

## 인디고의 합성섬유 염착특성 - 폴리에스테르, PTT/Spandex -

박영민 · 정우영 · 김수호 · 윤석한<sup>1</sup> · 손영아\*

충남대학교 바이오응용화학부, BK21 FTIT 유기소재 · 섬유시스템전공,  
<sup>1</sup>한국염색기술연구소

## Dyeing properties on synthetic fibers with indigo - Polyester, PTT/Spandex -

Young-Min Park, Woo-Young Jeong, Su-Ho Kim, Seok-Han Yoon<sup>1</sup>  
and Young-A Son\*

BK21 FTIT, Dept. of Organic Materials and Textile System Engineering,  
Chungnam National University, Daejeon, S. Korea, <sup>1</sup>Korea Dyeing Research Center, Daegu, S. Korea

(Received: April 2, 2007/Revised: June 14, 2007/Accepted: June 19, 2007)

**Abstract**— In this study, we have investigated properties and behaviors of the indigo vat dyeings on synthetic fibers, namely PET and PTT/Spandex. In addition, indigo vat dyeing conditions such as dyeing temperature, dye concentration and pH were optimized. The finding results show that higher color strengths of indigo dyeings on the two types of applied fibers were obtained at 110°C and 90°C, respectively. Furthermore, acid leuco dyeings on the fiber substrates using acetic acid and formic acid show higher dye uptake with compared to alkali leuco counterparts.

**Keywords:** *indigo, leuco, dyeing, polyester, PTT/Spandex*

### 1. 서 론

고부가가치의 염색가공 기술은 환경적인 측면을 고려하여 염료의 사용량을 줄이고, 염착효율의 향상으로 심색화를 이루고, 또한 우수한 견뢰도 특성을 나타낼 수 있어야 한다. 일반적으로 합성섬유에 사용되는 분산염료<sup>1,2)</sup>의 경우에는 심색화, 고농도 염색 및 우수한 견뢰도 획득에 대한 관점에서는 상당한 어려움을 겪고 있다. 이러한 심색화 및 우수한 세탁견뢰도를 나타내는 염색가공상의 제약은 제반 합성섬유의 염색가공개발 및 제품 생산에 있어서 연구 개발될 부분으로 인식되고 있다.

배트염료<sup>3,4)</sup>는 물에 불용성인 염료로서 염료자체로는 섬유를 염색할 수 없으나 알칼리 존재하에서

Sodium hydrosulfite 혹은 thiourea dioxide 등의 환원제로 환원을 시키면, 류코(leuco) 화합물로 변하면서 수용성이 된다. 이 류코 화합물은 섬유에 친화성을 가지므로 염색이 가능하며, 염색 후 공기 중에 방치 하던가 산화제를 가하여 산화시키면 원래의 불용성인 염료로 되돌아가서 견뢰한 염색물이 얻어진다. 배트염색에서 섬유에 대한 염착을 위한 류코(leuco) 화합물을 얻기 위해서는 환원욕에서 환원조작을 하는데 환원욕이 강한 알칼리성을 나타내어 일반적으로 셀룰로스 섬유에 한정되어 사용되어 왔다<sup>5)</sup>.

이러한 배트 염료는 일광 및 세탁견뢰도가 우수한 특징을 가지고 있으며, 현재 고견뢰도 및 심색화 가공에 있어서 아주 중요한 요소로 사용되어 사용되던 배트염료를 합성섬유에 적용하고자

\*Corresponding author. Tel.: +82-42-821-6620; Fax.: +82-42-823-3736; e-mail: yason@cnu.ac.kr

이 되고 있다. 최근 셀룰로스 섬유 적용에 한정되  
하는 연구가 활발히 진행되고 있다<sup>6-8)</sup>. 합성섬유에  
대한 배트염료의 적용이 이루어지면, 분산염료를 이  
용한 폴리에스테르 같은 합성섬유 염색에서 얻을 수  
없었던, 고건뢰도 및 심색화의 문제점을 해결할 수 있  
는 가능성을 제시할 수 있을 것이라 생각된다.

이번 연구에서는, 배트염료 중 인디고를 이용하  
여 폴리에스테르 및 PTT/Spandex 교직물에 적용  
에서 염착특성에 영향을 미칠 것으로 판단되어지는  
염색온도, 염료의 농도 및 염욕의 pH 조건 등에 따  
른 염색가능성에 대하여 검토하여, 염착적용 가능  
성에 대한 공정의 최적조건<sup>9,10)</sup>을 살펴보았다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

본 실험에는 KS K 0905규격의 폴리에스테르 섬유  
와 PTT/Spandex 교직물을 사용하였다. 배트염료로는  
Aldrich Chemical로부터 구입한 인디고, 즉 C. I. Vat  
Blue 1을 사용하였으며, 환원제로서 thiourea dioxide  
와 알칼리로서 Sodium carbonate를 사용하였다. 그리  
고 환원 세정 시에 첨가되는 비이온 계면활성제로서  
는 Sandopur MCL Liq. (Clariant Ltd.)를 사용하였다.

### 2.2 환원 및 염색

염색은 고온, 고압 IR 염색기 (ACE-6000T, 에이스  
계측사)를 이용하여 염색하였고, 염색조건은 다음과  
같다. 인디고를 2~10% o.w.f의 농도로 욕비 1:40,  
Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2g/l, 환원제 5g/l를 기준으로 하여 염색을  
진행하였으며, 배팅과정으로 우선 70°C에서 30분간  
먼저 환원시킨 후, 환원 염욕에 2종의 합성섬유 3g  
을 침지시켜서 2°C/min의 승온 속도로 90~120°C 범  
위의 온도로 각각 상승시킨 후, 각각의 온도를 유지  
하면서 60분간 염색하였다. 염색과정 후 시료는 별  
도의 산화제를 사용하지 않고 공기 산화로 발색시켰  
다. 전체적인 염색공정은 Fig. 1에 나타낸 바와 같다.

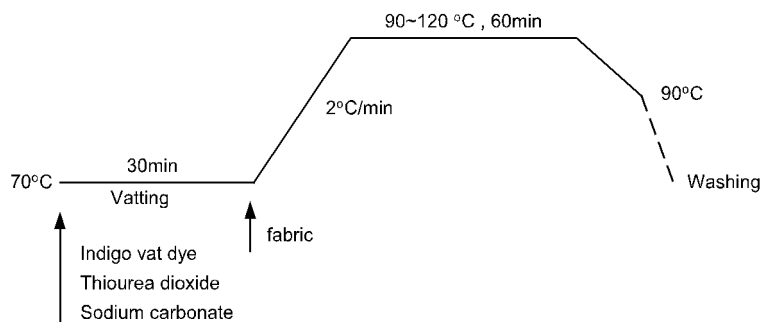


Fig. 1. Dyeing profile.

### 2.3 환원세정

염색되어진 샘플의 공기 산화이후, 섬유 표면에  
부착되어 있는 세탁건뢰도 특성을 저하시킬 수 있  
는 염료를 제거하기 위해 환원세정 공정을 거쳤다.  
환원세정은 1g/l의 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 2g/l의 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 및  
2g/l 비이온 계면활성제를 사용하여 60°C에서 20분  
간 실시하였다.

### 2.4 염색성 평가

염색시료의 염색성 평가는 염색과정 및 산화발색  
후, 환원세정을 거친 시료를 사용하여 측정하였다.  
염색시료의 염색성과 관련한 색상강도 측정은 측색  
장치 (Diano color formulation, Milton Roy사)를  
이용하여 10도 시야로 측정하고, 최대흡수파장에서  
표면반사율을 이용한 Kubelka-Munk식에 따라 K/S  
값을 산출하였으며, 경우에 따라 400~700nm의 전  
파장영역에서 10nm 간격으로 측정된 fk 색상강도  
값으로 나타내었다.

### 2.5 건뢰도 시험

세탁건뢰도 시험은 AATCC 61-1A 법에 의거하  
여 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 온도 및 농도에 따른 염착특성

합성섬유 염색에 있어서 염착특성에 가장 중요하  
게 영향을 미칠 것으로 고려되는 염색 온도와 염료  
농도의 영향을 알아보기 위하여, 온도 조건을  
90~120°C, 염료 농도 조건을 2~10% o.w.f 범위로  
설정하여 이들의 각각의 조건에서 염색을 진행하였  
다. 인디고 배트염료를 배팅공정의 70°C에서 30분  
간 먼저 환원 시킨 후, 준비된 섬유시료를 침지시켜  
염색을 하고, 공기 산화를 통하여 발색 시킨 뒤 환

원세정으로 섬유 표면에 잔류된 염료를 제거하였다. 이들 염색시료에 대한 표면의 색상강도 (K/S)를 측정하여 Figs. 2~3에 나타내었다.

Figs. 2~3에서와 같이, 온도 및 농도에 따라 염착 과정에 따른 전체적인 색상강도의 거동이 폴리에스테르와 PTT/Spandex 교직물에 대하여 동일하지 않음을 확인할 수가 있었다. 폴리에스테르의 경우, 온도에 따른 염착거동은 90~110°C사이에서는 섬유시료에 대한 인디고의 염착량의 증가가 나타나며 110°C에서 가장 높은 수준의 색상강도 (K/S)를 확인할 수가 있었다. 110°C이후의 온도에서는 90~100°C의 색상강도의 수준과 비슷하게 염착량의 감소가 나타나는 것을 확인할 수가 있었다. PTT/Spandex 교직물의 경우에는 온도에 따른 염착거동은 90°C에서 가장 높은 수준의 색상강도를 확인할 수가 있었으며, 100~120°C사이에서는 섬유에 대한 인디고 배트염료의 염착량의 감소가 나타나는 것을 확인할 수가 있었다. 이는 폴리에스테르 섬유의 경우, PTT/Spandex 교직물과 비교하여 섬유분자의 구조가 치밀하기 때문에, 염착에 필요한 온도 에너지가 요구되기 때문에 고온의 염착조건이 염료의 섬유내부로의 침투에

효과적인 것으로 판단된다. 하지만 PTT 및 Spandex 섬유소재의 경우에는 폴리에스테르와 비교하여 낮은 온도조건에서도 충분히 섬유고분자 내부로의 염료침투가 가능하며, 특히 고온의 염착조건에서는 염료-섬유간 결합이 발열반응으로 인해 염착조건이 좋지 않게 되어, 지속적인 염색 온도상승에서는 염착의 색상강도가 저하되는 결과를 나타내고 있다.

염료 농도에 따른 염착특성에 있어서는 폴리에스테르 섬유의 경우, 염료 농도가 2%에서 10% o.w.f로 농도가 증가할수록 염착량의 증가를 확인할 수가 있었다. 이는 치밀한 섬유고분자 내부로의 인디고 염료의 침투가 어렵기 때문에, 적용되는 염료량이 증가할 수록 내부로의 염착되는 염료 침투량도 지속적으로 증가함을 나타내고 있다. PTT/Spandex 시료의 경우, 농도에 따른 염착거동은 2~10% o.w.f의 범위에서 색상강도의 수준이 거의 비슷하게 나타내는 것을 확인할 수가 있었다. 이는 섬유시료에 대한 인디고 염료의 내부 침투가 용이하기 때문에 낮은 농도의 염료 적용에서도 만족할 만한 수준의 색상강도를 얻을 수 있는 것으로 판단할 수 있다. 즉, 2~6% o.w.f의 범위에서 서서히 증가가 일어나

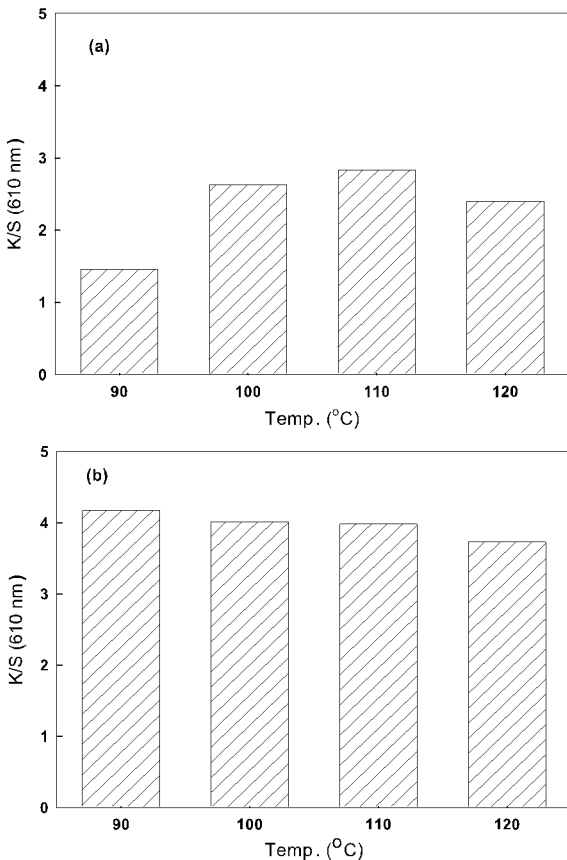


Fig. 2. Effect of dyeing temperatures on color strength of indigo vat dyeings; (a) PET, (b) PTT/Spandex.

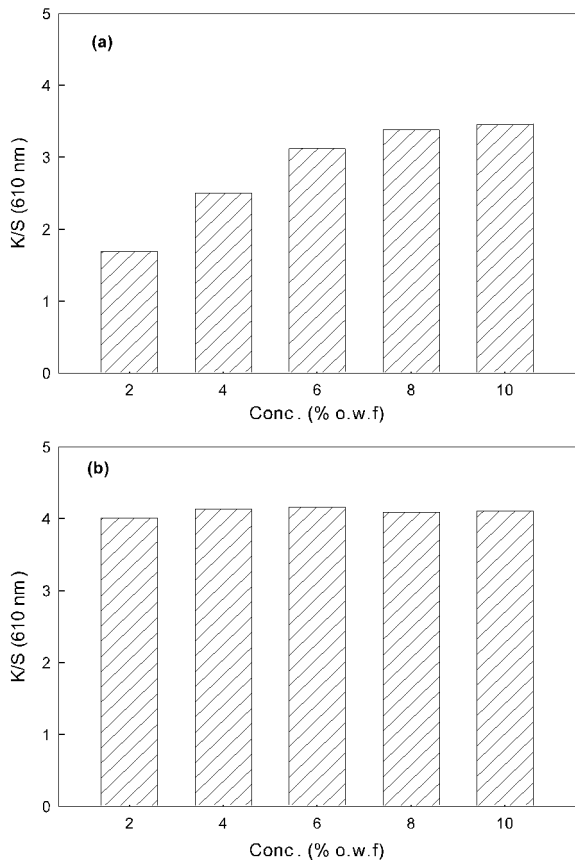


Fig. 3. Effect of dye concentrations on color strength of indigo vat dyeings; (a) PET, (b) PTT/Spandex.

그 후 조금씩 감소하는 경향을 보이지만 전체적으로 6% o.w.f를 기준으로 하여 염착평형을 이루고 있다고 판단된다. 위의 결과에서 보면, 인디고 배트 염료를 이용한 폴리에스테르 및 PTT/Spandex 시료의 염착거동은 섬유고분자 기질의 성질에 영향을 크게 받는 것으로 생각 할 수가 있으며, 따라서 각 시료에 대하여 적용되는 염착조건 확립이 각각 정립되어야 할 것으로 사료된다.

### 3.2 염욕의 pH에 의한 Acid leuco의 염색 거동

Fig. 4<sup>11)</sup>는 인디고의 각각의 조건에 따른 구조의 변화를 보여주고 있다. Fig. 4의 구조변화에서 보는 바와 같이 배트염료는 물에 불용성인 특징을 가지며, 알칼리 용액에서 환원제를 이용하여 환원시켜, 즉 배팅과정을 거쳐 알칼리 류코 화합물 형태로 전환하고 이를 섬유기질에 흡착시킨 후, 산화에 의하여 섬유상에서 원래의 불용성 염료로 복귀 시켜 염색을 하는 염료이다. 이들 류코성분을 합성섬유에 대한 적용하기 위해서는 합성섬유가 소수성 성질이 크기 때문에 류코성분 또한 소수성 특성을 높여줄 필요가 있다. 알칼리 류코형태에서 다소 일부의 산성 류코형태가 존재할 것으로 되지만, 이를 인위적으로 소수성 특성의 산성 류코형태로 바꾸어 주면 염착특성면에서 도움이 될 것으로 판단된다.

이 실험에서는, Fig. 4에 나타내어진 것과 같이 산을 첨가하여 알칼리 류코 배트형태를 산성 류코 배트형태 (sparingly soluble acid leuco form)로 염료 구조를 변화시켜서 염색실험을 시행하였다. 염욕의 pH조절은 배팅과정을 통해 환원염욕의 생성 후, acetic acid와 formic acid를 이용하였다. pH조절시 배팅된 환원염욕이 공기와의 접촉으로 염욕의 표면에서 산화과정이 진행될 수 있기 때문에 pH조절시 세심한 주의를 필요로 한다. 이와 같은 관점에서 염색과정은 70℃에서 30분간 먼저 배팅 환원시킨 후, 준비된 산을 이용하여 염욕의 pH를 2~6의

범위로 조절한 후 폴리에스테르 및 PTT/Spandex 2종의 합성섬유를 침지시켜 염색 하였으며, 염색 후 공기 산화와 환원제정을 거치고, 염색 시료에 대한 섬유 표면의 색상강도(fk value)를 측정하여 Figs. 5~6에 나타내었다.

Figs. 5~6에서 보여 지듯이, 폴리에스테르의 경우 acetic acid를 이용하여 염욕의 pH를 조절하였을 경우에, pH 4.5 범위에서 높은 수준의 색상강도(fk value)를 얻었으며 그 외의 염욕의 pH에서는 낮은 수준의 색상강도가 얻어졌다. Formic acid를 이용하여 염욕의 pH를 조절하였을 경우에는 pH 3.4 부근에서 높은 수준의 색상강도를 얻을 수 있었다. PTT/Spandex 교직물의 경우 acetic acid를 이용하여 염욕의 pH를 조절하였을 경우에는 pH 3.4 범위에서 높은 수준의 색상강도가 얻어졌으나, pH 범위 전체적으로 색상강도의 차이가 크지 않음을 확인할 수가 있었다. Formic acid의 경우 또한 pH 3.4 부근에서 높은 수준의 색상강도를 얻을 수가 있었다. 폴리에스테르 및 PTT/Spandex 교직물의 경우에 acetic acid를 이용하거나 formic acid를 이용하여 소수성 성질을 나타내는 산성 류코 배트형태로 염료 구조를 변화시켜서 염색을 하였을 경우 formic acid의 경우 다소 높은 값을 나타내고는 있으나 (Table 1), 전체적인 색상강도 면에서는 큰 차이를 보이지는 않는 것으로 판단된다. 또한 Table 1에서 보여 지듯이, 인디고 배트 염료를 알칼리 류코 형태가 아닌 산성 류코 형태로 염료 구조를 변화시켜 염색하였을 경우가, 두 종류의 합성섬유에 있어서 조금 더 높은 색상 강도를 나타내나, 그 차이가 그다지 크지 않았다.

### 3.3 세탁견뢰도

일반적으로 배트염료는 섬유에의 적용에 있어서 알칼리성 환원염욕에서 환원시켜 염색공정을 진행하여 섬유에 흡착시킨 후, 산화에 의하여 섬유상에서 원래의 불용성염료로 복귀시켜 염색 목적을 달성하는 염료이다. 따라서 이러한 불용성인 화학적 특성으로 말미암아 세탁견뢰도에 있어서 매우 우수한 특성을 나타낸다.

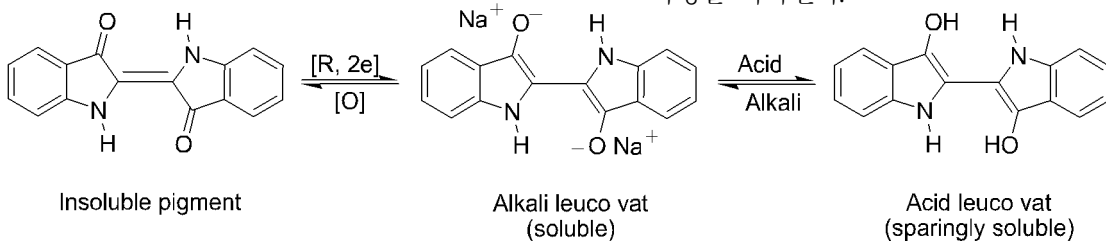


Fig. 4. Structural changes of indigo vat dye.

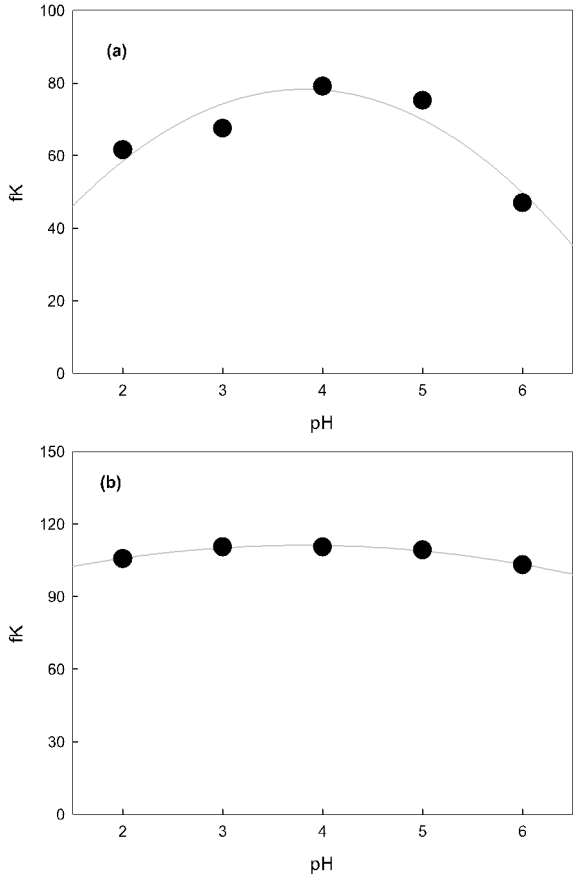


Fig. 5. Effect of acid leuco dyeing using acetic acid; (a) PET, (b) PTT/Spandex.

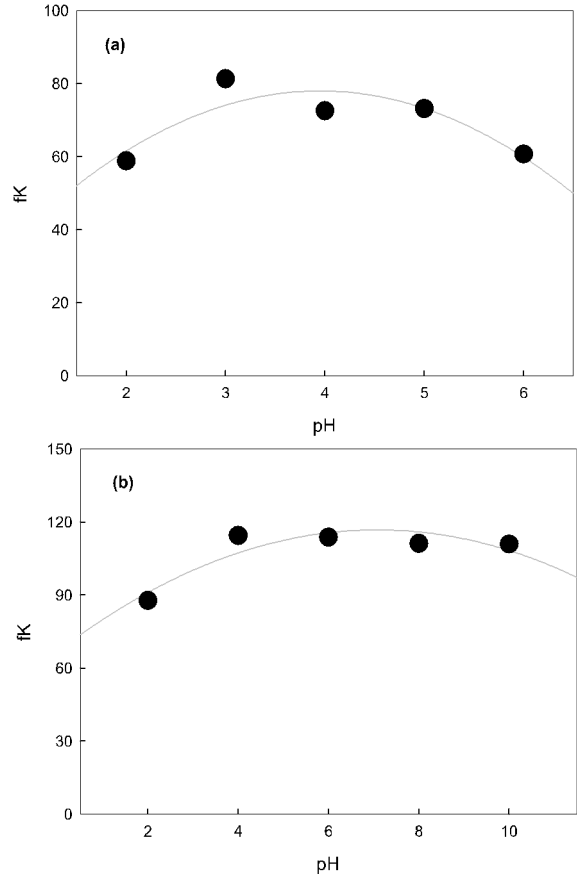


Fig. 6. Effect of acid leuco dyeing using formic acid; (a) PET, (b) PTT/Spandex.

Table 1. Effect of reduction type on fk value

Fiber type		fk value									
		PET					PTT/Spandex				
Alkali leuco form		63.88					107.83				
Acid leuco form	pH	2	3	4	5	6	2	3	4	5	6
	Acetic acid	61.66	67.54	79.13	75.23	47.01	105.73	110.60	110.54	109.29	103.21
	Formic acid	58.82	81.31	72.56	73.17	60.73	87.75	114.45	113.80	111.16	110.95

Table 2. Wash fastness (grey scale) assessments of indigo vat dyeing

	Washes	Change in color	Acetate	Cotton	Nylon	Polyester	Acrylic	Wool
PET	1	4-5	4-5	5	4-5	5	5	5
	2	4-5	5	5	4-5	5	5	5
	3	4-5	5	5	5	5	5	5
	4	5	5	5	5	5	5	5
	5	5	5	5	5	5	5	5
PTT / Spandex	1	4-5	4-5	5	4-5	5	5	5
	2	4-5	4-5	5	4-5	5	5	5
	3	4-5	4-5	5	4-5	5	5	5
	4	4-5	4-5	5	4-5	5	5	5
	5	5	5	5	4-5	5	5	5

이 실험에서는, 인디고 배트염료의 우수한 세탁 견뢰도 특성이 2종류의 합성섬유에 적용에 있어서도 만족할 만한 수준의 견뢰도 특성을 나타내는지를 확인하고자 하였다. 인디고 염색에 의한 폴리에스테르와 PTT/Spandex 교직물 대한 세탁견뢰도는 AATCC 61-1A 법에 의거하여 5번 연속적인 반복세탁실험을 실시하여 견뢰도 특성을 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서와 같이, 인디고 배트염색을 통한 폴리에스테르와 PTT/Spandex 교직물의 세탁견뢰도 특성은 5번의 반복세탁실험에 있어서 4~5급으로 전체적으로 우수한 견뢰도 특성을 나타내는 것을 확인할 수가 있었다. 이는, 배트염료의 불용성인 화학적 특성에 의하여 합성섬유에의 적용에 있어서 우수한 견뢰도 특성을 얻을 수 있을 것으로 이야기 할 수 있다.

#### 4. 결 론

본 실험에서는 인디고 배트 염료를 이용하여 합성섬유에 대한 염착 특성을 확인해 보았다. 염색 온도에 따른 염착거동은 폴리에스테르와 PTT/Spandex 교직물에 있어서는 온도의 범위가 최종 염색물의 색상강도의 변화에 중요한 변수가 됨을 확인할 수 있었다. 산성 류코에 의한 폴리에스테르 및 PTT/Spandex 교직물 섬유에 있어서는 염욕의 pH 조건과 사용된 산의 종류에 따라서 염착정도의 차이를 다소 확인할 수가 있었다. 이러한 산성 류코성분은 소수성 성질이 높기 때문에 합성섬유에 대한 염착관점에서 다소 유리하다고 판단된다. 또한 인디고 배트염료를 이용한 2종의 합성섬유 염색시료에 있어서 5번의 반복적인 세탁견뢰도 실험에서도 4~5급 수준의 만족할 만한 견뢰도 특성을 얻을 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업의 연구결과로 수행되었습니다.

본 연구는 산업자원부 지역산업기술개발사업의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Tae Soo Choi, Yoshio Shimizu, Hirofusa Shirai and Kunihiro Hamada, Disperse dyeing of polyester fiber using gemini surfactants containing ammonium cations as auxiliaries, *Dyes and Pigments*, **50**(1), 55-65(2001).
2. Maged H. Zohdy, Cationization and gamma irradiation effects on the dyeability of polyester fabric towards disperse dyes, *Radiation Physics and Chemistry*, **73**(2), 101-110(2005).
3. Sung Hoon Kim, Young A Son and Jin Suk Bae, Dye Chemistry, *Green Book Company inc.*, 2005.
4. F. Govaert, E. Temmerman and P. Kiekens, Development of voltammetric sensor for the determination of sodium dithionite and indanthrene/indigo dyes in alkaline solutions, *Analytica Chimica Acta*, **385**(1-3), 307-314(1999).
5. T. Bechtold, A. Turcanu, S. Geissler and E. Ganglberger, Process balance and product quality in the production of natural indigo from *polygonum tinctorium* Ait. applying low-technology methods, *Bioresource Technology*, **81**(3), 171-177(2002).
6. Hea Young Jang, Ho Jung Kim and Mun Cheul Lee, Dyeing properties of synthetic fibers with indigoid vat dye, *J. of Korea Society of Dyers and Finishers*, **13**(5), 41-47(2001).
7. Dong Suk Jeong, Mi Nam Choi, Dae Ho Jeong, Oh Cheul Kwon and Mun Cheul Lee, Dyeing properties and color fastness of cotton, nylon and polyester dyed with vat dyes, *J. of Korea Society of Dyers and Finishers*, **17**(6), 11-19(2005).
8. Young A Son, Jin Pyo Hong and Tae Kyung Kim, An approach to the dyeing of polyester fiber using indigo and its extended wash fastness properties, *Dyes and Pigments*, **61**(3), 263-272(2004).
9. Dong Seok Jeong, Doo Hwan Lee, Mun Cheul Lee and Toniji 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 Korea Society of Dyers and Finishers*, **14**(5), 24-33(2002).
10. Young A Son and Tae Kyung Kim, The application of non-ionic vat dye to polyester fiber : Practical aspects and preliminary studies, *J. of Korea Society of Dyers and Finishers*, **15**(1), 23-29(2003).
11. Sung Hoon Kim, Young A Son, Jin Suk Bae, "Dye Chemistry", *Green Book Company inc.*, pp.137-150, 2005.