

아연 매염제를 이용한 뽕잎, 커피 천연염재의 염색특성

The Characteristic of Natural Dyeing with Mulberry Leaf and Coffee Powder using Zinc Mordant

*Corresponding author

Jaehoon Ko
ellafiz@kitech.re.kr

이종관, 고재훈^{1*}

플러스 A 아카데미, ¹한국생산기술연구원

Jonggwan Lee and Jaehoon Ko^{1*}

Plus A Academy, Seoul, Korea

¹Korea Institute of Industrial Technology, Ansan, Korea

Received_December 15, 2015

Revised_January 12, 2016

Accepted_March 29, 2016

Textile Coloration and Finishing

TCF 28-2/2016-6/118-123

©2016 The Korean Society of
Dyers and Finishers

Abstract The use of natural organic dyes obtained from renewable resources such as plants and trees has the potential for not only preserving petrochemicals but also all-endangered environment for coming next generations. In spite of inferior fastness, natural dyes can be employed in the colouration of natural as well as synthetic fibers. Recently, the potentiality of using natural dyes in colouration with additional UV-protection and antimicrobial properties has been reported. This study is aimed to investigate the effect of Zinc compounds compared to another metallic compounds as mordants on the dyeing properties of natural dye extracted from mulberry leaves and coffee. In this study, the results showed Zinc compounds was expose that is more similar than other mordants in washing fastness through a repeated experiment. Also, Zinc is the environmental impact is less material compared with other mordants, essential edibility minerals ingredient that is necessary in human body.

Keywords natural dyes, zinc mordant, mordant dyeing, mulberry leaf, coffee, environment impact

1. 서 론

근래 환경에 대한 관심이 높아지고 일부 합성염료가 인체에 유해하다는 것이 알려지면서 천연염료가 새롭게 부각되고 있다¹⁻⁵⁾. 이에 천연염색을 경험과 손맛에 의존하여 접근했던 염색 전문가들도 지금은 다양한 실험을 통해 과학적으로 접근하고 있다.

Zn(아연)은 현재 많이 알려져 있는 매염제인 Al, Fe, Cu, Cr, Co, Sn 중에서 Al과 Sn을 제외한 매염제와 주기율표 상 동일한 주기에 속해 있고 매염 메커니즘이 다른 금속화합물과 유사하며 매염 시 배수의 오염 허용 농도도 Fe(철)와 더불어 높은 수준이어서 매염제로 활용 가치가 높을 것으로 판단하여, Zn(아연)을 매염제⁶⁻⁸⁾

로 사용하는 천연염색에 대한 연구를 진행하였다. 또한 Zn(아연)은 친환경적인 매염제^{9,10)}가 될 조건을 모두 훌륭하게 갖추었음은 물론, 인체에 필요한 필수 식용 미네랄 성분으로서, 인체에 활성산소를 억제하고, 특히 아세트산아연($Zn(CH_3COO)_2$)은 감기약¹¹⁾으로 활용되기도 하며, 당뇨병 치료제¹²⁾로도 개발이 되었다. Zn은 특정수질 유해물질 28개 항목에 적용되지 않는 물질로 금속염으로 형성되었을 때 비교적 안전한 화합물이며, Al, Fe, Cu, Sn과 같은 다른 매염 염보다 쉽게 물에 녹는 장점을 가지고 있다.

본 연구에서 수행된 천연염색에 대한 매염제로서의 적합성 및 견뢰도 연구결과는 추후 천연염색 분야 발전에 크게 기여할 것으로 본다.

다색성 염료의 염색에는 선매염법, 동시매염, 그리고 후처리법이 있다. 다색성 염료의 염색 메커니즘은 염재중에 포함된 염료에 따라 모두 다르다. 이들 중에는 그 메커니즘이 현재까지 밝혀져 있는 것도 있고 아직 제대로 연구되어 있지 않은 경우도 있다. 또 옛 문헌에 전해지는 염색방법은 색의 농담이나 색상에 따라 염재의 사용량, 매염제 등이 다르고, 섬유의 종류에 따라 서로 염색 조건이 다르다.

꼭두서니, 소목, 자근, 칩잎, 양파외피, 역새, 밤, 도토리, 괴화, 오배자, 석류, 매실나무, 감, 호도, 쑥, 차, 뽕, 커피 등이 여기에 속한다. 이것의 염색법은 가열하여 추출하거나 찌어서 바로 염색하는 방법으로 행하고 있다.

본 연구에서는 다색성 염료 중에서 플라보노이드계의 뽕잎(Mulberry Leaf)¹³⁾과 타닌계의 커피(Coffee Powder) 염재¹⁴⁾를 대상으로 일반적으로 많이 사용되어지는 매염제(Al, Fe, Cu)와 Zn 매염제를 사용하여 염색한 후 색상의 특성 및 염색견뢰도 비교분석을 통해 아연 화합물의 매염제로서 가치를 알아보려고 한다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

실험에 사용한 직물은 100% 실크(쉬폰, 두께 0.11mm, 중량 48g/m²)를 사용하였다.

뽕 염재는 북한산에서 2015년 3월에 채취하여 서늘한 곳에 2일 건조 후 가지, 뿌리, 잎 중에서 잎만을 분류하여 사용하였다.

커피 염재는 추출되어 정제되어 있는 콜롬비아산 수프리모 원두 파우더(Nescafe)를 상온에서 건조 후 사용하였다. 사용한 매염제의 종류는 5종이며 Table 1과 같다.

염재 추출에 사용한 탄산나트륨(Na₂CO₃)과 pH 조절

에 사용한 수산화나트륨(NaOH)과 아세트산(CH₃COOH)은 시약 1급 그대로 사용하였다.

2.2 염액의 제조

마른 뽕잎 20g/L에 탄산나트륨 1g/L를 더하고 100℃에서 30분간 끓여 1회 추출액을 얻었다. 추출액을 다른 용기에 담고 동일한 농도로 2차 추출 후 1, 2회 추출액을 혼합하여 염액을 제조하였다. 커피 염재는 20g/L의 농도로 녹여 염액을 제조하였다.

2.3 염색 및 매염처리

선매염 처리(매염-수세-건조-염색-수세-건조)는 5가지 매염제에 대해 농도 3% o.w.f., 50℃, 30분, 액비 1:100에서 매염 후 수세, 건조하였다. 염색은 IR 염색기(DL-6000, 대림스타릿)를 사용하여 염색온도 60℃, 30분, 액비 1:50으로 하였다. 염색 후 중성세제를 사용하여 상온에서 수회 세정 후 건조 하였다.

2.4 색 측정

CCM(Color-Eye 7000A, Macbeth, Germany)을 사용하여 D65 광원 10도 시야조건에서 400-700nm사이의 반사율로부터 산출된 K/S값과 측정된 CIE Lab 값으로 천연 염색 원단의 색 특성을 평가하였다. K/S값을 산출 한 Kubelka-Munk식(1)은 다음과 같다.

$$K/S = (1-R)^2 / 2R \dots\dots\dots (1)$$

where

K : Absorbance coefficient of dyed material

S : Scattering coefficient of dyed material

R : Reflectance

Table 1. Mordants used in this study

No	Name	Chemical structure	Code
1	Aluminium potassium sulfate	AlK(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	Al
2	Iron(II) sulfate	FeSO ₄ · 7H ₂ O	Fe
3	Copper(II) acetate	Cu(CH ₃ CO ₂) ₂ · H ₂ O	Cu
4	Zinc acetate	Zn(CH ₃ CO ₂) ₂ · 12H ₂ O	Zn-1
5	Zinc sulfate	ZnSO ₄ · 7H ₂ O	Zn-2

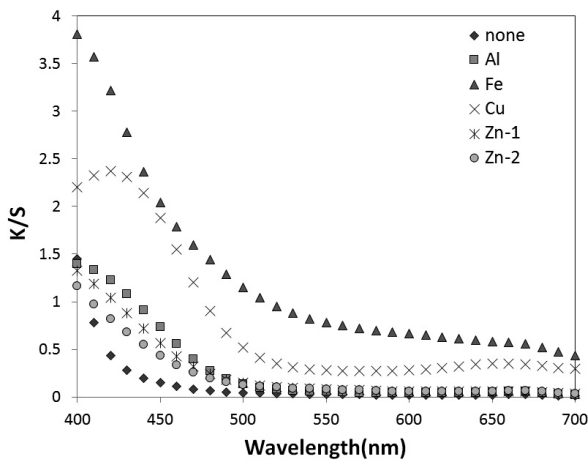


Figure 1. Effect of mordants on K/S values of silk fabric with mulberry leaf.

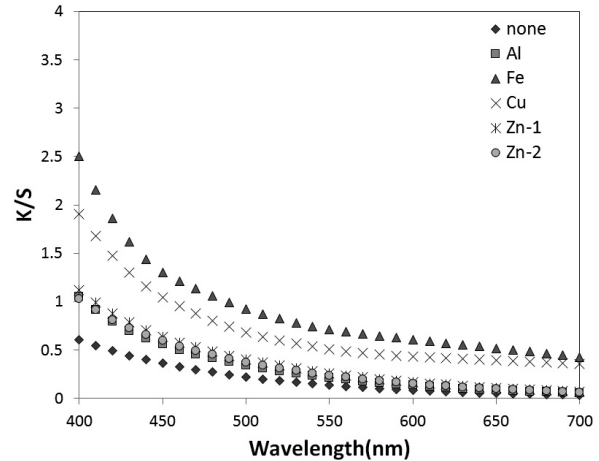


Figure 2. Effect of mordants on K/S values of silk fabric with coffee powder.

2.5 염색 건뢰도 측정

세탁건뢰도는 ISO 105 C06, 마찰건뢰도는 ISO 105 X12, 일광건뢰도는 ISO 105 B02(Xenon-arc-lamp, blue scale), 땀 건뢰도는 ISO 105 E04 방법에 의거하여 FITI에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 매염제에 따른 색상 특성

Figure 1은 뽕잎 염재를 사용하여 염색 시 매염제에 따른 실크 직물의 K/S를 파장별로 나타낸 것으로 Fe와 Cu 화합물을 매염제로 사용한 경우에 겉보기 농도가 높음을 알 수 있었다. 주로 400-450nm의 파장대에서

흡수가 발생하여 green-yellow 색상을 나타내었고 매염 시 400-450nm의 파장대에서 흡수는 무매염 시료보다 많이 발생하여 색상을 발현하는데 매염이 효과가 있음을 알 수 있었다. 특히 Cu 화합물을 매염제로 사용 시 최대 흡수파장이 bathochromic shift(심색효과) 하여 주 색상의 변화가 발생하였음을 알 수 있었다. 또한 Fe 화합물을 매염제로 사용 시 최대 흡수 파장은 변하지 않았으나 700nm 까지 흡수가 일어나 색상의 채도는 저하되고 복합적인 색상이 나타남을 알 수 있었다.

Figure 2는 커피 염재를 사용하여 염색 시 매염제에 따른 실크 직물의 K/S를 파장별로 나타낸 것으로 Fe와 Cu 화합물을 매염제로 사용한 경우에 겉보기 농도가 높음을 알 수 있었다. 전체적으로 500nm 이상까지 흡

Table 2. Effect of mordants on CIE Lab(D65) of silk fabric with mulberry leaf and coffee powder

Dyes	Mordant	L*	a*	b*
Mulberry leaf	none	89.7	-4.3	21.9
	AlK(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	86.2	-5.4	35.5
	FeSO ₄ · 7H ₂ O	61.3	0.2	22.1
	Cu(CH ₃ CO ₂) ₂ · H ₂ O	72.4	-6.7	34.6
	Zn(CH ₃ CO ₂) ₂ · 12H ₂ O	84.4	-3.8	28.1
	ZnSO ₄ · 7H ₂ O	84.7	-3.5	23.8
Coffee powder	none	85.1	4.9	19.9
	AlK(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	77.5	3.9	18.2
	FeSO ₄ · 7H ₂ O	63.1	1.1	14.3
	Cu(CH ₃ CO ₂) ₂ · H ₂ O	67.4	0.3	15.6
	Zn(CH ₃ CO ₂) ₂ · 12H ₂ O	75.6	4.2	17.9
	ZnSO ₄ · 7H ₂ O	76.5	4.2	17.8

Table 3. Color fastness of the dyed silk with mulberry leaf as mordants

Mordant	Washing	Rubbing		Light	Perspiration	
		Dry	Wet		Acid	Alkali
none	3	4-5	4-5	3-4	3-4	4
AlK(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	2-3	4-5	4-5	2-3	1-2	3-4
FeSO ₄ · 7H ₂ O	1	4-5	4-5	3-4	1	1
Cu(CH ₃ CO ₂) ₂ · H ₂ O	1	4-5	4-5	4	1	2-3
Zn(CH ₃ CO ₂) ₂ · 12H ₂ O	3	4-5	4-5	2-3	1	1
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	3-4	4-5	4-5	2-3	2	2

수가 일어나 뽕잎 염재와 비교하여 red 색상이 섞인 전형적인 커피 색상을 나타내었다. 뽕잎 염재와 마찬가지로 매염 시 전파장 영역에서의 흡수는 무매염 시료보다 많이 발생하여 색상을 발현하는데 매염이 효과가 있음을 알 수 있었다. 커피 염재의 경우 다색성 염료¹⁵⁾임에도 불구하고 bathochromic shift 현상은 나타나지 않았고 전체적으로 유사한 색조를 나타내었다. 다만 Fe 화합물과 Cu 화합물을 매염제로 사용 시 전 파장영역에서 흡수가 일어나 색상의 채도는 저하되고 복합적인 색상이 나타남을 알 수 있었다.

Table 2는 염색 시 매염제에 따른 실크 직물의 Lab 값을 나타낸 것으로 Fe와 Cu 화합물을 매염제로 사용한 경우에 명도가 낮아 어두운 톤을 나타내는 것을 알 수 있다. 뽕잎 염재의 경우 Fe를 사용하였을 때 붉은색이 가장 강했으며 Al과 Cu를 사용했을 때 노랑색조를 가장 많이 나타내었다. 커피 염재의 경우 Fe와 Cu가 유사한 색조를 나타내었다.

3.2 매염제에 따른 견뢰도

Table 3은 뽕잎 염재를 사용하여 염색 시 매염제에 따른 실크 직물의 견뢰도를 나타낸 것으로 무매염이 우

수한 결과를 나타낸 것으로 보이니 Figure 1에 나타난 바와 같이 무매염은 실제 염착량이 매우 적어 견뢰도 결과가 크게 의미가 없는 것으로 판단된다.

마찰견뢰도는 매염제의 종류와 상관없이 건, 습 모두 우수하게 나타났고 땀 견뢰도는 산성땀, 알칼리 땀 모두 낮은 수준의 견뢰도를 나타내었다. 뽕잎 염재를 사용하여 실크 직물 매염시 땀 견뢰도의 향상은 기대하기 어려울 것으로 판단된다.

일광견뢰도는 겉보기 농도가 높은 Fe, Cu 매염 시료가 우수하게 나타났으나 세탁견뢰도가 변퇴색 1급으로 매우 낮아 활용이 어려울 것으로 여겨진다. Zn 선매염 시 세탁견뢰도가 매우 우수하게 나타났는데 특히 ZnSO₄ · 7H₂O의 경우 세탁견뢰도 3-4급으로 염색이 미미하게 된 무매염 시료와 비교하여도 반등급 이상의 우수한 결과를 나타내었다. Zn 매염제 사용 시 일반적으로 사용되는 Al 매염제와 비교하여도 동등수준의 일광견뢰도를 나타내었다.

본 연구를 통해 뽕잎 염재를 사용한 천연염색 시 Zn 화합물이 염색성과 견뢰도 측면에서 볼 때 우수한 매염제로 활용될 수 있음을 확인하였다.

Table 4는 커피 염재를 사용하여 염색 시 매염제에

Table 4. Color fastness of the dyed silk with coffee powder as mordants

Mordant	Washing	Rubbing		Light	Perspiration	
		Dry	Wet		Acid	Alkali
none	3	5	4-5	2	3-4	3-4
AlK(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	3-4	5	5	2	2	3
FeSO ₄ · 7H ₂ O	2	4-5	4-5	3-4	2	2
Cu(CH ₃ CO ₂) ₂ · H ₂ O	4	4-5	4-5	4	2	2-3
Zn(CH ₃ CO ₂) ₂ · 12H ₂ O	3	5	4-5	2	2	2
ZnSO ₄ · 7H ₂ O	3	5	4-5	2	2-3	2-3

따른 실크 직물의 견뢰도를 나타낸 것으로 무매염이 우수한 결과를 나타낸 것으로 보이나 Figure 2에 나타난 바와 같이 무매염은 실제 염착량이 매우 적어 견뢰도 결과가 크게 의미가 없는 것으로 판단된다. 또한 뽕잎 염재와 마찬가지로 마찰견뢰도는 매염제의 종류와 상관없이 모두 우수하게 나타났고 땀 견뢰도는 모두 낮은 수준의 견뢰도를 나타내었다.

일광견뢰도는 겉보기 농도가 높은 Fe, Cu 매염 시료가 뽕잎 염재와 마찬가지로 우수하게 나타났으나 Fe 화합물 매염의 경우 세탁견뢰도가 변퇴색 2급으로 낮아 활용이 제한적일 것으로 여겨진다. Fe를 제외한 매염제의 선매염시 세탁견뢰도가 우수하게 나타났는데 특히 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 경우 세탁견뢰도 4급으로 염색이 미미하게 된 무매염 시료와 비교하여도 1등급 이상의 우수한 결과를 나타내었다. 그러나 Cu의 경우 배수의 허용 오염농도¹⁶⁾가 3mg/L, Zn(5mg/L)과 Fe(10mg/L)에 비해 낮아 사용 시 제한적일 수 있다.

커피 염재를 사용하여 매염 시 우수한 견뢰도를 얻기 위해서는 Cu계 매염제를 사용하는 것이 적합하나, 환경문제를 고려한다면 짙은 색상을 요구할 시에는 Fe계 매염제, 우수한 세탁견뢰도를 요구할 시에는 Zn계 매염제를 사용하는 것이 적합할 것으로 판단된다.

3.3 혼합매염제 사용에 따른 염색 및 견뢰도 특성

Figure 3은 커피 염재를 사용하여 염색 시 혼합매염제에 따른 실크 직물의 K/S를 파장별로 나타낸 것으로 각각의 매염제 사용량은 2% o.w.f로 2종 혼합 시 4% o.w.f가 사용되었다.

FeSO_4 와 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ 혼합 매염제를 사용한 염색 시 매염제의 양은 단독으로 매염제를 사용했을 경우와 비교하여 약 33% 증가하였고 최대흡수파장에서의 겉보기 농도는 2.5에서 3.5로 Fe 매염제를 단독으로 사용했을 때 보다 약 40% 진하게 나타났다.

$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ 와 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ 혼합 매염제를 사용한 염색 시 사용한 매염제의 양은 약 33% 증가하였으

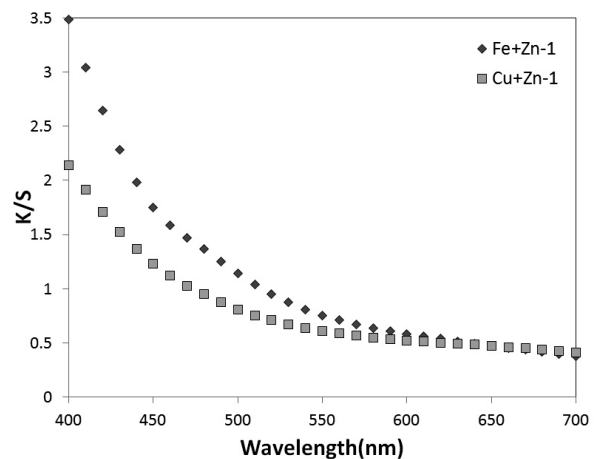


Figure 3. Effect of mixed mordants on the K/S values of silk fabric with coffee powder.

나 최대흡수파장에서의 겉보기 농도는 Cu 매염제를 단독으로 사용했을 때 보다 10.5% 진하게 나타나 Fe와 Zn과의 혼합 매염제 사용이 Cu 매염제 혼합사용 보다 색상의 농도 측면에서 유리함을 알 수 있었다. 선 매염이기 때문에 염재의 사용량 대비 겉보기 색상이 낮은 수치를 나타낸 것은 실제 염착좌석이 부족하게 형성되어 나타난 현상으로 판단된다.

Zn 금속염과 Cu 금속염이 경쟁적으로 실크에 반응하여 피염물에 염착좌석이 부족하게 형성되어진 것으로 추정되나 정확한 원인 분석을 위해서는 각각 매염제의 매염속도에 대한 추가연구가 필요하다.

Table 5는 혼합 매염제를 사용하여 커피 염재로 실크 직물을 염색했을 때 견뢰도를 나타낸 것으로 FeSO_4 와 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ 혼합 매염제를 사용한 염색 시 Fe 매염제를 단독으로 사용했을 때와 비교하여 동일한 세탁, 일광 견뢰도 수준을 나타내었는데, K/S 수치가 1이상 증가한 것을 감안한다면 세탁견뢰도 측면에서 혼합 매염제의 사용이 개선효과가 있는 것으로 판단된다. 또한 3급 이상의 우수한 세탁견뢰도를 얻기 위해서는 매염제의 사용량을 줄이고 염색직물의 겉보기 농도를 3이하로 제어해야 함을 알 수 있었다. Cu 매염제와의 혼합

Table 5. Color fastness of the dyed silk with coffee powder as mixed mordants

Mordant	Washing	Light
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	2	3-4
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	2-3	3

사용은 견뢰도를 감소시킴과 더불어 색상 측면에서도 크게 향상효과가 없었다.

4. 결 론

본 연구에서는 뽕잎과 커피 염재를 사용하여 Zn 매염제의 활용가능성을 검토하였다. 뽕잎 염재를 사용했을 때 색상과 일광견뢰도에서 Al 매염제와 유사한 성능을 나타내었고, 세탁견뢰도는 일반적으로 사용되는 다른 매염제와 비교하여 우수하게 나타났다.

특히 ZnSO₄ 사용 시 3-4급 수준의 우수한 세탁견뢰도를 나타내어 Zn이 매염제로 충분히 사용 될 수 있음을 확인하였다.

커피 염재를 사용했을 때 색상, 일광견뢰도, 세탁견뢰도에서 Al 매염제와 유사한 성능을 나타내었다. 커피 염재를 사용했을 때는 Cu 매염제가 우수한 K/S, 견뢰도를 나타냈는데 Cu 매염제는 환경 부하가 높은 금속염으로 환경 부하가 낮은 금속인 Fe와 Zn과의 혼합매염제의 사용을 검토하였다.

Fe와 Zn과의 혼합 매염제 사용은 Zn 매염제를 사용했을 때의 단점인 낮은 염색 yield, 일광견뢰도와 Fe 매염제를 사용했을 때의 낮은 세탁견뢰도 문제를 상호 보완하여 커피 염재로 염색 시 효과적인 것으로 기대 된다.

References

1. T. Bechtold, A. Mahmuli, and R. Mussak, Natural Dyes for Textile Dyeing, *Dyes and Pigment*, **75**, 287(2007).
2. Y. H. Park and Y. J. Nam, The Antibacterial Activity and Deodorization of Fabric Dyed with Lithospermum Radix Extract, *J. Korean Society of Clothing and Textiles*, **27**(1), 60(2003).
3. A. K. Samanta and A. Konar, "Dying of Textiles with Natural Dyes", Natural Dyes, In Tech, pp. 30-31, 2011.
4. H. Lee and E. Kang, Dyeing of Cotton Fabrics using Residual Parts of Cultivated *Pteridium aquilinum*, *Textile Coloration and Finishing*, **26**, 53(2014).
5. J. H. Choi, U. Hong, R. Choi, and J. Koh, Mordanting Effects on the Dyeing Properties of Noni Root Extracts on Silk Fabrics, *Textile Coloration and Finishing*, **26**, 242(2014).
6. M. Shahid, S. Islam, and F. Mohammad, Recent Advantage in Natural Dye Applications, *J. of Cleaner Production*, **53**, 312(2012).
7. G. H. Zheng, H. B. Fu, and G. P. Liu, Application of Rare Earth as Mordant for the Dyeing of Ramie Fabrics with Natural Dyes, *Korean J. Chem. Eng.*, **28**, 2148(2011).
8. A. Ali, S. Ali, H. Saleem, and T. Hussain, Effect of Tannic Acid and Metallic Mordants on the Dyeing Properties of Natural Dye Extracted from Acacia Nilotica bark, *Asian J. of Chemistry*, **22**(9), 7068(2010).
9. C. F. Mills, "Zinc in Human Biology", Springer-Verlag, Berlin, pp.1-14, 1989.
10. M. Karamali, Z. Heidarzadeh, S. M. Seifati, M. Samimi, Z. Tabassi, M. Hajjafari, Z. Asemi, and A. Esmailzadeh, Zinc Supplementation and the Effects on Metabolic Status in Gestational Diabetes, *J. of Diabetes and its Complications*, **29**, 1314(2015).
11. D. Hulisz, Efficacy of Zinc Against Common Cold Viruses, *J. of the American Pharmacists Association*, **44**, 594(2004).
12. C. C. Lin, G. J. Tsweng, C. F. Lee, B. H. Chen, and Y. L. Huang, Magnesium, Zinc, and Chromium Levels in Children, Adolescents, and Young Adults with Type 1 Diabetes, *Clinical Nutrition*, **1**, 4(2015).
13. H. O. Boo, S. J. Hwang, C. S. Bae, S. H. Park, B. G. Heo, and S. Gorinsteine, Extraction and Characterization of Some Natural Plant Pigments, *Industrial Crops and Products*, **40**, 129(2012).
14. Y. H. Lee, Dyeing, Fastness, and Deodorizing Properties of Cotton, Silk, and Wool Fabrics Dyed with Coffee Sludge(*Coffea arabica L.*) Extract, *J. of Applied Polymer Science*, **103**(1), 252(2007).
15. S. W. Ko and J. H. Ko, "Natural Dyes", KOTITI, Korea, p.120, 2013.
16. Ministry of Environment, "Effluent Quality Standard of Water Pollutants, Notification No 34(13) of the Ministry of Environment", Ministry of Environment, Korea, 2015.