Poly(m-phenylene isophthalamide)의 고발색, 고견뢰도 날염기술에 관한 연구

김경미, 조성훈 한국섬유소재연구원 e-mail:dyefin@koteri.re.kr

A Study on the Printing Technology of Poly(m-phenylene isophthamide) with High Color Yield and Dyeing Fastness

Kyung-mi, Kim, Seong-hun Cho Korea High Tech Textile Research Institute

요 약

Poly(m-phenylene isophthamide) 섬유는 Nomex® 또는 Arawin®이라는 상품명으로 판매되고 있으며, 고내열성과 고강도의 특성 때문에 안전보호복, 내열성 보호재, 산업용 섬유재료 및 소방·용접복의 용도로 각광받고 있다. 그러나 Poly(m-phenylene isophthamide)의 고결정성에 의한 치밀한 분자구조는 일반적인 방법으로 염색이 어렵고 피염물의 고견뢰도의 확보가 불가능하기 때문에 시장성이 확보된 패션소재로서 사용이 제한적이다. 본 연구에서는 2020년 보급에 정인 해군용 난연 함상복 소재에 근래 개발된 Poly(m-phenylene isophthamide) 섬유의 염색기술을 기초로 하여 날염처방을 선정하고, 날염 후 최적 증열조건을 확보하여 Poly(m-phenylene isophthamide) 섬유소재의 의복으로서의 용도확대 가능성을 확인하였다.

1. 서론

의무복무제도를 시행하고 있는 우리나라의 해군은 약 7만여 명으로 전체 총병력의 11.1%를 차지하고 있 는데, 전투함정, 상륙함정, 기뢰전 함정 및 잠수정 등 에 탑승하고 해상에서 임무를 수행해야 하는 반면 육 군에 비해 군수물자의 조달에 있어서는 크게 열악한 편인 것으로 나타나고 있다.

해군은 육군에 비하여 병력규모가 작기 때문에 근무복에 대한 개선 요구가 상대적으로 작고 소외된 것이 사실이며. 이에 따라서 해군의 함상복은 초창기 모델이 현재까지 유지되고 있다. 기존 해군의 근무복은육상 근무자용 근무복, 함상복 대용으로 사용되는 근무복, 당가리/셈브레이, 고속정 전투복, 잡수함 복 등여러 종류의 피복형태를 혼용하여 사용하고 있기 때문에 보급품의 다양성으로 인한 품질관리, 재고관리및 복종에 따른 생산비용 지출 등에 대한 문제점이 있다.

현재 사용되고 있는 해군복은 크게 근무복과 셈브 레이 원단으로 나뉘어져 있으며, 착용하는 시기, 용도 에 따라서 소재 부문이 다소 차이는 있으나 모두 폴리 에스터/양모 50:50의 직물소재로 구성되어 있다. 올해부터 신규 보급예정인 해군용 난연 함상복은 기존 해군복이 가지고 있는 장점은 그대로 살리면서 난연성과 강도를 높일 수 있도록 난연 레이온/Poly(m-phenylene isophthamide) 소재를 사용하고 있으나, 난연 함상복의 경우 위장무늬 날염가공을 구현해야 하는 문제점이 있다. 난연 레이온의 경우는 일반 레이온과 염착거동이 같기 때문에 날염가공에 문제가 없으나, Poly(m-phenylene isophthamide) 소재의 경우과량의 Benzyl Alcohol 또는 Benzyl Ether 계통의 Carrier와 함께 가염이 가능한 Cation Dyestuff를 사용하고 염색온도도 135℃ 이상으로 매우 높기 때문에 대표적인 난염(難染)섬유로 알려져 있으며, 날염가공에 대한 기술개발은 전무한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 대표적인 난염 섬유로 알려져 있는 Poly(m-phenylene isophthamide)에 적합한색호(Color Paste)의 처방을 개발하고, 전처리 조건과증열조건에 따른 염색성 비교 및 견뢰도를 측정하여 Poly(m-phenylene isophthamide)의 날염기술개발 및향후 상용화 가능성에 대한 연구를 진행하였다.

2. 실험

2.1 시료

본 연구에서 적용한 소재는 Poly(m-phenylene iso phthamide) 24%, 난연레이온 67%, (Poly-p-Pheny le ne Benzobisoxazole) 5%, 도전사(나일론) 4%의 비율로 소모방적사 방적공정으로 방적한 원사를 사용하였으며, 각각의 섬유는 다음과 같은 물성확보를 위하여 사용하였다. 이와 같이 다양한 원료를 사용하여 방적한 이유는 해군용 난연 함상복에 적합한 물성과 염색견뢰도를 확보하기 위함이며, 수차례의 실험을 통하여 대량 생산이 가능한 배합비율을 확정하였다.

[표 1] 사용원사 및 목적

원료명	사용목적	비율(%)
Poly(m-phenylene isophthamide)	난연성 증진, 강도보완	24
난연레이온	염색성 확보	67
(Poly-p-Phenylene Benzobisoxazole)	강도보완	5
도전사(나일론)	대전방지성 확보	4

[표 1]과 같은 비율로 방적된 방적사는 경사밀도 4 12本/inch, 위사밀도 378本/inch의 편2중직 직물로 제직하여 사용하였다.

2.2 시료의 전처리

직물의 표면에 부착되어 있는 불순물을 제거하기 위하여 먼저 모소기에서 표면에 있는 피브릴을 제거한 후에, 액류 정련기에서 정련제를 $60g/\ell$ 를 사용하고 최고온도 95℃에서 30분간 전처리한 후에 150℃의 온도에서 90초의 조건으로 건조하였다. 건조된 시료는 색호가 원단의 표면에 많이 도포되도록 하기 위하여 Conti Press에서 실린더 온도 170℃로 처리하였다.

2.3 액체암모니아 전처리

액체암모니아는 셀룰로오스 소재의 염색성 개선, 견뢰도 증진 및 형태안정성 확보 등을 목적으로 처리 하는 것이 일반적이나, M. Nicolai, J. Lee 등의 연구에 따르면 Poly(m-phenylene isophthamide)의 염색성과 견뢰도 증진에도 효과적인 것으로 알려져 있다. 본 연 구에서는 Poly(m-phenylene isophthamide)의 날염기 술개발과 함께 액체암모니아를 처리한 시료와 미처리 된 시료의 염색성 및 견뢰도를 상호 비교하여 Poly(m-phenylene isophthamide) 섬유의 액체암모니아 효과 를 확인하고자 하였다.

액체암모니아 처리는 -33℃, 진공의 조건에서 액화된 암모니아에 시료를 5-6초간 침지하여 처리한 원

단에 120℃의 온도에서 2회 증열로 잔류 암모니아를 휘발시켜 처리하였다.

2.4 원호(Mother Paste)의 제조

날염에 사용되는 색호는 염료의 번점을 방지하기 위하여 점도를 가지고 있어야 하며, 무늬를 인날(印捺)한 후에 건조기에서 즉시 건조될 수 있어야 하며, 보조제로 사용되는 균염제, 습윤제, pH 조절제 등과함께 혼합하여도 겔화, 점도저하 등의 현상이 발생하지 않아야 한다. Poly(m-phenylene isophthamide) 염색에 관한 선행연구에 따라서 색호의 처방에 증점제인 Hydroxy Ethyl Cellulose와함께 균염제로 NaNOs, 습윤제로 Urea, 팽윤제로 Benzyl Ether, pH 조절제로 Formic Acid를 사용하고, 점도조절을 위하여 증류수를 사용하여 날염시 최적점도인 10,000-12,000cps로맞추었으며 구체적인 사용량은 [표 2]와 같이 나타내었다.

[표 2] 색호의 구성 및 처방

원료명	사용목적	비율(%)
Hydroxy Ethyl Cellylose	점도조절제	7.5
NaNO ₃	균염제	20.0
Urea	습윤제	10.0
Benzyl Ether	팽윤제	30.0
Formaic Acid	pH 조절제	1.0
물		92.5

2.5 색호(Color Paste)의 제조

날염에 사용되는 염료는 Poly(m-phenylene isopht hamide)의 일반적인 염색공정에서 사용되는 시판염료 인 Astrazon® 염료 3원색과 Black Color를 정제없이 사용하였으며, 염료에 대한 상품명과 C. I. No.는 아래 [표 3]에 나타내었다.

[표 3] 사용염료 및 C. I. No

Color	상품명	C. I. No
Red	Astrazon Red GL-N	Basic Red 29
Yellow	Astrazon Golden Yellow GL-E	Basic Yellow 28
Blue	Astrazon Blue FGGL	Basic Blue 41
Black	Astrazon Black FDL	Basic Black 10

2.4에서 준비된 원호에 Cation 염료를 [표 4]와 같이 각각 1%, 3%, 5% 농도로 혼합하여 색호를 준비하였으며, 염료의 고른 혼합을 위하여 Mechanical Stir를 사용하여 5분간 혼합하였다.

[표 4] 색호 혼합 처방

염료양(%)	Moter Paste9%)	합계
1.0%	99.0%	100%
3.0%	97.0%	100%
5.0%	95.0%	100%

2.6 날염 및 증열조건

날염에 사용된 시료는 2.2의 전처리 시료와 2.3의 액체암모니아 처리된 시료를 사용하였으며, 실험실용 날염기에서 Squeeze 압력 3 bar, Squeeze 속도 3m/mi n의 조건에서 Screen Mesh 110의 Screen을 사용하여 날염하였다. 각각의 시료는 스팀조건 100℃, 100%와 1 20℃, 100% 조건에서 60분간 증열한 후 상온→고온→ 상온의 조건에서 수세한 후 자연 건조하였다.

2.3 물성분석

각각의 조건에서 날염, 증열 및 수세 한 시료의 Color UColor Strength 확인을 위하여 CCM(Gretag Macbeth i5)을 사용하여 K/S값을 측정하였다.

조건별 시료의 견뢰도는 세탁견뢰도(KS K ISO 10 5-C06), 일광견뢰도(KS K 105-B02), 마찰견뢰도(KS K 105-X12) 시험을 진행하였으며, Grey Scale을 사용하여 육안판정하여 시료의 견뢰도를 판정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 날염시료의 K/S 값 측정결과

각각의 조건에서 날염 및 증열한 시료의 K/S 값을 측정하여 시료의 색 농도를 확인하였는데, K/S 값은 3 80-700mm의 파장범위에서 10mm마다 측정한 반사율(Re flectance) 값을 아래 식에 적용하여 구해지며 일반적으로 K/S 값은 수치가 높을수록 색농도가 높다는 것을 의미한다.

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

염료농도 1%, 3%, 5%의 농도에서 Red, Yellow, Blue 및 Black 색상의 날염 시료에 대한 K/S 값은 농도가 높아짐에 따라서 증가하였으며, 색농도의 증가 추세로 보아 5% 이상의 농도에서도 색농도는 염료가 일정농도가 될 때까지 지속적으로 증가할 것을 예상할수 있었다. 전처리 조건에 따른 K/S 값을 확인한 결과, 색상에 따라 차이는 있으나 액체암모니아 처리된시료가 미처리 시료에 비해 약 20~30% 정도 높은 것

으로 나타났다. 한편 증열온도에 따른 K/S 값을 확인 한 결과 100℃, 100%의 조건으로 증열한 시료가 12 0℃, 100%의 조건을 증열한 시료보다 미세한 차이로 높게 나타나는 것을 확인하였으며, 그 결과는 [표 5]에 나타내었다.

[표 5] 처리 조건에 따른 K/S값 비교

Color	처리구분	염료농도(1%)		염료농도(3%)		염료농도(5%)	
	시니기판	100℃	120°C	100℃	120°C	100℃	120°C
D 1	미처리	34.4	37.2	35.2	42.5	45.9	45.1
Red	액체 암모니아	43.7	45.3	50.6	47.3	51.8	54.5
Yellow	미처리	19.2	17.3	19.6	23.0	25.6	23.7
	액체 암모니아	21.3	23.6	27.2	26.9	35.0	31.3
Blue	미처리	43.7	53.4	50.5	64.4	81.8	66.0
	액체 암모니아	55.7	52.7	71.0	63.0	101.8	92.1
Black	미처리	33.9	36.4	42.8	39.3	45.0	46.8
	액체 암모니아	46.1	45.3	52.6	52.6	58.3	55.3

전처리 및 증열조건 차이에 따른 K/S 값의 변화를 종합해 보면, 액체암모니아 전처리+증열온도 100 ○ 미처리+증열온도 100 ○ > 액체암모니아 전처리+증열온도 120 ○ 이 저리+증열온도 120 ○ 이 소으로 K/S 값이 높은 것으로 나타나 액체암모니아 처리된 날염시료를 100 ○, 100%의 증열조건이 Poly(m-phe nylene isophthamide)에 대한 최적의 증열조건인 것으로 나타났다.

3.1 날염시료의 견뢰도 분석

각각의 조건으로 염료농도 5%로 날염된 시료의 세탁견뢰도를 시험한 결과, 세탁견뢰도는 거의 모든 시료에서 비슷한 결과로 나타났는데, 증열 및 수세 시 남아있던 염료가 이염되어 발생하는 견뢰도의 저하인 것으로 추측되었다. 특히 나일론과 양모에서의 견뢰도가 다른 섬유에 비해 상대적으로 낮은 것은 실험에 사용된 염료가 나일론과 양모에 친화력을 갖는 염료이기 때문인 것으로 판단되며, 세탁견뢰도 시험결과는 [표 6]에 나타내었다.

동일한 시료의 마찰 및 일광견뢰도를 측정한 결과 마찰견뢰도의 경우는 건, 습 모두 3-4급 이상의 양호 한 견뢰도를 보였으며, 일광견뢰도는 Blue와 Black C olor에서 1-2~2급의 낮은 시험결과를 보였는데, 관련 시험결과는 [표 7]에 나타내었다.

이상의 색상에서 K/S 값이 상대적으로 높지만, 견뢰도가 낮은 것으로 보아 사용된 염료가 섬유표면 에 흡착은 충분히 되었으나 염착이 불충분한 것으로 판단되어 증열 방식과 조건에 대한 좀 더 자세한 연구 가 필요할 것으로 사료된다.

[표 6] 염료농도 5% 날염시료의 세탁견뢰도 시험결과

0.1	처리구분	증열 온도	변퇴	오염					
Color				Ac	Co	Ny	Pe	Acr	Wo
	미처리	100℃	3-4	4	4	2-3	4-5	4	3
D 1	미셔터	120℃	4	4	4	2-3	4-5	4	2-3
Red	액체	100℃	4	3-4	3-4	2	4-5	4	2
	암모니아	120℃	4	4	4	2-3	4-5	4	2-3
	मो को चो	100℃	4	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5
37-11	미처리	120℃	4	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5
Yellow	액체 암모니아	100℃	4	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5
		120℃	4	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5
71	미처리	100℃	3-4	3-4	3	2-3	4-5	4	3
		120℃	4	4	3-4	2-3	4-5	4	3
Blue	액체 암모니아	100℃	3-4	3-4	3	1-2	4-5	4	2-3
		120℃	3-4	4	3-4	2-3	4-5	4-5	3
Black	미처리	100℃	4	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4
		120℃	4	4	4-5	3-4	4-5	4-5	4
	액체	100℃	4	4-5	4-5	4	4-5	4-5	3-4
	암모니아	120℃	4	4-5	4-5	3-4	4-5	4-5	4

[표 7] 염료농도 5% 날염시료의 마찰견뢰도 및 일광견뢰도 사험결 과

Colon	취리기비	조해 O F	마찰건	일광견뢰	
Color	처리구분	증열온도	건	습	도
	미처리	100℃	4-5	3-4	2-3
Red	1/14	120℃	4-5	3-4	2-3
nea	액체암모니아	100℃	4-5	3-4	3
	목세금도디어	120℃	4-5	3-4	2-3
	미처리	100℃	4-5	4	3-4
Vollow	비사다	120℃	4-5	4	3
Yellow	액체암모니아	100℃	4-5	4	4
		120℃	4-5	4	4
	미처리	100℃	4	3-4	2
Dhas	비사다	120℃	4	3-4	1-2
Blue	액체암모니아	100℃	4	3-4	2
	액세함도니야	120℃	4-5	3-4	2
	미처리	100℃	4-5	4	2
Black	미셔터	120℃	4-5	4	1-2
	애케이미니시	100℃	4-5	4	2
	액체암모니아	120℃	4-5	4	2