

화산재를 이용한 면 편성물의 염색 (I)

- 면 편성물에 부착된 화산재의 성분분석을 중심으로 -

Dyeing of Cotton Knitted Fabrics with Volcanic Ash(I)

- The Compositions of Volcanic ash Deposited on the Cotton Knitted Fabrics -

원광대학교 생활과학대학 의상학 전공

강사 유복선

교수 신인수

Dept. of Clothing, Wonkwang University

Lecturer : Bok-Seon Yu

Professor : In-Su Shin

◀ 목 차 ▶

I. 서론

II. 실험방법

III. 결과 및 고찰

IV. 결론

참고문헌

<Abstract>

Natural dyes generally fall into two categories; organic dyes coming from animals and plants and inorganic dyes obtained from various minerals such as bengala, loess, ultramarine, prussian blue and etc.

The main components of volcanic ash is clay mineral such as kaolinite, illite, quartz. Clay minerals composing volcanic ash are kaolinite $[Al_4Si_4O_{10}(OH)_8]$, illite $[K_xAl_2(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2]$, quartz $[SiO_2]$, homblende $[Na_{0.1}Ca_2(Mg, Fe, Al)_5(Si, Al)_8O_{22}(OH)_2]$ and etc. And the redish color mainly comes from iron oxide.

In this paper, two different classes of dyeing process were tested; dyeing with volcanic ash only and cationic agent pre-treatment followed by dyeing with volcanic ash. The compositions of the volcanic ash powder and the volcanic ash deposited on the cotton knitted fabrics identified by energy dispersive spectrometer and XRD analysis.

Corresponding Author: Bok-Seon Yu, Department of Clothing, Wonkwang University, 344-2 shinyong-dong, Iksan-city, Jeonbuk, 570-749, Korea Tel: 82-63-850-6644 Fax: 82-63-840-7301 E-mail: seonseon@wonkwang.ac.kr

The major chemical components of volcanic ash deposited on the cotton knitted fabrics were confirmed to be the silicon oxide, iron oxide, and aluminum oxide and etc. According to the analysis by XRD and EDS-SEM, kaolinite, illite and quartz were also identified.

주제어(Key Words): 화산재(volcanic ash), 면편성물(cotton knitted fabric), X선회절분석(X-ray diffraction analysis), 에너지 분포 스펙트럼(energy dispersive spectroscopy)

I. 서론

각종 환경오염에 대한 선진국들의 규제의 움직임에 따라 환경친화적인 소재 및 가공에 대한 관심이 더욱 커지고 있으며 자연으로의 회귀를 추구하는 사회적인 경향과 더불어 염색가공분야에서도 천연 염료를 사용한 염색법 등의 친환경적, 천연지향적인 가공 방법에 대한 관심이 높아지고 있다(櫻野 悦子, 1985; 木村 光雄, 1988; G.W Taylor, 1986; Robert Decker 외, 1995; Roy Smith, 1991).

광물성염료는 불용성 안료의 일종이며 이들의 이용은 처음에는 흙을 바르는 식으로 광물질을 사용하기 시작하였을 것으로 추측된다. 실제로 동양화, 불화, 단청, 벽화 등에서 다양한 색을 내는데 쓰이는 분채, 석채가 모두 흙에서 얻는 안료성 염료이며 이것들을 총괄하여 광물성 염료라 말할 수 있다.

이러한 무기안료에는 주성분이 산화제이철인 벵갈라(Bengala), 점토광물로 구성된 황토(黃土), 산화납(Pb_3O_4) 성분의 연단(鉛丹), 수은과 황으로 만든 붉은 빛의 안료인 주(朱), 청금석(lazulite)의 분말이 주재료인 군청[群靑, ultramarine, $3NaAlSi_3O_8 \cdot Na_2S_2$], 시안화합물인 감청[紺靑, prussian blue, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$] 등이 있다(김성신, 2000; 김수정 2001; 황규은, 1998).

화산재는 주로 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 등으로 구성되어 있으며 화산활동에 의해서 발생한 것으로 화산은 지구 내부를 보여주는 간접적인 매개물이다. 왜냐하면 화산물질은 지구 내 깊은 곳을 구성하는 물질에 대한 직접적인 산물이며 연속된 화산쇄설층에 남겨진 증거들은 선사시대 분출의 특징을 설명하는데 지식을 제공해 주며 실제로 관찰된 화산 폭발의 주된 생성물은 화산재, 화산분석 또는 이들보다 조

금 더 큰 화산암괴라 불리는 고체 파편들이다(김상무, 1985; 김수진 외, 2001; Robert Decker 외, 1995).

점토광물(粘土鑛物, clay minerals)이란 입자의 크기가 대체로 $2 \mu m$ 이하의 세립질(細粒質)이고 한 방향으로 신장된 결과로 이루어진 판상(板狀, platy)을 보이는 규산염 광물들을 총칭하는 이름으로 SiO_4 사면체층과 $Al(O, OH)_6$ 팔면체층이 번갈아 층을 이루고 있으며 결정학적 요인에 의하여 자연 상의 pH 조건에서는 음(-)전하를 띤다. 즉 점토광물은 물에 녹아있는 양이온들을 흡착함으로써 그들 화학성분의 분포와 이동에 영향을 미치게 되며 다양한 특징을 갖는데 무기물이면서도 유기물과 반응하여 유기물을 그 구조의 일부분으로 만들며, 다른 이온과의 이온교환율이 아주 높다고 알려져 있다(김수진, 2001; 문희수, 1996; 백석기, 1995).

주로 무기염제로 사용되는 점토 염색은 반죽 상태로 칠하는 정도의 저욕비에서 고농도로 행해지므로 유색 금속화합물의 대부분이 큰 고체입자의 상태로 존재하더라도, 이들 중 일부는 미립자로서, 점토 등과 같은 무기 고분자화합물과 함께 일종의 분산상태를 이루고 있다고 추정된다. 따라서 이러한 미립자들이 섬유 표면의 극성기와 충돌하는 기회가 많아지면, 직접 극성기와 결합하게 되어 염색이 되었을 것임을 알 수 있다.

그러나 무기염제를 단순히 점토 액에 침지하는 방법으로는 물리적인 흡착 외의 강한 화학적 결합을 기대하기는 어려우며 견뢰도에 있어서도 문제가 많아 아교 등의 접착물질을 사용하거나, 염색처리회수를 증가시켜야 하는 단점이 있다(김성우 외 2001; 김수정, 2001; 성문이화학사전, 1997).

무기물 염제를 이용한 염색의 낮은 염색견뢰도를 향상시키기 위해 최근 많은 연구가 진행되어 오고

있고 그 중에서도 이온화하여 화학적으로 개질하는 방법으로는 4급 암모늄기를 도입하여 면섬유를 카티온화하는 방법이 있다. 면섬유를 카티온화시키면 염료 음이온과의 친화성이 높아지고 약산성 또는 중성하의 조건에서도 반응염료로 염색이 가능하게 되며 산성 염료 및 직접염료의 염색성도 향상된다는 보고 등이 있다. 또 4급 암모늄의 양이온 좌석과 가수분해된 염료간의 정전기적 인력으로 인해 폐액 중에 버려지는 염료를 줄이고, 농염의 염색결과를 얻을 수 있게 된다(김정미, 1997; 양성희, 1996).

이러한 카티온화 처리를 무기물 염색에 적용한 연구가 나오고 있고 카티온화 방법을 다양하게 적용하여 다양한 섬유를 무기물로 염색하여 이것에 의한 원적외선 방출 및 항균, 소취성 등의 기능성에 대한 결과들이 보고 되고 있다(유복선, 2002; 황규은, 1998).

본 연구에서는 무기물을 섬유에 적용하여 제품성과 태가 갖추어진 신소재를 개발하고자 하였으며 그 기초 연구로서 면 편성물에 화산재를 사용하여 무기물 염색을 실시했는데 염색방법에 있어서 카티온화제 전처리를 한 면 편성물에 화산재를 염색하는 것과 전처리를 하지 않은 면 편성물에 화산재 단독 염색을 하는 두 가지 다른 과정으로 실험하여 면 편성물에 부착된 화산재의 성분을 분석하고자 했다. 그리고 원료 화산재와 화산재로 염색된 시료의 광물 성분은 EDS-SEM분석과 X선 회절분석을 통해 분석했다.

II. 실험방법

1. 시료 및 시약

1) 시료

(1) 시험포

실험에 사용한 면 편성물은 CM30^s 평편(plain stitch)으로 짜여진 원단을 사용하였으며 시료의 특성은 <Table 1>과 같다.

<Table 1> Characteristics of fabric

fabric	weave	yarn count	density(threads/5cm)		weight (g/m ²)
			wale	course	
cotton 100%	plain stitch	30 ^s	90	89	160

(2) 염재

본 실험에 사용된 염재는 (주)세모에서 구입하여 사용했다.

2) 시약

- 정련침투제 : Snogen GS-35(대영화학)
- 카티온화제 : Snogen CAT-800(대영화학)
- 수산화나트륨 99%(Sinyo Pure 化學, Japan)
- 과산화수소 35%(동양화학, 시약 제 1급)
- 과수안정제 : Snobil DS(대영화학)
- 분산제 : Disperol GR(신영화성)
- 황산나트륨(동양화학, 시약 제 1급)
- 아세트산(동양화학, 시약 제 1급)

2. 실험

1) 화산재의 성분분석

(1) 화산재의 입도 분석

화산재의 입자 크기는 입도분석기(Model: LS Particle Size Analyzer, LS 13 320, Beckman Coulter, U.S.A.)를 이용하여 분석했다.

(2) Energy Dispersive Spectroscopy

화산재의 구성성분과 조성은 FE-SEM(S-4700 · Hitachi, Japan)/EDX(EMAX · Horiba, Japan)와 주사전자현미경(Model: JSM-6400, Jeol, Japan)을 이용하여 1000배 확대한 영상으로부터 시료의 EDS 패턴을 얻고, 이로부터 면 편성물에 부착된 화산재의 화학적 성분을 분석했다.

(3) X 선 회절분석

실험에 사용한 화산재 및 화산재로 염색된 면 편성물의 성분을 분석하기 위하여 X-ray diffractometer

(Model: D/MAX-2500PC, RIGAKU, Japan)를 이용하여 X선 회절분석을 실시했다. 이 때 $CuK\alpha$ X선 ($K\alpha=1.5412\text{\AA}$)을 사용하였고 시험조건은 40KV/30mA, scan speed는 $1^\circ/\text{min}(2\theta/\text{min})$ 이었다.

2) 전처리

(1) 표백

35%의 H_2O_2 5%(owf) 용액과 98%의 NaOH 1%(owf)용액 및 과수안정제 1%(owf)와 정련침투제 1%(owf)를 사용하고 시험용 1kg wince 염색기 (Heungshin tester HS-107)를 이용하여 욕비 1:15, 95°C 에서 30분간 조건으로 표백 후 열탕 및 수세 건조했다.

(2) 머서화가공 - 표백

머서화 조건은 NaOH 17.8%와 머서화침투제 0.7% 용액 속에서 3분간 처리 후 중화, 수세하고 위와 동일한 방법으로 표백했다.

(3) 머서화 - 표백과 동시 카티온화

상기 조건으로 머서화한 후 35% H_2O_2 5%(owf), 98% NaOH 1%(owf), 과수 안정제 1%(owf), 정련침투제 1%(owf), 카티온화제 3%의 욕비 1:15 용액과 시험용 1kg wince 염색기를 이용하여 90°C 에서 30분간 표백하고 열탕 및 수세, 건조했다.

3) 염색 방법

전 처리한 시료를 각각 화산재로 염색했다. 염색 방법은 얼룩방지에 가장 적합한 패딩 염색법을 선택했다. 패딩에는 wringer를 사용했고 염색조건으로는 화산재 40%(owb), 염 2%, 분산제 0.1%, 염색시간 40분, 염색온도 60°C , wet pickup은 100%로 하였고, 100°C 에서 10분간 건조하였다.

4) 색차분석

CIE표색법에 따라 색차계(Spectraflash SF 600 Plus-CT, U.S.A.)를 이용하여 X, Y, Z값을 측정하고 Munsell 표색계 변환법에 따라 색차의 3속성을 분석했다.

III. 결과 및 고찰

화산재의 성분분석을 평가할 때 시료의 처리조건과 기호는 다음과 같다.

- S : 머서화 가공과 표백 처리된 시료를 사용하여 화산재로 염색한 시료
- C : 머서화 가공을 한 후 표백처리와 카티온화를 동시에 행한 시료에 화산재로 염색한 시료

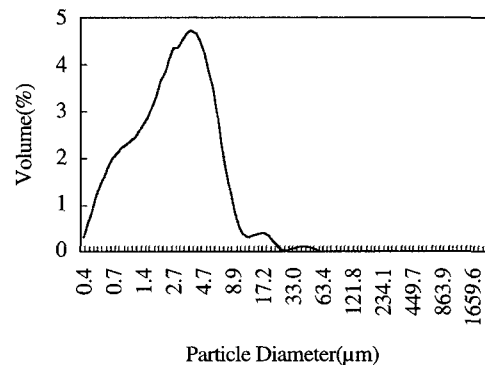
1. 화산재의 입도 분석

화산재는 불용성이고 염색시 입자크기가 염색성에 영향을 준다고 생각하여입도분석기로 입자크기를 분석했는데, 입자크기 분포는 $0.38\mu\text{m}\sim 63.4\mu\text{m}$ 로서 평균 $3.777\mu\text{m}$ 였으며 입도 분포를 (Figure 1)에 나타냈다.

2. 에너지 분포 스펙트럼(EDS: Energy Dispersive Spectroscopy)

화산재의 성분을 알아보기 위해 FE-SEM/EDX와 주사전자현미경(Model: JSM-6400, Jeol, Japan)을 이용하여 1000배 확대한 영상으로부터 시료의 EDS 패턴을 얻고, 이를 이용해서 먼 편성물에 부착한 화산재의 화학 성분과 조성을 분석했다.

화산재의 성분분석 결과는 (Table 2)에 나타난 바



<Figure 1> Differential volume of volcanic ash versus particle size.

<Table 2> Components percentage of volcanic ash

component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	others
volcanic ash	36.89	30.98	27.48	4.54	0.11
S	16.70	13.92	16.59		52.79
C	21.03	23.11	25.84	2.16	27.86

와 같이 실험에 사용한 화산재 성분은 대부분이 SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂로서 전체 함량의 90% 이상을 차지하고 있다. 이들은 모두 원적외선 방사율이 높은 물질로서(이상국, 1992) 화산재를 섬유 제품에 부착시키면 원적외선 방사율을 높일 수 있어 기능성이 향상될 것이다.

(Figure 2)는 화산재의 성분분석과 화산재 염색 후 면 편성물에 부착한 화산재성분을 분석하기 위해 주사전자현미경으로 1000배 확대한 영상인데 각각 시료 S, C의 EDS(energy dispersive spectroscopy) 패턴을 보여준다.

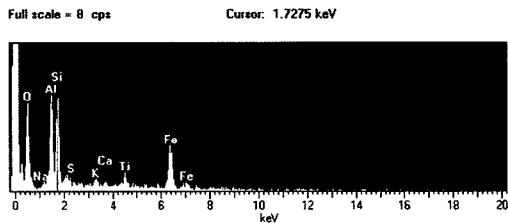
결과에서 살펴보면 화산재의 주성분인 SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ 성분을 비교해서 보면 카티온화 처리를 하지 않은 시료 S에 비해 카티온화 처리를 한 시료 C에서 더 많이 흡착되어 있다. 즉 같은 조건에서 염색했을 때 전처리를 하지 않은 시료 S보다 카티온화 전처리 한 시료 C가 염착성이 높은 것으로 나타났다.

3. X 선 회절분석

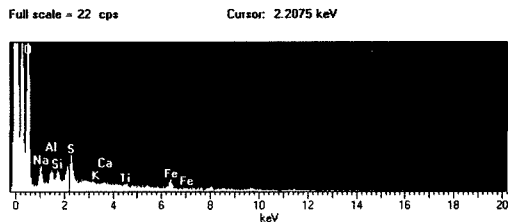
실험에 사용한 화산재와 화산재로 염색한 면 편성물의 성분을 분석하기 위하여 X-ray diffractometer를 이용해서 X선 회절분석(XRD)을 실시하였으며 결과는 (Figure 3)과 같다.

화산재의 X-선 회절분석 결과는 (a)와 같이 2θ의 값이 8근처에서 두꺼운 일라이트(illite)의 결정(날카로운 피크), 10근처에서는 각섬석(hornblende)의 결정, 12근처에서 얇은 카올리나이트(kaolinite)의 결정(넓은 피크), 26근처에서 석영(quartz)의 매우 날카로운 피크가 나타나고 있으며 주로 카올리나이트의 함량이 높고 석영, 일라이트, 각섬석 등 혼합층 광물인 것으로 나타났다. 비점토광물 특히 석영과 같은 광물은 날카로운 피크로 나타난다. 그리고 점토광물은 대체로 반치폭이 상대적으로 넓게 나타나고 광물의 종류에 따라서 피크의 예리함이 서로 다르게 나타난다. 점토는 흔히 부성분 광물로 석영을 수반한다. 석영은 내부치환이 거의 일어나지 않으므로 피크의 위치가 변하지 않는 특징을 갖는다(김수정, 2001; 김수진, 2001; 김수진 외, 2001; 문희수, 1996).

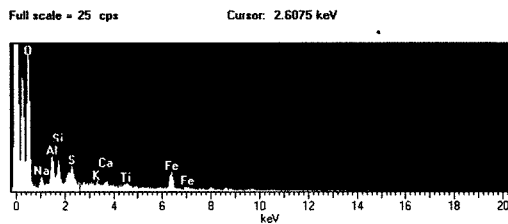
화학구조를 살펴보면 일라이트는 K_xAl₂(Si₄Al)₄O₁₀(OH)₂이고, 각섬석은 Na₀₋₁Ca₂(Mg, Fe, Al)₅(Si, Al)₈O₂₂(OH)₂, 카올리나이트는 Al₄Si₄O₁₀(OH)₈, 석영은 규산염 광물 SiO₂로서 거의 규소와 알루미늄의 산화물로 이루어진 점토광물이다.



(a) volcanic ash

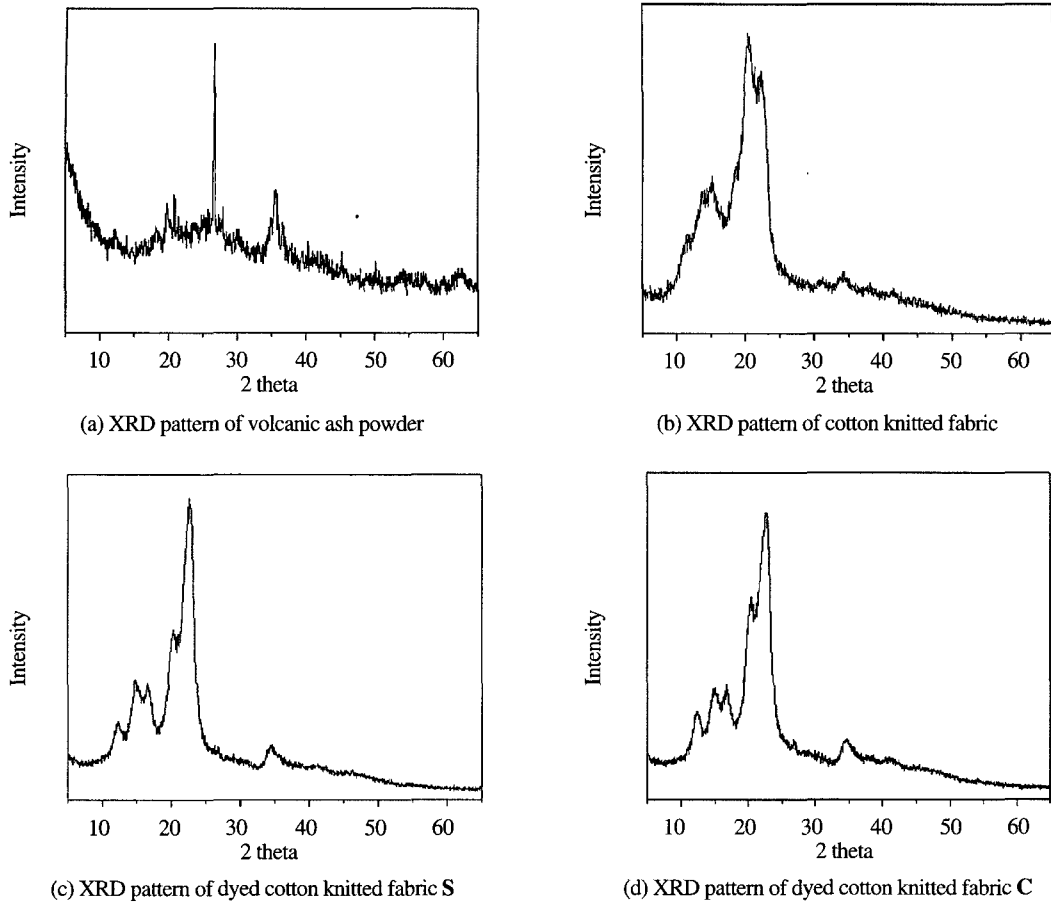


(b) dyed fabric S



(c) dyed fabric C

<Figure 2> EDS patterns of cotton knitted fabric dyed with volcanic ash.



<Figure 3> XRD patterns of cotton knitted fabrics and volcanic ash powder.

(a)의 X-선 회절분석 결과는 EDS 분석에 의해서 산화규소(SiO_2)와 산화알루미늄(Al_2O_3) 성분이 많이 나타난 것과 일치한다. 암석은 주로 각종 규산염 광물로 구성되며 풍화현상에 의해 광물들이 물과 반응하여 용해되고 동시에 용해된 물질로부터 미립의 점토광물들이 생성되는데 점토광물은 입자크기가 $2\mu\text{m}$ 이하로 판상 구조이며 색상은 회거나 노란색으로부터 녹색을 띤 흰색이지만 풍화작용에 의해 산화철 성분이 점토광물 표면을 감싸게 되면 붉은색으로 변하게 된다.

미처리 면 편성물의 경우, 2θ 의 값이 14 근처에서 셀룰로오스 결정의 (101), 16 근처에서 ($10\bar{1}$), 22 근처

에서 (002) 피크가 나타났다.

화산재로 염색된 면 편성물의 경우에는 <Figure 3>의 (c), (d)와 같이 시료 S, C 모두는 셀룰로오스 결정격자 피크가 나타났고 이 외에 2θ 의 값이 12 근처에서 각섬석, 20 근처에서 카올리나이트의 피크가 나타났다.

따라서 화산재가 Si, Al, Fe, Ti 등의 성분으로 조성됨을 확인했으며 이들은 원적외선 방사율이 높은 물질로서(이상국, 1992) 화산재를 섬유제품에 적용시키면 원적외선 방사율을 높일 수 있어 기능성을 향상시킬 수 있을 것으로 사료된다.

<Table 3> Color differences of cotton knitted fabrics dyed with volcanic ash

	L*	a*	b*	K/S
S	45.59	4.90	13.36	5.48
C	43.77	4.58	12.16	5.74

4. 색차분석

<Table 3>과 <Figure 4>는 전처리와 화산재 염색에 따른 면 편성물의 CIE 표색계의 L*, a*, b*값과 K/S 값이다. 결과에 따르면 카티온화제 전처리와 수지처리에 의해 명도는 감소하고 빨강, 노랑 기운이 모두 증가했다.

따라서 카티온화제 전처리와 수지처리가 화산재의 부착량을 증가시켜 염착성이 향상됨을 확인할 수 있다.

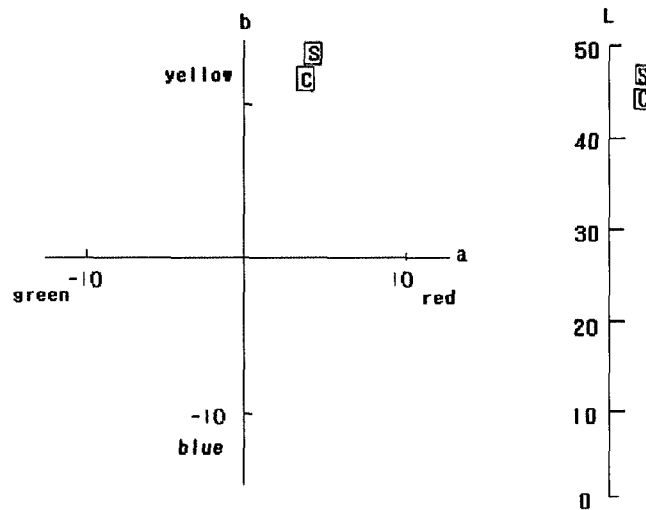
IV. 결론

화산재는 대표적인 천연 무기 염재의 일종으로서

화산활동에 의해서 발생한 것으로 지구 내 깊은 곳을 구성하는 물질에 대한 직접적인 산물이다. 화산재의 구성물질은 주로 석영, 장석, 산화철광물 등의 여러 가지 점토광물을 포함하는데, 주로 적색을 띠는 것은 소량의 산화철 광물에 기인되는 경우가 많으며 화산재를 구성하는 점토광물로는 주로 카올리나이트의 함량이 높고 석영, 일라이트, 각섬석 등 혼합 광물인 것으로 나타났다.

본 연구에서는 면 편성물에 천연 무기염재인 화산재를 사용한 염색시에 화산재단독염색과 카티온화제 전처리후 화산재 염색으로 나누어 염색을 실시하고, 원료 화산재와 화산재 염색 후 면 편성물에 부착된 성분간에 차이가 있는지를 확인하기 위해 energy dispersive spectrometer(EDS)가 장착된 주사전자현미경을 이용하여 염색 전·후 화산재의 성분을 분석하였고, X 선 회절분석(X-ray diffraction analysis, XRD)를 이용하여 화산재 및 염색 전·후 면 편성물에 부착된 광물질의 주성분을 분석하였다.

그 결과, 화산재로 면 편성물을 염색하는 경우 면 편성물에 부착되는 주성분은 SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂로서 전체 함량의 90% 이상을 차지하는 것으



<Figure 4> Color differences of cotton knitted fabrics dyed with volcanic ash.

로 나타났으며 X 선 회절 분석과 EDS분석에 의해 카올리나이트, 석영, 일라이트 등의 점토광물의 형태로 존재하는 것이 확인되었다. 이들은 모두 원적외선 방사율이 높은 물질로서 화산재를 섬유 제품에 부착시키면 원적외선 방사율을 높일 수 있어 가능성이 향상될 것이다.

■ 참고문헌

- 김상무(1985). 제주도 화산재를 콘크리트용 골재로 사용하기 위한 실험적 연구. 한양대 대학원.
- 김성신(2000). 황토처리 면직물의 역학 및 물리적 특성변화. 부산대대학원 석사학위논문.
- 김성우, 남성우, 김민희(2001). Silane Coupling제를 이용한 면직물의 황토염색. 한국염색가공학회지, 13(5), 48.
- 김수정(2001). 콩즙을 이용한 면직물의 황토염색. 서울대대학원 박사학위논문.
- 김수진(2001). 광물과학. 우성출판사.
- 김수진, 김강주, 김건영, 김영규, 김원사, 손병국, 안중호, 유재영, 이병입, 이양락, 정기영, 정찬호, 최정찬, 최진범, 추창오(2001). 광물과 인간생활. 태성출판사.
- 김정미(1997). 면섬유의 카티온화와 이에 따른 염색성 증진 및 항균성에 관한 연구. 건국대대학원 석사학위논문.
- 문희수(1996). 점토광물학. 민음사.
- 백석기(1995). 광물과 자원. 우성인쇄 주식회사.
- 성문이화학사전(1997). 한국사전연구소.
- 양성희(1996). 카티온화에 의한 셀룰로우스 섬유염색성 증진. 한양대대학원 석사학위논문.
- 연세대학교지질학과동문회(1995). 한국의 지질과 광물자원. 춘광출판사.
- 유복선(2002). 화산재를 이용한 면 편성물의 염색. 원광대대학원 박사학위논문.
- 이경운(1998). 광물·소재 분석법 연구. 한국자원연구소.
- 이상국(1992). 원적외선 기술과 응용. 산업기술정보원.
- 황규은(1998). 황토를 이용한 면직물의 천연염색. 성균관대대학원 석사학위논문.
- 榎野 悦子(1985). 天然染料の染色性に關する研究. 共立女子短期大學家政科紀要. 28.
- 木村 光雄(1988). 天然染料の染着機構に關する研究. 日本家政學會誌, 39, 39.
- G.W Taylor (1986). Natural Dyes in Textile Applications, *Coloration*, 16, 53.
- Robert Decker & Barbara Decker (1995). 화산. 부산대학교 출판부.
- Roy Smith (1991). Dyes and the Environment: Is Natural Better?, *American Dyestuff Reporter*, September, 32.
- <http://www.claystudy.com>

(2003년 4월 21일 접수, 2003년 7월 9일 채택)