

합성섬유용 분산염료와 환경

최재홍

1. 서론

섬유용 염료는 다량의 물을 사용하는 염색가공 특성에 의해, 환경오염이 유발되는 각종 폐수를 다량 발생시킨다. 따라서 섬유제품의 고기능, 고감성화 추구에 못지 않게 환경보호 관점에서의 연구개발이 세계적으로 활발히 진행되고 있다. 염색가공시 염료에 의하여 발생하는 오염물질로는, 미염착된 염료화합물, 염색시 분해된 염료 부산물, 염료의 색상농도 조절에 사용된 무기염, 금속 착염염료에서 유발된 금속류, 분산염료에 함유된 수용성 분산제 등이 있다. 특히 모든 종류의 염료 및 염료제품에 함유되는 조제들이 수용성이므로, 염색가공후 방출되는 염색폐수에는 다량의 염료 화합물과 기타 화학물질들이 포함되어 있고, 이러한 염료와 화학물질은 폐수처리가 무척 까다로우며 환경문제를 야기할 수 있는 가능성이 높다.

Figure 1에 나와 있듯이, 전세계적으로 생산되는 염료는 약 50만톤이며 염료업체에서 생산시 2~5%의 염료가 폐수로 방출되고 있으며 이는 연간 약 1~2.5만톤에 해당한다[1]. 또한, 염색가공 공정에서는 10~50%의 염료가 미염착되어 폐수에 함유된다. 이때 미염착되는 염료량은 염료의 화학적인 특성에 의하여 큰 차이를 보이는데 Table 1에 정리되어 있듯이 면 섬유용 염료가 가장 심각하여 반응성염료 및 황화염료는 10~50%의 염료가 폐수로 방출된다. 반면에 염기성염료와 분산염료는 상대적으로 낮은 폐수함유율을 가지고 있어서 폐수발생에 의한 환경오염 문제는 다소 약하다. 하지만, 폐수유입 염료량 뿐만 아니라 염료가 인체에 미치는 독성 및 생태학적 효과(toxicological and ecological effect)가 더욱 중요하며, 이러한 연구는 특히 직접염료, 산성염료 및 분산염료 등을 위주로 하여 활발히 진행되고 있다.

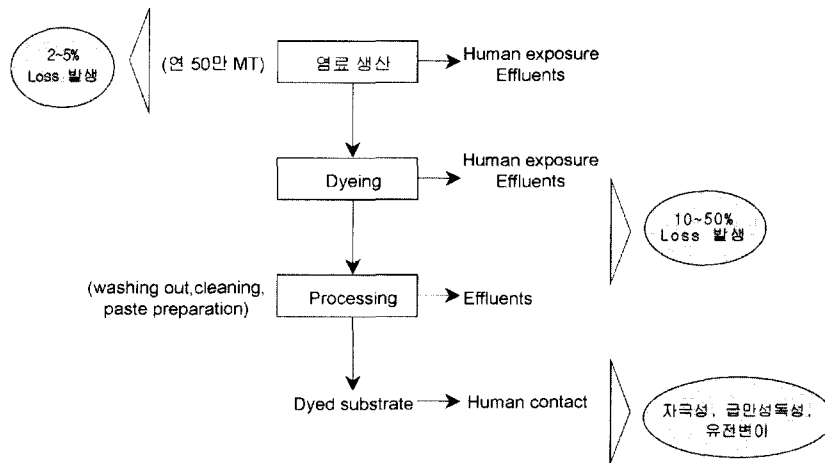


Figure 1. Pathways of colorants into the environment.

Toxicological and Ecological Aspects of Disperse Dyes / Jae Hong Choi
 LG화학 염료연구소 책임연구원, (689-890) 울산광역시 울주군 온산읍 화산리 580, Phone: (052)231-5280,
 Fax: (052)231-5250, e-mail: jhchoib@mail.lgchem.co.kr

Table 1. High light fastness disperse dyes

Maker	제품명
Ciba-Geigy (Swiss)	Terasil Yellow GWL, Pink 2GLA Blue BNF, Teratop Yellow NFG, Red NFR, Blue NFB
Nippon Kayaku (Japan)	Kayalon Polyester Blue AUL-S Kayalon Polyester Yellow AUL-S Kayalon Polyester Red AUL-S

염료생산업체들은 이러한 환경문제에 적극적으로 대처하고자, 염색가공시 고염착률을 나타내며, 폐수에 함유되는 미염착염료가 인체유독성이 없는 새로운 염료를 지속적으로 개발하고 있으며, 본 논문에서는 PET 및 아세테이트 섬유염색에 사용되는 분산염료의 생태학적 측면들을 중점적으로 기술하고자 한다.

2. 본 론

2.1. ETAD 역할

1974년 세계의 주요 염안료업체를 회원으로 하여 스위스 바젤에 본사를 둔 ETAD(Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufacturers)가 설립되었다. ETAD의 설립목적은, 합성 유기염안료의 환경 및 인체에 미치는 영향과 이 영향을 최소화하는 방법을 연구하고, 회원사들을 환경친화적인 생산, 판매, 관리를 하도록 지도함으로써 소비자 및 정부기관의 신뢰도를 인정받는 역할을 하는 것이다. 예를 들어, ETAD가 중점 수행하는 프로그램으로서 다음과 같은 것들이 있다[3].

1. **Dye Care** : 염료취급시에 필요한 교육과 훈련을 시키는 것으로, 인체 및 환경에 대한 영향, 오염방지, 산업 위생, hazard communication 등을 포함한다.

2. **Exposure Reduction** : 염료사용자의 안전을 보장하기 위하여 산업체/정부와의 협조를 유도하고, 염료 포장, 계량실의 환기, 분진의 측정 및 safe work practices에 대한 연구를 수행한다.

3. **Toxicology** : 다양한 종류의 염료의 안전성

과 생태학적 거동을 시험하는 것으로, 대표적인 예를 들면 C.I. Disperse Blue 79:1의 독성에 대한 연구를 하였다.

4. **Environment** : 산업체, 학교 및 정부와 공동연구를 추진하여 염료의 환경에 대한 영향을 연구하는데, 금속착염염료 등이 주요 과제이다.

5. **Pollution Prevention** : 미국의 EPA와 공동으로 공해발생 원인 분석 및 대책 등을 연구한다.

현재 약 40개의 염안료업체가 정식 회원으로 가입되어 있고, 한국은 LG화학, 오염산업, 경인양행 등 3개 업체가 회원으로 활동하고 있다. 이러한 국제적 협회를 구심점으로 한 환경보호 활동 및 연구는 21세기에도 더욱 중요한 역할을 해 나갈 것이다.

2.2. Eco textiles

환경보호 및 환경친화적인 요구가 점차 중요해지고 있으며, 특히 섬유의 경우 소비자의 피부에 직접 접촉하기 때문에 섬유제품 생산시 사용하는 화학물질들은, 다른 화학제품들에 비교하여 매우 엄격한 규제를 받고 있다. 따라서 독성, 알레르기성, 또는 발암성을 갖는 염료에 대한 연구 결과가 많이 발표되고 있으나 이러한 문제에 대한 검증이 필요하고, 뿐만 아니라 아시아의 후진 섬유생산국에서 수입되는 섬유제품들에 대한 유해성 여부 시험이 허술히 이루어지고 있는 현재의 문제점을 해결하기 위하여 소비자들이 객관적으로 신뢰할 수 있는 Eco-textiles label이 매우 중요하다. 현재 유럽을 중심으로 사용되고 있는 이러한 label 중에서 the International Association for Research and Testing(Field of Textile Ecology)의 "Oeko-Tex Standard 100"이 가장 중요한 역할을 하고 있다.

1985년 the Austrian Textile Research Institute가 섬유의 유해화학물질을 시험하는 방법을 최초로 발표하였고, 1992년에는 the Austrian Textile Research Institute와 the Hohenstein Research Institute가 공동으로 "International Association for Research and Testing in the Field of Textile Ecology (Oeko-Tex)"를 제정하였다. The Oeko-Tex Association의 회원은 현

제 12개 유럽국가로 이루어져 있는데, 이들 각국의 기관에서는 Oeko-Tex label의 인증을 공식적으로 부여하고 있다. 1994년 1월에는 경쟁관계에 있던 독일의 M.S.T. label이 Oeko-Tex label로 통합됨으로서 명실상부한 세계 최대의 Eco-tex label로 자리잡게 되었다.

Oeko-Tex Standard 100이 인증하는 항목은 pH, 포름알데히드, 중금속, 살충제, 염소화 페놀, MAK 아민 함량 등인데, 각 항목별, 용도별의 최대 허용치를 규정하여 이 허용치를 만족하는 섬유제품에 대하여 Oeko-Tex label을 인증한다. 상기 항목 중에서, 발암물질인 방향족 아민에 관한 규제항목인 MAK 아민은 1994년에 처음 연구결과가 발표되었고, 이후 1996년~1998년 사이에 독일정부에서 사용규제를 하였다. 하지만, 최근의 연구결과에 의하면, Oeko-Tex 실험실에서 사용하였던 분석방법(hot alkaline ammonia / methanol 추출법)이 너무 격렬한 분석조건이었고, 따라서 섬유제품에 함유된 염안료화합물이 발암성 아민을 실제 발생시킨다고 볼 수 없다는 의견도 있다[4].

1997년 독일의 BgVV(The Federal Health Office)가 8종의 분산염료가 인체 접촉시 skin sensitizer로 유해성이 있어서 규제필요성을 제기하였는데, 그 이후에 유럽의 섬유관련 단체 및 각국의 정부산하 연구기관을 중심으로 상기 염료들의 유해성여부를 검증하는 연구가 활발히 진행된 결과, 현재 유럽의 민간단체인 ETAD 및 다국적 섬유업체인 Adidas, Marks & Spencer 등에서 1998년부터 이들 분산염료의 사용을 전면 금지시켰다. 따라서, Oeko-Tex Standard 100에서도 12종 분산염료를 추가한 총 20종의 분산염료를 (Table 2와 3) 사용한 섬유제품에 대하여 label 인증을 금지하고 있다. Table 2에 정리된 규제 염료들 중에서 특히 C. I. Disperse Orange 76은 현재 세계적으로 사용량이 가장 많은 분산염료 Black EXN-SF 및 Navy EXN-SF의 조성염료이다. 따라서, 주요 염료회사를 중심으로 Orange 76이 함유되지 않는 환경친화형 분산염료의 신제품개발 연구가 활발히 진행되어 왔고, 98년말부터 신제품의 출시가 이어졌다(Table 4).

그러나, 아세테이트용 일반분산염료로 사용되어 왔던 대부분의 중요한 기본 염료들이(예: Blue 3, Yellow 3, Red 1, Red 17, Orange 3, Blue 102) Eco-tex 규제에 해당됨에 따라서 현재 각 염료업체들은 아세테이트용 Eco-free 신제품 개발에 연구력을 집중하고 있다. 이러한 세계적인 흐름에 적극적으로 대응하기 위하여,

Table 2. Skin sensitising disperse dyes

C. I. Disperse Blue 1	C. I. Disperse Yellow 1
C. I. Disperse Blue 3	C. I. Disperse Yellow 3
C. I. Disperse Blue 7	C. I. Disperse Yellow 9
C. I. Disperse Blue 26	C. I. Disperse Yellow 39
C. I. Disperse Blue 35	C. I. Disperse Yellow 49
C. I. Disperse Blue 102	C. I. Disperse Orange 1
C. I. Disperse Blue 106	C. I. Disperse Orange 3
C. I. Disperse Red 1	C. I. Disperse Orange 76
C. I. Disperse Red 11	C. I. Disperse Red 17

Table 3. Chemical structure of skin sensitising disperse dyes

C. I. No	Chemical Structure
Orange 76	
Orange 37	
Red 1	
Orange 3	
Yellow 3	

Table 4. PET용 Eco-free 분산염료(Non-Orange 76 based dyes)

생산업체	염료
LG화학	LUMACRON Black S-EF 300 LUMACRON Navy S-EF 300
DyStar	Dianix Black SE-R 300 Dianix Navy SE-R 300
DASF	Palanil ECO Black CC-S Palanil ECO Navy CC-S Dispersol Black C-VSE Dispersol Navy C-VSE

LG화학의 염료연구소에서는 '98년에 PET용 Eco-free 신제품인 "LUMACRON Black S-EF 300 및 Navy S-EF 300"을 출시하였고, '99년 8월에 아세테이트용 환경친화형 차세대 신제품인 "LUMACEL H-EF Series"를 상품화하였다. 특히 '99년부터 유럽국가로 수입되는 모든 섬유 및 신발제품들의 Eco-label 부착이 의무화됨에 따라 고급소재의 선진시장개척을 위하여서는 환경친화형 염안료의 지속적인 개발과 적극적인 염색업계 적용이 시급한 실정이다.

2.3. 아세테이트 섬유용 Eco-free Series 신규 분산염료

고습윤건뢰도 염색가공 추구 : 90년대 이후 아세테이트 섬유 염색가공업계의 큰 변화로서 고건뢰도, 특히 고습윤건뢰도를 요구하는 소비자들의 추세에 부응하기 위해 기존의 일반분산염료를 고건뢰도 염료로 전환하려는 노력을 해오고 있다. 이는, 종래의 아세테이트용 분산염료가 화학구조상 gas fumes fading성이 취약하고 전반적인 습윤건뢰도가 만족스럽지 못한 문제점이기인한다. 1921년 영국에서 최초로 상업화된 아세테이트 섬유는 19세기부터 이미 연구되었던 안트라퀴논 및 단순한 아조계 구조를 가진 분산염료를 사용하여 염색가공에 적용해 왔는데, 이러한 종래의 일반분산염료들은 저거염색기에서 80~90°C에서의 염색재현성은 우수하나 낮은 건뢰도 때문에 고급소재를 중심으로 하는 선진국 시장의 요구에 부합하기 어렵다.

이러한 문제점을 해결하기 위해 연구된, 고건뢰도를 특징으로 하는 기존 일반분산염료와 상이한 새로운 화학구조를 가진 아세테이트 섬유용 분산염료 신제품에 관한 염색특성과 주요 건뢰도에 대하여 정리하였다.

염료의 화학구조와 아세테이트 염색성 : 종래의 아세테이트용 일반분산염료는 안트라퀴논 혹은 아조계 화학구조(Table 3 및 5)를 가지기 때문에, 아세테이트 소재에서 가장 중요한 품질인 gas fumes fading 및 습윤건뢰도가 대단히 취약한 문제점을 나타낸다. 이는, 일반적인 분산염료는 120°C 이상에서 양호한 염색특성을 보이는 반

면에, 아세테이트 섬유인 경우 90°C 미만에서 염색을 해야 하기 때문에 저온염색성이 우수한 안트라퀴논 및 아조계 화학구조의 분산염료가 아세테이트 염색용으로 개발되어 왔다. 따라서, 아세테이트 섬유와 분산염료와의 수소결합[5]에 의한 염색성(Figure 2)을 증대시키기 위하여 일반분산염료의 화학구조는 아미노기(NH₂, NHR) 혹은 수산기를 치환기로 가진다[6]. 120°C 이상에서 염색하는 PET용 분산염료도 아미노기를 화학구조에 함유하여 PET와 수소결합을 하지만, 아세테이트 섬유와 비교할 때 PET의 염색온도에서 섬유가 가지는 염착량의 포화치가 크기 때문에 아세테이트용 분산염료보다는 염착시 수소결합력에 대한 의존성이 약하다. 따라서 아세테이트용 분산염료의 핵심 치환기인 아미노기와 수산기는 염색성 및, 제반건뢰도에 중요한 영향을 미친다.

Gas fumes 건뢰도 : Gas fumes fading 현상은, 주로 안트라퀴논계 분산염료가 산화질소가스(nitrogen oxides)에 의해 퇴색되는 것인데, 이는 염료 치환기인 일차 아민(NH₂)기가 디아조화(N₂⁺)되거나, 또는 이차 아민(RNH)기가 nitroso화(R-NO)되어 염료고유의 색상이 변색되어 버리는 것에 기인한다. 따라서, 신규 개발된 염료는 전술한 gas fumes fading이 발생하는 치환기

Table 5. 안트라퀴논계 일반분산염료의 화학구조

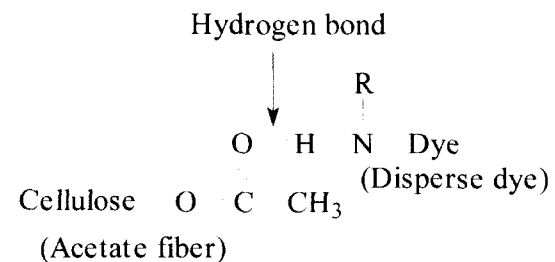
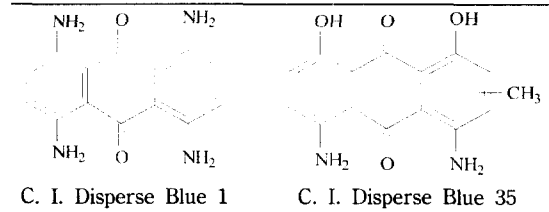


Figure 2. 아세테이트 섬유의 분산염료에 의한 염색 기구.

Table 6. Comparison of fastness to gas fumes fading on 100% acetate fiber (AATCC 23)

염료	Gas 견뢰도	염료	Gas 견뢰도
C. I. Disperse Yellow 3	4-5	LUMACEL Yellow H-EF	4-5
C. I. Disperse Orange 3	4	LUMACEL Scarlet H-EF	4-5
C. I. Disperse Red 17	4	LUMACEL Red H-EF	4-5
C. I. Disperse Blue 3	2-3	LUMACEL Blue H-EF	4
Blue 102 based Navy	4	LUMACEL Navy H-EF	4-5
Blue 102 based Black	4	LUMACEL Black H-EF	4-5

가 없는 아조기를 기본 구조로 가짐으로써, 기존 일반분산염료대비 우수한 gas fading성을 보인다 (Table 6). 특히, Blue H-EF의 gas fading 견뢰도는 4급으로 C. I. Disperse Blue 3의 2-3급에 비교할 때 현저히 우수하다.

100% 디아세테이트 섬유의 습윤견뢰도: 100% 아세테이트 섬유의 주요 용도는 의복의 안감지인데, 90년대 이전까지는 땀견뢰도가 가장 중요한 물성이었다. 하지만, 90년대 이후 PET 등의 합성 섬유와 셀룰로오스계 섬유와의 혼방 및 교직물소재가 세계적으로 인기를 끌고, 특히 스포츠, 레저용 의류시장(전체 의류시장의 55~60% 점유)의 고성장추세는 염료의 보다 높은 고습윤견뢰도를 요구하고 있다. 일반적으로 습윤견뢰도는 세탁견뢰도, 땀견뢰도, 습마찰견뢰도 및 물견뢰도 등을 총칭하는 물성인데, 안감지로 사용되는 용도 특성에 따라 90년대 초까지는 땀견뢰도가 기본적으로 가장 중요하였으나, 최근에는 PET소재와 더불어 우수한 세탁견뢰도를 핵심물성으로 요구하고 있

다. 이러한 추세는 다음과 같은 시장환경의 변화에 기인한다. 먼저, 소비자들이 정장 보다 활동성이 뛰어난 스포츠, 레저용 의류를 선호하고 있다. 따라서, 세탁횟수의 증가 및 혼방, 교직소재에서 타섬유에 대한 염료의 습윤오염우려 등으로 염료의 세탁견뢰도가 섬유제품의 품질을 좌우한다. 그리고, 세탁견뢰도 시험의 국제적 시험방법이 엄격해지고 있다. 70년대 이전까지는 비누를 사용하는 ISO 105 C03법이 범용적으로 채택되었으나, 70년대에 들어와서 각 가정에 세탁기의 보급이 확산됨에 따라 비누 대신 세탁세제(detergent)를 사용하는 시험법이 개발되어 현재까지 세계적인 표준방법으로 이용되고 있다(Figure 3). 유럽지역은 ECE detergent(SDC standard)를, 미주지역을 중심으로 AATCC detergent가 보편화되어 있다. 세제를 사용하는 시험법으로는, AATCC IIA test 및 ISO C06 test가 일반적인 방법이다. 혼방 및 교직물소재의 까다로운 세탁견뢰도 판리를 목적으로 Marks & Spencer, Adidas, Ree-

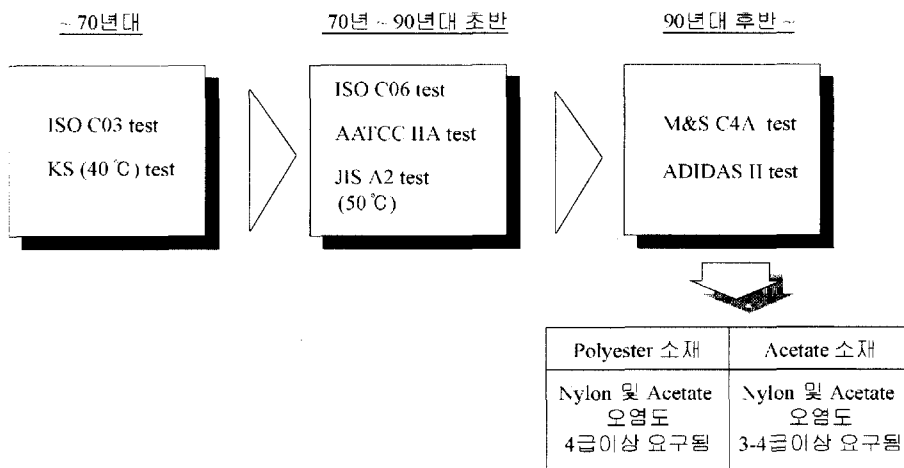


Figure 3. 세탁견뢰도 Test standard의 변화[7].

bok사 등이 자체적인 시험방법과 섬유소재별 견뢰도 요구 기준을 개발하여, 전 세계에 있는 염색가공납품업체를 엄격히 관리하고 있다(Table 7). 이들 시험법의 특성은 post-heat set(post-stentering) 후의 세탁견뢰도를 시험하는 것인데, 70년대부터 도입된 multifiber 오염성 중에서 특히 나일론과 아세테이트에 대한 오염도를 중요시하여 4급이상의 높은 세탁견뢰도를 요구한다. 기존에 사용중인 아세테이트용 일반분산염료는 3급이하의 취약한 견뢰도를 가짐에 따라 세계적 섬유업체의 고견뢰도 수준을 만족시키지 못하여, 국내 염색업체가 고부가제품으로의 전환을 위해서는 우수한 견뢰도의 분산염료선정이 선결과제이다.

전술한 세탁견뢰도는, 섬유내부에 염착된 분산염료가 후가공시 물과 화학약품 존재하에서 열에 의하여 섬유표면으로 다시 이동되는 열이행성에 직접 관계되고 이때 열이행성은 염료가 가지는 고유한 화학적 특성이다. 즉, 높은 온도에서도 섬유표면으로 이동되지 않는 분산염료가 높은 세탁견뢰도를 나타내게 된다. 따라서 LUMACEL H-EF 시리즈는, 신규 분산염료의 화학구조 설계시에 열이행성이 우수한 치환기를 도입하였고, 전반적인 습윤견뢰도의 향상을 위해 세정공정시 소평 효율이 높은 신규염료를 주안점으로 우수한 습윤견뢰도를 특징으로 한 아세테이트용 분산염료들이다. LUMACEL H-EF의 세탁견뢰도를 아

세테이트 염색용 기존염료의 세탁견뢰도와 비교할 때(Table 8), 가장 중요한 나일론 오염도가 일반분산염료는 2~3급 미만으로 취약한 반면에 H-EF 염료는 3~4급 이상으로 대단히 우수하여 고급소재염색에 적합하다. 특히, 아세테이트 섬유에서 중요한 색상인 검은 색의 경우, Blue 102 based Black이 1~2급의 나일론 및 아세테이트 오염도이나, LUMACEL Black H-EF는 3~4급의 뛰어난 세탁견뢰도를 가진 것으로 평가된다.

세탁견뢰도 뿐만아니라, 아세테이트 소재에서 중요한 물성인 땀견뢰도 측면에서 볼 때(Table 9), 기존 분산염료들이 2~3급 수준의 땀견뢰도를 나타내는 반면, H-EF 염료는 4급이상의 땀견뢰도를 특성으로 하여, 특히 세계 최고수준의 품질을 요구하는 Marks & Spencer의 요구 견뢰도(4급)에 부합된다. 이러한 땀견뢰도의 차별성은 세탁견뢰도에서와 같은 이유로서 염료의 화학구조에 기인한다.

아세테이트/나일론 교직물의 습윤견뢰도 : 100%
아세테이트 섬유보다 신축성 및 내구성이 우수한 아세테이트/나일론(A/N) 교직물은 의류용으로 중요한 소재인데, 분산염료만 단독사용하여 아세테이트 섬유 및 나일론 섬유를 동색성으로 같이 염색하는 one-tone 염색법과, 아세테이트 섬유는 분산염료로 염색하고 나일론 섬유는 산성염료로 일욕염색하는 two-tone 염색법이 주로

Table 7. 세탁견뢰도 주요 시험 방법

Test 방법	온도(°C)	시간(분)	Liquor ratio or volume	Ingredients
ISO C03	60	30	50:1	Soap, Sodium carbonate
JIS A2	50	30	100 ml	Soap
ISO C06/C2	60	30	50 ml	ECE detergent, sodium perborate
AATCC IIA	49	45	150 ml	AATCC detergent
M & S C4A	60	30	100 ml	ECE detergent, sodium perborate
ADIDAS II	60	30	9:1	ECE detergent, sodium perborate

Table 8. Wash fastness of H-EF Dyes on 100% diacetate fiber (Nylon오염도, AATCC 2A법)

염 료	세탁 견뢰도	염 료	세탁 견뢰도
C. I. Disperse Yellow 3	2	LUMACEL Yellow H-EF	4
C. I. Disperse Orange 3	2	LUMACEL Scarlet H-EF	3-4
C. I. Disperse Red 17	2	LUMACEL Red H-EF	3-4
C. I. Disperse Blue 3	2-3	LUMACEL Blue H-EF	4
Blue 102 based Navy	2	LUMACEL Navy H-EF	3-4
Blue 102 based Black	1-2	LUMACEL Black H-EF	3-4

Table 9. Perspiration fastness of H-EF Dyes on 100% diacetate fiber(Nylon오염도, AATCC 15-1989법)

염료	땀 견뢰도		염료	땀 견뢰도	
	산성	알칼리성		산성	알칼리성
C. I. Disperse Yellow 3	3	3	LUMACEL Yellow H-EF	4	4
C. I. Disperse Orange 3	2	2	LUMACEL Scarlet H-EF	4	4
C. I. Disperse Red 17	2	2-3	LUMACEL Red H-EF	4	4
C. I. Disperse Blue 3	2-3	2-3	LUMACEL Blue H-EF	4	4
Blue 102 based Navy	2-3	2	LUMACEL Navy H-EF	4-5	4-5
Blue 102 based Black	2		LUMACEL Black H-EF	4	4

Table 10. Wash fastness of H-EF Dyes on acetate/nylon fiber (Nylon오염도, AATCC 2A법)

염료	세탁 견뢰도	염료	세탁 견뢰도
C. I. Disperse Yellow 3	2	LUMACEL Yellow H-EF	3-4
C. I. Disperse Orange 3	1-2	LUMACEL Scarlet H-EF	2-3
C. I. Disperse Red 17	2	LUMACEL Red H-EF	3
C. I. Disperse Blue 3	2	LUMACEL Blue H-EF	3-4
Blue 102 based Navy 2	2	LUMACEL Navy H-EF	3
Blue 102 based Black 1-2	1-2	LUMACEL Black H-EF	3

사용된다. A/N 교직물의 세탁견뢰도를 저하시키는 가장 큰 원인은, 나일론 섬유에 염착된 분산염료가 세탁시 타섬유를 오염시키는 것이다. 따라서, 아세테이트 섬유에 대한 염색성은 우수하면서 나일론에 대한 오염을 최소화하는 것이 H-EF 염료개발 방향 중 하나였다. H-EF 염료는 기존의 염료와 달리, 나일론과의 친화성이 약한 화학구조를 가지고 있기 때문에 A/N 교직물 염색시 고견뢰도를 추구할 수가 있다.

2.4. 섬유의 잉크 제트 프린팅

전세계 섬유염색가공 물량의 약 15%가 날염으로 생산되고 있고, 침염법과 달리 날염 현장의 염료폐수는 염료 및 조제등 화학물질의 함유농도가 대단히 높아서 날염업계에 의한 환경오염이 가장 심각하다. 특히 국내 날염업체들은 회사규모가 영세하고, 위치가 염색단지 외곽에 입주하지 않고 분산되어 있는 곳이 많아서 폐수처리가 적절하지 못한 실정이다. 따라서 환경 문제를 고려해볼 때 새로운 날염 방법의 상업화가 절실하다고 하겠다.

날염업계의 세계적인 추세는 다음 3가지로 요약할 수 있다[8].

1. Globalization : more global marketing
2. Quick response : flexible & repeatable production

3. Ecology : avoidance of waste and pollution

이러한 경향에 부합할 수 있는 날염 시장의 주요 요구사항은 다음과 같다.

1. Shortening and flexibility of the pre-print process
2. Printing right the first time
3. Printing right also the next time
4. Reducing down the time of the printing machine & stock risks
5. Minimising waste of raw materials & pollution of the environment

환경측면에서 볼 때, 종래의 날염 공정은 과량의 염안료 및 미염착 염안료를 회수하지 않고 직접 폐수로 유입되나, 잉크 제트 프린팅은 미사용 잉크를 전량 recycle시켜 재사용함으로써 최종 후가공에서 발생하는 폐수를 제외하고는 환경오염물질의 발생이 없다. 90년대 들어와서 전자산업의 눈부신 발전은 OA용 잉크 제트의 성공적인 상업화에 이어 섬유의 잉크 제트 프린팅 기술개발에 결정적인 기여를 하고 있다.

현재까지 상업화된 섬유용 잉크 제트 프린팅의 주요 방식은 다음과 같다[9].

1. Canon-Kanebo : BJ TPU-0020A (Bubble-jet 방식)

- 2. Seiren : Viscotex (Drop On Demand 방식)
- 3. Stork : Fashion Jet (Continuous 방식)
- 4. TOXOT

종래 방식의 날염과 잉크 제트 프린팅을 비교하면 Figure 4에 나타나 있듯이 잉크 제트 프린팅이 생산성(cycle time) 측면에서 종래의 날염 방식보다 장점을 가지므로, 환경 문제와 더불어 그 중요성이 더욱 강조되고 있다[10].

현재의 OA용 잉크 제트 프린터에서 사용하는 잉크는 종이를 매체로 하기 때문에 거기에 적합한 특성을 갖는 잉크가 개발되었으나, 섬유용 잉크 제트 프린팅은 이와 다른 관점에서 잉크 및 염료의 화학적/물리적 특성을 요구한다. 따라서 잉크 제트 프린터의 적용성에 부합하기 위한 염료의 몇가지 요구물성을 살펴 보기로 한다.

1. 염료의 순도 : 종래의 날염에 사용되는 염료는 염색색상농도의 보정을 위하여 염, 분산제 등을 함유하고 있으나, 이러한 불순물은 잉크 제트 프린터의 막힘(clog) 현상을 유발한다. 또한, 염료가 수용성 칼슘 혹은 마그네슘 염을 함유하면 공기중의 CO₂를 흡수하여 불용성의 탄산염을 침

전시킴으로서 역시 프린터의 막힘이 생긴다. 따라서, 잉크 제트 프린팅용 염료는 이러한 불순물을 깨끗하게 제거된 후 잉크로 제작되어야 한다. 통상적인 정제법은 역삼투(Reverse Osmosis)법이다. 이렇게 정제된 염료는 현재 사용 중인 염료보다 환경친화적이다.

2. 염료의 용해도 : 염료의 용해도가 높을수록 잉크로부터의 석출현상이 감소되어 프린터의 막힘 문제가 없으나, 반면에 너무 높은 용해도에 의해 프린팅후 습윤건뢰도가(OA용인 경우는 물건뢰도) 취약해 진다. 따라서, 양쪽의 문제점을 같이 해결할 수 있는 용해성을 가진 염료설계가 활발히 연구되어 왔다.

3. 염료의 안정성 : 짧은 시간 안에 염료가 고착되기 위하여 고온의 염착온도에서 프린팅을 하게 되므로, 염료의 열안정성이 가장 중요하며, 고착 공정전에 잉크가 섬유표면에 안정적으로 부착하기 위하여 적합한 조제가 formulation 되어야 하며, 이때 이 조제가 프린터 헤드의 막힘 현상을 발생시키면 안된다. 이러한 요구 조건을 만족하는 최적 조제의 formulation과 신규조제

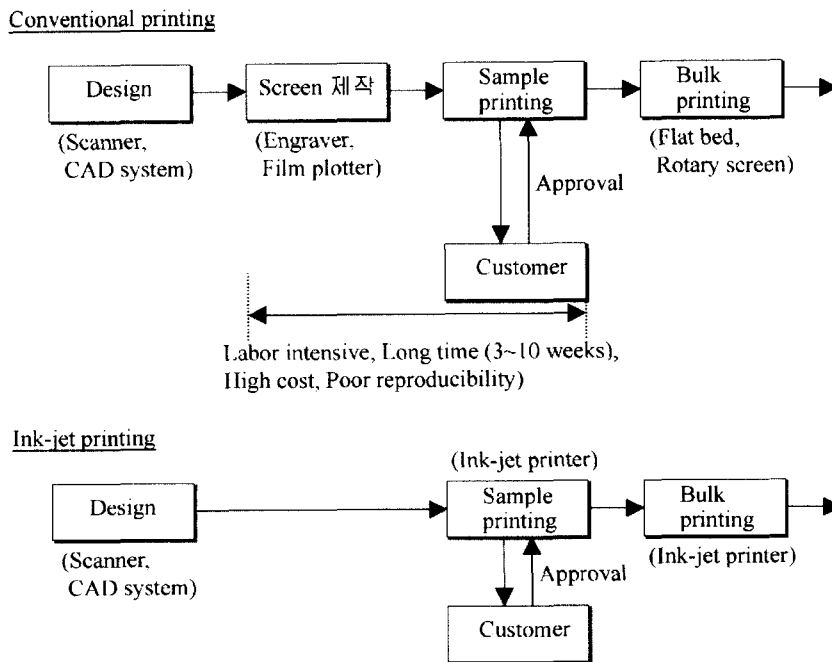


Figure 4. Ink-jet printing과 conventional printing과의 비교.

개발이 섬유용 잉크 제트 프린팅의 성공여부를 결정할 수 있는 중요한 요건이다.

잉크 제트 프린팅의 초기 개발단계에서는 용해성이 높고 독성문제가 없는 C. I. Food Black 2 및 이 염료의 화학구조를 변경한 염료들이 (Figure 5) 주로 사용되었다[11].

잉크 제트 프린팅용 염료의 개발에 있어서 무엇보다 먼저 고려해야 할 점은 환경에 대한 안정성이다. 급성독성(acute toxicity)은 기본적으로 쉽게 검사되나, 만성독성(long term toxicity)은 보통 Ames test를 이용하여 유전독성 및 발암성에 대하여 평가한다. 즉, 대상염료가 배양기에서 양성 박테리아 반응을 나타나면 발암성을 가질 수 있다고 본다. 잉크 제트 프린팅용 염료 중에서 아조기를 가진 염료가 가장 많이 사용되므로, 특히 아조기의 환원 분해 과정(Figure 6)에서 부생

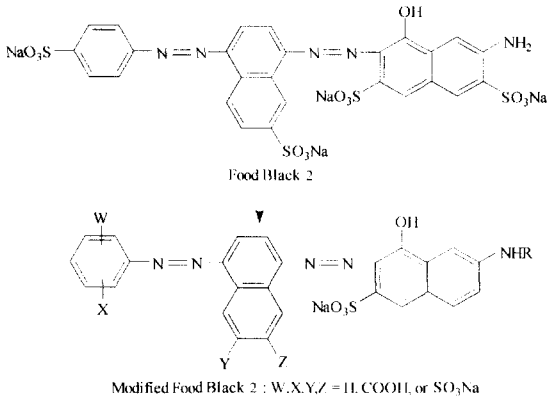


Figure 5. 잉크 제트 프린팅용 염료.

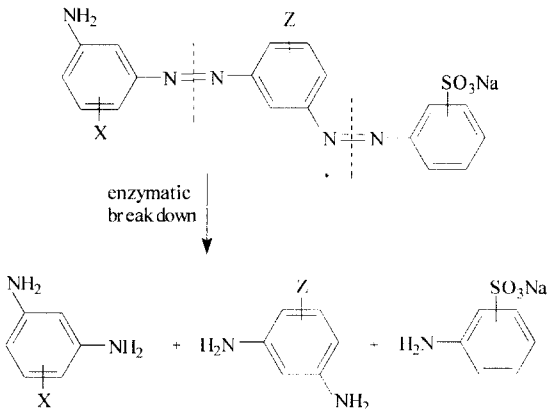


Figure 6. 염료의 환원 분해 과정[11].

되는 화학물질의 독성이 염료 자체의 독성 못지 않게 중요한 평가항목이다. 일반적으로 염료의 효소 분해에 의한 생성물이 수용성기를(SO₃H 혹은 COOH) 가질 경우는 염료의 발암성은 없는 것으로 알려져 있으므로, 수용성기가 없는 분해 생성물 독성 시험이 매우 중요하다.

잉크 제트 프린터의 OEM업체는 각사의 프린팅 방식과 헤드 특성에 적합한 잉크를 염료업체와 공동개발하여 왔고, 현재까지 아래와 같은 섬유용 잉크 제트 프린팅이(Table 11) 상품화되어 있고, 프린터 기술개발에 연계되어 지속적인 신규 염료 및 잉크의 연구개발이 진행될 것으로 예상된다. 전술한 특성을 보유하고 환경에 대한 안전성이 입증된 염료를 사용하여 최종 잉크를 formulation하는데, 이때 Table 12에 정리된 잉크로서의 중요한 특성이 고려되어야 한다.

수용성염료형 잉크와 분산염료형/안료형 잉크의 제조 공정의 차이점 중 가장 중요한 것은, 불용성인 분산염료와 안료를 미세입자화 시키는 것이다. 현재 상품화되어 있는 섬유용 분산염료는 1 μm 미만의 입자를 가지고 있는 반면에 잉크 제트 프린팅용 잉크는 분산염료의 입자가 0.1 μm 미만이 되어야 한다. 따라서, 잉크 제조시 분산염

Table 11. 섬유의 잉크 제트 프린팅용 잉크

Printer 업체	Ink 업체	Ink
Canon	DyStar	Black, Cyan, Magenta, Yellow
Stork	Zeneca	Black, Cyan, Magenta, Yellow
Seiren	-	Black, Cyan, Magenta, Yellow
TOXOT	-	안료형 Inks
-	Ciba	Cibacron MI, Terasil DI/TI
-	Sumitomo	반응성염료형 Inks

Table 12. 섬유의 잉크 제트 프린팅용 잉크의 주요 요구 특성

Ink properties	Functional properties
Surface tension (분산염료:30~50dynes/cm)	Machine compatibility
Viscosity (2~5 cP)	Stable drop formulation
Conductivity	No particle contamination
pH	No nozzle clogging
Specific gravity (1.1~1.2)	Low corrosion
Colorant purity	No biological growth
	Long shelf life

료의 미세입자화 기술이 핵심기술중 하나이다 (Figure 7). 이는 OA용 안료형 검은색 잉크 제조와 유사한 기술이나 formulation시 첨가되는 조제들의 기능은 상이하다.

섬유의 잉크 제트 프린팅은 전술한대로 생산성향상, 환경친화성 등의 장점을 바탕으로 하여 현재의 프린팅 속도의 개선이 기술적으로 이루어지면 빠른 속도로 종래의 스크린 방식의 날염시장을 대체해 나갈 것으로 예상되며, 2002년 미국 날염시장의 15%정도를 점유하여 연간 잉크소요량이 2억만 리터(20억불)가 될 것으로 예측된다.

2.5. 비수계 염색(초임계유체 염색)

분산염료의 침염법에 의한 염색은 총 가공량의 60~70%를 차지하고 있는 가장 중요한 방식이다. 미염착된 분산염료량이 타 염료에 비하여 상대적으로 적지만, 다량의 물을 염액으로 사용하는 특성으로 인하여 염색시 발생하는 폐수량이 날염이나 thermosol 방식에 비하여 많고, 폐수에 같이 함유된 조제, 금속이온 기타 화학물질들 때문에 과다한 폐수처리 비용과 처리된 물의 낮은 수질 등이 경제성 및 환경측면에서 대단히 심각한 실정이다. 따라서, 물을 대체할 염색매체를 발굴하기 위한 연구가 심도있게 진행되어 왔고, 그 중에서 초임계 이산화탄소를 사용한 PET 염색기술이 유망한 것으로 평가되고 있다. 초임계 이산화탄소 염색의 장점은 다음과 같다.

1. 가열에 소요되는 에너지가 많이 절감된다.
2. PET 염색완료후 열고정공정이 불필요하다.

3. 염색후 CO₂를 회수하여 재사용이 가능하다.
4. 분산염료의 염착을 위한 별도의 조제가 불필요하다.

5. 미염착된 분산염료를 회수하여 재사용할 수 있다.

6. 염색폐수 발생이 없다.

같은 유동성을 나타내며, 이때 기체와 같은 물질전달성과 액체와 같은 용매화력을 가진다. 이러한 특성을 이용한 PET 염색 공정은 Figure 8과 같다.

염색시 분산염료의 거동을 연구한 결과[12], 100°C 이하에서는 PET 섬유에 링염색 효과가 나타나지만 120°C 이상에서는 PET에 완전히 염착된다. 따라서, 균염을 얻기 위하여서는 염색 시작온도를 90°C 이상으로 해야한다. 염색이 완료된 PET의 세탁, 마찰 및 일광견뢰도는 만족스러운 수준이다. PET 염색은 올리고머가 섬유표면으로 이동하여 침전현상을 발생시키는 것이 일반적인 문제인데, 초임계 염색조건에서 환상 trimers는 CO₂에 의하여 추출되지 않는다 (Table 13). 이때 섬유표면의 올리고머량은 염색온도가 높을수록 증대하는 반면에 전체 올리고

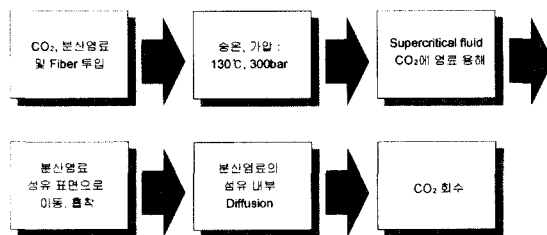


Figure 8. 초임계 유체 염색 공정.

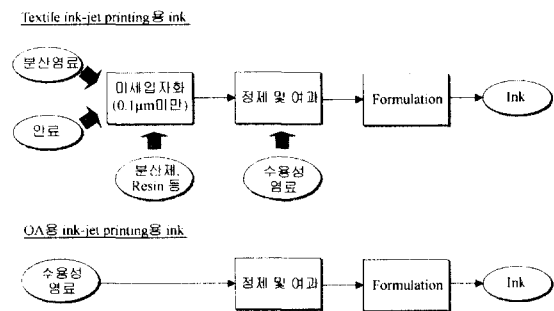


Figure 7. 잉크 제조 공정.

Table 13. Cyclic oligomer 함량과 염색온도와의 상관관계 [12]

Dyeing medium	Dyeing temp. (°C)	PET 표면의 Oligomer 함량(%)	Oligomer 총함량 (%)
untreated	-	0.02	3.80
water	130	0.01	2.53
CO ₂	80	0.11	3.23
CO ₂	90	0.20	2.96
CO ₂	100	0.38	3.29
CO ₂	110	0.74	3.19
CO ₂	120	0.95	3.14
CO ₂	90-110	0.46	3.18

머량은 염색온도에 무관하게 유사하다.

현재 파일로트 규모의 염색기계가 개발이 되어 있으나, 환경문제의 중요성이 더욱 강화될 21세기에는 현장용 염색기의 상용화 및 보급화가 예상되어 관련된 분산염료의 연구개발과 염색기술에 대한 R&D가 활발히 이루어 질 전망이다. 하지만, 현재까지의 연구결과에서 밝혀진 여러 가지 문제점(Figure 9)들이 기술적으로 해결이 되어야 상업성이 있는 신기술로 자리잡을 수가 있다.

2.6. 알칼리 발염성 분산염료

날염방법은 침염이나 연속염색에 비하여 생산성이 낮고 생산원가가 높은 문제가 있으나, 타염색법으로 발현할 수 없는 디자인이 가능하기 때문에 섬유염색에서 중요한 역할을 하고 있다. 특히 발염은 직접 날염보다 훨씬 화려하고 섬세한 무늬를 염색할 수 있어서 고급 패션 소재에 많이 사용되고 있다. 발염은 아조계 및 벤조디퓨라는 계 등의 분산염료를 발염제를 사용하여 환원시킴으로서 색상을 탈색시키는 원리를 이용한 염색법으로 일반적으로 다음과 같은 3종류의 발염제가 사용된다.

1. SnCl₂
2. Rongalite(CH₂O · HSO₂Na)
3. 알칼리(NaOH, Na₂CO₃)

유럽을 중심으로 한 선진국에서는 중금속이 함유된 폐수가 다량 발생하는 SnCl₂ 발염법을 금지하고 있고, 환경문제가 적은 알칼리 발염법이 보편화되어 있다. 하지만, 우리나라의 경우 영세 업체위주의 발염업체에서는 염색방법이 용이한 SnCl₂ 발염법을 대부분 사용하고 있어서, 염색시 SnO₂가 폐수에 다량 함유되어(Figure 10) 환경

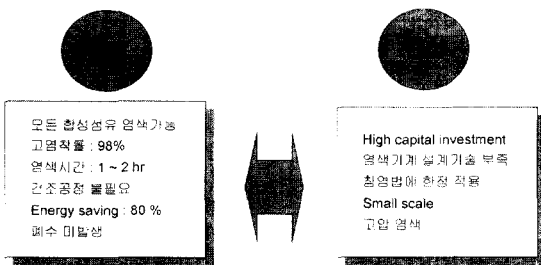


Figure 9. 초임계 이산화탄소 염색의 장단점.

섬유기술과 산업, 제3권 제3/4호 1999년

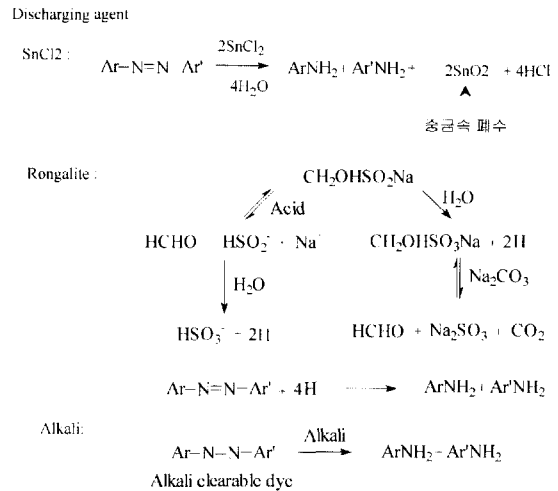


Figure 10. 발염제의 종류 및 작용기구.

오염의 문제가 야기되고 있다.

알칼리 발염염료는 발염후 폐수처리가 용이한 방향족 화합물로 변환됨으로써 환경오염문제가 대폭 감소된다. 이러한 알칼리 발염 분산염료는 LG화학 및 BASF 등에서 상품화하였다.

2.7. 생분해성 분산제

분산염료 자체는 불용성이므로 물을 사용한 염색법에서 섬유에 염착되지 않는다. 따라서, 적합한 분산제를 사용하여 순수한 분산염료를 분쇄 및 코팅함으로써 물에 분산이 되어 PET 염색이 가능하게 된다. 현재 시판중인 대부분의 분산염료는 색상별로 차이가 있지만 전체 염료중 분산제 함유량이 50%를 넘는다. 그러나, 염색후 미염착 분산염료는 함량이 적고 불용성이므로 독성이 상대적으로 약하지만, 전량 염색폐수로 유출되는 분산제는 수용성으로 제거가 어렵고 독성이 발현될 가능성이 매우 높다. 이러한 환경문제를 해결하기 위한 염료업체의 연구는 신규염료개발 못지 않게 중요하게 진행되고 있으며, 연구방향은 폐수로 발생된 분산의 생분해도를 획기적으로 향상시키는 것이다.

먼저, BASF가 90년대에 신규로 출시한 분산염료 Palanil Blue GLS 및 Blue 2G 등은 생분해율이 70%인 새로운 타입의 분산제(Setamol E)를 사용한 제품으로서 기존의 분산제를 사용한

Blue 56에 비교하면(Table 14) 잔류분산제량 및 잔류염료 색상, 농도 등이 88%가 감소하여 환경친화적 제품으로 평가 받고 있다.

또 다른 연구결과로, Palanil Brilliant Blue BGM-CF는 C. I. Blue 60의 환경친화형의 새로운 타입의 제품인데, 그 특성은 다음과 같다.

1. 새로운 염료합성 방법을 개발함으로써 공해요인을(금속이온 등) 제거한다.
2. 새로운 염료결정 형태를 가짐으로써 고온건조하에서 분산안전성이 향상된다.
3. 생분해성이 높은 분산제를 사용한다.

전술한 연구결과를 확대 적용하여, 일본 Mitsui BASF사는 '99년에 환경친화성을 강조한 새로운 분산염료 "Compact ECO CC" 시리즈를 출시하였다. 또한, DyStar에서 '99년부터 환경안전성과 경제성을 강화한 분산염료인 "Dianix ECO liquid dyes" 15종을 개발하였는데, 주요 특성으로는, 생분해성이 좋은 신규 분산제를 사용하였고, 여러 가지 염색조건에서 안전한 물성을 가짐으로서 염색시 염료의 분해도를 낮춘 제품들이다. 이러한 환경친화성의 분산염료는 중국과 같은 후발국가들에서 생산되는 저급염료와 차별화되어, 향후 더욱 개선된 신제품들이 개발되는 초석이 될 것이다.

분산염료업계에서 이러한 환경오염문제를 근본적으로 개선하기 위하여 새로운 합성 공정 개발 등을 포함하여 다음과 같은 연구방향을 추구하고 있다.

1. 밝기가 뛰어나고, 제반견뢰도가 우수하며, 염색원가가 저렴한 신규 분산염료개발.
2. 기존염료제조시 공해유발물질을 최소화하는 환경친화적 공정 개발.
3. 분산염료를 사용하는 염색공장에서 발생하는 폐수량이 감소되는 염료개발.

1) 물흡광계수가 높은 분산염료 : 벤조디푸라

Table 14. 생분해성 분산제를 사용한 분산염료 폐수 오염성 비교[13]

염료	사용량 기준 농도	분산제 종류 및 함유율	생화학 분해율
Blue GLS	100 g	Setamol E, 60%	70%
Blue 56	300 g	Lignin sulphonate, 65%	30%

논계 및 thiophene계 분산염료 등.

- 2) 생분해성 분산제를 사용한 분산염료 개발.
- 3) 염액 혹은 세척액을 회수해서 재사용이 가능한 염료 및 염색공정 개발.
4. 염료생산시 발생하는 폐수의 청정처리를 위한 시설투자 및 기술개발.

상기 항목 중에서 염액의 재사용 여부는 염료뿐만 아니라, 분산제 및 기타 염료생산시 사용된 조제들이 반복 염색시에도 섬유품질에 영향을 주지 않도록 적합하게 formulation되어야 한다.

2.8. 환원세정이 필요없는 분산염료

감량가공된 PET의 우수한 염색재현성을 위해 종래에는 알칼리에 안정한 분산염료가 많이 사용되었으나, 전술한 대로 섬유소재가 급격히 변하고 이에 따른 고습윤건뢰도가 요구되어 유럽 시장을 중심으로 기존의 분산염료와 반대 특성을 가진 알칼리에 민감한(clearable) 분산염료가 고급소재에 주로 사용되고 있다.

알칼리 세정성 분산염료는 알칼리 처리에 의해 염료가 수용성이 되거나 또는 색상이 약해져서 염색잔욕으로 쉽게 세정된다. 따라서, PET 혹은 타섬유에 대한 오염도가 최소화되어 뛰어난 세탁견뢰도를 얻을 수가 있다. 이러한 화학적인 특성을 이용하면, 특히 PET와 면 혼방섬유인 경우, 종래의 환원세정공정이 필요없고, 면 섬유 염색시 알칼리가 사용됨에 따라 알칼리 소핑만으로도 염료가 효과적으로 세정되므로 환원세정을 한 것과 동일한 세탁견뢰도를 얻을 수가 있다. T/C 및 T/R 염색시, 이러한 환원세정공정의 생략은 전체 염색시간을 20~30% 정도 단축시켜, 원가 절감뿐만 아니라 생산성이 크게 향상되며, 무엇보다도 다량의 폐수량이 발생하는 환원세정공정이 생략됨에 따라 환경오염폐수의 발생량이 대폭 감소된다. 또한, 환원세정공정에 사용하는 환원제인 Na₂S₂O₄는 폭발위험성이 있어서 미국에서 사용을 제한하는 화학물질인 바, 이를 사용하지 않음으로서 작업안전성이 보장된다.

현재 세계적으로 상품화되어 있는 분산염료 중에서 상기 특성을 만족시키는 염료는 상당히 제한된 색상에서 몇가지 품목에 한정되어 있다

Table 15. 상품화된 alkali clearable 분산염료

색상	분산염료
Orange shade	LUMACRON Y/Brown S-HW Dispersol Y/Brown XF
Rubine shade	LUMACRON Rubine S-HW Dispersol Rubine XF
Red shade	Dispersol Crimson SF Sumikaron Brill. Red S-BWF
Blue shade	LUMACRON Blue S-HW Dispersol Blue XF
Turquoise shade	LUMACRON Turquoise S-HW Dispersol Turquoise XF
Navy shade	LUMACRON Navy S-HW LUMACRON Navy ECO-HW Dispersol Navy XF
Black shade	LUMACRON Black S-HW LUMACRON Black ECO-HW Dispersol Black XF

(Table 15). 이러한 알칼리 세정성 분산염료는 환경친화적인 필요성 뿐만 아니라 고습윤건뢰도를 장점으로 고급소재의 염색가공에 적합하기 때문에, 보다 다양한 신제품을 개발하기 위하여 연구 역량을 보유한 염료업체의 연구력이 집중되어 있다. 유럽을 중심으로 스포츠웨어 염색업체들이 상기 염료들을 주로 사용하고 있는데 우리나라의 PET 직물의 품질수준을 향상시키기 위하여서는 선진국의 염색가공기술을 적극적으로 도입할 필요가 있다.

3. 결 언

섬유산업은 많은 종류의 화학물질을 사용하고 다량의 색소를 함유한 폐수가 발생되기 때문에 세계적으로 환경보호 관점에서 많은 규제와 제

약을 받고 있다. 이러한 규제는 21세기에 들어서서 훨씬 강화될 것으로 예상된다. 따라서, 단순한 염색가공 기술만으로 유지한 염색산업이 이제는 환경친화적인 업종으로 변신을 해야 되며, 특히 염료생산업체의 역할이 대단히 중요하다고 하겠다. 단기적인 상품성을 추구하는 것보다는 환경을 보호하는 Green product의 개발이 장기적인 관점에서 볼 때 기업과 사회에 가져다 주는 이익이 더 지대할 것이다.

참고문헌

1. H. Motschi, "Chemical Safety International Reference Manual", VCH, Weinheim, p. 330, 1994.
2. J. R. Easton in "Colour in Dyehouse Effluent" (P. Cooper Ed.), S.D.C., p. 14, 1995.
3. ETAD, *Annual Report* (1997).
4. DyStar, *The Oeko-Tex Standard*, 100(1998).
5. White, *Text. Res. J.*, **30**, 324(1960).
6. A. G. Green and K. H. Sanders, *J. S. D. C.*, **39**, 11(1923).
7. T. M. Baldwinson, *J. S. D. C.*, **105**, 269(1989).
8. S. Haagh, C. R. van Hoesven, R. Kool, and P. Oldenzeel, 17th IFVTCC Congress, Vienna, p. 72, 1996.
9. J. P. Stefanini, 17th IFVTCC Congress, Vienna, p. 89, 1996.
10. S. O. Aston, J. R. Provost, and H. Masselink, *J. S. D. C.*, **109**, 147(1993).
11. W. Solodar, *IMAGING NEWS*, April, 10(1997).
12. E. Bach, E. Cleve, and E. Schollmeyer, "International Symposium of Dyeing & Finishing Lecture", p. 116, 1998.
13. BASF, *Eco-Symposium*, 95.