

효모를 사용한 한지직물의 천연인디고 염색 : 효모농도와 반복염색 효과

Natural Indigo Dyeing of Hanji Fabric using Baker's Yeast : Effect of Yeast Concentration and Repeat Dyeing

*Corresponding author

Kyunghee Son
(19723skh@jnu.ac.kr)

손경희*, 신윤숙, 류동일¹
전남대학교 의류학과, ¹전남대학교 고분자공학부

Kyunghee Son*, Younsook Shin, and Dong Il Yoo¹

Department of Clothing and Textiles/Human Ecology Research Institute, Chonnam National University, Gwangju, Korea

¹School of Polymer Science and Engineering, Chonnam National University, Gwangju, Korea

Received_November 24, 2021
Revised_December 07, 2021
Accepted_December 09, 2021

Abstract In this study, an eco-friendly indigo reduction system(scale up reduction, use of buffer solution, and pH control) using baker's yeast(*Saccharomyces cerevisiae*) was applied for natural indigo(*Polygonum tinctorium*) dyeing of Hanji fabric and Hanji-mixture fabric(Hanji/Cotton, Hanji/Silk). The effect of concentration of baker's yeast, repeat dyeing, and bath reuse was investigated in terms of dye uptake indicating reduction power. And the oxidation-reduction potential(ORP) was monitored. We also evaluated color properties and colorfastness according to the color strength. The yeast concentration did not significantly affect the maximum reduction power. However, the highest yeast concentration was effective in improving the initial dye uptake, and its the reduction retention power was the most excellent. Even on the last reduction day, the effect of increasing the dye uptake by repeat dyeing was observed. And it was confirmed that the reduction bath could be reused for up to 30 days by supplementing yeast at the end of reduction. For all the fabrics used, deeper and darker PB color were obtained by repeat dyeing. As dyeing was repeated, purplish tint got stronger on the Hanji/Silk fabric compared to other fabrics. Regardless of the composition of Hanji fabrics and color strength, washing and dry cleaning fastness were relatively good with above rating 4-5, and fastness to rubbing and light were acceptable with a rating 3-4 ~ 4-5. The eco-friendly natural indigo dyeing process using niram and baker's yeast would offer global marketability and diversity of Hanji product as a sustainable high value-added material.

Keywords hanji fabric, concentration of baker's yeast(*Saccharomyces cerevisiae*), repeat dyeing, color strength, colorfastness, sustainable

Textile Coloration and Finishing

TCF 33-4/2021-12/191-201

© 2021 The Korean Society of Dyers and Finishers

1. 서 론

최근 지속가능성에 대한 관심이 고조되면서 친환경적이고 인체에 무해한 건강지향성 천연소재에 대한 관심도 꾸준히 증가하고 있다^{1,2)}. 항균성, 소취성, 흡한속건성, 보존성 등의 기능성을 지닌 우리나라의 종이 한지 또한 지속가능 친환경소재로, 한지의 새로운 가치를 발전시키려는 노력과 산업화를 위한 기

계화 공정으로 한지사가 개발되고 염색성, 통기성, 내세탁성, 가공성 등이 뛰어난 한지직물이 생산되면서 새로운 소재로 큰 관심을 끌었다^{3,4)}.

한지사는 스테이플섬유이면서 모우가 없는 필라멘트사의 매끈함을 지녀 필링이 생기지 않고 한지 100%를 비롯하여 다른 섬유들과의 복합사 생산이 가능하여 독특한 질감을 지닌 의류 및 인테리어 소재로 이용 가치가 매우 크다. 특히 견사와 교직 한지직물은 뻣뻣함이 개선되어 부드럽고 유연한 특성을 부

여한다⁵⁾. 한지사의 혼용율을 조절하여 면사, 양모사, 견사와 섞어 만든 한지교직물들이 대량생산되어 양복, 한복, 웨딩드레스, 셔츠, 넥타이 등의 제품들이 선보였으며, 현재는 의류 이외에 다양한 액세서리와 생활용품들로도 판매되고 있다⁶⁾. 학문분야에서도 한지직물을 활용한 의복디자인 연구들이 꾸준히 보고되고 있다^{5,7-9)}.

자연에서 얻은 염료를 이용하여 자연스러운 색감을 부여하는 천연염색 또한 생분해성 측면에서 섬유생산에 부가가치를 제공하는 친환경 방법 중의 하나이다²⁾. 사용한 염재에 따라서는 항균, 소취, 자외선차단, 방향 등의 약리작용이 부여되므로 기능성 제품 소재로 용도 확대 또한 가능하다¹⁰⁾. 최근까지 발표된 천연염색 연구들을 한지섬유의 피염물 상태에 따라 구분해보면, 크게 닥펄프 상태에서 염색한 후 한지를 제조하여 색 특성을 평가하는 경우¹¹⁻¹³⁾, 한지에 직접 염색하는 경우¹⁴⁻¹⁸⁾, 그리고 한지사로 제작한 한지직물에 적용하는 경우¹⁹⁻²¹⁾로 살펴볼 수 있다. 대부분 한지 상태에서 천연염색이 이루어졌으며 한지직물을 피염물로 사용한 최근 연구는 많지 않다.

현재까지 사용되고 있는 천연염료 중에서 인디고염색은 견뢰도, 기능성, 상품성, 전통성 등의 측면에서 가장 개발가치가 있는 것으로 평가되고 있다²²⁾. 비수용성인 인디고가 염색에 사용되기 위해서는 수용성 류코인디고로의 환원과정이 필요하다. 산업적인 인디고염색 공정에서는 sodium dithionite($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) 등의 무기 환원제를 첨가하여 단시간에 반응을 진행시키거나 환원유지력이 매우 짧으며²³⁾, 그 과정 중에 발생한 반응부산물은 인체와 환경에 매우 유해하다²⁴⁾.

반면, 우리나라 전라도 지방의 니람에 의한 염색방법은 잣물을 사용한 자연유래 박테리아 발효공정으로²⁵⁾ 친환경적이지만 환원 개시에 많은 시간이 소요되어 발효 촉진을 위해 효모성분을 지닌 단술이나 식혜, 막걸리 등을 첨가하였다²⁶⁾. 이에 우리는 선행연구에서 친환경적이면서도 발효 속도를 개선시킬 수 있는 방안으로 효모(baker's yeast, *Saccharomyces cerevisiae*)가 biocatalyst로서 인디고 환원에 적용될 수 있는지의 여부를 확인하였고, 알칼리수용액 종류에 따른 환원력, 환원력을 극대화하는 적정 pH조건, 그리고 대용량(scale-up) 환원의 적용가능성 등을 검토하여 효모를 사용한 인디고 환원의 산업화에 필요한 몇몇 세부조건들을 얻었다^{23,27-29)}.

류코인디고는 섬유와의 친화력이 그다지 강하지 않아 1회 염색으로는 농색을 구현하기 어려우며, 공기 중에서 완전히 산화되어 불용성 구조가 된 다음에 섬유에 고착이 완료되는 특성을

지녀 일반적으로 반복염색에 의해 진한 색을 얻는다^{30,31)}. 그리고 반복적으로 염색했을 때 천연인디고로 염색한 직물의 채도(chroma)와 색상(hue)은 합성인디고로 염색한 직물에서 보다 더 우수하다³²⁾. 이에 효모농도를 달리하여 반복염색을 하는 경우에는 인디고농도 변화 없이도 다양한 농담을 지닌 염색시료를 얻을 수 있어 효모환원의 산업화 공정에 한걸음 더 다가설 수 있을 것이다.

본 연구에서는 우리나라 전통적인 인디고염료(니람, *Polygonum tinctorium*)를 사용하여 섬유조성을 달리한 3종의 한지직물(한지, 한지/면, 한지/견)에 효모를 사용한 친환경 인디고염색공정(scale-up, 완충용액 사용, 염욕 pH 유지)을 적용하고 효모농도와 반복염색 효과를 살펴보았다. 또한 경과일에 따른 환원력의 지속성, 염욕 재활용, 색의 농담에 따른 색 특성 및 염색견뢰도를 함께 검토하였다. 환원력은 염욕의 상등액으로 염색한 한지직물의 표면염착량으로 평가하였으며 산화환원전위(oxidation/reduction potential, ORP)와 pH도 함께 모니터링 하였다. 니람과 효모를 사용한 친환경 천연인디고 염색공정은 한지직물에 기능성과 전통성의 상승효과를 부여하여 지속가능한 고부가가치 소재로의 용도 확대를 기대할 수 있을 것이다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

시료는 쌍영방직(주)에서 제작하여 시판되고 있는 한지직물들 중 평직으로 제작된 100% 한지직물과 섬유 혼용율이 비슷한 2종의 한지교직물을 구입하여 사용하였다. 한지교직물의 경우 위사는 모두 한지사이며 경사는 각각 면사와 견사로 구성되어 있고, 면사와의 교직물은 한지/면직물로 견사와의 교직물은 한지/견직물로 표기하였다. 모두 정련된 직물들로 각 시료의 특성은 Table 1과 같다.

효모는 식품첨가물로 시판되는 과립상의 이스트(엔제스트 인스턴트 이스트 저당, *Saccharomyces cerevisiae* 99.5%, Angel Yeast Co., Ltd, Korea)를 구매하여 사용하였으며, 천연인디고는 우리나라 나주에서 생산된 니람(*Polygonum tinctorium*, 수분함유량 69%)을 구입하여 사용하였다. 알칼리수용액 제조에 사용한 NaHCO_3 (Duksan Pure Chemicals, Korea)와 NaOH (Duksan Pure Chemicals, Korea), 그리고 염색한 직물의 중화

Table 1. Characteristics of the fabrics used

Fabrics	Fiber composition (%)	Weave	Density (w×f/5cm ²)	Weight (g/m ²)	Thickness (mm)
Hanji	Hanji 100	Plain	100 × 70	164	0.50
Hanji/Cotton	Hanji 40, Cotton 60	Plain	245 × 140	148	0.28
Hanji/Silk	Hanji 60, Silk 40	Plain	145 × 70	176	0.45

Table 2. Comparison of reducing activity according to the concentration of baker's yeast

Reduction	Yeast amount (g/L)	Elapsed day	ORP (mV)	K/S value
Start	Control	5	-566	0.76
	6.25	2	-537	3.18
	12.50	2	-550	3.20
	25.00	2	-693	4.86
Peak	Control	9	-539	1.72
	6.25	9	-619	9.17
	12.50	9	-675	11.68
	25.00	9	-676	10.98
End	Control	13	-509	0.79
	6.25	17	-558	1.36
	12.50	17	-562	3.44
	25.00	31	-617	5.75

에 사용한 CH₃COOH(Daejung chemicals and Metals Co., Ltd, Korea)는 모두 1급 시약을 그대로 사용하였다.

2.2 인디고 환원액 준비

NaHCO₃/NaOH 완충용액으로 제조한 pH 10.7 알칼리수용액 4.8L에 액비 1:8로 니람(600g)을 잘 풀어 준 후 효모농도를 6.25, 12.50, 그리고 25.00g/L로 달리하여 각각의 환원액을 만들고 32°C 인큐베이터에서 일정 시간 반응시켰다. 그리고 환원 염색하는 동안에는 4M NaOH 수용액을 사용하여 염욕의 pH가 10.7이 유지되도록 조절하였다.

2.3 반복염색 및 환원력 평가

환원특성을 평가하기 위해 반응 개시일을 0일로 하여 1일째 부터 3일째까지 그리고 이후에는 2일 간격으로 3종의 한지직물을 일욕에서 염색하였고, 시료 크기는 각각 20×20cm(w×f)로 동일하게 하였다. 항상 염색 전에 염욕의 ORP와 pH를 모니터링 하였으며, 염색 후에는 침전된 인디고염료가 균일하게 혼합되고 환원반응이 촉진되도록 염욕을 잘 교반하여 주었다.

ORP와 pH는 전극센서(InPro 3250i, Mettler-Toledo Co., Switzerland)와 계측기(M300, Mettler-Toledo Co., Switzerland)를 이용하여 측정하였다. 염색은 환원상등액에 직물을 20분 동안 침지시킨 후 공기 중에서 충분히 산화발색 시키는 ‘상

등액 침지-산화’ 과정을 3회 또는 6회까지 연속해서 반복하였다. 최종 반복 횟수까지 산화시킨 직물은 충분히 수세한 후 0.1%(w/w) 아세트산 용액에서 10분 동안 중화하고, 수세, 건조하였다. 효모를 재 첨가하여 환원시킨 경우에는 5일 간격으로 3회까지 반복염색하여 환원력을 평가하였다.

효모의 니람에 대한 환원력은 염색한 직물의 최대흡수파장에서의 표면염착량(K/S value)으로 평가하였으며, K/S값은 색차계(Color-eye 3100, Macbeth, USA)를 이용하여 D65 광원, 10°시야 조건에서 측정하였다.

2.4 색 측정

염색한 직물의 색 특성은 먼셀(Munsell)의 색상(Hue), 명도(Value), 채도(Chroma)인 H V/C 값과 CIELAB 표색계에 의한 명도지수 L*, 색좌표지수 a*(redness-greenness), b*(yellowness-blueness), 그리고 색차(ΔE*)를 색차계(Color-eye 3100, Macbeth, USA)를 사용하여 D65 광원, 10°시야 조건에서 측정하였다. 색차는 염색하지 않은 각 시료를 기준으로 하였다.

2.5 염색견뢰도 평가

염색견뢰도는 세탁견뢰도, 드라이클리닝견뢰도, 마찰견뢰도, 그리고 일광견뢰도를 평가하였으며, 각각의 견뢰도 등급 판정에는 변퇴색 판정용 그레이 스케일(gray scale)과 이염 판정용 스케일(chromatic transference scale)을 사용하였다.

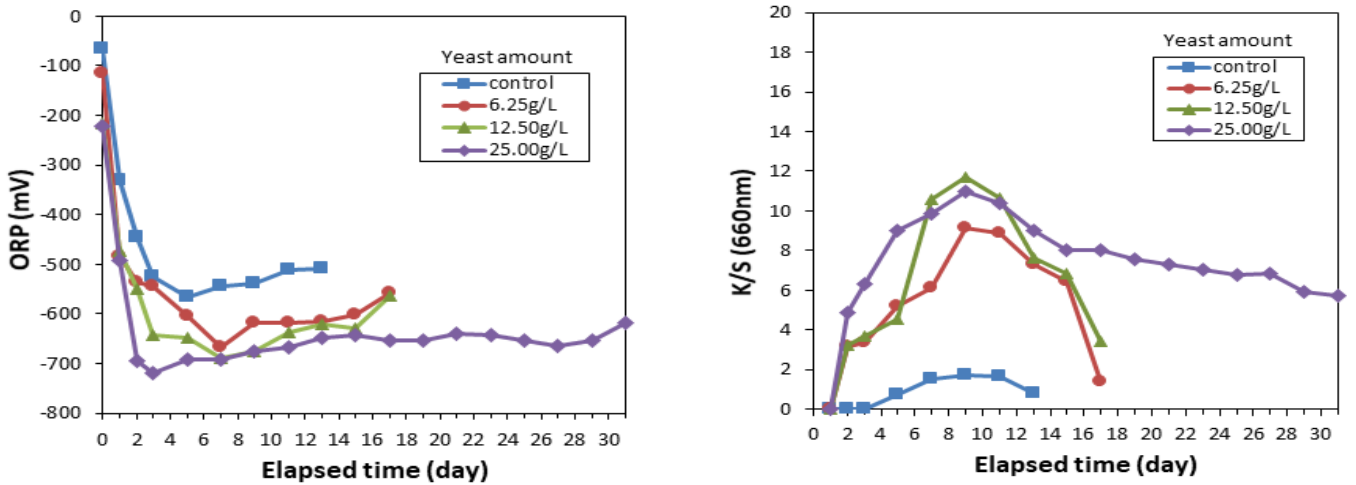


Figure 1. Change of ORP and K/S values of hanji fabric with the elapsed time depending on the concentration of yeast.

세탁견뢰도는 세탁시험기(Launder-O-Meter, Hanwon So-way Co., Ltd, Korea)를 사용하여 AATCC Test Method 61-1989 1A에 준하여 40°C에서 45분간 세탁하였다. 단, 세제는 표준세제 대신 시판 중성세제를 사용하였다. 드라이클리닝 견뢰도는 AATCC Test Method 132-1989 1A에 준하여 퍼클로로에틸렌 200mL를 사용하여 30°C에서 30분 동안 시료를 처리하였다. 세탁과 드라이클리닝 견뢰도는 염색시료의 변태색과 첨부 백포의 이염 등급을 평가하였다. 마찰견뢰도는 AATCC Test Method 8-1989에 준하여 마찰견뢰도시험기(Crockmeter, Daclim Engineering, DL-2007, Korea)를 사용하여 건조 및 습윤 조건에서 각각 10회(하중 900g/1.5φ cm)씩 마찰을 행하고 백면포의 이염 등급을 평가하였다. 일광견뢰도는 AATCC Test Method 16-2004 Option 3에 준하여 내광시험기(Xenon Test Chamber, Q-SUN, Xe-1-B, USA)를 사용하여 20시간 광조사한 후 염색시료의 변태색 정도를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 효모농도에 따른 환원력

천연인디고 니람에 대한 효모의 환원능을 알아보기 위해 효모를 첨가하지 않거나(control), 효모를 6.25, 12.50, 그리고 25.00g/L 농도로 첨가하여 환원실험을 행하였다. 높은 환원력을 오랫동안 유지하기 위해 염욕의 pH를 10.7로 일정하게 조절하였으며²³⁾ 효모의 환원력은 상등액으로 염색한 직물의 K/S 값으로 측정하였고 ORP도 함께 모니터링 하였다.

Figure 1은 경과일에 따른 ORP와 한지직물의 K/S값을 모니터링 한 결과이다. 그리고 환원 개시일, 최대 염착일, 최종 환원일에서의 환원특성을 비교하여 Table 2에 나타내었다.

전체적으로 ORP는 환원 초기에 급격한 감소를 보였다가 시간이 경과할수록 조금씩 증가하였고 최종 환원 시점에서는 좀

더 높은 값을 보였다. K/S값은 경과일에 따라 증가하다가 최대 염착량을 보인 이후에는 감소하는 경향이였다.

효모를 첨가하지 않고 니람만으로 환원욕을 반응시킨 경우에는 5일째 전압이 -566mV까지 감소하면서 환원염색이 시작되었으며(K/S값 0.76) 9일째 최대 염착량(K/S값 1.72)을 보였고 전압은 -539mV로 다소 증가하였다. 그리고 13일째에 K/S값 0.79로 환원이 종료되어 9일 동안 환원력이 유지되었으며 전압은 -509mV까지 증가하였다.

효모를 첨가한 경우에는 일반적으로 효모량이 많을수록 더 낮은 전압을 보여 인디고 환원이 더 잘 이루어진 것을 알 수 있다. 모두 2일 경과 후부터 -537 ~ -693mV 부근의 전압을 보이면서 K/S값 3.18 ~ 4.86으로 환원염색이 개시되었다. ORP는 용액의 환원상태를 알 수 있는 인자로 효모를 첨가한 환원욕에서도 -500mV 이하의 전압에서 환원이 개시됨을 알 수 있다.

효모농도 증가에 따른 각 염욕에서의 최저 전압은 각각 -668mV(7일째), -688mV(7일째), -719mV(3일째)로 가장 높은 효모농도 25.00g/L에서 환원 초기에 매우 낮은 전압을 보였고, 낮은 전압의 영향으로 5일째까지의 환원 초기의 염착량이 가장 높게 나타난 것으로 여겨진다. 최대 염착량은 모두 9일째에 나타났으며, 효모농도 12.50(K/S값 10.68, 전압 -675mV), 25.00(K/S값 10.98, 전압 -676mV), 그리고 6.25(K/S값 9.17, 전압 -619mV)g/L 순으로 높았다.

특히, 최대 염착일 전후(7 ~ 11일째)의 환원력은 효모농도 12.50g/L에서 더 좋았으며, 효모를 사용한 *Indigofera tinctoria* 환원에서처럼 최저 전압에서 최대 염착량이 얻어지지 않는²⁸⁾ 최대 염착일 이후 효모농도 6.25g/L와 12.50g/L에서는 염착량이 급격하게 감소하여 17일째 각각 K/S값 1.36과 3.44로 환원이 거의 종료되어 감을 알 수 있다. 반면, 효모농도 25.00g/L에서는 17일째 K/S값이 8.04로 여전히 높은 환원력을 보였고 31일째에도 K/S값 5.75로 효모농도가 낮은 경우에 비해 오랫동안 환원력이 유지되었다.

니람에는 발효균이 존재하며, 환원염육의 pH 10.7은 본래 쪽 잎 속에 존재하던 발효균이 증식하기에 적합한 조건으로³³⁾ 효모의 첨가 없이도 환원염색이 이루어졌으나, 효모를 첨가한 경우에 비해 환원 개시가 4일이나 더 늦고 같은 경과일에 더 높은 전압과 매우 낮은 염착량을 보여 환원정도가 매우 미비함을 알 수 있다. 반면, 효모를 첨가한 경우에는 효모가 환원제로 작용하여 높은 염착량을 얻을 수 있으며 특히 높은 효모농도는 환원 초기의 염착량 증진과 환원력 유지에 효과적이었다.

3.2 반복염색 효과

산업적인 인디고 염색에서는 매우 진한 색을 얻기 위해 반복 염색이 사용된다. 니람을 이용한 전통적인 잿물 발효 염색에서도 진한 색을 원할 때는 반복하여 염색한다³⁴⁾. 효모를 사용한 인디고 환원에서도 더 진한 색상의 시료를 얻고자 반복염색을 행하였다.

Figure 2는 각각의 효모농도에서 경과일에 따라 3회까지 반복염색한 한지직물의 염착량이다. 그래프 형태에서 2~3회 반복염색시 환원 개시일, 최대 염착일 그리고 환원 종료일까지의 염착량 변화가 1회 염색에서와 비슷한 경향임을 알 수 있다.

전체적으로 효모농도에 상관없이 염색이 반복됨에 따라 K/S 값이 증가하였고, 2회 염색에서의 K/S값 증가(4.65~6.39) 정도가 3회 염색에서의 증가(2.15~3.63) 폭보다 더 크게 나타났다. 2~3회 반복염색에서의 최대 염착일은 모두 9일째로 1회 염색의 최대 염착일과 동일하였고, 최대 염착량은 효모농도 6.25, 12.50, 25.00g/L 순으로 2회 염색은 15.56, 16.87, 15.63, 그리고 3회 염색은 18.39, 19.02, 19.26으로 효모농도에 따라 큰 차이를 보이지 않았다.

최대 염착일 이후에는 모두 염착량이 감소하였는데 3회 반복 염색한 경우를 살펴보면 (a) 효모농도 6.25g/L에서는 17일째 K/S값이 3.18까지 급격하게 떨어져 환원이 거의 종료되었으며, (b) 효모농도 12.50g/L에서는 K/S값 7.86으로 1회 염색(K/S 값 3.44)보다 2배 이상의 염착량을 보여 반복염색에 의한 염착량 증진 효과가 더 유지되었다. 그리고 (c) 효모농도 25.00g/L에서는 17일째 K/S값이 15.25로 염착량 감소가 크지 않아 여전히 높은 환원력을 보였으며 31일째에도 K/S값 13.51로 낮은 효모농도 조건들에 비해 오랫동안 높은 환원력이 유지되었다.

이로부터 효모농도에 변화를 주면서 3회까지 반복염색을 하는 경우, 효모농도가 최대 환원력에는 큰 영향을 주지 않으나 효모농도가 높을수록 환원유지력이 우수함을 알 수 있었다. 효모를 사용한 인디고 환원은 효모의 환원력이 경과일에 따라 달라 환원 개시일부터 최종 환원일까지 다양한 염착량을 지닌 시료를 얻을 수 있으면서도 반복염색으로 더 농색의 시료들을 염색 할 수 있으므로 친환경적인 산업화를 위한 바람직한 염색공정으로 생각된다.

3.3 염육 재사용

일반적으로 화학환원에서 소진되지 않은 염료는 환원제를 사용하여 염육에 보충하는 방식으로 재사용이 가능하다. 선행연구의 효모환원에서도 소규모(0.1L) 염육의 재사용 가능성을 확

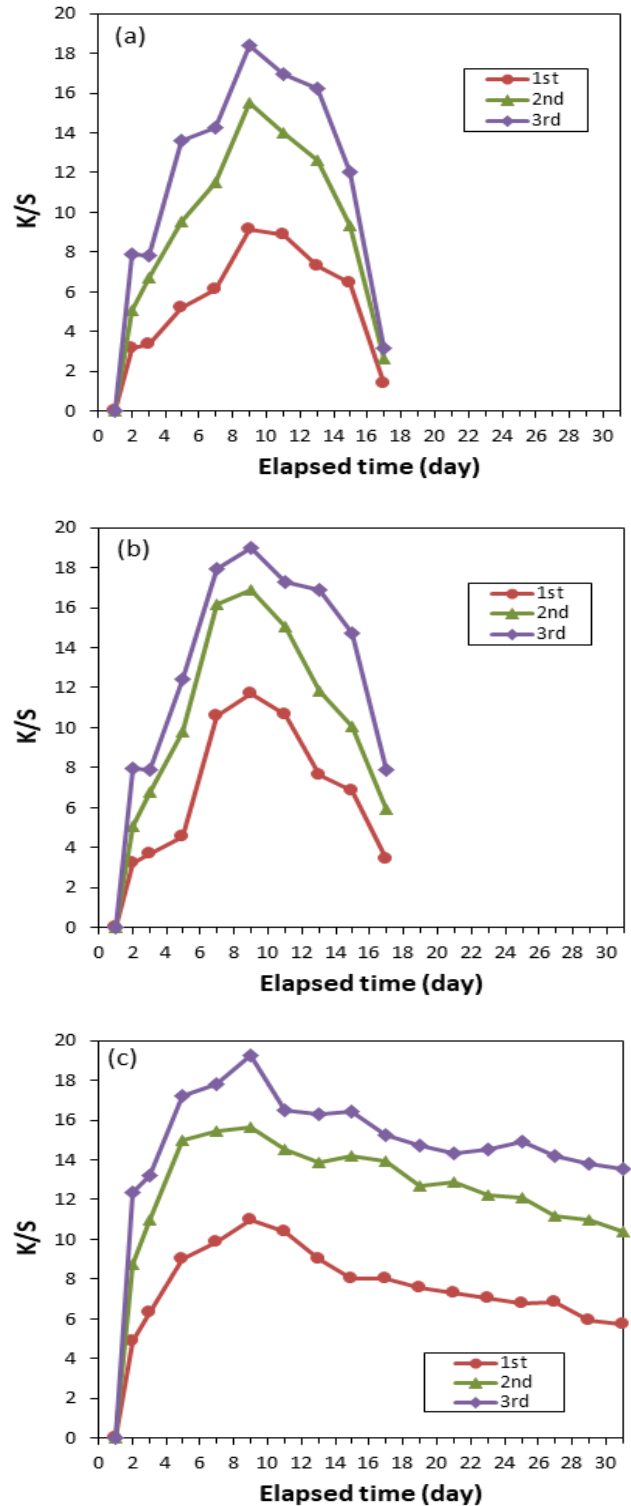


Figure 2. K/S values of hanji fabric with repeat dyeing(yeast amount: (a) 6.25g/L, (b) 12.50g/L, and (c) 25.00g/L).

인하였다²³⁾.

환원염육의 재사용은 환경적인 측면에서 더 친화적인 공정으

Table 3. The changes in K/S and ORP values with elapsed time after supplementing yeast

Elapsed day	ORP (mV)	K/S value		
		1st	2nd	3rd
17	-562	3.44	5.90	7.86
18	-628	6.43	9.02	14.26
22	-635	9.21	13.10	16.38
27	-628	9.31	12.32	14.79
32	-621	8.05	10.24	12.16
37	-615	5.28	8.68	11.43
42	-611	3.18	4.52	6.41
47	-605	0.95	1.78	2.10

로, 본 연구에서는 scale up(4.8L) 염욕의 효모환원에서 염욕 재사용 및 반복염색에 따른 효과를 함께 살펴보았다. 효모농도 12.50g/L 염욕의 환원이 거의 종료되었던 시점인 17일째에 같은 농도의 효모를 첨가하고 염욕의 pH를 10.7로 유지하면서 5일 간격으로 환원력을 평가하였다.

Table 3은 효모 첨가 후의 경과일에 따른 ORP와 염착량의 변화이다. 효모 첨가 다음 날부터 전압은 -628mV로 감소하고 염착량은 K/S값 6.43까지 증가하여 다시 환원력이 향상되었음을 알 수 있다. 또한 시간이 경과함에 따라 염착량은 최대치(K/S값 9.31)에 이른 다음 점차 감소하였고 47일째에 K/S값 0.95로 환원이 종료되어 30일 이상 염욕의 재사용이 가능함을 알 수 있다. 3회까지의 반복염색에서는 K/S값이 최대 16.38까지 증가하였고 처음 환원에서처럼 3회째보다 2회째 반복염색에

서 염착량 증진 효과가 더 크게 나타났다. 이로부터 scale up 조건에서도 효모 첨가에 의한 염욕의 재사용이 가능하고 반복 염색으로 더 진한 색상으로 염색할 수 있음을 확인하였다.

3.4 한지교직물의 염색성

한지사는 한지를 길이방향으로 가늘게 자른 후 꼬아 만든 종이실로, 현재 시판되고 있는 한지직물들은 경사와 위사가 모두 한지사인 100% 한지직물과 경사에는 면사, 비스코오스레이온사, 양모사, 견사 혹은 폴리에스터사를 사용하고 위사에만 한지사를 사용한 교직물이 있다. 또한 교직물의 경우에는 직물의 가격을 고려하여 위사에 한지사와 다른 성분의 실을 교대로 사용하기도 한다.

본 연구에서는 섬유조성에 따른 색상발현을 살펴보기 위해

Table 4. Comparison of reducing activity according to the dyed fabrics

Reduction	Fabrics	Elapsed day	K/S value			Duration (day)
			1st	2nd	3rd	
Start	Hanji	2	3.20	5.04	7.94	-
	Hanji/Cotton	2	3.25	6.61	8.75	
	Hanji/Silk	2	3.27	5.35	8.27	
Peak	Hanji	9	11.68	16.87	19.02	-
	Hanji/Cotton	7* ~ 9**	11.69	16.94	19.85	
	Hanji/Silk	9	17.74	19.67	21.69	
End	Hanji	17	3.44	5.90	7.86	16
	Hanji/Cotton	17	4.09	6.26	9.99	16
	Hanji/Silk	17	3.53	5.62	7.39	16

* : 1st, 2rd, ** : 3rd

100% 한지직물과, 한지와의 혼용율이 비슷하게 교직된 한지/면직물, 한지/견직물 2종을 선택하여 효모농도 12.5g/L에서 일

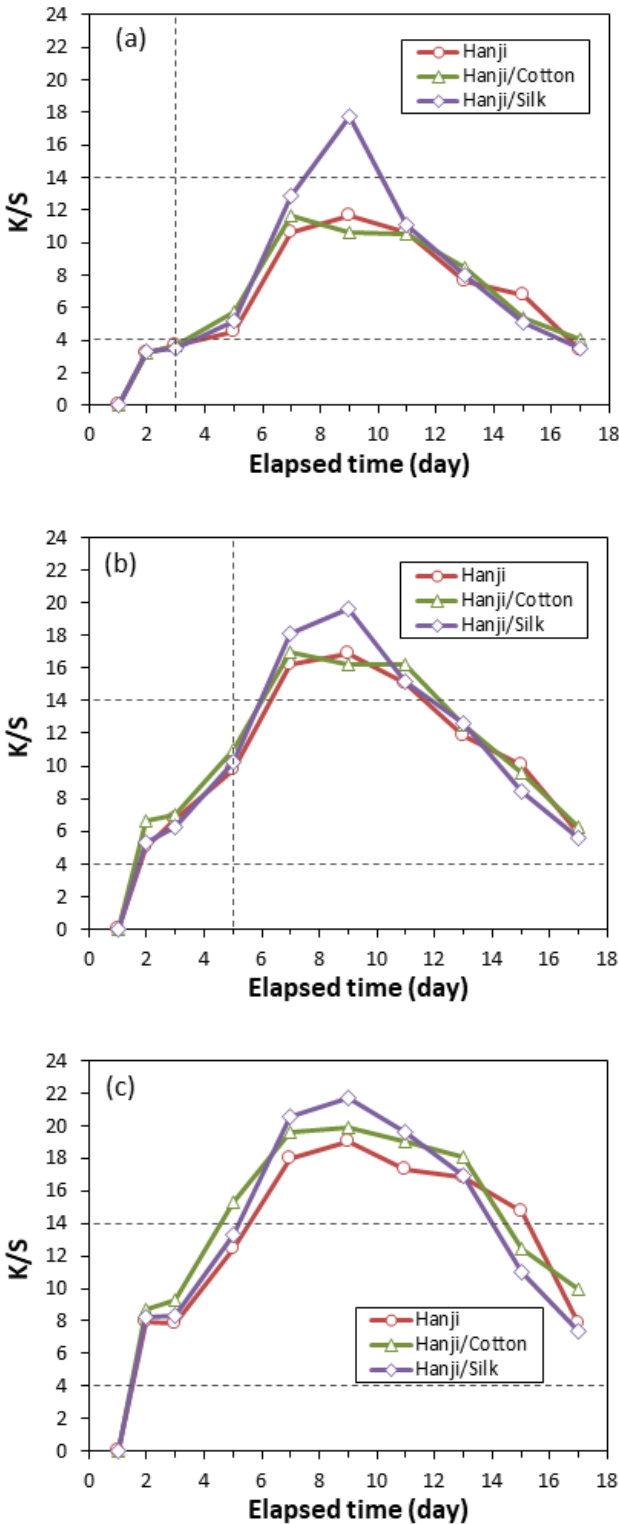


Figure 3. K/S values of hanji fabric, hanji/cotton fabric, and hanji/silk fabric with the elapsed time(repeat dyeing: (a) 1st, (b) 2nd, and (c) 3rd).

욕으로 3회 혹은 6회까지 반복하여 염색하고 염착량과 색 특성을 살펴보았다.

Figure 3은 시간이 경과함에 따라 3회까지 반복염색한 3종 직물의 K/S값이고, Table 4는 환원 개시일, 최적 환원일, 그리고 최종 환원일에서의 K/S값과 환원유지력을 비교한 것이다. 한지직물 종류에 상관없이 모두 2일째부터 염색되기 시작하여 염착량 증가를 보이다가 7~9일째에 최대 염착량을 보였고 17일째에 환원이 종료되어 16일 동안 환원력이 유지되었다. 1~2회 염색에서는 한지직물과 한지/면직물의 염착량이 유사하였고 한지/견직물은 최대 염착일인 9일째에 다른 두 직물(K/S값: 1회: 11.68~11.69, 2회: 16.87~16.94)보다 더 높은 염착량(K/S값: 1회 17.74, 2회 19.67)을 보였다. 3회 염색에서는 전 반적으로 한지/면직물의 염착량(19.85)이 한지직물(19.02)보다 더 좋아졌으며 최대 K/S값은 한지/견직물(21.69)이 가장 높았으나 세 직물 간에 염착량 차이는 크지 않았다. 3회 이상에서의 반복염색 효과를 살펴보고자 최대 염착량을 보인 9일째에 6회까지 반복염색을 행하고 K/S값과 색 특성을 측정하였다.

Figure 4는 반복염색에 따른 각 시료들의 K/S값이다. 4회 반복염색까지는 한지/견직물의 염색성이 가장 우수하였고, 한지/면직물은 4회 염색까지는 한지직물과 비슷한 염색성을 보였으나 5회 이상의 염색에서는 염착량 증진 효과가 가장 좋아 한지/견직물보다 높은 염착량을 보였다. 6회까지 반복염색하여 얻은 K/S값을 살펴보면 한지/면직물(25.19), 한지/견직물(24.65), 그리고 한지직물(22.16) 순으로 진하게 염색되었다.

섬유-인디고 염착은 류코 화합물 중의 =C-OH, =C-NH 등의 결합기와 각 섬유와의 수소결합에 의한 흡착이나, 공액이중결합기의 van der Waals 인력에 의한 결합으로 설명된다³⁵. 류코인디고와 섬유 분자의 미세구조 등의 요인들로 인해 섬유소재에 따라 염착량 차이가 발생한 것으로 생각된다³⁶. 니람을 건조한 염료분말 500g을 10L 용액에 풀고 NaOH와 sodium dithionite를 사용하여 환원시킨 염액으로 5회까지 반복염색한

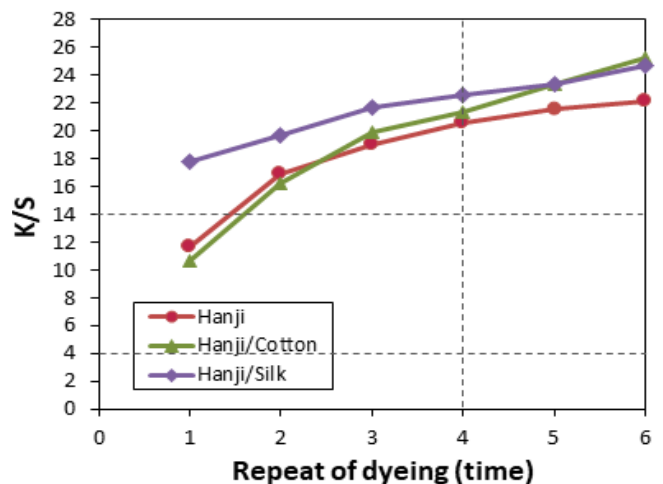


Figure 4. K/S values of hanji fabric, hanji/cotton fabric, and hanji/silk fabric with repeat dyeing at day 9.

Table 5. Color properties and maxium absorption wavelength of dyed fabrics with repeat dyeing at day 9

Fabric	Repeat time	L*	a*	b*	ΔE*	H V/C (λ _{max})	Sample
Hanji	1	32.50	-1.78	-19.78	64.04	4.5PB 3.1/4.6 (660)	
	2	25.21	-0.27	-17.30	69.99	5.2PB 2.4/4.0 (640)	
	3	22.88	0.37	-15.13	71.56	5.5PB 2.2/3.5 (640)	
	4	20.47	0.70	-14.11	73.62	5.6PB 1.9/3.2 (640)	
	5	20.24	0.54	-13.22	73.61	5.7PB 1.9/3.0 (640)	
	6	18.53	1.04	-11.72	74.92	6.1PB 1.8/2.6 (620)	
Hanji/Cotton	1	34.91	-0.82	-24.30	58.78	5.2PB 3.3/5.8 (660)	
	2	27.18	0.75	-21.74	65.74	5.6PB 2.6/5.1 (640)	
	3	22.47	1.62	-18.90	69.96	6.0PB 2.1/4.4 (640)	
	4	20.52	2.40	-16.74	71.66	6.5PB 1.9/3.8 (640)	
	5	18.91	2.37	-15.00	73.14	6.6PB 1.8/3.4 (640)	
	6	17.41	2.51	-13.41	74.54	6.9PB 1.6/2.9 (600)	
Hanji/Silk	1	24.49	0.70	-18.44	71.27	5.7PB 2.3/4.3 (640)	
	2	21.50	1.70	-16.50	73.29	6.2PB 2.0/3.8 (640)	
	3	19.36	2.24	-14.72	74.68	6.6PB 1.8/3.3 (620)	
	4	18.13	2.70	-12.59	75.17	7.2PB 1.7/2.8 (600)	
	5	17.84	2.80	-12.57	75.45	7.3PB 1.7/2.7 (600)	
	6	17.37	2.66	-11.59	75.59	7.4PB 1.6/2.5 (600)	

경우에 얻어진 K/S값은¹⁹⁾, 한지직물은 3.73, 한지/면직물 (55.6%/44.4%)은 5.62 그리고 한지/견직물(45.1%/54.95%)은 5.64로 니람 600g을 효모를 사용하여 환원시킨 본 연구에 비해 매우 낮은 값을 보였다. 이로부터 염착량 측면에서 효모를 사용한 친환경공정의 우수성을 확인할 수 있다.

본 연구의 실험범위 내에서 얻어진 염착량을 고려하여 시료들의 K/S값 4미만은 담색(light), 4이상 14미만은 중색(medium), 그리고 14이상은 농색(deep)으로 구분하였다.

1회 염색에서 3일째까지는 담색이 얻어졌고 이후에는 대부분 중색으로 염색 되었으며, 9일째에는 한지/견직물만 농색으로 염색되었다. 2회 반복염색에는 5일째까지는 중색, 7일 ~ 11일째에는 농색 그리고 이후에는 대부분 중색이 얻어졌다. 3회 반복

염색에서는 환원 초기와 환원 종료시점 부근에서는 중색이 얻어졌고 최대 염착일 부근에서는 모두 농색으로 염색되었다. 최대 환원일에 6회까지 반복염색한 시료들도 2회부터는 모두 농색으로 염색됨을 알 수 있다. 최대 환원일까지의 염색을 기준으로 하여, 담색은 3일째 1회 염색, 중색은 5일째 2회 반복염색, 그리고 농색은 9일째 4회 반복염색으로 설정하고 이후 염색견뢰도 실험 시료로 사용하였다.

Table 5는 9일째에 6회까지 반복염색하여 얻은 직물들의 사진과 색 특성이다. 한지직물 종류에 상관없이 반복횟수가 증가함에 따라 염착량 증가로 L*값은 감소하였고, a*값은 약간 증가하는 정도였으며 (-)b* 절대값이 감소함으로써 전체적으로 채도가 낮은 결과를 나타내었다. 이는 육안으로도 밝은 파랑에서

어두운 남색으로 점차 변하는 것을 관찰할 수 있었다. 1회에서 6회까지의 반복염색에 따른 색차는 한지/면직물이 가장 컸으며, 다음으로는 한지/견직물, 한지직물 순이었다.

먼셀색상도 염색횟수가 증가함에 따라 4.5PB에서 7.4PB까지 변하여 보라기운이 점차 가미된 PB계열의 색상을 보였고 최대 흡수파장도 660nm에서 600nm까지 단파장으로 이동하였다. 명도(V)와 채도(C) 또한 계속 감소하는 특성이었다. 특히 같은 반복염색 횟수에서 한지/견직물의 색상이 가장 보라기운이 강한 PB계열 색상을 나타내었으며 다음으로는 한지/면직물, 그리고 한지직물 순으로 보라기운이 적은 PB계열 색상을 띄었다.

3.5 염색견뢰도

최대 환원일까지의 염색을 기준으로 하여 담색, 중색, 그리고 농색을 결정하고(Figure 3~Figure 4) 이들 시료에 대한 염색 견뢰도를 평가하여 Table 6에 나타내었다.

세탁견뢰도와 드라이클리닝견뢰도는 모두 4-5등급(이염 5등급) 이상으로 우수하였고 특히 한지직물은 담색과 중색, 한지/면직물과 한지/견직물은 담색에서 모두 5등급을 나타내었다. 마찰견뢰도는 색의 농도에 상관없이 세 직물 모두 같은 등급을 보였는데 건조시 마찰견뢰도의 경우 담색과 중색은 4-5등급, 농색은 4등급이었으며, 습윤시 마찰견뢰도는 담색은 4-5등급 그리고 중색과 농색은 계속 0.5등급씩 낮게 나타났다. 농색으로 갈수록 마찰견뢰도가 더 좋지 않은 것은 인디고 염료분자가 일반적으로 섬유에 비결정영역까지 침투하지 못하고 섬유와의 약한 결합으로 섬유 표면 근처에 쌓이는 염착형태 때문이다^{30,37}.

일광견뢰도의 경우, 한지직물과 한지/면직물의 담색과 중색은 모두 4등급, 한지/면직물의 농색은 4-5등급으로 농색의 일광견뢰도가 더 우수하였다. 한지/견직물은 담색으로 염색된 시

료의 일광견뢰도가 3-4등급으로 가장 낮았고 중색과 농색으로 갈수록 0.5등급씩 높아져 다른 직물들과 비슷한 일광견뢰도를 보였다. 농색으로 갈수록 일광견뢰도가 좋은 것은 색상이 진해지면서 섬유내부의 인디고분자가 더 큰 회합상태로 존재하기 때문이다³⁸.

4. 결 론

본 연구에서는 섬유조성을 달리한 3종의 한지직물에 효모를 사용한 친환경 천연인디고 염색공정(scale-up, 완충용액 사용, 염욕 pH 유지)을 적용하고 효모농도와 반복염색 효과를 살펴보았다. 또한 경과일에 따른 환원력의 지속성, 염욕 재활용, 색의 농도에 따른 색 특성과 염색견뢰도를 함께 검토하였다. 환원력은 염욕의 상등액으로 염색한 한지직물의 표면염착량으로 평가하였으며 ORP와 pH도 함께 모니터링 하였다.

효모농도에 상관없이 ORP는 환원 초기에 급격한 감소를 보였다가 환원 종료시점 부근에서 조금씩 증가하였으며 효모농도가 높을수록 같은 경과일에 더 낮은 전압을 유지하였다. 환원 염색도 효모농도에 상관없이 모두 2일째 시작되었으며 9일째 최대 염착량을 보인 후에는 모두 환원력이 감소하는 경향을 보였다. 높은 효모농도(25.00g/L)는 최대 환원력에 큰 영향을 주지 않았으나 초기 염착량 증진에는 효과적이었고 환원유지력도 가장 우수하였다. 최종 환원일에도 반복염색에 의한 염착량 증진 효과를 얻을 수 있었으며, 환원이 종료된 시점에서 효모를 첨가하여 30일 이상 염욕의 재사용이 가능함을 확인하였다.

효모농도 12.50g/L의 환원염욕에서 6회까지 반복염색하여 얻은 K/S값은 한지/면직물(25.19), 한지/견직물(24.65), 그리고

Table 6. Effect of color strength of dyed fabrics on colorfastness

Fabrics	Color strength	K/S value	Washing			Dry cleaning			Rubbing		Irradiation (20hr)
			Color change	Stain		Color change	Stain		Dry	Wet	
				Cotton	Silk		Cotton	Silk			
Hanji	Light	3.68	5	5	5	5	5	4-5	4-5	4	
	Medium	9.78	5	5	5	5	5	4-5	4	4	
	Deep	19.02	4-5	5	5	4-5	5	5	4	3-4	4-5
Hanji/Cotton	Light	3.73	5	5	5	5	5	4-5	4-5	4	
	Medium	11.01	4-5	5	5	4-5	5	5	4-5	4	4
	Deep	19.85	4-5	5	5	4-5	5	5	4	3-4	4-5
Hanji/Silk	Light	3.50	5	5	5	5	5	4-5	4-5	3-4	
	Medium	10.21	4-5	5	5	4-5	5	5	4-5	4	4
	Deep	20.56	4-5	5	5	4-5	5	5	4	3-4	4-5

한지직물(22.16) 순으로 1회 염색에 비해 매우 진하게 염색되었다. 세 직물 모두 염색횟수가 증가할수록 밝은 파랑에서 어두운 남색으로 점차 변하였으며, 최대흡수파장은 단파장 쪽으로 이동하여 4.5PB에서 7.0PB까지 보라기운이 더 강한 색상으로 염색되었고 이러한 경향은 한지/견직물에서 가장 크게 나타났다.

한지직물의 종류 및 색의 농도에 상관없이 세탁과 드라이클리닝 견뢰도는 4-5 ~ 5등급으로 우수하였고 마찰과 일광견뢰도는 3-4 ~ 4-5등급으로 좋은 편이었다.

본 연구에서와 같은 니람과 효모를 사용한 친환경 천연인디고 염색공정은 세계시장에서 한지직물의 상품성과 한지제품의 다양성 증진을 가능하게 할 뿐만 아니라, 이미 알려진 한지와 천연인디고의 기능성과 전통성의 상승효과를 부여하여 지속가능한 고부가가치 소재로의 용도 확대에 기여할 수 있을 것이다.

감사의 글

이 논문은 2020년 대한민국 교육부와 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구(NRF-2020S1A5B5A17091844)로 연구비 지원에 감사드립니다.

References

1. Y. Ma, L. Rosson, X. Wang, and N. Byrne, Upcycling of Waste Textiles into Regenerated Cellulose Fibres: Impact of Pretreatments, *The Journal of the Textile Institute*, **111**, 630(2019).
2. C. C. Lai and C. E. Chang, A Study on Sustainable Design for Indigo Dyeing Color in the Visual Aspect of Clothing, *Sustainability*, **13**, 3686(2021).
3. M. Y. Seo, S. H. Gwan, and S. S. Kim, Recent Trends in Developing Eco-friendly Textile Materials, *Dyeing and Finishing*, **3**, 76(2008).
4. <https://fashionseoul.com/22715>, 2021.11.05.
5. E. K. Choi, A Study on Eco Fashion Design through the Application of the Formative of Korean Traditional Dress to Korean Paper Textile, Ph.D. Thesis, Sungshin Women's University, 2007.
6. <http://lohashanji.com/>, 2021.11.07.
7. M. J. Kwon and K. W. Yu, A Study on the Fashion Design of Hanji(Korean Traditional Paper) Textile Using the Formative Features of Scallop, *Journal of the Korea Fashion and Costume Design Association*, **13**(3), 149(2011).
8. S. H. Beom, H. O. Lee, and Y. M. Shon, A Study on the Development of Uniform Design by Using the Hanji Thread Fabric: Focusing on the Music Hall Uniform, *Fashion and Textile Research Journal*, **12**(2), 149(2010).
9. H. R. Jeon, H. J. Kwon, T. Y. Park, S. K. Kwon, and S. Y. Ko, Development and Vitalization of K-Fashion Design with the Use of Hanji and Hanji Fabric, Proceedings of the Korean Society of Knit Design Conference, Seoul, pp.79-81, 2017.
10. K. Son, Eco-friendly Dyeing using *Houtuynia cordata* Extract: Dyeability and Functionality of Wool Fabrics, *Textile Coloration and Finishing*, **32**(1), 1(2020).
11. C. Jeon, Y. H. Ahn, and H. J. Jeon, Studies on the Dyeing of Hanji by Natural Dye-stuffs(IV): with a Focus on the Clove Tree, *Journal of Korea TAPPI*, **38**(3), 66(2006).
12. M. O. Park and S. L. Yoon, Properties of Natural Dyeing of Bast Fiber(Part 3): Combination Dyeing of Gallnut-sappan Wood and Gardenia, *Journal of Korea TAPPI*, **43**(1), 10(2011).
13. C. Jeon, Y. H. Ahn, and H. J. Jeon, Studies on the Dyeing of Hanji by Natural Dyestuffs(III): with a Focus on the Mugwort, *Journal of Korea TAPPI*, **38**(3), 61(2006).
14. S. H. Lee, S. I. Yoo, M. G. Choi, S. Sin, and T. H. Choi, Natural Dyeing Characteristics of Black Color to the Korean Traditional Hand-made Paper(Hanji), *Mokchae Konghak*, **37**(4), 406(2009).
15. S. K. Oh, Dyeing and Color Fastness Characteristics of Natural Dyed Korean Traditional Paper(Hanji), M.S. Thesis, Chungbuk University, 2009.
16. H. M. Jang, H. J. Nam, I. H. Go, and T. H. Choi, Manufacture of Colored Hanji for Interior Materials from Natural Pigments (Part 1); Manufacture of Super Eight Colors Changhoji, *Journal of Korea TAPPI*, **43**(1), 36(2011).
17. S. M. Ko and S. Y. Kim, Study about the Characteristics of Hanji and Washi through the Analysis of Dye, Extracted from the Peel of an Onion: Focused on Oeбал Process in Traditional Korean Way and Ssangbal Process in Traditional Japanese Way, *Journal of Korea Design Forum*, **60**, 109(2018).
18. M. J. Lee, A Study on the Natural Dyeing Based on Traditional Hanji Materials: Focus on the Obang(Five Direction) Color, M.S. Thesis, Jeonju University, 2019.
19. H. R. Woo, Physical Specifications and Functionality Regarding Natural Indigo Dyeing on Hanji Fabrics, Ph.D. Thesis, KunKuk University, 2009.
20. S. H. Kim, The Change of Comfort Properties of Cotton and Hanjee Fabrics with Natural Dyeing and Functional Mineral Treatment, *Fashion and Textile Research Journal*, **12**(2), 219(2010).
21. J. S. Jung, Making Culture Products using Hanji-fabric Natural Dyeing, *The Journal of the Convergence on Culture Technology*, **5**(4), 23(2019).
22. M. N. You and E. K. Roh, A Preliminary Study on Natural Dyeing by the Delphi Method (Part III): Developing

- Valuation of Natural Dyes, *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, **30**(5), 733(2006).
23. K. Son, Y. Shin, and D. I. Yoo, Developing an Eco-Friendly Indigo Dyeing System by Using Baker's Yeast (*Saccharomyces Cerevisiae*): Some Variables Related to pH Control and Scale-Up, *Fibers and Polymers*, **21**(8), 1790 (2020).
 24. A. Vuorema, P. John, M. Keskitalo, M. A. Kulandainathan, and F. Marken, Electrochemical and Sono Electro Chemical Monitoring of Indigo Reduction by Glucose, *Dyes Pigments*, **76**, 542(2008).
 25. K. R. Cho, "Commentary on Traditional Dyeing Methods in Gyu Hop Chong Seo", Korean Academic Information, Paju, p.171, 2007.
 26. K. C. Jung, "Korean Traditional Indigo Dyeing", Natural Dyeing Culture Center Press, Naju, pp.96-101, 2014.
 27. Y. Shin, K. Son, and D. I. Yoo, Using *Saccharomyces cerevisiae* Strains as Biocatalyst for Indigo Reduction, *Fiber and Polymer*, **20**(1), 80(2019).
 28. K. Son and Y. Shin, Eco-friendly Indigo Dyeing using Baker's Yeast: Reducing Power according to Alkaline Solution Type, *Textile Coloration and Finishing*, **31**(4), 249(2019).
 29. K. Son, Y. Shin, and D. I. Yoo, Effect of pH Condition on Natural Indigo(*Indigofera tinctoria*) Reduction by Yeast (*Saccharomyces cerevisiae*), *Fibers and Polymers*, **20**(12), 2570(2019).
 30. K. R. Cho, "Natural Dyeing Research", Hyungseol Publisher, Seoul, p.271, 2010.
 31. J. Y. Kang and H. S. Ryu, The Dyeability of Indigo Depending on the pH of Reduction Bath, *The Korean Society of Dyers and Finishers*, **11**(4), 242(1999).
 32. M. Kawahito, H. Urakawa, M. Ueda, and K. Kajiwara, Color in Cloth Dyed with Natural Indigo and Synthetic Indigo, *Sen'i Gakkaishi*, **58**, 122(2002).
 33. K. R. Cho, "Commentary on Traditional Dyeing Methods in Gyu Hop Chong Seo", Korean Academic Information, Paju, pp.173-175, 2007.
 34. J. N. Lee, "Natural Dyeing that We Really Need to Know", Hyeonamsa, Seoul, p.291, 2004.
 35. Y. S. Lee, J. S. Jeong, and Y. H. Lee, "Theory and Practice of Dyeing", Mijinsa, Seoul, p.114, 1997.
 36. M. Božić, M. Diaz-Gonzalez, T. Tzanov, G. M. Guebitz, and V. Kokol, Voltametric Monitoring of Enzyme-mediated Indigo Reduction in the Presence of Various Fibre Materials, *Enzyme and Microbial Technology*, **45**(4), 317(2009).
 37. T. Sakagawa, H. Koshida, and T. Nakayama, Proposal for New Application Methods of Indigo to Dye Fashionable and Sensuous Beauty (I), *Senshoku Kogyo*, **39**, 210(1991).
 38. D. Cristea and G. Vilarem, Improving Light Fastness of Natural Dyes on Cotton Yarn, *Dyers and Pigments*, **70**(3), 238(2006).

Authors

- 손경희** 전남대학교 의류학과 강사
신윤숙 전남대학교 의류학과 명예교수
류동일 전남대학교 고분자공학부 교수