

신합섬 및 복합소재 염색가공

- I. 기초편(10) -

3.5 생에너지 염색기술

염색가공은 물과 열에너지를 다량으로 소비하는 산업으로, 1차 오일쇼크 이후 에너지 절감의 성패가 기업의 사활을 걸 정도로 중요한 과제가 되었다.

염색가공은 2차 오일쇼크를 계기로 에너지 절약 대책에 힘을 쏟기 시작하여,

① 보일러 연소효율의 향상(공기비의 적정화, 열전도성의 향상, 용수관리 등)

② 증기누출 방지

③ 증기배관, 밸브, 플렌지, 염색가공설비의 보온

④ 배수(drain)의 회수

⑤ 염색 온배수의 열회수

⑥ 배기로부터의 열회수

등을 실행하여 사용 에너지의 20~30% 절감효과를 도모하였다.

또 생에너지 염색가공에 대해서도 계속 연구되고 있으며, 기본적인 대책으로서 다음과 같은 사항을 들 수가 있다.

① 물의 사용량을 적게 한다. 물의 사용량을 줄이면 거기에 따라 에너지 사용량도 감소한다.

② 기화열 및 비열이 적은 매체를 사용한다.(예를 들면 퍼클로로에틸렌의

사용)

- ③ 염색가공공정을 단축한다.
- ④ 염색가공공정을 연속화한다.
- ⑤ 염색가공의 온도를 낮춘다.
- ⑥ 가열방법을 현재보다 효과적인 것으로 교체한다.
- ⑦ 석유에너지 이외의 것을 사용한다.

이상과 같은 에너지절약대책에 기초를 두고 염색가공공정의 개량이나 가공설비의 개선을 행하고 있다. 구체적으로는 가공공정의 단축, 연속화, 저욕비 염색, 저온염색, 저부착량(low add-on)가공, 습 - 습(wet on wet)가공 등을 들 수 있다. 또한 수세, 탈수, 건조 등 효율적인 설비의 도입도 필요하다.

기타 거품에 의한 염색가공과 마이크로파에 의한 가열염색 등이 앞으로 기대되는 기술이다.

3.5.1 가공공정의 단축

가공공정의 단축에는 공정을 합치는(합병)것을 주로 행해왔는데, 이는 에너지절약이라는 말이 나오기 이전부터 생력화를 목적으로 실시해왔다. 공정의 합병은 발호, 정련, 표백공정에 많고, 과황산염 및 알칼리에 의한 1욕 발호, 정련 또는 과산화수소와 계면활성제의 공존하에서 1단가공(one step finishing)에 의한 발호, 정련, 표백 등이 있다.

또 면의 표백에서도 아염소산소다에 의한 1욕 정련, 표백은 아주 일반화된 방법이며 과산화수소와 직접염료에 의한 면의 1욕 표백, 염색도 개발중이다.

염색공정에서는 혼방품의 1욕 염색이 염료와 조제의 개선에 의해 많이 행해지고 있으며, 주로 합섬과 천연섬유의 혼방이 많다.

예를 들면 다음과 같은 혼방을 들 수 있다.

(1) 아크릴 - 양모

산성염료, 캐티온염료, 침전방지제를 병용한 1욕 염색, 분산형 캐티온염료와 산성염료에 의한 1욕 염색

(2) 아크릴 - 면

캐티온염료, 직접염료, 침전방지제를 병용한 1욕 염색

(3) 폴리에스터 - 양모

분산염료, 산성염료 또는 합금속착염염료와의 1욕 염색(carrier염색이 많음)

(4) 폴리에스터 - 면

분산염료, 직접염료에 의한 1욕 염색

분산염료, 배트염료에 의한 1욕2단 염색

분산염료, 반응성염료에 의한 1욕 2단 염색

분산염료, 고온반응형반응에 의한 1욕 염색

당연한 것이지만, 공정수가 많을수록 소요에너지가 커지므로 1욕법으로 할 수 있다면 에너지의 절약과 동시에 염색시간도 단축된다. 예를 들면 폴리에스터/면의 batch식 염색에서는 1일 1회전했던 것이 2일 2회전의 염색이 가능하게 되었다. 혼방품의 1욕염색에서는 사용하는 염료가 다른 섬유를 오염시켜 염색건뢰도를 저하시키기 때문에 염료의 선택이 중요할 뿐아니라 적당한 조제를 병용해야 한다.

염색가공공정에서는 매 공정마다 건조하는 것이 많은데, 건조에 요하는 에너지는 대단히 크다. 따라서 wet on wet가공법은 아직 거의 실용화되지 않고 있으나, 이 방법을 채용하는 데는 수분량의 관리가 중요하다. 최근에는 β 선이나 microwave를 이용한 검출기가 나와 있으며, padder(pad mangle)와 연결하여 픽업의 자동관리가 가능하다면 가공하는 상황에 따라서는 wet on wet에 의한 가공은 앞으로 계속 증가할 것이다.

3.5.2 연속염색

염색가공의 생산성향상, 생력화, 코스트다운 등을 목표로 공정의 연속화가 추진되고 있다. 염색가공공정의 연속화는 일련의 공정 가운데 가장 소요시간이 긴 염색공정을 단시간에 완료시키는 것이다. 연속화의 기술은 염색속도가 느리기 때문에 난염성으로 알려진 폴리에스터를 대상으로 Du Pont사가 개발한 서머줄법이 가장 잘 알려져 있다. 그러나 이 방법은 건열로 고착시키기 때문에 농색을 내기가 어렵고, 태도 저하하는 결점이 있다. 이 방법은 주로 폴리에스터/면 혼방직물의 담중색을 염색하는데 사용되고 있다. 폴리에스터 F(filament)직물과 농색염색은 비연속식 염색으로 많이 하고 있는데, ICI사에서 개발한 고온증열염색법과 Peter사의 고압증열염색법은 서머줄법의 약점을 보완한 연속염색법이다.

1) 고압증열염색법

고압증열염색법은 직물, 니트 등에 염료액을 패딩하여 연속고압증열장치에서 130~160°C의 가압포화증기로 염료를 연속적으로 고착시키는 장치이다. 고압증열법은 고압장치의 시일(seal)기구의 개발로 연속화가 가능하게 되었다.

고압증열법은 서머줄법에 비해 다음과 같은 이점이 있다.

- ① 염료의 염착성이 좋아 서머줄법보다 농색을 얻을 수 있다.
- ② 염료의 섬유내부로의 침투력이 좋아 고밀도 또는 후지 직물에도 사용된다.
- ③ 포화증기는 열의 전도성이 좋아 피염물의 조직 내부와 폭 방향의 온도 분포가 균일하게 되어 서머줄법에서 생기기 쉬운 listing이나 tippy dyeing(선단 얼룩염)과 같은 염색결점을 방지할 수 있다.
- ④ 서머줄법보다 선명한 심색과 침색의 염색이 가능하다.
- ⑤ 고압증열법에서는 침염에서 사용되는 염료의 대부분을 사용할 수 있으

므로 폴리아미드, 아크릴 셀룰로스 섬유 등 광범위한 섬유의 연속염색이 가능하다.

⑥ 폴리에스터/셀룰로스 혼방품에서 문제가 되기 쉬운 분산염료의 셀룰로스에의 오염이 적다.

⑦ 장치내가 수증기로 포화되어 있어서 섬유가 취화될 위험이 적고, 황변이나 취화가 일어나지 않는다. 또 태가 양호하다.

⑧ 혼방, 교직품의 1욕 염색이 가능하다.

이상과 같이 장점이 많은 반면 결점으로는 다음과 같은 것들이 있다.

① 혼방, 교직품의 1욕 염색이 가능하다.

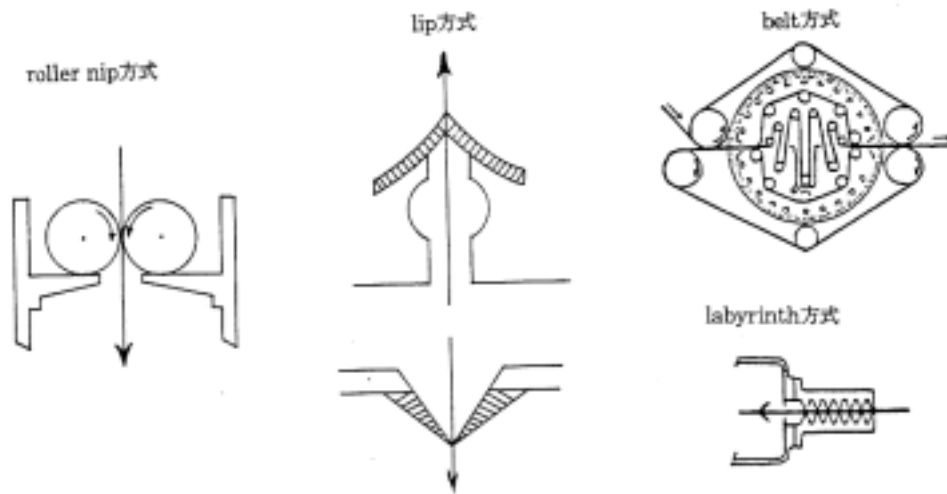
② 장치가 내압구조로 되어 있어서 고가이다. Seal roll의 내구성이 결여된 것이 많다.

③ 다품종소량생산에는 적합하지 않다. 가공량 1,000m이하에서는 에너지가 절약되지 않는다는 의견도 있다.

④ 시일기구에 따라서는 벌키가공사 직물의 경우 편평화되기가 쉽다.

⑤ 폴리에스터/셀룰로스 혼방의 경우, 스키테리니스(작은 점)가 생기는 경우가 있다.

연속고압증열법에서는 포가 연속적으로 고온고압의 증열처리조에 들어가고 나오기 때문에 출입구의 고압시일기구가 장치를 개발하는 데 있어서 최대의 초점이 된다. 세계 각국에서 각종 시일방법이 검토되고 있으며, 그 중 몇가지 방식의 개요를 <그림 3.4>에 나타내었다. 시일방식에 따라 내압성, 내구성, 가공속도 등이 한정되므로 생산성과 처리효과 모두 큰 영향을 받기 때문에 용도와 목적에 맞는 적절한 시일방식을 선정해야 한다. 폴리에스터섬유의 직·편물을 중심으로 알아보면 140℃의 가열온도와 피염물과의 마찰이 적은 roller nip방식이 현재 주류를 이루며 채용이 늘고 있다.



<그림 3.4> Seal 방식

고압증열법은 포화증기를 이용하기 때문에 염착거동이 침염에서의 고온고압염색법과 약간 비슷하나, 서머줄법과는 상당히 다르다. 고압증열법이 서머줄법과 다른 점은 염료의 승화성이다. 서머줄법에서는 승화를 하나의 커다란 조건으로서 선택하지만, 고압증열법은 이 성질에 관한 한 거의 모든 염료가 대상이 된다.

한편 고압법에서 중요시하는 것은 염착성과 염색속도의 온도의존성이다. 증열온도의 작은 변동에도 염색얼룩이 발생하거나 재현성을 저하시키기 때문에 서머줄법에 비해 염색속도가 빠르고 온도의존성이 적은 염료를 필요로 한다.

폴리에스터섬유의 염색은 의류용 섬유중에서 가장 높은 온도를 요구하기 때문에 고압증열법을 응용하면 가장 효과가 크다. 폴리에스터를 염색하는 공정은 먼저 염료액을 패딩한 후, 잔류수분이 30%정도 되도록 중간건조한다. 폴리에스터는 소수성이므로 건조시에 섬유표면의 염료가 이염(migration)되기 쉽다. 이염이 일어나면 염료분포가 불균일하게 되어 염색얼룩이 생기기 때문에 주의해야 한다. 건조 후 증열장치로 보내지면 염료가 섬유에 고착된다.

일반 폴리에스터와 그 혼방품은 145°C, 2분간 증열처리하고 개질폴리에스터와 그 혼방품은 140°C, 2분간 증열하는 것이 표준조건이다.

2) 고온증열염색법

고온증열염색법은 상압의 과열증기(HT steam)로 염료를 고착시키는 방식으로, 날염의 증열공정에서 많이 이용되고 있다. 서머줄법이 건열을 사용하고, 고압증열염색법에서는 포화증기를 쓰는 데 반해 상압고온증열법에서는 과열수증기를 고착매체로 한다. 이 3종류의 연속고착법의 차이는 고착과정에서 포의 온도와 수분의 변화에 있다고 할 수 있다.

서머줄법에서는 포 온도의 상승에 따라 포의 수분이 저하하여 거의 절건에 가까운 상태에서 고착하는 데 반해, 고압증열법에서는 포화 증열장치내에 들어가면 곧바로 수분이 응축하여 승온이 되고, 그 후 이 상태에서 고착을 계속한다. 상압고온증열법에서는 처음에는 고압증열법과 같은 모양의 변화가 일어나며, 포의 온도가 노점에 도달하면 건조가 시작되고, 수분이 상당히 감소한 단계에서 또 다시 승온이 된다. 결국 초기단계에서는 고압증열법과 비슷하고, 그 이후 단계는 서머줄법과 비슷하여 이들의 중간적 방식이라고 할 수 있다.

고온증열법에 의한 염료의 고착율은 동일 온도와 시간에서 고압증열법보다 낮지만 서머줄법보다는 높다. 서머줄법과의 차이는 수분의 영향으로 볼 수 있는데, 고온증열법에서는 수분을 흡수, 보유하는 양이 아주 적으며, 초기과정에서 응축수에 의해 염료의 용해와 침투가 촉진되고, 후기과정에서 건열상태로 섬유에 고착된다고 할 수 있다.

그러나 수분이 불충분하기 때문에 직접염료나 산성염료와 같이 물을 매개로 하지 않으면 고착도가 어려운 염료의 경우는 응용이 곤란하다. 건열로 고착하는 염료에서도 수분이 적으면 농색을 내기 어렵고, 날염에서는 요소를

날염호에 넣어 고착율의 증대를 꾀하고 있다. 고온증열장치는 포화증기를 넣은 다음 내부에서 증기로 변화시키는 것과 미리 고온의 과열증기를 만들어, 이것을 장치내에 보내는 방식이 있다.

고온증열법으로 염색할 수 있는 섬유와 염료로는 폴리에스터, 트리아세테이트 등의 분산염료 염색, 폴리에스터/면 혼방의 분산염료와 반응성염료에 의한 염색, 셀룰로스 섬유의 반응성염료에 의한 염색 등이 있다. 또 최근에는 아크릴의 캐티온염료에 의한 날염의 응용에 대해서도 주목되고 있다.

3.5.3 저욕비염색

연속염색은 생산성이 높고, 생력화도 되지만 로트가 크지 않으면 메리트가 없다. 최근은 다품종소로트의 경향이 점점 강해지고 있는데, 그렇게 되면 batch방식의 염색이 주로 된다. 배치방식의 염색은 사염은 분사식염색기와 치즈염색기, 직·편물의 염색은 원스, 빔염색기, 지거, 액류염색기 등이 있고, 이들 염색기는 피염물에 대한 염욕의 양은 15~20배이다.

저욕비염색은 주로 액류염색기와 패키지염색기에 이용되는데, 욕비를 낮춤으로써 물을 가열하는 데 요하는 에너지를 절감할 수 있다. 예를 들면 욕비를 25~6배로 낮추면 전 염색비는 약 50%를 절감할 수 있다고 한다.

저욕비는 에너지를 절감시키는 것에 목적이 있지만, 염료의 염착량을 높이고 조제의 사용량을 줄이는 효과도 얻을 수 있다. 저욕비라는 것은 일반적으로 욕비 1:10이하인 것을 말한다.

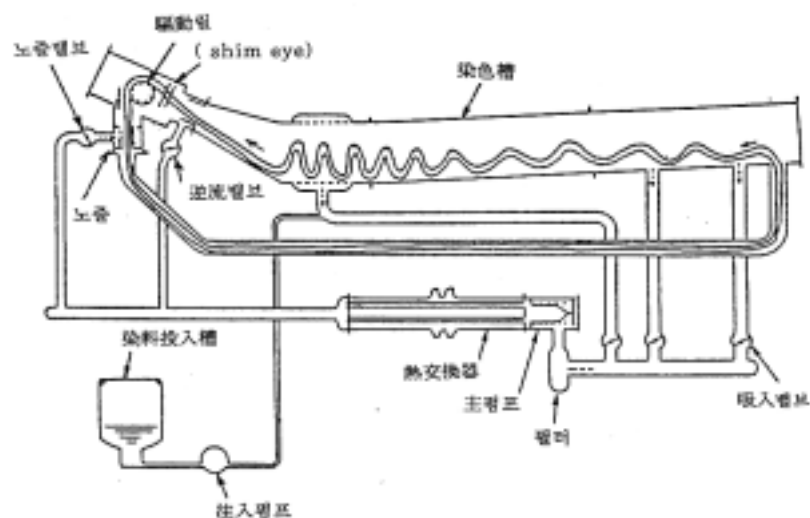
저욕비염색기의 주체인 액류염색기는 단지 욕비가 적은 것 뿐만 아니라, 염색시간 단축(래피드 염색)을 목적으로 하는 고생산성의 염색기이다. 그리고 저욕비로 염색했다고 해서 종래의 염색기로 하는 염색에 비해서 균염, 태, 외관 등이 조금도 떨어지지 않는 점이다. 저욕비 염색기로서는 다음의 사항

을 만족시키는 것이 바람직하다.

- ① 욕비가 1:10이하일 것.
- ② 일반 염색시간으로 균염을 얻을 수 있을 것.
- ③ 범용성(소재에 대한 적응성)이 있을 것.
- ④ 마찰흔(friction mark), thread slippage(직물안의 실이 부분적으로 이동하여 실의 간격이 발생한 흔) 등이 생기지 않으며, 태를 손상시키지 않을 것.

액류염색기중에서 특징있는 기구의 몇가지 사례는 다음과 같은 것이 있다.

- ① 저욕비화의 수단으로 대류부에 컨베이어를 사용하는 방식
- ② 수직형으로 설계하여 설치면적이 적은 타입
- ③ 상압염색분야에서 저욕비를 겨냥한 액류 염색기.
- ④ 포로프의 구동부분이 개선된 점.
- ⑤ 구동크릴(creel)이 없는 염색기.
- ⑥ Jet류를 용도에 따라 soft jet과 강력 jet을 사용하고, 또한 이들을 조합하여 사용하는 것.



<그림 3.5> 액류염색기

3.5.4 저온염색

저온염색에는 2가지 방법이 있다. 하나는 온도의 저하에 따른 염착속도의 지연을 조제로 촉진시키는 방법과 또 하나는 온도저하에 따른 염착속도의 지연을 염색시간을 길게 하여 보충하는 방법이다. 저온염색은 모든 섬유나 염료에 적용할 수 있는 것은 아니고, 저온화가 가능한 섬유는 셀룰로스섬유, 양모, 나일론, 견 등이다. 아크릴섬유는 팽윤제를 병용하는 방법에 관한 연구 보고와 특허가 나와 있으나 아직 실용화단계는 아니다.

1) 반응성염료에 의한 셀룰로스섬유의 cold-pad-batch법

반응성염료에 의한 콜드패드배치법이 개발되어 소개된 것은 20년전의 일로서 상당히 흥미를 끌었던 염색법이었으나, 당시는 실용화되지 못했다.

물론 그동안 많은 연구가 진행되어 오일쇼크이후 이 방법이 생에너지, 생력화에 우수한 염색법이라고 평가되어 급속도로 보급되었다.

이 방법이 주목을 받게 된 것은 다음과 같은 특징이 있기 때문이다.

- ① 에너지소비량이 적다.
- ② 인건비가 적게 든다.
- ③ 침염에서 사용하는 것처럼 다량의 전해질이 불필요하다.
- ④ 염료의 고착율이 높아 경제적이다.
- ⑤ 상온에서 염색할 수 있으므로 태가 좋다.
- ⑥ 대로트는 물론 소로트도 쉽게 염색할 수 있다.
- ⑦ 재현성이 좋다.

그러나 문제점으로는 다음과 같은 것들이 있다.

- ① Tailing이 생길 수 있다.
- ② 생지에 스키티리니스가 생기는 것이 있다.
- ③ 패딩온도에 따라 염색농도가 다르다.



<그림 3.6> cold-pad-batch법의 공정도

(1) 공정과 설비

콜드패드배치법은 비닐술폰형 염료가 적당하며, 다음의 공정으로 염색한다.(그림 3.6 참조)

① 정련표백하고 건조한 포를 염료, 알칼리, 무기염 등을 함유한 염액에 패딩한다.

② 패딩후 로울상태로 감거나 접어서 플라스틱 필름으로 밀폐한 다음 일정시간 방치하여 염료를 섬유에 고착시킨다.

③ 그 다음 소핑하여 고착되지 않은 염료를 제거하고 건조한다.

가공설비는 연속염색에서 사용하는 패드스팀법과 비교하면 아주 간단하여 설비비가 적게 들고, 색상을 바꾸기도 용이하다. 설비로서는 다음의 것이 필요하다.

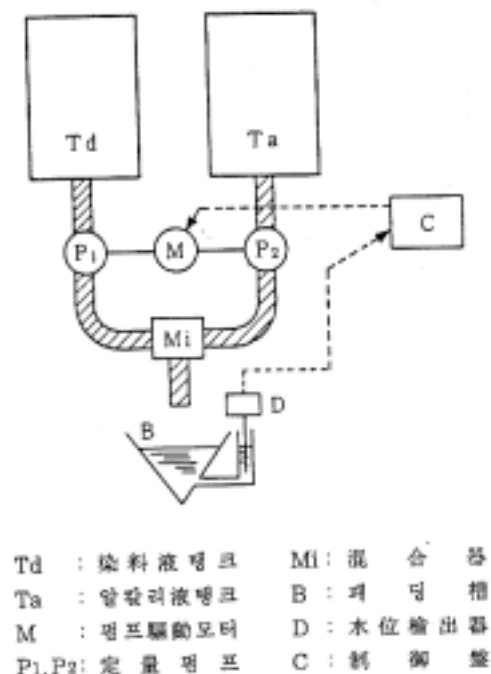
- padder
- rolling m/c 또는 folding(plaiting) m/c
- soaping 장치(open soaper, wince 등)

패딩욕조의 용량은 염료액의 안정성 때문에 될 수 있는 한 적게 하는 것이 좋고, 패딩액은 알칼리농도가 높으면 안정성이 좋지 않기 때문에 염료액과 알칼리액을 패딩하기 직전에 혼합하는 것이 바람직하므로, 알칼리 믹서를 많이 이용한다.

알칼리믹서기는 2대의 정량펌프를 이용하여 별도로 조제한 염료액과 알칼

리액을 일정 비율로 연속적으로 혼합하여 패딩조를 공급한다.

패딩롤러는 생지에 균일하게 패딩할 수 있는 것이어야 하고 픽업은 면의 경우 60~70%이다. 망글의 경도는 50~60도 정도의 것을 사용하나 생지에 따라서는 70~80도의 경도로 하는 것도 있다. 패딩은 일반적으로 1dip 1nip의 padder를 사용하지만, 후지직물로 염료액의 침투가 불충분할 때는 2dip 2nip으로 염색한다.



<그림 3.7> 펌프식 alkali mixer

(2) Padding액의 안정성

콜드패드배치법에서는 강알칼리를 사용하기 때문에 패딩액의 안정성이 문제가 된다. 반응성염료의 안정성은 가장 반응성이 빠른 것이 5분정도이기 때문에 패딩조를 될 수 있는 한 적게하여 5분 이내에 패딩액이 바뀌도록하면 안전하다. 사용하는 알칼리로는 가성소다, 제3인소다, 탄산소다, 규산소다 등

이 있으며, 염료메이커에서 콜드패드배치염색에 적당한 알칼리제를 공급하므로 이것을 사용하면 염료액의 안정성이 좋고, 알칼리믹서기를 사용하지 않더라도 염색이 가능하다.

(3) 염료의 고착

패딩후 로울상태로 감아두는 방법에서는 장력이 걸리지 않도록 주의하면서 감아 플라스틱 필름으로 싸서 밀폐한다. 실온이 저하하면 필름속으로 물방울이 맺혀 염색물에 얼룩이 생기기 때문에 방지대책으로서 패딩액을 통과한 광폭의 도포로 피염물을 완전히 감싸 덮는다. 특히 도포와 필름사이에 마른 생지나 포장치를 감아 두는 것이 좋다. 염료고착에 요하는 시간은 사용된 알칼리의 양에 따라 다르지만, 일반적으로는 하루밤 동안 방치하면 고착된다. 방치한 시간이 길게 되더라도 색상에는 거의 영향이 없다. 패딩할 때 온도가 낮으면 하루밤 동안의 방치로 충분한 농도를 얻을 수 없는 경우가 있기 때문에 15°C이상으로 온도를 유지하는 것이 필요하다.

(4) Soaping

소우핑장치로는 open soaper(확포수세기)가 적당하고, 최저 8조의 것이 좋다. 1조는 오버플로우 시키면서 냉수세하고, 2조에서 초산 중화, 3조에서 열수에 의한 수세, 4~6조에서 소우핑, 7~8조에서 수세한다.

2) 양모의 저온염색법

양모의 염색은 일반적으로 약 40°C에서 시작해서 비등으로 30~45분간 염색한다.

비등부근이 되면 양모섬유의 팽윤이 왕성해지고 염료의 집합도 적게 되어 염료가 섬유로의 확산이 크게 된다. 비점이하의 온도에서도 염색이 가능하지만 스키티리니스가 발생한다.

스키터리니스라는 것은 1울의 염색사 안에서 각각의 섬유가 다르게 염색

된 상태를 말한다. 저온에서 염색하더라도 스키티리니스가 생기지 않고 농도가 균일하게 염색되어야 한다. 양모의 저온염색에 대해서는 IWS(국제양모사무국)와 연구소에서 연구가 진행되고 있는데 이들에 대해 소개하면 다음과 같다.

(2) 요소법

염료액중에 다량의 요소를 첨가하면(150g/l이상) 양모는 저온에서도 염색할 수 있다. 요소를 다량으로 사용하기 때문에 종래방법의 욕비 1:15~30으로 하는 염색은 코스트가 높게 되므로 패딩법이 적당하다.

IWS와 Ciba-Geigy사 공동으로 양모의 콜드패드배치법을 개발했다. 이 방법은 앞에서 언급한 면의 콜드패드배치법과 같은 공정이며, 피염물을 염료액에 침지한 후 망글로 짜서 상온에서 염색한다. IWS의 콜드패드배치염색법은 처음에는 직물의 염색용으로 개발된 것이며, 현재는 톱, 섬유(loose fiber)상태 등의 염색에도 응용되고 있다.

(2) 개미산법

염료를 함유하는 고농도의 개미산 용액중에 양모를 침지하면 실온에서 수 초동안에 염색할 수 있다. 개미산용액에서 양모가 팽윤되면 염료가 양모속으로 확산이 용이하게 되어 염색이 촉진된다. 개미산은 자극성의 냄새가 나고 부패성이 있으며 코스트도 높아 현재는 실용화되고 있지 않다.

3) 계면활성제 또는 조제 첨가법

염색욕중에 polyoxyphenol 계면활성제를 첨가함으로써 비등이하의 온도에서 염색할 수 있다. 양모는 비등처리하면 손상을 입지만 비등이하의 온도에서 염색할 수 있다면 손상의 정도를 적게 할 수 있다.

(4) 조제 첨가법

Stebens, Peters 등이 양모염색에서 염욕에 유기용제를 첨가하면 염착속도가

증진되어, 저온염색이 가능하다는 것을 발표한 이래 많은 연구가 발표되었고, 유기용제로서는 벤질알콜이 효과적이다. 그러나 코스트가 높기 때문에 그다지 실용화되지 않고 있다.

그밖에 metacresol, paraethyl phenol 등에 관해서도 연구되었으나 냄새문제, 사용량이 많은 점 등 때문에 실용화되지 못했다. Diethyl 또는 phthal산 dibutyl 도 효과적이거나 사용량이 많다. 시판품으로 Ciba-Geigy사의 Irgasolvent CLW가 있다.

(5) 전처리법

산성chlorination, dichloroisocyanuric acid, 모노과황산 등으로 방축가공된 양모는 미가공 양모에 비해 염색성이 좋은 것으로 잘 알려져 있다.

염색성을 개선하는 목적으로의 전처리법은 암모니아, 에틸아민, 디에틸아민 등의 화합물로 전처리하면, 염료의 친화성을 증가시키는 연구결과가 있다.