

## 초임계 염색 기술

김태완, 박건환, 공원배, 이윤우\*

서울대학교 화학생물공학부, 화학공정신기술연구소  
서울특별시 관악구 관악로 1

(2017년 12월 18일 접수; 2017년 12월 28일 수정본 접수; 2017년 12월 28일 채택)

## Supercritical Dyeing Technology

Taewan Kim, Geonhwan Park, Wonbae Kong, and Youn-Woo Lee\*

Seoul National University School of Chemical and Biological Engineering, Institute of Chemical Process  
1, Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul 08826, Korea

(Received for review December 18, 2017; Revision received December 28, 2017; Accepted December 28, 2017)

### 요 약

환경 오염에 대한 사회적 요구가 증가하고 염색 공정 폐수 배출에 대한 규제가 강화되면서 기존 수계 염색에서 발생하는 다량의 폐수와 에너지 낭비를 근본적으로 해결하기 위한 대안으로 초임계 염색 공정이 주목 받고 있다. 초임계 염색 공정에서는 기존 수계 염색에서 염색 용매인 물 대신 이산화탄소만을 사용하기 때문에 발생하는 폐수가 전혀 없고 미 고착 염료와 이산화탄소를 재사용 할 수 있다는 점에서 친환경적이다. 또한 염색 이후 추가적인 건조공정 없이 건조된 섬유를 얻을 수 있어 에너지 소비를 줄일 수 있다. 본 논문에서는 먼저 초임계 염색 공정의 발전배경과 현재 우리나라에서의 연구를 정리하였으며 초임계 염색의 원리와 기존 수계염색과의 장단점을 비교 설명하였다. 원리를 보다 자세히 설명하기 위해 초임계 이산화탄소와 염료 사이의 용해도를 비롯해 초임계 이산화탄소와 섬유에서 염료의 분배계수 및 물질전달 연구를 정리하였고, 현재 연구의 한계점과 연구방향을 제시하였다. 또한 초임계 염색 설비 내에서의 염료의 동적거동에 대하여 토의하였으며 전 세계적으로 개발된 초임계 염색 설비를 정리하였다. 마지막으로 현재 초임계 염색 공정의 최적화와 폴리에스터를 제외한 다른 합성섬유와 천연섬유에 적용하기 위해 필요한 연구개발 방향을 제시하였다.

**주제어 :** 초임계 염색, 초임계 이산화탄소, 용해도, 분배계수, 물질전달, 상용화

**Abstract :** As the social demands for environmental pollution increase and regulations on the dyeing process wastewater are strengthened, supercritical dyeing process has been attracting attention as an alternative technology to reduce wastewater and energy consumption. In the supercritical dyeing process where carbon dioxide is used as a solvent instead of water as a solvent, there is no wastewater generated. The unfixed dyes can be reused later which makes the process environment-friendly. Also, after dyeing process, dried textiles can be obtained without additional drying process, which makes the process energy efficient. In this article, we have summarized the development of the supercritical dyeing process along with the research in Korea today and compared the principle of supercritical dyeing process with conventional dyeing process. To further explain the principle, studies of the distribution factor and mass transfer of dyes in supercritical carbon dioxide and fibers, as well as solubility between supercritical CO<sub>2</sub> and dyes are discussed. The dynamic behavior of dyes in supercritical dyeing apparatus and summary of the supercritical dyeing facilities developed around the world are also discussed. Finally, we suggest the direction of research and development for optimization of supercritical dyeing process and application to synthetic fibers and natural fibers except for polyester.

**Keywords :** Supercritical dyeing, Supercritical carbon dioxide, Solubility, Distribution coefficient, Mass transfer, Commercialization

\* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ywlee@snu.ac.kr; Tel: +82-(0)2-880-1883; Fax: +82-(0)2-888-7295

doi: 10.7464/ksct.2018.24.1.001 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## 1. 서론

현재 섬유 산업은 제품의 부가가치를 높이기 위하여 새로운 섬유 소재의 개발과 다양한 섬유 가공 공정에 주목하고 있다. 다양한 섬유 가공 공정 중 염색 공정은 섬유의 외관 및 촉감의 변화와 밀접하게 관련되어 있다. 기존의 염색공정은 물을 염색매체로 사용하는 수계 염색이 주를 이루고 있다. 그러나 기존의 수계 염색의 경우 1 kg의 섬유를 염색하기 위하여 약 100~150 L의 폐수를 발생시키며 온도 유지 및 건조에 많은 에너지를 소비하는 등 에너지 소비 및 환경오염측면에서 문제점이 제기되었다. 2000년대 이후 쏟아지는 친환경 이슈에 대응하여 세계적인 의류 브랜드를 중심으로 친환경 생산 및 공정 설비에 대한 관심이 집중되고 있으며 예로 Greenpeace의 의류제품 Detox 캠페인[1], ZDHC (Zero Discharge of Hazardous Chemical Groups)의 유해물질 배출 규제[2], SAC의 Higg Index [3] 등 많은 기업과 단체들이 친환경 의류 생산에 대한 구체적인 전략을 수립하여 활동하고 있다. 국내의 경우에도 환경 규제에 대한 사회적 요구가 증가하고 있으며, 염색 공정 폐수 배출에 대한 규제를 강화하는 추세이다.

이러한 요구에 부응하여 염색공정에서 발생하는 다량의 폐수와 에너지 낭비의 근본적인 기술적 해결로써 초임계 염색 기술이 주목을 받아 왔다. 초임계 염색 기술은 독일의 Schollmeyer 교수 연구팀이 1988년 최초로 개발하면서 이에 대한 관심이 집중되었고, 많은 대학교와 기업체, 연구소에서 경쟁적으로 연구가 진행되면서 발전하였다. 이를 바탕으로 현재까지 전 세계 많은 기업들이 초임계 염색 설비를 제조하려는 시도를 하였고, 특히 네덜란드의 DyeCoo Textile Systems BV사가 최

초로 상용화 장치를 선보였다. 국내에서도 1995년부터 초임계 염색에 대한 연구가 진행되었고[4], 최근 (주)대주기계 기술연구소에서 5 L급 초임계 유체 염색용 Pilot 설비를 구축하고 섬유와 분산성 염료의 조건에 따른 염색공정 및 성능 실험을 진행 하고 있다. 본 논문에서는 초임계 염색에 대한 소개와 초임계 염색기술에 관련된 현재까지의 연구와 초임계 염색공정의 향후 연구 방향을 다루었다.

## 2. 초임계 염색의 원리

초임계 유체란 임계 압력 및 임계 온도 이상의 조건을 갖는 상태에 있는 물질로 정의되며 일반적인 액체, 기체와는 다른 특성을 가진다. 초임계 상태에서 유체는 기체에 가까운 저점도와 높은 확산성을 가지면서 동시에 액체에 가까운 고밀도 유체로서 높은 용해력을 가진다. 용해력, 이온곱 등의 평형 물성이나 확산계수, 밀도 등의 수송물성으로 나타낼 수 있는 용매특성을 상변화 없이 온도와 압력의 조절로 쉽게 변화시킬 수 있어 그 응용성이 다양하고 반응, 분리, 추출, 입자 제조 등 많은 분야에서 연구가 이루어지고 있다. 대표적으로 사용되는 초임계 유체는 이산화탄소이다. 용매로써 이산화탄소는 물 다음으로 경제적이며 불연성 기체로 화재사고를 미연에 방지할 수 있다. 또한 독성이 없어 유출사고에도 비교적 안전한 편이다. 이산화탄소는 7.38 MPa, 31.1 °C의 임계점을 가지며, 다른 유체에 비해 손쉽게 초임계 상태로 만들 수 있어 에너지 절약 공정을 만들 수 있다.

초임계 염색 공정은 기존 수계 염색 공정에서 염색매체로 사용하는 물을 초임계 이산화탄소로 대체한 공정이다. 초임계 상

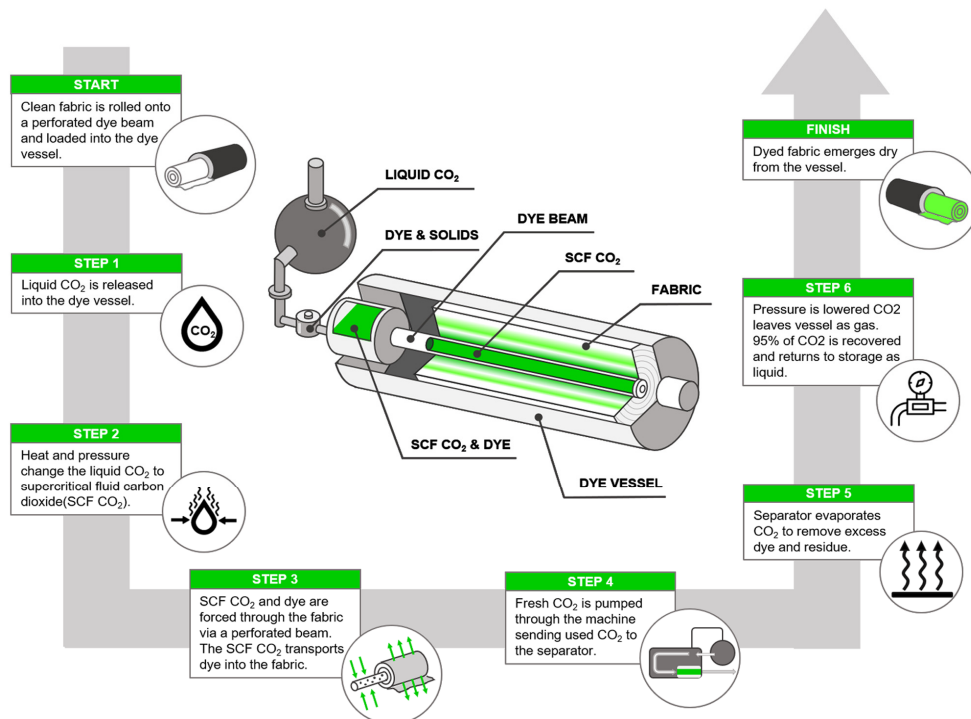


Figure 1. Supercritical carbon dioxide dyeing process.

태의 이산화탄소는 물에 잘 녹지 않는 기존의 분산 염료를 비교적 잘 녹이며 소수성 고분자로 이루어진 섬유에 대해 높은 침투력을 가지고 있기 때문에 분자량이 큰 염료입자를 섬유 내부구조로 쉽게 운반시킬 수 있다. 따라서 초임계 염색은 용해력이 높은 초임계 상태의 이산화탄소에 염료를 용해시킨 후 가소 작용으로 팽윤된 섬유 내부로 초임계 이산화탄소와 함께 분자량이 큰 염료를 침투시키는 것이다. 이후 염료는 섬유 고분자 및 초임계 이산화탄소와 평형을 이루게 되고 분배계수에 해당하는 비율만큼의 염색이 이루어지게 된다. 염색이 완료된 이후 감압이 진행되면 분자량이 작은 이산화탄소는 섬유로부터 쉽게 빠져나와 팽윤이 진행되었던 고분자는 사슬 간 거리를 회복하고 용해력을 잃어버린 기체 이산화탄소는 분산염료와 쉽게 분리된다. Figure 1에 초임계 염색 전체 공정을 설명하였다[5].

초임계 염색 공정은 기존 수계 염색 공정에 비해 많은 이점이 있다. 첫째로 가장 큰 차이점은 염료를 녹이고 확산시키는 염색매체가 다르다는 점이다. 물은 액체로 확산계수가 작고 표면장력이 커 섬유내부구조로의 침투속도가 느리며 추가적인 건조공정을 통해 잔류 수분을 제거해야 한다. 그러나 이산화탄소의 경우 확산속도와 침투속도가 빨라 평형까지 도달하는 시간이 짧고 감압 시 기체 이산화탄소로 변하기 때문에 별도의 건조공정 없이 건조된 염색 섬유를 얻을 수 있다. 두번째로 수계 염색에서는 물에 잘 녹지 않는 분산염료를 고르게 분산시키기 위해 염료입자를 1~2  $\mu\text{m}$  크기 분쇄하고 수많은 분산제를 사용한다. 그러나 초임계 염색 공정에서는 초기 그레놀라(granular) 형태의 염료를 그대로 사용할 수 있고, 별도의 분산제를 사용하지 않기 때문에 경제적이며 친환경적이다. 염색 이후 감압과정으로 순수한 이산화탄소와 염료를 완전 분리할 수 있고, 이렇게 분리된 이산화탄소와 염료를 전부 재활용 할 수 있어 폐수나 폐기물의 발생이 전혀 없다. 하지만 기존설비에 비해 초임계 염색 장치비가 비싸고 고압 운전에 대한 진입장벽이 존재하는 등의 문제로 아직까지 폴리에스터를 제외한 많은 종류의 섬유에 대한 염색 기술이 개발되지 않아 확장이 지연되고 있다.

### 3. 초임계 이산화탄소에서의 염료의 용해도 연구

초임계 이산화탄소에 염료물질을 용해함으로써 염색공정은 시작된다. 대다수 초임계 염색에 관한 연구들은 폴리에스터 섬유를 대상으로 진행되었는데, 폴리에스터는 소수성 고분자로 이산화탄소와 친화력이 높고 기존 폴리에스터 염색에

사용하는 분산염료 또한 물에 잘 녹지 않는 소수성 분자로 이산화탄소에 쉽게 녹일 수 있기 때문이다. 기존 분산염료들의 초임계 이산화탄소에 대한 용해도를 측정하거나 계산하는 연구가 1990년대 이후 진행되었다. 2007년에 발간된 “Solubility in Carbon dioxide”에는 온도와 압력에 따른 여러 화합물들의 이산화탄소에 대한 용해도가 수록되어 있으며, 많은 염료에 대한 용해도도 정리 되어있다[6]. 새롭게 합성되는 염료에 대한 용해도 연구도 꾸준히 진행되고 있으며[7,8], 같은 물질이라도 용해도 측정방법에 따라 결과 데이터 범위가 커 여러 연구자들에 의해 반복 측정되며 발표되고 있다.

초임계 이산화탄소에 대한 물질의 용해도 측정은 고압 상평형장치를 이용하며 용해 방식에 따라 흐름법(flow method), 정지법(static method), 순환법(recirculation method)이 있다. 첫째, 흐름법은 초임계 유체 상태에서의 용질의 용해도를 결정하는 대표적인 방법으로 Van Leer와 Paulaitis에 의해 정립되었다[9]. 이산화탄소는 고압 펌프를 통하여 운전 압력까지 가압하며 운전 온도에 도달한 후 용질이 충전된 고압 용기로 흘러간다. 용질이 포화된 초임계 상태의 이산화탄소는 미터링 밸브를 통과하여 대기압으로 방출되고 이때 추출된 용질은 트랩에 담긴 유기용매에 용해되어 수집된다. 고압 충전 용기 내에서 미 용해 용질의 등반 현상을 방지하기 위하여 충전 용기 끝부분에 유리섬유를 사용하거나 별도의 여과시스템을 설치한다. 유기용매 내에 포집된 용질을 정량 분석하여 용해도 계산에 사용한다. 두 번째, 고정법은 McHugh, Seckner와 Yogan에 의해 정립되었으며 외부에서 셀 내부를 볼 수 있도록 고압상평형 장치에 빛이 투과할 수 있는 고압창을 설치한 것이 특징이다[10]. 정량의 용질을 고압평형셀 내에 충전시키고 정량의 액체 또는 고체 이산화탄소를 주입한다. 열적 평형에 도달시킨 후 압력발생기로 평형셀 내의 이동피스톤을 움직임으로써 내부 부피에 변화를 주고 압력을 조절한다. 추가적으로 고압평형셀 내부에 자석교반기를 두어 용질과 이산화탄소의 혼합을 도와준다. 투명창을 통해 내부 상변이 과정을 직접적으로 관찰하며 이슬점과 구름점에서의 온도와 압력을 측정한다. 마지막으로 순환법[11]은 흐름법과 매우 유사하지만 고압 충전 용기를 지속적으로 순환할 수 있도록 순환펌프가 추가적으로 요구되며 용해시간을 원하는 만큼 늘릴 수 있어 평형 도달을 손쉽게 이룰 수 있다. 그 후 내부에 순환되는 초임계 용액을 정량 채취하여 분석한다. Table 1에 고압 상평형

**Table 1.** Advantages and disadvantages of high pressure phase equilibria methods

Methods	Advantages	Disadvantages
Flow method	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Simple sampling</li> <li>• Rapid data acquisition</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Inaccurate flow rate at sampling</li> <li>• Ejection of undissolved solute</li> <li>• No guarantee of equilibrium</li> </ul>
Static method	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Observable with naked eye</li> <li>• Measurable without sampling</li> <li>• Wide range of target materials</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Safety issue of view windows</li> <li>• Difficulty in measurement of multicomponent system</li> </ul>
Recirculation method	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tunable dissolution time</li> <li>• Available for multicomponent systems</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Not applicable to solid phase equilibrium study</li> <li>• Additional cost for circulation pump</li> </ul>

장비를 이용한 용해도 측정 방법의 장단점을 비교하였다.

분산염료의 경우 초임계 이산화탄소에 용해가 비교적 잘 된다고 해도 그 용해도는 몰분율이  $10^{-7} \sim 10^{-5}$  수준으로 장치의 규모가 작을 경우 정량 분석 시 측정오차가 크다. 따라서 대부분 자외선/가시광선 분광계를 이용해 농도를 측정하게 된다. 분광계를 고압 상평형 장치에 직접 설치하여 실시간으로 농도를 측정하는 연구 또한 진행되었다[12,13]. 이 경우 평형 농도뿐만 아니라 실시간 농도 변화도 측정할 수 있다는 장점이 있지만 측정 온도와 압력에 따라서 용질의 몰 흡광계수가 변하기 때문에 이에 대한 추가적인 보정이 필요하며 용매의 극성 성질에 따라 흡광 파장대가 이동할 수 있어 이 또한 보정 해주어야 한다.

열역학적 상태방정식을 이용해 용해도를 간접적으로 예측, 계산하는 연구도 진행되었다[14,15]. 초임계 이산화탄소를 팽창된 액체로 고려하여 액체 상태방정식을 적용한 계산 방법들이 소개되었고[16,17], 최근에는 실제 실험 측정값과 비교하여 보완된 방정식 모델들도 연구되고 있다[18,19]. 그 밖에도 정량 구조 특성 관계식 등의 컴퓨터 소프트웨어를 이용한 계산도 제시되어 염료 분자 구조내의 작용기 특성을 이용하여 용해도를 예측해 낼 수 있다[20-22]. 이러한 방법들은 새로 합성된 염료에 대해 즉각적으로 적용해볼 수 있기 때문에 간편하며, 실제 공정에 도입하기 이전 검토해볼 수 있는 사전 데이터를 제공한다는 점에서 의미가 있다.

#### 4. 초임계 이산화탄소와 염료 사이의 상호작용 연구

폴리에스터 염료는 합성염료로 결정화도나 배열방향에 따라  $80 \sim 125 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 유리전이온도를 가지는 반결정 고분자이다[23]. 합성염료가 초임계 이산화탄소 환경에 있을 때 작은 이산화탄소 분자는 고분자의 비결정 영역의 빈 공간에 쉽게 침투하고 고분자 사슬의 분절운동을 증가시켜 가소성을 부여하게 된다. 이산화탄소의 수축과 고분자의 가소성 증가로 인해 고분자의 유리전이 온도는 일반적인 조건에 비해 초임계 이산화탄소 계 내에서 약  $20 \sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$  감소하게 되며, 이는 추가적인 고분자 내 빈 공간을 증가시키는 팽윤 결과를 가져오게 된다[24]. 이러한 현상으로 인해 염료 내로 염료분자의 확산이 촉진된다[23]. Bach 연구진은 상업적으로 사용되는 폴리에스터 방적사를 대상으로 한 이산화탄소 수축과 팽윤 연구에서 그 변화를 관찰하기 어려워 정확한 데이터를 얻기 어렵다고 밝혔다[25]. 그러한 이유로 대부분의 수축, 팽윤에 관한 연구는 막 형태의 시료[26]에서 진행하거나 두꺼운 단섬유[24] 또는 미연신사(Undrawn Yarn)[27]에서 진행된다. 여러 문헌에서 측정된 결과에 따르면, 이산화탄소의 수축 정도는 최대  $3 \sim 4 \times 10^{-2} \text{ g}_{\text{CO}_2} \text{ g}_{\text{polymer}}^{-1}$ 로 알려져 있다[24-26]. 에탄올, 메탄올 등의 공용매 추가에 따른 팽윤 연구 또한 진행되었다[27]. 공용매의 존재 하에 폴리에스터 염료는 순수한 이산화탄소만 있을 때 보다 더욱 팽윤되는 것을 확인하였고, 초임계 이산화탄소와 공용매 계의 solubility parameter값이 폴리에스터 염료

의 solubility parameter값에 근접함에 따라 팽윤 정도가 선형적으로 증가함을 보였다. 이산화탄소 수축의 결과로 고분자 섬유는 기계적, 물리적 성질이 변화는 것을 연구한 사례도 있다. Bach 연구진은 폴리에스터 시료의 외관 형태 변화와 인장 성질의 변화를 포괄적으로 연구하였다[25].

섬유 재질의 결정화도가 높은 경우 초임계 이산화탄소가 수축되었을 때 그 형태변화가 미미하며[28,29], 비결정성 고분자에서 형태와 결정화도의 변화가 크다고 알려져 있다[30]. 이러한 현상은 폴리에스터를 비롯한 합성섬유의 수축과 열거동을 설명하는 데에 활용할 수 있다[25,28]. 천연섬유에 관한 연구를 진행한 Schmidt 연구진에 따르면 면, 모, 견은  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $280 \text{ bar}$ 의 초임계 이산화탄소에 처리한 후에도 물성 차이가 없었다[31]. 그러나  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  이상에서 1시간 이상 처리할 경우 손상을 야기할 수 있다고 밝혔다.

마지막으로 초임계 염색 공정 중 폴리에스터 섬유에서 이산화탄소의 수축과 가소화로 인해 분자량이 낮은 중합체가 이동할 수 있다. 이들은 분자량이 낮아 초임계 이산화탄소에 쉽게 용해될 수 있고, 염색 과정 중 섬유 내부에서 표면으로 확산되기 때문이다[32]. 이러한 현상은 수용액 상보다는 초임계 이산화탄소에 노출되었을 때 더욱 빈번히 일어나며[32,33] 최종 염색 제품 질에 영향을 끼치고 염색 장비 내의 오염을 일으켜 추가적인 세척 공정이 요구된다[33].

#### 5. 초임계 이산화탄소와 염료의 평형 분배 연구

초임계 염색 공정을 설계하기 위해서는 염료물질이 염료와 초임계 이산화탄소 사이에서 어떻게 분배되는 지에 대한 지식이 필요하다[25]. 폴리에스터 염료는 무게 대비  $3 \sim 10\%$ 의 분산염료를 흡수하며, 운전 온도와 압력이 증가할수록 흡수량도 증가한다[23,25,34-37]. 평형 염료 흡수량과 온도, 압력간의 관계는 퀴시 이중 모델[23]과 확장된 액체 모델[36]을 사용해 성공적으로 설명한 바 있다.

분배 계수란 유체상의 염료 농도에 대한 고분자 섬유 내의 염료농도 비로 정의한다[34,37,38].

$$\text{분배계수} = \frac{\text{고분자 섬유 내의 염료농도}}{\text{유체상의 염료농도}} \quad (1)$$

일반적인 분산염료의 경우 초임계 이산화탄소와 폴리에스터 섬유에 대해서  $10^2 \sim 10^4$ 범위의 분배계수를 가진다[25,34,37,38]. 분배계수는 일정한 온도에서 압력이 증가할수록 감소하는 경향을 보이며, 일정한 밀도에서 분배계수는 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보인다[34,37]. 이는 압력 및 온도 변화에 의해 용해 능력이 뚜렷하게 변화하는 초임계 유체의 특성에 의해 유체상의 염료농도 증가가 고분자 섬유 내의 염료농도 증가보다 뚜렷하게 나타나기 때문이다.

알콜류의 공용매는 초임계 상의 염료 용해도와 고분자내의 염료 농도를 서로 다른 수준으로 증가시켜 분배계수에 영향

을 주게 된다[39,40]. 공용매로 인한 용매력의 강한 상승으로 초임계 상의 염료 용해도는 증가하며 고분자 내의 염료 용해도 또한 극성 공용매로 인한 이산화탄소의 높은 수축과 팽윤 결과로 증가한다[27]. 그러나 공용매로 인한 초임계상의 염료 용해도 증가량이 많아 결과적으로 공용매가 있을 시 분배계수는 감소한다[31,40].

초임계 염색 공정에서 열역학적 지식은 공정변수의 최적화와 효율 개선에 매우 중요하다. 염색 공정시간의 단축을 위해 초임계상에 높은 용해도를 갖게 하는 것과 섬유내의 염료 농도를 높게 하는 것 사이에서 공정변수의 절충이 필요하다. 공용매는 섬유에 대한 염료의 친화력을 떨어뜨림에도 불구하고 높은 압력에서 공용매 없이 달성할 수 있는 염착량을 보다 낮은 압력에서 공용매를 사용함으로써 달성할 수 있기 때문에 공용매의 주입 여부도 취사선택 할 수 있다.

## 6. 초임계 이산화탄소와 섬유 내에서의 염료 물질전달 연구

전통적인 수계 염색 공정과 초임계 염색 공정에서 동역학적 거동은 유사하나 초임계 공정에서 물질전달 속도는 상당히 증대된다[41]. 폴리에스터 내의 이산화탄소 확산을 설명하는 Fick's law을 통해 폴리에스터가 유리전이온도 이상에서 가소화되는 현상을 설명할 수 있다[38,42]. 초임계 이산화탄소에서 폴리에스터 필름, 섬유 내로 분산염료 확산속도는  $10^{-15} \sim 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 로 측정되었고 이는 수계 염색 공정에서 소수성 섬유 내로의 확산속도보다 10~1000배 정도 높은 값이다[38,43]. 이러한 결과는 초임계 이산화탄소가 가소제 역할을 하여 고분자를 팽윤시킴으로써 고분자의 비결정 영역에서 염료 이동성을 향상시키는 것으로 보인다. 온도, 압력 그리고 공용매의 유무에 따른 확산속도도 앞서 설명한 고분자내로의 분배계수와 비슷하게 설명할 수 있다[44]. 확산속도의 온도에 따른 변화는 지수함수와 활성화 에너지의 형태인 아레니우스 식으로 표현할 수 있으며 폴리에스터 내 C.I. Disperse Blue 79의 활성화 에너지는 초임계 이산화탄소 상에서  $67.47 \text{ kJ mol}^{-1}$ 이지만 일반 수용액 상에서는  $187.02 \text{ kJ mol}^{-1}$ 로 초임계 이산화탄소 상에서 월등히 낮음을 알 수 있다[45]. 염료가 고분자 내로 이동할 때 일반 수계 염색에서 보다 초임계 상에서 장벽이 낮기 때문에 확산속도가 빠른 것이다.

한편 염료의 구조적 형태도 확산 속도에 영향을 준다고 알려져 있다. 예를 들어 염료와 고분자들이 특정 작용기에 의해 화학적 결합을 이룬다면 고분자 내 구조로 염료의 확산속도가 감소한다[13]. 염료의 확산거동은 실제로 매우 복잡하여 현재까지 적은 수의 연구가 진행되었다. 여러 염료들의 동시 확산에 관한 연구도 진행되었는데 Ngo 연구진에 따르면 폴리메틸메타아크릴레이트 내의 C.I. Disperse Red 1과 C.I. Disperse Orange 25의 확산속도는 각각 별도로 존재할 경우보다 동시에 존재했을 때 그 속도가 빨랐다[13]. 이러한 현상은 두 염료 분자 사이에 상호작용이 일어났을 때 발생한다. 가령 염료의 작용기들이 서로 결합하여 기존에 고분자와 이루던 결합을

이룰 수 없을 때 확산을 방해하는 요소가 감소하여 확산속도가 증가하는 것이다[13]. 그러나 이 현상은 염료끼리 몸체에 의한 분자크기 증대 효과를 동시에 고려해야 한다. 이러한 메커니즘을 보다 정확히 검토하기 위해 이산화탄소로 팽윤된 섬유에서 염료 혼합물에 대한 심도 깊은 연구가 필요하다. 본 논문에 설명된 초임계 이산화탄소와 섬유사이의 상호작용, 염료 평형분배, 염료 물질전달 연구는 M. Banchero가 작성한 논문을 참고하여 정리하였다[46].

## 7. 상용화된 초임계 염색 공정

초임계 염색 공정 장비는 일반적으로 이산화탄소 탱크, 고압 펌프, 염색조, 염료조 그리고 순환펌프로 구성된다[47-50]. 공정에 앞서 염색할 방적사 또는 직물 형태의 섬유를 구멍이 난 염색빔에 적절히 고정된 후 고압 염색조 내에 충전시킨다. 장치 채결 후 이산화탄소를 장치 내로 흘려 공정 압력과 공정 온도를 유지한다. 그 후 운전 압력, 운전 온도의 초임계 이산화탄소를 염료조를 통과시키며 염료조 내의 염료를 지속적으로 녹인다. 염색 단계는 순환펌프를 이용해 초임계 이산화탄소를 지속적으로 염료조와 염색조를 순환시키면서 진행된다. 이때 염색빔 내부에서 외부 또는 외부에서 내부로 순환시킬 수 있다[48,51]. 충분한 시간이 지난 후 시스템은 부분적으로 감압되어 초임계 이산화탄소를 이용한 세척공정이 진행되며 이를 통해 섬유 표면에 있는 염착되지 않은 염료를 제거한다[47]. 최종적으로 대기압까지 감압한 후 섬유는 회수되며 이산화탄소와 잔류 염료는 다음 염색 공정에 재활용 된다[38].

다양한 합성섬유와 천연섬유를 대상으로 많은 초임계염색 기술 연구가 있어왔지만 공정변수와 장비 설계 등 중요한 기술적 해결은 대부분 폴리에스터를 대상으로 진행해왔다. 최종 상용화 플랜트 건설을 위한 연구실 규모부터 파일럿 규모의 연구가 있었다. 1995년부터 독일의 Uhde GmbH는 염색빔을 사용한 30 L급 고압반응기를 설계하여 초기 초임계 염색 공정 개발에 많은 공헌을 하였다[25].

또한 미국 North Carolina State 대학에서 단일 회전축을 이용한 염색장비가 검토되었으며[52], 이탈리아 Politecnico di Torino에서는 시간당 5 kg의 방적사를 처리할 수 있는 90 L급 고압 반응기를 설계한 바 있다[48]. 네덜란드 Delft 공대의 Witkamp 연구진은 구멍이 난 회전 드럼을 활용한 40 L 급 고압반응기를 연구하였다[34]. 이 연구진은 네덜란드 FeyeCon D&I BV와 협업하여 카본섬유 소재로 된 100 L급 폴리에스터 빔 염색기를 설계하였다[38]. 일반적인 강철 기반의 용기에 비해 가볍고 열용량이 낮은 카본 섬유 소재를 이용해 가열과 냉각 시 사용하는 에너지를 감소시킬 수 있었다. 중국 Wuyi 대학의 Huang 연구진은 파일럿 규모의 24 L 폴리에스터 염색 장비를 이용한 연구결과를 발표하였지만 정확한 처리량은 밝히지 않았다[51,53].

다음 Table 2에 상용화 최종단계까지 준비가 된 폴리에스터 초임계 염색 장비를 다루는 기업을 열거하였다. 전 세계에 걸친 많은 기업들이 그들의 노하우가 들어간 장비를 개발하

**Table 2.** Commercial and industrial supercritical dyeing facilities

Corporations	Country	Details
Applied Separations	USA	Manufacturer of equipment from laboratory-scale to pilot- and production-scale systems
DyeCoo Textile System BV	Netherlands	Supplier of dyes for supercritical dyeing and a scCO <sub>2</sub> dyeing machine (three dyeing vessels, maximum load: 150 ~ 180 kg yarn/vessel)
Hisaka	Japan	Manufacturer of small-size dyeing equipment (capacity: 100 L)
Nantong Supercritical Extraction Co	China	Manufacturer of medium-size dyeing equipment (two dyeing vessels, overall capacity: 200 L)
Separex	France	Manufacturer of equipment from laboratory-scale to pilot- and production-scale systems
Uhde	Germany	Designer and manufacturer of industrial plants with different capacities

고 있으며 최근 운동화, 의류 스포츠 용품 기업인 나이키와 아디다스가 DyeCoo Textile Systems BV와 제휴하여 초임계 염색 기술로 개발된 제품을 설계하고 상용화하고 있다[54]. 현재 우리나라에서는 (주)대주기계를 중심으로 국내 대학과 및 기업, 연구소들이 협업하여 200 kg급 초임계 염색장비에 대한 연구를 진행하고 있다.

## 8. 향후 연구 개발 방향 및 결론

지난 수 십 년간 초임계 염색 공정에 대해 많은 대학교들과 기업, 연구소들의 노력이 있었고 다양한 염료들의 대한 용해도 데이터를 비롯해 방대한 양의 자료가 축적되어 왔다. 폴리에스터 염색에 관한 염색 공정 메커니즘이 상세히 밝혀졌고 산업화를 위한 대부분의 문제점들이 해결되었다. 따라서 폴리에스터 염색공정은 상용화를 위한 모든 준비를 마쳤고 나이키와 아디다스, DyeCoo의 사례를 통해 이미 첫발을 내딛었다고 결론지을 수 있다. 그러나 기존 염색 공정에 대한 우위를 보다 확보하기 위해 공정의 최적화에 대한 연구가 진행될 필요성이 있다. 현재 폴리에스터 초임계 염색 공정의 경우 여전히 염료의 용해도와 고분자의 팽윤 조건을 위해 고온, 고압에서 진행하고 있으며 용해도가 낮아 염색시간이 오래 걸린다. 이에 대한 대안으로 공용매 방법이 제시되었지만 이는 초임계 염색 기술의 친환경적인 장점을 근본적으로 해치게 되므로 순수한 초임계 이산화탄소만을 사용하면서 공정 효율을 향상시키는 해결책이 필요하다.

나일론 6, 나일론 66와 같은 폴리아미드 계열의 섬유 염색 또한 초임계상에서 성공적으로 진행되었지만 소량의 수분이 필요하다는 점과 특별한 반응 염료가 사용되어야 한다는 점에서 폴리에스터의 경우보다 공정이 복잡하다[55,56]. 아마이드, 폴리프로필렌, 폴리젯산 섬유의 경우 염색 후 견뢰도와 기계적 물성 증진을 위한 추가적인 연구가 필요하다. 수 년간 면, 모, 견과 같은 천연섬유에서 균일하고 좋은 염색 효율을 내기 위한 연구가 집중되었다. 면은 전 세계 섬유산업에서 37%의 시장점유율을 차지할 정도로 중요한 섬유 중 하나이며 몇몇의 성공적인 결과가 있었으나 여전히 초임계 염색 공정에서 염색하기 가장 어려운 섬유인 만큼 심도 깊은 추가적인 연구를 필요로 하는 분야이다[57].

## References

1. <http://www.greenpeace.org/eastasia/campaigns/toxics/work/detox/>. (Accessed: 13th December 2017)
2. <http://www.roadmaptozero.com/>. (Accessed: 13th December 2017)
3. [http://www.controlunion.co.kr/portfolio\\_page/sac-higg-index-2-0/](http://www.controlunion.co.kr/portfolio_page/sac-higg-index-2-0/). (Accessed: 13th December 2017)
4. 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**, 310-316 (1996).
5. <http://news.nike.com/news/nike-colordye>. (Accessed: 26th December 2017)
6. Ram, B., and Gupta, J.-J. S., "Solubility in Supercritical Carbon Dioxide," (CRC Press, 2007).
7. Gao, D., Yang, D., Cui, H., Huang, T., and Lin, J., "Synthesis and Measurement of Solubilities of Reactive Disperse Dyes for Dyeing Cotton Fabrics in Supercritical Carbon Dioxide," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 13862-13870 (2014).
8. Tamura, K., Alwi, R. S., Tanaka, T., and Shimizu, K., "Solubility of 1-aminoanthraquinone and 1-nitroanthraquinone in Supercritical Carbon Dioxide," *J. Chem. Thermodyn.*, **104**, 162-168 (2017).
9. Van Leer, R. A., and Paulaitis, M. E., "Solubilities of Phenol and Chlorinated Phenols in Supercritical Carbon Dioxide," *J. Chem. Eng. Data*, **25**, 257-259 (1980).
10. McHugh, M. A., and Krukonis, V. J. in (Butterworth-Heinemann, 1994).
11. Iwai, Y., Uno, M., Nagano, H., and Arai, Y., "Measurement of Solubilities of Palmitic Acid In Supercritical Carbon Dioxide and Entrainer Effect of Water by FTIR Spectroscopy," *J. Supercrit. Fluids*, **28**, 193-200 (2004).
12. West, B. L., Kazarian, S. G., Vincent, M. F., Brantley, N. H., and Eckert, C. A., "Supercritical Fluid Dyeing of PMMA Films with Azo-Dyes," *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 911-919 (1998).
13. Ngo, T. T., Liotta, C. L., Eckert, C. A., and Kazarian, S. G., "Supercritical Fluid Impregnation of Different Azo-Dyes into Polymer: In Situ UV/Vis Spectroscopic Study," *J. Supercrit. Fluids*, **27**, 215-221 (2003).

14. Gordillo, M. D., Pereyra, C., and de la Ossa, E. J. M., "Measurement and Correlation of Solubility of Disperse Blue 14 in Supercritical Carbon Dioxide," *J. Supercrit. Fluids*, **27**, 31-37 (2003).
15. Banchemo, M., Ferri, A., Manna, L., and Sicardi, S., "Solubility of Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide and Ethanol," *Fluid Phase Equilib.*, **243**, 107-114 (2006).
16. Bae, H.-K., Jeon, J.-H., and Lee, H., "Influence of Co-Solvent on Dye Solubility in Supercritical Carbon Dioxide," *Fluid Phase Equilib.*, **222-223**, 119-125 (2004).
17. Cabral, V. F., Santos, W. L. F., Muniz, E. C., Rubira, A. F., and Cardozo-Filho, L., "Correlation of Dye Solubility in Supercritical Carbon Dioxide," *J. Supercrit. Fluids*, **40**, 163-169 (2007).
18. 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).
19. Jouyban, A., Chan, H.-K., and Foster, N. R., "Mathematical Representation of Solute Solubility in Supercritical Carbon Dioxide Using Empirical Expressions," *J. Supercrit. Fluids*, **24**, 19-35 (2002).
20. Tabaraki, R., Khayamian, T., and Ensafi, A. A., "Wavelet Neural Network Modeling in QSPR for Prediction of Solubility of 25 Anthraquinone Dyes at Different Temperatures and Pressures in Supercritical Carbon Dioxide," *J. Mol. Graph. Model.*, **25**, 46-54 (2006).
21. Tabaraki, R., Khayamian, T., and Ensafi, A. A., "Solubility Prediction of 21 Azo Dyes in Supercritical Carbon Dioxide Using Wavelet Neural Network," *Dye. Pigment.*, **73**, 230-238 (2007).
22. Tarasova, A., Burden, F., Gasteiger, J., and Winkler, D. A., "Robust Modelling of Solubility in Supercritical Carbon Dioxide Using Bayesian Methods," *J. Mol. Graph. Model.*, **28**, 593-597 (2010).
23. Park, S.-C., Tuma, D., Kim, S., Lee, Y. R., and Shim, J.-J., "Sorption of C. I. Disperse Red 60 in Polystyrene and PMMA Films and Polyester and Nylon 6 Textiles in the Presence of Supercritical Carbon Dioxide," *Korean J. Chem. Eng.*, **27**, 299-309 (2010).
24. Von Schnitzler, J., and Eggers, R., "Mass Transfer in Polymers in a Supercritical CO<sub>2</sub>-Atmosphere," *J. Supercrit. Fluids*, **16**, 81-92 (1999).
25. Bach, E., Cleve, E., and Schollmeyer, E. Past, "Present and Future of Supercritical Fluid Dyeing Technology," *Rev. Prog. Color. Relat. Top.*, **32**, 88-102 (2002).
26. Li, Z.-Y., Meng, T.-Y., Liu, X.-W., Xia, Y.-J., and Hu, D.-P., "Phase Equilibrium Characteristics of Supercritical CO<sub>2</sub>/Poly(ethylene terephthalate) Binary System," *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 2836-2841 (2008).
27. Hirogaki, K., Tabata, I., Hisada, K., and Hori, T., "An Investigation of the Interaction of Supercritical Carbon Dioxide with Poly(ethylene terephthalate) and the Effects of Some Additive Modifiers on the Interaction," *J. Supercrit. Fluids*, **36**, 166-172 (2005).
28. Hou, A., Xie, K., and Dai, J., "Effect of Supercritical Carbon Dioxide Dyeing Conditions on the Chemical and Morphological Changes of Poly(ethylene terephthalate) Fibers," *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 2008-2012 (2004).
29. Fleming, O. S., Kazarian, S. G., Bach, E., and Schollmeyer, E., "Confocal Raman Study of Poly(ethylene terephthalate) Fibres Dyed in Supercritical Carbon Dioxide: Dye Diffusion and Polymer Morphology," *Polymer*, **46**, 2943-2949 (2005).
30. Fleming, O. S., Chan, K. L. A., and Kazarian, S. G., "FT-IR Imaging and Raman Microscopic Study of Poly(ethylene terephthalate) Film Processed with Supercritical CO<sub>2</sub>," *Vib. Spectrosc.*, **35**, 3-7 (2004).
31. Schmidt, A., Bach, E., and Schollmeyer, E., "Damage to Natural and Synthetic Fibers Treated in Supercritical Carbon Dioxide at 300 bar and Temperatures up to 160 °C," *Text. Res. J.*, **72**, 1023-1032 (2002).
32. Bach, E., Cleve, E., Schollmeyer, E., Nuennerich, P., Dierkes, H., Luetge, C., and Schueler, A., "Experience with the Uhde CO<sub>2</sub>-Dyeing Plant on a Technical Scale: Part 3: Quality of Polyester Dyed in Supercritical Carbon Dioxide," *Melliand Int.*, **10**, 66-69 (2004).
33. Montero, G., Hinks, D., and Hooker, J., "Reducing Problems of Cyclic Trimer Deposits in Supercritical Carbon Dioxide Polyester Dyeing Machinery," *J. Supercrit. Fluids*, **26**, 47-54 (2003).
34. Kraan, M. Van Der, Cid, M. V. F., Woerlee, G. F., Veugelers, W. J. T., and Witkamp, G.-J., "Equilibrium Study on the Disperse Dyeing of Polyester Textile in Supercritical Carbon Dioxide," *Text. Res. J.*, **77**, 550-558 (2007).
35. Bao, P., and Dai, J., "Relationships between the Solubility of C. I. Disperse Red 60 and Uptake on PET in Supercritical CO<sub>2</sub>," *J. Chem. Eng. Data*, **50**, 838-842 (2005).
36. Park, M.-W., and Bae, H.-K., "Dye Distribution in Supercritical Dyeing with Carbon Dioxide," *J. Supercrit. Fluids*, **22**, 65-73 (2002).
37. Ferri, A., Banchemo, M., Manna, L., and Sicardi, S., "Dye Uptake and Partition Ratio of Disperse Dyes between a PET Yarn and Supercritical Carbon Dioxide," *J. Supercrit. Fluids*, **37**, 107-114 (2006).
38. Tabata, I., Lyu, J., Cho, S., Tominaga, T., and Hori, T., "Relationship between the Solubility of Disperse Dyes and the Equilibrium Dye Adsorption in Supercritical Fluid Dyeing," *Color. Technol.*, **117**, 346-351 (2001).
39. Banchemo, M., Ferri, A., and Manna, L., "The Phase Partition of Disperse Dyes in the Dyeing of Polyethylene Terephthalate with a Supercritical CO<sub>2</sub>/Methanol Mixture," *J. Supercrit. Fluids*, **48**, 72-78 (2009).
40. Banchemo, M., Manna, L., and Ferri, A., "Effect of the Addition of a Modifier in the Supercritical Dyeing of Polyester," *Color.*

- Technol.*, **126**, 171-175 (2010).
41. Banchemo, M., and Ferri, A., "Simulation of Aqueous and Supercritical Fluid Dyeing of a Spool of Yarn," *J. Supercrit. Fluids*, **35**, 157-166 (2005).
  42. Fleming, O. S., Stepanek, F., and Kazarian, S. G., "Dye Diffusion in Polymer Films Subjected to Supercritical CO<sub>2</sub>: Confocal Raman Microscopy and Modelling," *Macromol. Chem. Phys.*, **206**, 1077-1083 (2005).
  43. Shibusawa, T., "Diffusion of Disperse Dyes on Nylon 6," *Text. Res. J.*, **66**, 421-428 (1996).
  44. Sicardi, S., Manna, L., and Banchemo, M., "Comparison of Dye Diffusion in Poly(ethylene terephthalate) Films in the Presence of a Supercritical or Aqueous Solvent," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 4707-4713 (2000).
  45. Hou, A., and Dai, J., "Kinetics of Dyeing of Polyester with CI Disperse Blue 79 in Supercritical Carbon Dioxide," *Color. Technol.*, **121**, 18-20 (2005).
  46. Banchemo, M., "Supercritical Fluid Dyeing of Synthetic and Natural Textiles - A Review," *Color. Technol.*, **129**, 2-17 (2013).
  47. Hou, A., Chen, B., Dai, J., and Zhang, K., "Using Supercritical Carbon Dioxide as Solvent to Replace Water in Polyethylene Terephthalate (PET) Fabric Dyeing Procedures," *J. Clean. Prod.*, **18**, 1009-1014 (2010).
  48. Banchemo, M., Sicardi, S., Ferri, A., and Manna, L., "Supercritical Dyeing of Textiles - From the Laboratory Apparatus to the Pilot Plant," *Text. Res. J.*, **78**, 217-223 (2008).
  49. Kraan, M. van der., "Process and Equipment Development for Textile Dyeing in Supercritical Carbon Dioxide," Delft University of Technology, the Netherlands, 2005.
  50. Long, J.-J., Ma, Y.-Q., and Zhao, J.-P., "Investigations on the Level Dyeing of Fabrics in Supercritical Carbon Dioxide," *J. Supercrit. Fluids*, **57**, 80-86 (2011).
  51. Dai, G. H., and Y. X., and J., "Dyeing of PET Yarn in Supercritical CO<sub>2</sub>: Pilot Plant Experiments," International Conference on Computer Distributed Control and Intelligent Environmental Monitoring, 1097-1100 (2011).
  52. Hendrix, W. A., "Progress in Supercritical CO<sub>2</sub> Dyeing," *J. Ind. Text.*, **31**, 43-56 (2001).
  53. Huang, G., Dong, F. C., Wang, J. H., and Jia, Y. T., "Establishment of Database of Color Matching System for Supercritical CO<sub>2</sub> Dyeing," *Eco-Dyeing, Finishing and Green Chem.*, **441**, 708-712 (2012).
  54. <http://www.dyecoo.com/pdfs/press-release-nike.pdf>. (Accessed: 13th December 2017)
  55. Liao, S. K., "Dyeing Nylon-6,6 with Some Hydrophobic Reactive Dyes by Supercritical Processing," *J. Polym. Res.*, **11**, 285-291 (2005).
  56. van der Kraan, M., Cid, M. V. F., Woerlee, G. F., Veugelers, W. J. T., and Witkamp, G. J., "Dyeing of Natural and Synthetic Textiles in Supercritical Carbon Dioxide with Disperse Reactive Dyes," *J. Supercrit. Fluids*, **40**, 470-476 (2007).
  57. Schmidt, A., Bach, E., and Schollmeyer, E., "Supercritical Fluid Dyeing of Cotton Modified with 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine," *Color. Technol.*, **119**, 31-36 (2003).