

양이온화 처리 한지의 천연염색성

유승일 · 오의명 · 민유리 · 최태호[†]
(2011년 9월 6일 접수: 2011년 9월 16일 채택)

Improvement on Dyeability of Hanji with Natural Dyes Using a (3-chloro-2-hydroxypropyl) Trimethyl Ammonium Chloride

Seung-Il Yoo, Ui-Myeong Oh, Yu-Ri Min, and Tae-Ho Choi[†]
(Received September 6, 2011; Accepted September 16, 2011)

ABSTRACT

We carried out cationization of Dak pulp (paper mulberry bast fiber pulp) which is raw material of Hanji (Traditional Korean Paper) using a (3-chloro-2-hydroxypropyl) trimethyl ammonium chloride to improve dyeability during a dyeing of Hanji with Gardenia (*Gardenia jasminoides*) and smoke tree (*Cotinus coggygria*). Fiber specific charge densities were determined using polyelectrolyte titration method and K/S values of dyed Hanji was calculated by Kubelka-Munk equation. As the result, fiber specific charge density increased with degree of cationization. Colors of Hanji dyed with Gardenia did not vary significantly with degree of cationization, but cationized Hanji dyed with smoke tree showed a large increase of a* value and reddish yellow color. After-mordanting did not decrease K/S value of dyes with cationized Hanji. K/S values of dyed Hanji decreased with increasing dyeing temperature. For smoke tree, the cationization impair lightfastness of dyed Hanji without mordant. After-mordanting with copper acetate or iron chloride improved lightfastness of dyed Hanji.

Keywords: Dyeability, (3-chloro-2-hydroxypropyl)trimethyl ammonium chloride (CHMAC), cationization, Hanji, Gardenia, Smoke tree

1. 서론

한지는 전통적으로 이 땅에서 벽지, 창호지, 책지 및 문서지 등 다양한 용도로 사용되어 오던 중요한 소재였

• 충북대학교 목재·종이과학과 (Dept. of Wood and Paper Science, Chungbuk National University, Cheongju, 361-763, Korea)
[†] 교신저자(Corresponding Author) : E-mail: tchoi@cbnu.ac.kr

으나 근대에 들어와 기계에 의해 대량 생산되는 값싼 양지의 출현에 의해 이제는 점점 과거의 명성을 잃고 있는 실정이다. 최근 들어서 전통문화를 다시 재조명하는 추세와 친환경에 대한 관심의 증대로 한지에 대한 관심도 증가하고 있으나 본격적인 한지산업의 부흥에 이르기까지는 아직까지 관련자들의 많은 노력이 필요하다고 생각된다. 한지는 장점으로 강인함, 화학적인 안정성, 우수한 투기성과 흡습성을 가지므로 벽지, 건축 마감재, 문화재 및 식품 포장재로 현대에도 유망한 소재로 생각되며 한지 산업의 활성화를 위해서는 전통적인 한지 생산도 중요하지만 현대 기술을 가미하여 보다 나은 기능을 가지는 고부가가치 제품을 개발하는 것도 현대의 한지 연구자들에게는 매우 중요한 과제라고 할 수 있다. 이러한 기능성 한지로 기존의 한지의 장점에 아름다운 색상, 향균성, 소취성 등을 부가한 천연염색 한지가 최근 활발히 연구^{1,2,3)}되어 왔다.

한지는 주로 셀룰로오스로 구성되어 있어서 면과 유사한 염색성을 보인다. 많은 천연염료들이 음이온을 가지거나 부분적인 음전하를 띠는 카르보닐기와 수산기를 가지고 있기 때문에 역시 부분적인 음전하를 띠는 면섬유에 염료분자가 접근하기 어려워서 염색성이 떨어지게 되는 단점을 가지고 있다. 이러한 면의 염색성을 향상시키기 위한 한 방법으로 면 섬유의 표면에 양이온성 물질을 화학적으로 결합시켜서 음전하를 띠는 염료의 접근을 용이하게 하여 염착성을 증가시키는 연구^{4,5,6)}가 다양하게 진행 되어 왔다. 종이 분야에서도 양이온성 화합물로 표면을 화학 개질하는 연구가 진행되어 왔으나, 염색성 보다는 강도 향상, 음이온성 첨가제의 보류 개선 등을 목적^{7,8,9)}으로 진행되어 왔다.

본 연구에서는 한지의 염색성을 향상시키기 위하여 화학적 개질 방법을 사용하여 닥섬유의 표면을 양이온화 개질 처리하였으며 개질처리가 황색계열 염료인 치자와 안개나무 염료의 염색성에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

닥섬유 펄프는 문경한지에서 2008년 12월에 잣물로 증해하고 방망이로 고해하여 제조한 국내산 백닥 펄프

를 구입하여 사용하였다. 공시염료로 치자(*Gardenia jasminoides*)는 한약상에서 구입한 중국산을 사용하였고, 안개나무(*Cotinus coggygria*)는 2004년 9월 중순경 국내에서 채취하여 음건한 노란색의 목질부를 20 mesh 목분으로 분쇄하여 사용하였다. 양이온화제로 (3-chloro-2-hydroxypropyl)trimethyl ammonium chloride (Aldrich사, 60% 수용액)와 1M 수산화나트륨 용액 (Samchun pure chemical사)을 사용하였다. 초지 시 한지 펄프 분산제로 중립상사의 PAM (polyacrylamide)을 사용하였다. 펄프는 아세트산 (Wako사, 특급)으로 세척하였다.

2.2 매염제 용액 제조

염화철[FeCl₂, Iron(II) chloride-hydrate, Extra Pure, Junsei Chem.], 명반[AlK(SO₄)₂·12H₂O, 가리명반 12수, 1급, 동양제철화학], 초산동[Cu(CH₃COO)₂·H₂O, Copper Acetate monohydrate, Extra Pure, Junsei Chem.]을 각각 증류수로 10% (o.w.f.) 수용액을 제조하여 사용하였다.

2.3 한지의 개질처리와 염색 방법

욕비 1:40의 조건에서 500 mL 유리병에 전건 12g의 습윤 닥섬유 펄프와 (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. 염색은 욕비 1:40의 조건에서 일정농도의 염액에 닥섬유 펄프를 유리막대로 1시간 동안 저어주며 염색하였고, 염색된 닥섬유 펄프를 해리기로 해리한 다음 원형 수초지기로 평량 60 g/m²의 색한지를 제조하였다.

2.4 염액과 종이의 특성 분석

펄프 표면의 비전하밀도는 고분자전해질 역적정방법을 사용하여 측정하였다.⁸⁾ 0.25 g의 펄프를 50 ml의

증류수에 분산시킨 후 펄프표면의 카르복실기의 영향을 배제하기 위하여 1N HCl 용액을 가하여 pH 2.5 부근으로 조정하고 50 ml의 0.001 N poly-vinyl sulfonic acid sodium salt (PVS-Na) 용액을 가하여 30분간 유리막대로 교반한 다음, 유리필터로 여과하여 여액을 얻은 후 10 ml 를 채취하여 CAS Charge Analyzing system (AFG Analytic GMBH사)에 넣고 0.001N poly-diallyl dimethyl ammonium chloride (poly-DADMAC) 용액을 사용하여 펄프와 반응하고 남은 여분의 PVS-Na의 양을 유도전압이 0 mV가 될 때까지 적정한 다음, 다음의 식을 사용하여 펄프의 비전하밀도를 계산하였다.

$$Q = \frac{(50 - 10 \times V)}{w} \times 0.001,$$

Q: 비전하밀도(meq/kg),

V: 적정에 소비된 poly-DADMAC의 부피(ml),

w: 펄프의 전건 무게(kg)

염전하를 띠는 기준 펄프의 경우, 비전하밀도는 Bhardwaj 등이 사용한 고분자전해질 역적정방법을 사용하여 측정¹⁰⁾하였다.

염액의 UV-VIS 흡광 스펙트럼은 Scinco S-3100 기기를 사용하여 측정하였다. 색상측정은 Color-eye 7000A 분광광도계를 사용하여 CIE Lab 색공간에 따른 L*, a*, b* 값과 X, Y, Z, Munsell H V/C, minimum wavelength, 반사율을 측정하였다. 염착량(K/S)은 최소반사파장(minimum wavelength)에서의 반사율 R값을 사용하여 다음의 Kubelka-Munk 식에 의해 K/S값을 구하였다.

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

R: 반사율, K: 흡광계수, S: 산란계수

2.5 색한지의 광열화 시험

UVA-340 lamp를 사용한 가속열화시험기(QUV/SE)를 이용하여 온도 60℃, 포화습도상태, 자외선 조사량 0.77 W/m²/nm의 조건으로 염색한 한지를 72시간 가속열화시킨 후 색상을 측정하여 견뢰도를 분석하였다. CIE LAB 색 공간에서의 색차(ΔE)값은 다음의 식에 의거하여 계산하였다.

$$\Delta E = \{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2\}^{1/2}$$

ΔL: 열화전후 L* 변화 값, Δa: 열화전후 a* 변화 값,

Δb: 열화전후 b* 변화 값

3. 결과 및 고찰

3.1 염액의 특성

치자 및 안개나무 염액의 자외 가시광선 흡광 스펙트럼을 Fig. 1에 나타냈다. 치자 염액은 231 nm에서 0.19, 325 nm에서 0.06, 441 nm에서 0.03의 흡광도를 가지는 흡수 피크를 나타내었다. 안개나무 염액은 198 nm에서 0.39, 278 nm에서 0.10의 흡광도를 가지는 흡수 피크를 나타내었다. 0.1% (wt) 농도의 염액의 색상은 Table 1과 같다. 2종의 염료 모두 황색계열의 색상을 나타내었으며, 염액의 pH는 치자가 5.0, 안개나무가 5.1로 약산성이었다. 치자 열매 추출물의 주성분은 iridoid계 물질인 geniposide, gardenoside 등과 carotenoid계 색소인 crocin과 crocetin이다. 전통적인 황색소로 사용되어 온 염료성분은 crocin과 crocetin이며 종이에 염색이 가능한 단색성의 직접염료로 구분된다.¹¹⁾ UV-VIS spectrum 상에서 geniposide는 231 nm의 peak에 해당되고, 441 nm의 흡수피크는 crocin과 crocetin에 해당¹²⁾된다. 안개나무 목질부의 추출물은 flavonoid계의 fisetin과 myricetin이며 가타 성분으로 적황색을 내는 sulfuretin과 tannin 성분을 함유하고 있다. 안개나무는 옛 부터 유럽에서 young fustic 이라는 이름으로 어두운

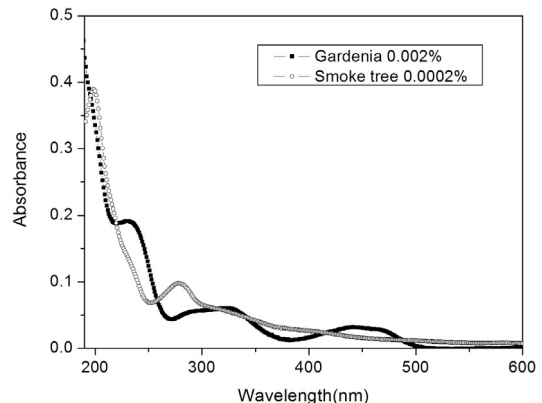


Fig. 1. UV-VIS absorption spectra of dye solutions.

Table 1. Color of dye solution

Dye	L*	a*	b*	Munsell H V/C
Gardenia	23.35	-2.09	36.95	9.0Y 2.3/5.4
Smoke tree	23.44	-3.40	24.00	9.7Y 2.3/3.6

Table 2. Specific charge density and color of the cationized Hanji

Pulp	Specific charge density (meq/kg)	L*	a*	b*	Munsell H V/C
Control	-22.9	83.84	0.33	11.39	3.5Y 8.3/1.5
CHMAC 50%	80.7	86.61	-0.57	10.92	5.1Y 8.6/1.3
CHMAC 100%	117.0	85.47	-0.30	12.39	4.6Y 8.5/1.6
CHMAC 150%	133.0	85.57	-0.32	12.82	4.6Y 8.5/1.6
CHMAC 200%	144.0	85.16	-0.20	13.40	4.4Y 8.4/1.7

황색을 내기 위해 사용되어 온 다색성의 매염 염료 물질^{13,14)}이다.

3.2 개질 처리 펄프 표면의 비전하 밀도와 광학적 특성

개질 처리한 펄프의 색상과 표면의 비전하 밀도를 Table 2에 나타냈다. 양이온화 처리에 따라 펄프의 표면 양전하 값이 증가하였으며, 펄프의 색상은 크게 변하지는 않았다. 그러나, CHMAC 100%(o.w.f.) 이상 처리할 경우 양이온화제 양이 증가함에 따라 L* 값과 b* 값이 증가하고 a* 값은 감소되는 것으로 나타났다.

3.3 양이온화제 처리가 염색성에 미치는 영향

양이온화 처리제의 양을 변화시켜 처리한 펄프를 치자와 안개나무 염액으로 염색한 색한지의 색상을 Table 3에, 반사 스펙트럼을 Fig. 2와 Fig. 3에 나타냈다. 양이온화 처리제의 양이 증가 할수록 염착량이 증가하지만, 염착량의 증가 정도는 점점 감소하였다. 색상의 경우 양이온화 처리 펄프에 염색한 한지의 a* 값과 b* 값이 증가하여 더욱 적색과 황색을 기미를 나타내었다. 특히

안개나무 염료의 경우 a* 값이 크게 증가하여 더욱 적색 기미를 띠었다.

흡착과정에서 염료와 섬유와의 상호작용에 작용하는 힘은 명확히 구분되고 정의된 것은 아니나 보통 반데르발스 힘, 정전기적 힘, 수소결합, 소수성 상호작용¹⁵⁾으로 구분해 볼 수 있다. Fig. 4에서 펄프 표면의 비전하

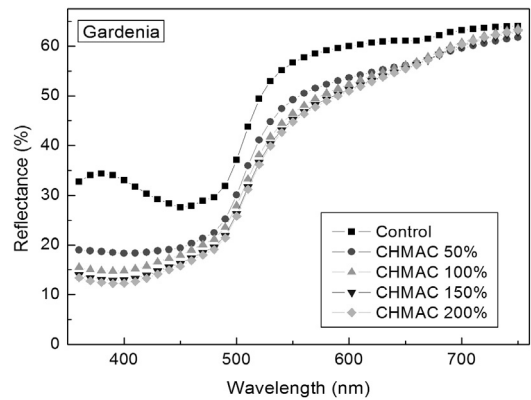


Fig. 2. Relationship between cationic chemical contents and reflectance spectra of Hanji dyed with Gardenia dyestuff.

Table 3. Relationship between cationic chemical contents and colors of dyed Hanji

Dye	Pulp	L*	a*	b*	Munsell H V/C	K/S
Gardenia	Control	77.58	1.85	28.58	4.3Y 7.7/4.1	0.95
	CHMAC 50%	73.10	2.53	35.61	4.4Y 7.3/5.1	1.81
	CHMAC 100%	71.71	4.09	36.59	3.6Y 7.1/5.4	2.37
	CHMAC 150%	70.83	4.42	38.63	3.6Y 7.0/5.7	2.83
	CHMAC 200%	70.53	4.60	39.27	3.6Y 7.0/5.8	3.01
Smoke tree	Control	71.57	2.30	25.42	3.0Y 7.1/3.6	2.36
	CHMAC 50%	62.03	9.60	34.31	0.2Y 6.1/5.5	5.32
	CHMAC 100%	59.26	14.27	37.01	8.6YR 5.9/6.3	6.37
	CHMAC 150%	56.26	16.80	38.13	7.9YR 5.6/6.7	7.72
	CHMAC 200%	55.09	18.88	39.45	7.3YR 5.5/7.1	8.51

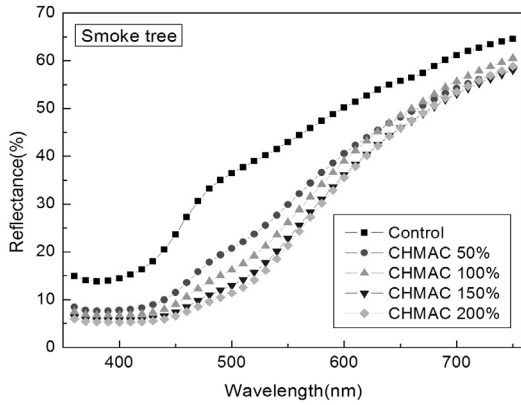


Fig. 3. Relationship between cationic chemical contents and reflectance spectra of Hanji dyed with Smoke tree dyestuff.

밀도와 한지의 염착량은 선형적인 비례 관계를 나타내고 있음을 알 수 있는데, 염료가 한지 섬유에 흡착되는 과정에 정전기적인 힘이 중요하게 작용하는 것으로 생각해 볼 수 있다.

3.4 매염제의 영향

무처리 펄프에 대하여 치자와 안개나무 염료로 염색하고 명반, 초산동, 염화철로 후매염한 색한지의 색상을 Table 4에, 반사스펙트럼을 Fig. 5와 Fig. 6에 나타냈다. 안개나무의 경우 무매염으로도 염색이 잘 되는 직접염료인 치자에 비해 매염제의 종류에 따라서 색상이 크게 변화하는 것으로 나타났다. 매염염료는 보통 매염제가 있어야 셀룰로오스계 물질에 염색이 잘 되지만 안개나무의 경우 소량의 탄닌을 함유하므로 탄닌이 염착성을 향상시켜서 매염제 없이도 염색이 잘 되며 매염시의 색에도 영향을 주게 된다. 안개나무 명반 매염은 a*

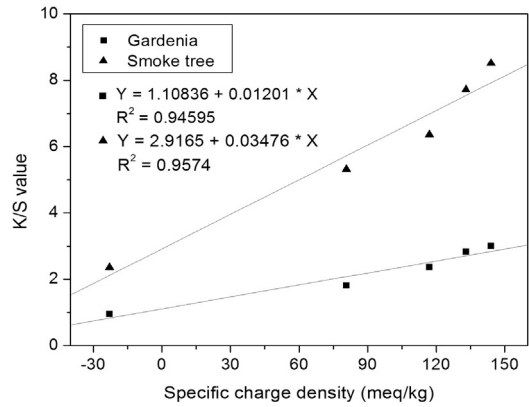


Fig. 4. Relationship between specific charge density of pulp and K/S values of dyed Hanji.

값과 b* 값이 동시에 증가하여 주황색을 띠었으며, 초산동 매염은 a* 값이 증가하지만 b* 값이 감소하여 좀더 적색 기미를 띠었다.

CHMAC 50%(o.w.f.) 처리 펄프에 대하여 치자와 안개나무 염료로 염색하고 명반, 초산동, 염화철로 후매염한 색한지의 색상을 Table 5에, 반사스펙트럼을 Fig. 7과 Fig. 8에 나타냈다. 양이온화 펄프 염색지의 높아진 염착량이 매염 후에도 유지되는 것을 알 수 있었다. 치자의 경우 매염제에 따른 색상 변화가 작고 양이온화 색한지의 색상 변화 경향도 무처리 색한지와 유사하였으나, 안개나무의 경우는 무처리 염색지와 달리 명반 매염시 a* 값만 증가하였다.

3.5 염액 농도와 염액 온도의 영향

CHMAC 50%(o.w.f.) 처리한 펄프에 대하여 치자와 안개나무 염료의 농도를 10% (o.w.f.)에서 40%(o.w.f.)까지 변화시키며 염색한 색한지의 색상을 Table 6에 나

Table 4. Effect of mordants and dyes on the colors of untreated Hanji

Dye	After-mordant	L*	a*	b*	Munsell H V/C	K/S
Gardenia	None	77.58	1.85	28.58	4.3Y 7.7/4.1	0.95
	Al	76.89	2.40	30.10	4.0Y 7.6/4.4	1.05
	Cu	75.07	2.45	31.22	4.2Y 7.5/4.5	1.25
	Fe	72.90	1.71	25.08	4.3Y 7.2/3.6	1.11
Smoke tree	None	71.57	2.30	25.42	3.0Y 7.1/3.6	2.36
	Al	60.46	17.71	38.17	7.7YR 6.0/6.9	4.56
	Cu	45.10	22.90	20.51	0.8YR 4.5/5.7	6.02
	Fe	41.85	1.94	11.31	2.8Y 4.1/1.7	5.26

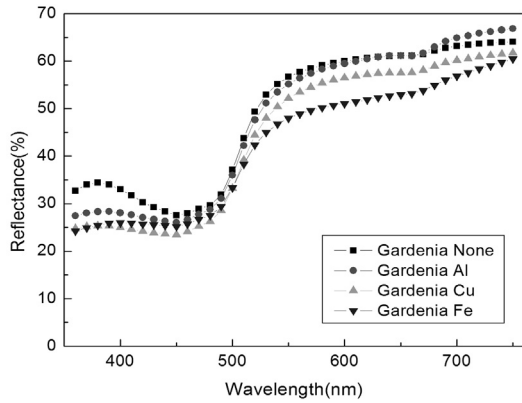


Fig. 5. Effect of after-mordants on reflectance spectra of Hanji dyed with Gardenia dyestuff.

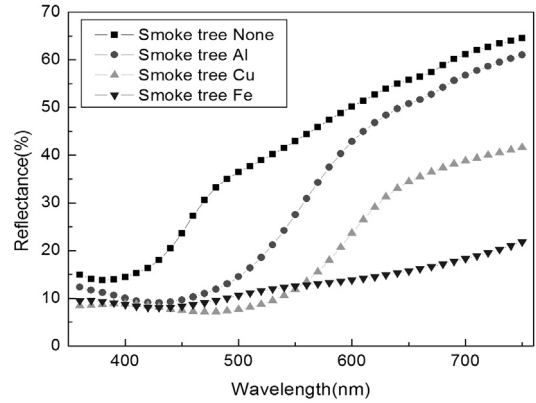


Fig. 6. Effect of after-mordants on reflectance spectra of Hanji dyed with Smoke tree dyestuff.

Table 5. Effect of mordants and dyes on the colors of cationized Hanji

Dye	After-mordant	L*	a*	b*	Munsell H V/C	K/S
Gardenia	None	73.10	2.53	35.61	4.4Y 7.3/5.1	1.81
	Al	72.80	2.53	33.45	4.2Y 7.2/4.8	1.64
	Cu	71.31	2.78	36.62	4.3Y 7.1/5.3	2.38
	Fe	65.79	0.77	25.17	5.1Y 6.5/3.6	1.98
Smoke tree	None	62.03	9.60	34.31	0.2Y 6.1/5.5	5.32
	Al	53.14	20.52	32.71	5.1YR 5.3/6.6	6.50
	Cu	37.89	21.61	18.71	0.8YR 3.8/5.3	9.15
	Fe	36.09	5.22	11.57	8.9YR 3.5/2.0	8.32

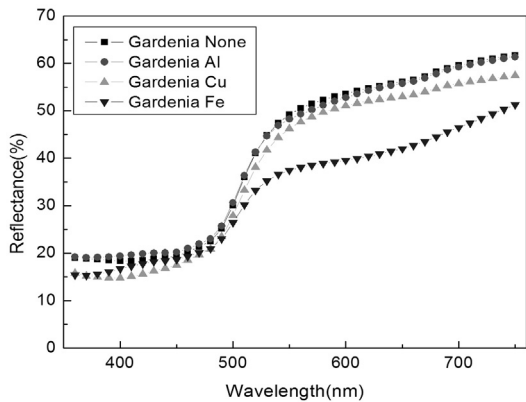


Fig. 7. Effect of after-mordants on reflectance spectra of Hanji dyed with Gardenia dyestuff.

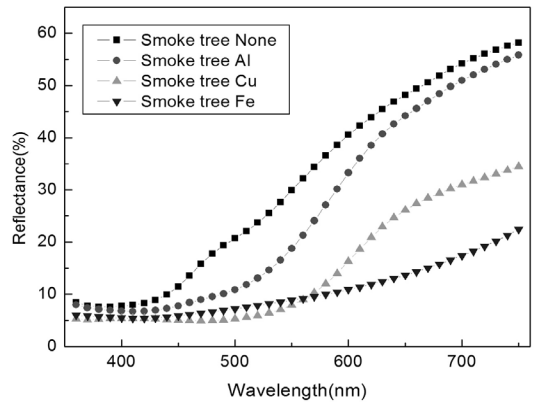


Fig. 8. Effect of after-mordants on reflectance spectra of Hanji dyed with Smoke tree dyestuff.

타내었다. 염료량이 증가할수록 염착량도 증가되었으나, 두 염료 모두 20% (o.w.f.) 이상에서는 증가 정도가 둔화되었다.

무처리 펄프와 CHMAC 50%(o.w.f.) 처리한 펄프에 대하여 염색 온도를 25℃, 40℃, 60℃, 80℃로 변화시키며 치자 20%(o.w.f.), 안개나무 20%(o.w.f.)로 염색한 결과를 Fig. 9에 나타냈다. 무처리 펄프에 안개나무 염료로 염색한 경우를 제외하고 모두 염색시간이 충분할 경우 온도가 올라 갈수록 염료의 평형 흡착량은 작아지게 되는 일반적인 경향과 동일하게 온도가 올라 갈수록 염착량이 줄어드는 것¹⁶⁾으로 나타났다. 무처리 펄프에 안개나무 염료로 염색한 경우도 염착량이 약간 증가하는 수준으로 상온과 큰 차이가 없었다. 따라서 20%(o.w.f.)의 농도에서는 1시간 이상 염색할 경우 상온에서 염색하는 것이 최적의 염색 조건으로 판단되었다.

3.6 색한지의 광견뢰도

양이온화 처리하여 염색한 색한지를 72시간 가속 광열화시킨 후 색상의 변화를 치자는 Table 7에, 안개나무는 Table 8에 나타냈다. 염료의 광견뢰도는 염료의

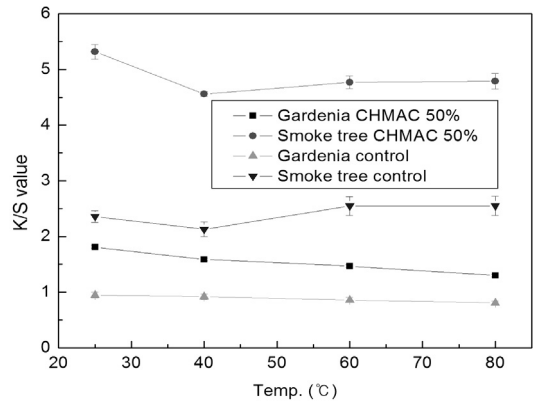


Fig. 9. Relationship between temperature and K/S values of dyed Hanji.

화학적 구조, 흡착된 염료 입자의 크기, 염색되는 섬유의 종류, 염료의 농도 등, 다양한 요인의 영향을 받는 것¹⁷⁾으로 알려져 있다. 양이온화제 처리 농도가 증가할수록 열화 후 색차값이 커지는 것으로 나타났다. 광견뢰도는 염착량과 관련이 있으므로 염료농도를 20% (o.w.f.)로 고정시키고 양이온화 처리 농도를 조절하여 제조한 색한지와 농도를 CHMAC 50%(o.w.f.)로 고정

Table 6. Effect of dye concentration on the colors of cationized Hanji

Dye	Conc. of dye (% o.w.f.)	L*	a*	b*	Munsell H V/C	K/S
Gardenia	10	74.21	1.00	29.33	4.8Y 7.4/4.1	1.38
	20	73.10	2.53	35.61	4.4Y 7.3/5.1	1.81
	30	71.92	3.83	37.06	3.9Y 7.1/5.4	1.98
	40	71.41	4.64	39.16	3.8Y 7.1/5.8	2.18
Smoke tree	10	65.50	11.33	32.51	9.0YR 6.5/5.5	3.68
	20	62.03	9.60	34.31	0.2Y 6.1/5.5	5.32
	30	60.69	8.66	33.24	0.5Y 6.0/5.2	5.74
	40	58.50	9.49	32.60	0.1Y 5.8/5.2	6.37

Table 7. Color difference of Hanji dyed with Gardenia dyestuff after aging

CHMAC(%)	0 h				72 h				ΔE
	L*	a*	b*	Munsell H V/C	L*	a*	b*	Munsell H V/C	
0	77.7	1.7	28.5	4.4Y 7.7/4.1	79.7	0.6	17.3	4.5Y 7.9/2.4	11.5
50	73.4	2.6	35.1	4.3Y 7.3/5.1	77.3	1.7	22.4	3.9Y 7.7/3.2	13.3
100	72.2	4.3	37.1	3.6Y 7.2/5.4	76.3	2.4	22.5	3.3Y 7.5/3.2	15.3
150	71.5	4.8	38.8	3.4Y 7.1/5.7	75.6	3.0	23.3	2.8Y 7.5/3.5	16.1
200	71.4	5.2	40.2	3.3Y 7.1/6.0	75.6	3.5	24.1	2.6Y 7.5/3.6	16.7

Table 8. Color difference of Hanji dyed with Smoke tree dyestuff after aging

CHMAC(%)	0 h				72 h				ΔE
	L*	a*	b*	Munsell H V/C	L*	a*	b*	Munsell H V/C	
0	70.8	2.8	25.3	2.7Y 7.0/3.6	80.0	4.2	18.2	0.5Y 7.1/2.8	7.3
50	62.3	8.5	33.1	0.6Y 6.2/5.2	62.4	6.5	22.5	9.9YR 6.1/3.6	10.8
100	59.1	14.5	36.0	8.3YR 5.9/6.2	58.8	8.7	24.1	8.8YR 5.8/4.1	13.3
150	56.6	16.7	38.3	7.9YR 5.6/6.8	60.0	10.2	25.7	8.5YR 5.5/4.4	14.2
200	55.1	18.6	38.6	7.2YR 5.5/7.0	54.9	10.6	25.8	8.3YR 5.4/4.5	15.1

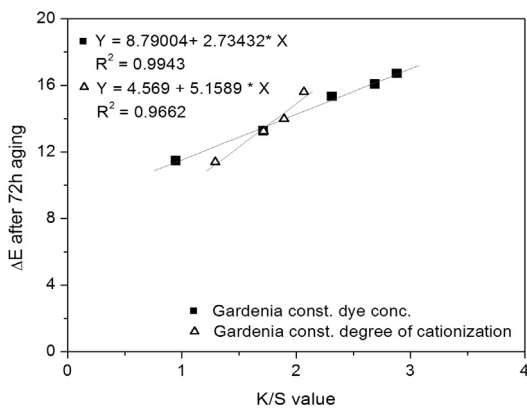


Fig. 10. Relationship between ΔE and K/S values of Hanji dyed with Gardenia dyestuff.

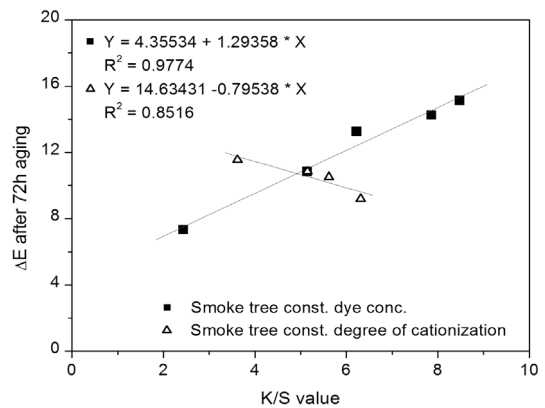


Fig. 11. Relationship between ΔE and K/S values of Hanji dyed with Smoke tree dyestuff.

하여 처리한 펄프에 염료의 양을 변화시키며 염색한 2 가지 경우에 대하여 색한지의 광 열화 후 색차 값과 염착량의 관계를 Fig. 10과 Fig. 11에 나타내었다. 염착량

과 광열화후 색차 값과의 관계에 있어 치차는 두 경우 모두 비례 관계로 유사한 경향을 나타냈다. 안개나무는 염료농도를 조절한 경우, 열화 후 색차가 반비례의 관

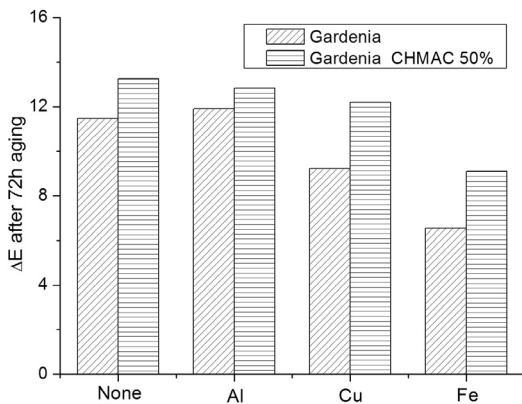


Fig. 12. Effect of mordant on ΔE of Hanji dyed with Gardenia dyestuff after aging.

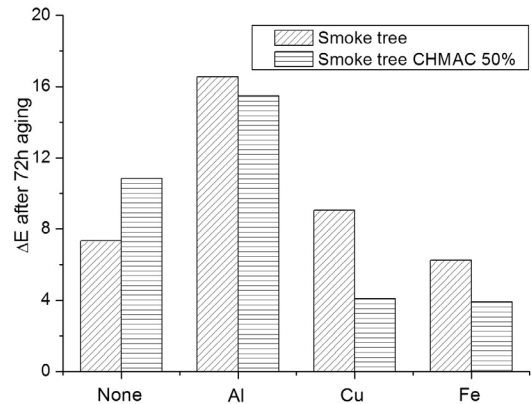


Fig. 13. Effect of mordant on ΔE of Hanji dyed with Smoke tree dyestuff after aging.

계를 나타냈으나 양이온화제의 처리량을 변화시킬 경우, 비례하는 결과를 나타냈다. 치자의 경우는 염착량의 증가에 의해서도 견뢰도가 나빠지므로 양이온화 처리가 광견뢰도의 감소에 영향을 미친다고 단정 지을 수는 없으나 안개나무의 경우는 양이온화 처리가 광견뢰도의 감소에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 일반적으로 염료의 농도를 증가시키는 경우 흡착된 염료 입자의 크기가 커져서, 광견뢰도가 향상된다고 알려져 있으나, 치자의 경우는 그 반대로 이상광퇴색현상^{11,17)}을 나타냈다. 그 원인은 광견뢰도가 매우 나빠서 퇴색 이후 거의 비슷한 색상이 되기 때문에 초기 색상이 진할수록 색차 값이 커지는 것으로 판단되나, 더 정확한 원인 규명을 위해서는 추가적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

매염제 종류를 변화시켜 염색한 색한지의 광 열화 후 색차 값을 Fig. 12와 Fig. 13에 나타냈다. 초산동과 염화철 후매염한 색한지의 경우 광 열화 후 색차 값이 감소하는 경향을 나타내는데, 이러한 현상은 Crews가 수행한 몇 가지 황색계 천연염료에 대한 연구 결과와 유사하였다.¹⁸⁾ 매염한 경우 치자 염색 한지는 양이온화 처리로 견뢰도가 나빠지나, 안개나무 염색 한지는 양이온화 처리시 무매염 한지는 견뢰도가 나빠지지만, 매염한 한지는 색차 값이 감소하였다.

4. 결론

한지의 염색성 향상을 위하여 양이온화제를 이용한 화학적 개질처리 방법으로 닥섬유의 표면을 양이온화 개질처리하여, 이러한 양이온화 개질처리가 황색계 염료인 치자와 안개나무 염료의 염색성 및 색상 견뢰도에 미치는 영향을 검토한 결과를 요약하면 다음과 같다.

양이온화제의 양을 증가시키에 따라 고분자전해질 역적정법으로 측정된 개질 처리 한지의 표면 비전하 밀도는 증가하였고 치자와 안개나무 염료의 염착량 또한 증가하였다. 색상의 변화는 양이온화 처리한 안개나무 염색지의 경우 a^* 값이 더 크게 증가하여 더욱 적색 기미를 나타내었다.

후매염을 하는 경우 양이온화 처리에 의해 높아진 염착량이 매염 후에도 유지가 되었으며 치자의 경우는 색상의 변화 경향이 작고 변화도 무처리와 양이온화 처리 색한지의 경향이 일치하였다. 반면, 안개나무의 경우

무처리 염색지는 명반 매염을 하면 a^* 값과 b^* 값이 동시에 증가하였으나 양이온화 처리 염색지는 명반 매염시 a^* 값만 증가하였다.

염색 온도의 영향은 안개나무 무처리 염색지를 제외한 나머지 모두 상온에서 염색한 것이 가장 높은 염착량을 보여주었다.

광견뢰도는 안개나무의 경우 양이온화 처리에 의해 나빠졌으며, 초산동과 염화철 매염한 색한지의 광견뢰도가 안개나무와 치자 염료 모두 무매염과 명반매염에 비해 우수하였다. 치자는 염료량이 증가할수록 광견뢰도가 나빠지는 이상광퇴색현상을 보였다.

사 사

이 연구는 2011년도 정부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구(No. R0A-2006-000-10439-0)이며, 한국케미라사의 CAS Charge Analyzing system을 사용하여 수행된 연구임.

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. Park, M. O., and Yoon, S. L., Properties of Natural Dyeing of Bast Fiber(Part 1) - Properties of dye and extraction condition of sappan wood, gardenia and gallnut, Journal of Korea TAPPI 41(3):49-59 (2009).
3. Yoo, S. I., Lee, S. H., Gwak, M. R., and Choi, T. H., Properties of Hanji Dyed with the Persimmon Juice, Journal of Korea TAPPI 42(2):82-87 (2010).
4. Lewis, D. M., and McIlroy, K. A., The chemical modification of cellulosic fibres to enhance dyeability, Rev. Prog. Coloration 27:5-17 (1997).
5. 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).
6. 성우경, 카티온화 면직물의 치자와 소목에 의한 혼합 염색에 관한 연구, 한국의류산업학회지 5(1):82-88

- (2003).
7. Isogai, Akira, The Effect of Chemical and Mechanical Modification of Pulp Fibers, *Japan Tappi J.* 62(7): 54-62 (2008).
 8. 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).
 9. Ma, P., Zhai, H., Law, K. N., and Daneault, C., Influence of oxidation and cationization on the properties of thermomechanical pulp fibers, *TAPPI J.* October:36-43 (2010).
 10. Bhardwaja, Nishi K., Hoanga, Viet, and Nguyen, Kien L., A comparative study of the effect of refining on physical and electrokinetic properties of various cellulosic fibres, *Bioresour. Technol.* 98(8):1647-1654 (2007).
 11. 조경래, 천연염료와 염색, 형설출판사, pp. 123, 184-185, 363-364 (2000).
 12. Watanabe, T., Yamamoto, A., Naga, S., and Terabe, S., Separation and Constituents in Determination of Yellow Gardenia Pigments for Food and Iridoid constituents in Gardenia Fruits by Micellar Electrokinetic Chromatography, *Food Sci. Technol. Int. Tokyo* 4(1):54-58 (1998).
 13. Cardon, D., *Natural Dyes*, Archetype Publications Ltd., pp. 191-195 (2007).
 14. Ferreira, Ester S. B., Hulme, Alison N., McNab, Hamish, and Quye, Anita, The natural constituents of historical textile dyes, *Chem. Soc. Rev.* 33:329-336 (2004).
 15. Lewis, D. M., Dyestuff-fibre interactions, *Rev. Prog. Coloration* 28(1):12-17 (1998).
 16. 조경래, 염색이론과 실험, 형설출판사, pp. 211-213 (1991).
 17. Cristea, D., and Vilarem, G., Improving light fastness of natural dyes on cotton yarn, *Dyes Pigm* 70(3): 238-245 (2006).
 18. Crews, P. C., The Influence of Mordant on the Lightfastness of yellow natural dyes, *Journal of the American Institute for Conservation* 21(2):43-58 (1982).