

〈연구논문(학술)〉

생쪽잎분말의 염색성 및 저장성(II)

- 열풍 및 상온건조방법 -

신윤숙[†] · 손경희 · 류동일¹

전남대학교 의류학과 / 생활과학연구소, ¹전남대학교 응용화학공학부

Dyeing Properties and Storage Stability of Leaf Powder Prepared from Dyer's Knotweed(II)

- by Hot Air and Room Temperature Drying Methods -

Younsook Shin[†], Kyunghee Son and Dong Il Yoo¹

Dept. of Clothing & Textiles / Human Ecology Research Institute,
¹School of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University

(Received: April 24, 2009/Revised: June 5, 2009/Accepted: June 23, 2009)

Abstract— The objective of this study is to investigate the efficacy of leaf powder colorants as substitutes for traditional indigo dyeing. Leaf powder colorants were prepared by hot air(50°C) and room temperature(25°C) drying methods from fresh leaves. The presence of indigo in the leaf powder colorants was confirmed by UV/Visible absorption spectra. All the powder colorants showed broad absorption at 602 nm as same as synthetic indigo. Dyeing was done by reduction method with sodium hydrosulfite and sodium hydroxide. Leaf powder colorants produced blue color on silk fabrics, showing similar color to the one dyed traditionally with fresh juice extract. The powder colorants prepared at room temperature drying were more stable for long term storage than that prepared by hot air drying. Thus, the powder colorants prepared by room temperature drying was reduced and dyed in one-step process without sodium hydroxide in the dye bath for further investigate dyeing properties. K/S value of the fabric dyed without sodium hydroxide was much higher than one dyed with sodium hydroxide. Regardless of the addition of sodium hydroxide, rubbing fastness was fairly good showing above 4 rating. Fastness to dry cleaning and light of the fabrics dyed without sodium hydroxide were more higher than that dyed in alkaline condition.

Keywords: leaf powder colorant, indigo dyeing, hot air drying, room temperature drying, storage stability

1. 서 론

쪽은 다른 식물성염료에 비하여 세탁 및 일광견뢰도가 우수하고 의학적 효능이 있어 청색계열을 대표하는 천연염료로 알려져 있다¹⁾. 쪽 잎에는 색소의 주 성분인 인디고(indigo)의 전구체에 해당하는 인디칸(indican)의 형태로 존재한다. 전통 쪽 염색에서는 쪽 잎에서 인디칸을 추출하고 가수분해에 이어 산화하면 인디고 구조가 얻어지는 방법이 사용되고 있다²⁾. 천연 인디고 염색은 합성 인디고의 등장과 함께 급격히 쇠퇴하였으나 최근 웰빙, 로하스 열풍과 함께 재조명을 받고 있다.

전통 인디고 염색은 크게 쪽잎에서 생즙을 내어 바로 섬유에 염색하는 방법과 쪽 색소의 전구체를 추출액이나 착체 형태(니람, すくも 등)로 얻고 이를 발효(환원)시켜 섬유에 염색하는 방법으로 구분할 수 있다³⁾. 첫 번째 방법은 저온에서 효과적으로 염색이 가능하며 쪽에서 색소를 추출하여 즉시 염색하는 방법이다. 두 번째 방법은 색소를 추출하여 즉시 염색하는 과정, 색소를 저장 가능한 형태로 변환하여 염색하는 과정이 모두 가능하다. 한국의 경우, 저장 가능한 형태로 변환하는 과정은 전라도 지방의 니람에 의한 염색기법이 전해지고 있다. 이는 니람에 잣물을 부어 따뜻한 조건에서 수일동안 발효(환원)하여 염색

[†]Corresponding author. Tel.: +82-62-530-1341; Fax.: +82-62-530-1349; e-mail.: yshin@chonnam.ac.kr

하는 방법으로, 쪽색소를 얻고 염색하는 과정이 까다롭고 어렵다. 지금까지의 연구흐름을 정리하면 전통 염법은 인간문화재에 의해 계승 발전하도록 하면서 현대 염법에 가장 가까운 방식으로 산업화 전략을 병행하는 쪽으로 나아가고 있다고 판단한다.

그러나 쪽 염색의 현대화를 위해서는 쪽 색소분말의 대량생산⁴⁾, 기계화가 가능한 염색방법의 개발, 그리고 색소 저장성과 공정 간편성에 대한 검증이 전제되어야 한다.

최근 쪽 염색의 현대화를 다룬 국내 연구들로서 쪽 염색의 단점 개선을 위해 굴 껍질 가루를 수산화칼슘으로 대체하여 쪽 색소를 얻는 방법⁵⁻⁸⁾, 천연 인디고에 대해 잿물 발효를 대신하여 포도당과 수산화나트륨을 사용하는 방법⁵⁾, 합성 인디고의 염색에 사용하는 하이드로설파이트, 수산화나트륨, pH 완충용액 등을 적용한 환원염법에 의한 염색⁶⁻⁸⁾ 등이 있다.

쪽 염색의 산업화를 목표로 유럽 지역에서 수행된 연구로서 생잎의 저장온도에 따라 인디칸의 함량은 40℃ 오븐건조 > 상온건조 > 동결건조의 순서로 높게 나타난다는 연구 보고가 관심을 끌고 있다⁹⁾. 또한 색소추출 전 수확한 쪽잎의 저장기간과 저장방법 또한 인디고 함량과 염색한 직물의 색 특성에 영향을 주는 것으로 보고되고 있다⁴⁾.

현재까지 생즙을 내어 염색하는 경우를 제외하고는 쪽잎 자체에 대한 염색효율성을 높이려는 연구는 아직 수행된 바 없다. 현재까지 수행된 쪽 염색 현대화에 관련한 연구흐름을 바탕으로 본 연구에서는 생 쪽잎을 건조한 염료의 제조와 이를 이용한 효과적인 염색기술의 개발을 목표로 삼았다.

이전 논문¹⁰⁾에서는 생잎을 다양한 방법으로 동결 건조하여 생쪽잎분말을 제조하였으며, 얻어진 분말로 견직물에 저온 염색하는 경우 기존의 생즙염색을 대체할 수 있음을 제시하였다.

이 연구에서는 생쪽잎을 열풍건조 및 상온건조하여 얻은 분말을 사용하여 견섬유에 하이드로설파이트와 수산화나트륨을 사용한 환원염법에 의한 염색을 바탕으로 염색성과 저장성을 평가하고자 한다. 이를 위하여 제조한 분말의 UV-Vis 흡수스펙트럼 측정과 함께 염색한 견직물의 표면반사율, 염착량, 색 특성을 측정하여 건조방법에 따른 차이를 비교하고, 분말의 저장시간에 따른 안정성을 확인하였다. 또한 상온건조한 분말의 경우 수산화나트륨을 사용하지 않고 하이드로설파이트만 사용하여 염색성과 염색견뢰도를 조사하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

견직물(plain, 160×98/inch², 42g/m², 0.11mm)은 표준시험포를 사용하였다. 쪽은 전남 나주에서 3월 말 파종하여 재배한 Dyer's knotweed(*Polygonum tinctorium*)을 8월 8일에 수확하여 사용하였다. Na₂S₂O₄, NaOH, CH₃COOH는 1급 시약을 사용하였다.

2.2 생쪽잎분말의 제조

분말의 제조에는 바로 베어낸 쪽 풀에서 생잎만 손으로 분리하여 사용하였다. 분리한 생쪽잎은 열풍건조기(Mechanical Circulation Oven, 1412, Dongyang Science Co., Korea)를 이용하여 50℃에서 2일 동안 열풍건조(hot air drying)하거나 25℃에서 2일 동안 상온건조(room temperature drying) 하였으며, 건조한 생잎은 분쇄기(후드믹서, DA282-2, (주) 대성아트론, 한국)로 곱게 분쇄한 후 체(ISO mesh 200/μm)로 걸렀다. 제조한 각 분말은 냉동고(-15℃)에 저장하여 안정성을 조사하였다.

2.3 염색

수산화나트륨을 사용하는 환원염법으로서, 비커에 액비 1:50으로 상온(22℃)의 증류수 50mL에 생쪽잎분말 4g/L, 환원제(Na₂S₂O₄) 2g/L, 알칼리(NaOH) 1g/L를 사용하여 15분 동안 환원시킨 후 직물을 침지하여 15분 동안 염색하였다. 염색 후 공기 중에서 산화발색하고 0.1% 아세트산 수용액으로 10분간 중화하고 수세, 건조하였다. 단 저장에 따른 안정성 조사를 위한 환원염색 조건은 생쪽잎분말 8g/L, Na₂S₂O₄ 4g/L, NaOH 2g/L이었다.

안정성이 좋은 상온건조 생쪽잎분말의 염색성을 더 조사하기 위하여 수산화나트륨을 사용하지 않은 환원염법으로서, Na₂S₂O₄만 사용하여 적외선고압염색기(Ahiba Nuance, Datacolor International, USA)로 염색하였다. 액비 1:100에서 생쪽잎분말 4g/L를 사용하여 온도(20~60℃), 시간(5~60min) 그리고 Na₂S₂O₄농도(2~12g/L)를 변화시켜가면서 환원과 염색을 1단계(one-step)로 행하였다.

염색성 비교를 위해 전통적인 쪽 염색의 방식인 생즙(fresh juice)염색과 니람(niram)³⁾을 이용한 환원염색을 행하였다. 생즙염색은 전보의 방법¹⁰⁾으로 6℃의 생즙 100mL를 사용하여 액비 1:100으로 30분 동안 저온염색을 행하였다. 또한 니람을 이용한 환원염색

은 건조하여 분말화한 니람분말 4g/L, Na₂S₂O₄ 2g/L, NaOH 1g/L인 조건에서 생잎분말과 같은 방법으로 행하였다.

2.4 UV-Vis 분광분석

합성 인디고(Indigo, Vat Blue 1, Aldrich, Germany) 3mg, 합성 인디루빈(Indirubin, Alexis, USA) 1mg, 그리고 제조한 생잎분말 각 0.1g를 50mL의 tetrahydrofuran(THF, Merck, USA) 용매로 추출하여 UV/VIS spectroscope (Agilent 845, Agilent Technologies, Waldbronn, Germany)로 가시영역 전범위의 흡광도(absorbance)를 측정하였다. 이때 제조한 분말의 추출 용액은 일정시간 방치하여 얻은 상층 액을 3배 희석하여 UV/Vis 분광분석에 사용하였다.

2.5 염착량 및 색 특성 측정

색차계(Color-Eye 3100, Macbeth, Germany)를 사용하여 D65 광원, 10° 시야 조건에서 피염물의 표면 반사율을 측정하였고, 최대흡수파장에서의 K/S 값으로 염착량을 평가하였다. 색채변화는 CIELAB 표색계에 의한 명도 L*와 색 좌표지수 a*, b*를 측정하고, 염색하지 않은 직물을 기준으로 하여 색차 ΔE*를 산출하였다. 또한 Munsell의 H V/C 값을 측정하였다.

2.6 염색견뢰도 측정

세탁견뢰도는 세탁시험기(Laundry-Ometer)를 사용하여 AATCC Test Method 61-1989 1A에 따라 측정하였으며, 세제는 표준세제 대신 시판 중성세제를 사용하였다. 드라이클리닝견뢰도는 AATCC Test Method 132-1989에 따라 측정하였으며, 세탁 및 드라이클리닝 후 변퇴색 판정용 그레이 스케일과 오염 판정용 스케일을 사용하여 등급을 평가하였다.

일광견뢰도는 AATCC Test Method 16-2004 Option 3에 준하여 Xenon Test Chamber(Q-SUN, Xe-1-B, Q-Panel Lab Products, USA)를 사용하여 5, 10, 20, 40시간 광조사후 색차계를 이용하여 ΔE*를 산출하였으며, 등급은 20시간 광조사 후 그레이 스케일을 기준으로 한 ΔE*값으로 평가하였다.

Table 1. Powder yield and color

Powder code	Fresh leaves(g)	Powder colorant(g)	Yield(%)	H V/C
HA	2,780	395	14.2	7.6GY 4.7/1.3
RT	3,400	507	14.9	9.1GY 5.0/1.3

3. 결과 및 고찰

3.1 생쪽잎분말의 수율과 색상

저장성이 좋은 쪽 색소의 제조를 위하여 생쪽잎을 건조(air-drying)한 다음 분쇄하여 분말을 얻었다.

건조는 열풍건조기를 이용하여 50℃(열풍건조) 및 25℃(상온건조)에서 완전히 건조하였으며, 사용한 생잎과 얻어진 분말의 무게 및 수율은 Table 1에 나타내었다. 분말 제조에 사용한 잎의 무게는 임의로 정하였으며, 분말종류는 건조방법의 약호를 사용하여 열풍건조분말은 HA, 상온건조분말을 RT로 구분하였다. 여기에서 건조 온도에 따른 수율 차이는 크지 않았으며, 분말색상은 모두 GY로 녹색에 가까운 연두 계열이었다.

3.2 제조한 생쪽잎분말의 UV-Vis 흡수 스펙트럼

Fig. 1은 제조한 생쪽잎분말의 인디고 색소 함유 여부를 확인하기 위한 합성인디고와 인디루빈 그리고 열풍건조(HA) 및 상온건조(RT) 분말 추출용액의 UV-Vis 흡수스펙트럼이다. 합성 인디고는 602nm, 인디루빈은 533nm 부근에서 넓은 피크를 보이고 있다. HA와 RT는 모두 602nm에서 인디고 피크가 나타났으며 인디루빈 피크는 보이지 않았다. 쪽의 청색색소인 인디고는 전구체인 인디칸의 가수분해와 산화로 얻어진다.

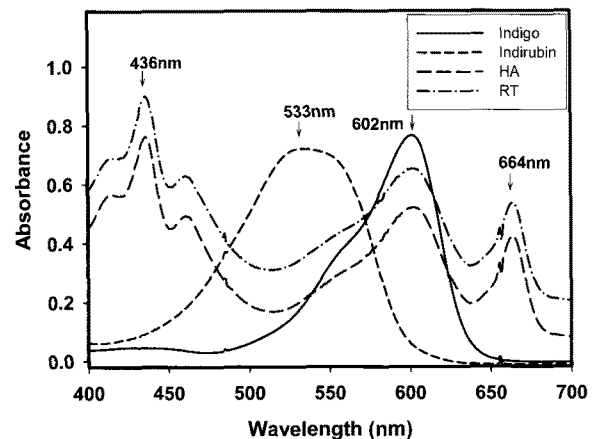


Fig. 1. UV/Visible spectra of indigo, indirubin and prepared leaf powders.

즉 생잎에 존재하던 인디칸이 열풍 및 상온건조 과정에서 인독실을 거쳐 인디고로 변한 것으로 판단된다. 이와 관련하여 Ushida 등은 생쪽잎을 대기 중에서 건조(air-drying)할 때 시간이 경과함에 따라 인디칸 함량은 계속 감소하면서 생잎상태에서는 존재하지 않았던 인디고가 생성되며, 건조 1일 후에는 인디칸이 모두 인디고로 변함을 보고한 바 있다¹¹⁾. 생잎을 동결건조하여 얻은 분말에서는 인디고 피크를 관찰할 수 없다는 것도 알려져 있다¹⁰⁾. 또한 RT의 흡광도가 HA의 흡광도보다 더 높은 것으로부터 열풍건조에 비하여 상온건조의 경우 더 많은 인디고가 생성되는 것으로 판단된다. HA와 RT 생잎분말에서만 나타나는 436nm와 664nm의 흡수피크는 녹색색소인 클로로필(chlorophyll)로 동정된다¹²⁾.

3.3 염색 특성

Fig. 2는 전통적인 방법으로 생즙염색한 식물(fresh juice)과 침전법으로 얻은 니람의 분말로 환원염색한 식물(niram), 그리고 제조한 생잎분말 HA와 RT로 환원염색한织물의 표면반사율 곡선이다. 최대흡수 파장은 염색방법이나 분말의 종류에 상관없이 모두 620 nm로 나타났으나, HA와 RT 분말로 염색한织물의 표면반사율 곡선은 니람분말보다는 생즙으로 염색한织물의 곡선에 가까웠다. 즉 열풍 및 상온건조 생잎분말로 환원염색한 견직물의 표면색상은 전통적인 염색방법 중 생즙염색한织물의 색상과 더 유사할 것으로 예상된다.

Fig. 3은 생즙염색 그리고 니람, HA, RT 분말로 환원염색한织물들의 K/S 값이다. 염색방법 및 염료의 원료상태가 서로 다르지만 본 연구의 염색 조건에서는 생즙염색 > 니람 > RT > HA 순으로 염착량을 얻었다. 수율을 고려할 경우 실제 염색에 소요된 생잎량(HA; 1.41g, RT; 1.34g)은 큰 차이는 없었으나, RT 분말염색이 HA 경우보다 더 높은 염착수준을 보였다. 이는 RT 분말의 인디고 함량이 HA 분말보다 더 많은 때문으로 판단된다(Fig. 1). 즉 생잎을 열풍건조하기보다는 상온건조하여 분말을 얻는 것이 원료효율성 측면에서 좀더 유리한 방법으로 볼 수 있다.

생즙과 니람분말 그리고 HA와 RT 분말로 염색한织물들의 Munsell 색 특성을 Fig. 4에 나타내었다. 생즙과 니람분말로 염색한织물의 명도(value)와 채도(chroma)는 비슷한 값을 보이고 있으며, HA와 RT 분말은 더 낮은 염착량으로 인해 명도는 높게 채도는 더 낮게 나타났다.

또한 HA보다 더 높은 염착량을 보인 RT 분말 염색이 명도는 낮지만 채도는 커서 더 진하고 선명한 색상으로 염색되었음을 알 수 있다.

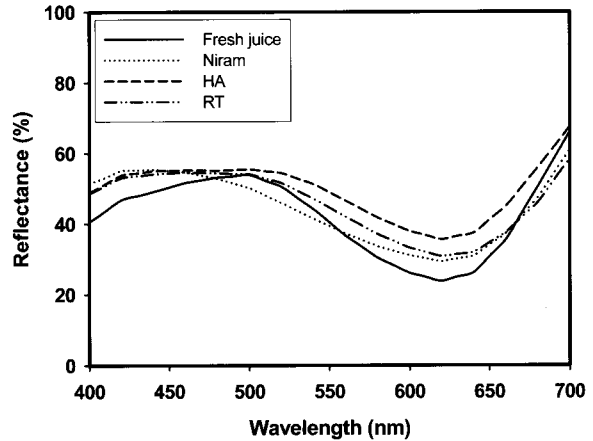


Fig. 2. Reflectance curve of the fabrics dyed with fresh juice, niram, HA and RT.

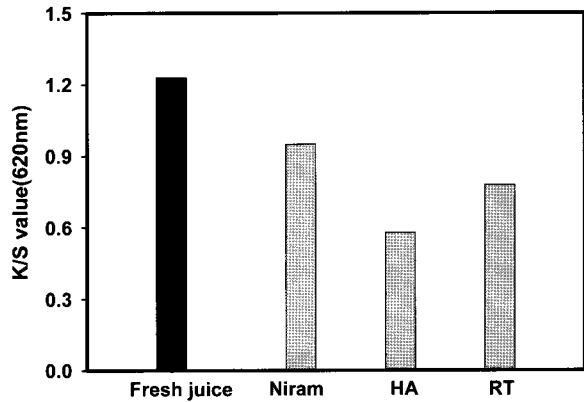


Fig. 3. K/S value of the fabrics dyed with fresh juice, niram, HA and RT.

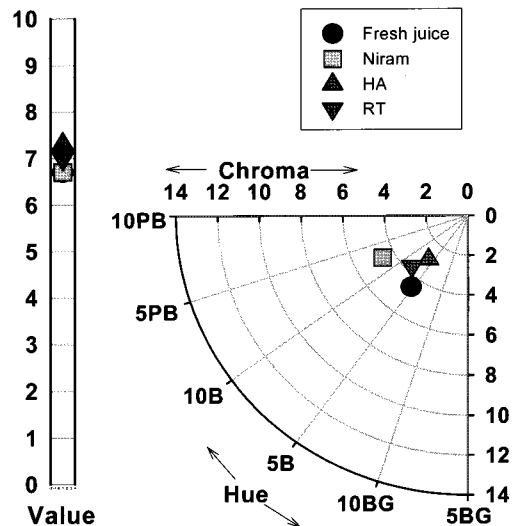
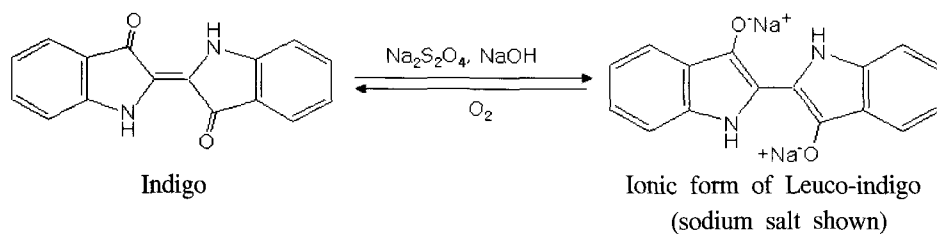


Fig. 4. H/V/C of the fabrics dyed with fresh juice, niram, HA and RT.

색상(hue)의 경우 생즙염색한 직물은 5.3B, 니람 분말로 환원염색한 직물의 색상은 2.4PB, 그리고 HA와 RT 분말로 환원염색한 직물의 색상은 6.2B와 7.9B로 나타났다. 즉 니람분말로 염색한 직물의 색상과 비교할 때 제조한 생잎분말로 염색한 직물들의 색상은 생즙염색한 직물의 색상과 같은 B 계열임을 알 수 있다. 이는 Fig. 2에서 HA와 RT 분말로 염색한 직물의 표면반사율 곡선형태가 생즙염색한 직물의 곡선형태와 더 유사한 경향과 일치한다. 이 결과로부터 생쪽잎을 열풍 및 상온건조하여 환원염색하는 경우 전통적인 생즙염색에 해당하는 색상을 얻을 수 있음을 확인하였다.

이전 연구¹⁰⁾에서 생잎을 동결건조하여 얻은 분말로 저온염색을 한 경우 전통적인 생즙염색 색상을 얻을 수 있었으나, 환원염색한 경우에는 그 효과를 볼 수 없었다. 이번 연구에서는 열풍 및 상온건조하여 제조한 분말을 환원염색 이외에 생즙염색에서와 같은 저온염색을 시도하였다. 두 분말 모두 최대흡수파장은 540nm에서 나타났으며 Munsell 색상도 5.5BG, 5.7BG로 나타나 전통적인 염색에서 얻을 수 있는 B나 PB 계열 색상을 얻을 수 없었다. 즉 열풍 및 상온건조한 분말을 이용한 저온염색은 견직물염색에 효과적인 염색방법이 아님을 확인하였다.

인디고 색소는 물에 불용이고 섬유와 친화력이 없기 때문에 알칼리성 환원제를 처리하여 섬유에 염착되는 소듐-류코염(Na-leuco) 유도체로 만들고 이를 섬유내부에 침투시킨 다음 다시 공기산화에 의해 처음의 불용성 인디고로 발색시켜 염색한다 (Scheme 1).



Scheme 1. The principle of dyeing with sodium hydrosulfite and sodium hydroxide

Table 2. Effect of storage days on K/S value and color

Leaf powder	Storage (days)	K/S value (620 nm)	L*	a*	b*	H V/C	ΔE*
HA	30	0.85	72.34	-12.40	-11.75	7.5B 7.0/4.0	27.74
	60	0.76	73.04	-11.36	-8.64	5.3B 7.1/3.2	25.11
	360	0.59	74.46	-11.07	-8.58	6.1B 7.2/3.2	23.99
RT	30	1.05	70.18	-13.15	-13.49	7.8B 6.8/4.5	30.27
	60	1.06	70.10	-13.58	-13.10	7.4B 6.7/4.5	30.82
	360	1.04	70.19	-13.14	-13.31	7.8B 6.8/4.5	30.45

합성 인디고의 소듐-류코염 유도체는 견섬유에 대해서 수소결합, van der Waals 인력에 의한 결합을 하여 직접성이 나타나는 것으로 알려져 있다¹³⁾. Hidaka는 van der Waals 인력은 아주 약하며, π형 수소결합을 한다고 보고하였다¹⁴⁾. 생잎을 열풍 및 상온건조하여 제조한 생잎분말은 Fig. 1에서 확인한 바와 같이 분말상태에서 인디고 색소를 함유하고 있다. 이 분말을 환원시키면 분말 중에 존재하는 인디고는 소듐-류코염 유도체로 되어 견섬유에 염착하고 공기 중에 산화하여 B계열 색상으로 발색을 하는 것으로 생각된다.

3.4 저장에 따른 염색성

열풍 및 상온건조하여 제조한 생잎분말은 생즙염색에 비해 정량이 가능하여 재현성 있는 색상을 부여할 수 있으며, 계절에 상관없이 사용할 수 있을 것으로 생각되므로, 이를 위하여 저장기간에 따른 염색성을 살펴보았다.

Table 2는 각 분말을 냉동고(-15℃)에 일정기간 저장한 후 환원염색하여 측정된 염착량과 색 특성 변화이다. 열풍건조한 HA분말의 경우 저장기간이 360일로 길어짐에 따라 염착량이 31%까지 감소하였으며, 염착량의 감소로 인해 명도 L* 값은 계속 증가하였다. a*는 적색과 녹색을 나타내는 값으로 음의 절대값이 클수록 녹색이 증가함을, b*는 황색과 청색을 나타내는 값으로 음의 절대값이 클수록 청색이 깊어짐을 의미한다. 저장기간이 길어짐에 따라 a*와 b* 크기가 감소하였으며, 특히 60일 저장에서 청색기운의

감소가 많이 나타났다. 색상도 7.5B에서 5.3B, 6.1B로 그 변화가 심하였다. 색차(ΔE^*) 또한 저장시간이 길어짐에 따라 계속 감소하였다. 한편, 상온건조한 RT분말은 저장기간에 따른 염착량의 변화가 거의 없으며, L^* , a^* , b^* 값의 변화도 크지 않음을 알 수 있다. Munsell 색상은 7.8B에서 7.4B 범위로 변화했으나 색차의 변화는 매우 작게 나타났다. 이러한 결과를 종합할 때 상온건조분말의 저장성이 열풍건조분말에 비하여 매우 우수하다고 판단된다.

이전 연구¹⁰⁾에서 저장안정성이 좋지 않았던 분말들은 오랜 시간의 저장으로 분말색상이 많이 변화하였으나 대기 중에서 건조한 HA와 KT 두 분말은 모두 저장기간에 따른 분말의 색상에는 거의 변화가 없었다. 이는 상온건조에 비하여 열풍건조로 생성된 인디고 색소성분이 더 불안정하여 시간이 경과함에 따라 쉽게 변형 또는 분해되는 때문으로 여겨지나 결론을 내리기 위해서는 보완 연구가 필요한 실정이다.

3.5 상온건조 분말로 환원제만 사용한 염색

생족염을 상온건조하여 제조한 생잎분말은 염료제조방법이 간단하여 대량생산이 가능할 뿐만 아니라 저장성도 우수하므로 전통적인 생즙염색을 대체할 수 있는 효율적인 인디고염료라 할 수 있다. 여기에 좀 더 간편하고 효과적인 염색기술이 적용된다면 쪽염색의 산업화에 많은 도움을 줄 것으로 생각된다. 이에 우리는 NaOH를 쓰지 않고 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 만 사용하여 자동염색기로 1단계 환원/염색하고 견직물의 염색성을 살펴보았다.

Fig. 5는 환원/염색 온도에 따른 염착량의 변화이다. 최대흡수파장은 620 nm로 같았다. 상온(20°C)에서의 K/S 값은 0.88로 매우 낮으나 온도가 증가함에 따라 계속 증가하여 50°C에서는 5.27까지 증가하였으며, 이후 60°C 염색에서는 감소하였다. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 는 55°C부터 서서히 분해되기 시작하므로¹⁵⁾, 60°C에서는 환원이 불안정하여 염착량이 오히려 감소한 것으로 보인다. Munsell 색상은 20°C에서는 1.4B, 그리고 온도가 10°C씩 증가함에 따라 각각 3.8B, 5.4B, 6.8B, 6.0B로 모두 생즙염색(5.3B)과 같은 B 계열 색상으로 나타났으며, 염착량이 감소한 60°C를 제외하고는 환원/염색온도가 높아질수록 청색 기운이 강한 색상을 얻을 수 있었다. 염착량과 색상으로 보아 환원/염색 온도는 50°C가 적당하였다.

Fig. 6은 환원/염색 시간에 따른 염착량의 변화이다. 처음 10분까지의 염착량 증가가 매우 크며 30분까지는 조금씩 증가하다가 이후에는 감소하였다.

Munsell 색상은 4.9B~6.8B 범위로 모두 B 계열이었다. 염료흡착은 주로 염색 초기에 이루어지는 것으로 생각되며, 적절한 환원/염색 시간은 30분으로 하였다.

Fig. 7은 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 농도에 따른 염착량의 변화이다. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 농도 4g/L까지는 염착량의 증가가 매우 적으나, 8g/L까지는 급격한 증가를 보였으며 이후에는 큰 변화를 보이지 않았다. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 농도에 따른 Munsell 색상은 농도 2g/L부터 각각 4.7BG, 7.5BG, 2.6B, 6.8B, 6.7B, 그리고 6.9B로, 염착량이 낮은 4g/L까지는 BG계열로 나타났으나, 6g/L 이상의 농도에서는 모두 B계열의 색상을 보였다(Fig. 8). 특히 포화염착량을 나타낸 8g/L 이상에서는 색상범위가 6.7~6.9B로 변화가 크지 않으므로, 8g/L가 적당한 환원제 농도로 여겨진다. 한편, Fig. 4의 NaOH를 함께 사용한 경우에는 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 농도 2g/L에서도 Munsell 색상이 7.9B로 나타나 생즙염색효과를 보였다.

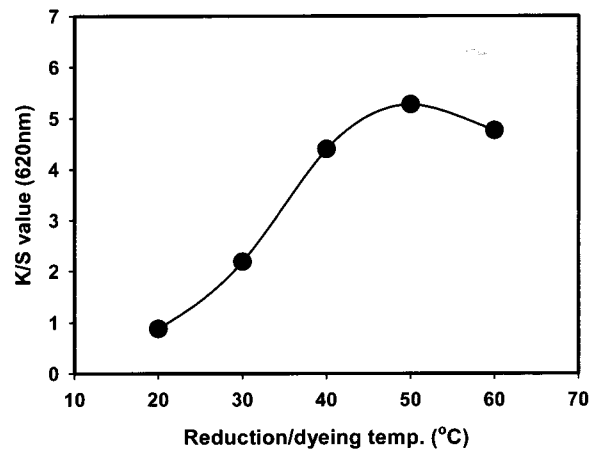


Fig. 5. Effect of reduction/dyeing temperature on the dye uptake of fabrics dyed without sodium hydroxide(RT powder 4g/L, sodium hydrosulfite 8g/L, 30min).

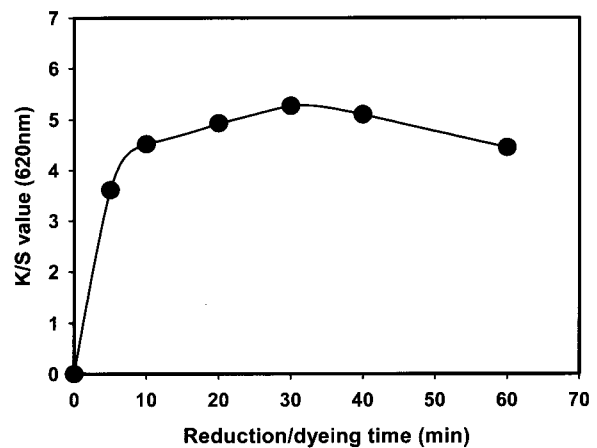


Fig. 6. Effect of reduction/dyeing time on the dye uptake of fabrics dyed without sodium hydroxide(RT powder 4g/L, sodium hydrosulfite 8g/L, 50°C).

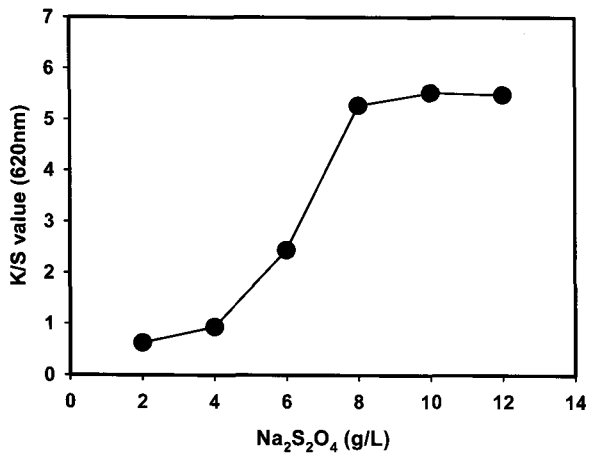


Fig. 7. Effect of sodium hydrosulfite concentration on the dye uptake of fabrics dyed without sodium hydroxide(RT powder 4g/L, 50°C/30min).

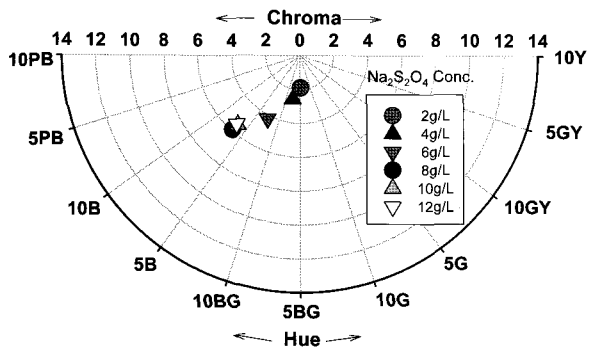


Fig. 8. Hue and chroma of fabrics dyed without sodium hydroxide according to the sodium hydrosulfite concentration(RT powder 4g/L, 50°C/30min).

즉, NaOH가 없는 상태에서 Na₂S₂O₄만 사용하여 생즙염색효과를 얻기 위해서는 NaOH를 함께 사용한 염색에 비하여 더 많은 양의 환원제가 필요함을 알 수 있다.

Fig. 9는 Na₂S₂O₄ 농도에 따른 염욕의 pH이다. 제조한 분말은 매우 고온 입자로 증류수에 잘 분산되었으며, 여기에 환원제를 녹여 바로 측정된 pH는 6.04~6.36으로 Na₂S₂O₄ 농도가 증가함에 따라 조금씩 증가하였으나 농도에 따른 큰 차이는 없었다. 환원/염색 후에 측정된 pH는 모두 낮아지는 경향을 보였다. 특히 Na₂S₂O₄ 농도 2g/L에서의 pH는 3.69로 가장 낮았으며 Na₂S₂O₄ 농도가 증가함에 따라 pH가 증가하여 포화 염착량을 보인 8g/L 농도에서는 5.46까지 증가하였으나 이후에는 큰 변화를 보이지 않았다. 이는 Fig. 5의 Na₂S₂O₄ 농도에 따른 염착량 변화와 같은 경향으로, 환원/염색 후 염욕의 pH가 견직물 염색성에 관여하며 특히 pH 5.46 부근에서 충분한 환원과 염색이 이루어지는 것으로 생각된다.

Table 3에 같은 RT 분말 농도와 환원제 농도에서

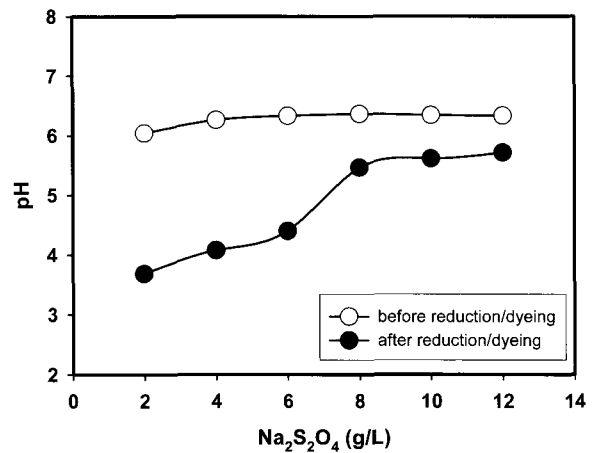


Fig. 9. pH of before and after reduction/dyeing according to sodium hydrosulfite concentration without sodium hydroxide in the dye bath(RT powder 4g/L, 50°C/30min).

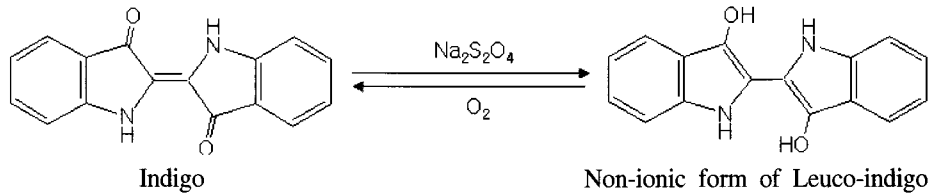
NaOH 사용에 따른 직물의 염착량과 색 특성을 나타내었다. NaOH를 사용하지 않고 염색한 시료가 NaOH를 함께 사용한 경우에 비하여 훨씬 높은 염착량을 지니고 있으며, 녹색과 청색기운이 더 깊은 B계열 색상을 보이고 있다. 이 결과에 따르면 Na₂S₂O₄만 사용한 1단계 환원/염색이 견직물에 더 유용한 염색방법으로 판단된다. 또한 알칼리 사용에 의한 견섬유 취화를 방지할 수 있다는 점에서 이 방법은 전통적인 생즙염색을 대체할 수 있는 염색공정이라 하겠다.

인디고 카보닐기(>C=O)는 Na₂S₂O₄의 환원작용에 의해 수소와 결합해서 산성(acid)의 비이온(non-ion) 류코 화합물(>C-OH)이 된다. 비이온 류코-화합물은 환원된 인디고의 한 형태¹⁶⁾이며, 이것이 견직물에 흡착되고 이후 공기산화에 의해 청색 색상으로 발색한 것으로 보인다(Scheme 2). Table 3에 나타난 염착량으로 볼 때 비이온 류코-화합물의 형태가 이온형태인 소듐-류코염 유도체(Scheme 1)에 비하여 견 섬유에 대한 친화력이 더 큰 것으로 생각된다.

일반적으로 NaOH를 사용한 환원/염색에 쓰이는 용액의 색상은 노란색 계열이다. NaOH를 사용하지 않은 경우 가용정도는 환원/염색조건에 따라 달라진다. 예를 들어 상온 염색은 가용상태가 불안정하여 그 색상이 초록색 계열이며 염착량도 낮은 반면, 적정 온도(~50°C) 염색은 완전히 가용한 상태를 나타내며 용액의 색상도 노란색 계열로서 염착량 또한 높게 나타난다. 본 연구에서 얻은 염색결과는 육안으로 보아 불균염 현상은 없었으며, 색 특성도 측정 부위에 따라 거의 차이가 나지 않았다. 이로부터, Na₂S₂O₄를 사용하는 경우 적정 환원/염색조건에서의 가용성은 NaOH를 사용하는 공정과 비교하여 큰 차이가 없다고 판단된다.

Table 3. K/S value and color properties according to the sodium hydroxide(RT leaf powder 4g/L, sodium hydrosulfite 8g/L, bath ratio 1:100)

NaOH(g/L)	pH	K/S value (620 nm)	H V/C	a*	b*	ΔE*
0	5.46	5.27	6.8B 4.8/5.9	-18.06	-18.25	50.40
2	11.76	0.85	7.0B 7.1/4.0	-13.08	-11.32	27.46
4	12.23	0.75	7.3B 7.2/4.0	-12.77	-11.47	26.56
8	12.48	0.67	6.2B 7.3/3.4	-11.64	-9.24	23.34



Scheme 2. The principle of dyeing with sodium hydrosulfite

Table 4. Colorfastness according to the addition of sodium hydroxide

Dyeing condition	K/S value	Washing			Dry cleaning			Rubbing		Irradiation (20hr)
		Color change	Stain		Color change	Stain		Dry	Wet	
			First	Second		First	Second			
with NaOH	1.04	2	5	5	2/3	5	5	4/5	4/5	1
without NaOH	5.27	1/2	4/5	4/5	3/4	5	5	4	4	2

3.6 염색견뢰도

Table 4는 상온건조 생잎분말로 염색한 견직물의 세탁, 드라이클리닝, 그리고 일광견뢰도로, NaOH 사용 유무에 따른 견뢰도를 비교하였다. 그리고 각 견뢰도 측정 전과 후 시료의 H V/C 값을 Table 5에 제시하였다. 세탁견뢰도는 NaOH를 함께 사용하여 염색한 경우의 견뢰도가 약간 더 좋으나, 드라이클리닝 견뢰도는 NaOH를 사용하지 않고 염색한 경우에 1등급 더 높은 견뢰도를 보였다. 두 방법 모두 세탁견뢰도보다 드라이클리닝 견뢰도가 더 우수하였으며, 이 염 현상은 거의 나타나지 않았다. 또한 세탁한 직물의 색상은 모두 B계열에서 보라기운이 가미된 PB계열로 변화했으나 드라이클리닝한 직물의 색상은 파란기운의 감소만 있을 뿐 B계열 색상을 유지하였으며, 채도 값의 감소정도도 세탁한 시료에 비하여 더 적게 나타났다(Table 5). 이로부터 염색된 제품의 올바른 관리는 드라이클리닝임을 알 수 있다. 마찰견뢰도는 두 방법 모두 건조와 습윤시 차이가 없었으며, NaOH를 함께 사용한 경우가 0.5등급 더 높은 4/5등급으로 나타났다. 일광견뢰도는 NaOH를 함께 사용하지 않은 경우에 더 나은 견뢰도를 보였다. 일광조사 후 색상변화도 NaOH를 함께 사용한 경우에는

8.5BG로 크게 변화했으나 NaOH를 함께 사용하지 않은 경우에는 같은 B계열 색상을 유지하였다.

Fig. 10에서 보는 바와 같이 일광 노출시간에 따른 색차에서 NaOH를 함께 사용한 경우 앞면과 뒷면의 색차 차이가 거의 없는 반면, NaOH를 사용하지 않은 경우에는 이면에 대한 색차가 앞면보다 더 적게 나타났다. 기존 연구에 따르면 진한 색상으로 염색된 직물일수록 염료회합이 커서 일광견뢰도가 더 우수하다⁶⁾.

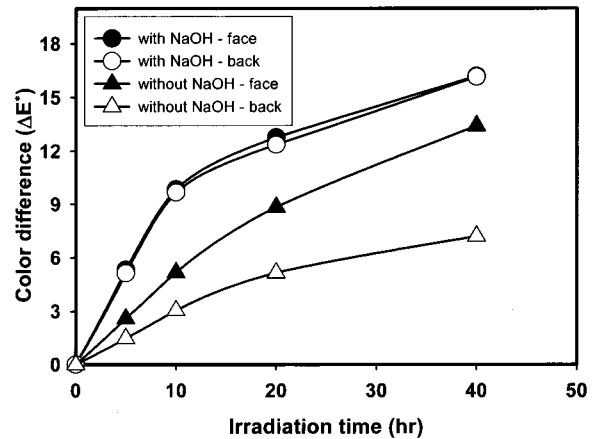


Fig. 10. Effect of irradiation time on the color difference according to the addition of sodium hydroxide.

Table 5. Change of H V/C of the dyed fabrics after washing, dry cleaning, and irradiation

Dyeing condition	before Colorfastness test	after Colorfastness test		
		Washing	Dry cleaning	Irradiation(20hr)
with NaOH	7.8B 6.8/4.5	0.1PB 7.3/2.6	5.8B 7.4/3.1	8.5BG 7.9/1.6
without NaOH	6.8B 4.8/5.9	0.2PB 5.4/3.8	5.1B 5.3/5.6	5.1B 5.7/4.6

즉, NaOH를 함께 사용하지 않은 1단계 환원/염색이 더 높은 염착량과 더 나은 일광견뢰도를 나타내었다. 본 연구결과를 보완하는 후속 과제로서 반복염색이나 염료농도에 따른 염착량 및 견뢰도(드라이클리닝과 일광견뢰도) 증진을 고려하고 있다. 이 과제는 쪽 염색이 산업화를 지향하는데 필수적인 내용으로서 체계적인 연구수행을 필요로 하는 것으로 판단한다.

4. 결 론

생족잎을 열풍건조 및 상온건조하여 얻은 분말로 Na₂S₂O₄와 NaOH를 사용한 견섬유 염색을 행하였다. 제조한 분말의 UV-Vis 흡수스펙트럼 측정과 함께 염색한 견직물의 표면반사율, 염착량, 색 특성을 측정하여 건조방법에 따른 차이를 비교하였으며, 분말의 저장시간에 따른 안정성을 확인하였다. 또한 상온건조 분말은 NaOH가 존재하지 않는 상태에서 하이드로실파이트만 사용하여 염색성을 조사하고 염색견뢰도를 평가하였다.

1. UV-Vis 흡광 분석으로부터 열풍 및 상온건조한 생족잎분말에 인디고 색소가 함유되어 있음을 확인하였다.
2. 열풍 및 상온건조분말로 환원염색한 직물의 표면반사율 곡선은 전통적인 생즙염색에 의한 표면반사율 곡선형태와 같았으며, 모두 생즙염색과 같은 B 계열 색상을 나타내었다.
3. 상온건조분말이 열풍건조 분말에 비하여 수율과 염착량이 더 높았으며, 색소저장성도 더 우수하였다.
4. 상온건조분말로 Na₂S₂O₄만 사용하여 1단계 환원/염색하는 경우에는 생즙염색과 같은 B 계열 색상을 지니면서도 NaOH를 함께 사용한 경우보다 더 높은 염착량을 나타내어 전통적인 생즙염색을 대체할 수 있는 효과적인 염색방법임을 확인하였다.
5. 드라이클리닝 및 일광견뢰도는 Na₂S₂O₄만 사용한 1단계 환원/염색의 경우 그리고 세탁 및 마찰견뢰도는 NaOH를 사용한 환원염색의 경우에 더 높게 나타났다.

감사의 글

이 논문은 정부(과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. ROA-2006-000-10441-0). 연구에 쓰인 쪽 풀은 정관채 국가염색장이 재배한 것을 구입하여 사용하였음.

참고문헌

1. S. Ushida and Y. Kohama, Various color dyeing using fresh leaves of japanese indigo plant, *Bull. Mukogawa Women's Univ. Sci.*, **49**, 55-58(2001).
2. K.G. Stoker, D.T. Cooke, and D.J. Hill, An Improved method for the large-scale processing of woad (*Isatis tinctoria*) for possible commercial production of woad indigo, *J. Agric. Eng. Res.*, **71**, 315-320(1998).
3. 조경래, 문광희, 대안스님, “전통염색의 이해”, 보광출판사, 부산, pp.245-254, 2000.
4. T. Bechtold, A. Turcanu, S. Geissler, and E. Ganglberger, Process balance and product quality in the production of natural indigo from *Polygonum tinctorium Ait.* applying low-technology methods, *Bioresource Technology*, **81**, 171-177 (2002).
5. I.M. Jung, S.W. Nam, and I.H. Kim, A study on the silk dyeing with natural indio extracted from *Polygonum tinctorium*; on the fermentation dyeing, *Korean J. Seric. Sci.*, **40**(1), 78-85(1998).
6. J.Y. Kang and H.S. Ryu, Natural indigo dyeing on wool fibers(Ⅰ), *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **13**(4), 15-22(2001).
7. Y.J. Jung, M.H. Lee, H.W. Choi, and E.P. Lee, A study on the dyeing properties of natural indigo complex powder and synthetic indigo with natural fiber, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **12**(3), 16-24(2000).
8. I.M. Chung and S.O. Woo, Effect of reducing agent, sodium hydrosulfite on the natural indigo

- dyeing of silk fabric, *Korean J. Seric. Sci.*, **44**(2), 93-98(2002).
9. C. Oberthur, H. Graf, M. Hamburger, The content of indigo precursors in *Isatis tinctoria* leaves; a comparative study of selected accessions and post-harvest treatments, *Phytochemistry*, **65**, 3261-3268(2004).
 10. Y. Shin, K. Son, and D.I. Yoo, Dyeing properties and storage stability of leaf powder prepared from dyer's knotweed (I): by freeze drying method, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **21**(1), 10-20(2009).
 11. S. Ushida and M. Kawasaki, Storage of leaves of an indigo plant without a decrease in indican and their application to dyeing, *J. Japan Soc. of Home Economics*, **52**(1), 75-79(2001).
 12. C. Socaciu, "Food colorants: chemical and functional properties", CRC press, Lincoln, p.31, 2007.
 13. 김노수, "염색화학", 교문사, 서울, p.311, 1996.
 14. H. Hidaka, あい染ぬの理論と實際, *染色加工*, **37**(9), 438-443(1985).
 15. R.J. Lewis, "Hawley's condensed chemical dictionary(12th Ed.)", Van Nostrand Reinhold, 1993.
 16. J.N. Ethers and M. Hou, Equilibrium sorption isotherms of indigo on cotton denim yarn: Effect of pH, *Textile Research Journal*, **61**(12), 773-776(1991).