

## 絹織物の 捺染에 관한 研究 (I)

Chlorotriazinyl系 反應性染料

卓泰文 · 金順心 · 李良厚

서울대학교 農科大學

## Studies on the Printing of Silk Fabric (I)

Chlorotriazinyl Reactive Dye

Tae Moon Tak, Soon Shim Kim and Yang Hoo Lee

College of Agriculture, Seoul National University, Suwon 170, Korea

### SUMMARY

Silk fabric was printed with the reactive dyes (mono and di-chlorotriazinyl type) in order to investigate the change of adsorption and fixation by steaming time, viscosity of dyeing paste, and alkali concentration. It was found that the amount of adsorption and fixation of mono-chlorotriazinyl type dye increased with the increase of steaming time, while di-chlorotriazinyl type dye showed the maximum uptake at 20 minutes. The amount of dye uptake of each dye showed the maximum value at 340 cp of dyeing paste. The light fastness of each dye was poor but the washing fastness was excellent.

### 1. 緒 論

最近 天然纖維에 대한 認識이 날로 增大되고 있다. 그 중 단백질섬유인 絹은 高價인 동시에 觸感, 光澤, 우아함等 여러 面에서 가장 우수한 섬유의 하나로 알려져 왔다(北條舒正(1980), 皆川基(1981)).

이러한 纖維의 染色은 先染織物 보다는 後染織物, 浸染보다는 捺染의 需要가 증가하고 있다. 特히 捺染加工은, 浸染에 비해 디자인을 染色하는 方法으로 그의 歷史는 紀元前부터 行하여 왔다. 이러한 捺染加工技術은 디자인效果를 높여 섬유상품으로서 附加價値를 높이는 技法手段의 하나로서, 섬유表面에 部分的인 染色을 함으로써 模樣을 染色시키는 것이다(日本學術振興會(1972), 井上重曲(1980), 志多野義夫(1969, 1973)) 다시 말하면, 浸染에서는 纖維와 染料, 助劑등에 의한 親和力과 染浴의 溫度, 浴比, 교반等에 의한 染色物이 얻어짐에 反하여, 捺染은 準備부터 完了까지 數工程을

要하고 各 工程마다 복잡하고 高度의 熟練이 必要하다. 또한 使用하는 染料, 助劑 및 糊料도 多種多樣 할 뿐만 아니라, 染料染色에 있어서도 浸染과 같이 섬유와 염료와의 親和力은 물론, 捺印된 捺染糊와 纖維와의 濃度勾配가 重要한 要因을 가지고 있다. 또한 蒸熱에 있어서도 蒸熱機中の 溫度, 蒸氣의 分布狀態등을 정확히 파악하기가 어려운 문제점을 內包하고 있기때문에 많은 研究者로 부터 疎遠되어 왔다. 그러나 最近의 衣料는 高級化, 多樣化등 높은 디자인 效果와 商品價値 등을 고려할 때, 捺染에 관한 기초적인 研究가 進行되어야 할 것이다.

本 研究은, 染料中 唯一한 化學反應에 의해 섬유에 染色하는 反應性染料中 chlorotriazinyl系 染料를 선택하여, 絹織物에 대한 蒸熱時間, 糊料의 粘度, 알칼리 濃度等에 의한 染色量 및 固着量을 測定하여 絹에 대한 捺染特性에 관하여 考察하였다. 또한 消費科學의 面에서 染色 堅牢度를 調査하여 實用化 可能性에 관하여 檢討하였다.

## 2. 實驗材料 및 方法

### 1) 材料

生絹(平織, 經絲 161/2.54cm, 緯絲 116/2.54cm, 62g/yd)을 마르세이유비누 15% o.w.f.와 無水탄산나트륨 10% o.w.f.液(浴比 50:1) 中에서 溫度 90°~95°C 범위에서 2시간 정도 精練하였다. 이 때의 練減率은 約 24.7%이었다. 精練된 絹布를 65% RH로 調整된 dessorator에 보관하여 사용하였다.

使用한 染料는 反應性染料中, monochlorotriazinyl系 染料인 C.I. Reactive Red 31 (Procion Red H-8B)와 dichlorotriazinyl系 染料인 C.I. Reactive Red 11 (Procion Red MX-8B)를 Kissa의 方法(Kissa (1969))으로 精製하였다. 精製된 染料는 paper chromatography (dimethylformamide: n-butanol: H<sub>2</sub>O=11:11:3 vol.比)法 (Brown, 1960) 및 分光法에 의해 純粹한 物質임을 확인하였다.

本 실험에 使用한 糊料는 알긴산나트륨(三多社提供)으로서 粘度 160,340,570 cp를 7%농도로 調整하여 使用하였다.

### 2) 方法

#### ① 捺染

染料 1.5g과 요소 10g을 30°C의 증류수 33g에 溶解시킨 후, 糊料 3.5g을 증류수 46.5g에 溶解시켜 homogenizer로 均一하게 하여 捺染糊를 製造한 후, 使用 직전에 탄산수소나트륨 1g을 加하여 捺印하고, 자연건조시켜 所定時間에서 蒸熱(約 103°C) 處理하고 水洗 및 soaping하였다.

#### ② 未固着染料量 測定

25vol.% 피리딘용액 10ml와 捺染布 3×3cm(約 0.075g)를 試驗管에 넣어 密封한 후, 85°C에서 2시간 處理하였다. 같은 方法으로 2회 반복처리하여 더 이상 染料가 抽出되지 않음을 確認한 後, spectrophotometer (Shimadzu U.V 200-S)로 最大波長인 560nm에서 測定하여 미리 作成한 檢量線으로 부터 未固着染料量을 算出하였다.

#### ③ 固着染着量 測定(Ajisawa (1968))

25vol.% 피리딘용액으로 3회 抽出하여 더 이상 抽出되지 않는 染料를 固着染料라 보고, 固着量을 測定하기 위해 未固着染料를 제거한 試料를 CaCl<sub>2</sub>: H<sub>2</sub>O: C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=1:8:2 mol比의 一定 比率溶液에서, monochlorotriazinyl系 染料인 경우는 60°C, 1시간 處理하여 溶解시키고, dichlorotriazinyl系 染料는 95°C, 3시간 동안 냉각순환장치를 하여 溶解시켜 glass filter 2G3

로 여과하여 比色定量에 使用하였다.

CaCl<sub>2</sub> 混合溶液을 標準溶液으로 最大波長 520nm에서 吸光度를 測定하여 미리 作成한 檢量線에 의해 固着染料量을 求하였다.

#### ④ 染色堅牢度 測定

使用한 染料는 消費科學의인 面을 고려하여 會社製品 그대로 使用하였다. 捺染方法은 前項과 同一한 方法으로 行하였다.

##### (i) 세탁 堅牢度

複合試驗片(絹布, 綿布)을 KS K0430에 의거하여 Launder-O-Meter (ATLAS type LIQ Model B2)에 넣어 處理(40°±2°C, 5g/l 마르세이유 비누액 100ml에서 30分間)하고, 水洗 乾燥한 후, 試驗片 退色과 添付白布의 汚染정도를 判定하였다. 添付白布의 汚染정도는 汚染用 標準灰色色表에 의해서, 試驗片 變退色은 spectrophotometer(MS-2000 Macbeth)로 그의 色差를 구하여 判定하였다.

##### (ii) 日光堅牢度

KS K700에 依據하여 複合試驗片을 Fade-O-Meter (ATLAS Model 18-WR/25)에서 處理하여, 5, 10, 20, 40, 80, 160時間마다 그의 變化度를 구해 判定하였다.

##### (iii) 담 堅牢度

KSK 0715에 依據하여 綿과絹 白布를 添付한 試驗片을 酸性 및 알칼리性 담液(Table 1참조)에서 各各 처리한 후, Perspirometer (Toyoseiki Co.)에 넣어 4.54kg의 荷重을 加한 후, 38°±1°C의 건조기에서 24시간 放置하여 汚染과 變退色정도를 各各 spectrophotometer에 의해 그의 色差를 測定하였다.

Table 1. The component solutions for sweat fastness.

Acid solution	NaCl	10g	+ distilled water 1 liter(at pH 4.5)
	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> COOH	1g	
	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	1g	
Alkali solution	NaCl	10%	+ distilled water 1 liter(at pH 8.7)
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	4g	
	NaHPO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O	1g	

## 3. 結果 및 考察

捺染은 섬유에 대한 糊料의 粘着성과 染料 및 藥劑의 混和性을 利用하여 多樣한 디자인 效果를 얻는 染色方法이다. 다시말하면, 糊料를 媒介로 染料와 纖維와의 結合을 일으키는 것이다.

緒論에서 記述한 바와 같이 反應性染料는, 唯一한

化學反應에 의해 纖維에 染着하는 것으로 鮮명한 色調와 높은 染着性を 지니고 있고, 絹纖維는 膨潤 및 吸着성이 풍부하기 때문에 染着이 容易한 섬유의 하나로 알려져 왔다(日本纖維學會, 1967). 以下 各 조건에서의 絹纖維에 대한 染着量 및 固着量에 관하여 考察하기로 한다.

(1) 蒸熱時間에 의한 染着量 및 固着量

Fig. 1~3은 mono 및 dichlorotriazinyl系 染料의 蒸熱時間에 따른 各 糊料粘度別 染着量 및 固着量의 變

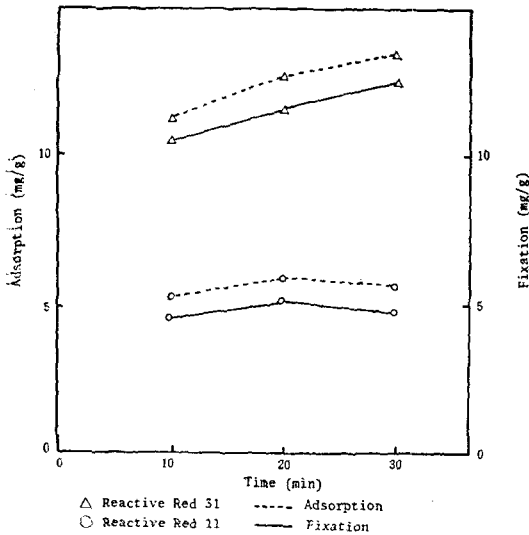


Fig. 1. Effect of steaming time on adsorption and fixation in 160 cp.

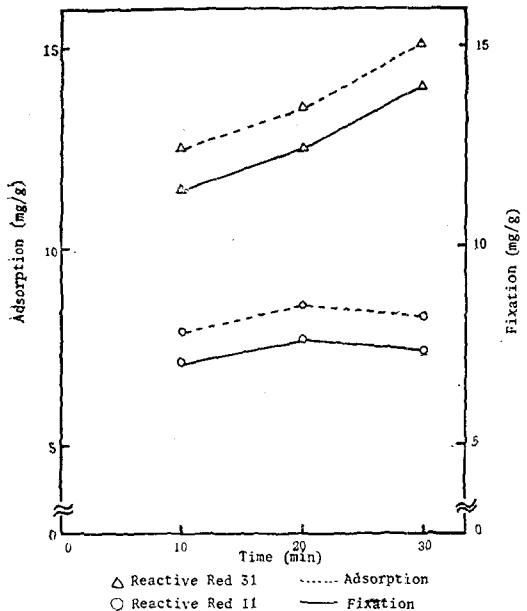


Fig. 2. Effect of steaming time on adsorption and fixation in 340 cp.

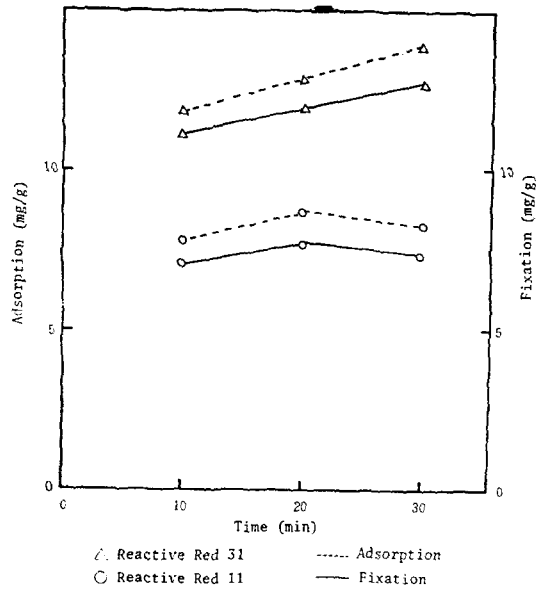


Fig. 3. Effect of steaming time on adsorption and fixation in 570 cp.

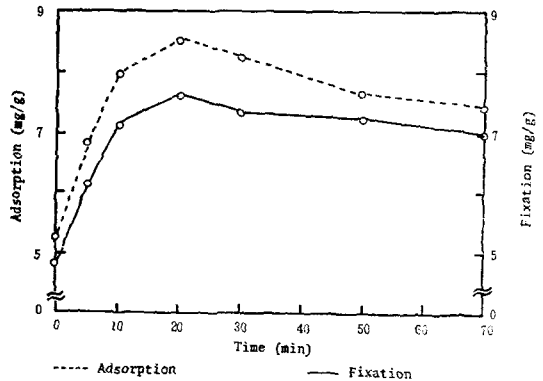


Fig. 4. Effect of steaming time on adsorption of C.I. Reactive Red 11 in 340 cp.

化를 나타낸 것이다. 어느 染料나 固着量은 染着量에 比例함을 알 수 있고, monochlorotriazinyl系 染料는 糊料粘度에 관계 없이 蒸熱時間의 增加와 더불어 染着量 및 固着量이 增加하는 경향을 나타낸 反面, 高反應性인 dichlorotriazinyl系 染料는 20分까지는 增加하였으나, 그 後 減少하는 경향을 보였다.

이러한 現象은 絹 fibroin이 가지고 있는 特定の 아미노산, 예를 들면 세린, 티로신과 같은 수산基, 側鎖에 아미노基를 가지고 있는 알기닌, 히스티딘, 리진 등과 같은 活性基와 反應하여 에테르結合 또는 아미노結合을 함에 있어서, 蒸熱處理를 함에 따라 이러한 反應이 進행되는 과정이라 볼 수 있다. 다시 말하면, 蒸熱

함에 따라 纖維 및 捺染糊가 수분을 吸收하고 蒸氣溫度에 의해 팽윤함으로써 纖維分子는 熱運動이 활발해지는 것과 동시에 捺染糊中の 染料는 섬유 表面으로 移動되어 섬유 表面에 染着된 後 섬유 内部로 擴散되어 纖維와 染料간의 結合이 進行되는 過程이라 말할 수 있다.

이러한 現象을 구체적으로 調査하기 위하여 長時間 蒸熱處理한 結果를 Fig. 4에 나타냈다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이, 初期에는 蒸熱時間의 增加에 따라 급격한 染着量 및 固着量을 알 수 있으며, 20分 경과 후에는 서서히 감소하는 경향을 보이고 있다. 따라서 이러한 高反應性인 染料는, 短時間 蒸熱處理를 하여도 비교적 많은 染着量 및 固着量을 지니고 있다는 事實로 보아, 捺染糊中の 染料가 纖維에의 移動 및 染着速度가 비교적 빠름을 示唆하고 있고, 短時間에 容易하게 平衡狀態에 도달함을 알 수 있다.

한편, 一定한 糊料粘度下에서 chlorotriazinyl系 染料의 染着量과 固着量의 比를 Fig. 5에 나타냈다. 蒸熱時間에 관계없이 두 染料 모두 90%以上の 높은 固着率을 나타내고 있음으로 보아, 絹纖維와 反應性染料와의 反應은 結合力이 강한 共有結合이 지배적이라는 사실을 立證하고 있다. 또한 이러한 強健한 結合은 우수한 濕潤堅牢度를 얻을 수 있다는 것을 示唆하고 있다. 여기에 대한 結果는 (4)項에서 記述하기로 한다.

### (2) 糊料粘度에 의한 染着量 및 固着量

糊料粘度에 의한 染着量 및 固着量을 Fig. 6~7에 나타냈다. 그림에서 보는 바와 같이 어느 染料나 糊料

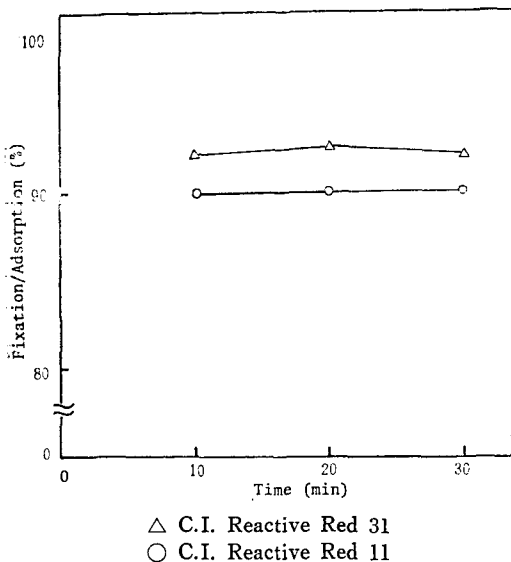


Fig. 5. Ratios of fixation to adsorption in 340 cp.

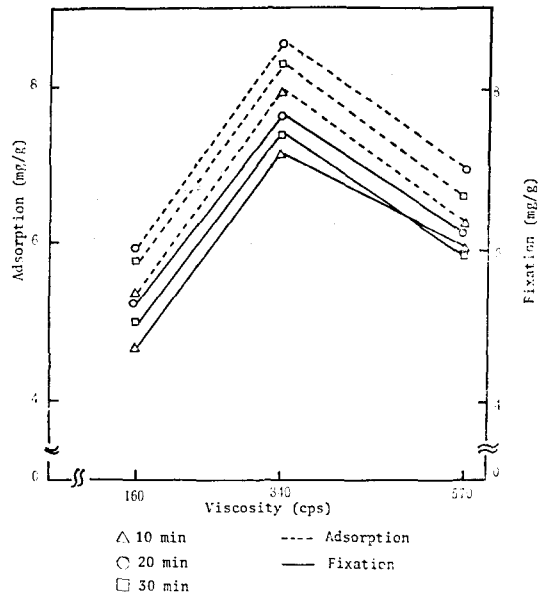


Fig. 6. Effect of viscosity of paste on adsorption and fixation of C.I. Reactive Red 11.

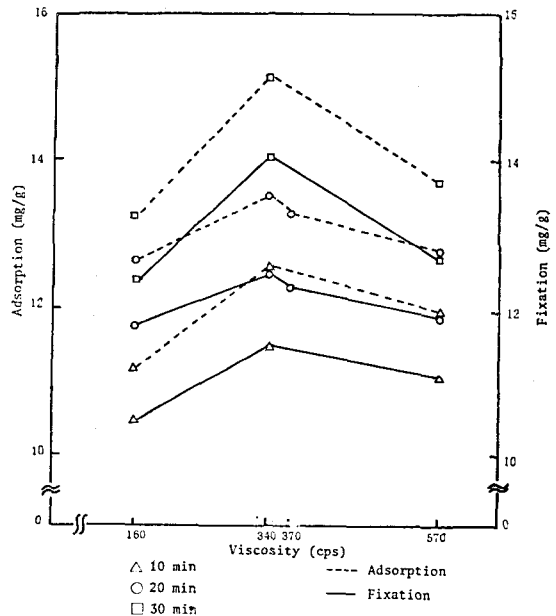


Fig. 7. Effect of viscosity of paste on adsorption and fixation of C.I. Reactive Red 31.

의 粘度 340 cp에서 가장 많은 染着量 및 固着量을 나타내었다. 이와같은 현상은 捺染糊의 粘度가 커지게 되면, 捺印時 絹布에 대한 捺染糊의 附着量이 많아지게 됨으로써 染料分子 또한 많이 存在하게 되어 다음 工程인 蒸熱處理에서 纖維와 染料간의 結合을 할 수 있는 確率이 커지기 때문이라 사료된다. 그러나 粘度

가 어느 이상 높아지게 되면,糊固型の 함유량이 많아지게 되어 染料가 섬유内部로의 移動이 늦어지게 되어 結果적으로 染料의 浸透에 장애를 받아 染着量이 낮아진다고 볼 수 있다. 다시 말하면, 染料가 섬유内部로 浸透하지 못한 많은 染料分子가 섬유 表面層에 남아 있다가 水洗過程에서 糊料의 脫落과 함께 빠지게 된다고 볼 수 있다. 또한 糊料粘度가 어느 이상 높아지게 되면, 糊料의 皮膜現象이 더 강하게 形成되어 染料가 섬유表面으로부터 섬유内部로의 移動이 더 크게 妨害를 받게 되어 糊料粘度 340 cp보다는 570 cp에서 染着量 및 固着量이 減少하는 現象을 나타낸다고 思料된다. Fig. 7에서 보는바와 같이, 糊料粘度 370 cp로 捺印하고 20分間 蒸熱處理한 結果, 340 cp보다는 약간 적고 570 cp보다는 많은 染着量 및 固着量을 나타낸 것으로 보아, 糊料粘度 340 cp 부근이 最大의 效果가 있다고 볼 수 있다.

### (3) 알칼리 濃도에 의한 染着量 및 固着量

Fig. 8은 monochlorotriazinyl系 反應性染料로  $\text{NaHCO}_3$  첨가량을 변화시켜, 알칼리濃도에 의해 染着量 및 固着量에 미치는 영향에 관하여 나타낸 것이다. 알칼리濃도가 增加함에 따라 染着量 및 固着量이 增加하며, 捺染糊 100g에 對하여 첨가한  $\text{NaHCO}_3$  2g 前後에서 가장 높은 染着量 및 固着量을 가지며, 그 후 減少하는 경향을 볼 수 있다. 이러한 事實로 보아, 알칼리濃도가 染着量 및 固着量의 重要한 factor의 하나임을 알 수 있다. 이것은 前述한 바와 같이, 染料와 纖維間

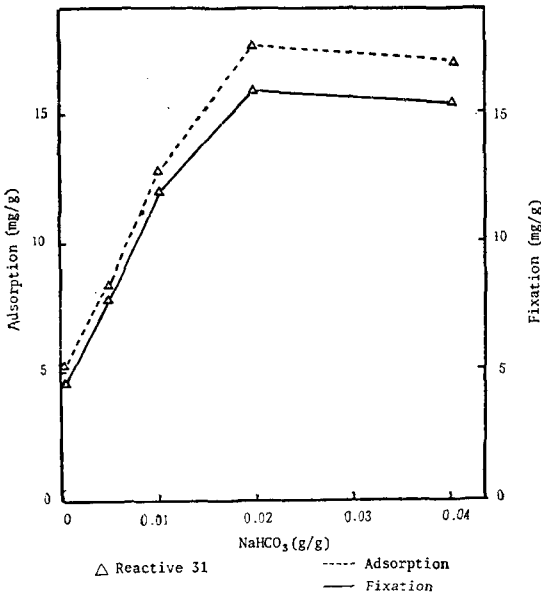


Fig. 8. Effect of alkali concentration on adsorption and fixation.

의 反應結合, 즉 絹의  $-\text{OH}$ 基 또는  $-\text{NH}_2$ 基와 反應性染料와의 親核置換反應 過程에 있어서 알칼리의 存在下에 結合이 이루어진다고 볼 수 있다. 그러나 알칼리濃도가 過多해 지면, 染料의 加水分解가 不必要하게 일어나 絹과 結合할 수 있는 捺染糊中の 染料分子가 적어지게 되어, 結果적으로 섬유表面 및 内部로의 染料分子의 吸着 및 浸透가 적어지게 되어 染着量 및 固着量이 減少하게 된다고 思料된다. 또한 알칼리가 전혀 첨가하지 않을 때에도 약간의 染着量 및 固着量이 있다는 事實에 주목할 必要가 있다. 이 點에 관해서는 vinylsulfone系 反應性染料와 比較하여 第Ⅱ報에서 說明하기로 한다.

### (4) 染色堅牢度

消費科學物 側面에서 絹에 대한 反應性染料의 하나인 chlorotriazinyl系 染料의 利用度를 調査하기 위하여 각종 染色堅牢度中, 세탁, 땀, 日光견뢰도를 調査한 結果를 表 2, 3에 要約하였다. 여기서 세탁 및 땀 견뢰도인 경우, 汚染의 정도는 添付絹布와 添付綿布로 부터 標準灰色色表에 의해 判定하였으나, 變退色인 경우는 判定이 곤란하여 color spectrophotometer로 다음에 나타낸 色差式을 이용하여 等級을 求하였다.

$$\Delta E = [(4L)^2 + (4a)^2 + (4b)^2]^{1/2}$$

$$\text{但, } L = 100\sqrt{Y}$$

$$a = \frac{175(1.02X - Y)}{\sqrt{Y}}$$

$$b = \frac{70(Y - 0.847Z)}{\sqrt{Y}} \quad (1)$$

$$4(V_x, V_y, V_z) = 40\{[(0.234Y_r)^2 + \{4(V_x - V_y)\}^2 + \{0.40(V_z - V_x)\}^2]\} \quad (2)$$

즉, Hunter色差式(eq. 1)에서  $\Delta V_x, \Delta V_y, \Delta V_z$ 를 求한 후 Adams色差式(eq. 2)에 代入하여 色差를 구하여 KS 等級表로 부터 染色堅牢度 等級을 求하였다.

表 2.3에서 보는바와 같이, 세탁견뢰도는 두 染料 모두 4~5等級으로 뛰어난 견뢰도를 지니고 있다. 이것은 세탁時 染料가 거의 流出되지 않음을 意味하며, 이러한 原因은 Fig. 5에서 추측할 수 있는 것으로 反應性染料와 絹섬유간의 강한 化學結合, 즉 共有結合을 主로 하기 때문이라 思料된다.

한편 日光堅牢도는 비교적 낮은 等級을 보여 주고 있다. 이것은 染料의 化學구조가 光化學反應을 받아 變化하기 쉽다는 것을 意味한다. 일반적으로 日光堅牢도는 染料의 化學構造가 가장 큰 영향을 미치며, 섬유 중에서의 染着상태 또는 染色助劑와의 상호작용도 무시할 수 없다고 알려져 왔다(飯島, 1964). 本研究에서는 糊料粘度 및 蒸熱時間에 따른 染着量 및 固着量

**Table 2.** Color Fastness of C.I. Reactive Red 31.

Viscosity (cp)	Steaming time (min)	Washing			Light	Sweat					
		Fading	Pollution			Fading		Pollution			
			annexed silk	annexed cotton		Acid	Alkali	Acid		Alkali	
								annexed silk	annexed cotton	annexed silk	annexed cotton
160	10	4-5	5	5	3	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4-5
	20	4-5	5	5	4	3-4	3-4	4-5	4-5	4-5	4
	30	4-5	5	5	3	4	3-4	4-5	4-5	4	4
340	10	3-4	5	5	3	4-5	4	4-5	4-5	4	4
	20	4-5	5	5	3	3-4	3-4	4-5	4-5	4	4
	30	4	5	5	3	4	4	4-5	4-5	4-5	4-5
570	10	5	5	5	3	4-5	4-5	4-5	4-5	4	4-5
	20	3-4	5	5	3	4	4-5	4-5	4-5	4	4
	30	4-5	5	5	3	4	3-4	4-5	4-5	4-5	4

**Table 3.** Color Fastness of C.I. Reactive Red 11.

Viscosity (cp)	Steaming time (min)	Washing			Light	Sweat					
		Fading	Pollution			Fading		Pollution			
			annexed silk	annexed cotton		Acid	Alkali	Acid		Alkali	
								annexed silk	annexed cotton	annexed silk	annexed cotton
160	10	4	5	5	3	4-5	4	2-3	3	4-5	4-5
	20	3-4	5	5	3	4-5	4-5	2-3	3	4-5	4
	30	4-5	5	5	3	4-5	4	2-3	3	4-5	4
340	10	4	5	5	3	4-5	4	2	2-3	4	3
	20	4	5	5	3	4-5	4	2	2-3	4	3
	30	3-4	5	5	3	5	4-5	2	2-3	4	3
570	10	4-5	5	5	3	4	4-5	2	2-3	4	3
	20	4	5	5	3	5	4-5	2	2-3	4	3
	30	4	5	5	3	4	4-5	2	2-3	4	3-4

의 변화는 큰 차이를 보이고 있으나, 染色堅牢度の變化는 전혀 없는 것으로 보아, 染料의 化學構造의 特性만이 染色堅牢도에 영향을 미친다고 볼 수 있다.

담 堅牢도를 보면, mono chlorotriazinyl系 染料는 비교적 좋은 結果를 얻었으며, dichlorotriazinyl系 染料는 汚染面에서는 만족한 結果를 얻지는 못하였다. 그러나 變退色面을 고려해 보면, 비교적 높은 等級을 나타낸 것으로 보아 實用上 큰 문제는 없다고 思料된다. 이것은 沱액에서 크게 脱落이 지지 않는다는 것을 意味한다. 또한 酸性 沱액과 알칼리性 沱액에서의 堅牢度を 비교해 보면, monochlorotriazinyl系 染料는 비슷한 경향을 보였으나, dichlorotriazinyl系 染料는 알칼

리에서 보다 酸性에서 汚染이 심한 것을 볼 수 있다. 이러한 事實은 dichlorotriazinyl系 染料가 酸보다는 알칼리에서 더 安定함을 示唆하고 있다.

以上 絹織物에 대하여 反應性染料中 chlorotriazinyl系 染料에 의한 堅牢度 및 蒸熱時間, 糊料의 粘度, 알칼리 濃度에 따른 染色量 및 固着量을 測定하여 絹에 대한 反應性染料의 捺染特性에 관하여 考察하였다.

일반적으로 捺染은 浸染에 비해 여러 단계의 工程을 要하며 어려운 問題點을 많이 내포하고 있다. 그러나 多樣한 색상 및 우수한 디자인 效果를 내기 위하여, 또한 絹製品의 高級化 要求에 의해 捺染製品의 수요가 날로 증가하는 추세이므로 여기에 대하여 많은 研究가

進行되어야 하겠다.

## 적 요

反應性染料중 chlorotriazinyl系 染料로 絹織物에 捺染加工하여, 蒸熱時間, 糊料의 粘度, 알칼리濃度에 의한 染着量 및 固着量을 測定하여 絹에 대한 反應性 染料의 捺染特性에 關하여 研究한 結果를 다음과 같이 要約한다.

1) 蒸熱時間과 더불어 染着量 및 固着量은 증가하였으며, dichlorotriazinyl系 염료는 20분부근에서 最大值를 나타내었다.

2) 固着率은 90%以上으로 높은 固着率을 나타내었다.

3) 糊料의 粘度에 따라 染着量 및 固着量은 달라지며, 적당한 粘度가 必要함을 示唆한다.

4) 알칼리 농도는 糊料 100g에 대하여  $\text{NaHCO}_3$  2g

을 첨가하였을 때 染着量 및 固着量이 가장 높았다.

5) 染色견뢰도中, 실용상 가장 중요한 세탁견뢰도가 매우 높았다.

## 引用文獻

Brown. J.C., J. Soc. Dyers Colourists, 76, 536 (1960).

飯島俊郎, 工化(日), 67, 46 (1964).

日本纖維學會編, 纖維便覽, 原料編, 丸善 (1967).

Ajisawa. A., Sen-i Gakkaishi, 24, 61 (1968).

志多野義夫, 纖維(日), 21, 38 (1969), 25, 59 (1973).

Kissa. E, Text. Res. J., 39, 134 (1969).

日本學術振興會, 染色加工第120委員會編, 新染色加工講座, 共立出版社 (1972).

井上重曲編, 實用染色講座, 色染社 (1980).

北條舒正編, 續絹絲の構造, 信州大學纖維學部 (1980).

皆川基, 絹の科學, 關西衣生活研究會 (1981).