

두 종류의 분산염료를 이용한 폴리에스테르 섬유의 초임계유체 염색

정인일[†], 이상윤, 임교빈*, 유종훈*

수원대학교 공과대학 화학공학과
445-743 경기 화성시 봉담읍 와우안길 17
[†]연세대학교 공과대학 화공생명공학과
120-749 서울시 서대문구 신촌동 134

(2011년 2월 11일 접수; 2011년 3월 15일 1차 수정본 접수; 2011년 3월 21일 2차 수정본 접수; 2011년 3월 22일 채택)

Supercritical Fluid Dyeing of Polyester Fiber with Two Different Dispersion Dyes

In-Il Jung[†], Sang-Yun Lee, Giobin Lim*, and Jong-Hoon Ryu*

Department of Chemical Engineering, The University of Suwon, Hwaseong, Gyeonggi 445-743, Korea
[†]Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received for review February 11, 2011; 1st Revision received March 15, 2011; 2st Revision received March 21, 2011; Accepted March 22, 2011)

요 약

본 연구에서는 초임계 이산화탄소를 사용하여 50~90 °C의 온도와 15~30 MPa의 압력범위에서 두 종류의 분산염료(C.I. Disperse Yellow 54, C.I. Disperse Red 60)를 사용하여 폴리에스테르 섬유의 염색에 대한 연구를 수행하였다. 동일압력(30 MPa)과 밀도(700 kg/m³) 조건에서 Red 60을 이용한 초임계유체 염색을 수행한 결과, 온도 증가에 따라 폴리에스테르 섬유 내에 염착되는 염료의 양이 증가하였으며, Red 60의 경우 90 °C, 30 MPa의 염색 조건에서 240분내에 염착평형상태에 도달 하였으나, Yellow 54의 경우는 360분 이상의 염색시간이 요구되었다. 다양한 혼합비율(Red 60/Yellow 54, 0.01~9.0 wt./wt.)로 두 종류의 염료를 배합하여 초임계유체 염색 실험을 수행한 결과 Red 60/Yellow 54의 혼합비에 대한 Red 60/Yellow 54 염착량비는 로그스케일 그래프에서 비례하는 것을 확인하였다. 색상은 두 염료의 중간색인 오렌지색을 얻을 수 있었으며, 색의 짙은 정도는 염료의 혼합비율에 의존하는 것을 확인하였다.

주제어 : 초임계 이산화탄소, 염색, 폴리에스테르, 분산염료

Abstract : The dyeing of polyester fiber with two different disperse dyes (Disperse Red 60 and Disperse Yellow 54) was carried out using supercritical carbon dioxide (SCCO₂) as a dyeing medium at temperatures ranging from 50 °C to 90 °C and at pressures from 15 MPa to 30 MPa. The dye uptake of Disperse Red 60 on polyester fiber was found to increase with temperature at constant pressure and SCCO₂ density (700 kg/m³). At 90 °C and 30 MPa, the dye uptake on polyester fiber increased with dyeing time and the saturation concentration of Red 60 was attained within 240 min, while a longer dyeing time was required for Yellow 54 to reach its saturation concentration. When dyestuff mixtures with mixing ratios of 0.01 to 9.0 (Red 60/Yellow 54) were used, the uptake ratio of the two dyes was found to be proportional to 0.26 power of their mixing ratio. Dyed fibers showed an orange color and the depth of the color depended upon the mixing ratio of the dyestuffs.

Keywords : Supercritical carbon dioxide, Dyeing, Polyester, Disperse dye

1. 서 론

섬유산업에서의 염색공정은 일반적으로 습식공정에 의해 주로 이루어지고 있으며 이러한 습식공정은 다량의 물의 사용이 요구되어 공업용수가 풍부한 지역을 중심으로 집중되어 산업지역이 형성되어왔다. 습식염색공정은 에너지 다소비성 공정이며 다량의 염색폐수에 의한 환경적인 문제점을 지닌

특성을 지닌다. 특히, 현재 습식 염색법에서 폴리에스테르와 같은 소수성 섬유 염색에 사용되는 분산염료는 물에 난용성인 특성을 인해 많은 양의 물의 사용이 필수적이며 염료의 분산성을 향상시키기 위해 약 50~70% 정도의 분산제를 사용하여 염색단계에서 각종 계면활성제가 사용되어 이로 인한 폐수처리에 많은 비용이 소요되고 있다. 이러한 점들은 최근 환경오염에 대한 인식의 향상과 규제가 강화되고 있는 추세로 인해 염색폐수 처리에 대한 기업의 부담이 가중되고 있어 염색폐수 자체를 근본적으로 감소시킬 수 있는 새로운 청정

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jhryu@suwon.ac.kr; gblim@suwon.ac.kr

염색공정 기술의 개발이 요구되고 있다.

습식공정의 문제점을 해결하고자 하는 많은 노력들이 다양한 접근방법으로 연구되어지고 있으며 그 중 초임계 유체를 이용한 건식염색공정이 하나의 대안으로 연구되어지고 있다 [1,2]. 원천적으로 물을 사용하지 않는 무수 염색공정이 가능한 초임계 염색기술(Supercritical Fluid Dyeing, SFD)에 대한 연구는 90년대 초부터 독일, 미국, 일본 및 국내에서 연구되어 왔다. 초임계유체에서는 유체에 대한 어떤 물질의 용해도를 온도와 압력의 미세 변화를 통해 조절할 수 있는 특징을 가지기 때문에 염색 후 염착되지 않고 초임계유체에 용해된 염료는 감압하여 쉽게 분말로 회수할 수 있어 염색 폐수를 줄일 수 있다. 또한, 초임계 이산화탄소의 경우 강한 소수성의 특성을 가지고 있기 때문에 소수성이 높은 분산염료 사용 시 분산제가 필요 없으며, 염색 후 이산화탄소는 상압에서 기화하기 때문에 건조 공정이 필요 없다.

임계압력과 임계온도 이상의 상태에서 존재하는 유체로 정의되는 초임계 유체는 기체와 액체의 중간적 성질을 지니게 되어 압축성 유체의 성질과 액체와 유사한 정도의 높은 밀도를 지닐 수 있어 용질에 대해 매우 높은 용해능력을 갖게 된다. 이러한 초임계유체의 용해력은 이상기체에 비하여 $10^3 \sim 10^6$ 배 또는 그 이상의 경우도 있어 다양한 물질에 대한 추출 및 분리가 가능하며 특히 온도 및 압력 등 비교적 간단한 조작을 통해 유체의 밀도를 자유로이 변형시킬 수 있어 물질에 대한 용해력의 조절과 선택적 분리가 가능한 장점이 있다[3]. 초임계유체로 많은 연구가 이루어지고 있는 이산화탄소의 경우 비교적 낮은 임계 온도(31.5°C)와 압력(7.4 MPa)을 가지며, 온도와 압력의 조작을 통하여 액상, 기상 및 초임계상으로의 상전이가 용이하다. 또한, 비교적 저렴한 비용과 비독성의 특성을 지니고 있으며 비극성적인 성질로 인하여 물에 대해 난용성인 분산염료 등에 대한 용해성이 우수하다. 이러한 특성을 이용하면 수계상에서 분산성에 의존하였던 염색방식과 달리 염료를 초임계 유체에 직접 용해시켜 섬유상에 침투 및 흡착시킬 수 있어 염색공정 전후에 물을 전혀 사용하지 않을 수 있기 때문에 기존의 습식 염색공정에서 필수적인 수처리와 하수처리 및 건조과정을 생략할 수 있으므로 전체적인 염색시간과 에너지를 감축시킬 수 있다. 또한, 염색매체인 초임계유체인 경우 비열이 낮아 에너지 소모량을 크게 감축시켜 상당량의 에너지 절약 효과를 얻을 수 있다. 또한, 고압의 이산화탄소는 섬유를 이루는 고분자의 유리전이 온도나 녹는점을 낮추는 효과가 있어 초임계 염색법을 통하여 기존의 습식염색법보다 약 $20\sim 30^\circ\text{C}$ 정도의 낮은 온도에서 염색을 할 수 있어 추가적인 에너지 절약도 가능하며[4-6], 기존의 방법보다 균염성이 양호하고 섬유에 염착되지 않은 염료의 회수와 재사용이 가능하다.

초임계 염색에 관한 연구는 독일의 Shollmeyer 교수팀에 의해 처음으로 수행되었으며, 그들은 초임계 이산화탄소를 이용하여 polyethylene terephthalate를 안트라퀴논계 분산염료로 염색한 결과 짧은 시간의 염색으로도 기존의 습식염색보다 균염도와 견뢰도면에서 우수한 염색 결과를 얻었다[7]. 이

어 다른 연구그룹에서는 초임계유체 염색을 울과 면 등의 천연섬유에도 적용하였다. Ozcan et al.[8]은 천연섬유인 면을 benzoyl chloride로 처리하여 초임계유체 염색을 수행하였으며, Beltrame et al.[9]도 천연섬유인 면에 대해 C.I. Disperse Blue 3, Red 13 및 Blue 56 등의 세 가지 분산염료와 Lycopene와 C.I. Natural Yellow 27의 두 가지 천연염료를 사용하여 초임계유체 염색에 대한 연구를 수행하였다. De Giorgi et al.[10]은 폴리에스테르 섬유를 분산염료를 이용하여 초임계 유체내에서 염색하여 그 결과를 기존의 습식염색의 결과와 비교하였으며, 견뢰도 면에서 동일한 정도의 결과를 얻었다. 이외에도 초임계 유체내에서 다양한 분산염료에 대한 용해도 측정과 같은 기초특성에 관한 연구와 다양한 종류의 섬유 또는 고분자 필름 등에 대한 초임계유체 내에서의 염착특성에 대한 검증이 지속적으로 수행되고 있다[11-15].

그러나 지금까지의 초임계 염색에 대한 여러 연구들은 단일 염료에 대한 초임계 유체내에서의 용해 특성 검토 또는 단일 염료를 이용한 섬유, 직물, 필름 등에 대한 염착 경향에 대한 연구가 주류를 이루고 있다. 이렇게 단일 염료만을 사용하는 경우 염색된 결과물에 대한 색의 정도는 초임계 유체공정의 온도, 압력 및 염색시간 등 조업조건에 따른 염착량의 많고 적음에 따라 결정되게 되며 다양한 종류의 색상을 얻기 위해서는 각기 다른 염료의 사용과 개발이 필요하다. 이는 기존의 습식염색법에서 단색이외에 여러 색상을 지니는 염료를 혼합하여 다양한 색을 구현하고 있는 점과 비교할 때 색상의 구현도를 저하시킬 수 있는 요인이 될 수 있다. 이에 본 연구에서는 두 가지의 다른 색상을 지니는 분산염료와 대표적인 소수성 섬유인 폴리에스테르 섬유를 사용하여 단일 및 그들의 혼합염료에 따른 초임계 이산화탄소 염색에 관한 연구를 수행하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시약 및 재료

초임계 유체 염색공정의 염색매체로 사용된 이산화탄소는 99.8%의 순도의 것을 사용하였으며, 염색에 사용된 섬유는 정련 및 전처리가 된 100% 폴리에스테르 섬유를 사용하였다. 염료는 퀴놀린(quinoline)계에 속하는 C.I. Disperse Yellow 54 (Yellow 54)와 안트라퀴논(anthraquinone)계의 C.I. Disperse Red 60 (Red 60)를 (주)LG화학으로부터 공급받아 사용하였으며, Figure 1에 사용된 각 염료의 구조식을 나타내었다. 염색된 섬유의 염착량 분석을 위해 사용된 용매는 99%의 순도를 가진 시약급의 monochlorobenzene을 사용하였다.

2.2. 초임계유체 염색실험 장치 및 방법

초임계 이산화탄소를 이용한 염색 실험장치의 개략도를 Figure 2에 나타내었으며, 실험은 $50\sim 90^\circ\text{C}$, $150\sim 30\text{ MPa}$ 의 온도, 압력범위에서 수행하였다. 초임계유체 염색조는 40 MPa 까지 견딜 수 있는 외경 1/2 inch 고압용 튜브를 사용하였다. 염료는 염료간의 응집현상을 방지하기 위해 유리구슬(glass

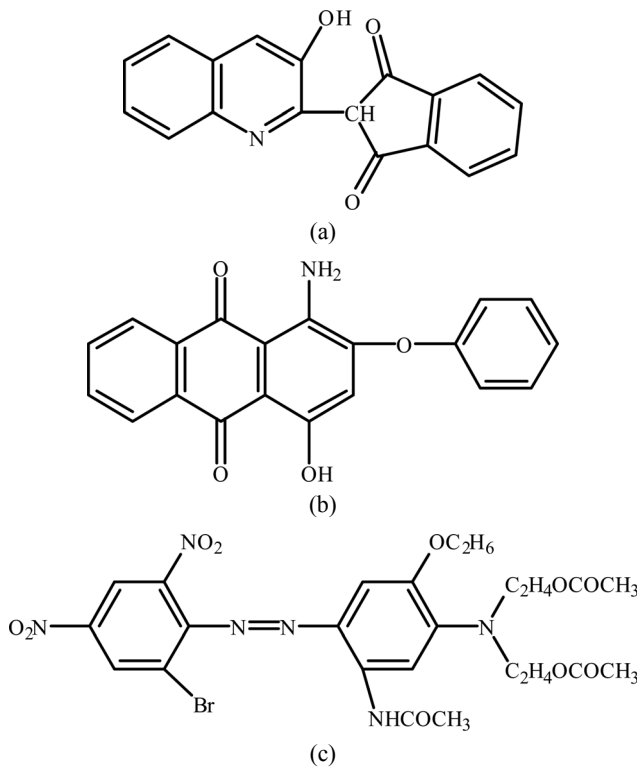


Figure 1. Chemical structure of disperse dyes: (a) C.I. Disperse Yellow 54 and (b) C.I. Disperse Red 60.

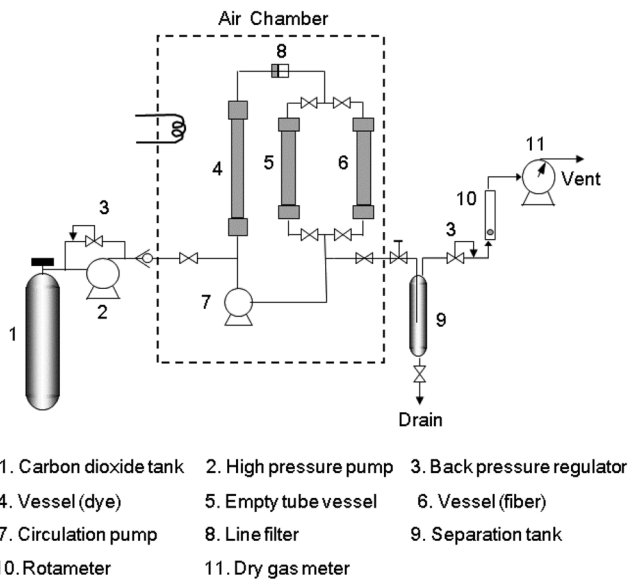


Figure 2. Schematic diagram of the supercritical fluid dyeing apparatus used in this study.

bead)을 염료와 교대로 충전하였으며, 염료조는 위아래에는 유리솜(glass wool)을 넣어 염료의 비산을 방지하였다. 이산화탄소는 가스부스터(Gas Booster, model AGD-75, Haskel)를 이용하여 가압하였으며, 가압된 이산화탄소는 후방압력조절기(Tescom, 26-1700)를 통해 공정 압력으로 조절된 후 공급되었다. 가압된 이산화탄소는 공기 항온조에서 공정 조건으로

예열된 후 염료와 실이 들어있는 염료조와 염색조로 각각 주입되었다. 염료조와 염색조 내부의 이산화탄소가 공정 온도와 압력에 도달하게 되면 이산화탄소 공급밸브를 잠근 후 고압순환펌프(Mini-pump, 396)를 이용하여 초임계 이산화탄소를 염료조와 내부가 빈 고압튜브로 순환시켜 염료가 초임계 이산화탄소에 포화되도록 하였다. 염료의 포화를 위한 초임계 이산화탄소의 순환시간은 Tsai 등[16]의 연구를 기초로 하여 15분으로 고정하고 실험을 수행하였다.

이후 염료가 용해된 초임계 이산화탄소는 폴리에스테르 섬유가 채워진 염색조로 공급되고 염료가 채워진 염료조과 폴리에스테르 섬유가 채워진 염색조로 순환되면서 일정시간동안 염색을 수행하였다. 주어진 실험조건에서 15~360분의 시간 동안 염색을 수행한 후 초임계 이산화탄소와 염료 혼합유체는 빠르게 분리조로 배출되고, 배출된 이산화탄소와 염료는 분리조내에서 이산화탄소의 기화에 의해 분리되고 기화된 이산화탄소는 외부로 방출되고 염료는 분리조내에 모여지게 된다. 염색실험은 Yellow 54와 Red 60 각각의 단일염료를 사용하여 조업조건에 따른 염색경향을 검토하여 혼합염료를 이용한 실험을 위한 기본 조업조건을 선정하였으며 이후 두 염료를 일정 비율로 혼합하여 선정된 조업조건에서 폴리에스테르 섬유를 염색하여 염료의 혼합비에 대한 염색 하고 각 염료의 염착량 등을 관찰하였다.

2.3. 염착량 분석

초임계유체 염색실험에 의하여 얻어진 섬유내 염료의 염착량을 측정하기 위하여 Yellow 54, Red 60 염료를 각각 monochlorobenzene에 용해시켜 0.001~0.04 kg/m³ 범위의 표준용액을 제조하여 자외선 분광계(JASCO, V-530)를 사용하여 각각의 염료에 대해 800~200 nm 파장 영역에서 각 염료별 특성 분석파장을 구하였고 구해진 각 염료의 특성 분석 파장을 기초하여 검량선을 작성하였다. 실험에 사용된 Yellow 54, Red 60 염료는 각각 449 nm, 516 nm에서 최대 흡광도를 나타내었으며, 이 파장을 각 염료의 염착량 측정을 위한 분석파장으로 사용하였다. 두 가지 서로 다른 염료를 혼합하여 실험한 섬유에 대한 염착량 측정은 각 염료의 측정 파장에서 발생하는 간섭효과에 의해 나타날 수 있는 각 염료별 고유의 염착량 측정오차를 보정하기 위해 각 염료의 표준용액에서 나타나는 다른 염료의 분석파장에서의 흡광도를 측정하여 간섭효과에 따른 영향을 보정하여 검량선을 작성하였다. 염색 실험에 의해 얻어진 폴리에스테르 섬유에 염착된 염료의 정량 측정은 염색된 시료 일부를 채취하여 그 전체 무게를 측정하고 섬유를 monochlorobezene에 넣어 가열하여 염료를 섬유에서 완전히 탈착시킨 후 염료가 용해되어 있는 용액을 자외선 분광계를 이용하여 섬유에 염착된 염료의 총량을 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 온도의 영향

초임계 유체를 이용한 염색은 온도, 압력, 밀도 및 염색시

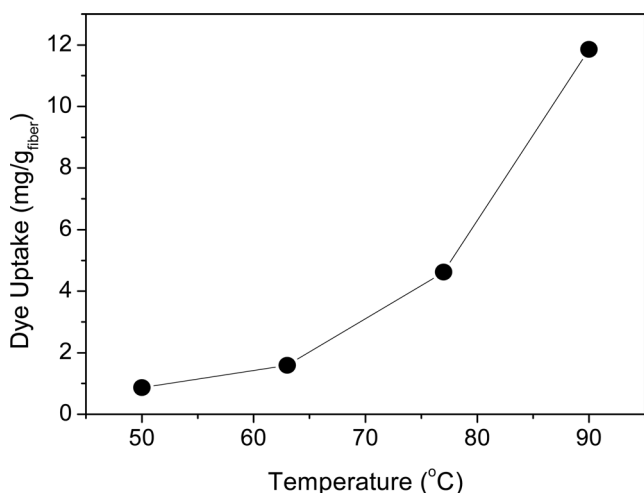


Figure 3. Effect of temperature on the uptake of Red 60 at a constant pressure of 30 MPa (dyeing time: 120 min).

간 등의 많은 조업변수에 의해 염료의 염착 정도가 결정되어진다. 혼합염료를 사용한 초임계 유체 염색 실험 조건을 선정하기 위해 단일 염료만을 사용하여 염색온도, 압력 및 염색시간에 대한 경향을 검토하였다. 온도에 의한 염색 경향은 동일한 압력과 이산화탄소의 밀도 조건하에서 검토하였으며 동일한 압력에서의 염색은 압력을 30 MPa로 고정하고 Red 60 염료를 사용하여 50~90 °C 사이에서 120분 동안 온도를 변화하여 폴리에스테르 섬유 염색을 수행하였다. 육안적 관찰 결과 동일압력 조건에서 온도가 50 °C에서 90 °C로 증가함에 따라 염색의 균염성이 증가하였으며, 염색된 색조 또한 선명하고 진하게 나타나는 경향을 보였다.

Figure 3에서는 자외선 분광계를 사용하여 각각의 온도조건에서 섬유에 염착된 염료 양 측정 결과를 나타내고 있다. 육안적 관찰 결과와 유사하게 단위 중량의 섬유에 대한 염료의 염착량이 50 °C에서는 약 0.86 mg, 63 °C에서는 1.60 mg, 77 °C에서는 4.62 mg으로 온도가 증가함에 따라 점진적으로 증가하였으며, 90 °C에서는 약 11.85 mg으로 급격한 증가를 보였다. 실험 결과 상대적으로 높은 밀도를 가지는 50 °C (870 kg/m³)에서보다 밀도가 낮은 90 °C (700 kg/m³)에서 더 많은 염료가 염착된 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 초임계 이산화탄소가 가지는 염료에 대한 용해도 차이와 섬유의 가스화에 따른 영향으로 설명할 수 있다. 즉, 동일압력에서 온도가 증가함에 따라 초임계 이산화탄소의 밀도는 감소하나 Red 60에 대한 초임계 이산화탄소의 용해도는 증가하게 된다[17]. 또한, 기존의 습식염색법처럼 낮은 온도조건에서 염료가 폴리에스테르 섬유 내로 침투하기 어려운 반면, 높은 온도조건에서는 폴리에스테르 섬유의 팽윤(swelling)과 초임계 이산화탄소의 물질전달 속도 증가로 염료가 더 빠르게 섬유로 침투하여 염착될 수 있다[18].

3.2. 온도와 압력의 영향

동일한 초임계 이산화탄소 밀도 조건에서 온도에 대한 영

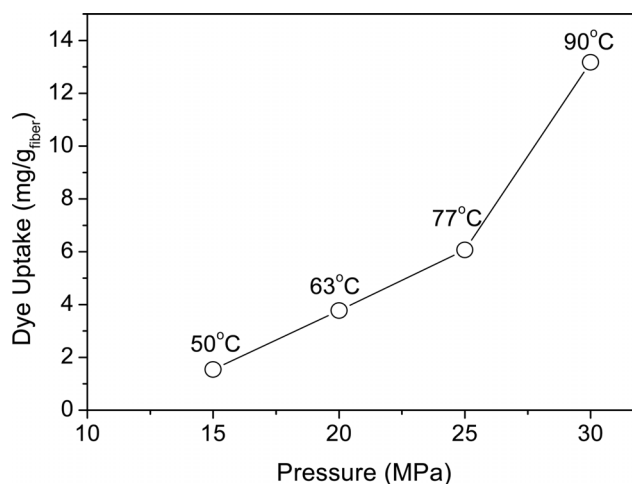


Figure 4. Effect of dyeing temperature and pressure on the uptake of Red 60 at a constant CO₂ density of 700 kg/m³ (dyeing time: 240 min).

향을 관찰하기 동일압력 조건에서 온도의 변화에 따른 염색 실험을 통해 염색효과가 가장 우수하였던 실험 조건인 90 °C, 30 MPa에서 이산화탄소가 가지는 밀도(700 kg/m³)를 기준으로 온도와 압력 조건을 동시에 변화시켜 동일밀도 조건에서 온도의 변화에 대한 Red 60 염료의 염색 경향을 검토하였다. 동일한 밀도 조건을 위한 온도와 압력 이외의 염료의 용해를 위한 염색 전단계 시간과 염색시간은 각각 15분과 240분으로 고정하여 수행하였다. 실험에 수행된 조건은 50~90 °C의 온도와 15~30 MPa의 압력 범위에서 수행되었다. 이와 같은 실험을 통해 얻어진 염색시료들을 육안적으로 관찰한 결과 50 °C, 15 MPa의 조업조건인 경우 섬유의 염색 상태가 전체적으로 균일하지 못하고 연한 색조를 나타낸 반면 90 °C, 30 MPa로 온도와 압력이 증가할수록 균일한 염색과 선명하고 진한 색조를 나타내었다.

Figure 4에서는 폴리에스테르 섬유에 염착된 염료의 염착량을 나타내고 있다. 그림에서 보는바와 같이 염료의 염착량은 동일밀도 조건에서 온도가 높아짐에 따라 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 앞에서 설명한 바와 같이 동일 밀도 조건에서 염료의 초임계 이산화탄소에 대한 용해도가 더 높은 온도에서 더 큰 값을 가지게 되고, 동일 밀도 조건에서 온도 증가에 따라 폴리에스테르 섬유의 팽윤성 증가하게 된다. 그러므로 염료가 용해된 초임계이산화탄소의 침투가 용이하고 염료가 섬유 깊숙이 침투할 수 있어 염착량이 증가하며 더 진한 색을 나타내게 된다.

3.3. 염색시간의 영향

염색 공정에서 중요한 변수 중 하나인 염색시간의 변화에 따른 Yellow 54, Red 60 염료의 염색에 대한 영향을 살펴보았다. 선행된 실험을 통해 염색효과가 가장 우수하였던 90 °C, 30 MPa의 온도, 압력 조건에서 15~360분간 염색을 수행하였다. 염색 시간에 따라 염색된 폴리에스테르 섬유의 사진을 Figure 5에 나타내었으며, 그림에서 보는 것과 같이 두 염료


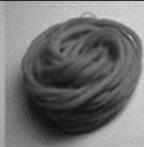
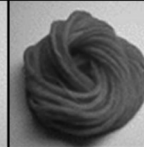
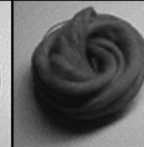
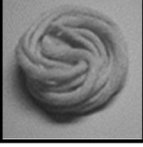
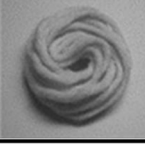
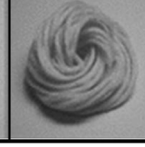
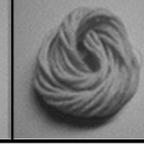
Dyeing Time (min)	30	60	120	240
Red 60				
Yellow 54				

Figure 5. The effect of dyeing time on the color of polyester fibers dyed at 90 °C and 30 MPa.

모두 염색시간이 증가함에 따라 균일하고 더 진한 색조를 보였다. Figure 6과 7에서는 두 염료를 대상으로 염색시간에 따라 얻어진 섬유에 염착된 염료의 양을 나타내었다. 두 가지 염료 모두 15분에서 120분까지 염색 시간에 따라 염착량이

일정하게 증가하였으며, 120분 이후의 염색 시간에서는 비교적 완만한 기울기의 염착량 증가를 보였다. Red 60의 경우 240분 내에 염착평형상태에 도달하였으나, Yellow 54의 경우는 360분 이상의 염색시간이 요구되었다.

동일한 염색시간에서 Red 60 염료가 Yellow 54에 비해 동일조건에서 3~4배 정도 더 높은 염착량을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 이유는 90 °C, 30 MPa의 온도, 압력 조건에서 초임계 이산화탄소가 Red 60 염료에 대해 가지는 용해도가 Yellow 54에 비해 약 3배 정도 높은 값을 가지며[17,18], Red 60 염료가 폴리에스테르 섬유와의 친화력이 더 높기 때문으로 사료된다. 이러한 기본 염색 조건 검토를 통하여 이후 혼합염료를 이용한 실험에서는 90 °C, 30 MPa의 조건에서 염색시간을 240분으로 고정하여 수행하였다.

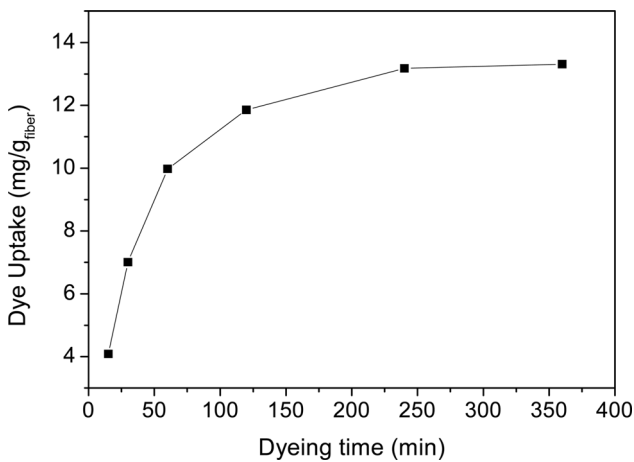


Figure 6. Effect of dyeing time on the dye uptake for Red 60 at 90 °C and 30 MPa.

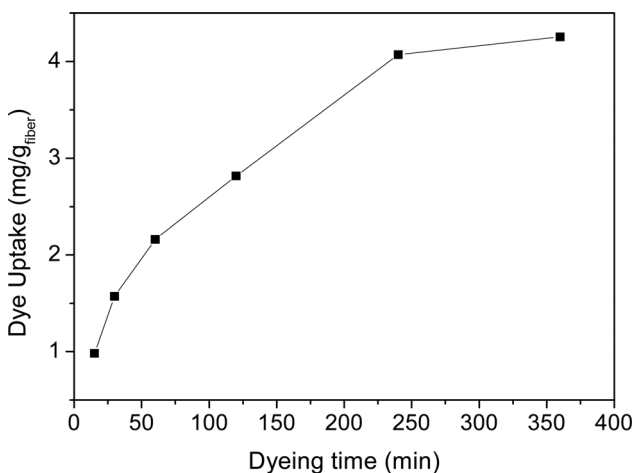


Figure 7. Effect of dyeing time on the dye uptake for Yellow 54 at 90 °C and 30 MPa.

3.4. 혼합염료 영향

Yellow 54와 Red 60의 혼합염료를 이용한 초임계 이산화탄소 염색을 통해 얻어진 시료의 염색정도는 발현된 색상의 상태와 섬유에 염착된 각 염료의 염착량을 측정하여 조사하였다. Yellow 54와 Red 60의 혼합 염료를 이용하여 수행된 초임계 이산화탄소 염색 실험은 선행된 기본 조업조건 검토를 통하여 충분한 염색이 이루어지는 조건으로 선정한 90 °C, 30 MPa의 조건에서 240분 동안 수행되었다. 두 염료는 각각의 염료 원료 자체를 일정크기의 표준체를 이용하여 단순히 혼합하여 염료 반응기에 충전하여 사용하였으며, 초임계 이산화탄소에 염료를 용해시킨 후 폴리에스테르 섬유의 염색을 수행하였다. 염료의 혼합비는 두 염료의 중에서 색체가 상대적으로 진한 Red 60의 양을 조절하여 Red 60/Yellow 54의 무게 비율을 0.01에서 9.0 범위까지 변화를 주었다.

Red 60/Yellow 54의 혼합비율에 따라 염색된 섬유의 염색정도를 육안적으로 관찰하였을 경우, Figure 8에서 보여주는 것과 같이 상대적으로 진한 색체를 지닌 Red 60 염료의 비율이 매우 적은 경우에도 주황색에 가까운 색을 얻을 수 있었고 Red 60의 염료 비율이 증가할수록 붉은 색에 가까운 진한 주홍색을 보였다. 특히, 두 염료의 중량비가 1 이상일 경우 염색된 시료에서는 Yellow 54 염료의 영향을 육안적으로 확인하기 어려웠다.

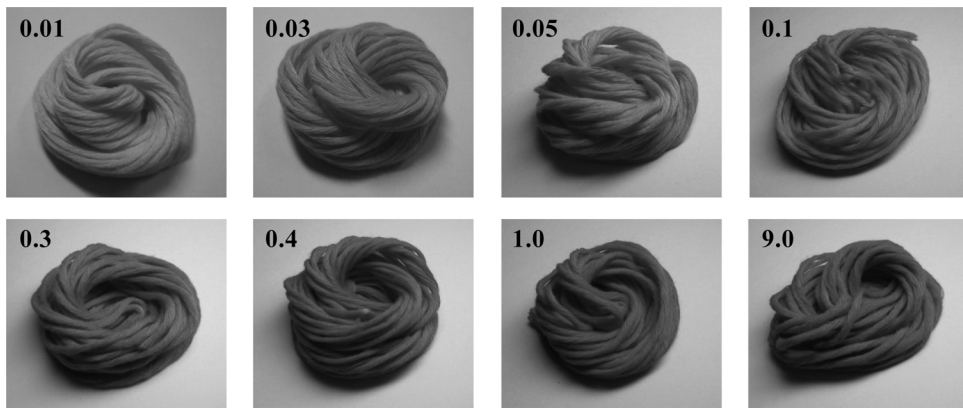


Figure 8. The effect of mixing ratio of Red 60/Yellow 54 on the color of polyester fibers dyed for 240 min.

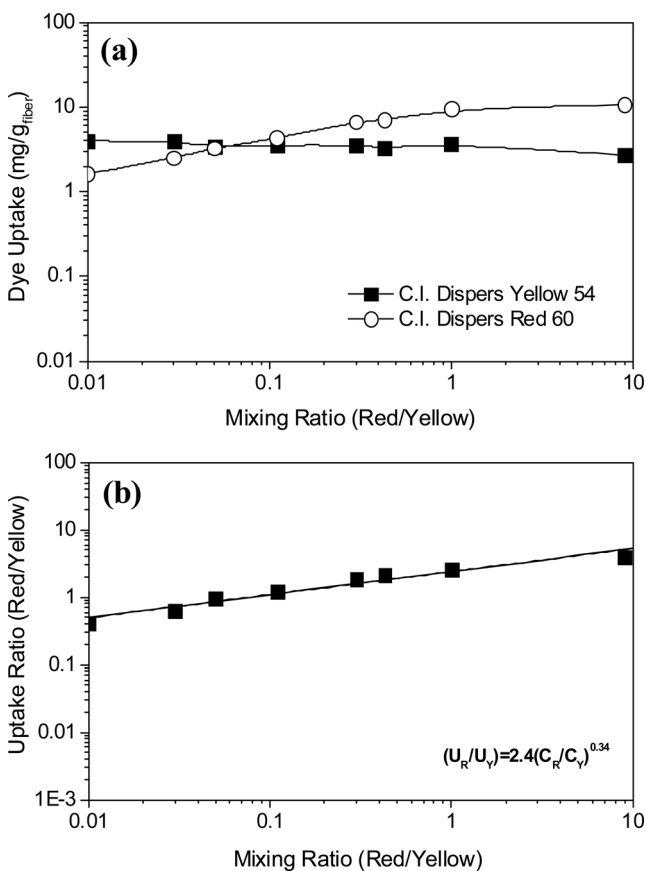


Figure 9. Linear correlation of the dye uptake (a) and uptake ratio (b) with the mixing ratio of Red 60/Yellow 54 for 240 min. U_R = uptake of Red 60, U_Y = uptake of Yellow 54, C_R = concentration of Red 60, and C_Y = concentration of Yellow 54.

혼합비 변화에 따른 염착량 변화는 Figure 9에 나타내었다. Figure 9(a)에 나타낸 바와 같이 혼합 염료내 Red 60 비율이 증가함에 따라 염색된 섬유의 단위 중량당 Red 60의 염착량이 1.8 mg부터 약 10 mg까지 증가하였으며, Red 60 만을 사용하였을 경우 가지는 최대 염착량에 비해 약 23% 정도 감소한 값을 보이고 있다. 반면에 Yellow 54의 경우 약 4 mg 정도

의 염착량 수준에서 약간의 염착량 저하가 이루어 졌으나 Yellow 54의 단일 염료만을 사용한 경우와 유사한 수준의 염착량을 가지고 있음을 알 수 있다. Figure 9(b)는 혼합 염료량의 비에 따른 염료 염착량 비율의 변화를 나타내고 있으며, 실험 측정 자료로부터 관계식을 유도한 결과 두 염료의 염착량의 비(U_R/U_Y)는 혼합량의 비(C_R/C_Y)의 약 1/3승에 비례하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 혼합 염료가 사용된 경우 하나의 염료가 다른 염료의 용해도에 영향을 주어 초임계 이산화탄소에 대한 각 염료의 고유 용해도가 변화하고[19], 두 염료의 폴리에스테르 섬유에 대한 친화력이 서로 다르기 때문인 것으로 사료된다. 이에 대한 명확한 원인 규명을 위해서는 향후 다양한 종류의 혼합 염료를 이용한 초임계유체 염색에 대한 체계적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

4. 결론

본 연구에서는 초임계 이산화탄소를 사용하여 소수성 합성 섬유인 폴리에스테르 섬유를 두 종류의 분산염료 Yellow 54 과 Red 60으로 염색하였으며, 온도, 압력 및 염색시간 등의 공정변수가 초임계 이산화탄소 염색에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. Red 60을 사용한 경우 온도가 증가함에 따라 폴리에스테르 섬유에 대한 염료의 염착량이 증가함을 확인할 수 있었다. 두 염료를 혼합하여 초임계유체 염색 실험을 한 결과 두 염료의 혼합비 조절을 통하여 각 염료의 고유 색상이 절충된 중간 색상을 얻을 수 있었다. 실험 결과로부터 분산염료를 이용한 폴리에스테르 섬유의 염색 공정에 초임계유체가 염색 용매로 사용될 수 있으며 염료의 혼합을 통해 다양한 색상의 염색에도 적용될 수 있음을 확인하였다.

참고문헌

1. Saus, W., Knittel, D., and Schollmeyer, E., "Dyeing of Textiles in Supercritical Carbon Dioxide," *Tex. Res. J.*, **63**(3), 135-142 (1993).
2. 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), 310-316 (1996).
3. McHugh, M. A., and Krukonis, V. J., *Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice*, 2nd ed, Butterworth-Heinemann, 1994, pp. 1-16.
 4. Hendrix W. A., “Progress in Supercritical CO₂ Dyeing,” *J. Ind. Textiles*, **31**(1), 43-56 (2001).
 5. Wang, W. V., Kramer, E. J., and Sachse, W. H., “Effects of High-Pressure CO₂ on the Glass Transition Temperature and Mechanical Properties of Polystyrene,” *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **20**(8), 1371-1384 (1982).
 6. Koga, T., Seo, Y. S., Shin, K., Zhang, Y., Rafailovich, M. H., Sokolov, J. C., Chu, B., and Satija, S. K., “The Role of Elasticity in the Anomalous Swelling of Polymer Thin Films in Density Fluctuating Supercritical Fluids,” *Macromolecules*, **36**(14), 5236-5243 (2003).
 7. Schollmeyer, E., Knittel, D., Buschmann, H. J., Schneider, G. M., and Poulakis, K., “Dyeing in Supercritical Fluids,” German Patent DE 3906724A1 (1990).
 8. Ozcan, A. S., Clafford, A. A., Bartle, K. D., and Lewis, D. M., “Dyeing of Cotton Fibres with Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide,” *Dyes and Pigments*, **36**(2), 103-110 (1998).
 9. Beltrame, P. L., Castelli, A., Selli, E., Mossa, A., Testa, G., Bonfatti, A. M., and Seves, A., “Dyeing of Cotton in Supercritical Carbon Dioxide,” *Dyes and Pigments*, **39**(4), 335-340 (1998).
 10. De Giorgi, M. R., Cadoni, E., Maricca, D., and Piras, A., “Dyeing Polyester Fibres with Disperse Dyes in Supercritical CO₂,” *Dyes and Pigments*, **45**(1), 75-79 (2000).
 11. Park, M. W., and Bae, H. K., “Solubility Measurement and its Correlation of Disperse Dye in Supercritical HFC-134a,” *Hwahak Konghak*, **40**(6), 715-718 (2002).
 12. Joung, S., and Yoo, K., “Solubility of Disperse Anthraquinone and Azo Dyes in Supercritical Carbon Dioxide at 313.15 to 393.15 K and from 10 to 25 MPa,” *J. Chem. Eng. Data*, **43**(1), 9-12 (1998).
 13. Cho, S. M., Choi, S. C., and Lyu, J. H., “Dyeing of Polypropylene Fibers in Supercritical Carbon Dioxide,” *J. Korean Fiber Society*, **38**(11), 564-576 (2001).
 14. Yong, K. J., Park, Y. H., Yoo, K. P., Lee, H. J., and Nam, S. W., “Dyeing Property of Aramid Spun Yarn with Disperse Dyes in Circulated Supercritical Fluid Dyeing,” *J. Korean Fiber Society*, **40**(5), 463-471 (2003).
 15. Ihm, B.-H., Choi, J.-H., and Shim, J.-J., “Diffusion Rate of C. I. Disperse Yellow 54 Dye in PTT and PET Textiles in the Presence of Supercritical Carbon Dioxide,” *Clean Tech.*, **13**(4), 244-250 (2007).
 16. Tsai, C.-C., Lin, H.-M., and Lee, M.-J., “Solubility of Disperse Yellow 54 in Supercritical Carbon Dioxide with or Without Cosolvent,” *Fluid Phase Equil.*, **260**(2), 287-294 (2007).
 17. 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**(5), 985-989 (1999).
 18. Bonavoglia, B., Storti, G., Morbidelli, M., Rajendran, A., and Mazzotti, M., “Sorption and Swelling of Semicrystalline Polymers in Supercritical CO₂,” *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **44**(11), 1531-1546 (2006).
 19. Jinhua, Z., Mingxian, X., Xueyan, L., and Chunmian, L., “Measurement and Correlation of Solubilities of C.I. Disperse Red 73, C.I. Disperse Blue 183 and Their Mixture in Supercritical Carbon Dioxide,” *Chin. J. Chem. Eng.*, **18**(4), 643-653 (2010).