

## Vat 염료에 의한 견섬유의 염색에 관한 연구

황은경 · 김문식 · 이동수 · 최삼룡

한국견직연구원

### Dyeing on Silk with Vat Dye

Eun Kyung Hwang, Moon Sik Kim, Dong Soo Lee and Sam Yong Choi

Korea Silk Research Institute, Chin-ju, Korea

#### Abstract

Dyeing on silk with vat dyes which shows good color fastness at strong alkaline conditions were newly examined. The optimum conditions of dyeing bath to prevent the damage on the tensile strength and elongation were sodium hydroxide(NaOH) 10 g/l, sodium hydrosulfite( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) 20~22 g/l, for 30 min at 50°C. The color yield of silk fabrics was increased according to the concentration of NaOH and  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , but decreased at higher concentration than that of NaOH 10 g/l and  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  22 g/l. The vat dyeings showed excellent color fastness against washing and light, compared with the conventional dyeings.

Key words : Vat dye, silk, silk fabric, color fastness

## 서 론

견직물의 염색에 가장 많이 활용되고 있는 산성 염료는 염색법은 간단하지만 일광 및 세탁견뢰도가 우수하지 못하므로 우수한 염색견뢰도가 요구되는 경우에는 합금속염료가 주로 이용되고 있다. 그러나 견의 염색에 있어서 염색견뢰도 저하의 가장 큰 요인이자 할 수 있는 표면 염착을 방지하기 위해서는 견섬유 내부까지 염료 분자를 충분히 확산, 고착시켜야 하며, 이에 따라 염색 온도가 90°C 이상이 되어야 할 뿐 아니라 장시간 염색하여야 한다. 특히 흑색염료나 2:1형 금속착염료 등 염료 분자가 큰 경우 염색 온도는 더 높아야 한다.

고온에서의 장시간 염색은 에너지 소모가 많고, 견의 손상을 초래하게 되어 이상섬유(毛羽)가 발생하거나 촉감이 나빠지게 되므로 이러한 결점을 방지하기 위해서는 염색 온도를 낮추는 새로운 염색법이나 vat 염료와 같은 저온염색이 가능한 고견뢰성 염료를 사용하여야 한다.

셀룰로오스 섬유 염색에 이용되는 고견뢰성 염료인 건염염료(vat 염료)는 강알칼리와 환원제가 다량 사용되기 때문에 견섬유가 손상되기 쉬우므로 vat 염료에 의한 견섬유의 염색은 알칼리에 의한 가수분해와 환원제에 의한 손상을 경감시킬 수 있는 특별한 염색 조건의 확립이 필요하다. 日本纖維新聞(1990)에는 염색 온도 50~55°C, 약알칼리 하에서 염착성이 우수한 개량형 인디고 염료와 중성-약산성염 중에서 별도의 조제를 사용하지 않고 염색이 가능한 수용성 vat 염료를 이용하여 견의 건염염색을 실시한 예가 소개되어 있다.

Vat 염료는 화학 구조에 따라서 indigo, antraquinoid, phthalocyanine계의 3종류로 분류되고, 각 염료의 환원 거동과 염착 거동이 다르기 때문에 가장 양호한 결과가 얻어지는 염색 조건을 설정할 필요가 있다. 일반적으로 염색 온도나 전해질 및 알칼리의 투입량에 따라 IN, IW, IK, 특별법의 4가지 염법으로 분류되며, 각 염법은 염료에 따른 leuco염의 용해성, 흡착속도, 흡착율과 섬유와의 친화력에 따라서 염료의 환원, 용해에 필요한 충분한 알칼리량과 염색온도, 전해질

의 첨가 등 최적의 조건을 설정하여야 한다.

일반적으로 염색후 피염물을 염욕에서 즉시 꺼내지 않고 염욕 속에 방치하여 서서히 냉각하는 것이 염색견뢰도가 향상된다고 알려져 있는 데, 이것은 냉각 도중에도 염료의 침투·확산이 섬유 내부로 진행되고, 염착된 염료 분자의 회합이 촉진되기 때문에 섬유로부터의 탈착이 어렵게 되어, 염색물의 염색견뢰도가 향상되는 것이다. 加藤(1987)은 염색 후 미고착염료와 염색조제가 잔류하지 않도록 충분히 수세하여야 하며, 수세가 불충분하면 세탁 및 마찰견뢰도가 저하되고, 이염사고가 생기기 쉽다고 하였다.

본 연구에서는 제반 염색견뢰도가 우수한 vat 염료를 이용하여 견직물을 염색하고자 염욕 내 알칼리와 환원제의 양, 염색온도 등에 따른 염색성과 염색견뢰도를 시험하여 최적의 염색조건을 설정하였으며, 그 결과를 기초로 견섬유의 고견뢰성 염색의 가능성을 검토하였다.

## 재료 및 방법

### 1. 시료

試料는 시판중인 Crepe de Chine(CDC)(경사: 21중/3합, 무연, 128本/in, 위사: 21중/3합, 110本/in, 2700S/Z) 직물을 90°C에서 20분간 팽윤시키고 수세한 후 사용하였다.

### 2. 시약 및 염료

실험에 사용한 acetic acid(CH<sub>3</sub>COOH), sodium hydroxide(NaOH), sodium hydrosulfite(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), sodium chloride(NaCl), sodium peroxoborate tetrahydrate(NaBO<sub>3</sub> · 4H<sub>2</sub>O)는 시판 실험용 試藥을 그대로 사용하였으며, 본 實驗에 使用된 染料의 화학 구조는 Table 1과 같다.

### 3. 염색

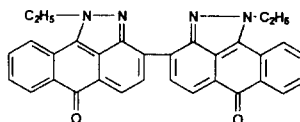
染料 濃度 5% o.w.f., 浴比 1:100, NaOH 1~14 g/l, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 2~24 g/l, 40~70°C, NaCl 60 g/l의 조건으로 染色하였다. 染色된 試料는 NaBO<sub>3</sub>로 산화시키고 acetic acid로 酸通한 후 90°C에서 10분간 soaping하고 水洗, 乾燥하였다.

### 4. 강신도 측정

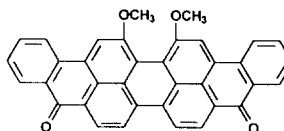
염색물의 강신도는 강신도시험기(Autograph AGS 500A, Shimadzu, Japan)을 이용하여 KS K 0520 cut strip법으로 측정하였다.

Table 1. The chemical structure of dyes.

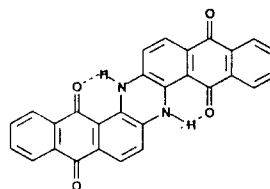
#### C. I. Vat Red 13( 70320)



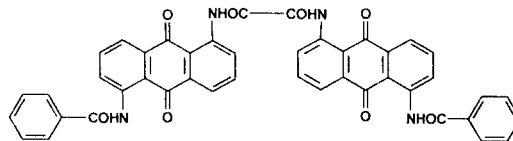
#### C. I. Vat Green 1( 59825)



#### C. I. Vat Blue 4(69800)



#### C. I. Vat Yellow 11( 65405)



### 5. 염착량의 측정

染色濃度는 CCM(Color Eye 3100, Macbath, USA)을 利用하여 各 波長帶의 反射率을 測定하고 最大吸收波長의 表面反射率로부터 다음의 Kubelka-Munk에 따라 計算하였다.

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

여기서, R은 最大吸收波長에서의 表面反射率(0<R<1)이며, K는 吸光係數, S는 散亂係數이다.

### 6. 염색견뢰도 시험

日光堅牢度는 Xenon lamp Fade-O-meter(Xenon

Tester, Shimadzu, Japan)을 이용하여 KS K 0700에 規定된 方法으로 試驗하였으며, 洗濯堅牢度는 KS K 0430 A2法에 따라 試驗하였다.

### 결과 및 고찰

#### 1. 알칼리의 영향

Vat 염료는 물에 녹지 않는 염료로서 섬유에 대한 친화성이 낮아 염료 그대로는 염색에 활용될 수 없지만, 알칼리성 환원욕에서 염료를 환원시켜 얻어지는 leuco

화합물은 물에 잘 녹을 뿐 아니라 섬유에 대하여 강한 친화성을 갖기 때문에 염색이 가능하며, 염색 후 공기 중에 노출시키거나 산화제로 산화시키면 불용성의 염료로 복귀하므로 다른 염료보다 염색건뢰도가 우수한 염색물을 얻을 수 있다. 그러나 vat 염료는 염료 중 가장 우수한 건뢰도를 가지고 있지만 염법이 복잡하고 염반이 생기기 쉬우며 흡진율이 떨어지는 결점이 있다.

Vat 염료는 염욕내에서 leuco salt 형태로 변화되면 pH에 민감한 반응을 나타낸다. 또 분자량이 크기 때문에 van der Waals 힘이 염착에 크게 작용하고, 염료가 염욕중에서 콜로이드 상으로 거동하려는 경향이 강하게 되며, 이러한 현상으로 인하여 섬유 표면에서 염료

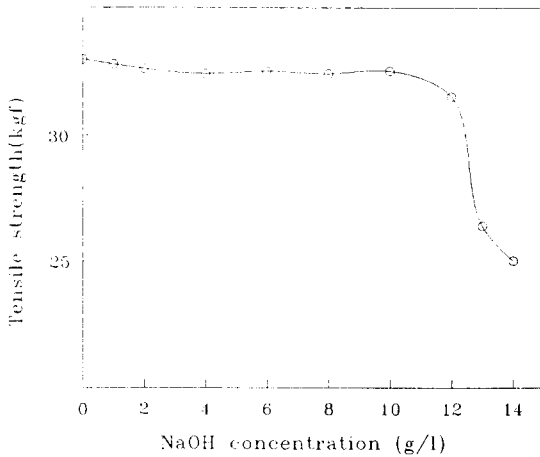


Fig. 1. Effects of NaOH concentration on the tensile strength of silk fabrics, while  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  was 10 g/l

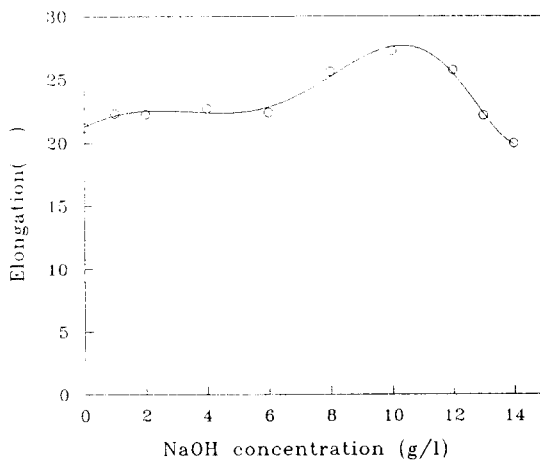
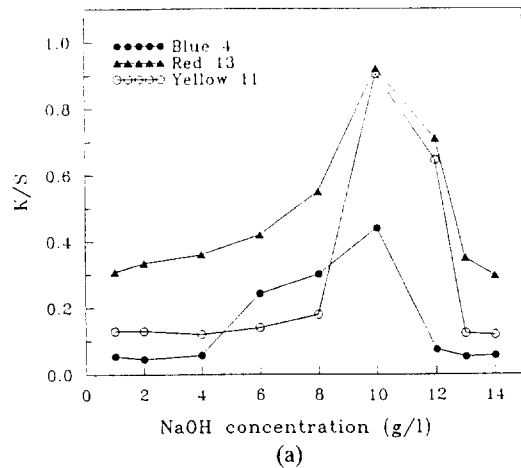
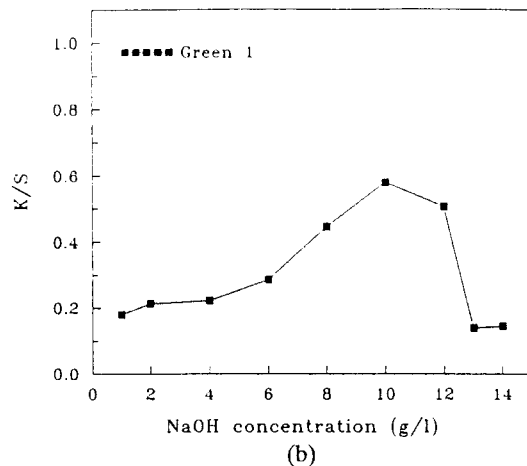


Fig. 2. Effects of NaOH concentration on the elongation of silk fabrics, while  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  was 10 g/l



(a)



(b)

Fig. 3. Effects of NaOH concentration on color yield IK and IN type vat dyes to silk fabrics, while  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  was 10 g/l

의 흡착이 단분자상으로 형성되기 어려워짐은 물론 섬유 내부로의 확산도 어렵게 된다. 또, 알칼리 농도가 낮으면 표면 흡착은 증가하나 섬유와의 반응 속도가 감소하고, 분자내 전이 반응(enol-keto)에 의하여 염착성이 나빠지므로 알칼리의 첨가량은 일정한 pH(13~13.5)를 유지할 수 있도록 하여야 하며, 표면 흡착속도를 높이기 위하여 염색 온도를 낮추어야 할 필요가 있다.

그림 1과 2는 CDC를 NaOH 1~14 g/l, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 10 g/l, 염료 농도 5%(o.w.f)로 50°C에서 30분간 염색한 시료의 강신도 변화를 나타낸 것이다. NaOH 농도 12 g/l까지 강도는 거의 변화하지 않았으나 그 이상의 농도에서는 급격히 감소하였다. NaOH의 농도를 높게 하면 섬유 내 염료의 확산 속도는 증가하지만 섬유가 손상되기 쉬우므로 견 섬유의 손상을 최소로 하기 위한 최적 조건은 NaOH 농도 10~12 g/l로 생각된다. 또 신도는

NaOH의 농도가 높아질수록 서서히 증가하다가 10 g/l에서 가장 높았고, 그 이상의 농도에서는 감소하였다.

그림 3은 CDC에 대한 염료의 염착거동을 K/S값으로 나타낸 것이다. NaOH의 농도가 증가할수록 염착량은 대체로 증가하지만, 8 g/l이상의 농도에서 염착량은 급격히 증가하여 10 g/l에서 최대염착량이 나타났고, 그 이상의 농도에서는 염착량이 감소하였다. NaOH의 농도가 낮을 때에는 leuco염의 가수분해에 의하여 vat산의 생성과 분자내 전이(enol-keto)반응이 일어나고, 이때 생성된 vat산과 keto형의 염료는 용해도가 낮고, 산화에 대하여 안정하기 때문에 섬유 표면에 대한 흡착과 섬유 내부로의 확산이 감소되어 염착성이 낮게 나타나는 것으로 생각된다. 또 NaOH 12 g/l 이상의 농도에서는 염료의 가수분해로 인한 acrylamino기의 검화반응과

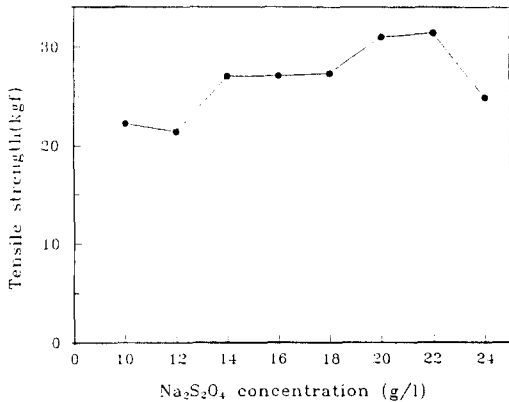


Fig. 4. Effects of Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> concentration on the tensile strength of silk fabrics, while NaOH was 10 g/l

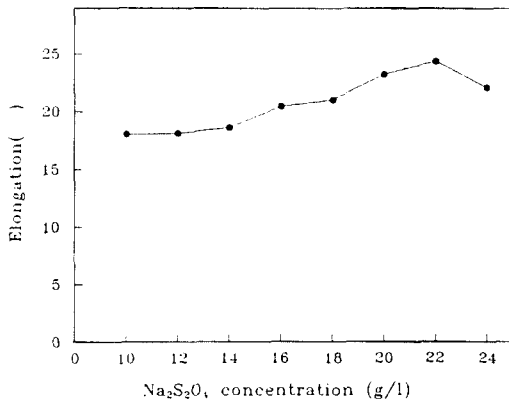


Fig. 5. Effects of Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> concentration on the elongation of silk fabrics, while NaOH was 10 g/l

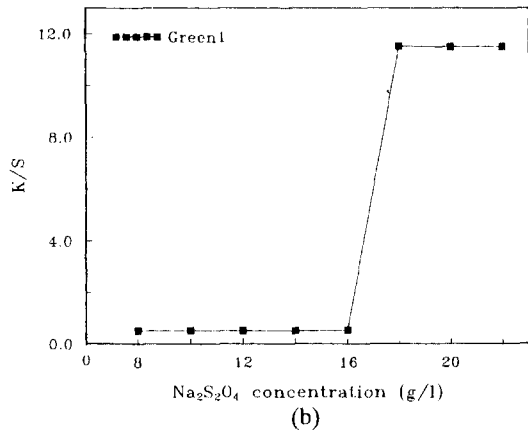
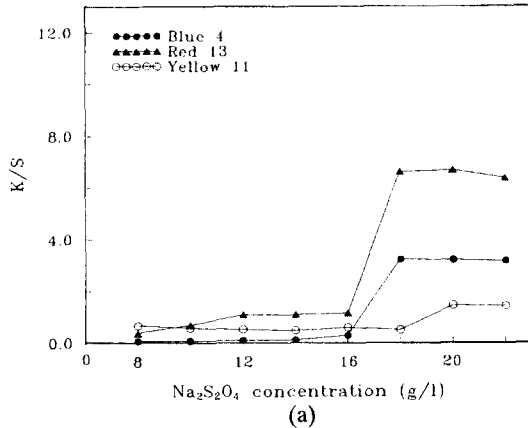


Fig. 6. Effects of Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> concentration on color yield of IK and IN type vat dyes to silk fabrics, while NaOH was 10 g/l  
(a) IK type (b) IN type

탈할로젠화 반응에 기인하는 결정 석출 등으로 인하여 염착성이 저하하는 것으로 생각된다.

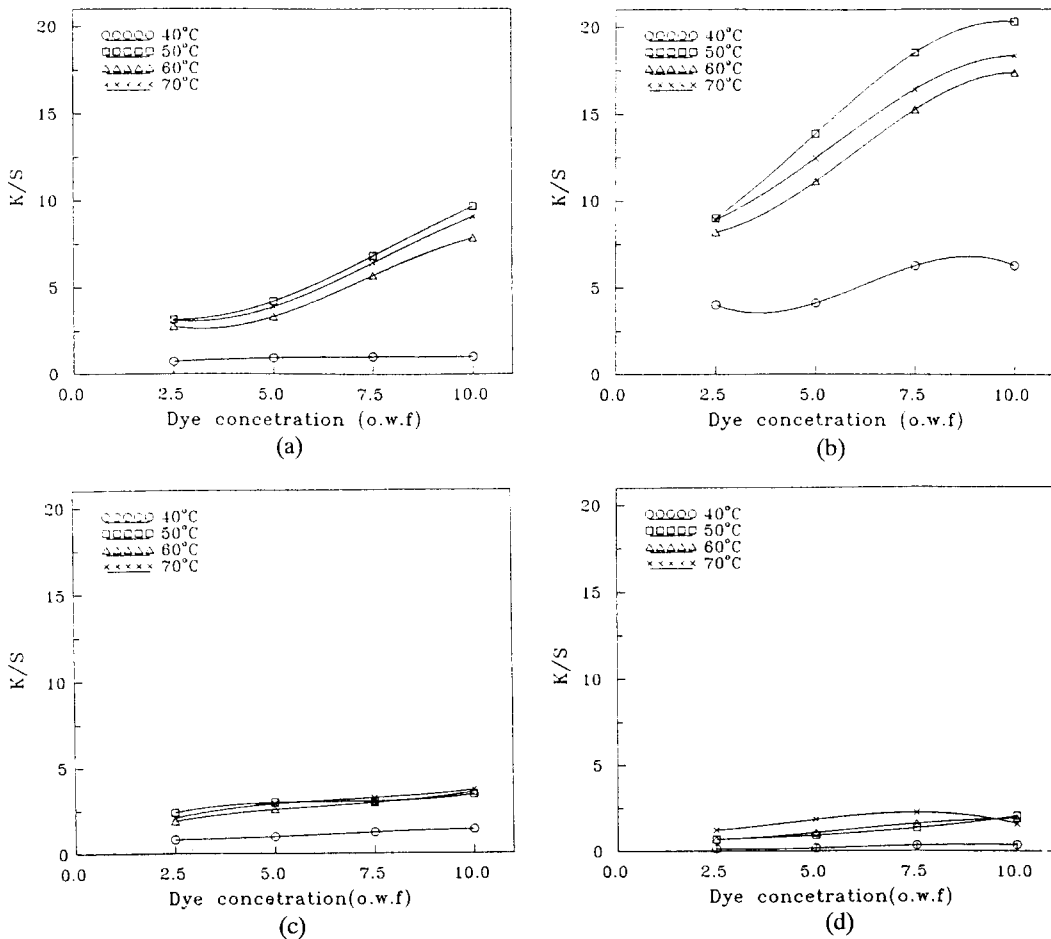
따라서 건의 강신도 저하를 최대한 방지하면서 염착량을 증가시키기 위한 NaOH의 농도는 10 g/l가 적당할 것으로 생각된다.

**2. 환원제의 영향**

Vat 염료와 섬유의 결합은 수용성으로 환원된 leuco 화합물이 섬유에 대하여 흡착되는 공정이 중요하고, 이러한 leuco 화합물의 흡착기구는 직접염료의 흡착기구와 거의 같은 것으로 알려져 있다. 또 vat 염료와 섬유 사이에는 비극성 van der Waals 결합과  $\pi$  형 수소결합의 두 가지 결합이 크게 관여한다.

Fig. 4와 5는 CDC 직물을 NaOH 10 g/l,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  8~22 g/l, 염료 농도 5% o.w.f.로 50°C에서 30분간 염색한 시료의 강신도 변화를 나타낸 것이다. 시료의 강도와 신도는  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  농도 14 g/l까지 일정한 값을 유지하지만  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  농도가 그 이상으로 증가할수록 점차 증가하여 22 g/l에서 최대치를 보이고 22 g/l 이상의 농도에서는 급격히 감소하고 있다. 따라서  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  농도 22 g/l 이상의 농도에서는 시료가 알칼리 환원욕에 의하여 손상이 일어나는 것으로 생각된다.

Fig. 6에는 위와 같은 조건하에서 염색한 CDC 직물의 염착 거동을 K/S값으로 나타낸 것이다.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  농도가 증가함에 따라서 염착량은 증가하지만,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 의 농도 10 g/l이하에서는 결정 석출이 일어났으며, 18 g/l



**Fig. 7.** Relation between dye concentration and color yield of silk fabrics at various temperature. (a) Red 10 (b) Green 1 (c) Blue 4 (d) Yellow 11

의 농도까지는 염착 효율이 낮은 결과를 나타내었다. 이러한 현상은 vat 염료는 분자 내에 2개 이상의 carbonyl기를 가지고 있는 수불용성 색소이고, quinone 형의 염료가 환원제에 의하여 환원되어 hydroquinone 형으로 되고 NaOH 존재 하에서 leuco염으로 되어 섬유와의 친화력이 높아지므로, 환원제의 불충분으로 인하여 염료의 환원이 충분히 이루어지지 않아서 leuco염이 불안정하게 되기 때문이라고 생각된다.

환원제 농도 18 g/l 이상의 농도에서는 염료의 흡착율이 급격히 증가하여 20~22 g/l에서 최대염착량을 보이며, 그 이상의 농도에서는 오히려 염료의 흡착량이 감소하였다. 환원제의 양이 지나치게 많아지면 과환원이 일어나고, 이러한 과환원은 염색 농도와 색상의 편차에 의한 불균염, 염색의 재현성 등에 문제가 발생하게 된다. 이러한 과환원은 염욕의 환원전위가 vat염료의 leuco전위에 비하여 너무 낮은 경우에 발생하는 것으로 알려져 있다(安部, 今田, 1989).

Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 24 g/l 이상의 농도에서는 과잉의 환원제로 인한 과환원으로 인하여 vatting 상태의 색상이 정상 환원때의 색상과 달라지고(Red 13; Blue→Brown), 염착성도 저하하였다. 이상의 결과에서 NaOH 10 g/l, 온도 50°C에서 최대염착량을 달성하기 위한 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 농도는 20~22 g/l가 적당할 것으로 생각된다.

### 3. 온도의 영향

Fig. 7은 최적 조건인 NaOH 10 g/l, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 20 g/l

의 조건으로 40, 50, 60, 70°C에서 염색한 CDC 직물의 염료 농도에 대한 염착 거동을 K/S값으로 나타낸 것으로서, 50°C에서 최대염착량이 나타났고, 염료 농도에 따라 염착량은 거의 직선적으로 증가하고 있다. 그러나 환원 온도가 낮은 경우(40°C)에는 염착량이 적고, 염료 농도가 증가하여도 염착량은 거의 일정한 경향을 보이고 있다. 이것은 분자내 전이 반응에 의하여 염료의 용해도가 낮아지고, 산화에 대해서 안정성을 가지기 때문이라고 생각된다. 환원 온도가 60°C 이상인 경우에는 50°C인 경우와 비슷한 염착 거동을 보이나, 환원 온도가 높은 경우에 발생하는 과환원, acylamino기의 검화반응, 탈할로겐화 반응 등에 기인하여 염료 입자가 뭉친 상태로 석출이 일어났고, 염착

**Table 3.** Fastness to Xenon arc lamp light of dyed silk fabric

Method	Dye			
	Red 13	Green 1	Blue 4	Yellow 11
A	3	5	5	5
B	5	-	5	5
C	4	5	5	5
D	5	-	5	5

A : NaOH 10 g/l, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : 20 g/l

B : NaOH 10 g/l, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : 20 g/l, NaCl 60 g/l

C : NaOH 10 g/l, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : 22 g/l

D : NaOH 10 g/l, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : 22 g/l, , NaCl 60 g/l

**Table 2.** Fastness to washing of dyed silk fabric

Method	Dye	Red 13	Green 1	Blue 4	Yellow 11
A	Effect on pattern	4(B)	3(B)	3(R)	3(B)
	Cotton staining	4~5	4~5	4~5	4~5
	Silk staining	4~5	4~5	4~5	4~5
B	Effect on pattern	4(B)	-	4(R)	3(Y)
	Cotton staining	4~5	-	4~5	4~5
	Silk staining	4~5	-	4~5	4~5
C	Effect on pattern	4(B)	4(Y)	4(R)	3(Y)
	Cotton staining	4~5	4~5	4~5	4~5
	Silk staining	4~5	4~5	4~5	4~5
D	Effect on pattern	4(B)	-	4(R)	3(Y)
	Cotton staining	4~5	-	4~5	4~5
	Silk staining	4~5	-	4~5	4~5

A : NaOH 10 g/l, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : 20 g/l

B : NaOH 10 g/l, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : 20 g/l, NaCl 60 g/l

C : NaOH 10 g/l, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : 22 g/l

D : NaOH 10 g/l, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> : 22 g/l, , NaCl 60 g/l

성도 다소 저하하였다.

#### 4. 염색견뢰도

Table 2와 3은 최적 조건에서 염색한 시료의 세탁 견뢰도와 일광견뢰도를 나타낸 것으로써, 세탁견뢰도는 변퇴색은 3~4급, 오염은 4~5급으로 대체로 우수하였고, 전해질 첨가에 의한 영향은 거의 없었다.

일광견뢰도는 Red 계열을 제외한 전 색상에서 5급으로 우수하게 나타났으며, 조사시간이 경과함에 따라 퇴색 정도가 큰 Red 13의 색상 변화는 색상환의 시계 방향(Red 13 8.8RP→9.1RP)으로 일어났으며, 명도값(4.1→4.4)은 커지고, 채도값(9.8→9.5)은 작아졌다. 그러나 염색에 전해질을 첨가하여 염색한 경우에는 색상(9.0RP→9.1RP), 명도(3.6→3.7), 채도(9.5→9.4)의 변화가 거의 없으므로 일광견뢰도가 다소 향상된 것으로 생각되며, 다른 색상에서는 색상, 명도, 채도 값은 거의 변화가 없었다.

## 결 론

견섬유의 고온 장시간 염색을 피하고 염색견뢰도를 향상시키기 위하여 vat 염료를 이용하여 염색한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 알칼리성 염색에서 염색할 경우 NaOH 10 g/l까지는 농도가 증가할수록 염착량이 증가하였고, 그 이상의 농도에서는 염착량이 다소 감소하였다.
2. 환원제의 경우 최적 농도는 20~22 g/l였고, 그 이상의 농도에서는 오히려 염착량이 감소하였다.
3. Vat 염료를 이용한 염색으로 저온 염색이 가능하였고, 50°C에서 최대염착량을 보였다.
4. Vat 염료로 염색한 견직물의 세탁견뢰도는 변퇴색 3~4급, 오염은 4~5급으로 나타났으며, 일광견뢰도는 Red 계열을 제외하고 5급으로 우수하였고 전해질의 첨가를 통하여 Red 계열의 일광견뢰도를 다소 개선할 수 있었다.

## 引用文獻

- 安部田貞治, 今田邦彦(1989) 解説染料化學, 染色社, p. 145~146
- Boulton J. and T. H. Horton,(1939) *J. Soc. Dyers and Colourists*, 55 : 481
- 加藤 弘(1987) 絹纖維の加工技術とその應用, 纖維研究社, p.90~109, p.133~140
- 黒木宣彦(1961) 染色工業, 9, 789
- 日本纖維新聞(1990) 1月 22日