Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers
Vol. 13, No. 1, pp.55~60(2001. 2)

〈硏究論文(學術)〉

물/유기용매 불혼합 이성분계에서의 반응염색(I)

[1]김태경 · 윤석한 · 임용진 · 조광호*

경북대학교 공과대학 염색공학과
* 삼일염직(주) 연구소

(2000년 12월 28일 접수)

Reactive Dyeing in Immiscible Two-phase System of Water/Organic Solvent (I)

Tae-Kyung Kim, Seok-Han Yoon, Yong-Jin Lim, and Kwang-Ho Cho*

Department of dyeing and finishing, College of Engineering,
Kyungpook National University, Taegu, Korea
[*] Sam-Il Dyeing and Finishing Co. Ltd., Research Center, Taegu, Korea

(Received December 28, 2000)

Abstract—Cotton fabric was dyed with a reactive dye in water/dichloromethane two-phase immiscible solvent media. In order to minimize dye loss due to its hydrolysis, the reactive dyeing was carried out in dichloromethane containing a small amount of water. With only 2m*l* of water in 23m*l* of dichloromethane, 1.0g of cotton fabric could be dyed perfectly. The uptake ratio was increased greatly, compared with that of normal reactive dyeing in a water medium. It would seem that the one of hydrophobic solvents, dichloromethane, can assist the even dyeing as it disperses a small amount of dye-dissolved water phase and conveys this water phase to the fabric entirely and uniformly.

1. 서　　론

환경에 대한 관심이 고조됨에 따라 염색산업에 있어서도 폐수의 발생이 사회적으로 큰 문제가 되어 왔다. 특히 반응성염료를 이용한 셀룰로오스 섬유의 염색에서는 미고착 반응성염료로 인해서 그 문제가 심각하다. 반응성염료는 섬유와 공유결합을 형성하기 때문에 세탁견뢰도가 아주 우수하지만, 이들 반응성염료들은 염색시 알칼리 존재하에서 물분자와도 경쟁적으로 결합함으로써 염료는 가수분해되고, 이렇게 가수분해된 반응성 염료 분자는 더 이상 섬유에 대한 반응성을 가지지 않으므로 필연적으로 고착률이 저하되고 그로 인해 폐수문제를 발생시킨다[1-5].

만약 반응성염료를 이용한 염색에서 물의 양을 극적으로 줄일 수 있다면 염료의 가수분해율이 감소할 것이며, 따라서 고착률은 증가하고 폐수문제도 줄어들 것이다. 그러나 염색시 물의 양, 즉 욕비를 과도하게 줄이게 되면 불균염을 초래하게 되므로 이런 문제를 고려하여 반응성염료의 염색에 있어서 실제 공업적으로는 약 10:1 정도의 욕비에서 염색을 하고 있다[6].

본 연구에서는 반응성염료를 이용한 면섬유의 염색에 있어서 물의 양을 기존의 침염법에서는 불가능한 정도의 극소량으로 줄이고 이때 염욕의

[1]Corresponding author. Tel. : +82-53-350-3823 ; Fax : +82-53-350-3888 ; e-mail : ktk615@hanmail.net

present address : Korea Dyeig Teohnology Center, 404-7 pyongri-6dong, Taegu, Korea

부족으로 야기되는 불균염을 방지하기 위해 물과 섞이지 않는 소수성 유기용매를 첨가하는 염색방법을 고안하고 이때의 염료의 고착률과 균염성을 조사하였다.

2. 실 험

2.1 시료 및 시약

시료로는 경사 30S, 72 fil./inch, 위사 36S, 68 fil./inch의 정련된 면 평직물(98g/m^2)을 사용하였으며, 염료는 monochlorotriazine계 반응성염료인 Procion Red P-4BN(C. I. Reactive Red 3) 공업용을, 그리고 나일론 염색을 위한 산성염료는 C. I. Acid Blue 113을 사용하였다. 그 외의 시약들은 1급 시약을 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 염색

1.0g의 면직물을 물과 유기용매의 이성분 불혼합용매 25m*l*내에서 일정량의 반응성염료와 탄산나트륨을 사용하여 80℃에서 1시간 동안 염색하였다. 또한 1.0g의 나일론 평직물에 대해 산성염료 0.01g과 초산 0.1m*l*를 사용하여 100℃에서 1시간 동안 염색하였으며, 이때 욕비는 물만을 사용하여 2 : 1~25 : 1까지의 범위로 하였다. 염색기는 밀폐형의 고압 pot염색기인 Auto Textile Dyeing Machine(고려과학산업)을 사용하였다.

2.2.2 고착률 측정

염색이 끝난 후 pot 내부와 섬유 상에 남아있는 미고착염료를 95℃의 증류수로 완전히 수세하여 모으고, 분광광도계를 사용하여 수세액의 흡광도를 측정한 후, 미리 작성된 검량선으로부터 농도를 계산하고 초기염료량으로부터 다음의 식에 의해 염착량과 고착률을 구하였다[7].

염착량 = 초기염료량 - (잔욕의 염료량 + 섬유표면에 흡착된 염료량)

고착률 = (염착량 / 초기염료량) × 100

3. 결과 및 고찰

먼저 적당한 유기용매를 선정하기 위해 아세톤, 에탄올, 메탄올 등의 친수성 유기용매 3종과 디클로로메탄, 퍼클로로에틸렌, 헥산 등의 소수성 유기용매 3종 등 전체 6종의 유기용매에 대해서 25m*l*의 유기용매만을 사용한 경우와 23m*l*의 유기용매에 소량(2m*l*)의 물을 첨가한 경우의 염착량을 조사하고 Fig. 1에 나타내었다. 이때 사용한 염료와 탄산나트륨의 양은 각각 0.03g과 0.1g이었다. Fig. 1에서와 같이 친수성 유기용매와 소수성 유기용매들간의 뚜렷한 차이가 나타남을 알 수 있는데, 친수성 유기용매들의 경우 유기용매만을 사용했을 때는 아세톤에서는 염착이 거의 일어나지 않으나 메탄올과 에탄올은 약간의 염착량을 나타내고 있다. 그러나 물이 2m*l* 첨가된 경우에는 첨가되지 않은 경우에 비해서 다소 높은 염착량을 보이고 있다. 이와는 상당히 대조적으로 소수성 유기용매에서는 유기용매만을 사용한 경우에는 거의 염착이 일어나지 않고 있으나 물이 2m*l* 첨가됨으로써 염착량이 아주 크게 증가한 것을 알 수 있다. 이로부터 반응성염료를 이용한 면섬유의 염색에 있어서 소량의 물만으로 높은 염착량을 얻기 위해서 첨가되는 보조용매로서는 친수성 유기용매보다는 소수성 유기용매가 훨씬 효과적임을 알 수 있었다. 또한 본 실험에서 사용한 3종의 소수성 유기용매중 퍼클로로에틸렌의 경우는 비점이 121.3℃로서 디클로로메탄의 39.8℃나 헥산의 69℃보다 아주 높기 때문에 염색시 승온이나 용매의 회수면에서 불리하며, 또 헥산의 경우는 가연성이므로 안전성면에서 문제가 있다. 따라서 비점도 낮고 일반적인 조건에서는 불연성인 디클로로메탄이 적당할 것으로 생각되므로 디클로로메탄을 보조용매로 하여 반응염색에 대해서 고찰하였다.

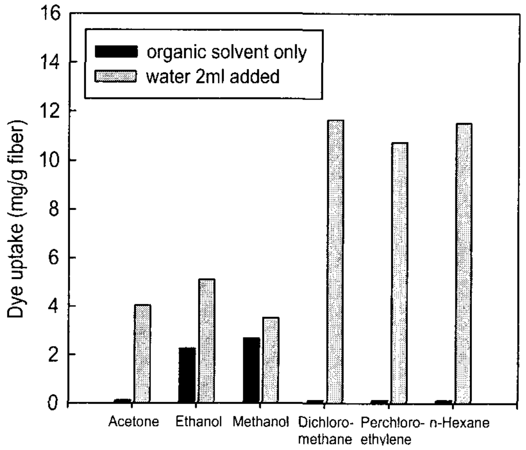

Fig. 1. The dye uptake of C. I. Reactive Red 3 on cotton fabrics in 25m*l* of several solvents with and without 2m*l* of water at 80℃ for 1 hour.

먼저 물과 디클로로메탄의 이성분용매 25ml 중에서 물의 양에 따른 염착량과 고착률을 검토하였다. 실험에 사용한 C. I. Reactive Red 3는 hot type의 monochlorotriazine계 반응성염료로서 예비실험을 통해 80℃에서 최고의 염착을 나타내므로 본 실험의 염색온도는 80℃로 고정하고 염색시간은 1시간으로 하였다. 물과 디클로로메탄의 총량을 25ml로 고정시킨 상태에서 물의 양을 0.5, 1, 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20, 25ml(이때 디클로로메탄의 양은 24.5, 24, 23, 22, 20, 18, 15, 10, 5, 0ml)로 변화시켰다. 반응성염료와 탄산나트륨은 수용성으로써 물에만 용해되며 디클로로메탄에는 전혀 용해되지 않는다. 따라서 사용한 염료와 탄산나트륨의 양은 물과 디클로로메탄중 물에 대해서 일정한 농도인 5.0g/ℓ와 10.0g/ℓ로 각각 조절하였다. 그러므로 물의 양이 0.5ml에서 25ml로 증가함에 따라 각 염색 pot내의 절대염료량은 0.0025g에서 0.125g으로, 탄산나트륨의 양은 0.005g에서 0.25g으로 각각 증가하게 된다.

Fig. 2에 이성분용매중 물의 양에 따른 염착량과 고착률을 함께 나타내었다. 절대염착량은 물의 양이 증가함에 따라 지속적으로 증가함을 알 수 있었다. 이것은 물과 디클로로메탄의 이성분용매중에서 물에 대한 염료와 탄산나트륨의 농도는 일정하다고 하더라도 물의 양이 증가함과 동시에 pot내의 염료와 탄산나트륨의 절대량도 증가하기 때문이다. 그러나 초기염료량에 대한 염착량의 비율인 고착률은 물의 양이 적어질수록 급격히 증가하는 경향을 나타내고 있다. 물의 양이 적어짐에 따라 염료가 물보다는 섬유와 접촉할 기회가 상대적으로 많아지게 되므로, 물분자와 결합하여 가수분해되는 염료분자에 비해 섬유에 고착되는 염료분자의 비율이 커지게 되므로 고착률이 급격히 증가한 것이다. 고착률이 급격히 올라가게 되면 동일량의 염료를 사용하더라도 섬유에 대한 염착량은 당연히 증가하게 되며, 또한 염색 후 가수분해되어 염욕에 잔류하는 염료의 양도 급격히 감소하게 되므로 폐수문제에 있어서도 큰 이점이 될 수 있다. 물의 양이 2ml 보다 더 적어질 경우 고착률은 더욱 크게 증가하지만, 디클로로메탄이 존재한다고 하더라도 염액의 양이 너무 부족함으로써 불균염이 발생되는 것을 알 수 있었다. Fig. 2에서도 알 수 있는 바와 같이 본 실험에서 디클로로메탄의 존재하에 재현성 있는 균염을 얻을 수 있는 최소량의 물은 면섬유 1g에 대해 2ml로써 욕비 2:1에 해당하는 초저욕비임을 알 수 있으며, 이는 기존의 물만을 이용하는 침염법에서는 불가능한 욕비이다.

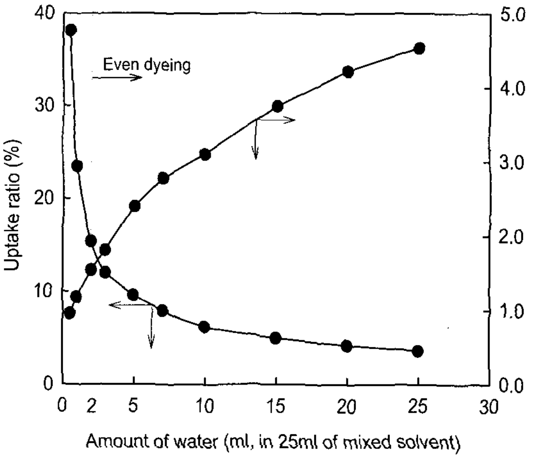

Fig. 2. The dye uptake and uptake ratio of C. I. Reactive Red 3 on cotton fabrics in water/dichloromethane at 80℃ for 1 hour.

Fig. 2가 물에 대한 염료와 탄산나트륨의 농도를 동일하게 함으로써 물의 양에 따라 염료와 탄산나트륨의 절대량이 달라진 것에 비해 Fig. 3과 4는 각 염색 pot내에 투입하는 초기염료와 탄산나트륨의 절대량을 동일하게 한 상태에서 물과 디클로로메탄의 양을 상대적으로 변화시켜가며 염료의 염착량과 고착률을 조사한 것이다. 탄산나트륨의 양은 0.1g을 사용하였으며, 염료는 1% o.w.f.(0.01g), 3% o.w.f.(0.03g), 5% o.w.f.(0.05g)일 경우에 대해 각각 조사하여 나타내었다. Fig. 2에서는 물의 양이 적어짐에 따라 염료와 탄산나트륨의 절대량이 적어짐으로써 염착량은 감소했는데 비해, Fig. 3에서는 물의 양이 적어짐에 따라 염착량이 급격히 증가했다. 이것은 각 염색 pot내에 투입하는 염료와 탄산나트륨의 절대량은 동일하게 함으로써 물의 양이 적어짐에 따라 염료와 탄산나트륨의 농도가 증가하기 때문이다. 그러나 이 경우 역시 주목해야 할 부분은 Fig. 4의 고착률로서 물의 양이 감소할수록 염료의 섬유에 대한 고착률이 급격하게 증가하는 것을 알 수 있었다. 이 경우 또한 Fig. 2의 경우와 마찬가지로 물의 양이 감소함으로써 염료가 상대적으로 물보다 섬유와 접촉할 기회가 크게 증가하기 때문이다. 또한 동일한 물의 양에 대해 염료의 양이

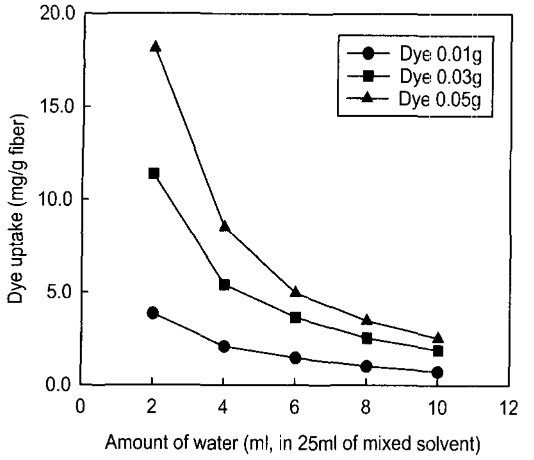

Fig. 3. The dye uptake of C. I. Reactive Red 3 on cotton fabrics in water/dichloromethane at 80℃ for 1 hour.

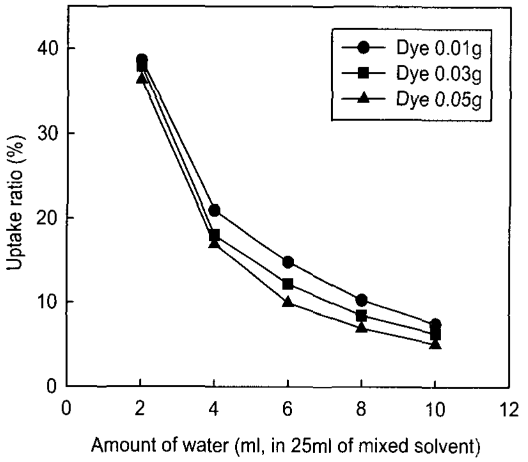

Fig. 4. The uptake ratio of C. I. Reactive Red 3 on cotton fabrics in water/dichloromethane at 80℃ for 1 hour.

0.01g, 0.03g, 0.05g으로 달라지는 경우, 염착량은 당연히 염료의 사용량이 많은 경우의 염착량이 많으나 고착률은 반대로 염료의 사용량이 적은 경우의 고착률이 다소 높게 나타남을 알 수 있었다. 이것은 반응성염료에 대한 섬유내의 염착좌석인 하이드록시기(-OH)가 염색이 진행됨에 따라 점차 포화되어 감으로써 염착속도가 점점 느려지기 때문으로 염료의 양이 많을 경우에는 염착좌석인 하이드록시기가 상대적으로 초기에 포화됨으로써 염착속도가 빨리 감소하고 가수분해되는 염료의 비율이 증가하기 때문으로 생각된다.

염색시 반응성염료가 물의 양 즉 욕비가 커짐에 따라 염착량/가수분해율의 비가 크게 감소하는 현상은 산성염료의 경우와 비교하여 생각할 수 있다. 예를 들어 산성염료를 이용하여 나일론을 염색하는 경우 산성염료는 산촉매하에서 나일론의 말단 아미노기나 분자쇄중의 아마이드기와 같은 특별한 염착좌석에 염착이 일어나는데, 물론 반응성염료의 염착메카니즘이 산성염료와는 화학적으로 상당히 다르다 하더라도 반응성염료가 셀룰로오스 섬유의 하이드록시기와 같은 특별한 염착좌석에만 염착된다는 사실은 동일하다고 할 수 있다. 이를 비교검토하기 위해 산성염료를 이용하여 나일론을 염색하는 경우에 물의 양을 변화시키고 염료와 초산의 절대량은 동일하게 하여 염착량을 조사하였다. 욕비의 영향만을 알아보기 위해 디클로로메탄은 사용하지 않았다. 1.0g의 나일론 평직물에 대해 C. I. Acid Blue 113 0.01g과 초산 0.1ml를 사용하여 100℃에서 1시간 동안 염색하였다. 욕비는 반응성염료의 경우와 동일한 2:1~25:1까지의 범위에서 조사하고, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 모든 경우에 균염이 얻어진 것은 아니지만 욕비가 증가함에 따라 염액내의 염료와 산의 농도가 감소함에도 불구하고 전 욕비 범위에서 모든 염료가 나일론 섬유에 염착되어 100%의 염착률을 나타내었다. 산성염료에서는 반응성염료에서와 같은 가수분해에 의한 염료의 손실은 일어나지 않으므로 25 : 1 정도까지의 욕비에서는 욕비의 변화에 따른 농도의 차이와는 무관하게 100% 염착이 이루어지는 것을 알 수 있었다. 반응성염료도 산성염료와 유사하게 염료의 반응기가 섬유의 특정 염착좌석과 반응하여 염색이 이루어지므로 만일 염료의 가수분해만 일어나지 않는다면 평형염색시간에서는 물의 양에 따른 고착률의 차이는 거의 일어나지 않을 것이며 거의 100%에 가까운 고착률을 나타낼 것으로 추측할 수 있다. 더욱이 산성염료는 염착과 탈착이 무한히 반복되는데 비해, 반응성염료는 일반적으로 한 번 고착된 염료는 완전히 공유결합을 형성하므로 결합이 파괴되지 않는 한 탈착이 일어나지 않으므로 더욱더 고착률이 증가해야 한다. 그러므로 앞의 Fig. 2와 Fig. 4에서 물의 양이 감소함에 따라 반응성염료의 고착률이 급격히 증가한 것은 염료가 섬유와 접촉할 기회가 많아짐으로써 가수분해되는 염료에 비해 섬유에 고착되는 염료의 양이 증가하기 때문이라고 생각할 수 있다.

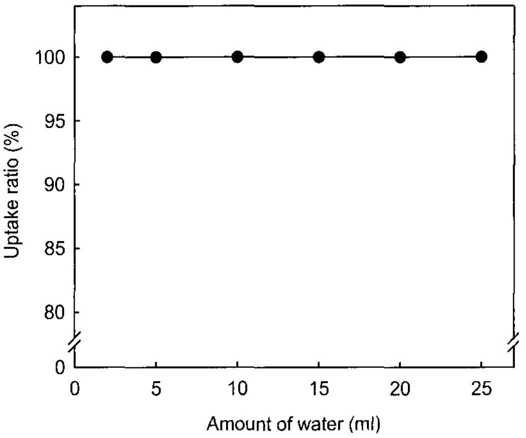

Fig. 5. The effect of liquor ratio on the uptake ratio of C. I. Acid Blue 113 on nylon fabric.

반응성염료와 탄산나트륨이 물과 디클로로메탄중 물에만 용해되고, 고착률의 증가가 물의 감소로 인한 염착량/가수분해율의 비의 증가로 인한 것이라면 여기서 비용매인 디클로로메탄의 역할이 무엇인지를 알아보기 위해 염료와 탄산나트륨의 초기절대량을 0.03g과 0.1g으로 투입한 상태에서 디클로로메탄 없이 물만을 사용하여 염색하고, 이를 디클로로메탄이 함께 첨가된 경우와 비교하여 Photo 1에 나타내었다. Photo 1에서 보는 바와 같이 물의 양이 2m*l*일 경우 디클로로메탄을 사용한 경우는 완전한 균염을 얻을 수 있으나 디클로로메탄을 사용하지 않고 물만을 사용한 경우 소량의 염액이 섬유의 일부분에만 흡수, 고착되어 버림으로써 불균염이 발생함을 알 수 있다. 물의 양이 2m*l* 이상일 경우에도 완전히 균염이 된 것을 볼 수 있으며, 염료와 탄산나트륨의 절대량을 동일하게 했으므로 물의 양이 증가함에 따라 염료와 탄산나트륨의 농도가 저하하고 염료의 염착량/가수분해율의 비가 감소하여 피염물의 염착량은 저하함으로써 색상이 연해지는 것을 확인할 수 있었다. 이로부터 비용매인 디클로로메탄의 역할은 다음과 같이 생각할 수 있다. 디클로로메탄은 염색초기에 물과 경쟁적으로 섬유에 흡수되어 염색이 진행됨에 따라 서서히 수용액 상태의 염액으로 치환되며, 또 디클로로메탄은 물과는 거의 섞이지 않는 소수성 유기용매이므로 고농도의 수용액 상태의 염액을 농도의 희석 없이 섬유의 여러 부분으로 골고루 분산, 이동시킴으로써 극소량의 염액이 염색초기에 섬유의 일부분에서만 급속히 흡수되어 염료가 고착되는 것을 방지

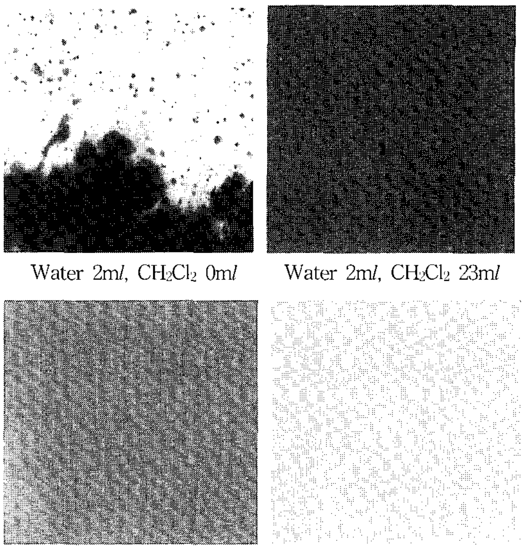

Photo 1. Dyed cotton fabrics with 0.03g net weight of C. I. Reactive Red 3 and 0.1g of sodium carbonate at 80℃ for 1 hour.

함으로써 충분한 균염이 되도록 하는 역할을 하는 것으로 생각된다. 앞의 Fig. 1에서 친수성 유기용매들의 경우 유기용매만으로 염색한 경우에 비해 물 2m*l*를 첨가한 경우의 염착량이 소수성 유기용매들에서보다 상대적으로 적게 증가한 이유는, 소수성 유기용매들은 수용액 상태의 고농도의 염액과 섞이지 않기 때문에 이들 염액의 농도를 희석시키지 않는데 비해, 친수성 유기용매들은 고농도의 염액과 완전히 혼합됨으로써 이들 염액의 농도를 아주 저농도로 희석시키기 때문이다.

앞의 모든 실험은 중성염을 첨가하지 않은 상태에서 얻은 결과이었으나 반응성염료를 이용한 염색의 경우 다량의 중성염을 사용하는 것이 일반적이다. 중성염의 역할은 수용액 상태에 용해되어 있는 반응성염료를 섬유상으로 충분히 흡착시켜주기 위한 것인데, 본 실험에서와 같이 물이 극소량 사용되는 경우 중성염이 없이도 충분한 흡착이 일어날 수도 있을 것으로 생각되어 중성염인 황산나트륨의 첨가량에 따른 고착률을, 첨가하지 않은 경우와 비교 조사하여 Fig. 6에 나타내었다. 이때 사용한 염료와 탄산나트륨의 절대량은 각각 0.03g과 0.1g이었다. Fig. 6에 의하면 예상과는 다소 다르게 중성염을 첨가한 경우 첨가하지 않은 경우에 비해 고착률이 높아지는 것으로 보아 중성염의 효과가 여전히 나타나고 있

음을 알 수 있다. 그러나 이성분용매중 물의 양이 적은 경우가 물의 양이 많은 경우에 비해 중성염의 효과가 다소 적게 나타나는데, 이는 물의 양이 감소함으로써 상대적으로 반응성염료가 섬유에 흡착되는 정도가 커지기 때문이다.

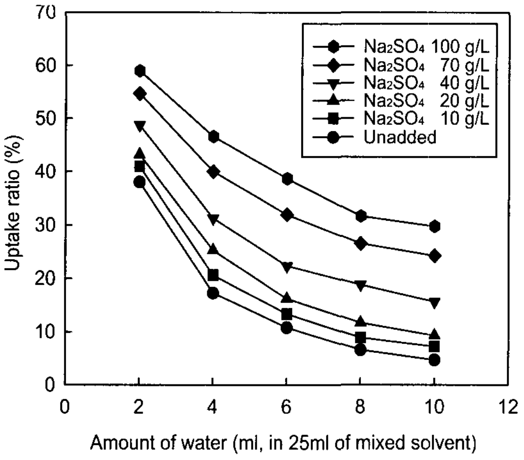

Fig. 6. The effect of sodium sulfate on the uptake ratio of C. I. Reactive Red 3 on cotton fabrics in water/dichloromethane at 80℃ for 1 hour.

유기용매를 염색에 이용하기 위한 여러 가지 전제조건 중 불연성과 회수용이성은 중요하다. 대부분의 유기용매가 인화성을 가지고 있으나 주로 할로겐화합물들은 불연성이 많으며 그 중 디클로로메탄도 일반적인 조건에서는 불연성이다. 또한 비열과 비점이 낮아서 염색시 승온이나 염색후 회수에 있어서도 이점이 있는 것으로 생각된다. 그러나 염소화합물이라는 점에서 문제점을 가지는 것도 사실이므로 차후에 비염소계의 유기용매를 이용한 연구가 지속적으로 필요하리라 생각된다.

4. 결 론

반응성염료를 이용한 면섬유의 염색에 있어서 가수분해에 의한 염료의 손실을 줄이고 섬유에 대한 염료의 고착률을 높이기 위해 극소량의 물만을 사용하고 보조용매로서 유기용매를 사용하는 염색법을 고안하고 이를 검토하였다.

친수성 유기용매 3종과 소수성 유기용매 3종에 대하여 가능성을 조사한 결과 극소량의 물만으로 높은 염착량을 얻기 위해 사용되는 보조용매는 친수성 유기용매보다는 소수성 유기용매가 훨씬 효과적이며, 승온과 회수용이성 등의 에너지면에서, 그리고 불연성이라는 안전성면에서 디클로로메탄이 가장 유리함을 확인하였다.

균염성면에 있어서는 면섬유 1.0g에 대해 물 2m*l*와 디클로로메탄 23m*l*를 사용하여 완전한 균염을 얻을 수 있었으며, 이 물의 양은 욕비 2 : 1에 해당하는 양으로써 기존의 침염법에서는 불가능한 초저욕비이다. 염료의 고착률에 있어서도 이성분용매중 물의 양이 감소함에 따라 급격히 증가하여 기존의 일반적인 욕비인 10 : 1정도보다 월등히 높은 고착률을 나타냄을 알았다. 또한 중성염의 첨가에 따른 고착률의 변화를 조사한 결과 본 실험에서는 물의 양이 극도로 감소하더라도 중성염이 완전히 불필요한 것은 아니며 중성염의 사용량을 감소시킬 수는 있을 것으로 생각된다. 디클로로메탄은 염색초기에 물과 경쟁적으로 섬유에 흡수되고 고농도의 염액을 농도의 희석 없이 섬유의 여러 부분으로 골고루 분산, 이동시킴으로써 극소량의 염액이 염색초기에 섬유의 일부분에서만 급속히 흡수되어 염료가 고착되는 것을 방지함으로써 충분한 균염이 되도록 하는 역할을 하는 것으로 생각된다.

참고문헌

1. P. Cooper, "*Colour in Dyehouse Effluent*", Society of Dyers and Colourists, England, p. 9~21(1995).
2. A. Johnson, "*The Theory of Coloration of Textiles"(2nd Ed.)*, Society of Dyers and Colourists, England, p.428~476(1989).
3. J. Shore, "*Cellulosics Dyeing*", Society of Dyers and Colourists, England, p.241~242 (1982).
4. C. M. Carr, "*Chemistry of the Textiles Industry*", Blackie Academic & Professional, London, p.295(1983).
5. E. R. Trotman, "*Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres*", Charles Griffin & Co. Ltd., New York, p.447~469(1984).
6. C. Preston, "*The Dyeing of Cellulosic Fibres*", Dyers Company Publications Trust, England, p.169(1986).
7. R. B. Chavan and A. Subramanian, *Text. Res. J.*, **53**, 539(1983).