후염성 폴리프로필렌 섬유 제조(II)
- PP-PHE blend fiber

정재훈 · 손태원 · 임상규 · 윤원식
영남대학교 공과대학 섬유공학과

Abstract : PP-PHE blends were prepared by mechanical blending using relatively high molecular weight polyhydroxyether(PHE) and polypropylene polymers. PP-PHE blends were prepared and characterized for the purpose of obtaining a dyeable PP fibers with the composition of less than 10 wt.% of PHE. Dyeable PP fibers were acquired through the melt spinning of the PP-PHE blend of comprising less than 10 wt.% of PHE. The resultant fibers had tensile strength of 2~3 g/d, elongation of 330~600 %, initial modulus of 22~46 g/d and yield stress of 1.0 g/d, and exhibited markedly improved dyeing ability such as higher absorbance, higher dye adsorption and deeper shade than those of pure PP fiber.

1. 서 론

폴리프로필렌(PP)은 폴리아미드 섬유 출현 이래 가장 주목받는 섬유로 떠올랐다. 이 섬유는 폴리에스테르와 나일론 중간의 탄성계수를 갖고 마찰계수가 크며 높은 강도 등의 장점을 갖고 있으며 0.90~0.91g/㎤의 낮은 밀도 덕분에 다른 섬유에 비해 가볍고 값이 싸고 의류용이나 산업용으로 이용될 수 있는 좋은 물성을 가지고 있는 장점이 있다. 또한 인성, 레질리언스, 내약품성 등의 우수한 물리적성질은 다른 섬유들이 따르지 못한다.[1]

반면 PP 섬유는 낮은 융점, 비극성 구조와 2/3이상의 높은 결정영역을 갖는 분자구조의 치밀함 때문에 후염색이 어렵고, 보통의 염색법과 일반적인 염료에 의해서는 염색이 곤란하여 동 섬유를 이용한 상품의 전개는 극히 제한을 받고 있다.[2] 가장 널리 쓰이는 방법은 선염공정으로 PP의 50% 이상이 이 방법으로 착색되고 있으며, 이 착색 PP는 카페트와 가구류에 주로 쓰인다. 그러나 이 공정은 복잡하고 색상이 제한되어 있으므로 그 이외의 섬유용도로는 이용에 한계가 있다.

PP 섬유를 염색시키는 방법으로는 PP용 염료를 합성하거나, PP를 개질시키는 방법이 있다. 현존하는 상업적 염료로 만족할만한 색상과 좋은 견뢰도를 낼 수 없기때문에 새로운 PP용 염료를 합성해야한다. 그러나 이러한 새로운 염료가 개발되어 성공한 예는 극히 드물고 많은 연구가 개질 PP를 만드는 데 집중되고 있다.

PP의 성질을 개선시키기 위해 연구된 블렌드의 사례는 J.Shimizu[3] 등이 PP와 PS(polystrene)를 블렌드, J.I.Ito[4] 등이 PP와 PE(polyethylene)를 A.K.Gupta[5] 등이 PP와

EVA를 Z.Liang[6] 등이 PP와 PA(polyamide)를 블렌드한 사례 등이 있다. 그러나 다른 고분자들과 쉽게 친화성이 있는 PHE(biphenol A type의 polyhydroxyether)는 많은 지방족 polyester와의 블렌드에 연구되어져 왔지만 폴리프로필렌(PP)과는 연구가 행하여지지 않았다.

따라서 본 연구에서는 PP가 지니고 있는 흡습성 및 염색성 등의 단점을 보강하기 위하여 무정형 고분자인 PHE를 10 wt.% 이하로 용융 블렌딩하여 PP-PHE blends와 fiber를 제조하여 그 물성과 특성을 조사하였고, 제조된 순수 PP 미연신사 및 PP-PHE blend fiber의 염색성을 조사하기 위하여 UV-spectrophotometer로서 ABS 값을 측정하고 dye up-take를 계산하였다.

2. 실 험

본 실험에 사용한 시료는 Union Carbide 社(미국)에서 생산된 phenoxy resin (Mn : 10000~17000)인 PKHH grade 와 국내 Yukong 社에서 생산된 MI(melt index) 20인 PP chip을 진공·건조하여 사용하였다.

PP-PHE blend resin은 PP와 PHE chip을 70℃에서 84시간 동안 진공·건조한 후 Brabender사의 Plasi-coder PLE-331을 이용하여 167~170℃에서 rpm 70 으로 12분간 용융·혼합하였다. 이때 혼합비는 PP resin에 대하여 PHE resin을 중량비로 1, 3, 5, 7, 10 wt.% 씩 증가시켜 PP 특성을 많이 함유하고 있는 resin을 제조하였다.

Fiber의 제조는 실험실에서 자체 제작한 직경 0.3mm, 6hole의 노즐을 가진 용융방사기로써 질소 gas를 혼입하여 제조하였다. 이때의 방사온도는 250~260℃이고 방사속도는 50~100 m/min. 이며, 구금에서 권취장치까지의 거리는 20 cm로 하였다.

제조된 블렌드 시료의 화학구조 분석은 PP-PHE blend resin을 필름법으로 FT-IR (Shimatzu 社製 DR-8011 型)을 이용하여 적외선 spectrum을 얻었다.

PP-PHE blend resin의 유리전이온도(Tg), 융점(Tm) 및 결정화온도(Tc) 등은 Du Pont 社의 thermal analyst DSC 2000을 이용하여 cooling rate 20℃/min.으로 200℃부터 -50℃까지 측정하여 2nd curves를 얻었다.

제조된 PP-PHE blend resin의 친수성여부가 어떻게 변하는가를 관찰하기 위하여 접촉각 측정기 ERMA contact angle meter G40(ERMA 社製)을 사용하여 Briggs의 접촉각 측정방법에 따라 시료위에 약 0.5$\mu\ell$의 액적을 micro cylinger로 떨어뜨려 접촉각을 측정하였다. 각각의 시료에 대하여 10회씩 측정하고 측정값의 정도를 친수성여부의 척도로 삼았다.[36]

제조된 시료를 표준상태인 20℃, 60%에서 24시간 conditioning시킨 다음 인장실험기 (Shimadzu 社製, Autograph IS-500S)를 이용하여 역학적 성질등을 측정하였으며, 역학

적 성질은 시료의 응력-변형율 곡선(stress-strain curve)에서 초기탄성율은 초기의 기울기에서, 강도와 신도는 절단점에서의 값을 측정하였다.

PP 미연신사 및 PP-PHE blends fiber의 염색성을 조사하기 위하여 각각 0.2g씩 1욕에서 3가지 종류의 분산염료(C.I Disperse Red 60, C.I Disperse Yellow 42, C.I Disperse Blue 165, USA)로 1% o.w.f로 분산제(CIE 111)를 첨가하여 mathis labomat beaker dyer type BFA-8/16(Werner Mathis AGCO사,Switzerland)의 고온 고압 염색기로 염색을 하였다. 피염물의 염료흡착정도를 알기 위하여 각 염료의 염료검량곡선을 그린 후 피염물을 피리딘으로 추출하여 Spectronic Genesys 5(Milton Roy사, England) spectrophotometer로 흡광도를 측정하여 염색성을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 PP-PHE blend resin의 구조분석

FT-IR 스펙트럼의 peak를 분석하여 PP의 고유한 화학구조와 PHE를 1~10 wt.% 까지 함유한 PP-PHE blends 물의 화학구조를 비교·분석 해 보았다. 순수한 PP에서는 3000cm^{-1}에서 C-H bend를 1450~1375cm^{-1}에서는 alkane의 CH, CH_2, CH_3의 bend를 확인할 수 있었으나, PHE를 1~10 wt.% 까지 함유한 peak에서는 다른 peak에는 뚜렷한 변화없이 순수 PP의 peak와 유사하나 1600cm^{-1}부근에서 PHE함량이 증가함에 따라서 aromatic ring의 흡수 peak가 점점 더 증가하고 있다. 또한 순수 PP의 경우에 구조상, IR 스펙트럼상으로 전혀 없었던 3600cm^{-1}부근의 수소결합 OH stretch는 PHE 함량이 증가할수록 눈에 띄이게 크게는 나타나지 않았지만 약간씩 그 peak의 크기가 증가하고 있다. 이로써 PP-PHE는 어느 정도까지 정성적으로 혼합되었다고 생각되어 진다.

3.2 PP-PHE Blend Resins의 열적거동

융점(Tm)은 전반적으로 PHE의 함량이 증가함에 따라 PP의 융점이 감소하는 경향을 보이고 있으며, cooling을 할 때 나타나는 PP의 결정화온도(Tc) 또한 전반적으로 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이로써 PP에 PHE를 소량 첨가하면 PP의 기본적인 특성을 크게 변화시키지 않을 정도의 혼화성을 가진다고 판단된다.

3.3 PP-PHE Blend Fiber의 특성

PP-PHE blend fiber 제조 가능성의 여부를 확인하기 위하여 PHE 함량 10 wt.% 이하로 시료를 방사 시도한 결과 순수 PP보다 PHE를 함유한 PP-PHE blend fiber가 방사하기가 수월하였으며 방사속도를 순수 PP 보다는 빨리 할 수 있었다.

3.4 PP-PHE blend fiber의 역학적 특성

초기탄성율은 순수 PP fiber와 PP-PHE blend fibers의 초기탄성율을 측정한 값은 전반적으로 22~46 g/d의 초기탄성율값을 나타내는 데 이는 연신과정을 거치지 않은 미연

신 섬유로써 연신과정을 통하여 원하는 만큼의 강도를 증가시킬 가능성이 있다.

인장강·신도는 PP에 PHE를 혼합시켜서 제조한 PP-PHE blend fiber에 있어서도 강도 등 섬유의 기계적 성질이 크게 변화되지 않았으며, 섬유의 인장강도는 2~3 g/d의 강도를 나타내고 있고 신도는 330~600%의 값을 나타내고 있다.

항복응력은 미연신사로서 항복응력은 전반적으로 1 g/d의 값을 나타내고 있다.

3.5 PP-PHE Blend Fiber의 염색성

순수 PP 미연신사와 PP-PHE blend fiber의 염색성의 정도를 알아보기 위하여 각각의 블렌드 시료에 대해서 ABS value와 dye up-take를 나태내었다. Table 1, 2 및 3은 각각의 블렌드 시료에 대해서 ABS value와 dye up-take 이며 이를 도식화 한 것이 Fig. 1과 Fig. 2이다. Fig. 1와 Fig. 2에서 알 수 있듯이 각 염료에 대하여 순수 PP 미연신사 보다 PP-PHE blend fiber의 PHE 함량이 증가할수록 훨씬 높은 ABS 값과 염료흡착량을 가짐을 알 수 있다. 이것은 접촉각 측정에서 보여진 바와 같은 경향을 보여준다. 이는 OH기를 갖는 PHE가 PP의 비결정영역에 혼입되므로써 비결정영역에 분산염료의 침투가 용이할 뿐만 아니라 PHE에 존재하는 친수성기에 의하여 염료입자와 더 큰 친화성을 갖는 것으로 판단된다.

Table 1. ABS values and dye up-take of as-spun PP fiber and PP-PHE blend fibers

C.I. Disperse Red 60		
사의 종류	ABS value	dye up-take (mol · dye/g · fiber)×10^{-4}
as - spun PP	0.2640	0.79
PP/PHE(99/1)	0.5980	1.79
PP/PHE(97/3)	1.0150	3.05
PP/PHE(95/5)	1.5746	4.72
PP/PHE(93/7)	1.7831	5.35

Table 2. ABS values and dye up-take of as-spun PP fiber and PP-PHE blend fibers

C.I. Disperse Yellow 42		
사의 종류	ABS value	dye up-take (mol · dye/g · fiber)×10^{-4}
as - spun PP	0.0860	0.60
PP/PHE(99/1)	0.1360	0.95
PP/PHE(97/3)	0.3580	1.51
PP/PHE(95/5)	0.4630	2.84
PP/PHE(93/7)	0.5960	3.67

Table 3. ABS values and dye up-take of as-spun PP fiber and PP-PHE blend fibers

C.I. Disperse Blue 165		
사의 종류	ABS value	dye up-take (mol · dye/g · fiber)×10^{-4}
as - spun PP	0.1640	0.66
PP/PHE(99/1)	0.2980	1.19
PP/PHE(97/3)	0.6310	2.52
PP/PHE(95/5)	0.8700	3.48
PP/PHE(93/7)	1.2440	4.98

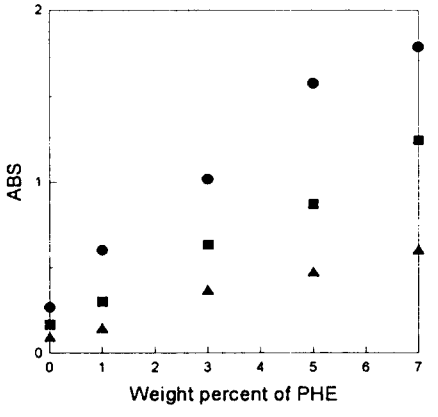

Fig. 1. ABS Values vs. weight percent of PHE (●; C.I.Disperse Red 60, ■; C.I.Disperse Blue 165, ▲; C.I.Disperse Yellow 42)

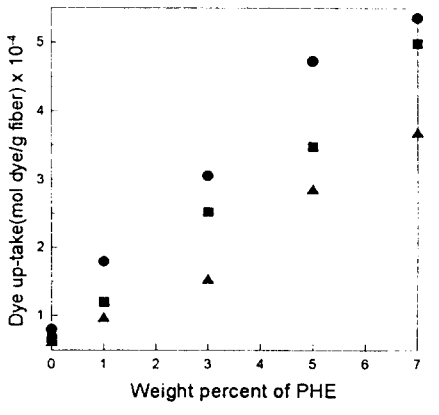

Fig. 2. Dye up-take vs. weight percent of PHE (●; C.I.Disperse Red 60, ■; C.I.Disperse Blue 165, ▲; C.I.Disperse Yellow 42)

4. 결 론

PP 섬유가 가지고 있는 염색성을 개선하기 위하여 PP에 무정형 고분자인 PHE를 10 wt.% (1, 3, 5, 7, 10 wt.%)이하로 블렌딩하여 후염성 PP 섬유를 제조하여 그 특성을 관찰한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

PP-PHE 블렌드와 섬유를 제조하여 그 물리적 성질 및 염색성을 조사한 결과, DSC 측정결과 PHE 함량이 증가함에 따라 융점(Tm)과 결정화온도(Tc)는 감소하는 경향을 나타내었으며 접촉각은 감소하였다. 강도는 2~3 g/d, 신도는 330~600%, 초기탄성율은 22~46 g/d, 항복응력은 1 g/d의 값을 나타내었다. 순수 PP를 3가지의 분산염료로 고온고압법으로 염색하였을 경우에는 거의 염색이 되지 않았으나 PP-PHE blend fiber에서는 PHE 함량이 증가할수록 3가지 염료 모두 매우 선명한 색상을 얻을수 있었으며, 색상의 농도 또한 짙게 나타남을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. M. Ahmed, *"Polypropylene Fibers-Science and Technology"*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1982).
2. A. V. Galanti and C. C. Mantell, *"Propylene Fibers and Films"*, Plenum Press (1965).
3. J. Shimizu, N.Okui, T.Yamamoto, M. Ishii and A.Takaku, *Sen-i Gakkaishi*, 38(1), T-1 (1982).
4. J.I.Ito, K.Mitani and Y.Mizutani, *J. of Appl. Polym. Sci.*, 46, 1221 (1992).
5. A.K.Gupta, B.K.Ratnam and K.R.Srinivasan, *J. of Appl. Polym. Sci.*, 46, 281 (1992).
6. Z.Liang and H.L.Williams, *J. of Appl. Polym. Sci.*, 44, 699 (1992).
7. D. Briggs, D. G. Rance, C. R. Kendall and A. R. Blythe, *Polymer*, 21, 895 (1985).