

염색가공의 혁신적 기술

1. 서 언

섬유산업은 전형적인 에너지소비형 산업이며, 그 중에서도 염색가공은 다량의 물을 사용하여 꾸준히 수세와 건조를 반복하는 공정이다. 따라서 자원 및 에너지 절약의 문제는 이 분야에서는 끝이 없는 영원한 숙제라고 할 수 있다. 또한 각종 공정에서 사용한 약제는 염색가공 후 대부분 적당히 처리된 다음 폐기되므로 환경보호문제에 대해서 많은 고려를 해야 된다.

21세기를 맞이하는 오늘날 염색가공분야에도 '환경순응' 또는 '에너지절약'이라는 말에 부합하는 기술이 싹트기 시작하였다. 최근의 연구 중에서 21세기에 기대되는 혁신적인 염색가공기술에 대해서 소개하고자 한다.

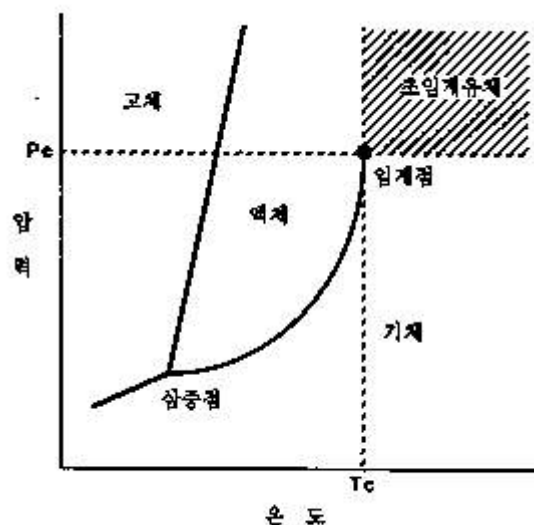
2. 超臨界 流체를 사용한 염색방법의 실용화

1991년 독일의 E. Schollmeyer는 세계 최초로 초임계 이산화탄소 중에서 섬유를 염색하는 방법에 관한 논문을 발표하여 업계를 놀라게 하였다. 이 방법은 종래 없어서는 안되었던 助劑가 전혀 필요치 않으며, 또한 섬유에 미염착된 염료는 회수되는 일없이 배수되어 왔지만 이 방법에서는 미고착된 염료를 100% 회수하는 것이 가능하다. 더욱이 염색매체가 되는 탄산가스를 회수하여 순환 사용할 수 있고 염색시간을 대폭 단축시킬 수 있는 등 이상적인 염색방법이 되는 요소를 갖고 있다. 이 연구는 종래 초임계 유체는 거의 유용물질의 추출, 분리, 정제, 물질의 분해 등에 한해서 사용되어 왔지만 염색분야에서도 염료의 확산, 흡착을 위한 새로운 확산매체로서 응용할 수 있다는 점을 보이고 있어 많은 분야로의 응용도 기대된다.

2.1 초임계 유체

초임계 유체는 <그림 1>과 같이 임계온도 T_c , 임계압력 P_c 를 초월한 比容축성 고밀도 유체로 정의된다. 초임계 유체에 관한 기초자료는 특히 화공학분야에서 많은 설명이 있으므로 이들을 참고하기 바란다. 초임계 유체의 거시적 성질로서는 밀도, 확산계수, 점도 등을 들 수 있고 이들 값에서 예상할 수 있듯이 초임계 유체는 기체와 액체의 중간적 성질을 갖는다고 생각하면 된다.

특징을 정리하면 작은 압력변화로 큰 밀도변화가 얻어지며 低점도 高확산성 때문에 물질이동 面에서 유리하다. 또한 열전도가 크기 때문에 열의 이동속도가 빠르고 용매화 효과 때문에 반응속도가 크다는 점을 들 수 있다.

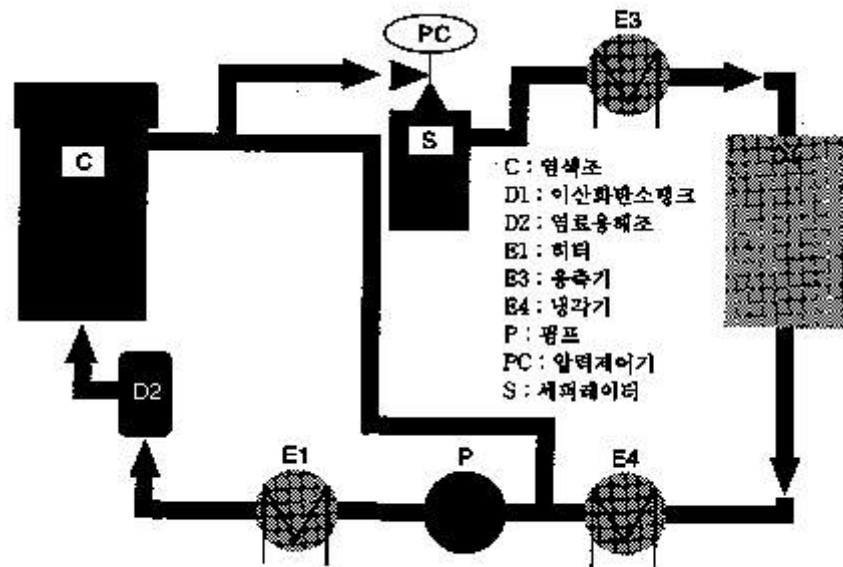


<그림 1> 순수화합물의 상태변화

2.2 초임계 CO₂유체를 사용한 염색

독일의 Uhde社가 개발한 초임계 CO₂유체 염색장치에 의한 염색 흐름도를 <그림 2>에 나타냈다. 피염물을 감은 빔을 염색조 C에 설치하고, 염료를 염료용해조 D2에 공급하고 압력용기를 밀폐한다. 염색유체 CO₂는 순환시킨다. 저장탱크 D1

내의 액화 CO₂는 냉각된채 펌프 P에 의해 초임계 상태까지 압축되고, 히터 E1에서 소정의 온도로 가열된다. 초임계 유체 CO₂에 의해 염료저장탱크 D2의 염료가 용해되어 염색조 C로 보내진다. 염료는 섬유에 흡착(염색)된다.



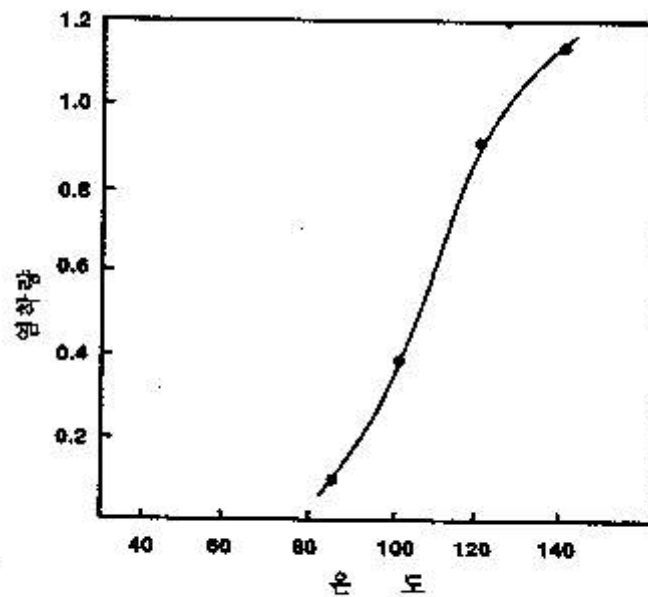
<그림 2> 초임계유체 염색장치

염색 후 염액은 세퍼레이터 S를 통해서 압력이 떨어지며, 여기서 CO₂는 기체로 되기 때문에 염료의 용해성은 저하하고 염료가 침전되어 회수된다. 凝縮機 E3을 통하여 염료를 함유하지 않는 CO₂는 저장탱크 D1으로 돌아온다 염색조 (autoclave)의 CO₂순환을 정지시키고 오토크레이브를 개봉하여 염색물을 꺼낸다.

Uhde社가 시판하는 파일럿공장의 규격은 300bar, 150°C이고 용량은 30kg/h이지만 최신정보에 따르면 미국에서는 염욕 용량이 1,000ℓ인 1호기가 가동을 시작하였다고 한다.

Schollmeyer의 초기연구에서 초임계 CO₂의 압력과 온도에 따른 PET직물에 대한 분산염료의 염착량 변화가 조사되어 있다. 250bar의 압력 하에서 2분간 초임계 CO₂로 전처리하고 10분간 염색한 경우의 염착량의 온도의존성을 <그림 3>에 나

타냈다. 이 결과에서 PET 염색조건은 120°C, 250기압이 적합한 조건으로 선택되어, 그 후의 연구는 거의 이 조건으로 행해지고 있다. 130°C에서 10분, 100°C에서는 40분 정도에서 염료의 98%가 흡진되었다. 그밖에 마이크로 파이버의 염색성은 일반방법보다 양호하였다.



〈그림 3〉 일정한 압력에서 초임계 CO₂를 이용한
흡착량의 온도의존성

폴리에스테르 이외에 나일론, 셀룰로스 트리아세테이트, 셀룰로스 디아세테이트가 일반방법 정도 또는 그 이상의 염색성을 나타냈다. 그밖에 Kevlar, Nomex는 200°C에서 양호하게 염색되었고, 폴리프로필렌도 어떤 종류의 분산염료에서 실용농도로 염색되었다. 더욱이 스팅크섬유인 Dorlastan도 문제없이 염색되었다.

초임계 CO₂처리에 의해 PET섬유의 구조가 다소 변화하는 것은 최근에 알려졌다. 일반적으로 PET는 초임계 CO₂ 중에서 팽윤이나 수축을 동반하고, 결정화도가 증가하며, 결정의 크기도 변화한다. 또한 열안정성이 향상되고, 더욱이 微細孔隙

(micro void)이 발생하기 쉽게 된다.

초임계 CO₂를 이용한 염색의 기초연구로서 일부 분산염료에 대한 용해도가 자세히 조사되어 있다. Schneider는 초임계 CO₂에 대한 Disperse blue 14(1,4-bismethylamino-9,10-anthraquinone)의 용해도를 온도와 압력의 함수로 나타내고, 용해도곡선이 교차하는 현상을 발견하였다. 이것은 고온이 될수록 용해력의 증가와 함께 용매밀도가 감소하기 때문에 저압에서는 밀도의 감소가 지배적이지만, 고압에서는 용해력의 증가가 지배적이기 때문이다. 더욱이 초임계 CO₂에 다른 용매(엔트레이나)를 조금 첨가함으로써 염료의 용해도가 변화하는 것을 발견하였다. 이러한 연구는 앞으로 계속 진행될 것으로 생각된다. 더불어, 염료의 친수성/소수성 밸런스, 용해도, 폴리머에 대한 친화성, 폴리머의 친수성/소수성 밸런스 등의 상호관계를 확실히 해둘 필요가 있다.

유럽에서는 초임계 CO₂에 의한 천연섬유의 염색가능성을 철저히 다루기 시작하였다. 양모에서 媒染염료의 경우 금속이온 Cr(III), Al(III), Fe(III), Cu(II), Sn(II)으로 처리함으로써 양호한 염색을 할 수 있다고 발표되었다. 또한 셀룰로스를 초임계 CO₂ 중에서 미리 PEG 처리하는 것은 분산염료의 친화성을 크게 향상시킨다고 보고되어 있다.

최근 Schollmeyer는 초임계 이산화탄소를 사용한 염색법의 코스트를 계산하여 경제성이 있음을 강조하고 있다. 안전성 문제도 포함, 장치의 간단화, 천연섬유에 대한 응용 가능성에 대해서도 검토가 진행되고 있다.

3. 합성섬유의 단시간 저온염색

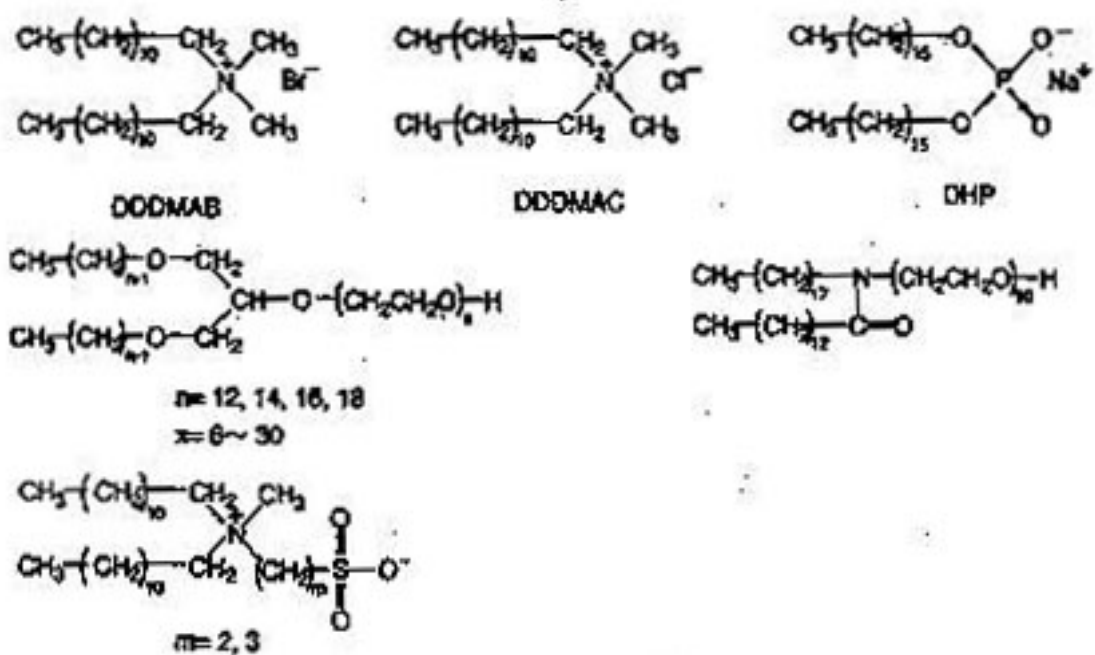
3.1 새로운 계면활성제의 등장

1) 2주쇄 계면활성제(主鎖가 2개인 계면활성제)

환경친화성 계면활성제로서 생체막을 구성하고 있는 지방질 분자에 주목하고

염색가공용 조제에 사용한 연구는 스페인에서 처음 시행하였다. 통상의 계면활성제는 1개의 긴 소수성 側鎖와 짧은 친수성部로 이루어지는데, 이 계면활성제는 2개의 긴 소수성 쇄를 갖는 특징이 있으며 이들은 용이하게 小胞체(vesicle)를 형성한다. 종래는 이 계면활성제는 염료나 각종 가공제의 안정제로서 또는 可溶化劑로서 이용되었다.

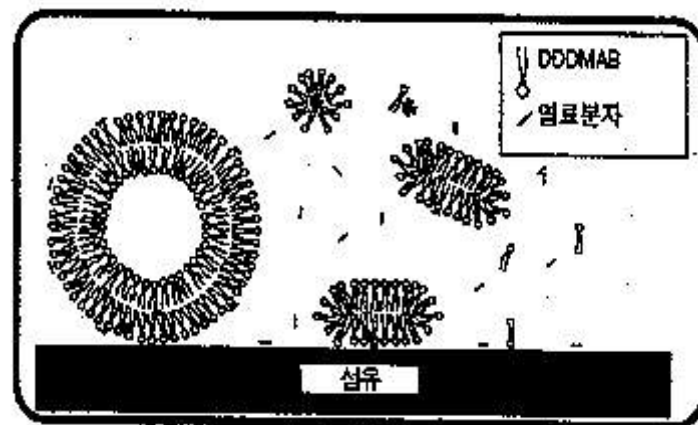
최근 일본의 高岸은 유사한 2개의 소수성 쇄를 갖는 양이온 계면활성제 <그림 4>를 이용해 나일론, 폴리에스테르, 셀룰로스, 아세테이트 등의 섬유를 분산염료를 사용하여 종래방법보다 20 ~ 50°C 낮은 온도에서의 염색을 가능하게 하였다.



<그림 4> 2主鎖 계면활성제의 구조

50°C에서 나일론6 섬유를 분산염색한 경우와 비교해서 2주쇄 계면활성제 DDDMAB를 염료의 1 ~ 5배 사용한 경우, 용이하게 평형염착량을 얻을 수 있었다.<그림 5> 흡착등온선은 종래의 분산염색계에서는 분배형으로 나타나지만,

DDDMAB를 사용한 경우 겉보기 상태는 Freundlich형과 같이 되었다. DDDMAB는 나일론섬유에 대하여 흡착성이 매우 높고 나일론과는 주로 이온흡착하고 있는 것으로 생각된다. 그러나 DDDMAB 흡착에 의한 섬유의 유리전이온도 저하는 없다는 점에서, 이 종류의 계면활성제는 섬유 可塑劑로서 작용하지 않는 것은 명백하다. 또한 염료분자를 취한 소포체가 섬유에 대해 높은 친화성을 갖기 때문에 소포체가 섬유표면에 농축되어 모이고<그림 6>, 외관상 염료농도가 고농도로 존재하기 때문에 염색성이 높아진 것으로 고찰되지만, 실제로는 소포체를 사용함으로써 섬유표면 부근의 농도가 높아지고 농도기울기의 상승에 따라 확산유속이 커지기 때문으로 해석할 수 있다.



〈그림 6〉 DDDMAB를 사용한 분산염색 기구

나일론 이외의 폴리에스테르, 아세테이트섬유에 관해서도 같은 연구가 행해졌다. 어느 경우에도 종래의 분산염색법에 비교해 20~40°C 낮은 온도에서 염색할 수 있다는 것이 분명해졌다.<표 1>염색건뢰도도 종래 방법과 차이가 없었다.

<표 1> 2주쇄 계면활성제의 분산염색에서의 효과(최적 염색온도)

섬 유	2주쇄 계면활성제	일 반 계면활성제
폴리에스테르	110°C	130°C
나일론6	50°C	90°C
디아세테이트	60°C	80°C

2) 칼릭스아렌(calixarene)

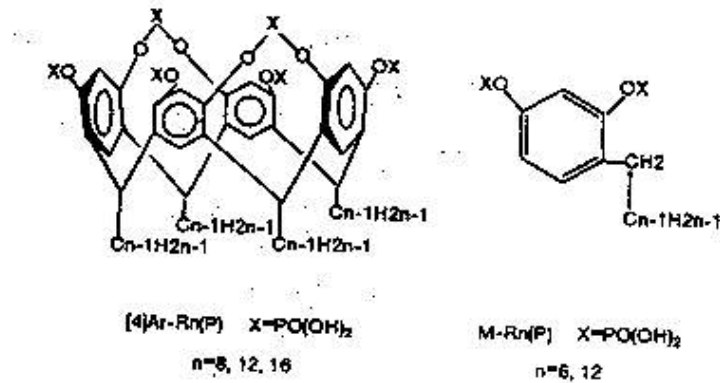
유사한 연구가 최근에 正泉寺에 의해 보고되었다. 그 계면활성제는 소수성 쇠를 4개 갖고 있고, 친수성부가 인산기로 되어 있기 때문에 칼릭스아렌 [4] Ar-Rn(p) 이라고 부르는 화합물이다.<그림 7> 구조는 복잡하지만 합성은 비교적 용이하며 공업적인 생산도 적은 비용으로 가능하다. 이 화합물도 일반 계면활성제에 비해 나일론6 섬유에 비교적 높은 흡착성을 나타내는데, 95°C에서도 흡착속도는 그다지 빠르지 않다. 이러한 계면활성제의 존재 하에서 정제시킨 분산염료(Kayalon Polyester Light Red BL-SE)의 염색속도곡선 <그림 8>은 일반 분산제(Disper-TL)첨가系나 1주쇄 모델 계면활성제 M-Rn(p)에 비해 염착속도는 빠르고 평형염착량도 높아지는 경향이 있다. 正泉寺는 칼릭스아렌이 분산염료와 1: 1의 包接錯體를 형성한다는 것을 발견하고 이것을 고려해 염착기구를 제안하였다. 염료를 포접한 칼릭스아렌이 섬유표면에 접근하여 농후한 용액을 형성하고 이 포접체로부터 방출된 염료분자가 섬유표면에 흡착, 내부 확산에 의해 이행된다. 염료를 방출한 칼릭스아렌은 염욕에서 다시 염료를 포접하고 같은 과정을 반복한다고 생각한다. 원리적으로는 高岸이 소포체를 사용한 것과 유사한 기구이다.

흡착등온선은 분배형을 나타내지 않지만 Disper TL 첨가에 비해 칼릭스아렌 첨가에서는 염료의 높은 친화성을 갖는 점, 더욱이 Disper TL에 비해 약 1/10 정도의 조제첨가로 높은 효과를 갖는 점은 중요한 결과이다.<그림 9> 폴리에스테르에 대

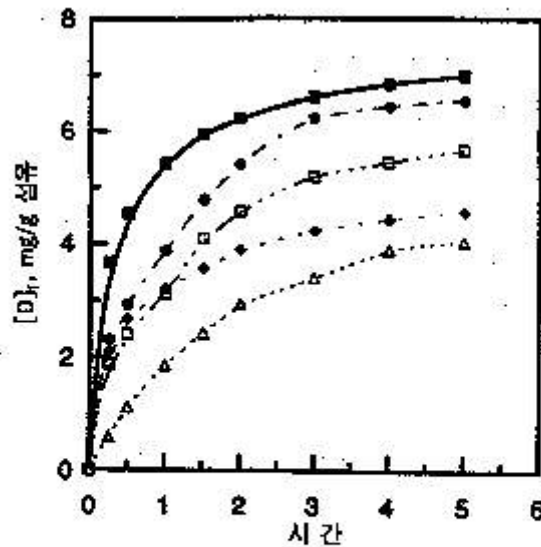
한 결과가 몹시 궁금하다.

3) Gemini型 및 Bora型 계면활성제

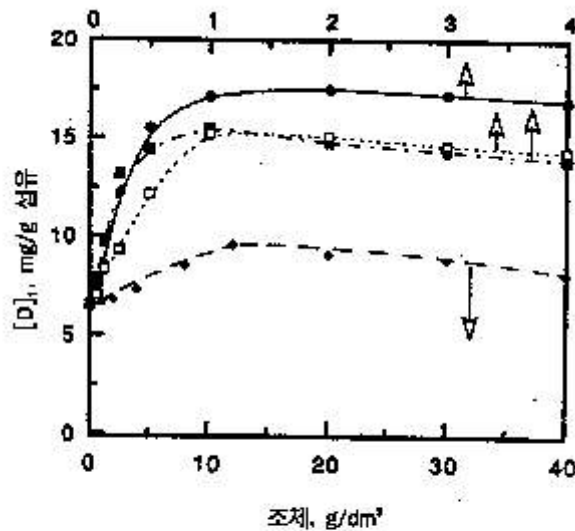
濱田의 제미니형 및 보라형 계면활성제를 사용하는 염색에서는 첨가염이 불필요하며 pH조제를 쓰지 않더라도 산성염료 염색을 할 수 있다.



〈그림 7〉 칼릭스 [4] 레졸신아렌 및 1주쇄 모델화합물 화학구조



〈그림 8〉 95℃에서의 나일론6에 대한 각종 조제의 흡착속도
 □ M-R12(p), ■ [4] Ar-R12(p), ● [4] Ar-R8(p) 조제농도 : 55mg/dm³, pH : 8



〈그림 9〉 95℃에서의 평형흡착량에 대한 각종 조제의 첨가량 효과
□ M-R12(p), ■ [4] Ar-R12(p), ● [4] Ar-R8(p), ◆ Disp. TL. 염료농도 : 0.3g/d

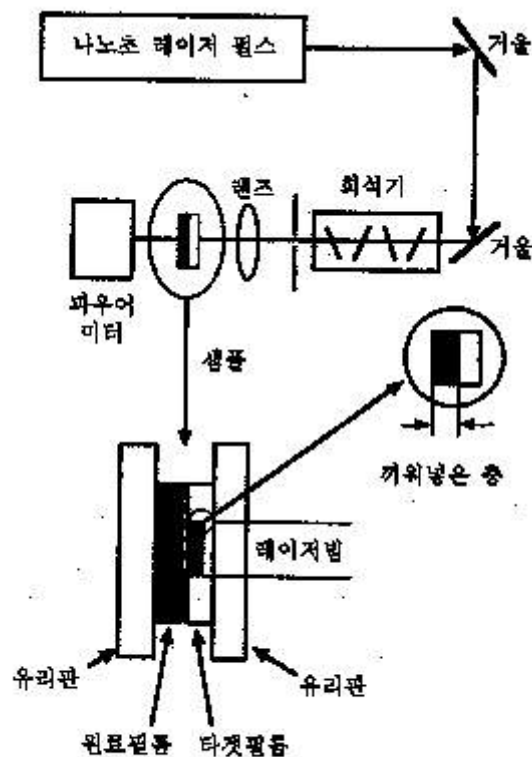
4. 레이저를 이용하는 염색·가공

福村은 주입하고 싶은 유기분자를 분산시킨 고분자필름을 원료필름으로 하고 깨끗한 또 한장의 고분자 被주입필름을 겹쳐 맞추어 피주입필름의 뒷면에서 나노(nano)초 펄스 레이저를 照射하면 적당한 조사에너지의 경우에 피주입필름에 유기분자가 주입되는 것을 발견하였다.<그림 10>

일반적으로 고체표면에 高강도 펄스 레이저를 조사하면 레이저 아블레이션(ablation)이라고 불리는 물질표면에 폭발적인 에칭(etching)이 일어나고, 아블레이션 경계치 이하의 강도를 갖는 레이저 조사에서 방출되는 光吸收種 집단은 높은 竝進에너지를 가지며 대치된 고분자표면을 과도하게 가열시킨다. 福村의 상세한 연구결과 고분자 표면은 순간적으로 600K까지 도달한다고 밝혀졌다. 600K에서는 대개의 유기분자는 분해해 버리지만 아주 단시간에서는 이것을 피할 수 있다. 堀는 가스크로마토그래피를 이용하여 100 ~ 170℃ 정도의 범위에서 분산염료의

증기압, 고분자에 대한 친화력, 확산계수의 측정법과 그 실제를 설명하고 외삽법에 의해 600K에서의 각 값을 예측하고 펄스 레이저 조사에 의한 無水系에서의 신속염색 가능성을 검토하여 양호한 결과를 얻었다.

그밖에 레이저 이용기술로서 田村은 엑시머레이저 光조사를 이용한 모소 및 표백법을 고안하여 매우 효과적인 결과를 얻었다.



〈그림 10〉 레이저 분자주입 실험장치의 개략도

5. 기타 신기술

山東鐵工所에서는 연속식 플라즈마 조사장치를 완성시켜 시운전에 들어가 있으며 세계에 앞선 기술로서 성과가 기대된다.

UV 레이저를 사용한 섬유의 表曲改質에 관해서는 독일의 섬유연구소, 일본에

서는 데이진社가 적극적으로 연구를 하고 있으나 실용화된 것은 아직 없다.

전자선 그래프트 중합에 의한 섬유의 개질, 자외선 조사에 의한 염색성의 컨트롤, 그밖에 무제판 프린트기술의 향상, 효소를 이용한 가공 등 새로운 재료가 계속해서 나오고 있다.

환경보전, 리사이클과 연계된 섬유 再 활용이 주목되고 있다. 나일론6에서는 회수에 목표를 두고 도레이社에서 카프로락탐 회수를 위한 새로운 회사를 설립하였다. 한편 PET의 再 활용은 여전히 불순물이 적은 PET병에 한정되어 있으며, 의류용 PET는 불순물이 많기 때문에 케미칼 리사이클(chemical recycle)의 목표는 아니다. 아크릴의 리사이클은 진행되지 않고 있다.

이 같은 상황에서 주목되는 것은 오래 전 「꿈의 섬유」라고 등장한 폴리프로필렌(PP) 섬유이다. 이것은 염색이 어려워 의류용으로 쓰이지 않고 있으나 리사이클의 관점에서는 가장 유망시 되고 있다. 특히 카 인테리어 재료로서 대규모 자동차 메이커가 이것에 주목하고 있다는 사실은 큰 충격을 주고 있다. 따라서 이 섬유를 어떻게 염색할 수 있을까(原着염색이 아님)라는 시도가 많이 보이고 있다.

유럽에서는 다른 고분자와 용융 혼합사의 연구가 많이 추진되고 있으나 이것은 리사이클의 발상으로부터는 제외된 것이다. 일본에서는 여러 개질방법이 시도되고 있다. 三木の 光화학 수식을 행하는 방법, <그림 11>은 매우 흥미있는데, 有毒의 염화옥자릴을 사용하기 때문에 실용화를 위해서는 장치설계가 열쇠로 되어 있다. 堀는 PP필름의 전자선 조사에 의해서 생성되는 비교적 안정된 라디칼을 이용하고 이것에 여러가지 기능성 모노머를 반응시켜 용이하게 내부까지 균일하게 개질할 수 있는 방법을 발견하였다. 이것을 이용하면 염색이 가능하며 결점의 하나인 친수화도 간단히 해결할 수 있다. 그러나 이들 방법에서는 PP를 화학적으로 개질하기 때문에 100% 리사이클의 대상에서는 벗어나 있다.

반복해서 언급하지만 전체적으로는 자원 및 에너지절약 가공기술, 화학적 개질

