

<연구논문(학술)>

아세트페논 팽윤제를 이용한 폴리아미드-이미드 섬유의 캐치온 염색특성 연구

손현식 · 김경민 · 김지혜 · 심지현 · 박성민[†] · 오상엽¹

DYETEC연구원, ¹삼일방(주)

Study on the Cationic Dyeing Properties of Polyamide-imide Fiber using 2-Hydroxyacetophenone as a Swelling Agent

Hyun Sik Son, Kyung Min Kim, Ji Hye Kim, Ji Hyun Sim, Sung Min Park[†] and Sang Yeob Oh¹

Korea Dyeing and Finishing Technology Institute, Daegu, Korea

¹Samil Spinning Co., Ltd., Daegu, Korea

(Received: November 13, 2015 / Revised: December 08, 2015 / Accepted: December 19, 2015)

Abstract: This study optimizes dyeing conditions for polyamide-imide fabric using cationic dyes. Dyeing and fastness characteristics of polyamide-imide fabric were investigated with three cationic dyes and 2-hydroxyacetophenone as a swelling agent under various dyeing conditions such as dye and swelling agent concentrations, dyeing temperature and time, pH of dye bath. The dyeing properties were evaluated in terms of dye exhaustion, K/S value and color fastness. The optimized dyeing temperature and time were 130°C for 90 min for the dyes. Under weak acidic conditions in the range pH 5 to 7, the exhaustion of cationic dyes could be enhanced leading to higher adsorption. Wash and rubbing fastness properties were generally good, while light fastness was slightly low, which can be attributed to the poor photo-stability of the cationic dyes.

Keywords: polyamide-imide fiber, cationic dyes, swelling agent, exhaustion, K/S value, color fastness

1. 서 론

현재 개발된 고분자 중 우수한 내열성 및 난연성 등을 겸비한 소재인 폴리이미드(Polyimide)소재는 분자쇄의 강직성으로 인해 수반되는 낮은 가공/성형성을 개선하기 위한 연구를 통해^{1,2)}, 폴리이미드 분자쇄에 아마이드(amide) 기를 도입하여 가공성을 증가시킨 수지로 폴리아미드이미드(Polyamide-imide)가 개발되었다. 폴리아미드이미드 섬유는 프랑스의 Kermel사에 의해 상업화된 난연/내염 섬유로 한계산 소지수(LOI)는 30~32이며, 350~400°C에서 용융 없이 분해되고 강알칼리에서는 파괴되지만 고온의 산성 조건 하에서 저항력이 큰 특징을 가지고 있다. 또한 내열성이 우수할 뿐만 아니라 섬유의 표면이 부드럽고 착용감이 우수하여 소방복을 중심으로 한

보호의류용 소재로 사용되고 있으며, 내마찰성이 우수하고 열전도율이 낮으며, 내약품성이 우수하고 타 섬유와의 혼용성이 우수한 특징으로 인해 고기능성 내화/내염복, 공업용 보호복(열, 불꽃, 전기 등의 절연)으로 적용되고 있으며, 산업용으로는 고온여과 분야로 적용이 확대되고 있다^{3,4)}.

폴리아미드이미드 섬유는 trimetic anhydride와 poly (amide-amic acid) 전구체를 형성하기 위한 aromatic diisocyanate의 중축합으로 제조되는데, 이 전구체는 N-methylpyrrolidone 용제 속에서 섭씨 100~120°C로 가열을 통해 이미드화 되고 섬유상으로 방사되어 열처리하는 방식으로 제조된다.

폴리아미드이미드 섬유의 화학 구조적인 특징은 선형 사슬 구조에 aromatic polyamide와 imide 구조가 혼재되어 있으며, 이로 인해 m-aramid의 한 종류로 분류되고 있으며, imide 결합구조를 가지고 있어 m-aramid보다 내열성이 우수하면서도 m-aramid와 유사한 특성을 나타내는 소재이다³⁾. 이러한 섬유구조에 기인하여 m-aramid와 마찬가지로 염료가 섬유의 분자 구

[†]Corresponding author: Sung Min Park (sokuri40@dyetec.or.kr)
© 2015 The Korean Society of Dyers and Finishers.
All rights reserved. TCF 27-4/2015-12/301-308

조 내부로 확산, 염착되기 어려운 단점을 가지고 있다.^{5,6)} 이로 인해 제조사인 Kermel사에서 시판되고 있는 제품은 대부분 Dope dyeing 방법을 적용하고 있고, 현재까지 폴리아미드이미드 섬유에 대한 후염 기술은 소개된 바가 없어, 폴리아미드이미드 섬유의 후염을 통해 기존 원착사의 단점인 컬러 구현의 한계에 대한 문제를 극복함으로써 다양한 색상을 구현하여 상품화할 필요성이 있다.⁷⁾

본 연구에서는 폴리아미드이미드 섬유를 카치온 염료와 염색 시 섬유구조 이완을 통한 염료 침투력을 향상시킬 수 있는 팽윤제를 적용하여 나타나는 염색성과 견뢰도 특성을 고찰해 보았다.

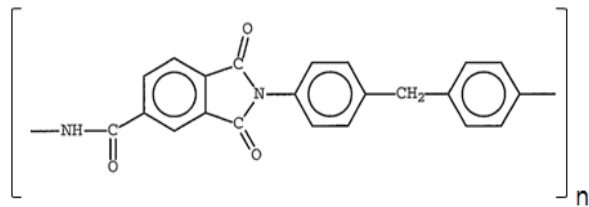


Figure 1. Molecular structure of polyamide-imide fiber.

2. 실험

2.1 시료

본 실험에서 폴리아미드이미드 섬유에 대해 후염 공정에서의 염색성을 조사하기 위해 Kermel사의 폴리아미드이미드 원사를 제직한 직물(30's/2, Twill)을 준비하였다.

2.2 염료 및 팽윤제

본 연구에 사용된 카치온 계 염료는 Dystar Co. Ltd 로부터 제공받은 Astrazon® Blue FGRL(AB), Astrazon® Red GTLN(AR), Astrazon® Golden Yellow GL-E(AY)을 사용하였으며, Astrazon® Blue FGRL(AB)은 C.I Basic Blue 159와 C.I Basic Blue 3가 5:1로 구성되어 있으며, Astrazon® Red GTLN(AR)은 C.I Basic Red 18:1과 C.I Basic Yellow 28이 40:1, Astrazon® Golden Yellow GL-E(AY)은 C.I Basic Yellow 28 단독으로 구성되어 있다.

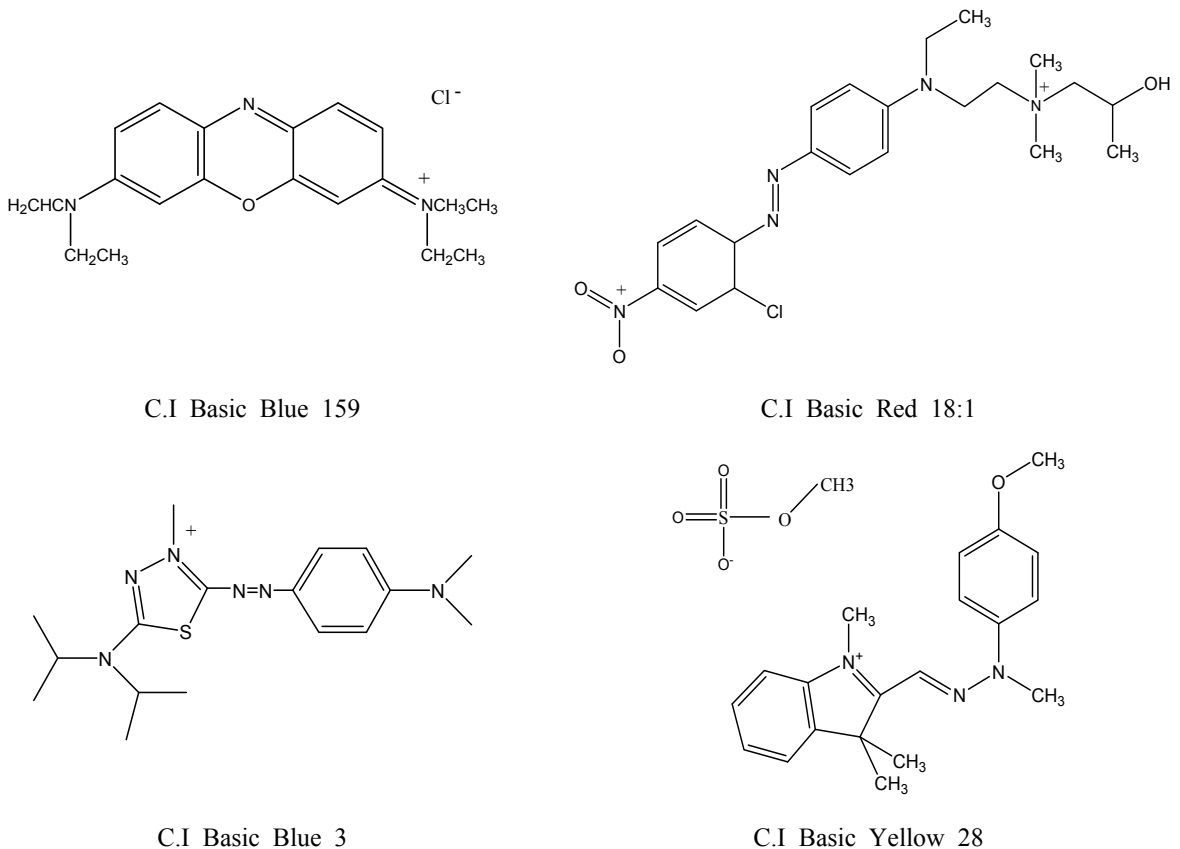


Figure 2. Cationic dyes used for this study.

폴리아미드이미드 섬유의 염색 시 섬유의 팽윤, 섬유의 유연가소화 및 새로운 염착 활성점의 생성 등의 작용으로 염색성을 향상시키는 팽윤제는 사전 테스트를 통하여 선정된 소수성 팽윤제인 2-히드록시 아세트페논을 적용하여 실험을 진행하였다.

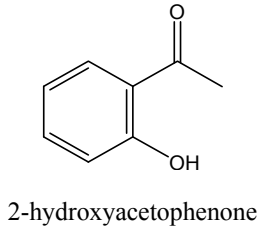


Figure 3. Swelling agent.

2.3 염색

팽윤제의 농도 증가에 따른 염색성을 비교하기 위해 염료농도 4% o.w.f., 욕비 1:30, pH5 조건에서 팽윤제를 0, 10, 30, 50, 70, 80, 90, 100g/L 조건별로 투입하고, 130℃에서 60분간 염색하였다.

염료 농도 증가에 따른 염착거동을 고찰하기 위해 욕비 1:30, pH5, 팽윤제 50g/L를 투입하고 염료 농도를 0.5, 1, 1.5, 2, 4, 6, 8% o.w.f. 조건별로 투입한 후 130℃에서 60분간 염색하였다.

염색온도 및 시간에 따른 염착거동을 고찰하기 위해, 염료농도 4% o.w.f., 욕비 1:30, pH5 및 팽윤제 50g/L 조건에서 염색온도 100, 110, 120, 130, 140℃에서 각각 60분간 염색을 실시하였으며, 염색 시간은 130℃에서 0, 10, 20, 40, 60, 90, 120분간 각각 염색을 실시하였다.

pH에 따른 염색성 고찰은 염료농도 4% o.w.f., 욕비 1:30, 팽윤제 50g/L 조건에서 염욕의 pH를 acetic acid 및 NaOH를 사용하여 pH 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9로 조정하고 130℃에서 60분간 염색을 실시하였다. 이때 염욕의 pH는 pH meter(Lab 850 schott instrument, Germany)를 이용하여 측정하였다. 모든 염색은 IR염색기(고려과학, KSL 24 perfect)를 사용하였다.

2.4 흡진율

염색 전·후의 염액의 흡광도는 Blue 600nm, Red 540nm, Yellow 430nm에서 자외선 분광분석기(UV-Vis spectrophotometer, M-3100, Scinco Co. LTD., Korea)를 사용하여 측정하였으며, 흡진율은 식(1)을 통하여 계산하였다.

$$Exhaustion(\%) = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

where,

C₀ : Dye absorbance in the dye bath before dyeing

C₁ : Dye absorbance in the dye bath after dyeing

2.5 K/S 측정

염색한 폴리아미드이미드 원단의 표면색은 Computer Color Matching System인 Color-7X(Kurabo, Japan)을 사용하여 측정 하였으며, K/S값은 각 시료의 반사율을 측정한 후, Kubelka-Munk식(2)을 통하여 계산하였다.

$$K/S = \frac{(1 - R)^2}{2R} \dots\dots\dots (2)$$

where,

K : Absorption coefficient

S : Scattering coefficient

R : Reflectance coefficient

2.6 견뢰도

각 조건에 따라 염색한 시료에 대해서 염색견뢰도를 조사하였으며, 이때 염색물의 세탁, 마찰, 일광에 대한 견뢰도 측정은 각각 KS K ISO 105-C06, KS K 0650; 크로크미터법, KS K ISO 105 B02 GRAY SCALE에 의한 판정(63℃, 20hrs, water-cooled xenon-arc lamp, continuous light)의 규격에 따라 평가하였다.

2.7 인장특성 변화 측정

팽윤제를 적용한 캐치온 염색 공정에서 염색시간(0, 10, 20, 40, 60, 90, 120분)에 따른 폴리아미드이미드 원단의 물리적 특성 변화를 평가하기 위하여 만능재료시험기(Zwick Z005, Germany)를 사용하여 KS K 0520(직물의 인장강도 및 신도 시험방법) 규격에 따라 기계적 물성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 팽윤제 농도증가에 따른 염색 특성

팽윤제 투입여부에 따른 폴리아미드이미드 원단의 염색성 변화를 살펴보면 팽윤제를 처리한 시료

와 처리하지 않은 시료에 대해서는 염료의 종류 및 팽윤제 투입량의 차이는 있지만 K/S값이 최소 50%에서 최대 500%의 큰 차이를 나타냄을 볼 수 있는데, 이는 팽윤제가 섬유 내로 침투하여 분자간력을 이완팽윤시킴으로서, 염료가 염착좌석을 확보할 수 있도록 하는 매개체 역할을 수행함으로써 보다 안정적인 염색이 가능한 것으로 판단된다⁸⁻¹⁰⁾.

팽윤제의 투입량에 따라 나타나는 폴리아미드이미드 원단의 염색성 변화를 살펴보면 3종의 염료 모두 팽윤제의 투입량이 10~50g/L까지는 염착율이 증가하는 것으로 나타났으나, 70~100g/L 조건에서는 유사한 경향을 나타내었다.

K/S값을 살펴보면 팽윤제 투입량이 50g/L까지는 증가함을 볼 수 있으며, 70g/L 이상 투입 조건에서는 유사하거나 오히려 일부 감소하는 경향이 나타났다.

Figure 4에서 보는바와 같이 염착율과 K/S값은 팽윤제의 투입량이 50g/L 이하에서는 증가하고 70g/L 이상에서는 유사한 결과 값을 보임으로써, 염욕 내에 적절한 팽윤제 투입량은 50~70g/L임을 알 수 있었다.

3.2 염료 농도증가에 따른 염색 특성

팽윤제인 아세토페논(50g/L)을 첨가한 염욕에 염료의 농도 조건에 따른 염색 특성을 비교해보면 황색 및 청색 염료의 농도 0.5~1.5% o.w.f.에서 90~98%의 우수한 염착율을 보인 반면, 적색의 경우에는 0.5% o.w.f.에서 90% 수준의 염착율을 보였으나, 1% o.w.f. 이상에서는 염착율이 급격히 감소하는 것으로 나타났다.

K/S값은 3종의 염료 모두에서 염료의 농도가 높아질수록 K/S값이 증가함을 알 수 있었으며, 각 염료의 농도조건에 따른 K/S값의 증가율은 청색, 적색, 황색 순으로 나타났다. 그러나 색상별로 K/S값을 비교해보면 황색, 청색, 적색의 순으로 염색성이 우수하게 나타나는데, 이는 폴리아미드이미드의 고유 색상이 황색(K/S 약 15.16)이기 때문인 것으로 판단된다(Figure 5).

3.3 염색온도에 따른 염색 특성

염욕 내의 염색온도는 염료의 염착성에 영향을 미친다. 폴리아미드이미드 원단에 대한 염색온도별 3종의 카치온 염료의 염색 특성을 살펴보면 상압 100℃ 이하에서는 염착율이 60% 미만을 나타내고 있으며, 130℃ 염색 조건에서 염착율 증가가 90% 수준으로 나타났고, 140℃ 염색에서는 적색 염료를 제외한

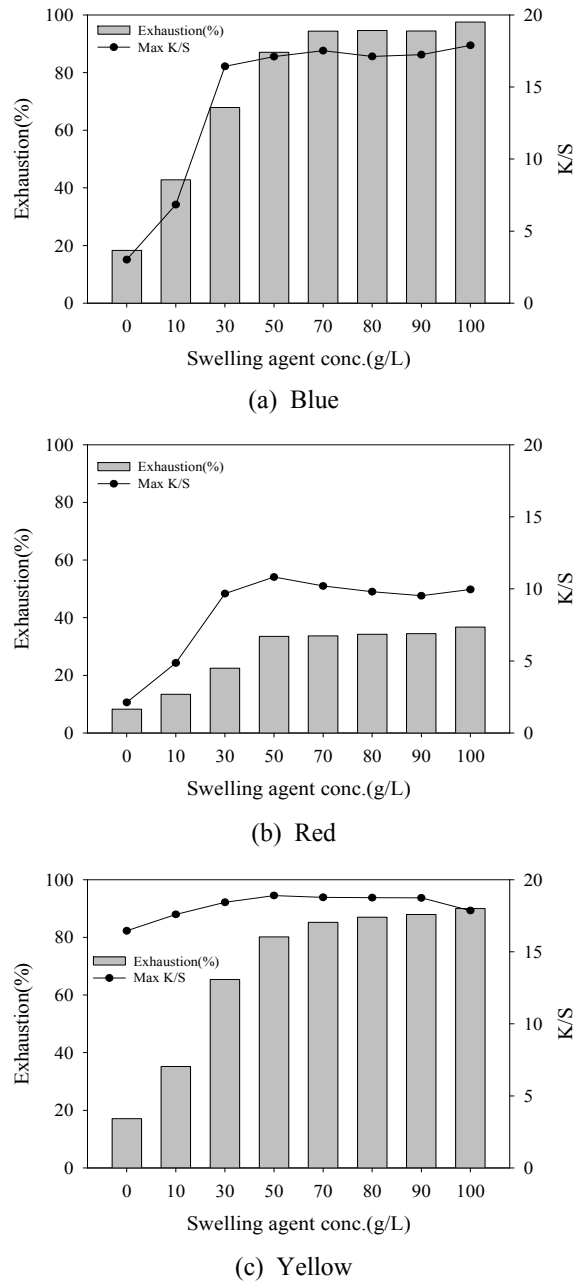
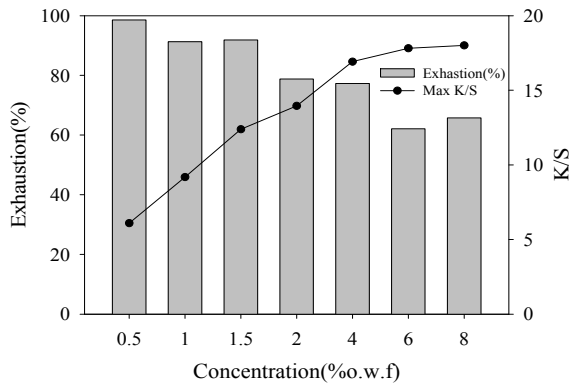


Figure 4. Exhaustion and K/S values depending on acetophenone concentration.

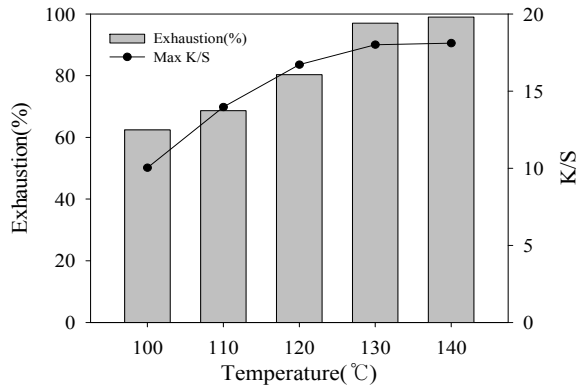
청색과 황색염료의 염착율이 95% 이상의 높은 염색성을 나타냄을 알 수 있었다.

적색과 황색염료에서는 염색온도가 증가할수록 섬유표면에 흡진된 염료 분자가 섬유 내부로 이동하여 고착되는 속도가 서서히 증가하다 130℃에서 급격히 증가함을 알 수 있었다.

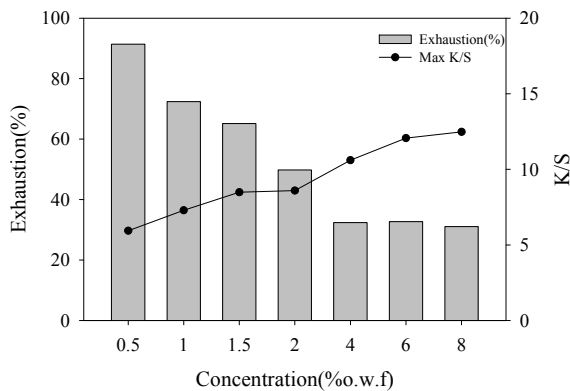
K/S값은 염색 온도가 증가함에 따라 적색 염료를 제외한 청색과 황색염료에서는 130℃ 이상의 온도에서 평형을 나타내는 것을 확인하였다.



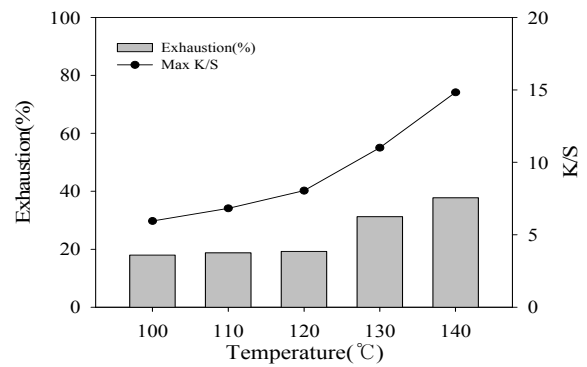
(a) Blue



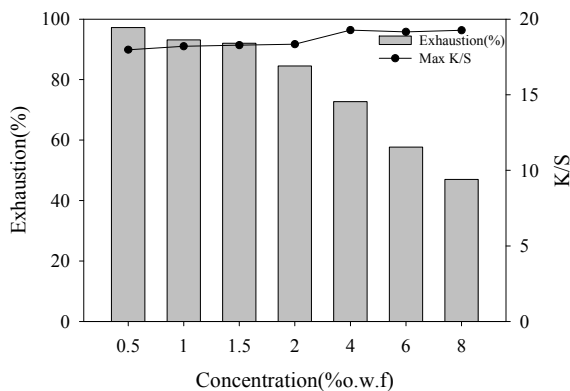
(a) Blue



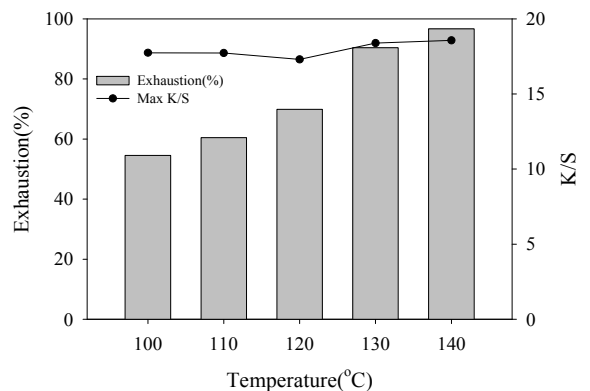
(b) Red



(b) Red



(c) Yellow



(c) Yellow

Figure 5. Exhaustion and K/S values depending on dye concentration.

적색 염료의 경우에는 낮은 염착율 특성으로 인해 염색온도가 상승함에 따라 염료가 지속적으로 염착 좌석을 확보하여 고착됨에 따라 K/S값이 증가하고 있는 것으로 판단된다(Figure 6).

온도별로 염착율과 K/S값을 동시에 고려할 경우 객관적 측정값은 140°C에서 염색조건에서 가장 우수한 염색 특성을 나타내었으나, 염착율이 130°C에서 90% 이상이고, K/S값이 거의 평형에 도달하였

Figure 6. Exhaustion and K/S values depending on dyeing temperature.

으며, 염색 공정에서 설비의 효율성 및 내구성을 고려할 경우 130°C에서의 염색이 최적이라고 판단하였다.

3.4 염색시간에 따른 염색 특성

130°C의 온도에서 염색시간에 따른 폴리아미드 이미드 원단의 염색특성을 살펴본 결과 Figure 7에서 볼 수 있듯이 염착율의 경우에는 청색염료는 60

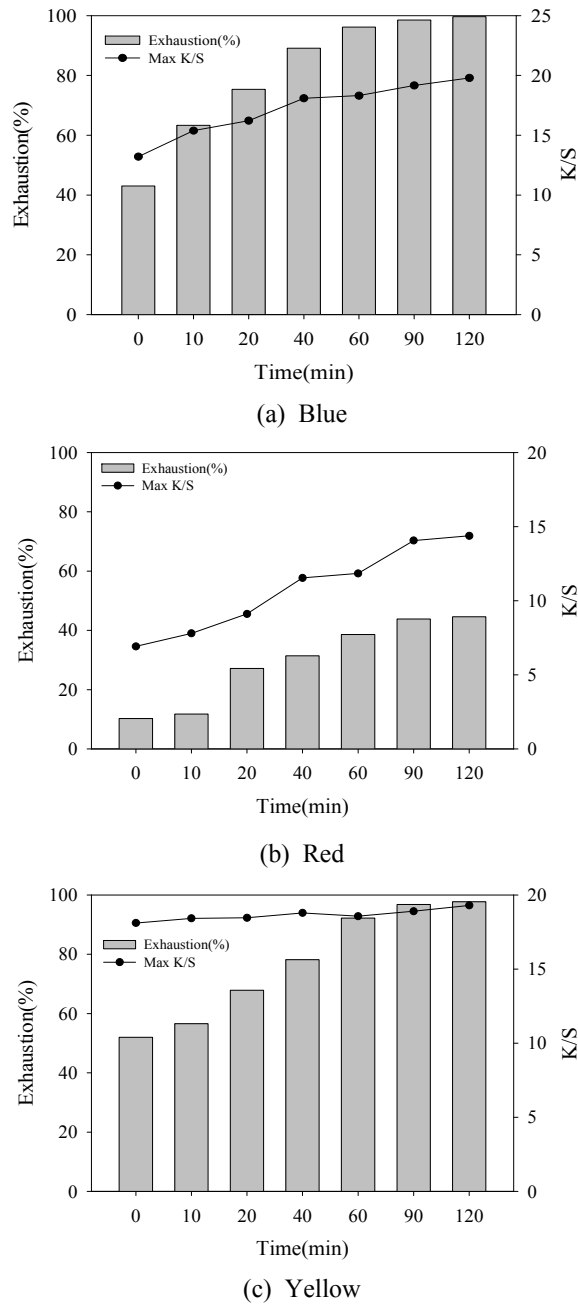


Figure 7. Exhaustion and K/S values depending on dyeing time.

분에서 96%, 적색 및 황색염료의 경우에는 90분에서 44% 및 92% 수준으로 염착평형에 근접하는 것으로 나타났다.

염착은 청색과 황색염료의 경우에는 130℃까지 승온 후 염색 시간이 20분까지는 급격하게 증가하다가 40분 이후 증가폭이 감소하는 것으로 나타났으며, 적색 염료의 경우에는 0~10분, 20~60분 사이에서 단계적으로 염착율 증가가 나타났으며 90분 이후에 염착평형을 나타내었다.

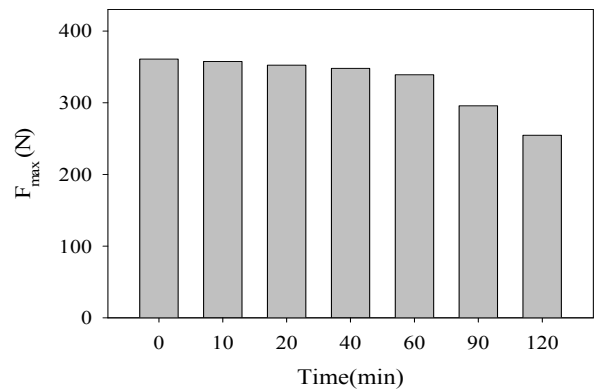


Figure 8. Tensile properties of blue dyed polyamide-imide fabrics depending on dyeing time.

K/S값은 염착율과 유사한 거동을 나타내고 있음을 알 수 있었으며, 청색, 적색 및 황색 염료가 19.8, 14.4, 18.9의 K/S값을 나타내는 120분 동안 염색한 결과가 가장 우수하였다.

염색조건에 따른 폴리아미드이미드 원단의 물성 변화를 살펴보기 위해 본 연구에서 사용한 3가지 색상의 염료 중 청색염료를 사용하여 시간 조건에 따라 염색한 시료의 인장강도를 Figure 8에 측정해본 결과, 염색시간이 증가할수록 시료의 인장강도는 서서히 감소함을 알 수 있었으며, 130℃까지 승온만 실시한 시료의 인장강도(360.83N) 대비 60분 동안 염색한 시료의 인장강도는 339N으로서 약 6% 수준의 물성저하가 낮게 발생하였으나, 90분 염색한 시료는 295.66N(18%), 120분 염색한 시료는 254.68N(29.4%)로서 염색 시간 90분 이후 급격한 물성저하가 발생하는 것으로 나타났다.

따라서 염착율, K/S값 및 강도저하 수준을 고려해 볼 때 최적의 염색 시간은 60~90분 수준임을 알 수 있었다.

3.5 pH 조건에 따른 염색 특성

염욕의 pH에 따른 염착특성을 살펴보면 Figure 9에서 나타낸 바와 같이 본 연구에서 적용한 청색, 적색, 황색 모두 pH 3~4 조건에서 염착율이 낮은 특성을 보이고 있으며, 염료에 따라 청색은 pH 5~9에서 고른 염착율을 나타내었고, 적색은 알칼리 조건인 pH 9에서 염착율 최대값을 나타내었으며, 황색 염료는 pH 7~9에서 고른 염착율을 보이고 있어 염료에 따라 욱 중의 pH가 미치는 영향이 각기 다르게 나타났다.

K/S값은 청색염료 pH 4~6, 적색염료 pH 5~9, 황색염료의 경우에는 조건 전반에서 pH에 대한 고른

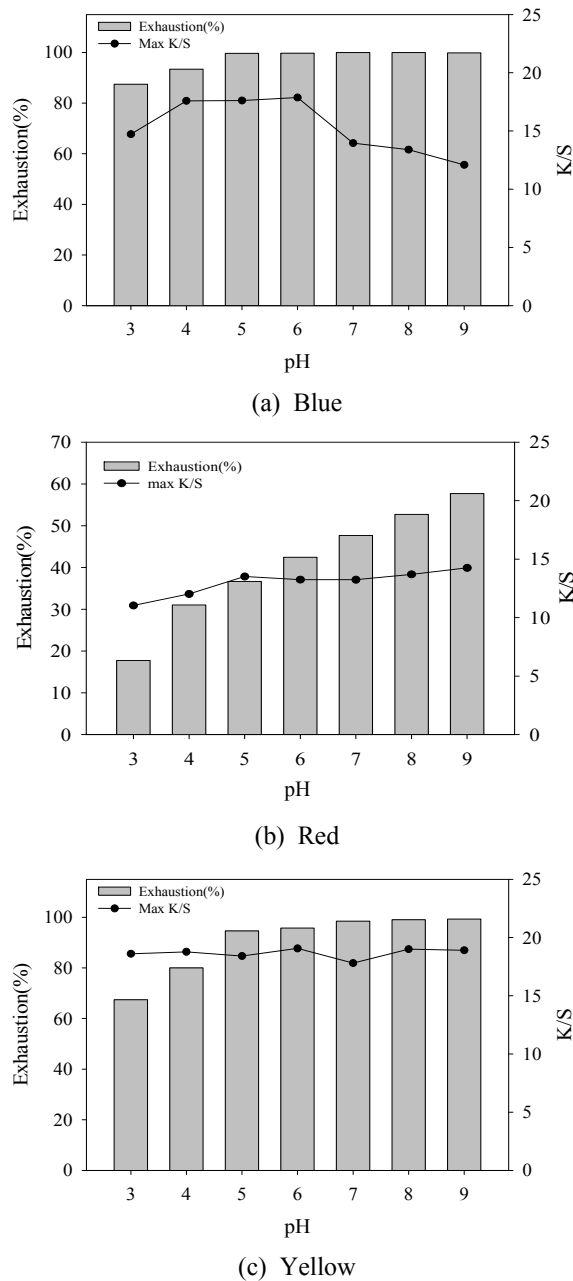


Figure 9. Exhaustion and K/S values depending on pH.

안정성을 나타내고 있어, 욱 중의 pH가 염료별 K/S값에 미치는 영향 또한 각기 다를 수 있었다. 특히, 적색과 황색염료의 경우에는 pH 조건에 따라 K/S값의 변동 폭이 낮은 반면 청색염료의 경우에는 pH 7 이상에서 K/S값이 현저히 감소하는 경향을 나타내고 있어, 염료의 종류 및 pH 조건에 따라 색상 편차가 커 염색 시 색상의 변화가 있을 수 있기 때문에 실제 염색 시 사전에 염료별 pH 안정성에 대한 고려를 충분히 실시하여 염료를 선정할 필요가 있음을 고찰할 수 있었다.

Table 1. Wash, rubbing and light fastness of the polyamide-imide fabrics dyed with cationic dyes

Color fastness	Cationic dyes			
	Blue	Red	Yellow	
Washing	Shade change	4-5	4-5	4-5
	Acetate	4-5	4-5	4-5
	Cotton	4-5	4-5	4-5
	Nylon	4-5	4-5	4-5
	PET	4-5	4-5	4-5
	Acrylic	4-5	4-5	4-5
	Wool	4-5	4-5	4-5
Rubbing	Dry	4-5	4-5	4-5
	Wet	4	4	4-5
Light	Shade change	3-4	2-3	3

3.6 견뢰도

3원색으로 염색한 폴리아미드이미드 원단에 대한 견뢰도 특성을 확인해본 결과 Table 1에서 보는바와 같이 세탁견뢰도는 청색, 황색, 적색 모두 4-5급으로 우수하였으며, 마찰견뢰도는 건습 모두 3원색 평균 4급 이상을 나타내었다. 일광견뢰도의 경우에는 캐치온 염료 자체의 일광에 취약한 특성으로 인해 평균 3급 정도의 비교적 낮은 일광견뢰도를 나타내었다.

4. 결 론

폴리아미드이미드 섬유의 캐치온 염료를 적용하여 염색을 할 경우 팽윤제 적용성에 있어서는 팽윤제를 투입하지 않은 조건 보다 투입한 조건에서 우수한 염착특성이 나타났다.

염료 농도 증가에 따른 염색성을 살펴본 결과 염착율은 청색, 황색 염료에 대해 1.5% o.w.f.에서 안정적인 염착율을 나타내었으나, 적색염료의 경우에는 0.5% o.w.f. 수준임을 알 수 있었으며, K/S값의 경우에는 염료별로 차이는 있으나 농도 4% o.w.f. 이상에서 최고값을 나타내었다. 팽윤제 농도증가에 따른 염색성은 청색, 적색 및 황색 모두 팽윤제 50g/L 투입조건에서 최적의 염착율과 K/S값을 나타내었다.

염색 온도 및 시간별 염색성을 비교해본 결과 비교적 고온(110℃ 이상)에서 염착이 진행되고 염색은

도를 높일수록 염착성이 서서히 증가됨을 알 수 있었으며, 염색시간별로는 염료별 염착성과 K/S값 및 원단의 강도저하를 고려하여 60~90분 정도가 적정함을 알 수 있어, 최적의 염색온도와 시간은 130℃×60~90분으로 고찰되었다.

염욕 내 pH 변화에 따른 폴리아미드이미드 섬유 염색특성은 염료 간에 다소 차이를 보였다. 적색과 황색염료의 경우에는 염욕의 pH가 증가할수록 염착율이 증가하는 것으로 나타났으나, K/S값은 pH 5 이상의 조건에서 유사한 값으로 평형을 이루었다. 반면 청색 염료의 경우에는 pH 5 이상 조건에서 높은 염착율을 나타내었으나 K/S값은 pH 4~6에서 최대값을 나타내고, pH 7 이상에서는 감소폭이 커 알칼리 조건으로 진행될수록 색상이 변화됨을 알 수 있어 염료의 선정 시 pH 안정성이 우수한 염료의 조합에 대한 검토가 신중히 이루어져야 함을 알 수 있었다.

염색 시료에 대한 견뢰도 측정 결과 세탁견뢰도는 4~5급, 마찰견뢰도는 4급 이상으로 우수하였으나, 일광 견뢰도는 염료의 특성으로 인해 3급 이하 수준의 낮은 결과를 나타냈다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청 중소·중견기업 지원 사업 WC300 R&D 사업의 연구비 지원으로 수행되었음.

References

1. T. Takekoshi, J. E. Kochanowski, J. S. Manello, and M. J. Webber, Polyetherimides I. Preparation of Dianhydrides Containing Aromatic Ether Groups, *J. of Polymer Science*, **23**, 1759(1985).
2. A. Ray, Y. V. Rao, V. K. Bhattacharya, and S. Maiti, Synthesis of Polyamide-Imides Containing Ether and Sulfonamide Groups, *Polymer J.*, **15**, 169(1983).
3. Cischem. Com Co., Ltd., "The World Latest Specialty Fibers Development and Market Status Report", Cischem. Com Co., Ltd., Seoul, pp.80-82, 2009.
4. E. M. Kim, C. W. Park, and J. H. Choi, Study of Dyeing Properties by Swelling Agent on meta-Aramid Fiber with Cationic Dyes, *Textile Coloration and Finishing*, **24**(1), 1(2012).
5. I. S. Han and C. B. Lee, Extreme Textiles; Specification and Application of Aramid Fiber, *Fiber Technology and Industry*, **10**, 339(2006).
6. E. A. Manyukov, S. F. Sadova, N. N. Baeva, and V. A. Platonov, Study of Dyeing of Thermostable Para/meta-Aramid Fibre, *Fibre Chemistry*, **37**(1), 54(2005).
7. E. C. Kim and J. S. Bae, Super Fiber Material; Dyeability and Application of Aramid Fiber, *Fiber Technology and Industry*, **15**(1), 34(2011).
8. J. H. Park and B. D. Jeon, Effect of Swelling Agent on Dyeing of Aramid Fiber, Proceedings of the Korean Society of Dyers and Finishers Conference, Kyungsan, Vol.19, No.2, pp.145-146, 2007.
9. Y. A. Son, K. Ravikumar, and J. S. Bae, Development of Cationic Dyeable Polyamide Substrates by Pretreatment with Synthetic Tanning Agent: Statistical Optimization and Analysis, *Textile Coloration and Finishing*, **21**(5), 41(2009).
10. J. P. Hong, M. K. Kim, S. H. Yoon, and W. H. Choi, Dyeing and Printing on Aramid Materials, *Textile Coloration and Finishing*, **23**(4), 298(2011).