

<연구논문>

## 아라미드 소재의 침염 및 날염

홍진표<sup>†</sup> · 김미경 · 윤석한 · 최우혁

한국염색기술연구소 첨단소재연구팀

## Dyeing and Printing on Aramid Materials

Jinpyo Hong<sup>†</sup>, Mikyung Kim, Seokhan Yoon and Woohyuk Choi

Korea Dyeing Technology Center, Daegu, Korea

(Received: November 17, 2011/Revised: December 13, 2011/Accepted: December 14, 2011)

**Abstract**—Aramid fibers have been widely used as the reinforcement for composites due to their high modulus and strength. Nowadays the safety measures is required to improve the personal protection. The dyeing of aramid fibers is considered to be very difficult and their dyeing mechanism is not well illucidated. Therefore, this study is to establish the dyeing & printing technology for aramid fibers. The effects of swelling agent and neutral salt in the dye bath on the obtained colors were studied. Also dyeing method of aramid fibers depending on dyeing temperature and dye concentration were established. Color fastness of the dyed aramid fabric with cationic dyes were acceptable excluding light fastness.

**Keywords:** aramid fiber, cationic dyes, swelling agent, neutral salt, fastness

### 1. 서 론

슈퍼섬유는 나일론, 폴리에스테르 등 일반 의류용 섬유와 비교하여 물성이 월등히 강하며 고열에 견딜 수 있는 고성능 섬유를 말하며 주로 산업용 소재의 보강재로 적용되고 있다<sup>1)</sup>. 하지만 치밀한 분자구조로 인한 염색 및 기능성 후가공이 까다로워 다양한 용도전개에 어려움이 있다.

최근에는 슈퍼섬유 소재의 고기능성을 요구하면서 다양한 색상을 원하는 시장의 요구가 증대되는 추세이며 이에 따른 소재의 개질, 염색성, 후가공에 대한 연구가 많이 진행되고 있으며<sup>1-5)</sup>, 특히 메타 아라미드 소재의 경우 안전복, 군복, 소방복 등 특수 의류제품에 적용이 되고 있다.

아라미드 소재 염색에 대한 연구로는 초임계 염색, 고온고압 염색, 팽윤제 적용 캐치온 염색 등이 이루어지고 있으나<sup>1-11)</sup>, 명확한 염색 메커니즘의 규명이 없으며, 상용화에 가장 가까운 방법으로 캐치온 염료에 의한 염색공정은 국내외 소수 선진업체에서만 진행하고 있는 실정이다.

본 연구에서는 팽윤제를 이용한 아라미드 소재의 캐치온 염색공정으로 염색특성에 대한 연구를 하였으며, 팽윤제 종류 및 사용농도, 중성염 효과, 염색온도 조건 등에 따른 염색성을 살펴 보았다. 또한 캐치온 염료 및 안료를 이용한 날염 적용 가능성을 검토하여 아라미드 소재에 대한 침염 및 날염에 대한 기초연구를 진행하였다.

### 2. 실 험

#### 2.1 시료 및 시약

##### 2.1.1 시료

아라미드 소재 침염 및 날염공정에서의 염색성을 조사하기 위해 Dupont사의 m-aramid (Nomex) 직물과 코오롱 헤라클론 p-aramid 소재를 준비하였다.

##### 2.1.2 시약 및 염료

아라미드 소재의 팽윤 및 염료침투를 위하여 시약급의 팽윤조제와 상업용 팽윤제(니카코리아)를 9종 입수하여 실험에 사용하였다.

<sup>†</sup>Corresponding author. Tel.: +82-53-350-3911; Fax.: +82-53-350-3736; e-mail: romancehong@dyetec.or.kr

염색에 사용된 염료는 국내외 메이커에서 상업용으로 사용되는 캐치온 염료를 적용하여 발색성 및 견뢰도에 따른 최적 염료를 선별하였다.

### 2.2 염색성 평가

염색성 평가를 위해 Mathis사의 IR 염색기 LABOMAT를 이용하였으며, 염조제 종류 및 사용량, 염색온도 등을 달리하여 40분간 염색하였다. 염색물의 색상강도는 Computer Color Matching system인 Color-7X (Kurabo, Japan)로 반사율을 측정, Kubelka-Munk식에 따라 K/S값으로 산출하였다.

### 2.3 침염 및 날염공정

침염 테스트의 기본 염색공정은 Fig 1과 같이 50°C 승온 후, 팽윤제를 투입하여 아라미드 직물에 처리하고 15분 후 염료 투입, 25분 후 중성염 투입으로 진행하였다.

날염 테스트는 선정된 Huntsman사의 캐치온 염료와 안료를 적용하였으며 기존 날염조제(상업용)에 적용되는 알지네이트계, 셀룰로스계, 아크릴계 호제를 적용, 습윤제 및 고착제를 첨가하여 날염페이스트를 준비하였다.

### 2.4 견뢰도 평가

각 조건에 따라 염색한 시료에 대해서 염색견뢰도를 조사하였으며, 이때 염색물의 세탁, 마찰, 일광에 대한 견뢰도 측정은 각각 KS K 0430 A-1, KS K 0650 ; 크로크미터법, ISO 105 B02 (63°C, 20hrs, water-cooled xenon-arc lamp, continuous light)의 규격에 따라 평가되었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 팽윤제 선정

아라미드 소재와 캐치온 염색은 강산조건하에서 양이온화된 염료가 아라미드 소재의 아미드 결합에 이온성 결합을 하여 염착이 이루어지는 것으로 설명되고 있으며, 이때 색상발현 수율을 올리기 위하여 분자구조가 치밀하고 소수성인 아라미드 섬유에 팽윤/캐리어 적용이 요구된다. 이에 따라 본 연구에서는 팽윤제를 종류별로 입수/적용하여 팽윤제 종류에 따른 염색성을 살펴보았다.

팽윤제는 친수성 및 소수성 팽윤제, 상업용 캐리어를 이용하여 적용하였으며, 메타 아라미드 소재(Nomex)에 대한 캐치온 염색 실험을 진행하였으며, 직물시료 5g, 염료(D사-Red color) 5% o.w.f., 욱비 1:20 으로 pH 4의 조건으로 120°C에서 40분간 실시하였다.

Fig. 2은 메타 아라미드 소재에 대한 팽윤제 종류별 염색시료의 색상강도를 비교한 것으로 벤질알코올계 팽윤제 적용 시 가장 높은 색상강도를 얻을 수 있었으며, 폐녹시 프로판올이 그 다음 순으로 높은 색상강도를 보였다. 메타 아라미드 소재 염색에서 주로 많이 사용되는 방향족 알코올계 팽윤제가 색상발현 수율에서 가장 유리하며 이들은 소수성 팽윤제로 섬유염착 및 침투에 효과가 있음을 알 수 있다.

### 3.2 팽윤제 농도에 따른 염색성

팽윤제 사용량에 따른 염색물의 색상강도를 측정하여 염색성 비교 테스트를 진행하였다. 염료는 선정된 H사의 캐치온 염료(Red) 1종을 사용

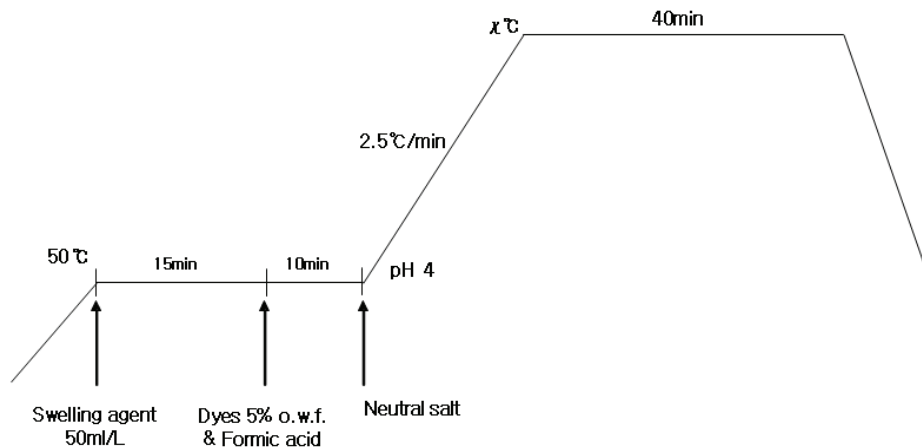
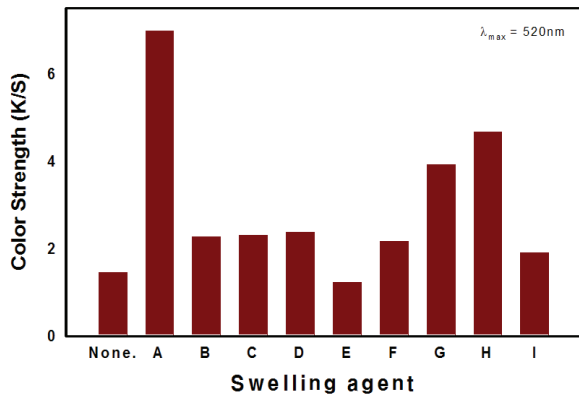


Fig. 1. Dyeing process on aramid fabric.



A Benzyl alcohol	F Butyl diglycol
B Dimethyl acetamide	G Butyl triglycol
C Dimethyl sulfoxide	H 1-Phenoxy-2-propanol
D N-Methyl pyrrolidone	I 2-Ethoxy benzyl alcohol
E DH-09(Commercial carrier)	

Fig. 2. The effect of swelling agent on the dyeability of *m*-aramid fabrics to cationic dyes.

하였으며 염색조건은 앞의 실험에서와 같다. 벤질알코올계 팽윤제 사용량은 10, 30, 50, 70, 100 ml/L로 달리하였으며, Fig. 3에서 보는 바와 같이 팽윤제 50ml/L 이상의 적용에서 충분한 색상강도가 나옴을 알 수 있다. 1:20의 욕비에서 직물 5g에 대하여 충분한 침투가 이루어지는 팽윤제 농도가 50ml/L 이상이며 더 많은 직물이 적용될 경우 욕비와 팽윤제의 농도변화가 검토되어야 한다.

### 3.3 중성염 효과

염색공정 중에 첨가되는 중성염은 염욕에 있으려는 염료의 용해도를 줄임으로써 염료와 섬유간의 친화력을 향상시키는 효과가 있으며 다시 염욕으로 빠져나오는 염료의 성향을 줄임으로 최종 염색물의 색상강도 증진에 도움이 된다.

중성염 첨가에 따른 염색테스트 역시 앞의 염색공정과 같은 조건으로 진행하였으나 사용되는 중성염의 농도를 5, 10, 20, 30 g/L로 달리하여 진행하였다.

Fig. 4에 중성염 첨가에 따른 효과를 색상강도 비교를 통하여 나타내었다. 아라미드 소재의 캐치온 염색에서 중성염인 NaNO<sub>3</sub> 첨가는 보다 높은 색상발현 수율을 보였으며 10g/L 이상의 사용을 통하여 중성염효과를 나타내었다.

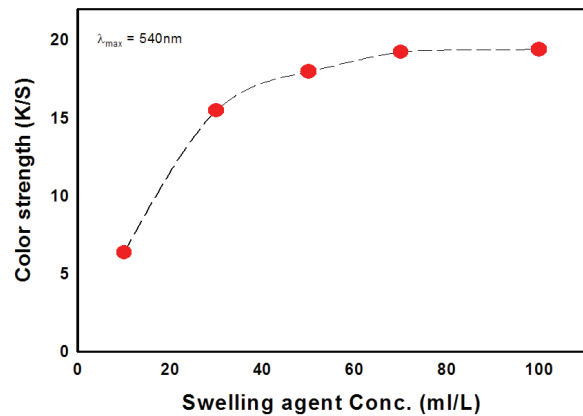


Fig. 3. Color strength depending on the concentration of swelling agent (dye ; 5.0% o.w.f., Liq. ratio ; 1:20, pH 4, Time ; 40min).

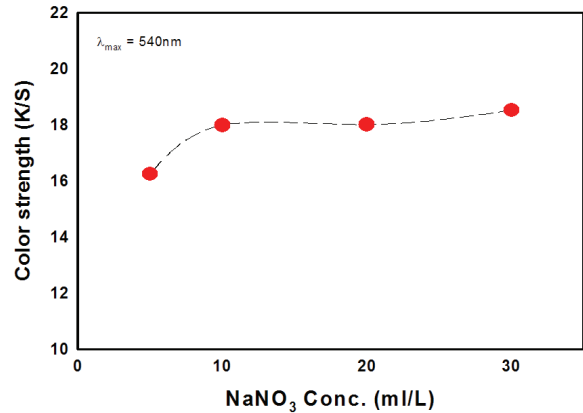


Fig. 4. The effect of NaNO<sub>3</sub> on the dyeability of *m*-aramid fabrics to cationic dyes(dye ; 5.0% o.w.f., liquor ratio ; 1:20, pH 4, 40min).

### 3.4 염색온도 및 염료농도에 따른 색상강도 비교

앞의 실험에서 팽윤제 적용에 따라 염색강도가 증진함을 볼 수 있었으며 팽윤제 사용 농도가 50ml/L 이상에서 충분한 효과를 보였다. 또한 염색공정 중 첨가되는 중성염 농도는 10g/L 이상 적용하였을 때 색상강도가 증가되었다. 이에 염색온도 및 염료농도 조건에 따른 염색성 테스트에서는 팽윤제 50ml/L와 중성염 10g/L 를 적용하였으며, 온도 90, 100, 110, 120, 130°C 조건에서 선정된 캐치온 염료(H사 Maxilon series)의 염색공정을 진행, 염색물의 색상강도를 측정하였다.

Fig. 5에 염색온도 조건에 따른 색상강도를 비교하였으며, 고온의 염색조건일수록 색상발현 수율이 높아짐을 알 수 있다. 120°C 이상의 조건에서는 염색시료의 색상강도 차이가 미미하며 120°C의 조건으로 충분한 염착이 이루어졌다.

120°C의 온도조건으로 사용 염료량을 달리하여 염색테스트를 진행하였다. 염료농도는 0.5, 1, 3, 5, 10% o.w.f.로 조정하였으며, Fig. 6에서 보듯이 염료 사용량이 증가함에 따라 색상강도가 증가하였지만 5% o.w.f. 이상의 조건에서는 색상강도 증가정도가 크지 않음을 알 수 있었으며, 3% o.w.f. 이상의 염료농도 적용 시, 일반 PET 분산염색에서 중농색 수준인 K/S 15~20(Red : 540nm, Blue : 610nm), K/S 7~8(Yellow : 470nm)의 염색 결과물을 얻을 수 있었다.

파라계 아라미드 직물의 경우, 염색온도에 따른 테스트 결과를 Fig. 7에 나타내었으며 염색온도 조건이 고온일수록 염착이 많이 이루어짐을 알 수 있다. 이는 파라 아라미드소재가 메타 아라미드의 경우보다 치밀한 분자구조로 염료의 침투가 어려워 상대적으로 고온고압의 조건이 요구되기 때문이다.

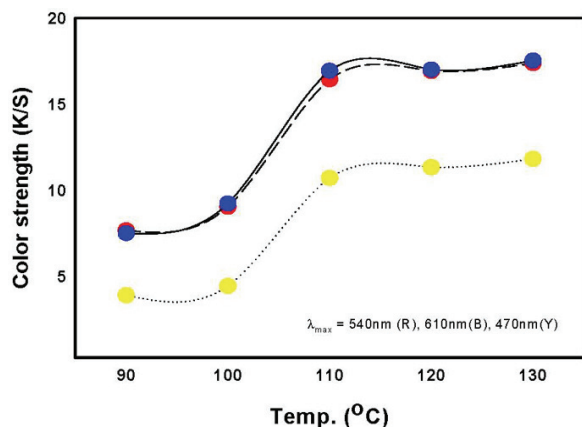


Fig. 5. The effect of dyeing temperature on the dyeability of *m*-aramid fabrics to cationic dyes(dye ; 5.0% o.w.f., liquor ratio; 1:20, pH 4, 40min).

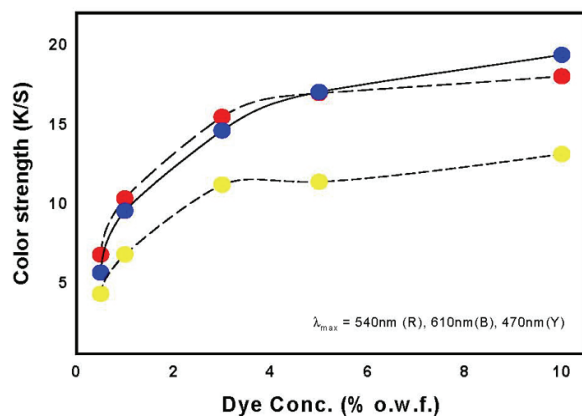


Fig. 6. The effect of dye concentration on the dyeability of *m*-aramid fabrics to cationic dyes(liquor ratio; 1:20, pH 4, 120°C, 40min).

### 3.5 아라미드 염색물 견뢰도

Table 1은 팽윤제 적용 메타 아라미드 소재 염색물의 세탁, 마찰, 일광에 대한 견뢰도를 나타낸 것으로 세탁, 마찰의 경우 4-5급으로 양호하나 일광에 대한 견뢰도의 경우 캐치온 염료의 특성으로 3급 이하의 결과를 보였다.

### 3.6 아라미드 소재 날염 테스트

캐치온 염료를 적용한 아라미드 소재의 날염 공정에서 사용된 호제는 알지네이트계 호제와 셀룰로오스계 호제이며, 단독 호제적용에서 알지네이트계 호제의 경우 발색성이 우수하나 증열시 날염호의 번짐현상이 있었으며, 셀룰로오스계 호제의 경우 발색성은 상대적으로 약했으나 염료번짐이 거의 없음을 확인하였다.

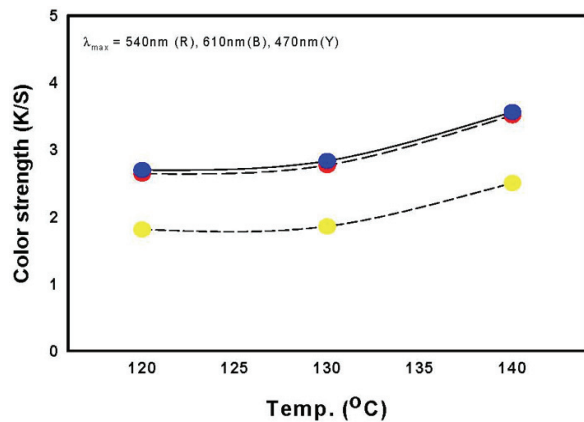


Fig. 7. The effect of dyeing temperature on the dyeability of *m*-aramid fabrics to cationic dyes(dye ; 5.0% o.w.f., liquor ratio; 1:20, pH 4, 40min).

Table 1. Color fastness of the *m*-aramid fabrics dyed with cationic dyes(dye ; 5.0% o.w.f., liquor ratio ; 1:25, pH 4 at 120°C for 40min)

Color fastness		Cationic dyes			
		Red	Blue	Yellow	
Washing	Shade change	4-5	4-5	4-5	
	Staining	Acetate	4-5	4-5	4-5
		Cotton	4	4-5	4-5
		Nylon	4-5	4-5	4-5
		PET	4-5	4-5	4-5
		Acrylic	4-5	4-5	4-5
		Wool	4-5	4-5	4-5
Rubbing	Staining	Dry	4-5	4-5	
	Wet	4	4-5	4-5	
Light	Shade change	2	3	3-4	

따라서 캐치온 염료 날염에 적용된 호제는 알지네이트 2 wt%, 셀룰로오스 3 wt%를 혼합하였으며 산성고착제 2 wt%로 하여 습윤제 농도를 조정하였다. 습윤제 사용농도는 1, 3, 5, 10, 20 wt%로 조정하였으며 각각의 스크린 날염 후, CCM system을 이용하여 색상강도를 측정하였다.

Figs. 8, 9에 메타아라미드와 파라아라미드 직물의 날염테스트 결과를 나타내었으며, 습윤제의 사용량에 따라 큰 변화는 없으나 5 wt% 이상 적용할 경우 염색시료의 색상강도가 약간 증가함을 볼 수 있었다. 색상강도는 기존 PET 분산염색에서의 담색수준 이하로 높은 발색성을 보이지는 않았지만 난염성인 아라미드 소재에 담색의 날염이 가능함을 알 수 있었다. 반면 안료를 이용한 날염의 경우, Fig. 10에서 보는 바와 같이 캐치온 염료 적용 날염공정과 비교하여 높은 발색의 날염물을 얻을 수 있었으며, 안료농도가 증가함에 따라 발색성이 높아짐을 확인하였다.

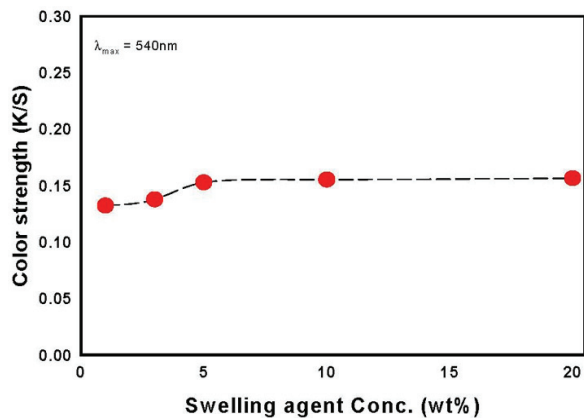


Fig. 8. Color strength depending on the concentration of swelling agent(dye conc. ; 1 wt%, *m*-aramid, screen print).

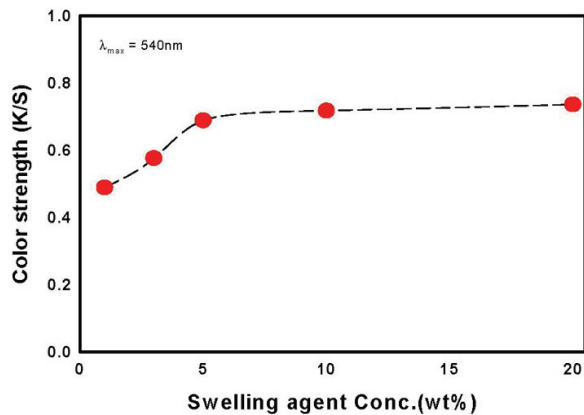


Fig. 9. Color strength depending on the concentration of swelling agent(dye conc. ; 1 wt%, *p*-aramid, screen print).

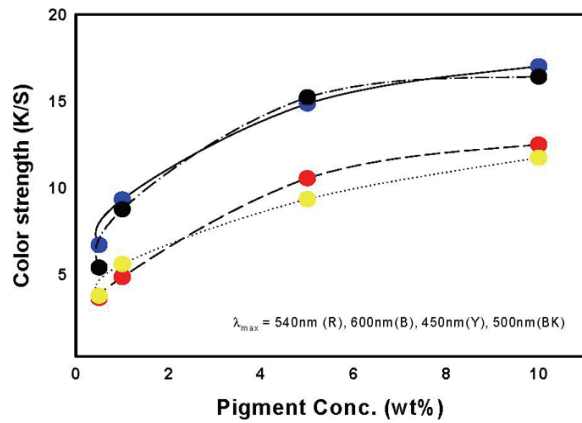


Fig. 10. Color strength of the printed *m*-aramid samples by pigment printing.

#### 4. 결 론

난염성의 아라미드 소재에 대한 염색방법으로 캐치온 염료를 이용한 팽윤제 적용 침염 테스트를 진행하였다. 팽윤제 종류에 따른 염색성을 살펴본 결과 벤질 알코올계, 폐녹시 프로판올계 팽윤제에서 높은 색상강도를 보이는 염색결과를 얻을 수 있었으며, 팽윤제 사용농도는 충분한 색상강도의 염색물을 얻기 위하여 직물 5g 기준 1:20의 욱비의 염색에서 50ml/L 이상의 팽윤제가 요구되었다.

염색공정 중 중성염(NaNO<sub>3</sub>)의 투입은 염액의 용해도를 낮게 함으로써 염료가 섬유 밖으로 탈리되는 현상을 줄임으로 발색성 향상에 효과가 있었으며, 염색온도 조건은 메타아라미드의 경우 120°C 이상에서 충분한 염색성을 보였고 파라아라미드의 경우 치밀한 분자구조에 의해 보다 높은 염색온도 조건(140°C 이상)을 요구하였다.

캐치온 염료로 염색된 메타아라미드 직물의 견뢰도는 세탁, 마찰에 대하여 4-5급 이상으로 양호함을 알 수 있었다.

아라미드 소재의 날염공정에서 캐치온 염료를 적용할 경우 낮은 발색으로 담색의 날염물을 얻을 수 있으나, 안료날염을 적용할 경우 충분한 발색성의 날염공정을 진행할 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 지식경제부 슈퍼소재융합제품산업화사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사로 드립니다.



## 참고문헌

1. E. A. Manyukov, S. F. Sadova, N. N. Baeva, and V. A. Platonov, Study of Dyeing of Thermostable *para/meta*-Aramid Fibre, *Fibre Chemistry*, **37**(1), 54-58(2005).
2. W. Zanmin, L. V. Tong, and Z. Ting, Carrier Dyeing of *meta*-Aramid Fiber, *Yin Ran*, **31**, 4-7(2005).
3. K. J. Yong, Y. H. Park, and K. P. Yoo, Dyeing Property of Aramid Spun Yarn with Disperse Dyes in Circulated Supercritical Fluid Dyeing, *J. Kor. Fiber. Sci.*, **40**, 463-471(2003).
4. Y. J. Lee, J. H. Park, and B. D. Jeon, A Study on Neutral Salt Effects of Dyeing for Aramid, Proceedings of the Korean Society of Dyers and Finishers Conference, Vol.20, No.1, pp.187-189, 2008.
5. J. H. Park and B. D. Jeon, Effect of Swelling Agent on Dyeing of Aramid Fiber, Proceedings of the Korean Society of Dyers and Finishers Conference, Vol.19, No.2, pp.145-146, 2007.
6. E. Fenyvesieva, New Engineering and Textile Industries Fibred Part 2, *Int. Pol. Sci. & Tech.*, **20**(5), 54-59(1993).
7. E. Fenyvesieva, Modern Engineering and Textile Industrial Fibres Part 3, *Int. Pol. Sci. & Tech.*, **20**(6), 3-11(1993).
8. Bozzetto: New Carrier for Dyeing Aramid Fibers, *Melliand International*, **13**(2), 147(2007).
9. Y. A. Son, S. H. Kim, and Y. S. Kim, D- $\pi$ -A Designed Dye Chromophores and Nanoparticles: Optical Properties, Chemosensor Effects and PET/Aramid Fiber Colorations, Proceedings of the Korean Society of Dyers and Finishers Conference, Vol.22, No.1, p.40, 2010.
10. J. W. Kim, B. K. Song, J. P. Hong, G. H. Kim, S. K. Han, and S. H. Sung, Study on Pretreatment of Aramid Blended Fabric, Proceedings of the Korean Society of Dyers and Finishers Conference, Vol.23, No.1, p.109, 2011.
11. Y. A. Son, K. Ravikumar, and J. S. Bae, Development of Cationic Dyeable Polyamide Substrates by Pretreatment with Synthetic Tanning Agent: Statistical Optimization and Analysis, *Textile Coloration and Finishing*, **21**(5), 41-50(2009).