

고속방사 나일론 섬유의 물성 및 염색성

¹김태경 · 윤석한 · 임용진* · 손영아** · 한진완***

한국염색기술연구소

*경북대학교 공과대학 염색공학과

**충남대학교 신소재공학부 섬유공학과

*** (주)효성

(2002. 5. 10. 접수/2002. 5. 24. 채택)

The physical properties and the dyeability of nylon fibers prepared by high speed spinning

¹Tae-Kyung Kim, Seok-Han Yoon, Yong-Jin Lim*,
Young-A Son**, and Jin-Wan Han***

Korea Dyeing Technology Center, Taegu, Korea

**Department of Dyeing and Finishing, College of Engineering,
Kyungpook National University, Taegu, Korea*

***Department of Textile Engineering, Chungnam National University*

****Hyosung Corporation, Ulsan, Korea*

(Received May 10, 2002/Accepted May 24, 2002)

Abstract—The physical properties and dyeability of the nylon 6 fibers prepared by high speed spinning at take-up speed of 4,100 ~5,600m/min were investigated. The strain decreased as the take-up speed was raised from 4,100m/min to 4,400m/min, but further increase of take-up speed could not decrease the strain. The stresses of the fibers spinned at various take-up speed did not make any noticeable differences. Birefringences, densities and crystallinities of the fibers increased with the take-up speed and then reached to a nearly maximum value at 5,300m/min. In DSC diagrams, the γ form of crystal became dominant at higher take-up speed.

The dye uptakes of C. I. Acid Blue 113 on the fibers decreased a little with the increase of take-up speed.

Keywords : Nylon 6, High speed spinning, Dyeing, Acid dye

1. 서 론

나일론 6은 ϵ -카프로락탐으로 만들어진 선상 고분자이다. 나일론 6이 나일론 66에 비하여 용융

점이 낮다는 결점에도 불구하고 공업화된 것은 나일론 6의 제조공정이 나일론 66에 비하여 간단하기 때문이며, 특히 원료인 카프로락탐의 제조에 필요한 시클로헥사논과 히드록실아민의 제조가 용이하고 일광에 의한 열화에 있어서 나일론 6이 더 저항성이 있기 때문이다. 또한 용융점이 나일론

¹Corresponding author. Tel. : +82-53-350-3856 Fax: +82-53-350-3818; e-mail: ktk615@hanmail.net

66보다 낮기는 하지만 타이어코드로 사용할 때 주행중 타이어의 온도가 130℃를 넘지 않기 때문에 문제가 되지 않으며 이 범위의 온도에서 내열화성이 충분하다.

나일론 6 섬유의 특성은 강도, 탄성 및 내마모성이 크며, 비중이 작으면서 흡습성이 낮아 속건성을 나타내고, 염색가공성이 좋으면서 내화학성, 내약품성이 큰 것 등을 들 수 있다. 이와 같은 특성을 갖고 있기 때문에 나일론 6 섬유는 의류용은 물론 산업용에도 수요가 증대하여 1950년대 이후 생산량은 급격한 증가를 계속해 왔다.

나일론의 발전 흐름은 크게 두 가지로 볼 수 있는데, 첫째는 초극세섬유 등을 중심으로 하는 고부가가치 상품의 개발로서 합성섬유의 단점을 극복하고 다양한 질감을 가지는 기능성 섬유로의 발전이며, 둘째는 신공정 개발, 공정혁신 등을 통하여 생산성 극대화의 노력으로 초고속방사기술의 개발 등이 그것이다¹⁻⁴⁾.

80년대 후반으로 접어들면서 국내의 경기의 활성화에 힘입어 나일론 직물의 수요 또한 계속 증가한 결과, 국내외적으로 워터제트직기를 급속히 도입하였으며 직기의 고속화와 광폭화로 인해 나일론 의류용사의 수요는 지속적으로 신장하였다. 이러한 시기에 도레이와 같은 일본의 일부 메이커에서는 POY보다 더 연신된 나일론 고속방사 FDY를 생산하는 최신 공법을 나일론사 제조에 채택하였다.

일반방사는 방사공정과 연신공정이 분리된 2단계 공법인데 비하여, 고속방사(FDY공법)는 방사공정과 연신공정을 연속적으로 하는 1단계만으로 이루어지기 때문에 일반방사와 비교하여 품질이 우수하고 생산성이 향상되는 등의 장점이 있다⁵⁻⁸⁾. 일반방사와 고속방사의 차이를 Table 1에 정리하여 나타내었다.

본 연구에서는 4,100, 4,400, 4,700, 5,000, 5,300, 5,600m/min의 방사속도로 고속방사된 나일론 6 필라멘트 섬유의 방사속도에 따른 섬유의 물성변화와 산성염료에 의한 염색성의 변화를 조사함으로써 방사속도와 물성 및 염색성과의 관계를 총체적으로 고찰하였다.

2. 실 험

2.1 시료 및 시약

2.1.1 시료

Table 2에 나타난 조건으로 방사된 후, 각각

Table 1. Comparison of conventional spinning with high speed spinning

Items	Conventional Spinning	High Speed Spinning (FDY)
Steps	2 Step (Spinning & Drawing)	1 Step (Spinning+ Drawing)
Spinning Speed (m/min)	800~1,200	4,300 ~5,600
Take-up Amount (Kg/Cheese)	2.0~2.5	5.0~12.0
Production Amount	-	High
Wastes	-	Low
Persons needed	High	Low
Energy Cost	High	Low
Packing and Transportation Cost	-	Relatively Low
Quality	-	Better

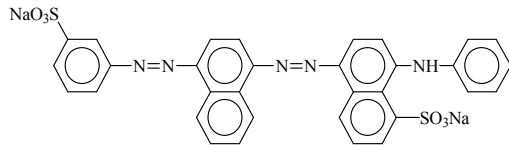
Table 2. Conditions of chips and spinning

Chip Condition	Relative Viscosity	2.47
	Moisture Content	0.05%
	Amino end group Content(-NH ₂)	51 mmol/kg
	TiO ₂ Content	0.295±0.015%
Spinning Condition	Spinning Temperature	249 °C
	Nozzle Surface Temperature	246 °C
	Spinning amount	29.16 g/min end
	Blow Air Speed	0.50 m/sec
	Godet Roller Draw Ratio (GR2/GR1)	1.15
	Temperature of Godet Roller 2 (GR2)	176 °C
	Winding Tension	6.8±1 g

4,100, 4,400, 4,700, 5,000, 5,300, 5,600m/min의 속도로 권취된 나일론 6 필라멘트((주)효성)를 사용하였다.

2.1.2 염료 및 시약

Sandoz사의 Nylosan Navy N-RBL(C. I. Acid Blue 113)을 디메틸포름아미드로 추출한 후 비용매인 디에틸에테르를 첨가하는 방법에 의해 재결정하여 사용하였으며, 화학구조, 분자량 및 몰흡광계수는 다음과 같다. 그 외 시약은 1급 시약을 그대로 사용하였다.



Molecular Weight : 681.649 g/mole
 Molar absorptivity : 34075.97 in 25% pyridine aqueous solution

2.2 실험방법

2.2.1 강신도 측정

인장강도 시험기를 사용하여 20℃, 65%의 상대습도 분위기하에서 인장실험을 하였으며, 시험편의 파지거리는 20cm, crosshead speed는 20cm/min로 하여 권취속도별로 각각 20회 실시한 후 평균하였다.

2.2.2 복굴절률(Δn) 측정

복굴절률은 편광현미경을 이용하여 측정하였으며, 섬유와 편광자의 각도를 45°로 하여 파장이 546nm인 광을 투과시켰다. 굴절률이 큰 방향이 편광자와 수직이 되도록 고정시킨 후 검광자를 회전시켜 광의 세기가 최소가 되는 값을 정하였다.

$$R = \frac{\Theta \times \lambda}{180} \quad \Delta n = \frac{R}{d}$$

R은 지연값, λ는 파장, Θ는 검광자의 회전각, 그리고 d는 시료의 두께를 나타낸다.

2.2.3 밀도법에 의한 결정화도 계산

밀도가 1.584인 사염화탄소와 밀도가 0.680인 n-heptane의 혼합액으로 이루어진 밀도구배관을 사용하여 23℃에서 원사의 밀도(ρ)를 측정 한 후 다음 식으로 무게분율 결정화도(Xc)를 구하였다.

$$X_c(\%) = \frac{\rho_c}{\rho} \times \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \times 100$$

ρ : 원사의 밀도

ρc : 결정영역(α형)의 밀도(1.23g/cm³)

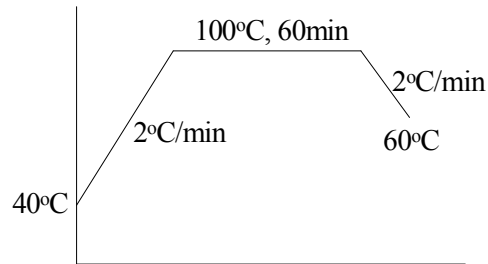
ρa : 비결정영역의 밀도(1.11g/cm³)

2.2.4 시차주사열량계 (Differential Scanning Calorimeter, DSC) 분석

Perkin-Elmer DSC-7을 이용하였으며, 시료 질량은 5mg 수준, 승온속도를 20℃/min으로 하여 50℃부터 250℃까지의 온도범위에서 측정하였다.

2.2.5 염색성

0.01g의 시료를 2.0×10⁻⁴M의 C. I. Acid Blue 113을 사용하여 pH 5.0의 초산/초산나트륨 완충용액내에서 용비 5,000:1의 조건으로 아래와 같은 승온곡선으로 염색하였다.



2.2.6 염색속도

0.01g의 시료를 2.0×10⁻⁴M의 C. I. Acid Blue 113을 사용하여 pH 5.0의 초산/초산나트륨 완충용액내에서 용비 5,000:1의 조건으로 40℃, 60℃, 80℃, 100℃에서 각각 염색속도를 조사하였다.

2.2.7 흡착등온선

0.01g의 시료를 0.05, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0×10⁻⁴M의 C. I. Acid Blue 113을 사용하여 pH 5.0의 초산/초산나트륨 완충용액내에서 용비 5,000:1의 조건으로 60℃, 80℃, 100℃에서 각각 평형에 도달할 때까지 염색하여 흡착등온선을 얻었다. 각 온도별 평형시간은 60℃의 경우 10시간, 80℃의 경우 6시간, 100℃의 경우는 3시간으로 하였다.

2.2.8 염착량 측정

염색후 수세한 시료를 진공하에서 24시간이상 완전 건조한 후, 시료의 무게를 정확히 측정하고 이를 25% 피리딘 수용액으로 95℃에서 추출하였다. 추출액의 흡광도를 분광광도계(UV-Vis spectrophotometer UV-2100, Shimadzu)를 사용하여 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검량선으로부터 염착량을 계산하였다. 흡착등온선의 경우는 잔류의 농도를 측정하기 위해 염색한 후의 잔류를 100% 피리딘과 3:1의 비율로 혼합하여 25% 피리딘의 분위기로 만든 후 필요에 따라 희석하여 흡광도를 측정하였다.

2.2.9 포화염착량(염착좌석) 계산

나일론과 산성염료의 염착에 적용되는 다음의 Langmuir 형의 흡착등온곡선식을 $1/[D]_f$ 를 $1/[D]_s$ 에 대해 나타내어, y절편으로부터 포화염착량(염착좌석)을 정량적으로 구하였다.

$$\frac{1}{[D]_f} = \frac{1}{K[S]_f \cdot [D]_s} + \frac{1}{[S]_f}$$

[D]_f : 평형상태에서 염착량(mole/kg fiber)

[D]_s : 평형상태에서 잔류의 농도 (mole/L)

[S]_f : 포화염착량(염착좌석, mole/kg fiber)

3. 결과 및 고찰

3.1 강신도와 기본 물성

Table 3에 실험에 사용한 6 종류의 서로 다른 권취속도에서 권취된 나일론 필라멘트들의 섬도와 강신도, 5% 강력과 비수축률 등 기본적인 물성을 나타내었다. Table 3에서도 알 수 있는 바와 같이 필라멘트의 굵기인 denier는 기본적으로는 70 denier, 24 filament 를 기준으로 제조하기는 했으나, 권취속도가 증가함에 따라 필라멘트가 더욱 신장되므로 실제 필라멘트의 굵기는 4,100m/min의 경우에 67.2den./24fil.에서 5,600m/min의 경우에 50.2den./24fil.로 점점 가늘어짐을 알 수 있다. 강신도에 있어서 신도는 4,100m/min의 경우에 51.8%이던 것이 4,400m/min로 되면서 42.7%로 급격히 감소했으나 그 이후의 권취속도에서는 큰 차이를 나타내지 않고 있으며, 강도는 실험의 전체 권취속도 구간에서 의미있는 변화는 보이지 않음을 알 수 있다. 5% 강력과 비수축률 또한 모든 권취속도에서 큰 변화를 보이지 않고 있다.

Table 3. Physical properties of nylon 6 fibers prepared by high speed spinning

Take-up Speed (m/min)	4,100	4,400	4,700	5,000	5,300	5,600
Denier/24 filaments	67.2	62.7	59.0	55.8	53.1	50.2
Stress(g/d)	5.07	5.20	5.09	5.07	5.21	5.02
Strain(%)	51.8	42.7	43.9	42.2	43.0	40.2
5% Strength (g/24filaments)	66.4	68.5	67.3	67.9	66.1	65.6
Shrinkage in boiling water(%)	8.8	9.1	8.9	8.6	9.0	9.0
Oil Pick-up(%)	0.74	0.80	0.91	0.95	0.95	0.98

3.2 복굴절률과 밀도

Fig. 1과 2는 각각 권취속도에 따른 나일론 필라멘트의 복굴절률과 밀도를 나타낸 것으로 권취속도가 증가할수록 복굴절률과 밀도가 증가하다가 5,300m/min을 넘어서면 거의 한계치에 도달함을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 초기에는 권취속도가 증가함에 따라 배향에 의한 결정화가 촉진되어 밀도와 복굴절률이 증가하지만 5,300m/min 이상으로 권취속도가 증가하면 방사시에 가해진 응력이 증가하더라도 분자쇄의 배향 및 배향에 의한 결정화가 더 이상 효과적으로 진행되지 못함을 알 수 있다.

Fig. 2의 밀도로부터 전술한 식에 의하여 무게분율 결정화도(X_c)를 구하고 이를 Fig. 3에 나타내었다. 밀도의 경향과 마찬가지로 4,100m/min의 권취속도에서 41.5%의 결정화도를 나타내던 것이 5,300m/min에서 43.1%를 나타내며 그 이상의 권취속도에서는 더 이상 결정화도가 증가하지 않음을 알 수 있다. 복굴절률과 밀도, 그리고 밀도로부터 계산된 무게분율 결정화도의 값을 Table 4에 나타내었다.

3.3 시차주사열분석

나일론 6 섬유의 경우에 나타나는 결정구조는 예전부터 많은 연구가 있어 왔으며, 현재 알려진 바에 의하면 α형 결정과 γ형 결정으로 나누는 것이 보편화되어 있다. α형, γ형 결정 모두 단위

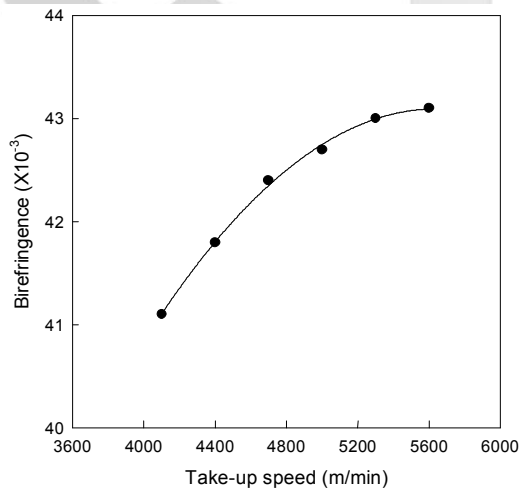


Fig. 1. Birefringences of nylon 6 fibers prepared by high speed spinning according to take-up speed.

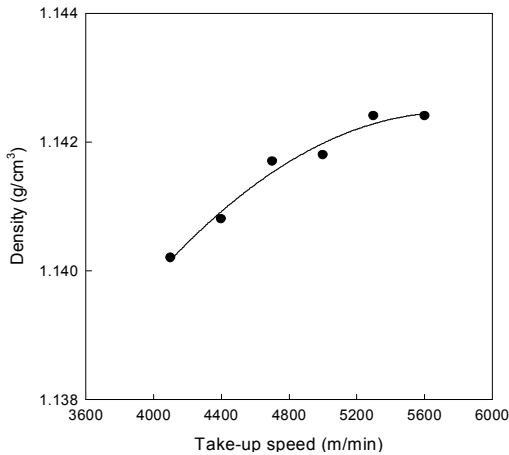


Fig. 2. Densities of nylon 6 fibers prepared by high speed spinning according to take-up speed.

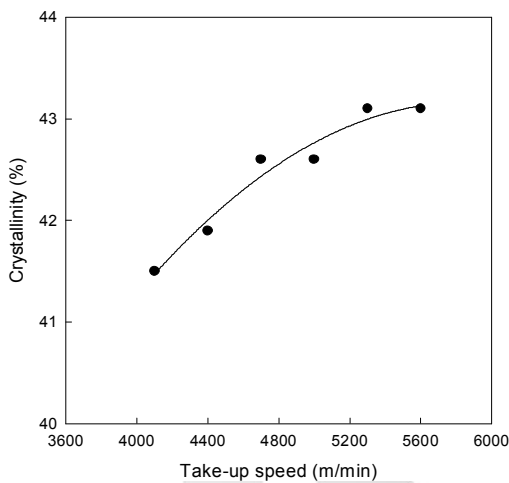


Fig. 3. Crystallinities by weight fraction of nylon 6 fibers prepared by high speed spinning according to take-up speed.

Table 4. Birefringence, density and crystallinity of nylon 6 fibers prepared by high speed spinning

Take-up speed (m/min)	Birefringence ($\times 10^{-3}$)	Density (g/cm^3)	Crystallinity (%)
4,100	41.1	1.1402	41.5
4,400	41.8	1.1408	41.9
4,700	42.4	1.1417	42.6
5,000	42.7	1.1418	42.6
5,300	43.0	1.1424	43.1
5,600	43.1	1.1424	43.1

포(unit cell)에서 b축을 분자쇄의 축으로 하여, α 형의 경우는 $a=9.56\text{Å}$, $b=17.24\text{Å}$, $c=8.01\text{Å}$ 및 $\beta=67.5^\circ$ 인 단사정계(monoclinic)의 결정구조를 가지며, γ 형은 $a=9.33\text{Å}$, $b=16.88\text{Å}$, $c=4.78\text{Å}$ 및 $\beta=121^\circ$ 인 의육방정계(pseudo-hexagonal)의 결정구조를 가진다⁹⁾. 또 α 형은 수소결합이 반대로 배열된(anti-parallel) 분자쇄를 연결하고 있어서 펼쳐진 구조(extended structure)를 이루는 반면, γ 형 결정은 수소결합이 평행한 분자쇄를 연결하고 있어서 약간 꼬인 구조(ightly twisted structure)를 가지고 있으며 이로 인해 분자쇄 반복단위(chain repeat unit)가 α 형에 비해 2~3% 작다.

일반적인 방사법에서는 α 형이 우세하게 형성되지만 2,500m/min 이상의 고속방사에서는 주로 γ 형이 방사선상에서 결정화하고 방사후 수분의 흡수에 의해서 α 형으로 전이한다고 알려져 있다. 열처리에 의해서도 γ 형 결정이 열역학적으로 안정한 α 형으로 전이가 되며, 녹는점(T_m)도 α 형이 γ 형에 비해 5°C 정도 높다.

α - γ 전이는 또한 화학적으로도 이루어질 수 있다. 즉 요오드-요오드화칼륨 수용액에 나일론 6을 침지시킨 후 요오드를 티오황산나트륨으로 제거하면 α 형 결정이 γ 형 결정으로 바뀌게 된다. 그러나 이 또한 연신과 열처리 또는 페놀수용액의 처리로 인하여 γ 형 결정은 α 형 결정으로 전이된다⁹⁾.

Fig. 4는 권취속도에 따른 DSC 결과를 나타낸 것으로 T_m 이 낮은 쪽과 높은 쪽 2가지가 나타나는데, 앞서 설명한 바와 같이 낮은 쪽의 T_m 을 가지는 것은 γ 형에 의한 것이고, 높은 쪽은 α 형 결정에 해당하는 것으로서 권취속도가 증가함에 따라 γ 형이 우세하게 형성됨을 알 수 있다⁹⁻¹¹⁾.

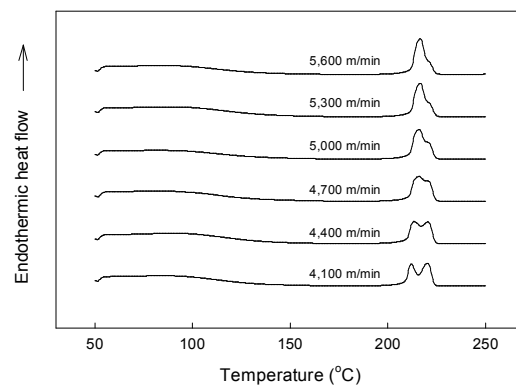


Fig. 4. DSC diagrams of nylon 6 fibers prepared by high speed spinning according to take-up speed.

Fig. 5와 6은 나일론 6의 권취속도에 의한 γ 형 결정의 T_m 과 용해열(Heat of Fusion, ΔH_m)을 나타내고 있으며, 또한 이들 각 결정의 피크를 분리한 후 이들의 상대적인 면적비를 Fig. 7에 나타내고 이들을 종합하여 Table 5에 정리하였다. 권취속도가 증가함에 따라 γ 형의 결정의 T_m 이 증가하다가 4,700m/min 이상에서는 더 이상의 T_m 의 증가는 나타나지 않았다. α 형의 결정은 나일론 6에 있어서는 열역학적으로 가장 안정한 형태의 결정이므로 권취속도가 증가하더라도 T_m 자체의 증

가는 없이 일정함을 보여주고 있다. 용해열의 경우는 4,400m/min의 권취속도에서 거의 한계치에 도달했음을 알 수 있다. 또한 각 결정에 의한 DSC 피크의 면적비를 Fig. 7에 나타낸 결과 권취속도가 증가함에 따라 α 형의 결정의 비율은 점차 감소하며, 반대로 γ 형의 결정의 비율은 점차 증가하는 것을 알 수 있는데, 이러한 일련의 현상들을 종합해 보면 권취속도가 증가해감에 따라 방사선상에서 형성된 γ 형 결정의 분자쇄가 α 형으로 전이되지 않고 그대로 안정화됨을 의미한다.

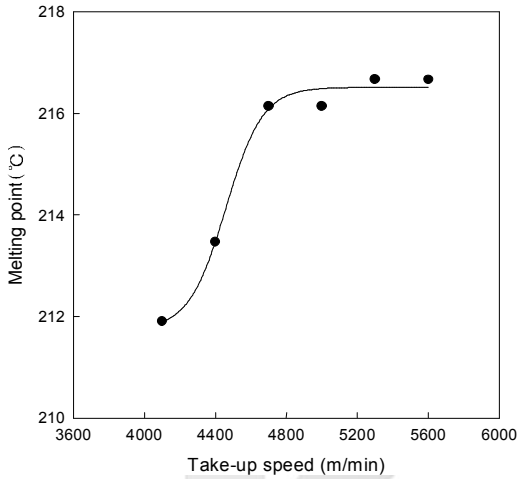


Fig. 5. Melting points of γ -form crystals of nylon 6 fibers prepared by high speed spinning according to take-up speed.

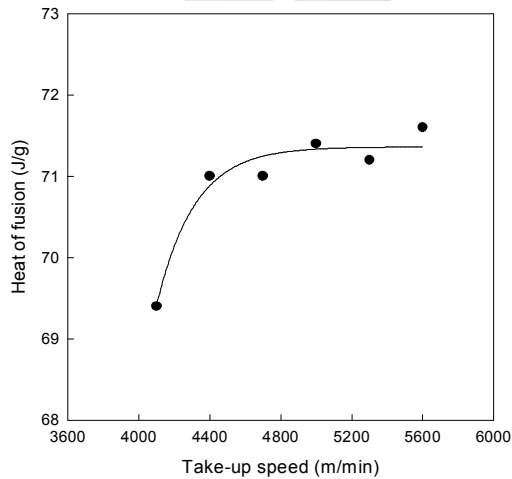


Fig. 6. Heat of fusion of nylon 6 fibers prepared by high speed spinning according to take-up speed.

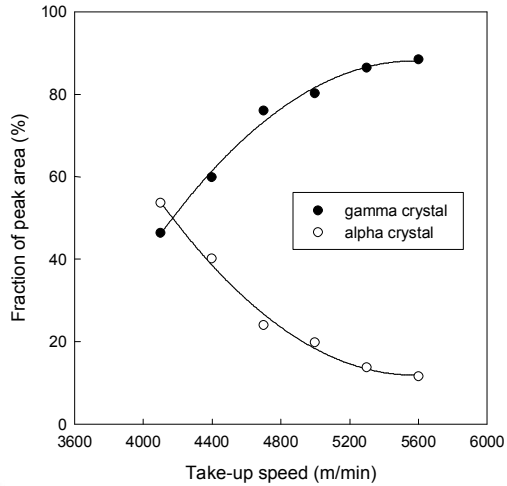


Fig. 7. Fractions of peak area in DSC diagrams by α and γ forms of crystals of nylon 6 fibers prepared by high speed spinning according to take-up speed.

Table 5. Analysis of DSC scans of nylon 6 fibers prepared by high speed spinning

Take-up Speed (m/min)	Heat of fusion (ΔH_m , J/g)	Melting point (T_m , °C)		Area fraction(%)	
		γ form	α form	γ form	α form
4,100	69.4	211.9	220.1	46.4	53.6
4,400	71.0	213.5	220.3	59.9	40.1
4,700	71.0	216.1	220.3	76.0	24.0
5,000	71.4	216.1	220.3	80.2	19.8
5,300	71.2	216.7	220.3	86.3	13.7
5,600	71.6	216.7	220.3	88.4	11.6

3.4 염색성

앞에서와 같은 나일론 6의 권취속도에 따른 물

성의 차이가 염색성에 어떠한 영향을 끼치는지를 조사하기 위해 산성염료인 C. I. Acid Blue 113을 사용하여 염색성을 조사하였다. 염욕의 pH는 초산/초산나트륨의 완충용액을 사용하여 5.0으로 조절되었으며, 온도는 40℃에서 시작하여 2℃/min의 승온속도로 100℃까지 승온시킨 후 이 온도에서 60분간 염색하고, 다시 2℃/min의 냉각속도로 냉각한 후 냉수세하였다. 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 알 수 있는 바와 같이 나일론 6의 권취속도가 빨라짐에 따라 C. I. Acid Blue 113의 염착량은 직선적으로 감소하여 4,100m/min의 경우에 비해 5,600m/min의 권취속도에서는 염착량이 약 10% 정도 감소함을 알 수 있다.

이러한 염색성의 차이를 좀 더 상세히 살펴보기 위해 40℃, 60℃, 80℃, 100℃에서의 온도별 염색속도를 조사하고, 또한 60℃, 80℃, 100℃에서의 흡착등온선을 얻은 후 각 조건에서의 염착좌석의 총량에 해당하는 포화염착량을 얻었다.

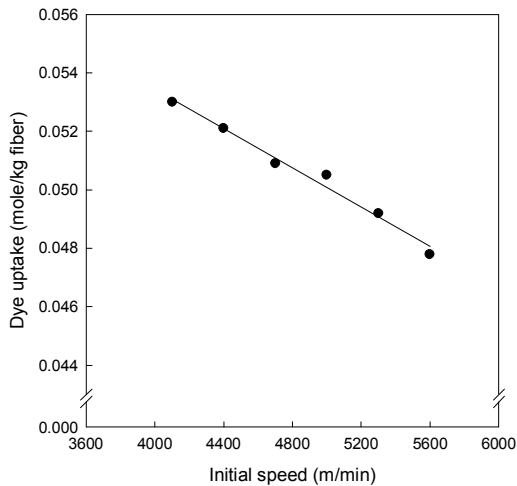


Fig. 8. Dye uptakes of C. I. Acid Blue 113 on nylon 6 fibers prepared by high speed spinning according to take-up speed.

3.5 염색속도

먼저 Fig. 9~12는 각각 40℃, 60℃, 80℃, 100℃에서의 온도별 염색속도 곡선이다. 모든 온도와 모든 시간에서 권취속도가 증가함에 따라 염착량이 다소 감소함을 알 수 있다. 각 온도별 평형시간은 40℃의 경우는 약 1,500~2,000분(25~33시간), 60℃는 약 200~250분(3~4시간), 80℃는 약 20분 정도이며, 100℃에서는 약 5분 정도로서 온도가 증가함에 따라 평형시간은 급격히 짧아짐을 확인할 수 있다.

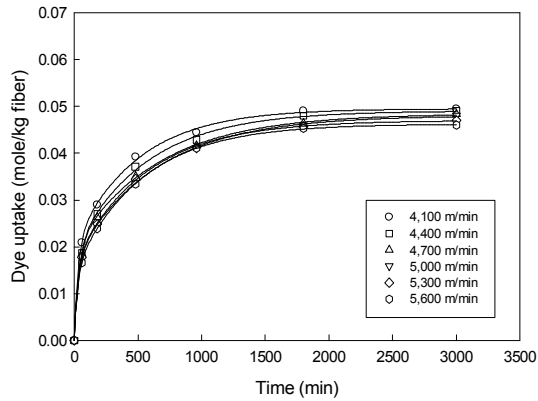


Fig. 9. Dyeing rates of C. I. Acid Blue 113 at 40℃ on nylon 6 fibers prepared by high speed spinning.

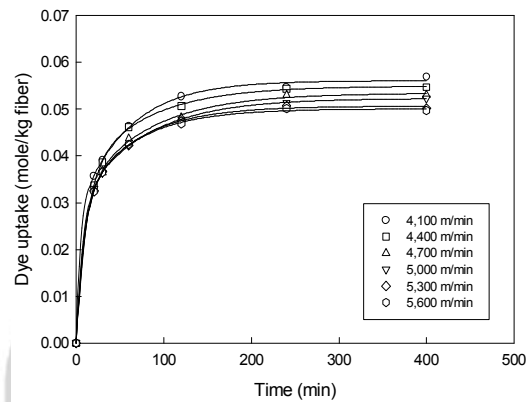


Fig. 10. Dyeing rates of C. I. Acid Blue 113 at 60℃ on nylon 6 fibers prepared by high speed spinning.

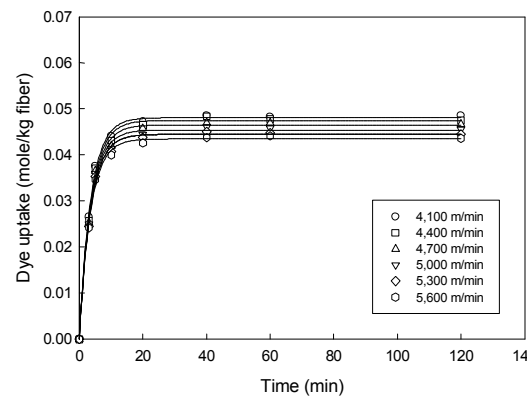


Fig. 11. Dyeing rates of C. I. Acid Blue 113 at 80℃ on nylon 6 fibers prepared by high speed spinning.

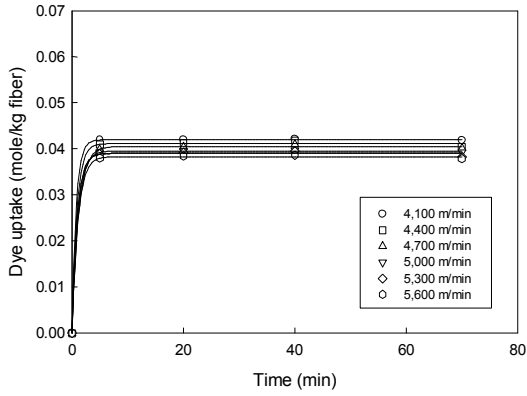


Fig. 12. Dyeing rates of C. I. Acid Blue 113 at 100°C on nylon 6 fibers prepared by high speed spinning.

각 염색속도 곡선으로부터 평형염착량을 구하여 Fig. 13에 나타내었다. 일반적으로 무한염색의 조건에서 염색될 때 얻어지는 평형염착량에는 섬유고분자의 열적운동성과, 염색이 발열반응이라는 열역학적인 면이 복합적으로 작용하는 것으로 알려져 있다. 염색온도가 어느 특정 온도보다 낮을 경우에는 이러한 평형염착량이 주로 섬유고분자의 열적운동성에 의존하지만, 그 이상의 온도에서는 이미 섬유고분자의 열적운동성은 충분한 상태이므로 온도가 증가함에 따라 열역학적인 면에 더욱 크게 의존하여 평형염착량이 낮아지게 된다. Fig. 13에서 보면 온도가 40°C에서 60°C로 증가하는 경우에는 평형염착량이 지속적으로 증가하나 60°C를 넘어서 그 이상의 온도로 갈수록 평형염착량은 급격히 감소해 가는 것을 볼 수 있다.

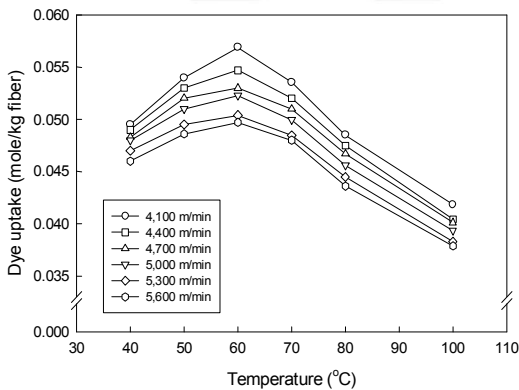


Fig. 13. Equilibrium dye uptakes of C. I. Acid Blue 113 on nylon 6 fibers prepared by high speed spinning according to dyeing temperature.

따라서 본 실험에 사용한 나일론 6의 경우에는 60°C를 전후로 그 이하의 온도에서는 온도의 증가에 따라 섬유고분자의 열적운동성이 점점 증대되어 염료분자가 섬유고분자내로 침투가 점점 용이해지므로 평형염착량이 증가해가지만 60°C를 넘어서면 이미 섬유고분자의 열적운동성은 충분한 상태에서 오히려 온도의 증가는 발열과정인 염색현상에 불리하게 작용하여 온도의 상승에 다른 평형염착량은 감소해 가는 것으로 볼 수 있다.

3.6 흡착등온선

흡착등온선이란 일정한 염색온도에서 염액의 농도를 여러 단계로 변화시켰을 때 각각의 농도에 따른 평형상태에서의 염착량을 구하여 섬유상의 염착량 ($[D]_f$)과 평형상태에서의 염액의 농도 ($[D]_s$)와의 관계를 나타낸 것으로서, 섬유와 염료가 결합하는 방식에 따라 Henry형, Freundlich형, Langmuir형, BET형 등으로 구분된다.

산성염료가 나일론이나 양모, 견에 염착하는 방식은 이들 섬유상에 존재하는 특별한 염착좌석에 염료분자가 단분자상태로 결합하는 것으로 간주되므로 염액의 농도가 비교적 높은 상태에서는 염액의 농도가 증가함에 따라 염착량이 지속적으로 증가한다. 그러나 섬유상에 존재하는 모든 염착좌석이 염료에 의해 염착된 후에는 더 이상 염액의 농도가 증가하더라도 더 이상의 염착량의 증가는 나타나지 않으므로 높은 염액의 농도에서는 흡착등온선이 x축과 평행하게 연장되는 형태를 가진다. 이러한 형태의 흡착등온선을 Langmuir형의 흡착등온선이라고 하며, 주로 이온결합에 의한 염착의 경우에 적용된다.

본 실험에서는 고속방사된 나일론 6 원사를 산성염료인 C. I. Acid Blue 113으로 염색하는 경우의 흡착등온선을 60°C, 80°C, 100°C에서 조사하고, Fig. 14~16에 각각 나타내었다. 모든 경우에 예상대로 Langmuir형의 흡착등온선을 나타냄으로서 흡착등온선 자체에는 아무런 변화가 없음을 확인하였다. 염색속도에서와 마찬가지로 모든 온도, 모든 농도에서의 평형염착량은 권취속도가 증가할수록 조금씩 감소함을 알 수 있다. 염착량이 감소하는 정도는 온도가 낮은 경우가 큰 경우보다 더 커서 60°C의 경우에는 4,100m/min와 5,600m/min의 최대평형염착량의 차이가 약 13% 정도인데 비해 100°C에서는 그 차이가 7% 정도로서 상대적으로 작아졌음을 알 수 있다.

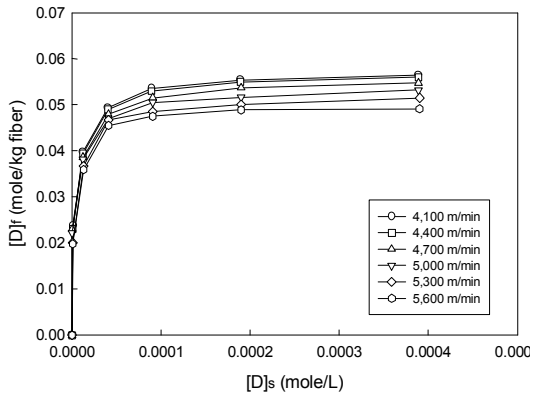


Fig. 14. Adsorption isotherms of C. I. Acid Blue 113 at 60°C on nylon 6 fibers prepared by high speed spinning.

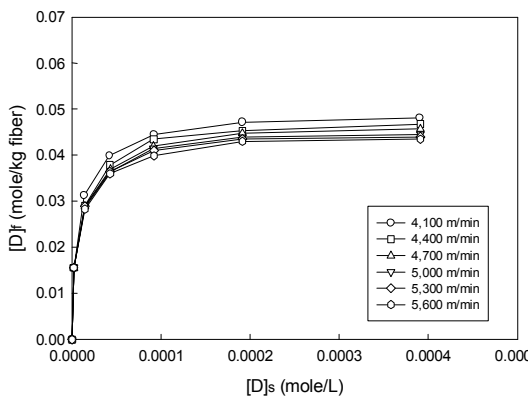


Fig. 15. Adsorption isotherms of C. I. Acid Blue 113 at 80°C on nylon 6 fibers prepared by high speed spinning.

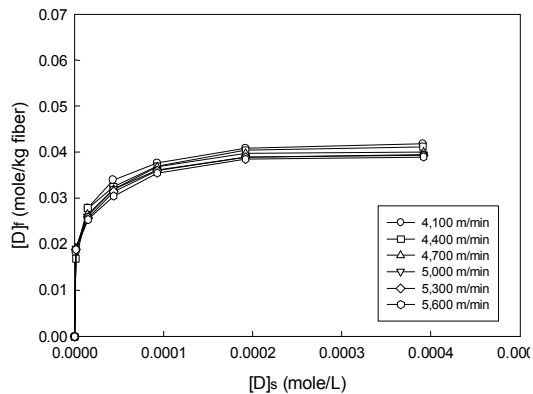


Fig. 16. Adsorption isotherms of C. I. Acid Blue 113 at 100°C on nylon 6 fibers prepared by high speed spinning.

앞에서 언급한 Langmuir형의 흡착등온선 식을, $1/[D]_f$ 을 $1/[D]_s$ 에 대해서 나타내면 직선형태의 1차 관계를 얻을 수 있는데, 이때 얻어지는 y절편 ($1/[S]_f$) 으로부터 각 조건에서 섬유상에 존재하는 염착좌석의 총량 ($[S]_f$)을 계산해 낼 수 있다. 이를 위해 Fig. 14~16에서 얻은 흡착등온선을 $1/[D]_f$ 와 $1/[D]_s$ 에 대해 나타낸 것이 Fig. 17~19이다. 모든 경우에 이론식에 일치하는 직선의 관계를 얻을 수 있었으며, 이들의 y절편값으로부터 포화염착량 즉 염착좌석의 총량을 계산하여 Table 6에 나타내었다.

Table 6에 의하면 모든 온도에 있어서 권취속도가 증가함에 따라 포화염착량이 감소해 가는 것을 알 수 있으며, 온도가 증가함에 따라 열역학적인 현상에 의해 포화염착량은 감소함을 알 수 있다.

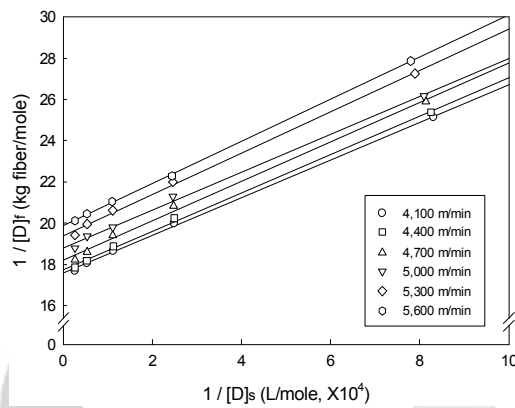


Fig. 17. Relationship between $1/[D]_f$ and $1/[D]_s$ of C. I. Acid Blue 113 in dyeing of nylon 6 fibers at 60°C prepared by high speed spinning.

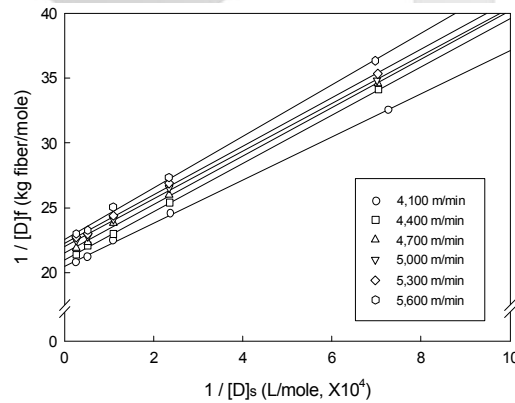


Fig. 18. Relationship between $1/[D]_f$ and $1/[D]_s$ of C. I. Acid Blue 113 in dyeing of nylon 6 fibers at 80°C prepared by high speed spinning.

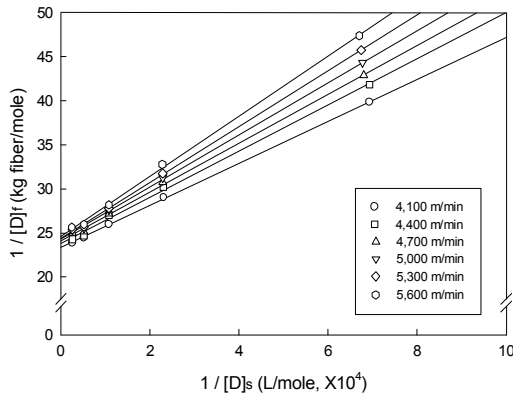


Fig. 19. Relationship between $1/[D]_f$ and $1/[D]_s$ of C. I. Acid Blue 113 in dyeing of nylon 6 fibers at 100°C prepared by high speed spinning.

Table 6. Saturation dye uptake or total dyeing sites of nylon 6 fiber prepared by high speed spinning

Take-up speed (m/min)	Saturation dye uptake or Total dyeing sites(mole/kg fiber)		
	60°C	80°C	100°C
4,100	0.0569	0.0489	0.0428
4,400	0.0563	0.0477	0.0420
4,700	0.0549	0.0465	0.0415
5,000	0.0532	0.0454	0.0411
5,300	0.0516	0.0449	0.0410
5,600	0.0503	0.0443	0.0407

앞의 Table 2(chip 조건)에서 밝힌 바와 같이, 본 실험에 사용한 나일론 chip의 말단 아미노기(-NH₂)의 함량은 0.051mole/kg이었다. 이 말단기의 함량을 Table 6에서 나타낸 포화염착량과 비교해 보면 서로 유사한 값을 가짐을 확인할 수 있으며, 60°C의 경우에는 말단기 함량보다 다소 많은 포화염착량을 나타내는 반면 80°C나 100°C의 경우에는 말단기 함량보다는 다소 적은 포화염착량을 가진다.

산성염료의 나일론 염착은 주로 산의 존재하에서 protonation된 말단 아미노기(-NH₃⁺)기에 산성염료의 음이온(Dye-SO₃⁻)이 이온결합에 의하여 이루어진다. 그러나 강산조건하에서는 말단아미노기 뿐만 아니라 분자쇄 가운데에 존재하는 아마이드 결합의 질소원자에도 protonation이 일어남으로써 산성염료의 염착이 가능한 것으로 알려져 있다(Fig. 20).

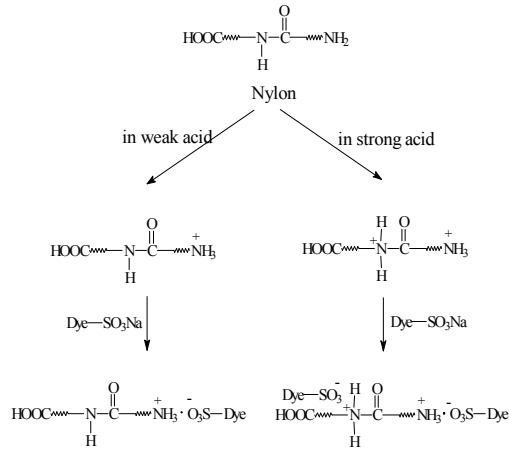


Fig. 20. Dyeing mechanism of acid dye onto nylon fiber.

본 실험에서 사용한 염료의 pH 조건은 5.0으로써 강산이라고는 할 수 없으나, 염착된 염료의 100%가 말단아미노기에만 염착했다고 단정하기는 곤란하며, 또한 본 실험에서 사용한 산성염료인 C. I. Acid Blue 113은 비교적 분자량이 큰 milling형의 산성염료로서 어느 정도는 직접염료의 성질을 가지며 그러므로 특별한 염착좌석에 의한 결합이외에 수소결합이나 반데르발스 결합과 같은 2차결합에 의해서도 염착이 일부 가능하다. 따라서 Table 6에서 나타난 것과 같이 60°C의 경우 포화염착량이 chip의 말단아미노기 함량보다 다소 많은 양을 보이는 것은 위의 두 가지 이유에서 비롯된 것이라 생각된다.

지금까지의 결과로 볼 때 고속방사 나일론 6 원사의 권취속도별 염색성의 차이는 다음과 같이 생각할 수 있다. 권취속도를 크게 함으로써 방사선상에서 고도로 연신이 되고 이로 인해 연신에 의한 결정화가 진행된다. 권취속도가 증가함에 따라 이러한 결정화는 더욱 진행이 되며, 이러한 결과로 나일론의 밀도가 증가하고 결정화도가 커지게 된다. 또한 분자의 배향성이 증가함으로써 섬유내의 고분자쇄들이 보다 질서정연하게 배열된다. 염색시 염료분자는 섬유내의 분자구조가 규칙적이지 못한 곳, 다시 말해 비결정영역내에 침투되어 염착되는 것으로 생각되고 있으므로, 나일론 섬유가 권취속도의 증가로 인해 결정화도가 증가하고 분자배향성이 좋아져서 비결정영역이 감소하게 되면 염료의 침투와 염착이 어려워지게 된다. 염색속도와 흡착등온선 등에서 권취속도가 증가함에 따라

염색성이 저하한 것은 이러한 이유에서라고 생각된다. 그러나 이와 같이 염착성이 다소 저하하기는 하나 그 정도가 실제로 염색이 많이 이루어지는 고온에서는 차이가 크지 않으므로 크게 문제가 되지는 않을 것으로 생각된다.

4. 결 론

권취속도를 4,100m/min~5,600m/min까지의 고속으로 하여 방사된 나일론 6 섬유의 물성 및 염색성에 대하여 조사하였다.

강신도에 있어서 신도의 경우는 4,100m/min의 경우에 51.8%이던 것이 4,400m/min로 되면서 42.7%로 급격히 감소했으나 그 이후의 권취속도에서는 큰 차이를 나타내지 않고 있으며, 강도는 실험의 전체 권취속도 구간에서 큰 변화는 보이지 않았다.

권취속도가 증가할수록 복굴절률과 밀도는 증가하다가 5,300m/min을 넘어서면 거의 한계치에 도달하였으며, 밀도의 경향과 마찬가지로 4,100m/min의 권취속도에서 41.5%의 결정화도를 나타내던 것이 5,300m/min에서 43.1%를 나타내며 그 이상의 권취속도에서는 더 이상 결정화도가 증가하지 않았다.

DSC 결과에서는 권취속도가 증가함에 따라 x형의 결정이 우세하게 형성됨을 알 수 있었다.

온도별 염색속도를 조사한 결과 모든 온도와 모든 시간에서 권취속도가 증가함에 따라 염착량이 다소 감소하였으며, 온도별 평형염착량에서는 60℃를 전후로 하여 그 이하의 온도에서는 온도가 증가할수록 평형염착량이 증가하였으나 60℃ 이상의 온도에서는 온도의 증가에 따라 평형염착량은 급격히 감소하였다.

흡착등온선을 조사한 결과 예상대로 Langmuir형의 흡착등온선을 나타냄으로서 흡착등온선 자체에는 아무런 변화가 없음을 확인하였다. 염색속도에서와 마찬가지로 모든 온도, 모든 농도에서의 평형염착량은 권취속도가 증가할수록 조금씩 감소함을 알 수 있다.

참고문헌

1. J. Shimizu, N. Okui, T. Kikutani, A. Ono, and A. Takaku, "High Speed Melt Spinning

- of Poly(ethyleneterephthalate) - Radical Variation Across Fibers", *Sen-i Gakkaishi*, **37**, T143-T152(1981).
2. Y. D. Kwon, R. H. Butler, and D. C. Prevorsek, "A Similarity Criterion of the Optimal Process in Melt Spinning", *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1165-1178(1980).
3. K. Koyama, J. Suryadevara, and J. E. Spuriell., "Effect of Molecular Weight on High-speed Melt Spinning of Nylon 6", *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 2203~2229(1986).
4. V. G. Bankar, J. E. Spruiell, and J. L. White, "Melt Spinning of Nylon 6 : Structure Development and Mechanical Properties of As-spun Filaments", *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 2341~2358(1977).
5. H. Yasuda and H. Sugiyama, "Simulation on the Yarn Irregularity and Break Using the Steady-state Single Filament Melt Spinning Theory", *Sen-i Gakkaishi*, **37**, T497-T501(1982).
6. S. Kase and T. Matsuo, "Melt Spinning, I. Fundamental Equations on the Dynamics of Melt Spinning", *J. Polymer Sci., Part A*, **3**, 2541~2554(1965).
7. K. Nakamura, T. Watanabe, K. Katayama, and T. Amano, "Nonisothermal Crystallization of Polymers, I. Relation Between Crystallization Temperature, Crystallinity, and Cooling Condition", *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 1077~1091(1972).
8. M. Yoon and N. Kim, "A Study on Orientation-Induced Crystallization of Polymers in High Speed Melt Spinning", *J. Kor. Soc. Text. Eng. Chem.*, **21**, 26~37(1984).
9. 한국섬유공학회편, "인조섬유", 형설출판사, pp.297~298(1999).
10. M. Todoki and T. Kawaguchi, "Origin of Double Melting Peaks in Drawn Nylon 6 Yarns", *J. Polym. Sci.*, **15**, 1067~1075(1977).
11. M. Todoki and T. Kawaguchi, "Melting of Constrained Drawn Nylon 6 Yarns", *J. Polym. Sci.*, **15**, 1507~1520(1977).