

Acetate섬유의 고견뢰도 및 Eco-friendly Dyeing

최재홍 · 이의재 · 홍성의

LG화학 염료연구소

1. 서 론

환경친화적 및 인체무해한 섬유제품을 관리하기 위한 선진국의 섬유제품 환경마크제도 (Eco-labelling schemes)는 특히 독일을 중심으로한 유럽국가들에서 강력히 실시되고 있다. 이러한 환경마크중 민간단체가 주도하는 Oeko-Tex Standard 100, Ecoproof, Toxproof 및 Eco-tex 등이 범용적 마크로 인지되고 있다.¹

1994년 ~ 1996년에 걸쳐 독일정부는 발암성의 20종 Aromatic amines을 발생할 수 있는 Azo dyes의 사용을 금지하는 법규 (MAK List)를 제정하여^{1,2} 직접염료 및 산성염료 등 140여종의 Azo염료를 규제하였다. Azo dye는 현재 사용하는 섬유용 염료중에서 약 50~60 %를 점하는 가장 중요한 염료이나, 분산염료 및 반응성염료에서 상기 발암성 amines을 발생하는 염료가 거의 없기 때문에 섬유업체에 미친 영향이 실제 크지는 않았다.

하지만, 1997년 독일 BgVV (The Federal Health Office)는 섬유용 염료의 인체유해성을 Test한 결과 아래와 같은 8종의 분산염료가 인체접촉시 Skin sensitizer로 판명되어 규제가 필요하다는 보고서를 독일정부에 제출한 이후 현재까지 총 20종의 분산염료 (Table 1 참조)가 Oeko-Tex Standard 100의 규제대상으로 분류되었으며, 또한 Adidas, Marks&Spencer 및 ETAD등 세계적인 섬유업체 및 민간단체에서도 1999년부터 이들 염료의 사용을 전면금지하였다.

규제 염료들 중 염색가공업계에서 많이 사용하고 있는 염료는 Blue 3, Blue 102, Red 1, Red 17, Orange 3, Yellow 3, Orange 76 및 이들을 Mix한 Navy 및 Black dyes로, 예를 들어 Polyester fiber 염색에서 가장 보편적 염료인 Black EXN-SF 및 Navy EXN-SF가 규제염료인 Orange 76을 함유하고 있다. 이러한 추세에 대응하기 위하여 세계적인 염료업체들은 수년전부터 Orange 76을 함유하지 않는 Black 및 Navy dyes를 개발하여 왔으며, 1998년 하반기에 LG화학에서 Orange 76-free 신제품인 Lumacron Black S-EF (Eco-Friendly) 및 Navy S-EF를 출시하였다. 하지만, 주요Acetate fiber용 분산염료 대부분이 규제 대상인 일반분산염료는 광범위한 Color range의 Eco-friendly 신제품의 개발이 절실히 요구되는 상황이다. 현재

EU차원에서 상기 염료에 대한 인체유해성 Test가 완료단계에 있어³ 1999년에는 유럽정부의 규제법률이 제정될 것으로 예상된다.

Table 1. Skin sensitizing disperse dyes.

Dyes for polyester fiber	Dyes for acetate fiber
C.I. Disperse Blue 26	C.I. Disperse Blue 1
C.I. Disperse Blue 35	C.I. Disperse Blue 3
C.I. Disperse Blue 124	C.I. Disperse Blue 7
C.I. Disperse Orange 1	C.I. Disperse Blue 102
C.I. Disperse Orange 37	C.I. Disperse Blue 106
C.I. Disperse Orange 76	C.I. Disperse Red 1
C.I. Disperse Yellow 1	C.I. Disperse Red 11
C.I. Disperse Yellow 39	C.I. Disperse Red 17
C.I. Disperse Yellow 49	C.I. Disperse Orange 3
	C.I. Disperse Yellow 3
	C.I. Disperse Yellow 9

또한, 90년대 이후 Acetate fiber염색가공업계는 고견뢰도를 요구하는 소비자들의 추세에 부합하고자 기존의 일반분산염료를 고견뢰도염료로 전환하려는 노력을 하고 있다. 이는, 종래의 Acetate용 분산염료가 화학구조상 Gas-fading성이 취약하고 전반적인 습윤견뢰도가 만족스럽지 못한 문제점에 기인한다. Anthraquinone 및 단순한 Azo계 구조를 가진 종래의 Acetate용 분산염료는 염색재현성은 우수하나 견뢰도 요구수준이 높아지는 세계적인 추세에 부합하기가 어렵고, 따라서 고견뢰도를 Target으로 하는 새로운 화학구조의 Acetate fiber용 분산염료 신제품개발이 필요하다.

2. 실험

2.1. 염료합성

본 연구에 사용된 3원색 염료 (Orange, Rubine, Blue)는 Azo계 염료로서, 먼저 Diazotizer를 Nitrosylsulfuric acid 존재하에서 0~5℃를 유지하면서 Diazotization 시킨 다음, Coupler가 용해된 Aqueous acidic solution에 상기와 같이 제조된 Diazonium solution을 0~5℃에서 천천히 가입하고, 이때 석출된 순수염료를 고체상태로 여과 후 물로 세척한다. 순수염료를 동일한 량의 분산제 (Lignin계) 및 물과 혼합후 Dyno-mill을 사용하여 염료의 평균입자가 1μm가 될 때까지 분쇄한 다음, 염료 Paste를 Lab Spray-dryer에서 건조시킴으로서 원하는 3원색염료를 각각 분말 상태로 제조하였다.

상기 제조된 3원색염료를 적합한 비율로 혼합하여 원하는 Black 및 Navy 염료를 각각 얻었다.

2.2. Acetate fiber 염색

전술한대로 제조된 5종의 아조염료 및 각 색상별 기존 Acetate용 염료 5종 (Disperse Orange 3, Red 5, Blue 3, Blue 102 based Navy, Blue 102 based Black)을 사용하여 100% Diacetate fiber 및 Acetate/nylon 교직물을 각각 침염하였다.

염색기 (Ahiba IR Dyer)에 각 염료 (o.w.f.는 결과 Table 2 ~ Table 4 참조) 및 염색원단을 넣고, 용비 1:10의 물과 초산을 가입하여 염액 pH를 4.5로 맞춘다. 2℃/min 로 90℃까지 승온한 다음 1시간 동안 염색후, 약60℃에서 중성세제를 사용하여 15분 동안 Soaping하고, 세척 및 건조함으로써 염색을 완료하였다.

2.3. Fastness Test

1. 세탁견뢰도 : Mathis Labomat를 사용하여 Multifiber (SDC Standard) 오염도를 Grey scale로 판정하였다.

AATCC IIA Test : AATCC Detergent, 45 min, 49℃ ; M&S C4A Test : ECE Detergent, 30min, 60℃ .

2. 땀견뢰도 : M&S C7 Test procedure (4시간, 37℃ , Alkali pH=8.0, Acid pH=5.5)에 준하여 시험후 Multifiber (SDC Standard) 오염도를 Grey scale로 판정하였다.

3. Gas fading fastness : AATCC 23 Test procedure에 준하여 시험후, 변퇴색을 Grey scale로 판정하였다.

3. 결과 및 고찰

고견뢰도 Acetate fiber염색을 위하여 본 연구에서는 3원색 염료의 화학구조를, Alkali clearable 하고(고습윤견뢰도), Aromatic ring의 Polar character가 증대(Acetate fiber의 90℃ 염색성)되며, Gas fading에 안정한 치환기를 도입함으로써, 종래의 Acetate용 분산염료보다 우수한 세탁, 땀견뢰도 및 Gas fading Fastness를 가진 분산염료 Series를 개발하였다 (Table 2 ~ Table 4 참조). 먼저 Acetate 염색성 측면에서는, 100% Diacetate fiber염색시 기존 염료대비 유사하거나 약간의 염색온도 의존성이 있으나 90℃ 염색시 우수한 Color yield를 보인다.

또 Acetate/nylon 교직물 염색시는 Acetate side의 Color yield가 높은 반면 Nylon side는 기존염료대비 뛰어난 Reserve성을 보임으로서 특히 Acid dye와의 Two-tone 염색적용성이 우수하다. 이는, 종래의 염료와 달리 신규염료가 Alkali clearable 특성을 가지고 있기 때문이다.

뿐만 아니라, 상기 특성에 의해 고 세탁 및 땀견뢰도가 발현되어 고급소재의 염색가공에 적합하다. Anthraquinone ring을 기본 구조로 한 종래의 염료들은 Gas fading이 심각히 일어나는 문제가 있는데, 본연구에서 개발된 염료들은 Azo group을 Chromophore로 가짐으로서 4급이상의 우수한 Gas fading성을 보인다.

또한, 신규염료들은 Eco-friendly한 화학구조를 가지고 있으므로, 선진국의 환경규제에 적극적으로 대응할 수 있는 제품으로 평가된다.

Table 2. Comparison of Gas fading fastness (AATCC 23) on 100% acetate fiber.

Dyes	o.w.f. (%)	Rating (변퇴색)
New Orange	1.5	4-5
Orange 3	1.2	4
New Rubine	1.5	4
Red 5	1.1	4
New Blue	1.5	4-5
Blue 3	2.5	2-3
New Navy	1.5	4-5
Blue 102 based Navy	3.1	4-5
New Black	4.0	4-5
Blue 102 based Black	8.0	4-5

Table 3. Wash fastness of new dyes on 100% acetate fiber.

Dyes	o.w.f. (%)	Wash fastness (Staining)							
		AATCC IIA (49℃)				M&S C4A (60℃)			
		Nylon	Acet.	PES	Wool	Nylon	Acet.	PES	Wool
New Orange	1.5	3	3-4	4-5	4	3	3-4	4-5	4-5
Orange 3	1.2	1-2	2	4	3	1	2	4	3-4
New Rubine	1.5	3	3-4	4-5	4-5	3	3	4-5	4-5
Red 5	1.1	2	3-4	4-5	3-4	2	3	4-5	3-4
New Blue	1.5	3-4	3-4	5	4-5	3	3	5	4-5
Blue 3	2.5	2	2	4-5	3-4	2	2-3	4-5	3-4
New Navy	1.5	3-4	3-4	4-5	4-5	3	3	4-5	4-5
Blue 102 based Navy	3.1	2-3	3	4-5	4	2-3	2-3	4-5	3-4
New Black	4.0	3	3	4-5	4-5	3	3	4-5	4-5
Blue 102 based Black	8.0	1-2	1-2	4-5	4	1-2	2	4-5	3-4

4. 결 론

1. Azo계 신규 분산염료는 Acetate fiber 및 Acetate/nylon 교직물의 90℃ 염색시 우수한 Color yield를 보이며, A/N교직물의 Nylon side 오염성이 적어 Two-tone 염색에 적합하다.
2. Azo계 신규 분산염료는 기존의 Acetate용 분산염료 대비 뛰어난 세탁 및 땀견뢰도를 가진다.
3. Azo계 신규 분산염료는 Eco-friendly 염료임.

Table 4. Perspiration fastness of new dyes on 100% acetate fiber.

Dyes	o.w.f. (%)	Perspiration fastness (Staining)							
		M&S C7 (Alkali)				M&S C7 (Acid)			
		Nylon	Acet.	PES	Wool	Nylon	Acet.	PES	Wool
New Orange	1.5	4	4	5	4-5	4	4	5	5
Orange 3	1.2	2-3	2-3	4-5	4	2-3	2-3	4-5	4-5
New Rubine	1.5	4-5	4-5	4-5	5	4-5	4-5	5	5
Red 5	1.1	4	4	4-5	4	4	4	4-5	4-5
New Blue	1.5	4	4	5	4-5	4	4	5	4-5
Blue 3	2.5	3	3	5	3-4	3	3	4-5	4-5
New Navy	1.5	4	4	5	4-5	4	4	4-5	5
Blue 102 based Navy	3.1	3-4	3-4	5	4	3-4	3-4	4-5	4-5
New Black	4.0	4	4	5	4-5	4-5	5	5	5
Blue 102 based Black	8.0	3	3	4-5	4	3	3	4-5	4

5. 참고 문헌

1. 최은경, 이범수, 손은중, 한국염색가공학회지, Vol. 9, No. 6, 494 (1997).
2. ETAD, *German Ban of use of certain azo compounds in some consumer goods*, No. 6 (1997).
3. L. Perenius, *Risk reduction measures for consumer textile dyes*, ETAD Seminar in Paris (1998).