

녹차색소의 특성과 염색성(제3보) -면섬유에 대한 녹차색소의 염색성-

신 윤 숙 · 최 희

전남대학교 가정대학 의류학과

Characteristics and Dyeing Properties of Green Tea Colorants(Part III) -Dyeing Properties of Cotton with Green Tea Colorants-

Younsook Shin · Hee Choi

Dept. of Clothing and Textiles, Chonnam National University
(1999. 1. 8 접수)

Abstract

Dyeing properties of cotton fabrics with green tea colorants were studied by investigating the effects of dyeing conditions such as colorants concentration, pH, dyeing temperature and time on dye uptakes, effects of mordants on dye uptakes and color change, and effects of cationizing agent on dye uptakes. And various colorfastnesses of dyed fabrics were evaluated for practical use. Green tea colorants showed low affinity to cotton and produced yellowish red color. Freundlich adsorption isotherm was obtained, thus it is considered that hydrogen bondings are formed between colorants and cotton. Dye uptake was maximum at pH 5 and decreased as pH increased. Mordants, especially Cu and Sn, were effective for increasing dye uptake. Dye uptakes were improved remarkably by cationizing. Cationized cotton showed Langmuir adsorption isotherm indicating that ionic bondings were formed between colorants and cationized cotton. While mordanting did not affect lightfastness, cationizing affected adversely. Colorfastness of cationized sample was generally inferior to that of mordanted samples.

Key words: green tea colorants, cotton, dyeing properties, adsorption isotherm, mordanting, cationizing, colorfastness : 녹차색소, 면섬유, 염색성, 등온흡착곡선, 매염, 양이온화, 염색견뢰도

I. 서 론

전보¹⁾에 의하면 녹차색소는 단백질 및 폴리아미드 섬유에는 염착성이 우수한 반면, 셀룰로오스 섬유에 대한 염착성은 좋지 않다. 이는 면섬유가 수용액상에서 (-)전하를 띄게되어 음이온성인 녹차색

소와 상호간 반발력에 의해 염색성이 낮다. 전통적으로 천연염료의 염착성, 발색, 염색견뢰도 등을 증진시키기 위해 매염제 처리를 행하였다. 한편, 근래에 산성 및 반응성 염료에 대한 셀룰로오스 섬유의 염색성을 개선하기 위해 셀룰로오스 분자내에 이온성기를 도입하는 방법이 연구되고 있다²⁻⁵⁾. 천연염료에 대한 셀룰로오스 섬유의 염착성 증진을 위해

이와 같은 셀룰로오스 섬유에 대한 염색 방법의 응용이 가능하다고 볼 수 있다.

본 연구에서는 녹차에서 색소를 추출, 분말화하여 면섬유에 대한 염색성을 조사하고, 매염제 처리 및 양이온화제 처리가 녹차색소의 염색성에 미치는 효과를 살펴보고자 하였다. 색소농도, 염액의 pH, 염색온도 및 시간 등의 염색조건이 염착량에 미치는 영향, 매염제 처리가 염착량과 색상에 미치는 효과, 양이온화제 처리가 염착량에 미치는 영향 등을 측정하였으며, 염색후 세탁, 마찰 및 일광에 대한 견뢰도를 측정하여 실용성을 검토하였다.

II. 실험

1. 시료

정련, 표백한 100% 면직물(평직, $27 \times 24/\text{cm}^2$, $155\text{g}/\text{m}^2$, 0.39mm thickness)을 사용하였으며, 녹차는 보성에서 구입한 가루 녹차를 냉동보관하여 사용하였다. 매염제로는 aluminium ammonium sulfate ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$), cupric sulfate · pentahydrate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), ferric sulfate · heptahydrate ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), stannic chloride · dihydrate ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 등을 사용하였다. 양이온화제는 제4급암모늄염 (3-(chloro-2-hydroxypropyl)-trimethyl ammonium chloride : Cationon UK, Ipposha, Japan)을, 양이온화제 처리시 조제로는 비이온성 침투제 (Clean N-15, Ipposha, Japan)를 사용하였다. 기타 시약은 1급 시약을 사용하였다.

2. 실험방법

1) 색소 추출 및 분말화

녹차 70g을 3구 둥근바닥 플라스크에 넣고 증류수 700g을 가하여 100°C 에서 60분간 환류시켜 색소를 추출하였다. 추출액을 여과한 후 동결건조시켜 분말화하였다.

2) 염색 및 매염처리

염색은 색소농도, 염색온도 및 시간과 pH를 변화시키면서 적외선 고압염색기(Ahiba Nuance, Data Color International Inc, U.S.A.)를 사용하여 행하였

다. pH에 다른 염착량의 변화를 알아보기 위해서 아세트산과 수산화나트륨 용액을 사용하여 염액의 pH를 조절하였으며, 그외의 염색실험에서는 염액의 pH를 조절하지 않고 그대로 사용하였다.

매염처리는 예비실험 결과에 의하여 매염제 농도 1%, 40°C , 30분, 욕비1:50의 조건에서 선매염법으로 행하였다.

3) 양이온화제 처리

4급 암모늄염(Cationon UK)농도 2~10%(o.w.b.), 1%(o.w.b.) NaOH, 2ml/l의 비이온성 침투제로 구성된 처리액에 면직물을 약 10분동안 침지하고, 패딩, 건조 후 115°C 에서 3분간 열처리하였다. 수세하고 다시 5ml/l 아세트산수용액으로 중화처리한 다음 충분히 수세 후 건조하였다.

4) 염착량 및 색측정

K/S값을 색차계(Macbeth, Color Eye 3100)로 λ_{max} (360nm)에서 측정하여 염착량으로 평가하였다. 매염제 종류에 따른 색상의 변화는 10° Observer, Illuminant D65의 조건에서 색차계를 이용하여 CIELAB 색차식의 명도지수 L^* , 색좌표 지수인 a^* , b^* 값을 측정하여 표시하였다. 또한 일광에 의한 색상변화를 알아보기 위해 다음 식에 의하여 색차(ΔE)를 구하였다.

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

5) 견뢰도 측정

일광견뢰도는 내광시험기(Fade-Ometer, U.S.A.)를 사용하여 KS K 0700-1990에 따라 2, 5, 10, 20시간 광조사 후 색차(ΔE)에 의해 평가하였고, 세탁견뢰도는 세탁시험기(Laundry-Ometer, Type LHD-EF, Atlas Electric Devices Co., U.S.A.)를 사용하여 KS K 0430-1985의 A-1법($40 \pm 2^\circ\text{C}$, 30분)에 따라, 마찰견뢰도는 마찰견뢰도 측정기(Crockmeter, Model CM-5, Atlas Electric Devices Co., U.S.A.)를 사용하여 AATCC Test Method 116-1989에 따라 각각 측정한 후 그레이 스케일(Gray scale)과 크로마틱트랜스퍼런스 스케일(Chromatic transference scale)로 평가하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 염색조건이 염착량에 미치는 영향

Fig. 1은 녹차색소농도에 따른 면섬유의 염착량을 나타낸 것이다. 2.5% 이상의 농도에서는 염착량의 증가가 완만하지만, 농도가 증가함에 따라 염착량이 계속 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 Freundlich형 등온흡착곡선과 유사한 형태이며, 면섬유와 녹차색소 간에 수소결합이 관여됨을 알 수 있다. 녹차색소의 면섬유에 대한 친화력은 견섬유보다 낮은 것으로 평가된다. 이후 녹차색소 농도는 3.5%로 하였다.

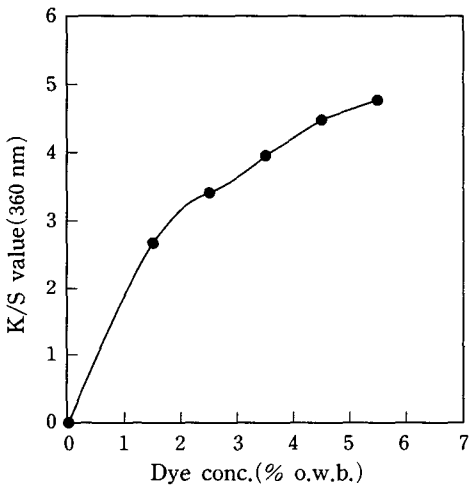


Fig. 1. Effect of dye concentration on the dye uptake of cotton fabric(100°C/90 min)

Fig. 2는 염색시간에 따른 염착량의 변화를 나타낸 것이다. 초기 30분까지는 염착량이 급격히 증가하며 90분까지는 계속 완만한 증가를 보이다가 그 후에는 큰 변화를 보이지 않는다.

Fig. 3은 염액의 pH가 염착량에 미치는 영향을 보여주고 있다. 녹차색소의 염액은 pH 5.4이었으며, Fig. 3에 보이는 바와 같이 최고의 염착량을 나타내고 있다. 알칼리 조건보다는 산성조건에서 높은 염착량을 보이고 있는데, 이는 알칼리 조건에서 음이온의 녹차색소와 음이온으로 하전된 면섬유간의 전

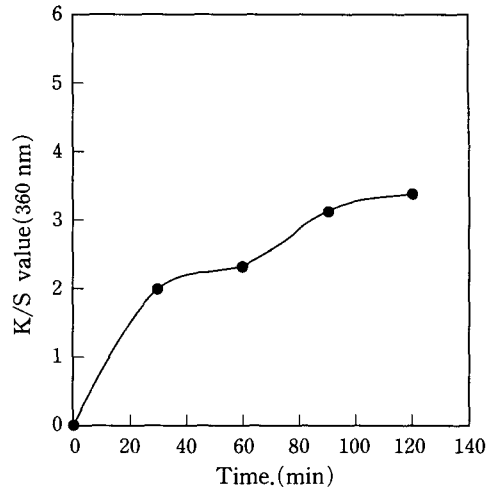


Fig. 2. Effect of dyeing time on the dye uptake of cotton fabric(3.5% o.w.b., 100°C)

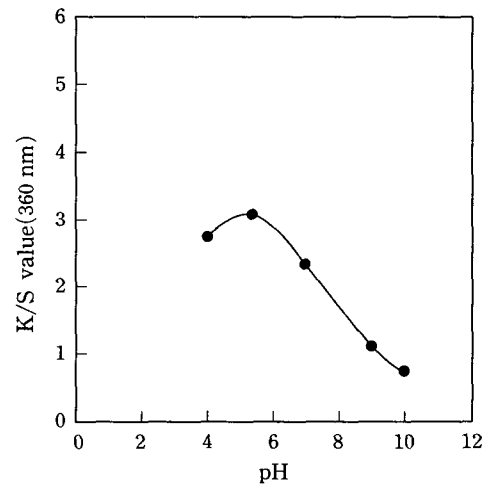


Fig. 3. Effect of pH on the dye uptake of cotton fabric(3.5% o.w.b., 100°C/90 min)

기적인 반발 때문으로 사료된다.

2. 매염제 및 양이온화제 처리에 의한 염착량의 변화

Fig. 4는 매염제 처리가 염착량에 미치는 영향을 보여주고 있다. 매염제 처리가 염착량 증진에 효과가 있는 것으로 나타났으며, 특히 구리와 주석 매염제가 염착량 증진효과가 좋았다. 견섬유의 경우에

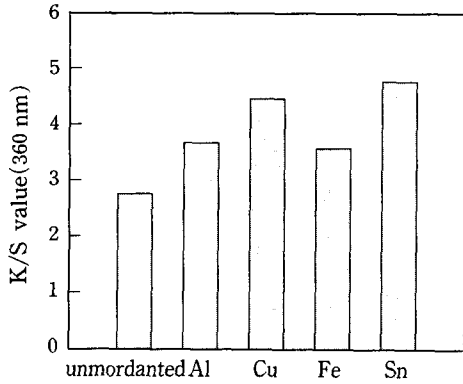


Fig. 4. Effect of mordant on the dye uptake of cotton fabric(mordanting: 40°C/30 min, dyeing: 3.5% o.w.b., 100°C/90 min)

매염처리시 오히려 녹차색소의 염착량이 감소한 결과와 대조적이다⁶⁾. 또한, 홍차색소의 경우에도 매염제를 처리한 면시료가 매염처리하지 않은 시료보다 오히려 염착량이 낮게 나왔다⁷⁾.

Fig. 5는 양이온화제인 제4급 암모늄염의 농도에 따른 염착량을 나타낸 것이다. 미처리 시료의 K/S 값이 2.76으로 염착량이 매우 낮지만, 4급 암모늄염으로 처리했을 때 K/S값이 14.71로 염착량이 급격히 증가하였다. 양이온화처리를 함으로써 면섬유에 대

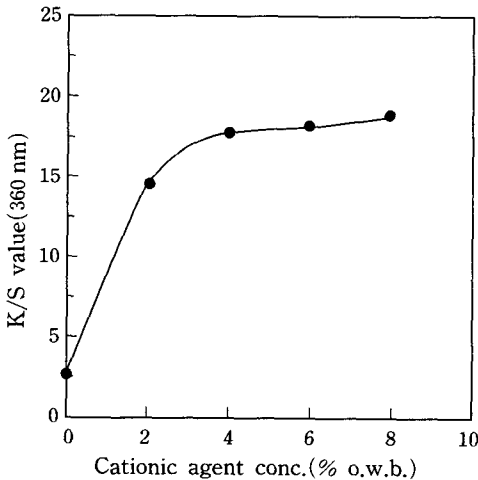


Fig. 5. Effect of cationic agent(Cation UK) on the dye uptake of cotton fabric(dye conc.: 3.5% o.w.b., dyeing: 100°C/90 min).

한 녹차색소의 고착율이 5배이상 증가하였으며, 이는 색소의 효율적인 이용과 폐수처리 측면에서 매우 유리하다. 그리고 양이온화제의 농도를 조절함으로써 색상의 농담을 다양하게 염색할 수 있다. 이 결과는 일반적으로 식물성 천연색소에 대한 면섬유의 염색성이 견섬유보다 떨어지는 단점을 개선시키는 방법으로써 양이온화처리의 이용가능성을 보여주고 있다. 4급 암모늄염의 농도가 4% 까지는 염착량이 증가하다가 그 이후에는 평형에 도달하였다. 따라서 이후 실험에서는 4급 암모늄 농도를 4%로 하였다.

Fig. 6은 녹차색소 농도에 따른 양이온화한 면섬

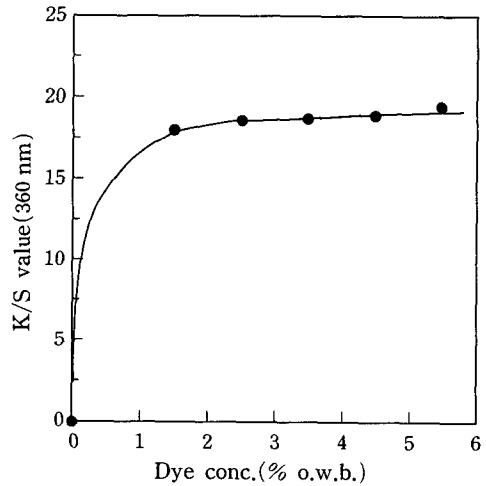
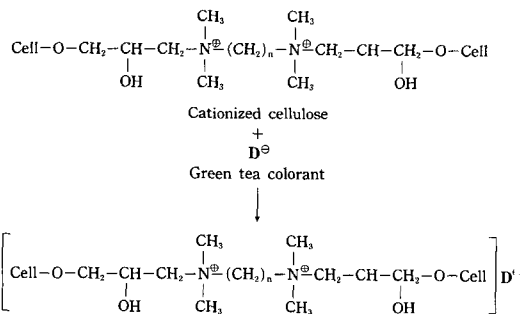


Fig. 6. Effect of concentration on the dye uptake of cotton fabric cationized with Cation UK (Cationic agent conc.: 4% o.w.b., dyeing: 100°C/90 min).



Scheme 1. Dyeing mechanism of cationized cotton.

유의 염착량의 변화를 나타낸 것이다. 녹차색소 농도 1.5%까지 염착량이 급격히 증가하고 그 이후에는 평형에 도달하였다. 이는 Langmuir 등온흡착곡선과 유사한 형태이며, 이는 양이온화한 면섬유와 음이온의 녹차색소 간에 이온결합이 이루어짐을 보여준다. 양이온화한 면섬유의 녹차색소에 대한 염색 메카니즘을 Scheme 1에 제시하였다. 양이온화한 면섬유에 적절한 녹차색소 농도는 1.5%로 하였다.

3. 색상의 변화

Table 1은 각종 매염제로 처리한 후 염색한 면직물의 색차를 나타낸 것이다. 매염제에 관계없이 녹차색소로 염색한 면직물의 색상은 모두 YR(yellowish red) 계열로 거의 변화가 없다. L값이 알루미늄과 구리로 처리한 시료에서는 약간 증가하였는데 이는 색상이 밝아졌음을 의미하고, L값이 감소한 구리와 주석을 처리한 시료는 색상이 어두워졌음을 의미한다. a값은 주석으로 매염한 시료를 제외하고 모두 감소하여 이들 시료는 녹색 쪽으로 변화하였고 주석을 처리한 시료는 빨강색 쪽으로 변

화하였다. 한편, b값은 알루미늄과 주석으로 처리한 시료는 증가하여 노랑색 쪽으로 변화하였고, 구리와 철로 매염한 시료는 파랑색 쪽으로 변화하였다. 염색한 양이온화면직물의 색상 역시 YR계열이며, L값이 두드러지게 감소하여 색상이 많이 어두워졌으며 빨강색과 노랑색 쪽으로 변화하여 색이 매우 짙어졌음을 알 수 있다.

4. 염색견뢰도

Table 2는 견뢰도 측정 결과를 나타낸 것이다. 세탁견뢰도는 양이온화 시료를 제외한 모든 시료가 5등급으로 매우 우수하였다. 산성 땀견뢰도는 모든 시료가 4/5등급이며 알칼리성 땀견뢰도는 4-3/4등급으로 상대적으로 낮았다. 한편, 건조시 마찰견뢰도는 우수하나 습윤시 마찰견뢰도는 4/5등급으로 약간 낮았다.

Table 3은 일광조사시간에 따른 염색물의 색차(ΔE)와 색상변화를 나타낸 것이다. 색차의 값을 비교할 때, 구리 매염제가 일광견뢰도를 약간 증진시켰으며 철과 주석 매염제는 일광견뢰도에 큰 영향을

Table 1. L* a* b* & H V/C values of dyed cotton fabrics after mordanting or cationizing

Samples	L*	a*	b*	H	V/C
Unmordanted	70.951	6.225	16.716	7.59YR	6.93/3.02
	ΔL*	Δa*	Δb*		
Al	0.880	-0.356	0.217	7.94YR	7.02/3.01
Cu	0.348	-0.76	-0.050	8.18YR	6.96/2.92
Fe	-0.277	-0.384	-0.272	7.88YR	6.90/2.93
Sn	-1.092	1.076	0.821	6.96YR	6.82/3.28
Cationized	-26.701	7.076	4.77	5.10YR	4.27/4.32

Table 2. Colorgastness of cotton fabrics dyed with green tea colorants

Mordants	Washing			Perspiration(acidic)			Perspiration(alkaline)			Rubbing	
	Color change	Stain		Color change	Stain		Color change	Stain		Dry	Wet
		Silk	Cotton		Silk	Cotton		Silk	Cotton		
Unmordanted	5	5	5	4/5	4/5	4/5	4	4	4	5	4/5
Al	5	5	5	4/5	4/5	4/5	4	4	4	5	4/5
Cu	5	5	5	4/5	4/5	4/5	4	4	4	5	4/5
Fe	5	5	5	4/5	4/5	4/5	4	4	4	5	4/5
Sn	5	5	5	4/5	4/5	4/5	3/4	4	4	5	4/5
Cationized	4/5	5	5	4/5	4/5	4/5	3/4	4	4	5	4

Table 3. Color difference and Color change of cotton fabrics on the irradiation time

Samples		L*	a*	b*		H	V/C
Standard		71.137	6.186	6.623		7.59YR	6.95/3.01
	Time (hr)	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE		
Um ^a	2	0.386	0.468	-0.883	1.072	6.73YR	6.65/3.29
	5	-0.225	0.842	-0.989	1.313	6.36YR	6.59/3.33
	10	0.424	0.550	-2.156	2.265	6.11YR	6.66/3.14
	20	0.182	0.698	-2.062	2.184	6.03YR	6.63/3.17
Cu	2	-1.830	2.550	2.085	3.769	6.17YR	6.76/3.65
	5	-2.741	2.306	1.337	3.824	6.13YR	6.67/3.51
	10	-2.011	2.740	1.286	3.633	5.73YR	6.74/3.57
	20	-0.722	2.858	0.922	3.088	5.45YR	6.87/3.55
Al	2	-3.917	4.154	4.552	7.302	5.95YR	6.55/4.18
	5	-3.901	4.254	3.681	6.846	5.58YR	6.55/4.09
	10	-5.139	4.801	3.756	7.973	5.28YR	6.42/4.17
	20	-6.612	6.194	3.942	9.881	4.52YR	6.27/4.40
Sn	2	-4.766	4.239	2.393	6.813	5.15YR	6.46/3.93
	5	-5.234	4.288	2.835	7.336	5.30YR	6.41/3.98
	10	-3.637	3.994	2.790	6.080	5.42YR	6.57/3.94
	20	-2.715	3.721	1.966	5.009	5.27YR	6.67/3.81
Fe	2	-2.657	2.568	1.900	4.155	6.12YR	6.67/3.62
	5	-4.812	3.294	2.681	6.418	5.93YR	6.45/3.82
	10	-4.843	3.786	2.782	6.747	5.62YR	6.45/3.90
	20	-3.642	3.986	2.151	5.812	5.19YR	6.57/3.87
Cationzed	2	-30.733	6.787	3.024	31.657	4.83YR	3.89/4.00
	5	-30.942	6.661	3.114	31.804	4.95YR	3.89/3.99
	10	-30.691	6.005	2.577	31.379	5.15YR	3.90/3.83
	20	-30.429	6.092	2.778	31.157	5.16YR	3.92/3.86

a : unmordanted

주지 않았다. 한편 알루미늄 매염제는 오히려 일광 견뢰도를 감소시켰다. 양이온화한 시료는 광퇴색에 의한 색차가 현저히 높았다. 4급 암모늄염외에 다양한 양이온화제를 시도하여 광퇴색 개선에 대한 연구가 필요한 것으로 사료된다. 알루미늄 처리한 시료를 제외한 모든 시료는 2시간까지 광퇴색에 의한 색차가 증가하다가 그 이후에는 거의 변화가 없다.

매염제를 처리한 시료와 양이온화한 시료는 광퇴색에 의해 L값이 감소하여 색상이 어두워졌으며, a와 b값은 증가하여 빨강색과 노랑색 쪽으로 변화하였음을 알 수 있다. 전처리없이 염색한 시료는 광퇴색됨에 따라 색상이 약간 밝아졌으며 빨강색과 노랑색 쪽으로 변화하였다. 그러나 전체적으로 색상은

YR 계열을 나타내고 있다.

IV. 결론

녹차색소의 면섬유에 대한 염색성을 알아보기 위해 염색조건이 염착량에 미치는 영향, 매염 및 양이온화처리가 염착량, 색상변화 등에 미치는 영향을 조사하였으며, 염색 후 세탁, 땀, 마찰 및 일광에 대한 견뢰도를 측정하여 실용성을 검토하였다. 실험결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 녹차색소는 면섬유에 매우 낮은 염착량을 보였으며 색상은 YR계열이었다. Freundlich형 등온흡착 곡선과 유사한 형태를 보여 녹차색소가 수소결합에

의해 면섬유에 염착됨을 알 수 있었다.

2. pH5 부근에서 염착량이 최대가 되었으며 알칼리 조건보다는 산성조건에서 염착량이 높았다.

3. 매염처리를 함으로써 염착량이 증가하였으며 특히 구리와 주석의 경우 효과가 좋았다.

4. 양이온화에 의해 염착량이 현저하게 증가되었으며, 양이온화 면섬유는 Langmuir형 등온흡착곡선을 보여 이온결합에 의해 염착됨을 알 수 있었다.

5. 매염 및 양이온화에 의해 기본 YR계열 색상에 영향을 주지 않았으나 양이온화시료의 색상은 어두워졌다.

6. 세탁견뢰도는 매염처리 유무와 관계없이 우수하였고, 양이온화한 시료는 4/5등급으로 상대적으로 낮았다. 땀견뢰도와 습윤시 마찰견뢰도는 모든 시료가 4/5등급으로 약간 낮았다. 매염처리가 일광견뢰도에 큰 영향을 주지 않았으나 양이온화처리시료의 일광에 의한 색변화는 매우 컸다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단 '97 지방대육성공모과제의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- 1) 신윤숙·최희, “녹차색소의 특성과 염색성(제1보)”, 한국의류학회지, 23(1), 140-146, 1999.
- 2) 최연주·유효선, “아민기를 도입한 면직물의 염색성에 관한 연구”, 한국의류학회지, 19(1), 51-56, 1995.
- 3) 정영진·이영희·박수민·김경환, “캐티온화한 면섬유에 대한 산성염료의 염색성”, 한국염색가공학회지, 6(1), 54-61, 1994.
- 4) 정영진·이영희·이명환·이언필, “캐티온화제 처리한 면섬유의 직접염료의 염색성”, 7(2), 1-8, 1995.
- 5) P. A. Broadbent, X-P. Lei and D. M. Lewis, “Improved dyeing of cellulosic fibres following chemical modification of the cellulose” in Cellulosics: Material for selective separation and other technologies, edited by J. K. Kennedy, G. O. Phillips and P. A. Williams, Ellis Horwood Limited., 297-307, 1993.
- 6) 신윤숙·최희, “녹차색소의 특성과 염색성(제2보)”, 한국의류학회지, 23(3), 385-390
- 7) 서명희, 홍차색소의 특성과 염색성, 박사학위 논문, 전남대학교, 1997. 8.