

초임계 이산화탄소를 이용한 PET직물의 염색

조성미, 류진하*, 堀 照夫*

부산대학교 의류학과, 福井大學 生物化學工學科*

Dyeing of PET Fabrics in Supercritical
Carbon Dioxide

Sung Mi Cho, Jin Ha Lyu and Teruo Hori

Dept. of Clothing & Textiles, Pusan National University, Pusan, Korea
Dept. of Applied Chemistry & Biotechnology, Fukui University, Fukui, Japan

1. 서 론

초임계 유체는 지금까지 유용물질의 추출, 분리, 정제 등에 주로 이용되어 왔으나, 고분자 분야의 새로운 확산매체로서의 이용이 기대되고 있다. 초임계 이산화탄소 염색은, 분산제 등의 조제가 불필요하며, 염색시간이 단축되며, 건조공정 및 배수처리가 필요 없으며, 잔여염료 및 이산화탄소 매체의 회수가 가능한 경제적이며, 친환경적인 새로운 염색법으로서 주목되어지고 있다¹⁻⁴⁾. 따라서 본 연구에서는 초임계이산화탄소 중에서의 C. I. Disperse Red 60 (DR 60) 및 1,4-di-(n-butylamino) anthraquinone (DB AA)의 용해도를 측정하였으며, 실험실 규모의 순환식 초임계 이산화탄소 염색장치를 제작하여, Poly(ethylene terephthalate) 직물을 이들 염료로 염색하여, 염색속도와 평형염착량의 압력 및 온도의존성을 조사하였으며, 평형염착량과 염욕중의 염료농도(용해도)로부터 분배의 법칙을 가정하여 분배계수를 구하여, 유체밀도와와의 관계를 검토하였다.

2. 실험

2.1 용해도의 측정

초임계 이산화탄소를 이용하는 용해도 측정장치는 ①HPLC pump 및 Back pressure regulator를 이용한 이산화탄소 송액부분, ②염료포화 clum부분, ③needle valve와 용매에 의한 염료 trapping부분, ④flow meter에 의한 이산화탄소 계량부로 구성되어 있다. 용해도의 측정은 염료가 부착된 glass beads를 충전한 포화clum 안으로 예비가열한 이산화탄소가 일정유속으로 통과하여, 포화된 염료를 DMF로 용해시켜 trapping 하는 한편, flow meter로 이산화탄소의 유량을 측정하였다. trapping한 염료용해 DMF는 UV-VIS Spectrophotometer(shimadzu UV2200)로 흡광도를 측정하여, 미리 작성한 검량선으로부터 염료의 양을 측정하였다.

2.2 염 색

직물시료로서, 정련한 polyester taffeta (Warp : 50d/18f, Weft : 75d/36f, plain

weave)를 사용하였다. 본 연구에서 제작한 초임계 이산화탄소 염색장치의 scheme을 Fig.1에 나타내었다. 염색장치는 ①HPLC용 pump에 의한 CO₂ 송액·승압부분, ②고압용 순환 pump에 의한 순환염색부분, ③Back pressure regulator에 의한 압력유지 및 염색후의 배기부분 등으로 이루어져 있다. 염색관 내부에 염료(약 5% o.w.f)를 흡착한 glass fiber제의 여과지(advantec No. 131)와 피염물을 설치한 후, oven내의 온도를 소정온도로 설정한다. pump로부터 냉각기를 거쳐서 보내어진 이산화탄소는 예열관에서 예비가열, 염색라인으로 도입되고, Back pressure regulator를 조정하여 소정 압력에 이르면, 순환pump를 작동시켜 염색을 개시하였다. 일정 시간 염색한 다음, 단계적 감압, 방냉한 후에 칼럼내의 염색직물을 꺼내었다. 염색직물은 0℃의 아세톤으로 1분간 세정, 건조하였다.

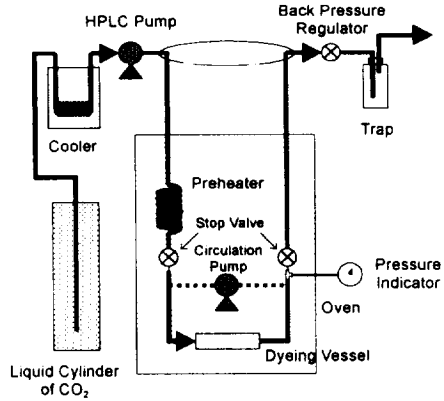


Fig.1 A scheme of laboratory SCF-CO₂ dyeing apparatus.

2.3 염착량 및 분배계수의 산출

염색직물을 70℃에서 1시간 감압건조한 후, DR60염색직물은 DMSO로써, DBAA염색직물은 DMF로써 90℃에서 반복추출하여 UV/VIS Spectrophotometer(Shimadzu UV2200)를 이용하여 비색정량하였다. 각 온도 및 압력 조건에서 염색한 PET 직물의 염착량 및 평형염착량을 산출하여, 압력 및 온도의존성을 조사하였다. 또한 평형염착량과 염료용해도로부터 분배계수K를 구하여 이산화탄소 유체밀도와와의 관계를 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 초임계 이산화탄소 중의 분산염료의 용해도

Fig.2는 이산화탄소의 밀도변화에 따른 DR60의 용해도를 나타낸 것으로, 일정 온도에 있어서, 압력이 증가함에 따라서 이산화탄소의 밀도가 증가하면, 염료의 용해도는 지수관수적으로 증가하였다. 일정 밀도에 있어서는 온도가 높을수록 용해도가 커지며, 용해도의 범위는 $10^{-6} \sim 10^{-5}$ (mole fraction)인 것을 알 수 있다. 또한, 측정된 용해도(g/cm^3) 및 이산화탄소 밀도의 관계를 $\log c$ 와 $\log \rho$ 로서 나타내면 기울기가 같은 등온 직선들이 얻어지며, 이들 직선의 기울기로부터 구한 DR60의 용매화수(k)는 3.16 이었다. 초임계유체 중의 분산염료의 용해도에 있어서, 염료구조 중에 -OH, -NH₂기 등의 극성기를 가진 염료가 용해성이 낮은 경향을 보이지만, DR60은 비교적 용해되기 쉬우므로, 염료구조로부터 용해도를 직접 예측하는 것은 어렵다고 볼 수 있다. Fig.3은 이산화탄소의 밀도변화에 따른 DBAA의 용해도를 나타낸 것으로, 용해도의 범위는 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ 인 것을 알 수 있다. DR60과 마찬가지로 $\log c$ 와 $\log \rho$ 의 관계는 좋은 직선관계가 성립하며, 등온 직선의 기울기로부터 구한 DBAA의 용매화수는 약 6.8 이었다.

3.2 염색속도

초임계 이산화탄소 중에서의 PET에 대한 DBAA의 염색속도는 Fig.4에 나타낸 바와 같이 압력이 높을수록 염색속도가 증대되어, 120°C, 250kg/cm²에서 60분정도에 평형염착에 도달하였다. 압력이 높을수록 용매로서의 CO₂의 밀도가 크므로, PET섬유내부로의 CO₂의 침투가 커지고, PET의 T_g가 저하하여 팽윤이 커지므로, 염료가 섬유내에 확산하기 쉬워지는 것으로 볼 수 있다. DR60의 경우에도 100kg/cm²보다 250kg/cm²에서 확산속도가 현저히 증가하였으며, 평형염착량은 약 3% o.w.f 이었다.

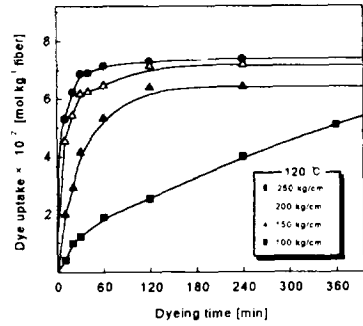


Fig. 4 Dye uptake of 1,4-Di(N-butylamino) anthraquinone by PET fabrics in supercritical CO₂ as a function of dyeing time

3.3 평형염착량의 압력 및 온도의존성

Fig.5에 250kg/cm²의 일정압력하에서의 DBAA의 용해도 및 평형염착량의 온도의존성을 나타내었다. 염료의 용해도를 염욕농도로서, 평형염착량을 섬유내의 염료의 용해도라고 보면, 온도가 변화하여도 염욕농도는 거의 변화가 없으나, 염착량은 온도증가에 따라서 현저히 증가하였다. DSC 분석으로부터, 초임계 이산화탄소 중에서 PET의 T_g가 저하하며, glass상의 고분자 물질은 항상 고무상으로 존재함이 보고되어져 있다. 따라서, 초임계이산화탄소 중의 염료용반성의 향상은 수계에 비하여 염료의 용해도가 증가하였을 뿐만 아니라, 고분자 자체의 분자운동성의 증가 및 팽윤이 크게 기여하는 것으로 생각된다.

Fig.6은 DBAA의 용해도 및 평형염착량의 온도의존성을 나타내었다. 일정온도에서 압력이 증가할수록 유체밀도가 증가하여, 유체 중의 염료 용해도는 지수관수적으로 증가하는데 비하여, 평형염착량은 비교적 완만한 증가율을 나타내었다. 압력증가에 따른 염착량의 변화는 섬유의 팽윤에 따른 염착유효체적의 증가의 영향을 받으며, 유체 밀도의 증가는 염료를 용해하기 쉽게 하는 동시에, 섬유로부터의 염료 추출능력도 증대되므로 염착량의 증가가 어느정도 억제되는 것으로 생각된다.

3.4 분배계수

이산화탄소가 소수성의 PET 섬유 내부로 용해되어 섬유를 팽윤시키며, 여기에 이산화탄소에 용해된 소수성의 분산염료가 섬유표면에서 내부로 확산하여 염색되는, 이른바 초임계 이산화탄소와 폴리머간의 분배형의 염색메카니즘을 가정하여, 평형염착량과 용해도로부터 분배계수를 산출하였다. DR 60의 120~125°C, 250kg/cm²의 실험조건에서 분배계수는 900[dm³/kg] 부근으로 수계염색에서의 일반적인 분배계수의 범위에 가까우며, Trichloroethylene이나 Perchloroethylene과 같은 용제염색계의 분배계수보다 훨씬 큰 것으로 볼 때, 초임계이산화탄소를 이용하는 염색은 용제염색과는 명확히 다른 기구를 가지는 것으로 생각된다. DR60 및 DBAA의 분배계수는 온도가 증가할수록 증대되며, 압력이 증가할수록 감소되었다. 평형상태에서 압력 및 온도변화에 따른 log K와 log ρ 관계는 직선관계가 성립하며, 이 직선의 기울기로부터 얻어진 DR60과 DBAA의 용매화수는 각각 2.62 와 5.70이었다. 이 값은 앞의 용해도 식으로

부터 얻어진 용매화수 k 값과 유사한 값을 확인할 수 있었다.

4. 결론

이상과 같이, 초임계 이산화탄소를 섬유염색의 매체로서 이용하면, 염색 시간의 단축과, PET 뿐만 아니라 일반적으로 염색하기 어려운 섬유의 염색이 가능하며, 특히 폴리프로필렌, Kevlar와 같은 소수성의 난염성 섬유가 충분히 염색가능하며, 염색건뢰도도 비교적 양호함을 일부 분산염료를 이용하여 확인할 수 있었으므로, 이들 섬유에 관해서는 별도로 보고할 예정이다.

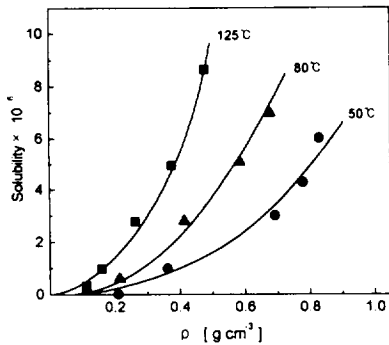


Fig. 2 Solubility in mole fraction for C. I. Disperse Red 60 in supercritical CO₂.

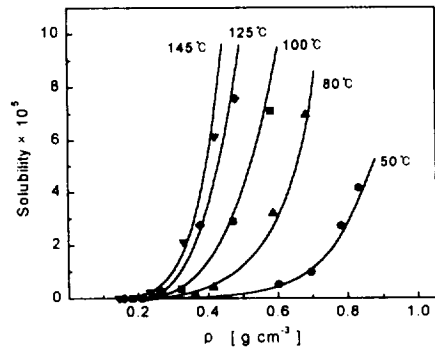


Fig. 3 solubility in mole fraction for 1,4-di-(n-butylamino) anthraquinone in supercritical CO₂.

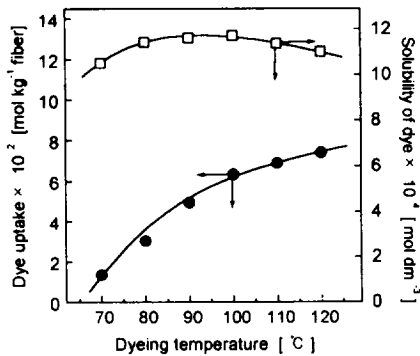


Fig. 5 Solubility and equilibrium dye uptake of 1,4-di-(n-butylamino) anthraquinone on PET fabrics in supercritical CO₂ at 250 kg/cm² as a function of temperature.

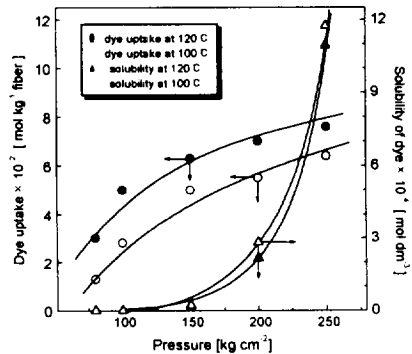


Fig. 6 Solubility and equilibrium dye uptake of 1,4-di-(n-butylamino) anthraquinone on PET fabrics in supercritical CO₂ as a function of pressure.

5. 참고문헌

- 1) L. T. Taylor, *Supercritical Fluid Extraction*, John Wiley & Sons, Inc., 1996.
- 2) N. J. Cotton, K. D. Bartle, A. A. Clifford, and C. J. Dowle, *J. Appl. Polym. Sci.* **48**, 1607 (1993).
- 3) S. L. Jordan, L. T. Taylor, and P. D. Seemuth, *Textile Res. J.* **65**, 230 (1995).
- 4) W. Saus, D. Knittel, and E. Schollmeyer, *Textile Res. J.* **63**, 135 (1993).