

# 천연염색에서 농색화 및 세탁견뢰도 향상에 관한 연구 (8)

## - 황벽색소 Berberine의 염착특성에 관한 연구 -

김혜인, 박수민

부산대학교 섬유공학과

### 1. 서론

현재 천연염색에 대한 관심이 증대되면서 실용화에의 응용을 위하여 세탁견뢰도와 일광견뢰도의 향상 등을 목적으로 한 많은 연구가 이뤄지고 있는데, 전반적으로 색상농도가 낮고 매염제에 의한 농색화 효과도 미미하거나 오히려 저하시키는 결과를 가져오므로 이렇게 낮은 농도에서 각종의 견뢰도 향상은 불가능하며 또한 가능하더라도 의미가 없을 것으로 생각된다.

황벽색소인 berberine은 단색성의 염기성 염료로서 산, 알칼리에 변화되지 않으므로 매염제 없이 증만으로 염색하는 게 일반적이며, 또한 수용액내에서 음이온성을 나타내는 대부분의 천연염료에 비해서 양쪽이온성으로 분자내에 염기성염료에 대한 염착좌석을 지닌 건이나 반응기로서 수산기를 지닌 면에는 비교적 염색이 용이하다고 알려져 있다. 그러나 연구결과를 보면 각종의 전처리를 하여도 내견뢰성의 염색조건에서 염착량의 증대는 얻을 수가 없어서 실용화에의 접근은 거의 생각해 볼 수 없는 어려운 상황이다.

저자 등은 1회 염색에서의 농색화 가능성과 낮은 내세탁성을 향상시키기 위하여 염색조건 및 일반적인 천연 염색에서 이루어져 온 가능한 모든 전처리를 하여 농염색의 조건에서 내세탁성의 향상 가능성을 검토한 결과, Chinese gallotannin(이후 탄닌이라고 약기한다.) 전, 후처리의 경우에 농색화와 함께 3.5~4급의 향상된 세탁견뢰도 및 일광견뢰도의 향상을 얻을 수 있었다.

이러한 탄닌처리에 따른 내견뢰성의 농색염색은 섬유 구조적으로는 탄닌 처리에 의해 건의 미결정 영역의 일부가 와해되어 결정화도의 저하와 함께 분자쇄가 헝클어져서 배향도가 저하함으로서 염료의 투과나 확산이 용이한 구조를 갖게 되기 때문으로 생각된다. 또한 면과 견에 흡착성이 높은 탄닌이 수소결합, 이온결합, 공유결합 및 소수기적 상호작용력 등에 의해 섬유에 강하게 결합한 다음, 건조의 과정에 공기 중에 노출되면 섬유표면의 탄닌이 광산화하여 orthoquinone이나 phenoxyl radical을 형성하고 이후 coupling 반응으로 면 표면에

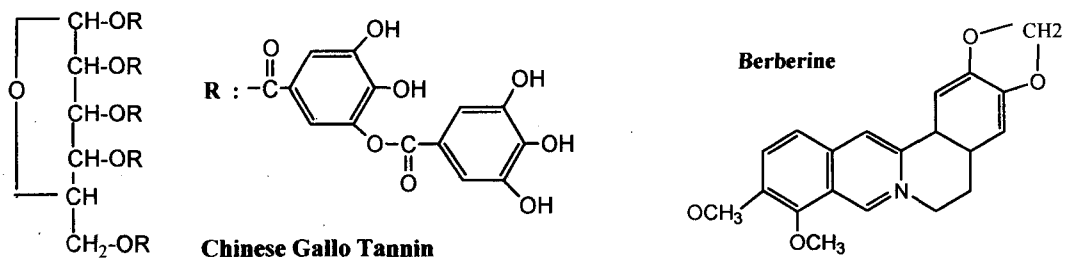
거대한 비수용성의 복합체를 형성한다. 여기에 알칼로이드계의 황벽색소가 섬유표면에서 불용성의 탄닌-염료-탄닌의 거대 불용성의 복합체를 형성함으로써 내건뢰성을 지닌 농색염색이 이루어지는 것으로 생각된다.

본 연구에서는 탄닌과 황벽색소인 Berberine의 복합체 형성을 확인하고 또한 탄닌처리 섬유에 대한 황벽색소의 염색성을 흡착기구적으로 해석함으로써 염착메커니즘 규명을 위한 기초적인 지식을 얻고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

시료는 한국 의류 시험연구원 표준 면백포(KS K 0905) 및 견을 사용하였다. 황벽색소인 berberine(和光純藥(柱))과 chinese gallotannin( $M_w=1701.23$ , Aldrich)은 시약 특급을 사용하였으며 그 이외에는 1급 시약을 사용하였다.



### 2.2 탄닌처리

면은 0.15% 탄닌수용액에서 60℃에서 30분 전처리하였으며 견은 0.15% 탄닌 수용액에서 pH4, 70℃에서 45분 전처리한 다음, 0.075% 토주석수용액에서 고착 처리하였다.

### 2.3 염색

염착량에 미치는 pH의 영향은 탄닌처리 및 미처리 면직물 0.2g과 견직물 0.15g을  $0.25 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$  농도의 완충용액(pH 3~9)에서 60℃, 욕비 1:40으로 1시간 염색하여 섬유 g당의 염착량을 조사하였다.

염색속도는 탄닌처리 및 미처리 면직물 0.2g과 견직물 0.15g을 각각  $1 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$  및  $0.25 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$  농도에서 60℃, pH 4.2, 욕비 1:40으로 390분 염색하였다. 염색등온실험은 염욕 온도 및 농도를 변화시켜 pH 4.2, 욕비 1:40으로 48시간 염색하였다.

염착량은 염색 전과 후의 염욕농도를 UV/VIS Spectrophotometer에 의하여 측정된 다음 검량선으로부터 환산하였다.

### 3. 결과

#### 3.1 Berberine과 탄닌의 복합체 형성

탄닌과 황벽색소인 berberine간의 복합체의 형성을 확인하기 위하여 연속변화법을 실시하여 매염의 메커니즘을 규명하고자 하였다. Berberine에 탄닌의 함유량을 달리하여 제조한 복합체 형성용액의 흡광도를 보면, 탄닌의 농도가 증가함에 따라  $\lambda_{max}$ 가 장파장측으로 shift 하면서 그 값이 저하하고, 또한 438nm에서의 등흡수점으로 보아 이들간에 일정한 복합체가 형성됨을 확인할 수 있었다.

#### 3.2 pH에 따른 염착량의 변화

견에 대한 염기성염료의 염착량에 미치는 pH의 영향(Figure 1)을 보면, 미처리의 경우 pH에 현저히 의존해서 증대하지만 탄닌처리견의 경우는 pH7까지는 증대하다가 이후에는 감소하고 있다. 탄닌처리견의 경우는 섬유 중의 카르복시산 아ни온과 염료카티온에 의한 이온결합에 의하여 염색이 이뤄지므로 알카리육일수록 높은 값을 나타내지만 탄닌처리견의 경우는 이온결합이외에 다른 결합이 존재하는 것으로 생각된다.

#### 3.3 염착속도

탄닌처리견이 미처리견에 비해서 약 9배 이상의 높은 염착량(Figure 2)을 나타내었으며 염색 초기의 속도도 크게 증대하였고 염착평형에 이르는 시간은 미처리의 경우 20분, 탄닌처리견의 경우는 300분이었다. 또한 염색속도곡선의 Log-log 그래프로부터 확산저항 n을 비교하면 미처리견은 0.439이고 탄닌처리견의 경우 0.5542로 탄닌처리견이 높은 값을 나타낸 것으로 보아 염료의 확산에 탄닌처리가 유리함을 알 수 있었다.

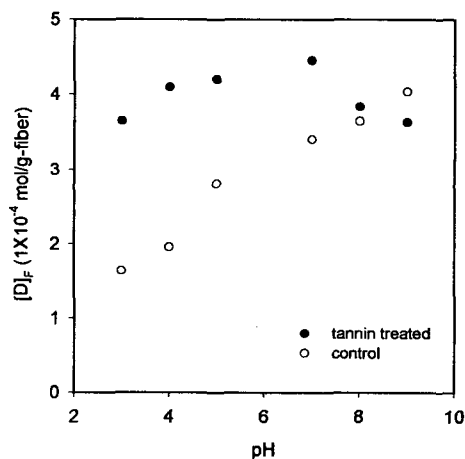


Figure 1. Adsorption amounts of Berberine for silk fabrics at various pH.

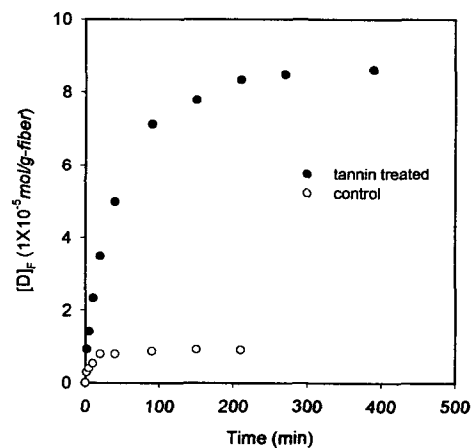


Figure 2. Dyeing rate for silk fabrics of Berberine at 60°C.

### 3.4 흡착등온곡선

Berberine의 경우 분자내에 소수성의 부분이 비교적 많이 포함되었고 또한 염색이 다소 산성의 조건인 pH 4.2이었으므로 미처리견의 경우 L형이었던 것이 탄닌처리견에서는 소수성의 비율을 많이 지닌 흡착등온곡선으로 나타났다. 또한 미처리견과 탄닌처리견 모두에서 온도가 높을수록 낮은 염착량을 나타내는 것으로 보아 일반적인 염색과정과 같은 발열반응에 의해 염색이 이뤄진다는 것을 알 수 있었다.

### 3.5 열역학적 변수

표준친화력과 결합정수는 탄닌처리견에 비해서 미처리견의 경우가 크지만 포화염착량은 동일한 염색조건에서 탄닌처리견의 경우가 7배 이상 크게 나타났는데, 이것은 염색 후 잔류 염욕의 농도가 같은 경우 염착량이 탄닌처리견의 경우가 크지만 포화염착량이 7배 이상 많으므로 표준친화력과 결합정수가 낮은 값을 나타낸 것으로 생각된다.

미처리견 및 탄닌처리견 모두에서 엔탈피가 음의 값을 나타낸 것으로 보아 염색과정이 발열반응이며 염색에 의해 전체 계의 규칙성이 증대되었음을 알 수 있었다.

또한 미처리견의 경우 엔트로피가 염료의 흡착에 따라 감소하며 모두 음의 값을 나타낸 것으로서 결합은 주로 에너지 적으로 이뤄지며 소수결합과 같은 엔트로피항의 기여는 적음을 알 수 있었다. 그러나 미처리견 및 탄닌처리견의 자유에너지 및 엔탈피와 엔트로피를 비교하면 탄닌처리견의 경우가 자유에너지는 음의 방향으로 커지고 엔탈피는 흡열쪽으로 엔트로피는 양의 방향으로 증가하는데 이로써 폴리페놀성 고분자인 탄닌처리로 자유에너지의 증가가 엔탈피보다는 엔트로피에 영향을 받으며 이로서 소수기적 상호작용력이 탄닌처리에 의해 도입되었음을 알 수 있었다.

### 참고문헌

1. N. Hollen, J. Saddler, A. L. Langford and S. J. Kadolph, *Textiles*, Macmillan Publishing Co., 62(1988)
2. M. L. Gulrajani, "*Chemical Processing of Silk*", Indian Institute of Technology, 97(1993)
3. W. D. Loomis, *Methods Enzymol*, **31**, 528(1974)
4. E. Haslam, *Recent Adv. Phytochem.*, **12**, 475(1979)
5. A. E. Hagerman, L. G. Butler, *J. Agric. Food Chem.*, **28**, 947(1980)