



PTT 섬유의 염색가공기술

박영환, 심재윤, 김종윤, 차희철

한국생산기술연구원

1. 서 론

대표적인 수출주도형 산업 및 고용 창출 산업으로 국가경제에 상당한 기여를 하고 있는 섬유 산업은 중국 등, 후발 개도국의 급성장과 각국의 무역 규제 등 대외적 위협 요인과 더불어 인건비 및 물류비 상승, 인력부족, 공급과잉, 과당 수출경쟁 등 대내적인 문제들이 맞물리면서 많은 어려움을 겪고 있다. 이에 따라 섬유 산업은 과거와 같은 요소투입형 성장에서 벗어나 고기술, 고생산성, 고부가가치 중심의 혁신주도형 성장으로 바뀌어야 할 필요성이 매우 큰 실정이다.

향후 21세기의 섬유산업은 기존 소재를 사용한 시장규모는 점차 감소하고, 생활수준 향상 및 인간의 욕구변화에 대응하여 새로운 섬유소재가 수요를 주도하여 나갈 것은 명약관화한 일이다. 최근 이러한 대표적인 섬유 소재로 PTT(poly trimethylene terephthalate) 섬유가 부각되고 있는데, 섬유시장 분석가인 David Rigby가 평가한 것 처럼, 최근 30년 내에 개발된 유망한 섬유 2개(Tencel 및 PTT 섬유) 중 하나로 평가되고 있다.

PTT는 1941년 영국 Calico Printing Ink의 Whinfield와 Dicson의 PET에 대한 특허에 PBT와 함께 그 제조방법이 언급된 섬유로, TPA(terephthalic acid)나 DMT(dimethyl terephthalate)와 PDO(1,3-propandiol)를 축중합한 물질로서 PET와 중합방법 뿐 아니라 그 화학적 구조가 매우 유사하다. 그러

나 이런 제법상 또는 화학적 구조상의 유사성과는 달리, PTT는 기계적, 열적 성질, 또는 내약품성에 있어 기존의 PET 또는 PBT와 많은 차이를 나타내며, 섬유로 만들었을 경우 중요한 성질인 신축성, 촉감, 염색성 등에서 기존 합성섬유와는 차별되는 성질을 나타낸다.

현재로는 chip의 형태로 전량 수입하고 있고, 최종 사용 용도는 거의 카페트용 섬유소재와 의류용 섬유소재로 국내에서 생산되어지고 있으며, 의류용 소재보다는 카페트용 소재로 더욱 많이 사용되어지고 있다. PTT 섬유는 카페트용 소재로써 갖추어야 할 보행촉감과 보행후 우수한 원상회복력 및 내오염성, 별키성 등을 고루 갖추고 있어, 카페트용 소재로서 주목을 이루고 있는 nylon을 대체할 수 있는 차세대 카페트 원사로서 주목을 받고 있다. 또한 nylon, PBT 등의 일반 화섬 대비 신축성이 우수하고 PET 대비 낮은 modulus로 nylon과 유사한 부드러운 촉감 및 100~110 °C의 염색온도에서 염색이 가능하며 심색성, 염색견뢰도 등 제반 물성은 PET와 유사하기 때문에 고감성을 요구하는 여성용 신축 니트류, 우수한 견뢰도와 색상 및 촉감을 살린 트리코트 수영복, 천연 소재와의 우수한 혼용성을 활용한 복합소재 등으로 그 활용도가 매우 높은 제 3의 미래지향적 섬유 소재이다. 이에 부응하여 최근 국내기업에서는 PTT 원사의 개발과 원사·직물·편물에 대한 전처리 및 염색가공 기술, 복합소재 제품에 대한 전처리, 염료 개발 등 용도 전개와

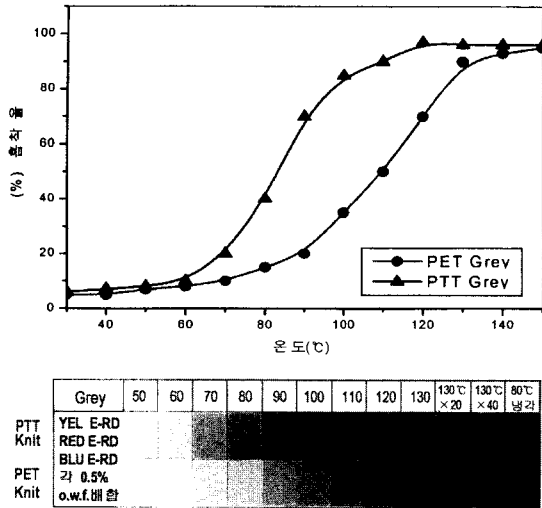


Figure 1. Rapid type 염료 E-RD 시리즈 염료의 염착곡선 및 step dyeing.

시장 확대에 주력하고 있는 상황이다.

본고에서는 PTT 섬유의 침염 및 날염특성과 고부가가치 복합소재 개발에 있어서, PTT 섬유의 활용 가능성을 살펴 보고자 한다.

2. PTT 섬유의 침염

2.1. PTT 섬유의 염색특성

Table 1. Energy type별 분산염료의 염색거동 수치

Type	Maker	상 품 명	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	t _{1/2} (min.)	최대흡진율(%)
E	Dystar	Dianix Yellow AC-E new	77	108	62	83.11
		Dianix Red AC-E 01	79	99	58	90.84
		Dianix Blue AC-E	75	99	57	87.69
	경인양행	Synolon Yellow ENF	78	110+1분	61	84.11
		Synolon Red ENF	79	102	59	93.74
		Synolon Blue ENF	71	99	55	86.75
SE	Dystar	Dianix Yellow K-4G	85	109	65	88.65
		Dianix Red K-2B	82	106	63	82.42
		Dianix Blue K-FBL	81	108	63	96.18
	경인양행	Synolon Yellow KRD-SE	83	109	66	83.54
		Synolon Red KRD-SE	78	97	57	84.65
		Synolon Blue KRD-SE	74	102	58	91.93
S	경인양행	Synolon Yellow HWF-3GS	92	110+9분	74	93.08
		Synolon Red HWF-3BF	86	110+4분	71	91.53
		Synolon Blue HWF-MS	92	110+7분	73	93.88

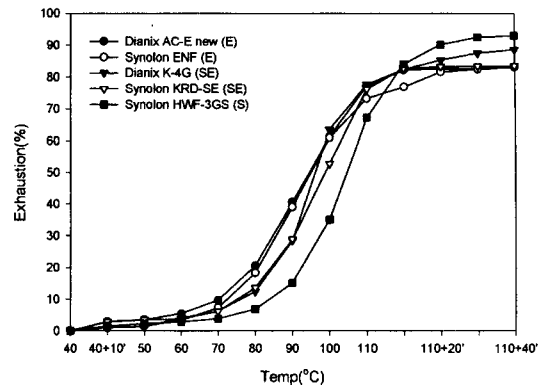


Figure 2. 염료 type별 PTT 섬유의 염착곡선.

PET 섬유와 마찬가지로 PTT 섬유의 염색은 주로 분산염료를 사용하는 것이 일반적이다. Figure 1의 PET와 PTT의 염착곡선을 보면, PTT의 염색거동 역시 PET의 염색거동과 같이 S자 곡선의 형태를 나타내고 있는데, 이를 세부적으로 나누면 흡수가 천천히 시작되는 저온영역과 흡수가 급격히 일어나는 영역, 충분한 온도에 도달하여 흡수가 늦어져 평형에 접근하는 영역으로 나눌 수 있다. step dyeing결과와 마찬가지로 PTT의 염색거동이 PET보다 20 °C 정도 빠르며 임계온도(CRT, 최종 염착량의 20~90%가 염착되는 범위)는 70~110 °C 정도

임을 알 수 있다.

이로 미루어 보아 PET가 일반적으로 130 °C에서 고온, 고압으로 염색을 하는 것에 비해 PTT의 경우에는 색상마다 차이는 있지만 대체로 110 °C 이하의 온도에서 염색이 가능하다는 것이다. 이는 PTT의 유리전이온도(T_g)가 PET에 비해 약 20 °C 정도가 낮기 때문에 염색이 시작되는 온도도 그에 상응하여 낮아지는데서 기인한다.

Table 1은 염색가공업체에서 주로 사용하고 있는 분산염료의 PTT 2 de급 원사에 대한 염착곡선을 작성하여 염색거동수치(T_1 , T_2 , $t_{1/2}$)를 표로 나타낸 것이다. T_1 은 최종염착량의 20%가 염착된 온도(흡수개시온도), T_2 는 최종염착량의 90%가 염착된 온도(흡수종료온도)이며, $t_{1/2}$ 은 최종염착량의 50%가 염착된 시간을 표시한 것이다.

2.2. 염료 에너지 type별 염색거동

Figure 2는 염료 에너지 type별로 PTT 섬유에 대한 염착거동을 나타낸 것이다. 분산염료는 energy level에 따라 E, SE, S type로 나뉘는데 E type의 경우 분자량이 작기 때문에 저온에서도 염착이 가능하고 균염성이 우수하며, S type의 경우에는 분자량이 커서 균염성이 나쁘고 고온에서 염착이 가능하나 견뢰도가 우수한 장점이 있다.

그림에서 알 수 있듯이 E type 염료인 Dianix AC-E, Synolon ENF 염료의 경우 염색개시온도(T_1)가 80 °C 이하이고 100 °C 부근에서 평형에 접근하기 때문에 상압염색이 가능할 것으로 보이고, 80~100 °C 사이에서 염착이 급격하게 일어나기 때문에 승온속도조절에 주의가 필요하다.

E type 염료인 Dianix K, Synolon KRD-SE 염료의 경우에는 80~85 °C 부근에서 본격적인 염착이 시작되어 110 °C 부근에서 평형에 접근하게 된다. 따라서 100 °C 이하의 상압염색을 할 경우 흡진이 덜 되기 때문에 원하는 색상보다 옅은 색상이 얻어지고 잔액의 농도도 110 °C 염색시 보다는 높을 것으로 예상된다.

S type 염료인 Synolon HWF 염료의 경우에는 염색개시온도가 90 °C 부근으로 E, SE type에 비해 10 °C정도 높고 110 °C에서 수분간 levelling을 해야 평형에 도달하기 때문에 상압염색의 가능성은 SE type보다 더욱 적을 것으로 생각되며 염료 특성상 균염성이 불량하기 때문에 실제 현장에서 염색할 때에는 levelling 시간을 충분히 주어야 한다.

2.3. 염료 type별 농도 변화에 따른 염착량 및 염색견뢰도

염료 농도의 변화에 따라 PTT 섬유를 110 °C에서 염색한 후 각 염료의 최대흡수파장에서의 K/S 값은 각 염료에 따라 약간의 차이는 있으나 염료농도 2%(o.w.f.)이하에서는 농도의 증가에 따라 K/S 값이 선형적으로 증가하나 2% 이상에서는 농도를 더 높여주어도 K/S 값의 증가가 크지 않다. 이는 PTT 섬유도 PET 섬유와 마찬가지로 섬유 내부의 염착좌석의 수가 한정되어 있기 때문에 더 이상 염착량의 증가가 일어나지 않기 때문이다.

염료 type별 PTT 섬유의 견뢰도는 대부분의 염료가 110 °C 염색시 4급 이상의 우수한 견뢰도를 보인다. 단지 E-type 염료의 경우에는 농색염색시 일부가 아세테이트나 나일론에 대한 오염이 4급 이하로 나타났는데 이는 E-type 염료의 특성으로서 염료가 저온에서도 쉽게 염착되지만 그만큼 염착된 염료가 섬유에서 이염될 가능성이 높음을 의미하는 것이다. 따라서 농색 염색시에는 E-type의 염료보다는 견뢰도면에서 우수한 SE-type나 S-type 염료를 선택해야 한다.

2.4. 염색 온도별 비교

PTT 섬유는 PET에 비해 염색개시온도가 20 °C 정도 낮기 때문에 상압염색이 가능한 것으로 알려져 있다. 하지만 앞서 서술한 바와 같이 E-type의 염료는 100 °C 부근에서 평형에 도달, 상압(실제 현장에서 쓰이는 상압염색기의 경우 밀폐가 되어있지 않을 때 염색기의 상한온도가 98 °C 정도) 염색이

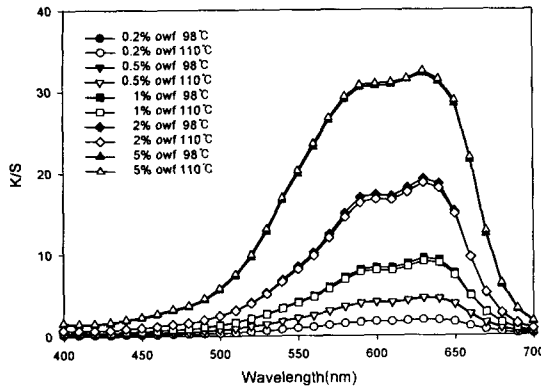


Figure 3. E-type 염료(Synlon ENF)의 98 °C와 110 °C의 K/S 값.

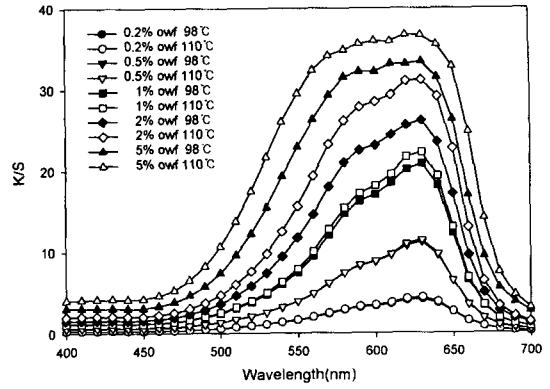


Figure 5. S-type 염료(Synlon Blue HWF-MS)의 98 °C와 110 °C의 K/S 값.

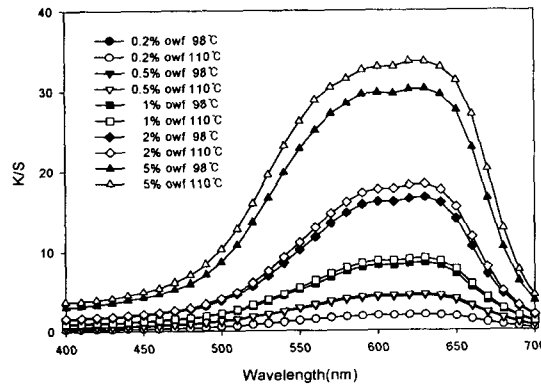


Figure 4. SE-type 염료(Synlon KRD-SE)의 98 °C와 110 °C의 K/S 값.

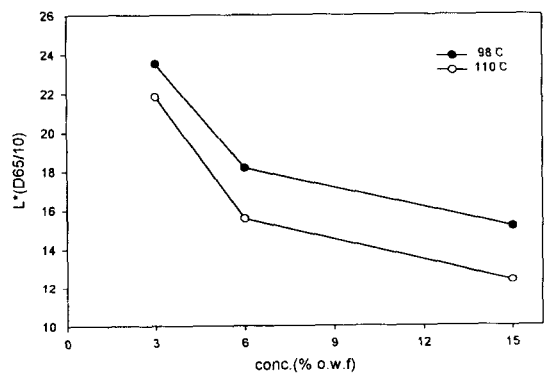


Figure 6. Dianix Black SE-RN의 98 °C(상압)와 110 °C(고압)염색시 L* 값 비교.

가능할 것으로 보이지만 SE-type이나 S-type 염료의 경우에는 평형에 도달하는 온도가 110 °C에 근접하고 있다. 따라서 현장에 적용하기 전에 실험실에서 상압과 고압의 조건으로 나누어 염료 종류별 및 농도별로 염색 test를 한 후, 적정 염료군과 농도를 선택하는 것이 바람직하다. Figure 3~5는 각 type 별 Blue 염료로 98 °C와 110 °C에서 농도별로 염색한 시료의 K/S 값을 나타낸 것이고, Figure 6은 SE-type의 Black 염료를 사용하여 같은 조건에서 얼마나 농색을 발현하는지를 L* 값의 변화로 비교한 것이다. Figure 3에 나타난 E-type 염료의 상압과 고압에서의 염착량을 비교한 경우 농도별로 K/S 값이 거의 동일하다. 이는 앞서 살펴본 염착곡선에

서 나타난 결과와 일치하는 것으로, E-type 염료는 상압염색이 가능하여 에너지를 절감할 수 있을 것으로 예상된다. 하지만 농색으로 갈수록 견뢰도가 저하하는 단점이 있기 때문에 주로 E-type 염료의 선택은 담색에서 이루어져야 할 것으로 생각된다.

Figure 4는 SE-type 염료의 염착량을 비교한 것인데 1% 이하의 담색에서는 K/S 값의 차이가 거의 없으나 농도가 높아질수록 98 °C에서 염색한 것이 110 °C에서 염색한 것보다 염착량이 떨어짐을 알 수 있다. 즉, 염료의 최대 염착량에 도달하는 온도가 110 °C 근처이기 때문에 98 °C 염색의 경우 염료가 미처 섬유내로 침투, 확산하지 못하는 것으로 예상된다. 따라서 걸보기 농도도 낮아질 뿐만 아니

라 잔액내의 염료농도도 110 °C로 염색한 것에 비해 높기 때문에 폐수처리의 문제도 발생할 것으로 사료된다. Figure 5는 S-type 염료의 K/S 값을 비교한 것으로 SE-type보다 더 많은 차이를 보여주고 있어서 사실상 S-type의 염료로는 상압염색이 불가능함을 추정할 수 있다. Figure 6은 SE-type의 Black 염료로 98 °C, 110 °C 염색을 한 결과를 비교한 것으로 농도가 높아질수록 L* 값의 차이가 더 심해짐을 보여준다. 따라서 농색효과를 발현하기 위해서는 상압염색보다는 110 °C의 고압염색이 적절하다.

3. PTT 섬유의 날염

3.1. PTT 섬유의 스크린 날염

PTT 섬유는 일반적으로 PET 섬유보다 20 °C 정도 낮은 유리전이온도(T_g)를 가지기 때문에 PET 염색온도보다 저온에서 염색가능하다는 사실은 널리 알려진 바 있으며, 이를 통해 날염 또한 저온(100 °C)에서 가능하리라 예상된다. PET를 주종으로 날염하는 업체에서 채택한 온도조건은 175 °C정도이고 나일론을 주종으로 날염하는 업체는 처리 시간만 변화될뿐 PTT 날염 온도와 유사하다.

PTT 섬유는 자체 고유의 신축성을 가지고 있고, 나일론과 유사한 촉감을 지니고 있기 때문에 fitness sports wear 쪽으로 전개되어지고 있는 나일론 제품을 아주 효과적으로 대체 가능한 소재이다. 특히 수영복 용도로 주로 사용되는 나일론은 섬유 및 염료의 본질적인 분자구조적 성질로 인해 염소 및 일광 견뢰도가 상당히 좋지 않다. 현재 실내수영장의 잔류염소 기준치는 0.4~0.6 ppm(오존 처리시 0.2~0.4 ppm)으로 규정되어 있지만 실제 수영장의 물은 활성 염소함량이 통상 0.5~3.0 ppm 또는 그 이상으로 염소화 되어 있어 기준치를 초과하는 곳이 많다. 해변용 나일론 수영복은 바다의 염분 및 선탠로션, 그리고 강한 일광의 영향으로 섬유가 취화하여 그 내구성이 현저히 떨어지게 된다. 하지만 이런 결점에도 불구하고 나일론이 수영복 소재로 꾸준히 사

용되고 있는 이유는 부드러운 촉감과 사용되는 산성염료의 맑고 밝으며 화려한 색상을 낼 수 있다는 장점을 가지기 때문이다.

유럽과 미주에서는 여전히 수영복을 일회용의 개념으로 여기고 있기 때문에 이러한 단점을 개선하려는 노력이 보이지 않지만 경제성을 추구하는 일본에선 내구성을 향상시키기 위해 PET 극세사를 사용한 수영복을 개발하였고 기능성을 가미시켜 경기용 수영복으로 그 용도를 확대 전개하고 있다. 내구성이 나일론 대비 높고 열처리 조건이 PET에 비해 상당히 저온인 PTT의 수영복으로의 전개가 유망하기 때문에 본고에서는 수영복 경편 조직인 PTT two way spandex 원단을 이용하여 최적 날염 조건을 살펴보고자 한다.

3.2. 적정 호료의 선정

일반적으로 날염업체에서는 호료(thickner)로 Guar gum 계통과 sodium alginate 계통의 호료를 처리하는 기질 및 염료 성질에 따라 적합한 것을 선정해서 사용하고 있다.

따라서 정련된 PTT two way spandex 원단에 Guar gum 및 sodium alginate 호료를 base로 한 색호를 무지 스크린을 이용하여 균일하게 인날, 현장 steamer에서 100 °C, 40분간 증열하여 고착 후, 수세 및 소핑하고 160 °C에서 1분간 건조후 CCM을

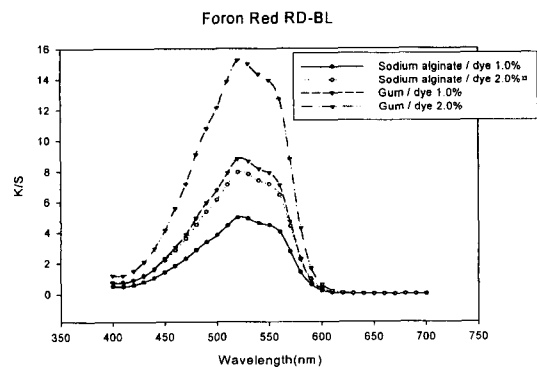


Figure 7. Foron Red RD-BL 염료의 호료별 K/S 값(λ_{max} : 530 nm).

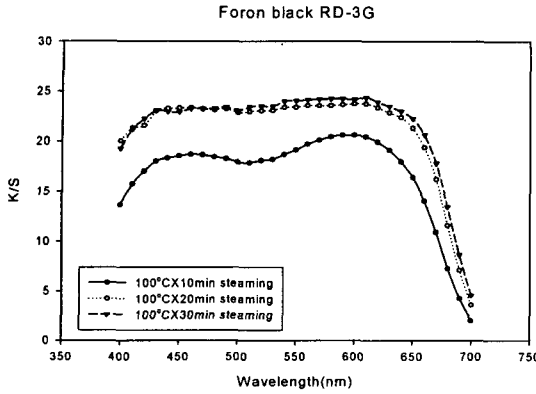


Figure 8. 증열시간 변화에 따른 Black 염료의 K/S 값.

이용하여 color yield의 차이를 비교해 보면, Figure 7에서 보여지는 결과와 같이 Guar gum을 base로 한 색호로 날염된 샘플이 sodium alginate를 base 색호로 날염된 샘플보다 최대흡착량이 높게 나타났다. 따라서 PTT 섬유에 분산염료로 날염할 경우에는 Guar gum계통의 호료를 사용하는 것이 유리하다.

3.3. 최적 증열조건 선정

일반적으로 PET의 경우에 현장 증열 조건은 175 °C에서 15~20분간, nylon의 경우는 100 °C에서 30~40분 정도로 채택하고 있다.

Figure 8은 Foron Black 염료의 증열시간 변화에 따른 K/S 값을 측정된 것으로 증열시간 20분에서 염료의 최대흡착량의 증가가 둔화되고 증열시간 30분과 거의 유사한 흡착량을 가진다. 따라서 PTT 섬유의 적정 증열조건은 100 °C에서 20분정도면 충분하리라 판단되며 현장에 적용시 작업 및 기계의 운용상 오차범위가 있으므로 100 °C, 25±5분 정도면 양호한 결과가 나오리라 판단된다.

3.4. 적정 소핑 조건 선정

Figure 9는 Foron Black 염료로 염색 후, 수세만 한 것과 소핑조제 각 1, 2 g/l로 60, 70, 80 °C 조건으로 각 15분간 소핑한 시료의 K/S 값을 나타낸 것으로, 소핑온도별로 비교해보면 60 °C에서 15분간

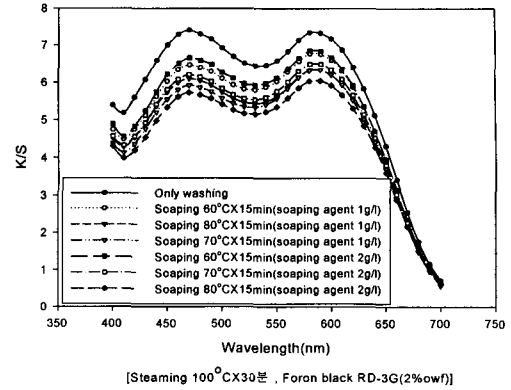


Figure 9. 소핑 온도 및 조제 농도별 K/S 값.

처리한 시료의 K/S 값이 수세만 한 시료의 것과 유사하거나 조금 낮게 나타나고 있다. 70이나 80 °C에서 처리한 시료는 K/S 값이 보다 많이 저하됨을 알 수 있고, 이는 color yield의 저하를 초래할 수 있다.

또한 소핑 조제 농도별로 비교해 보면, 소핑조제를 1 g/l 사용한 것 보다는 2 g/l를 사용한 것의 K/S 값이 전반적으로 상당히 저하된다. 하지만 60 °C에서는 소핑조제의 농도별 K/S 값의 차이가 미미하다. 분산염료를 소핑시 유리전이온도 이상으로 온도를 높이면 탈착 염료들의 재부착현상이 발생할 소지가 높기 때문에 T_g 이하의 온도에서 처리하는 것이 바람직하다고 판단되기 때문에 미고착염료에 의한 견뢰도 문제를 야기시키지 않는 한, 현장 작업성을 고려하여 소핑조제는 각 2 g/l로 하여 60 °C에서 15~20분 정도 처리해주는 것이 바람직할 것이라 판단된다.

3.5. 수영복 소재로서의 PTT 섬유

수영복 소재로서 나일론은 부드러운 촉감과 맑고 밝은 색상을 발현할 수 있는 소재이기에 오랫동안 사용되어져 왔다. PTT 섬유를 수영복 소재로 사용하기 위해서는 견뢰도 뿐만 아니라 발색성 또한 중요한 factor이므로 검증 결과, 아래와 같은 발색성 순서를 갖는다.

Table 2. 형광염료로 날염된 PTT 및 nylon 수영복 날염원단의 견뢰도

샘플	세탁견뢰도						일광	염소	해수견뢰도					
	Ace	Cot	Ny	PET	Acr	Wo			Ace	Cot	Ny	PET	Acr	Wo
PTT ①	3-4	4-5	3-4	4-5	5	5	4	5	5	5	5	5	5	5
PTT ②	4-5	5	4-5	5	5	5	2-3	5	5	5	5	5	5	5
PTT ③	4-5	5	4-5	4-5	5	5	4	5	4-5	5	4-5	4-5	5	5
PTT ④	5	5	4-5	4-5	5	5	2-3	5	5	5	5	5	5	5
Nylon①	3-4	4-5	3	4-5	5	4	1	3	4	4	3-4	4	4-5	4
Nylon②	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4	1	1	4-5	4	4	4-5	4	4

발색도 : PET << PTT < nylon

일반적으로 해변용으로 사용되는 수영복은 색상의 화려함을 위해 형광염료를 많이 사용하여 침염 및 날염한다. 사용 combi 염료중 형광염료가 사용된 PTT와 나일론 제품을 선별하여 일광(KS K 0218; 20시간), 염소(KS K 0725 ; 유효염소 20 mg), 해수(KS K 0646), 세탁견뢰도(KS K 0430)를 측정하였다.

Table 2는 견뢰도 자료로 PTT ①과 ③은 Red계열의 형광염료를 사용한 것이고, PTT ②와 ④는 Blue계열의 형광염료를 사용한 것이다. 여기서 nylon은 현장에서 양산되고 있는 제품으로 발색성은 다소 높지만 유사한 계열의 형광염료를 사용한 제품이기 에 선별하여 견뢰도를 비교하여 보았다. nylon ①은 Red 계열, nylon ②는 Blue 계열의 형광염료를 사용한 것이다. 세탁이나 해수견뢰도는 PTT나 나일론이나 큰 차이가 나지 않지만 일광과 염소에서 차이가 많이 남을 알 수 있다. 형광염료 중에서 Blue 계열의 염료가 일광에 더욱 약한 것으로 나타난다.

성인용 수영복 원단은 280~290 g/yd, 유아용은 260~270 g/yd 수준으로 생산된다. 나일론 수영복에 사용되는 원사는 주로 40d/10f나 40d/12f로 약 3~4 데니어급을 사용한다. 현재 PTT는 50d/24f로 약 2 데니어급 원사를 사용하는데, 원사 굵기의 차이로 인해 bending resistance가 증가해 나일론 소재의 수영복 촉감이 다소 PTT 소재에 비하여 충만감이 들고 두께감이 있다. PTT는 나일론섬유에 비해 밀도가 높기 때문에 같은 넓이라도 중량이 더나가고 두께가 얇게 된다. 따라서 300 g/yd 이상의 중량을 가

지지 못하면 날염시 색호가 뒷면으로 묻어 나온다면, 착용시 속살이 비칠수 있다는 단점이 있다. 수영복 원단이 무겁다는 것은 단점으로 작용할 수 있기 때문에 PTT 섬유의 원사품종을 다양화하여 이에 대처해야 할 것으로 판단된다.

금년 Preview In Daegu 전시회에서 유럽 buyer가 유효염소량 100 mg의 열악한 조건에서의 PTT 섬유 염소견뢰도 검증을 요청해 음에 따라 유사한 디자인으로 날염된 PTT, nylon two way 제품과 경사를 cotton으로 위사를 PTT로 제작한 교직물의 염소 견뢰도를 KS K 0725법에 따라 유효염소량 50, 70, 100 mg으로 조정하여 테스트한 결과는 Table 3과 같다.

결과에서 알수 있듯이 PTT 섬유는 유효염소량 100mg의 열악한 조건에서도 상당한 내구성이 있음을 확인하였다. 여기서 고려해야할 사항은 PTT가 염소에 내성이 있다고는 하지만 현재 PTT와 함께 사용되어지고 있는 일반 spandex는 염소에 내구성이 약해 수영복의 형태안정성을 악화시키거나 심지어 절단되어 기능을 상실케 된다고 알려져 있다. 따라서 PTT가 수영복 소재로 그 내구성을 100% 발휘하기 위해선 내염소성이 강화된 spandex와 함께 사용되어야 한다. 수영복 시장에서 PTT 섬유가 정착하기 위해선 비싸더라도 내염소성이 강한

Table 3. 유효염소량 100 mg에서의 염소견뢰도

샘플	염소견뢰도		
	50 mg	70 mg	100 mg
PTT two way	4-5	4-5	4-5
Nylon two way	2	1-2	1
PTT/cotton 교직물	4-5	4-5	4-5

spandex를 혼합 사용하여 고가제품으로의 인식전환을 시킬 필요가 있다고 판단된다.

4. 복합소재 개발에 있어서 PTT 섬유의 장점

복합소재의 정의는 서로 종류·물성·기능·형태 등의 특성을 달리하는 이종(異種)의 섬유소재를 혼용하여 단일소재로는 표현할 수 없는 촉감·기능·텍스처를 표현한 의류용 직편물을 총칭한다.

패션이 다양화하여 디자이너가 창조성을 구사하고 더욱 풍부한 표현의 어패럴을 창출해 내려고 함으로써 텍스타일에도 물리적 성능, 관능적 성능의 양면에 여러 가지 새로운 특성이 요구되게 되었다. 그래서 소재특성을 우성결합시켜서 여러 가지 효과를 표현하는 복합소재가 주목되어 왔다.

소재중에 PET 섬유는 내열성이 높고 세팅성이 우수하며, 각 공정의 가공성과 원료비용 우수성 등의 장점이 많은 원사로 장섬유 분야에서 가장 많이 사용되고 있으며, 복합사 분야에서도 중심소재로 계속 자리를 이어가고 있다.

PET 섬유는 셀룰로오스 섬유, 울, 견, 스트레치 섬유, 폴리아미드 섬유, 아세테이트 섬유 등과의 복합화가 이루어지고 있는데, 이들 각각 구성섬유의 물성이 크게 다르기 때문에 여러 가지 문제가 발생한다.

셀룰로오스 섬유와 혼용시, 사용 염료인 반응성 염료는 PET 섬유의 일반 염색온도인 120~130 °C에서 열분해되어 일욕염색시 동색성을 얻기 힘들고, 울, 견 또는 아세테이트 섬유는 강도가 저하하거나 감축이 현저히 나빠지는 문제점을 안고 있다. 또한, 스트레치 소재로 광범위하게 적용되는 spandex 원사는 고온에서 물리 화학적 영향으로 인해 분자량의 감소가 급격히 발생하여, 결국 강도가 저하되고 내구성이 현저히 떨어진다. Figure 10은 spandex 20 De, 40 De 원사를 염색온도별, 염료 및 조제의 첨가유무별로 처리된 원사의 분자량 변화추이를 나타낸 그래프로서, 염료 및 조제를 첨가하지 않았을 경

우에는 데니어 구별없이 blank 대비하여 120 °C까지는 분자량이 큰 변화를 보이지 않다가(오히려 분자량이 증가하는 경향을 보이는데 이 현상은 방사시 미반응 활성분자들이 염색공시의 열로 인해 후중합된 것으로 생각됨) 130 °C에서 열분해에 의한 분자량의 저하현상을 보이지만 극히 미미하다.

그러나, 염료 및 조제를 첨가하였을 경우, 첨가하지 않은 경우보다 분자량감소 현상이 현저히 높게 나타나는데, 100 °C부터 분자량이 감소하며 110 °C까지는 100 °C와 비교해 큰 변화가 없다가, 120 °C 이후부터 급격히 감소한다. 이러한 모든 현상들은 고온의 염색온도와 밀접한 상관성이 있기 때문에 염색온도를 10~20 °C 정도 낮춘다는 것은 복합소재 제품의 고급화에 상당한 의의가 있는 것이다. 따라서, PET 섬유와 염색온도의 차이로 인해 발생할 수 있는 문제점을 해결하고자 염색온도의 인위적 저하, 저온 염착성이 우수한 염료의 개발, 캐리어를 사용한 저온염색 등 다양한 방법이나 부재료들이 개발되고 있지만 원재료의 개발 없이는 발전정도가 어느정도 한계에 도달해 있는 상태이다.

이러한 관점에서 PTT 섬유는 PET 섬유 대비 저온(100~110 °C) 염색성을 가지면서 부가적으로 부드러운 촉감과 스트레치성을 가지는 소재이기 때문에, 기존의 PET 복합소재가 가지는 문제점을 어느정도 해결할 수 있을 뿐만 아니라, 한층 더 발전된

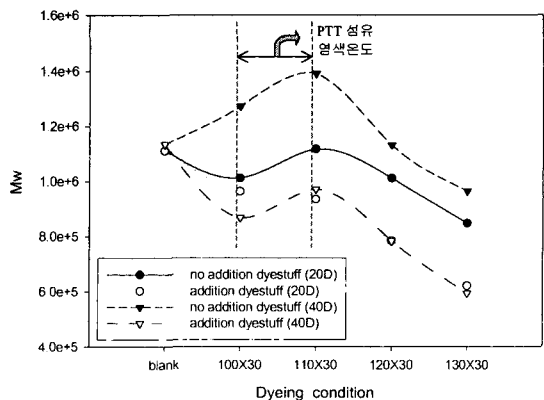


Figure 10. Spandex 원사의 염색조건별 분자량 변화.

형태의 복합소재를 개발할 수 있게 하는 소재이다.

PTT 복합소재의 염색방법 또한 기존에 행해오던 PET와의 복합소재 염색가공조건에서 염색 및 가공 온도를 10~20 °C 정도 낮추고, 또한 염색시 승온속도를 다소 낮추어 작업하면서, 기존에 열적인 취화방지 목적으로 첨가된 조제(캐리어, 올 취화방지제 등)들의 사용을 배제하면, 기존에 개발된 복합소재의 염색방법을 그대로 활용가능 하다.

복합소재는 섬유내, 섬유간 복합 방식이 있는데, 최근 복합소재의 개발은 섬유내 복합이 주류를 이루고 있다. 섬유내 복합은 표면내의 이색효과와 입체적인 기능·색채효과외의 표현에 적합하고, 사의 특성을 충분히 발현시켜 만짐새와 외관의 미묘한 표현을 높여, 소재의 고품질화를 실현하기 위해서는 섬유내 복합이 적정하다.

섬유내 복합 방식으로 conventional covering, air covering, air textured, 날개사 제조 등이 있는데, 이중 및 동종 섬유간 혼합이 자유롭다. Figure 11은 복합사의 형태를 확대 촬영한 사진이다.

conventional covering yarn 제조시, PET 섬유의 경우 스펀들 속도가 15,000 rpm 이상이지만 PTT 섬유는 신축성이 있으므로 9,000 rpm 이하에서 작업하여야지만 사질이 발생치 않는다. PTT 섬유를

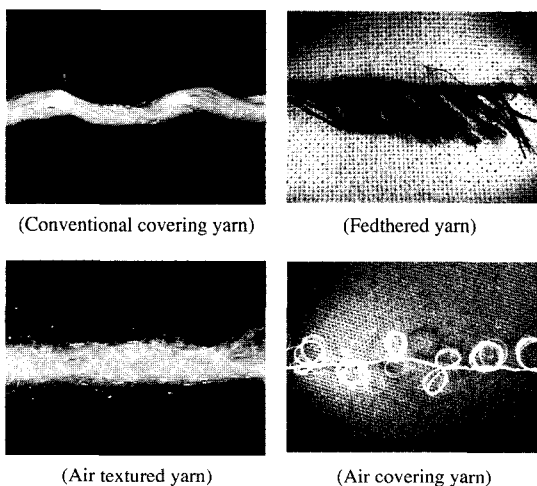


Figure 11. PTT 섬유의 복합사 제조 형태.

이용한 대부분의 사가공 작업시 신축성을 감안한 장력 조절에 유의한다면 작업조건은 PET 섬유 대비 까다롭지 않다.

PET 섬유와 동일한 조건으로 작업하더라도 PTT의 신축특성은 잘 발현이 되는데, 예를 들어 PTT 75/72 2합 ATY가 동일한 조건으로 작업된 PET 75/72 2합 ATY에 비해 신율이 50% 이상 발현이 된다. 따라서 PTT 섬유를 복합소재에 적용시 PET 대비 낮은 온도로 인한 상대 원사의 내구성 향상 및 PTT 고유의 부드러운 촉감과 신축성을 그대로 발현가능 하기 때문에 복합소재의 중심 소재로 활용하기에 충분한 이점을 가진 원사라 말할 수 있다.

5. Spandex 함유 PTT 소재의 형태안정성

예전부터 spandex는 underwear, sports wear, fitness wear 및 활동성이 요구되는 모든 부분에 사용되어 왔으며, 주로 PET 섬유와 커버사(covered yarn)나 베어사(bare yarn) 형태로 교직 또는 교편을 하여 사용되어 왔다. 그러나 PET 섬유의 높은 염색온도(130 °C) 때문에 spandex가 취화되는 경우가 많고, 또한 130 °C의 열에 견디기 위해서는 실의 굵기가 가는 spandex의 사용이 제한되었다.

따라서 PET 대신 PTT 섬유와 혼합하게 되면 PTT 섬유의 낮은 염색온도(100~110 °C)로 인해 spandex의 손상이 적어질 뿐만 아니라 보다 가는 spandex 섬유를 사용할 수 있기 때문에 PET/spandex 복합소재보다 상품의 내구성이나 염색에 용이한 장점이 있다.

그러나 이러한 장점과는 반대로 PTT/spandex 복합소재의 경우, 염색 이전에 행하는 pre-setting 공정이나 최종 제품으로 생산될 때 행하는 final setting 공정에서의 열처리 온도를 제어하기가 어렵다는 치명적인 단점이 있다. 일반적으로 spandex의 열고정 온도는 건열 기준으로 180~190 °C 부근이다.

따라서 spandex의 열고정 온도에 맞추다 보면 PTT의 고유성질이 손상되어 신축성이 떨어지고 촉감이

Table 4. 온도별 세팅성 data

	120 °C	140 °C	160 °C	180 °C
저온 set spandex A	26.24 %	34.80 %	70.45 %	89.22 %
저온 set spandex B	54.10 %	68.00 %	78.72 %	86.85 %
저온 set spandex C	64.70 %	71.00 %	81.52 %	89.52 %
일반 spandex	21.04 %	31.92 %	46.13 %	61.62 %

거칠어진다. 반대로 PTT의 열고정온도인 150~160 °C에서는 spandex의 열고정 효과가 저하되어 변부 말림과 같은 불량 발생하므로 형태안정성이 상당히 낮다는 단점이 있다. 즉, 두 섬유의 특성을 최대한으로 살릴 수 있는 열고정온도의 설정이 필요한 것이다.

현재 PTT/spandex 경편성물 제품을 생산하고 있는 업체에서는, 우선 형태안정성을 위해 180 °C 이상의 온도에서 세팅이나 최종가공을 행하고 있어 PTT가 발현할 수 있는 최대한의 촉감을 발현치 못한 상태에서 생산이 이루어지고 있는 실정이다.

이런 두 섬유의 열고정온도의 편차 때문에 발생하는 문제를 줄이고자 일반 spandex 섬유가 아니라, 열고정 효율을 향상시키기 위하여 폴리올이나 디이소시아네이트, 디아민 등의 변경으로 중합물을 개질하는 방식이나 열가소성 중합물을 일부 첨가하는 방식으로 제조되어 저온에서도 형태안정성을 가지는 spandex 섬유를 PTT와 혼합하는 방법이 제안되고 있다.

이 spandex는 '저온 set형', 'easy set형' 이라고 불리고 있으며, 미국과 일본 유수의 원사 maker에서는 이미 다양한 상품명으로 양산되고 있으나 국내에는 아직 시생산되고 있는 단계이다.

Table 4는 (측정길이 - 원래길이)/(100% 신장 후 길이 - 원래길이) × 100이라는 공식을 이용하여 각각의 저온세팅형 스판덱스의 세팅성을 비교한 자료로, 일반 스판덱스 대비 신도가 조금 낮으나 그 외의 일반 물성의 차이는 미미하다. 또한, 일반 spandex 세팅온도 대비 약 20~30 °C 정도 낮출 수 있을 것으로 기대되기 때문에 PTT 원사와 혼용하더라도 160~170 °C에서 충분한 형태 안정성이 나타날 것이라 생각된다.

Figure 12는 저온 set형 spandex 원사와 PTT 섬유가 교편된 환편물을 다양한 현장 조건으로 세팅 및 염색가공 한 후, 변부말림성을 평가한 사진으로 형태안정성과 PTT 고유의 특성인 soft touch를 최대한으로 발현가능한 열처리 조건은 pre-setting 170 °C, 60초 이상, final setting은 160 °C, 60초 이상이 되어야 한다. 그리고 실제 생산현장에서는 장비나 작업자의 운전조건의 변화가 수반되기 때문에 안정된 제품을 생산키 위해서는 pre-setting 170 °C, 60초 정도, final setting 또한 170 °C, 60초 정도로 하는 것이 좋을 것으로 판단된다.

6. 결 론

PTT 섬유는 기존 분산염료를 사용하여도 100~110 °C에서 염색이 가능하고 섬유와 염료간의 친화력이 PET 섬유보다 커서 염료의 흡진율도 우수하다. 담·중색 이하의 경우에는 100 °C에서 염색이 가능하고, 중·농색이상인 경우 100 °C보다는 110 °C에서 염색하는 것이 농색효과의 발현은 물론 견뢰도 문제도 해소할 수 있다.

PTT 섬유에 날염시, 효료로는 sodium alginate보다 gum 계통이 color yield 측면에서 우수하며, 증열조건은 100 °C, 20~30분 정도면 충분하다. 발색성은 PET << PTT < nylon 순서를 가지며, 견뢰도 측면에선 나일론 대비 세탁, 땀, 마찰견뢰도는 큰 차이를 보이지 않았지만 일광, 염소, 해수 견뢰도에서 PTT 섬유가 매우 우수하다. 특히 염소견뢰도의 경우 100 ppm의 잔류염소함량 조건에서도 4~5급 수준의 고견뢰도를 보인다. 따라서 감성적이거나 물성적인 면에서 PTT 섬유는 수영복 소재로서 충분한 자질을 갖추고 있다고 할 수 있다.

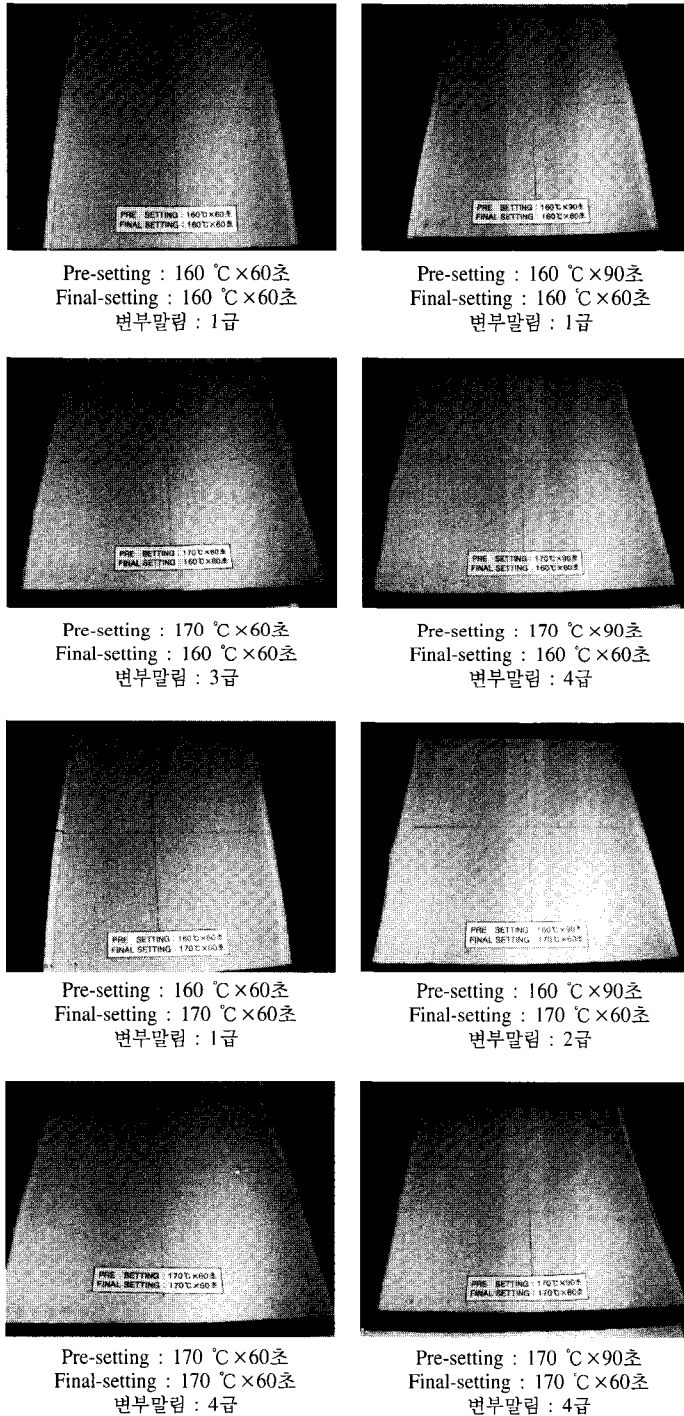


Figure 12. Pre/final setting 조건별 변부말림성.

또한, 섬유제품의 고부가가치화에 중요한 복합소재에 PTT 섬유를 적용시 PET 대비 낮은 염색온도로 인한 상대 원사의 내구성 향상 및 PTT 고유의 부드러운 촉감과 신축성을 발현할 수 있기 때문에 복합소재의 중심 소재로 활용하기에 충분한 이점을 가진 원사라 할 수 있다.

초기 국내 PTT 원사가 소개될 당시, marketing point가 '기존 spandex 원사의 대체소재' 라는 것이었으나, 이는 일반 화학섬유 대비하여 신축성이 높다는 이야기가 와전된 것이고 spandex 소재를 대체하기엔 그 신축특성이 상당히 부족하기 때문에 스트레칭 소재 개발시에는 spandex 원사와 혼용해서 사용해야만 한다. 그러나 기존의 spandex를 사용할 경우, 형태안정에 필요한 세팅온도가 높아 PTT 고유의 신축성과 촉감을 잃어버리는 결과를 초래하고 세팅온도를 낮출 경우 spandex의 형태안정성 저하로 원단의 변부가 말려 봉제성이 저하되는 단점을 가지게 되는데, 이러한 문제는 저온 세팅형 spandex를 사용하여 해결 가능하였다. 저온 세팅형 spandex를 사용하면 PTT 고유의 신축성과 촉감을 살리면서도 원단의 형태안정성을 얻을 수 있었다.

PTT가 1940년대에 발견되었음에도 불구하고 1990년대에 와서야 상업화가 전개된 이유는 원료 제조 공법의 어려움으로 인해 가격의 하락이 더디어 왔다는 것이다. 하지만 최근 PTT 제조경비의 절감을 위한 연구가 유수의 화학업체에서 진행되고 있는 것을 살펴보면 2000년대 중반에는 제조원가가 PET의 1.5배 정도로 낮아져서 PET는 물론

nylon 섬유의 용도를 상당히 대체할 것으로 전망된다. 또한 원료 가격을 낮추는 연구 이외에도 PTT 극세사나 방적사의 개발이 이루어지면 PTT를 사용한 섬유소재의 시장대체는 더욱 활발해질 것으로 보인다. 대부분의 합성섬유와는 달리 PTT의 경우 우리 나라에서 섬유제조 기술은 물론 용도개발이 빠르게 진행되고 있는데다가 기존에 과잉 설비로 문제가 되고 있는 PET를 대체하기에 충분하므로 국내 화섬관련업계의 새로운 활로를 개척하는데도 이바지 할 것이다.

참고문헌

1. 고신축 폴리에스테르 섬유(PTT)의 염색가공 기술 개발에 관한 보고서, 산업자원부(2002).
2. PTT 소재의 염색성 평가 및 직·편물의 염색가공 공정기술에 관한 보고서, 산업자원부(2003).
3. 첨단 염색가공 섬유소재의 핵심기술 연구, 한국염색신문 290호, p.8, 2002년 3월 11일.
4. H. H. Chuah, *Chem. Fiber Ins.*, **46**(6), 424(1996).
5. H. S. Brown and H. H. Chuah, *Chem. Fiber Ins.*, **47**(1), 72(1997).
6. S. H. Yoon, T. K. Kim, Y. J. Lim, and K. M. Cho, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **13**(4), 249(2001).

약 력



박 영 환

1981. 서울대 섬유공학과(학사)
 1983. 서울대 대학원 섬유공학과(석사)
 1991. 서울대 대학원 섬유공학과(박사)
 1984. 6-1988. 2, 1991. 12-1994. 4
 (주)효성 중앙연구소 근무
 1994. 5-현재. 한국생산기술연구원 섬유화학소재본부 본부장
 (330-825) 충남 천안시 입장면 홍천리 35-3
 전화: 041)5898-511, Fax: 041)5898-550
 e-mail: yhpark@kitech.re.kr



심 재 윤

1997. 경북대 염색공학과(학사)
 1999. 경북대 대학원 염색공학과(석사)
 1998. 11-2002. 6. (주)대우 인터내셔널 섬유연구소 근무
 2002. 7-현재. 한국생산기술연구원 환경염색가공팀 연구원



김 종 윤

1980-1992. (주)효성 중앙연구소 근무
 1994. 8-현재. 한국생산기술연구원 환경염색가공팀 선임연구원



차 희 철

1990. 숭실대 섬유공학과(학사)
 1993. 숭실대 섬유공학과(석사)
 2002. 숭실대 섬유공학과 박사수료
 1993. 8-현재. 한국생산기술연구원 환경염색가공팀 선임연구원