

분산염료의 새로운 용해도 측정방법

1. 서 언

분산염료를 이용한 폴리에스터 섬유의 염색은 액상의 염욕에 염료분자가 분산된 상태로 섬유에 흡진이 된다. 분산염료의 용해도는 염료종류에 따라 다르지만 비등온도 또는 높은 온도에서 약 5~100 mg/L 정도로 매우 낮다. 따라서 실제 분산염료 용액은 평균 입자크기가 약 1 μm 인 염료가 분산되어 있는 상태이다.

일반적으로 PET 염색의 흡진속도는 염료가 섬유로 접근하여 섬유 내부로 확산되는 거동에 기인한다. 염색이 잘 되기 위해서는 염료분자가 염욕에 충분히 용해되어 있어야 한다.

기존에 고온조건에서 분산염료의 용해도를 결정하기 위한 몇 가지 방법들이 알려져 있다.

- ① 분산염료 염액을 시험온도까지 오랫동안 가열한 후 빠르게 상온으로 냉각시킨다. 냉각된 염액을 피펫으로 채취해 솜마개로 막은 후 아세톤과 혼합하여 광학적 방법으로 측정한 후 해당하는 검량선을 이용해 용해도를 산출한다. 이 방법의 문제점은 미세한 염료 분산제가 혼입될 수 있으며, 사용된 솜마개에 염료가 흡착될 수 있다.
- ② 배수관과 밸브가 달린 고온염색 실린더에 면/양모 혼방소재를 필터로 사용하는 가압여과 방식도 개발되었다. 염색 실린더 내부는 온도가 상승함에 따라 압력이 발생하고 이때 밸브를 개방시켜 시험용액을 외부로 채취할 수 있다. 시험용액이 냉각되는 동안 특정 염료는 재결정화가 일어날 수 있으므로, 염색 공정 중 최대 온도조건에서의 용해도를 나타내지 못할 수 있다.

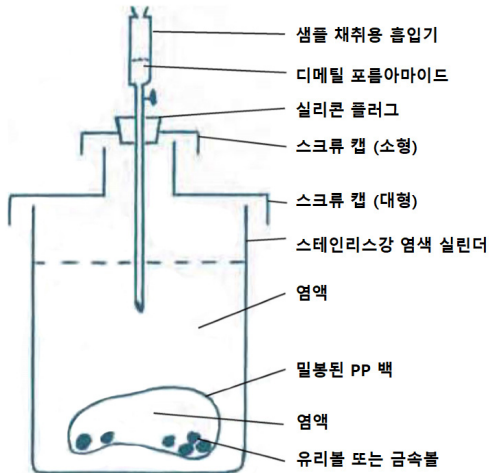
- ③ 이후에 폴리에틸렌(PE)과 혼용된 테플론 필라멘트를 필터소재로 사용되었으나, 폴리에틸렌의 특성 때문에 시험온도는 매우 제한적이다.

- ④ 고분자 여과법을 이용한 시험방법도 개발이 되었다. 이 방법은 적절한 고분자 소재로 제조된 백(bag)에 염액을 채우고 밀봉한 다음, 피펫물 없이 시험염색조에 넣고 온도를 높인다. 백 내부의 염액이 포화되면 백을 꺼내서 빠르게 냉각시킨 후 아세톤과 혼합하여 광학적 방법으로 측정한다. 이 시험방법은 재현성을 높이기 위해서 샘플링 전에 빠르게 냉각시키는 공정이 필요하다.

2. 고분자 여과법을 변형한 용해도 측정방법 개발

본고에서는 고분자 여과법을 변형하여 앞서 소개한 방법들처럼 복잡하지 않으면서도 정확한 결과를 나타내는 방법을 개발하였다. 필요한 장비는 <그림 1>에 나타내었다.

스테인리스강 염색 실린더의 대형 스크류 캡은 가운데 홀이 실리콘 마개(직경 0.3~0.5 cm, 두께 약 5 mm)로 막혀있는 소형 스크류 캡으로 단축하였다. 염색 실린더에는 염액(약 300 mL)을 채우고 밀봉된 폴리프로필렌 백을 넣는다. 이 백에는 동일한 염욕(100 mL)과 시험에 사용될 분산염료 및 중량보정을 위해 유리볼 또는 금속볼이 들어있다. 이러한 방법으로 준비된 여러 개의 염색 실린더들은 기존 실험실 염색장비를 이용해 원하는 온도에서 염액이 분산염료로 포화될 때까지 교반 및 회전시킨다. 최대 온도에 도달하면 5 mL의 디메틸포름아마이드가 포함된 흡입기로 시험에 사용될 용액 5 mL를 채취하고, 이 혼합액을 즉시 광도계로 평가한다.



〈그림 1〉 고온조건에서 분산염료의 용해도를 측정하기 위한 시험기

시험에는 여러 가지 개별 변수가 있을 수 있다. 사용된 실리콘 플러그는 다시 사용 할 수 있다. 폴리프로필렌(Polypropylene, PP) 소재 특성상 최대 135 °C까지 시험할 수 있으며, 분산염료는 거의 흡진되지 않는다. 모든 유형의 분산염료는 PP 필름을 통해 적당한 시간에 확산이 된다.

3. C.I. Disperse Red 184 염료를 이용한 시험변수에 대한 영향 검토

(1) PP 필름의 선택과 온도 및 시간의 영향 검토

〈시험용 염액〉

- ① Na-아세테이트 2 g/L와 초산(순도 60 %) 1 mL/L를 함유한 용액 350 mL
- ② Na-아세테이트 2 g/L와 초산(순도 60 %) 1 mL/L 및 C.I. Disperse Red 184 0.2 g/L를 함유한 염액 100 mL

시험온도에 따라 용해도 값은 일정시간 후 최종상태에 도달한다.

〈표 1〉 PP 필름 두께 및 염색 조건에 따른 용해도 값의 변화

구 분	조 건	용해도 값 (mg/L)
PP 필름 20 μ m (Trespaphan* NNA)	120 °C, 30분	10.4
	120 °C, 60분	16.5
	120 °C, 120분	18.0
PP 필름 12 μ m (Trespaphan NNA)	130 °C, 30분	15.8
	130 °C, 60분	17.9
	130 °C, 120분	18.1

* Trespaphan : 등록상표명

- 만약 실린더 내의 용액 대비 염료 함유 염액의 비율이 변하면 용해도 값도 약간 변하며, 사용된 염료의 양을 1/3로 감소시키거나, 3배로 증가시켜도 용해도 값은 약간 변한다. 단, 이는 해당 염료가 화학적으로 다른 성분의 혼합물을 포함하지 않는 경우에만 적용된다.
- 온도는 용해도 값에 상당한 영향을 미치며, C.I. Disperse Red 184의 경우 평형에 도달한 후 다음과 같은 용해도 값을 나타낸다.

〈표 2〉 온도별 C.I. Disperse Red 814의 용해도 값

온도 (°C)	용해도 값 (mg/L)
100	4.0
110	7.5
120	12.5
130	17.9
135	27.5

- 옥시에틸레이트계 계면활성제를 첨가하면 용해도가 상당히 높아지며, 무기염을 고농도로 사용하면 용해도는 낮아진다.

4. 고온조건에서 다양한 분산염료의 용해도 값

시판되는 다수의 분산염료를 고온조건에서 용해도 시험을 하였다.

〈시험용 염액〉

- ① Na-아세테이트 2 g/L와 초산(순도 60 %) 1 mL/L를 함유한 용액 350 mL
- ② Na-아세테이트 2 g/L와 초산(순도 60 %) 1 mL/L 및 C.I. Disperse Red 184 0.2 g/L를 함유한 염액 100 mL
- ③ 12 μ m 두께의 PP 필름 사용

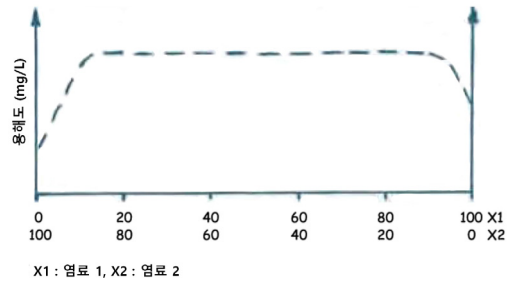
〈표 3〉 다양한 분산염료의 용해도 값

염료 종류	염색 타입	용해도 값 (mg/L)
Yellow 114 (6GSL)	HT	40.0
Yellow 227 (4GSL)	HT	21.5
Yellow 54 (3GL)	KT	16.0
Orange 29 (HRSL)	HT	22.0
Orange 25 (H3R)	KT	56.5
Red 200 (HRS)	HT+	7.2
Red 91 (FRL)	KT	130.0
Red 60 (FBL)	KT	14.5
Red 167:1 (HBSL)	HT	51.5
Red 184 (2BSL)	HT	18.0
Blue 56 (FBL)	KT	26.0
Blue 165 (GSL)	HT+	5.0
Blue 333 (HB)	HT	31.5
Blue 79:1 (GSL)	HT+	50.0

염료의 용해도 평형은 화학구조에 의해 결정되기 때문에 평형에 도달하기 위한 시험시간은 염료마다 다르며, 이는 〈표 3〉에 나타내지 않았다. 본 시험은 130 $^{\circ}$ C에서 진행하였다.

염료별 용해도 값이 PET를 염색하는데 필요한 염색

온도와 상관관계가 없는 것으로 나타났으며, 비등온도(KT) 타입, 고온(HT) 및 초고온(HT+) 타입의 염료도 각 그룹 내에서 용해도 값이 매우 다양하게 나타났다. 분산염료와 유사한 성분의 혼합물이라도 용해도 값을 높이거나 낮출 수 있다.



〈그림 2〉 고온조건에서 혼합비율에 따른 염료혼합물의 용해도

2종 염료의 혼합염액의 용해도는 서로 부가적으로 작용하여 보통 〈그림 2〉와 같이 나타난다. 결과적으로 염료혼합물은 개별 염료의 용해도가 낮더라도 전체적인 용해도에는 영향을 주지 않는다.

고온조건에서 분산염료의 화학적 구조에 대한 용해도는 분자량에 대한 친수성 작용기에 따라 달라진다. 염료의 구조와 용해도 사이의 산출관계는 통계적 자료가 부족하기 때문에 확실히 결정할 수는 없다.

♣ Mellind International (4/2018)