오배자 추출물의 안정성 및 염색성

왕성욱, 김미경*, 곽동진*, 윤남식*, 임용진*, 최흥진**, 허만우***

대구공업고등학교 섬유과, *경북대학교 염색공학과,

**경북대학교 공업화학과, ***경일대학교 섬유패션학과

1. 서론

인류의 역사와 함께 계속 사용되어 왔던 천연 염료가 최근 들어 많은 관심이 집중되고 있다. 특히 그 동안 공예 기술 정도에 머물다가 요즘은 섬유류의 염색에 다양한 천연 재료를 이용하고 있는 실정이다. 이러한 천연 염료 염색물은 합성 염료 염색물에 비해 그 색상이 자연스럽고, 친환경적, 그리고 그 자체의 고상함이 인간의 감성을 자극한다고 볼 수 있다. 사실 천연 염료가 가지고 있는 장점에도 불구하고 산업화 및 실용화 되지 못하고 있는 이유는 이들 염료가 합성염료에 비해 고가이고 색소가 불안정하며 염법이 복잡하고 색의 재현성이 낮기 때문이다. 이에 본 연구에서는 그 동안 주로 공업과 의학 및 민약의 주요한 재료로서 이용되며 중국, 한국 및 일본 등 동남아 지역에서 생산되는 오배자를 알칼리 용액으로 추출하여 얻은 염액으로 면, 양모, 견섬유를 염색했을 때의 염색성과 견뢰도 등을 측정, 평가하여 오배자 염료의 실용화에 따른 이론을 정립하여 보기로 하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

오배자는 시중 한약재상에서 구입한 중국산을 사용하였으며 기타 시약은 1급을 그대로 사용하였다. 염색에 사용한 직물은 한국 의류 시험 연구원에서 판매하는 KS K0905에 규정된 첨부 백포로서 백면포, 백모포, 백견포 등을 사용하였다.

2.2 오배자 탄닌의 추출

오배자 10g에 탄산나트륨 1g을 첨가한 증류수 500ml를 가하여 70℃에서 30분간 추출한 후 증류 및 동결건조에 의해 분말화 하였다.

2.3 오배자 색소의 안정성

30℃~80℃의 온도 범위와 3~11의 pH 범위에서 온도와 pH에 따른 오배자 추출물의 안정성을 시험하였다. 분말화 한 오배자 추출물 0.03g을 1L의 완충용액에 용해하여 사용하였다.

2.4 pH에 따른 염색

각 시료에 오배자 색소 분말 30% o.w.f 각 완충용액의 욕비 1:100 으로 하여 70℃에서 7시간 염색 후 수세, 건조하여 염색포의 K/S를 이용하여 각 pH별로 섬유에 대한 염색정도를 알아 보았다.

2.5 염색속도 및 평형

pH6의 완충용액에서 욕비 1:100 으로 하여 각 온도에서의 염색 속도를 측정 하였다. 70℃의 온도에서 평형 염색 시간은 견은 15시간, 양모와 면은 30시간으로 하였으며 염색포의 K/S 와 잔욕 농도를 측정하여 흡착등온선을 구하였다.

2.6 매염

오배자 색소에 의한 양모, 견, 면직물의 염색시 각종 매염제에 의한 선, 후매염에 따른 색상 및 견뢰도의 변화를 관찰하였다. 선매염은 매염>수세>염색>수세>소핑>건조의 순으로, 후매염은 염색>수세>매염>수세>소핑>건조의 순으로 하였다. 염색시 견과 양모는 35% o.w.f, 면은 20% o.w.f의 오배자 추출물을 사용하였으며 pH6, 욕비 1:100, 70℃의 조건에서 견은 3시간, 면과 양모는 7시간 염색하였다. 선, 후매염은 50℃에서 40분간, 그리고, 소핑은 마르세이유비누 2g/L의 농도로 60℃에서 20분간 실시하였다.

사용된 매염제의 종류는 다음과 같고, 탄닌 매염 후에는 토주석으로 고착 처리하였다.

Al(Aluminium Potassium Sulfate, $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$)	5% o.w.f
Fe(Ferrous Sulfate, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$)	2% o.w.f
Cu(Copper(Ⅱ) Acetate, $CH(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$)	4% o.w.f
Sn(Stannous Chloride, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$)	2% o.w.f
Cr(Potassium Dichromate, $K_2Cr_2O_7$)	3% o.w.f
Tannic acid ($C_{76}H_{52}O_{46}$)	10% o.w.f

2.7 견뢰도 시험

세탁견뢰도는 KS K 0430 A-1에 준하여 ATLAS LP-2를 사용하여 측정하였으며, 일광견뢰도는 AATCC 16E (63℃, 20hour)에 준하여 ATLAS Ci65A를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 오배자의 추출

Fig. 1 은 오배자 탄닌의 추출 속도를 나타낸 것으로서 70℃에서 추출시 30분 이내에 추출이 완료되는 것을 알수 있었다. 추출물은 증류 및 동결 건조에 의해 분말화 하였으며 오배자 10g에서 3.43g의 분말이 얻어졌다.

3.2 오배자 색소의 안정성

Fig. 2 는 70℃에서 각 pH에서의 안정성을 나타낸 것으로서 pH7이하의 산성 영역에서는 안정하였으나 알칼리 영역에서 퇴색이 촉진되었다.

Fig. 3, 4 는 pH7, 9 에서 각 온도에 따른 안정성을 나타낸 것으로서 pH7 에서는 80℃ 까지도 비교적 안정하였으나 pH9 에서는 30℃이상의 온도에서는 온도에 따라 퇴색이 크게 촉진되었다.

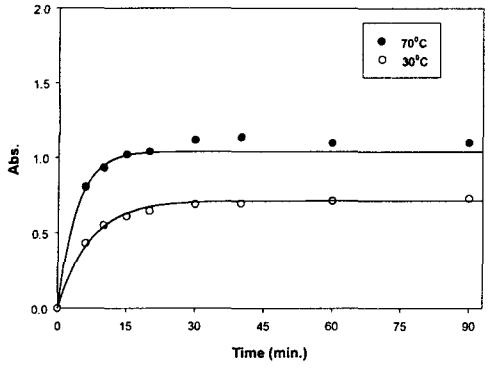

Fig. 1 Rate of extraction of Gallnut in distilled water

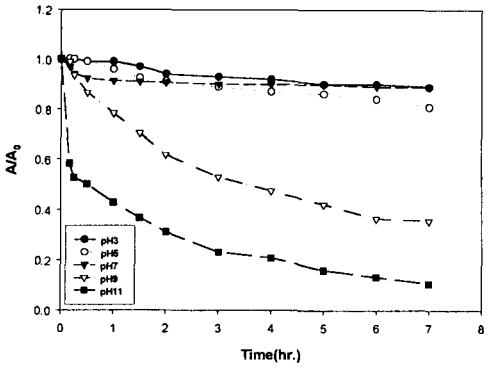

Fig. 2 Effect of pH on the stability of Gallnut extract at 70°C

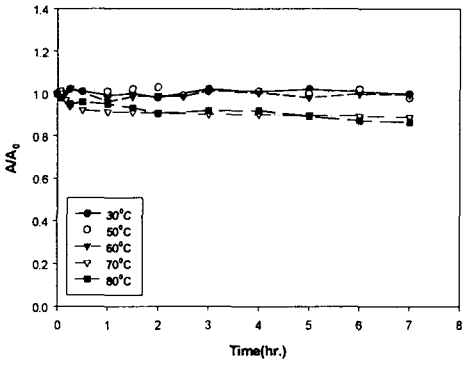

Fig. 3 Effect of temperature on the stability of Gallnut extract at pH7

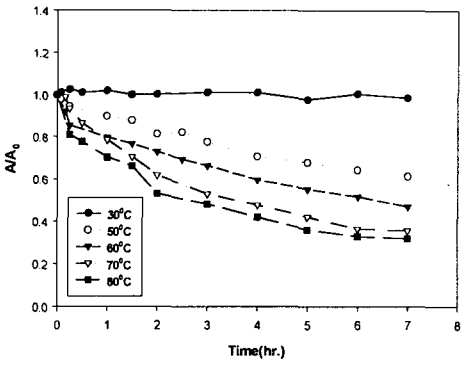

Fig. 4 Effect of temperature on the stability of Gallnut extract at pH9

3.3 pH에 따른 염색

Fig. 5는 70℃에서의 각 pH에 따른 실제 염착량을 나타낸 것으로 pH6 에서 최고 염착을 나타내어 이후 염색시 pH는 6으로 조절 하였다

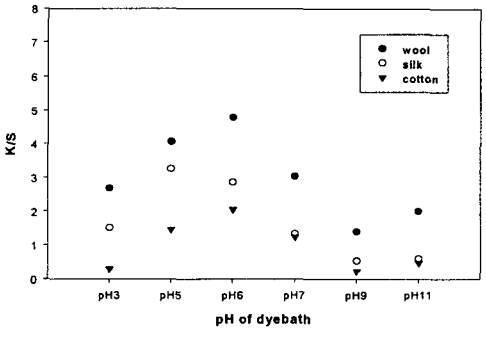

Fig.5 K/S value of wool, silk and cotton dyed by Gallnut extract at 70°C in varied pHs.

3.4 염색속도

Fig. 6은 양모 와 견직물의 염색 속도를 나타낸 것으로 양모의 경우 70℃ 이상에서는 염색속도에 큰 변화는 없는 것으로 나타났다. 평형에 도달하기까지는 20시간 정도가 소요되는 것으로 나타났으나 3시간 이내에 평형 염착량의

대부분이 염착되었다. 견의 경우에는 염색 속도가 늦어 평형까지는 30시간 이상이 소요될 것으로 예상되었다.

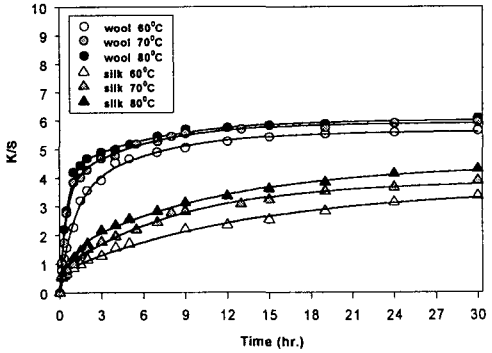

Fig. 6 Rate of dyeing of Gallnut extract on wool and silk

3.5 염착평형

Fig. 7은 70℃, pH 6에서 오배자 추출물의 양모, 견, 면직물에의 흡착등온선을 나타낸 것으로 평형 염색시간은 30시간으로 하였다. 그림에서와 같이 오배자 추출물은 양모와 견에 대해서는 상당한 친화력이 있지만 면직물에는 거의 염색이 되지 않음을 알 수 있다. 또한 평형에 도달하는 염욕의 농도도 매우 커서 견은 4g/L, 양모는 1.5g/L 정도였으며 면은 거의 염착이 이루어지지 않았다.

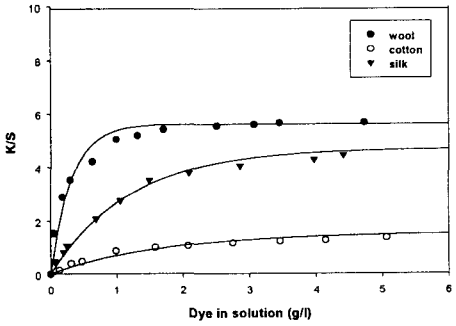

Fig. 7 Isotherm of Gallnut extract on wool, silk and cotton at 70°C, pH6

3.6 매염포의 색상

Table 1 에 오배자 추출색소로 염색된 양모, 견, 면직물의 매염 전후의 색상을 나타내었다. 매염되지 않은 염색포는 대체로 황갈색을 나타내었다. Al 및 Sn 매염에 의해서는 색상이 거의 변화하지 않았으며, Fe 매염의 경우 선매염에 의해 짙은 갈색으로 염색되었으나 후매염에서는 dark blue가 우세하였다. Cu 매염 시에는 황색이 우세한 갈색이 얻어졌으며 Cr 선매염에서는 yellowish green의 색상이 얻어졌다.

3.7 매염포의 견뢰도

Table 2~4에 오배자 추출물에 의해 염색된 양모, 견, 면직물의 일광 및 세탁 견뢰도를 나타내었다. 양모의 경우 일광견뢰도는 Fe, Cu 선매염 및 Cr 후매염에서 4-5급 정도의 양호한 결과가 얻어졌으며, 특히 Cu 후매염에서는 7급 정도의 높은 일광견뢰도가 얻어졌다. 세

탁견뢰도에 있어서 타 직물에 대한 오염성은 대부분 4급 이상으로 양호하였으나, 변퇴색의 경우 Fe, Cu 및 Cr 선매염의 경우 4-5급, Cu와 Cr 후매염의 경우 3-4급 정도로 나타났으나 그 이외는 1-2급 정도로 색상변화가 크게 나타났다. 견직물의 경우 일광견뢰도는 Sn 선매염시 1급을 나타내었으나 대부분의 경우 3급 이상의 비교적 양호한 내광성을 나타내었으며, 특히 Cu 선매염에서는 7급의 우수한 내광성을 나타내었다. 세탁견뢰도 시험에서 오염성은 대체로 4-5급을 나타내었으나, 변퇴색에 있어서는 Cr 후매염에서 4급을 나타내었을 뿐 그 외에는 모두 2급 이하로 세탁시 변색이 매우 심하였다. 면직물의 경우에는 모든 직물에서 2-4급 사이의 비교적 낮은 내광성을 나타내었으나, 세탁견뢰도 시험에서는 거의 모든 염색물이 변퇴색 및 오염성 모두 4-5급 정도로 내세탁성은 매우 우수한 것으로 나타났다.

Table 1. CIELab of wool, silk, and cotton fabrics dyed with Gallnut extract

Mordanting method	Mordants	Wool			Silk			Cotton		
		L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*	L^*	a^*	b^*
None		62.34	+7.06	+18.86	74.51	+4.12	+16.05	65.41	+3.87	+10.22
Pre-	Al	59.34	+5.46	+17.81	65.52	+4.35	+18.09	64.66	+3.35	+10.73
	Fe	33.90	+7.31	+5.06	34.80	+5.44	+3.08	57.28	+4.02	+6.14
	Cu	46.73	+4.85	+18.58	55.42	+5.10	+19.67	62.83	+1.59	+13.91
	Sn	67.20	+5.84	+25.44	82.55	+0.98	+15.76	67.53	+4.03	+10.12
	Cr	47.05	+2.18	+22.71	63.28	+4.64	+17.27	68.90	+3.57	+9.46
Post-	Al	61.85	+6.38	+19.62	72.65	+3.74	+17.26	65.16	+2.55	+10.13
	Fe	36.69	+2.08	+0.36	33.36	+4.26	-3.75	44.22	+1.49	-1.62
	Cu	44.24	+3.40	+13.78	59.53	+6.22	+20.36	57.24	+1.90	+12.61
	Sn	65.72	+6.11	+20.35	77.05	+3.67	+18.49	65.74	+2.56	+12.34
	Cr	48.54	+4.37	+17.59	49.09	+7.16	+22.96	63.28	+2.73	+14.99

Table 2. Laundering and light fastness of wool dyed with Gallnut extract

Fabric	Test item / Mordanting method		Laundering fastness							Light fastness
			Color change	Stain						
				Acetate	Cotton	Nylon	PET	Acrylic	Wool/ Viscose	
Wool	None-		1-2	4	2-3	4	4	3-4	4	1
	Pre-	Al	1-2	4-5	4	4-5	4-5	4	4	2
		Fe	4	4	2-3	4	4	4	4	4-5
		Cu	4-5	4	3	4-5	4	3-4	4	5
		Sn	1-2	4-5	4	4-5	4-5	4	4-5	1
		Cr	4-5	4-5	3	4	4-5	4	4	3
	Post-	Al	1-2	4-5	3-4	4	4-5	4-5	4-5	1
		Fe	1-2	3-4	3	4-5	4	4	4-5	2
		Cu	4	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4-5	7
		Sn	1-2	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4-5	1
		Cr	3-4	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5

Table 3. Laundering and light fastness of silk dyed with Gallnut extract

Fabric	Test item / Mordanting method		Laundering fastness							Light fastness
			Color change	Stain						
				Acetate	Cotton	Nylon	PET	Acrylic	Wool/ Viscose	
Silk	None-		1-2	4-5	2-3	4-5	4	4-5	4-5	3
	Pre-	Al	1-2	4-5	3	4-5	4-5	4-5	4-5	4
		Fe	1-2	4-5	2-3	4-5	4-5	4-5	4-5	7
		Cu	2	4	2-3	4-5	4-5	4-5	4-5	7
		Sn	1	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4-5	1
		Cr	1-2	4-5	2-3	4-5	4-5	4-5	4-5	5-6
	Post-	Al	1-2	4-5	2-3	4-5	4-5	4-5	4-5	3
		Fe	1	4-5	3	4-5	4-5	4-5	4-5	5-6
		Cu	1	4-5	3-4	4-5	4-5	4-5	4-5	5-6
		Sn	1	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	2-3
		Cr	4	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	3

Table 4. Laundering and light fastness of cotton dyed with Gallnut extract

Fabric	Test item / Mordanting method		Laundering fastness							Light fastness
			Color change	Stain						
				Acetate	Cotton	Nylon	PET	Acrylic	Wool/ Viscose	
Cotton	None-		4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	2-3
	Pre-	Al	4	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	2-3
		Fe	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	3-4
		Cu	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4
		Sn	4	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	2-3
		Cr	4	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	2-3
	Post-	Al	4	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4
		Fe	3-4	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	2-3
		Cu	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	3-4
		Sn	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	2
		Cr	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	2

4.결론

오배자 탄닌의 추출속도는 매우 빨라 70℃에서 30분 이내에 추출이 거의 완료되었다. 따라서 분말화 하지 않고서도 염색시 필요량을 즉시 추출하여 사용하는 것도 가능하다. 오배자 추출물은 알칼리 영역에서 퇴색이 촉진되어 pH 7 이하의 산성에서는 30~80℃의 전 범위에서 충분한 안정성을 나타내지만, 이외의 조건에서는 퇴색이 촉진되었다. 오배자 추출물은 양모와 견에 대해서는 상당한 친화력이 있으며 나일론 및 면직물에도 적은 양이지만 흡착은

일어났다. pH 6-7에서 가장 높은 염착량을 나타내며 평형에 도달하는 염욕의 농도는 매우 커서 오배자 추출물을 사용하였을 때 견은 4g/L, 양모는 1.5g/L 정도의 높은 농도에서 포화 염착을 이루었다. 오배자 추출물에 의한 매염은 양모, 견, 면직물을 대상으로 하며 매염되지 않은 염색포는 대체로 황갈색을 나타내므로 기본적으로 매염에 의존하여 염색을 하게 될 것으로 보여진다. Fe 매염의 경우 선매염에 의해 짙은 갈색으로 염색되지만 후매염에서는 dark blue가 우세하다. 견뢰도 측정에 있어서 양모의 경우 일광 견뢰도는 Fe, Cu 선매염 및 Cr 후매염에서 4-5급 정도의 양호한 결과가 얻어지며, 특히 Cu 후매염에서는 7급 정도의 높은 일광 견뢰도가 얻어진다. 견직물의 경우 일광견뢰도는 Sn 선매염시 1급을 나타내나 대부분의 경우 3급 이상의 비교적 양호한 내광성을 나타내며, 특히 Cu 선매염에서는 7급의 우수한 내광성을 나타낸다. 세탁견뢰도 시험에서 오염성은 대체로 4-5급으로 나타났고 면직물의 경우에는 모든 직물에서 2-4급 사이의 비교적 낮은 내광성을 나타내지만, 세탁견뢰도 시험에서는 거의 모든 염색물이 변퇴색 및 오염성 모두 4-5급 정도로 내세탁성은 매우 우수하였다.