

<研究論文(學術)>

천연 쪽을 이용한 양모 섬유의 염색 (I)

¹강지연 · 유효선

서울대학교 의류학과
(2001년 5월 24일 접수)

Natural Indigo Dyeing on Wool Fibers (I)

¹Ji Yun Kang and Hyo Seon Ryu

Dept. of Clothing and Textiles, Seoul National University
(Received May 24, 2001)

Abstract—Natural indigo dyeing has been used mainly on cellulosic fibers and silk during the course of history in Korea. In order to extend the usage of this one of the most important natural dyes, its dyeability on wool fabrics has been studied to find out the optimum dyeing condition for wool fiber which is susceptible to alkaline medium. The dyeing method used was hydrosulphite vat of extracted dye. K/S values of dyed fabrics were investigated to analyze the dyeability of natural indigo on wool fibers and colors were measured through L^* , a^* , b^* and Munsell Values. Highest K/S values were obtained at the temperature of 60°C and pH 7 to 8. The Munsell Values for hue of wool fabrics dyed with extracted indigo powder using hydrosulphite vat fell mostly in PB range. As the dye bath pH increased, blueness increased. Different dyeing conditions resulted in change of colors of dyed fabrics due to the difference in amounts of indigotin and indirubin contents within the dyed fiber as shown by HPLC.

1. 서 론

쪽 색소를 함유하는 식물은 그 종류가 매우 다양하나 대표적인 것으로는 인도로부터 동남아의 열대, 아열대지방에 널리 분포하는 *Indigofera tinctoria*, 지중해와 서아시아 지역에서 시작하여 북서 유럽으로 전파된 *Isatis tinctoria*, 중국과 일본을 포함한 우리나라에서 주로 재배된 것으로 대청보다 훨씬 많은 양의 인디고 색소를 낼 수 있으며 그 키가 약 50~100cm 정도로 자라는 *Polygonum tinctorium* 등이 있다.¹⁾ 대청이라고 하는

*Isatis*의 쪽 색소 성분은 열대지방에서 생성되는 *indigofera*보다 적으나 특정 미생물의 존재로 인해 물만 주입하여 적절한 조건으로 방치해 두면 낮은 알칼리성에서도 발효가 잘 일어나므로 양모와 같은 알칼리에 약한 섬유에는 가장 적합한 쪽 식물로 알려져 왔다.

천연 쪽의 주성분은 인디고틴이라는 청색 색소로서 쪽 식물에는 이 색소가 존재하지 않고 인독실과 포도당 결합한 배당체인 인디칸의 형태로 주로 천연 쪽의 잎에 함유되어 있다. 쪽 식물을 물에 침지해 두면 인디칸은 텍스트로즈와 인독실로 분해되며 인독실은 대기 중의 산소에 의해 산화되어 인디고틴으로 된다.²⁾ 인독실의 산화과정에서 인독실이 이사틴이 되고 이것이 또 하나의 인독실 분

¹Corresponding author. Tel. : +82-02-591-2651-3 ; Fax. : +82-02-591-2654 ; e-mail : jikang@kitech.re.kr

자와 결합하면 적색색소인 인디루빈이 생성된다.³⁾

위와 같은 과정들을 통해 얻은 색소는 물에 불용이고 섬유에 친화력도 가지지 않는다. 이러한 쪽 색소의 분자내에 있는 불용성 카보닐기를 환원시켜서 류코 화합물로 만들어 주고 여기에 알칼리가 존재하면 결국 섬유에 염착되는 유도체가 된다.⁴⁾ 이 상태에서 섬유에 염착시킨 후 공기 중에 노출하면 산화를 통해 처음의 인디고틴으로 전환된다.

坂川등⁵⁾은 수용성의 류코체가 섬유에 염착되는 것은 반데르발스 인력이 그 주된 역할을 하며 인디고의 분자량이 작기 때문에 그 결합력이 그다지 크지 않은 표면 염착을 하기 쉽다고 하였다. 그는 또한 염착 후의 인디고 색소는 각각의 분자가 섬유중에 흩어져 분산되어 있는 것이 아니라 아미노기와 카아복실기가 수소결합에 의해 연결되어 층을 이루는 형태로 결정화하여 염착되어 있다고 하였다. 따라서 질게 염색된 경우 일광 견뢰도가 매우 좋은 편이나 연한색으로 염색되면 결정화도가 낮아져서 일광견뢰도가 높지 않은 결과를 가져온다고 하였다.

염료를 환원시키는 방법으로 과거로부터 발효에 의한 환원이 사용되었다. 19세기 말 아이티온산나트륨이 개발되기까지는 양모는 대청의 발효에 의한 방법으로 주로 염색이 되어 왔다. 하이드로술파이트에 의한 염색은 가성소다나 암모니아 등을 알칼리로 하여 적합한 염액의 조건을 만들어 줄 수 있고 침전물이 생기지 않으며 소량의 염료로 좋은 효과를 낼 수 있어 현재 세계적으로 가장 널리 사용되고 있는 배트 염색의 환원 방법이다.⁶⁾

배트 염색은 pH에 매우 민감하므로 환원액과 염액의 pH를 철저히 조절해 주어야 염료의 효율을 높이면서 재현성 있는 염색을 할 수 있다. Etters⁷⁻⁹⁾은 용액 속에서의 인디고 분자의 형태는 네 가지로 분류되는데, 산화된 keto 형태 {O=[Indigo]=O}, 환원된 acid leuco의 형태 {HO-[Indigo]-OH}, 일가 이온형태 {HO-[Indigo]-O⁻}, 그리고 이가 이온형태 {O⁻-[Indigo]-O⁻}가 있다고 하였다. 그 중 이온화 형태가 물에 용해성이 좋고 섬유에 직접성도 가지는데 이가 이온은 용해성은 좋으나 섬유에 직접성은 일가 이온에 비해 낮고 일가 이온형태는 pH가 10.8~11.0부근에서 그 농도가 가장 높고 pH가 이보다 증가하면서 그 농도가 급격히 저하한다고 하였다.

특히 이러한 배트 염료에는 강알칼리성 매체를 사용하므로 견이나 양모와 같은 단백질 섬유를 염

색 할 때는 많은 주의를 요하게 된다. 특히 과량의 알칼리는 섬유를 심하게 손상시킬 뿐 아니라 태의 변화를 초래할 위험이 있고 양모의 경우 축융 현상을 불러일으킬 수 있다. 또한 알칼리의 양이 지나치면 환원된 쪽의 염액 속에서의 용해도가 지나치게 커지므로 반복 염색을 하여도 염착 농도가 그다지 증가하지 않을 수도 있다. 이러한 이유로 인해 단백질 섬유를 쪽 염료로 염색할 때 그 염색 조건의 확립이 매우 중요하다고 하겠다.

발효에 의한 환원으로 양모 염색을 하는 경우 세균 번식에 적절한 온도의 상한은 40~45°C이지만 양모의 염색에 있어서 구조상 갖는 발수성으로 인해 이보다 높은 온도에서 염색해 주어야 한다.^{10,11)} 그러나 이 보다 높아지는 경우는 섬유의 손상이 더욱 커질 것이므로 염액의 pH와 온도를 적절히 조절해야 한다.¹²⁾ 때로는 보호제로 아교 또는 보호성 콜로이드를 염액에 첨가해 주기도 하고 견을 배트 염료로 염색시 섬유 손상을 막기 위해 보호제를 첨가하거나 망초를 사용해 염료 흡진을 증가 시키기도 한다.¹³⁾ 단백질 섬유의 배트 염색 후에는 남아있는 알칼리를 제거하기 위해 산으로 중화하는 과정이 필요한데 이 경우 일광견뢰도가 증가 하였다고 보고된 바 있다.¹⁴⁾

예로부터 유럽이나 지중해, 남미등지에서는 양모에 자연 발효시킨 쪽으로 염색을 한 기록이 있으나 이 경우 사용된 염료는 대부분이 대청에서 얻어진 경우이고 우리나라에서 현재 주로 재배되고 있는 *Polygonum tinctorium*에 의한 양모 염색에 관한 자료는 거의 없는 실정이다.

본 연구에서는 단백질 섬유인 양모를 천연 쪽으로부터 얻은 이람으로 하이드로술파이트를 사용한 배트 염법으로 염색할 때 환원제의 량, 환원액의 pH, 염색 온도, 염색 횟수 등을 달리하여 나타나는 염색성과 색의 차이를 살펴보고자 하였다. 또한 염색된 포의 색을 측정된 값과 염색된 포에서 추출한 색소의 크로마토그래피를 비교하여 청색색소 이외의 색소의 흡착 여부를 관찰하고자 하였다. 그리하여 천연 쪽을 양모 섬유에 적용할 때 최적의 염색 조건을 확립하여 염료의 손실을 방지함과 동시에 쪽염의 활용 범위를 넓히고자 하였다.

2. 실험

2.1 실험재료

2.1.1 시험포

모직물은 경남모직에서 제조한 것을 정련 후 사

용하였으며 정련 방법은 디클로로메탄으로 속스레 추출한 후 에탄올과 증류수로 반복세정하고 자연 건조하고 사용하였다.¹⁵⁾

정련 후 직물의 특성은 Table 1 과 같다.

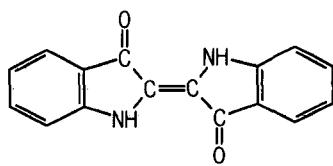
Table 1. Characteristics of fabrics

Characteristics	Wool Fabric
Fiber Content	Wool 100%
Weave	3/1 Twill
Yarn Number	Warp(Nm) : 2/72.3 Weft(Nm) : 37.0
Fabric count (ends × picks /5cm)	92 × 88
Thickness(mm)	0.42
Weight(g/m ²)	197.1

2.1.2 염료

실험에 사용된 시약 및 염료는 다음과 같다.

• 이람 분말 제조¹⁶⁾: 성숙한 쪽풀을 베어 줄기와 잎을 분리하고 잎 1kg당 물 20L를 붓고 물속에 완전히 잠기게 한 후 상온에서 48시간 침지시켰다. 다음 물에서 쪽 잎을 건져내고 액을 고운 망에 거른 후 수산화칼슘을 2.5g/L로 넣고 교반기를 사용하여 20분간 교반하였다. 침전된 색소를 가라앉힌 후 윗물을 따라 버리고 여과지에 여과하고 남은 염료를 50℃에서 24시간 건조한 후 분말화하여 사용하였다. 이렇게 얻은 색소는 인디고이며 그 구조는 다음과 같다.



Scheme 1. Structure of Indigo¹⁷⁾

2.2 실험방법

2.2.1 HPLC 및 질량 분석을 통한 색소의 정성 분석^{18~20)}

염색된 직물을 가로 세로 1cm를 잘라 아세토니트릴 : DMSO(1:2) 용액에서 5일간 추출하여 방치한 후 추출된 색소를 High Performance Liquid Chromatography(HP-1000, Hewlet Packard)를 이용하여 분석하였다. 분석에 사용된 컬럼은 Eclipse XDB-C18 -Analytical 4.6 × 150mm 5 micron을

사용하였고 이동상은 아세토니트릴 : 물 50:50 (V:V)으로 하고 유속 1ml/min, 분석 파장은 580nm에서 측정하였다.

추출한 색소의 질량 분석은 GC 질량분석기 (JMS-AX 505 WA, Jeol)를 사용하여 EI Mode로 전위차는 70ev로 측정하였다.

2.2.2 염색

40℃의 물에 소정 양의 하이드로술파이트를 넣고 충분히 녹인 후 알칼리를 넣어 소정의 pH를 맞춘 다음 염료를 넣어 15분간 교반하면서 환원시켜 주었다. 환원된 액은 녹색에서 연두색이 되었고 위에는 파란 거품 막이 생겼다. 환원된 염액을 소정의 온도로 가열한 후 미리 증류수에 충분히 적시고 물기를 짜낸 시험포를 넣고 액비 1 : 50으로 15분간 염색 후 10분 산화 발색시키는 것을 동일한 염액에서 반복하여 3회 까지 하였다. 완전히 산화시킨 후 0.1% 아세트산 용액에서 중화시키고 중성세제로 소우평한 후 충분히 헹구어 주었다

2.2.3 염색성 측정

2.2.3.1 K/S 값

염색된 시료를 Spectrophotometer(CM 3500D, Minolta)를 사용하여 400에서 700nm 사이를 10nm간격으로 표면반사율을 측정한 후 Kubelka-Munk 식에 의해 K/S값을 구하고 색의 변화 요인을 배제하기 위해 그것의 합을 구하여 Total K/S를 구하였다.

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

여기서 R : 최대흡수파장에서의 표면 반사율

K : 흡광 계수

S : 산란 계수

2.2.3.2 색

염색된 시료의 색을 측정하기 위하여 Spectrophotometer(CM 3500D, Minolta)를 사용하여 L* a* b* 값을 측정하고 Munsell 표색계 변환법에 따라 H, V/C를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 색소의 HPLC 및 질량분석

천연 쪽으로 염색된 직물에서 색소를 추출하여 HPLC로 정성 분석을 한 선행 연구^{19,20,22)}에서는 주로 천연 쪽과 합성 쪽을 구별하기 위함이나 역사적 직물의 보존 연구 등을 위하여 염료를 감별하기 위한 방법으로 행하였다. 그러나 천연 쪽에서 추출한 염료는 단일 색소로 이루어져 있지 않고 색소가 복합적으로 함유되어 있으며 염색 방법

에 따라 흡착되는 색소의 비율이 다르게 나타난다. 천연 쪽에서 추출한 이람의 주성분은 청색색소인 인디고틴과 적색색소인 인디루빈임을 앞서 말한 바 있다. 본 연구에서는 먼저 인디고틴과 인디루빈에 관한 선행 연구를 토대로 합성인디고 염료와 천연 쪽에서 추출한 색소의 HPLC를 통해 두 가지 색소를 분리해 보고 천연 쪽에서 추출한 색소로 염색한 양모직물에서 색소를 다시 추출하여 여러 염색 조건에서 염색된 직물에 흡착된 색소를 정성 분석하고 이것과 색상과의 관계를 관찰하였다.

Fig. 1은 합성쪽을 아세토니트릴 과 DMSO의 1:2(V:V)혼합 용매에서 추출한 색소의 HPLC 크로마토그램을 본 것으로 합성 쪽의 경우 거의 단일 피크로 나타났으며 유지 시간이 6.98로 나타났다. 이것을 표준으로 하여 천연 쪽에서 추출한 색소를 동일한 용매에 추출한 후 HPLC의 결과가 Fig. 2과 같이 나타났다. 이미 선행 연구^{18,21,22)}를 통해 천연 쪽에서 추출한 색소의 주성분은 인디고틴과 인디루빈임을 밝혀졌고 이 두 성분은 광학 이성질체로서 유지 시간이 비교적 가깝게 나타났다. 실험결과를 통해 천연 쪽으로부터 추출한 색소는 많은 양의 인디루빈을 가지고 있음을 볼 수 있다. 인디루빈의 유지 시간은 8.24이며 이 두 성분이 광학 이성질체이고 동일한 분자량을 가짐을 확인하기 위해 천연 쪽으로부터 추출한 색소의 질량 분석을 한 결과가 Fig. 3과 같다. 혼합된 색소는 분자량이 262인 단일 성분에 가까운 결과를 나타내었다. 이것을 통해 두 성분은 동일한 질량을 가지는 이성질체임을 확인할 수 있었다.

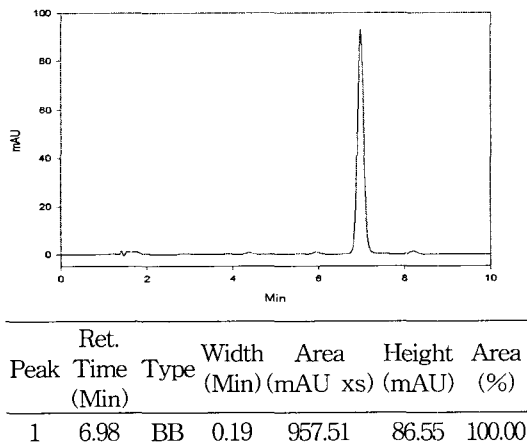
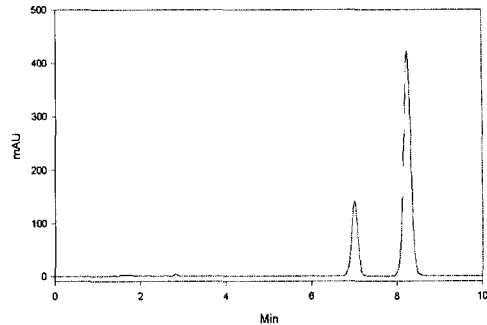


Fig. 1. HPLC chromatogram of synthetic indigo dye.



Ret. Peak Time (Min)	Type	Width (Min)	Area (mAU xs)	Height (mAU)	Area (%)
1 7.00	BB	0.20	1476.90	137.29	22.56
2 8.23	PB	0.22	5069.22	410.13	77.43

Fig. 2. HPLC chromatogram of dyes from natural indigo powder.

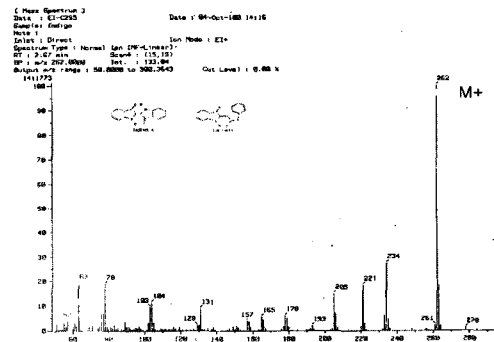
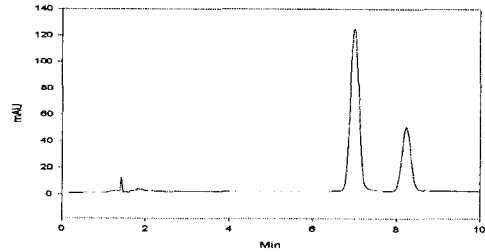


Fig. 3. EI-Mass spectrum of dyes from natural indigo.

Fig. 4의 (a)와 (b)는 이람 분말의 배트 염색으로 양모직물을 염색한 후 염색된 직물로부터 색소를 추출하여 HPLC 분석을 한 것으로 (a)의 경우 환원액의 농도가 2g/L이고 염색 온도 60°C에서 염액의 pH를 7.92로 하여 염색한 것이다. 인디고틴과 인디루빈의 면적비가 약 71%와 29%이며 같은 조건에서 염액의 pH를 10.95로 높여 주었을 때 인디루빈의 함량은 현저히 저하하는 것을 볼 수 있었다. 즉 양모 염색에서 염액의 pH가 낮아질수록 인디루빈의 함량이 증가함을 알 수 있다.

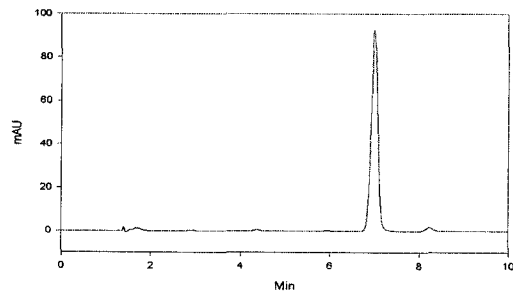
이상의 결과로부터 천연 쪽의 추출 색소를 이용하여 양모직물을 염색할 때 염색 조건에 따라 인디고틴과 인디루빈의 흡착 비율이 달라지는 데 양모 직물은 염액의 pH가 낮아질수록 인디루빈의

상대적 함량이 많아졌다.



Peak	Ret Time (Min)	Type	Width (Min)	Area (mAU xs)	Height (mAU)	Area (%)
1	6.99	BB	0.25	1813.96	121.30	70.88
2	8.23	BB	0.26	748.62	47.84	29.21

Fig. 4-a. HPLC chromatogram of extracted dyes from wool fabric dyed with natural indigo powder using hydrosulphite vat(Dyeing temp. : 60°C, Hydrosulphite conc. : 2g/L, Dye bath pH : 7.92).



Peak	Ret Time (Min)	Type	Width (Min)	Area (mAU xs)	Height (mAU)	Area (%)
1	7.004	PB	0.2040	955.54340	89.88973	100.0000

Fig. 4-b. HPLC chromatogram of extracted dyes from wool fabric dyed with natural indigo powder using hydrosulphite vat(Dyeing temp. : 60°C, Hydrosulphite conc. : 2g/L, Dye bath pH : 10.95).

3.2 하이드로술피트를 사용한 천연 쪽에 의한 염색성

인디고 염료를 아이티온산나트륨을 사용하여 환원액을 만들고 그 환원액에서 염색할 때 염액의 pH, 염색 온도 등이 조절되어야 한다. 본 연구에서는 이러한 염색 조건을 변화시켜 가면서 이람의

하이드로술피트를 사용한 배트 염법으로 양모 직물을 염색할 때 나타나는 염색성을 살펴 보았다.

3.2.1 염액의 pH 및 염색 온도가 K/S값에 미치는 영향

양모 직물을 이람의 하이드로술피트를 사용한 배트염법으로 염색하였을 때 최적의 pH와 염색 온도를 구하기 위하여 환원제의 농도를 2g/L로 고정시키고 pH를 7에서 12까지, 염색 온도는 40°C에서 70°C로 변화시켜 보았다.

Fig. 5는 하이드로술피트를 사용한 배트 염법에 의해 이람 분말로 양모 직물을 염색한 결과 염액의 pH와 온도에 따른 total K/S값의 변화를 살펴 본 것이다. 양모는 인디고 배트 염색에서 매우 높은 K/S값을 나타내는 데 그것은 환원된 인디고는 약산과 같이 작용하여 알칼리 용액속의 양모와 쉽게 결합하기 때문으로 생각한다. 양모는 섬유 내부에 비결정영역이 많아 내부 구조가 느슨하며 염료와 결합할 수 있는 많은 산성 및 염기성 기들이 존재하여 매우 진하게 염색될 뿐 아니라 pH에 따라 이온 농도가 증가하여 민감한 반응을 나타낸다. 특히 양모는 시스틴 함량이 높아 이황화물 결합을 많이 함유하여 환원제 및 알칼리에 의해 절단되고 또 새로운 가교가 형성되는 등 그 화학적 성질을 결정하는데 매우 중요한 요인이 된다.²³⁾ 또한 양모 섬유 표면의 소수성으로 높은 온도에서 염색해 주어야 하는 등 견섬유와 구별된 성질을 가진다.

온도에 따른 K/S값을 살펴보면 염색 온도가 40°C에서 50°C, 60°C로 증가함에 따라 K/S값이 증가하였으나 70°C 이상에서는 감소하였다. 아이티온산나트륨은 55°C부터 서서히 분해되기 시작하므로²⁴⁾ 이 온도에서는 환원제가 불안정해지고 또한 높은 pH에서는 환원 속도가 빨라져 염색하는 동안 과환원이 일어날 수 있기 때문으로 생각된다.

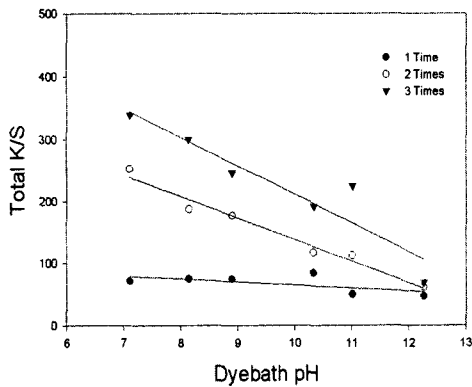
pH에 따른 영향을 보면 모든 온도에서 pH가 7 부근에서 가장 높은 K/S값을 나타내었고 pH가 증가할수록 K/S값이 낮아져서 pH가 12 부근에서 가장 낮은 K/S 값을 나타내었다. 그러나 pH7에서 K/S값은 높게 나타났으나 불용성 배트산의 존재로 직물에 얼룩이 생성되어 균염을 위해서는 pH를 8이상으로 해주는 것이 적합하다고 생각된다.

양모 섬유에 존재하는 많은 산성 및 염기성 기들은 각기 다른 pH에서 이온화 되므로 양모의 충전하는 용액의 pH가 산성 영역에서는 양전하를 띠고 등전점에서 충전하가 0이 되었다가 알칼리성이 강해지면 양모 섬유가 음전하를 띠게 되는데

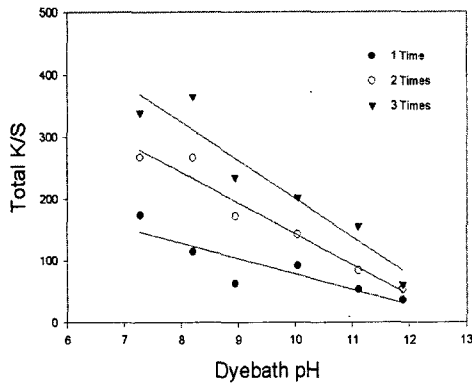
pH가 높아질수록 섬유는 음전하를 띠게 된다. 이에 비해 류코 염료는 알칼리 영역에서 음이온을 띠고 pH가 높아질수록 2가 음이온의 농도가 높아져 염료와 섬유간의 전기적 반발이 강해진 것으로 생각된다.

반복 염색에 의한 효과 또한 pH가 7과 8 부근에서 가장 큰 것으로 나타났고 pH가 높아질수록 반복효과가 적어져서 pH 12 부근에서는 반복염색을 하여도 K/S값이 거의 증가하지 않는 것을 볼 수 있다. 이는 이미 산화된 높은 pH에서는 인디고의 용해도가 증가하여 섬유상에서 산화된 인디고가 염액속으로 다시 들어갈 때 일부가 용해되기 때문으로 생각된다.

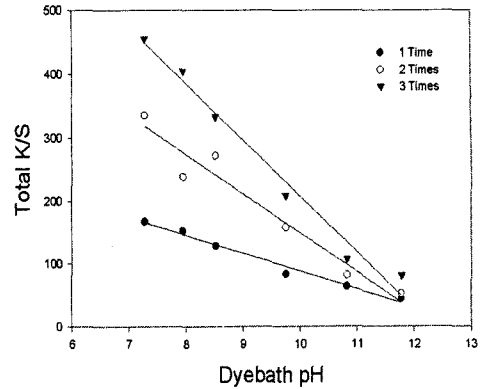
위의 결과를 통해 양모 직물을 천연 쪽의 배트 염법으로 염색할 때 섬유소 섬유와는 전혀 다른 조건으로 염색해 주어야 하며 같은 단백질 섬유인 견직물과도 차별화 된 조건을 만들어 주어야 한다는 것을 알 수 있다. 또한 양모 섬유라 하여도 온도를 지나치게 높여 주는 경우 오히려 K/S값이 저



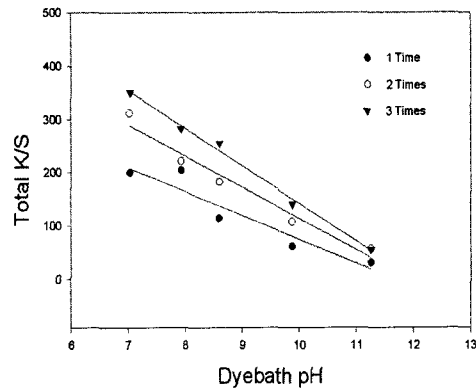
(a) 40°C



(b) 50°C



(c) 60°C



(d) 70°C

Fig. 5. Effect of dye bath pH on K/S values of wool fabrics dyed with natural indigo powder using hydrosulphite vat(Dye powder conc. : 4g/L, Hydrosulphite conc. : 2g/L).

하하는 원인이 됨을 알 수 있다. 이람의 하이드로 숄파이트에 의한 배트염법으로 양모 직물을 염색할 때 염색 온도는 60°C이며 염액의 pH는 8부근에서 염색하는 것이 가장 적합한 것으로 나타났다.

Fig. 6은 여러 pH에서 온도에 따른 K/S값의 영향을 살펴본 것이다. pH가 9부근까지는 염색 온도가 60(C까지 K/S값이 증가하다가 그 이상에서 다시 감소하였다. pH가 9, 10 부근에서는 염색 온도가 50(C일 때 가장 높은 K/S값을 나타내었고 pH가 11부근에서는 염색 온도가 40°C일 때 가장 높은 K/S값을 나타내다가 온도가 증가할 수록 K/S값이 낮아졌다.

결과적으로 염액의 pH가 낮을 때는 염색 온도가 60°C인 것이 적합하나 염액의 pH가 높아질수록 염색 온도가 낮은 것이 유리하다. 염액의 pH가 10이상에서는 섬유와 염료간의 전기적 반발로 염

색성이 저하하고 양모의 경우 구조적으로 가지는 표면의 발수성으로 인해 낮은 온도에서는 염색이 어려우므로 염색 온도가 60°C가 되어야 염색성이 좋게 나타나는데 염색 온도 70°C 이상에서는 환원제가 불안정해지고 염료의 과환원 등이 원인이 되어 염색성이 저하하였다.

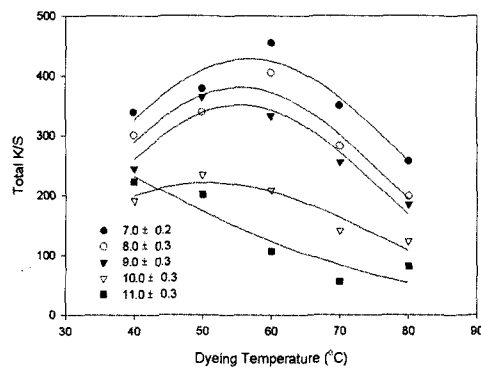


Fig. 6. Effect of dyeing temperature on K/S values of wool fabrics dyed natural indigo powder using hydrosulphite vat at various pH after 3 repeated dyeings(Dye powder conc. : 4g/L, Hydrosulphite conc. : 2g/L).

3.2.2 염색한 직물의 색

천연 쪽에서 색소를 추출한 경우 그 속에는 여러 가지 색소가 함유되어 있기 때문에 염색 방법이나 조건에 따라 각기 상이한 색이 나타날 수 있다. 여러 가지 조건에서 염색한 직물의 색상을 살펴보고자 CIE L* a* b*와 Munsell Value를 측정하였다. Table 2는 이람으로 하이드로숄파이트에 의한 배트 염법으로 염색한 양모직물의 색을 측정된 것으로 동일한 환원제의 농도 2g/L에서 염색온도의 영향은 크게 나타나지 않았으나 pH에 따른 색의 변화를 보면 pH가 낮은 영역에서 a*의 값이 전체적으로 양의 값을 보였으나 pH가 증가함에 따라 a*의 값이 전체적으로 음의 값을 나타내었다. 모든 경우에 pH가 약 11부근에서 a*의 값이 음의 방향으로 많이 증가하는 것을 볼 수 있으며 b*의 값은 pH 12에 가까워지면서 음의 값이 적어지는 것을 볼 수 있었다. 이것은 Fig. 4와 연관 지어 볼 때 염액의 pH에 따라 흡착되는 인디고틴과 인디루빈의 상대적 함량의 차이에서 기인한 것을 알 수 있다.

4. 결 론

천연 쪽을 사용하여 이람의 하이드로숄파이트에

Table 4. Effect of dye bath pH on L*, a*, b*, and Munsell values of wool fabric dyed with natural indigo powder using hydrosulphite vat after 3 repeated dyeings at various dyeing temperatures(Dye powder conc. : 4g/L)

Dyeing Temp. (°C)	Hydro-sulphite conc. (g/L)	Dye bath pH	L*	a*	b*	Munsell Values
50	2	7.27	21.9583	1.4074	-17.8213	6.0 PB 2.1/4.1
		8.20	23.9243	0.6598	-20.5597	5.6 PB 2.2/4.8
		8.94	29.9418	-0.7072	-20.8757	5.1 PB 2.8/4.8
		10.04	32.012	-1.0496	-21.0857	5.0 PB 3.0/4.8
		11.10	35.2663	-1.9593	-18.1333	4.4 PB 3.4/4.2
		11.88	49.6153	-4.6521	-14.0273	2.4 PB 4.8/3.8
60	2	7.28	20.1913	1.2595	-15.4644	6.0 PB 1.9/3.5
		7.92	22.0364	0.8724	-17.6593	5.7 PB 2.1/4.1
		8.52	24.7792	0.0328	-18.3528	5.3 PB 2.3/4.2
		9.75	30.9239	-1.0522	-17.9494	4.9 PB 2.9/4.0
		10.82	40.3548	-2.3092	-15.1666	4.0 PB 3.9/3.7
		11.78	44.0945	-1.6605	-8.5356	3.8 PB 4.2/2.2

의한 배트 염색으로 양모 섬유를 염색할 때 여러 조건에 따른 염색성과 색상 및 염색포에서 추출한 색소의 크로마토그래피를 관찰하였다. 염색성은 K/S값을 비교하였고 색은 CIE L*, a*, b* 및 Munsell Value를 측정하여 HPLC의 색소 분석 결과와 비교 고찰 하였다. 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 천연 쪽을 사용한 여러 염색 방법으로 양모 직물을 염색하여 염색성을 살펴 본 결과 이 람을 하이드로슬파이트에 의한 배트 염색 방 법으로 양모직물을 염색할 때 염색온도가 60°C일때 pH 7에서 K/S값이 가장 높게 나타 났고 pH가 증가할수록 K/S 값이 감소하였다.
2. 염색된 직물의 색상을 관찰한 결과 pH가 낮 을수록 a*의 값이 양의 방향으로 이동하였으 며 그 원인은 HPLC의 결과에 따라 각 염색 조건에서의 인디고틴과 인디루빈의 흡착 비 율의 차이 때문임을 알 수 있었다.

참고문헌

1. Balfour-Paul, J., "Indigo", British Museum Press, p.91(1998).
2. 김노수, "염색화학", (주)교문사, p.293(1996).
3. Balfour-Paul, J., *op cit*, p.234.
4. Hughey, C. S., *Textile Chem. Colorist*, **15**(6), 103(1983).
5. 坂川哲雄 外, *染色工業*, **39**(4), 218(1991)
6. Liles, J. N., "The Art of Indigo Dyeing. Traditional Recipes for Modern Use" Univ. of Tennessee Press, p.58(1990).
7. Eppers, J. N. and Hou, H., *Tex. Res. J.*, **109**(4), 251(1993).
8. Eppers, J. N., *Amer. Dyest. Rep.*, **83**(6), 26 (1994)
9. Eppers, J. N., *Textile Chem. Colorist*, **27**(2), 17(1995).
10. 清野新之助, *すくもによる羊毛の藍染め*, 月刊染織 *a*, **4**, 29(1982).
11. 外山 正, *羊毛絲の藍染め原理とその技法*, 月刊染織 *a*, **86**, 26(1989).
12. Sandberg, G., "Indigo Textiles. Technique and History" Lark Books, p.123(1989).
13. Fox, M. R., "Vat Dyestuff and Vat Dyeing." John Wiley & Sons, p.38(1948).
14. Liles, J. N., *op cit* p.67.
15. Y. R. Kim and H. S. Ryu, *J. Korean Soc. Clothing & Textiles*, **20**(5), 728(1996).
16. 정인모, 특허 제0264675호(2000년 6월 2일).
17. I. M. Jung, I. H. Kim, and S. W. Nam, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **10**(3), 152(1998).
18. 김노수, *op cit* p.294.
19. Wouters, J., and Verhecken *J. Soc. Dyers. Colour.*, **107**(7), 266(1991).
20. Koren, Z. C., *J. Soc. Dyers. Colour.*, **110**(9), 273(1994).
21. 牛田 智 外, *J. Japan Soc. of Home Economics*, **46**(12), 85(1996) .
22. 牛田 智 外, *J. Japan Soc. of Home Economics*, **47**(10), 85(1996).
23. Asquith, R. S. and Leon, N. H. "Chemistry of Natural Protein Fibers."(R. S. Asquith Ed.)Chap.5 Chemical Reaction of Keratin Fibers, Plenum Press, p.193(1977).
24. Lewis, R. J., "Hawley's Condensed Chemical Dictionary(12th Ed.)", Van Nostrand Reinhold (1993).