

날염기술(2)

- 폴리에스터직물의 전처리 및 날염기술(12) -

13. 각종 섬유의 방염 및 발염

13.1 폴리에스터 섬유의 환원제에 의한 방, 발염

면, 견, 나일론, 아세테이트 등의 섬유는 오래 전부터 방, 발염을 하여 왔으나 폴리에스터 섬유는 불가능한 것으로 생각되어 왔다. 이는 폴리에스터 섬유의 분자구조가 치밀하여 일단 염착된 염료를 환원시키기 위하여 환원제를 섬유 속까지 침투 시키기가 어렵고, 가발성 염료의 종류가 많지 않았기 때문이다. 우리나라 에서는 1970년대 후반부터 시험적으로 시도되었으나, 본격적으로 이용되기는 가발염료의 개발과 조제의 발전으로 1980년도 초반부터 강연직물을 위주로 시행되었다.

그러나 영국 ICI에서 발표한 알칼리에 의한 방발염이 일본을 거쳐 우리나라에 1980년도에 도입됨으로써 많은 각광을 받아 한 때 폴리에스터 섬유는 알칼리 발염의 곤란, 색상에 따른 가발 또는 착색 염료의 선택 제한 등으로 각 작업장에서는 석계의 환원발염과 알칼리에 의한 방발염법을 색상과 디자인에 따라 선택하여 채택하는 경향으로 전환하였다. 직접 날염에 비하여 작업성이 나쁘고, 불량률도 높으며 가공원가도 높아지나 방발염을 하는 이유는 다음과 같다.

- ① 디자인의 소화 범위가 넓다.
- ② 포갠이 생기지 않아서 침예성이 좋다.
- ③ 형경이 생기지 않도록 바탕색에 연결선이 없는 제품을 만들 수 있다.
- ④ 앞 뒷면의 효과가 동일하여 고급제품이 될 수 있다.

13.1.1 환원발염의 원인

알칼리 발염은 알칼리에 의하여 염료를 가용화 시키거나 가수분해 시켜 섬유와 친화성을 저하시켜 염착을 억제 시키거나 환원제에 의한 발염은 염료중에 있는 $-N=N-$ 의 이중결합을 개열 심킴으로써 염착 기능을 상실하게 한다.

13.2.2 환원제

염료의 환원 난이는 환원전위로 알 수 있다. 환원 전위는 $-mV$ 로 내며 절대치의 값이 작을수록 환원전위는 커진다. 염료는 화학구조에 따라서 환원전위가 클수록 환원되기 쉽고, 적을수록 환원이 어렵다. 즉 azo기를 가진 염료는 thraquinone계 염료보다 환원전위가 크고 환원이 용이하다. 염료를 환원시키기 위하여는 환원전위가 염료보다 낮은 강력한 환원제를 사용하여야 한다. 폴리에스터 섬유의 방, 발염에 사용되는 환원제로는 환원력이 큰 sulfoxylate계 환원제는 $100^{\circ}C$ 이상의 온도에서 환원전위가 $-1000mV$ 이하가 되어 azo 및 anthraquinone 계 염료를 거의다 환원시켜 백색방발염에만 쓰여지고 착색방발염에는 착색염료가 없어서 사용할 수 없다. 단, quinophthalone의 yellow, Vat산의 type으로 폴리에스터 염착성을 가진 일부 vat염료가 착색염료로 쓰여지기도 한다. 그러나 석계 환원제는 환원전위가 고온에서도 $-800mV$ 정도이어서 이보다 환원전위가 azo계보다 낮은 anthraquinone계 염료는 환원되지 않아서 착색염료로 사용이 가능하다. 폴리에스터 섬유의 방, 발염에 이용되는 환원제의 구비 조건을 열거하면 다음과 같다.

- ① 환원작용이 지속성이 있을 것
- ② 개발형 염료에 대한 강력한 환원력
- ③ 착색용 염료에 대하여 영향이 없을 것.

- ④ 조제한 발염호는 안정성이 있을 것.
- ⑤ halation이 없을 것.
- ⑥ 기계의 부식이 없을 것.
- ⑦ 인체의 영향을 주지 않을 것
- ⑧ 안가일 것.

이상과 같은 구비조건을 따르기 위하여 조제 maker에서는 염화 제일석으로부터 발전하여 가공석을 개발하여 많이 유통시키고 있다.

1) 가공석

<표> 염화 제일석과 가공석의 비교

	염화제일석	가 공 석
염소가스의 발생	많다	적다
Halation	일어나기 쉽다.	없다
기계의 부식	심하다	적다
발색	발색저해 경우가 있다	선명하다
염료 농도에 따른 적성사용범위	좁다	넓다
환원전위의 경시 변화	크다	적다
가격	안가	고가

2) 가공석의 종류

① 염화 제일석과 금속의 규산염을 병합한 조성물, 금속규산염은 xMe_ySiO 로 표시된다. 단, $xj1-6$, $yj-3$, $MejNa$, K , Al , Ca , Mg , Sn 또는 이들의 산화물이다. 금속규산염이 염화제일석의 환원성을 저해하지 않고, halation을 방지, 제산작용, 생지의 취화 방지, 화제일석의 수중에서의 용해를 억제한다.

② 인산제일석은 물에 난용내지 불용으로 섬유의 취화 또는 halation은 없

으나 극히 불활성이므로 포화증기의 존재하에서만 유효하며 thermosol 또는 건열에 가까운 고온증열에서는 적당치 못하다.

③ 물에 난용성의 방향족 carbon산 제일석을 원호에 혼합한다. 발염호로서는 극히 안정하고, 인날 후 서서히 활성화 되기 때문에 발염부분의 환원작용도 급격하지 않다. 물에 대하여 용해성이 없고, halation도 일어나지 않는다. 또한 강한 산성가스를 발생하지 않으므로 기계의 부식, 우려가 없다. 이상과 같은 여러 가지 방법이 발표되고 있지만 그 중 염화제일석화합물의 마이크로 캡셀화품이 가장 많이 이용되고 있다.

(3) 석계 환원제의 금속부식성

석계환원제는 인날, 건조, 증열공정 중 HCL가스의 발생으로 금속을 부식하므로 스크린, frame, 스퀴지 홀더, 건조기, 증열기 등을 손상시킨다. 그러므로 가공석을 선택하더라도 부식정도를 비교하여 부식성이 적은 것을 선택하는 것이 좋다. 시험방법을 소개하면 다음과 같다.

① 알루미늄 부식성

알루미늄으로 된 스크린 frame의 낡은 것을 아세톤이나 용기용제로 표면을 깨끗이 세정한 후 정확하게 1gr을 취하여 100gr의 방, 발염호에 완전히 침지시켜 12시간 방치하였다가 수세하고 그 중량을 달아서 손실된 중량을 %로 계산한다.

13.1.3 발염조제

1) 캐리어(carrier)

침염에서는 캐리어를 사용하여 피염물을 팽윤시켜 염료의 염착을 촉진시킨다.

그러나 발염에서는 염료의 염착촉진보다는 증열 중에 섬유를 팽윤시켜 환원제를 쉽게 섬유에 침투시켜 가발 염료를 환원시키도록 하기 위하여 사용한다.

이 때 사용하는 캐리어는 비정이 높은 o-phenol계의 것이 사용된다.

2) 제산제

앞에서도 언급한 바와 같이 증열시 발생하는 염소가스의 발생으로 일어나는 문제점을 해결하기 위하여 초산소다, 요소, 탄산칼리 등의 제산제를 첨가한, halation 및 석소현상을 막기 위하여 amine류를 첨가하여 amine 염으로 흡수하는 방법이 가장 효과적이다. 이러한 amine류 로서는 bexyl amine, dicyandiamide, tetramethylene diamine, 요소, thio 요소, ethylene 요소등을 들 수 있다. 가장 일반적으로 많이 쓰여지는 것으로는 요소와 dicyandiamide 이다.

13.1.4 호료

1) 착색용

착색용 날염호에는 발염제가 들어가므로 상용성이 좋은 것을 선택하는 것이 매우 중요하다.

상용성이 좋지 못하면 인날시 스크린 mesh가 막히고, 형의 뒷면에 부착하여 얼룩이 생기며, 번짐현상도 일어난다. 호제로서 염화제일석에 안정한 것은 없고 점도가 상승하거나 gel화 또는 침전을 일으키는 경우가 대부분이다. 일반적으로 locust, bean gum, 가공전분, 천연 gum계의 것이 쓰여지고 상품명으로는 thicking 301, indalca 226, SRC/60, PA-30, Printex S 등이 있다. 호제의 성능으로는 포수성, 내약품성, 전사성, 침예성 등이 좋은 것을 선택하여 고품량이 적은 저점도품이 바람직하다.

2) 바탕용 호제

착색의 경우와는 달리 전면 날염용이므로 균염성이 좋은 것을 선택하는 것이 중요하다. 일반적으로 locust bean gum 혹은 color value를 높이기 위하여 가공전분을 첨가한다. 고형분은 8-10% 정도가 적당하다.

13.1.5 염료

염료 maker의 가발염료의 개발 노력에 의하여 많은 품종이 유통되고 있으나 아직 만족할 정도로 개발되어 있지는 않다. 예를 들면 가발염료에서 turgise 및 royal blue계가 적당치 못하여 색배합에 곤란을 느끼고 있다.

가발성이 좋은 염료는 상대적으로 온도의존성, pH,의존성, 환원성등이 크며 승화견뢰도 등 제반견뢰도가 나쁜경우가 많으므로 선택에 신중을 기하여야 한다. 또 바탕색으로 이루어지므로 인날면적이 넓어서 균염성이 좋아야 한다. 염료의 화학구조상으로 보아 thiazole azo, mono azo, diazo순으로 가발성이 좋고, diazo는 분해물의 색상으로 대형무늬의 백색 발염에는 적당치 못하다.

착색염료(illuminating color)는 환원제에 대하여 내성이 가장 중요하며 각종 발염조제에 대한 상용성도 좋아야 한다.

최근 착색의 색상이 선명한 것을 요구하는 경향이 있으나, 일광, 승화 견뢰도 등은 물론 고려하여 선택하여야 한다.

13.1.6 방, 발염법의 종류

방, 발염은 작업공정에 따라 염색지 발염법, pad dry법(방발염), 선shigoki법(방발염), 후 shigoki법(방염법)등으로 나눌 수 있다.

기계의 설비, 디자인, 색상, 생지의 조직형 등에 따라 적당한 방법을 선택한다.

1) 염색지 발염법

가발염만으로 색배합을 하여 캐리어 염색, 고온고압염색, 또는 캐리어 고온고압염색등이 방법으로 염색한 것을 발염호로 발염을 한다.

염료가 섬유에 완전히 고착된 상태에서 발염을 하므로 발염이 가장 어려우므로 염색시 가급적 저온에서 행하여 섬유단면으로 볼 때 ring형으로 염색하는 것이 발염의 견지에서 볼 때 바람직하다. 그러나 가발염료만으로 색배합을 하기 때문에 온도, pH의존성이 크고 균염성, covering성 등이 일반 침염용 염료에 비하여 떨어지므로 얼룩이 나거나 경사줄, 절별로 색상차이 발생 등 문제점이 많다. 이러한 견지에서 볼 때 염색조건은 고온 고압-캐리어 염색법으로 일반 염색 경우보다 5-10℃정도 낮은 온도에서 염색하는 것이 바람직하다.

완전한 발염법이므로 염료의 가발성을 충분히 고려하여 색배합을 하는 것이 중요하며 최종제품은 인날시 다량의 호를 사용하지 않기 때문에 촉감은 가장 양호하며 발염 중 번짐(bleed)우려도 적은 장점이 있다.

2) pad dry법

방발염법으로 염료가 섬유에 완전히 고착되지 않은 상태에서 탈색시키므로 염색지의 경우보다 백발성이 좋다. Padding과정에서 날염호에 기포가 발생하기 쉬운 우려가 있으며 최종제품의 촉감은 딱딱한 편이다. 번짐은 좀 큰 편이다.

3) 선shigoki법

방발염법으로 미고착상태의 염료를 분해하여 백발을 얻기 때문에 발염성은 좋으나 바탕의 호층이 pad dry법에 비하여 두꺼워서 침예성, 발염성이 조

금 떨어진다. 그러나 번짐성은 적다. Shigoki후 바로 발염호로 인날하는 wet on wet 방식과 건조하여 인날하는 wet on dry 방식의 두가지가 있다.

4) 후 shigoki법(방염법)

순수한 방염법으로 방염호를 먼저 생지에 인날한 후 그 위에 shigoki하여 전면도포를 함으로써 발염성은 가장 좋다. 번짐에 유의하여야 한다.

13.1.7 각 날염호의 조성

1) padding 호의 조성

가발염료	xg/l
불휘발성유기산	1-3g/l
Migrotion 방지제	10g/l
농염제	0-20g/l
침투제	0-2g/l

Pick up은 가급적 50-70%로 낮추어서 padding하고 건조온도는 100-120°C로 서 지나치게 높지 않도록 한다.

온도가 높으면 부분적으로 염착이 되어서 방발염의 효과가 저하되고 얼룩이 발생한다. 또 건조포는 방발염호의 인날전까지는 cover로 덮어서 수적이 떨어지거나 주위의 가스에 의한 변색을 방지하도록 한다. 취급시 구김도 발생하지 않도록 한다.

2) shigoki 호의 조성

가발염료	x
물	y
원호	500-600
불휘발성유기산	1-3
농염제	10-30
	1,000

3) 방발염호의 조성

	백색방, 발염	착색방, 발염
착색염료	-	x
물	x	Y
원호	500-600	500-600
흡습제	30-50	30-50
석계환원제	100-300	100-300
	1,000	1,000

단, 염색지의 발염에서는 비점이 높은 o-phenol계의 carrier 30-50의 비율로 넣는다.

13.1.8 증열

증열은 적당한 열과 수분으로 환원제의 효과를 발휘시켜 방, 발염을 하게

된다.

증열법으로는 HPS법과 HTS법이 있으나 HPS법은 바탕색의 고착 또는 방발성이 우수하나 halation이 일어나기 쉽고, batch식이므로 생산성이 낮으며 얼룩이 발생할 우려가 많다.

반면 HTS법은 건열에 가까워서 수분이 적어서 발색성, 방염성의 면에서 떨어지나 carrier의 사용, 발염제의 품질개선등으로 cover하고 있다.

HTS법은 연속작업이 가능하고, 생산성이 높으며 품질에 안정성이 있어서 많이 채용하고 있다.

증열조건은 HPS 법에서는 125~130°C에서 20~30분, HTS법에서는 170~180°C에서 6-8분 처리하는 것이 일반적이다.

Halation의 점으로 보아 증열시간은 발색, 바탕색의 환원에 필요한 최소한의 시간으로 억제하는 것이 좋다.

증열온도가 지나치게 고온으로 하여 분해물의 일부가 섬유의 내부에 확산하여 백도가 저하하는 경향이 있어서 바탕색, 착색염료의 발색에 지장이 없는 범위내에서 저온에서 단시간 증열이 필요하다.

13.1.9 수세

방, 발염의 수세는 염료, 호료, 보조약제, 잔존환원제, 염료의 분해물 등 복잡한 물질들을 완전히 제거하여야 하므로 직접 날염물의 수세의 경우보다 더 신중을 기하여야 한다. 이러한 물질들이 잔존하고 있으면 다음 공정인 가공에서 문제점이 발생하게 되고, 경시변화를 일으키는 원인이 된다.

먼저 대량의 물로써 수세하고, 부착되어 있는 호료를 팽윤시키기 위하여 40~50°C온탕에서 탕세한다. 이 경우 온도가 지나치게 높으면 백장이나 선명한 연색부분에 오염을 일으키므로 50°C이상의 온도로 높이지 않도록 한다.

다음 계속하여 환원세정을 한다. 이 때의 온도는 hydrosulphite의 급격한 분해로 인한 소모등을 고려하여 70-80°C 정도가 요망된다. 특히 HTS증열법에 호제가 경화하여 탈호성이 낮은 경향이 있어서 호발조제로서 과산화물계를 병용하는 것이 좋다. 염료의 분해물을 완전히 제거하지 않으면 복색하는 경향이 있어서 보통 환원세정의 경우보다 NaOH의 용량을 3-5g/l로 높이는 것이 바람직하다. 특히 복색이 문제가 될 경우는 자외선흡수제, 예를 들면 inhibitor P-4NN 등을 첨가하면 효과가 있다고 알려지고 있다.