

일단계 환원/염색에 의한 모직물의 천연인디고 염색

손경희 · 신윤숙[†] · 류동일*

전남대학교 의류학과/전남대학교 생활과학연구소, *전남대학교 응용화학공학부

Natural Indigo Dyeing of Wool by the One Step Reduction/Dyeing Method

Kyunghee Son · Younsook Shin[†] · Dong Il Yoo*

Dept. of Clothing & Textiles, Chonnam National University/

Human Ecology Research Institute, Chonnam National University

*School of Applied Chemical Engineering, Chonnam National University

접수일(2010년 1월 13일), 수정일(2010년 2월 25일), 게재확정일(2010년 3월 11일)

Abstract

One-step reduction/dyeing method was optimized for wool dyeing with natural indigo dye in this study. The effects of reduction/dyeing conditions including dye temperature and time, the pH of bath, concentration of dye, and reducing agent on dye uptake and color were investigated. The dye uptake was higher with no addition of alkali. Dyeing was carried out through the use of only sodium hydrosulfite in the bath. The maximum dye uptake was obtained at 60°C for 30min and the dyed fabrics appeared in the PB Munsell color range. Dye uptake improved with the increase of a natural indigo dye concentration with the same sodium hydrosulfite concentration. At a higher dye uptake, the fabric color became more purplish and the maximum absorption shifted from 660nm to 620nm. Color reproducibility was reliable with a color difference in the range of 0.41~1.43. Regardless of color strength, washing and dry cleaning fastnesses were good with a 4/5 rating, and fastnesses to rubbing and light were acceptable with a 3/4~4 rating.

Key words: Natural indigo, Wool, Reduction/dyeing, Reproducibility, Colorfastness; 천연인디고, 모, 환원/염색, 재현성, 염색견뢰도

I. 서 론

천연염료에 의한 직물 염색에서 쪽은 청색계열을 대표하는 중요한 염재이다. 쪽이라는 명칭은 조선시대 이후부터 사용되어 온 순수 한글 이름으로 염료 식물로서의 쪽풀, 염료로서의 쪽, 그리고 색깔로서의 쪽빛의 의미를 모두 내포한다(김지희, 정관채, 2009). 쪽 색소의 주성분인 인디고(indigo)는 잎에 인디칸(indican)

의 형태로 존재하며, 쪽잎으로부터 인디칸의 추출, 인디칸의 가수분해에 의한 인독실(indoxyl)의 생성, 그리고 인독실의 산화에 의해 얻어진다. 염색은 불용성 인디고 구조를 환원하여 섬유상에 처리한 후 다시 인디고 구조로 되돌리는 산화과정을 포함한다. 천연인디고의 사용은 1897년 합성인디고의 출현으로 퇴조를 보였으나(Fox, 1991) 최근 친환경과 웰빙을 지향하는 사회분위기에 맞물려 다시 수요가 증가하고 있다(Dawson, 2008).

쪽 염색을 위해 인디고를 환원하고 용해시키는 방법은 매우 중요하다. 우리나라 전통적인 쪽 염색방법 중, 생잎에서 즙을 내어 직물에 바로 염색하는 경우(생엽(生葉) 염색)에는 인독실이 섬유와 결합한 후 섬유상에서 인디고로 산화되므로(조경래, 2007) 별도의 환

[†]Corresponding author

E-mail: yshin@chonnam.ac.kr

본 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. 200900911276).

원과정이 불필요하지만, 산화된 형태의 인디고 색소로 존재하는 침출남(沈出藍)이나 니남(泥藍)을 이용한 염색에서는 인디고를 섬유에 염착시키기 위한 발효과정이 필요하다. 쪽을 퇴비형태로 만든 일본의 스쿠모(すくも)나 잎을 갈아 압축한 덩어리 형태로 만든 유럽의 워드볼(woad ball)도 전통적으로 발효과정을 거쳐 염색한다. 그러나 전통적인 발효 염색은 매우 복잡하고 까다로워 19세기 말부터는 다양한 화학적 환원이 행해졌으며 이들 중 소디움 하이드로설파이트가 중요한 환원제로 사용되고 있다. 최근에는 환경적인 영향을 고려한 유기화합물이나 전기촉매에 의한 환원 등의 중요성이 커지고 있으며, 염색자의 편의를 위해 안정화된 류코인디고의 개발도 계속되고 있다(Blackburn et al., 2009). Komboonchoo and Bechtold(2009)는 변형된 천연인디고(sulfonated natural indigo; indigo carmine)를 천연인디고와 함께 일욕으로 혼합 염색(hybrid dyeing)에 사용하여 좀 더 넓은 범위의 색상을 얻었다.

현재까지 쪽 염색에 관련한 국내 연구들은 크게 전통적인 방법인 생쪽즙을 이용한 염색(김애순, 1995; 박윤점 외, 2005; 정인모, 2000; 주정아, 유효선, 2004), 생엽 염색의 산업화를 위한 모색으로 건조 쪽잎에서 추출한 색소용액을 이용하거나(송성원, 조경래, 2008), 생잎을 다양한 방법으로 건조시킨 후 분말화한 생쪽잎분말을 이용한 염색(신윤숙 외, 2009a, 2009b), 그리고 염료의 정량화와 색의 재현성을 위해 조개가루 대신 소석회를 이용하여 니남을 얻고 이를 분말화하여 염색에 사용한 연구들(강지연, 유효선, 2001; 신윤숙 외, 2009; 정인모 외, 1998b; Shin et al., 2008)을 들 수 있다. 이들 중 강지연, 유효선(2001)의 연구를 제외하고는 모두 셀룰로오스섬유나 견섬유 염색에 관한 연구들로 모섬유의 쪽 염색에 관련한 연구는 거의 없는 실정이다.

천연 쪽으로부터 얻은 인디고로 모섬유 염색을 행하는 경우, 전통적인 발효 염색에서는 잣물과 같은 강알칼리 물질을 사용하므로 알칼리에 약한 모섬유의 손상이 우려되며, 특히 진한 색상을 얻기 위해 행하는 반복염색의 경우에는 세심한 주의가 필요하다(이종남, 2004). 까다롭고 복잡한 발효 대신 하이드로설파이트를 사용하는 경우에도 함께 사용하는 알칼리, 특히 수산화나트륨의 영향으로 섬유가 쉽게 손상되어 면의 염색과는 다르게 행해져

야 하므로(W.O. Patant No.000775, 2007a), 모섬유의 쪽 염색을 위한 새로운 염색조건의 확립이 필요하다고 본다.

Kang and Ryu(2001)는 니남 방법으로 얻은 천연인디고 색소를 황산에 녹여 미리 환원된 형태인 류코인디고를 만든 후 이를 모섬유 염색에 이용하였다. 이는 별도의 환원과정이 불필요하므로 염색방법이 매우 용이하며 알칼리를 사용하지 않아 모섬유 손상을 방지할 수 있지만, 염색된 모직물 색상이 B계열이고 일광견뢰도가 2등급으로 나타나 전통적인 니남 염색과는 다른 결과를 보였다. 즉 모직물에 천연인디고 염색의 색상을 부여하면서도 좀 더 간편하고 효과적인 염색공정의 개발 또한 필요하다고 본다.

이에 본 연구에서는 모직물의 천연인디고 염색시 환원과정과 염색과정을 1단계(one-step) 행하여 염색공정을 단순화 하였으며, 1단계로 다룰 때의 최적의 환원/염색조건을 확립하고자 하였다. 이를 위하여 염욕의 pH, 환원/염색 온도, 환원/염색시간, 그리고 천연인디고와 하이드로설파이트의 농도에 따른 염착량과 색 특성을 측정하였으며, 적정조건에서의 색상재현성과 염색견뢰도를 평가하였다.

II. 실험

1. 시료 및 시약

염색에 사용한 시료는 100% 모직물로 표준시험포를 사용하였으며, 그 특징은 <Table 1>과 같다. 쪽은 전라남도 나주에서 재배된 여귀과에 속하는 *Polygonum tinctorium*으로 8월 중순에 수확하여 사용하였다. 수산화칼슘(Ca(OH)₂, Yakuri Pure Chemicals Co., LTD, Japan), 수산화나트륨(NaOH, Daejung Chemicals & Metals Co., LTD, Korea), 아황산수소나트륨(Na₂S₂O₄, Yakuri Pure Chemicals Co., LTD, Japan), 그리고 아세트산(CH₃COOH, Daejung Chemicals & Metals Co., LTD, Korea)은 모두 1급 시약을 사용하였다.

2. 천연인디고 염료의 제조

생쪽의 줄기와 잎을 함께 사용하여 액비 1:10으로

Table 1. Characteristics of the wool fabric used

Weave	Density (wxf/inch ²)	Weight (g/m ²)	Thickness (mm)
Plain	72 × 69	102	0.25

27°C에서 2.5일 동안 담귀 색소를 추출하였다. 추출액에 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 을 2g/L 사용하여 색소를 침지시켜 니남을 만든 후, 이를 50°C 오븐에서 완전히 건조하여 분말상태의 천연인디고 염료를 얻었다. 사용한 생쪽 무게를 기준으로 한 염료의 수율은 1.68%였다.

3. UV-Vis 분광분석

합성인디고(Indigo, Vat Blue 1, Aldrich, Germany) 3mg과 제조한 천연인디고 염료 0.1g을 50mL의 tetrahydrofuran(THF, Merck, USA)과 acetonitrile 용매로 각각 24시간 추출 후 UV-Vis spectroscope(Agilent 845, Agilent Technologies, Waldbronn, Germany)로 가시영역 전범위에서 흡광도(absorbance)를 측정하였다. 이때 제조한 천연인디고 염료의 추출용액은 2배 희석하여 사용하였다. 그리고 천연인디고 염료로 염색한 직물 0.25g을 25mL의 THF와 acetonitrile 용매에서 각각 24시간 추출하여 흡광도를 조사하였다.

4. 염색

적외선고압염색기(Ahiba Nuance, Datacolor International, USA)를 사용하여 환원과정과 염색과정을 1단계(one-step)로 행하였다. NaOH 첨가(0~8g/L)에 따른 염욕의 pH, 온도(30~80), 시간(5~80min), 그리고 천연인디고 농도(0.2~6.0g/L)와 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 농도(1~5g/L)를 달리하여 액비 1:100으로 환원/염색하고 공기 중에서 15분 동안 산화 발색 후 수세, 건조하였다. NaOH를 함께 사용한 경우에는 산화 발색 후 0.1% 아세트산 수용액으로 10분간 중화하였다.

5. 염색성 및 물성 측정

1) 염착량 및 색 측정

염색한 직물은 색차계(Color-Eye 3100, Macbeth, USA)를 이용하여 D65광원, 10°시야 조건에서 피염물의 표면반사율을 측정하였으며, 최대흡수파장(λ_{max})의 K/S 값을 염착량으로 평가하였다. 색의 특성은 Munsell의 H/V/C 값과 CIELAB 표색계에 의한 L^* , a^* , b^* 및 색차(ΔE^*)를 측정하였다.

2) 수축율

염색조건에 따른 양모직물의 수축의 정도를 알아보

고자 경사와 위사방향으로 평행하게 8cm 길이를 세 곳 표시한 후 염색하고 다음과 같이 계산하였다.

수축율(%) =

$$\frac{\text{염색 전 측정값의 평균} - \text{염색 후 측정값의 평균}}{\text{염색 전 측정값의 평균}} \times 100$$

3) 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 Optopn 3에 준하여 Xenon Test Chamber(Q-SUN, Xe-1-B, Q-Panel Lab Products, USA)를 사용하여 5, 10, 20, 40시간 광조사 후 색차계를 이용하여 ΔE^* 를 산출하였으며, 등급은 20시간 광조사 후의 ΔE^* 값으로 평가하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 제조한 천연인디고 염료의 특성

<Fig. 1>은 THF(a)와 acetonitrile(b)로 추출한 합성인디고와 제조한 천연인디고의 UV-Vis 흡수스펙트럼이다. 합성인디고는 두 용매 각각 602nm와 603nm에서 최대흡수피크가 나타났으며 560nm 부근에서 약한 shoulder가 나타났다. 천연인디고는 THF로 추출한 경우 601nm와 562nm에서 강한 흡수밴드가 나타났으며, acetonitrile로 추출한 경우에는 547nm 부근에서 넓은 흡수밴드와 610nm 부근에서 약한 shoulder가 나타났다. THF는 인디고와 인디루빈 모두를 용해시키며(Zou & Koh, 2007), acetonitrile은 인디루빈이 존재할 경우 560nm 부근에서 강한 흡수피크가 나타나고 610nm 부근에서 약한 shoulder가 나타나는 것(송성원, 조경래, 2008)으로 알려져 있다. 즉, 합성인디고는 단일 성분에 가까운 색소인 반면 제조한 천연인디고에는 청색색소인 인디고 이외에 적색색소인 인디루빈이 포함되어 있음을 알 수 있다. 정인모 외(1998a)의 연구와 정영진 외(2000)의 연구에서도 합성인디고와는

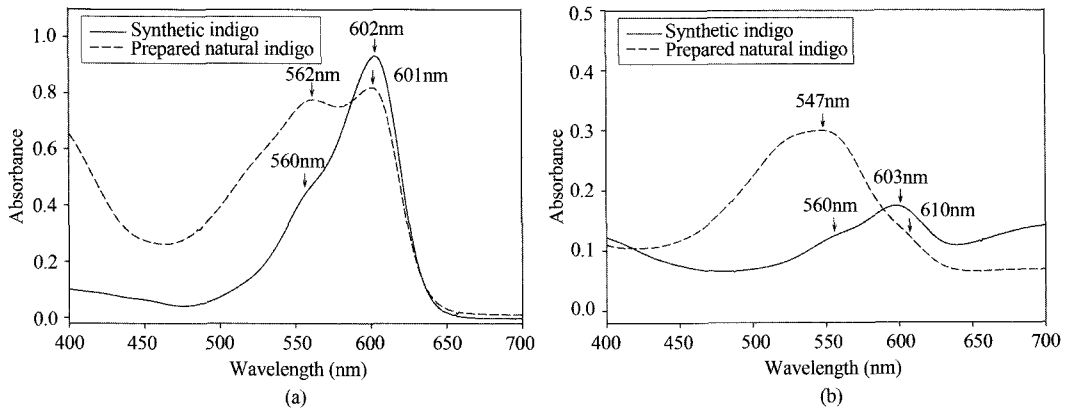


Fig. 1. UV-Vis spectra of synthetic indigo and prepared natural indigo dissolved in solvent: (a) THF, (b) acetonitrile.

달리 쪽풀에서 얻은 인디고에서 인디루비페르가 함께 나타남을 보고하였다. 제조한 천연인디고 염료의 인디고함량은 15.2%(W/W), 인디루비함량은 0.752%(W/W) 이었다.

2. 알칼리제(NaOH)의 영향

<Table 2>에 NaOH을 사용하지 않은 경우와 NaOH 를 함께 사용한 염욕의 pH에 따른 염착량과 색 특성을 나타내었다. NaOH 사용 없이 Na₂S₂O₄만 사용한 경우(pH 6.97)에는 K/S 값이 18.92이나 NaOH 0.5g/L 를 첨가한 경우(pH 7.42)에는 K/S 값이 8.26으로, 염욕의 pH는 약간 증가한 반면 염착량은 2배 이상 감소하였다. 이후 염욕의 pH가 계속 증가함에 따라 K/S 값은 계속 감소하여 NaOH 8.0g/L에서는 1.12까지 감소하였다. 니남을 이용한 전통적인 잣물발효 염색(pH 10~11)에서는 진한 색상을 얻기 위해서 10회 이상 반

복염색을 행한다(김지희, 정관채, 2009). 즉 잣물 염색에서처럼 NaOH를 사용한 알칼리 염욕에서는 염착량이 낮아 진한 색상을 얻기 어려운 반면, 알칼리조제 없이 Na₂S₂O₄만 사용한 경우에는 인디고염료 농도 조절에 의해 1회 염색만으로 진한 색상을 얻을 수 있는 잇점이 있다. 색상은 모두 PB 계열로 염색되었으나, NaOH 8g/L에서는 채도(C) 값이 매우 낮아 육안으로 보아서도 매우 탁한 보라기운의 남색으로 염색되었다. 그리고 NaOH을 사용하여 염욕의 pH가 높을수록 빨강기운은 증가하고 파랑기운은 감소하였으며, 색차(ΔE*) 또한 계속 감소하였다.

환원된 인디고의 구조는 <Scheme 1>에서처럼 염액의 pH에 따라 서로 다른 형태로 존재하게 되는데, pH 7에서는 비이온 류코 화합물(1)로 존재하며, pH 11~11.5 범위에서는 일가 이온형태(2), pH 12.5~13.5 범위에서는 이가 이온형태(3)로 많이 존재한다(AATCC Intersectional Technical Paper, 1989; Kunttou et al.,

Table 2. K/S value and color properties according to the sodium hydroxide concentration (natural indigo dye 2g/L, sodium hydrosulfite 2g/L, 60°C, 30min)

NaOH (g/L)	pH	K/S value	H V/C	a*	b*	ΔE*
0.0	6.97	18.92	3.9PB 2.5/4.2	-2.47	-18.03	64.08
0.5	7.72	8.26	3.3PB 3.7/4.7	-4.02	-18.06	55.01
0.6	8.90	4.26	3.8PB 4.4/4.5	-3.18	-17.32	47.64
0.8	9.95	3.29	3.7PB 4.7/4.2	-3.25	-15.90	44.24
1.0	10.88	2.07	2.8PB 5.4/3.5	-4.06	-12.38	36.66
2.0	11.98	1.25	2.1PB 6.0/2.6	-3.65	-8.26	30.05
4.0	12.37	1.23	3.4PB 5.7/1.9	-1.97	-6.04	30.60
8.0	12.58	1.12	4.5PB 5.7/1.2	-1.00	-3.71	29.67

2005). 양모섬유는 등전점(pH 4.9)보다 알카리도가 높은 수용액에서는 음전하(H₂N-Wool-COO)를 띠게 된다(이연순 외, 1997). 즉 NaOH를 사용하지 않아 염색의 pH가 중성인 경우에 비하여, NaOH를 사용한 알칼리 염색에서는 음전하 양모섬유와 음이온 소듐-류코염 간의 전기반발력에 의해 염착성이 감소하며, 염색의 pH가 높아질수록 이러한 경향은 더욱 강해져서 염착량이 계속 감소한 것으로 보인다. W.O. Patent No.000775(2007a)에서는 알칼리를 사용한 단백질 섬유에 인디고의 염색에서 음이온 류코 인디고와의 친화력을 부여하기 위해 섬유에 양이온화제 전처리를 행하였다. 이로부터 NaOH를 사용하지 않은 환원 염색은 비이온 류코 화합물(1)이 모직물과 수소결합이나 반데르발라스(van der Waal's) 인력에 의해 결합된 후 산화 발색한 것으로 사료된다.

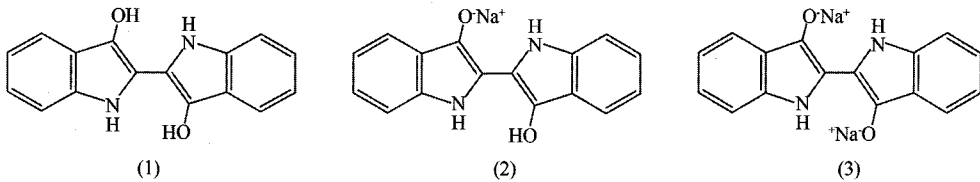
<Fig. 2>는 NaOH를 사용하지 않은 경우와 NaOH를 함께 사용한 염색의 pH에 따른 수축율을 나타낸 것이다. NaOH를 사용하지 않은 pH 6.97에서는 3.76%의 수축율을 보였으며, 이후 NaOH 첨가로 pH가 증가함에 따라 수축율이 현저히 증가하여 pH 12.58에서는

13.07%까지 수축하였다. Trotman(1975)은 양모섬유의 수축이 가장 낮게 나타나는 pH는 4~8이며 강산이나 강알칼리로 갈수록 수축율이 급격히 증가한다고 하였다. 즉 pH 6.97에서의 수축은 염색온도(60°C)의 영향으로 여겨지며, NaOH를 사용한 경우에는 염색온도와 함께 알칼리의 영향으로 지속적인 축융수축이 발생한 것으로 생각된다. U.S. Patent No.0107144 A1(2007b)에서는 모나 모흔방에 NaOH를 사용한 인디고 염색을 행할 경우 치수안정성을 위하여 염색 전에 방축가공을 행할 것을 제안하였다.

이상의 염착량과 수축률의 결과로부터, 천연인디고를 이용한 모직물의 염색에서 NaOH 사용 없이 Na₂S₂O₄만 사용한 1단계 환원/염색은 매우 유용한 방법으로 생각되며, 이후 NaOH 사용 없이 Na₂S₂O₄만 사용하여 환원/염색조건에 따른 염색성을 조사하였다.

3. 환원/염색조건에 따른 염착량과 색 특성

<Fig. 3>은 NaOH 사용 없이 Na₂S₂O₄만 사용한 1단



Scheme 1. Structures of reduced indigo: (1) non-ionic form, (2) mono-ionic form (sodium salt shown), (3) di-ionic form (sodium salt shown).

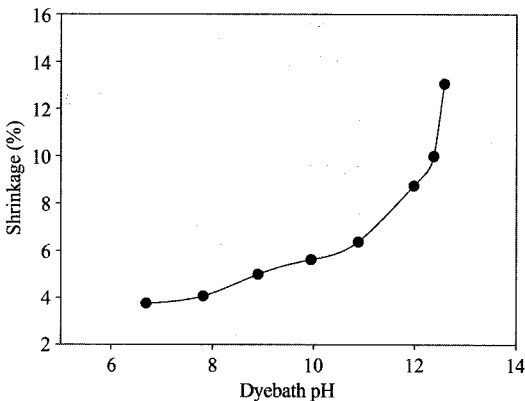


Fig. 2. Effect of dye bath pH on dimensional shrinkage of wool fabrics dyed with natural indigo dye (natural indigo dye 2g/L, sodium hydrosulfite 2g/L, sodium hydroxide 0~8g/L, 60°C, 30min).

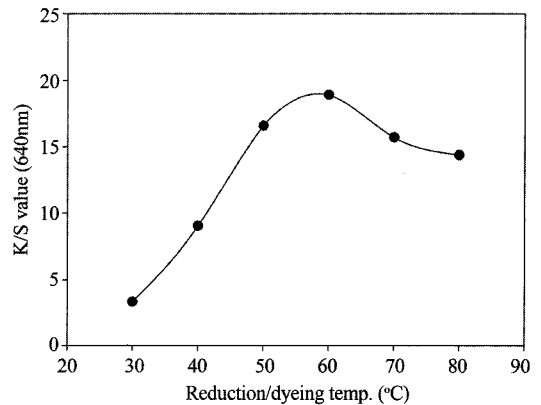


Fig. 3. Effect of reduction/dyeing temperature on the dye uptake (natural indigo dye 2g/L, sodium hydrosulfite 2g/L, 30min).

계 환원/염색에서 온도에 따른 염착량의 변화이다. 천연인디고와 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 는 각각 2g/L를 사용하였다. 염색한 시료의 최대흡수파장은 640nm 나타났으며, 이는 <Fig. 1(a)>의 THF로 추출하여 측정된 천연인디고 용액의 최대흡수파장보다 장파장임을 알 수 있다. 선행 연구(Weinstein & Wyman, 1956)에 의하면 인디고는 유기용매로 추출한 액체상태(solutions)에서 보다 고체상태(solid phase)로 측정된 경우에는 수소결합에 의한 염료의 회합으로 더 장파장에서 흡수밴드가 나타난다고 하였다. 30°C에서의 K/S 값은 3.33으로 매우 낮으나 온도가 증가함에 따라 계속 증가하여 60°C에서는 18.92로 가장 높은 염착량을 보였으며, 이후 70°C 이상에서는 감소하였다. 양모섬유 표면의 수소성으로 인해 낮은 온도보다는 높은 온도에서 염착량이 더 높게 나타났으며(강지연, 유효선, 2001), 70°C 이상의 고온에서는 환원제가 불안정하여 오히려 염착량이 감소한 것(Blackburn et al., 2009)으로 여겨진다. 환원/염색 온도에 따른 Munsell 색상은 3.3PB~3.9PB 범위로 모두 PB계열인 남색(purple blue)이었으며, 최대염착량을 보인 60°C에서 가장 높은 PB 값을 나타내었다. 이후 환원/염색은 60°C에서 행하였다.

<Fig. 4>는 환원/염색시간에 따른 염착량의 변화이다. 처음 10분까지는 급격히 증가하다가 20분까지는 점진적으로 증가하였으며, 30분 이후에는 염착량 증가가 거의 없었다. 모섬유에 대한 인디고 염료의 흡착은 주로 염색초기에 이루어지는 것으로 생각된다. 5분과 10분 동안 염색한 직물의 Munsell 색상은 각각 3.3PB와 3.4PB로 나타났으며, 이후 20분 이상 염색

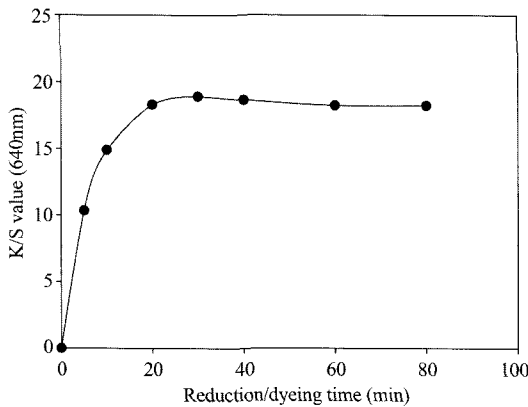


Fig. 4. Effect of reduction/dyeing time on the dye uptake (natural indigo dye 2g/L, sodium hydrosulfite 2g/L, 60°C).

한 직물들은 모두 3.9PB로 염색시간에 따른 색상엔 변화를 보이지 않았다. 즉, 20분까지는 PB 값이 증가하여 보라기운이 강해진 반면, 그 이후에는 염착량의 증가가 거의 없어 직물 색상에 영향을 주지 않은 것으로 생각된다. 이후 염착량 및 양모섬유 표면의 수소성을 감안하여 환원/염색시간은 30분으로 하였다.

<Fig. 5>는 천연인디고 및 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 농도에 따른 염착량의 변화이다. 천연인디고 농도에 상관없이 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 농도가 1g/L인 경우에는 K/S 값이 0.16~0.88로 매우 미미하여 거의 염색 되지 않았다. 이는 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 농도가 낮아 충분한 환원이 이루어지지 않았기 때문으로 생각된다. 천연인디고 0.2g/L에서는 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 5g/L에서, 천연인디고 0.3g/L에서는 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 4g/L에서 염착량의 증가가 나타났으며, 천연인디고가 0.4g/L 이상인 경우에는 모두 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 2g/L에서 포화염착량을 나타내었다. 즉 천연인디고 농도가 0.3g/L 이하로 낮은 경우에는 더 많은 양의 환원제가 필요한 반면, 0.4g/L 이상에서는 2g/L의 환원제 농도가 적당하였다. 같은 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 농도에서는 천연인디고 농도가 높을수록 더 많은 염착량을 보였으나, 천연인디고 6g/L에서는 인디고 농도 증가에 따른 염착량 증가가 크지 않았다.

<Table 3>에 각 천연인디고 농도에서 염착량의 증가 또는 포화염착량을 나타낸 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 농도와 직물의 색 특성을 나타내었다. 각 농도에서 염색한 시료의 Munsell 색상(H)은 모두 PB 계열로 나타났으며, 천연인디고 농도가 높을수록 더 높은 PB 값을 보여주었다. PB 값의 증가는 Munsell 색상환에서 파랑(blue)기운은 감소하면서 보라(purple)기운이 증가된 남색임을 의미하는 것으로, 이는 제한한 천연인디고 염료 중에

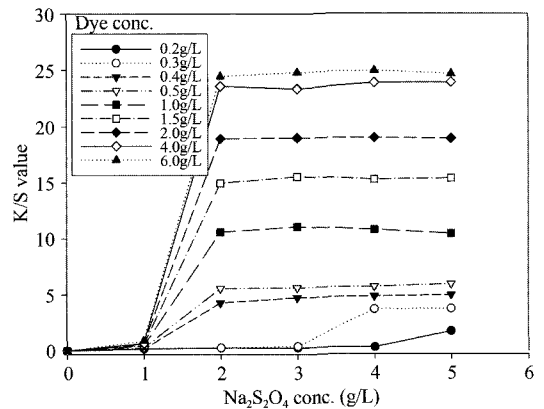


Fig. 5. Effect of sodium hydrosulfite concentration on the dye uptake (60°C, 30min).

Table 3. Color properties according to the natural indigo dye concentration (sodium hydrosulfite 2g/L, 60°C, 30min)

Dye conc. (g/L)	H V/C	L*	a*	b*	ΔE*
0.2 ¹⁾	2.4PB 5.8/4.1	60.75	-5.10	-14.20	34.88
0.3 ²⁾	3.2PB 4.8/4.9	50.07	-4.48	-18.39	45.42
0.4	3.1PB 4.6/4.8	48.34	-4.50	-18.41	46.77
0.5	3.2PB 4.3/4.9	44.74	-4.31	-19.08	50.00
1.0	3.2PB 3.4/4.6	35.59	-3.93	-19.20	57.60
1.5	3.5PB 2.8/4.3	29.97	-3.12	-18.64	62.16
2.0	3.9PB 2.5/4.2	26.65	-2.47	-18.03	64.80
4.0	5.1PB 2.0/3.7	20.86	-0.36	-15.95	69.19
6.0	5.9PB 1.8/3.1	18.65	0.92	-13.64	70.41

sodium hydrosulfite: ¹⁾5g/L, ²⁾4g/L

함유된 인디루빈의 영향 때문으로 생각된다(Fig. 1). 명도(V, L*)와 채도(C)는 천연인디고 농도가 증가함에 따라 계속 감소하는 경향을 보였다. a*는 천연인디고 농도가 증가함에 따라 마이너스(-) 값에서 6g/L 농도에서는 플러스(+) 값으로 되었으며, b* 마이너스(-) 절대값도 4g/L 농도 이상부터는 크게 감소하였다. 이는 천연인디고 농도가 높을수록 빨강기운은 증가하면서 파랑기운은 감소함을 의미하며 앞의 Munsell 색상에서 천연인디고 농도가 높은 시료일수록 더 높은 PB 값을 나타낸 결과와 일치한다. <Fig. 6>은 서로 다른 천연인디고 농도로 염색한 직물에서 THF와 acetonitrile 용매를 사용하여 추출한 색소용액의 흡광도이다. 천연인디고 농도가 높을수록 602nm의 인디고피크의 흡광도<Fig. 6(a)>와 560nm 부근의 인디루빈피크의 흡광도<Fig. 6(b)>가 더 증가해감을 알 수

있다. 즉 높은 농도로 염색할수록 인디고와 함께 인디루빈의 흡착량이 상대적으로 증가하여 보라기운이 더 가미된 색상이 되는 것으로 여겨진다.

<Fig. 7>은 서로 다른 천연인디고 농도로 염색한 시료의 표면반사율 그래프이다. 최대흡수파장이 0.4g/L에서는 660nm, 1.5와 4.0g/L에서는 640nm, 그리고 6.0g/L에서는 620nm에서 나타나, 인디고 농도가 증가함에 따라 최대흡수파장이 단파장 쪽으로 이동함을 보여준다. 즉 높은 농도에서 염색한 시료일수록 최대흡수파장이 단파장 쪽으로 이동하여 <Fig. 5>에서처럼 보라기운이 더 가미된 PB 계열 색상이 나타난 것으로 생각된다. 또한 천연인디고 농도가 높을수록 전 파장에 걸친 흡수 정도가 증가하여 <Fig. 4>에서처럼 높은 농도에서 염색한 시료의 염착량이 더 높게 나타났음을 알 수 있다.

본 연구의 환원/염색 1단계 공정의 색상재현성을 확

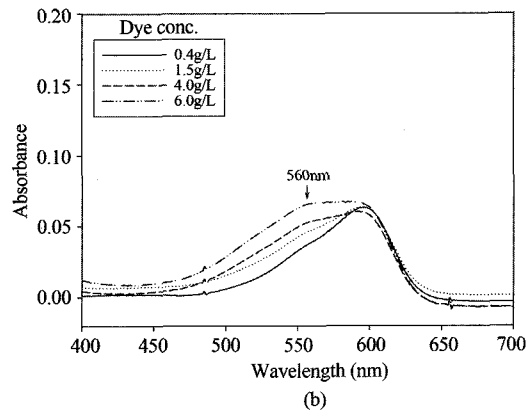
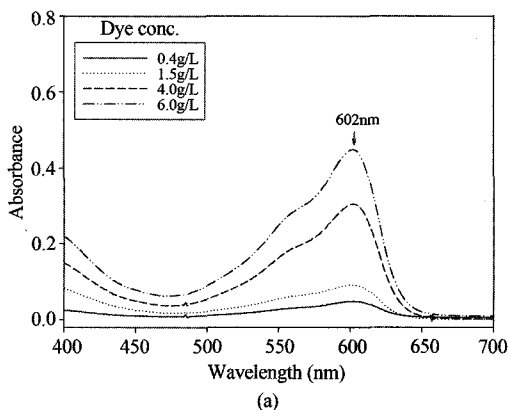


Fig. 6. UV-Vis spectra of solution extracted by solvent from the wool fabrics dyed with natural indigo dye: (a) THF, (b) acetonitrile.

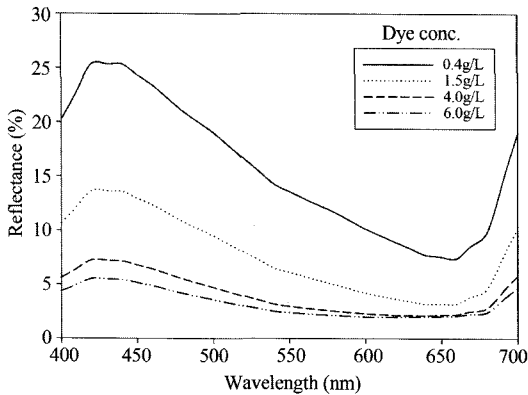


Fig. 7. Reflectance curve of wool fabrics dyed with natural indigo dye (sodium hydrosulfite 2g/L, 60°C, 30min).

인하였다. 인디고 농도 2g/L와 Na₂S₂O₄ 농도 2g/L를 사용한 경우, 시료들 간의 Munsell 색상(H)은 3.8~3.9PB로 큰 차이가 없으며, 명도(V)와 채도(C)도 K/S 값의 영향으로 0.1~0.2 정도의 차이만 보였다. L*a*b* 값에 의한 색차(ΔE*)도 0.41~1.43으로 작게 나타났다(Table 4). Bechtold et al.(2007)은 ±1의 색차를 허용하는 합성 염료와는 달리, 천연재료를 이용하는 염색에서는 ±2의 색차가 허용되어야 함을 제안하였다. 따라서 모섬유의 Na₂S₂O₄만 사용한 1단계 환원/염색공정의 색상재현성은 우수한 것으로 판단된다.

4. 염색건뢰도

본 연구의 실험범위 내에서 얻어진 염착량을 고려

하여 담색(low), 중색(medium), 그리고 농색(high)에 따른 염색건뢰도를 평가하였다(Table 5). 색의 농도에 상관없이 세탁 및 드라이클리닝건뢰도는 4/5 등급으로 매우 우수하였으며 이염도 나타나지 않았다. 마찰건뢰도의 경우, 담색의 건조시 건뢰도가 4 등급으로 가장 좋았으며, 습윤시에는 3/4 등급으로 중색과 농색의 마찰건뢰도와 같은 등급이었다. 일광건뢰도는 마찰건뢰도와는 달리 담색은 3/4 등급, 중색과 농색은 4 등급으로 담색의 건뢰도가 더 낮게 나타났다. 진한 색상으로 염색될수록 섬유에 염착된 인디고 색소의 수소결합에 의한 염료회합이 커서 일광건뢰도는 우수하지만(Cristea & Vilarem, 2006), 그 결합력이 크지 않아 마찰건뢰도는 더 낮은 것(Sakagawa et al., 1991)으로 여겨진다. 담색에서는 광조사시간이 증가함에 따라 계속적으로 색차가 증가한 반면, 중색과 농색에서는 20시간 이상 조사에서는 퇴색 정도가 매우 적게 나타났다(Fig. 8).

IV. 결 론

천연인디고 염료를 제조하여 모직물에 환원/염색을 1단계로 행하였다. 천연인디고의 UV-Vis 흡수스펙트럼과 함께 각 환원/염색조건에 따른 염착량과 색 특성을 조사하였으며, 색상재현성과 염색건뢰도를 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. UV-Vis 흡수스펙트럼에서 천연인디고를 THF로 추출한 경우에는 601nm와 562nm에서 강한 흡수밴드가 나타났으며, acetonitrile로 추출한 경우에는 547nm 부근에서 넓은 흡수밴드와 610nm 부근에서 약한 shoulder

Table 4. Color reproducibility of wool fabrics dyed with natural indigo dye (dye 2g/L, sodium hydrosulfite 2g/L, 60°C, 30min)

Batch	K/S value	H V/C	L*	a*	b*	ΔE*
1	18.92	3.9PB 2.5/4.2	26.65	-2.47	-18.03	-
2	19.27	3.8PB 2.5/4.2	26.09	-2.46	-17.80	0.41
3	20.95	3.9PB 2.3/4.1	24.80	-2.27	-17.52	1.43

Table 5. Effect of color strength of dyed wool fabrics on colorfastness (natural indigo dye: low 0.4g/L, medium 1.5g/L, high 4g/L, sodium hydrosulfite 2g/L, 60°C, 30min)

Color strength	K/S value	Washing		Dry cleaning		Rubbing		Irradiation (20hr)
		Color change	Stain	Color change	Stain	Dry	Wet	
Low	4.27	4/5	5	4/5	5	4	3/4	3/4
Medium	14.97	4/5	5	4/5	5	3/4	3/4	4
High	23.58	4/5	5	4/5	5	3/4	3/4	4

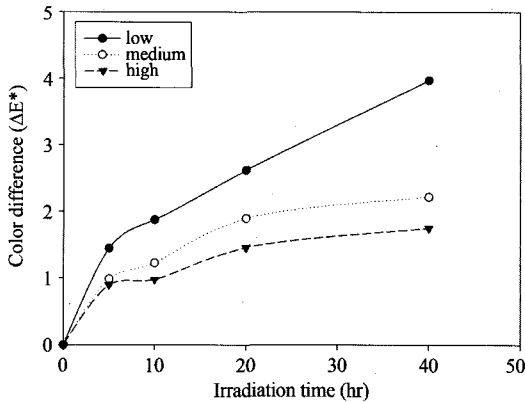


Fig. 8. Fading curves of the wool fabrics dyed with different color strength (natural indigo dye: low 0.4g/L, medium 1.5g/L, high 4g/L, sodium hydrosulfite 2g/L, 60°C, 30min).

가 나타났다.

2. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 만 사용한 경우에 비해, NaOH를 함께 사용한 경우에는 NaOH 농도가 증가함에 따라 염착량은 계속 감소하고 축융수축이 나타났다.

3. 환원/염색온도와 시간에 따른 최대염착량은 60°C, 30분에서 얻어졌으며, 염색한 직물은 모두 PB 계열의 색상을 나타내었다.

4. 천연인디고 농도 0.4g/L 이상에서는 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 농도 2g/L가 적당하였으며, 천연인디고 농도가 0.3g/L 이하로 낮은 경우에는 더 높은 농도의 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 가 필요하였다. 같은 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 농도에서는 천연인디고 농도가 높을수록 염착량이 높게 나타났다.

5. 염착량이 높은 시료일수록 PB 값이 높아 빨강기운 증가하고 파랑기운은 감소하는 경향을 나타내었으며, 최대흡수파장도 660nm에서 620nm까지 단파장 쪽으로 이동하였다.

6. 반복염색하지 않고 천연인디고 농도에 의해 색의 농담을 조절할 수 있으며, 사용한 천연인디고 농도에 따라 1회 염색만으로도 진한 색상의 직물을 얻을 수 있었다. 같은 조건에서 염색한 시료들 간의 색차는 0.41~1.43으로 색상재현성이 우수하였다.

7. 세탁과 드라이클리닝견뢰도는 색의 농담에 상관없이 4/5 등급의 우수한 견뢰도를 보였으며, 마찰견뢰도와 일광견뢰도는 3/4~4 등급 이었다. 단, 마찰견뢰도는 담색에서, 일광견뢰도는 중색과 농색에서 더 높은 견뢰도를 나타내었다.

참고문헌

- 강지연, 유효선. (2001). 천연 쪽을 이용한 양모섬유의 염색 (I). *한국염색가공학회지*, 13(4), 15-22.
- 김애순. (1995). 천연염료(쪽물)의 염색 특성 연구 (II): 쪽 생엽 추출액에 의한 면 및 견섬유의 염색성. *한국염색가공학회지*, 7(4), 16-24.
- 김지희, 정관채. (2009). 전통에서 현대까지 자연염색공예. 서울: 우용출판사.
- 박윤점, 윤재길, 장흥기, 허복구. (2005). 쪽 생즙액을 이용한 천연염색에서 염색조건이 견직물의 염색 특성에 미치는 영향. *한국자연식물학회지*, 18(3), 417-423.
- 송성원, 조경래. (2008). 건조 쪽잎 추출액에 의한 면직물 염색. *한국염색가공학회지*, 20(3), 19-24.
- 신윤숙, 손경희, 류동일. (2009a). 생쪽잎분말의 염색성 및 저장성 (I): 동결건조방법. *한국염색가공학회지*, 21(1), 10-20.
- 신윤숙, 손경희, 류동일. (2009b). 생쪽잎분말의 염색성 및 저장성 (II): 열풍 및 상온 건조방법. *한국염색가공학회지*, 21(4), 23-32.
- 신윤숙, 조아랑, 류동일. (2009). 포도당 환원을 이용한 천연인디고 염색. *한국염색가공학회지*, 21(3), 10-18.
- 이연순, 정정숙, 이영희. (1997). *염색의 이론과 실제*. 서울: 미진사.
- 이중남. (2004). *우리가 정말 알아야 할 천연염색*. 서울: 현암사.
- 정영진, 이명환, 최해옥, 이연필. (2000). 쪽풀로부터 제조한 고형쪽과 합성인디고의 염색성에 관한 연구. *한국염색가공학회지*, 12(3), 16-24.
- 정인모. (2000). 쪽 생잎즙액에 의한 견염색에 관한 연구. *한국잠사학회지*, 42(1), 36-41.
- 정인모, 김인희, 남성우. (1998a). 쪽풀에서 추출한 인디고 색소의 구조 분석. *한국염색가공학회지*, 10(3), 20-28.
- 정인모, 남성우, 김인희. (1998b). 쪽 색소에 의한 견섬유 염색에 관한 연구: 발효 염색에 대하여. *한국잠사학회지*, 40(1), 78-85.
- 조경래. (2007). *규합총서에 나타난 전통염색법해설*. 과주: 한국학술정보(주).
- 주정아, 유효선. (2004). 천연 생쪽잎 추출액을 이용한 셀룰로오스계 섬유 염색. *한국염색가공학회지*, 16(5), 19-27.
- AATCC International Technical Paper. (1989). Effect of dye-bath pH on color yield in indigo dyeing of cotton denim yarn. *Textile Chemist and Colorist*, 21(12), 25-31.
- Bechtold, T., Mahmud-Ali, A., & Mussak, R. (2007). Natural dyes for textile dyeing: A comparison of methods to assess the quality of Canadian golden rod plant material. *Dyes and Pigments*, 75, 287-293.
- Blackburn, R. S., Bechtold, T., & John, P. (2009). The devel-

- opment of indigo reduction methods and pre-reduced indigo products. *Coloration Technology*, 125, 193–207.
- Cristea, D., & Vilarem, G. (2006). Improving light fastness of natural dyes on cotton yarn. *Dyes and Pigments*, 70(3), 238–245.
- Dawson, T. L. (2008). It must be green: Meeting society's environmental concerns. *Coloration Technology*, 124, 67–78.
- Fox, M. R. (1991). Indigo: Past and present. *Textile Chemistry Colourist*, 22(4), 13–15.
- Kang, J. Y., & Ryu, H. S. (2001). Dyeability of saxon blue derived from *Polygonum tinctorium*. *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, 25(10), 1763–1769.
- Komboonchoo, S., & Bechtold, T. (2009). Natural dyeing of wool and hair with indigo carmine (C.I. Natural Blue 2), a renewable resource based blue dye. *Journal of Cleaner Production*, 17, 1487–1493.
- Kunttou, K., Hongyo, S., Madea, S., & Mishima, K. (2005). Dyeing polyester fabrics with indigo. *Textile Research Journal*, 75(2), 149–153.
- Oswal, J. L., & Oswal, R. (2007a). W.O. Patent No. 000775. Geneva: World International Property Organization.
- Oswal, J. L., & Oswal, R. (2007b). U.S. Patent No. 0107144 A1. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Sakagawa, T., Koshida, H., & Nakayama, T. (1991). Proposal for new application methods of indigo to dye fashionable and sensuous beauty (I). *Senshoku Kogyo*, 39, 210–220.
- Shin, Y., Son, K., & Yoo, D. I. (2008). Tencel dyeing by natural indigo prepared from dyer's knotweed. *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, 32(12), 1963–1970.
- Trotman, E. R. (1975). *Dyeing and chemical technology of textile fibers* (5th ed.). London: Charles Griffin & Co. Ltd.
- Weinstein, J., & Wyman, G. M. (1956). Spectroscopic studies on dyes (I): The association of indigo dyes in the solid phase. *Journal of the American Chemical Society*, 78, 2387–2390.
- Zou, P., & Koh, H. L. (2007). Determination of indican, isatin, indirubin and indigotin in *Isatis indigotia* by liquid chromatography/electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 21, 1239–1246.