한국염색가공학회지
연구논문(학술)

pISSN 1229-0033, eISSN 2234-036X
https://doi.org/10.5764/TCF.2023.35.1.1

면의 전처리 방법이 *Rubia cordifolia* 추출물의 염색성에 미치는 영향

Influence of Cotton Pre-Treatment on Dyeing with *Rubia cordifolia* extracts for Cotton

*Corresponding author
Bum Hoon Lee
(bhlee@shinhan.ac.kr)

이범훈*
신한대학교 섬유소재공학과

Bum Hoon Lee*
Department of Textile Materials Engineering, Shinhan University, Dongducheon, Korea

Received_February 24, 2023
Revised_March 16, 2023
Accepted_March 23, 2023

Abstract In this study, the influence of pre-treatment(bleaching, mercerization by liquid ammonia and caustic soda) on cotton fabrics were investigated on dyeing *Rubia cordifolia* extracts. Aluminium Sulfate, Iron(Ⅱ) Sulfate Heptahydrate, Copper(Ⅱ) Sulfate Pentahydrate, Tin(Ⅱ) Sulfate, Manganese(Ⅱ) Chloride Tetrahydrate were used as mordanting agents. K/S value and washing fastnesses of the dyed cotton fabrics pretreated under different conditions were investigated. The K/S values were increased in the order of bleaching, liquid ammonia and mercerization pre-treatment. It was found that the pre-treatment conditions did not significantly affect the color change. The colorfastness to washing of most of all dyed fabrics were over grade 4 regardless of pre-treatment condition.

Keywords *Rubia cordifolia, natural dye, cotton knit fabric, liquid ammonia, dyeing property*

Textile Coloration and Finishing
TCF 35-1/2023-03/1-7
ⓒ 2023 The Korean Society of Dyers and Finishers

1. 서 론

합성염료는 석유 화학적 공급원에 크게 의존하고 있으며, 그 중 많은 것들이 독성이 있어 환경오염을 초래하는 것으로 알려져 있으며 식물, 곤충, 동물 및 광물로부터 얻은 대부분의 천연염료는 친환경적이고, 생분해성이며, 독성이 낮은 것으로 알려져 있다[1,2].

그러나 천연염료는 합성염료에 비하여 색상 재현성이 부족하고 일광을 비롯한 염색견뢰도가 만족스럽지 않기 때문에 상업용으로 한계가 있다. 최근 상업용으로 한계를 극복하기 위하여 천연염료의 표준화, 상용화를 위한 기업들의 많은 연구개발이 시도되고 있다. 구체적으로 염료의 추출방법을 개선하여 색소성분의 함량을 높이거나, 액상화/분말화를 통하여 정량성을 확보하거나 매염방법 및 다양한 후처리 방법을 적용하여 견뢰도를 개선하는 등 많은 성과를 보이고 있다[3-7].

다양한 색상의 천연염료들이 있으나 식물성 염료들 중에는 오렌지-레드 계열이 다수이며 대표적으로 꼭두서니가 많이 사용되고 있다. 주성분이 alizarin으로 알려진 서양꼭두서니 *Rubia tictorum*이 주종으로 사용되고 있으나 천연염료가 풍부한 인도 및 동남아 지역에서는 인도 꼭두서니로 불리는 *Rubia cordifolia* 추출물이 주로 사용되고 있으며 주성분이 Purpurin(1,2,4-trihydroxy anthraquinone)이며 그 외 Munjistin(1,3-dihydroxy-2-carboxanthraquinone)과 Nordamncanthal(1,30dihydroxy-2-formylanthraquinone) 등이 포함되어 있다고 알려져 있다[8].

특히 *Rubia cordifolia* 추출물은 자생지역에 따라 기본적으로 purpurin을 주성분으로 하고 있으나 부분적으로 함유하는 화학종이 달라 적색, 비색, 등색으로 염색 후 원단의 색상이 다른 특성을 가지고 있다고 알려져 있어[9,10], 본 연구에서는 *Rubia cordifolia* 추출물을 천연염료로서의 특성을 확인해 보

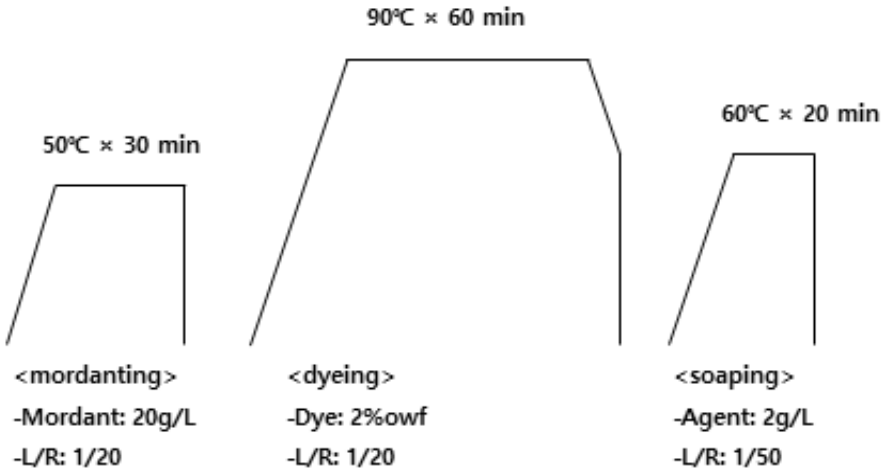

Figure 1. Mordanting and dyeing process of cotton knit fabrics.

고자 한다.

한편, 폐수를 줄이기 위한 방법으로 염착량을 높이는 염색공정 개선 연구가 꾸준히 진행되고 있으며 면섬유의 경우 품질 및 염색성 개선을 위한 머서화 전처리가 대표적으로 사용된다.

그러나 염색 폐수를 절감할 수 있으나 사용되는 강알칼리에 의한 환경부하로 인하여 최근에는 환경 친화적인 전처리 방법으로 액체암모니아 전처리가 대안으로 제시되고 있으며 머서화 전처리에 비교한 염색성 평가에 관한 연구가 많이 이루어지고 있다[11-13]. 그러나 대부분의 연구는 반응염료에 국한되어 있으며 천연염료의 염색성에 대한 연구는 거의 없는 것으로 확인되었다.

따라서 본 연구에서는 액체암모니아 처리된 면섬유에 대한 천연염료의 표면염착량과 세탁견뢰도 특성을 정련표백 처리한 면 및 머서화 처리한 면섬유와 비교하여 확인해 보고자 한다.

2. 실 험

2.1 시료 및 시약

본 연구에 사용된 피염물은 CM 30′s/1 원사로 26인치 28게이지 환편기에서 single jersey 조직으로 편직하여 사용하였다. 최종 중량 120 ± 2 g/m^{2}가 되도록 동일하게 조정하여 정련 표백한 원단(BL-Ct)과 액체암모니아 처리한 원단(LA-Ct) 및 머서화 처리한 원단(Mr-Ct)을 한국섬유소재연구원(Korea High Tech Textile Research Institute, Korea)에서 공급받아 그대로 사용하였다.

Rubia cordifolia 추출물은 V社로부터 공급받은 고형분 함량이 20%인 액상 염료를 사용하였고, 매염제로는 Aluminium Sulfate(Al), Iron(Ⅱ) Sulfate Heptahydrate(Fe), Copper(Ⅱ) Sulfate Pentahydrate(Cu), Tin(Ⅱ) Sulfate(Sn), Manganese (Ⅱ) Chloride Tetrahydrate(Mn)는 시약급을 구매하여 그대로 사용하였다.

2.2 염색

5종류의 매염제의 농도를 20 g/L, 액비는 1:20으로 50℃에서 30분간 진행하는 선매염을 실시하였다. 매염이 끝난 시료는 흐르는 물에 수세한 후 염료의 농도를 액상기준 2% o.w.f., 액비 1:20으로 IR 염색기(DL-6000, DAELIM STARLET Co. LTD, Korea)를 사용하여 90℃에서 60분간 진행한 다음 면 소핑제 2 g/L, 액비 1:50으로 60℃에서 20분간 쇼핑한 후 수세하고 자연 건조하였다(Figure 1).

2.3 분석

염색된 원단은 분광측색기(X-rite, Premier 8200, Korea)를 사용하여 D65 광원, 관측시야 10°의 조건으로 측색하였다. 표면염착량은 Kubelka-Munk Equation을 이용하여 K/S 값을 비교하였으며, 표면색의 변화는 CIE L*a*b*값 및 색차(CIE Lab ΔE)를 확인하여 관찰하였다.

염색물의 세탁견뢰도는 KS K ISO 105-C06(A1S) 방법에 따라 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전처리 방법 및 매염제에 따른 색상의 변화

본 연구에서 사용한 5종의 매염제 및 전처리 방법에 따른 영향을 확인하기 위하여 가시광선 영역(400 ~ 700 nm)에서 반사율과 K/S 값을 비교하였다(Figure 2, Figure 3).

Al, Mn 및 Fe의 경우 최대흡수파장이 520 nm에서 확인되

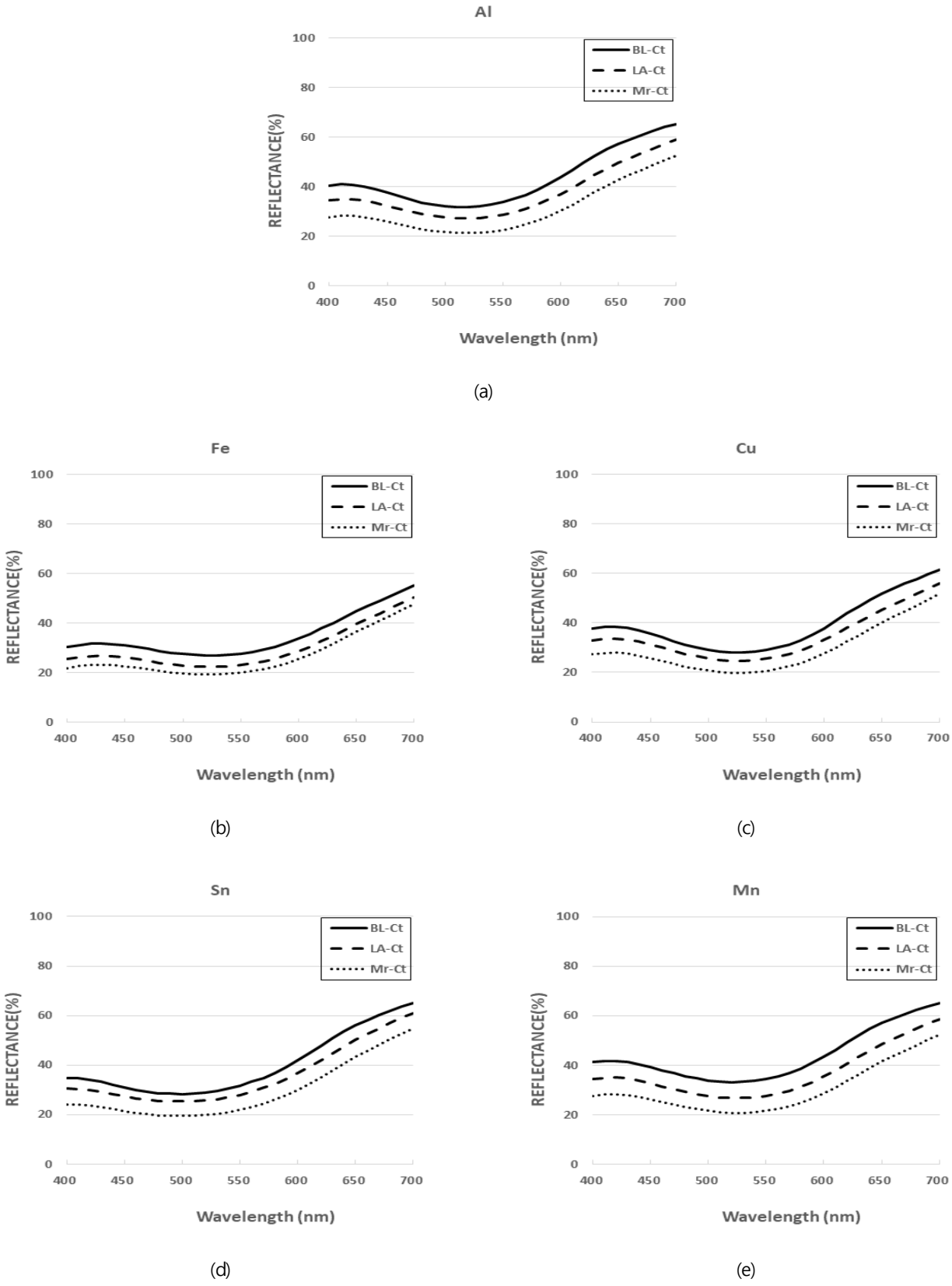

Figure 2. Reflectance curves of cotton fabrics pre-treated with bleaching, liquid ammonia, and mercerization, and dyed with *Rubia cordifolia* extract using various mordants; (a) Aluminium Sulfate(Al), (b) Iron(Ⅱ) Sulfate Heptahydrate(Fe), (c) Copper(Ⅱ) Sulfate Pentahydrate(Cu), (d) Tin(Ⅱ) Sulfate(Sn), (e) Manganese(Ⅱ) Chloride Tetrahydrate(Mn).

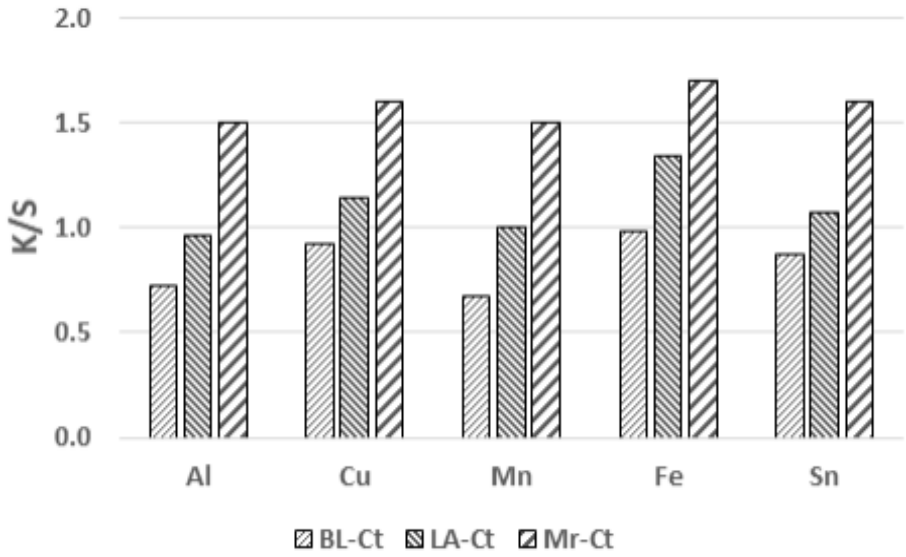

Figure 3. K/S values(@λmax) of cotton fabrics pre-treated with bleaching, liquid ammonia, and mercerization, and dyed with *Rubia cordifolia* extract using various mordants.

었으며 Cu는 장파장으로 이동되어 530 nm, Sn은 단파장으로 이동되어 510 nm에서 관찰되었으며 전처리 방법에 따른 곡선의 변화는 관찰되지 않았다. 이는 천연염료의 경우 매염제의 종류에 따라 배위결합에 따른 염료분자내 분자거동이 달라지기

Table 1. Colorimetric data of cotton fabrics pre-treated with bleaching, liquid ammonia, and mercerization, and dyed with *Rubia cordifolia* extract using various mordants

Mordant	Sample	K/S	L*	a*	b*	ΔE
Al	BL-Ct	0.7	67.31	14.13	-0.31	-
	LA-Ct	1.0	63.02	13.29	-0.53	4.38
	Mr-Ct	1.5	61.03	13.20	-0.46	6.35
Cu	BL-Ct	0.9	63.74	14.52	-3.63	-
	LA-Ct	1.1	60.37	13.55	-3.39	3.52
	Mr-Ct	1.6	55.55	14.57	-3.14	8.20
Mn	BL-Ct	0.7	67.77	12.79	-1.31	-
	LA-Ct	1.0	62.15	13.21	-2.33	5.73
	Mr-Ct	1.5	60.01	12.77	-1.56	7.76
Fe	BL-Ct	1.0	61.72	10.27	-0.75	-
	LA-Ct	1.3	57.35	10.98	-0.68	4.43
	Mr-Ct	1.7	54.19	11.56	-0.11	7.67
Sn	BL-Ct	0.9	65.31	14.30	4.77	-
	LA-Ct	1.1	62.07	13.54	4.60	3.33
	Mr-Ct	1.6	61.12	12.59	1.76	5.44

때문에 염색된 원단의 색상이 차이가 발생하는 것으로 판단된다[14]. Al, Cu, Fe 등의 금속염으로 매염한 꼭두서니 추출색소의 염색물은 reddish purple 계열로 염색되는 것으로 보고되었으나, 본 연구에서 나타난 곡선을 분석한 결과 reddish purple 및 orange-red 계열로 기존 보다 다소 넓은 모양의 곡선을 갖는 것으로 나타났다. 이는 *Rubia cordifolia* 추출물의 주성분은 추출하는 방법 및 재배지역에 따라 주성분인 적색계인 Purpurin의 함량의 차이가 있으며 황색계인 그 외 성분의 함량비에 따라 다소 변화가 있는 것으로 나타나기 때문인 것으로 추정된다[15].

면 니트의 전처리 방법에 따라 최대흡수파장에서의 표면염착량 K/S 값을 나타낸 것이다(Figure 3).

최대 흡수파장에서의 K/S 값은 Al 매염일 경우 520 nm에서 정련표백 처리 면(BL-Ct)이 0.7, 액체암모니아 처리 면(LA-Ct)이 1.0, 머서화 처리 면(Mr-Ct)이 1.5로 나타났으며 Mn의 경우에는 BL-Ct, LA-Ct, Mr-Ct 각각 0.7, 1.0, 1.5, Fe의 경우에는 BL-Ct, LA-Ct, Mr-Ct 각각 1.0, 1.3, 1.7, Cu의 경우에는 530 nm에서 BL-Ct, LA-Ct, Mr-Ct 각각 0.9, 1.1, 1.6의 순으로 Sn의 경우에는 최대흡수파장 510 nm에서 BL-Ct, LA-Ct, Mr-Ct 각각 0.9, 1.1, 1.6으로 나타났다.

고농도의 수산화나트륨으로 머서화한 면의 결정구조는 Cellulose Ⅱ로 변경되고 액체암모니아 전처리는 면의 결정 구조를 Cellulose Ⅲ로 변경됨에 따라 정련표백한 면에 비하여 염료와 약제의 침투가 용이해서 나타나는 현상으로 판단된다. 액체암모니아 처리한 면섬유의 염색성이 정련표백한 면보다 우수하고 수산화나트륨으로 머서화한 면에 비하여 다소 저하된다는 선행연구는 많이 확인되었으나 천연염료를 이용한 결과는 확인되지 않았다. 천연염료를 적용한 결과 직접염료 및 반응염료를 사용하여 염색성을 비교한 선행연구 결과들과 유사한 경향으로 확인되었다[11,12].

색상 변화를 추가적으로 확인하기 위하여 원단의 종류 및 매염제에 따라 L*, a*, b*값과 정련표백 면(BL-Ct)을 기준으로 액체암모니아 처리 면(LA-Ct)과 머서화 처리 면(Mr-Ct)의 색차값을 확인하였다(Table 1). 매염제가 동일한 경우 전처리 방법에 따라 농색차이는 있었으나 전체적인 색상의 변화는 크게 확인되지 않았는데 이는 앞서 확인된 전처리 방법에 따른 염료의 표면염착량의 차이에 따른 결과라 판단된다.

그러나 매염제의 종류가 달리진 경우 다양한 색상 차이현상이 확인되었다. 최대흡수파장이 같이 관찰되었던 Al, Mn, Fe의 경우 액체암모니아 처리 면을 기준으로 했을 때 Fe가 다른 두 매염제에 비하여 L*값이 62~63에서 57로 떨어지고, a*값의 13에서 11로 변화되어 동일 최대흡수파장이나 다른 색상으로 관찰되었으나 Mn의 경우 Al에 비하여 L*, a*, b*값의 차이가 크게 차이가 나타나지 않았으며 유사 색상으로 확인되었다.

한편 Sn은 최대흡수파장이 Al 매염제로 염색한 원단에 비하여 10 nm 정도 red shift가 일어났는데 a*값이 유사한데 비하여 b*값이 증가하여 yellowish하게 관찰되었다. Al 매염제로 염색한 원단에 비하여 최대흡수파장이 10 nm blue shift 일어

Table 2. Washing fastness of cotton fabrics pre-treated with bleaching, liquid ammonia, and mercerization, and dyed with *Rubia cordifolia* extract using various mordants

Pre-Treatment & Mordant		Washing fastness (Staining)					
		Acetate	Cotton	Nylon	PET	Acrylic	Wool
Bleaching treated cotton (BL-Ct)	Al	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
	Cu	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4
	Mn	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4
	Fe	4	4	4-5	4-5	4-5	4
	Sn	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4
Liquid-ammonia treated cotton (LA-Ct)	Al	4	4	4-5	4-5	4-5	4
	Cu	4	4	4	4	4	3-4
	Mn	4	4	4-5	4-5	4-5	4
	Fe	4	4	4	4	4	4
	Sn	4	4	4-5	4-5	4-5	4
Mercerization treated cotton (Mr-Ct)	Al	4	4	4-5	4-5	4-5	4
	Cu	4	4	4	4	4	3-4
	Mn	4	4	4	4	4-5	4
	Fe	4	3-4	4	4	4	3-4
	Sn	4	4	4-5	4-5	4-5	4

난 Cu의 경우에는 Al에 비하여 a*값은 유사하지만 L*값이 4~5정도 떨어지고 b*값이 3정도 낮아지는 것으로 확인되었다. 이는 Al, Sn의 경우 명도가 높아지고 Fe, Cu의 경우 매염제 고유의 색상에 의하여 명도가 떨어진다고 보고된 선행연구결과와 유사한 현상으로 판단된다[12].

3.2 염색견뢰도

전처리 조건이 다른 정련 표백한 원단(BL-Ct)과 액체암모니아 처리한 원단(LA-Ct) 및 머서화 처리한 원단(Mr-Ct)을 5종의 매염제 20 g/L로 선매염하고 *Rubia cordifolia* 추출물 2% o.w.f.로 염색한 염색물의 세탁견뢰도를 KS K ISO 105-C06 (A1S) 방법에 따라 평가하였다.

매염제의 종류에 따라서는 Al, Mn, Sn의 오염 견뢰도는 4등급 이상 수준으로 나타났으며 상대적으로 Cu의 경우 반등급, Fe의 경우 한 등급 정도 낮게 나타났다.

전처리 방법에 따른 영향은 정련 표백한 원단이 가장 우수하고 머서화 처리한 원단이 낮게 나타났는데 이는 동일 농도로 염색했을 경우 표면염착량이 상대적으로 머서화 처리한 원단이 많아서 생긴 것으로 판단되며 동일 표면염착량일 경우에는 염색견뢰도 차이가 유사할 것으로 추정된다.

따라서 염색견뢰도는 전처리 방법보다 매염제에 크게 영향을 받는 것으로 판단된다(Table 2).

4. 결 론

액체암모니아 전처리 면니트 원단의 *Rubia cordifolia* 추출물에 대한 염색특성을 화학적 정련표백한 원단 및 머서화한 원단과 비교하였다.

5종의 매염제(매염제로는 Aluminium Sulfate(Al), Iron(Ⅱ) Sulfate Heptahydrate(Fe), Copper(Ⅱ) Sulfate Pentahydrate(Cu), Tin(Ⅱ) Sulfate(Sn), Manganese(Ⅱ) Chloride Tetrahydrate(Mn)를 선매염하여 전처리 방법에 따른 K/S 곡선을 비교한 결과 매염제의 종류에 따라 다소 차이가 있었으나 액체암모니아 전처리 할 경우 머서화한 원단보다 낮고 정련표백한 원단보다 높게 확인되었다.

Al, Mn, Fe의 최대흡수파장은 520 nm, Cu는 530 nm, Sn은 510 nm로 관찰되었으며 전처리 조건에 따른 차이는 확인되지 않았다. 매염제의 액체암모니아 전처리 염색물의 세탁견뢰도의 경우 대부분 4등급 이상으로 나타났으며 전처리 조건에 따라 반등급 정도의 차이는 동일 염료 농도에서 염착량의 차이에 따른 것으로 확인되었다.

감사의 글

본 논문은 2022년도 신한대학교 학술연구비 지원으로 연구되었습니다.

References

1. H. Ghouila, N. Meksi, W. Haddar, M. F. Mhenni, and H. B. Jannet, Extraction, Identification and Dyeing Studies of Isosalipurposide, A Natural Chalcone Dye from *Acacia cyanophylla* Flowers on Wool, *Ind Crops Prod*, **35**(1), 31(2012).
2. S. Islam, L. J. Rather, M. Shahid, M. A. Khan, and F. Mohammad, Study the Effect of Ammonia Post-treatment on Color Characteristics of Annatto-dyed Textile Substrate using Reflectance Spectrophotometery, *Ind Crops Prod*, **59**, 337(2014).
3. E. A. Kumbasar, “Natural Dyes”, INTECH, Rijeka, pp.30-53, 2011.
4. S. Rafique, S. P. Khattak, T. Hussain, B. Ahmad, and I. Seemi, Colour Fastness Properties of Polyester/cotton Fabrics Treated with Pigment Orange and Various Functional Finishes, *Asian Journal of Chemistry*, **27**(12), 4568(2015).
5. R. Prabhavathi, A. S. Devi, and D. Anitha, Improving the Color Fastness of the Selected Natural Dyes on Cotton (Improving the Sunlight Fastness and Washfastness of the *Eucaluptus bark* Dye on Cotton), *Journal of Polymer and Textile Engineering*, **1**(24), 5(2014).
6. S. P. Khattak, S. Rafique, B. Ahmad, T. Hussain, and Z. E. H. Mujeeb, Evaluation of Fastness and Tensile Properties of Cotton Fabric Dyed with *Root extracts* of *Acacia catechu* by Pad-steam Procedure, *Journal of Sc. and Tech. Univ. Peshawar*, **37**(2), 59(2013).
7. T. Rossi, M. C. Arujo, J. O. Brito, and H. S. Freeman, Wash Fastness of Textile Fibers Dyed with Natural Dye from Eucluptus Wood Steaing Waste, *International Scholarty and Scientific Research and Innovation*, **9**(7), 11(2015).
8. R. Patil, M. Mohan, V. Kasture, and S. Kasture, *Rubia cordifolia* a Review, *Oriental Pharmacy and Experimental Medicine*, **9**(1), 1(2009).
9. D. Gupta, S. Kumari, and M. Gulrajani, Dyeing Studies with Hydroxyanthraquinones Extracted from Indian Madder, Part 1: Dyeing of Nylon with Purpurin, *Coloration Technology*, **117**(6), 328(2001).
10. D. Gupta, S. Kumari, and M. Gulrajani, Dyeing Studies with Hydroxyanthraquinones Extracted from Indian Madder, Part 2: Dyeing of Nylon and Polyester with Nordamncanthal, *Coloration Technology*, **117**(6), 333(2001).
11. Z. Sun, X. Zhou, and Z. Xing, Effect of Liquid Ammonia Treatment on the Pore Structure of Mercerized Cotton and its Uptake of Reactive Dyes, *Textile Research Journal*,

86(15), 1625(2016).
12. L. Botteri, A. Miljkovi´c, and M. I. Glogar, Influence of Cotton Pre-Treatment on Dyeing with Onion and Pomegranate Peel Extracts, *Molecules*, **27**, 4547(2022).
13. J. I. Choi and J. J. Kim, A Study on the Physical Properties and Color of the Mercerized Cotton Dyed by Gardenia, *Journal of Fashion Business*, **10**(5), 180(2006).
14. S. Haar, E. Schrader, and B. M. Gatewood, Comparison of Aluminum Mordants on the Colorfastness of Natural Dyes on Cotton, *Clothing and Textiles Research Journal*, **31**(2), 97(2013).
15. Y. Ko and H. J. Yoo, Dyeability of Fabrics Using Indian Dyestuffs of Madder, Marigold and Pomegranate, *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, **38**(6), 929(2014).

Authors

이범훈 신한대학교 섬유소재공학과 교수