화학적 개질 처리한 한지의 천연염색성

유승일, 조유경[1], 최태호
충북대학교 대학원 임산공학과, 충북대학교 대학원 문화재과학과[1]

Dyeing of Chemically Modified Hanji with Natural Dyes

Seung-Il Yoo, Yoo-Kyung Cho[1] and Tae-Ho Choi
Department of Forest Products, Department of Cultural Heritage Science[1],
Chungbuk National University

1. 서 론

한지는 친환경적이고 강인함, 화학적인 안정성, 우수한 투기성과 조습성을 가지므로 벽지, 건축 마감재, 문화재 및 식품 포장재로 현대에도 유망한 소재로 생각되며 한지 산업의 활성화를 위한 한 방법으로 전통한지에 현대 기술을 가미하여 보다 나은 기능성을 가지는 고부가가치 제품을 개발하는 것이 중요하다. 이러한 기능성 한지로 기존의 한지의 장점에 아름다운 색상, 항균성, 소취성 등을 부가한 천연염색 한지가 최근 활발히 연구되어 왔다.[1)]

많은 천연염료들이 음이온을 가지거나 부분적인 음전하를 띠는 카르보닐기와 수산기를 가지고 있기 때문에 주로 셀룰로오스로 구성되어 부분적인 음전하를 띠는 한지섬유에는 염료분자가 접근하기 어려워서 염색성이 떨어지게 된다. 이러한 셀룰로오스계 섬유의 염색성을 향상시키기 위한 방법으로 면 섬유의 표면에 양이온성 물질을 화학적으로 결합시켜서 음전하를 띤 염료의 접근을 용이하게 하여 염착성을 증가시키는 연구가 다양하게 진행 되어 왔다.[2)]

본 연구에서는 한지의 염색성을 향상시키기 위하여 화학적 개질 방법을 사용하여 닥섬유의 표면을 양이온화 개질 처리하였으며 개질처리가 청대와 소목염료의 염색성에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

닥펄프는 문경한지에서 2008년 12월에 잿물로 증해하고 방망이로 고해하여 제조한 국내산 백닥 펄프를 구입하여 사용하였다. 공시염재로 쪽 (*Persicaria tinctoria*)의 분말염료인 청대는 한약상에서 구입한 중국산을 사용하였고, 소목 (*Caesalpinia sappan*)은 한약방에서 구입한 인도네시아산을 사용하였다.

양이온화제로 (3-chloro-2-hydroxypropyl)trimethyl ammonium chloride (Aldrich사, 60% 수용액)와 1M 수산화나트륨 용액 (Samchun pure chemical사)을 사용하였다. 초지시 한지 펄프 분산제로 중림상사의 PAM (polyacrylamide)을 사용하였다. 펄프 세척용으로 아세트산 (Wako사, 특급)을 사용하였다.

2.2 한지의 개질처리와 염색 방법

욕비 1:40의 조건에서 500 mL 유리병에 전건 12 g의 습윤 닥펄프와 (3-chloro-2-hydroxypropyl)trimethyl ammonium chloride (CHMAC), CHMAC양의 30% (wt)의 NaOH를 넣은 후 80℃에서 진탕배양기를 사용하여 2시간 동안 반응시키고 1% 아세트산과 증류수를 사용하여 중성이 될 때 까지 세척하여 개질처리 펄프를 제조하였다. 염료 분말의 제조는 건조 염료 500 g을 순환식 무압력 추출기에 넣고 증류수 5000 ml를 가하여 1시간 동안 끓여 염액을 추출한 후, 2회 반복 추출하여 얻은 염액을 합쳐서 rotary evaporator (EYELA NE series)로 농축하고, 동결건조기 (EYELA Freeze dryer FD-5N)를 사용하여 동결 건조하여 제조하였다. 청대 염색은 욕비 1:40의 조건으로 준비한 증류수에 청대를 넣고, Sodium hydrosulfite(시약급, 순정화학)를 청대의 무게의 2배의 양을 넣어 저어준 용액에 2M NaOH(1급, 덕산약품) 수용액을 첨가하여 pH 11 부근으로 조절하여 30분간 magnetic stirrer로 저어주며 청대를 환원시켜서 염액을 제조하였다. 준비한 염액을 100 mL 유리병에 넣고 전건 2.4g 분량의 함수율 83~85%의 습윤 닥펄프 덩어리와 glass bead 10개를 유리병에 넣고 200rpm의 속도로 2시간 동안 ball milling 기기에서 회전시키면서 염색하였다. 염색이 끝난 후에는 펄프를 200 ml 증류수로 6회 정도 세척하여 발색시킨 다음 염색된 닥섬유 펄프를 사용하여 원형 수초지기로 약 70 g/㎡의 색한지를 제조하였다. 소목은 수돗물에 의한 변색을 막기

위해 화학적 개질한 닥펄프를 사용하여 미리 종이를 떠서 제조한 다음, 이 종이를 염액에 담그어 후염법으로 염색하였다. 이때 농도는 20%(o.w.f.), 욕비는 1:80 이었고, 염색시간은 30분이었다.

2.3 염액과 종이의 특성 분석

색상측정은 Color-eye 7000A 분광광도계를 사용하여 CIE Lab 색공간에 따른 L*, a*, b* 값과 Munsell H V/C, minimum wavelength 를 측정하였다. 염착량(K/S)은 최소반사파장(minimum wavelength)에서의 반사율 R값을 사용하여 다음의 Kubelka-Munk 식에 의해 K/S값을 구하였다.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R},$$

R은 반사율, K는 흡광계수, S는 산란계수

2.4 가속 열화 시험

가속열화시험은 UVA-340 lamp를 사용한 가속열화시험기(QUV/SE)를 이용하여 온도 60℃, 포화습도, 자외-가시광선 조사량 0.77 W/m^2/㎚의 조건으로 염색한 한지를 열화시키고 72시간 후에 색상을 측정하였다. CIE LAB 색공간에서의 색차(ΔE) 값은 다음의 식에 의거하여 계산하였다.

$$\triangle E = \{(\triangle L)^2+(\triangle a)^2+(\triangle b)^2\}^{\frac{1}{2}}$$

3. 결과 및 고찰

3.1 청대의 염색성

양이온화 처리된 펄프를 청대 30% (o.w.f.)의 농도로 염색한 색한지의 색차값을 Table 1에 반사스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. 양이온화제 처리량이 증가함에 따라서 염착량이 최대 141% 증가하며, CHMAC 150%에서 최대값을 보였다. Vat 염료이기 때문에 양이온화 처리시 색상의 변화가 크지 않음을 알 수 있다.

Table 1. Relationship between content of CHMAC and color of the Hanji dyed with Cheong-dae

Pulp	L*	a*	b*	Munsell H V/C	K/S
Control	58.07	-6.76	-11.61	0.3PB 5.6/3.5	2.13
CHMAC 50%	50.64	-6.95	-13.72	0.7PB 4.8/3.9	3.71
CHMAC 100%	47.57	-6.78	-13.32	0.6PB 4.5/3.7	4.44
CHMAC 150%	45.33	-6.62	-13.43	0.7PB 4.3/3.7	5.14
CHMAC 200%	45.5	-6.78	-13.13	0.4PB 4.3/3.6	5.08

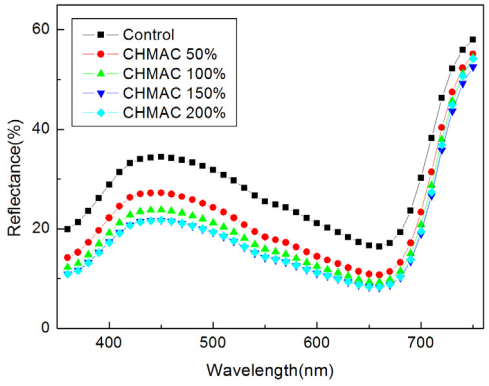

Fig. 1. Reflectance spectra of the cationized Hanji dyed with Cheong-dae.

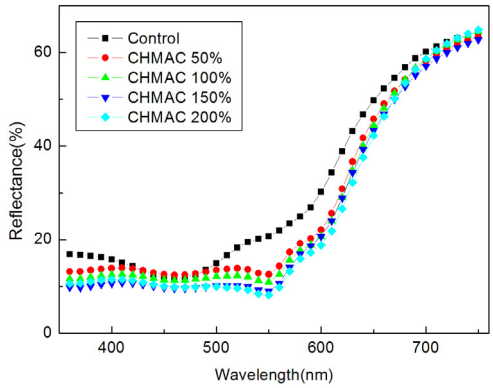

Fig. 2. Reflectance spectra of the cationized Hanji dyed with *Caesalpinia sappan*.

3.2 소목의 염색성

양이온화 처리된 펄프로 제조한 한지를 소목 20% (o.w.f.)의 농도로 염색한 색한지의 색차값을 Table 2에 반사스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다. 양이온화제 처리량이 증가함에 따라서 염착량이 최대 56% 증가하고, a* 값이 증가하고 b* 값이 감소하여 자색에 가까운 색을 내는 것을 알 수 있다.

Table 2. Relationship between content of CHMAC and color of the Hanji dyed with *Caesalpinia sappan*

Pulp	L*	a*	b*	Munsell H V/C	K/S
Control	54.95	16.55	21.93	3.7YR 5.4/5.0	3.33
CHMAC 50%	48.65	19.75	10.56	5.8R 4.8/4.9	3.10
CHMAC 100%	46.7	21.07	10.35	5.1R 4.6/5.1	3.64
CHMAC 150%	44.7	24.6	12.1	5.2R 4.4/5.9	4.63
CHMAC 200%	43.45	24.52	8.94	3.4R 4.3/5.8	5.20

3.3 가속 열화 시험 결과

청대 염색지의 광열화 후 색차 값을 Table 3에 나타내었는데, 양이온화 처리 색한지의 색차값이 무처리 한지 보다 커지지만 그 크기가 아주 작음을 알 수 있다. 소목 염색지의 광열화 후 색차 값을 Table 4에 나타내었다. 양이온화 처리 색한지의 열화후 색차값이 무처리 한지 보다 작아졌다.

Table 3. Color difference of Hanji dyed with Cheongdae after aging

Pulp	0h				72h				
	L*	a*	b*	Munsell H V/C	L*	a*	b*	Munsell H V/C	ΔE
Control	57.5	-6.7	-11.6	0.3PB 5.5/3.5	59.7	-6.9	-10.5	9.6B 5.7/3.3	2.43
CHMAC 50%	50.2	-6.9	-13.8	0.3PB 5.5/3.5	52.4	-7.2	-12.9	0.2PB 5.0/3.7	2.35
CHMAC 100%	47.5	-6.8	-13.5	0.7PB 4.5/3.7	50.0	-7.1	-12.2	9.9B 4.8/3.5	2.81
CHMAC 150%	45.4	-6.5	-13.8	0.9PB 4.3/3.8	48.0	-7.0	-12.6	10.1B 4.6/3.5	2.85
CHMAC 200%	45.4	-6.8	-13.1	0.4PB 4.3/3.6	48.0	-7.2	-11.9	9.6B 4.6/3.4	2.92

Table 4. Color difference of Hanji dyed with *Caesalpinia sappan* after aging

Pulp	0h				72h				
	L*	a*	b*	Munsell H V/C	L*	a*	b*	Munsell H V/C	ΔE
Control	54.4	16.6	23.4	4.3YR 5.4/5.1	62.4	9.9	19.2	7.1YR 6.1/3.6	11.2
CHMAC 50%	49.6	20.7	18.8	0.6YR 4.9/5.5	53.3	19.0	18.8	1.6YR 5.2/5.0	4.04
CHMAC 100%	47.6	22.3	16.9	8.6R 4.7/5.4	51.7	20.2	19.2	1.3YR 5.2/5.1	5.23
CHMAC 150%	43.5	25.4	17.5	8.3R 4.3/6.1	47.6	22.6	20.9	0.9YR 4.7/5.7	5.97
CHMAC 200%	43.6	24.7	15.6	7.6R 4.3/6.0	49.9	21.7	20.8	1.1YR 4.9/5.6	8.68

4. 결 론

양이온화 처리한 한지를 사용하여 청대와 소목을 염색한 색한지의 특성은 다음과 같다. 청대의 경우 양이온화제 처리량이 증가함에 따라서 염착량이 최대 141% 증가하며, CHMAC 150%에서 최대값을 보였다. Vat 염료이기 때문에 양이온화 처리시 색상의 변화가 크지 않았다. 광열화 후 색차값도 청대의 경우 작았고 양이온화제가 미치는 영향도 작았다. 소목의 경우 양이온화제 처리량이 증가함에 따라서 염착량이 최대 56% 증가하였고, a* 값이 증가하고 b* 값이 감소하여 자색에 가까운 색을 내는 것을 알 수 있다. 광열화 후 색차값은 소목의 경우 양이온화처리를 하면 무처리보다 색차값이 줄어들었다.

사 사

이 연구는 2011년도 정부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. R0A-2006-000-10439-0).

인용문헌

1. 유승일, 이상현, 이선조, 장혜미, 남현주, 최태호, 천연염색 한지를 사용한 문화재 보존용 소재 개발 연구, 한국펄프·종이공학회 학술발표논문집 2010(10):119-124 (2010).
2. Hauser, Peter J., and Tabba, Adham H., Improving the environmental and economic aspects of cotton dyeing using a cationised cotton, Color. Technol. 117:282-288 (2001).
3. Montplaiser, D., Chabot, B., and Daneault, C., Cationisation of thermomechanical pulp fibres: Part 1 Grafting reaction optimisation, Pulp & Paper Canada 107(10):29-32 (2006).