

반응분산염료를 이용한 면(Cotton) 원단의 초임계유체염색

1. 서언

세계의 섬유제품 생산량은 해마다 증가하고 있기 때문에 다량의 용수와 에너지를 소비하는 염색공업은 앞으로 환경부담이 더 커질 것으로 예상된다. 이 문제를 해결하기 위해서 염색 과정에서 사용하는 물을 초임계 이산화탄소(scCO₂, Supercritical CO₂)로 대체하는 초임계유체염색법이 개발되었다. 이 염색법은 섬유에 염료를 흡진시키는 공정에서 물을 사용하지 않기 때문에 폐수가 나오지 않는다. 폴리에스터 섬유 염색 시에는 염색시간을 단축할 수 있으며, 건조공정이 필요 없다. 또한 미고착 염료를 분말상태로 회수할 수 있으며, 조제가 필요 없는 등 기존의 물을 사용하는 염색과 비교해서 여러 가지의 장점이 있기 때문에 물 사용 염색에서 초임계유체염색으로의 전환이 기대된다. 그러나 현장에서는 폴리에스터섬유 이외의 다른 섬유에 대해서는 염색법이 확립되어 있지 않다. 폴리에스터 섬유에 추가로 면섬유까지 염색 될 수 있다면, 세계에서 생산되는 섬유의 약 90 %를 염색할 수 있는 것이므로 물 사용 염색에서 초임계유체염색으로의 전환을 촉진시킬 수 있다. 본고에서는 면섬유에 초임계유체염색을 적용한 실험을 설명하고자 한다.

2. 면 원단 초임계유체염색에 관한 연구 동향

면섬유의 초임계유체염색에 관한 연구는 소수성 용매에 용해되고, 셀룰로스의 수산기와 화학적으로 반응할 수 있는 반응분산염료를 개발하는 것이 중심이다. 분산염료에 셀룰로스와의 반응성을 갖는 클로로 트리아진 고리 화합물(chlorotriazine ring compound)을 도입하는 연구가 많으며, 비닐술폰기(vinylsulfone group)를 도입하는 연구도 일부 있다.

본고의 연구에서는 셀룰로스와의 반응성이 높은

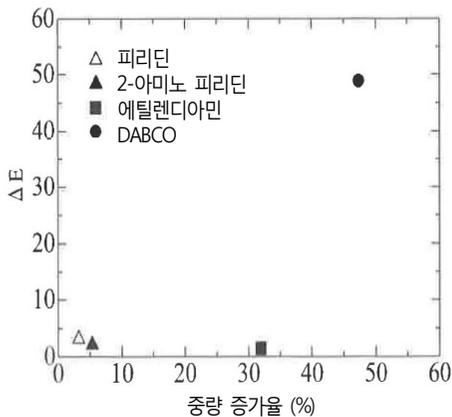
비닐술폰기를 가진 반응분산염료의 모델로서 디비닐 술폰(divinylsulfone)을 이용하였으며, scCO₂에 용해되는 염기로서 몇 종류의 유기아민과 염색에 보다 효과적인 것도 선정하여 반응조건을 검토하였다. 모델 화합물을 통해 밝혀진 조건을 바탕으로 비닐술폰기를 가진 티아졸 아조(thiazole azo)계 반응분산염료를 이용하였다. 유기아민류의 scCO₂에 대한 용해성을 높이고, 면섬유를 팽윤시켜 섬유 내부로 염료와 유기아민류의 확산이 용이하게 하고, 염료와 셀룰로스의 반응을 촉진시킬 수 있는 조건을 검토하기 위하여 초임계유체염색기 내에 일정량의 물을 첨가하는 실험을 하였으며, 그 첨가량에 따른 결과를 확인하였다.

3. 수산기와 비닐술폰기의 반응조건 검토

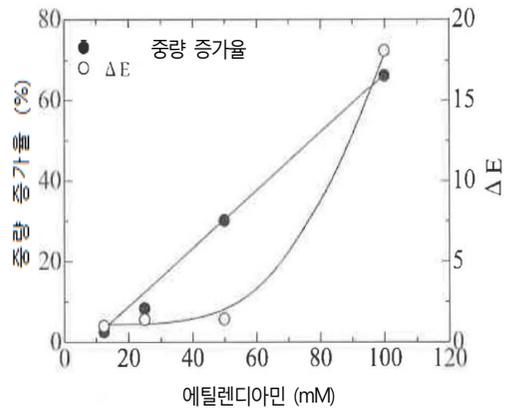
면 원단에 디비닐술폰을 침지시킨 후에 유기염기와 함께 scCO₂ 내에 넣고, 원단에 디비닐술폰을 반응시켰다. 유기염기로는 피리딘(Pyridine), 2-아미노피리딘(2-amino pyridine), 에틸렌디아민(Ethylene diamine, DABCO(1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane)를 사용하였다. 처리 후 원단으로부터 미반응한 디비닐술폰을 씻어내고, 처리 전후의 원단의 중량 변화와 반응성을 평가하였다. 원단의 황변 여부 그리고 처리 후 원단과 미처리 원단과의 L*a*b* 표색계에 따른 색차(ΔE)를 평가하였다.

면 원단에 상기 4가지 유기염기를 사용하여 디비닐 술폰을 반응시키고, 각 원단의 중량 증가율과 미처리 원단과의 색차(ΔE)를 <그림 1>과 같이 나타내었다. DABCO 및 에틸렌디아민을 사용한 경우, 높은 중량 증가율을 보였지만, DABCO를 사용한 원단은 황변이 발생하여 색차(ΔE)가 크게 나타났다. 이는 피리딘이나 2-아미노피리딘에 비해서 에틸렌디아민과 DABCO가 강한 염기성이기 때문인 것으로 보인다. 에틸렌디아

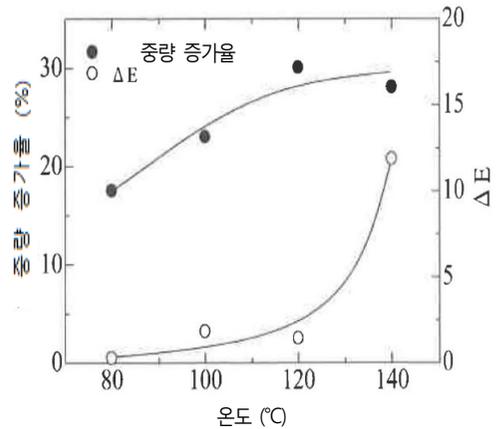
민을 사용하면 면 원단의 황변을 발생시키지 않으면서도 높은 중량 증가율을 얻을 수 있었으며, 이에 따라 에틸렌디아민의 첨가량 및 반응온도가 면 원단과 디비닐술폰과의 반응에 미치는 영향을 검토하였다. 에틸렌디아민 첨가량에 따른 원단의 중량 증가율과 색차(ΔE)는 <그림 2>와 같다. 중량 증가율은 에틸렌디아민의 첨가량과 함께 직선적으로 증가하였다. 한편 염기의 첨가량이 50 mM 까지는 면 원단에 황변이 나타나지 않았지만, 100 mM 부터는 황변이 나타나 색차(ΔE)가 크게 나타났다. 염기의 첨가량을 50 mM 으로 하고, 면 원단에 디비닐술폰을 반응시켰을 때의 중량 증가율을 반응온도에 따라 <그림 3>과 같이 나타내었다. 중량 증가율은 120 °C까지는 온도 상승에 따라 증가하였고, 그 이상의 온도에서는 정점에 도달하였다. 반응온도 120 °C에서는 면 원단의 황변이 나타나지 않았지만, 140 °C에서는 황변이 나타나서 색차(ΔE)가 크게 나타났다. 면 셀룰로스 섬유 수산기와 디비닐술폰기를 반응시키는 조건에서, 염기로 에틸렌디아민을 50 mM 사용하고, 반응온도는 120 °C로 했을 때, 원단에 황변을 발생시키지 않으면서 높은 반응율을 얻을 수 있었다.



<그림 1> 각 염기를 첨가한 scCO₂ 중에서 디비닐술폰을 반응시킨 면 원단의 중량 증가율과 변색의 관계 (반응조건 120 °C, 25 MPa, 염기첨가량 50 mM, 반응시간 30 min, 디비닐술폰의 양 100 %o.w.f.)



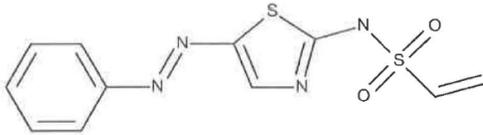
<그림 2> scCO₂ 중에서 디비닐술폰을 반응시킨 면 원단의 중량 증가율과 에틸렌디아민 첨가량의 관계 (반응조건 120 °C, 25 MPa, 반응시간 30 min, 디비닐술폰의 양 100 %o.w.f.)



<그림 3> scCO₂ 중에서 디비닐술폰을 반응시킨 면 원단의 중량 증가율과 반응온도의 관계 (반응조건 25 MPa, 에틸렌디아민 첨가량 50 mM, 반응시간 30 min, 디비닐술폰의 양 100 %o.w.f.)

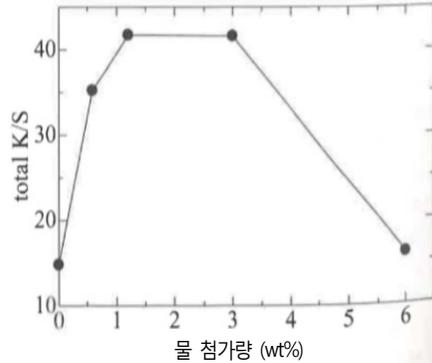
4. 반응분산염료를 이용한 염색조건 검토

모델 화합물을 이용한 반응조건을 바탕으로 면 원단의 반응분산염료 염색조건을 검토하였다. 사용된 반응분산염료의 구조는 <그림 4>와 같다. 유기염기로 에틸렌디아민을 이용하여 면 원단을 반응분산염료로 염색하였다. 염색된 원단의 K/S를 360 ~ 740 nm의 범위에서 10 nm 간격으로 측정하고, 적산해서 total K/S로 원단의 염색농도를 평가하였다.



<그림 4> 티아졸 아조(thiazole azo)계 반응분산염료의 화학구조

초임계유체염색 시에 물의 첨가가 면 원단의 염색 농도에 미치는 영향을 조사하기 위해서 물의 첨가량에 따른 염색 원단의 total K/S를 <그림 5>와 같이 나타내었다. 물의 첨가량에 따라 원단을 농색으로 염색한 실험 결과, 첨가량이 CO₂ 대비 1.2 wt%까지는 total K/S가 증가하였고, 그 이상부터는 정점을 유지하였으며, 3 wt%를 넘어서부터는 급감하였다. 소수성인 scCO₂ 중에서는 친수성인 면섬유가 팽윤하지 않기 때문에 염료가 섬유 내부로 확산되는 것이 쉽지 않다. 염색 시에 물을 첨가하면 scCO₂ 중에서 면섬유의 팽윤성 향상되어 염료의 흡착을 돕는 것으로 보인다. scCO₂에 물, 알콜 등과 같은 작은 극성을 갖는 공용매를 첨가하면 scCO₂와 섬유와의 친화성을 향상시켜 섬유의 팽윤을 향상시킬 수 있다. scCO₂에 대한 물의 용해도는 120 °C, 25 MPa에서는 2 ~ 3 wt% 정도이며, 물의 첨가량 6 wt%에서는 초임계유체염색기 내에 물이 액체 상태로 존재하게 된다. 이 액체 상태의 물은 염료의 가수분해를 촉진시키며, 염기농도를 저하시키고, 염료와 반응하여 원단과 염료 사이의 반응을 저해시킬 수 있다.

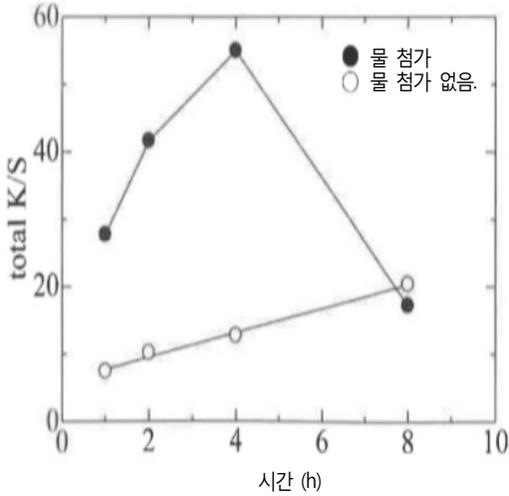


<그림 5> 반응분산염료를 사용하여 초임계유체염색을 한 면 원단의 염색농도에 미치는 물 첨가량의 영향 (염색조건 120 °C, 25 MPa, 에틸렌디아민 첨가량 50 mM, 염색시간 2 h, 염료의 양 5 %o.w.f.)

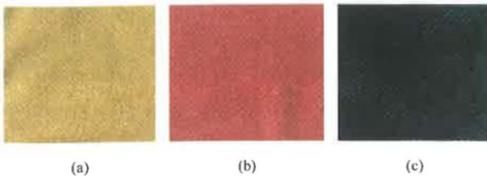
초임계유체염색에 물을 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우에 대해 염색시간이 염색농도에 미치는 영향을 조사하였다. 염색시간에 따른 염색원단의 total K/S를 <그림 6>과 같이 나타내었다. 물을 첨가하지 않은 경우, 염색시간 경과에 따라 total K/S가 증가했지만, 물을 3 wt% 첨가한 경우와 비교하면 작은 값이었다. 물을 첨가한 경우는 4 시간까지는 염색 시간 경과에 따라 K/S가 증가하였다. 하지만 4 시간이 넘어서부터는 크게 감소하였는데, 이는 고온에서 물과 알칼리가 존재하는 상태에서 염료의 분해가 진행되었기 때문이라고 생각된다. 면 원단에 대한 반응분산염료 염색에서 염색 농도를 높이는 데 소량의 물의 첨가가 유효하다고 볼 수 있었다.

<그림 6>에서 가장 농색으로 염색된 면 원단의 사진 그리고 염료 모체 및 반응성기의 구조가 다른 반응분산염료를 사용하여 초임계유체염색 한 면 원단의 사진을 <그림 7>과 같이 나타내었다. 염료 구조에 따른 적절한 염색 조건의 차이는 현재 연구 중에 있다. 반응분산염료의 반응성기의 종류에 따라서 물의 첨가나 염기의 첨가가 염색에 불리해지는 경우도 있다. 반응성이 높은 경우, 염색 얼룩이 발생하기 쉽기 때문에 약한 염기를 사용하여 균염성을 확보할

필요가 있지만, 적절한 조건을 선택함으로써 면 원단을 농색으로 초임계유체염색할 수 있는 조건을 찾아가고 있다.



〈그림 6〉 반응분산염료를 사용하여 초임계유체염색을 한 면 원단의 염색농도에 미치는 염색시간의 영향 (염색조건 120 °C, 25 MPa, 에틸렌디아민 첨가량 50 mM, 염색시간 2 h, 염료의 양 5 %o.w.f.)



〈그림 7〉 반응분산염료를 사용하여 초임계유체염색을 한 면 원단의 사진
(a) 〈그림 6〉에서 가장 큰 total K/S를 나타낸 원단, (b) 적색 염색 원단, (c) 청색 염색 원단

5. 결론

초임계유체염색은 우수한 염색법의 특성으로 인해 꿈의 염색기술이었지만, 지금은 상용화가 가능한 기술로서 세상에서 실용화되기 시작하였다. 염색산업의 지속을 위해서는 물과 에너지를 많이 소비하는 물을 사용하는 염색으로부터 탈피 할 필요가 있다. 따라서 그 전환점으로서 초임계유체염색은 가장 유력한 기술이다. 본고에서는 면섬유의 초임계유체염색 가능성에 대해 소개하였다. 아직 개발 중인 기술이지만, 초임계유체염색 보급에 도움이 되도록 연구를 진행해 나가고 싶다.

♣ 섬유기계학회지(JOURNAL OF THE TEXTILE MACHINERY SOCIETY OF JAPAN)
[Vol. 72, No. 5, 2019]