

PET 원사의 염착특성과 관련한 TiO₂ 함량, 원사의 강도 및 방사유제의 영향

박영민 · 조대환* · 손영아¹

충남대학교 바이오응용화학부, BK21 FTIT 유기소재·섬유시스템전공, *(주)효성 섬유연구소

Effects of TiO₂ content, fiber strength and spinning oil on dyeing properties of the PET fibers

Young-Min Park, Dae-Hwan Cho* and Young-A Son¹

BK21 FTIT, Department of Organic Materials and Textile System Engineering, Chungnam National University, Daejeon, S. Korea
*Hyosung (Fiber and Textile) R & D center, Anyang, S. Korea

(Received May 11, 2006/Accepted June 19, 2006)

Abstract — In this research, we studied the dyeing properties of PET fibers in terms of TiO₂ contents, fiber strength and spinning oil which may cause *barre'* effect. The effect of TiO₂ contents in the fibers had no influence on the dye uptake. However, the reflectance(%) behaviors showed the different visual properties as TiO₂ contents in the fibers. The other factors could be considered as strength and spinning oil which also revealed difference on the dye exhaustion. The experimental results showed that TiO₂ contents within the fibers influenced reflectance(%) behaviors. Furthermore, fiber strength and spinning oil could be considered other major factors to impart the dyeing irregularity and *barre'* effect.

Keywords: PET fibers, dyeing properties, *barre'*, TiO₂, fiber strength, spinning oil

1. 서 론

섬유 염색에 있어서 실이나 직물 구조에 작용하는 물리적, 광학적, 그리고 염료와 섬유의 기하학적 차이로 인해 니트나 직물에서 실방향으로 평행한 줄이나 연속적인 줄무늬 모양이 발생하는 *Barre'* effect가 염색성의 관점에서 중요하다. 예를 들면, 섬유 원사 형성시 드로잉이나 세팅공정에서 결정화도 및 탄성률 등의 물리적인 차이에 의한 경우와 고분자 방사시 및 기타 유·무기물의 함유량 등의 화학적인 차이에 의한 경우이다. 최근 시트벨트 등의 제조시, 이같이 염색공정 후 줄무늬의 불균염 특성을 유발할 수 있는 물리/화학적 차이를 고려하여, 불균염 현상을 줄이기 위해 섬

유 형성 공정 및 유·무기물 선택에 있어서 많은 노력을 기울이고 있다.

이러한 관점에서 줄무늬 불균염 현상을 유발시킬 수 있는 하나의 요소가 소광효과를 목적으로 사용하는 TiO₂의 영향을 들 수 있다. 무기물인 TiO₂의 대표적 특징인 광촉매로서의 사용은 1970년대 후반 Ollis와 Marinangelli에 의해 처음으로 연구되기 시작한 이래 최근 전 세계적으로 활발한 연구가 진행되고 있다.

TiO₂는 무기안료로서 초미립자 형태로 사용되며, 광학적으로 자외선을 산란시켜 투과 자외선량을 감소시키는 역할을 하며, 열역학적으로 안정하고 또한 무독성의 특징으로 화장품의 자외선 차단제, 자외선 차단용 페인트, 높은 굴절률을 이용한 광학기기, 비반사 코팅막 및 렌즈 첨가제 등의 생활용품 제조에 널리 사용되고 있다. 최근에는 TiO₂의 강유전 특성 때문에 전자세라믹 소자의 근간재료, 광촉매의

¹Corresponding author. Tel.: +82-42-821-6620; Fax: +82-42-823-3736; e-mail: yason@cnu.ac.kr

재료, 산화물 반도체, 산소 센서 및 필터 재료 등의 고기능성재료 이외에도 방사성 폐기물 제거 및 다이옥신과 같은 환경오염물질 제거 등에도 사용되어 그 용도가 크게 확대되고 있다. 섬유제조에 있어서는 주로 PET 섬유에 혼입되어 섬유원사의 빛의 투과 및 반사를 조절하는 소광제로서 가장 대표적으로 이용되고 있으나, 소광효과와 더불어 섬유내에 혼입되는 TiO₂의 함량 변화에 따라 방사상의 어려움뿐만 아니라 염색시료의 색상에도 영향을 미쳐 최종 제품의 염색결과 및 염색색상과 관련한 심미적 특징에 주요한 변수로 영향을 미칠 수 있다¹⁻⁵⁾.

염색시료의 색상 및 염착량과 관련하여 PET 원사의 강도 및 물성과 관련된 요소 또한 고려할 수 있다. 일반적으로 PET 섬유는 형태안정성, 내열성, 내광성, 혼방성 등이 우수하므로 의류용뿐만 아니라 산업용 재료분야에서 광범위하게 사용되고 있다. 그러나 PET는 주쇄나 측쇄에 친수성 그룹을 가지고 있지 않으며, 분자체인의 구조가 매우 치밀하고 결정성이 높기 때문에 흡습성, 제전성, 염색성 등에서 좋지 않은 특성을 보여준다. PET 섬유는 섬유 분자내에서 결정부분과 비결정부분이 혼재해 있기 때문에 섬유내부에서 결정에 관한 미세구조뿐만 아니라 비결정 영역의 미세구조의 특성에 따라 원사의 최종 물리적 특성이 매우 달라지기 때문에 공정의 조건에 따라 섬유분자의 결정성과 배향성이 현저하게 변화하고 결과적으로 PET 섬유의 물성과 관련한 최종 염착특성이 변화하게 된다. 즉 평형 염착량은 분자구조의 결정성과 직접적인 관계가 있어 PET 섬유의 결정화도가 높으면 염착량이 저하하고 배향도가 높으면 염료의 확산계수가 감소하게 된다⁶⁻¹⁴⁾. 따라서 이러한 변수도 염착특성에 어느 정도로 영향을 미치는가에 대한 고려 요소로 판단된다.

마지막으로 염착특성 및 염착평형과 관련하여 제조된 원사에 적용된 방사 유제 역시 염료의 염착과정에 작용하여 최종적인 염착량의 차이뿐만 아니라 불균염 등에도 영향을 미칠 수 있을 것으로 고려된다.

따라서 본 연구에서는 PET 원사의 염색성과 관련하여 이에 영향을 미칠 수 있는 요소로서 TiO₂의 함량, 원사의 물리적 특성(강도) 및 방사유제의 3가지 조건으로 결정하고, 각 조건에 있어서 PET 원사의 염색특성에 대한 영향을 살펴보았다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

본 실험에는 TiO₂ 함량이 다른 PET 원사 5종(0, 600, 1200, 1800, 3000ppm), 원사의 물리적 특성(강도)이 다른 2종 및 2가지 종류의 방사유제에 따른 5종의 시료를 사용하였고, 분산염료 3종(Blue, Red, Yellow)으로 염착거동을 조사하였다. 이와 관련한 시료의 기본적 특징을 Table 1-3에 나타내었다.

Table. 1. Properties of PET fiber with TiO₂ content

ppm	동마찰계수 (f/m)	정마찰계수 (f/m)	긴열	Ti (함유량)	I.V.
0	0.329	0.129	7.5	7.4	0.797
600	0.333	0.135	6.5	295.4	0.785
1200	0.337	0.134	6.3	597.4	0.797
1800	0.330	0.141	5.1	907.9	0.761
3000	0.333	0.147	4.9	1547	0.751

Table. 2. Physical properties of PET fiber

	강력 (kgf)	강도 (g/d)	질신 (%)	중신 (% , 4.5g/d)	modulus (g/d)
A	12.11	7.96	13.1	6.5	92.4
B	13.95	9.18	11.3	5.9	101.2

Table. 3. Properties of PET fiber with spinning oil type

	T type	E type
105°C 휘발량(Wt%)	31.0%	26.0%
잔존량(Wt%)	68.4%	73.1%
이온성	음이온	약 음이온
원액 점도(25°C)	22.7	32.7
용해성(10%, Sol'n)	양호	양호
pH(5%, Sol'n)	7.57	7.9
비중(25°C)	0.886	0.862

2.2 염색공정

3종의 분산염료를 고온, 고압 IR 염색기를 이용하여 염색하였고, 염색조건은 다음과 같다. 염색시료 PET 원사 2g을 욕비 1:50으로 2% o.w.f의 염료를 사용하여 2°C/min으로 승온하였다. 120°C로 승온 후 이 온도 조건에서 60분간 유지하고 냉각하였으며, 환원세정 대신에 아세톤을 이용하여 표면에 잔존하는 염료를 제

거하였다. 분산염료 염색에서 통상적으로 행하여지는 환원세정공정 대신에 아세톤을 이용하여 세척한 것은 시료가 제직된 상태가 아니기 때문에 사염 후, 환원세정 및 세척과정에서 원사의 손실로 발생하는 오차를 최소화하기 위하여 진행하였다.

2.3 색상강도 및 반사율 측정

피염물의 겉보기 색상강도 측정은 측색장치(Diano color formulation, Milton Roy사)를 이용하여, 각 염료의 최대흡수파장에서의 반사율을 측정 후 Kubelka-Munk 식에 의하여 평가하였다.

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

where K : coefficient of absorption of the dye at λ_{max}

S : coefficient of scattering at λ_{max}

R : reflected light at wavelength λ_{max}

2.4 염색물의 추출

염색시료에 대하여 추출에 이용될 정도의 무게만 잘라 미리 준비된 100% N,N-dimethyl formamide(DMF) 10ml로 90℃~95℃의 항온수조에서 5~6시간 추출을 행하였다. 추출이 끝난 DMF 용액은 UV/Vis 분광광도계를 이용하여 추출된 염료의 농도를 측정하고, 검량곡선을 이용하여 염색시료의 염착량을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 TiO₂ 함량에 따른 염착특성

분산염료 3종을 이용하여 2% o.w.f의 조건으로 염색을 행하였다. Fig. 1에서 TiO₂가 혼합된 PET 원사에 대하여 각각의 적용 염료종류에 있어서 염착량의 차이를 보이고 있으나, 각각의 염료에 대한 TiO₂함량에 따른 0~3000ppm 5종의 염료에 있어서의 염착률(%) 값에는 차이가 없는 것을 확인할 수 있었다. 이는 PET 원사에 함유되어 있는 TiO₂입자가 입사된 광에 대한 소광효과 및 반사특성 차이로 인한 시각적인 영향은 미칠 수 있으나 섬유분자 내부로 염착되는 염료의 포화 염착량에 대하여는 영향을 미치지 않는 것으로 생각할 수 있다.

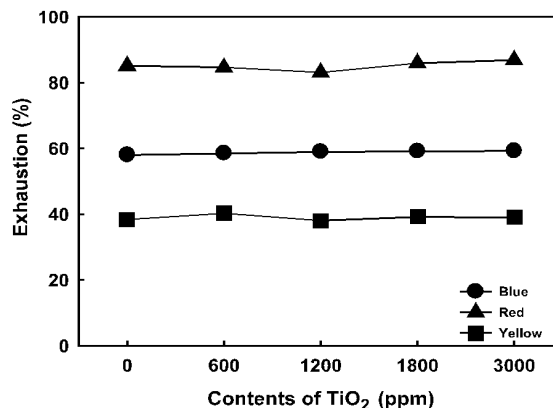


Fig. 1. Effect of different TiO₂ contents on dye exhaustion(%).

3.2 TiO₂ 함량에 따른 색상특성

색상특성의 측정은 TiO₂함량이 다른 5종의 시료에 대한 반사율(%)을 측정하여 염색전 혹은 염색과정 후의 시료의 무기물 입자에 의한 반사율(%)차이 특성에 대하여 살펴보았다. 샘플의 반사율 측정은 PET 원사의 균일한 측정을 위하여 원사 측정시의 투과 및 반사의 표면 불균일성을 감안하여 필름에 시료를 균일하게 감아 (약 400회/in), 균일한 상태로 편평하게 만든 후 10회 반복하여 반사율(%)을 측정하고 이의 평균을 나타내었다. Fig. 2에 이렇게 만든 시료를 측정한 반사율(%)의 결과를 나타내었다.

Fig. 2로부터 원사에 혼합된 TiO₂의 함량이 증가함에 따라 반사율(%)이 증가하는 것을 확인할 수가 있었다. 이는 결과에서 보여 지듯이 TiO₂의 입자에 의해서 원사의 투명도가 감소하고 백도가 증가하여 궁극적으로 입사된 광의 반사정도가 증가하는 것으로 설명할 수 있다.

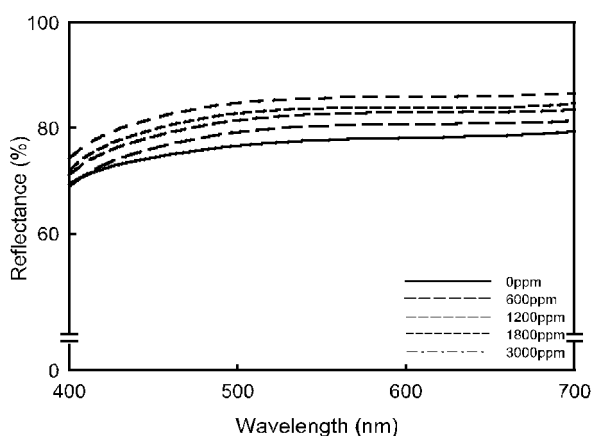


Fig. 2. Effect of different TiO₂ contents on reflectance(%) of undyed samples.

또한 3종의 염색시료 (Blue, Red, Yellow) 에 대한 반사율(%) 측정도 미염색시료의 측정 방법과 동일하게 진행하였다. Fig. 3~Fig. 5에 필름상에 PET 원사를 균일하게 감은 상태로 측색한 10회 평균 반사율(%)값의 거동을 나타내었다.

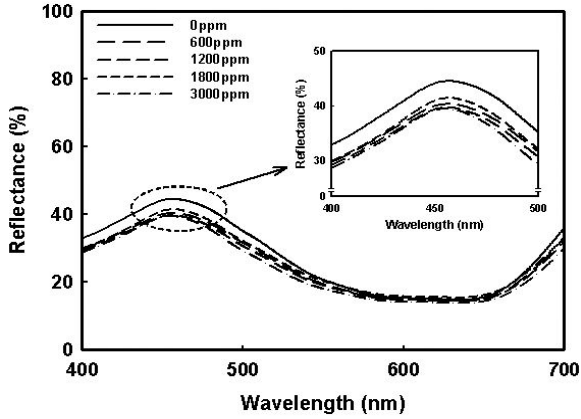


Fig. 3. Effect of different TiO₂ contents on reflectance(%) of blue dyeings.

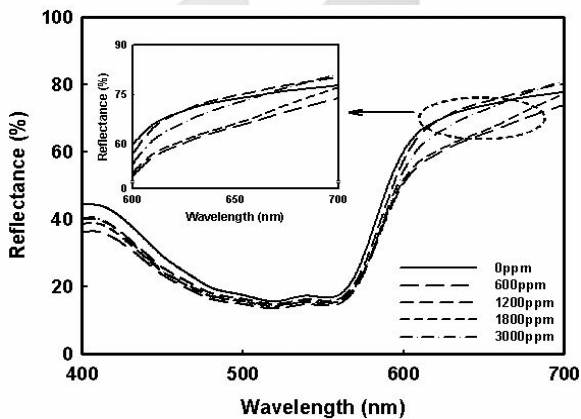


Fig. 4. Effect of different TiO₂ contents on reflectance(%) of red dyeings.

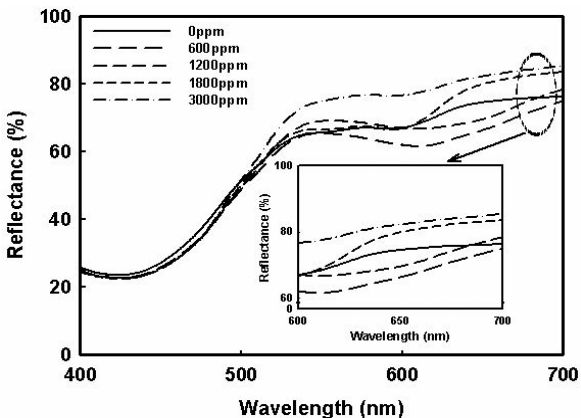


Fig. 5. Effect of different TiO₂ contents on reflectance(%) of yellow dyeings.

Fig. 3~Fig. 5에서 보면 염색시료의 경우 각 염료의 색상별로 염료가 나타내는 최대 흡수파장(630nm, 520nm, 420nm)에서는, TiO₂함량과 관계없이 각각의 염료가 가지고 있는 고유 흡수파장과 관련하여, 각 색상의 고유 파장에서 기인되는 흡수 및 반사특성으로 반사율(%) 차이를 보이고 있지 않으나, 색상의 고유 파장을 제외한 영역에서는 Fig. 2에서 나타난 미시료에 대한 TiO₂ 함량과 관계된 반사율(%)값의 차이를 보이는 것과 같이 5종의 시료에 있어서 반사율(%) 특성의 차이를 나타내고 있다. 즉, 염료의 고유 흡수파장에서는 염료가 빛을 흡수 및 반사하는 특징으로 말미암아 반사율(%)의 차이가 나타나지 않지만, 염료의 흡수가 일어나지 않는 파장영역에서는 미염색 시료의 경우와 같이 TiO₂의 입자에 의한 빛의 산란 및 반사의 영향으로 TiO₂함량에 따른 반사율(%) 특성의 차이를 보일 수 있다

3.3 원사 물리적 특성(강도)에 따른 염착 거동

분산염료 2종(Blue, Red)으로 2% o.w.f의 조건을 이용하여 염착과정을 진행하였다. 원사의 Barre' 현상을 일으킬 수 있는 하나의 요소로서 원사 자체의 물성에서 기인하는 부분을 고려해 보고자 하는 것이 이번 실험의 목적이다. 원사의 물성에 의해서 염착량의 차이를 보인다면 궁극적으로 시각적인 차이를 유발할 수 있는 원인이 될 수 있기 때문이다.

물성과 관련한 염착결과에 대해서는 3회 염색실험을 행하고 이의 실험 평균을 나타내었다. Table 2에 시료의 강도와 관련한 물리적 특성이 나타나 있다. Fig. 6에서 나타난 것처럼 분산염료 2종에 대한 염착률(%)이 두 종의 원사

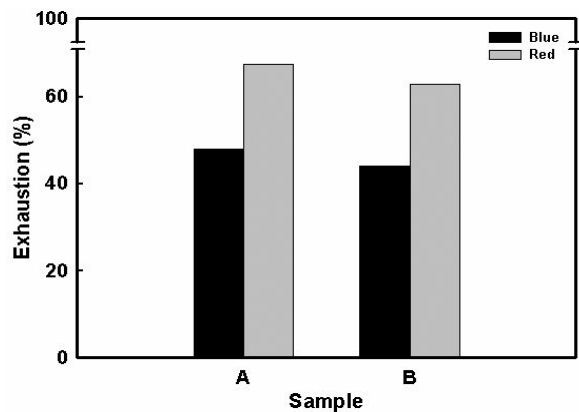


Fig. 6. Effect of PET fiber strength on dye exhaustion(%).

시료에 대하여 차이를 보이는 것을 확인할 수 있었고, 즉 원사 물리적 구조(강도)가 염착의 차이를 유발하고 결과적인 원사의 시각적인 색상차를 일으킬 수 있는 원인이 될 수 있다. 이는 Table. 2에서 나타난 것과 같이, 강도가 높을수록 시료의 결정화 부분이 높다는 것으로 판단할 수가 있기 때문에, 염료의 시료에 대한 침투공간이 줄어들어 그에 따라 염착량이 적어지는 것으로 판단할 수가 있다.

3.4. 유제처리 함량에 따른 염착거동

Table. 3에 나타난 2종의 방사 유제를 사용하여(T type, E type) 제조된 원사에 있어서 방사유제가 PET 원사에 남아있을 경우 염착성에 어떤 영향을 미칠 수 있는 지를 살펴보았다. 잔존하는 방사유제가 염착성에 영향을 미친다면 이는 궁극적인 시각적 색상차를 유발하여 제작된 직물 등에 줄무늬의 불균염을 유발할 수 있는 요인으로 생각할 수 있기 때문이다.

Fig. 7에서 보면, T type의 방사유제를 사용하여 원사에 유제가 잔존할 경우 각각의 시료 간의 염착량의 차이가 크게 나타나지는 않았지만, 유제처리 함량이 높아 유제가 섬유에 잔존하게 되면 시료에 대한 염착량이 낮음을 확인할 수가 있다. 하지만, Fig. 8에서의 E type의 경우, 유제처리 함량의 변화에 따라서 염착량의 변화가 거의 보여지지 않고 있다. 두 종류의 성분이나 특성을 정확하게 이러한 결과와 연관하여 설명하기에는 다소 어려움이 있지만 방사유제가 섬유상에 잔존할 경우 유제의 종류에 따라서는 염착량 및 염색성에 영향을 미칠 수 있어 궁극적인 시각적인 색상차를 기인하는 요인으로 충분히 작용할 수 있는 것은

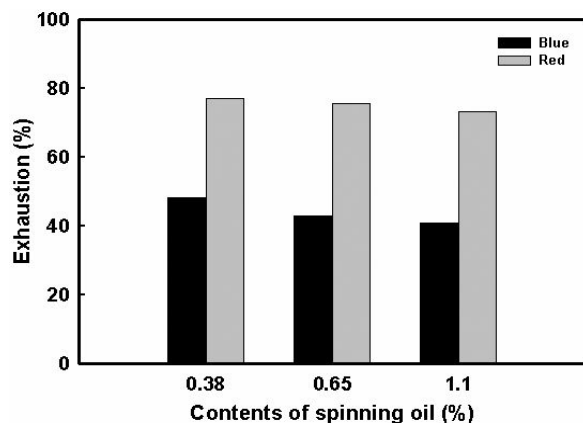


Fig. 7. Effect of spinning oil(T type) on dye exhaustion(%).

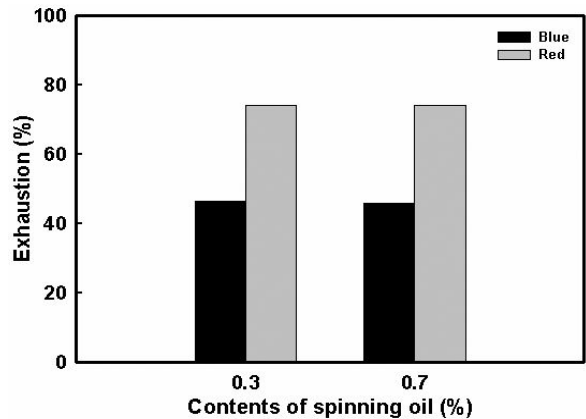


Fig. 8. Effect of spinning oil(E type) on dye exhaustion(%).

명확하다. 따라서 Barre' 효과를 방지하는 여러 가지 요인 중에서 방사유제의 적합한 선택 그리고 적용 후 충분한 세정과정을 거쳐야만 이로 인한 염착특성의 차이를 최소화 할 수 있는 가장 중요한 방법으로 생각된다.

4. 결 론

본 실험에서는 PET 원사에 있어서 염색공정 후 줄무늬 불균염 특성을 유발할 수 있는, 즉 염착특성에 영향을 미칠 수 있는 것으로 생각되는 3가지 요인에 대하여 살펴보았다.

TiO₂ 함량에 따른 PET 원사 시료에 있어서는 혼입된 TiO₂ 함량에 관계없이 염료가 섬유 내부로 염색이 되는 최종 염착량에는 크게 차이를 보이지 않으나, 반사율(%) 측정을 통한 실험에서는 TiO₂의 원사내부 혼입에 의해서 투명도가 감소하고 백도가 증진하여 이에 대한 반사특성을 차이를 보이기 때문에 시각적인 원사의 차이를 유발할 수 있을 것으로 생각된다. 염색된 시료에 있어서는 염료의 색상이 나타내는 흡수파장에서는 염료에 흡수 및 반사에 의한 특성으로 말미암아 반사율(%)의 차이를 나타내지 않고 있으나, 이 영역을 제외한 부분에서는 미염색시료와 마찬가지로 TiO₂ 함량에 따른 반사율을 차이를 보이고 있어 각 염료의 색상은 동일하지만 시각적인 반사율의 차이로 인하여 색상차가 있는 원사로 인지될 수 있는 요인이 될 것으로 판단된다.

원사 물리적 구조(강도)에 따른 PET 원사 시료에 있어서는 물성차이에 의한 최종 염착량의 변화를 확인할 수가 있었다. 이는 섬유분자 구조에 있어서 강도 특성과 관련된 결정영역

및 비결정영역이 차지하는 공간의 차이에 의해서 PET원사의 최종염착특성에 영향이 있는 것으로 생각할 수 있다. 따라서 PET 원사의 강도와 관련한 물성 부분도 염착량에 영향을 미치고 궁극적으로 시각적 색상차를 유발 시킬 수 있을 것으로 판단된다.

마지막으로 적용 방사유제함량에 따른 PET 원사 시료에 있어서는 사용되는 유제의 종류에 의해서 염착량의 차이를 확인할 수가 있었다. 따라서 방사유제가 섬유상에 잔존할 경우 유제특성에 따라서는 염착량 및 염색성에 영향을 미칠 수 있어 결과적으로 시각적인 색상차를 유발하는 요인으로 충분히 작용할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구수행과 관련하여 (주) 효성 섬유연구소의 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Kyung Hwa Hong and Tae Jin Kang, The photocatalytic degradation properties of PET and Nylon 6 fabrics treated with nano TiO₂, *Textile Science and Engineering*, **42**, 4, 235-240(2005).
2. Jeong-Jin Kim and Jeong-Dae Jang, Properties of cotton fabric treated with TiO₂/PEG, *J. of the Korean Society of Dyers and Finishers*, **14**, 53-58(2002).
3. Dae Hwan Cho, Experimental Study on Dyeing Technical PET Yarns Having Different TiO₂ Content, *Fibers and Polymers*, **5**, 321-326(2004).
4. Agnieszka Andrzejewska, Andrzej Krysztafkiewicz and Teofil Jesionowski, Adsorption of organic dyes on the aminosilane modified TiO₂ surface, *Dyes and Pigments*, **62**, 121-130(2004).
5. Yuguang Wu, Tonghe Zhang, Yanwen Zhang, Huixing Zhang, Xiaoji Zhang and Gu Zhou, Behavior of PET implanted by Ti, Ag, Si and C ion using MEVVA implantation, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, **173**, 292-298(2001).
6. Kyung Hwan Kim, Hyun Hok Cho and Woo Kyung Sung, Hydrophilicity of Poly-(ethylene Terephthalate) Fibers, *J. of the Korean Society of Textile Engineers and Chemicals*, **24**, 332-341(1987).
7. Duck Woong Lee, Morphology and Dyeing Behavior of Poly(ethylene Terephthalate) Film Treated with Amine, *J. of Korean Fiber Society*, **27**, 632-641(1990).
8. Young-A Son, Jae Won Hu, Jong Ho Kim and Yong Jin Lim, Influence of Fine Structure on Dyeability of PET Fibers, *J. of Korea Society of Dyers and Finishers*, **8**, 68-75(1996).
9. Tae-Kyung Kim and Young-A Son, Affinity of disperse dyes on poly(ethylene terephthalate) in non-aqueous media. Part 2: effect of substituents, *Dyes and Pigments*, **66**, 19-25(2005).
10. A. Safa Ozcan and Adnan Ozcan, Adsorption behavior of a disperse dye on polyester in supercritical carbon dioxide, *J. of Supercritical Fluids*, **35**, 133-139(2005).
11. Han Yong Jeon, Seong Ho Cho, Mun Sung Mok, Yeong Mog Park and Jeong Wook Jang, Assessment of chemical resistance of textile geogrids manufactured with PET high-performance yarn, *Polymer Testing*, **24**, 339-345(2005).
12. M. Rita De Giorgi, Enzo Cadoni, Debora Maricca and Alessandra Piras, Dyeing polyester fibers with disperse dyes in supercritical CO₂, *Dyes and Pigments*, **45**, 75-79(2000).
13. Tae-Kyung Kim, Young-A Son and Yong-Jin Lim, Thermodynamic parameters of disperse dyeing on several polyester fibers having different molecular structures, *Dyes and Pigments*, **67**, 229-234(2005).
14. E.G. Tsatsaroni and I.C. Eleftheriadis, UV-absorbers in the dyeing of polyester with disperse dyes, *Dyes and Pigments*, **61**, 141-147(2004).