

<研究論文(學術)>

초극세 나일론 6 섬유의 염색성 및 물성에 미치는 열처리의 영향

정동석 · 이두환 · ¹이문철

부산대학교 섬유공학과
(2002. 8. 21. 접수/2002. 11. 19. 채택)

Effect of Heat Treatment on Dyeing and Physical Properties of Nylon 6 Ultramicrofiber

Dong Seok Jeong, Doo Hwan Lee, and ¹Mun Cheul Lee

Department of Textile Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea
(Received August 25, 2002/Accepted November 19, 2002)

Abstract—Nylon 6 staple ultramicrofiber(UMF, 0.07d) and regular staple fiber (Regular, 2.0d) were annealed at 100, 130, 160 and 180°C under tension free for 10 min and 60 min. The treated fibers were dyed with Acid Red 18 and Blue 83. They were adjusted at pH 5.0 of dye bath in buffer solution of CH₃COOH/CH₃COONa(0.1mol/l). Liquor ratio was kept at 1000:1. Dyeing rate of UMF annealed at 100°C was decreased, but was increased for regular nylon. Also dye equilibrium of UMF at 100°C was increased for Acid Red 18, but was decreased for Acid Blue 83. The intensities of X-ray diffraction peaks of UMF increased with increasing annealing temperature. Also the crystallinity of heat-setted fibers by DSC thermogram was well agreed with the tendency of density. Amino end group, moisture regain and water absorbency were decreased with increasing annealing temperature.

Keywords : nylon 6 ultramicrofiber, heat treatment, acid dye, dyeing rate, X-ray diffraction, DSC thermogram

1. 서 론

합성섬유를 초극세화하여 얻어진 섬유제품에 제편직, 염색가공 등 분야별의 기술을 응용하여 신감성, 고부가가치를 부여하는 신합섬에 차별화 상품으로서 이용되어 왔다^{1,3)}. 이러한 극세 내지 초극세 섬유는 실크와 같은 외관, 유연한 태와 합성섬유의 장점을 동시에 지니며, 감각적으로 우수한 특성을 가지기 때문에 다양한 상품이 제조되고 있다. 이들 신합섬은 특수 단면사, 이수축혼섬사 및 열 이력을 달리한 원사의 복합체, 또는 그들의 조

합으로 구성되어 있는 것이 많으나, 세섬도화로 인해 표면의 특성, 염색성 및 물성에 대한 연구가 미흡한 상태이다⁴⁾.

세섬도 섬유를 사용한 소재가 폴리에스테르의 경우에는 형태 안정화를 위해 열처리를 실시하는데, 나일론의 경우도 공정 중에서 부여된 다양한 열이력에 의해 염색성이나 화학적 성질에 변화가 생긴다⁵⁻⁷⁾. 나일론 초극세사도 제품화 공정에서 받는 열적 자극으로 인한 변형의 감소에 따른 수축율을 줄이기 위해 열처리를 실시하고 있으나 그에 따른 섬유 내부의 미세구조 및 염색성에 대한 연구는 거의 없는 실정이다. 일반적으로 나일론은 폴리에스테르에 비하여 열에 대하여 민감하여, 결

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

정영역 등 내부 구조의 변화를 쉽게 받는다^{8,9)}. 또한 나일론을 산성염료와 분산염료로 염색할 경우 열처리에 의해 염착 좌석 및 염착 통로의 감소가 발생하여 염착성이 저하한다¹⁰⁾.

본 연구에서는 나일론 6 일반사, 초극세 단섬유를 사용하여 여러 가지 온도에서 10분 및 60분간 열처리하여 염색속도 및 밀도, X-선회절분석 및 DSC, 수분율, 흡수도 등 물성에 미치는 열처리 온도 및 시간의 영향을 검토하였다.

2. 실험

2.1 시료

시료로서는 나일론 6 일반사 단섬유(섬도 2.05d/단섬유 길이 51mm, regular) 및 나일론 6/폴리에스테르 복합섬유(N/P 해도형, 섬도 3.5d/단섬유 길이 51mm)를 사용하였다. 초극세화는 N/P 복합섬유를 NaOH 1%, 100°C에서 30분간 처리하여 폴리에스테르(P) 성분을 용해 제거, 탕세하여 나일론(N) 초극세사(0.07d, ultramicrofiber, UMF)를 발현하였다. 이들 나일론 단섬유는 탄산나트륨과 정련제(모노젠)를 각각 1g/L 함유하는 수용액에서 60°C, 20분간 정련하였다.

2.2 열처리

단섬유 시료를 무긴장 상태에서 열풍건조기(동원이화학제)에 의해 100, 130, 160 및 180°C에서 10분 및 60분간 열처리하였다.

2.3 염색 및 염착량

나일론 6 일반사 및 초극세사의 염색 실험에 사용한 염료는 균염형 산성염료 C.I. Acid Red 18과 밀링형 산성염료 C.I. Acid Blue 83으로써 특급시약(Tokyo Kasei제, Japan)을 그대로 사용하였다. 염욕은 0.1 mol/L 아세트산/아세트산나트륨 완충액을 사용하여 pH 5.0으로 조정하였다. 염색속도 실험에서 염료농도는 Acid Red 18에 대해서는 2.0×10^{-4} mol/L로, Acid Blue 83은 염료 농도 4.0×10^{-4} mol/L, 욱비 1000:1, 염색 온도는 Acid Red 18의 경우 60°C, Acid Blue 83은 80°C에서 염색하였다. 염색 후 수세, 건조한 염색물은 25% 피리딘 가열 수용액으로 추출하여 비색정량에 의해 염착량을 구하였다.

2.4 X-선 결정구조

시료의 결정구조는 Ni-filter로서 단색화한 Cu-

K α 선을 사용하여 X-ray Diffractometer (Rigaku III D MAX, Japan)에 의해 분말법에 의한 광각 X-선 회절강도곡선을 측정하였다.

2.5 DSC 측정 및 섬유의 결정화도

나일론 일반사와 UMF의 결정화도를 측정하기 위하여 DSC(Seiko DSC 220C, Japan)를 사용하여 질소기류 하에서 승온속도 10°C/min으로 상온에서 250°C까지 측정하여 시료의 ΔH_f 를 측정하였다. 결정화 백분율(%C)은 다음과 같이 계산하였다.

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

여기서 ΔH_0 는 α 상의 완전 결정성 나일론 6의 용해열(166.5J/g), ΔH_f 는 시료의 용해열(J/g)이다.

2.6 밀도 측정

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 각각 측정 후 아래 식에 의해 시료 각각의 결정화도를 계산하였다. 이 때 결정영역의 밀도는 1.10g/cm³, 비결정영역의 밀도는 1.23g/cm³을 사용하였다¹¹⁾.

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

여기서 ρ 는 시료의 밀도(g/cm³), ρ_c 는 결정영역의 밀도(1.23g/cm³), ρ_a 는 비결정영역의 밀도(1.10g/cm³)이다.

2.7 수분율 및 흡수도

시료를 증류수가 들어있는 비이커에 충분히 적신 후 진공건조기(20°C)에서 하루동안 섬유 내의 공기를 뺀 후 원심분리기로 3000rpm에서 15분간 탈수한 후 직물의 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 염화칼륨 및 오산화인이 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), W₀는 건조 무게(g)이다.

2.8 아미노 말단기

섬유 중에 함유된 말단 아미노기 함량은 페놀/메탄올의 70/30의 혼합용액 100mL 중에 섬유를 용해시켜, 지시약으로 티몰블루를 첨가하여 0.05N 메탄올성 염산용액으로 적정하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 염색성

나일론 6 섬유의 열처리에 따른 일반사 및 UMF의 염색성의 변화를 고찰하기 위하여 여러 가지 온도에서 10분 및 60분간 열처리한 Acid Red 18의 염색속도곡선을 Fig. 1 및 Fig. 2에 각

각 나타내었다. 염색성의 변화는 열처리 온도와 시간에 큰 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 일반사의 경우는 각각의 온도에서 10분간 처리하였을 때 100°C에서 처리한 것이 미처리보다 염착량이 높았는데, 130°C 이후에서는 점차 낮아졌다. 또한 60분간 처리하였을 때 100°C에서는 거의 미처리와 같으나, 130°C 이후에서는 염색속도가 감소하였다. 그러나 UMF는 일반사와는 다르게 10분 처리하였을 경우 단시간에서는 미처리가 높게 나타나지만, 60분간의 장시간 처리하였을 경우에는 일반사와 동일하게 100°C에서는 거의 열처리하지 않은 시료와 같은 염착량을 나타내고, 160°C 및 180°C 열처리에서는 급격히 염착량이 감소하였다.

Fig. 3 및 Fig. 4는 각각 10분 및 60분간 열처리한 경우의 Acid Blue 83의 염색 속도곡선을 나타낸 것이다. Acid Red 18과 거의 동일한 경향이 나타나지만, 10분이나 60분 열처리 모두 160°C 이상에서는 염착량이 더욱 감소하는 경향을 보여주고 있다. 또한 UMF의 경우 1시간의 열처리에서는 처

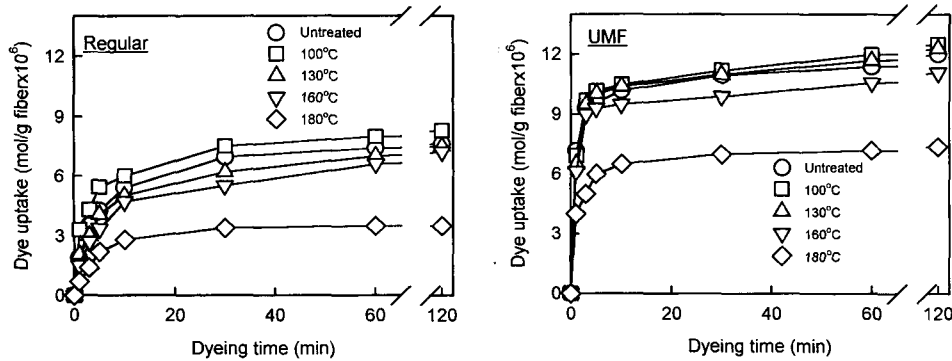


Fig. 1. Dyeing rate of Acid Red 18 on nylon fibers heat-setted for 10 min at various temperatures.

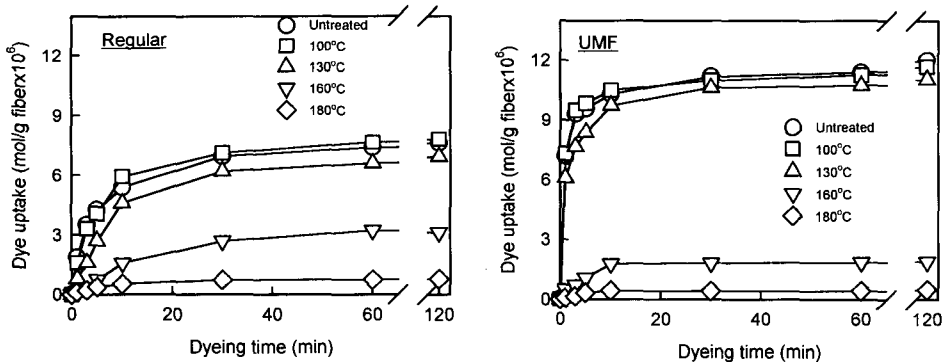


Fig. 2. Dyeing rate of Acid Red 18 on nylon 6 fibers heat-setted for 60 min at various temperatures.

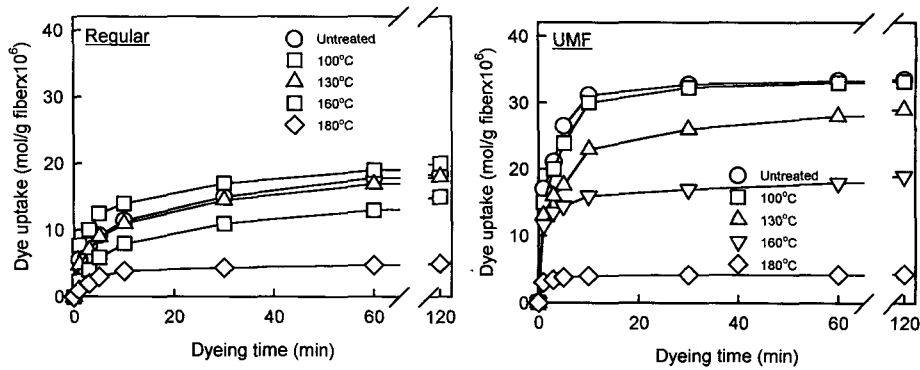


Fig. 3. Dyeing rate of Acid Blue 83 on nylon 6 fibers heat-set for 10 min at various temperatures.

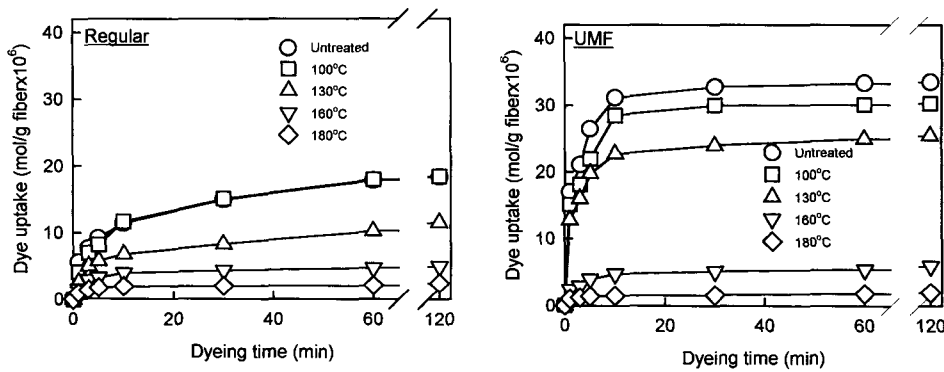


Fig. 4. Dyeing rate of Acid Blue 83 on nylon 6 fibers heat-set for 60 min at various temperatures.

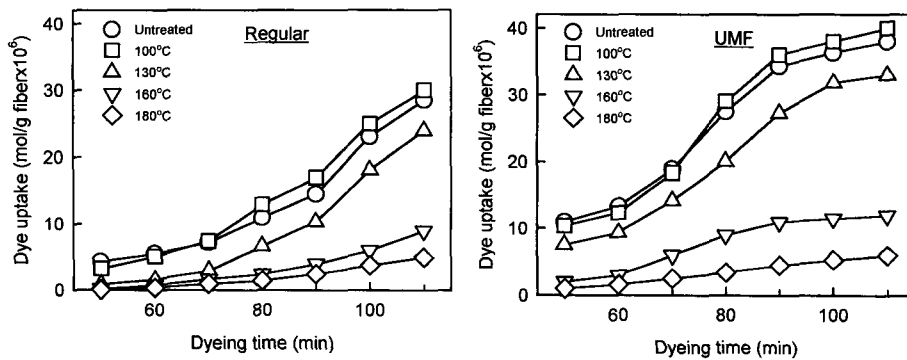


Fig. 5. Time and temperature curve of a dyeing process of Acid Blue 83. Points on line indicate times at which samples were taken from the bath.

리온도가 100°C인 경우도 미처리 보다 감소하며, 160°C 이상에서는 거의 염착이 발생하지 않았다.

Fig. 5는 Acid Blue 83의 시간 및 온도증가에 따른 염착량의 변화를 나타낸 승온속도곡선이다. 일반사와 UMF 모두 승온 과정에서 100°C 열처리에서 70°C 부근에서 염착량이 미처리보다 증가한

다는 것을 볼 수 있다. 또한 초극세사의 경우는 90°C 이후에서는 염착량의 증가가 거의 보이지 않지만, 일반사의 경우는 온도가 증가할수록 염착량이 계속 증가하였다. 또한 열처리 온도의 증가에 따른 승온 과정에서 염착량은 거의 증가하지 않았다.

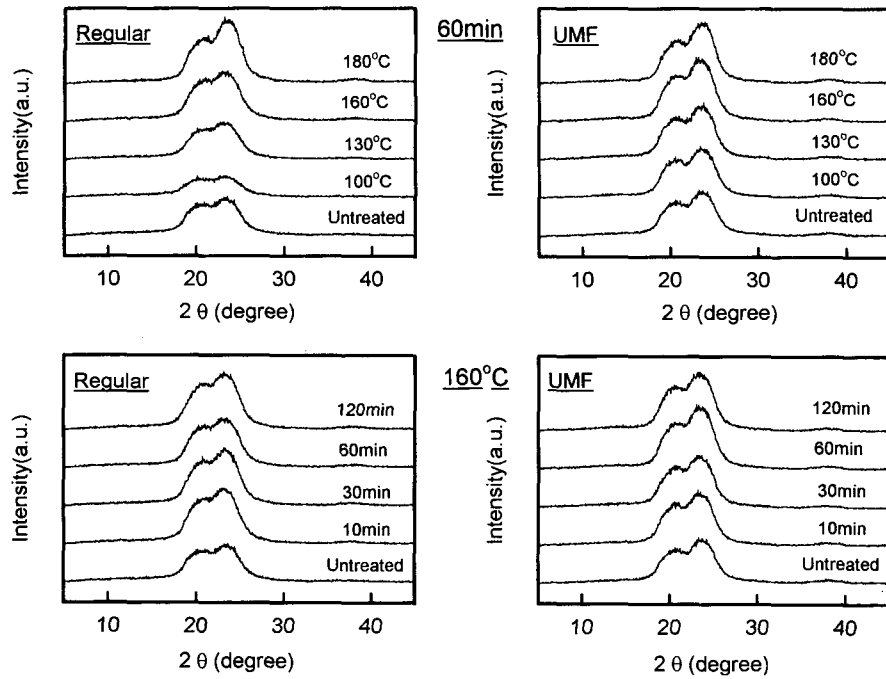


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of heat-set nylon 6 regular fiber and UMF.

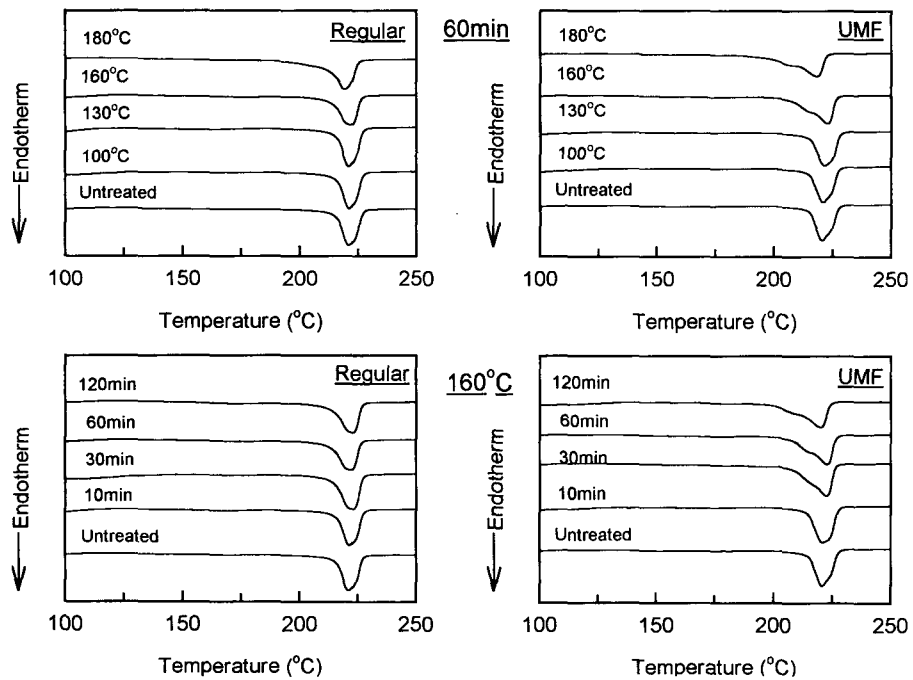


Fig. 7. DSC thermogram of heat-set nylon 6 regular fiber and UMF.

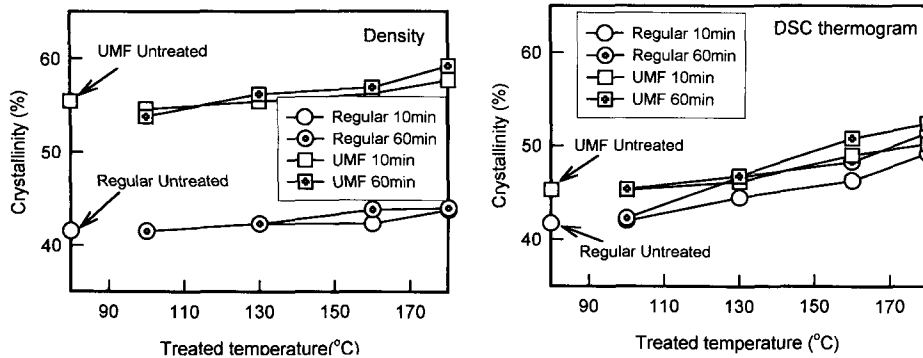


Fig. 8. Crystallinity obtained by density and DSC thermogram of heat-setted nylon 6 regular and UMF.

3.2 X-선 회절, DSC 및 밀도

섬유 내부의 결정의 변화를 평가하기 위하여 광각 X-선 회절장치를 사용하여 여러 가지 온도에서 나일론 일반사와 UMF를 60분 열처리한 경우 및 160°C에서 열처리 시간을 달리한 경우의 회절 강도 곡선을 Fig. 6에 나타내었다. 일반적으로 $2\theta = 20.2 \sim 20.6^\circ$ 부근에서 (200) 회절면이 나타나고, $2\theta = 22.2 \sim 24.0^\circ$ 부근에서 (002+202)면의 회절이 나타나는데, 열처리 온도가 증가함에 따라 회절 피크의 강도가 커지고 피크가 예리해졌다. 이렇게 X-선 회절 피크의 강도가 증가하는 것은 열처리 온도가 증가할수록 결정의 분율이 커짐을 의미한다. 또한 100°C 열처리에서 UMF가 일반사에 비해 피크 강도가 커짐을 볼 수 있다.

열적 성질을 평가하기 위하여 여러 가지 온도에서 나일론 일반사와 UMF를 60분간 열처리한 경우의 DSC thermogram과 160°C에서 열처리 시간을 달리한 경우의 DSC thermogram을 Fig. 7에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 일반사와 UMF 모두 열처리 온도가 160°C까지는 용점 피크의 변화는 거의 없지만, 180°C에서는 용점 피크의 감소가 보여진다. 또한 UMF의 경우 160°C, 30분 이상의 열처리에서는 일반사에서 보여지지 않았던 어깨 피크가 나타났다. 또한 일반사와 UMF의 결정화도를 측정하기 위하여 ΔH_f 를 측정하여 얻어진 결정화 백분율(%)과 밀도법에 의해 구한 결정화도의 열처리 온도 및 시간에 따른 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 일반사와 UMF 모두 열처리 온도가 증가함에 따라 결정화 백분율이 증가함을 보여준다. 즉 열처리 온도가 증가함에 따라 결정화 백분율이 증가하고 있다. 또한 결정화 백분율과 동일하게 처리온도가 증가할수록 일반사와 UMF 모

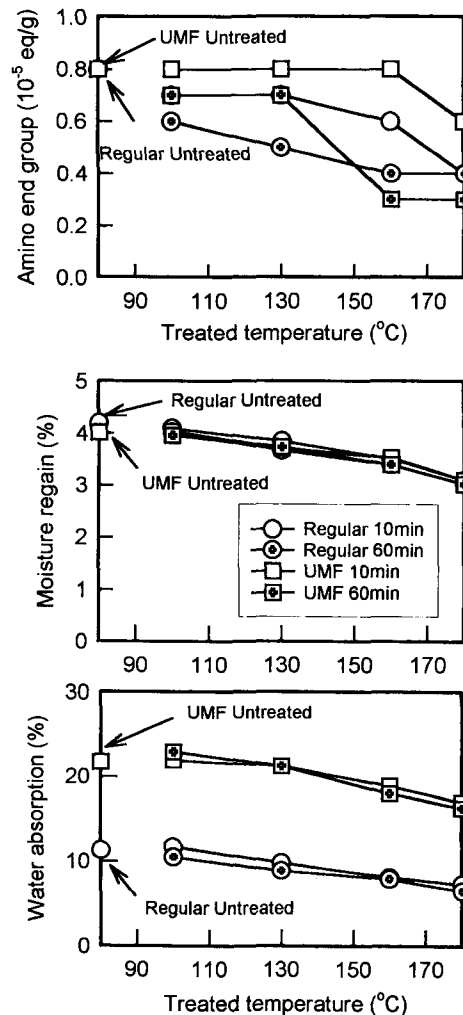


Fig. 9. Amino and group, moisture regain and water absorption of heat-setted nylon 6 regular and UMF.

두 밀도가 증가하였다.

3.3 아미노 말단기, 흡수도 및 수분율

Fig. 9는 열처리 온도에 따른 일반사와 UMF의 아미노 말단기의 변화와 흡수도와 수분율의 변화를 나타낸 것이다. 아미노 말단기는 일반사의 경우에는 온도가 증가할수록 10분 처리 시보다는 60분간 처리의 경우가 낮아지고, 처리온도가 증가함에 따라 아미노 말단기 수가 적어졌다. 또한 10분 처리한 UMF 경우에는 180℃를 제외하면 미처리와 아미노 말단기의 차이는 거의 없지만, 60분 처리에서는 온도가 증가함에 따라 아미노 말단기가 감소하고 있다. 그리고 아미노 말단기 변화와 거의 동일하게 처리시간이 10분 처리보다 60분 처리에서 감소가 크게 나타나고, 처리 온도가 증가함에 따라 수분율과 흡수도는 감소하고 있다. 또한 일반사 나일론이 UMF 나일론보다 처리온도가 증가할수록 그 감소율이 더욱 컸다.

4. 결 론

나일론 일반사 및 UMF 단섬유(모노데니어 2.0d 및 0.05d)를 여러 가지 온도에서 열처리하여 산성 염료 Acid Red 18 및 Blue 83으로 염색하여 염색 속도, 염색평형을 구하였으며, X-선 회절곡선, DSC 분석, 수분율 및 흡수도를 비교 검토하여 다음의 결론을 얻었다.

1. 100℃에서 10분과 60분 열처리하여 Acid Red 18과 Blue 83으로 염색하였을 경우 일반사는 미처리보다 염색속도가 증가하였다. 그러나 10분 열처리에 의한 UMF의 염색속도는 거의 동일하였으나, 60분 열처리의 경우는 감소하였다.
2. X-선 회절 분석 결과 100℃에서 열처리한 경우는 미처리와 거의 동일한 피크곡선을 나타내었으나, 130℃ 이후에서는 일반사, UMF 모두 회절 피크 강도는 증가하였으며, 밀도도 열처리 온도가 높아짐에 따라 증가하였다. 또한 DSC 분석 결과도 이러한 경향을 잘 나타내고 있다.
3. 열처리온도가 증가함에 따라 일반사, UMF 모두 아미노 말단기, 수분율 및 흡수도는 감소하였다. 특히 고온에서 장시간 열처리시 아미노 말단기의 감소가 두드러졌다.

참고문헌

1. Y. Washino, "Functional fibers Trends in Technology and Product Development in Japan", Toray Research Center. Inc, Tokyo, pp.246~298(1993).
2. Y. Suzuki, "Trend and Problems of Dyeing and Finishing Techniques of Filament Fabrics from "New Synthetic Fibers", *Dyeing Industry, Jpn.*, **38**, 229~233(1990).
3. M. Burkinshaw, "Chemical Principles of Synthetic Fibre Dyeing" Chapman & Hall, London, UK, pp.211~216(1995).
4. F. Fourne, "Synthetic Fibers" Kosel, Kempten, Germany, pp.217~223(1999).
5. T. Shimizu and U. Miyaoka, "The Effect of Dry Heat-Treatment on The Dyeing Property of Amilan with a Levelling Acid Dye", *Sen'i Gakkaishi*, **14**, 563~566(1958).
6. L. A. Oriani and A. L. Simal, "Structure of Heat-Treated Nylon 6 Fibers. I. Application of the Arrhenius Equation", *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1973~1985(1992).
7. N. Prasad, J. Patnaik, N. Dohidar, and T. Mishra, "Effect of Temperature on Nylon 6 Fibers at Different Denier Values and Study of Macromolecular Parameters by SAXS Technique" *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1753~1759(1998).
8. A. L. Simal and A. R. Martin, "Structure of Heat-Treated Nylon 6 and 6.6 Fibers. II. Recrystallization Mechanism", *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 453~474(1998).
9. N. S. Murthy, R. G. Bray, S. T. Correale, and R. A. F. Moore, "Drawing and Annealing of Nylon 6-Fibers: Studies of Crystal Growth, Orientation of Amorphous and Crystalline Domains and Their Influence on Properties", *Polymer*, **36**, 3863~3873(1995).
10. A. L. Simal and L. A. G. Oriani, "Structure of Heat-Treated Nylon 6 Fibers. II. Structural Stability and Dye Leveling " *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1987~1997(1992).
11. S. B. Warner, "Fiber Science", Prentice-Hall, New Jersey, pp.40(1995).