

<연구논문(학술)>

저융점 폴리에스테르 복합사의 저온 염색성

황지현 · 김창남¹ · 마진숙² · 오해선³ · 윤남식[†]

경북대학교 섬유시스템공학과, ¹한국염색기술연구소, ²웅진케미칼(주), ³진양화학(주)

Dyeability of Low-melting Hybrid Polyester at Low Temperature

Ji-Hyun Hwang, Chang-Nam Kim¹, Jin-Suk Ma², Hae-Sun Oh³ and Nam-Sik Yoon[†]

Textile System Engineering, Kyungpook National University, Daegu, Korea

¹Korea Dyeing Technology Center, Daegu, Korea

²Woongjin Chemical Co., Ltd, Gumi, Korea, ³Chinyang Chemical Corporation, Daegu, Korea

(Received: May 31, 2012/Revised: June 12, 2012/Accepted: June 18, 2012)

Abstract: Jacquard floor covering could be prepared from low-melting/regular sheath-core hybrid polyester, where the fiber is dyed in yarn state. With regard that the expected high shrinkage of the hybrid polyester in water makes problems in yarn dyeing, low-temperature dyeing properties of the hybrid polyester were studied. The rate of shrinkage of low-melting hybrid polyester exceeds 9% in hot water above 90°C, at such condition, cheese yarn dyeing is very difficult. Although disperse dyes exhaust in a relatively high speed on low-melting hybrid polyester, diffusion of these dyes to the core regular polyester was extremely slow under 90°C. Foron Blue E-BL 150, an anthraquinone E-type disperse dye, showed appreciable diffusion after 48hrs dyeing at 90°C. The fastness to rubbing and drycleaning were improved by one grade after reduction cleaning.

Keywords: low-melting polyester, sheath-core, dyeability, low-temperature dyeing, shrinkage, reduction cleaning

1. 서 론

최근 자동차용 내장재, 카펫의 기포로 사용되는 부직포, 매트리스 등의 침장용품의 충전재 등에 사용되는 섬유 상호간을 접착하기 위해 저융점의 열접착성 바인더섬유가 널리 이용되고 있다.

이러한 열접착성 바인더 섬유를 이용할 경우 접착제 사용에 따른 환경문제를 줄일 수 있고, 공정이 단순해지는 장점을 가지게 된다. 특히 피접착 섬유와 바인더섬유가 동종의 폴리머인 경우 접착력이 높고, 형태안정성이 우수한 제품을 얻을 수 있다¹⁾.

저융점(low-melting) 폴리에스테르인 경우 레귤러 폴리에스테르에 사용되는 테레프탈산과 에틸렌글리콜 외에, diacid로서 아디프산, 이소프탈산, diol로서 1,4-부탄디올, 폴리에틸렌글리콜 등의 제 3성분을 공중합함으로써 융점을 조절하는 것이 가능하다²⁻⁹⁾. C. David 등¹⁰⁾은 헥산디올과 테레프탈산 및 이소프탈산으로 이루어진 폴리에스테르의 열적 성질 및 결정화 속도에 대해 시차열분석 및 엑스선 회절을 이용하여 구체적으로 연구한 바 있다.

공중합된 제 3성분은 결정성장에 defect로 작용하며, 결과적으로 낮은 결정성에 의해 폴리에스테르의 융점이 낮아지게 된다.

이러한 저융점 폴리에스테르는 레귤러 폴리에스테르와 복합방사에 의해 sheath/core 구조로 응용되는 것이 일반적이다. 즉 core 부분은 융점 260°C 정도의 레귤러 폴리에스테르로 구성되고, sheath 부분은 저융점의 폴리에스테르로 이루어져, 적절한 가열에 의해 sheath 부분만 용융되어 접착성을 나타내게 된다.

본 연구는 기존의 PVC 바닥재를 저융점 폴리에스테르 복합사(LMP 복합사)로 대체하기 위한 연구 개발 과정에서, 저융점 폴리에스테르의 특성상 사업 시의 높은 수축률 및 열융착의 가능성 때문에 일반적인 폴리에스테르의 염색조건에서는 염색이 불가함에 따라, LMP 복합사의 적정의 수축률 범위 안에서의 염색조건에 대해 고찰하고자 하였다.

2. 실 험

2.1 시료

웅진케미칼(주)의 PET/LMP(75:25) 복합사(260d/48f)를 사용하였다. Core 부는 인계 난연제가 첨가된 난

[†]Corresponding author: Nam-Sik Yoon (nsyoon@knu.ac.kr)
Tel.: +82-53-950-5642 Fax.: +82-53-950-6617
©2012 KSDF 1229-0033/2012-06/113-120

연성 레귤러 폴리에스테르로 이루어졌으며, sheath 부는 용점이 180°C 정도의 저융점 폴리에스테르로 이루어져 있다.

염색성의 평가를 위해 LMP 복합사를 편성한 후 Hostapal MRZ liquid(Clariant) 3g/l, Na₂CO₃ 2g/l의 용액에서 70°C로 40분간 정련하여 사용하였다.

염료는 Figure 1에 나타낸 것과 같이 S-type으로 분류되는 Foron Dark Blue S-WF(Clariant)와 E-type으로 분류되는 Foron Blue E-BL 150(Anthraquinone계, Clariant) 및 Lumacron Blue SERL 200%(Azo계, M. DOHMEN) 등 세 종류의 PET섬유용 분산 염료를 사용하였다.

기타 acetic acid, sodium acetate, sodium carbonate, sodium hydrosulfite, N,N-dimethylformamide(DMF) 등은 1급 시약을 그대로 사용하였다.

2.2 LMP 복합사의 열수 수축률 및 인장강도

KS K 0215 열수 수축률 A법(필라멘트 수축률)에 준하여 각 온도에서의 LMP 복합사의 수축률을 측정하였다. 인장강도는 KS K 0409 : 2006 실의 인장강도 및 신도 시험 방법 : 외올법에 준하여 각 온도에서 1시간 처리된 LMP 복합사 필라멘트의 인장강도를 측정(ZWICK Z005) 하였다.

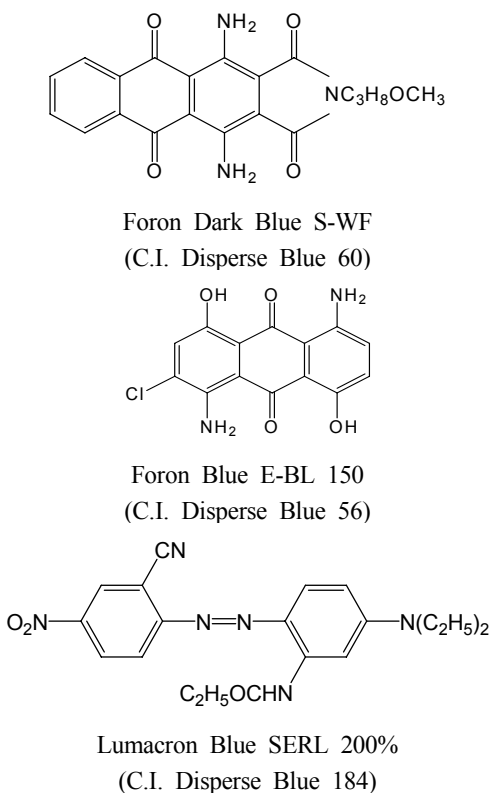


Figure 1. Structure of used disperse dyes.

2.3 염색

염색은 0.5~3% o.w.f의 염료를 사용하여 90~130°C의 온도에서 40분간 염색하였다. 이때 욕비는 20:1로 하였으며 승온 속도는 2°C/min로 하였다.

평형염색을 위해서는 Foron Blue E-BL 150인 경우 80°C에서 6일간, 90°C에서 3일간 염색을 하였으며, Lumacron Blue SERL 200%인 경우 90°C에서 3일간 염색을 진행하였다.

모든 염색은 IR 시험용 염색기(DL-1001, 대림)를 사용하여 실시하였다.

2.4 흡착률의 측정

DMF와 증류수의 비율을 9:1(vol:vol)로 한 혼합용매를 사용하여 각 염료의 검량선을 작성하였다(Figure 2). 혼합용매 내에서 각 염료의 최대흡수파장은 Table 1에 나타내었다.

염색 후의 잔욕을 DMF:잔욕의 비율이 9:1이 되도록 희석하여 흡광도를 측정(Evolution 300, Nicolet) 한 후, 위에서 얻어진 검량선을 이용하여 잔욕내 염료의 농도를 구하였으며, 이로부터 섬유에 흡착된 염료의 양(%)을 계산하였다.

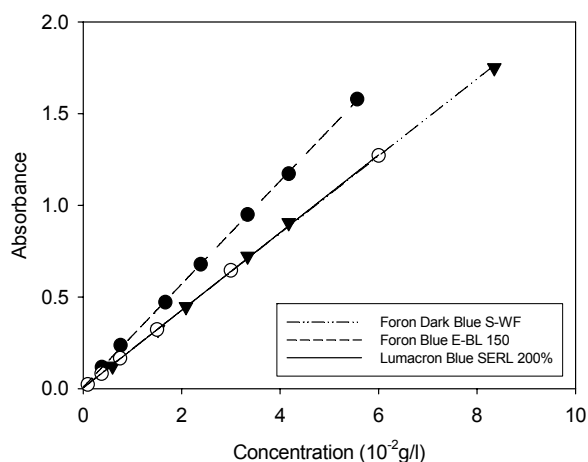


Figure 2. Calibration curves for three kinds of disperse dyes dissolved in 9:1 DMF/water mixed solvent.

Table 1. Maximum absorption wavelength of used disperse dyes in 9:1 DMF/water mixed solvent

Dyes	$\lambda_{max}(nm)$
Foron Dark Blue S-WF	630
Foron Blue E-BL 150	635
Lumacron Blue SERL 200%	593

2.5 필라멘트 단면사진

LMP 복합사 내부로의 염료의 확산을 확인하기 위해 편광현미경(JENAPOL-U, CARL WEISS)을 이용해 섬유단면을 측정하였다.

2.6 환원세정 전후의 측색 및 견뢰도 분석

염색된 복합사 시료는 Na₂CO₃ 1.5g/l, Na₂S₂O₄ 2g/l 조건에서 70℃, 80℃, 90℃ 온도별로 20분간 환원 세정한 후, 측색기(CM-3600d, KONICA MINOLTA)를 사용하여 360nm-740nm의 범위에서 10nm 간격으로 total K/S를 측정하였다.

마찰견뢰도는 KS K 0650, 물 견뢰도는 KS K ISO 150-E01, 드라이클리닝 견뢰도는 KS K ISO 105-D01 (용제 : 퍼클로로에틸렌)에 준하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 LMP 복합사의 열수 수축률 및 인장강도

LMP 복합사는 열수 내에서 수축률이 커서, 특히 사염이 필요한 경우 치즈의 붕괴 등과 같은 많은 문제가 예상된다. 또한 저융점의 sheath 부의 용점도 180℃ 정도로 되어 있으나 레귤러 폴리에스테르의 염색온도인 130℃ 근처에서도 사간의 융착이 부분적으로 일어날 가능성도 배제할 수 없다.

Table 2는 LMP 복합사를 각 온도의 물속에서 30분간 처리한 경우의 수축률 결과로서, 90℃에서 8.8%, 100℃에서는 11% 정도의 수축률을 나타낸다. 이러한 수축에 의해 치즈상태로 100℃ 이상의 고온에서 사염할 경우 염액의 순환이 어려워지고, 치즈가 붕괴되는 등의 어려움이 예상되며, 따라서 사염이 필요한 경우 가능한 한 낮은 온도에서 염색을 해야 할 필요가 있다. Table 3은 1시간 열수 내에서 처리한 LMP 복합사의 인장강도로서, 열수처리에 의해 수축은 일어나지만 인장강도에는 큰 변화가 없는 것으로 나타났다.

Table 2. Shrinkage of low-melting hybrid polyester filament in hot water

Temp(℃)	70	80	90	100
Shrinkage(%)	2.3	4.8	8.8	11.0

Table 3. Tensile strength of low-melting hybrid polyester filament treated in hot water

Treatment temp.(℃)	80	90	100
Tensile Strength(N)	9.52	9.76	9.35

3.2 LMP 복합사의 염색성

LMP 복합사의 염색성을 레귤러 폴리에스테르와 비교하기 위해 온도별 흡착량을 구하였다. Figure 3은 S-type 분산염료로 구분되는 Foron Dark Blue S-WF로 LMP 복합사를 각 온도에서 40분간 염색하였을 때의 흡착량을 나타낸 것이며, Figure 4는 E-type 분산염료로 구분되는 Foron Blue E-BL 150로 염색하였을 때의 흡착량을 나타낸 그림이다. 그림에서와 같이 Foron Dark Blue S-WF는 염료의 농도에 따라 차이는 있으나 120℃ 이상의 온도에서 완전 흡착이 이루어지며, Foron Blue E-BL 150은 100℃ 이상에서 대부분 흡착되어, E-type의 염료가 낮은 온도에서도 높은 흡착율이 얻어지는 일반적인 현상을 나타내었다. 이때 염료의 내부 확산을 알아보기 위해 130℃에서 40분간 염색한 시료의 단면 사진을 얻어 비교하였다.

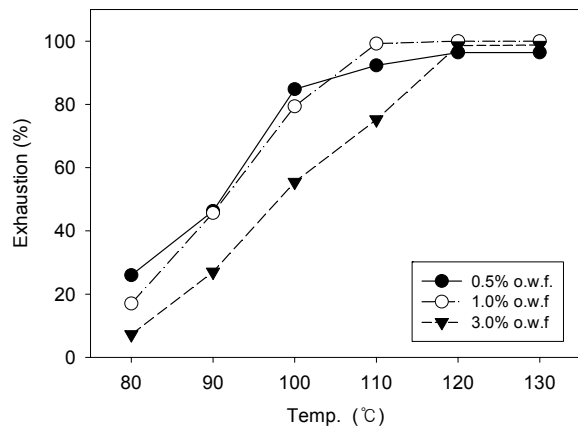


Figure 3. Temperature-dependence of the exhaustion of Foron Dark Blue S-WF on low-melting hybrid polyester for 40min dyeing.

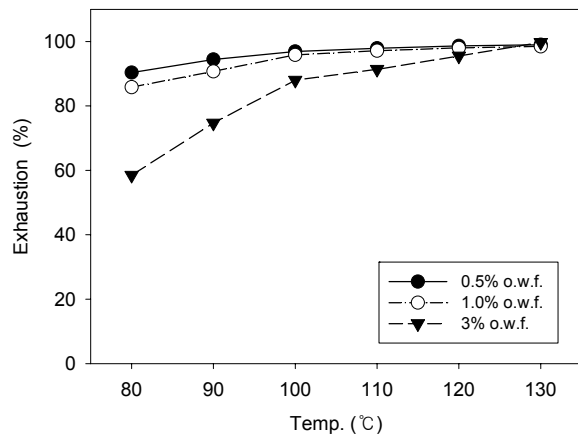


Figure 4. Temperature-dependence of the exhaustion of Foron Blue E-BL 150 on low-melting hybrid polyester for 40min dyeing.

Figure 5와 6은 Foron Dark Blue S-WF와 Foron Blue E-BL 150으로 염색한 LMP 복합사의 단면 사진이다. 사진에서 보는 바와 같이 S-type으로 구분되는 Foron Dark Blue S-WF의 경우 130°C에서 대부분의 염료가 흡착이 되었으나, 흡착된 염료의 대부분은 sheath 부분의 저융점 폴리에스테르에 흡착이 되고, core 부분의 레귤러 폴리에스테르 부분으로의 확산은 거의 일어나지 않음을 알 수 있다. 반면에 E-type 분산염료인 Foron Blue E-BL 150인 경우 대부분의 염료가 흡착할 뿐만 아니라 core 부분까지 염료의 확산이 완전히 이루어진 것을 알 수 있다. 따라서 고온에서 높은 수축율을 나타내는 LMP 복합사의 특성을 고려하면 저온에서 E-type의 분산염료를 선정하여 사용하는 것이 바람직할 것으로 생각된다.

이상에서와 같은 이유로 E-type 분산염료로서 위에 사용한 안트라퀴논계인 Foron Blue E-BL 150 외에도 아조계 분산염료인 Lumacron Blue SERL 200%에 대해서도 80°C 및 90°C의 저온에서의 염색성을 고찰하였다.

Figure 7은 Foron Blue E-BL 150의 80°C에서의 시간

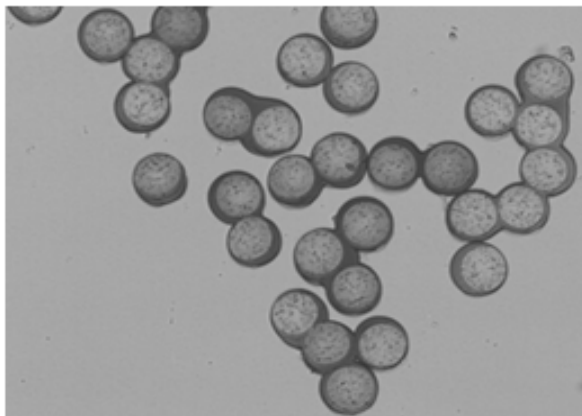


Figure 5. Cross-section of low-melting hybrid polyester dyed by Foron Dark Blue S-WF at 130°C for 40min.

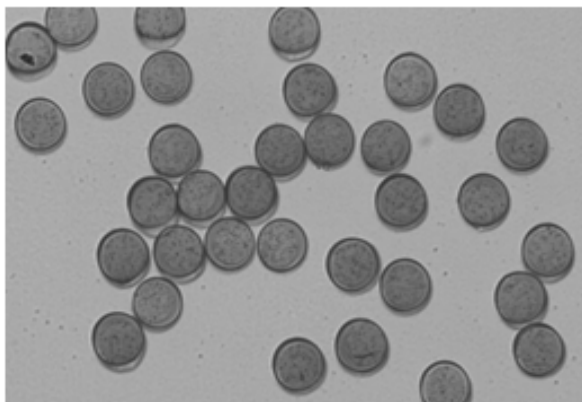


Figure 6. Cross-section of low-melting hybrid polyester dyed by Foron Blue E-BL 150 at 130°C for 40min.

에 따른 흡착율을 나타낸 것이며, Figure 8은 80°C에서 2시간, 48시간, 96시간 염색한 LMP 복합사의

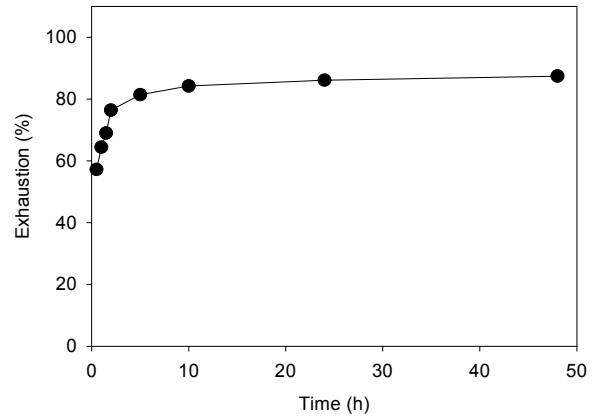


Figure 7. Rate of dyeing of low-melting hybrid polyester with Foron Blue E-BL(3% o.w.f) at 80°C.

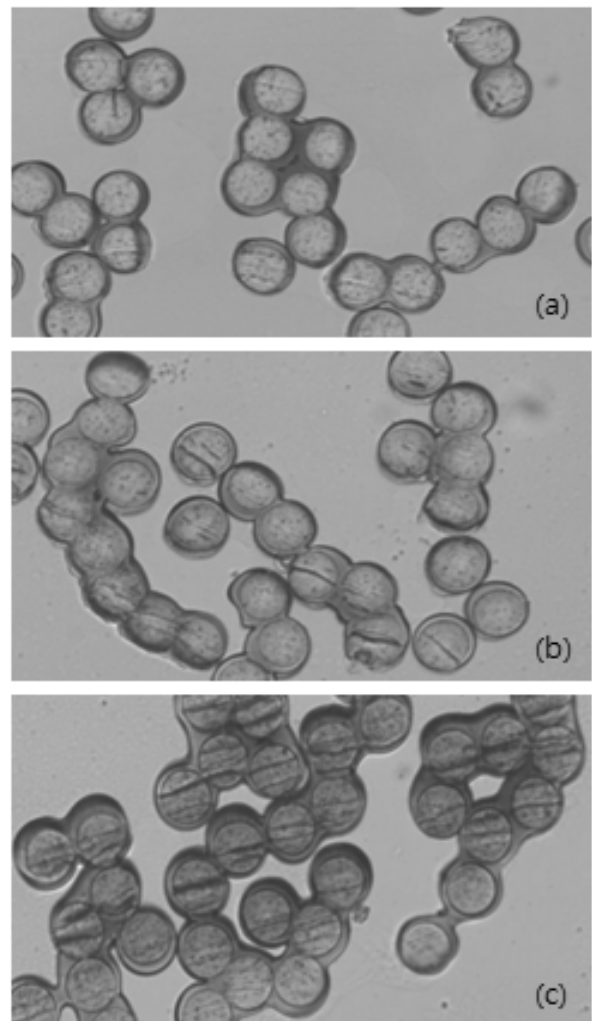


Figure 8. Cross-section of low-melting hybrid polyester dyed with Foron Blue E-BL 150 at 80°C for 2 hours(a), 48 hours(b), and 96 hours(c).

단면사진이다. 그림에서와 같이 80°C에서 10시간 정도에 Foron Blue E-BL 150은 평형흡착에 도달하였다. 그러나 단면사진으로부터 평형흡착이 이루어진 후에도 염료의 확산은 계속되어, 96시간 정도 염색하였을 때 상당량의 염료가 core 내부로 확산하는 것을 알 수 있었다. Figure 9는 Foron Blue E-BL 150의 90°C에서의 시간에 따른 흡착율을 나타낸 것이며, Figure 10은 90°C에서 2시간, 24시간, 72시간 염색한 LMP 복합사의 단면사진이다. 이와 같이 90°C에서는 10시간 이내에 대부분의 흡착이 이루어지며, 흡착이 이루어진 후에도 48시간은 경과해야 core 내부로 염료의 확산이 충분히 이루어지는 것으로 생각된다.

아조계 E-type 분산염료인 Lumacron Blue SERL 200%의 90°C에서의 흡착속도 및 단면사진을 Figure 11과 12에 나타내었다. Lumacron Blue SERL 200%인 경우에도 20시간 이내에 대부분의 흡착이 이루어져, 흡착속도는 비교적 빠르지만 120시간 염색 후에도 core 내부로의 확산은 거의 이루어지지 않는 것을 알 수 있다.

3.3 환원세정에 따른 색상 및 견뢰도의 변화

앞에서 염료의 종류에 따른 LMP 복합사에의 흡착 및 확산거동을 조사하였다. 일반적으로 염료는 섬유 내부로 균일하게 확산되어 염착하는 것이 견뢰도 측면에서 가장 바람직하지만, LMP 복합사에서와 같이 고온염색을 하기 어려운 경우나 용도 면에서 견뢰도를 특별히 필요로 하지 않는 경우에는 표면염색만으로도 원하는 성능을 얻을 수 있을 것으로 생각된다¹¹⁾. 단 이러한 LMP 복합사를 바닥재용 원단으로 사용할 경우 마찰견뢰도의 확인이 필요하고, 최종 단계에서 수성 혹은 용제계 수지로 코팅처리를 하는 경우 migration의 가능성에 대한 확인이 필요하다.

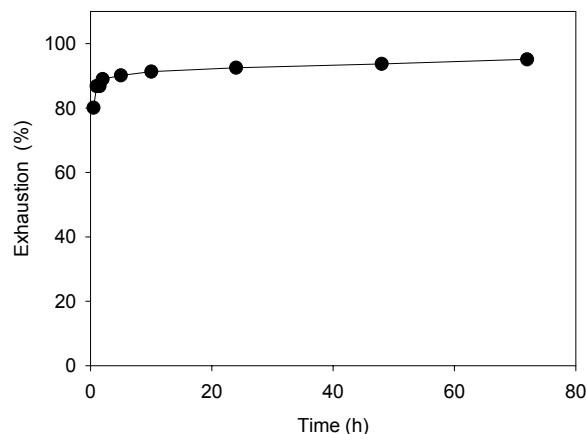


Figure 9. Rate of dyeing of low-melting hybrid polyester with Foron Blue E-BL(3% o.w.f) at 90°C.

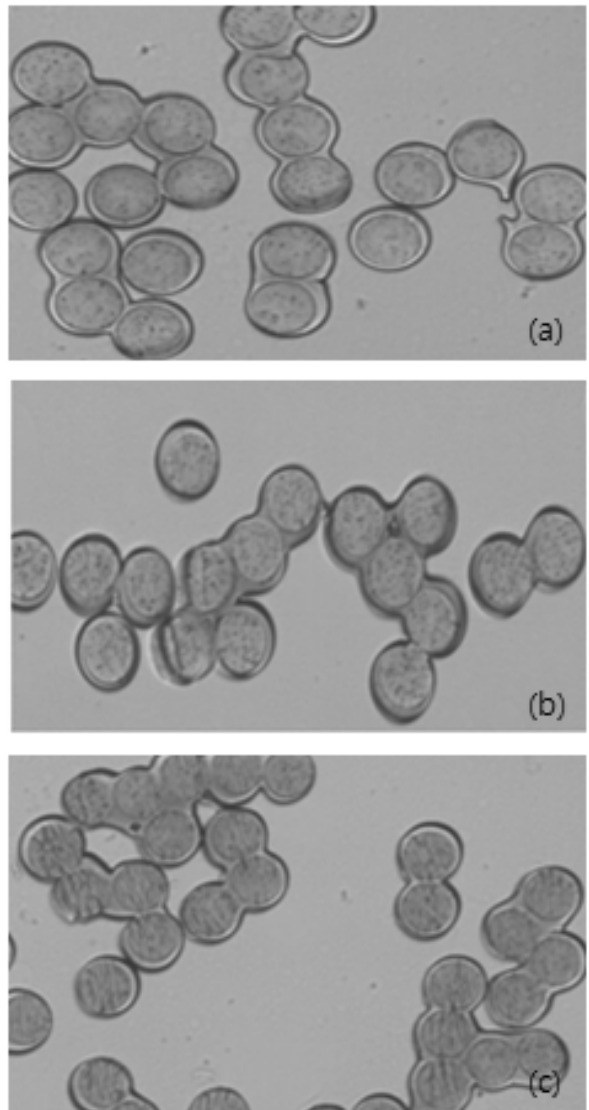


Figure 10. Cross-section of low-melting hybrid polyester dyed with Foron Blue E-BL 150 at 90°C for 2 hours(a), 24 hours(b), and 72 hours(c).

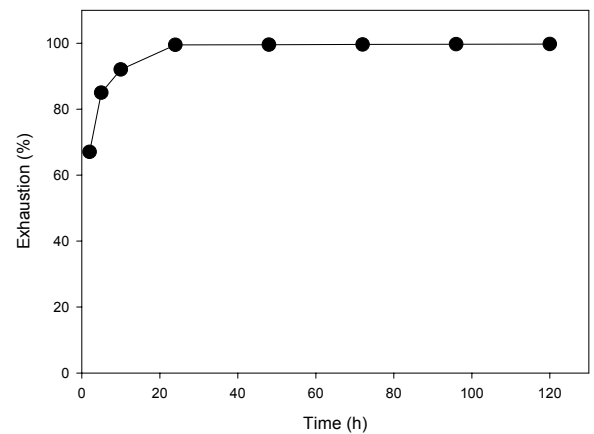


Figure 11. Rate of dyeing of low-melting hybrid polyester with Lumacron Blue SERL 200%(3% o.w.f) at 90°C.

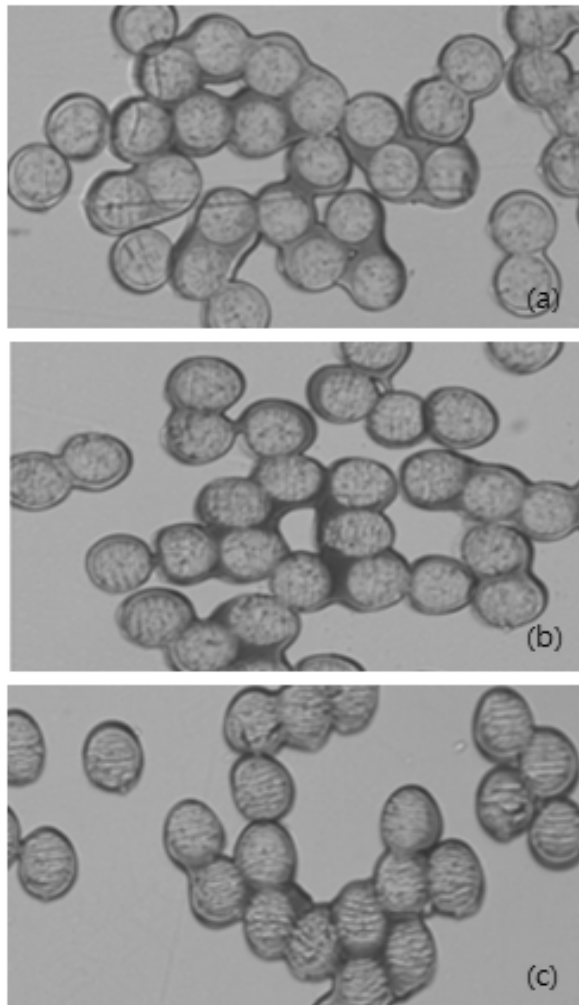


Figure 12. Cross-section of low-melting hybrid polyester dyed with Lumacron Blue SERL 200% at 90°C for 24 hours(a), 96 hours(b), and 120 hours(c).

Table 4. Effect of reduction cleanings (R.C.) on the K/S of low-melting hybrid polyester dyed with Foron Blue E-BL 150

Dyeing	K/S			
	Control	1st R.C.	2nd R.C.	3rd R.C.
80°C×144h	454.0	364.1	260.8	233.2
90°C×72h	469.5	437.1	423.7	389.0

따라서 본 연구에서는 염색된 LMP 복합사를 환원 세정한 후 마찰견뢰도, 물견뢰도, 드라이클리닝 견뢰도를 측정하여 비교하였다.

Table 4에 80°C에서 144시간, 90°C에서 72시간 동안 Foron Blue E-BL 150으로 염색한 LMP 복합사시료의 환원세정에 따른 K/S 값의 변화를 나타내었다. 80°C에서 염색한 시료와 90°C에서 염색한 시료 모두 환원세정 전에는 비슷한 K/S 값을 가지지만, 80°C에서 염색한 시료가 환원세정에 따라 K/S 값의 저하가 훨씬 큰 것을 알 수 있다. 환원세정 전에 80°C와 90°C의 시료가 비슷한 K/S 값을 가지는 것은 흡착율이 90% 정도로 동일하기 때문이며 (Figure 7, Figure 9), 80°C 시료에 있어서 환원세정에 따라 K/S 값의 저하가 큰 것은 sheath의 저융점 폴리에스테르 부분에 염료의 흡착이 많기 때문으로 생각된다. 90°C 시료인 경우 80°C에 비해 염료의 내부 확산이 상대적으로 많아 K/S의 저하가 낮은 것으로 생각된다. 그러나 양 시료 모두 3회의 환원세정까지도 상당한 K/S 저하가 일어나는 것으로 볼 때 sheath 부분의 저융점 폴리에스테르 부분에 상당한 흡착이 존재하는 것으로 보인다.

본 염색물을 바닥재로 사용할 경우 가장 관련이 있는

Table 5. Fastness of reduction cleaned low-melting hybrid polyester dyed with Foron Blue E-BL 150 at 90°C for 72hours

Test Item	Grade			Note
	Control	1st R.C.	2nd R.C.	
Fastness to Rubbing				KS K 0650 : 2006
- dry	3	4	4~5	
- wet	4	4	4~5	
Fastness to Water				KS K ISO 105-E01 : 2010
change in color	4~5	4~5	4~5	(37°C ± 2°C × 4h)
staining				
- acetate	4	4	4~5	
- cotton	4~5	4~5	4~5	
- nylon	4	3~4	4~5	
- polyester	4~5	4~5	4~5	
- acrylic	4~5	4~5	4~5	
- wool	4~5	4	4~5	
Fastness to Drycleaning				KS K ISO 105-D01 : 2010,
change in color	4~5	4~5	4~5	Perchloroethylene
staining				
- test solution	3~4	4~5	4~5	

견뢰도가 마찰 및 물견뢰도라 생각되며, 후가공에서 용제형 수지를 사용할 경우 migration이 문제가 될 것으로 생각하여 드라이클리닝견뢰도를 측정하였다¹²⁾. Table 5는 Foron Blue E-BL 150으로 90℃에서 72시간 염색한 LMP 복합사의 마찰, 물, 드라이클리닝 견뢰도를 나타낸 것이다. 물 견뢰도의 경우 물에 불용성인 분산염료를 사용하였기 때문에 큰 변화는 없는 것으로 나타났으나, 마찰견뢰도는 환원세정에 의해 한 등급 이상 상승하였으며, 특히 드라이클리닝 견뢰도에서 시험액의 오염이 한 등급 정도 상승하였다.

4. 결 론

기존의 PVC 바닥재를 저융점 폴리에스테르 복합사(LMP 복합사)로 대체하는 과정에서 LMP 복합사의 염색성에 대해 연구하였다.

LMP 복합사의 수축률은 90℃에서 9% 정도로서, 그 이상의 온도에서는 사염이 어려울 것으로 예상되었다. 따라서 80℃와 90℃의 저온에서의 LMP 복합사의 염색성을 시험하였다. 열수 처리 후 복합사의 인장강도는 크게 변화가 없었다.

S-type으로 구분되는 Foron Dark Blue S-WF로 LMP 복합사를 130℃의 일반 폴리에스테르의 염색 조건에서 염색한 경우 충분한 흡착은 이루어졌으나 염료의 내부로의 확산은 거의 일어나지 않았다. E-type으로 구분되는 Foron Blue E-BL 150(안트라퀴논계) 과 Lumacron Blue SERL 200%(아조계) 로 염색한 경우 Lumacron Blue SERL 200%는 흡착율은 높았으나 core의 레귤러 폴리에스테르로의 내부확산은 매우 느렸다. Foron Blue E-BL 150인 경우 80℃에서 96시간, 90℃에서 48시간 이상 염색 시 상당량의 염료가 core 내부로 확산되었다.

Foron Blue E-BL 150으로 90℃에서 72시간 염색한 LMP 복합사는 환원세정에 의해 마찰견뢰도는 한 등급 이상 상승하였으며, 드라이클리닝 견뢰도에서는 시험액의 오염이 한 등급 정도 상승하였다.

감사의 글

본 연구는 2011년 글로벌전문기술개발사업 [무독성 코팅사를 이용한 친환경 자카드 바닥재 제품개발] (과제번호 : 10039606)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. S. J. Hwang, H. S. Choi, D. K. Kim, I. S. Chong,

and S. G. Kim, Dyeing and Heat Setting Properties of Low Melting PET Fiber, *Textile Coloration and Finishing(J. Korean Soc. Dyers & Finishers)*, **21**(3), 37(2009).

2. F. Uralil, W. Sederelt, J. M. Anderson, and A. Hiltner, Effect of Structural Variation on the Low Temperature Relaxation of Aromatic Polyesters, *Polymer*, **20**, 51(1979).
3. L. Carpaneto, E. Marsano, B. Valenti, and G. Zanardi, Crystallization and Melting Behaviour of a Semirigid Liquid-crystalline Polyester, *Polymer*, **33**, 3685(1992).
4. M. G. McKee, S. Unal, G. L. Wilkes, and E. Timothy, Long Branched Polyesters : Recent Advances in Synthesis and Performance, *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 507(2005).
5. M. Gilbert and F. J. Hybart, Effect of Chemical Structure on Crystallization Rates and Melting of Polymers: Part 1. Aromatic Polyesters, *Polymer*, **13**, 327(1972).
6. N. Dangseeyun, P. Srimoan, P. Supaphol, and M. Nithitanakul, Isothermal Melt-crystallization and Melting Behavior for Three Linear Aromatic Polyesters, *Thermochimica Acta*, **409**, 63(2004).
7. S. Ghosh and L. Villarreal, Creating Aesthetics and Functional Values in Cotton Fabrics through the Introduction of Thermobonding Amorphous Polyester Fibers into Blends, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **89**, 3747(2003).
8. L. Finelli, N. Lotti, A. Munari, C. Berti, M. Colonna, and C. Lorenzetti, Random Terephthalate Polyesters Based on 1,4-Butanediol and Bis(hydroxyethyl ether) of Bisphenol A: Thermal Properties and Crystallization Kinetics, *Polymer*, **44**, 1409(2003).
9. J. M. Zhang and T. Peijs, Self-reinforced Poly(ethylene terephthalate) Composites by Hot Consolidation of Bi-component PET Yarns, *Composites: Part A*, **41**, 964(2010).
10. C. David, X. Lefebvre, C. Lefevre, W. Demartean, and J. M. Loutz, Thermal Behaviour of Polyesters of Hexanediol with Terephthalic and Isophthalic Acids, *Progress in Organic Coatings*, **35**, 45(1999).
11. K. H. Kang, Y. S. Kim, and Y. A. Son, Preparation and Characterization of Stretch Fabric : Dyeing Properties of Cor Yarn and Effect Yarn, *Textile Coloration and Finishing(J. Korean Soc.*

- Dyers & Finishers*, **22**(2), 140(2010).
12. J. Y. Shin and Y. S. Koo, Performance Evaluation of Absorbing and Fast-Drying Fabric according to

Washing, Textile Coloration and Finishing(J. Korean Soc. Dyers & Finishers), **22**(3), 264(2010).