

## 질산은 처리된 실크의 환원 발색

정문화 · 이문철<sup>1†</sup>

한국실크연구원, <sup>1</sup>부산대학교 유기소재시스템공학과

### Cathodic Coloration of Silk Fabric Treated with Silver Nitrate

Mun Hwa Jung and Mun Cheul Lee<sup>1†</sup>

Korea Silk Research Institute, Jinju 660-904, Korea

<sup>1</sup>Department of Organic Material Sciences and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received: October 29, 2008/Revised: November 24, 2008/Accepted: April 21, 2009)

**Abstract**— In this article, silk fabric was treated with silver nitrate ( $\text{AgNO}_3$ ) as oxidizing agent, with conditions such as concentration, and treating time, and subsequently treated with reducing agents such as sodium boron hydride ( $\text{NaBH}_4$ ) and sodium sulfide ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) to obtain cathodic coloration. After coloration of silk fabric, dyeing properties (K/S value), colorfastnesses such as wash, rubbing and light, and antibacterial activity property were examined.  $\text{AgNO}_3$  treating time and reducing time did not influence K/S value, whereas the pH value at alkaline region showed a high K/S value of silk fabric. The cathodic colorations of silk fabric with both of reducing agents at  $30^\circ\text{C}$  have excellent color fastnesses. Also the high antibacterial activities were obtained by the treatment with silver nitrate even at 1% of lower concentration.

**Keywords:** silver nitrate, redox-reaction, dyeing property, colorfastness, antibacterial

## 1. 서 론

실크직물의 염색에 가장 많이 활용되고 있는 산성 염료는 염색법은 간단하지만 일광 및 세탁견뢰도가 우수하지 못하므로 이를 보완하기 위하여 합금속 염료가 주로 이용되고 있다. 그러나 실크의 염색에 있어서 염색견뢰도 저하의 가장 큰 요인이라 할 수 있는 표면염착을 방지하기 위해서는 실크 직물의 내부까지 염료 분자를 충분히 확산, 고착시켜야 하며, 이를 위해서는 염색 온도가  $90^\circ\text{C}$  이상이 되어야 할 뿐 아니라 장시간동안 염색하여야 한다.

특히, 흑색염료나 2:1형 금속착염료 등 염료 분자가 큰 경우에는 염색 온도를 더 상승시켜야 하는 단점이 있다. 고온에서의 장시간 염색은 에너지 소모가 많고, 실크의 손상을 초래하게 되어 모우가 발생하거나 촉감이 나빠지게 되므로 이러한 결점을 방지하기 위해서는 저온에서도 고견뢰성을 가지는 염색방법이 개발되어야 한다. 이러한 단점을 개선하기 위하여 섬유 염착과 염료가 반응하여 염색되는

기존의 염색방식에서 탈피하여 산화와 환원 반응시에 일어나는 발색방법을 이용한 염색조건을 검토하였다.

산화제의 사용은 단순히 산화환원 반응에 의한 발색보다는 이와 더불어 기능성까지도 첨가할 수 있는 산화제의 선택이 중요하다. Sergeev 등<sup>1,2)</sup>은 polyacrylate 수용액 중에서 질산은(silver nitrate,  $\text{AgNO}_3$ )과 수소화붕소나트륨(sodium borohydride,  $\text{NaBH}_4$ )의 산화 환원성에 대해 검토하여, 푸른색의 색상을 내는 화합물을 제조하였으며, Hong<sup>3)</sup>은 질산용액의 산화 반응속도에 대해 검토하였다. Ahn 등<sup>4)</sup>은 수용액에서 염화은의 구리 흡착거동에 대해 연구하여 NaCl 용액의 농도를 증가시킬 때, 그 침전된  $\text{AgCl}$ 에 의한 Cu 이온의 흡착량이 증가함을 규명하였다. 또한 Jiang 등<sup>5)</sup>은 면과 폴리에스테르 직물에 부분적으로 은을 도금하여 알칼리 조건하에서 환원시키면 갈색 빛의 색상이 얻어지며, 이를 디자인으로 활용할 수 있음을 밝혔다.

질산은은 산화성이 우수한 산화제로서, 녹는점  $212^\circ\text{C}$ , 비중 4.35이며, 알코올 무수물, 벤젠, 아세톤

<sup>†</sup>Corresponding author. Tel.: +82-51-510-2408; Fax.: +82-51-512-8175; e-mail: leemc@pusan.ac.kr

등에는 잘 녹지 않지만 에테르, 메탄올 등에는 약간 녹는다. 또한 물에는 잘 녹으며, 수용액은 중성이다. 이것은 수용액 중에 생기는 AgOH가 강한 산기임을 나타내며, 쉽게 산화되는 성질로 인하여 여러 가지 환원제를 사용함에 따라 다양한 색상으로 환원발색시킬 수 있으며, 또한 은이 가지고 있는 항균, 탈취, 정전기 방지 등의 기능성도 추가할 수 있는 장점도 가지고 있다. Herra<sup>6)</sup>는 직물에 항균 활성을 도입하기 위하여 은(Ag)과 같은 전이금속을 이용하는 것을 보고하고 있으며, 은은 의학계에서 항생물질로 널리 사용되고 있어 직물의 항균성 도입에 적절한 소재이며 미량으로도 충분한 항균 활성을 지닌다고 보고하고 있다. 또한 Park 등<sup>7)</sup>은 은이 처리된 활성탄소에서 99.9%의 항균 특성을 가진다는 것을 밝혔다. Chung 등<sup>8)</sup>은 세탁과정에서 은콜로이드 용액을 처리하면 항균성을 발휘할 수 있다고 보고하고 있으며, Kim<sup>9)</sup>은 현재 세라믹 생체재료로 각광 받고 있는 hydrox-yapatite에 은을 첨가함으로써 나타나는 항균성에 대해 연구하여 은의 양이 2.5g만 첨가되어도 항균성을 발휘하는 것을 밝혔다.

본 연구에서는 산화와 환원 반응시에 발생하는 색상을 직물의 염색에 응용하고자 하였다. 질산은은 가장 우수한 산화제로서 환원제의 종류를 다르게 하여 반응시키면 천연염색을 한 것과 같은 독특한 색상을 얻을 수 있다.

따라서 비교적 저온의 조건에서도 염색 견뢰도가 우수한 염색특성을 얻기 위하여 실크 직물에 질산은 처리를 한 후 NaBH<sub>4</sub>와 Na<sub>2</sub>S 두 가지 종류의 환원제를 사용하여 환원 발색시켜 염색물의 색 농도(K/S)로부터 질산은 처리 시간, 농도, pH, 환원제의 농도, 환원 시간 등에 미치는 염색성의 영향과 염색 견뢰도, 항균성에 대해서 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료

시료는 시판중인 실크 직물 중에서 Crepe de Chine(CDC, 경사: 21중/3합, 무연, 128올/2.54 cm, 위사: 21중/3합, 110올/2.54 cm, 2700 S/Z) 직물을 90℃에서 20분간 팽윤시키고 수세한 후 사용하였다.

### 2.2 시약

실크의 산화제로서 질산은(silver nitrate, AgNO<sub>3</sub>) 특급시약을 사용하였으며, 환원제로는 수소화붕소나트륨(sodium boron hydride, NaBH<sub>4</sub>) 및 황화나트륨

(sodium sulfide, Na<sub>2</sub>S·H<sub>2</sub>O)의 1급시약을 사용하였다. 또한 pH 4, 7 및 10의 완충용액은 제조된 시판품(1급시약)을 그대로 사용하였으며 pH 13의 완충용액은 수산화나트륨(1급시약)을 사용하여 제조하였다.

### 2.3 실크의 질산은 흡착 처리

질산은 100g을 물 1000 mL에 녹여 은 용액을 만든 후 처리액의 농도는 1, 3, 5 및 7%(o.w.f.)로 하여 30℃에서 각각 5, 10, 15 및 20분간 실크 직물을 침지하여 흡착 처리하였다.

### 2.4 실크의 환원 발색

질산은 처리된 실크 직물을 pH 4, 7, 10 및 13의 완충용액에 5분간 침지한 후, 환원 발색을 위하여 환원제 용액을 5%(w/v)로 농도로 제조하였으며, 용액의 농도를 1, 3, 5, 7%(o.w.f.)로 다르게 하여 30℃에서 5, 10, 15 및 20분간 질산은 흡착 처리한 실크 직물을 환원제 용액에 투입하여 환원 발색을 시켰다.

### 2.5 측색

환원발색된 실크 직물의 염색성을 알아보기 위하여 CCM(Macbeth, Color-Eye 7000A, USA)을 이용하여 광원 D<sub>65</sub>, 관측시야 10°의 조건에서 각 파장대의 반사율을 측정하고 최대흡수파장의 표면 반사율로부터 겉보기 색농도로서 K/S 값을 다음의 Kubelka-Munk식에 의해 구하였다.

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

Where, K : absorption coefficient

S : scattering coefficient

R : reflectance

또한 그 밖의 색 파라미터로서 CIELAB 표색계 L\*, a\*, b\* 및 크로마 C\*, 색상각 h를 측정하였다.

### 2.6 염색견뢰도 시험

#### 2.6.1 세탁견뢰도

KS K 0430 A-1법에 의하여 세탁 가루비누를 사용하여 세탁액을 제조한 후 40℃에서 Launder-O-Meter (Uneoyama Kiko, Textile Dyeing Machinery, Japan)로 30분간 시험하였다.

세탁견뢰도는 세탁시에 첨부한 multifiber를 이용하여 그 오염의 정도를 평가하였다.

### 2.6.2 마찰견뢰도

KS K 0650에 의거하여 마찰견뢰도 시험기(Yasuda Seiki NO416-TMI, Japan)를 사용하여 건습마찰 견뢰도 실험을 행하였다. 견뢰도는 마찰시에 이용한 면포의 오염의 정도로 평가하였다.

### 2.6.3 일광견뢰도

Fade-O-Meter(Yasuda Seiki NO416-TMI, Japan)를 사용하여 제논 아크 램프로 40시간 광조사하여 JIS L 0804법에 의한 grey scale의 색의 변화 정도의 비교로부터 그 견뢰도를 평가하였다.

## 2.7 항균성

평판의 천 배지에 배양된 비 병원성 세균인 그람 음성균의 대장균(*K. pneumoniae*) 및 병원성 세균인 그람 양성균의 황색 포도상구균(*S. aureus*)을 초기 균수를 각각  $1.6(\pm 0.3) \times 10^5$ 와  $1.3(\pm) \times 10^5$ 로 주입한 다음 37°C에서 18시간 방치한 후, 각 시편의 정균 감소율을 구하였다.

$$\text{Bacteria reduction rate (\%)} = \frac{A - B}{A} \times 100$$

Where, A : bacteria number per 1 mL in flask before shaking (0-time)

B : bacteria number per 1 mL in flask after shaking (test-time)

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 반응 메커니즘

Table 1은 다양한 환원제에 의한 환원발색의 반응 메커니즘을 나타낸 것으로서<sup>10)</sup>, 질산은 용액을 탄산나트륨 용액에 가하면 불용성의 흰 화합물인 탄산은이 생성된다. 만약 이 탄산은에 수산화나트륨 용액을 가하면 흰 탄산은이 갈색의 산화은으로 바뀌게 되고, 갈색의 산화은은 염화나트륨과 반응하여 흰색의 염화은으로 된다. 염화은에 많은 양의 암모니아수를 넣으면 착이온, 디아민 은 이온이 형성되면서 녹색이 된다. 이 용액에 브롬화나트륨을 넣으면 연한 노란색의 불용성 브롬화 은이 생기게 되고, 티오황산나트륨은 브롬화은을 녹여 무색의 착이온 디티오슬피네이트은 이온을 만든다. 여기에 요오드화나트륨을 가하면 크림색의 불용성 요오드화은이 생성되고 티오시안산나트륨은 요오드화은을 녹여 무색의 착이온, 디시아노은을 만든다. 황화나트륨을 부가하면 물에 전혀 녹지 않는 검은색의 황화은이 생성된다.

Table 1. Redox reaction mechanism of coloration of silver<sup>10)</sup>

$2\text{AgNO}_3(\text{s}) + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s}) + 2\text{NaNO}_3$	
White color	
$\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s}) + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) + \text{Na}_2\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	
White color	Brown color
$\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{AgCl}(\text{s}) + 2\text{NaOH}$	
Brown color	White color
$\text{AgCl}(\text{s}) + 2\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^-$	
White color	Colorlessness
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^- + \text{NaBr} \rightarrow \text{AgBr}(\text{s}) + 2\text{NH}_3 + \text{NaCl}$	
Colorlessness	Yellow color
$\text{AgBr}(\text{s}) + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \rightarrow [\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + 3\text{Na}^+ + \text{NaBr}$	
Yellow color	Colorlessness
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} + 3\text{Na}^+ + \text{NaI} \rightarrow \text{AgI}(\text{s}) + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	
Colorlessness	Cream color
$\text{AgI}(\text{s}) + 2\text{NaSCN} \rightarrow [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + \text{Na}^+ + \text{NaI}$	
Cream color	Colorlessness
$2[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + 2\text{Na}^+ + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow \text{Ag}_2\text{S}(\text{s}) + 4\text{NaCN}$	
Colorlessness	Black color

이러한 반응들은 보다 덜 녹는 고체와 보다 안정한 착이온이 형성되기 때문에 모두 자발적으로 일어난다.

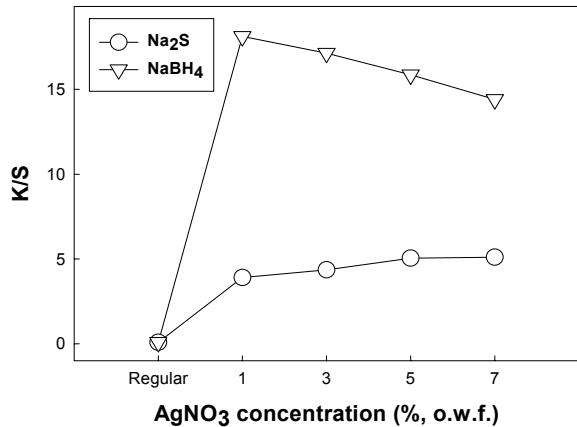
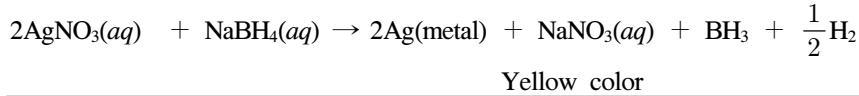
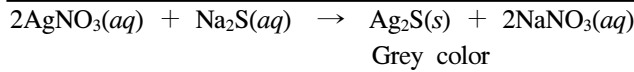
질산은 염은 염의 종류 즉, 음이온 성분에 따라 다양한 색상을 내게 되며, 이때 발색되는 색상은 잘 배라지 않고 우수한 염색 견뢰성을 가지게 되는데, 이를 섬유 염색에 응용하고자 하였다. 실크 직물에 질산은을 처리하면  $\text{Ag}^+$  이온이 실크의 아미드기 (-CONH-)와 결합하여 배위착화합물 형태를 띠게 된다. 이렇게  $\text{Ag}^+$  이온을 직물에 부착시킨 후,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{NaBH}_4$  두 가지 환원제를 사용하여 반응시키면 산화와 환원반응에 의해 환원발색이 일어나며, 최종적인 산화환원반응식은 Table 2에 나타내었다.

### 3.2 직물의 색농도에 미치는 발색 조건의 영향

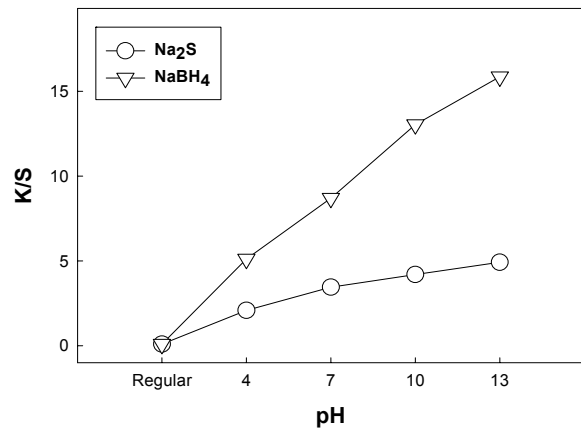
질산은으로 처리된 실크 직물에 각각 다른 환원제 ( $\text{Na}_2\text{S}$  및  $\text{NaBH}_4$ )를 사용하여 질산은과 환원제의 산화환원 반응으로 발색하였다. 얻어진 실크 염색 직물의 겉보기 색농도에 미치는 질산은의 농도, pH 및 처리 시간, 환원제의 농도, 환원발색 시간 등의 영향을 검토하였다.

Fig. 1은 질산은의 농도에 따른 환원발색 실크 직물의 K/S 값을 나타낸 것으로서, 환원제  $\text{Na}_2\text{S}$ 보다  $\text{NaBH}_4$ 가 높은 겉보기 색농도(K/S)를 나타내고 있다.

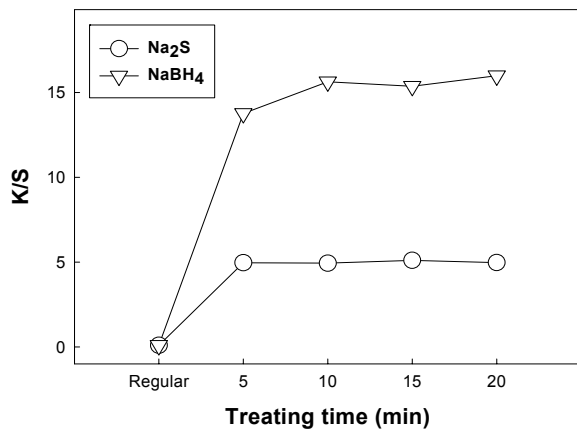
**Table 2.** Reaction mechanism of silver nitrate and reducing agents



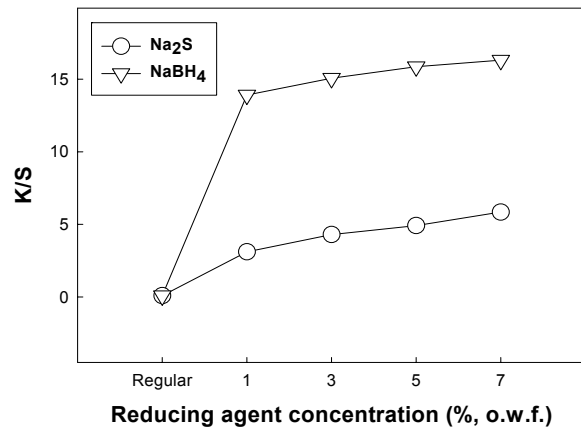
**Fig. 1.** Relationship between K/S value of silk fabric and AgNO<sub>3</sub> concentration (pH/treating time/reducing agent conc./reducing time: 13/10 min/5% o.w.f./10 min.).



**Fig. 2.** Relationship between K/S value and pH condition of silk fabric.



**Fig. 3.** Relationship between K/S value and treating time of silk fabric.



**Fig. 4.** Relationship between K/S value and reducing agent concentration of silk fabric.

NaBH<sub>4</sub>의 경우 질산은의 농도 1%에서 이미 최대의 K/S 값을 나타내며 그 이후의 농도의 증대에 따라 색농도 값이 감소하는 반면, Na<sub>2</sub>S는 질산은 농도가 증대함에 따라 증가하는 경향을 보이거나 큰 차이를 보이지 않았다. 이는 환원 발색되는 질산은이 실크 직물에 흡착될 수 있는 양에 한계가 있어 농도를 증가시켜도 더 이상 질산은이 흡착되지 않아 환원제에 의한 발색이 줄어 든 것으로 보인다.

Fig. 2는 질산은 용액의 pH에 따른 질산은/환원제 발색계에 의해 발색된 실크 직물의 K/S 값을 나타낸 것으로서, 처리욕의 pH가 증가할수록 K/S 값이 증가

하는 경향을 보였다. 특히 NaBH<sub>4</sub>의 경우 pH 4의 산성욕보다 알칼리 쪽으로 갈수록 K/S 값이 증가하는 것으로 보아 높은 심색효과를 얻기 위해서는 pH 10 이상의 조건이 적당한 것으로 판단되며, 산성 조건보다 알칼리 조건에서 산화환원 반응이 더 잘 일어나, 그로 인하여 색상의 환원 발색에 영향을 미친 것으로 보인다.

Fig. 3은 질산은 처리시간에 따른 K/S 값을 나타낸 것으로서, 시간에 따른 변화는 큰 차이가 없었으며 반응시간 5분 이내에 환원 발색이 완료되어 짐을 알 수 있다. Fig. 4는 환원제 농도에 따른 K/S 값을

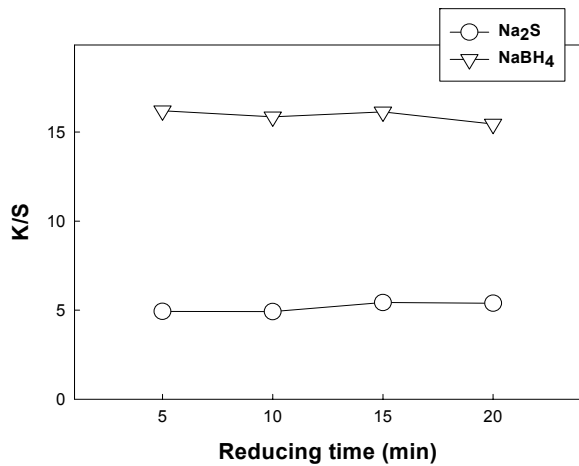


Fig. 5. Relationship between K/S value and reducing time of silk fabric.

Table 3. Color depth of silk fabric by NaBH<sub>4</sub> cathodic coloration

Coloration condition	L*	a*	b*	C*	h	
Regular	86.68	-0.13	1.51	1.51	94.78	
AgNO <sub>3</sub> conc. (%) <sup>1)</sup>	1	35.21	10.57	25.8	27.90	67.68
	3	32.70	9.76	21.02	23.20	65.08
	5	33.20	7.56	19.56	21.00	68.84
	7	33.10	7.57	17.70	19.24	66.83
pH <sup>2)</sup>	4	50.65	6.70	23.51	24.45	74.10
	7	45.10	3.18	15.00	15.33	78.00
	10	36.56	6.10	21.02	21.89	73.79
	13	33.93	8.15	20.81	22.35	68.60
AgNO <sub>3</sub> treating time (min) <sup>3)</sup>	5	33.29	8.33	18.10	19.90	65.23
	10	32.83	7.93	18.92	20.52	67.22
	15	29.80	7.47	14.80	16.60	63.19
	20	30.50	8.10	16.51	18.40	63.96
Reducing agent conc. (%) <sup>4)</sup>	1	31.07	5.90	14.50	16.00	67.88
	3	32.16	7.30	17.50	19.00	67.35
	5	32.70	9.22	20.05	22.10	65.27
	7	33.78	8.70	20.23	22.00	66.89
Reducing time (min) <sup>5)</sup>	5	29.59	7.37	15.10	16.80	63.94
	10	32.81	7.32	16.60	18.10	66.13
	15	31.50	7.50	15.62	17.32	64.38
	20	30.86	7.05	15.81	17.32	65.96

<sup>1)</sup> pH/treating time/reducing agent conc./reducing time : 13/10 min/5%(o.w.f.)/10 min.

<sup>2)</sup> AgNO<sub>3</sub> conc./treating time/reducing agent conc./reducing time : 5%(o.w.f.)/10 min/5%(o.w.f.)/10 min.

<sup>3)</sup> AgNO<sub>3</sub> conc./pH/reducing agent conc./reducing time : 5%(o.w.f.)/13/5%(o.w.f.)/10 min.

<sup>4)</sup> AgNO<sub>3</sub> conc./pH/treating time/reducing time : 5%(o.w.f.)/13/10 min/10 min.

<sup>5)</sup> AgNO<sub>3</sub> conc./pH/treating time/reducing agent conc. : 5%(o.w.f.)/13/10 min/5%(o.w.f.). Regular : untreated silk fabric

나타낸 것으로서, 환원제의 농도가 증가할수록 K/S 값이 증가하는 경향을 보였으나 그다지 큰 차이는 보이지 않은 것으로 보아 농도 5%(o.w.f.) 정도에서 환원 발색하면 가장 적절할 것으로 여겨진다. Fig. 5는 환원발색 시간에 따른 K/S 값을 나타낸 것으로서, 질산은 처리시간에 따라 K/S 값의 변화가 없었던 것과 마찬가지로 환원 발색 시간이 K/S 값에는 큰 영향을 미치지 않았다.











































### 3.3 색상분석

Table 3과 4는 환원제 NaBH<sub>4</sub> 및 Na<sub>2</sub>S로 환원 발색시킨 실크 직물의 L\*, a\*, b\* 및 C\*, h 값을 각각 나타낸 것이다. 질산은에 의한 환원 발색 조건에 따라 값이 다르게 나타나는 것으로 보아 색상의 변화가 있음을 알 수 있다. NaBH<sub>4</sub>에 의해 환원 발색된 시료의 경우 전체적으로 a\*, b\* 값이 크고 색상각 h는 작아졌으며, 또한 L\* 값이 미처리 시료에 비해 현저하게 줄어든 것으로 보아 진한 갈색의 색상을 가지며,

Table 4. Color depth of silk fabric by Na<sub>2</sub>S cathodic coloration

Coloration condition	L*	a*	b*	C*	h	
Regular	86.68	-0.13	1.52	1.51	94.78	
AgNO <sub>3</sub> conc. (%)	1	54.34	4.20	19.69	20.14	77.92
	3	50.23	3.73	17.00	17.38	77.58
	5	46.29	3.43	15.72	16.10	77.65
	7	46.24	2.95	14.87	15.16	78.75
pH	4	61.43	3.25	17.00	17.30	79.15
	7	47.00	2.15	9.07	9.32	76.65
	10	49.42	1.62	11.00	11.12	81.59
	13	47.16	3.10	15.22	15.53	78.49
AgNO <sub>3</sub> treating time (min)	5	48.26	3.74	16.98	17.40	77.53
	10	48.60	3.65	17.24	17.63	78.02
	15	47.02	3.50	15.90	16.24	77.70
	20	47.76	3.21	16.13	16.45	78.70
Reducing agent conc. (%)	1	50.14	2.11	10.48	10.69	78.58
	3	47.41	2.41	13.12	13.34	79.56
	5	47.70	3.20	15.49	15.82	78.28
	7	45.88	3.81	16.96	17.38	77.29
Reducing time (min)	5	44.81	2.24	12.34	12.54	79.66
	10	47.50	3.70	17.00	17.34	77.70
	15	46.22	3.32	16.00	16.40	78.24
	20	45.41	2.80	14.75	15.01	79.35

**Table 5.** Color change of silk fabric with cathodic coloration

Coloration condition		NaBH <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> S
Regular			
AgNO <sub>3</sub> conc. (%)	1		
	3		
	5		
	7		
pH	4		
	7		
	10		
	13		
AgNO <sub>3</sub> treating time (min)	5		
	10		
	15		
	20		
Reducing agent conc. (%)	1		
	3		
	5		
	7		
Reducing time (min)	5		
	10		
	15		
	20		

Regular : untreated silk fabric

Na<sub>2</sub>S에 의해 환원 발색된 시료는 L\* 값이 NaBH<sub>4</sub>에 의해 발색된 시료보다 높게 나타나 색상은 밝아지고 있는 것을 알 수 있다.

Table 5는 환원 발색된 실크 직물의 색상을 나타낸 것으로 환원발색된 시료의 색상을 보면 천연 염재 괴화나 오배자를 이용하여 염색한 것과 비슷한 색상을 얻을 수 있었다.

전체적으로 NaBH<sub>4</sub>가 Na<sub>2</sub>S에 비해 진한 색상을 나타냈으며, NaBH<sub>4</sub>는 갈색계열의 색상을, Na<sub>2</sub>S는 회색계열의 색상을 나타내는 것을 알 수 있다.

### 3.4 염색견뢰도 및 항균성

질산은과 두 가지 환원제 NaBH<sub>4</sub> 및 Na<sub>2</sub>S에 의해 환원 발색된 실크 직물의 세탁, 마찰 및 일광 견뢰도

**Table 6.** Color fastnesses of silk fabric by NaBH<sub>4</sub> cathodic coloration

Coloration condition	Washing			Rubbing		
	Contamination		Color change	Dry	Wet	Light
	Silk	Cotton				
AgNO <sub>3</sub> conc. (%)	1	4-5	4-5	4	4	4
	3	4-5	4-5	4	4	4
	5	4-5	4-5	5	4	4
	7	4-5	4-5	5	4	4
pH	4	4	4	4	4	4
	7	4	4	4	4	4
	10	4-5	4-5	5	4	4
	13	4-5	4-5	5	4	4
Treating time (min)	5	4	4	4	4	4
	10	4-5	4-5	5	4	4
	15	4-5	4-5	5	5	4
	20	5	5	5	5	4
Reducing agent conc. (%)	1	4	4	4	3	4
	3	4-5	4-5	5	4	4
	5	4-5	4-5	5	4	4
	7	5	5	5	5	4
Reducing time (min)	5	4	4	5	4	4
	10	4-5	4-5	5	4	4
	15	5	5	5	5	4
	20	5	5	5	5	4

**Table 7.** Color fastnesses of silk fabric by Na<sub>2</sub>S cathodic coloration

Coloration condition	Washing			Rubbing		
	Contamination		Color change	Dry	Wet	Light
	Silk	Cotton				
AgNO <sub>3</sub> conc. (%)	1	3-4	3-4	4	4	3
	3	4	4	4	4	4
	5	4	4	4	4	4
	7	4-5	4-5	4	4	5
pH	4	4-5	4-5	4	4	4
	7	4-5	4-5	4	4	4
	10	4-5	4-5	4	4	4
	13	4	4	4	4	4
Treating time (min)	5	4-5	4-5	4	4	4
	10	4-5	4-5	4	4	4
	15	4-5	4-5	5	5	4
	20	5	5	5	5	4
Reducing agent conc. (%)	1	4-5	4-5	4	5	4
	3	4-5	4-5	4	5	4
	5	4-5	4-5	4	5	4
	7	5	5	5	5	4
Reducing time (min)	5	4	4	4	4	4
	10	4	4	4	4	4
	15	4-5	4-5	5	5	4
	20	5	5	5	5	4

**Table 8.** Antibacterial test against *S. aureus* and *K. pneumoniae* of silk fabric by cathodic coloration

Coloration condition	Bacteria reduction rate (%)				
		NaBH <sub>4</sub>		Na <sub>2</sub> S	
		<i>S.aureus</i>	<i>K.pneumoniae</i>	<i>S.aureus</i>	<i>K.pneumoniae</i>
Regular		21.8	26.1	20.7	24.8
AgNO <sub>3</sub> conc. (%)	1	93.25	92.87	95.56	98.25
	3	97.63	95.23	97.98	98.46
	5	99.99	99.99	99.99	99.99
	7	99.99	99.99	99.99	99.99
pH	4	98.72	98.95	98.86	99.12
	7	99.45	99.89	99.99	99.99
	10	99.99	99.99	99.99	99.99
	13	99.99	99.99	99.99	99.99
Treating time (min)	5	99.99	99.99	99.99	99.99
	10	99.99	99.99	99.99	99.99
	15	99.99	99.99	99.99	99.99
	20	99.99	99.99	99.99	99.99
Reducing agent conc. (%)	1	99.99	99.99	99.99	99.99
	3	99.99	99.99	99.99	99.99
	5	99.99	99.99	99.99	99.99
	7	99.99	99.99	99.99	99.99
Reducing time (min)	5	99.99	99.99	99.99	99.99
	10	99.99	99.99	99.99	99.99
	15	99.99	99.99	99.99	99.99
	20	99.99	99.99	99.99	99.99

Regular : untreated silk fabric

의 결과를 각각 Table 6 및 7에 나타내었다. 두 가지 환원제에 의한 발색 직물 어느 경우에도 세탁, 마찰 및 일광 견뢰도 모두 4~5급으로 상당히 우수한 염색 견뢰도를 나타내었으며 처리 농도, 시간 등이 증가할 수록 5급에 가까운 염색견뢰도를 나타냈다.

Table 8은 환원발색된 실크 직물의 질산은 처리 조건 및 환원 발색 조건에 따른 항균성을 나타낸 것으로서, 전체적으로 99% 이상의 우수한 정균 감소율을 나타냈다. 비교적 낮은 농도에서는 환원제 Na<sub>2</sub>S가 NaBH<sub>4</sub>에 비해 우수한 항균성을 나타내고 있으나, 그다지 큰 차이는 없다. 그러나 두 종류의 환원제에 의한 발색 실크 직물은 어느 것도 미처리 실크 직물에 비해서 4배 이상의 정균 감소율을 나타내고 있다. 이로 부터 질산은의 농도가 1% 이상만 되어도 항균성을 가진 실크 직물을 제조할 수 있었다.

#### 4. 결 론

비교적 저온의 조건에서도 염색 견뢰도가 우수한 염색방법을 규명하기 위하여 실크에 질산은 처리를 한 후 두 가지 종류의 환원제(NaBH<sub>4</sub> 및 Na<sub>2</sub>S)를 사용하여 환원 발색시켜 염색물의 색농도(K/S)로부터 질산은 처리 시간, 농도, pH, 환원제의 농도, 환원시간에 따른 염색성과 염색 견뢰도, 항균성에 대해서 검토하였다. 산화 환원 반응에서 일어나는 환원제에 의한 발색은 반응조건에 따라 현저한 차이를 보이며, 발색된 직물의 색상과 깊은 상관성을 보였다. 질산은의 처리 농도에 따라 NaBH<sub>4</sub>의 경우 K/S값이 감소한 반면 Na<sub>2</sub>S는 증가하는 경향을 나타내어 질산은과 환원제의 농도에 따라 다양한 색상이 얻어졌다. 산화 환원 반응 초기 단계에서 반응이 일어남에 따라 시간변화에 따른 K/S 값의 차이는 없으며, pH 값이 알칼리 쪽으로 갈수록 높은 K/S 값을 나타내었다. pH 7의 중성욕에서 L\*값이 현저하게 낮아져 질산은과 환원제의 같은 농도에서도 pH의 변화에 따라 색상이 달라졌다. 처리 농도나 시간 등 반응 조건을 증가시킴으로써 발색된 실크 직물은 우수한 염색 견뢰도와 항균성을 나타내었으며, 특히 항균성의 경우 환원 발색된 실크 직물의 질산은 처리 농도 1%에서도 우수한 정균 감소율을 나타내었다.

#### 참고문헌

1. B. M. Sergeev, L. I. Lopatina, A. N. Prusov, and G. B. Sergeev, Borohydride Reduction of AgNO<sub>3</sub> in Polyacrylate Aqueous Solutions : Two-Stage Synthesis of "Blue Silver", *Colloid Journal*, **67**, 213-216(2005).
2. B. M. Sergeev, L. I. Lopatina, A. N. Prusov, and G. B. Sergeev, Formation of Silver Clusters by Borohydride Reduction of AgNO<sub>3</sub> in Polyacrylate Aqueous Solutions, *Colloid Journal*, **67**, 213-216 (2005).
3. S. W. Hong, A study on the Oxidation Reaction of As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in HNO<sub>3</sub> Solution, *J. Korean Inst. of Metals*, **27**(7), 635-642(1989).
4. T. H. Ahn and W. H. Lee, A Study on the Adsorption of Copper on AgCl in Aqueous Solution, *J. of the Korean Inst. of Met. & Mater.*, **34**(11), 1482-1486 (1996).
5. S. Q. Jiang, E. Newton, C. W. M. Yuen, and C. W. Kan, Chemical Silver Plating on Cotton and Polyester Fabrics and its Application on Fabric Design, *Textile Research Journal*, **76**, 57-65(2006).
6. P. Herra, R. C. Burghardt, and T. D. Philips, Adsorption of Salmonella Enteritidis by Cetylpyridinium-exchanged Montmorillonite Clays, *Veterinary Microbiol*, **74**, 259-272(2000).
7. S. J. Park, J. S. Shin, H. Y. Kim, and D. R. Lee, Influence of Silver Treatment on Ammonia Removal and Antibacterial Activities of Activated Carbons, *J. Korean Fiber Society*, **41**, 298-303 (2004).
8. H. W. Chung and H. S. Kim, Colloidal Silver Treatment of Cotton Fabrics after Washing to Impart Antimicrobial Activity, *J. of the Korean Society of Clothing and Textiles*, **28**(10), 1312-1319(2004).
9. S. B. Kim, A Study on Antimicrobial Activity of Hydroxyapatite with Silver, *Inst., of Ind Tech. Journal, Kyounggi Univ*, **14**, 147-160(1997).
10. 경북대학교 일반화학교재편찬위원회, "일반화학", 경북대학교 출판부, 대구, p.174, 1987.