분산염료의 염색거동과 균염성

Meyer와 Kartashoft가 1925년에 행한 기초연구와 1950년대 초 Vickerstaff가 발표한 논문에 뒤이어 아세테이트 염색이나 분산염료에 의한 합성섬유의 염색에 관한 많은 논문들이 발표되었다. 표준조건하에서 염색에 관여되는 개개의 공정을 아주 정확하게 묘사하고 이들 개개공정을 정량적인 방법에 준하는 해석을 하기 위하여 수십가지의 단순화된 시스템에 대한 데이터를 수집하였다. 그렇지만, 불행하게도 염색공장 조건에서 행하는 염색은 공정이 너무 복잡하고 미묘해서 염색의 결과를 정확히 예측한다든가 계산하는 것은 지금 뿐만 아니라 가까운 미래에도 불가능할 것이다. 처방이나 조작을 행할 때 가끔 기계적인 측색법(Colorimetric method)에 의한 자료를 사용하기도 하지만 아직도 예비시험 자료에 의존하고 있다.

실제조건하에서 염색과정을 수학적으로 평가하는데 어려운 점은 염색되는 섬유물의 형태, 섬유의 성질, 물리적인 조건 등의 변동 때문인 것으로 알려져 있다.

또 다른 이유는 분산염료, 염색조제, 계면활성제, 방적가공제 등이 화학적으로 순수한 형태가 아니고 공업용품이기 때문에 변할 수도 있고 서로 반응하여 아주 복잡한 영향을 미친다는 것이다.

분산염료의 경우 염욕내에서 염료에 무슨 현상이 일어나느냐 하는 질문은 흥미를 돋군다. 분산염료는 염료제조공장을 떠나서 섬유표면에 도달할 때까지 수십가지의 변화를 받을 수 있다.

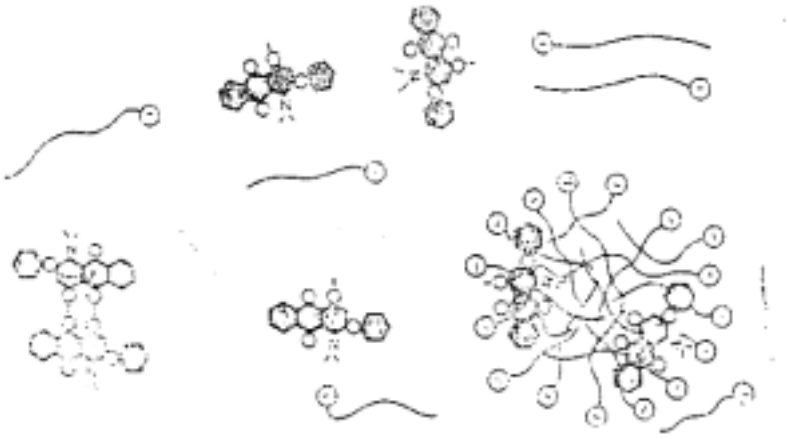
1. 분산염료의 특성

1953년 영국 Society of Dyers and Colourists에 의하여 정의된 것에 의하면

“분산염료는 일종의 물에 불용성 염료로서 본래 셀룰로스 아세테이트 염색에 쓰였으며 통상 물에 부유상태로 처리한다’고 되어 있다.

물에서의 용해성

분산염료는 실제로 물에 거의 녹지 않는다. 그러나 본장의 목적이 분산제의 존재하에서 용해성을 알려고 하는 것이기 때문에 입자가 빛에 반사하지 않는다면 용해한 것으로 간주할 수 있을 것이다. 이와 같이 녹은 염료입자들은 단분자용핵, 저분자집합 또는 분산제에 의하여 가용화된 염료일 것이다. <그림 1 참조>.



<그림 1> 용액에서 분산염료와 분산제

용해도 측정은 처음 분산제를 함유하지 않는 염료에 대하여 실시하고 그리고 정해진 양의 음이온과 비이온 조제를 첨가하여 측정한다.

McDowell이 추천한 측정기는 沸點以上의 온도에서도 측정할 수 있으며, 염료와 물의 온도를 필요한 수준으로 상당히 오랫동안 유지할 수 있다. 이와 같이 만들어진 용액은 자체의 압력으로 壓縮容器에 설치된 필터를 통과하여

수집되고 광도계 측정법으로 측정된다. 측정결과의 재현성은 어려운데 이것은 염료가 고온에서 장시간 처리받는 동안 화학적 변화를 받을 수 있다는 사실때문이다.

Jones과 Patterson이 개발한 새로운 측정법은 압력열판이 있는 현미경(microscope pressure hot stage)을 사용하는 법인데 가열이 되었을 때 염료고체 입자가 사라지는 것을 관찰할 수 있도록 되어 있다.

Hawkes씨는 용해성을 간접적으로 측정하는 방법을 제시하였다. 이 측정법의 기본원리는 섬유와 염액사이에서 염료의 평형분산은 이상에서 포화가 될 때까지 용해성에 좌우된다는 것이다. 그러나 모든 염료는 어떤 온도에서 녹는다. 따라서 융점온도 이상에서는 용해성이 불연속적으로 변할 것이다.

최근 Knox와 Weigmann은 분산제가 미셀을 형성하는 용액에서 염료의 용해성과 CMC에 대한 從屈性에 대해서 연구하였다.

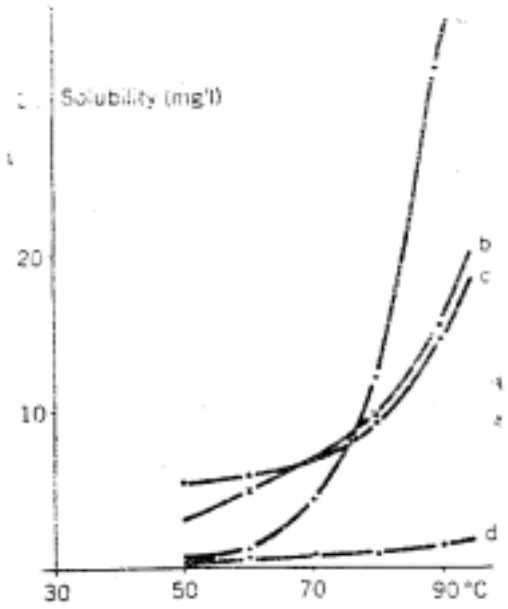
용해성을 숫자적으로 표시한다는 것은 어려운 일이다. 왜냐하면 Gibbs와 Thomson이 발표한 작은 입자의 용해성과 표면장력과의 관계에 따라서 입자의 크기가 작아지면 용해성은 갑자기 증가한다는 사실 때문이다. 당연히, 온도가 증가함에 따라 용해성이 증가하지만 온도에 대한 이 영향은 염료에 따라 크게 변한다. <그림 2 참조>

시장에서 구한 염료는 통상 음이온계 분산제를 함유하고 있으며 독특한 용해성을 갖고 있다. 그들은 용해성을 몇 배 증가시킬 수 있다.

비이온성 계면활성제는 음이온 활성제보다 분산염료의 용해성이 증가된다.

분산제의 용해성은 온도의 증가에 따라 감소하며 염료의 경우보다 더 큰 영향을 미친다. 그럼에도 불구하고 실제 염색공장에서 염색하는 조건하에서 염료는 종종 130℃ 온도에서 완전히 용해하며 엷은색의 염색시 특히 현저하다. 이러한 점을 떠나서도 용해성은 염료 결정체의 변화에 따라서도 역시 좌

우된다.



(a) C.I. Disperse Yellow 3

(b) C.I. Disperse Orange 3

(c) C.I. Disperse Red 11

(d) C.I. Disperse Orange 1

<그림 2> 물에서 대표적인 분산염료의 용해성

염색이론은 분산염료가 산성이나 염기성 염료와 같이 섬유내부로 침투 할 수 있기 전에 분자상으로 분산된 형태로 존재한다는 원리에 근거를 두고 있다. 다시 말해서 염료는 수용성 염액에서 섬유표면에서 흡수되기 전에 용해하여야만 되며 다음에 섬유내부 속으로 확산되어야만 한다. 따라서 물의 용해성 정도는 염색성에 대한 결정적인 영향을 발휘한다는 것을 가정하여야만 한다. 따라서 물의 용해성은 양호한 염료흡착이나 양호한 색상을 형성하는데 필수적인 섬유내부에서의 평형농도에 영향을 미친다는 것은 의심할 여지가 없다.

Nernst의 분산법칙에 의하면 섬유내에서 용해된 염료의 농도 C_F와 염욕 속에서 용해된 염료의 농도 C_L과의 비는 일정하다. 따라서 일정한 온도에서 분산제가 존재함으로써 염욕내에서 염료의 용해성이 증가하면 염료가 섬유에 의하여 취하여질 수 있는 양이 증가하는 결과가 생긴다. 다시 말해서

$C_F/C_L = K$의 공식에서 K가 상수일 때 C_L이 증가하면 C_F도 증가하여야만 한다. 그러나 염료에 대한 분산제의 효과가 억제되므로 이 영향이 상쇄되면 결과적으로 K값이 변한다.

물의 용해성은 열역학 평형상수 K뿐만 아니라 염색의 동력학에도 영향을 미친다.

시간 t동안 섬유내부에서 염료의 농도는 다음 공식과 같이 표시할 수 있다.

$$C_t = 2SKC_L(Dt/\pi)_2^1$$

여기서 S : 섬유의 표면적, D : 확산상수

Ct를 시간에 대해서 미분하면 섬유에 의한 염료흡착율은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$dC_t/dt = SKC_L(D/t\pi)^{\frac{1}{2}}$$

여기서 dc/dt는 흡착율로서 섬유내에서 염료농도의 변화로 표시된다. K는 Nernst 평형상수이다. C_L은 용액내에서 염료가 용해되지 않는 상태로 존재하고 있는 한 일정하게 남아있는 염료량이다.

용융성(Melting properties)

모든 비이온성 고형유기화합물처럼 화학적으로 순수한 분산염료는 정확하게 측정될 수 있는 융점을 갖고 있다. 용융거동은 염료의 순수성과 결정체의 변화에 좌우된다.

모든 상업용 염료의 정확한 융점은 염료내의 2차조성물이나 융점에 의하여 영향을 받기 때문에 정확하게 나타내기는 불가능하다.

상업용 형태의 분산염료는 분산제와 확산제로 가공처리를 한 기술적인 면에서 조잡한 염료의 조제품이다.

염료의 융점측정에 관한 연구논문은 여러 가지가 있다. 이들 논문은 대부분은 순수한 조제품에 대해서 수행한 것이다. 상업용 형태의 분산염료는 용융거동에서 순수한 염료와 다르다는 것은 예측할 수 있다.

우리는 대부분의 분산염료가 더모솔(thermosol) 염색조건하에서는 녹는다는 것을 알고 있다.

130℃에서 장시간 염색할 때 많은 수의 염료는 그들의 실제로 용해되지 않는 한 물에서 용융된 염료의 에멀젼형태로 된다는 것을 가정할 수 있다.

용융점에서 염료의 엔탈피는 갑자기 변한다. 이것이 열역학과 동력학적 염색상수에 영향을 미치고 그들을 극적으로 변화시킬지도 모른다. 이 분야에 대해서는 본장에서 언급을 피한다.

2. 결정화 거동

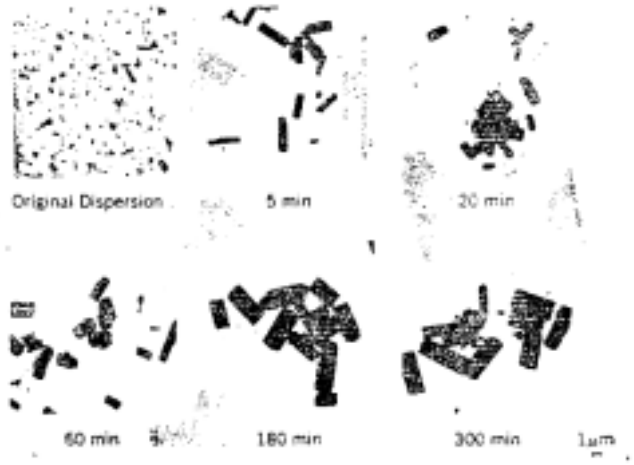
물에서 수분염료의 열역학적 변동은 여러 가지 상이한 가능성, 다시 말해서 분산된 입자상의 염료는 염욕내에서 시간, 온도, 욕내의 다른 조성물 등의 변수에 의하여 변화를 받는다는 가능성으로 잘 나타낼 수 있다.

염욕에서 염액을 바람직하게 처리하려면 염색업자가 알고 있듯이 일련의 다른 공정을 수반하게 된다.

결정체 성장

염색업자에게 가장 골치아픈 일은 결정체의 성장이다.

작은 물방울의 크기와 그들의 증기압 관계를 설명한 Gibbs-Thomson의 유추에서도 작은 고체입자의 용해성은 여기 입자 크기가 감소함에 따라 급격히 증가한다고 하였다.



<그림 3> C. I. Disperse Orange 33 염료의 수용성 분산

분산염료의 입자크기는 대부분 1㎛이하이다. 염료제조업자들은 균일한 크기의 입자로 생산하려고 하지만 이것은 거의 불가능한 일이다. 1㎛ 이하의 범위에서 염료입자의 크기 차이는 반드시 있다. 예를 들면 우리의 관심이 되는 이 범위내에서 입자의 크기가 0.3㎛에서 0.1㎛로 감소하면 용해성은 배로 증가한다. 따라서 녹는 입자는 주로 적은 입자라는 것은 원리적으로 간주하여야만 한다. 그리고 큰 입자로 과포화용액을 결정화 시키는 염료를 모으기 때문에 결정체가 생기게 된다. 이 현상은 염액을 주기적으로 가열하고 냉각하면 가속화되고 강해진다. <그림 3> 이와 같은 현상은 예를 들면, 염액순환 시스템에서 염액이 열교환기(heat exchange)를 통과해서 잠시동안 과열될 때마다 발생한다. 다행히 염색업자들에게는 실제염색시에 이 문제는 간단하다. 염색처리하는 동안 염료는 욕내에서 계속 없어진다. 그러나 농색의 염색시

욕조내에 상당량의 염료가 남아 있을 때 욕조를 갑자기 냉각시키면 문제점이 발생하는 경향이 있고, 염료가 욕조내에 남아 있는 소량의 미용해 입자 주위에서 과도한 포화용액을 결정화시킬 것이라는 위험이 있기 때문에 염욕내에서 염료입자의 결정화를 막고 안정화 효과를 주는 분산제의 존재를 필요로 하고 있다.

결정체의 결정구조변화

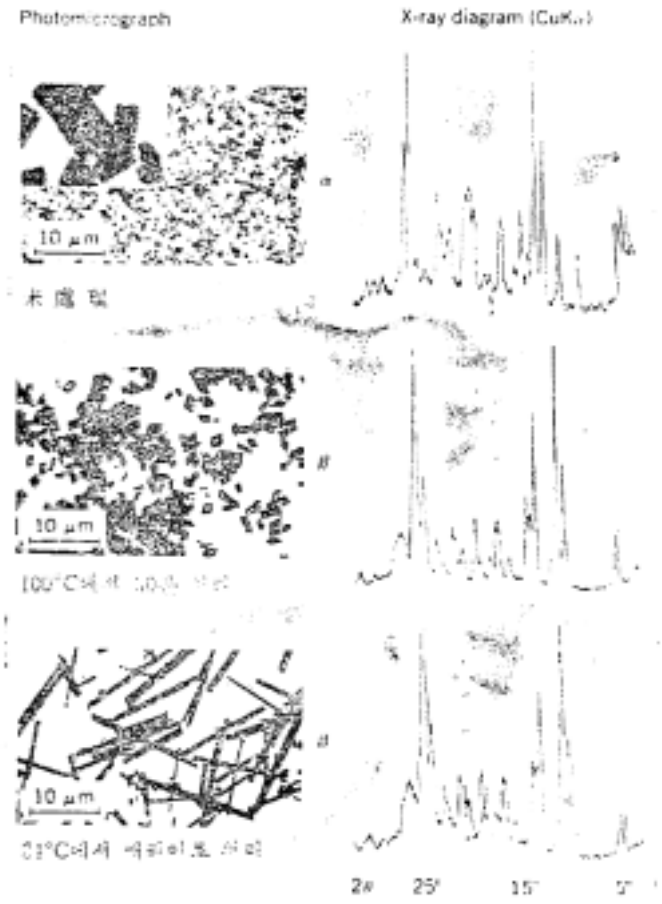
결정체의 성장과는 별개로 염액내에서 염료는 때때로 매우 복잡한 변화를 받는 경향이 있다. 즉 결정체의 결정구조변화에 대한 위험을 Biedermann이 제일 처음 지적하였다.

합성시 다수의 분산염료는 변화할 수 있는 결정체의 개질구조로 결정화한다. 이 변화할 수 잇는 결정구조는 보다 안정된 결정체의 형태로 변화하려는 경향이 있다. <그림 4>

동일한 화학물질이라도 결정체의 결정구조변화는 서로 다르다 X선분석 스펙트럼(예를 들면 그들 결정체의 구조<그림 4>)에서 뿐만 아니라 그들의 융점이나 용해성에서도 틀린다. 염액내에서 섬유에 대한 친화성이나 섬유내에서 포화값은 용해성에 의하여 영향을 받기 때문에 결정체의 결정구조변화가 틀리면 상이한 염색성을 보일 것이다. 염료제조업자는 이 점을 고려하고 있다. 이런 경우에는 염료가 염색성과 분산안정이 양호한 결정형태로 바뀌도록 염료를 예비처리 시킨다.

하나의 결정체가 다른 결정체로의 개질변화는 온도를 올리므로서 촉진된다. 따라서 염색중 염료가 용해성이 낮은 방향으로 결정구조를 변화하여서 결정체의 분리가 일어날 수도 있다. 이것은 염색초에서는 균일하지 않으며 염색을 진행하는 동안에만 생긴다. 개질변화는 건조상태 때보다 염액 상태에

서 보다 빨리 진행된다. 결과적으로 전이하는 용해된 상태에서 진행한다고 가정할 수 있다. 염욕의 첨가물 예를 들면 캐리어와 염색조제가 전이속도를 낮게 할 수 있고 또는 상승시킬 수도 있다. 따라서 적당한 첨가제를 사용하므로서 염색성이 양호한 결정체 형태는 안정화 시킬 수 있다. 다시말해서 전이속도는 어떤 범위로 감소된다. 따라서 염색공장에서의 실제작업 조건하에서는 같은 염료끼리 분리가 일어나지 않는다.



<그림 4> C.I. Disperse Red73 염료의 개질변화

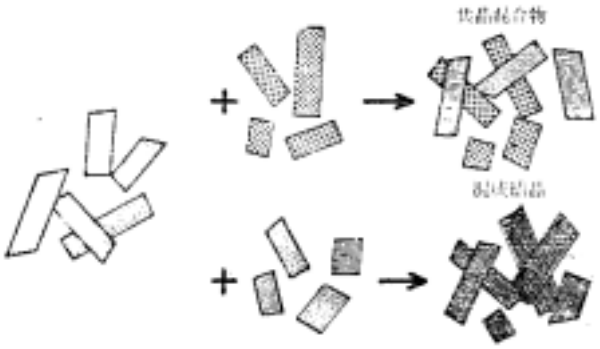
고온에서는 결정체와 개질변화속도는 매우 높다. 저온에서 적당한 분산제가 결정체의 성장을 방해하고 분산이 거칠어지는 것을 막고 안정화시킨다.

그러나 이것은 용액에서 분리되는 형태의 염료는 용해성이나 원래의 개질변화에 의한 염색성이 틀리기 때문에 결코 항상 가능한 것이 아니다.

동형화합물

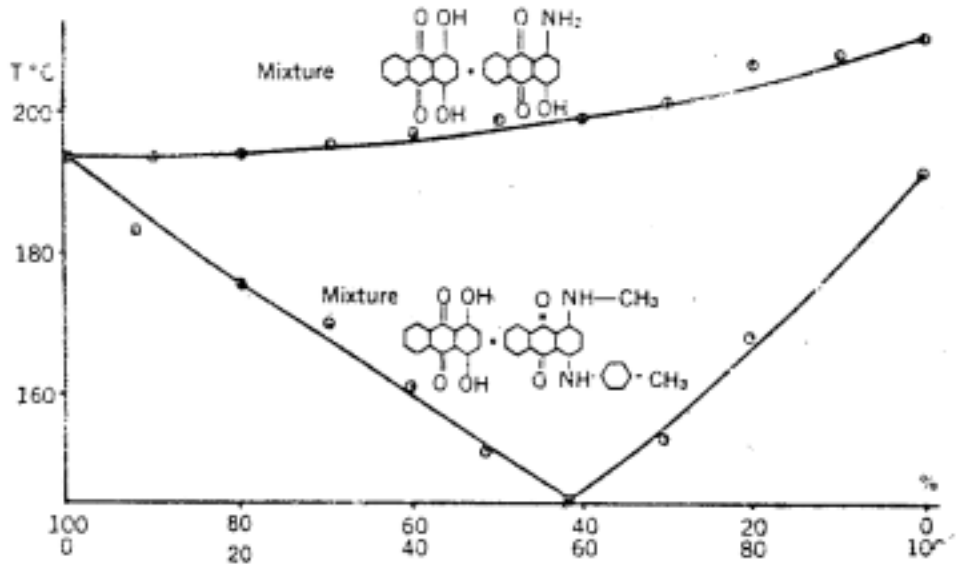
동일한 공간격자(Space lattice)에서 결정화될 수 있는 염료들이 함께 처리되었을 때 혼성결정(mixed crystal)을 형성할 것이다. 맥도웰과 바인가르톤이 염욕에서 혼성결정을 형성할 가능성을 조사하였으며 이보다 앞서 슐러와 레밍톤도 조사하였다.

염욕이 더울 때 염료입자는 처음 용해하고 다름 용액이 식을 때 염료가 바뀔 수 있는 결정격자에 따라서 혼성결정의 형태 혹은 단독결정 형태로 결정화한다. <그림 5>



<그림 5> 혼성결정과 공정혼합물

혼성결정(mixed crystal)을 형성할 수 있는 혼성염료의 경우 한 염료의 융점은 두 가지 성분의 조성에 비례해서 다른 염료의 융점에 가까워진다. 반대로 혼합염료의 성분이 결정격자(crystal lattice)내에서 서로 교체할 수 없을 때 共晶擧動(eutetic behavior)을 보인다. 다시 말해서 융점은 두 성분의 조성에 따라 변하며 어떤 특수한 비율인 경우 최저의 융점을 갖는다<그림 6>.



<그림 6> 염료혼합물의 융점곡선

공정혼합물(eutetic mixture)을 형성하고 염료는 혼성결정(mixed crystal)을 형성하지 않으며 폴리에스터 섬유에 염색했을 때 정상적인 염색거동을 보인다. 다시 말해서 그 조성물들은 각각 독립적으로 흡착한다는 것으로 알려져 있다. 반대로 각각 서로 흡착률에 영향을 미치는 염료들은 공정 혼합물을 형성하지 않는다.

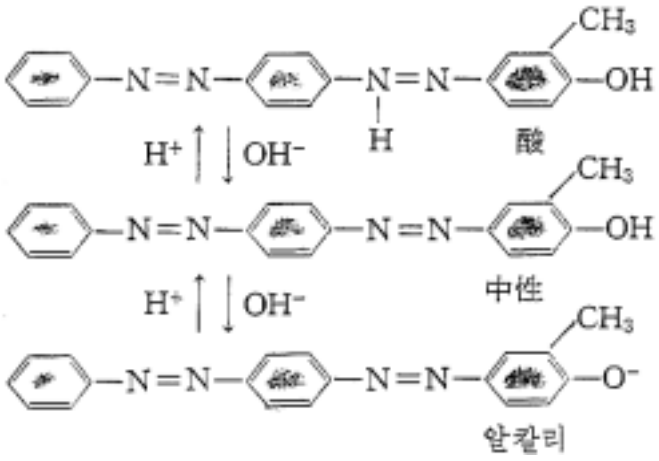
혼성결정은 화학적으로 관계 있는 유기화합물을 형성할 뿐만 아니라 화학적으로 상이한 그룹에 속한 염료에서도 균일한 결정격자 상태로 결정화가 관찰 되었다. 요점은 분자의 입체구조이며 이들 분자가 심한 장력에 격자를 발생하지 않고 공간적으로 서로 교체될 수 있다는 것이다. 혼성결정은 성분이 따로 존재할 때에 비해서 상이한 용해성을 갖고 있으며 이것은 염색시 흡착거동에 있어서 서로의 동형영향(isomorphism influence)에 의해서 염료의 물리적 성질이 서로 바뀐다는 것을 가정할 수 있다.

PH에대한 영향

PH는 염역내에서 분산염료의 거동에 여러 가지로 영향을 미친다. 액내에서 색상의 변화도 일으키며 때로는 염료가 파괴되는 것도 관찰되었다.

용액의 pH에 따라 색상이 변하는 것은 지시염료에 의해서 알려진 현상이다.

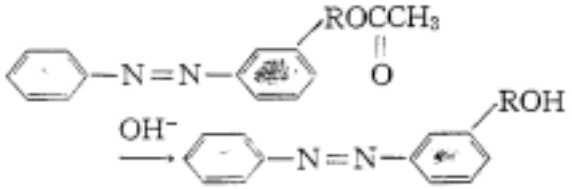
예를 들면 C.I. Disperse Yellow 7(C.I. No. 26090)이 알칼리 pH에서 페놀화합물 형태로 전환되는 것은 반응식 1에서 볼 수 있다.



반응식 1

물에서 염료의 음이온 페놀화합물 형태는 분리하지 않은 형태보다 용해성이 좋다. 그리고 틀림없이 염색시 상이한 평형상수를 갖고 있다. 반응은 可逆的이며 중성 또는 약산성욕에서 분리하지 않은 형태로 다시 얻는다.

특히 극단의 pH값을 갖는 염욕에서는 산이나 알칼리에 의해서 염료가 가수분해를 받아 상해를 받는다는 것을 알아야 한다. 예를 들면 에스터기를 갖고 있는 어떤 분산염료는 알칼리에 의해서 비누화될 수 있다. (반응식 2 참조)



반응식 2

가수분해한 형태와 가수분해하지 않는 형태의 염료는 색상에서 틀리며 때로는 친화성에서도 틀리다 결과적으로 염욕에서 알칼리는 염료에 치명적인 상해를 일으킨다.

환원에 대한 영향

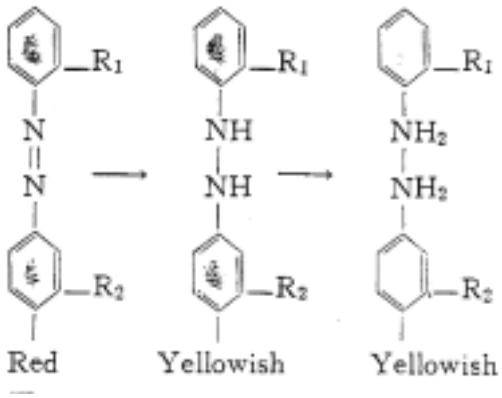
때때로 염욕에서 분산염료가 취화되는 결점이 발생한다. 염료가 분해되는 정도는 pH에 따라 변한다. 어떤 염료는 알칼리 용액에서 특히 심하게 취화되고 어떤 것은 강한 산에서 취화된다. 거의 모든 분산염료는, 염색시 적용되고 있는 pH 5근처에서 가장 안정한 것으로 알려져 있다.

1962년대 초 Carbnell과 Sanahuja 양씨가 폴리에스터/양모 혼방물을 염색할 때 산화환원전위의 영향에 대하여 발표했으며 최근에는 Richter와 Wegerle가 폴리에스터/양모 혼방물을 염색할 때 환원작용을 받는 아조분산염료가 양모에 의해서 불균일 반응을 받을 수 있다는 설을 세웠다. 이것은 분명히 양모의 SH기가 주로 환원작용을 한다는 것이다.(반응식 3)

염료의 분해물은 히드라조 복합물과 아민류인것으로 알려졌다. 염료의 손실은 pH의 증가에 비례해서 증가한다. PH값이 극단인 조건하에서 셀룰로스에 아조분산염료를 처리했을 경우 폴리에스터/양모 혼방염색에서처럼 비슷한 정도의 염료손실이 발생하였다.

셀룰로스 클리코사이드(glycoside) 결합은 산에 침해를 받기 쉽고 낮은 pH

에서 가수분해하여 분열할 수 있다. 이 같은 방법으로 형성된 세미아세탈(semiacetal)은 셀룰로스 체인이 절단되었을 때 글루코스처럼 알데하이드 형태로 환원효과를 갖는다.



반응식 3

환원염료의 취화위험은 물론 농색으로 염색하는 경우보다 엷은 색으로 염색하는 경우 더욱 크다. 이 위험을 방지하기 위하여 아래와 같은 대책을 취하여야만 한다.

○ 적당한 염료선택 : 아조계의 분산염료는 환원작용을 받기 쉽다. 특히 붉은 색과 청색계통이 심하다.

○ 낮은 pH 수준의 유지 : 적당한 범위는 pH4~5인 것으로 추천되고 있다.

○ 취화방지효과를 갖는 조제의 첨가 : 폴리에스터/양모의 염색에 효과있는 방지제는 산화포타시움디크로메이트 활정제를 갖고 있는 하이드로젠 퍼옥사이드 및 포름알데하이드이다. 대기중 산소는 폴리에스터/셀룰로스/혼방물의 고온염색에서 셀룰로스성분에 의한 염료의 취화를 방지하지만 폴리에스터 / 양모 혼방물에서는 효과가 없다.

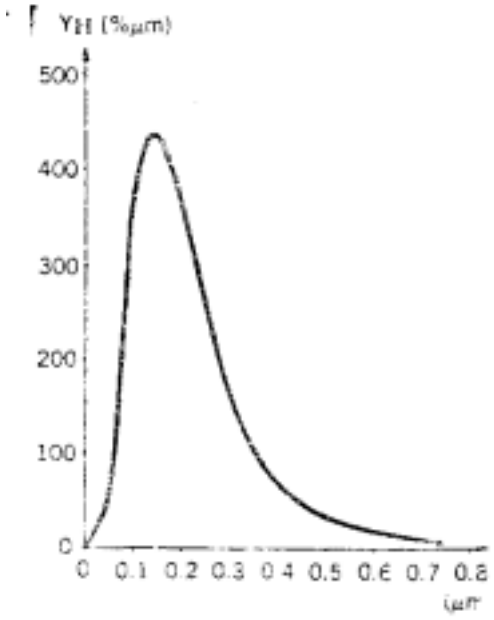
폴리에스터/셀룰로스 섬유 혼방물을 염색할 때 pH는 4이하가 되어서는 안

된다. 만약 4이하로 내려가면 가수분해 위험과 셀룰로스의 반응기가 환원효과를 가질 수 있을지도 모른다.

3. 분산성

분산입자의 크기와 미세도

염료의 합성시 얻어지는 분산염료의 형태는 일반적으로 고르지 않은 굵은 결정체이다. 이 결정체가 크면 클수록 합성하는 반응액으로부터 쉽게 분리할 수 있지만 동시에 염료를 곱게 균일한 분산(粉末)의 형태로 만들기 위해 더 많이 갈고 닦아야 하므로 그만큼 에너지가 많이 소요된다. 이와 같은 방법으로 분산염료를 가공하는 방법들은 참고문헌 33에 나열되어 있다. 먼저 액준비가 기본이고 다음에 불변의 착색력을 갖도록 표준화한다. 안정제는 침전물이 생기는 것을 미리 방지하고 건조되는 것을 막기 위해 첨가하며 합성후 분산염료를 반죽형태로 하여 가공한다.



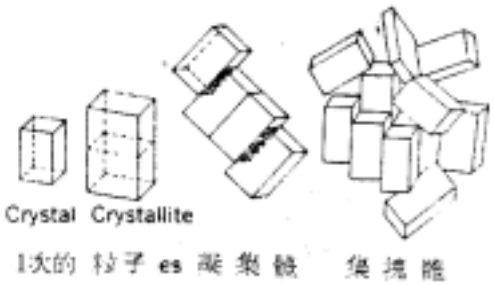
<그림 7> C.I. Disperse Blue 87 염료의 입자크기 분산

가공된 분산염료의 정상적인 입자크기는 0.1~1㎛의 범위내이다. <그림 7> 입자크기의 분산범위는 염료가 가공된 방법에 따라 좌우된다. 앞에서도 언급했듯이 입자크기의 분산이 크지 않도록 하는 것이 중요하며 특히 입자가 거치지 않도록 하는 것이 중요하다.

응집체와 집괴체

일차적인 입자 다시 말해서 현미경으로 하나씩 별개로 관측될 수 있는 입자는 응집체, 집귀체, 푸석한 덩어리(集積體) 등의 형태로 모을 수 있다.

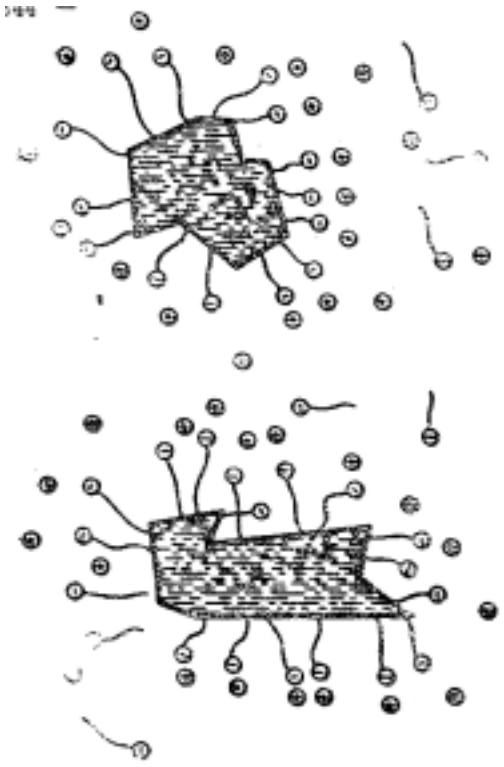
응집체란 일차적 입자의 표면이 서로 엉켜붙어있는 덩어리이다. 집괴체란 일차적으로 입자가 서로 엉켜 붙어 있는 것이 아니라 입자의 모서리나 끝이 서로 접촉되어 푸석푸석하게 모여 있는 덩어리이며 집적체란 일종의 집괴체로서 외력을 약간만 가하여도 쉽게 부서져버리는 덩어리를 말한다. <그림 8 참조> 수용성 염료에서 가장 많이 발생하는 것이 집괴체이다. 일차적 염료입자가 어떤 형태의 덩어리로 되어 있는지 간에 입자 상호간의 인력이 반발력보다 커야만 덩어리가 생긴다.



<그림 8> 입자들의 도식적인 그림

음이온 분산제는 염료입자에 하(-)전하를 띄게 한다. 용액에서 양이온은 입자표면의 음전하에 대해서 반대이온이다. 이 바로 인접한 입자에서 전기이중

층, 다시 말해서 음전하와 양전하 모두를 갖는 이중층이라 알려진 층을 형성한다. 이것 외에도 일종의 베타퍼텐셜(beta potential)을 운반하는 확산전기층이 있다. 두 입자는 그들의 확산전기이중층이 서로 관통할 때 전기적으로 서로 반발한다. <그림 9>



<그림 9> 분산제의 흡착과 Stern 이중층의 형성에 의해 안정화된 분산입자

분산염료의 제타 퍼텐셜(Zeta potential)은 20~30mV 범위로서 크게 높지 않다. 결과적으로 제타 퍼텐셜에 첨가하여 염료입자는 수화작용에 의하여 안정화되고 있다는 것을 가정할 수 있다.

경우에 따라서는 염색기내에서 염액의 순환에 의해 생기는 힘이 응집을 일으키기에 충분하며 액의순환이 빠를 때에 더욱 더 실제적이 될 것이다. 온도가 증가하면 브라운운동이 활발해져서 일차적 입자가 다른 분산제 입자층

을 너무 깊게 관통시키므로 결합이 피할 수 없게 된다. 결과적으로 분산에서 분산제의 농도가 낮아질수록 일차적 입자의 제타 퍼텐셜 역시 입자사이의 반발력의 감소와 일치해서 감소한다는 것을 알아야만 한다. 이것은 실제 염색공장에서 분산제의 농도가 낮은 염액을 장시간 처리하고 분산제의 첨가없이 계속적으로 희석시킬 때 가장 많이 발생한다.

항상 염두해 두어야 할 다른 점은 일부 음이온 분산제의 경우 염료입자보다 섬유 예를 들면 양모섬유에 더 친화성이 크다는 것이다. 양모/합성섬유 혼방물을 염색할 때 보호콜로이드(Preotective colloid)가 분산염료에서 유리되어 양모에 부착하여 염료분산의 안정을 해친다.

결정체 성장과는 별개로 집괴체는 특히 염색시 섬유에 부착하는 경향이 있어 마찰견뢰도가 나빠지는 결과를 초래하기 때문에 문제점을 일으킨다.

염료농도가 높으면 높을수록, 염색농도가 높으면 높을수록, 염색시간이 길면 길수록 염료의 집괴체가 쉽게 형성된다. 분산이 나쁘면 열역학적으로 우수한 형태는 안정화에 의해서 부분적으로 방해를 받을 수 있다.

2차 영향

수용성 분산염료가 염욕에 다른 물질이 없는 다시 말해서 이상적인 조건하에서 섬유물을 염색할 때 받을 수 있는 변화에 대하여 언급하였다. 실제 염색공장에서는 문제점을 야기할 수 있는 많은 물질들 예를 들면 앞공정에서 처리되었던 물질의 찌꺼기 혹은 촉진제 등이 존재하고 있다. 이들 물질에는 전해질물, 방적시 실에 처리한 가공제, 코우닝 오일(coning oils), 대전방지제, 호재, 계면활성제의 찌꺼기,캐리어, 삼합체(trimer)등이 있다.

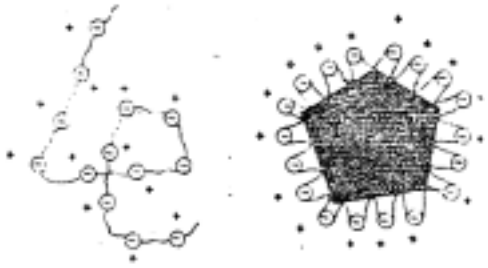
분산염료는 부분적으로 용해할 수 있는 모든 물질, 예를 들면 캐리어와 같은 유기화합물은 (다시 말해서 염액에서)용해성이 변하고 염색의 동력학과

열역학도 변한다. 유기화합물이 만약 소수성 용제이면 (예, α-메틸 나프탈렌과 같은 캐리어) 소수성 섬유 (예, 폴리에스터 섬유)와 경쟁한다. 이 유기화합물은 분산염료를 용해시킬 수 있고 따라서 수상에서 농도에 영향을 미치기 때문에 욕에서 염료를 억제함으로서 액(liquor) 쪽으로 분산평형을 이동시킬 수 있다. 다시 말해서 극성, 친수성 용제(예를 들면 비이온성 정련제나 친수성 유연제)는 수상의 경우 향수성 용해제로서 작용한다. 따라서 염료의 용해성이 증가한다.

염욕에서 캐리어가 분산염료의 용해성에 미치는 영향을 규명하기 위하여 많은 연구가 행해졌다. 이들 캐리어의 친수성 특성에도 불구하고 순수한 캐리어는물에서 용해성이 종종 감소한다. 그러나 캐리어 자신이 스스로 염료를 용해한다. 이들 캐리어가 용해성에 미치는 영향은 염료에 따라 다르다. 캐리어의 흡착촉진효과는 해당섬유의 팽윤효과에 따라 틀리지만 온도에 의한 영향이 크다. 이 하나의 이유만으로 고온염색용으로 작성된 처방법은 캐리어의 염색에서 동일한 색상이나 똑 같은 농도의 색깔을 낼 수 있다고 기대할 수 없다.

다량의 전해질물(예를 들면 염과 양이온물)을 피하기 위하여 특별한 주의를 하여야 한다. 염은 염료잊바의 제타 퍼텐셜과 수화작용의 상태를 변화시켜 불안정하게 한다. 양이온 물질은 일차적 입자주위의 안정화된 음이온 분산층을 파괴하여 염료를 집괴시킨다.

폴리머 전해질 예를 들면 폴리아크릴레이트는 전혀 다르게 작용한다. 여러자리 전해질(polyelectrolytds)은 보호콜로이드와 같은방법으로 입자의 표면에 흡착하거나 젤(gel)을 형성하여 안정화하는 효과를 갖고 있다.<그림 10> 흡착량은 염료에 따라 좌우된다. 음이온 분산제와 함께 여러자리 전해질은 분산염료를 안정화시키는 효과를 갖고 있다.



<그림 10> 여러자리 전해질에 의한 염료분산의 안정성

염료거동의 고찰

앞에서 염료와 수용성분해의 특성 뿐만 아니라 염욕에서 분산염료의 거동을 지배하는 다른 물질에 대해서도 조사하였다. 이들 개개의 특성들은 퍽 중요하며 염료분산의 良否 결정적이다.

지금까지 설명한 모든 현상은 개별적으로 검토될 수 있다. 그러나 실제 염색실에서 응용할 때에는 몇 가지 특성들은 항상 서로 중복되어 나타난다. 어떤 경우이든 실제 응용조건 하에서 하나의 특성으로부터 분산의 질에 대한 결론을 유도한다는 것은 불가능하다. 예를 들자면 어떤 염색처리법에 적당한 염료를 선택할 적에 단지 염료입자의 크기나 결정성장 등만 비교하여 선택할 수 없다. 매일매일 사용할 때마다 가능한 한 염색실 조건과 거의 유사하게 모방한 간단한 시험을 거쳐야만 한다.

4. 분산도

분산염료의 품질관리에 사용되는 시험법은 참고문헌 22에 설명되어 있다. 분산이 가장 중요한 성질은 그 분산도이다. 분산도가 높은 염료는 염료입자의 크기가 아주 작고 섬세하며 거친 입자가 거의 없다.

분산도를 측정하는 방법 중 상당히 정확한 방법은 쿨터법(Coulter method)으로 입자의 크기를 측정하는 것이다.

쿨터 측정기의 기본원리는 전도성 액체내에서 비전도성 입자가 가는 구멍(orifice)을 통과할 때 저항의 변화를 측정해서 입자의 단면을 계산하는 것이다. 이 방법으로 단면을 0.6㎛까지 측정할 수 있지만 다소 복잡하다.

분산도를 시험실에서 쉽게 측정할 수 있는 방법들에는 침전분석법, 흡인필터법이 있다.

침전분석법

큰 입자의 염료는 저속으로 원심분리시켜도 침전하지만 대부분의 분산된 염료입자는 비록 고속일지라도 원심분리 튜브의 밑에 완전히 가라앉지 않는다. 원칙적으로 모든 종류의 원심분리기는 침전용으로 적합하지만 몇몇 연구문헌을 보면 비커 원심분리를 추천하고 있다. 이 방법이 측정하기에 쉽고 표준장치를 사용할 수 있으며 입자크기나 입자크기의 분산에 관해서 재현성을 얻을 수 있다.

Hildreth와 Patterson 양씨는 침전분석용으로 원판형 원심분리기(disc centrifuge)의 사용을 권하고 있다. 이 방법의 이점과 신뢰성은 아드르튼 등에 의하여 입증되었다. 입자의 크기나 개개 입자의 비율(%)을 산출할 수 있고 이것으로부터 입자의 분산을 계산할 수 있다. 이 방법은 침전거리가 모두 입자에 대해서 일정하다는 이점이 있다.

흡인필터시험법

흡인필터시험법은 응용하기 쉽고 따라서 염색공장에서 실제로 종종 사용한다.

일정한 양의 분산염료를 일정한 온도의 물에서 분산시킨후 정해진 진공하에서 종이 필터를 통과시킨 후 정해진 진공하에서 종이 필터를 통과시킨다.

염료의 분산을 질적으로 비교하기 위하여 이 액이 필터를 통과하는데 걸리는 시간을 측정한다. 이 시간의 크기가 염료의 분산 정도로 나타내며 오늘날 이 값은 2차적인 문제이다.

분산의 질에 대한 중요한 기준은 필터의 외관이다. 종이 필터에 남아 있는 거친 염료의 입자를 측정하면 이 숫자가 염료의 가공정도를 표시하는 것으로 사용된다. 또 다른 방법으로는 종이 필터를 사용하지 않고 폴리에스터, 면혼방직물 필터를 사용하는 방법이 있다. 이것은 수성염료분산액을 통과시킨 후 직물을 건조하고 Thermosol 처리를 하면 거친 염료입자에 의하여 생기는 눈에 보이는 반점의 숫자를 측정할 수 있다.

5. 분산의 안정성

앞에서 언급한 시험법들은 염료 제조업자가 공급한 염료의 상태에 관한 것이다. 이젠 한걸음 더 나아가 저장시 염료가 어떻게 작용하며 더욱 중요한 것은 처리조건하에서 염료가 어떻게 작용하는가를 알아 보도록 하는 것이다. 이 것을 알려면 분산의 안정성이란 문제점에 도달하게 된다. 이 분산의 안정성은 이미 언급한 모든 현상 즉 용해성, 결정화거동, pH의 영향, 욕에서 다른 성분에 의한 영향, 기계적 응력 등을 모두 포함한다.

실제 염색실의 정하여진 조건하에서 분산의 안정성을 보편적으로 나타낼 수 있는 간단하고 표준화된 실험실용 시험법을 개발한다는 것은 여러 가지 다른 영향들이 관여되고 있다. 이들이 설로 복잡한 방법으로 작용하고 있는 관점에서 불가능하다. 실제 염색조건하에서 분산염료의 적합성과 염색거동에 관한 신뢰성있는 자료를 얻기 위해서는 이들의 가능한 실제 염색실 조건과 거의 유사하게 모조한 염격한 조건하에서 시험하는 것이 필수적이다.

비등(boili)시험

비등시험은 실제염색조건을 모형하지 않은 방법 중 하나로 섬유물 없이 시험하는 방법이다. 이 시험방법은 어떤 일정 시간동안 염료의 수용분산액을 끓인 다음 종이 필터에 통과시킨다. 때때로 첨가물 (예, 캐리어 등)을 첨가한다.

비등시험때는 다음과 같은 몇 가지 결점이 있다.

○ 염료는 거의 전시간동안 끓는 온도에서 노출된다. 피염물과 함께 염색할 때에 대부분의 염료는 70~80℃ 정도에서 섬유로 이동하기 시작해서 끓는 온도에 노출되지 않는다.

○ 어떤 분산염료는 끓는 온도에서 침전하는 것도 있다. 그렇지만 이들 염료는 100℃ 이상의 온도에서 용해도가 뚜렷이 증가해서 큰 입자도 재용해하기 때문에 패키지 염색에도 사용할 수 있다.

○ 비등시험결과와 분산염료가 필터에 걸리는 경향과의 사이에는 일치점이 없다. 이 경우에 결정적인 요인은 섬유의 형태와 성질이다.

시험법을 약간 개량하여 염색공장의 실제조건하에서 분산의 안정성을 시험하는 것은 시험결과를 실제 이용할 때 더욱 신뢰성있게 한다.

권취된 패키지의 염색

분산의 고온과 여러 가지 첨가제 뿐만 아니라 피염물을 처리하는 액의 강한 기계적 영향에도 영향을 받기 때문에 액류순환염색기에서 처리 적합성 여부가 염료의 분산안정성과 분산도를 평가하는데 특히 유용한 표준이 된다. 원칙대로 어떤 형태의 섬유물이든 이 시험을 이용할 수 있다. 어떤 피염물이 가장 적합하느냐 하는 것은 작업조건과 표준화의 최적 가능성에 따라 좌우된다. 염색거동은 모든 다른 조건이 똑같다고 할 때 주로 패킹밀도에 좌우된

다. 표준 조건하에서 실을 감아야 재현성이 있는 값을 얻는다.

실을 염색하고 건조한 후 외층의 외관균염성, 마찰견뢰도 등을 평가하면 그 결과는 평가하는 시험방법과 염료분산의 질에 따라 마찰견뢰도에서부터 패키지 내층의 부착물 까지 그 값이 많이 틀릴 수 있다.

6. 양호한 염색을 위한 대책

염색분산이 수성염욕에서 받을 수 있는 여러 가지 변화에 대해서 세부적으로 검토하여 보았다. 염색결과에 중요한 역할을 하는 염료분산과 분산안정성을 저해하는 요인을 알았으므로 염색업자들이 미리 분산염료로 좋은 염색을 할 수 있도록 예비대책을 마련할 수 있다. 염색업자의 기본목적은 염색이 끝날 때까지 염료제조업자가 공급하는 것과 같은 염료의 분산도를 유지하는 것이다. 염색하는 동안 욕에 있는 염료는 계속 없어지고 분산제의 양은 일정하게 남아 있으므로 욕에 남아있는 염료량에 대한 안정화 효과를 계속 증가하기 때문에 염색공정 자체가 분산도를 유지할 수 있도록 한다.

피염물이 분산안정에 역효과를 미치는 물질을 함유하지 않도록 하는 것이 가장 중요하다. 방적공정제, 유제, 호료 등이 비록 쉽게 씻겨나가거나 에멀젼화 할 수 있어도 가끔 염색조건 하에서 에멀전 안정성이 약하게 되는 수도 있다. 이와 같은 물질이 분리되면서 분산염료가 덩어리 지거나 녹아서 염색반점을 유발한다.

분산을 안정화하기 위해서 염욕에 음이온계 분산제의 첨가를 권한다. 특히 액체염료(liquid dyes)로 담색으로 염색할 때 효과적인데 이는 소량의 염료인 경우 충분한 분산제를 함유하고 있지 못하기 때문이다. 그러나 농색으로 염색할 때는 분산제가 다량있으면 억제효과가 있으며 염착을 방해한다.

가용화 효과와 균염효과가 강하다는 생각에서 비이온성 oxyethylation 특질

을 가끔 염색조제로 사용한다. 이와 같은 물질을 사용할 때는 염료가 함유하고 있는 음이온계 분산제가 이물질에 의해 간섭을 받지 않도록 주의를 요한다. 전해질의 첨가는 분산의 안정성을 해친다. 따라서 염의 첨가는 가능한 한 피아여야 한다. PH를 조정할 때에는 염을 사용할 필요가 없이 아세트산을 사용하면 더욱 효과적이다. PH4~5가 분산염료의 염색에 적당한 것으로 추천되고 있는데 아세트산으로 쉽게 조절할 수 있다.

온도가 올라감에 따라 분산의 불안정성이 증가한다. 분산액의 주기적으로 과열되었을 때 결정체 성장과 집괴체가 야기될 수도 있다. 따라서 섬유물이 없을 때 염액을 짧은 시간동안 고온처리를 해야만 한다. 피염물이 염욕내에 있을 때 염료소비나 침전물 발생 위험이 감소된다. 염액은 가능한 한 뜨거운 상태로 제거하여야만 한다. 온도가 내려갈수록 용해도가 뚜렷이 감소해서 용액이 과포화된다. 욕내의 분산제는 염료가 급작스럽게 크게 결정화되어 침전하는 것을 마지막 냉각중에 분산염료를 과포화된 용액으로부터 분리를 항상 계산하여야 한다. 침전하는 염료는 염욕 내에서 다른 물질을 운반하므로 문제점을 더 많이 일으킨다. 이러한 종류의 침전물은 종종 마찰견뢰도를 나쁘게 하며 알칼리용액에서 환원 후 처리함으로써 제거하여야만 한다. 이와 같은 결점은 용액을 뜨거운 상태일 때 제거하면 최소화 할 수 있다.

염료의 가공도(Finish quality)

염료분산의 염욕에서 받을 수 있는 모든 영향을 고려할 때 염료는 염액에서 정하여진 분산성을 갖추어야만 한다.

농축한 저장액에서 고도의 분산도 고온염색시욕을 데울 때, 또는 피염물의 패킹밀도가 클 때 등의 분산안정성, 큰 입자의 재분산성, 처리중 생기는 응집현상 등 이들 모든 성질이 염료의 가공도를 결정한다.

염료가공도는 현대식 래피트(rapid) 염색이나 경제적인 새로운 염색기법에 맞도록 염색기들이 고안된다는 점에서 중요성이 급증하고 있다.

분산염료를 가공하는 방법들이 계속 개발되어 왔으며 최근에 급속히 향상되었다. 합성염료의 다양, 새로운 가공법, 새로운 분산제의 사용 등이 오늘날 고도의 염료가공도 요인이 되었다.

우리가 알고 있는 바와 같이 염색결과에 결정적인 여러 요인과 공정의 경제성에 대한 요인들은 염료가공도에 좌우된다. 이들 요인들에는 염색조건 하에서 안정성, 색상, 염차, 환원세정의 필요성, 로트와 로트간의 균일성 등이 있다. 오늘날 염료가공도가 중요하다는 견지에서 염료의 화학적 특성만이 염료선택에 유일한 지표가 될 수 없다는 것은 틀림없다. 바꾸어 말해서 화학적으로 분명한 염료가 염욕내에서 거동이나 그들의 가공도에서 상이할 수 잇다는 것을 알아야 한다.

염료를 비교할 때 강도관계만이 경제적인 지표는 아니다. 따라서 가공도가 분산염료 선택에서 가장 중요한 요인이 된다.