

〈染色加工技術〉

## 反應性 染料 染色物の 濕潤堅牢度 低下와 그 防止對策

김 경 환

부산대학교 섬유공학과

### 1. 서 론

반응성염료로 염색된 면제품이 염색후나 장기간 보존시 습윤건뢰도가 현저하게 저하되는 것은 반응성염료가 개발되어 시판되기 시작하면서부터 발생되었던 것으로 그 원인은 염색후 수세시 물과 반응 또는 공기중의 산성가스에 의하여 가수분해되기 때문인 것으로 그 방지법에 대하여서는 그 후 많은 연구가 거듭되어 왔다.

면섬유는 대부분 염색하기 전에 표백공정을 거치게 되므로 표백이나 세탁에 의해서도 습윤건뢰도가 저하되는 경우가 많다. 이러한 현상은 반응성염료의 색소모체나 섬유소 섬유간의 화학결합이 산 혹은 산화제에 의하여 개열되므로서 산성염료나 직접염료와 같이 습윤건뢰도가 낮은 염료와 같은 거동을 하기 때문이다.

이러한 원인으로 반응성염료로 염색된 면직물은 세탁 및 땀의 영향 등으로 섬유가 습식상태가 되면 가수분해된 염료가 섬유로부터 탈락되어 세탁액을 오염시키거나 백포지(白布地)를 오염시키는 일이 발생하게 된다. 그리고, 최근에 개발된 합금속반응성염료와 염색된 면제품도 산소계표백제로 처리하면 현저하게 변색되거나 섬유가 취해진다.

그러므로 여기서는 반응성염료로 염색된 면제품에 대하여 산 및 산소계표백제에 의하여 습윤건뢰도가 저하되는 요인을 찾아보고 그 방지법에 대하여 살펴보기로 한다.

### 2. 습윤건뢰도 저하의 원인

#### 2.1 산 가수분해

면 및 면혼방직물이 긴 유통과정을 거쳐 착용시나 세탁시에 습윤건뢰도가 저하되는 것은 면제품

이 염색가공 후에 이미 산성이었거나 염색가공시는 중성 또는 약 알칼리성이었던것이 장기 보존중 혹은 사용중에 산성이 되었거나 둘 중의 하나이다. 염색후인 경우는 염색후에 정상적인 가공공정이 실시되었다면 soaping공정을 거치지않은 경우라도 생지가 산성을 나타내는 경우는 없으므로 봉제전의 상태의 면포가 강한 산성을 나타내었다고 하는 것은 가공시에 문제점이 있었다고 보아도 과언이 아닐 것이다. 그리고 장기 보존중 또는 착용중에 산성이된 경우 중 착용중에 실수로 산성물질로 더럽혀졌을 경우는 즉시 수세로 제거되므로 반응성염료로 염색된 염색물이 산성 가수분해에 문제가 되는 것은 주로 장기에 걸친 공기중의 산성가스의 흡착이라고 생각할 수가 있다. 공기중의 산성가스는 이산화탄소, 일산화탄소, 이산화질소, 이산화유황 등을 들 수가 있고 배기가스가 특히 많은 환경이 아닌 경우는 주로 이산화탄소가 주요인이 된다.

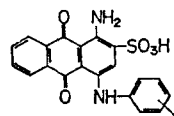
#### 2.2 산 가수분해의 기구

반응성염료는 색소모체로 구성되는 반응기와 연결기로서 구성되며 산에 대한 가수분해현상은 표 1에 나타낸 바와 같이 반응기와 연결기에 따라 각각 상이하게 된다. 이를 뒷받침하기 위하여 12종의 반응성염료를 사용하여 silket 가공한 면포를 염색한 다음 염색물을 pH 3.0의 완충액으로 70°C에서 6시간 처리로 가수분해시켜 액중에 bleed된 염료의 양을 정량하므로써 반응기와 연결기의 가수분해 가능성에 대하여 검토하였다. 연결기로서 -NH기를 가지고 있는 반응성염료는 가수분해가 잘 일어나지 않으나, -OH기를 가진 반응성염료는 가수분해되기 쉽다. 결국 같은 반응기라도 연결기에 따라 가수분해성이 상이하게 된다. 즉 반응성염료는 색소모체의 반응성기와 연결기에 따라 가수분

표 1. 반응기 및 연결기

반응기	구조식	연결기	염료번호	가수분해율(%)
Dichloropyrimidine		-NH- -O- -OCH <sub>2</sub> -	I II III	0.3 2.0 1.3
Trichloropyrimidine		-NH- -N(CH <sub>3</sub> )- -O-	IV V VI	0.4 0.7 1.8
Dichlorotriazine		-NH-	VII	1.4
Monochlorotriazine		-NH-	VIII	1.9
Carbon 유도체	-COCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Cl -COCH=CH <sub>2</sub> -COCH=C(CH <sub>3</sub> )Cl	-NH- -NH- -NH-	IX X XI	2.5 2.3 2.3
Sulfatoethylsulfone	-SO <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OSO <sub>3</sub> H	-	XII	0.1

해성은 달라지며 표 1에 나타낸 바와 같이 carbon 유도체로서 -NH기를 연결기로 갖는 반응성염료가 가장 분해율이 높고 비닐술폰산기를 반응기로 하는 반응성염료가 가장 낮다. 섬유소섬유와 비닐술폰산기로 형성되는 결합의 가수분해에 대한 안정성은 섬유소섬유의 Glucoside결합보다 높다. 한편, H. Zollinger는 다음과 같은 구조를 가지는 색소모체의 반응기로서 Dichlorotriazine기

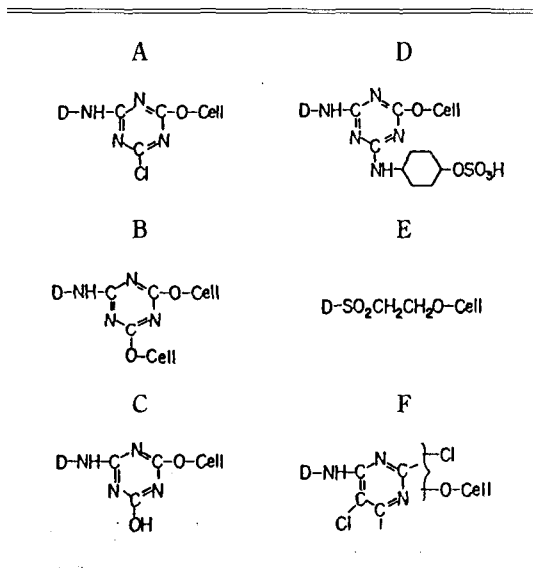


Monochlotriazine기, Vinylsulfon기를 가지는 반응성염료를 사용하여 표 2와 같은 염색물을 만들고 그들의 가수분해성을 pH 4.5의 완충액으로 100°C에서 조사한 바에 의하면 그림 1에 나타낸 바와

같이 dichlorotriazine계 반응성염료에 의한 염색물 C, A, B 모두 쉽게 가수분해되는데 비하여 monotriazine계 반응성염료에 의한 염색물 D는 약간 가수분해를 받고 vinylsulfon계 E와 trichloropyrimidine계인 F는 거의 영향을 받지 않는 것으로 확인되었다. 그리고, monotriazine계 반응성염료에 의한 산 가수분해기구는 그림 2와 같이 triazine계 및 pyrimidine계 반응성염료인 경우 반응성염색형은 색소모체-X-반응기-O-Cellulose, X: 연결기가 되고 산 가수분해를 받는 장소로서는 -X-, -O- 두 곳으로 생각할 수가 있다. 일반적으로 -X-로서는 NH, NRO 등을 들 수가 있으나 대체로 제조회사에서 이 둘의 결합을 감안하여 제조되고 있으므로 염색물로서 산 가수분해가 일어나는 것은 주로 Cellulose섬유와의 결합부분 -O-이곳이다. 그러므로 dichloroguinoline계 반응성염료로 염색된 염색물인 경우에는 연결기 -NH-

CO-가 Cellulose와의 결합부분 -O-보다도 가수분해되기 쉽고 이로 인하여 이들의 염색물은 경시 안정성 불량인 원인이 되고 있다. 위에서 언급한 바와같이 반응성염료의 산분해는 주로 반응기(연결기)에 의하여 좌우되나 색소모체의 영향도 무시할 수가 없다. Hildbrand는 sulfon산기를 많이 가지는 azo계 적색색소 모체를 가지는 반응성염료에 의한 염색물은 sulfon산기가 적은 anthraquinone계 청색색소 모체를 가지는 반응성염료 염색물에 비하여 산 가수분해 되기 쉽다고 한다.

표 2. 각종 반응염료 염색물



D : 색소모체 Cell : cellulose

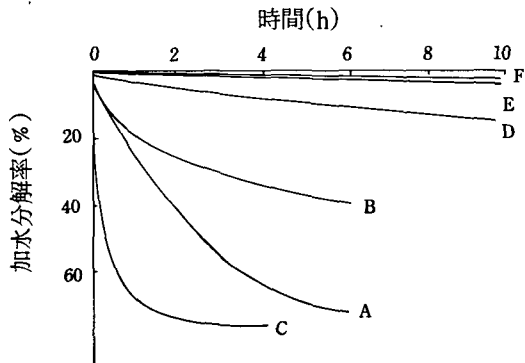


그림 1. 각종 반응염료 염색물의 가수분해속도. pH 4.5, 100°C.

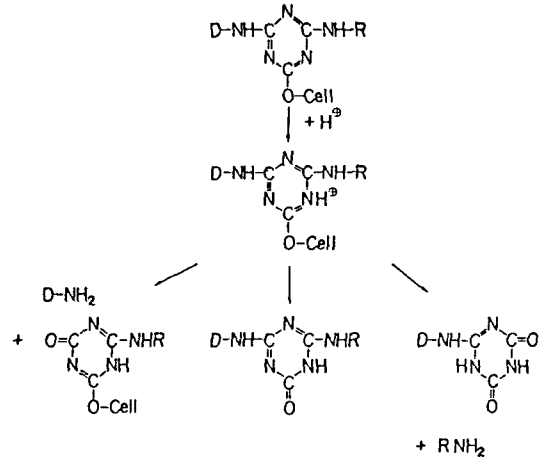


그림 2. Morochlorotriazine계 반응염료 염색물의 산 가수분해.

### 2.3 산 가수분해에 의한 Bleed의 예방

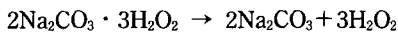
반응성염료 염색물의 산 가수분해를 방지하는 것은 근본적으로 불가능하나 만일에 가수분해를 일으켜도 그것이 착용중이나 세탁중에 Bleed되지 않으면 별 문제가 없다. 현재 이들의 문제를 해소하는 방안으로는 amine계 화합물로 처리하거나 고착제를 처리하는 방법이 제시되고 있다. Amine계로 처리하는 경우는 가격면이나 염색물의 취화현상에 문제가 있고 고착제처리하는 반응성염료의 amine과 고착제의 cation을 ion결합으로 결합시키게되므로 연구적인 효과는 기대할 수가 없다. 최근에 와서는 dichlotriazine계 반응성염료와 공유결합되는 고착제가 개발되어 상당한 효과를 나타내고 있다.

## 3. 산소계 표백제에 의한 산 가수분해

### 3.1 산소계 표백제

산소계 표백제로서는 염소계와 과산화물로 대별되며 면섬유용으로 처음에는 염소계 표백제가 많이 사용되었다. 그러나, 염소계 표백제는 특유의 자극취가 있고 피부를 거칠게하며 합성섬유를 황변시키고 색상물인 경우는 변색시키거나 탈색시키는 등의 문제점이 많아 거의 사용되지 않고 있다. 그러므로 최근에 와서는 과산화물계의 표백제가 많이 사용되고 있다. 과산화물계 표백제의 주성분

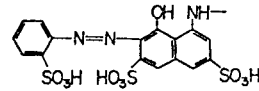
은 탄산나트륨으로 그 생산량은 날로 증가되고 있어 과산화물계의 표백제가 많이 사용되고 있음을 뒷받침하고 있다. 이와 같이 과산화물계의 표백제가 많이 사용되는 이유는 표백효과가 뛰어나서 세제와 같이 사용하면 세척효과가 더욱 증진 때문이다. 과산화나트륨은 다음과 같은 분자식으로 표현되며 물에 녹으면 탄산나트륨과 과산화수소로 분리된다.



여기서 발생하는 과산화수소가 표백효과를 나타내게 한다. 과산화나트륨은 표백효과는 우수하나 반응성염료로 염색된 경우는 반응성염료의 색소모체와 섬유간의 결합의 개열과 색소모체가 파괴되는 경우가 있으므로 염료의 선정에 특히 유의하여야 한다. 한편으로는 최근 암모니아계의 표백제가 개발되어 이러한 문제점은 다소간 해소되고 있다.

3.2 반응성염료와 섬유소 섬유간의 결합의 개열

위에서 언급한 바와 같이 산소계표백제는 염료간 섬유간의 결합을 파괴시키는 경우도 있으나 이러한 현상도 염료의 반응기에 따라 상이하게 된다. 예를들면 다음과 같은 구조식과 같은 색소모체와 반응기를 달리하는 반응성염료로 염색된 면편직물



을 과탄산나트륨 5g/l를 함유하는 세척액으로 40℃에서 2시간 처리한 다음 세탁건뢰도 시험기로 37℃에서 4시간 처리하였을 때의 액오염 및 백포오염도를 표 3에 나타내었다.

Vinylsulfoni, momochlorotriazine기를 반응기로 하는 반응성염료 염색물은 거의 변화가 없으나 dichloroquinoxaline기, difluoromonochloropyridine기인 경우는 상당한 영향을 받게 된다. 산소계표백제는 변퇴색에 있어서는 반응기간에는 큰 차이를 나타내지 않으나 면오염, 나일론오염에 있어서는 vinylsulfoni와 chlorotriazine기 외에는 오염성을 나타내게 된다. 그러나 monofluorotriazine기의 경우는 염색후에는 momochlorotriazine기와 같은 상태로 섬유소섬유와 결합하기 때문에 momochlorotriazine기와 같은 결과를 나타내게 된다.

각종의 반응기를 가지는 반응성염료에 의한 염색물에 대하여 산에 대한 안정성과 산소계표백제에 대한 안정성을 비교하면 dimochlorotriazine기는 산에 대하여서는 불안정하나 산소계표백제에는 영향을 받기 쉬운 것을 알 수가 있다. 한편 diomochlorotriazine기를 가지고 있는 반응성염료의 염색

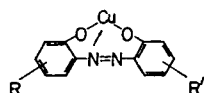
표 3. 반응기와 산소계 표백제에 대한 안정성

反 應 基	液 污 染	白 布 污 染
Monochlorotriazine 	4	4~5
Difluoromonochlorotriazine 	2~3	4
Dichloroquinoxaline 	1	3~4
Sulfatoethylsulfone-monochlorotriazine 	4~5	5

물인 경우는 산이나 산화표백제에는 영향을 받기 쉬우며 그 요인은 반응기가 -NHCO-기인 경우로 확인되었다. 이 외에도 색소모체 중에 -NHCO-기를 가지는 반응성염료 중에는 산소계 표백제에 의하여 분해를 받는 경우도 있으나 색소모체 중의 -NHCO-가 분해되는 경우는 발색공명계 자체가 파괴되는 경우도 있으므로 퇴색은 되나 오염이 확인되지 않는 경우도 있다.

3.3 합금속 반응성염료 염색물의 변퇴색과 취화

산소계표백제의 또하나의 문제점은 합금속 반응성염료로 염색된 염색물에 대한 변퇴색이나 취화 현상이다. 이것은 색소모체중의 동(Cu), 코발트(Co) 등의 중금속이 착염으로서 함유되어 있는 경우로 반응기의 영향은 전혀 없고 이 염료로 염색한 경우나 염색후 중금속류를 함유하고 있는 고착제로 처리한 경우에도 발생하게 된다. 동(銅) 등의 금속류는 산소계표백제 즉 과산화수소(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)의 산화전위에는 영향을 미치지않으나 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 분해속도를 촉진시키기 때문에 염색물 취화를 촉진시키게 된다. 동이온의 첨가량과 과탄산나트륨의 분해속도와와의 관계는 그림 3과 같으며 동에 의한 과산화수소의 분해가 현저하게 가속됨을 알 수가 있다. 그리고, 황산동으로 처리한 면직물은 동의 첨가량이 많을수록 분해가 가속되며 동의 부착량의 영향이 큰 것을 알 수가 있다(그림 4). 같은 계열의 염료라도 프탈로시아닌계(Phthalocyanine)계 염료인 경우는 금속이 프탈로시아닌 핵의 중심부에 안정한 형으로 배위하고 있기 때문에 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>의 분해에 대한 촉매효과가 적으나 아조(azo)계의 반응성염료는 황산동에 가까운 촉매효과가 있다. 프탈로시아닌계를 제외한 합금속 반응성염료의 대부분은 아조계이고 동이 배위하고 있는 부분은 다음과 같다.



여기에 과탄산소오다가 작용된 경우는 동이 이탈됨과 동시에 아조기가 분해되어 잔색 또는 무색이 되고 동은 수산화동이 되는 것으로 추정되고 있다.

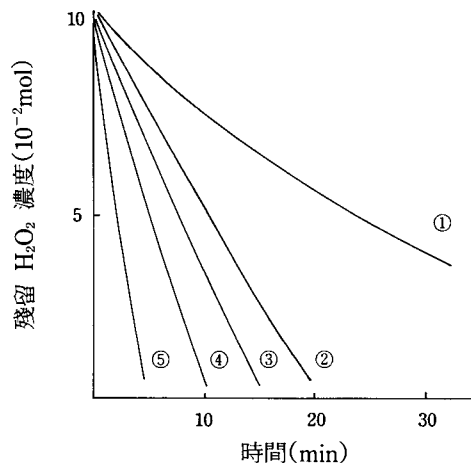


그림 3. 銅농도와 과산화수소의 분해속도의 관계.  
 ① 미처리 ④ Cu 3mg/200ml  
 ② Cu 1mg/200ml ⑤ Cu 5mg/200ml  
 ③ Cu 2mg/200ml 溫度 : 60°C

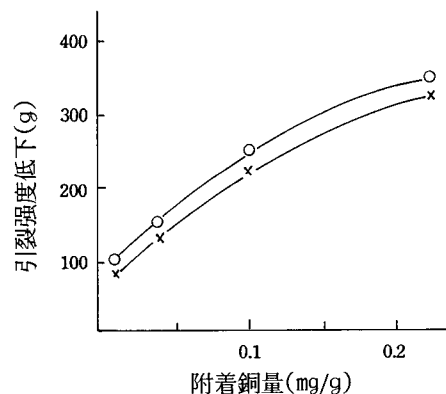


그림 4. 부착 銅量과 인열강도 저하의 관계.  
 ○ ; 위사 × ; 경사

또한 염색후에 soaping이 불충분하면 섬유표면에 합금속 반응성염료가 많이 부착되어 있는 경우는 취화현상이 촉진되므로 염색가공시에 주의하여야 한다. 그리고, 합금속반응성염료는 고착제로 처리하면 오히려 변퇴색되기 쉽다.

3.4 오염 및 변퇴색 방지

산소계표백제에 의한 반응성염료와 섬유소섬유 간의 결합의 개열에 대하여서는 산 가수분해와 동일한 작용을 나타내므로 근본적으로 오염 및 변퇴색을 방지하기는 불가능하다. 그러므로 대부분 고

착제 처리로 대처하고 있으나 대부분의 고착제는 내광 및 내염소성이 좋지 못하므로 좋은 방법이라고는 할 수가 없다. 산소계표백제에 의한 합금속 반응성염료 염색물의 변퇴색과 취화에 대하여서는 표백욕중에 EDTA와 같은 금속 봉쇄제를 첨가하므로써 예방할 수가 있으나 합금속염료에 의한 탈금속화로 변색되는 경우가 있다. 그러므로 변퇴색과 취화 모두를 만족시키기는 어렵다. 앞에서도 언급한 바와 같이 합금속 반응성염료 중에서 프탈로시아닌계 염료인 경우에는 금속이 프탈로시아닌 핵중에 안전한 형으로 배위되고 있으므로 산소계표백제의 영향을 받지 않으나 아조계 염료로서 ortho 위치에 OH 또는 OCH<sub>3</sub>가 배위되고 있는 경우는 산소계표백제의 영향을 받기가 쉽다. 산소계표백제에 의한 변퇴색 및 취하는 이와 같이 아조계 염료인 경우는 근본적인 해결책은 아직 찾아내지 못하고 있다. 그러므로 합금속 반응성염료는 염색시의 취화로 인한 강도저하를 고려하여 적절한 처리법을 찾아내어야 한다.

와 반응성염료간에는 일반적으로 공유결합의 형성으로 염착되나 산소계표백제를 사용시는 공유결합을 와해시키게 되므로써 염색물에 영향을 미치게 된다. 또, 가공시에 가하여지는 열의 영향도 무시할 수가 없다. 합금속 반응성염료인 경우는 산소계표백제의 조합과 수도물 중의 활성산소, 땀 그리고 일광에 대한 요인도 수반하게 된다. 반응성염료 염색물에 영향을 미치는 이러한 문제는 모두 반응성염료의 화학구조에 기인하므로 염색방법, 후처리법 등으로 근본적으로 해결하기란 곤란한다. 한편 최근에 와서는 환경의 오염으로 공기 중의 탄산가스의 농도가 증가되고 있으며 산소계표백제의 이용도 증가되고 있으므로 섬유제품의 고부가가치화의 차별화에 따라서 염색 후 후가공(열처리)하는 경향이 있으므로 이로 인한 부작용도 무시할 수가 없다.

염료제조사에서도 이러한 요인을 배제시키기 위하여 많은 노력을 하고 있으므로 적절한 염료의 선택만이 문제점 해결의 지름길이 될 것이다.

#### 4. 결 론

반응성염료는 그 사용범위가 광범위하고 비교적 각종 견뢰도가 우수하여 그 수요는 날로 증가되고 있으며 면이나 폴리에스테르류인 경우는 더욱 그러하다. 그러나 사용 도중 또는 염색가공 후 가공 공정 등에서 변퇴색되거나 습윤견뢰도가 저하되는 등의 문제점을 나타내고 있어 고부가가치제품의 개발에 제동을 걸게하고 있다.

면섬유는 염색시 염색성 향상을 위하여 염색전에 표백을 실시하는 경우가 많고 표백시는 산소계표백제를 사용하는 경우가 많다. 산소계표백제는 반응성염료의 색소모체에 영향을 미치게되며 섬유를 취화시키거나 변퇴색시키는 경우가 많다. 섬유

#### 참 고 문 헌

1. 田中, 金森, 染色工業, 30, 392(1986).
2. 安部田, 纖維機械學會誌, 136, 150(1983).
3. 佐藤, 纖維機械學會誌, 31, 135(1978).
4. 纖維製品技術硏究會, A. T. T. S. 報告書 No. 2, 4(1982).
5. 岸岡, 中塩, 加工技術, 16, 106(1981).
6. D. R. Hildebrand, Chem. Technol., 8, 224(1978).
7. R. C. Senn, O. A. Stamm and H. Zollinger, Melliand Textilber, 44, 261(1963).
8. J. Benz, J. Soc. Dyers. Colour., 87, 734(1971).