

염 색(4)

3. 합성섬유의 염색

가. 나일론섬유의 염색

나일론섬유의 대표적인 것으로 나일론6과 나일론66이 있다. 나일론의 화학 구조중 염료와의 결합기는 단백질섬유와 거의 유사하다. 즉, 나일론의 쇠상 분자쇄 가운데는 많은 아미드기가 있으며, 분자의 맨끝에는 카르복시기($-\text{COOH}$) 및 아미노기($-\text{NH}_2$)가 있다. 그러나 단백질 섬유와 비교하여 나일론의 주쇄 가운데 많은 $-\text{CH}_2$ 기가 있고 염착관여기가 적다. 단백질 섬유에 비하여 보다 더 소수성이므로 염착성은 아세테이트섬유와 유사하다. 따라서 나일론 섬유는 단백질섬유용 염료에 친화성이 있는 동시에 아세테이트용 염료로서도 염색이 잘 된다.

1) 산성염료에 의한 염색

산성염료로 염색할 경우에는 일반적으로 단백질섬유인 양모, 견염색법에 준하여 염색하며, 특히 산성염료의 나일론 염색에서 얼룩이 없는 염색을 하기 위해서는 염료의 선택과 염액의 pH 및 염색온도의 조절에 유의하여야 한다.

둘 이상의 산성염료를 섞어 쓰는 혼합염색에 있어서는 특히 진한색의 경우, 나일론의 아미노말단기수가 한정되어 있기 때문에 친화력이 큰 염료가 친화력이 작은 염료를 봉쇄하여 혼합비에 대응한 희망하는 색상이 얻어지지 않는 블로킹(blocking) 현상이 생긴다. 따라서, 실제 혼합염색에 있어서 상용성이 큰 염료를 선정하는 일이 아주 중요하며, 염색속도, 친화성, 견뢰도 등을 고려하여 염료를 택할 필요가 있다.

염색방법은 염료의 종류에 따라 <표 9>과 같이 산 또는 염을 첨가하여 염액의 pH를 조정, 염색한다.

<표 9> 각 염료에 대한 pH와 첨가약제

염료의 종류	pH	첨가하는 산 또는 염기
균 염 성 염 료	3 ~ 4	초산
반균염성염료	4 ~ 6	초산 또는 초산암모늄, 황산암모늄
밀 링 염 료	6 ~ 7	초산암모늄, 황산암모늄

나일론의 염색에는 약산성욕에서 반균염성 산성염료를 사용하여 염색하는 것이 가장 적당하다. 그러나 연한색의 염색에는 균염성 염료를 쓰고 진한색의 염색에는 밀링 염료를 사용함으로써 연한 색에서의 견뢰도가 좋아지는 잇점이 있다. 또 습윤견뢰도를 높이기 위하여 타닌(tannin) 후처리법이 쓰이고 있다.

가) 균염성 산성염료에 의한 염색

나일론에 대한 중성욕에서의 염착성은 비교적 낮으나, 산성욕에서의 염착성은 증가한다. 커버링(covering)성이 좋으며, 주로 연한색의 염색에 쓰인다.

염색방법은 다음 염액으로 40℃에서 염색하기 시작하여 20분 걸쳐 90~100℃로 온도를 올리고, 이 온도에서 30~60분간 염색한 후 수세한다.

- 균염성 산성염료 0.5 ~ 3%
- 계면활성제 2~5%
- 황산나트륨 5~10%

- 초산(90%) 2%
- 액비1:30

여기에 사용되는 황산나트륨은 완염제로 초산은 축염제로 쓰이고 있다.

나) 반균염성 산성염료에 의한 염색

포화염착량이 비교적 높고 커버링성이 좋으며, 블로킹 현상도 일어나지 않는다. 따라서 나일론의 염한색 및 진한색의 염색에 쓰인다.

염색방법은 다음 염액으로 40℃에 피염물을 넣고 30분 걸려 90~100℃로 온도를 올리고, 이 온도에서 30~60분간 염색한 후 수세한다. 또 염착을 촉진시키기 위하여 염색 도중에 초산을 첨가하기도 한다.

- 반균염성 산성염료 0.5 ~ 5%
- 황산나트륨 5~10%
- 초산나트륨 3~5%
- 초산(90%) 0.5~1%
- 액비 1 : 30

일반적으로 산성염료에 의한 나일론 염색불은 견뢰도가 우수하나 더욱 높은 세탁견뢰도를 필요로 할 경우에는 염색 후 타닌 후처리를 한다.

타닌 후처리법은 다음과 같다.

- 타닌산(tannin acid) 1 ~ 3%
- 초산(30%) 3%
- 액비1 : 30

위의 액에서 80°C로 30분 처리한 후, 다음 욕에서 70~80°C로 20~30분간 처리한 후 수세하면 건뢰도가 증진된다.

- 타르타르산(tartaric acid) 0.5 ~ 2%
- 액비 1 : 30

2) 분산염료에 의한 염색

분산염료는 산성염료와 함께 가장 널리 쓰이며, 산성염료에 비해 건뢰도가 약간 좋지 않으나 염색성이 좋다. 염료를 분산제로 분산시켜 염액을 만든다.

염색방법은 아세테이트섬유 염색법에 준하면 되나, 내열성, 내약품성이 크므로 염색온도를 높여 염색속도를 빠르게 해도 된다. 즉, 적당량의 분산염료에 분산제 1g/l, 액비 1 : 20~30의 염액에 40°C에서 피염물을 넣고 30분 걸러 85~90°C로 온도를 올리고, 이 온도에서 30~60분간 염색한 후 수세한다.

나. 폴리에스터섬유의 염색

폴리에스터섬유는 테레프탈산(terephthalic acid, $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$)과 에틸렌글리콜(ethylene glycol, $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$)의 중축합체인 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET)의 쇠상고분자로서 용융방사 후 열연신하여 제조된 것이다.

이 섬유는 결정성이 강하고 배열도도 높으므로 섬유가 치밀하여 염료의 확산을 방해한다. 따라서 분자량이 큰 직접염료, 산성염료는 섬유내의 침입이 어렵고, 비교적 분자량이 적은 분산염료, 아조익염료 등이 사용된다. 특히 물에 침지하여도 팽윤하지 않으며 흡습성이 낮고 소수성이므로 폴리에스터 섬유의 염색에 주로 사용되는 분산염료를 쓰더라도 연한색을 얻을 정도이다. 일반적으로 100°C에서도 연한색~중간색 정도밖에 되지 않으므로 염착속도가

빠른 염료를 선택하여 사용하거나, 폴리에스터 전용의 염료에 의한 특수염법, 즉 고온고압염색법, 팽윤제에 의한 캐리어(carrier) 염색법 등을 적용하여야 한다.

1) 분산염료에 의한 염색

분산염료는 폴리에스터섬유에 친화력이 강한 염료이며, 일반염색법으로 아세테이트염색법에 준하여 염색할 수 있지만, 염착은 85~100℃의 온도에서도 연한색 ~ 중간색 밖에 되지 않으므로 진한 색 염색에는 라틸(Latyl), 팔라닐(Palanil) 등의 폴리에스터 전용의 분산염료를 사용하여 특수염색법으로 염색한다.

가) 일반염색법

상온에서 캐리어를 사용치 않고 염색하는 방법으로 연한색의 염색에 쓰인다. 염색방법은 분산염료에 의한 아세테이트나 나일론섬유의 염색법에 준한다. 이때 염색 온도가 낮으면 사용 염료의 농도를 증가시켜도 섬유에는 잘 흡착되지 않으므로 염색 온도가 가능한 한 높게 유지하도록 한다.

이 염색법에 의하면 염착이 섬유의 표면에서만 행해지므로 염색 후 열고정(heat set)으로 염료가 내부로 이동하여 변색을 일으킬 우려가 있다. 또한 세탁견뢰도도 다른 염색법에 의한 것보다 나쁘므로 아주 연한색의 염색이외에는 사용치 않는 것이 좋다.

나) 캐리어염색법

(1) 캐리어(carrier)

캐리어란 염색시 염액에 첨가하는 유기화합물의 총칭으로서, 염료의 섬유

내의 확산속도를 증대시킴으로써 염색속도나 이염성을 증진시켜 주는 일종의 촉진제이다. 이 조제를 사용하는 염색방법을 캐리어염색법이라 한다.

캐리어로서 실용성이 있으려면 다음과 같은 성능이 있어야 한다.

- ① 염색촉진효과가 클 것.
- ② 냄새가 적고 인체에 해롭지 않을 것.
- ③ 사용 방법이 간단하며, 균염이 잘 되어야 할 것.
- ④ 염색조건하에서 안정도가 높을 것.
- ⑤ 섬유로부터 제거하기 쉽고, 염색 후 섬유의 성질이나 염색견뢰도에 나쁜 영향을 주지 않을 것.

그러나 이러한 모든 조건을 만족하는 캐리어는 알려져 있지 않다.

캐리어 염색법에 의한 결점은 다음과 같다.

- ① 불균염이 되기 쉽다.
- ② 캐리어의 완전한 제거가 곤란하며, 따라서 염색후의 내광성에 나쁜 영향을 준다.

③ 비교적 염색시간이 길며 사용방법도 복잡하다.

④ 악취를 내거나 또는 유해하다.

캐리어의 종류에는 o-디클로로벤젠(o-dichlorobenzene), 1,2,4-트리클로로벤젠(1,2,4 - trichlorobenzene), 메틸나프탈렌(methyl naphthalene), o-페닐페놀(o-phenyl phenol)등이 일반적으로 널리 쓰이며, 이외에는 p-페닐페놀(p-phenyl phenol), 살리실산(salicylic acid), 크레졸(cresol), 벤조산(benzoic acid) 등이 있다. 이 중에서 메틸나프탈렌, 클로로벤젠계는 유화형으로 연한색~중간색에 사용하며 균염성이 있고 사용 방법이 간단한 반면, o-페닐페놀, p-페닐페놀은 수용성 나트륨염으로 사용되나 염색 도중에 유리산의 형태로 되돌려 캐리어 작용을 한다. 진한색의 염색에 적합하다.

(2) 염색방법

① 유화형 캐리어를 사용하는 경우

다음 염액으로 40°C에서 염색하기 시작하여 20분 걸려 100°C로 올리고, 이 온도에서 60분간 염색한 다음 수세하고 환원세정한다.

- 염 료 적당량
- 분산제 1g/l
- 캐리어 3~5g/l

② 나트륨염형 캐리어를 사용하는 경우

다음 염액으로 40°C에서 염색하기 시작하여 15분 걸려 100°C로 올리고, 이 온도에서 15분간 처리한 후 초산(10%)를 충분히 첨가하여 다시 60분간 염색한 다음 수세하고 환원세정한다.

- 염 료 적당량
- 분산제 1g/l
- OPP Na염 3~5g/l
- 액 비 1: 30

(3) 환원세정

환원 세정은 남아 있는 캐리어를 제거함으로써 우수한 일광견뢰도를 유지하는 동시에 표면에만 염착되어 있는 염료를 제거하기 위해서이다.

다음의 환원세정액으로 40°C에서 시작하여 서서히 70~80°C로 온도를 올리고 20분간 환원세정한 다음 수세한다.

- 하이드로술파이트 1~2g/l
- 수산화나트륨 1~2g/l
- 비이온활성제 1~2g/l

· 액 비 1 : 40

다) 고온염색법

일반적으로 염색온도를 높게 하면 염료의 섬유내 확산속도가 증가하며 염료의 염착속도, 이염성이 커진다. 염액은 분산염료에 의한 아세테이트 염색에서의 염액처럼 조제되며, 고온염색에서 분산제는 음이온활성제가 널리 쓰이고 있다.

염색은 밀폐기내에서 120°C 전후하여 이루어진다. 염색 시간은 고온일수록 단축되며 그 표준온도는 다음과 같다.

연한색 ~ 중간색 : 120°C에서 30~60분간 염색

진한색 : 130°C에서 45~60분간 염색

이상과 같은 고온에서 능률적이고 경제적인 염색이 되며, 이미 설명한 바와 같이 캐리어 염색에서 나타나는 결점을 보완할 수 있다. 고온염색은 대략 다음과 같은 잇점이 있어 일반적으로 가장 많이 사용되고 있다.

- ① 캐리어가 불필요하다.
- ② 진한색 염색이 쉽고 색상이 선명하다.
- ③ 염색 시간이 단축되고, 견뢰도도 일반적으로 양호하다.
- ④ 불균염색이 방지된다.
- ⑤ 흑색염도 가능하다.
- ⑥ 적용되는 염료의 범위가 넓다.

라) 더머솔(thermosol) 염색법

분산제와 함께 물을 배합한 분산염료의 분산액을 직물에 패드한 다음 건

조하여 고온건조(180~220℃)로 단시간(20~60초) 처리하여 염색하는 방법을 더머솔염색법이라 하며, 연속염색법으로 동일색상을 염색하고자 할 때 쓰인다.

패드액의 조성은 다음과 같다.

- 염 료 필요량
- 분산제 0.5~1g/l
- 풀 감 0.5 ~ 2g/l

풀감으로는 알긴산나트륨, CMC 등이 쓰이는데, 증점제로 염료의 이용률을 높이고 이염(migration)에 의한 얼룩을 방지하는 구실을 한다.

다) 패드 스팀(pad steam)염색

더머솔 염색법이 고온건조로써 염색하는 데 대하여, 증열에 의해서 발색시키는 방법을 말한다. 패드 염색법 자체는 원래 면직물의 패드 염료에 의한 연속염색법으로 개발된 것인데, 폴리에스터섬유로서 상압증열로는 발색이 불충분하므로 120~140℃의 고압증열이 필요하다. 피드액의 조성은 더머솔법과 같이 하면 되며, 발색공정이 비능률적인 반면 염료 이용률이 좋고 진한색을 얻기 쉬운 장점이 있다.

다. 아크릴섬유의 염색

폴리아크릴니트릴(polyacrylonitrile)섬유는 난염성 및 기타의 원인으로 공중합 등의 방법에 의하여 개질되고 공중합성분의 종류나 비율, 공중합 또는 방사법을 달리한 공중합체가 많고, 현재 50종 이상이 시판되고 있다. 미국에서는 아크릴로니트릴을 85% 이상 함유한 섬유를 아크릴섬유(crylic fibre), 35~85% 함유한 섬유를 모다크릴섬유(modacrylic fibre)라 하며 대별하고 있다.

아크릴섬유의 염색에는 염기성염료, 분산염료, 배트염료가 사용되며, 특별

한 방법에 의해서 산성염료도 사용된다.

1) 아크릴섬유의 분류

아크릴섬유는 아크릴로니트릴이 중합된 사상고분자를 주성분으로 한 섬유의 총칭으로 염색성을 개선하기 위하여 소량의 다른 성분을 공중합하고 있으며, 공중합성분의 종류나 비율, 공중합의 방법 또는 방사방법 등의 여러가지 조건에 따라 아주 많은 종류의 것이 제조 가능하다. 이들을 염색의 입장에서 분류하면 다음과 같다.

가) 캐티온(cation)염료에 친화성을 가진 섬유

오울론 42, 캐시미론 F, 엑슬란 L, 아크릴란 16, 본넬 W.

나) 산성염료에 친화성을 가진 섬유

아크릴란, 오울론 44, 엑슬란 S, 본넬 P.

다) 분산염료에 친화성을 가진 섬유

다이넬, 베렐, 카네칼론.

이들 중 캐티온염료로 염색되는 캐티온염료에 친화성을 가진 섬유가 현재 아크릴섬유의 대부분을 차지하고 있다. 여기서는 캐티온염료에 친화성을 가진 섬유의 염색법에 대해서만 설명하기로 한다.

2) 캐티온염료에 친화성을 가진 섬유의 염색

캐티온염료를 사용하여 선명하고 일광, 습윤건뢰도가 우수한 염색을 할 수 있다. 아크릴 섬유는 캐티온염료에 대하여 친화력이 강하므로 특히 염한색의 염색에는 완염제를 사용하여 균염이 되도록 하며, 80℃ 이상에서는 염착이 급격히 촉진되므로 충분한 주의를 하여야 한다.

캐티온염료로 시판되고 있는 것으로는 Astrazon(Bayer), Basacry(BASF), Deorlene Fast 및 Maxilon(Ciba-Geigy), Sandocryl(Sandoz), Sevron(du Pont)등이 있다.

다음 <표 10>과 같은 조성의 염액으로 염색한다.

<표 10> 염액조성

염료 및 조제	연한색	중간색	진한색
염료	0.5 ~ 1 %	1 ~ 3 %	3 ~ 5 %
황산나트륨	10 ~ 15 %	10 ~ 20 %	10 ~ 20 %
메타크롬 매염제	-	1 ~ 3 %	-
중크롬산 칼륨 또는 중크롬산 나트륨	0.2 ~ 0.5 %	-	1 ~ 3 %
황산 암모늄 또는 아세트산 암모늄	1 ~ 2 %	-	3 ~ 5 %
침투제 (예 : 이계론 T)	0.2 ~ 0.5 %	0.5 ~ 1 %	0.5 ~ 1 %

먼저 염료를 반량의 30~60% 초산이 알코올로 갠 다음 40~50배량의 끓는 물을 가해서 용해한다. 나머지 초산과 조제를 염액에 첨가한 다음 위에서 용해한 염료용액을 로과포를 통해 염액에 주입한다.

50~60℃에서 피염물을 넣고 아주 서서히 온도를 올려 끓이고, 계속 60~90 분간 염색한 다음 서서히 60℃로 온도를 내려 수세, 소우평한다.

가) 완염제

침염용 완염제로 양이온활성제가 널리 쓰이고 있다. 흡착속도가 적당한 것

을 선택하여 알맞은 사용량을 쓰면 연한색의 염색에는 균염을 얻을 수가 있다.

나) pH

약산성의 카르복실산기를 가지고 있는 아크릴섬유는 pH에 의해 염색속도의 제어가 가능하나, 시판되고 있는 아크릴섬유는 대부분 강산성의 염착좌석을 가지고 있어 pH에 의한 염색속도의 제어가 되지 않는다.

염액중의 염료의 안정성을 유지하고 재현성이 있는 염색을 하기 위해서 염액을 초산과 초산나트륨을 넣어 pH를 3.0~5.0으로 조정하는 것이 바람직하다.

다) 온도 및 시간

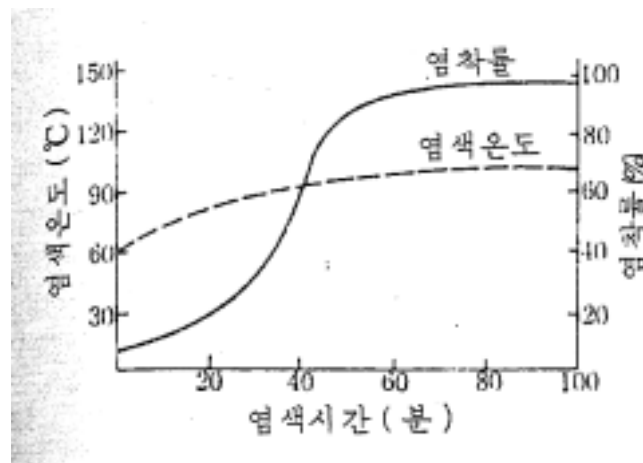
염색온도는 승온과정을 포함하여 염색 조작면에서 볼 때 가장 중요한 인자이다. 일반적으로 80°C이하에서는 아크릴섬유의 염색이 거의 진행되지 않으나, 80~90°C사이에 존재하는 글래스 전이점 이상의 온도에서 염색속도가 급격하게 증가된다. 따라서 실제의 염색에서 승온중 염착이 현저하게 커지는 온도의 범위에 오면 승온을 일시 정지시켜 수분간 같은 온도로 유지한 다음, 다시 온도를 올리는 단계적 승온법이 채용되는 경우가 많다.

아크릴섬유의 염색에서는 80°C부근에서 1°C/2~4분으로 끓는 점까지 온도를 올리고, 연한색~중간색은 97~100°C에서 30~60분, 진한색은 97~100°C에서 60~120분 염색한다. 염색이 끝나면 60~80°C 부근 까지 서서히 냉각시키고 수세한다.

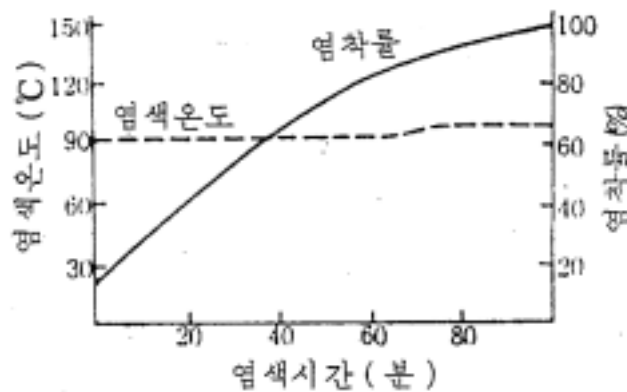
3) 향온염색법(래피드 염색법, rapid dyeing method)

캐티온염료에 의한 아크릴섬유의 새로운 염색방법으로 염색초기의 승온과정을 생략 또는 급속히 승온하여 일정 온도에서 염색하는 방법이다. 이 방법은 시간이나 노력을 절약하고 높은 생산성과 뛰어난 균염효과를 얻을 수 있는 잇점이 있다.

종래의 염색방법에서는 $1^{\circ}\text{C}/3\text{분}$ 의 승온속도로도 <그림 7>에서와 같이 S자형의 염착곡선을 나타내는 데 반해 90°C 의 항온염색에서는 <그림 8>에서와 같이 염색 시작시의 30% 정도의 급격한 염착을 제외하면 서서히 염착이 일어난다.



<그림 7> 승온염색법에 의한 염착율 곡선



<그림 8> 항온래피드염색법에 의한 염착율 곡선