

**폴리비닐알코올 마이크로피브릴 극세섬유의 염색 (I)**  
**- Procion계 및 Lanazol계 반응성 염료 -**

김한도, 김재필, 김삼수\*, 류원석\*  
서울대학교 재료공학부, \*영남대학교 섬유패션학부

**Dyeing of Ultrafine Microfibrillar Poly(vinyl Alcohol) Fiber (I)**  
**- Procion and Lanazol Reactive Dyes -**

Han Do Ghim, Jae Pil Kim, Sam Soo Kim\*, and Won Seok Lyoo\*  
Department of Materials Science and Engineering, Seoul National University,  
Seoul, Korea  
\*School of Textiles, Yeungnam University, Kyongsan, Korea

1. 서론

단량체의 호변이성질화 때문에 직접 중합에 의해서는 얻을 수 없는 폴리비닐알코올 (poly(vinyl alcohol) (PVA))은 아세트산비닐 (vinyl acetate (VAc))이나 피발산비닐 (vinyl pivalate (VPi))과 같은 비닐에스테르 계열 단량체를 사용하여 중합과 비누화 반응을 거쳐 제조되기 때문에 비누화 반응에서 모든 측쇄기가 효과적으로 제거되는 히드록시기 함유 선형 결정성 고분자이다[1-4].

일반적으로 많이 사용되는 단량체는 VAc인데, 이의 중합에 의해 얻어지는 폴리 아세트산비닐 (poly(vinyl acetate) (PVAc))의 비누화를 통해서는 혼성배열 분말상의 PVA를 얻을 수 있다. VPi의 중합에 의해 얻어진 폴리피발산비닐 (poly(vinyl pivalate) (PVPi))은 PVAc에 비하여 물리적으로 큰 측쇄기를 가지고 있어서 입체장애 효과를 발현하기에 유리하므로 이의 비누화를 통해 교대배열 PVA를 제조하는 것이 가능하다. 특히 PVPi의 직접 피브릴화에 의해서 제조되는 PVA 마이크로피브릴은 그 구조에 있어 천연 섬유인 면이나 마의 구조와 같이 미세한 마이크로피브릴들의 집합체 형태를 띠고 있다[5-8]. 이는 PVA 마이크로피브릴 섬유가 방사에서 얻어진 필라멘트사와는 전혀 다른 표면 및 단면 구조를 가지고 있음을 의미하며, 이에 따라 이의 염색도 초극세사의 염색에 준하여 고찰되어야 할 것이다.

일반적으로 상용화된 대표적인 극세사로는 폴리에틸렌테레프탈레이트 (polyethylene terephthalate (PET)) 섬유를 들 수 있다. PET 섬유의 경우에는 염료분자와의 결합 위치가 확보되지 못하는 관계로 분산염료를 이용한 염색법이 시행되고 있으나, 다양한 색상의 염색이 불가능하다는 점과 농염을 할 수 없다는 단점이 있다. 이와 달리 PVA는 측쇄에 풍부한 히드록시기를 보유하고 있으므로 산성 염료 및 반응성 염료와 같은 다양한 염료 시스템의 적용이 가능하다는 장점이 있다[9]. 그러나 이들 결과는 PVA 필라멘트사에 관한 것으로 마이크로피브릴 극세섬유의 염착 거동 및 염색성에 관해서는 아직까지 보고된 바가 없다. 이는 PVA 마이크로피브릴 극세섬유의 제조가 극히 일부의

연구자들에 의해서만 이루어진 데에 그 원인이 있다. 따라서 이 연구에서는 Procion계 및 Lanazol계 반응성 염료에 대한 PVA 마이크로피브릴 극세섬유의 염착 거동 및 염색성을 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1 PVA 마이크로피브릴 극세섬유의 제조

VPI를 250 ml 용량의 3구 플라스크에 넣고 수분이 제거된 질소 기류하에서 교반하여 반응액 중의 산소와 수분을 제거한 뒤, 개시제인 아조비스디메틸발레로니트릴을  $1 \times 10^{-4}$  mol/mol<sub>VPI</sub>의 농도로 첨가하고 중합온도인 30 °C까지 반응계의 온도를 올린 뒤 소정 시간 중합하였다. 얻어진 PVPi를 헥산과 벤젠에 침전과 용해를 반복하여 잔류 미반응물들을 제거하고, 이를 진공하 40 °C에서 하루동안 건조하였다.

PVPi의 비누화는 500 ml 용량의 4구 플라스크에 2 g의 PVPi를 넣고 200 ml의 테트라하이드로푸란에 녹인 다음 용액의 온도를 비누화 온도인 60 °C까지 올린 뒤, 교반하면서 정량의 수산화칼륨/메탄올 수용액을 적가한 뒤 3,000 rpm 이상의 속도로 교반하면서 20분간 반응시킨 후 고화된 반응물을 다른 용기로 분리하여 메탄올 500 ml를 가한 후 기계적 충격이나 초음파 파쇄에 의하여 얻어진 연노란색의 섬유를 수차례 여과 및 세척하여 잔류 반응물을 제거한 다음 진공하 50 °C에서 하루동안 건조하였다.

### 2.2 PVA 마이크로피브릴 극세섬유의 염색

C. I. Reactive Red 141과 C. I. Reactive Red 84를 반응성 염료로 사용하여 PVA 마이크로피브릴 극세섬유를 염색하였다. Red 141은 Procion계 염료의 셀룰로오스 염색법에 준하여 염색을 시행하였고, Red 84의 염색은 Lanazol계 염료의 양모 염색법에 준하였다. 각각의 염료에 대하여 염색시간과 염색의 농도를 변화시키며 염색을 시행하였다. Table 1은 본 연구의 염색 조건을 예시한 것이며, 각 염료에 대한 염색 방법은 Figure 1의 (a)와 (b)에 나타내었다.

### 2.3 UV-VIS 분광분석

PVA 마이크로피브릴 극세섬유의 염착 거동을 확인하기 위하여 Diode Array Spectrophotometer 8452A (Hewlett Packard)를 이용하여 염색 후 잔류에 대한 UV-VIS 분광분석을 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

PVA는 풍부한 히드록시기를 가지고 있기 때문에 그의 염착 거동이 셀룰로오스계 섬유와 유사할 것으로 예측되었다. 이를 확인하기 위하여 면섬유의 염색에 주로 이용되는 Procion계 반응성 염료를 적용하여 염착거동을 고찰하였다. Figure 2의 (a)는 Procion계 염료인 C. I. Reactive Red 141을 PVA 마이크로피브릴 극세섬유에 적용했을 경우의 잔류의 광흡수를 보인 것이고 (b)는 이로부터 계산한 염료의 염착량을 보인 것이다. Procion계 반응성 염료의 경우, 초기에는 염색 시간의 증가에 따라 염착률이 증가하였으나, 40분 이상의 시간동안 염색을 진행한 이후로는 염착량이 33% 정도로 수렴하는 것이 확인되었다. 이와 같이 염착량이 수렴하는 원인은 PVA 마이크로피브릴들 사이의 견고한 수소결합이 80 °C의 온도에서는 충분히 이완되지 않아서 염료의 표면부착에 이은 섬유

내부로의 확산이 제한된 것으로 생각된다. 이를 확인하기 위하여 Procion계 반응성 염료의 염색온도에 따른 염착거동을 살펴볼 것이다.

Lanazol계 염료인 C. I. Reactive Red 84를 PVA 마이크로피브릴 극세섬유에 적용하여 염색이 종료된 잔욕에 대한 광흡수와 염착량을 Figure 3의 (a)와 (b)에서 보였다. 주로 양모의 염색에 적용되는 Lanazol계 반응성 염료는 PVA 마이크로피브릴 극세섬유에 대하여 빠른 염착 속도를 보이는 것을 확인할 수 있다. Lanazol계 반응성 염료의 경우에도 염착시간의 증가에 따라 염착률이 증가하였으나 일반적으로 받아들여지는 60분의 염색 시간이 종료될 때까지 지속적인 염착률의 증가를 보였으며 일정한 값으로 수렴하지 않았다. 따라서 PVA 마이크로피브릴 극세섬유의 염착거동을 확인하기 위하여 60분 이상의 염색 시간에 대한 염착 거동을 고찰할 필요가 있다. Figure 3의 (b) 안의 작은 그림은 염색 시작 온도인 50 °C에서 염색 유지 온도인 100 °C까지의 승온 과정 중간의 염착량 변화를 보인 것이다. 이로부터 온도 상승에 대해 선형적으로 염착량이 증가하는 것을 확인하였으며 100 °C 이상의 고온고압 염색에 대한 PVA 마이크로피브릴 극세섬유의 염착거동도 고찰할 것이다.

#### 4. 참고문헌

- 1) W. S. Lyoo, J. H. Choi, B. C. Kim, and J. Blackwell, *Macromolecules*, in press(2001).
- 2) W. S. Lyoo and W. S. Ha, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **35**, 55(1997).
- 3) W. S. Lyoo, B. C. Kim, and W. S. Ha, *Polym. J.*, **30**, 424(1998).
- 4) W. S. Lyoo, J. Blackwell, and H. D. Ghim, *Macromolecules*, **31**, 4253(1998).
- 5) W. S. Lyoo and W. S. Ha, *Polymer*, **37**, 3121(1996).
- 6) W. S. Lyoo and W. S. Ha, *Polymer*, **40**, 497(1999).
- 7) W. S. Lyoo, S. N. Chvalun, H. D. Ghim, J. P. Kim, and J. Blackwell, *Macromolecules*, in press (2001).
- 8) J. Cho, W. S. Lyoo, S. N. Chvalun, and J. Blackwell, *Macromolecules*, **32**, 6236(1999).
- 9) J. Cegarra, P. Puente, and J. Valdeperas, "The Dyeing of Textile Materials", Eurotex, Biella, 1992.

**Table 1.** Dyeing conditions of microfibrillar PVA fiber

Dye	C. I. Reactive Red 141		C. I. Reactive Red 84	
Dye type	Procion		Lanazol	
General usage	Cellulose fiber		Wool fiber	
Condition	(1) Concentration	1% o.w.f	(1) Concentration	1% o.w.f
	(2) Agent		(2) Agent	
	Glauber's salt	40 g/L	Albegal B	1% o.w.f
	Sodium Carbonate	10 g/L		

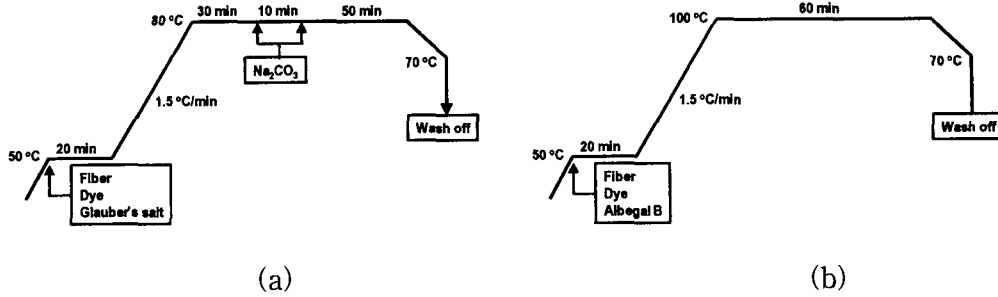


Figure 1. Time schedule of dyeing of microfibrillar PVA fiber: (a) C. I. Reactive Red 141, (b) C. I. Reactive Red 84.

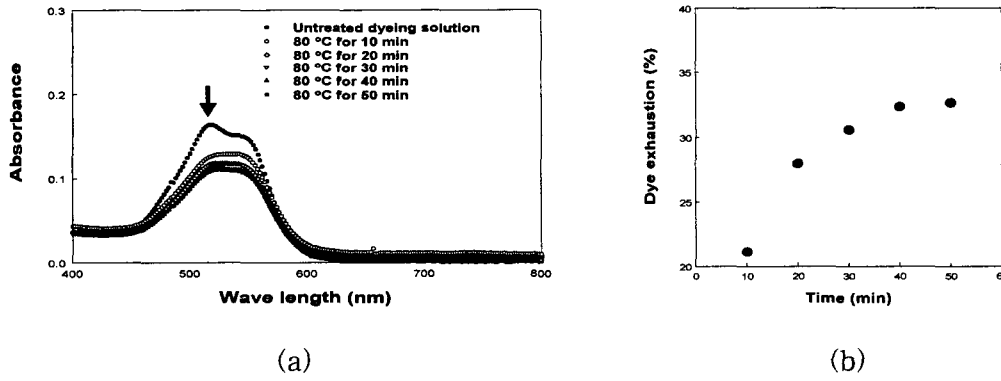


Figure 2. Dyeing behavior of C. I. Reactive Red 141; (a) UV-Vis adsorption of remaining dyeing solution, (b) dye exhaustion.

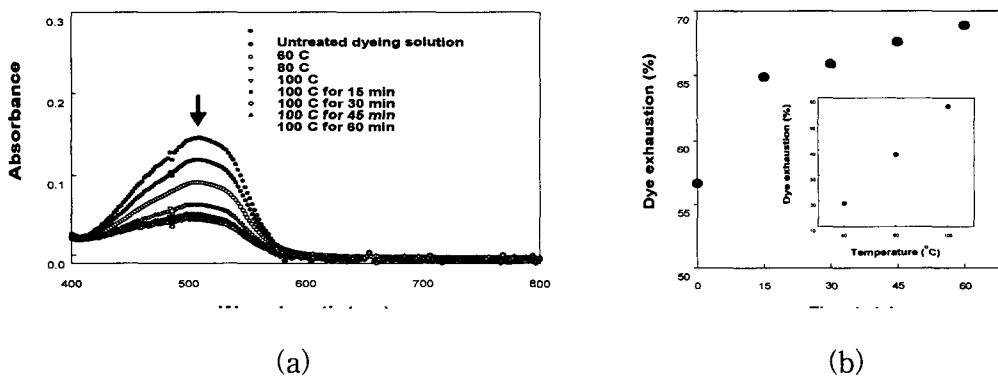


Figure 3. Dyeing behavior of C. I. Reactive Red 84; (a) UV-Vis adsorption of remaining dyeing solution, (b) dye exhaustion.