

실용염색의 화학 7

纖維応用技術研究会
 今田 邦彦¹⁾ 上甲 恭平²⁾

(5) 반응염료의 염색방법

① 흡진염색법

반응염료의 염색에 있어서 염색거동에 영향을 주는 주요한 인자로서는 아래와 같은 것들이 있다.

1) 염색온도의 영향

사용한 반응염료는 반응성의 수준에 의해 저온염색형~고온염색형이 있으며, 각각의 최적온도에서 염색한다. 최적염색온도보다도 높은 온도에서 염색하게 되면 물과의 사이에서 가수분해반응속도가 크게 되어 염착율이 저하된다. 섬유와 염료사이의 반응속도가 느리게 되어 충분한 염착이 되지 못하는 결과가 된다.

염색온도로서는 아래와 같다

- 저온염색형 : 40~50℃
- 중온염색형 : 60℃
- 고온염색형 : 70~90℃

2) 염욕의 pH 영향

섬유와 염료와의 사이에서 화학반응을 추진할 목적으로 알카리제의 첨가가 필요하게 된다. 염색의 최적 pH 범위는 11~12 정도이고, 중온염색 타입에서는 pH 11.5 근처가 최적으로 되어 있다. pH는 컨트롤이 중요하고 알카리제의 종류는 관련이 적지만, 소다회 10~20g/l 정도의 첨가로 pH 11.5 정도의 최적염색 pH를 얻을 수 있기 때문에 소다회를 권장하는 경우가 많다.

표 22. 반응 염료의 반응기와 최적 흡진염색 온도의 관계

반응기	디클로로 트리아딘	디플로로클로로 피리딘	비닐 설폰	모노플로로 트리아딘	비닐설폰모노클로로 트리아딘	모노클로로 트리아딘	트리클로로 피리미딘
반응기약어	DCT	DFCP	VS	MFT	VS/MCT 2관능	MCT	TCP
반응성	높음	높음	중정도	중정도	중정도	낮음	낮음
시판염료 예		Levalix EA (DyStar)	Remazol (DyStar)	Novacron C (Hantsman)	Sumifix Supra (住友)	Procion H (DyStar)	Drimarene X (Archroma)
염색온도(℃)	30~50	40~50	40~60	50~70	50~70	75~90	80~95

3) 무기염 농도의 영향

반응염료는 직접염료에 비해 분자량이 작고 섬유에 대한 친화성이 낮기 때문에 비교적 다량의 무기염 첨가를 필요로 한다. 염료 염체의 권장 첨가량은 50~80g/l 정도이지만 최근 친화력이 비교적 높은 저염형 염료가 개발되고 있으며, 25~40g/l 정도의 저염 염색법도 소개되고 있다.

i) 일반사단법인 일본섬유기술사센터 이사(전 스미토모 화학 ㈱)

ii) 후쿠야마여자학원대학 생활과학부 생활환경디자인학과 교수

4) 욱비의 영향

반응성 염료는 친화력이 낮기 때문에 욱비의 영향을 받기 쉽고, 저욕비 일지라도 염착율이 높다.

5) 흡진염색 공정

i) 흡진염색 처방

흡진염색법에서 균일한 염색을 얻기 위해서는 흡진속도(염착속도)를 컨트롤하면서 염색하는 것이 효과적이며, 염착속도를 컨트롤하는 수단으로서는 승온 프로그램의 조정 또는 염욕의 pH 조정(알칼리제의 분할첨가)을 실시한다. 흡진속도를 정량적으로 컨트롤하기 위해서는 pH의 조정이 더 효과적이기 때문에 항온염색 알칼리 분할 첨가법을 채용하는 사례가 늘고 있다. 그림 50에는 승온형 프로그램, 그림 51에는 항온형 프로그램의 예를 나타내었다.

다음은 일반적인 흡진염색 처방의 예를 나타낸 것이다.

- 염료농도 : 반응염료 X% o.w.f.
- 알칼리 : 소다회 20g/l
- 무기염 : 무수 망초 50g/l
- 염색온도 · 시간 : 각 염료의 최적 염색 온도 30~60분

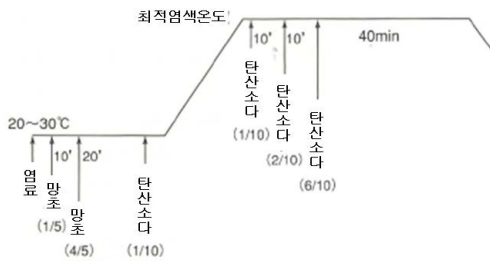


그림 50. 승온법

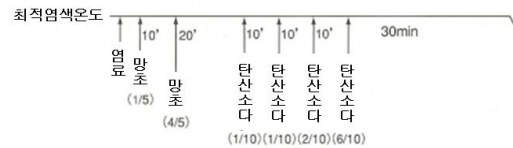


그림 51. 항온법

ii) 소핑(soaping)

반응염료에 의한 염색물은 습윤건뢰도가 양호한 점이 특징이지만, 염색 직후 소핑처리를 실시하기 전에는 섬유와 반응하지 않아 가수분해 된 미고착염료가 섬유상에 존재하여, 습윤건뢰가 불량일 수 있기 때문에 가수분해 된 미고착의 염료를 제거할 목적으로 충분한 소핑이 필요하다. 일반적으로 염색 후 수세에 이어 95~98°C에서 10분정도 소핑처리를 한다. 각종 소핑 보조제가 개발되고 있지만, 고온에서 소핑하는 것이 가장 효과적이며 소핑의 온도관리가 더욱 중요하다.

② 연속염색법

반응염료를 사용하는 연속 염색법으로는 크게 나누어 1욕법과 2욕법이 있다. 1욕법은 염료와 알칼리를 동시에 섬유에 처리하는 방법이기 때문에 사용하는 염료로는 알칼리에 대한 안정성 좋은 것을 선택한다.

한편, 2욕법은 염료와 알칼리를 별도의 공정에서 섬유에 처리하기 때문에 비교적 광범위한 염료가 사용 가능하다는 점이 특징이다.

연속염색법에 의한 염색물은 흡진염색의 경우보다 염료가 섬유 표면에 염착되는 경향이 높기 때문에 내광건뢰도 등의 내구성이 흡진염색의 경우보다 낮아질 수 있으므로 염료의 선택에 있어서는 예비시험 등으로 확인을 하여야한다.

1) 1욕법

염료와 알칼리를 동시에 염색할 직물에 패드하고 열처리 염료를 고착시키는 방법이다. 1욕법의 경우에는 강알칼리가 아닌 중탄산소다 등의 비교적 약알칼리를 이용하고 발색조건은 처리시간을 비교적 길게 설정하고 있다.

i) 1욕 패드 · 건조 · 스팀법

염료와 알칼리를 동시에 염색할 직물에 패드하고 중간 건조 후 100°C의 포화증기에서 2~10분간 스팀하여 염료를 고착하는 방법으로 표준적인 공정은 다음과 같다.

패딩(온도 : 20~25℃, 교환율 : 60~65 %) → 건조(온도 : 110~120℃, 시간 : 2분) → 스팀(온도 : 100~105℃, 시간 : 2~10분) → 세정

패딩 욕의 조성의 예를 표 23에, 스팀 조건의 예를 표 24에 나타내었다.

표 23. 1욕법의 패딩 욕 조성의 예

	Sumifix 염료 (VS계)	Sumifix Supra 염료 (VS/MCT 2관능계)	모노클로로트리아딘 타입 (MCT계)
염료	Xg/l	Xg/l	Xg/l
요소	0~50g/l	0~100g/l	중정도
환원방지제	10g/l	10g/l	10g/l
마이클레이션 방지제	1g/l	1g/l	1g/l
중탄산소다 (또는 탄산소다)	10~20g/l -	10~20g/l (10~20g/l)	10~20g/l (10~20g/l)

표 24. 1욕법에서의 스팀 조건의 예

	온도	Sumifix 염료 (VS계)	Sumifix Supra 염료 (VS/MCT 2관능계)	모노클로로트리아딘 타입 (MCT계)
상온 스팀	100~105℃	2~5분	2~5분	3~10분
HT 스팀	120~130℃	2~5분	2~5분	3~10분
	140~160℃	1~2분	1~3분	2~4분

ii) 1욕 패드 · wet · 스팀법

타올지 등의 두꺼운 생지를 염색하는 경우에는 중간건조에 필요한 에너지가 커지기 때문에 중간건조하지 않고 그대로 증열 처리하는 방법을 실시 할 수 있다. 다량의 수분을 포함한 상태에서 열처리를 하기 때문에 가수 분해에 의한 염료의 분해가 많아지지만, 에너지를 절약할 수 있다는 이점과의 균형을 맞추어 적용되고 있다. 표준적인 공정은 아래와 같다.

패딩 → 스팀 → 세정

iii) 1욕 패드 · dry법

가장 간단한 염색 방법으로 염색물의 품질에 그다지 문제를 두지 않고 저렴한 비용으로 염색하고 싶은 경우에 사용된다. 이 방법에는 디클로로트리아진형 염료가 사용되는 예가 많다. 표준 공정은 다음과 같다.

패딩 → 건조. 고착 → 세척

iv) 1욕 패드 · 서모픽스법

염료 및 알칼리가 포함 된 욕에 직물을 패드하고 중간건조 후 150~160℃에서 3~4분간 건열 처리함으로써 염료를 고착시키는 방법이다. 폴리에스테르/셀룰로오스 혼방물 염색의 경우에는 분산염료의 서모졸(Thermosol)조건으로 (200~210℃, 90~60초)에서 반응염료를 고착시키는 것으로 이러한 경우에는 패드 · 서모졸법이라고도 부르고 있다. 이 방법은 주로 모노클로로트리아진형의 염료가 이용된다. 표준적인 공정은 아래와 같다.

패딩 → 건조 → 서모픽스 → 세정

2) 2욕법

알카리를 포함하지 않는 염료 패드욕에 포를 패드하고, 그 후에 알칼리욕에 패드 한 후, 열처리하여 염료를 고착시키는 방법이다. 이 경우에는 알카리제를 강알칼리로 이용하여 스팀시간을 1욕법에 비해 단시간으로 설정한다.

i) 2욕 패드·dry·스팀법

염료를 패드하고 건조시킨 포(염색물)에 알칼리욕으로 저온패드하고 100℃의 포화증기에서 20~40초간 스팀함으로써 염료를 고착하는 방법이다. 비닐술폰산계 염료는 이 방법으로 양호하게 염착된다. 표준적인 공정은 아래와 같다.

염료패딩(온도 : 20~25℃, 교환율 : 60~65%) → 건조(온도 : 110~120℃, 시간 : 2분) → 알칼리패딩(온도 : 20~25℃, 교환율 : 80%) → 스팀 (온도 : 100~105℃, 시간 : 20~40초) → 세정

2욕법의 염료 패딩 욕의 조성의 예를 표 25에, 알카리 패딩액의 조성의 예를 표 26에 나타내었다.

표 25. 2욕법 염료 패딩액의 조성 예

	Sumifix 염료 (VS계)	Sumifix Supra 염료 (VS/MCT 2관능계)	모노클로로트리아딘 타입 (MCT계)
염료	Xg/l	Xg/l	Xg/l
요소	-	0~50g/l	50g/l
침투제	0~2g/l	0~2g/l	0~2g/l
마이그레이션 방지제	1g/l	1g/l	1g/l
제1 인산소다	1g/l	1g/l	1g/l

표 26. 알카리 패딩액의 조성 예

	Sumifix 염료 (VS계)		Sumifix Supra 염료 (VS/MCT 2관능계)		모노클로로트리아딘 타입 (MCT계)
	A	B	A	B	
규산소다	45~48°Be'	-	45~48°Be'	-	-
가성소다(40°Be')	-	10~20g/l	-	10~30g/l	20~35g/l
탄산소다	-	0~20g/l	-	0~2g/l	-
무수망초 또는 식염	-	250~300g/l	-	150~250g/l	200~300g/l
환원방지제	-	10g/l	-	10g/l	10g/l

ii) 2욕 패드·wet·스팀법

1욕 패드·wet·스팀법과 같이 두꺼운 생지를 염색할 경우에 중간 건조에서 요구되는 에너지가 크기 때문에 중간건조를 실시하지 않고 그대로 증열처리를 실시하는 방법이다. 가수분해로 인한 염료의 분해가 크게 되지만, 에너지 절약이라는 이점을 고려하여 적용되고 있다. 표준적인 공정은 아래와 같다.

염료 패딩 → 알카리 패딩 → 스팀 → 세정

iii) 2욕 패딩·dry·wet 픽스법(알카리쇼크법)

염료를 패딩하고 건조시킨 포를 규산소다 또는 이와 유사한 알카리 혼합액의 욕에 약 95℃에서 10~15초 정도 침지시켜 고착하는 방법으로 비닐술폰계 염료의 발색이 적합하지만, 현재 이 방법을 적용하고 있는 공장은 줄어들고 있다. 표준적인 공정은 아래와 같다.

패딩 → 건조 → 열알카리 고착(온도 : 95℃, 시간 : 10~20초) → 세정

표 27. 알카리스크액의 조성 예

	Sumifix 염료 (VS계)	Sumifix Supra 염료 (VS/MCT 2관능계)
규산소다	45~48°Be'	-
가성소다(38°Be')	-	50g/l
탄산소다	-	0~50g/l
무수망초 또는 식염	-	250g/l

3) 콜드·패드·배치 염색법

반응염료 중에서 반응성이 높은 염료(저온 또는 중온 타입 염료)에 의해 실온에서도 고착하는 것이 가능한 콜드·패드·배치염색법이 적용된다.

i) 1욕 콜드·패드·배치법

비닐설폰형의 염료가 이 염색법에 잘 적용되고 염료와 요소, 알카리를 포함한 욕에 포를 패드하여 2~20시간 정도 유지(방치)하고 염료를 염착시키는 방법. 염색장치가 간단하고, 염색시의 열에너지가 필요하지 않다는 점이 특징이 있어, 소규모의 가공에서도 적용할 수 있는 염색법이다. 표준적인 공정은 아래와 같다.

염료액 + 알카리액의 혼합 → 패딩(온도 : 실온, 교환율 : 직물 65~80%, 편물 80~110%) → 배칭(보관, 온도 : 28~32℃, 시간 : 2~16시간) → 세정

알카리제의 처방은 사용한 염료의 알카리욕의 안정성, 장비의 알카리 믹서의 유무, 피염물의 종류나 형태에 의해 결정된다. 재현성이 좋은 염색을 실시할 경우라던지, 큰 로트 염색을 실시할 경우에는 알카리믹서의 사용이 바람직하다.

표 28에는 알카리 처방의 예와 그 특징을 나타내었다.

표 28. 콜드·패드·배치법의 알카리 처리 예

	알카리 처방	피염색물	특징
A	규산소다(45~48°Be') : 50~250g/l	목면, 레이온, 뱀베르크	염착성, 균염성, 재현성 양호, 염액안정성 양호
B	규산소다 : 50~250g/l 가성소다(38°Be') : 5~20m/l	목면, 레이온, 뱀베르크	염착성, 균염성, 재현성 양호, 염액안정성 양호
C	가성소다(38°Be') : (8+X/5)mℓ 무수망초 : 30g/l	목면	소핑 용이, 재현성·균염성 조금불량, 염액안정성 조금불량
D	가성소다(38°Be') : (5+X/5)mℓ 탄산소다 : 20g/l 무수망초 : 0~10g/l	목면, 레이온, 뱀베르크	소핑 용이, 재현성양호, 염액안정성 조금불량

ii) 2욕 콜드·패드·배치법

직물이나 두꺼운 생지가 1욕법으로 염료의 침투성이 불충분한 경우에 적용하는 염색법으로 알카리욕의 안정성이 다소 뒤떨어지는 염료에도 적용할 수 있다. 공정은 아래와 같다.

염료 패딩 → 건조 → 알카리 패딩 → 배칭 → 세정

③ 날염법

반응염료는 선명한 색상이나 백색얼룩 오염이 적다는 점 등의 이점으로 나염 분야에도 많이 사용된다. 하지만, 이러한 경우 염료의 고착은 연속염색법과 같은 방법으로 진행된다.

1) 일상법

알칼리를 포함한 색 날염풀로 날인을 실시하고, 패드염색의 1욕법과 같은 방법으로 염료의 고착을 실시한다. 일상날염법으로 대해서 표 29에 알칼리 사용량의 예, 표 30에는 발색조건의 예를 나타내었다.

표 29. 일상날염법에서의 염료농도와 알칼리제의 사용량 예

염료	Sumifix 염료 (VS계)			Sumifix Supra 염료 (VS/MCT 2관능계)			모노클로로트리아딘 타입 (MCT계)		
	10g/kg 이하	10~50g/kg	50g/kg 이상	10g/kg 이하	10~50g/kg	50g/kg 이상	10g/kg 이하	10~50g/kg	50g/kg 이상
중탄산소다	10	10~15	20~25	10	10~15	20~25	10~20	20~30	30
탄산소다	10	10~15	20	10	10~15	20	10~20	20	20~30

표 30. 일상날염법의 발색조건의 예

염료	Sumifix 염료 (VS계)	Sumifix Supra 염료 (VS/MCT 2관능계)	모노클로로트리아딘 타입 (MCT계)
상압 스팀	100℃, 3~5분	100℃, 3~5분	100℃, 7~12분
HT 스팀	100~150℃, 3~7분 120~200℃, 1~10분	100~160℃, 3~10분	100~160℃, 7~10분
서모픽스	120~200℃, 1~10분	120~200℃, 1~10분	120~200℃, 1~10분

i) 일상스티밍(一相steaming)법

염료와 알칼리를 포함한 색 날염풀로 날인하고, 중간건조 후에 100℃의 포화 증기로 3~10분간 스팀 함으로써 염료를 고착하는 방법. 또한 HT 스팀을 이용하는 것도 가능하고, 이 경우에는 150℃로 3분 정도의 스팀 조건으로 고착한다. 표준적인 공정은 아래와 같다.

색 날염풀 조정 → 날인(印撥, 인발) → 건조 → 스팀 → 세정

ii) 일상베킹법

가장 단순한 염색방법으로 연속염색법과 같이 염색물의 품질에 크게 문제 삼지 않고, 염가로 염색하고 싶은 경우에 채용된다. 표준적인 공정은 아래와 같이.

색날염풀 조정 → 날인(印撥, 인발) → 건조 → 고착 → 세정

2) 이상법(二相法)

알칼리를 포함하지 않는 색 날염풀로 날인을 실시하고 중간 건조 후에 알칼리욕 처리를 실시하여 염료를 고착시키는 방법이다. 종래부터 알칼리쇼크법이나 알칼리브로치법이 알려져 있었지만, 현재에는 이러한 방법은 거의 사용되지 않고, 패드·스티밍법이나 콜드픽스법이 이용되고 있다. 표준적인 공정은 아래와 같다.

색 날염풀 조정 → 날인 → 건조 → 고착 → 세정

패드·스티밍법과 콜드픽스법에서의 알칼리 처리조건의 예를 표 31에 나타내었다.

표 31. 이상날염법에서의 알카리 처리조건 예

고착방법	알카리처방	처리조건
패드·스팀	규산소다(45~48°Be) 또는 가성소다(38°Be) : 10~50ml/l 탄산소다 : 150g/l 탄산칼리 : 50g/l 식염 또는 무수망초 : 150~200g/l 알카리액 패드(교환율 : 약100%)	스팀 (온도 : 100~103℃, 시간:30~40초)
콜드픽스	규산소다(45~48°Be) 또는 가성소다(38°Be) : 50ml/l 탄산소다 : mg/l 탄산칼리 : 50g/l 식염 또는 무수망초 : 100g/l 알카리액 패드(교환율 약100%)	밀폐상태에서 보관 (온도 : 상온, 시간 : 10~14시간)

(6) 반응염료 염색물의 견뢰성

반응염료를 이용하여 염색된 셀룰로오스섬유 제품이 소비자에게 넘어간 후, 착용 혹은 세탁될 때의 변색이나 색오염을 일으키는 소비자 클레임을 발생시키는 경우가 있다. 이러한 문제는 염료의 색소모체 또는 섬유-염료간의 결합 결합 혹은 양쪽 모두에 화학적 변화가 생긴 것이라고 판단할 수 있다.

반응 염료 염색물의 변퇴색, 색오염의 인과관계를 정리하면, 그림 52와 같다.

견뢰도가 높은 반응염료는 광이나 산화제에 대해서 안정된 색소모체와 산성가스, 열, 산화제 등에 안정된 섬유-염료간의 결합을 얻을 수 있는 반응기를 조합하여 완성된다. 각종 반응기의 섬유와 염료간의 결합, 산, 알칼리, 열, 산화제에 대한 안정성을 표 32에 나타내었다.

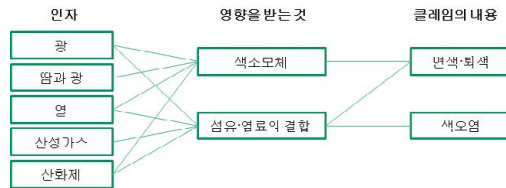


그림 52 소비자 클레임과 그 요인

표 29. 일상날염법에서의 염료농도와 알카리제의 사용량 예

반응기	산 (pH 3~4)	알카리		열 (180℃)	산소계 표백제
		pH 9~10	pH 13~14		
설파테에틸설펜	○	○	×	○	○
모노클로로트리아딘	△	○	△	△	△
모노플로로트리아딘	△	○	△	△	△
디플로로모노클로로 피리미딘	△	○	△	△	×
트리클로로피리미딘	○	○	△	○	×

○ : 안정, △ : 조금 불안정, × : 상당히 불안정

(7) 반응염료와 안전성·환경 문제와의 관계

① 반응염료의 인체안전성

반응염료의 분자중의 반응기는 혈액중의 단백질의 아미노기와도 반응하는 능력이 있고 염료가 그대로의 반응성을 유지한 형태로 체 내에 받아들여지면, 혈액중의 단백질의 아미노기와 염료가 결합하여 알레르기 등이 나타날 수 있다. 염료의 분진이 호흡기로부터 흡입되어 호흡기내에서 트러블을 일으키면, 호흡 곤란 등의 인명과 관계되는 사고가 될 가능성이 있다. 그렇기 때문에 반응염료에 대해서 특히, 염색공장에서의 염료의 칭량이나 용해공정 등의 작업환경에서는 분진 비산(飛散)에 주위를 기울일 필요가 있으며, 대기업의 제품에 대해서는 유럽 EC규제에 의한 경고 라벨 작성 지침의 반응염료에 대해 예방 대책 번호 S22(분진을 흡입하지 않을 것)의 라벨 표시를 실시하고 있다.

염료업체에서는 이러한 문제를 방지할 대책으로 분진 비산성이 낮은 제품형태인 액상제품이나 과립제품으로 개발하고 있으며, 이러한 형태의 염료 사용을 권장하고 있다. 또한 반응염료의 인체안전성은 활성상태의 염료에 한해서 문제가 되므로 염색 후의 염색물이나 염색 배수의 염료에는 반응기가 결합 혹은 가수분해 되었기 때문에, 반응염료 염색물에 대해서는 전혀 문제는 없다.

② 아민 규제

일부 업체의 비닐설폰계 염료에 대해서는 중간물로서 사용되는 P-클로로아민이 불순물로서 염료 중에 함유 될 가능성은 있지만, 염색 완료된 제품상에는 P-클로로아민이 잔존 할 가능성이 낮기 때문에, 염색물을 대상으로 하고 있는 아민규제나 OEKO-TEX® STANDARD 100에 대해서는 문제 될 것이 없다고 생각된다.

③ PRTR법, 노동안전 위생법 등에의 대응

염료 구조 중에 동(銅)이나 크롬을 포함한 합금속 타입의 염료는 노동안전 위생법의 통지 대상 물질에 포함된다. 특히, 동프타로시아닌계의 선명한 청색 염료에 많이 사용되고 있기 때문에 염색공장에서는 법으로 지정한 취급주의를 실시해야 한다. PRTR법에 있어서는 동(銅)을 포함한 염료는 대상 외로서 크롬을 포함한 염료만이 대상이 되지만, 크롬을 포함한 반응염료는 지극히 적다.