

## 반응성염료에 의한 면의 염색성 향상 방안

### 1. 서 언

실제 셀룰로오스섬유는 알칼리조건하서 다량의 염첨가에 의해 주로 반응성염료로 염색된다. 그러나 셀룰로스섬유에 대한 염료고착률은 일반적으로 낮아 (50~90%) 반응성 염료의 이용율을 낮게 하며, 이것은 결과적으로 환경 비친화적인 염료폐수를 발생케 한다.

더욱이 셀룰로스섬유의 염색에 요구되는 높은 전해질농도(40~100g/l)와 알칼리농도(5~20g/l)는 부가적으로 폐수문제를 일으킨다. 반응성염료에 의한 셀룰로스섬유의 염색은 지금까지 반응성염료의 일반적인 사용에 따라 환경적인 문제를 더욱 악화시키고 있다.

폴리에스터/면 혼방 염색에서 높은 염농도와 알칼리조건은 염료입자의 응집과 색상변화를 일으킴으로써 분산염료에 종종 좋지 않게 작용하여 1욕/1단 염색법을 불가능하게 한다. 면/단백질섬유와 면/나일론 혼방은 중성이나 낮은 pH상태에서 1욕/1단법을 염색이 가능하다. 이러한 고려에 의해 섬유에 반응성염료의 고착이나 흡착이 염첨가 없이 중성이나 약 산성상태에서 가능하다는 생각을 가질 수 있다.

면에 대한 반응성염료의 직접성(substantivity)을 개선키 위한 연구가 많이 이루어지고 있어 염료-섬유간 반응효율 향상과 사용되는 전해질의 양을 줄이거나 제거하게 되었으나 상업적으로 뛰어난 성공을 이룬 것을 아직 없었고 일광견뢰도 저하, 현저한 색상변화, 여러 종류의 반응성염료로 처리했을 때 제한된 안정성, 사용시 방출되는 불쾌한 냄새, 표면염색(ring dye)등 한가지 혹은 그 이상의 문제가 있었다. 이 연구의 목적은 위에 언급한 문제를 최소화하는 새로운 기술을 개발시키는 것이다.

이 연구에서 양이온 아클릴공중합체, 즉 상품명인 “Polymer PL”에 기초한 새로운 섬유개질 기술을 설정하였다. Polymer PL로 전처리한 셀룰로스섬유는 중성이나 산성상태에서도 반응성염료에 대해 섬유의 반응성 및 직접성을 증가시키며 또한 다른 음이온 염료에 대해서도 염색성을 향상시킬 수 있다는 것을 기대할 수 있다. 폴리머수지와와의 반응성은 폴리머 그 자체 혹은 셀룰로스섬유의 친핵좌석(nucleophilic sites)과 반응함으로써 기질에 폴리머 고착이 이루어진다.

연속염색시 폴리머와 염료의 반응, 섬유와 염료 그리고 섬유와 폴리머는 섬유와 가교결합을 형성한다고 예상할 수 있으며, 개질된 기질의 염색거동을 연구하기 위해 여러 종류의 반응성염료를 사용하였다.

## 2. 실험

연구에 사용된 기질은 Charles parsons사(호주)의 표백한 면직물(2/1 능직)이 사용되었다. 사용된 시약 및 조제는 <표 1>과 같으며 모든 시약은 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 반응성염료는 <표 2>와 같고 Polymer PL은 면직물에 패드-드라이법으로 처리하였다. 맵글의 압력은 픽업 80%로 조정하였고 샘플은 100~110°C에서 10분간 건조하였다. Polymer PL은 1.5~2% 수지액(owf)으로 충분한 농도로 처리하였다. 패딩액은 탄산나트륨 pH 5.5~6.0으로 조정하였고 패딩액에는 1g/l Lissapol TN 450(ICI사)이 포함되었다.

모든 염색은 실험실용 래피드염색기 400ml 스테인레스 염색조에서 욕비 20 : 1로 행하였다. 사용 염료량은 전부 2% owf로 하였다. 염색은 30°C에서 시작하여 1.5°C/min의 일정한 간격으로 온도를 증가시켜 60분간 설정온도까지 올렸다. 미처리(면)직물은 특별히 선택된 반응성염료에 대해 각 염료메이커에서 추천하는 방법(염과 알칼리 사용)으로 염색하고, 개질된 직물에 사용한 방

법(염과 알칼리 미사용)과 비교하였다. 염색한 샘플은 흐르는 물에서 철저히 수세하고 똑같이 2등분 하였다. 이 중에 일부분은 2g/l Lissapol TN 450과 2g/l 탄산나트륨을 함유하는 용액으로 95~100°C에서 욕비 50:1로 15분간 소우핑하였다.

<표 1> 화학시약 및 조제

| 시 약 명                              | 제조회사명      |
|------------------------------------|------------|
| 탄산나트륨                              | Aldrich    |
| 포인산이수소나트륨                          | Ajax       |
| 포인산수소이나트륨                          | Ajax       |
| 황산암모늄                              | Ajax       |
| 아세트산                               | Ajax       |
| 황산나트륨                              | Ajax       |
| 아세트산나트륨                            | Ajax       |
| Lissapol TN 450                    | ICI        |
| Albegal B(히드로시에틸 지방산 아민유도체, 양쪽성)   | Ciba-Geigy |
| Polymer PL(아크릴 공중합체, 양이온, 30% 수지액) | ICI        |

전처리 및 미처리 면직물의 염착량은 염색 공정 전, 후로 샘플링하여 측정하였다. 희석염액의 흡광도는 Cary3 UV-분광광도시험기를 사용하여 염료의 최대파장( $\lambda_{max}$ )에서 측정하였고, 염액흡진(E%)은 식 (1)을 사용하여 계산하였다.

$$E\% = 100 \left( 1 - \frac{A_1}{A_0} \right) \dots\dots\dots (1)$$

$A_0$  = 염색전 염액의 흡광도,                       $A_1$  = 염색후 염액의 흡광도

염색된 샘플의 색농도(color value)는 샘플의 반사율(R)에서 계산된 K/S

값으로 측정하였다. 염색된 샘플의 반사율 R은 Gardner/Neotec 스펙트럼가이드 컬러측정시스템으로 최소 반사율 파장을 측정하였다.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R)^2}{2R} \dots\dots\dots(2)$$

처리, 미처리직물에 대한 반응성염료의 염료고착값은 소우핑 전, 후, 염색 샘플의 K/S 값의 측정으로 결정된다. 염료고착량은 식(3, 4)를 이용하여 계산된다.

$$T\% = E\% \frac{C_3}{C_1} \dots\dots\dots(3)$$

$$F\% = 100 \frac{C_2}{C_1} \dots\dots\dots(4)$$

T% = 고착된 염료총량, C<sub>1</sub> = 소우핑 전 염색샘플의 K/S 값,  
C<sub>2</sub> = 소우핑 후 염색샘플의 K/S값, F% = 흡착염료의 고착율

일광견뢰도는 샘플을 내부에 무코팅한 텅스텐 필라멘트전구(MBTF 램프, AS 2001.4.21)에 첨부하여 측정하였다. 일광견뢰도는 BS 1006,1990에 명시된 ISO 표준청색 염포의 변퇴등급(LFS 1~7)에 따라 등급을 정했다.

세탁견뢰도는 AS 2001.4.15-1987, 시험법 K3에 명시된 방법에 따라 측정하였다. 샘플의 변퇴와 미염색된 샘플의 오염은 AS 2001.1.1-1987에 명시한 그레이스케일을 사용하여 등급을 매겼다.

단면은 단면채취기(brass slide)에 실을 가지런하게 하여 면도칼로 정면으로 잘라 준비하였고, 섬유단면은 Alphaphot-2 현미경을 사용하여 200배율로 관찰하였다.

<표 2> 반응성염료

| 상품명                                                                                                                                | C.I 명                                                                                 | 반응기                                                                                                                                               |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Procion navy HE-R(ICI)<br>Procion orange H-2R(ICI)<br>Procion red HE3B(ICI)<br>Procion blue HE-XL(ICI)<br>Evercion blue HERD(APS)  | Reactive blue 171<br>Reactive orange 13<br>Reactive red 120<br>-<br>Reactive blue 160 | <br>$\text{D} - \text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$<br>$\text{D} - \text{NH} - \text{CO} - \text{C}(\text{Br}) = \text{CH}_2$ |
| Dimarene blue K-2RL(S)<br>Dimarene Br. red K-4BL(S)                                                                                | Reactive blue 209<br>Reactive red 147                                                 |                                                                                                                                                   |
| Dimarene blue FGRL(S)                                                                                                              | Reactive blue 94                                                                      |                                                                                                                                                   |
| Procion red MX-5B(ICI)<br>Harcacion blue MX-R(APS)                                                                                 | Reactive red 2<br>Reactive blue 4                                                     |                                                                                                                                                   |
| Everzol yellow 3RS(APS)<br>Everzol red RBN(APS)<br>Everzol Br blue R Spec.(APS)<br>Remazol Br blue BBN(HOE)<br>Remazol red RB(HOE) | Reactive yellow 176<br>Reactive red 198<br>Reactive blue 19<br>-<br>Reactive red 198  |                                                                                                                                                   |
| Lanazol blue 3G(CGY)                                                                                                               | Reactive blue 69                                                                      |                                                                                                                                                   |
| Lanazol blue 2RA(CGY)                                                                                                              | -                                                                                     | 미공개                                                                                                                                               |

### 3. 결과 및 검토

#### 3.1 개질한 면직물의 염색조건 선택

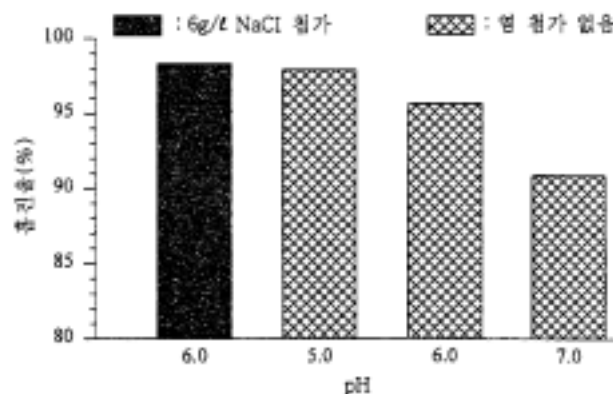
##### 3.1.1 염 첨가와 염액 pH의 효과

반응성염료에 의한 미처리직물의 일반적인 염색은 충분한 염착과 고착을 얻기 위하여 염액은 높은 pH值(알칼리)와 높은 염농도(40~100g/l)가 필수사항이라고 알려져 있다.

Polymer PL 처리직물은 염색을 용이하게 하기 위해 소량의 염을 첨가하여 낮은 pH에도 불구하고 처리직물의 염료흡착을 높게 한다. 보통 염색조건

(50g/l 염화나트륨, 20g/l 탄산나트륨)에서 Polymer PL 개질직물(2% Procion navy HE-R과 함께)은 미처리직물에 비해 효과적으로 염색할 수 있다. Polymer PL 개질직물과 미처리직물의 각각 K/S값은 15.5, 10.5이다.

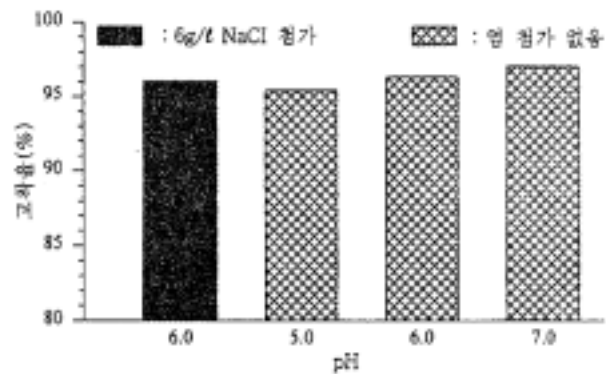
개질직물의 염색거동 효과를 평가하기 위해 샘플을 여러 pH값과 염농도에  
서 염색하였다. 2% owf Procion blue HE-XL을 포함한 염액은 완충용액으로 pH  
5,6,7로 설정하였다. 또한 개질직물 샘플은 염첨가 없이 욕비 20 : 1, 100°C에  
서 1시간동안 염색하였다. <그림 1>의 결과는 염첨가 없이 염착량의 최고값  
을 나타낸 것을 보여주며 또한 pH값이 7에서 5로 떨어짐으로써 염료흡진이  
증가함을 나타낸다. 알칼리상태의 조건과 비교해 염착률(color yield)과 염료흡  
진은 감소하였다.<그림 2>에 나타낸 것처럼 염액의 pH변화(약한 산성에서 중  
성상태로 변화)는 염료고착(F%)에 별로 영향을 미치지 못하였다.



<그림 1> Polymer PL 처리직물에 Procion blue HE-XL 흡착시 염과 염액 pH의  
영향

중성조건에서 보다 좋은 균염효과를 나타낸다. pH 6인 염액에서 염을 보통  
량의 1/10정도 첨가한다면 염료흡진은 <그림 1>과 같이 개선된다. 그러므로

염이 조금 있을 때 높은 pH(중성상태)에서의 염색은 염이 없을 때 낮은 pH(약산성)에서의 염색과 비슷하게 염료를 흡착한다.



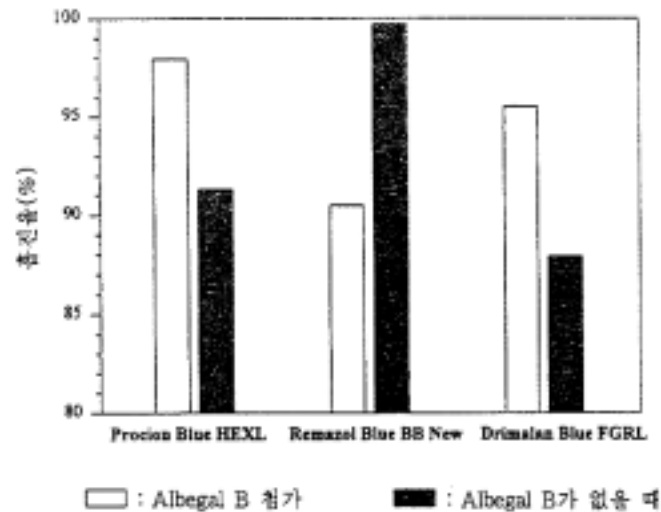
<그림 2> Polymer PL 처리직물에 Procion blue HE-XL 고착시 염과 염액 pH의 영향

### 3.1.2 처리직물의 염착에 대한 Albegal의 효과

Albegal B는 비록 화학거동이 불분명하지만 전형적인 양모염료인 Lanazol 염료의 양모염색시 뛰어난 균염제로 여기지고 있다. 에톡실화 지방족아민에 기초한 Albegal B는 양모섬유와 Lansol염료 모두에 친화력이 있는 양쪽성 제품으로 알려져 있다. 또한 이것은 양모에 흡진하여 염착을 균일하게 하는데 아주 효과적이다. 양모 중량비 1~2% 농도로 Albegal B는 염료의 균염과 흡진을 증진시킨다.

Polymer PL 처리직물은 염색성에서 양모와 같이 거동하며, Albegal B는 이 개질직물의 염색에 유용하게 영향을 미친다고 생각된다. 그래서 여러가지 반응성염료를 포함한 염액에 Albegal B를 혼합함으로써 Polymer PL처리직물의 균염성과 염착에 대한 Albegal B의 효과를 조사하였다. Albegal B는 Procion 염료와 Drimalan염료 모두에서 염액의 흡진을 증가시키나 Remazol염료의 흡진

은 방해한다는 것을 <그림 3>의 결과로 알 수 있다.



<그림 3> 처리직물에 있어 여러 반응성염료의 흡진에 대한 Albegal B 효과

이들 결과에서 보면 Albegal B는 Procion 염료와 Drimalan염료 모두에서 염액의 흡진을 증가시키나 Remazol염료의 흡진은 방해한다는 것을 <그림 3>의 결과로 알 수 있다.

이들 결과에서 보면 Albegal B는 처리직물과 할로젠基(모노 또는 디클로르 트리아진, 디플루오르 클로르피리미딘 및  $\alpha$ -브로모 아크릴아미도)를 함유한 반응성염료 모두에 친화력을 가지나 비닐술폰염료와 같은 할로젠을 포함치 않는 염료에 대해서는 친화력을 갖지 않았다.

### 3.1.3 염색온도의 효과

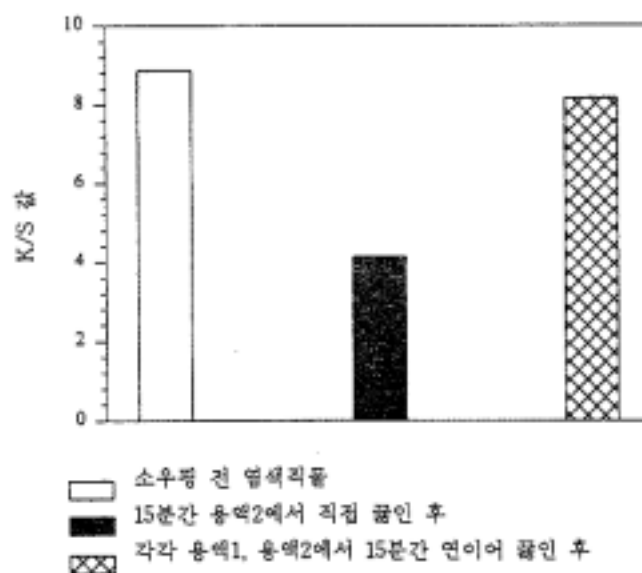
처리직물에서 특별히 선택된 염료에 대해 염료메이커가 추천한 일반 염색 공정의 온도보다 낮은 온도(보통 60~80°C)에서 높은 수준의 염료흡착을 염과 알칼리 첨가 없이 얻을 수 있었다. 온도 증가는 제한된 범위 내에서 염액흡



진을 증진시키며 개질직물의 염색에 보다 좋은 고착과 침투력을 얻기 위해 높은 온도 (90~100°C)가 일반적으로 추천되고 있다.

### 3.1.4 소우핑 처리

산성 및 중성조건에서 반응성염료로 염색한 후 소우핑공정은 2g/l 탄산나트륨과 2g/l Lissapol TN 450을 포함한 용액을 사용하였다. 이 소우핑공정은 2가지 기능이 있다는 것을 기억해야 한다. 직물에서 미고착 염료를 제거하기 위한 소우핑에 앞서 염료고착 수준을 증진시켜야 한다. 일반적으로 염료고착이 염색하는 동안 완전히 이루어진 경우에는 소우핑은 필요치 않다. 그러나 어떤 특정한 염료와 조건이 이루어졌을 때는 중요하다. 예를 들어 개질직물을 Drimarene br. red K-4BL로 pH 4.5, 40°C, 1시간 동안 염색했을 때 염료고착이 최고수준을 이루는 것은 어렵다.



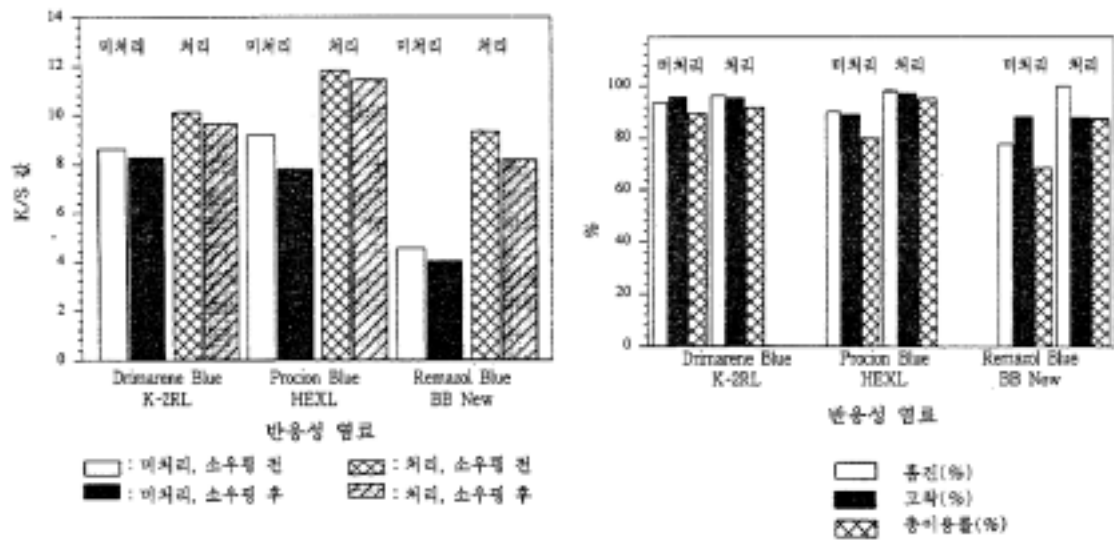
<그림 4> 처리직물에 Drimarene Br. red K4BL 고착시 알칼리 소우핑처리 효과

<그림 4>에서 볼 수 있듯이 염색샘플의 K/S값은 15분간 비누조각과 함께 끓인 후 현저하게 떨어졌다. 만약 염색직물이 2g/l Lissapol TN 450을 포함한 용액에서 15분간 끓이면 색상변화 없이 연속적인 소우핑 사이클에서 최고수준의 염료고착(91%)이 얻어진다. 이것은 소우핑 동안 높은 온도와 알칼리조건에서 Cell-O-의 형성이 쉽게 이루어졌다는 것으로 설명할 수 있다. 이러한 조건은 또한 폴리머殘基와 면 그리고 기질에서 미고착 염료와 면의 반응효율을 증가시켜 높은 수준의 염료고착을 갖게 한다. 그래서 알칼리 소우핑처리하는 염료고착 정도를 손상시킴 없이 낮은 pH, 낮은 온도조건에서 보다 융통성 있게 염색을 가능하게 한다.

### 3.2 처리직물에 대한 반응성염료의 성질

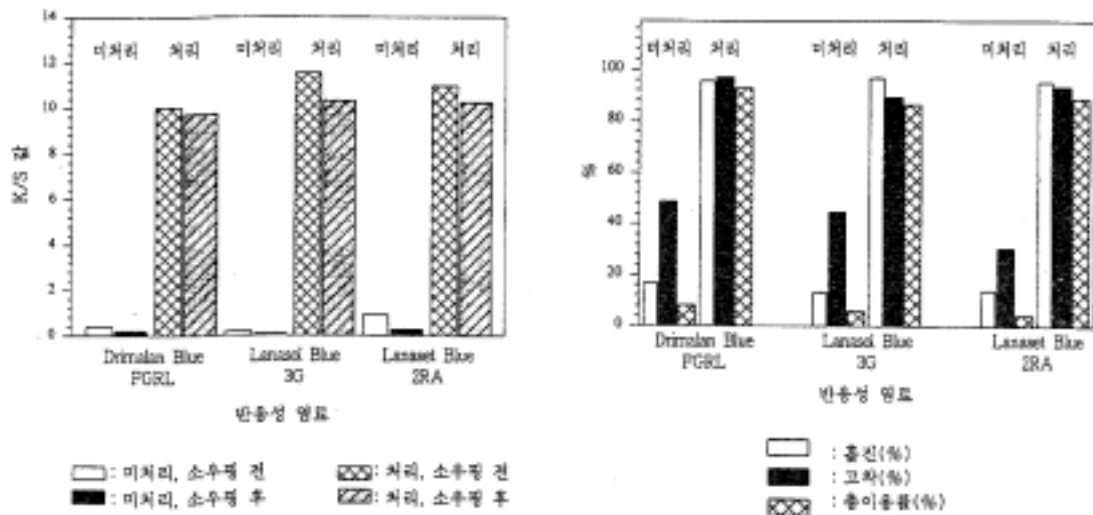
이 연구에서는 면과 양모에 <표 2>에 열거한, 현재 사용중인 여러 반응성 염료를 사용하였다. 처리 및 미처리 직물 샘플은 앞의 실험에서 설명한 방법에 따라 염색하고 대표적인 결과를 <그림 5, 6>에 나타냈다. 일반방법으로 염색된 미처리직물과 비교를 해보면, 염착률, 염액흡진에서 염침가 없이 약산성에서 뛰어난 개선이 있었다. 또한 높은 염료고착을 볼 수 있었고, 결과적으로 염료고착(T%)에 있어 전체적인 증가를 보았다.

보다 흥미로운 것은 Drimarene blue F나 Procion blue HE-XL로 염색한 처리직물은 고착률(F%)이 95~97%이고, 소우핑 후 약간의 색상변화가 있었다. 총 염료고착(T%)은 약 90~95%이다. 이에 반하여 미처리직물은 개량된 염색조건에서 염색이 안되고 아주 낮은 염액흡착과 불충분한 염료고착을 보인다. 조사한 모든 반응성염료는 전처리가 효과적인 것을 <표 3>에 있는 염료흡진과 고착결과로부터 명백히 알 수 있었고 또한 이것은 높거나 낮은 반응성을 가진 염료에 대해 다양성이 뛰어나다는 것을 나타내었다.



미처리직물은 일반 염색공정으로 염색하였고, 처리직물은 개질공정으로 염색함(염 및 알칼리 미첨가)

<그림 5> 처리 미처리 면직물에 대한 반응성염료의 염착률(왼쪽) 및 흡진, 고착, 총이용률(오른쪽)



모든 샘플은 염첨가 없이 약산성에서 염색함

<그림 6> 처리, 미처리 면직물에 대한 반응성염료의 염착률(왼쪽) 및 흡진, 고착 총이용률(오른쪽)

<표 3> 개량된 염색공정을 사용한 Polymer PL 처리직물에 대한 반응성염료의 고착과 흡착 (2% owf)

| 염 료                     | E%   | F%   |
|-------------------------|------|------|
| Procion orange H-2R     | 81.4 | 87.2 |
| Procion red HE3B        | 84.2 | 92.0 |
| Remazol red RB          | 90.1 | 88.4 |
| Everzol yellow 3RS      | 99.3 | 93.2 |
| Everzol red RBN         | 95.5 | 91.1 |
| Drimarene Br, red K-4BL | 90.0 | 93.6 |
| Procion red MX-5B       | 93.0 | 89.7 |

#### 4. 처리직물의 염색품질

현미경관찰에서 섬유의 단면은 큐티클(cuticle)에서 중공(lumen)까지 균일하게 염색되었고, 표면염색이 되지 않은 것을 볼 수 있었다. Polymer PL 처리, 미처리면에 대한 반응성염료의 세탁 및 일광견뢰도를 <표 4>에 나타냈다.

<표 4> 반응성염료로 염색한 Polymer PL 처리, 미처리 직물의 일광견뢰도, 세탁견뢰도

| 염 료                      | 일광견뢰도(급) |     | 세탁견뢰도(급) |     |
|--------------------------|----------|-----|----------|-----|
|                          | 처 리      | 미처리 | 처 리      | 미처리 |
| Procion red MX-5B        | 4-5      | 5   | 5        | 5   |
| Procion red HE-3B        | 4-5      | 5   | 5        | 5   |
| Procion orange H-3R      | 5        | 5   | 5        | 5   |
| Evercion blue HERD       | 5        | 5   | 5        | 5   |
| Harcacion blue MX-R      | 6        | 6   | 5        | 5   |
| Everzol red RBN          | 5        | 5   | 5        | 5   |
| Everzol yellow 3RS       | 6-7      | 6-7 | 5        | 5   |
| Everzol br, blue R Spec. | 5        | 5   | 5        | 5   |
| Remazol br, blue BB New  | 5        | 5   | 5        | 5   |
| Drimarene blue FGRL      | 5-6      | 5-6 | 5        | 5   |
| Drimarene br, red K-4BL  | 6        | 6   | 5        | 5   |
| Drimarene blue K-2RL     | 6        | 6   | 5        | 5   |
| Lanssol blue 3G          | 5        | 5   | 5        | 5   |
| Lanssol blue 2RA         | 5        | 5   | 5        | 5   |

모든 샘플의 세탁견뢰도는 아주 우수했다. 처리하고 염색한 샘플의 일광견뢰도는 대부분의 경우 일반조건에서 미처리하고 염색한 샘플과 비슷하며, 일부의 경우에서만 일광견뢰도가 약간 떨어져 앞서 보고된 다른 폴리머 개질을 한 것보다 아주 중요한 결과(처리된 염색물 거의 모두 일광견뢰도에서 1~2 등급 저하)를 나타냈다.

더구나 실험한 개질직물은 일반 미처리 염색샘플과 비교하여 색의 변퇴를 볼 수 없었고, 더욱이 면직물은 대략 pH 6.0에서 Polymer PL 용액으로 패딩하고 고온 큐어링 없이 100°C에서 건조하여 섬유 손상이 없었다. 그러나 일반 염색한 미개질한 직물과 비교해 촉감이 약간 떨어졌다. 이러한 문제를 가능한 해결하기 위해서 패딩액 속에 있는 Polymer PL에 특정한 실리콘 화합물을 혼합하여 처리한 결과 면직물의 촉감은 본질적으로 개선되었다. 또한 처리방식의 개선은 이 새로운 방법의 상업적 가능성을 갖게 하였다.

## 5. 결 언

반응성염료에 의한 셀룰로스직물의 염색성을 증진시키기 위해 Polymer PL에 기초해 새로운 처리를 하여 염료 폐수부담을 줄였다. 개질한 직물은 일반 염색조건에서 반응성염료로 염색할 때 염침가 없이 약산성이나 중성에서 보다 효과적으로 흡진과 고착을 하였다. 또한 개질원단의 염색에 있어서 유익한 염색조건을 설정했다. 개질은 높거나 낮은 반응성물질을 포함한 여러 반응성염료에 모두 적합하여 개량된 염색은 색변화나 일광견뢰도를 심하게 떨어뜨리지 않았다.