면포의 염색가공(3)

- 면포의 염색(5) -

3.3.2 염색속도에 영향을 주는 요소

염색속도에 영향을 주는 요소는 섬유계와 염욕계의 각종 요인 전부라고 할 수 있으며, 특히 <표 3.10>의 요소가 관여를 한다.

이들 요소 중 섬유구조와 염색계의 물리적 요소 등의 영향에 대해서는 이미 언급하였으므로, 여기서는 다른 요소에 대해서 언급한다.

<표 3.10> 염색속도에 영향을 주는 제반요소

섬 유 계	화학적 요소	· 화학구조 · 친 수 성 ····· 습윤성, 침투성 · 팽 윤 성
	물리적 요소	· 표면구조 ····· 단면형태, 외피구조 · 미세구조 ····· 비결정영역구조, 배향성 · 전기적 성질 ····· δ전위
	집합형태	
염 색 계	화학적 요소	· 염료의 성질 · 조제의 성질 · 호 제
	물리적 요소	· 가 공 기 ····· 장치 · 가공조작 ····· 조작시스템, 교반, 유동 · 온 도

(1) 염료의 성질

염료의 성질과 염색속도와의 관계는 염료분자의 3차원적인 크기(dimension)

와 섬유로의 염착성이 중요하다. 일반적으로 확산계수 D는 확산분자의 분자용(molecular volume)와 v와 최소의 분자직경 d와의 사이에 다음 식이 성립한다.

$$\text{Log } D = \log k - A \cdot v - B \cdot d \quad \cdots\cdots (3\text{-}55)$$

여기서 A, B 및 k는 정수이다 이 식에서 보면 크기가 작은 염료일수록 확산계수가 크다. 또한 (3-44)식에서 알 수 있듯이 염착성이 클수록 확산계수는 저하한다.

또한 일반적으로 염료는 동일한 평면구조를 갖기 때문에 유사한 구조를 가진 염료군에서는 분자용(1mol의 물질이 고체 또는 액체상태로 점하는 용적)의 증가에 호응하여 분자량이 늘어나며, 더 나아가서는 친화력의 증가를 가져와 확산계수를 저하시킨다.

셀룰로스섬유에 대한 각종 염료의 확산계수는 <표 3.11>과 같다. 또한 배트염료(vat dye)의 상대 확산속도(relative diffusion rate)는 <표 3.12>와 같다. 배트염료의 결과를 <표 3.11>과 직접 비교할 수 없으므로 동일한 방법으로 확산계수가 가장 빠른 직접염료와 느린 염료가 셀로판으로 확산하는 속도(95℃)를 구하면 다음과 같다.

- Icyl Orange R 8,500 μ^2/min
- Chlorantine Fast Blue 3GLL 50 μ^2/min

이 값과 <표 3.12>의 결과에서 온도의 차이를 고려해도 직접염료에 비해

배트염료의 확산속도가 느리다. 이들 결과는 피염물의 차이도 있으나, 일반적으로 확산계수는 다음과 같은 순서로 커진다.

나프톨하지제 ＞ 반응성염료 ≫ 직접염료 ＞ 배트염료

<표 3.11> 셀룰로스에 대한 각종 염료의 확산계수

염료종속	염료명	확산계수(cm^2/sec)	피염물	온도(℃)
직접염료	Chicago Blue B	3.3×10^{-10}	셀룰로스시트	90
	Benzopurpurine 4B	7.7		90
	Azo Violet	7.3		90
	Eboli Blue B	10.5		90
	Benzo Sky Blue	17.3		90
	Dianil Blue G	25.2		90
	Chrysophenine G	150.0		90
반응성염료 (Procion)	Yellow RS	2.4×10^{-8}	셀룰로스시트	30
	Brilliant Red 2BS	25.0		30
	Blue 3GS	20.0		30
나프톨 하지제 (Brenthol)	AS	2.4×10-8	비스코스 필라멘트	25
	OT	2.6		25
	FR	1.4		25
	PA	1.2		25
	AS	13.8×10^{-8}		50
	OT	10.4		50
	FR	8.5		50
	PA	6.9		50

㈜ : 염료조건 · 직접염료 : 염화나트륨 5g/l

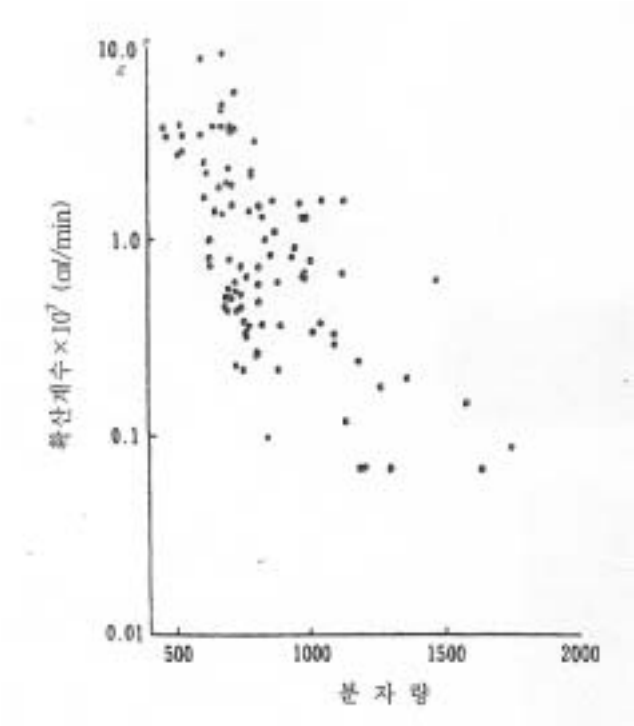
· 반응성염료 : 염화나트륨 5g/l

· 나트륨하지제 : 가성소다 0.052N

<표 3.12> 배트염료의 염색성(60℃, 셀로판

구분 (속도)	염료	상대확산속도 (μ^2/min)	반염시간 (min)	평형에서의 흡진율(%)	초기염착 지수
약알칼리 염료 : 0.22% NaOH, 0.25% $Na_2S_2O_4$					
느 림	Indanthrene Yellow GK	470	2.3	50	A5
	Indanthrene Red BK	240	3.3	79	B20
	Indanthrene Olive GN	28	2.2	46	C∞
	Indanthrene Olive 3G	4	30.0	95	B20
중 간	Caledon Brilliant Violet R	220	0.8	77	C20
	Caledon Gold Orange G	140	0.3	＞95	D80
	Hydron Blue G	12	1.3	＞95	D∞
빠 름	Ciba Violet B	370	0.1	100	D40
	Indanthrene Brown 2RD	360	0.2	＞95	D40
	Ciba Blue 2B	360	0.2	＞95	D∞
강알칼리 염료 : 0.55% NaOH, 0.25% $Na_2S250_2O_4$					
느 림	Cibanone Red 4B	13	220	＞95	B40
	Indanthrene Khaki 2G	1	1,000	100	A5
증 간	Caledon Green RC	26	4.2	100	D∞
	Indanthrene Brown GR	22	7.3	65	D80
빠 름	Paradone Yellow G	120	0.4	69	C40
	Galedon Jade Green X	49	0.3	＞95	D∞

그러나 직접염료와 배트염료는 염료구조가 복잡, 다양하기 때문에 동일 종속의 염료라도 확산계수가 크게 다르다. 이 점은 식(3-55)로부터 예측할 수 있는데, 예를 들면 직접염료의 셀로판으로의 확산계수와 분자량과의 관계를 일본의 결과로 구하면 <그림 3.29>와 같다. 그림에서 둘 사이에는 간단한 관계가 아닌 것을 알 수 있는데, 일반적으로 분자량의 증가가 확산계수를 느리게 한다. 또한 벤지딘(benzidine)계 염료에서는 테트라술폰화 염료가 디술폰화 염료보다 평형염착량이 적고, 확산계수는 크다.



<그림 3.29> 직접염료의 셀로판으로의 확산계수와 분자량과의 관계

(90℃, 염료 : 0.1g/l, 염화나트륨 : 2g/l)

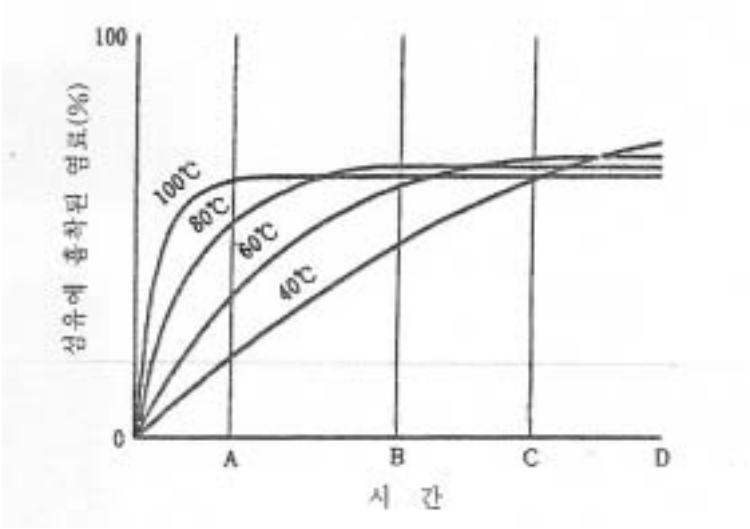
또한 배트염료라도 분자량이 큰 염료일수록 확산계수는 작아 IK형(약알칼리염료) 및 인디고이드계 염료와 같이 분자량이 작은 염료는 분자량이 큰 IN형(약알칼리 염료)에 비해 확산계수가 크고, 친화력이 낮다.

나프톨 하지제(grounder)나 반응성염료(reactive dye)는 직접염료 등에 비해 확산계수가 현저히 크면서 셀룰로스섬유에 대한 친화력이 낮기 때문에 확산성, 침투성 및 이염성이 높아 균염성이 우수하다. 이 때문에 패딩 및 날염과 같이 균염성을 높게 요구하는 경우에는 만족한 결과를 얻을 수 있다.

(2) 온도

염색속도에 미치는 온도의 영향은 매우 크며, 공업적으로도 염색속도와 고

착속도의 제어요인으로서 중요하다. 그러나 온도는 속도 분만 아니라 평형치에도 영향을 준다 염색은 일반적으로 발열반응(exothermic reaction)이기 때문에 평형염착량은 저온일수록 높지만, 염색속도는 저온일수록 느리다. 염색속도의 등온선을 <그림 3.30>에 나타냈다. 더욱이 이 그림에서는 염료의 염색속도가 느리고 빠름도 보여주는데, 염색속도가 빠른 염료는 경제속도의 범위에서 D점에 도달하며, 저온일수록 염착량이 증가한다. 그러나 염색속도가 현저하게 느린 염료는 경제속도의 범위에서 A점으로밖에 도달하지 못하며, 저온일수록 염착량이 감소한다.



<그림 3.30> 염색속도와 평형에 미치는 온도의 영향

염색속도가 온도상승에 따라 증가하는 것은 물의 점도 감소, 염료의 섬유분자의 열운동 증대 및 온도상승에 의한 친화력의 감소 때문으로 볼 수 있다.

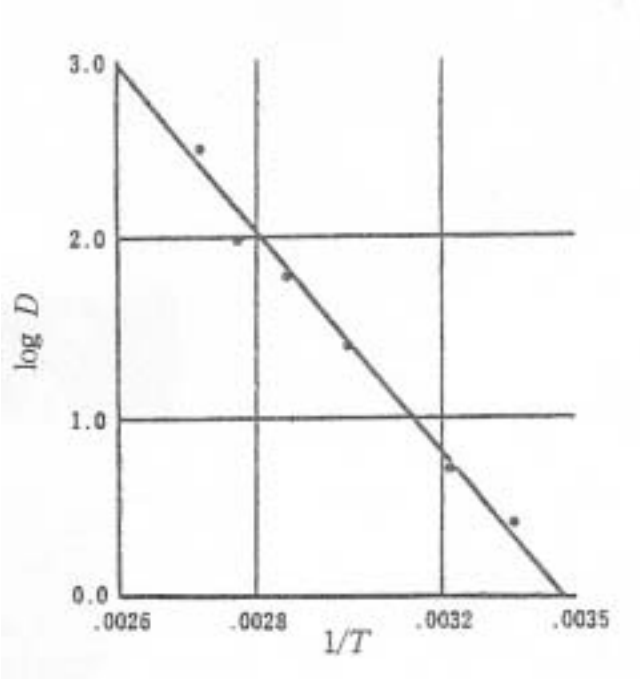
확산계수에 미치는 온도의 영향은 확산의 활성화에너지(E)로서 정량적으로 나타내는데, 일반적으로 온도범위를 적당히 좁게 잡으면 온도 T에서 확산계

수 D_T는 Arrhenius식으로 나타낼 수 있다.

$$D_T = D_0 \exp(-E/RT) \cdots\cdots (3\text{-}56)$$

여기서 D_0는 정수, R은 기체정수(gas constant)이다.

식(3-56)에서 D_T와 1/T을 두축으로 잡으면 직선기울기로부터 확산 활성화 에너지를 구할 수 있다. 예를 들면 <그림 3.31>과 같다.



<그림 3.31> Heliotrope 2 B의 셀로판시트로의 확산계수에 대한 온도의 영향

그러나 온도범위를 넓게 잡으면 Arrehenius식을 꼭 적용할 수는 없고, 오히려 WLF식(3-57식)에 따른 경우가 많은데, 특히 합성섬유(synthetic fiver)의 염색에서는 WLF식이 일반화되어 있다. 확산계수의 온도에 의한 변화가 WLF식에 따른 경우 확산활성에너지는 (3-57)식으로 표현되며, 그 값은 온도에 따

라 변화한다. 여기서 R은 기체정수이다.

$$E = \frac{2.303 \cdot R \cdot A \cdot B \cdot T^2}{(B + T - T_g)^2} \quad \cdots\cdots (3\text{-}57)$$

염료가 섬유내를 확산하는 경우 원래 위치에서 다음 위치로 이동하는 데는 섬유쪽과 염료쪽에 확산을 가능케 하는 에너지적인 준비가 필요하다. 즉 염료분자가 섬유분자쇄의 마이크로 브라운운동(microbrownia motion)에 의해 생성되는 Eyring의 구멍을 통과하여 확산한다고 하면 염료분자가 통과하는 구멍을 만드는데 필요한 자유에너지가 섬유쪽에 필요한 것이다. 한편 염료분자의 염착력을 뿌리치고 다음 위치로 이동하는 데는 염착력에 상응하는 에너지 이상의 활성화에너지를 필요로 한다. 이와 같이 확산 활성화에너지는 섬유쪽과 염료쪽에서 소요되는 에너지에 의존한다.

각종 염색계에서 필요로 하는 확산 활성화에너지는 <표 3.13>과 같다. 이들 값은 대부분 평균치이며, 동일 염료종속에서도 이 값은 꽤 크게 다르다.

<표 3.13> 각종 염색계에서의 확산 활성화에너지

염 료	섬 유	활성화에너지(Kcal/mol)
나프톨 AS류	비스코스 레이온	10
배트염료	비스코스 레이온	12.5
직접염료	비스코스 레이온	14
균염형 산성염료	양모	22
밀링형 산성염료	양모	29
분산염료	나일론	22
분산염료	폴리에스터섬유	40
캐티온(cation)염료	아크릴섬유(Orlon 42)	60

확산 활성화에너지의 차이에 의한 확산속도의 온도의존성을 상대값으로 나타낸 것이 <표 3.14>이다. 표에서 보면 확산 활성화에너지가 클수록 확산속도의 온도의존성이 뚜렷한 것은 당연한 결과인데 이 점은 공업적인 입장에서 여러가지 이해득실을 낳는다. 예를 들면 확산 활성화에너지가 큰 염색계에서는 고온염색법을 유리하게 이용할 수 있고, 확산속도의 지연으로 인한 난염성을 고온염색법으로 해결할 수 있음은 주지의 사실로서 폴리에스터섬유의 고온염색이나 서머졸염색(thermosol dyeing)은 그 대표적인 예이다.

<표 3.14> 각종 온도에서 확산속도의 상대값

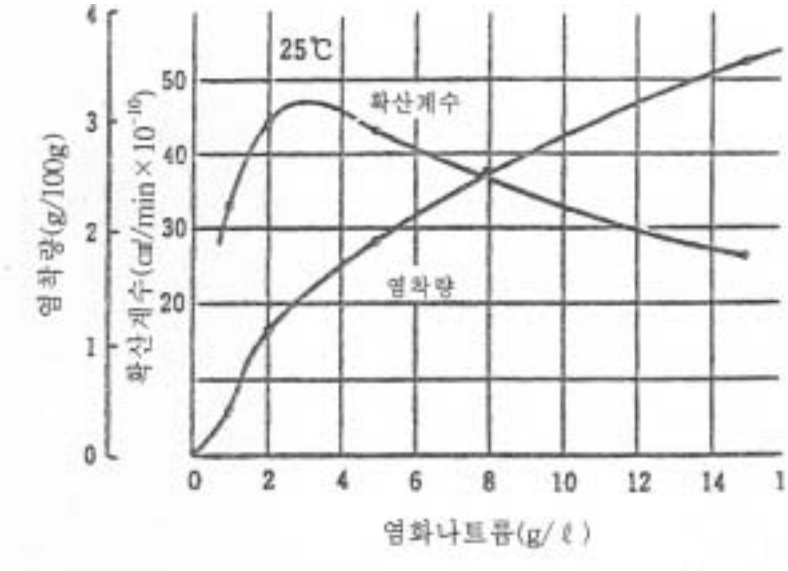
확산 활성화 에너지	60℃	80℃	100℃	125℃	150℃	200℃
-15,000cal	1	4	10	40	100	800
-20,000	1	6	25	135	590	7,250
-25,000	1	8	56	468	2,950	67,700
-30,000	1	10	126	1,590	14,500	617,000
-40,000	1	30	639	18,000	355,000	5.2×10^{7}
-60,000	1	169	16,100	2.4×10^{6}	2.1×10^{8}	3.8×10^{11}

반면에 아크릴섬유와 같이 확산 활성화에너지가 너무 높으면 불균염의 원인이 된다. 예를 들면 온도분포가 불균일한 염색계에서 염색을 하면 온도분포의 불균일성이 확산속도 또는 염색속도의 불균일을 초래하여 결과적으로 불균염(irregular dyeing)이 된다. 온도분포의 불균일성은 일반 염색조작에서는 흔히 일어나는 일이지만, 확산 활성화에너지가 낮으면 교반이나 피염물의 이동과 결부되어 불균염이 일어나지 않는다. 그러나 확산활성화에너지가 현저히 높은 염색계에서는 온도분포의 불균일성이 불균염을 초래한다. 또한 섬유물성이 온도변화에 따라 크게 변하는 경우도 위와 같은 이유로 인해 섬유물

성이 불균일한 가공품을 생산하게 된다.

(3) 염 류

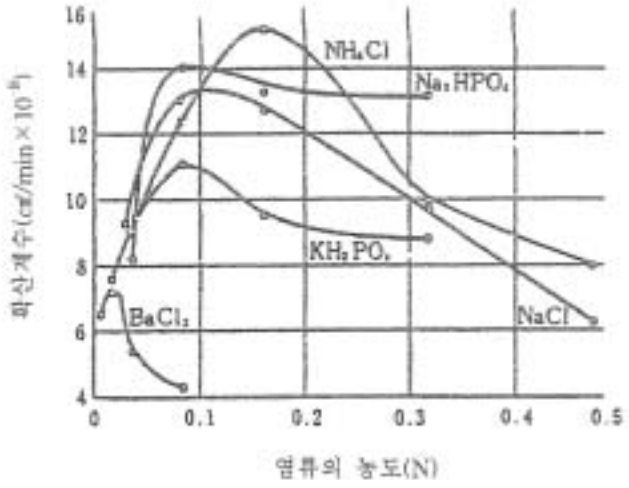
셀룰로스섬유를 각종 음이온(anion) 염료로 염색하는 경우 염류가 촉염제(accelerant)로서 사용된다. 예를 들면 셀로판에 대한 직접염료 Chlorazol Fast Red K의 염착에 대한 염화나트륨의 영향을 염착량과 확산계수에 대해서 보면 <그림 3.32>와 같다. 염화나트륨의 첨가량을 증가함에 따라 염착량이 서서히 증가하는데, 확산계수는 최대치를 나타낸다. 염료 농도에 대한 확산계수의 거동이 모든 염류에 대해서 같은 모양이다. 예를 들면 <그림 3.33> <그림 3.34>와 같다.



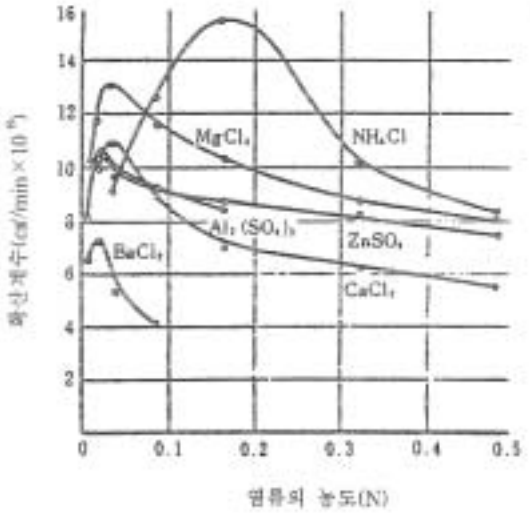
<그림 3.32> 셀로판에 대한 Fast Red K의 염색거동

이런 원인은 일반적으로 섬유고분자와 염욕간의 계면전기현상(electrical surface phenomenon)으로 설명되고 있다. 즉 섬유고분자가 수용액과 접하는 경우, 섬유 고분자 자체의 전리 또는 용액 속에서 이온의 선택흡착과 쌍극자

(dipole)의 배향흡착(oriented adsorption)이 일어난다. 전하의 발생원인이 무엇이든 염색계 전체로서 전기적인 중성을 유지하기 위해 용액 내에서는 고체면과 반대 전하를 가진 이온이 계면 가까이에 모이고, 거기에 전기 2중층(electric double layer)이 형성된다.



<그림 3.33> 셀로판에서 Chicago Blue-6B의 겉보기 확산계수와 염류 농도와의 관계(염료의 농도 : 0.005%, 온도 : 100℃)



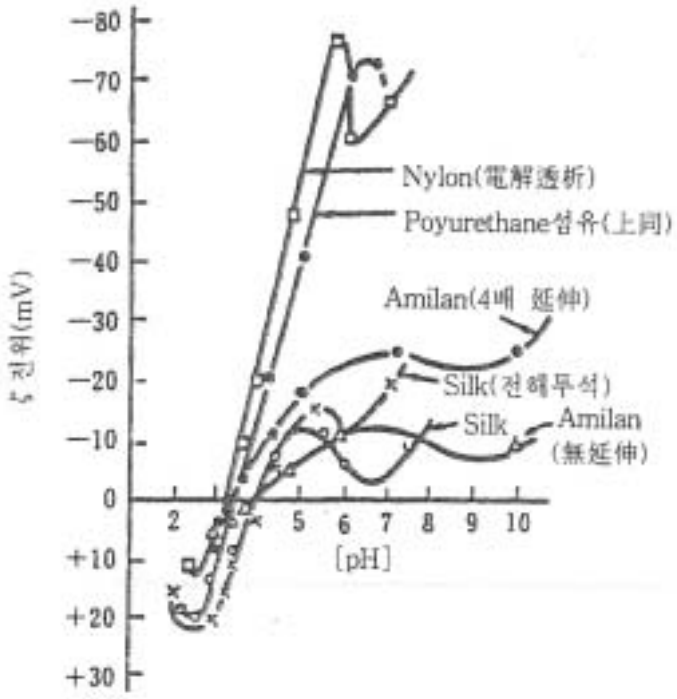
<그림 3.34> 셀로판에서 Chicago Blue-6B의 겉보기 확산계수와 염류농도와의 관계

이 전기2중층은 기계적 또는 전기적인 외력에 의해 상대적으로 운동하여, 이른바 계면동전현상을 일으키는데, 이들 현상에 관연하는 것이 상대운동하는 미끄럼면에서의 전위이며, 이것을 ζ전위(zeta potential)라고 한다. 이에 대해 운동에 관계없이 고체 2상관의 접촉에 의해 발생하는 모든 전위차(potential difference)를 ε전위(epsilon potential)라고 한다. 전기 2중층에 관한 Stern의 모델에서는 고체면에 강하게 흡착된 고정층과 대이온에 의한 확산층(diffusion layer)을 가정하였는데, 고정층(stationary layer)은 고체에 부수적으로 움직이기 때문에 상대운동을 하는 미끄럼면은 양쪽 층의 계면으로서, 이 점에서의 전위가 ζ전위에 해당된다. 섬유에서는 ε전위를 실제로 측정하기 곤란하고, ζ전위는 측정할 수 있는 점으로나, 실제적인 의미에서도 염색과 깊은 관련이 있다.

<표 3.15> 각종 섬유의 ζ전위(pH 7에서)와 등진점(isoelectric point)

섬 유	ζ전위(mV)	등전점
면	-40~-50	-
견	-20	3.8 ~ 4.0
양모	-40	3.4 ~ 4.9
나일론 6	-59 ~ -66	5.0 ~ 5.6
폴리요소계 Yuriron	-10	6.6
폴리아크릴로니트릴계 Cashmilon	-81	-
폴리에스테르계 Tetoron	-95	-
폴리비닐아코올계 Vinylon	-114 ~ -125	-
폴리에틸렌계 Hizex	-100 ~ -106	-
폴리프로필렌	-140 ~ -150	-

각종 섬유의 ζ전위는 <표 3.15>와 같다. 표에서 나타낸 것처럼 pH 7에서 각종 섬유의 값은 -(minus)이지만, 이 값은 pH와 전해질의 영향을 강하게 받는다. 양모, 견, 폴리아미드 및 폴리우레탄섬유와 같이 산성기와 염기성기를 가진 섬유는 액의 pH에 의해 전하가 크게 변하고, 그에 동반하여 ζ전위도 변화한다. 한편 셀룰로스 및 폴리에스터섬유는 여러가지 원인에 의해 산성기를 갖지만, 위의 섬유만큼 강하게 pH의 영향을 받지 않는다. 예를 들면 <그림 3.35>, <그림 3.36>과 같다.



<그림 3.35> ζ전위와 pH

또한 ζ전위는 용액중에 존재하는 전해질의 종류와 농도에 의해 크게 영향을 받는다. 예를 들면 면(cotton)의 ζ전위에 대한 전해질의 영향은 <그림 3.37>과 같으며, 그림에서 보면 일반적으로 다음의 내용을 알 수 있다.

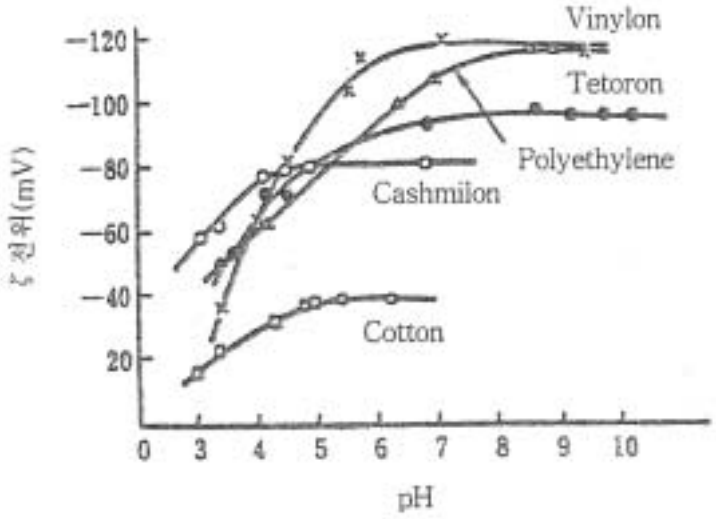
① 섬유표면과 반대부호의 이온에서는 원자가(atomic value)가 큰 것일수록 계면에 흡착이 잘 되어 -ζ전위를 강하게 저하시킨다. 면에서는 Al^{3+}와 Th^{4+}가 -ζ전위의 저하에 효과(Schulze-Hardy의 법칙)가 있다.

② 원자가 동등한 이온 상호간에는 수화능이 적은 것일수록 흡착이 잘 된다.

○ 양이온 : Li＞Na＞K＞Rb＞Cs

○ 양이온 : Mg＞Ca＞Sr＞Ba

○ 음이온 : SO_4＞CH_3COO＞Cl＞Br＞I＞SCN

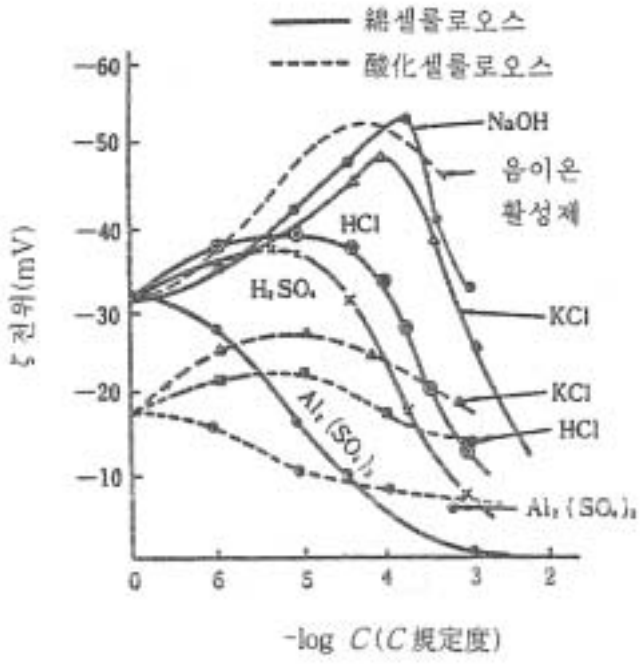


<그림 3.36> 각종 음이온성 섬유의 ζ전위와 pH의 관계

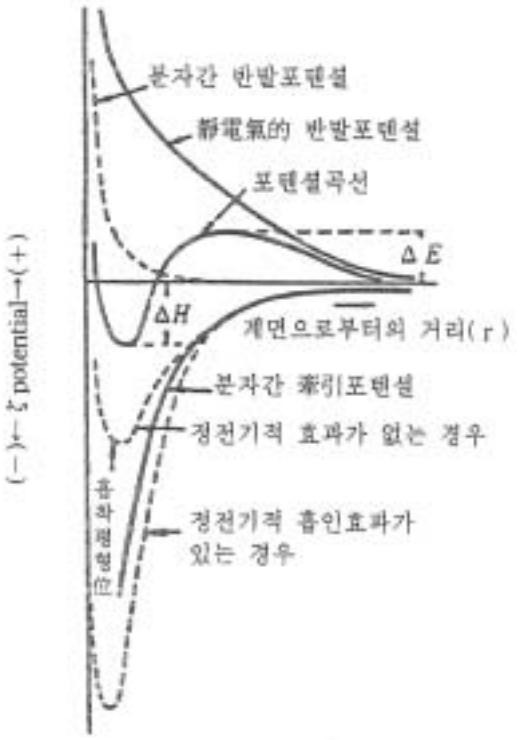
이러한 섬유표면의 하전(charge)은 염색거동에 중요한 영향을 준다. 일반적으로 섬유고분자는 수중에서 －(minus)로 대전(electrification)하기 때문에 음이온염료로 염색하는 경우 둘사이에 정전기적인 반발력(repulsion power)이 작용한다. 한편 섬유와 염료 사이에는 각종 분자간 인력(molecular attraction)이 작

용한다. 일반적으로 정전기적인 반발 포텐셜은 하전을 곱한 수치와 비례하고, 거리의 1승에 반비례하는 것에 반해 분자간 인력 포텐셜은 대략 거리의 6승에 반비례하므로 염료분자가 섬유표면에 접근하면 계면으로부터 어느 일정한 거리는 반발력이 흡인력보다 크기 때문에 흡착이 일어나기 위해서는 극복해야 할 포텐셜장해(활성화에너지)가 발생한다.

그러나 포텐셜장해(barrier)를 극복하고, 섬유표면에 다가서면 반발력보다도 흡인력이 커져서 염착이 진행된다. 이와 같은 섬유 · 염료간 포텐셜(potential) 곡선을 모형으로 나타내면 <그림 3.38>과 같다. 그림에서 보면 섬유와 염료가 동일부호의 전하인 경우, ζ전위가 클수록 포텐셜장해가 높아 염착이 잘 안된다. 전해질 첨가와 pH조절에 의해 -ζ 전위를 저하시키면 염착성이 향상된다.



<그림 3.37> 셀룰로스 및 산화셀룰로스의 ζ전위에 대한 전해질의 영향



<그림 3.38> 섬유계면(interface)에서의 포텐셜분포

그런데 <그림 3.33> <그림 3.34>에 나타냈듯이 확산계수는 전해질농도에 대해 최대치를 나타낸다. 이 점에 대해서 Crank는,

① 염류 첨가에 의해 섬유표면의 -(minus) 전하가 저하.

② 염류 첨가에 의해 염착량이 증가하고, 섬유표면의 마이너스 전하가 증가.

라는 상반되는 2중 효과로 설명을 하였다.

염욕에서 염료중 섬유표면의 전기적 포텐셜(ϕ_0)을 초월하여 표면에 접근하는 염료이온의 비율을 전체 염료량에 대해 f 라고 하면,

$$f = e^{-\phi 0 z \varepsilon / KT} \quad \cdots\cdots (3\text{-}58)$$

여기서 K는 Boltzman 정수, z는 염료 음이온가의 수, ε는 하전이며, 그리고 $\phi_0 z \varepsilon$는 활성화에너지, T는 온도이다. 따라서 겉보기 확산계수 D는,

$D = fD_0C_B/S$

로 나타내는데, 염착량 S와 염욕농도 C_B의 크기를 통일하기 위해 섬유로의 흡수량 W를 감안한다면, 다음 식이 얻어진다. 여기서 D_0는 실제의 확산계수이다.

$$D = fD_0WC_B/S \cdots\cdots (3\text{-}59)$$

또한 섬유표면에서 하전의 표면밀도 q는,

$$q = \left(\frac{2nkTK}{\pi}\right)^{1/2} \sinh\left(\frac{\varepsilon\phi_0}{2kT}\right) \cdots\cdots (3\text{-}60)$$

그러나 섬유표면의 하전은 섬유자체의 것 q_c와 염료 음이온의 흡착에 기인하는 것 αS와의 합이므로,

$$q = q_c + \alpha S = q_c + \frac{Sz\varepsilon N}{AM} \cdots\cdots (3\text{-}61)$$

여기서 K는 용액의 투전율, n은 단위용적당 용액중의 이온수, N은 Avogadro 수, A는 셀룰로스 내부 모세관의 표면적, M은 염료 음이온의 분자량이다.

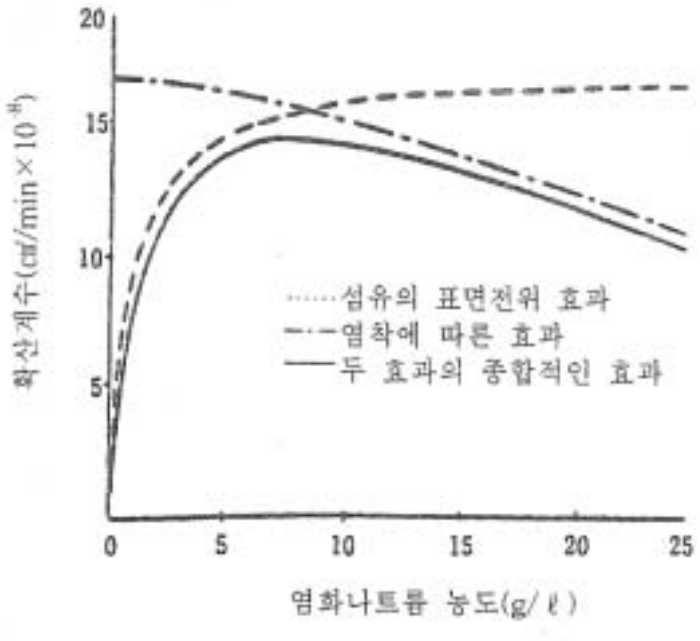
(3-58) ~ (3-61)식으로부터 (3-62)또는 (3-63)식이 얻어진다. 여기서 $\alpha = z\varepsilon N/AM$이다.

$$\log\frac{DS}{D_0WC_B} = -\frac{\varphi_0 z\varepsilon}{kT}$$

$$= -2z\sinh -1\left\{(q_c + \alpha S)\left(\frac{\pi}{2nkTM}\right)^{1/2}\right\} \cdots\cdots (3\text{-}62)$$

$$q_c + \alpha S = -\left(\frac{2nkTK}{\pi}\right)^{1/2} \sinh\left\{\frac{1}{2z}\log\left(\frac{DS}{D_0 W C_B}\right)\right\} \cdots\cdots (3\text{-}63)$$

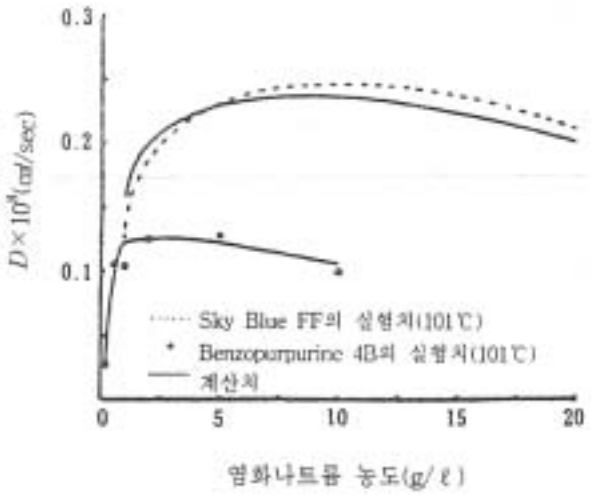
Crank이론에 의한 상반되는 두 효과와 그에 따라 구한 확산계수의 변화를 <그림 3.39>에 나타냈다. 또한 각종 직접염료의 셀룰로스막에 대한 확산계수의 실험치와 계산치를 <그림 3.40> 및 <그림 3.41>에 나타냈는데, 어느 경우에도 실험치는 계산치와 매우 일치한다.



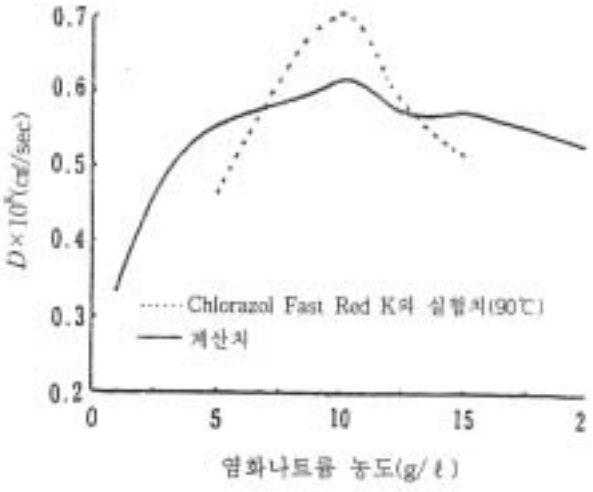
<그림 3.39> 확산계수(D)에 미치는 염화나트륨의 영향

(셀룰로스막/Chlorazol Sky Blue FF)

그러나 면의 실제 염색에서의 문제점은, 배트염료의 염색에서 흔히 볼 수 있는 것처럼 염색계에 다량의 전해질을 첨가하는 배트염료의 경우와 염착량이 염류 농도에 의해 영향을 받기 쉬운 직접 염료의 경우는 초기염착속도가 커지기 쉬운데, 그 결과로 표면염착에 의해 불균염이 발생한다.



<그림 3.40> 확산계수(D)에 미치는 염화나트륨의 영향(염료농도 : 0.05g/l)



<그림 3.41> 확산계수(D)에 미치는 염화나트륨의 영향(염료농도 : 0.05g/l)