²⁾

초극세섬유는 섬도의 감소로 단위중량당 표면적이 크기 때문에 염착속도가 빠르고, 섬유사이의 공간이 작아 일반섬유에 비해 염료의 확산, 침투가 어렵다. 그리고 염료가 섬유 표면에 흡착 되더라도 표면적의 증가로 겉보기 농도가 낮아지고 일광견뢰도가 나쁘다. 따라서 염료사용량이 증가되어 결국은 습윤, 승화견뢰도가 저하되는 등의 많은 문제점이 발생되고 있다. 이와 같이 극세사를 포함하는 신태섬 섬유 염색에서 염료선정은 먼저 상용성이 우수하면서 covering 성과 이염성이 우수한 염료의 선정이 필요하다.

또한 극세섬유는 일반 섬유에 비해 섬유구조가 미세하고 높은 표면적과 직물에서의 미세 다공구조, 부드러움과 유연함 등의 특성으로 최종 용도가 요구하는 물성에 가장 부합하는 소재특성을 갖고 있기 때문에 염색가공 공정에서도 이에 대한 충분한 고려가 필요하다.³⁾

이 연구에서는 polyester 극세섬유의 염색에 있어서 염료의 용액 특성이 염색성에 어떠한 영향을 미치는지 확인하고, 이를 통한 적합 염료 선택 기준을 제시하고자 한다. 또한 모든 염색공정을 마친 뒤 실시하는 환원제정 공정의 첨가 약제인 알칼리와 환원제가 환원염료의 환원염색 조건과 비슷하다는 점에 착안하여 분산염료 염색 후 환원염료로 반복염색을 시도하였다. 또한 환원염료가 소수성섬유인 폴리에스테르에 염색이 가능할 것이라 판단되어, 폴리에스테르 극세섬유에 대한 환원염료의 염색성도 조사하였다.

2. 실험

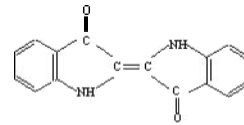
2.1 시료

기모 처리된 해도사 폴리에스테르 스웨드직물(경사 0.05d 고수축사, 위사 75d/36f)로써 (주) 새한에서 제조된 ASUA 2000 으로 전처리 및 감량가공된 것을 사용하였다. 그리고 극세사 폴리에스테르 직물과의 상대적인 염색성을 비교하기 위하여 일반 폴리에스테르 직물(경사 75d/36f, 위사 250d/96f)을 사용하였다.

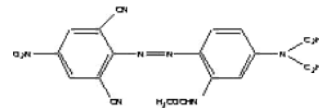
2.2 염료 및 시약

실험에 사용한 분산염료는 C. I. Disperse Blue 165, C. I. Disperse Blue 56, C. I. Disperse Red 343

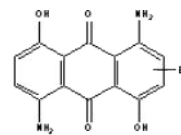
및 C. I. Disperse Red 60을 사용하였고, 환원염료로는 C. I. Vat Blue 1의 인디고 염료를 사용하였다. 실험에 사용한 이들 염료의 화학 구조는 Fig.1에 나타낸 바와 같다.



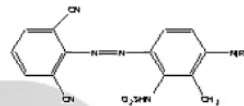
C.I. Vat Blue 1



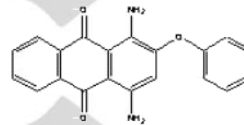
C.I. Disperse Blue 165



C.I. Disperse Blue 56



C.I. Disperse Red 343



C.I. Disperse Red 60

Fig. 1. Chemical structure of dyes used.

시약으로는 D.M.F.(N,N-Dimethylformamide), NaOH, Na₂S₂O₄, ethanol 등이며, 이들 시약은 주 덕산의 1급시약을 사용하였다. 그리고 분산제는 생산 현장에서 사용되는 시판품을 그대로 사용하였다.

2.3 실험방법

2.3.1 입자크기 측정

입자크기측정기(Gracel, Sympatec, German)를 사용해 염료농도를 0.05%로 조절하여 각각 측정하고 퍼센트 분포로 나타내었다.

2.3.2 염색

분산염료 염색은 고온 고압 염색기(Mathis Labomat Beaker Dyer-Type BFA 9/16-Wener Mathis AGCO

社)를 사용하여 액비 30 : 1, 분산제 농도 1% o.w.f.에서 소정의 염료 농도로 2°C/min의 승온속도로 30분간 염색한 뒤 실온으로 냉각시켰다 환원염료 염색은 위와 동일한 고온 고압 염색기를 사용하여 액비 30 : 1, 염료 농도 3% o.w.f.의 조건에서 최적 조건을 알아보기 위하여 알칼리와 환원제의 농도를 달리하면서 환원시켜 염색하였다.

2.3.3 환원세정

분산염료 염색 후 일반적인 환원세정 조건으로 NaOH 2g/l, Na₂S₂O₄ 2g/l, 비이온 계면활성제 2g/l의 농도로 70°C에서 30분간 실시하였다

2.3.4 승온흡수곡선

염료농도 1% o.w.f., 액비 50 : 1, 승온속도 2°C/min.로 염색하고, 염색온도 70°C부터는 각 10°C 상승 때마다 염료 용액의 흡광도를 측정하였다. 그리고 염색온도 130°C부터는 10분 간격으로 잔류의 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검량선을 이용하여 흡진율을 계산하고 승온흡수곡선을 나타내었다.

2.3.5 K/S(겉보기 농도) 값 측정

피염물의 겉보기 염착량 측정은 Computer Color Matching(Color Eye 3100, Macbeth, USA)을 사용하여 각 염료의 최대흡수파장에서의 반사율을 측정 한 후 아래의 Kubelka-Munk 식으로 K/S 값을 산출 하였다.

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

where, K : The coefficient of absorption of the dye at λ max

S : The coefficient of scattering at λ max

R : The reflected light at wavelength λ max

3. 결과 및 고찰

3.1 분산염료의 염색성

3.1.1 분산염료의 흡진율

Fig. 2~5는 극세사 폴리에스테르와 일반 폴리에스테르 직물의 염색온도와 시간 변화에 따른 분산염료의 흡진율을 나타낸 것이다. Fig. 2와 3을 비교해 보면, C. I. Disperse Blue 165의 경우에는 일반 폴리에스테르와 극세사 폴리에스테르 사이의 초기 흡진율은 40% 내외로 큰 차이는 없으나 염색온도와 염색시간이 증가하면서 다소 극세사의 흡진율이 높게 나타났다. C. I. Disperse Blue 56의

경우에 있어서, 극세사 폴리에스테르의 염색시 초기흡진율이 일반폴리에스테르의 초기흡진율 보다 더욱 두드러지게 높게 나타남을 알 수 있다. 또한 초기흡진율이 40%에 그쳤던 C. I. Disperse Blue 165에 비해 C. I. Disperse Blue 56은 흡진율이 50% 내외로 다소 높게 나타났으며, 그래프의 전체적인 곡선에서 일반 폴리에스테르보다 극세사 폴리에스

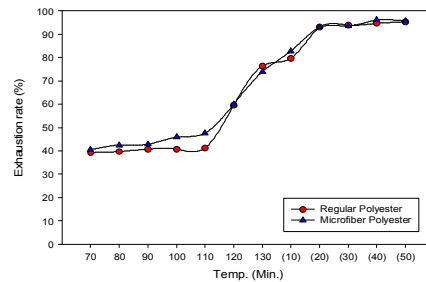


Fig. 2. Exhaustion rate of C. I. Disperse Blue 165.

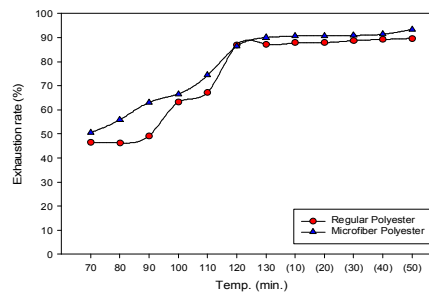


Fig. 3. Exhaustion rate of C. I. Disperse Blue 56.

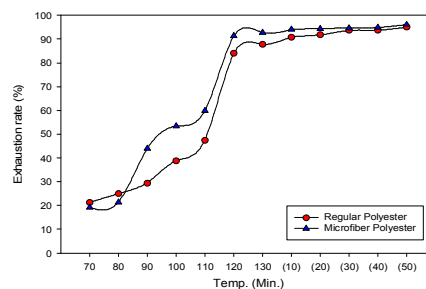


Fig. 4. Exhaustion rate of C. I. Disperse Red 343.

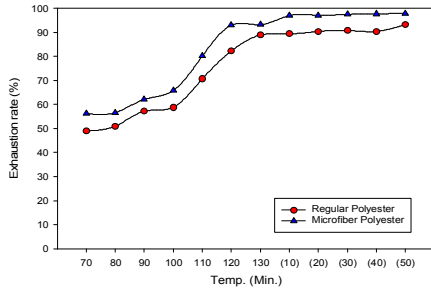


Fig. 5. Exhaustion rate of C. I. Disperse Red 60.

테르의 흡진율이 더 높게 나타났다. 이는 입자크기가 작고 용해도가 높은 C. I. Disperse Blue 56 이 비교적 낮은 온도에서도 폴리에스테르의 free volume에 용이하게 침투할 수 있었으며, 또한 입자 크기가 작기 때문에 입자 분포가 균일하게 될 수 있어 폴리에스테르 섬유에 많은 면적에 흡착이 가능했기 때문이라 사려된다.

Fig. 4와 5에서도 이러한 경향성은 매우 두드러지게 나타났다. C. I. Disperse Red 343에서 초기흡진율은 일반폴리에스테르나 극세사 폴리에스테르 모두 거의 비슷하지만 염색이 진행됨에 따라 약간 극세사 폴리에스테르에 대한 흡진율이 높았다. 그러나 Fig. 5에서 보듯이 C. I. Disperse Red 60의 경우에는 초기 흡진율은 물론이고 모든 염색 진행에 있어서 극세사 폴리에스테르의 경우가 일반 폴리에스테르보다 훨씬 높은 흡진율을 보였다. 또한 초기 염착량이 50~60% 내외로써 C. I. Disperse Red 343의 20% 보다 매우 높은 초기염착량을 보였으며 이는 용액특성이 염색성에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

3.1.2 분산염료의 겔보기 농도

Fig. 6~9는 각각의 분산염료로 염색한 일반 폴리에스테르와 극세사 폴리에스테르의 겔보기 농도인 K/S 값을 온도와 시간에 따라 나타낸 것이다. 상기에 서술한 염색방법과 동일한 조건으로 염색하여 잔액은 흡광도를 측정하고 시료는 측색기로써 겔보기 농도를 측정하였다. Fig. 6과 7을 보면, 일반 폴리에스테르와 극세사 폴리에스테르 모두 겔보기 농도의 그래프는 유사하며, 모두 초기 염색에서는 겔보기 농도의 변화가 크게 없지만 120℃와 130℃가 되면서 겔보기농도의 증가는 월등히 일어났다. 또한 초기에는 일반 폴리에스테르

와 극세사 폴리에스테르의 겔보기 염착량이 거의 비슷하거나 다소 일반 폴리에스테르가 높은 겔보기 염착량을 가졌지만, 오히려 130℃ 이상에서는 극세사 폴리에스테르의 겔보기 농도 값이 일반 폴리에스테르보다 높게 나타났다. 그러나 Fig. 7의 C. I. Disperse Blue 56 의 겔보기 염착량 곡선에서는 극세사 폴리에스테르의 겔보기 염착량이 일반

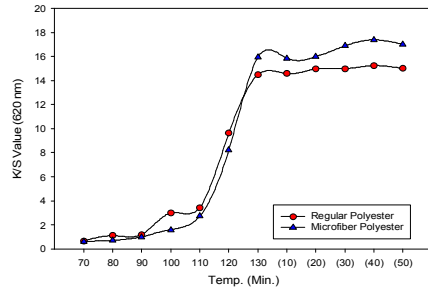


Fig. 6. K/S Value of C. I. Disperse Blue 165.

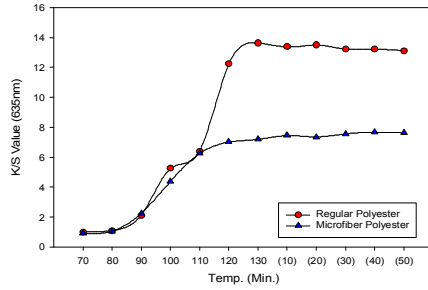


Fig. 7. K/S Value of C. I. Disperse Blue 56.

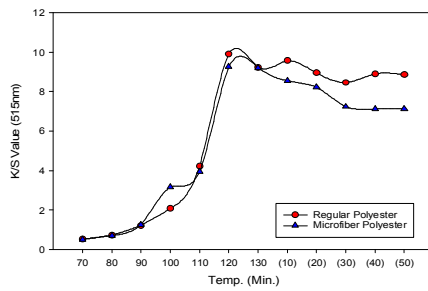


Fig. 8. K/S Value of C. I. Disperse Red 343.

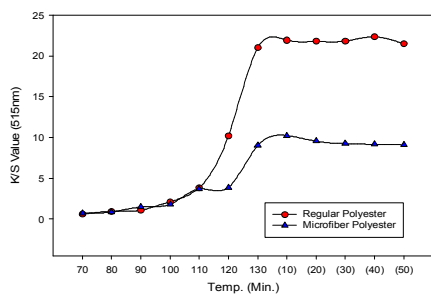


Fig. 9. K/S Value of C. I. Disperse Red 60.

폴리에스테르의 겉보기 염착량의 반 수준밖에 미치지 못했으며 120°C의 염색온도 이상에서는 이러한 겉보기 염착량의 변화가 거의 일어나지 않았다. 이러한 경향성은 역시 Fig. 8 과 Fig. 9 의 C. I. Disperse Red 343 과 C. I. Disperse Red 60 에서도 동일하게 나타나며 역시 C. I. Disperse Red 60 의 경우에서도 극세사 폴리에스테르의 겉보기 염착량이 일반 폴리에스테르 겉보기 염착량의 1/2 밖에 미치지 못했다.

즉, 입자크기가 작은 C. I. Disperse Blue 56과 C. I. Disperse Red 60 의 경우에는 표면적이 넓은 극세사 폴리에스테르에 쉽게 흡착은 가능하나 염색온도가 높아지고 염색시간이 길어짐에 따라 자유도인 엔트로피가 입자크기가 큰 염료인 C. I. Disperse Blue 165와 C. I. Disperse Red 343 보다 훨씬 크게 되어, 섬유 내에 머무르지 못하고 염매인 물로 다시 빠져 나오게 된 것이라 사려된다. 따라서 같은 흡진율을 가진다 하더라도 표면적이 큰 극세사 섬유 폴리에스테르의 겉보기농도가 일반 폴리에스테르의 겉보기농도와 비슷한 값을 가지려면 입자크기가 큰 분산염료를 선택하는 것이 염료의 절약과 발색성에 있어서 바람직하다고 판단된다.

3.1.3 분산염료의 Build up 성

염색에 있어서 Build up 성이란 염료의 농도가 증가함에 따라 섬유상에서의 염료 흡착의 증가 정도를 말하는 것으로써 Build up 성이 높다는 의미는 염료의 농도가 증가할수록 섬유상에서의 염료 흡진율이 함께 증가한다는 것을 뜻한다.⁴⁾

Fig. 10은 C. I. Disperse Blue 165와 C. I. Disperse Blue 56의 염료농도증가에 따른 염착량을 겉보기농도로써 나타낸 것이다. 그림에서 보면 두가지 염료 모두 그래프는 거의 유사하나, 염료농도

가 1% o.w.f.에서 9% o.w.f 로 증가함에 따라 C. I. Disperse Blue 165는 겉보기 농도인 K/S 값이 15에서 24정도로 약 9 정도의 증가폭을 보였으며 C. I. Disperse Blue 56은 K/S 값이 8에서 13정도로 5 정도의 증가밖에 일어나지 않았다. 따라서 Build up 성은 입자크기가 다소 큰 C. I. Disperse Blue 165가 더욱 우수함을 알 수 있으며 이는 앞서 설명한 바와 같이 입자크기가 작은 경우에는 자유도가 크기 때문에 섬유상에 있던 염료분자도 모두 자유도가 증가할 수 있는 섬유밖으로 탈락되기 때문이라 사려된다.

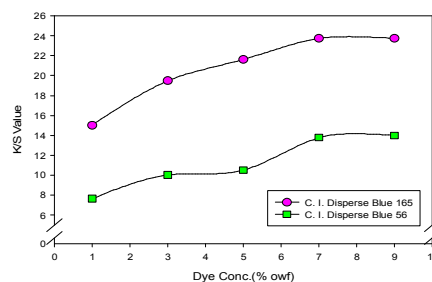


Fig. 10. Build-up properties of disperse dyes.

3.2 환원염료의 염색성⁵⁻⁶⁾

3.2.1 환원염료 염색 시 알칼리와 환원제농도의 영향

Fig. 11은 환원제와 알칼리의 농도를 달리하여 환원염료의 극세사 폴리에스테르에 대한 염색성을 K/S 값으로 나타낸 것이다 환원제인 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 의

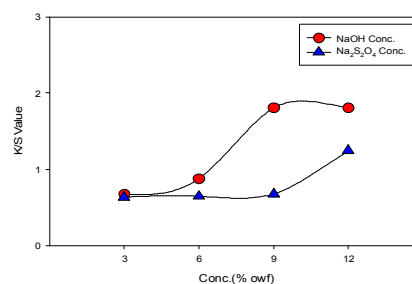


Fig. 11. K/S Value according to NaOH and $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

농도를 6% o.w.f.로 유지하고 알칼리인 NaOH 농도를 변화시키면 9% o.w.f.의 알칼리농도에서 겉보기 염착량이 증가하지 않는 것으로 보아 알칼리의 농도는 9% o.w.f.가 적절하다고 판단하였다. 또한, 알칼리의 농도는 6% o.w.f.로 유지하고 환원제의 농도를 변화시켜 본 결과 12% o.w.f.에서 염색성이 증가하는 것을 볼 수 있었다. 따라서 환원염료로 극세사 폴리에스테르를 염색할 경우에는 알칼리와 환원제의 농도를 조절해주는 것이 중요하다고 사려되어진다.

3.3.2 환원염료 염색시 캐리어의 영향

합성섬유 특히 폴리에스테르 직물의 염색에 있어서 캐리어의 역할은 폴리에스테르의 유리전이온도의 저하이다. 즉 폴리에스테르는 소수성을 띄기 때문에 섬유와 섬유간의 결합이 매우 강하여 염료 분자가 접근하여도 염료와의 결합보다는 섬유간의 결합을 유지하려하기 때문에 염색이 어렵게 된다. 그러나 폴리에스테르와 solubility parameter가 비슷한 유기용제인 캐리어를 첨가함으로써 섬유간의 결합에 관여하여 섬유와 캐리어간의 결합을 이끌어내어 섬유간의 결합은 느슨하게 되어 유리전이온도가 낮아지게 된다. 따라서 염료와 섬유간의 결합이 쉽게 되어 염료가 섬유내부로 빨리 흡착되게 된다.⁷⁾

이러한 이론에 의거해 환원염료의 염색에 있어서도 캐리어를 도입하여 염색성의 증가를 유도해 보았다. Fig. 12는 환원제와 알칼리의 농도를 위에서 고찰한대로 각각 12% o.w.f.와 9% o.w.f.를 첨가하여 vatting을 거친 뒤 염색시 캐리어의 농도에 따른 극세사 폴리에스테르의 K/S 값을 나타낸 것이다. 캐리어인 Phenylphenol 은 3g/l까지는 염색

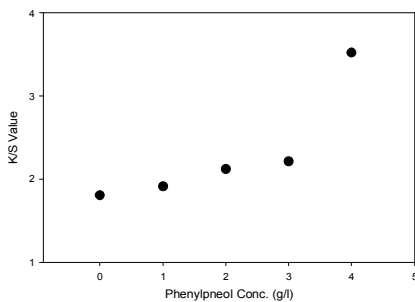


Fig. 12. K/S Value according to carrier concentration.

성에 큰 영향을 미치지 못했으나 4g/l를 첨가한 경우에는 큰 염착량의 증가를 볼 수 있었다.

3.3 분산염료와 환원염료의 반복염색

분산염료로 염색한 뒤에 미고착 염료를 제거하기 위한 환원세정의 공정에 있어서 표면적이 매우 큰 극세사 폴리에스테르의 경우에는 염료의 탈락이 지나치게 되어 농색의 경우에는 색상변화가 심각하다. 따라서 환원세정에 있어서 염료의 탈락으로 인한 담색화를 방지하기 위하여 환원염료로서 환원세정을 대신하는 반복염색을 생각해 볼 수 있었다. 특히 환원염료의 염색에 있어서 첨가하는 조제가 환원세정의 조제와 동일하기 때문에 충분히 가능하다고 생각되었다.

Fig. 13은 용액특성이 다른 2종의 분산염료로써 염색한 뒤 환원세정대신에 환원염료로 반복염색을 해준 경우와 환원세정 뒤 환원염료로 반복염색을 한 경우의 염색성을 비교해 본 것이다. C.I. Disperse Blue 165의 경우에는 환원염료로 반복염색한 경우 오히려 겉보기 염착량이 감소하지만, C.I. Disperse Blue 56의 경우에는 겉보기 염착량이 환원염료로 반복 염색함에 따라 증가하고 있다. 따라서 환원염료로써 반복염색을 해주는 경우에는 입자크기가 작은 분산염료를 선택하여 염색을 하는 것이 옳바르다고 사려되어진다.

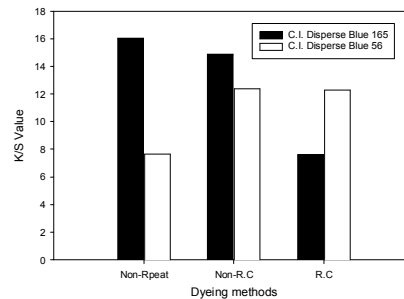


Fig. 13. K/S Value according to dyeing method.

4. 결 론

분산염료를 용액적 특성에 따라 분류한 뒤 일반 폴리에스테르와 극세사 폴리에스테르에 대한 염색성을 고찰하고, 또한 환원염료로 반복염색을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 입자크기가 작은 염료인 C. I. Disperse Blue 56과 C. I. Disperse Red 60 은 입자크기가 큰 염료인 C. I. Disperse Blue 165와 C. I. Disperse Red 343 보다 초기흡진율이 다소 높았으며, 극세사 폴리에스테르에 대한 겔보기 농도 값이 일반 폴리에스테르에 대한 겔보기 농도보다 낮게 나타났다.
2. 큰 입자크기를 가지는 C. I. Disperse Blue 165의 Build-up 성이 입자크기가 작은 C. I. Disperse Blue 56보다 우수했다.
3. 환원염료에 의한 극세사 폴리에스테르의 염색성은 알칼리와 환원제의 농도가 각각 9% o.w.f.와 12% o.w.f. 일 때 가장 우수했으며 높은 염착율을 얻기 위한 캐리어의 첨가는 4g/l 이상이 필요하다.
4. 분산염료와 환원염료의 반복 염색에 있어서 작은 입자크기를 가지는 C. I. Disperse Blue 56 은 환원제정과 관계없이 K/S 값이 증가하였으나, 큰 입자크기를 가지는 C. I. Disperse Blue 165의 경우에는 반복 염색 시 K/S 값이 감소하였으며, 특히 환원제정과 반복염색을 거칠 경우에는 K/S 값이 크게 감소하였다.

감사의 글

이 연구는 영남대학교 지역협력 연구센터(RRC)이 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. Shin, M. Bide, Dye distribution in the dyeing of mixed denier polyester fabrics, *J. Soc. Dyers Colour.*, **116**, 10, 305~309(2000).
2. Hongu. T., "New Fibers", Ellis Horwood, NY, pp. 55~59(1990).
3. 宮坂啓豪, "新合成纖維", 大日本図書 Japan, pp.84~120(1993).
4. K.W. Yeung, The influence of metal ions on the aggregation and hydrophobicity of dyes in solutions, *J. Soc. Dyers Colour.*, **115**, 7/8, pp.228~232(1999).
5. S. Hongyo, 染色工業 **47**, 2, pp.55~62(2000).
6. S. Hongyo, 染色工業 **48**, 12, pp. 589~594 (2001).
7. Keshav V. Datye, "Chemical Processsing of Synthetic Fibers and Blends", John Wiley & Sons, NewYork, pp.190~191(1984).