

비염소계 약제를 이용한 직물의 환경 조화형 광 표백

1. 서 언

본고는 면 직물의 표백에서 광 레이저 반응을 이용하는 실제 개발에 대해 소개한다.

면 직물의 전처리 공정 중 하나인 표백은 현재 아염소산나트륨을 많이 이용하고 있기 때문에 AOX(흡착성 유기할로젠)라는 환경부하 물질이 발생하는 문제가 있다. 또, 표준이 되는 표백 공정은 장시간의 고온 처리를 필요로 하고, 따라서 많은 에너지가 사용되므로 다량의 지구 온난화 가스를 배출하는 문제가 있다.

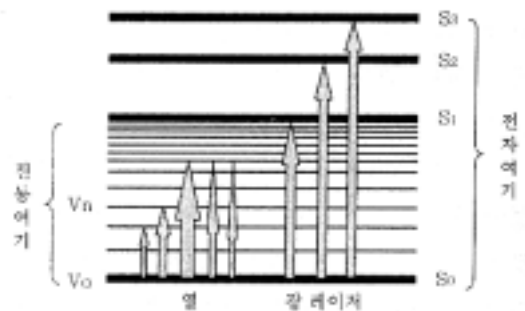
이러한 문제를 해결하기 위해서는 비염소계 표백제를 이용한 에너지 절감형 공정을 개발할 필요가 있다. 현재 사용되는 비염소계 약제로는 과산화수소가 있으나 염소계 약제에 비해 백도가 떨어지고 에너지가 많이 사용되는 문제가 있다.

이러한 문제를 해결하기 위해 비염소계 약제를 사용, 실온에서 광조사를 하는 방법을 이용하였으며, 아염소산나트륨을 이용한 기존의 방법에서 필요한 에너지의 8~21%로도 기존과 동일한 효과가 얻어지는 것을 실험으로 확인했다. 이러한 광 레이저의 이용에 대해 설명하기에 앞서 광 레이저 반응의 특징에 대해 간단히 서술한다.

2. 열 반응과 광 레이저 반응의 차이

빛과 레이저를 이용해서 표백을 행하는 것은 기존의 열로 공급했던 에너지를 빛 에너지로 공급하는 것을 의미한다. 빛은 적외선과 자외 가시광으로 분류할 수 있다. 열과 적외선에 의한 반응은 물질의 진동 여기라고 하는 활

성화에 의해 발생하는 것이고 자외 가시광에 의한 반응은 전자 여기라고 하는 활성화에 의해 발생한다<그림 1>. 전자 여기는 진동 여기에 비해 매우 높은 에너지 상태에 있고 이론적으로 열로 환산하면 수천℃에 상당한다. 따라서 광 화학 반응은 자외 가시광을 이용해서 행해지는 경우가 많다.



<그림 1> 전자 여기와 진동 여기

물질에 에너지를 공급하는 데 있어서 빛과 열의 차이는, 열은 연속적으로 물질에 에너지를 공급할 수 있는 데 비해 빛은 이산적으로만 에너지를 공급할 수 있다. 요컨대, 열의 경우는 다양한 온도에서 가열하면 거기에 상응한 에너지를 대상 물질에 공급할 수 있는데 비해 빛의 경우는 물질이 흡수하는 파장 밖에 이용할 수 없다. 이것은 광 반응이 일어나기 위해서는 물질에 빛이 흡수되는 것이 필요하다는 것을 의미한다. 다시 말하면, 물질에 빛이 흡수되지 않으면 어떠한 강한 빛을 장시간 조사하더라도 광 화학 반응은 일어나지 않는다. 물질에 흡수되는 빛은 광 흡수 스펙트럼을 측정함으로써 쉽게 알 수 있다.

빛과 열의 또 한 가지 큰 차이점은, 열 에너지를 물질에 공급하기 위해서는 매체를 필요로 하지만 빛 에너지는 매체를 통하지 않고 직접 물질에 에너지를 공급할 수 있다는 점이다. 예를 들면 진공 용기 중의 물질은 용기에 접촉하고 있지 않는 한 외부에서 가열하더라도 열 에너지를 공급할 수 없지

만, 빛의 경우는 용기가 빛을 투과시켜 물질이 빛을 흡수하면 용기 속이 진공이라도 물질에 에너지를 직접 공급할 수 있다. 이처럼 빛 에너지의 공급은 매체를 가열할 필요가 없기 때문에 본질적으로 에너지 절감에 적합하다고 할 수 있다.

다음은 광 레이저 반응을 이용한 면 직물의 광 표백을 행하기 위한 방법론과 개발 방침에 대해 기술한다.

3. 면 직물의 광 표백

3.1 방법론

표백은 면 섬유(셀룰로스)에 부착하거나, 화학적으로 결합하고 있는 착색물질을 분해 또는 무색화하는 것이라고 할 수 있다.

기존의 방법에서 면 직물의 표백은 주로 산화 반응에 의해 이루어지고 있으며, 산화제와 착색 물질과의 반응에 필요한 에너지를 가열에 의한 열 에너지로부터 공급하고 있다. 열 에너지에 의해 활성화한 산화제는 착색 물질뿐만 아니라 면 섬유 자체와도 반응을 일으키므로 섬유도 손상을 받을 수 있다. 광 표백에 있어서도 산화 환원 반응이 적합한 것으로 생각되므로 이 반응을 이용하는 것으로 한다. 빛을 이용하는 이점은, 빛 에너지는 물질에 흡수될 경우만 공급된다는 것이다. 즉, 약제를 활성화하는 대신에 착색 물질에만 빛을 흡수·활성화하는 대신에 착색 물질에만 빛을 흡수·활성화하여 약제와 반응시키면 면 섬유의 손상을 방지할 수 있을 뿐 아니라 에너지도 절약된다. 그에 비해 빛을 약제에 흡수·활성화하여 착색 물질과 반응시키는 것도 가능하지만, 그 경우에는 열 반응과 같이 면 섬유 자체가 손상될 가능성이 있다. 또, 면 섬유에 직접 빛을 흡수시키면 면 섬유의 손상이 일어난다.

착색 물질에만 빛을 흡수시켜 표백을 행하는 것에는 어떠한 원리가 작용

하고 있는가에 대해 생각해 보자. <그림 2>는 착색 물질과 환원제, 산화제와의 반응을 나타낸 것이다. 가로줄은 착색 물질에서 전자 궤도의 에너지 준위를 나타내고 O는 전자를 나타내고 있다. 열에 의한 환원 반응의 경우는 환원제로부터 전자가 착색 물질의 최저 공궤도로 이동하는 것에 의해 반응이 개시된다. 빛이 착색 물질에 흡수되면 전자 여기에 의해 전자는 에너지가 높은 공궤도로 이동한다. 이때 환원 반응에서 환원제의 전자는 착색 물질의 전자가 위의 공궤도로 이동하여 생긴 틈으로 이동하고, 산화 반응은 착색 물질 위의 궤도로 이동한 전자가 산화제로 이동하게 된다. 이처럼 같은 환원제나, 산화제를 이용하더라도 광조사에 의해 전자 여기가 일어나면 전자는 보다 낮은 에너지 상태로 이동하게 되므로 전자의 이동이 용이해지고 그 결과, 반응이 진행되기 쉬어진다.

다음에 이러한 원리를 이용해서 실제로 어떻게 개발이 진행되는 지 기술한다.



<그림 2> 표백 반응 개시 과정

3.2 개발 방침

일반적으로 광 반응은 약제, 빛의 파장, 강도, 조사량에 큰 영향을 받으므로 약제의 탐색과 반응 조건의 최적화를 행할 필요가 있다.

이러한 탐색과 최적화를 신속히 행하기 위해서는 레이저의 사용이 적합하

다. 레이저와 통상 빛의 차이로는 레이저의 고강도성, 단색성, 지향성, 펄스 성(펄스 레이저의 경우)이 있다. 레이저 조사에 의해 일어나는 반응에는 ① 통상의 빛과 같은 결과가 얻어지는 경우, ② 통상의 광 반응의 고효율화가 일어나는 경우, ③ 레이저에 특징적인 반응이 일어나는 경우가 있다. 약제의 탐색 및 반응 조건의 최적화를 신속히 행하기 위해서는 레이저의 특징 중 고강도성과 단색성을 이용하여 ②의 반응을 이용한다. 표준 레이저 조사 조건과 정상 광 조사 조건에서 동일한 표백 효과를 얻기 위해 필요한 광조사 시간이, 레이저에서는 정상 빛의 약 1/30에 미치기 때문에 연구 개발 기간을 대폭 단축할 수 있었다.

하지만 면적이 큰 직물을 표백하는 실제 생산 공정에서 레이저를 사용하는 것은 경제성에 문제가 있기 때문에 레이저를 이용해서 최적화한 처리 조건을 정상 광원을 이용하는 공정으로 이행하기 위하여는 경제성 문제를 해결할 필요가 있다.

이러한 방침에 의해 면 직물의 표백에서 일반적으로 이용하고 있는 산화 표백에 대해 구체적으로 설명한다.

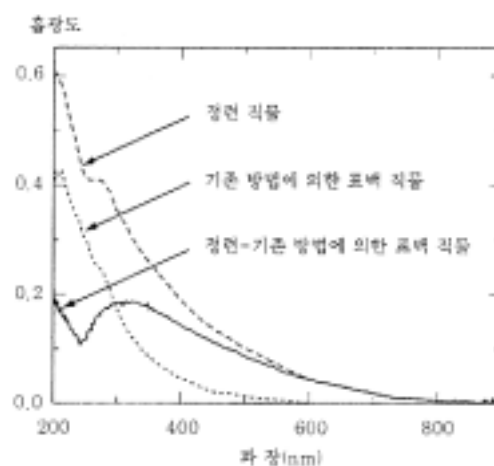
3.3 광 산화 표백법의 개발

3.3.1 산화제의 탐색

표백 공정에서 AOX의 발생을 방지하기 위해 비염소 산소계 산화제인 과산화수소, 과탄산나트륨, 산화나트륨, 초과산화칼륨, 과산화요소, 과붕산나트륨 수용액에 대해 선별작업을 행하였다. 선별 작업을 위한 레이저는 ArF(193nm), KrF(248nm), XeCl(308nm) 및 XrF(351nm) 엑시머 레이저의 4종류이다.

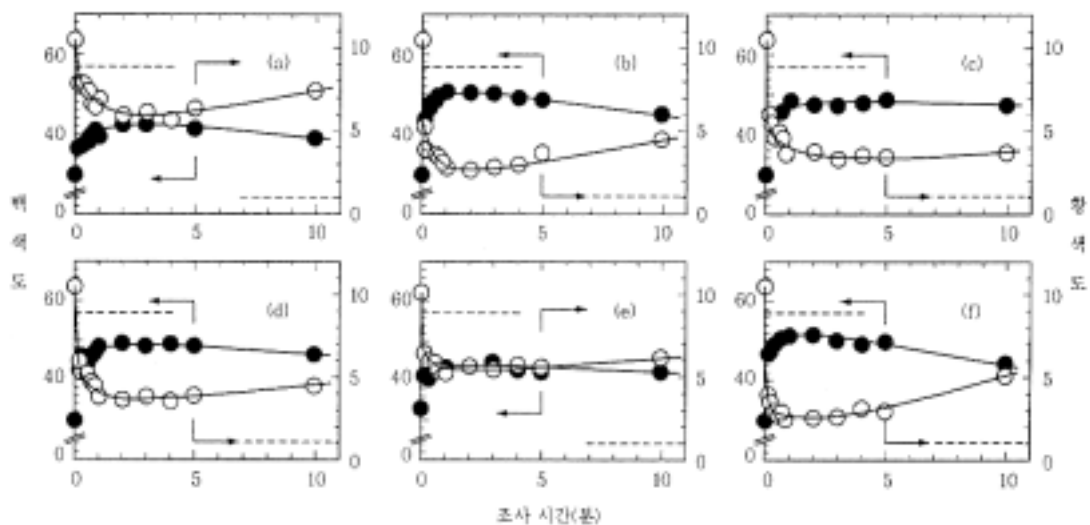
먼저 광 표백에는 착색 물질에 흡수되는 파장의 빛을 이용할 필요가 있으므로 착색물질의 자외 가시 흡수 스펙트럼을 측정하였다. <그림 3>은 표백

전의 정련 식물, 기존 방법에 의한 표백 식물의 자외 가시 흡수 스펙트럼 및 양자의 스펙트럼 차(정련 식물-기존 방법에 의한 표백 식물)이다. 착색은 400~800nm의 가시 영역의 흡수로 보이며 기존의 방법에 의한 표백 식물도 600nm이하에 흡수가 보여 스펙트럼 상으로는 착색하고 있는 것으로 보인다. 그러나 이것은 산란의 영향으로 흡수가 있는 것처럼 보일 뿐이며 셀룰로스의 화학 구조에서는 적어도 400nm까지는 흡수가 없다. 셀룰로스는 빛을 흡수하는 화학 구조(발색단)로서 탄소-산소 결합이 있고 이것은 빛의 흡수에 의해 $n-\sigma^*$ 천이라고 하는 전자 여기가 일어나지만 일반적으로 200nm 이하의 파장을 갖는 빛에서 밖에 일어나지 않는다. 스펙트럼 차는 산란의 영향이 대부분 제거된 착색 물질의 흡수를 나타낸다고 생각되며, 이것을 보면 어느 레이저 파장에서도 충분한 흡수가 있기 때문에 어느 레이저를 사용하더라도 좋을 것이다. 그러나 ArF 레이저를 사용하면 직접 면 섬유(셀룰로스)에 빛이 흡수되어 섬유의 손상이 일어날 것으로 예상된다. 따라서 선별 작업시는 면 섬유에 의한 흡수가 없는 KrF 레이저를 사용하였다.



<그림 3> 면 식물의 자외 가시 흡수 스펙트럼
(반사 스펙트럼에 의한 측정, 면 식물 매수:5매)

<그림 4>에는 여러 가지 산화제를 이용한 광 표백에서 백색도와 황색도의 시간에 따른 변화를 나타냈다. 여기에서 얻어진 백색도 및 황색도는 1장의 면 직물의 자외 가시 분광광도계를 이용한 반사 스펙트럼 측정에 의해 얻은 것이므로 빛의 산란과 투과 등에 의한 영향이 보정되어 있지 않기 때문에 통상의 값과는 차이가 있으며, 이 방법을 이용하여 측정한 기존 방법에 의해 표백된 면 직물의 백색도와 황색도를 그림에 점선으로 표시했다. 이러한 결과에 의해 과탄산나트륨과 과붕산나트륨이 우수한 것을 알 수 있으며 과붕산나트륨 수용액은 대부분 포화 용액이므로 표백 효과를 대폭적으로 개선하는 것은 어려울 것으로 생각되어 과탄산나트륨을 이용해서 반응의 최적화를 도모하기로 했다.



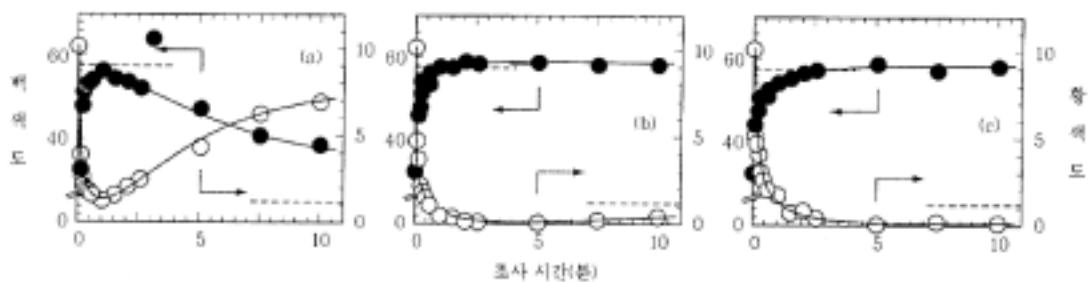
- 사용 약제 수용액: (a)과산화수소, (b)과탄산나트륨, (c)산화나트륨, (d)초과산화칼륨, (e)과산화요소, (f)과붕소산나트륨 ● : 백색도, ○ : 황색도
 - 레이저 조사 조건 : $40\text{mJ}/\text{cm}^2$ 펄스, 5Hz, 실온
 - 약제 농도 : 132mM
 - 면 직물 매수 : 1매
- 그림의 점선은 기존 방법에 의한 백색도와 황색도를 나타낸다.

<그림 4> Krf 엑시머 레이저 조사에 의해 표백시킨

면 직물의 백색도와 황색도

3.3.2 조사 파장의 최적화

<그림 3>에서 어떤 엑시머 레이저의 파장에서도 흡수가 있음을 알 수 있었다. 그러나 많은 경우, 같은 강도의 흡수가 있더라도 파장에 의해 그 효과가 차이 나는 것으로 알려져 있다. 따라서 3종류의 레이저를 이용하여 <그림 4>보다 고농도인 과탄산나트륨 수용액을 이용해서 표백을 행했다. <그림 5>는 그 결과로, KrF 레이저를 이용한 경우에는 한번 표백된 후 다시 착색하고 있다. 그에 비해 XeCl과 XeF 레이저를 사용하는 경우에는 한번 표백되면 거의 그 백도를 유지하며 XeCl 레이저가 다소 표백 속도가 빨랐다. 레이저 조사를 행하지 않으면 실온에서 8시간 경과해도 백색도는 52, 황색도는 2.5로 충분한 표백에는 광 조사가 필수임을 알 수 있다.



- (a)KrF(248nm). (b)XeCl(308nm). (c)XeF(351nm) 엑시머 레이저 ● : 백색도, ○ : 황색도
- 사용 약제 : 6%(w/w) 과탄산나트륨 수용액
- 레이저 조사 조건 : 40mJ/cm²펄스, 5Hz. 실온
- 면 식물 매수 : 1매

그림의 점선은 기존 방법에 의한 백색도와 황색도를 나타낸다.

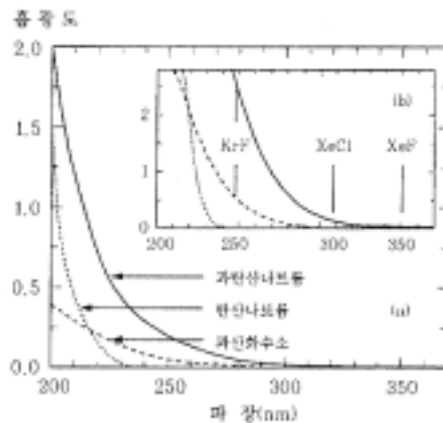
<그림 5> 백색도와 황색도의 파장 의존성

이러한 표백을 행한 식물의 인장 강도를 <표 1>에 나타냈으며, 기존 방법에 의한 표백과 XeF 레이저를 이용한 표백에서는 강도가 표백 전의 정련 식물과 같았지만 XeCl 레이저를 이용한 표백에서는 2/3, KrF 레이저에 의한 표백에서는 1/3로 강도가 떨어졌다.

<표 1> 여러 표백법에 의해 얻어진 면 직물의 인장 강도

표 백 법	인장 강도(kg)
KrF 레이저 ^a	13
XeCl 레이저 ^a	24
XeF 레이저 ^a	34(33 ^b)
블랙 라이트 ^c	32
기존 방법 ^d	34
경면 직물	33

a) 레이저 조사 조건 : 40mJ/cm² 밀스, 5Hz, 2분, 실온, 6%(w/w) 과탄산나트륨 수용액
b) 조사 시간 : 5분
c) 광표백 조건 : 0.93mW/cm², 60분, 실온, 6%(w/w) 과탄산나트륨 수용액
d) 아염소산나트륨 사용



· 약제 농도 : (a)0.06%(w/w), (b)0.6%(w/w)의 과탄산나트륨 농도에 상당

· 광로장 :10mm

KrF, XeCl 및 XeF 레이저의 파장을 그림에 표시

<그림 6> 과탄산나트륨, 과산화수소 및 탄산나트륨 수용액의
자외 가시 흡수 스펙트럼

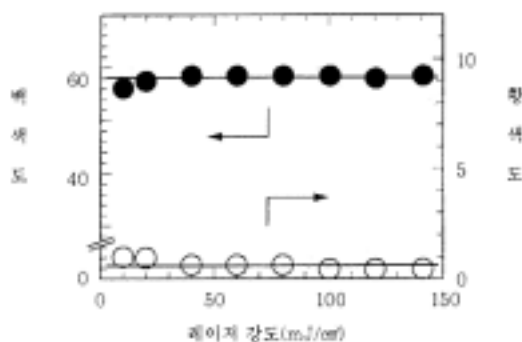
과탄산나트륨은 과산화수소와 탄산나트륨의 복합체이며 과산화수소는 ArF 이외의 레이저는 대부분 흡수하지 않으므로, KrF 레이저에 의한 재착색 및 KrF XeCl 레이저에 의한 인장 강도 저하는 의외의 결과였다. 따라서 과탄산나트륨의 자외 가시 흡수 스펙트럼을 측정하면 <그림 6>과 같이 되어 단순한 과산화수소와는 다르고 KrF 레이저 파장에서는 매우 강한 흡수가 보이고 XeCl레이저 파장에서도 약간의 흡수가 있는 것을 알 수 있었다. 이것에 의해

재착색 및 인장 강도의 저하는 약제 용액의 광분해에서 발생한 OH 라디칼에 의한 면 섬유의 손상 때문인 것으로 생각된다.

이처럼 착색 물질에만 흡수가 있고 약제와 면 섬유에는 흡수가 없는 XeF 레이저가 표백에 적당한 것을 알 수 있었다

3.3.3 처리 시간의 고속화

처리 시간을 단축하기 위해서는 빛의 강도를 강하게 해서 같은 양을 단시간에 조사하는 것이 생각되었다. <그림 7>은 레이저 강도를 변화시켜 일정량의 빛을 조사할 때 백색도와 황색도 변화를 나타낸 결과이며, 백색도와 황색도는 조사 광량에만 의존하며 빛의 강도에는 영향을 받지 않는다. 이것은 처리 시간을 짧게 하기 위해서는 표백에 필요한 광량이 강한 빛을 단시간 조사하면 됨을 나타낸다.



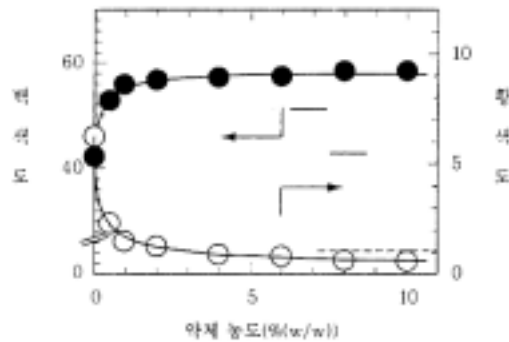
● : 백색도, ○ : 황색도

- 사용 약제 : 6%(w/w) 과탄산나트륨 수용액
- 레이저 조사 조건 : XeF 레이저, 5Hz, 실온
- 면 직물 매수 : 1매

<그림 7> 백색도와 황색도의 레이저 강도 의존성

또 처리 시간의 고속화를 위해서 약제 농도를 높이는 것도 생각되었다. <그림 8>은 표백에 대한 약제 농도 의존성에 대해 검토한 결과이며, 농도를

높게 하더라도 반응 속도는 변하지 않고 반대로 약제 농도를 2%(w/w)까지 낮추더라도 표백 효과는 거의 변하지 않는 것을 알 수 있었다. 이것은 약제의 사용량을 줄일 수 있음을 나타낸다.



●: 백색도, ○: 황색도

- 사용 약제 : 과탄산나트륨 수용액
- 레이저 조사 조건 : XeF 레이저, 40J/cm² 펄스, 5Hz, 실온
- 면 직물 매수 : 1매

그림의 점선은 기존 방법에 의한 백색도와 황색도를 나타낸다.

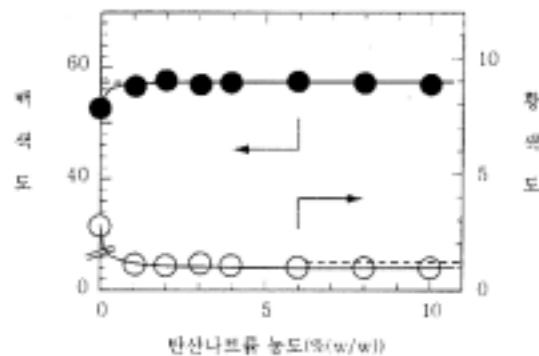
<그림 8> 백색도와 황색도의 약제 농도 의존성

3.4 경제성의 개선

레이저를 이용한 실험에 의해 과탄산나트륨 수용액과 XeF 레이저를 이용할 경우가 최적 표백 조건임을 알았다. 그러나 과탄산나트륨은 과산화수소보다도 가격이 높고 레이저 장치가 고가인데다 전기-광변환 효율이 낮은 문제가 있다.

따라서 과탄산나트륨 대신 싼 가격의 과산화수소와 탄산나트륨의 혼합 용액을 이용하는 것을 검토했다. 그 결과, 혼합 용액에서도 같은 효과가 얻어짐을 알았다<그림 9>. 6%(w/w)의 과탄산나트륨 수용액은 2%(w/w)의 과산화수소와 4%(w/w)의 탄산나트륨의 혼합 수용액에 상당하지만, 실험에 의해

2%(w/w)의 과산화수소와 1%(w/w)의 탄산나트륨의 혼합 수용액에서도 같은 효과가 얻어졌고 산화제의 가격 문제를 해결하는 것뿐만 아니라 사용하는 약제의 양을 줄이는 것도 가능해졌다.



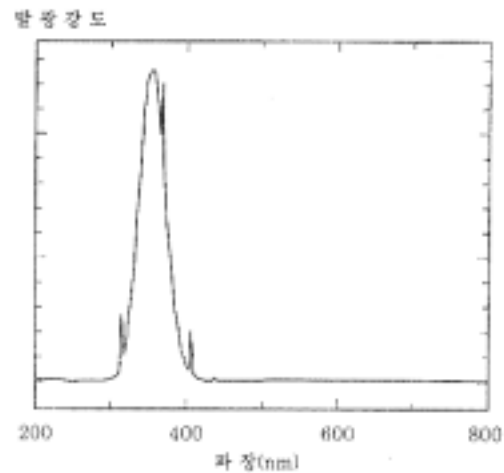
●: 백색도, ○: 황색도

- 사용 약제 : 2%(w/w) 과산화수소 및 탄산나트륨 수용액
- 레이저 조사 조건 : XeF 레이저, 40J/cm² 펄스, 5Hz, 5분, 실온
- 면 식물 매수 : 1매

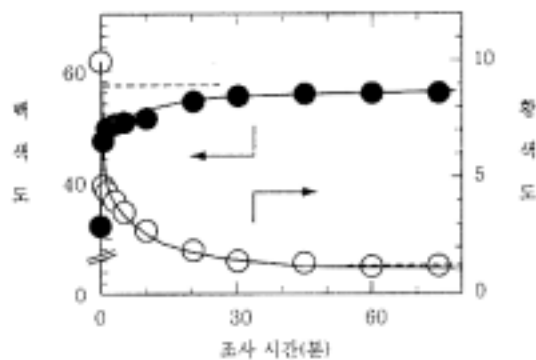
그림의 점선은 기존 방법에 의한 백색도와 황색도를 나타낸다.

<그림 9> 백색도와 황색도의 탄산나트륨 농도 의존성

다음으로 광원 문제의 해결을 검토했다. XeF 레이저의 사용이 필요한 것은 빛에 의한 산화제의 분해를 피하기 위해서이다. 단 파장의 빛을 이용하면 산화제가 빛을 흡수하여 분해되면서 OH 라디칼이 발생하고, 이것이 착색 물질 뿐만 아니라 면 섬유를 손상시켜 직물의 강도가 저하하거나 재착색이 일어난다. <그림 6>에서 과탄산나트륨은 310nm보다 장파장쪽에는 흡수가 없으므로 반드시 XeF 레이저의 351nm의 단색광을 사용할 필요는 없고, 과탄산나트륨의 흡수가 없고 착색 물질에 흡수되는 빛을 이용하면 된다. 각종 광원의 발광 스펙트럼을 조사하여 블랙라이트의 사용이 적합한 것으로 생각되었다<그림10>.



<그림 10> 블랙 라이트의 발광 스펙트럼



●: 백색도, ○: 황색도

- 사용 약제 : 6%(w/w)과탄산나트륨 수용액
- 광조사 조건 : $0.93\text{mW}/\text{cm}^2$, 실온
- 면 직물 매수 : 1매

그림의 점선은 기존 방법에 의한 백색도와 황색도를 나타낸다.

<그림 11> 블랙 라이트를 사용한 면 직물의 표백

<그림 11>에 블랙 라이트를 사용한 표백의 결과를 나타냈으며 기대한 것처럼 양호한 결과가 얻어졌다. 또한 이때 인장 강도의 저하도 보이지 않았다 <표 1>. <그림 11>에서 기존 방법과 동등한 표백 효과를 얻기 위해서는 1시간의 광 조사가 필요하지만 레이저를 이용한 실험보다 백색도는 조사하는

광량에 더욱 의존함을 알 수 있으므로, <그림 11>에서 사용한 15W의 램프 대신에 고출력의 램프를 여러 개 사용하여 조사 시간은 단축할 수 있다.

여기에서 행한 실험실 수준의 표백에 대한 필요 에너지를 대략 계산해 보면, 기존의 아염소산나트륨을 이용한 열적 표백법에 필요한 에너지의 21%였다.

3.5 환원 표백

광 산화 표백법의 경우와 같은 절차로 개발을 행하고 약제로 수소화 붕소 나트륨 수용액, 광원으로 저압 수은 등을 사용하여 기존의 아염소산나트륨 수용액을 이용하는 열적 표백법과 동등한 표백 효과를 얻을 수 있었다. 이 경우도 기존 방법과 동등한 표백 효과를 얻기 위해서는 1시간의 광 조사가 필요했으며 산화 표백의 경우와 같이 고출력의 램프를 여러 개 이용함으로써 조사 시간을 단축할 수 있는 것으로 예상된다.

환원 표백에서는 약제 가격이 높다는 문제가 미해결이지만 실험실 수준의 조사 조건에서 필요한 에너지는 대략 계산해 보면 기존의 아염소산나트륨을 이용한 열적 표백법에 필요한 에너지의 8%임을 알았다.

4. 면 이외 직물의 표백

면 이외의 섬유도 상기 광 표백법으로 표백 가능하다고 생각되며, 양모 표백의 예비 실험에서도 양호한 결과가 얻어졌다. 그러나 면 이외의 섬유인 경우에는 섬유 자체의 광흡수에 주의할 필요가 있다. 예를 들어 견이나 양모 같은 단백질계 섬유에서는 단백질을 구성하는 아미노산에 포함된 방향족기와 아미드 결합으로 인한 광흡수가 일어나므로, 사용하는 빛은 이러한 광 흡수대를 피할 필요가 있다. 또한 일반적으로 사용하는 약제의 흡수대도 피하

는 쪽이 좋은 결과가 얻어진다. 아세테이트와 합성 섬유의 경우에도 같은 주의가 필요하다. 또한 일반적으로 사용하는 약제의 흡수대도 피하는 쪽이 좋은 결과가 얻어진다. 아세테이트와 합성 섬유의 경우에도 같은 주의가 필요하다. 이러한 섬유들의 광흡수에 대해서는 문헌을 참고하기 바란다.

5. 결 언

광 레이저 반응에 의한 환경 조화형 광 표백법의 개발을 사례로 광 레이저 반응을 이용하는 연구 개발에 대해 소개했다. 광 레이저의 이용은 표백에 한정되는 것은 아니며 섬유 산업 전반에 널리 이용할 수 있는 것이라고 생각된다. 광 레이저는 기존의 열 에너지를 이용하는 기술과는 상당히 차이가 있으므로 처음에는 불편한 경우도 많겠지만 그 특징을 잘 이용함으로써 다양한 신기술의 개발이 가능해지지 않을까 생각한다. 본고는 자외 가시광의 이용에 한정해서 기술했지만 적외광은 자외 가시광과는 다른 성질을 갖고 있으므로 또한 달리 사용할 길이 있다고 생각된다. 광 레이저 반응은 아직 친숙하지 않은 점도 있지만 그 이용은 결코 어려운 것이 아니다.