

〈研究論文(學術)〉

## 상압가염형 폴리에스테르 섬유의 물성과 염색성

<sup>1</sup>김태경 · 윤석한 · 신상엽\* · 임용진\*\* · 조규민\*\*\*

한국염색기술연구소

\* (주)새한 섬유가공연구소

\*\* 경북대학교 공과대학 염색공학과

\*\*\* 영남이공대학 텍스타일시스템 계열

(2001년 9월 3일 접수)

### The physical properties and the dyeability of the easily dyeable polyester yarn under atmospheric pressure

Tae-Kyung Kim, Seok-Han Yoon, Sang-Yub Shin\*,  
Yong-Jin Lim\*\*, and Kyu-Min Cho\*\*\*

*Korea Dyeing Technology Center*

*\*Saehan Industries Inc., Textile Finishing R&D Center*

*\*\*Department of Dyeing and Finishing, College of Engineering, Kyungpook National University, Taegu, Korea*

*\*\*\*Division of Textile System, Yeungnam College of Science & Technology, Taegu, Korea*

(Received September 3, 2001)

**Abstract**—The physical properties and the dyeability of the easily dyeable polyester yarn(EDY) were investigated and compared with those of regular polyester (REG-PET).

The EDY, copolymerized with small amount of polyethylene glycol(PEG), showed higher intensity of aliphatic CH peak in IR spectrum, lower density and lower compactness than those of the REG-PET from the analysis of IR, density gradient column and XRD respectively. In the physical properties, the EDY has lower  $T_g$ ,  $T_m$ , specific stress and initial modulus, and also has higher strain than that of the REG-PET.

The EDY can be dyed under atmospheric pressure and its dyeing rate was faster than REG-PET due to low  $T_g$ , and this seems to be caused by the increased flexibility of polymer chain in amorphous region of the EDY due to the copolymerization of PEG.

### 1. 서 론

합성섬유중 가장 큰 비중을 차지하고 있는 폴리에스테르 섬유는 분자배열이 치밀하고, 결정성이 크기 때문에 강도, 탄성, 구김회복성 등의 기계적 성질이 우수하며 알칼리 감량에 의해 부드러운

촉감이 발현되는 등의 특징을 가지고 있어 산업용 및 의류용 소재로서 광범위한 용도를 가지고 있다. 그러나 한편으로는 다른 합성섬유나 천연섬유에 비해 염색이 어려우므로 난염성 섬유로 분류되어 다른 섬유보다 고온(130℃), 고압에서 염색되고 있다<sup>1)</sup>.

이렇게 고온 고압하에서 염색된 폴리에스테르 섬유제품은 염색성이나 견뢰도에 있어서 기본적인

<sup>1</sup>Corresponding author. Tel.: +82-53-350-3822; Fax.: +82-53-350-3888; E-mail: ktk615@hanmail.net

문제는 없으나, 천연섬유와의 혼용시 천연섬유의 고온에 의한 손상이 문제점으로 지적되고 있다. 이러한 문제의 해결책으로써 캐리어를 이용하여 염색온도를 낮추거나<sup>2-3)</sup>, 중합시 음이온성의 단량체를 일부 공중합함으로써 카티온염료에 의한 염색이 가능하게 한 카티온염료 가염형 폴리에스테르(Cationic Dyeable Polyester, CDP)도 개발되어 있다<sup>4)</sup>.

이에 비해 일반 폴리에스테르 섬유와 같이 분산염료를 사용하면서 대기압하에서 염색이 이루어지도록 개발된 섬유가 상압가염형(常壓可染型) 폴리에스테르 섬유로서<sup>5)</sup> 이염성(易染性) 폴리에스테르 섬유(Easily Dyeable polyester Yarn, EDY)라고도 불린다. 이러한 EDY는 폴리에스테르 섬유내 구조의 치밀성을 감소시키고 친수성을 높이기 위해 중합도가 500~1,000 정도인 폴리에틸렌글리콜을 에틸렌글리콜과 일부 혼합하여 중합한 폴리에스테르 섬유이다. 본 연구에서는 이러한 EDY의 밀도, 결정화도, 강신도, 열적성질 등의 기본적인 물성과 염색전이온도(Dyeing Transition Temperature,  $T_d$ ), 염색속도, 온도별 평형염착량 등의 염색성을 일반 폴리에스테르 섬유(Regular Polyester, REG-PET)와 비교하여 고찰하였다.

## 2. 실험

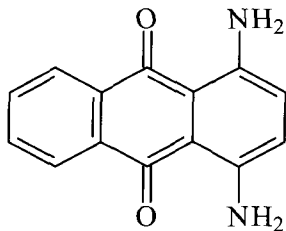
### 2.1 시료 및 시약

#### 2.1.1 시료

시료로는 정련을 거친 EDY 및 REG-PET 평직물[(주)새한, 108×82fil./inch, 75den./36fil., Semi-Dull yarn]을 사용하였다.

#### 2.1.2 염료 및 시약

염료는 시약용 분산염료인 C. I. Disperse Violet 1 (1,4-diaminoanthraquinone)를 그대로 사



$\lambda_{max}$  : 593.2 nm (in DMF)  
M.W : 238.25

용하였으며, 그 구조와 최대흡수파장은 아래와 같다. 그 외의 시약은 시약1급을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 Infrared(IR) 분광 분석

Magna-IR 550 spectrometer(Nicolet, USA)를 사용하여 EDY 및 REG-PET 각 시료를 작게 잘라 KBr을 이용, pellet을 만들어 측정하였다.

#### 2.2.2 Differential Scanning Calorimetry(DSC)

DSC SP+(Rhometric, UK)를 이용하여 각 시료를 20~255°C까지 10°C/min로 승온하며 측정하였다.

#### 2.2.3 밀도구배관법에 의한 밀도 측정

밀도구배관(Techne, UK)내에서 사염화탄소와 톨루엔의 밀도 구배를 이용하여 25°C에서 측정하였다.

#### 2.2.4 Thermomechanical Analysis(TMA)

TMA120(Seiko, Japan)을 사용하여 EDY 및 REG-PET의 각 경사 1올을 30~250°C의 범위로 하여 5gf의 일정장력하에서 측정하였다.

#### 2.2.5 X-Ray Diffractometry(XRD)

X'PERT(Philips, Netherland)를 사용하여 EDY 및 REG-PET의 경사 및 위사 각 1올씩을 풀어 슬라이드 글라스에 한겹으로 치밀하게 감아 시료를 준비하고 2 $\theta$  각을 5~40°의 범위로 하여 측정하였다.

#### 2.2.6 인장강도 측정

AGS-500A(Shimadzu, Japan)를 이용하여 EDY 및 REG-PET 각각의 경사 필라멘트 1올을 3 cm 길이로 mounting하고 10mm/min.의 인장속도로 20회 측정하여 평균하였다.

#### 2.2.7 염색전이온도(Dyeing Transition Temperature, $T_d$ )측정

0.01g의 EDY 및 REG-PET를 염료 0.01g을 사용하여 욕비 10,000:1의 무한염욕에서 40°C부터 130°C까지 10°C간격으로 10min.간 염색하였다<sup>6)</sup>. 이때 사용한 기기는 고온고압염색기인 Auto Textile Dyeing Machine(고려과학산업, 한국)이었다.

#### 2.2.8 염색속도 및 평형염착량 측정

염색전이온도에서와 동일한 염욕조건으로 90°C,

110°C, 130°C에서 일정시간간격으로 염색하여 염색속도를 얻었다. 평형염착량에서는 70°C에서 130°C까지의 온도구간에서 평형에 도달할 때까지 소정시간 염색하였다.

**2.2.9 염착량 측정**

염색이 끝난 시료를 아세톤으로 2회 세척하여 미고착염료를 제거하고 진공 건조한 후 100% N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide, DMF)로 90°C에서 완전히 추출하였다. 이 추출액의 흡광도를 UV-2100 Spectrophotometer(Shimadzu, Japan)를 사용하여 측정 후 염착량을 계산하였다.

**3. 결과 및 고찰**

EDY는 상압에서의 이염성(易染性)을 부여하기 위해 REG-PET에 폴리에틸렌글리콜을 일부 공중합한 것으로 섬유고분자중의 성분의 변화를 확인하기 위해 IR 스펙트럼을 분석하였다.

Fig. 1은 EDY와 REG-PET의 IR 스펙트럼으로 전 영역에 걸쳐 피크가 거의 일치하며 단지 EDY의 2870cm<sup>-1</sup> 부근의 피크의 강도가 증가한 것으로 보아 공중합된 폴리에틸렌글리콜의 지방족 CH에 의한 것임을 확인할 수 있다.

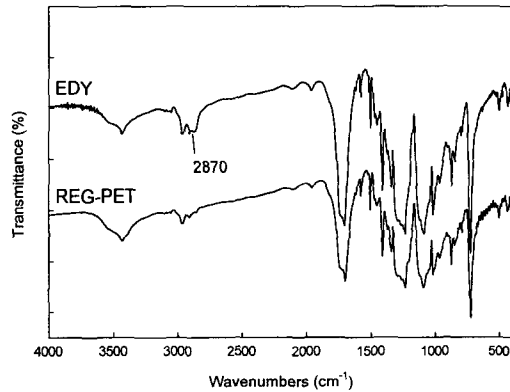


Fig. 1. FT-IR spectra of EDY and REG-PET.

Fig. 2는 EDY와 REG-PET의 DSC diagram을 나타내고 있는 것으로 EDY의 경우 흡열피크가 넓게 나타나고 낮은 온도에서부터 용융이 시작되고 있으며 이때 흡수된 열량도 REG-PET에 비해 상당히 적은 것을 알 수 있다. 이는 결정화도가 낮고 결정의 균일성도 좋지 않기 때문이다. 또 밀도구배관법에 의해 밀도를 조사하고 이를 Table 1

에 용해열법<sup>7)</sup>에 의해 구한 각각의 결정화도 및 용융점과 함께 나타내었다. 예상대로 EDY의 경우가 REG-PET보다 다소 낮은 밀도를 나타내고 있다. 이는 공중합된 폴리에틸렌글리콜로 인해 EDY의 결정성이 떨어졌음에 기인하는 것으로 생각된다.

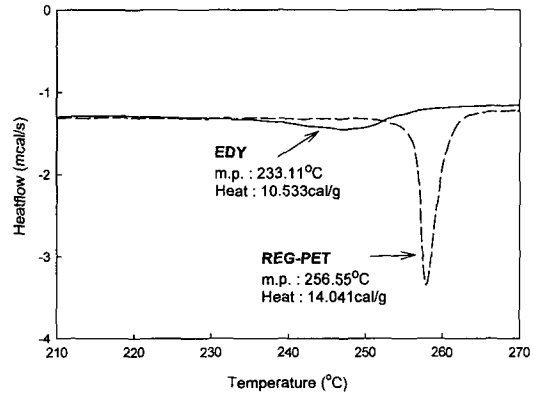


Fig. 2. DSC diagrams of EDY and REG-PET.

Table 1. The density, T<sub>m</sub>, and crystallinity of EDY and REG-PET

Fiber	EDY	REG-PET
Density (g/cm <sup>3</sup> )	1.381	1.385
T <sub>m</sub> (°C)	233.1	256.6
Crystallinity (%)	31.9	42.6

고분자의 유리전이온도(glass transition temperature, T<sub>g</sub>)는 승온시 무정형영역에서 고분자쇄의 부분적인 유동이 시작되는 온도로서 TMA를 이용하여 각 시료의 T<sub>g</sub>를 측정함으로써 이들 고분자의 유동성을 비교할 수 있다. Fig. 3은 5gf의 일정 장력하에서 온도에 따른 각 시료의 길이변화를 나타낸 것으로 EDY의 경우 T<sub>g</sub>가 54.6°C로 나타나며 이 온도에서부터 무정형부분의 분자쇄의 운동이 시작됨을 알 수 있다. 초기에는 5gf의 장력에 의해 섬유의 길이가 늘어나다가 분자쇄의 운동성이 증대되면 급격한 수축이 이루어지는 것을 알 수 있다. 반면에 REG-PET의 경우에는 T<sub>g</sub>가 77.8°C로 EDY보다 23°C정도 높다.

EDY는 공중합된 폴리에틸렌글리콜로 인해 결정형성이 REG-PET에 비해 불리할 것으로 생각된다. 결정의 치밀성 여부를 XRD를 이용해 측정

된 피크의  $2\theta$  값으로부터 결정면간거리를 계산함으로써 비교하였다. 폴리에스테르 섬유는 결정은 삼사정계(triclinic)이고 그 격자상수는 아래와 같다<sup>8)</sup>.

$$a = 4.56\text{\AA}, b = 5.94\text{\AA}, c = 10.75\text{\AA}, \alpha = 98.5^\circ, \beta = 118^\circ, \gamma = 112^\circ$$

또한 면간거리( $d_{hkl}$ )와 격자상수와의 관계는 다음과 같다<sup>9)</sup>.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{V^2} (S_{11} h^2 + S_{22} k^2 + S_{33} l^2 + 2 S_{12} hk + 2 S_{23} kl + 2 S_{13} lh)$$

$$V = \frac{abc\sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}}{abc}$$

$$S_{11} = b^2c^2\sin^2\alpha, S_{22} = a^2c^2\sin^2\beta, S_{33} = a^2b^2\sin^2\gamma$$

$$S_{12} = abc^2(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma)$$

$$S_{23} = a^2bc(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha)$$

$$S_{13} = ab^2c(\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta)$$

XRD로부터 구해진 결정면의 회절각( $2\theta$ )을 아래의 Bragg's law에 대입하여 결정면간 거리를 구하고 이렇게 해서 구해진 결정면간 거리를 위의 격자상수와의 관계식에 대입한 후 그 결정면간 거리에 해당하는 면지수(miller index)를 구하여 Table 2에 나타내었다.

$$n\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta$$

$n$  = 정수,  $\lambda$  = X선파장,  $d$  = 결정면간거리

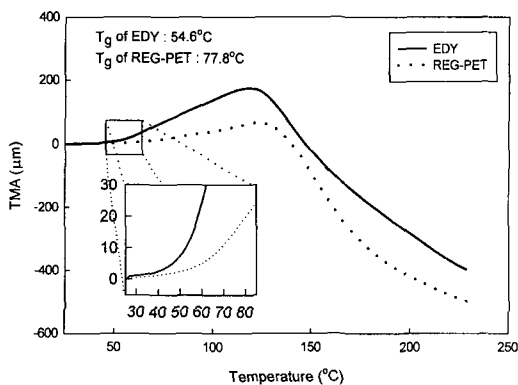


Fig. 3. TMA diagrams of EDY and REG-PET under constant 5gf load.

EDY의 경우가 REG-PET보다 결정면간 거리가 큰 것을 알 수 있으며 이는 앞에서 예상한 바

와 같이 공중합된 폴리에틸렌글리콜에 의해 결정의 치밀성이 저하했음을 의미한다.

Table 2. Interplanar distance of crystal structures of EDY and REG-PET

Fiber	$2\theta$	$d(\text{\AA})$	Miller Index
EDY	17.180	5.155	010
	25.220	5.527	100
REG-PET	17.825	4.970	010
	25.415	3.500	100

앞에서 나타났던 EDY와 REG-PET의 차이점들이 실제 섬유의 기계적 물성에 어떻게 영향을 미치는지를 알아보기 위해 강신도와 탄성율(modulus)를 비교하였다. Fig. 4는 EDY와 REG-PET의 stress-strain curve를 나타낸 것으로 구체적인 값들은 Table 3에 나타나 있다. REG-PET에 비해 EDY의 stress는 13.8% 정도 낮은 반면 strain

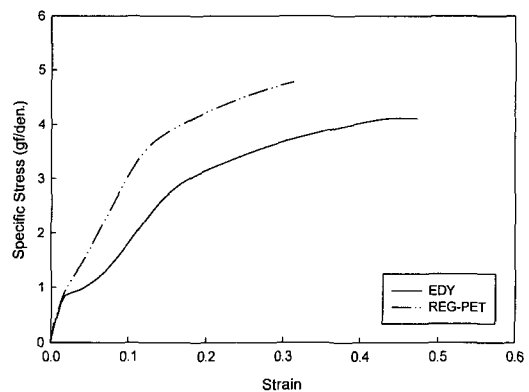


Fig. 4. Stress-Strain curves of EDY and REG-PET.

Table 3. Mechanical properties of EDY and REG-PET

Fiber	Stress (gf/den.)	Strain	Modulus (gf/den.)
EDY	4.06	0.46	61.49
REG-PET	4.71	0.30	67.78

은 53% 정도의 높은 값을 보이고 있다. 또한 초기 탄성율의 경우에도 9.3% 정도 낮은 값을 나타내고 있다. EDY의 경우 비결정영역의 유연화에 의해 항복점을 지난 지점에서의 소성변형이 REG-PET보다 심한 것을 알 수 있다.

EDY의 경우 폴리에틸렌글리콜이 공중합된 부분은 결정형성이 어렵기 때문에 대부분이 무정형 부분이 될 것으로 생각된다. 따라서 섬유의 결정성의 저하뿐만 아니라 염색에 있어서 중요한 무정형 부분의 영향 즉,  $T_g$ 에 미치는 영향이 큰 것으로 TMA 측정 결과 나타났다. 일반적으로 염색이 시작되는 온도인  $T_d$ 는 이러한  $T_g$ 와 유사한 의미로 이해되며,  $T_d$ 의 측정을 통해 무정형부분에서의 변화와 이로 인한 염색성의 차이를 비교해 보았다.

EDY와 REG-PET의 각 온도별 초기염착량을 온도에 대해 나타낼 때 염착량이 급격히 증가하는 점들을 연결해 온도축으로 외삽하고 이때의 온도를  $T_d$ 로 하였다<sup>6)</sup>. Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 REG-PET의  $T_d$ 가 95°C인데 비해 EDY의 경우 75°C 정도로 약 20°C 정도 감소함을 알 수 있다. 이는 폴리에틸렌글리콜의 공중합으로 인해 특히 폴리에스테르 섬유의 무정형부분이 상당히 이완됨으로써 EDY가 REG-PET에 비해 훨씬 낮은 온도에서 염색이 가능함을 나타내는 것이다.

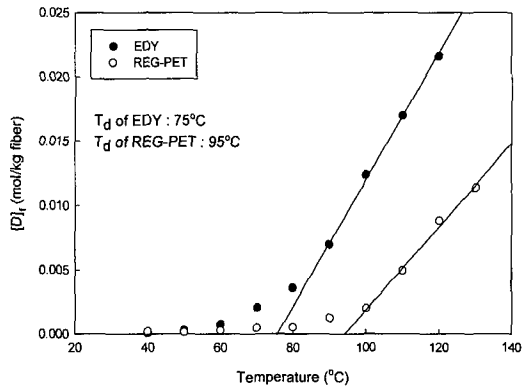


Fig. 5. Dyeing transition temperatures( $T_d$ ) of EDY and REG-PET, dyed for 10min..

Fig. 6~8은 EDY와 REG-PET의 온도별 염색 속도를 나타낸 것이다. 전체적으로 EDY가 REG-PET에 비해 평형에 빨리 도달하는 것을 알 수 있으며 포화염착량도 많다. 온도가 낮을수록 그 차이가 더욱 크게 나타나는데, 이는 고온에서는 REG-PET도 염착이 충분할 정도로 구조이완이

일어나지만 저온일수록 각 섬유의 구조이완의 차이가 더욱 크게 나타나기 때문인 것으로 생각할 수 있다.

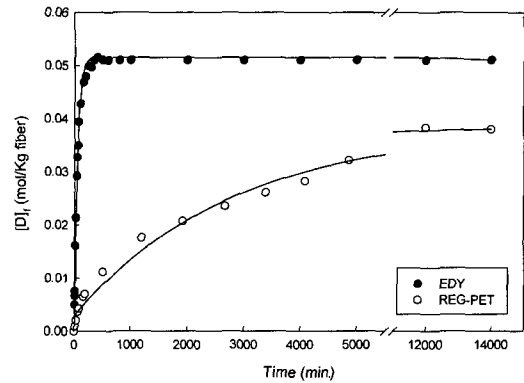


Fig. 6. Dyeing rates of EDY and REG-PET at 90°C.

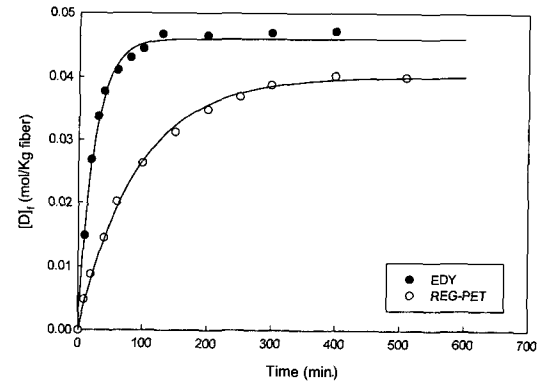


Fig. 7. Dyeing rates of EDY and REG-PET at 110°C.

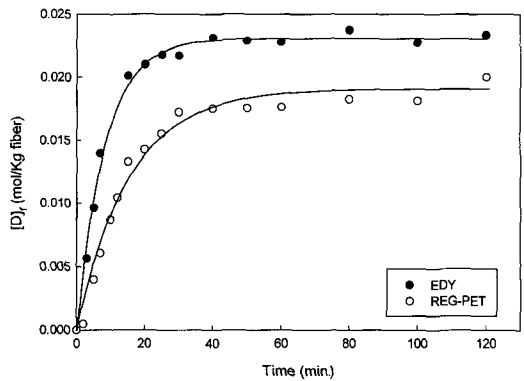


Fig. 8. Dyeing rates of EDY and REG-PET at 130°C.

Fig. 9는 EDY와 REG-PET의 온도별 평형염착량을 나타낸 것으로 EDY 및 REG-PET 모두 100°C에서 최대염착량을 가진다. 그러나 EDY는 100°C 이하의 상압에서도 최대치와 비슷한 염착량을 가지는 반면 REG-PET는 100°C의 경우에 비해 염착량이 현저히 감소하는 것을 알 수 있다. REG-PET의 경우 100°C 이하에서의 평형염착량의 급격한 감소는 REG-PET의 구조가 염료가 침투하기에 충분한 정도로 이루어져 있지 않기 때문이다. 100°C 이상의 온도에서 EDY와 REG-PET 모두 평형염착량이 감소하는 것은 염색과정이 발열현상인데<sup>10)</sup> 기인한 것으로 이 온도에서 섬유 구조는 이미 상당히 이완된 상태에서 염색시 가해진 열이 오히려 염료의 염착에 불리하게 작용하므로 평형염착량은 감소해간다. 그러나 평형염착량과는 달리 염색속도는 온도의 증가에 따라 지속적으로 증가하는 것이 일반적이다.

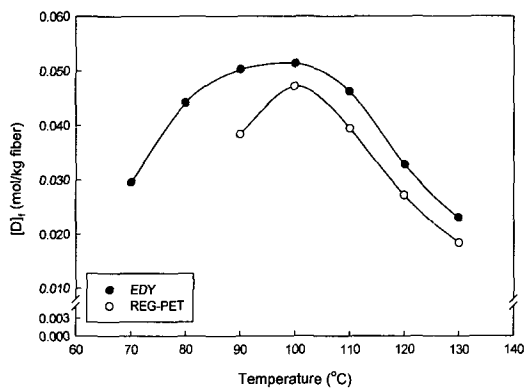


Fig. 9. Equilibrium dye adsorption curves of EDY and REG-PET at various temperatures.

#### 4. 결 론

EDY의 물성과 염색성을 REG-PET와 비교하여 고찰하였다.

IR spectrum 분석결과 EDY에서 폴리에틸렌글리콜의 첨가에 의한 지방족 CH 피크의 증가를 확인하였다. REG-PET가 95°C 정도에서 염색이 시작되는데 비해 EDY는 유연한 폴리에틸렌글리콜의 공중합으로 인해 결정화도가 저하되고 비결정영역에서의 유연성이 증가함으로써 75°C 정도에서 염색이 시작되는 것으로 나타났다. EDY의 밀도는

REG-PET의 1.385g/cm<sup>3</sup>보다 낮은 1.381g/cm<sup>3</sup> 정도로 나타났다. DSC diagram에서는 250°C 부근에서 REG-PET의 용융에 의한 흡열피크가 좁게 나타나는데 비해 EDY의 경우는 230°C 부근에서부터 넓게 나타나는 것으로 보아 결정이 불균일해졌음을 알 수 있었다. TMA에 의한 T<sub>g</sub>의 측정결과 EDY는 54.6°C로 REG-PET의 77.8°C보다 23°C 정도 저하한 것을 알 수 있었다. XRD에 의한 결정면간 거리를 계산한 결과 EDY의 면간거리가 더 큰 것으로 나타났으며, 이는 형성된 결정이 공중합된 폴리에틸렌글리콜에 의해 다소 이완되었음을 의미한다. EDY와 REG-PET의 강신도 및 탄성율을 비교한 결과 EDY의 경우 specific stress는 13.8% 정도 낮은 반면 strain은 53% 정도의 높은 값을 보이고 있다. 또한 초기탄성율의 경우에도 9.28% 정도 낮은 값을 나타내고 있다.

온도별 염색속도에서는 동일온도에서 EDY가 REG-PET에 비해 빠르며 포화염착량도 많았다. 평형염착량에서는 EDY 및 REG-PET 모두 100°C에서 최대염착량을 가지지만 EDY는 100°C 이하의 온도에서도 최대치와 비슷한 염착량을 가지는 반면 REG-PET는 100°C의 경우에 비해 염착량이 현저히 감소하는 것을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

1. E. R. Trotman, "Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres" Wiley-Interscience, New York, P.485~492(1984).
2. A. Fern and H. R. Hadfield, *J. Soc. Dyers & Colour.*, **71**, 842(1955).
3. G. A. F. Roberts and R. K. Solanki, *J. Soc. Dyers & Colour.*, **95**, 427(1979).
4. 韓國纖維工學會, "人造纖維", P.378(1994).
5. 韓國纖維工學會, "人造纖維", P.380(1994).
6. J. P. Kim, *J. Soc. Dyers & Colour.*, **111**, 107(1995).
7. S. B. Warner, "Fiber Science", P.235(1995).
8. 韓國纖維工學會, "人造纖維", p149~150(1994).
9. 韓鳳熙, "X線回折의 基礎", P.15(1996).
10. A. Johnson, "The theory of coloration of textiles"(2nd Ed.), Society of Dyers and Colourists, Bradford, P.420~425(1989).