정색반응에 의한 한지 원료섬유의 식별

최태호· 이상현· 이지연· 최숙기
충북대학교 임산공학과

Ⅰ. 서 론

한 나라의 종이사용량은 그 나라의 산업과 문화수준을 가늠하는 척도가 된다. 이는 인류의 문화를 기록하고 전달하는데 종이가 사용됨은 물론 산업발달의 필수적인 자재로 이용되기 때문이다. 이렇듯 세계적으로 종이의 소비량은 각 문화수준 향상으로 매년 높은 수준으로 성장하고 있다. 우리나라의 종이 사용량도 경제발달과 함께 매년 10-15%의 성장률을 보이고 있다. 그래서 종이의 주원료인 목재펄프를 제조하기 위하여 막대한 양의 목재가 소비되고 있다. 이렇게 목재펄프는 제지 원료의 대명사라 할 정도로 최근까지 종이 및 판지 제조의 주원료로 사용되고 있다. 그러나 우리나라 제지산업은 천연목재 자원이 부족하고 제지용 펄프의 국내 자급율이 20% 미만이어서 장기적인 원료 확보와 안정적인 원료 공급이 시급한 문제로 대두되고 있다.

따라서 그 대책의 하나로 자원부족의 해소와 환경부하의 경감에 효과가 클 뿐만 아니라 원가절감의 효과 등의 이점이 있는 비목질계 식물을 한지원료로서 이용하는 방안이 제시되어 왔다. 실제로 일본에서는 양마, 아마, 대나무 등과 같은 비목재 섬유들을 이용하여 종이를 생산하고 있다.

이렇게 한지 원료로 목재섬유와 다양한 비목재 섬유들이 사용됨으로써 제지를 구성하고 있는 섬유원료들에 대한 지식이 필요하다. 그래서 이들 섬유에 대한 정확한 식별과 분석이 있어야 할 것이다.

따라서 본 연구에서는 현미경을 이용한 해부학적 특성 관찰과 시약을 이용한 섬유염색의 정색 상태를 관찰하여 한지의 주원료인 닥나무 섬유원료이외에 다양한 비목재 섬유원료의 정확한 식별을 목적으로 실시하였다.

Ⅱ. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 섬유원료

피나무, 일본닥, 모시, 국산삼지닥, 뉴질랜드 flax, 벽오동, 황마, 태국닥, 일본닥백피, 국산닥, 일본삼지닥, 중국닥, 라포마, 중국삼지닥을 원료로 하였다.

2.1.2 Pulp

Straw, 아마, Flax, Kenaf 전간 및 인피(중국), Cotton 표백 및 미표백, Abaca, 등나무, 대나무 표백 및 미표백, Hemp, linter, 뽕나무인피(노상, 산상, 백상), Sw-UKP, Sw-SP, Brunswick, Porosanier, 유칼리 BKP

2.2.1 섬유원료의 해섬

절단한 해섬용 섬유원료들을 Schultze 용액($KClO_3$: HNO_3 : H_2O = 1 : 2 : 1)에 침지시켜 시료의 색이 백색 투명해질 때까지 실온에서 2주간 방치시킨 다음, 증류수로 세척하고 해섬하여 측정용 시료로 하였다.

2.2.2 Pulp시료의 해리

시료를 잘게 찢어 비커에 넣고 증류수를 가하여 Hot plate에서 비등시킨 다음, 30㎖ 시험관에 옮기고 흔들어서 원료를 해리하고, 최종 지료 농도가 0.05%가 되도록 증류수를 가한다.

2.2.3 염색시약 제조

2.2.3.1 C stain

A용액 : $AlCl_3$ 40g을 증류수 100㎖에 용해하여 28℃에서 비중 1.15의 용액 제조

B용액 : $CaCl_2$ 100g을 증류수 150㎖에 용해하여 28℃에서 비중 1.36의 용액 제조

C용액 : $ZnCl_2$ 50g을 증류수 25㎖에 용해하여 28℃에서 비중 1.80의 용액 제조

D용액 : KI 0.90g과 I 0.65g을 증류수 50㎖에 용해하여 요오드 요오드화칼륨 용액 제조

A용액 20㎖, B용액 10㎖ 및 C용액 10㎖를 잘 혼합하여 혼합액을 만든 다음, D용액 12.5㎖를 가한다. 12~24시간 방치 후 상등액을 채취하여 C stain 제조한다.

2.2.3.2 Herzberg stain

A용액 : $ZnCl_2$ 50g을 증류수 25㎖에 용해하여 28℃에서 비중 1.80의 용액 제조

B용액 : KI 5.25g과 I 0.25g을 증류수 12.5㎖에 용해

A용액 25㎖에 B용액 12.5㎖를 가하여 잘 혼합하고, 12~24시간 방치한 다음, 상등액을 채취하여 Herzberg stain을 제조한다.

2.2.3.3 Wilson's stain

증류수 100㎖에 I 1.5g과 CdI 70g을 혼합하여 43℃에서 가열하면서 용해 시키고 증류수 180㎖, 37% 포름알데하이드(HCHO) 15㎖, $Ca(NO_3)_2$ 140g, $CdCl_2$ 40g을 가하여 Wilson's stain을 제조한다.

2.2.4 정색반응 관찰

해섬된 시료들을 Micro filter를 사용하여 펄프시트를 제조한 다음, 각 stain을 2~3방울 떨어뜨리고 2~3 분간 방치한 후 섬유의 정색 상태를 관찰하였다.

2.2.4.1 색의 측정

한국 표준 색표집 및 분광광도계로 분석한 x, y 좌표값을 이용하여 먼셀 기호값(HV/C)으로 표시하였다.

2.2.4.2 색차

Hunter 색차 식에 의거 계산 하였다.

$$\Delta E = \{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2\}^{1/2}$$

Ⅲ. 결과 및 고찰

3.1 정색반응에 의한 섬유의 식별

섬유는 종류에 따라 각각 물리적 정질 및 화학적 성질이 다르기 때문에 특수한 시약으로 처리하면 섬유의 종류에 따라서 고유의 색으로 염색된다. 따라서 이러한 정색의 차이를 이용하여 섬유를 식별 할 수가 있다.[1)]

먼셀계에서는 색상을 빨강(R), 노랑(Y), 녹색(G), 파랑(B), 보라(P)의 5가지와 각각의 중간색, 주황(YR), 연두(GY), 청록(BG), 남색(PB), 자주(RP)를 택하여 총 10가지를 기본색으로 지정하였다. 그리고 명도는 이상적인 검정을 0, 이상적인 흰색을 10으로 하고 그 사이를 밝기에 따라 등간격으로 9단계로 구분하였다. 채도는 무채색을 0으로 하여 채도의 시감에 따른 등간격의 증가에 따라 채도 값이 증가하며 그 색상에서 가

장 순수한 색의 채도 값이 최대가 된다. 각 색상의 채도단계는 색상에 따라 다르게 만들어지며 5R이 14단계로 가장 많고, 파랑이 8단계로 가장 적다.[2)]

다음은 염색시약에 따른 정색반응을 표로 나타낸 것이다.

Table 1은 비목재섬유의 정색반응 결과이고, Table 2는 인피섬유의 정색반응 결과이며, Table 3은 목재 펄프의 정색반응 결과를 각각 나타낸 것이다.

Table 1. Coloration of non-woody fibers

Sample	Stain		
	C stain	Herzberg stain	Wilson's stain
아마(P)	2.5PB 7/4	10P 3/1	5YR 7/4
Flax(P)	2.5YR 5/4	5B 3/1	5YR 3/1
뉴질랜드falx(F)	2.5PB 7/2	5PB 4/1	10PB 6/1
Kenaf bast fiber(P)	5P 4/1	10B 3/1	5P 4/1
Kenaf whole stalk(P)	2.5PB 4/2	5BG 3/1	5PB 4/1
Cotton 미표백(P)	2.5YR 4/2	5B 3/1	2.5YR 4/4
Cotton 표백(P)	2.5YR 5/4	5BG 3/1	2.5YR 4/2
Hemp(P)	10PB 4/1	5B 3/1	10PB 3/1
Abaca(P)	10PB 4/2	2.5BG 3/2	5YR 4/1
Linter(P)	2.5YR 5/4	2.5BG 3/2	5YR 4/2
황마(F)	5PB 5/2	5PB 3/1	5PB 4/1
모시(F)	10YR 8/2	2.5BG 6/2	10YR 7/2
라포마(F)	5BG 8/1	5GY 5/2	10YR 8/2
Straw(P)	5GY 5/2	5B 3/1	10YR 6/2

* P : pulp, F : fiber

Table 2. Coloration of woody bast fibers

Sample	Stain		
	C stain	Herzberg stain	Wilson's stain
백상(P)	10RP 5/2	5BG 4/1	10PB 5/1
산상(P)	5B 7/1	2.5BG 6/2	2.5YR 5/4
노상(P)	2.5PB 7/2	10PB 3/1	10PB 5/1
중국삼지닥(F)	5GY 7/2	2.5BG 3/2	10YR 7/2
일본삼지닥(F)	10YR 5/2	2.5BG 3/2	7.5YR 7/2
국산삼지닥(F)	2.5BG 6/2	2.5BG 4/2	5YR 5/4
일본닥(F)	5YR 5/1	2.5BG 3/2	5YR 4/2
국산닥(F)	7.5YR 7/2	5BG 3/1	5YR 6/4
중국닥(F)	2.5BG 6/2	2.5BG 4/4	2.5YR 5/4
태국닥(F)	2.5YR 6/2	5BG 3/1	5YR 6/2
일본닥백피(F)	7.5YR 7/2	5BG 4/2	5YR 4/2
피나무(F)	7.5PB 4/2	2.5BG 3/2	2.5BG 4/2
벽오동(F)	5PB 5/2	5PB 3/1	5GY 5/2
등나무(P)	5PB 5/1	5BG 3/1	10PB4/1

Table 3. Coloration of wood pulp

Sample	Stain		
	C stain	Herzberg stain	Wilson's stain
대나무 미표백	10PB 5/1	5B 3/1	5B 3/1
대나무 표백	5PB 4/1	5B 3/1	5B 3/1
Porosanier	10RP 5/2	2.5G 3/6	5YR 5/2
유칼리 BKP	5PB 4/1	5PB 4/1	10PB 4/1
침엽수 SP	5GY 7/4	5BG 3/1	7.5YR 6/4
Brunswick	5PB 3/1	2.5BG 3/2	2.5BG 3/2
SWUKP	10YR 6/4	10B 3/1	10YR 5/4

Table 1, 2, 3을 보면 각 시료에 따른 정색반응은 C stain과 Wilson's stain에서 비교적 명확하게 나타나는 것을 알 수 있다. 반면, Herzberg stain에 의한 정색반응은 대부분 비슷한 계열의 색이 나타남으로서 C stain과 Wilson's stain보다 명확하지 않

음을 알 수 있다. 따라서 C stain 및 Wilson's stain에 의한 섬유 식별이 용이함을 알 수 있다.

Table 4. Color difference(ΔE) and color changes of non-woody fibers

Sample	Stain					
	C stain		Herzberg stain		Wilson's stain	
	ΔE	24 h	ΔE	24 h	ΔE	24 h
아마(P)	22.43	7.5PB 7/4	55.84	10PB 4/1	25.42	5BG 8/1
Flax(P)	47.15	10PB 5/1	60.48	2.5BG 3/2	60.82	10PB 5/1
뉴질랜드falx(F)	25.61	5PB 7/1	55.05	10PB 4/1	31.07	5PB 6/1
Kenaf bast fiber(P)	54.63	5PB 4/1	62.45	2.5BG 3/2	59.45	5PB 4/1
Kenaf Whole stalk(P)	59.94	5PB4/1	62.50	5PB 3/1	58.06	5PB 4/1
Cotton 미표백(P)	54.12	5YR 9/2	59.85	2.5BG 3/2	56.77	2.5YR 6/4
Cotton 표백(P)	52.12	10PB 6/1	60.49	10PB 4/1	52.75	5GY 7/2
Hemp(P)	51.69	2.5PB 4/2	62.87	2.5BG 3/2	57.34	5PB 3/1
Abaca(P)	53.01	2.5PB 4/2	63.49	5PB 3/1	55.62	10PB 4/1
Linter(P)	52.30	2.5YR 6/2	63.18	2.5BG 3/2	60.00	5YR 6/4
황마(F)	47.73	10PB 5/1	62.24	5PB 3/1	55.74	5PB 4/1
모시(F)	22.33	10PB 7/1	35.28	10PB 6/1	23.78	5BG 9/2
라포마(F)	12.46	2.5BG 9/2	47.29	10PB 5/1	17.72	5BG 9/1
Straw(P)	36.68	5PB 4/2	56.86	5PB 3/1	27.37	10PB 5/1

Table 5. Color difference(ΔE) and color changes of woody bast fibers

Sample	Stain					
	C stain		Herzberg stain		Wilson's stain	
	ΔE	24 h	ΔE	24 h	ΔE	24 h
백상(P)	41.71	2.5P 4/2	55.39	10PB 4/1	46.07	10PB 5/1
산상(P)	17.98	2.5PB 7/1	36.40	10PB 6/1	40.61	2.5YR 5/2
노상(P)	24.57	2.5PB 7/1	58.16	5PB 3/1	43.91	10PB 5/1
중국삼지닥(F)	26.35	5PB 6/1	58.38	5PB 3/1	23.27	5BG 8/4
일본삼지닥(F)	44.05	5PB 6/1	60.74	5PB 3/1	30.22	2.5BG 7/2
국산삼지닥(F)	27.26	10RP 7/1	49.90	5RP 4/1	45.17	10RP 6/1
일본닥(F)	44.41	10PB 5/1	62.46	10PB 3/1	56.06	10RP 6/1
국산닥(F)	27.25	10PB 6/1	60.22	5PB 4/1	35.84	10RP 7/1
중국닥(F)	36.18	10PB 7/1	59.29	10PB 4/1	45.07	10PB 6/1
태국닥(F)	38.26	2.5PB 7/1	63.62	5RP 4/1	38.87	2.5BG 7/2
일본닥백피(F)	26.83	10PB 7/1	57.68	10PB 4/1	53.24	10YR 5/1
피나무(F)	50.64	10PB 4/1	64.20	5PB 3/1	55.55	10PB 4/1
벽오동(F)	40.55	5PB 4/1	59.53	5PB 3/1	42.28	10PB 6/1
등나무(P)	48.59	5PB 4/1	58.77	5PB 3/1	50.88	5PB 4/1

Table 6. Color difference(ΔE) and color changes of wood pulp

Sample	Stain					
	C stain		Herzberg stain		Wilson's stain	
	ΔE	24 h	ΔE	24 h	ΔE	24 h
대나무 미표백	46.72	10PB 5/1	63.15	5PB 3/1	60.92	5PB 4/1
대나무 표백	58.51	5PB 4/1	63.18	5PB 3/1	61.82	5PB 4/1
Porosanier	46.45	5PB 5/1	64.92	5BG 4/4	47.13	5BG 5/1
유칼리 BKP	63.59	5PB 3/1	63.28	5PB 3/1	59.14	5PB 4/1
침엽수 SP	25.06	5PB 5/1	61.86	2.5BG 3/2	35.04	5GY 6/2
Brunswick	62.01	5PB 3/1	63.07	5PB 3/1	61.47	5PB 3/1
SWUKP	25.38	5PB 4/2	57.63	5PB 3/1	35.34	5BG 4/2

Table 4, 5, 6은 염색 전과 염색 후의 색차(△E)와 염색 직후 24시간이 지난 섬유의 색을 먼셀 기호 값(H V/C)으로 나타낸 것이다. 염색을 하고 24시간이 지난 섬유의 색들은 대부분 보라색 계통으로 변색되었고, 그 결과 식별이 곤란한 것으로 나타남을 알 수 있었다.

Ⅳ. 결 론

한지 원료섬유의 식별을 위하여 정색반응에 의해 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 섬유의 종류에 따른 염색시약의 정색반응은 C stain 및 Wilson's stain이 비교적 명확하였으며, Herzberg 시약의 정색반응은 명확하지 않았다.
2. 섬유의 명확한 식별을 위해서는 3종류 염색시약의 정색반응을 종합적으로 비교 검토하는 것이 바람직하다.
3. 염색 직후 섬유의 정색반응 색상은 24시간 경과후 대부분 보라색 계통으로 변색되어 식별이 곤란한 것으로 나타났다.

참고문헌

1. 최태호, 조남석.□□한지 제조용 원료 섬유의 식별□□: p. 18-27
2. 강인숙외, 염색의 이해, 교문사(2001)
3. 이연순외, 염색의 이론과 실제, 서울 미진사(1997)
4. 원종명, 옥수수대 펄프의 제지용 원료로서의 잠재성, 춘계학술발표논문(2004)
5. 박성종외, 대나무를 이용한 각종 화학펄프 제조에 관한 연구, 추계학술발표논문(1999)
6. 이지년, 서지철, 기능성 섬유원료 개발을 위한 연잎줄기의 해부학 및 펄프화 특성 분석, 농학사학위논문(2004)
7. 김우진,"촉진노화 시험법에 의한 목련과 잎·꽃잎 추출물 천연염색 한지의 견뢰도 분석", 농학사학위논문(2004)
8. 한국표준연구소, 실용 한국표준색표집(1991)