

흑색 황화염료와 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물의 Pad-steam 염색 및 염색성 평가

Dyeing Properties of Ultra-fine Nylon Suede Non-woven Fabric with Sulphur Black Dye by Pad-steam Process

*Corresponding author

Jeong Hoon Lee
(jeonghoonlee@pusan.ac.kr)

김민석, 정대호¹, 이미경², 고재왕³, 이정훈*, 이승걸**

부산대학교 유기소재시스템공학과, ¹(주)정산인터내셔널, ²CEI 우방, ³한국신발피혁연구원

**Co-corresponding author

Seung Geol Lee
(seunggeol.lee@pusan.ac.kr)

Min Seok Kim, Dae-Ho Jung¹, Mikyung Lee², Jae Wang Ko³, Jeong Hoon Lee* and Seung Geol Lee**

Department of Organic Material Science and Engineering, Pusan National University, Busan, Korea

¹R&D Institute, Jeongsan International Co., Ltd., Busan, Korea

²CEI Woobang Co., Ltd., Yangsan, Korea

³Korea Institute of Footwear and Leather Technology, Busan, Korea

Received_November 22, 2017

Revised_December 12, 2017

Accepted_December 13, 2017

Abstract In this study, we investigated the dyeing properties of the ultrafine nylon suede non-woven fabric with Sulphur black dye regarding to the effect of dye concentrations, reducing agent contents, sodium carbonate contents, antioxidant contents, immersion temperature and exposure time in air by pad-steam process. The optimal conditions of dyeing for the ultra-fine nylon suede non-woven fabric were determined with dye concentration of 30% o.w.f., reducing agent content of 9~13g/l, sodium carbonate content of 1~4g/l, antioxidant content of 1~4g/l, immersion temperature of 70°C, exposure time of 20 minutes in air and immersion time of 1minute, respectively. Meanwhile, the colorfastness to washing, the colorfastness to light, and the colorfastness to perspiration for dyed ultra-fine nylon suede non-woven fabric were achieved in the range of 4-5 grades. The formaldehyde and arylamine were not detected on the ultra-fine nylon suede non-woven fabric by KC tests.

Textile Coloration and Finishing

TCF 29-4/2017-12/211-222

©2017 The Korean Society of Dyers and Finishers

Keywords sulfur black dye, ultra-fine nylon suede non-woven fabric, pad-steam process, lueco complex, color fastness

1. 서 론

최근 섬유 산업은 고기능성, 심미적 및 감성적 기능을 부여한 합성섬유에 대한 첨단 기술 개발의 연구가 진행되고 있다¹⁻³. 또한 신축성이 있는 직편물에 대한 수요의 증가와 기능성뿐만 아니라 심미성을 동시에 가지는 제품에 대한 요구로 수영복, 내의류 및 외의류 등에 스판덱스 섬유와 함께 나일론 섬유를 많이 이용하는 추세이다^{3,4}. 나일론 섬유는 유연성과 경량성이 PET 보

다 우수하고 부드러울 뿐만 아니라 광택이 풍부하기 때문에 가방, 장갑, 신발 내피, 의료용 및 스포츠용 기구 등에 적용되고 있다⁵. 초극세사 나일론 스웨이드는 천연 가죽에 비해 가볍고 물세탁이 가능하다는 점에서 천연 가죽의 대체용품으로 다양한 분야에서 사용되고 있다^{5,6}. 일반적으로 초극세사 나일론 스웨이드 직물은 산성메탈염료, 분산염료, 반응성염료, 배트염료 및 황화염료 등을 이용하여 100°C에서 1시간미만으로 침염시켜 염색을 한다⁷. 초극세사 나일론 스웨이드 직물을

염색할 때 산성메탈 염료를 사용하면 색상이 선명하고 우수한 견뢰도를 갖는 직물을 얻을 수 있지만 반응부산물로 중금속이 발생하여 인체에 유해하고⁸⁾, 분산염료는 염색의 균염성이 우수하지만 낮은 견뢰도를 갖는다는 문제점을 가지고 있다⁹⁾. 또한 반응성염료는 색상이 우수하지만 일광견뢰도가 낮고¹⁰⁾, 배트염료는 염색성과 견뢰도가 우수하지만 가격이 비싸다는 문제점을 가지고 있다⁷⁾. 황화염료는 이러한 염료들 보다 상대적으로 가격이 저렴하고 비교적 양호한 견뢰도를 갖는다^{11,12)}. 그러나 침염으로 초극세사 나일론 스웨이드 직물 염색을 진행할 경우 다량의 폐수가 발생하고 높은 공정 비용으로 인하여 최종 제품의 가격 경쟁력 뿐만 아니라 폐수에 포함된 산성, 염기성 조제 및 염료는 환경적인 측면에서도 많은 문제를 가지고 있다. 이와 관련된 문제점을 해결하기 위해 침염 대비 폐수 발생량이 상대적으로 적은 pad-steam법을 이용하는 연구가 진행되고 있다^{13,14)}. Pad-steam 법은 열린 공간에서 패딩과 증열을 통해 직물을 염색하는 연속염법을 말하며 직접염료, 황화염료, 반응성염료 및 분산염료를 이용하여 면직물을 염색할 때 주로 사용된다¹⁵⁾. 일반적으로 pad-steam 법으로 반응성염료를 이용하여 면직물을 염색하는 기존의 염색공정은 침지욕의 온도 30~80℃에서 30초~1분 침지하고 패딩 후 100℃(RH 100%)에서 3~10분 증열하여 염료를 고착하고 30~80℃의 증류수로 15분미만 세척하여 최종 제품을 제조하며^{16,17)}, 분산염료를 이용한 나일론 염색은 침지욕의 온도 82~85℃, 15~20초 나일론을 침지하고 패딩 후 102~104℃에서 3~4분 증열하여 염색직물을 제조한다¹⁸⁾. 한편, 황화염료로 면직물을 염색하는 Khatri의 연구결과에 의하면 염액온도 60~70℃에서 1분 침지하고 패딩한 후 101~102℃에서 1분간 증열하여 염색직물을 제조한다¹⁹⁾.

선행연구³⁾에서 저자들은 황화염료와 pad-steam 법으로 나일론 스웨이드 직물을 염색하고 산화방지제를 사용하지 않고 염색온도, 염료농도 및 환원제 함량이 나일론 스웨이드 염색성 및 견뢰도에 미치는 영향을 평가하였다.

본 연구에서는 연속공정에 준하는 염색공정으로 흑색 황화염료와 pad-steam 법을 이용하여 침지시간을 1분, 증열온도 100℃(RH 100%), 증열시간 15분으로 일정하게 유지한 후 다양한 공정변수 조합을 통하여 초

극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물을 염색하고 침지 온도, 염료농도, 환원제 함량, 탄산나트륨 함량, 산화방지제 함량 및 방치시간이 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물의 염색성에 미치는 영향을 연구하였다. 또한 최적의 염색조건에서 염색된 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물의 단면사진, 견뢰도(땀, 세탁 및 일광) 및 유해성 검사를 평가하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

알칼리 감량가공을 통해 제조한 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물 (두께 0.8mm, 0.006denier, 비중 0.35kg/m³)은 (주)정산인터내셔널에서 공급받아 사용하였고, 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물을 염색하기 위한 흑색 황화염료(C.I. Sulphur Black 1, Ecosol Jet Black EW Liq., SF Dyes Pvt Limited, India)를 구매하여 사용하였다. 염액을 제조하기 위해 환원제는 Thiourea dioxide(Hireductant RPA, KC Chemicals(M) SDN. BHD), 탄산나트륨(Na₂CO₃, Aldrich Chemical Co., USA), 산화방지제(Sulfaid Antioxidant IY liq, SF Dyes Pvt Limited, India), 과산화수소(H₂O₂, Aldrich Chemical Co., USA)를 사용하였다. 그 외의 시약들은 1급 시약을 그대로 사용하였다.

2.2 환원 및 염색 방법

Figure 1은 연속염법(pad-steam process)으로 흑색 황화염료와 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물을 사용하여 염색하는 공정을 나타낸 것이다. 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물 5g, 흑색 황화염료의 농도 10~70% o.w.f., 환원제 함량 1~25g/l 탄산나트륨 함량 1~9g/l 산화방지제 함량 0~9g/l 을 첨가하여 용비 1:50으로 염액을 제조하고 50~90℃에서 1분간 침지하여 염색 후 맹글기(Daelim DL-2005, Daelim engineering, Korea)을 사용하여 4kgf/cm²에서 10초간 패딩 하였다. 패딩 후 증열기(KRS-SPD, Karis, Korea)를 사용하여 100℃(RH 100%)에서 15분간 증열하여 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물에 염료를 고착시켰다. 염색된 직물은 상온에서 과산화수소를 희석(2g/l)한 용액으로 환원된 흑색 황화염료

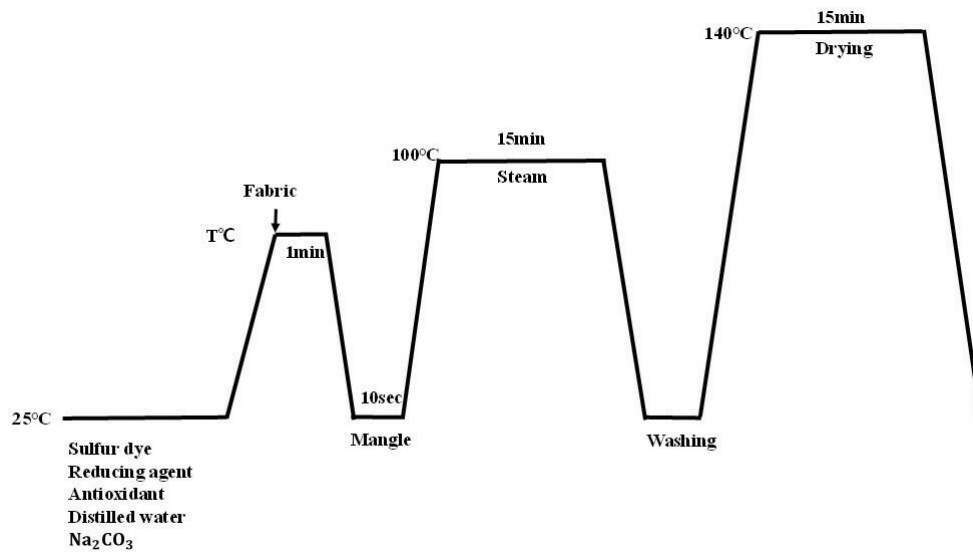


Figure 1. Dyeing profile on ultra-fine nylon suede non-woven fabric with sulfur black dye.

를 산화시킨 후 증류수로 5회 세척하였다. 망글기를 이용하여 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 织物 표면에 남아있는 물기를 제거하고 140°C에서 15분간 오븐 (Convection oven CO-72, Dongwon, Korea)에서 건조시켜 염색된 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 织물을 제조하였다.

2.3 K/S 및 Total K/S 측정

다양한 공정 변수 조합을 통해 제조한 염색된 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 织물의 염색성을 확인하기 위해 분광측색기(Color Eye 3100, Macbeth, USA)를 이용하여 광원 D65, 관측시야 10° 조건에서 Wavelength 360nm~740nm에서 반사율을 측정하였다. 특성 분석을 위해 CIE L*a*b* 표색계인 L*, a*, b* 값을 측정하였다. 측정된 표면 반사율로부터 겉보기 색 농도로서 K/S값을 Kubelka-Munk 식(1)에 의해 산출하였으며 Total K/S는 360nm~740nm에서 20nm 간격의 K/S를 모두 합하여 구하였다.

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R} \dots\dots\dots (1)$$

where,

R: Reflectance of the light

K: Absorption coefficient

S: Scattering coefficient

2.4 염색견뢰도

염색된 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 织물의 세탁견뢰도는 (KS K ISO 105-C06, A1S:2016), 일광 견뢰도는 (AATCC 16-2004) 및 땀 견뢰도는 (KS K ISO 105-E04:2013) 준하여 측정하였으며, 인체유해성을 평가하기 위해 KC 인증(Korea certificate)으로 포름알데히드(KS K ISO 14184-1:2009)와 아릴아민(KS K 0147:2015) 검출 검사를 진행하였다.

2.5 광학현미경 분석

염색 후 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 织물 표면 사진과 단면사진은 디지털 광학현미경(NSL-201D, Samwon, Korea)을 이용하여 织物표면과 내부색상 발현을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 침지온도에 따른 염색성 평가

연속염법에서 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 织물과 흑색 황화염료(Sulfur Black 1)를 이용하여 염색을 진행할 때 침지온도가 염색성에 미치는 영향을 알아보기 위해 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 织물 5g, 염료농도 30% o.w.f., 탄산나트륨 3g/l, 산화방지제 2g/l, 환원제 3g/l 를 이용하여 욕비 1:50인 염액을 제조하고 침지시간을 1분으로 고정한 후 침지온도를 50~90°C로 변화시켜 초극세사 나일론 스웨이드 부

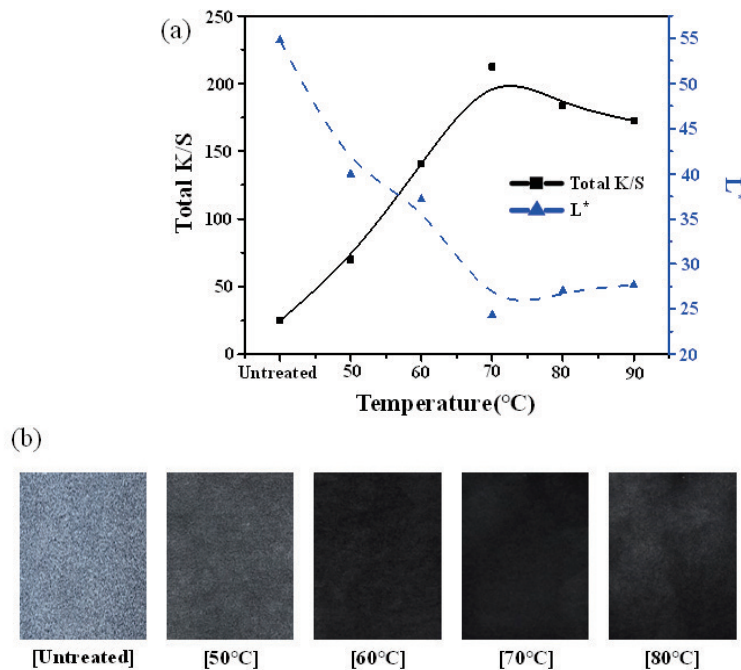


Figure 2. (a) Total K/S and L^* values, (b) images of dyed samples according to dyeing temperature of 50~90°C.

직포 직물 염색을 진행하였다.

Figure 2는 침지온도를 변화시켜 염색한 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물의 Total K/S 및 L^* 그리고 샘플 사진을 나타낸 것이다. 일반적으로 CIE $L^*a^*b^*$ 색차계에서 임의의 색은 명도를 나타내는 L^* , 빨강-녹색을 나타내는 a^* , 노랑-파랑을 나타내는 b^* 로 표현한다²⁰⁾.

본 연구에서 사용하는 황화염료는 무채색인 흑색염료 이므로 L^* 에 대해서만 표기하였다. 침지온도가 증가함에 따라 염색된 초극세사 나일론 스웨이드의 Total K/S가 증가하다가 침지온도 80°C 이상에서는 감소하는 경향을 보였으며, 침지온도 70°C에서 Total K/S와 L^* 는 각각 212.2, 24.31로 최댓값과 최솟값을 나타내었다. 이와 같이 침지온도 70°C 이하일 경우 초극세사 나일론 스웨이드의 Total K/S가 상대적으로 낮게 나타나는 이유는 본 연구에서 사용하는 탄산나트륨과 환원제가 분말형태이므로 침지 온도가 70°C 이하에서 완전히 용해되지 않아 불용성 황화염료가 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물에 흡착되기 위한 수용성 루코(Lueco) 화합물 형태로 환원되지 않았을 뿐 아니라 황화염료의 확산속도가 감소하여 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물의 염색성이 낮은 것으로 판단된다²¹⁻²³⁾. 이와 반면 침지온도 80°C 이상에서는 초극

세사 나일론 스웨이드 부직포 직물의 염색성이 감소하는 경향을 나타내었다. 일반적으로 침염으로 황화염료나 배트염료를 이용하여 면직물을 염색할 때 염색온도 100°C 이하에서 45분 동안 염색을 진행하였을 경우 염색온도가 증가함에 따라 나일론 스웨이드 부직포 직물의 염색성이 증가하는 반면 염색온도가 110°C 이상일 경우에는 염색시간 45분 동안 환원제가 가수분해 되어 염색성이 감소하고 변색이 일어난다고 알려져 있다^{24,25)}. 이와 관련하여 매염 염법을 이용한 나일론 극세사 부직포 염색에 관한 Bae and Kim의 연구 결과에 의하면²⁶⁾ 나일론 초극세사는 섬유 직경이 작고 염착속도가 빠르기 때문에 저온에서도 염착이 가능하며, 염색온도 90~100°C에서 염색을 실시한 결과 염색시간이 증가하더라도 낮은 염색성과 견뢰도를 갖는다고 하였다. 이와 같이 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물의 염색성이 낮은 이유는 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물의 표면적이 크므로 염색초기에 많은 양의 염료가 흡착되나 초극세사 표면에 약하게 결합되어 있던 염료들이 침지온도가 증가함에 따라 확산속도에 비해 탈착속도가 커지기 때문에 염색성이 낮아진다고 하였다. 따라서 본 연구 결과에서 침지온도 80°C 이상에서 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물의 염색성이 낮은 이유는 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물의

비표면적이 크므로 확산속도에 비해 탈착속도가 크기 때문으로 판단된다.

본 연구에서 연속염색으로 황화염료를 이용하여 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물을 염색할 때 침지 온도는 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물의 염색성을 결정하는 중요한 인자이며, 적절한 침지 온도는 70℃로 사료된다.

3.2 황화염료 농도에 따른 염색성 평가

초극세사 섬유는 비표면적이 크고, 염착속도가 빠르며, 단섬유간의 공극이 작을 뿐 아니라 표면이 매끄럽기 때문에 정반사가 많이 일어나고 이로 인하여 염료의 침투가 어려워 균염성과 재현성이 좋지 않다는 문제점을 가지고 있다²⁷⁾.

따라서 황화염료의 농도는 침지 후 발색, 균염성 및 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물의 염색성에 많은 영향을 미치는 인자이므로 침지온도와 침지시간에 따른 염료의 함량 결정이 매우 중요하다. 흑색 황화염료의 농도가 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물의 염색성에 미치는 영향을 평가하기 위해 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물 5g, 탄산나트륨 3g/l, 환원제 3g/l, 산화방지제 2g/l 을 넣은 후 염료의 농도를

10~70% o.w.f.로 변화시켜 욕비 1:50인 염액을 제조하였다. 이렇게 제조한 염액을 침지온도 70℃, 침지시간 1분으로 일정하게 유지한 후 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물 염색을 진행하였다.

Figure 3은 황화염료 농도에 따라 염색한 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물의 Total K/S 및 L*와 샘플 사진을 나타낸 것이다. 황화염료 농도가 증가함에 따라 Total K/S는 증가하였지만 염료농도 40% o.w.f. 이상에서는 Total K/S가 감소하는 경향을 나타내었다. 염료농도 30% o.w.f.에서 Total K/S는 212.3 으로 최댓값을 나타냈으며 염료농도가 증가된 40% o.w.f. 이상에서는 202.5~140.5로 감소하였다.

L*는 염료농도가 10~30% o.w.f로 증가함에 따라 26.66~24.36로 감소하다가 염료농도 40% o.w.f. 이상에서는 24.99~29.82으로 증가하였다.

인디고 염료로 면직물의 염색에 관련 Shin 등의 연구결과²⁸⁾에 의하면, 나일론, 셀룰로오스 및 면섬유를 황화염료로 염색할 때 황화염료 농도가 높거나 낮을 경우 사용하는 환원제 함량에 따라 미 반응된 염료가 석출되거나 불균염성 문제가 발생하며 이로 인하여 직물의 견뢰도가 저하된다고 하였다. 또한, 루코 화합물 형태의 황화염료의 농도와 염액의 알칼리 농도가 높을 경

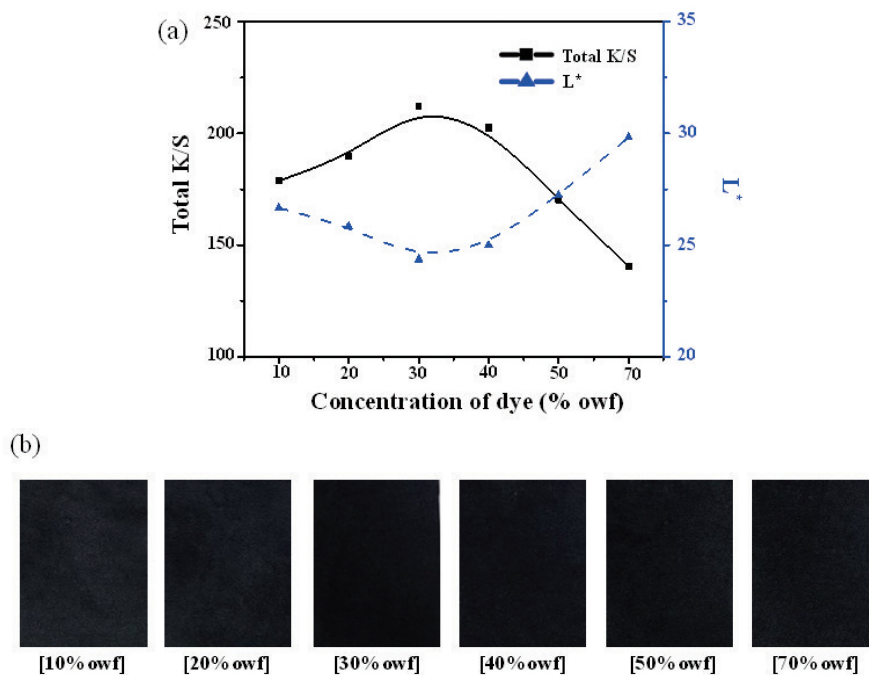


Figure 3. (a) Total K/S and L* values, (b) images of dyed samples according to dye concentrations of 30~70% o.w.f.

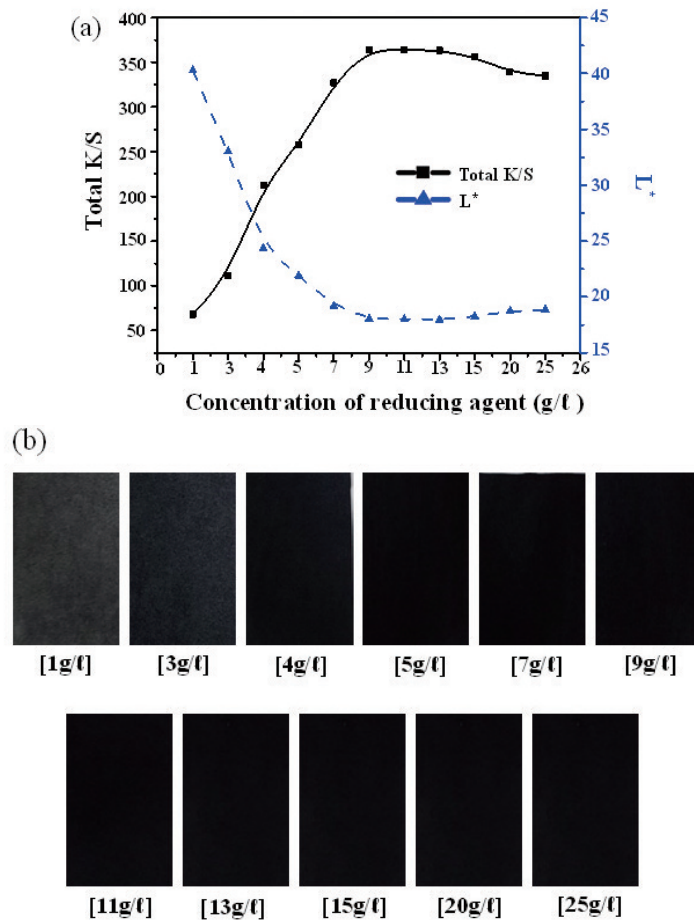


Figure 4. (a) Total K/S and L^* values, (b) images of dyed samples according to reducing agent concentrations of 1~25g/l.

우에는 결정의 석출로 인하여 염착불량이나 색상 변화가 발생하고, 알칼리 농도가 낮을 경우 루코 화합물이 가수 분해된다고 하였다^{7,27-29}. 이와 같이 황화염료를 이용하여 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물을 염색할 때 염료농도에 따른 적절한 함량과 알칼리 농도가 존재한다는 것을 알 수 있으며, 본 연구에서 염료농도 30% o.w.f. 미만일 때와 30% o.w.f. 초과일 때 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물의 염색성이 낮아지는 이유는 염료농도에 따른 환원제 함량과 알칼리 농도가 적절하지 않았기 때문으로 판단된다.

3.3 환원제 함량에 따른 염색성 평가

흑색 황화염료 농도에 따른 환원제 함량이 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물의 염색성에 미치는 영향을 평가하기 위해 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물 5g, 염료농도 30% o.w.f., 산화방지제 2g/l, 탄

산나트륨 3g/l로 일정한 양의 조제를 넣고 환원제 함량을 1~25g/l로 변화시켜 옥비 1:50의 염액을 제조하였다. 이러한 조건에서 제조한 염액을 침지온도 70°C, 침지시간 1분으로 일정하게 유지한 후 염색한 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물의 Total K/S 및 L^* 그리고 샘플 사진을 Figure 4에 나타내었다.

흑색 황화염료 농도가 30% o.w.f. 일 경우 환원제 함량이 1~9g/l로 증가함에 따라 Total K/S는 68.1~364.4로 급격하게 증가하다가 9~13g/l에서는 364.4~363.2로 유사한 Total K/S를 나타냈으며, 15g/l 이상에서는 Total K/S가 355.9~334.9로 감소하였다.

L^* 는 환원제 함량 1~13g/l에서 40.29~17.96로 감소하다가 환원제 함량 15~25g/l에서는 18.27~18.86로 증가하였다. 이와 같이 환원제 함량이 9g/l보다 낮을 경우에는 흑색황화 염료가 루코 화합물 형태

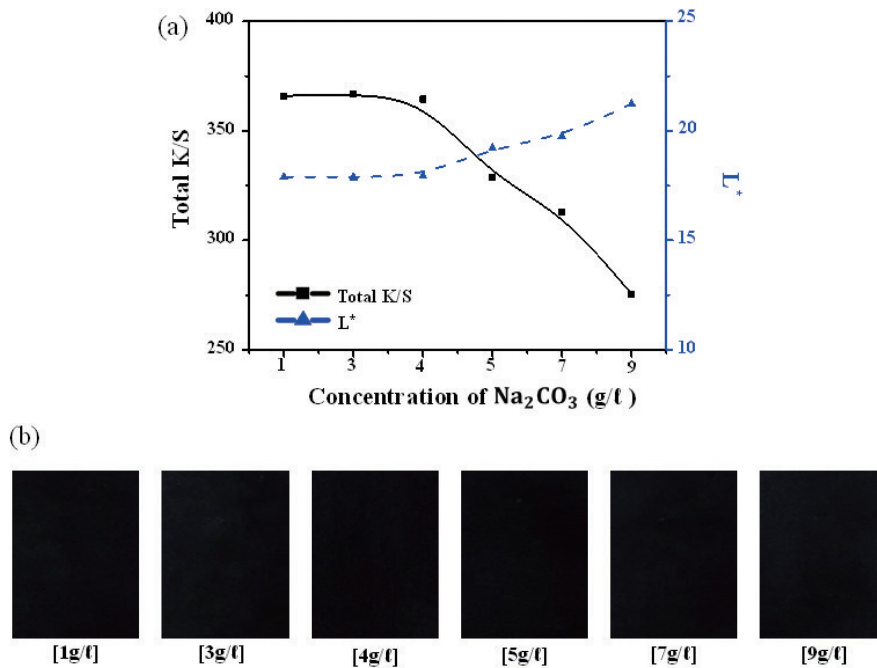


Figure 5. (a) Total K/S and L* values, (b) images of dyed samples according to Na₂CO₃ concentrations of 1~9g/l.

로 충분히 전환되지 않아 환원 불량으로 인하여 염색성이 낮은 것으로 판단되며, 환원제 함량이 15g/l 이상일 경우에는 과환원 현상과 염료석출로 인하여 염색성이 감소하는 것으로 보인다^{7,27,28}. 이상과 같은 결과로부터 염료농도 30% o.w.f. 일 경우 적절한 환원제 함량은 9~13g/l 으로 판단된다.

3.4 탄산나트륨 함량에 따른 염색성 평가

알칼리 함량이 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물의 염색성에 미치는 영향을 평가하기 위해 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물 5g, 염료농도 30% o.w.f., 산화방지제 2g/l, 환원제 9g/l로 일정한 양의 조제를 넣고 탄산나트륨 함량을 1~9g/l로 변화시켜 욕비 1:50인 염액을 제조하였다. 이렇게 제조한 염액을 침지온도 70℃, 침지시간 1분으로 일정하게 유지한 후 염색한 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물의 Total K/S 및 L*와 샘플 사진을 Figure 5에 나타내었다.

탄산나트륨 함량이 1~4g/l로 증가함에 따라 Total K/S는 364.4~366.6로 근소한 차이의 값을 나타내었고, 탄산나트륨 함량이 5g/l 이상에서는 Total K/S가 328.8~275.5로 감소하는 경향을 보였다.

이상과 같이 탄산나트륨 함량이 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물의 염색성에 미치는 영향을 평가한 결과, 적절한 탄산나트륨 함량은 1~3g/l임을 알 수 있다. 한편, 흑색 황화 염료의 농도에 따라 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물의 염색성을 평가한 Figure 3의 결과에서 흑색 황화염료의 농도가 증가할 때 상대적으로 Total K/S가 낮게 나타난 것은 탄산나트륨 함량 때문이 아니라 염료농도에 따른 환원제 함량이 적절하지 못했기 때문으로 판단되며, 염료농도에 따른 적절한 환원제 함량이 존재한다는 것을 알 수 있다.

따라서 염료농도에 따른 적절한 환원제 함량이 존재하는지를 확인하기 위해 Figure 4와 동일한 염색조건에서 염료농도별 환원제 함량을 1~25g/l로 변화시켜 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물을 염색하고 Total K/S 및 L*를 비교 평가하였다.

Figure 6(a)는 다양한 염료의 농도에 따라 환원제 함량을 변화시켜 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물을 염색 한 후 가장 높은 Total K/S를 나타내는 환원제 함량을 나타낸 것이다. Figure 6에서 보시는 바와 같이 염료농도 10% o.w.f. 일 때 환원제 함량 7g/l에서 Total K/S는 339.5, 20% o.w.f. 일 때 9g/l에서 338.3이었으며, 30% o.w.f. 일 때 환원제 함량

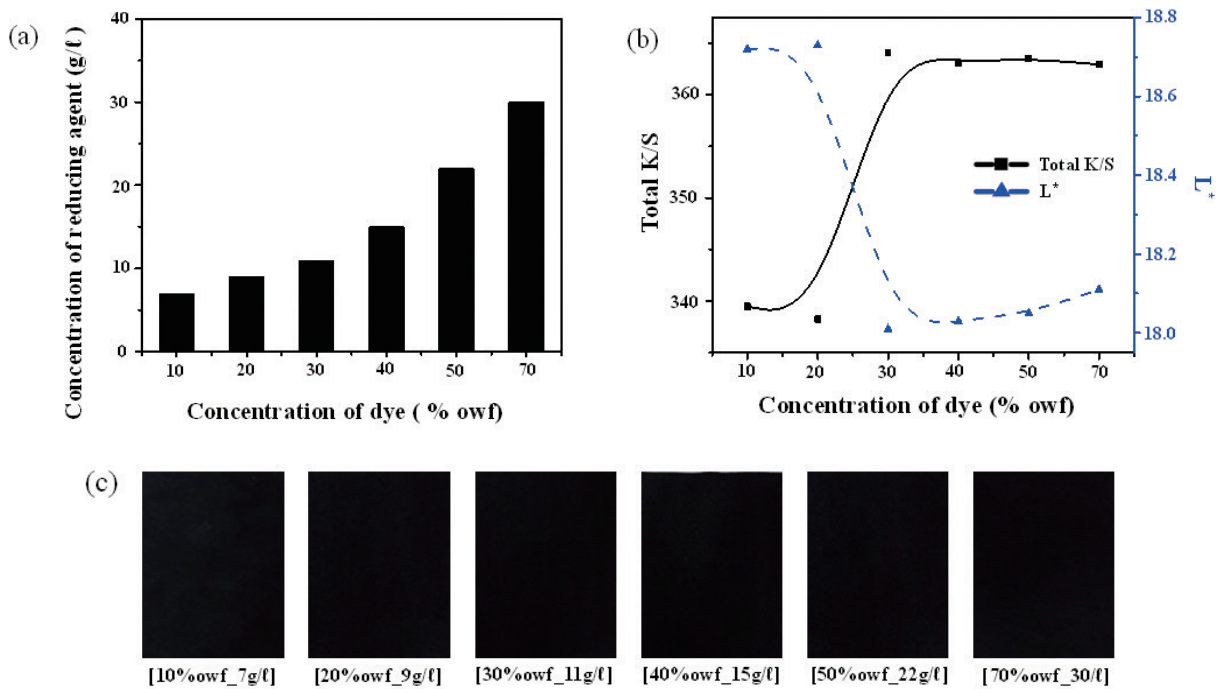


Figure 6. (a) Concentrations of reducing agent with height K/S values according to dye concentrations, (b) total K/S and L^* values, (c) images of dyed samples according to Na_2CO_3 concentrations of 1~9g/l.

9~13g/l, 50% o.w.f. 일 때 22g/l, 70% o.w.f. 일 때 30g/l 에서 363.1~364.1으로 유사한 Total K/S 값을 나타냈었다. 또한, 염료농도가 20% o.w.f. 이하일 경우에는 환원제 함량이 증가하더라도 Total K/S 가 증가하지 않고 감소하는 경향을 나타내었다. 일반적으로 초극세사 섬유는 큰 비표면적을 가지므로 상대적으로 denier가 높은 섬유와 동일한 색조를 달성하기 위해서는 더 많은 염료가 필요하다고 하였다^{6,30,31}. 예를 들어 3.5 dtex 폴리아마이드 극세 섬유상에 1% o.m.f. 염료를 이용하여 얻은 것과 동일한 농도의 색조를 0.5 dtex 극세 섬유에 생성하기 위해서는 2.65% o.m.f. 염료가 필요하며 0.05 dtex 극세사 섬유에서는 38.7% o.m.f. 염료가 필요하다고 하였다⁶.

이상과 같은 결과로부터 염료농도 20% o.w.f. 이하일 경우 초극세사 나일론 스웨이드 부직포织물의 염색성이 낮은 이유는 초극세사인 나일론 스웨이드 부직포织물이 염색되는데 필요한 염료 농도보다 본 연구에서 사용한 염료농도가 낮았기 때문이라고 판단된다. 따라서 본 연구에서 사용되는 연속염법으로 황화염료와 초극세사 나일론 스웨이드 부직포织물을 염색하기 위해서는 염료농도가 30% o.w.f. 이상으로 유지되어야 균

일한 염색성을 갖는 초극세사 나일론 스웨이드 부직포织물을 제조할 수 있는 것으로 판단된다.

3.5 산화방지제 함량 및 방치시간에 따른 염색성 평가

침염과 달리 연속염법은 열린 공간에서 초극세사 나일론 스웨이드 부직포织물의 염색이 진행되므로 수용성 루코(Leuco) 화합물이 공기 중의 산소와 접촉하여 산화되고 불쾌한 냄새를 발생한다. 따라서 산화방지제를 사용하여 염액의 급격한 산화의 방지와 초극세사 나일론 스웨이드 부직포织물의 갈라 편차를 줄이고자 한다.

Figure 7은 초극세사 나일론 스웨이드 부직포织물 5g/l, 염료농도 30% o.w.f., 환원제 9g/l, 욕비 1:50, 탄산나트륨 3g/l 로 일정량의 조제를 넣고 산화방지제 함량을 1~9g/l 로 변화시켜 염액을 제조한 후 침지온도 70°C에서 1분 염색한 초극세사 나일론 스웨이드 부직포织물의 Total K/S 및 L^* 와 샘플 사진을 나타낸 것이다. 산화방지제 함량 1~5g/l 를 사용하였을 경우 Total K/S는 약 366.5~368.3로 거의 비슷한 Total K/S를 나타냈고, 산화방지제 함량이 증가된 7g/l 이상일 때는 Total K/S가 247.7~223.6으로 급격하게 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

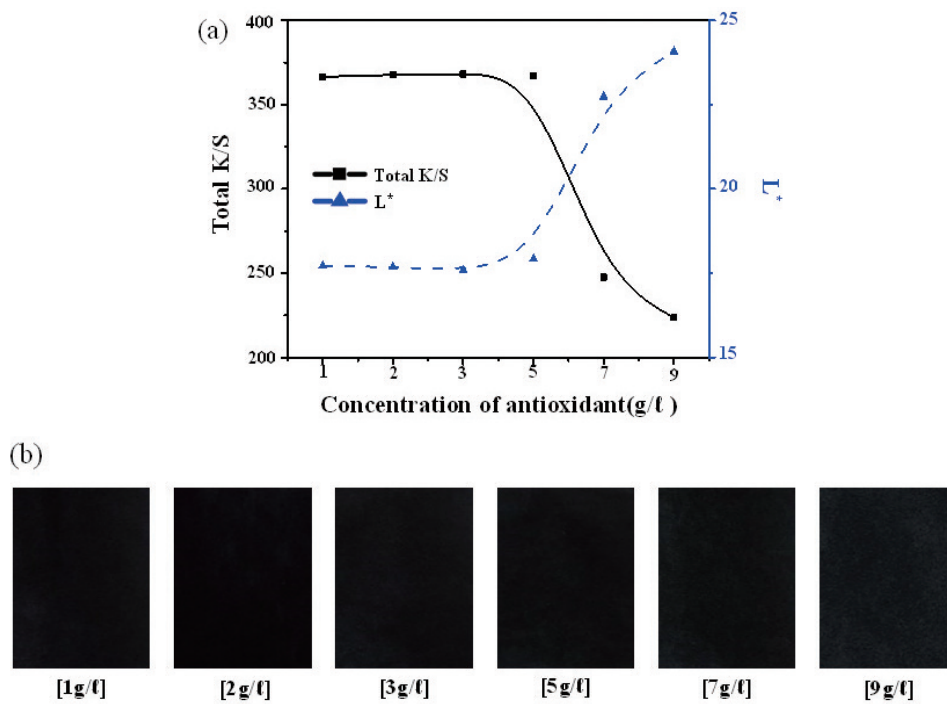


Figure 7. (a) Total K/S and L* values, (b) images of dyed samples according to antioxidant concentrations of 1~9g/l .

따라서 본 연구의 염색 조건에서 적절한 산화방지제 함량은 1~5g/l 임을 알 수 있다. 한편, 연속염법에서 대량의 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물을 염색 할 경우 열린 공간에서 염액이 장시간 공기 중에 노출 될 경우 염액이 산화되어 염색성에 영향을 미치기 때문에 적절한 염색 시간을 결정하는 것이 중요하다. 따라서 본 연구에서는 염액이 공기 중에 노출되는 시간에 따른 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물의 염색성을 평가하기 위해 산화방지제의 함량을 3g/l 로 고정 한 후 제조한 염액의 온도를 70℃로 일정하게 유지하면서 공기 중에서 1~300분 방치하고 방치시간별로 초극세사 나일론 스웨이드의 염색 샘플을 제조하였다.

Figure 8은 공기 중에 노출된 시간별로 염색한 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물의 Total K/S 및 L*와 샘플 사진을 나타낸 것이다. 노출 시간 20분 이내에서 염색한 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물의 Total K/S은 363.3~364.4로 비슷한 값을 나타냈고 노출시간이 30분~300분에서는 Total K/S이 328.5~187.5로 노출시간이 증가됨에 따라 급격하게 감소하였다.

따라서 연속염법으로 황화염료와 초극세사 나일론

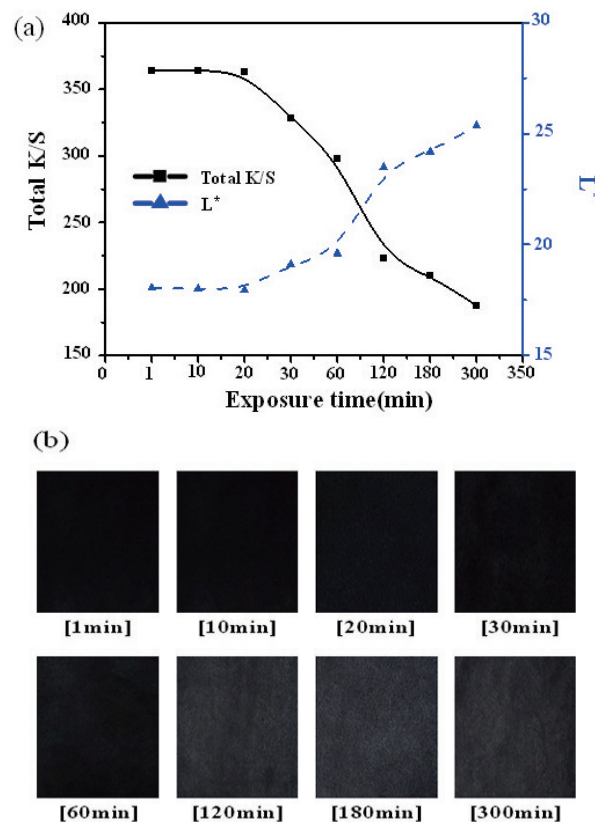


Figure 8. (a) Total K/S and L* values, (b) images of dyed samples according to exposure time of 1~300 minutes.

Table 1. Evaluations of color fastness and KC tests to the ultra-fine nylon suede non-woven fabric in optimal conditions

Test		Results
Washing fastness (grade)	Acetate	4-5
	Cotton	4-5
	Nylon	3-4
	PET	4-5
	Acrylic	4-5
	Wool	4-5
Perspiration fastness (grade)	Acid	4-5
	Alkali	4-5
Light fastness(grade)		4 ↑
KC(mg/Kg)	Form aldehyde	Pass (Not detected)
	Arylamine	Pass (Not detected)

스웨이드 부직포 직물을 대량으로 염색할 때 염색공정 시간을 20분 이내로 하는 것이 균일한 염색성과 높은 색상강도를 갖는 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물의 제조에 적절하다고 판단된다. 또한, 염색공정 시간을 증가시키기 위해서는 염욕안의 염료농도와 여러 조제의 함량을 제어할 수 있는 장비가 필요할 것으로 판단된다.

3.6 나일론 스웨이드 견뢰도 평가 및 단면 사진

연속염법으로 황화염료와 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물을 염색하는 최적 조건인 염료농도 30% o.w.f., 환원제 9g/l, 탄산나트륨 3g/l, 산화방지제 3g/l를 첨가하고 침지온도 70℃에서 1분간 염색한 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물의 견뢰도 평가 결과를 Table 1에 나타내었다.

초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물의 세탁 견뢰도와 견뢰도는 대부분 4~5등급으로 우수한 결과를 나타냈으며, 일광견뢰도는 4등급 이상으로 상용화되는 산성메탈염료의 일광견뢰도와 비슷한 수준을 나타냈다. 또한, 염색직물의 안정성 확인(KC, Korea Certificate) 결과 폼알데히드나 아릴아민 같은 유해성 물질이 생성되지 않은 것을 확인할 수 있었다.

Figure 9는 황화염료를 이용하여 염색한 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물의 표면사진과 단면사진

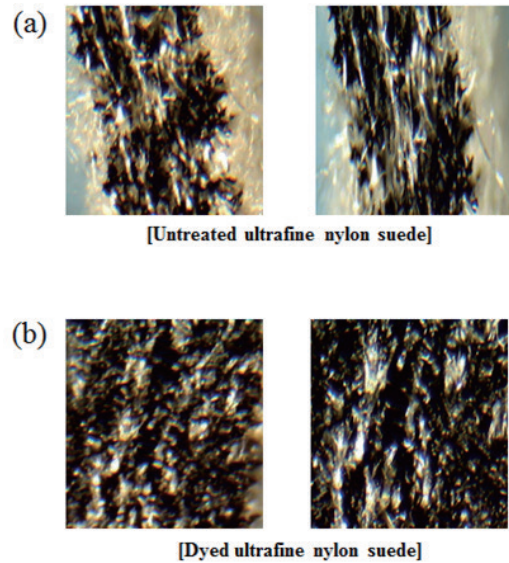


Figure 9. (a) the cross section of the untreated ultra-fine nylon suede non-woven fabric, (b) the cross section of the dyed ultra-fine nylon suede non-woven fabric.

을 나타낸 것으로 황화염료가 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물의 표면 뿐 아니라 내부까지 침투되어 균일한 색상이 발현된 것을 알 수 있다.

4. 결 론

연속염법으로 황화염료를 이용하여 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물을 염색할 때 침지온도, 염료 농도, 환원제함량, 탄산나트륨 함량, 산화방지제 함량, 침지시간 및 노출시간이 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물의 염색성에 영향을 미치는 중요한 인자이며 이들의 함량을 조절하여 다양한 색상강도를 갖는 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물의 염색이 가능하다. 열린 공간에서 염색을 진행하는 연속염법에서 염액 조성도와 노출 시간은 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물의 염색성 영향을 미치는 중요한 인자이며, 균일한 염색성과 색차 편차를 줄이기 위해서는 염료농도 30% o.w.f. 이상에서 20분 이내로 염색 공정을 진행하는 것이 적절하다고 판단된다. 한편, 견뢰도 평가 결과 염색된 초극세사 나일론 스웨이드 부직포 직물의 견뢰도는 4급 이상으로 우수하였고 표면뿐 아니라 내부까지 균일하게 색상발현이 된 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부와 한국산업기술평가관리원(KEIT)이 지원하는 청정생산기반전문기술개발사업으로 수행된 연구결과입니다(10070222).

References

1. S. Y. Kim, K. M. Kim, W. Lee, D. J. Lee, S. D. Whang, and S. Y. Yang, Study on the Mechanical Properties of Polyketone Fiber according to Dyeing and Finishing Process, *Textile Coloration and Finishing*, **29**(2), 97 (2017).
2. H. J. Lee, H. Y. Lee, E. J. Park, Y. J. Choi, and S. D. Kim, Alkaline Dissolution and Dyeing Properties of Sea-Island Type Ultrafine Nylon Fiber, *Textile Coloration and Finishing*, **22**(4), 325(2010).
3. M. Lee, J. H. Lee, D. H. Jung, M. Lee, J. W. Ko, and S. G. Lee, Dyeing Property of Nylon Suede Fabric Dyed with Sulphur Black Dye, *Textile Coloration and Finishing*, **29**(3), 115(2017).
4. M. H. Chung and H. H. Cho, Dyeing Properties of Sulfur Dye using Nylon High Density Knitting Fabrics, *J. of Korea Fashion and Costume Design Association*, **16**(1), 117(2014).
5. D. S. Kim, D. H. Lee, M. C. Lee, and T. Wakida, Dyeing Properties of Nylon 6 Ultramicrofiber, *J. of Korean Society of Dyers and Finishers*, **14**(6), 15(2002).
6. Y. A. Son, Korea Pat. 10-1233661(2013).
7. D. S. Jeong, D. H. Lee, M. C. Lee, and T. Wakida, Dyeing Properties of Nylon 6 and Polyester Fabrics with Vat Dyes Effect of Composition of Reducing Agent and Alkali on Color Change, *J. of the Korean Society of Dyers and Finishers*, **14**(5), 24(2002).
8. S. J. Kim, Y. H. Park, H. J. Lee, J. H. Lim, and T. S. Ryu, A Study of Minimizing Heavy Metal Content in Metal Complex Dye Development, *J. of Fashion Business*, **13**(5), 55(2009).
9. Y. J. Kim and J. W. Kim, Study on the Dyeing Property of Nylon 6 Film with Procynyl Dyes and Dispersol Dyes, *J. of the Korean Society of Clothing and Textiles*, **12**(2), 201(1988).
10. A. Khatri, Use of Biodegradable Organic Salts for Pad- Steam Dyeing of Cotton Textiles with Reactive Dyes to Improve Process Sustainability, International Conference on Education, Research and Innovation, Singapore, Vol.18, p.84, 2011.
11. W. Czajkowski and J. Misztal, The use of Thiourea Dioxide as Reducing Agent in the Application of Sulphur Dyes, *Dyes and Pigments*, **26**, 77(1994).
12. G. Soliman, C. M. Carr, C. C. Jones, and M. Rigout, Surface Chemical Analysis of the Effect of Extended Laundering on C. I. Sulphur Black 1 Dyed Cotton Fabric, *Dyes and Pigments*, **96**, 25(2013).
13. A. Khatri, M. H. Peerzada, M. Mohsin, and M. White, A Review on Developments in Dyeing Cotton Fabrics with Reactive Dyes for Reducing Effluent Pollution, *J. of Cleaner Production*, **87**, 50(2015).
14. J. H. Lee, S. H. Cho, and H. T. Cho, A New Color Recipe Prediction Method in the Cold Pad Batch Dyeing of Cotton Knit using NNMF Algorithm, *Textile Science and Engineering*, **50**(1), 7(2013).
15. <http://textileinsight.blogspot.kr/2014/08/pad-steam-dyeing-machineprocess.html>, 2014.08.20.
16. L. Wang, S. Zhang, X. Teng and J. Yang, Preparation of Cationic Cotton with Two-Bath Pad-Bake Process and its Application in Salt-Free Dyeing, *Carbohydrate Polymers*, **78**, 602(2009).
17. S. Ratnapandian, S. M. Fergusson, and L. Wang, Application of Acacia Natural Dyes on Cotton by Pad Dyeing, *Fibers and Polymers*, **13**(2), 206(2012).
18. <https://www.organicdye.com/technical-resources/continuous-padsteam-dye-nylon-using-orcocol-disperse-dyes/>, 2015.01.01
19. A. Khatri, A. Salam, F. Absarullah, and R. Anwar, "Improved Sustainability of Cotton Sulfur Dyeing by Pad-Ox Processes", Energy, Environment and Sustainable Development, Springer, Vienna, pp.229-235, 2012.
20. I. L. Weatherall and B. D. Coombs, Skin Color Measurements in Terms of CIELAB Color Space Value, *The Society for Investigative Dermatology*, **99**(4), 468(1992).
21. M. R. Kim and J. J. Lee, Dyeing of Meta-Aramid Woven

- Fabric with Vat Dyes, *Textile Science and Engineering*, **50**(6), 393(2013).
22. F. R. Latham, "Cellulosics Dyeing", The Society of Dyers and Colourists, Bradford, pp.225-256, 1995.
 23. J. J. Lee, W. S. Shim, I. S. Kim, and J. P. Kim, Dyeing and Fastness Properties of Vat Dyes on a Novel Regenerated Cellulosic Fiber, *Fibers and Polymers*, **6**(3), 224(2005).
 24. S. M. Burkinshaw, K. Lagonika, and D. J. Marfell, Sulphur Dyes on Nylon 6,6- Part 1: The Effects of Temperature and pH on Dyeing, *Dyes and Pigments*, **56**, 251 (2003).
 25. M. Wang, J. Yang, and H. Wang, Optimisation of the Synthesis of Water-Soluble Sulfur Black Dye, *Dyes and Pigments*, **50**, 243(2001).
 26. S. H. Bae and J. P. Kim, Mordant Dyeing of Nylon Microfibre Nonwoven Fabric, *J. of the Korean Fiber Society*, **34**(11), 765(1997).
 27. P. Leadbetter and S. Dervan, The Microfibre Step Change, *J. of the Society of Dyers and Colourists*, **108**, 369(1992).
 28. Y. S. Shin, A. Cho, and D. I. Yoo, Natural Indigo Dyeing of Cotton Fabric-One-Step reduction/dyeing Process-, *Textile Coloration and Finishing*, **22**(2), 101(2010).
 29. S. W. Nam, B. Y. Seo, and D. S. Lee, "Dye Chemistry", Boseong Co., Seoul, pp.169-184, 1993.
 30. Y. K. Park, A. P. Jo, and J. J. Lee, Weight Reduction and Dyeing Properties of Sea-Island-Type Polyethylene Terephthalate Ultramicrofiber Fabric, *Textile Science and Engineering*, **52**(5), 344(2015).
 31. E. S. Shin, H. S. Kim, and J. J. Lee, Weight Reduction Behavior and Dyeing Properties of Sea-Island PET Ultra-Microfiber Knitted Fabrics, *Textile Science and Engineering*, **49**(1), 18(2012).