천연염색에서 농색화 및 세탁견뢰도 향상에 관한 연구 III
- 자근에 의한 면 염색 -

김혜인, 엄성일*, 박수민

부산대학교 섬유공학과, 기술표준원*

I. 서론

최근의 천연지향에의 경향과 건강과 환경에 대한 관심이 증대되면서 천연염색에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으나 그들 연구의 대부분이 천연색소의 분말화나 농축화, 각종의 매염제 처리에 의한 고유색의 재현 및 염색에 수반하는 기능성 향상의 확인 등에 치중되어 실용성과 직접적으로 관련된 천연색소 자체의 불안정성에 근거한 낮은 견뢰성이나 1회 염색에서의 농색화에 관한 연구는 미미한 상태에 있다.

자근은 지치과의 다년생 초본인 자초의 뿌리인데, 그 외피부에 적색계의 색소가 함유되어 있다. 자근의 성분으로는 shikonin, allatonin, 그리고 acethyl shikonin 등이 알려져 있으며, 색소의 주성분은 shikonine과 alkanin인데, 이들은 서로 구조 이성질체이며, shikonine은 나프토퀴논류의 대표적인 식물염료이다. 자근색소는 석유에테르, ligroin을 제외한 알콜류나 다른 유기용제로서 쉽게 추출되며 색소의 주성분은 매염제에 따라 색상이 변화하는 다색성의 매염염료로 분류되어진다. 또한 고온에서 색소가 분해하는 소색성이 있어서 일반적으로 80℃이하에서 추출하여 염색한다고 알려져 있다.

이러한 자근색소는 면에 대한 염착량이 낮아서 반복염색을 통하여 청자색이나 자색으로 염색되며 면과의 직접적인 결합력이 없어서 1회 염색에서 K/S 0.5~2정도의 매우 낮은 염착량을 나타내며 내세탁성 또한 매우 낮다.

따라서 본 연구에서는 자근 염색에 가장 효과적인 색소추출법에 대해서 검토해보고 일반적인 염색조건을 변화, 일반적인 천연염색에서 가능한 선처리와 각종의 후처리 및 면을 개질하여 자근에 의한 면염색에서 1회 염색에서의 염착량 증대 및 내세탁성의 향상에 대하여 조사하였다.

Ⅱ. 실험

1. 시료 및 염재

1-1. 시료

시료는 한국 의류 시험연구원 표준 면백포(KS K 0905)를 사용하였다.

1-2. 시약

유기용매 및 , $AlNH_4(SO_4)_2$, $CuSO_4$, $CrK(SO_4)_2$, $FeSO_4$, $SnCl_2$, $NiSO_4$, Tartar emetic, Tannic acid(藥理化學(株), 日本), Chinese gallotannin(Aldrich chem.), Glycidyl metacrylate, 1-hydroxyethylidine-1,1-diphosphonic acid, nitrilotri(methylene phosphonic) acid, ethylene diamine tetra(methylene phosphonic) acid, acetic acid와 sodium carbonate 등은 시약1급을 사용하였다.

1-3. 염재

자근은 시중에서 구입한 것을 사용하였다.

2. 자근색소의 추출

2-1. 물 및 유기용제에 의한 자근 색소의 추출

자근의 색소추출에 효과적인 용제를 선택하기 위하여, 소목 1g에 50배량의 acetone, methanol, ethanol, ethyl ether, petrolium ether, tetrahydrofuran 등의 유기용제로 실온에서 60분 동안 추출하여 일정 시간에 추출되는 양을 비교하였다. 또한 수용성 색소의 추출을 위하여 60℃ 30분 동안 water 추출하여 같이 비교하였다.

2-2. 자근 색소의 추출 및 농축액 제조

자근의 고온추출액은 자근 30g에 1000㎖의 acetone을 가하여 reflux condenser에서 1시간 추출하고 여과한 다음 이를 3회 반복해서 추출하였다. 얻어진 추출액은 합해서 감압농축하여 염재 2배량 즉 60ml의 농축액을 제조하였다.

3. 매염

3-1. 금속매염

5%owf의 $AlNH_4(SO_4)_2$, $CuSO_4$, $CrK(SO_4)_2$, $FeSO_4$, $SnCl_2$, $NiSO_4$ 등 각종의 금속매염제로 40℃ 60분간 선·후매염하였다.

3-2. 천연고분자에 의한 매염

3-2-1. 글리신 매염

대두를 4배량의 물에 분쇄하여 거르고, 여액에 동일한 양의 물을 넣고 다시 분쇄하여 거른액을 합하여 매염액으로 하였다. 이 매염액은 40℃에서 40min간 매염 하였다.

3-2-2. 카제인 매염

17.8g/ℓ의 formaline을 100g/ℓ 탈지분유(단백질 34%)에 혼합하여, 40℃에서 40min간 매염하였다.

3-2-3. 구연산매염

10% citric acid(w/w) 수용액에 촉매 sodium hyphosphate(SHP)를 citric acid에 대한 몰비 1:1로 넣은 용액에 면을 넣고, 2시간동안 60℃에서 반응시켰다.

3-2-4. 탄닌산 매염

15% o.w.f.농도의 Tannic acid(M_w=222.23, Tan Ⅰ)과 Chinese gallotannin(M_w=1701.23, TanⅡ) 및 오배자 추출액(TanⅢ)으로 각각의 소정농도, 일정온도에서 일정시간 처리한 다음, 7.5% o.w.f 토주석 수용액에서 50℃ 20min간 처리하여 고착하였다.

4. 면의 개질

4-1. 머서화 처리

면을 실온의 18% NaOH(w/w) 수용액에 30min 침지하고, 1hr 세척한 다음, 1% acetic acid수용액으로 중화하여 세탁 건조하였다.

4-2. 양이온화 처리

시판의 양이온화제 Modify D(경성화학(주))를 사용하여 처리하였다.

4-3. Glycidyl metacrylate(GMA) 처리

0.5, 1, 2, 3, 5 %owf 농도의 GMA수용액에서 초산으로 욕의 pH를 4로 조정하여 욕비 1:50, 30℃ 60min 처리하였다.

4-4. Phophonate류의 처리

0.4, 0.6, 0.8, 1.6, 3.2, 6.4㎎/100㎖ 농도의 1-hydroxyethylidine-1,1-diphosphonic acid(HEDP) , nitrilotri(methylene phosphonic) acid(NTMP) 및 ethylene diamine tetra(methylene phosphonic) acid(ENTMP)수용액에서 욕비 1:50, 30℃ 60min 처리하였다.

4-5. 2,4-toluylene diisocyanate

5㎖ 2,4-toluylene diisocyanate/30㎖ dimethyl sulfoxide 액에서 욕비 1:35, 30℃ 240min 처리하였다.

4-6. acrylic acid

15% Acrylic acid의 처리액에 0.45% amonium chloride 를 처리욕으로 하여, 일반적인 패

드드라이큐어법으로 처리하였다. 면포를 처리액에 2회 침적하고 2회 패딩(픽업율 120%) 하였다. 상온에서 건조시키고 70~80℃에서 5min간 예비건조 시킨 다음 140℃에서 30min간 큐어링 하였다.

4-7. 산성기의 도입

4-7-1. 산화하여 술폰기를 도입한 면에 우레탄기 형성

0.01, 0.02, 0.03, 0.05 M/ℓ 농도의 sodium metaperiodate 용액에서 욕비 1:20, 30℃ 30min 처리하여 산화시킨 dialdehyde 면을 5% sodium bisulfite 용액에서 욕비 1:20, 85℃ 60min 처리하여 술폰기를 도입하였다. 이후 우레탄화에 의한 소수기의 도입은 105±3℃의 열풍건조기에서 2시간 건조시킨 포를 130℃의 4.7%HMDI/DMF 용액에서 60min간 처리하여 행하였다.

4-7-2. 카르복시메틸화하여 술폰기를 도입한 면에 우레탄기 형성

15% sodium chloroacetate와 15% sodium hydroxide 혼합용액에서 욕비 1:100으로 10℃에서 30min 처리한 다음, 60℃로 승온하여 45min간 처리(CMⅠ)하거나 패딩(픽업율 120%)하여 60℃의 건조기에서 60min간 큐어링(CMⅡ)하여 면을 카르복시메틸화 하였다. 또한 카르복시메틸화면의 술폰화반응은 5% sodium bisulfite 용액에서 욕비 1:20, 85℃ 60min 처리하였으며 이후의 우레탄화는 105±3℃의 열풍건조기에서 2시간 건조시킨 포를 130℃의 4.7%HMDI/DMF 용액에서 60min간 처리로 도입하였다.

5. 자근에 의한 염색

제조된 자근 농축액으로 소정 농도의 염액을 제조하여 욕비 1:100, 60℃ 60min 염색하였다.

6. 색채 및 K/S value 측정

여러 조건을 변화시켜 염색한 자근 염색포는 분광광도계(Macbeth Color-Eye, 700A, USA)를 이용하여 K/S value 및 L^*, a^*, b^*를 측정한 다음 이들을 이용하여 H, V/C를 구하였다.

7. 세탁견뢰도 측정

세탁견뢰도는 Launder-O-meter를 이용하여 KS K 0640에 준하여 실험하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 물 및 유기용제에 의한 색소추출

유기용제에 의한 추출량은 acetone > tetrahydrofuran > methanol > ethyl ether > petrolium ether > ethanol 순이었고 물에 의해서는 추출되지 않았다. 따라서 자근색소의 추출 및 농축액 제조를 위한 추출용매는 acetone이 적당하다고 생각되며 acetone에 의한 추출물의 λ_{max}는 490nm, 516nm 및 556nm에서 나타났다.

2. 염색조건의 변화

자근에 의한 면염색에서 매염하지 않은 경우, 염색온도의 증가에 따른 K/S값의 향상은 미미하였으며 염색한 면직물의 K/S값은 0.5이하로 매우 낮은 염착량을 나타내었다. 또한 자근염액 pH의 변화에 따라서는 산성영역에서는 reddish로, 중성이상의 영역에서는 bluish로 염색되는 것을 알 수 있었다.

3. 금속매염제에 의한 변화

Al, Cr, CrⅡ, Cu, Fe, Ni, Sn등의 매염제의 변화에 따른 면직물을 염색성을 보면 Al과 Fe는 선매염, Cr Ⅱ, Cr Ⅲ, Ni와 Sn은 동시매염법이 발색에 효과적이었다. 또한 매염시에 첨가된 Na_2CO_3는 Ni와 Cu매염 이외에는 농색화에는 불리한 것으로 생각된다. 또한 Shikonin에 의한 600nm 부근의 흡수peak가 가장 높게 나타난 Al선매염의 경우가 자근 고유의 자색 발현에 가장 적당함을 알 수 있었다.

AA, APS, AAS 및 AA의 여러 Al매염액으로 선매염한 자근염색면의 K/S값의 변화를 보면, Al매염제의 종류에 관계없이 선매염으로 K/S값은 증대하였으며 염색온도 55℃에서의 염색시료가 90℃에서의 염색시료보다 매염 Al의 종류에 관계없이 높은 값을 나타내었다. 또한 염색온도 55℃에서 K/S값을 비교해 보면 AA>AS>AAS>APS>no 순이었다. 그리고 염색시료의 색상은 염색온도 55℃에서 매염을 하지 않은 경우 RP의 색상이 각종의 Al매염으로 Purple를 나타내었고 염색온도가 90℃로 되면 고온에서의 색소분해로 선매염의 유무나 매염제의 종류에 관계없이 Purplish Blue로 염색되었다. 따라서, 자근염색에 Al 매염제는 K/S값이 가장 높게 나타난 AA를 선택하여 이후의 실험에 사용하였다.

염색시료의 λ_{max}에서 K/S값은 65℃>55℃>79℃>90℃ 이었으며 염색온도 65℃까지는 Purple이지만 79℃이상에서는 Puplish Blue를 나타내었다. 또한 세탁견뢰도는 염색온도 67℃에서는 2.5급으로 가장 높은 값을 나타내었다.

4. 각종 매염제의 영향

글리신 선처리후 AA매염에 의한 K/S값의 변화는 없었으며, AA매염전에 카제인, 글리신 및 구연산처리된 자근염색면의 색상은 Puplish Blue를 나타내었다. 또한 매염제의 종류에 관계없이 타닌산 후처리로 자근염색면의 색상은 Purple로 되는데 이것은 타닌산 후처리액의 pH가 약산성이므로 나타난 결과로 생각되며 이후의 세탁에 따른 Puplish Blue로의 색상변화도 같은 원인에 기인한 것으로 생각된다. 또한 세탁견뢰도는 글리신+AA의 경우 3급, 글리신+AA/탄닌산 후처리의 경우 3.5급을 나타내었는데 그 중에서 글리신+AA/탄닌산 후처리의 경우는 세탁후 Bluish를 시각적으로 구분하기 어려운 정도이었다.

5. 개질의 영향

AA매염전에 머서화나 카티온화 및 탄닌산 처리에 의한 각 파장의 K/S값의 변화는 볼 수 없었으며, MCA(머서화→카티온화→AA)의 경우 상대적으로 높은K/S값을 나타내었으며 이때 3.5급의 세탁견뢰도를 나타내었다.

자근에 의한 면염색에서 TDI, Acrylic acid, Phosphonates 개질에 의한 K/S값의 큰 증가는 볼 수 없었으나, 면에 산성기로서 카르복시메틸기를 도입하여 자근 염색한 경우에는 미처리에 비해서 10배 이상 향상된 K/S값을 나타내었다. 특히 60℃로 승온하여 45min간 처리(CM I)한 경우가 염착량의 증대에 효과적인 조건임을 알 수 있었다. 또한 이 조건에서 세탁견뢰도는 4.5급의 견뢰한 결과를 나타내었다.

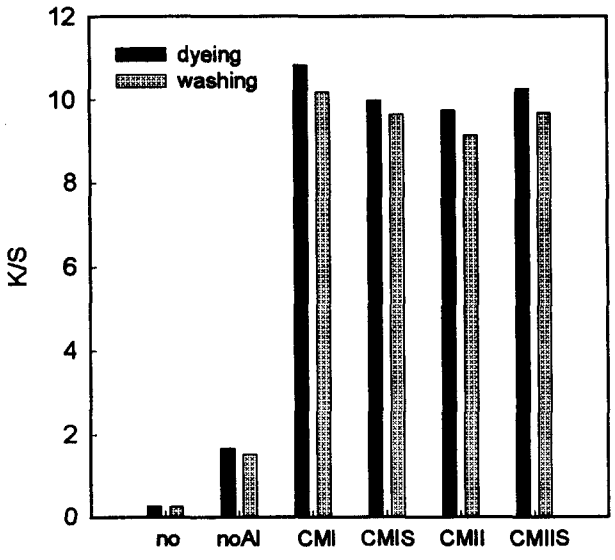

FIGURE. K/S values of carboxymethylationed, sulfonationed and hydrophobing cotton fabrics dyed with Gromwell and washed.(CM:Carboxy Methylation (Ⅰ:60℃ 45min, Ⅱ:60℃ 60min), S:Sulfonation, U:Urethan formation)