

액체 암모니아 처리 면직물의 물성 및 염색성

이창수, 임용진, 전성기*, 이창*, 김태경*

경북대학교 공과대학 염색공학과, *한국염색기술연구소

1. 서론

수산화나트륨을 이용한 면의 머서화 가공은 광택, 염색성의 향상, 치수안정화, 흡습성의 증가, 강력의 향상 등의 장점에 의해 면의 가공에 있어 일반적 공정이 되었다. 그러나 일반적으로 행해져온 상온에서의 수산화나트륨에 의한 머서화는 점도가 높아 섬유내부까지는 침투가 어려워 직물의 표면만이 강하게 머서화되어 태가 딱딱해진다는 결점이 있다. 이에 비해 고온에서 머서화를 할 경우 섬유의 내부까지 알칼리의 침투가 용이해지고 균일한 처리가 가능하다. 또한 저온 머서화의 경우 일본 등지에서 주로 적용하는 방법으로 섬유의 광택이 증가하는 장점이 있으나, 이에 비해 고온 머서화는 주로 유럽 등지에서 선호되며 섬유의 촉감을 부드럽게 하는 장점을 가지고 있다.

이와 유사하게 면직물로 하여금 유연한 태와 우수한 방추성을 부여하는 가공으로서 액체암모니아 처리가공이 있다. 액체암모니아 처리가공은 액체상태의 암모니아에 면직물을 단시간 침지하므로써 면섬유의 미세구조를 변형시키고 이로 인해 염색성이나 물성 등의 변화를 유도하는 가공이다. 현재 보고된 바에 의하면 액체암모니아 처리한 면섬유의 경우 부드러운 촉감이나 방추성 등의 물성은 향상되나 일반적인 수산화나트륨에 의한 머서화 가공한 경우에 비해서는 염색성이 저하하는 것으로 알려져 있다.

따라서 본 연구에서는 이러한 액체암모니아 처리 면섬유의 염색성에 대한 연구로서 이러한 염착성 저하의 원인을 조사하고, 장기적으로는 이에 대한 해결방법을 찾고자 한다. 액체암모니아 처리의 목적이 부드러운 촉감에 있으므로 고온 머서화한 경우에 액체암모니아 처리를 병행하여, 각각의 물성 및 염색성을 미처리 섬유와 머서화 또는 액체 암모니아 단독 처리한 경우와 비교하여 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시료 및 시약

실험에 사용한 시료는 정련 호발된 100% 면직물(CM100'S/2×CM100'S/2, 140×84yarns/in)이었다. 염료는 C. I. Direct Red 28 특급시약(Junsei Chemical, Japan)을 그대로 사용하였다.

2.2. 머서화 및 액체암모니아 처리

머서화 처리는 고온처리법으로 하였으며, 80℃, 25 Bé 농도의 수산화나트륨 용액에 약 20초간 침지한 후, 수세 및 중화하였다. 액체암모니아 처리는 최근 한국염색기술연구소에서 실용화된 액체암모니아 처리기를 사용하여, 액체암모니아 내에서 약 1초간 침지한 후 표면온도 110℃의 drum dryer를 약 15초간 통과하고, 약 3분간 steamer내에서 체류한 후 수세 건조되었다. 두 가공처리를 모두 한 경우는 먼저 머서화 가공을 한 후 액체암모니아로 처리되었다.

2.3. 강도 및 신도 측정

시료의 인장강도는 직물의 인장강도 측정법인 KS K 0521(스트립법)에 준하여 각각 측정하였고 그 때 사용한 기기는 ZWICK Z005이다.

2.4. XRD (X-Ray Diffractometry) 측정

Philips X'pert를 사용하여 0.02° 씩 step scanning하여 회절곡선을 얻었다. 결정화도는 각각 분리된 결정면의 XRD 회절강도곡선으로부터 전체 적분강도에 대한 결정회절의 적분강도의 비로 아래 식을 사용하여 계산하였다.[1]

$$DC = \frac{I_c}{I_c + I_a} \times 100$$

DC : 결정화도(%)

I_c : 결정 영역에 대한 회절적분강도

I_a : $2\theta = 18^\circ$ 를 기준으로 한 비결정 영역에 대한 회절적분강도

2.5. 염색속도

미처리, NH₃, NaOH, NaOH/NH₃ 처리한 면직물을 C. I. Direct Red 28로 염료농도 2×10⁻⁴ mol/L, 염화나트륨 5g/L, 욕비 5,000:1, 온도 60, 80, 100℃에서 염색하여 각각의 염색속도를 조사하였다.

2.6. 염착량 측정

염색후 수세한 시료를 진공하에서 24시간이상 완전건조한 후, 시료의 무게를 정확히 측정하고 이를 25% 피리딘 수용액으로 90℃에서 완전히 추출하였다. 추출액의 흡광도를 분광광도계(UV-Vis spectrophotometer UV-2100, Shimadzu)를 사용하여 측정하고 미리 작성한 검량선으로부터 염착량을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

기본물성인 강도와 신도를 Fig. 1, 2에 나타내었다. 강도의 경우는 시료간에 큰 차이를 보이지 않지만 신도에서는 액체암모니아 처리의 경우가 다소 증가했음을 알 수 있다.

Fig. 3은 각각의 시료에 XRD를 나타낸 것이다. 미처리의 경우 셀룰로오스 I의 구조를 보이는 반면, 액체암모니아 처리를 함으로써 일부가 셀룰로오스 III로 변형되어 셀룰로오스 I 과 III가 혼재된 구조로 되는 것을 볼 수 있다. 머서화면은 구조변화가 거의 일어나지 않아 셀룰로오스 I의 구조를 나타내고 있는데, 이것은 고온 머서화의 경우 저온 머서화와는 달리 구조적 변화는 크지 않기 때문이다. Table 1에는 결정화도를 나타냈는데 머서화면은 미처리와 거의 비슷하고 액체암모니아 처리한 것은 결정화도가 많이 낮아졌음을 알 수 있다.

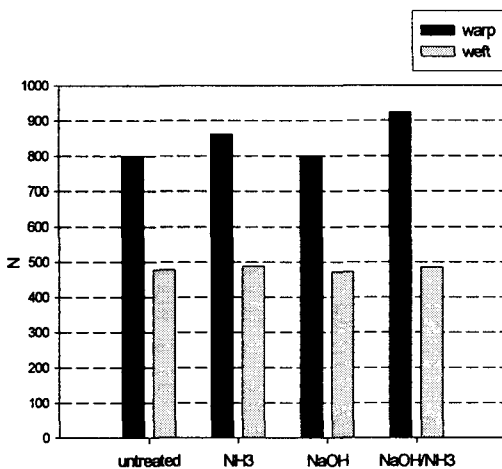


Fig. 1. Strength of cotton fibers.

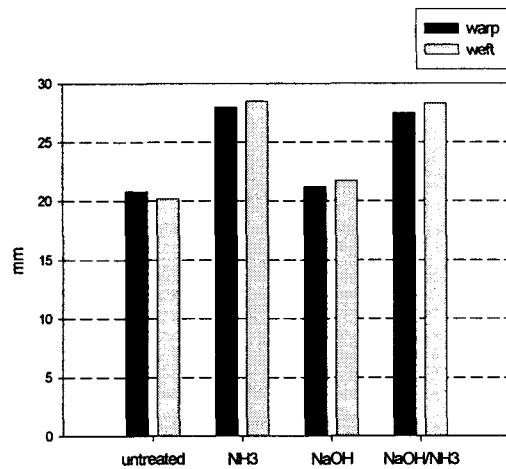


Fig. 2. Elongation of cotton fibers.

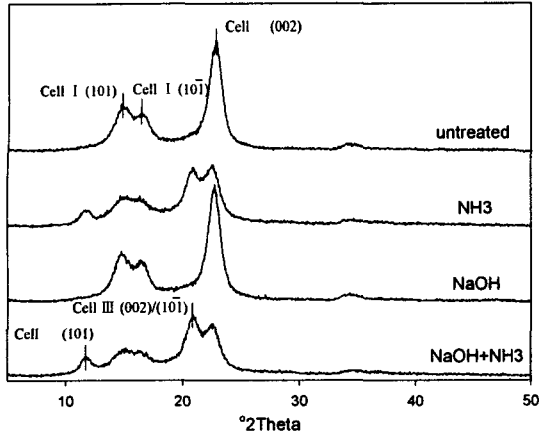


Fig. 3. X-ray diffractogram of cotton fibers.

Table 1. Crystallinity of cotton fibers.

Treatment	Crystallinity (%)
Untreated	78.6
NH ₃	65.6
NaOH	76.8
NaOH/NH ₃	67.3

Table 1에서와 같이 결정화도의 저하로 비결정영역이 증가한 경우 일반적으로 염착량이 증가할 것으로 생각되나, 보고된 바에 의하면 염착량이 오히려 감소하는 것으로 알려져 있다. 이러한 현상을 규명하고자 온도별 염색속도를 조사하였다. 먼저 Fig. 4~6은 각각 60°C, 80°C, 100°C에서의 온도별 염색속도 곡선이다. 상대적으로 저온인 60°C의 경우 염색초기에는 미처리나 머서화의 경우가 염착량이 크게 나타나지만 시간이 갈수록 이러한 현상이 역전되어 오히려 액체암모니아 처리한 경우의 염착량이 크게 나타난다. 이러한 양상은 온도가 높아지면 달라지며 80°C와 100°C에서는 염색초기에도 액체암모니아 처리한 경우의 염착량이 높게 나타남을 알 수 있다. 최종 평형염착량에 있어서는 모든 온도에서 액체암모니아 처리한 경우가 미처리나 머서화 경우보다 높게 나타난다(Table 2). 염색속도에 있어서는 차이가 있으나 평형염착량 면에서는 모든 온도에서 XRD 결과로부터 얻은 결정화도와 거의 일치함을 알 수 있다.

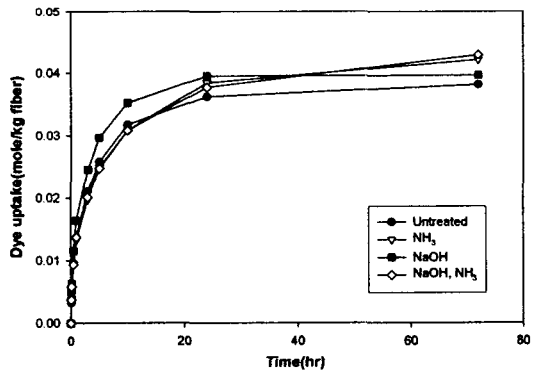


Fig. 4. Dyeing rates of C. I. Direct Red 28 at 60°C on cotton fibers.

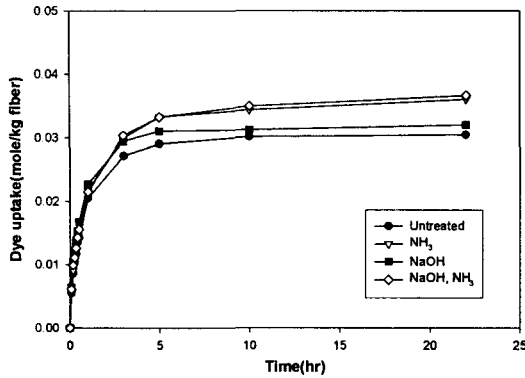


Fig. 5. Dyeing rates of C. I. Direct Red 28 at 80°C on cotton fibers.

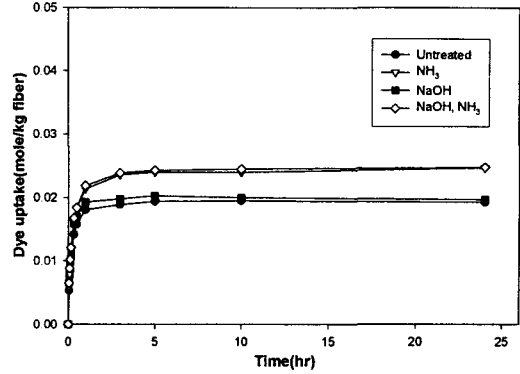


Fig. 6. Dyeing rates of C. I. Direct Red 28 at 100°C on cotton fibers.

Table 2. Equilibrium dye uptakes(C_{eq}) of C. I. Direct Red 28 on cotton fibers.

Treatment	Temp.(°C)	C_{eq} (mol/kg fiber)
Untreated	60	0.0381
	80	0.0304
	100	0.0194
NH ₃	60	0.0421
	80	0.0360
	100	0.0247
NaOH	60	0.0396
	80	0.0320
	100	0.0203
NaOH/NH ₃	60	0.0429
	80	0.0366
	100	0.0248

이러한 염색속도의 차이를 보다 명확하게 비교하기 위해 염색속도 곡선으로부터 C_t/C_{eq} 를 $t^{1/2}$ 에 대해 플롯하여 얻어지는 직선의 기울기로부터 확산계수를 구하였다. 또한 온도별 확산계수로부터 Arrhenius식에 의해 $\ln D_T$ 를 $1/T$ 에 대해 플롯함으로써 직선을 얻을 수 있는데 이 직선의 기울기로부터 확산활성화에너지를 구하고, 이들을 종합하여 Table 3에 나타내었다. Table 3을 보면 각 온도에서 확산계수는 NaOH/NH₃, NH₃, 미처리, NaOH 순으로 증가하는 것으로 보아 액체암모니아 처리가 염색속도를 느리게 한다는 것을 알 수 있다. 또한

확산활성화에너지를 비교해 보면 미처리나 머서화에 비해서는 액체암모니아 처리가 된 경우 확산활성화에너지가 더 크게 나타난다. 즉 액체암모니아 처리의 경우 미처리나 머서화에 비해 평형염착량은 증가하지만 염색속도가 느려짐으로써 염색온도가 낮고 실용적인 시간내에서 염색을 할 경우 염착량이 저하하는 것으로 나타날 수 있다고 생각된다. 이러한 현상을 미세구조적으로 유추해 보면, 액체암모니아 처리에 의해 결정화도의 감소로 염료가 침투 및 염착할 수 있는 비결정영역의 절대량은 증가하였으나 그 내부의 pore 크기에 있어서는 염료가 확산되기 쉬운 큰 pore보다는 상대적으로 염료가 확산되기 어려운 작은 pore의 양이 많이 증가되었기 때문으로 생각된다. 그러나 이러한 작은 pore는 염색온도가 충분히 높을 경우 섬유분자의 열적운동이 활발해지고 염료의 침투가 용이할 정도로 확대되므로 고온에서의 염색에는 염착량의 저하가 일어나지 않는 것으로 생각된다.

Table 3. Diffusion coefficients(D) and Activation energy of diffusion(E_D) of C. I. Direct Red 28 on cotton fibers.

Treatment	Temp.(°C)	$D(\text{cm}^2/\text{min} \times 10^{-10})$	$E_D(\text{cal/mol})$
Untreated	60	3.01	3741
	80	7.94	
	100	33.36	
NH ₃	60	2.11	4026
	80	6.81	
	100	27.87	
NaOH	60	3.72	3490
	80	9.05	
	100	35.08	
NaOH/NH ₃	60	2.05	4014
	80	5.63	
	100	27.09	

4. 결론

머서화와 액체암모니아 처리 유무에 대한 면의 물성 및 염색성에 대하여 조사하였다. 강도에 대해서는 큰 변화는 없었으나 신도에 있어서는 액체암모니아 처리한 경우가 약간 증가되었고 결정구조는 셀룰로오스 I에서 I과 III가 혼재한 구조로 바뀌었다. 염색에 있어서는 지

금까지는 액체암모니아 처리의 경우 단순히 염착량이 감소한다고 알려져 있었으나, 본 연구의 결과로 단지 염색속도가 느릴 뿐 평형염착량은 증가됨을 알 수 있었다. 이는 액체암모니아 처리로 인해 작은 pore가 주로 생성되기 때문인 것으로 생각되며, 이러한 사실을 확산계수와 확산활성화에너지를 통해 추측할 수 있었다.

5. 참고문헌

1. T. Wakida, M. Lee, S. Niu, Y. Yanai, H. Yoshioka, S. Kobayashi, S. Bae, and K. Kim, *J. Soc. Dyers Colour.*, **111**, 154(1995)
2. G. J. Jo, S. Y. Bae, M. C. Lee, H. W. Kim, P. K. Park, and T. Wakida, *J. Kor. Fiber Soc.* **35**, 23(1998).
3. M. S. Lee, M. C. Lee, A. Hayashi, and T. Wakida, *J. Kor. Fiber Soc.* **37**, 422(2000).
4. S. Abe, M. Yoshikawa, Y. Shimuzu, and Y. Sakaguchi, *J. Text. Mach. Soc. Japan*, **52**, 46(1999).
5. S. Y. Bae, M. C. Lee, K. H. Kim, and T. Wakida, *J. Kor. Soc. Dyers and Finishers*, **7**, 10(1995).