

<研究論文(學術)>

천연염료에 관한 연구(11)
-코치닐 색소의 양모섬유 염색성-

조경래

신라대학교 자연과학대학 패션디자인산업학과
(1999년 7월 19일 접수)

Studies on the Natural Dyes(11)
-Dyeing Properties of Cochineal Colors for Wool Fibers-

Kyung Rae Cho

Dept. of Fashion Design and Industry, Silla Univ., Pusan, Korea
(Received July 19, 1999)

Abstract—In order to study the properties of cochineal colors, uv-visible spectra of cochineal colors solution, dyeing properties on the wool in several dyeing conditions and thermodynamic parameters were investigated.

UV-visible spectra of cochineal colors solution showed hypochromic effect with the lapse of irradiation time but bathochromic shift with decreasing acidity of solution and addition of metallic ions. The concentration of cochineal colors in wool fiber increased with the increase of dyeing temperature, time, and acidity of initial dyebath. The value of apparent diffusion coefficients and standard affinities of dyeing decreased with the increase of dyeing temperature.

The standard heats of dyeing(ΔH^0) and variation of entropy(ΔS^0) increased with the increase of concentration of initial dyebath. The activation energy(E_a) were calculated to be 1.399~2.595kcal/mol in condition of 6~1%(o.w.f) dyebath.

Wool fabrics were dyed reddish blue by iron sulfate, copper sulfate, aluminum acetate and tannic acid, and red by tin chloride, respectively. Lightfastness of wool fabrics dyed by cochineal colors were increased by mordant treatment, especially copper sulfate and iron sulfate treatment.

1. 서 론

인류의 염색문화 전개과정에서 동물성 색소는 식물성 색소 이전에 많이 사용되었던 것으로 이해되고 있다. 대부분의 동물성 색소는 동물의 피나

내장 추출물 등을 이용한 것으로 보인다. 그러나 동물성 색소는 식물성 색소에 비하여 상대적으로 염재가 많이 알려져 있지 않고 사용방법에 대한 정확한 문헌이 부족하다. 현재까지 동물성 색소로 알려져 있는 것으로는 Murex捲貝類에서 얻는

tyrian purple를 비롯하여 貝綠, 貝褐 등의 貝類色素와 연지충 계열인 락(lac), 커미즈(kermes), 코치닐(cochineal) 등이 있을 뿐이다. 이 중 패류색소는 대개 인디고 유도체이며, 연지충계열의 색소는 안트라퀴논 유도체에 속한다.

코치닐(학명:Coccus Cacti L.)은 중남미 사막지대에 생육하는 선인장(학명:Nopalea cochenillifera S. DYCK 및 Opuntia coccinellifera MILL)에 기생하는 貝殼蟲인데 연지충 계열 중 가장 늦게 발견된 것이다¹⁾. 처음 멕시코에서 발견되었기 때문에 원산지를 멕시코라고 하고 있지만, 현재 멕시코에서는 거의 사육하지 않으며, 고대 염색법을 알고 있는 사람도 드물다고 한다. 멕시코 독립의 기운이 높아짐에 따라 스페인인들에 의하여 카나리아제도도 이식되었고, 이어서 유럽까지 전파되었다고 한다.

코치닐의 색소성분은 카르민산(C₂₂H₂₀O₁₃)이며 1818년 Pelletier와 Caventou에 의하여 비결정상태로, 그리고 1856년 P. Schützenberger에 의하여 결정으로 얻어졌다²⁾. 이것은 pH에 매우 민감하여 halochromism현상을 나타내므로 정색용 지시약으로도 사용이 가능하다³⁾. 뿐만 아니라 대부분의 천연염료들이 염재의 장기 보관에 어려움이 있는데 반하여 코치닐은 건조한 원료충 상태로 장기간 보관할 수 있는 장점이 있다.

코치닐 색소의 염색성에 관한 연구는 아직까지 많이 보고되어있지 않다. 조³⁾는 코치닐 색소를 견섬유에 염색하여 열역학적인 요소에 대하여, 주 등⁴⁾은 코치닐 색소와 카르민산의 견섬유에 대한 염색성을 비교한 바 있다. 특히 조 및 주 등의 보고에 의하면 코치닐 색소로 염색한 견섬유의 드라이크리닝 견뢰도는 양호하였으나 일광견뢰도는 1~3등급으로 낮은 편이다. 코치닐 색소는 다른 식물성 염재와는 달리 염착성이 양호하므로 반복

염색 등에 의한 착색력이 크게 필요하지 않다. 다만 이 색소가 pH나 금속염에 민감한 다색성염료임을 감안한다면 매염제 처리에 의한 발색효과와 견뢰도 상승효과가 함께 나타날 수 있는 최적 처리농도를 구하는 것은 매우 중요하다고 본다.

본 연구에서는 코치닐 색소의 양모섬유에 대한 염색성을 조사하기 위하여 기본적인 염색조건에 따른 염착률과 염색열역학적 인자를 구하였고, 후 매염에 의한 염색물의 발색효과와 일광견뢰도 증진효과가 함께 나타날 수 있는 매염제 처리농도에 대하여 검토해 보았다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 재 료

2.1.1 섬 유

양모직물 백색 표준견본(한국의류시험검사소 제공)을 에틸에테르 및 에탄올로 상온에서 30분 동안 처리하여 불순물을 제거한 후 수세, 풍건하였다. Table 1 은 실험에 사용한 양모의 특성을 나타낸 것이다.

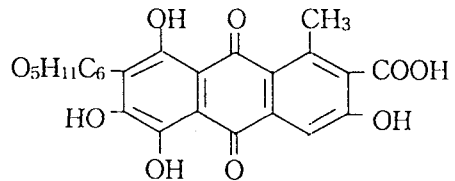


Fig. 1 Molecular formula of cochineal colors

2.1.2 색 소

코치닐 색소는 분말 정제품(명산화성제)을 그대로 사용하였다. 코치닐 색소의 주성분인 카르민산의 분자구조는 Fig.1과 같다.

Table 1. Characteristics of wool fabrics

Fabric Design	Count(Ne)		Density (threads/cm)		Weight (g/m ²)	Surface color		
	warp	weft	warp	weft		H	V	C
Plain	48.52	48.79	30.56	27.84	106.5	5.8Y	9.3	1.3

2.1.3 시 약

옥살산, 수산화나트륨, 황산제1철, 염화제1주석, 황산구리, 아세트산알루미늄, 탄닌산, 에틸에테르, 에탄올 등은 시판 1급 및 특급품을 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 색소의 광안정성 측정

100ml의 증류수에 0.01~0.08g의 색소를 용해한 후 석영시험관에 넣어 Xenon arc lamp Fade-O-meter(HanWon, Korea)에 걸고 1~5시간 동안 광조사한 후 UV-Vis Spectrophotometer(UVIKON KONTRON 800, Swiss)를 사용하여 300~780nm의 파장에서 자외·가시부 흡수스펙트럼을 측정하였다.

2.2.2 pH에 따른 자외·가시부 흡수스펙트럼 변화

옥살산 및 수산화나트륨으로 pH 2~10으로 조정된 0.01g/100ml의 색소용액의 자외·가시부 흡수스펙트럼을 측정하였다.

2.2.3 금속이온 첨가에 따른 자외·가시부 흡수스펙트럼

100ml의 증류수에 색소 0.01g을 용해한 후 황산철, 염화주석, 황산구리, 아세트산알루미늄, 탄닌산을 0.05g씩 첨가한 후 광조사(1시간) 전후의 자외·가시부 흡수스펙트럼을 측정하였다. 또 별도로 황산구리는 0.02~0.07g을 첨가하여 자외·가시부 흡수스펙트럼을 측정하였다.

2.2.4 염 색

색소 농도 0.5~5%(o.w.f), 염색온도 30~90°C, 염색시간 20~90분, 그리고 옥살산과 수산화나트륨으로 각각 pH를 조정된 염액에 섬유 1g을 넣어 염색하였다. 각 조건에서의 염색이 끝나면 495nm에서의 잔욕의 흡광도를 측정하고 미리 만들어 둔 검광선을 사용하여 농도를 결정하였다. 염착률은 염색전후의 염액의 농도로부터 산출하였다.

$$\text{염착률(\%)} = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100$$

여기서 C_0 : 염색전 염액의 농도
 C_1 : 염색후 잔욕의 농도

2.2.5 염색 열역학적 파라미터 산출

2.2.5.1 겉보기 확산계수 측정

염색초기의 겉보기 확산계수를 구하기 위하여 섬유 1g, 색소 $1.724 \times 10^{-4} \sim 2.413 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$, 욕비 1:2000, 온도 40~90°C, 염색시간 30분~9시간의 조건에서 염색하였다. 섬유에 흡착된 색소의 양을 염색시간의 평방근에 대하여 plot 한 직선의 기울기와 겉보기 확산계수의 평방근 사이의 비례식에 의하여 겉보기 확산계수를 산출하였다⁵⁾.

$$\frac{C_t}{C_\infty} = 2\sqrt{\frac{Dt}{\pi}}$$

여기서 C_t : t시간에서의 염착량
 C_∞ : 평형염착량
 D : 겉보기 확산계수

2.2.5.2 표준친화력

표준친화력($-\Delta\mu^\circ$)은 염착평형상태의 색소용액 농도 및 섬유상의 색소 농도로부터 다음의 근사식⁶⁾에 의하여 산출하였다.

$$-\Delta\mu^\circ = RT \ln([D]_F/[D]_S)$$

여기서 $[D]_F$: 평형에서의 섬유 중의 색소의 양
 $[D]_S$: 평형에서의 염액 중의 색소의 양
 T : 절대온도(K)
 R : 기체상수

2.2.5.3 염색열

염색열(염색 enthalpy, ΔH°)은 Clausius-Clapeyron의 식⁷⁾에 의하여 구하였다.

$$\Delta H^\circ = \frac{d(\Delta\mu^\circ/T)}{d(1/T)}$$

2.2.5.4 엔트로피 변화

염색시 염료의 엔트로피 변화(ΔS°)는 다음 식⁶⁾에 의하여 산출하였다.

$$\Delta S^\circ = \frac{\Delta H^\circ - \Delta\mu^\circ}{T}$$

2.2.5.5 확산 활성화에너지

확산 활성화에너지는 Arrhenius식⁸⁾에 의하여 산출하였다.

$$\ln D_T = \ln D_A - \frac{E_D}{RT}$$

여기서 E_D : 확산 활성화에너지
 R : 기체상수
 T : 절대온도(K)
 D_T : 온도 T에 있어서의 확산계수
 D_A : 상수

2.2.6 매염제에 따른 표면색 변화

각 매염제 농도 1~4%(o.w.f)로 조정된 매염액 50ml에 코치닐색소 농도별로 염색한 시료를 넣고 90°C에서 30분 동안 처리하였다. 매염처리 전후의 표면색은 색차계(Minolta, Japan)를 사용하여 표준 광원 C로 각각 다른 5곳의 L,a,b값 및 Munsell의 색의 삼속성치 H V/C를 측정하고 평균하여 구하였다.

2.2.7 일광견뢰도 시험

색소농도 1~3%(o.w.f)의 염액 100ml를 만들고 각 염액에서 섬유 1g을 90°C에서 60분 동안 염색한 후 수세, 풍건하였다. 이 염색물을 백색후지 mount에 부착하여 Xenon arc lamp Fade-O-meter내에 걸고 5~80시간 광조사하였다. 이때 광원과 시료의 거리는 25cm로 하였으며 광조사 전후의 표면색을 측정하여 Hunter의 색차값을 얻었다.

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$$

3. 결과 및 고찰

3.1 색소용액의 분광학적 특성

Fig.2는 코치닐 색소의 광안정성을 검토하기 위하여 색소용액 0.01g/100ml를 각 시간별로 광조사하여 자외·가시부 흡수스펙트럼을 측정된 결과이다. 여기서 알 수 있듯이 광조사 초기에는 큰 변화가 없었으나 2시간 이후부터 흡광도 감소가 나타났다. 반면 광조사 시간에 따른 λ_{max} 의 변화는 나타나지 않았다. 이러한 사실로부터 광조사에 의하여 색소의 발색단기의 분해가 진행되는 것은 하지만 흡수스펙트럼 shift에 관여하는 광화학적 변화는 일어나지 않음을 알 수 있다.

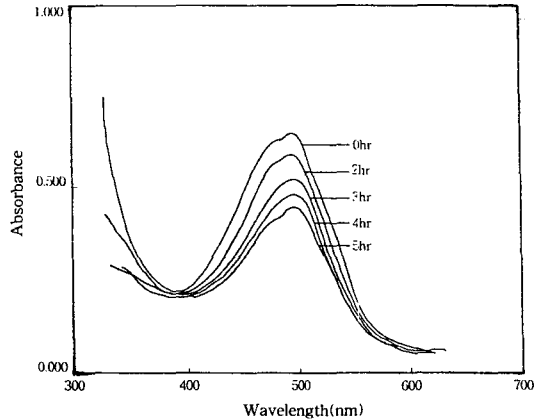


Fig. 2 Variance of UV-Vis spectra of cochineal color solution of pH3 by irradiation time; Conc. of solution:0.01g/100ml.

Table 2는 0.01~0.08g/100ml의 색소용액을 5시간 광조사한 후 광조사 전후의 흡광도 변화를 비교한 것이다. 여기서 색소용액의 농도가 높을수록 광조사에 의한 흡광도 감소가 많음을 알 수 있다.

Fig. 3은 pH를 조정된 색소용액의 자외·가시부 흡수스펙트럼을 나타낸 것인데, 코치닐색소는 pH에 매우 민감하며, pH가 높아질수록 bathochromic shift하였다. 코치닐 색소용액이 pH가 높아짐에 따라 bathochromic shift하는 것은 구조 중에 존재하는 carboxyl기 및 hydroxyl기가 알칼리에 의하여 음이온을 생성하고 이것이 불포화결합을 증가시키기 때문이라고 생각한다.

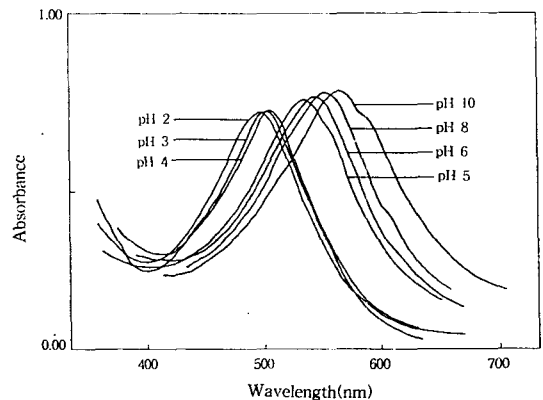


Fig. 3 Variance of UV-Vis spectra of cochineal color solution by pH.

Table 2. Decrease of absorbance of cochineal colors solution after 5hr irradiation

Conc. of color solution(g/100ml)	0.01	0.02	0.04	0.06	0.08
ΔA	0.190	0.225	0.265	0.325	0.420

Fig.4는 몇 가지 금속이온을 포함하고 있는 매염제를 코치닐 색소용액과 혼합하여 자외·가시부 흡수스펙트럼을 측정 한 것이며, Fig.5는 첨가한 황산구리 농도별로 흡수스펙트럼을 측정 한 것이다. 코치닐 색소는 구조 중의 3,5,6,8-위치에 각각 hydroxyl기, 그리고 9,10-위치에 carbonyl기가 존재한다. 여기서 금속이온과 킬레이트를 생성할 수 있는 것은 인접한 5,6-위치의 hydroxyl기를 생각할 수 있으며, carbonyl기와 5,8-위치의 hydroxyl기 사이에서도 역시 금속이온과 킬레이트가 생성될 수 있다. Fig.4에서 금속이온 첨가에 의한 λ_{max} 의 변화를 보면 Cu는 558 및 527nm, Al은 518과 546nm, Sn은 530nm, 탄닌산은 476nm에서 각각 나타나 모든 금속염 및 탄닌산 첨가에 의하여 bathochromic shift한 것을 알 수 있다. 다만 Fe는 512nm부근에서 광흡수가 약간 증가하였으나 거의 전 파장에 걸쳐 broad한 흡수대를 나타내었다. 이와 같은 흡수파장의 이동은 코치닐색소와 금속이온 사이에 킬레이트가 형성되기 때문이라고 생각한다.

한편, 일반적으로 킬레이트 생성에는 proton의 방출을 수반하게 되는데, 용액 중의 proton농도가 높아지면 킬레이트 생성이 곤란해진다⁹⁾. Fig.5에서 황산구리의 농도가 증가할수록 흡수스펙트럼의 흡광도가 감소하였는데, proton농도가 증가함에 따라 킬레이트 생성이 억제되기 때문이라고 보인다.

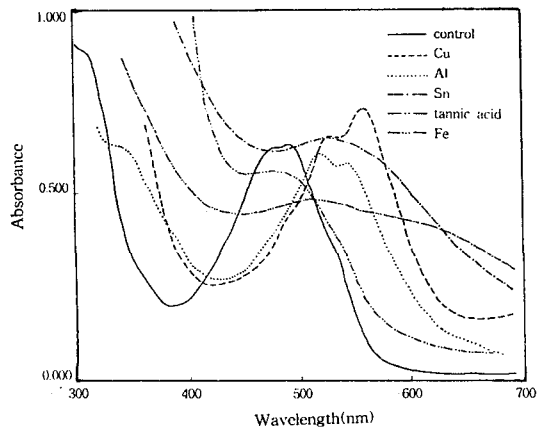


Fig. 4 Variance of UV-Vis spectra of cochineal color solution by addition of mordants (conc. of mordants:0.05g/100ml).

Table 3은 코치닐 색소 0.01g/100ml 용액에 금속염 등을 0.05g씩 첨가한 후 1시간동안 자외선 조사를 한 결과이다. 여기서 탄닌산이 첨가된 용액을 제외한 모든 용액의 흡광도가 현저히 감소하였다. 그런데 이들 금속염 첨가 용액 중 Cu, Al, Fe가 첨가된 용액에서는 코치닐 색소와 금속염의 결합물질로 보이는 침전물이 형성되었고, Sn을 첨가한 용액에서는 백탁이 나타났으며 탄닌산을 첨가한 용액에서는 어떠한 변화도 나타나지 않았다. 이것이 자외선의 영향인지 광조사 과정에서 발생하는 열 때문인지를 별도로 검토하기 위하여 동일한 용액을 열처리하였으나 침전물이 형성되지 않은 것

Table 3. Change of λ_{max} of mordanted cochineal color solution by irradiation

Mordants	Irradiation time(hr)	
	0	1
Cu	0.711(558nm), 0.641(527nm)	0.425(558nm), 0.336(527nm)
Al	0.595(518nm), 0.570(546nm)	0.320(518nm), 0.315(546nm)
Sn	0.636(530nm)	-
Fe	0.471(512nm)	-
Tannic acid	0.556(476nm)	0.556(476nm)

으로 보아 자외선의 영향이라고 보아진다. 용액상태와 염색후의 염료상태가 같을 수는 없지만 자외선이 색소와 금속염의 결합을 촉진시킨다면 염색물의 견뢰성에도 상당한 영향을 줄 수 있을 것이라고 생각된다.

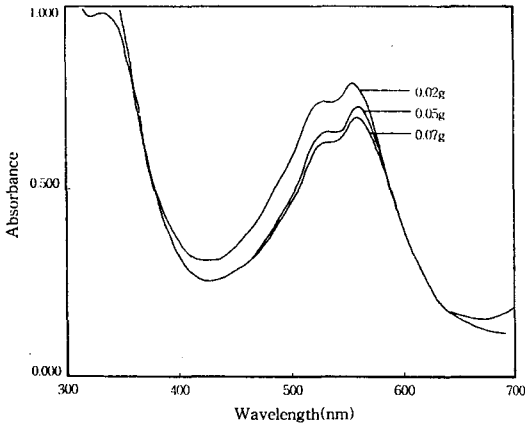


Fig.5 UV-Vis spectra of cochineal color solution added of copper sulfate.

3.2 염색성

Fig.6~8은 각각 염욕의 pH, 염색온도, 염색시간에 따른 염착률을 나타낸 것이다. 염욕의 pH에 따른 염착률 변화를 보면 pH 2~4 영역에서 염착

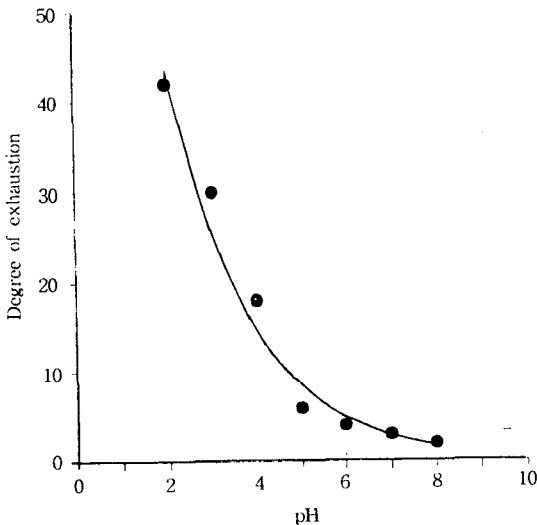


Fig. 6 Relation between degree of exhaustion and pH of cochineal color solution ; dyeing time : 60min., temp. : 90°C.

률이 높게 나타났고 pH 5이상이면 염착률은 현저히 감소하였다(Fig.6). 이것은 염욕의 pH가 낮아질수록 양모섬유를 구성하는 케라틴 단백질의 양이온 생성비율이 높아지고 그 결과 코치닐 색소 중의 비결합 전자나 carboxyl기의 해리에 의한 음이온과의 이온적 흡인력이 증가하기 때문이라고 본다. 염색온도에 따른 염착률 변화를 보면 온도의 상승과 함께 염착률이 완만하게 증가하다가 90°C 부근에서 급격하게 증가하였으며(Fig.7), 염색

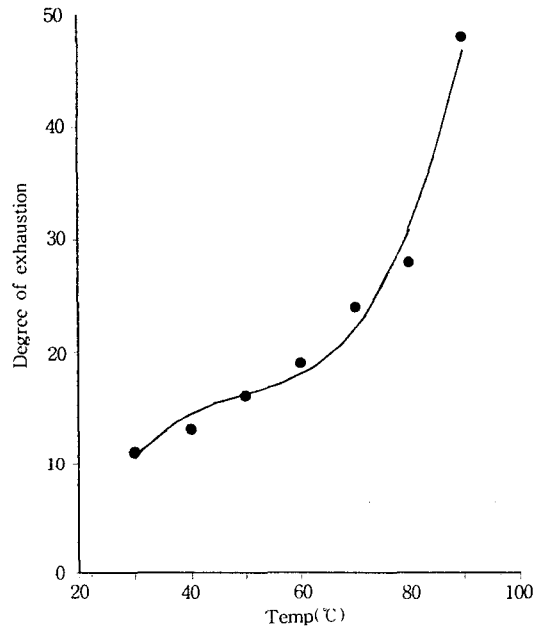


Fig. 7 Relation between degree of exhaustion and dyeing temperature ; dyeing time : 40min., pH 3.5.

시간과의 관계에서는 시간의 경과와 함께 서서히 염착률이 증가하였다(Fig.8). Leeder 등¹⁰⁾은 양모 염색에서 염료의 확산을 CMC diffusion model에 따른 세포간 비동질적 확산으로 보았으며, Wortmann 등¹¹⁾은 Leeder 등의 세포간 비동질적 확산을 endocuticle 등 비케라틴성 물질들에 의하여 제한된 세포 내 확산과정으로 보았다. 온도별 염색에서는 저온에서의 염착률이 매우 낮았지만, 90°C에서 각 시간별로 염색한 경우 20분 정도의 염색에서도 상당한 염착률을 나타낸 것은 endocuticle 또는 CMC층에서의 미세구조가 이완되었기 때문이라고 본다.

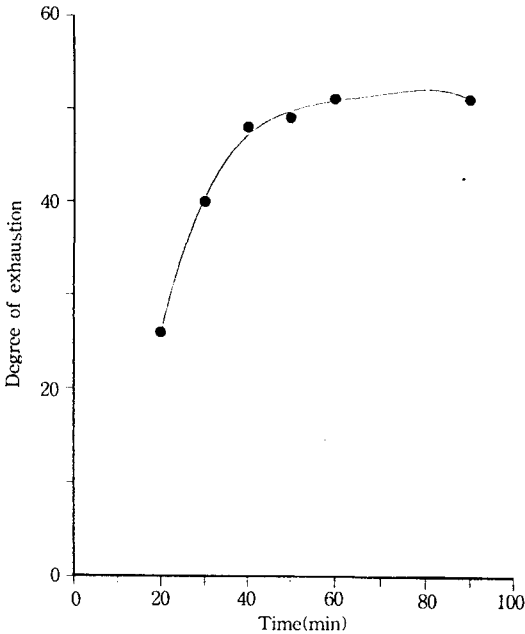


Fig. 8 Relation between degree of exhaustion and dyeing time ; dyeing temp. : 90 °C, pH 3.5.

3.3 염색 열역학 파라미터

3.3.1 겉보기 확산계수

Table 4는 염색온도에 따른 코치닐색소의 겉보기 확산계수를 나타낸 것이며, Table 5와 6은 각각 염색시간 및 색소농도에 따른 겉보기 확산계수를 나타낸 것이다. 여기서 염색온도가 상승할수록, 염색시간이 경과할수록, 색소농도가 증가할수록 확산계수가 증가하였음을 알 수 있다.

Table 4. Diffusion coefficients of cochineal colors in wool by dyeing temperature ; conc. of colors : 1.724×10^{-4} mol/l, dyeing time : 60min.

Temp(°C)	D(cm ² /sec) × 10 ⁴
40	1.162
50	1.163
60	1.396
70	1.689
80	1.846
90	1.886

염색온도의 상승은 색소입자의 운동성을 증가시켜 줌과 함께 섬유표면의 공극을 확장시켜주므로 확산속도의 증가에 영향을 주게되며, 염색계의 단위 체적당 운동하는 색소입자의 수가 많을수록 확산계수가 증가한다는 일반론이 본 연구에서도 확인되었다.

Table 5. Diffusion coefficients of cochineal colors in wool by dyeing time ; conc. of colors : 1.724×10^{-4} mol/l, dyeing temp. : 60 °C

Time(min)	D(cm ² /sec) × 10 ⁴
30	1.130
60	1.396
90	1.845
120	2.094

Table 6. Diffusion coefficients of cochineal colors in wool by concentration of colors ; dyeing temp. : 60 °C, dyeing time : 60min

Conc. of colors(mol/l)	D(cm ² /sec) × 10 ⁴
1.724×10^{-4}	1.396
3.448×10^{-4}	1.502
6.986×10^{-4}	1.575
1.034×10^{-3}	1.612
1.379×10^{-3}	1.727
1.724×10^{-3}	1.806
2.069×10^{-3}	2.052
2.413×10^{-3}	2.094

염색시간의 경과와 확산속도의 관계는 염색시간 30~60분 동안에는 확산계수의 편차가 0.266×10^{-4} cm²/sec로 나타났다가, 60~90분 사이에는 0.449×10^{-4} cm²/sec로 크게 증가하였으며, 90~120분 사이에는 다시 0.249×10^{-4} cm²/sec로 감소하였다. 이것은 염색시간의 경과에 따라 색소의 운동성에 차이가 있음을 의미하는데, 염착좌석의 여유공간이 클 때는 색소의 운동성이 크다가 차츰염착좌석의 상당 부분이 점유되어지면서 확산속도의 증가율이 낮아지는 것이라고 생각한다.

3.3.2 염색 열역학 파라미터

Table 7은 초기염색의 농도별로 온도에 따른 표준친화력을 각각 산출한 결과이다. 여기서 온도 상승과 함께 표준친화력이 감소하였음을 알 수 있다.

한편, 원계에서 생성계로 변화할 때 발생하는 미소한 흡착열량 즉 염색열은 온도의 변화에 따른 표준친화력의 값을 이용하여 구하였다. 즉 Clausius-Clapeyron의 식을 적분하면 다음과 같다.

$$\frac{\Delta \mu^\circ}{T} = \frac{\Delta H^\circ}{T} + C \quad (C \text{는 정수})$$

이 식을 이용하여 $\Delta \mu^\circ/T \sim 1/T$ 의 관계직선을 그린 후 그것의 기울기로부터 염색농도(1~8% o.w.f)에 따른 염색열(ΔH°)의 값을 구한 결과 Table 8과 같이 나타났다. 여기서 염색의 농도가 높을수록 염색열이 크다는 사실을 알 수 있는데, 이것은 색소분자의 운동성을 증가시켜주기 위한

에너지가 크다는 것을 의미한다.

Table 9는 위의 염색열을 이용하여 같은 농도 범위에서 코치닐/양모 염색계에서의 엔트로피 변화(ΔS°)를 구한 것이다. Table 9에서처럼 전체 염색계에서의 ΔS° 는 -값을 나타내어 무질서도가 감소하고 염착이 이루어지는 것을 알 수 있다. 한편 초기 염색의 농도가 높을수록 ΔS° 의 값이 증가하는데, 이것은 낮은 염색의 농도에서는 양모섬유 내에 미염착좌석이 상대적으로 많이 존재하므로 무질서도가 낮지만, 염색의 농도가 높을 경우 염착좌석 외에서도 색소의 회합체가 형성되어 섬유 내부에서의 염착상태는 무질서해진다는 것을 의미한다. 실제 코치닐 색소의 염착거동은 levelling성 산성염료보다는 milling성 산성염료의 그것과 더 유사하다는 보고가 있다¹²⁾.

한편, 염색시간 60분 경과시의 염색농도별(1~6% o.w.f) 확산 활성화에너지를 구하기 위하여 Arrhenius식을 이용하여 종축에 $-\ln D_T$, 횡축에

Table 7. Standard affinities(- $\Delta \mu^\circ$,kcal/mole) of dyeing according to temperature.

Temp.(°C)	Conc. of initial dyebath($\times 10^5$ mol)				
	1.724	3.448	6.986	10.345	13.793
40	1.031	0.934	0.823	0.716	0.587
50	1.008	0.930	0.804	0.704	0.483
60	0.946	0.849	0.762	0.618	0.483
70	0.858	0.804	0.719	0.510	0.383
80	0.839	0.736	0.638	0.515	0.400
90	0.661	0.604	0.520	0.418	0.346

Table 8. Heat of dyeing in cochineal/wool dyeing system with initial concentration of dyeing bath.

Conc. of dyes(% o.w.f)	1	2	4	6	8
ΔH° (kcal/mol)	-3.347	-3.066	-2.718	-2.582	-2.102

Table 9. Variance of entropy in cochineal/wool dyeing system.

Conc. of dyes(% o.w.f)	1	2	4	6	8
ΔS° (cal/mol · deg)	-7.33	-6.67	-5.94	-5.92	-4.89

Table 10. Activation energy of cochineal colors in wool fiber.

Conc. of dyes(% o.w.f)	1	2	4	6
E_D (kcal/mol)	2.596	1.806	1.413	1.399

1/T를 취하여 plot한 다음, 이 그래프의 직선의 기울기에서 각각 구한 활성화에너지는 Table 10과 같다.

Table 9에서 알 수 있듯이 염색농도가 높아질수록 확산 활성화에너지는 낮아졌다. 이것은 Table 5의 결과와 일치한다.

3.4 표면색

Table 11은 코치닐색소 1~3%(o.w.f)로 염색한 후 1~4%(o.w.f)의 각 매염제로 후매염한 염색물의 표면색을 Munsell 표색계 방법으로 측색한 결과이다.

일반적으로 원소의 혼성궤도에서 외층의 d궤도가 착체에 사용되는 전형금속은 안정한 외궤도착체를 형성하므로 매염에 의한 색상계열의 변화가 적은 대신 색조의 선명성이 증가하는 것으로 알려져 있고, 천이금속에 의하여 내궤도착체를 형성할

경우에는 색상변화가 뚜렷하고 선명도가 현저히 낮아지는 것으로 알려져 있다.

그러나 Table 11에서 알 수 있듯이 실험에 사용한 2가지 전형금속 중 Al은 색상의 계열이 바뀌지 않았으나 Sn으로 매염한 염색물은 Red계로 발색하여 매염전의 염색물과는 색상의 계열이 바뀌었다. 따라서 착체의 궤도형태와 후매염에 의한 발색이 절대적인 관계를 갖는 것은 아닌 것으로 생각된다. 다만 Al, Sn 매염후 명도 및 채도의 증가가 다른 매염제에 비하여 현저하게 증가하여 선명도가 높아졌고 매염제의 사용량이 많아지거나 염색물의 염착농도가 높아질수록 명도와 채도가 낮아졌다. 한편, 천이원소인 Fe 및 Cu에 의해서는 모두 Reddish purple로 발색하였지만 색상값의 편차가 상당히 크게 나왔으며, 명도의 변화는 적지만 채도가 많이 감소하여 선명도가 현저히 낮아졌다. 탄닌산은 매염 전후의 색상 차이가 그다지 나타나

Table 11. Surface color of after-mordanted wool fabrics dyed by cochineal colors

Conc. of mordants (% o.w.f)		Conc. of dyes(% o.w.f)		
		1	2	3
Control		5.9RP 3.6/8.5	6.6RP 3.3/8.2	8.7RP 2.7/8.1
Fe	1	1.8RP 3.6/4.5	4.0RP 2.5/5.4	5.8RP 2.7/4.5
	2	1.6RP 3.3/4.8	3.7RP 2.4/4.7	5.7RP 2.7/3.9
	3	1.3RP 3.3/4.1	3.5RP 2.4/4.4	5.6RP 2.7/3.7
	4	1.2RP 3.3/3.9	2.9RP 2.2/3.9	5.3RP 2.5/3.7
Sn	1	0.1R 4.5/13.2	0.4R 3.4/12.3	0.6R 3.6/13.9
	2	0.3R 4.3/13.4	1.5R 3.3/11.9	1.7R 3.5/13.4
	3	0.5R 4.3/13.2	1.8R 3.3/11.6	2.0R 3.5/12.6
	4	1.1R 4.2/11.5	1.9R 2.9/11.5	2.0R 3.5/12.2
Al	1	6.0RP 3.6/10.2	6.5RP 3.3/9.7	8.7RP 3.2/9.4
	2	6.3RP 3.9/9.7	6.8RP 3.7/9.6	8.8RP 3.4/9.4
	3	6.5RP 4.2/9.5	6.8RP 3.9/9.4	8.9RP 3.5/9.3
	4	6.8RP 4.7/9.5	7.2RP 4.6/9.0	9.0RP 3.7/9.0
Cu	1	3.1RP 3.4/5.9	4.9RP 2.2/6.1	6.0RP 2.9/5.9
	2	3.1RP 3.3/4.5	4.7RP 2.4/5.5	6.0RP 2.8/5.4
	3	3.4RP 3.6/3.7	4.2RP 2.2/5.1	6.0RP 2.9/4.5
	4	4.1RP 3.4/3.5	4.2RP 2.1/4.8	5.8RP 2.6/4.5
Tannic acid	1	5.6RP 3.5/11.4	6.1RP 3.5/9.4	7.9RP 2.5/8.2
	2	5.7RP 3.5/11.3	6.3RP 3.5/9.0	8.6RP 2.4/8.2
	3	5.9RP 3.4/10.8	6.3RP 3.3/8.2	8.8RP 2.4/7.9
	4	6.4RP 3.1/11.0	7.3RP 2.7/8.1	8.8RP 2.0/7.5

지 않았고, 1% 염색물에서는 채도의 증가가 나타났으나 염색농도가 짙어지면 큰 변화가 없었다.

3.5 견리도

Table 12는 염료농도 1~3%(o.w.f)로 염색한 시료를 매염제의 농도별로 후매염하고 5~80시간 광조사한 다음, 광조사 전후의 색차를 측정된 결과이다.

염색물의 광취화현상은 섬유내부에서의 결합상태 등에 따라 순수한 염액상태와는 다르게 거동하는 경우가 많은 것으로 알려져 있다¹³⁾. 본 연구에서도 Table 2에서 나타낸 용액상태와는 다르게 염색농도가 높을수록 일광견뢰도가 높게 나타났다. 따라서 염액상태의 광취화현상만으로 염색물의 일광견뢰도를 예단할 수 없다는 것을 확인할 수 있다.

한편, 시감각과 NBS의 관계에서 보면 'appreciable' 한 변퇴색을 ΔE 3.0~6.0, 'noticeable'

한 변퇴색을 ΔE 1.5~3.0으로 정해두고 있다¹⁴⁾. 따라서 ΔE 3.0 전후의 값을 변퇴색 확인가능한 값으로 보았을 때 코치닐 색소로 염색한 양모의 일광견뢰도는 1%(o.w.f)로 염색한 경우에는 2급, 2~3%(o.w.f)로 염색한 경우에는 3급 정도임을 알 수 있다. 후매염에 의한 견뢰도 변화 정도를 보면, Cu매염한 것이 가장 효과가 좋았는데 바탕 염색의 농도가 3%(o.w.f)인 경우, 사용한 매염제 농도 범위에서 모두 5급 수준의 일광견뢰도를 나타내었다. Fe 매염의 경우도 매염제 농도 4%(o.w.f)에서 염색농도와 관계없이 5급을 나타내었고 Sn, Al 및 탄닌산은 매염제 농도에 따라 2~4급을 나타내었다.

4. 결 론

코치닐색소의 양모섬유에 대한 염색성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 코치닐 색소는 광조사 시간이 경과함에 따라 흡광도 감소가 나타났으나 λ_{max}의 변화는 나타나지 않았고, 색소용액의 농도가 높을 수록

Table 12. Color difference(ΔE) of wool fabrics dyed by cochineal colors with mordant after irradiation.

Conc. of dyebath (%o.w.f)	Irradiation time(hr)	Con-trol	Conc. of mordants (% o.w.f)																			
			Fe				Sn				Al				Cu				Tannic acid			
			1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
1	5	3.17	1.87	1.19	1.02	0.94	2.15	2.75	2.26	0.28	3.28	3.28	2.68	1.19	2.83	2.16	1.17	1.14	2.45	3.02	2.27	1.53
	10	3.36	1.89	1.84	1.70	0.79	2.57	2.93	3.66	1.34	3.49	3.65	3.56	1.75	3.07	2.04	1.17	1.17	2.98	3.88	3.47	1.84
	20	5.09	2.93	2.09	2.08	1.17	3.86	3.67	3.54	2.65	4.65	4.83	3.21	2.42	4.11	2.11	1.98	1.28	3.75	5.76	5.19	2.21
	40	8.79	5.53	5.03	2.98	2.10	6.84	6.97	6.07	3.28	6.59	7.77	5.82	3.22	5.11	2.94	2.69	1.30	5.39	8.54	7.68	4.13
	80	12.63	8.69	7.74	5.29	3.46	9.28	9.27	7.50	4.74	10.3	11.1	8.28	4.53	6.44	4.44	2.87	2.56	8.41	11.2	9.73	5.60
2	5	1.84	1.84	1.15	1.16	0.89	1.17	2.50	2.43	0.04	3.32	3.53	2.63	1.59	4.23	2.28	1.10	1.17	2.44	3.04	2.85	1.57
	10	2.23	1.86	1.85	1.70	0.61	1.52	2.62	2.48	1.28	4.40	4.54	3.06	2.16	2.72	1.86	1.15	1.68	2.77	3.99	3.49	1.78
	20	2.60	2.92	2.16	1.81	1.15	2.67	2.65	3.27	2.97	5.78	6.01	6.31	3.01	3.01	1.98	1.83	2.40	3.32	4.82	4.24	2.92
	40	5.52	5.06	3.61	3.50	2.14	3.98	4.32	5.45	3.23	6.28	8.12	7.29	4.73	3.52	2.81	2.42	2.42	5.06	5.61	5.50	3.94
	80	8.79	7.18	6.42	5.29	3.42	5.09	6.11	6.17	4.15	10.3	9.09	8.89	5.55	4.12	3.59	2.79	2.49	8.25	10.2	10.1	5.50
3	5	1.05	1.75	1.10	1.08	1.00	1.16	2.29	3.21	3.78	3.18	3.57	2.64	2.27	2.93	2.43	1.05	0.58	1.82	2.11	2.68	1.54
	10	2.17	1.77	1.53	1.47	1.45	1.33	2.44	3.32	1.33	3.52	4.01	3.35	3.27	1.70	1.80	1.06	0.69	2.67	2.19	2.08	1.80
	20	2.39	2.90	1.92	1.57	1.49	2.22	3.27	3.98	2.53	3.58	6.70	4.10	4.53	2.01	2.30	1.06	1.25	3.06	3.23	2.97	3.03
	40	4.80	4.40	2.95	2.98	2.92	3.71	4.17	5.51	3.19	4.72	8.00	6.06	6.01	2.96	3.22	1.10	1.68	4.28	4.89	3.21	3.32
	80	6.49	6.77	5.86	5.14	3.26	4.49	6.10	6.14	4.05	5.12	9.18	7.72	7.22	3.55	3.29	2.14	2.08	5.76	6.04	4.37	5.51

광조사에 의한 흡광도 감소가 증가하였고, pH가 높아질수록 bathochromic shift하였다.

2. 금속이온 첨가에 의하여 코치닐 색소용액의 λ_{max} 가 약간의 bathochromic shift하였다.
3. 염욕의 pH 2~4에서 염착률이 높게 나타났고 pH 5이상이 되면 염착률은 현저히 감소하였다. 염색온도 상승과 함께 염착률이 완만하게 증가하다가 90℃ 부근에서 급격하게 증가하였으며, 염색시간의 경과와 함께 서서히 염착률이 증가하였다.
4. 겔보기 확산계수는 염색온도가 상승할수록, 염색시간이 경과할수록, 색소농도가 증가할수록 증가하였다.
5. 염색온도 상승과 함께 표준친화력이 감소하였고, 염욕의 농도가 높을수록 염색열이 크게 나타났다. 전체 염색계에서의 ΔS° 는 -값을 나타내었으며, 한편 초기 염액의 농도가 높을수록 ΔS° 의 값이 증가하였고, 염욕농도가 높아질수록 확산 활성화에너지는 낮아졌다.
6. Fe, Cu로 매염한 염색물은 매염전 시료와 같은 RP계이지만 값의 편차가 크게 나타났고, Sn으로 매염한 경우 Red계로 색상변화가 뚜렷하였다. Al과 탄닌산 매염에 의해서는 색상변화가 크지 않았다. Al과 Sn매염시 선명도가 증가하였다.
7. 일광견뢰도는 Cu로 매염한 경우 매염제 및 염색농도와 관계없이 5급, Fe 매염의 경우도 매염제 농도 4%(o.w.f)에서 염색농도와 관계없이 5급을 나타내었고, Sn, Al 및 탄닌산은 매염제 농도에 따라 2~4급을 나타내었다.

참고문헌

1. S. Robinson, "A History of Dyed Textiles", M.I.T Press, p.25 (1969).
2. 谷村顯雄 外, "天然着色料ハンドブック", 光琳, p.389 (1979).
3. 趙慶來, 본지, **6**(2), 40(1994).
4. 주영주, 소황옥, 본지, **10**(1), 11(1998).
5. 金公朱, 李廷玟, "染色化學", 형설출판사, p.164 (1988).
6. 木村光雄, "染浴の基礎物理化學", 纖維研究社, p.65 (1979).
7. 佐藤 弦, 下蟲怜太, "化學反應の速度と平衡", 裳華房, p.68 (1971).
8. 吉村春男, 橋本 勇, "新興染料とその染色", 纖維技術研究社, p.131(1978).
9. 片山, 染色工業(日本), **35**(1), 2(1987).
10. J.D. Leeder, A. Rippon, F.E. Rothery, and I.W. Stapleton, "Proc. 7th Int. Wool Text. Conf. Tokyo", Vol. 5, p.99-108(1985).
11. F.J. Wortmann, G. Wortmann, and H. Zahn, *Text. Res. J.*, **67**, 720(1997).
12. 조성미, "천연염료 염색에서의 방전처리 효과에 관한 연구", 부산대학교 대학원 이학박사학위 논문, p.51(1992).
13. 飛田, 矢部, 織學誌(日本), **36**(2), 85(1980).
14. 谷村顯雄 外, "天然着色料ハンドブック", 光琳, p.122(1979).