

염색의 역사와 발전

염색(dyeing)은 염료를 사용하여 직물, 실 등에 색소를 침투, 정착시키는 일이다.

1. 고대염색

일반적으로 직물은 변질되기 쉽기 때문에 유물로 남아 있는 고대 직물로부터 그 시대의 염색이 어떠한 물질을 사용하여 어떤 방법으로 이루어졌는가를 조사하기는 어렵다. 그러나 이집트의 고분에서 발견된 유물 및 그리스·로마의 문헌에 의하여 BC 2000년 혹은 그 이전부터 이집트에서 염색이 상당한 규모로 실시되었던 것으로 추정된다. 사용된 염료는 동식물성의 천연염료로서 지중해산 조개류에서 얻은 보라색의 티리언 퍼플(Tyrian Purple)이 가장 대표적인 염료였다. BC 1000년경 페니키아의 타이어 및 시돈 지방은 이의 발견과 사용으로 번영을 이룩하였다고 한다. 로마 동방정복시대에는 티리언 퍼플과 같은 귀중한 염료는 서민의 사용을 금하고, 황제의 전유물로 되었다. 그러므로 염료의 생산과 염색기술은 이 시대에 현저하게 쇠퇴하였다. 날염은 면의 원산지인 인도에서 비롯하여 이집트로 전래되었다고 추정된다.

2. 중·근세 염색

고대의 염색에 대하여 상세히 기술한 로마의 프리니우스 이후 13세기경까지는 염색에 관한 기록을 거의 찾아볼 수 없다. 그 동안에는 염색기술은 유대인의 비전이 되었고, 13세기에 이르러 비로소 이탈리아인에게 전해졌다. 시칠리아, 피렌체, 베네치아 등 이탈리아 여러 도시에 염색업자들의 길드(guild)가 결성된 것은 13세기의 일이다. 15세기에는 유럽에 염색이 보급되었으며, 1540년 최초의 염색 서적이 G.V 보세티에 의해서 기술되었다.

이 무렵부터 천연염료의 종류도 다양해졌고, 색상의 농담 조절도 자유로이 할 수 있게 되었다. 대청, 웰드(weld), 매더(madder) 등의 식물성 염료에 의한 염직이 보급되고, 인도로부터 인디고의 수입도 증가하였다. 아메리카대륙 발견 후 코치닐

(cochineal) 및 로그우드(logwood)가 유럽으로 수입, 사용되었다. 그러나 천연염료의 종류는 풍부하게 되었다고는 해도 거기에는 한계가 있었고, 염색기술자의 고민은 어떻게 매염제(백반, 녹반, 타닌 등)을 잘 사용함으로써 결핍된 천연염료의 색상의 종류를 풍부하게 하고, 조화를 개선할 수 있을까에 있었다. 매염제란 그 자체만으로는 염색되지 않는 조제이지만, 섬유상에서 직접 염료와 결합하여 염착과 발색을 시키는 역할을 한다.

3. 산업혁명과 염색

삼과 무명은 정련표백을 하지 않으면 그대로 염색할 수 없다. 따라서 정련표백은 염색의 준비 작업으로서 중요하다. 그런데 정련표백의 공정은 고대 이래 진보가 없었고, 유럽에서는 네덜란드의 정련표백업이 17세기까지 거의 독점하였다. 이 방법은 “젓물에 침지시키기”와 햇빛에 노출시켜 바래기”를 여러 번 반복하고 젓산과 비누로 처리하여 천이 희게 되 FEO까지 이들 작업을 되풀이하는, 수개월이나 걸리는 공정이었다. 산업혁명에 의한 직물생산의 대량생산은 자본의 회전을 빠르게 하기 위하여 표백공정을 빨리 하는 화학적 방법을 필요로 하게 만들었다. 1754년 F홈(1719~1813)이 발견한 상한 우유 대신 붉은 황산을 사용하는 방법은 우선 산처리 공정을 수분이 일로 단축했다.

프랑스에서 발견된 염소의 표백작용을 근거로 하여 1798년 영국 표백업자인 C. 테난트(1768~1838)가 발명한 표백분은 표백업계에 혁명을 가져왔다. 염색분야에서는 방직부문에서 1820년대에 완성된 산업혁명에 대응할 만한 기술의 진보는 없었다. 천연염료를 대체할 만한 유기화학의 진보가 아직 뒤따르지 못했기 때문이다. 그러나 천연섬유에 무기물질을 작용시키는 시도는 끊임없이 이루어져, 인디고에 발연황산을 작용시켜 얻어지는 파랑, 초록의 색소(1746년 J.C 바르트가 발견)와 황색염료인 피크르산(1771년 P 울프가 발견)이 발견되었다. 피염, 롤러 날염의 기계기술과 함께 발염, 방염의 화학적 기술이 18세기 말에는 영국에서 완성되었다. 그 결과 그 때까지 2년 이상 필요로 했던 무명 사라사(sarasa)의 무늬를 불과 수주일 동안에 끝마쳤다고 한다. 그러나 날염은 기계적 작업이 중심이어서, 결정적

인 기계화는 정교한 직물을 전통적으로 생산했던 프랑스에서 이루어졌다.

염색 이론의 탐구는 프랑스 왕립 염색 매뉴팩처에서 착수되었다. 검찰관이었던 J. 엘로(1685~1765)는 1740년 염착 메커니즘에 관한 기계설을 제창했다. 엘로의 후계자 베르트르는 91년 이에 반대하여 화학설을 주장했다. 이와 같은 이론의 옳고 그름은 별도로 하더라도 이것을 뒷받침하려고 했던 많은 실험은 그 후 염색화학의 기초가 되었다.

4. 19세기 후반 이후 염료합성

19세기 중반 독일에서 J. F 리비히를 선두로 유기화학이 성립되었는데, 리비히의 문하생인 A.W. 호프만은 1845년 영국에 초대되어 콜타르의 분류 성분에서 여러 유도체를 생성하는 연구를 진행했다. 1856년 그의 제자인 퍼킨도 아닐린으로부터 말라리아特效약인 키니네의 합성을 목표로 실험하던 중, 아닐린의 산화로 검고 끈적끈적한 물질을 얻었는데, 이것을 알코올에 용해시킨 결과 붉은 보라색이 되었다. 이 붉은 보라색의 색소가 양모와 명주를 염색하는데 사용할 수 있다는 사실을 알았고, 이듬해 그 염료의 제조에 들어갔다. 처음 그 색소의 이름을 고대의 보라색의 이름 그대로 티리언 퍼플이라고 명명했으나, 사람들의 반대로 인하여 아닐린 퍼플(Anilin Purple)로 바꾸었다. 그러나 나중에 이 염료는 프랑스에서 모브(mauve: 식물명)라는 이름으로 흔히 사용되었기 때문에 모브라고 하였다. 계속해서 프랑스에서 두번째 붉은 염료인 마젠타가 제조되었고, 그 후 다양한 색상의 염료가 영국, 프랑스 등지에서 속속 발명되었다.

5. 모브(mauve)

모베인(anuvein) 또는 아닐린 바이올렛(aniline violet)이라고도 하고 아닐린 염료에 속하는 합성유기염료이다.

1856년 영국의 화학자 W. H. 퍼킨이 아닐린을 산화시켜 퀴논을 얻은 목적으로, 불순한 아닐린을 붉은 황산과 중크롬산칼륨으로 산화시켜서 얻은 것으로 최초의 합성염료로서 유명하다.

n-페닐페노사프라닌 등을 주성분으로 하는 아진계 염기성 염료이며, 순수한 것은 적색을 띤 보라색 결정 또는 분말로, 사용 후에는 흐릿한 보라색이 된다. 뜨거운 물에 녹는다. 퇴색하기 쉬운 점 등 염료로서의 가치가 낮아, 현재는 수채화용 그림물감으로 약간 사용되는 외에는 거의 쓰이지 않는다. 영국 색채협회, 미국 색채협회, 리지웨이, 윌슨 등의 색채사전에 표준화 되어 있다. 모브의 합성은 그 후 오늘날의 염료공업의 출발점이 된 점에서 의의가 크다.

이 때까지는 경험적으로 발견되어 왔으나, F.A. 케쿨레가 탄소의 원자가 이론을 세워 1865년 벤젠의 6각형 구조식을 제창한 뒤부터 염료의 합성은 이론적으로 유기화학과 불가분의 관계에 놓이게 되었다. 1868년 K 그레베와 K.T 리베르만은 알리자린이 아트라센의 하나의 유도체인 것을 발견하고, 안트라센으로부터 알리자린을 합성하는데 성공하였다. 1858년 J.P. 그리스가 발견한 디아조 화합물의 구조는 1876년 명확하게 되었다. 그 후 디아조화 반응은 오늘날 염료의 최대 부분을 차지하고, 또한 천연으로는 없는 마조염료의 합성이 이루어지게 되었다. 또한 화학구조가 결정됨에 따라 유기화합물의 구조와 색이나 염착성이 어떤 관계에 있는가 하는 문제가 1876년경부터 해명되었고, 천연으로는 없는 뛰어난 염료가 구조 화학상으로 만들어지기 시작했다. 1865년 호프만의 귀국 후 세계 염료공업의 중심은 독일로 옮겨졌다. 제법 특허의 확립, 외국화학제품에 대한 고율 관세의 적용, 연구기관의 충실화, 장치 제작 기술자의 양성 등의 적극적인 화학공업 발전채경 따라, 1860~1870년대에 걸쳐 여러 회사가 창립되면서(이들은 뒤에 모두 대염료 회사가 되었다), 염료 합성을 개시하였다.

A.F 바이어는 1865년부터 인디고의 구조를 연구하여 이를 결정하였고 1880년 타르에서 얻어지는 톨로엔으로부터 합성하는 방법을 발견했다. 이 방법은 그 후 오랜 세월을 걸친 꾸준한 연구 결과로 1897년부터 바스프사(BASF사)에 의하여 인디고의 대량생산이 이루어지게 되어, 영국이 독점했던 인도의 천연산 인디고를 완전히 구축하였다. 이와 같이 중요한 염료는 20세기 초에는 천연의 것과 완전히 동일할 뿐만 아니라 그보다 훨씬 양질의 물질이 인공적으로 제조되기 이르렀다. 그리고 합성염료의 생산은 유, 무기의 양방면에 걸치는 원료적 수단과 고도의 과

학적 노동을 필요로 하고, 또한 부산물의 다각적인 이용으로부터 타르 유도 방향족 합성을 중심으로 화학 조합기술체계를 출현시켰다.