

면포의 염색가공(3)

- 면포의 염색(4) -

3.3 염색속도

염색과정은 3.2항에서 언급한 것처럼 염욕에서 섬유표면으로 염료의 확산, 섬유표면으로 염료의 흡착, 흡착된 염료가 섬유내부로 확산 등의 과정으로 이루어져 있는데, 이런 과정은 단일섬유나 단일피막으로 가정한 경우이다.

섬유집합체로서 솜, 실 포 등의 염색에서는 섬유집합체에 여러가지 크기의 간극이 있어서, 그것이 염색에 관여하기 때문에 패키지 염색 및 패딩과정에서 예시한 것과 같은 제반문제를 포함하여 염색과정을 고려하지 않으면 안 된다. 이 때문에 피염물에 대한 염착량의 시간적인 변화로서 염색속도와 단일섬유 내로의 염료 확산의 빠르기를 나타내는 확산속도와는 염색과정에서 의미하는 뜻이 서로 다르다.

3.3.1 염색속도와 확산속도

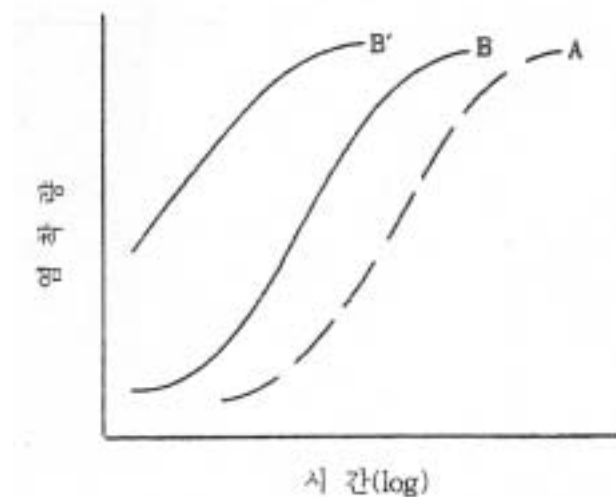
염색속도와 확산속도를 동일한 염색조건으로 측정했다고 하더라도 일반적으로 두 속도의 상관성은 매우 낮다. 왜냐하면 실제의 염색은 유한염욕에서 염색되기 때문에 염색계에는 한정된 염료량 밖에 존재하지 않게 되는데, 이 때문에 높은 평형 흡진율(equilibrium exhaustion)이 가능한 염색계에서는 극히 단 시간내에 대부분의 염료가 피염물에 염착된다.

예들 들면 친화력(affinity)이 높은 직접염료나 배트염료로 면을 염색하는 경우, 염욕속에 다량의 전해질(electrolyte)을 첨가하면 염료는 극히 단시간 안

에 거의 흡진되지만, 흡수된 염료가 피염물의 표면이나 개개 섬유의 표면에 국부적으로 존재함으로써 내부로의 침투 및 확산이 매우 적은 점으로 보아 염색속도가 확산속도에 전혀 관계하지 않는 것을 알 수 있다.

그러나 낮은 평형흡진율밖에 얻을 수 없는 염색계에서는 염욕의 염료농도를 항상 높은 농도로 유지시킴으로써 염료가 피염물의 표면뿐만 아니라 그 내부로 침투하거나 개개 섬유 내부로의 확산이 일어나는 면에서는 확산속도가 염색속도에 다소간 관여한다고 할 수 있다.

이처럼 염색속도와 확산속도와의 상관성은 아주 낮지만 실제 염색에서 염색물의 품질면을 고려한다면 두 속도의 균형(balance)을 필요로 한다. 즉 염색물의 품질은 우선 염료가 피염물에 균일하게 분포하고, 동시에 염료가 섬유 내부로 어느 정도 침투함으로써 향상된다. 때문에 피염물에 대한 염료의 균일한 분포에는 염색속도의 조정이 필요하고, 섬유 내부로 염료의 침투 확산에는 염색속도에 걸맞는 확산속도가 필요하게 된다.



<그림 3.26> 염색속도곡선

확산계수(diffusion coefficient)로부터 산출한 염색계수(A)와 실제로 측정한 염색속도(B, B')를 <그림 3.26>에 나타냈다. 그림에서 곡선 B가 곡선 A에 가까울수록 염료가 섬유에 충분히 침투하여 균일하게 분포되는 것이다. 그러나 곡선 B가 곡선 (A로부터 떨어져) B'의 상태로 염착하면 염료가 피염물의 표면에 집중적으로 염착되어 균염성이 매우 나쁘게 된다. 이 때문에 실제 염색에서는 피염물이 외견상 균염을 나타내는 것을 보아 염료가 섬유 내부로 어느 정도 침투, 확산하는 가를 기준으로 하여 염색속도가 결정된다.

또한 염색과정과 균염성과의 관계를 <그림 3.13>(3.2.1항)으로 나타냈는데, 그림의 흡착성에서는 염색속도가 확산속도보다 빠르면 빠를수록 균염성이 나쁘므로 두 속도를 잘 조정하면 불균염성도 상당히 낮출 수 있다. 한편 균염상에서는 염료의 이염에 따라 균염화가 촉진되는데, 이염은 염료의 친화성이 낮고 확산속도가 빠를수록 커진다.

(1) 확산속도(rate of diffusion)

섬유내부로 염료의 확산은 통상 Fick의 식으로 나타낸다.

$$\frac{ds}{dt} = DA \frac{dc}{dx} \dots\dots\dots (3-43)$$

여기서 ds/dt는 섬유내의 임의의 점 x에서 면적 A를 통과하는 염료의 확산속도 dc/dx는 그 점에서 염료의 농도기울기, D는 확산계수이다. 그러므로 확산계수는 단위농도 기울기일 때, 단위면적을 통과하여 단위시간에 확산하는 염료의 양으로 표시되기 때문에 염료의 확산성과 섬유의 투과성을 나타내는 척도가 된다.

그런데 염색계에서 섬유 내부로 염료확산은 주로 모세관모델(pore model)과 자유체적모델(free volume model)로 나누어지는데, 최근에는 두 모델을 절충한 모델도 나와있다. 다시 말하면 모세관모델은 셀룰로스섬유와 같이 수중에서

크게 팽윤하는 계에 대해서 적용할 수 있으며, 염료가 팽윤에 의해 생긴 직경 수십 Å의 모세관 속을 흡착 탈착을 함께 하면서 확산한다. 이 모델에서는 겉보기 확산계수 D_{app} 를 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$D_{app} = D_p \cdot \frac{n \cdot P}{\tau} \cdot \frac{D_s}{D_F} \dots\dots\dots (3-44)$$

여기서 n 은 염육의 염료농도에 대한 모세관속의 염료농도, P 는 팽윤 기질 체적에 대한 모세관체적, τ 는 곡로율, D_s 는 염육농도, D_F 는 염착량, D_p 는 모세관내에서의 확산계수이다. 셀룰로스섬유/음이온염료계에서는 전해질이 다량으로 있으면 n 은 거의 1이 된다.

(3-44)식에서 겉보기 확산계수는 다공도와 염착성에 관계가 있는데, 다공성이 크고 염착성이 작을수록 크다.

한편 자유체적모델은 폴리에스터섬유와 같이 수중에서 거의 팽윤하지 않고, 기질내부에 큰 모세관이 있으리라고 생각할 수 없는 계에 대해서 적용할 수 있다. 이 경우 염료의 확산은 기질인 비결정영역을 형성하고 있는 고분자 세그먼트(segment)의 열운동에 의해 생긴 구멍을 차례로 옮겨가면서 일어난다고 볼 수 있다. 그리고 고분자의 세그먼트 운동은 유리전이온도(T_g) 이상에서 활발하게 되기 때문에 염료의 확산도 활발하게 된다. 이 모델에서는 확산계수 D_T 는 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$\log D_T = \log D_g + \frac{A(T - T_g)}{B + (T - T_g)} \dots\dots\dots (3-45)$$

여기서 D_T 및 D_g 는 온도 T 및 T_g 에서의 확산계수, A 와 B 는 섬유와 염료의

조합으로 결정하는 정수이고, $T > T_g$ 이다. 이 식은 Williams, Landell & Ferry의 식(WLF식)이라고 부르며, 본래 비결정 폴리머의 점탄성(viscoelasticity) 온도변화를 나타내는 식인데, 각종 염색계의 확산에도 이 식의 적용이 경험적으로 인정되고 있다.

그러나 두 모델에는 각각의 결점이 있다. 예를 들면 모세관모델에서는 섬유기질을 구성하는 고분자의 열운동에 의거하여 확산의 기여가 무시된다. 또한 자유체적모델에서는 기질에 모세관의 존재와 팽윤이 일어나지 않는다고 가정하였다. 이 때문에 두 모델을 절충한 모델을 생각하게 된 것이다.

예를 들면 확산확률 ϕ 는 염료분자가 그 위치를 벗어날 확률과 확산하기 위한 구멍이 만들어질 확률에 의존하는데, 전자와 후자에 필요한 자유에너지를 각각 ΔG_D 및 ΔG_H 라고 하면, 임의의 온도에서 확산확률 ϕ 와 확산계수 D 는 (3-46) 및 (3-47)식으로 나타낼 수 있다.

$$\phi = \phi_0 \exp \frac{-\Delta G_D}{RT} \exp \frac{-\Delta G_H}{RT} \dots\dots\dots (3-46)$$

$$D = \frac{\phi_0 \delta^2}{6} \exp \frac{-\Delta G_D}{RT} \exp \frac{-\Delta G_H}{RT} \dots\dots\dots (3-47)$$

(3-47)식에서 확산가능한 영역의 체적분율(volume fraction) θ 를 고려하여 ΔG_D 항을 분배계수(partition coefficient) K 를 사용하여 바꾸고, 다시 ΔG_H 항을 엔탈피(enthalpy)항과 엔트로피(entropy)항으로 나누어 WLF정수를 사용하여 정리하면 (3-48)식이 얻어진다.

$$\ln D = \ln \frac{\phi_0 \delta^2}{6} + \ln \frac{\theta}{\tau} - \ln K - \frac{\Delta H_H}{RT} - \frac{AB}{B + (T - T_g)} \dots\dots\dots (3-48)$$

여기서 τ 는 곡로울, ΔH_H 는 구멍형성에 필요한 엔탈피변화이다.

위 식에서 우변의 제1항은 비약거리 δ 와 비약빈도 ϕ_0 , 제2항은 전체 기질에 대한 확산가능 영역 θ 와 곡로울 τ , 제3항은 염착성 K , 제4항은 확산에 필요한 구멍형성을 위한 엔탈피 ΔH_H 제 5항은 고분자 열운동의 용이성을 나타낸다. 만약 T_g 가 충분히 낮고, 고분자 세그먼트운동에 기초한 확산을 무시할 수 있다면 위의 식(3-46)과 (3-47)항이 0(zero)이 되어 모세관모델에서의 (3-44)식과 유사하게 된다.

<표 3.9> 확산계수의 실측치(D_M)와 계산치(D_{cal}) 및 확산에 관여하는 인자들이 기여 (polyester/1,4-diaminoanthraquinone)

온도 (°C)	용 제	$\ln D_M$	$\ln D_{cal} f$	$\ln \frac{\phi_0 \delta^2}{6} f$	$\ln \frac{\theta}{\tau} f$	$-\ln K f$	$-\frac{\Delta H_H}{RT} f$	$-\frac{AB}{B+(T-T_g)} f$						
70	PER	-23.27	-24.15	103.8		7.9	-1.30	5.6	-5.29	22.7	-3.84	16.5	-11.89	51.1
	BuOH	-23.03	-22.03	96.5	-1.83	7.9	-1.30	5.2	-3.59	15.6	-3.87	16.8	-11.75	51.0
	PER-BuOH	-21.12	-19.47	92.3		8.7	-1.23	5.8	-2.76	13.1	-3.10	14.7	-10.55	50.0
90	PER	-21.57	-21.94	101.6		8.2	-1.28	5.9	-4.60	21.3	-3.63	16.8	-10.66	49.4
	BuOH	-20.92	-20.11	96.2	-1.77	8.5	-1.19	5.7	-2.94	14.1	-3.66	17.5	-10.55	50.4
	PER-BuOH	-19.69	-17.78	90.2		9.0	-1.22	6.2	-2.29	11.6	-2.93	14.8	-9.57	48.6
110	PER	-18.90	-20.14	106.6		9.1	-1.27	6.7	-4.05	21.4	-3.44	18.2	-9.66	51.1
	BuOH	-18.85	-18.20	96.5	-1.72	9.1	-1.17	6.2	-2.27	12.0	-3.47	18.4	-9.57	50.8
	PER-BuOH	-17.39	-15.95	91.8		9.9	-1.21	7.0	-1.49	8.6	-2.77	12.9	-8.76	50.4
	H ₂ O	-21.13	-	-		8.1	-1.31	6.2	-8.83	41.8	-	-	-11.62	55.0

(주): 1) PER: perchloroethylene, BuOH: butanol, PER-BuOH: perchloroethylene/butanol

2) f : 각 항의 $\ln D_M$ 에 대한 기여율(%)

(3-48)식의 타당성에 대해서는 각종 용제계에서 폴리에스터, 나일론6등에 대한 분산염료(disperse dye)의 거동이 상세히 검토되어 있다. <표 3.9 참조> 표에서 알 수 있듯이 폴리에스터에서는, 특히 수계에서 $\ln K$ 항의 기여가 크고, 또한 T_g 가 높기 때문에 $AB/(B+T-T_g)$ 항의 기여도 꽤 크기 때문에 수계에서

의 확산계수는 저하한다. 한편 나일론에서는 수계에서의 $\ln \phi_0 \delta^2/6$ 의 항이 크다.

섬유 내의 염료확산은 위와 같이 주로 3가지 모델로 대별할 수 있는데, 면 염색에서는 모세관모델만이 검토되었고, 다른 모델에 대한 검토는 되어 있지 않아 앞으로의 과제이기도 하다.

(2) 염색속도(rate of dyeing)

염색속도 식에 대해서는 Fick식 (3-43식)의 해석으로 여러가지 경계조건에서의 특수해가 나타나 있다. 예를 들면 무한염욕 및 유한염욕에서 원주상태의 섬유로의 확산은 식(3-49)와 (3-50)으로 표시할 수 있다.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - 0.692 \exp(-5.785K) + 0.190 \exp(-30.5K) + 0.0775 \exp(-74.5K) \dots\dots\dots (3-49)$$

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4\alpha(1+\alpha)}{4 + 4\alpha + \alpha^2 q_n^2} \exp(-q_n^2 K) \dots\dots\dots (3-50)$$

여기서 $K = Dt/r^2$, D는 확산계수, t는 시간, r은 원주의 반경, M_∞ 는 평형염착량, M_t 는 t시간후의 염착량(3-50)식의 q_n 은,

$$\alpha q_n J_0(q_n) + 2J_1(q_n) = 0$$

의 지주근열(prop aerial root row)이고, α 는 염욕의 평형흡진율 E와 $\alpha = (100 - E)/E$ 의 관계가 있다.

(3-49)식은 Hill의 식, (3-50)식은 Crank의 식이며, 섬유에 대한 염색속도의 이론식으로서 잘 알려져 있다.

그러나 이미 언급한 것처럼 실제 염색에서는 확산속도와 염색속도가 거의 일치하지 않기 때문에, 전자에서 유도한 (3-49) 및 (3-50)식은 특정한 경우 외

에는 후자의 거동을 표현할 수 없다.

염색속도를 나타내는 식으로서 Vickerstaff는 (3-51)식을 제시하였으며, (3-52)식은 경험식으로서 잘 알려져 있다.

$$K \cdot t = \frac{1}{A_{\infty} - A_t} - \frac{1}{A_{\infty}} \dots\dots\dots (3-51)$$

$$A_t = A_{\infty}(1 - e^{-kt}) \dots\dots\dots (3-52)$$

여기서 K는 염색속도 정수, A_{∞} 및 A_t 는 평형 및 t시간 후의 흡진율이다. 그리고 (3-51)식은 직접염료(direct dye)와 셀룰로스 섬유, 분산염료와 나일론 및 디아세테이트의 염색계에 매우 적합하다.

그러나 실제 염색에서 위의 식을 사용하지 않고, 통상 반염시간(half-dyeing time)이 많이 사용된다. 반염시간이란 평형염착량이 절반만 염착되는데 요하는 시간이며, 반염시간 $t_{1/2}$ 과 속도정수(rate constant)와의 관계를 (3-49) 및 (3-51)식으로부터 구하면 다음과 같다.

$$t_{1/2} = 0.02251r^2/D \dots\dots\dots (3-53)$$

$$t_{1/2} = 1/A_{\infty} \cdot K \dots\dots\dots (3-54)$$

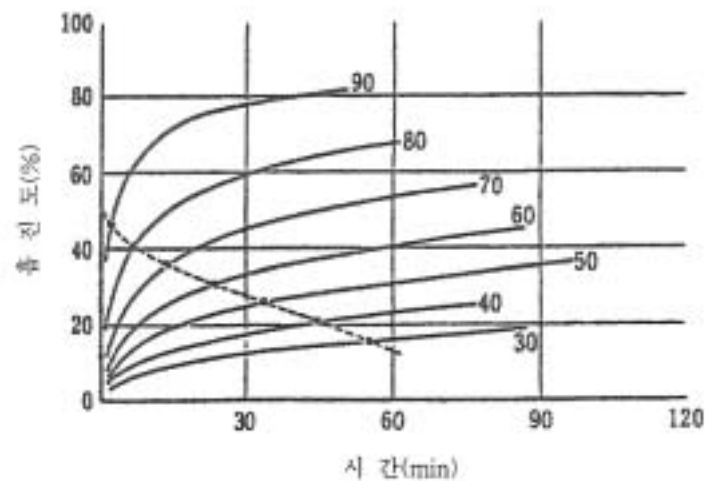
즉 식(3-53)에서 반염시간은 확산계수에 반비례하고, 섬유 반경의 제곱에 정비례하며, 반면에 식(3-54)에서는 속도정수 및 평형흡진율에 반비례한다.

염색속도를 반염시간으로 나타내는 경우, 주의해야 할 점은,

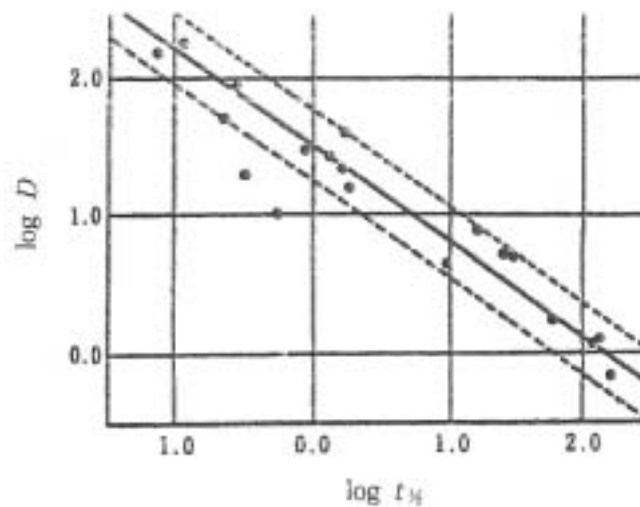
- ① 확산계수가 일정한 경우라도 평형흡진율이 저하하면 반염시간은 커진

다.

② 평형흡진율을 같게 하거나, 50% 이하로 하는 경우는 반염시간은 확산속도로서 하나의 척도가 된다.



<그림 3.27> 각종 흡진백분율(곡선에 표시한 수치)의 경우, 유한염육의 염색 속도곡선(모두 동일한 확산계수를 갖지만, 반염시간은 점선과 같이 변화하는 경우)



<그림 3.28> 셀로판(cellophane)에 대한 반염시간과 확산과의 관계

예를 들면 동일한 확산계수를 갖는 염색계에서 평형흡진율과 반염시간과의 관계는 <그림 3.27>과 같이 흡진율의 저하에 따라 반염시간은 커진다. 이 때문에 반염시간으로 염료의 염색속도 특성을 나타내는 경우는 평형흡진율을 같게 하거나, 또는 50%이하가 되도록 염색계를 조정하면 <그림 3.28>에 나타낸 것처럼 반염시간과 확산계수와는 잘 균형을 이룬다.