사염공정에서의 균염성(I)

-진보된 이론과 실제-

1. 서 론

침염공정에 드는 비용은 균염된 피염물을 얻기 위한 조건들에 의해 크게 좌우된다. 따라서 불균염을 피하기 위해서는 가장 적합한 염액조성(recipes), 염색방법 및 염색장치를 선택하는 것이 중요하다. 그러나 이 일은 매우 복잡하다. 실제의 염색계에 있어서는 균염성에 영향을 줄 수 있는 인자들이 매우 많이 포함되어 있다. 여러 가지 인자들의 상대적인 중요성을 밝히고 실제 작업자들에게 추천할 수 있는 진보된 이론을 이끌어 내기 위해 많은 연구가 수행되어 왔으며 실제 염색에서 균염물을 얻기 위해서는 더 많은 지식이 필요하다.

대부분의 이론적인 논문들은 염색조건(가열계량, 액류조건 등)이 염료흡착 또는 고착의 동력학에 미치는 영향에 대해 설명하고 있다. 그러나 염료흡착이나 고착속도는 균염성과 직접적인 관계가 없다. 다른 인자들이 같거나 그 이상으로 더 중요할 지도 모른다. 따라서 좀 더 포괄적인 이론이 필요하다.

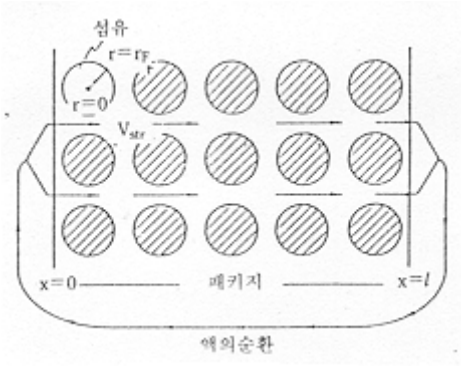
실제, 컴퓨터에 의한 공정제어 및 계량시스템이 중요하다. 이러한 시스템은 훨씬 많은 인자들을 수용할 만큼 충분한 융통성을 갖고 있다. 인자들 사이에 정량적인 관계가 확립될 수 있다면 염액조성, 피염물의 형태, 염색장치가 다르더라도 공정방법을 그것들에 맞도록 조정하는 데 컴퓨터 프로그램을 사용할 수 있을 것이다. 이에 대한 진보된 몇 가지 이론들을 만들어냈는데 본고에서는 그것에 대해 검토해 보기로 한다.

2. 균염성에 대한 이론

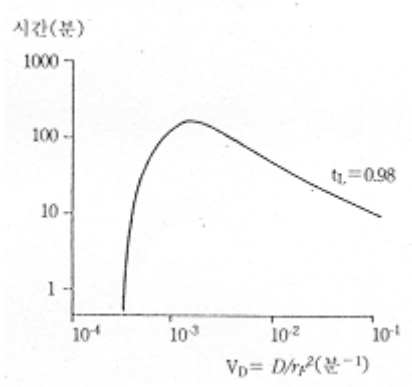
가. 일정한 염색조건일 때

이론적으로 타당하면서 어느 정도 포괄적인 설명을 한 문헌이 발표된 바 있는데 그것들은 단지 일정한 염색조건(즉 온도, pH, 전해질 농도, 액류속도 등이 일정할 때)에서만 맞을 뿐이다. Boulton 등은 균일한 상태의 패키지를 통해 염액이 일정하게 순환하는 간단한 모델을 사용한 바 있다. 패키지 외부의 염액은 잘 휘저어지는 것으로 가정하였다. 패키지를 통과할 때 염액이 흡진되기 때문에 이것이 패키지의 안과 밖 사이에 불균염이 생기는 원인이 된다. 이 모델에서는 염료흡착을 염료의 확산 및 섬유에 대해서는 뚜렷하게 고려하지 않고 실험적 관계로만 설명하였다.

본고에서는 물리학적으로 좀 더 타당한 근거를 제시하기 위해 이 모델을 <그림 1>에 나타낸 대로 좀 더 확장시켰다. 여기서는 염료흡착을 실린더 모양의 섬유 내부로의 확산으로 설명하였다. 그러나 이 모델은 비반응성 염료에만 적용된다.

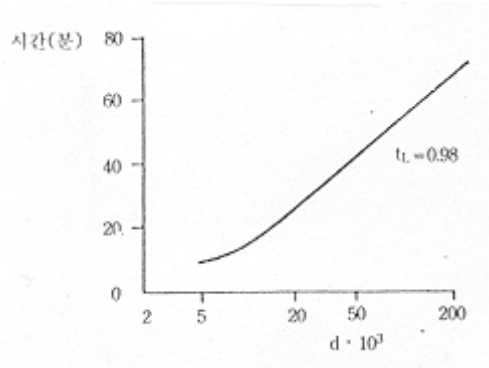


<그림 1> 패키지 모델



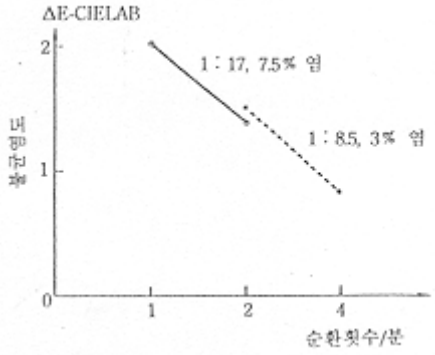
<그림 2> 염색속도변수 V_D에 대한 균염시간 t_L

(U=2회/분, RE=5%, 잔류불균염도 2%로 계산)



<그림 3> 불균염변수 d에 대한 균염시간 t_L

(D=10^{-8}cm^2/min, r_F=10, 잔류불균염도 2%로 계산)



<그림 4> 액비는 다르나 흡진률이 같을 때 균염도에 대한 액순환속도 U의 영향

(1100g의 면사 패키지를 203°F에서 직접염료로 염색)

선형 평형등온흡착에 대해 명쾌한 설명이 제시되었다. 균염시간(즉, 어느 일정 수준의 균염성을 얻었을 때의 시간)은 다음 두 변수에 의해 좌우된다는 것이 밝혀졌다.

○ 염색속도변수 V_D는 염료확산에 좌우된다.

○ 불균염 변수 d는 균염성에 대한 염색동력학(확산), 염색평형(친화력 또는 최종 염욕흡진율) 및 액류의 영향이 결합된 것으로 표시된다. 각 변수에 대한 식을 <표 1>에 나타내었다. 염색속도변수 V_D가 증가하면 초기의 불균염도는 증가하나 균염 단계가 가속화된다. 결과적으로 균염시간 tL은 최대치보다 떨어지게 된다<그림 2>.

V_D가 일정할 때 불균염도는 액순환 속도와 염액에 남아 있는 염료의 상대적인 양의 곱(U×RE) 즉, 순환되는 염료의 상대적인 양에 좌우된다. 불균염변수 d가 낮아질수록 균염시간 t_L은 짧아진다<그림 3>.

좀 더 일반적인 경우인 Freundlich 등온평형흡착(이 경우 $C_F=k_{CL}$)에서도 비슷한 식을 유도하였다. 불균염변수 d는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$d=V_D/U\times 1/RE^n$ 또는

$V_D/Q\times k/\{\xi_F\times(C_{L,o})^{1-n}\}$ ····· (1)

여기서 $C_{L,o}$는 염액의 초기 염료농도이다. 식 (1)에서 상대적인 속도변수인 V_D/U(즉, 액순환속도에 대한 염료흡착속도)와 염료 친화력, 염료의 양, 액비를 고려한 두 번째 인자(기본적으로 염욕흡진률로 나타낸다)들을 포함한다.

불균염변수 d는 액순환 속도, 액비, 패키지 밀도 및 최종 염욕흡진률의 균염성에 대한 영향을 검토할 때 사용된다. 예를 들어 직접염료의 경우는 일반

적으로 n=0.5가 타당한 근사치로 사용되는데 이 경우 다음과 같은 법칙을 따른다.

<표 1> $C_F=kC_L$인 Nernst 평형등온흡착의 경우 균염성을 나타내는 변수들

• 염색속도변수 : $V_D=D/r_F^2$ 여기서 D=확산계수, r_F=섬유 직경 • 불균염변수 : $d=V_D/U\times RE$ 또는 $V_D/Q\times k/\zeta_F$ 여기서 U=액순환속도(회/분) RE=잔욕에 남아 있는 염료의 총 염료에 대한 비율(예를 들면, 최종염욕 흡진율이 90%일 때 RE=0.1) Q=액류속도(l/kg×분) ζ_F=섬유 밀도 그밖에 Q/F, 여기서 F=액비

○ U와 RE가 일정하게 유지된다면 액비가 변하더라도 같은 수준의 균염성을 얻을 수 있다. 염의 농도를 적당히 조정한다면 RE를 일정하게 유지할 수 있다<그림 4>.

○ 액류속도 Q와 염액조성(k)이 일정하게 유지된다면 액비가 작을수록 유리하다. 왜냐하면 $C_{L,o}$가 더 커지고 따라서 d가 더 낮아지기 때문이다.

○ U가 1/2로 감소된다면 이것은 RE값을 인수 4만큼 상쇄시킬 수 있다. (예를 들면 염액흡진률이 95%에서 80%로 감소된다) 왜냐하면, 가 일정하게 유지되기 때문이다. 이 이론적인 결과는 일정한 염색조건일 때에 한한다. 이 이론적 결과들은 온도를 일정히 유지 한 채 행하는 동시투입 염색법(염료, 염, 조제 등을 한번에 같이 넣어서 하는 염색법)과 쉐이딩(shading) 염색법(색고치기, 토핑이라 부르기도 함)에 적용되며 좀더 복잡한 염색법(온도가 제어되거나 계량에 의해 조절되는)일 경우는 초기에 나타나는 불균염을 설명하는데 사용할 수 있다. 근본적인 몇 가지 가정이 너무 제한적인 만큼 엄밀하기

때문에 이 변수들은 주로 정량적이 아닌 정성적인 검토에 중요한 의미를 갖는다.

나. 염색조건이 일정하지 않을 때

온도가 제어되는 염색법이나 계량에 의해 약제의 양이 조절되는 염색법에 있어서 균염성에 대해 이론적으로 다룬 비슷한 예는 없는 것 같다. 일정한 염색조건에서 얻어진 변수들은 이 경우 일반화하기 위한 기준으로는 너무 엄격할지 모른다.

최적의 염색법은 염색 초기부터 거의 균염이 되게 염색하는 것을 목적으로 해야 한다는 것이 일반적인 생각이다.

<표 2> 염색공정 방법에 따른 흡진속도 V_{BE}, 또는 고착속도 V_F(총염료에 대한 %/분)

- 온도가 제어되는 염색공정 : $V_{BE}=r\times h$

여기서 r=아크릴계 섬유/양이온 염료계의 경우 4, 폴리에스테르/분산성 염료계의 경우 2, 폴리아미드 섬유나 양모/음이온 염료계의 경우 1

h=승온속도(°F/min)

- pH가 제어되는 염색공정 : $V_{BE}=-30\times(\Delta pH/\Delta t)$(폴리아미드 섬유/음이온 염료계의 경우)

여기서 t=시간

- 계량에 의해 약제의 투입이 조절되는 염색공정 : $V_{BE}=S-S_0/t_D$(셀룰로오스계 섬유/직접, 반응성 염료계의 경우)

여기서 S, S_0=각각 염이 있을 때와 없을 때의 직접성

t_D=투입시간

$V_F=F/t_D$(셀룰로오스계 섬유/반응성 염료계의 경우)

여기서 F=고착도(총염료에 대한 %)

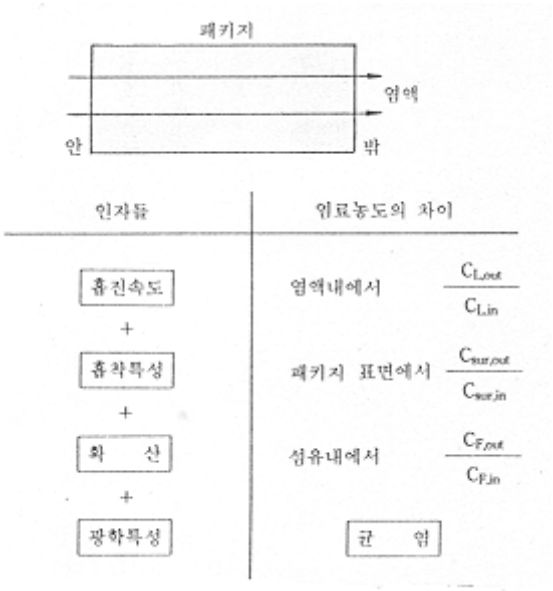
<표 3> 흡진이나 고착 중에 불균염도를 결정하는 여러 가지 인자들

l =V_{BE}/U 또는 V_F/U
=염액 1순환당 흡진률 또는 고착률
S=흡진에 대한 표면 농도의 민감도
m=섬유와 염액내에서의 염료의 기동력 (mobility)
C=염료를 혼합했을 때의 상용성
R=염액의 역류
N=액류의 불균일성

예컨대, 액류속도가 매우 느린 것과 같은 매우 불리한 염색조건에서는 이 염을 이용하는 염색법이 좀 더 경제적일 수 있을 것이다. 따라서, 일반적으로 가열속도나 계량에 의한 펌핑속도를 염료가 거의 수평적으로 흡진되도록 선택해야 한다.

염료를 흡진하는 동안 균염을 제어할 수 있는 가장 중요한 인자들은 어떤 것들일까? 실제 염색에 있어 온도, pH 또는 전해질 농도(염, 알칼리 등) 등이 조절된다. 이것들은 <표 2>에 나타나 있는 원시적인 식에 따라 최소한 근사치로 나마 흡진속도를 제어하는 데 사용될 수 있다.

그러나 흡진속도 또는 고착속도 외에 다른 인자도 고려해야만 한다<표 3>. l, S 및 m 등 여러 인자들을 <그림 5>에 도식적으로 설명하였다. 염액이 패키지를 통과할 때 인자 l (한번 염액이 순환할 때 흡진되는 속도)은 패키지의 바깥쪽과 안쪽의 염액농도비 $C_{L,o}/C_{L,i}$를 결정한다. 그 외에 이 농도비는 패키지의 안쪽과 바깥쪽의 염액용량비에 좌우된다. 따라서 흡진속도가 같다 하더라도 액비가 다르거나 패키지의 밀도가 다르면 다른 결과를 얻게된다.



<그림 5> 음이온계 염료의 경우 각 인자들(*l*, S, m이 결합되었을 때의 효과)

또한 염액의 농도비 $C_{L,o}/C_{L,i}$가 같더라도 염액내의 염료 상태와 섬유의 흡착특성(<표 3>의 인자 S)에 따라 패키지 안과 밖의 표면농도비($C_{sur,o}/C_{sur,i}$)가 아주 다르게 될 수도 있다.

결국, 표면농도와 염료의 기동성(mobility), 즉 염료의 확산속도, 반응성 염료의 경우는 염료의 반응속도가 고착된 염료의 농도비 $C_{L,o}/C_{L,i}$를 결정한다. 섬유들 사이의 광학특성 차이를 무시한다면 본고에서 나타났듯이 이 농도비가 불균염을 일으킨다.

염료를 혼합해서 사용할 때는 염료의 상용성에 대한 거동이 또한 중요한 인자가 된다. 왜냐하면 색조의 차이보다는 색상의 차이가 더 심각하기 때문이다. 상용성이란 어휘는 보통 색조 흡진(on-tone exhaustion; 일정한 색조로서 흡진되는 것)을 설명할 때 사용된다. 그러나 색조 불균염도 역시 중요하다. 색조 불균염이 반드시 색조 흡진과 관계가 있는 것은 아니다. 이것에 대해서는 후에 나올 폴리에스터 섬유에서 더 검토해 보겠다.

보통 첫 번째 인자 *l* 즉, 상대적 흡진속도 또는 고착속도(한번 염액이 순환할 때 흡진 또는 고착되는 염료의 총 염료량에 대한 %로 나타냄)만이 고려된다. 일단 *l*의 최대허용치가 실험적으로 결정되면 <표 2>에 의해 알맞은 가열속도 및 계량에 의한 펌핑속도 등을 계산할 수 있다. 간혹 염욕의 흡진량을 측정하여 VBE를 직접 제어하는 경우도 있다. 염액조성과 섬유 및 장치의 타입에 따라 분당 0.75%에서 4%사이의 값을 갖는 것으로 보고된 바 있다. 값의 변동범위가 매우 큰 것은 다른 인자들이 고려되지 않았다는 것을 나타낸다.

l, S, m 및 C 등 각 인자들의 상대적인 중요성은 염료/섬유계와 염색조건에 좌우된다. 나중에 나올 염색공정에서 예를 들어보기로 한다.

다. 액 류

균염을 위해서는 액류가 가장 중요하다. 이것은 분명한 사실이지만 실제 염색을 하는 사람들은 액류의 속도나 액류의 균일성에 대해 알지 못하고 있다. 전체 액류속도 Q(*l*/kg×min)는 측정 할 수 있다. 그러나 액류속도를 측정할 수 있는 액류측정기는 상당히 비싸기 때문에 거의 설치하지 않고 있다. 따라서 펌프의 미분압을 측정하는데, 펌프의 특성에 대해 일반적으로 알지 못하며 설사 그 특성에 대한 정보가 염색을 실제 하는 사람들에게 전달된다 하더라도 그 특성이 펌프 단독으로 결정된 값이기 때문에 그것은 제한된 값에 지나지 않는다. 따라서 상황은 매우 불만족스러운 것이다. 가능한 한 염색업자들은 측정된 미분압으로부터 액류속도를 계산하여 기록할 수 있도록 펌프의 특성치에 대해 믿을만한 정보를 갖고 있어야한다고 생각된다.

높은 미분압으로 면사나 비스코스사를 패키지 염색할 때 이것은 특히 요구되는 사항이다. <그림 6>에 실린더형 콘(cone)의 안과 밖 양쪽에서의 액류

특성을 나타내었다. 액류속도는 염액이 밖에서 안으로 흐를 때 눈에 띄게 감소한다. 이것은 튜브의 구멍 내에 있는 실이 압축되는데 그 원인이 있으며 사용되는 튜브의 타입에 크게 좌우된다. 펌프의 속도를 증가시키면(그래서 미분압이 증가하면)상황은 더 악화된다.

여기서의 균염이론이 전체적인 액류속도 Q(또는 U=Q/F, 여기서 액비)만 고려되었기 때문에 가장 흔히 일어나는 패키지 내에서의 국부적인 액류속도의 차이가 불균염의 주원인이 된다. 그것은 3가지 영향으로 나뉘어질 수 있다.

○ 패키지 가장자리에서의 액의 누출과(또는) 액의 불량한 흐름

○ 실의 내부 또는 실의 횡방향으로의 액의 불량한 흐름

○ 섬유 표면에서 생기는 수압에 의한 경계층

보통 첫 번째 영향이 가장 중요한 것인데 만약 U값을 추정할 수 있다면 그 값을 실질적으로 감소시켜 d 또는 *l* 의 인자들을 줄임으로써 이 영향을 고려할 수 있다. 두 번째 영향은 McGregor에 의해 검토된 바 있는데 그는 패키지 밀도와 실의 밀도를 알 경우 실을 통과할 때 생기는 액류의 마찰을 추정하는 식을 이끌어 냈다.

이 영향은 폴리에스터 필라멘트사와 방적사의 콘 내에서의 불균염도가 서로 다른 이유를 설명하는 데 사용되어 왔다. 그러나 균염의 정량적인 관계는 아직 밝혀지지 않고 있다.

세 번째 영향은 섬유 표면으로의 이염에 관련된 제한인자로서, 이미 발표된 문헌에서 심도 깊게 검토된 바 있다. 그러나 그것은 균염에 대해서는 일반적으로 부차적인 중요성을 갖는다.

염액의 역류가 불균염에 영향을 주는 부가적인 인자로 작용한다<표 3>. 패키지가 액류의 통로가 생기는 현상(channeling)과 액류에 의한 압축현상에 대해 안정하다면 이것은 균염에 도움이 될 수 있다. 폴리에스터 염색에 있어

액의 역류는 액의 순환속도 U에 2개의 인자에 맞먹는 작용을 하는 것으로 밝혀졌다. 염색기 내에서의 액류의 균일도는 계량 펌핑(pumping)과정에서 첨가되는 약제의 분포와 가열과정에서 온도의 균일성을 유지하는 데 중요한 역할을 한다. 그러나 불행하게도 이 변수에 대해서는 거의 알려져 있지 않다. 따라서, 실제공정에 있어서는 자주 액류를 알지 못하는 실험적 인자로서 처리 되야 한다.