

# 천연염색에서 농색화 및 세탁건뢰도 향상에 관한 연구 II

## - 황벽에 의한 면 염색 -

김혜인, 엄성일\*, 박수민

부산대학교 섬유공학과, \*기술표준원

### I. 서론

과학이 고도로 발달한 현대 사회에서 문명이 발달하고 생활이 윤택해짐에 따라 자연에 대한 향수와 함께 천연지향에의 욕구가 증대하면서 천연재료에 의해서 염색된 직물의 깊고 시각을 자극하지 않는 색상과 자연향, 그리고 고유의 기능성 등이 부각되어 천연염색에 대한 관심이 높아지고 있다

이러한 경향으로 최근에는 천연염색에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으나 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 견뢰성 및 1회 염색에서의 농색화에 관한 연구는 미미한 상태이다.

황벽은 천연염료 중 유일한 염기성의 단색성 염료로서 산, 알칼리에 변화되지 않으므로 매염제 없이 줌만으로 염색하는 게 일반적이며 알루미늄매염을 하면 부드러운 색상의 견뢰한 염색이 가능하고 철매염으로는 어두운 황다색으로 염색되며 산처리하면 색상이 짙어진다 고 알려져 있다. 따라서 황벽색소인 Berberine은 수용액중에서 음이온을 띄는 면과 전기적 반발력을 나타내지 않으므로 아ни온성을 나타내는 대부분의 천연염료에 비해서 염착되기 쉬운 것으로 생각된다. 그러나 다른 연구자들의 이전 연구결과를 보면 극히 소량의 염착되며 이러한 낮은 염착조건에서도 세탁견뢰도가 좋지 못하여 실용화에의 접근은 거의 생각해 볼 수 없는 어려운 상황이다.

황벽에 의한 면염색에서 일반적인 염기성 염료 염색법을 적용하여 염색하는 과정에 선처리 및 섬유개질을 하여 농염색화 내세탁성의 향상 가능성을 검토해 본 결과, 가장 효과적인 염색의 조건은 15% Chinese gallotannin으로 60℃에서 30min 선 매염하고, 염색한 다음 5% Chinese gallotannin으로 후매염하는 것이었다. 이때 기존의 염색 조건보다 적은 염재량으로 미처리의 경우보다 약 20배의 향상된 K/S값을 얻을 수 있었으며 이때 3.5급의 높은 세탁견

되도를 나타내었다. 또한 동일한 처리조건에서 Chinese gallotannin 처리에 따른 황벽 염색 면의 태 변화는 볼 수 없었다.

천연색소는 단분자상으로 되어있지 않고, 배당체형으로 이뤄져 있으므로 합성염료에 비해서 분자량이 커서, 비교적 compact한 분자배열을 지닌 면의 내부에 침투가 어려워서 낮은 염색성을 나타내는 것이 아닌가 생각된다. 따라서 본 실험에서는 황벽에 의한 면염색에서 면의 개질에 의한 염착량 및 세탁견뢰도 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

Glycidyl metacrylate, 1-hydroxyethylidene-1,1-diphosphonic acid, nitrilotri(methylene phosphonic) acid, ethylene diamine tetra(methylene phosphonic) acid, acetic acid와 sodium carbonate 등은 시약1급을 사용하였다.

#### 1-3. 염재

황벽은 시증에서 구입한 것을 사용하였다.

### 2. 황벽색소의 추출 및 액기스 제조

황벽 30배량의 methanol을 가하여 reflux condenser에서 60분 추출하고 여과한 다음 3회 반복 추출하여 얻어진 추출액을 합해서 감압농축함으로써 염재 2배량의 액기스를 제조하였다.

### 3. 면의 개질

#### 3-1. 머서화 처리

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

#### 3-2. 양이온화 처리

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

### 3-3. Glycidyl metacrylate(GMA) 처리

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

### 3-4. Phophonate류의 처리

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

### 3-5. 2,4-toluylene diisocyanate

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

### 3-6. acrylic acid

15% Acrylic acid의 처리액에 0.45% amonium chloride를 처리욕으로 하여, 일반적인 페드드라이큐어법으로 처리하였다. 면포를 처리액에 2회 침적하고 2회 패딩(픽업율 120%) 하였다. 상온에서 건조시키고 70~80℃에서 5min간 예비건조 시킨 다음 140℃에서 30min간 큐어링 하였다.

### 3-7. 산성기의 도입

#### 3-7-1. 산화하여 숄폰기를 도입한 면에 우레탄기 형성

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

#### 3-7-2. 카르복시메틸화하여 숄폰기를 도입한 면에 우레탄기 형성

15% sodium chloroacetate와 15% sodium hydroxide 혼합용액에서 욱비 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 숄폰화반응은 5% sodium bisulfite 용액에서 욱비 1:20, 85℃ 60min 처리하였으며 이후의 우레탄화는 105±3℃의 열풍건조기에서 2시간 건조시킨 포를 130℃의 4.7%HM DI/DMF 용액에서 60min간 처리로 도입하였다.

## 4. 황벽에 의한 염색

각종의 개질처리된 면을, 1, 2차년도의 최적조건에서 선처리하고 염색한 다음 후처리를 하였다. 선처리는 15%owf Chinese gallotannin에서 60℃ 30min 처리한 다음 7.5%owf antimonyl potassium tartrate에서 60℃ 20min 처리하여 면에 Chinese gallotannin을 고착시켰다. 이렇게 선처리된 면을 황벽염색기스 2ml/100ml 농도의 황벽염액에서 욱비 1:50으로 염색의 초기에 2% acetic acid를 첨가하여 90℃에서 항온염색하면서 염색의 마지막 15분에 알칼리를 첨가하여 60min동안 염색하였다. 개질 후 황벽염색 면의 후처리는 5%owf Chinese gallotannin에서 60℃ 30min 처리한 다음 2.5%owf antimonyl potassium tartrate에서 60℃ 20min 처리하였다.

#### 5. 색채 및 K/S value 측정

여러 조건을 변화시켜 염색한 황벽 염색 또는 분광광도계(Macbeth Color-Eye, 700A, USA)를 이용하여 K/S value 및 L\*, a\*, b\*를 측정하고 다음 이들을 이용하여 H, V/C를 구하였다.

#### 6. 세탁견뢰도 측정

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

### III. 결과 및 고찰

#### 1. Glycidyl metacrylate(GMA) 처리

황벽에 의한 면의 염색에서 면의 GMA graft화에 의한 염착성의 증대나 내세탁성의 향상은 볼 수 없었다.

#### 2. Phosphonate류의 처리

Phosphates의 처리에 따른 황벽염색성을 보면, 탄닌 미처리의 경우 염착량의 증가는 처리된 phosphates 분자내의 phosphonic acid의 수에 비례하여 ENTMP>NTMP>HEDP의 순으로 소량 향상된 값을 나타내었다. 또한 염색의 전후에 탄닌처리를 한 경우 K/S값은 phosphates 처리와 미처리에 무관한 값을 나타내었다 HEDP와 ENTMP의 경우는 내세탁성이 향상되어 4.5급의 세탁견뢰도를 나타내었다.

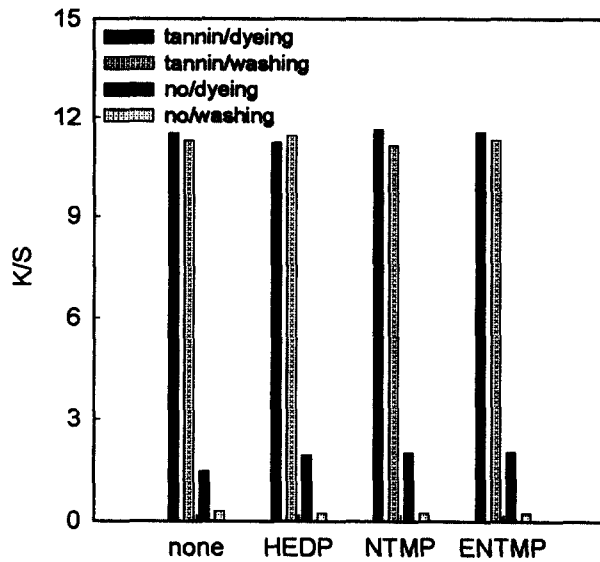


FIGURE 1. K/S values of cotton fabrics treated with various phosphates of 15% o.w.f., dyed with Amur cork tree and washed.

### 3. 머서화 양이온화

머서화보다는 머서화 후 양이온화한 경우가 K/S값의 증대에는 효과적이었으나, 염기성을 나타내는 황벽색소와 양이온화면의 표면 반발력 때문에 염료와 섬유간에 직접적인 결합력은 증대시킬 수 없어서 세탁후 K/S값의 저하가 미처리 만큼 일어난 것이라고 생각된다. 또한 양이온화 및 미처리 면의 세탁에 따른 K/S값의 변화를 보면 양이온화 처리 및 미처리에 관계없이 K/S값은 세탁후 저하하였으며, 농도에 따른 변화의 양상도 양이온화의 처리, 미처리에 무관하게 나타났다.

### 3. 2,4-toluylene diisocyanate와 acrylic acid

면에 2,4-toluylene diisocyanate를 처리하여 분자간 가교화 및 측쇄에 이소시아네이트기를 형성하여 반응성기를 도입한 결과 탄닌처리없이 TDI처리만으로도 향상된 K/S값을 나타내었으며 이때 세탁견뢰도도 4급으로 높은 세탁내구성을 나타내었다.

### 4. 산성기의 도입

기본적으로 염기성염료와 반응성기를 갖지 않은 면에 산성기를 도입하여 염색성을 조사하였다. 면에 산성기로서 술폰기 및 카르복시메틸기를 도입하여 황벽 염색한 결과 술폰기보다는 카르복시메틸기가 효과적이었으며 특히 60℃로 승온하여 45min간 처리(CMI)하여 면을 카르복시메틸화가 염착량의 증대에 효과적임을 알수 있었다.

면에 산성기로서 카르복시메틸기를 도입하면 염료와 개질 면간에 기본적으로 결합력이 형성되

어 탄닌 선후처리없이도 비교적 농후한 염색성을 나타내었으나 이 처리조건에서 형성된 결합력에 의한 세탁견뢰도의 향상은 볼 수 없었다. 카르복시메틸기화 면의 경우 탄닌처리로 염색성은 더욱 향상되었으며 이 조건에서 세탁견뢰도는 4급으로 향상된 결과를 얻을 수 있었다.

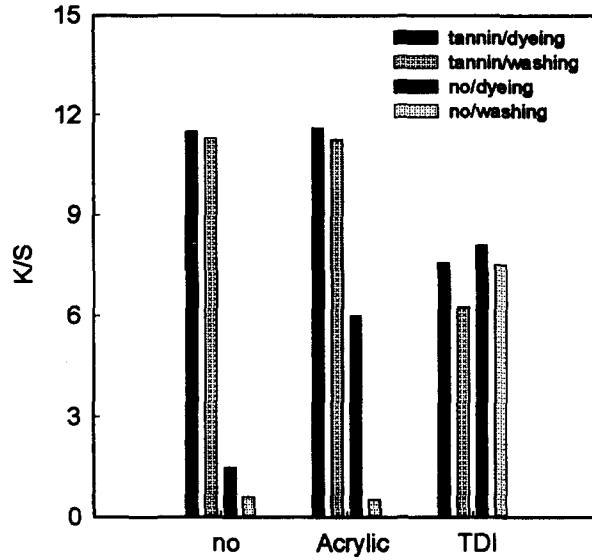


FIGURE 2. K/S values of cotton fabrics treated with 2,4-tolylene diisocyanate and acrylic acid, dyed with Amur cork tree and washed.

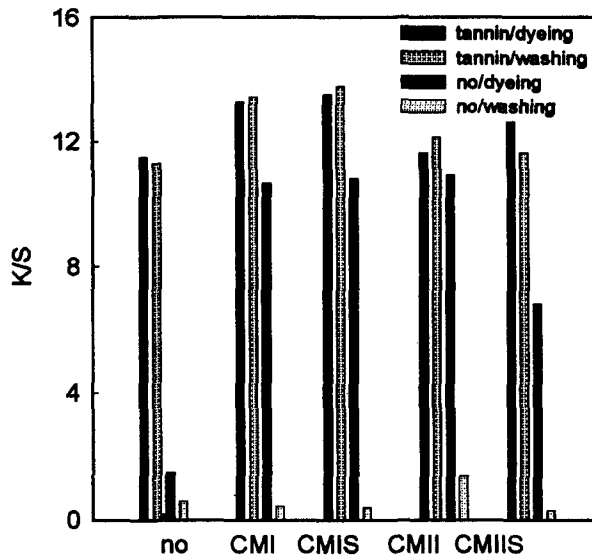


FIGURE 3. K/S values of carboxymethylated, sulfonated and hydrophobing cotton fabrics dyed with Amur cork tree and washed.(CM:Carboxy Methylation ( I :60°C 45min, II :60°C 60min), S:Sulfonation, U:Urethan formation)

참고문헌

1. T.Sato, K.Kratsu, H.Kitamura and Y.Ohno, Sen-i Gakkakishi, 41, T-235(1985)
2. W.Tsuji, Y.Yoko Gotake, N.Hata, and T.Nakao, Sen-i Gakkakishi, 33, T-133(1977)