

천연염색에서 농색화 및 세탁견뢰도 향상에 관한 연구(VI)

- 개질 면에 대한 황벽염색 -

김혜인, 박수민

부산대학교 섬유공학과

1. 서론

황벽색소인 Berberine은 천연염료 중 유일한 단색성의 염기성염료로서 산, 알칼리에 변화되지 않으므로 매염제 없이 증만으로 염색하는 게 일반적이다. 또한 수용액 중에서 음이온을 나타내는 면과는 전기적인 반발력을 나타내지 않으므로 수용액중에서 아ни온성을 나타내는 대부분의 천연염료에 비해서 염착되기 쉬운 것으로 생각된다. 그러나 이전의 연구결과를 보면 극히 소량의 염착되며 이러한 낮은 염착조건에서도 세탁견뢰도가 좋지 못하여 실용화에의 접근은 거의 생각해 볼 수 없는 어려운 상황이다.

한편 합성의 염기성 염료에 의한 면 염색의 경우, 면을 카르복시메틸화하거나 각종의 산성기를 면에 도입하거나 또는 레이온에 산성기와 소수기를 도입하여 이들에 의한 염색성의 변화를 조사한 보고가 있다. 그러나 단일색소로 구성된 합성염료보다는 색소추출의 과정에 색소 뿐 아니라 색소 이외의 다른 기능성 물질도 함께 추출되어 염색에 관여하므로 다소 염색기구가 복잡한 천연염료의 경우는 면을 화학적으로 개질하여 염색에 적용한 예는 황토염색 이외에는 거의 없다.

따라서 본 연구에서는 황벽에 의한 면의 염색에서 1회 염색 과정에 능후, 견뢰염색을 목적으로 면에 양쪽이온성의 반응기, 음이온기, 소수기, 그라프트 및 가교를 도입하여 염색함으로써 농염색의 조건에서 내세탁성 향상의 가능성을 검토해보았다.

2. 실험

(1) 시료 및 염재

시료는 한국 의류 시험연구원 표준 면백포(KS K 0905)를 사용하였으며 황벽은 시중에서 구입한 것을 사용하였다.

(2) 황벽색소의 추출 및 엑기스 제조

황벽 10g에 30배량의 메탄올을 가하여 60분 동안 추출하고 여과한 다음 3회 반복 추출하여 얻어진 추출액을 합해서 감압농축함으로써 20ml의 농축액을 제조하여 사용하였다.

(3) 면의 개질

① 산성기의 도입

아크릴산에 의한 처리는 15% 아크릴산 수용액에 0.45% 암모늄 클로라이드를 첨가한 처리액에 무긴장 침적하여 픽업을 120%로 패딩하고 상온에서 건조시킨 다음 큐어링 하였다. 술폰화는 sodium metaperiodate 수용액에서 산화시킨 디알데하이드면을 5% 아황산수소나트륨 수용액으로 85℃에서 60분 처리하였다. 카르복시메틸화는 클로로초산나트륨과 동일한 농도의 수산화나트륨 혼합수용액에서 10℃에서 30분 처리한 다음, 60℃로 승온해서 45분간 처리하였다.

② 소수기의 도입

에스테르화에 의한 소수기의 도입은 200mmol/l의 동일한 농도의 DMF 용액을 제조하여 아세틸 클로라이드는 50℃에서 150분 처리하였으며 프로피오닐 클로라이드와 부티릴 클로라이드는 90℃에서 75분 처리하였다.

우레탄화에 의한 소수기의 도입은 부틸 이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 페닐 이소시아네이트 소정농도의 DMF 용액에서 130℃ 60분 처리하였으며 2,4-톨루엔 디이소시아네이트(TDI) DMSO 용액에서 30℃ 240분 처리하였다.

(4) 황백에 의한 염색

황백염색기스 2ml/100ml 농도의 황백염색액에서 욕비 1:50으로 염색초기에 빙초산을 2%owf 첨가하여 염색한 후 염색의 마지막 15분전에 탄산나트륨을 5%owf 첨가하여 염색하였다.

(5) IR spectrometer

개질된 면은 FT-IR(Impact 400D, Nicolet)을 이용하여 반응성기의 도입 및 반응을 확인하였다.

(6) 염착량 및 고착량의 측정

각 조건에서 염색된 염색시료 및 세탁시료의 표면색농도(K/S value)를 분광광도계(Macbeth Color-Eye, 700A, USA)에 의해서 각각의 λ_{max} 인 440nm에서 측정하여 염착량 및 고착량으로 하였다. 이때 염색시료의 세탁은 KS K 0640 A-2법에 준하여 실험하였다.

(7) 세탁견뢰도 측정

세탁견뢰도는 Launder-O-meter를 이용하여 KS K 0640 A-2법에 준하여 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

(1) 머서화, GMA 그라프트 및 포스포네이트류 처리의 영향

머서화, GMA 그라프트 및 각종의 포스포네이트 처리 면에 황벽 염색 후의 염착량 및 고착량을 보면 염착량은 그 증가량은 작지만 높은 값을 나타내었으며 특히 머서화하여 분자간의 거리를 멀게 하여 색소의 침투를 용이하게 한 경우가 염착량의 증대에 다른 처리보다 효과적임을 알 수 있었다. 그러나 고착량을 보면 각종 개질처리의 종류에 관계없이 미처리만큼 낮은 값을 나타내어 머서화, GMA 그라프트 및 각종의 포스포네이트 처리로 세탁에 의한 염료의 탈착은 전혀 막을 수 없음을 알 수 있었다.

(2) 산성기의 도입

각 개질처리에 의해 면에 대한 아크릴산 처리로 카르복실기, CM화로 카르복시메틸기와 술폰화로 술폰기 등 염기성염료의 염착좌석이 도입되어 염착량이 크게 증대된 것(Figure 1)을 볼 수 있었다. 또한 CM화의 경우가 다른 두 개의 산성기 도입결과에 비해 높은 염착량을 나타내었으며 고착량은 도입된 산성기의 종류에 관계없이 낮은 값을 나타내어 세탁의 과정에 염착된 대부분의 염료가 탈락되는 것을 알 수 있었다.

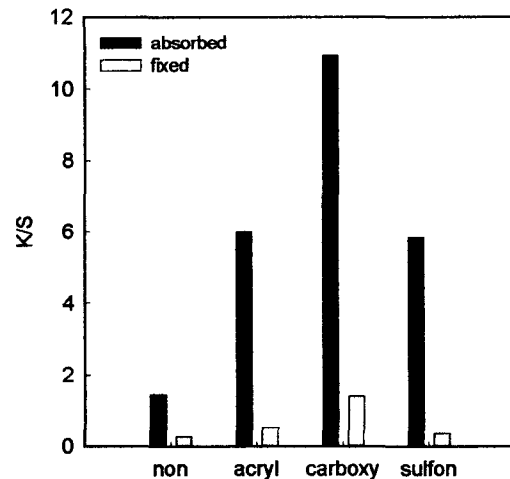


Figure 1. K/S values of cotton fabrics introduced acid group and dyed with Amur cork tree extract.

(3) 소수기의 도입

① 에스테르화 및 우레탄화에 의한 소수기의 도입

반응이 비교적 용이한 우레탄화가 셀룰로오스의 가수분해 등과 같은 부반응이 일어날 수 있는 에스테르화하여 소수기를 도입한 경우보다 염착량이나 고착량의 증대에 효과적임을 알 수 있었다. 특히 분자내에 안정한 공명구조를 지닌 방향족 이소시아네이트가 소수기의 분자량에 관계없이 염착과 고착에 효과적임을 알 수 있었다. 또한 섬유와의 반응과정에 가교가 형성되는 HMDI와 TDI처리의 경우가 고착량의 증대에 효과적이며 특히 방향족의 디이소시아네이트인 TDI처리의 경우는 TDI처리만으로도 높은 염착량 및 고착량을 나타내었다.

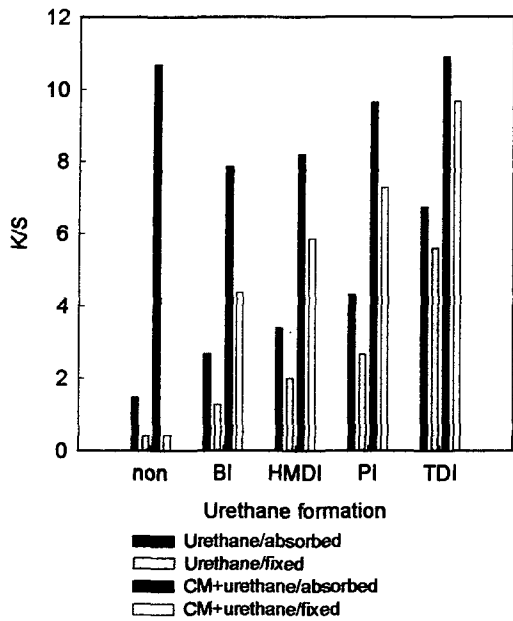


Figure 2. Effect of hydrophobic group on the K/S values of carboxymethylated cotton fabrics dyed with Amur cork tree extract.

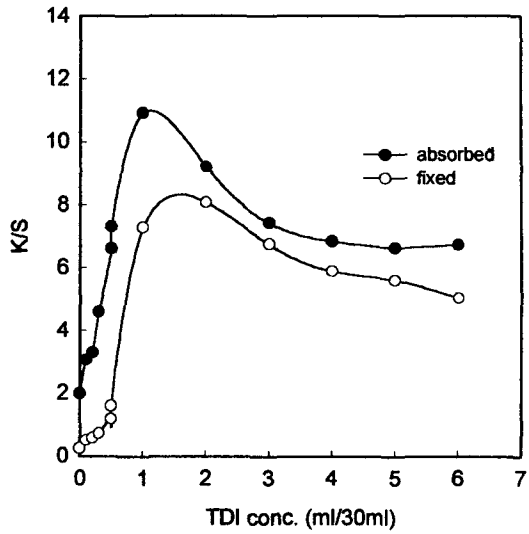


Figure 3. Effect of the amount of 2,4-TDI on K/S values of cotton fabrics treated with 2,4-TDI in DMSO and dyed with Amur cork tree extract.

우레탄화만을 한 것보다는 CM화하고 우레탄화한 것이 높은 염착량 및 고착량(Figure 2)을 나타내었는데 이것은 산성기의 도입으로 보다 많은 염착좌석을 갖게 되고 또한 소수기와 염료와의 사이에 상호작용력이 형성되면서 염착된 염료를 비교적 건뢰하게 고착시키고 도입된 소수기는 산성기에 흡착한 염료의 탈착을 어렵게 하기 때문으로 생각된다.

② 2,4-TDI 처리에 의한 우레탄화

방향족의 디이소시아네이트인 TDI를 처리하면 황벽색소인 berebrine과 섬유에 도입된 소수기 사이에 소수기적 상호작용력과 함께 소수화의 과정에 결정화도의 저하 등 섬유의 구조적인 변화가 염색에 용이하게 변화되어 염착량이 증대하고 또한 디이소시아네이트에 의해 형성된 가교와 도입된 소수기에 의해 세탁과정에 섬유사이에 물의 침투가 어렵게 되어 팽윤이 저지되어 고착량이 증대하는 것으로 생각된다.

TDI와 면의 반응과정에 2,4-TDI 양의 변화에 따른 황벽색소의 염착량 및 내세탁성을 조사하였다(Figure 3). 그림을 보면 2,4-TDI 처리량 1ml까지는 급격히 증가하다가 이후에는 감소하여 3ml 이후에는 서서히 감소함을 알 수 있었다.

(4) 개질 면의 세탁건뢰도

Table 1은 미처리면, CM화면 및 TDI 처리농도 3ml에서 TDI처리된 면에 대한 황벽염색에서 1.5ml의 황벽엑기스를 첨가한 염액에서 염색된 시료의 K/S값 및 세탁견뢰도를 나타낸 것이다. CM화하고 TDI처리한 경우가 높은 K/S값에서 4급의 높은 세탁견뢰도를 나타내었다.

Table 1. K/S values and wash fastness of untreated, carboxymethylated or treated with 2,4-toluene diisocyanate cotton fabrics dyed with Amur cork tree extract

Modification	K/S values	Wash fastness
non	1.64	<1
TDI	6.12	3~4
CM	8.69	<1
CM/TDI	8.18	4

4. 결론

(1) 염착량 및 고착량의 증대에 효과적인 면의 개질은 산성기와 소수기를 도입하는 것이었으며 산성기의 도입은 CM화, 소수기의 도입은 우레탄화였다.

(2) 도입한 소수기의 분자내에 탄소수가 많을수록, 또한 모노이소시아네이트 보다는 디이소시아네이트가 효과적이었고 분자내에 방향족환을 지닌 경우가 염착량 및 고착량이 높게 나타났다.

(3) 2,4-TDI처리의 경우는 소수기 도입만으로도 높은 염착량과 고착량을 얻을 수 있었다.

(4) 2,4-TDI의 결합량은 처리욕의 농도와 함께 증가하였으나 황벽에 의한 면 염색에서 농염색의 내세탁에 적합한 개질조건은 3ml/30ml 2,4-TDI 농도의 DMSO 처리욕이었다.

(5) CM화하고 3ml/30ml 2,4-TDI 농도의 DMSO 욕에서 처리하여 소수기를 도입한 면을 1.5ml/100ml 황벽엑기스 염액에서 욕비 1:50으로 염색하여 K/S값 8.18의 농색 염착조건에서 4급의 세탁견뢰도를 얻을 수 있었다.

참고문헌

1. E.J.Blanchard, R.M.Reinhardt and E.E.Graves, *JSDC*, 112(4), 108(1996)
2. C.J.Lunton and J.E.Loughlin, *TRJ*. 45, 92(1975)
3. Y.Riad and H.M.El-Nahas, *JSDC*, 109(10), 336(1993)
4. Y.Riad, H.M.El-Nahas and A.A.El-Bardan, *JSDC*, 106(1), 25(1990)
5. S.M.Hamza, *JSDC*, 108(7), 400(1992)
6. Y.Riad, H.M.El-Nahas and S.M.Hamza, *JSDC*, 107(4), 144(1991)