

## 초임계이산화탄소를 이용한 난염성 섬유 염색

이건호, 김종원, 이동수, 김영주, 나춘섭<sup>1</sup>, 이광수<sup>2</sup> 심재진\*  
 영남대학교 공과대학 응용화학공학부, <sup>1</sup>영남대학교 자연과학부, <sup>2</sup>(주)삼일산업  
 (jjshim@yu.ac.kr\*)

Dyeing of Kevlar<sup>®</sup> Textiles in Supercritical Carbon Dioxide

Gun-Ho Lee, Jong-Won Kim, Dong-Su Lee, Yeong-Ju Kim, Chun-Sup Ra<sup>1</sup>,  
 Gwang-Soo Lee<sup>2</sup> and Jae-Jin Shim\*

School of Chemical Engineering and Technology Yeungnam University,

<sup>1</sup>School of Natural Sciences Yeungnam University,

<sup>2</sup>Samill Industrial Co., Ltd.

(jjshim@yu.ac.kr\*)

## 서론

초임계 이산화탄소 염색법 및 염색장치의 응용이 지금까지는 주로 폴리에스테르 섬유의 염색이었으며, 이 경우 계면활성제를 포함한 각종 염색조제를 사용하여 물에서 염색하던 것을 초임계 상태의 이산화탄소로 대체하는 것으로 에너지 절약이나 폐수를 전혀 발생시키지 않는다는 면에서 저에너지의 환경친화적인 기술이다.

이러한 초임계 이산화탄소 염색장치의 응용성을 넓히기 위해서는 기존의 물에서는 염색이 불가능했던 난염성 섬유에 대한 적용이 시급하다. 난염성 섬유로는 폴리프로필렌 섬유와 같은 소수성이 큰 폴리올레핀 섬유를 비롯하여 Kevlar<sup>®</sup>, Nomex<sup>®</sup> 등과 같은 고강도 아라미드 섬유 등이 있다.

초임계유체는 임계점 이상의 상태에 있는 유체로써 압력과 온도의 변화에 따라 용해도가 변화하는 독특한 특성과 액체와 유사한 밀도와 기체와 유사한 점도, 확산계수를 가지고 있어 작은 압력변화로 큰 밀도변화를 얻을 수 있다는 특성을 가지고 있다 [1]. 이러한 초임계유체를 이용한 염색법은 초임계유체에 분산염료를 용해시켜 염료를 섬유에 침투시키는 방법으로 폐수처리와 하수처리공정이 필요 없는 혁신적인 새로운 공정이며, 이 방법은 염색 후에 섬유가 건조한 상태로 있기 때문에 에너지 소비가 많이 되는 건조공정을 거치지 않아 염색시간이 짧고 균염성도 뛰어나다고 알려져 있다 [2]. 이러한 초임계염색법이 1991년 독일의 Schollmeyer 교수팀에 의해 보고된 이후, 한국, 미국, 독일 등에서 이에 관한 활발한 연구가 이루어지고 있어 많은 연구 결과를 얻고 있다 [2-5].

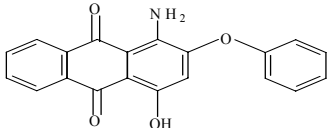
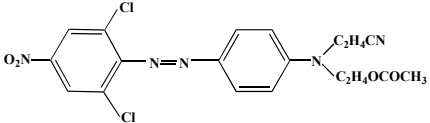
본 연구에서는 초임계이산화탄소 염색장치를 이용하여 Kevlar<sup>®</sup>와 폴리프로필렌 섬유를 실용적인 수준으로 염색하고, 초임계 염색공정 개발과 상용화에 필요한 기초 자료를 제공하고자 한다.

## 본론

본 연구에서는 Kevlar<sup>®</sup> 섬유를 (주)텍스랜드에서 공급받았고, 염료는 anthraquinone 계의 C. I. Disperse Red 60, 그리고 azo계의 C. I. Disperse Orange 30을 (주)LG화학에서 공급받아 실험에 사용하였다(Table 1). 이 염료들 중 일부는 분산제가 포함된 상태

이거나 순도가 떨어지므로 아세트산으로 정제하여 사용하였다. 초임계용매로는 순도가 99% 이상인 이산화탄소를 사용하였다.

Table 1. Molecular Structure of C. I. Disperse Dyes

|                          | Molecular Structure   | Properties  |
|--------------------------|---|---|
| C. I. Disperse Red 60    |  | M.W. : 331 g/gmol<br>M.P. : 184.42 °C<br>$\lambda_{max}$ : 517nm in 95% ethanol |
| C. I. Disperse Orange 30 |  | M.W. : 450 g/gmol<br>M.P. : 125.4 °C<br>$\lambda_{max}$ : 414nm in 95% ethanol  |

그리고 또 다른 난염성 섬유인 폴리프로필렌은 화학적 분자구조 내에 극성기가 전혀 없는 소수성의 섬유이며 비결정영역이 작아서 일반적인 염색법으로는 염색이 되지 않는 대표적 난염성 섬유이다.

이러한 소수성섬유를 염색하기 위해서는 일반적으로 분산염료보다 소수성염료를 사용해야 한다. 하지만 이 소수성염료는 저온뿐 아니라 고온의 물에서도 전혀 용해성이 없어 기존의 염색법으로는 염료가 섬유내부로 침투하지 못해 염색이 불가능하다. 그러나 염색매체를 대칭형의 비극성인 초임계이산화탄소를 이용하면 이러한 소수성염료를 물에서보다 더 잘 용해시킬 뿐 아니라, 용해된 염료는 초임계유체의 높은 확산성에 의해 폴리프로필렌 섬유 내부로 더 잘 침투해 들어가 염색이 더 용이하게 된다.

폴리프로필렌 섬유와 친화력이 있는 소수성이 큰 분산염료 중 일부만이 염색가능 할 것으로 예상되고 있다. 그래서 본 연구에서는 기존의 분산염료 중 소수성이 큰 염료들을 선별하여 초임계이산화탄소를 이용하여 폴리프로필렌 섬유를 실용적인 수준으로 염색하는데 이용하였다. 실험에 사용한 염료(Oil Red EGN(C. I. Solvent Red 26), Oil Blue N(C. I. Solvent Blue 14), 미선별된 Yellow 계열)와 폴리프로필렌 섬유는 염색기술연구소에서 제공받았다.

실험장치는 0.1°C로 조절되는 항온조(Model FO-600M, Jeio Tech)속에 염색조, 염료조, 그리고 pump로 구성되어 있다(Figure 1). 염료조는 길이가 5 cm인 1/2 inch tubing 속에 염료를 0.2 g 채웠다. 이때 염료의 비산을 방지하기 위해 염료조의 위·아래 부분을 유리섬유와 filter paper를 철망(80 mesh)으로 고정시켜 막았다. 염색조는 길이가 7 cm인 1/2 inch tubing으로 만들었다. 실험과정에서 2×6.5 cm의 크기의 고분자 섬유가 염색조 내벽과 닿아 염색이 고르게 되지 않는 것을 방지하기 위해 고분자 섬유를 두 겹의 철망(100 mesh)으로 둘러싼 뒤 염색조에 넣어 실험을 하였다. 이산화탄소의 순환을 위한 pump는 항온조 외부에 설치된 motor에 의해 자석이 상·하 운동하여 피스톤이 따라 움직이도록 되어 있다.

먼저 실린더로부터 공급된 이산화탄소를 pressure generator (Model 87-6-5, HIP)의 내부에 저장하고 외부로 Low-Temperature Bench Thermostat (LAUDA, RM 20B)를 이용하여 2.1°C의 냉각수를 흐르게 하여 이산화탄소를 액화시킨 후 장치에 주입시켰다. 이때 장치 내부의 tubing에 잔류하고 있는 공기를 제거하기 위해 1분 동안 이산화탄소를 주입 후 바로 vent valve를 열어 장치 외부로 배출시켰다. 그 후 장치 내부에 이산화탄소를 바로 주입하지 않고 먼저 항온조의 온도를 실험 온도로 고정 시켰다. 그 다음 장치에 이산화탄소를

공급하고, 실험 압력으로 장치내의 압력을 고정시킨 후, pump를 이용하여 염료가 녹아 있는 초임계이산화탄소를 일정한 시간 동안 순환시켰다. 이 때 장치 내부의 압력을 측정하기 위해 pressure transducer (Model 710A, HEISE)를 사용하였다. 실험이 완료되면 valve를 열어 장치 외부로 이산화탄소를 배출시켰는데, glass bead와 에탄올을 채운 trap을 항온조 외부에 설치하여 염료가 이산화탄소와 함께 공기 중으로 나가는 것을 막았다.

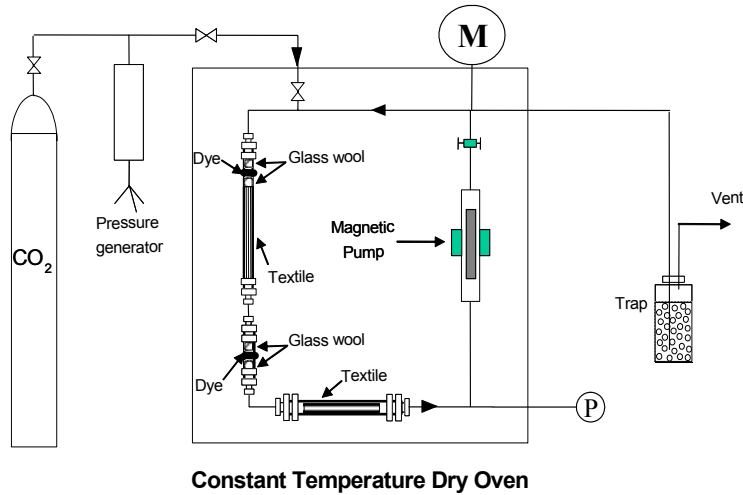


Figure 1. Schematic Diagram of the Experiment Dyeing Equipment.

**결론**

Kevlar의 경우 수착평형이 20시간 정도에서 평형을 이루어짐을 알 수 있다.(Figure 2) 시간에 따른 수착량 변화는 초기의 시간 구간에서 급격한 수착량 증가를 보였는데 이것은 초기 시간에서 염료의 수착이 활발히 일어남을 보여주고 있다. 그리고 60, 90, 120, 150℃의 온도 조건에서 압력변화에 따른 수착량 변화를 알아보았다(Figure 3).

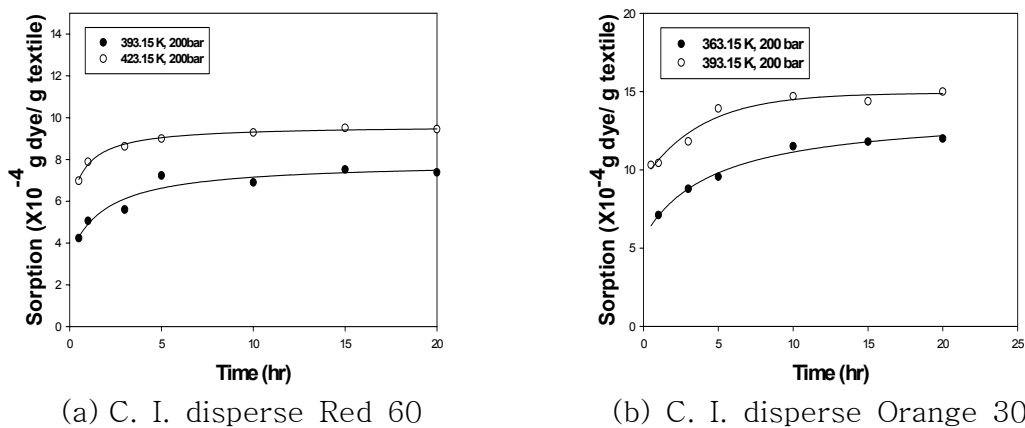


Figure 2. Equilibrium Sorption of C. I. disperse Dyes in Kevlar Textiles.

실험 후 섬유 표면에 묻어 있는 염료를 제거하기 위해 acetone으로 5초간 세척하고 항온조에서 60℃에서 1시간 동안 건조하였다. 건조한 고분자섬유를 일정 양의 monochlorobenzene (99.5%(특급), Duksan Pure Chemical)에 넣고 1시간 동안 끓여서 고

분자섬유 내부에 염착되어 있는 염료를 녹여냈다. 그 후 용액을 1시간 정도 식히고 UV-visible spectrophotometer (Lambda 40 (Perkin-Elmer))를 사용하여 흡광도를 측정하였다. 각 염료에 대해서 최대흡수 peak에서 측정된 흡광도를 미리 만들어 놓은 검량선을 이용해 농도를 측정하고, 염료액과 측정된 농도로부터 수착량을 계산하였다.

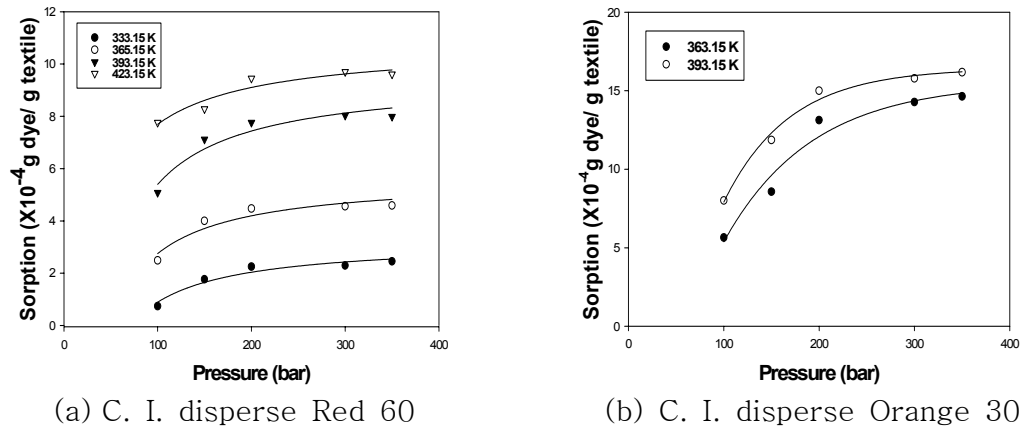


Figure 3. Experimental data for sorption of C. I. Disperse dyes in Kevlar textile in the presence of supercritical CO<sub>2</sub>.

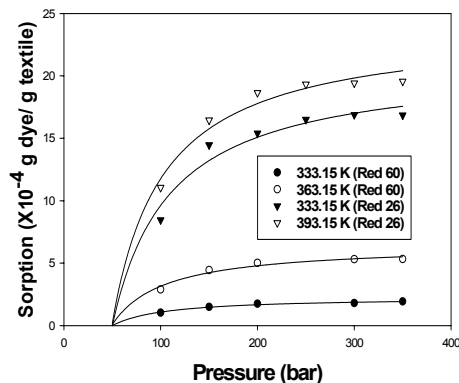


Figure 4. Experimental data for sorption of C. I. Disperse Red 60 and C. I. Solvent Red 26 in PP textile in supercritical CO<sub>2</sub>.

### 참고문헌

- [1] Ven Wasen, U., I. Swaid., and G. M. Schneider.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19**, 575(1980)
- [2] Saus, W.; Knittel, D.; Schollmeyer, E. "Dyeing of Textiles in Supercritical Carbon Dioxide," *Textile Res. J.*, **63**(3), 135-142 (1993).
- [3] Knittel, D., W. Saus, and E. Schollmeyer, "Application of supercritical carbon dioxide in finishing process," *J. Text. Inst.*, **84**(4), 534-552(1993)
- [4] Gebert, B.; Saus, W.; Knittel, D.; Buschmann, Hans-Jurgen; Schollmeyer, E. "Dyeing Natural Fiberswith Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide," *Textile Res. J.*, **64**(7), 371-374 (1994).
- [5] Chnag, K-H., Bae, H.-K., and Shim, J.-J. "Dyeing of PET Textile Fibers and Films in in Supercritical Carbon Dioxide," *Korean J. Chem. Eng.*, **13**(3), 310(1996)