

면섬유에 대한 흑차색소의 염색성

서명희·신윤숙*

담양대학 패션디자인과, *전남대학교 의류학과·가정과학연구소 겸임연구원

Dyeing Properties of Cotton with Black Tea Colorants

Myung-Hee Seo · Younsook Shin*

Dept. of Fashion Design, College of Damyang

*Dept. of Clothing and Textiles, Chonnam National University

(1999. 7. 5 접수)

Abstract

The colorants from black tea infusion were applied to cotton fabric. Dyeing properties were investigated in terms of dye uptakes at various dyeing conditions and the effect of mordants on color change and colorfastness. Cotton showed low affinity to black tea colorants. Effect of mordants on dye uptake was not significant except Sn. Irrespective of mordant type, color of cotton dyed with black tea colorants was brownish and colorfastness was generally good. In order to improve dye uptake, cotton was cationized by treating with Cationon UK(tertiary ammonium salt) and chitosan. Dye uptake of cotton was remarkably increased by cationizing. Cationon UK was more effective than chitosan.

Key words: black tea colorants, cotton dyeing, mordants, tertiary ammonium salt, chitosan, colorfastness;
홍차색소, 면염색, 매염제, 4급암모늄염, 키토산, 견뢰도

I. 서 론

천연염료는 면이나 마와 같은 식물성 섬유에 적접염착하는 것은 드물며 염착성이 아주 낮다. 예외로서 염기성 염료에 속하는 황벽나무나 적접염료에 속하는 치자, 올금, 사프란 등은 적접성이 있는 염착성이 좋은 염료이다¹⁾. 이를 염료에 대해 매염은 견뢰도 향상과 색상의 변환을 위한 목적으로 행하여졌다. 그러나 셀룰로오스는 염료와 마찬가지로 매염제의 흡수가 극히 나쁘기 때문에 원하는 염색농도를 얻기 위해서는 매염제와 염료의 처리를 반복하는 방법을 취해야 한다. 또한 염색견뢰도가 좋지 않

기 때문에 천연염료의 자연스럽고 온화한 색상을 사용하는 과정에서 손상되어 품격이 떨어진다. 이와 같이 낮은 염착성과 염색견뢰도, 색상의 재현성 등의 결점을 나타내고 있다. 흑차색소 역시 견, 모와 같은 단백질 섬유에는 염착성이 우수하나 면섬유에는 매우 낮은 염착성을 보였다²⁾. 이는 음이온성인 흑차색소와 수용액중에서 음전하를 띠는 면섬유가 서로 반발하기 때문이다. 그러므로 면섬유에 대한 흑차색소의 염착성을 증진시키기 위해서 면섬유에 양이온기를 도입하는 방법을 모색할 수 있다.

종래의 양이온화 처리제로서 4급암모늄이 이용되어 왔으며^{3, 4)}, 미성숙면의 염색성 향상을 위해 다가의 양이온인(polycationic) 키토산을 처리하여 좋은

결과를 얻었다⁵⁾. 따라서 면섬유의 천연염료에 대한 염색성을 향상시키기 위해 양이온기 도입의 방법이 이용될 수 있다.

본 연구는 홍차에서 색소를 추출·동결건조, 분말화하여 홍차색소의 면섬유에 대한 염색성을 색소농도, pH, 온도 및 시간 등의 염색조건이 염착량에 미치는 영향, 매염제가 염착량과 색상에 미치는 효과의 관점에서 조사하였으며, 그리고 염색한 시료의 각종 견뢰도를 측정하여 천연염료로의 이용가능성을 검토하였다. 홍차색소에 대한 면섬유의 낮은 염착성 및 견뢰도 향상을 위하여 4급암모늄과 키토산 등의 양이온화제를 처리하고 이의 효용성을 조사하였다.

II. 시료 및 실험방법

1. 시료 및 시약

1) 직물

실험에 사용한 면직물은 발호(1.5% 비누, 40°C, 1시간) 및 정련을 한 시판 100% 면직물(평직, 27×24/cm², 155g/m²)을 사용하였다.

2) 홍차

시판 스리랑카산 100% 홍차를 사용하였다.

3) 매염제

Aluminium ammonium sulfate($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$), cupric sulfate · pentahydrate($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), potassium dichromate($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), ferric sulfate · heptahydrate($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 그리고 stannic chloride · dihydrate ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 등을 매염제로 사용하였다.

4) 양이온화제 및 조제

양이온화제는 4급 암모늄염(3-(chloro-2-

hydroxypropyl)-trimethyl ammonium chloride: Cationon UK, Ipposha, Japan)과 키토산(분자량 18만, 탈아세틸화도 86%)을 사용하였으며, 4급 암모늄 염 처리시 조제로 비이온성 침투제(Clean N-15, Ipposha, Japan)를 사용하였다. 기타 시약은 1급 시약을 사용하였다.

2. 실험 방법

1) 색소 추출 및 분말화

전보⁴⁾와 같은 방법으로 홍차색소를 얻었다.

2) 매염처리 및 염색

매염처리는 각각 매염제 농도를 1, 3, 5%(o.w.f.)로 변화를 주어 실험하였으며 매염 처리시 온도 및 시간은 예비실험 결과에 의하여 40°C, 30분, 용비 1:50에서 선매염법으로 처리하였다. 염색은 Table 1과 같은 조건으로 액비 1:50으로 적외선 고압염색기(AHIBA NUANCE, Data Color International, U.S.A.)를 사용하여 행하였다.

3) 면섬유의 양이온화 처리

4급 암모늄염(Cationon UK)에 의한 양이온화 처리를 위해 예비실험을 거쳐 적정농도인 2%(o.w.b.)의 Cationon UK, 1%(o.w.b.) NaOH, 2cc/l Clean N-15를 적량의 물과 혼합하여 처리액을 만들었다. 시료를 처리액에 10분동안 침지한 후 패딩 맹글(laboratory wringer: AKETCH AZ-518/3, W. Mathis AG, Swiss)을 사용하여 꾀업(wet pick up)이 100~110% 되도록 2 dips 2 nips 방법으로 패딩하고, 패딩한 시료는 베이킹 장치(baking apparatus: type LTF, W. Mathis AG, Swiss)를 사용하여 70°C에서 2분간 건조, 115°C에서 3분간 열처리한 후 수세하고 40°C에서 5ml(48%)/l의 아세트산 수용액으로 중화처리한 다음 수세·건조하였다²⁾.

Table 1. Dyeing conditions

samples	Dye conc. (%, o.w.b. ^a)	Temp. (°C)	Time (min.)	pH
Cotton	0.2~1.6	40~100	20~240	2~12
Mordanted cotton	0.4~1.2	100	60	5
Cationized cotton	0.02~1.6	100	30 ^b , 60 ^c	5

^aon the weigh of bath, ^bcotton treated with Cationon UK, ^ccotton treated with chitosan

키토산 처리는 2% 아세트산 수용액으로 1% 키토산 용액을 만든 후, 10분 동안 침지, 패딩, 건조 한 후 150°C에서 3분간 열처리하였다^{3,4)}.

4) 측정 및 분석

(1) 염착량(K/S)측정

색차계(Macbeth, Color Eye 3100)로 λ_{max} 에서 피염물의 K/S값을 측정하여 염착량으로 평가하였다.

(2) 색측정

매염제 종류에 따른 표면색의 변화를 측정하기 위해 색차계(Macbeth, Color Eye 3100)를 이용하여 CIELAB 색차식에 의하여 10° Observer, Illuminant D₆₅에서 명도지수 L*, 색좌표 지수인 a*, b*값으로 표시하였다.

(3) 색차(ΔE)측정

일광에 의한 색상변화를 알아보기 위해 색차계를 이용하여 다음 CIELAB 색차식에 의하여 색차(ΔE)를 구하였다.

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

(4) 견뢰도 측정

일광견뢰도는 내광시험기(Fade-Ometer, U.S.A.)를 사용하여 KS K 0700-1990에 준하여 측정한 후 5, 10, 20, 40, 80시간 광조사한 후 색차(ΔE)로 평가하였고, 세탁견뢰도는 세탁시험기(Launder-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 측정하였고, 드라이클리닝 견뢰도는 세탁시험기를 사용하여 AATCC Test Method 132-1989에 준하여 측정하였고, 땀견뢰도는 땀견뢰도측정기(AATCC Tester, Model PR-1, Atlas Electric Devices Co., U.S.A.)를 사용하여 AATCC Test Method 15-1989에 준하여 측정하였으며, 마찰견뢰도는 마찰견뢰도측정기(Crockmeter, Model CM-5, Atlas Electric Devices Co., U.S.A.)를 사용하여 AATCC Test Method 116-1989에 준하여 측정한 후 일광견뢰도를 제외한 모든 견뢰도 평가는 그레이 스케일과 크로마틱 트랜스퍼런스 스케일로 평가하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 흥차색소의 면섬유에 대한 염색성 및 견뢰도

1) 흥차색소 농도가 염착량에 미치는 영향

Fig. 1은 흥차색소 농도에 따른 염착량의 변화를 나타낸 것이다. 흥차색소는 견섬유에 높은 친화력을 보인반면⁶⁾, 면섬유에 매우 낮은 염착성을 보였다. 면섬유는 (-)계면전위를 가지며⁷⁾, 흥차색소도 극히 낮은 음이온을 가지므로 면섬유와 염료간의 전기적 반발이 염착량을 감소시키는 원인이 된다고 본다. 그럼에서 보는 바와 같이 흥차색소 농도가 증가함에 따라 비교적 완만하게 염착량이 증가하고 있으며 Freundlich형 등온 흡착곡선 형태를 나타내었다. 이는 수소결합, 반데르발스력에 의해 염착이 이루어짐을 의미한다. 흥차색소에는 테아루비진, 테아플라빈, 분자량이 큰 산화중합물 등의 성분이 포함되어 있는데²⁾, 이 중 테아플라빈과 면섬유간의 수소결합 메카니즘을 Scheme 1에 나타내었다. 흥차색소 농도 1.2% 이상에서는 염착량에 큰 변화가 없으므로 이후의 염색실험에서 흥차색소 농도는 1.2%(o.w.b.)로 하였다.

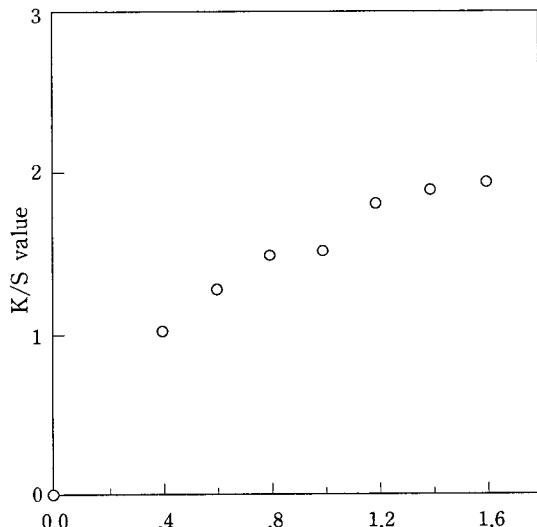
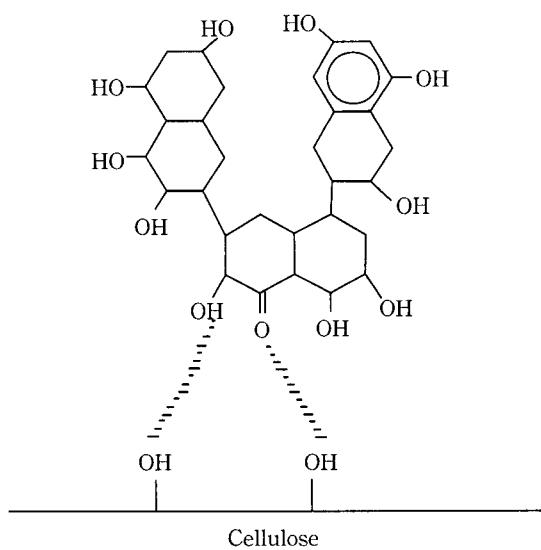


Fig. 1. Effect of dye concentration on the dye uptake of cotton fabric measured at 360nm(100°C/60min)



Scheme 1. Hydrogen bonding between cotton and theaflavin

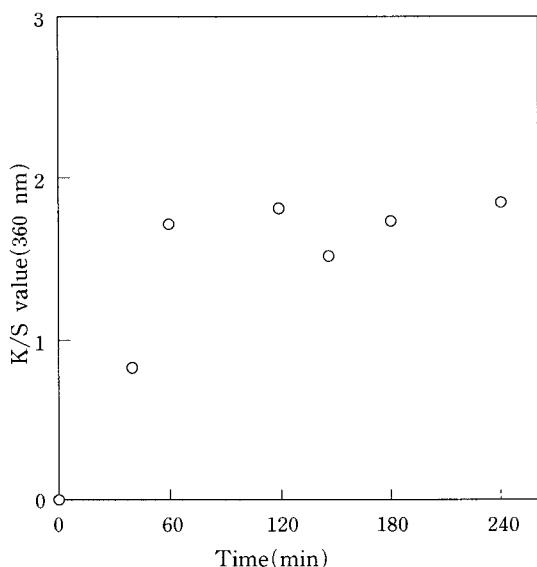


Fig. 2. Effect of dyeing time on the dye uptake of cotton fabrics(1.2% o.w.b., 100°C)

2) 염색시간, 온도, pH가 염착량에 미치는 영향
Fig. 2~4에 염색시간, 온도 및 pH에 따른 염착량의 변화를 각각 제시하였다. Fig. 2에서 보면 염색시간 60분에서 최대염착량을 보이며 이후에는 거의 변

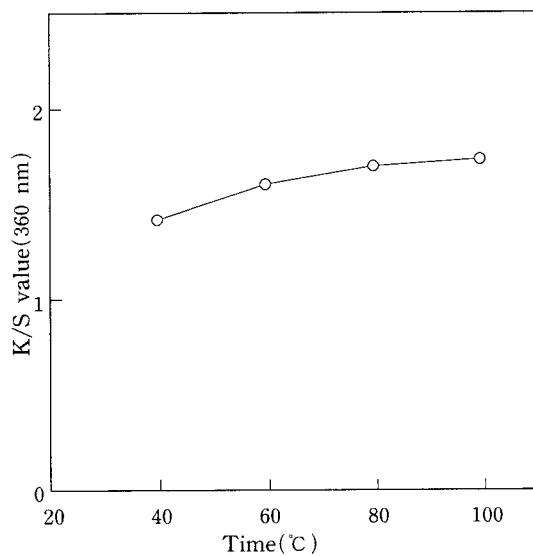


Fig. 3. Effect of dyeing temperature on the dye uptake of cotton fabrics(1.2% o.w.b., 60min)

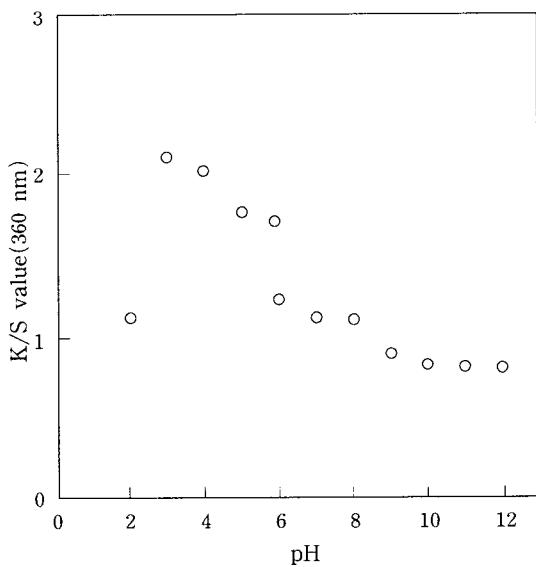


Fig. 4. Effect of dyeing time on the dye uptake of cotton fabrics(1.2% o.w.b., 100°C)

화가 없으므로 60분 정도에서 평형염착량에 도달하는 것으로 생각되었다. Fig. 3에 나타낸 염착량에 대한 온도의 영향은 40°C에서 K/S 값이 1.42, 100°C에서 K/S값이 1.72로 크지 않았다. 또한 Fig. 4에 제시

한 pH에 따른 염착량은 산성용에서 보다 높게 나타났으며 pH가 증가함에 따라 감소하였다. 이는 일칼리 조건에서 홍차색소의 음이온과 음이온으로 하전된 면섬유와 전기적 반발을 일으키기 때문으로 사료된다.

이후 면섬유에 대한 염색실험은 염색시간 60분, 온도 100°C, pH 5에서 행하였다.

3) 매염제의 종류에 따른 면의 염착량

매염처리하여 염색한 시료의 최대흡수파장(λ_{max})은 360 nm로서 λ_{max} 의 이동은 없었다.

Fig. 5는 각매염제에 따른 염착량을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 주석 매염제를 제외하고 매염처리한 시료의 염착량이 매염처리하지 않은 시료의 염착량보다 낮게 나타나 매염제의 염착량 증진 효과는 없었다. 견섬유와 비교할 때⁶⁾ 면섬유는 염료 뿐만 아니라 매염제 흡착 또한 좋지 않음을 알 수 있다. 그러나 염색한 시료를 육안으로 보았을 때 매염한 시료가 매염하지 않은 시료보다 더 진한 색상을 나타내었다. 따라서 홍차색소의 또 다른 주파장인 460nm에서 염착량을 측정하여 비교하였다.

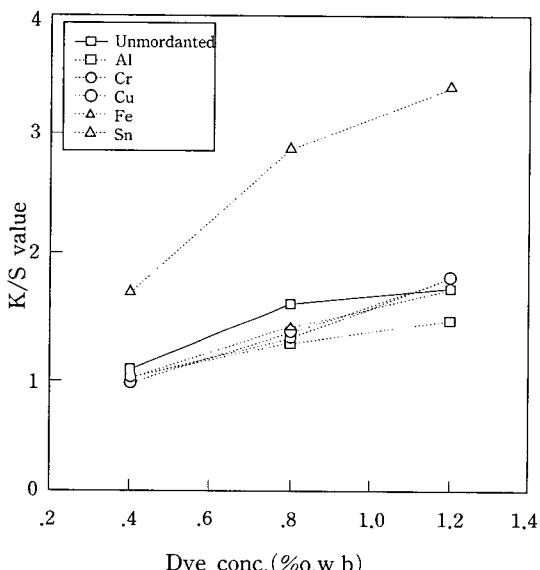


Fig. 5. Effect of mordants on the dye uptake of cotton fabrics measured at 360nm(mordanting:conc.3% o.w.f., 40°C/30min, pH 5, dyeing:100°C/60 min)

Fig. 6은 460nm에서 측정한 염착량을 나타낸 것이다. Fig. 5의 360nm에서 측정한 결과와 비교해 보면 주석의 염착량 증진 효과를 다시 확인할 수 있었으며, 염착량 증진 효과를 보이지 않았던 다른 매염제의 경우에도 높은 색소농도에서 염착량 증진효과를 보이는 것으로 나타났다.

4) 매염제에 의한 색상의 변화

매염제 종류에 관계없이 면섬유의 색상은 모두 갈색톤으로 색상의 변화는 거의 보이지 않았다. Table 2는 각종 매염제로 처리한 후 염색한 면섬유의 색차를 나타낸 것으로 무매염처리시의 L^* 값은 75.591, a^* 값은 5.224, b^* 값은 12.275이다.

주석 매염제를 제외하고 매염처리 후 염색한 면섬유의 L^* 값은 증가하였는데 이는 색상이 밝아졌음을 의미한다. a^* 값은 주석 매염제 경우만 증가하여 빨강색 쪽으로 변화했으며 나머지는 녹색 쪽으로 변화하였다. b^* 값은 주석 매염제로 처리한 시료만이 증가하여 노랑색 쪽으로 변화하였고 나머지는 파랑색 쪽으로 변화하였다.

5) 염색물의 견뢰도

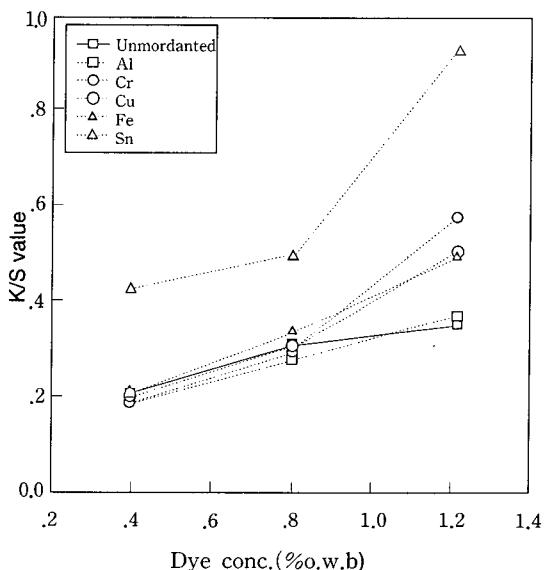
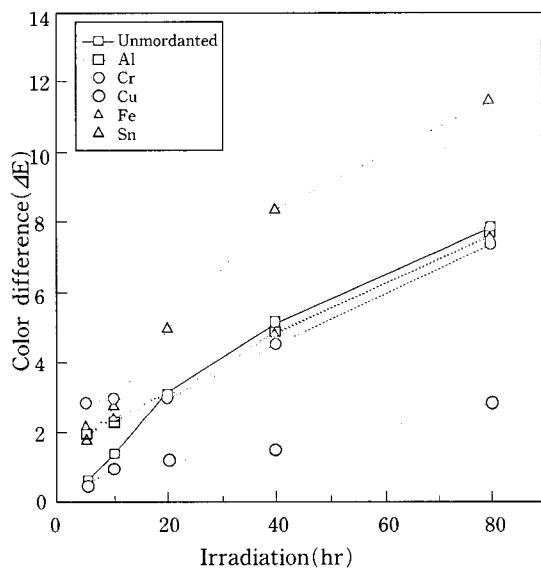


Fig. 6. Effect of mordants on the dye uptake of cotton fabrics measured at 460nm(mordanting:conc.3% o.w.f., 40°C/30min, pH 5, dyeing:100°C/60min)

Table 2. L* a* b* values of mordanted and dyed cotton fabrics

	L*	a*	b*
	ΔL*	Δa*	Δb*
Unmordanted	75.591	5.224	12.275
	1%	1.373	-1.295
	3%	1.266	-1.273
Al	5%	0.246	-0.233
	1%	0.903	-1.308
	3%	1.018	-0.320
Cu	5%	0.712	-1.227
	1%	0.326	-1.156
	3%	0.933	-0.033
Cr	5%	3.772	-0.234
	1%	2.550	-1.792
	3%	0.969	-0.419
Fe	5%	2.022	-1.533
	1%	-3.526	0.258
	3%	-7.387	2.166
Sn	5%	-4.397	0.144
	1%		0.162
	3%		5.454
	5%		1.467

견뢰도 측정을 위한 시료의 매염처리는 K/S값이 최대를 나타내는 농도로 40°C에서 30분간 행하였으며, 염색은 1.2%농도로 pH 5, 100°C에서 60분간 행하였다. Table 3은 각종 견뢰도를 측정한 결과이다. 매염하지 않은 염색물이나 매염한 염색물 모두 전반적으로 우수한 견뢰도를 보이고 있다. 그러나 땀견뢰도는 다른 견뢰도에 비해 다소 낮은 견뢰도를 보였는데 산성땀액에서 알루미늄만이 매염하지 않

**Fig. 7.** Irradiation time vs. color difference of cotton fabrics dyed with black tea colorants.

은 염색물보다 다소 낮은 4급을 보이고 있으나 크롬으로 매염한 염색물은 매염하지 않은 염색물보다 우수한 견뢰도를 보였다. 또한 알칼리 땀액에서는 크롬만이 4급으로 매염하지 않은 염색물보다 약간 낮은 견뢰도를 보이고 있으나 철과 주석은 매염하지 않은 염색물보다 우수한 견뢰도를 보이고 있다. 일광견뢰도는 모든 시료의 경우 Fig. 7에서 보는 바와 같이 매염체에 따른 색차(ΔE)는 80시간 광조사

Table 3. Colorfastness of cotton fabrics dyed with black tea colorants

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

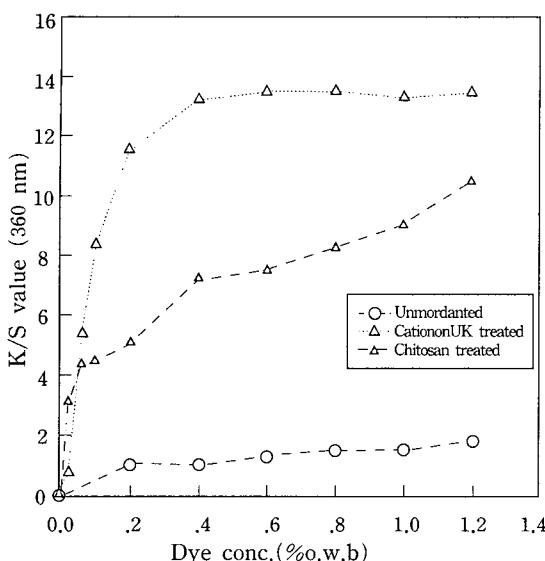
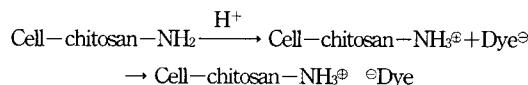


Fig. 8. Relationship between dye concentration on the dye uptake of cationized cotton fabrics.

하였을 때 크롬 > 구리 > 철 > 알루미늄 > 무매염 > 주석의 순으로 주석을 제외한 모든 매염제는 일광견뢰도를 증진시켰으며, 그 중 크롬매염제가 가장 효과적이었다. 염착량 증진효과가 가장 좋은 것으로 나타난 주석 매염제는 10시간 광조사하였을 때는 색차가 작았으나 80시간 광조사 후에는 색차가 11.39로 심한 퇴색을 보였다.

2. 양이온화한 면섬유의 염색성 및 견뢰도

Fig. 8은 양이온화 및 미처리 시료의 염착량을 비교한 것이다. 양이온화 처리에 염착량이 현저하게

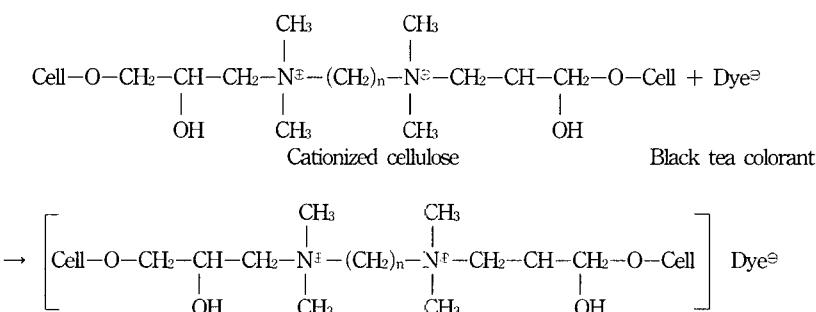


Scheme 3. Dyeing mechanism of cellulose cationized with chitosan.

증가함을 알 수 있다. 특히 4급 암모늄염의 경우 염착량 증진효과가 가장 커졌다. 그러나 카토산의 경우 부착량이 증가함에 따라 염착량이 계속 증가하지만 촉감을 고려하여 1% 농도로 제한하였다.

4급 암모늄염으로 양이온화한 시료의 경우, 염착량이 홍차색소 농도 0.4%(o.w.b.)까지 계속적으로 증가하다가 그 이후에는 더 이상 증가하지 않았다. 이는 견섬유에서와 비슷한 현상으로, 이온결합을 하는 섬유/염료사이에서 주로 관찰되는 Langmuir형 등온 흡착곡선의 형태를 나타내었다. 홍차색소 혼합물 중에 해리에 의하여 생성되는 음이온이 양이온화한 면섬유와 이온결합에 의하여 염착이 이루어지는 것으로 추정할 수 있다. 양이온화한 면섬유에 있어서 적정 홍차색소농도는 0.4%(o.w.b.)로 하였는데 이것은 견섬유의 적정농도인 0.8%(o.w.b.)보다도 낮은 농도이다⁶⁾. 또한 0.8%(o.w.b.)에서 K/S값이 10.18인 견섬유에 비하면 색소농도 0.4%(o.w.b.)에서 K/S값이 13.18인 4급 암모늄염으로 양이온화한 면섬유의 염착량이 높다는 것을 알 수 있다. Scheme 2에 제시한 바와 같이 제4급 암모늄염으로 양이온화한 면섬유에 있어서 염색 메카니즘은 이온결합에 의한 것으로 사료된다.

카토산으로 양이온화한 시료의 경우, 홍차색소 농



Scheme 2. Dyeing mechanism of cellulose cationized with Cationon UK.

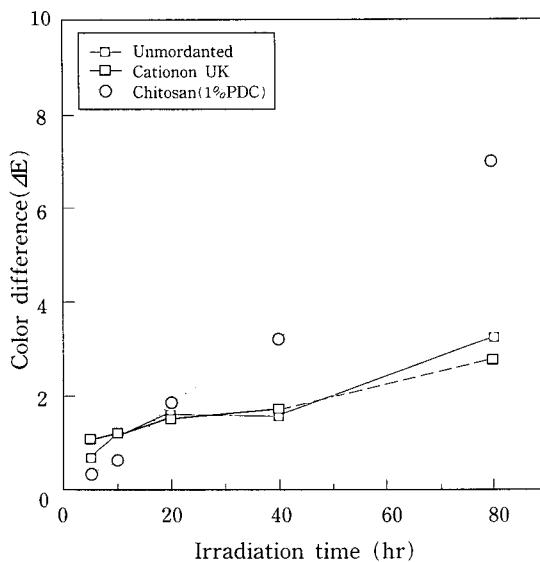


Fig. 9. Irradiation time vs. color difference of Cationized cotton fabrics.

도가 증가함에 따라 비교적 완만하게 계속적인 증가를 보인다. Scheme 3에서처럼 키토산 구조내의 아민기가 양이온화되어 홍차색소 음이온의 염착좌석으로 작용함으로써 염착량이 증가하는 것으로 사료된다. 그러나, Langmuir형에 가까운 Freundlich형 등온흡착곡선 형태를 보이는 이유는 수산기가 풍부한 키토산의 구조를 고려할 때 수소결합과 반데르발스 결합에 의한 염착도 이루어지기 때문으로 추정된다.

Table 3의 양이온화 면섬유의 견뢰도는 전반적으로 우수하나 산성땀액에 대한 견뢰도가 다른 견뢰도에 비해 낮았으며, Fig. 9에서 보는 바와 같이 4급 암모늄 처리시료의 일광견뢰도는 매염처리하지 않은 시료보다 약간 우수하였으나, 키토산 처리시료는 뚜렷한 색차를 보여 일광견뢰도가 낮았다.

IV. 결 론

홍차색소의 면섬유에 대한 염색성을 알아보기 위하여 염색조건이 염착량에 미치는 영향, 매염제가 염착량, 색상변화 및 견뢰도에 미치는 영향 등을 조사하였다. 면섬유를 양이온화하여 매염제를 사용하

지 않고 견뢰도 향상과 염착량 증진 효과를 얻고자 하였다.

1. 홍차색소는 면섬유에는 염착량이 매우 낮았으며, Freundlich 등온흡착곡선 형태를 보여 수소결합과 반데르발스력에 의해 염착이 되는 것을 알 수 있었다.

2. 면에 대한 홍차색소의 시간에 따른 염착량은 60분간의 염색으로 평형염착이 이루어졌으며, 온도에 따른 염착량은 100°C에서 평형에 도달하였다. pH는 산성쪽 부근에서 염착량이 최대가 되었음을 알 수 있었다.

3. 매염제에 의한 면섬유의 염착량에 대한 영향은 주석 매염제를 제외하고 거의 없었다. 색상은 갈색계열로 매염제의 종류에 따라 거의 차이가 없었다.

4. 매염제 처리 유무와 관계없이 일반적으로 우수한 견뢰도를 보였으나 주석매염제의 경우에 낮은 일광견뢰도를 나타내었다.

5. 면섬유는 양이온화제 전처리에 의해 염착량이 현저하게 증가하였으며, 특히 4급 암모늄염이 염착량 증가에 효과적이었으며 견뢰도는 대체로 우수하였으나 키토산으로 처리한 경우 일광견뢰도가 낮았다. 따라서 면섬유 경우 4급 암모늄염과 같은 양이온화제로 전처리한 후 홍차색소로 염색이 가능함을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 전남대학교 가정과학연구소 학술연구비('97)의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- 坂川哲雄, 越田 均, 中山降辛, “感性の染色への一提言 (1)－藍染めと草木調染めについて”, 染色工業, 39(4), 210-220, 1991.
- 서명희·신윤숙, “홍차색소의 성분과 특성”, 한국의류학회지, 22(4), 477-482, 1998
- 정영진·이영희·박수민·김경환, “캐티온화 면섬유에 대한 산성염료의 염색성”, 한국염색가공학회지, 6(1),

- 54–61, 1994.
4. 최연주 · 유효선, “아민기를 도입한 면직물의 염색성에 관한 연구”, 한국의류학회지, 19(1), 51–56, 1995.
5. J. A. Rippon, “Improving the Dye Coverage of Immature Cotton Fibers by Treatment with Chitosan” *J. Soc. Dyers. Col.*, 100(10), 298–303, 1984.
6. 서명희 · 신윤숙, “홍차색소의 견섬유에 대한 염색성”, 한국의류학회지, 22(5), 557–564, 1998.
7. 김공주 · 이정민, “염색화학”, 형설출판사, P. 182, 1996.