

# 고속방사 나일론 원사의 방사속도에 따른 물성 및 염색성

윤석환, 김태경, 임용진\*, 조규민\*\*, 한진원\*\*\*

한국염색기술연구소, \* 경북대학교 공과대학 염색공학과,

\*\* 영남이공대학 섬유패션산업계열, \*\*\* (주) 효 성

## I. 서 론

나일론 6은 3대 합섬 중 가장 먼저 발명된 후 지속적으로 발전해왔다. 나일론 6이 나일론 66에 비하여 용융점이 낮다는 결점에도 불구하고 공업화된 것은 나일론 6의 제조공정이 나일론 66에 비하여 간단하기 때문이다. 나일론 6 섬유의 특성은 강도, 탄성 및 내마모성이 크며, 비중이 작으면서 흡습성이 낮아 속건성을 나타내고, 염색가공성이 좋으면서 내화학적, 내약품성이 큰 것 등을 들 수 있다. 이와 같은 특성을 갖고 있기 때문에 나일론 6 섬유는 의류용은 물론 산업용에도 수요가 증대하여 1950년대 이후 생산량은 급격한 증가를 계속해 왔다.

나일론의 그 발전 흐름은 두 가지로 볼 수 있다. 첫째는 초극세섬유 등을 중심으로 하는 고부가가치 상품의 개발로서 합섬의 단점을 극복하고 다양한 질감의 기능성 섬유의 시장요구에 부응해 발전하여 왔으며, 둘째는 신공정 개발, 공정혁신 등을 통한 생산성 극대화의 노력으로 초고속방사기술의 개발 등이 그 대표적인 예이다<sup>1~4)</sup>.

일반방사는 방사공정과 연신공정이 분리된 2단계 공법인데 비하여, 고속방사는 방사공정과 연신공정을 연속적으로 하는 1단계만으로 이루어지기 때문에 일반방사 대비하여 품질이 우수하고 제조비용을 절약할 수 있다<sup>5~11)</sup>.

국내 섬유 산업은 선진국들의 수입규제, 개발도상국들의 급속한 추격뿐만 아니라 지속적인 임금상승, 고유가, 원부자재 가격상승 등 국제경쟁력이 약화되고 있다. 이러한 시점에서 일반방사는 경쟁력이 떨어졌고 고속방사로 전환이 거의 이루어졌다. 현재 초고속방사 기술의 개발이 되고 있으며 공업화가 예상된다.

이에 본 실험에서는 생산현장에서 방사된 고속방사 나일론 6 원사의 고속방사(5,000m/min이하)에서부터 공업화 가능한 초고속 방사(5,600m/min)까지의 방사조건에 따른 물성과 염색성의 변화를 고찰하였다.

## II. 실 험

### 1. 시료 및 시약

#### 1.1. 시료

Table 1에 나타낸 조건으로 방사된 후, 각각 4,100, 4,400, 4,700, 5,000, 5,300, 5,600m/min

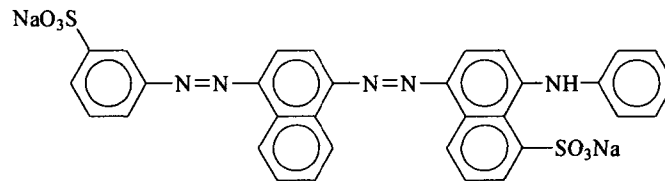
의 속도로 권취된 나일론 6 필라멘트를 사용하였다.

Table 1. The conditions of chips and spinning

Chip조건	상대점도	2.47
	수분율	0.05%
	말단기 함량(-NH <sub>2</sub> )	51 mmol/kg
	TiO <sub>2</sub> 함량	0.295±0.015%
방사조건	방사온도	249℃
	노즐표면온도	246℃
	토출량	29.16 g/min·end
	Blow Air Speed	0.50 m/sec
	Godet Roller Draw Ratio(GR2/GR1)	1.15
	Godet Roller 2(GR2)의 온도	176℃
	Winding Tension	6.8±1 g

## 1.2. 시약

실험에 사용한 염료는 Sandoz사의 Nylosan Navy N-RBL(C. I. Acid Blue 113)을 정제하여 사용하였으며, 염료의 화학구조와 분자량, 및 몰흡광계수는 다음과 같다. 그 외 각종 시약은 1급 시약을 그대로 사용하였다.



Molecular Weight : 681.649 g/mole

Molar  $\epsilon$  : 34075.97 in 25% pyridine aqueous solution

## 2. 실험방법

### 2.1. 복굴절률( $\Delta n$ ) 측정

복굴절률은 편광현미경을 이용하여 측정하였으며, 섬유와 편광자의 각도를 45°로 하여 파장이 546nm인 광을 투과시켰다. 굴절률이 큰 방향이 편광자와 수직이 되도록 고정시킨 후 검광자를 회전시켜 광의 세기가 최소가 되는 값을 정하였다.

$$R = \frac{\theta \times \lambda}{180}, \quad \Delta n = \frac{R}{d}$$

R은 지연값,  $\lambda$ 는 파장,  $\theta$ 는 검광자의 회전각, 그리고 d는 시료의 두께를 나타낸다.

### 2.2. 밀도법에 의한 결정화도 계산

밀도가 1.584인 사염화탄소와 밀도가 0.680인 n-heptane의 혼합액으로 이루어진 밀도구배

관(Density columns, Techne, U.K.)을 사용하여 23℃에서 원사의 밀도( $\rho$ )를 측정 한 후 다음 식으로 무게분을 결정화도( $X_c$ )를 구하였다.

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

이때,  $\rho$  : 원사의 밀도,  
 $\rho_c$  : 결정영역( $\alpha$ 형)의 밀도( $1.23/\text{cm}^3$ )  
 $\rho_a$  : 비결정영역의 밀도( $1.11\text{g}/\text{cm}^3$ )

### 2.3. 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC) 분석

DSC-7(Perkin-Elmer, U.S.A.)을 이용하여 질소기류 하에서 20℃/min의 승온속도로 50℃부터 250℃까지의 온도범위에서 측정하였다.

### 2.4. 염색속도

0.01g의 시료를  $2.0 \times 10^{-4}\text{M}$ 의 C. I. Acid Blue 113을 사용하여 pH 5.0의 초산/초산나트륨 완충 용액내에서 용비 5,000:1의 조건으로 40℃, 60℃, 80℃, 100℃에서 각각 염색속도를 조사하였다.

### 2.5. 염착량 측정

염색후 수세한 시료를 진공하에서 24시간이상 완전건조한 후, 시료의 무게를 정확히 측정하고 이를 25% 피리딘 수용액으로 95℃에서 완전히 추출하였다. 추출액의 흡광도를 분광광도계(UV-Vis spectrophotometer UV-2100, Shimadzu)를 사용하여 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검량선으로부터 염착량을 계산하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 복굴절률과 밀도

Table2는 각각 권취속도에 따른 나일론 필라멘트의 복굴절률, 밀도, 결정화도를 나타낸 것으로 권취속도가 증가할수록 복굴절률과 밀도가 증가하다가 5,300m/min을 넘어서면 거의 한계치에 도달함을 알 수 있다. 밀도의 경향과 마찬가지로 4,100m/min의 권취속도에서 41.5%의 결정화도를 나타내던 것이 5,300m/min에서 43.1%를 나타내며 그 이상의 권취속도에서는 더 이상 결정화도가 증가하지 않음을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 초기에는 권취속도가 증가함에 따라 배향에 의한 결정화가 촉진되어 밀도와 복굴절률이 증가하지만 5,300m/min 이상으로 권취속도가 증가하면 방사시에 가해진 응력이 증가하더라도 분자쇄의 배향 및 배향에 의한 결정화가 더 이상 효과적으로 진행되지 못함을 알 수 있다.

Table 2. Birefringence, density and crystallinity of nylon 6 fibers prepared by high speed spinning.

Take-up speed (m/min)	Birefringence ( $\times 10^{-3}$ )	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Crystallinity (%)
4,100	41.1	1.1402	41.5
4,400	41.8	1.1408	41.9
4,700	42.4	1.1417	42.6
5,000	42.7	1.1418	42.6
5,300	43.0	1.1424	43.1
5,600	43.1	1.1424	43.1

## 2. 시차주사열분석

나일론 6 섬유의 경우에 나타나는 결정구조는 예전부터 많은 연구가 있어 왔으며, 현재 알려진 바에 의하면  $\alpha$ 형 결정과  $\gamma$ 형 결정으로 나누는 것이 보편화되어 있다.

기존의 방식에서는  $\alpha$ 형이 우세하게 형성되지만 2,500m/min 이상의 고속방사에서는 주로  $\gamma$ 형이 방사선상에서 결정화하고 방사후 수분의 흡수에 의해서  $\alpha$ 형이 형성된다고 알려져 있다. 열처리에 의해서는  $\gamma$ 형 결정이 열역학적으로 안정한  $\alpha$ 형으로 전이가 되며, 녹는점 ( $T_m$ )도  $\alpha$ 형이  $\gamma$ 형에 비해 5°C 정도 높다.

Figure 1은 권취속도에 따른 DSC 결과를 나타낸 것으로  $T_m$ 이 낮은 쪽과 높은 쪽 2가지가 나타나는데, 앞서 설명한 바와 같이 낮은 쪽의  $T_m$ 을 가지는 것은  $\gamma$ 형에 의한 것이고, 높은 쪽은  $\alpha$ 형 결정에 해당하는 것으로서 권취속도가 증가함에 따라  $\gamma$ 형이 우세하게 형성됨을 알 수 있다.

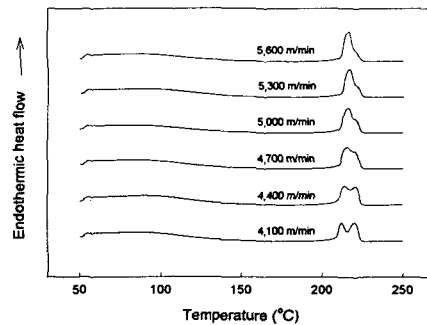


Figure 1. DSC diagrams of nylon 6 fibers prepared by high speed spinning according to take-up speed.

## 3. 염색속도

먼저 Figure 2~5는 각각 40°C, 60°C, 80°C, 100°C에서의 온도별 염색속도 곡선이다. 모든 온도와 모든 시간에서 권취속도가 증가함에 따라 염착량이 다소 감소함을 알 수 있다.

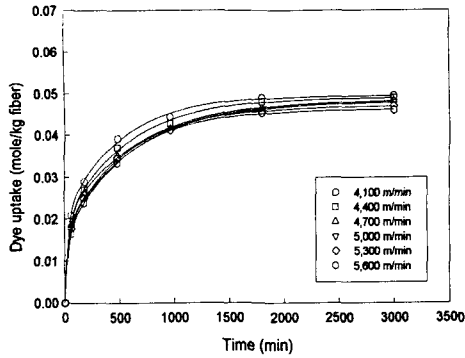


Figure 2. Dyeing rates of C. I. Acid Blue 113 at 40°C on nylon 6 fibers prepared by high speed spinning.

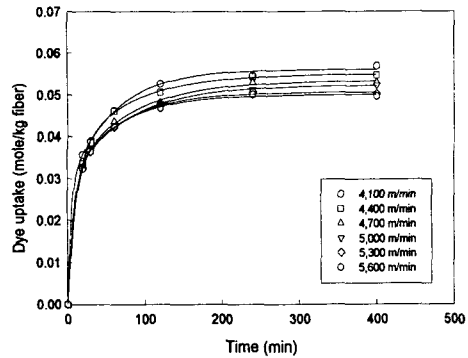


Figure 3. Dyeing rates of C. I. Acid Blue 113 at 60°C on nylon 6 fibers prepared by high speed spinning.

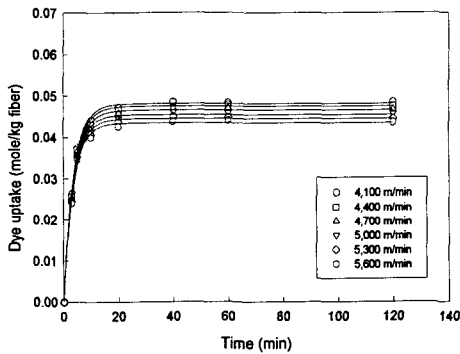


Figure 4. Dyeing rates of C. I. Acid Blue 113 at 80°C on nylon 6 fibers prepared by high speed spinning.

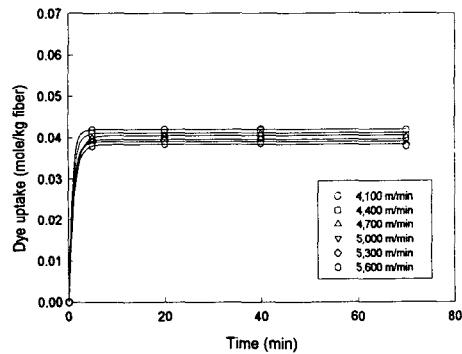


Figure 5. Dyeing rates of C. I. Acid Blue 113 at 100°C on nylon 6 fibers prepared by high speed spinning.

각 온도별 염색속도 곡선으로부터 반염시간(half dyeing time)을 구하여 Figure 6에 나타내었다. Figure 6에서와 같이 염색온도가 증가함에 따라 반염시간은 크게 단축됨을 볼 수 있으며, 40°C에서는 권취속도가 증가할수록 반염시간도 함께 증가한다. 그러나 60°C로 온도가 높아짐에 따라 그 차이가 현저히 줄어들며, 80°C이상의 온도에서는 염착속도가 너무 빨라 사실상 반염속도의 차이가 관찰되지 않고 있다.

각 염색속도 곡선으로부터 평형염착량을 구하여 Figure 7에 나타내었다. 일반적으로 무한 염욕의 조건에서 염색될 때 얻어지는 평형염착량에는 섬유고분자의 열적운동성과, 염색이 발열반응이라는 열역학적인 면이 복합적으로 작용하는 것으로 알려져 있다. 염색온도가 어느 특정 온도보다 낮을 경우에는 이러한 평형염착량이 주로 섬유고분자의 열적운동성에 의존하지만, 그 이상의 온도에서는 이미 섬유고분자의 열적운동성은 충분한 상태이므로 온도

가 증가함에 따라 열역학적인 면에 더욱 크게 의존하여 평형염착량이 낮아지게 된다. Figure 7에서 보면 온도가 40°C에서 60°C로 증가하는 경우에는 평형염착량이 지속적으로 증가하나 60°C를 넘어서 그 이상의 온도로 갈수록 평형염착량은 급격히 감소해 가는 것을 볼 수 있다.

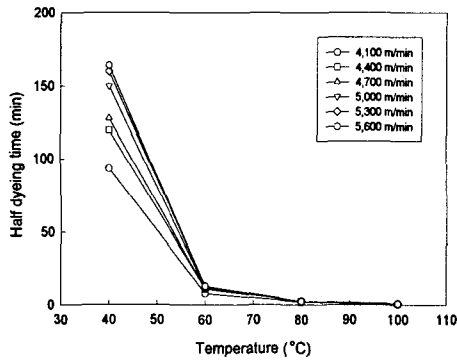


Figure 6. Half dyeing times of C. I. Acid Blue 113 on nylon 6 fibers prepared by high speed spinning according to dyeing temperature.

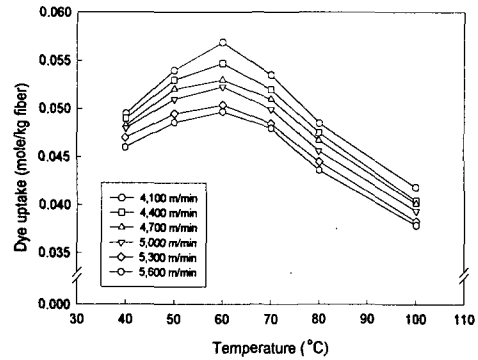


Figure 7. Equilibrium dye uptakes of C. I. Acid Blue 113 on nylon 6 fibers prepared by high speed spinning according to dyeing temperature.

따라서 본 실험에 사용한 나일론 6의 경우에는 60°C를 전후로 그 이하의 온도에서는 온도의 증가에 따라 섬유고분자의 열적운동성이 점차 증대되어 염료분자가 섬유고분자내로 침투가 점점 용이해지므로 평형염착량이 증가해가지만 60°C를 넘어서면 이미 섬유고분자의 열적운동성은 충분한 상태에서 오히려 온도의 증가는 발열과정인 염색현상에 불리하게 작용하여 온도의 상승에 따른 평형염착량은 감소해 가는 것으로 볼 수 있다.

#### IV. 결 론

권취속도를 4,100m/min~5,600m/min까지의 고속으로 하여 방사된 나일론 6 원사의 물성 및 염색성에 대하여 조사하였다.

권취속도가 증가할수록 복굴절률과 밀도는 증가하다가 5,300m/min을 넘어서면 거의 한계치에 도달하였다. 밀도의 경향과 마찬가지로 4,100m/min의 권취속도에서 41.5%의 결정화도를 나타내던 것이 5,300m/min에서 43.1%를 나타내며 그 이상의 권취속도에서는 더 이상 결정화도가 증가하지 않았다.

DSC 결과에서는 권취속도가 증가함에 따라  $\gamma$  형의 결정이 우세하게 형성됨을 알 수 있었다.

온도별 염색속도를 조사한 결과 모든 온도와 모든 시간에서 권취속도가 증가함에 따라 염착량이 다소 감소함을 알 수 있다. 각 온도별 염색속도 곡선으로부터 구한 반염시간에서는 40°C에서는 권취속도가 증가할수록 반염시간도 함께 증가하였으나, 60°C로 온도가 높아짐에

따라 그 차이가 현저히 줄어들며, 80°C 이상의 온도에서는 염착속도가 너무 빨라 사실상 반염속도의 차이가 관찰되지 않았다.

온도별 평형염착량에서는 60°C를 전후로 하여 그 이하의 온도에서는 온도가 증가할수록 평형염착량이 증가하였으나 60°C 이상의 온도에서는 온도의 증가에 따라 평형염착량은 급격히 감소하였다.

## V. 참고문헌

1. A. Ziabicki and H. Kawai(Ed.), "*High Speed Fiber Spinning*", John Wiley & Sons(1985).
2. J. Shimizu et al., *Sen-i Gakkaishi*, **37**, T143(1981).
3. Y. D. Kwon et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 1165(1980).
4. H. M. Heuvel and R. Huisman, "*Winding Speed and Structure of PET and Nylon 6 Yarns*", John Wiley & Sons(1985).
5. H. Yasuda, *Sen-i Gakkaishi*, **38**, 514(1982).
6. S. Kase and T. Matsuo, *J. Polymer Sci., Part A*, **3**, 2541(1965).
7. A. Ziabicki, *Sen-i Gakkaishi*, **38**, 409(1982).
8. K. Katayama and M. Yoon, *Sen-i Gakkaishi*, **38**, 434(1982).
9. G. C. Alfonso et al., *Polymer*, **19**, 711(1978).
10. K. Nakamura et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 1077(1972).
11. M. Hiramami and A. Tanimura, *Sen-i Gakkaishi*, **29**, 69(1973).