

신합섬 및 복합소재 염색가공

- I. 기초편(1) -

1. 염료 및 안료

1.1 염료, 안료의 연혁

섬유의 염색가공에는 염료나 안료가 사용된다. 염료는 섬유에 대해 염착성이 있기 때문에 물과 그밖의 매체를 통해 염색하는데 반해, 안료는 염착성이 없기 때문에 방사원액에 혼합하든지, 수지로 고착하여 발색시킨다. 따라서 섬유의 염색은 거의 대부분 염료로 하며 일부 안료가 사용된다.

염료와 안료는 섬유에 대한 염착성이라는 면에서는 다르지만 유기안료와 염료는 화학구조적으로 유사하여 불가분의 관계이다. Azoic염료에서 불용성 monoazoic안료, vat염료에서 anthraquinone계, thioindigo계, perylene계 등의 고급 안료가 도출되었고, 산성염료와 염기성염료에서 염착lake안료가 도출되었다. 또 아주 선명하고 견뢰도가 우수한 phthalocyanine안료에서 직접염료, 배트염료, 반응성염료 등이 유도되었다.

염료와 안료의 역사는 깊으며, 무기안료인 적색(red)과 황갈색(ocher)은 원시시대에는 매장할 때 사용되었다. 1940년에 발견된 프랑스 라스코의 동굴벽화는 황색산화철, 적색산화철, 유연, 흑색산화망간, 백색점토로 동물이 그려져 있었는데, 약 17,000년 전에 만들어진 것으로 보여진다.

천연염료는 서기전 수천년에 피륙을 짜는 기술이 발명되어 의류에 대한 착색이 시도되었을 즈음 동물이나 식물에서 색소를 분리하여 사용하게 되었다. 합성염료의 역사는 비교적 새로운데, 1856년 영국의 화학자 Perkin이 말라

리아의 특효약 키니네(quinine)를 합성하는 시험중 우연히 모우베인(mauveine ; mauve염료)을 발견했는데, 이것이 견을 적자색으로 염색하는 것을 시초로 하여 최초의 합성염료가 되었다.

이것이 계기가 되어 많은 합성염료가 출현하여 현재에 이르고 있다. Color Index 제3판(1975년), 제2증보판(1982년)이 나왔으며, 염료부속으로는 분산염료가 10년동안 500품종 증가하여 가장 많고, 다음으로 반응성 염료, 산성염료 순이다. 최근에는 제 3증보판(1987년)이 발간되었다.

이와 같이 염료의 품종수가 많은 이유는 다음과 같다.

(1) 섬유의 종류에 따라 염착하는 염료부속이 한정되어 있기 때문에 새로운 합성섬유가 개발되면, 이에 적합한 신품종의 염료도 개발된다.

(2) 섬유의 종류에 따라서는 1종 이상의 염료부속의 염료로 염색되는 것이 있다. 예를 들어 셀룰로스섬유는 직접염료, 배트염료, 가용성 배트염료, 황화염료, 아조익염료, 반응성염료로 염색되며 색상의 선명성, 견뢰도, 염색의 용이성, 코스트 등 각각의 특징에 따라 사용된다.

(3) 각 부속의 염료중에서 개개의 염료는 염색성과 견뢰도가 크게 변화하기 때문에 성질이 아주 다른 것을 동시에 사용하는 것은 바람직하지 못하며, 또 염색법도 침염, 연속염색, 날염 등이 있고 각각의 요구품질이 일치하지 않는 경우가 있기 때문에 각 염색법에 알맞은 염료가 요망된다.

(4) 새로운 염료가 개발되면 특허를 출원하므로 경쟁하는 염료메이커는 그것을 제조 판매할 수 없기 때문에 대응품을 제조한다.

1956년에 ICI와 Ciba-Geigy가 모노 및 디클로로트리아진계의 반응성염료를 최초로 판매했을 때 경쟁회사에서는 특허에 저촉되지 않는 반응성기를 가진 염료를 개발하여 10종 이상의 다른 반응기를 갖는 반응성염료를 개발하였다. 현재 시장에 나와 있는 반응성염료의 품종수는 700종이 넘는다.

1.2 염료의 분류

각종 섬유에 대한 염료의 종속도 많고, 동일 종속 중에서도 품종수가 대단히 많다. 개개의 염료는 동일 종속 중에서 염색성이나 견뢰도가 크게 차이는 나는 것이 있고, 염색법에 따른 염료의 선택도 다르기 때문에 염색하는 경우는 염료메이커가 제시하는 기술자료나 염색표본을 참고하는 것이 바람직하다.

염료의 분류는 화학구조에 의한 분류와 염색에 의한 분류가 있으며, 일반적으로는 후자의 분류로 하는 경우가 많다. 다음에는 각 종속별 염료에 관해서 설명하는데, 염색법은 섬유에 따라 침염 연속염색, 날염에 따라 각각 다르기 때문에 여기서는 일반적인 침염법에 관해서 기술한다.

1.2.1 직접염료

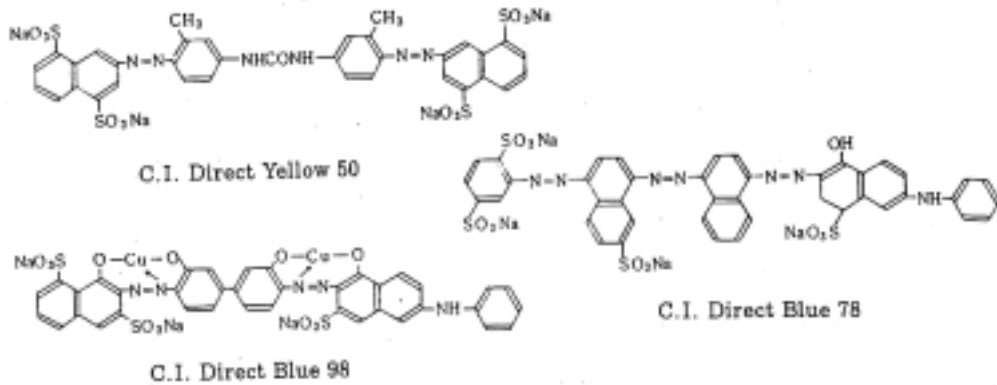
1) 구조와 특성

면, 마, 레이온 등 셀룰로스계 섬유를 망초(Na_2SO_4 황산나트륨)나 식염 등의 중성감하에서 직접 염색하는 염료이다. 1884년 P.Wottiger에 의해 benzidine과 naphthion산을 커플링시켜서 얻은 congo red라는 염료가 발명된 이래 많은 염료가 개발되었다.

화학구조는 주로 diazo, triazo, polyazo계이며 monoazo, stilbene, oxazine, thiazole, phthalocyanine계에 속하는 것도 있다. 이들은 수용성을 내기 위하여 술폰산기를 갖고 있다. 벤젠, 나프탈렌 등의 방향족환이 직선으로 가늘고 길게 연쇄되어 있으며 구조중의 공역이중결합이 색이나 셀룰로스섬유에 대한 염착성과 관계를 가지고 있다. 직접염료의 종류는 일반 직접염료, 고견뢰 직접염료, 후처리 직접염료로 분류된다. 일반 직접염료는 일광, 습윤에 대한 견뢰도가 낮기 때문에 의류용으로는 거의 사용하지 않는다. 따라서, 가공의 고

급화 요청에 부응하여 내과성이 좋은 고견뢰 직접염료가 개발되었다.

(직접염료의 예)



직접염료는 셀룰로스섬유에 대한 습윤견뢰도가 반응성염료, 배트염료, 아조익염료에 비해 떨어지기 때문에 일반적으로 염색후 양이온성 고착제로 후처리를 한다. 이 경우 고착제나 염료의 종류에 따라 색조가 변화한다든지, 일광견뢰도를 저하시키는 물질이 있기 때문에 주의를 요한다. 그러나 재생셀룰로스에 섬유의 염색에는 문제점 없이 사용할 수 있다.

후처리 직접염료를 염색후 특수한 후처리를 하여 견뢰도를 향상시키는 염료이다. 후처리로서는 동후처리, 현색처리, 커플링처리, 포르말린처리 등이 있으나, 현재 사용되고 있는 것은 동후처리 뿐이다.

아조기의 오르토(ortho) 위치에 -OH, -OCH₃, -COOH, -NH₂ 등을 가진 구조로서 염색후 황산동 등의 동감 또는 금동 고착제로 후처리 하면 일광, 습윤견뢰도가 향상된다.

2) 염색법

중성감(망초 또는 식염)으로 염욕을 조정하여 30~60°C로 피염물을 차례로 집어 넣는다. 염욕온도를 비등 가까이 서서히 승온하여 그 온도에서 30~60분

간 염색한다. 피염물을 충분히 수세하고 보통 고착처리를 한다.

중성염의 사용량은 피염물의 종류, 사용염료, 염색농도, 욕비에 따라 다르지만 대체로 <표 1.1>과 같다.

<표 1.1>

염색농도 %o.w.f	(무수)망초 %o.w.f
1.5>	10%
1.5~4.0	20%
4.0<	30%

S.D.C(Society of Dyers & Colourists)법에 의한 염색성 분류는 다음과 같다.

· A class : 자기균염형 염료

균염성이 아주 양호하며 섬유내부로의 확산속도가 빠르다. 염색초기의 불균염은 수정될 수 있다.

· B class : 감제어형 염료

균염성은 A class에 비해 떨어지나 중성염을 분할 첨가함으로써 우수한 균염효과를 얻을 수 있다. 확산속도는 비교적 완만하다.

· C class : 온도제어형 염료

균염성은 A class에 비해 떨어지고, 중성감에 대한 감수성이 크기 때문에 염색온도를 제어할 필요가 있다. 배합하여 염색하는 경우에는 염색성이 유사한 염료로 염색하는 것이 바람직하다.

고급직접염료의 시판품으로서 Kayarus(일본화약), Sumilight(주우화학), Dialuminous(삼릉화성), Aizene Primula(보토옥화학), Suprazo(삼정동업), Sirius(Bayer), Solophenyl(Ciba-Geigy), Solar(Sandoz) 등이 있다. 또 후처리 직접

염료로서는 Kayarus Cupro(일본화약), Diacupro(삼양화성), Benzocuprol(Bayer), Cuprofix(Ciba-Geigy) 등이 있다.

1.2.2 산성염료

1) 구조와 특성

양모 견 등의 천연섬유나 나일론 등의 합성섬유를 산성욕에서 염색하는 염료이다.

산성염료는 염기서염료 다음으로 역사가 오래된 염료이다. 1864년 P.Gress가 방향족아민의 디아조화 반응을 발명하고부터 많은 산성아조염료가 합성되었다. Colour Index를 보면 품종수가 가장 많아 2,000종을 넘는다.

화학구조는 azo계와 anthraquinone계가 많고, 그외에 phthalocyanine, azine, triphenylmethane, xanthene, nitro, nitroso계가 있다.

산성염료는 -OH, -COOH, -SO₃H 등의 산성기를 갖고 있으며, 양모염색시의 pH, 습윤건뢰도로부터 균염형 산성염료, milling형 산성염료, 합금속착감 산성염료 등으로 나누어진다.

균염형 산성염료는 강산성욕에서 양모를 염색하며, 섬유의 aminocation(-NH₃⁺)과 염료 음이온이 이온결합한다.

분자량이 큰 밀링형 산성염료는 친화력이 크기 때문에 약산성 또는 중성욕에서 염색한다.

합금속착염 산성염료는 염료의 제조공정에서 금속원자를 착감 형태로 결합시킨 염료이다.

아조염료의 착염은 아조기의 O, O' 위치에 있는 착체형성기(-OH, -COOH 등)에 의해 금속이 킬레이트화(chelating)된 것이다. 금속으로서는 3가의 배위수 6인 Cr, Co가 사용되며, 금속과 염료의 몰비가 1:1이 것과 1:2인 것이 있다.

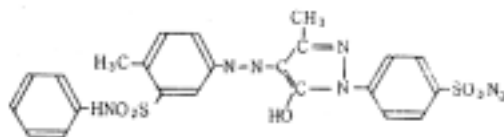
1:1형은 1920년대에 개발되어 Neolan(Ciba) 및 Palatin Fast(I.G)로 시판되었다. Cr을 함유하고 술폰산기를 갖고 있어서 강산성으로 염색한다.

1:2형은 1950년대에 개발되어 술폰산기 대신 이온화하지 않는 $-\text{SO}_2\text{CH}_3$, $-\text{SO}_2\text{NH}_2$, $-\text{NHSO}_2\text{Ar}$ 등을 함유하고 있으며, Cr 또는 Co의 착염으로 중성~약산성의 조건으로 염색한다. 이것에는 Cibalan(Ciba), Irgalan(Geigy), Lanyl(주우화학), Kayakalan(일본화학) 등이 있다.

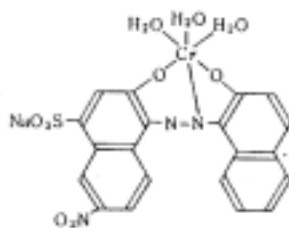
금속착염 산성염료의 염착기수로선은 1:1형은 산성염료와 똑같으며, 1:2형은 무극성 Vander Waals력이 주이다. 일광, 습윤건뢰도가 우수한 것이 특징이다.

지금은 중성~약산성으로 염색하여 건뢰도면에서 우수한 1:2형이 많이 사용되고 있으며, 1:1형은 거의 사용되지 않는다.

〈산성염료의 예〉

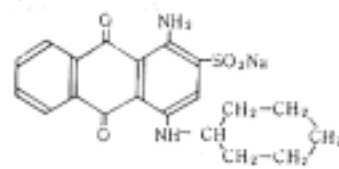


C.I. Acid Yellow 25

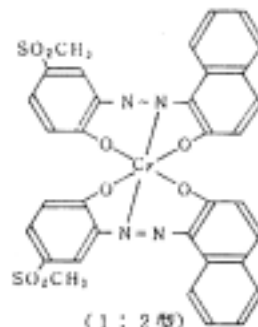


(1:1型)

C.I. Acid Black 52:1



C.I. Acid Blue 62



(1:2型)

C.I. Acid Violet 78

2) 염색법(양모)

산(경우에 따라 암모늄염과의 병용)을 첨가하여 염료 품종에 맞는 pH로 조

정한 40~50°C의 액을 준비한다. 그때 필요에 따라 망초와 균염제를 가한다. 이 액에 피염물을 넣고 40~50°C에서 약 10분간 액을 순환하여 균일하게 습윤화시킨 다음 충분히 용해된 염료를 넣고 45~60분 동안에 서서히 끓을 때까지 승온하여 45~60분간 염색한다. 그 동안에 필요하면 산을 첨가하여 염료를 완전히 염착시킨다.

양모염색에서 산성염료의 적정염색법을 <표 1.2>에 나타내었다.

종속분류에 의한 염색성은 다음과 같다.

<표 1.2> 산성염료의 적정염색법

染 法		I	I	II	IV	V
첨가 약제		망초 5~10% 황산 2~4%	망초 5~10% 개미산 1~2%	망초 5~10% 빙초산 1~2%	황산암모늄 또는 초산암모늄 2~5%	망초 5~10%
染浴 pH pH 컨트롤		2~3 대단히 용이	3~4 容 易	4~6 약간 困難	6~7 상당히 困難	실용모오스 混紡, 交織品의 1浴染 색에 적합
均染性		대단히 良好	良 好	약간 不良	不 良	
濕潤건뢰도		不 良	약간 良好	良 好	대단히 良好	
망초의 均染效果		大	普 通	普 通	促染作用	
산 성 염 료	均 染 型	←————→				
	半均染型		←————→	————→		
	밀 徑 型			←————→	————→	
	1:2型 舍울				←————→	————→

(1) 균염형 염료

염착율은 염욕의 pHdp 의해 비교적 크게 영향을 받으며 개미산을 첨가하여 pH를 용이하게 조정 조절할 수 있고, 승온되면서 서서히 염착된다. 끓이면 염료의 이염성이 커져 균염을 낸다. 건뢰도는, 특히 습윤건뢰도가 좋지 않다.

(2) 반균염형 염료

염착물은 염욕의 pH에 의해 비교적 큰 영향을 받으며, 초산을 첨가함으로써 pH의 조정이 용이하고 온도를 높이면 서서히 염착된다. 끓이면 염료의 이염성이 비교적 커져 염색관리에 따라 균염을 얻을 수 있다. 건뢰도는 중간 정도의 수준이며 사용하기 용이하다.

(3) Milling형 염료

염욕 pH에 의한 염착물의 영향은 적지만, 적정 pH로 컨트롤하기 위해 완충액을 사용해야만 된다. 염색온도의 영향이 크며 70°C 근처에서 급격히 염착된다. 끓이는 것은 염료의 이염성이 낮기 때문에, 특히 승온속도를 잘 관리하지 않으면 균염을 얻기가 어렵다. 습윤건뢰도는 강하다.

(4) 1:2형 금속착감염료

밀링형 염료와 거의 동등한 염색성을 갖고 있다. 균염을 얻기 위해서는 승온속도를 잘 관리해야만 된다. 일광과 습윤건뢰도가 우수하다.

1.2.3 감기성염료

1) 구조와 특성

수용액중에서 색소이온이 캐티온화되는 염료로, 1856년에 W.H.Perkin이 발명한 최초의 합성염료인 Mauve(Mauvein이라고도 함)는 이 종속의 염료이다. 중성 또는 약산성욕에서 양모와 견에 염착한다.

면에는 염착되지 않기 때문에 탄닌산으로 매염하고 토주석으로 고착하여 염색하는데, 일광건뢰도가 약하기 때문에 섬유분야에서는 다른 종속의 염료로 바뀌었고 펄프, 피혁, 잡화 등의 염색에 사용되고 있다.

1950년대에 폴리아크릴로니트릴계 합성섬유가 출현하여 일광건뢰도가 우수하다는 것을 알게 되었으며, 그 후 아크릴 섬유용의 새로운 염기성염료가

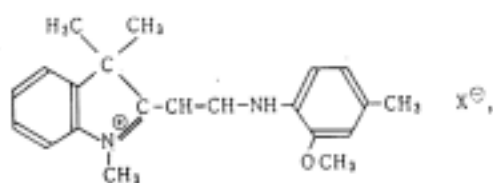
개발되어 캐티온염료로 불리고 있다. 현재 염기성염료의 품종수는 약 500종이나 되며 그 중 70%가 아크릴섬유용이다.

캐티온염료의 화학구조는 azo계, methin계, azamethin계, triphenylmethane계, anthraquinone계 등이 있다. 일반적으로 오늄(onium)기(제 4급 암모늄기)를 가진 염료 양이온과 염화물, 황화물 등의 대음이온으로 이루어진 염을 형성하여 수용성이다.

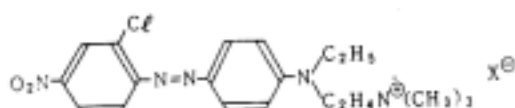
캐티온염료의 발색공조계와 오늄기의 결합여하에 따라 (공역하는지 여하에 따라) 공역형과 절연형으로 구분한다. 각각 특징이 있어서 전자는 일반적으로 구분한다. 각각 특징이 있어서 전자는 일반적으로 색상이 선명하고 착색력이 높은 것이 많으며, 후자는 선명성과 착색력은 공역형에 비해 떨어지지만 내광, 내열 등의 견뢰도가 우수하다.

아크릴섬유의 염색은 약산성욕에서 염색하지만 아크릴섬유의 산성염착좌석에 캐티온염료가 이온결합에 의해 염착한다(아래 그림 참조).

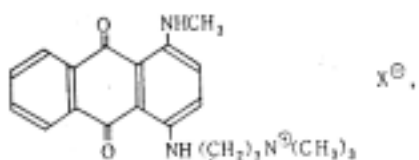
〈캐티온염료의 예〉



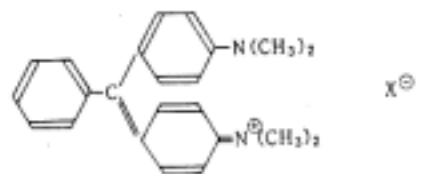
C.I. Basic Yellow 11



C.I. Basic Red 18



C.I. Basic Blue 22



C.I. Basic Green 4

2) 염색법

초산과 초산소다로 pH를 4.0~5.5로 조정하여 양이온성 또는 음이온성 균염제를 첨가한 염욕을 준비한다.

이 염욕에 피염물을 투입하여 50~60°C에서 염색을 하고, 60~90분 동안에 100°C로 승온한다. 80~100°C에서 염색속도가 급격히 증가하기 때문에 균염을 얻기 위하여 승온할 때는 온도조절에 주의해야 한다. 비등점에서 30~90분간 염색을 한다. 염색이 끝나면 염욕을 40~60°C까지 서서히 냉각시킨 후 꺼내어 충분히 수세한다.

캐티온염료의 시판품은 Aizen Cathilon(보토곡화학), Diacryl(삼릉화성), Sumiacryl(주우화학), Kayacryl(일본화약), Astrazon(Bayer), Maxilon(Ciba-Geigy), Basacryl(BASF) 등이 있다.

1.2.4 매염염료, 산성매염염료

1) 구조와 특성

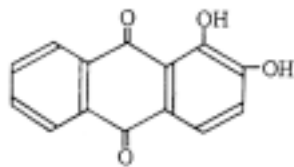
매염염료는 섬유에 직접 염착하지 않기 때문에 미리 섬유를 크롬, 알루미늄, 철 등의 금속염으로 전처리하여 고착시키고, 염료액으로 염색하여 섬유상에 불용성 레이크(lake)를 형성시킨다. 매염염료는 술폰산기가 없지만 레이크를 형성하는 OH기를 갖고 있으므로 알칼리 수용액에 용해된다.

천연염료의 대부분은 매염염료여서, 천연염료를 사용했던 시대에는 중요한 염료였다. 유명한 turkey red는 Al염으로 처리한 면을 아카네(alizarin)로 염색한 것이다. 염색법이 복잡하고 균염을 얻기 어려우며, 재현성이 떨어지기 때문에 오늘날 거의 사용되지 않는다.

그 후 산성매염염료로 발전했는데, 이 염료는 산성염료와 마찬가지로 동물 섬유에 염착하고 나중에 금속염으로 처리하여 섬유상에서 착감을 형성한다.

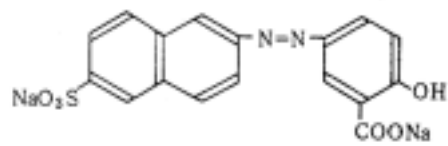
매염제로서 크롬염이나 크롬산염이 사용되기 때문에 크롬염료라고도 부른다. 화학구조는 아조계가 주체이고 트리페닐메탄계와 안트라퀴논계가 있다. 술폰산기를 가지며, 크롬가 결합하여 착염을 형성하는 치환기로서 아조기의 O위치에 $-OH$, $-NH_2$, $-COOH$, salicyl산 유도체의 $-COOH$, $-OH$ 등을 갖고 있다.

〈매염염료의 예〉

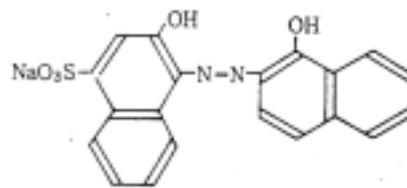


C.I. Mordant Red 11
(alizarine)

〈산성매염염료의 예〉

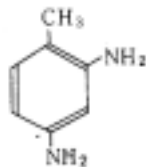


C.I. Mordant Yellow 3



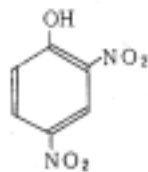
C.I. Mordant Black 3

〈황화염료의 예〉



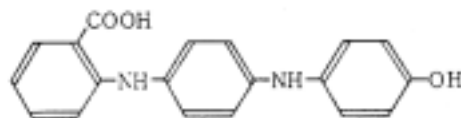
C.I. Sulfur Orange 1

S, 靑 融解



C.I. Sulfur Black 1

Na2S, S 靑 融解



C.I. Sulfur Blue 2

Na2Sx, S 靑 融解

2) 염색법

산성염료로 양모 등을 염색한 후, 크롬화합물로 후처리하면 일광, 습윤건

뢰도가 현저히 좋아지기 때문에 양모의 견뢰염색에 사용되고 있으나 금속염으로 되어 있는 함금속염료가 출현했으나, 이것은 산성염료로 분류되고 있다.

1.2.5 황화염료

1) 구조와 특성

분자중에 많은 2황화결합을 가지며, 분자량이 큰 물불용성의 염료이다. 황화소다의 수용액으로 환원하면 알칼리에 용해하는 류코(leuco)체로 된다.

셀룰로스섬유는 친화성을 갖고 있기 때문에 염색한 후 공기중 또는 산화제로 산화하여 불용성염료로서 발색시킨다.

1873년 프랑스의 Croissant가 톱밥의 유기물을 다황화소다와 용융하여 면을 갈색으로 염색하는 견뢰한 염료를 발견한 것이 시초이며, 1893년에 Vidal이 p-phenylenediamine을 가황하여 Vidal black을 제조하고부터 가치를 인정받아 급속히 발전하게 되었다.

황화염료는 색조의 선명성은 떨어지지만 제조가 용이하고 값도 저렴하며, 특히 세탁견뢰도가 양호하기 때문에 주로 셀룰로스용 염료로 대량으로 생산하게 되었다. 그러나 염료 및 마찰 견뢰도가 나쁘며, 면염색물을 오래 보존하면 유리 또는 불안정하게 결합된 유황으로부터 황산이 생성하여 섬유를 취화시킨다든지 또는 배수문제 등이 있어서 반응성염료나 고급 직접염료로 바뀌어 생산량이 감소하는 추세에 있다.

황화염료는 아민기, 니트로기, 수산기 등의 치환기를 가진 벤젠, 톨루엔, 나프탈렌 등의 유도체를 원료로 하여 유황과 다황화나트륨을 가하여 장시간 가열하여 제조하며, 여기서 얻은 황화염료는 각 반응단계에서의 생성물의 혼합물이고, 구조는 미확정된 것이 많다.

또한 보통으로 사용되는 황화소다로는 완전히 환원, 용해도지 않고 가성소

다와 하이드로 술파이트에 의한 강한 환원을 필요로 하는 것을 화화배트염료라고 한다.

2) 염색법

염료의 10배량의 온양중에 염료의 1~2배의 결정황화소다를 넣고 충분히 용해시켜 놓는다. 한편 필요량의 염료를 니상화하여 황화소다액 속에 넣고 충분히 교반하면서 각 염료의 용해온도(저온형은 60~70°C, 고온형은 80~90°C)에서 완전히 용해한다.

염료의 절반정도의 결정황화소다를 40~50°C의 온탕에서 용해하고, 여기서 염료의 환원액을 가하여 피염물의 10배량의 균일한 염액을 준비한다. 미리 온탕에서 잘 습윤시킨 피염물을 40~50°C에서 집어 넣는다. 20~30분 동안 염색하기에 적당한 온도로 승온하여(염료에 따라 65~70°C 또는 90~95°C) 30분간 염색한다. 염색후 수세, 산화, 소핑을 한다.

1.2.6 Vat염료(환원염료)

1) 구조와 특성

카보닐(carbonyl)기를 가진 물에 불용성의 염료이지만 알칼리성 환원액(가성소다와 하이드로술파이트)으로 환원하여 수용성의 류코화합물로 된다. 셀룰로스섬유에 염착하기 때문에 염색한 후 공기중에 산화시키든가 산화제를 가하여 산화발색시킨다.

천연염료 남(쪽빛, 남색)의 주성분이 인디고는 고대로부터 소중하게 생각했으며, 1897년에 합성 indigo가 공업화되었다. 이것이 최초의 합성배트염료이다. 다음으로 1901년에 R. Bohn이 청색의 indanthrone을 발견하여 이 종속의 염료를 전개하기 시작했다.

최근엔 반응성 염료의 보급으로 배트염료의 생산량이 늘고 있지 않으나,

견육의 특성은 염료에 따라 여러가지로 다르기 때문에 염료의 종류에 따라 최적 염색법이 지정된다. 염색후의 소핑은 표면염착된 염료를 제거하여 일공, 세탁, 마찰 등의 견뢰도를 향상시킴과 동시에 색상을 선명하게 하는 것으로 알려져 있다.

C.I. Vat Yellow 1