

인단드렌염료에 의한 치즈염색의 기초와 실제(1)

1. 서 언

Indanthrene 염료(anthraquinone계 Vat 염료)는 아주 오랜 역사를 가지고 있다. 이는 예부터 이용되어 온 남으로부터 힌트를 얻어 개발된 것이란 점에서도 이해가 갈 것이다.

1883년 Von Bayer가 인디고의 화학구조식을 결정, 이것이 공업화됨과 동시에 인디고와 똑같이 환원기를 가지며 셀룰로스에 염착하는 안트라퀴논계 인단드렌 염료를 개발하였다. 이 염료는 직접염료에 비교하여 매우 선명하면서도 견뢰도가 셀룰로스계 염료로서는 매우 양호한 것이 알려지면서 큰 진전을 보였다.

그러나 반응성염료가 출현하고 아울러 이 염료의 염색법이 간편함에 의해 인단드렌염료의 사용분야가 침식되는 결과가 되었다. 반응성염료의 사용분야가 넓어진 지금에 와서는 이의 결점도 나타나게 됨으로써 다시 인단드렌염료의 견뢰성이 부각되어 최근에는 수요가 현저하게 증가하는 추세에 있다.

특히 최근의 천연섬유 지향 풍조는 셀룰로스섬유의 고급화, 고견뢰도화를 요구하기에 이르러 이에 대응하는 종류의 염료로서의 인단드렌염료는 중요성이 점점 높아지고 있는 상황이다.

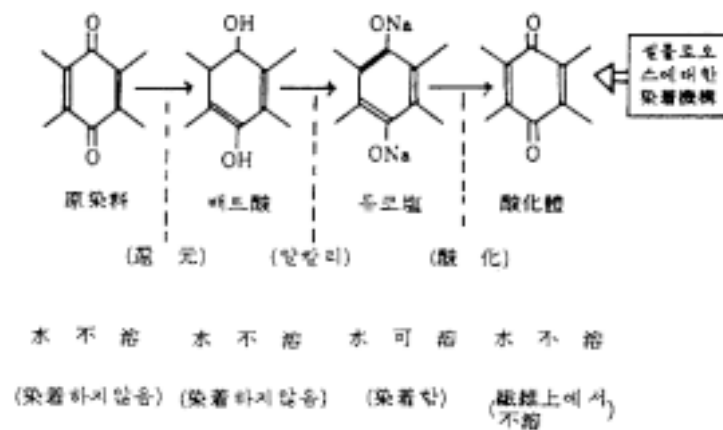
더욱이 고급화에 따라 선염직물로의 지향이 강해짐으로써 치즈염색에서도 고견뢰도 요구가 높아져 인단드렌염료에 의한 합리적인 염색방법의 개발이 요구되고 있다.

이런 점에서 인단드렌염료로 치즈염색시의 기본적인 사항과 실제적인 염색방법에 대해 알아보기로 한다.

2. 인단드렌염료의 성질

인단드렌염료는 안트라퀴논계, 인디고계, 티오인디고계등 다양한 유도체로 구성되어 있는 종류이지만 어떤 염료라도 반드시 Ketone기($>C=O$)를 2개 이상 가지고 있는 점이 공통이다.

그림 1에서 보는 바와 같이 이 케톤기가 환원되어 염착하는 것으로써 이기가 바로 본 염료종류의 역할을 나타내는 기본인 것이다.



<그림 1> 인단드렌염료의 염착기구

즉, 케톤기가 환원제에 의해 환원되면 수소(H)가 부가되어 Vat산(-OH)으로 된다. 이 배트산은 그대로는 물에 불용성이므로 셀룰로스섬유에 염착하지 않는다. 그러나 알칼리, 예를 들어 가성소다가 존재하면 순간적으로 수소가 나트륨염(Na)과 치환하여 류코염(-O-Na)으로 된다. 이 류코염은 물에 아주 쉽게 용해하므로 셀룰로스 섬유에 염착성을 가져 염색을 진행한다.

실제 염색에서는 환원제로서 하이드로술파이트($Na_2S_2O_4$)가 사용되고 동시에 알칼리제로서 가성소다가 병용 사용되기 때문에 양자는 동욕에서 공존하는 셈이 된다. 따라서 배트산의 상태는 순간적인 것이고 즉시 류코염으로 된

다. 류코염은 물에 높은 용해도를 가지고 셀룰로스 섬유에 염착하기 때문에 완전 흡수되어 염착을 완료한 후에 산화처리하여 섬유상에 원래의 불용성 염료를 재생시켜 염색을 완결한다.

이와 같이 인단드렌염료는 직접염료나 반응성염료가 물에 용해하는 데 대하여(인단드렌 염료도 미립화시키면 물에 분산함) 불용성의 염료인 점이 기본적으로 다르다. 따라서 염색시에 그대로의 상태로는 셀룰로스 섬유에 염착하지 않기 때문에 화학반응에 의해 물에 용해하는 상태로 만들어 염착시키고 다시 화학반응에 의해 불용성으로 만들어 고착시킨다. 이러한 결과로 습윤건뢰도에 우수한 성능을 나타낸다고 할 수 있다.

3. 인단드렌염료의 특징과 고건뢰도

이 염료는 오랜 전통을 갖고 있으며 현대적인 의미에서도 많은 우수한 특징을 가지고 있으므로 최근의 고건뢰도화 가공에서는 없어서는 안될 염료가 되어 높은 성능을 발휘하고 있다.

이와 같이 높은 성능을 발휘하는 소질을 아래와 같이 요약할 수 있다.

① 색상범위가 넓어서 선명색으로부터 진한색에 이르기 까지 각종 색상으로 망라되어 있다. 특히 특수색상으로서 인디고와 같이 자연과 매치되는 것이 이 염료에 속해 있다.

② 이 종류의 염료는 연속염색으로부터 흡진염색에 이르기 까지 광범위하게 염색법의 적용이 가능하고 대량가공으로부터 소로트가공에 이르기 까지 선택폭이 넓으며 침염뿐 아니라 날염에도 이용된다. 또한 특수한 것은 아주 고급공예염색에도 이용가치가 높다.

③ 최근의 고급화소재로 대표되는 복합소재의 염색에 이용가치가 높다.

④ 흡진염색법을 채용하는 경우 염색온도가 낮고 염색시간도 짧아 생에너

지염색이 가능할 뿐 아니라 고착처리가 필요없으므로 공정이 단축된다.

연속염색의 경우는 고속가공이 가능하여 매우 생산성이 높기 때문에 단위 길이당 에너지 효율도 양호함으로 생력화 달성이 용이하다.

⑤ 각종 견뢰도가 다른 셀룰로스용 염료와 비교하여 매우 우수하다. 특히 복합견뢰도, 담색염의 내광성, 내염소성에 대해서는 이 종류 이외에는 높은 수준의 견뢰도를 기대할 수 없다.

⑥ 후가공으로 인해서 견뢰도가 거의 영향을 받지 않으며 또한 반응성염료에서 일어나기 쉬운 제품화 후의 경시변화가 전혀 없으므로 안심할 수 있다.

⑦ 환원시켜 염색한다는 점에서 인단드렌 염료가 염색처방상 복잡하여 단점으로 생각할 수 있지만 반면 환원성을 이용하여 방염, 발염등의 특수용으로 적용범위를 확대할 수 있는 이점도 있다.

이상과 같이 인단드렌염료는 여러 가지 이점을 가지고 있으므로 앞으로 고급화, 특화(차별화)가공 등에 중요성이 높아져 각 방면으로 부터의 모색이 활발히 되고 있다.

인단드렌염료 특징중에서 가장 중요한 것이 견뢰도라고 하는 것은 최근 소비자의 병호가 셀룰로스섬유 지향으로 변해가고 있지만 견뢰도 문제에서 폴리에스터에 비교하여 반드시 양호하지 못한 문제가 다발하기 때문이다.

특히 생활양식의 변화가 이 문제를 크게 야기시킨다고 보는 견해가 많다. 즉, 중앙난방(central heating)방법의 보급에 의해 가정세탁이 구미와 마찬가지로 끓는 물(열탕)세탁으로 바뀌어 습윤견뢰도의 문제가 생기고 수도물중의 표백분(bleaching powder)이 증대하여 내염소성이 문제로 되어왔다.

또한 스포츠의 보급에 따라 내한, 내광 등의 복합견뢰도 문제가 표면화되어 소비자의 권리의식과 함께 무시할 수 없는 상황으로 되었다. 따라서 인단

드렌염료가 이러한 견뢰도에 대해서 얼마만큼 대응할 수 있는가를 현재 가장 많이 쓰이고 있는 반응성염료와 대비하면서 검토하고자 한다.

<표 1> 각종염료의 단독 및 복합견뢰도

堅牢度項目 染料名		染色濃度g/l	耐 光	色 - 耐光		色 - 耐光 - 洗濯				洗 濯		色 - 耐光 - 摩擦				摩 擦	
				酸 性	알카리성	酸 性		알카리성		洗 濯	汚染	酸 性		알카리성		乾燥	保潤
						變退色	汚染	變退色	汚染			變退色	汚染	乾燥	保潤		
新染品	Celmazol Yellow GFE	30	4以上	1 - 2	1 - 2	3	5	3-4	5	4-5	5	5	4-5	5	4-5	5	4-5
	Celmazol Red B	30	3	1 - 2	1	3	5	2-3	5	5	5	5	4	5	4	5	4
	Celmazol Brill Blue R	30	4以上	3	2 - 3	4	5	4	5	4-5	5	5	4	5	4	5	4
新染品	Mikethren Yellow 3GL s'f	15	4以上	4	3 - 4	4	5	4	5	4-5	5	5	4	5	4	5	4-5
	Mikethren Red F3B s'f	12	4以上	4以上	4以上	4-5	5	4-5	5	4-5	5	5	4	5	4	5	4
	Mikethren Blue BC s'f	15	4以上	4以上	4以上	4-5	5	4-5	5	4-5	5	5	4	5	4	5	4

(시험조건)

1. 시험포의 작성조건

Celmazol염료~면브로드, 일욕 패드스팀염색

Mikethren염료~면브로드, 패드스팀염색

2. 견뢰도시험법 및 판정

- 1) 내광 JIS L 0842-1971 카본아크등법
- 2) 땀-내광 인공땀액 욕비 1:10, 40℃에서 1시간침지후, 가볍게 짜서 내광시험의 대지(염 필름권취)에 세트하여 카본아크에서 10시간조사, blue scale 판정
- 3) 땀-내광-세탁 2)항처리후 AATCC II A법의 세탁시험. gray scale 판정
- 4) 세탁 AATCC II A법, gray scale 판정.
- 5) 땀-내광-마찰 2)항처리후 JIS L 0849-1971의 마찰시험. gray scale 판정
- 6) 마찰 JIS L 0849-1971, gray scale 판정

가. 복합견뢰도

일반적으로 견뢰도측정은 각 시험항목에 대해 독립적으로 시험하여 표시되고 있다. 그러나 실제 착용하는 경우에는, 예를 들면 골프칠 때에 땀에 젖

은 옷이 일광의 조사를 받는 것처럼 각종 요인이 복합된 상태에서 문제가 발생하는 점이다. 따라서 이들 조합된 상태를 감안한 건뢰도가 요구되게 되었다.

특히 땀과 일광, 땀과 일광과 세탁의 조합이 문제가 되는 경우가 많다. 이 이유는 스포츠캐주얼 의류가 큰 마케트로 성장하면서 고급화가 추진되고 있는 상황과는 달리 소비자의 품질에 대한 클레임이 빈번히 발생하고 있기 때문이다. 이 경우 셀룰로스측에 문제가 제기되는 경우가 많고 폴리에스터에 기인하는 예가 적은 것으로 알려지고 있는 데, 셀룰로스측의 사용염료로서 현재 반응성염료가 많은 점이다.

반응성염료도 매우 유용한 염료로 많이 사용되고 있지만 전 목적을 대응시켜 주지는 못한다는 것이다. 즉, 표 1에서 볼 수 있는 것처럼 제품의 용도에 따라 인단드렌염료를 사용하지 않고서는 요구하는 건뢰도를 내지 못하는 경우가 있다.

나. 내염소성

최근 셀룰로스섬유 염색물에 대한 내염소성건뢰도에 문제가 많이 야기되고 있다. 이의 배경에는 환경오염에 의한 수질의 악화가 최대 요인으로 작용한다. 즉, 상수도용 물에 다량의 염소를 첨가하여 소독하기 때문에 이것이 염색물에 영향을 끼쳐 퇴색에 의한 클레임을 증가시키고 있다. 또한 부차적으로는 세탁기가 전자동이고 다량의 물로 행구기 때문에 잔류염소의 축적효과가 되어 영향을 강하게 받는다. 한편 세제 자체에도 산소계표백제를 첨가한 것 까지 있으므로 적용방법에 따라서는 퇴색의 원인으로 작용한다.

특수용도로서 병원용이나 호텔용의 타월, 물수건, 시트 등의 마제품은 소독을 해야 하는 법규제가 있으므로 염소처리를 꼭 해야 되는데 구미(歐美)나

일본에서는 이를 엄격히 규제하고 있다. 또한 수영이 대중화 됨으로써 수영장
에서 소독용으로 쓰는 다량의 염소가 문제를 일으키는 등 염소가 우리 일상
생활과 아주 가까워졌다고 하겠는데 표 2에서 알 수 있는 것과 같이 인단드
렌염료는 다른 염료종류에서는 볼 수 없을 정도로 강한 내염소성을 지니고
있다.

<표 2> 인단드렌염료와 반응성염료의 내염소성 비교

染料名 (上段2g/l, 下段20g/l)		添加物 添加物 (ppm)	次亜塩素酸소다			
		하 이 다	70	100	20	4
反 應 性 染 料	Celmazol Gold Yellow GGN	1-2 R 1-2 R	1-2 R 1-2 R	1-2 R 1-2 R	1-2 R 2-3 R	2-3 R 4 R
	Celmazol Brill Red BBN	1-2 B 2 B	1-2 B 2 B	1-2 B 2 B	2-3 B 3 B	3-4 B 4 B
	Celmazol Brill Blue R	2 G D 2-3 G D	2 G D 2-3 G D	2 G D 2-3 G D	3 G 3-4 G	3-4 B 4 G
	Celmazol Black B	1-2 M D 1-2 M D	1-2 M D 1-2 M D	1-2 M D 1-2 M D	2-3 G D 2-3 G D	3 G 3 G
인단드렌염료	Mikethren Yellow GCN	5 5	5 5	5 5	5 5	5 5
	Mikethren Red F 3 B	5 5	5 5	5 5	5 5	5 5
	Mikethren Blue BC	3 G 3 G	3 G 3 G	3 G 3 G	3-4 G 3-4 G	4 G 4 G
	Mikethren D't Black RB	1-5 R 5	4-5 R 5	4-5 R 5	5 5	5 5

溶比 1 : 100, 温度・時間 25℃ × 4 時間, pH 9

다. 내광성

셀룰로스섬유 염색물중 담색의 내광성이 일반적으로 약한 것으로 알려져
있다. 이 문제는 천연섬유를 지향하는 오늘날에 고급품으로서의 위치를 지켜
나가야 하는 입장에서 기술적인 문제를 알아 볼 필요가 있다.

일반적으로 반응성염료는 중색 이상에서는 그나름대로의 내광성을 지니고

있지만 담색에서는 내광성이 매우 불량하다. 즉, 반응성염료의 내광성에 있어서 염색농도의존성(농색과 담색의 내광성 차)은 원래 염료자체가 비교적 분자량이 작은 산성염료적인 모노아조계로 대부분 구성되어 있기 때문에 극단적으로 크게 나타난다. 이에 비하여 인단드렌염료는 분자구조가 크고 평면 구조를 가지고 있기 때문에 담색에서도 매우 내광성이 양호하다.

또한 내광성에 대한 후가공의 영향이 거의 없어 각종 약제에 대한 안정성이 높다. 특히 색상상으로 문제가 되기 쉬운 그레이나 베이지색을 반응성염료로 염색할 경우 삼원색배합으로 색을 낼 수 있으나 담색이기 때문에 내광성이 현저히 떨어지고 가정세탁 후에 햇빛건조만으로도 쉽게 변색 또는 탈색하는 점에 주의해야 한다.

또한 그린계통에 대해서도 반응성 염료로 다아크와 옐로우의 배합에 의해 색을 내는데 일반적으로 옐로우성분의 내광성이 불량하기 때문에 옐로우성분만이 변색 또는 탈색하여 전체적으로 좋지 않은 색으로 되는 경우가 있으므로 주의할 필요가 있다.

라. 후가공처리에 대한 내구성

최근 후가공에 의한 특화제품의 개발이 성행하여 성과를 올리고 있다. 인단드렌염료는 원래 반응성염료와 비교하여 종래의 일반수지가공에도 우수한 성능을 가지므로 가공에 의한 변색이 거의 없을 뿐 아니라 가공에 따른 제반 견뢰도에도 영향이 없는 것으로 알려져 있다.

그런 최근의 특수 후가공은 종래에 없이 강력한 약제가공을 함으로서 지금까지 없는 성능을 내려하고 있다. 그러나 대개의 경우 반응성염료로는 변색이 크게 일어나고 가공후의 각종 견뢰도, 특히 습윤 및 내광 견뢰도가 저하하기 때문에 적용이 곤란하다.

예를 들면 최근 주목되고 있는 난연가공인 프로판가공에서는 인단드렌염료만이 이 가공에 견디는 것으로 되어 있다. 또한 최근 선염직물에서 후머서화가공을 행하는 경우가 많은 데 염료의 변색 및 블리드면에서 인단드렌염료가 제일 적합하다. 기타 각종 강력 후가공에도 인단드렌염료가 주목되고 있어서 앞으로 다채로운 진전을 보일 것 같다.

후가공과는 별도로 부기할 주목되는 점은 반응성염료는 경시변화의 문제가 있으므로 특히 수출품에서 큰 문제를 야기시키는 일이 가끔 있다.

반응성염료중 트리아진형은 산성경시변화에 약하고 비닐술폰형은 알칼리경시변화에 약한 것으로 알려져 있는데, 특히 트리아진형의 경시변화에 문제가 많은 것으로 되어 있다. 이런 점이 인단드렌염료에서는 거의 문제되지 않으므로 클레임 걱정이 필요 없다.

3. 인단드렌염료의 흡진염색에서 N, W, K법의 의의와 신해석

인단드렌염료의 흡진염색시 염법은 대분류로서 N, W, K법(기타 특별염법으로서 S법이 있음)으로 분류하여 염색조건이 설정된 경우가 있다.

그러나 염색기의 진보와 인단드렌 염료의 미립화 기술의 확립에 의해 종래와 같이 먼저 염료를 환원시키고 나중에 염색하는 이른바 예비환원법을 적용하는 염색법으로부터 피그먼트법(미립화 인단드렌염료를 사용하여 예비환원하지 않고 분산상태의 염료를 피염물에 산포한 다음 환원제와 알칼리제를 첨가하여 환원과 염색을 동시에 진행시키는 염색법)이 채용되고 있기 때문에 이제는 반드시 N, W, K법과 같이 획일적으로 염색법을 고집할 필요가 없다.

물론 어째서 N, W, K법으로 분류되었는가에 대해 근본적인 이유를 이해하면 인단드렌염료의 성질을 이용하여 피염물의 종류 및 염색기의 성능에 맞

추어 가장 합리적이고 유효한 염법을 선택할 수 있는 점이 있다.

표 3에 염료의 특성에 따라 N, W, K 법으로 분류하여 이해하기 쉽도록 정리하였는 바 이것을 기준으로 이유를 설명코자 한다.

<표 3> 인단드렌염료에서 N, W, K법의 의의

염 법		N法	W法	K法
染色條件	染色溫度	高 (60℃)	中 (40℃)	低 (20℃)
	가성소타量	多	中	少
	添加塩類	無	中	多
染浴中에서의 류코염 集 合 度 (平均直徑 Å)		大 (20~40)	中 (10~20)	小 (5~10)
吸 着 性 (染色型)		大 (強)	中 (中)	小 (弱)
擴 散 性 (均染性)		小 (弱)	中 (中)	大 (強)
染 着 모 델 圖				

註) ① 濕潤 셀룰로오스의 구멍 크기는 20~40 Å 임.

② ● : 染料單分子를 나타냄

원래 인단드렌염료의 흡진염색법에서 N, W, K법의 분류는 각각의 염료를 염착시키기 위하여 환원시킨 류코염의 염욕중에서 용해상태로서의 콜로이드 특성에 따라 염착성에 차가 있기 때문에 이것을 분류하여 효율적으로 염색 할 수 있도록 한 것이다.

각 분류에 대한 대략적인 염색조건을 알아보면 N법은 염색온도가 높다. 이에 비하여 K법은 낮고 W법은 N과 K법의 중간온도에서 염색한다. 또한 염착을 촉진시키는 염류의 첨가는 K법에서 다량을 가하는 반면 N법은 첨가하지 않고 W법에서는 약간 첨가하는 것이 기본으로 되어 있다.

그러면 어째서 상기와 같은 염색조건을 채택하는 것이 최적의 염색법이

되는가를 근본적으로 알아보기 위하여 표 3에 염착모델도로 나타냈다. 그림에서 알 수 있는 것처럼 N법의 염료는 류코염의 단분자가 다수집합하여 콜로이드적 성질을 보다 강하게 나타내는 특성이 있는가 하면 K법의 염료는 집합도가 매우 약해서 단분자적으로 물에 용해하려는 특성이 강하여 콜로이드적 집합이라고 하기 어려운 염료이다.

W법의 염료는 중간 성질을 가진다고 할 수 있지만 아무래도 N법에 아주 가까운 성질을 나타내 K법만이 특별히 특이하다고 할 수 있다.

이와 같은 콜로이드 특성이 염료의 흡착성(친화력)면에서 어떻게 작용하는가를 알아보면, 먼저 셀룰로스섬유는 물속에서 습윤되면 결정영역의 구멍크기가 $20\sim 40\text{\AA}$ 으로 되는데 염료류코염 집합체의 물속에서의 크기와 염착성과는 밀접한 관계가 있어서 류코염의 크기가 이보다 크면 염착되기가 어렵고 반대로 너무 작으면 염착은 되지만 바로 섬유로부터 쉽게 탈락하므로 농색을 얻기가 어렵다는 것이 일반원리이다.

따라서 표 3의 염착모델도에서 N법염료는 류코염 집합도가 높기 때문에 저온영역에서는 구멍에 들어가기 어려우므로 온도를 높이면 집합도가 작게 되는데 60°C 정도가 되면 구멍에 꼭 맞는 크기로 집합도가 낮아져 염착하기 쉬운 상태로 된다.

반대로 K법염료는 원래 집합도가 낮기 때문에 온도가 높으면 집합도가 감소하여 섬유의 구멍에 들어가기 쉬운 반면 또한 빠져나오기도 쉽기 때문에 농색염색이 불가능하다. 따라서 온도를 낮추어 집합도를 올림으로서 염착을 촉진시킬 수 있다.

한편 염욕에 첨가하는 염류면으로는, 염류를 첨가하면 염료의 집합도가 증대하기 때문에 본질적으로 집합도가 낮은 K법염료에는 염류를 다량으로 가하여 염착을 촉진시키는 반면 N법염료와 같이 본질적으로 집합도가 높은 경

우에는 첨가하는 염법을 채택하지만 K법염료와 비교하면 집합도가 상당히 높기 때문에 N법 염료에 가깝다는 것을 알아야 한다.

이러한 성질을 염착성과 결부시켜 고찰해보면 집합도가 높은 N법 염료는 흡착성이 높아 강염착형(고친화형)인단드렌 염료라고 부른다. 집합도가 낮은 K법염료는 흡착성이 낮으므로 약염착형(저친화형) 염료로 불러도 좋다.

한편 균염성면으로 보면 N법염료는 집합도가 높기 때문에 염착된 염료는 섬유내에서 이동이 어려워 이염성(섬유내 확산성)이 상대적으로 나쁘므로 염색시 균염시키는 연구가 필요하다. 그러나 K법 염료는 집합도가 낮기 때문에 염착시킨 염료가 섬유내에서 자유로이 이동이 가능하므로 균염형염료라고 부른다. 따라서 이제는 N, W, K법의 분류가 옛것이 되었다고 할 수 있으나 최근의 신염색법을 채용하는 경우에도 이것이 의미하는 염료의 기본적인 성질을 잘 이해해둘 필요가 있다.

끝으로 K법염료는 균염성은 뛰어나지만 염착성이 낮고 염료종류도 적기 때문에 일반적으로 흡진염색용으로 사용되는 경우는 적고 날염용이나 특수 염색용으로 사용된다. 한편 일반흡진염색용으로 사용되는 염료의 대부분은 N법과 W법의 염료인데 양자는 비교적 성질이 비슷하기 때문에 색상에 따라 양자를 혼합사용하기도 한다. 이 경우 염색농도, 양자의 배합비율, 피염물의 종류등에 따라 최적염색조건을 선정해야 되는 바 이에 관해서는 다음의 응용면에서 설명하고자 한다.