

# 매염 염법을 이용한 나일론 극세사 부직포의 염색

배수현, 김재필\*

(주)삼양사 의약연구소, \* 서울대학교 섬유고분자공학과

## 1. 서론

극세사의 경우 일반 섬유보다 섬도가 낮아서 직물 표면이 매끄럽기 때문에 정반사가 많이 일어나며, 섬유의 표면적이 넓기 때문에 같은 색상을 얻기 위해 보다 많은 양의 염료가 필요하다. 이러한 염료의 다량 사용은 세탁견뢰도나 마찰견뢰도 등 각종 견뢰도의 저하를 가져온다. 따라서, 견뢰도의 향상을 위한 연구가 시급한 실정이다.

본 실험에서는 양모에 대하여 우수한 견뢰도를 얻기 위해 사용하는 매염 염법을 나일론 극세사 부직포에 적용하여 그 가능성을 살펴보고자 한다. 매염 염료는 염색 초기에는 분자 크기가 작아 침투가 용이하고, 흡진이 완료된 후에는 크롬 이온과 배위결합을 형성하여 분자 크기가 증가되는 특징을 갖고 있다<sup>1</sup>. 따라서, 매염 염법은 나일론 극세사 부직포의 염색에 있어서 우수한 균염성과 견뢰도 성질을 나타낼 것으로 기대된다.

본 실험에서는 나일론 극세사 부직포에 매염 염법을 적용할 경우의 최적 염법의 확립과 더불어 매염 염법의 함금속 염법과의 비교를 통하여 매염 염법의 나일론 극세사 부직포에 대한 적용 가능성을 고찰하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

피염물로는 나일론 극세사 부직포(나일론 6, 0.05 den., 0.33 g/cm<sup>2</sup>, 32 ± 2 %의 polyurethane 수지처리, (주)코오롱)를 사용하였으며 염색에 사용된 아세트산, 포름산, 중크롬산칼륨, 아세트산나트륨 등은 시약급을 사용하였다. 소핑제는 비이온계 계면활성제(AD-Conc., 청석, 한국)를 사용하였다.

본 실험에서 사용된 매염염료는 양모의 매염염색에 상업적으로 이용되고 있는 Eriochrome series (Ciba-Geigy) 중에서 흑색 및 청색을 중심으로 선정하였다(Table 1). 1:1-함금속염료와 1:2-함금속염료로는 Palatin Fast series(BASF), Lanasyne S series(Clarient) 그리고 Acidol(BASF)을 각각 사용하였다(Table 2).

Table 1. The mordant dyes used in the present study

| Dye                      | C.I. No.<br>(Abbreviation)       | Structure |
|--------------------------|----------------------------------|-----------|
| Eriochrome<br>Black T-FD | C.I. Mordant Black 11<br>(Dye-1) |           |
| Eriochrome<br>Blue SBP   | closed<br>(Dye-2)                |           |
| Eriochrome<br>Grey 3BL   | C.I. Mordant Black 32<br>(Dye-3) |           |
| Eriochrome<br>Navy RN    | C.I. Mordant Black 17<br>(Dye-4) |           |
| Eriochrome<br>Red G      | C.I. Mordant Red 94<br>(Dye-5)   |           |

Table 2. The metal complex dyes used in the present study

| Dye type | Dye                            | C.I. No.             |
|----------|--------------------------------|----------------------|
| 1:1      | Palatin Fast Blue GGN(BASF)    | C.I. Acid Blue 158   |
|          | Palatin Fast Yellow 3GLN(BASF) | C.I. Acid Yellow 176 |
| 1:2      | Lanasyn Navy S-DNL(Clarient)   | C.I. Acid Blue 193   |
|          | Lanasyn Black S-GL(Clarient)   | C.I. Acid Black 222  |
|          | Acidol Bordeaux M-B(BASF)      | C.I. Acid Violet 90  |

## 2.2 나일론 극세사 부직포의 매염조건 설정

염색시 사용된 조제로, 아세트산은 1 % o.w.f., 추산시 필요한 포름산(85 wt%)은 2 % o.w.f. 를 사용하였으며, 매염제인 중크롬산칼륨의 경우 다음의 식에 따라 계산하여 사용하였다<sup>2</sup>.

$$\text{amount of dichromate} = (0.2 + 0.15 \times x)\% \text{ o.w.f.}$$

where,  $x$  : amount of dye applied(% o.w.f.)

### 2.2.1 최적 매염제 투입시간 결정

각 염료의 최적 매염제 투입시간을 결정하기 위하여 Fig.1 에 따라 고온고압염색기(Ahiba Nuiance Top Speed, Ahiba 사, 스위스)를 이용하여 염색한 후, 흡진율을 계산하여 흡진곡선을 작성하였고 이를 통하여 염료의 흡진이 충분히 일어나 평형량에 도달하는 시간을 결정하였다.

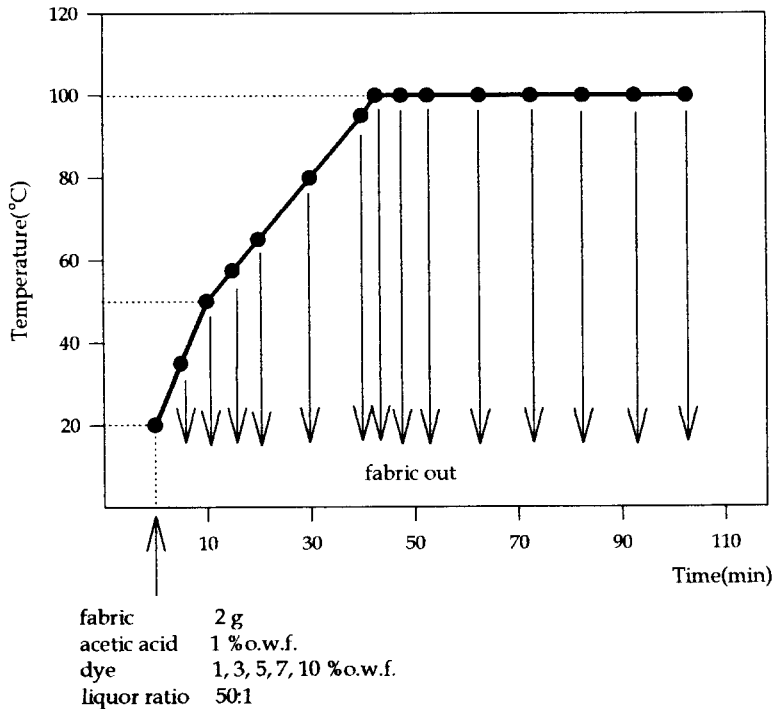


Fig. 1. Dyeing profile for the determination of the optimum chroming point.

### 2.2.2 매염제 투입 온도 및 매염 시간의 결정

#### 2.2.2.1 염색

각 염료의 농도는 3% o.w.f.로 하고, 매염제 투입 온도를 70, 80, 90, 100 °C의 네 가지 조건으로 하여 매염 시간을 5, 10, 20, 30, 40, 50 분으로 변화시키면서 염색하였다. 염색 후 수세(소핑제 1 g/l, 액량비 50:1, 60 °C, 20 분)하고 온수로 재수세한 후 건조하였다.

건조된 피염물을 분광광도계(Color-eye 3000, Macbeth 사, 미국)를 사용하여 반사율을 측정하고 이를 CIELab 색도좌표계로 변환하여 매염제 투입 온도와 매염 시간 변화에 따른 색상 변화를 관찰하였다. 위의 결과를 통하여 얻은 최적 매염제 투입 온도 및 매염 시간을 이용하여 나일론 극세사 부직포의 매염에 알맞은 염색조건을 설정하였다.

## 2.3 견뢰도 시험

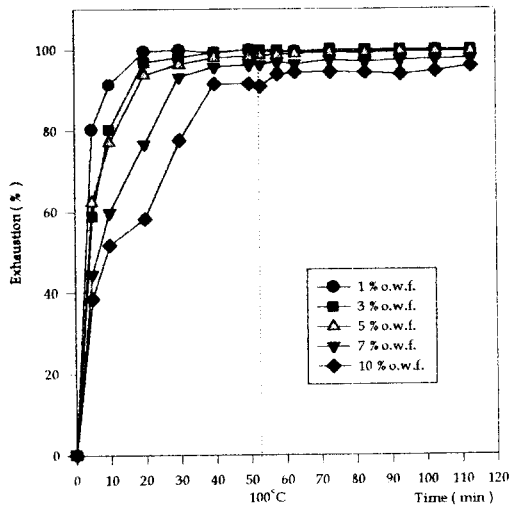
견뢰도는 매염 전과 매염 후, 그리고 함금속염료로 염색한 경우에 대하여 비교 시험하였으며, 세탁견뢰도는 KS K 0430 A-2, 땀견뢰도는 KS K 0715, 마찰견뢰도는 ISO 105X12 법으로 각각 시험하였다.

## 3. 결과 및 고찰

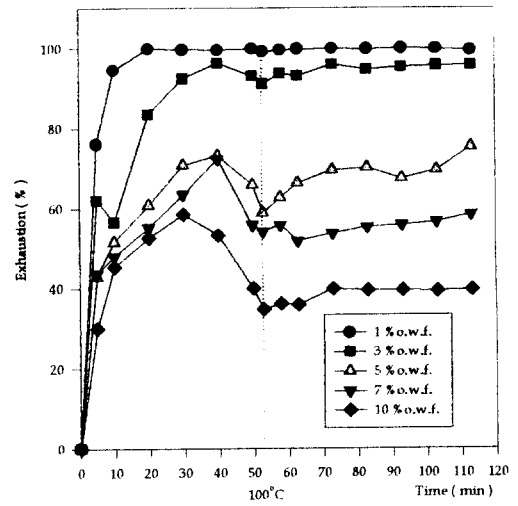
### 3.1 매염 조건 설정

#### 3.1.1 시간 및 염료 농도의 변화에 따른 흡진곡선의 변화

본 실험에 사용된 다섯가지 매염염료의 경우 모두 초기 흡진이 급격히 이루어짐을 볼 수 있는데(Fig. 2). 이는 염색초기의 산성 염욕에서 나일론의 말단 아민기는 수소이온과 결합하여 양전하를 가지며, 염욕 중에서 해리되어 음전하를 갖는 염료와 이온 결합을 함으로써 흡진을 증가에 기여했기 때문이라고 생각된다.



(1) Dye-1



(2) Dye-5

Fig. 2. Exhaustion curves of Dye-1(1) and Dye-5(2) at various dye conc. before adding chroming agent.

이러한 과도한 초기 흡진은 Dye-1 을 제외하고는 약 60 ~ 70 °C까지 지속되다가 감소하는데, 이는 저온에서 극세사 섬유 표면에 약하게 결합되어 있던 염료들이 온도의 상승에 따라 탈착속도가 확산속도보다 커지기 때문으로 생각되며, 100 °C에 이후에는 표면에 흡착된 염료가 섬유 내부로 확산하여 흡진율이 다시 증가하는 경향을 보였다.

Fig. 2의 (2)에서 관찰할 수 있듯이 흡진율은 100 °C에서 20분 염색 후부터는 거의 일정하다. 그러나, 특히 저농도(1 %o.w.f)로 염색시 흡진시간이 짧을 경우의 염색물은 불균일한 흡진을 나타내며, 100 °C에서 30분 이상 염색하여야 균일한 흡진양상을 볼 수 있었다.

### 3.1.2 매염제 투입 온도 및 매염 시간의 영향

Fig. 3의 (1)은 Dye-1로 나일론 극세사 부직포 직물을 각 매염제 투입 온도별로 매염할 때 시간 변화에 따른 염색물의 색상 변화를 CIELab 좌표계에 나타낸 것이다. 매염제 투입 전의 위치(A)에 비해 심색 천이 되었고, 매염 5분 경과 후 및 50분 경과 후의 염색물 사이의 색상 변화는 거의 없으며, 매염제 투입 온도를 변화시킬 경우에도 거의 색상 차이가 없었다. 따라서, Dye-1의 경우 매염 과정이 매우 빨리 일어나 겉보기 색상을 발현하는 데는 매염 시간 및 온도의 영향이 거의 없다는 것을 알 수 있다.

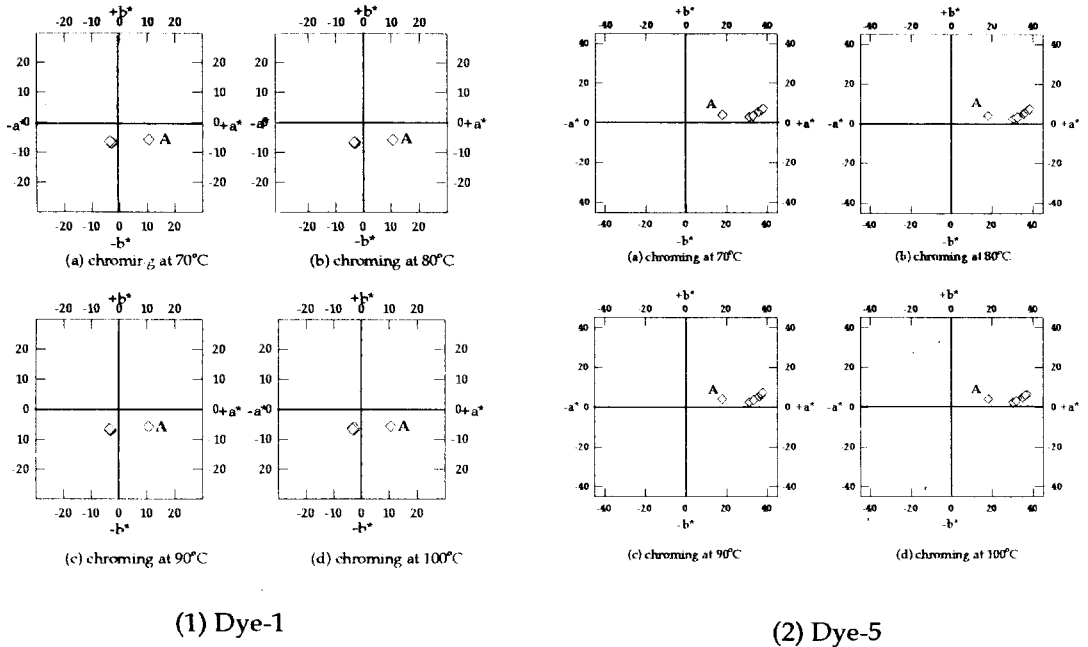


Fig. 3. CIELab color space diagrams of Dye-1(1) and Dye-5(2) at various chroming temperature and time (A : position before chroming).

한편, Table 3의 결과를 보면 매염제 투입 온도가 낮을 수록 세탁견뢰도 등급이 증가하였으나, 매염제 투입 온도가 80 °C와 70 °C인 경우는 거의 비슷하였다. 이러한 결과는 매염시간이 짧을 경우에는 직물에 흡진되어 있는 염료와 Cr(III)과의 배위결합이 충분히 일어나지

이 짚을 경우에는 직물에 흡진되어 있는 염료와 Cr(III)과의 배위결합이 충분히 일어나지 않아 견뢰도의 저하를 나타내기 때문이라고 생각한다.

Table 3. Wash Fastness of Dye-1 according to chroming time and temperature

| time(min)<br>temp.     | 5                | 10               | 20             | 30             | 40             | 50             |
|------------------------|------------------|------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| fading<br>100 °C N / W | 4<br>2-3 / 3-4   | 4-5<br>2-3 / 3-4 | 4-5<br>3 / 4   | 5<br>3-4 / 4   | 5<br>3-4 / 3-4 | 5<br>3-4 / 4   |
| fading<br>90 °C N / W  | 4<br>3 / 3-4     | 4-5<br>3 / 4     | 5<br>3-4 / 4-5 | 5<br>3-4 / 4-5 | 5<br>3-4 / 4-5 | 5<br>3-4 / 4-5 |
| fading<br>80 °C N / W  | 4-5<br>3 / 4     | 4-5<br>3-4 / 4   | 5<br>4 / 4-5   | 5<br>4 / 4-5   | 5<br>4 / 4-5   | 5<br>4 / 4-5   |
| fading<br>70 °C N / W  | 4-5<br>3-4 / 4-5 | 4-5<br>4 / 4-5   | 5<br>4 / 4-5   | 5<br>4 / 4-5   | 5<br>4 / 4-5   | 5<br>4 / 4-5   |

N : staining on conventional nylon fabric  
W : staining on conventional wool fabric

Fig. 3의 (2)는 Dye-5에 대한 매염제 투입 온도에 따른 CIELab 좌표상의 위치 변화를 나타낸 것으로 색상변화가 거의 없었던 Dye-1의 경우와는 달리 매염제 투입전(A)에 비해 채도가 높아지는 방향으로 이동되었으며 특히 매염제 투입 온도가 높은 경우(100 °C 및 90 °C) 그 색상 차이가 보다 심하였다. Dye 2~5에 대한 세탁견뢰도는 앞서의 Dye-1의 결과와 같이 매염제 투입 온도가 낮고 매염 시간이 길수록 좋은 견뢰도를 나타내었다.

이러한 결과를 종합하면, 90 °C 또는 100 °C에서 매염을 실시한 경우는 매염 시간을 길게 하더라도 상대적으로 낮은 견뢰도를 나타내며 80 °C 또는 70 °C에서 매염제를 투입하는 경우에는 견뢰도의 측면에서 볼 때 큰 차이가 없었다.

매염 공정은 염색에 있어서 추가 공정이므로 되도록이면 간단하고 짧은 것이 효과적이므로 본 실험의 결과를 통하여 80 °C에서 매염제를 투입하고 40 분간 매염을 실시하는 것이 가장 알맞다고 결론지었다.

### 3.2 견뢰도 평가

Table 4에 매염제 투입 전후의 세탁견뢰도를 비교하여 나타내었다. 매염제를 첨가하지 않고 염료만 흡진시킨 경우의 견뢰도는 1등급 정도였으나 매염제를 투입한 시료는 우수한 등급을 나타내었다.

Table 4. Wash fastness of nylon microfibre nonwoven fabric before and after chroming

| Dye condition  |  | Dye-1         | Dye-2     | Dye-3   | Dye-4   | Dye-5     |
|----------------|--|---------------|-----------|---------|---------|-----------|
|                |  | before fading | 1-2       | 1       | 1       | 1         |
| chroming N / W |  | 1 / 1         | 1 / 1     | 1-2 / 1 | 1-2 / 1 | 1-2 / 1   |
| after fading   |  | 5             | 4-5       | 4-5     | 5       | 2-3       |
| chroming N / W |  | 4 / 4-5       | 4-5 / 4-5 | 4 / 4   | 3 / 3-4 | 3-4 / 2-3 |

크롬 이온은 매염 과정에서 매염염료와 배위결합을 형성한다. 이 때 1:1 metal complex 와 1:2 metal complex 가 생성되며, 1:1 metal complex 의 경우 여분의 ligand 가 물 또는 섬유 중의 비공유 전자쌍과 배위결합을 형성할 수 있다. 따라서, 단순한 이온 결합으로 결합되어 있던 매염염료들이 크롬 이온과 배위결합을 이룸으로써 섬유로부터의 탈착이 어려워지기 때문에 세탁견뢰도가 향상되었다고 할 수 있다.

Table 5는 다섯 가지 합금속염료에 의한 나일론 부직포 염색시의 세탁 견뢰도를 나타낸 것으로 변퇴색 등급 및 오염 등급이 매우 낮음을 관찰할 수 있다. 이에 반해 Table 4에서 볼 수 있듯이 매염 염료로 염색된 부직포는 변퇴색 등급 및 오염 등급에 있어서 대체로 우수한 견뢰도 나타내었다.

Table 5. Wash fastness of nylon microfibre nonwoven fabric dyed with metal complex dyes

| wash fastness | C.I. No.     | C.I. Acid Blue 158 | C.I. Acid Yellow 176 | C.I. Acid Blue 193 | C.I. Acid Black 222 | C.I. Acid Violet 90 |
|---------------|--------------|--------------------|----------------------|--------------------|---------------------|---------------------|
|               | fading N / W |                    | 2 / 4                | 3 / 4              | 4 / 1-2             | 4-5 / 2             |

일반적으로 염색 공정 중에서 섬유 내부로 염료분자가 원활하게 침투하지 않을 경우 불균염을 야기하며, 이러한 불균염은 세탁견뢰도 측정시 염료의 탈착을 증가시키는 원인이 되므로 견뢰도의 저하를 일으킨다<sup>3</sup>. 그러므로 이번 실험에서 사용된 매염 염료들은 합금속 염료들에 비해 염료 크기가 작아 섬유 내부로의 침투가 원활하고 상대적으로 탈착이 어려워 우수한 견뢰도를 보인다고 할 수 있다.

또한 나일론 극세사 부직포의 매염 염색시 각 염료별로 땀견뢰도와 마찰견뢰도를 측정한 결과, 땀견뢰도의 경우 변퇴색 등급은 모두 5 등급으로 우수하였고 마찰 견뢰도에서는 다섯

가지 염료 모두에 대해 4 등급 이상의 비교적 우수한 견뢰도를 보였다.

#### 4. 결론

나일론 극세사 부직포에 매염 염법을 적용하여 염색한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 나일론 극세사 부직포에 매염 염법을 적용하여 기존에 사용되는 황금속염료보다 우수한 견뢰도를 얻을 수 있었다.
2. 나일론 극세사 부직포에 매염 염법을 적용할 경우 최적 염색 조건은 다음과 같다.  
매염제 투입 전 흡진시간 : 30 분  
매염제 투입 온도 : 80 °C  
매염 시간 : 40 분

#### 5. 참고 문헌

1. P. A. Duffield in "Wool Dyeing"(David M. Lewis Ed.), pp. 185~190, S. D. C., 1992.
2. Eriochrome dyes for wool, user's manual, Ciba-Geigy.
3. C. H. Nicholls, J. S. D. C., 72, 479(1956)..