Journal of the Korea Society of Dyers and Finishers
Vol. 6, No. 2, pp. 40~46(1994. 6)

〈研究論文(學術)〉

天然染料에 관한 硏究(7)

-코치닐색소의 견섬유에 대한 염색성-

趙 慶 來

釜山女子大學校 自然科學大學 衣類學科
(1994년 3월 10일 접수)

Studies on the Natural Dyes(7)

-Dyeing properties of cochineal colors for silk fibers-

Kyung Rae Cho

Dept. of Clothing and Textiles, College of Natural Science, Pusan Women's University
(Received March 10, 1994)

Abstract—In order to study the properties of cochineal color, variation of uv, visible spectra by pH, dyeing properties on the silk in several dyeing conditions and thermodynamic parameter were investigated.

Cochineal colors had an unusual to pH, especially had instability in alkali condition. An increase in the dyeing temperature and in time resulted in an increase in the dye content of silk fibers. Concentration of cochineal color in the silk fiber was related to pH and the maximum exhaustion of cochineal colors showed at about pH 3. The value of apparent diffusion coefficients and standard affinities of dyeing increased with the increase of dyeing temperature. The standard heats of dyeing(ΔH^0), variation of entropy(ΔS^0) and activation energy(E_{act}) were caculated to be -1.72kcal/mol, -3.77cal/mol · deg and 1.26kcal/mol, respectively. Silk fabrics were dyed bright red by tin chloride, reddish purple by copper sulfate, and bluish gray by iron sulfate, respectively. Lightfastness of silk fabrics mordanted by metal ion was weak.

1. 서 론

인류가 사용해 온 천연염료의 종류는 매우 많으며, 그들 중 대부분은 식물의 잎, 뿌리, 줄기, 꽃, 열매 등에서 채취한 것이었다. 따라서 오늘날 천연염료에 관한 많은 연구는 식물성 색소에 집중되어 있다[1].

한편, 동물성 색소도 옛날에는 여러 종류가 사용되었으리라고 짐작되지만 현재까지 전해져 오고 있는 중요한 동물성 색소의 染材로는 연지충과 古代紫 정도가 알려져 있다[2].

연지충은 식물성 색소인 꼭두서니와 더불어 안트라퀴논계 천연염료의 대표적인 염재이다[3]. 이 중 알리자린색소인 꼭두서니에 대해선 다수 연구되어져 있으나, 연지충계열의 색소에 관해선 그다지 보고되어진 바가 없다.

연지충계열의 색소는 대개 선명한 주홍색으로 발색하는데, 같은 연지충 색소라도 원산지, 원료충, 함유 색소의 성분에 따라 락(lac, 원료충은 *Coccus lacca*), 커미즈(kermes, 원료충은 *Coccus ilicis*), 코치닐(cochineal, 원료충은 *Coccus cacti*) 등 몇가지로 나누어 진다[4]. 코치닐은 중남미 사막지대에 생육하고 있는 선인장류(Opuntia coccinellifera, Opuntia tuna, Nopalea Cochenillifera 등)에 기생하는 貝殼蟲인 코치닐충의 암컷을 분말로 만든 것이다. 이것의 원산지는 멕시코 및 과테말라인데 이들 중

남미 국가가 스페인으로부터 독립할 무렵 스페인人에 의하여 알제리아, 카나리아제도, 호주, 서인도제도, 남부 스페인 등으로 移植되었다. 코치닐이 유럽에 전해지기 훨씬 이전, 즉 기원전 17세기 이전부터도 앗시리아를 중심으로 락이나 커미즈가 사용되고 있었으나, 가격이 낮은 코치닐이 전해지자 이들의 사용량은 급격하게 줄어들었다[3].

코치닐은 원료충을 건조한 후 분말로 만들고, 이것을 암모니아나 탄산나트륨 용액 중에서 끓인 후 불용해분을 여과하고 물과 알콜의 혼합액으로 추출, 농축하여 paste나 분말상태로 얻는다. 연지충 속에 코치닐색소는 약 10% 정도 함유되어 있으며, 주로 연지충의 지방이나 알의 노른자위에 포함되어 있다.

코치닐의 색소성분은 카르민산(carminic acid, $C_{22}H_{20}O_{13}$)이며, 1818년 Pelletier와 Caventou에 의하여 비결정상태로, 그리고 1856년 P. Schützenberger에 의하여 결정으로 얻어졌다[5]. 문헌에 의하면 옛날부터 면, 견, 양모의 염색에 이용되었다고 하나 합성염료의 발달로 오늘날엔 거의 사용되어지지 않고 있으며 화장품의 색소나 식품의 착색료 정도로 이용되고 있다.

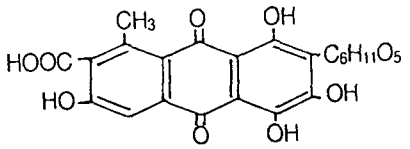
천연염료는 다양한 광화학적 변화를 나타내기 때문에 색소 연구에 있어서 흥미로운 정보를 제공해 주고 있다. 뿐만 아니라, 염색물의 품위를 향상시켜주며 종류에 따라서는 항균작용을 나타내는 것도 있고[6,7], 합성염료와는 달리 생체물질이기 때문에 염색폐수의 수질오염을 줄일 수 있는 등[8] 여러 가지 장점을 가지고 있다. 하지만 염재의 보관에 어려움이 있으며, 염재를 확보하는데 계절적인 제약이 따르고 대량생산이 어렵다는 문제도 있다.

이에 비하여 코치닐색소는 건조한 원료충 상태로 장기 보관이 가능하며, 식물성 색소보다 결정화하기가 쉽기 때문에 그 사용에 있어서의 효율성은 크다고 보여진다. 다만 현재 우리나라에서는 원료충이 사육되고 있지 않으며 그 사용범위도 매우 한정되고 있는 실정이고, 그나마 첨가물인 알루미나의 독성 때문에 식품색소로서의 사용이 규제되고 있다[5]. 그러나 예비실험 결과 코치닐 색소는 염료로서의 사용가치 뿐만 아니라 halochromism 현상을 나타내는 가능성 색소로서의 가치가 확인되어지고 있다. 따라서 본 연구에서는 먼저 코치닐색소의 염료로서의 특성을 밝히기 위하여 견섬유를 대상으로 몇가지 염색적 특성을 검토해 보았다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 코치닐색소

명신화학(주)에서 제공한 정제된 코치닐색소 순품(C. I. Natural Red 4)을 사용하였다. 코치닐색소의 주성분인 카르민산의 구조는 다음과 같다.



Structural formula of carminic acid

2.2 섬유

시판 견직물을 1% sodium carbonate를 용해한 욕비 1 : 40의 정련액에 넣어 60℃에서 30분 동안 처리한 후 수세, 풍건하였다. Table 1은 실험에 사용한 견직물의 특성을 나타낸 것이다.

Table 1. Construction of Silk fabric

Fabric design	Denier		Treads/inch		Weight
	warp	weft	warp	weft	(g/m²)
plain	36.9	82.8	123	56	52.8

2.3 매염제

시판 염화주석, 황산구리, 황산철 1급품을 사용하였다.

2.4 자외 및 가시부 흡수스펙트럼 측정

UV-VIS Spectrophotometer〔KONTRON UVIKON 860, Swiss〕를 사용하여 280~700nm의 파장에서 흡광도를 측정하였다.

2.5 염색

코치닐 색소 0.01g을 용해한 100mℓ의 염액에 섬유 0.5g을 넣고 옥살산 및 수산화나트륨으로 pH를

조정한 후 각 온도(40~90℃) 및 시간(10~90분)별로 염색하고 수세, 건조하였다. 염착율은 λ_{max}(490nm)에서 염색 전후의 염욕의 흡광도를 측정한 후 미리 작성해 둔 검량선에서 농도를 구하고, 다음 식으로 산출하였다.

$$염착률(\%) = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

단, C_0 : 염색전 염액의 농도(g/100mℓ)
C_1 : 염색후 염액의 농도(g/100mℓ)

또, 염색물의 매염제에 의한 표면색 변화를 검토하기 위하여 각 매염제 0.1g을 용해한 100mℓ의 매염액에 염색물을 넣어 40℃에서 30분동안 처리한 후 수세, 건조하였다.

한편, 염색 열역학 파라미터를 산출하기 위하여 36.9d 견 필라멘트 0.2g을 색소 2.5×10^{-3}g을 용해한 욕비 1 : 2000의 염욕에서 각 온도(40~95℃) 및 시간(1~16시간)별로 염색하였다. 이때 염색 초기 pH는 3으로 조정하였다.

2.6 광조사 방법

시료와 광원의 거리를 25cm로 고정한 다음, Xenon arc lamp Fade-O-meter(HW, Korea)를 사용하여 40 및 80시간 광조사하였다.

2.7 표면색 측정

색차계(Minolta, Japan)를 사용하여 2° 시야에서 시료의 X, Y, Z값을 측정하고 Munsell 표색계 변환법으로 색의 삼속성치 H V/C를, 그리고 Hunter의 색차식에 의하여 색차를 산출하였다.

2.8 열역학적 파라미터의 계산

2.8.1 확산계수

코치닐색소의 견섬유내 확산계수는 Hill의 식[9]에 의하여 산출하였다.

$$\frac{C_t}{C_\infty} = \frac{4}{\pi^{1/2}}\left(\frac{D_t}{a^2}\right)^{1/2} - \frac{D_t}{a^2} - \frac{1}{3\pi^{1/2}}\left(\frac{D_t}{a^2}\right)^{2/3} \quad (2)$$

여기서, C_t : t시간에서의 염착량
C_∞ : 평형염착량
D_t : t시간에서의 확산계수
a : 섬유의 반경

2.8.2 표준친화력

표준친화력($\Delta\mu^0$)은 염착평형상태의 염욕 농도 및 섬유상의 염료 농도로 부터 다음의 근사식[10]에 의하여 산출하였다.

$$-\Delta\mu^0 = RT\,ln([D]_F/[D]_S) \quad (3)$$

여기서, $[D]_F$: 해당 시간에서의 섬유 중 염료의 양
$[D]_S$: 해당 시간에서의 염욕 중 염료의 양
T : 절대온도(°K)

2.8.3 염색열

염색열(염색 enthalpy, ΔH^0)은 Clausius-Clapeyron의 식[11]에 의하여 구하였다.

$$\Delta H^0 = \frac{d(\Delta\mu^0/T)}{d(1/T)} \quad (4)$$

2.8.4 엔트로피 변화

염색시 염료의 엔트로피 변화(ΔS^0)는 다음 식[10]에 의하여 산출하였다.

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0 - \Delta\mu^0}{T} \quad (5)$$

2.8.5 확산 활성화에너지

확산 활성화에너지는 Arrhenius식[12]에 의하여 산출하였다.

$$\ln D_T = \ln D_A - \frac{E_D}{RT} \quad (6)$$

여기서, E_D : 확산 활성화에너지
R : 기체상수(1.987cal/mol°K)
T : 절대온도(°K)
D_T : 온도 T에 있어서의 확산계수

3. 결과 및 고찰

3.1 염액의 pH에 따른 자외 및 가시부 흡수스펙트럼

Fig. 1은 염액의 pH에 따른 자외 및 가시부 흡수스펙트럼을 나타낸 것이다. 여기서 알 수 있듯이

코치닐색소 용액은 pH에 매우 민감하며, pH가 높아질수록 흡수대는 장파장측으로 이동하였다. 특히 산성측에서는 비교적 스펙트럼이 안정하였으나 알칼리 영역에서는 상당히 불안정하다는 사실을 확인할 수 있다.

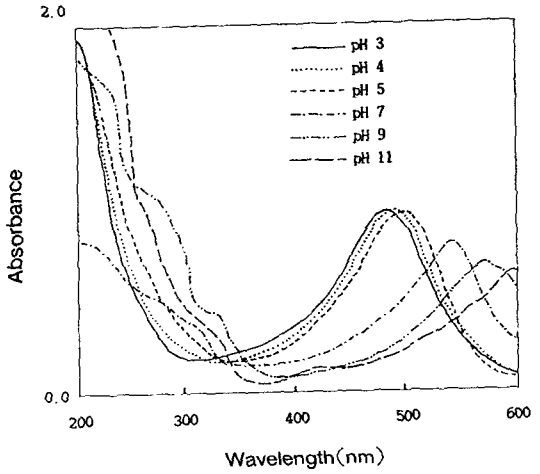
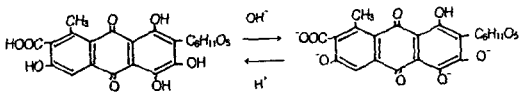


Fig. 1. UV-VIS spectra of carminic acid.

특정한 구조로 된 염료의 용액에 수소이온이나 수산화물 이온이 부가 또는 탈리하면 염액의 색상이 변화하는 경우가 있는데[13], 이것을 halochromism이라고 한다. 특히 질소나 산소 같은 염기성 원소가 염료분자 중에 포함되어 있으면 원자의 비결합전자쌍의 전자공여성에 의하여 염료의 프로톤화가 잘 일어나며, 산-염기 적정 지시약으로 이용되어지는 Congo Red가 그 대표적인 예이다[14]. 또 염료분자 중에 수산기가 포함되어 있으면 수산화물 이온의 작용으로 염료 음이온이 생성되기 쉽다. 만약 이 수산기가 방향족고리에 결합된 경우라면 방향족고리의 탄소와 산소 사이에 이중결합이 형성되어 공역시스템을 형성하게 되는데, 이것은 흡수 스펙트럼이 red shift하는 원인이 된다. 이러한 현상은 phenolphthalein에서 쉽게 찾아볼 수 있다.

코치닐색소 용액이 pH의 증가에 따라 장파장측으로 흡수스펙트럼이 이동하는 것은 구조 중에 존재하는 carboxyl기 및 hydroxyl기가 알칼리에 의하여 음이온을 생성하고 이것이 불포화결합을 증가시키기 때문이라고 본다. 따라서 코치닐색소는 염색외에 pH측정용 지시약으로도 사용할 수 있으리라 생각된다. pH의 변화에 따른 코치닐색소의 발색반응은 다음과 같이 예측되어진다.



3.2 염착성

Fig. 2는 시간에 따른 염착률, Fig. 3은 온도에

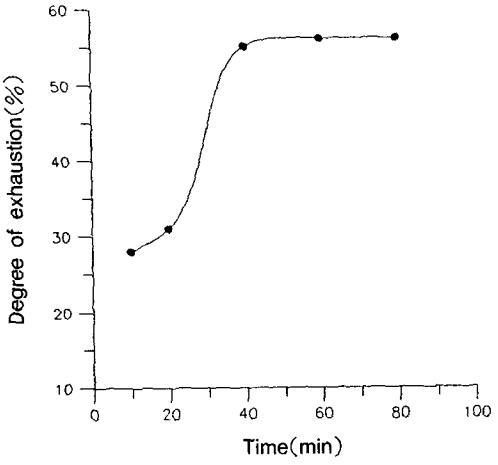


Fig. 2. Relation between degree of exhaustion and dyeing time : conc. of dyes 1×10^{-2}g/100mℓ, temp. 80℃, pH 3.2.

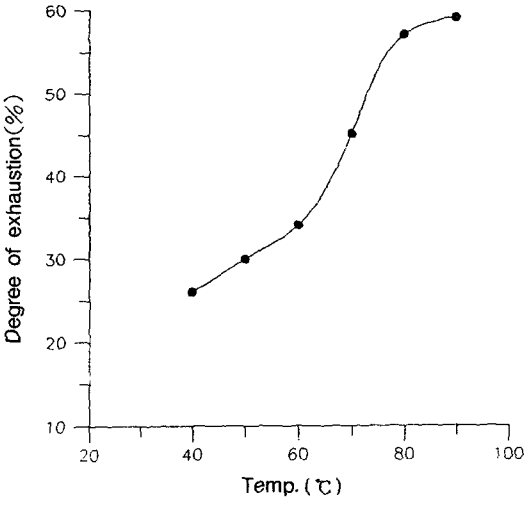


Fig. 3. Relation between degree of exhaustion and dyeing temperature : dyeing time 1hr, pH 3.2.

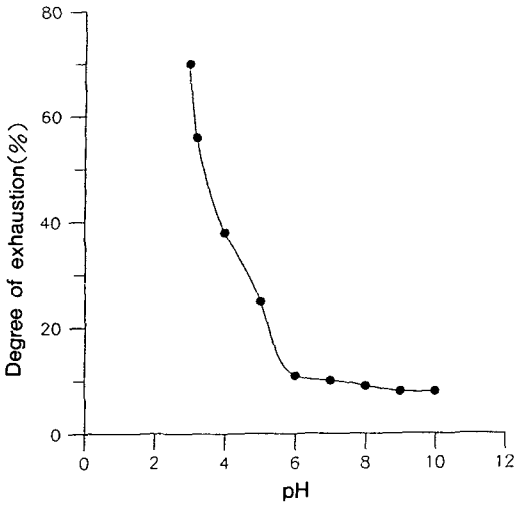


Fig. 4. Relation between degree of exhaustion and pH of dye solution : temp. 80 ℃, dyeing time 1hr.

따른 염착률, 그리고 Fig. 4는 pH에 따른 염착률을 각각 나타낸 것이다.

Fig. 2에서 알 수 있듯 코치닐색소의 견섬유에 대한 염착성은 염색시간 40분까지는 급격하게 염착량이 증가하다가 그 이후에는 염색시간이 경과하더라도 더 이상 염착량이 증가하지 않았다. 또 염색온도에 의한 영향을 보면 Fig. 3에서와 같이 온도가 높아짐에 따라 비례적으로 염착량이 증가하였다.

한편 pH에 대한 염착량은 매우 민감하여 산성영역 특히 pH 3부근에서는 높은 염착량을 나타내었으나 pH가 증가함에 따라 염착량은 급격하게 감소하였다. 이것은 수산화물 이온이 부가됨에 따라 코치닐색소의 hydroxyl기와 carboxyl기, 그리고 견섬유의 작용기가 음이온을 형성함에 따라 전기적 반발을 일으키기 때문인 것으로 생각된다.

3.3 염색 열역학 파라미터

Table 2는 Hill의 식에 의하여 구한 각 온도에서의 염료의 확산계수를 나타낸 것이다. 여기서 온도가 높아질수록 색소의 확산계수가 약간씩 증가하고 있음을 알 수 있다. 이것은 Fig. 3의 결과와 일치하는 현상으로 염색온도가 증가하면 색소의 분자운동성이 증가함과 함께 섬유의 공극구조가 이완하여 염료의 확산성이 커지기 때문이다.

또 각 온도에 따른 표준친화력을 보면 Table 3과 같은데, 염색온도가 상승함에 따라 표준친화력이 증가하는 것을 알 수 있다.

Table 2. Diffusion coefficients of cochineal colors in silk fibers

Temp.(℃)	D_t(㎠/sec)
40	1.709×10^{-4}
50	1.759×10^{-4}
60	1.776×10^{-4}
70	2.026×10^{-4}
80	2.126×10^{-4}

Table 3. Standard affinities of dyeing according to temperature

Temp.(℃)	$-\Delta\mu^0$(kcal/mol)
40	0.571
50	0.445
60	0.456
70	0.461
80	0.384

한편, 원계에서 생성계로 변화할 때 발생하는 미소한 흡착 열량 즉, 염색열은 온도변화에 따른 표준친화력의 값을 이용하여 구할 수 있다.

즉 앞에서 제시한 Clausius-Clapeyron의 식을 적분하면 식(7)과 같이 된다.

$$\frac{\Delta\mu^0}{T} = \frac{\Delta H^0}{T} + C \quad (\text{단, C는 정수}) \tag{7}$$

식(7)을 이용하여 Fig. 5와 같이 $\Delta\mu^0/T \sim 1/T$의 관계 직선을 그린 다음 그 기울기로부터 ΔH^0의 값을 구한 결과 염색열(ΔH^0)은 −1.72kcal/mol로 나타났다. 또 식(5)에서 구한 염색계에서의 엔트로피변화(ΔS^0)는 −3.77(cal/mol · deg)로 나타났다.

염색 현상은 염료분자가 염욕이라는 溶解狀態에서 섬유라는 固相 중에 속박되는 상태로 移行하는 것이므로 염료의 상태 변화 그 자체는 엔트로피의 감소라고 볼 수 있다. 즉, 엔트로피의 값이 0이상이면 생성계가 원계보다 무질서의 정도가 증가하는 것이며, 0이하가 되면 무질서도가 감소함을 의

미한다. 본 실험에서 얻어진 결과로부터, 염색이 진행되는 동안 코치닐색소가 섬유 내부에 침투, 확산하여 일정한 결합좌석을 갖게되면서 색소의 무질서가 감소한다는 사실을 확인할 수 있다.

Fig. 6은 확산활성화 에너지를 구하기 위해서 Arrhenius식을 이용하여 종축에 ln D_T, 횡축에 1/T를 취하여 plot한 결과이다. 이 그래프의 직선의 기울기에서 구한 확산 활성화에너지는 1.26 kcal/mol이었다.

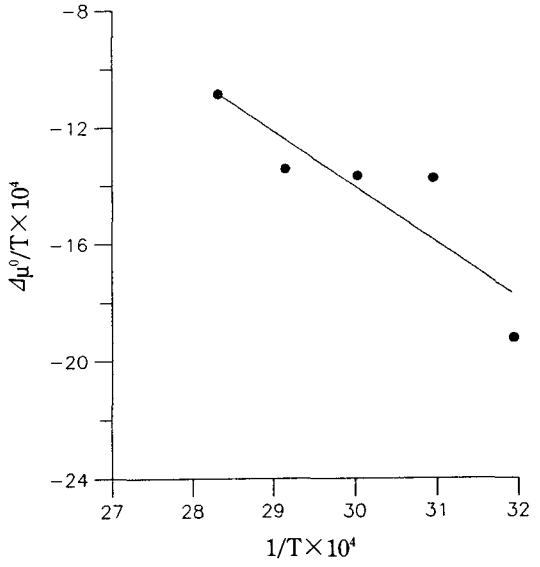


Fig. 5. Plot of $\Delta\mu^0/T$ vs 1/T

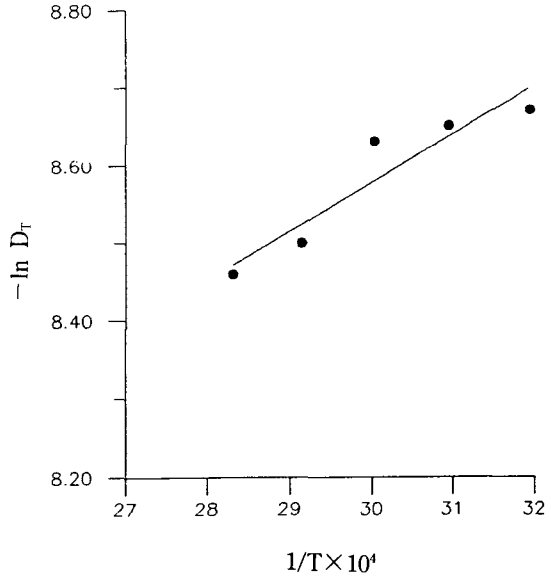


Fig. 6. Plot of $-\ln D_T$ vs 1/T

3.4 매염제에 따른 표면색 변화

코치닐색소는 다색성 색소이므로 매염제에 따라 표면색이 달라진다. 염색후 매염제를 달리하여 염색한 경우 그 표면색의 변화는 Table 4와 같다.

즉 염화주석에 의해서는 밝은 적색으로 착색되었으나 황산구리에 의해서는 적자색으로, 황산철에 의해서는 청회색으로 착색되었다. 이와 같이 매염제에 따라서 색상이 변화하는 것은 코치닐색소의 구조 중에 존재하는 hydroxyl기 사이에 전자배치가 각각 다른 금속이온이 결합하여 착체를 형성하기 때문이다.[15]

Table 4. Surface color of silk fabrics dyed by cochineal colors according to mordants.

Mordants	Hue	Value	Chroma
Tin chloride	0.2R	6.7	8.9
Copper sulfate	1.9RP	5.8	6.4
Iron sulfate	2.9P	4.9	0.9

3.5 일광견뢰도

Table 5는 매염제별로 염색한 견직물의 일광견뢰도를 측정한 결과이다. 여기서 알 수 있듯 염화주석으로 매염한 견섬유는 紫外線 照射에 의하여 0.2R→1.0R→3.5R로 변색하였으며, 황산구리로 매염한 것은 1.9RP→3.8RP→6.3RP로, 그리고 황산철로 매염한 것은 2.9P→9.0RP→6.1YR로 각각 변색하였다. 이들 중 특히 염화주석으로 매염한 견섬유의 색차가 크게 나타나 변색의 정도가 심하다는 것을 알 수 있다. 이것은 코치닐 색소가 높은 내광성을 가지고 있다는 통설[1,2]과는 상당한 차이가 있는 결과이다.

4. 결 론

코치닐색소의 견섬유에 대한 염색 특성을 검토하기 위하여 분광학적 성질과 염색성, 염색열역학 파라미터, 매염제에 의한 표면색 변화, 그리고 염

Table 5. Color differences and surface color of silk treated with several mordants

Mordants	Irradiation time(hr)	L	a	b	⊿E	Hue	Value	Chroma
Tin chloride	0	68.13	37.46	9.60		0.2R	6.7	8.9
	40	71.75	31.59	9.81	6.89	1.0R	7.1	7.6
	80	73.90	27.42	12.94	12.05	3.5R	7.3	6.5
Copper sulfate	0	59.24	25.97	−9.45		1.9RP	5.8	6.4
	40	61.68	24.10	−4.33	5.14	3.8RP	6.1	5.8
	80	63.33	20.46	−0.01	10.89	6.3RP	6.2	4.8
Iron sulfate	0	50.22	2.40	−3.42		2.9P	4.9	0.9
	40	53.96	2.34	0.46	5.38	9.0RP	5.3	0.5
	80	56.13	1.51	3.10	8.84	6.1YR	5.5	0.5

색물의 내광성 등을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 코치닐 색소는 pH에 매우 민감하며, 특히 알칼리 영역에서는 안정성이 낮았다.

(2) 염색온도, 염색시간의 경과와 함께 염착량은 증가하였으며, pH 3부근에서 높은 염착률을 나타내었다.

(3) 염색온도가 높아질수록 확산계수와 표준친화력이 증가하였다.

(4) 염색열(ΔH^0)은 −1.72kcal/mol, 염색계의 엔트로피 변화(ΔS^0)는 −3.77(cal/mol · deg), 그리고 활성화에너지는 1.26kcal/mol로 각각 구해졌다.

(5) 염화주석에 의해서는 밝은 적색으로, 황산구리에 의해서는 적자색으로, 황산철에 의해서는 청회색으로 착색되었다.

(6) 매염제 처리한 견섬유의 내광성은 그다지 높지 않았다.

참 고 문 헌

1. 近藤一夫, 染色の科學, 建帛社, 30(1979).
2. 趙慶來, 染色理論과 實驗, 螢雪出版社, 37～39(1991).
3. 吉岡常雄, 天然染料の研究, 光村推古書院, 160～164(1973).
4. S. Robinson, A History of Dyed Textiles, M. I. T Press, 25(1969).
5. 谷村顯雄(外), 天然着色料ハンドブック, 光琳, 389～394(1979).
6. 金炳珏, 天然物化學, 進明出版社, 174(1979).
7. J. R. Bahk and E. H. Marth, *Mycopathologia*, 83, 129(1983).
8. 趙慶來, 韓國衣類學會誌, 15, 3, 281(1991).
9. A. V. Hill, *Proc. Roy. Soc.*, 104B, 65(1928).
10. 木村光雄, 染浴の基礎物理化學, 纖維研究社, 65(1979).
11. 佐藤 弦, 玉蟲怜太, 化學反應の速度と平衡, 裳華房, 68(1971).
12. 吉村春男, 橋本 勇, 新興染料とその染色, 纖維技術研究社, 134(1978).
13. 西 久夫, 色素の化學, 共立出版, 89～90(1989).
14. 平嶋恒亮, 染色工業, 37, 3, 142(1989).
15. 片山 明, 染色工業, 35, 1, 2～7(1989).