

〈研究論文(學術)〉

액체암모니아 처리 면직물의 염색성 - 저온형과 고온형 반응성 염료에 의한 염색물의 색상강도 -

전성기 · 이창수* · 임용진* · ¹김태경

한국염색기술연구소
*경북대학교 공과대학 염색공학과
(2003. 10. 14. 접수/2004. 1. 26. 채택)

Dyeability of Cotton Fabrics Treated with Liquid Ammonia - Color strength of the dyeings with low-temperature and high-temperature reactive dyes -

Sung-Ki Jeon, Chang-Su Yi*, Yong-Jin Lim*, and Tae-Kyung Kim

Korea Dyeing Technology Center, Taegu, Korea

¹Department of Dyeing and Finishing, College of Engineering, Kyungpook National University, Taegu, Korea

(Received October 14, 2003/Accepted January 26, 2004)

Abstract—The dyeability of cotton fabrics treated with liquid ammonia was investigated using low-temperature and high-temperature reactive dyes.

From the results of dyeing rates of direct dye, the inversion time was shown at 600 hours at 40°C, and however it was shown at 10 minutes at 80°C.

This was applied to reactive dyeings. In the low-temperature reactive dyes, the color strength of the fabrics treated with liquid ammonia was lower than that of mercerized fabrics. By contrast, in the high-temperature reactive dyes, the color strength of the fabrics treated with liquid ammonia was higher than that of mercerized one.

Keywords : *Liquid ammonia, Cotton, Inversion time, Reactive dyes, Dyeing rate*

1. 서 론

액체암모니아 가공은 액체상태의 암모니아에 면직물을 단시간 침지함으로써 면섬유의 미세구조를 변형시키고 이로 인해 염색성이나 물성 등의 변화를 유도하는 가공이다¹⁻⁷⁾. 현재 보고된 바에 의하면 액체암모니아로 처리한 면섬유의 경우 부드러운 촉감이나 방추성 등의 물성은 향상되나 일반적인 수산화나트륨에 의한 머서화 가공 면섬유에 비

해서는 염색성이 저하하는 것으로 알려져 있다⁸⁻⁹⁾.

이와 관련하여 전보에서는 직접염료를 사용하여 액체암모니아 처리 면섬유의 온도별 염색속도를 조사하고 이로부터 확산활성화 에너지를 구하여 면섬유의 미세구조 변화와 염료의 확산과의 상관성에 대하여 보고한 바 있다¹⁰⁾.

본 연구에서는 이러한 기초자료를 면직물의 현장 염색에 적용시키기 위하여 저온형의 반응성 염료 삼원색과 고온형의 반응성 염료 삼원색을 선정하여 실제 현장염색 조건으로 염색을 실시한 후 각각의 염색물에 대하여 색상강도를 측정하고 비교함으로써 액체암모니아 처리공정의 실제 응용에

¹Corresponding author. Tel. : +82-53-350-3730 ; Fax. : +82-53-350-3734 ; e-mail : ktk615@hanmail.net

도움이 되고자 한다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

2.1.1 시료

시료는 정련 호발된 100% 면직물(CM40'S/2×CM40'S/2)을 사용하였다.

2.1.2 염료 및 시약

염료는 실제 현장에서 많이 사용하고 있는 저온형의 반응성 염료와 고온형의 반응성 염료들을 선별하여 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 머어서화 및 액체암모니아 처리

머어서화 처리는 고온처리법으로 80℃, 25 Be 농도의 수산화나트륨 용액에 약 20초간 침지한 후 수세, 중화하였다. 액체암모니아 처리는 최근 한국 염색기술연구소에서 실용화된 액체암모니아 처리기를 사용하여, 액체암모니아 내에서 약 1초간 침지한 후 표면온도 110℃의 drum dryer를 약 15초간 통과하고, 약 3분간 steamer내에서 체류한 후 수세 건조되었다. 수산화나트륨/액체암모니아 두 가공의 병용처리는 먼저 수산화나트륨에 의한 머어서화 처리를 한 후 액체암모니아로 처리하였다.

2.2.2 직접염료에 의한 염색속도

시료 면직물 각 0.02g을 5g/L의 염화나트륨이 가해진 2×10^{-4} mol/L 농도의 C. I. Direct Red 28 염료용액을 사용하여 용비 5,000:1의 조건으로 40, 60, 80, 100℃에서 일정시간 간격으로 염색하여 각각의 염색속도를 조사하였다. 염색기는 고압 pot형의 Auto Textile Dyeing Machine(고려과학산업, 한국)을 사용하였다.

2.2.3 XRD(X-Ray Diffractometry)에 의한 결정화도

시료 면직물들의 X-선 회절곡선은 CuK α 선을 사용하여 X'pert PRO-MNR(Philips, Netherland)에 의해 0.02° 씩 step scanning하여 얻었다. 결정화도는 각각 분리된 결정면의 X-선 회절강도곡선으로부터 전체 적분강도에 대한 결정회절의 적분강도의 비로 아래 식을 사용하여 계산하였다.

$$DC = \frac{I_c}{I_c + I_a} \times 100$$

DC : 결정화지수(%)

I_c : 결정 영역에 대한 회절적분강도

I_a : $2\theta=18^\circ$ 를 기준으로 한

비결정 영역에 대한 회절적분강도

2.2.4 확산활성화에너지

염색속도로부터 얻어진 온도별 확산계수를 아래의 Arrhenius식을 이용하여 $\ln D_T$ 를 $1/T$ 에 대해 플롯함으로써 직선을 얻을 수 있는데, 이 직선의 기울기로부터 확산활성화에너지를 구하였다.

$$\ln D_T = \ln D_0 - \frac{E_D}{RT}$$

D_T : 온도 T 에서의 확산계수(cm^2/min)

D_0 : 상수

E_D : 확산활성화에너지(cal/mol)

R : 기체상수(1.9872 cal/mol · K)

T : 절대온도(K)

2.2.5 반응성 염료에 의한 염색

면직물 시료 5g을 각각의 반응성 염료 1% owf를 사용하여 용비 20:1의 조건에서 염색하였다. 중성염으로서 황산나트륨을 40g/L, 알칼리로서 탄산나트륨을 15g/L 사용하였다. 황산나트륨은 염색초기에 바로 투입하고, 탄산나트륨은 염색이 시작된

Table 1. Reactive dyes used in the experiments

Classification	Functional group	Dyeing temperature	Commercial name
Low-temperature dyeing	Vinylsulfone	50℃	Dianix Yellow RR
			Dianix Red RR
			Dianix Blue RR
High-temperature dyeing	Monochlorotriazine	80℃	Suncion Yellow H-E4RN
			Suncion Red H-E3B
			Suncion Blue H-ERD

후 30분후에 투입하였으며, 이로부터 다시 1시간 동안 염색하고 소평하여 건조하였다. 염색온도는 저온형의 경우 50°C로 하였으며, 고온형의 경우에는 80°C로 하였다.

2.2.6 염색물의 색상강도 측정

염색물의 색상강도는 datacolor SF 600 plus를 사용하여 360~700nm의 파장범위내에서 K/S로 측정하여 나타내었으며, total K/S는 각 파장별 K/S를 전 파장범위에서 합한 값으로 하여 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 염색속도와 역전시간

앞에서도 언급한 바와 같이 액체암모니아 처리 면직물의 경우 일반 머어서화 면직물에 비해 염착성이 저하하는 것으로 알려져 있는데, 이러한 현상에 대해 보다 자세히 검토하기 위해 염색속도에 대해 조사한 바 있다. 40°C, 60°C, 80°C, 100°C에서 충분한 양의 직접염료를 사용하여 용비 5,000:1의 무한염욕에 가까운 조건으로 실시한 결과, 머어서화만 한 면직물과 머어서화한 후 다시 액체암모니아 처리한 면직물 사이에 다소 특이한 현상이 나타났다. 예로서 60°C에서의 염색속도 곡선을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에 의하면 상대적으로 염색 초기에는 머어서화만 한 면직물의 염착량이 높게 나타났으나 시간이 경과할수록 두 시료 사이의 염착량의 차이가 점점 줄어들다가 마침내 액체암모니아 처리한 시료의 염착량이 높아지는 역전현상이 나타났다. 60°C의 경우에는 이 역전시간이 약 30시간을 전후로 나타났다. 일반적으로 액체암모니아 처리 면직물의 경우 염착성이 저하된다고 하

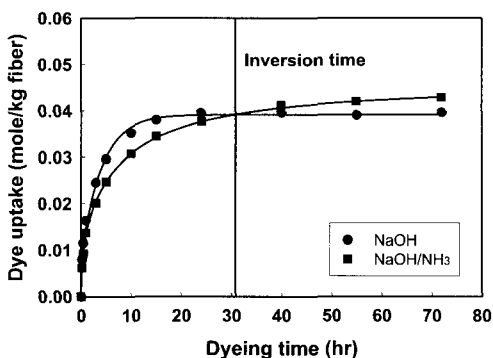


Fig. 1. Dyeing rate of C. I. Direct Red 28 on cotton fabrics treated with NaOH and NaOH/NH₃ at 60°C.

는 것은 실용적인 염색시간의 범위내에서는 이러한 역전현상이 미처 나타나지 않은 상태에서 염색이 종료되기 때문으로 생각된다.

이러한 현상을 액체암모니아 처리 면직물의 결정화도의 변화와 염료의 확산활성화에너지의 측면에서 검토하였다. Table 2에 의하면 액체암모니아 처리후에 면직물의 결정화도는 감소했으나 염료의 확산활성화에너지는 오히려 증가하는 것을 알 수 있다. 일반적으로 결정화도의 감소는 비결정영역의 증가로 볼 수 있기 때문에 염료의 침투나 확산이 용이해지고, 따라서 염착량도 증가하는 것으로 이해되고 있다. 한편 확산활성화에너지는 염료가 섬유내부로 침투해 들어가기 위해 넘어야 하는 에너지 장벽을 의미하므로 확산활성화에너지가 크다는 것은 그만큼 염료의 확산이 어렵기 때문에 염착량도 감소하는 것이 일반적이다. 따라서 결정화도가 감소하면 확산활성화에너지도 같이 감소하는 것이 일반적이나 본 실험의 경우에는 액체암모니아 처리 직물의 경우 결정화도는 감소하는데도 불구하고 확산활성화에너지는 오히려 증가하는 것으로 나타났다. 이는 다음과 같이 설명할 수 있다. 액체암모니아 처리에 의해 결정영역이 감소하여 비결정영역이 증가하므로 결정화도는 감소하나 형성된 비결정영역의 경우에 크기가 큰 pore가 생성되기보다는, 분자량이 큰 직접염료의 침투가 용이하지 않은 아주 작은 pore가 많이 형성되고, 또 기존에 존재하던 비결정영역의 큰 pore도 작은 pore의 형태로 전환되기 때문에 결정화도 자체는 감소한다고 하더라도 비결정영역으로의 염료의 침투는 오히려 어려워지므로 염료의 확산이 느려지고 확산활성화에너지도 증가하는 것으로 생각된다. 그러므로 Fig. 1의 염색속도 곡선에서도 알 수 있는 바와 같이 액체암모니아 처리시료의 경우 초기의 염색속도는 느리므로 머어서화만 한 직물에 비해 염착량이 낮지만 전체적인 비결정영역의 양은 많으므로 시간이 경과할수록 서서히 염착량이 증가하여 머어서화만 한 직물보다 염착량이 더 높아지는 역전현상이 나타났다.

Table 2. Crystallinity of cotton fabrics treated with NaOH and NaOH/NH₃ and activation energy of diffusion(E_D) of C. I. Direct Red 28

Treatment	Crystallinity(%)	E_D (cal/mole)
NaOH	76.8	4,000
NaOH/NH ₃	67.3	4,403

이러한 가정이 사실이라면, 다음과 같은 예측을 할 수 있다. 즉, 액체암모니아 처리에 의해 비결정 영역의 양이 많이 형성되기는 하나 크기가 큰 pore의 비결정영역보다는 작은 pore의 비결정영역이 많이 생기는데, 이런 경우 온도가 높아지면 작은 pore도 섬유고분자의 열적운동에 의해 충분히 커질 수 있으므로 염료의 침투가 쉬워져서 이런 역전현상이 빨리 나타날 것이며, 반대로 온도가 낮아지면 섬유고분자의 열적운동이 약하므로 특히 작은 pore의 경우에 염료의 침투가 그만큼 어려워져서 역전현상이 더 늦게 나타날 것이다.

그러므로 온도별 염색속도 곡선으로부터 머머서화한 한 면직물과 액체암모니아 처리까지 한 면직물의 염착량이 서로 역전되는 시간을 온도에 따라 나타내어 보았다. Fig. 2에서 보면, 예상한 대로 40°C의 경우와 같이 염색온도가 아주 낮은 경우에는 두 염색속도 곡선이 역전되는 시간이 약 600시간인데 비하여, 60°C의 경우에는 약 30시간, 80°C의 경우에는 약 2시간으로 줄어들다가 100°C의 고온에서는 염색초기 10분정도에서 이미 역전현상이 나타나므로 사실상 염색초기부터 액체암모니아 처리한 면직물의 염착량이 높게 나타났다. 염색온도가 변함에 따라 역전시간이 기하급수적으로 변하므로 이들의 상관성을 지수함수적으로 비교하여 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3은 염색온도에 대한 역전시간을 log scale로 나타낸 것으로서 이들 두 값들 사이에는 직선적인 관계가 있음을 알 수 있다. 여기서 이러한 직선관계의 물리화학적인 해석은 어려우나 이들 염색온도와 역전시간 사이의 상관성이 아주 크다는 점을 알 수 있으며, 이는 액체암모니아 처리한 면직물에 형성된 비결정영역내의 아주 작은 pore들이 염료의 열에너지에 의해서 쉽게 확장될 수 있음을 의미한다.

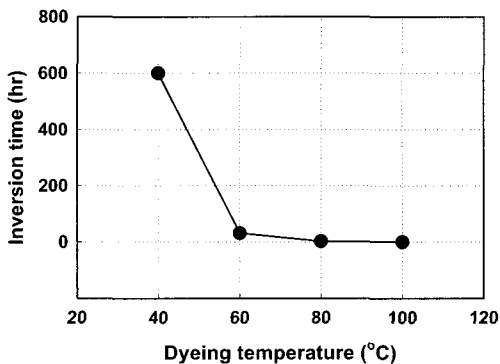


Fig. 2. Relationship between dyeing temperature and inversion time.

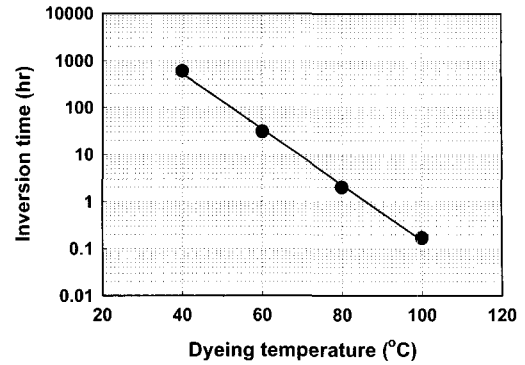


Fig. 3. Logarithmic plot of relationship between dyeing temperature and inversion time.

3.2 저온형 및 고온형 반응성 염료에 의한 염색

일반적으로 면직물의 염색에는 반응성 염료를 주로 사용한다. 반응성 염료에는 적용방법과 염색 온도에 따라서 세가지 정도로 구분할 수 있다. CPB 염색법이라고 하는 cold-pad-batch법과 저온침염법 및 고온침염법을 들 수 있다. CPB 염색법은 염료용액에 직물을 padding 시킨 후 일정 pick-up 상태에서 롤상태로 말아서 거의 상온에서 충분한 시간동안 방치시키므로서 염착이 이루어지도록 하는 방식이고, 저온침염법은 일반 침염법과 동일하나 염색온도를 약 50~60°C 정도로 상대적으로 낮게 하는 방법이며, 고온침염법은 약 80°C 정도에서 하는 염색법이다. 물론 여기에 사용되는 반응성 염료들은 각각의 온도에서 최적의 반응을 하는 반응기를 가지는 염료를 사용한다.

앞에서 언급한 바와 같이 액체암모니아 처리한 면직물의 경우 염색온도에 따라 역전현상이 다르게 나타나는데, 염색온도가 낮은 경우 역전현상이 느리게 나타나므로 실용적인 염색시간의 범위에서는 액체암모니아 처리한 면직물의 염착량이 낮게 나타날 것이고, 반대로 염색온도가 높은 경우에는 역전현상이 빨리 나타나므로 실용적인 염색시간의 범위에서도 액체암모니아 처리한 면직물의 염착량이 높게 나타날 것이다. 이를 확인하기 위해 반응성 염료중 약 50°C 정도에서 염색하는 저온형 반응성 염료와 약 80°C 정도에서 염색하는 고온형 반응성 염료를 사용하여 염색물의 색상강도를 조사하였다. 여기서 CPB법은 염색시간을 침염법에 비해 아주 길게 해야 하기 때문에 절대적으로 비교할 수 없으므로 제외시켰다.

Fig. 4~6은 저온형 반응성 염료중 현재 공업적으로 사용되고 있는 염료 삼원색을 선정한 것으로

각각 Dianix Yellow RR, Dianix Red RR, Dianix Blue RR을 각각 사용하여 머어서화만 한 면직물과 액체암모니아 처리까지 한 면직물에 대해 50℃

에서 염색한 경우의 K/S를 전 파장범위에서 나타낸 것이다.

세가지 염료 모두 머어서화만 한 직물에 비해

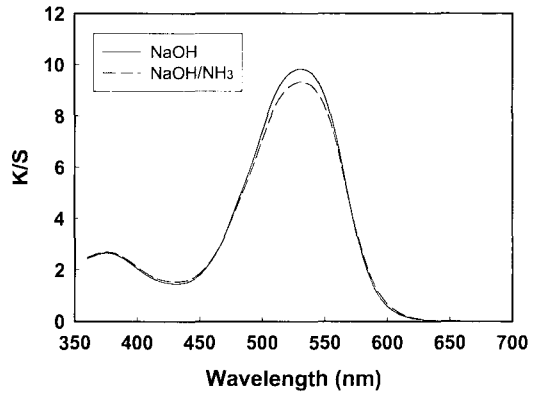
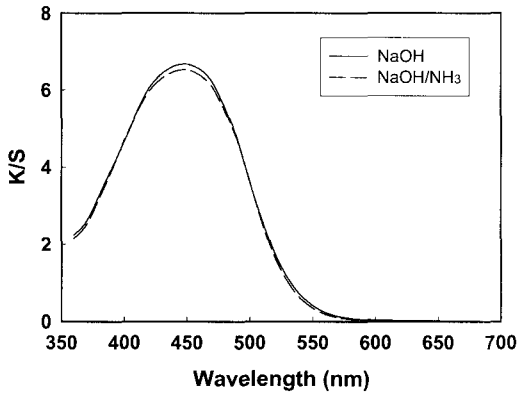


Fig. 4. Color strength of Dianix Yellow RR on cotton fabrics treated with NaOH and NaOH/NH₃. Fig. 5. Color strength of Dianix Red RR on cotton fabrics treated with NaOH and NaOH/NH₃.

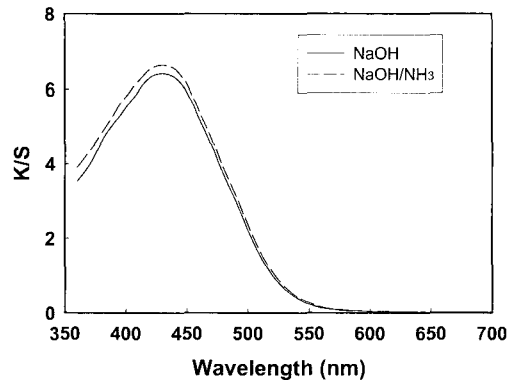
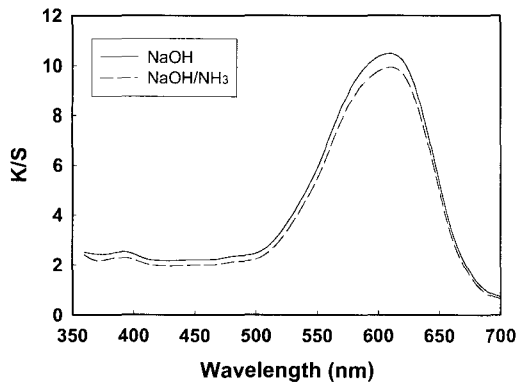


Fig. 6. Color strength of Dianix Blue RR on cotton fabrics treated with NaOH and NaOH/NH₃. Fig. 7. Color strength of Suncion Yellow H-E4RN on cotton fabrics treated with NaOH and NaOH/NH₃.

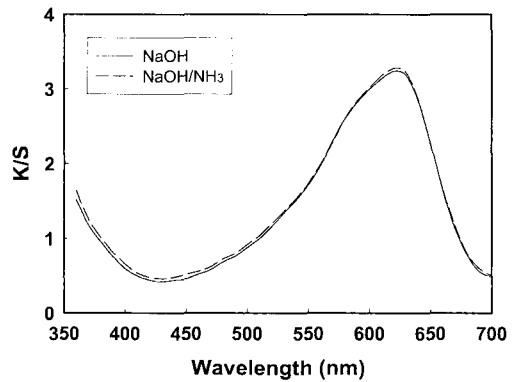
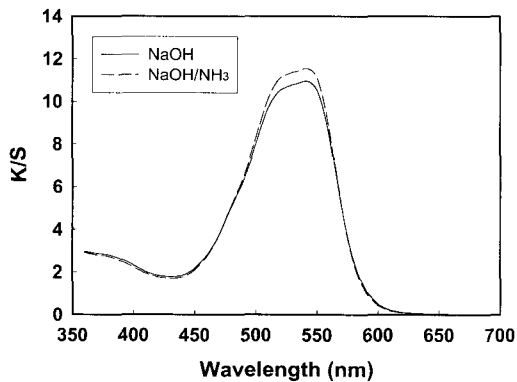


Fig. 8. Color strength of Suncion Red H-E3B on cotton fabrics treated with NaOH and NaOH/NH₃. Fig. 9. Color strength of Suncion Blue H-ERD on cotton fabrics treated with NaOH and NaOH/NH₃.

Table 3. Change of color strength and color difference of cotton fabrics treated with NaOH and NaOH/NH₃ using reactive dyes

Dyes		Color strength(Total K/S)		Change of color strength(%)	Color difference
Type	Colors	NaOH	NaOH/NH ₃		
Low temperature dyeing	Yellow	81.81	79.99	-2.22	3.13
	Red	106.81	104.70	-1.98	2.07
	Blue	152.06	141.43	-6.99	1.37
High temperature dyeing	Yellow	76.62	80.60	5.19	0.97
	Red	119.86	122.26	2.00	1.65
	Blue	49.42	50.68	2.55	1.03

액체암모니아 처리까지 한 직물의 색상강도가 약하게 나타남을 알 수 있다. K/S를 스펙트럼의 형태로 나타낸 그래프에서 두가지 곡선의 차이가 크지는 않다고 하더라도 total K/S는 약 2~7%까지 차이가 발생하고 색차로 나타내면 1~3 정도의 값을 나타냄으로써 시각적으로 충분히 인지될 수 있는 정도의 색상강도 저하가 발생함을 알 수 있다.

한편, Fig. 7~9는 고온형 반응성 염료들로서 각각 Suncion Yellow H-E4RN, Suncion Red H-E3D, Suncion Blue H-ERD를 사용한 경우이다. 저온형의 경우와는 반대로 액체암모니아까지 처리한 직물의 경우가 머어서화만 한 직물보다 더 높은 K/S 값을 나타냄을 알 수 있다.

이들을 종합하여 Table 3에 나타내었다. Table 3에서도 알 수 있는 바와 같이 고온형 반응성 염료의 경우에는 액체암모니아 처리한 직물의 색상강도가 오히려 증가하여 머어서화만 한 직물에 비해 total K/S는 약 2~5% 증가하였으며 색차로는 약 1~2 정도임을 알 수 있다.

이상의 결과는 직접염료를 사용한 염색속도와 역전시간의 결과와 일치하는 것으로서, 상대적으로 저온에서 염색을 하는 저온형 반응성 염료의 경우에는 실용적인 염색시간 범위내에서 액체암모니아 처리한 면직물에서 색상강도가 낮게 나타났으나 고온형 반응성 염료에서와 같이 상대적으로 염색온도가 높은 경우에는 역전현상이 빨리 나타나므로 액체암모니아 처리한 면직물의 색상강도가 더 높게 나타나는 것으로 생각할 수 있다. 다만, 직접염료를 사용한 실험에서는 80℃의 경우 2시간 정도에서 역전현상이 나타났으나, 반응성 염료의 실험에서는 총 염색시간이 1시간 30분인데도 역전현상이 나타나 염착량이 높아진 것은, 직접염료의 경우에는 거의 무한대에 가까운 욕비에서 염욕의

농도변화를 무시할 수 있을 정도의 고농도의 염욕을 사용했으므로 염착평형에 늦게 도달했기 때문이며, 반응성 염료를 사용한 실험에서는 1% owf의 염료를 사용하여 욕비도 20:1로서 제한된 범위내에서 염색했기 때문에 염착평형에 빨리 도달했기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

액체암모니아 처리 면직물의 실용적 적용을 위해 저온형 및 고온형 반응성 염료 삼원색들에 대한 염착성을 검토하였다.

직접염료를 이용한 염색속도의 결과를 바탕으로 머어서화만 한 면직물과 액체암모니아 처리까지 한 면직물의 염색속도에서 서로의 염착량이 역전되는 역전시간을 조사한 결과, 저온의 염색온도에서는 액체암모니아 처리한 면직물의 염착량이 많아지는 역전시간이 늦게 나타난 반면 고온의 염색시간에서는 역전시간이 아주 빠르게 나타났다. 이러한 사실을 저온형 및 고온형 반응성 염료의 염색에 적용시켜 본 결과 예상대로 저온형 반응성 염료에서는 액체암모니아 처리한 면직물의 염착량이 다소 낮게 나타났으며, 고온형 반응성 염료로 염색한 면직물의 경우에는 액체암모니아 처리한 면직물의 염착량이 다소 높게 나타났다.

이상의 결과로부터 알 수 있는 바와 같이 액체암모니아 처리에 의해 면직물의 염착성이 무조건 저하하는 것은 아니며, 염색온도가 낮을 경우에만 염착성이 저하하고 염색온도가 높을 때에는 오히려 염착성이 증가한다는 것을 알 수 있다. 따라서 저온형 반응성 염료의 경우에도 흡착시에 온도를 높인 후 이를 고착온도로 냉각시켜서 고착공정을 행하는 방식의 염색공정을 설계하고 적용시키면

저온형 반응성 염료의 경우에도 염착성의 저하를 방지할 수도 있을 것으로 생각되나 이 부분에 대해서는 보다 면밀히 연구를 진행할 계획이며, 또한 액체암모니아 처리의 주된 목적이 촉감과 형태 안정성과 같은 태의 향상에 있으므로 약간의 염착성 저하는 염료사용량을 증가시킴으로써 보완할 수 있을 것으로 생각된다.

참고문헌

1. S. Y. Bae, M. C. Lee, H. S. Kim, Y. H. Lee, and K. H. Kim, Fine structure and physical properties of cotton fibers and their fabrics treated with liquid ammonia, NaOH, and NaOH/liquid ammonia, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **6**, 151~158(1994).
2. S. Y. Bae, M. C. Lee, K. H. Kim, and T. Wakida, Physical properties and dyeing behaviors of cellulosic fabrics treated with liquid ammonia, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **7**, 10~22(1995).
3. J. O. Warwicker, The fundamental basis of liquid ammonia treatment of cotton, *Cellulose Chem. Technol.*, **6**, 85~97(1972).
4. S. Abe, S. Ohta, A. Yamanaka, and A. Nagara, Effects of sodium hydroxide and liquid ammonia treatments on shape change of cross-sectional of cotton fibers due to swelling, *J. Text. Mach. Soc. Japan*, **49**, 46~53(1996).
5. S. Abe, M. Yoshikawa, Y. Shimizu, and Y. Sakaguchi, Cotton fibers crosslinked by vapor-phase-formaldehyde and dimethyloldihydroxyethyleneurea after pretreatment with liquid ammonia and subsequently : stability to hot water-treatment, *J. Text. Mach. Soc. Japan*, **52**, 46~53(1999).
6. T. A. Calamari, S. P. Schreiber, A. S. Cooper, Liquid ammonia modification of cellulose in cotton and polyester/cotton textiles, *AATCC*, **3**, 234~238(1971).
7. G. J. Jo, S. Y. Bae, M. C. Lee, H. W. Kim, P. K. Park, and T. Wakida, Effects of sodium hydroxide, liquid ammonia and cellulase treatment of cotton fibers on the fine structure and dyeing properties. *J. Kor. Fiber Soc.* **35**, 23~30(1998).
8. T. Wakida, M. C. Lee, Dyeing and mechanical properties of cotton fabrics treated with sodium hydroxide/liquid ammonia and liquid ammonia/sodium hydroxide, *Dyeing Industry*, **48**(5), 222~227(2000).
9. T. Wakida, M. C. Lee, S. Niu, Y. Yanai, H. Yoshioka, S. Kobayashi, S. Y. Bae, and K. H. Kim, Dyeing properties of cotton fibers treated with liquid ammonia, *J. Soc. Dyers & Colour.*, **111**, 154~158(1995).
10. S. K. Jeon, C. S. Yi, Y. J. Lim, C. Lee, T. K. Kim, and H. J. Lee, Physical properties and dyeability of cotton fabrics treated with liquid ammonia, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **15**, 273~279(2003).