

〈研究論文(學術)〉

EVA로 Blending된 Polypropylene Fiber의 염색성에 관한 연구

장철민 · 임상규 · 김삼수 · 손태원 · 서말용*

*영남대학교 섬유학부 한국섬유개발연구원

(1998년 7월 27일 접수)

A Study on the Dyeing Property of EVA Blended Polypropylene Fiber

Chul Min Jang, Sang Kyoo Lim, Sam Soo Kim, Tae Won Son, and Mal Yong Seo*

School of Textiles, Yeungnam University, Kyongsan, Dae Dong 214-1, 712-749 Korea

*Korea Textile Development Institute, Taegu, Seogu Jungli Dong 1083, 703-190 Korea

(Received July 27, 1998)

Abstract—Polypropylene-ethylene/vinyl acetate copolymer(PP-EVA) blends were prepared by mechanical blending using relatively semi-crystalline ethylene-vinyl acetate copolymer and polypropylene. In order to obtain dyeable PP fiber, PP-EVA blends were prepared using below 10wt.% of EVA and formed a filament by the melt spinning method. The resultant fibers had tensile strength of 2~3g/d, elongation of 330~600%, initial modulus of 22~46g/d, and exhibited markedly improved dyeing property.

1. 서 론

Polypropylene(이하 PP라 칭함) 섬유는 폴리에스테르와 나일론의 중간정도의 탄성계수를 갖고 마찰계수와 인장강도가 높은 장점을 갖고 있으며, 0.90~0.91g/cm²의 낮은 밀도 때문에 다른 섬유에 비해 가볍고 저렴하여 의류용뿐만 아니라 산업용으로 이용될 수 있는 좋은 물성을 가지고 있다. 그리고 인성, 레질리언스, 내약품성 등의 물리적 성질에 있어서도 다른 섬유들에 비해 매우 우수하다. 반면 PP 섬유는 저융점, 비극성 구조일 뿐만 아니라 결정영역이 75% 이상인 분자구조의 특성으로 치밀할뿐만 아니라, paraffin과 같은 구조를 갖고 있기 때문에 섬유내부에 반응좌석이 없고, 특히 염료가 접근할 수 있는 내

부영역이 제한되어 있어 소수의 분산염료에 대해서도 낮은 친화력을 갖고 있다. 보통의 염색방법으로는 상용적인 염색이 곤란하여 의류용으로서의 PP 섬유를 이용한 상품의 전개는 극히 제한을 받고 있는 실정이다.

현재까지 PP 염색에 있어 가장 널리 쓰이는 방법은 선염법으로서, PP 의 50% 이상이 이 방법으로 착색(원착사)되고 있으며, 이 착색 PP 는 카페트와 가구류 등에 주로 쓰이고 있는 실정이다. 그러나 이러한 염색 공정은 복잡하고 색상이 제한되어 있기 때문에 다른 섬유제품으로의 이용에 한계가 있다.

그래서 PP 섬유를 최적으로 염색시키는 방법으로서는 PP 용 염료를 새롭게 합성하거나, PP 섬유를 개질시키는 방법이 있을 수 있으나, 시판되는 현재의

상업적 염료로는 만족할 만한 색상과 좋은 견뢰도를 볼 수 없어 새로운 염료의 합성이 필요할 것으로 생각된다. 그러나 현재로선 이러한 새로운 염료가 개발되어 성공한 예는 극히 드물고, 많은 연구가 PP를 개질하여 염색성을 개선하려는 연구에 집중되고 있는 실정이다.

PP 섬유의 개질방법을 살펴보면, 금속화합물이나 고분자첨가제 등의 첨가제를 혼합시키는 방법이 있는데 이 방법은 간편하고 쉬운 방법이긴 하지만 첨가제와 PP 섬유 사이의 상용성에 한계가 있다. 그리고 물리적 화학적으로 PP 섬유를 개질하는 방법에서는 개질체가 PP 섬유와 반응하는지, 아니면 단지 존재만 하는 것 인지에 대해 정확히 밝혀지지 않고 있으며, 사용하는 화합물이 독성과 부식성의 문제와, 반응의 조절이 힘들다는 단점을 갖고 있다. 공중합에 의한 방법은 염착작성이 영구히 PP 섬유와 결합되어 있어 염색후 탈착에 대한 우려가 없다는 장점이 있지만, 추가로 중합공정을 거쳐야 하며 단량체 회수 및 생성물 정제 등의 단점이 있다. 그리고 blending에 의한 방법 또한 PP 섬유를 개질시키는 방법으로 이용되고 있지만, 현재까지 여러방법으로 개질된 PP 섬유의 염색성에 관한 연구 예는 많지 않은 실정이다.

PP-EVA blending fiber의 물성에 관한 연구¹⁾가 이전에 행해졌었고, 연구 결과 그 물성이 기존의 PP 섬유와 비교해서 큰 변화가 없는 것으로 나타났다.

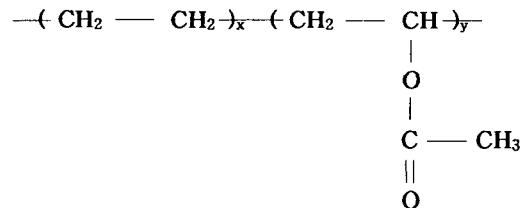
그러므로 본 연구에서는 반결정체인 EVA(ethylene/vinylacetate copolymer)를 PP 섬유와 소정의 조건에서 blending 한 후 개질된 PP 섬유에 대해 염색을 행하고 그 염색성을 검토하였다.

2. 실험

2.1 시료

(주)대림에서 생산된 polypropylene(MFI26)을 사용하였고, vinyl acetate(VA)를 28wt.% 함유하는 EVA(Du Pont-Mitsui Polymers Co., Scheme. 1 참조)를 PP와 1, 3, 5, 7, 9%의 무게비로 twin-screw compounder(WANER & PFLEIDERER, Type ZSK 25)로 screw speed 250rpm, 온도 200~210°C로 블랜드칩을 제조하였다. 이 블랜드칩을 한국기계

방사기를 사용하여, 방사온도 220°C, 방사속도 1450 m/min, 토출량 30g/min, cooling fan의 온도 13~15°C, 연신온도 110°C에서 3.8배 연신하여 섬유를 제조하였다. 제조된 블랜드 섬유를 시험용 환편기를 사용하여 120f/30d로 편직한 후 시료로 사용하였다.



Scheme 1. Chemical structure of EVA

2.2 염색

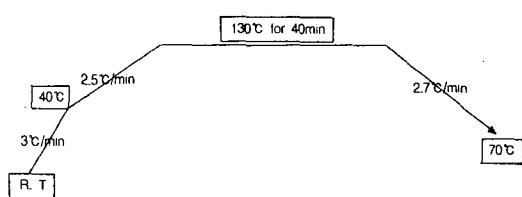
PP 미연신사 및 PP-EVA Blending fiber의 염색성을 조사하기 위하여, 각각의 시료를 1욕에서 Table 1과 같은 3종의 염료(C. I. Disperse Red 60, C. I. Disperse Blue 165, C. I. Disperse Yellow 42)를 각각 1% o.w.f.로, 분산제는 5g/l로 하여 고온고압 염색기(Mathis Labomat Beaker Dyer-type BFA 9/16-Wener Mathis AGCO 社-Switzerland)에서 액비 1:50으로 Scheme 2의 염색공정으로 염색을 하였다.

염색후 NaOH 1g/l, Na₂S₂O₈ 1g/l, 비이온 계면 활성제 2g/l의 조건에서 80°C로 20분간 환원 세정한 후 자연건조하였다.

사용한 염료의 화학적 구조와 염색 공정은 아래와 같다.

Table 1. Chemical structures of dye

C. I. Number	Chemical Structure
C. I. Disperse Red 60	
C. I. Disperse Yellow 42	
C. I. Disperse Blue 165	



scheme. 2 Dyeing profile

2.3 염색성 측정

피염물의 겉보기 염착량의 측정은 Color-Eye 3100 (Macbeth, USA)을 사용하여 반사율을 측정한 후 Kubelka-Munk 식에 의해 K/S값을 구하였다.

2.4 승온염착곡선

1% o.w.f의 염료농도로 염색을 하면서 90°C부터 매 10°C 상승할 때마다 피염체를 꺼내어 2.2항의 전술한 방법으로 환원 세정을 거친후 K/S값을 측정하였다.

2.5 build-up성

염료농도를 1%, 2%, 3%, 4%o.w.f로 염색을 행하여 2.2항의 전술한 방법과 같은 조건으로 환원 세정을 거친후 K/S값을 측정하였다.

2.6 염료의 추출 및 염착량 측정

염색후 수세, 건조시킨 피염물을 100% 아세톤 용액으로 Microwave 고속추출기를 이용하여 추출한 후, UV-Visible Spectrophotometer를 사용하여 흡광도를 측정하고, 기지농도에서 미리 작성한 검량선으로부터 염착량을 측정하였다.

2.7 견뢰도 측정

Weather-O-Meter를 사용하여 KS K0700에 준하여 일광견뢰도를 측정하였으며, Launder-O-Meter를 사용하여 KS K0430에 준하여 A-4법으로 염색된 직물의 세탁견뢰도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 EVA 함량에 따른 겉보기 염착량

EVA 함량을 달리한 개질된 PP 섬유와 PET 섬

유를 소정의 조건에서 염색하고 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 나타낸 것처럼 개질 PP 섬유의 염착량은 EVA 함량이 1%에서 7%까지는 K/S값이 계속해서 증가하지만 9%에서 약간 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 경향은 이 염색실험에 사용된 3종류의 분산염료 모두에서 비슷한 경향을 나타내고 있으며, 특히 EVA 7% blending한 것의 K/S값은 Red 염료의 경우 13.3, Blue 염료는 11.52, Yellow 염료는 3.15로서, K/S값 15.09(Red), 14.94(Blue), 4.34(Yellow)의 PET 직물과 크게 차이가 나지 않는다는 것을 알 수 있고, EVA가 함유되지 않은 순수 PP 섬유에 비해 EVA를 blending한 PP 섬유는 그 값이 월등히 높게 나타나고 있다. 이렇게 EVA를 blending 함으로서 겉보기 염착량이 증가되는 것은, 염료가 비결정부분에 침투하여 자리를 차지하는 PP/분산염료 염색계에서, 결정역이 많으면서 염료와의 반응좌석이 없는 PP 섬유에 EVA를 blending 시킴으로서 염료가 섬유내부까지 들어갈 수 있는 반응좌석을 확보할 수 있기 때문인 것으로 생각되며, EVA 함량 7%에서 K/S값이 최대값을 보이는 것은 7%가 포화치이기 때문인 것으로 생각된다.

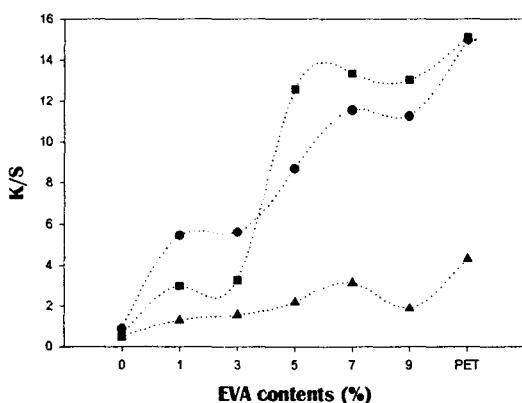


Fig. 1 Relationship between K/S Value and EVA contents.
■:Disperse Red 60, ●:Disperse Blue 165, ▲:Disperse Yellow 42

3.2 승온염착곡선

EVA 함량을 달리한 PP 섬유의 염색온도와 염색 시간의 변화에 따른 염착량을 Fig. 2에 나타내었다.

염색온도의 증가에 따른 염료의 염착량은 어느 특정온도에서 급격한 염착량의 증가가 일어나지는 않고, 온도상승에 따라 전체적으로 서서히 증가하는 경향을 보이고 있다. 또한 어느 온도에서나 EVA 함량이 높을수록, K/S값은 증가함을 알 수 있다.

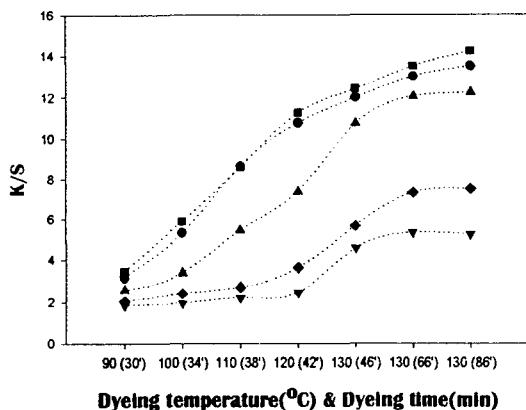


Fig. 2 Relationship between K/S Value and dyeing temp., dyeing time.

- : EVA content 9%, ■: EVA content 7%,
- ▲: EVA content 5%, ◆: EVA content 3%,
- ▼: EVA content 1%

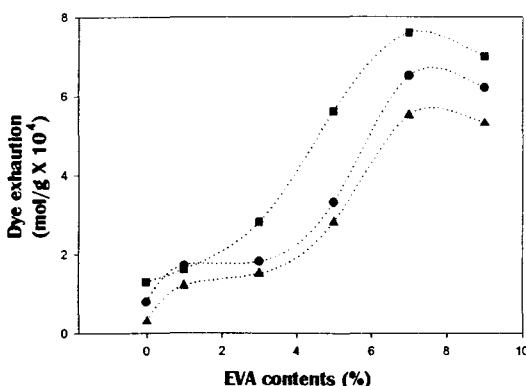


Fig. 3 Relationship between dye exhaustion and EVA contents.

- : Disperse Red 60, ●: Disperse Blue 165, ▲: Disperse Yellow 42

3.3 추출에 의한 염착량의 변화

EVA 함량을 달리한 PP 섬유를 100% 아세톤으로

추출한 후, PP 섬유내 염착된 염료의 양을 정량하여 Fig. 3에 나타내었다. 실제로 PP 섬유에 확산된 염료의 양도 전술한 Fig. 1에 나타낸 겉보기 염착량의 결과와 같이 EVA 함량이 증가할수록 염착량이 크게 증가하며, EVA 함량 7%에서 최대값을 보이고 있다.

3.4 염착량에 미치는 염료농도의 영향

EVA 함량을 달리한 PP 섬유의 build - up 성을 확인하기 위하여 EVA 7% 함유된 PP 섬유에 대하여 염료농도를 달리하면서 측정한 K/S값의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 염료농도를 변화시켜도 PP 섬유의 염착량은 크게 증가되지 않음을 알 수 있다.

즉, EVA를 blending 함으로써 염료가 침투할 수 있는 반응좌석이 확보되지만, 그 반응좌석에 염료가 모두 자리를 차지함으로써 염료농도를 증가시켜도 더 이상의 침투가 일어나지 않는 것으로 생각된다. 그러나 Yellow 42를 제외하고는 K/S값이 12~14정도로 대단히 높게 나타나 PP 섬유의 농색염색에는 큰 문제가 없는 것으로 여겨진다.

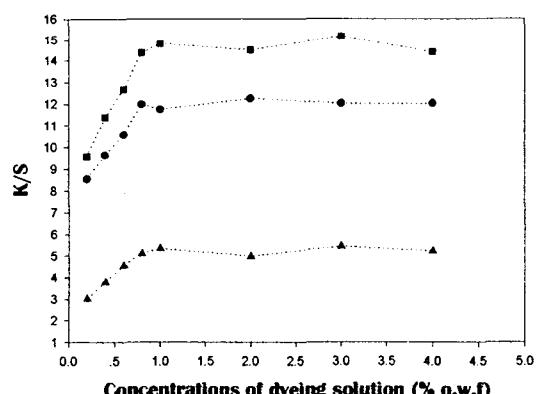


Fig. 4 Relationship between K/S Values and dye concentrations of EVA contents 7 % PP fiber.

- : Disperse Red 60, ●: Disperse Blue 165, ▲: Disperse Yellow 42

3.5 염착량에 미치는 pH의 영향

염욕의 pH 변화에 따른 염착량의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5를 살펴보면 EVA가 blending된

PP 섬유와 분산염료와의 염색거동에는 염욕의 pH가 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있다. 염욕의 pH를 3.5~8.5로 맞추어 염색을 해 보았지만, 염색후 K/S값의 차이는 극히 미미하게 나타났다.

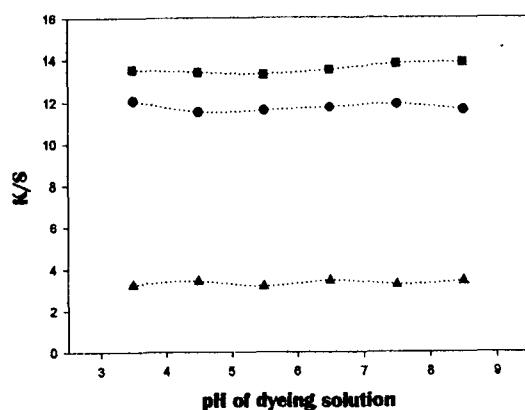


Fig. 5 Relationship between K/S values and pH of dyeing solution.

■: Disperse Red 60, ●: Disperse Blue 165, ▲: Disperse Yellow 42

3.6 일광 및 세탁견뢰도

EVA 함량을 달리한 PP 섬유를 소정의 조건에서 염색한 후 일광 및 세탁견뢰도를 측정하여 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 내광성이 약한 PP 섬유에 EVA를 blending 함으로서 일광견뢰도는 1~2급 정도 향상된 것을 확인할 수 있으며, 세탁견뢰도에서도 EVA 미함유 PP에 비해 EVA를 blending한 PP 섬유가 1~2등급 정도 우수하게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이것은 순수 PP 보다 EVA를 함유한 PP 섬유가 염료 분자와의 결합력이 더 크기 때문으로 생각된다. 즉, 순수 PP는 고결정으로 인해 염료가 섬유내부까지 깊숙이 침투하지 못하고 단지 표면에 부착된 상태이지만, EVA blended PP는 섬유내부에 존재하는 EVA와 염료가 강하게 결합을 하고 있어 일광견뢰도가 우수하게 나타나는 것으로 생각된다. 또한 사용된 3종의 염료의 화학구조(anthraquinone type, nitro type, monoazo type)에 따른 견뢰도 차이가 크게 나지 않은 것으로 보아, EVA를

Table 2. Fastness of PP-EVA blending knits dyed with dispersed dye

Dye Name.	Fastness EVA contents(%)	Fastness	
		Light fastness	Washing fastness
Disperse Red 60	0	1~2	1~2
	1	2~3	2~3
	3	2~3	3
	5	3	2~3
	7	4	3~4
	9	4	4
Disperse Blue 165	0	1~2	2~3
	1	2	2~3
	3	2~3	2
	5	2~3	2~3
	7	3	3
	9	3~4	3
Disperse Yellow 42	0	1~2	2
	1	2~3	2~3
	3	3	2~3
	5	3	3~4
	7	4	3~4
	9	3~4	3~4

blending한 PP 섬유의 견뢰도는 염료의 구조보다는 염료와 결합할 수 있는 EVA의 content가 큰 영향을 미치는 것으로 보여진다.

3.7 염색된 직물의 사진

Fig. 7은 실제로 염색된 직물을 scanning한 것으로서, EVA를 7% blending 시킨 PP 시료를 염색한 것과 일반적으로 고온, 고압에서 분산염료로 염색되는 PET 직물을 염색한 것을 나타낸 것이다. 시각적인 겉보기 농도의 차이가 거의 없음을 알 수 있고, EVA 미함유 PP 시료와 비교하면 겉보기 염착량이 크게 증가하였음을 알 수 있다.

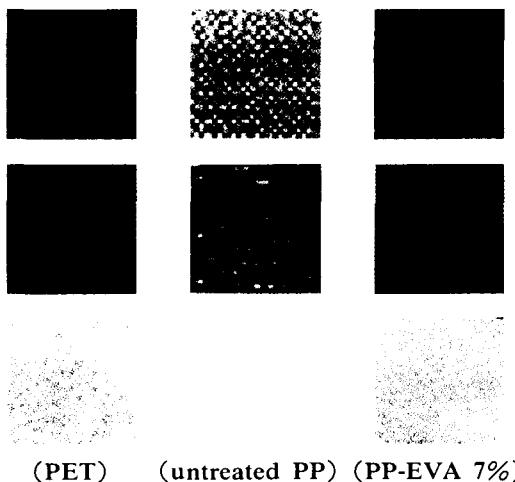


Fig. 6 Photos of untreated PP, PET and PP-EVA 7% dyed with disperse dyes(C. I. Disperse Blue 165, C. I. Disperse Red 60, C. I. Disperse yellow 42)

4. 결 론

PP 섬유의 염색성을 개선하기 위하여 EVA 와 무게비 1, 3, 5, 7, 9wt.%로 blending한 후 소정의 조건에서 염색을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. EVA 함량 1, 3, 5, 7, 9%에서 EVA 함량이 높아질수록 염착량이 증가하지만, 최대 염착량은 EVA 함량 7%이다.
2. 염색온도와 염색시간의 증가에 따른 EVA-PP 섬유의 염착거동은 점진적인 증가경향을 나타내고 있다.
3. 염료농도를 증가시켜도 염착량은 증가하지 않는다.
4. 견뢰도는 EVA 함량이 증가할수록 우수하며 EVA 미함유 PP에 비해 1~ 2 급 정도 상승이 일어난다.

5. 참고문헌

1. T. W. Son, S. K. Lim and C. M. Jang, S. S. Kim, *J. Soc. Dyers & Colourists*(submitted)
2. Chem. Abs., 64, 864(1980)
3. C. H. Giles, "A laboratory course in dyeing", The Society of Dyers and Colourists, 3rd Ed, 142(1974)
4. C. D. Shah and D. K. Jain, *Text. Res. J.*, 53, 274(1983)
5. Z. Liang and H. L. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, 44, 699(1992)
6. G. W. Urbanczyk and G. Michalak, *J. Appl. Polym. Sci.*, 32, 3841(1988)
7. A. K. Gupta, B. K. Ratnam, and K. R. Srinivasan, *J. Appl. Polym. Sci.*, 46, 281(1992)
8. F. Sundardi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 22, 3163 (1978)
9. E. R. George, T. M. Sullivan, and E. H. Park, *Polym. Eng. Sci.*, 34(1)
10. M. Farber, *Am. Dyestuff Rept.*, 55, 536(1966)
11. I. Aliba and S. Akiyama, *Polym. J.*, 26(8), 873 (1994)
12. J. I. Ito, K. Mitani and Y. Mizutani, *J. Appl. Polym. Sci.*, 46, 1221(1992)