

<研究論文(學術)>

나일론 6 초극세 섬유의 염색성

정동석 · 이두환 · ¹이문철 · 脇田登美司*

부산대학교 섬유공학과, 岐阜女子大學 家政學科
(2002. 7. 25. 접수/2002. 9. 19. 채택)

Dyeing Properties of Nylon 6 Ultramicrofiber

Dong Seok Jeong, Doo Hwan Lee, ¹Mun Cheul Lee, and Tomiji Wakida*

Dept. of Clothing and Textiles, Sookmyung Women's University
(Received July 25, 2002/Accepted September 19, 2002)

Abstract—Nylon 6 ultramicrofiber(UMF, monodénier 0.07d) and regular staple fiber(monodénier 2.05d) were dyed with acid and disperse dyes to investigate the effect of the difference of the fiber fineness. Also X-ray diffraction pattern, birefringence, DSC thermogram, moisture regain and water absorption of these fibers are measured. The dyeing rate of nylon UMF with acid dyes is increased compared with that of regular fiber, but not increased for disperse dyes. Also the saturation dye uptake of UMF with acid dyes is higher than that of regular fiber, while it is unchanged for disperse dyes. The moisture regain of UMF is similar to the regular fiber, whereas the water absorption of UMF is two times than that of the regular fiber. The crystallinity percentage of UMF is higher than that of regular fiber.

Keywords : nylon 6 ultramicrofiber, acid dye, disperse dye, X-ray diffraction, birefringence

1. 서 론

나일론 섬유는 다양한 의류용 외에도 타이어코트, 카펫, 로프, 컴퓨터리본, 낙하산에 이르기까지 산업전반에 걸쳐 중요한 소재인 나일론 섬유는 각 분야에서 적당한 섬도를 가진 것이 사용되며, 특히 극세 혹은 초극세 나일론 섬유의 제조시 폴리머의 개질, 방사, 연사, 제직, 염색가공 등 각각의 분야의 기술을 복합화함에 따라 신감성, 고부가가치를 부여하는 차별화 상품으로서 이용되어 왔다¹⁾. 이러한 세섬도 섬유를 사용한 소재는 실크와 같은 외관, 유연한 태 등의 감각적으로 우수한 특성을 가지기 때문에 큰 관심을 모으고 있다^{2,3)}.

또한 나일론은 폴리에스테르에 비하여 유연성과 경량성이 요구되는 구두, 가방, 손수건 등에 사용되고 있다. 따라서 이러한 특성들은 초극세화됨에 따라 나일론의 경우는 인공피혁, 폴리에스테르의 경우는 인공 스웨드 등, 용도면에 있어서도 차별화를 보이고 있다⁴⁾. 또한 세섬도 섬유는 부가가치를 높이기 위해 보다 복잡한 마무리 가공이 필요하며 염색가공에 있어서도 일반 나일론보다 그 염색거동이나 견뢰도에 있어서 보다 엄격한 염료나 약품의 선택이 중요하다. 최근 극세섬유사 제품에 적합한 염료에 대한 다양한 연구들과 생산품들에 대한 문제점을 해결하려는 검토 작업과 공업화는 대부분 폴리에스테르를 중심으로 이루어지고 있으며⁵⁻⁷⁾, 나일론의 경우는 나일론 66에 관한 것이 대부분이다^{8,9)}. 특히 자동차 내장용과 인공피혁 제품은 나일론 극세사의 비중이 크며 높은 여러

¹Corresponding author. Tel. : +82-51-510-2408 ; Fax. : +82-51-512-8175 ; e-mail : leemc@pusan.ac.kr

가지 건뢰도를 요구하기 때문에, 여기에 대한 산업의 각 분야에서 문제들이 발생하고 있다¹⁰⁾.

일반적으로 나일론섬유는 초기 5분 동안에 90% 이상에 가까운 염료 흡진이 이루어져 염색속도가 대단히 빠르며, 염색시 섬도가 가늘어지면 상대적으로 염색속도가 증가한다. 즉 세섬도사에서는 염색속도 증가에 따른 다양한 불균염 방지대책들이 필요하다. 이에 본 연구에서는 섬도가 다른 초극세 섬유(모노데니어 0.07d)와 일반사(모노데니어 2.05d)를 사용하여 4종의 산성염료와 3종의 분산염료를 사용하여 염색속도와 염색평형 등을 조사하였고, X-선 회절강도곡선과 DSC, 밀도 및 복굴절률 등의 물성을 측정하여 섬도가 다른 두 섬유의 물성을 비교 검토하였다.

2. 실험

2.1 시료

시료로서는 나일론 레귤러 스테이플(섬도 2.05D/스테이플 길이 51mm, 이하 Regular라 함) 및 나일론/폴리에스테르 복합섬유(N/P 해도형, 섬도 3.5D/스테이플 길이 51mm)를 사용하였다. 초극세화는 N/P 복합섬유를 NaOH 1%, 100°C에서 30분간 처리하여 폴리에스테르(P) 성분을 용해 제거, 탕제하여 나일론(N) 초극세사(모노데니어 0.07D, ultramicro fiber, 이하 UMF라 함)를 발현하였다. 이들 나일론 스테이플 섬유는 탄산나트륨 1g/L와 모노겐 1g/L 수용액에서 60°C, 20분간 정련하였다.

2.2 염색

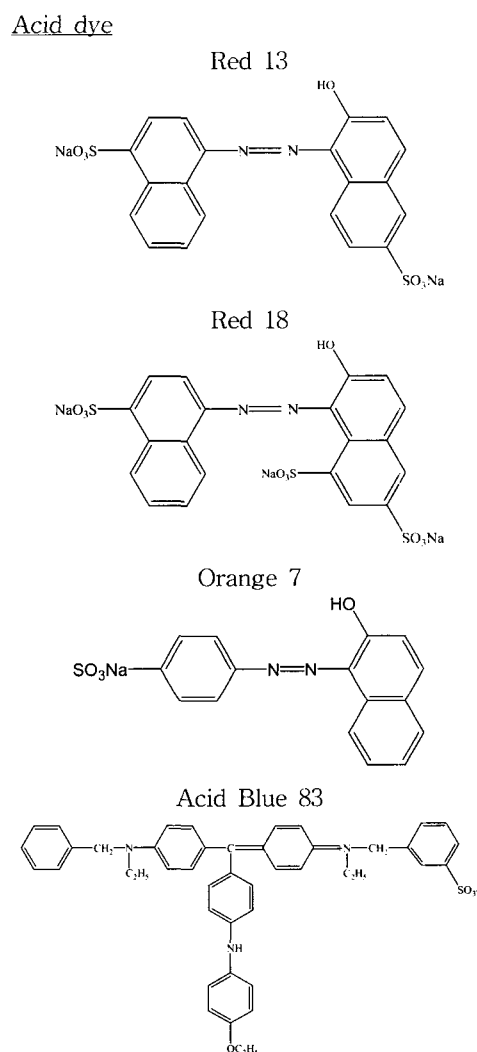
일반사 및 초극세사 섬유의 염색에 사용한 염료는 4종의 산성염료 및 3종의 분산염료를 사용하였다. 산성염료로서는 균염형인 C.I. Acid Red 13, C.I. Acid Red 18과 C.I. Acid Orange 7, 그리고 밀링형 산성염료인 C.I. Acid Blue 83으로서 어느 것도 특급시약(Tokyo Kasei, Japan)을 그대로 사용하였다. 염욕은 아세트산/아세트산 나트륨(0.1 mol/L)의 완충액을 사용하여 pH 5.0로 조정하였다.

Acid Red 13과 Red 18 그리고 Orange 7의 염료농도는 2.0×10^{-4} mol/L로, 그리고 Blue 83은 4.0×10^{-4} mol/L로 하여 욕비 1000:1로 60°C(Acid Red 13, Red 18 및 Orange 7)와 80°C(Blue 83)에서 염색하였다. 평형염착량은 Acid Red 13, Red 18 그리고 Orange 7은 48시간, Blue 83은 96시간 염색하여 구하였다. 염색 후 수세, 건조시킨 염색물은 25% 피리딘 가열 수용액으로 추출하여 비색정량

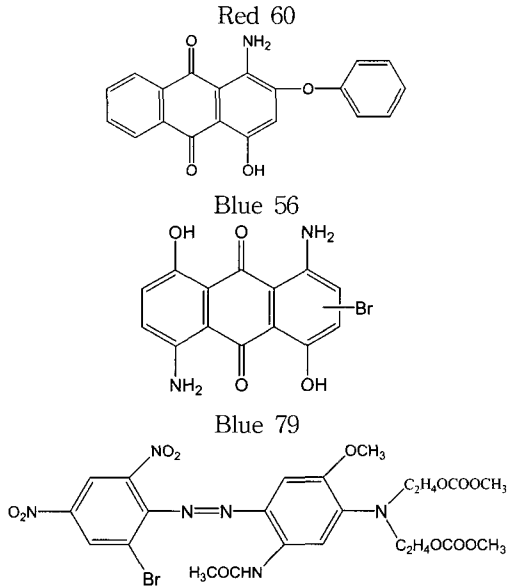
에 의해 염착량을 구하였다. 또한 분산염료로서는 C.I. Disperse Red 60(Dianix Red FB-E)과 Disperse Blue 56(Dianix Blue FBL-E), Disperse Blue 79(Dianix Navy Blue G-Fs Conc.)를 사용하였다.

흡착등은 실험은 초기농도 Disperse Red 60은 0.0166~2.648g/l, Disperse Blue 56은 0.0175~2.792g/l, Disperse Blue 79는 0.0279~4.464 g/l의 범위에서 48시간 평형염색하였다. 염색 후 수세, 건조시킨 후 95°C의 DMF로 반복 추출하여 염착량을 구하였다. 실험에 사용한 산성염료와 분산염료의 화학구조는 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Acid and disperse dyes used in this study



Disperse dye



2.3 X-선 회절, DSC, 복굴절을 및 밀도 측정

광각 X-선 회절장치(Rigaku Denki III DMAX, Japan)를 사용하여 X-선 회절강도 곡선을 구하였다. 시차주사열량계(DSC, Shimadzu DSC-50, Japan)를 이용하여 승온속도는 10°C/min, 시료무게는 3mg의 조건으로 질소 분위기 하에서 측정하였다. 편광현미경(Zeiss, Germany)을 사용하여 시료의 지연시간을 구한 후 섬유직경으로 나누어 복굴절을 구하였다. 사염화탄소(비중 1.59)와 n-헵탄(비중 0.68)의 혼합액을 이용하여 밀도구배관(Shibayama density gradient column, Japan)으로 온도 23°C에서 시료의 밀도를 측정하였다.

2.4 섬유의 결정화도

나일론 일반사와 초극세사 섬유의 결정화도를 측정하기 위하여 DSC(Seiko DSC 220C, Japan)를 사용하여 질소기류 하에서 승온속도 10°C/min으로 상온에서 250°C까지 측정하여 시료의 ΔHf를 측정하였다. 결정화도(%C)는 다음과 같이 계산하였다.

$$\%C = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_0} \times 100$$

여기서 ΔH0는 α상의 완전 결정성 나일론 6의 용해열(166.5J/g), ΔHf는 시료의 용해열(J/g)이다.

2.5 수분율 및 흡수도

시료를 증류수가 들어있는 비커에 충분히 적신 후 진공건조기(20°C)에서 하루동안 섬유 내의 공기를 뺀 후 원심분리기로 3000rpm에서 20분간 탈수한 후 섬유의 무게를 측정하였다. 이어 예비 건조(70°C, 1시간)한 다음 황산수용액이 들어있는 데시케이터(20°C, 65% RH)에 시료를 넣어 24시간 방치한 후 흡습 무게를 측정하였다. 건조 무게는 건조기에서 건조(105°C, 2시간)한 시료를 오산화 인이 들어있는 데시케이터에 넣어 48시간 방치한 후 측정하였다.

$$\text{수분율} = \frac{W_1 - W_0}{W_0} \times 100(\%)$$

$$\text{흡수도} = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100(\%)$$

여기서 W는 원심 탈수 직후의 무게(g), W1는 흡습 무게(g), 그리고 W0는 건조 무게(g)이다.

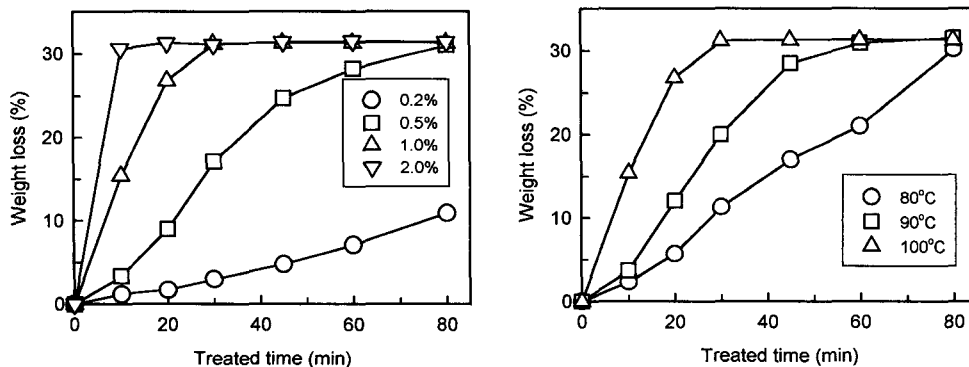


Fig. 1. Weight loss of nylon/co-PET UMF with NaOH as function of concentration and temperature.

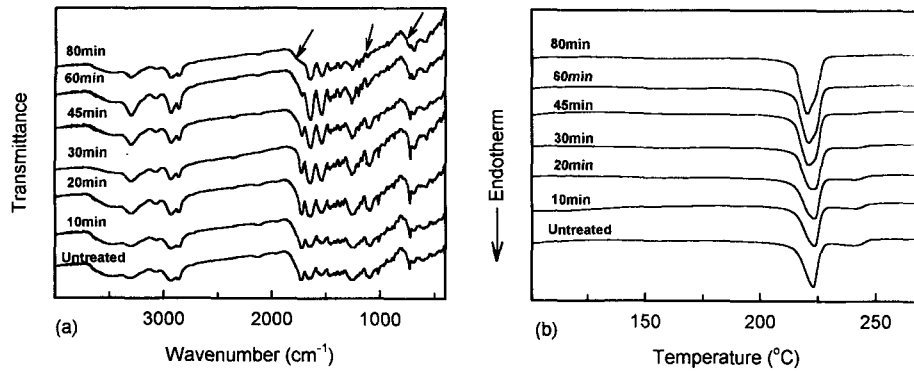


Fig. 2. IR spectra (a) and DSC thermogram (b) of nylon/co-PET UMF treated with NaOH.

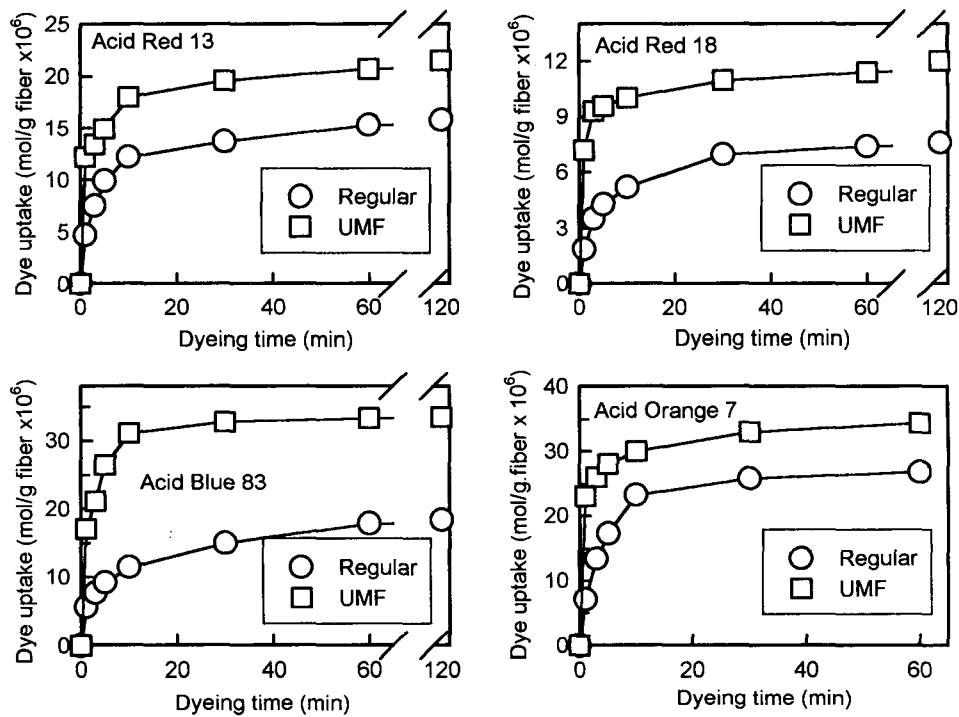


Fig. 3. Dyeing rate of acid dyes on nylon 6 regular fiber and UMF.

2.6 아미노 말단기

섬유 중에 함유된 말단 아미노기 함량은 페놀/메탄올의 70/30의 혼합용액 100mL 중에 가하여 상온에서 용해시켜, 티몰블루를 지시약으로 이용하여 0.05N 메탄올성 염산용액으로 pH를 적정하여 구하였다¹¹⁾.

3. 결과 및 고찰

3.1 알칼리에 의한 폴리에스테르 성분의 분할

Fig. 1은 100°C에서 여러 가지 농도의 NaOH (0.2~2%)에서 처리하였을 때의 처리시간에 따른 감량의 변화와 NaOH 1%에서 여러 가지 온도(80,

90, 100°C)에서 N/P 해도사의 처리시간에 따른 감량의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 온도가 증가함에 따라 감량의 변화는 현저히 증가하며, 감량율은 직선적으로 증가함을 보여주고 있다. 또한 100°C에서 농도가 증가할수록 감량분할은 급격히 증가하였으며, 감량율은 온도와 농도에 민감하게 반응하는 것을 알 수 있다.

Fig. 2는 100°C의 NaOH 0.5%에서 감량한 경우의 DSC와 IR 곡선이다. DSC 곡선에서 보면 45분 이상에서는 폴리에스테르의 피크가 사라지고, 또한 나일론의 피크점에서 약간의 T_m 이 저하하고 있다. 이러한 융점의 변화는 감량분해에 따라 해성분인 폴리에스테르 성분의 제거와 나일론 초극세사의 결정의 변화에 의한 것이라고 생각되어진다. 또한 IR피크에서도 45분 이상에서 1730cm^{-1} , 1100cm^{-1} 및 750cm^{-1} 의 폴리에스테르의 특성 피크가 없어졌다.

3.2 산성염료에 의한 염색

3.2.1 염색속도

Fig. 3은 산성염료 Acid Red 13, Red 18 및 Orange 7로 60°C에서, 그리고 Blue 83을 사용하여 80°C에서 염색한 경우의 나일론 일반사(Regular)와 초극세사(UMF)의 염색속도 곡선을 나타낸 것이다. 산성염료의 4종류 모두 초극세사가 초기의 염색속도가 급격하게 증가하며, 10분 부근에서 염착량이 거의 평형에 도달하지만, 일반사의 경우는 30분 부근에서 염착량이 평형에 도달하는 것을 보여주고 있다. 이것은 표면적의 증가에 따른 염착좌석이 증대하여 초기에 염착량이 증가한 것으로 생각된다.

Fig. 4는 Acid Red 18과 Blue 83을 사용하여 나일론 일반사 및 초극세사를 염색한 경우의 승온속도 곡선을 나타낸 것이다. Red 18의 경우에는, 초극세사가 일반사보다 20°C 낮은 온도인 60°C 부근에서 흡진 후 평형에 도달하는 반면, 일반사의 경우는 고온인 80°C 부근에서 평형에 도달하는 것을 보여주고 있다. Blue 83의 경우, 초극세사는 60°C에서 염착량의 증가가 보여지는 반면, 일반사의 경우 80°C 부근에서 급격한 증가를 나타내고 있다. 즉 표면적의 증가에 따른 초극세사는 일반사에 비하여 20°C 정도의 저온에서 염착량의 증가를 나타낸다고 생각되어진다.

Table 2는 나일론 일반사와 초극세사의 각 염료에 대한 반염시간을 나타내었다. 일반사의 경우 반염시간이 염료에 따라 차이가 있지만, 3분에서 9분 사이로 나타났으나, 초극세사의 경우는 1분 이내로 나타나 염색속도곡선의 결과와 일치하고 있다.

Table 2. Half-dyeing time and saturation dye uptake of acid dyes for nylon regular fiber and UMF

| Dyes | Half-dyeing time(min) | | Saturation dye uptake (mol/g × 10 ⁵) | |
|---------------|-----------------------|-----|--|------|
| | Regular | UMF | Regular | UMF |
| Acid Red 13 | 3.4 | 1< | 17.4 | 22.8 |
| Acid Red 18 | 3.8 | 1< | 8.0 | 12.7 |
| Acid Blue 83 | 9.0 | 1< | 36.7 | 51.4 |
| Acid Orange 7 | 3.3 | 1< | 34.0 | 39.6 |

3.2.2 흡착등온선

Fig. 5는 4종의 산성염료에 대한 흡착등온선을,

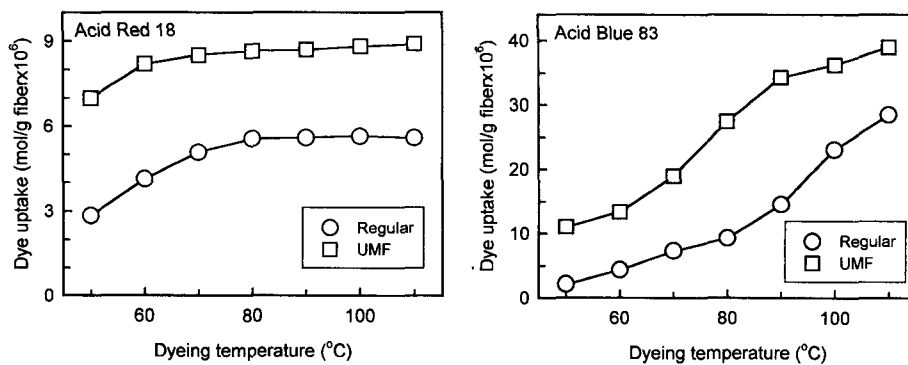


Fig. 4. Relationship between dyeing temperature and dye uptake of Acid Red 18 and Blue 83 on nylon regular fiber and UMF.

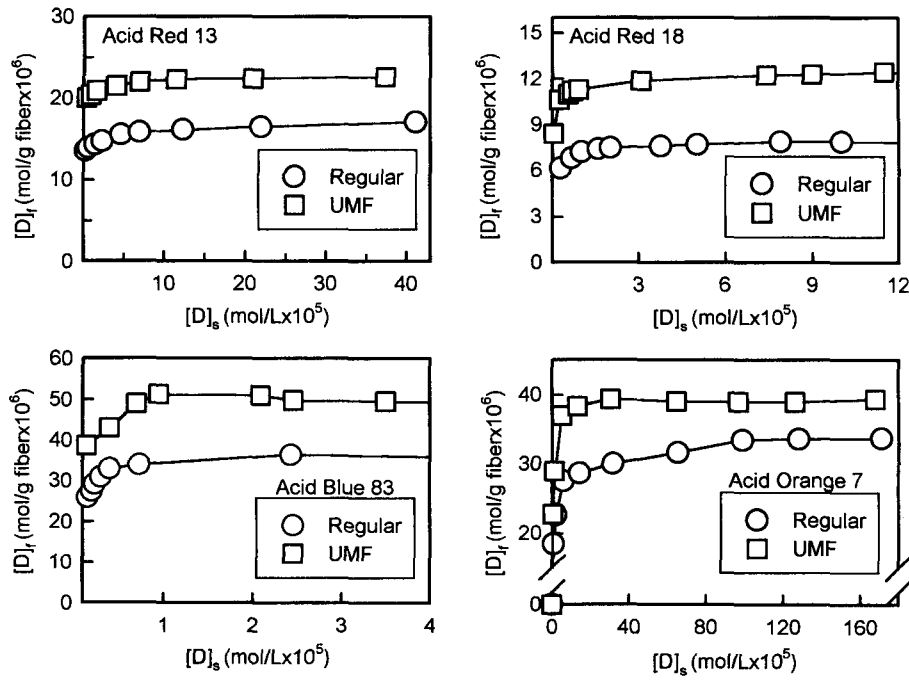


Fig. 5. Relationship between $[D]_r$ and $[D]_s$ of nylon regular fiber and UMF with acid dyes.

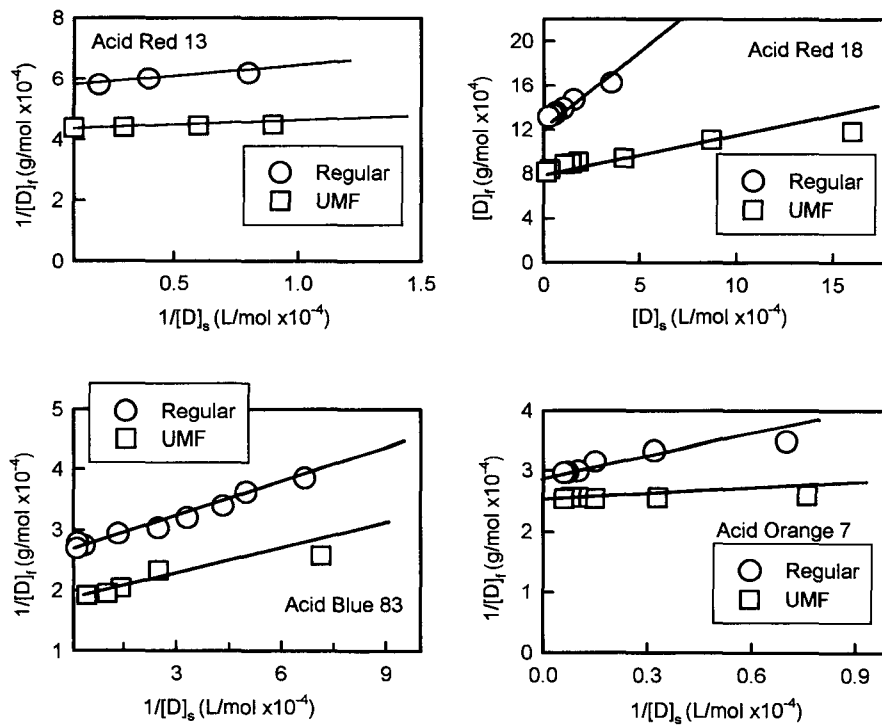


Fig. 6. Reciprocal plots ($1/[D]_s$ and $1/[D]_r$) of nylon regular fiber UMF with Acid Red 13 and Acid Orange 7.

그리고 Fig. 6은 그 역수 플롯을 나타낸 것이다. 또한 역수의 직선관계식 (1)에서 Langmuir 흡착식을 따르는 것을 보여주고 있다.

$$D_{fiber} = \frac{D_{bath}D_s}{B + D_{bath}} \quad (1)$$

여기서 D_{fiber} : 평형염착량
 D_{bath} : 잔욕의 염료 농도
 D_s : 포화염착량
 B : 흡착과 탈착에 관한 속도상수
 식 (1)은 다음의 식 (2)로 바꿀 수 있다.

$$\frac{1}{D_{fiber}} = \frac{1}{D_s} + \frac{B}{D_s D_{bath}} \quad (2)$$

$1/D_{fiber}$ 와 $1/D_{bath}$ 의 플롯에서 얻은 4종의 산성염료에 대한 포화염착량을 Table 2에 나타내었다. 표에서 알 수 있듯이 염료에 따라 차이는 있지만 초극세사가 일반사보다 포화염착량이 16~59% 증대하였다. 이와 같은 초극세사의 포화염착량의 증대에 대한 이유는 현 시점에서는 명확히 설명하기는 곤란하며 추후 검토가 필요하다.

3.3 분산염료에 의한 염색

Fig. 7은 분산염료인 Disperse Red 60과 Blue 56 그리고 Blue 79에 대한 염색속도곡선이다. 분산염료의 경우는 초극세사가 일반사보다 3종의 염료에서 염료에 따른 차이가 크게 나타났다. Disperse Red 60과 Blue 56의 경우는 일반사와 초극세사의 염색 속도는 거의 비슷하였으나, Disperse Blue 79의 경우는 초극세사가 일반사보다 약간 증가함을 알 수 있다. Disperse Red 60과 Blue 56은 분자 구조가 안트라퀴논계이며, 이것은 Blue 79의 아조계처럼 단시간에 염료의 단분자가 회합상태로 되어지지 않는 것으로 생각되어진다.

Fig. 8은 분산염료 Disperse Red 60, Blue 56 및 Blue 79에 대한 염색평형곡선이다. 분산염료는 3종류가 다른 경향을 보여주고 있다. 즉 Disperse Blue 56의 경우는 염색평형곡선이 일반사와 초극세사가 거의 차이가 없지만, Blue 79의 경우는 1/3 정도 초극세사가 높게 나타나며, Disperse Red 60의 경우는 2배정도 초극세사가 높은 염착량을 보이고 있다. 이것도 염색속도곡선에서처럼 염료의 특징에 의한 것이라고 생각되어진다. Disperse Blue 56의 경우 염료의 구조에서 보여지는 OH기

와 NH₂기 그리고 C=O기는 친수성이 강한 작용기이며, Disperse Red 60의 경우 Disperse Blue 56과 같은 안트라퀴논 구조를 가지고 있으나, 분자 구조에서 수화되려는 성질이 적은 것으로 생각된다. 또한 Disperse Blue 79의 화학구조는 이들의 중간상태로 보여진다.

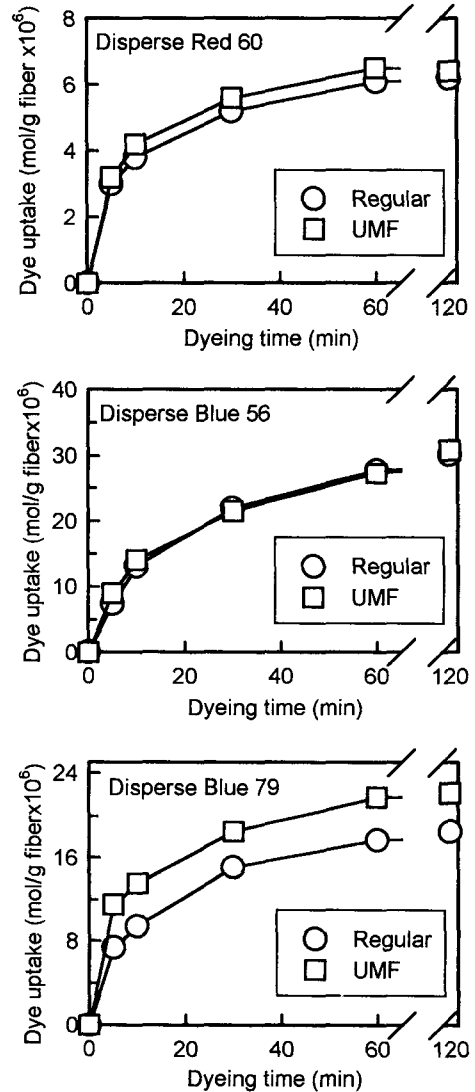


Fig. 7. Dyeing rate of disperse dyes on nylon regular fiber and UMF.

3.4 일반사와 극세사의 물성

Table 3은 일반사와 초극세사의 아미노 말단기와 흡수도와 수분율이다. 아미노 말단기와 수분율

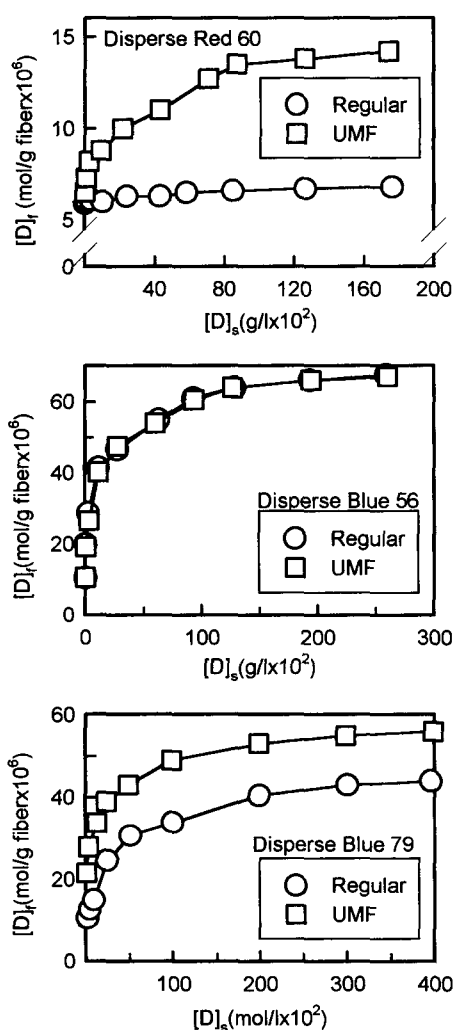


Fig. 8. Relationship between $[D]_f$ and $[D]_s$ of nylon regular fiber and UMF with disperse dyes.

Table 3. Amino end group, moisture regain and water absorption of nylon regular fiber and UMF

| | Regular | UMF |
|--|---------|------|
| Amino end group ($\times 10^{-5}$ eq/g) | 0.8 | 0.8 |
| Moisture regain (%) | 4.2 | 4.0 |
| Water absorption (%) | 11.3 | 21.7 |

은 일반사와 초극세사가 거의 유사하지만, 흡수도는 초극세사가 일반사보다 2배 정도 높다는 것을 알 수 있다. 이러한 흡수도가 높은 초극세사가 일반사보다 염착량이 높게 나타나는 원인중의 한가지라고 생각되어진다. 초극세사가 일반사보다 흡수도가 2배 이상 높은 것은 표면적의 증가에 기인한다고 생각된다.

Table 4에서는 결정화도, 밀도, 복굴절률을 나타낸 것이다. 초극세사가 일반사보다 결정화도와 밀도가 높은 값을 나타내며, 복굴절률은 거의 같게 나타났다.

Table 4. Crystallinity and Birefringence of regular fiber and UMF

| | Regular | UMF |
|----------------------|---------|--------|
| Crystallinity (%) | 41.7 | 45.1 |
| Birefringence | 0.0578 | 0.0573 |
| Density (g/cm^3) | 1.153 | 1.172 |

Fig. 9는 초극세사와 일반사의 DSC와 X-선 회절곡선을 나타낸 것이다. 초극세사와 일반사의 T_m 은 219°C의 같은 것과 격자면은 같게 보여진다. 그러나 X-선 회절곡선은 초극세사가 일반사보다 회절 피크가 예리하고, 높은 결정화도를 보였다.

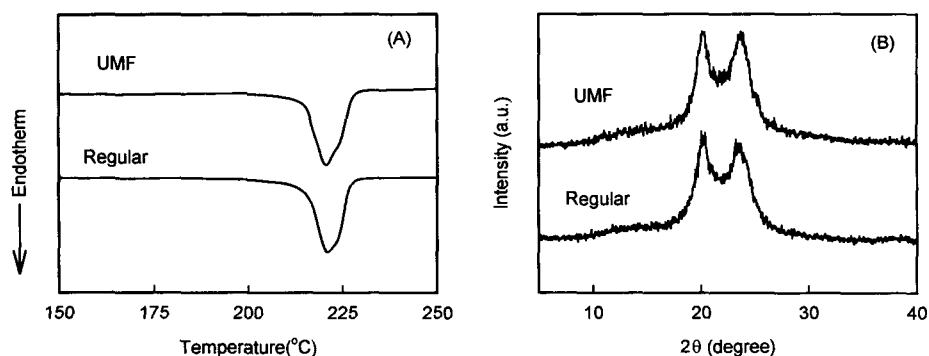


Fig. 9. DSC thermogram (A) and X-ray diffraction pattern (B) for nylon regular fiber and UMF.

4. 결 론

섬도가 다른 나일론 6 스테이플사(2.05D 및 0.07D)의 염색성과 여러 가지 물성을 비교하여 다음의 결론을 얻었다.

1. 산성염료에 의한 염색속도 곡선에서 일반사에 비하여 초극세사가 단시간에 증가함을 보여주고 있으며, 이러한 것은 반염시간을 통해서도 나타났다. 염색평형도 일반사에 비하여 초극세사가 높게 나타났다. 또한 승온속도곡선에서도 일반사에 비하여 초극세사가 20℃ 정도 저온 염색의 효과가 보였다.
2. 분산염료 염색에서 Disperse Red 60과 Blue 56은 초극세사가 일반사에 비하여 증가하지 않았으나, Blue 79는 약간 증가하였으며, 염색평형에서도 염료의 종류에 따른 차이점을 나타내었다.
3. 초극세사와 일반사의 수분율은 비슷하게 나타났다지만, 흡수도가 2배정도 초극세사가 높게 나타났다. DSC와 X-선 회절 분석에서 결정화도는 초극세사가 일반사보다 높게 나타났다. 말단 아미노기 함량은 초극세사와 일반사에서 차이가 없었다.

감사의 글

본 연구는 부산대학교 기성희 재원 학술연구조성비의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. F. Ise, "Challenge of Fineness : Direct Spinning of Nylon", *Sen'i Gakkaishi*, **54**, P-78~82(1998).
2. Y. Washino, "Functional Fibers -Trends in Technology and Product Development in Japan", Toray Research Center. Inc, Tokyo, pp.246~298(1993).
3. 矢井田修外, "不織布の基礎と應用", 日本纖維機械學會不織布研究會, 大阪, pp.439~448(1993).
4. M. Matsui, "超極細纖維「ベリーマ X」及びその周辺", *Sen'i Kikai Gakkaishi*, **41**, P-122~128(1988).
5. T. Nakamura, S. Ohwaki, and T. Shibusawa, "Dyeing Properties of Polyester Microfiber", *Textile Res. J.*, **65**, 113~118(1995).
6. A. Lallam, J. Michalowska, L. Schacher, and P. Vialier, "Diffusion and Adsorption of Dye by Polyester Microfibres", *J. Soc. Dyers Colour.*, **123**, 107~110(1997).
7. K. Himeno, "Dyeing of Shingosen and Its Problems - Especially, Dyeing of Fine Denier Fibers -", *Dyeing Industry, Jpn*, **40**, 586~591(1992).
8. R. S. Blackburn and S. M. Burkinshaw, "Aftertreatment of 1:2 Metal Complex Acid Dyes on Conventional and Microfibre Nylon 6.6 with a Commercial Syntan/cation System", *J. Soc. Dyers Colour.*, **114**, 96~100(1998).
9. P. Viallier and C. Jordan, "Nylon 66, Dyeing Behaviour for Fibers of Different Levels of Fineness", *J. Soc. Dyers Colour.*, **117**, 30~34(2001).
10. Y. Suzuki, "Trend and Problems of Dyeing and Finishing Techniques of Filament Fabrics from New Synthetic Fibers", *Dyeing Industry, Jpn*, **38**, 229~233(1990).
11. H. Takasawa, N. Kuroki, and A. Katayama, "Studies on the Dyeing Properties of Nylon 6 Fibers. (1) The Investigation on the Adsorption of Three Kind of Nylon Fibers which Include Different Amino End Group", *Sen'i Gakkaishi*, **24**, 185~190(1968).