

초임계 유체 염색 조건에 따른 PET 섬유의 염색 특성: 온도별, 압력별, 시간별

A Study of Dyeing Properties of PET Fabrics under Supercritical CO₂ Depending on Test Condition: by Temperature, Pressure, Leveling Time

*Corresponding author

Hyunseuk Choi

(span17@dyetec.or.kr)

최현석*, 박신¹, 김태영¹, 송태현¹DYETEC연구원, ¹(주)대주기계Hyunseuk Choi*, Shin Park¹, Taeyoung Kim¹ and Taehyun Song¹

Korea Dyeing and Finishing Technology Institute, Daegu, Korea

¹Daejoo Machinery, Daegu, Korea

Received December 17, 2018

Revised January 25, 2019

Accepted February 22, 2019

Textile Coloration and Finishing

TCF 31-1/2019-03/14-24

©2019 The Korean Society of Dyers and Finishers

Abstract In this study, dyeability of PET fabric was investigated depending on dyeing temperature, pressure, and leveling time using laboratory scale supercritical CO₂(scCO₂) dyeing machine. Dyeing temperature, pressure, leveling time were varied from 100, 120, 130°C, 150, 200, 250bar, 40, 60, 80, 100min, respectively. It is proved that the higher temperature of scCO₂ dyeing process, the higher K/S value and the lower L* value, which in turn means the lower amount of dyeing molecules remained after process done. Compared 200bar with 250bar of dyeing pressure, scCO₂ dyeing fabrics under 250bar appeared to have a lower L* value, a higher K/S value than those from 200bar, meaning that dyeing color turns to darker with higher dyeing pressure. The experiments showed that the most ideal condition for scCO₂ dyeing process is 120°C, 250bar for 60 - 100min of leveling time.

Keywords *supercritical fluid, carbon dioxide, dyeing, dyeability, contact amount, leveling*

1. 서 론

초임계유체란 임계 온도 및 압력 이상에서 존재하는 상태로 점성과 표면장력이 매우 낮아 확산성과 침투력이 우수하여 다양한 분야에 효과적으로 이용할 수 있다. 초임계유체는 액체에 가까운 밀도를 가지므로 액체 용매와 유사한 크기의 용해력을 가지며, 고온, 고압이 될수록 용해력이 현저히 증가하는 특징이 있다. 초임계 유체의 중요 특성인 밀도, 점도, 유전율 등의 물성은 온도와 압력을 매개변수로 하여 연속적으로 제어가 가능하므로 추출, 정제, 재결정, 분해, 중합 등 다양한 산업 분야에 응용되고 있다. 이 중에서 이산화탄소를 이용한 초임계 유체 염색 기술이 대두되었고 다양한 연구들이

진행되고 있다¹⁻⁵⁾. 초임계 이산화탄소는 상온/상압 상태에서 기체 상태로 존재하는 특징을 가지고 있으며, 인체에 무해하고 화학적으로 안정하고 온도와 압력의 임계점이 낮아 섬유의 염색에 적용이 가능하다.

초임계 유체 염색 기술은 임계온도, 임계압력 이상의 영역에서 존재하는 초임계 유체를 용매로 사용하는 염색 기술로서, 기존 염색방법과는 전혀 다른 새로운 개념의 염색기술이다. 물을 사용하지 않기 때문에 염색 후, 섬유의 건조 공정이 필요하지 않으며, 용매로 사용하는 초임계 유체의 비열이 낮아 에너지 소비량을 절감할 수 있으므로 물 뿐만 아니라, 염색에 소비되는 에너지를 크게 절약할 수 있는 염색기술로 알려져 있다. 또한 염색과정 중에 염료 이외의 분산제나 계면활성제와

Table 1. Fabric sample and dyestuff and equipment

Fabric sample	Polyester Double Knit 10g (After Scouring, 30", 22G, Wale 30/inch × Course 45/inch)
Dyestuff	C.I. Disperse Red 167 0.5% o.w.f (Archroma Korea)
Equipment	Supercritical Fluid Lab. Dyeing Machine (Pot volume 200mL, Daejoo Machinery)

같은 염색 첨가제를 필요로 하지 않으며, 용매로 사용하는 이산화탄소도 95%이상 회수 가능하기 때문에 기존 염색공정의 최대 문제점인 폐수를 발생시키지 않고 염색할 수 있는 청정 염색법이다. 초임계 유체는 높은 확산성과 용해도를 가지면서, 낮은 점성과 표면장력을 갖기 때문에 투과력이 매우 좋다. 특히, 이산화탄소는 무극성 분자로 분산염료를 녹이는데 용이하기 때문에 초임계 염색공정에 적용하기 좋은 유체로 알려져 있다^{6,7)}. 초임계 유체 염색 또한 수계 염색과 같이 팽윤된 섬유에 염료가 초임계 이산화탄소에 실려 섬유조직 내부로 침투하여 비결정영역과 결합하고, 용매인 초임계 이산화탄소가 빠져 나온 뒤 온도가 낮아지면 팽윤현상이 소멸되고 염료가 섬유조직 내부에 갇히면서 염색이 이루어진다. 이 때 사용한 이산화탄소는 저장조로 회수되어 재사용 할 수 있는 것이 특징이다⁸⁾. 이는 물을 전혀 사용하지 않고 이산화탄소는 회수하여 재사용하게 되므로 매우 친환경적인 염색 공법이라 이야기 할 수 있다. 이러한 초임계 유체 염색 기술은 1993년 독일의 Schollmeyer 교수팀에 의해 제안된 이후 1996년 독일 Udhe 社에서 Ciba 社와의 공동연구를 통해 Pilot Scale의 초임계 염색기가 개발된 것이 시초이다^{6,7)}. 이후 고압기술에 강점이 있던 미국, 일본에서 초임계 염색에 대한 연구가 이루어졌지만, 상용 염색기는 구성에 필요한 고압기기의 높은 가격으로 인해 경제성의 이유로 기술개발 속도가 늦어지게 되었다.

그러나 고압기기 제작기술의 발전과 환경문제에 대한 높은 관심으로 2012년에 네덜란드 'DyeCoo社'에서 연구용이 아닌 상업용 초임계 유체 염색기가 처음으로 개발되었다. 그 뒤 나이키, 아디다스와 같은 글로벌 브랜드에서 초임계 염색 기술을 적용한 제품이 출시되면서 다시 주목받게 되었다⁸⁻¹³⁾.

근래에 들어 국내에서도 초임계 염색 기술을 적용하기 위한 학술적인 연구가 기업, 학교와 연구기관을 통해 진행되었고, 1990년 대 말에서 2000년 대 초에 들어서면서 실험용 Pilot Scale의 초임계 염색설비가 개발된 이후 상용화를 위한 후속연구 진행이 정체되었다³⁾.

본 연구는 Lab. Scale 초임계 염색기를 사용하여 초임계 유체 염색 시 온도, 압력, 염색시간이 시료의 염색성에 어떠한 영향을 미치는지 견뢰도, 색차 등을 분석하였다. Lab. Scale 염색기는 (주)대주기계에서 개발한 설비를 사용하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 설비

Table 1과 같이 이산화탄소(이물질 및 용매 이외의 기체로 인한 불안정성을 최소화하기 위해 순도 99.9%)를 초임계 유체 염색 용매로 사용하였으며, 정련이 된 Polyester Double Knit 시료 10g을 사용하였고, 염료는 아조계의 C.I. Disperse Red 167(초임계 염색용)을 아크로마코리아(주)로부터 제공받아 0.5% (o.w.f-0.05g)를 사용하였다.

Figure 1에 사용한 염료의 구조식을 나타내었다. 본 연구에 사용된 염료는 아크로마코리아(주)에서 기존 수계염색에서 사용하는 염료와 달리 계면활성제, 분산제를 제외하고 순수한 염료만 합성하여 제공받았다. 사용

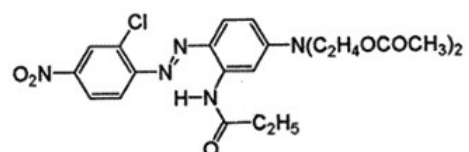
**Figure 1.** Chemical structure of Disperse Red 167.

Table 2. Conditions of dye solubility experiment

Vessel volume (mL)	Dyestuff (g)	Vessel temperature (°C)	Line temperature (°C)	Circulation speed (mL/min)	Circulation time (min)	Pressure (bar)
50	0.025	120	80	6	60	250

설비는 (주)대주기계에서 개발된 4-pot, oil-bath type의 초임계 Lab. Dyeing Machine을 사용하였다.

2.2 초임계 염색 실험

본 연구에서 수행한 염색실험은 상용화 설비인 'DyeCoo社'의 염색 조건을 기준으로 하였고 온도, 압력, 염색시간을 각각 변화시키면서 진행하였다. 온도와 압력조건을 결정하기 위해 H. D. Sung¹⁴⁾, J. J. Shim¹⁵⁾ 등의 문헌을 참고하였다. 문헌에 따르면, 초임계 이산화탄소 분위기에서 염료의 용해도는 온도와 압력의 증가에 따라 높아지며, 고온 고압으로 갈수록 용해도가 급격히 증가하는 경향성을 나타낸다. 이를 고려하여 상용설비를 개발한 'DyeCoo社'에서는 120°C, 250bar, 60~100min을 표준 염색조건으로 하고 있다¹¹⁾.

따라서 본 연구에서도 이들의 연구결과를 참고하여 120°C, 250bar, 60~100min을 기준 염색조건으로 삼았다. 염색 실험을 진행하기 전에 아크로마코리아(주)부터 전달받은 염료의 용해도를 확인하기 위하여

DYETEC 연구원에서 보유하고 있는 초임계 염료 용해도 측정 설비(R-401, 50mL, Chemre Sys, Korea)를 이용하여 120°C, 250bar, 60min조건에서의 순환 초기 10min과 60min후의 용해도를 확인해 보았다.

초임계 염색용 염료는 첨가제가 없는 순수 분산염료 색소로만 이루어져 있기 때문에 초임계 상태에서 용해가 이루어지는지를 확인하였다. 염료 용해도 실험 조건은 Table 2에 나타나 있다.

염색 실험의 이산화탄소 Gas 주입은 NTIS Isothermal Data에서 온도, 밀도에 따른 압력을 확인하여 주입하였으며, 염색 실험 시에 시료를 Beam에 감아서 진행하고 염료의 원활한 용해를 위해 쇠구슬 5개를 사용하는데 이 Beam과 쇠구슬의 부피는 메스실린더로 측정한 결과 15mL였다. 또한, 시료의 손상을 방지하기 위하여 시료 위에 면 원단을 감아서 실험을 진행하는데 면 원단은 2.2g을 사용하였다. 이산화탄소 Gas의 주입량은 Pot 부피에서 Beam과 구슬 부피, 원단 시료 무게, 면 원단 무게를 빼고 거기에 각 조건별로 이산화탄

Table 3. Dyeing experiment conditions by temperature

Temperature (°C)	Pot volume (mL)	Beam/Ball volume (mL)	PET Sample weight (g)	Wrap cotton weight (g)	CO ₂ Density (g/ml)	CO ₂ Amount of injection (g)	Pressure (bar)
100					0.58	100.2	
120	200	15	10	2.2	0.50	86.4	250
130					0.47	81.2	

Table 4. Dyeing experiment conditions by pressure

Pressure (bar)	Pot volume (mL)	Beam/Ball volume (mL)	PET Sample weight (g)	Wrap cotton weight (g)	CO ₂ Density (g/ml)	CO ₂ Amount of injection (g)	Temperature (°C)
150					0.28	48.4	
200	200	15	10	2.2	0.40	69.1	120
250					0.50	86.4	

Table 5. Dyeing experiment conditions by leveling time

Leveling time (min)	Pot volume (mL)	Beam/Ball volume (mL)	PET Sample weight (g)	Wrap cotton weight (g)	CO ₂ Density (g/ml)	CO ₂ Amount of injection (g)	Temperature (°C)
50	200	15	10	2.2	0.50	86.4	120/250
60							
80							
100							

소의 밀도(NTIS Isothermal Data 참조)를 곱하여 계산하였다. 이산화탄소 Gas 주입 전 유체의 흐름에 따라 이산화탄소 Gas가 원활히 주입될 수 있도록 Pot를 -15°C의 냉동고에서 10min간 방치 후 Gas를 주입하였다. 이는 Table 3, Table 4, Table 5의 실험 조건 표에 나타나 있다.

실험결과 분석은 세탁견뢰도 및 색차 측정을 통해 이루어졌으며, 세탁견뢰도 실험은 Launderometer(Taelim A&C, Korea), 측색기는 Colorlist Plus(Fourone system, Korea)를 사용하였다. 색차의 경우는 균염성 확인을 위한 Batch 내 색차(D65광원)를 확인하고 조건 변화에 따라 색상 변화가 어떻게 나타나는지 명도지수 L*값과 K/S값(λ max-400nm)을 이용하여 분석하였으며, K/S값의 경우는 λ max(400nm)에서 표면반사율을 측정하여 다음의 Kubelka Munk 식(1)에 의해 산출했다.

$$K/S = (1-R)^2 / 2R \dots \dots \dots (1)$$

where,

R : Reflectance

K : Absorption coefficient

S : Scattering coefficient

측색의 샘플 크기는 25cm×25cm로 사용하였으며, 기준은 샘플의 중앙값으로 하였고, 좌측 10cm, 우측 10cm 영역과 비교하였다. 샘플은 수세를 진행하지 않고 측색하였다. 또한, 염료가 섬유의 비결정영역에 잘 침투했는지 확인하기 위하여 조건에 따른 미고착 염료 확인을 위하여 염색된 시료를 에탄올 300mL에 동일하게 3min간 세척 후 에탄올을 휘발 시킨 후, 미고착된 염료의 무게를 측정하여 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 염료의 용해도

본 연구에서 염색 실험을 진행하기 전에 사용된 염료가 초임계 상태에서 용해가 되는지 먼저 확인하기 위하여 흡광도 측정 및 View Cell 관찰을 진행 하였다. 120°C, 250bar, 60min 조건에서 순환 초기 10min과 60min후의 흡광도 측정 결과 가시광선 영역대인 500nm 파장에서 순환 초기 10min의 흡광도는 1이하의 값을 나타냈고 순환 60min후의 흡광도는 2이상의 값을 나타내어 흡광도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 순환 초기 10min때의 View Cell에서는 유체가 조금씩 이동하였지만 특별한 변화를 관찰할 수 없었고 순환 60min후의 View Cell에서는 유체의 흐름이 많아지고 색상이 붉게 변하는 것을 관찰할 수 있었다.

이러한 결과를 미루어 볼 때, 이산화탄소 Gas 주입 후 120°C, 250bar 조건에서 60min정도의 시간이 경과하면 순수 색소만을 가지고 있는 초임계 염색용 분산 염료는 초임계 상태 초기에 비하여 상대적으로 용해가 이루어지고 있다는 것을 확인 할 수 있었다. 그 결과는

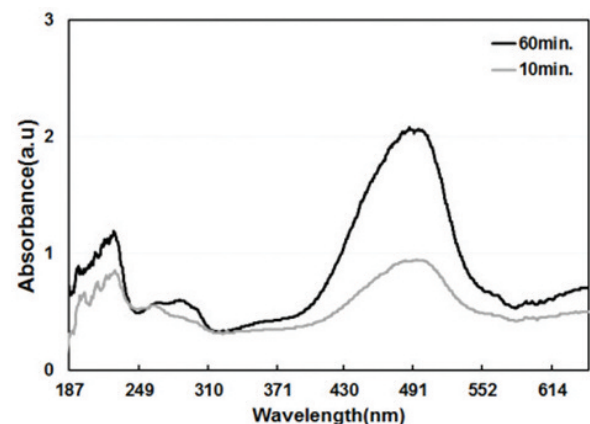


Figure 2. Absorbance of dyestuff(Disperse Red 167).

Table 6. Grade of washing fastness of conditions by temperature

Dyeing temp.	Washing fastness						
	Color change	Acetate	Cotton	Nylon	PET	Acryl	Wool
100°C	4-5	3	3-4	1-2	3-4	4	3-4
120°C	4-5	3-4	4	2-3	4	4-5	4
130°C	4-5	3-4	4	3	4	4-5	4

Figure 2에 나타내었다.

하는지 확인하였다.

3.2 염색 온도에 따른 염색특성

온도별 염색 실험은 염색 온도를 100, 200, 300°C로 각각 다르게 하고 압력은 모두 250bar로 동일하게 하여 진행하였다. 염색을 진행한 시료를 세탁건뢰도와 색차를 측정하여 온도에 따라 염색 특성이 어떻게 변화

A) 세탁건뢰도

온도별 염색을 진행한 시료의 세탁건뢰도 측정 결과 100°C에서 염색한 시료의 세탁건뢰도가 120°C와 130°C에서 염색한 시료에 비하여 낮은 결과를 보였고, 120°C와 130°C에서 염색한 시료는 거의 유사한 결과

Table 7. Color change of conditions by temperature

Dyeing temp.		ΔE^*	ΔH^*	ΔC^*	ΔL^*
100°C	Middle			Standard	
	Left	0.17	-0.07 (R)	-0.03 (W)	0.15 (L)
	Right	0.47	-0.11 (R)	0.07 (B)	0.45 (L)
120°C	Middle			Standard	
	Left	0.68	-0.35 (R)	-0.47 (D)	-0.34 (D)
	Right	0.43	-0.04 (R)	-0.16 (D)	-0.40 (D)
130°C	Middle			Standard	
	Left	0.37	0.26 (Y)	0.04 (S)	-0.26 (D)
	Right	0.32	0.06 (Y)	-0.05 (D)	-0.31 (D)

ΔH^* ; (R): Redder, (Y): Yellower

ΔC^* ; (S): Stronger, (D): Duller, (B): Brighter, (W): Weaker

ΔL^* ; (L): Lighter, (D): Darker

Table 8. Color coordinates of conditions by temperature

Dyeing temp.	L*	a*	b*	C*	h
100°C	37.64	51.72	9.49	52.58	10.40
120°C	36.22	50.11	10.12	51.12	11.42
130°C	36.16	50.36	10.49	51.44	11.77

Table 9. K/S values of weight of conditions by temperature

Dyeing temp.	100°C	120°C	130°C
K/S values	5.89	6.20	6.76

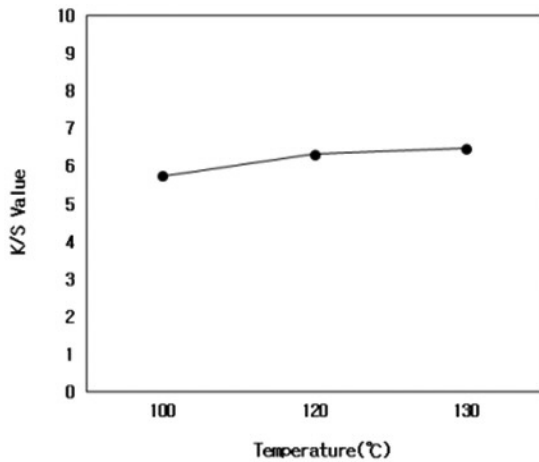


Figure 3. K/S values of weight of conditions by temperature.

를 나타내는 것을 알 수 있었다. 이는 100℃에서 염색한 시료가 120℃와 130℃에서 염색한 시료보다 미고착된 염료가 많은 것을 알 수 있었으며, 미고착된 염료로 인하여 세탁견뢰도 결과가 낮게 나타나는 것으로 판단된다. 이는 100℃에서는 염료가 섬유의 비결정영역에 침투를 적게 한 것으로 판단된다. 이산화탄소는 31℃, 73bar부터 초임계가 시작되지만 염색을 진행할 경우, 120℃이상에서 염료와 섬유의 결합력이 좋아지는 것으로 판단된다. 그 결과는 Table 6에 나타내었다.

B) 색차 측정을 통한 균염성 및 색상 농도 비교(온도별)
온도별 염색을 진행한 시료의 균염성 확인을 위하여 배치 내(Pot) 시료의 색차를 측정하고 시료의 중간 지점을 기준으로 하여 좌측 및 우측 모두 ΔE*값이 1.0 이내로 색차는 거의 없는 것으로 확인되었다. 하지만

온도 조건 변화에 따른 시료를 비교하여 측색을 진행한 결과는 100℃ 시료에 비하여 온도가 증가할수록 L*값이 감소하는 것을 확인 할 수 있었고 K/S값은 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 온도가 증가할수록 농색으로 염색이 되는 것이며, 염료의 염착량이 증가한다고 판단된다.

상기의 세탁견뢰도 측정 결과와 마찬가지로 이산화탄소는 31℃, 73bar부터 초임계가 시작되지만 염색을 진행할 경우, 120℃이상에서 염료와 섬유의 결합력이 좋아지는 것으로 판단된다. 그 결과는 Table 7, Table 8, Table 9, Figure 3에 나타내었다.

C) 미고착 염료의 무게 비교(온도별)

상기의 결과를 확인하기 위하여 온도별 염색을 진행한 시료를 에탄올 300mL에 동일하게 3min간 세척 후 에탄올을 휘발시킨 후, 미고착된 염료의 무게를 측정하여 비교한 결과, 100℃ 염색시료에서 120℃나 130℃의 염색시료에 비하여 많은 양의 미고착염료가 검출되었다. 이는 100℃에서는 염료가 섬유의 비결정영역에 침투를 적게 한 것을 나타내는 결과이다. 그 결과는 Table 10에 나타내었다.

3.3 염색 압력에 따른 염색특성

압력별 염색 실험은 염색 압력을 150, 200, 250bar로 각각 다르게 하고 온도는 모두 120℃로 동일하게 하여 진행하였다. 염색을 진행한 시료를 세탁견뢰도와 색차를 측정하여 온도에 따라 염색 특성이 어떻게 변화하는지 확인하였다.

Table 10. Unfixed dyes of weight of conditions by temperature

Dyeing temp.	100℃	120℃	130℃
Unfixed dyes weight	0.015	0.006	0.005

Table 11. Grade of washing fastness of conditions by leveling time

Dyeing pressure	Washing fastness						
	Color change	Acetate	Cotton	Nylon	PET	Acryl	Wool
150bar	-	-	-	-	-	-	-
200bar	4-5	3	3-4	2	4	4-5	4
250bar	4-5	3-4	4	2-3	4	4-5	4

Table 12. Color change of conditions by pressure

Dyeing pressure		ΔE^*	ΔH^*	ΔC^*	ΔL^*
150bar	Middle			–	
	Left	–	–	–	–
	Right	–	–	–	–
200bar	Middle			Standard	
	Left	0.64	0.08 (Y)	0.33 (B)	0.54 (L)
	Right	0.44	0.03 (Y)	0.24 (B)	0.37 (L)
250bar	Middle			Standard	
	Left	0.24	0.20 (Y)	0.14 (S)	-0.01 (D)
	Right	0.22	0.21 (Y)	0.04 (S)	-0.06 (D)

ΔH^* ; (Y): Yellower

ΔC^* ; (S): Stronger, (B): Brighter

ΔL^* ; (L): Lighter, (D): Darker

Table 13. Color coordinates of conditions by pressure

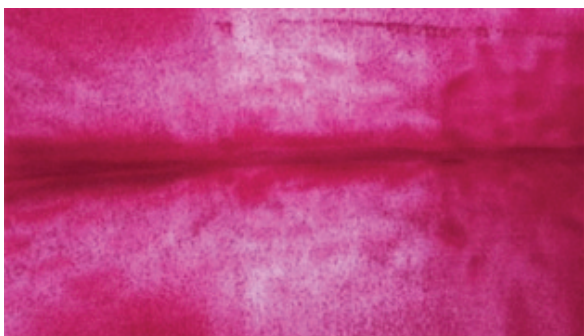
Dyeing pressure	L^*	a^*	b^*	C^*	h
150bar	–	–	–	–	–
200bar	36.92	50.14	9.38	51.97	11.12
250bar	36.21	50.09	9.29	50.93	11.34

Table 14. K/S values of weight of conditions by pressure

Dyeing pressure	150bar	200bar	250bar
K/S values	–	5.62	6.29

A) 세탁견뢰도

온도별 염색을 진행한 시료의 세탁견뢰도 측정 결과 150bar에서 염색한 시료는 염색이 이루어지지 않았다. 시료의 사진은 Figure 4에 나타내었다. 그래서 분석을 진행하지 않았으며, 200bar보다 250bar에서 염색한 시료의 세탁견뢰도가 더 우수한 결과를 나타내는

**Figure 4.** Sample of dyed by 150bar.

것을 알 수 있었다. 이는 200bar이하의 압력에서는 염료의 염착이 원활히 이루어지지 않는다는 결과로 판단된다. 온도별 염색 실험의 결과와 마찬가지로 이산화탄

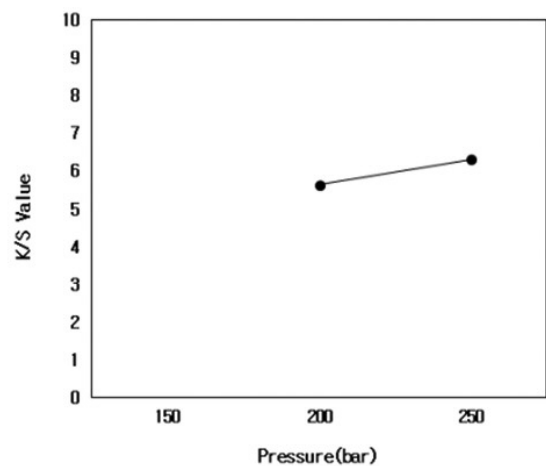
**Figure 5.** K/S values of weight of conditions by pressure.

Table 15. Unfixed dyes of weight of conditions by pressure

Dyeing pressure	150bar	200bar	250bar
Unfixed dyes weight	-	0.008	0.006

소는 31℃, 73bar부터 초임계가 시작되지만 염색을 진행할 경우, 200bar이상에서 염료의 염착이 시작되고 250bar이상에서 염료와 섬유의 결합력이 좋아지는 것으로 판단된다. 그 결과는 Table 11에 나타내었다.

B) 색차 측정을 통한 균염성 및 색상 농도 비교(압력별) 압력별 염색을 진행한 시료의 균염성 확인을 위하여 배치 내(Pot) 시료의 색차를 측정하고 시료의 중간 지점을 기준으로 하여 좌측 및 우측 모두 ΔE^* 값이 1.0 이내로 색차는 거의 없는 것으로 확인되었다. 또한 압력 조건 변화에 따른 시료를 비교하여 측색을 진행한 결

과는 150bar 시료는 염색이 되지 않아 제외하였고 250bar 시료가 200bar 시료에 비하여 L*값이 감소하는 것을 확인 할 수 있었고, K/S값은 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 압력이 증가할수록 농색으로 염색이 되는 것이며, 염료의 염착량이 증가한다고 판단된다.

상기의 세탁건뢰도 측정 결과와 마찬가지로 이산화탄소는 31℃, 73bar부터 초임계가 시작되지만 염색을 진행할 경우, 250bar에서 염료와 섬유의 결합력이 좋아지는 것으로 판단된다. 그 결과는 Table 12, Table 13, Table 14, Figure 5에 나타내었다.

Table 16. Grade of washing fastness of conditions by leveling time

Leveling time	Washing fastness						
	Color change	Acetate	Cotton	Nylon	PET	Acryl	Wool
40min	4-5	3-4	4	3	4	4-5	4-5
60min	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5
80min	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5
100min	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5

Table 17. Color change of conditions by leveling time

Leveling time		ΔE^*	ΔH^*	ΔC^*	ΔL^*
40min	Middle			Standard	
	Left	0.67	0.16 (Y)	0.51 (B)	0.41 (L)
	Right	0.53	0.21 (Y)	-0.35 (D)	-0.34 (D)
60min	Middle			Standard	
	Left	0.19	0.11 (Y)	0.00 (S)	-0.16 (D)
	Right	0.38	0.04 (Y)	0.35 (S)	-0.14 (D)
80min	Middle			Standard	
	Left	0.23	0.02 (Y)	0.18 (B)	0.14 (L)
	Right	0.54	-0.05 (R)	0.47 (B)	0.27 (L)
100min	Middle			Standard	
	Left	0.15	0.02 (Y)	0.00 (W)	0.15 (L)
	Right	0.26	0.14 (Y)	0.20 (S)	-0.05 (D)

ΔH^* ; (R): Redder, (Y): Yellower
 ΔC^* ; (S): Stronger, (D): Duller, (B): Brighter, (W): Weaker
 ΔL^* ; (L): Lighter, (D): Darker

Table 18. Color coordinates of conditions by leveling time

Leveling time	L*	a*	b*	C*	h
40min	36.67	50.29	11.92	51.69	13.34
60min	36.08	49.56	11.96	50.99	13.56
80min	35.80	49.46	12.34	50.98	14.01
100min	34.85	49.69	13.27	51.43	14.95

Table 19. K/S values of weight of conditions by leveling time

Leveling time	40min	60min	80min	100min
K/S values	6.18	6.57	6.62	7.35

C) 미고착 염료의 무게 비교(압력별)

상기의 결과를 확인하기 위하여 온도별 염색을 진행한 시료를 에탄올 300mL에 동일하게 3min간 세척 후 에탄올을 휘발시킨 후, 미고착된 염료의 무게를 측정하여 비교한 결과, 150bar 염색시료는 염색이 이루어지지 않아 제외하고 200bar와 250bar의 염색시료를 비교한 결과 큰 차이는 없었지만 200bar의 시료에서 조금 더 많은 양의 미고착염료가 검출되었다. 이는 200bar에서 염료가 섬유와 비결정영역에 침투를 적게 한 것을 나타내는 결과이다. 그 결과는 Table 15에 나타내었다.

3.4 염색 시간에 따른 염색특성

시간별 염색 실험은 염색 leveling 시간을 40, 60, 80, 100min으로 각각 다르게 하고 온도는 모두 120℃, 압력은 모두 250bar로 동일하게 하여 진행하였다. 염색을 진행한 시료를 세탁건뢰도와 색차를 측정하여 온도에 따라 염색 특성이 어떻게 변화하는지 확인하였다.

A) 세탁건뢰도

시간별 염색을 진행한 시료의 세탁건뢰도 측정 결과 40min간 leveling한 시료가 약간 낮은 결과를 보였고 60, 80, 100min간 leveling한 시료는 동일한 세탁건뢰도 결과가 나타났다. 이는 40min간 leveling한 시료가 60, 80, 100min간 leveling한 시료보다 염료가 결합을 적게 한 것으로 판단된다. 이 결과를 미루어 볼 때, 초임계 염색의 leveling 시간은 60min이상이 적절한 것으로 판단된다. 그 결과는 Table 16에 나타내었다.

B) 색차 측정을 통한 균염성 및 색상 농도 비교(시간별)

염색 시간별 염색 실험을 진행한 시료의 균염성 확인을 위하여 배치 내(Pot) 시료의 색차를 측정된 결과 시료의 중간 지점을 기준으로 하여 좌측 및 우측 모두 ΔE^* 값이 1.0 이내로 색차는 거의 없는 것으로 확인되었다. 하지만 leveling 조건 변화에 따른 시료를 비교하여 측색을 진행한 결과는 40min간 leveling한 시료에 비하여 leveling 시간이 증가할수록 L*값이 감소하는 것을 확인 할 수 있었고 K/S값은 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 leveling 시간이 증가할수록 농색으로 염색이 되는 것이며, 염료의 염착량이 증가한다고 판단된다.

초임계 염색을 진행할 경우, leveling 시간 60min 이상에서 염료와 섬유의 결합력이 좋아지는 것으로 판단된다. 그 결과는 Table 17, Table 18, Table 19,

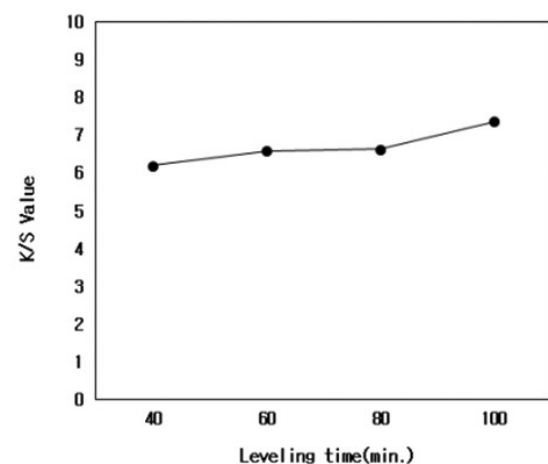
**Figure 6.** K/S values of weight of conditions by leveling time.

Table 20. Unfixed dyes of weight of conditions by leveling time

Leveling time	40min	60min	80min	100min
Unfixed dyes weight	0.006	0.005	0.005	0.004

Figure 6에 나타내었다.

C) 미고착 염료의 무게 비교(시간별)

상기의 결과를 확인하기 위하여 온도별 염색을 진행한 시료를 에탄올 300mL에 동일하게 3min간 세척 후 에탄올을 휘발시킨 후, 미고착된 염료의 무게를 측정하여 비교한 결과, 40min간 leveling한 염색시료에서 나머지 시료에 비하여 큰 차이는 없었지만 좀 더 많은 양의 미고착염료가 검출되었다. 이는 40min간 leveling한 시료에서 염료가 섬유의 비결정영역에 침투를 적게 한 것을 나타내는 결과이다. 그 결과는 Table 20에 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 초임계 이산화탄소를 이용한 염색에서 초임계 염색 공정 인자인 염색 온도, 압력, 염색 시간을 변화하여 각 변화된 조건이 염색성에 미치는 영향을 확인해 보았다.

세탁견뢰도 및 측색, 미고착염료량 확인 결과를 미루어 볼 때, 온도별 조건에서는 100℃에서는 미고착염료가 더 많이 발생하였고 온도가 증가할수록 미고착염료의 양이 줄어들었으며, 온도가 증가할수록 L*값이 감소하는 것을 확인할 수 있었고 K/S값은 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 온도가 증가할수록 농색으로 염색이 되는 것을 확인하였고 염료의 염착량이 증가한다고 판단되었다.

압력별 조건의 경우는 150bar에서는 염색이 되지 않았고 200bar에서 미고착염료가 더 많이 발생하였고 250bar에서 미고착염료의 양이 줄어들었으며, 압력이 증가할수록 L*값이 감소하는 것을 확인할 수 있었고 K/S값은 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 압력이 증가할수록 농색으로 염색이 되는 것을 확인할 수 있었으며, 염료의 염착량이 증가한다고 판단되었다. Leveling 시간별 조건의 경우에도 염색 leveling 시간이 증가할수록 미고착염료의 양이 줄어들었으며, leveling 시간이 길어질수록 L*값이 감소하는 것을 확인할 수

있었고 K/S값은 증가하는 것을 확인할 수 있었다. Leveling 시간이 길어질수록 농색으로 염색이 되는 것이며, 염료의 염착량이 증가한다고 판단되었다. 초임계 염색을 진행할 경우, 온도 120℃, 압력 250bar, 염색 leveling 시간 60min~100min정도의 조건이 가장 이상적이라 판단된다.

감사의 글

본 논문은 산업통상자원부 물 없는 컬러산업 육성사업으로 수행된 연구결과입니다(200kg급 초임계 유체 염색설비 및 염색공정 기술 개발, 과제번호 : 10078329).

References

1. M. R. D. Giorgi, E. Cadoni, D. Maricca, and A. Piras, Dyeing Polyester Fibres with Disperse Dyes in Supercritical CO₂, *Dyes and Pigments*, **45**(1), 75(2000).
2. A. S. Ozcan, A. A. Clifford, K. D. Bartle, and D. M. Lewis, Dyeing of Cotton Fibres with Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide, *Dyes and Pigments*, **36**(2), 103(1998).
3. B. Gebert, W. Saus, D. Knittel, H. J. Buschmann, and E. Schollmeyer, Dyeing Natural Fibers with Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide, *Textile Research J.*, **64**(7), 371(1994).
4. S. Maeda and K. Kunitou, One-Bath Dyeing of Polyester/Cotton Blends with Reactive Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide, *Textile Research J.*, **74**(11), 989(2004).
5. H. Wen and J. J. Dai, Dyeing of Polylactide Fibers in Supercritical Carbon Dioxide, *J. of Applied Polymer Science*, **105**(4), 1903(2007).
6. W. Saus, D. Knittel, and E. Schollmeyer, Dyeing of Textiles in Supercritical Carbon Dioxide, *Textile Research J.*, **63**(3), 135(1993).
7. J. H. Kim, Theme : Supercritical Fluid, *J. of Korean So-*

- ciety of Mechanical Engineers*, **55**(7), 30(2015).
8. E. Bach, E. Cleve, and E. Schollmeyer, Past, Present and Future of Supercritical Fluid Dyeing Technology, *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, **32**(1), 88(2002).
 9. A. Hou, B. Chen, J. Dai, and K. Zhang, Using Supercritical Carbon Dioxide as Solvent to Replace Water in Polyethylene Terephthalate(PET) Fabric Dyeing Procedures, *J. of Cleaner Production*, **18**(10), 1009(2010).
 10. M. Banchemo, S. Sicardi, A. Ferri, and L. Manna, Supercritical Dyeing of Textiles -From the Laboratory Apparatus to the Pilot Plant, *Textile Research J.*, **78**(3), 217(2008).
 11. M. V. D. Kraan, Process and Equipment Development for Textile Dyeing in Supercritical Carbon Dioxide, Ph.D. Thesis, Delft University of Technology, 2005.
 12. J. Long, Y. Ma, and J. Zhao, Investigations on the Level Dyeing of Fabrics in Supercritical Carbon Dioxide, *The J. of Supercritical Fluids*, **57**(1), 80(2011).
 13. K. H. Chang, H. K. Bae, and J. J. Shim, Dyeing of PET Textile Fibers and Films in Supercritical Carbon Dioxide, *Korean J. of Chemical Engineering*, **13**(3), 310 (1996).
 14. H. D. Sung and J. J. Shim, Solubility of C.I. Disperse Red 60 and C.I. Disperse Blue 60 in Supercritical Carbon Dioxide, *J. of Chemical and Engineering Data.*, **44**(5), 985(1999).
 15. C. C. Tsai, H. M. Lin, and M. J. Lee, Solubility of Disperse Yellow 54 in Supercritical Carbon Dioxide with of without Cosolvent, *Fluid Phase Equilibria*, **260**(2), 287(2007).

Authors

최현석 DYETEC연구원 전임연구원
 박신 (주)대주기계 사원
 김태영 (주)대주기계 팀장
 송태현 (주)대주기계 사원