

〈研究論文(學術)〉

천연염색에 관한 연구(4) - 황벽에 의한 견 염색 -

¹김혜인 · 엄성일* · 박수민

부산대학교 섬유공학과, * 기술표준원
(2001년 8월 16일 접수)

A Study on Natural Dyeing (4) - Dyeing of Silk Fabric with Amur cork tree Extract -

¹Hea-in Kim, Seong-il Eom*, and Soo-min Park

Dept. of Textile Eng. Pusan National University
* Agency for Technology and Standards, MOCIE

(Received August 16, 2001)

Abstract—Amur cork tree contains yellow natural basic dye largely used for dyeing on silk. Dyeabilities and fastnesses of the colorant on silk fabrics were investigated; According to dye concentration, pH, temperature, time of pre- and post- treatment of mordant, K/S values and fastnesses of the silk fabrics were examined.

As a results, K/S values of dyed silk fabrics were increased by pre- and post-treatment with chinese gallotannin. The optimum condition of chinese gallotannin pre-treatment was 0.15% concentration, pH 4, 70°C, and 45min, and that of post-treatment was 0.05% concentration, 60°C, and 30min. The wash fastness and the light fastness were enhanced to 4 grades and 2~3 grades.

1. 서 론

천연색소인 황벽은 단색성의 염기성염료이며 물에 대한 용해도가 높으므로 양쪽이온성으로 분자 내에 염기성염료에 대한 염착좌석을 지닌 견에는 비교적 염색이 용이하다고 알려져 있다. 또한 견은 수중 팽윤상태에서 약 50Å의 분자간 공극을 가지므로 염료가 섬유내부까지 쉽게 침투할 수 있고 마이크로피브릴의 다층구조로 이뤄져 있으므로 가시광선의 광학적 현상을 복잡하게 해서 난반사를 증대시키므로 그 색채가 선명하고 깊이가 있으며 안정감이 있는 색상을 나타낸다.

그러나 황벽에 의한 견의 염색에서 다른 연구자들의 이전 연구결과^{1~5)}를 보면 다량의 염재량을 투입하여 추출한 염액에서 염색한 경우에도 K/S값이 0.5~2.5 정도로 전반적으로 색상농도가 낮고 매염제에 의한 농색화 효과도 미미하거나 오히려 저하시키는 결과를 가져오므로 이렇게 낮은 농도에서 각종의 견뢰도 향상은 불가능하며 또한 가능하더라도 의미가 없을 것으로 판단되므로 다른 조제나 약제 처리에 의한 전반적인 색상농도의 향상에 관한 연구가 선행되어야 할 것으로 생각⁶⁾되고 있다. 현재 황벽에 의한 견염색에서 농색화를 위해 이용되고 있는 방법은 과다량의 염재를 사용하던 염료와 섬유의 친화력이 낮은 경우 반복염색을 하는데 이들은 번거롭고 또한 반복염색과정에서는 이염현상과 함께 비경제적인 단점을 가지고 있다.

¹Corresponding author. Tel. : +82-513-510-2153 ; Fax. : +82-51-512-8175 ; e-mail : dasomheain@hanmail.net

일반적으로 견은 광택이 뛰어나고 촉감도 좋으나 내구성이 좋지 못하고 관리가 어려우며 일광에 오래 노출되면 황변되므로 사용이 제한되고 있다. 또한 곰팡이나 좀벌레 등의 침해는 크게 받지 않으나 인체에서 분비되는 땀의 성분 중에 sebum이라는 지방성분이 견에 흡수되어 오래되면 얼룩이 생겨서 잘 지워지지 않으므로 피부에 접촉하는 의류의 경우는 자주 세탁하여야 한다. 그러나 견에 사용되는 염료의 대부분은 염색견뢰도가 좋지 않아서 물세탁으로는 그 품위를 유지하기가 어려워서 드라이클리닝을 하여야 함^{7,8)}으로 피부접촉의류 (skin-contact apparel)로서의 많은 장점이 있음에도 일상복으로 이용하기에는 어려움이 많다. 게다가 다른 섬유와의 혼방이나 교직이나 사용 중에 부분적인 오염물의 제거 등 실용면의 확대 등을 위해서 세탁견뢰도는 필요한 측면이지만 천연염색에서 이에 대한 연구는 전무한 상태에 있다.

황벽 염색된 견을 부분적으로 비버 빨거나 세탁하면 뿌옇게 변색이 일어나면서 염착된 염료의 거의 대부분이 탈색되므로 일상복으로 사용하게 되면 관리가 매우 까다로운 단점이 남는다. 이에 비해서 낮은 일광견뢰도 향상을 위한 연구는 실용성의 확대를 위해서 선행되어 왔는데 그 결과를 보면, 염색시료의 색상농도는 낮으나 황산철이나 초산구리에 의한 선, 후 매염으로 각각 3급, 2.5급으로 향상된 결과⁶⁾와 황벽에 의한 견의 염색에서 염색조건에 따른 염색물의 내광성과 반복염색이 일광견뢰도에 미치는 효과를 검토하여 초산 크롬에 의한 선매염으로 광조사 전후의 색차가 다른 처리시료에 비해서 낮은 결과를 보고하면서 일광견뢰도 증대의 가능성⁵⁾ 등이 보고되고 있다.

따라서 본 연구에서는 견에 대한 황벽염색에서 먼저 1회 염색에서 농색화 및 견뢰염색조건에 대해서 알아보기 위하여 아세트산용 염법을 도입하여 염색하면서 금속 선, 후매염하여 이에 따른 색상이나 견뢰도의 변화를 조사해보고 또한 탄닌산과 토주석 처리의 조건에 따른 염착량 및 고착량의 변화를 조사하여 내견뢰성의 농색화 염색의 가능성을 알아봄으로써 실용화에의 접근을 시도해보고자 하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 염재

2.1.1 시 료

시료는 견직물을 사용하였으며 시료의 특성은

Table 1과 같다.

Table 1. Characteristics of silk fabrics

Fabric	Weave	Density (warp × weft/5cm)	Yarn counts		Weight (g/m ²)
			warp	weft	
silk	plain	295×195	50d	65d	66.30

2.1.2 시 약

초산알루미늄, 초산구리, 염화주석, 황산니켈, 초산크롬, 황산철, 토주석, 탄닌산 (M_w=1701.6, Aldrich) 등은 시약 1급을 사용하였다.

2.1.3 염재 및 약재

황벽은 견재상에서 구입하여 사용하였다.

2.2 황벽색소의 추출 및 농축액제조

황벽 30배량의 메탄올을 가하여 reflux condenser에서 60분 추출하고 여과한 다음 3회 반복 추출하여 얻어진 추출액을 합해서 감압농축함으로써 염재 2배량의 농축액을 제조하였다.

2.3 황벽에 의한 견염색

2.3.1 염욕조건의 변화

일반적인 염기성 염료의 염색법 중 아세트산용 염법을 도입하여 염액의 조건을 변화시켜 염색하였다. 염법1(DM1)은 다른 조제를 첨가하지 않고 농축액을 적정농도로 희석하여 이를 염액으로 하여 염색하였고 염법2(DM2)는 염색초기에 초산을 2% 첨가하여 염색하였으며 염법3(DM3)은 염색초기에 초산을 2% 첨가하여 염색한 후 염색의 마지막 15분에 5% 탄산나트륨을 첨가하여 염색하였다.

2.3.2 매 염

2.3.2.1 금속매염

5% owf의 초산알루미늄, 초산구리, 염화주석, 황산니켈, 초산크롬, 황산철 등의 각종 금속 매염제로 40℃에서 60분 선, 후매염하였다.

2.3.2.2 탄닌처리

소정농도의 탄닌수용액으로 일정온도에서 일정시간 처리한 다음, 토주석 수용액에서 고착처리하였다.

2.3.3 염 색

본 실험에서 제조된 황벽 농축액 2ml/ℓ 농도의

염욕에서 욕비 1:50으로 80℃에서 60분간 항은 염색하였다.

2.4 흡진율

염색전(A₀)과 후(A) 염액의 흡광도를 UV/Vis spectrophotometer(UV-1601, Shimadzu, Japan)를 이용하여 측정된 다음, 다음의 식에 따라 흡진율을 구하였다.

$$Exhaust\ ratio(\%) = \frac{(A_0 - A)}{A_0} \times 100$$

2.5 염착량 및 고착량의 측정

각 조건에서 염색된 염색시료 및 세탁시료의 표면색농도(K/S value)를 분광광도계(Macbeth Color-Eye, 700A, USA)에 의해서 λ_{max}에서 측정하여 염착량 및 고착량으로 하였다. 이때 염색시료의 세탁은 KS K 0640 A-1법에 준하여 실험하였다.

2.6. 염색견뢰도 측정

세탁견뢰도는 Launder-O-meter를 이용하여 KS K 0640 A-1법에 준하여 실험하였으며 땀견뢰도는 perspirometer를 이용하여 KS K 0715에 준하여 실험하였고 습마찰견뢰도는 crock meter를 이용하여 KS K 0650에 준하여 실험하였으며 일광견뢰도는 카본아크법으로 KS K 0700에 준하여 실험하였다. 또한 드라이클리닝 견뢰도는 KS K 0644에 준하여 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 염욕조건의 변화에 따른 염착량의 변화

황벽에 의한 건의 염색에서 농색화에 적당한 염욕조건을 알아보기 위하여, 염색의 초기에 산을 넣고 염색의 마지막에 알칼리를 넣어서 염료의 염착을 완료시키는 방법을 단계적으로 도입하여 염욕의 pH를 변화시키면서 염색하였다. Fig. 1은 염욕의 조건을 변화시켜 염색한 황벽염색 건의 각 파장별 염착량 및 고착량의 변화를 나타낸 것이다.

염착량의 변화를 보면 염욕의 조건에 관계없이 λ_{max}가 430nm에서 나타난 것으로 보아 염욕의 조건 변화에 따른 염색시료의 색상변화는 없음을 알 수 있고, 염색초기에 2%owf의 초산을 첨가하고 염색의 마지막에 5%owf의 탄산나트륨을 첨가하

여 염색한 경우(DM3)가 추출물에서 그대로 염색한 경우(DM1)나 염색의 초기에 산을 첨가한 경우(DM2)보다 향상된 K/S값을 나타내어 다른 조건에 비해서 농색화 염색에 효과적인 염욕인 것을 알 수 있었다.

일반적으로 천연염료는 초기 염착속도가 매우 빨라서 염색시작 5분 이내에 대부분의 염착이 완료되므로 표면 염색 및 염반이 일어나기 쉽다. 그러나 DM3의 염법으로 염색하게 되면, 초기에 첨가된 산이 섬유 염착좌석을 두고 황벽색소와 경쟁하여 균염시키고 이후에 염색의 마지막에 첨가된 알칼리에 의해서 황벽색소의 염착이 완료되어 균염이나 농색화 염색에 유리한 것으로 생각된다.

고착량을 보면 염색의 초기에 산을 첨가하고 염색의 마지막에 알칼리를 첨가하여 흡진을 완료시킨 경우(DM3)가 다른 염욕의 조건에서 염색된 경우보다 다소 높은 K/S값을 나타낸 것으로서 DM3의 염색법이 농색화 염색에 효과적인 염욕변화인 것을 알 수 있었다. 그러나 고착량을 보면 DM3의 경우가 다른 염욕의 조건에 비해서 다소 높은 값을 나타내고 있으나 그 차이가 미미한 것을 볼 수 있다. 따라서 내견뢰성 즉 고착량의 증대를 위해서는 염욕의 변화 이외에 다른 전, 후처리가 필요할 것으로 생각된다.

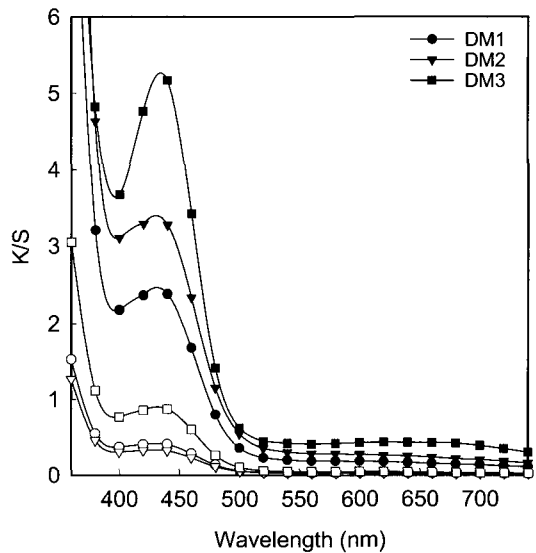


Fig. 1. Change of K/S values of silk fabrics dyed with amur cork tree extract by various dyeing methods (DM1~3)(●▼■ : absorbed, ○▽□ : fixed).

3.2 황벽염재량 변화에 따른 염착량의 변화

일반적으로 천연염료는 대부분의 경우 흡진율이 낮아서 염료의 손실이 크고 염색물이 담색이므로 농색염색을 위해서는 반복염색이나 과량의 염재를 사용하여야 염착량을 높일 수 있는 특성이 있다. 따라서 경제적인 염액의 농도를 결정하기 위하여 추출액 1ℓ 내의 염재량을 1, 10, 15, 20, 30, 40, 50g으로 변화시켜 황벽색소를 추출한 염액에서 염색하여 흡진율과 염착량을 비교하였다.

Fig. 2를 보면 흡진율은 추출액의 농도 증가와 함께 황벽 10g까지는 증가하다가 이후에는 감소하였으며 염착량은 황벽 10g 이후에 그 증가율이 저하됨을 알 수 있었다. 그래서 흡진율이 감소하기 시작하면서 K/S값의 증가율이 감소되는 10g을 경제적인 염재량으로 결정하였다.

따라서 이후의 염색조건에 염액농도의 기본조건으로 설정하여 3.1의 DM3의 방법으로 염색하면서 고착량의 증가를 위한 각종의 전, 후처리법을 조사하였다.

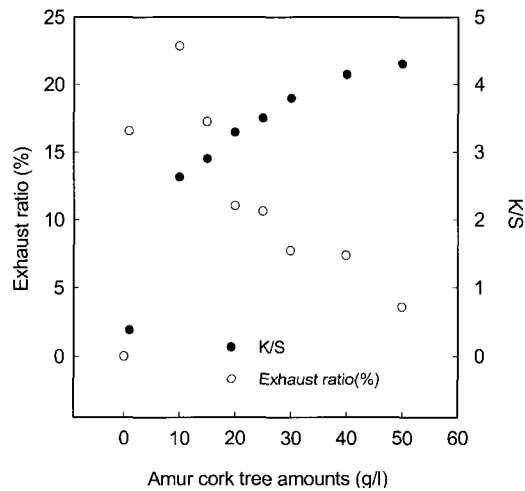


Fig. 2. Exhaust ratio and K/S values of silk fabrics dyed at various concentrations of amur cork tree extract.

3.3 금속매염에 따른 염색성

Fig. 3은 각종의 금속 전, 후매염에 따른 황벽염색건의 염착량 및 고착량을 나타낸 것이다.

먼저 각종 금속매염한 황벽염색건의 색상을 보면, 미처리에 비해서 Al 매염은 밝은 금속성의 yellow, Sn 매염은 부드러운 yellow, Cu 매염은 약간의 녹색을 띤 yellow, Fe 매염의 경우는 탁한

yellow로 색의 느낌만 다를 뿐 금속매염에 의한 색상의 변화는 볼 수 없었다. 염착량은 선매염의 경우가 후매염에 비해서 염착량의 증대에 효과적이었으며, 후매염의 경우는 매염제의 종류에 관계 없이 미처리에 비해서 오히려 낮은 K/S값을 나타내었는데 이것은 견에 대한 결합력이 낮은 황벽색소가 후매염의 과정에 탈락되어 나타난 결과라고 생각된다. 그러나 고착량은 매염제의 종류나 매염 방법에 관계없이 미처리만큼 낮은 값을 나타내었다. 이것은 염기성염료인 황벽색소가 금속매염제와 복합체 형성능력을 갖지 못하므로 염색의 과정에서 섬유와 약한 이온적 결합을 하거나 흡진상태로 부착되어 있다가 세탁의 과정에서 탈착을 일으키기 때문이라고 생각된다.

이상으로부터 황벽에 의한 견의 염색에서 금속매염처리로 색상의 느낌이 다른 염색물의 제조는 할 수 있지만 내건뢰성의 농색화를 위한 조건은 아니라는 것을 알 수 있었다.

또한 본 논문에는 언급하지 않았으나 저자⁹⁾등이 황벽염색에서 견의 개질과 천연염색에 이용되는 각종의 전처리를 하여 염착량 및 고착량의 변화를 조사한 결과, MMA(메틸메타크릴레이트)를 견에 그래프트 공중합시킨 경우 염착량의 증대는 볼 수 없었으나 고착량이 미처리에 비해서 2배 이상 향상된 결과를 얻을 수 있었다. 또한 각종의 전처리의 경우에는 탄닌을 전, 후처리한 다음 토주석 고착처리한 경우에 염착량과 고착량이 향상된 결과를 얻을 수 있었다. 탄닌처리 조건을 변화시켜 황

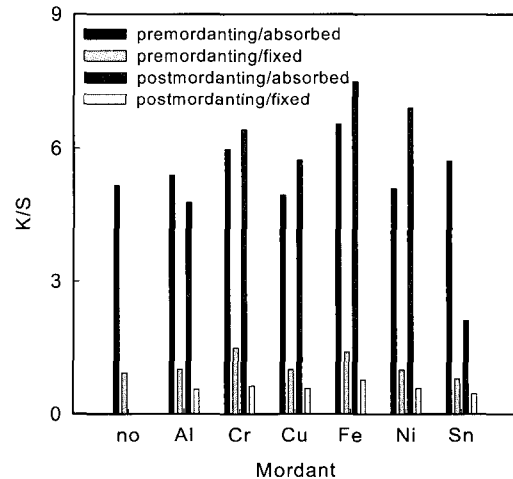


Fig. 3. K/S values of silk fabrics dyed with amur cork tree extract and mordanted with various metal mordants.

벽염색견의 염착량 및 고착량의 변화를 조사함으로써 내건뢰성의 농색화 염색의 가능성을 조사해 보았다.

3.4 탄닌처리 조건의 변화에 따른 염색성

견에 대한 폴리페놀성 탄닌의 흡착은 탄닌의 수산기와 견의 케토이미드기나 말단 아미노기, 이미노기, 아마이드기 사이의 수소결합¹⁰⁾, 탄닌의 페놀레이트 음이온과 견의 양이온성 사이트사이의 이온결합¹¹⁾, 탄닌 폴리페놀의 산화로 형성된 퀴논과 견의 친핵성기 즉 아미노기, 티올기, 하이드록실기 사이의 공유결합¹²⁾ 및 탄닌의 방향족환과 견의 소수기 부분간의 소수기적 상호작용¹³⁾ 등 4가지 상호작용력에 의해서 견직물을 증량시킬 만큼의 많은 양이 강하게 흡착된다. 이렇게 견이 탄닌처리되면 미결정이 부분적으로 와해되면서 결정화도 및 배향도가 저하되고 이후의 염색과정에 염료의 침투나 확산이 용이한 구조를 갖게 되는 것으로 생각된다.

3.4.1 탄닌 전처리 농도의 변화

Fig. 4는 탄닌처리 농도를 0.02, 0.05, 0.1, 0.15, 0.3% 로 변화시켜 80°C에서 30분 처리한 황벽염색견의 탄닌처리후의 탄닌부착량(T_{ad}), 염착량(absorbed)과 고착량(fixed)의 변화를 나타낸 것이다.

그림에서 보면 염착량은 탄닌처리농도 0.15%까지는 증가하다가 그 이후에는 증가율이 둔화되는 것을 볼 수 있었다. 고착량은 탄닌 미처리의 경우는 세탁의 과정에 거의 대부분의 염료가 탈락되지만 탄닌처리 농도의 증가와 함께 고착량이 증대하다가 0.15% 이후에는 거의 일정한 값을 나타내었다.

미처리 견과 황벽색소는 이온결합에 의해서 결합하는데 이들 사이에 형성된 결합력은 매우 미미하여 기계적 마찰을 받거나 물 속에 들어가면 염착되었던 염료가 해리되면서 쉽게 탈착을 일으키는 것으로 생각된다. 그러나 염색전에 탄닌처리를 하면 견 표면에 비수용성의 거대 탄닌 복합체가 형성되고 또한 물리 구조적으로는 탄닌처리에 의해서 비결정영역이 증대되면서 염료의 확산이 내부까지 더욱 용이하게 되면서 동시에 알칼로이드계인 황벽색소와 견표면의 탄닌이 불용성의 복합체를 형성하면서 섬유에의 친화성이 증대하기 때문으로 생각된다. 즉 견섬유는 물속에서 음으로 대전하는데 탄닌이 흡착됨으로써 하전량이 더 커지게 되고 따라서 물속에서 양으로 대전하는 황벽색소로 염색하는 경우 염료의 양이온과 탄닌의 음

이온간에 정전기력과 Lewis acid-base 상호작용력이 형성되어 결합력이 증대하면서 염착량 및 고착량이 증대하는 것으로 생각된다.

그러나 탄닌 처리용의 농도 증가와 함께 부착량이 증대하여 많은 양이 부착되더라도 염착좌석을 증대시키지는 못해서 0.15% 보다 높은 농도에서는 염착량이나 고착량을 더 이상 증대시키지 않는 것으로 생각된다. 탄닌 부착량은 처리용 농도의 증가와 함께 증가하지만 이렇게 견에 도입된 탄닌 부착량이 증가하여도 이들 변화가, 염착좌석과는 무관하여서 고농도 처리에서 견섬유의 탄닌처리에 의한 증량은 가능하지만 본 실험의 경우 처리용의 농도가 0.15% 이상이 되면 염착량이나 고착량의 증대는 나타나지 않는 것으로 생각된다.

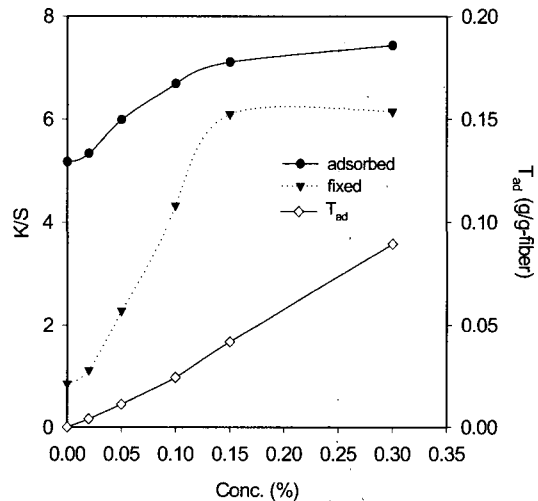


Fig. 4. K/S values and tannin adsorption amount (T_{ad}) of silk fabrics treated at various concentrations of tannin and dyed with amur cork tree extract.

3.4.2 탄닌 전처리 온도와 시간의 변화

Fig. 5는 탄닌 처리농도 0.15%에서 탄닌처리 온도를 60, 70, 80, 90°C로 변화시키면서 각 온도에서 처리시간의 변화에 따른 염착량 및 고착량의 변화를 나타낸 것이다.

탄닌처리 온도 변화에 따른 탄닌부착량(Table 2)과 함께 염착량 및 고착량의 변화를 살펴보면, 처리시간 5분에는 탄닌부착량이 많은 80°C 처리의 경우가 염착량이나 고착량이 높게 나타났는데 이것은 단시간처리에서는 저온처리에 비해 고온처리의 경우가 탄닌분자의 침투와 확산이 용이해서 탄닌 부착량이 많아지므로 황벽색소의 고착량 증대

에 유리한 것으로 생각된다. 그러나 처리시간이 길어지게 되면 탄닌부착량이 가장 높은 60℃보다도 70℃에서 처리한 경우가 높은 염착량을 나타내는데 이것은 황벽염색 조건이 탄닌의 탈착이 일어나는 80℃이어서 나타난 현상¹⁴⁾으로 생각된다. 이러한 염색의 과정에 탄닌의 탈착은 모든 전처리 시료에서 나타날 것으로 생각되지만 그 처리온도가 다소 낮은 60℃ 처리건의 경우가 탈착량이 다른 조건에 비해서 상대적으로 많이 발생하여 70℃와 80℃보다 그 차이는 작지만 낮은 염착량과 고착량을 나타내는 것으로 생각된다.

따라서 염착량과 고착량의 높은 증대를 위해서는 70℃에서 45분이상 처리하여야 할 것으로 생각된다.

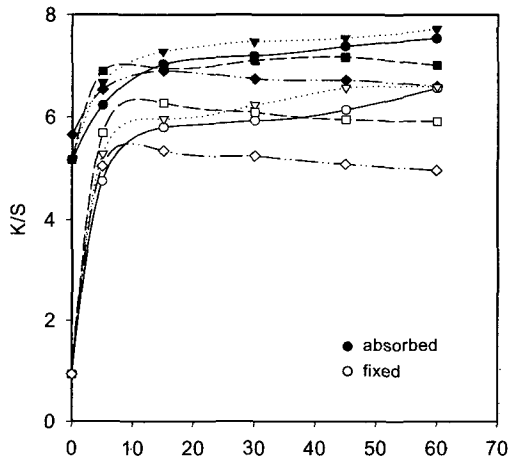


Fig. 5. K/S values of silk fabrics treated with tannin at various temperatures and dyed with amur cork tree extract (●, ○ : 60℃, ▼, ▽ : 70℃, ■, □ : 80℃, ◆, ◇ : 90℃).

Table 2. Absorbed tannin amounts on silk fabrics treated with tannin at various temperatures and dyed with amur cork tree extract

Time(min)	T _{ad} (g/g-fiber)			
	60℃	70℃	80℃	90℃
5	0.0231	0.0248	0.0308	0.0212
15	0.0400	0.0413	0.0376	0.0287
30	0.0495	0.0449	0.0400	0.0292
45	0.0533	0.0508	0.0416	0.0287
60	0.0573	0.0529	0.0401	0.0297

3.4.3 탄닌 전처리 pH의 변화

Fig. 6은 탄닌 처리농도 0.15%로 70℃에서 45분 처리하는 과정에 처리욕의 pH 변화에 따른 탄닌 부착량, 염착량 및 고착량의 변화를 나타낸 것이다.

그림에서 보면 염착량은 탄닌의 부착량이 높은 산성영역의 경우가 높은 값을 나타내었으며 건의 등전점인 pH 5를 중심으로 탄닌처리조건이 알칼리영역으로 갈수록 서서히 감소되었다. 이러한 처리욕의 pH 변화에 따른 탄닌부착량의 변화와 유사한 거동은 고착량에서 더욱 뚜렷하게 나타났으며 이로써 탄닌과 건 사이의 상호작용력 형성이 유리한 산성영역일수록 높은 고착량을 나타내고 건의 등전점을 중심으로 그 이상의 알칼리영역에서는 탄닌의 비활성화와 카르복실기의 해리에 의한 탄닌과의 사이에 전기적 반발력 형성 등으로 탄닌의 부착량이 적어서 알칼리성이 커질수록 황벽색소의 고착량은 저하되어 탄닌이 거의 부착되지 않은 pH 10의 경우는 대부분의 염착염료가 세탁과정에 탈착되는 것을 볼 수 있었다.

이상의 결과로부터 보면 산성일수록 높은 염착량과 고착량을 나타내지만 강산성영역에서 건을 처리하면 태손상 등 물리적 성질의 저하가 나타날 수 있으므로 탄닌전처리는 pH4가 적당할 것으로 생각된다.

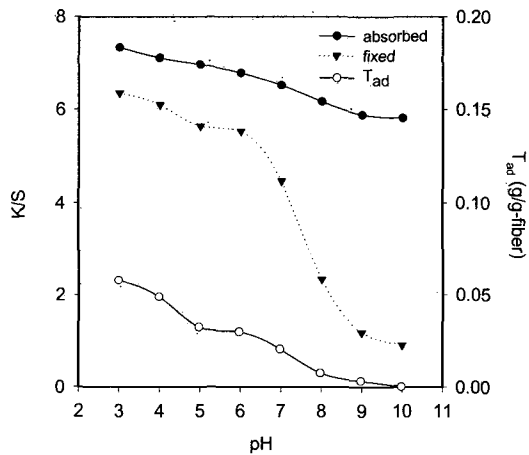


Fig. 6. K/S values and tannin adsorption amount (T_{ad}) of silk fabrics treated with tannin at various pH and dyed with amur cork tree extract.

3.4.4 탄닌 후처리 농도의 변화

Fig. 7은 탄닌 후처리의 농도를 변화시켜 60℃

에서 30분간 후처리만을 한 황벽염색견의 염착량 및 고착량의 변화를 나타낸 것이다.

그림에서 보면 미처리에 비해 낮은 염착량을 나타내었으며 탄닌 후처리 농도가 높을수록 염착된 염료의 탈착량이 높아졌다. 이것은 탄닌-염기성염료의 복합체가 과량의 탄닌수용액이나 물에 의해 용해하기 때문¹⁵⁾으로 탄닌 후처리의 과정에 황벽색소가 탈락되어 나타난 결과라고 생각된다. 반면에 고착량은 탄닌 후처리용의 농도와 함께 증가해서 다소 높은 농도인 0.3%의 경우는 거의 탈착이 일어나지 않음을 알 수 있었다. 그러나 0.3%는 탄닌후처리만을 하는 경우는 황벽염색견이 Yellow 이므로 색상의 변화를 느낄 수 없으나 탄닌전처리와 병행하게 되면 염색시료의 갈변화가 나타날 것으로 생각되므로 전처리와 병행할 경우에는 0.05~0.1% 농도에서의 처리만으로도 충분한 고착효과를 나타낼 수 있을 것으로 생각된다.

이러한 탄닌 전처리나 후처리에 의한 고착량의 증대는 탄닌처리로 탄닌-염료-탄닌의 거대불용성의 복합체를 섬유위에 형성함으로써 염료의 확산속도를 저하시켜 염료의 이염성이 감소된 결과라고 생각된다.

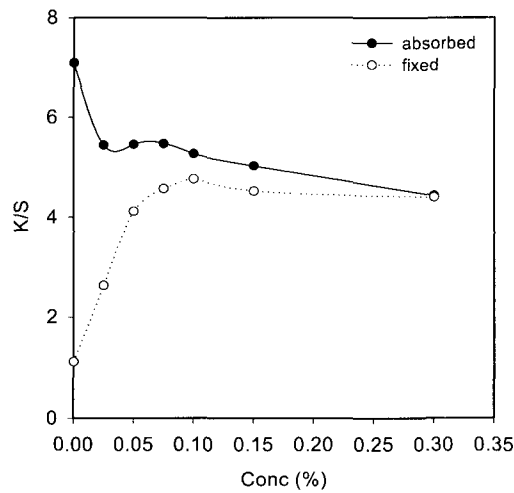


Fig. 7. K/S values of silk fabrics dyed with amur cork tree extract and post-treated with tannin at various concentrations.

3.4.5 탄닌 전·후처리 황벽염색견의 반사율

Fig. 8은 0.15% 탄닌 수용액으로 pH 4, 70°C에서 45분 처리하고 황벽염색한 다음 0.5% 탄닌수용액에서 후처리하여 황벽염색한 견 및 미처리견의 각 파장별 염착량 및 고착량의 변화를 나타낸

것이다.

그림에서 보면 먼저 염착량의 경우 탄닌처리유무에 따른 염색시료의 각 파장별 K/S값의 변화가 없는 것으로 보아서 탄닌 전, 후처리에 의한 황벽염색시료의 색상변화는 없음을 알 수 있다. 또한 미처리의 경우 고착량을 보면 염착량의 대부분이 탈착되어 매우 낮은 값을 나타내고 있으나 이러한 미처리 시료에서 보여진 탈착이 탄닌 전, 후처리로 크게 감소되어 염착염료의 탈착이 크게 감소되었음을 알 수 있다. 따라서 황벽에 의한 견의 염색에서 내견뢰성의 농색염색에 수용성의 거대분자인 탄닌(Chinese gallotannin)처리가 효과적임을 알 수 있었다.

견에 처리된 탄닌은 처리 후 건조의 과정에 공기 중에 노출되면 섬유 표면의 탄닌이 광산화하여 오르소퀴논이나 페녹실라디칼을 형성하고 이후 커플링반응으로 견 표면에 거대한 비수용성의 복합체를 형성함으로써 견의 표면은 보다 많은 극성기를 지니게 되고 따라서 수용액내에서 미처리 견보다 큰 δ⁻성을 띄게 되어 황벽색소인 염기성의 베르베린을 정전기력과 루이스 산-염기 상호작용력에 의해 흡착할 것으로 생각된다^{16,17)}.

여기에 다시 탄닌 후처리를 하면 흡착된 염료 위에 탄닌이 흡착되어 이후의 건조과정에 다시 광산화되면서 견 표면에 불용의 탄닌-염료-탄닌의 거대 불용성 화합물을 형성함으로써 내견뢰성을 지닌 농색의 염색이 이루어지는 것으로 생각된다¹³⁾. 또한 탄닌과 베르베린 복합체의 잔존하는 물에 대

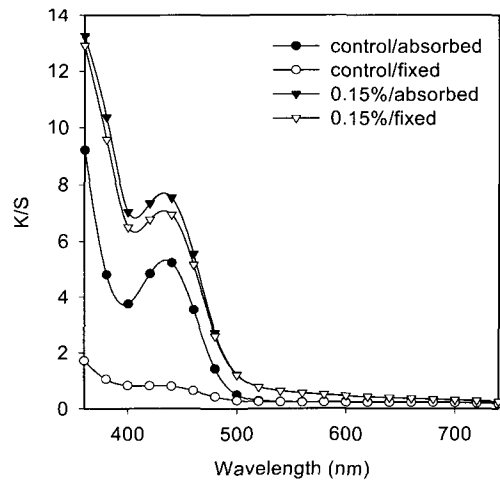


Fig. 8. Changes of K/S values of silk fabrics pre-treated with tannin, dyed with amur cork tree extract and post-treated with tannin.

한 용해성은 탄닌 처리 이후의 각 단계에서의 토주석 처리로 불용성의 복합체형성¹¹⁾을 완료하여 불용화시킨 결과라고 생각된다.

3.5 탄닌 전, 후처리 견의 각종 염색견뢰도

Table 3은 이상의 실험으로부터 최적의 염색조건에서 염색된 황벽염색견(Control) 및 탄닌 전, 후처리된 황벽염색견(Tannin treated)의 염색견뢰도를 나타낸 것이다.

본 실험의 경우 염욕조건을 변화시켜 염색하는 것만으로도 이전의 결과^{2,5,10)}에 비해서는 향상된 견뢰도를 얻을 수 있었다. 또한 탄닌 전, 후처리로 세탁견뢰도의 경우는 미처리의 경우 1급 이하이었던 것이 4급으로 매우 향상된 결과를 나타내었으며 일광견뢰도의 경우도 미처리의 경우 1급보다 다소 높은 2~3급으로 향상된 결과를 나타내었다. 목적에 따라서는 일상생활에서 겉옷으로 연속착용하는 경우 이외에는 2~3급의 일광견뢰도 만으로도 실용화에 문제가 없을 것으로 생각된다.

이러한 탄닌 전, 후처리에 의한 일광견뢰도의 향상은 섬유 표면에서 형성된 염료-탄닌-토주석의 복합체가 세탁의 과정에서는 염료의 확산을 방지하고 일광하에서는 광에너지를 분산⁶⁾시키는 효과에 의해서 견뢰도를 상승시킨 결과로 생각된다.

Table 3. Dyeing fastness of silk fabrics pre-treated with tannin, dyed with amur cork tree and post-treated with tannin

Fastness		Control	Treated	
Light		1	2~3	
Dry cleaning	shade	4	4~5	
	stain	silk	4	
		cotton	4	4~5
Washing	shade	<1	4	
	stain	silk	2~3	3~4
		cotton	4	4
Rubbing	dry	4	4~5	
	wet	3~4	4~5	
Pirspiration	acid	3~4	4~5	
	alkali	3~4	4~5	

4. 결 론

황벽에 의한 견의 염색에서 내견뢰성의 농색화 염색조건을 검토해 본 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 황벽염색 과정에 염색초기에 2%owf의 초산을 첨가하고 염색의 마지막에 5%owf의 탄산나트륨을 첨가하여 염색하는 방법으로 염착량을 증대시킬 수 있었다.
2. 0.15% 탄닌 수용액으로 pH4, 70℃에서 45분 탄닌 전처리하여 염색한 다음 0.5% 탄닌수용액에서 후처리하는 경우 가장 우수한 내견뢰성 농색을 얻을 수 있었다.
3. 탄닌 전, 후처리 및 염욕의 조건변화로부터 염착량은 미처리의 2배 이상 향상된 K/S값을 얻을 수 있었으며 고착량은 미처리의 5배 이상 향상된 결과를 얻을 수 있었다.
4. 세탁견뢰도는 미처리의 경우 1급 이하이었던 것이 탄닌 전, 후처리로 4급, 일광견뢰도는 1급이었던 것이 2~3급으로 향상된 결과를 얻을 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2000년도 두뇌한국21사업 핵심분야에서 지원 받아 수행된 논문임.

참고문헌

1. S. W. Nam, "Studies on modernization of dyeing method with traditional natural dyes", Ministry of Science & Technology, 420(1995).
2. H. O. So, "A study of extracting of the coloring matters and standardizing of the dyeing conditions about the vegetable natural dyestuffs", Ministry of Science & Technology, 50(1995).
3. B. H. Kim and S. S. Cho, *J. Kor. Soc. of Dyers and Finishers*, 8(1), 26(1996).
4. K. S. Kim, *建國技術研究論文誌*, 24, 215(1999)
5. K. R. Cho and M. J. Kang, *J. Kor. Soc. of Dyers and Finishers*, 12(4), 13(2000).
6. J. P. Kim, "천연염색의 색상다양화 및 염색물의 견뢰도 향상 기술의 개발", 산업자원부, 191(2000).
7. N. Hollen, J. Saddler, A. L. Langford, and S.

- J. Kadolph, *Textiles*, Macmillan Publishing Co., 62(1988).
8. M. L. Gulrajani, "Chemical Processing of Silk", Indian Institute of Technology, 97 (1993).
9. S. M. Park, "천연염색의 색상다양화 및 염색 물의 건뢰도 향상 기술의 개발", 산업자원부, 507(2000)
10. E. Haslam, *Biochem.J.*, **139**, 285(1974)
11. W. D. Loomis, *Methods Enzymol*, **31**, 528 (1974)
12. E. Haslam, *Recent Adv. Phytochem*, **12**, 475(1979)
13. A. E. Hagerman and L. G. Butler, *J. Agric. Food Chem.*, **28**, 947(1980)
14. I. Y. Kim, *J. Kor. Soc. of Dyers and Finishers*, **6**(4), 62(1994)
15. 林孝三, "植物色素", 198(1980).
16. E. R. Trotman, "Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibers", 392(1975).
17. G. J. Smith, I. J. Miller, V. Daniels and A. J. Smith, *JSDC*, **113**, 124(1997).