

〈연구논문(학술)〉

선형의 장쇄 알킬치환기를 가지는 디아미노안트라퀴논계 청색 분산염료에 의한 초고분자량 폴리에틸렌 섬유의 염색

곽동섭¹ · 김태경[†]

¹DYETEC연구원, 경북대학교 섬유시스템공학과

Dyeing of Ultra High Molecular Weight Polyethylene Fibers with Diamino-anthraquinonoid Blue Disperse Dyes Having Linear Long Alkyl Substituents

Dongsup Kwak¹ and Taekyeong Kim[†]

¹Korea Dyeing & Finishing Technology Institute, Daegu, Korea
Department of Textile System Engineering, Kyungpook National University, Daegu, Korea

(Received: July 10, 2012 / Revised: August 22, 2012 / Accepted: August 23, 2012)

Abstract: Following the reported study that showed the dyeability of diamino-anthraquinonoid blue dyes substituted with relatively shorter alkyl groups, the longer aliphatic substituents than pentyl group were examined in terms of the color strength and fastness properties toward UHMWPE fibers. The color strength was increased up to pentyl group and then gradually decreased. However, the fastness properties were improved continuously to octyl group which was the longest alkyl substituent in this study. The most effective maximum color strength was obtained at 130°C for 2 hours with 3% owf of dyes. The overall fastnesses to washing, rubbing, and light were good enough for practical uses.

Keywords: ultra high molecular weight polyethylene(UHMWPE), disperse dyes, dyeing, hydrophobicity, fastness

1. 서 론

1.1 연구배경

초고분자량 폴리에틸렌(Ultra High Molecular Weight Polyethylene, UHMWPE) 섬유는 25~45g/d 정도의 초고강도를 가지는 대표적인 슈퍼섬유로서, 파라계 아라미드 섬유보다도 더욱 우수한 강도 특성을 나타내어 다양한 산업용 소재로서 전개가 이루어지고 있다. 또한, 동일한 폴리에틸렌계 섬유인 폴리프로필렌 섬유와 마찬가지로 비중이 1.0 보다 작아 경량 소재로서의 장점도 가지고 있을 뿐만 아니라 내화학 특성도 아주 우수한 것으로 알려져 최근 활용 가능성이 커지고 있다. 그러나 이러한 UHMWPE 섬유는 폴리프로필렌 섬유와 같이 극도의 소수성으로 인해 기존의 분산염료로도 염색이 이루어지지 않으며 염색이 이루어진다고 하더라도 분산염료와 섬유

간의 친화력이 아주 약하여 염료가 쉽게 탈착되어 세탁, 마찰, 일광 등 대부분의 견뢰도에 있어서 상용화가 전혀 불가능한 수준이었다¹⁻⁵⁾.

이러한 UHMWPE 섬유에 색상을 부여하기 위해서는 폴리프로필렌 섬유와 마찬가지로 방사시에 안료를 첨가하는 원착법이 일반적으로 이루어지고 있으나 색상의 제한 및 재고부담, 그리고 공정의 비효율성과 품질수준면에서 불리한 점이 많다⁶⁻⁸⁾. 또한 특히 UHMWPE 섬유의 경우에는 안료를 사용하여 코팅하는 착색법도 이용되고 있으나 원리적 한계상 지속적인 마찰 등의 자극에 의해 안료 코팅층이 벗겨지는 점은 피할 수 없는 문제점으로 인식되어 있다.

1.2 선행연구⁹⁻¹¹⁾

이러한 문제점을 극복하기 위해 본 연구에서는 폴리프로필렌 섬유에 높은 친화성과 우수한 견뢰도 특성을 나타내었던 알킬치환 초소수성 염료⁹⁾를 활용하여 UHMWPE 섬유의 후염법을 시도하였다¹⁰⁾.

[†]Corresponding author: Taekyeong Kim (taekyeong@knu.ac.kr)
Tel.: +82-53-950-5639 Fax.: +82-53-950-6617
©2012 KSDF 1229-0033/2012-09/180-188

UHMWPE 섬유는 화학구조적 특성상 폴리프로필렌 섬유와 거의 유사한 구조를 가지고 있으며 고도의 소수성을 나타내므로 폴리프로필렌 섬유에 친화력을 나타내었던 염료는 UHMWPE 섬유에도 친화력을 나타낼 것으로 예측되었다.

알킬치환기를 가지는 청색염료는 기존에 상용화되어 있던 일부 분산염료와 솔벤트염료(solvent dye) 중에서 동일한 diamino-anthraquinone계의 색소모체를 가지고 알킬치환기의 길이만 다른 일련의 염료를 선정하고 입수하는 것이 가능하여 이를 활용하였다(Figure 1). 이들 염료를 사용하여 폴리프로필렌 섬유를 후염법에 의해 염색한 결과 알킬치환기의 길이가 길어짐에 따라 폴리프로필렌 섬유에 대한 염착성이 기하급수적으로 증가함으로 확인하고 이러한 개념을 확장하여 UHMWPE 섬유에 대해 동일하게 적용해 본 결과 UHMWPE 섬유에 대해서도 동일한 양상을 보임을 확인하였다(Figure 2). 초기에 선정 및 입수된 염료 중에서 알킬치환기가 가장 긴 pentyl기까지 염료의 염착성이 지속적으로 크게 증가하는 결과를 바탕으로 알킬기의 길이가 더욱 긴 hexyl기, heptyl기, 그리고 octyl기를 가지는 염료에 대한 염착성 검토가 요구되어 이들 염료를 신규로 합성하였으며(Figure 3), 먼저 폴리프로필렌 섬유를 대상으로 염착성의 변화 양상을 조사한 결과 hexyl기까지는 염착성이 지속적으로 증가하다가 heptyl

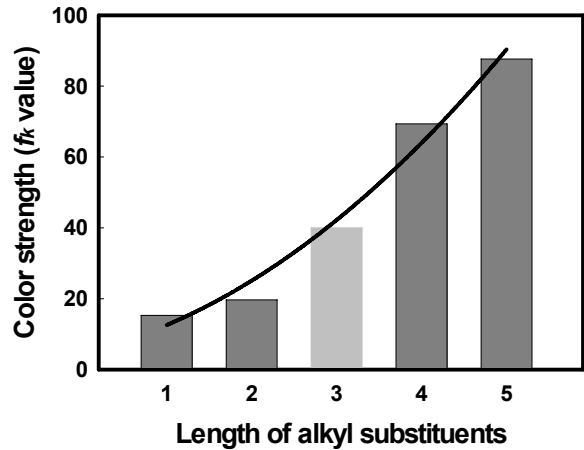


Figure 2. Relationship between the length of alkyl substituents of diamino-anthraquinoid blue dyes and the color strength on UHMWPE fibers¹⁰.

기에서 octyl기로 길어질수록 오히려 폴리프로필렌 섬유에 대한 염착성이 감소하는 것을 확인하였다¹¹).

1.3 연구목적

이러한 넓은 범위의 알킬치환기(methyl~octyl)를 가지는 염료의 염색친화력 거동을 UHMWPE 섬유에 대해서도 조사하기 위해 본 연구에서는 앞서 선정된 4종의 염료(methyl, ethyl, butyl, pentyl 치환 염료)와 새롭게 합성된 3종의 염료(hexyl, heptyl, octyl) 등 총 7종의 염료를 사용하여 개질되지 않은 순수 UHMWPE 섬유에 대한 염착성과 견뢰도를 조사하

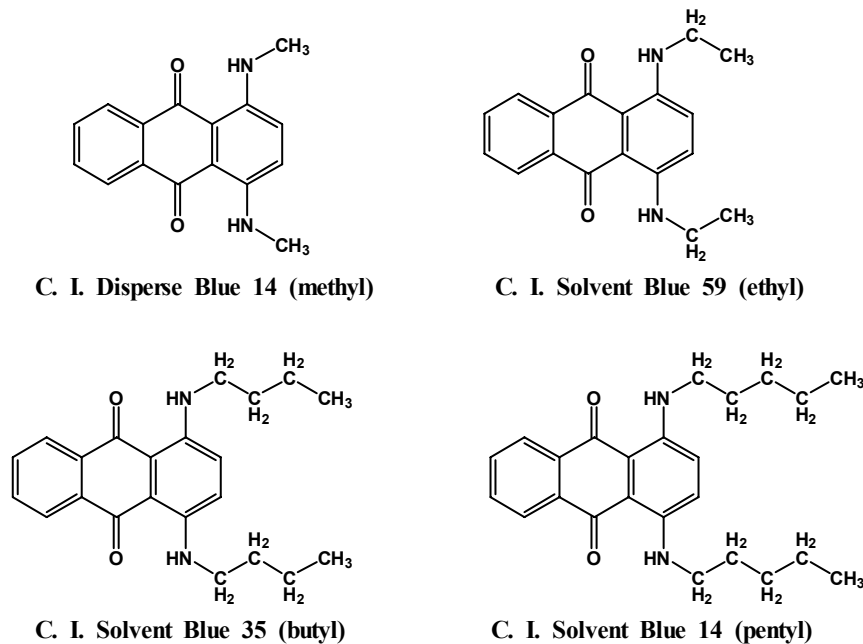


Figure 1. Dyes used in the previous study^{9,10}.

였으며 최적 염료 1종을 선정하여 구체적인 조건별 염색거동을 조사하였다.

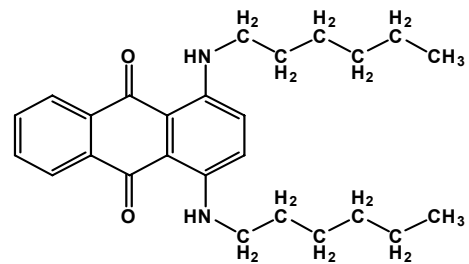
2. 실험

2.1 시료 및 시약

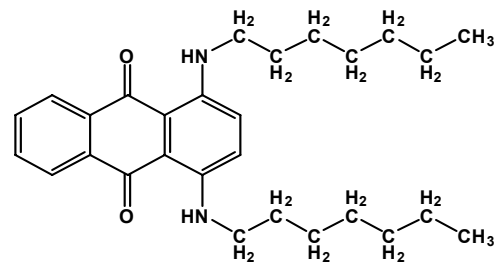
실험에 사용된 소재는 개질하지 않은 초고분자량 폴리에틸렌(Ultra High Molecular Weight Polyethylene) 섬유로서 Dyneema[®](warp : 1,200denier/yarn, 7yarns/cm, weft : 1,200denier/yarn, 7yarns/cm, plain-weaved, 270g/m²)가 사용되었으며, 염색 전 아세톤으로 3회 세척하였다. Methyl기에서 pentyl기가 치환된 염료는 선행 연구에서 사용했던 염료와 동일한 C. I. Disperse Blue 14(methyl), C. I. Solvent Blue 59(ethyl), C. I. Solvent Blue 35(butyl), C. I. Solvent Blue 14(pentyl)였으며, 이들 염료는 Aldrich사로부터 구매하여 사용하였다. Hexyl기 이상의 알킬기를 가지는 염료는 신규로 합성한 것을 사용하였으며 그 구조는 Figure 3과 같다. 염료의 합성에는 leucoquinizarin과 hexylamine, heptylamine, octylamine을 이용하였고 기타 시약은 1급 시약 형태의 제품을 그대로 사용하였다. 염료 분산에는 Didodecylmethyl ammoniumbromide (DDDMAB)를 사용하였다.

2.2 염료합성과 분석

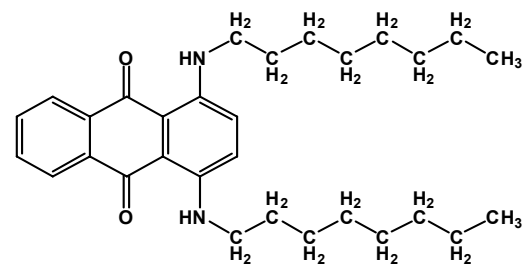
Hexyl기 이상의 알킬 치환기를 가지는 염료의 합성은 전보¹¹⁾와 같이 Figure 4에 따라 진행되었다. Leucoquinizarin 0.01mole을 methanol 65ml에 용해시킨 후, alkylamine 0.03mole을 첨가한다. 전체 반응은 leucoquinizarin과 alkylamine의 1:2 mole ratio 반응이지만 반응을 용이하게 진행하기 위하여 alkylamine을 1 mole ratio 더 첨가하여 전체적으로 1:3 mole ratio 조건으로 진행하였다. 이 용액을 12시간 동안 reflux하며 반응시켰다. 반응이 완료되면 실온까지 온도를 낮추고 합성된 염료의 소수성을 이용하여 석출될 때 까지 물을 첨가한다. 또한 합성된 염료의 경우 소수성이 강하여 methanol에 쉽게 용해되지 않지만 과량 투입되어 미반응한 alkylamine은 methanol에 대한 적당한 용해성을 가지고 있다. 이러한 성질을 이용하여 석출된 염료를 흡인여과시키면서 methanol로 세척하여 잔존하는 alkylamine과 기타 불순물을 제거시키고 건조 후 고상의 염료를 얻었다. 이때 반응수율을 알킬치환기의 길이에 따라 다소 차이가 있으나 약 60~70%의 수율을 나타



Hexyl-substituted dye



Heptyl-substituted dye



Octyl-substituted dye

Figure 3. New synthesized dyes¹¹⁾.

내었다. 합성된 염료의 분석방법과 결과는 전보와 같다.

2.3 염료의 분산

염료를 염색에 사용하기 위해 염료를 분산시키는 과정이 필요하며, 그 과정은 아래와 같이 간이분산법을 사용하였다. 일정량의 염료를 50mL의 tetrahydrofuran (THF)에 완전히 용해시킨다. 또한 일정량의 DDDMAB를 별도의 50mL의 THF에 완전히 용해시킨 후 두 용액을 혼합한다. 혼합액을 회전증발농축기를 사용하여 THF를 제거한 후에 추가로 24시간 동안 진공건조시켜 용매로 사용된 THF를 완전히 제거시킨다. 이 과정에서 염료와 분산제 DDDMAB의 균일한 복합체가 형성된다. 이때 일반적으로 염료와 DDDMAB는 1:2 weight ratio가 가장 적절함을 선행연구를 통해 확인하였으며, 본 실험에서도 이와 같은 비율로 분산되었다.

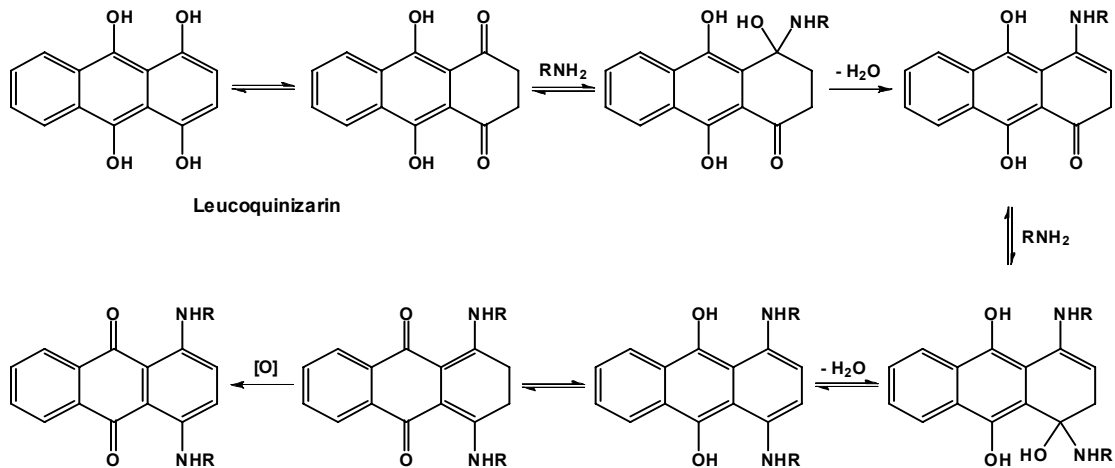


Figure 4. Synthesis scheme of alkyl-substituted diamino-anthraquinoid blue dyes.

이 염료-분산제 복합체에 일정량의 물을 첨가한 후 초음파 조사장치를 사용하여 1~2시간 조사하면 DDDMAB의 분산작용에 의한 염료의 균일하고 안정한 염료분산액이 형성된다. 이 염료분산액을 염색에 사용하였으며, 욕비에 따라 필요한 양의 물이 첨가되었다.

2.4 염색

기본적으로 UHMWPE 섬유 1.0g을 앞서 제조한 염료 분산액을 사용하여 순수 염료 5% owf를 기준으로 욕비 1:50의 조건으로 130°C에서 1시간 동안 염색하였다. 필요에 따라 염색조건은 변화되었으며, 염색이 끝난 후 sodium hydrosulfite 2g/L와 sodium hydroxide 2g/L, 그리고 비이온계면활성제 5g/L를 사용하여 70°C에서 10분간 환원 세정하였다.

2.5 염색물의 색상 및 색상강도 측정

측색기를 이용하여 가시광선 파장범위(400~700nm)에서 10nm 간격의 단파장 표면반사율을 측정하고 Kubelka-Munk식(식1)을 이용하여 겉보기 농도 값을 나타내는 K/S값을 산출하고, 이 K/S값에 시감분포에 따른 색상별 자극치를 각 파장별로 적용하여 합산한 f_k value(식2)를 본 연구에서는 색상강도로 나타내었다¹²⁻¹⁴⁾. 염색물의 반사율을 얻기 위해 측색기 Konica-Minolta CM-3600d spectrophotometer를 사용하여 D65 광원 10° 관찰자 시야각의 조건으로 측정하였다^{15,16)}.

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

K : Absorption coefficient
 S : Scattering coefficient
 R : Reflectance

$$f_k = \sum_{\lambda=400}^{700} (K/S)_{\lambda} (\bar{x}_{\lambda} + \bar{y}_{\lambda} + \bar{z}_{\lambda}) \dots\dots\dots (2)$$

\bar{x} : Tristimulus value of blue
 \bar{y} : Tristimulus value of green
 \bar{z} : Tristimulus value of red
 λ : Wavelength

2.6 견뢰도 조사

유사한 수준의 염착성을 가지는 butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl기가 치환된 염료 5종을 UHMWPE 섬유에 염료농도 5% owf, 염색시간 1시간, 염색온도 130°C의 염색조건으로 염색 및 환원세정한 후, 염색된 시료에 대해 세탁(KS K ISO 105-C06 A1S), 마찰(KS K 0650), 일광(KS K ISO 105-B02)견뢰도 테스트를 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 염료의 합성 및 분석

Figure 4에 따라 leucoquinizarin과 hexylamine, heptylamine, octylamine을 각각 반응시켜 hexyl기, heptyl기, 그리고 octyl기가 치환된 염료를 합성하였다. 합성된 염료의 구조는 전보에서 확인하였다¹¹⁾.

3.2 알킬치환기의 길이에 따른 염착성

상용화된 염료 중에서 선정된 methyl, ethyl, butyl, pentyl치환 염료 4종과 별도로 합성된 hexyl, heptyl, octyl치환 염료 3종 등 총 7종의 염료에 대해서 UHMWPE 섬유에 대한 알킬치환기의 길이별 염착성(색상강도)을 Figure 5에 나타내었다. Figure 5에 의하면 동일한 diamino-anthraquinone계 색소모체에 치환된 알킬기의 길이가 길어질수록 UHMWPE 섬유에 대한 염착성이 지속적으로 증가하는 양상을 보이다가 pentyl치환기를 정점으로 최고값을 보인 후 다시 염착성은 감소하여 octyl 치환기로 길어짐에 따라 색상강도는 점진적으로 감소하고 있는 거동을 보이고 있다. 알킬치환기의 길이가 길어짐에 따른 염착성의 증가는 여러 차례 선행연구를 통해서 보고한 바와 같이 염료의 소수성의 지속적인 증가에 기인하는 것으로 판단된다.

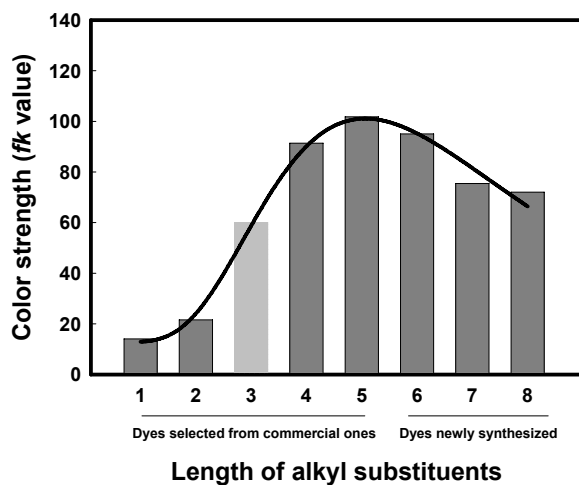


Figure 5. Relationship between the length of alkyl substituents of dyes and the color strength on UHMWPE fibers.

폴리프로필렌 섬유나 UHMWPE 섬유와 같은 폴리올레핀계 섬유는 화학구조적인 특성상 전기음성도가 유사한 탄소와 수소원자만으로 이루어져 있어 섬유고분자 전체에 걸쳐 극성을 전혀 띠지 않는 전형적인 소수성 섬유인데 이러한 소수성은 잘 알려진 폴리에스터 섬유에 비해서도 훨씬 높은 소수성을 나타내며 사실상 섬유고분자로 형성이 가능한 재료 중에서 가장 소수성이 큰 극소수성의 섬유라고 말할 수 있다. 게다가 폴리올레핀 섬유는 결정화도가 아주 높은 편이며 특히 UHMWPE 섬유는 초고강도를 나타내는 섬유의 특성상 결정화도가

85% 수준에 이르는 것으로 알려져 있어 외부로부터 염료의 침투를 더욱 어렵게 하는 원인이 되고 있다. 이러한 초고결정성 및 극소수성의 특성으로 인해 UHMWPE 섬유에 친화력을 가지는 염료의 확보가 불가능하였을 뿐만 아니라 염료의 침투에 있어서도 상당히 어려운 것이 문제점으로 되어 사실상 UHMWPE 섬유는 염색이 불가능한 것으로 알려져 있었다. 이러한 UHMWPE 섬유에 염료가 침투하여 실용적인 수준의 견뢰도를 나타내기 위해서는 우선 염료와 섬유와의 친화력을 높이는 것이 필요하다. 앞서 언급한 바와 같이 극소수성의 UHMWPE 섬유의 염료가 친화력을 가지기 위해서는 염료 자신도 고도의 소수성, 즉 초소수성을 가질 필요가 있다. 염료에 고도의 소수성을 부여하기 위해서는 색소모체를 변경하는 것은 실용적으로 바람직하지 않으며, 색소모체에 대한 영향을 최소화하면서도 소수성만 증가시키는 것이 필요하며, 이를 위해서 긴 알킬기를 도입하는 방법이 최선인 것으로 여러 차례 확인되었다.

본 연구에서도 동일한 색소모체를 가지면서 알킬기의 길이만 다른 염료를 사용함으로써 염료의 광학적 특성은 유지하면서 소수성만을 증가시키는 방법을 사용하였다. 이러한 개념에 의해 diamino-anthraquinone 색소모체의 1과 4 위치에 있는 아민기에 알킬기를 도입한 염료를 사용한 결과 알킬치환기가 점차로 길어짐에 따라 염료의 광학적 특성은 변화시키지 않은 채 소수성만이 증가하였고 이러한 염료의 소수성 증가는 극소수성 섬유인 UHMWPE 섬유에 대한 친화력이 높아져 높은 색상강도를 나타낸 것으로 판단된다. 그러나 pentyl기 이상의 알킬치환기에서는 오히려 색상강도가 감소하고 있는 것은 UHMWPE 섬유의 고결정성과 고도로 치밀한 섬유구조에 기인한 것으로 생각되는데, pentyl기 이상의 알킬치환기 길이의 증가가 염료의 소수성 증가에 기여하는 것은 분명하나 이와 동시에 염료분자의 크기가 너무 커짐으로써 고도로 치밀한 UHMWPE 섬유내부로의 침투가 어려워졌기 때문으로 해석할 수 있다. 염료 소수성의 증가에 따른 UHMWPE 섬유에 대한 친화력의 변화 거동과 염료 분자크기의 변화에 의한 침투확산력의 거동변화를 이해하기 쉽게 설명하기 위해 도식적으로 예측하여 나타내었다. Figure 6에 나타낸 바를 설명하면 다음과 같다. 염료의 알킬치환기의 길이가 길어짐에 따른 염료의 소수성 증가와 섬유에 대한 친화력 증가는 염료분

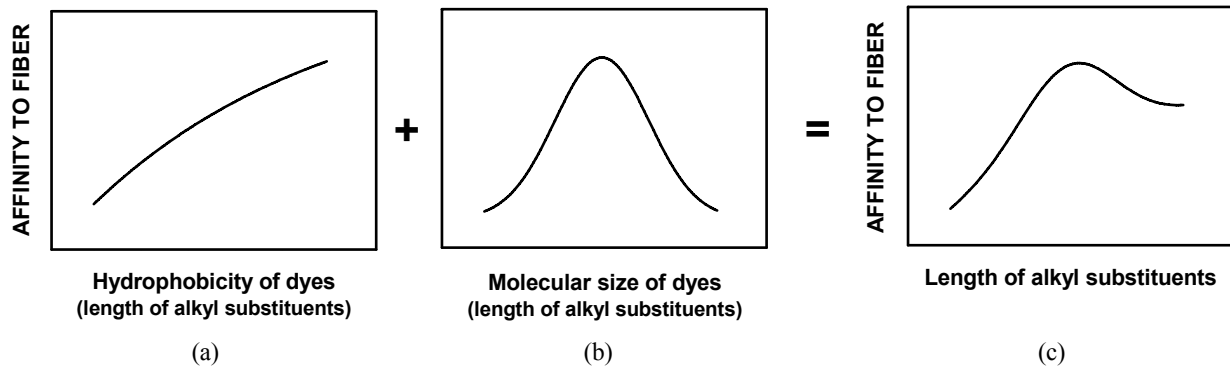


Figure 6. Theoretical relationship between the length of alkyl substituents of dyes and the affinity toward UHMWPE fibers.

자의 크기효과를 고려하지 않는다면 Figure 6의 (a)와 같은 거동을 보일 것으로 예상된다. 이는 염료의 소수성은 알킬치환기가 길어짐에 따라 점진적으로 증가하기는 하나 무한히 직선적으로 증가하지는 않고 점차 소수성의 증가가 완만해질 것으로 예측된다. 그 이유는 알킬치환기가 길어진다고 하더라도 직쇄상의 알킬기가 길이방향으로 완전히 펼쳐진 형태를 가진다기 보다는 결합의 자유회전에 의해 평균적인 길이를 가지는 형태를 이루고 있을 것이기 때문이다. 따라서 알킬치환기의 길이에 따른 소수성의 증가는 지속적으로 증가하는 하나 그 기울기가 점차 완만해지는 (a)와 같은 형태의 거동을 보일 것으로 추측할 수 있다. 이와는 별도로 염료의 분자크기와 UHMWPE 섬유에 대한 침투확산력에 의한 친화력의 상관성은 Figure 6의 (b)와 같은 거동을 보일 것으로 예측된다. 이는 소수성에 의한 친화력과는 별개로써, 단순히 염료분자의 크기효과만으로 고려한 것인데, 염료분자가 너무 작으면 섬유내부의 침투도 쉽지만 염료분자가 섬유내부에 고정되지 못하고 다시 빠져나오는 탈착현상도 쉽게 일어나기 때문에 최종적으로 염료분자의 섬유내 친화력은 높지 않을 것으로 예상되며, 반대로 염료분자가 너무 크면 탈착은 어려워지만 동시에 침투확산도 어려워 결국 염료가 섬유내부로 들어가지 못하게 되고 섬유와의 친화력이 낮은 것으로 관찰된다. 따라서 Figure 6의 (b)에서 보는 바와 같은 거동을 보여, 최고의 친화력은 적당한 분자크기를 가지는 경우로 한정될 것으로 예측하는 것이 합리적이라고 생각된다. 실제 염색현상에서는 (a)와 (b)가 동시에 작용할 것이므로 (a)와 (b)의 거동을 조합하면 (c)와 같은 결과가 얻어질 것으로 생각된다. 즉, 알킬치환기가 짧은 경우에는 소수성의 부족과 염료의 탈착효과로 인해 섬유에 대한 친화력이 낮은

양상을 보이다가 알킬치환기가 최적 수준까지 길어짐에 따라 염료소수성 증가에 의한 친화력 증가와 섬유로부터의 염료탈착 감소현상으로 인해 높은 친화력을 보이게 되고, 그 이후로 알킬기의 길이가 너무 길어지면 소수성 증가에 의한 친화력 증가보다는 염료크기 효과에 의한 침투확산력 감소가 더욱 중요하게 작용하여 결국 염료의 섬유에 대한 친화력이 낮은 것으로 관찰되는 것이라고 생각된다. 결과적으로 (c)의 예측결과는 Figure 5에서 나타난 결과와 거의 동일한 양상을 나타내는 것으로 보인다. 다만, 이러한 거동 예측(Figure 6의 (a)와 (b))은 현 단계에서는 합리적이라 판단은 되나 실험에 의한 결과는 아니므로 향후 체계적인 이론 연구와 실험 결과가 뒷받침되어야 한다는 점은 미리 밝힌다.

알킬치환기별 염료로 염색한 UHMWPE 섬유의 색상값(color values)을 Table 1에 정리하였다. 알킬치환기의 길이에 따라 색상강도는 차이가 있으나 모두 청색계열의 색상을 나타내고 있음을 알 수 있다.

3.3 알킬치환기의 길이별 견뢰도

이들 염료들의 견뢰도를 조사한 결과를 Table 2에 나타내었다. 5% owf로 130°C에서 1시간 동안 염색한 결과를 나타내었으며, 견뢰도를 상대비교하기 어려울 정도로 색상강도나 너무 낮은 methyl 및 ethyl 치환 염료는 제외하였다. Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 전체적으로 견뢰도 특성이 양호한 수준을 보이고 있다. 그러나 약간의 경향성은 알킬치환기의 길이가 길어짐에 따라 세탁과 일광견뢰도에 있어서 다소의 향상이 관찰되므로 색상강도의 약간의 감소에도 불구하고 이후의 실험은 가장 긴 알킬기를 가지는 octyl 치환 염료만을 사용하여 실시하였다.

Table 1. Color values of UHMWPE fabrics dyed with alkyl-substituted diamino-anthraquinoid blue dyes at 130°C for 1 hour

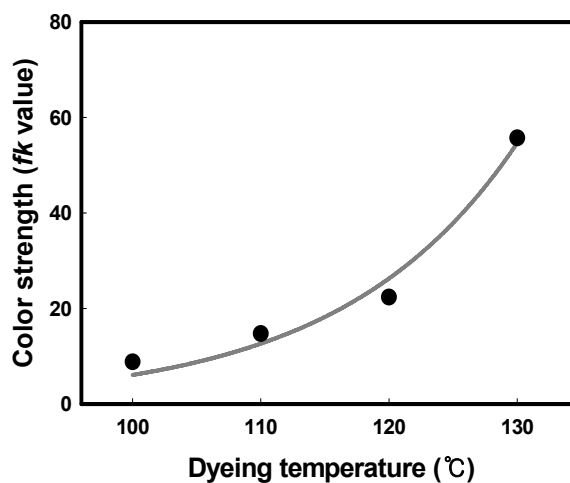
Dyes	Substituents	L^*	a^*	b^*	C^*	h
Disperse Blue 14	methyl	68.4	-2.4	-19.9	18.2	264.6
Solvent Blue 59	ethyl	63.0	-0.2	-24.0	23.3	269.9
Solvent Blue 35	butyl	45.3	-1.49	-35.6	33.9	268.4
Solvent Blue 14	pentyl	45.0	-2.8	-33.1	31.4	265.1
Synthesized	hexyl	46.2	-1.1	-39.2	38.4	269.9
Synthesized	heptyl	48.6	-3.2	-34.4	34.6	265.8
Synthesized	octyl	49.2	-1.4	-39.0	37.8	268.5

Table 2. Color fastness of the UHMWPE fibers dyed with 5% owf of alkyl-substituted diamino-anthraquinoid blue dyes at 130°C for 1 hour

Color fastness		Alkyl substituents					
		butyl	pentyl	hexyl	heptyl	octyl	
Washing	Change in color	4	4	4	4	4	
	Staining	Acetate	3~4	4	4~5	4~5	4~5
		Cotton	4	4~5	4~5	4~5	4~5
		Nylon	3~4	4	4	4~5	5
		PET	5	5	5	5	5
		Acrylic	5	5	5	5	5
	Wool	4	4~5	4~5	4~5	4~5	
Rubbing	Staining	Dry	4	5	5	5	5
		Wet	4	5	5	5	5
Light	Change in color	3~4	3~4	3~4	4	4	

3.4 조건별 염색성

다양한 염색조건에 따른 octyl 치환염료의 염착거동을 조사하기 위해, 염색온도별, 염료농도별, 그리고 염색시간별 염색을 실시하였다. Figure 7은 염색온도별 염색성을 나타낸 것이다. 온도범위는 100~130°C의 구간내에서 10°C 간격으로 하여 1시간 동안 염색하였다. 결과에서 알 수 있는 바와 같이 염색온도의 증가는 염색성에 극히 중요한 영향을 끼치고 있으며 100°C에서 130°C로 갈수록 염색성이 급격히 증가하는 양상을 보이고 있다. 이러한 결과는 대부분의 합성섬유 염색에서 일반적인 현상으로서 특이한 점은 없으나 선행연구의 폴리프로필렌 섬유의 경우에 비해서는 온도효과가 다소 두드러지게 나타나 UHMWPE 섬유의 경우에는 염색온도의

**Figure 7.** Effect of dyeing temperature on color strength of the octyl-substituted diamino-anthraquinoid blue dye toward UHMWPE fibers for 1 hour.

증가에 의한 염색성 증가 정도가 더욱 큼을 알 수 있다. 이러한 사실은 초고강도를 나타내는 UHMWPE 섬유의 구조가 폴리프로필렌 섬유에 비해 더욱 치밀하기 때문에 온도에 의한 섬유구조 이완 효과가 더 크게 나타나기 때문인 것으로 생각된다.

최대 색상강도를 나타내는 최적의 염료농도를 결정하기 위해 염료의 빌드업 특성을 보여주는 농도별 염색을 실시하였으며, 130°C에서 1시간 동안 염색하였다. Figure 8에 의하면 순수 염료를 기준으로 약 3~5% owf 정도에서 최대 색상강도가 얻어짐을 확인할 수 있으며 이는 분산제가 다량 함유되어 있는 일반 분산염료를 기준으로 하면 약 6~10% owf 까지 색상강도가 증가하는 것으로서 평균적인 빌드업 특성을 가진 것으로 이해할 수 있다.

130°C에서의 염색속도를 Figure 9에 나타내었다. 이 결과는 염액의 온도가 130°C에 도달한 후 경과한 시간을 나타낸 것으로서 염착평형에 이르기까지 약 2~3시간이 걸리는 것을 알 수 있다. 일반적인 폴리에스테르 섬유나 선행연구의 폴리프로필렌 섬유의 경우에는 130°C에 도달한 후 약 10~20분 이내에 염착평형에 도달하고 더 이상의 시간경과에서는 염착량의 증가는 관찰되지 않고 균염을 위한 levelling 시간인데 비해 UHMWPE 섬유에 있어서는 2~3시간까지 염착량의 증가가 일어나고 있다는 점이 특이하다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 초고강도 특성을 나타내는 UHMWPE 섬유의 구조가 치밀하기 때문에 섬유의 구조이완이 상대적으로 느리게 일어나 염료의 침투속도가 느리기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 선행연구에서도 언급한 바와 같이 UHMWPE 섬유는 130°C의 염색온도에서 1시간 이상 유지하는 경우 섬유의 최대장점인 강도가 심각하게 저하할 우려가 있으므로 섬유의 최종용도를 고려하여 염색시간을 조절할 필요가 있다.

4. 결 론

동일한 diamino-anthraquinone계 색소모체에 methyl, ethyl, butyl, pentyl 치환기를 가지는 염료를 선정하고 hexyl, heptyl, octyl 치환기를 가지는 염료를 합성하여 이들 7종의 청색염료를 대상으로 UHMWPE 섬유에 대한 염색거동을 조사하였다. 알킬치환기 길이별 염색성에 있어서는 pentyl기까지는 염색성이 증가하다가 그 이상의 알킬기에서는 오히려 염색성이 감소하는 현상이 관찰되었다. 이는 염료의 소수성 증가에 의한 친화력 향상과 염료분자의 크

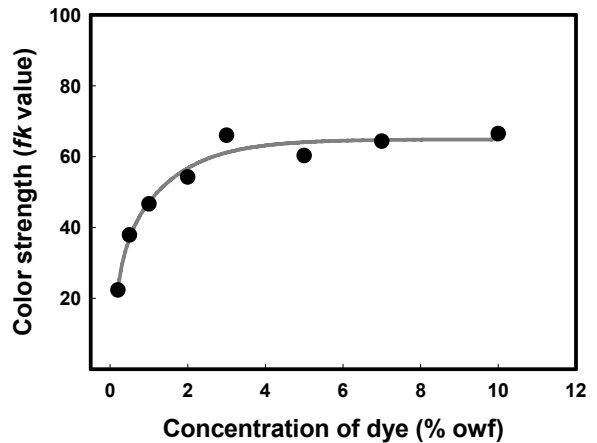


Figure 8. Build-up properties of the octyl-substituted diamino-anthraquinoid blue dye toward UHMWPE fibers at 130°C for 1 hour.

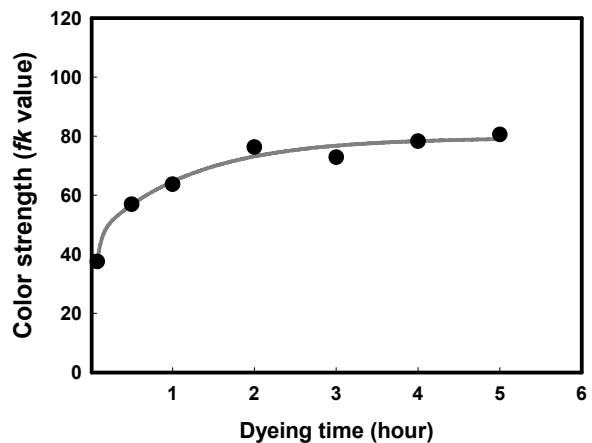


Figure 9. Dyeing rate of the octyl-substituted diamino-anthraquinoid blue dye toward UHMWPE fibers at 130°C.

기효과가 동시에 작용하여 나타난 결과로 예측되었다. 염색견뢰도 있어서는 butyl기 이상에서는 대부분 양호한 견뢰도를 나타내었으나 치환기의 길이가 길어짐에 따라 약간의 견뢰도 향상이 나타났다. 최장의 알킬치환기인 octyl기 치환염료를 대상으로 염색온도, 염료농도, 염색속도 등을 조사한 결과, 약 5% owf의 염료를 사용하여 130°C에서 2~3시간 정도 염색하는 경우 최대 색상강도를 얻을 수 있는 것으로 확인되었다. 다만, 130°C에서 1시간 이상의 염색시간은 강도저하를 가져올 수 있으므로 섬유의 최종 사용용도에 맞게 염색시간은 조절될 필요가 있는 것으로 판단되었다.

결론적으로 선행연구에서 사용된 pentyl 치환 염료에 비해 알킬치환기가 길어짐에 따라 UHMWPE 섬유에 대한 색상강도는 다소 낮아지는 결과를 보였으나 견뢰도 면에서는 다소 향상된 결과를 보이

고 있어 UHMWPE 섬유의 최종용도에 따라 적절한 길이의 알킬치환 염료를 선택하여 사용하는 것이 가능할 것으로 생각된다.

감사의 글

이 논문은 2012학년도 경북대학교 학술연구비에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. The Korean Fiber Society, "Recent Synthetic Fibers", Hyungseul Publish Co., Seoul, pp.448-459, 2006.
2. Y. S. Oh, W. C. Kim, J. C. Jung, and Y. S. Lee, Industrial and Technical Trend of Ultra High Molecular Weight Polyethylene Fibers, *Fiber Technology and Industry*, **11**(4), 234(2007).
3. G. H. Michler, V. Seydewitz, M. Buschnakowski, L. P. Myasnikowa, E. M. Ivankova, V. A. Marikhin, Y. M. Boiko, and S. Goerlitz, Correlation Among Powder Morphology, Compactability, and Mechanical Properties of Consolidated Nascent UHMWPE, *Journal of Applied Polymer Science*, **118**(2), 866(2010).
4. C. Xin, Y. He, Q. Li, Y. Huang, B. Yan, and X. Wang, Crystallization Behavior and Foaming Properties of Polypropylene Containing Ultra High Molecular Weight Polyethylene under Supercritical Carbondioxide, *Journal of Applied Polymer Science*, **119**(3), 1275(2011).
5. P. Fan, Z. Cao, H. Zou, L. Luo, and P. Liu, Effect of Gamma Ray Irradiation on Processability and Properties of Ultra High Molecular Weight Polyethylene, *Journal of Applied Polymer Science*, **119**(3), 1542(2011).
6. I. S. Cho, D. S. Jang, B. Y. Seo, S. J. Park, K. M. Cho, and Y. B. Shim, "Practical Dyeing", Hyungseul Publish Co., Seoul, pp.397-399, 2000.
7. M. Ahmed, "Polypropylene Fibers-Science and Technology", Elsevier Scientific Publishing Co., New York, pp.462-501, 1982.
8. E. R. Trotman, "Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres", Wiley-Interscience, New York, pp.497-498, 1984.
9. T. K. Kim, S. H. Yoon, J. P. Hong, H. J. Kim, and J. S. Bae, Coloration of Pure Polypropylene Fiber with Super Hydrophobic Dyes, *Textile Coloration and Finishing(J. Korean Soc. Dyers & Finishers)*, **18**(5), 276(2006).
10. T. K. Kim, S. H. Jeon, D. S. Kwak, and Y. Chae, Coloration of Ultra High Molecular Weight Polyethylene Fibers Using Alkyl-substituted Anthraquinoid Blue Dyes, *Fibers and Polymers*, **13**(2), 212(2012).
11. D. S. Kwak, Synthesis of Diamino-anthraquinoid Blue Disperse Dyes Having Alkyl-substituents Longer Than Pentyl Group and Their Dyeability Toward Pure Polypropylene Fibers, *Textile Coloration and Finishing(J. Korean Soc. Dyers & Finishers)*, **24**(2), 106(2012).
12. H. G. Völz, "Industrial Color Testing, Fundamentals and Techniques", VCH, New York, pp.93-98, 1995.
13. E. R. Trotman, "Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres", Wiley-Interscience, New York, pp.566-569, 1984.
14. W. Baumann, B. T. Groebel, M. Krayner, H. P. Oesch, R. Brossman, N. Kleinmeier, and A. T. Leaver, Determination of Relative Colour Strength and Residual Colour Difference by Means of Reflectance Measurements, *Journal of Society of Dyers and Colourists*, **103**(2), 100(1987).
15. T. K. Kim, K. J. Jang and S. H. Jeon, Synthesis of Red Disperse Dyes with Various Diazo Components and Coloration of Unmodified Pure Polypropylene Fibers, *Textile Coloration and Finishing (J. Korean Soc. Dyers & Finishers)*, **22**(1), 1(2010).
16. J. P. Hong, M. K. Kim, S. H. Yoon, and W. H. Choi, Dyeing and Printing on Aramid Materials, *Textile Coloration and Finishing(J. Korean Soc. Dyers & Finishers)*, **23**(4), 298(2011).