

실시간 염착상태의 측정과 반응염색에서의 그 응용

홍석일, 조현태
 숭실대학교 섬유공학과

I. 서론

지난 20년 동안 염색공정에는 많은 변화와 발전이 있었다. 특히 흡진 염색에서는 염색 시간을 단축하고 재염을 줄여서 이에 따른 노무비용을 줄이고 염색에 대한 재현성을 개선하는데 관심이 집중되었다.¹ 이런 목적을 위해서는 실시간에 염액 상태의 변화를 측정하고 제어하는 것이 필요하지만 이를 활용할 측정 장치나 방법이 정립되어 있지 않다.

면직물을 반응성 염료로 염색 할 때 염료 3가지를 사용하여 염색을 하는 경우가 80%, 2가지를 사용하는 경우는 20%로 단일염료만을 사용하는 경우는 드물다.¹ 따라서 혼합염액 상태의 실시간 측정을 위해서는 혼합 염료의 분석기법이 필요하다.⁵

본 연구에서는 염액조의 변화를 실시간으로 측정하여 흡진율과 염착속도를 구할 수 있는 소프트웨어 및 염액측정 시스템을 만들고, 이를 이용하여 반응염색에 영향을 미치는 인자를 구하고, 이를 제어하는 방법을 통하여 RFT(Right First Time)염색을 위한 기초 연구를 하였다.

II. 실험

염색공정을 실시간 제어를 하고 염색상태를 실시간으로 측정을 하기 위하여 염액측정 시스템을 개발하였다. 염색기는 실제 면직물의 반응염료 염색과정과 유사하도록 액류 및 포 순환형 염색기를 제작하였고, 순환펌프를 통해 염액을 측정 장치로 순환시켰는데 실제 염색에서는 염액이 고농도이므로 측정 cell의 path length가 1mm인 것을 고안, 제작하였다. 측정장치는 UV /VIS Spectrophotometer(HP8452A)를 사용하였다. 염료는 2 관능성 반응염료(Sumifix 염료)를 사용하여 염료 1.5% o.w.f, 액비 10 : 1로 60℃에서 30분간 염색을 하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 반응염료 염색의 제어인자 분석

혼합염료의 스펙트럼은 염료간에 상호작용이 없는 경우에는 염료별로 각 농도에 해당하는 스펙트럼의 합으로 주어진다. 따라서 측정되는 혼합염료의 스펙트럼을 각 성분염료의 스펙트럼으로 분리한 후 개별 스펙트럼의 농도를 산출하면 혼합염료의 갯수에 관계없이 염료별로 염착거동의 측정이 가능하다.

Fig 1은 혼합염료의 스펙트럼을 분리 한 후 성분 염료 농도를 측정한 예이다. Fig 2는 3가지 반응성 염료로 면직물을 염색하면서 동시에 흡진율을 측정한 결과다. 3가지 염료의 개별 흡진율과 총 흡진율이 동시에 보여진다.

1-1. 중성염의 영향

반응 염색에 있어서 염액 내의 염료는 섬유 내로 확산이 되어 섬유와 물의 계면 상에서 부분적인 흡착이 일어난다.³⁻⁴ 이때 섬유 표면과 섬유의 내부가 균염이 되기 위해서는 확산과 흡진이 평형에 도달한 후에 섬유와 화학 반응이 일어나야 한다. 그러므로 반응염료는 일반적으로 염료 흡진 단계와 반응 단계로 염색이 진행된다.⁶

흡진 단계에서 중성염은 염료와 섬유간에 정전기적 barrier(Donnan potential)를 억제하여 섬유와 염료간의 Van der Waals force의 작용을 원활하게 하여 염료 흡착을 증진시킨다. Fig 3은 중성염 농도에 따른 흡진곡선의 변화를 나타낸 것이다. 중성염의 농도에 따라서 흡진이 증가함을 알 수 있다.

초기 염착속도를 컨트롤하는 것은 섬유와 염료간의 불균염성을 조절하는데 중요한 역할을 한다. 왜냐하면 섬유는 구조적으로 불균일하므로 흡진 단계에서 염착속도가 빠르게 진행될 경우 초기 불균염이 일어나고 반응단계에서는 이것을 컨트롤 할 수가 없기 때문이다. 그러므로 초기 염착속도를 제어하게 되면 초기 흡착에 따른 불균염성 뿐만 아니라 최종 염착량도 조절이 가능하게 된다.

초기 염착속도를 나타내는 방법은 염료의 확산 속도와 염색속도 상수를 구하는 방법이 있는데 확산 속도의 경우 평형 염착량(무한 시간에서의 염료흡착량)을 구해야 하므로 이 보다는 (1)과 같은 경험적 흡착식을 이용하는 것이 편리하다.

$$\frac{1}{E_{\infty} - E_t} - \frac{1}{E_t} = K_d \cdot t \dots \dots \dots (1)$$

단, E_t 는 시간 t 에서의 흡진율, E_{∞} 는 평형 흡진율, K_d 는 염색속도 상수
(1)를 다시 쓰면 (2)와 같이 되고 $1/E_t$ 을 $1/t$ 에 대해 도시하면 직선의 절편과 기울기로 E_{∞} 와 K_d 가 얻어진다

$$\frac{1}{E_t} = \frac{1}{E_{\infty}} + \frac{1}{E_{\infty}^2 \cdot K_d} \cdot \frac{1}{t} \dots \dots \dots (2)$$

Fig 4는 $1/E_t$ 와 $1/t$ 를 플롯한 것이고 Fig 5는 중성염의 농도에 따른 평형 흡진율과 염색속도 상수를 나타낸 것이다. 중성염의 농도가 증가함에 따라서 평형 흡진율은 증가하지만 염색속도 상수는 큰 변화가 없다.

1-2. 온도의 영향.

Fig 6은 반응단계 온도에 따른 염료의 흡진곡선을 나타낸 것이다. 반응단계의 온도 변화는 흡진곡선에 큰 영향을 주지 않음을 알 수 있다. 또한 승온속도에 따른 흡진곡선의 변화 나타나지 않았다.

1-3. 염액 pH의 영향

반응염료는 pH가 증가하면 반응성이 증가하고 동시에 가수분해반응이 증가하게 된다. Fig 7은 중성염의 농도를 일정하게 하고 알칼리의 농도를 달리 하여 반응성 염료가 흡착에 미치는 영향을 알아 본 것이다. 알칼리는 포화용액 상태로 만들어 투입을 하고 알칼리 투입에 따른 액량 변화는 소프트웨어에서 보정을 하였다. 알칼리의 농도가 증가함에 따라 흡진율이 증가하고 중성염의 농도가 높을수록 알칼리의 영향이 줄어드는 것을 알 수 있다.

흡진단계와 반응단계에서 중성염의 농도와 염색온도, 승온 속도, 알칼리 농도를 변화시

키면서 염색을 한 결과 중성염의 농도와 알칼리의 농도가 가장 큰 제어 인자임을 알 수 있었다. 반응염색의 결과는 미고착 염료를 제거한 고착염료의 농도로 나타낸다. 그러나 염색과정에서는 고착물을 알기가 어려우므로 흡착된 염료와 고착된 염료의 비가 염색조건에 따라 어떻게 변화하는지를 알 필요가 있다. Table 1 고착염료와 흡착염료의 비를 알칼리 농도와 온도에 따라 나타낸 것이다.

Table 1. Effect of various condition on the fixed/adsorbanced dye ratio.

Fixed/ Absdrbed	Alkali conc.(g/l) (salt 50g/l)				Temperature(°C) (alkali 20g/l, salt 50g/l)				
	5	10	15	20	50	55	60	65	70
	0.879	0.893	0.923	0.957	0.871	0.922	0.957	0.954	0.981

Table 1.에서 보면 알칼리 농도, 온도가 증가하면 고착 염료의 비가 증가함을 보인다. 따라서 반응염색의 효율적 제어를 위해서는 알칼리 농도와 온도를 일정하게 하고 중성염의 첨가량 조절로 흡착단계의 제어가 효과적임을 알 수 있다.

2. 반응염색의 제어

흡진단계에서 초기 흡진 속도가 높으면 불균염을 초래하므로 이를 제어할 필요가 있다. Fig 8은 중성염을 분할 투입하는 방법에 따라 초기 흡진 속도를 조절할 수 있음을 보이는 것이다. 이 경우 알칼리 투입전의 흡진율은 모두 동일한 농도에 도달함을 보인다.

Fig 9.는 Fig 8.의 결과를 $1/E_t$ 을 $1/t$ 에 대해 도시한 것이다. 중성염의 첨가 방법을 달리 하면 동일한 E_{∞} 에 도달하면서 초기 염착속도 K_d 를 조절할수 있음을 보인다. Fig 3.에 따르면 알칼리 투입직전의 원하는 흡진율을 중성염의 농도를 콘트롤하면서 얻을 수 있다. 따라서 반응단계에서는 알칼리의 투입량과 투입 방법(분할투입)에 따라 원하는 최종흡진과 고착률에 이르게 반응염색을 제어하는 것이 가능하다.

III. 결론

1. 반응염료 염색의 실시간 제어를 위해 혼합염액의 개별 염료 흡진을 측정이 가능한 장치와 소프트웨어를 이용하여 반응염료 흡착의 모델 설정에 필요한 제어 인자를 구할 수 있다.
2. 반응염료 염색에서 가장 큰 영향을 주는 것은 중성염의 첨가량이고, 알칼리의 첨가량도 다소 영향을 주나, 승온속도와 반응 온도는 별 영향을 미치지 못하였다.
3. 본 연구에서 개발한 시스템으로 반응염료 염색을 제어하는 기초기술을 확립하였으며, RFT염색을 위한 제어시스템의 개발이 가능함을 확인하였다.

참고문헌

1. Collisshaw, P.S., Glover, B. and Bradbury, M.J., *J. S. D. C.* **108**, 13 (1992).
2. Warren J.Jasper, Eva Kovacs, and Gordon A.Berkstrerer, *Textile. Res. J.*, **63(9)**, 545 (1993).

3. Mcgregor, R., Manpreet S, Arora and Warren J. Jasper, *Textile. Res. J.*, **67(8)**, 609 (1997).
4. Lu, J., Soiekermann, C., Mcgregor, R. and Smith, B., *Text. Chem. Color.* **27(3)**, 31 (1995).
5. Beck, K., Madderra, T., and Smith, B., *Text. Chem. Color.* **23(6)**, 23 (1991).
6. Johnson, A., "The Theory of Coloration of Textile" , 2nd ed., *Soc. Dyers colour*, 1989.

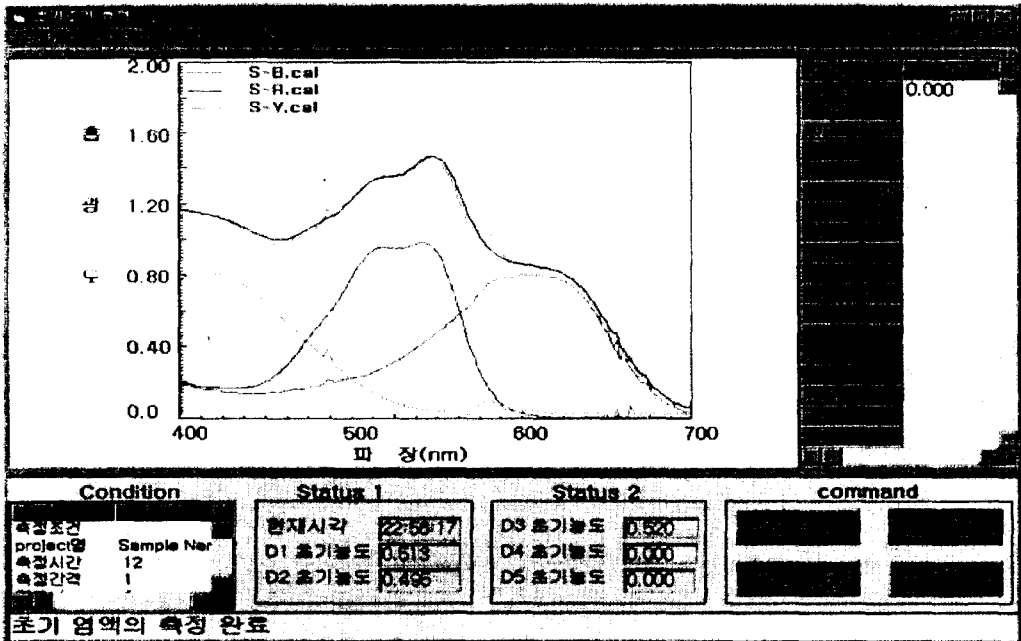


Fig 1. Spectra of the three-dyes mixture.

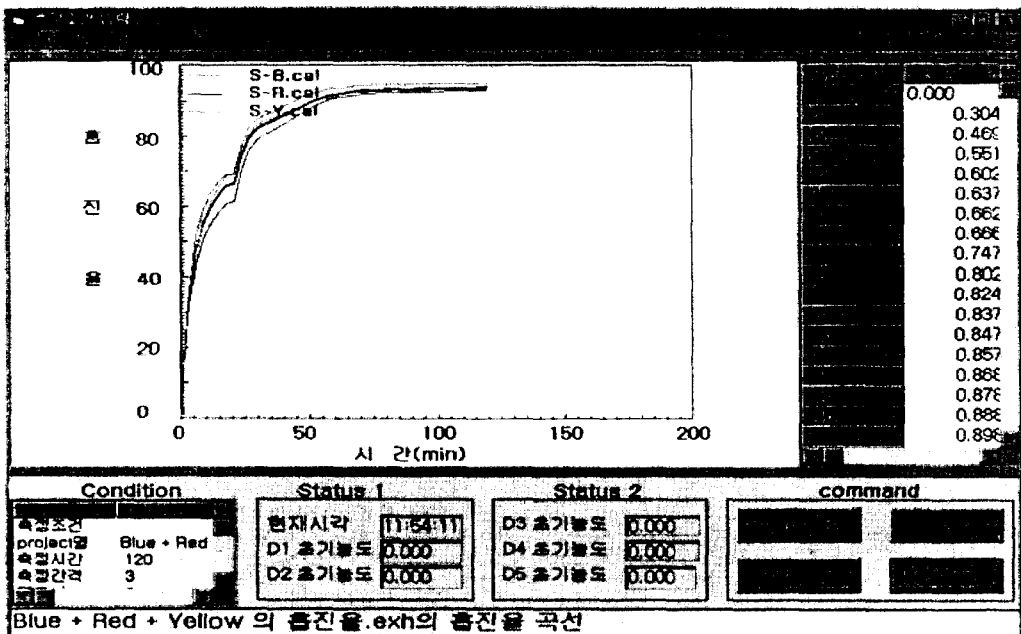


Fig 2. Display of mixture dyes exhaustion curves.

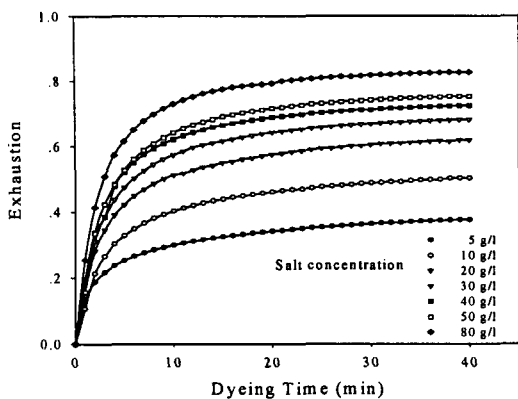


Fig 3. Exhaustion curves at various salt concentration
Dye : Sumifix Supra Blue E-XF
Initial conc. 1.5 g/l
Liquor ratio 10 : 1

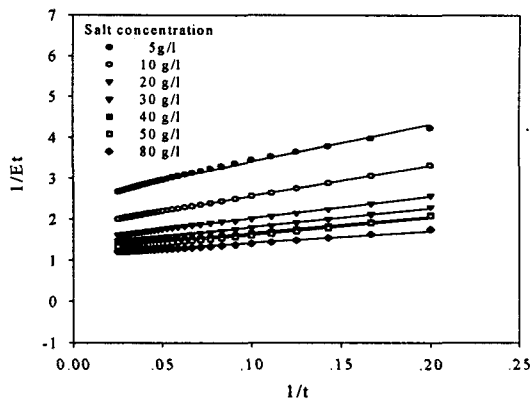


Fig 4. Plot of $1/t$ vs $1/E_t$ at various salt concentration
Dye : Sumifix Supra Blue E-XF
Initial conc. 1.5 g/l
Liquor ratio 10 : 1

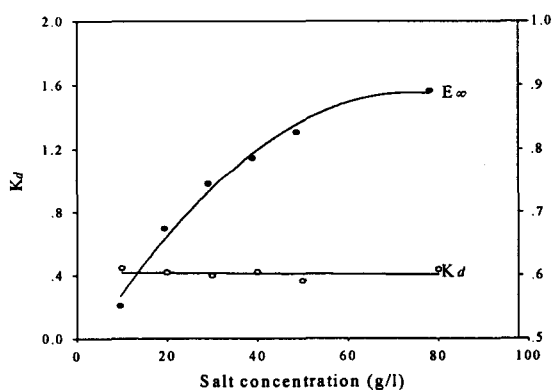


Fig 5. Change of E_∞ and K_d at various salt concentration
Dye : Sumifix Supra Blue E-XF
Initial conc. 1.5 g/l
Liquor ratio 10 : 1

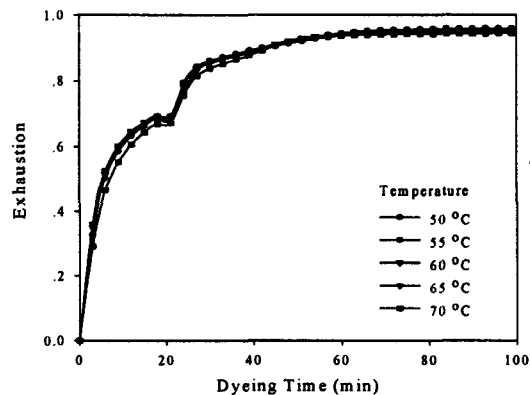


Fig 6. Exhaustion curve at various temperature range
Dye : Sumifix Supra Blue E-XF
Initial concn 1.5 g/l Liquor ratio 10 : 1
Salt conc. 50 g/l Alkali conc. 20 g/l

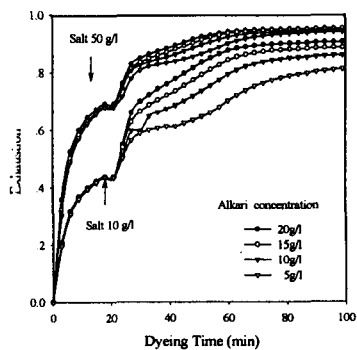


Fig 7. The change of exhaustion curves with alkali and salt concentration
Dye : Sumifix Supra Blue E-XF
Initial conc. 1.5 g/l Liquor ratio 10 : 1
Salt conc. 50 g/l, 10 g/l

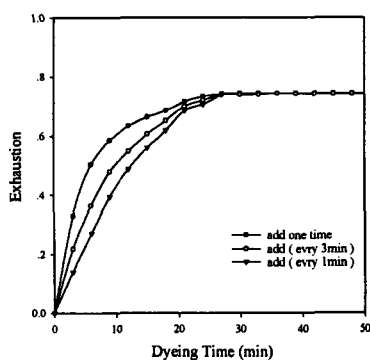


Fig 8. The change of exhaustion curves with the method of salt addition.
Dye : Sumifix Supra Blue E-XF
Initial conc. 1.5 g/l Liquor ratio 10 : 1
Salt conc. 50 g/l

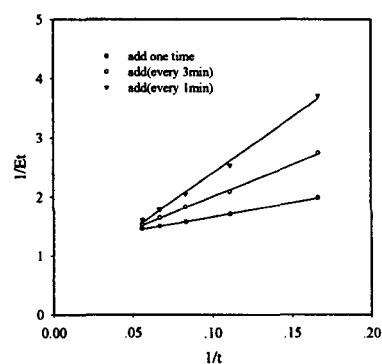


Fig 9. Plot of $1/t$ vs $1/E_t$ with the results of Fig 8.
Dye : Sumifix Supra Blue E-XF
Initial conc. 1.5 g/l
Liquor ratio 10 : 1