

염 색(2)

2. 천연섬유의 염색

가. 셀룰로스 섬유의 염색

1) 직접염료에 의한 염색

가) 직접성(substantivity)

매염제를 쓰지 않아도 셀룰로스섬유에 직접 염착하는 성질을 직접성이라 한다. 이온결합으로 단백질섬유에 염착하는 산성염료가 방향족고리에 술폰산기를 가지는 점으로는 직접염료와 아주 닮은 화학구조이지만 직접성은 없다. 직접성을 가지기 위하여 직접염료가 갖추어야 할 조건을 들어보면 다음과 같다.

① 수소결합을 형성하는 기를 가지고 있을 것.

셀룰로스분자의 히드록시기와의 사이에 수소결합을 형성할 수 있는 기[예를 들면, 아조기(-N=N-), 아미노기(-NH₂), 히드록시기(-OH)등]를 가지고 있을 것.

② 염료분자가 직선 모양의 구조를 가질 수 있을 것.

셀룰로스분자 자체가 직선모양의 사슬분자이고, 염료와 섬유를 결합시키는 힘이 이온 결합과 같은 강력한 것이 아니기 때문에 되도록 양쪽 분자가 넓은 접촉면을 갖는 공간 배치를 취할 수 있어야 한다.

③ 방향족 핵이 동시평면구조를 취할 수 있을 것.

염료 분자의 입체배치로 보아 방향족의 핵들이 동일평면을 이루지 못하고 뒤틀린 모양밖에 취할 수 없을 경우에는 전체가 섬유에 접근할 수 없어서 직접성은 충분치 못하게 된다.

④ 짝 2중결합의 길이가 길고 그 공오구조로부터 수소결합이나 동일평면

성의 가능성이 증대되어 있을 것.

- ⑤ 수소결합을 형성하는 기가 분자안에 편재하지 않을 것.
- ⑥ 적당한 수의 수용성기를 가지고 있을 것.
- ⑦ 수소결합을 형성하는 기와 수용성기와의 상대 위치는 염착에 방해 되지 않도록 반대쪽에 있을 것.

나) 면염색

직접염료에 의한 면의 염색법은 일반적으로 다음 <표 2>와 같은 염액을 사용한다. 이 염액에 미리 물에 적신 피염물을 40~50℃에 넣고, 30~40분 걸려 95~100℃로 올린 다음, 이 온도로 45~60분간 염색한다. 충분히 염색이 되었을 때, 가열을 중지하고 온도가 내려가는 것을 기다렸다가 염색을 마친다. 염색이 끝나면 물로 잘 행구어서 건조한다. 직접염료는 염료에 따라 염색거동이 한결같지 않기 때문에 위에 든 방법은 한 예에 불과하다.

<표 2> 염액조성

염료 및 조제	연한색	중간색	진한색
염료	1%	1~3%	3~8%
염화나트륨 (또는 황산나트륨)	5%	10~20%	20~25%
탄산나트륨	0.5%	1~2%	1~2%
액비	1 : 20 ~ 30		

직접염료를 면에 대한 염색성에 따라 다음의 세가지로 분류하고 있다.

첫째, 저온에서 잘 염착하고 균염성이 좋은 염료로서 자기균염성 염료(self leveling dye)라 불린다.

둘째, 자기균염성은 아니나 중성염의 첨가를 적당히 조절하면 균염 효과를 얻을 수 있는 염료로서 염제어성 염료(salt controllable dye)라 불린다.

셋째, 자기균염성이 아니고 염의 첨가는 염착에 큰 영향을 끼치지 않으며 온도의 제어를 필요로 하는 염료로서 온도제어성 염료(temperature controllable dye)라 불린다.

첫째에 속하는 염료는 처음부터 염액에 축염제인 중성염을 첨가하지만, 둘째의 염료는 중성염을 분할해서 천천히 첨가하지 않으면 염색 얼룩이 생기기 쉽다. 또한 셋째의 염료는 각 염료마다 염착이 급작스럽게 일어나는 좁은 온도범위가 있으므로, 이 온도 부근에서 온도를 아주 천천히 올려 염착속도를 조절해야 얼룩이 없이 염색할 수 있다.

그러므로 염료를 배합하여 염색할 경우에는 염색거동이 비슷한 것, 즉 같은 분류에 속하는 것으로 골라 쓰는 일이 중요하다. 또한 염색건뢰도가 비슷한 것끼리 섞어 쓰는 것이 제일 좋다.

탄산나트륨은 염료의 용해도를 증가시켜 완염작용을 하며, 염색용수가 센물인 경우 물을 연화시키는 작용도 있다.

그 밖에 얼룩을 방지하기 위하여 균염제로서 비이온성 계면활성제 2~3g/l를 첨가하는 것이 효과적일 경우도 있다.

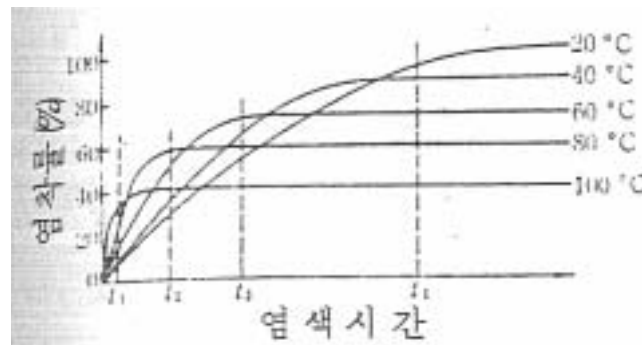
다) 염색조건과 염색성

(1) 온도의 효과

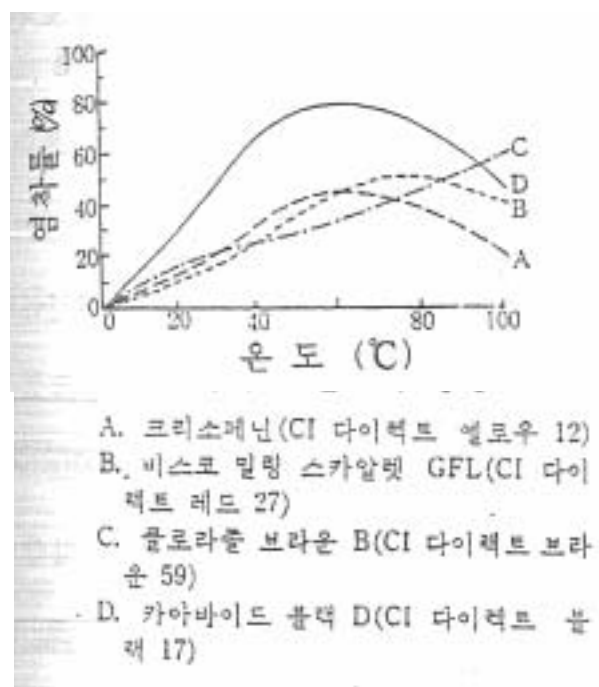
실제의 염색은 평행상태까지 염색하는 일은 없으나 평행염착량은 염색 온도가 상승하면 감소한다.

실제의 염색에 있어 고온 쪽이 염착율이 높은 것은 실용적인 시간안에 염색을 끝마쳐 버리기 때문이다. 이러한 사실을 이해하는 데는 <그림 1>이 도

움이 된다.



<그림 1> 염색 온도와 염착율



<그림 2> 몇가지 직접염료의 흡착에 미치는 온도의 영향

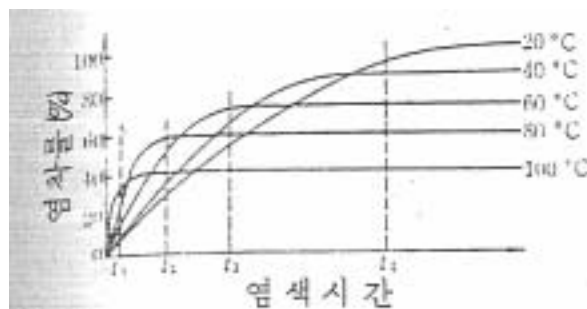
직접염료를 셀룰로스에 응용할 경우, 염색을 마치기 전에 염액의 온도가 내려가도록 방치하는 이유도 최대염착이 일어나는 온도가 저온쪽으로 기울어지는 염료가 많이 때문이다.

(2) 염의 첨가효과

염액에 황산나트륨, 염화나트륨과 같은 중성염을 첨가하면 염착은 촉진된다. 셀룰로스섬유는 물 속에서 섬유표면이 은으로 대전되어 있어, 음이온으로 해리되어 있는 염료이온이 근접하기 어려운 상태에 있다.

이때, 염류를 첨가하면 계면전위가 낮아지므로 염료 이온의 접근이 중성염 첨가 전에 비하여 쉽게 되어 염착이 촉진된다.

염액에 염화나트륨을 가했을 경우, 크리소페닌(chrysophenine)의 셀로판에의 염착이 어떻게 변화하는지를 흡착등온도(40°C)로 나타낸 것이 <그림 3>이다.



<그림 3> 크리소페닌G의 셀로판에의 흡착 등온 곡선

2) 반응성염료에 의한 염색

가) 면염색

반응성염료에 의한 면염색은 염료가 섬유에의 흡수, 염료와 섬유와의 반응 고착, 섬유 위의 미반응염료의 제거라는 3가지 단계를 거치게 된다. 일반적으로 하고 있는 염색방법은 흡수염색법(지거 염색법, 윈스 염색법 등), 반연속염색법(패드 배치법 등), 연속염색법(패드 스팀법, 패드 더모픽스법 등)으로 나눌 수 있다.

다음에 몇가지 염색방법을 들어 알아 보기로 한다.

(1) 흡수염색법

반응성염료는 일반적으로 친화성이 작으므로 낮은 액비염색이 바람직하다. 따라서 직물염색의 경우, 원스 염색보다는 지거 염색이 널리 쓰인다.

소요량의 염료를 용해하여 액비 1:5의 지거에 2회로 나누어서 첨가한다. 계속해서 연한색에는 15g/l, 진한색에는 30g/l의 염화나트륨을 역시 두 번에 나누어서 첨가하고, 염색시간이 약 30분이 되도록 한다. 다음에 인산나트륨 1~5%를 물에 용해하여 두번으로 나누어서 가하고, pH10~11로 하여 연한색은 30~40분간, 진한색은 60~90분간 고착한다. 이 때 냉염형은 20°C, 온염형은 80°C로 처리한다. 고착이 끝나면 80°C의 뜨거운 물로 씻고, 비이온 계면활성제 1g/l로 소우핑한다.

(2) 패드 배치법(pad-batch법)

이 방법은 간단하면서도 반응염료에는 아주 효과적인 방법이다. 고착에 필요한 알칼리를 미리 패딩액에 넣어 염액을 패딩한 다음, 롤러에 감아 3~5시간 방치하고 수세, 소우핑한다.

(3) 패드 스팀법(pad-steam법)

이 방법은 다량의 직물을 같은 색깔로 염색하는 데 적합한 연속염색법이다. 염액을 패딩하여 중간 건조하고 수산화나트륨, 염화나트륨의 용염에 다시 패드, 건조기(steamer)에서 고착한 다음 마지막으로 소핑한다.

또, 중간 건조를 빼고 wet on wet 으로 염색하기도 하는데, 이때는 수산화나트륨의 농도를 진하게 하거나, 염액 패드와 케미컬 패드와의 픽업(pick-up율)의 차를 조절해야 한다.

3) 배트염료에 의한 염색

배트염료는 셀룰로스섬유에 염색할 경우, 아주 뛰어난 견뢰도를 나타낸다. 물에 녹지 않는 퀴논(quinone)형 구조인 이 염료는 염색하기에 앞서 환원제와 알칼리를 첨가하여 물에 녹는 류코염을 만든다.

류코염은 물에 녹으며, 섬유에 친화성이 있으므로 이 상태로 섬유에 흡착시킨 다음 산화하여 섬유 위에 원래의 불용성 배트염료가 생성되도록 한다. 따라서 배트염료의 염색공정은 염료의 배팅, 염색, 산화 및 후처리의 순서로 이루어지는 것이 일반적이다.

그러나, 경우에 따라서는 분산상태의 아주 작은 가루모양의 배트염료를 그대로 직물에 균일하게 부여한 다음 환원, 고착하기도 한다. 특히, 최근의 직물염색에는 이 방법이 주로 쓰인다. 그 밖에 배트산으로 염색하는 방법이 있으며, 배트염료를 모체로 하여 수용성으로 만든 가용성 배트염료가 이용되기도 한다.

시판되고 있는 배트염료는 환원하여 흡수법으로 염색하는 분상(powder), 불용성인 피그먼트 상태로 연속 염색에 쓰이는 미분상(powder fine, micro powder 등) 및 분산제와 혼합하여 높은 액상(paste)의 세가지 형태가 있으므로 선택, 사용해야 한다.

가) 면염색

배트염료를 환원하는 조건은 염료에 따라 각각 다르기 때문에 일률적으로 염색방법을 적용하는 것은 곤란하고, 염료의 종류에 따라 알맞은 방법을 선택하는 일이 필요하다.

염액을 만드는 데는 염료를 직접 염액에 첨가하여 환원하는 방법과 미리 진한 저장원액(stock solution)을 만들어 이 환원액으로부터 소요량을 취해서

염액에 첨가하는 방법이 있다.

일반적으로 배트염료에 의한 염색에서는 진한 알칼리 염액에서 조작하게 되므로 섬유의 팽윤에 의한 강도저하에 주의하여 염색 중의 섬유의 상해나 염색 후의 잔류알칼리에 의한 섬유의 상해가 생기지 않도록 주의해야 한다.

(1) 인디고이드(indigoid)염료

화학환원제가 쓰이기 이전에는 인디고를 발효에 의해 환원했으나, 지금은 아연, 하이드로술파이트나트륨 등의 화학약품으로 환원하여 염색한다. 어느 경우나 진한 저장원액을 환원한 것을 묽게하여 염색한다. 하이드로술파이트나트륨을 사용하여 염색할 경우의 예를 들어 보기로 한다.

면사 1,000g에 대하여 <표 3>과 같은 비율로 저장원액을 만든다. 용액의 온도를 60°C로 유지하면 환원되어 노란색이 된다. 이 저장원액으로부터 필요한 양만큼을 취하여 염액을 만든다.

<표 3> 저장원액

색	관	분상염료	계면활성제	수산화나트륨	하이드로술파이트	더운물
연한색		10 g	20 ml	34 ml	30 g	500ml
진한색		40 g	40 ml	84 ml	84 g	2,000ml

즉, 액비를 1:20으로 하고 1l에 대하여 수산화나트륨(35%) 0.5g 하이드로술파이트나트륨 0.5g을 가하여 물에 용해된 산소를 제거한다. 염액에 저장원액을 필요한 양만큼 부은 다음 50~60°C에서 피염물을 넣고 30~60분간 염색하여 고루 짜서 공기 중에서 산화시키거나 또는 바로 찬물에 넣었다가 꺼내서 짰 다음 산화시킨다. 대개의 경우 계속해서 묽은 산에 통과시켜 물에 행구고

마지막 소우핑한다.

(2) 안트라퀴논(anthraquinone)염료

이 부류의 염료는 친화성의 대소, 가수분해, 과환원 등의 장애에 따라 다음 네가지 염색방법으로 나눈다.

(가) 일반법(IN법) : 비교적 높은 알칼리농도에서 염색하며, 염색온도가 높고 염류를 첨가하지 않고 염색한다.

(나) 온염법(IW법) : 중간 정도의 알칼리농도로 염색하며, 염색온도가 조금 낮고 염류를 첨가하여 염색한다.

(다) 냉염법(IK법) : 저농도의 알칼리를 쓰고, 염색온도가 낮으며 다량의 염류를 첨가하여 염색한다.

(라) 특일반법(IN특별법) : 일반법보다 고농도의 알칼리를 쓰며, 다른 것은 일반법과 같다. 검정색 염색에 쓰인다.

이들 네가지 방법 사이의 차이는 수산화나트륨축염제의 양 및 염색온도 등이 다른 점이다.

<표 4>는 아트라퀴논 배트염료의 염액조성의 예이다.

염액을 규정온도로 맞추어 수산화나트륨을 첨가하고 천천히 저으면서 미지근한 물에 갠 염료를 가하여 고루 분산시킨다. 계속해서 하이드로술파이트나트륨가루를 가하여 천천히 저어주면 5~10분에 완전히 환원되어 특유의 색깔을 띤 환원액이 얻어진다. 여기에 황산나트륨을 가하고 물에 잘 적셔서 짠 피염물을 넣고 <표 4>의 온도로 45~60분간 염색한 다음 산화, 소핑한다.

<표 4> 안트라퀴논 배트 염료의 염액 조성

염 색 법		IK법		IW법		IN법		IN 특별법	
약	염액비 염도	1 : 20	1 : 5	1 : 20	1 : 5	1 : 20	1 : 5	1 : 20	1 : 5
수산화나트륨 (38°Bé) (mg/l)	0~1	4 ~ 5	9 ~ 11	5 ~ 6	12 ~ 14	10~12	23 ~ 25	15 ~ 17	34 ~ 38
	1~3	5 ~ 6	11 ~ 14	6 ~ 8	14 ~ 18	12~15	25 ~ 32	17 ~ 22	38 ~ 48
	3~5	6 ~ 8	14 ~ 18	8 ~ 10	18 ~ 23	15~23	32 ~ 40	22 ~ 26	48 ~ 53
하이드로설파이트 트나트륨 (g/l)	0~1	1.2 ~ 2	2.5 ~ 4	1.5 ~ 2	3 ~ 5	2~2.5	2.5 ~ 3.5	2 ~ 2.5	4 ~ 5.5
	1~3	2 ~ 2.5	4 ~ 7	2 ~ 3	5 ~ 8	2.5~3.5	3.5 ~ 5.5	2.5 ~ 3.5	5.5 ~ 9.5
	3~5	2.5 ~ 4	7 ~ 10	3 ~ 4	8 ~ 12	3.5~4.5	5.5 ~ 8	3.5 ~ 4.5	9.5 ~ 13.5
황 산 나트륨 (g/l)	0~1	7.5 ~ 15	7.5 ~ 15	5 ~ 10	5 ~ 10	—	—	—	—
	1~3	15 ~ 25	15 ~ 20	10 ~ 15	10 ~ 15	—	—	—	—
	3~5	25 ~ 35	20 ~ 25	15 ~ 25	15 ~ 20	—	—	—	—
염 색 온 도 (°C)		20~30		45~50		50~60		50~60	

나) 배트염료의 염색조건

(1) 수산화나트륨

때때로 이론치 이상의 수산화나트륨을 첨가해야 되는데, 이는 공기중의 산소에 의한 하이드로설파이트의 분해를 억제하기 위함이다. 대다수의 염료는 수산화나트륨의 농도변동에 민감하지 않으나 염료에 따라서는 수산화나트륨이 적거나 또는 너무 많으면 염색물의 색깔이 달라지는 수가 있다. (예를 들면 CI Vat Green 12, 2등).

(2) 하이드로설파이트

소요량은 농도, 온도, 시간, 액비 이외에 사용되는 기계의 구조, 공장의 통기상태에 따라서도 변한다. 염색중 염액은 충분한 양의 하이드로설파이트로 필요하며, 대개론 이론적보다 더 소요된다. 인단드렌 엘로우가 시험지를 담

글 경우 3초 이내에 파란색으로 변화하도록 염액의 환원상태를 유지하는 것이 바람직하다. 하이드로술파이트를 추가할 경우에는 1kg에 대하여 수산화나트륨($38'\text{Be}$) 1.05l를 동시에 첨가하여 산소분해성물질을 중화해야 한다.

CI Vat Blue 4,14등은 과환원되기 쉬우므로 환원제의 양이 너무 많아지지 않도록 주의해야 한다.

(3) 염류

직접염료에 의한 셀룰로스섬유의 염색에서와 같은 이유로 염액의 흡착, 개선을 위하여 황산나트륨, 염화나트륨 등의 중성염을 온염법, 냉염법의 경우에 첨가한다.

그러나 작은 액비, 진한색의 경우에는 전농도의 30%정도 염색을 방지한다.

(4) 염색온도

염색 온도는 흡착속도, 흡착율, 이염성에 미치는 영향이 아주 크며, 염료에 따라 거동에 차이가 있다.

냉염법의 염료는 온도가 높아지면 이염성이 증가하여 흡착은 감소한다. 일반법 및 특일반법의 염료는 $20\sim 40^{\circ}\text{C}$ 에서는 천천히 흡착되나, 60°C 에서 흡착속도가 증가한다. 80°C 근처에서 염색하면 침투, 이염성은 더 좋아진다. 온염법의 염료는 그 중간의 거동을 나타낸다.

(5) 소우핑(soaping)

배트염료는 염색, 산화 후에 비누 용액으로 끓이는 소우핑을 거쳐 마무리한다. 소우핑의 목적은 섬유 표면에 염착된 염료를 제거하여 세탁, 마찰 등의 견뢰도를 높이는데 있다. 이 때, 염착 상태에 변화가 생겨 염료분자배열

의 안정화로 색상이 선명해 지는 것이 경험적으로 지적되고 있다.

4) 아조익염료에 의한 염색

가) 면염색

나프톨 AS류(하지제)를 섬유에 흡수시킨 다음 디아조화 베이스(base) 또는 솔트(salt)와 결합, 발색(현색)시켜, 최후에 소우핑(후처리)하여 염색한다. 하지제와 현색제의 조합방법에 따라 여러가지 색상이 얻어지므로 요구되는 색깔, 건뢰도에 따라 적당한 조합을 하여야 한다.

(1) 나프톨 AS류의 용해

나프톨 AS류의 용해에는 가열용해법과 알코올을 쓰는 저온용해법이 있다. 가열용해법은 나프톨 AS류를 분산제(예를 들면, 터어키 레드 오일) 및 수산화나트륨과 함께 고루 섞어 잘 저으면서 뜨거운 물을 천천히 넣어 녹인다. 완전히 용해되려면 투명해지는데, 만약 그렇지 않을 경우에는 투명하게 될때 까지 가열한다. 이 용액을 50℃로 냉각하되 필요하면 나프톨 AS류의 절반되는 양의 포름알데히드를 넣어 5~10분간 방치하고 찬물을 채워 일정량이 되게 희석한다.

저온용해법에 의해 나프톨 AS류를 용해할 경우에는 필요량의 메탄올과 수산화나트륨을 함께 섞고 소량의 물을 가하면 투명한 용액이 얻어진다. 포름알데히드를 첨가할 필요가 있으면 이 때 넣어준다. 그 뒤 10분간 방치하였다가 분산제와 나머지 수산화나트륨으로 조제한 염액에 넣는다.

하지액에 포름알데히드를 첨가하면 하지 후 나프톨의 나트륨염이 가수분해하여 결합반응이 잘 일어나지 않는 유리나프톨이 되는 것을 방지한다. 따라서 하지 후, 바로 건조하는 피염물에는 포름알데히드를 첨가할 필요가 없

다.

<표 5>는 나프톨 AS류의 용해에 필요한 약품량을 보인 것이다.

<표 5> 여러가지 하지제의 용해법

약 제 하지제 1kg	수 산 화 나프톨		러 어 키 레 드 오일 (l)	더 윤 물 (l)	포 알 데 히 드 33% (l)
	38°Be (l)	형 이(kg)			
나프톨AS, AS-D AS-BS	1.5	0.66	1~1.5	15	1.0
AS-OL	1.5	0.66	1~1.5	15	0.5
AS-BO	2.0	0.88	1~1.5	15	1.0
AS-TR	2.0	0.88	1~1.5	25	0.5
AS-SW	3.0	1.32	1~1.5	25	1.0
AS-G	2.5	1.10	1~1.5	15	-

(2) 하지

피염물을 40℃ 정도의 하지액에 20~30분간 담갔다가 방치한 다음, 균일하게 짜서 현색공정으로 옮긴다. 그러나 직물인 경우에는 패더(padder)를 이용해 70~80℃ 정도의 온도로 하지, 열풍건조기로 건조하는 방법이 널리 쓰인다.

하지액은 대개 하지 온도가 높을수록 친화성은 감소하는 경향이 있으므로 연속 하지에 있어서는 70~80℃의 진한 용액을 써서 친화성을 낮게 한다.

(3) 베이스류의 디아조화

베이스류의 디아조화에는 다음의 두가지 방법이 있다.

첫째, 베이스를 소요량의 염산과 물(또는 더운물)에 용해하여 잘 냉각시킨 다음 소요량의 물에 녹인 아질산나트륨과 물에 가해 저어주는 방법, 둘째, 베이스가 염산에 녹지 않을 경우, 베이스에 아질산나트륨과 물을 가해서 섞고 아질산나트륨이 완전히 용해하면 이것에 소요량의 염산을 가해 찬 용액 중에 계속 저으면서 천천히 나누어 넣어 디아조화하는 방법이다.

현색제는 사용 직전에 디아조화하여 사용하는 베이스류와 미리 디아조화하여 2가의 금속염과 복염의 형태로 안정화한 솔트류가 있다. 솔트류는 색소 이외의 안정제 등이 함유되어 있으므로 베이스류보다 많은 양을 사용하여야 같은 농도의 염색물을 얻을 수 있다.

(4) 현색

하지하여 꼭 짜거나 건조하여 피염물을 현색액에 통과시켜 섬유안에 불용성아조 피그먼트가 생성되도록 한다. 현색은 되도록 낮은 온도에서 하는 것이 좋으며, 현색액에는 적당한 분산제를 첨가하면 염색물의 마찰견뢰도가 커진다.

(5) 소우핑

비누 2~3g/l, 탄산나트륨 1~2g/l의 용액에서 끓이면서 소우핑한다.

5) 황화염료에 의한 염색

가) 면염색

검정색 염색의 예를 들면 다음과 같다.

- 숄퍼 블랙 10%
- 황화나트륨(결정) 15%

- 탄산나트륨(무수) 5%
- 염화나트륨 30~50%

위의 염액에 면을 담가 80°C에서 60분간 염색한 다음 물로 행군다.

시판되고 있는 황화염료는 불순물이 많이 함유되어 있기 때문에 일반적으로 염료의량은 다음 기준에 따른다.

연한 색깔 2~5% (고순도 염료 1~2%)

중간 색깔 5~10% (고순도 염료 2~6%)

진한 색깔 10~30% (고순도 염료 6~12%)

완염제로 비누나 터기 레드 오일 1~2% 또는 비이온 계면활성제 0.2~2g/l를 염액에 첨가하는 경우도 있다.

염색에 있어 주의해야 할 점을 들면 다음과 같다.

- ① 염료를 균일하게 용해할 것.
- ② 염색 도중 섬유가 액면에 완전히 잠겨 공기에 닿지 않도록 할 것.
- ③ 염색이 끝나면 빨리 물을 빼고 깨끗한 물로 충분히 행굴 것.
- ④ 황화나트륨은 구리나 철과 반응하므로 이들로 만든 그릇은 피할 것.