

## 초임계이산화탄소에 의한 PTT와 PET섬유 내에서의 C. I. Disperse Yellow 54염료의 확산속도

임방현, 최준혁, 심재진\*

영남대학교 공과대학 디스플레이화학공학부  
712-749 경북 경산시 대동 214-1

(2007년 11월 22일 접수; 2007년 12월 18일 채택)

### Diffusion rate of C. I. Disperse Yellow 54 Dye in PTT and PET Textiles in the Presence of Supercritical Carbon Dioxide

Bang-Hyun Ihm, Jun-Hyuck Choi, and Jae-Jin Shim\*

School of Display and Chemical Engineering, Yeungnam University,  
214-1 Dae-dong, Gyeongsan, Gyeongbuk 712-749, Korea

(Received for review November 22, 2007; Revision accepted December 18, 2007)

#### 요 약

초임계이산화탄소 분위기 하에서 C. I. Disperse Yellow 54 분산염료의 수착량을 압력, 온도 및 시간에 따라 측정하여 고분자 섬유인 PTT (poly(trimethylene terephthalate))와 PET (poly(ethylene terephthalate)) 내에서의 염료의 확산속도를 계산하였다. 고분자 섬유 내에서의 염료의 확산계수(diffusivity)는  $10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/sec의 매우 작은 값을 가지며, 일정 압력에서 온도가 증가함에 따라, 그리고 일정 온도에서 압력이 증가함에 따라 그 값이 증가하였다. 또한 PTT 내에서의 확산계수는 PET 내에서의 확산계수의 1.5~3 배 정도로 더 높았다. 섬유가 매우 가늘므로 섬유 내에서의 농도는 거의 균일하였다.

**주제어** : 초임계이산화탄소, C. I. Disperse Yellow 54, PTT, PET, 확산계수, 섬유, 장섬유

**Abstract**— Sorption of C. I. Disperse Yellow 54 dye in poly(trimethylene terephthalate) (PTT) and poly(ethylene terephthalate) (PET) textile fibers were measured at various pressures, temperatures, and times in the presence of supercritical carbon dioxide and thereby the diffusivities of the dye in the fibers were calculated. The diffusivity of dye in the polymeric fibers was very low, only in the order of  $10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/sec, but increased with increasing temperature at constant pressure and with increasing pressure at constant temperature. The diffusivity in PTT fibers were about 1.5 to 3 times as large as that in PET fibers. As the fiber was very thin, the dye distribution in the fiber was almost uniform everywhere inside the fiber.

**Key words** : Supercritical carbon dioxide, C. I. Disperse Yellow 54, PTT, PET, Diffusivity, Fiber, Filament

#### 1. 서 론

인류의 문명과 더불어 시작하여 발전해 온 염색기술은 합성 섬유의 개발로 의복혁명이 일어난 이후 현대인의 다양한 기호에 맞추기 위해 옷감을 여러 가지 색으로 구현하려는 연구와

노력 덕분에 엄청난 성장을 가져왔다. 세계 각국에서는 utility의 공급과 폐수처리의 효율화를 위하여 대단위 염색공단을 건설하게 되었다. 하지만 기존의 고온습식염색공정은 물을 사용한 에너지 다소비 문제와 합성섬유의 염색성을 높이기 위해 분산염료에 첨가되는 조제(계면활성제, 균염제, 유연제 등)로 인

\* To whom correspondence should be addressed.  
E-mail : jjshim@yu.ac.kr

한 난분해성 폐수를 유발하는 문제점을 가지고 있다. Figure 1에는 일반 염색가공업체에서 기존의 고온습식염색공정을 사용할 때 각 공정에서 폐수가 발생하는 것을 나타냈다. 이러한 폐수 발생문제를 극복하기 위한 새로운 기술개발에 관심이 집중되고 있는 가운데 초임계유체기술(supercritical fluid technology)을 이용한 염색기술에 대한 연구가 여러 나라에서 활발히 진행되고 있다[1-8].

초임계유체의 가장 큰 장점은 밀도가 연속적으로 변하기 때문에 온도와 압력을 조절함에 따라 용해도를 조절할 수 있다는 것이다. 또한 그 물성이 기체의 장점과 액체의 장점을 모두 가지고 있으므로 추출용매로서 또는 반응용매로서 유용하게 활용할 수 있어 관심이 모아지고 있다[9]. 초임계유체 용매로는 이산화탄소( $T_c = 304 \text{ K}$ ,  $P_c = 7.38 \text{ MPa}$ )를 많이 사용하는데, 그 임계온도가 낮으므로 열변형이 일어나기 쉬운 물질에 사용할 수 있으며, 독성이 없고 비가연성이며, 값이 저렴해서 인체 및 환경에 무해한 장점을 가지고 있다. 초임계유체는 액체에 가까운 밀도를 가지고 있어 저장력과 용해력이 크며, 기체에 가까운 확산계수와 작은 점도를 가지고 있어 물질전달에 유리하다. 이산화탄소의 점도는 임계압력이상에서는 압력에 따라 급격하게 증가하며 300~400 bar의 높은 압력에서는 약 0.07~0.11 cP로 다른 유기용매보다 낮다[9]. 초임계이산화탄

소는 비열이 낮아 에너지 사용량을 크게 감축시켜 상당량의 에너지절약 효과가 기대될 뿐만 아니라 고압의 이산화탄소는 섬유를 이루는 고분자의 유리전이 온도를 낮추는 효과가 있어 초임계염색법을 통하면 기존의 습식염색법보다 염색온도를 낮출 수 있어 추가적인 에너지절약도 가능하다. 부수적으로는 종래의 방법보다 균염성이 양호하고 염료의 손실이 거의 없는 매우 경제적인 염색방법이기도 하다[4,5].

초임계염색의 원리는 초임계유체의 우수한 전달특성으로 인하여 초임계유체 내에 위치한 고분자를 팽윤시켜 분자량이 큰 염료가 쉽게 침투해 들어갈 수 있게 하며, 일정시간이 경과하여 염료가 섬유와 유체 사이에서 평형에 도달한 후 감압시키면 분자량이 작은 초임계유체는 고분자로부터 쉽게 빠져 나오고 분자량이 큰 염료분자는 고분자 내에 영구히 갇히게 되어 염색이 이루어지는 것이다[11]. 초임계유체내에서의 섬유염색에 관한 연구는 독일의 Schollmyer[1,2]에 의해서 초임계이산화탄소 염색법이 발표되면서 알려졌다. 초임계유체 내에서의 염료 용해도에 관한 연구[12-15]와 폴리에스테르 등의 합성섬유소재 염색에 관한 연구[2-4,7]가 주를 이루고 있으나, 양모[16]와 면직물[5,8]의 경우는 현재 연구도 진행되었다. 국내에서는 Chang et al. [17]이 고분자 내로의 초임계이산화탄소의 수축에 관한 연구를 수행하였으며, Park[18]과 Kim[19]은 polystyrene, poly(methyl methacrylate) 등의 고분자 film과 polyester(PET)와 nylon-6 등에서의 C. I. Disperse Red 60과 C. I. Disperse Orange 30의 염착평형을 측정하였고, 이를 이론적으로 해석하기 위한 시도를 하였다. 또한 Sung[13]과 Baek[14]은 초임계유체 내에서의 여러 가지 분산염료(C. I. Disperse Red 60, C. I. Disperse Red 152, C. I. Disperse Blue 60, C. I. Disperse Yellow 54, C. I. Disperse Blue 56, C. I. Disperse Blue 291, C. I. Disperse Orange 30)의 용해도를 측정하고, 조용매를 첨가시켜 용해도를 증진시키는 연구를 수행하였다. 본 연구에서는 초임계이산화탄소와 PTT 및 PET섬유 사이에서 분산염료인 C. I. Disperse Yellow 54의 확산 정도를 측정하여 초임계염색공정 개발과 상용화에 필요한 기초 자료를 제공하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 재료

초임계용매로서 대동가스에서 구입한 이산화탄소(99%)를 사용하였으며, 용질은 분산염료인 C. I. Disperse Yellow 54(구조식은 Figure 2 참조)로서 분산제가 포함되지 않은 상태로 (주)LG 화학에서 제공받았다. 고분자섬유 시료로는 PTT와 PET를 사용하였다(구조식은 Figure 3 참조). PTT섬유는 경사와 위사가 각각 80d/24f, 밀도가  $1.36 \text{ g/cm}^3$ 로서 (주)남승시직으로부터 전처리되지 않은 상태로 제공받았다. 이 PTT를 2 g/l의 정련제(Ultravon, Ciba)로 338.15 K에서 40 min 동안 정련한 후 맑은 물로 세탁하고, 333.15 K로 일정하게 유지되는 항온조(Model FO-600M, Jeio Tech)에서 60 min 동안 건조하였다. 그 후 일정장력 하에서 453.15 K로 일정하게 유지되는 항온조에서 40 sec

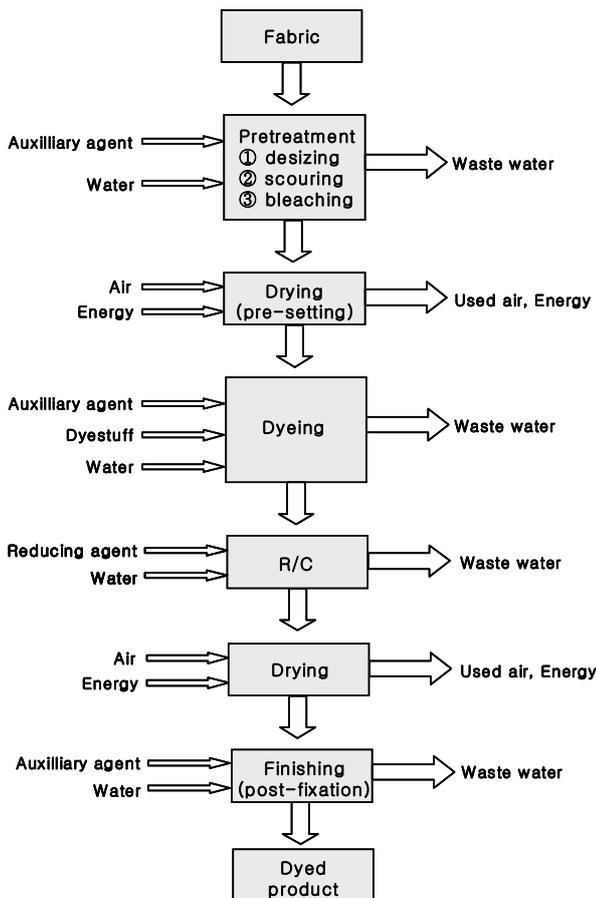
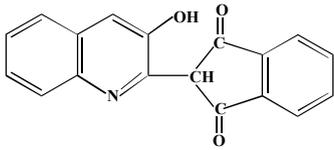
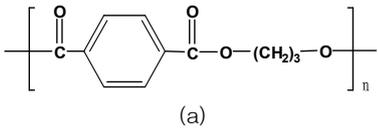


Figure 1. Schematic of conventional dyeing process that uses water.

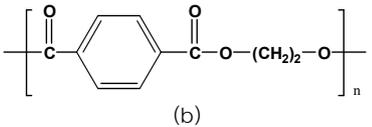


MW : 289 g/ gmol  
 MP : 543.15 K  
 $\lambda_{max}$  : 448 nm C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl(95%)

Figure 2. Molecular structure of C. I. Disperse Yellow 54 dye.



$T_m$  : 503.15 K  
 $T_g$  : 322.65 K



$T_m$  : 533.15 K  
 $T_g$  : 347.15 K

Figure 3. Molecular structures of (a) PTT and (b) PET textiles.

동안 열처리하여 전처리를 마친 후 실험에 사용하였다. PET섬유는 경사가 75d/36f, 위사가 150d/96f이고, 밀도가 1.38 g/cm<sup>3</sup>로서 정련 및 감량처리 된 상태로 (주요성생활염직으로부터 제공받았다. 그리고 강모(剛毛) 제조를 위한 PTT chip (Superbright, TiO<sub>2</sub>함량 : 0%)은 (주)효성퍼포먼스에서 제공받았다.

2.2. 실험장치 및 실험방법

(1) 실험장치

확산계수를 측정하기 위한 실험장치는 ±0.1 K로 조절되는 항온조(Model FO-600M, Jeio Tech)속에 염색조, 염료조 및 자석펌프(magnetic pump)로 구성하였다(Figure 4). 염료조는 길이가 5 cm이고 외경이 1/2 inch인 두꺼운 stainless steel 관으로 만들었으며, 그 속에 0.2 g의 C. I. Disperse Yellow 54를 채워 넣었다. 실험 중 염료가 염료조 밖으로 빠져 나오는 것을 방지하기 위해 염료조의 위·아래 부분에 유리섬유를 채워 넣었으며, 유리섬유를 통과한 염료가루를 막기 위해 거름종이를 원통형으로 잘라 삽입하였고, 거름종이가 설치장소를 이탈하는 것을 방지하기 위해 그 아래에 90 mesh의 철망을 덧대어 고정시켰다. 염색조는 길이 7 cm의 같은 종류의 관으로 만들었으며, 직물을 2.0 cm × 6.5 cm의 크기로 잘라서 그 안에 삽입하였다. 단, 직물시료는 염색실험시 초임계유체 염료용액이 직물과 원활하게 접촉하도록 하기 위해 직물의 아래 뒷면에 각각 한 장씩의 얇은 철망(100 mesh)을 덧대고, 이를 원통 모양으로 말아서 만들었다. 염료조로부터 나온 초임계유체 염료용액을 염색조에 연속적으로 공급하기 위해 자석펌프를 설치하였다. 자석펌프는 항온조 외부에 설치된 전동기에 의해 자석이 상·하 운동하여 펌프 내부에 있는 피스톤이 이를 따라서 움직임으로써 염료용액이 순환되도록 하였고, 펌프의 성능을 극대화시키기 위하여 피스톤의 외부에 Teflon seal을 부착

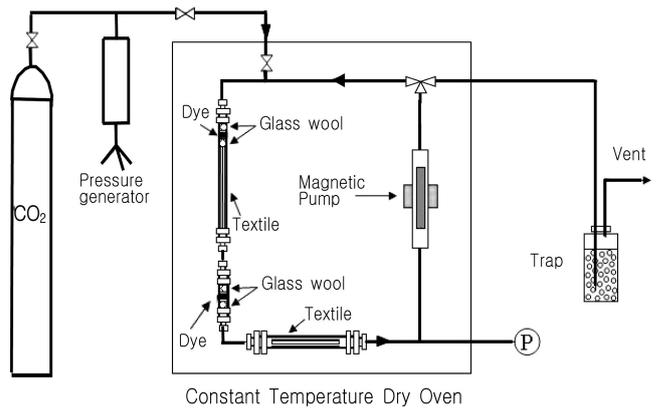


Figure 4. Schematic Diagram of the Experiment Dyeing Equipment.

하였다. 염색조, 염료조와 자석펌프를 통하여 초임계유체가 순환할 수 있도록 하기 위해 1/8 inch의 stainless steel 관으로 이들을 서로 연결시켰다.

(2) 실험방법

먼저 항온조의 온도를 실험에 사용할 온도로 맞춘 후, pressure generator (Model 87-6-5, HIP)를 이용하여 실험장치 내부로 이산화탄소를 공급하였다. 장치 내의 압력을 실험에 사용할 압력으로 맞춘 후, 자석펌프를 이용하여 염료조로부터 초임계이산화탄소 염료용액을 순환시키기 시작하였다. 압력계 (Model 710A, HEISE)를 사용하여 장치 내의 압력을 측정하여 변화가 있는지 살펴보았다. 정해진 시간 동안 염료를 고분자직물시료에 수착시킨 후 3방 밸브를 열어 장치 외부로 이산화탄소를 배출시켰다. 이때 염료가 대기 중으로 누출되는 것을 방지하기 위해 유리구슬과 에탄올을 채운 trap을 항온조 외부에 설치하여 배출되는 이산화탄소로부터 염료를 포집하였다.

실험 후 직물섬유 표면에 묻어 있는 염료를 제거하기 위해 아세톤으로 5초간 세척하고 항온조에서 333.15 K에서 1시간 동안 건

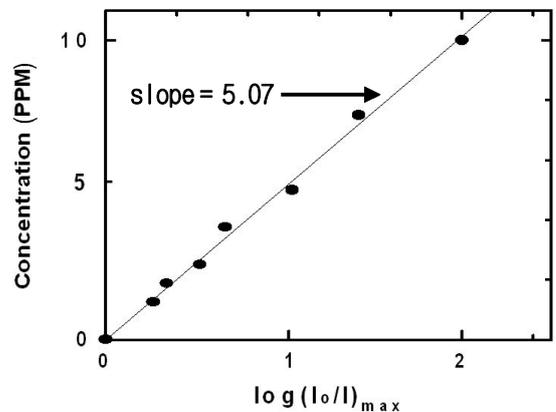


Figure 5. Calibration curve for C. I. Disperse Yellow 54 dye in monochloro-benzene (UV-160A, Shimadzu).

조시켰다. 건조된 고분자섬유를 일정 양의 monochlorobenzene (99.5%(특급), Duksan Pure Chemical)에 넣고 1시간 동안 끓여서 고분자섬유 내부에 염착되어 있는 염료를 녹여낸 후, 그 용액을 1시간 정도 실온으로 냉각하여 UV-160A 분광분석기(Shimadzu)를 사용하여 흡광도를 측정하였다. 미리 만들어 놓은 검량선(Figure 5)을 이용하여 최대흡수파장 448.7 nm에서 측정된 흡광도로부터 염료액의 농도를 계산하였다. 염료액의 양과 측정된 농도로부터 염착량을 계산하였다. 같은 방법으로 333.15 ~ 493.15 K와 10~30 MPa에서 3 ~ 40 시간으로 시간을 변화시켜 가면서 C. I. Disperse Yellow 54의 수착실험을 수행하였다. 시간에 따른 염착량 값들을 이용하여 확산계수를 계산하였다.

이울러 고분자섬유에서의 염료의 확산정도를 육안으로 확인하기 위해 고상 중합된 PTT chip을 용융방사기(Rcp 1.250, Randcastle)로 방사하여 직경이 0.31 mm인 강모(剛毛, bristle)를 만들었다. 이 PTT 강모를 6 cm 길이로 잘라서 철망(100 mesh) 사이에 고정시킨 뒤, 위와 똑같은 조건과 방법으로 C. I. Disperse Red 60 염료를 이용하여 시간별로 염색하였다. 염색된 강모를 staple로 고정시킨 후 에폭시 경화제와 접착제를 1:1로 혼합한 용액을 이용하여 몰딩하고 그 표면을 면도날로 cut 한 후 sand paper로 깨끗하게 연마하였다. 편광현미경을 이용해 강모의 단면을 500 배로 확대 촬영하여 시간에 따른 고분자 섬유 내에서의 염료의 확산 정도를 육안으로 확인하였다.

### 3. 결과 및 토론

#### 3.1. 고분자섬유 내에서의 염료의 확산

PTT와 PET 섬유에 대하여 온도 393.15 K에서 압력을 10, 20, 30 MPa로 변화시켜가면서, 그리고 압력 20 MPa에서 온도를 333.15, 363.15, 393.15 K로 변화시켜가면서 C. I. Disperse Yellow 54 염료의 수착량의 변화를 3시간에서 40시간까지 시간별로 측정하였다 (Figures 6~9). Figure 6과 7에는 PET와 PTT섬유에 대하여 일정한 압력(20 MPa)에서 3가

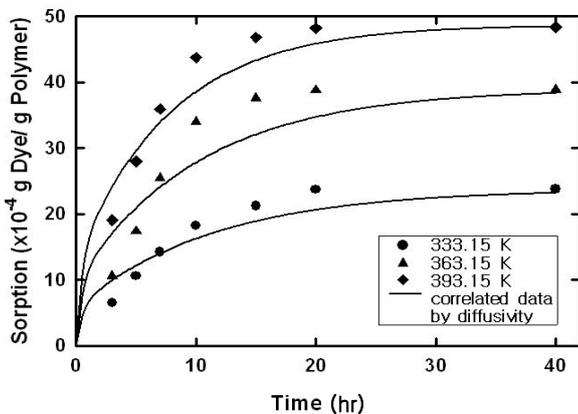


Figure 6. Experimental and correlated sorption versus time for C. I. Disperse Yellow 54 dye in PTT textile in the presence of supercritical carbon dioxide at 20 MPa.

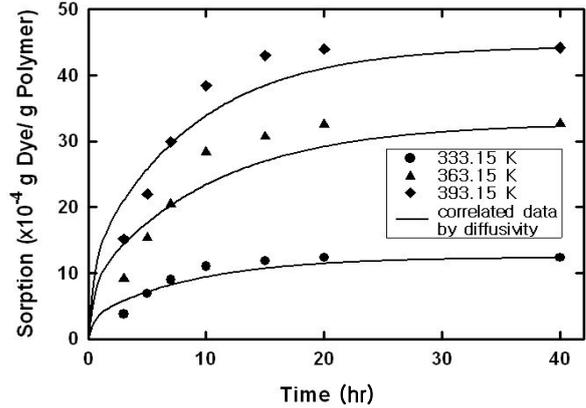


Figure 7. Experimental and correlated sorption versus time for C. I. Disperse Yellow 54 dye in PET textile in the presence of supercritical carbon dioxide at 20 MPa.

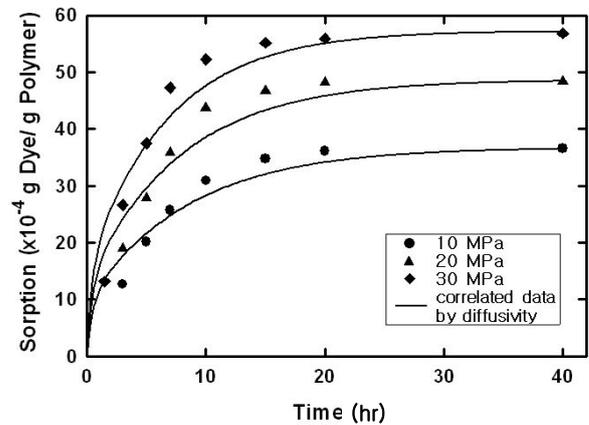


Figure 8. Experimental and correlated sorption versus time for C. I. Disperse Yellow 54 dye in PTT textile in the presence of supercritical carbon dioxide at 393.15 K.

지 다른 온도에서 시간에 따른 염료의 수착량 변화를, Figure 8와 9에는 동일한 두 가지 섬유에 대하여 일정한 온도(393.15 K)에서 3가지 다른 압력에서 시간에 따른 수착량 변화를 도시하였다. 이 그래프들에서는 두 가지 섬유 모두에서 시간, 온도, 압력이 증가함에 따라 수착량이 증가하는 것으로 나타났고, 또한 염색 초기에서의 수착량 증가율이 크게 나타났다.

실험으로부터 얻은 수착량값을 이용하여 고분자섬유 내에서의 염료의 확산계수를 계산하였다. 계산에 사용된 식은 아래와 같이 반지름이 r인 무한히 긴 고체 원통에 적용되는 이차원의 비정상상태 물질이동에 관한 식이다[20].

$$\frac{\bar{C}_t}{C_\infty} = 1 - (0.692 e^{-5.78 Dt/r_m^2} + 0.131 e^{-30.5 Dt/r_m^2} + 0.0534 e^{-74.9 Dt/r_m^2} + \dots) \dots\dots\dots (1)$$

여기서  $\bar{C}$ 는 시간  $t$ 에서의 filament 내 평균염료수착량(g/g polymer),  $C_{\infty}$ 는 평형에서의 염료수착량(g/g polymer),  $t$ 는 확산시간(sec),  $r_m$ 은 filament의 반지름(cm), 그리고  $D$ 는 확산계수( $\text{cm}^2/\text{sec}$ )를 나타낸다. 평형염착량  $C_{\infty}$ 는 무한히 긴 시간 뒤에나 얻을 수 있으므로 실제로는 알 수 없는 값이다. 본 연구에서는 20시간에서 40시간까지의 염착량 증가량이 1% 내이므로 40시간에서 무한대의 시간까지 1% 증가할 것이라고 가정하여  $C_{\infty}$  값을 추정하였다.

식(1)을 사용하기 위해서는 장섬유인 filament의 반지름,  $r_m$ (cm), 을 알아야 한다. 길이가  $l$ 인 PTT와 PET의 filament 다발인 실(yarn)의 질량을 아래 식과 같이 filament의 부피와 밀도, 그리고 실 속의 filament의 개수의 곱으로 나타냈다.

$$m = (\pi r_m^2) l \rho n \quad \dots\dots\dots (2)$$

여기서  $m$ 은 실의 질량 (g),  $l$ 은 filament의 길이 (cm),  $\rho$ 는 고분자(섬유)의 밀도 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ), 그리고  $n$ 은 실 내의 filament의 개다수를 말한다. 위 식의 양 변을  $l$ 로 나누면 좌변이  $m/l$ 이 된다. 일반적으로 실의 굵기를 나타내는 척도로서 denier수 또는 tex수를 사용하는데, 1 denier는 10,000 yard 당의 무게가 1 g일 경우를, 1 tex는 1000 m 당의 무게가 1 g일 경우를 말한다. 따라서 실의 tex 수가  $M$ 일 경우, 실을 구성하는 filament의 반경  $r_m'$ (단위  $\mu\text{m}$ )은 식(2)를 재배열한 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$r_m' [\mu\text{m}] = \sqrt{\frac{1000M}{\pi \rho n}} \quad \dots\dots\dots (3)$$

PTT의 경우에는 경사와 위사가 서로 같아서 실의 굵기인  $M$ 값과 filament수인  $n$ 값이 각각 8.9 tex (80 denier)와 24가닥이고 밀도가  $1.36 \text{ g}/\text{cm}^3$ 이므로 단일 filament의 반지름은

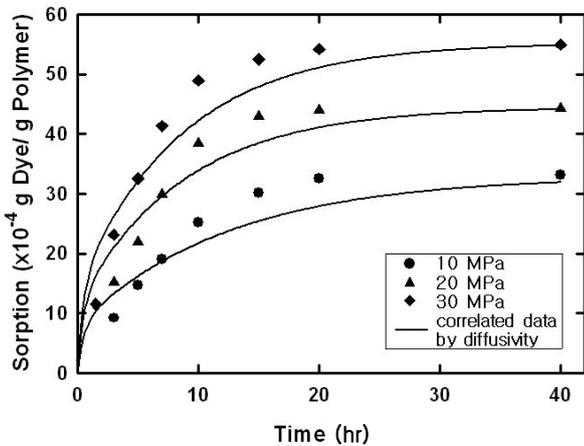


Figure 9. Experimental and correlated sorption versus time for C. I. Disperse Yellow 54 dye in PET textile in the presence of supercritical carbon dioxide at 393.15 K.

Table 1. Diffusivity obtained from the time variation of sorption values of C. I. Disperse Yellow 54 dye in PTT and PET textiles

Polymer	Pressure (MPa)	Temperature (K)	Diffusivity ( $\times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$ )	AARDa(%)
PTT	20	333.15	3.25	15.33
		363.15	3.65	18.93
		393.15	4.97	9.17
PET	20	333.15	2.34	14.38
		363.15	1.97	16.34
		393.15	2.37	12.43
PTT	10		4.56	10.33
	20	393.15	4.97	9.17
PET	30		5.83	13.91
	10		1.57	14.58
PET	20	393.15	2.37	12.43
	30		2.39	14.92

9.3  $\mu\text{m}$ 으로 계산되었다. 실험실에서 tex수를 구할 수 없었으므로 PTT직물을 실험실에서 전처리(정련)한 후의 tex수나 고분자 밀도에의 변화가 없다고 가정하였다. 그러나 PET의 경우에는 경사의 M이 8.3 tex (또는 75 denier), n이 36개이나, 위사는 각각 16.7 tex (150 denier), 96개이므로 (밀도는  $1.38 \text{ g}/\text{cm}^3$ ) 단일 filament의 반지름이 각각 7.3  $\mu\text{m}$ 와 6.3  $\mu\text{m}$ 로 약간 달랐다. 그러나 본 연구에서는 경사와 위사를 따로 분리하여 실험하지 못하였으므로 각각에 대한 확산계수를 구하는 것이 불가능하였다. 따라서 경사와 위사의 반지름의 평균값인 6.8  $\mu\text{m}$ 를  $r_m'$ 으로 사용하였다. 이렇게 구한  $r_m'$ 의 단위를 cm로 바꾸어  $r_m$ 으로 만들어 비정상상태의 물질이동식인 식(1)에 사용하여 확산계수를 구하였다(Table 1).

섬유 내에서의 C. I. Disperse Yellow 54 dye의 확산계수는 모든 조건에서  $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 의 order를 가지는 것으로 보아 그 값이 아주 작은 것을 알 수 있다. 363.15 K, 200 MPa에서의 PET 내에서의 확산계수 값을 제외하고는 온도와 압력이 증가함에 따라 PET와 PTT 내에서의 염료의 확산계수가 증가하였는데, 이는 온도와 압력이 증가할수록 고분자 섬유 팽윤 정도가 커져 free volume이 증가하므로 염료가 좀 더 잘 유동할 수 있기 때문이다. 또한 PTT에서의 확산계수가 PET에서의 확산계수보다 1.5~3배 정도의 큰 값을 가지는 것으로 나타났다. 이것은 PTT가  $-\text{CH}_2-$ 기를 하나 더 가지고 있으므로 (Figure 3) 그 분자구조가 PET의 분자구조보다 느슨하여 고분자 chain의 유동성이 크고 free volume이 더 많아서 염료분자가 더 쉽게 침투할 수 있기 때문으로 해석할 수 있다. 이것은 PTT의  $T_m$ 과  $T_g$  값이 PET 보다 작은 것으로서도 확인할 수 있다.

Figures 6~9의 그래프 상의 곡선들은 C. I. Disperse Yellow 54 염료의 PTT와 PET 직물섬유에의 수착량 data로부터 구

한 확산계수를 사용하여 계산한 수착량 값을 그린 것이다. 수착량에서 실험치와 계산치의 차이가 크기는 10% 까지 되는 것은, 시간이 지남에 따라 수착량이 커져서 고분자 내의 free volume이 줄어들므로 확산하는데 저항이 커지게 되지만, 여기에서는 이를 감안하지 않고 시간평균 확산계수를 이용하여 수착량 값을 계산하였기 때문이다.

### 3.2. 염색시간에 따른 PTT 강모 내부의 색조 변화

직경이 0.31 mm인 강모 상태의 PTT filament를 C. I. Disperse Red 60 dye로 120°C, 20 MPa에서 3~20 hr 동안 염색한 후 그 단면을 편광현미경을 이용해 촬영한 결과를 Figure 10에 나타냈다. 이 사진들에서 안쪽 원이 filament이며, 바깥쪽 고리 모양은 filament 외부의 에폭시 수지이다. 수지 부분이 동그란 고리로 나타난 것은 lens 연결 부위에 의해 상이 잘렸기 때문이다. 3시간과 5시간의 경우에 노란색으로 보이는 것은 단면이 500배 확대되어 색이 열게 보이기 때문이며, 시간이 경과함에 따라 색조가 점점 진해져서 주황색으로 변해가다가 붉은색으로 바뀌었다. 이렇게 시간이 경과함에 따라 filament 단면의 붉은색 색조가 짙어지는 것은 시간에 따라 염료의 수착량이 증가하였기 때문이다. 그러나 섬유 표면에 묻어 있는 모든 sample들 각각의 단면이 거의 균일한 색조를 가지는 것으로 보아 염료는 짧은 시간에 filament 내부로 쉽게 침투하는 것으로 보인다. 확산계수가 매우 작지만 섬유의 직경

역시 작으므로 섬유 내에서 확산하는데 걸리는 시간은 매우 짧을 것으로 추정된다. 따라서 실제 실에 있는 filament의 굵기는 이 강모의 약 1/15 ~ 1/25이므로 물질전달에 대한 제한 요인이 개입되지 않는 이상 filament 내의 모든 부분이 매 순간 균염에 도달하며, filament들의 집단인 실도 역시 균염에 도달할 것으로 예상된다. 각 filament sample의 바깥쪽 테두리가 붉은색 띠로 나타나는 것은 염료가 강모의 표면에 흡착하였기 때문이다. 이 붉은 색 띠가 처음에는 생기지 않다가 나중에 생기는 이유는 처음에는 표면에 흡착한 염료가 filament 내부로 침투가 잘 되나 점점 filament가 염료로 채워지면서 침투속도가 떨어져서 (Figures 6~9) 미처 침투하지 못한 염료가 filament의 벽에 부착되기 때문으로 생각된다. 에폭시로 고정하기 전에 표면에 묻어 있던 염료를 제거하였었다면 좀 더 나은 사진을 얻을 수 있었을 것이다. 이 결과로 보아 염색시 염료는 섬유의 표면에 흡착하였다가 섬유 내부로 확산해 들어가는 것을 알 수 있다. 사진 (c) ~ (e)에서 filament의 표면에 붉은색 줄무늬가 묻은 이유는 강모 측면과 테두리에 묻어 있던 염료가 연마시 강모의 단면으로 옮겨졌기 때문으로 보인다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 분산염료인 C. I. Disperse Yellow 54가 초임계이산화탄소 내에서 고분자 섬유인 PTT와 PET로 침투한 양을 온도와 압력, 그리고 시간에 따라 측정하고, 그 결과를 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 확산계수는  $10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/sec의 order의 아주 작은 값을 가지며 온도와 압력이 증가함에 따라 증가하였다. 이는 온도에 따른 고분자섬유의 free volume의 변화와 온도와 압력에 따른 염료의 용해도 증가로 설명할 수 있다.
- 2) PTT는 PET 보다 1.5~3배 정도 큰 확산계수를 가지고 있으며, 수착량도 더 큰 것으로 나타났다. 이는 두 가지 섬유의 분자 구조 차이에 따른 팽윤 및 free volume 차이에 의해 설명할 수 있다.
- 3) 섬유 내부에서의 염료 확산계수는 작으나, 굵은 강모에서의 실험결과 비교적 균일한 농도 분포를 가지는 것으로 보아 매우 가는 filament 내에서는 매 순간 거의 균일한 색조를 가질 것이라는 결론을 얻었다. 염료는 초임계이산화탄소에 녹아서 섬유 표면에 전달되어 흡착되어 있다가 섬유 안으로 점차적으로 확산해 들어가는 것으로 추정된다. 섬유의 표면에 염료가 남아 있는 것은, 처음에는 흡착되는 염료가 모두 섬유 내부로 침투하나 시간이 경과할수록 침투속도가 떨어져서 상당 부분의 염료가 표면에 흡착된 상태로 남아있기 때문인 것으로 설명할 수 있다.

## 감 사

본 연구는 산업자원부 지방기술혁신사업 (RTI04-01-04)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

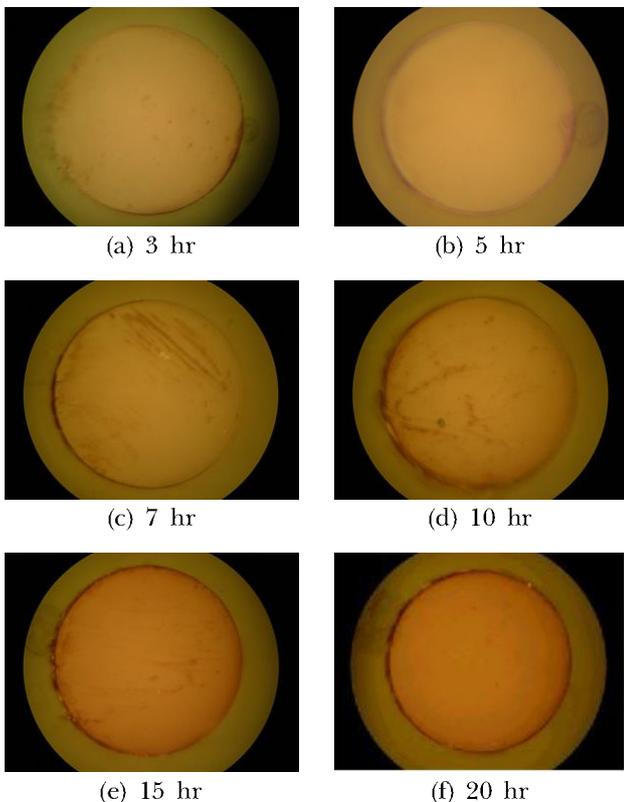


Figure 10. Cross-sectional views of the PTT bristle dyed with C. I. Disperse Red 60 dye at the specified times.

## 참고문헌

1. Knittel, D., Saus, W., and Schollmeyer, E., "Application of Supercritical Carbon Dioxide in Finishing Process", *J. Text. Inst.*, **84**(4), 534-552 (1993).
2. Saus, W., Knittel, D., and Schollmeyer, E., "Dyeing of Textiles in Supercritical Carbon Dioxide", *Textile Res. J.*, **65**(3), 135-142 (1993).
3. Chang, K. H., Bae, H. K., and Shim, J. J., "Dyeing of PET Textile Fibers and Films in Supercritical Carbon Dioxide", *Korean J. Chem. Eng.*, **13**(3), 310 (1996).
4. Imada, K., Yamamoto, Y., and Yabushita, S.-I., "Wetfastness of Disperse Dyes on Polyester Microfiber", *Textile Chem. Color.*, **29**, 14-17 (1997).
5. Oezcan, A. S., A. A. Clifford, K. D. Bartle, P. J. Broadbert, and D. M. Lewis, "Dyeing of Modified Cotton Fibers with Disperse Dyes from Supercritical Carbon Dioxide", *J. Supercrit. Fluids*, **114**, 169-173 (1998).
6. Montero, G. A., Smith, C. B., Hendrix, W. A., and Butcher, D. L., "Supercritical Fluid Technology in Textile Processing: an Overview", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 4806-4812 (2000).
7. Kawahara, Y., Kikutani, T., Sugiura, K., and Ogawa, S., "Dyeing Behaviour of PET Fibers in Supercritical Carbon Dioxide", *Color. Technol.*, **117**, 266-269 (2001).
8. Schmidt, A., Bach, E., and Schollmeyer, E., "The Dyeing of Natural Fibers with Reactive Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide", *Dyes and Pigments*, **56**, 27-35 (2003).
9. Kiran, E., and Brennecke, J. F., "Current State of Supercritical Fluid Science-Fundamentals and Application," in Kiran, E., and Brennecke, J. F., eds, *Supercritical Fluid Engineering Science-Fundamentals and Applications*, *ACS Symposium Series* 514, 1-8 (1993).
10. De Filippi, R. P., Krukoni, V. J., Robey, R. J., and Modell, M., "Supercritical Fluid Regeneration of Activated Carbon for Adsorption of Pesticides," Report EPA-600/2-80054 (1980).
11. Ihm, B.-H., Choi, J.-H., and Shim, J.-J., "Sorption Equilibria of Disperse Yellow 54 Dye between Supercritical Carbon Dioxide and PTT and PET Textiles," *Clean Tech.*, **13**(3), 173-179 (2007).
12. Tuma, D., and Schneider, G. M., "High-Pressure Solubility of Disperse Dyes in Near- and Supercritical Fluids; Measurements up to 100 MPa by a Static Method," *J. Supercrit. Fluids*, **13**, 37-42 (1998).
13. Sung, H.-D., and Shim, J.-J., "Solubility of C. I. Disperse Red 60 and C. I. Disperse Blue 60 in Supercritical Carbon Dioxide," *J. Chem. Eng. Data*, **44**, 985-989 (1999).
14. Baek, J. K., Kim, S., Lee G. S., and Shim, J. J., "Density Correlation of Solubility of C. I. Disperse Orange 30 Dye in Supercritical Carbon Dioxide." *Korean J. Chem. Eng.*, **21**(1), 230-235 (2004).
15. Lin, H., Liu, C., Cheng, C., Chen Y., and Lee, M., "Solubility of Disperse Dyes of Blue 79, Red 153, and Yellow 119 in Supercritical Carbon Dioxide", *J. Supercrit. Fluids*, **21**, 1-9 (2001).
16. Guzel, B., and Akgerman, A., "Mordant Dyeing of Wool by Supercritical Processing", *J. Supercrit. Fluids*, **18**, 247-252 (2000).
17. Chang, S.-H., Park, S.-C., and Shim, J.-J., "Phase Equilibria of Supercritical Fluid-Polymer Systems," *J. Supercrit. Fluids*, **13**, 113-119 (1998).
18. Park, S. C., "Sorption Equilibria of Dyes in Polymer-Supercritical Carbon Dioxide." Master's Thesis, Yeungnam University, Korea, 1998.
19. Kim, C. H., "Sorption Equilibria of Polymer Textile in Supercritical Carbon Dioxide." Master's Thesis, Yeungnam University, Korea, 2000.
20. McCabe, W. L., Smith, J. C., and Harriott, P., *Unit Operations of Chemical Engineering*, 7th ed., McGraw-Hill, 2005, p.310.