

분산염료에 의한 PTT (Poly Trimethylene Terephthalate) 섬유의 염색성

백지연, 류원석, 이준석, 구 강, 김삼수, 손태원

영남대학교 섬유패션학부

1. 서론

최근 의료용 소재로 주목을 끌고있는 PTT(Poly Trimethylene Terephthalate)는 PET나 nylon과 비슷한 시기인 1941년 Caligo Printing Ink사의 Whinfield와 Dickson에 의해 그 중합법이 보고되었다. PTT의 중합은 PET와 PBT의 경우와 마찬가지로 Direct Esterification방법과 DMT의 Trans-esterification방법으로 중합할 수 있는데, 설비 면에서는 PET중합과 크게 다르지 않다. 1966년~1972년 사이에 Shell Chemical사에 의해 PTT의 상업화가 시도되기는 하였으나, 본격적인 상업화가 이루어진 것은 불과 5년 전부터이다. PET와 달리 PTT의 상업화가 50년 이상 늦어진 이유는, PTT의 중합 원료인 1,3-Propandiol의 가격이 고가이기 때문이라 여겨진다. 그러나, 1990년 Shell Chemical사에 의해 저렴한 가격의 중합 원료가 공급되면서 PTT의 상업적 연구가 본격적으로 이루어지고 있다.

PTT는 벤젠링을 갖고 있는 폴리에스테르 계열인 PET, PBT와는 화학 구조적으로는 매우 유사하나 diol 부분의 탄소수가 2개, 4개가 아닌 3개로 홀수이기 때문에 PET, PBT와는 달리 60° 정도의 각도가 굽어진 나선형 분자구조를 가지고 있다. 그러므로 홀수의 탄소수를 가진 PTT는, PET와 PBT에 비해 뛰어난 탄성 회복성을 가질 수 있는 것으로 알려져 있다.^{(1),(2)(3)} 또, 신축성 및 염색성 등이 기존 PET나 PBT보다 우수한 것으로 알려져 있기 때문에 상업적 용도의 Engineering Plastic분야 이외에도 carpet용이나 의류용으로도 그 사용이 증가될 수 있을 것으로 여겨진다.⁽¹⁾

PTT섬유는 Nylon 보다 부드럽고, Silk와 같은 고급스러운 촉감을 가질 뿐만 아니라 특수 가공을 통해 양모와 같은 촉감을 부여할 수도 있다. 또한 PET나 Nylon에 비해 신축성이 우수하므로, 고가의 스판덱스를 대용할 수영복, 스포츠 웨어와 여성 의류 소재로서도 용도 전개가 크게 기대되고 있다. PTT섬유는 기존의 천연섬유와 염색 특성이 유사하기 때문에 wool, silk, 면 등과의 혼방으로도 사용할 수 있기 때문에 소재의 다양화에도 크게 기여 할 것으로 보인다.

전술한 바와 같이 PTT섬유의 늦은 상업화 때문에 염색 가공 기술에 대한 보고와 정보가 크게 부족한 실정이다. 섬유 패션의 Trend 변화에 유리한 PTT섬유가 차세대 섬유로 자리매김 하기 위해서는 있는 PTT섬유에 대한 염색 가공 기술의 보급이 그 어느 때보다 시급하고 중요한 과제이다. 그러므로, 본 연구에서는 점점 실용화되고 있는 PTT섬유를 PET염색 시 주로 사용되는 2종의 분산염료를 이용하여 PTT 섬유 염색 특성에 대한 기초적인 자료로 활용하고자 한다.

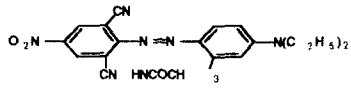
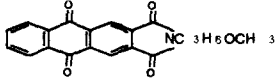
2. 실험

2.1 시료

PTT 직물(경·위사 80d/24f)과 PET 직물(경사 75d/36f, 250d/96f)을 정련제(M-NP, Nippon Kayaku Co.,LTD.) 2g/l로 80℃에서 40분간 정련한 후 실험에 사용하였다.

2.2 염료 및 시약

Table 1. Chemical Structure of Disperse Dye

C. I. Name	Chemical Structure	IOB
C.I. Disperse Blue 165		0.94
C.I. Disperse Blue 60		1.15

실험에 사용한 염료는 화학 구조가 서로 다른 두 가지 분산염료 C. I. Disperse Blue 165 [Blue BBLs, JESPERSE]와 C. I. Disperse Blue 60 [T/Q BLUE S-BG200%]을 사용하였고 염료의 특성을 Table.1에 나타내었다.

염색에 사용한 분산제는 Sunmori BK-20T[韓國精密化學(株), 한국]를 사용하

였고, pH 조정을 위해 CH₃COOH [Duksan Pure Chemicals Co., 한국]을 사용하였다. 또 환원세정에서는 Na₂S₂O₄ [Duksan Pure Chemicals Co., 한국]와 NaOH [Duksan Pure Chemicals Co., 한국] 그리고 비이온 계면활성제 [Sandozin MRN LIQ, Clariant]를 사용하였다.

2.3. DSC 측정

Differential Scanning Calorimetry[TA Instruments]를 사용하여 실험에 사용한 PTT 직물과 PET 직물을 10℃/min의 가열 속도로 열분석 하였다.

2.4 염색

염색은 고온고압염색기(Mathis Labomat Beaker Dyer-Type BFK 9/16-Wener Mathis AGCO 社, Switzerland)를 사용하여 액비 1:30, 분산제 2g/l의 조건으로 염색하면서 직물에 대한 염료의 build up성을 확인하기 위하여 염료의 농도는 0.2~9% o.w.f 농도 범위로 다양하게 염색하였다. 또 염색 시간과 염욕의 pH에 따른 PTT의 염착성을 살펴보고, PTT와 PET의 온도에 따른 염착 속도를 비교하기 위해 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130℃에서 PTT와 PET를 각각 염색하였다.

2.5 환원 세정

염색 후 상법에 따라, NaOH 2g/l, Na₂S₂O₄ 2g/l, Non-ionic Surfactant 2g/l의 농도로 80℃에서 20분간 환원 세정하였다.

2.6 염착성 측정

염색된 PTT직물의 겉보기 염착량은 각 염료의 최대 흡수 파장에서 반사율에 따른 K/S값을 각각 3회 측정하여 그 평균값으로 하였다.

K/S값의 측정은 Computer Color Matching [Color Eye 3100, Macbeth, USA]을 사용하였다.

2.7 밀도 측정

KS K 0511 B법의 분해경을 이용하여 염색 전·후의 PTT 직물의 밀도 변화를 5회 반복하여 측정하고 그 평균값을 나타내었다.

2.8 염색 온도에 따른 PTT 섬유 인장 실험

MICRO 350 [Testometric Co.,England]을 사용하여 염색 후 상온에서 24시간 방치한 PTT 직물을 sample 길이 50mm, Test speed 100mm/min의 조건으로 5회 실험하였다. 이들 결과로부터 초기 탄성율과 탄성회복율 값을 구하였다.

2.9 세탁견뢰도 측정

세탁 견뢰도는 KS K 0430의 A-2법에 따라 실시하였고, Lander-O-METER(Atlas Co.,USA)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 사용한 시료의 Tg와 Tm

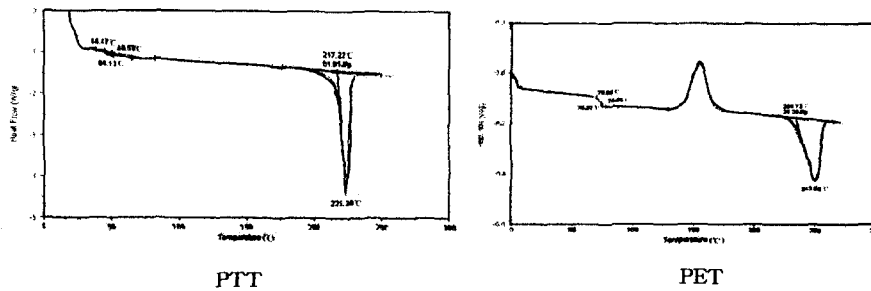


Fig. 1 DSC thermogram of PTT and PET

3.2 분산염료 농도별 염색

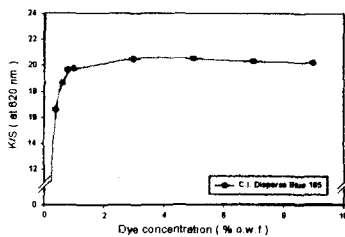


Fig. 2는 2종의 분산 염료를 이용하여 염료 농도의 변화에 따라 PTT 섬유를 염색한 후 각 염료의 최대 흡수파장에서 시료의 K/S 값을 나타낸 것이다. 두 염료 모두 1% o.w.f 이하의 농도에서는 농도가 증가할수록 K/S 값이 급격히 증가하나 1% o.w.f 이상의 농도에서는 농도가 증가함에 따라 염착량이 크게 증가하지 않음을 알 수 있다.

Blue 165로 염색한 직물의 염착량이 Blue 60의 경우보다 높은 것은 서로 다른 두 물질의 상용성을 나타내는 척도인

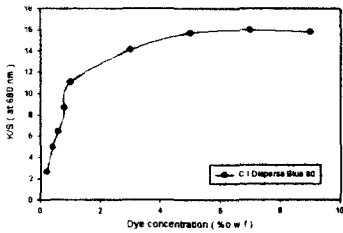


Fig. 2 Effect of the dye concentration on K/S values of PTT fabric
: dyeing time 60min, dyeing temp. 100°C, dyebath pH 7

IOB(Inorganic Organic Blanc)값의 차이로 설명 할 수 있다. PTT의 IOB 값은 0.61이며 실험에 사용한 분산 염료 Blue 165와 Blue 60은 0.94와 1.15로서 Blue 165가 높은 염착량을 나타냄을 알 수 있다.

3.3 염색 시간에 따른 PTT의 염색성

Fig. 3은 염색 시간에 따른 PTT 직물의 염착량을 K/S 값으로 나타낸 것이다. 두 염료로 염색한 시료 모두, 염색 시간이 증가하면 염착량도 증가함을 알 수 있다

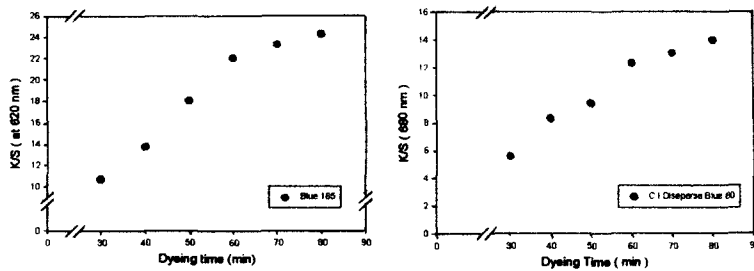


Fig. 3 Effect of the dyeing time on K/S values of PTT fabric
: dye con. 3% o.w.f , dyeing temp. 100°C, dyebath pH 7

3.4 염욕의 pH에 따른 PTT의 염색성

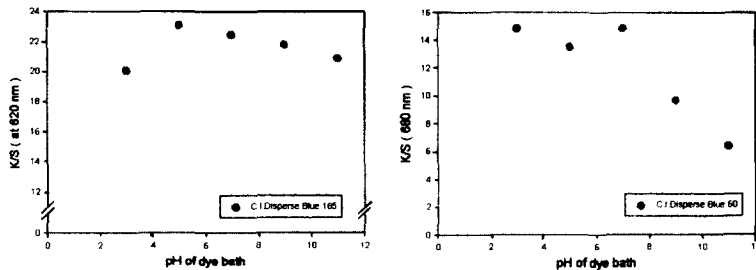


Fig. 4 Effect of pH of dye bath on K/S values of PTT fabric
: dye con. 3% o.w.f , dyeing time 60min, dyeing temp. 100°C

Fig. 4는 염색 시 염욕의 pH에 따른 PTT 직물의 염착량을 K/S 값으로 나타낸 것이다. 두 염료로 염색한 시료 모두 pH3~7의 염욕에서 비교적 높은 염착량을 나타낸다. 따라서 대부분의 분산염료가 산성 pH에서 안정하기 때문에 PTT 염색에서도 약산성~중성 영역에서 쉽게 염색이 진행될 수 있을 것으로 여겨진다..

3.5 PTT와 PET의 염색 온도에 따른 염착 속도

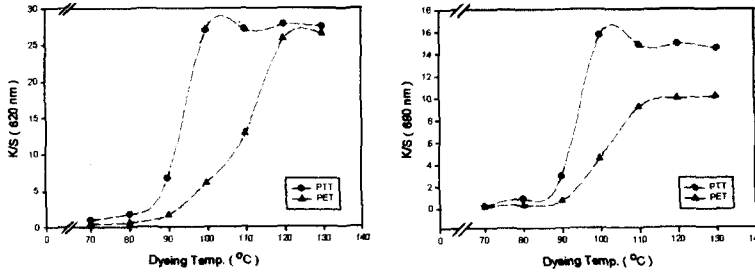


Fig. 5 K/S values of PTT and PET in various dyeing temp.
; dye con. 3% o.w.f , dyeing time 60min. dyebath pH7

여겨진다. 유리전이 온도 및 용융온도는 Diol의 탄소수가 증가하면 그 값이 감소한다. 일반적으로 PET, PTT, PBT의 Tg는 각각 80, 45~65 및 25°C로 알려져 있고 이 실험에 사용한 섬유의 Tg는 PTT가 49.5 °C, PET는 74.4 °C이다.

3.6 염색된 PTT의 밀도 변화

Fig.6은 같은 염색 조건에서 온도별 염색된 시료의 경·위사의 밀도 변화를 나타낸 것이다.

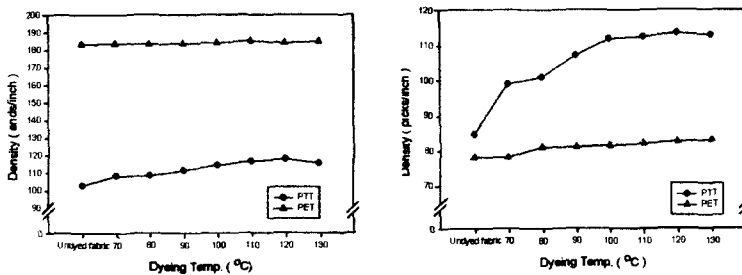


Fig. 6 Warp and Weft Density change of dyed PTT & PET fabric in various dyeing temperatures

겨진다. 그리고 실험에 사용한 PTT 섬유는 우수한 탄성 회복성을 유지하기 위하여 제직 시 가호 조건의 신중한 관리와 낮은 열처리 조건을 유지 하였기 때문에 본 실험 결과와 같은 수축 특성이 나타났다고 여겨진다.

3.7 염색 후 PTT섬유의 물성 변화

Fig. 7은 염색온도에 따른 PTT직물의 초기 탄성율과 탄성 회복율의 값을 나타낸 것이다.

염색 전의 PTT 섬유에 비해 염색 후 PTT의 초기 탄성율은 크게 감소하였고, 또 염색 온도가 높아질수록 그 값

Fig. 5는 PTT와 PET를 염색 온도에 따라 같은 조건으로 염색한 후 직물의 염착량을 K/S 값으로 나타낸 것이다. PTT는 100°C에서, PET는 130°C에서 높은 염착이 이루어지고 있음을 알 수 있다. 그리고 PTT가 PET보다 초기 염착 속도가 훨씬 빠르다는 것을 알 수 있다. 이것은 비결정 영역이 유동하기 시작하는 Tg에 기인하는 것으로

염색 온도가 증가함에 따라 PET보다 PTT의 밀도 변화가 훨씬 큰 것을 알 수 있다. 그리고 PTT 섬유는 위사의 밀도 증가폭이 가장 크게 나타나고 있는데 이러한 결과는 염색 후 PTT 섬유의 경우 경사 방향의 수축률이 더 크게 일어났음을 알 수 있다. 그리고 이러한 경·위사 수축 특성은 제직 방법의 특성에 따라 나타난 결과라 여

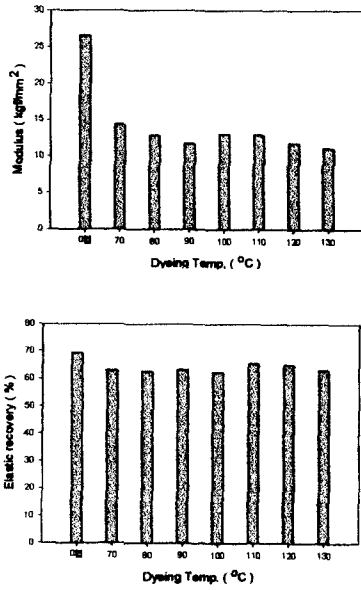


Fig. 7 Initial modulus and Elastic recovery of dyed PTT in various dyeing temperatures.

이 점차적으로 감소함을 알 수 있다.

일반적으로 초기 탄성율은 직물의 유연성에 직접적인 영향을 미친다. 즉 초기 탄성율의 값이 낮을수록 직물의 유연성 또는 신축성이 높다고 생각 할 수 있다.⁽⁴⁾ 그리고 열수축이 증가할수록 絲의 초기탄성계수는 낮아지는데, 직물의 제조 공정에서 絲분자의 구조 내에는 결정 영역이 충분히 존재하며 결정 영역과 비결정 영역의 배향성도 어느 정도 이루어진 상태이다. 이러한 분자구조에 대해 열처리 즉, 염색 온도의 증가는 PTT분자 구조를 수축시켜 비결정 영역의 배향성을 감소시킴으로써 초기탄성율의 저하를 가져온 것으로 추측된다.

탄성 회복율은, 염색 전의 PTT에 비해 염색 후의 시료가 값이 약간 감소하는 경향을 보이는데, 이는 염색 온도에 따른 PTT의 탄성 회복율은 큰 변화가 없음을 알 수 있다. 따라서 염색 공정을 거치더라도 PTT의 탄성 회복율에는 큰 변화가 없을 것이라 여겨진다.

3.8 세탁견뢰도

염색한 PTT 섬유는 세탁견뢰도는 4~5급으로 우수하나, 사용한 염료 구조별로는, C. I. Disperse Blue 60의 경우가 Blue 165로 염색한 경우보다 나일론, 아세테이트 섬유에 대한 오염이 3~4급으로 나타났다.

Table 2. Washing fastness of dyed PTT fabric

Dye	Washing Fastness						
	Color change	Staining					
		W	A	P	N	C	Ace
C. I. Disperse Blue 165	4~5	4~5	4~5	4~5	4~5	4~5	4~5
C. I. Disperse Blue 60	4~5	4~5	4	3~4	4~5	3~4	

4. 결론

1. 분산 염료에 의한 PTT 직물의 염색에 있어, 염료의 build up성은 높지 않으나 염색 시간이 길어질수록 PTT의 염착량은 높아진다.
2. Azo type의 C.I. Disperse Blue 165로 염색한 PTT가 AQ type의 Blue 60으로 염색한 경우보다 더 높은 염착량을 나타냈다.

3. 염색 시 염욕의 pH에 따른 PTT 직물의 염착량을 조사한 결과 두 type의 분산 염료 모두 pH 3~7의 염욕에서 높은 염착량을 나타내어 염욕의 적용 범위가 비교적 큼을 알 수 있다.
4. PET와 PTT를 염색 온도에 따라 염색한 결과, PET는 130℃에서, PTT는 100℃에서 높은 염착량을 나타내었으며, PTT가 PET보다 염착 속도가 훨씬 빠르다는 것을 알 수 있다. 따라서 PTT는 100℃ 상압 염색이 가능하다.
5. 염색 온도가 증가함에 따라 염색된 PTT직물은 PET직물 보다 높은 밀도 값의 변화를 나타내었다. 이것은 염색 시 높은 온도에 의해 수축률이 증가하였기 때문이라 생각된다.
6. 염색 온도가 증가할수록 PTT 섬유는 초기탄성율은 감소하였다. 염색 온도의 증가는 PTT 분자 구조를 수축시켜 비결정 영역의 배향성을 감소시킴으로써 초기 탄성율의 감소를 초래한 것으로 여겨지며, 염색 온도가 증가되더라도 탄성회복율은 큰 변화가 없었다.
7. 세탁견뢰도는 일반적으로 4~5급으로 우수하나, 나일론과 아세테이트 섬유에 대한 상대 오염은 C. I. Disperse Blue 60으로 염색한 PTT 섬유의 경우 3~4급으로 나타났다.

5. 참고문헌

1. Hoe H. Chuah, Shell Chemical Company, Shell Chemical-online literature (1997)
2. Suzie Poulin-Dandurand, Serge Perez, Jean-Francois Revol and Francois Brisse, POLYMER, Vol 20, 4, 419~426 (1979)
3. <http://www.skchemicals.com>, SK Chemical Co. homepage
4. 김상용, 장동호, 최영화, 섬유물리학, 반도출판사, 1994