

〈研究論文(學術)〉

배트염료에 의한 면, 나일론 및 폴리에스테르 섬유의 염색성과 견뢰도

정동석 · 최미남 · 정대호* · 권오철* · 이문철¹

부산대학교 섬유공학과, *(주)대우인터내셔널/부산

Dyeing Properties and Color Fastness of Cotton, Nylon and Polyester Dyed with Vat Dyes

Dong Seok Jeong, Mi Nam Choi, Dae Ho Jung*, Oh Chul Gwon*,
and Mun Cheul Lee¹

Department of Textile Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea
*Daewoo International Corp. /ISM, Pusan, Korea

(Received August 11, 2005/Accepted December 10, 2005)

Abstract—Textile dyeing with vat dyes has the highest color fastness although one and the same dye of all vat dyes cannot always satisfy every color fastness requirement. So we examined cotton, nylon 6, and polyester fabrics dyed with vat dyes. Cotton, nylon 6 and polyester fabrics were dyed with vat dyes such as C. I. Vat Blue 1, Blue 19, Black 9, Green 1, Orange 2, and Violet 1 containing sodium hydrosulfite and NaOH. Oxidation were carried out by a sodium peroxoborate after dyeing. The dyed materials were soaped at the boil after oxidation. Especially hydrolysis and overreduction for dyed polyester with vats dyes containing -NHCO- and -NH- groups such as C. I. Vat Blue 6, Black 25, Black 27, Red 10, and Green 3 occurred. It seems that these phenomena are due to a high dyeing temperature. Wash and rubbing fastness of nylon are higher than that of cotton and polyester. Light fastness of cotton is higher than that of polyester and nylon.

Keywords : vat dye, nylon 6, polyester, sodium hydrosulfite, NaOH, wash fastness

1. 서 론

배트염료는 일반적으로 일광, 세탁 등에 견뢰하기 때문에 선명한 색조가 얻어지는 목면용 염료로서 사용되어져 왔지만, 합섬섬유에는 염색되어지지 않는다고 일반적으로 생각되어져 왔다^{1~3}. 일상생활에서 의류용으로 다양하게 사용되고 있는 나일론과 폴리에스테르도 정해진 염료로서 염색되어지고 있다. 나일론의 경우 산성

혹은 금속착염염료, 반응성염료 및 분산염료가 이용되고 있으나, 폴리에스테르는 거의 대부분이 분산염료로 염색되어진다. 셀룰로오스계 섬유에 주로 이용되는 배트염료를 합섬섬유에 적용하는 연구가 이루어지고 있다. 특히 폴리에스테르 섬유를 중심으로 배트염료에 의한 염색법이 활발히 논의되고 있으며^{4~6}, 나일론의 의류용으로써 배트염색이 실용화된다면, 기존의 염색에서 얻을 수 없는 다양하고 새로운 용도로서의 개척이 가능하리라 생각된다. 이러한 배트염료는 오랜 전통을 가지면서 현대적인 의미에서

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

도 우수한 특징을 지니고, 최근의 고급화, 차별화 고견뢰도의 가공에 있어서 없어서는 안 되는 염료로서 높은 성능을 발휘한다.

폴리에스테르 직물에 4종의 배트염료를 사용하여, 염료 단독, 염료/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (이하 하이드로슬파이트)/ NaOH 염욕에서 패딩, 건조 후 건열, 과열증기 및 고압증기 처리하였을 때, 염료 단독의 경우도 상당히 농색으로 염착된다는 것을 보고하였으며⁷⁾, 또한 폴리에스테르 직물에 14종의 배트염료에 대하여 환원제를 첨가하지 않고 염료 용해제를 가하여 발염호로서 인날한 후, 210°C에서 서머줄법에 의한 발색으로서 농색으로 발색함을 보고하였다⁸⁾.

전보⁹⁾에서는 배트염료에 의한 나일론과 폴리에스테르 섬유 염색성에 미치는 하이드로슬파이트와 NaOH 의 영향에 관하여 나일론과 폴리에스테르 섬유에 최적의 하이드로슬파이트/ NaOH 농도가 존재함을 보고하였다. 본 연구에서는 이러한 전보의 내용을 바탕으로 하여 수용액계에서 배트염료에 의한 면과 나일론 및 폴리에스테르섬유에 대해 배트염료의 종류에 따른 발색성, 견뢰도를 비교, 검토하였다.

2. 실험

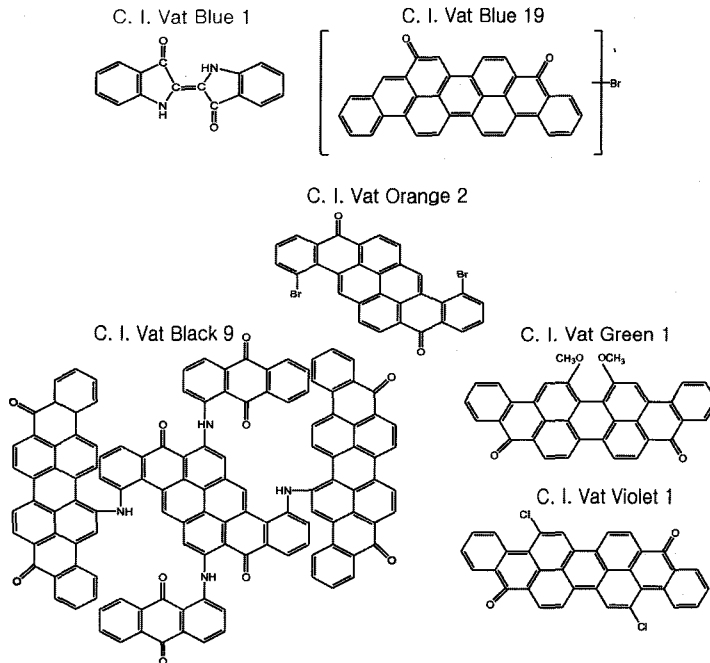
2.1 시료, 시약 및 염료

시료로서 일본 색염사에서 구입한 염색시험용면, 나일론 6 및 폴리에스테르 백포를 사용하였다. 시약은 배트염료 염색용 환원제로 하이드로슬파이트, 알칼리제로서 NaOH 를 사용하였다. 염료는 11종의 배트염료 C. I. Vat Blue 1, Blue 19, Black 9, Green 1, Orange 2, Violet 1, Blue 6, Black 25, Black 27, Green 3 및 Red 10을 사용하였다. 11종의 염료 중 3종의 섬유 모두에 발색되는 6종의 염료의 화학구조를 Table 1에 나타냈다.

2.2 염색 및 견뢰도 측정

실험용 고온고압 염색기(고려과학제)에서 환원제로서 하이드로슬파이트, 알칼리제로서 NaOH 를 사용하여 욕비 1:40, 면의 경우 60°C, 40분, 나일론 6의 경우 90°C, 40분, 폴리에스테르의 경우는 120°C, 40분간 각각 염색하였다. 세탁 견뢰도 시험은 염색 시료에 대하여 KS K 0430법에 의거하여 실시하였으며, 오염 견뢰도용 시료로는 다섬교직포(multifiber)를 사용하여 시험하였다.

Table 1. Vat dyes used in this study



그리고 마찰견뢰도 시험은 KS K 0650법에 의거하여 crock meter법을 사용하였다. 일광 견뢰도 시험은 KSK 0770의 카본아크법에 의거 시험하였다.

2.3 측색

염색된 시료의 겉보기 표면 색농도 변화는 분광측색계(Machbath Color Eye 3100, U.S.A)를 사용하여 D₆₅ 광원, 10°시야의 조건에서 측정된 최대흡수파장의 반사율로부터 Kubelka-Munk식에 의해 전체 파장 영역(20nm 간격)에서의 합으로서 Total K/S를 구하였다. 또한 CIELAB 표색계인 L*, a*, b*, 색차 ΔE*_{ab} 값과 먼셀표색계 HV/C를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 폴리에스테르 섬유에 대한 배트염료의 발색성

Table 2는 배트염료가 폴리에스테르섬유에 120°C, 하이드로슬파이트와 NaOH의 조건하에서 발색되지 않는 염료를 나타낸 것이다. 이들 5종의 염료는 C. I. Vat Blue 6, Black 25, Black 27, Red 10, 및 Green 3으로서, 주쇄에 -NH-기를 가진 구조이며, 이들은 120°C의 고온에서 알칼리와 환원제에 의해 염료의 분해가 일어나기 때문으로 생각된다¹⁰⁾. 이들 5종의 배트염료는 leuco

salt의 상태가 불안정하므로 높은 환원온도 및 과량의 알칼리와 환원제의 농도하에서 과환원과 가수분해가 일어나는 것으로 생각된다. 또한 이들 5가지 염료이외에도 색상의 발색성을 비교하기 위하여 시험한 C. I. Vat Blue 1과 Blue 9의 경우에도 면과 나일론 6에 비해 염색성이 현저히 다르다는 것을 알 수 있다.

3.2 염색성

Table 3은 폴리에스테르에 염색되지 않는 5종의 염료를 제외한 나머지 6종의 Vat 염료에 대해 면과 나일론 6 및 폴리에스테르 섬유를 면의 경우 60°C, 40분, 나일론 6은 90°C, 40분, 폴리에스테르의 경우 120°C, 40분간 각각 염색하였을 때 색상의 변화를 나타낸 것이다. C. I. Orange 2와 Violet 1의 경우 3종의 섬유가 염색조건에 따른 색상이 서로 다르게 나타남을 보여주고 있다. C. I. Vat Blue 1의 경우 면과 나일론에서 색농도가 낮게 나타나고, Blue 19의 경우 폴리에스테르에서 낮게 나타났다. 이는 배트염료가 염색조건에 따른 염료 자체의 고유한 색상을 유지하는 것이 아니라 피염물의 종류와 온도 등의 발색의 조건에 따른 색상의 차이가 발생하기 때문이다. Fig. 1은 가시광선영역에서 6종의 배트염료에 대한 면, 나일론 6 및 폴리에스테르에 대한 K/S 곡선을 나타낸 것이고, Fig. 2는 색도도를 나타낸 것으로 염료에 대한 발색의 정도가 섬유에

Table 2. Vat dyes uncolored in polyester

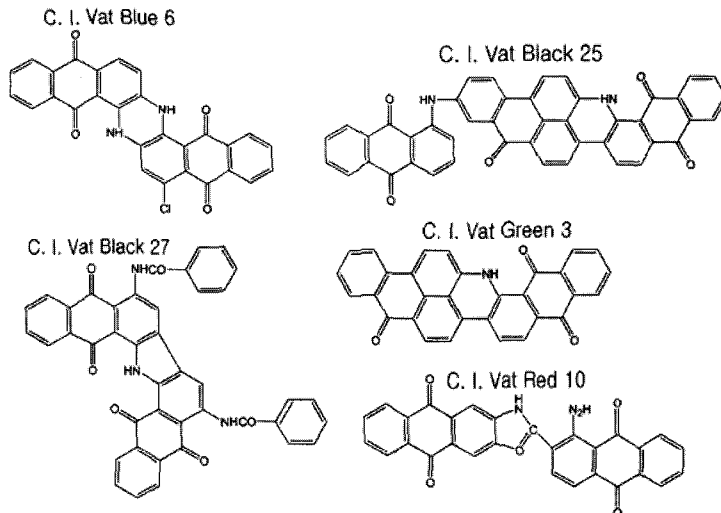


Table 3. Color change of cotton, nylon 6 and polyester fabric dyed with vat dyes

Vat dye	L*	Total K/S	H	V	C
Cotton					
Blue 1	35.7	95	1.97PB	3.44	4.90
Blue 19	19.5	238	7.73PB	1.89	3.73
Black 9	30.8	115	3.74PB	2.97	1.64
Green 1	29.7	320	1.92BG	2.87	8.04
Orange 2	46.6	164	9.38R	4.49	13.49
Violet 1	17.2	245	1.81P	1.71	5.75
Nylon 6					
Blue 1	34.2	86	5.69PB	3.30	3.78
Blue 19	26.3	144	5.78PB	2.53	3.04
Black 9	33.2	97	1.28PB	3.21	1.96
Green 1	30.0	204	5.95BG	2.89	4.73
Orange 2	44.9	129	0.51YR	4.33	10.31
Violet 1	20.9	194	9.34PB	1.99	3.57
Polyester					
Blue 1	19.0	239	4.33PB	1.94	4.27
Blue 19	32.5	80	7.63PB	3.14	4.54
Black 9	35.7	82	6.50B	3.44	1.95
Green 1	32.3	181	9.04BG	3.11	5.75
Orange 2	56.7	58	3.50YR	5.49	10.17
Violet 1	26.5	114	1.48P	2.55	6.76

Table 4. Wash fastness of color change and staining fabric on cotton, nylon 6 and polyester fabric dyed with vat dyes

Vat dye	Before		After		ΔE^*_{ab}	Staining on adjacent fabric		
	L*	Total K/S	L*	Total K/S		Acryl	Nylon	Acetate
Cotton								
Blue 1	35.7	95	40.1	72	4.6	3-4	3-4	4-5
Blue 19	19.5	238	19.2	242	1.3	5	5	5
Black 9	30.8	115	31.0	115	0.3	5	5	5
Green 1	29.7	320	30.2	321	1.5	3-4	5	5
Orange 2	46.6	164	47.0	161	0.8	5	5	5
Violet 1	17.2	245	17.2	244	1.6	4	5	5
Nylon 6								
Blue 1	34.2	86	38.6	6.8	4.9	4	4	5
Blue 19	26.3	144	25.6	152	0.7	5	5	5
Black 9	33.2	97	33.1	98	0.4	5	5	5
Green 1	30.0	204	29.9	214	1.6	3-4	5	5
Orange 2	44.9	129	45.3	129	1.2	5	5	5
Violet 1	20.9	194	20.5	198	1.0	5	5	5
Polyester								
Blue 1	19.0	239	20.2	241	1.7	4	4	5
Blue 19	32.5	80	33.4	75	1.2	5	5	5
Black 9	35.7	82	35.5	83	0.7	5	5	5
Green 1	32.3	181	34.9	161	3.8	5	5	5
Orange 2	56.7	58	57.9	54	2.0	5	5	5
Violet 1	26.5	114	26.2	117	0.4	5	5	5

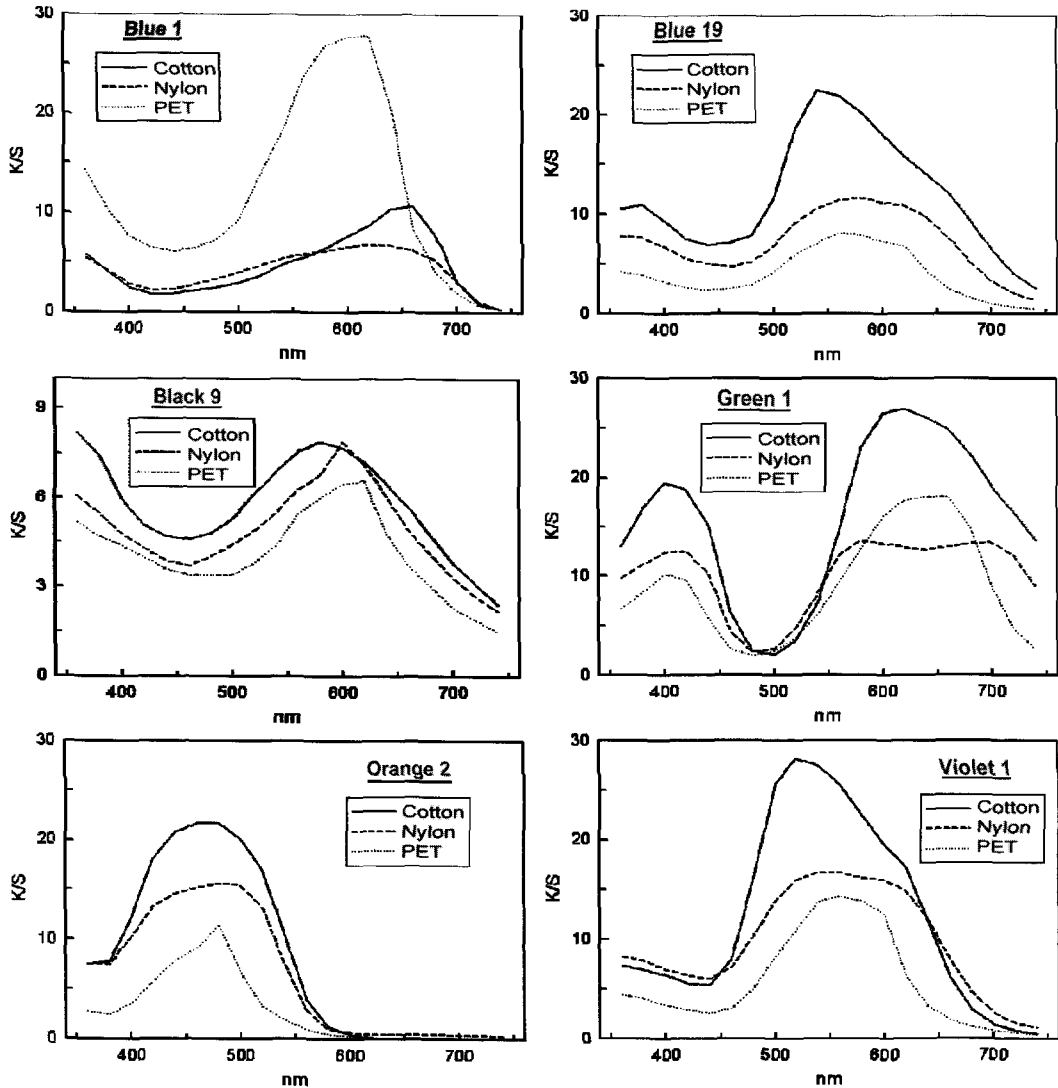


Fig. 1. K/S curve diagram of cotton, nylon 6 and polyester fabrics dyed with vat dyes.

따라 다르게 나타나는 것을 보여주고 있다. 앞에서 언급한 바와 같이 Blue 1에서는 폴리에스테르의 경우 면과 나일론 6에 비하여 천색적으로 변화됨을 보여주고 있다. 그 이외의 5종의 염료에 대해서는 면에 비하여 폴리에스테르가 심색적으로 변화됨을 알 수 있다. 나일론의 경우는 면과 폴리에스테르의 중간에서 최대 피크를 나타내고 있다.

3.3 견뢰도

Table 4는 3종의 섬유에 대해 6종의 배트염료

로 염색한 시료의 세탁전후 색상차인 ΔE_{ab}^* 와 다섬교직포 3종에 의한 오염으로 세탁견뢰도를 평가한 것을 나타낸 것이다. 색상변화인 변퇴색의 경우에는 인디고계 배트염료인 C. I. Vat Blue 1의 경우에 세탁견뢰도가 면과 나일론 6에서 낮게 나타나고, C. I. Vat Green 1에서는 폴리에스테르가 면과 나일론에 비하여 견뢰도가 낮게 나타났다. 그 외의 4종의 염료에 대해서는 약간의 차이는 있으나 비슷한 견뢰도를 보여주고 있다. 또한 다섬교직포에 의한 오염평가로서, C. I. Vat Blue 1의 경우에는 폴리에스테르와 나일론 섬

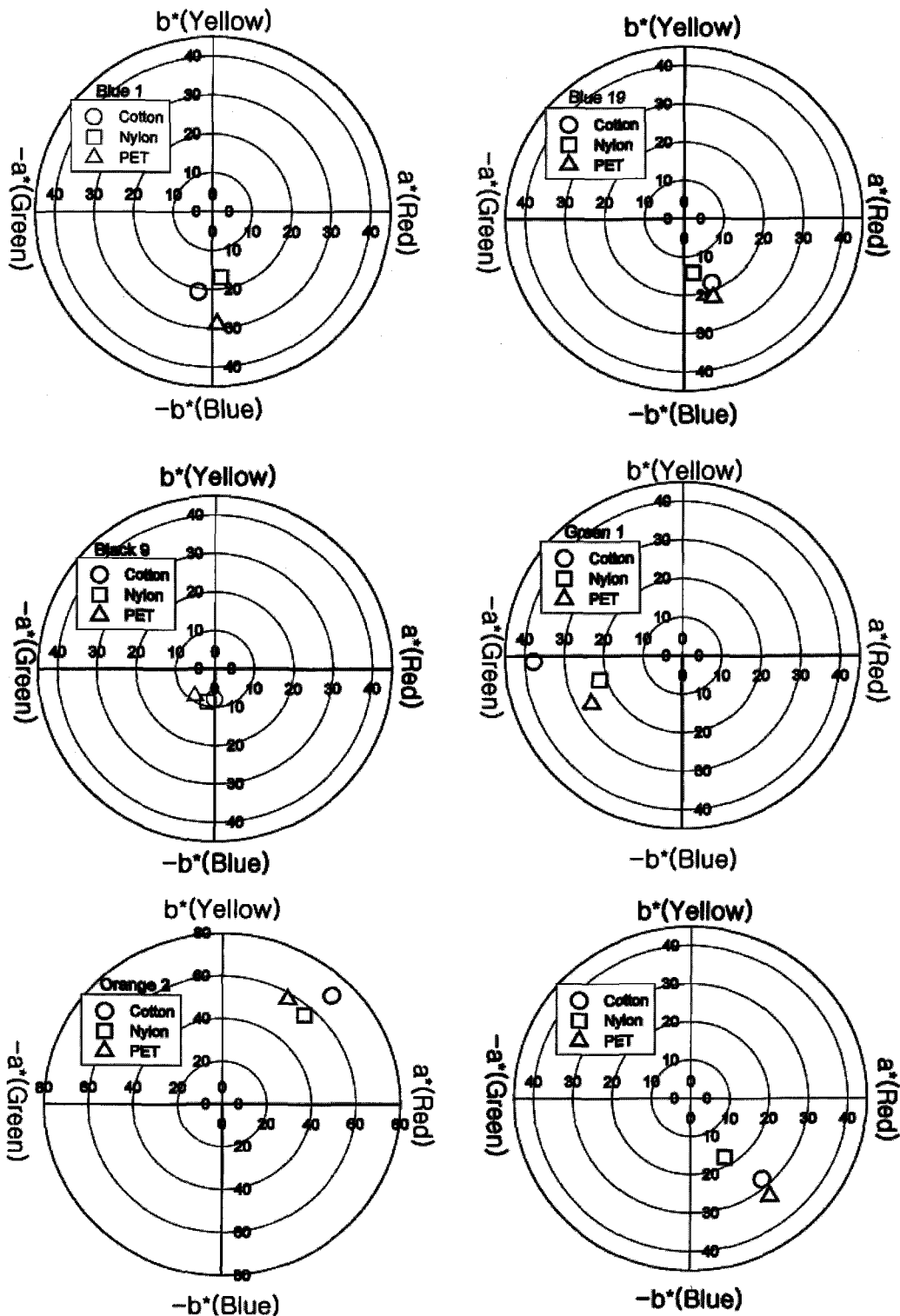


Fig. 2. Color diagram of cotton, nylon 6 and polyester fabrics dyed with vat dyes.

유가 면섬유보다 0.5급 정도 높게 나타나고 있으며, 그의 경우 대체적으로 5급 정도의 높은 견뢰도를 나타내지만, C. I. Vat Green 1과 Violet 1의 경우 아크릴 오염포에 대하여 폴리에스테르가 면에 비해 높은 견뢰도를 나타내고 있다. 이것은 폴리에스테르와 면의 산화발색의 염착기구가 다르다고 생각되는데, 셀룰로오스의 경우 배트산의 상태에서 가용화를 거쳐 산화발색하는 메커니즘에 반하여, 폴리에스테르의 경우에는 배트산에서 폴리에스테르에 염착하는 고용체적 염착메커니즘에서 산화 발색함으로써 세탁의 경우에 탈착할 때 색상차인 ΔE_{ab}^* 의 경우에는 폴리에스테르와 면의 경우에 염료에 따른 차이가 드러나지만, 탈착된 배트염료가 오염포에 이염되는 경우에는 가용화되는 배트염료가 고용체적의 분산염료와 같은 경우보다 오염을 높게 만드는 것으로 생각된다.

Table 5는 3종의 섬유에 대해 6종의 배트염료로 염색한 시료의 마찰견뢰도를 나타낸 것이다.

3종의 섬유에 대한 마찰견뢰도의 변퇴색의 정도는 거의 차이가 나타나지 않았다. 색상차인 ΔE_{ab}^* 의 경우 1~2의 범위에서 대부분 나타나고 있다. 또한 오염포에 의한 오염의 경우 3종의 섬유에 대하여 면의 경우에는 건마찰견뢰도가 습마찰견뢰도에 비하여 월등히 우수하게 나타나며, 나일론 6의 경우에는 오히려 건마찰보다는 습마찰이 우수하게 나타나며, 폴리에스테르의 경우는 염료에 따라 건마찰과 습마찰의 경우가 다르게 나타났다. 폴리에스테르의 경우는 견뢰도가 나쁜 3종의 염료에 대해서는 거의 1~2급으로 나타났다. 나일론 6의 경우는 C. I. Vat Blue 1과 Green 1을 제외하고 건/습 마찰견뢰도 모두 우수하게 나타났다.

Table 6은 3종의 섬유에 대해 6종의 배트염료로 염색하였을 경우, 색상차에 의한 ΔE_{ab}^* 와 변퇴색에 따른 일광견뢰도를 나타낸 것이다. 색상차의 경우 6종의 염료에서 일반적으로 폴리에스테르 섬유가 나일론 6과 면보다 일광견뢰도에

Table 5. Rubbing fastness of color change on cotton, nylon 6 and polyester fabric dyed with vat dyes

Vat dye	Before		After				Change of shade	
	L*	Dry		Wet		Dry	Wet	
		L*	ΔE_{ab}^*	L*	ΔE_{ab}^*			
Cotton								
Blue 1	35.7	36.2	0.6	38.3	2.9	3-4	1	
Blue 19	19.5	20.4	1.2	19.7	0.8	2	1	
Black 9	30.8	30.7	0.2	32.0	1.2	4	3	
Green 1	29.7	31.4	1.8	31.2	1.5	3-4	2-3	
Orange 2	46.6	46.0	3.9	46.4	2.6	3-4	3	
Violet 1	17.2	18.5	2.1	17.9	0.7	3-4	1	
Nylon 6								
Blue 1	34.2	34.5	1.5	36.1	2.3	1-2	2-3	
Blue 19	26.3	25.3	1.2	25.3	1.0	4-5	4-5	
Black 9	33.2	34.3	1.2	33.4	0.3	4-5	4-5	
Green 1	30.0	30.4	0.6	30.2	1.0	2-3	3	
Orange 2	44.9	45.5	1.1	45.3	1.1	4	4-5	
Violet 1	20.9	21.2	1.0	21.0	1.0	4	4-5	
Polyester								
Blue 1	19.0	19.6	0.2	20.2	1.3	4	3	
Blue 19	32.5	30.5	2.1	31.9	0.9	1	2	
Black 9	35.7	34.4	1.3	36.1	0.5	3	3-4	
Green 1	32.3	30.5	1.9	30.7	1.7	1	1-2	
Orange 2	56.7	57.0	0.4	56.4	1.6	2-3	4	
Violet 1	26.5	26.1	1.1	26.4	1.2	1-2	1-2	

Table 6. Light fastness of color change and grey scale on cotton, nylon 6 and polyester fabric dyed with vat dyes

Vat dye	Before		After		ΔE^*_{ab}	grey scale
	L*	Total K/S	L*	Total K/S		
Cotton						
Blue 1	35.7	95	42.3	62	7.9	1
Blue 19	19.5	238	20.8	224	2.8	4-5
Black 9	30.8	115	29.5	127	1.7	4-5
Green 1	29.7	320	29.0	295	3.5	4
Orange 2	46.6	164	47.2	150	3.0	3-4
Violet 1	17.2	245	17.3	245	2.7	4-5
Nylon 6						
Blue 1	34.2	86	38.6	71	4.6	1-2
Blue 19	26.3	144	25.6	136	2.3	3
Black 9	33.2	97	33.1	82	2.0	3
Green 1	30.0	204	29.9	198	5.9	4
Orange 2	44.9	129	45.3	97	18.2	1
Violet 1	20.9	194	20.5	173	0.6	4
Polyester						
Blue 1	19.0	239	20.2	152	11.7	1
Blue 19	32.5	80	33.4	72	5.9	1-2
Black 9	35.7	82	35.5	72	3.4	2-3
Green 1	32.3	181	34.9	164	4.1	3
Orange 2	56.7	58	57.9	46	7.0	2
Violet 1	26.5	114	26.2	103	5.6	2-3

열등함을 보여주고 있다. 또한 변퇴색의 경우에는 C. I. Vat Blue 1의 경우 3종의 섬유에 대하여 1-2급 정도의 낮은 견뢰도 등급을 나타내고, 대체적으로 면>나일론 6>폴리에스테르의 순으로 견뢰도의 정도를 보여주고 있다.

이상과 같이 본 연구에서 3종의 섬유에 대한 6종의 배트염료의 염색성과 견뢰도를 살펴보았다. 배트염료의 경우, 최근 나일론 6과 폴리에스테르의 새로운 용도개척으로서 기존의 염료에 대한 상품전개의 다양화에 대한 연구에 도움이 되리라 생각된다.

4. 결 론

11종의 배트염료를 사용하여 면, 나일론 6 및 폴리에스테르 3종의 섬유기질의 차이에 따른 염색성과 세탁, 마찰 및 일광견뢰도를 비교·검토하여 다음의 결론을 얻었다.

1. 배트염료 중 폴리에스테르 섬유에 발색하지 않는 염료의 구조는 안트라퀴논계 중 주쇄에 -NH-를가지고 있으며, 이들은 120℃의 고온

에서 알칼리제와 환원제에 의해 염료의 분해가 일어나기 때문으로 생각된다.

2. 3종의 섬유에 대한 배트염료의 가시광선영역에서의 흡수는 C. I. Vat Blue 1을 제외하고 나일론이나 폴리에스테르는 면보다 장파장에서 흡수가 일어났으며, 염료에 따라 발색의 정도가 다르게 나타났다.
3. 세탁견뢰도는 변퇴색이나 오염에서 나일론이나 폴리에스테르가 면보다 대체적으로 높았으며 마찰견뢰도의 경우 염료에 따른 차이는 보여지지만 나일론이 면이나 폴리에스테르보다 높은 견뢰도를 나타냈다. 일광견뢰도의 경우 C. I. Vat Blue 1을 제외하고는 면이 나일론이나 폴리에스테르보다 높은 견뢰도를 나타냈다.

참고문헌

1. T. Sakagawa, H. Watanabe, and S. Hirota, *バット染料の新応用技術(1), Dyeing Ind. Jpn.*

- 34, 608-616(1988).
2. T. Sakagawa, H. Watanabe and S. Hirota, *バット染料の新応用技術(2)*, *Dyeing Ind. Jpn*, **35**, 31-35(1989).
 3. T. Sakagawa, H. Watanabe and S. Hirota, *バット染料の新応用技術(3)*, *Dyeing Ind. Jpn*, **35**, 55-65(1989).
 4. S. Hongyo, M. Uchiyama, K. Kinito, and H. Moriwaki, Dyeing of Synthetic Fibers with Indigoid Dyes, "*Sen'i Gakkaishi Preprint*", p.215, 1998.
 5. S. Hongyo and H. Moriwaki, Dyeing of Cotton Garments and Synthetic Fibers with Indigo Dyes, *Dyeing Ind. Jpn*, **47**, 55-62(1999).
 6. S. Hongyo, K. Kunito and S. Maeda, Dyeing of Synthetic Fibers with Vat Dyes, *Dyeing Ind. Jpn*, **48**, 589-594(2000).
 7. D. S. Jeong, M. Lee, M. Saito, T. Wakida, and K. Nishi, Dyeing of Polyester Fabric with Vat Dyes by Dry Heat, Super Heat, and High Pressure Steam Processings, *Sen'i Gakkaishi*, **59**, 72-75(2003).
 8. D. S. Jeong, M. Lee, K. Nishi, T. Tokuyama, T. Wakida, and C. Doi, Dyeing of Polyester Fabric with Vat Dyes by Thermosol Process, *Sen'i Gakkaishi*, **60**, 252-256(2004).
 9. 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. Korean Soc. of Dyers and Finishers*, **14**, 284-293(2002).
 10. 安部田貞治, 今田邦彦, "解説染料化学", 色染社, 大阪, 日本, pp. 145-148, 1988.