

천연염료의 안정화 및 염색의 재현성 확립

경북대학교 염색공학과
교수 임 용 진

1. 서 론

최근 식물을 비롯한 천연물로부터 추출한 색소를 이용한 섬유류의 염색에 많은 관심이 집중됨에 따라 공예기술 정도에 머물던 천연염색이 일상 주변에서도 드물지 않게 이용되게 되었다. 이러한 천연염색에 대한 관심은 천연 염색물이 가지는 naturalness, environmental friendliness, harmonizing natural shade, 혹은 그 자체의 고상함이 인간의 감성을 자극하기 때문으로 생각된다.

그러나 "천연염료가 합성염료를 대체할 정도로 충분한 장점을 가지고 있는가?" 여기에 대해서는 장기간에 걸쳐서 많은 논의가 되어 왔으나 천연염료의 생산에서 염색후의 사용까지의 전반에 대해 검토한 문헌은 거의 없었다. 최근 D. J. Hill 은 "천연염료의 미래"라는 보고서에서 현재의 천연염료 산업, 천연염료의 생산 및 시장, 염색공정 및 기술, 염색물의 안전성 및 인체 적합성 등에 대해 검토하고, 천연염료가 합성염료 전체를 대체하는 것은 아니지만 천연염색의 상당부분이 경제적으로도 장점을 가지며, 천연염료의 색상이 충분히 다양하며, 21세기 환경문제까지 고려하면 천연염색이 상당한 경쟁력을 가질 것으로 예상하고 있다.

따라서 우리나라에서도 국내생산에 적합한 천연염료를 선정하여 생산에서부터 염색까지 기술개발에 노력하면 전통염색의 차원을 넘어 합성염료의 부분적인 대체까지 발전할 가능성은 충분한 것으로 예상된다.

그러나 우리의 전통고유기술인 천연염색이 합성염료염색에 비하여 색감이 미려하고 자연 친화적인 장점이 있음에도 불구하고 산업화되지 못하고 몇몇 장인들에 의하여 영세한 공예염색으로 그 명맥만을 유지하고 있는 이유는 ① 천연색소의 불안정성 ② color yield가 극히 낮고 ③ 염색방법이 복잡하고 염착성이 불량함에 따라 ④ 염색물의 재현성이 낮아 실용화하기 어렵기 때문이다. 더 큰 요인으로서 천연염색에 관한 기술이 과학적 검증이 전혀 없이 전수 내지는 경험에 의존해왔기 때문이다. 그러나 최근 섬유제품의 naturality 및 고감성, 환경면에서 자연친화적인 염색이 요구되는 국제추세에 비추어 볼 때 천연염색의 과학화 및 산업화는 시급한 과제이며, 이를 위해서는 천연염료의 안정화 기술을 개발하고 염색시의 재현성을 확립하는 것이 우리의 고유기술인 천연염색의 산업화를 위한 필수적인 기반기술로 생각된다.

2. 실험방법

2.1. 색소분석

2.1.1. 색소추출

천연염재 일정량을 methanol, acetonitrile, dichloromethane 등의 용매를 사용하여 Soxhlet 추출장치에서 추출한 후 감압 증류하여 농축하였다.

2.1.2. 색소분리 및 분석

추출한 천연색소를 column을 사용해 분리한 후, GC-MS, LC-MS와 NMR 등을 이용해 분석하였다.

2.2. 염색

2.2.1. 색소추출

물 또는 methanol 등의 용매를 사용하여 일정 온도에서 일정 시간 추출한 후, 분말화가 가능한 색소의 경우는 동결건조에 의해 분말화하고, 분말화가 가능하지 않은 색소의 경우는 추출액을 그대로 사용하거나 농축하였다.

2.2.2. 염색

색소 추출물 또는 추출액을 일정량 사용하여 pH, 온도, 시간 등 여러 가지 조건별로 염색하였다. 대상섬유는 면, 양모, 견 등의 천연섬유를 비롯하여 레이온, 나일론 등의 재생 및 합성섬유에 대하여 모두 검토하였다.

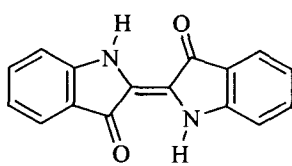
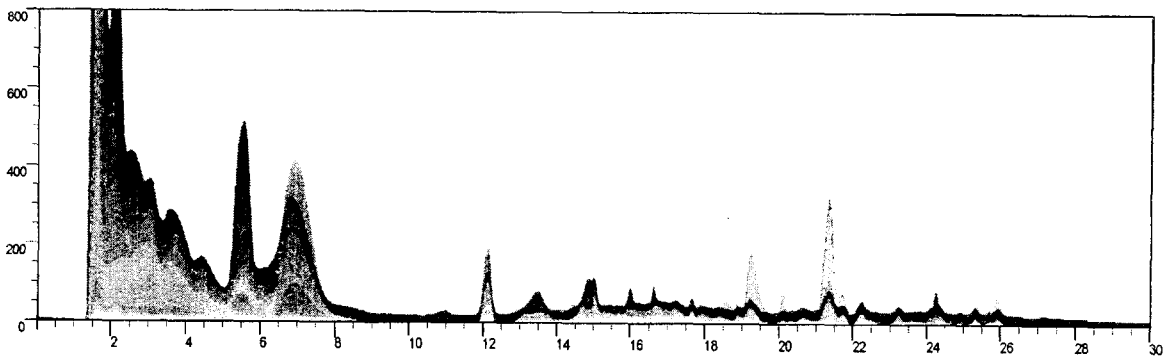
2.2.3. 매염

염색한 섬유에 대해 Cu, Fe, Cr, Al, Sn 등을 함유하는 금속염을 사용하여 매염한 후 색상의 변화와 견뢰도 등을 조사하였다.

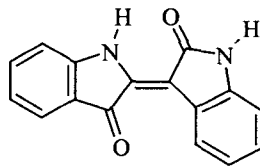
3. 결과 및 고찰

3.1. 쪽

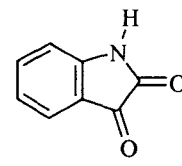
국내에서 재배한 쪽풀로부터 색소성분 및 이들의 전구체들을 메탄올로 추출하면 생쪽잎으로부터 5.7%에 해당하는 색소추출물을 얻을 수 있었고 이는 건조 쪽잎으로는 27%에 해당한다. 추출물에는 여섯 성분 이상의 색소성분을 관찰할 수 있었고 이들 중, leuco indigo와 leuco indirubin을 분리하고 이의 화학구조를 규명할 수 있었다. 조상들의 전통적 방법에 의한 쪽색소를 제조하고 이들의 주 색소성분인 적색의 indigo와 황색의 indirubin 이외에도 여러 성분이 함유되어 있었다.



RT 12 : Indigo



RT 14 : Indirubin



RT 21 : Isatin

쪽잎은 sodiumhydrosulfite와 NaOH를 포함하는 알칼리성 환원욕에서 24시간동안 2회 추출로 대부분의 색소가 추출되었다. 추출액을 공기와 접촉시키면서 교반하여 산화한 후 ZnCl₂를 첨가하여 교반하여 색소를 침전시킨 후 여과, 수세, 건조하여 천연 indigo 색소 분말을 얻었다. 얻어진 천연 indigo 색소 분말은 장기간 보관하여도 흡광도의 변화가 일어나지 않아 저장 안정성이 충분하였다.

쪽 추출 색소의 농도를 달리한 환원욕에서 면의 dipping 횟수에 따른 염색성을 시험한 결과 추출 색소의 농도에 따라 염착량은 증가하며, dipping을 반복함에 따라 염착량이 약간 증가하지만 큰 변화는 없었다. 쪽 추출 색소의 환원욕에서 면섬유를 염색할 때 중성염(sodium sulfate, Na_2SO_4)의 첨가가 염착량에 미치는 영향을 시험한 결과 중성염을 첨가하지 않았을 경우 dipping을 반복하여도 염착량이 크게 변하지 않음에 비해, 중성염을 첨가함에 따라 염착량 자체가 크게 증대되며 dipping을 반복할 경우에도 뚜렷한 중성염의 효과를 확인할 수 있었다.

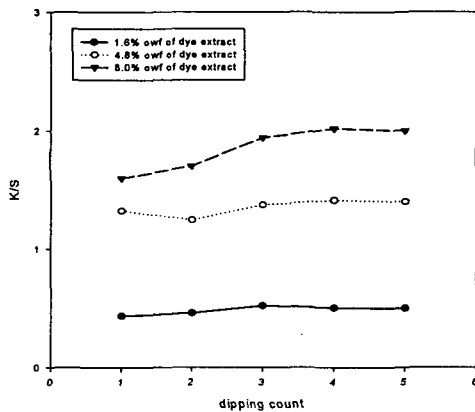


Fig. 2.4.35. Variations of K/S by dipping count in the dyeing of cotton fabric with natural indigo extract.

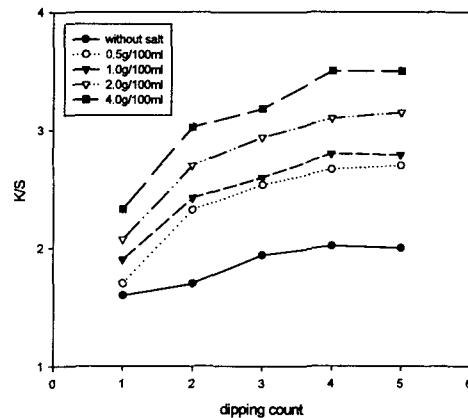


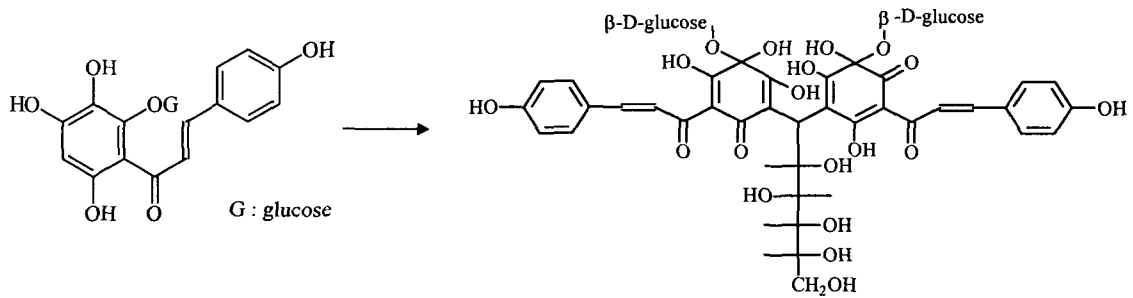
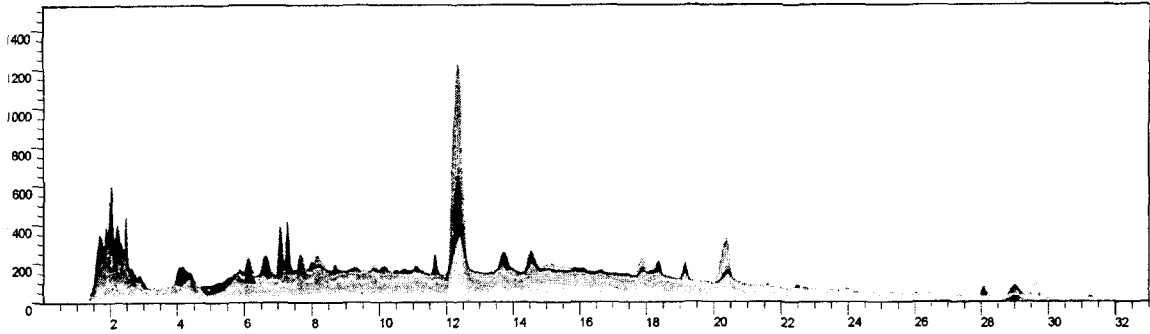
Fig. 5.36. Salt effect in the dyeing of cotton fabric with natural indigo extract.

쪽 추출 색소인 천연 indigo는 일반적인 건염염료의 염착기구와 같이 환원제 및 알칼리를 포함한 환원욕에 leuco form으로 가용화된 후 면섬유에 흡착되며, 공기중 산화에 의해 원래의 blue로 발색하여 고착된다.

3.2. 총화

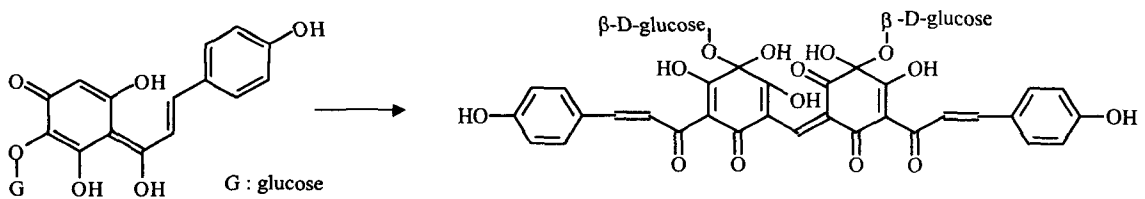
자연건조 홍화꽃으로부터 색소추출건조물은 26%에 달하였고, 이것은 황색소와 적색소를 함유하고 있으며 적색소의 화학구조는 기존에 알려진 carthamin, carthamon 그리고 새로운 구조의 어느 것으로도 해석이 불가하였으나 이들의 부분적인 화학구조인 para-hydroxystyrene 을 가지고 있음을 알 수 있고 이 적색소는 물에 불용성이나 페놀성 산의 특성으로 알카리에는 용해성을 가지고 있다.





Revised structure

RT 12 : Safflower yellow



Revised structure

RT 20 : Safflower Red (Carthamin)

홍화 황색색소의 경우 중성 및 산성영역에서 퇴색이 가장 억제되었으며, 50℃까지는 안정하였으나 80℃에서 급격한 퇴색이 일어났다. 홍화 황색색소의 경우에도 일중항 산소의 quencher로 알려진 DABCO가 추출액의 광퇴색을 완화시켜, 퇴색에 일중항 산소의 기여가 있음을 확인하였다.

홍화 황색색소의 경우에도 가장 안정한 조건인 pH 7, 30℃에서 보관할 경우 9일 후에도 90% 정도의 초기흡광도를 유지하였다.

홍화 황색색소는 견에는 염착이 거의 되지 않으나 양모와 나일론에 강한 염착을 나타내었다. 어느 경우에도 알칼리 조건에서는 거의 염착이 이루어지지 않으며 산성에서 높은 염착성을 나타내었다. 양모의 경우 30℃에서는 염색속도가 약간 떨어지나 50℃, 80℃에서는 거의 비슷한 염착량을 나타내며, 나일론의 경우에는 온도에 관계없이 거의 같은 염착량을 나타내었다.

홍화 적색색소는 알칼리성에서는 전 섬유에 거의 염착이 되지 않았으나 산성에서는 전 섬유에 대해 염착성을 나타내지만 농색으로 염색이 되지 않는다. 시험한 모든 섬유에 대해 50℃에서 최대 염착량을 나타내었으며 상대적으로 면 섬유에의 염착량이 높다.

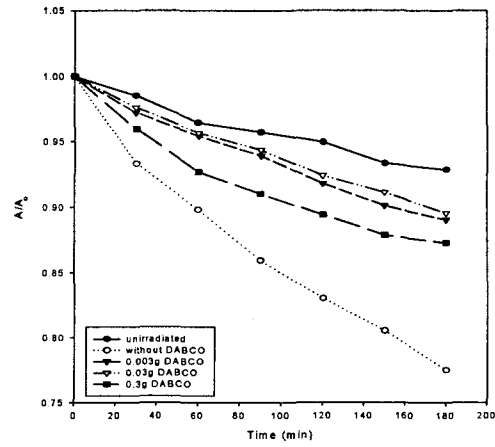


Fig. 2.3.9. Effect of singlet oxygen quencher on the UV-fading of Safflower Yellow extract at pH 11, and 30°C

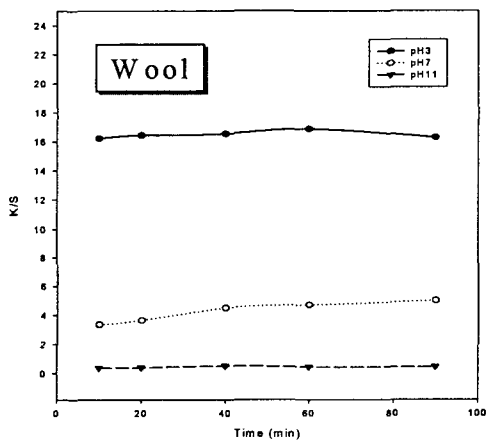


Fig.2.4.6. Effect of pH on the rate of dyeing of Safflower Yellow extract on wool at 80°C.

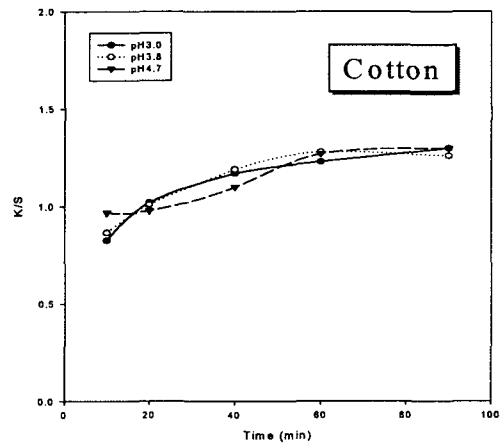


Fig. 2.4.9. Effect of pH on the rate of dyeing of Safflower Red extract on cotton at 40°C.

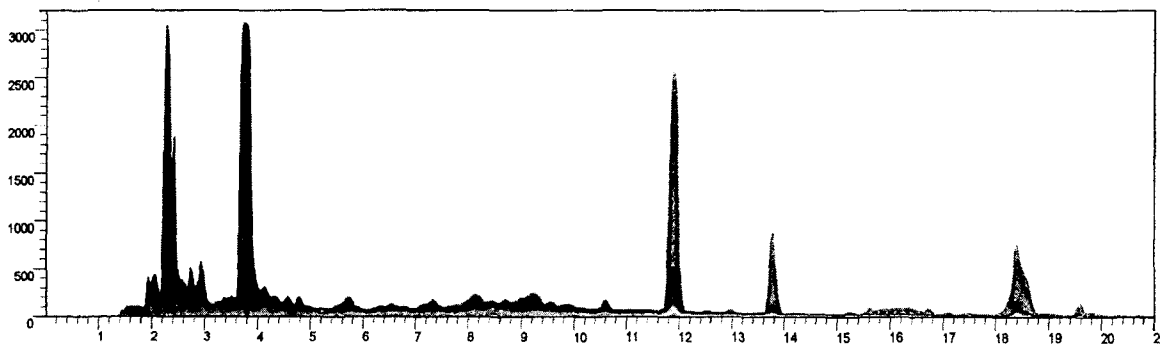
홍화 황색색소 추출액에 의한 염색에서 양모와 나일론의 경우에는 욱비의존성이 거의 관찰되지 않았으나 양모의 경우 욱비증가와 함께 염착량이 약간 감소하였다. 홍화 적색색소 추출액에 의한 염색에서는 시험한 모든 섬유에 대해 염착량이 매우 작기 때문에 큰 욱비 의존성은 보이지 않으나 욱비의 증가와 함께 염착량이 다소 감소하였다.

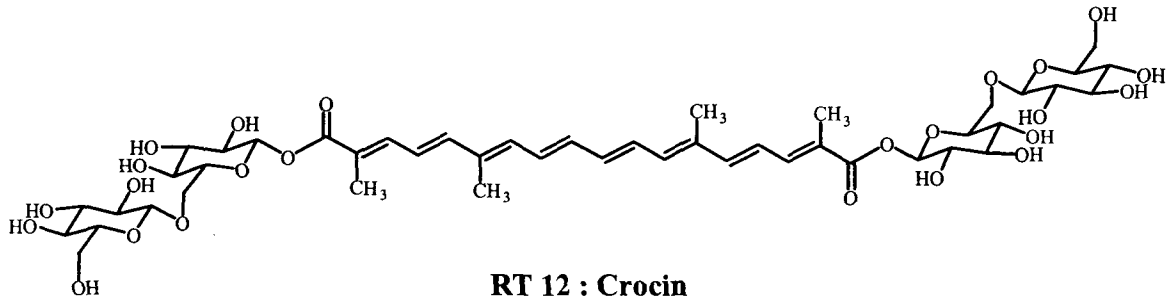
홍화 황색색소는 산성영역에서 양모와 나일론에 심색으로 염색이 되는 것으로 미루어 홍화 황색색소 추출액이 산성염료로서의 성질을 가지고 있음을 나타낸다. 염착은 protonation된 양모 및 나일론의 암모늄이온과 색소의 분자 크기에 비해 많은 hydroxy기의 높은 전기음성도와와의 사이에 정전기적인 인력이 작용하기 때문으로 생각된다. 이외에 색소 구조 내의 hydroxy기와 섬유의 극성 부분과의 수소결합도 염착에 부분적으로 관여하는 것으로 생각된다.

홍화 적색색소는 면과 레이온에 대해 약간의 직접성을 가져 직접염료가 염착되는 메카니즘을 따르는 것으로 생각되며, 나일론, 양모, 견에 대해서는 적은 흡착이지만 분명한 pH의존성을 나타내어 직접성과 함께 산성염료로서의 성질도 가지는 것으로 생각된다.

3.3. 치자

치자는 황색색소를 유일한 발색단을 함유하고 있으나 배당체에 기인하여 여러 극성의 혼합물로 구성되어 있다. 자연건조 치자열매로부터 황색색소추출건조물의 중량은 31-35%였다. 이의 디아조메탄 반응처리물의 가시광선 흡수는 기존에 알려진 crocetin의 흡수파장과 일치하나, $^1\text{H NMR}$ 은 오히려 Gardinin D의 구조와 유사함을 알 수 있었다. 따라서 치자의 황색색소의 화학구조는 더욱 체계적으로 다시 행해져야 한다.





치자 추출액은 중성 및 알칼리성에서 안정하며, 50°C 이상에서는 퇴색이 급격히 이루어짐을 알 수 있었다. 또한 일중항 산소의 quencher로 알려진 DABCO를 첨가함으로써 광퇴색의 속도가 완화되는 것으로 미루어 볼 때 치자 추출액의 퇴색에 일중항 산소의 기여도 부분적으로 존재하는 것으로 확인되었으며 실내의 약한 산란광도 적지만 색소의 퇴색을 촉진시킴을 알 수 있었다. 한편 암모늄염계의 향미생물제를 첨가함에 따라 추출액의 저장안정성이 크게 증진되었다.

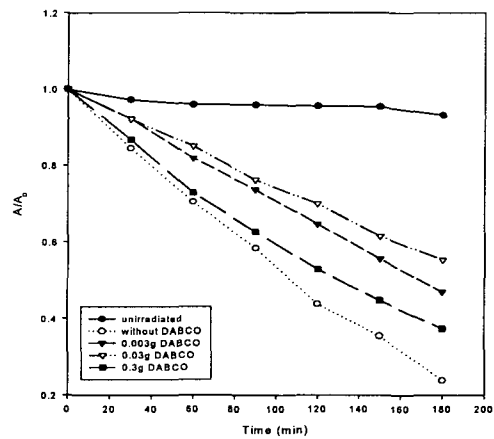


Fig. 2.3.8. Effect of singlet oxygen quencher on the UV-fading of Gardenia extract at pH 3.4, and 30°C.

실제로 치자를 가장 안정한 조건인 pH 7 과 실온(하절기를 고려하여 30°C)에서 보관할 경우 실내 산란광 하에서는 9일 만에 초기 흡광도의 약 80%까지 퇴색하였으나, 암소에 보관할 경우 90%정도로 퇴색이 완화되었다.

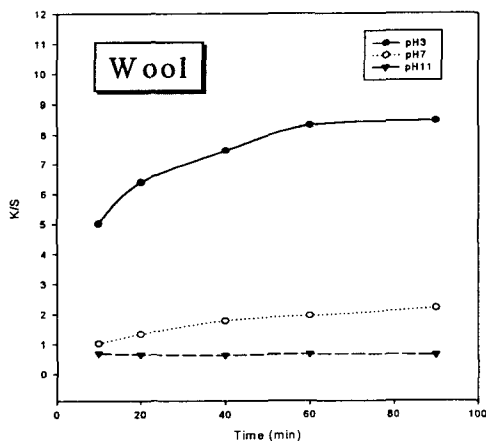


Fig. 2.4.4. Effect of pH on the rate of dyeing of Gardenia extract on wool at 80°C.

이때 향 미생물제를 첨가한 경우에는 오차범위 내에서 거의 퇴색이 일어나지 않아 완전한 저장 안정성을 기할 수 있었다.

치자 색소는 산성조건에서 단백질계 섬유인 양모 및 견에 높은 염착성을 나타내었으며, 폴리 펩티드계 섬유인 나일론에도 염색이 잘 됨을 알 수 있다. 나일론, 견, 양모직물의 경우 30°C 및 50°C에서는 시간에 따라 완만한 염착량의 증가가 보였으나, 80°C에

서는 초기 염색속도가 매우 빨라 견의 경우에는 10분 정도에서 이미 평형치를 나타내며 나일론 및 양모의 경우에는 40~60분 정도에서 평형치에 도달한다. 염색의 pH가 낮을수록 염착성이 좋고, 세탁견뢰도는 견, 모, 면섬유의 변퇴가 1급이고, 오염이 2-3급 정도였다. 면섬유가 1급 이하로 상당히 낮았고, 모섬유는 1-2급 정도로 세 섬유 중에서 가장 좋게 나타났다.

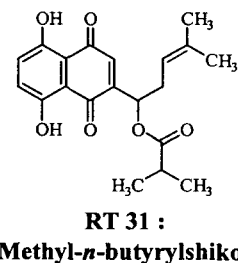
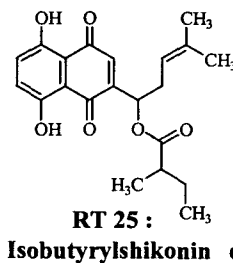
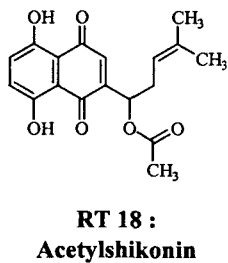
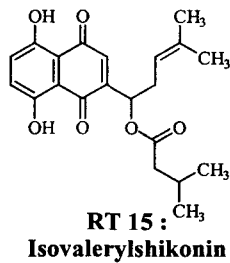
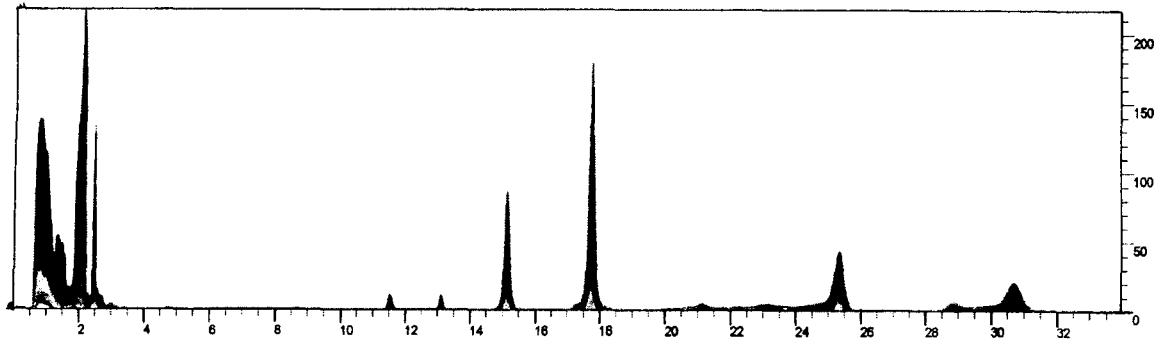
각 색소 추출액에 의한 시험포의 염색에 있어서 욱비의 영향을 시험한 결과, 치자 추출액으로 각종 직물을 염색함에 있어서 면이나 레이온의 경우 염착량 자체가 매우 낮아 욱비의 변화에 대한 염착량의 변화는 관찰되지 않았으며, 나일론과 견의 경우 약간의 욱비 의존성을 나타내었으며, 양모의 경우에는 욱비에 따라 상당한 염착량의 변화가 일어났다.

치자 추출색소에 의한 염색에 있어서 면이나 레이온의 경우에는 pH에 관계없이 오염 정도의 소량만이 염착되며, 나일론, 양모, 견의 경우에는 알칼리성에서는 거의 염색이 되지 않으나 산성에서는 상당한 농도로 염색이 일어나는 것으로 볼 때, 치자색소는 약간의 직접성도 가지고 있지만 주로 산성염료로 작용하여 나일론 및 단백질계 섬유를 염색시키는 것으로 생각된다. 치자색소의 주성분인 crocin은 양 말단의 당류가 분리하면서 carboxy기가 생성되어 구조상 산성염료로 구분이 된다.

3.4. 자초

자연 건조된 한국산 자근의 껍질부분으로부터 1.2%의 색소 추출건조물을 얻었고, 네 종류 이상의 색소 성분을 관찰할 수 있었으며 shikonin 기본골격에 ester 치환체가 다른 isovalerylshikonin, acetylshikonin, isobutyrylshikonin, α -methyl-*n*-butyrylshikonin의 네가지 붉은색 색소성분을 분리하여 구조를 밝혔다.





자근의 추출은 자근 200g을 파쇄한 후 메틸렌클로라이드(CH₂Cl₂) 2ℓ로 40℃에서 2시간씩 각 3회 추출하였으며 추출한 액을 농축, 건조하여 2.99g의 자근색소 분말을 얻었다. 자근색소의 최대흡광파장은 528nm 였으며, g당 흡광계수는 7.35이었다. 분말화된 자근색소는 건조한 상태에서 암소에 보관할 경우 충분한 저장안정성을 나타내었다. 자근 추출액은 50℃에서는 pH 11 정도까지 안정하며 70℃ 이상에서는 pH 11이상에서 안정성이 떨어짐을 알 수 있었다.

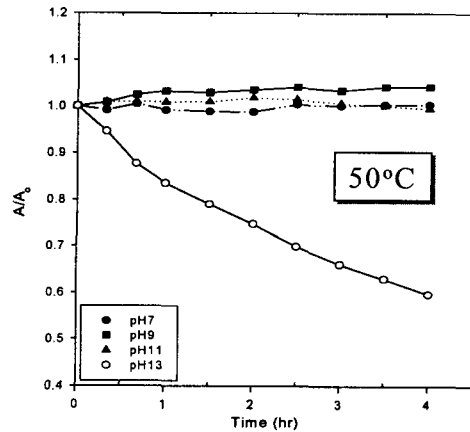


Fig. 3.3.15. Effect of pH on the stability of Boraginaceae at 50°C.

자근색소에 대해 나일론이 매우 높은 친화력을 나타내었으며 양모, 견 등 단백질계 섬유도 상당한 친화력을 나타내었다. 반면에 면 및 레이온의 셀룰로오스계 섬유는 비교적 낮은 친화력을 나타내었다. 자근색소는 80℃에서 pH 9 이하에서는 안정하지만 양모 및 견 등 알칼리에 약한 섬유의 경우 염색시의 pH를 7로 하는 것이 바람직하다. 염색시간은 70℃에서 10여 시간 장시간이 소요되므로 염료의 안정성에 약간의 문제는 있지만 90℃에서 2시간 염색하는 것이 합리적이었다.

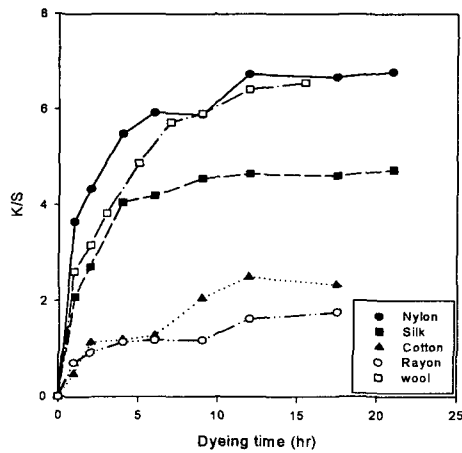


Fig. 3.4.1. Rate of dyeing of Boraginaceae on wool, nylon, silk, cotton and rayon at 70°C, pH 7.

면직물 염색의 경우 pH 11의 조건에서 염 효과로 염착이 향상되는 경향을 보였지만 pH 7에 비해 염착량은 낮았다.

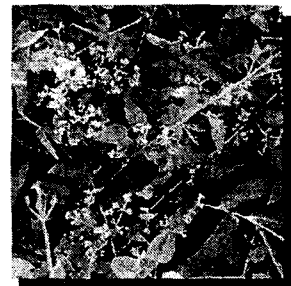
염색된 직물을 Fe, Cu, Sn, Al, Cr등의 금속염을 사용하여 후매염한 결과 면의 경우에는 대체로 보라색계통으로 무매염한 샘플과는 크게 차이가 나지 않았으나 Fe매염의 경우는 조금 연한 보라색을 띄었다. 양모의 경우는 Fe와 Cu매염을 제외하고 진한 청색계통으로 염색되었고 무매염한 샘플과는 그다지 큰 색상차를 나타내지 않았다. 반면 Fe와 Cu는 어두운 녹색계통으로

염색되었다. 견의 경우에 있어서도 양모와 유사한 경향을 띄었다. 매염된 직물의 견뢰도를 측정된 결과 세탁견뢰도는 양모, 견, 면 모두 4~5급으로 양호하였으나 일광견뢰도에 있어서는 Cu매염(3등급)을 제외하고는 모두 1~2등급으로 낮았다.

자근 추출색소의 주성분은 Shikonin유도체로서 자체로서는 섬유에 대한 염착력을 갖고있지 못하며 단지 분산염료로서의 일부 성질을 가질 가능성이 있고, hydroxyl 및 ketone기가 관여하는 약한 수소결합 등이 예상된다. 따라서 셀룰로오스계(면, 레이온) 및 단백질계(양모, 견)섬유에 일어나는 염색은 본격적인 염착이라하기 보다는 약간의 수소결합과 분산력등이 작용하여 일어나는 흡착으로, 농색까지의 염색은 어려울 것으로 예상되며, 나일론에의 비교적 높은 염착성은 shikonin이 분산염료로 작용하여 일어난 결과로 해석되며 이는 나일론과 shikonin간의 흡착등온선의 형태가 분산염색에서 전형적인 Henry type에 가까운 것으로부터도 예상이 가능하다. 한편 shikonin은 구조적으로 전형적인 매염염료에 속하여 섬유와는 친화력이 없지만 금속염의 존재하에서 금속을 매개로 배위결합을 형성하여 섬유상에 고착된다.

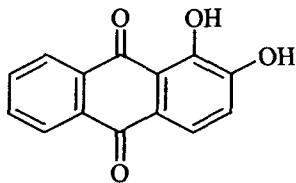
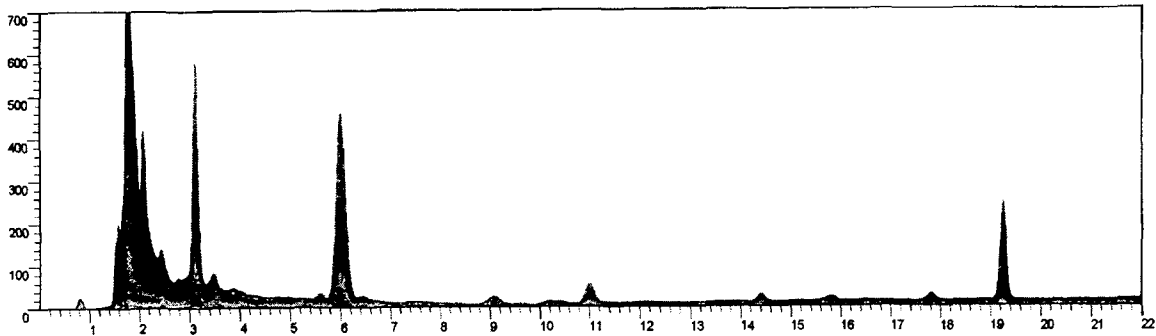
3.5. 쪽두서니

쪽두서니는 황색을 띠는 적색의 색소를 함유하고 있으며 자연건조된 중국산 쪽두서니 뿌리로부터 얻은 색소추출 건조물의 중량은 2%였고 일반 수용성 용매에 대한 용해도가 좋지 못했다. 색소추출물에는 크게 세종류 이상의 색소성분을 간찰할 수 있었고, 이들로부터 anthraquinone 기본골격을 갖는 purpurin과 alizarin의 색소성분을 분리하여 이들의 화학구조를 규명했다.

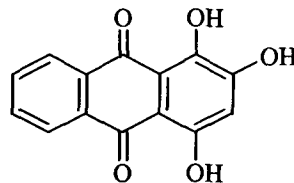


이 외에 색소추출물의 81.2%를 차지하는 연노랑 고체성분을 분리했는데 지금까지 보고된 쪽두서니의 색소성분들과는 다른 구조를 가지고 있어 이 성분에 대한 화학구조에 대해서는 좀더 많은 연구가 필요했다.

쪽두서니의 추출은 쪽두서니 뿌리를 65℃에서 3시간 동안 알칼리 수용액에 침지시켜 색소를 추출하였다. 추출된 색소 수용액을 염산으로 중화시켜 색소를 침전시킨후 여과 건조함으로써 미정제 색소분말을 얻었다. 미정제 색소분말을 소량의 ethylacetate로 세정하여 황색배당체를 제거하였다. 본 실험에서는 250g의 쪽두서니 뿌리에서 최종 쪽두서니 추출색소 10.84g이 얻어졌다. 추출된 쪽두서니 색소는 적황색으로, 420nm와 210nm에서 흡수피크를 나타내었다. 210nm에서의 쪽두서니 추출색소의 g 당 흡광계수는 26.54였다.



RT 11 : Alizarin



RT 19 : Purpurin

분말화된 쪽두서니 색소는 건조한 상태에서 암소에 보관할 경우 충분한 저장안정성을 나타내었다. 쪽두서니 추출액은 50~90℃의 범위에서 pH 13까지도 안정하였다.

쪽두서니 추출색소도 pH 13의 강알칼리조건에서 95℃까지도 색상의 변화가 거의 없이 안정하여 염색조건에 큰 제약은 없지만 단백질계 섬유의 손상을 고려하여 염색시의 pH를 7로 하였다. 염착량은 전체적으로 낮은 값을 나타내었으나 견에 비해 양모의 경우가 높았으며 견의 경우 5시간 정도에서 평형에 도달하는데 비해 양모의 경우에는 평형까지 10여 시간이 소요되어 속도 면에서는 견이 빠른 것을 알 수 있다. 그러나 5~10시간은 실제 염색에 있어서는 너무 장시간이기 때문에 고온에서 섬유의 손상이 우려되지 않는 경우에는 90℃에서 2시간 정도의 염색이 합리적이다.

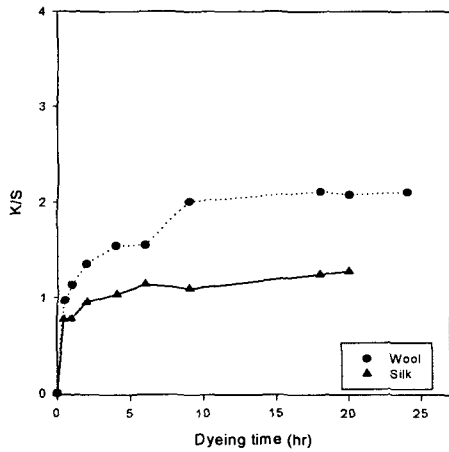


Fig. 3.4.4. Rate of dyeing of madder on wool and silk at 70°C, pH 7.

Al, Cu, Fe, Ni등의 금속염을 사용한 쪽두서니 추출색소의 매염에서, 매염된 면직물은 선매염한 경우 red 또는 reddish purple 계열로 염색되고, 동시 매염의 경우 yellow reddish 또는 red 계열로, 후매염의 경우는 모두 yellow reddish 계열로 염색되었으며 Cu를 매염제로 한 경우 3가지 방법(선, 동시, 후매염) 모두에서 세탁 후 ΔE 가 가장 작게 나타나서, 세탁 견뢰도가 다소 향상되었다. 매염된 견직물은 선매염과 동시 매염에서는 대체로 red 혹은 yellow reddish 계열로 나타나고, 후매염에

서는 모두 yellow reddish로 나타났으며 Fe를 사용해 선매염 또는 동시 매염했을 때 세탁시험 후 ΔE 가 가장 작아서 세탁 견뢰도가 다소 향상되었으나, 후매염 염색시에는 색상 변화는 물론 세탁 후 ΔE 도 상당히 크게 나타난다. 매염된 모직물은 선매염한 경우 대체로 red 계열이며, 동시 매염과 후매염에서는 yellow reddish 계열로 나타났으며, Al로 선매염한 경우 세탁 견뢰도의 향상이 인정되었다. 후매염시에는 모든 경우 유사한 K/S 값과 CIELAB 값을 가져 매염제에 따른 차이는 볼 수 없었다.

쪽두서니 추출색소의 주성분인 Purpurin과 Alizarin도 자근색소와 마찬가지로 분자 자체로는 직접성이나 이온결합을 통한 섬유에의 염착성은 가지지 못하며, 단지 분산염료로서의 성질을 가질 가능성이 있고, hydroxyl 및 ketone기가 관여하는 약한 수소결합 등이 예상된다.

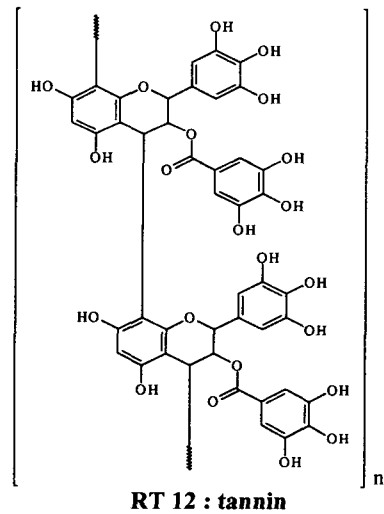
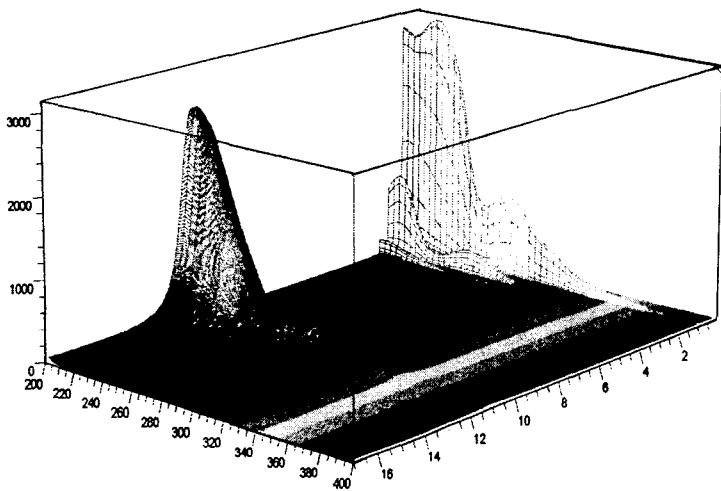
양모와 견에 작지만 염색이 되는 것은 분자쇄 중의 아미노산이 이온성의 잔기 외에도 serine, threonine, tyrosine 등 hydroxyl 잔기 및 phenylalanine, valine, leucine, isoleucine 과 같은 소수성 잔기를 가지고 있어 염료와의 사이에 약간의 수소결합 및 수소 결합이 존재하기 때문으로 생각된다. 한편 purpurin과 alizarin모두 1-hydroxy anthraquinone의 구조를 가지고 있어 금속매염을 이용할 경우 섬유에의 고착이 가능하다.

3.6. 감

감은 양력 7월에 수확한 풋감을 껍질과 씨를 제거하여 즙을 내어 사용했다. 감의 색소 성분으로 알려진 phenol류가 결합한 고분자 화합물인 탄닌은 공기중에서 쉽게 산화되고 변하기 때문에 정확한 구조는 지금까지 보고되지 않았지만, 고체 ^{13}C NMR로부터 방향족 탄소성분의 존재를 관찰할 수 있었다. 따라서 감의 색소성분에 대해서는 더욱 체계적인 연구가 행해져야 한다.



감탄닌은 자외선 영역인 220nm 및 274nm부근에서 흡수 피크를 나타내었다. 감 탄닌은 물만으로도 충분한 추출이 가능하였으며 가장 적합한 추출온도는 40℃였다. 추출시간은 60분 정도로 충분하였다. 감 탄닌은 용존산소를 제거한 상태에서도 산화가 진행되어 탄닌의 산화는 공기중의 산소에 의한 산화뿐만 아니라 탄닌분자내의 자체산화도 진행되는 것으로 생각되며, 이 자체산화는 온도가 높아짐에 따라 촉진되는 것을 알 수 있었다. 공기와의 접촉시 산화속도는 더욱 증가하였으며, UV 조사도 탄닌의 산화를 크게 증진시켰다.



탄닌액에 침적 혹은 패딩된 면직물을 100W의 자외선을 조사한 결과 15시간에 발색이 완료되어 생산규모의 실험에서는 자외선 램프의 용량을 조정함으로써 단시간 발색이 가능할 것으로 예상된다. 1.9% 탄닌을 함유한 패딩액에서의 패딩 및 자외선 조사를 반복하면 색상은 계속 진해져 5~6회 반복에 의해 최대의 색농도가 얻어졌다.

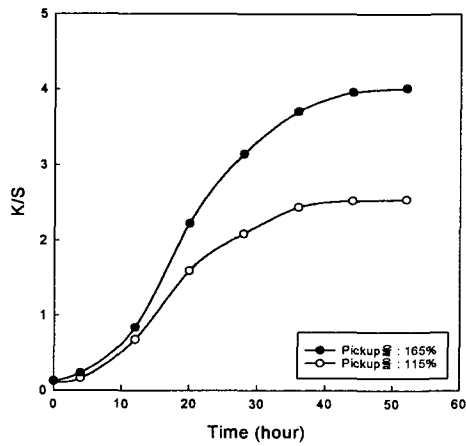


Fig. 3.4.23. Effect of sunlight irradiation on the K/S of cotton fabric padded with persimmon extract.

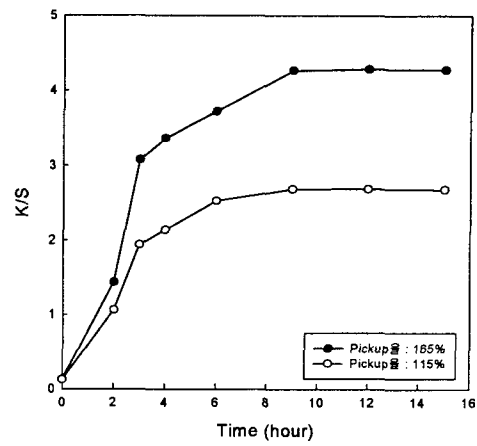
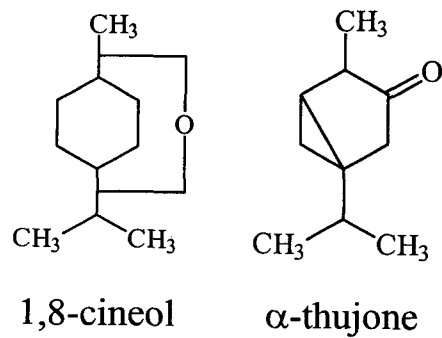


Fig. 3.4.24. Effect of UV-irradiation on the K/S of cotton fabric padded with persimmon extract.

Fe, Cu, Sn을 사용한 감 탄닌의 매염에서, 매염된 면직물은 매염제의 종류에 따라 색상이 조금씩 달라서 황산제1철로 매염한 경우에는 짙은 회색을 띄며, 초산구리의 경우 직물에 따라 조금의 차이는 있으나 소평 전에는 갈색 계통의 색상을 나타내고 소평후에는 약간의 색상 변화가 일어났다. 특히 Fe매염의 경우에는 무매염한 샘플과 비교하여 색상차가 두드러지게 나타난다. Sn매염의 경우에는 분홍빛을 띄며 색강도는 매우 낮게 나온다. 감 탄닌은 polyphenol계 화합물로서 수소결합에 의해 셀룰로오스계 섬유에 친화력이 크며, 햇빛에 노출시키면 점진적으로 산화중합되면서 짙은 갈색으로 변한다.

3.7. 쑥

다색성 염료로 알려진 쑥은 alkaloid, 정유류, 비타민류 및 각종 무기질로 구성되어 있다고 보고되었는데 휘발성이 비교적 큰 저 분자량의 물질로 색소성분의 분리에는 어려움이 있었다. 따라서 쑥의 색소성분 규명에는 더욱 체계적인 연구가 행해져야한다.



생축을 증류수로 추출한 경우에는 가시부 영역에서 최대흡광파장을 나타내지 않고 전체적으로 갈색을 나타내었다. 반면에 메탄올 및 아세톤으로 추출한 경우에는 430과 660nm 부근에서 최대흡광파장을 나타내어 밝고 진한 녹색 계열의 추출물이 얻어졌으며, 추출효율은 메탄올이 약간 높은 것으로 나타났다. 증류수에 의한 추출시 pH의 영향은 거의 없었다. 건조 축의 추출의 경우에서도 생축에서와 마찬가지로 물에 의한 추출에서는 녹색색소가 추출되지 않았으며, 메탄올 및 아세톤 등을 이용한 용제추출에서도 생축에서와 같은 결과를 나타내었다.

생축 추출물은 양모와 견섬유에 흡착성이 있으며 기타 직물에는 거의 흡착이 되지 않으며, 추출물에 특별한 색소성분이 없기 때문에 흡착이 이루어지더라도 색상은 매우 약한 갈색을 나타낼 뿐이다. 양모의 경우 평형염색까지는 약 20시간 정도 필요하며 견직물의 경우에는 2-3시간이 소요된다. 증류수 1L 당 2kg의 생축을 추출함으로써 최고의 흡착량을 나타내며, 그 이상의 생축을 추출하더라도 흡착량의 증가는 일어나지 않는다. 염색온도는 80℃가 적절한 것으로 생각된다.

생축추출물은 매염에 있어서 금속의 종류에 따라 약간의 색상변화는 있으나 전체적으로 color yield 는 낮은 것으로 나타나며 특히 면직물의 경우에는 염색이 거의 이루어지지 않았다. 양모의 경우 타 직물에 비해 비교적 농색으로 염색이 일어나며, Cu 후매염시 greenish yellow, Fe 매염시에는 흑갈색, 탄닌매염시에는 약한 갈색을 나타내며 기타의 경우 yellow를 주로 한 갈색계통의 색상이 얻어진다. 생축 추출물에 의해 염색된 양모와 견직물의 일광 및 세탁견뢰도는 양모의 경우 Fe선매염시 일광견뢰도가 3-4급으로 비교적 우수하지만 기타의 경우 대부분 1-2급 정도로 매우 낮은 등급을 나타내었다. 세탁견뢰도의 경우 오염은 대부분 4-5급으로 우수하며, 양모자체의 변퇴색은 Sn 선매염 및 Cu, Sn, Cr의 후매염시 3~5급으로 우수하지만 무매염 및 기타 매염의 경우는 1급 정도의 매우 큰 변색을 나타내었다.

축은 색소로 분류될만한 별도의 성분은 가지고 있지 않으며, 그 추출물에는 thiamine 등의 비타민류 및 threonine 등의 아미노산이 다량 포함되어 있으며, 정유성분으로는 cineol, α -thujone, sesquiterpen, sesquiterpen alcohol, camper, borneol등이 포함된 것으로 알려져 있다. 이러한 성분들은 저분자 화합물로서 자체로는 색상을 가지지 않음

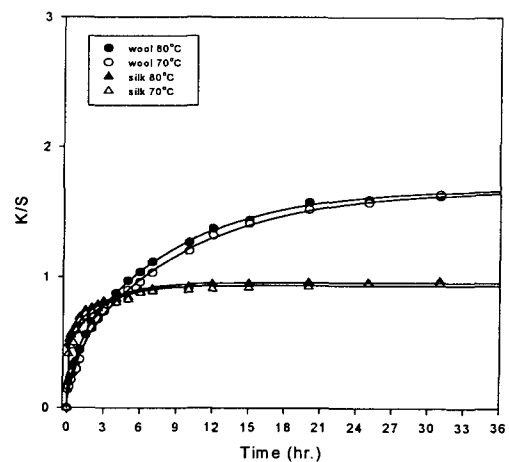
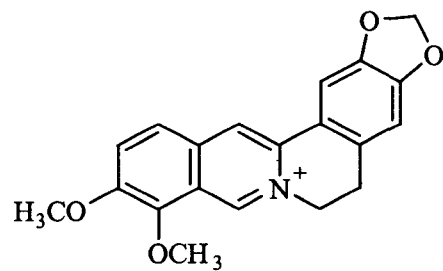
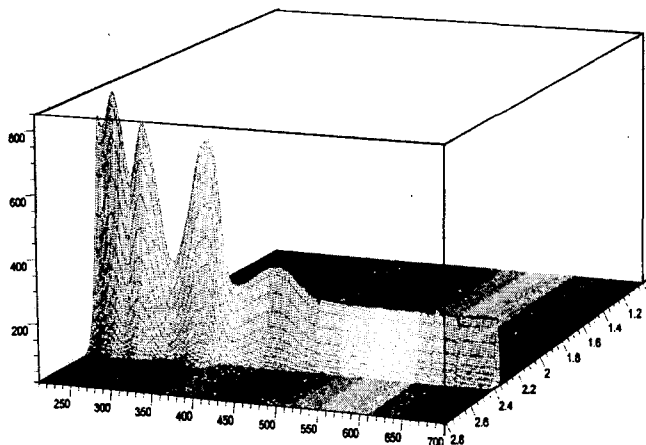


Fig. 4.4.1 Rate of none-mordant dyeing of *Artemisia princeps* on wool and silk in extracted solution

나 대부분이 hydroxyl기, carboxyl기 및 amine기를 포함하고 있어 금속과 배위하여 색상을 나타낼 수도 있을 것으로 생각된다. 실제로 매염을 하지 않은 경우에는 양모에서만 약한 황갈색을 나타낼 뿐 면직물에 대해서는 거의 발색을 하지 않으며, 각종 금속염을 사용한 매염에서도 면직물에는 거의 착색이 되지 않았으며, 견직물에는 미약하지만 약간의 염착이 일어났으며, 양모에는 비교적 심색으로 염착이 되었다. 면직물에 거의 염착이 되지 않는 것은 싹 추출물에 포함된 각종 성분들이 비록 hydroxyl기를 비롯한 극성기를 가지고 있어 면 셀룰로오스와 수소결합이 가능하지만 분자자체가 저분자이기 때문에 면에 대해 직접성을 가지지 못하기 때문으로 생각된다. 반면에 양모의 경우에는 양모섬유가 극성, 비극성잔기 및 산성, 염기성 잔기를 다량 포함하고 있어 싹 추출물에 포함된 각종 성분들이 쉽게 흡착하게되며, 이 흡착된 성분들이 매염제 금속에 배위하면서 비교적 농색으로 염착이 이루어지는 것으로 생각된다.

3.8. 황벽

황벽은 quaternary amine 형태의 berberine이라는 노란 색 색소성분으로 이루어져 있으며 counter anion을 친유성이 강한 BF_4^- 로 치환시켜 유기용매로 추출한 뒤 결정화시켜 그 구조를 밝혔다.



Berberine

황벽색소의 추출에 있어서 증류수, 메탄올, 에탄올등이 추출용매로 가능하였으나 분말화 이후 물에의 용해성을 고려하면 증류수에 의한 추출이 가장 적합하였다. 증류수 추출액의 최대흡광과장은 419nm였으며, 90℃ 추출시 3시간 정도의 추출로 대부분의 색소가 추출되는 것으로 나타났다. 황벽 10g에 증류수 1000ml를 가해 90℃에서 2시간씩 3회

추출하여 감압 농축시킨 후 동결건조하여 분말상의 황벽추출색소 2.6g을 얻을 수 있었으며, 색소분말의 g당 흡광계수는 최대흡광파장 418nm에서 1.47 이었다. 황벽색소는 산성영역 및 저온에서 안정하여, 30도에서는 pH 11 이하까지 거의 안정하였으나 50도에서는 pH 9, 70도에서는 pH 7, 90도에서는 pH 7 이하에서 실용적으로 안정한 것으로 나타났다. pH 7 이하에서는 90°C 이하의 모든 온도 범위에서 안정하였다.

황벽추출 색소는 양모 및 견직물과 같은 단백질계 섬유에 큰 친화력을 나타내며, 나일

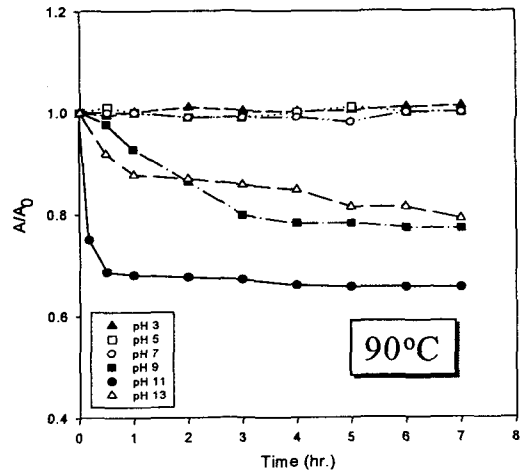


Fig. 4.3.24 Effect of pH on the stability of Amur cork tree at 90°C

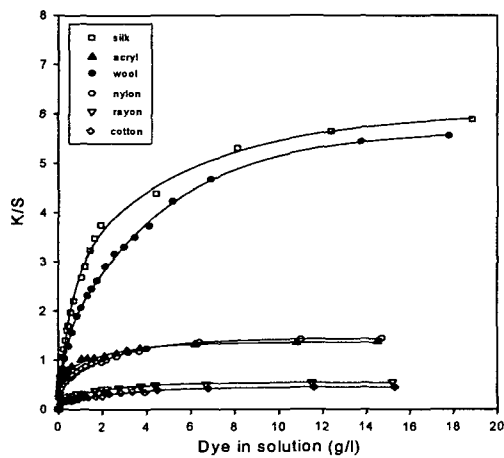


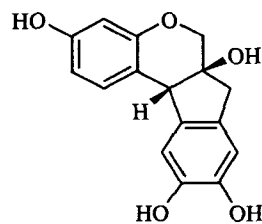
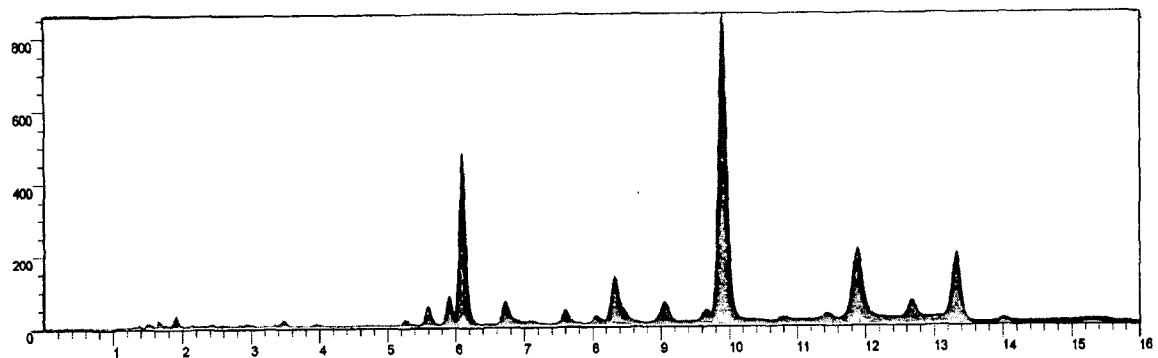
Fig. 4.4.4 Isotherms of Amur cork tree on wool,cotton,silk,nylon, rayon and acryl at 80°C, pH7

론과 아크릴에는 매우 낮은 염착을 하며, 면 혹은 레이온과 같은 셀룰로오스계 직물에는 거의 염착이 일어나지 않았다. 황벽색소의 염색속도는 60~80°C의 온도 범위에서 큰 변화는 없으며, 견섬유가 양모에 비해 염색속도가 빠른 것으로 나타났으나 양쪽 모두 1시간 이내에 염착평형에 도달한다. 염색의 적정 pH는 7로 나타났다. 매염되지 않은 양모 및 견은 매우 밝은 yellow를 나타내지만 매염된 직물은 대부분 탁한 색상을 나타낸다. Fe과 Cu로 선매염된 양모의 경우 yellowish-brown을 띄며, Fe 후매염된 양모는 brown, Cu 후매염된 양모는 yellowish green 색상을 나타낸다. 견직물의 경우에도 Fe와 Cu로 선매염시 brown이 가미된 yellow를 나타내며, Fe로 후매염된 경우에도 brown이 우세하였으며 Cu 후매염시 green 색상이 얻어진다. 일광견뢰도 시험에 있어서, 양모의 경우 Fe 후매염시 2-3급 정도이고 기타의 경우 대부분 1급 정도로 매우 낮은 일광견뢰성을 나타낸다. 세탁시험에 있어서 타 직물의 오염성은 대부분 2-3급 이상을 나타내지만 변퇴색은 Fe 및 Cu로 선매염하거나 Cu 후매염시 1급 정도로 매우 낮다. 견직물의 경우 일광견뢰도는 매염 유무 및 매염제의 종류에 관계없이 1급을 나타내며, 타 직물에 대한 오염성은 3-4급 이상으로 양호하지만 염색물의 변퇴색은 매염 유무에 관계없이 1-2급으로 매우 낮았다.

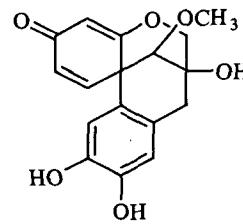
황벽 추출색소의 주된 색소성분은 4급암모늄염의 형태인 berberine으로 양이온계 색소에 속하며, 따라서 염료의 고착은 염료와 섬유간의 이온결합이 주가 될 것으로 생각된다. 또한 인접위치(ortho위치)에 비공유 전자쌍을 가진 산소원자가 존재함에 따라 매염도 가능할 것으로 추측된다. 실제로 황벽색소를 사용한 흡착등온선을 보면 셀룰로오스계 섬유에는 거의 염착이 일어나지 않고 양모, 견, 아크릴, 나일론 섬유에 염착을 하며, 등온선의 형태가 Langmuir형을 나타내어 양이온인 황벽색소와 섬유사이에 이온결합이 주가 되어 염착이 일어남을 알 수 있다. 또한 매염에 사용한 금속의 종류에 따라 yellow, brown, green등의 색상이 발현하는 것으로 보아 매염도 황벽색소의 고착에 매우 유효한 것으로 생각된다.

3.9. 소방

자연 건조된 소목 심재로부터 6.7%의 색소 추출물을 얻었고 네 종류 이상의 색소 성분들을 관찰 할 수 있었고 이중 네가지 주된 성분들을 분리했다. Brazilin과 caesalpin J 는 그 구조를 밝혔으나 첫 번째 major 성분은 지금까지 보고된 소목의 색소 성분들과는 다른 구조를 가지고 있어 이들 성분에 대한 화학구조는 좀더 많은 연구가 필요했다.



RT 6 : Brazilin



RT 13 : Caesalpin J

소방색소의 추출은 소방 4g을 물 500ml로 2시간씩 각 3회 추출한 액을 농축후 동결건조하여 0.37g의 소방 분말색소를 얻었다. 소방색소 수용액의 최대흡수파장은 538nm와 446nm이었으나 용액의 pH에 따라 흡광도는 크게 변화하여, 알칼리 영역에서는 538nm의 흡수가 크게 증대되어 reddish violet 색상으로 나타났으나 산성영역에서는 흡수가 거의 일어나지 않아 446nm의 흡수가 색상을 지배하여 액의 색상은 yellow로 나타났다. 소방색소는 50℃ 이상의 온도에서 급격히 퇴색이 일어나며, 알칼리에 의해 퇴색이 촉진되었다.

소방색소는 양모 및 견에 대해 친화력을 가지며, 색소분말을 소량의 메탄올에 용해시켜 물에 희석시켜 사용한다. 양모는 70℃ 이상에서 거의 일정한 염색속도를 나타내며, 견의 경우에는 60℃ 이상에서 염색속도가 거의 일정하게 나타난다. 양모, 견 모두 평형까지는 7시간 이상이 소요된다.

소방 추출색소를 사용한 매염은 양모의 경우 매염전에는 어두운 red가 얻어지나 매염처리됨에 따라 violet 색상이 우세하여, Fe, Cu, Cr 선매염에서는 deep-violet가 얻어지며 Al, Sn 후매염에서는 reddish, Fe, Cr 후매염에서는 violet가 얻어진다. 견의 경우 선매염 및 후매염에 따른 색상 변화는 크지 않으며, 매염을 하지 않은 경우 어두운 red가 얻어지나 Al, Cu 매염에서는 red가, Fe, Cr매염에서는 violet가 우세하다. 면직물의 경우에는 pink, violet등의 색상이 얻어지나 염착량이 매우 낮아 실용적인 염색은 어렵다.

소방 추출색소의 주성분은 brazilin으로 전형적인 매염염료에 속한다. Brazilin은 그 구조에서 알 수 있는 바와 같이 이온성을 띠지 않으며, 수소결합이 가능한 hydroxyl기는 충분하지만 분자자체가 작기 때문에 셀룰로오스에의 직접성도 부족하여 면직물에서의 염착도 어려울 것으로 예상된다. 실제 소방 추출색소에 의한 양모, 견, 면직물의 염착등온선을 보면, 면직물은 예상되는 바와 같이 거의 염착이 일어나지 않았으나 양모와 견에는 상당량의 염착이 일어남을 알 수 있다. 이러한 양모와 견의 소방 색소의 염착은 이온결합에 의한 것은 아닌 것으로 생각되며, 일반적으로 분산염료가 양모를 오염하는 원리와 같은 것으로 생각된다. 즉 brazilin이 극성기를 가진 분산염료와 같은 역할을 하여 극성 및 이온성 잔기를 많이 가진 양모 혹은 실크 펩티드와 상당한 인력을 가지는 것으로 생각된다. 실제로 흡착등온선에서 양모 및 견에 대한 포화 염착치를 보이지 않는 것으로 보아

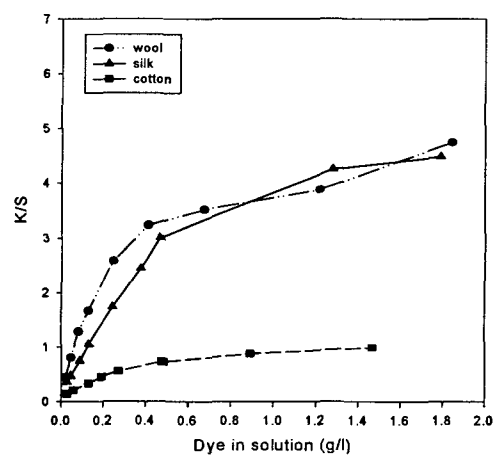
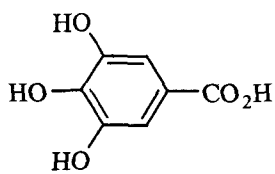
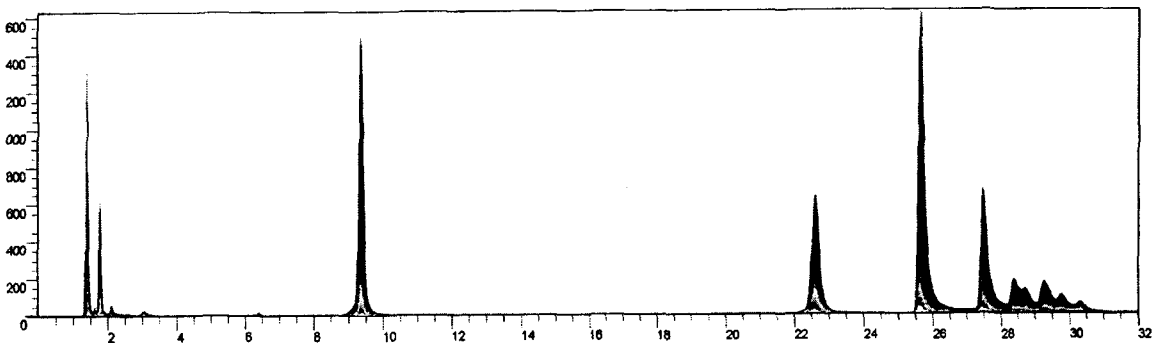


Fig. 4.4.8 Isotherm of Sappan Wood on wool, silk, cotton at 70°C

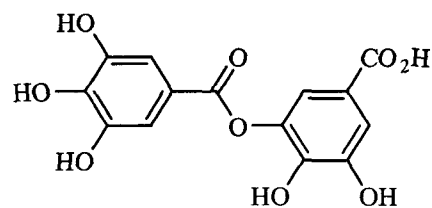
이온결합이 작용하는 것으로는 볼 수 없으며, 흡착등온선의 형태가 Freundlich 형을 나타내는 것으로 보아 극성결합을 포함한 광범위한 Van der Waals 인력이 작용하는 것으로 생각된다. 금속염을 이용한 매염에 의해서는 red 및 violet를 주로 한 다양한 색상이 얻어진다.

3.10. 오배자

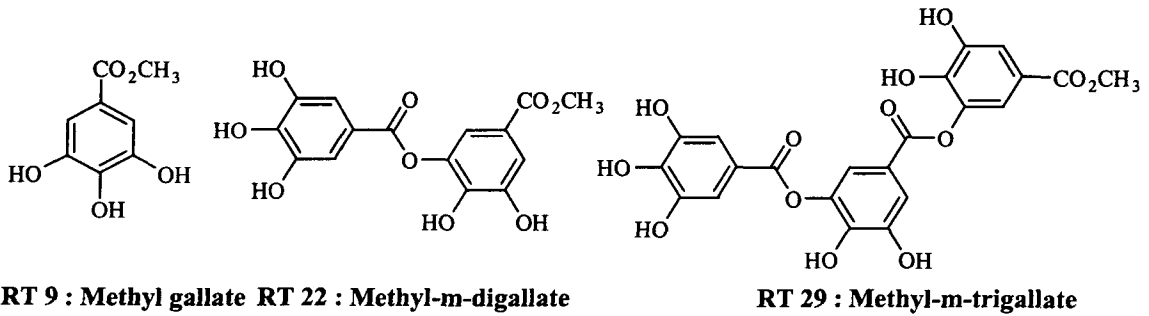
탄닌이 주성분으로 알려진 오배자는 메탄을 용매에서 52%의 색소 추출물을 얻었으며 여섯 종류 이상의 색소성분들을 관찰할 수 있었다. 이 중 methyl gallate를 실리카겔 컬럼으로 분리했고 HPLC/MS spectrum으로부터 gallic acid와 *m*-digallic acid, methyl-*m*-digallate 및 methyl-*m*-trigallate를 규명했다.



RT 1.4 : Gallic acid



RT 1.8 min : *m*-Digallic acid



오배자의 추출은 소량의 탄산나트륨으로 약 알칼리로 조정된 증류수를 사용하였다. 증류수 추출시 추출물의 최대 흡광파장은 274nm 및 214nm로서 가시부에서는 흡광을 하지 않아 탄닌계가 주된 추출물임을 알 수 있었다. 분쇄한 오배자 10g에 탄산나트륨 1g을 첨가한 증류수 500ml를 가해 70℃에서 30분간 추출하여 농축후 동결건조 시켜 오배자 추출분말 3.43g을 얻었으며, 이 추출분말의 g당 흡광계수는 28.3정도이었다. 오배자의 추출속도는 매우 빨라 70℃에서 30분 이내에 추출이 거의 완료되므로 분말화 하지 않고 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, pH 9 에서는 30℃ 이상에서 급격한 퇴색이 일어나며 pH 11에서는 전 온도범위에서 급속한 퇴색이 진행되었다.

오배자 추출물은 양모와 견 및 나일론에 대해서는 상당한 친화력이 있으며 면직물에도 적은 양이지만 흡착은 일어난다. 오배자 추출물에는 특별한 색소성분이 없기 때문에 매염하지 않은 경우 직물을 황갈색으로 염색한다. 오배자 추출물은 pH 6에서 가장 높은 염착량을 나타낸다. 평형에 도달하는 염욕의 농도는 매우 커서 오배자 추출물을 사용하였을 때 견은 35%, 양모는 60%, 면은 25% owf 정도의 높은 농도에서 포화염착을 이룬다. 양모의 경우 70℃에서 평형에 도달하기까지는 20시간 정도가 소요되지만 3시간 이내에 평형염착량의 대부분이 염착되었으며 견의 경우에는 염색속도가 늦어 평형까지는 30시간 이상이 소요되었다.

오배자 추출물에 의한 매염에 있어서 Al 및 Sn 매염에 의해서는 색상이 거의 변화하지

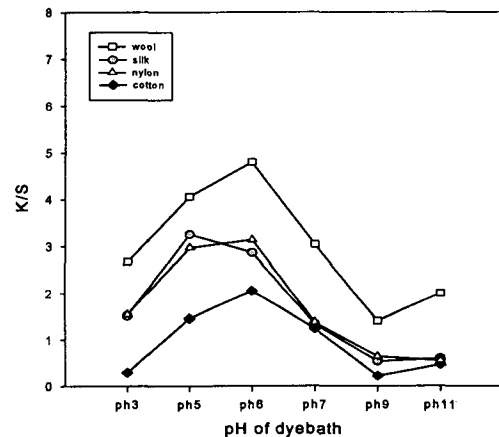


Fig. 4.4.9 K/S value of wool, silk, nylon and cotton dyed by Gallnut extract at 70°C in varied pHs

않으며, Fe 매염의 경우 선매염에 의해 짙은 갈색으로 염색되지만 후매염에서는 dark blue가 우세하다. Cu 매염시에는 황색이 우세한 갈색이 얻어지며 Cr 선매염에서는 yellowish green의 색상이 얻어진다. 견뢰도측정에 있어서 양모의 경우 일광견뢰도는 Fe, Cu 선매염 및 Cr 후매염에서 4-5급 정도의 양호한 결과가 얻어지며, 특히 Cu 후매염에서는 7급 정도의 높은 일광견뢰도가 얻어진다. 세탁견뢰도에 있어서 타 직물에 대한 오염성은 대부분 4급 이상으로 양호하지만, 변퇴색의 경우 Fe와 Cu 선매염의 경우 4-5급, Cu와 Cr 후매염의 경우 3-4급 정도로 나타나며 그 이외는 1-2급 정도로 색상변화가 크다. 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 4-5급을 나타내지만, 변퇴색에 있어서는 Cr 후매염에서 4급을 나타낼 뿐 그 외에는 모두 2급 이하로 세탁시 변색이 매우 심하다. 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.

오배자 추출물의 주된 성분은 gallic acid, *m*-digallic acid, methyl gallate, methyl-*m*-trigallate등으로 이들은 모두 탄닌계열에 속하는 물질들이다. 따라서 오배자 추출물만으로 염색을 한 경우에도 황갈색 정도의 색상은 나타내지만, 기본적으로 매염에 의존하여 염색을 하게 된다. 탄닌은 알칼리 영역에서 용해도가 크게 증가하기 때문에 각종 직물에의 흡착량은 크게 감소하게 되며 따라서 pH 6~7 정도에서 흡착량이 최대가 된다.