

반응성염료의 문제점과 개선(I)

- Sumifix Supra 염료 -

1. 서 언

셀룰로스 섬유를 염색하는데 이용되는 많은 종류의 염료중에서는 특히 반응성염료가 많이 사용되는데 그 이유는 넓은 범위에 걸쳐 여러가지 색상을 나타내주며 명도가 좋고 습윤건뢰도가 우수하며 염색법이 간단하고 염색시에 에너지가 아주 적게 소비되기 때문이다. 이 우수한 성능이 차츰 인식되어 짐에 따라 반응성염료에 대한 수요는 매년 증가하고 있는 추세이다. 세계적으로 볼 때 셀룰로스 섬유를 염색하는데 이용되는 총 염료소비량중에서 반응성염료가 약 12%의 시장점유율을 갖고 있으며 앞으로는 55%까지 달할 것이라고 예상되고 있다. 일본에서는 벌써 셀룰로스 섬유를 염색하는데 이용되는 염료중에서 반응성염료가 가장 높은 시장점유율(35% 이상)을 갖고 있으며 아직도 증가하는 경향으로 있다.

그러나 반응성염료의 성질에 대한 많은 문제가 제기되었는데 요약해보면 다음과 같다.

- ① 염을 시킬 때에는 흡진과 고착이 되는 정도가 낮으며 염색하고 남은 잔액에 많은 염료가 남아있게 된다.
- ② 균염과 재현성에 대한 문제가 가끔 생긴다.
- ③ 수세하는데 많은 물과 에너지와 오랜 시간이 요구된다.
- ④ 반응성염료로 염색하거나 날염한 직물을 착용하거나 세탁할 때 흰 부분에 대한 오염이 생길 수 있는데 이것이 소비자의 불평을 산다.

이런 문제들을 해결하기 위해서 우리는 Sumifix Supra 염료를 개발했으며

이 보고서에서는 이 염료로 염색할 때의 이점과 건뢰도가 논의되었다.

2. 반응성염료의 문제점과 대책

간단히 말해서 반응성염료와 관련되는 문제는 다음과 같다.

① 침염시에 많은 양의 전해질과 알칼리를 가하더라도 흡진과 고착의 정도가 낮다.

② 균염과 재현성이 아주 나쁘다.

③ 수세할 때 시간이 많이 걸릴뿐만 아니라 많은 량의 물과 에너지가 소비된다.

더욱이 반응성염료로 침염하거나 날염할 때 생길 수 있는 문제들은 다음과 같다.

① 땀건뢰도, 일광건뢰도 및 과산화물 수세 등에 대한 건뢰도가 나쁘다.

② 시간이 경과함에 따라 염색물의 안전성(즉 염료-섬유의 결합 안전성)이 낮아져서 습윤건뢰도가 나빠지게 된다.

가. 염색성의 문제점과 대책

1) 흡진과 고착의 증진

머서화안된 면을 반응성염료로 침염하여 염색할 때에는 흡진과 고착이 되는 정도가 담색에서 약 80%~90%, 중색에서 60%~70% 정도이다. 따라서 사용된 염료의 약 30~40%가 어떤 형태로든 배출된다. 자원절약 및 공해방지의 두가지 관점에서 볼 때 흡진과 고착을 증진시키는 즉, 반응성염료를 효과적으로 사용하는 것이 요구된다.

염색방법을 변경시켜 염료의 고착을 증진시키기 위한 수단으로 고착촉진제에 대한 연구가 행해졌으나 실제로 사용되고 있지는 않다. 저욕염색과 저

온염색이 상당한 관심을 끌고 있으며 실제로는 에너지 절약에 대한 대책으로써 많이 이용되고 있다.

반면에 염료의 개질을 통하여 고착을 증진시키기 위한, 다시 말해서 발색단과 반응성기 각각의 개질을 통한 반응성에 대한 연구가 계속 진행되고 있다. 따라서 Sumifix Supra 염료에 대한 개발이 한 걸음 더 앞당겨지게 되었다.

2) 염색과 재현성의 증진

낮은 온도에서 셀룰로스 섬유를 반응성염료로 염색하게 되면 섬유에 대한 친화력 즉, 흡진이 증가하게 된다. 그러나 온도를 더 낮추게 되면 셀룰로스 섬유가 거의 팽윤하지 않기 때문에 일반적으로 균염성이 더 나빠지게 된다. 따라서 실제적으로는 약 60°C의 온도에서도 높은 흡진을 얻을 수 있는 염료를 개발하는 것이 우선적인 것이다. Sumifix Supra 염료들은 염색온도 및 균염성을 고려해 볼 때 아주 우수하다.

또한 반응성염료의 흡진량은 액비 및 염색온도의 변동은 물론 무기염과 알칼리의 양에 의해서 크게 영향을 받으며 그 결과 반응성염료의 염색은 폴리에스테르에 대한 분산염료의 염색과 비교해 볼 때 재현성이 나쁠 수가 있는 것이다. 이중의 기능을 갖는 반응성염료의 이점을 효과적으로 나타내주는 Sumifix Supra 염료들은 적어도 온도와 액비는 물론 무기염과 알칼리에 대해서도 거의 영향을 받지 않으며 그 결과 아주 재현성이 높은 염색을 할 수 있는 것이다.

3) 수세를 위한 염료의 개선

반응성염료의 흡진과 고착을 증진시키기 위해서는 셀룰로스 섬유들에 대한 염료의 친화력을 증진시킬 필요가 있다. 그러나 반대로 생각해 보면 친화력이 증가된 염료는 수세해서 제거시키기가 훨씬 더 어렵다는 단점이 있는 것이다. 일반적으로 치환반응을 시켜 만든 반응성염료(예, 모노클로로트리아

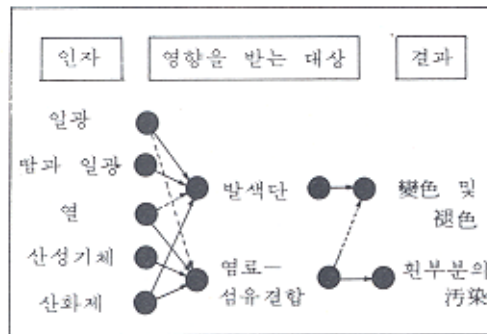
진과 피리미딘 형태)에서는 가수분해가 안된 염료와 가수분해가 된 염료간의 친화력을 비교해 볼 때 차이가 거의 없으며 이것은 염색하는 동안의 염료와 염색한 후의 염료간에 친화력의 차이가 거의 없다는 것을 뜻한다. 따라서 흡진을 더 많이 하는 염료에서는 수세해서 완전히 제거시키기가 더 어렵다는 것을 알 수 있다.

반면에 부가반응을 시켜 만든 염료들(예, sulfato ethylsulfone 형태)에서는 비닐술폰 염료와 같은 가수분해 안되는 염료들이 높은 친화력을 가지나 히드록시에틸술폰 염료와 같은 가수분해된 염료들은 낮은 친화력을 갖는다. 따라서 염색하는 동안의 높은 친화력 때문에 이 염료들이 아주 많이 흡진되었다 하더라도 수세해서 제거시키기가 아주 쉬운데 그 이유는 염색한 후의 수세 단계에서 친화력이 떨어지기 때문이다.

Sumifix Supra 염료는 자기들의 이중반응성 기구로서 술파토에틸술폰(sulfato ethylsulfone) 형태의 반응성기를 가지고 있기 때문에 염료의 구성 성분 중 가수분해가 안되는 성분은 높은 친화력을 가지나 가수분해가 되는 성분은 낮은 친화력을 갖게 된다. 그 결과 이 염료들은 흡진되는 정도가 높으며 수세해서 제거시키기도 쉽다는 이점이 있다.

나. 염색물의 문제점과 대책

반응성염료로 침염하거나 날염한 면 및 면혼방직물은 캐주얼 웨어나 스포츠 웨어로 넓게 이용되고 있으나 소비자들의 불평은 해가 갈수록 높아지고 있는 실정이다. 염료의 성질과 관련되어 생기는 문제는 크게 두 가지로 나눌 수 있는데 하나는 변색 또는 퇴색이며, 다른 하나는 흰부분의 오염이다. 이들은 원인과 영향에 대한 관계가 그림 1에 도해되어 있다.



<그림 1> 반응성 염료로 침염하거나 날염한 직물에 대한
소비자의 불평과 그 원인

결론적으로 새로운 형태의 반응성염료를 개발하기 위한 가장 중요한 초점은 발색단의 개발에 모아지고 있는데 그것은 열, 산성기체 및 산화제(예, 과산화물)의 작용에 안정한 염료-섬유 결합을 부여해주는 반응성기와 적당한 결합을 하는 발색단으로서 일광견뢰도와 땀-일광견뢰도가 높고 열과 산화제(예, 활성염기)의 작용에 안정한 발색단이어야 한다.

Sumifix Supra 염료들은 이런 방법으로 개발된 새로운 형태의 반응성염료가 기 때문에 결국은 품질이 가장 좋은 반응성염료로 염색하게 되는 것이다

1) 염색물의 변색

반응성염료로 염색한 면직물을 소비자가 사용한 후에 생기는 변색 또는 퇴색은 일광, 땀, 땀-일광, 수세, 수돗물에 있는 염소, 호트 프레싱에 의한 열 등에 의해서 생길 수 있는 것이다. 이들 중 일광견뢰도, 땀-일광견뢰도 및 염소견뢰도가 가장 중요한 것으로 생각되고 있다.

함금속반응성염료로 염색한 직물에서는 땀-일광견뢰도가 자주 문제를 일으키나 금속이 함유안된 염료로 염색할 때에는 가끔 문제를 일으킨다. 함금속 염료로 염색한 섬유에 땀이 존재한 상태에서, 일광으로 인한 변색이 가속화 되는 원인을 살펴보게 되면 땀에 들어있는 히스티딘의 작용으로 염료에 있

는 금속이 이탈해서 일광견뢰도를 떨어뜨리기도 하며 발색단으로부터 금속이 이탈해서 일광견뢰도를 떨어뜨리기도 한다는 것이다. 반면에 금속이 함유되지 않은 염료의 경우에는 이 기구가 명확하지 않다. 그러나 퇴색은 대체로 산성땀에 의해서 보다는 알칼리땀에 의해서 더욱 더 가속되는 경향이 있으며 JIS와 ISO에서 규정한 인공 땀보다는 인간의 땀에 의해서 더욱더 가속된다.

염소견뢰도 문제는 수도물의 살균에 이용되는 활성염소가 소량있게 되거나 염소를 기본성분으로 하는 표백제로 세탁하는 중에도 생길 수 있다. 그러나 염색된 직물에는 염소를 기본성분으로 하는 표백제들을 사용하지 말도록 표기되어 있기 때문에 문제는 사실 수돗물에 있는 소량의 활성염소에 의해서 생기는 것이다. 염색물의 염소견뢰도를 시험하는 방법은 JIS L 0884(유효염소 5ppm)과 ISO 105-E03(유효염소 20ppm)에 규정되어 있다. 그러나 섬유품이 소비자의 손을 거친 후에 생기는 견뢰도에 대한 문제는 흐르는 수돗물에 포함된 약 1ppm의 유효염소 때문이라고 볼 수 있기 때문에 실제 조건에 맞는 시험방법이 지금 창안 중에 있다.

반응성염색의 염소견뢰도를 증진시키기 위해서 단지 반응성염료에만 사용되는 몇 가지 후처리 고착제가 개발되었으나 이 조제들이 성능면에서는 아직도 완전하지 못한다. 그 이유는 JIS와 ISO 방법에 의한 염소견뢰도 시험에서는 좋은 견뢰도를 보이나 흐르는 수돗물에서의 염소시험에서는 견뢰도가 나빠지며 몇 가지 염료에 대해서는 땀-일광견뢰도를 나쁘게 만들기 때문이다. 따라서 염소와 땀-일광견뢰도가 아주 좋은 염료가 요구되는 것이다.

반응성염료에 대해서 표준으로 규정된 땀-일광에 대한 견뢰도보다 더 높은 견뢰도를 갖는 발색단을 가지고 있기 때문에 Sumifix Supra 염료들은 여러 반응성염료 중에서 가장 좋은 견뢰도를 나타낸다.

2) 염색물에서 흰부분의 오염

일반적으로는 반응성염료로 염색한 직물을 염색한 후 완전히 적신다면 바로 우수한 습윤건뢰도를 갖게 된다. 그러나 소비자의 손을 거쳐서 사용되고, 저장하는 중에 염료-섬유의 결합이 파괴되어 건뢰도가 나빠질 수 있으며 그에 따라 흰부분에 대한 오염이 생기게 되는 것이다. 이 문제의 주요 원인은 다음과 같이 생각할 수 있다.

① 대기중에 있는 탄산가스와 이산화황 및 산화질소와 같은 산성기체의 작용에 의한 산가수분해

② 수도물에 있는 활성염소와 세정제에 있는 과산화나트륨 및 과붕산소다와 같은 산화제에 의한 산화분해

③ 호트 프레싱(hot pressing)에 의한 열분해

이와 같은 외부 인자들에 대한 염료-섬유 결합의 안정성은 반응성기의 특수한 성질에 의해서 결정되나 발색단의 구조에 의해서는 거의 영향을 받지 않는다. 반응성기와 염료-섬유 결합의 안정성의 관계가 표 1에 요약되어 있다.

<표 1> 반응성기와 결합 안정성간의 관계

반응성기	산성 기체	산화제	열
비닐숬론	○	○	○
모노클로로트리아진	△	△	△
모노플루오로트리아진	△	△	△
디플루오로클로로 피리미딘	△	×	△
디클로로퀴녹살린	×	×	×

○ : 안정 △ : 약간안정 × : 불안정

대개의 경우 흰부분의 오염에 대한 소비자의 불평은 대기중에 있는 산성

기체에 의한 산가수분해 탓으로 돌릴 수 있다. 산가수분해는 소량의 산성기체의 작용에 의해서 천천히 진행되고 따라서 그것을 빨리 감지하기 위해서는 일반적으로 가속시험이 행해지는데 이것은 염색물을 초산, 젖산 또는 염산의 수용액에서 처리하는 것을 말한다.

산화제에 의한 산화분해는 과탄산나트륨 또는 과붕산소다와 같은 표백제를 함께 넣어 사용함으로써 생길 수 있다. 발색단의 산화분해에 거의 영향을 안주는 이러한 산화제는 또한 염색물의 세탁에도 사용된다. 그러나 최근에는 몇 가지 반응성염료들이 염료-섬유 결합의 파괴를 일으킨다는 것이 명백하게 입증되었기 때문에 과산화수소에 대한 또 다른 시험방법이 다시 제안되었다.

염료-섬유 결합의 열에 의한 파괴는 다음과 같이 생기는 것으로 생각된다. 염료에 있는 술폰기에 열을 가함으로써 유리산이 되고 이에 따라 섬유의 pH 값이 낮아져 산가수분해가 생기는 것이다. 따라서 열에 의한 파괴는 위에서 언급한 산성기체에 의한 산가수분해와 똑 같은 방법으로 생긴다고 말할 수 있는 것이다. 표 1에서 볼 수 있는 바와 같이 비닐술폰기는 아주 안정한 염료-섬유 결합을 형성한다. 따라서 Sumifix Supra 염료들이 아주 높은 염료-섬유 결합 안정성을 갖고 있다고 말할 수 있는 그 이유는 이 염료들이 갖고 있는 이중 반응기구 중 반응성기가 비닐 술폰이고 그것이 주로 염료-섬유 결합의 형성에 관련되기 때문이다.