

〈染色加工技術〉

皮革染色에서의 染料

김경희, 金公朱

全北大學校 纖維工學科

1. 서 언

물체의 착색목적으로 쓰여지고 있는 재료로서 염료 및 안료가 있다. 이들의 구별은 일반적으로 물 또는 기타의 용제에 용해하는(말을 바꾸면 용해 상태로 사용된다) 색소를 염료라 하고 불용의 것을 안료라 한다. 그러나 염료의 요건으로서 또 하나의 중요한 성질은 염착성이다. 아무리 색이 있다하더라도 “염색됨”의 것이 아니면 염료로는 볼 수 없다. 즉 염료의 기본요건은 색, 용해성 및 재료(여기에서는 피혁)에의 염착성이 있어야 한다고 말할 수 있다. 또 염료는 견뢰성을 가져야 한다.

여기에서는 이점을 중심으로 피혁의 염색작업자의 입장에서 염료의 성질, 염색성 및 염료의 견뢰도에 대해 고찰하고자 한다.

2. 피혁용 염료의 분류

염료를 화학적 구조의 차이에서 분류하는 방법과 실용적인 면에서 분류하는 방법이 있다. 여기에서는 실용상의 염색성의 차이에서 분류하여 그 특성을 알고자 한다.

가죽의 염색에 쓰이고 있는 염료는 1)산성염료(금속착염염료 포함), 2)직접염료, 3)염기성염료, 4)매염, 산성매염염료, 5)반응염료, 6)Solvent염료, 7)황화, 황화 vat 염료, 8)천연염료 등이 있다. 이들 중 1), 2), 4)는 음이온성으로 중-약산성으로 가죽 등의 단백질 섬유에 잘 염색된다. 이 종류의 염료가 가죽의 염색에 있어서 가장 중요한 역할을 하고 있다는 것은 Color Index에 수록된 피혁용 염료의 내역을 보아도 명확하다. 1): 662종, 2): 325종, 3): 79종, 4): 89종, 5): 28종, 6): 164종, 8): 2

종(3판: 1971)이 기록되어 있다. 근년 금속착염형의 피혁용 염료가 많아졌으며 비착염형의 산성염료와 구별하여 취급하는 것이 적당하다고 생각된다. 직접염료로서는 오래동안 쓰여온 benzidine계 염료의 생산이 중지되었다. 피혁의 염색에 관해서는 본래 산성염료와 직접염료를 구별하는 것은 본질적으로 의미가 없다고 생각된다. 염기성 염료의 경우, 일반섬유의 염색의 경우, 재래형의 것과 아크릴계섬유의 염색용으로 특히 개발된 견뢰한 형(cation 형)으로 구별하나 피혁의 염색에 이 형 염료의 견뢰성 유무는 확실하지는 않다. 4)는 그것 자체는 수용성 안이온형을 하고 있으나 대상물 중에서 알미늄염과 크롬염과 불용성 착체 레이크를 형성하는 것이다. 이 성격으로 보아 크롬가죽의 견뢰염색에 적당하다고 생각할 수 있으나 착화반응이 콘트롤하기 어렵다는 점에서 일반적 방법은 못된다. 5)는 대상물 중의 -OH나 -NH₂와 같은 활성수소를 포함한 관능기와 공유결합을 형성할 수 있는 반응성기를 분자 중에서 보유하는 염료가 있다. 보통 염색은 2단계로 나누어지며 처음에는 산성염료나 직접염료의 경우처럼 염색하여 대상물에 염료를 흡수시킨 후 알칼리성으로 하여 전기의 공유결합을 생성시킨다. 일반적으로 염색이 얻어지나 피혁의 경우는 염색조건에 제한인자가 많고 농색이 얻기 힘들다. 6)은 극성이 비교적 적고 분자가 적은 것으로 유기용제에 용해하여 사용하는 일이 많고 피혁의 경우는 주로 spray 등에 의한 가공작업에 쓰여진다. 대상물과의 염착성은 약하고 주로 용해현상을 이용하여 착색함으로써 견뢰성은 일반적으로 낮다. 7), 8)은 특수한 경우에만 쓰여진다.

3. 염료의 물리학적 성질

3.1 성분조성

염료의 주성분은 물론 색소이지만 일반적으로 색소 이외의 성분을 포함한 경우가 많다. 먼저 제조과정에서 불가피하게 혼입되어 있는 성분으로서는 수분, 무기염(주로 염석 등이 조작용에서 음), 여러 부반응물 등이 있다.

수분은 염료 출하시의 일정 범위로 관리되어지나 방치되어 있는 사이에 흡습하는 경향이 강하다. 흡습하면 염료농도가 저하할 뿐만 아니라 분말상의 것은 덩어리가 되어 용해성 저하, 불균일화(예를 들면 용기의 입구가 되어 있는 부분부터 흡습함) 등이 문제의 원인이 된다.

무기물질은 주로 염석시 첨가하는 염(염화나트륨, 황산나트륨)에 유래되나 때로는 건조전의 염료 cake의 함수량이 높은 경우는 용수중의 무기염(칼슘염 등)의 혼입도 문제가 된다. 또 염료산의 칼슘염을 나트륨으로 변환하는 경우도 칼슘염의 혼입도 생각된다. 이들의 무기염은 보통은 염색작업 중에 어떤 지장이 일어나지 않으나 질은 용액 중에서는 염료의 용해성이 영향을 미칠 것이다.

염료 중의 부반응물에 관해서는 두 측면에서 생각할 수 있을 것이다. 일반적으로 염료를 합성시 다소간에 목표로 하는 주 색소외에 다른 종류의 부색소가 생성되어 이들의 부색소는 각각 조금씩 색조가 다르므로 이들을 총합한 것이 그 염료 고유의 색조가 되는 것이다. 예를 들어 단일 염료로서 취급되고 있는 염료라도 silicagel 박층 chromatography 같은 방법으로 분석하면 여러 혼합체의 색소가 있는 것을 알 수 있다. 이들 부색소는 색소가 다를 뿐만 아니라 용해성, 염착성, 견뢰성이 다르기 때문에 이와같은 색소구성이 염료의 전체적인 성격을 생각하는 점에서 중요한 요인이 된다. 한편 비색소 성분이 부반응물로서 포함되어 있는 것도 있다. 이들 성분은 대개 경우 고도로 증축합되어 있으므로 수지로 부르는 일이 많다. 수지는 대개 암갈색으로 점착성이 강하므로 가죽의 표면에 침착하는 경향이 강하여 염색결함의 원인이 되기 쉽다. 특히 염색용수, pH, 염농도 및 기타 조제류와의 상호작용 등의 요인으로서 중요하다.

이상의 성분 외에 제조과정에서 인위적으로 첨가하는 성분도 있다. 주로 농도조정을 하고자 희석제로서 dextrine, 황산나트륨이 잘 쓰여진다. 이들 성분은 용해시 색소끼리 점착하여 고화(固化)하는 것을 막는 효과가 있다. 그러나 dextrine의 경우에는 흡습성이 강하다는 사실을 잊어서는 안된다. 황산나트륨은 전해질임으로 다음에 서술할 염료분자의 회합을 촉진하고 염착성에 영향을 준다. 기타 분산염료 등에 배합된 분산조제, 계면활성제, 염료 분말의 비산을 막기 위한 non dust화 조제 등, 개개의 염료에 의해 다른 성분이 첨가되는 일이 있다.

3.2 용해성

염료의 용해도는 일반적으로 한마디로 정할 수는 없다. 여기에는 두 가지 원인이 있다. 하나는 앞에서 언급한 바와 같이 염료가 특히 그 색소부분만을 취한다 하더라도 단일조성물이 아니고 혼합체인 염료를 물에 넣어 녹일 때, 첨가량이 적으면 A, B가 첨가량(O) 전부 녹는다. 그러나 첨가량이 어떤 양(P)보다 많으면 예를 들어 A는 녹지 않고 남고 B만이 녹는다는 상태가 되며 다시 더 많이 첨가하면 A도 B도 이 이상 녹지 않게 된다는 점(R)에 도달하게 된다. 같은 염료의 용액임에도 불구하고 O-P점과 P-R점 및 R 이상의 첨가량에는 용액 중의 색소의 조성이 다르므로 색차의 원인이 된다. 한편 염료분자는 일반적으로 다소간에 분자끼리 회합하는 성질이 있다. 염료분자가 회합체(micelle)를 형성하면 본래의 단일분자와는 다른 분산성을 나타내므로 용해성에도 이것이 반영된다. 회합하면 그만큼 용해성은 증가하나 한편 이와같은 회합체는 전해질에 민감하여 침전을 일으키기 쉽다는 역의 요인이 된다. 회합체를 형성하는 경향은 염료의 농도나 전해질의 농도와 더불어 증대한다.

결국 염료의 용해도는 물에 첨가된 염료의 량에 따라 다른 값을 가지므로 한 한마디로 정할 수 없다. 오히려 온도를 올리면 염료의 용해도가 감소하거나 투명하게 용해된 액을 희석하면 염료가 석출하여 버리는 예외적인 이상현상이 의외로 많다.

염료를 물 이외의 용제(유기용제)에 용해하여 사용하는 일은 주로 가공공정에서 번번히 행해진다.

이때 사용하는 염료는 전기 용제염료 뿐만 아니라 보통의 수용성 염료도 사용된다. 일반적으로 가죽의 최상표면의 색조를 수정하는 목적으로 행하는 일이 많으므로 spray되는 일이 많다. 사용하는 용제가 휘발성의 것으로 되었을 때는 염료용액 입자가 spray gun의 출구에서 가죽표면에 도달할 때까지는 용제가 증발함으로 염료가 석출하여 그 미분말이 가죽표면에 부착하는 경향이 강하다. 이와같은 경우에는 그 염료의 본래의 색조, 염착성 그리고 견뢰성(특히 마찰에 대하여)에서 다른 거동을 나타내게 된다. 따라서 염료의 용해성이 극히 중요한 요인이 된다. 특히 수용성 염료를 유기용제에 녹여서 사용하는 경우는 용해도가 낮아짐으로 위의 위험이 높다. 물을 병용하거나 난 휘발성 유기용제(다가 알코올 등)를 사용하는 것이 되나 용제 염료와 수용성 염료를 혼합 용해하는 경우에는 용제조성을 바꿀 때에 각각의 구성염료가 어떤 용해거동을 나타내는지 생각해 둘 필요가 있다.

3.3 안정성

염료의 결정은 일반적으로 화학적으로는 안정하다고 말할 수 있다. 그러나 몇 가지 문제점은 염두에 두지 않으면 안된다. 먼저 염료의 특성으로서 빛에너지에 대해 민감하다. 염료가 분말일 때에는 그 작용은 빛이 닿는 표면에 머물지만 용액이나 염색된 가죽 위에서는 염료분자는 빛에 직접 쬐이므로 영향을 받기 쉽다. 가죽 위에서의 안정성에 대해서는 견뢰성의 항에서 취급하고자 한다. 염료분말 자체가 화학변화를 일으키는 일은 드물지만 수용액 상태에서는 위와 같은 빛에 의해 화학변화 뿐만 아니라 산화, 환원, 생물 분해 등을 받는 일이 있다.

분자 중에 산화하기 쉬운 phenol성 수산기나 방향족 아미노기가 존재할 때는 공기산화의 가능성이 있으며 특히 염료합성의 미반응 또는 부반응으로 잔류된 성분은 이와 같은 변화를 일으키기 쉽고 불용해성 성분의 증가 원인이 된다. 일반적으로 염기성 염료는 염료염기의 황산염, 염산염 등의 형을 취하는 일이 많고 산성이 강하다. 염료가 흡습하면 금속용기의 내측을 부식하고, 변색의 원인이 될 위험이 있다. 물론 그 수용액 중에 금속기구를

방치하여도 부식이 진행됨과 동시에 염료용액도 화학변화를 일으킨다. 한편 염료의 희석체로서 사용하는 dextrine은 미생물의 번식을 조장하므로 용액의 전해질 농도의 상승, 다가금속이온, 산이나 알칼리의 존재에서 염료가 석출되거나 표면에 흡착하여 액의 조성이 변한다는 사실을 잊어서는 안된다.

3.4 광학적 특성

염료는 잘 알려져 있는 바와 같이 주로 분자중의 특정 구조요소에 따라 가시광 흡수의 파장 특성이 대개의 경우 다르며 특정파장에서 흡수가 극대로 된다.

이 분광흡수특성은 염료분자가 처해 있는 환경에 의해 조금씩 다르다. 예를 들면 염료가 결정상일 때, 수용액 중에 있을 때, 알코올 등의 유기용제 용액, 혹은 가죽 등의 피염물과 결합된 상태와는 흡수 특성이 다르다. 염료분자는 일반적으로 유리상태로 존재하는 때보다 결합상태로 존재한 쪽이 심색적이 되는 경향이 있다. 염색된 가죽의 color fixing을 위하여 카치온제로 처리하였을 때에 색이 심색적이 되는 것은 그 예이다. 이와 같은 색조변화가 현저할 때는 마치 다른 색조로 변색한 것처럼 보여지는 일이 있으며, 이와 같은 염료는 二色性을 가진다고 말한다. 또 환경조건에 의해 가역적인 구조전이를 일으킨 염료도 있으며 pH 지시약으로서 사용되는 색소는 그 대표 예이다.

일반 염료라도 액성이 극단으로 산, 알칼리에 기울이면 이와 같은 변색을 일으키는 일이 많다. 또 산화형과 환원형과의 사이를 가역적으로 변환시킬 수 있는 염료도 있다(산화 환원 지시약으로서 쓰여진다). 또 크롬이나 알미늄 등의 금속과 chelate 화합물은 형성하는 색소로 가역적으로 변색한다.

4. 염 색 성

염료의 염색성은 염색의 반응기구와 직접 관련이 있으므로 본래 독립된 테마로 논할 수 있는 큰 문제이다. 따라서 여기에서는 특히 중요한 몇 가지 문제점을 지적하고자 한다.

4.1 염착성

가죽과 염료분자의 결합성을 염착성이라 부른다. 이 성질에 관계하는 주된 요인을 고찰하여 보자. 먼저 염료의 이온성이 문제가 된다. 크롬가죽은 양이온성이 강하므로 보통은 음이온성의 염료가 아니면 친화성이 없다. 그러나 염료분자의 (-)전하가 분자의 크기에 비하여 상대적으로 많으면 특히 (-)전하의 주체를 일으킬 슬폰기는 친수성이 강하고 공간적으로도 큰 관능기이므로 전하에 끌리어져 이것을 둘러싼 물분자의 양이 많아지며 가죽의 micro 구조에 염료분자가 접근할 수 있는 거리가 멀어져서 정전 결합 이외의 분자간 인력이 유효하게 작용하기 어렵게 된다. 결국 이와 같은 염료와 크롬가죽과의 결합은 약하고 염착성이 약하다고 볼 수 있다.

G. Otto¹⁾는 염료의 염착성의 강약을 분자구조에서 예측하는 수단으로 염료의 분자량을 분자중의 슬폰기의 수(즉 부전하량)로 나눈 값을 들고 있다. 이 값이 클수록 전하의 비율에 비해 상대적으로 분자가 큼으로 정전 결합이외의 분자간 인력의 기여가 커서 염착성이 강해진다고 하는 생각이다. 한편 분자중의 슬폰기의 수가 상대적으로 적으면 분자중의 소수 부분의 비중이 커져서 분자끼리의 회합하는 경향이 강해진다. 단분자보다 회합체 쪽이 가죽과의 친화력은 강하므로 염착성은 일층 강해진다. 그러나 회합이 과도하게 진행하면 입자는 조대(粗大)한 상태로 가죽 위에 침착되어 가죽과의 사이에 안정한 결합을 형성하지 않은 염료분자가 남음으로 후술의 염색 견뢰도 저하의 원인이 된다. 특히 염기성 염료는 회합체를 형성하기 쉽기 때문에 물체표면에 흡착되는 경향은 극히 강하나 마찰이나 wetting에 의한 견뢰도가 크게 떨어진다는 것은 잘 알려져 있다.

염료의 수용액에 알코올 등의 유기용제를 가하면 분자회합의 경향은 억제됨과 동시에 염료분자와 가죽과의 사이에 소수적인 결합의 기여를 약화시키므로 이와 같은 욕중에서는 가죽에의 염료의 염착성은 저하한다. 이와 같은 효과를 이용하여 저온 염색이나 염료의 침투촉진에 알코올류를 쓰는 일이 있다.

염료의 가죽에의 결합성(염착성)의 강도는 가

죽과 결합할 수 있는 염료의 최대량, 즉 결합용량 또는 포화결합량에 의해 결합할 뿐만 아니라 pH가 높아져도(음이온 염료의 경우) 크롬가죽에 잘 염색된다. 또 결합용량이 다른 염료가 공존할 때는 용량이 큰 염료가 먼저 우선적으로 크롬 가죽과 결합한다. 이와같은 염료의 결합성의 차이는 동일인 가죽에 대해서 상대적으로 나타나는 것으로서 같은 염료라도 대상으로 하는 가죽의 상태에 따라 결합성은 달라진다. 따라서 결합용량도 염료의 특성을 나타내는 중요한 수단이라는 하나 절대치로 생각할 수는 없다.

4.2 침투성

염료의 침투성이란 말은 가죽의 염색에서는 약간 특수한 사용방법을 하고 있다는 사실에 유의할 필요가 있다고 생각한다. 일반적인 개념에서는 침투성이란 염료분자 또는 미셀이 섬유 중을 확산하는 성질을 표현하는 말이다. 섬유의 3차원 교락체인 가죽에서는 하나 하나의 섬유중에서의 염료분자의 움직임보다 가죽의 단면 방향기의 마크로 조직중에서의 염료분자의 움직임이 지배적 인자가 된다. 즉 가죽의 염색에서는 가죽조직의 내층에의 염료 분자의 침투는 단지 물리적 확산은 아니고 가죽내의 염착좌석을 외층에서 내층에 향하여 순서로 염료 분자가 점유하여 가는 과정을 가르킨다. 바꾸어 말하면 가죽의 염료에 대한 결합용량이 차례로 포화되어 가는 과정이다. 당연히 결합량이 적은 염료 즉 염착성이 약한 염료는 쉽게 가죽의 내층까지 도달하나 용량이 큰 염료는 참가량을 많게 하여도 표층에서 흡진되어 버리므로 내층까지 도달하기 어렵다. 따라서 염착성과 침투성과는 가죽의 염색에서는 같은 본질을 서로 반대의 각도에서 보게 되는 것이다.

5. 견뢰성

염료의 견뢰성은 본래 염료단독 특성은 아니며 염료가 다른 물질과 공존하거나 기타의 환경조건 하에서의 안정성을 실용적으로 평가하는 의도를 지니고 있다. 오히려 염색의 견뢰성이란 표현이 내용을 정확하게 나타낸 것으로 생각한다. 가죽의

경우 문제가 되는 건뢰성은 주로 對光, 대마찰, 대세탁, 대wetting 등이다. 가죽염색시, 염료의 내광성은 같은 염료를 다른 섬유에 사용되었을 때보다 정확히 약하다(대표적으로 피혁용 염료에 대한서의 비교 데이터를 표. 1에 나타낸다). 그 원인의 하나는 염료와 크롬가죽과의 결합이 견고하지가 않으므로(예로 세제 기타의 화학 물에 의해 색상이 빠지는 것은 다른 섬유보다 많다) 가죽 위에서의 안정성이 좋지 않다고 생각된다. 크롬가죽을 음이온성의 合成鞣劑로 再鞣하면 염색성이 저하할 뿐만 아니라 내광성을 저하한다는 사실²⁾이 이것을 뒷받침해 주고 있다. 실제에서는 가공도장을 실시함으로써 최종적으로는 건뢰성이 향상하지만 이와 같은 문제를 계통적으로 취급한 실험데이터는 명확하게 되어 있지 않다.

마찰건뢰도는 마찰에 의하여 색이 빠져나가는 정도를 나타낸다. 이 색이 빠지는데는 두 가지 형태가 있다. 하나는 가죽에 염색된 염료가 가죽에서 탈착하여 다른 물체 또는 액체에 이행하는 현상이며 다른 하나는 염료가 가죽과 결합된 상태로 染色革組織의 분말이 다른 물체에 부착하는 현상이다. 후자는 특히 swead 등의 革組織의 기계적 정도가 약하고 농색으로 염색되어 있는 경우에 크게 나타난다. 전자가 본래의 색이 빠지는 현상이라 할 수 있다. 색이 빠지는 원인을 한마디로 말하면 염료와 가죽과의 결합이 견고하지 않기 때문에 이행하는 현상이다. 염료의 특성으로 마찰에 의해 색이 빠지는 현상이 두드러지는 것은 염기성 염료 및 알코올 염료 등이다. 산성염료에서도 수세중 색이 빠지는 것을 방지하기 위하여 topping으로 cation 활성제나 cation 염료로 처리하면 마찰에 의하여 색이 빠지는 것은 역으로 증가하는 경향이 있다. 이들 cation이 산성염료와의 결합으로 가죽(크롬가죽)과의 결합이 약해지기 때문이다. 이와 같이 색이 빠지는 것은 유기용제나 계면활성제의 농후 수용액에 의한 wee-rubbing에 있어서는 더욱 크게 나타난다. 마찰 재료가 가스제의 사용량이 많은 plastic이나 연화점이 낮은 plastic의 경우도 wet-rubbing과 같은 현상일 것이다. 이와같은 plastic과 장시간 접촉하고 있으면 마찰하지 않더라도 염료가 이행하는 경우가 많다. 염료중의 주된 색소에 문제가

없는 경우에도 가죽의 표면에 침착된 부반응물이 원인으로 마찰건뢰도가 낮아지는 경우가 이외로 많다.

대세탁 건뢰성과 대 wetting 건뢰성에서의 문제도 본질적으로는 마찰건뢰도에 대해 기술한 점이 통용된다. 요는 가죽과 염료와의 사이의 결합력에 대해 염료와 세제성분 또는 wetting agent와의 사이의 친화성이 어떤 결합상태에 있는가에 의해 색이 빠지는 경향이 결정된다. 알칼리성 세제나 중성세제에서의 wet-cleaning에서는 염착성이 낮은 산성 염료의 용량에 따른 색빠짐이 두드러진다.

알칼리성세제의 경우에는 크롬가죽의 크롬착염 구조의 알칼리에 파괴가 이 경향은 더 강화된다. dry cleaning에서는 여기에 사용하는 용제에 대한 용해도라는 점에서 염기성 염료와 알코올 염료의 건뢰도가 낮다. 그러나 dry cleaning 용제에 첨가하는 안이온 계면활성제는 산성염료의 용탈을 크게 촉진함으로 이것이 衣類革의 색빠짐의 중심문제로 되어 있다. 구두나 가방 등의 가죽제품의 가공공정에서 제품을 부분적으로 세정할 때 빈번히 유기용제나 세제수용액을 쓴다. 이 때의 색빠짐 또는 염료의 이동(bleed)도 상기와 같이 생각할 수 있다.

표 1. 크롬가죽과 양모상에서의 피혁용 염료의 내광성의 차이

		耐 光 性	
		blue scale 等級	
염료	피염물	크롬革	양 모
Luganil Yellow	NGG	1	4~5
Naphthalene Leather	Scarlet	1	4~5
Derma Brown	3GL 250%	4~	5~
Derma Brown	D-2GL	3	4
Coranil Brown	HEDR	2	3~4
Luganil Turaoise	Blue NGL	3	5~
Coranil Black	HEV	2	5
Remaderm Brown	HR	1	3~4
		12時間 曝露 24時間 曝露	

크롬 革은 염색지만을 실시하고 도장하지 않음 이런 문제점 때문에 가죽의 염색건뢰도를 향상시키기 위하여 고착제의 개발, 신 염료의 개발,

염색법의 개량 또는 염료의 친화력의 평가 등 많은 노력을 기울이고 있다.^{3,4,5)} 가죽의 염색건뢰도는 개선되어 가고 있기는 하나 아직 만족스러운 수준에 이르지 못하고 있으며 건뢰염색에 필요한 염료의 선택에 대한 정보조차 부족하다.

가죽의 염색에는 색조 및 염색건뢰도 뿐만 아니라 균염성, 흡착성의 색농도 등 염료 특성상 서로 상반된 여러 특성을 동시에 충족을 요구한다. 한편 시판 가죽염료는 600여종에 이르며⁶⁾ 이들의 대개는 화학구조도 물리화학적 여러 특성도 확실하지 않으며 가죽섬유 표면에 있어서 이들의 흡탈착거동의 예측도 매우 곤란하다. 가죽섬유에 대한 염착성 및 가죽의 염색건뢰도는 다 염료분자와 가죽섬유간의 상호작용력(attaching or attractive force : 염착력)의 대소에 의존한다. 염착력을 구한다는 것은 어려운 기술이나 여기에 대응하는 적당한 물리화학적 특성을 찾는다면 그것은 염료선택 척도로서 유효하다.

여기에서는 염료의 화학구조나 물리 화학적 특성에서 가죽의 염색건뢰도를 생각해 보겠다.

5.1 염색조건과 염색건뢰도

가죽과 염료의 결합방법은 (1)價電子에 의한 결합력이 강한 화학결합(공유결합, 이온결합, 배위결합)과 (2)분자간 상호작용에 의한 약한 결합(수소결합, 쌍극자 상호작용력, 분산력)이 있다. 이들의 결합강도는 공유결합 (50~100 kcal/mol) > 이온결합(15~20 kcal/mol) > 배위결합~수소결합 (2~8 kcal/mol) > 쌍극자 간 상호작용력 > 분산력의 순이다. 반응염료나 금속착체 염료는 그림 1처럼 화학결합으로 가죽에 염착됨으로 염착력이 강하고 높은 염색건뢰도를 나타낸다. 가죽용 염료의 대부분은 이온결합으로 가죽에 염착한다. 그러나 이온결합은 물에 존재 하에서 해리 함으로 강한 염착력에도 불구하고 습윤건뢰도가 낮아진다.

쌍극자간 상호작용력과 분산력은 분자간 거리를 r이라 하면 r¹에 비례함으로 가죽과 염료 분자가 조금만 멀어도 극다능로 약해진다. 분산력은 포화 결합하고 있는 분자간에 작용하고 있는 인력으로, 예를 들면 분자성 결정내나 폴리에틸렌 고리간의 결합력으로서 염착력으로는 가장 약하다. 그렇지만 분산력만으로는 3Å의 거리에 있는 분자와 분자를

분리하는데는 이론상 14×10¹⁸dyne/mol, 약 1300 kg/cm²의 외력을 필요로 한다.⁷⁾ 이러한 연유로 폴리에틸렌의 인장강도는 130~230kg/cm²이고 따라서 염착력이 분산력만으로 염료분자를 가죽섬유 표면 위에 2-3Å 까지 접근시키면 높은 염색건뢰도가 기대된다. 분산력은 가죽섬유의 소수성 부분과 염료의 소수성부분과의 사이에 작용하는 염착력에 상당한다.

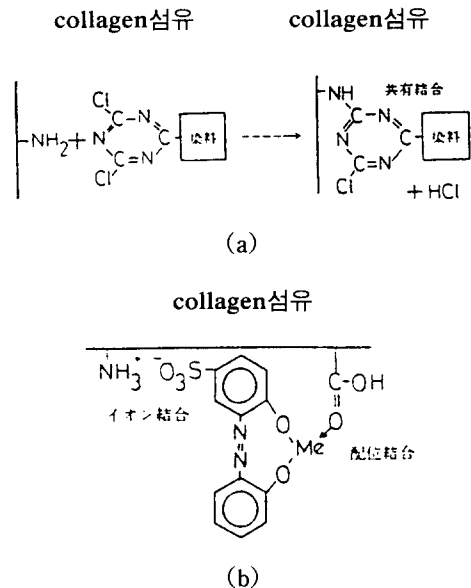
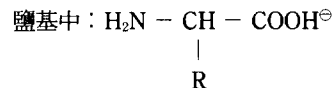
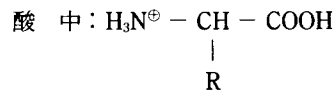


그림 1. 반응염료(a) 및 금속착체염료 (b)와 collagen과의 결합양식.

가죽섬유표면에는 산성 및 염기성의 작용기가 있으며 산 및 염기 중에서 다음의 상태로 해리한다.



따라서 가죽섬유는 염색중에서 그림2에 나타난 바와 같은 전기 2중층을 형성한다⁸⁾. 섬유표면상의 전하는 고정되어 있으며 그 위에 반대전하가 실질적으로 움직일 수 없는 액체분자층이 정전적으

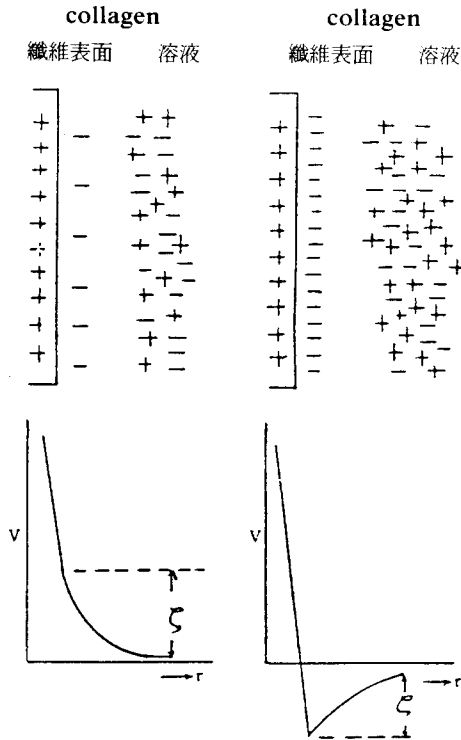


그림 2. 전기이중층(Stern의 모형)과 계면층의 전위(V) 강하⁹⁾.

ζ: 제타전위(Zeta potential) r: 거리

로 흡착되어 있다(固定層). 거기에서 조금 떨어진 액중에는 이동가능하고 흩어져 있는 층이 존재한다(流動層). 이 층내의 전위강하는 ζ전위(zeta potential)라 부르며 가죽섬유표면 위에서 하전상태의 지표가 된다⁹⁾. 염료분자는 대소간에 전하를 가지므로 전기이중층에서 정전적인 인력 또는 척력(斥力)을 받는다. 척력을 받으면 염료는 가죽섬유에 접근할 수가 없다. 이 정전장의 강도는 가죽섬유표면의 하전량과 용액의 pH로 변한다. 가죽섬유표면의 하전상태는 鞣劑, 再鞣劑의 종류와 양 그리고 수세의 정도에 따라 변한다. 신단, 식물탄닌은 가죽 층에 (-)전하를, 또 크롬 鞣劑는 (+)전하를 증가시킨다. 수세가 불충분하여 여분의 약제 이온이 남아있는 가죽의 하전상태는 그림3에서 나타난 것처럼 충분히 수세된 가죽의 그것과는 전혀 다른 것이 된다.

그림 3은 ζ전위가 일정 값에 이르러면 6회의 세정을 요하고 적어도 3~4회 하지 않으면 안정

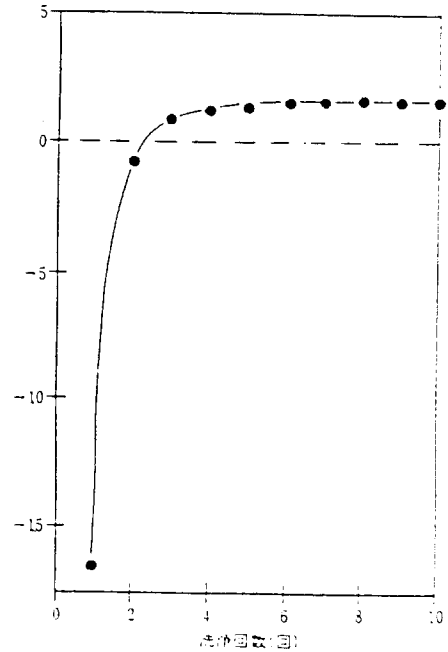


그림 3. 세정회수에 따른 크롬鞣皮粉의 전위의 변화⁹⁾.

세정액: 5×10^{-3} mol/l의 KCl 수용액(pH 3.8)

된 하전상태에는 되지 않는다는 것을 의미한다⁹⁾. 염료를 가죽에 완전하게 염색하려면 가죽의 하전상태에 겸하여 가죽섬유 표면 근방을 정전적으로 중화하도록 또는 가죽섬유와 염료와의 사이에 정전력 인력이 작용하도록 염료 pH를 조정할 필요가 있다. 염색거동이나 염색건뢰도가 염료의 pH나 수세의 정도에 영향을 주는 것은 이런 이유에 따른다.

5.2 염료의 화학구조와 염료의 특성

화학구조를 알고 있는 염료로 가죽을 염색하고 그 염색건뢰도에 미치는 염료특성의 영향이 검토되고 있다. 화학구조가 명확하면 염료의 수치화된 특성값은 염료구조와 염색건뢰도와와의 인과관계를 반영하고 있으므로 구조미지의 염료의 특성값에 적용할 수가 있다.

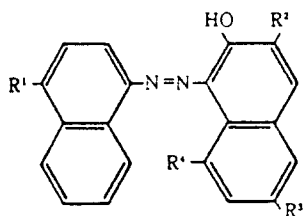
5.2.1 염료의 친·소수성과 염색건뢰도¹⁰⁾

술폰산기수(n=0~4)가 다른 화학구조 기지의 mono azo염료(표1 참조)를 모델로 염료의 무기

표 2. 공식 mono azo염료의 화학구조와 무기성치/유기성치(I/O比)¹⁰⁾

	술폰산기(SO ₃ H)		분자량	무기성치/유기성치 (I/O比)*
	위치	수 (n)		
C.I.Solvent Red 4	-----	0	298	0.625
C.I.Acid Red 88	R ¹	1	377	1.25
C.I.Acid Red 17	R ² , R ³	2	456	1.88
C.I.Acid Red 27	R ¹ , R ² , R ³	3	536	2.50
C.I.Acid Red 41	R ¹ , R ² , R ³ , R ⁴	4	614	3.13

* I/O比는 염료의 화학구조에서 藤田의 방법으로 계산했다¹¹⁾.



성/유기성 값(I/O)을 화학구조에서 藤田의 방법으로 계산하여¹¹⁾ I/O와 염색가죽의 염색건뢰도와의 관계를 검토한다. I/O를 다른 물성치와 같이 표.2에 나타낸다. 술폰산기의 증가와 더불어 I/O는 0.625 (n=0)에서 3.13(n=4)로 높아진다. I/O가 높을수록 염료의 친수성이 높아진다. 크롬가죽을 이것으로 염색하고 이들의 염색건뢰도를 크리닝 시험에서 평가된다. 면 백포에의 오염(wet cleaning) 및 변퇴색(dry cleaning)의 색차표시의 크리닝 건뢰도와와의 사이에는 높은 상관성이 입증된다.

I/O는 그렇지만 화학구조 미지의 염료에서는 구할 수가 없다. 그리하여 I/O에 맞먹는 다른 물성치를 찾아야 한다. 염료의 물에 대한 용해도 및 박층 chromatogram상의 염료이동(Rf)를 I/O 또는 술폰산기수(n)의 함수로서 그림5에 나타내었다. Rf는 전개용매를 일정하게 하면 염료고유의 정수가 된다. 따라서 전개용매를 바꿈에 따라 여러가지 의미의 특성을 나타내는 잇점이 있다. 용해도는 염료의 물에 대한 상용성의 척도로서 이것이 높을수록 염료의 친수성이 높다. 그림5에서 명확한 것처럼 용해도, Rf 다같이 I/O와 좋은 직선관계를 나타낸다. 이 사실은 두 지표가 I/O로 바꾸어 염료의 친·소수

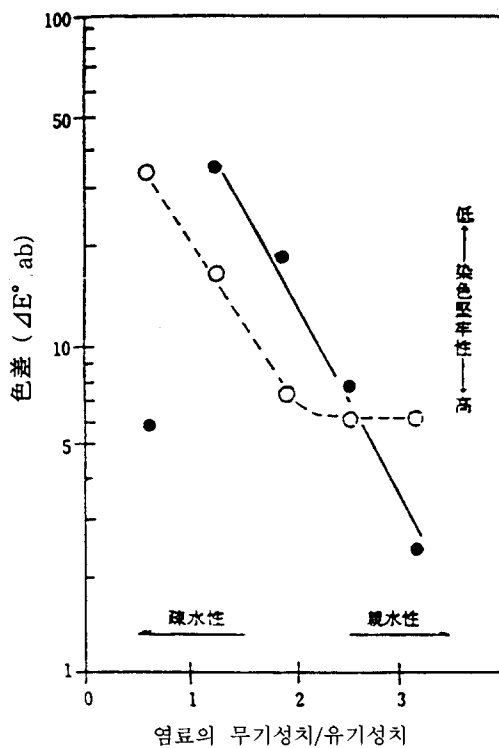


그림 4. 염료의 무기성치/유기성치와 염색革의 cleaning건뢰도성¹⁰⁾.

- wet cleaning에 의한 면백포에의 오염(JIS.K 6552)
- dry cleaning에 의한 변퇴색(JIS.K6552)
크롬 鞣革을 표 2의 염료로 염색하다.

성을 나타내는 좋은 척도라는 사실을 의미한다. 이외의 척도로서 염료의 용해도 parameter(SP값)

및 유기용매/물 2상간의 분배율(*n-butanol*/물의 2상간의 분배율을 측정하여 *n-butanol* 상에 있으면 소수성이고 물상에 있으며 친수성 물질이다)로 유효하다. 특히 *SP*값은 이 분자간에 작용하는 상호작용력의 크기나 상용성을 나타내는 *parameter*로서 알려져 있으며 *SP*값이 비슷한 것끼리는 상용성 및 부착력이 높다²³⁾.

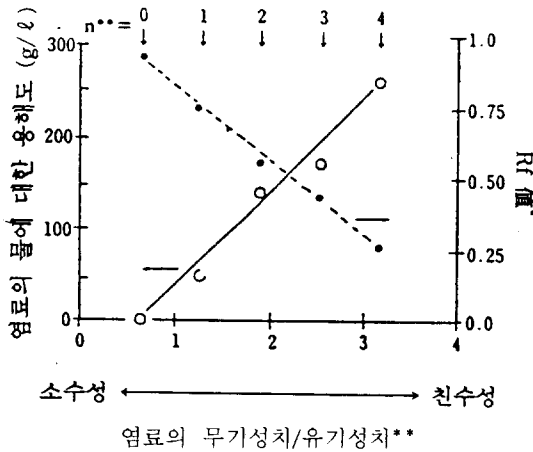


그림 5. 염료의 무기성치/유기성치, 수에의 용해도 및 薄層chromatogram의 이동률(Rf치)에 미친 분자내 술폰산기수(n)의 영향¹⁰⁾.

* 1-butanol/ethanol/ammonia pyridine/물(용적비 8 : 3 : 4 : 4 : 3)혼합용매에서 전개할 때의 이동율

** 표 2 참조

5.2.2 가죽 및 염료의 친화력지수와 견뢰도¹³⁾

가죽 및 안이온 염료를 친화력의 개념에서 도입된 친화력지수(affinity number ; AN)로 특정지운다. 가죽 및 염료가 가지고 있는 (-)전하량이 많을수록 AN은 낮고 역으로 적을수록 AN은 높다(그림.6 참조). AN은 상호작용의 척도이나 (2)전하량의 다소에서 각각 독립적으로 부여한다. 가죽에의 흡착량이 중성염에서 낮고 산성염에서 높은 염료는 “低 AN染料”, 중성염에서 거의 흡착된 염료는 “高 AN染料”, 또 모든 pH역에서 흡착된 염료는 “中 AN染料”로 각각 귀속된다. 예로 아조염료로서 「아조기수/술폰산기수」의 비가 1.0이하이면 低

AN이고 1.0~2.0은 中 AN염료, 또 2.0이상이면 高 AN염료의 범주에 속한다. 低 AN염료는 물에 잘 녹으면 高 AN염료는 難水溶性이다. 高 AN가죽(크롬가죽)에는 低 AN염료, 低 AN가죽(탄닌가죽)에는 高 AN염료를 쓰는, 高 AN의 것과 低 AN가죽조합이 우수한 염색성 및 염색 견뢰성을 준다(그림.6 참조). 염착력으로서의 정전적인력만을 생각한다면 이 결론은 지극히 당연하다고 생각된다. 이와같은 조합에서는 탄닌가죽에서는 성립한다. 염색견뢰도의 향상에는 반드시 유효하다고 할 수 없다. 즉 안이온 염료 하나를 보더라도 염색견뢰도를 지배하는 인자는 정전적 상호작용만은 아닐 것이다 때문이다.

친화력지수 AN은 가죽과 염료간에서 염료분배율에 상당함으로 화학구조 미지의 염료에 대해서도 염료흡착율의 pH의존성에서 구할 수가 있다. Dermagen시험법에 따라 高 AN가죽(크롬가죽)과 低 AN가죽(탄닌가죽)의 shaving 가루를 pH 7.0과 pH 5.5의 염욕에서 차례로 염색하여 각각의 염료의 흡착율을 A% 및 B%로 하고 염료의 AN을 (A+B)/2로 정의한다. 크롬가죽에 대해서는 AN 85이상의 염료가, 탄닌 가죽에 대해서는 AN 55이상의 염료가 각각 높은 친화력을 나타낸다. 염료를 배합할 경우에는 AN이 가까운 염료 또는 주성분보다도 AN이 낮은 염료를 배합하면 균염성 및 침투성을 높여, 균형잡힌 견뢰염색가죽을 얻는다.

6. 염료와 다른 물질과의 상호작용

6.1 용액에서의 상호작용

염료는 수용액 중에서 여러 공존물질과의 사이에 상호작용을 한다. 먼저 전해질이 존재하면 염료의 분자회합이 촉진되어 고농도의 염욕액중에서는 염료는 완전하게 석출한다(鹽析). 물론 이것은 가역적인 변화임으로 물로 희석하면 다시 용해한다. 2가 이상의 다가금속이온 또는 그 옥시 화합물과 안이온 염료분자와는 난용성염을 형성하는 경우가 많다. 이와 같은 염은 물로 희석시켜도 용해하지 않는다. 다시 염료안이온은 카치온성 계면활성제 분자, 카치온성 염료분자, 카치온성가치제 성분 등의 colloid성 카치온과는 극히 희박한 용액에서도 침전

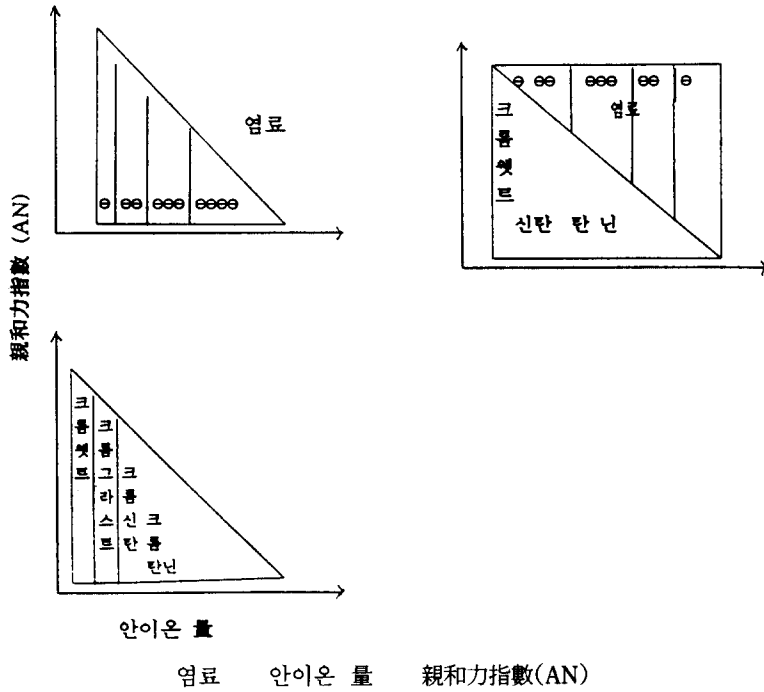


그림 6. 각종 鞣革 및 안이온염료의 (-)이온량과 친화력지수(Affinity Number AN)와의 관계(左) 및 양자의 바람직한 조합(右)¹³⁾

○은 염료중의 (-)이온의 수 (註)原報의 그림을 90도 회전하여 나타냄.

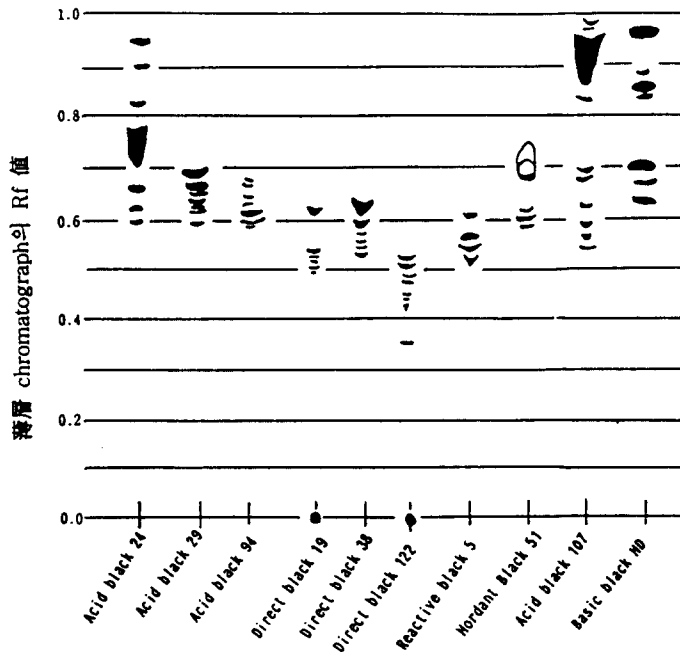


그림 7. 염료의 박층 chromatogram¹⁴⁾.

전개용매 : 1-butanol/ethanol/ammonia/pyridine/물(용적비 8 : 3 : 4 : 4 : 4 : 3)

이 일어난다. 이와 같은 침전반응은 크롬가죽의 再鞣, 染色, 加脂浴 중에서 중요한 의미를 가지고 있다. 염기성 염료분자(카치온)는 역으로 colloid성 안이온과 같은 반응을 나타낸다. 이들의 이온성 유기성분끼리의 결합물은 물에 녹지 않으나 유기 용제나 기름에 녹기 쉽다.

한편 염료분자 중의 소수성성분, 특히 방향환구조는 다른 방향환 화합물과 착체를 형성하는 능력을 가지고 있다. 예를 들면 저온 염색시, 염료의 carrier로서 쓰여지고 있는 benzyl alcohol의 효과는 염료분자와 착체를 형성하는 효과도 있다.

6. 2. 가죽에서의 상호작용

크롬가죽에 결합된 안이온 염료는 위와 같은 용액 중에서 전하의 중화에 이한 침전반응과 유사반응을 나타낸다. 즉 가죽상의 염료 안이온은 다가 금속이온 또는 그 옥시화합물, 카치온 염료, 카치온 활성제, 카치온 가지제, 카치온 合成 鞣劑와 전하의 중화 반응에 의해 결합한다. 이들의 반응은 drum처리에서의 각종의 topping fixing, sandwich 염색, 표면가지, wax의 표면침착 등에 이용된다. 그러나 이와 같이하여 가죽 위에 침착된 성분은 정확성이 반드시 좋지 않으므로 마찰이나 유기용제, 계면활성제 등의 접촉으로 이동하기 쉽다.

7. 염료의 간편한 지식

여기에서는 염색작업에 관련된 시험실에서 할 수 있는 간단한 시험방법에 한해서 서술하고자 한다.

먼저 미지염료의 타입을 간단하게 조사하려면 표준시험혼색포(양모, 견, 면, 폴리에스테르 등 대표적 섬유 혼색물)를 써서 실제로 염색해 보는 것이 가장 빠르다. 염료의 타입에 의해 염색되는 섬유가 다르므로 어떤 타입의 염료인가를 판정할 수 있다.

염료의 색조구성, 불순물의 혼입상태, 여러 용제에 대한 친화성 등의 성격은 silicagel 박층 chromatography를 하는 것이 가장 효율이 좋다고 생각한다.¹⁵⁾ 요즘은 분리능이 좋은 조제제 박층이 시판됨으로 약간의 예비지식만 가지면 숙련된 기술은 전연

필요없다. 이 분석에 의해 염료를 구성하는 색소가 각각 색이 다른 spot 또는 band로서 확실하게 분리할 뿐만 아니라 사용하는 전개용제와 원점에서의 이동거리와의 관계에서 그 색소의 용제에의 용해도에 대해 정상적인 표준을 얻을 수가 있다. 마무리 공정에서 쓰여진 염료의 시험이나 판별에도 유효할 것이다.

염료의 색조와 농도(유효성분의 함유량)의 관리에는 염료수용액(5mg/ℓ 정도)의 분광흡수곡선과 극대흡수파장에 있어서 흡광도를 쓸 수가 있다. 직접염료나 염기성 염료처럼 micell을 형성하기 쉽고 또 표면 흡착하기 쉬운 염료의 경우에는 이것을 억제하기 위하여 유기용제와 물의 혼합액(예, 5% 아세트산 수용액)을 용매로서 사용하는 쪽이 좋다. 간편법으로서는 0.2% 전후의 염료수용액에 양질의 여자(불순물이 적고 두께가 균일한 것)를 넣어 그 색조를 표준품과 육안적으로 비교하는 방법도 있다. 그러나 염료의 실용적인 면의 색과 농도는 최종적인 목적으로 하는 대상물에 염색해보지 않으면 판정하기 어렵다. 왜냐하면 동일량의 염료라도 염착성의 차이에 의해 피염물의 표면에 머무르는 색소의 양이 다르며 시각적인 색농도가 달라지기 때문이다. 주성분으로 되어 있는 색소의 량뿐만 아니라 부색소는 번번히 주색소보다 표면 침착의 경향이 강하므로 실제로 포함되어 있는 함유율보다 약간은 중요한 역할을 하는 일이 많다. 미지 염료를 사용하는 경우에 제일 주의하지 않으면 안될 문제는 염착성이다. 이것은 실제로 가죽을 써서 염색하여 보지 않으면 모르므로 가죽의 상태(크롬 함유량이나 pH 또는 再鞣의 유무)에 의해 전연 다르다. 언제나 일정한 표준 크롬가죽 혹은 그 분말을 준비하여 두는 것이 바람직하나 많은 어려움이 따른다. 간편한 방법으로 비교적 유효한 방법은 이미 염착성이 알려져 있는 표준 염료(赤, 靑, 黃 각각 염착성의 강약 2종을 준비해 두면 좋다)와 미지 염료를 일정비율(예, 1:1)로 혼합하여 대상으로 하는 가죽을 염색하여 보는 일이 있다(이 조합은 색조가 대조적이어야 한다). 예로 1:1로 혼합하여도 염착성이 강한 염료는 가죽의 표면에 머무르는 비율이 많으므로 염색된 가죽에서는 그 염료의 색조가 우수하게 된다.

염료의 용해도를 안다는 것은 불용해분의 성격을 체크하는 의미에서도 특히 마무리 공정에서 중요한 의의가 있다. 이미 기록한 바와 같이 이 값은 단 한번으로는 정하지 못하나 실용적 견지에서 보면 불용해분이 검출되지 않는 범위 내에서 최대로 녹인 염료의 양으로 판정하는 방법이 무난하다. 염료의 포화용액을 만들어 그 상증액의 농도를 측정하는 방법은 조작이 간단하나 일반적으로 이 방법에서 결정된 용해도에 상당하는 량의 염료를 녹여도 완전히는 녹지 않으며 불순물로서의 불용해분에 의해 트러블을 일으킬 위험이 크다.

참 고 문 헌

1. G. Otto, *Das Leder*, 4, 1(1953).
2. 日本皮革技術協會, 1981年度受託研究報告書 (1982).
3. S. Dasgupta, *J.S.L.T.C.*, 60, 163(1976).
4. 白井, *皮革技術*, 27, 26(1985).
5. 久保, *皮革技術*, 27, 27(1985).
6. 今井, 寺嶋 長南, 岡村, *皮革技術*, 29, 51(1987).
7. 筏, 松永, *日本接着協會誌*, 14, 247(1987).
8. W. J. Moor (藤代訳), “物理化學(下)”, 16章, 化學同人(1959).
9. 中村, 稻次, 第33回皮革研究發表會講演要旨, *皮革化學*, 32, 161(1987). 日本畜産學會誌에 投稿中
10. 中村, *皮革化學*, 34, 83(1988).
11. A. Fujita, *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)*, 2, 163(1954).
12. 井本, “接着 Handbook”, 1-2章, 日本接着協會編, 日刊工業新聞社(1980).
13. W. Wicki, *J.S.L.T.C.*, 60, 133(1976). L.Rooryck, *J.S.L.T.C.*, 61, 85(1977)
14. 中村, 稻次, 第28回皮革研究發表會講演要旨, *皮革化學*, 27, 168(1981) 投稿準備中.
15. 和田, 白井, 岡村, *皮革化學*, 13, 149(1968).