

솔벤트 염료를 이용한 고강도 폴리에틸렌(HTPE) 필라멘트사의 염색성 및 기계적 물성 평가

Dyeing Characteristics and Mechanical Properties of High Tenacity Polyethylene(HTPE) Filament using Solvent Dyes

*Corresponding author

Seung Geol Lee
(seunggeol.lee@pusan.ac.kr)

이정훈, 이범영, 이승오¹, 최경용², 고재왕³, 김정수³, 김태경⁴, 이승걸*

부산대학교 유기소재시스템공학과, ¹동명기술(주), ²경은산업(주), ³한국신발피혁연구원, ⁴경북대학교 섬유시스템공학과

Jeong Hoon Lee, Beom Young Lee, Seung O Lee¹, Kyeong Yong Choi², Jae Wang Ko³, Jung Su Kim³, Taekyeong Kim⁴ and Seung Geol Lee*

Department of Organic Material Science and Engineering, Pusan National University, Busan, Korea

¹*Dongmyung Technology, Changwon, Korea*

²*Kyungeun Textile Industrial Co., Ltd, Busan, Korea*

³*Korea Institute of Footwear and Leather Technology, Busan, Korea*

⁴*Department of Textile System Engineering, Kyungpook National University, Daegu, Korea*

Received_July 07, 2017
Revised_August 01, 2017
Accepted_August 08, 2017

Textile Coloration and Finishing

TCF 29-3/2017-9/105-114

©2017 The Korean Society of Dyers and Finishers

Abstract High tenacity polyethylene(HTPE) fiber is one of the most important synthetic fibers which possesses outstanding properties such as low density, excellent surface hardness and scratch resistance, superior electrical insulation and low cost. In this study, we dyed high tenacity polyethylene filaments using three different solvent dyes based on log P calculations. We evaluated the dyeing characteristics of dyed high tenacity polyethylene filaments based on dyeing temperature, dyeing time and concentration of solvent dyes. We also analyzed the tensile strength and elongation properties of dyed high tenacity polyethylene filaments with various dyeing temperature and dyeing times. The optimized dyeing condition can be found at 120°C for dyeing time of 1 hour with 4%(o.w.f.) of solvent dyes.

Keywords solvent dyes, high tenacity polyethylene(HTPE), hydrophobicity, logP, mechanical properties, dye uptake

1. 서 론

올레핀은 지방족 불포화 탄화수소로서 C=C결합이 있는 화합물의 총칭으로, 에틸렌과 프로필렌을 단량체로 사용하여 중합하여 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP) 및 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE) 등을 생산할 수 있다¹⁻³⁾. 폴리에틸렌 섬유는 우수한 내마모성, 고인장성, 자체윤활성, 균열저항성, 화학안정성 및 낮은 마찰계수 등의 장점을 가지고 있어 방탄조끼, 방탄헬멧 및 군사용 복합소재 등 여러 산업 분야에 응용이 가능

하다²⁻⁵⁾. 또한 폴리에틸렌 섬유는 비중이 낮고(0.93~0.98) 가벼워서 다양한 경량소재로서 많은 연구가 진행되고 있다⁶⁾. 그러나 높은 강도를 가진 폴리에틸렌 섬유는 결정구조가 조밀하고 긴밀하게 형성되어 있어 염색 시 염료가 결정구조 내부로 쉽게 침투되지 못하고 기 능기가 없어 염료의 염착이 원활하게 이루어지지 않으므로 염색이 매우 어려운 문제점을 가지고 있기 때문에 기술적인 개선이 필요하다^{2,3,6-13)}.

한편 후염법에 의한 고강도 폴리에틸렌계 섬유의 염색 선행기술로는 염색온도 80~100°C에서 솔벤트 염

료, 물 및 알코올류를 포함하는 혼합욕에 올레핀계 섬유를 침염하고 환원세정 후 130~170℃에서 건조하는 방법으로 폴리올레핀계 섬유를 염색하는 방법이 있다³⁾. 또한 초고분자량 폴리에틸렌 섬유를 사가공단계, 소프트 와인딩 단계, 염료고정 단계, 염색단계 및 환원세정단계를 통해 우수한 염착성과 견뢰도를 가질 수 있는 작업용 장갑에 관한 연구가 있다¹⁾. 중국에서는 화학적 불활성을 지닌 초고분자량 폴리에틸렌의 화학적 착색 방법을 개선한 것으로 온도 50~60℃에서 분산염료를 첨가하고 천천히 온도를 증가시켜 133℃에서 30분간 염색을 진행하여 초고분자량 폴리에틸렌을 염색하는 방법을 제시하였다¹⁴⁾. 그리고 염료에 중점을 두고 초고분자량 폴리에틸렌섬유를 후염법으로 염색하는 방법을 고찰하여 초고분자량 폴리에틸렌 섬유를 모노아조계나 안트라퀴논 색소모체의 커플러측 방향족환에 -N(R1)(R2)의 치환기를 갖는 형태의 분산염료를 사용하여 100℃이상의 온도에서 염색하는 방법을 제시하였고, 모노아조계나 안트라퀴논 색소모체에 알킬기가 치환된 염료가 알킬기의 길이가 길어짐에 따라 폴리프로필렌 섬유나 초고분자량 폴리에틸렌 섬유에 대한 염착성이 증가하는 것을 발견하였다^{2,6-9,11,12,15,16)}.

따라서 후염법으로 폴리올레핀 직물을 염색하기 위해서는 염료의 소수성이 하나의 중요한 인자로서 작용하며 소수성이 높은 솔벤트 염료(solvent dye)를 이용할 경우 후염법에 의한 색상 발현이 가능하다고 제시하였다^{6,7)}.

본 연구에서는 고강도 폴리에틸렌(HTPE) 필라멘트사를 염색하기 위해 다양한 종류의 솔벤트 염료의 logP 계산을 통해 소수성 값이 높은 솔벤트 염료를 선정하였다. 이와 같이 선정된 솔벤트 염료와 조제를 사용하여 염액을 제조하고 염색온도, 염색시간 및 염료 농도가 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사의 염색성과 염착량에 미치는 영향을 평가하였다. 또한 염색온도와 염색시간에 따른 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사의 인장/신장 특성을 분석하고, 염색된 고강도 필라멘트사의 단면사진을 촬영하여 내부 색상발현 상태를 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

섬유는 동명기술(주)에서 고강도 폴리에틸렌(High Tenacity Polyethylene, HTPE) 필라멘트사(400de/

140f)를 공급받아 사용하였고, 솔벤트 염료는 시약용 C.I. Solvent Blue 14(C₂₄H₃₀N₂O₂, Aldrich Chemical Co.), C.I. Solvent Red 27(C₂₆H₂₄N₄O, Aldrich Chemical Co.), Solvent Yellow 56(C₁₆H₁₉N₃, Tokyo Chemical Ltd.), 분산제는 Tween 20(Aldrich Chemical Co.)을 사용하였다. 그 이외의 시약들은 1급 시약을 그대로 사용하였다.

2.2 실험 방법

2.2.1 염료의 선정

본 연구에서 사용된 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사는 강한 소수성을 가지고 있어 일반 분산염료를 이용하여 균일하게 염색하는 것은 매우 어려운 것으로 알려져 있다^{2-4,6-9,11-13)}. 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사를 염색하기 위해 소수성이 강한 솔벤트 염료를 선정하기 위해 다양한 종류의 솔벤트 염료의 logP 값을 계산하여 Table 1에 나타내었다.

LogP는 물과 옥탄올(octanol) 사이의 분배계수를 나타내며 유기조성물의 소수성 정도를 나타내는 지표로서 실험적인 값, 반실험적인 값 및 이론적인 값을 계산하는 것으로 ALOGP, CLOGP 및 ALOGPS 방법이 가장 널리 사용되고 있다¹⁰⁾. ALOGP(Atom-based method)는 화학물질의 소수성에 대한 원자단위를 산술적으로 합산하는 방법으로 계산이 간단하다는 장점을 가지고 있는 반면 오차 보정이 적용되지 않는다는 단점을 가지고 있으며^{10,17)}, CLOGP(Fragmental method)는 ALOGP와 함께 가장 널리 사용되는 방법으로 분자를 일정규칙에 따라 원자단위로 나눈 후 보정인자를 적용하여 계산하는 방법으로 원자수 30개 이하의 작은 분자에 대해서는 ALOGP 보다 정확한 계산이 가능하지만 원자수가 30개 이상일 경우에는 오차가 발생하는 것으로 알려져 있다. 또한 ALOGPS는 전기위상학적 상태지표(E-state indicate)를 적용하여 물리화학적 성질을 계산하는 방법으로 ALOGP와 CLOGP 보다 더 정확하고 계산이 빠르다는 장점을 가지고 있다¹⁰⁾.

따라서 본 연구에서는 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사 염색에 적합한 솔벤트 염료를 선정하기 위해 다양한 종류의 안트라퀴논 계열의 Blue, 모노아조계열의 Yellow, 디아조계열의 Red 염료를 선정하고 염료의 logP값을 3가지 방법으로 각각 계산하였다. 또한 logP 값에 따라 발생하는 오차를 줄이기 위해 3가지 방법으

Table 1. The logP values of solvent dyes

Color	Chromophore	Dyes	ALOGP	CLOGP	ALOGPS	Average
Red	Diazo	C. I. Solvent Red 3	5.29	5.69	5.42	5.47
		C. I. Solvent Red 23	7.51	6.84	6.01	6.79
		C. I. Solvent Red 25	8.49	7.84	6.70	7.68
		C. I. Solvent Red 26	8.98	8.34	6.84	8.05
		C. I. Solvent Red 27	9.46	8.83	6.85	8.38
Yellow	Monoazo	C. I. Solvent Yellow 2	4.76	4.46	4.63	4.62
		C. I. Solvent Yellow 3	4.64	4.30	4.35	4.43
		C. I. Solvent Yellow 4	4.66	4.53	4.78	4.66
		C. I. Solvent Yellow 7	4.08	3.96	3.82	3.95
		C. I. Solvent Yellow 12	5.06	4.95	4.39	4.80
		C. I. Solvent Yellow 14	5.08	5.13	4.88	5.03
		C. I. Solvent Yellow 56	5.43	5.52	5.45	5.47
Blue	Anthraquinone	C. I. Solvent Blue 11	3.87	6.65	4.66	5.06
		C. I. Solvent Blue 14	4.73	8.60	5.79	6.37
		C. I. Solvent Blue 35	3.90	7.54	5.25	5.56
		C. I. Solvent Blue 59	2.09	5.42	4.54	4.02
		C. I. Solvent Blue 68	3.08	5.66	4.56	4.43
		C. I. Solvent Blue 79	1.41	4.36	3.91	3.23
		C. I. Solvent Blue 90	3.98	6.54	4.69	5.07

로 계산한 logP값의 평균값을 계산하여 Table 1에 나타내었다. 이상과 같이 솔벤트 염료의 logP 값을 계산하여 가장 높은 소수성 값을 가지는 C.I. Solvent Blue 14, C.I. Solvent Yellow 56 및 C.I. Solvent Red 27을 각각 선정하였고 Figure 1에 삼원색 솔벤트 염료 구조식과 분자량을 나타내었다.

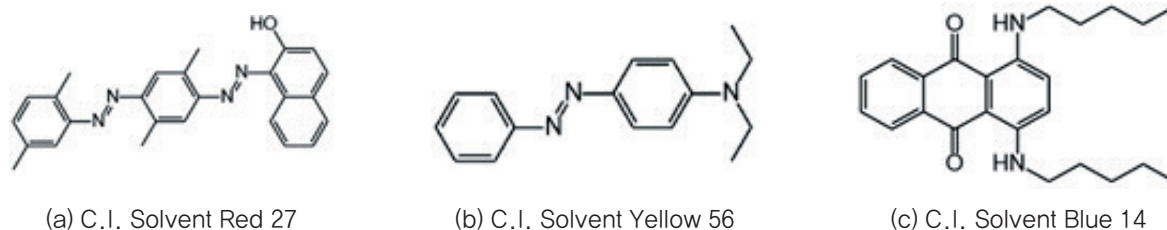
2.2.2 염색 실험

섬유는 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사 표면에 남아 있는 불순물을 제거하기 위해 아세톤으로 세척한 후 진공 건조시켜 보관하였다. 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사를 염색할 수 있는 최적 조건을 도출하기 위해 솔벤트 염료, 분산제 Tween 20 및 증류수를 사용하여 균일 혼합한 후 욕비 1:50이 되도록 염액을 제조하였다. 필라멘트사와 제조한 염액을 고압용 포트에 넣은 후 IR 염색기(Daelim Starlet DL-6000)를 이용하여 염색 온도, 염색시간 및 염료농도를 변화시켜 염색을 진행하

였다. 염색 온도는 80℃~130℃, 승온속도 2℃/min, 유지시간 20~240분, 냉각속도 2℃/min로 염색을 진행하였다. 염색이 끝난 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사는 아세톤으로 5회 세척하여 필라멘트사 직물표면에 남아 있는 미염착된 염료를 제거하고 증류수로 세척한 후 진공 건조시켜 염색 시편을 제조하였다.

2.2.3 염착량 측정 및 인장특성 평가

염색된 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사에 있는 염료를 추출하기 위해 시료를 100% N, N -dimethyl-formamide(DMF) 30ml가 들어있는 유리병에 넣고 교반하면서 90℃에서 3시간동안 추출하였다. 솔벤트 염료와 DMF를 사용하여 농도별로 표준용액을 제조하고 분광광도(UV-Vis. Spectrophotometer, UV-1800, Shimadzu, USA)를 이용하여 각 농도의 염액으로부터 최대흡수파장에서 흡광도를 측정하고 검량선을 작성하였다. 작성한 검량선과 염색된 고강도 폴리에



No	Color	Molecular formula	Molecular weight(g/mol)
1	Red	C ₂₆ H ₂₄ N ₄ O	408.50
2	Yellow	C ₁₆ H ₁₉ N ₃	253.35
3	Blue	C ₂₄ H ₃₀ N ₂ O ₂	378.51

Figure 1. Chemical structure, molecular formula and molecular weight of solvent dyes.

틸렌 필라멘트사로부터 추출한 염액의 흡광도를 이용하여 염착된 염료량을 계산하였다. 또한, 염색온도와 염색시간에 따라 제조된 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사의 인장강도와 신율 변화를 알아보기 위해 만능재료시험기(Instron 5980S)를 이용하여 KS K 0412 규격으로 분석하였다.

2.2.4 LogP 계산 및 광학현미경 분석

솔벤트 염료의 logP 계산을 수행하기 위해 각각 염료의 화학구조를 통해 ChemDraw Ultra 12.0 소프트웨어¹⁸⁾를 사용하여 그린 후 ALOGP와 CLOGP 값을 구하였다. 또한, ALOGPS 값은 ALOGPS 2.1 프로그램¹⁹⁾을 이용하여 계산하였다. 한편, 염색 후 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사의 단면은 디지털 광학현미경(Samwon NSL-201D)을 이용하여 필라멘트사의 내부색상 발현을 평가하였다.

2.2.5 시차주사 열량측정법(DSC) 분석

고강도 폴리에틸렌 필라멘트사의 열분석은 시차주사 열량장치(TA Instruments, DSC Q20, USA)를 이용하여 N₂ 기류 중에서 승온속도 5°C/min로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 염색온도에 따른 염색성 및 기계적 물성 변화 평가

염색온도가 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사의 염색성에 미치는 영향을 평가하기 위해 5%(o. w. f.)의 솔벤트

염료, 분산제(Tween20) 및 증류수를 첨가하여 용비 1:50이 되도록 균일하게 혼합된 염액을 제조한 후 고압용 포트에 3g의 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사를 금속 와이어 메쉬관에 균일하게 감아서 제조한 시편과 염액을 넣은 후 IR 염색기를 이용하여 염색온도 80~130°C에서 1시간 염색하여 얻은 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사 시료의 사진을 Figure 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 솔벤트 염료 종류에 무관하게 염색온도가 증가함에 따라 염색성이 증가하였으며, 염색온도 130°C에서 염색한 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사는 부분적으로 용착이 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같이 염색온도 130°C에서 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사가 부분적으로 용용되는 이유는 DSC 분석 결과 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사의 녹는점인 132°C와 염색온도가 비슷하기 때문으로 판단된다.

Figure 3은 Figure 2에서 염색온도에 따라 제조한 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사 염색시료를 DMF로 추출한 후 UV-Vis Spectrometer로 분석한 염착량 분석결과를 나타낸 것이다. 염색온도가 증가함에 따라 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사의 염착량은 조금씩 증가하다가 130°C에서는 급격하게 증가하였다. 이같이 염색온도 130°C에서는 염착량이 급격하게 증가하는 이유는 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사의 용점과 비슷한 염색온도이므로 온도가 염액을 구성하는 분자들과 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사의 섬유 고분자 사슬의 열적 운동이 증가하여 내부 구조가 이완되고 팽윤되어 염료의 침투가 용이하게 하는 역할을 하였기 때문으로 판단된다.^{8,20-22)}

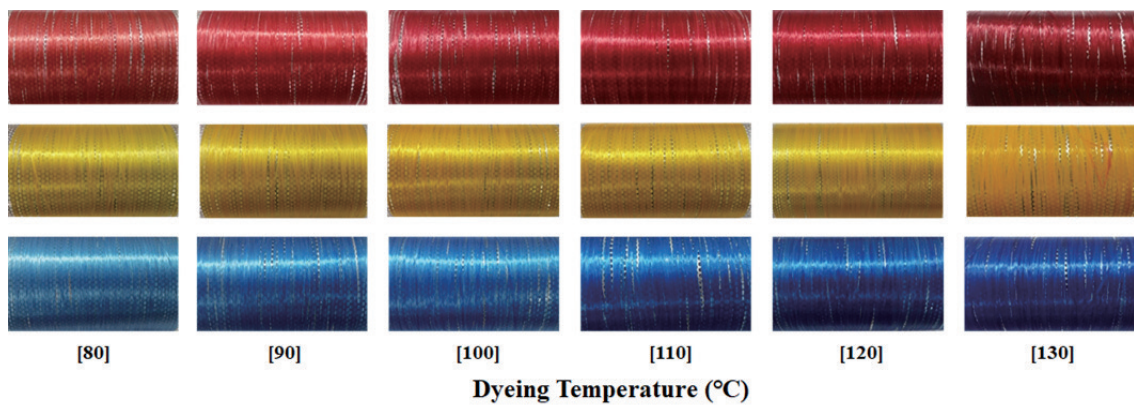


Figure 2. Dyed high tenacity polyethylene filaments by different dyeing temperatures ranged at 80°C~130°C for 1 hour.

Figure 4는 솔벤트 염료를 이용하여 염색온도별로 얻은 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사의 인장 강도와 신율 변화를 나타낸 것이다.

솔벤트 염료를 이용하여 염색한 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사의 인장 강도는 솔벤트 염료의 종류와 무관하게 염색온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었고, 신율은 염색온도가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 염색온도에 따라 인장강도 감소율은 염색 전 시편과 비교해 볼 때 80°C에서 약 11%, 90°C~100°C에서 약 14%~16%, 110°C~120°C에서는 약 19%~23% 감소하였고, 신율은 약 12.6%~15%로 증가하였다. 이와 같은 결과로부터 염색온도 증가에 따른 인장강도 저하는 염료에 의해 섬유가 약화되는 것이 아니고 염색온도가 증가함에 따라 염색성과 염착량이 증가하기 때문에 섬유의 비결정성 분자의 Random Coil화에 의해 섬유 내에 배열상태의 변화가 생겨 강도를 저

하시키는 것으로 판단된다²³⁾. 또한 염색온도 증가에 따라 신도가 증가하는 것은 결정영역과 결정영역을 연결하는 비결정영역의 tie molecular chain의 수가 증가하기 때문으로 판단된다^{21, 24)}. 이상과 같이 염색온도에 따른 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사의 염착량과 인장강신도 변화를 평가한 결과 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사의 염색성이 우수하고 물성에 가장 영향을 적게 미치는 염색온도는 120°C이하로 보인다.

한편, 솔벤트 염료를 이용하여 동일한 조건에서 염색을 진행한 후 염색온도에 따른 솔벤트 염료의 염착량 (g/g_{fiber})을 염색온도에 따라 비교한 결과 Solvent Yellow 56 > Solvent Blue 14 > Solvent Red 27 순서로 동일한 농도의 염료를 사용하더라도 염착량이 다르게 나타났다.

Table 1에서 언급했던 바와 같이 소수성 값이 높은 염료는 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사와 친화성이 높기 때문에 염착량이 Solvent Red 27 > Solvent Blue 14 > Solvent Yellow 56 순서로 예상되었다. 그러나 본 연구결과에 의하면 솔벤트 염료의 염착량은 LogP 값과 반대 경향을 나타내었다. 이와 관련하여 두 종류의 분산염료를 이용하여 폴리에스테르 섬유의 염색을 진행한 Jung의 연구결과²⁵⁾에 의하면 화학구조가 다른 Red 60(antraquinone)과 Yellow 54(quinoline)를 사용하여 동일조건에서 초임계유체 염색을 진행하였을 경우 Red 60의 경우 240분 내에 염착 평형상태에 도달하였고, Yellow 54는 360분 이상의 염색 시간이 요구되며, 동일한 염색시간에서 Red 60 염료가 3~4배 정도 더 높은 염착량을 가진다고 하였다.

Park¹³⁾은 PET 직물을 염색하기 위해 디아미노피리딘아조계 Red 분산염료들을 합성하고 농도에 따른 최

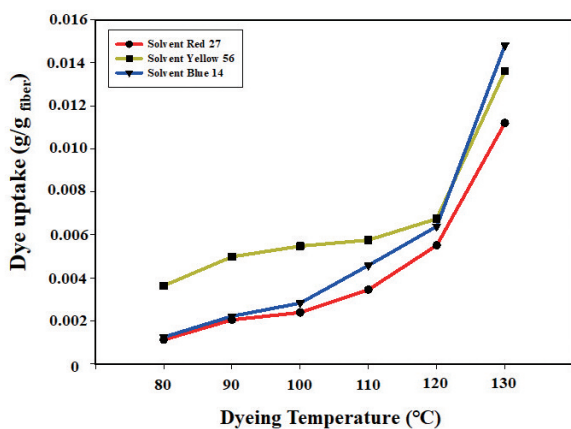


Figure 3. Dye uptake values for dyed high tenacity polyethylene(HTPE) filaments at 80°C~130°C dyeing temperature for 1 hour.

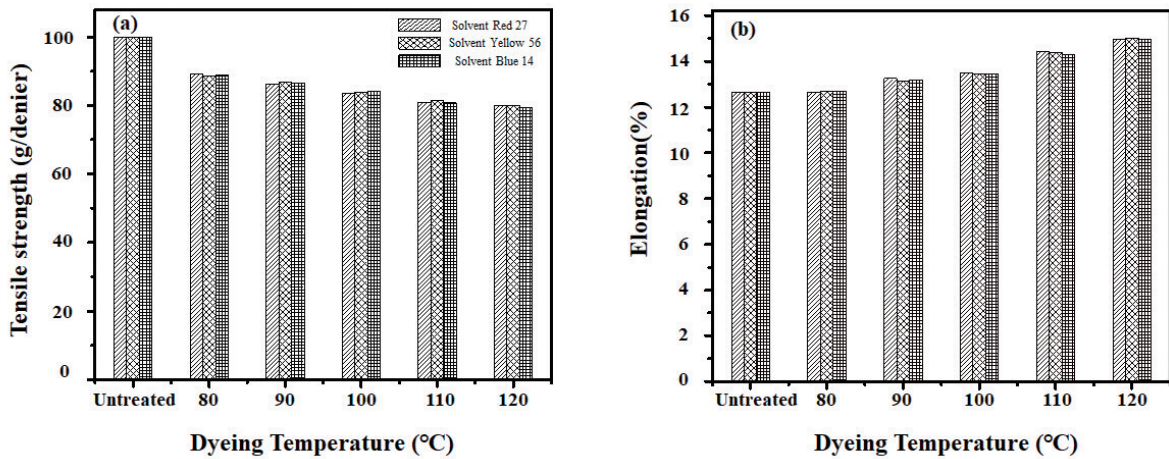


Figure 4. (a) Tensile strength and (b) elongation of dyed high tenacity polyethylene(HTPE) filaments at 80°C~120°C dyeing temperature for 1 hour.

대흡수파장과 물 흡광계수를 분석한 결과 Red 색상을 갖는 아미노아조벤젠계 염료가 헤테로환 아조계 분산 염료보다 칼라강도가 높음을 확인하였다. 또한 염료의 물흡광계수의 차이는 염료분자의 극성과 평면성이 주된 이유라고 하였다.

따라서 이상과 같은 기존 연구결과들과 본 연구결과를 종합해 볼 때 솔벤트염료를 이용하여 제조한 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사의 염착량이 소수성 값이 증가하더라도 증가하지 않고 감소하는 경향을 나타내는 것은 본 연구에서 사용한 솔벤트 염료의 화학구조가 각각 다르기 때문으로 판단되며 염착이 잘되는 염료의 적정 분자량과 구조가 있는 것으로 판단된다.

3.2 염색시간에 따른 염색성 및 인장강도 특성 평가

염색시간이 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사의 염색성에 미치는 영향을 평가하기 위해 5%(o.w.f.)의 솔벤트

염료, 3g의 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사, 분산제(Tween20) 및 증류수를 첨가하여 욕비 1:50이 되도록 균일 혼합된 염액을 각각 제조한 후 IR 염색기를 이용하여 염색온도 120°C에서 염색시간을 변화시켜 염색을 진행하였다.

Figure 5와 Figure 6은 염색온도 120°C에서 염색시간을 변화시켜 제조한 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사 염색사진과 염착량 분석결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 염색시간에 따른 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사 염색사진과 염착량 분석결과 솔벤트 염료 종류에 무관하게 염색시간에 따라 염색성과 염착량은 증가하다가 60분 이상에서는 비슷한 염착량을 나타내었다. 일반적인 폴리에스테르 섬유나 폴리프로필렌 섬유의 경우 동일온도에서 염색을 진행할 경우 30분 미만에서 염착평형상태에 도달한다^{6,26}. 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사의 경우 120°C에서 염색을 진행할 경우

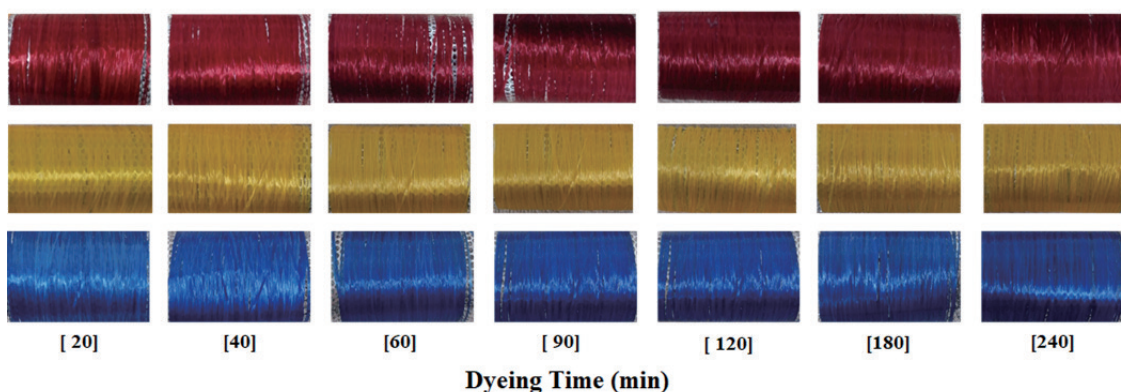


Figure 5. Dyed high tenacity polyethylene filaments by different dyeing time ranged to 20 mins to 240 mins at 120°C.

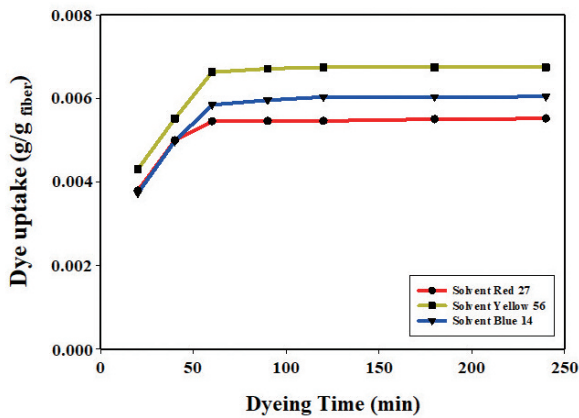


Figure 6. Dye uptake values for dyed high tenacity polyethylene(HTPE) filaments for dyeing time of 20 ~ 240 mins at 120°C.

약 1시간까지 염착량이 증가하다가 염착 평형상태에 도달하는 것을 볼 수 있었다. 이와 같이 다른 직물과 비교해 볼 때 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사 염색시간이 증가하는 이유는 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사가 높은 강도를 가지고 있으며 결정구조가 매우 조밀하고 긴 밀하여 염색 시 솔벤트 염료가 섬유고분자 내부로 쉽게 침투하지 못하므로 염료의 침투 속도가 느리기 때문인 것으로 판단된다^{3,4,14}.

Figure 7은 염색온도 120°C에서 염색시간을 변화시켜 제조한 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사의 인장강도와 신율 분석결과를 나타낸 것이다. 염색시간이 증가함에 따라 인장강도는 감소하고 신율은 증가하는 경향을

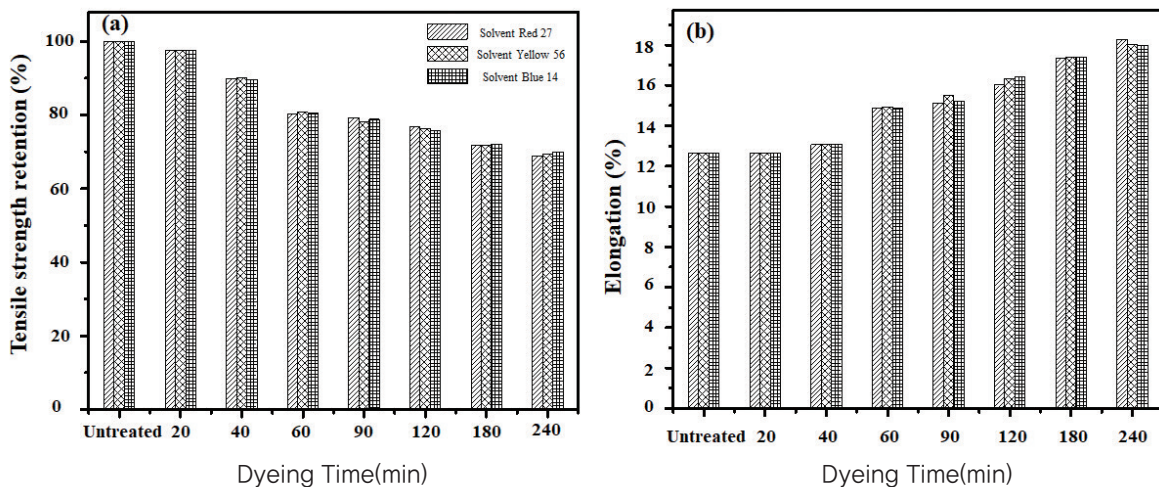


Figure 7. (a) Tensile strength and (b) elongation of dyed high tenacity polyethylene(HTPE) filaments according to various dyeing time at 120°C.

나타내었다. 120°C에서 염색시간에 따른 인장강도 저하율은 20분에서 2%, 40~240분에서 10%~30%였고, 신율은 약 25%~33%로 염색시간이 증가함에 따라 신율은 증가하였다. 따라서 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사의 물성을 유지하면서 최적의 염색성을 갖는 염색시간은 약 1시간이 적절한 것으로 판단된다.

3.3 염료농도에 따른 염색성 평가

Figure 8과 Figure 9는 3g의 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사, 솔벤트 염료 및 분산제(Tween 20)를 이용하여 염료의 농도를 1%~9%(o.w.f.)로 변화시킨 후 욕비 1:50이 되도록 염액을 제조한 후 염색기를 이용하여 120°C에서 1시간 염색하여 얻은 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사의 염색 사진과 염착량 분석결과를 나타낸 것이다. 솔벤트 염료의 농도가 증가함에 따라 염색성과 염착량이 증가하다 염료농도 4%(o.w.f.) 이상에서는 염착평형 상태를 나타내었다. 염료 농도에 따른 염착량 결과를 바탕으로 염료 종류에 따른 염착량을 계산한 결과 4% 이상의 염료농도일 때 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사에 염착된 Solvent Red 27 염착량은 약 0.0056~0.0057g/g_{fiber}, Solvent Yellow 56 염착량은 약 0.0066~0.0067g/g_{fiber}, Solvent Blue 14 염착량 약 0.0064~0.0065g/g_{fiber}로 염료농도가 증가하더라도 염착량은 비슷하게 나타났다. 따라서 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사를 염색하기 위해 적절한 염료농도는 4%(o.w.f.) 정도로 판단된다.

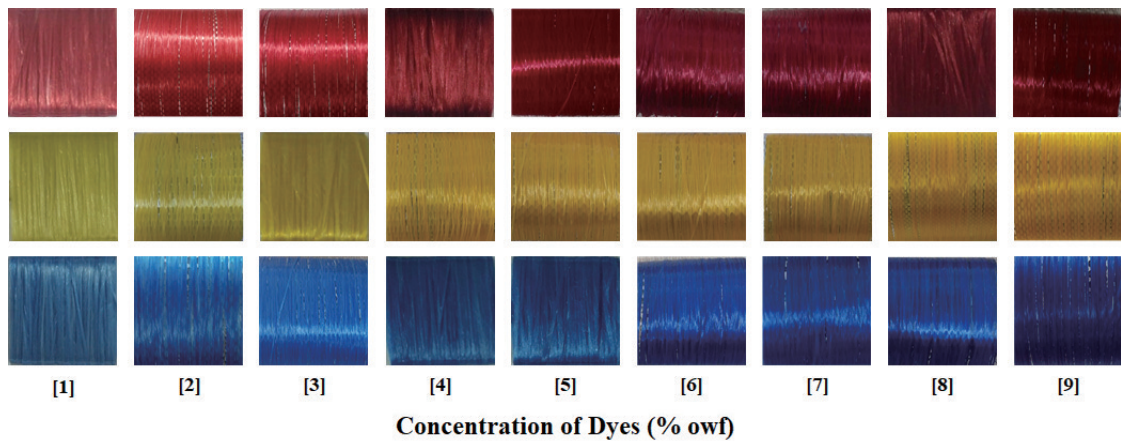


Figure 8. Dyed high tenacity polyethylene filaments by different concentration of solvent dyes(1~9% owf) at 120°C.

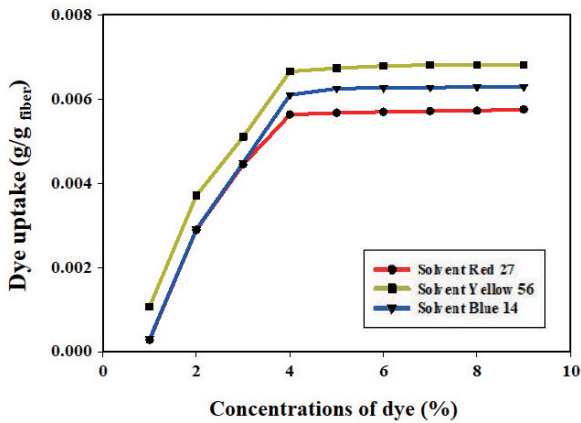


Figure 9. Dye uptake values for dyed high tenacity polyethylene(HTPE) filaments by different concentration of solvent dyes(1~9% owf) at 120°C.

3.4 단면 사진 분석

솔벤트 염료와 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사를 이용하여 염색한 샘플의 염색 상태를 확인하기 위해 염색 온도 120°C, 염색시간 60분 및 염료농도 4%(o.w.f.)에서 염색한 샘플의 단면을 광학현미경으로 관찰한 결과를 Figure 10에 나타내었다. 솔벤트 염료를 이용하여 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사를 염색한 시편은 솔벤트 염료가 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사의 표면뿐만 아니라 내부까지 침투되어 균일한 색상발현이 된 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

솔벤트 염료와 고강도 폴리에틸렌(HTPE) 필라멘트사를 이용하여 균일한 염색을 진행하기 위해 다양한 중

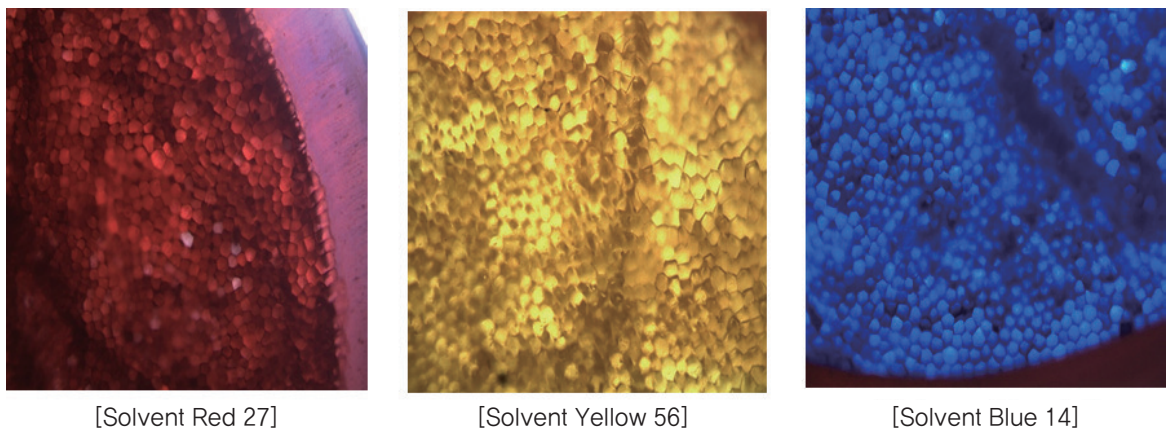


Figure 10. Cross-sectional photographs of dyed high tenacity polyethylene(HTPE) filament.

류의 솔벤트 염료의 logP값을 계산하고 소수성이 강한 솔벤트 염료를 선정 후 염색실험을 진행한 결과 염색 온도, 염색시간 및 염료농도는 염색성과 염착량에 영향을 미치는 중요한 인자이며 이들의 조절을 통해서 염착량과 물성을 조절할 수 있었다. 염색온도에 따른 염착량, 인장강도 및 신율 특성을 분석한 결과 염색온도가 증가함에 따라 섬유구조 내에 비결정 영역이 이완되고 가소화가 진행되어 염료 침투가 용이하기 때문에 염색 온도가 증가함에 따라 염착량이 증가하였고, 응용하는 분야에 따라 요구되는 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사 물성은 다를 수 있지만 높은 염착량을 가지며 물성 변화가 적은 염색온도는 100~120℃인 것을 확인 할 수 있었다. 염색시간과 염료농도에 따른 염색성 변화를 분석한 결과 염착평형 상태는 약 1시간이었으며, 염료농도는 4%(o. w. f.)가 적절한 것으로 나타났다. 솔벤트 염료로 염색된 고강도 폴리에틸렌 필라멘트사의 단면을 측정된 결과 표면뿐만 아니라 내부까지 균일하게 색상발현이 되었다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부와 한국산업기술진흥원이 지원하는 경제협력권산업 육성사업으로 수행된 연구결과입니다.(R0004506)

References

1. E. P. Kim, Dyeing Method of Ultra High Molecular Weight Polyethylene Fiber and Work Gloves made from Dyed Ultra High Molecular Weight Polyethylene Fiber using This, KR101287041B1(2013).
2. T. K. Kim, Dyeing Method of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene, KR10-1172860-0000(2012).
3. Y. A. Son and J. Y. Hwang, Dyeing Method of Polyolefine Based Fiber, KO10-1590732-0000(2016).
4. S. U. Kim, "Steel Fiber Floating in Water, Ultra High Molecular Weight Polyethylene", DYETEC, Daegu, pp.1-19, 2012.
5. P. Smith and P. J. Lemstra, Ultra-High-Strength Polyethylene Filaments by Solution Spinning-Drawing, *J. of Materials Science*, **15**(2), 505(1980).
6. T. K. Kim and C. W. Lee, Synthesis of a Super Hydrophobic Violet Dye for Pure Polyolefin(PP/UHMWPE) Fibers, *Textile Coloration and Finishing*, **25**(3), 165 (2013).
7. T. K. Kim and M. H. Ryu, Synthesis of Super Hydrophobic Orange Dyes having Maximum Absorption at 450-500nm for Pure Polyolefin Fibers, *Textile Coloration and Finishing*, **26**(3), 165(2014).
8. N. Jo, J. Lee, and T. K. Kim, Synthesis of Bluish-green Dyes for Pure Polyolefin Fibers, *Textile Coloration and Finishing*, **28**(3), 156(2016).
9. T. K. Kim, M. H. Ryu, and Y. J. Jang, Synthesis of Super Hydrophobic Disazo Red Dyes using Alkylanilines as Diazo Components, *Textile Coloration and Finishing*, **27**(1), 27(2015).
10. R. Mannhold, G. I. Poda, C. Ostermann, and I. V. Tetko, Calculation of Molecular Lipophilicity: State-of-the-art and Comparison of Log P Methods on More than 96,000 Compounds, *J. of Pharmaceutical Sciences*, **98**, 861 (2009).
11. T. K. Kim, K. J. Jang, and S. H. Jeon, Calculation and Analysis of Hydrophobicity of the Dyes Synthesized for Unmodified Polypropylene Fibers using Molecular Descriptors, *Textile Coloration and Finishing*, **21**(5), 21(2009).
12. T. K. Kim, J. S. Jung, S. Son, S. H. Yoon, M. K. Kim, and J. S. Bae, Synthesis and Application of Alkyl-Substituted Disazo Yellow Dyes for Unmodified Polypropylene Fiber, *Fibers and Polymers*, **10**(2), 148(2009).
13. J. H. Park, J. S. Koh, J. S. Bae, and S. D. Kim, Synthesis and Dyeing Properties of Red Disperse Dyes Derived from Diaminopyridines, *Textile Coloration and Finishing*, **17**, 1(2005).
14. Tongyi Middle Special Type Xianwei Technologfy Department Limited Company, Sinotex Investment and Development Co, Ltd, An Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Fiber Dyeing Method, CN2013-10744307 (2013).
15. T. Kim, J. Jung, S. Yoon, M. Kim, and Y. Son, The Coloration Properties of Alkyl-Substituted Anthraquinoid Dyes for Pure Polypropylene Fiber, *Textile Coloration*

- and Finishing*, **19**(6), 28(2007).
16. T. K. Kim, K. J. Jang, and S. H. Jeon, Synthesis and Application of Alkyl-Substituted Red Dyes for Unmodified Polypropylene Fibers, *Fibers and Polymers*, **12**, 174 (2011).
 17. A. K. Ghose, V. N. Viswanadhan, and J. J. Wendoloski, Prediction of Hydrophobic(Lipophilic) Properties of Small Organic Molecules using Fragmental Methods: An Analysis of ALOGP and CLOGP Methods, *The J. of Physical Chemistry A*, **102**, 3762(1998).
 18. K. R. Cousins, Computer Review of Chem Draw Ultra 12.0, *J. of American Chemical Society*, **133**, 8388(2011).
 19. I. V. Tetko and V. Y. Tanchuk, ALOGPS(HTTP://WWW.VCCLAB.ORG) is a Free on-Line Program to Predict Lipophilicity and Aqueous Solubility of Chemical Compounds, Abstracts of Papers of the American Chemical Society, pp.U608-U608, 2016.
 20. X. Y. Wang and R. Salovey, Melting of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene, *J. of Applied Polymer Science*, **34**, 593(1987).
 21. E. W. Lee, A Study on the Structure and Mechanical Properties of Isothermally Annealed After Elevated Heating of Drawn PP Filaments, *J. of The Korean Society of Industrial Application*, **5**(4), 361(2002).
 22. S. H. Yoon, T. K. Kim, Y. J. Lim, and K. M. Cho, The Interpretation of Dyeing Behavior of Poly(Trimethylene Terephthalate) Fiber with a Disperse Dye, *Textile Coloration and Finishing*, **13**(4), 249(2001).
 23. K. S. Ko, B. T. Kim, and K. H. Kang, Strength Tests of Imported NYLON 6 and its Variation After Dying, *The Korean Society of Fisheries Technology*, **6**(1), 14(1970).
 24. E. W. Lee, A Study on the Structure and Mechanical Properties of Isothermally Annealed After Elevated Heating of PET Filaments, *J. of The Korean Society of Industrial Application*, **6**(4), 387(2003).
 25. I. Jung, S. Lee, G. Lim, and J. Ryu, Supercritical Fluid Dyeing of Polyester Fiber with Two Different Dispersion Dyes, *Clean Technology*, **17**, 110(2011).
 26. D. J. Han, Disperse Dyes: A Dye Chemists Perspectives, *Aatcc Review*, **3**(1), 17(2003).