

<研究論文(學術)>

DMF 처리한 초극세 PET 섬유의 물성 및 염색성

정동석 · ¹이문철

부산대학교 섬유공학과
(2002. 7. 25. 접수/2002. 9. 7. 채택)

Physical and Dyeing Properties of PET Ultramicrofiber Treated with DMF

Dong Seok Jeong and ¹Mun Cheul Lee

Department of Textile Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea
(Received July 25, 2002/Accepted September 7, 2002)

Abstract—Poly(ethylene terephthalate)(PET) filaments of regular(monodenier 2.08d) and ultramicrofiber (monodenier 0.05d) were treated with dimethylformamide(DMF) to observe the structure change of the PET such as shrinkage, density, X-ray diffraction of the UMF treated with DMF were measured. Also, dyeing experiments were performed to see the effects of DMF. The dyeability was improved by DMF treatments, and the equilibrium dye uptake increased in spite of the increase in the density and birefringence and crystallinity. The heat shrinkage appeared in PET UMF treated with DMF at 80°C by TMA, DSC, and Reovibron analysis and T_m peak was shown by DSC analysis.

Keywords: PET ultramicrofiber, DMF treatment, dyeing properties, X ray diffraction, thermal analysis

1. 서 론

고분자와 유기 용제와의 상호작용에 대한 연구가 많이 이루어지며, 또한 공업적으로도 용제 염색과 섬유의 texturing 가공 등에 적용되어 왔다. 합섬섬유를 상용성이 큰 유기 용제로 처리하면, 섬유 고분자 사슬이 팽윤, 가소화되어 구조적인 재배열을 통하여 결정화가 일어난다고 알려져 있다^{1~7)}. 특히 합섬섬유 중 폴리에스테르(PET) 섬유의 구조 변화에 미치는 여러 가지 용제의 작용에 대해 연구가 이루어져 왔다. 용제 중에서 일어나는 염료의 염착 거동과 섬유구조의 변화 등에 대한 여러 가지가 보고되고 있으며, 예를 들면 유

기 용제를 PET 섬유에 처리하여 섬유의 구조변화와 염색 메커니즘의 규명에 관한 연구들이다^{8~10)}.

PET 섬유의 염색 가공에서 유기용매로 처리하면 섬유의 구조 및 물성의 변화와 염색성의 변화를 폭넓게 검토하였으며, 용해도 파라미터가 10과 12 부근의 값을 가진 용매로서 전처리하면 섬유구조에 대한 용매의 가소화 효과 때문에 염료의 확산계수가 증가되어 염색성이 현저히 향상된다고 보고하고 있다^{11,12)}. 이렇게 용제 처리에 따라 팽윤도, 밀도 및 수축율이 증가하며 복굴절율이 감소한다고 하며 분자 배향이 흐트러지고, 결정화와 배향의 완화도 일어난다고 한다. 이러한 용제 섬유간의 상호작용에 관한 연구는 분자상호간의 결합절단, 분자쇄의 완화, 결합의 재형성 등으로 설명되어지고 있다.

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

최근 PET 초극세사는 습식 PU를 용제인 DMF 처리욕에서 처리하여 인공피혁이나 인공스웨드로 제조한다. 이들 부직포나 스웨드 편직물의 가공에는 반발탄성이 있는 촉감 및 부직포에 대한 바인더 효과를 부여하기 위하여 폴리우레탄수지를 표면에 처리한다. 이러한 작업공정에는 DMF를 용제로 사용한 습식 우레탄 공정을 행하고 있다. 또한 세섬도 섬유인 극세사나 초극세사를 중심으로 한 실험은 염색적 특성이 보통 굵기의 섬유에 비하여 색의 외관을 나타내는 시각효과가 실용적인 색의 발현 등에서 해결되어야 할 문제점이 많이 지적되고 있다. 따라서 본 연구에서는 PET와 용해도 파라미터 값이 비슷하여 강한 상호작용을 지닌 DMF(용해도 파라미터 12.14)에 의한 초극세 PET 섬유의 염색성과 물성의 변화를 살펴보기 위하여 단섬유 섬도가 다른 2종류의 PET 섬유(모노데니어 2.08d 및 0.05d)를 DMF로 처리하여, 처리온도(100°C, 120°C)와 처리시간(1, 3 및 5시간)에 따른 염색성 및 승온속도, 염색속도, 결정화의 정도, T_g 변화, 점탄성적 성질 및 밀도 변화 등을 비교 검토하였다.

2. 실험

2.1 시료

시료로서는 PET 레귤러 섬유(75d/36f, 모노데니어 2.08d, 이하 Regular라 함)와 초극세 섬유(75d/24f, P/P 해도형, 36분할, 모노데니어 0.05d, 이하 UMF라 함)를 탄산나트륨 1g/L와 모노젠 1g/L 수용액에서 80°C, 20분간 정련하여 사용하였다. 초극세사 섬유는 NaOH 1%, 100°C에서 30분간 처리하여 용해성분을 제거, 탕세하여 초극세화를 발현하였다. 그리고 사용한 DMF(Katayama제, Japan)는 특급시약을 그대로 사용하였다.

2.2 유기용제 전처리

DMF 전처리는 정련 후 긴장상태에서 100°C와 120°C의 소정시간에서 고압염색기를 사용하여 전처리하였으며, 전처리 후 잔류 DMF를 제거하기 위하여 상온에서 24시간 흐르는 물에서 방치하였다. IR 측정으로 섬유 중에 DMF가 잔존하지 않는다는 것을 확인하였다.

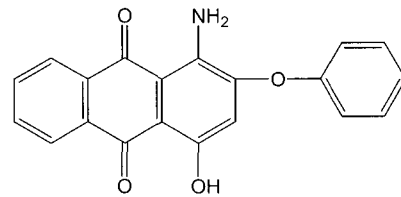
2.3 염색

염료는 분산염료 Disperse Red 60을 사용하였으며 화학구조는 Table 1에 나타내었다. 염색속도는 0.33g/L의 염료농도로 욕비 1000:1, pH 5.0(아세트

산/아세트산 나트륨 완충액)의 염욕에서 염색하였다. 염색 후 표면의 미반응 염료를 제거하기 위하여 아세톤으로 수세, 건조하였다. 염색시료는 95°C의 DMF로 반복 추출하여 분광광도계(Shimadzu 1601, Japan)로 비색 정량($\lambda_{max} = 520\text{nm}$, $\epsilon = 1.397 \times 10^4$)하여 염착량을 측정하였다.

Table 1. Chemical structures of dye used in this study

C. I. Disperse Red 60



$$\lambda_{max}(\text{DMF}) = 521\text{nm}, \epsilon(\text{DMF}) = 1.397 \times 10^4$$

2.4 물성측정

2.4.1 X-ray 회절분석

섬유내부의 결정의 변화를 평가하기 위하여 광각 X-선 회절장치(Rigaku Denki, IIIID=Max, Japan)를 사용하여 DMF 처리한 PET 섬유의 광각 X-선 회절강도 곡선을 구하였다.

2.4.2 열분석

시차주사열량계(Shimadzu DSC-50, Japan)를 이용하여 시료무게 3mg, 승온속도 10°C/min으로 질소 분위기 하에서 측정하였다. 열수축률은 Thermal Mechanical Analysis(Seiko TMA, Japan)를 사용하여 온도범위 30~250°C에서 승온속도 10°C/min에서 측정하였다.

2.4.3 밀도측정 및 결정화도 계산

밀도는 사염화탄소(비중: 1.59)와 *n*-헵탄(비중: 0.68)의 혼합액을 이용하여 밀도구배관법에 의해 온도 23°C에서 측정하였다. 결정화도는 측정된 시료의 밀도로부터 아래의 식에 의하여 계산하였으며, 이때 결정 및 비결정의 밀도값은 1.455g/cm³ 및 1.335g/cm³를 사용하였다.

$$x_c = \frac{\rho_c \cdot (\rho - \rho_a)}{\rho \cdot (\rho_c - \rho_a)} \times 100$$

여기서, x_c : 결정화도(%)

ρ : 시료의 밀도(g/cm³)

ρ_c : 결정영역의 밀도(g/cm³)

ρ_a : 비결정영역의 밀도(g/cm³)

2.4.4 동적점탄성

Rheovibron(Toyo Baldwin, DDV-II-C, Japan)을 이용하여 측정온도 30-200°C 범위에서 동적점탄성 거동을 조사하였으며, 이 때 주파수는 110Hz, 승온속도는 2°C/min로 하여 측정하였다.

2.4.5 복굴절률

편광 현미경(Zeiss, Germany)을 사용하여 시료의 지연율(retardation)을 구한 후 섬유직경으로 나누어 복굴절률을 구하였다. 복굴절률은 10개 시료에 대하여 평균값으로 나타냈다.

$$\Delta n = \frac{r}{d}$$

여기서, r : 지연율(nm)
d : 시료의 지름 (nm)
 Δn : 시료의 복굴절률

2.4.6 SEM 관찰

DMF 처리한 시료에 대하여 주사전자현미경(Jeol JSM-5400, Japan)을 이용하여 금을 증착한 후 그 표면의 상태를 PET 일반사는 $\times 2500$, PET UMF는 $\times 10000$ 의 배율로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 염색성

Fig. 1은 100°C에서 PET 초극세사(UMF) 및 일반사(Regular)를 DMF로 1, 3, 5시간 처리 후 Disperse Red 60으로 염색한 경우의 염색속도곡선을 나타낸 것이다. 일반사의 경우에는 DMF로 처리하였을 때 염착량은 미처리 시료보다 2배정도 증가하나 처리 시간이 증가함에 따라 염착량은 약간 감소하였다. 그러나 초극세사인 0.05 데니어의 경우 일반사와 동일하게 DMF 미처리에 비하여 2배정도 염착량이 증가하나 처리시간이 증가할수록 염착량은 약간 증가하였다.

Fig. 2는 70°C에서 130°C까지 염색온도를 상승시키면서 측정한, DMF처리 및 미처리한 일반사와 초극세사의 염착량을 나타낸 것이다. 일반사의 경우 90°C까지의 염색온도에서는 염착량이 작아 DMF 처리에 따른 염착량의 변화를 구별하기 어렵고, 110°C 이상의 염색온도에서 DMF 처리한 시료의 염착량이 많아지는 것을 확인할 수 있으며, DMF 처리시간은 염착량에 영향을 미치지 않았다. 초극세사의 경우 염색온도가 상승함에 따라 미처리 시료와 비교하여 염착량이 현저히 증가하며 처리시간에 따라서도 염착량이 증가하였다.

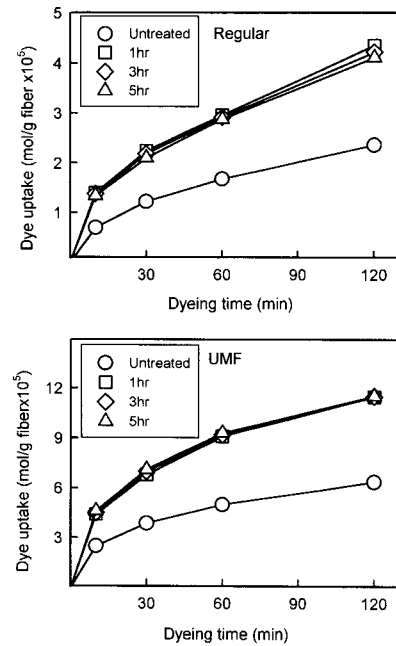


Fig. 1. Dyeing rate of Disperse Red 60 on PET regular(2.08d) and UMF(0.05d) filaments treated with DMF at 100°C.

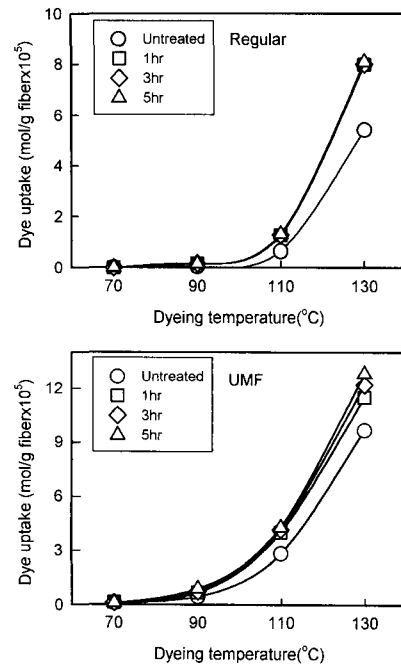


Fig. 2. Relationship between dyeing temperature and dye uptake of Disperse Red 60 on PET regular and UMF filaments treated with DMF at 100°C.

Table 2는 100°C에서 DMF 처리한 경우의 일반사와 초극세사에 대한 평형염착량을 나타낸 것이다. 일반사와 초극세사 모두 DMF 처리하였을 경우 미처리보다 1.5배정도 평형염착량이 증가함을 알 수 있다. 초극세사에서는 120분 염색에서 평형염착량이 거의 도달하였고, 일반사의 경우 120분에서 거의 반염시간에 도달하여, 염착량은 계속 증가하였다.

Table 2. Equilibrium dye uptake of PET regular and ultramicrofiber filament treated with DMF at 120°C

Fiber	Equilibrium dye uptake (mol/g · fiber × 10 ⁵)			
	Untreated	DMF treated		
		1hr	3hr	5hr
Regular	6.30	10.00	10.35	10.54
UMF	9.34	12.32	12.18	12.09

Dyeing was carried out at 100°C for 96 hr.

3.2 물성

Table 3은 DMF 처리에 따른 밀도의 변화와 결정화도를 나타낸 것이다. 일반사보다는 초극세사의 밀도가 큰 값을 나타내고 1시간 처리 부근에서 최대 밀도를 나타내고, 처리 시간이 증가함에 따라 밀도의 증가는 보여지지 않았다. 이는 용제 처리로 인하여 섬유 배향결정화가 생긴 것으로 생각되며, 일반사보다는 초극세사의 경우가 배향결정화가 증가함을 보여준다.

Table 3. Density and Crystallinity for PET regular filament and ultramicrofiber filament treated with DMF

Treatment	Density(g/cm ³)		Crystallinity(%)		
	Regular	UMF	Regular	UMF	
Untreated	1.385	1.391	43.80	48.80	
1hr	1.390	1.415	48.00	68.30	
100°C	3hr	1.392	1.414	49.60	67.60
	5hr	1.390	1.414	48.00	67.60
120°C	1hr	1.399	1.415	55.50	68.30
	3hr	1.394	1.414	51.30	67.60
5hr	1.392	1.414	49.20	67.60	

그리고 DMF 처리에 따른 섬유의 내부 배향성을 측정하기 위하여 복굴절율을 측정하여 Table 4에 나타내었다. 일반사가 초극세사보다 복굴절이 크게 나타났으며, 100°C에서 처리한 것이 120°C보다 크게 나타났다. 즉 초극세사가 일반사보다 내부 배향성이 증가하는 것을 알 수 있으며, 100°C보다 120°C 처리한 시료가 내부 배향성도 증가하였다.

Table 4. Birefringence for PET regular filament and ultramicrofiber filament treated with DMF

Treatment	Birefringence	
	Regular	UMF
Untreated	0.18	0.15
100°C	1hr	0.24
	3hr	0.24
	5hr	0.20
120°C	1hr	0.22
	3hr	0.22
	5hr	0.21

섬유내부의 결정화의 변화를 평가하기 위하여 100°C와 120°C에서 1, 3 및 5시간 DMF 처리한 시료의 X-선 회절강도 곡선을 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 일반사와 초극세사 모두 DMF처리가 미처리보다 결정의 각이 예리하게 되는 것을 알 수 있으며, (110)면의 결정화가 명확히 나타남을 알 수 있다. 이것은 용제 처리에 따른 배향 결정화에 의한 것으로서 밀도의 증가와 결과가 잘 일치함을 볼 수 있다.

Fig. 4는 각각 일반사 및 초극세사를 100°C와 120°C에서 1, 3, 5시간 DMF 처리한 경우의 DSC thermogram을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 DMF 처리시 T_m은 변화하지 않지만, 융점부근에서 피크가 예리하게 나타났다. 특히 초극세사의 경우는 융점 부근에서의 피크가 면적이 줄어들고 있음을 보여주고 있다.

Fig. 5는 DSC thermogram의 저온에서의 온도의 범위를 확대하여 나타낸 것으로 DMF 미처리의 경우에는 120°C 범위에서 T_g가 나타나지만, DMF 처리에서 이러한 온도가 저온과 고온 영역의 2개로 나누어져 나타난다고 생각되어지며, 저온의 온도범위가 80°C 부근에서 드러남을 나타내고 있다.

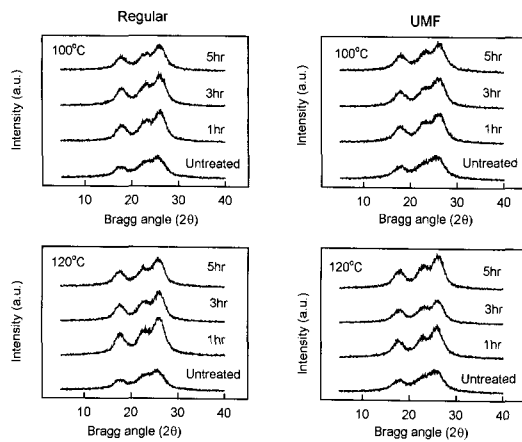


Fig. 3. Wide angle X-ray profiles of PET regular and UMF filaments treated with DMF at 100°C and 120°C.

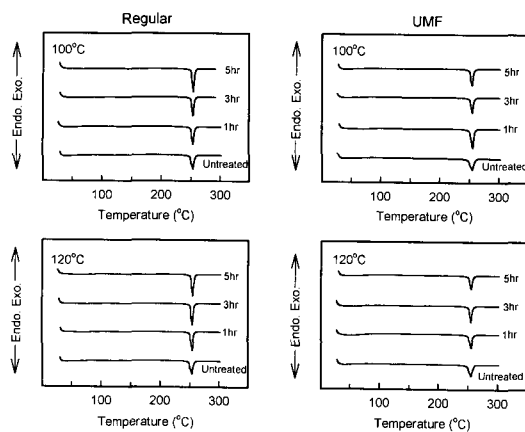


Fig. 4. DSC thermograms of PET regular and UMF filaments treated with DMF at 100°C and 120°C.

Fig. 6은 각각 100°C와 120°C에서 1, 3 및 5시간 DMF 처리 시료에 대한 열 수축률을 나타낸 것이다. DMF 처리에 따라 수축률이 일어나는 온도가 미처리시보다 40°C 정도 이전에 일어나는 것을 알 수 있다. 이것은 DSC 곡선과 $\tan \delta$ 값을 통해서도 알 수 있었다. 또한 DMF 처리가 미처리보다 수축률이 작아지는 것을 나타내고 있다. 이는 DMF 처리에 의한 분자 배향이 향상되는 것이라고 생각되어지며, 밀도의 증가와도 잘 일치한다.

Fig. 7에서는 120°C에서 1시간 DMF 처리한 일반사와 초극세사의 역학적 $\tan \delta$ 값의 온도 의존성을 나타낸 것으로 비결정의 운동이 DMF 처리시에 80°C 부근에서 현저하게 나타남을 알 수 있다. 이것은 DSC와 열분석의 결과와 잘 일치함을 나타

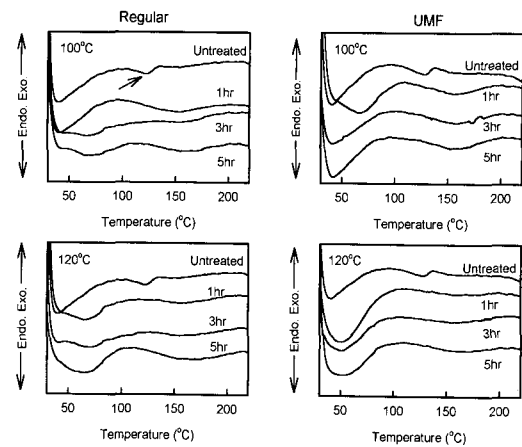


Fig. 5. DSC thermograms of PET regular and UMF filaments treated with DMF at 100°C and 120°C.

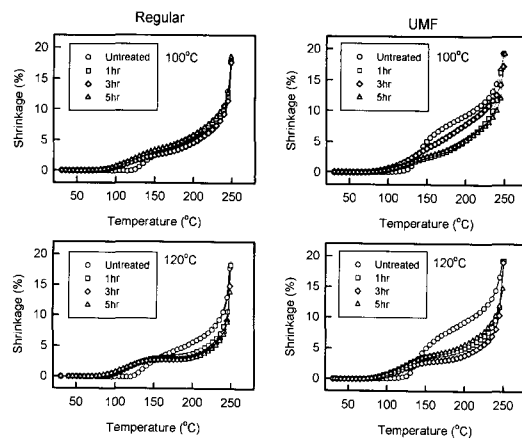


Fig. 6. Shrinkage versus temperature for PET regular and UMF filaments treated with DMF at 100°C and 120°C.

내고 있다. Table 5는 DMF 처리시 가소화에 따른 무게 감량을 나타낸 것이다. 초극세사가 일반사보다 가소화에 따른 무게 감량이 많은 것을 알 수 있으며, 100°C보다는 120°C에서 무게 감량이 증가하였다. 이러한 것은 Fig. 8의 SEM을 이용한 표면의 관찰에 의해서도 확인할 수 있었다. 일반사는 표면의 영향이 거의 보이지 않으나 초극세사의 경우는 표면의 손상이 보여진다.

이상과 같이 본 연구에서 장시간 DMF 처리에 따른 PET 초극세사의 염색성과 물성변화를 살펴 보았다. 초극세사인 0.05d를 일반사인 2.08d와 비교하여 염색성과 물성의 변화를 살펴봄으로써 용제 처리에 따른 초극세사의 염색성의 변화와 구조

의 변화 등을 토대로 하여 향후 연구될 PET 초극세사 부직포나 트리코트 편직물 제조의 기초 연구에 도움이 되리라고 생각된다.

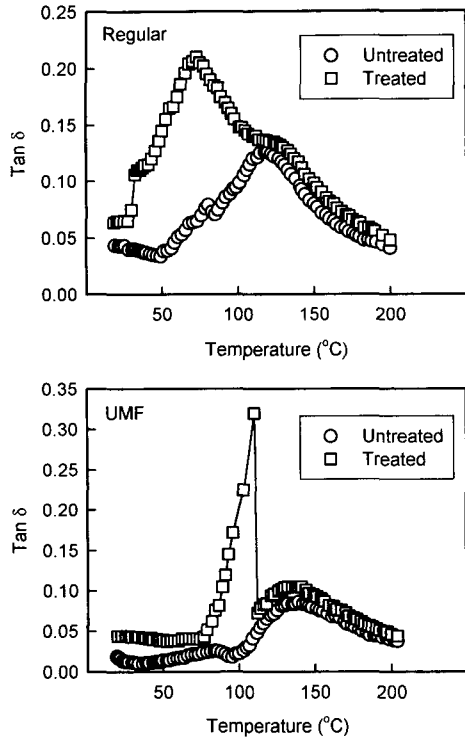


Fig. 7. Tan δ values for PET regular and UMF filaments treated with DMF.(120°C, 1hr)

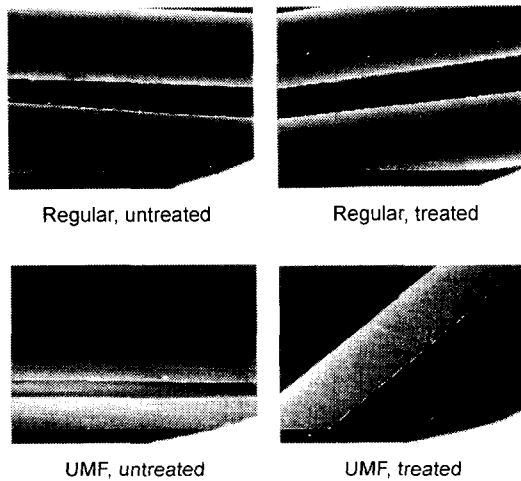


Fig. 8. Scanning electron micrographs of PET regular UMF filaments treated with DMF at 100°C for 1hr.

Table 5. Weight loss for PET regular filament and UMF filament treated with DMF

Treatment	Weight loss (%)		
	Regular	UMF	
100°C	1hr	1.00	2.00
	3hr	1.10	2.00
	5hr	1.10	2.00
120°C	1hr	1.70	2.00
	3hr	1.70	2.60
	5hr	1.70	2.70

4. 결 론

섬도가 다른 2가지 PET 섬유(모노데니어 2.08d 및 0.05d)에 대해 DMF를 100°C와 120°C에서 1, 3 및 5시간 처리하여 분산염료 Disperse Red 60으로 염색하여 염착량의 변화와 DMF 처리에 따른 물성의 변화로서 결정화의 정도, T_g 변화, 점탄성적 성질 및 밀도 변화 등을 비교 검토하여 다음의 결론을 얻었다.

1. DMF 처리한 PET 일반사와 초극세사 모두 염색속도가 현저히 증가하였으며, DMF 처리 시료가 미처리 시료보다 저온에서 염색이 진행되었다. 평형염착량은 초극세사와 일반사 모두 처리시료가 1.5배정도 증가하였다.
2. DMF 처리시 일반사와 초극세사 모두 밀도가 증가하였으며, 초극세사가 일반사보다 크게 증가하였다. 그리고 DMF 처리시료에서 ($\bar{I}10$) 면에서 결정화의 피크가 뚜렷하게 나타났으며, 또한 결정화의 피크가 전체적으로 예리해졌다.
3. DMF 처리시 일반사와 초극세사 모두 복굴절률이 증가하였고, 100°C 처리시료가 120°C 처리 시료보다 증가하였으며, 일반사가 초극세사보다 복굴절이 크게 나타났다.
4. TMA 분석에서 DMF 처리한 시료가 80°C 부근에서 열수축률 현상이 보여지며, 이것을 통하여 T_g 가 80°C 부근에서 나타났다. 또한 T_g 의 감소는 Rheovibron 측정을 통해서도 확인되었다.
5. DSC 분석에서 DMF 처리한 시료가 T_m 부근에서 피크가 예리해졌으며, 처리시간이 증가함에 따라 일반사 보다 초극세사에서 T_m 피크의 길이가 짧아졌다.

감사의 글

이 논문은 2001년 두뇌한국 21사업 핵심분야에서 지원받아 수행한 연구이며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. A. S. Ribnick, H. D. Weigmann, and L. Rebenfeld, Interactions of Nonaqueous Solvents with Textile Fibers Part II : Isothermal Shrinkage Kinetics of a Polyester Yarn, *Textile Res. J.*, **43**, 176~183(1973).
2. A. S. Ribnick, and H. D. Weigmann, Interactions of Nonaqueous Solvents with Textile Fibers Part III : The Dynamic Shrinkage of Polyester Yarns in Organic Solvents, *Textile Res. J.*, **43**, 316~325(1973).
3. A. S. Ribnick, and H. D. Weigmann, Interactions of Nonaqueous Solvents with Textile Fibers Part IV : Effects of Solvents on the mechanical Properties of Various Textile Yarns, *Textile Res. J.*, **44**, 165~173(1974).
4. B. H. Knox, H. D. Weigmann, and M. G. Scott, Interactions of Nonaqueous Solvents with Textile Fibers Part V : Application of the Solubility Parameter Concept to Polyester Fiber-Solvent Interactions, *Textile Res. J.*, **45**, 203~217(1975).
5. H. D. Weigmann, and M.G. Scott, Interactions of Nonaqueous Solvents with Textile Fibers Part VI : Effects of Solvent Treatments on Textured Polyester Yarns, *Textile Res. J.*, **45**, 554~567(1975).
6. H. D. Weigmann, M. G. Scott, A. S. Ribnick, and L. Rebenfeld, Interactions of Nonaqueous Solvents with Textile Fibers Part VII : Dyeability of Polyester Yarns After Heat and Solvent-Induced Structural Modifications, *Textile Res. J.*, **46**, 574~587 (1976).
7. H. D. Weigmann, M. G. Scott, A. S. Ribnick, and R. D. Matkowsky, Interactions of Nonaqueous Solvents with Textile Fibers Part VIII : Mechanism of Dye Diffusion in Solvent-Treated Polyester Yarns, *Textile Res. J.*, **47**, 745~754(1977).
8. I. Hashimoto, Studies on Solvent Dyeing. Part 4 : Shrinking Behavior of Various Polymer Films in Organic Solvents, *J. Text. Machinery Soc.*, **28**, T 126-132(1975).
9. I. Hashimoto, Studies on Solvent Dyeing. Part 5 : Effect of Solvents on Shrink-Starting Temperature of Polymers, *J. Textile Machinery Soc., Japan*, **29**, T-10-15(1976).
10. Y. J. Lim, M. Tahara, T. Takagishi, N. Kuroki, and T. Wakida, Dyeing Behavior of Polyester Fiber Treated with Solvents : Relationship Between Dyeability and Structure of Disperse Dyes, *Sen'i Gakkaishi*, **40**, T-216~220(1984).
11. T. Wakida, H. Kawamura, L. Han, K. H. Kim, T. Goto and T. Takagishi, Changes in Surface Properties of Poly(Ethylene Terephthalate) Treated with Low Temperature Plasma : Effect of Pretreatment with Dimethylformamide, *Sen'i Gakkaishi*, **42**, T-69~74(1986).
12. K. S. Kim and J. I. Raw, Dyeing Properties of Poly(ethylene terephthalate) Film Pretreated with Organic Solvents(I), *J. Korean Fiber Soc.*, **24**, 92~99(1987).