

스톤워싱후 잔류된 금속성분이 인디고로 선염된 블루진의 황변에 미치는 영향

양 진 숙* · 차 옥 선

*한양대학교 산업디자인학부 박사후과정 연구원
한양대학교 의류학과

An Influence of Residual Metals on Yellowing of Indigo Dyed Bluejean after Stonewashing

Jin Sook Yang* · Ok Sun Cha

*Post-Doc. Course, A College of Industrial Designing, Hanyang University
Dept. of Clothing and Textiles, Hanyang University

(1997. 4. 25 접수)

Abstract

Blue jeans are finished with stonewashing process to give it optimal softness and color contrast of blue and white. So, yellowing may well be generated during storage or use and thereby, their appearance may be damaged much.

So, this study was aimed at finding the solutions to reduce the yellowing problem caused by residual metals after stonewashing. To this end, sample blue jeans were made to be finished with various methods of wet-treatment and then, be subject to daylight to check their photoyellowing. The results of this test can be summarized as follows;

Since the stonewashing process was found to affect the yellowing, the residual metals of stone-washed blue jeans was analyzed. And it was found that it contained such residual metal as Al, Ca, Cu, Ti, Si, K and Zn. In particular, it was conceived that Al was a prime cause affecting the yellowing. Meanwhile, when the blue jeans were treated by the metal ion-chelating agent of EDTA-2Na, the residual levels of Al and Ti were reduced by about 50%, while the photoyellowing was lowered by 75%, which is suggested that EDTA is very effective in preventing the yellowing.

On the other hand, when the blue jeans were bleached by the hypochlorite, chlorine remained in blue jean accelerated the yellowing. However, when this blue jean was treated again by the sodium thiosulfate for its dechloridization, the residual of chlorine was reduced, and the yellowing was lowered by about 43%.

I. 서 론

남녀노소를 불구하고 일상복으로 선호하는 블루진 의류는 처음에는 튼튼하고 질긴, 일명 청바지가 주류를 이루어 작업복으로서 인식되었고, 또한 그렇게 사용되어왔다. 그러나 십여년 전부터 습식가공 공정을 통하여 최적의 유연성과 더불어 약간 낡은듯한 느낌을 주는, 청·백 대비효과가 가미된 부가가치성 높은 상품이 나오면서 일상복으로 보편화되었다. 이에 따라 수요가 급증하게되자 세계적으로 매년 수십억야드의 데님이 생산되고 있고 국내에서만 약 1조원 정도의 블루진 의류 시장이 형성되고 있다¹⁾.

인디고로 선염된 블루진 의류는 효소 처리와 스톤워싱등의 습식가공에 의해 청·백대비의 외관을 갖게 되는데, 이러한 블루진 의류는 보관 또는 착용중 황변현상이 나타나 제품의 외관적 심미성에 나쁜 영향을 미치게 되어 새로운 문제점으로 제기되고 있다. 이는 블루진 의류가 거의 평상복으로 자리잡게되어 착용 기회가 많아지고 경제적인 생활여건이 향상되면서 소비자의 취향이 감성적으로 변하여 고급화를 지향하게 됨으로서 예전에는 전혀 신경을 쓰지 않던 블루진의 황변에 관심을 갖게 되었고, 더우기 황변이 마치 오구처럼 눈에 쉽게 띄어 잦은 세탁을 필요로 하기 때문이다. 그런데 블루진의 황변이 이렇게 눈에 쉽게 띄는 이유는 여러가지 색의 관측가능 영역에서 녹색과 황색이 다른 색상보다도 반사율이 큰데 기인한다²⁾.

블루진 의류의 습식가공은 처음에는 단지 부석(pumice)^{3,4)}만을 사용하여 가공처리 하였으나 부석의 여러 가지 단점이 알려지면서 이의 보완대책으로서 효소(셀룰라제)의 응용이 제안되었다. 따라서 이들 효소의 직물에 대한 가수분해 기구⁵⁻⁷⁾, 공정중 효소의 활성도에 미치는 처리조건⁸⁻¹⁰⁾, 효소처리후의 섬유에 물성변화^{11,12)} 및 섬유에의 응용효과¹³⁾등에 대한 연구가 계속 수행되었고, 이러한 연구결과가 응용되면서 블루진의 습식가공 공정은 상당히 다양해졌다.

따라서 블루진 의류의 습식가공 공정에는 효소 처리, 스톤워싱, 효소처리와 스톤워싱을 병행하여 처리하는 효소-스톤워싱(enzymatic stone washing), 스톤워싱을 한후 표백공정을 거치는 스톤 블리치(stone bleach) 워싱, 모래로 표면처리하는 샌드(sand)워싱등 다양한

방법이 응용되며 경우에 따라 유연가공, 표백 및 형광 증백가공 등의 후처리가 행하여 지기도 하는데 이러한 다양한 처리가 황변과 밀접한 관계를 갖는 것으로 생각된다.

직물의 황변현상에는 여러 원인이 복합적으로 작용하게 되므로 그 유형도 여러가지인데, 습식가공 처리한 블루진 의류에 발생하는 황변은 섬유중합체나 염료의 광산화 이외에도 주로 습식 가공 공정시 사용한 약제가 이를 촉진시키거나 이들 약제가 직물에 잔류되어 일광 및 대기환경등 물질에 의해 산화 또는 변질되어 발생하게 된다¹⁴⁻¹⁶⁾. 이렇게 발생된 블루진 의류의 황변이 문제시되는 이유는 습식가공 공정이 봉제가 끝난 상태의 완제품으로 처리되므로 어느 한부분이 아닌 의류전체에 걸쳐 발생되며 또한 한번 발생된 황변은 거의 수정이 불가능하다는 점이다. 이러한 황변에 관한 연구가 부분적으로 수행되고 있으나 아직 그 원인 및 메카니즘이 전반적으로 밝혀지지 않아 황변을 방지하기가 어려운 실정이다.

블루진 의류에 주로 사용하는 인디고는 4,000년동안 염료로 사용되어 왔는데 오랫동안 그 화학구조 및 광산화에 관한 메카니즘이 밝혀지지 않다가 20세기에 들어서야 밝혀지기 시작하였다. 그 결과 인디고가 광산화되어 황변에 영향을 미친다는 연구가 다수 보고되었는데 인디고의 광산화와 관련된 선행연구는 다음과 같은 것들이 있다.

Hibbert¹⁷⁾는 인디고로 염색한 calico를 UV에 노출시켜 황색 분말을 분리하였는데 이것이 바로 이사틴(isatin)임을 밝혔고, Wyman¹⁸⁻²²⁾은 인디고와 티오인디고의 광이성화(photo-isomerization)에 관한 연구에서 인디고는 광산화에 의해 이사틴(isatin)으로 변함을 알게 되었으며, Malik²³⁾은 인디고로 염색한 직물의 황변에 영향을 미치는 물질을 인디고의 특수한 산화물인 안트라닐酸(anthranilic acid)으로 보고하였다.

이상과 같은 선행연구에서 인디고의 광산화작용이 인디고로 염색된 블루진의 황변에 영향을 미치는 하나의 인자로 보고되어 있기는 하나 인디고로 선염된 블루진 의류는 그 제조과정에서 효소가공이나 스톤워싱같은 습식가공을 거칠 뿐아니라 기타 여러 가지 처리과정을 거치는 경우가 있기 때문에 이러한 처리들과 황변과의 관계를 검토할 필요가 있다.

특히 스톤워싱시 사용되는 부석은 화산석이므로 여러

무기물질을 다량 함유하고 있어 이들이 처리과정중 섬유에 잔류되면 변질되거나 염료, 일광, 대기오염물질등 다른 화합물과 반응하여 황변에 영향을 미칠 수 있기 때문에 이들 잔류물질을 분석하는 것은 스톤워싱한 블루진의 황변 원인을 규명하는데 매우 중요할 것으로 생각된다.

따라서 본 연구에서는 먼저 스톤워싱한 블루진에 잔류된 금속성분의 종류를 알아낸후 이들과 광황변과의 관계를 규명하고 이에 따른 황변을 저하시킬 방법을 알아 보았으며, 후처리로서 사용되는 표백제의 영향 또한 살펴 이들에 의한 황변을 방지시킬 조건을 검토하였다.

본 연구는 이상과 같이 인디고로 선염된 블루진 의류의 황변요인과 방지방법을 검토함으로써 일상복으로 보편화된 블루진 의류의 황변을 저하시켜 외관의 청·백 대비효과를 향상시켜 부가가치가 높은 상품을 창출케 하는데 그 목적이 있다.

II. 실험방법

1. 시 료

시료는 인디고로 선염된 경사와 백색위사로 제직되면 100% 블루진(Swift. Inc.)을 사용하였고, 가공용 시험편은 인디고 블루진 바지와 유사한 조건으로 가공하기 위하여 직물표면을 겉으로 하고 길이 90 cm, 둘레 60 cm의 원통형으로 제작하여 사용하였다. 백색데님(태창(주)) 또한 면 100%로서 사용한 각 시료의 특성은 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristics of white denim and indigo dyed blue jean

Specifications	White denim	Blue jean
Density(ends & picks/5 cm)	60×38	64×41
Weight(g/m ²)	389	340.3
Thickness(mm)	1.105	1.012
Weaves	3/1 Twill	3/1 Twill

2. 시 약

拔糊는 비이온계면활성제(Polyoxyethylene nonylphenol ether, liquid type, 100%)를 사용하였고,

효소는 산성형셀룰라제(DK-2000, Denykem, 영국)와 중성형셀룰라제(PSP, TLP, Holland)를 사용하였다.

효소처리시의 pH는 아세트산 완충용액(CH₃COOH와 CH₃COONa 3H₂O로 조제)과 인산염 완충용액(NaH₂PO₄와 Na₂HPO₄·12H₂O로 조제)으로 조절하였으며, 스톤워싱을 위한 부석은 인도네시아산을 사용하였다.

인디고염료(C.I. Vat blue 1, BASF Co.)와 시약으로서 하이포아염소산 나트륨, 티오황산 나트륨, 질산알루미늄, 질산칼슘, 질산마그네슘, 질산구리, 3염화티탄, 수산화나트륨, 탄산나트륨, EDTA-2Na, 히드로아황산 나트륨, 과산화수소등의 1급 및 특급 시약을 그대로 사용하였다.

3. 인디고로 선염된 블루진의 습식가공

블루진의 모든 습식가공은 rotary drum washer (sample용기계, 용량 1Kg, 유일기계)를 사용하여 수행하였다.

(1) 블루진 시료의 拔糊

시료를 상온수에 5분간 침지한 후 알파아밀라제(0.5% o.w.f.)와 비이온계면활성제를 약 2 : 1의 비율로 혼합한 용액으로 온도 60°C에서 액비 1 : 50으로 20분간 처리하여 백색데님 및 블루진을 각각 발호하였다.

(2) 셀룰라제 처리

산성형 셀룰라제의 경우 효소농도 4%(o.w.f.), pH 4.5, 온도 50°C의 조건으로 40분간 처리하였고, 중성형 셀룰라제의 경우 효소농도 4%(o.w.f.), pH 7.0, 온도 50°C의 조건으로 1시간 처리하였다. 처리후 효소를 변성시키기 위하여 온도 80°C에서 10분간 열탕세척한 후 상온수로 3분간 2회 헹군후 탈수, 건조하였다. 모든 공정의 액비는 1 : 100 이었다.

(3) 스톤워싱 처리

부석을 시험편 무게의 2배가량 첨가하여 온도 40°C에서 액비 1 : 50으로 30분간 처리하였고, 처리후 상온수로 3분간 2회 헹군후 탈수, 건조하였다.

(4) 표백처리

하이포아염소산 나트륨 12%용액에 pH를 높이기 위하여 탄산나트륨을 하이포아염소산 나트륨의 1/40의 비율로 첨가하여 액비 1 : 50, 온도 50°C에서 7분간 처리하였고, 티오황산 나트륨의 농도 0.5%, 액비 1 : 50,

온도 80°C에서 20분간 탈염소처리하여 수세, 건조하였다.

4. 일광 및 UV의 照射시험

일광의 照射는 Fade-O-meter (Atlas Electric Device Co. Model No. 18WR)를 사용하였으며 照射 조건은 arc전압 125V, 온도는 블랙패널온도계로 63±3°C, 습도는 40% RH, 조사시간은 조건에 따라 0~160시간까지 조절하여 照射하였고 광원은 carbon arc를 사용하였다. UV의 조사장치는 mercury tungsten phosphor lamp(Phillips G74 500 watt MBTF, 240~250V)를 사용하였고, 조사시 광원으로부터 시험편까지의 거리는 18cm였으며 온도는 70±10°C였다.

5. 황변의 평가

처리전, 후의 시험편에 대하여 색차계(Color Eye, Macbeth Co., CE 3000)를 사용하여 황변지수(Yellowness Index, ASTM D 1925)를 측정하였으며, 두 시료간의 황변지수 차이를 황변도(ΔY)로서 나타내어 상호 비교하였다. 황변지수의 계산은 다음식에 의거하였고, 결과는 불균일하게 탈색된 시험편의 특성상 오차범위를 최소화 시키기 위하여 각각의 시험편에 대하여 3군데씩 채취하고 한 시험편당 3회 측정후 그 평균치로 나타내었다.

$$\text{Yellowness Index} = \frac{128X - 106Z}{Y}$$

X, Y, Z: tristimulus values

6. 직물에 잔류된 금속성분의 분석

(1) SEM-EDS(energy dispersive spectroscopy)에 의한 분석

EDS는 SEM(scanning electron microscope)시스템에 부착된 검출기로서 이 기기에 의한 분석방법은 에너지 분포에 따라 원자종류를 알아내는 것으로서 정량적인 면에서는 오차가 있을 수 있지만 감지영역이 넓고 측정방법이 간단하여 정성적인 분석에 응용 가능하다. 본 연구에서는 Voyag II (JSM-6400 scanning microscope, JEOL社, 日本)를 사용하여 시험편을 금으로 코팅하여 분석하였다.

(2) ICP(inductively coupled plasma)에 의한 분석
직물에 잔류한 금속성분을 정량적으로 분석하기 위하여 유도성 쌍극자 플라즈마법을 사용하였다. 시료는 CEM사(미국)의 microwave digestion system(모델명, STAR 6)을 사용하여 digestion시켜 모든 유기물을 분해시켜 준비한후, ICP로 알고자 하는 금속성분에 대하여 정량분석 하였다. 본연구에 사용한 ICP기는 Perkin Elmer사의 Plasma 2000이었고 원리는 최외각전자가 여기상태로 전이되어 떨어져 나가면서 방출하는 에너지값을 측정하는 것이다.

7. 직물에서의 금속성분 처리

블루진에 잔류된 각각의 금속성분이 직물을 황변시키는 지 검증해 보기 위하여, 백색데넵과 블루진(각각 20×20 cm)에 SEM-EDS분석으로 확인된 것과 동일한 금속성분을 처리하여 100시간 일광조사후의 황변정도를 살펴보았다. 금속성분이 들어 있는 시약으로서 각각 질산알루미늄, 질산칼슘, 질산마그네슘, 질산구리, 3염화티탄등을 사용하였는데, 섬유의 흡착량보다 과량을 넣어 금속성분이 충분히 잔류하도록 하기 위하여 0.1 M로 조제하여 처리하였다. 처리조건은 온도 40°C, 액비 1:20으로 launder o-meter에서 20분간 각각 처리하고 상온수로 1회 행군후 건조하였다.

8. 인디고 산화물의 생성 및 금속성분과의 반응시험

인디고 산화물인 안트라닐산과 금속성분인 Al과의 반응에 의해 황색물질인 착화합물이 생성되는지 알아보기 위하여, 다음과 같은 방법으로 실험하였다.

(1) 인디고 paste에 수산화 나트륨과 히드로아황산 나트륨을 넣어 0.01% 환원용액을 만든후 교반하여 공기중 산화시켜 저장용액으로 사용하였다.

(2) (1)의 인디고 저장용액 200 ml를 아세트산 완충용액으로 pH를 4.0으로 맞추어 60°C에서 2시간 교반한 후, 여기에 0.1 M 과산화수소 2 ml를 가하고 인산염 완충용액으로 pH를 다시 12로 맞추어 60°C에서 2시간 교반하여 안트라닐산을 생성시켰다.

(3) 안트라닐산이 생성된 (2)용액 100 ml에 0.1 M 질산알루미늄을 1 ml 가하고 60°C에서 3시간 교반하여 안트라닐산과 금속염을 반응시켰다.

(4) 위의 (1)~(3)의 각 용액에 대한 파장별 흡광도

를 측정하여 최대 흡수파장의 이동성으로부터 착화합물의 생성 및 색상변화를 검토하였다.

9. UV에 의한 흡광도 측정

인디고 산화물과 금속과의 반응에 의하여 생성된 금속착화합물의 색상 변화를 알아보기 위하여 UV/VIS 자외흡광 분광계(Hewlett packard 8452A, Diode Array Spectrophotometer)를 사용하여 파장별 흡광도를 측정후 스펙트럼으로 나타내었다.

10. 금속 이온봉쇄제 처리

스톤워싱한 블루진(10 cm×10 cm)에 잔류된 금속성분이 금속 이온봉쇄제에 의해 감소되는지의 여부 및 이에 따른 황변 저하와의 관계를 알아보기 위하여 봉쇄제로서 EDTA-2Na를 사용하였다. 금속성분과 EDTA와의 반응은 pH가 중요한 인자이므로, Al은 pH 3.5, Ti는 pH 3으로 맞추어 처리하였다. 처리시 각 시약의 농도는 0.01 M~2.0 M까지 예비실험을 하여 나온 최적의 농도를 각각 사용하였고, 온도 40°C에서 20분씩 처리한 후 상온수로 2회 행군다음 건조하였다.

11. 직물의 염소함량 측정

직물의 염소함량은 Standard Orthotolidine Test²⁴⁾에 의거하여 측정하였다. 시험편을 24시간 증류수에 침지후 그액을 샘플로 사용하였으며 결과는 3개의 시험편을 채취하여 측정후 그 평균치로 나타내었다.

III. 결과 및 고찰

블루진의 습식가공 과정은 여러단계를 거치게 된다. 이들 습식가공 방법이 처리후 블루진의 광황변에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위하여 처리전의 블루진 원포와 여러 가지 방법으로 습식처리한 블루진에 일광을 照射한후 황변정도를 살펴본 결과는 Table 2와 같다.

Table 2에서 보면, 습식가공 처리하지 않은 블루진 원포의 경우 160시간 일광조사후에도 황변지수의 차이가 2.0으로서 황변이 아주 미미하게 발생됨을 보이는 반면 습식가공한 블루진은 황변지수가 일광조사 전, 후에 다양한 차이를 보여주고 있다. 각 처리방법에 따라 차이는 있지만 황변이 상당히 진행되었음을 보인다. 이

Table 2. Influence of various wet treatment processes on yellowness index of blue jean irradiated by daylight for 160 hrs

Treatment Processes	Yellowness Index	
	A	B
Original blue jean, control	-69.2	-67.2
Acid enzyme treatment	-80.5	-78.3
Neutral enzyme treatment	-81.4	-80.7
Stone washing	-67.0	-53.5
Enzyme & stone washing	-68.5	-61.2
Enzyme, stone washing & bleaching	-59.8	-51.2

A: Before daylight irradiation

B: After daylight irradiation

는 셀룰로오스나 인디고 자체의 산화에 기인한 황변보다는 특정 습식가공에 기인한 황변이 더 큰 영향을 미치는 것으로 해석할 수 있다.

셀룰라제 효소로 처리한 경우 일광조사에 관계없이 원포보다도 황변지수가 더 낮게 나타났는데 산성 및 중성의 효소종류에 따른 차이는 보이지 않았다. 이후 모든 가공 공정에서 별도의 표기가 없는한 효소처리는 처리 효과가 높은 산성형 셀룰라제를 사용하였다.

스톤워싱등 다른 습식 가공의 경우는 황변지수가 높아졌는데 일광조사를 안한것 보다 일광조사후 더욱 높아져 황변은 습식처리중 발생하기 보다는 습식처리후 일광에 의하여 유발, 촉진됨을 알 수 있다.

본연구에 사용한 시험편은 청색으로 염색된 것이어서 어느정도 황변이 진행되어도 황변지수가 마이너스를 나타내기 때문에 두시료간 황변지수의 차이를 황변도(ΔY (yellowing)로 표기)로 하여 상대적으로 비교, 검토하였다. 습식처리 방법이 블루진의 황변도에 미치는 영향을 상대적으로 알아본 결과는 Fig. 1과 같다.

Fig. 1에서 보이는 바와 같이 일광조사하기 전의 블루진 원포 즉 대조 표준포의 황변도를 0(zero)으로 할 때 황변도는 여러 습식가공 방법에 따라서 많은 차이를 나타내고 있다. 효소가공만을 수행한 블루진은 황변도가 마이너스로 나와 거의 황변이 발생하지 않음을 보이는 반면 스톤워싱한 경우엔 현저한 황변 증가를 보여 습식처리한 블루진의 황변에 스톤처리가 큰 원인으로 작용함을 알 수 있고, 스톤워싱후의 표백처리 또한 블루진의 황변을 유발, 촉진시킴을 알 수 있다.

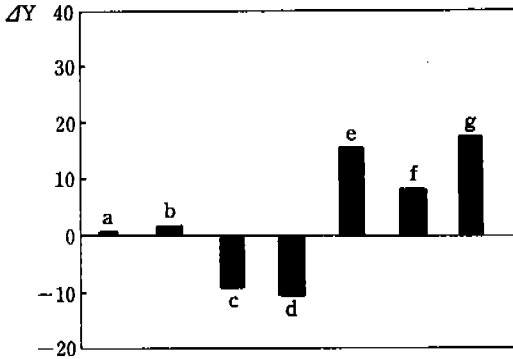


Fig. 1. Influence of wet-treatment processes on ΔY (yellowing) of blue jean irradiated by daylight for 160 hrs.

Treatments:

- a. Control before daylight irradiation
- b. Control after daylight irradiation
- c. Acid enzyme treatment
- d. Neutral enzyme treatment
- e. Stonewashing
- f. Enzymatic stonewashing
- g. Enzymatic stonewashing and bleaching

1. 스톤워싱후 잔류된 금속성분이 광황변에 미치는 영향

위에서 검토한 바와 같이 스톤워싱을 하는 과정에서는 거의 황변현상이 일어나지 않으나 스톤워싱후 일광 조사하면 현저한 황변현상을 일으킨다. 이는 스톤워싱에 사용된 부석이 여러 무기물질을 다량 함유하고 있으므로 처리공정중 블루진에 잔류되어 일광조사에 의해 발생되는 황변에 기여하는 것으로 생각할 수 있다. 따라서 스톤워싱한 블루진에 잔류한 금속성분과 광황변간의 관계를 규명해보기 위하여 스톤워싱한 블루진에 존재하는 금속성분을 분석하였다.

이를 위하여 본연구에서는 먼저 SEM에 장착된 EDS 검출기를 이용하여 블루진 표면에 잔류한 금속성분을 정성적으로 분석하여 그 종류를 알아본후 이들에 대하여 ICP를 이용하여 정량하였다.

Fig. 2는 스톤워싱 블루진에 잔류된 금속성분을 EDS를 이용하여 정성분석한 결과이다. Fig. 2에서 보이는 바와 같이 스톤워싱한 블루진에 잔류한 금속성분으로서 Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Cu, Zn등이 들어있었다. 그리고 상당량의 Au 검출은 시험편을 Au로 코팅했기 때문

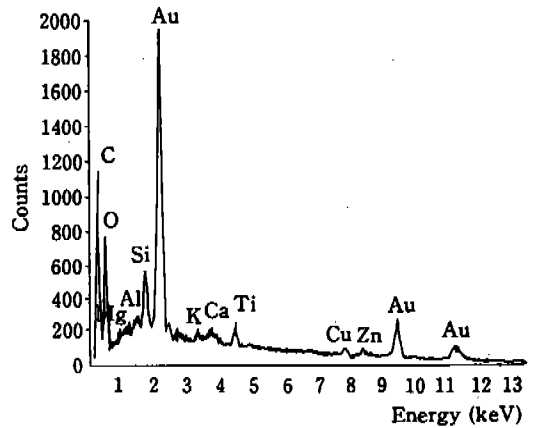


Fig. 2. Level of transition and alkaline earth metals in stone washed blue jean determined by electron disperse spectroscopy.

이다.

이에 대하여 ICP를 이용하여 정량한 결과는 Table 3과 같다. 본연구의 예비실험에서 Zn, Si, K등은 황변에 큰 영향이 없고 Al, Ti, Ca, Mg, Cu등이 영향을 미치는 것으로 나타나 주로 이들에 대하여 정량하였다. Table 3에서 보면, 블루진 원포의 경우 Al, Mg, Ca의 순으로 금속이 미량 들어있음을 보이는데, 이는 습식처리에서 앞서 행한 拔糊공정을 위하여 깨끗이 3회 세척한 스톤워싱용 드럼워셔를 사용하였지만 기기내부에 소량 잔류되었을 것으로 생각되는 부석의 영향으로 금속성분이 잔류된 것으로 생각된다. 스톤워싱한 블루진의 경우에는 Al과 Ti의 양이 5~10배까지 증가하고 나머지 다른 성분들도 2~3배정도 증가하여 스톤워싱후 블루진에 이러한 전이금속 및 알칼리 토금속등이 상당량 잔류됨을 알 수 있다.

Table 3. Level of metals in blue jeans as determined by ICP

Elements	Original blue jean	Stone washed blue jean
Al	45.5	188.6
Ti	5.2	83.6
Ca	28.1	67.6
Mg	35.6	81.5
Cu	23.4	58.2

Table 4. Influence of various metal salts treatment on yellowness index of white denim and blue jean irradiated by daylight for 100 hrs

Treatments	Yellowness Index	
	White denim	Indigo denim
denim control	2.2	-69.2
Al-treatment	2.8	-60.8
Ca-treatment	3.5	-59.4
Mg-treatment	3.9	-58.1
Cu-treatment	1.4	-67.3
Ti-treatment	-1.7	-63.4

이와같이 스톤워싱한 블루진에 여러 가지 금속성분이 존재하므로 각각의 금속성분이 황변에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위하여, 금속성분이 들어있는 시약을 백색데님과 블루진에 각각 처리하고 일광에 조사시킨 후 이들 각각의 금속성분과 광황변과의 관계를 황변지수 변화를 통하여 분석, 검토하였다. 이를 위하여 여러 가지 금속성분을 처리하여 황변지수 변화를 알아본 결과는 Table 4와 같다.

Table 4에서 보면, 백색데님의 경우는 Ca 및 Mg로 처리한 것이 황변지수가 약간 높고 Al, Cu, Ti의 경우는 낮게 나타난 반면, 블루진의 경우는 Al 처리포의 황변지수가 Ca, Mg처리포의 황변지수와 거의 비슷하게 나타났다. Cu로 처리한 블루진은 황변지수가 대조 표준포와 큰 차이를 안보여 별로 영향이 없는 것으로 나타났다. 여기서 전반적으로 백색데님 보다는 블루진이 황변지수의 차이가 커 황변이 많이 발생했음을 알 수 있다.

이들을 블루진 원포에 대하여 황변도로서 상대적으로 비교한 결과는 Fig. 3과 같다.

Fig. 3에서 보면, Al과 Ti처리하는 백색데님보다 블루진의 경우 약 3~4배 정도의 황변도 증가를 보이는 반면 Ca과 Mg처리하는 약 2.8배 정도의 황변도 증가를 보이며, Cu로 처리한 것은 별로 큰 영향이 없는 것으로 나타났다. 즉, 백색데님에 대한 황변도만을 보았을 때는 Ca와 Mg가 황변을 많이 일으키는 것으로 생각되지만, 인디고로 선염된 블루진에 대한 영향이 있어서는 Al과 Ti가 약간 더 영향을 미치는 것으로 해석할 수 있다.

위에서 살펴본 여러 선행연구에서 인디고로 염색한 직물은 인디고의 광산화에 의해 생성된 이사틴과 안트

라닐산에 의해서 황변됨을 알 수 있는데, 이러한 이사틴과 안트라닐산은 쉽게 제거될 수 있는 것으로 보고되었다²⁵⁾. 이에 따르면, 이사틴은 온수에 녹으므로 온수로 행군으로써 제거가 가능하고 안트라닐산은 하이포아염 소산 나트륨에 의해 분해되면 그 분해생성물이 용해되기 쉽기 때문에 냉수에 의해서도 쉽게 제거될 수 있다고 하였다.

그러나 본 실험결과에서는 습식처리 가공후 황변이 증가하였는데 그 이유는, 이렇듯 제거가 쉬운 이사틴과 안트라닐산이 스톤워싱 처리후 블루진에 잔류한 금속이온과 반응하여 제거가 곤란한 황색 생성물을 형성하여 황변을 더욱 증가시킨 것이 아닌가 생각된다.

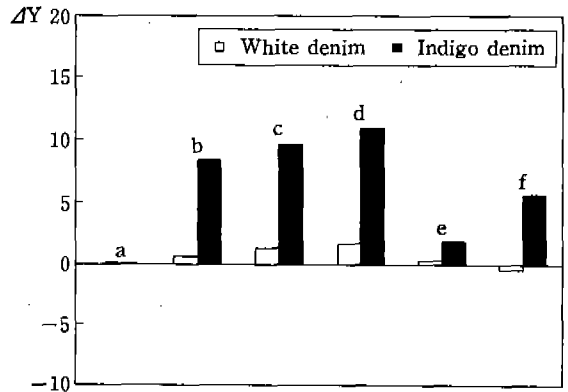
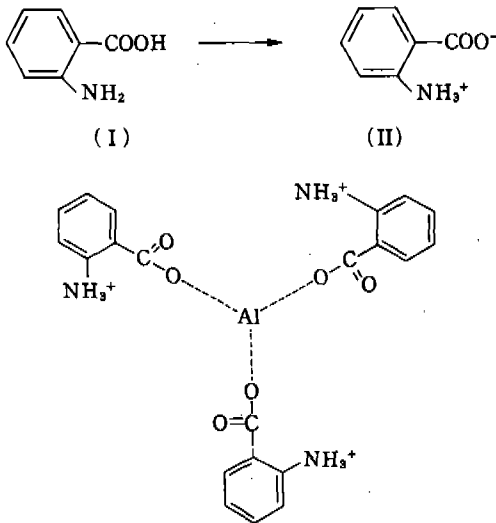


Fig. 3. Influence of various metal salts on ΔY (yellowness) of white and blue jean irradiated by daylight for 100 hrs.

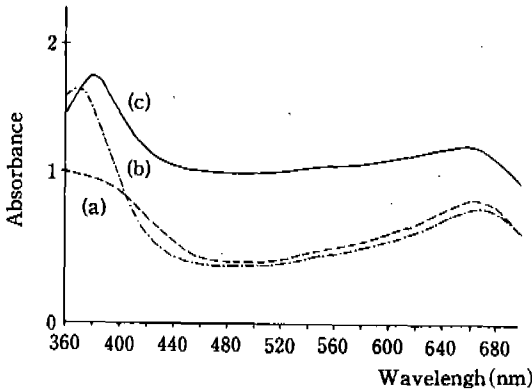
Treatments(a. Control, b. Al-treatment, c. Ca-treatment, d. Mg-treatment, e. Cu-treatment, f. Ti-treatment)

따라서 황변 유발물질로 알려진 안트라닐산과 금속이온과의 반응메카니즘을 Scheme 3과 같이 추정해 볼 수 있다. 즉, 인디고 광산화물인 안트라닐산(I)이 양성이온을 형성(II)하고 이것이 스톤워싱의 결과로 잔류될 것으로 추정되는 Al, Ti등과 같은 금속성분과 배위결합을 하여 섬유에 부착됨으로서 원래는 제거가 쉽던 안트라닐산이 금속착화합물이 되어 제거가 어려워 지는 것으로 고찰된다.

더욱이 금속과 결합하여 형성된 착화합물은 합동²⁶⁾의 연구에서와 같이 여기 에너지 준위가 낮아져 그 흡수 스펙트럼을 장파장쪽으로 이동시키므로, 이러한 착화



Scheme 3. Complex formation of anthranilic acid and metal ion.



- (a) indigo solution
- (b) Indigo oxide solution
- (c) Indigo oxide and metal complex solution

Fig. 4. Absorbance of indigo, indigo-oxide and metal complex solutions.

합물이 황색인 안트라닐산보다 더욱 짙은 황색물질로서 블루진의 황변을 촉진시키는 것으로 해석할 수 있다. 이것은 Al과 같은 금속이온에 의한 매염작용에 의해서 안트라닐산이 황색의 염료로 변화한다고 보고한 Mock 등²⁷⁾의 연구결과로서도 뒷받침될 수 있다.

이러한 고찰을 증명하기 위하여, 인디고 용액, 안트라닐산 생성용액, 안트라닐산과 Al이 반응한 용액등을

spectrophotometer를 이용하여 각각의 흡수스펙트럼을 측정한후 최대 흡수파장의 이동성을 비교, 분석하였다. Fig. 4는 그 결과로서, 인디고 저장용액 (a)는 660 nm의 파장에서 주된 흡수를 보여 청록색(bluish-green) 임을 나타내는 반면 안트라닐산이 생성된 용액 (b)는 370 nm의 파장에서 최대흡수를 보여 색상이 황록색(yellowish-green)으로 변화하였음을 알 수 있다.

또한 Al을 안트라닐산과 반응시킨 용액 (c)는 그 최대 흡수파장이 390 nm로 나타나 안트라닐산만 존재하는 경우보다 약 20 nm정도 장파장쪽으로 이동하여 황색이 더욱 가미된 색상으로 변화되었음을 보여, 안트라닐산이 Al 같은 금속성분과 배위결합으로 착화합물을 만들면 색상을 더 짙은 황색으로 보이게 하는 황변유발 물질이 됨을 흡수 스펙트럼을 통한 파장 이동성으로서 확인할 수 있었다.

2. 금속이온 봉쇄제의 처리효과

스톤워싱을 거쳐 제조된 블루진 의류에 잔류한 금속 성분중 Al 및 Ti등이 황변에 큰 영향을 미치므로 이러한 잔류금속 이온을 감소시켜 황변을 방지 또는 저하시킬 수 있는지 알아보려고 금속킬레이트제로 처리한 후 이들 금속이온의 잔류량을 측정하고 황변정도를 검토하였다. 여러 금속이온 중에서도 황변에 가장 큰 영향을 미치는 Al과 Ti에 대하여 중점적으로 검토하였다.

즉, 스톤워싱한 인디고 블루진에, 금속이온 봉쇄제로서 0.01M EDTA를 사용하여 pH를 각각 맞추어²⁸⁾ 처리하고 100시간 일광조사한 후 광황변 정도를 측정한 결과는 Table 5와 같다.

Table 5에서 보이는 바와 같이, EDTA 처리에 의해

Table 5. Effect of chelation on residual metals level and yellowness index of stone washed blue jean irradiated by daylight for 100 hrs

Treatments	Residual metals level(ppm)		Yellowness index
	Al	Ti	
Control	45.5	5.2	-69.2
Stone washed blue jean	188.6	83.6	-53.5
EDTA·2Na treatment	91.0	37.4	-65.4

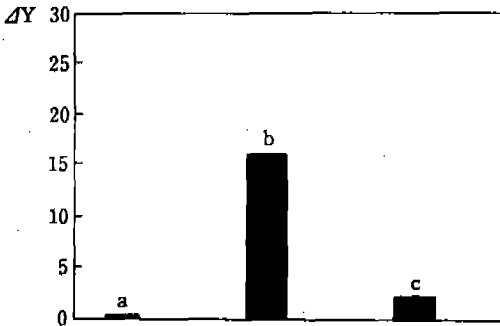


Fig. 5. Effect of chelation on ΔY (yellowing) of stone washed blue jean irradiated by daylight for 100 hrs. Treatment (a. Control, b. Stonewashing, c. EDTA·2Na treatment)

Al 및 Ti 모두 약 50%의 감소율을 보이고 있으며, 황변지수 또한 EDTA를 처리하지 않은 경우에 비하여 현저히 낮아짐을 보인다.

그때의 황변도 변화를 상대적으로 비교해 본 결과는 Fig. 5로서, 미처리포에 비하여 EDTA 처리포는 황변도가 75%까지 저하하는 것으로 나타났다. 따라서 금속성분의 감소가 광황변 저하에 효과적이라는 것을 알 수 있고 금속성분이 황변에 직접적인 원인이 됨을 다시 확인할 수 있었다.

3. 잔류 염소와 광황변과의 관계

블루진 의류는 스톤워싱 처리를 해준 후 이염되거나 재오염된 염료를 탈락시켜 깨끗한 외관을 유지시켜주기 위하여 후처리로 표백을 하는데 표백제로서 주로 하이포아염소산 나트륨을 사용한다. 본 연구에서는 하이포아염소산 나트륨 표백 처리후 황변이 유발, 증가하였기 때문에 이에 의한 황변에 대하여 검토하였다.

이를 위하여 표백후의 잔류 염소량을 측정하여 잔류 염소량과 광황변과의 관계를 알아본 결과는 Table 6과 같다. Table 6에서 보이는 바와 같이, 효소처리 및 스톤워싱한 것의 염소 잔류량은 블루진 원포와 거의 유사하지만 표백처리후 현저히 증가함을 보인다. 그러나 표백처리후 티오황산 나트륨으로 탈염소 처리해준 경우 다시 50%의 감소율을 보여 블루진 원포 보다는 잔류량이 약간 상회하지만 상당히 낮아짐을 알 수 있다.

한편 이들 시험편에 대하여 100시간 일광조사 시킨후의 광황변 지수는 잔류 염소량이 증가함에 따라 높아질

Table 6. Influence of residual chlorine on yellowness index of blue jean irradiated by daylight for 100 hrs

Treatments	Chlorine content (ppm)	Yellowness index
Original blue jean	150	-69.2
Enzyme & stonewashing	210	-61.2
Enzyme, stonewashing & bleaching*	860	-37.8
Enzyme, stonewashing, bleaching* & dechlorination**	310	-51.2

*Treatment with NaClO
**Treatment with Na₂S₂O₅·5H₂O

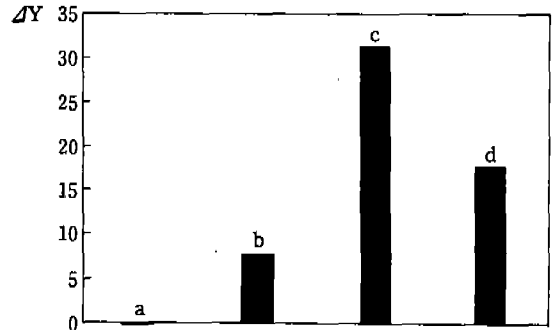


Fig. 6. Influence of residual chlorine on ΔY (yellowing) of blue jean irradiated by daylight for 100 hrs. Treatments:

- a. Control
- b. Enzyme and stonewashing
- c. Enzyme, stonewashing & bleaching
- d. Enzyme, stonewashing, bleaching & dechlorination

을 보인다.

Fig. 6은 표백처리 전, 후의 광황변도를 상대적으로 비교한 결과로서 잔류염소량이 증가된 표백 처리한 블루진의 경우 황변도가 가장 높고 탈염소 처리한 경우는 잔류 염소량이 감소되면서 황변도 또한 저하함을 보여, 탈염소 처리로서 잔류 염소량을 상당히 줄일 수 있는 한편 이에 따라 광황변도 저하시킬 수 있음을 알 수 있다.

이것은, 하이포아염소산 나트륨으로 표백하면 황변 유발물질이 생성되지 않아 효과적이라는 Malik²⁹⁾의 연구 결과와는 전혀 상반된 결과이지만, 표백 처리후의

황변 원인을 그 반응생성물인 인디고 산화물에 기인한 것으로 제시한 논문³⁰⁾과는 일치하는 결과로서 잔류 염소량과 광황변사이에 밀접한 관계가 있음을 확인할 수 있었다.

IV. 결 론

본 연구에서는, 일상복으로 보편화된, 습식처리한 블루진의 황변에 영향을 미치는 주된 원인을 규명하고 이를 방지할 조건을 살펴 보았다. 이를 위하여 여러 습식처리 방법중 어떤 조건이 황변에 영향을 많이 미치는지 알아보고, 스톤워싱 처리한 블루진에 잔류하는 금속성분과 광황변과의 관계를 알아보았다. 또한 금속 이온봉쇄제 처리에 의한 황변 방지효과를 검토하였으며, 청·백 대비효과를 뚜렷하게 할 목적으로 행하는 포백 처리 후 잔류된 염소량과 광황변과의 관계에 대하여 살펴보았다. 그 결과는 다음과 같다.

블루진의 습식가공 처리방법과 광황변과의 관계는 인디고 염료 자체의 산화에 의한 것보다는 스톤워싱 공정이 큰 영향을 미치며 포백처리 공정이 이를 더욱 촉진시키는 것으로 나타났다. 스톤워싱이 황변에 큰 영향을 미치므로 그 원인을 알아보기 위하여 스톤워싱한 블루진을 분석해본 결과 Al, Ca, Mg, Cu, Ti, Si, K, Zn 등의 금속성분이 잔류되어 있었다.

금속성분과 광황변과의 관계를 알아보기 위하여 금속성분이 들어 있는 여러가지 시약을 백색데님 및 인디고 블루진에 처리하여 일광에 조사시킨 결과 백색데님은 Ca, Mg 처리시 황변이 약간 높게 나타났고 블루진은 Al, Ti 처리시 황변이 상당히 높게 나타났는데 그중에서도 황변에 영향을 미치는 주된 인자는 Al임을 알 수 있었다. 금속 이온봉쇄제인 EDTA-2Na로 처리할 경우 Al과 Ti의 잔류량이 약 50% 감소함을 보였고 광황변은 75%까지 저하되어 황변방지에 EDTA같은 금속 이온봉쇄제가 효과적임을 알 수 있었다.

또한 주가공이외에 하이포아염소산 나트륨으로 포백 처리하는 경우 염소가 상당량 잔류하여 황변을 유발, 증가시키지만 티오황산나트륨으로 탈염소화 공정을 거칠 경우 잔류 염소량을 감소시키고 황변을 43%정도 저하시켜 탈염소화 공정이 황변방지에 효과적임을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) 섬유저널, January, 187(1995).
- 2) F.W. Billmeyer and M. Saltzman, Principles of Color Technology, John Wiley & Sons, Inc., 158, 1981.
- 3) M.J. Hoffer, "Identifying Acid Wash, Stone Wash Pumice", *Text. Chem. Color.*, **25**(2), 13 (1993).
- 4) M.J. Hoffer., "Pumice and Pumicite in Arizona, Arizona Department of Mines and Mineral Resources", *Am. Dyest. Rep.*, **80**, 91 (1991).
- 5) J.N. Effers, "Quick-WashDenim: New Oppertunity for Denim Garment Manufactures", *Am. Dyest. Rep.*, **83**, 15 (1994).
- 6) E.T. Roese, R.G.H. Siu, and H.S. Levinson, "The biological degradation of soluble cellulose derivatives and its relationship to the mechanism of cellulose hydrolysis", *J. Bacteriol.*, **59**, 485 (1950).
- 7) J.H. Hash and K.W. King, "On the nature of β -glucosidases of *Myrothecium verrucaria*", *J. Biol. Chem.*, **232**, 381 (1958).
- 8) G. Okada, "Enzymatic Studies on a Cellulose System of *Trichoderma-viride*. III. Transglycosylation Properties of Two Cellulose Compoments of Random Type", *J. Biochem.*, **77**, 33 (1975).
- 9) C. David and P. Thiry, "Utilization of Waste Cellulose-III", *Euro. Polym. J.*, **17**, 957 (1981).
- 10) B.R. Porter, "Effect of Cellulose on Cotton Fiber Microstructure", *Text. Res. J.*, **55**, 240 (1960).
- 11) R.B. Porter, J. H. Carra, V. W. Tripp and M. L. Rollins, "Effects of Cellulose on cotton Fiber Microstructure, Part I: Degradation by Cellulose in Fungal Growth Filtrates", *Text. Res. J.*, **30**, 249 (1960).
- 12) 山岸政昭, "セルラーゼによる 綿織物の 減量加工", 加工技術(日) **23**, 146 (1988).
- 13) A.B. Kundu, B.S. Ghosh, S.K. Chakrabarti and B.L. Ghosh, "Enhanced bleaching and softening of jute by pretreatment with polysaccharide degrading enzymes", *Text. Res. J.*, **61**(12), 720 (1991).
- 14) M.M. Conway and L.A. Tessin, "Commercial use of EDTA to control yellowing of acid washed indigo dyed denim", *Text. Chem. Color.*, **23**(3), 13 (1991).
- 15) AATCC Research Committee RA 104, Garment Wet Processing, unpublished processings of a meeting in charlotte, N.C., on February 14 (1990).

- 16) R.I. Fenn, "Yellowing problems cause retail problems" *Text. Prog.*, 15(4), 37 (1987).
- 17) Hibbert, J. Soc. Dyers. Color., 43, 292(1927). In N. Kuramoto and T.Kitao, "Contribution of singlet oxygen to the photofading of Indigo", *J. Soc. Dyers. Color.*, 95(7), 257 (1979).
- 18) G.M. Wyman and W.R. Brode, "The Relation between the Absorption Spectra and the Chemical Constitution of Dyes. XXII. cis-trans Isomerism in Thioindigo Dyes", *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1487 (1951).
- 19) W.R. Brode, E.G. Pearson and G.M. Wyman, "The Relation between the Absorption Spectra and the Chemical Constitution of Dyes. XXII. cis-trans Isomerism and Hydrogen Bonding in indigo Dyes", *J. Am. Chem. Soc.*, 76, 1034 (1954).
- 20) Egerton and Morgan, J.Soc. Dyers. Color., 86, 242 (1970). In J.W. Rucker, H.S. Freeman and W. N. Hsu, "Evaluation of Factors Contributing to the Light-Induced Yellowing of White washed Denim (part2)", *Text. Chem.Color.*, 24(10), 21 (1992).
- 21) G.M. Wyman, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1332 (1971). In N. Kuramoto and T. Kitao, "Contribution of singlet oxygen to the photofading of some Dyes", *J. Soc. Dyers. Color.*, 98(10), 334 (1982).
- 22) G.M. Wyman and B.M. Zarnegar, "Excited State Chemistry of Indigoid Dyes. I. Fluorescence vs. Cis-Trans Isomerization", *J. Phys. Chem.*, 831 (1973).
- 23) E.P. Malik, paper presented at AATCC Symposium on Garmant Wet Processing, Nashville, Tenn., Novemver(1990).
- 24) Standard Methods for the Examination of Water and Swage. 8th Ed. Am. Pub. Health Assoc., New York, pp. 164-228, 1936.
- 25) 유동선역, "Indigo의 산화와 산성세정 Denim의 황변", *트리론월보*, 10, 11월 합병호, 9(1993).
- 26) 함인혜 외 3인, "한국산 재배 대황엽의 약효성분", *한국약화학회지*, 38(4), 469 (1994).
- 27) G.N. Mock and J.W. Rucker, "The yellowig of indigo-dyed acid washed denim", *Am. Dyest. Rep.*, 80(5), 15 (1991).
- 28) D.C. Harris, Quantitative Chemical Analysts, W.H. Freeman Co., New York, p. 277, 1982.
- 29) E.P., Malik, Unpublished presentation given at ameeting of AATCC Research Committee RA 104, Garmant Wet Processing, in Research Triangle Park, N.C., on May 9 (1990).
- 30) 위의 25)와 동일.