Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers
Vol. 12, No. 6, pp.17~24(2000. 12)

〈硏究論文(學術)〉

칡뿌리를 이용한 단백질 및 폴리아미드 섬유의 염색성

이정은 · 이문철 · 최석철*

부산대학교 섬유공학과, *부산대학교 의류학과
(2000년 8월 17일 접수)

Dyeing Properties of Protein and Polyamide Fabrics with Arrowroot Extract

Jeong Eun Lee, Mun Cheul Lee, and Suk Cheul Choi*

Department of Textile Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea
**Department of Clothing and Textiles, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea*
(Received August 17, 2000)

Abstract—In this article, arrowroot is extracted in distilled water, and its dyeing properties on wool, nylon, and silk were investigated. Also the effect of mordanting (Al, Cu, Sn, Fe and Cr compounds) on the wash fastness are measured. The wavelength of maximum absorption of the arrowroot extract appears at 250 and 300nm below pH 7, but they shifted to longer wavelength at higher pH values. It appears that the optimum condition of the dyeing of wool, nylon, and silk fabric with arrowroot extract is 60℃, 60 min, and pH 4.0. Mordant treatments are effective in improving wash fastness of polyamide fabrics

1. 서 론

염색은 인간의 장식 본능과 미(美)를 표현하는 중요한 수단으로 1856년 합성 염료가 만들어지기 전에는 천연 염료에 의존해 왔다. 오늘날에는 합성 염료의 재현성, 풍부한 색상, 경제성 등에 의해 20세기 중반부터는 대량 보급이 이루어지면서 양적 · 질적 향상을 가져왔지만 염색이나 조제과정에서 인체에 유해한 문제점이 많고, 수질 오염원이 되어 심각한 환경 문제를 야기하고 있다.

합성 염료의 발전과 보급에 의해 한때 퇴조해 버린 천연 염료가 다시 관심의 대상이 되고 있으나 천연 염료는 색의 연출이 다양하지 못하고 재료의 지속적인 확보와 보관이 어려우며 낮은 염착력과 재현성의 문제점을 안고 있다. 그러나 이는 환경 친화적인 재료로 환경 보호, 복식의 부가 가치화, 천연 자원의 활용 등의 측면에서 대량생산을 위한 천연 염료의 연구 개발이 지속되어야 한다[1~4].

천연염료는 식물성, 광물성, 동물성으로 분류되는데 칡(학명: *Pueraria thunbergiana* Benth)은 식물성 염료로 동아시아 난온대에 분포하며 햇볕이 잘 드는 각지의 산야에서 흔히 볼 수 있는 크고 강한 여러 해 살이 콩과 덩굴 식물로 우리 나라의 각지에 분포되어 있다. 칡을 비롯한 자연계 중에 황색계 식물 염료로 치자, 울금, 황벽 등이 많이 쓰이는데 대부분의 황색계 색소는 carotinoid이거나 flavonoid이다. 이 중 flavonoid는 옅은 황색에서 짙은 황색까지의 색소로 꽃뿐만이 아니라

잎, 줄기, 뿌리 등에도 함유되어 있고, 이종의 색소는 수용성이고 비교적 안정해서 고대에서부터 자주 이용되어지고 있다. 칡뿌리는 flavonoid의 하나인 isoflavon으로 daidzein이 배당체 daidzin (daidzein-7-o-β-D-glucoside), puerarin(daidzein-8-c-β-D-glucoside)과 함께 함유된 형태[5~6]로 되어 있으며 이 색소는 염색, 매염 등에 유용하게 이용될 것으로 보이며 그 구조식은 아래의 Fig. 1과 같다.

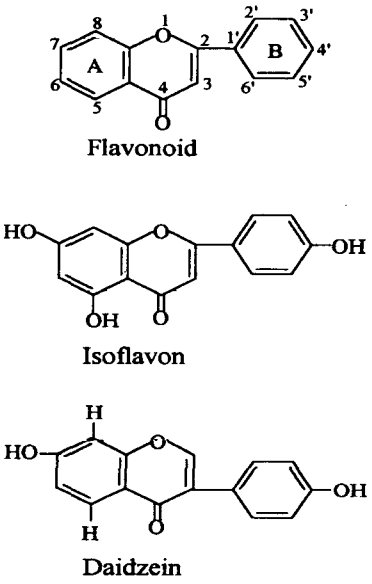

Fig. 1. Main components of arrowroot extract.

이외에도 다량의 전분이 있어서 요리나 과자의 재료로도 쓰이며 한방에서는 혈당 강하, 해열과 함께 피흐름을 좋게 하는 작용도 한다고 알려져 있다. 따라서 자생력이 뛰어나서 풍부한 자원을 얻을 수 있으며 염색 폐액에 의한 수질 오염도 줄일 수 있고 천연 염료로서의 가능성을 지니고 있다고 생각된다[7~13].

본 연구에서는 칡뿌리 색소의 분광학적 특성과 폴리아미드계 섬유(양모, 견 및 나일론)에 염색성, 매염제 처리에 따른 염색성 및 견뢰도를 검토하였다.

2. 실험 방법

2.1 시료 및 시약

시료는 양모(wool tropical, 이하 wool이라 함), 정련견(이하 silk라 함) 및 나일론 6(이하 nylon이라 함)의 시험용 백포를 사용하였으며 실험에 사용한 시료의 특성은 Table 1과 같다.

매염제로는 $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $K_2Cr_2O_7$, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$의 시약 1급을 사용하였다.

Table 1. Characteristics of fabrics

Fabric	Woven structure	Fabric count (warp×weft /2.54cm)	Weight (g/m²)	Thickness (㎜)
Wool	plain	72×56	159	0.47
Nylon	plain	104×80	56	0.11
Silk	plain	144×104	69	0.22

2.2 색소 추출 및 농축

본 실험에 사용한 건조 칡뿌리(갈근)는 시중 약재상에서 구입한 것을 그대로 사용하였으며 증류수 1ℓ에 칡뿌리 50g을 넣고 90℃를 유지하면서 교반하여 2시간 추출하였다. 여기서 얻은 추출액을 염액으로 사용하였으며 또 이 추출액을 Evaporator(Yamato Rotary Evaporator RE 440, Japan)로 감압 농축한 후 동결 건조시켜 분말로 만들어 적외선 흡수 스펙트럼용 시료로 사용하였다. 자외 · 가시부 흡수 스펙트럼을 측정하기 위해 먼저 염재농도(10, 30, 50 및 100g/ℓ)에 따라 추출하여 사용하고 칡뿌리 5g을 100㎖의 증류수로 각 온도(40, 60, 80, 90 및 100℃) 및 시간(10, 30, 60, 90 및 120분)에 따라 추출하였다. pH 변화에 따른 흡수 스펙트럼 측정 시료는 같은 양의 추출물에 pH 3.0~11.0까지 조절한 완충액[18]으로 희석하여 동일한 농도가 되도록 하였다.

2.3 염색 및 매염

폴리아미드계 섬유의 염색은 pH를 조정(3.0~11.0)한 후 욕비 1 : 100으로 소정의 시간 및 온도에 따라 염색하였다. 매염 효과를 알아보기 위해 선매염법과 후매염법을 행하였는데 염색은 욕비 1:100, 염색 온도 60℃에서 30분간 행하고 0.5% 매염제 용액을 사용하여 욕비 1 : 100, 40℃에서 30분간 매염 처리를 하였다.

2.4 적외선 흡수 스펙트럼 측정

감압 농축하여 동결 건조한 칡뿌리 추출 분말을 적외선 분광광도계(Nicolet Impact 400D, USA)를 사용하여 KBr pellet 법으로 측정하였다.

2.5 자외·가시부 흡수 스펙트럼 측정

추출 온도, 시간 등에 따른 칡뿌리 추출액의 흡광도 변화를 220~400nm 파장 범위에서 자외·가시부 분광광도계(Simadzu PC-1601 UV-vis Spectrophotometer, Japan)를 사용하여 측정하였다.

2.6 측 색

염색물의 겉보기 염착량은 분광 측색계(Macbeth ColorEye 3100, USA)를 사용하여 CIELAB 표색계의 L^*, a^* 및 b^*와 겉보기 표면 염착농도(K/S), 색차(ΔE^*_{ab}) 값을 구하였다.

$$K/S = \frac{(1-R_{min})^2}{2R_{min}}$$

여기서, K : 흡수 계수
S : 산란 계수
R_{min} : 표면 반사율

2.7 세탁 견뢰도 시험

세탁 견뢰도는 KS K0430 A-2법에 의거하여 시험하였다. 시험편은 10cm×5cm의 크기를 취하여 5cm×5cm의 제 1 첨부 백포(폴리에스테르)와 제 2 첨부 백포(면)를 4면을 마주보게 꿰맸다. 세탁시험은 비누액 농도 5g/ℓ, 스테인리스 구슬 10개, 액량 100 mℓ에서 50℃, 30분 처리하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 적외선 흡수 스펙트럼

Fig. 2는 칡뿌리 추출물의 적외선 흡수 스펙트럼을 나타낸 것으로서 칡뿌리는 3200-3400cm^{-1}에서 O-H신축에 의한 phenol성 수산기의 흡수 band를, 1600cm^{-1}부근에서 방향성 C=C에 의한 흡수 band가 나타났다. 1100~1300cm^{-1} 부근에서 비대칭성 신축에 의한 ether(C-O-C)의 흡수 band가 나타남으로써 칡뿌리는 flavonoid의 기본 구조를 가짐을 알 수 있었다[14,15].

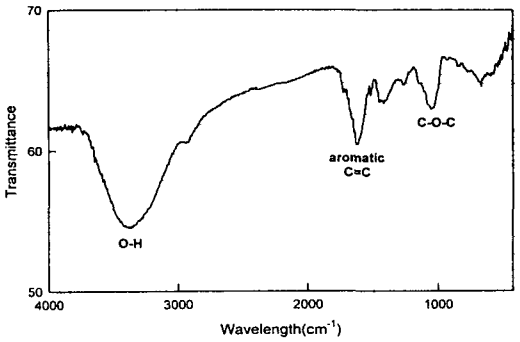

Fig. 2. IR spectrum of arrowroot extract.

3.2 추출액의 자외·가시부흡수 스펙트럼

Fig. 3은 염재량에 따른 스펙트럼을 측정한 결과를 나타낸 것이다. 염재량이 증가할수록 색소 추출량도 증가하였다. 그러나 50g/ℓ일 때 비율적으로 가장 많은 색소가 추출되어 본 실험에서는 50g/ℓ를 사용하였다. Fig. 4는 40~100℃에서 각각 30분 동안 추출한 칡뿌리 색소의 UV/vis 스펙트럼을, Fig. 5는 90℃에서 각 시간별로 추출하였을 때의 UV/vis 스펙트럼을 나타낸 것이다. 온도에 비례하여 증가하다가 90℃에서 가장 많은 색소가 추출되었으며 그 이상에서는 오히려 peak가 감

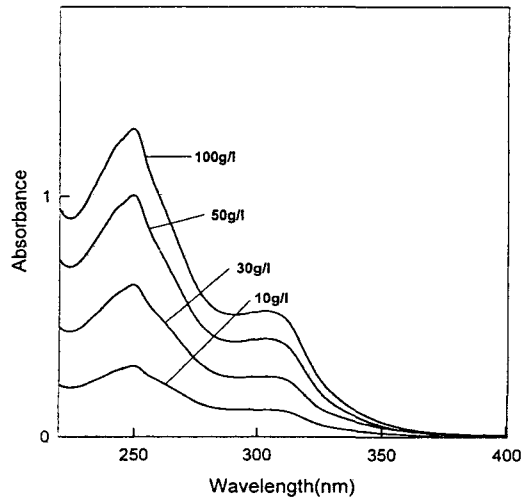

Fig. 3. UV/vis spectra of arrowroot colors extracted by distilled water at 90℃.

소함을 보였고 시간이 증가함에 따라 색소추출량도 증가하였는데 120분에서 많은 양의 색소가 추출되는 것을 볼 수 있었다.

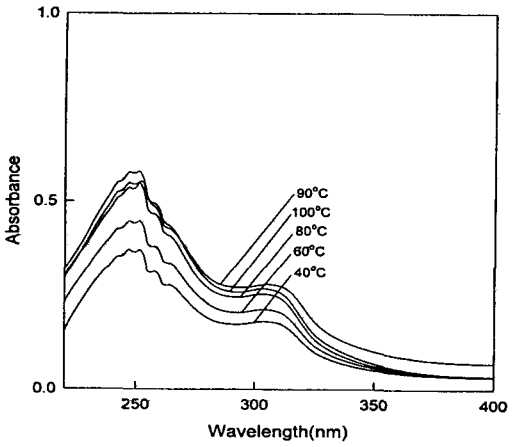

Fig. 4. UV/vis spectra of arrowroot colors extacted by distilled water for 30 min at varied temperatures.

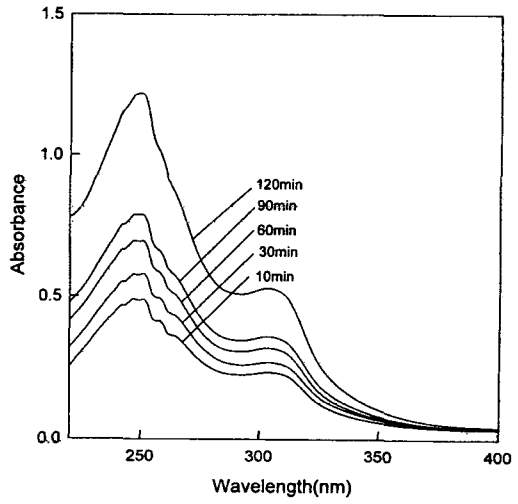

Fig. 5. UV/vis spectra of arrowroot colors extracted by distilled water for varied times at 90℃.

칡뿌리 색소의 최대흡수파장(λ_{max})은 250 및 300nm 부근에서 나타났다. flavonoid 흡수 band는 일반적으로 240~400nm에서 2개의 band가 나타나는데 280~400nm에서 나타나는 것을 band Ⅰ, 240~280nm에서 나타나는 것을 band Ⅱ라고 한다. band Ⅰ은 B환을 포함한 ciamoyl 부분이 주체가 된 흡수이며 band Ⅱ는 A환을 포함한 benzyl계 부분에 의하여 나타나는 흡수로 칡뿌리는 flavonoid 의 흡수 영역에서 크게 벗어나지 않았다[15].

Fig. 6은 칡뿌리 색소의 농도를 같게하여 완충액으로 조정한 pH 값에 따른 스펙트럼을 측정한 결과를 나타낸 것으로 pH 7이후부터 peak가 약간 변화하기 시작하였으며 pH 값이 커질수록 장파장 쪽으로 이동하였다. λ_{max}는 pH 4~7의 범위에서는 250 및 300nm 근처에서, pH 9는 258 및 336nm, pH 11의 경우는 264 및 336nm이었다. flavonoid 용액은 알칼리성 수산기가 거의 대부분 해리 한다. pH 11~12가 되면 band Ⅰ은 40~60nm, band Ⅱ는 5~20nm 정도 장파장 측으로 이동한다.

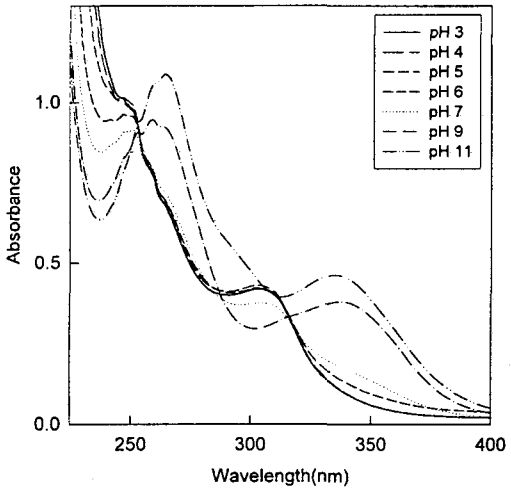

Fig. 6. UV/vis spectra of arrowroot colors extracted by distilled water at varied pH values.

플라본류에 함유된 수산기는 페놀성이 있어 약산성을 나타내고 수용액 중에는 약간 있지만 해리한다. 수산기의 산으로서의 강도는 그것이 기본골격의 어느 위치에 있는가에 따라 달라지는 데 3-, 7-, 4′-위치에 있는 것은 다른 위치에 있는 것에 비해서 강한 것으로 알려져 있다. 3-, 7-, 4′-위치에 있는 것은 pH 9정도에서는 해리 하지만

다른 위치에 있는 것은 pH의 영역이 12 정도가 되지 않으면 해리 하지 않는다. pH 값이 높아지게 되면 장파장 측으로 이동하게 되지만, 이것은 4'-, 7- 위치의 수산기의 해리에 의한 것이다[17].

3.3 염색성

동일한 양(50g/ℓ)의 칡뿌리 추출액에 3종류의 시료를 사용하여 pH, 시간 및 온도에 따른 염색성을 Fig. 7~9에 나타내었다. Fig. 7은 동일한 양(50g/ℓ)의 추출액에 pH를 3.0~11.0까지 조정한 후 증류수로 농도를 같게 하여 3종류의 시료를 60℃에서 30분간 염색한 경우의 pH의 변화에 따른 염색성을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 pH 3에서 염착량이 가장 많았으며 pH 5이상에서는 염색이 잘 되지 않았다. 산도가 높을수록 염색이 잘 되었으며 pH값이 높아질수록 염색성이 떨어져 중성이나 염기성 염액에서는 염색이 거의 이루어지지 않았는데 이는 섬유와의 친화력이 떨어지기 때문으로 생각되어진다. 칡뿌리의 색소는 산성 하에서 염착이 이루어지는 음이온성 염료와 같은 거동을 나타내며 폴리아미드계 섬유는 섬유 내에 양이온인 아민기를 갖고 있어 염색이 양호하였다. 반면, 염액의 산도가 너무 높을 경우에는 용해성이 낮아져 균염성이 떨어지고 섬유들의 촉감이

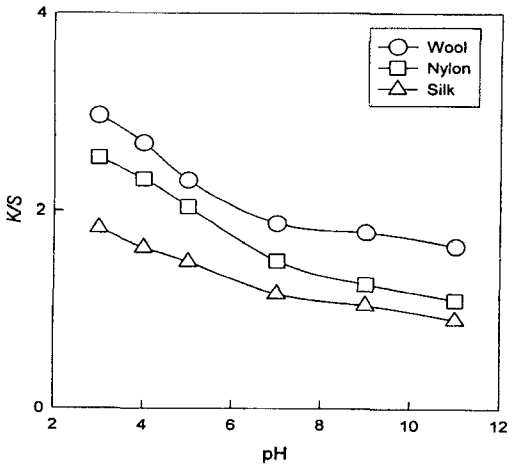

Fig. 7. Relationship between K/S values of polyamide fabrics and pH values of arrowroot extract(dyeing temperature ; 60℃, dyeing time:30min).

나 물성의 변화가 염려되므로 염액의 가장 적절한 pH는 4~5로 볼 수 있다. 따라서 본 실험에서는 pH 4의 염액으로 염색을 실시하였다.

Fig. 8은 60℃에서의 염색 속도 곡선을 나타낸 것으로서, 염색시간이 길어짐에 따라 3종류의 시료 모두 염착량이 증가하는데 wool을 제외하고는 초기 10분 동안 겉보기 염착량이 급격히 증대하고 있으며 30분이면 거의 평형에 도달하였다. 그러나 wool의 경우는 염색 시간이 경과함과 더불어 염착량의 증대도 완만하게 이루어졌다.

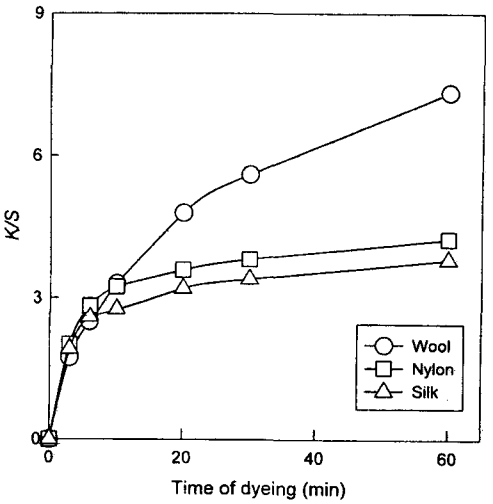

Fig. 8. Relationship between K/S values and time of dyeing of polyamide fabrics with arrowroot extract at 60℃.

Fig. 9는 염색 온도에 따른 염색성을 알아보기 위해 30~90℃범위에서 30분간 염색한 결과로 wool은 온도에 따라 염착량이 계속적으로 증가하였고, 나머지는 60℃까지는 염착량 증가를 보이지만 60℃이후부터는 염착량이 미소하게 증가하는 것을 알 수 있었다.

3.4 매염제에 따른 색상의 변화와 세탁성

칡뿌리 추출물의 매염제 종류에 따른 색 변화를 Table 2에 나타내었다. Table 2는 선·후매염법으로 염색한 후 L^*, a^*, b^* 값과 겉보기 표면 염착 농도(K/S)를 나타낸 것으로 표에서 보는 바와 같이 매염법에 따라 염색물의 염착 농도의 값에도

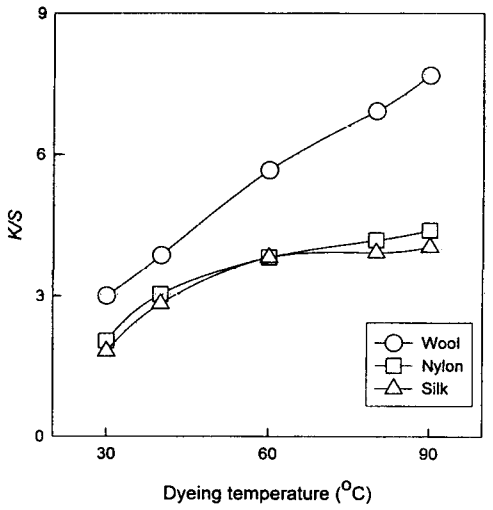

Fig. 9. Relationship between K/S values and dyeing temperature of polyamide fabrics with arrowroot extract (time of dyeing : 30min.)

차이가 있는데, wool은 후매염법에 의한 염착 농도가 높은 값을 나타냈으며 특히 Cr 후매염 처리에 의해 큰 값의 차이를 보였다. 반면 nylon의 경우는 Cr을 제외하고는 선매염법이 높은 값을, silk는 모두 비슷한 값을 보였는데 Sn 선매염과 Cr 후매염이 높은 값을 나타냈다. 전체적으로 L^*, a^*, b^*값을 볼 때 Al, Sn, Cr에 의해서는 같은 黃色系로 발색이 되며 Cu에 의해서는 茶色系로, Fe에 의해서는 黑茶色系로 발색이 되었는데, 이는 착체 형성에 의한 금속 특유의 색조로 발색했기 때문으로 여겨진다. 매염제는 피염물에 염료를 고착시키기 위해 사용되지만[16], 기술의 발달로 고착과 더불어 다양한 색상의 염색물을 얻기 위한 방법으로 매염제가 이용되고 있다.

Table 3은 각 시험포의 세탁에 대한 견뢰성을 세탁전후의 색차(ΔE^*_{ab})로 나타낸 것이다. 표에서 보는 바와 같이 무매염포가 더 견뢰한 경우도 있으나 대체로 매염처리에 의해 견뢰도가 향상되었

Table 2. Changes in color of polyamide fabrics by mordanting

Fabric		Pre-mordanting				Post-mordanting			
	Mordant	L^*	a^*	b^*	K/S	L^*	a^*	b^*	K/S
Wool	Non	72.69	-0.64	7.64	3.28	72.69	-0.64	7.64	3.28
	Al	72.83	-0.59	8.16	3.28	72.48	-0.54	8.35	3.31
	Cu	70.93	-2.25	7.94	3.45	68.90	-4.25	7.89	4.01
	Sn	74.21	-2.06	9.12	3.39	73.87	-1.91	10.99	3.96
	Fe	71.74	-1.06	10.53	4.16	64.75	-1.38	9.31	5.43
	Cr	64.09	1.99	18.28	4.63	59.06	6.26	39.70	12.53
Nylon	Non	76.97	-0.91	6.55	2.89	76.97	-0.91	6.55	2.89
	Al	77.14	-0.87	6.57	2.85	76.99	-0.86	6.26	2.48
	Cu	76.65	-0.79	7.36	3.03	76.59	-0.85	6.81	2.61
	Sn	76.79	-2.47	10.37	4.17	78.31	-2.23	8.11	2.80
	Fe	76.77	-0.85	7.43	3.03	76.52	-0.87	7.12	2.63
	Cr	75.20	-0.90	8.66	2.92	70.64	-0.41	23.50	4.84
Silk	Non	74.98	2.07	15.37	2.48	74.98	2.07	15.37	2.48
	Al	74.64	2.41	16.58	2.51	74.46	1.99	15.30	2.10
	Cu	73.58	2.44	16.12	2.52	72.18	0.32	14.77	2.28
	Sn	77.20	1.33	16.90	2.28	77.31	1.49	16.56	2.00
	Fe	73.84	1.76	15.20	2.60	67.65	1.37	12.23	2.82
	Cr	73.22	2.55	15.66	2.66	67.29	4.54	23.45	3.93

Concentration of mordanting agent($AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $K_2Cr_2O_7$, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$) : 0.5 %.

다. 직물의 종류에 따른 변화를 살펴보면, 섬유의 wool의 경우는 Sn을 처리한 매염포가 가장 견뢰한 반면 Cr 후매염에 의해서 견뢰도가 크게 떨어지는 것을 볼 수 있었고, nylon도 Cr 후매염을 제외하고는 견뢰성이 높아졌다. silk는 매염처리에 의해 전체적으로 견뢰하였으며 Fe후매염 처리에 의해 가장 견뢰한 것으로 나타났다.

Table 3. Effect of mordanting in the dyeing of wool, nylon, and silk with arrowroot extract on the wash fastness of the dyed samples

Fabric	Mordant	ΔE^*_{ab}	
		Pre-mordantig	Post-mordanting
Wool	Non	3.05	3.05
	Al	1.86	2.40
	Cu	3.77	5.04
	Sn	1.50	1.44
	Fe	7.92	4.18
	Cr	5.95	24.18
Nylon	Non	2.24	2.24
	Al	1.80	0.77
	Cu	1.63	0.73
	Sn	2.32	1.33
	Fe	2.39	0.88
	Cr	2.17	9.69
Silk	Non	8.18	8.18
	Al	6.82	4.36
	Cu	6.43	2.24
	Sn	4.64	3.15
	Fe	7.34	1.18
	Cr	7.19	8.64

4. 결 론

칡뿌리로부터 색소를 추출하여 적외부 및 자외가시부의 분광학적 특성을 검토하고 폴리아미드계 섬유(양모, 나이론 및 견)의 추출 처리조건에 따른 염색성, 매염처리에 따른 표면색 변화와 견뢰도를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 칡뿌리 색소의 추출량은 추출온도와 시간에 따라 증가하여 90℃와 120분에서 최대의 값을 나타내었고 250 및 300nm 부근에서 최대 흡수 파장이 나타났다. 또 이는 pH 값이 높아짐에 따라서 장파장 쪽으로 shift하였다.
2. 칡뿌리 색소는 중성이나 염기성보다 산성 염액에서 염착이 잘 이루어지는 음이온성 염료와 같은 거동을 나타내는데 wool을 제외하고 염색 속도는 30분이면 평형에 달하였으며 염색 온도도 60℃까지는 염착량이 증가하다가 그 이후에는 염착량 증가가 미소하였다.
3. 매염처리에 있어서 선매염법에 의하여 얻어진 염색물의 염착농도가 증가하였으며 Al, Sn, Cr의 경우는 黃色系로, Cu의 경우는 茶色系로, Fe의 경우는 黑茶色系로 나타났다. 세탁견뢰도는 wool과 nylon은 Cr 후매염에 의해 견뢰도가 크게 떨어졌으며 silk는 전체적으로 견뢰하였다.

감사의 글

이 논문은 1999년도 두뇌한국21사업 핵심분야에서 지원받아 수행한 연구임.

참고문헌

1. D.J. Hill, *Rev. Prog. Color.*, **27**, 18(1997).
2. 木村光雄, *染色工業*, **35**, 8(1987).
3. 坂川哲雄, 越田均, 中山隆幸, *染色工業*, **39**, 210(1991).
4. 赤土正美, "*染色・加工學*", p. 43(1980).
5. 신・약품식물학 연구회, "*신・약품 식물학*", 학창사, 서울, p.298(1992).
6. 김종원외, "*천연물 화학*", 영림사, 서울, p.217(1995).
7. 山崎青樹, "*草木染・糸染の基本*", 美術出版社, 東京, p.27(1993).
8. 임형탁, "*염료 식물*", 대원사, 서울, p.134(1996).
9. 木村光雄, "*伝統工芸染色技法の解説*", 色染社, 大阪, p.31(1991)
10. 寺村祐子, "*ウールの植物染色*", 文化出版社, 東京, p.66(1984).
11. 유혜자, 이혜자, 임재희, *한국의류학회지*, **22**,

469(1998).
12. 조경래, *한국의류학회지*, **15**, 281(1991).
13. ML Gulrajani, *Indian Textile J.*, **102**, 78 (1992).
14. J. B. Harborne, "*The Flavonoids*", Academic Press, New York, p.301(1975).
15. 林孝三, "*植物色素*", 養賢堂, 東京, p.12, p.129, p.177(1991).
16. 近藤一夫, "*染色の科學*", 建帛社, 東京, p.28 (1977).
17. 片山明, *染色工業*, **35**, 2(1987).
18. 辻啓一, "*緩衝液の選擇と應用*", 講談社, p.155 (1981).