

반응성 염료 염색 면제품의 변퇴색과 블리딩

1. 서 언

섬유제품의 품질 불만 가운데 염색 견뢰도에 대한 소비자 불만상황을 소재 별로 보면 <표 1>에서 알 수 있는 것처럼 100% 면과 폴리에스터/면 혼방제품이 압도적으로 많고 P/C 제품 중에서도 주로 면측에 기인되는 문제가 더 많은 것으로 되어있다.

따라서 본 고에서는 품질향상을 위한 대책도 면제품에 대한 관심을 기울이고 있으므로 면제품을 대상으로 염색에서의 문제점과 대책에 관하여 알아보기로 한다.

<표 1> 소재별 클레임발생현황

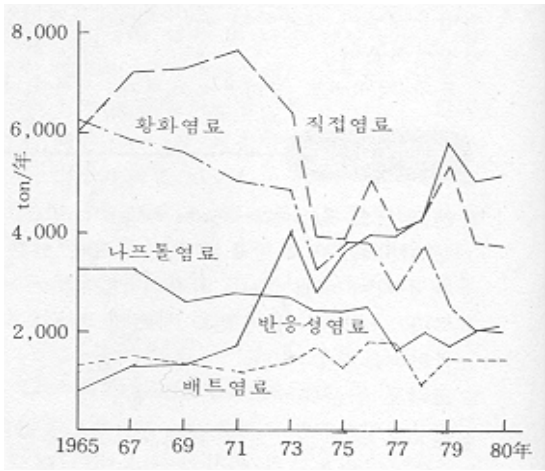
소재 클레임	면 100%	폴리에스 테르 / 면	폴리에스 테르100%	나일론	기타
변 퇴 색	54.1	21.1	6.4	4.5	13.7
색 옮 겨 짐	59.3	15.9	3.8	5.5	15.5
블 리 딩	49.0	39.0	6.4	4.4	1.2
洗液오염	65.5	17.2	-	-	17.3
합 계	54.7	24.0	5.4	4.6	11.3

2. 면제품의 소비자 불만과 그 원인

셀룰로스 섬유(면, 레이온, 구리암모늄레이온 등)를 염색하는 염료로는 옛 부터 직접염료, 나프톨염료, 황화염료, 배트염료 등이 있지만 1956년에 반응 성 염료가 개발되면서 이의 특징인 색의 선명, 높은 습윤 견뢰도, 사용의 간편함 등이 인식됨으로써 선진국에서 사용이 증가되고 있다.

일본의 경우에서도 <그림 1>과 같이 셀룰로스 섬유용 염료로서 반응성 염

료의 비중이 매년 증가 추세를 나타내고 있는 가운데 1981년에는 무려 36%까지 점하게 되었고, 이 염료의 사용 증가에 수반하여 품질상의 문제도 크게 대두하게 되었다.



<그림 1> 셀룰로스 섬유용 염료소비량(일본의 경우)

반응성 염료로 염색된 면제품이 소비자에게 전달된 다음 발생하는 트러블을 분류하면 착용시에 발생하는 것, 세탁시에 발생하는 것(건조, 다림질 포함), 보관중에 발생하는 것 등 3가지로 분류할 수 있다. 이들의 각 단계에서 일어나는 트러블의 요인과 결과(상황)를 정리한 것은 <표 2>와 같다.

<표 2> 면제품의 트러블과 요인

트러블 發生時	影響을 주는 要因	現 象	
		變褐色	블리딩 (汚染)
着用時	日光	○	
	汗	○	○
	汗과 日光	○	○
	摩擦		○
	기타 (물, 가스)	○	○
洗濯時	水道물(活性塩素, 水)	○	○
	洗劑	○	○
	漂白劑(酸素系, 塩素系)	○	○
	日光과 水	○	
	熱(다림질등)	○	○
保管時	가스	○	

그러나 현실에서 발생하고 있는 트러블의 원인은 상당히 복잡하여 <표 2>에 나타난 요인의 복합, 예를 들면 산성가스 중에서 보관되기 때문에 반응성 염료와 섬유의 결합이 단절되어 이로 인해 세탁시에 백색 의류를 오염시킨 다던가 일광 조사 하에서 땀을 흘린 다음 수돗물로의 세탁을 반복함으로써 변퇴색이 가속되는 등 원인을 하나로 정하기 어려운 경우도 많다.

또한 <표 2>의 대부분의 원인이 변퇴색과 오염의 양쪽으로 영향을 미치기 때문에 섬유제품의 견뢰도만을 검토하는 것으로는 개선의 어려움이 없지 않다.

가. 반응성 염료의 변퇴색 및 블리딩(오염) 기구

반응성 염료는 크게 나누어 색소모체(발색공액체)와 셀룰로스 섬유와 반응하는 반응기로 성립되어 있다.

반응성 염료로 염색된 면제품에 변퇴색이나 블리딩이 생기게 하는 것을 염료의 화학기구로 보면(마찰에 의한 오염을 제외하고는) 색소모체가 염료-섬유간 결합의 어느 한쪽 또는 양쪽에 이상이 생김으로써 나타나는 것으로 알려지고 있다.

<표 2>에는 면제품에 이들 트러블이 발생한 단계에 관해 원인과 결과를 정리하였지만 변퇴색은 주로 색소모체의 분해, 변질 등에 의해 일어나고, 블리딩은 주로 섬유-염료간의 결합이 해열함에 따라 생긴 염료가 흰 부분에 오염되어 생기는 것이다.

색소모체의 분해, 변질 또는 섬유-염료간의 결합의 해열은 <표 2>에 나타난 것과 같은 여러 영향을 주는 원인에 의해 일어나지만 이들의 원인으로 받는 화학적 변화는 반드시 동일하지 않다.

반응성 염료의 색소모체를 화학구조별로 보면 선명한 청색이나 검은 청색

(darkish blue)을 제외하고는 거의 전부 아조(azo)계에 속하기 때문에 <표 3>에서는 아조계 염료에 있어서 색소모체와 섬유-염료간의 결합에 영향을 주는 요인과 이의 결과로 발생하는 화학적 변화를 정리하였다.

<표 3> Azo계 반응성 염료의 트러블 발생기구

영향을 받는 요소	영향을 주는 요인	화 학 적 변 화
색소모체 (發色共鳴系)	일광 땀, 일광 포르말린 환성염소 산소계표백제 다림질	아조基의 분해 아조基의 분해 (合金屬染料) 脫金屬→아조基의 분해 아미노基의 methylol化 아조基의 분해 (合金屬染料) 脫金屬→아조基의 분해 異性化(주로 可逆)
섬유-염료간의 결합	산성가스 산소계표백제 열	염료-섬유간결합의解裂 " } 脫落 "

이 표는 반응성 염료로 적정조건 하에서 염색가공한 면제품의 트러블 발생기구를 정리한 것이고 <표 4>에서는 염색가공의 불만에 의한 트러블도 있기 때문에 이의 원인과 결과도 정리하였다.

<표 4> 염색가공에 기인하는 트러블의 원인과 결과

원 인	결 과	변 퇴 색	오염(불리팅)
확 산 불 충 분 (環 染)	일광견뢰도 저하	○	
"	마찰견뢰도 저하		○
수세불충분(미고착염료잔류)	습윤시의 오염		○
수세불충분(산 잔 류)	산가수분해촉진→습윤시의 오염		○
후 가 공 제 선 정 불 량	일광견뢰도 저하	○	
"	습윤시의 오염		○

나. 변퇴색 및 블리딩 방지대책

위에서 언급된 것처럼 변퇴색과 블리딩을 일으키는 원인은 상당히 많다. 또한 이들이 복잡하게 얽혀있기 때문에 트러블을 완전히 해결하기는 매우 곤란하지만 적어도 염료의 본질에 관련해서는 이미 설명한 내용으로 해결 대책의 지침이 될 수 있다.

즉, 주로 일광, 땀, 염소처리수에 대해 안정 건뢰한 색소모체와 산소가스, 산소계 표백제, 열 등에 안정된 염료-섬유간 결합을 줄 수 있는 반응기를 갖는 반응성 염료를 개발하는 것이다.

이렇게 함으로서 현재 발생하고 있는 트러블의 상당 부분이 해결될 수 있을 것이고 이런 방향으로 새로운 염료의 연구도 추진되고 있는 중이다.

1) 변퇴색의 방지

가) 아조기의 안정성

Azo기(-N=N-)는 아조계 염료에서 가장 중요한 발색단이다. 이것이 산화 또는 환원에 의해 분해하면 염료는 옅은색 또는 무색으로 되어 크게 변퇴색을 일으킨다. 아조기의 산화 및 환원분해를 방지하기 위하여 아조기의 오르토(ortho) 위치에 금속과 결합하기 쉬운 기, 예를들면 -OH, -OH₃를 도입하고 이것을 금속착염화합으로써 아조기를 보호하는 방법이 연구되었는데 이의 결과로 일광, 염소처리수에 대해 건뢰한 황색, 적색, 청색, 갈색 등의 염료가 개발되었다.

그러나 이와 같은 염료중의 금속은 인간의 땀 중에 함유된 아미노산, 예를들면 histidine에 의해 탈락(탈금속화)하기 쉽게 되어 땀 또는 땀과 일광에 의해서 상당히 크게 변화하는 경우가 있다.

또한 금속착염 염료에 의해 염색된 것은 염소계 표백제로 처리된 경우에

도 염료의 탈금속화를 일으킴과 동시에 섬유의 포화를 일으키는 문제도 있다. 그렇기 때문에 이런 형의 금속착염 염료에 대한 연구개발은 약 10년 전부터 중지되었고 사용량도 점점 감소하고 있다.

<표 5>는 각종 아조염료의 내염소성을 차아염소산나트륨에 의해 분해하는 것을 반감기로 표시한 것으로 술폰(sulfone)산기의 치환 위치에 따라서 활성 염소계에 대한 안정성이 상당히 다르다는 것을 알 수 있다.

<표 5> 각종 아조염료의 내염소성(반감시간) (20mol NaOCl/mol Dye)

染料 番號	A	H-O $\text{A} \rightarrow \text{NaO}_2\text{S} \text{---} \text{C}_6\text{H}_3 \text{---} \text{SO}_3\text{Na}$ 半減時間 吸光度 最大吸收波長 (sec) (ϵ max) (nm)		
		半減時間 (sec)	吸光度 (ϵ max)	最大吸收波長 (nm)
1		30	1.42 (28,400)	489
2		107	1.36 (27,200)	484
3		147	1.47 (29,400)	487
4		229	1.33 (26,600)	486

즉 아조기의 오르토 위치에 술폰산기를 도입함으로써 아조기를 보호하고자 하는 것으로 술폰산기가 없는 것이나 타 위치에 술폰산기를 도입한 것에 비해 현저하게 내염소 견뢰도가 향상되었다. 더욱이 술폰산기는 땀이나 산소계 표백제에도 영향을 받지 않기 때문에 이와 같이 아조기의 오르토 위치에 술폰산기를 도입함으로써 염소처리수나 일광에 대해 견뢰한 색소모체로 한 것은 주목할만하며 최근의 고견뢰 반응성 염료의 색소모체로서 광범위하게 이용되도록 되었다.

나) 포르말린 변색

유리아미노기(-NH₂-)를 갖는 아조염료는 포르말린에 의해 메틸롤(methylol)화하여 크게 변색하는 것이 있다. 이 변색은 염색후의 수지가공제, 가공방법, 봉제후의 세팅 조건 등이 적절하지 않은 경우 등에서 볼 수 있는데 이것을 방지하기 위해서는 염색 이후의 가공처리, 봉제공정(세팅 포함), 고온하 또는 산성조건 하에서 유리 포르말린과 접촉하지 않도록 주의할 필요가 있다. 어느 경우이던 포르말린에 의한 트러블은 대부분 봉제나 세팅 이전 단계로 판명되고, 소비자에게 전달된 다음에 트러블이 발생하는 예로서는 합성수지제 단추에서 생기는 포르말린에 의한 변색이 있었던 정도이다.

다) 염색가공방법과 견뢰도(변퇴색)

반응성 염료의 면에 대한 내광 견뢰도는 염색방법 즉, 염착하는 상태에 따라서 영향을 받는다. 보통 흡진염색된 것이 가장 높고 이하 아래의 순서이다.

흡진염색 > cold pad batch 염색 > 2욕 pad steam 염색 > 1욕 pad steam 염색 > 1욕 pad thermofix 염색

염료에 따라서는 흡진염색된 것과 1욕 pad thermofix 염색된 것과는 2급 정도나 내광 견뢰도의 차가 있는 것도 있다. 따라서 실제 염색가공시에는 해당 가공법으로 염색한 후 일광 견뢰도를 체크해 둘 필요가 있다.

한편 반응성 염료로 염색한 다음 고착처리, 수지가공 등을 행하는 경우가 많은데 이에 따라서 일광 견뢰도나 염소처리수 견뢰도가 영향을 받기 때문에 이들 처리용 약제에 대해서도 세심한 고려가 필요하다. 최근에는 염색물의 염소처리수 견뢰도를 향상시키기 위한 후처리제가 개발되어 있기는 하다.

2) 블리딩(오염)의 방지

가) 반응성 염료-섬유간의 결합안정성

반응성 염료와 셀룰로스 섬유간의 결합은 산, 알칼리, 열, 산화제 등의 영향을 받아 해열한다. 이 결과로 생긴 반응성 염료의 가수분해체가 산성염료 내지 직접염료 같은 습윤 견뢰도가 낮은 염료와 동일한 거동을 나타냄으로써 블리딩이 발생한다. 이들의 외부자극에 대한 결합의 안정성은 주로 반응성 염료의 반응기와 염료-섬유간의 결합에 있어서 산, 알칼리, 열, 산화제(산소계 표백제)에 대한 안정성을 알아 보면 <표 6>과 같다.

<표 6> 각종 반응기의 안정성

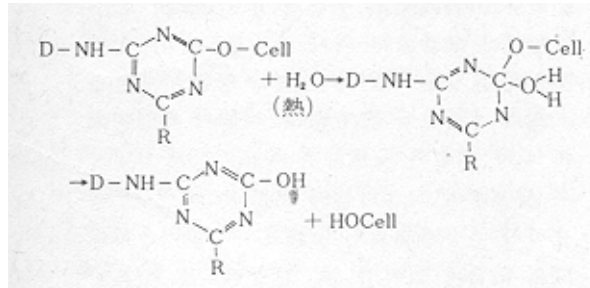
	酸	알 칼 리		熱	酸素系
	pH 3 ~ 4	pH 9 ~ 10	pH 13 ~ 14	180℃	漂白劑
vinylsulfone	○	○	×	○	○
monochlorotriazine	△	○	△	△	△
monofluorotriazine	△	○	△	△	△
difluoromonochloropyrimidine	△	○	△	△	×
trichloropyrimidine	○	○	△	○	×
dichloroquinoxaline	×	○	△	×	×

注) ○ : 安定, △ : 약간不安定, × : 不安定.

전술한 것처럼 반응성 염료-섬유간의 결합에 있어서 산, 알칼리, 열, 산화제에 대한 안정성은 본질적으로 반응기에 의해서 결정되는 것이므로 안정한 염료를 제조하기 위해서는 반응기의 선택이외에는 고려될 수 없다.

<표 6>을 보면 비닐술폰기와 셀룰로스 섬유의 결합은 산, 열, 산소계 표백제에는 안정하지만 dichloroquinoxaline, difluoromonochloropyrimidine 등은 불안정하고 monochlorotriazine과 vinylsulfone산에 비하면 약간 불안정하다. trichloropyrimidine은 산과 열에 대해 안정성이 있으나 산소계 표백제에는 불안정하다.

예를 들면 monochlorotriazine계 반응성 염료로 염색된 면의 염료-섬유간 결합의 해열은 180°C부터 시작하여 210°C 이상으로 가속되면 해열기구는 다음과 같이 된다.



비닐술폰기와 섬유의 결합은 머서화가공과 같은 강알칼리 조건 하에서는 가수분해를 받아 해열하지만 가정 세탁, 산소계 표백제에 의한 표백과 같은 강알칼리 조건 하에서는 전혀 영향을 받지 않기 때문에 비닐술폰계 반응성 염료로 염색된 것은 유통단계 또는 소비자에 전달되어서 결합의 해열에 의한 블리딩을 일으키는 경우가 거의 없다.

나) 수세성

염색후의 수세가 불충분하기 때문에 미고착염료(주로 가수분해체)가 섬유상에 잔류하여 이것이 산성염료 내지 직접염료와 같은 습윤 견뢰도가 나쁜 염료와 동일한 거동을 나타냄으로써도 블리딩이 발생한다.

이것을 방지하기 위해서는 염색후에 충분히 수세해 주면 좋지만 염색공장으로서의 예를 들면 반응성 염료에 의한 면편성물 흡진염색의 경우, 염색후의 수세공정이 염색공정을 훨씬 상회하는 에너지와 노동력을 필요로 하기 때문에 이 공정의 단축이 합리화의 중요 과제로 되고 있다. 따라서 양자의 요구를 만족시키는 염료 즉, 단시간으로 수세가 가능한 수세 용이 염료의 개발이 요구되는 것이다.

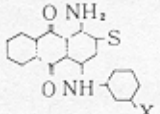
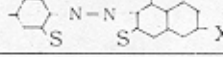
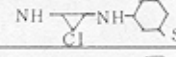
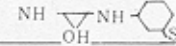
수세성을 좋게 하기 위해서는 염료의 섬유에 대한 친화성을 낮게 해야 되

는데 이렇게 되면 염료의 섬유에의 흡진율, 고착률이 저하되어 미고착염료가 증가하고 또한 폐수의 착색이 크게 된다.

이와 같이 고착률과 수세성은 모순되는 관계가 있지만 비닐술포계 반응성 염료의 경우에는 염료의 화학구조가 염색시의 알칼리 첨가 전, 알칼리 첨가 후 및 가수분해체에서 변화(표 7 참조)하여 섬유에 대한 친화성이 다르기 때문에 고착률/수세성간의 모순을 어느 정도 해결할 수가 있다. 즉, 염색에 유용한 비닐술포기가 있을 때는 친화성이 좋고 고착률도 높지만 수세할 가수분해체 hydroxyethylsulfone기가 있을 때는 친화력이 저하하기 때문에 수세가 용이하다.

한편 monochlorotriazine계 반응성 염료의 경우는 활성체와 가수분해체간의 친화성에 거의 차가 없기 때문에 이와 모순을 해결할 수 없지만 일반적으로 수세성이 양호하지는 않다.

<표 7> Vinylsulfone 및 monochlorotriazine계 염료의 친화성

色 素 母 體	X	親 和 性*(吸尽率)	
		황산나트륨 25g / ℓ	同 50g / ℓ
C. I. Reactive Blue 19 (61200) 	-SO ₂ C ₂ H ₄ OSO ₃ Na	22%	33%
	-SO ₂ CH=CH ₂	81	95
	-SO ₂ C ₂ H ₄ OH	25	35
C. I. Reactive Red 		-	75
		-	76

주) 피염물 : 머서화가공 면사, 염색농도 1%, 염색온도 : vinylsulfone계 40°C, monochlorotriazine계 80°C, pH 6.8, 욕비 1:20, 염색시간 60분

다) 고착처리

반응성 염료 면염색 제품이 소비자에게 전달된 후부터의 블리딩을 방지하

기 위하여 특히 농색 염색의 경우에는 염색 후에 고착처리가 행해지지만 고착제에 따라서는 처리에 의해 변색이 크거나 내광 또는 염소처리수 견뢰도가 저하되는 경우가 있으므로 이의 선별에 각별히 주의를 해야 한다.

또한 고착제에 의한 미고착염료의 고착은 반응성 염료와 섬유간의 공유결합과 같이 영구적인 것이 아니고 반복세탁이나 산소계 표백제에 의해 장시간 처리됨으로써 효력이 약화되는 경우도 많기 때문에 블리딩 방지를 고착제만으로 행하는 것은 위험하다.

3. 결 론

면제품의 변퇴색이나 블리딩(오염)은 소비자가 착용시나 세탁시 등에 발생하는 트러블로서 현상으로는 색이 변하거나 흰 부분에 색이 오염되는 경우로서 이의 원인은 상당히 복잡하다. 여러 원인 중에서 주로 아조계 반응성 염료에 관하여 검토해 보았지만 이외에도 안트라퀴논계 반응성 염료 염색물의 산화질소가스에 의한 변퇴색 등도 있어서 상당히 다양하므로 각각의 원인에 따라 필요한 대책을 세우지 않으면 안된다.

이와 같은 소비자 클레임과 그의 원인규명에 대해서는 여러 나라에서 보고되고 있지만 땀-일광, 염소, 산소계 표백제에 관해서는 일본에서 클로우즈업된 문제로서 염료메이커가 이에 대응하여 Sumifix Supra염료를 개발하였다.