동물섬유의 無염료 염색[1)]

-Development of Eco-Friendly Coloring Technology for Animal Fiber Without Dyestuffs-

Kiyoshi Donowaki, Yuji Fujita, Toshihiro Urakawa, Nobukazu Tou, Kiyotaka Miyagai, Kunihiro Ohshima, Kazuhiro Nakase, Masahiro Nakazaki, Masashi Nakamura, and Hideto, Shosenji-

堂ノ脇靖已(화학섬유연구소), 宮外清貴(倉紡방적) 외 8 人

1999년부터 2001년까지 신기술연구개발 특별사업(생체발색기구를 모방한 기능성 색소에 관한 연구-트립토판 발색반응을 이용한 돌물섬유의 착색)으로 행한 연구성과인 양모의류제품의 전개를 목적으로 연구개발을 행하였다. 여기서 파스텔칼라와 농색을 각각 6색씩 설정, 양모에서 12색의 발색을 행하였다. 본고에서는 주로 12색 발생을 위해 접근했던 발색구조과 기구의 해석에 의한 이론 확립과 발색에 필요한 분자의 설계, 기초적인 발색조건, 그리고 농색에 있어서의 환경부하효과에 대해 보고한다.

1. 머리말

염색산업은 자원에너지 대량소비, 환경부하형 산업으로 알려져 있고, 저환경부하형에의 기술개발이 필요로 하게 되었다. 특히 양모에서는 濃色물에 크롬 등의 유해한 중금속을 주로 사용하고 있기 때문에 세계적으로 크롬 free, 저환경부하형 염색이 주목을 받고 있다. 여기서 환경부하가 큰 합성염료를 사용하지 않고 천연으로부터 얻어진 동물서유의 구성성분을 발색체로 하는 새로운 기술개발을 행하였다. 본 연구에서는 후꾸오까현 공업기술센터의 연구요구인 “단백질 발색에 의한 동물섬유의 고견뢰도 염색”을 이용, 동물섬유 중에서도 세계적으로 수요가 큰 양모의류제품의 실용화를 목적으로 “12색의 발현“과 ”공정의 확립“을 목표로 하였다. 그 결과 염료를 사용하지 않고 12색을 발현하였고, 특히 농색물을 크롬을 사용하지 않고 실현할 수 있었다. 또 배수처리부하도 대폭 줄일 수 있음을 알 수 있었다. 본고에서는 목표달성을 위한 노력과 발색이론의 확립, 염색조건의 검토 및 환경부하 측정결과를 보고한다.

2. 연구, 실험방법

2-1 발색이론의 확립

우선 보고에서 트립토판 유도체(아세틸 L-트립토판 에틸에테르 : Ac-Trp-OEt), 고분자 중에서의 트립토판 유도체(아세틸 L-트립토판을 축합 결합한 옥심수지 : Ac-Trp-Oxime resin)로 발색구조는 알 수 있으나, 이번은 반응의 중핵이 된다고 생각되는 인돌기에 착안, 3-메틸인돌을 주로 사용해서 발색기구해석과 발색기구의 해명을 행하였다. 또 그 결과로부터 발색에 필요한 방향족 알데하이드 유도체의 분자설계를 행해 12색의 발색에의 분자 설계지침을 확립하였다.

1) 후꾸오까현 공업기술센터

2-2 발색조건의 검토

일반적으로 실용기에 적용할 수 있는 염색시험기, 전자동 공정제어시스템 12색 2조식 회전포트 염색시험기 MC-APS-12WE((주)텍삼기연)으로 조건 검토를 행하였다. 생지는 P3674(쿠라보방적 제) 양모 100%를 사용하였다.

염색조건은 분자설계지침으로부터 필요한 색을 발현할 것으로 생각되는 방향족 알데하이드 유도체를 선택, 각종 농도변화, 시간, 온도 등의 조건을 계통적으로 검토하였다. 발색한 생지의 평가는 육안 및 일본전자공업주식회사의 Spectro Color Meter SE2000에 의해 측정하고, L뉴 표색계로 평가하였다. 또 발색의 정도는 적분구 부속장치 ISR-2200을 부착한 島津자외가시광분광광도계 UV-2400PC에 의해 반사율을 측정하고 Kubelka-Munk 식으로 정의된 이하의 식으로 평가하였다.

$K/S = (1-R_\infty)^2 / (2R_\infty)$

(K : 광 흡수계수, S : 광의 산란계수, R : 분광계로 측정한 가시광의 최대흡수파장에 의한 반사율)

2-3 폐수의 환경부하 측정

환경부하측정은 폐수 등의 환경부하를 평가할 때에 지표로 이용되는 화학적 산소요구량(COD)를 흡광도식 COD 측정세트 DR 4000V(HACH사 제)에 의해 행하였다. 특히 일반적으로 분자량이 크고 염료 농도가 높은 것으로 알려진 농색인 흑색을 기준으로 본 방법으로부터 구한 폐수와 비교하였다.

3. 결과와 고찰

3-1 발색이론의 확립

3-1-1 발색구조의 기구

3-메틸인돌과 4-메틸아미노벤즈알데하이드의 반응혼합물을 정제, 무색물질 3(수율 61%)와 청색물질 4(수율1%)를 단리하였다. 이 청색물질은 메탄올 용매중에서 621nm에 최대 흡수를 보여 H-NMR 스펙트럼에 의해 4인 것으로 추정되었다. 3에 2,3-디클로로-5,6-디시아노-1,4-벤조퀴논(DDQ)를 작용시켜 산화시킨 결과 4로 변화하였다. 4는 수소화 붕소나트륨을 이용한 환원반응으로 3으로 변화하였다. 이것은 3으로부터 4의 변화에서는 화합물의 골격이 변화하지 않는 것을 나태내고 있는 것으로, 4가 상기 구조인 것을 간접적으로 증명하는 것이다(그림-1). 다시 말하면 3-메틸인돌과 4-디메틸아미노벤즈알데하이드의 발색반응에서는 2:1로 결

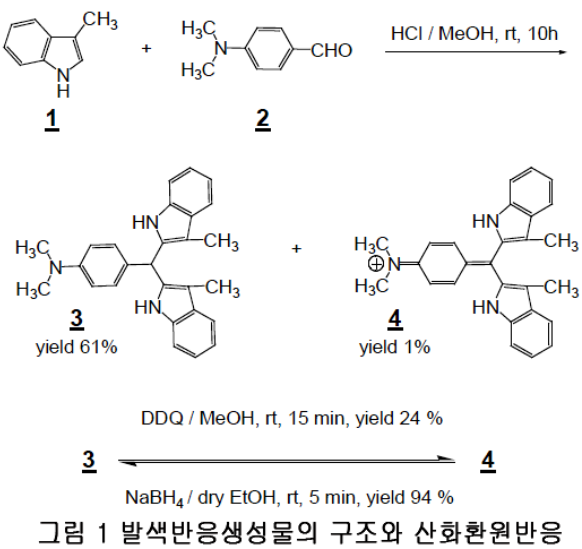
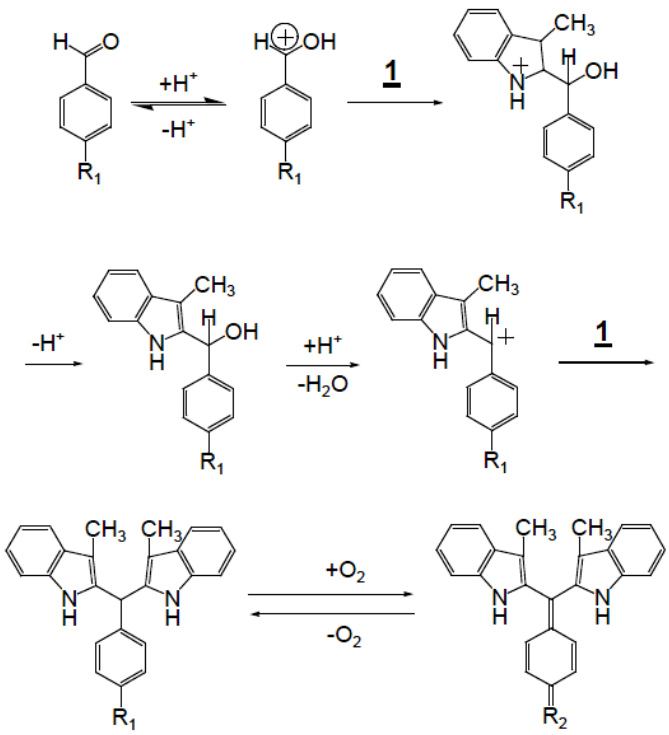


그림 1 발색반응생성물의 구조와 산화환원반응

합해 3이 생성되고, 이것이 산화에 의해 p-키노이드 구조인 4가 되는 것으로 발색한다는 것이 밝혀지게 되었다. 또 청색 물질의 전기영동실험으로부터도 정전하를 갖는 것이 확인되었다. 또한 4-하이드록시 벤즈알데하이드를 이용한 발색생성물도 동일한 구조가 얻어진다는 것, Ac-Trp-OEt와 Ac-Trp-Oxime resin에서의 결과와 일치하는 것으로부터 이 발색은 방향족 알데하이드 유도체의 구조에 의존하지 않고, 트립토판의 인돌기가 반응의 중핵이 되는 것을 의미하는 것이다.

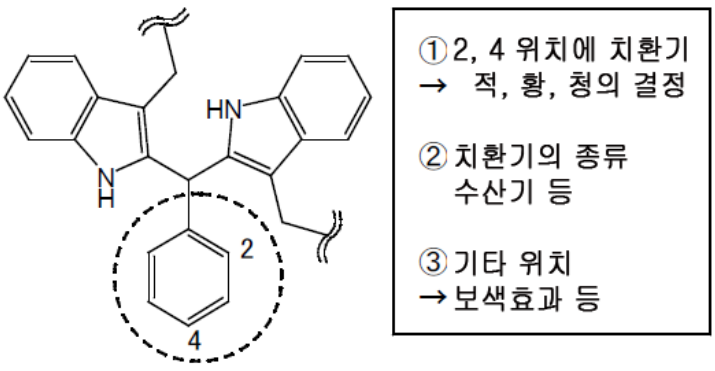


図－２　発色反応機構

이상의 결과로부터 발색반응 기구는 그림-2와 같이 생각되어, 방향족 알데하이드 유도체 부분이 키노이드 구조를 갖는 것으로 π 결합이 형성되어 발생하고 있는 것으로 고찰되었다.

3-1-2 방향족 알데하이드 유도체의 분자설계 지침

이상의 발색기구, 발색기구의 정보, 또 既報의 耐광성 결과, 방향족 알데하이드 유도체와 색체분포의 관계로부터 그림-3과 같이 부자설계지침을 확립하였다. 다시 말하면 분자설계에는 방향족 알데하이드 유도체인 2,4 위치가 중요해, 황색계통의 발색을 구할 경우는 2번 위치에 수산화기, 적색계통의 경우는 4번 위치에 수산기, 청색계통이면 4번 위치에 보다 전기흡인성이 강한 디알킬아민기를 배치하는 것으로 기본적인 색은 발색되고, 그 외의 위치 관능기의 종류는 보색기구, 내광성 향상기능이 있는 것으로 생각된다. 이 분자설계지침은 HyperChem pro 5.0을 이용한 계산 시뮬레이션으로부터도 입증되고 있고, 계산한 최대흡수파장과 메탄올 중에서의 실측값과의 상관관계가 얻어지고 있다.



図－３　分子設計指針

3-2 발색조건의 검토

이 발색반응은 방향족 알데하이드 유도체, 산, 동물섬유의 3개의 필수조건으로, 염을 첨가함으로서 그 발색효율이 향상된다는 것을 보고하고 있다. 여기서 하나의 예로 青

발색에 관한 조건검토를 보고한다. 분자설계지침으로부터 청의 발색에 4-디메틸아미노벤즈알데하이드를 선택, 양모생지의 발색을 검토하였다. 4-디메틸아미노벤즈알데하이드 농도와 산농도 변화경향인 그림-4에서와 같이, 4-디메틸아미노벤즈알데하이드 농도가 4배 높아져도 K/S 값은 약 1.5배 정도 향상하였으나, 산농도는 2배 변화에 3배 향상하였다. 이 결과로부터 직접 반응하는 방향족 알데하이드 유도체 농도로부터 반응환경이 발색효과에 영향을 준다는 것을 의미한다. 또 알데히이드기의 효과에 대해서도 검토하였다. 청색 지표로 Lab 색도의 b 값이 마이너스 측이 되나, b 값과 염화칼슘농도와의 관계는 그림-5에 있다. 이 결과로부터 디에틸아미노기 쪽이 낮은 염화칼슘농도 조건하에서 청색으로 발색하고 있다는 것을 알 수 있었다.

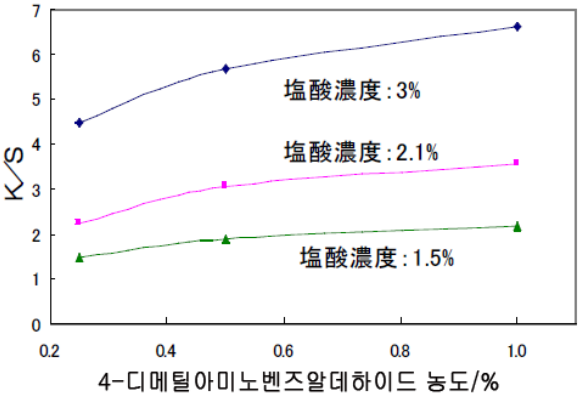
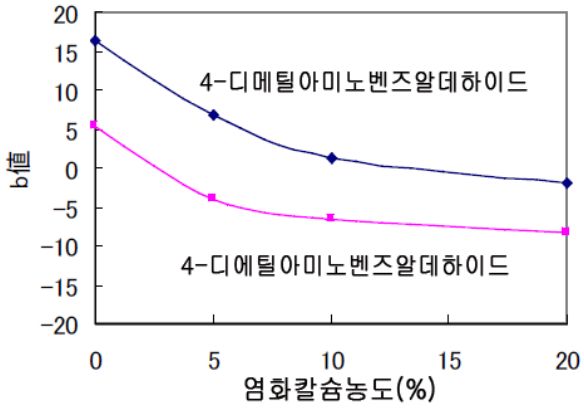


그림4 염산농도변화에 의한 4-디메틸벤즈아미노 알데하이드 첨가효과



図－5 방향족 알데하이드 유도체의 알킬쇄효과

이처럼 방향족알데하이드 유도체의 구조와 각종 농도조건 등으로부터 12색의 발색에 필요한 화합물의 종류 농도는 표-1과 같이 정하였다. 또 이들 견뢰도 시험결과는 표-2와 같다. 농색은 물성이 양호하였으나 파스텔색은 전체적으로 내광성이 나쁘고 일부 변퇴현상이 보였다.

표 1 12색의 발색조건

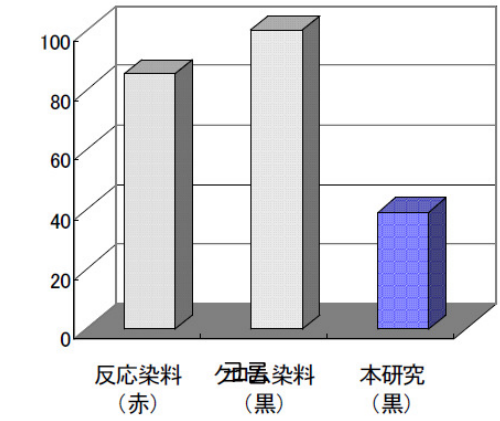
색상	화합물 명	색 평가(Lab)
청	0.25% 4-디에틸아미노벤즈알데하이드	28.1, -2.2, -8.9
적	0.25% 4-디메틸아미노-2-메톡시벤드알데하이드	33.4, 18.9, 4.4
황	0.25% 3-에톡시-2-하이드록시벤즈알데하이드	70.2, -2.3, 38.1
베이지	0.25% 3,4-디하이드록시벤즈알데하이드	60.4, 8.2, 16.1
핑크	0.25% 4-하이들록시벤즈알데하이드	51.6, 15.4, 8.5
salmon	0.25% 4-디에틸아미노살리틸알데하이드	52.4, 21.0, 16.4
흑	0.5% 3,4-디하이드록시벤즈알데하이드	14.1, 0.1, -0.3
농감색	0.2% 3,4-하이드록시벤즈알데하이드 0.5% Gallic acid	13.8, 0.6, -1.5
농갈색	0.3% 3,4-디하이드록시벤즈알데하이드	19.3, 1.1, 2.2
갈색	0.4% 3,4-디하이드록시벤즈알데하이드 0.1% 디하이드록시벤즈알데하이드	26.6, 2.6, 5.4
녹색	0.2% 3,4-디하이드록시벤즈알데하이드	25.0, 0.2, 2.3
gray	0.1% 3,4-디하이드록시벤즈알데하이드 0.1% Gallic acid	35.4, 1.3, -0.3

3-3 폐수의 환원부하측정

표-1의 조건으로부터 농색을 중심으로 scale up 시험을 행해 시험기에서의 발색을 재현할 수 있었다. 여기서 환경부하가 큰 농색물(흑)에 대해서 본 기술과 기존염료를 이용했을 때의 COD 값을 측정, 환경부하에 대해 검토하였다. 기존에 사용하고 있는 크롬염료를 기준으로 평가한 결과 본 착색방법에서는 60% 값을 감소시킬 수 있었다 (그림-6). 또 크롬염료 대신 반응성염료와 비교도 행하였다. 비교한 염료는 적색이었으나, 55% 정도 감소가 보였다. 이것은 욕중에서 염료를 사용하지 않고, 염료보다 저분자 성분만으로 처리하기 때문에 환경 부하 값이 억제되는 것으로 생각된다.

表－２　堅牢度試験結果

色	耐光	汗（酸）		汗（ｱﾙｶﾘ）		摩擦	
		変色	汚染	変色	汚染	乾	湿
青	3 以下	4-5	5	4	5	4-5	4
赤	3 以下	2	4-5	2	4-5	4-5	4
黄	4	4	5	4	4-5	5	4-5
베이지	4 以上	4	4-5	4	4-5	4-5	4
핑크	3 以下	2	4-5	2	4-5	5	4-5
Salmon	3 以下	3-4	5	3	5	4-5	4
黒	4 以上	5	4-5	5	4-5	4-5	3-4
濃紺	4 以上	4-5	4-5	4-5	4-5	3-4	3-4
焦茶	4 以上	4	4-5	4	4-5	4	4-5



図－６　화학적 산효요구량(COD/1kg처리)
기존 크롬염료를 100로 환산

4. 결론

후꾸오까현 공업기술센터의 연구성과인 “단백질 발색에 의한 동물섬유의 고견뢰도 염색”을 기반으로, 양모에 대해 12색을 발현하였다. 여기에서는 발색생성물의 구조해석, 분자설계지침을 기반으로 많은 방향족 알데하이드 유도체를 이용해 농색 등의 조건검토와 물성평가를 행해 최적의 발색조건을 결정하였다. 특히 세계적으로 문제가 되고 있는 함 크롬염료를 사용하지 않고, 더욱이 염료를 사용하지 않고 깊이 있는 농색이 발현된다는 것은 양모업계에서는 획기적 성과인 것으로 알려져 있다. 본고에서는 스케일업에 대해서는 언급하지 않았으나, 소형염색기에서 행한 시작품은 거의 시험기에서 행한 색을 재현할 수 있어, 농색에 대해서는 물성도 문제가 없었다. 또한 환경의 관점으로부터 본 기술은 기존의 염료보다도 크게 COd 값을 줄여, 환경저부하형인 것이 밝혀졌다.

또 본 기술은 단백질 특이적 발색기술이기 때문에 양모 이외의 단백질 소재(실크, 피혁)의 착색과 단백질 인식으로서의 기술전개도 기대할 수 있다.

참고문헌

1) 山田　稔：繊維学会誌「繊維と工業」, Vol.57, No.1, p39(2001)

2) 中小企業庁編：平成 12 年度調査　中小企業の原価指標，同友館

3) 上田充夫： *染色工業*, Vol.45, No.8, p.368（1997）

4) 堂ノ脇靖巳：京染と精練染色， Vol.53， No.2， 1-7（2002）

5) 堂ノ脇靖巳：福岡県工業技術センター　平成 11 年度研究報告, Vol.10，5-8（2000）

6) 堂ノ脇靖巳：繊維/染色/仕上　加工技術，Vol.35, No.4, 253-257(2000)

7) 堂ノ脇靖巳：福岡県工業技術センター　平成 12 年度研究報告，Vol.11, 13-15（2001）

8) 堂ノ脇靖巳：福岡県工業技術センター　平成 13 年度研究報告，Vol.12, 1-4（2002）

9) 堂ノ脇靖巳：繊維学会誌「繊維と工業」， Vol.58, No.4, 110(2002)

10) H. Shosenji, T. Sawada, K. Sakata, K. Donowaki : Proceedings 2nd International Conference on Advanced Fiber/Textile Materials 2002 in Ueda with Forum of Asian Young Scientists on Fiber/Textile Materials, 147(2002)

11) 堂ノ脇靖巳ら：繊維の発色制御方法，特願 2002-130613