

<研究論文(學術)>

인디고계 배트염료에 의한 합성섬유의 염색성

장혜영 · 김호정* · ¹이문철

부산대학교 섬유공학과, *경성대학교 의류학과
(2001년 8월 16일 접수)

Dyeing Properties of Synthetic Fibers with Indigoid Vat Dye

Hea Young Jang, Ho Jung Kim, and ¹Mun Cheul Lee

Department of Textile Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

*Department of Clothing and Textiles, Kyungsoo University, Pusan 608-736, Korea

(Received August 16, 2001)

Abstract—In this study, synthetic fiber fabrics such as polyester, nylon 6, acrylic and acetate were dyed with indigoid vat dye. The effects of the composition of alkaline reduction, dyeing time and dyeing temperature on color strength and color fastness of the fabrics were investigated. Also the color fastnesses to wash and light of the dyed fabrics were studied. In dyeing of polyester, nylon, acrylic and acetate fiber fabrics with indigo vat dyes, it appears that these fabrics have high values of K/S up to 1g/L of sodium hydroxide and 6g/L of reducing agent. Indigo vat dyeing for synthetic fiber fabrics was very fast, and lead to dyeing equilibrium within twenty minutes. The K/S values of dyed fabrics did not changed in dye concentration more than 10% o.w.f.. Synthetic fiber fabrics dyed with indigoid dyes had bad light fastness.

1. 서 론

배트염료로서 가장 오래 전부터 사용되어온 염료는 천연염료인 인디고이며, 기원전 수 천년 전부터 마섬유의 염색 등에 사용되었다는 것이 알려져 있다. 인디고는 藍의 영어 명으로 그 어원은 원산지 인도에서 유래되었다¹⁾. 그 역사는 상당히 오래 되어서, 고대 인도와 이집트에서 기원전 2000년 전 이상의 유물 중에 발견되고 있다. 현재에는 거의 대부분의 인디고가 합성인디고로 대체되어 있다. 현재에도 단일의 염료로는 가장 사용량이 많으며, 주로 청바지, 검도복 등에 많이 사용되고 있다^{2,3)}. 인디고는 그 색조에 특색이 있고, 현

대적인 대량 생산품에서 수 공예 염색에 이르기까지 넓게 응용되고 있고, 특수 색소로서도 유용한 염료다⁴⁾.

인디고계 배트염료의 경우 합성된 불용성 안료를 섬유에 대해 직접성이 있는 수용성 유도체로 전환시켜야 하며, 섬유에 침투시킨 후 역반응에 의해 섬유 내에서 안료를 다시 형성시켜야 한다.

인디고계 배트염료는 물 및 알칼리 액에서는 불용성이지만, 알칼리 환원 액에서 환원되어 leuco 염이 되면 물에 가용성이고, 그 leuco 화합물의 알칼리 염은 섬유에 대한 친화력이 있기 때문에 그 용액에 섬유를 침지시켜 섬유에 흡수시키고, 그 후에 산화시키면 섬유 상에서 불용성의 염료로 전환되어 원래의 배트 염료의 색을 나타내게 된다⁵⁻⁷⁾. 인디고계 배트염료는 광범위한 염색법이 적용가능하고, 대량가공에서 소 lot 가공에 이르기까지

¹Corresponding author. Tel. : +82-51-510-2408 ; Fax : +82-51-512-8175 ; e-mail : leemc@hyowon.pusan.ac.kr

지 그 선택의 폭이 넓고, 단지 침염에 그치지 않고 날염에도 이용될 수 있다. 또, 특수한 것으로서 고급공예염색에서도 이용가치가 지극히 높다. 각종 견뢰도는 셀룰로오스 섬유용 다른 염료와 비교해서 아주 우수하다. 특히 복합견뢰도, 담색 염색 내광성, 내염소성에서 아주 우수한 견뢰성을 가진다. 환원해서 염색하는 인디고계 배트염료는 염료 처방에 있어 복잡해서 결점같이 보이지만 반면 환원성을 이용해서 발염 등의 특수용도에 적용할 수 있다⁸⁾.

인디고계 배트염료의 환원속도는 염료의 화학구조, 환원 전위의 영향이 크다. 염료의 환원온도가 지나치게 고온이 되면 비가역의 과환원이 일어나기 때문에 주의해야한다⁴⁾. 염료와 섬유사이의 결합에 있어서는 leuco 화합물의 섬유에 대한 흡착공정이 중요하며, leuco 화합물의 셀룰로오스 섬유에 대한 염착기구는 직접염료의 염착기구와 거의 같다고 알려져 있고, 인디고계 배트염료와 셀룰로오스 섬유사이의 결합에는 비극성 van der Waals 결합과 π 형 수소결합의 두 가지 결합이 크게 관여한다⁹⁾.

인디고계 배트염료의 폴리에스테르 섬유에 대한 염착은 셀룰로오스 섬유에 대한 것과는 다르게 수용성의 배트산 형태로 염착하는 고용체적인 염착으로 보여진다¹⁰⁾. 다만, 일반적으로 배트 염료의 평균적 분자량은 분산 염료와 비교해서 크고 그 구조도 입체적인 것이 많다. 그러므로 염착성은 분산염료보다 강한 조건이 필요하다. 인디고계 배트염료 중 분자량이 작은 것은 폴리에스테르에 염착성을 가지고, 또 IK법 염료중 폴리에스테르에 염착성을 가지는 것이 많다¹¹⁾.

지금까지 인디고계 배트염료에서 적용할 수 있는 소재는 면, 마, 레이온 등의 셀룰로오스 계가 주였다. 다른 일부 양모, 견 등이 알려져 있는데, 폴리에스테르, 아크릴, 아세테이트 등의 합성섬유 및 반합성섬유에 염색을 적용한 바 있으나 실용화에는 이르지 못하고 있다^{12,13)}.

본 연구에서는 셀룰로오스계 섬유에 주로 이용되는 인디고계 배트염료 Mitsui Vat Blue BN s/f를 중심으로 폴리에스테르, 나일론, 아크릴 및 아세테이트의 4종의 합성섬유 및 반합성섬유에 염색하여 환원제 및 알칼리제 농도, 염색속도 및 염색온도의 영향을 검토하고, 이외 3종의 배트염료로 염색된 시료의 여러 가지 염색견뢰도(일광, 마찰 및 세탁)를 조사하여 인디고계 배트염료/합성섬유 염색의 가능성을 검토하였다.

2. 실험방법

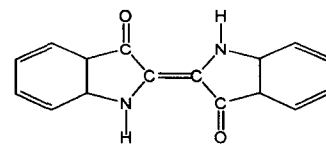
2.1 시 료

2.1.1 직 물

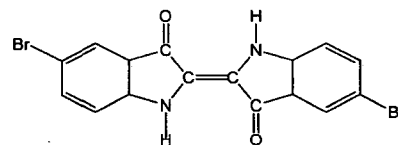
한국 의류시험 연구원에서 제작한 견뢰도 시험용 나일론 6(이하 나일론), 폴리에스테르(PET) 백포를 사용하였다. 아세테이트 및 아크릴은 Shikisensha(Japan)의 염색견뢰도 시험용 백포를 사용하였다.

2.1.2 염료 및 시약

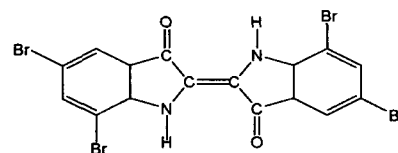
Mitsui Vat Blue BN s/f(Mitsui BASF 染料, C.I. Vat Blue 1의 물리적 개질 염료), Mitsui Vat Blue HR s/f(C.I. Vat Blue 3의 물리적 개질 염료) 및 Mikethren Blue ACE s/f(C.I. Vat Blue 5의 물리적 개질 염료)를 사용하였다. 이들 개질 염료는 인디고류를 특수한 방법으로 물리 처리하여, 첨가물도 고려한 특수 분산 타입의 인디고계 배트 염료로 알려져 있다⁴⁾. 염료의 화학구조식은 Fig. 1에 나타내었다. 알칼리 환원액 제조에는 환원제로 Sodium hydrosulfite(Junsei제, 시약 특급), 알칼리제로서 수산화나트륨(Duksan제, 1급 시약)을 사용하였다.



Mitsui Vat Blue BN s/f



Mitsui Vat Blue HR s/f



Mikethrene Blue ACE s/f

Fig. 1. Structure of vat dyes in this study.

2.2 환원 및 염색

알칼리 환원액의 제조는 수산화나트륨 0.5~2g/L, sodium hydrosulfite 2~14g/L의 농도 범위에서 염료를 동시에 넣어서 알칼리 환원액을 만든 후 승온 과정 없이 항온 염색법으로 욕비 1:50에서 염색하였다. 염색 후 산화 공정은 별도의 처리 없이 공기 산화만으로 행하였고, 충분한 시간이 흐른 후, 5g/L 농도의 소핑제(가루비누)를 사용해서 80℃에서 10분간 소핑하고 수세하였다.

각 섬유에 대한 염색 온도 및 시간은 다음과 같다. 폴리에스테르: 120℃, 30 min; 나일론 100℃, 30 min; 아크릴 120℃, 30 min; 아세테이트 100℃, 30min.

2.3 측 색

분광 측색계(Macbeth Color-Eye 3100, USA)를 사용해 염색시료를 D₆₅ 광원, 10° 시야에서 CIELAB 표색계 및 표면의 분광반사율을 측정하였다. 염색성의 평가는 겉보기 색농도(K/S)를 이용하였다. 색농도의 계산은 (1)식과 같다¹³⁾.

$$K/S = (1-R)^2 / 2R \quad (1)$$

여기서, K: 흡수계수
S: 산란계수
R: 분광반사율

2.4 견뢰도 시험

세탁견뢰도 시험은 KS K 0430 A-2법에 의거하여 실시하였다. 시험편은 10cm×5cm의 크기를 취하여 5cm×5cm의 제 1첨부 백포(폴리에스테르)와 제 2첨부 백포(면)를 4면을 마주보게 꿰맸다. 세탁시험은 비누액 농도 5g/L, 스테인리스 구슬 10개, 액량 100mL에서 50℃, 30분 처리하였다.

마찰견뢰도 시험은 염색한 시료에 대하여 학진형 마찰견뢰도 시험기를 사용하여 건식 및 습식 시험을 행하였다. 시료를 약22cm×3cm의 크기로 취하고 시험기에 붙이고 마찰자에 5cm×5cm의 백면포를 붙여 하중 200g으로 10cm 거리를 매분 30왕복의 속도로 100회 마찰하였다.

일광견뢰도는 KS K 0700 규정에 의해 실험했다. 시험편은 긴쪽을 경사 방향으로 하여 6.5×7.5cm의 직사각형으로 하고, 20시간 동안 행하였다.

견뢰도 등급은 변퇴색을 이용해서 색차(ΔE*_{ab})로 평가하였으며, (2)식과 같다.

$$\Delta E^*_{ab} = \{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2\}^{1/2} \quad (2)$$

여기서, $L^* = 116(Y/Y_0)^{1/3} - 16$

$a^* = 500[(X/X_0)^{1/3} - (Y/Y_0)^{1/3}]$

$b^* = 200[(Y/Y_0)^{1/3} - (Z/Z_0)^{1/3}]$

X₀, Y₀, Z₀: White standard의 3자극치

3. 결과 및 고찰

알칼리 환원액의 조성에 따른 합성섬유의 염색성 비교를 위해 염색 후 각각 폴리에스테르, 나일론, 아크릴 및 아세테이트 직물에 대한 인디고계 염료 Mitsui Vat Blue BN s/f의 겉보기 색 농도(K/S) 변화를 각각 Fig. 2~Fig. 5에 나타내었다. Fig. 2의 PET 염색의 경우, 수산화나트륨의 농도가 0.5g/L에서 환원제의 양에 상관없이 겉보기 색 농도의 값이 작았고, 수산화 나트륨 농도 1g/L 이상에서는 환원제의 양이 6g/L로 증가하면 급격히 겉보기 색 농도가 증가하고 그 이상의 값에서는 완만한 증가를 보였다. PET의 경우는 수산화나트륨 1g/L에서 환원제 6g/L 이상이 되면 안정한 환원액이 형성되고, 염착량도 현저히 커졌다. 인디고계 배트염료는 pH에 민감하므로 수산화나트륨이 1g/L일 때 최대의 염착량을 가진다.

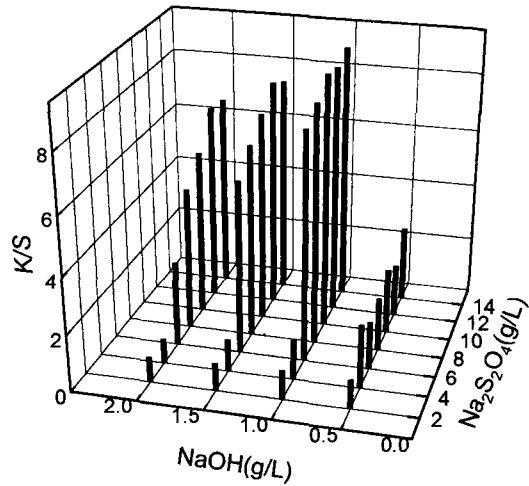


Fig. 2. Color strength of indigo dyed PET as function of concentration of sodium hydrosulfite and sodium hydroxide; dyeing temperature : 120℃, dyeing time : 30min.

이와 같이 폴리에스테르와 같은 소수성 섬유를 배트염료로 염색하는 경우, 하이드로슬파이트에 의해 퀴논의 일부가 하이드로퀴논이 됨으로써 분산염료와 같은 구조가 되어, 섬유에 확산하기 쉬

워졌다고 여겨진다. 또한 하이드로슬파이트와 수산화나트륨의 적적량을 첨가한 경우는 leuco염이 일부 생성하고 있다고 생각되며, 더욱 농색으로 염색되는 것으로 추정된다.

나일론은 Fig. 3에서 보는 바와 같이 수산화나트륨 0.5g/L을 제외한 농도에서 환원제 6g/L가 되면 겉보기 색 농도가 급격히 증가했다. 수산화나트륨 0.5g/L에서는 환원제 8g/L에서 겉보기 색 농도 값이 급격히 증가하고 환원제가 증가함에 따라 값이 증가했다.

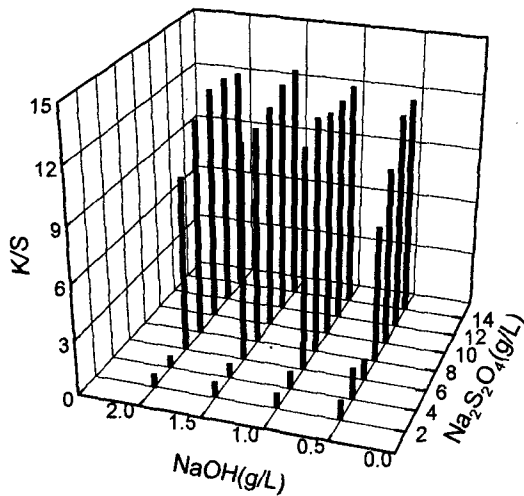


Fig. 3. Color strength of indigo dyed nylon as function of concentration of sodium hydrosulfite and sodium hydroxide; dyeing temperature : 10 0°C, dyeing time : 30min.

Fig. 4의 아크릴의 경우는, 수산화나트륨 농도 0.5g/L에서는 환원제의 양에 상관없이 겉보기 색 농도의 값이 작았고, 그 이외의 수산화나트륨 농도에서는 환원제가 6g/L가 되면 값이 급격히 증가했다. 아크릴도 폴리에스테르의 경우처럼 수산화나트륨 1g/L에서 환원제 6g/L 이상이 되면 환원 상태가 안정하게 유지되었다.

Fig. 5에서의 아세테이트의 경우는 다른 직물과 달리 수산화나트륨 농도 2g/L에서 겉보기 색 농도 값이 작았으며 그 외의 농도에서는 다른 직물과 같이 환원제가 6g/L가 되면 값이 급격히 증가했다. 아세테이트의 경우 다른 섬유와 다른 염색 거동을 보이는 것은 고온처리의 경우 아세테이트는 알칼리에 대해서 민감하고, 또 고온에서의 염색도 섬유 손상을 일으킬 수 있기 때문으로 생각된다¹¹⁾. 수산화나트륨 0.5 g/L일 경우, 폴리에스테르, 나일

론, 아크릴 직물에서 겉보기 색 농도가 작은 것은, 배트 염료는 물에 불용성이므로 이것으로 염색하려면 환원제와 알칼리로 환원 용해시켜야 섬유와의 친화력이 생겨 염색이 된다. 따라서 실제 염색에서 leuco염의 용해도와 안정성이 문제가 된다¹⁵⁾. 인디고 계 배트염료를 환원상태로 유지하기 위해 필요한 최저 pH는 11인데, 실제 염색에서 그 값은 불안정해서 수산화나트륨이 부족한 경우에는

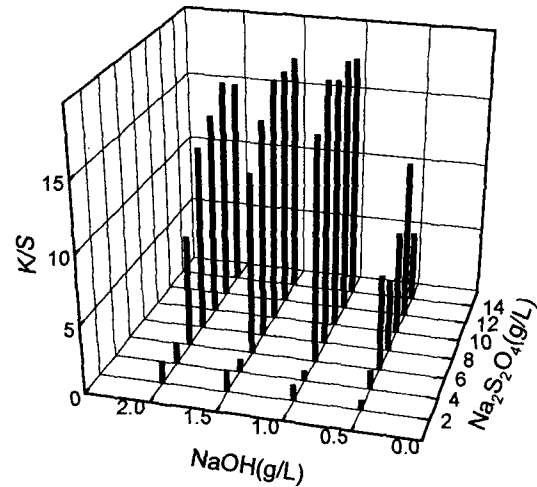


Fig. 4. Color strength of indigo dyed acryl as function of concentration of sodium hydrosulfite and sodium hydroxide; dyeing temperature : 12 0°C, dyeing time : 30min.

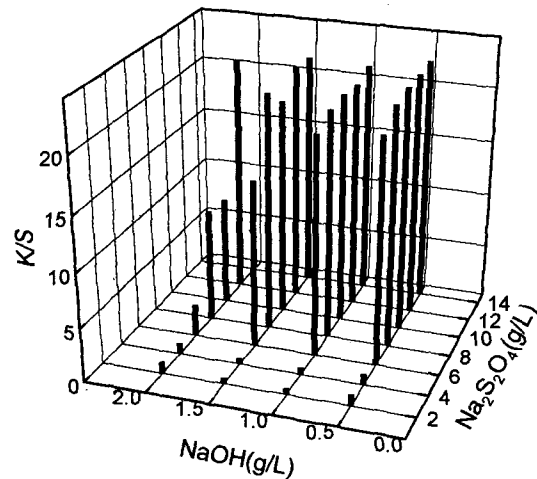


Fig. 5. Color strength of indigo dyed acetate as function of concentration of sodium hydrosulfite and sodium hydroxide; dyeing temperature : 10 0°C, dyeing time : 30min.

염욕의 색이 청색을 띤 황색이 되고, 염료의 섬유에 대한 염착이 나쁘기 때문에 수세시의 염료의 탈락이 커서 농색을 얻기가 어렵기 때문으로 생각된다¹⁰⁾.

Fig. 6은 염색시간과 Mitsui Vat Blue BN s/f 염료로 염색된 직물의 겉보기 색 농도의 관계를 나타낸 것으로서 인디고 염료가 초기 염착속도가 빠름을 알 수 있다. 직물들간의 색농도의 차이는 있으나 최대값에 이르는 시간은 폴리에스테르가 20분이고 다른 직물은 약 10분 경이다. 이와 같이 폴리에스테르가 다른 섬유에 비해 난염성을 가지는 것은 폴리에스테르의 구조가 조밀해서, 염료분자의 섬유내부로의 침투확산이 늦기 때문이다. PET의 흡수성은 아세테이트에 비해 상당히 낮고, 소수성이다. 인디고계 배트염료는 일반적으로 직접염료에 비하여 염착속도가 빨라 염색 얼룩이 발생하기 쉽다. 일반 인디고계 배트염료의 초기 염착속도는 극히 빠르기 때문에 이로 인한 염색 얼룩의 발생은 항시 문제로 된다. 그러나 인디고류의 염착속도는 일반 배트 염료에 비하여 느리므로 공예 염색이나 전통 특산품 등 경험적 염색에서 적합한 염료이다¹⁵⁾.

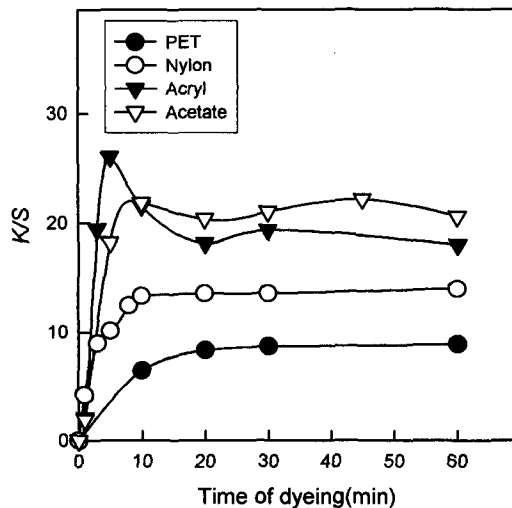


Fig. 6. Relationship between time of dyeing and color strength of fabrics dyed with indigo dye.

Fig. 7은 염색온도와 겉보기 색 농도의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 나일론과 아세테이트의 경우는 온도가 40℃에서 온도가 올라감에 따라 겉보기 색농도가 꾸준히 증가했지만, 아크릴과 폴리에스테르의 경우는 80℃까지는

색농도가 0에 가까운 값을 나타냈다. 아크릴과 폴리에스테르의 경우는 100℃가 될 때 값이 급격히 증가했다. 원래 인디고 염료는 일반 배트 염료에 비해 저온 염착형이며 20℃ 전후에서 셀룰로오스계 섬유에 가장 큰 염착력을 가진다. 그러나, 합성섬유의 경우는 염색이 시작하는 온도와 섬유의 유리전이온도가 거의 일치하므로, 폴리에스테르와 아크릴 섬유의 경우는 70~80℃에 도달할 때까지 피염체내로 확산이 거의 안 된다¹⁶⁾.

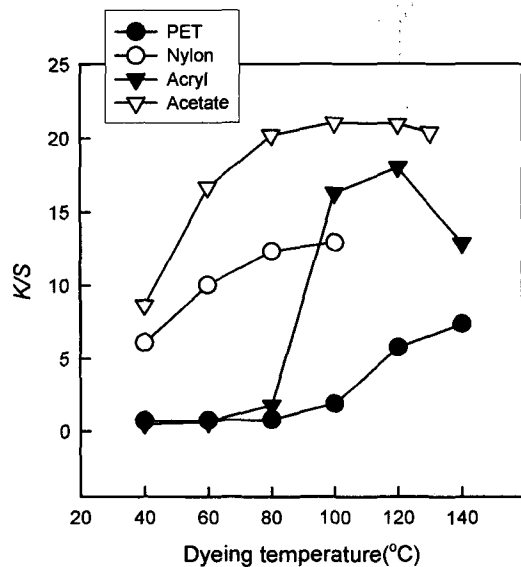


Fig. 7. Relationship between dyeing temperature and color strength of fabrics dyed with indigo vat dye.

Fig. 8은 염료의 농도에 따른 겉보기 색농도 (K/S) 변화를 나타낸 것으로서, 염료농도 5% o.w.f. 이상이 되면 K/S 값의 증가가 둔화됨을 알 수 있다. 인디고는 비교적 농후한 염료액에서 장시간 염색하더라도 1회 염착량의 한도가 있어 1회 염색한 후 산화시킨 다음 다시 한번 염색하면 1회 때 염착된 염료가 환원 용출하기 전에 2회의 염액이 섬유 중에 침전되어 염착함으로써 농색을 얻을 수 있다¹⁵⁾.

Table 1은 4종의 인디고계 및 안트라퀴논계 배트염료로 염색한 폴리에스테르, 아크릴, 나일론, 아세테이트 직물의 염색건뢰도를 나타낸 것이다. 인디고염료로 염색된, 합성섬유의 경우는 일광건뢰도가 좋지 않았고, 세탁건뢰도의 경우는 아크릴을 제외한 직물에서 우수함을 알 수 있었다. 인디고계 배트염료는 셀룰로오스계 섬유에 주로 van der

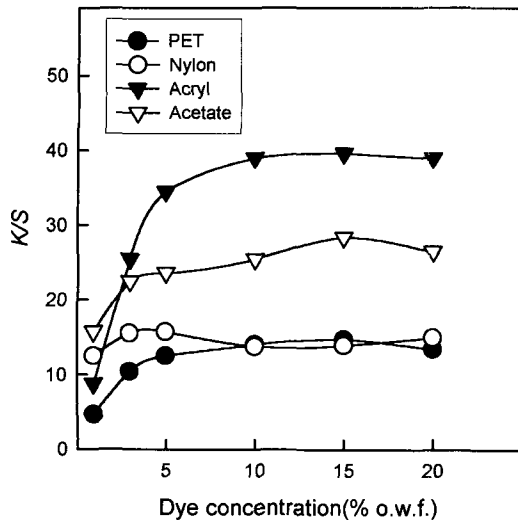


Fig. 8. Relationship between dye concentration and color strength of fabrics dyed with indigo vat dye.

Table 1. Fastness to wash, rubbing and light of synthetic fiber fabrics dyed with vat dyes

Dye	Fabric	Wash	Rubbing		Light
			Dry	Wet	
Mitsui Vat Blue BN s/f	PET	5	4-5	4-5	1
	Acryl	1-2	4-5	4	2-3
	Nylon	4	2-3	2	1-2
	Acetate	2	4-5	3-4	1-2
Mitsui Vat Blue HR s/f	PET	4-5	4-5	3-4	1-2
	Acryl	1	4-5	4-5	2-3
	Nylon	3-4	4-5	4-5	1-2
	Acetate	3	3-4	2-3	2
Mikethren Blue Ace s/f	PET	3	4-5	4	1
	Acryl	2	4-5	3-4	3-4
	Nylon	4	5	4	1
	Acetate	3-4	4-5	3-4	1-2

Waals힘에 의해서 염착한다고 생각되나 분자량이 작기 때문에 그의 결합력은 그다지 크지 않으며 표면 흡착되기 쉬운 성질을 가지고 있다. 염착한 후의 인디고는 각각의 분자가 산발적으로 섬유 속으로 분산하여 염착하고 있는 것이 아니라 아미노기와 카르복시기가 수소결합에 의하여 연결되어

층을 이루고 결정화하여 염착되고 있다고 생각된다. 따라서 인디고의 농색 염색물은 일광견뢰도가 아주 우수하나 담색 염색물은 견뢰도가 작아므로 견뢰도가 나빠지는 결과를 나타낸다. 합성섬유에 대한 인디고의 염색은 셀룰로오스에 비해 담색 염색¹⁷⁾이 되므로, 일광견뢰도는 그다지 좋지 않았다.

4. 결 론

셀룰로오스 섬유에 주로 이용되는 인디고계 배트염료를 사용하여 합성섬유(폴리에스테르, 나일론, 아크릴, 아세테이트)에 염색하여, 배트염료의 염색에 영향을 미치는 알칼리 환원액의 조성을 변화시키고, 그 외에도 염색온도, 염색시간, 염료농도에 대해서 변화를 준 후 그 각각 섬유에 대해 겉보기 색 농도를 측정하여 염색성을 조사하고, 각 섬유의 견뢰도에 대해서 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 폴리에스테르, 아크릴, 나일론 및 아세테이트는 인디고계 배트염료로 염색할 때 수산화나트륨 농도는 1g/L 이상, 환원제 농도 6g/L 이상에서 높은 K/S값을 보였다.
2. 인디고 배트염료의 염색은 초기 흡착속도가 상당히 빨라서 염색시간이 20분 이상이 되면 거의 평형이 되어 K/S값이 일정한 값을 가지며, 염료 농도 10% 이상에서는 K/S값은 거의 증가하지 않았다.
3. 인디고계 배트염료로 염색한 합성섬유는 대체적으로 일광견뢰도가 우수하지 못하고 아크릴을 제외하고는 세탁 및 마찰견뢰도가 비교적 우수하였다.

참고문헌

1. 조경래, "염색이론과 실험", 형설출판사, p. 45(1996).
2. 安部田貞治, 今田邦彦, "染料化學", 色染社, 大阪, p. 138(1989).
3. S. Hongyo and H. Moriwaki, *Dyeing Industry(Jpn)*, **47**, 55(1999).
4. S. Hirota, T. Sakagawa, and H. Watanabe, *Dyeing Industry(Jpn)*, **35**, 199(1987).
5. A. Johnson, "The Theory of Coloration of Textiles", SDC, p. 503(1989).
6. 寺田太郎, "染色-概要と實驗", 高陵社書店, 東京, p. 66(1985).

7. T. Sakagawa, H. Koshida, and T. Nakayama, *Dyeing Industry(Jpn)*, **39**, 300(1991).
8. T. Sakagawa, H. Watanabe, and S. Hirota, *Dyeing Industry(Jpn)*, **34**, 608(1986).
9. J. Boulton and T. H. Horton, *J. Soc. Dyers Colour.*, **55**, 481(1939).
10. 近藤一夫, “染色”, 東京電機大學出版局, 東京, p.254(1979).
11. A. Hirota, T. Sakagawa, and H. Watanabe, *Dyeing Industry(Jpn)*, **35**, 178(1987).
12. S. Hongyo, K. Kunito, and S. Maeda, *Dyeing Industry(Jpn)*, **38**, 3(1990).
13. S. Hongyo, M. Uchiyama, K. Kunito, and H. Moriwaki, *Sen-i Gakkai Preprint*, F-215 (1998).
14. 김공주, “색채과학”, 대광서림, 서울, p.175 (1994).
15. T. Sakagawa, H. Koshida, and T. Nakayama, *Dyeing Industry(Jpn)*, **39**, 300(1991).
16. A. Johnson, “*The Theory of Coloration of Textiles*”, SDC, p. 204(1989).
17. T. Sakagawa, H. Koshida, and T. Nakayama, *Dyeing Industry(Jpn)*, **39**, 210(1991).