한국염색가공학회지
연구논문(학술)

pISSN 1229-0033, eISSN 2234-036X
https://doi.org/10.5764/TCF.2020.32.3.128

염색이 용이한 메타 아라미드 편성물의 염색성에 관한 연구

Dyeing Properties of Easily Dyeable *m*-Aramid Knit Fabric

*Corresponding author
Bum Hoon Lee
(bhlee@shinhan.ac.kr)

이범훈*
신한대학교 섬유소재공학과

Bum Hoon Lee*
Department of Textile Materials Engineering, Shinhan University, Uijeongbu, Korea

Received_September 04, 2020
Revised_September 18, 2020
Accepted_September 22, 2020

Textile Coloration and Finishing
TCF 32-3/2020-9/128-134
ⓒ 2020 The Korean Society of Dyers and Finishers

Abstract Heat and flame protecting cloth is usually made of meta aramid fiber because of its own properties. But the high inter molecular hydrogen bonding and high Tg is the reason of the difficulty to dye meta aramid fiber. Recently, it was commercialized that the easily dyeable meta aramid fiber(AMD) for improving dyeability. In this study, the dyeing properties of AMD dyed with cationic dyes were investigated. The K/S values of AMD were 5~10% higher than these of general meta aramid fiber(AM) in the case of 1%owf caused by the lower crystallinity of AMD. The difference between K/S values of AMD and AM was increased as increasing dyeing concentration. The washing and rubbing fastness grade of AM and AMD were similar and good to very good.

Keywords *m-aramid, carrier, easily dyeable, cationic dyes, fastness*

1. 서 론

고강도, 고탄성, 내열성 및 절연성을 특징으로 하는 슈퍼 섬유는 산업용으로 주로 사용되고 있으며 이 중 메타 아라미드는 타 슈퍼 섬유에 비하여 강도는 떨어지지만 유연하고 부직포 및 방적 공정에서 타 슈퍼 섬유에 비하여 우수하기 때문에 내열성과 절연성을 요구하는 안전/보호 의류분야로 용도가 확대 전개되고 있다[1].

그러나 아라미드 특유의 색상, 높은 유리전이온도 및 구조적 치밀함으로 인하여 염색이 어려워 용도 전개에 제한이 있는 것으로 알려져 있다[2]. 메타 아라미드의 염색은 상업적인 방법으로 양이온 염료(Cationic dye)로 캐리어(carrier)를 적용한 고온고압염색으로 수행되고 있으며 대부분의 연구는 캐리어의 유해성을 낮추거나 경제성을 높이는 연구에 집중되어 수행되고 있다[3-5]. 그리고 염료를 개질하거나 양이온 염료 이외의 배트염료, 분산 염료 등을 사용하여 염색하는 방법이나 섬유의 표면을 개질하거나 플라즈마 등 특수 전처리를 수행하는 등 메타 아라미드의 염색성과 견뢰도를 향상시키기 위한 다양한 연구가 꾸준히 진행되어 오고 있다[6-8].

그 외 메타 아라미드의 분자간 수소결합을 약하게 시키기 위하여 다양한 형태로 합성하고 조합하기 용이한 이온성 액체(ionic liquid)에 대한 연구가 관심을 받고 있다[9]. 또한 아라미드 염색 초기에 양이온 염료와 상업적 측면에서 경쟁적으로 적용되다 상대적인 염색성 저하, 염료의 구조에 따른 염색성의 차이 등의 단점으로 적용하는데 제한이 있었던 분산염료가 최근 초임계 유체를 이용한 염색방법에 대한 연구가 진행되고 있어 다시 관심을 받고 있다[10,11].

한편 염색성 개선을 위한 연구의 일환으로 기존 아라미드 섬유의 염색성을 개선한 섬유들이 메이저 제조업체로부터 개발되어 출시되고 있다. 세계적 기업인 테이진에서도 메타 아라미드의 용도의 확대를 위하여 기개발된 메타 아라미드인 Teijinconex®에 비하여 염색이 용이한 Teijinconex®neo를 출시하여 고객들의 다양한 솔루션을 제공하고 있으며, 염색 용이성으로 인한 다양한 디자인성을 제시하여 Snow Peak와 협력하여 쾌적하고 안전한 캠핑용 의류 제품 및 캠핑 용품까지 확대하고 시장을 주도하고 있다[12]. 메타 아라미드는 제조 방법에 따른 결정화도 및 표면의 요철 특성에 따라 염색성의 차이에 있는 것으로 보고되

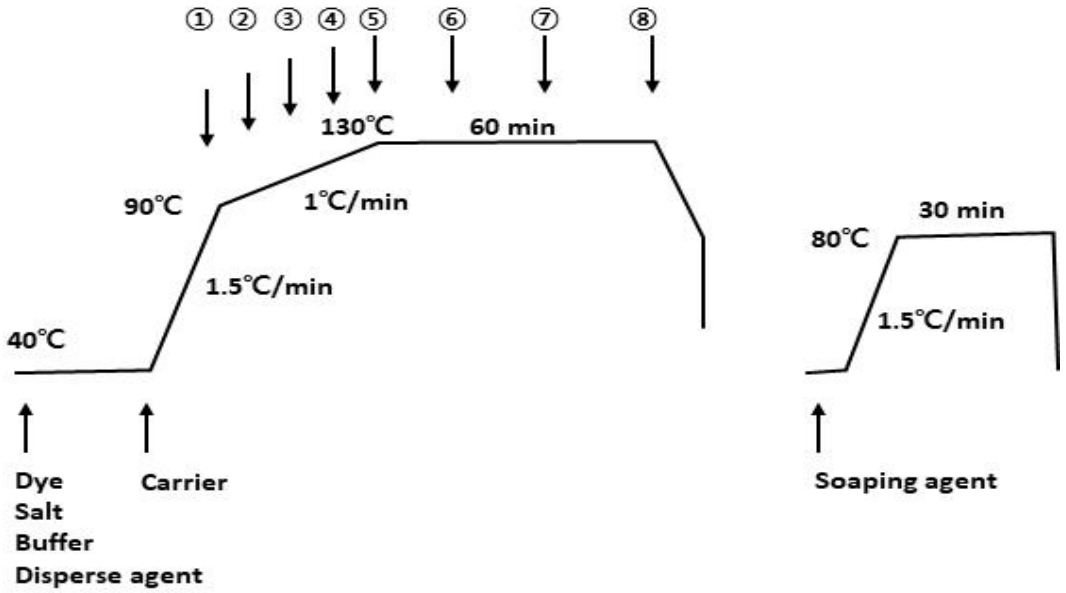

Figure 1. Dyeing process of *m*-aramid knit fabric.

었으나 염색이 용이한 메타 아라미드에 대한 기초적인 자료나 연구가 부족한 상황이다[13].

따라서 본 연구에서는 아라미드 염색에 적합한 시판 양이온 염료와 캐리어를 사용하여 일반적인 메타 아라미드 섬유(AM)와 염색이 용이하도록 제조되어진 메타 아라미드 섬유(AMD)에 대한 염색성의 차이를 캐리어, salt의 농도, pH에 따른 영향 및 온도에 따른 염료의 흡진 및 염료의 농도에 따른 빌드업 특성을 고찰하였다.

2. 실 험

2.1 시료

메타 아라미드 섬유는 ㈜파란(Paran, Korea)에서 20수로 동일한 번수의 일반적인 메타 아라미드(AM) 방적사 및 염색이 용이한 메타 아라미드(AMD) 방적사를 구매하여 22G/G 환편기를 사용하여 중량 135±5gps가 되도록 싱글 조직으로 편직하였다. 원단의 열처리에 따른 영향을 배재하기 위하여 특별한 열처리 공정 없이 정련된 원단을 염색에 사용하였다.

2.2 염료 및 시약

염료는 문헌 조사 결과 논문, 특허 및 현장에서 주로 사용하고 있는 Achroma사의 시판 아라미드용 양이온 염료 3원색으로 Doracryl® Red GL 100%(DR), Doracryl® Blue GL 300%(DB), Doracryl® Yellow XGRL 200%(DY)를 사용하였으며 캐리어와 분산안정제는 염료와 상용성 및 염욕 안정성을 위하여 동일한 회사에서 추천하고 있는 Doracel NMXⅡ, Doragal PKA를 각각 구매하여 사용하였다. 그 외 조제로 사용된 중성염인 Na_2NO_3 (Sodium nitrate, 99%, Duksan, Korea) 및 표준완충용액(Daejung, Korea)은 시약급을 그대로 사용하였다.

2.3 염색

염색은 Figure 1의 조건으로 IR염색기(DL-6000, Daelim starlit, Korea)를 사용하여 액비 1:10으로 염색하였다. 염색조건은 일반 메타 아라미드(AM)과 염색이 용이한 메타 아라미드(AMD)의 염색성 차이를 상대적으로 비교하기 위하여 염료메이커에서 추천한 방법으로 수행하였다.

2.3.1 흡진성

섬유의 종류에 따른 흡진거동을 확인하기 위하여 염료농도 1%owf, 캐리어 20g/L, 중성염 10g/L, Doragal PKA 1g/L에서 액비 10:1로 염색하며 90℃~130℃까지는 10분 간격으로, 130℃ 이후에는 20분 간격으로 시험편을 꺼내 흐르는 물에 세척하여 K/S 값을 확인하는 방법으로 step dyeing을 실시하였다.

2.3.2 캐리어의 농도에 따른 염색

첨가되는 캐리어의 농도가 섬유의 종류에 따른 염색성 차이를 확인하기 위하여 캐리어(Doracel NMXⅡ)의 농도를 0, 10, 20, 40, 60g/L로 변화시켜가며 염색하였다. 이때 염색조건은 염료농도 1%owf, 중성염 10g/L, 안정제 1g/L, pH 4에서 액비 10:1로 실시하였다.

2.3.3 중성염의 농도에 따른 영향

중성염(sodium nitrate)의 농도가 섬유의 종류에 따른 염색성 차이를 확인하기 위하여 중성염의 농도를 0, 5, 10, 20g/L로 변화시켜가며 염색하였다. 이때 염색조건은 염료농도 1%owf, 캐리어 20g/L, 안정제 1g/L, pH 4에서 액비 10:1로 사용하여 실시하였다.

2.3.4 pH의 영향

pH가 염색성에 미치는 영향에 대하여 알아보기 위하여 염욕의 pH를 4, 6, 8 및 증류수로 변화시켜가며 염색하였다. 이때 염료농도 1%owf, 캐리어 20g/L, 중성염 10g/L, 안정제 1g/L, 액비 10:1 모든 염욕은 pH 완충용액을 사용하여 염색하였다.

2.3.5 빌드업성

염료농도에 따른 빌드업성을 평가하기 위하여 염료 농도를 0.25, 0.5, 1, 2, 4%owf로 변화시켜 염색하였다. 이때 캐리어 20g/L, 중성염 10g/L, 안정제 1g/L, pH 4에서 액비 10:1로 사용하여 염색하였다.

2.4 측색

염색물의 표면색은 측색기(X-rite 8200, USA)를 사용하여 D65광원, 관측시야 10˚의 조건으로 Kubelka-Munk 식을 이용하여 K/S 값을 확인하였다.

2.5 견뢰도

세탁견뢰도는 KS K ISO 105-C06(A1S) 방법에 따라 평가하였으며, 마찰견뢰도는 KS K ISO 105-X12 : 2016(크로크미터법)에 따라 평가하였다.

2.6 XRD 분석

X-선 회절분석기(Bruker AXS, USA)를 사용하여 Cu-Kα 방사선, 40kV, 30mA의 조건으로 AM, AMD의 결정성을 상대적으로 비교 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 흡진거동

흡진거동을 확인하기 위하여 염료농도 1%owf, 캐리어 20g/L, 중성염 10g/L, 안정제 1g/L에서 액비 10:1로 염색하며 90℃~130℃까지는 10분 간격으로 130℃ 이후에는 20분 간격으로 시험편을 꺼내 흐르는 물에 세척하여 K/S 값을 확인하는 step dyeing을 실시한 결과를 Figure 2에 나타내었다.

메타 아라미드의 종류 및 염료의 종류와 무관하게 전반적으로 염색시간 45분(110℃)까지는 K/S 값의 증가 곡선이 완만한 반면 110℃이후 K/S의 곡선이 상대적으로 가파르게 증가하는 것으로 보아 흡진이 본격적으로 시작되는 것으로 판단되고 염색시간 65분인 130℃까지 증가하다 이후 K/S 값의 증가는 크게 나타나지 않는 것으로 관찰되었다. 또한 일반 메타 아라미드인 AM에 비하여 염색이 용이한 메타 아라미드인 AMD의 경우 전반적으로 K/S 값이 높은 것을 확인할 수 있었으며 110℃ 이전까지는 큰 차이를 보이지 않지만 120℃~130℃ 구간에서 K/S 값의 차이가 크게 나타나는 것으로 확인되었다.

폴리에스터 섬유의 경우 통상 90℃ 전후에서 증가가 시작되어 130℃에 평형에 도달되는 흡진 곡선과 유사한 거동을 나타

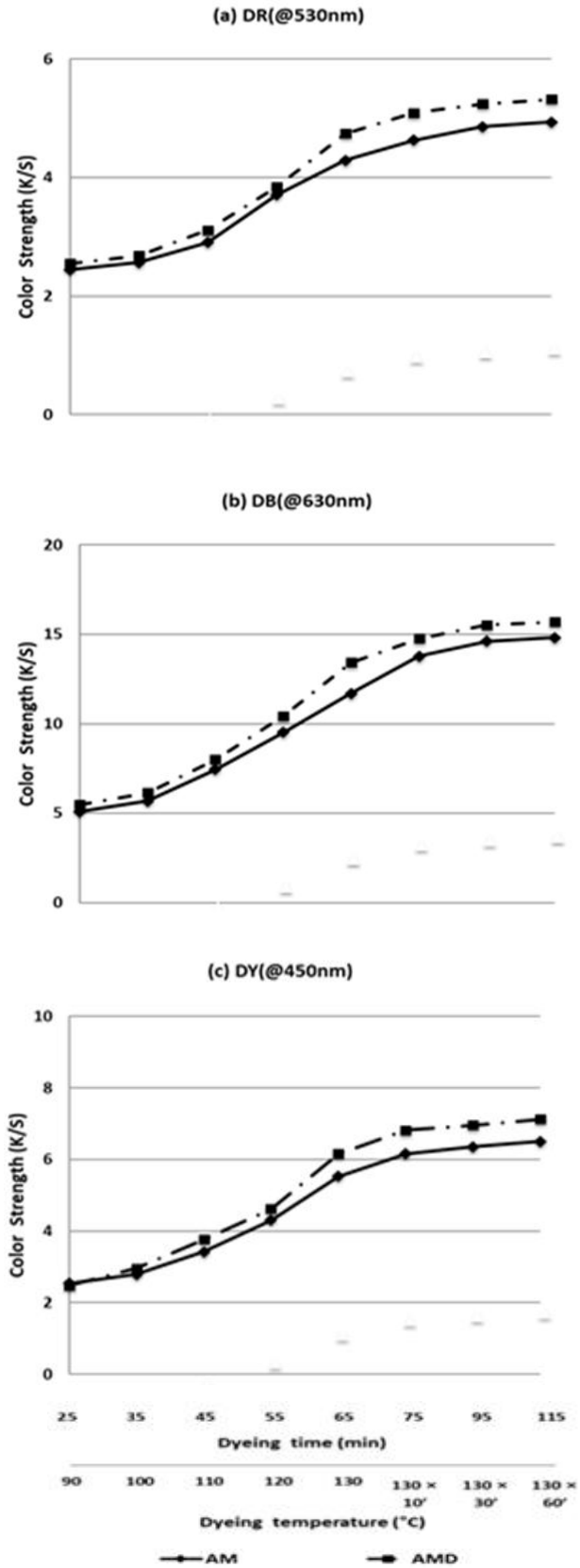

Figure 2. Effect of dyeing time on K/S values of AM and AMD.

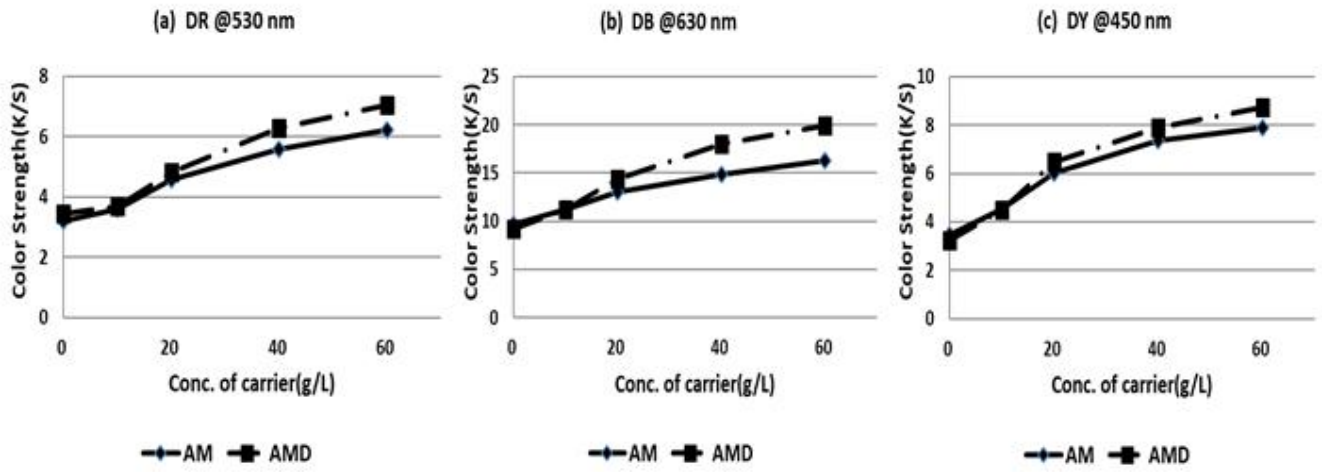

Figure 3. Effect of carrier concentration on K/S values of AM and AMD.

내었으나 흡진이 시작되는 온도가 20℃이상 높고 증가폭 또한 낮은 것으로 확인되었다. 이러한 현상은 폴리에스터에 비하여 메타 아라미드의 Tg가 월등히 높아 상대적으로 흡진되는 양이 작아 흡진이 시작되는 온도가 높고 130℃를 유지하는 시간이 증가함에 따라 K/S 값이 미세하지만 증가하는 것으로 보아 평형에 도달되지 못하고 있는 것으로 추정된다. 염료별로 흡진이 시작되는 온도와 평형이 되는 온도의 차이는 거의 없으나 K/S 값의 차이를 보이는 것은 색소모체의 차이와 함께 염료의 상품명에서 확인할 수 있는 바와 같이 염료 구성성분 중 색소 성분의 함량의 차이도 영향이 있는 것으로 판단된다.

3.2 캐리어의 농도에 따른 염색

캐리어의 농도가 염색성에 미치는 영향에 대하여 알아보기 위하여 캐리어의 농도를 0, 10, 20, 40, 60g/L로 변화시켜가며 염료농도 1%owf, 중성염 10g/L, 안정제 1g/L, pH 4, 액비 10:1의 조건으로 염색한 결과를 Figure 3에 나타내었다.

삼원색 모두 공통적으로 캐리어의 농도가 올라갈수록 K/S 값이 상승하는 것으로 나타났다. 캐리어를 넣지 않았을 때 보다 넣었을 때 2배 이상 증가하는 것으로 보아 심색을 위해서는 다량의 캐리어를 투입하는 것을 고려할 필요가 있다. 특이한 것은 AM에 비하여 AMD의 경우 캐리어의 함량이 상대적으로 낮은 농도인 20g/L 이하에서는 큰 차이를 보이지 않았으나 20g/L 이상에서 K/S 값이 차이가 급격이 나타나는 것으로 확인되었다. 또한 캐리어의 농도가 증가함에 따른 K/S의 증가기울기 역시 AM에 비하여 AMD가 더 크게 나타났다. 이러한 현상은 상대적으로 AMD가 염료의 침투를 도와주는 캐리어의 영향을 많이 받는 것을 의미하며 AM에 비하여 분자간력이 상대적으로 약하기 때문으로 추정된다.

이러한 현상은 Figure 4에서 나타난 X선 회절곡선을 확인한 결과 AMD의 결정성이 AM에 비하여 낮게 나타나는 것으로 확인할 수 있었다.

3.3 중성염의 농도에 따른 염색

중성염의 농도가 염색성에 미치는 영향에 대하여 알아보기 위하여 중성염의 농도를 0, 5, 10, 20, 40g/L로 변화시켜가며 염료농도 1%owf, 캐리어 20g/L, 안정제 1g/L, pH 4, 액비 10:1의 조건으로 염색한 결과를 Figure 5에 나타내었다.

중성염을 사용한 경우 모두 중성염을 넣지 않은 경우에 비해 넣었을 때 K/S 값이 다소 증가하였다. AMD의 경우 AM에 비하여 중성염의 농도에 무관하게 다소 높은 값을 보이긴 하였으나 캐리어의 농도 증가에서 나타난 것과 다르게 중성염의 농도에 따른 차이는 크지 않은 것으로 보아 AM과 AMD의 이온성 차이는 크게 없는 것으로 추정된다.

3.4 pH에 따른 염색

pH가 염색성에 미치는 영향에 대하여 알아보기 위하여 염욕의 pH를 4, 6, 8 증류수로 변화시켜가며 염료농도 1%owf, 캐리어 20g/L, 안정제 1g/L, 액비 10:1의 조건으로 염색한 결과를 Figure 6에 나타내었다.

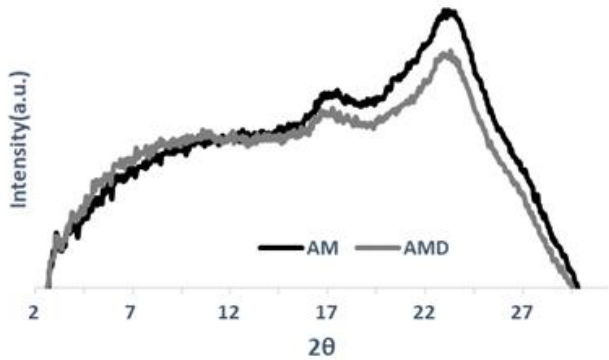

Figure 4. X-ray diffraction patterns of AM and AMD.

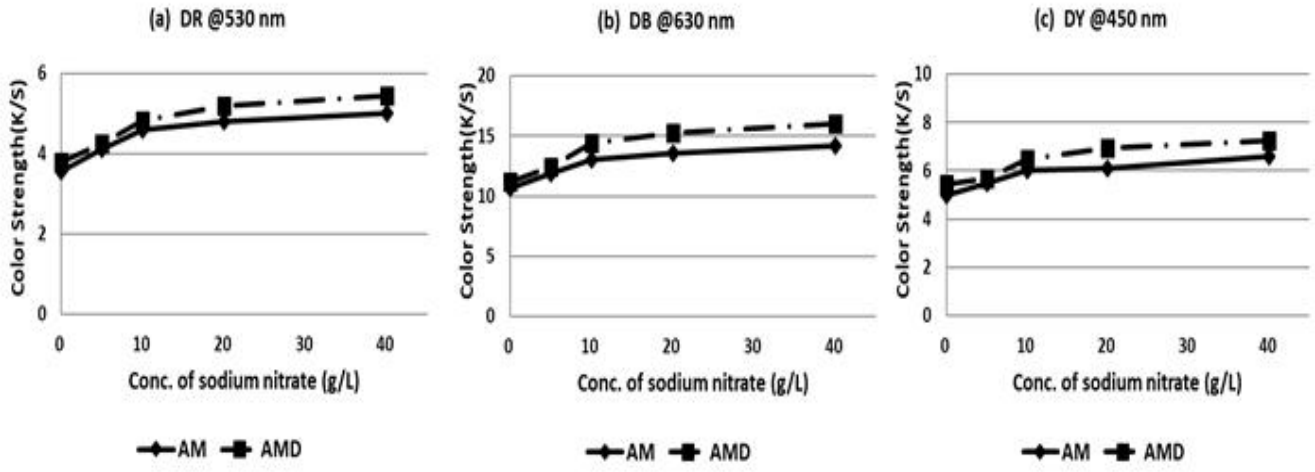

Figure 5. Effect of sodium nitrate concentration on K/S values of AM and AMD.

메타 아라미드의 경우 약산성에서 알칼리까지 고온에서 견딜 수 있는 내약품성을 가지고 있으나 염기성 염료의 경우 산성 및 알칼리성에서 각각 염료가 지닌 (+)charge의 강도가 변할 수 있으며, 물에 대한 용해도가 변화될 수 있고, 알칼리에서는 염료의 침전 및 자체의 색상이 변화할 수 있다. 염료별로 다소 차이는 있었으나 모두 pH 4에서 전반적으로 K/S 값이 다소 높았고 증류수에서도 크게 K/S 값이 떨어지지 않는 것으로 확인되었다. 또한 양이온 염료의 경우 pH에 따른 염료의 이온성 정도의 차이가 있을 수 있으나 pH에 무관하게 AMD가 AM에 비하여 다소 높은 K/S 값을 나타내는 것으로 보아 이온성의 변화에 기인하기 보다는 염료 분자 자체의 침투가 AM에 비하여 AMD가 용이한 것으로 추정된다.

3.5 빌드업성

염료농도에 따른 빌드업성을 평가하기 위하여 염료농도를 0.25, 0.5, 1, 2, 4%owf로 변화시키고 캐리어 20g/L, 안정제 1g/L, pH 4, 액비 10:1의 조건으로 염색한 결과를 Figure 7에 나타내었다.

염료의 종류에 관계없이 염료의 농도가 증가함에 따라 선형적으로 K/S 값이 증가하는 것으로 보아 빌드업 특성이 모두 우수한 것으로 판단된다.

AM에 비하여 AMD의 경우 중색인 2%owf 이하에서는 큰 차이를 보이지 않았으나 2%owf 이상에서 K/S 값이 차이가 급격히 나타나 염료의 농도가 증가함에 따른 K/S의 증가기울기 역시 AM에 비하여 AMD가 더 큰 것은 AMD가 AM에 비하여 염료의 침투성이 더 우수한 것으로 추정된다. 중색의 염색이 필요할 경우 단순히 원사를 변경하는 것으로 염료의 농도를 절반으로 줄일 수 있을 것으로 보이며, 농색이 필요한 경우 AMD를 사용하여 캐리어의 농도를 증가시키면 충분히 달성할 수 있을 것으로 기대된다.

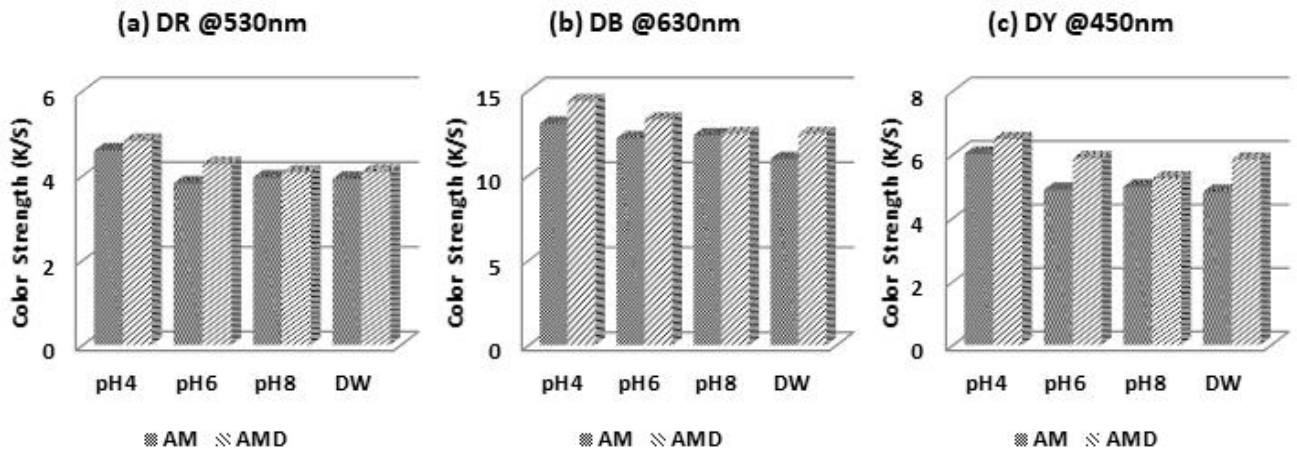

Figure 6. Effect of dyebath pH on K/S values of AM and AMD.

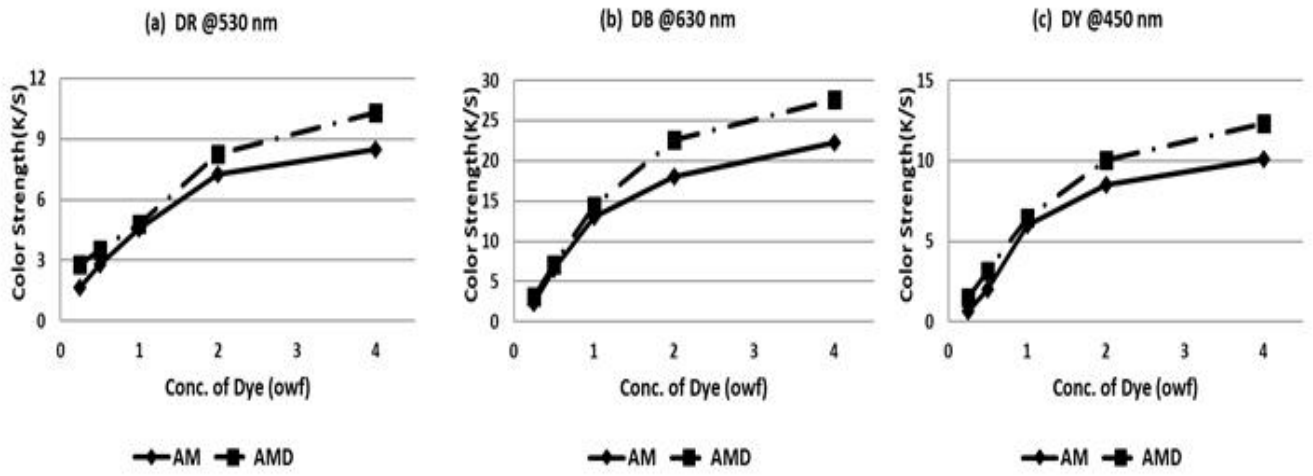

Figure 7. Effect of dye concentration on K/S values of AM and AMD.

3.6 염색견뢰도

염료농도 1%owf, 캐리어 20g/L, 안정제 1g/L, pH 4, 액비 10:1의 조건으로 염색한 AM, AMD 원단에 대하여 세탁 및 마찰견뢰도를 실시하고 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

AM의 경우 세탁견뢰도 및 마찰견뢰도 모두 색상에 무관하게 4-5급으로 매우 우수하게 나타났다. AMD의 경우 DB로 염색한 경우 나일론의 오염과 습마찰견뢰도가 4급인 경우를 제외하면 모두 4-5급으로 매우 우수하게 확인되었다. 이는 동일 염색조건에서 AMD의 상대적인 높은 염착에 기인한 것으로 판단되며 상업적으로 사용하는데 문제가 없을 것으로 판단된다.

4. 결 론

염색성이 용이한 시판 메타 아라미드 섬유(AMD)에 대한 염색성을 일반 메타 아라미드 섬유(AM)의 염색성을 염색 시간별 흡착거동, 캐리어의 농도, 중성염의 농도, 염욕의 pH 및 염료의 농도에 따른 영향을 비교 평가하였다. 캐리어 농도가 증가함에 따라 K/S 값이 증가하였으며 AMD의 경우 AM에 비하여 크게 영향을 받았으며 염료의 농도가 증가함에 따른 K/S 값의 증가 곡선의 기울기가 AMD가 AM에 비하여 높게 나타났으며 이는 AMD의 결정성이 AM에 비하여 다소 낮은 것에 기인함을 X선 회절곡선 분석을 통하여 확인하였다. 중성염의 농도 및 염욕의 pH 변화에 따른 K/S 값은 AMD가 AM에 비하여 다소 높은 것으로 확인되었으나 경향성에서는 큰 차이가 확인되지 않았다. 염색물의 세탁 및 마찰견뢰도의 경우 4급 이상으로 모두 우수하게 나타났다.

감사의 글

본 논문은 2020년도 신한대학교 학술연구비 지원으로 연구되었음.

Table 1. Colorfastness of AM and AMD dyed with cationic dyes

Aramid	Dye	Washing							Rubbing	
		Shade	Stain						Dry	Wet
			Acetate	Cotton	Nylon	PET	Acrylic	Wool		
AM	DR	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
	DB	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
	DY	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
AMD	DR	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
	DB	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4-5	4
	DY	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5

References

1. K. E. Perepelkin, High-strength, High-modulus Fibres made from Linear Polymers: Principles of Fabrication, Structure, Properties, and Use, *Fibre Chemistry*, **42**(3), 129(2010).
2. S. Sadova and N. Baeva, Study of Dyeing of Thermostable Para/Meta-Aramid Fibre, *Fibre Chemistry*, **37**(1), 129(2005).
3. D. M. Lewis, Coloration in the Next Century, *Rev. Prog. Coloration*, **29**(1), 23(1999).
4. A. Nechwatal and V. Rossbach, The Carrier Effect in the m-Aramid Fiber/Cationic Dye/Benzyl Alcohol System, *Text. Res. J.*, **69**(9), 635(1999).
5. D. Sheng, Y. Wang, X. Wang, X. Lu, S. Jiang, H. Pan, G. Cao, and W. Xu, Low-temperature Dyeing of meta-Aramid Fabrics Pretreated with 2-phenoxyethanol, *Color. Technol.*, **133**(4), 320(2017).
6. E. Kim and J. H. Choi, Dyeing Properties and Color Fastness of 100% Meta-aramid Fiber, *Fiber. Polym.*, **12**(4), 484(2011).
7. M. R. Kim, H. D. Kim, and J. J. Lee, Dyeing and Fastness Properties of Vat Dyes on meta-Aramid Woven Fabric, *Fiber. Polym.*, **14**(12), 2038(2013).
8. N. Vu and S. Michielsen, Near Room Temperature Dyeing of m-Aramid Fabrics, *J. Appl. Polym. Sci.*, **136**(45), 48190(2019).
9. K. Opwis, B. Celik, and R. Benken, Dyeing of m-Aramid Fibers in Ionic Liquids, *Polymers*, **12**(8), 1824(2020).
10. H. Zheng and L. Zheng, Dyeing of meta-Aramid Fibers with Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide, *Fiber. Polym.*, **15**(8), 1627(2014).
11. H. D. Zheng, J. Zhang, J. Yan, and L. J. Zheng, Investigation on the Effect of Carriers on meta-Aramid Fabric Dyeing Properties in Supercritical Carbon Dioxide, *RSC Adv.*, **7**, 3470(2017).
12. http://asiantex.net/news/snow-peak-and-teijin-jointly-develop-fabric-utilizing-teijinconex-neo/2020.8.30.
13. H. R. Kim, Cationic Dyeing Properties of m-Aramid Fiber Using Carrier Dyeing Method, M.S. Thesis, Dankook University, 2008.

Authors

이범훈 신한대학교 섬유소재공학과 교수