



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

생활과학박사 학위논문

**18-19 세기 복식의
검은색 염색에 관한 연구**

Coloring Textiles Black from 1700 to 1900

2014 년 8 월

서울대학교 대학원

생활과학대학 의류학과

이 보 영

18-19 세기 복식의 검은색 염색에 관한 연구

Coloring Textiles Black from 1700 to 1900

지도 교수 유 효 선

이 논문을 생활과학박사 학위논문으로 제출함

2014 년 7 월

서울대학교 대학원

의류학과

이 보 영

이보영의 생활과학박사 학위논문을 인준함

2014 년 6 월

위 원 장 차 貞 姬 (인)

부위원장 鄭 惠 媛 (인)

위 원 朴 明 子 (인)

위 원 하 지 수 (인)

위 원 柳 孝 仙 (인)

Table of Contents

I. 서론	1
1. 연구의 필요성 및 목적	1
2. 연구문제 및 방법.....	7
II. 문헌 연구	10
1. 18-19 세기의 염색과 이론적 배경.....	10
2. 18-19 세기의 검은색 염색법	20
2.1. Iron-tannate Black.....	24
2.2. Black on Blue ground	28
2.3. Black on Fawn ground	31
2.4. Logwood Black	32
3. 18-19 세기 검은색 염색의 재료	33
3.1. 염재	33
3.2. 매염제	48
4. 검은색 염색법의 용어	59
4.1. 색의 표현	59
4.2. 관련 용어	63
III. 실험 연구	77
1. 재료 및 시약	79
1.1. 식물	79
1.2. 염재	80
1.3. 매염제 및 시약.....	81

2. 실험 방법	82
2.1. 염색	82
2.2. 분석 및 평가 항목	93
IV. 결과 및 고찰	97
1. 색상 및 염색성	97
1.1. 염색에 의한 색상 변화	97
1.2. 염색성	119
1.3. 유연처리가 색상에 미치는 영향	125
2. 광 조사에 의한 변화	138
2.1. 색상 변화	138
2.2. 인장강도의 변화.....	144
V. 결론	160
참고문헌	166
Abstract	177
APPENDIX	180
Appendix 1. Additional figures for Chapter II	181
Appendix 2. Dyeing recipes for black, 1700-1899	184
Appendix 3. Edward Bancroft's Explanation of Dyeing Terms	202
Appendix 4. Summary of experimental data	206
Appendix 5. Summary of color change induced by UV radiation in CIE a*, b* coordination	209

List of Tables

Table 1. Components and contents of gallnut	37
Table 2. Renowned dyeing recipes named after its place origin	62
Table 3. Specifications of the test fabrics.....	79
Table 4. Dyeing recipes for Wool	90
Table 5. Dyeing recipes for Silk	91
Table 6. Dyeing recipes for Cotton	92
Table 7. Effect of softening treatment on Munsell Hue (D65) of black-dyed silk fabrics.....	132
Table 8. Effect of softening treatment on Munsell Hue (D65) of black-dyed cotton fabrics.....	132
Table 9. Effect of UV exposure on tensile properties of wool fabrics.....	147
Table 10. Effect of UV exposure on tensile properties of silk fabrics	148
Table 11. Effect of UV exposure on tensile properties of cotton fabrics	149
Table 12. The recipes for dyeing wool black, 1700-1899.....	184
Table 13. The recipes for dyeing silk black, 1700-1899	188
Table 14. The recipes for dyeing cotton black, 1700-1899	196

List of Figures

Figure 1. Dye recipes based on Iron-tannate black.	69
Figure 2. Acid-catalysed degradation of iron(III) pyrogallol.	70
Figure 3. Dye recipes based on indigo ground.....	71
Figure 4. Dye recipes based on Prussian blue ground.	72
Figure 5. Dye recipes based on indigo ground-subtractive mix.....	73
Figure 6. Dye recipes based on fawn ground.....	73
Figure 7. Dye recipes based on logwood.....	74
Figure 8. Blue wool samples dyed with indigo (left) and woad (right), condition being equal.....	75
Figure 9. Types of indigo vats used in late 19 th Century Europe.	75
Figure 10. Chemical structures of Haematoxylin and Haematein.....	76
Figure 11. The most common types of iron mordant used in 18-19 th C....	76
Figure 12. The common types of copper mordant used in 18-19 th Century Europe.....	76
Figure 13. Reference color and actual ground samples, in Lab graphics	89
Figure 14. Effect of repeated dyeing on CIE L* values of wool.....	98
Figure 15. Effect of repeated dyeing on CIE L* values of silk fabrics.	100
Figure 16. Effect of repeated dyeing on CIE L* values of cotton fabrics...102	
Figure 17. Effect of repeated dyeing on CIE a*, b* values of wool fabrics110	
Figure 18. Effect of repeated dyeing on CIE a*, b* values of silk fabrics...111	
Figure 19. Effect of repeated dyeing on CIE a*, b* values of cotton fabrics	112
Figure 20. Color differences of wool fabrics against the standard black...113	
Figure 21. Color differences of silk fabrics against the standard black.....114	
Figure 22. ΔE^*_{ab} analysis of cotton fabrics against the standard black.....	115

Figure 23. Black-dyed wool fabrics, reproduced in L*a*b* color coordination.	116
Figure 24. Black-dyed silk fabrics, reproduced in L*a*b* color coordination.	117
Figure 25. Black-dyed cotton fabrics, reproduced in L*a*b* color coordination.	118
Figure 26. Total K/S values of black-dyed wool fabrics.....	120
Figure 27. Total K/S values of black-dyed silk fabrics.....	122
Figure 28. Total K/S values of black-dyed cotton fabrics.....	124
Figure 29. Effect of softening treatment on color difference of silk fabrics	128
Figure 30. Effect of softening treatment on CIE a*, b* values of black-dyed silk fabrics.....	129
Figure 31. Effect of softening treatment on color difference of cotton fabrics.	130
Figure 32. Effect of softening treatment on CIE a*, b* values of black-dyed cotton fabrics.....	131
Figure 33. Effect of continuous UV exposure on CIE L* values.....	140
Figure 34. Effect of UV exposure on CIE a*, b* values of black-dyed wool fabrics.....	141
Figure 35. Effect of UV exposure on CIE a*, b* values of black-dyed silk fabrics.....	142
Figure 36. Effect of UV exposure on CIE a*, b* values of black-dyed cotton fabrics.....	143

초 록

18-19 세기에는 자연과학적 사고를 바탕으로 염색이 과학의 한 분야로써 크게 발전하기 시작하였으며, 전통 방식의 염색 기술이 체계적으로 문서화되고 지식으로 보급되었다. 특히 검은색의 염색은 서양 복식에서의 검은색에 대한 높은 선호도와 식민지 무역을 통한 다양한 염색 재료의 공급으로 인해 많은 발전을 이루었다. 본 연구에서는 이 시기의 검은색의 염색 기술을 비교 고찰하고, 실물로 재현하여 그 특징과 전시환경에서의 변화를 파악함으로써, 오늘날 남아있는 많은 검은색 근대 복식 유물의 보존처리에 활용하고자 하였다.

18-19 세기의 다양한 문헌자료를 통해 합성염료가 보편화 되기 이전의 검은색 염색의 다양한 방법과 특징을 밝히고 이를 분류한 결과, 다음과 같은 특징을 발견할 수 있었다:

1. 근대의 검은색의 염색법은 섬유의 종류 및 시대적 요인에 따라 다양한 재료와 과정을 사용하고 있으나, compound color 로써의 기본적인 원리는 공통적으로 적용되고 있으며, ground 를 사용하여 진하게 염색한 천 위에 iron-tannate 염색을 하는 방식이 가장 보편적으로 좋은 결과를 낸다고 하였다. 견과 면에서는 로그우드의 사용도 좋은 결과를 얻을 수 있다. 단, 로그우드 단일로는 'foxy', 'reddish' 할 수 있으므로 다른 색상의 염재와 혼합 사용하여 보완하도록 하고 있었다. 반면, Fawn ground 의 검은색은 저급 직물에 적합하고 색상이 좋지 않은 단점이 보고되었다.

2. iron-tannate 를 적용하지 않고 검은색을 만드는 다른 방법은 삼원색의 혼합을 통한 감산혼합법으로, 이 경우에는 철 대신 알루미늄 매염제를 사용하였다.

3. 양모에 비해 견과 면의 염색법은 산업의 지역적 특수성이 염색법 명칭에 반영되어 있으며, 유연처리를 포함하는 것이 특징이다.

4. 검은색의 염색법에서 'fine', 'good'의 의미는 색상의 견뢰한 정도를 나타내는 정보이며, 색조에 관한 표현은 'jet', 'deep' 등으로 하고 있다. 또한 견의 검은색 염색에서의 light 와 heavy black은 및 증량 정도에 관한 설명이다.

이와 같은 결론을 토대로, 검은색의 염색법을 기본적인 재료 및 원리에 따라 분류하고 이를 실물로 재현해 보기 위한 실험을 설계하였다. 다양한 조합에 따른 검은색 양모, 견 및 면의 염직물의 색상 및 염색성을 분석하고, 박물관 전시 환경에서의 광 조사에 대한 변화를 분석한 결과는 다음과 같다:

1. 인디고 ground 를 사용한 검은색 직물은 양모, 견, 면 모두에서 낮은 L^* 값, 높은 염색성, 4/4 분면에 분포하는 a^* , b^* 값을 보여 검은색의 염색에 효과적인 결과를 보였다. Logwood black 은 견과 면에서는 인디고 ground 와 유사한 수준의 결과를 나타냈으나, 양모의 염색에서는 a^* , b^* 값이 +영역에 머물러 redness 와 yellowness 가 강한 결과를 보였다. 오리나무(alder)를 이용한 Fawn ground 의 사용 역시 blue ground 에 비해 검은색이 효과적으로 나타나지 않았다.

2. 반복염색은 감산혼합법을 제외한 모든 염색법에서 염색성 증가에 효과적이었으며, 감산혼합의 경우 알루미늄 매염제의 사용은 명도를 밝게 하므로 가급적 염색 횟수를 줄이고 진한 염액을 사용하는 것이 바람직 할 것이다.

3. 광 조사에 의한 UV 노출은 모든 직물의 색에 약간의 변화를 야기하였으나 유의한 정도로 보기 어려웠다. 단, 감산혼합 또는 ground 위에 매염처리 없이 중복염색을 하는 경우에는 표면 색의 변화가 먼저 일어나는 경향이 나타났다.

4. 염색과 광 조사로 인한 인장강도의 감소는 뚜렷하게 나타났는데, 양모에 비해 견과 면의 인장강도 감소율이 전반적으로 높아 손상 정도가 큰 것을 알 수 있었다. 따라서 검은색 염직물의 전시 환경에서의 문제점은 변색보다는 섬유의 손상에 따른 불안정성의 증가에 있다.

결과적으로, 일반 전시 조도 기준에 부합하는 조명에 노출시켰을 때, 검은색 염직물의 표면 색은 안정한 결과를 보였으나, 직물의 인장강도의 손실은 뚜렷이 나타났다. 그러나 실용성을 목적으로 하는 것이 아니므로, 이 부분에 주의를 기울이고 uv 노출 이외의 기타 노화 요인의 작용을 배제할 경우 약 60 년의 전시 및 보관에 적합하다고 사료된다.

주요어: 18-19 세기 검은색 염색, iron-tannate, logwood black, 광조사, 인장강도

I. 서론

1. 연구의 필요성 및 목적

검은색 복식은 대항해 시대와 계몽의 시대, 그리고 산업혁명을 거치는 동안 유럽 국가들에서 그 국제적인 영향력이 가장 큰 시기에 패션으로 수용되어 왔다(Harvey, 1995). 특히 스페인 궁정에서는 검은색 복식을 애호하였는데, 16 세기 이후 스페인의 영향력이 커 짐에 따라 스페인산 메리노 양모의 수출과 함께 주변 국가로 전파되면서 이탈리아, 네덜란드, 프랑스, 영국 등에서도 점차 유행하게 되었다(Munro, 2007). 19 세기에 이르면 남성의 비즈니스 및 이브닝 웨어의 필수 색채로 자리잡게 되며 (Zuffi & Pistolesi, 2012), 1930 년대까지 남성의 턱시도는 검은색만을 착용하였다(Heller, 2009). 염색화학자인 Bancroft (1814)는 당대 복식의 검은색에 대해 다음과 같이 언급하였다: 근대에는 문명화된 모든 유럽 국가에서 검은색을 매우 많이 사용하며, 특정 직업이나 수도회의 경우 항상 검은색을 착용한다. 또한 모든 수도회나 직업 군에서 공식·개인적인 애도를 표할 때도 검은색을 입는다. 따라서 염색에서 가장 중요한 색은 검은색이 아닐까 한다 (p. 339).

이렇듯 검은색은 근대 이후 복식에서 가장 중요한 색의 하나였으며, 따라서 오늘날 남아있는 근대 복식 유물의 많은 비중을 차지한다. 복식의 색은 디자인이나 구성과 같은 복식의 다른 요소와는 달리 과학기술의 영향을 크게 받기 때문에, 검은색의 이러한 유행과

전파에 염색 기술의 발달이 상당한 역할을 했을 것임을 짐작할 수 있다¹. 특히 검은색은 compound color 로만 얻을 수 있기 때문에, 염료 자체의 역할이 큰 대부분의 유색과는 달리 염색의 전체 과정과 염료 및 매염제, 또는 보조제의 조합 및 상호 작용에 결과가 좌우된다는 점에서 과학기술의 영향이 더욱 컸을 것이다.

중세의 염색 조합들은 염직물의 생산과 소비 규제를 위한 정부차원의 엄격한 제재 하에 있었으며, 염색 지식을 기밀로 여겨 문서화하는 일이 매우 드물었다. 16 세기 초반이 되어서야 독일에서 최초의 염색 매뉴얼이 등장하고(Matthews, 1920), 이후 1548 년 베네치아의 Rosetti 가 쓴 『Plichto』가 발간됨으로써 염색 기술의 문서화에 관한 배타적 태도는 점차 누그러진다(Brunello, 1973). 특히 1700 년에서 1885 년 사이에는 Edward Bancroft 의 연구서를 포함한 15 종 이상의 중요 자료가 출판되었다. Liles (1990)는 1750 년에서 1885 년 사이의 염색서에 나타난 레시피들은 특정 염료가 가장 많이 사용되었던 시기의 것이므로 그 염료를 이용한 염색에 있어서는 가장 좋은 방법인 경우가 많고, 따라서 이를 현재 실정에 맞게 수정하여 사용하면 좋은 결과를 얻을 수 있다고 하였다. 따라서 18 세기로부터 19 세기는 합성염료의 보편적 사용 이전의 검은색 염색법을

¹ 19 세기 중반에 이르러 인조섬유와 합성 염료가 발명되기 이전까지, 모든 의복소재와 염색재료는 자연에서 얻었다. 자원의 양과 종류는 한정적이었으며, 생산하는데 걸리는 시간 역시 조절할 수 없었다. 이러한 희소성으로 인해 직물은 고대로부터 사치품의 하나로 여겨져 왔고, 직물에 색을 들이는 것은 큰 부가가치의 창출이었으므로 염색 재료를 구하기 어렵고 제작 과정이 까다로울수록 더욱 값비싼 직물로 여겨졌다. 또한, 합성소재의 발명이 의복소재의 희소성을 바로 해결한 것은 아니었다. 물론 지역에 따른 시기적 차이는 있겠으나, 20 세기 후반 기성복 문화가 자리잡기 이전에는 오늘날과 같은 풍부한 의생활이 가능하지 않았다.

연구하기에 가장 적절한 시기로 판단된다. 그럼에도 불구하고, 이 시기의 검은색 염색법은 아직 집중적으로 조명된 바 없다. 현재까지 발표된 검은색에 관한 연구는 대개 모더니티와 연관된 20 세기 이후 복식 색채의 디자인적·미학적 연구에 해당하거나, 검은색의 염색과 관련해서는 대개 근대 후기 합성염료와 인조섬유의 염색성에 대한 주제를 다루고 있을 뿐이다. 따라서 전통 방식의 염색 기술이 체계적으로 문서화되고 지식으로써 보급되기 시작한 18 세기 이후의 검은색의 염색 기술에 대한 실질적인 비교 고찰, 또는 색에 관한 객관적 정보를 얻을 수 있는 연구가 보완되어야 할 필요가 있다.

그러나 현재 남아 있는 유물을 대상으로 이러한 연구를 진행하기에는 여러 가지 제약이 따른다: 유물의 색은 이미 오랜 시간이 흘러 다양한 노화인자에 의해 변·퇴색이 일어난 상태이며, 따라서 현재상태를 분석하여 원래의 색이나 염색법을 대한 정확한 정보를 알아내기란 거의 불가능하다. 또한, 18-19 세기의 염색법은 오늘날과는 상이한 환경에서 고안되었으며, 염색에 대한 과학적 연구가 체계적으로 발달하기 시작한 시기의 염색법이므로, 실증하였을 때 자료에 언급된 것과 일치하는 결과가 보장된다고 볼 수 없다. 이는 18 세기의 염색학자인 Hellot 또한 겪고 있었던 문제로, 훌륭한 검은색을 만드는 것으로 알려진 꼭두서니 (madder)를 사용한 고전적인 염색법이 그의 실험에서는 붉은색이 도는 검은색만을 내는 데에 그쳤고, 오히려 꼭두서니를 사용하지 않았을 때에 더 우수하고 벨벳 같은(finier and more velvety) 검은색을 얻을 수 있었다 (Berthollet & Ure, 1824a). 따라서 위와 같이 문헌연구를 통해 얻은 염색법은 실물로 구현하여 보기 전에는 정확한 결과를 가늠할 수

없으며, 실험자와 실험 환경에 따라 많은 변수가 작용할 수 있다는 점에서 더더욱 문헌에 의존하여 결과를 유추하기 어렵다. 또한 자료에 나타난 염색법은 연구자, 공방, 지역, 시대에 따라 다양한 차이가 있으므로 이를 일일이 모두 재현하는 것 역시 무리가 있다. 따라서 이러한 염색법 자료들을 현대에 다시 활용하고, 특히 검은색 염직 유물의 보존처리에 참고하기 위해서는, 각 염색법에 공통적으로 나타난 기본 요소들을 중심으로 하여 실물로 구현하고 그 특성을 비교 분석하는 과정이 반드시 필요할 것이다.

검은색의 염색에 관한 연구는 검은색 복식유물이 안고 있는 보존처리 및 관리상의 문제점을 해결하기 위해서도 매우 필요하다. 그 가장 큰 문제점은, 검은색의 염색에서 가장 중요한 요소의 하나인 철 매염제(예: iron sulfate)가 산화의 촉매로 작용하면서 직물을 빨리 취약하게 만든다는 것이다. 고대의 귀중한 양피지에 사용된 잉크의 iron (II)성분이 유기물 바탕의 산화를 촉진시켜 유물의 상태를 악화시키는 현상은 잘 알려진 것으로, 그 열화의 원인과 대처 방안을 마련하기 위한 많은 연구가 진행되고 있으며(Jan Vuori, 2005)², 같은 원리와 재료로 염색하는 검은색 직물 또는 프린트 직물의 검은색 부분이 갈라지고 부서지는 현상 역시 문화재의 보존처리에서 잘 알려진 난제이다. 그러나 그 중에서도 일부는 안정하며 일부는 그렇지 못한 경우가 많이 관찰되므로, 이에 관해서는 연구가 더 진행되어야 할 필요가 있다 (Hofenk De Graaff *et al.*, 2004).

² Transition Metals in Paper (<http://www.miponline.org>), InkCor (<http://www.infosrvr.nuk.unilj.si/jana/InkCor/index.htm>) and Ink Corrosion (<http://www.knaw.nl/ecpa/ink>).

검은색 식물 염색을 합성염료가 대체하게 된 것은 20세기 중반의 일이므로(Green, 1990, pp. 513-15), 이 시기 이전의 검은색 복식 류는 대부분 전통방식의 염색법을 사용하여 제조된 것으로 볼 수 있으며, 따라서 이들 유물의 관리는 해당 시기의 염색 기술에 관한 이해를 바탕으로 하는 것이 타당하다. 그러나 현재 합성염료 사용 이전의 염색법, 또는 기술자료를 토대로 한 관련 연구의 현황은 미비한 실정으로, 선행연구로는 Wilson *et al.* (2012)의 iron-tannate 를 사용하여 염색한 보존처리용 식물에 관한 연구가 있었으나 이는 특별히 검은색을 대상으로 한 것은 아니었다. 검은색 염색에 관련한 연구의 필요성은 서양의 경우뿐만 아니라 우리나라의 근대복식유물의 관리에 있어서도 대두되고 있다. 문화재청이 실시한 『근·현대문화유산 의생활분야 목록화 조사보고서』에 따르면, 복식류 유물의 90%를 차지하는 검은색 양장 문무관복 및 예복 가운데 그 출처가 밝혀진 것은 대부분 해외에서 수입한 것임이 드러났다(문화재청, 2012). 이러한 유물은 우리나라의 전통염색법 보다는 해당 시기 서양의 염색기술에 근거하여 관리하는 것이 적절하나, 참고할 수 있는 자료가 부족하여 관리에 어려움을 겪고 있다. 따라서 근대 복식 관련 연구의 필요성이 점차 부각되고 있는 시기에, 그 주요 색채인 검은색의 염색기술에 관해 보다 통합적이고 체계적으로 면밀히 살펴 기초자료를 갖출 필요가 있다.

따라서 본 연구에서는, 기존의 연구에서 비중 있게 조명되지 않았던 염색 기술의 영역으로 시각을 확대하여 18-19 세기의 검은색의 염색 기술을 분석하고, 그 가운데 보존처리 목적으로 응용할 수 있는 염색법을 선별하여 실험적 접근을 통해 문헌상의 자료를 실증하고,

객관적인 평가를 적용하여 보고자 하였다. 문헌자료의 내용만으로는 결과를 유추하는 것은 해당 시기와 현재의 환경 및 재료 특성의 차이를 반영할 수 없으며, 또한 현재 남아있는 유물을 대상으로 원래의 염색 기술을 연구하는 것은 이미 다양한 열화 원인에 노출되어 변색된 현재의 상태 및 샘플링 절차상의 윤리적 문제 등 많은 제약이 따르기 때문이다. 궁극적으로는 근대 복식의 검은색에 대한 연구에서 기존에 미흡했던 부분을 보완하고, 합성염료가 보편화 되기 이전의 근대의 검은색 염색 기술 복원 및 관련 유물의 보존처리에 참고자료로 활용하고자 한다.

2. 연구문제 및 방법

본 연구의 연구 문제는 다음과 같이 설정하였다:

첫째, 18-19 세기의 검은색 염색의 다양한 방법과 특징을 문헌 및 실험을 통해 비교 고찰한다.

둘째, 18-19 세기의 검은색 염색법을 실증하고 그 특징 및 전시환경에서의 변화를 고찰한다.

그리고 이에 대한 접근으로써 1800-1899 년 사이 출판된 염색 연구서, 논문, 레시피 북³ 등 다양한 문헌자료를 통해 근대의 검은색 직물 염색법을 정리하고 그 특징을 분석하는 문헌 연구와, 분석한 자료를 토대로 실험을 설계하여 문헌의 내용을 실증적으로 고찰하는 실험 연구를 병행하였다.

연구의 대상 범위는 근대로, 그 가운데 18 세기에서 19 세기 (1700~1899) 까지로 설정하였다. 대상 시기를 구체적으로 설정한 이유는 다음과 같다: 먼저 사적 개념으로써의 근대는 정확한 연대적 경계가 모호하기 때문에, 주제에 부합하는 시기로 한정하는 것이 연구의 집중도를 높이는데 적절하다고 판단하였다⁴. 두 번째로는 자연과학적 사고를

³ 일부 자료에서는 receipt 로도 표기하고 있으나 현대어 표현에 남아 있는 recipe 로 통일하였다. 내용은 염색 재료 및 과정을 간략하게 기술한 것이다.

⁴ Modern 이라는 말은 1585 년에 새로운 시대의 도래를 일컫는 말로 처음 사용되었다. 정확한 연대로 이를 구분할 수는 없으나, 세계사적 의미로는 봉건시대•봉건사회 단계가 끝난 다음에 전개되는 시대를 말한다. 공동체에 대한 '나'라는 개인의식의 성립이나 개인존중 등의 '개인우월 사상'을 내세워 따진다면 유럽에서는 서양사에서는 Early modern 은 르네상스에서부터 절대주의•중상주의가 전개되는 콘스탄티노플 함락(1453)에서 프랑스

기반으로 염색이라는 현상을 이해하기 위한 본격적인 움직임이 나타난 것이 뉴턴의 광학 이론(『*Opticks*』, 1704) 이후부터이고, 합성염료가 본격적으로 상업화 된 것이 19 세기 말-20 세기 초의 일이므로, 따라서 18-19 세기가 합성염료를 배제하고 전통방식의 염색법에 한하여 살펴보니, 자연과학적인 시각에서 이를 다른 자료를 선별하기에 가장 적합한 시기라고 판단하였다.

문헌 연구에서는 18-19 세기의 주요 염색 연구 및 염색법의 기록자료를 분석하여 이 시기 검은색의 염색기술의 종류와 그 특징에 대해 비교 분석하였다. 주요 이론 및 연구의 선정은 먼저 International Symposium/Workshop On Natural Dyes 의 General bibliographical file (Unesco, 2006)에서 추천한 관련 문헌을 분석하고, 그 가운데 공통적으로 언급된 18-19 세기의 주요 연구 및 문헌자료를 발췌하여 목록을 만들고 이를 바탕으로 검은색의 염색법 및 그 이론적 배경에 대해 분석하였다.

다음으로는 문헌 분석 결과를 토대로 실험을 설계하여 실물을 재현하고, 그 색상과 실용성에 대한 과학적이고 실증적인 평가를 적용하여 보는 실험 연구를 진행하였다. 왜냐하면 18-9 세기에는 오늘날과 같은 분광분석법 및 객관적 평가 기준이 발달되어있지 않았으므로, 각 기록에서 언급한 색상, 건뢰도, 강도에 관한 정보를 있는 그대로 수용할 수 없기 때문이다. 실험에 사용한 염색 조합은 'Fine Black', 'Fast Black', 또는 'Deep

대혁명(1789)까지의 시기를, Late modern 은 자본주의의 형성이나 시민사회의 성립이라는 관점에서 산업혁명의 시기로 나누기도 한다 (Wikipedia, 2014). 산업혁명이 시작된 정확한 시기는 불분명하나, 경제사학자 T. S. Ashton 에 따르면 이르게는 1760 년대에서 늦게는 1830 년대 사이에 일어난 것으로 본다 (Inikori, 2002)

or Jet Black'을 만든다고 언급되어 있는 방법 만을 추출한 뒤, 원본에서 제시하는 기본 원칙을 최대한 지키되 현재 실정에 맞게 수정 적용하였다. 이러한 실증적 연구는 근대복식의 검은색 염색기술 및 각 염색법의 성능(performance)에 관한 객관적 자료를 수립함으로써 다른 시기, 또는 현대적 염색 기술과의 비교 연구를 용이하게 할 수 있으며, 또한 해당 시기의 복식 류 유물의 보수·관리에도 유용하게 활용할 수 있다.

단, 본 연구에서 다루는 염색기술은 다양한 식물 염재를 사용하는 전통방식에 기초하기 때문에, 같은 재료라고 하더라도 원산지와 수입·유통 경로에 따른 차이가 빈번하게 나타나는 특성을 고려하지 않을 수 없다. 또한 18-9 세기와 현재는 환경 조건에 있어서도 많은 차이가 있으므로, 같은 재료의 성분 함량에서도 차이가 나타날 것이 분명하다. 따라서 실험의 재료는 현재 손쉽게 구할 수 있는 보편적인 재료로 하되, 대신 재료의 주 성분과 염색 메커니즘에서의 그 역할에 대해 설명하는 것으로 하였다. 매염제의 경우에도 시약을 사용하여 실험의 신뢰도를 높이고, 사용 조합에 따른 차이를 비교하기 용이하도록 하였다. 염색한 시료는 각각의 색상, 염색성, 그리고 광 조사에 의한 변화를 분석하였다.

II. 문헌 연구

1. 18-19 세기의 염색과 이론적 배경

염색의 개념은 18 세기부터 자연과학의 발달과 함께 많은 발전을 거듭해왔다. 다양한 변화의 시대였던 근대와 그 이전의 시대를 가르는 중요한 요소 가운데 하나는, 신앙이나 미신적 믿음에 의존하던 이전 시대와는 달리 사람들이 과학적인 사고로서 지식에 접근하고자 하였다는 것이다(Baird, 2000). 이러한 태도는 이전까지 염색을 염색 예술(The Art of Dyeing)로만 보던 시각에서 벗어나 과학의 영역에서 보고자 하는 움직임을 초래하였다. 다양한 계층의 대중에게 과학적 지식이 널리 전파되면서 이전 시대와는 다르게 연구 기관(research laboratories)과 작업장(workshop) 사이에 아이디어의 교환과 상호 영향이 꾸준히 일어났다.

또한, 17 세기까지 유럽 직물산업의 중심이었던 이탈리아, 독일, 스페인과 홀랜드에서 종교전쟁과 지역적 반목으로 인한 사회불안이 거듭되면서, 산업의 주 무대가 프랑스와 영국으로 옮겨갔다. 그 선구적인 역할을 한 것은 프랑스였는데, Colbert⁵ 이후 산업화에 관심 있는 지도층과 재정의 부재로 고심하던 Louis XV 는 선왕 시대부터 꾸준히 증가한 직물 생산과 시장의 성장 및 패션에 대한 수요를 인지하고, 염색법의 재정비와 다양화를 위한 역할을 왕립 과학 아카데미(*l'Academia des Sciences*)에 의뢰하였다(Brunello, 1973, pp. 221-23). 국가적 후원에 힘입어 18 세기 초

⁵ Louis XVI 때의 재상으로, 직물산업에 큰 관심을 쏟았으며 염색업에 관한 규제를 세웠다.

염색산업의 총괄자(Inspector General of the Dyeing Industry) 로 임명된 학자 Charles François du Fay de Cisternay 를 선두로, 그의 후임을 맡은 Jean Hellot, Pierre Joseph Macquer, Claude Louis Berthollet 그리고 프랑스 혁명 이후의 Michel Eugène Chevreul⁶에 이르기 까지 많은 화학자들이 근대적 염색 연구의 기초를 이루는 중요한 연구 업적을 이루었다(Beer, 1960, p. 23).

18-19 세기는 근대적 자연과학과 화학이 발달하던 시기였으므로, 오늘날 통용되고 있는 현대적 염색의 개념과는 다소 차이가 있는 다양한 염색 이론이 혼재하고 있는 것이 특징이다. 18 세기와 19 세기 연구 간의 경향의 차이 또한 나타나는데, 18 세기에는 아직 구시대적 사고를 기반으로 한 역학적 염색 이론이 주를 이루었다면, 19 세기에는 Wöhler 의 유기물 합성(1828), Faraday 에 의한 이온개념의 성립(1834)이나 O.N. Witt 에 의한 발색·조색단의 발견(1876) 등 중요한 과학적 발견에 근거한 화학적 이론이 주를 이루며, 또한 점차 발전을 거듭하여 현대적 염색 이론에 근접하고 있었음을 알 수 있다.

18 세기 초반의 염색 이론은 염색이 순수한 물리적 작용이라는 기존의 사상에 화학적 개념을 도입하고자 하였으나, 아직 염색의 구체적인 메커니즘에 대해서는 정확히 규명하지 못한 역학적 이론(mechanical theory)으로 볼 수 있다. 1737 년 du Fay de Cisternay 는 실용의 염색에

⁶ 실험을 통해 염료의 퇴색에 있어 빛은 단독으로 작용하지 않고 반드시 산소가 존재해야 한다는 것을 증명하였으며('Recherches sur la teinture', *Mmoires de l'Acadmie des Sciences*, 15 (1838), 383-408), 보색 이론(1839)을 발표하였다.

과학적이고 분석적인 방법을 사용한 최초의 연구(서적)인 『*Observations de quelques couleurs dans la teinture* (Observations on the physical mixture of some colors in the dye)』을 발표하였다. 그의 이론은 비록 현대적 개념과는 다소 차이가 있지만, 뉴턴의 색 이론⁷을 기반으로 새로운 화학적·물리적 이론을 내세워 염색을 순수한 물리적 작용으로만 생각하던 기존의 사상에 새로운 시각을 제공하였다. Brunello가 요약한 이 책의 주요 이론은 다음과 같다(Brunello, pp. 221-23):

- 산은 섬유와 염료 간의 화학적 작용을 결정하는 데에 영향을 주며, 산성은 섬유의 porosity를 확대하는 데에 영향을 주어 색소가 잘 침투하게 한다.
- 같은 조건에서 성질이 다른 면과 양모를 염색하면 그 결과가 확연히 다르므로 식물성섬유와 동물성 섬유는 염료에 대한 흡수력이 서로 다르다.
- 염료의 원자는 그 크기와 밀도가 서로 달라 이를 혼합하면 기초 색의 입자들이 겹쳐지면서 광학적 효과에 의해 색이 다르게 나타난다.
- 섬유는 표면에 무수히 많은 미세공(pore)을 가지고 있으며 그 크기와 수는 섬유의 종류에 따라 다르다.
- 따라서 양모의 구멍은 지름이 가장 크며, 단위 면적 안에 구멍의 개수가 가장 많고, 견은 그 수가 가장 적다⁸.

⁷ 1704년 Issac Newton은 빛의 흡수와 산란, 유채색과 무채색의 개념을 정리한 물리적 광학 이론서 『*Opticks*』를 발표하였다. 이 때부터 흰색과 검은색은 ‘색이 아닌’ 것으로 보는 시각이 정립되었다.

⁸ 이 당시 프랑스에서 면직물 염색은 아직 활발하게 이루어지지 않았다.

- 미세공은 열과 특정 화학 물질에 의해 확장되며, 따라서 색소 입자가 그 안에 침투할 수 있게 된다. 그 다음 냉각 또는 수렴제 (astringents) 처리를 통해 구멍이 수축하면 색소 입자가 빠져나가지 못하게 된다.
- 매염제는 주석산과 같은 보조적 물질과는 다르며, 색소가 침투한 미세공 곁에 투명한 얇은 방수막과 같은 역할을 하여 색이 빠져 나오지 않도록 한다.

Jean Hellot 은 du Fay de Cisternay 의 후임으로 *l'Academia des Sciences* 에서 염색 연구를 하던 학자로, 1750 년 양모 염색에 관한 체계적인 연구 『*L'Art de la teinture des laines et des étoffes de laine en grand et petit teint* (The art of dyeing wool and woolen, and the great and small dyes)』를 발표하였다. 이 책은 유럽 전역에서 널리 알려지며 큰 성공을 거두었다 (Brunello, 1973). Hellot (1789)은 du Fay de Cisternay 와 마찬가지로 염색을 역학적 이론(mechanical theory)으로 설명하였으며, 나아가 염료를 *Grand, bon, petit tient* (dye)로 분류하였다. *Grand* (great), *Bon*(good), *Petit*(lesser or small) 로 염료를 구분하는 것은 Colbert 시대의 규제(The *Regulation*)에서부터 존재하던 개념이며, permanent(fixed)한 것을 *grand*, fugitive 한 것을 *petit* 라고 한다⁹ : “모든 영구한 색은 true colours, 또는 견뢰한 색(colours in grain)이라고 하며, 다른 견뢰 하지 않은 색(the others, not in grain)은 false colours 라고 한다(Hellot *et al.*, 1789, p. 18)”

⁹ 영역(英譯)판에서는 grand 를 true dyes 로, petit 를 false dyes 로 표현하였다. 이 표현은 본 연구에서 참고문헌으로 사용한 The Society of Arts, Manufactures & Commerce 에 의해 번역·출간된 1789 년 런던 출판본을 그대로 따른 것이다. Chap III, 「*Of Colours in grain*」 참조.

Grand 또는 *bon dyes* 만이 규제에 부합하지만, 견뢰하지 못함에도 불구하고 *petit dyes(false dyes)*를 계속 사용하는 이유는 사용이 쉽고, 색이 밝고 아름다우며, 가격이 저렴하기 때문이었다. 또한, 그의 이론은 염료가 모든 섬유에 고르게 같은 양상으로 침투하지 못하는 현상을 염료 입자의 크기와 섬유 미세공의 크기의 차이로 설명하였는데(Knecht *et al.*, 1893, p. 8), Diderot 는 *Encyclopédie*¹⁰를 편찬하면서 Hellot 의 이론을 의구심 없이 받아들여 실었으며, 따라서 새로운 매염제를 발견하는 날에는 *petit dyes*도 모두 견뢰하게 될 수 있다고 믿었는데 (Brunello, 1973), 이는 당시 Hellot 의 주장이 상당한 지지를 얻고 있었음을 시사한다.

또 다른 프랑스 학자인 *d'Apligny*는 1776년 『*Traité sur l'arte de la teinture sur fil et coton* (Treaties on the art of dyeing on yarn and cotton)』를 발표함으로써 이전까지 중요하게 다루어지지 않았던 면, 아마, 대마의 염색에 관한 연구서를 출간하는 업적을 남겼다. 그는 Hellot 의 이론을 계승하여, 염색이 잘 안 되는 경우는 섬유 미세공에 비해 염료 입자의 크기가 너무 크거나, 또는 냉각과정에서 수축이 제대로 이루어지지 않아 염료입자가 지탱되지 못하고 빠져나가기 때문이라고 설명하였다(Wood, 1913).

한편, Hellot 의 후임인 Macquer 는 초기에는 Hellot 의 이론을 따랐으나, 후에 물리작용과 화학작용이 모두 영향을 미친다는 주장으로 바꾸었다. 1759년 출간한 견의 종합 염색서인 『*Art de la teinture en soie*

¹⁰ Denis Diderot, (ed.), *Encyclopedie, ou Dictionnaire resonne des sciences, des arts et des metiers* (Paris, 1751-1765), XVI, 14.

(The art of dyeing silk)』에서는 섬유가 염료를 흡수하는 능력은 미세공의 수용력(receptivity)의 크기로 설명될 수 없으며, 대신 섬유와 염료 간의 특정한 “친화력(affinity)”에 의한 결과라고 주장하였다 (Brunello, 1973). 그의 후임자였던 Berthollet 은 1791 년 발표한 『*Éléments de l'art de la teinture* (Elements of the art of dyeing)』을 통해 염색에 관한 기존의 사실들을 서술적으로 체계화 하였고, 데이터를 계층적으로 정리하여 그 문제점을 밝혔다(Keyser, 1990). 그는 Bergman¹¹ 의 Affinity tables 를 이용하여 attraction”을 설명하고자 하였으며, Lavoisier 의 새로운 시각에 기초하여¹² 염료와 섬유, 그리고 보조제(auxiliary chemicals)의 역할을 설명함으로써 화학적 친화력의 개념을 확실히 함으로써 후속 연구에 새로운 기초를 마련하였다. Berthollet 의 연구는 Chevreul 에 의해 계승되었으나, 1843 년 Walter Crum 에 의해 물리적 이론이 다시 대두됨에 따라 물리적 이론과 화학적 이론 사이의 대립은 20 세기까지도 계속 이어지게 되었다 (Beer, 1960).

한편, 18 세기 후반 프랑스 혁명과 산업혁명의 영향으로 염색 연구의 중심은 면직물 산업이 발달한 영국으로 자리를 옮겨 대량생산을 위한 염색 및 프린팅(calicoe printing) 기술에 대한 수요와 맞물려 많은

¹¹ Torbern Bergman. Swedish analytical chemist. 1776 년 최초로 affinity theory 를 통해 염색 현상을 순수하게 화학적으로 해석한 학자.

¹² C. Berthollet 은 Lavoisier 는 반(反)플로지스톤설(說)에 찬성하여, 함께 새 학설에 입각한 《화학명명법》을 저술하였다(1785). 이 책에는 라부아지에가 주창한 질량보존의 법칙, 원소법칙 등이 실려 있다. 반면 Berthollet 은 '모든 산(酸)에는 산소가 있다'는 Lavoisier 의 학설에는 반대하여 염산·플루오린화수소산·붕산 등은 산소를 함유하지 않는다는 것을 입증하였다 [두산백과].

발전을 이루었으며, 염색의 개념 또한 새로운 시각에서 탐구된다. 1794년 Edward Bancroft는 『Experimental researches concerning the philosophy of permanent colours; and the best means of producing them, by dyeing, calico printing, &c.』를 통해 염료에 관한 이론을 새롭게 하였다. 그의 연구에 따르면 색소는 특정한 화학적 성질을 가지며, 빛의 특정 광선과 친화력을 갖는 한편, 다양한 화학 물질에 의해 반응하고 수정될 수 있는 성질을 가지고 양모, 견, 면, 아마와 같은 섬유(filaments)¹³와 영구적인 결합을 생성할 수 있다. 또한, 그는 Hellot의 개념과는 달리 염료를 substantive, adjective dyes의 두 분류로 나누었는데, 전자는 용액 상태로 적용할 수 있고 다른 토성(earthy) 또는 금속성(metallic) 바탕이 없이도 그 자체의 색을 나타낼 수 있는 종류이며, 다른 하나는 그 자체로는 고착(fix)이 되지 않아 그러한 기반을 필요로 하는 종류이다. 그러나 각각의 친화력은 서로 다르게 나타나므로 다양한 수단과 방법으로 적용하여야 영구적인 색상(permanent colours)을 얻을 수 있다고 하였다(Bancroft, pp. 80-82). Bancroft의 분류는 20세기 초에도 일반적으로 통용되었으며 후에 Nietzki¹⁴가 염료를 직접염료(direct dyes)와 매염염료(mordant dyes)로 나누는 이론적 배경이 되었다(Knecht *et al.*, 1919, p. 3).

19세기가 되면서 염색은 유기화학의 발전에 힘입어 보다 과학적인 시각에서 해석된다. 1828년 독일의 화학자 Wöhler는 우연한 계기로 요소(Urea)의 합성에 성공하는데, 이를 통해 기존에 만연하던

¹³ 원문의 표기에 따름.

¹⁴ R. Nietzki, *Farber ZUj.*, 1889-90, p. 8.or (Nietzki *et al.*, 1892)

Vitalism, 즉 식물성 섬유와 동물성 섬유간의 (염색성의) 차이를 “vital force”의 유무로 설명하던 이론이 틀렸음을 증명하게 되었다(Ramsey & Weston, 1917, p. 5). 한편, 1868 년 Graebe 와 Liebermann 은 최초로 유기 화합물의 구조와 색 사이의 관계를 증명하려고 하였다. O 와 N 원자 간의 긴밀한 관계(intimate connection)에 따라 유기 화합물(organic compounds)의 염색성(dyeing properties)이 달라진다고 주장하였다 (Wakeman, 1919, p. 769).

18-19 세기의 염색과 염료에 대한 다양한 논의들은 Knecht 의 『A Manual of Dyeing (1893)』에 이르러 종합 해 볼 수 있다. 이 연구서는 18-19 세기에 발표된 다양한 염색 이론에 대해 자세히 언급하고 있을 뿐만 아니라, 이를 토대로 Knecht 자신의 이론에 타당성을 더하고 있다. 그의 이론에서 염색에 있어 가장 중요한 첫 번째는 섬유의 특성(character)이고, 두 번째는 염료의 성질(properties)이며, 이 두 가지야말로 염색에서 가장 중요한 요소이다: 식물성 및 동물성 섬유의 특성은 그 화학적 조성 과 성질에 의해 좌우되며, 각각의 섬유는 물질적으로도 다르지만 한 색소에 대해 갖는 친화력(affinity)또한 다르다. 또한 이 책에서는 Niezki 의 분류를 발전시켜 염료의 종류를 면 용 직접염료, 양모 및 견 용 직접염료, 산성 염료, 그리고 염기성 염료로 세분하였으며, Aniline Black 과 같이 매염제가 없이도 섬유에서 발색이 되는 염료의 종류를 Developed colours 로 명명하였다(Knecht *et al.*, 1893; Knecht *et al.*, 1919). 따라서 19 세기 말의 염색 이론은 현대의 염색 이론에 근접한 형태로 발전하였음을 확인할 수 있었다.

미국의 경우, 18 세기 후반 직물산업이 영국으로부터 독립하기 시작한 이후 Asa Ellis 의 『Country Dyer's Assistance(1798)』, Thomas Cooper 의 『A Practical treatise of Dyeing and Callicoe Printing (1815)』등의 주요 염색서가 발간되면서 체계적인 염색 연구가 발달하였고, 앞서 언급한 Bancroft 역시 영국과 미국을 오가며 염색산업 및 과학 발전에 기여한 것으로 알려져 있다¹⁵. 그러나 미국의 염색장인들은 유럽에서 기술을 익힌 경우가 대부분으로, 미국의 새로운 식물을 이용해 실험하는 것 보다는 오랜 시간에 걸쳐 검증된 재료를 사용하는 것에 더 무게를 두었다(Liles, 1990).

19 세기에 일어난 염색 연구의 가장 큰 사건은 위와 같은 이론적 발전에 힘입은 합성 염료의 발명이다. 1856년에는 William Henry Perkin 이 mauveine 을 발명하여 상업화에 성공하였으며, 다양한 합성 염료가 뒤이어 등장한 가운데 최초의 검은색 합성염료인 Aniline black 이 1863 년 J. Lightfoot 에 의해 특허 출원되면서 검은색의 염색은 새로운 국면을 맞이하였다. Aniline black 은 직물을 aniline hydrochloride 와 산화제(주로 크롬산)를 섞은 용액에 침지한 뒤 공기 중에 노출시켜 산화 발색하는 원리를 이용한 것이다. 그러나 반응 과정에서 염색기구와 직물을 부식시켜 롤러프린팅 기계를 망가트리는 등 공정의 단점이 있었고, 빛에 취약한 단점이 있어 전통방식의 염색법을 뛰어넘지는 못하고 널리 상업화에 성공하지는 못하였다 (Crookes, 1882). 이후 1893 년에 Vidal 이 p-aminophenol 과 sodium sulfide 에 열을 가하여 합성한 최초의 검은색

¹⁵ Edward Bancroft(1744-1821)는 미국의 의사이자 과학자로, 미국 독립혁명 시기에 Benjamin Franklin 과 내통하던 영국의 이중 스파이였다고 알려져 있다.

황화염료 Vidal Black 을 개발하여¹⁶ 이후 많은 검은색 황화염료가 유행과 다양한 유기화합물의 혼합으로 만들어지는 데 기여하였다(Zimmerman, 1942). 이 염료는 매염처리 하지 않은 면에 견뢰한 검은색을 낼 수 있고 값이 저렴하다는 점에서 주목 받았으나, 황 성분이 서서히 산화하면서 섬유를 심하게 노화시키는 단점이 있었다(Brackman, 2008)¹⁷. (Hurst & Sons, 1892)는 견을 검은색으로 염색하는 데는 천연과 합성 염료를 모두 사용할 수 있지만, 전자가 더 탁월하며, 후자의 합성 콜타르 검은색은 다양한 이유에서 아직 이를 대체할 수 없다고 하였다.

이러한 맥락에서, 18-19 세기의 염색은 이론적으로 많은 발전을 거쳤으나 합성염료의 수준은 아직 보편화되기에 부족하였으며, 따라서 실제 염직물의 생산에는 오랜 기간 검증된 재래방식의 기본 원리를 차용하되 이론적 발전 및 경제적 상황에 따라 사용하는 재료를 다양화 하는 방식을 주로 사용하였음을 알 수 있었다.

¹⁶ 'French Patent 231188 of July 1, 1893; English Patent 13093/96.

¹⁷ A 1949 dye text noted sulfur black's many advantages, particularly its cost and its fastness. "Its great disadvantage is instability, with subsequent or simultaneous oxidation of the sulfur, split off to sulfuric acid, which in turn attacks the cotton and weakens it considerably or, in extreme cases, reduces it to powder....dampness and heat hasten the process."

2. 18-19 세기의 검은색 염색법

18-19 세기 염색에 있어 검은색은 Dyer's primitive color 의 하나로써, Blue, Red, Yellow, Fawn Colors 에 이은 다섯 번째의 primitive color 로 매우 중요하게 여겨지고 있었다(Hellot *et al.*, 1789). 또한, 이 시기의 검은색에 관한 논의는 중세 유럽에서 생각하던 '가장 진한 색' 보다 과학적이며 논리적으로 해석되고 있는데, 1791 년 James Martin 의 논문 『An essay on the art of dying』에 나타난 검은색과 그 염색에 관한 논의는 이러한 시각을 잘 드러내고 있다:

검은색은 염색공과 다른 이들에게 일반적으로 가장 진한 색으로 불린다; 이것은 검은색이 다른 모든 색을 압도하는 이유로 제시되고 있다. 검은색이 다른 모든 색을 압도하는 것은 당연하다; 그러나 우리가 검은색을 무채색이라고 할 경우, 검은색은 가장 진한 색이 아니며, 이는 결코 가능할 수 없다; 또한 그 유명한 아이작 뉴턴 경이 관찰한 바와 같이, 이는 색의 완전한 부재 또는 배제이다: 이 점에 대해서는, 나는 검은색은 원래 그 자체로는 색이 없는 물질들로 구성되어 있고, 이 물질들이 서로 결합하였을 때 강한 검은색을 만든다고 확신한다; 그러므로 그 부분들은 색이 없으며, 전체로 보아도 어떠한 색이 존재할 리 없다는 것은 논리적인 결론이다/통상적으로는 검은색은 수정 할 수 없는 색상으로 생각하지만, 이것은 염색에 관한 한 오해이다; 탈색을 하여 다양한 갈색, 또는 병(bottle) 또는 청둥오리 머리 색(Drake's head green)을 만드는 것도 손쉽게 때문이다(pp. 17-19).

이와 같이 검은색은 여러 물질의 화학적 반응을 통해 색이 생성되는 compound color 인 점을 명확히 인지하고 있었으며¹⁸, 검은색에 갈색, 녹색 등이 포함되어 있다는 내용으로 미루어 색의 혼합을 이용한

¹⁸ “All black dyes are the result, therefore, of an artificial combination. The black molecules which are produced by the union of the astringent principle, or of another colouring substance, and the oxide of iron, combine with the stuffs (Berthollet & Ure, 1824b, pp. 2-3).”

다양한 검은색의 염색기술이 발달해 있었음을 유추할 수 있다. 광학이론과 자연과학적 사고를 바탕으로 한 이러한 시각은 자료에 나타난 검은색의 염색법에서도 확인할 수 있었는데, 이를 체계적으로 비교하기 위해 자료에 나타난 검은색의 염색법을 양모와 견, 면직물에 대한 염색법으로 구분하여 Appendix 1. 의 Table 9,10,11 과 같이 목록화 하였다. 목록화한 염색법을 검은색을 만드는 주요 재료 또는 과정에 따라 분류할 경우, 크게 iron-tannate 를 사용하는 방식과 그 외로 나눌 수 있다. 그러나 실제 레시피에서는 iron-tannate 염료를 단독으로 사용하는 경우는 거의 없고, 질고 견뢰한 색을 빨리 얻기 위해서는 ground 를 염색한 뒤 iron-tannate 로 중복염색 하거나, 또는 iron-tannate 염색을 먼저 한 후, 다른 염료를 이용해 중복염색을 하는 복합방식의 검은색 염색(combination black)을 주로 사용하였음을 알 수 있었다.

“Ground”¹⁹라는 표현은 프랑스어의 “*donner un pied* (giving a ground)”에서 온 것으로, Berthollet 은 이에 대하여 ‘다른 색을 위에 적용하여 compound color 를 형성하도록 하는 첫 번째 색’으로 정의하고 있다(Berthollet & Ure, 1824a, p. 267). Ground 를 먼저 염색하는 이유는 색을 질게 하기 위해서인데, 주로 사용되는 것은 blue 와 fawn 의 두 가지였다. Ground 없이 검은색을 만드는 경우는 iron-tannate 염색만을 적용하거나, 또는 그 위에 중복 염색을 하는 경우에 해당하나, 자료에 나타난 염색법에서는 후자의 경우만을 찾을 수 있었다. Hellot *et al.*

¹⁹ Hurst (1892)만이 유일하게 “Bottoming”으로 사용하고 있으나, ‘ground’라는 표현이 일반적으로 사용되었으므로 본 연구에서는 ground 로 통일하였다.

(1789)은 직물을 검은색으로 염색하기 전에는 blue, 또는 최소한 root color ground 를 꼭 들여야 하며, 그리고 흰 직물을 바로 검은색으로 만드는 것이 철저히 금지되어 있는 이유는 nutgalls 의 사용량이 너무 많아지는 것을 방지하기 위해서라고 하였다. 또한 Berthollet(1824a)은 염료의 광택(lustre)과 지속성(permanency)은 적합한 바탕(suitable basis) 위에 더할 때 얻을 수 있다고 함으로써(p. 87) ground 의 중요성을 강조하였다. 따라서 이 장에서의 염색법의 분류에서는 iron-tannate 염색 외에, 색을 질게 하기 위해 사용한 ground 에 따라 분류하는 것으로 하였다.

자료에 나타난 검은색 염색에 사용되는 ground 는 blue ground 와 fawn ground 두 종류가 모두 있었으나 blue 의 경우가 현저히 많았다. 가장 사용이 보편적인 것은 인디고(indigo)였으나 후기 연대로 갈수록 로그우드(logwood)의 사용이 늘어났고, 견의 염색에 있어서는 프러시안 블루(Prussian blue)의 사용 빈도가 높아진 것을 알 수 있었다. 그러나 로그우드는 blue ground 뿐만 아니라, 철 성분과 직접 반응하여 짙은 갈색-검은색을 내는 원리 또한 검은색의 염색에 널리 사용되고 있었으므로 ground 에 포함하지 않고 따로 분류하였다.

대상의 직물은 주로 양모, 견, 면의 세 종류이며 19 세기 서적들은 교직물의 염색에 관하여 다루고 있는 경우도 다수 있었다. 양모의 경우 wool, woolen 또는 woolen goods, 그리고 worsted 로 그 종류를 구분하고

있는데, 이는 각각 양모 섬유, fulling 또는 milling²⁰ 을 거친 방모직물, 그리고 fulling 을 하지 않는 소모직물을 지칭하는 것이다.

본 연구에서는 직물의 염색으로 그 범위를 규정하고 있으므로 woolen 과 worsted fabric 의 염색법에 한하여 정리하였고, 견 및 면직물의 경우에도 교직물의 경우는 배제하였다. Lyons, English black 과 같이 지역 명이 붙은 레시피의 경우에는 제목이 같더라도 그 내용에 차이가 있으면 따로 기재하였고, 참고문헌의 목록과 실려 있는 검은색의 염색 레시피의 원본은 부록에 기재하였다. 발췌·인용한 부분의 표기에 있어서는 문헌자료의 대부분이 영국에서 출판되어 영국식 철자법(예: colour)을 따르고 있는 점, 그리고 현대식 영어 표기와 일부 다른 점을 고려하여 가급적 원문대로 기재하였고, 해석에 무리가 있는 경우에 한하여 각주에 기재하였다. 프랑스 어로 된 출판물 역시 같은 방식을 따랐다. 지명 역시 원문을 따르되 각주에 현대 지명을 따로 기재하였고, 화합물의 명칭 및 식물의 명칭에 있어서는 현대의 표기와 상이할 경우에 한하여 각주에 기재하였다. 단, sulphate 와 sulfate 는 혼용되고 있으므로 이에 한해서 sulfate (현대 사전 표준)로 통일하여 표기하였다.

²⁰ 모직물에 알칼리 약제를 사용하고 기계적으로 힘을 가해 펠트화하여 경화, 축감을 개선하는 가공.

2.1. Iron-tannate Black

Iron-tannate 염색은 검은색의 염색에 있어 가장 중요한 요소로, Iron-tannate 염료는 철 이온(주로 (II)형)과 타닌산(주로 가수분해 형)이 물 속에서 결합하여 생성되는데(Wilson *et al.*, 2012), 생성되는 색상(shade)은 검은색, 갈색, 또는 회색으로 염색의 방법과 시약의 종류 및 품질에 따라 달라진다 (O'Connor & Richards, 1999).

자료에 나타난 대부분의 염색법이 이 조합을 적용하고 있으나, 양모의 염색에 있어서는 단독으로 적용하는 경우는 없었으며 대개 blue ground 또는 로그우드로 염색한 이후의 중간 과정에 중복염색으로써 적용되었다. 반면, 견과 면의 염색에서는 iron-tannate 만으로 검은색을 만드는 레시피를 찾을 수 있었는데, 주로 견직물의 염색법이 많았고 면직물의 염색법은 Vitalis의 염색법을 제외하고는 모두 iron-tannate 염색을 한 후에 중복염색을 통해 색을 덧입히는 과정을 수반하고 있었다. 또한 견과 면의 iron-tannate 염색에는 황산염 형태의 철 매염제 보다는 iron liquor(Pyrolignite or acetate of iron)을 더 많이 사용하고 있었다: 견의 염색에서는 연대가 앞선 레시피 가운데 일부가 copperas 를 이용하고 있었으나, 면의 염색에서는 iron liquor 를 사용한 방법만을 찾을 수 있었다(Figure 1).

식물 염재를 이용하여 직물상에서 철 성분을 산화시켜 불용성의 lake 를 만들어 검은색을 만드는 반응은 고대로부터 잉크의 제조에 사용되어 널리 알려진 것이기 때문에, 직물에도 일찍부터 응용되었던 것으로 보인다. 고대 그리스에서는 양피지(parchment)에 기록을 하기 위해

nut-galls (oak-galls)와 녹반(sulfate of iron)을 섞은 잉크를 썼고, 4 세기경에 이르면 파피루스에도 이러한 방식의 잉크를 널리 사용하였다는 기록이 있다(Metzger, 1981)²¹. 한편, 고대 그리스와 로마에서는 지중해 고대 풍습의 유산으로 장례식을 위해 검은 옷을 입었는데 (Hope, 1990), 이것이 점차 유행하여 B.C. 2 세기경에는 로마 귀족이 검은색의 *Toga Pulla* 를 착용하였다(Harvey, 1995)는 기록이 있는 것으로 미루어, 잉크 만드는 기술을 활용하여 양모의 염색을 할 수 있었던 것으로 추측할 수 있다.

1588 년경의 기록에 네덜란드 Leiden 의 염색공들은 소위 'Amsterdam manner', 즉 gallnut 과 iron sulfate 를 이용하여 양모를 검은색으로 염색하는 방법을 허가해 달라는 청원을 시에 제출한다. 그러나 이 방법으로 만든 검은색은 품질이 부족하다는 이유로 반려되었다. 왜냐하면 blue ground 위에 꼭두서니를 입히는 방식의 검은색이 훨씬 견뢰 했기 때문이다(Hofenk De Graaff *et al.*, 2004). 그러나 17 세기 후반에는 iron-tannate 염색법이 양모와 견의 염색에 널리 사용되게 되었으며, 게다가 타닌처리는 견의 증량(weighting)에도 효과적이었다(Ganswindt, 1921). Amsterdam 과 Haarlem 은 인도와 페르시아에서 수입한 생사를 유럽에 동인도회사(VOC)의 견 무역 중심지였는데, 생사의 거래가 무게단위로 이루어지는 점에서 정련과정에서 25%의 무게를 잃는 견에 타닌처리를 하는 검은색 염색을 하면 광택감과 함께 많은 증량이 가능했던 점에서 이러한 방법을

²¹ 보다 원시적인 잉크는 검댕(carbon black)에 물을 섞은 것이었는데, 이는 식물성인 파피루스에는 잘 써졌지만 동물성 단백질인 양피지에는 고착이 잘 되지 않았다.

선호하였던 것으로 보인다. 그러나 본래 무게의 50%이상 증량되면 섬유 손상을 촉진시키는 원인이 되기도 하였다(Hofenk De Graaff *et al.*, 2004).

Jan Vuori (2005), Hofenk De Graaff *et al.* (2004) 등은 검은색 잉크로 쓴 양피지, 또는 검은색 부분만이 심하게 열화한 프린트 직물 등의 예를 통하여 iron-tannate 염료의 산성이 유기물 바탕의 산화에 미치는 영향에 주목한 바 있다. Iron-tannate 염료의 강한 산성은 철과 타닌의 재료 모두 산성인 점에서 비롯하며, 보고된 바에 따르면 신선한 iron-gall 잉크의 pH 는 1.5 에서 3.7 사이였다 (Krekel, 1999). 다만 잉크로 작성한 문서와 염색한 직물 사이에 다른 점이 있다면, 직물은 염색과정을 마치면 반드시 수세를 거치는 점이다. 이 과정에서 여분의 비 결합 철분과 타닌산, 황산과 같은 수용성 산성 물질이 제거될 수 있으며, 따라서 수세를 거친 iron-tannate 염직물의 높은 산성은 대부분 결합한 타닌산이 원인이거나, 직물 자체의 산화에 기인한 것일 수 있다. 한 예로, 근대의 뉴질랜드 마오리족의 아마재질 유물의 pH 는 4.5-6.5 로 나타난 반면, 같은 시대의 다른 유사 유물의 pH 는 3.5-4.3 으로 나타나 이러한 차이를 잘 보여주고 있다(Daniels, 1999). 또한 (Hellot *et al.*, 1789)은 직물을 검은색으로 염색하기 전에는 blue, 또는 최소한 root color ground 를 꼭 들여야 하며, 그리고 흰 직물을 바로 검은색으로 만드는 것이 철저히 금지되어 있는 이유는 nutgalls 의 사용량이 너무 많아지는 것을 방지하기 위해서라고 하였다.

Iron-tannate 염료의 퇴화 메커니즘은 잉크 관련 연구에서 자세히 다루어져 왔다: 산화 및 산에 의한 가수분해, iron-tannate 화합물의 분해, 그리고 폴리페놀의 산화는 모두 변색 및 퇴화를 일으키는 원인이

되며(Sistach *et al.*, 1999), iron-tannate 가 갈색의 quinones 과 iron(III) oxides 로 분해되면서 염료의 색은 갈변하게 된다(Geiman *et al.*, 2009). 또한, 산에 의한 검은색 화합물의 분해에 빛이 작용할 경우 촉매작용을 하여 1,2-benzoquinone 을 생성하는데, 이것이 더 퇴화되면 노란색-갈색의 ellagic acid(f), 또는 붉은 갈색의 purpurogallin (g) 가 생성된다(Figure 2). Gallic acid 또는 ellagic acid 가 더 분해되면 humic acid 와 유사한 폴리페놀 고분자 화합물을 만든다 (Neevel, 2006; Slawinska *et al.*, 1979).

2.2. Black on Blue ground

다양한 ground 재료의 사용은 18-19 세기 검은색 염색의 특징 가운데 하나로, 특히 짙은 blue 는 검은색에 가장 가까운 색인 점에서 가장 합리적인 ground 로 고려되었다. Ground 가 진할수록 이후의 과정에서 사용하는 철과 탄닌 성분의 처방이 적어져 직물 손상의 정도를 낮출 수 있기 때문이었다(Packer, 1830) (Figure 3).

2.2.1. Black on Indigo ground

18 세기의 검은색 염색법, 특히 양모의 염색에는 인디고 ground 가 가장 널리 사용되고 있는데, Hellot *et al.* (1789) 은 인디고 염색은 직물을 정련하는 것 외에 다른 전 처리가 필요 없어 과정이 간단하며, 매염 및 염색에 의한 직물손상을 최대한 줄일 수 있어 검은색의 ground 로 가장 적합하다고 하였다: “직물을 검은색으로 염색하고자 할 경우, 먼저 marzreen blue²²를 가급적 진하게 들이는데, 이는 basis 또는 ground 라고 부르며, 반드시 great Dyers 가 실행해야 한다...(p. 182).”

²² Mazarin or Marzreen. A deep blue color, named in honor of Cardinal Mazarin (Webster's Revised Unabridged Dictionary, published 1913 by C. & G. Merriam Co.) Dark-blue colour associated with textiles (e.g. academic dress) and ceramics. In porcelain, it denotes an enamel ground colour used at Chelsea Porcelain Factory and Derby in imitation of the *gros bleu* of Sèvres Porcelain Factory and Vincennes Porcelain Factory. The word 'Mazarin' seems to refer vaguely to France rather than specifically to the cardinal.(Gordon)(see Figure 13).

2.2.2. Black on Prussian blue ground

Prussian blue 를 ground 로 하는 염색법은 건직물의 염색에서, 그리고 19 세기 이후의 염색법에서만 찾아볼 수 있었다. 프리시안 블루의 사용에 관해 Smith(1880)는 Sky blue 에서 Royal Blue 색상을 염색하기 위해 사용할 뿐 ground 로는 사용하지 않는다고 하였으며, Hummel(1885)은 면, 양모의 blue 색상 염색에는 일반적이나 견에는 검은색을 위한 ground 가 아니면 거의 사용하지 않는다고 하였다. 염색법 가운데 일부는 프리시안 블루로 염색하기에 앞서 철 매염을 하도록 하고 있는데, 이는 증량을 목적으로 하는 것으로 생각되며, copperas 를 사용한 경우는 찾을 수 없었고 iron liquor 와 nitrate of iron 만을 사용하고 있었다(Figure 4).

2.2.3. Black by Subtractive mixture

감산혼합(Subtractive mixture)에 의한 검은색의 염색은 철 매염제를 사용하지 않고 중복염색만을 통해 검은색을 만드는 방법으로, 삼원색인 Blue, Red, Yellow 를 혼합하였을 때 검은색으로 수렴하는 효과를 이용하는 것이다. 자료에 나타난 방법은 Colbert 시대의 추천 염색법이기도 한 고전적인 방법으로, Goblin process 로도 불렸다. 이는 대청(woad)또는 인디고로 진한 푸른색 바탕을 염색한 위에 alum 매염 처리를 한 다음 꼭두서니를 입히는 것으로 구체적인 방법은 다음과 같다:

이러한 검은색 염료는 blue, yellow 와 red 의 혼합으로 만든다. Goblins의 유명 수도원에서는 일찍이 이러한 방법에 따라, 직물에 pastel 로 blue ground 를 들인 후, aluming 하고 나서 woad 또는 꼭두서니에 염색한다.

이 방법이야말로 견고한 검은색을 만드는 가장 좋은 방법인데, 각각의 염료가 모두 매우 견뢰하기 때문이다 (Hellot *et al.*, 1789).

또는 여기에 다시 alum 매염 후 노란색(weld or old fustic)을 중복 염색하여 3 원색의 감산혼합을 이루기도 하였다. 이러한 방법은 앞서 언급된 *Harrlemm manuscript* 에서와 같이 생산비가 비싼 대신 견뢰도가 좋아 고급 직물의 생산에 적합하였다. Blue 에는 대청 또는 인디고, Red 에는 꼭두서니, Yellow 에는 weld, (old)fustic 등의 특정 염료를 주로 사용하였으며, 이 이외의 다른 염재를 사용한 기록은 아직까지 보고된 바 없다(Figure 5).

감산혼합 방식의 특징은 철 매염제 대신 알루미늄 매염제를 사용하는 것인데, 일반적으로 색상을 선명하고 밝게 하기 위해 사용하는 알루미늄 매염제를 가급적 어두운 색을 만들고자 하는 검은색의 염색에 적용하고 있는 것이 특징이다. 매염 과정에서는 이 시기의 염색에서 흔히 명반(alum)과 함께 사용되던 주석산(tartaric acid)을 배제하도록 하고 있는데, Hellot 은 염색에서는 당시 양모의 매염에 주로 사용되던 명반과 주석산의 조합은, 주석산이 copperas 와 반응해 양모섬유를 손상시키고 염직물의 품질을 상당히 떨어트리므로 검은색의 염색에는 사용하지 않는 것이 좋다고 하였으며 (Hellot *et al.*, p. 187), Packer(1830) 역시 같은 논의에 대해 명반이 주석산의 흡수를 촉진시켜 궁극적으로는 섬유 손상을 촉진하는 효과를 가져오기 때문에, 이러한 매염 처리는 어두운 색상의 염색에는 적합하지 않고 주로 bright yellow/red 의 염색에 적합하다고 설명하였다. Hummel 역시 주석산은 견의 염색에서 나중에 색이 밝아지는 효과를 내므로 어두운 색상에는 적합하지 않다고 하였다 (Hummel, 1885).

2.3. Black on Fawn ground

Fawn color(사슴색)는 갈색계통을 지칭하는 단어로, Dyer's class(Dyer's primitive colors)의 4 번째 기본 색이다. Fawn ground 의 사용은 blue ground 와 마찬가지로 짙은 색상 의 발색 및 iron 의 사용량을 적게 하는 것이 목적이거나, blue ground 를 고급 식물로 치며 fawn ground 의 사용은 품질이 낮아 안감 등에 적합하다고 하였다(Berthollet & Ure, 1824b; Hellot *et al.*, 1789; Packer, 1830; Partridge, 1847). 또한, 식물이 너무 거칠어 인디고 염색을 하면 비용이 너무 들 경우, 호두 속껍질(walnut peel) 로 갈색을 들이기도 하였다(Rand *et al.*, 1881). Fawn color 를 만드는 재료는 푸른 호두 껍질(green walnut shell), 호두나무 뿌리(roots of walnut tree), 백단(santal), sumac, Roudoul 또는 Fovic, foot (Hellot *et al.*, 1789), 오리나무 껍질(alder bark), 오크 톱밥(oak saw dust) (Haigh, 1800; Packer, 1830)등 뿌리와 수피 또는 너트류로, 대개 타닌 성분을 포함하고 있는 갈색 계 염료이나, 타닌 함량에 관계 없이 색이 짙은 재료를 선택하였다(Figure 6).

2.4. Logwood Black

견과 면의 염색에서는 양모의 염색에 비해 인디고 ground 를 언급한 경우가 적고, 대신 로그우드를 사용한 염색법이 다수 발견되었다. 양모의 염색에서도 19 세기의 방법들은 인디고 보다는 로그우드를 더 많이 사용하고 있는 것을 알 수 있는데, 로그우드로 먼저 염색하는 경우가 다수인 점에서 ground 의 역할을 대신한 것으로 보인다. 반면, 견의 염색에서는 중복염색 과정에만 사용하고, 면의 염색에서는 ground 또는 중복염색에 모두 사용되었으나 거의 모든 경우에 비누 등의 알칼리 성분과 구리매염제를 첨가하여 로그우드 blue 로써 사용한 것을 알 수 있다.

Logwood black 의 가장 큰 특징은 재료의 구성에서 로그우드를 단독으로 사용하지 않고 반드시 다른 재료와 혼합하여 verdigris 를 넣어 logwood blue 를 만들거나, 오리나무, sumac, fustic 과 같은 갈색-노란색의 염재를 혼합하여 사용하고 있는 점이다. 또한, 다른 ground 재료의 경우 iron-tannate 염색이 별도의 과정으로 분리되어 있는데 비해, logwood black 에서는 gall 의 유무에 관계 없이 로그우드 자체가 철 매염제와 반응하여 어두운 색을 내기 때문에 과정을 별도로 분리하지 않고 염색 배스에 매염제를 첨가해 saddening 하는 방식이 많았다.

3. 18-19 세기 검은색 염색의 재료

3.1. 염재

3.1.1. 타닌 염재 (Tannin matters)

타닌 염재는 타닌산(tannic acid)성분을 포함한 식물의 뿌리, 수피, 열매 등을 염색에 이용하는 것으로, 재료에 따라 다양한 갈색을 낸다. 색상이 짙은 호두 껍질, 호두나무 뿌리, 오리나무 껍질 등은 fawn color 를 만드는 데 주로 사용되는 염료이며, 검은색의 염색에는 색에 관계 없이 타닌 함량이 높은 gall, sumac, catechu 등이 주로 사용되었다.

18 세기 염색법에서는 물 속에 녹아 있는 철 성분을 산화침전시키는 작용을 하는 타닌 염재를 수렴제(astringents)로 통칭하고 있는데, 이는 타닌성분 특유의 특 쓰는 떼은 맛(astringent taste)과, 이들 성분이 열로 인해 확대된 미세공(pore)을 축소시켜 색소가 떨어져나가지 않도록 한다고 생각한 역학적 이론²³, 또는 그 이전의 물리적 이론에 기반하여 붙은 것임을 알 수 있다. William Lewis, Macquer, Monnet 를 위시한 Dijon 의 아카데미 회원들은 nut-galls 에서 추출한 수렴제로 실험한 결과, 철 용액과의 반응에서 검은색이 얻어지는 것은 수렴제와 철 간의 결합에 의한 것이며, 이 용액을 많은 물로 희석하면 진한 푸른색의 입자가 가라앉는데 이것이 직물에 고착되어 검은색을 내는 것이라는 결론을 얻었다(Berthollet & Ure, p. 88).

²³ II.1. 의 du Fay 의 이론을 참조.

검은색의 염색에 주로 사용된 타닌 염재는 gallnut 이나
웃(sumac), 아선약(catechu,cutch) 등으로, Packer(1830)에 따르면
10 파운드의 nutgall(gallnut)을 포화시키기 위해서는 2 파운드의 coppera 가,
10 파운드의 sumac 을 포화시키기 위해서는 1 파운드 5 온스의 coppera 가,
그리고 10 파운드의 logwood 를 포화시키기 위해서는 1 파운드 5 온스의
coppera 가 필요하다고 하였다. 자료를 분석한 결과 염색법에 따라 다른
종류의 타닌 염재를 사용하고 있기는 하나, 전반적으로 검은색의 염색에는
gall 종류를 가장 우수하게 여기고 있는 것을 알 수 있었다. Beunie (1777)
은 다양한 염재와 철 매염제간의 조합을 실험한 결과 gall 이 검은색을
만들기에 가장 효과적인 식물염재임을 입증하였고, Packer(1830)는 예전
프랑스에서는 현재 영국과 같이 gall 을 구하기 쉽지 않았기 때문에
sumac 을 썼다고 하며²⁴, Smith (1853;1880)는 gall 의 성분이 견뢰성(solidity)
이 있어 Sumac 에 비해 진한 색을 내는 데에 더 적합하다고 설명하였다.
현재 알려진 Sumac leaf 의 타닌 함량(약 26%)은 gallnut 의 타닌 함량(약
60%)에 비해 훨씬 낮다. 한편, 19 세기 중반 이후의 염색서 에서는
catechu 의 사용이 빈번하게 나타나는데, 이는 sumac 의 사용과 마찬가지로
catechu 가 인도 및 동남아시아 원산으로 인도에서 무두질(tanning)에 많이
사용되는 재료이며, 인도에 대한 영국의 식민지배가 더욱 강화되었던
당시의 시대적 배경을 감안할 때 역시 경제적 요인과 관련된 것으로
추측할 수 있다.

²⁴ “The above have been the processes in practice for a century past in France, where the galls were not so dear as they now are in England: sumach is here, therefore, now most commonly used as a substitute for galls.”

물론 다양한 종류의 타닌 염재의 사용은 시대적·경제적 배경에 따른 것임에 무게가 실리지만, 이들 사이에 타닌 함량의 차이만이 존재하는 것은 아니며, 특히 18-19 세기 염색화학자들은 이러한 차이를 과학적으로 규명하였다는 점에는 주목할 필요가 있다. Berthollet 은 수렴제의 종류에는 타닌산과 갈릭산의 두 가지가 있으며, gallnut 은 두 종류를 다 포함하고 있어 좋은 수렴제 라고 하였으며, 이 두 가지 성분에 대해서는 다음과 같이 비교하고 있다(Berthollet & Ure, p. 111) :

- 갈릭산은 그 자체로는 검은 염료를 생성할 수 없으나, 식물에 직접 결합하거나 galled처리 된 식물과 결합 함으로써 타닌의 작용에 기여하고 있을 가능성이 있다.
- 타닌은 갈릭산의 존재 없이도 검은 염료를 생성할 수 있다. 다양한 종류의 타닌은 다양한 품질과 특징의 검은색을 내며, 이는 매번 실험에 의해 판단할 수 밖에 없다. 수렴제의 다양한 종류는 검은색의 품질 외에도 타닌 함량에서 차이가 있다. Oak bark는 gall-nuts에 비해 훨씬 수렴제 함량이 적다.
- galling 처리에 있어서는 갈릭산을 포함하지 않은 종류가 gall-nuts를 대체할 수 있는데, 왜냐하면 이들이 생성하는 검은색 분자가 너무 느리게 떨어지기 때문이다; 또한 gall-nuts 사용을 대체할 만큼의 양이 너무 많으면 편의상 문제가 될 수 있다. 현재까지 알려진 바로는 Sumac이 가장 gall-nuts에 근접한 대체품이다.
- 잉크의 경우, 색 입자가 침전되면 안 되므로 gall-nuts를 대체할 수 있는 수렴제는 아직 알려진 바 없다.

19 세기 후반 Manchester 지역의 consulting chemist 이자 Royal Manchester Institution 의 명예 교수였던 Calvert 는 1878 년 연구에서 타닌물질은 높은 결합 활성(avidity)을 가지고 알칼리 존재 하에 산소를

흡수하여 다양한 색을 내는 물질로 바뀐다고 설명하였는데, persalts of iron 과 반응하여 blue-black 의 침전물을 만드는 것과 녹색을 내는 것의 두 가지 분류로 나누었다. 전자에는 gallnuts, Chinese galls, oak bark, sumac, dividivi, myrobolans, valonia, tea 등이 있고, 후자에는 catechu, gambier, gum-kino, elder(alder), larch, willow bark 가 속한다. 또한 타닌산 또는 갈로타닌산²⁵은 ferric salts of iron 과 반응하였을 때 blue-black 의 침전을 형성하고, 공기와 습기에 노출되면 갈로타닌산이 갈릭산과 글루코스로 서서히 분해된다. 갈릭산은 ferric salts of iron 을 ferrous state(protoxide)로 환원시키며 색을 잃게 만들기 때문에 견의 검은색 염색에서 증량과 염색을 한번에 해결하려 할 경우에는 적합하지 않다(Calvert, 1876).

한편, M. d'Anglés 에 따르면 로그우드-verdigris 를 사용하는 견의 검은색 염색에 있어서는 gall 보다 sumac 의 사용을 권장하고 있는데, 그 이유는 gall 에 비해 더 많은 증량 이 가능하기 때문이었다 (Berthollet & Ure, p. 16). 다음은 Calvert (1876)의 책에 실린 타닌 염재의 종류와 특성에 대한 내용을 간략히 정리한 것이다(pp. 321-33):

²⁵ 가수분해형 타닌의 일종으로(hydrolysable tannins), 폴리페놀 모노머인 gallic acid 가 glucose 와 같은 폴리올 탄수화물의 hydroxyl 그룹을 에스테르화 하여 결합한 것이다.

1) Gall

Gall 은 oak 과 나무에 열린 벌레집(*Cynips folii quercus*)을 사용하는 것으로, 타닌 염재 가운데 가장 중요한 자원이다. 지역에 따라 다양한 수종과 명칭이 있으며, 주로 수출 항구의 이름을 딴 것이다. 푸른빛이 도는 녹색을 띤 것이 상품이며, 노랗게 변한 것은 타닌 함량이 낮은 하품이다. 가장 좋은 것은 Aleppo²⁶ 산이고, 다음으로는 Morea²⁷ 와 Smyrna²⁸ 산을 꼽는다. 품질이 좋은 것은 tannic, gallic, pyrogallic acids 의 생산과 견의 염색에 사용되며, 모로코에서는 white gallnuts 를 가죽에 검은색을 염색하는 데 쓴다. 그 성분은 다음과 같이 구성되어 있다 (Table 1):

Table 1. Components and contents of gallnut

Component	Content (%)
Tannic acid	65.0
Gallic acid	2.0
Ellagic acid	2.0
Chlorophyll and Volatile oil	.7
Brown extractive matter	2.5
Gum	2.5
Starch	2.0
Lignin	10.5
Sugar albumen, &c., and ash	1.3
Water	11.5
Total	100

²⁶ 시리아 서북부의 도시로 고대로부터 아시아-유럽 교역의 요지.

²⁷ 고대의 펠로폰네소스(Peloponnese) 반도. 코린트 지협 이남의 그리스의 옛 이름, 이탈리아식 명칭.

²⁸ 터키 서부의 항구도시 Izmir 의 옛 이름.

2) 오배자(Chinese Galls or Japanese Galls)

Sumac 과의 나무(*Rhus semialata*)에 열리는 벌레집으로 인도 북부, 중국, 일본에 흔히 분포한다. 이들은 타닌 함량이 매우 높고, Aleppo galls 와 유사하게 갈릭산과 pyrogallol 을 함유하고 있는 것으로 알려져 있다.

3) Valonia

Quercus agylops(현대: *Quercus aegilops*, 떡갈나무)의 열매 꼬투리의 상업명으로, Smyrna 에서 Trieste 와 영국으로 수입되었다. 줄기염재보다는 tannin 함량이 좋으며, 주로 보라색의 염색에 효과적이다.

4) Sumac (Sumach)²⁹

Stenhouse 의 연구³⁰에 따르면, 아시아산 gall 을 제외하고 유일하게 gallnuts 와 유사한 타닌을 함유한 재료이나, 갈릭산의 함량도 비교적 높다. 상용으로 판매되는 거친 분말은 Terebinthaceae 과의 다양한 잎을 갈아 만든 것으로, 가장 일반적인 것은 *Rhus coriaria*(욱)이다. 이 종은 원래 아시아가 원산이나 요즘에는 Sicily, France, Spain, Portugal 에서 많이 재배된다. 종에 따라 타닌 함량에 차이가 있으나 *Rhus coriaria* 가 가장上品이며, 남프랑스산의 *Coriaria myrtifolia* 가 가장 하품이다. 견의 검은색 염색 및 증량에 널리 사용되나, 갈릭산 함량이 높기 때문에 gallnut 과 같이 좋은

²⁹ 혼용되고 있으나 현재는 sumac 으로 통일되었다. 각각 프랑스어, 독일어 식 표기.

³⁰ Stenhouse, John (1861). On some Varieties of Tannin

색을 얻기는 어렵다. 추출액을 사용할 때는 만든 즉시 사용하지 않으면 갈로타닌산이 분해되어 갈릭산이 생성되므로 점점 효과가 떨어진다.

5) Bablah

Bablah, Babool, Neb-neb 등으로 불리는 acacia 과의 다양한 종이다. 주로 사용되는 것은 동인도 산의 bablah (*Acacia bambolah*)와 Senegal, Egyptian bablah(*Acacia nilotica*)이다. 캘리코 프린팅에 많이 사용되며, tannic acid 와 gallic acid, red coloring material 을 포함하고 있다.

6) 밤나무 껍질(Chestnut Bark)

이탈리아와 프랑스 남부에서 오랫동안 사용되어온 재료로, 아직도 Lyons 등에서는 견에 값싸고 색이 아름다우며 견뢰한 검은색을 염색하는데에 많이 사용된다. 영국에는 고체 추출물로 견과 면의 검은색 염색용으로 소개된 바 있다.

7) Dividivi

남아메리카 원산인 *Caesalpinia coriaria* (홍목)의 열매로 tannic acid, gallic acid 의 함량이 높다.

8) Myrobalans

Terminalia chebula(가자나무)의 열매를 말린 것으로 주로 Calcutta 에서 수입해 온다. 가죽의 무두질(tanning)과 양모를 검은색으로 염색하는데 많이 사용된다.

9) 오크나무 껍질(Oak Bark)

Tannic acid 의 한 형태인 quercitannic acid 라 불리는 glucoside 를 포함하고 있으며, persalts of iron 과 반응시키면 gallo-tannic acid 와 유사한 결과를 내지만 gallic acid 로 전환되지 않으며 증류해도 pyrogallic acid 를 얻을 수 없다.

10) Spruce Bark, or Hemlock tree

Abies canadensis 라 불리는 hemlock spruce(솔송나무) 추출물로, J.L.Norton 이 col-tar color 의 고착에 sumac 의 대체품으로 제안하였다.

11) 호두 껍질(Walnut Husks)

Bron-de-noix 라 불리며 reddish-brown 색상을 내는데 오랫동안 사용되어 온 역사가 있다. 매염제가 필요 없고 색상이 매우 견뢰하여 지금도 Gobelins 에서는 자주 사용된다. 또한 짙은 색상을 내기 위한 ground 로도 사용된다.

12) 헤나(Hennis)

고대로부터 Egypt, Arabia 및 동방 국가들에서 양모, 말총, 가죽 등을 염색하는데 사용되어 왔다. *Lasonia inermis*(헤나)의 잎으로 만들며, 성서에는 gopher wood 로 나와 있고 이집트어로는 hennis 라 불린다.

13) Catechu, Cutch or Terra-Japonica, Gambier, and Kino

Catechu 와 Gambier 는 persalts of iron 과 반응하여 녹색을 내는 tannin 물질 중 가장 중요한 종류이다. Fustians 나 corduroys 등 밝은 황갈색에서 갈색의 값싼 면 염직물의 생산에 매우 많이 사용된다. 캘리코

프린팅에서는 갈색을, 건의 염색에서는 증량을 하는 데 적용되며 저급 가죽의 무두질에도 많이 사용된다.

Catechu, catch 또는 terra-Japonica 는 acacia catechu 의 목재, 열매 등에서 얻으며, Gambier 는 인도 및 Malacca 제도 원산의 *uncaria gambier*(아선약)의 잎에서 추출한다. *Kino*(gum-kino)는 *Butea frondosa*(팔라쉬) 또는 이와 유사한 인도 식물에서 얻으며, 인도에서는 면의 염색과 약품에 쓰인다.

3.1.2. 인디고 (Indigo)

인디고(*indigofera tinctoria*)는 오랜 동안 모든 염료를 통틀어 가장 귀하고 중요한 염료의 하나로 여겨져 왔다. 인디고 염색은 주로 양모와 면에 많이 행해졌으며, blue 외에도 brown, olive, black 의 다양한 혼합 색의 바탕으로 널리 응용되었는데, 이들 색상이 인디고를 포함할 경우 *woaded* 라는 표현을 썼다 (Calvert, 1876). 이는 유럽에서 주로 사용하던 푸른색 염료가 원래 대청 (woad) 이었던 것에서 비롯된 표현으로 생각되는데, 17 세기 후반의 염색서인 Haarlem³¹ manuscript 는 검은색의 염색에서 blue ground 를 사용하는 방법을 'Woaded black'으로 소개하고 있으며, blue 와 black 의 염색에 인도산 인디고가 주로 사용되기 시작한 것은 17 세기 후반의 일임을 언급하고 있어 이러한 견해에 무게가 실린다. 대청과 인디고는 모두 indigotin 색소를 함유한 식물성 배트염료이지만,

³¹ 네덜란드 북부 도시. 현재도 같은 지명을 사용한다.

아시아에서 수입된 인디고가 색소가 훨씬 풍부하여 적은 양으로도 좋은 염색물을 얻을 수 있었으며, 따라서 염료의 가격 또한 비쌌다(Hofenk De Graaff *et al.*, 2004) (Figure 8. Blue wool samples dyed with indigo (left) and woad (right), condition being equal (Kovnat, 2012)). 따라서 18-19 세기의 염색에서도 인디고를 사용한 검은색 직물은 가격과 품질 면에서 모두 고급이었을 것임을 쉽게 짐작할 수 있다.

Figure 9 는 Calvert (1876)의 책에 나타난 인디고 vat 의 여러 종류이다. 그 가운데 양모와 면에 모두 사용할 수 있는 것은 오늘날에도 일반적으로 사용되고 있는 Hydrosulphite vat 이며, 이 방법의 vat 로 염색 할 경우 침전물이 거의 남지 않아 염색 후 별도의 산 처리를 통한 중화 과정이 필요 없다는 장점이 있었다:

3.1.3. 프러시안 블루 (Prussian blue)

프러시안 블루는 1704 년 Diesbach 에 의해 최초로 소개된 iron-cyanide complex 로, Berlin blue 또는 Parisian blue 로 불리는 진한 푸른색의 안료이다. 이를 직물 염색에 처음 응용한 것은 Macquer 로, 1759 년 발표한 연구 “L’art du Teinturier en Soie” 에 그 결과를 발표하였다(Brunello, p. 231) 그 이전까지는 환원 인디고 배트(fermented indigo vat) 만이 유일하게 제대로 견뢰한 푸른색염료였으나, 이는 견에는 그다지 아름다운 푸른색을 내지 못하는 단점이 있었으므로, 이를 대체할 수 있는 점에서 각광받았을 것이다(Liles, pp. 47-48).

프러시안 블루는 단일 염료를 칭하는 것이 아니라, 프러시안 블루를 생성하는 일련의 염색 과정을 통틀어 일컫는 것이다. 주요 재료는

potassium Ferrocyanide 와 HCl 로, 문헌자료에 소개된 과정들은 모두 서로 유사한 조건을 사용하고 있으므로, 가장 최근의 자료인 Hurst and Sons (1892)의 『Silk dyeing and Finishing』에 소개된 염색 지침을 살펴보면 다음과 같다:

Yellow prussiate of potash(potassium Ferrocyanide) 배스에 넣고 푸른색을 들인다. 염의 용량은 직물 무게의 20%가 적당하고, 10%의 HCl 30°Tw 를 첨가한다. 150°F 로 승온하고 견을 넣어 30분간 처리한 뒤, 10%의 산을 더 넣고 다시 30분 더 처리하면 oxide of iron 과 yellow prussiate 가 반응하여 프리시안 블루가 생성되므로 진한 푸른 색이 나타난다. 산은 oxide 를 일부 용해하여 반응이 좀 더 원활하게 이루어지도록 돕는다. 견을 꺼내어 잘 수세한다 (p.234).

프리시안 블루는 빛과 세탁에 매우 견뢰 한 것으로 알려져 있으며, 색이 바래도 어두운 곳이 며칠 놓아두면 원래의 색을 회복하는 경향이 있으나, 유독성 가스인 hydrogen cyanide 기체를 미량 방출하므로 염색 시에 주의해야 한다 (Liles, 1990).

3.1.4. 로그우드 (Logwood)

로그우드의 주 색소 성분은 Haematoxylin 으로, 그 자체로는 무색이지만 산화하여 Haematein 으로 치환되면 pH 조건 및 매염제에 따라 노란색에서 보라색까지 다양한 색을 내는 다색성 염료로, 그 구조는 Figure 10 과 같다:

Packer(1830)는 ground 의 재료 중 가장 carbon-rich 한 것은 인디고이며, 로그우드가 그 다음이라고 하였다. 그러나 로그우드를 너무 많이 사용하면 와 함께 사용할 경우라도 'foxy hue'가 될 수 있고, 또한, 로그우드 단독으로 사용할 경우에는 iron-tannate 적용 시 'purplish' 또는 'reddish' 색상이 될 수 있으므로, 오리나무 껍질 또는 old fustic, oak sawdust 를 약간 첨가하여 색상을 수정하면 soot 또는 dead black 을 얻을 수 있다고 하였다 . 이는 로그우드를 사용하는 레시피 대부분이 이러한 부가 재료를 사용하거나 또는 구리 매염제를 이용하여 색을 어둡게 하고 있는 점에서 확인할 수 있다.

인디고가 가장 좋은 ground 재료임이 보편적으로 알려진 사실임에도 불구하고 대부분의 검은색 레시피가 로그우드를 사용하고 있으며, 특히 19 세기의 검은색 염색에서는 빠질 수 없는 재료인 점에서, 로그우드의 공급이 매우 원활하였으며 로그우드를 사용한 검은색이 생산비용의 측면에서 경쟁력이 있었을 것으로 추측할 수 있다. 이 시기에 영국에서 유통되던 로그우드에는 주요 수출 항구의 이름을 딴 Campeachy, St. Domingo, Honduras, Jamaica 의 네 종류가 있었는데, 나열한 순서에 따라 Campeachy 가 가장 고급이고, 다음이 St. Domingo, Honduras 와

Jamaica 는 둘 다 저급품이었다. 그러나 영국의 상인들은 보통 Campeachy 로그우드와 이러한 저급품을 반 이상 섞어 염료를 제조하기 때문에 전체적으로 대량 소비되고 있었다(Partridge, 1847) .

로그우드는 남미산의 *Hematoxylm campechianum* 이라는 나무의 속심재를 발효하여 염료로 사용하는 것으로, 신대륙의 열대 지역, 그 중에서도 멕시코 Yucatan 반도의 Campeche 지역에서 풍부하게 자라기 때문에 Campeche wood 로도 불린다(Roys & Issues, 1976). 이 나무는 키 15m, 지름 45~60cm 까지도 자라기 때문에(Cámara, 1984) 처음에 스페인 정복자들(Spaniards)이나 뒤를 이은 프랑스 침입자들(French Interlopers)는 이를 베어다가 ballast³² 로 사용하였다. 이 목재는 직물산업이 발달했던 노르망디의 항구 Dieppe 그리고 Rouen 의 염색 장인들의 관심을 끌었는데³³ , 그들은 potassium dichromate 나 copperas(iron salts)로 매염하여 진하고 견뢰한 검은색을 얻는 데 성공하였다. 로그우드를 이용한 검은색은 iron-tannate 법에 비해 진한 색상을 쉽게 얻을 수 있고, 인디고나 꼭두서니(madder)를 이용하는 복합 염색법에 비해 비용이 적게 든다는

³² 밸러스트. 선박에서 적당한 복원성(復元性)을 유지하고 흡수(吃水)와 트림(trim:배의 앞뒤 경사)을 조절하기 위해 배의 하부(下部)에 싣는 중량물. (두산백과사전)

³³ 이 항로는 적도를 지나게 되므로 배 안의 습기와 온도에 의해 발효하여 심재가 새빨강게 변한 것을 보고 염료로 사용할 수 있을 것이라 판단했을 것으로 보인다. logwood 는 발효과정을 거쳐야만 염료로써 사용할 수 있으며 이에 관해서는 Walter Gardner 의 『Logwood and its use in wool-dyeing』에 자세하게 설명되어 있다. (Gardner, 1892)

장점이 있었다. 일단 그 중요성이 유럽에 알려지자, 스페인은 이를 독점하다시피 하였다(Kahr *et al.*, 1998).

스페인에 이어 신대륙 식민지 건설 경쟁에 뛰어든 영국과 네덜란드, 프랑스도 연이어 로그우드의 경제적 가치에 관심을 보였다. Henry VIII 치하의 영국은 이러한 스페인의 Caribbean hegemony 에 대응하는 방법으로 아메리카 대륙 내의 영토에서 불법으로 벌채하거나, 유럽으로 이를 신고 오는 스페인 상선을 약탈하는 방법을 선택하였다. Sir Walter Raleigh 는 이러한 해적행위를 애국의 의무로서 그리고 좋은 비즈니스로 보았다(Tarbox, 1967). 그러나 1581 년 엘리자베스 1 세의 내각에서 일했던 동료인 Francis Bacon 은 그와는 의견을 달리하였다: 로그우드의 수입은 견뢰도가 나쁘다는 이유로 공식적으로 금지되었는데³⁴, 대청 재배자 들의 격한 압력에 응대한 것으로 보인다(Leggett, 1944). 대청 재배는 당시 영국의 주요 산업이었고, 인도와 남미에서 양질의 인디고 마저 수입되고 있었으므로 로그우드의 등장은 또 다른 위협이었을 것이다³⁵. 그러나 한편으로는 합법적인 수입 절차를 통해 스페인이 이득을 보는 것을 방지하고, 스페인의 해상 패권에 도전하기 위한 전주곡으로도 볼 수 있다; 얼마 지나지 않아 영국이 스페인의 로그우드 벌채량을 추월했기 때문이다(Mattingly, 1959). 1655 년 Oliver Cromwell 이 “Western Design” 정책을 통하여 주요 재배지이자 수출항인 Jamaica 를 획득한

³⁴ 초기 logwood 염색공들은 매염제를 적절히 선택하지 못하여 견뢰도가 나쁜 색(아마도 red) 만을 만들었다.

³⁵ 대청 재배자들은 indigo 가 처음 영국에 수입되기 시작했을 때에도 역시 강력하게 반대하였다(Pastoureau, 2001).

이후(Taylor, 1969), 1662년 Charles II 세 때에는 엘리자베스 여왕의 법안과 제임스 I 세의 선포가 폐지됨으로써 곧 그 사용이 일반화되었고, 19세기 중반에는 가장 중요한 염료의 하나가 되었다(Bird & Newsome, 1950). 프랑스에서는 영국의 부상(浮上)을 계기로 점령한 Hispaniola³⁶ 산 로그우드가 유입되면서 이에 대한 관심이 커졌는데 (Watts, 1987), 1791년 750톤의 Hispaniola 산 로그우드가 본국으로 수출되었던 것이 비해, 1860년에는 그 양이 52000톤에 달했다(Dupuy, 1989). 1831년 당시 로그우드 1파운드의 가격은 6센트였던 반면, 인디고 1파운드는 2.25달러에 거래되었다(Adrosko & Furry, 1971, p. 8). 이러한 사실로 미루어, 19세기의 로그우드의 사용 빈도 증가는 경제적 측면과 밀접한 관련이 있음을 확인할 수 있었다.

이러한 가격 경쟁력에도 불구하고 로그우드 blue는 인디고 blue에 견줄 만큼 견뢰하지 못하여 크게 호응을 얻지 못한 반면, logwood black은 점차 그 사용이 증가하였다. Adrosko(1971)에 따르면 18-19세기의 염색학자들은 검은색을 compound color로 인지하고 있었기 때문에 염료의 혼합에 따라 다른 색조를 얻고자 하였으며, 따라서 로그우드나 sumac의 첨가로 검은색을 내고, fustic으로 노란색, 그리고 copperas와 같은 metallic oxide를 사용해 검은색을 고착하는 방식의 레시피를 고안하였는데, 일부는 로그우드를 굳이 첨가하지 않아도 충분히 검은색을 만들 수 있는 경우가 있었다 (p. 47).

³⁶ Haiti.

3.2. 매염제

3.2.1. 철 매염제

자료를 살펴 보면, 18-19 세기에는 화학의 발달로 점차 다양한 형태의 철 매염제를 사용하게 되는 것을 알 수 있다. 그 대표적인 형태는 Sulfate of iron, acetate or Pyrolignite of iron, 그리고 nitrate of iron 등이 있으며, 이들은 20 세기에도 지속적으로 다양하게 사용되었다(Figure 11). 그 중 사용된 역사가 가장 길고 또 보편적이었던 것은 Sulfate of iron 으로, green vitriol(녹반), 또는 coppera 라고도 한다. 양모의 염색에서는 이 염을 물에 용해하여 염색 배스에 바로 더하거나, 이를 넣은 별도의 배스에 담가 발색하는 방법이 주로 소개되고 있으며, 견과 면의 염색에서는 coppera 와 더불어 iron liquor 로 불리는 acetate or Pyrolignite of iron 역시 많이 사용되었던 것을 알 수 있는데, 이는 섬유의 손상을 줄이기 위한 방편으로 생각된다. Nitrate of iron 은 coppera 가 보다 산화된 염으로, 19 세기 이후에 주로 견과 면의 염색에 등장하며, 후기로 갈수록 널리 사용되고 있었다.

Berthollet(1824a)에 따르면, 이름있는 견의 염색공방에서는 각각 고유의 black vat 을 보유하고 있었다. 각 공방의 black vat 은 고유의 방식으로 만들지만, 그 기본적인 원리는 산성 용액에 철 성분을 녹인 것으로 유사하였고, 한번 만든 black liquor 는 수년에 걸쳐 묵혀서 썼으며, 검은색이 얼어지면 이를 다시 재생해서 썼는데 이를 *bravet* 이라 불렀다(Berthollet & Ure, 1824a, pp. 9-10). 사용하는 철의 형태는 sulfate of iron 이 주를 이루며, 부가적으로 iron filings(철가루)를 넣도록 하고 있지만 Tours 등 일부 지역에서는 *moulée*(숫돌 부스러기)를 사용하기도 하였다.

Macquer 의 연구에서 소개된 첫 번째 검은색 염색법으로 유명 공방의 것으로 소개된 방법에는 갖가지 식물, 향신료, 설탕, 밀타승, 수은 등의 부가 재료를 수십 가지 사용하는데, 대부분은 iron-tannate 의 생성 및 섬유 표면에 염착을 활성화 하는 역할과는 아무런 관련이 없어 보이며, 오히려 섬유에 손상을 줄 수 있거나 현재는 유독성 물질로 분류된 물질도 있다. Gum, 설탕 등의 재료를 사용한 점으로 미루어 볼 때, 18 세기의 역학적 염색 이론에 기반한 것으로 생각되는데, 점성이 있는 물질을 사용하면 색소가 섬유의 표면의 미세공에 더 잘 부착된다고 생각했기 때문으로 추측할 수 있다. 이에 대해서는 Macquer 자신도 철과 타닌 성분 이외의 재료들은 그 대부분이 아무런 역할을 하지 못하며 심지어 그 중 몇몇은 사용이 금지된 것임을 지적하고 있으며 (Hellot *et al.*, 1789, p. 356), Berthollet(1824a) 또한 Tours process 등에 사용된 gum 의 경우, 수세 과정에서 모두 씻겨나가 검은색의 염색에 아무런 작용을 하지 않는다고 주장하였다 (Berthollet & Ure, 1824a, p. 14). 따라서 이 시기의 검은색 염색법을 재현하고자 할 경우, 검은색의 생성에 영향을 주지 않는 이러한 부가적 재료의 사용은 배제하는 것이 바람직하다.

한편, 역학적 염색 이론을 주장한 d'Apligny 는 면과 아마는 양모와 견에 비해 미세공(pore)의 크기가 작아 철의 입자가 침투하기 어렵기 때문에 철을 용해하는 적절한 용제를 선택하는 것이 중요하다고 주장하였다. 황산염의 경우 직물을 손상시켜 뻣뻣한 느낌을 주며, 이는 황산에 다 녹지 않고 분산된 상태로 존재하는 철이 직물의 미세공을 과적하여 나타나는 현상이라고 생각하였다. 그는 Hellot 역시 일찍이 이러한 현상에 주목하였으며 blue ground 를 사용하지 않는 염색법의 경우

과량의 황산철을 필요로 하기 때문에 직물의 손상이 심하다고 지적한 것을 들어, 대신 강한 식초에 녹슨 철을 넣고 철 성분을 완전히 용해시킨 solution 상태로 사용할 것을 권장하였다. d'Apligny 에 따르면 인도에서는 20 년 이상 된 black vats 를 사용하며, Genoa, Florence, Naples 등 견 염색의 중심지에서는 *Seraglio* 라 불리는 여러 개의 black vats 를 공적 자금으로 운영·보존하여 3-400 년간 이어오고 있는 경우도 있었다(Hellot *et al.*, 1789, pp. 479-81). Iron solution 은 강한 식초에 산화철 또는 쇳조각을 넣고 녹여 오래 묵힌 것으로, 유기산인 아세트산 성분이 무기산인 황산보다 섬유에 손상을 덜 준다는 점에서 선호되었다. 처음 이러한 방식을 널리 알린 것은 면의 염색에 목초산철을 이용하여 좋은 검은색을 내는데 성공한 Bose 였다. 이후 다양한 연구자들이 그의 방식을 실험하였는데, Bancroft 는 Manchester process 로 염색함에 있어 acid of tar(공업 아세트산)를 이용하였고, Chaptal 은 같은 레시피에 목초산철을 사용하였다. 그러나 둘 다 모두 좋은 결과를 얻은 것으로 미루어, 산의 종류에 관계 없이 그에 포함된 아세트산과 철의 반응을 이용하는 것임을 알 수 있다³⁷.

Hermstadt 는 gallnuts, 로그우드, sulfate or iron bath 를 사용하는 검은색의 염색에 nitrate of lead 용액을 사용하여 coppera 를 산화시키는 Vogler 의 방법을 추천하였는데, 이는 후에 nitrate of iron(ferric sulfate)으로 불리는 iron (III) sulfate 이다. 다른 종류의 철 매염제의 사용은 결과물의 색에도 영향을 미치는데, Pyrolignite of iron(iron liquor)와 ferrous

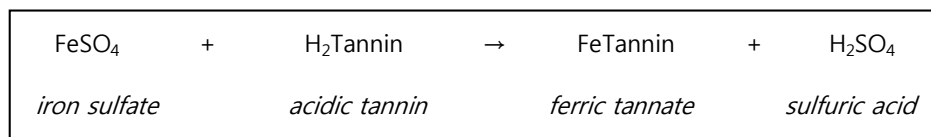
³⁷ 목초산 의 성분은 8~90%가 물, 20% 이내의 아세트산과 아세톤, 메탄올이며 그 외 미량의 유기물이 약 200 여 종 존재한다.

sulfate(copperas)는 푸른빛이 도는 검은색을, 모든 종류의 nitrate of iron 은 붉은빛이 도는 검은색을 내며, 이 두 종류를 혼합하여 사용하면 jet black 을 얻을 수 있다. 또한 사용한 타닌 염재의 종류도 색상에 영향을 미친다(Hurst & Sons, 1892).

이외에도 다양한 종류의 철 매염제가 사용되었으나, 가장 보편성이 높은 세 종류에 대해서는 Yorkshire college 의 초대 염색 교수였던 J.J. Hummel 의 연구에서 양모, 견, 면에 대한 응용성과 함께 자세히 다루고 있으므로 이를 요약, 정리하였다(Hummel, 1885):

1) Ferrous Sulfate (FeSO₄·7H₂O):

연한 푸른색을 띤 철의 황산염으로, green vitriol, copperas, 또는 rosacea(france)등으로도 불린다. 기본 반응은 다음과 같이 이루어진다:



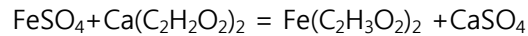
면에는 'saddening' agent 로 tannin 배스에 처리한 뒤 짜내고 cold solution 에 처리하여 pale shade 를 내는 데에 사용하지만 널리 이용되지는 않는다.

양모에는 이전에는 자주 사용되었으나, 19 세기 말에는 potassium dichromate 에 의해 대부분 대체되었다. 진한 색상으로 염색할 때는 tartar 를 함께 사용하면 섬유를 손상시킬 위험이 크기 때문에 권하지 않는다. Saddening 은 염색 후 5~8% o.w.f. 배스에 추가하여 30 분 boil 하고, tannin bath 를 Camwood-catechu 로 사용할 경우에는 별도의 배스로

사용한다. 견에는 잘 사용하지 않고 English black(*noir anglais*) 염색법에서 사용하는 정도이다.

2) Ferrous Acetate and Pyrolignite of Iron:

주로 double composition of ferrous sulfate + lead or calcium acetate 로 만들어 사용하며 그 식은



과 같이 이루어진다. 그러나 Ferrous acetate 의 형태로는 산화가 매우 빠르기 때문에 일반적으로는 Pyrolignite acid 를 대신 사용하는 경우가 많다. 녹이 쓴 쇳조각을 Saturate crude acetic acid (4-8° Tw.) 에 넣고 붉은 녹이 모두 녹아 나와 깨끗하게 될 때까지 끓이면 진한 올리브색의 액체가 되는데, 20~30° Tw 정도로 유지하며 사용하면 된다.

재래방식에서는 파이프에 녹슨 철 조각과 오리나무 껍질을 커커이 쌓아 6 주~2 개월 발효시켜 만드는 등(Manchester process, Packer) 시간을 요하는 방법이 사용되었으나 Pyrolignite acid(목초산)에 녹슨 못을 넣고 끓여 속성으로 제조하거나, ferrous sulfate 와 potassium carbonate 를 1:1 로 반응시켜 red oxide of iron 을 만든 다음 염분을 모두 세척하여 제거, 이를 산에 녹여서 사용하는 방법도 소개되고 있다 (Partridge, 1847, p. 62).

면에는 사용빈도가 높지만 "ageing"과 "cleansing" 과정이 필요하다. 먼저 tannin 처리를 한 면직물을 2-6° Tw. Cold bath 에서 1 시간 또는 그 이상 처리하며, 발색의 정도는 tannin 양에 좌우된다. 비록

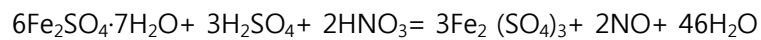
Pyrolignite of iron 이 더 좋은 결과를 내기는 하지만, 가격이 훨씬 저렴하기 때문에 nitrate of iron 으로 많이 대체되고 있다.

양모에는 온도의 문제가 있어 거의 사용하지 않는다. Ferrous sulfate+sodium acetate mix 를 대신 사용할 수 있다.

견에는 검은색의 염색과 증량에 많이 사용한다. 40~45°C 에서 타닌(100% o.w.f.) 처리를 한 후, *pied de fer* (iron liquor) 50-60°C, 12~14° Tw. 에서 반응시킨다. Airing 을 2-15 회 반복하면 3-400 % 의 증량이 가능하다. 배스는 사용빈도가 올라갈수록 산성이 되므로 녹슨 철을 추가한 다음 끓여 중화하여 사용하도록 하며, 이 때 녹이 충분히 용해되도록 온도를 유지하였다가 식혀서 재 사용한다.

3) Ferric Sulfate, or "Nitrate of Iron"

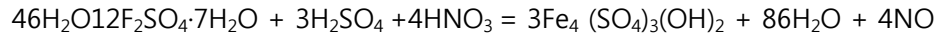
Normal ferric sulfate ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$)의 수용액은 다음과 같이 만들 수 있다:



Ferrous sulfate 를 정량 한 황산 희석액에 넣고 약하게 가열하면서 정량의 nitric acid 를 천천히 넣는다. 용액이 충분히 농축되면 약간의 열을 가해 반응을 완성한다. Nitric acid 의 역할은 단순히 산화제에 불과하므로 ($2\text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO} + \text{O}_3$), nitrate of iron 이라는 명칭은 잘못 된 것이다.

Normal salts 의 수용액에 알칼리성 carbonate 를 더하면 basic ferric sulfates ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2$) 또는 $\text{Fe}_4(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_6$ 를 만들 수 있으나,

이들은 몇 시간만 지나면 분해되어 버린다. 보다 안정성이 높으며 경제적인 수용성 basic sulfate 는 normal salt 수용액에 hydrated ferric oxide 를 첨가하여 얻을 수 있다:



이 용액은 처음에는 ferrous salt 로 인해 olive-brown 색을 띠나, 끓으면서 일정 농도에 다다르면 급격하게 완전히 산화하며 붉은 연기를 내고, orange yellow 로 변한다. 이러한 basic ferric sulfate 는 70-85°Tw (Sp.Gr. 1.35-1.4)의 진한 빨간색 액체로, 견의 검은색 염색공들에게 매우 많이 판매되고 있다.

면에는 중성염 형태는 잘 사용하지 않고, 알칼리 염은 검은색의 염색에 사용한다. 타닌처리 후 lime water 에 헹군 후 2-4°Tw의 철 용액에 1 시간 처리한다. 그 후 초크를 용해시킨 물로 수세하고 로그우드로 염색한다.

양모에는 사용하지 않으나, 견의 검은색의 염색에 있어서는 알칼리 염의 형태가 가장 좋은 매염제로 생각된다. 50°Tw. 의 용액에 30 분-1 시간 처리하고 airing 한 후, 수세 (찬물→따뜻한물) 를 7-8 회 반복한다. 그 후 견의 정련액 또는 목은 비누액 12% (o.w.f.) 와 2% sodium carbonate 용액에 넣고 100°C에서 한 뒤 수세한다. 주의할 점은 매염처리 한 상태에서 건조하면 안되고, 바로 수세하거나 그냥 액에 담가두어야 한다는 것이다. 발색은 느린 산화 과정을 통해 이루어지므로 충분히 airing 한다.

3.2.2. 구리 매염제

직물 염색에서 구리 염의 사용은 매염제로써 보다는 산화제의 역할인 경우가 많다. "blue vitriol" 또는 "verdigris"로 언급된 경우가 대부분인데, 프랑스어 자료에는 회녹색을 뜻하는 *vert de gris* 로 기재되어 있기도 하다(Beunie, 1777; Vitalis, 1827). 그 어원은 *vert de Grèce* (그리스의 녹색)으로, 청동상에 끼는 푸른 녹(copper oxide)을 말하는 것이다(Figure 12).

1) Copper sulfate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

구리를 함유한 광석에서 불순물(철)을 걸러 내고 다시 구리만을 황산에 용해시켜 만들며, 염색업자에게는 "blue vitriol" 또는 "blue-stone"으로 잘 알려져 있다(Hummel, 1885). Roman vitriol, Cyprus vitriol 은 copper sulfate 에 iron sulfate 의 불순물이 다양한 비율로 함유되어 있는 반면, Salzburg vitriol, Baireuth³⁸ vitriol 등은 광석에서 바로 제조된다(Crookes, 1882).

2) Copper Acetate

Verdigris 라는 이름으로 잘 알려져 있으며 종류에 따라 푸른색 또는 녹색을 띤다. 주로 프랑스 남부에서 수입되었는데, verdigris 는 액체 형태로 만들어 쓰는 경우가 많다. 프린팅 및 견직물, 모자의 검은색 염색과 양모의 로그우드 blue 염색에 사용되며, catechu 염색에서는 산화제로 쓰인다(Crookes, 1882). Normal salt 는 $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 의 식과 같이 hydrated copper oxide 또는 carbonate 를 아세트산에 녹여 만들거나, 또는

³⁸ Bayreuth.

copper sulfate 와 lead acetate 수용액의 double composition 으로 만들 수 있다. 물에 매우 잘 녹으며 그 중 잘 알려진 종류는 "blue verdigris"로 불리는 $[\text{Cu}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 이다.

Hummel(1885)의 연구에 실린 구리 매염제에 관한 고찰에는 1), 2)외에 Copper Nitrate $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, Cupric Chloride ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Copper Sulfide (CuS)도 언급되어 있으나, 구체적인 설명 없이 매염제의 화학적 조성에 대해서만 간략하게 다루고 있다. 사용 예의 경우 에도 철 매염제와는 다르게 구리 매염제 전체로써 각 직물에 대한 특성만을 설명하고 있는 것으로 보아, 종류에 따른 차이가 염색에 크게 영향을 주지 않는 것으로 생각할 수 있다.

면의 염색에서는 위에 언급된 구리 매염제(copper sulfate, copper acetate, copper nitrate, cupric chloride, copper sulfide) 는 주로 산화제의 역할을 한다. 따라서 로그우드, 사판우드(Sapanwood)등 산화에 의한 발색을 하는 염료와 함께 사용하는 경우가 많다. 면 염색업자들은 종종 copper sulfate 를 catechu 농축액에 소량 더하여 catechu browns 를 만드는데 쓰거나, 일부 logwood blacks 의 산화제 역할로 사용한다.

양모의 염색에서는 매염제로 사용하는데, 먼저 직물을 염액에 넣고 끓인 다음 saddening³⁹ agent 로써 추가한다. 이 방법은 보통 ferrous sulfate 를 함께 사용한다.

³⁹ 이와 같은 염색 용어에 대해서는 2.3.2 를 참조.

견직물의 염색에는 이전에는 로그우드와 함께 사용하여 blue 의 이미테이션 컬러를 만들었으나, 요즘에는 특정 색상 또는 검은색의 염색을 위한 "saddening"에 쓰이는 정도이다(Hummel, pp. 222-24).

3.2.3. 크롬 매염제

매염제로 사용되는 크롬 화합물은 두 가지로, 염의 형태를 띤다. 첫 번째는 크롬이 염의 주 성분인 chromic oxide (Cr_2O_3)이고, 두 번째는 크롬이 산의 일부로 기능하는 chromium trioxide(CrO_3)가 있으나, 후자에서는 acid 가 oxide 로 환원이 이루어져야만 매염의 효과가 나타난다. Hummel (1885)에 의하면 크롬 매염제는 색을 아름답고 견뢰하게 만들지만, 당시에는 널리 보급된 효과적인 사용법이 부족하여 주로 면의 염색에 한정적으로 사용되었다. 자료에서는 양모와 면의 염색에 한하여 사용되었고, 양모에서는 1875 년의 Napier 가 potassium chromate(potash chrome)으로 사용하였고, 면은 1875 년 Bird 가 potassium dichromate (bichromate of potash)로 사용한 것이 최초이다. 그러나 현재에는 크롬 화합물의 높은 독성 및 위험성 때문에 직물 염색의 매염제로는 사용이 제한되어 있다.

1) Potassium Dichromate

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 는 Red Chromate 또는 Bichromate of Potash 로도 불리며, 선명한 오렌지색을 띠는 입자로 강력한 산화작용을 한다(Knecht *et al.*, 1893). 면의 염색에서 catechu 를 이용하는 갈색 또는 다른 어두운 색을

만들 때, 끓는 potassium dichromate 용액에 처리 하면 섬유 표면에 결합한 catechin 성분이 불용성의 갈색 japonica acid 로 산화하면서 색을 낸다. Aniline black 의 염색에도 산화제로써 사용되었으며, logwood black 의 경우에도 역시 산화제로 사용되었다(Hummel, 1885). 양모의 염색에서는 가장 중요한 매염제 가운데 하나이며, 로그우드 염색에는 선 매염, 동시 매염, 후 매염법을 모두 적용할 수 있었다 (Gardner, 1892). 1890년대에는 sodium bichromate 로 대부분 대체되었다(Knecht *et al.*, p. 249).

2) Potassium Chromate

$K_2Cr_2O_4$ 는 potassium bichromate 를 potassium hydroxide 또는 carbonate 로 중화하여 얻는데, 선명한 노란색을 띠므로 Neutral 또는 Yellow Potassium Chromate 라고도 한다. 산에 의해 bichromate 로 쉽게 치환되므로 bichromate 대신 사용하는 경우도 있다 (Knecht *et al.*, 1893).

4. 검은색 염색법의 용어

4.1. 색의 표현

18-19 세기의 검은색의 염색법은 다양한 수식으로 설명되고 있는데, 이는 크게 색에 대한 설명과 지역명의 두 종류로 나눌 수 있다. 색에 대한 설명은 fine, good black, deep, brilliant black, soot or dead black, jet black 등으로 나타나는데, 이 가운데 fine 또는 good black 과 같은 표현은 과연 어느 정도의 검은색을 나타내는 것인지 짐작하기 어렵다. 그러나 염색법 가운데 blue black, reddish black 또는 brownish black 등 다른 색조의 검은색에 대한 레시피가 별도로 구분되어 있는 점, 그리고 soot(숯검정), jet black 등 짙고 풍부한 검은색에 대한 직접적인 표현이 사용되고 있는 점에서 이는 색상에 관한 형용사가 아닐 가능성이 높다. 2.1. 에서 논의한 Hellot (1789)의 염료에 대한 구분 및 색 이론⁴⁰에 근거하면 이러한 ' 좋음'의 표현은 색의 검은 정도를 나타내기보다는 색의 견뢰한 정도, 즉 *grand* 또는 *bon*의 의미로 사용되었음을 알 수 있다:

양모를 fine black으로 염색하기 위해서는 false dying 의 과정을 언급해야 하는데, fine black 을 염색하려면 반드시 great Dyer 로 시작하여 Dyer of the *lesser dye* 로 마무리 해야 한다 (p. 182).

또 다른 특징은 견의 염색에 등장하는 light 또는 heavy black 의 구분이다. 이것은 색상의 차이를 지칭하는 것이 아니라 증량(weighting) 정도를 나타내는 것으로, light weighted 또는 heavy weighted black 의

⁴⁰ See Hellot (1789), Chapter III: *Of Colours in Grain*.

축약된 표현으로 생각된다 (Hellot *et al.*, 1789; Hummel, 1885; Hurst & Sons, 1892). 19세기 말의 견의 염색에 대한 종합지침서인 『Silk dyeing, printing, and finishing』에서는 검은색의 염색이 가장 큰 비중을 차지하며, 검은색 염색에 있어 중요한 전처리의 하나로 증량 과정을 설명하고 있다. 이 책에 따르면 한번의 4~5°Tw 의 catechu 배스(100~150%, o.w.f.)에서 1 시간, 120°F 에서 처리할 경우 약 10~12%의 무게가 추가된다고 하였다. 보다 강한 증량(heavier weighting)을 원할 경우 배스의 온도를 150°F 로 승온하여 처리하며, 이를 철과 반응시키면 35~40%의 증량이 일어난다. 또한 증량에는 투명한 종류의 타닌 염재인 catechu(gambier)이 좋으며, 어두운 종류(cutch)는 좋은 결과를 얻지 못한다. 결과적으로 light weighting 은 시료무게 100%정도의 catechu 를, heavy weighting 은 200%의 양을 사용하도록 하고 있다(Hurst & Sons, 1892).

또한, 이 시기의 염색법 가운데 일부는 "Lyons Black", "Manchester process"와 같이 색에 대한 설명이 아닌 지역 명칭이 제목에 붙어있는 것이 특징이다. ~black, 또는 ~process 는 혼용되고 있으며, 견과 면의 염색에서는 다양하게 나타나고 있는 반면, 양모의 염색에서는 감산혼합법을 설명한 'Goblin process (Bancroft, 1814; Hellot *et al.*, 1789)'외에는 없었다. 검은색 외에 다른 색상의 염색에서도 이러한 경향이 나타났는데, 이것은 직물의 보급 정도의 차이에서 비롯된 것으로 보인다: 양모는 유럽 전역에서 가장 보편적으로 사용된 섬유이므로 거의 모든 지역에서 양모의 염색을 할 수 있었으나, 견과 면은 유럽에서 보편화된 시기가 늦고 유럽에 유입된 이후에도 한동안 고급직물로 여겨졌다. 따라서 이들 직물을 다루는 산업이 발달한 특정 지역에서부터 염색에 대한 연구가

먼저 발달하였고, 이것이 직물의 보편화와 함께 다른 지역으로 전파되면서 그 염색법, 또는 그 지역 직물의 특정 색상에 지역 명칭이 붙는 경향이 나타난 것으로 보인다(Table 2).

Table 2. Renowned dyeing recipes named after its place origin

S I L K		
Title	Reference	Material
Genoa Black	Macquer (1759;1789), Berthollet (1791;1824)	Gall, gum, copperas, iron fillings
Tours Black	Macquer (1759;1789), Berthollet (1791;1824)	Gall, copperas, iron fillings, gum(Arable or Senegal)
London Black	Macquer (1759;1789), Packer (1830)	Alder bark, logwood, iron fillings, copper sulfate, iron salt
English Black	Hummel (1885)	Nitrate of iron, Old fustic, copperas, verdigris, logwood
	Hurst (1892)	Nitrate of iron, iron liquor, logwood, fustic, copperas, verdigris
Lyons Black (1860's)	Berthollet (1791;1824)	Walnut peels, gall, logwood, verdigris
	Crookes (1882)	Iron liquor, Prussian blue, catechu, logwood
	Hummel (1885)	Nitrate of iron, Prussian blue, catechu, alum, logwood, Old fustic
	Hurst (1892)	Nitrate of iron, Prussian blue, catechu, alum, logwood
C O T T O N		
Rouen process	d'Apligny (1776;1789)	Blue ground, gall, black liquor, alder, sumac
London process	Packer (1830)	Iron liquor, gall, logwood, fustic
Manchester process	Berthollet (1791;1824)	Gall, black liquor, Logwood, verdigris
	Packer (1830)	Iron liquor , logwood, sumac, copperas
	Partridge (1847)-1	Blue ground, sumac, logwood, copperas, stale urine
	Partridge (1847)-2	Iron liquor, sumac, logwood, madder
	Partridge (1847)-3	Iron liquor, chloride of lime, logwood, sumac, madder

4.2. 관련 용어

자료에 나타난 다양한 염색 관련 용어(Dyer's language) 가운데 검은색의 염색에 관련된 주요 용어를 풀이하였다. 이들은 현재에는 잘 사용되지 않아 생소한 용어들이나, 해당 시기의 염색법에서는 널리 통용되고 있으므로 검은색의 염색 과정을 이해하는 데에 필수적이다. 그 가운데 특정 염색 과정을 가리키는 용어에 대해서는 본 항에서 설명하고, 약품 또는 단위 명칭 등은 Bancroft(1814)가 정리한 explanation of terms 를 발췌, 부록에 기재하였다.

1) Ageing

염색-건조를 마친 다음 적절한 온도 및 습도 상태에 한동안 두는 것으로, "ageing machine"이라 불리는 기계를 사용한다. 이는 큰 통으로, 내부는 32~38°C 정도로 데우고, 수증기를 채워 습구온도계(wet-bulb thermometer)가 4~6°C 아래를 가리키도록 한다. 이 안에서 2-30 분간 처리되면서 다량의 아세트산이 빠져나가고, 불용성 basic salt 가 면직물 표면에 생성된다. 통에서 꺼내어 동일 온도의 방 안에 하루 이상 (24~28 시간) 놓아두면 된다. Pyrolignite 또는 acetate of iron 매염제 사용시에는 이 과정을 거치도록 하고 있다(Hummel, 1885).

2) Cleansing

Ageing 에 수반하는 과정으로 "dunging"이라고도 하며, 직물을 모두 펼친 상태로 2 분간 뜨거운 용액에 헹구는 것으로 사용되는 재료로는 소의 분변, arsenate of soda, phosphate of soda, silicate of soda, chalk 등이

있다. 이 처리의 목적은 첫째, 표면에 흡착된 매염제의 결합을 보다 견고히 하는 것이다(Hummel, 1885).

3) Saddening (greening, blackening)

색을 어둡고 탁하게 만드는 과정으로, 구리 또는 철 매염제 처리하였을 때 나타나는 효과를 이용하는 것이다. 염욕에 소량의 구리(약 2% o.w.f.)를 첨가하여 녹색 빛을 돌게 하는 방법은 greening(Van Stralen, 1993)이라고도 하며, 철 성분이 있는 배스에 담가 색을 어둡게 하는 것은 blackening 이라고도 한다 (Hellot *et al.*, 1789). 철 매염제를 사용할 경우, 2%(o.w.f.) 정도의 소량만을 사용해야 섬유의 손상을 방지할 수 있다. 오래된 페르시아 양탄자 등을 살펴보면 짙은 색의 실이 매우 얇고 많이 떨어져 나간 것을 볼 수 있는데, 이것은 철의 영향 때문이다(Van Stralen, 1993).

4) Degrees Twaddle (°Tw)

'twaddle' 또는 'twaddell' 은 1849 년 전후로 염색 레시피에 등장하는 단위로, 현재에도 일부 화학물질의 용액의 강도 또는 농도를 측정하는 단위로 사용되고 있다(Rowlett & Hill, 2012). Twaddle scale 은 specific gravity 에 기반하여 간소화한 등급으로, 0° Tw 는 SG60/60°F of 1.00 (that of water) 에 해당하며, 1 Tw. 는 0.005°SG 에 해당한다 (Brannan). 18-19 세기에는 아직 현재와 같이 규격에 맞추어 생산되는 시약을 사용할 수 없었기 때문에, 시약이나 염료 추출액, 또는 농축액의 농도에 대해 Twaddell 또는 Baume scale 을 적용하여 권장 농도를 명시한 경우가 많았다.

5) Scrooping

라임 주스를 희석한 물에 여러 번 헹귀 처리하는 것으로, 견직물의 염색에서는 다양한 색상에 이 처리를 하고 있으며, 색상이 선명하고 밝아지면서 검은색 염색 과정에서 사용한 염료로 인한 russet hue(적갈색)를 없애는 효과가 있다. 또한 라임주스 대신 약한 황산으로 대체하거나, 만약 결과물이 너무 거칠어질 경우 fuller's earth(산성백토)를 이용해 다듬어질 하는 방법 또한 사용할 수 있다(Partridge, 1847, pp. 65-66).

6) Softening or Brightening

검은색의 염색에 수반된 후처리 과정에는 Softening 과 Brightening 이 있는데, 그 성분과 사용 목적으로 미루어 softening 은 산 성분의 중화와 섬유 유연제의 기능을 하는 것임을 알 수 있다.

Macquer 는 검은색으로 염색하고 난 견은 다양한 부식성 물질 및 산의 사용으로 매우 거칠어져 상품성이 떨어지므로 이를 부드럽게 하여 개선하기 위한 방법으로 'softening' 을 하도록 추천하고 있다. 그에 따르면, 먼저 5 파운드의 비누를 물 2 buckets 에 용해시킨 다음, aniseed⁴¹또는 다른 향신 식물을 한 줌(handful) 넣고 비누가 완전히 용해될 때까지 가열한다. 그 다음 견직물을 한꺼번에 다 넣을 수 있을 만큼 큰 통에 찬 물을 가득 채우고, 아마포에 거른 비누용액을 넣어 잘 섞은 다음 직물을 넣고 15 분 이상 담가둔다. 꺼내어 탈수하고 그대로 건조한다(Hellot *et al.*, 1789, p.

⁴¹ Anise's seeds.

364). 비누용액 또는 소다를 사용하는 softening 과정은 견의 염색법을 설명한 자료의 대부분에서 찾을 수 있었다 (see Appendix 2).

Brightening 은 Berthollet 의 연구에서 처음 언급되고 있는데, 이는 유럽에서 사용하던 방법이 아니라 중국에서 전해진 것으로 검은색으로 염색한 견을 녹말과 식물성 오일을 넣은 배스에 처리하여 그 품질을 높인다고 되어 있다⁴² (Berthollet & Ure, 1824b, p. 350). (Packer, 1830) 에서는 견과 면의 검은색 염색에서 Berthollet 의 예에 따라 올리브 오일을 이용한 brightening 의 효과에 대해 간략히 언급하면서 몇 가지 레시피를 기재하고 있다. 1850 년대의 자료에서는 Love 의 레시피 가운데 Jet Black 을 만드는 방법으로 neat's foot oil(우족유)과 소다를 섞어 가열하여 jet 을 만들고, 이를 물에 용해시켜 견직물을 5 분간 처리했다가 그대로 건조하도록 하고 있다 (Love, 1854).

19 세기 후반의 자료에서는 brightening 처리에 보다 비중을 두어 견의 검은색 염색 마지막 과정에 반드시 언급하고 있는 것을 알 수 있었다. Hummel 에 따르면 정련한 견에는 1-2%; souple⁴³ 에는 5-15%; 그리고 fringes 및 기타 종류에는 5-20%의 올리브 오일을 사용하도록 되어 있다. 오일은 60-70°C에서 sodium carbonate, 가성소다 또는 소다를 첨가하여 에멀전화 한 다음 물에 풀어 사용하며, 견을 처리할 때는 한 번에 완전히 처리해야 오일이 고르게 분산된다. 종종 40-60%의 citric, tartaric,

⁴² “The Chinese are said to improve their black dye upon silk, by passing it, when dyed, through a bath containing at the rate of one pound of starch, with half as much of the oil of linseed, or of rape, or hemp-seed, for every five or six quarts of water.”

⁴³ 서플 명주. Sericin 의 일부만을 제거한 부드러운 견.

또는 acetic acid 를 첨가하여 배스가 약간의 신맛이 나도록 한다. 단, hydrochloric acid 는 사용하지 않는다 (Hummel, 1885, p. 338). Hurst 는 Gallipoli oil (저급의 올리브오일) 2-5%과 강한 소다 용액 또는 약한 가성소다(3°Tw) 용액을 섞어 에멀전 화 한 것을 사용하도록 하고 있다. 그 역시 0.5-1%의 산의 첨가를 권하고 있는데, 주로 citric, oxalic, tartaric, acetic acids 와 같은 유기 산이 좋다고 하였다 (Hurst & Sons, 1892). 이러한 산의 첨가는 앞서 Partridge(1847)가 소개한 scrooping 효과를 더하는 역할로 생각되며, 유기산을 선호하는 점에서 섬유 손상을 고려한 것을 짐작할 수 있다.

면의 염색에서도 brightening 에 관한 내용을 찾아볼 수 있었다: d'Appligny 는 기존에 사용하고 남은 weld 배스에 로그우드 liquor 를 소량 첨가하고, 1 파운드의 직물 당 1 oz 의 올리브 오일을 분산시킨 따뜻한 물에 처리하도록 하고 있다 (Hellot *et al.*, p. 482). Smith (1853) 의 레시피 가운데에도 면의 염색에서 소량의 올리브오일과 소다회를 이용하여 후처리를 하도록 하고 있으며, Bird 의 방법은 보다 견의 brightening 과 유사하게 1 quart(1 L)의 물에 각각 1oz 의 올리브오일과 소다회를 넣어 유화시켜 사용하는 것으로(Bird, 1875), 이러한 방식은 Crookes (1882)에 소개된 레시피 중 일부에서도 찾아볼 수 있었다. 단, brightening 이외에도 비누 액에 헝귀 softening 하는 과정을 수반하는 레시피 역시 다수 실려 있어, 면의 염색에도 이러한 후처리를 빈번하게 혼용하고 있었음을 알 수 있었다.

단, 양모의 염색에서는 Berthollet-1 을 제외하고는 비누를 이용한 brightening 과정에 대해 부가적으로 설명된 바가 없는데, 고급직물일 경우

비누처리를 하기도 한다고 언급한 점에서(Berthollet & Ure, p. 5) 방모직물의 경우 염색 후에 milling 또는 fulling 을 하기 때문에 이 과정을 별도로 진행하지 않은 것으로 생각할 수 있다. Lewis 에 따르면 Hellot-1 에서와 같이 마지막에 weld 배스에 처리하면 부드럽고 견고한 검은색(giving softness and solidity to the black)이 되는데, 먼저 비누처리한 경우에는 이 과정이 소용이 없으므로 생략하는 것이 좋다고 하였다(Berthollet & Ure, p. 6).

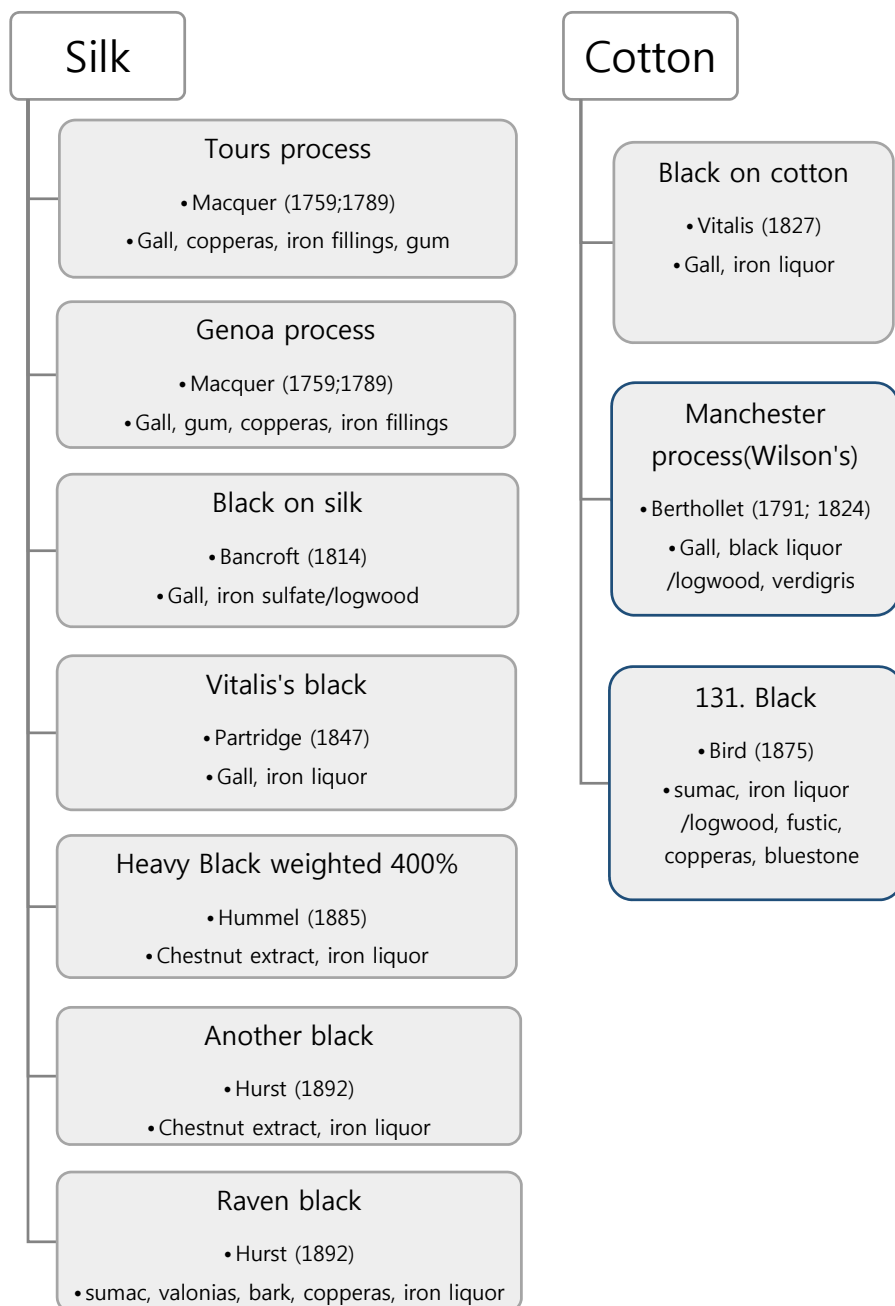


Figure 1. Dye recipes based on Iron-tannate black.

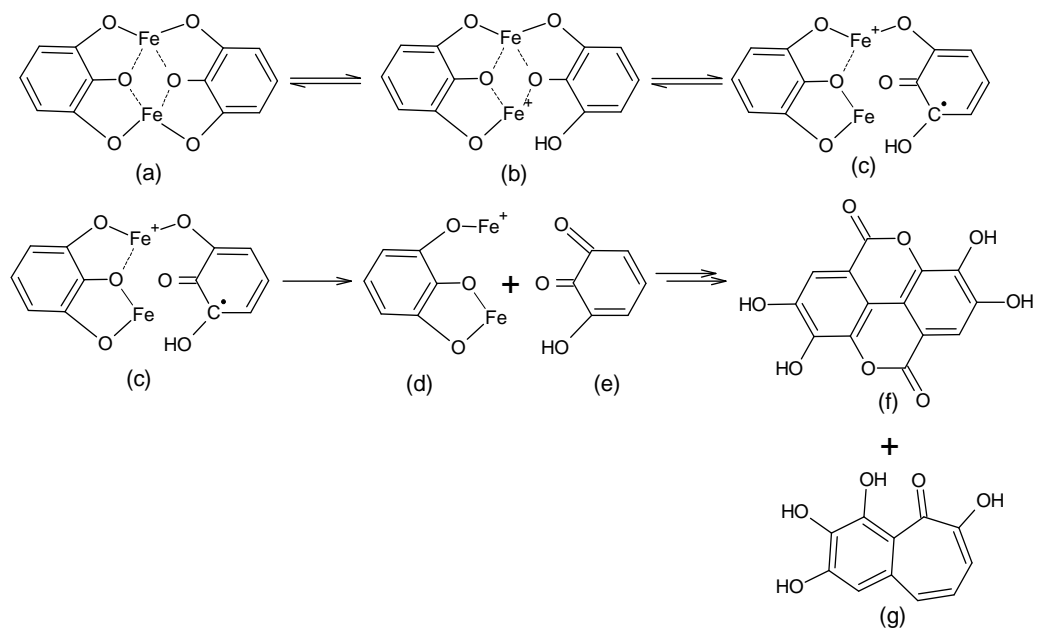


Figure 2. Acid-catalysed degradation of iron(III) pyrogallol (Sistach *et al.*, 1999).

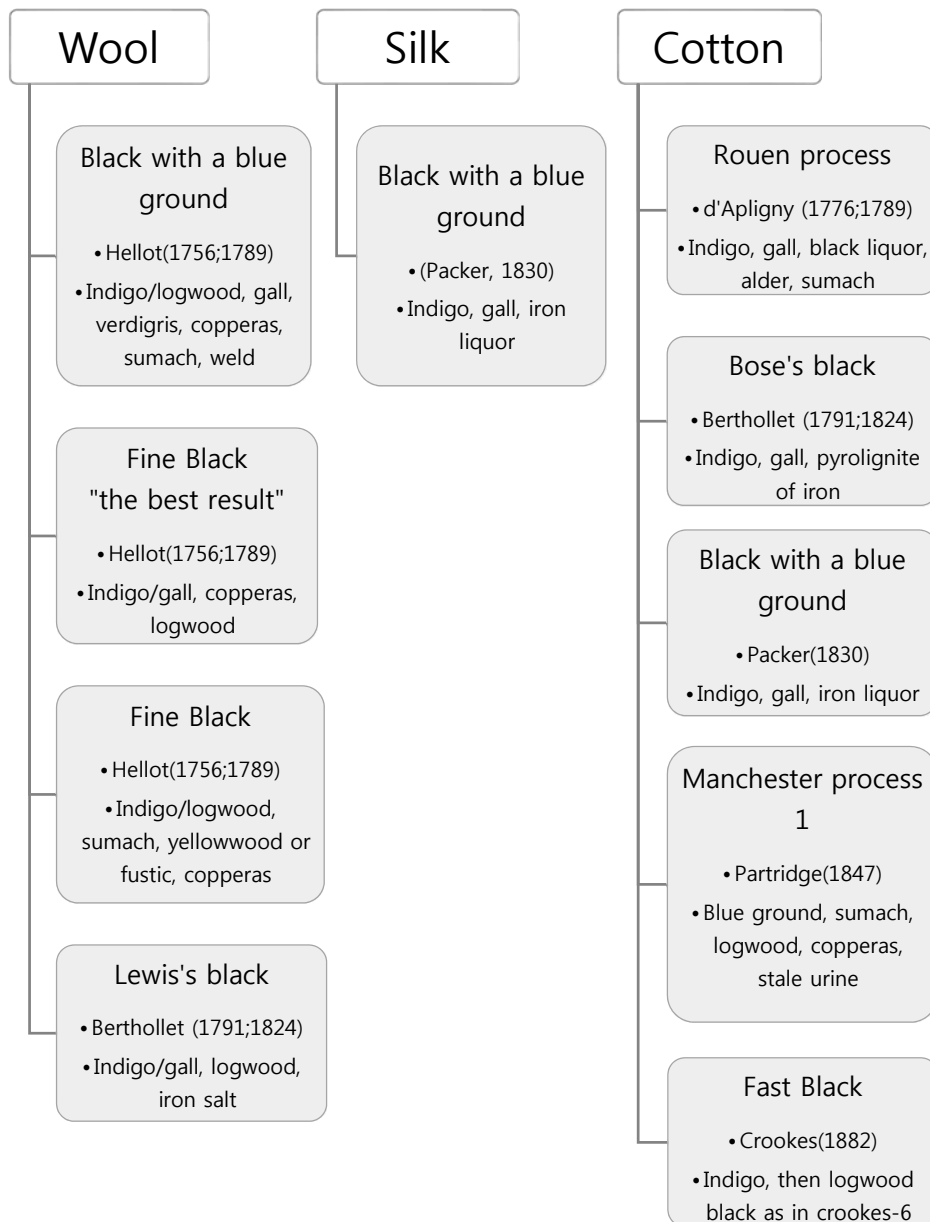


Figure 3. Dye recipes based on indigo ground.



Figure 4. Dye recipes based on Prussian blue ground.

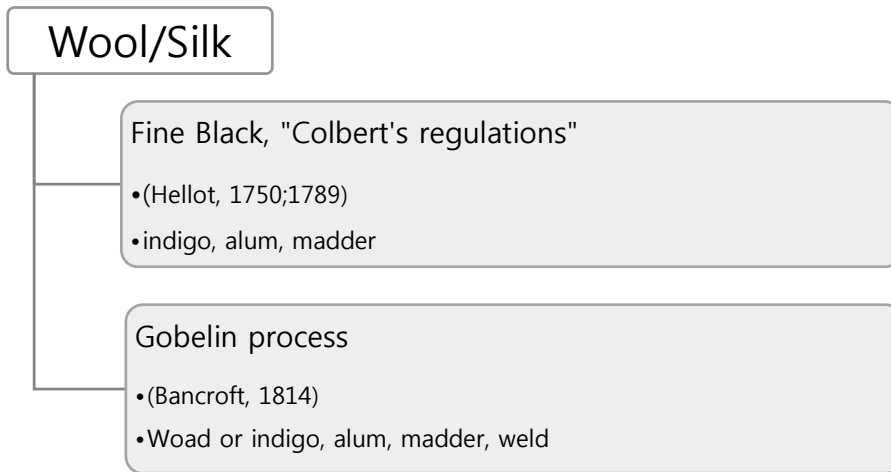


Figure 5. Dye recipes based on indigo ground-subtractive mix.

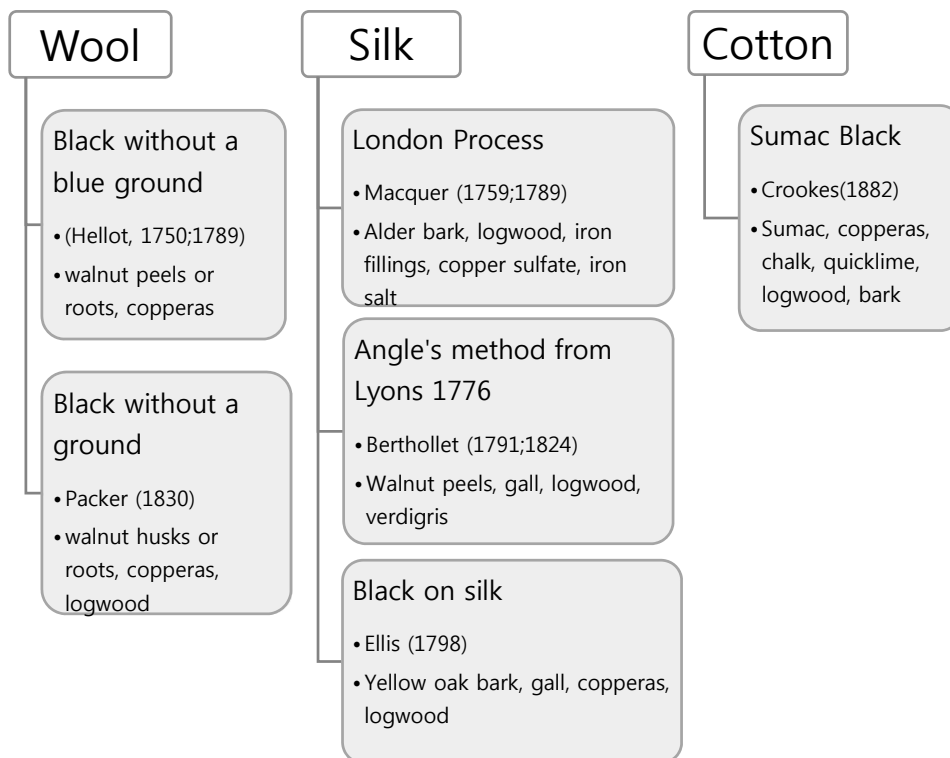


Figure 6. Dye recipes based on fawn ground.

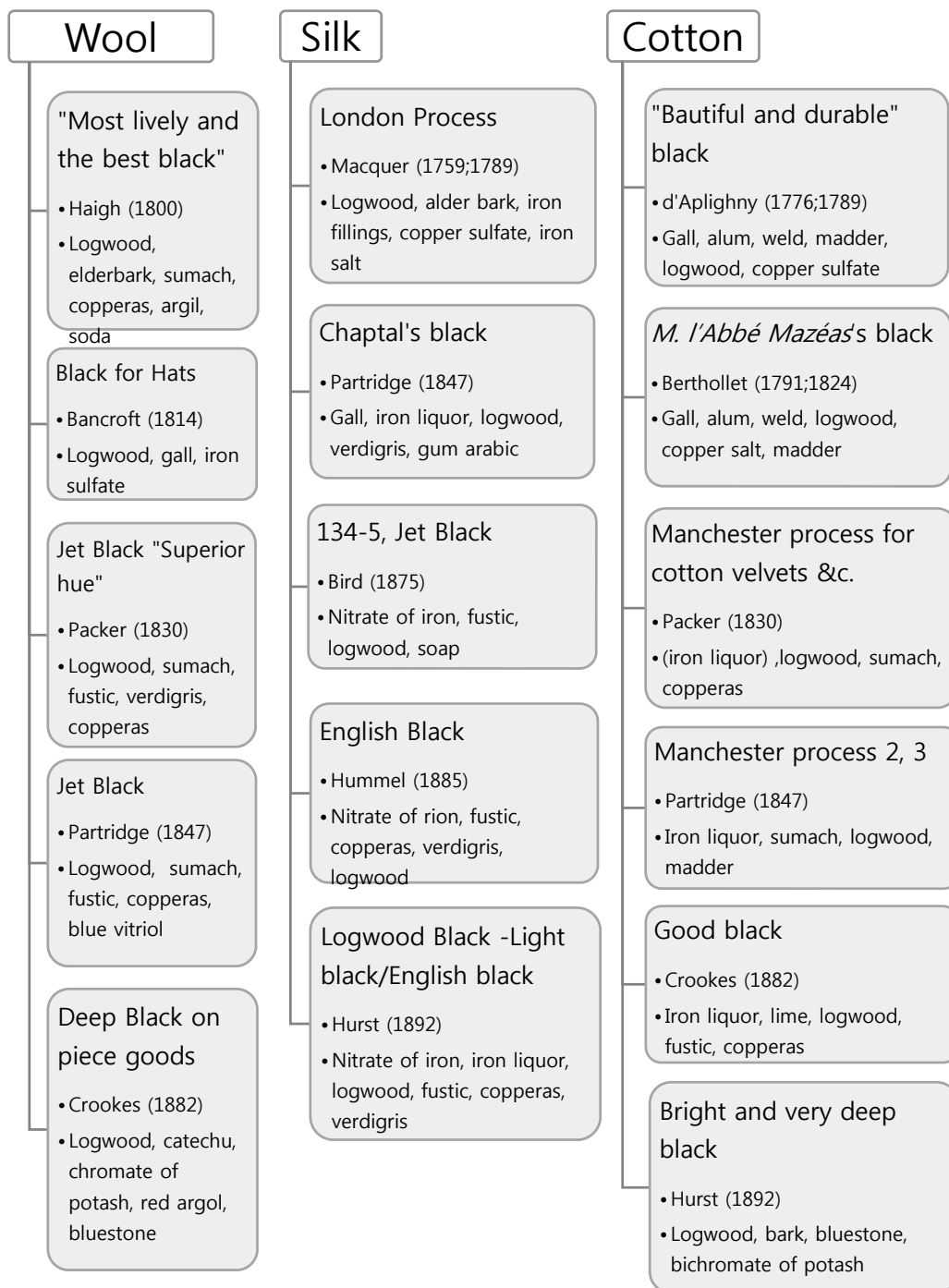


Figure 7. Dye recipes based on logwood (see Appendix 1 for more).



Figure 8. Blue wool samples dyed with indigo (left) and woad (right), condition being equal (Kovnat, 2012).

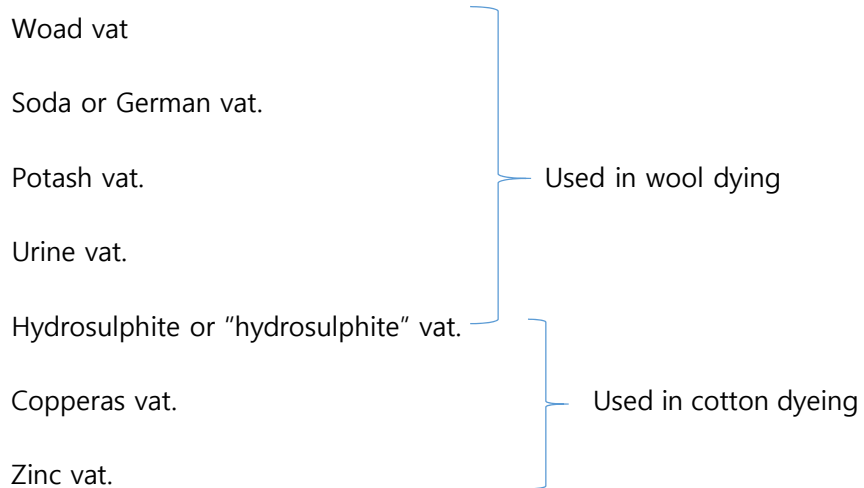


Figure 9. Types of indigo vats used in late 19th Century Europe(Calvert, 1876).

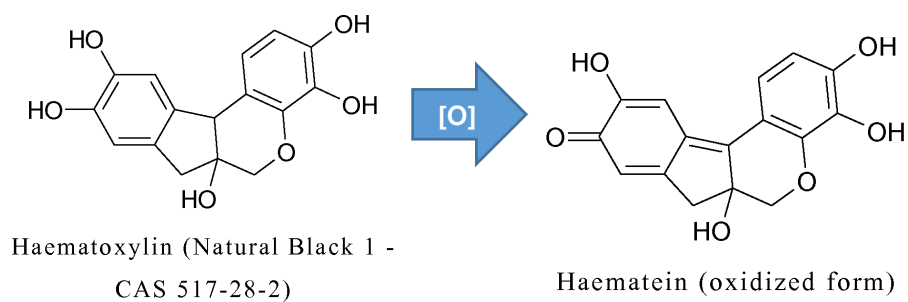


Figure 10. Chemical structures of Haematoxylin and Haematein.



Figure 11. The most common types of iron mordant used in 18-19th C. (Library; Wikipedia; Wikipedia)



Figure 12. The common types of copper mordant used in 18-19th Century Europe ("Copper Acetate," ; "Copper Sulfate," ; "Verdigris Green,").

III. 실험 연구

이 장에서는 앞서 정리한 다양한 검은색의 염색법을 토대로 실험을 설계하여 다양한 방법에 의한 검은색 직물을 만들고, 그 색상과 성능에 대한 객관적인 평가를 실시함으로써 그 실용성 및 보존처리 적용 가능성에 대하여 알아보하고자 하였다.

염색법은 II-2. 에서 분류한 기준에 따라 iron-tannate 염색, blue 와 fawn ground, 그리고 logwood black 의 레시피 중 'fine', 'fast' 또는 'good'으로 수식된 방법(건의 경우 light black)에 한하여 차용하였으며, 인디고 ground 의 경우 철 매염제를 사용하는 방법과 알루미늄 매염제를 사용하는 감산혼합방식의 두 가지로 다시 나누었다. 재료는 III.2.2. 에서 정리한 주요 기본 재료 외의 부가적인 재료의 사용은 배제하여 기본 재료의 조합에 따른 검은색의 차이를 비교할 수 있도록 하였다. 단, 구리 매염제는 saddening agent 또는 산화제로써 logwood black 에 필수적이므로 포함하였으나, 크롬 매염제는 철 매염제와 같은 역할로 사용되었던 점, 그리고 현재는 독성 문제로 사용을 자제하고 있는 점에서 일반적인 용도로나 보존처리 용도 모두 적합하지 않다는 판단 하에 본 실험에서는 사용을 배제하였다.

실험의 비교 주안점은 문헌에서 언급된 각 직물의 염색법과 관련한 특징에 두었다: 양모의 검은색 염색에는 인디고 ground 가 가장 좋고, 그 외의 ground 는 좋지 못한 품질임이 여러 차례 언급되고 있었는데, 이러한 차이가 색상만의 문제인지 혹은 견뢰도의 문제 또한 반영하고 있는 것인지 알아보하고자 한다. 또한 로그우드 blue 를 ground 로

할 때는 염색 횟수를 늘려야 한다는 Packer (1830)의 지적 또한 어떠한 이유에서인지 확인해 보고자 하였다. 견의 검은색 염색은 양모 또는 면의 검은색 염색에 비하여 까다롭다고 언급된 바 있으나 (Hellot et al., 1789), 일반적으로는 천연염료에 대해서는 견의 염색성이 가장 좋고, 면의 염색성이 다소 떨어지는 것으로 나타나는 것과는 차이가 있다. 또한 견의 염색에는 양모에서는 사용하지 않는 선 매염 방식을 많이 사용하였고, 로그우드와 프러시안 블루를 이용한 염색법이 다양하게 제시되고 있었으므로, 각각의 특징을 비교하여 보고자 하였다. 면의 염색에서는 섬유 특성을 고려하고 염색법에 제시된 빈도를 고려하여 iron liquor 를 이용하여 선 매염 하는 방법 및 로그우드의 사용이 두드러지는 이유 또한 실물을 분석하여 알아보려고 하였다.

1. 재료 및 시약

1.1. 직물

평직의 백색 양모, 견, 면직물을 아래의 방법으로 정련하여 사용하였다. 각 직물의 특징은 다음과 같다(Table 3).

Table 3. Specifications of the test fabrics

Type	Wool (Worsted)		Silk		Cotton (KS K ISO 105)	
Weave	Plain					
Yarn count	Warp	2/120	Warp	54D	Warp	16.5tex
	Weft	1/60	Weft	54D	Weft	14tex
Density	74×71 /inch ²		154×104 /inch ²		89×79/ inch ²	
Weight ⁴⁴	90 g/m ²		52 g/m ²		111.5 g/m ²	
Thickness	0.25 mm		0.15 mm		0.27 mm	

양모직물은 40°C의 Sodium Lauryl Sulfate 0.5% (o.w.f.) 수용액에 교반 없이 1 시간 정련한 뒤 수세하고 직사일광을 피해 건조하였다(Lewis, 1992).

견직물은 60°C의 0.3% (o.w.f.) 마르세이유 비누 수용액에서 1 시간 정련한 뒤 수세하고 직사일광을 피해 건조하였다 (김노수, 1994).

면직물은 1%(o.w.f.)의 Na₂CO₃ 수용액에 넣고 승온하여 90°C에서 2 시간 정련한 뒤 수세하고 직사일광을 피해 건조하였다 (김노수, 1994).

⁴⁴ 정련 후의 무게

1.2. 염재

Gallnut 은 오배자를, Fustic 은 황목(yellowwood)으로 대체하였고, 이들 재료 및 오리나무(alder)는 약재상에서 판매하는 한약재를 구입하여 사용하였다. 로그우드는 발효시킨 것을 가는 칩(chip)으로 분쇄하여 천연염색용으로 시판하는 것을 사용하였다. 인디고는 인도 쪽의 발효 분말염료(田中直染料店, 日本)를, 꼭두서니 역시 분말화된 Madder extract (Eartheus, U.S.A)를 이용하였다.

오배자는 염재 1kg 을 굵게 분쇄하여 증류수 액비 1:10 으로 2시간 동안 끓여 추출하기를 2 회 반복하였다. 총 15.6L 의 추출액을 얻었고 이를 2 겹의 폴리에스터 망에 2 회 거른 뒤 60°C 에서 감압증류로 농축하여 2L 의 농축액을 얻었다. 1% 용액의 농도는 Abs 1 였다.

로그우드의 주 색소 성분인 Hematoxyline 은 물에는 최대 3%밖에 용출되지 않기 때문에 에탄올을 사용하여 추출하였다. 로그우드 칩을 1:10 액비의 증류수와 에탄올의 1:4 혼합액에 넣고 40°C 의 증탕용 배스에서 48 시간동안 교반하여 추출하기를 2 회 반복하였다. 이를 2 겹의 폴리에스터 망에 2 회 거른 뒤, 알코올을 일부 증류시키고 1L 의 농축액을 얻었다. UV-VIS 분석 결과 최대흡수파장이 440nm 에서 나타나 Haematein 이 추출되었음을 확인하였으며, 1% 용액의 농도는 Abs 2.8 였다.

오리나무는 껍질 및 열매 염재 100g 을 1:10 액비의 증류수에 1 시간 끓여 추출하기를 3 회 반복, 이를 합한 액을 사용하였고, 황목은 시료무게 동량의 염재를 1:10 액비의 증류수에 1 시간 끓여 추출한 액을 사용하였다.

1.3. 매염제 및 시약

매염제 및 시약은 모두 1 급 이상의 표준 시약을 사용하였다.

Calcium Carbonate (CaCO_3) (Extra pure, Junsei Chemical)

Copper (II) acetate monohydrate ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) (Extra pure, Junsei Chemical)

Sodium Carbonate (Na_2CO_3) (Extra pure, Junsei Chemical)

Sodium Hydrosulfite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) (1st grade, Showa Chemical)

Iron (II) Sulfate ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) (Guaranteed Reagent, Junsei Chemical)

Iron (III) Sulfate (FeSO_4)₃·*n*H₂O (1st grade, Showa Chemical)

Potassium Ferrocyanide (Extra pure, Cica)

Hydrochloric acid (Extra pure, Sigma-aldrich)

Acetic Acid, glacier (Extra pure, Sigma-aldrich)

Ethyl Alcohol (Extra pure, Daejung Chemical)

2. 실험 방법

2.1. 염색

양모, 견, 면 세 종류의 직물을 약 15x15cm 크기로 잘라 사용하였다. 시료의 평균 무게는 각각 2.25g, 1.1g, 2.38g 이었다.

모든 시료는 염색 전 40°C의 따뜻한 증류수에 30 분 이상 침지한 후 염색에 사용하였다. 나머지 재료의 처방 용량은 Packer (1830) 의 지침⁴⁵ 및 Appendix 2 의 사례를 종합하여 정하였고 각각의 염색과정에서 설명하였다.

염색은 각각 3 회까지 반복 실시하였으며, 인디고, fawn, 프러시안 블루 ground 는 반복염색에서 제외하고 그 이후의 과정만을 반복하였다. 로그우드 ground 의 경우 Packer(1830)를 참고하여 반복염색에 포함하였다. Control 및 ground 의 색상은 Figure 13 과 같이 나타났다.

2.1.1. Ground

1) 인디고 ground

인디고 ground 의 염색은 가급적 진하게 하는 것을 권하므로, Pantone textile color 의 Mazarin blue (PANTONE 19-3864 TCX, hex:

⁴⁵ “To saturate 10 pounds of nutgalls, requires two pounds of copperas. Ten pounds of sumach requires one pound five ounces; and ten pounds of logwood, one pound five ounces.” 이를 계산하면 gall 과 iron (II) sulfate 의 비율은 5:1, gall 과 logwood 의 비율은 8:1 이다.

#273C76, R: 39, G: 60, B: 118)를 참고로 하여 이와 유사한 색상 또는 그 이상이 되도록 처방하였다(Figure 12).

예비실험을 통해 얻은 적정 처방에 따라는 시료무게 대비 15%(분말염료로써)를 사용하였고, 이와 동량의 Sodium Carbonate, 1/2 무게의 Sodium Hydrosulfite 를 사용하였다. 먼저 증류수에 쪽 분말을 잘 분산시킨 다음, Sodium Carbonate 를 더해 용해시킨 후 60°C까지 승온하였다. 여기에 환원제인 Sodium Hydrosulfite 를 넣은 후 온도를 40°C까지 내리고 염색하는 동안 유지하였다. 단, 양모는 80°C를 유지하며 염색하였다.

2) Fawn ground

시료무게 100%에 해당하는 양의 오리나무 추출액(pH 5)과 25%의 gall 을 넣은 배스에서 1 시간 염색하였다. 양모는 80-90°C를 유지하며 끓지 않도록 하며 염색하였고, 견과 면직물은 60°C에서 염색하였다(Figure 12).

3) 프러시안 블루

(Hurst & Sons, 1892)에 따라 시료무게 20%의 Potassium Ferrocyanide 를 액비 1:20 의 증류수에 잘 용해시킨 후 시료무게 10% Hydrochloric acid 를 첨가하고 승온한다. 70°C 에서 견직물을 넣어 30 분간 처리한 뒤, 10%의 산을 더 넣고 다시 30 분간 염색, 수세하고 건조하였다.

2.1.2. Logwood

로그우드의 처방은 사용하는 염료의 형태가 추출물(extract), 건조된 염재, 또는 분말에 이르기까지 다양하였기 때문에 적정량을 파악하기 어려웠다. 따라서 직물무게 대비 100%를 사용하는 대부분의 경우를 참고로 하여(Appendix 2) 시료무게 대비 25%의 추출액을 사용하는 것으로 하였다. Ground 로 사용하는 경우, 자료에는 gall 을 처음부터 함께 넣고 끓이는 방법이 빈번하게 등장하고 있으나, 그 이유는 제시되고 있지 않았다. 따라서 예비실험에서는 색상의 변화를 파악하기 위하여 먼저 염색을 하고 galling 을 별도로 진행한 샘플과 이 과정을 한꺼번에 진행한 경우를 비교하였으나 이것이 최종 색상에 미치는 영향은 없었다. 따라서 본 실험에서는 한 배스에서 사용되 재료의 투입을 순차적으로 하는 것으로 절충하였다. 단, 비교상의 편의를 위해 로그우드와 소다, verdigris 로 염색한 로그우드 blue 의 색상은 Figure 13 에 나타내었다.

또한 로그우드를 사용하는 경우 blue-purple 색상을 내기 위해 과탄산 (washing soda), 또는 25-100%의 진한 비누용액으로 알칼리화 하여 색을 진하게(blue-purple) 하는데, 일부는 염액에 함께 넣고, 일부는 중간에 헹궈주는 정도로 하고 있어 이 부분에서도 다소 차이를 발견할 수 있었다. 소다 용액(Sodium Carbonate 1% o.w.f.)을 사용하여 예비실험한 결과, 알칼리 처리를 한 시료가 control 에 비해 iron 매염 시에 더 진한 색상을 나타냈다. 또한, 로그우드로 염색할 때 염액에 직접 소다 용액을 첨가하여 pH 7-8 이내로 유지한 시료와, 염색 후 소다 용액에 5 분간 처리한 시료를 비교한 결과, 두 방법 사이에 유의한 차이는

나타나지 않았다. 따라서 본 실험에서는 식물 손상을 촉진할 수 있는 요인을 가급적 배제하고자 약산성을 띠는 로그우드-gall 염액 (pH 약 5)에 소량의 소다 용액을 첨가하여 pH 를 7-8 으로 유지하며 사용하는 것으로 하였다(red-purple).

2.1.3. Subtractive mixture

감산혼합에 의한 검은색은 양모와 견에만 실시하였다. 이 방법은 면의 염색법에 언급된 바가 없었는데, 같은 조건에서 실험하였을 때 양모와 견에 비해 인디고에 대한 염색성이 떨어지기 때문인 것으로 추측된다. 예비실험에서 양모, 견과 동일한 조건에서 실험하였으나, 염색성의 차이로 인하여 검은색을 생성하기에는 매우 부족한 것을 확인하였고, 따라서 면에는 이 조합의 적용을 배제하였다.

1) Alum-Madder

시료무게 10%의 aluminum potassium sulfate 를 실온의 물(액비 1:10)에 용해시킨 후 30 분간 처리하였다. 양모의 경우에만 80°C 이상 승온 하였다가 불을 끄고 처리하였다.

꼭두서니는 시료무게 5%의 천연염료 분말을 사용하였다. 액비 1:20 의 증류수에 용해시켰을 때 노란색이 강하게 나타났는데, 꼭두서니 처리의 목적은 붉은색을 내기 위한 것이므로 소량의 sodium carbonate solution(10%)을 첨가하여 pH 를 7 로 조절하였다. 견과 면직물의 염색은 60°C에서, 양모직물의 염색은 80-90°C에서 1 시간 처리한 뒤 수세하고 건조하였다.

2) Alum-Fustic

시료무게 10%의 aluminum potassium sulfate 를 실온의 물(액비 1:10)에 용해시킨 후 30 분간 처리하였다. 양모의 경우에만 80°C 이상 승온 하였다가 불을 끄고 처리하였다.

시료무게 100%의 황목 추출액을 넣고 1:20 의 액비에서 1 시간 염색하였다. 마찬가지로 견과 면직물의 염색은 60°C에서, 양모직물의 염색은 80-90°C에서 1 시간 처리한 뒤 수세하고 건조하였다.

2.1.4. Galling

Galling 을 위해서는 시료무게 25%의 오배자 추출액 (pH 4)을 사용하였다. 40°C의 증류수에 염액을 희석한 뒤 직물을 넣고 6~8 시간 처리하였다. 단, 양모의 경우 표면 스케일에 의해 침투 정도가 낮기 때문에 80°C까지 승온하여 30 분간 유지한 후 식히는 방식으로 처리하였다. 반복염색 및 반복 galling 과정에서 처음 사용한 배스는 버리지 않고 원래 처방의 1/2 의 재료를 추가하여 재 사용하였다. Galling 이 끝나면 여분의 물기를 제거하고 먼저 건조한 뒤, 수세하고 다음 과정에 사용하였다.

2.1.5. Iron mordanting (blackening)

Blackening 을 위해서는 Iron (II) sulfate, 즉 copperas 를 사용하였다. Partridge (1847, p. 51)의 지침에 따라 gall(25%)과 로그우드 (25%)의 양 대비 각각 20%, 13%의 처방을 사용하였다 (시료무게 대비, 5%, 3.25%). Iron(II)Sulfate 는 실온의 증류수에 용해시킨 뒤 직물을 넣고

1 시간 처리하되, 중간에 1 회 꺼내어 3 분간 airing 을 하고 다시 넣어 처리하였다. 매염처리가 끝나면 꺼내어 가볍게 짜내 과도한 수분만을 제거하고 1~2 시간 공기 중에 산화(airing)한 다음 수세·건조하였다. 단, 양모의 경우는 예비실험 결과 온도가 낮으면 표면의 스케일 때문에 반응이 원활하지 못하였으므로, 매염 배스를 80°로 승온 한 다음 불을 끄고 직물을 넣어 처리하였다. 사용한 배스는 버리지 않고 새로 약품을 추가하여 재 사용함으로써 Black vat 과 유사한 역할을 하도록 하였고, 동시에 폐수발생을 줄이고자 하였다. 매염 배스의 pH 는 약 3 이었다.

2.1.6. Copper mordanting (saddening)

시료무게 2%의 copper acetate 를 사용하였다. 주로 로그우드 염색의 배스에 한꺼번에 넣거나, 로그우드 염색이 끝난 배스에 더한 다음 그대로 더 처리하는 방식으로 사용되었다. 대부분의 지침에서 중간에 넣을 경우 반드시 직물을 먼저 꺼낸 다음 별도로 용해시킨 solution 상태로 넣도록 하고 있으며, 양모의 염색에서도 온도유지를 위해 가열하고 있을 경우 불을 끄고 넣도록 하고 있는 것이 특징이다. 온도가 높을 경우 분말형태 그대로 가라앉아 용기 바닥에 검은 입자를 생성하여 직물에 검은 갈색의 얼룩을 남기는 현상이 관찰되었으므로, 본 실험에서는 초기 30 분간은 염색만을 진행하고, 이후 미지근한 증류수에 먼저 용해시킨 copper acetate 를 더한 다음 30 분 더 처리하였다.

2.1.7. Iron liquor mordanting—Lime washing

초산철은 Partridge(1847), Hummel(1885)의 지침에 따라 다음과 같이 제조하였다:

각 100g 의 iron(II) sulfate 와 potassium carbonate 를 각각 1:5, 1:3 액비의 증류수에 용해하고 이를 반응시킨 후, 48 시간 공기 중에 노출시켜 붉은 산화철을 생성한 것을 면포에 거르고, 그 상태에서 깨끗한 물 10L 로 세척하여 염분을 완전히 제거하였다. 이를 다시 24 시간 건조 후 약사발에 곱게 간 후 20%의 아세트산에 용해시켜 함량 10%의 용액을 제조하여 사용하였다(pH 약 3).

선 매염에는 직물무게 5 배 용량의 초산철을 미지근한 증류수에 용해시킨 다음 액비 1:10 의 배스에 6~8 시간 처리하고, 가볍게 짜낸 후 Packer(1830)의 면 염색법 3 번에 따라 3% chloride of lime 용액에 15 분간 처리함으로써 염의 결합 생성을 촉진하도록 하였다. Lime wash 를 마친 직물은 가볍게 짜내어 여분의 물기를 제거 후 건조하여 사용하였다.

처리 후 남은 초산철 용액은 재사용할 수 없으므로, 추후 염색 과정의 마지막 단계에서 배스에 첨가하여 검은색의 발색을 촉진하였다.

2.1.8. 유연처리

견과 면의 경우 3 회 염색을 마친 샘플을 olive oil 2(%)과 sodium carbonate(2%)를 70°C 의 물과 섞어 잘 분산시킨 용액과 0.5% acetic acid 를 혼합한 헹굼액에 15 분간 처리 한 후 수세, 건조하였다.

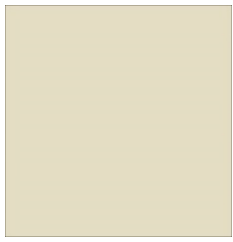
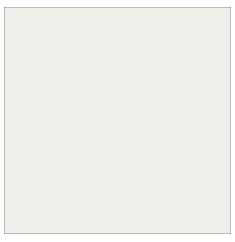
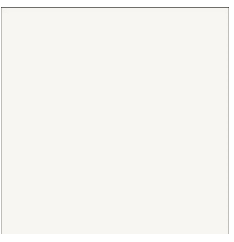
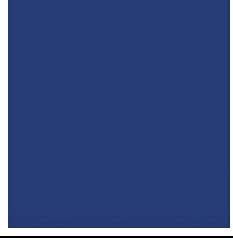



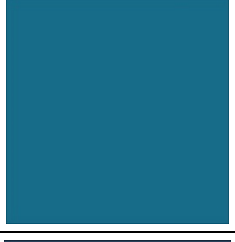

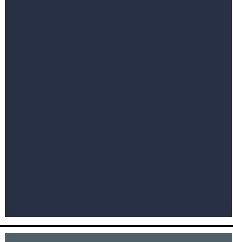
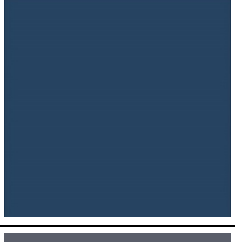
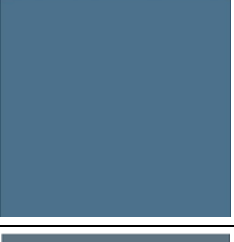
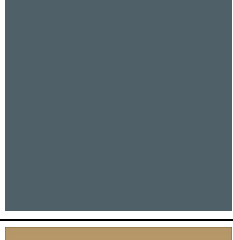
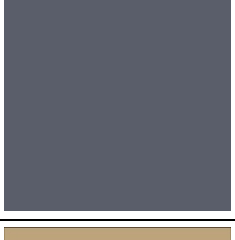
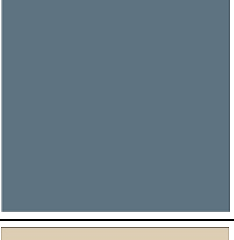
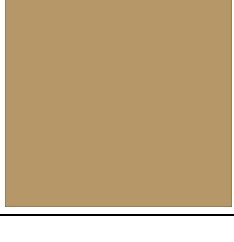
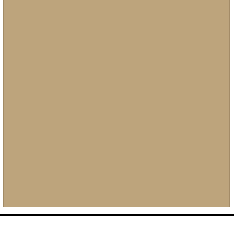
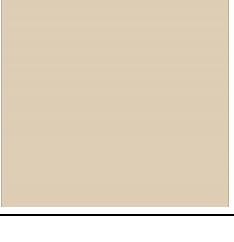
	WOOL	SILK	COTTON
Control			
Marzarín Blue (Pantone reference)			
Prussian Blue			
Indigo (15%)			
Logwood (25%)			
Fawn (alder 100%)			

Figure 13. Reference color and actual ground samples, in Lab graphics

Table 4. Dyeing recipes for Wool

No.	Code	Ground	Mordant	Over dye		Reference
1	W_IM	Indigo	Alum	Madder		Hellot-4 (Fine black)
2	W_IMY		Alum	1. Madder 2. Yellowwood (fustic)		Bancroft-1 (Gobelin process) Hellot-4 (Fine black)
		Ground	Dye	Galling	Iron Mordant	
3	W_IT	Indigo	-	○	○	For comparison
4	W_ITL		Logwood	○	○	Hellot-2 (Fine black), Berthollet-1
5	W_ILAF		Logwood+alder	-	○	Hellot-3 (Fine black)
6	W_ILAVF		Logwood+alder+verdigris	-	○	Hellot-1 (Fine black), Packer-1 (Jet black)
7	W_AT	Fawn (alder)	-	○	○	Hellot, Packer-3
8	W_LAT	Logwood+verdigris		○	○	Packer-2
9	W_LVT	Logwood+alder		○	○	Haigh-1
10	W_LAVT	Logwood+alder+verdigris		○	○	Haigh-1 (Best black)
11	W_T	-	-	○	○	For comparison

※ 각 염색법은 각각의 염료 및 매염제를 나타내는 위의 영문 이니셜로 이루어진 코드로 표시하였는데, 코드의 구성은 염색이 진행된 순서에 따라 사용된 재료를 나열한 것이며, 굵은 선 안의 과정은 하나의 베스에서 순차적으로 진행한 것이다.

※ **I=Indigo** **L=Logwood** **A=Alder** (as fawn ground and Alder bark)
M=Madder **Y=Yellowwood** (fustic) **T=iron-Tannate** **V= Verdigris** (copper acetate)
Q=iron liquor (+Lime wash) **G= Gall** and other tannin matters

Table 5. Dyeing recipes for Silk

No.	Code	Ground	Galling	(Iron) Mordant	Over dye	Finishing	Reference
1	S_IM			Alum	Madder		Colbert's Regulation
2	S_IMY			Alum	1. Madder 2. Yellowwood (fustic)		Colbert's Regulation
3	S_IT		○	○			For comparison
4	S_PBT	Prussian Blue	○	○			Crookes-1, Hummel-5 (Lyons black) Hummel-9 (Fine black)
5	S_AT	Fawn (alder)	○	○			Macquer, &c.
6	S_LVT	Logwood+verdigris	○	○			Partridge-2 (Chaptal's black)
7	S_LAT	Logwood+alder	○	○			Hummel-2
8	S_LAVT	Logwood+alder+verdigris	○	○			Macquer-2 (London process) Partridge-2, Hummel-1
9	S_T		○	○			Macquer-1 (Tours process) Macquer-3 (Genoa black) Partridge-1 (Vitalis's black)
10	S_TLV		○	○	Logwood+Verdigris	Hurst-2 (light black)	

Table 6. Dyeing recipes for Cotton

No.	Code	Ground	Galling	Iron Mordant	Over dye	Finishing	Reference
1	C_IT		○	○			Berthollet-2
2	C_ITG		○	○	alder+gall leftovers		D'Apligny-1 (Rouen process) Packer-1 (Manchester process)
3	C_T		○	○			Vitalis-1
4	C_TLV		○	○	Logwood+verdigris		Crookes-7 (Fast black)
5	C_AT	Fawn (alder)	○	○			Berthollet-1 (Manchester process) Crookes-9
6	C_LVT	Logwood+ verdigris	○	○			Crookes-1 (Fast black)
7	C_LAT	Logwood+ alder	○	○			Napier-2
8	C_LAVT	Logwood+alder+verdigris	○	○			Crookes-2 Crookes-8 (Bright and deep)
9	C_QGM	Iron Liquor (lime wash)		O+Logwood	Madder		Partridge-2,3 (Manchester process)
10	C_QAM	Iron Liquor (lime wash)		Logwood+alder	Madder	Crookes-4 (Good black)	

2.2. 분석 및 평가 항목

2.2.1. 색상 평가

각각의 샘플을 Colorimeter(Konica-Minolta CM-2600d) 로 측정하여 각각의 CIE L*a*b* color space 를 이용한 색상 분석을 실시하였다. 측정 조건은 Single Primary D65 광원에서 Observer: 10°, UV 100% 였으며, 측정경은 3mm 지름을 사용하였다. 측정 모드는 SCI+SCE (Specular component included, total reflectance)로 설정, 물체 색의 변화를 정확히 파악하고자 하였다.

측정값은 하나의 샘플에서 서로 다른 네 지점을 측정한 뒤 자동으로 산출된 평균값을 사용하였다.

반복염색에 따른 효과의 비교는 염색에 의한 영향만을 알아보는 것이므로, 견 및 면직물의 값은 양모직물과의 객관적인 비교를 위해 유연처리 전의 값을 사용하였으며, 3 회 염색 후의 최종 결과물의 색상 비교는 유연처리를 거친 후의 값을 사용하였다.

CIE L*a*b* 에 의한 색상 평가에서는 비교상의 편의를 위하여 reflectance 및 lightness 값이 absolute black 인 0 에 최대한 가까운 standard black 을 대상으로 비교하였다. 여러 종류의 직물을 대상으로 테스트 한 결과 검은색 벨벳 직물(L*=1.96, a*=0.29, b*=-0.08) 이 가장 적합한 것으로 나타나 이를 비교 기준 자료로 삼았다.

마지막으로 각 샘플의 L*a*b*값을 Adobe Illustrator (CS5)에서 그래픽으로 변환하여 나타냄으로써 보다 정확한 색상을 구현하고자 하였다.

2.2.2. 염색성 평가

염색성은 3회 염색한 최종 결과물을 대상으로 SCI+SCE mode에서 측정된 total K/S 값을 통해 비교하였다. 검은색은 다양한 색의 조합에 의해 염색이 이루어졌기 때문에 하나의 특정 파장을 기준으로 비교하기 어렵다. 따라서 불투명한 표면의 혼합 색의 분석에 사용하는 Total K/S 값을 구하여 이를 토대로 비교하였다 (Schabbach *et al.*, 2011).

Spectrophotometer 로 각 시료의 400-700nm 사이의 반사율을 20nm 단위로 측정한 뒤, 각 값을 Kubelka-Munk 식에 의하여 다음과 같이 환산하고 그 합을 구하여 total K/S 값을 얻었다:

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

R: 최대 흡수 파장에서의 표면 반사율

K: 흡광 계수

S: 산란 계수

2.2.3. 광조사

3 회의 반복염색 및 유연처리를 마친 시료를 유물의 전시 및 보관 환경과 유사한 20°C, RH±55 으로 유지한 실험환경에서 24 시간 컨디셔닝 한 후, 환경조건을 유지하면서 color cabinet 의 Daylight UV 광원에 72 시간 연속 노출시켰다. Wilson *et al.* (2012) 은 iron-tannate 염색한 시료를 80°C, RH±65 의 챔버 안에서 2 주간 급속 노화하는 방법을 사용하였으나, 이렇게 극단적인 환경은 보수용 직물이 유물에 적용된 시점에서 차단되어야 하며, 또한 박물관 환경에서 사용할 경우 열과 습기에 의한 변색 보다는 광 노출에 의한 변·퇴색의 정도를 검토하는 것이 실용적이라고 판단하였다. 또한, 최근 박물관 시설 및 전시 조명이 UV 방출량이 거의 없는 LED 조명 또는 필터처리 한 형광등으로 교체되고 있는 추세 (Conn, 2012; Michalski, 2013; 이진명, 2014) 임을 감안할 때, 통제된 환경에서의 사용에 따른 변화의 모델을 제시할 필요가 있다고 판단하였다.

일광(Daylight)의 광량은 하루 8 시간 노출 기준 30000 lux 로, 72 시간동안 Daylight UV 에 연속 조사할 경우 복식 류 유물의 권장 전시 조도인 50-150 lux (Michalski, 2013) 를 기준으로 약 5-15 년간 연속 전시되었을 때 조사되는 uv 의 총 량에 달한다. 더욱이 모든 유물의 일반적인 전시 권장 기간은 1 년에 최대 3-4 개월이므로, 이러한 관리방침을 감안하면 약 60 년의 전시기간에 걸친 UV 자극에 준한다. 광 조사를 마친 시료는 spectrophotometer 를 이용하여 SCI+SCE mode 에서 측정, CIE L*a*b* 를 통해 광 조사로 인한 색의 변화를 비교해 보고자 하였다.

2.2.4. 인장강도

만능재료시험기(Instron 5543)를 이용하여 각 직물 시료의 염색 전, 염색 후, 그리고 uv 조사 후의 인장강도의 변화를 살펴보고, 염색과 광 조사가 각 직물에 미치는 영향을 알아보려고 하였다. 측정은 Wilson(2012)에 따라 시료를 길이 12-150 mm, 너비 10mm 으로 잘라 경사방향으로 5 회 이상 실시하고, 3 개 이상의 유효 값의 평균을 사용하였다. 측정 조건은 gauge length 80 mm, 인장 속도는 10 mm min⁻¹ extension speed 로 하였고(Garside *et al.*, 2010), load cell 은 견과면직물에는 1KN, 양모직물에는 50N 을 사용하였다.

측정 항목은 인장변형률(Tensile strain at break) (%)과 과 힘(load at break) (N)을 비교하였으며, 인장강도 감소율(tensile loss rate) (%) 은 load at break(N)의 감소율로 염색으로 인한 인장강도의 변화를 dyeing 항목에, 염색한 시료의 광 조사로 인한 인장강도의 변화를 uv 항목에 나타내었다.

IV. 결과 및 고찰

1. 색상 및 염색성

1.1. 염색에 의한 색상 변화

1.1.1. 명도

염색 각 단계에서의 Lightness 의 변화를 살펴본 결과, 인디고 ground 를 사용한 샘플은 L*값의 변화가 근소한 차이만을 보인데 비하여, 나머지 샘플은 염색 횟수가 늘어날수록 L*값이 감소하는 경향이 뚜렷하게 나타났다. 특이한 점은 인디고 ground 그룹 중 감산혼합에 의한 염색인 -IM 과 -IMY 은 염색이 거듭될수록 약간씩 더 높은 L*값을 보였는데, 이는 Aluminum 매염제의 사용에 의한 효과로 생각된다. 그 외에는 단계별 값에 유의한 차이를 보이지 않았으므로, 인디고 ground 에 iron-tannate 처리를 하거나 로그우드로 염색한 뒤 철 매염 하는 방법은 1 회의 염색만으로도 짙은 색을 만들 수 있으며, 실험에서 사용한 처방으로 낼 수 있는 색상의 임계에 근접하였음을 알 수 있었다. Fawn 또는 로그우드 ground 로 염색한 샘플은 인디고 ground 에 비해 전반적으로 높은 L*값을 나타냈으며, 그 중 가장 높은 값을 보인 것은 iron-tannate 염색한 샘플로, 3 회 염색을 마친 후에도 역시 가장 높은 L*값을 나타내었다(36.23). 최종 단계에서 가장 낮은 L*값을 보인 것은 -ILAF(15.44)와 -ILAVF(15.49) 샘플로 가장 밝은 샘플의 1/2 에 해당하는 값이었다(Figure 14).

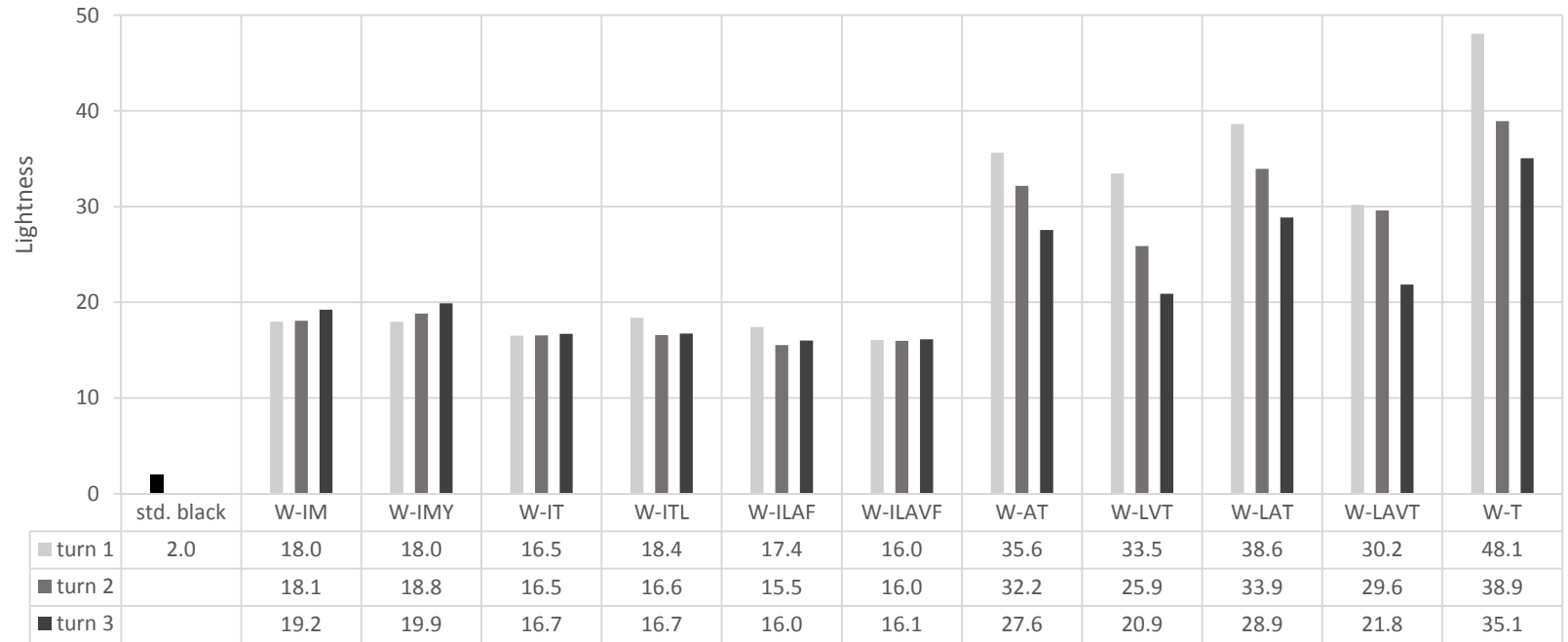


Figure 14. Effect of repeated dyeing on CIE L* values of wool.

견직물에서도 양모의 경우와 마찬가지로 인디고 ground 를 사용한 샘플 중 감산혼합에 의한 염색은 최종결과물의 L*값이 높게 나타났으며, 인디고 ground 에 iron-tannate 염색한 샘플에서는 반복염색에 따른 값의 감소 폭이 매우 적게 나타났다. 양모의 경우와 마찬가지로 감산혼합에서 반복염색이 L*값의 감소에 영향을 주지 못하는 것으로 미루어 Aluminum 매염제의 반복 사용에 따른 효과임에 무게가 실리며, 따라서 이러한 방식의 검은색 염색에서는 가급적 염색 횟수를 늘리지 않고 한 번에 진한 염액을 사용하여 처리하는 것이 효율적일 것이다.

그 외의 모든 경우에서는 반복염색에 따른 L*값의 감소 경향이 뚜렷하게 나타났는데, 그 변화가 가장 두드러진 것은 -TLV 샘플로 iron-tannate 염색 후 로그우드-verdigris 로 중복염색 한 경우였다(45.16→20.73). 최종 결과물의 값은 iron-tannate 염색한 -T 에서 가장 높게 나타났으며 (29.66), 가장 낮은 값은 프리시안 블루 ground 를 사용한 -PBG(18.41)에서 나타났다. 그 외에 로그우드 ground 를 사용한 샘플에서도 최저치에 근사한 값(19.99, 20.53)이 나타나 짙은 색상으로 염색된 것을 알 수 있었다 (Figure 15).

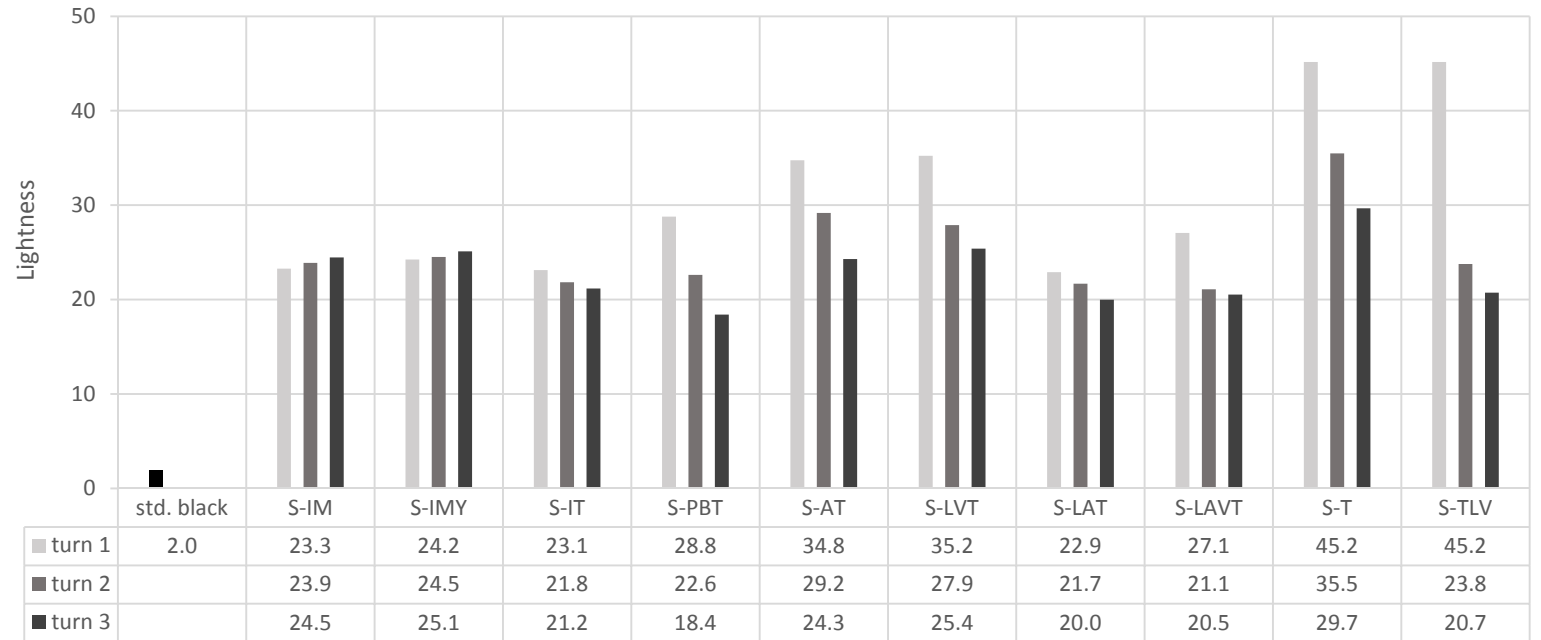


Figure 15. Effect of repeated dyeing on CIE L* values of silk fabrics.

면직물에서는 염색횟수가 증가할수록 L*값이 감소하는 경향이 전체적으로 고르게 나타났다. 값의 감소 현상은 대부분의 경우 1-2 단계 사이에서 크게 나타났으며, 2-3 단계 사이의 변화는 이에 비해 적게 나타났다. 따라서 본 실험에서의 결과물보다 낮은 L*값의 검은색을 목표로 할 경우 이들 염색법은 재료의 처방을 늘리는 것이 염색의 횟수를 늘리는 것에 비해 효과적일 것이다. 반대로 2-3 단계에서도 유사한 정도의 감소를 보인 경우, 반복염색에 의해 더 낮은 L*값이 얻어질 여지가 많은 것으로 해석할 수 있다. 또한, 로그우드 ground 와 iron-tannate 염색을 함께 사용한 -LVT, -LAT, -LAVT 샘플은 1 단계에서는 모두 iron-tannate 염색만을 한 -T 샘플과 같거나 더 높은 값을 나타냈으나, 3 단계에서의 값은 크게 감소하는 현상을 나타냄으로써 로그우드의 사용이 L*값의 감소요인으로 효과적임을 알 수 있었다. 3 회 염색 후 가장 낮은 값을 나타낸 것은 -IGT 샘플(15.62) 이었으며, 가장 높은 값을 나타낸 것은 -AT 샘플(21.3)이었으나 다른 식물에 비해서는 전반적으로 고른 분포를 나타냈다(Figure 16).

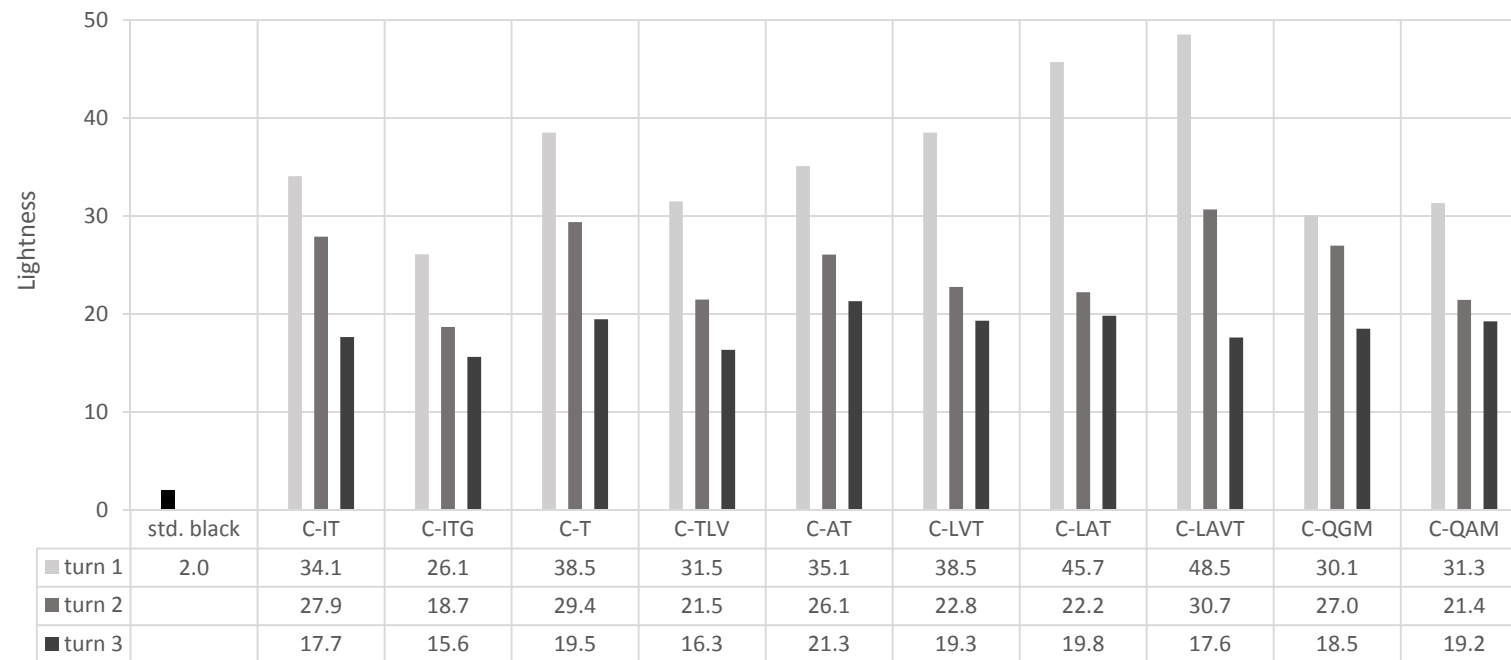


Figure 16. Effect of repeated dyeing on CIE L* values of cotton fabrics.

1.1.2. 색상

CIE a^* (green-red), b^* (blue-yellow) 값의 분석 결과, 양모직물의 a^* , b^* 값은 검은색 염색에 의하여 a 축의 +방향, b 축의 -방향으로 이동하였다(Figure 17). 단, -IMY 샘플에 한하여 a^* 값이 -영역 내에서 나타났으며, 이러한 경향은 반복염색에 의해 심화되어 greenish black 을 나타내었다. 염색한 샘플에 비해 control 의 높은 b^* 값(12.2)을 감안하면 yellowness 가 전반적으로 감소하였으나, iron-tannate 염색만을 적용한 -T 샘플이 - 영역에 분포하는 것과 비교할 때, 인디고 ground 의 사용은 blueness 가 두드러지는 검은색을 나타내며, 오리나무 또는 로그우드의 사용은 yellowness 가 두드러지게 하는 효과가 있음을 알 수 있었다. 이는 Hellot(1789), packer(1830) 등이 로그우드, 또는 로그우드와 오리나무의 사용 및 fawn ground 로 만든 검은색은 blue ground 를 사용하는 경우에 비해 'foxy hue'또는 'purplish', 'reddish'할 수 있으며, 품질이 낮다고 언급한 것을 실증하는 결과였다.

염색한 양모직물에서 가장 두드러진 현상은 인디고 ground 와 다른 ground 의 두 그룹으로 뚜렷하게 구분되는 색상의 분포이다. 인디고 ground 를 사용한 모든 샘플은 b^* 축의 -영역에 분포하였으며, fawn 및 로그우드 ground 를 사용한 샘플은 모두 b^* 축의 + 영역에 분포하였다. 전자의 경우 반복염색에 의해 a^* 축의 -, b^* 축의 + 방향으로 이동하는 경향을 보였고, 후자의 경우에는 오리나무를 이용한 경우 (-AT, -LAT) a^* 값이 +방향으로 이동하여 redness 의 증가를 보였고, verdigris 를 첨가한 경우에는 반대로 0 에 가깝게 수렴하였다. 총 10 개의 샘플 가운데 가장 standard black 에 유사한 값을 보인 것은 -LAT 샘플이었다.

견직물 샘플은 반복염색에 의해 a*축은 +방향, b* 축은 -IMY 를 제외하고 모두 -의 방향으로 이동하였다(Figure 18). -IMY 샘플은 양모에 염색하였을 경우 a*값이 -방향으로 이동하였으나, 견에 염색한 경우 +영역으로 이동하여 차이를 보였다. 그러나 b*값은 모두 +방향으로 소폭 이동하여 반복염색에 의한 yellowness 의 상승은 공통적으로 나타났다. 인디고 ground 의 값(0.38, -21.99)의 값과 비교하면 a*축의 -방향, b 축의 +방향으로 이동함으로써 염색에 의해 blue 에 치우쳐 있던 색상이 yellow 로 상당부분 보완되어 0 에 가까운 값으로 이동하였으며, greenish 한 색상이 된 것을 알 수 있었다. 그러나 control(-0.18, 1.63)에 비해 yellowness 가 소폭 상승한 것은 (b*=2.03), 동일한 처방으로 염색할 경우 yellowwood 의 견에 대한 염색성이 양모에 대한 염색성 보다 더 좋았기 때문에 비롯된 현상으로 생각할 수 있다. 따라서 견직물의 검은색 염색에서 blue, red, yellow 를 모두 사용하는 감산혼합법을 적용할 경우, 본 실험에서의 처방보다 yellow 를 적게 하는 것이 보다 standard black 에 가까운 결과를 얻기에 효과적일 것이다.

그 외의 모든 샘플은 염색 조합에 관계 없이 3 단계 염색 이후에는 a*=0-4, b*=0-(-6) 사이에 분포하였다. 반복염색에 의한 색상의 변화가 가장 크게 나타난 것은 프러시안 블루 ground 를 사용한 -PBT 샘플로, redness 와 yellowness 가 큰 폭으로 상승하였다. iron-tannate 염색만을 한 -T 에서는 b*축 방향에서만 유의한 변화가 나타난 것과 비교하여 볼 때, 프러시안 블루 ground 를 사용할 경우, 현재의 처방으로는 최소 3 회의 반복이 standard black 에 가까운 결과를 얻는 데에 효과적인 방법인 것을 알 수 있었다. 또한, 대부분의 샘플은 a*값에 유의한 변화가 없거나 -방향으로

소폭 이동하는 경향을 나타낸 데 비해, fawn ground(-AT)샘플은 반복염색에 의해 +방향으로 이동하여 redness 의 증가를 보였다. 그러나 오리나무를 로그우드와 함께 사용하였을 경우, 다른 샘플들과 마찬가지로 유의한 변화가 나타나지 않았으므로 오리나무의 첨가가 로그우드 ground 사용시 redness 의 보정에 효과적인 것을 알 수 있었다. 또한 verdigris 를 첨가한 -TLV, -LVT, -LAVT 샘플은 -AT 와 -LAT 샘플에 비해 낮은 b*값을 나타냄으로써, blueness 가 더 강한 검은색을 만드는 것을 알 수 있었다.

면직물의 경우, 대부분의 샘플이 a*축의 +, b*축의 - 영역에 분포하는 것으로 나타났다 (Figure 19). 인디고 ground 를 사용한 -IT, ITG 샘플은 반복염색에 의해 blueness 가 감소하고 redness 가 증가하였다. Fawn ground 의 경우 a*축의 -, b*축의 + 방향으로 사선으로 이동함으로써 greenish 한 검은색이 얻어졌음을 알 수 있었다. 로그우드 ground 를 사용한 경우, b*축 +방향, a*축의 -방향을 향하여 이동하는 경향이 나타났으며, 그 가운데 오리나무를 첨가한 조합은 2 회 염색 후에는 색에서 redness 가 소폭 증가하였다가 3 회 염색 후에는 다시 감소하였다. -QAM, -QGM 샘플에서도 1,3 단계의 이동방향이 같고 2 단계의 값은 a*축 방향으로 일시적으로 반대쪽으로 치우치는 shift 현상을 관찰 할 수 있었으나, 그 정확한 원인에 대해서는 파악하기 어려웠다. 또한 같은 조합이지만 적용 순서가 달랐던 -TLV 와 -LVT 샘플은 염색이 거듭될수록 유사한 색상이 되는 경향이 나타났으나, L*값은 전자의 경우가 전반적으로 더 낮게 나타났다. 따라서 이 조합의 염색은 iron-tannate 처리를 먼저 한 뒤

로그우드에 verdigris 를 첨가하여 염색하는 것이 더 효과적임을 알 수 있었다.

Iron-tannate 염색한 -G 샘플은 a^* 값에서만 유의한 변화를 보였으며, 3 회 염색 후의 값은 다른 ground 를 사용한 샘플과 비교하여 redness 가 더 강하게 나타났다. 이와 유사한 경향을 보인 것은 iron liquor(iron acetate)로 선 매염하고 로그우드, 꼭두서니 등으로 중복 염색한 -QLAM 과 -QLGM 샘플이었는데, gall 을 첨가한 후자의 a^* 값이 더 크게 나타난 것으로 미루어 이는 iron-tannate 염색 뿐만 아니라 꼭두서니의 영향에 의한 것으로 생각된다. 최종결과물의 색은 -AT 샘플을 제외하고는 모두 $a^* = 1.5-3$, $b^* = 0-(-8)$ 영역 안에 분포하고 있어 전반적으로 보라색을 띤 검은색을 나타내고 있는 것을 알 수 있었다.

1.1.3. 색차

CIE $L^*a^*b^*$ 의 3 자극치에 의한 색상변화의 총 합인 ΔE^*ab 값의 변화를 살펴보았다. 이는 Lightness 또는 색상변화의 양을 종합하여 target 인 standard black 과 비교하여 얼마나 차이가 있는지를 보여주는 자료이다.

양모직물에서는 인디고 ground 를 사용한 샘플의 경우에는 반복염색에 의한 유의한 변화는 관찰되지 않았다. 특히 감산혼합방식은 반복염색에 따른 차이가 미미하였고, 이에 비해 인디고 ground 와 로그우드를 이용한 중복염색을 함께 적용한 샘플에서는 반복염색에 의한 Δ 값의 감소가 소극적으로 나타났다. 최종 결과값의 분포로 보아, 인디고 ground 를 사용하는 것이 보다 standard black 에 가까운 검은색을 나타내었으며, Fawn 및 로그우드의 사용은 이에 비해 효과적이지 않았다. 그러나 변·퇴색이 많이 진행되어 갈색을 띠게 된 검은색 유물의 보존처리에 적용하는 경우라면 로그우드 ground 를 사용하는 방법을 고려해 볼 수 있다. 또한, 로그우드 ground 를 사용할 경우, verdigris 를 첨가하면 반복염색에 의한 효과가 더 좋아지며, 오리나무와 verdigris 를 함께 사용하는 경우보다 verdigris 만을 첨가하는 경우에 색상변화의 폭이 더 컸다(Figure 20). 만약 심색의 발색이 목적일 경우, 로그우드 ground 를 이용한 염색은 packer(1830)의 지침⁴⁶과 같이 염색의 횟수를 더 늘리거나, 오리나무 외에 yellowness 를 효과적으로 감소시킬 수 있는 다른 색상의

⁴⁶ “Blue ground 를 생략 할 경우, logwood 를 이용한 염색은 2 번 반복하는 것이 좋다” (Packer, 1830, p. 94)

염재를 적용해 볼 수 있다. 그러나 18-19 세기의 염색에서 검은색에 로그우드나 fawn ground 를 사용한 근본적 이유가 비용절감에 있었고, 현재에는 목적에 맞는 염색법을 선택적으로 적용하는 것이 가능하다는 점을 감안하면, 가급적 다양한 재료에 의한 결과를 참고 자료로 활용하는 것에 의의를 둘 수 있다.

견직물의 ΔE^*ab 값을 비교한 결과, 감산혼합에 의한 샘플에서는 양모직물에서와 마찬가지로 거의 변화가 없거나 단계를 거듭할수록 소폭 상승하는 경향이 나타나 반복염색이 효과적이지 않음을 다시 한 번 확인할 수 있었다. 따라서 이들 조합은 한 번에 진하게 염색하여 색을 밝게 하는 매염제의 사용을 가급적 줄이고, 특히 -IMY 샘플의 경우 반복염색에 의해 yellowness 와 greenness 가 상승하므로 노란색 염재의 처방을 줄이는 것도 고려할 수 있다. 그 외의 모든 샘플에서는 염색을 반복할수록 standard black 과의 차이가 감소하는 경향이 뚜렷하게 나타나 반복염색이 효과적임을 나타냈다. 따라서 견의 검은색 염색에서는 iron-tannate 조합을 사용하는 염색법은 원하는 색상이 얻어질 때까지 염색을 반복할 수 있다. 최종 결과물의 분포를 살펴보면, 양모직물의 경우와는 달리 로그우드 ground 가 인디고 ground 에 못지 않은 낮은 값을 나타냄으로써 검은색의 염색에 효과적으로 작용한 것을 알 수 있으며, 색상의 수정을 위해 사용하는 부가적 재료로는 오리나무가 verdigris 보다 효과적이었고, a^* , b^* 분포에서는 유사한 값으로 수렴한 -LVT 와 -TLV 샘플의 경우에는 후자가 더 낮은 Δ 값을 나타냄으로써 보다 standard black 에 가까운 검은색을 만드는데 적합한 것을 알 수 있었다 (Figure 21).

면직물의 ΔE^*ab 값은 모든 샘플에서 반복염색에 의해 꾸준히 감소하는 경향을 보였으며, 로그우드 ground 를 이용한 샘플에서 그 정도가 두드러지게 나타났다. 면직물 샘플은 염색 1 단계에서는 다양한 값의 차이를 보였으나, 3 회 반복염색 한 후의 값은 약 16-21 사이에 고르게 분포하는 것으로 나타났으며, 대부분의 경우 2-3 단계 사이의 변화 폭이 1-2 단계에 비하여 둔화되었으므로 최소 2 회 이상의 반복염색이 standard black 에 가까운 검은색을 만들기 위해 필요한 것으로 해석할 수 있다(Figure 22).

이상의 결과로 종합하여 보았을 때, 3 회의 반복염색을 기준으로 iron-tannate 염색만을 이용해 검은색을 만드는 것은 어려우며, 양모직물의 검은색 염색에는 인디고 ground 를, 견 및 면직물의 염색에는 와 로그우드 ground 를 사용하는 것이 검은색을 얻는 데에 효과적이었다. Fawn ground 는 세 종류의 직물 모두에서 다른 조합의 샘플에 비해 검은색의 염색에 효과적이지 않았으며, 특히 양모직물에서는 로그우드 ground 를 사용한 경우 yellowness 가 강하게 나타났는데, 이는 모두 문헌상에 언급된 단점들로 본 실험 결과를 통해서 증명되었다. 전반적으로 검은색의 염색은 양모직물에 인디고 ground 처리를 하거나 면직물에 적용하는 경우에 더 효과적이었으며, 각각의 조합에 따른 색의 분포가 다양하게 나타나 사용 재료에 따라 다양한 검은색으로 염색할 수 있음을 알 수 있었다.

마지막으로 각 단계별 샘플의 색상을 $L^*a^*b^*$ 값에 의한 그래픽으로 구현, Figure 23-25 에 나타내었다.

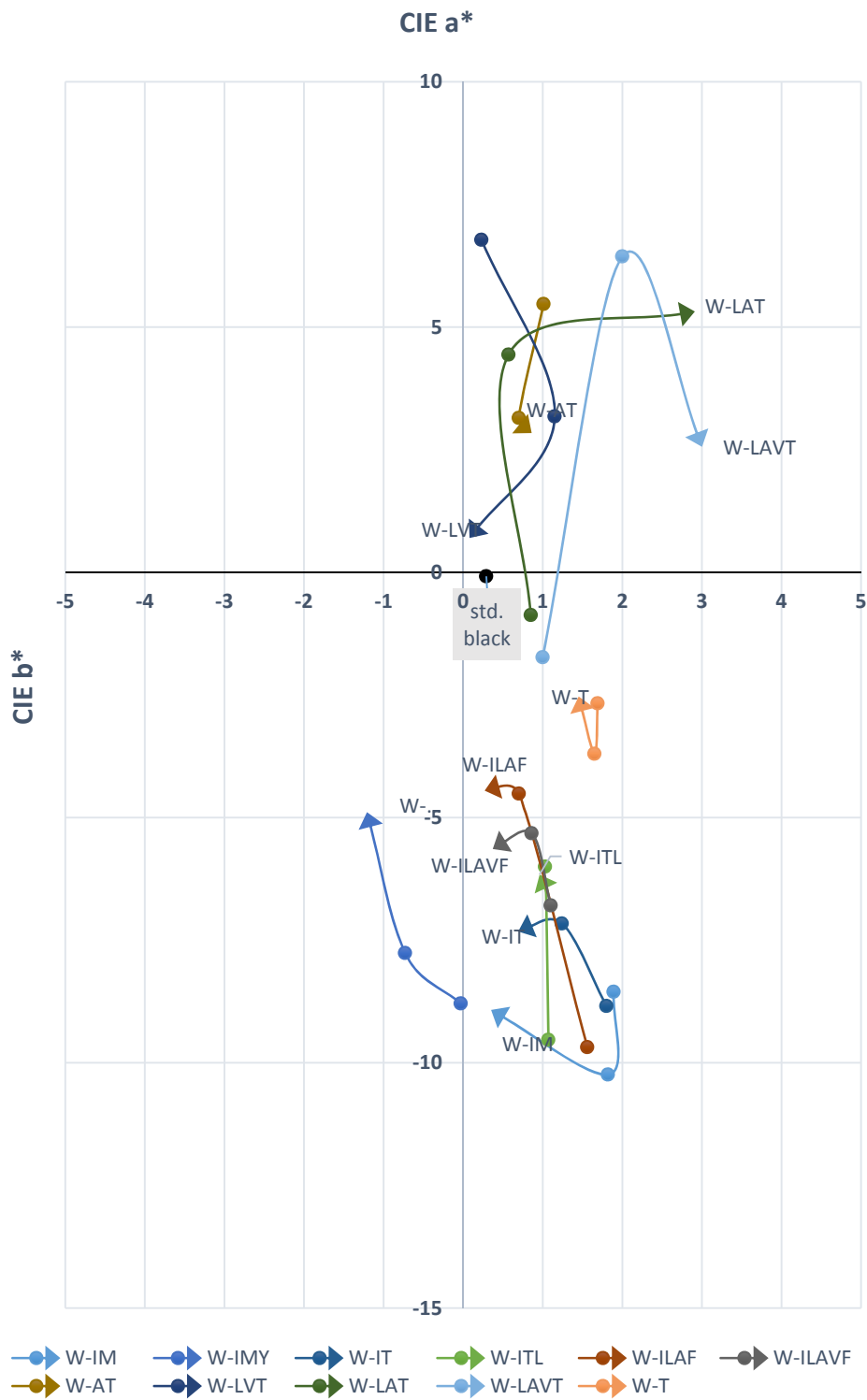


Figure 17. Effect of repeated dyeing on CIE a*, b* values of wool fabrics

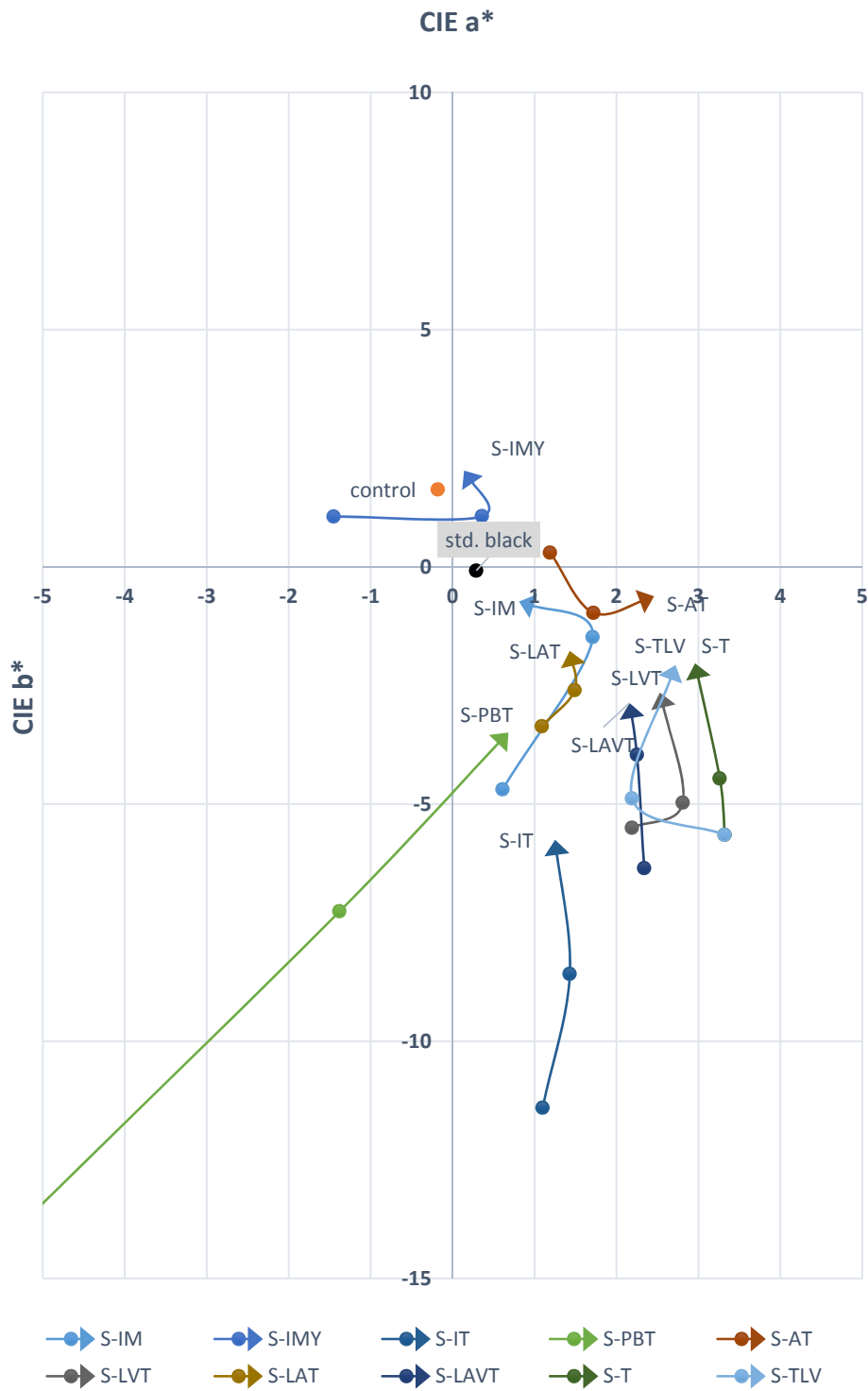


Figure 18. Effect of repeated dyeing on CIE a*, b* values of silk fabrics

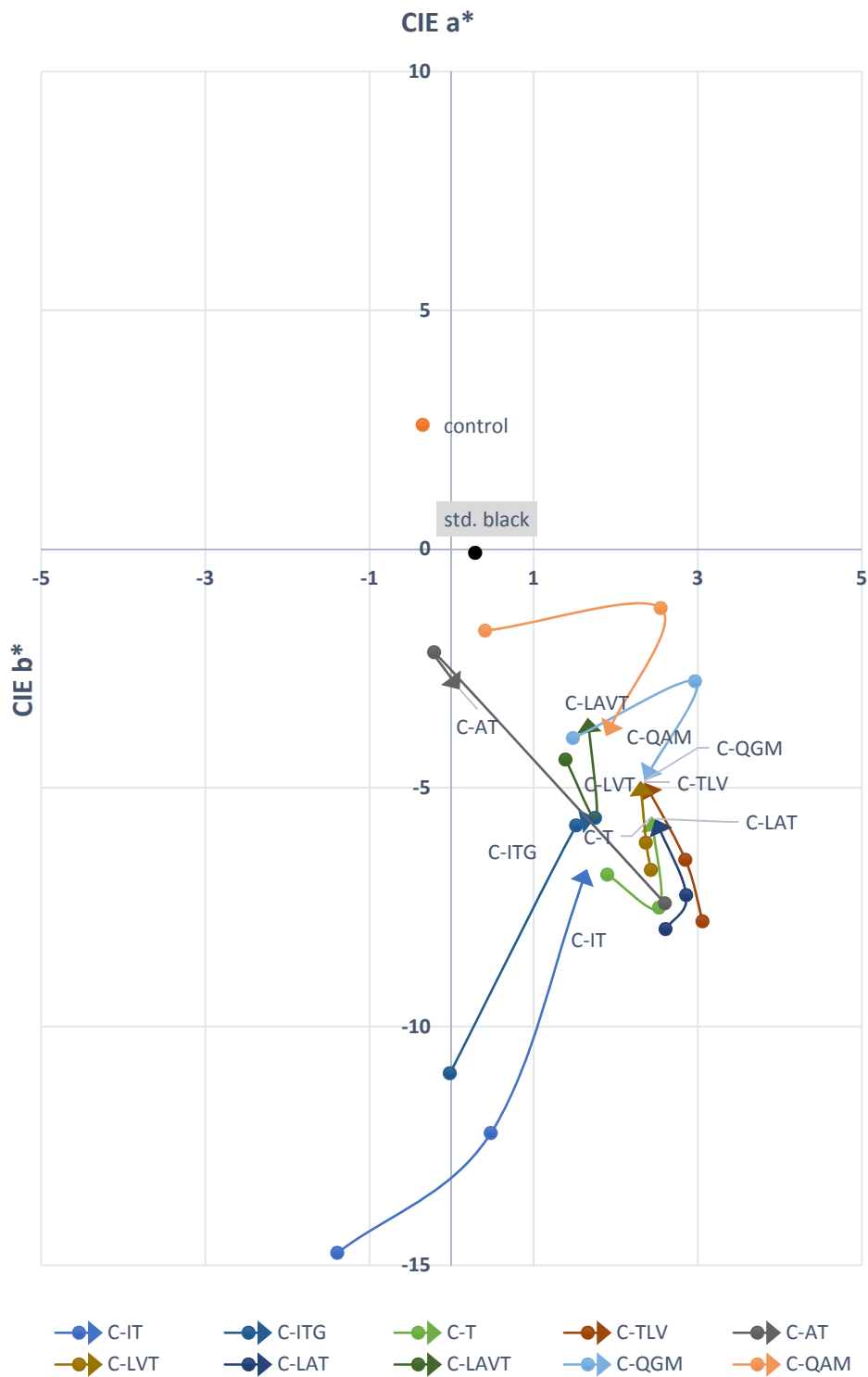


Figure 19. Effect of repeated dyeing on CIE a*, b* values of cotton fabrics

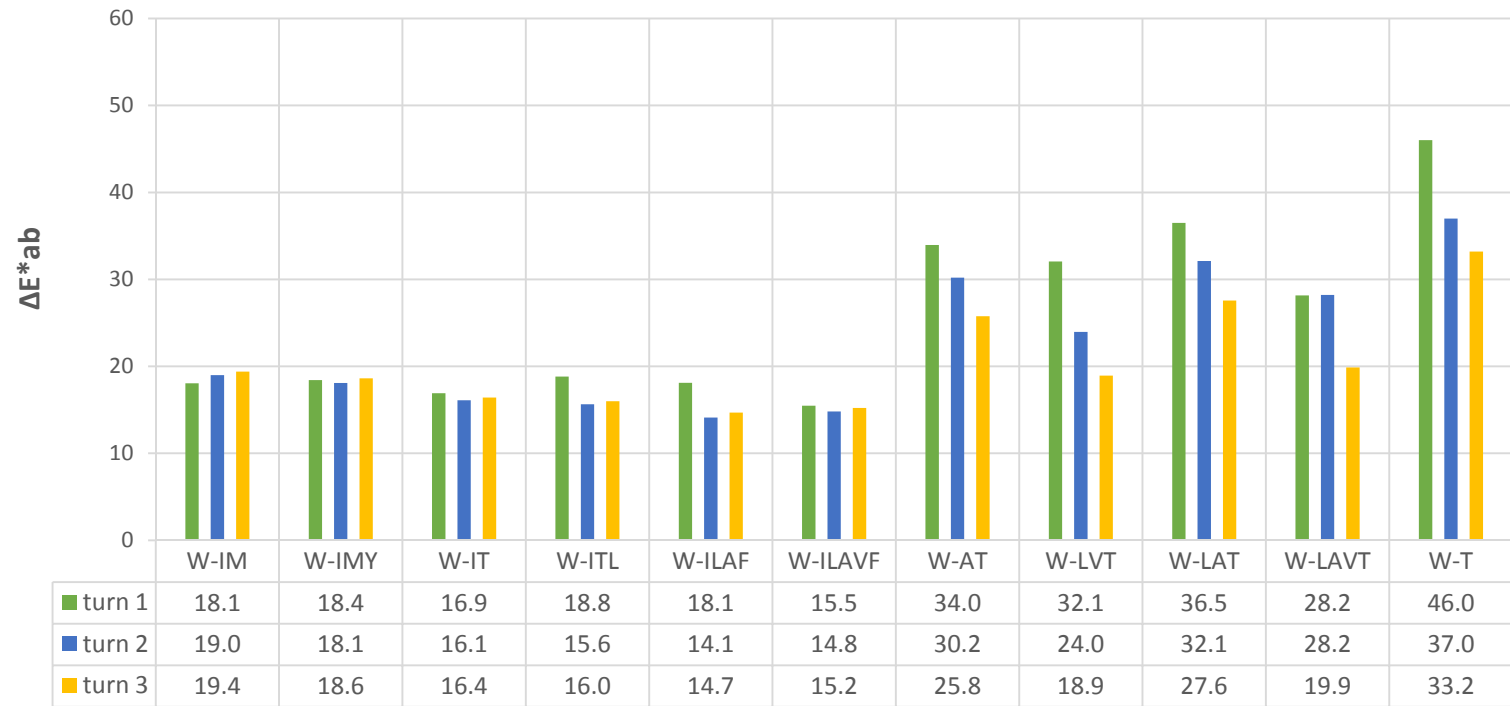


Figure 20. Color differences of wool fabrics against the standard black.

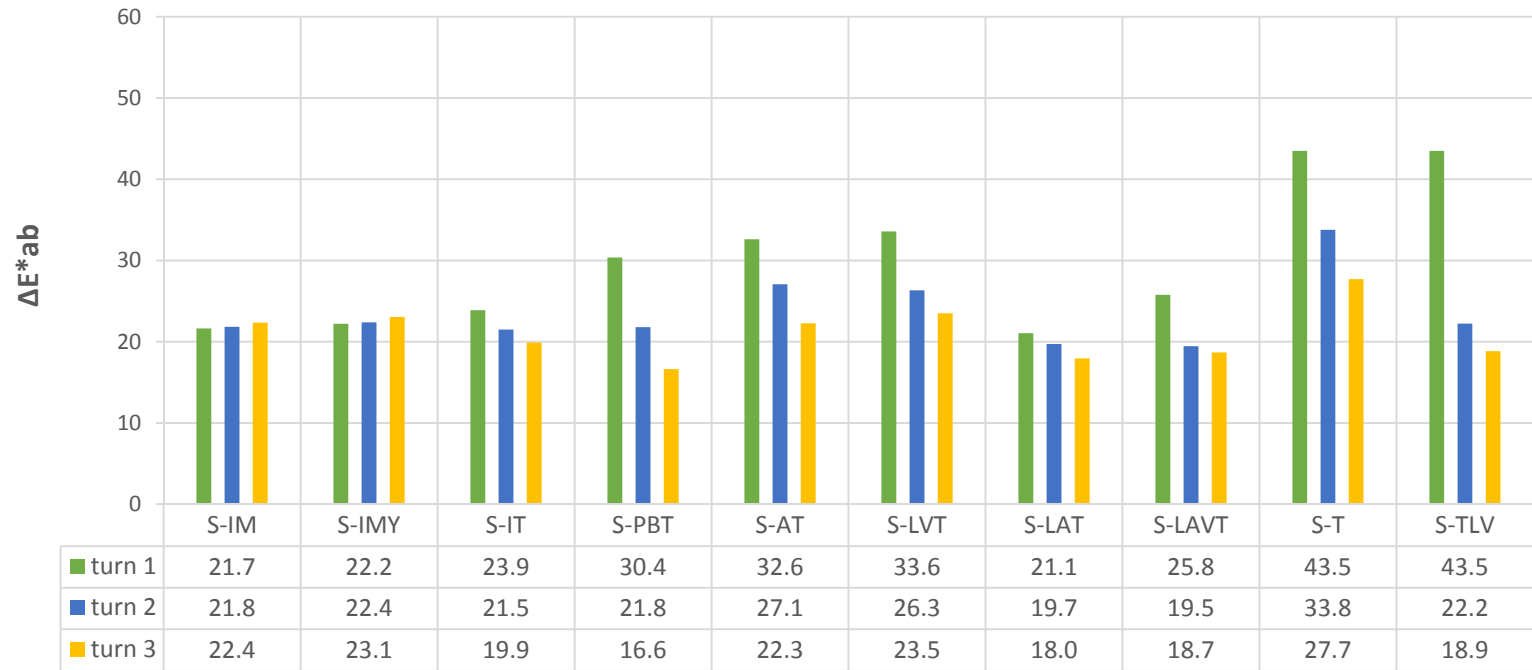


Figure 21. Color differences of silk fabrics against the standard black.

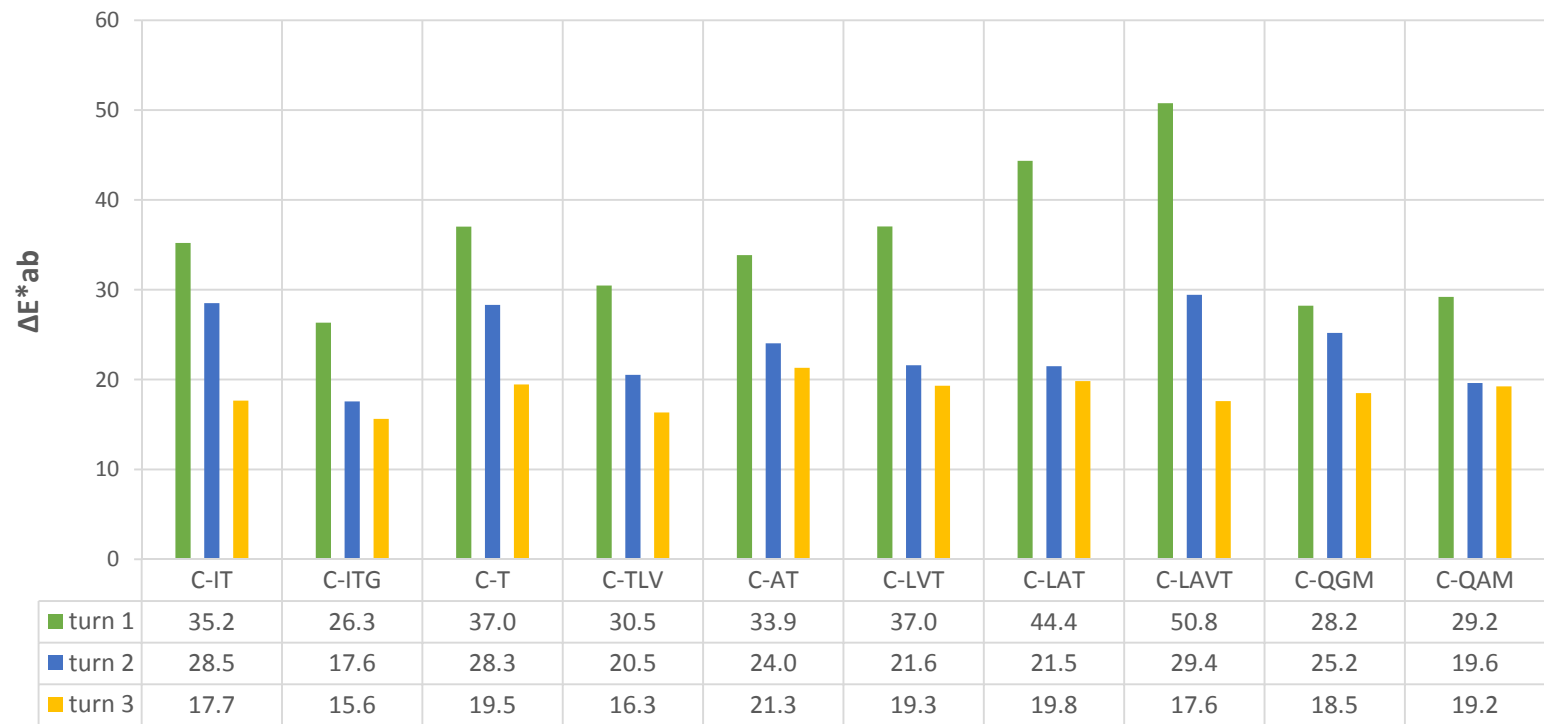


Figure 22. ΔE^*ab analysis of cotton fabrics against the standard black.

Code	Turn 1	Turn 2	Turn 3
W-IM			
W-IMY			
W-IT			
W-ITL			
W-ILAF			
W-ILAVF			
W-AT			
W-LVT			
W-LAT			
W-LAVT			
W-T			

Figure 23. Black-dyed wool fabrics, reproduced in L*a*b* color coordination.

Code	Turn 1	Turn 2	Turn 3
S-IM			
S-IMY			
S-IT			
S-PBT			
S-AT			
S-LVT			
S-LAT			
S-LAVT			
S-T			
S-TLV			

Figure 24. Black-dyed silk fabrics, reproduced in L*a*b* color coordination.

Code	Turn 1	Turn 2	Turn 3
C-IT			
C-ITG			
C-T			
C-TLV			
C-AT			
C-LVT			
C-LAT			
C-LAVT			
C-QLGM			
C-QLAM			

Figure 25. Black-dyed cotton fabrics, reproduced in L*a*b* color coordination.

1.2. 염색성

3 회 염색한 최종 결과물의 total K/S 값을 통하여 염색성을 평가하였다. 양모직물은 인디고 ground 를 사용한 경우가 나머지에 비하여 높은 K/S 값을 나타내었는데, 그 가운데 염색성이 가장 우수한 것은 -ILAF 샘플이었고, 차 순으로 -ILAVF, -IT, -ITL 샘플이 높은 값을 나타내었다 (Figure 26). 이는 ΔE^*ab 값의 분포로 살펴본 검은색의 정도를 나타낸 Figure 20 과도 유사한 경향이다. 감산혼합의 경우 -꼭두서니만으로 염색한 샘플이 yellow wood 를 더한 샘플에 비해 더 높은 값을 보였으며, 로그우드 ground 로 염색할 경우 verdigris 를 첨가하는 것이 염색성의 향상에 유리한 것으로 나타났으며, 오리나무의 첨가는 K/S 값에는 유의한 영향을 주지 않았다.

양모직물의 검은색 염색에서 Ground 및 중복염색, 그리고 추가적인 매염제의 사용은 iron-tannate 단독 염색에 비해 염색성을 향상시켰으며, 인디고 ground 의 사용은 로그우드, fawn ground 에 비하여 훨씬 높은 K/S 값을 나타내었다. 또한, 인디고 ground 위에 중복염색 하였을 때, iron-tannate 조합 보다는 로그우드-철 매염 조합이 더 높은 염색성을 보였다.

전반적으로 K/S 값이 높을수록 standard black 과의 색차 (ΔE^*ab)가 적게 나타나는 경향을 확인함으로써 본 실험에서 사용한 염색 조합이 양모직물의 검은색의 염색에 효과적인 것을 입증할 수 있었다.

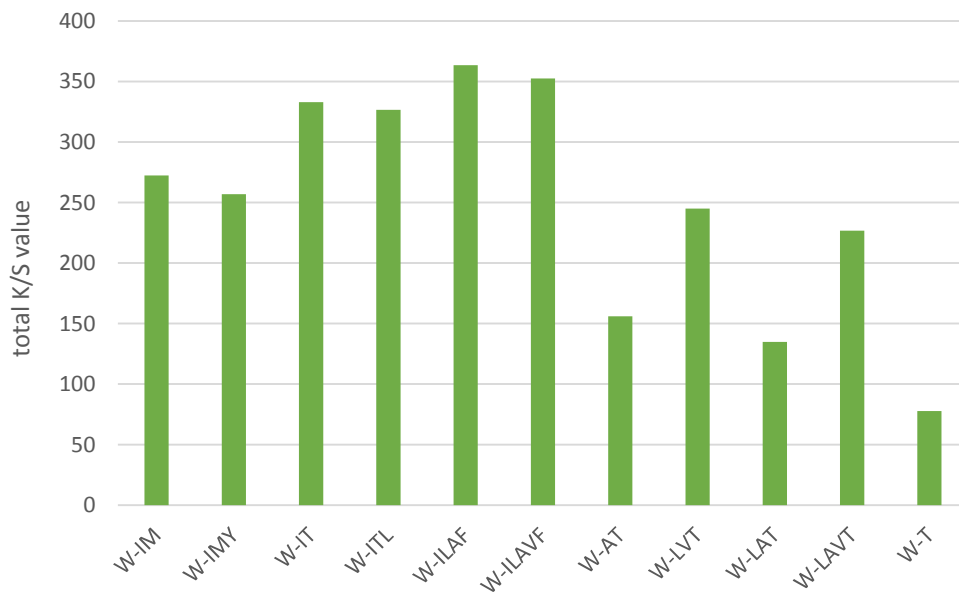


Figure 26. Total K/S values of black-dyed wool fabrics

견직물의 검은색 염색에서도 양모의 경우와 마찬가지로 다양한 조합에 의해 염색한 샘플은 iron-tannate 단독 염색한 샘플에 더 높은 K/S 값을 나타냈다(Figure 27). 분포 경향은 ΔE^*ab 값의 분포(Figure 21)와 유사하였으나, 염색성은 LAT 샘플이 가장 높았다.

양모직물의 검은색 염색과의 가장 큰 차이점은 인디고 뿐만 아니라 로그우드 ground 에서도 높은 K/S 값이 나타난 것이다. 또한, 가장 높은 값을 보인 샘플은 로그우드에 오리나무를 첨가한 -LAT 샘플이었으며, 차 순으로 -PBT, -LAVT, -TLV 샘플이 높은 값을 나타냈으며, 인디고 ground 의 -IT 샘플은 다섯 번째를 기록하였다. 이러한 차이는 동일 조건에서 인디고 ground 를 염색하였을 때 양모직물에 대한 염색성이 더 높게 나타난 것에 기인하며, 따라서 동일 조건에서 염색하였을 때 logwood black 의 염색성은 견직물에서 더 좋은 것으로 해석할 수 있다. 인디고 염색한 샘플의 값이 동일한 조합으로 염색한 양모직물에 비해 모두 낮게 나타난 반면, 로그우드 ground 염색한 샘플은 양모직물에 비해 높은 값을 나타낸 결과가 이를 뒷받침한다. 따라서 견직물의 검은색 염색에는 로그우드가 효과적이었으며, 인디고 ground 를 사용할 경우 염료의 처방을 늘리거나, 염색성을 개선할 수 있는 다른 조건을 강구하는 것이 효율적일 것이다.

로그우드에 verdigris 를 첨가하는 조합은 ground 에 사용할 때 보다 iron-tannate 염색 후에 적용하는 것이 염색성 측면에서 더 효율적인 것을 알 수 있었으며, 양모직물의 로그우드 염색 시에는 verdigris 의 첨가가 염색성 향상에 효과적이었던 반면에, 견직물의 염색에서는

오리나무만을 첨가한 샘플이 더 높은 K/S 을 나타내어 해당 염색 조합이 섬유유의 특성에 따른 차이를 보이는 것을 알 수 있었다.

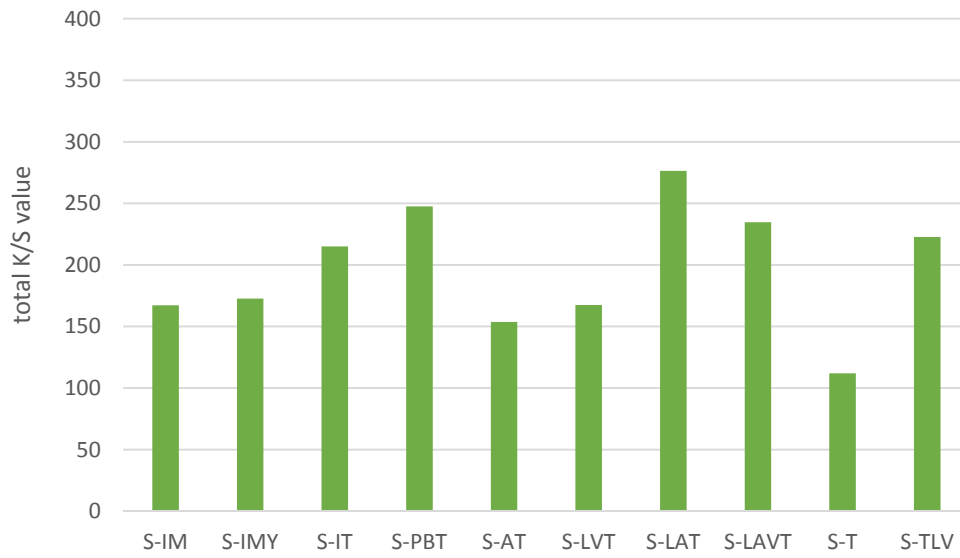


Figure 27. Total K/S values of black-dyed silk fabrics.

면직물의 total K/S 값 분포에서는 양모 및 견직물에 비해 K/S 값의 하한가가 높은 특징을 보였다. 가장 낮은 값을 보인 fawn ground (-AT)샘플의 값은 약 200으로, 양모와 견직물의 -AT 샘플이 약 150을 나타낸 데 비해 현저히 높은 값이다. 또한, 양모와 견직물의 검은색 염색에서 가장 낮은 염색성 및 색상 변화를 보인 iron-tannate 단독 염색한 샘플에서도 양모직물(78), 견직물(112)의 경우에 비해 약 2 배 이상의 현저히 높은 값이 나타내어 이들 조합에 대한 면직물의 염색성이 더 우수함을 시사하였다(Figure 28).

가장 높은 K/S 값을 보인 것은 -ITG 샘플로, -IT 샘플에 비해 값이 크게 증가하여 인디고 ground 에 iron-tannate 로 중복 염색 하는 경우, 사용하고 남은 tannin matter 를 이용해 후 처리를 하는 것이 염색성의 향상에 크게 효과적인 것을 알 수 있었다. 면직물의 검은색 염색에서는 인디고 ground 가 가장 염색성이 좋았으며, 로그우드 ground 도 이와 유사한 결과를 보였다. Iron liquor 로 선 매염한 경우가 그 다음으로 높은 K/S 값을 나타내었으나, 그 차이는 근소하였다.

로그우드 염색의 경우에는 오리나무를 첨가하는 것이 verdigris 만을 첨가하는 경우에 비해 염색성의 향상에 효과적인 것으로 나타났다. 또한, iron liquor 로 선 매염하여 염색하는 경우에도 오리나무의 첨가가 염색성의 향상에 효과적인 것으로 나타났다.

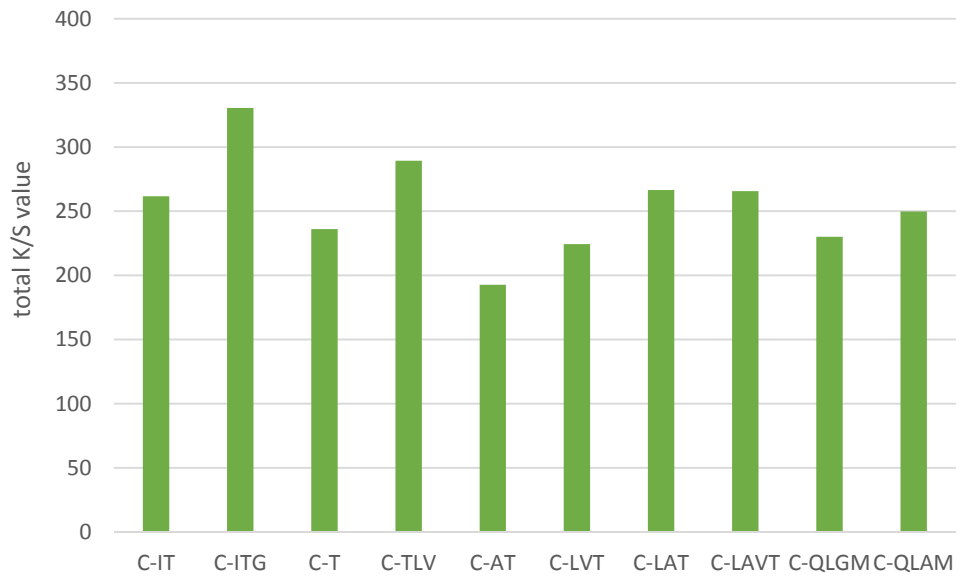


Figure 28. Total K/S values of black-dyed cotton fabrics.

1.3. 유연처리가 색상에 미치는 영향

견직물과 면직물의 염색에서는 문헌자료에 나타난 바에 따라 염색 마지막 단계에서 유연처리를 실시하였다. 처리 후의 값을 SCI+SCE mode 에서 측정하고, 유연처리가 색상에 미치는 영향을 비교하였다.

견직물에서는 유연처리를 통하여 ΔE^*ab 값이 감소, 더 어두운 색상이 되었으며, 따라서 total 값이 상승하는 결과를 나타내었다(Figure 29). a^* , b^* 값에 있어서는 염색의 주 재료에 따라 서로 다른 대각선 방향으로의 이동이 관찰되었다: -IM, -IMY 샘플에서는 yellowness 가 감소하였고 -IMY 의 변화가 더 뚜렷하게 나타났다. 반면 -IG 와 -PBT 샘플에서는 blueness 가 감소하였으며, 로그우드 ground 염색한 경우 오리나무를 첨가한 -LA 및 -LAVG 는 redness 의 감소를, verdigris 만을 첨가한 -LVG 는 blueness 의 감소를 보였다. 그러나 -AG 와 -T 샘플은 처리 후에 redness 가 증가하였는데, 이 두 색상은 처리 이전에는 어두운 보라색에 가까운 색상이었다면 유연처리 후에는 붉은 갈색이 도는 보라색으로 변화하였으며, 이와 같은 색상의 변화는 각 샘플의 Munsell Hue(D65)를 비교해 본 결과 객관적인 결과로 확인할 수 있었다(Figure 30, Table 7).

한편, 면직물에서는 이와는 다르게 대부분의 샘플에서 처리 후에 근소한 차이로 ΔE^*ab 값이 증가하는 현상이 나타났으며, ΔE^*ab 값의 감소와 반비례하는 경향으로 K/S 값의 증가를 보인 것은 -G, -LAT 의 두 종류뿐이었다(Figure 31). 이러한 결과는 표면에 고착되지 않고 남아있던

여분의 염료가 유연처리 과정에서 수세되면서 나타난 것으로 생각되며, 따라서 수세과정을 보완하여 이염을 방지하도록 해야 할 것이다.

a*, b*값을 비교한 결과, -IT 를 제외한 모든 샘플에서 a*축에서는 유의한 변화가 나타나지 않은 반면, b*축 +방향으로의 이동이 일어나 blueness 가 감소하였다. 반면 -IT 샘플은 b*축 에서는 유의한 변화가 없었으나 a*축 -방향으로 이동하여 redness 가 감소한 결과를 나타냈으며, 이상의 변화는 Munsell Hue(D65)에서도 일치하는 결과로 나타났다. 결과적으로 유연처리는 색상을 보완하여 a*, b*값의 분포가 standard black 에 더 가까워지도록 하였다 (Figure 32, Table 7. Effect of softening treatment on Munsell Hue (D65) of black-dyed silk fabrics

Code	PRE	POST	Code	PRE	POST
S-IM	7.9P	6.7P	S-LVT	6.5P	4.7RP
S-IMY	3.8Y	8.9YR	S-LAT	4.9P	5.9P
S-IT	7.5PB	7.9PB	S-LAVT	4.0P	2.4P
S-PBT	7.3PB	8.6PB	S-T	9.9P	8.3RP
S-AT	4.8RP	1.9R	S-TLV	9.5P	0.4RP

Table 8).

따라서, 유연처리를 통해서 중화 및 여분의 염료를 제거하는 수세 효과와 더불어, 염색성이 향상된 것과 같은 효과를 얻을 수

있으며, 색상의 특징이 보완되어 보다 standard black 에 가까운 검은색이 얻어지는 것을 알 수 있었다.

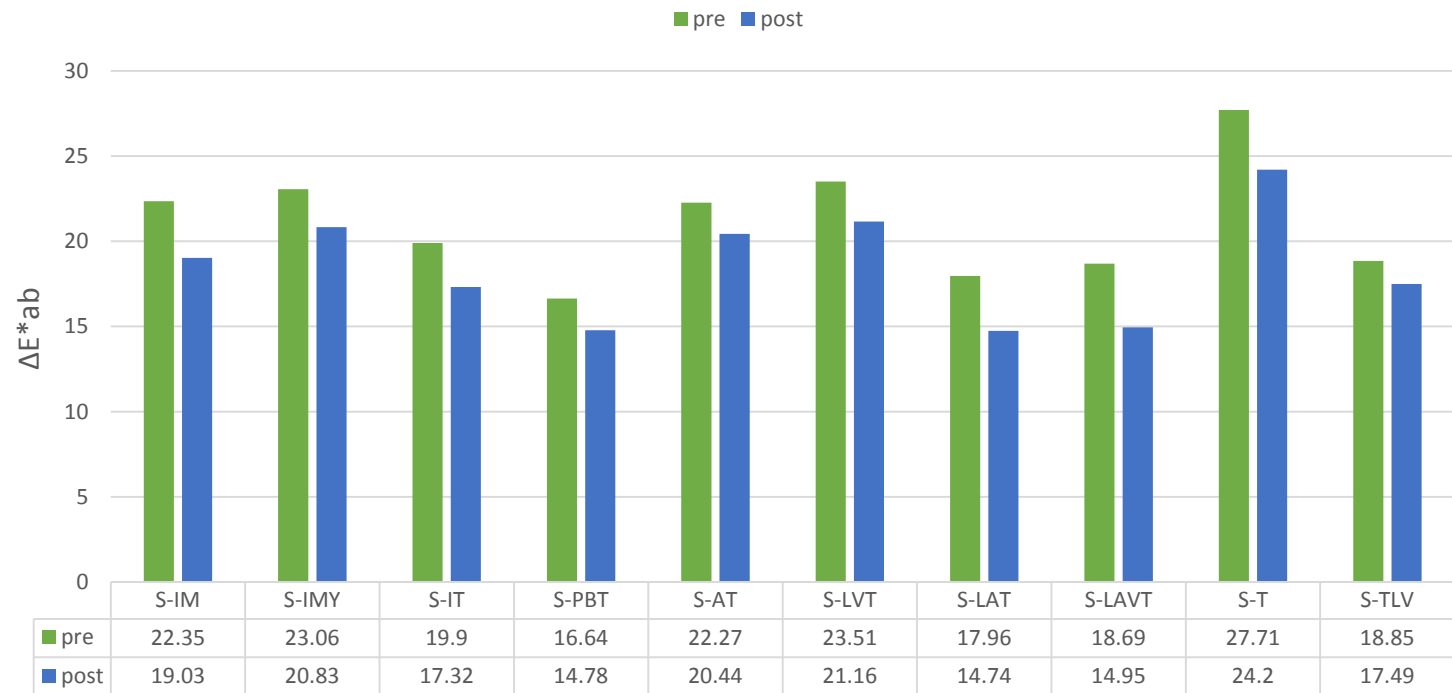


Figure 29. Effect of softening treatment on color difference of silk fabrics

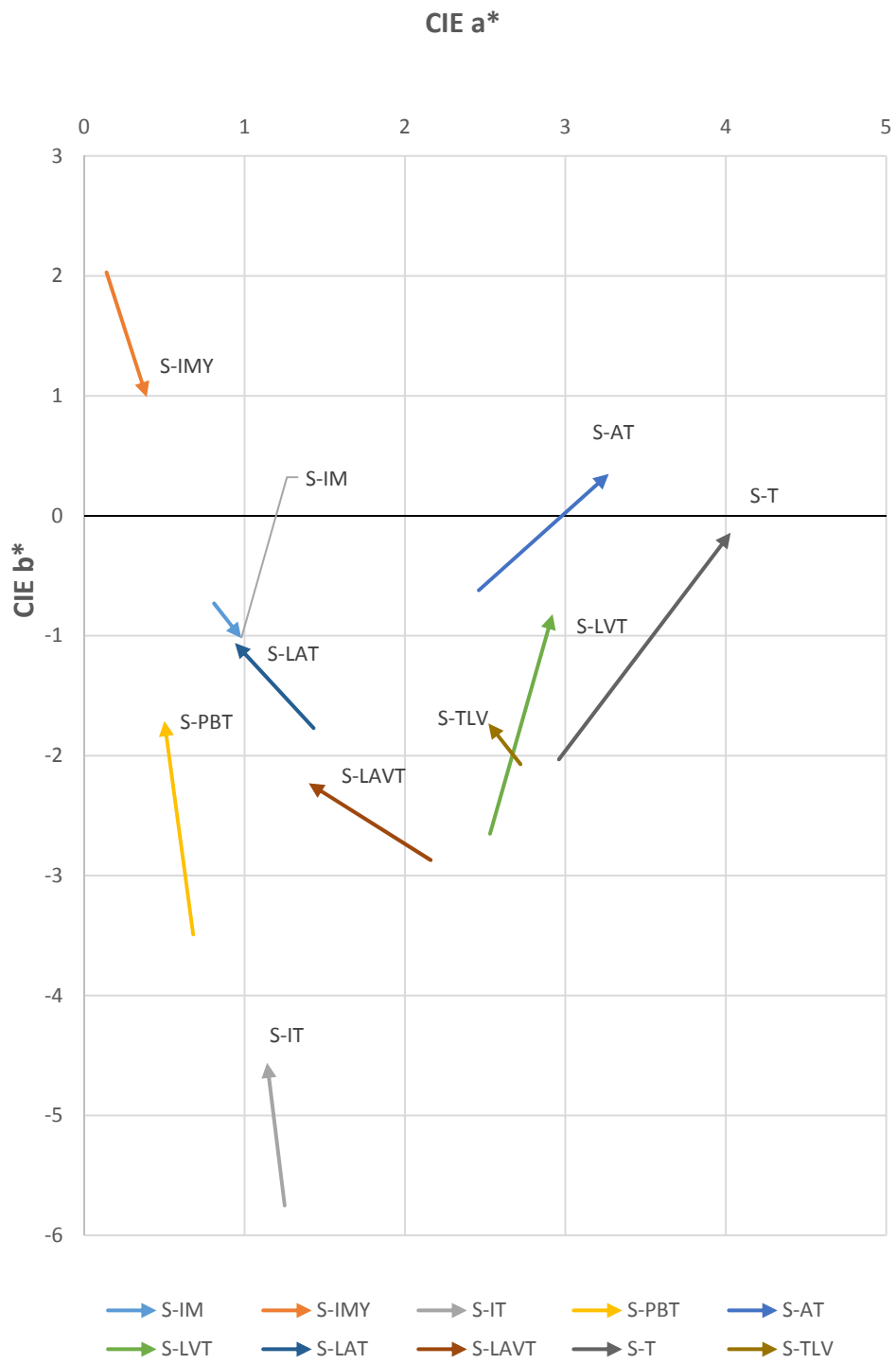


Figure 30. Effect of softening treatment on CIE a*, b* values of black-dyed silk fabrics.

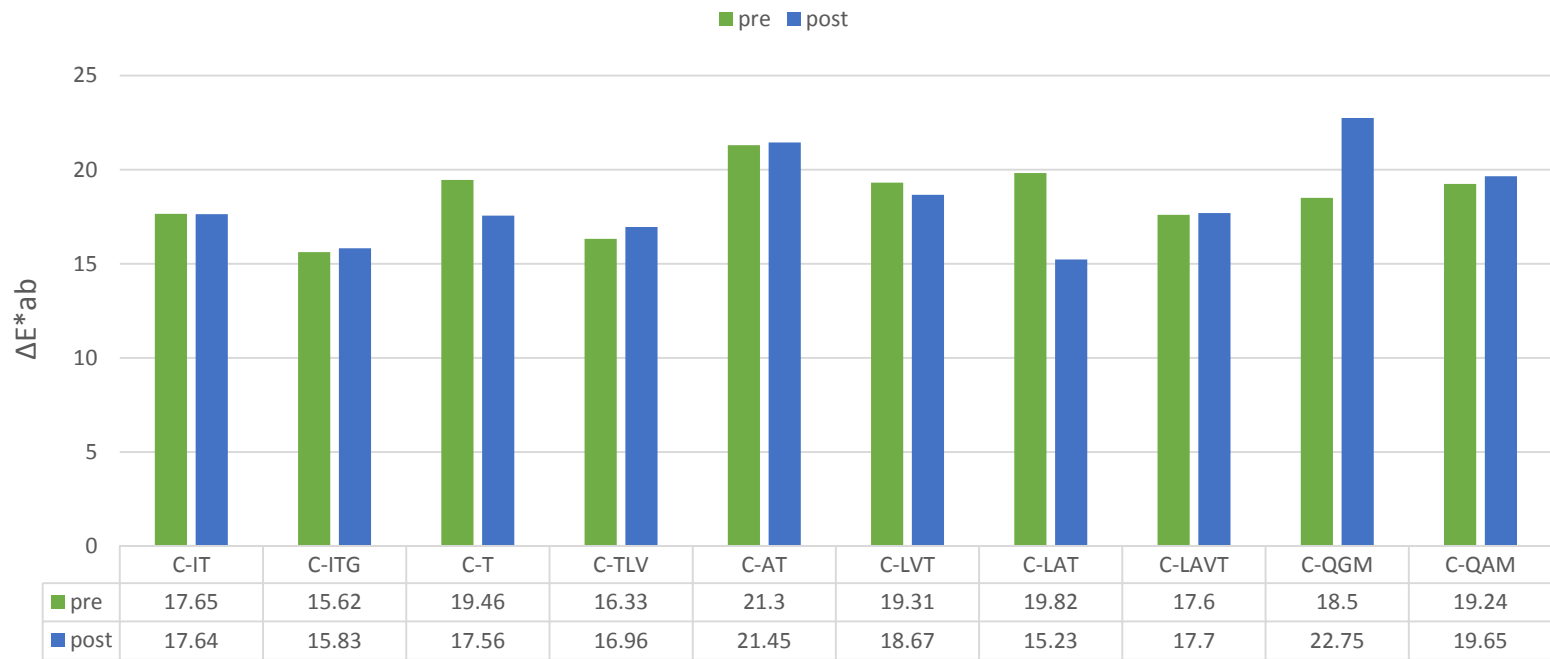


Figure 31. Effect of softening treatment on color difference of cotton fabrics.

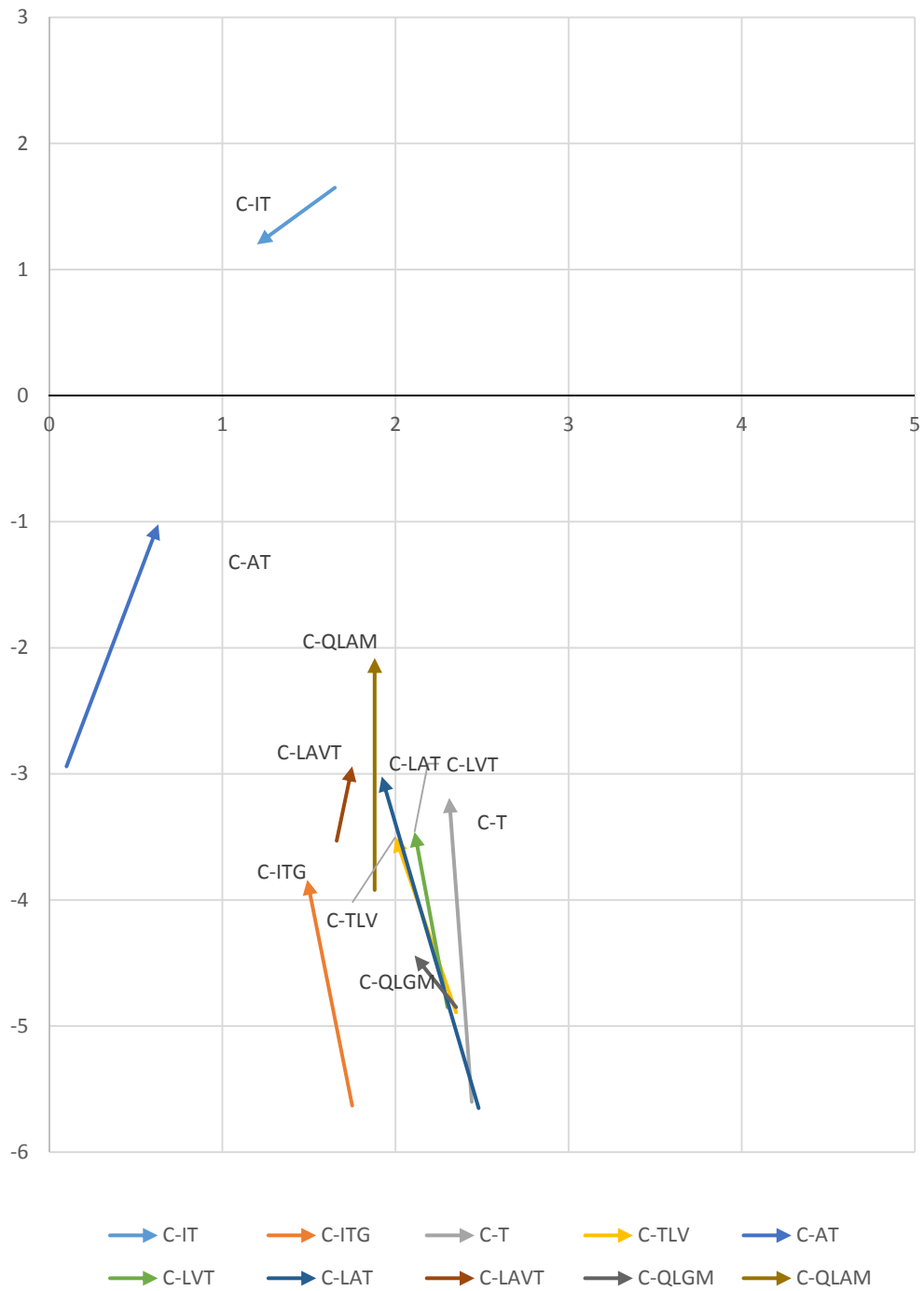


Figure 32. Effect of softening treatment on CIE a*, b* values of black-dyed cotton fabrics

**Table 7. Effect of softening treatment on Munsell Hue (D65) of
black-dyed silk fabrics**

Code	PRE	POST	Code	PRE	POST
S-IM	7.9P	6.7P	S-LVT	6.5P	4.7RP
S-IMY	3.8Y	8.9YR	S-LAT	4.9P	5.9P
S-IT	7.5PB	7.9PB	S-LAVT	4.0P	2.4P
S-PBT	7.3PB	8.6PB	S-T	9.9P	8.3RP
S-AT	4.8RP	1.9R	S-TLV	9.5P	0.4RP

**Table 8. Effect of softening treatment on Munsell Hue (D65) of
black-dyed cotton fabrics**

Code	PRE	POST	Code	PRE	POST
C-IT	7.5PB	7.6PB	C-LVT	0.3P	2.5P
C-ITG	8.2PB	9.3PB	C-LAT	9.9PB	2.5P
C-T	9.9PB	3.9P	C-LAVT	0.5P	2.4P
C-TLV	0.3P	1.9P	C-QLGM	0.5P	0.8P
C-AT	6.2PB	3.8P	C-QLAM	0.7P	6.1P

이상의 결과를 각각의 염색법에 따라 정리하였으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다:

검은색의 염색에서, 반복염색은 대부분의 경우에 명도의 저하, 염색성의 증가, 그리고 색상 변화량의 증가에 효과적이었다. 그러나 알루미눔 매염을 하는 감산혼합법의 염색은 반복염색이 효과적이지 않았으므로, 한 번의 염색에서 진하게 염색하여 매염제의 반복 사용을 피하는 것이 바람직하다.

3회 염색한 샘플을 분석한 결과, L*값이 낮고, total K/S 값이 높으며, 명도와 채도가 0 에 가까운 Standard black 과의 색차(ΔE^*ab)가 작을수록 검은색의 염색이 효과적으로 이루어져 심색성(color intensity)이 좋은 것으로 판단하였다. 인디고 ground 의 사용은 양모, 견, 면직물 모두에서 다른 샘플들에 비해 검은색의 염색에 효과적임을 알 수 있었다. 이러한 경향은 특히 양모직물에서 두드러졌는데, 이는 동일 조건에서 염색했을 때, 인디고에 대한 염색성이 양모에서 가장 높게 나타난 것에 기인하는 결과로 생각된다. 견직물에서는 blue ground(인디고와 프러시안 블루) 및 logwood black, 면직물에서는 logwood black 이 심색성이 높게 나타나 검은색의 염색에 효과적임을 알 수 있었다. 또한 모든 직물에서, fawn ground 의 사용은 인디고 또는 로그우드를 사용한 경우에 비해 심색성이 좋지 않았으며, iron-tannate 단독으로는 부가적 재료를 사용한 경우에 비하여 좋은 결과를 얻기 어려웠다. 단, 면직물에서는 iron-tannate 만으로도 logwood blacks 와 유사한 결과를 얻을 수 있었다. 이는 식물성 섬유인 면이 단백질 섬유인 양모와 견에 비해 iron-tannate 배스의 산성에 영향을 더 많이 받기 때문인 것으로 생각된다.

Blue ground 를 사용한 경우, blue ground+iron-tannate 조합 외에 로그우드, gall, 오리나무 등의 중복염색을 거친 샘플의 심색성이 더 좋았으며, 이는 철 매염 처리를 하지 않고도 색상의 혼합 만으로 심색성이 좋아질 수 있음을 의미한다. 양모의 염색에서는 인디고 염색 후 iron-tannate 염색을 하는 대신 logwood black 을 적용한 W-ILAF, W-ILAVF 가 심색성이 가장 좋게 나타났으며, 견의 염색에서는 프러시안 블루에 iron-tannate 염색을 한 PBT 가 가장 좋은 결과를 보였고, 면의 염색에서는 인디고+ iron-tannate 조합 위에 오배자로 중복염색 한 ITG 가 가장 좋은 결과를 나타내어, 문헌자료에 언급된 바와 같이 blue ground 가 검은색의 염색에 효과적임을 확인할 수 있었다. Blue ground 샘플들의 a*, b*값의 분포를 살펴본 결과, 대부분이 4-4 분면에 머물렀으며, 반복염색에 의해 redness 가 증가하고 blueness 가 감소하면서 standard black 에 가까워지는 것을 알 수 있었으며, a*축의 0-2 사이, b*축의 0-(-8) 사이에 대부분의 좌표가 분포하여 blueness 가 강한 검은색인 것을 알 수 있었다.

한편, 감산혼합에 의한 검은색인 양모 및 견직물의 IM, IMY 샘플은 다른 blue ground 샘플과는 다른 양상을 보였다. 이들 샘플은 인디고의 사용으로 인하여 심색성은 좋게 나타났으나, 색상에 있어서는 a*, b*값의 분포가 W-IMY 는 2-4 분면에, S-IMY 는 3-4 분면에 위치하여 다른 샘플들에 비해 yellowness 가 매우 두드러지는 것을 알 수 있었다. 이는 가장 마지막에 사용된 염료의 색상 때문인 것으로 생각되며, 따라서 황목 염재의 처방을 줄이는 것이 검은색의 발색에 더 효과적일 것으로 생각한다. 반면, IM 샘플은 양모와 견 모두 4-4 분면에 위치하였으며, 견의 경우에 보다 standard black 과 가까운 값을 보였다. 따라서 감산혼합법에 의한

검은색 염색을 효율적으로 활용하고자 할 경우, 삼원색 간의 균형을 조절하여 심색을 얻기 위한 최적의 비율을 파악하는 것이 바람직하다.

Logwood black 의 세 조합에서는 직물에 따른 차이가 뚜렷하게 나타났다. L*값 및 total K/S 값으로 살펴본 결과, 세 조합 모두 견직물에서 가장 좋은 염색성을 보였고, LAT 조합과 LAVT 조합은 면직물에 효과적이었다. 반면, 양모직물에서는 blue ground 에 비해 검은색의 염색에 크게 효과적이지 않은 것으로 나타났는데, verdigris(copper acetate)를 첨가한 LVT, LAVT가 오리나무만을 첨가한 LAT에 비해 염색성이 높았다. a*, b*값의 분포는 다양한 경향으로 나타났는데, 양모직물은 모두 1-4 분면에서 나타난 반면, 견과 면직물은 모두 4-4 분면에 분포하였다. 양모직물은 갈색-검은색을 띠는 것으로 나타났으나, LVT 샘플만은 비교적 standard black 에 근접한 값을 나타내어 양모에 logwood black 을 적용할 경우 verdigris 의 사용이 염색성과 심색성을 높이는 데 효과적임을 시사하였다.

오리나무를 이용한 -AT 샘플은 blue ground 와 logwood black 에 비하여 전반적으로 심색성이 좋지 않았다. 이 조합은 견직물의 염색에 가장 효과적이었으며, 다음은 면직물, 그리고 양모직물 순이었다. 각 직물의 fawn ground 의 L*값(양모 64, 견 68.4, 면 83.4)과 K/S 값(400nm)(2.3, 3.4, 0.7)를 고려하면, 검은색 염색 과정에서 가장 염색 효율이 좋았던 것은 면, 다음이 견, 그리고 양모직물 순서로 나타나는데, 따라서 오리나무를 이용한 fawn ground 의 검은색 염색은 ground 보다는 그 위에 적용되는 iron-tannate 의 염색 효율에 의해 결과물의 심색성이 좌우된다고 볼 수 있다. 동일 조건에서 처리하였을 경우 면과 견의 염색성이 좋고 양모의 염색성이 상대적으로 낮았는데, 이는 염액의 약산성

(pH5.5-6) 때문인 것으로 생각된다. a^* , b^* 값은 fawn ground의 값이 양모 (4.9, 28.5), 견 (4.04, 23.19), 면 (0.98, 14.57)로, 검은색 염색에 의하여 면-견-양모 순으로 0 점에 가깝게 이동한 것을 알 수 있으며, 양모에서는 반복염색에 의해 blueness가 증가하였고, 견은 a^* 축 +방향의 이동만을, 면은 a^* 축 -, b^* 축 + 방향의 이동을 보였으나 최종 색상은 4-4 분면에 머물렀다. 종합적으로, fawn 염색은 짙은 색상을 만들기에는 효과적인 ground의 역할은 하지 못 하는 것으로 나타났으며, 따라서 검은색의 심색성 또한 다른 ground에 비해 낮았다. 이는 왜 이 조합의 검은색이 저급 직물에 사용되었는지(Berthollet & Ure, 1824b, p. 5)를 간접적으로 보여주는 결과이다. 단, 본 실험에서는 다른 조합과의 비교를 원활하게 하기 위하여 다양한 fawn ground의 재료 중 오리나무를 사용하였으나, 많은 문헌에서 walnut peel을 언급하고 있으므로 다른 fawn 색상 염재를 사용한 경우에도 동일한 결과를 나타낸다고 단언하기는 어렵다.

Iron-tannate만으로 염색한 -T 샘플의 경우, 면, 견, 양모의 순서로 효과적이었음을 알 수 있었다. C-T는 W-T에 비해 약 2 배의 높은 명도와 3 배 이상의 total K/S 값을 보였는데, 양모의 경우 iron-tannate만으로 심색을 얻기 어려울 것으로 판단되며, 이러한 차이는 철 매염 배스의 강한 산성(pH 3-4)이 면 섬유에 보다 효과적으로 작용하기 때문으로 생각된다. Iron-tannate 위에 logwood blue 중복지염색을 한 견과 면의 TLV 샘플은 모두 T 샘플에 비해 높은 염색성을 보여 중복지염색이 심색성을 높이는데 효과적임을 알 수 있었다. TLV와 같은 조합이지만 적용 순서가 다른 logwood black의 LVT 샘플과 비교하였을 때, 견과 면 모두에서 TLV 샘플의 심색성이 더 좋은 것으로 나타났다. a^* , b^* 값의 분포는 직물에

관계 없이 -T, -TLV 모두에서 4-4 분면 내에 나타났으며, 반복염색에 의해 blueness 가 소폭 감소하였고 a*축 방향으로는 유의한 변화를 보이지 않았다.

마지막으로, Iron liquor 를 매염제로 사용한 면직물의 두 샘플 C-QGM 과 C-QAM 에서, gall 을 첨가했을 때 보다 오리나무를 첨가한 경우에 심색성이 더 좋은 것으로 나타났다. 두 샘플의 a*, b*값 분포는 매우 유사한 경향으로 나타났으나, C-QAM 이 standard black 에 더 가깝게 나타나 전반적인 측면에서 검은색의 염색에 더 효과적인 조합임을 알 수 있었다.

2. 광 조사에 의한 변화

2.1. 색상 변화

양모, 견, 면직물 모두에서 control 샘플의 변화량을 보정한 값을 그래프로 나타낸 결과, 광 조사 후의 L*값은 섬유의 종류에 관계 없이 대부분의 샘플에서 값 1 내외 정도의 증가를 보였고, 이는 크게 유의한 차이로 보기 어려우므로 주어진 자극에 대하여 안정한 결과로 해석할 수 있다(Figure 33).

양모직물의 a*, b* 값을 Figure 17 과 비교하였을 때, 각각의 샘플은 UV 에 노출되면 반복염색에 의해 이동한 경로를 다시 회귀하는 경향을 보였다(Figure 34). 샘플 중 대부분은 변화의 정도가 미비하여 상대적으로 안정한 결과를 나타낸 반면, 유의한 색상 변화를 나타낸 것은 감산혼합법에 의한 -IM, -IMY, 그리고 -ITL 과 -LAVT 샘플이었는데, -LAVT 와 -IMY 는 4-4 분면 방향으로 대각선 이동하였으며 a*값의 변화가 더 컸으므로 redness 가 증가하였다. 반면, -IM 과 -ITL 은 이와 반대인 2-4 분면 방향의 대각선 이동을 보였고 b*값의 변화가 더 크게 나타나 blueness 가 감소하였다. 그러나 이들 샘플 간의 공통분모를 발견할 수 없었기 때문에, 이러한 결과를 초래한 원인은 파악하기 어려웠다.

반면, 견직물에서는 광 조사에 의한 변화가 일관되게 나타났다. a*값의 변화는 없거나 근소한 차이로 -방향으로 이동하였고, b*값은 평균 약 1 가까이 +방향으로 이동하였다. 이는 광 노화에 의한 황변이 그 원인으로 생각되며, yellowness 의 증가량이 가장 적은 것은 프러시안 블루

ground 의 -PBT, 가장 큰 것은 인디고 ground 에 iron-tannate 중복 염색을 한 -IT 였다. 이 두 샘플은 광 조사 후의 L*값의 변화에서는 -PBT 는 L*값이 1.5 가량 증가한 반면 -IT 는 가장 안정하여 유의한 변화를 보이지 않았는데, 전자의 경우 색상의 변화가 적으나 빛이 바랜 반면, 후자는 색상의 변화만이 일어난 것으로 해석할 수 있다(Figure 35).

면직물에서도 전체적으로 일정한 이동 경향이 관찰되었다. 단, 수직 상승에 가까운 변화를 보인 견직물과는 달리, 면직물 샘플은 수평 이동에 가까운 변화를 보였다: a*값은 -방향으로 이동한 반면, b*값은 -IT 샘플을 제외하고는 소폭 +방향으로 이동하였다. 따라서 redness 와 blueness 가 감소한 것을 알 수 있었다. 단, 인디고 ground 를 사용한 -IG와 -IGT 샘플의 b*값은 유의한 변화를 나타내지 않았다(Figure 36).

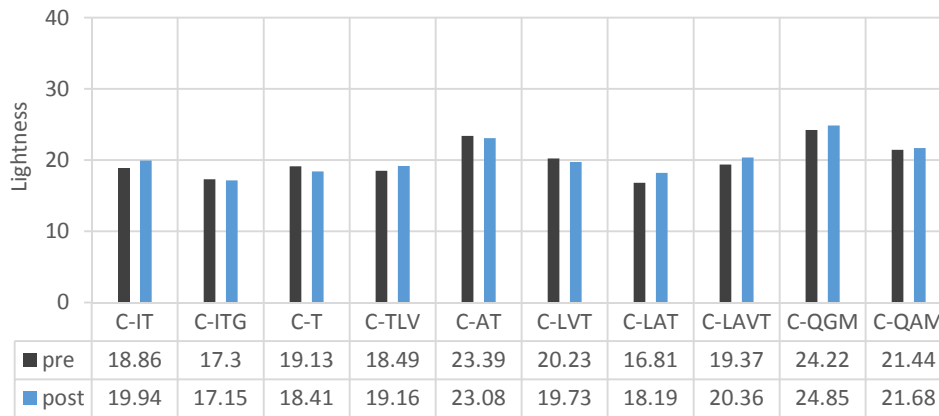
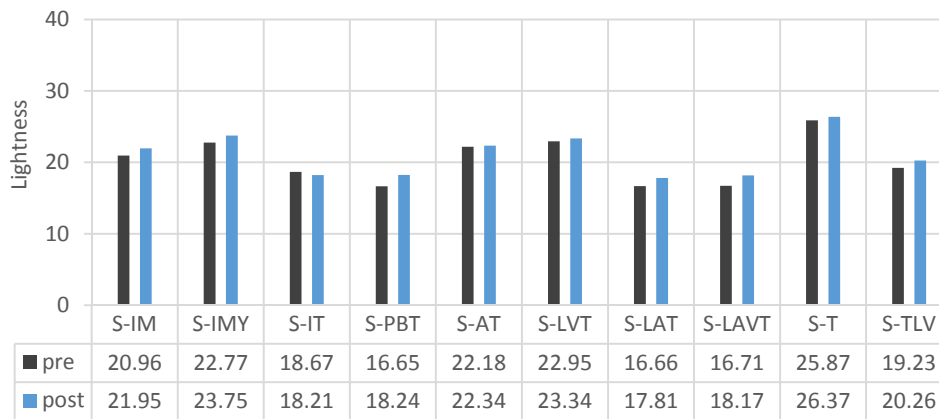
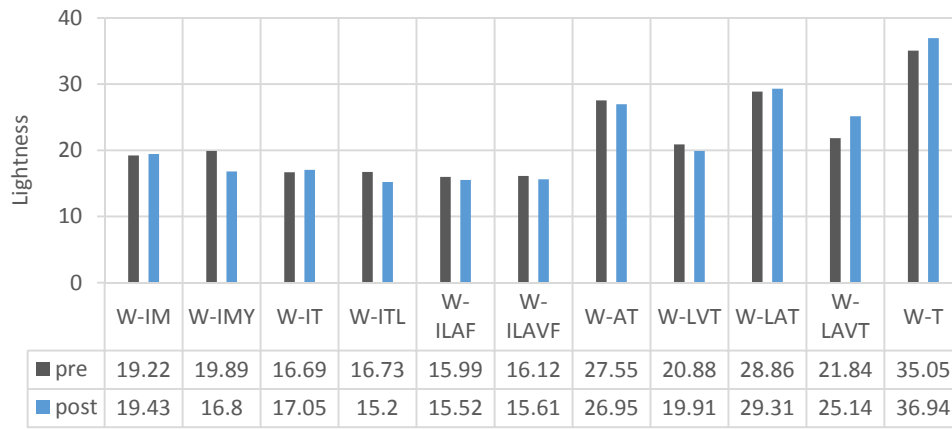


Figure 33. Effect of continuous UV exposure on CIE L* values of black-dyed fabrics.

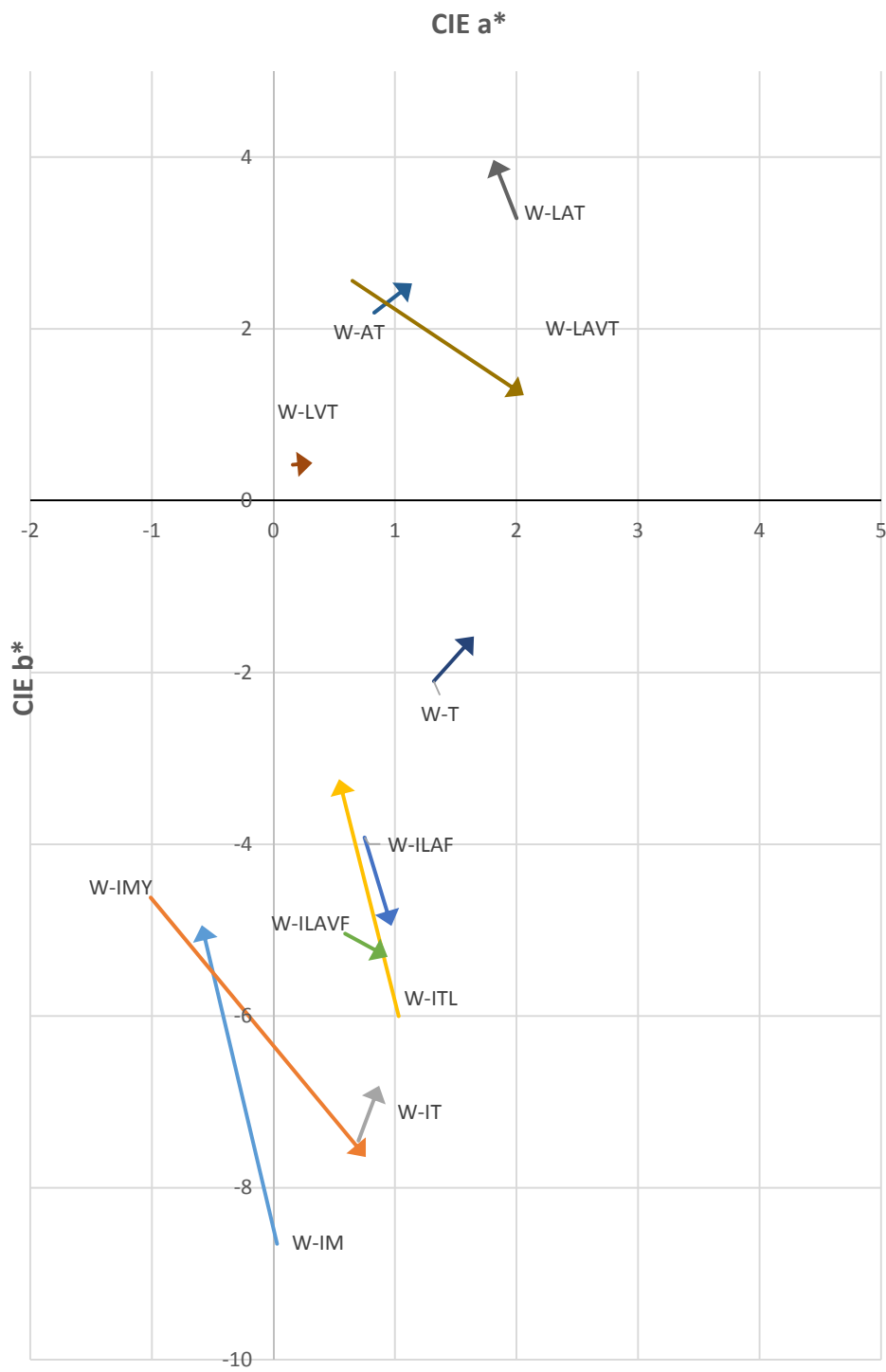


Figure 34. Effect of UV exposure on CIE a*, b* values of black-dyed wool fabrics.

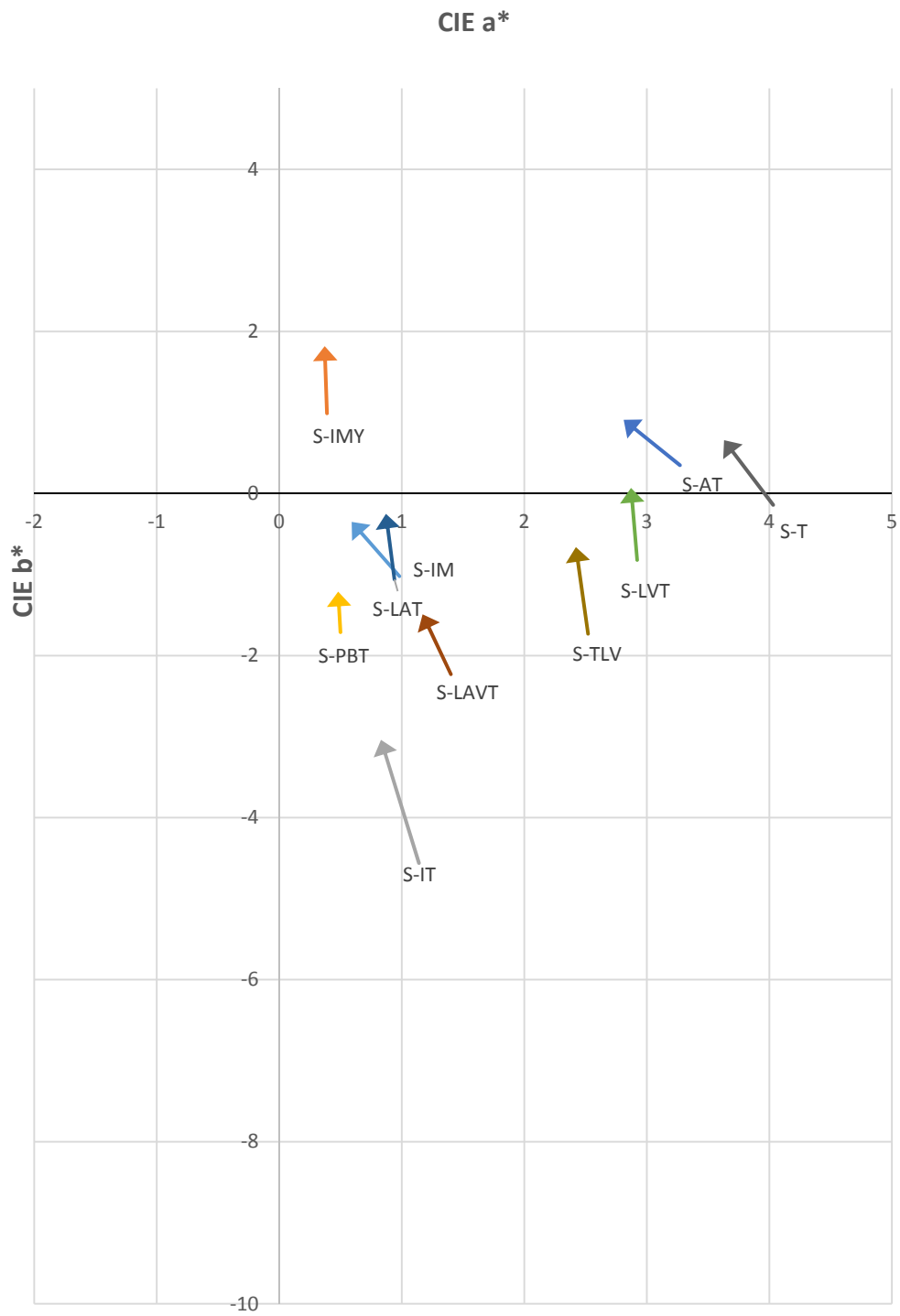


Figure 35. Effect of UV exposure on CIE a*, b* values of black-dyed silk fabrics.

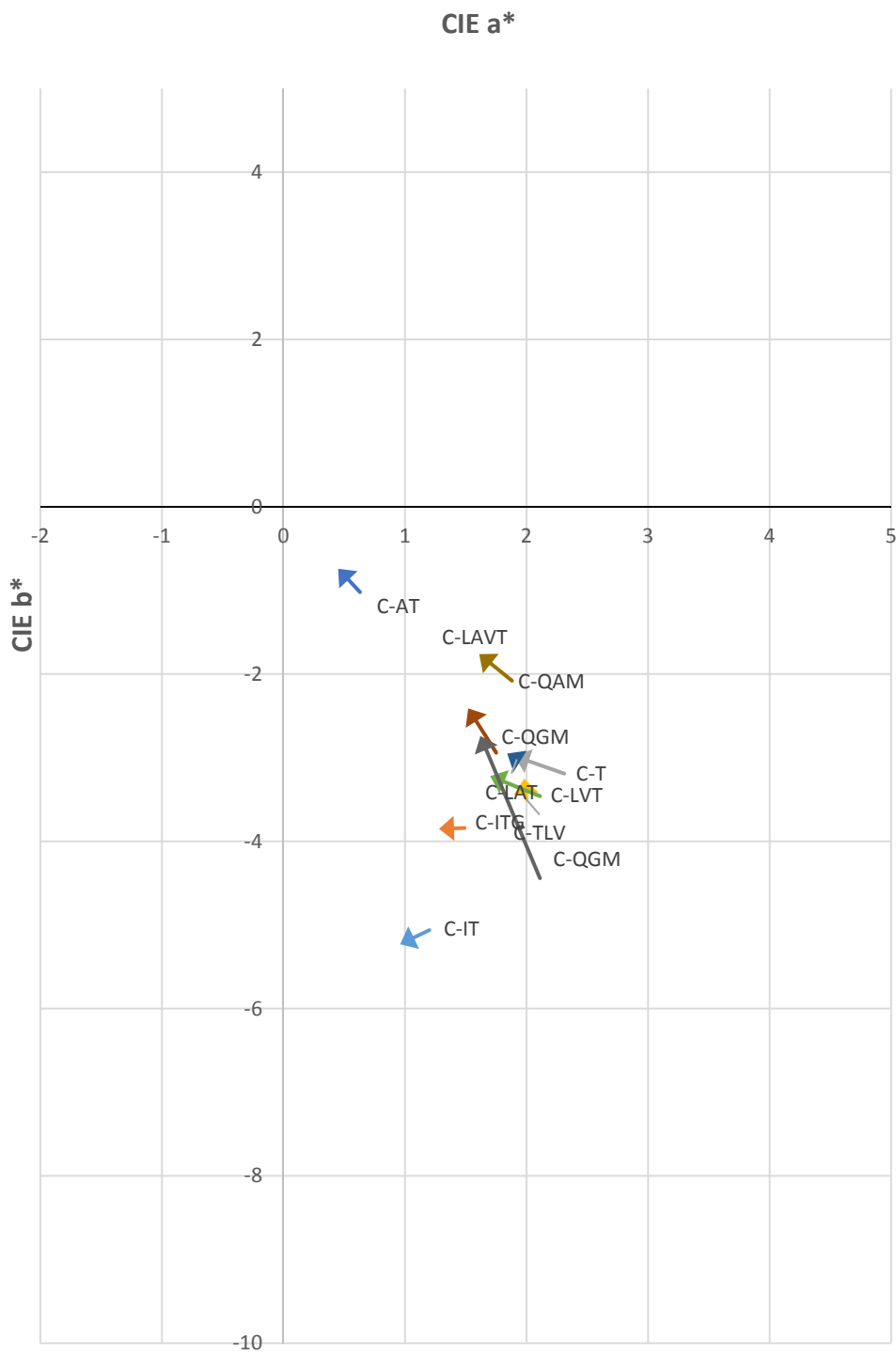


Figure 36. Effect of UV exposure on CIE a*, b* values of black-dyed cotton fabrics.

2.2. 인장강도의 변화

양모직물의 인장강도는 염색과 광 조사에 의해 모두 감소하였으며, 광 조사에 의한 변화가 염색에 의한 변화보다 약간 크게 나타났다. 전체적인 인장강도의 감소율은 인디고 ground 와 로그우드 중복염색, 그리고 철 매염을 한 -ILAF, -ILVF 샘플에서 각각 19%, 18% 로 가장 높았고, 다음으로는 logwood blacks, 그리고 인디고 ground 를 사용한 샘플의 순서로 높았다. 반면 감산혼합에 의한 -IM 과 -IMY 샘플이 각각 8%, 7%로 가장 낮은 감소율을 보여, 철 매염제의 사용이 염색 및 광 조사 과정에서 일어나는 인장강도의 손실에 영향을 주었음을 유추할 수 있었다. 또한, 철 매염한 모든 샘플 가운데, iron-tannate 염색만을 적용한 -T 에 비해 중복염 또는 ground 를 사용한 나머지 샘플의 인장강도 감소율이 높게 나타남으로써, 오리나무나 verdigris 와 같은 다른 재료 또한 직물의 인장강도에 부정적인 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. Logwood blacks, 또는 인디고와 함께 로그우드를 사용한 샘플들의 인장강도 손실은 염색과정 보다는 광 조사 과정에서 크게 일어났는데, 이는 로그우드의 빛에 대한 견뢰도가 인디고에 비해서는 좋지 않기 때문으로 생각할 수 있다.

Table 9).

견직물의 인장강도 변화는 염색 및 광 조사에 모두에 의해 크게 영향을 받았으며, 염색한 샘플에서는 7-16% 사이의 감소를 보였고, 광 조사에 의해서는 6-11%의 감소를 보여 염색에 의한 변화가 약간 더 큰 것으로 나타났다. 전반적으로 샘플간의 편차가 크게 나타나지 않았으나, 로그우드로 염색한 샘플에서 24-25%의 감소가 나타나 가장 많은 인장강도의 손실을 보였으며, 이는 주로 염색과정에 영향을 받은 것으로 나타났다. 상대적으로 가장 안정한 결과를 보인 것은 감산혼합법에 의한 IM, IMY 샘플로 각각 17%, 16%의 감소를 보였는데, 양모의 경우와 마찬가지로 철 매염제의 사용 유무에 따른 결과로 생각된다(Table 10).

면직물의 인장강도 변화는 염색과 광 조사 모두에 의해 유사한 정도로 일어났으며, 결과적으로 11-21%의 인장강도 손실이 일어났다. 전반적으로 모든 샘플에서 인장강도의 변화가 컸으며, logwood blacks 와 인디고 ground 샘플 모두에서 큰 변화가 나타났으나 근소한 차이로 로그우드 염색한 샘플의 인장강도 감소율이 더 높았다. 반면 iron-tannate 또는 fawn ground-iron tannate 염색한 두 샘플이 각각 11%의 감소율만을 나타내며 가장 안정한 결과를 보였다. 이들 샘플은 다른 염색 조합의 샘플에 비해 염색으로 인한 인장강도의 변화가 적게 나타났는데, 이것은 이들 샘플의 염색성이 다른 샘플들에 비해 낮게 나타난 것과 맥락을 같이 하는 결과이다. 한편, Iron liquor 로 매염한 -QGM 과 -QAM 샘플은 각각 12%, 13%의 감소율을 나타내었는데, 이는 유기산인 아세트산이 무기산인 황산에 비하여 산성이 약해 섬유에 손상을 적게 주기 때문에 Iron liquor 로

매염할 경우 iron sulfate 매염한 샘플에 비해 물리적인 손상이 적기 때문인 것으로 해석할 수 있다 (Table 11).

Table 9. Effect of UV exposure on tensile properties of wool fabrics

code		Load at Break (N)	Tensile strain at Break (mm/mm)	Tensile Loss (%)		
				Dyeing	UV	Total
Control	pre	22.33	52%			
	post	22.16	50%		4%	4%
W-IM	pre	21.74	44%			
	post	20.69	38%	3%	5%	8%
W-IMY	pre	21.51	44%			
	post	20.86	39%	4%	3%	7%
W-ITL	pre	21.20	41%			
	post	19.33	37%	5%	9%	14%
W-IT	pre	21.54	45%			
	post	20.17	37%	4%	7%	10%
W-ILAF	pre	20.59	40%			
	post	18.30	35%	8%	11%	19%
W-ILAVF	pre	20.30	40%			
	post	18.48	29%	9%	9%	18%
W-AT	pre	20.99	50%			
	post	19.86	43%	6%	6%	12%
W-LVT	pre	21.76	46%			
	post	19.49	38%	3%	11%	13%
W-LAT	pre	21.42	51%			
	post	18.63	42%	4%	13%	17%
W-LAVT	pre	21.05	43%			
	post	19.36	33%	6%	8%	14%
W-T	pre	21.54	51%			
	post	20.24	47%	4%	6%	10%

Table 10. Effect of UV exposure on tensile properties of silk fabrics

code		Load at Break (N)	Tensile strain at Break (mm/mm)	Tensile Loss (%)		
				Dyeing	UV	Total
Control	pre	77.47	29%			
	post	71.18	23%		8%	8%
S-IM	pre	71.82	20%			
	post	64.04	19%	7%	10%	17%
S-IMY	pre	70.73	19%			
	post	65.36	18%	9%	7%	16%
S-IT	pre	69.29	18%			
	post	60.82	17%	11%	11%	21%
S-PBT	pre	69.58	18%			
	post	64.63	17%	10%	6%	17%
S_AT	pre	68.18	21%			
	post	63.91	19%	12%	6%	18%
S-LVT	pre	65.95	23%			
	post	58.80	18%	15%	9%	24%
S-LAT	pre	64.65	23%			
	post	57.94	18%	17%	9%	25%
S-LAVT	pre	65.21	19%			
	post	58.05	17%	16%	9%	25%
S-T	pre	67.74	21%			
	post	64.10	19%	13%	5%	17%
S-TLV	pre	65.60	18%			
	post	58.03	16%	15%	10%	25%

Table 11. Effect of UV exposure on tensile properties of cotton fabrics

code		Load at Break (N)	Tensile strain at Break (mm/mm)	Tensile Loss (%)		
				Dyeing	uv	Total
Control	pre	55.31	21%			
	post	53.09	19%		4%	4%
C-IT	pre	52.01	18%			
	post	46.59	16%	6%	10%	16%
C-ITG	pre	46.96	16%			
	post	44.69	15%	15%	4%	19%
C-T	pre	52.68	19%			
	post	49.41	19%	5%	6%	11%
C-TLV	pre	51.22	18%			
	post	47.32	15%	7%	7%	14%
C-AT	pre	51.71	17%			
	post	49.43	16%	6%	4%	11%
C-LVT	pre	50.03	17%			
	post	45.98	15%	10%	7%	17%
C-LAT	pre	49.92	16%			
	post	45.34	15%	10%	8%	18%
C-LAVT	pre	49.85	16%			
	post	43.62	16%	10%	11%	21%
C-QGM	pre	52.66	18%			
	post	48.46	17%	5%	8%	12%
C-QAM	pre	52.04	17%			
	post	47.84	16%	6%	8%	13%

양모, 견, 면직물 모두에서 염색과 광 조사로 인한 인장강도의 감소가 나타났으며, 그 전반적인 정도는 견직물, 면직물, 양모직물 순으로 크게 나타났다. 견직물의 인장강도 감소는 염색과 광 조사 모두에 크게 영향을 받아 전반적으로 다른 직물에 비해 크게 일어났으며, 면직물의 경우에는 염색에 의한 변화가, 양모직물의 경우에는 광 조사에 의한 변화가 근소한 차이로 더 크게 나타났다.

양모 및 견직물에서는 철 매염제를 사용하지 않은 감산혼합법 샘플에서 인장강도의 감소율이 가장 적게 나타났으며, 이는 인장강도의 변화에 영향을 미치는 주요 원인이 기존 연구들에서 언급된 바와 같이 철 매염제의 강한 산성에서 비롯된 것임을 시사하는 결과이다. 면직물에서는 염색성이 낮게 나타난 C-T, C-AT 샘플의 감소율이 가장 낮았고, 차 순으로는 iron liquor 매염한 C-QGM, C-QAM 샘플이 낮은 값을 보였다. 이러한 결과 역시, 염색과정에서 철 매염제의 작용이 적었거나 또는 sulfate 대신 acetate 형태를 사용함으로써 산의 영향을 줄였기 때문에 비롯한 결과로 해석된다.

Logwood blacks 는 세 직물 모두에서 인장강도의 감소를 크게 보였으며, 감소율은 견직물, 면직물, 양모직물 순으로 높게 나타났다. logwood blacks 가 K/S 값의 분포가 유사함에도 불구하고 양모직물에 비해 견과 면직물의 염색에 효과적이었던 것으로 미루어, 이러한 현상은 검은색이 발색되는 과정에 필수적인 철의 산화작용이 활발하게 일어날수록 인장강도에 영향을 주는 요인 또한 커졌기 때문에 나타난 결과로 해석할 수 있다.

인디고 ground 샘플들은 logwood blacks 보다는 적은 감소 경향을 보였는데, 양모직물에서 로그우드 중복지색을 한 W-ILAF, W-ILVF 를 제외하고는 모두 인장강도의 손실이 적게 나타났다.

모든 직물에서, 감산혼합의 경우를 제외하고 가장 낮은 감소경향을 보인 것은 Iron-Tannate 만으로 염색한 -T 샘플이었다. Iron-tannate 염색이 직물의 손상을 초래한다는 많은 연구 결과에도 불구하고 이 조합의 샘플이 가장 낮은 감소율을 보인 것은, iron-tannate 염색이 직물의 인장강도 감소에 미치는 영향이 적음을 의미하는 것이 아니라, iron-tannate 외에 다른 염색 과정을 거치지 않았기 때문에 섬유와 철 성분간의 결합을 촉진하는 다른 물질, 즉 타닌 성분이나 haematein의 양이 적어 섬유에 고착된 철 성분의 양 또한 적은 것에서 비롯한 결과로 해석된다. 이는 염색성 평가에서 이들 샘플의 total K/S 값이 가장 낮게 나타난 것과 맥락을 같이 하는 결과이다. 따라서 iron-tannate 염색을 적용하는 조합의 경우, 염색성의 증가는 직물의 손상도 증가와 비례하는 경향이 있다고 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 검은색 또는 짙은 푸른색으로 염색한 직물의 자외선 차단 효과가 최대로 상승한다는 선행연구와도 일치하는 경향이다: 양모와 견, 면은 자외선 차단 효과가 거의 없지만, 짙은 색으로 염색하면 염료 분자가 UV 를 흡수하여 의복 착용자의 피부를 보호하는 효과가 증대된다(Ranjan, 2010). 따라서 검은색 직물은 염색에 의해 UV 에 대한 반응성이 증가하며, 염색 과정에서 이미 산에 의해 손상을 입은 섬유의 물리적 손실은 UV 에 의해 야기된 광노화에 의해 가속화 될 수 있으므로 결국 염색과정에서의 손상이 큰 경우 광조사에 의한 인장강도의 손실 또한 클 것으로 예상할 수 있다.

광 조사에 의한 인장강도의 변화 역시 견직물에서 가장 크게 나타났으며, 염색하지 않은 control 시료의 광 조사에 의한 인장강도의 감소율은 양모, 견, 면에서 각각 4%, 8%, 4%로 나타나, 견직물이 가장 UV 에 취약한 결과를 보였다. 양모직물과 면직물은 감소율에 있어서는 유사한 수준이었으나 절대값의 변화는 면직물에서 훨씬 크게 나타났는데, 이는 동일한 조건에서 30 일간 UV 에 노출시켰을 때 양모와 면이 각각 23%, 34%의 인장강도 손실을 나타내어 양모에 비해 면이 UV 에 취약함을 언급한 Gantz and Sumner (1957)의 연구 결과와도 유사한 결과이다. 빛에 의한 양모섬유의 표백 및 황변 현상은 300nm 이하의 파장에서 가장 효과적이며(Lewis, 1991), 면섬유의 경우 순수한 셀룰로스는 310nm 이상의 파장을 가진 빛은 흡수하지 않지만 (Phillips & Arthur, 1985), 이보다 파장이 짧은 UV 광은 분자쇄절단(chain scission)을 야기하여 섬유의 손상을 초래한다(Schaeffer, 2001). 따라서 양모직물에 비해 면직물의 광 조사에 따른 손상이 크게 나타난 것은, UV 의 파장(3000-400nm) 가운데 300-310nm 의 파장이 셀룰로스의 분해에 효과적으로 작용하였으며, 공기와 습기의 존재 하에서 이러한 과정이 더욱 촉진되었기 때문일 가능성이 있다. 또한, 화학약품 또는 열에 의해 셀룰로스의 산화가 이미 일어난 경우라면 근자외선 및 푸른색 광원을 쉽게 흡수할 수 있으므로(Tylli *et al.*, 1993), 양모직물에 비해 염색에 의한 인장강도의 변화가 큰 면직물에서 결과적으로 더 많은 인장강도의 손실이 나타난 것으로 보인다.

견은 빛에 의해 가수분해와 산화를 겪으며, 이로 인해 단백질의 분자쇄절단이 야기되어 물리적 손실을 입는다 (Solazzo *et al.*, 2012). 견섬유는 모든 섬유 가운데 가장 UV 에 취약한 것으로 알려져 있으며

(Koussoulou, 1999), UV 를 비롯한 저 파장대의 가시광선에 의해서도 섬유의 광노화가 야기될 수 있다 (Harris, 1934). Becker and Tuross (1994)의 연구에서는 견직물을 UV를 포함한 300nm 이상의 파장의 플래시에 노출한 결과 황변 및 인장강도의 감소가 크게 일어났다.

pH 또한 견 섬유의 광 안정성에 크게 영향을 주는 요소이다: Harris (1934), Tímár-Balázsy and Eastop (1998)의 연구에서, pH 6-8 사이에서는 빛에 의한 영향에 더 민감하게 반응하였으며, pH 10 일 때 가장 견뢰한 결과를 보였다. Becker *et al.* (1987)은 견의 염색에서 증량에 사용하는 용액의 산성은 pH 3 정도로 매우 강하며, 따라서 증량 처리된 견이 보다 쉽게 광 노화를 일으키는 것은 산에 의해 손상을 입은 섬유가 광에 더 쉽게 반응하기 때문에 당연한 결과라고 하였다. 견의 검은색 염색 과정에서 증량은 타닌처리 및 철 매염 처리 모두에 의해 이루어지며, 본 실험에서 사용한 타닌 배스의 pH 는 약 4, iron sulfate 배스의 pH 는 약 3 으로 모두 강한 산성이었다. 따라서 견직물에서 염색과 광 조사로 인한 인장강도의 손실이 모두 크게 나타난 것은 염색 과정에서의 산에 의한 작용 및 그로 인한 광 노화에의 반응성이 증가된 결과에 의한 것이다.

이상의 결과를 적용한 염색법에 따라 정리하면 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다:

모든 직물에서 광 조사에 의한 색상 및 염색성의 변화는 유의하게 나타나지 않았으며, 염색법에 따른 특정 경향 또한 드러나지 않았다. 명도와 염색성의 변화는 미미하였으며, 색상에 있어서는 모든 샘플에서 yellowness 의 증가가 소량 일어났으나 육안으로 확인할 수 있는 정도의 변화는 일어나지 않았다.

염색법에 따라 나누어 보면, Blue ground 를 사용한 검은색은 전반적으로 안정하나, S-PBT 의 경우 광 조사에 의해 가장 많은 명도의 증가를 보여 프러시안 블루가 인디고에 비해 상대적으로 빛에 민감한 것을 알 수 있었다. 광 조사 후의 total K/S 값의 감소 역시 S-PBT 샘플에서 가장 컸으며, 다음으로는 -IT 의 면-양모-견직물 순이었다. 그 외에 iron-tannate 와 중복염색을 적용한 샘플에서는 유의한 변화가 나타나지 않았다. Blue ground 의 검은색은 견직물과 면직물의 경우 광 조사 후에 전반적으로 yellowness 가 소폭 증가하는 경향을 보였다. 반면, 양모직물은 반복염색에 의해 진행된 경로를 회귀하는 경향이 나타났다. 다만, W-ITL 만은 회귀하지 않고 redness 가 감소하는 경향을 보였는데, 이는 마지막에 적용한 로그우드 중 철 성분과 결합하지 않고 섬유 표면에 고착된 염료성분이 먼저 변화를 일으키며 나타난 현상으로 생각된다.

IT 조합의 인장강도 감소율은 양모에서 가장 적었고 (14%), 견과 면직물에서는 각각 21%, 16%로 나타났다. S-PBT 의 감소율은 17%로 나타나 프러시안 블루가 인디고에 비해 염색 및 광 조사에 대해 안정한

것으로 나타났다. 인디고 ground 와 iron-tannate 염색을 함께 사용하는 경우, 로그우드나 gall 을 이용한 중복 염색은 염색성을 높이는데 도움이 되지만 이것이 반드시 직물 손상에 더 많은 영향을 주는 것은 아니었다. 양모의 염색에서 인디고 ground 위에 로그우드-철 중복염색을 하는 -ILAF 와 -ILAVF 는 -IT 에 비해 더 많은 인장강도의 감소를 보였다. 이들 샘플은 색상 분석 결과 심색성이 더 좋게 나타났는데, 이점으로 미루어 로그우드로 중복염색 하는 경우 galling 에 비해 철 매염제와 더 원활하게 반응하며, 섬유에 고착된 철 성분의 양이 더 많을수록 산의 작용이 더 활발하게 일어나 결과적으로 더 많은 인장강도의 손실을 초래한 것으로 생각된다. 로그우드나 gall 같은 염료는 그 자체로 발색의 기능을 하는 것이 아니라 철 성분과의 결합으로 검은색 lake 를 생성하는데 목적이 있으므로, 이들 염료와 함께 또는 이후에 다시 철 매염을 거칠 경우 추가적 손상이 예상되므로 안정성을 목표로 할 경우에는 이를 가급적 배제하는 것이 좋다.

감산혼합에 의한 검은색 직물 -IM, IMY 는 UV 에 의한 변화가 가장 적게 나타났으며, 양모직물이 견직물에 비해 더 안정한 결과를 보였고, 2 원색 조합 보다는 3 원색 조합의 색 변화가 적었다. 광 조사에 의한 인장강도의 감소 역시 이와 마찬가지로 견의 -IM, IMY 샘플에서 더 크게 나타났다. a^* , b^* 값의 변화로 살펴본 색상 변화의 추이는 특정한 경향을 보이지 않았으나, 견직물의 경우 두 샘플 모두 유연처리에 의해 진행선상에서 일시 회귀하였다가 다시 $a^* -$, $b^* +$ 방향으로 소폭 이동하여 redness 가 감소하고 yellowness 가 증가한 것을 알 수 있었다. 반면 양모직물에서는 -IM 샘플은 광 조사에 의해 $a^* -$, $b^* +$ 방향으로 이동하여 greenness 와 yellowness 가 증가하였으나, -IMY 샘플은 $a^* +$, $b^* -$ 방향으로

이동하여 redness 의 증가와 blueness 의 증가를 보였다. 이는 가장 위에 염색된 황목의 색이 먼저 영향을 받으면서, 꼭두서니의 색상이 드러나며 나타난 결과로 유추할 수 있다.

오리나무를 이용한 fawn ground 와 iron-tannate 조합의 염색은 iron-tannate 의 발색 정도에 의해 심색성이 좌우되는 것으로 나타났는데, 가장 염색 효율이 좋은 것은 면, 다음이 견, 그리고 양모직물 순이었다. 인장강도는 각각 양모 12%, 견 18%, 면 11%가 감소하였고, 견의 경우는 염색에 의한 영향이 광 조사에 의한 영향보다 크게 나타났으므로 인장강도의 손실은 심색성과는 비례하지 않고 섬유와 산의 반응 정도에 따른 차이가 나타나는 것으로 볼 수 있다. 전반적으로는 blue ground 나 logwood black 에 비해 심색성이 낮은 대신 인장강도의 손실은 적게 나타났다.

Logwood black 의 색은 광 조사 이후에 유의한 변화를 보이지 않았는데, LVT 조합이 가장 안정하였고, LAT 와 LAVT 조합에서는 견과 면직물에서 염색성의 감소가 소폭 드러났다. 같은 조합에서는 견직물에 비해 면직물의 감소 폭이 더 컸고, LAVT 샘플에 비해 LAT 샘플에서 더 많은 감소가 나타났다. 따라서 양모, 견, 면직물 모두에서 logwood black 의 염색에 첨가한 verdigris 가 산화제로써 염료의 결합을 활성화 하여 빛에 대한 안정성을 높인 것으로 생각할 수 있다. 광 조사에 의한 인장강도의 변화는 세 조합 모두에서 크게 나타났는데, 직물의 종류와 재료 조합에 관계 없이 로그우드를 이용한 검은색의 염색은 전반적으로 인장강도의 감소가 크고, 상대적으로 심색성이 좋지 않은 양모직물의 인장강도가 견과 면직물에 비해 더 많이 감소하였다. a^* , b^* 값의 분포에서는 양모는 진행

방향의 회귀를, 견과 면은 redness 의 감소와 yellowness 의 증가를 보였다. 결과적으로, 로그우드를 이용한 검은색의 염색은 광 조사에 대해 색상 변화의 폭이 크지 않고 명도의 변화가 거의 없어 견뢰한 색상을 나타내지만, 그 가운데서는 양모의 색상 변화가 다른 직물에 비해 크게 나타났으며, 인장강도의 손실은 견직물에서 가장 많이 발생하였고 양모와 면에서도 다른 조합의 염색에 비해 상대적으로 크게 나타났다.

Iron-tannate 염색한 -T 조합의 샘플들은 모든 직물에서 광 조사에 의한 유의한 변화를 차이를 보이지 않았다. a^* , b 값의 변화는 -T, -TLV 조합 모두에서 a^* 축의 변화는 미비하지만 b^* 축 +방향의 이동이 꾸준히 이루어지는 경향을 공통되게 나타내어 광 조사로 인한 yellowness 의 증가를 보였다. Control 시료가 광 조사 전후에 유의한 색의 변화를 보이지 않은 것으로 미루어, 이는 섬유의 노화보다는 염료의 황변에 기인한 것으로 생각된다. 한편, 인장강도의 변화는 견직물에서 가장 크게 나타났고, 전체적으로는 감산혼합을 제외한 다른 조합의 결과에 비해 적은 변화를 보였는데, 이는 부가적인 재료를 사용하여 염색성을 도모하는 다른 조합에 비해 직물표면에 고착된 iron-tannate 의 양이 적은 데서 비롯한 결과로 생각된다.

Iron liquor(iron acetate)를 매염제로 사용한 두 조합의 면직물 샘플은 광 조사에 대하여 안정한 결과를 보였다. 염색 및 광 조사에 따른 a^* , b^* 값의 변화는 매우 유사한 경향으로 나타났는데, redness 가 소폭 감소하고 yellowness 가 증가하였다. 인장강도의 감소율 또한 면직물의 다른 샘플들에 비해 양호한 결과를 보였다. 따라서 매염처리에 있어서는 유기산인 acetic acid 의 사용이 무기산인 sulfuric acid 를 포함한 매염제에

비해 식물에 손상을 덜 준다는 Bancroft (1814)등의 언급과 유관한 결과가 나타났다. 그러나 iron sulfate 를 사용한 경우와 철의 용량을 완전히 동일하게 처방한 것이 아니며, 동일 조건에서 염색하였을 경우 iron sulfate 를 사용한 조합에 비해 iron liquor 조합의 염색성이 더 낮았으므로 같은 정도의 색을 만들기 위해서는 추가적인 반복 염색이 필요할 것이다. 따라서 이러한 조건이 충족되었을 경우에도 식물의 인장강도 변화에 큰 변화가 없는지에 대한 검증이 필요하며, 이러한 부분이 후속 연구에서 고려되어야 할 것으로 생각한다.

이상의 분석 결과를 종합하여 볼 때, CIE L*a*b* color coordination 및 염색성의 평가 결과, 본 실험에서 사용한 염색 조합은 전시환경의 광 노출에 대해 전반적으로 안정적인 결과를 보였다. 광 조사에 따른 L*값 및 염색성의 변화에서는 유의한 차이가 잘 나타나지 않았고, a*, b*값의 분포에서는 광 조사에 의한 식물의 노화 및 염료의 퇴화로 대부분의 경우 yellowness 가 증가하였고, a*축 상의 변화는 상대적으로 미비하였다. 감산혼합 또는 ground 위에 매염처리 없이 중복염색을 하는 경우에는 표면 색의 변화가 먼저 일어나는 경향이 나타났다. 이상의 결과는 염색된 양모직물의 pH 가 빛에 대한 견뢰도에 영향을 주지 않는다는 Gardner (1892)의 연구 결과와도 일치하는 경향을 보였으며, 따라서 18-19 세기의 문헌 자료에서 언급된 검은색 염색의 견뢰한 정도는 본 실험에서 적용한 자극에 대해서는 신뢰할 수 있는 표현임을 알 수 있었다.

반면, 염색과 광 조사에 의한 인장강도의 변화는 뚜렷하게 나타났다. 염색한 시료의 산성은 수용액의 pH 로 측정한 바에 따르면 빛에 노출될수록 강해지는데(Gardner, 1892), 이는 시료의 색 변화에는 유의한

영향을 주지 않았으나 물리적 변화에는 큰 영향을 주는 것으로 나타났다: 모든 샘플에서 염색 및 광 조사에 의해 인장강도가 감소하였고, 인장강도의 손실이 가장 큰 것은 면직물이었으며, 다음으로는 견직물, 양모직물 순으로 나타났다. 염색 조합에 따라서는 blue ground 를 사용한 샘플 및 logwood black 샘플 모두 인장강도가 크게 감소하였고, fawn ground 와 철 매염제를 사용하지 않는 감산혼합, 그리고 iron liquor 매염한 샘플에서는 비교적 손실이 적은 것으로 나타났다. 따라서, 18-19 세기의 방식에 따라 염색한 검은색 직물을 보존처리 또는 모사품 제작에 적용할 경우, 이러한 물리적 특성을 고려하여 전시 형태를 결정하여 추가적인 손실을 방지하는 것이 바람직하다.

V. 결론

18-19 세기에는 자연과학적 사고를 바탕으로 염색이 과학의 한 분야로써 크게 발전하기 시작하였으며, 전통 방식의 염색 기술이 체계적으로 문서화되고 지식으로써 보급되었다. 특히 검은색의 염색은 서양 복식에서의 검은색에 대한 높은 선호도와 식민지 무역을 통한 다양한 염색 재료의 공급으로 인해 많은 발전을 이루었다. 그러나 검은색의 염색 기술에 대한 실질적인 비교 고찰, 또는 색에 관한 객관적 정보를 얻을 수 있는 학술적 연구가 미비하며, 따라서 오늘날 남아있는 많은 검은색 근대 복식 유물의 보존처리 또는 모사품 제작에 활용할 수 있는 참고 자료가 부족한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 18-19 세기의 검은색 염색법에 관한 자료를 토대로 합성염료 사용 이전의 검은색 염색의 다양한 방법과 특징을 파악하고, 실험을 통해 이를 고찰하여 색에 관한 객관적 정보를 얻고자 하였다. 또한 전시환경에서의 광 노출 시뮬레이션을 통해 이러한 방식으로 제작된 검은색 염직물의 보존처리적 적용 가능성에 대하여 알아보하고자 하였다.

해당 시기의 자료에 나타난 검은색의 염색법을 분류한 결과, 직물염색에서 검은색을 만드는 방법은 크게 두 가지로 나눌 수 있었다. 하나는 파랑, 빨강 노랑의 삼원색을 혼합하여 감산혼합에 의한 검은색을 만드는 방법이고, 다른 하나는 잉크의 제조 원리인 철 매염제와 타닌성분 간의 반응을 이용하는 것이다. 18-19 세기의 연구자들은 검은 색은 어느 쪽도 단일 염료로 생성할 수 없고, 특히 후자의 경우 염재 자체의 색상 보다는 다양한 염재와 철 및 구리 매염제 성분 간의 화학적 반응을 통해

색이 생성되는 compound color 라는 점을 명확히 파악하고 있었으며, 19 세기 후반에는 사용하는 염재의 종류나 매염제의 형태에 대해서도 과학적으로 인식하고 다양한 종류를 활용함으로써 다양한 색조와 품질의 검은색을 만들어내었다.

검은색의 염색법의 다양한 특징 가운데 하나는, 염색법에서 검은색을 수식하고 있는 형용사의 경우 색채를 나타내는 형용사일 경우와, 또는 이 시기의 이론적 분류에 기반한 염료의 견뢰도, 또는 증량의 정도에 관한 표현일 경우가 모두 나타난다는 것이다. 다른 하나는 견과 면의 검은색 염색법에는 지역 명이 붙어있는 경우가 다수 발견된 점이다. 이는 18-19 세기 유럽에서 견과 면직물 산업이 특수성을 띄고 있었던 것과 관련 있으며, 이러한 염색법들이 견 및 면의 염색이 발달한 특정 도시의 이름을 따르고 있는 것에서 알 수 있다. 또한, 염색법의 설명에는 Dyer's language 로 불리는 염색 전문 용어 또는 구식 명칭이 보편적으로 사용되었는데, 'saddening', 'dunging', 또는 copperas, verdigris 등이 그 예이다. 마지막으로, softening 또는 brightening 이라 불리는 과정을 통하여 염직물의 중화 및 유연처리를 하고 있는 것을 알 수 있었는데, 이러한 후 처리는 후기 연대의 염색법에 더욱 자주 등장하며 점차 염색의 과정 가운데 하나로 다루어지고 있음을 알 수 있다.

이와 같이 18-19 세기의 전문 자료를 통하여 전통방식의 염색이 가장 발달하였던 시기의 검은색 염색법에 대하여 체계적으로 분류하고 고찰하였다. 다만, 염색법에 대한 실물이 남아있지 않아 구체적인 색상을 파악하기 어려우며, 이 점은 이미 많은 번 퇴색을 겪고 직물 자체의 노화도 진행되어 복잡한 상태에 있는 해당 시기의 유물을 대상으로는

보완할 수 없다. 또한, 이 시기에는 검은색 의복이 유행하여 많은 유물이 남아있지만, 검은색 염직물 특유의 빠른 노화로 인해 보존 및 관리상의 어려움이 보고된 바 있다. 따라서 이러한 부분을 보완하고자 18-19 세기 염색법에 의한 검은색을 실증하고, 이 시기 유물에 적용할 수 있는 보존처리용 검은색 염직물에 대한 참고자료를 수립하기 위하여 실험연구를 병행하였다.

문헌연구를 통해 정리한 건뢰한 검은색의 염색법을 토대로 실험을 설계하여, 양모 11 종류, 견 10 종류, 면 10 종류의 다양한 검은색 염직물을 제작하였다. 이를 spectrophotometer 로 측정하여 CIE L*a*b* color space 에 의한 색상분석과 total K/S 값에 의한 염색성 분석을 실시하고, 염색과 전시환경에서의 광 노출에 따른 인장강도의 변화를 비교 고찰하였다. 이를 통해 자료에 언급된 인디고, 로그우드, 오리나무 등 다양한 염재와 철 및 구리 매염제의 사용에 따른 검은색 직물과 그 특징을 조명하고자 하였다. 또한, 염료 및 매염제의 사용 조건을 전체적으로 동일하게 적용함으로써 해당 염색법이 직물에 따라 어떠한 결과를 나타내는지 비교하기 용이하도록 하였다.

검은색의 염색에서, 반복염색은 대부분의 경우에 명도의 저하, 염색성의 증가, 그리고 색상변화 량의 증가에 효과적이었다. 그러나 알루미늄 매염을 하는 감산혼합법의 염색은 반복염색이 효과적이지 않았으므로, 한 번의 염색에서 진하게 염색하여 매염제의 반복 사용을 피하는 것이 바람직하다. 또한 전반적으로 직물의 종류에 관계 없이 인디고를 사용한 검은색은 심색성이 좋았으며, 로그우드를 사용한 검은색은 양모에는 갈색이 강한 검은색을 만드는 반면, 견과 면의

염색에서는 인디고와 유사한 결과를 보여 검은색의 염색에 효과적인 것으로 나타났다. 견의 염색에서 프러시안 블루의 사용은 인디고의 사용에 못지 않은 좋은 심색성을 보였으며, 이에 비해 fawn ground 와 iron-tannate 단독 염색은 다른 조합의 염색에 비해 검은색의 생성에 효과적이지 못한 것으로 나타났다. 이상의 결과는 문헌 자료에서 언급된 검은색 염색의 특징에 부합하는 것으로, 이를 참고로 하여 대상 식물과 목표하는 색상에 따라 검은색의 염색법을 다양하게 활용할 수 있을 것으로 기대한다.

박물관의 전시 환경에서 장기간에 걸쳐 노출될 수 있는 UV 의 집약된 양을 조사하여 검은색 직물의 변화를 살펴보았다. 실험에서 사용한 다양한 염색 방법에 따른 각각의 검은색 직물은 주어진 광 자극에 대해서는 전반적으로 안정적인 결과를 보였다. 광 조사에 따른 L*값 및 염색성의 변화에서는 유의한 차이가 잘 나타나지 않았고, a*, b*값의 분포에서는 광 조사에 의한 직물의 노화 및 염료의 퇴화로 대부분의 경우 yellowness 가 증가하였고, a*축 상의 변화는 상대적으로 미비하였다. 감산혼합 또는 ground 위에 매염처리 없이 중복염색을 하는 경우에는 표면 색의 변화가 먼저 일어나는 경향이 나타났다. 따라서 전반적으로 18-19 세기 자료에서 언급된 견뢰한 정도는 본 실험에서 적용한 자극에 대해서는 신뢰할 수 있는 표현임을 알 수 있었다.

반면, 염색과 광 조사에 의한 인장강도의 변화는 뚜렷하게 나타났으며, 전반적으로 광 조사 보다는 염색에 의한 인장강도의 손실이 더 컸다. 모든 샘플에서 염색 및 광 조사에 의해 인장강도가 감소하였으나 염색에 의한 손실은 견과 면 모두에서, 광 조사에 의한 손실은 면에서

가장 심하게 나타났고, 양모직물은 상대적으로 안정한 결과를 보였다. 이는 염색과정 전반에 걸쳐 타닌산 및 매염제의 산 성분과 접촉하면서 섬유가 손상을 입었기 때문이며, 따라서 산에 취약한 식물성 섬유인 면과 강한 산 및 빛에 취약한 견에서 그 손상 정도가 가장 크게 나타났다.

이상의 결과를 종합하였을 때, 위와 같이 18-19 세기의 검은색 염색법은 전시환경에서의 광 노출에 대해 견뢰한 결과를 보였다. 그러나 검은색 염색의 특징인 물리적 손실은 정도의 차이는 있으나 모든 조합에서 공통적으로 제시되는 문제였다. 그럼에도 불구하고, 본 실험의 목적은 염직물의 실용성의 시험이 아니라 이들 직물이 유물에 적용된 상태에서 전시 및 보관 환경에서 받는 스트레스에 대응하여 나타나는 변화를 알아보고자 하는 것이므로, 이들이 보강하게 될 유물의 색상 및 강도의 전반적 상태가 대체로 좋지 않다는 점을 고려하면 향후 60 년여의 사용 기간 동안에 문제의 소지가 될 요인은 발견되지 않았다. 다만 통제된 환경을 가급적 준수하여야 추가적인 직물의 손상을 방지할 수 있으며, 이러한 방식으로 제작한 검은색 염직물의 전시에는 유물에 가해지는 물리적 자극에 주의를 기울여야 할 것이다.

본 연구는 학술적 참고자료가 부족한 상황에서 18-19 세기의 문헌자료 및 일부 보존처리 관련 연구에 의존하여 진행하였기 때문에, 초기 단계의 연구로서 실험 설계에 있어 어려움이 있었다. 문헌 자료를 발굴하고 이를 체계적으로 분류하는 과정은 무리 없이 진행 되었으나, 이들 자료를 토대로 실증적 고찰을 진행하는 과정에서 특히 합성염료 사용 이전의 검은색의 염색에 관련된 실험 연구가 절대적으로 부족하여 참고 자료를 제시하기 어려웠으므로, 실험의 개연성 수립과 비교의 주안점

설정에 있어 초기에 난항을 겪었다. 그러나 18-19 세기의 검은색 염색법에 대한 이론과 기술자료 등 종합적인 참고 자료를 제시하고 그 일부에 대해서 실물 자료를 제시할 수 있었던 점, 그리고 기존 연구에서 다루지 않았던 박물관 유사환경에서의 이들 염직물의 변화에 대한 자료를 제공할 수 있었던 점에서 본 연구의 의의를 기대한다. 또한, 본 연구가 보다 신뢰도 높은 참고 자료로 기능할 수 있기 위해서는, 앞으로 관련 연구가 활성화되어 본 연구에서 미처 다루지 못한 철 매염제의 형태가 직물의 손상에 미치는 영향이나, 또는 검은색 염직물의 손상을 최소화 시키고 매염제의 pH 로 인한 영향을 최대한 완충할 수 있는 방안에 대해서 후속연구가 이루어져야 할 것이다.

참고문헌

Dyeing Literatures, 1700 to 1900

Bancroft, E. (1814). *Experimental Researches Concerning the Philosophy of Permanent Colours; and the Best Means of Producing Them, by Dyeing, Calico Printing, &C* (pp. 2 v.). Retrieved from <http://catalog.hathitrust.org/Record/002387380>

<http://hdl.handle.net/2027/hvd.32044021195409> (v.1)

<http://hdl.handle.net/2027/hvd.32044021195607> (v.2)

Berthollet, C.-L., & Ure, A. B. (1824a). *Elements of the Art of Dyeing; with a Description of the Art of Bleaching by Oxymuriatic Acid* Vol. 1. Retrieved from <http://catalog.hathitrust.org/api/volumes/oclc/697250.html>

Berthollet, C.-L., & Ure, A. B. (1824b). *Elements of the Art of Dyeing; with a Description of the Art of Bleaching by Oxymuriatic Acid* Vol. 2. Retrieved from <http://catalog.hathitrust.org/api/volumes/oclc/697250.html>

Beunie, J. B. D. (1777). *Mémoire Sur La Teinture En Noir* Retrieved from /z-wcorg/ database

Bird, F. J. (1875). *The Dyer's Hand-Book : Containing About 200 Valuable Recipes for Bleaching, Dyeing, & Finishing, on the Most Approved Principle : With Patterns Dyed from White by the Process Given to Each* Retrieved from /z-wcorg/ database

Calvert, F. C. (1876). *Dyeing and Calico Printing; Including an Account of the Most Recent Improvements in the Manufacture and Use of Aniline Colours. Illustrated with Wood Engravings and Numerous Specimens of Printed and Dyed Fabrics* Stenhouse, J. & Groves, C. E. (Eds.), Retrieved from /z-wcorg/ database

Crookes, W. (1882). *Dyeing and Tissue-Printing* Retrieved from /z-wcorg/ database

- Ellis, A. (1798). *The Country Dyer's Assistant* Retrieved from /z-wcorg/ database Retrieved from <http://opac.newsbank.com/select/evans/33670>
- Gardner, W. M. (1892). *Logwood and Its Use in Wool-Dyeing* Retrieved from /z-wcorg/ database
- Hellot, J., Macquer, P. J., & D'apigny, L. P. (1789). *The Art of Dying Wool, Silk, and Cotton* Retrieved from /z-wcorg/ database
- Hummel, J. J. (1885). *The Dyeing of Textile Fabrics Manuals of technology* (pp. xii, 534 p.). Retrieved from <http://catalog.hathitrust.org/Record/010668480>
<http://hdl.handle.net/2027/ncs1.ark:/13960/t48p6nx5x> (1885)
- Hurst, G. H. a. B., George, & Sons. (1892). *Silk Dyeing, Printing, and Finishing* Retrieved from /z-wcorg/ database
- Knecht, E., Rawson, C., & Loewenthal, R. (1919). *A Manual of Dyeing : For the Use of Practical Dyers, Manufacturers, Students, and All Interested in the Art of Dyeing*. London: C. Griffin.
- Knecht, E., Rawson, C., & Loewenthal, R. (1893). *A Manual of Dyeing: For the Use of Practical Dyers, Manufacturers, Students, and All Interested in the Art of Dyeing* Retrieved from /z-wcorg/ database
- Love, T. (1854). *The Art of Cleaning, Dyeing, Scouring, and Finishing, on the Most Approved English and French Methods* Retrieved from /z-wcorg/ database
- Martin, J. (1791). *An Essay on the Art of Dying Adapted to the General Use and Information of All Classes of People, Though More Particularly Intended as a Seasonable Guide and Monitor, to Those Who May Have Goods Dyed Occasionally: Comprised under Three General Heads*.
http://find.galegroup.com/ecco/infomark.do?contentSet=ECCOArticles&docType=ECCOArticles&bookId=1290501400&type=getFullCitation&tabID=T001&prodId=ECCO&docLevel=TEXT_GRAPHICS&version=1.0&source=library
- Nietzki, R., Collin, A., & Richardson, W. (1892). *Chemistry of the Organic Dye-Staffs* Retrieved from /z-wcorg/ database

Packer, T. (1830). *The Dyer's Guide Being a Compendium of the Art of Dyeing Linen, Cotton, Silk, Wool, Muslin, Dresses, Furniture, &C. &C. : With the Method of Scouring Wool, Bleaching Cotton, &C. And Directions for Ungumming Silk, and for Whitening and Sulphuring Silk and Wool : And Also an Introductory Epitome of the Leading Facts in Chemistry, as Connected with the Art of Dyeing* Retrieved from /z-wcorg/ database

Partridge, W. (1847). *A Practical Treatise on Dying Woollen, Cotton and Silk Including Recipes for Lac Reds and Scarlets, Chrome Yellows and Oranges, and Prussian Blues, on Silks, Cottons and Woollens : With Every Improvement in the Art, Made since the Year 1823, Also, a Correct Description of Sulphuring Woollens* Retrieved from /z-wcorg/ database Retrieved from <http://www.archive.org/details/dyingwoollencott00part>

Rand, H., Booth, J. C., Cresson, C. W., *et al.* (1881). Dying, in All Its Varieties. In Spong, M. (Ed.), *Household Cyclopedia of General Information*. New York: Thomas Kelley.

Smith, D. (1853). *The Dyer's Instructor: Comprising Practical Instructions in the Art of Dyeing Silk, Cotton, Wool, and Worsted and Woollen Goods ... Containing Nearly Eight Hundred Receipts. To Which Is Added, a Treatise on the Art of Padding; and the Printing of Silk Warps, Skeins, and Handkerchiefs, and the Various Mordants and Colors for the Different Styles of Such Work* (pp. xx, [25]-338, [2], 24 p.). Retrieved from <http://catalog.hathitrust.org/Record/007285999>

<http://hdl.handle.net/2027/wu.89097437081>

Vitalis, J. B. (1827). *Cours ÉLÉMENTAIRE De Teinture Sur Laine, Soie, Lin, Chanvre Et Coton: Et Sur L'art D'imprimer Les Toiles* (pp. xxiii, 596 p.). Retrieved from <http://catalog.hathitrust.org/Record/012313228>

<http://hdl.handle.net/2027/nyp.33433061549162>

Books

- Adrosko, R. J., & Furry, M. S. (1971). *Natural Dyes and Home Dyeing (Formerly Titled: Natural Dyes in the United States)*. New York: Dover Publications.
- Brackman, B. (2008). *Making History : Quilts & Fabric from 1890-1970*. Lafayette, CA: C & T Pub. Co.
- Brunello, F. (1973). *The Art of Dyeing in the History of Mankind*. Vicenza: N. Pozza.
- Dupuy, A. (1989). *Haiti in the World Economy : Class, Race, and Underdevelopment since 1700*. Boulder, Colo.: Westview Press.
- Ganswindt, A. S. C. (1921). *Dyeing Silk, Mixed Silk Fabrics and Artificial Silks*. London: Scott, Greenwood & Son.
- Green, F. J. (1990). *The Sigma-Aldrich Handbook of Stains, Dyes, and Indicators*. Milwaukee, Wis.: Aldrich Chemical Co.
- Harvey, J. R. (1995). *Men in Black*. Chicago: University of Chicago Press.
- Heller, E. (2009). *Psychologie De La Couleur : Effets Et Symboliques*. Paris: Pyramid.
- Hofenk De Graaff, J. H., Roelofs, W. G., & Bommel, M. V. (2004). *The Colourful Past : Origins, Chemistry and Identification of Natural Dyestuffs*. London [u.a.]: Archetype Publ.
- Inikori, J. E. (2002). *Africans and the Industrial Revolution in England : A Study in International Trade and Economic Development*. New York: Cambridge University Press.
- Leggett, W. F. (1944). *Ancient and Medieval Dyes*. Brooklyn, N.Y.: Chemical Pub.
- Liles, J. N. (1990). *The Art and Craft of Natural Dyeing : Traditional Recipes for Modern Use*. Knoxville: University of Tennessee Press.
- Matthews, J. M. (1920). *Application of Dyestuffs to Textiles, Paper, Leather and Other Materials*. New York; London: Wiley ; Chapman & Hall.

- Mattingly, G. (1959). *The Armada*. Boston: Houghton Mifflin.
- Neevel, J. G. (2006). The Development of in-Situ Methods for Identification of Iron Gall Inks. In Strlic, M., Kolar, J. (Ed.), *In Iron Gall Inks: On Manufacture, Characterisation, Degradation and Stabilisation* (pp. 147-72). Ljubljana: National and University Library.
- Pastoureau, M. (2001). *Blue : The History of a Color*. Princeton, NJ: Princeton University Press.
- Phillips, G. O., & Arthur, J. C. J. (1985). Photochemistry and Radiation Chemistry of Cellulose. In Nevell, T. P. & Zeronian, S. H. (Eds.), *Cellulose Chemistry and Its Applications* (pp. 290-311). Chichester, England: Ellis Horwood, Ltd.
- Ramsey, J. A., & Weston, H. C. (1917). *Artificial Dye-Staffs; Their Nature, Manufacture, and Uses*. London; New York: G. Routledge & Sons; E.P. Dutton & Co.
- Roys, R. L., & Issues, I. F. T. S. O. H. (1976). *The Ethno-Botany of the Maya*. Philadelphia: Institute for the Study of Human Issues.
- Schaeffer, T. T. (2001). *Effects of Light on Materials in Collections : Data on Photoflash and Related Sources*. Los Angeles: Getty Conservation Institute.
- Tímár-Balázsy, , & Eastop, D. (1998). *Chemical Principles of Textile Conservation*. Oxford [England]; Boston: Butterworth-Heinemann.
- Tarbox, I. N. (1967). *Sir Walter Raleigh and His Colony in America*. New York: B. Franklin.
- Taylor, S. a. G. (1969). *The Western Design: An Account of Cromwell's Expedition to the Caribbean, by S. A. G. Taylor. 2nd Ed.* Kingston: Institute of Jamaica.
- Van Stralen, T. (1993). *Indigo, Madder & Marigold : A Portfolio of Colors from Natural Dyes*. Loveland, Colo.: Interweave Press.
- Watts, D. (1987). *The West Indies : Patterns of Development, Culture, and Environmental Change since 1492*. Cambridge [Cambridgeshire]; New York: Cambridge University Press.

Wood, J. K. (1913). *The Chemistry of Dyeing*. New York: D. Van Nostrand Co.

Zuffi, S., & Pistolesi, D. (2012). *Color in Art*. New York: Abrams.

김노수. (1994). *염색화학*. 서울: 교문사.

Journal Articles

Becker, M. A., & Tuross, N. (1994). Initial Degradative Changes Found in Bombyx Mori Silk Fibroin. *ACS SYMPOSIUM SERIES*, 544, 252.

Beer, J. J. (1960). Eighteenth-Century Theories on the Process of Dyeing. *Isis*, 51(1), 21-30. doi: 10.2307/227601

Bird, C. L., & Newsome, O. (1950). The Application of Logwood to Wool. *COTE Journal of the Society of Dyers and Colourists*, 66(8), 423-33.

Cámara, L. M. (1984). Logwood and Archaeology in Campeche. *Janthrese Journal of Anthropological Research*, 40(2), 324-28.

Daniels, V. (1999). Factors Affecting the Deterioration of the Cellulosic Fibres in Black Dyed New Zealand Flax (Phormium Tenax). *Studies in Conservation*, 44, 73-85.

Gantz, G. M., & Sumner, W. G. (1957). Stable Ultraviolet Light Absorbers. *Textile Research Journal*, 27(3), 244-51. doi: 10.1177/004051755702700310

Garside, P., Wyeth, P., & Zhang, X. (2010). Understanding the Ageing Behaviour of Nineteenth and Twentieth Century Tinweighted Silks. *Journal of the Institute of Conservation*, 33(2), 179-93.

Geiman, I., Leona, M., & Lombardi, J. R. (2009). Application of Raman Spectroscopy and Surface-Enhanced Raman Scattering to the Analysis of Synthetic Dyes Found in Ballpoint Pen Inks*. *JFO Journal of Forensic Sciences*, 54(4), 947-52.

Harris, M. (1934). Photochemical Decomposition of Silk. *Bureau of Standards Journal of Research*, 13(1), 151-54.

- Kahr, B., Lovell, S., & Subramony, J. A. (1998). The Progress of Logwood Extract. *Chirality Chirality*, 10(1-2), 66-77.
- Keyser, B. W. (1990). Between Science and Craft: The Case of Berthollet and Dyeing. *Annals of Science*, 47(3), 213-60.
- Koussoulou, T. (1999). Photodegradation and Photostabilization of Historic Silks in the Museum Environment-Evaluation of a New Conservation Treatment. *PIA Papers from the Institute of Archaeology*, 10.
- Krekel, C. (1999). The Chemistry of Historical Iron Gall Inks. *International Journal of Forensic Document Examiners*, 5, 54-58.
- Lewis, D. M. (1991). Some Aspects of the Photochemistry of Fibrous Proteins. *Leather: its composition and changes with time / ed. by Christopher Calnan and Betty Haines*, 60-65.
- Munro, J. H. (2007). Hanseatic Commerce in Textiles from the Low Countries and England During the Later Middle Ages: Changing Trends in Textiles, Markets, Prices, and Values, 1290 - 1570.
- Ranjan, B. D. (2010). Uv Radiation Protective Clothing. *The Open Textile Journal*, 3, 14-21. doi: 10.2174/1876520301003010014
- Schabbach, L. M., Bondioli, F., & Fredel, M. C. (2011). Colouring of Opaque Ceramic Glaze with Zircon Pigments: Formulation with Simplified Kubelka–Munk Model. *Journal of the European Ceramic Society*, 31(5), 659-64. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.11.039>
- Sistach, C., Gibert, J. M., & Rogelio, A. (1999). Ageing of Laboratory Iron-gall Inks Studied by Reflectance Spectrometry. *Restaurator*, 20(3-4), 151-66.
- Slawinska, D., Slawinski, J., Polewski, K., *et al.* (1979). Chemiluminescence in the Peroxidation of Tannic Acid. *PHP Photochemistry and Photobiology*, 30(1), 71-80.
- Solazzo, C., Dyer, J. M., Deb-Choudhury, S., *et al.* (2012). Proteomic Profiling of the Photo-Oxidation of Silk Fibroin: Implications for Historic Tin-Weighted Silk. *Photochemistry and Photobiology*, 88(5), 1217-26. doi: 10.1111/j.1751-1097.2012.01167.x

Tylli, H., Forsskähl, I., & Olkkonen, C. (1993). A Spectroscopic Study of Photoirradiated Cellulose. *Journal of Photochemistry & Photobiology, A: Chemistry*, 76(1), 143-49.

Wilson, H., Carr, C., & Hacke, M. (2012). Production and Validation of Model Iron-Tannate Dyed Textiles for Use as Historic Textile Substitutes in Stabilisation Treatment Studies. *Chemistry Central journal*, 6(1).

Web resources

Brannan. Twaddle Hydrometers. *Thermometers & Instrumentation*. Retrieved 15 Oct, 2013, from <http://www.brannan.co.uk/twaddle-hydrometers>

Conn, D. (2012). 2.4 Protection from Light Damage. *Preservation Leaflets: 2. The Environment*. Retrieved 16 Nov, 2013, from <http://www.nedcc.org/free-resources/preservation-leaflets/2.-the-environment/2.4-protection-from-light-damage>

Edelstein, S. (1955). Coppers, Kettles and Vats: Equipment in Early Dyehouses, Transcribed from the American Dyestuff Reporter, Vol. 44 Retrieved 26 January, 2014, from <http://www.elizabethancostume.net/dyes/vats.html>

Gordon, C. Mazarin Blue. In Online, O. A. (Ed.), *Grove Art Online*: Oxford University Press.

Michalski, S. (2013). Agent of Deterioration: Light, Ultraviolet and Infrared. *Caring For: Collections*, (Ten Agents of Deterioration). <http://www.cci-icc.gc.ca/caringfor-prendresoindes/articles/10agents/chap08-eng.aspx>

Rowlett, R., & Hill, U. O. N. C. a. C. (2012). Degrees Twaddle. *How Many? A Dictionary of Units of Measurement*. Retrieved April 3, 2014, <http://www.unc.edu/~rowlett/units/dictD.html#twaddle>

Wikipedia. (2014). Modern History. Retrieved Januray 10, 2014, from http://en.wikipedia.org/wiki/Modern_history

이진명. (2014, July 10). 국립박물관 조명 삼성 led 로 바꾼다,
매일경제신문.
Retrieved from <http://m.mk.co.kr/news/opinion/2014/979475>

Conference proceedings

Becker, M. A., Hersh, S. P., Tucker, P. A., *et al.* (1987, 6-11 September). *The Influence of Tin Weighting Agents on Silk Degradation, Part I. Inorganic Weighting and Mordanting Agents in Some Historic Silk Fabrics of the 18th and 19th Centuries*. Paper presented at the ICOM committee for conservation: 8th triennial meeting, Sydney, Australia.

Jan Vuori, S. T. (2005). *A Preliminary Study of the Use of Bathophenanthroline Iron Test Strips on Textiles*. Paper presented at the ICOM-CC 14th Triennial Meeting, Hague, Netherlands.

O'Connor, D., & Richards, A. (1999). *The Right Mud: Studies in Mud-Tannic Dyeing in West China and West Surrey*. Paper presented at the Dyes in History and Archaeology 18, Royal Institute For Cultural Heritage, Brussels.

Unesco. (2006, November 6 - 12). *General Bibliographical File*. Paper presented at the INTERNATIONAL SYMPOSIUM / WORKSHOP ON NATURAL DYES (2006), PREPARATORY PHASE (2004-2005), Shilpa Kala Vedika, Hyderabad, Andhra Pradesh, India.

Thesis and Reports

Wakeman, N. A. (1919). *Pigments of Flowering Plants*. Madison, Wis.
Available from <http://worldcat.org/z-wcorg/> database.

Zimmerman, C. L. (1942). *Some Studies of the Tendering of Sulfur Black Dyed Cotton*. Available from <http://worldcat.org/z-wcorg/> database.

문화재청. (2012). 근현대 문화유산 의생활분야 목록화 조사 보고서. 서울: 문화재청.

Figures

Armstrong, W. P. (1992). Logwood and Brazilwood. In *Campechianum*, H. (Ed.): Wayne P. Armstrong.

Copper Acetate. Retrieved from <http://3.imimg.com/data3/RR/DW/MY-302204/copper-acetate-dihydrate-250x250.jpg>

Copper Sulfate. Retrieved from www.rmiminerals.com

. Deteriorated Black Silk Mourning Ribbons, Assumed to Be Supplemented During 1894-1904. . (2012): 19th Iowa Infantry Regiment, National, Iowa in the Civil War exhibit, Home of The Governor's Own Iowa Rifles.

Diderot, D. (1959). *A Diderot Pictorial Encyclopedia of Trades and Industry* (Vol. II). New York: Dover Press.

The Dyehouse at Salt's Mill, Saltaire, 1920. Retrieved from <http://maggieblanck.com/Land/WE.html>

Id, D. B. Areca Catechu.. Retrieved from http://idtools.org/id/dried_botanical/factsheet.php?name=Areca+catechu

Kovnat, D. B. (2012). Woad Vs. Indigo: Here's What Happens When You 'Get the Blues'. Rochester, NY, United States.

Library, Y. U. Green Crystals of Iron Sulfate.

Photograph, U. Indigoproduktion Basf 1890.

Sumac Berries. Retrieved from <http://www.mamaslebanesekitchen.com/drinks/sumacade-refreshing-sumac-drink/>

The Recipes Project: Food, M., Science, and Medicine. Gallnuts.

Verdigris Green. Retrieved from <http://www.merriam-webster.com/top-ten-lists/top-10-words-for-unusual-colors/verdigris-green.html>

Wikipedia. Ferric Acetate.

Wikipedia. Iron(III) Sulfate.

오배자. Retrieved from

http://www.hanyakjae.net/shop/image/big_image/1083203606_b.jpg

Abstract

Coloring Textiles Black from 1700 to 1900

Boyoung Lee

Dept. of Clothing and Textiles

The Graduate School

Seoul National University

In the period of 1700 to 1900, based on the natural philosophy and natural scientific thought, the art of dyeing experienced a significant development and was taken place as a part of science. Traditional methods and techniques of dyeing were documented by researchers and disseminated as valuable knowledge. Especially, the techniques of making black in Western world saw many developments with a high preference in clothing culture and the abundant supply of materials from colonial trades. This study aims to study the black dyeing technologies of this period, and to reproduce them in current materials to examine the characteristics and the effect of exhibition environment on these textiles, so that they can be utilized in conservation of black textile artifacts.

From a variety of literatures and records published between 1700 and 1900, various methods and features of the black dyes were revealed, and the following characteristics were found:

1. Black dyeing techniques of modern era utilize various ingredients and process according to the fiber type, and the use of materials was influenced much by the historical background.
2. The basic principles of compound color were maintained

throughout the variety of methods, however it is commonly noted that the use of a ground cloth dyed darker blue and top it with iron-tannate dye guarantees a good result. On the other hand, Fawn ground can also be used for black, but some drawbacks on its inferiority have been reported. In terms of dyeing black without blue ground, good results can be obtained with the use of logwood. However, the sole use of logwood can yield a 'foxy', 'reddish' hue, so it is recommended to mix different dyes to complement the result.

3. Black can also be obtained without applying iron-tannate dye, from a mixture through a subtraction of the three primary colors: Blue, Red and Yellow. In this case, aluminum mordant was used instead of iron mordant.
4. In descriptions of black in recipes, 'fine', 'good' refers to information representing the degree of color fastness, and adjectives such as 'jet', 'deep' are used for representation of color tone. Also, in black dyeing of silk, 'light' and 'heavy' means the degree of weighting, not the depth of color.

Based on the literature studies, the recipes of black were classified by the materials and basic principles of the staining. Experiments were designed to reproduce the actual black textiles by the basic methods. Wool, silk and cotton fabrics dyed black by various combinations were analyzed for color, dyeing properties, and changes induced by light irradiation under museum exhibition environment. Results are as follows:

1. Overall, blacks on blue grounds showed a superior result in dyeing black of all fabrics: low Lightness, high dyeability, and a^* , b^* values distributed close to 0 within 4th quadrant (blue-purplish black). Logwood blacks in silk and cotton showed similar results to blacks on blue ground, however in wool fabrics, it showed a^* , b^* values within 1st quadrant, thus more redness and yellowness compared to other blacks. Black on fawn ground with alder showed inferior result compared to blacks on blue ground, as noted in literatures. However in cotton the result was similar to those of other blacks.

2. Repeated dyeing was effective in increasing the dyeability of all samples except for black by subtractive mixture. This method employs Al mordant that brightens the tone, thus it is recommended to avoid repeated applications use strong dye concentration at once.
3. UV irradiation have induced slight changes in the color of any sample, but none of those were significant enough to be noticed by naked eyes. However, in samples with over dyeing done without mordant, it appeared that the change of surface color tend to occur first.
4. The reduction in tensile strength due to dyeing and UV irradiation was evident in all samples, and the high acidity of dyeing solutions was the most effective source of damage. Compared to wool, silk and cotton fabrics were more severely damaged and lost up to 20% of their original tensile strength.

In consequence, the surface color of black fabrics were fast as stated in literatures, against the illumination criteria given in this experiment. However, the apparent loss of tensile strength was observed. Still, these black dyed fabrics are not designed for practical use: made with 18-19th C. methods, these supplement textiles can be employed in display and storage for 60 years and more under the controlled museum environment. In the future, it is necessary to devise methods to decrease the action of acids on fibers in black dyeing process, and to minimize the light-induced acceleration of fiber damages in maintenance of black textile objects in museum displays.

Keywords : Black dyeing in 18th and 19th Centuries, iron-tannate, logwood black, light exposure, tensile properties

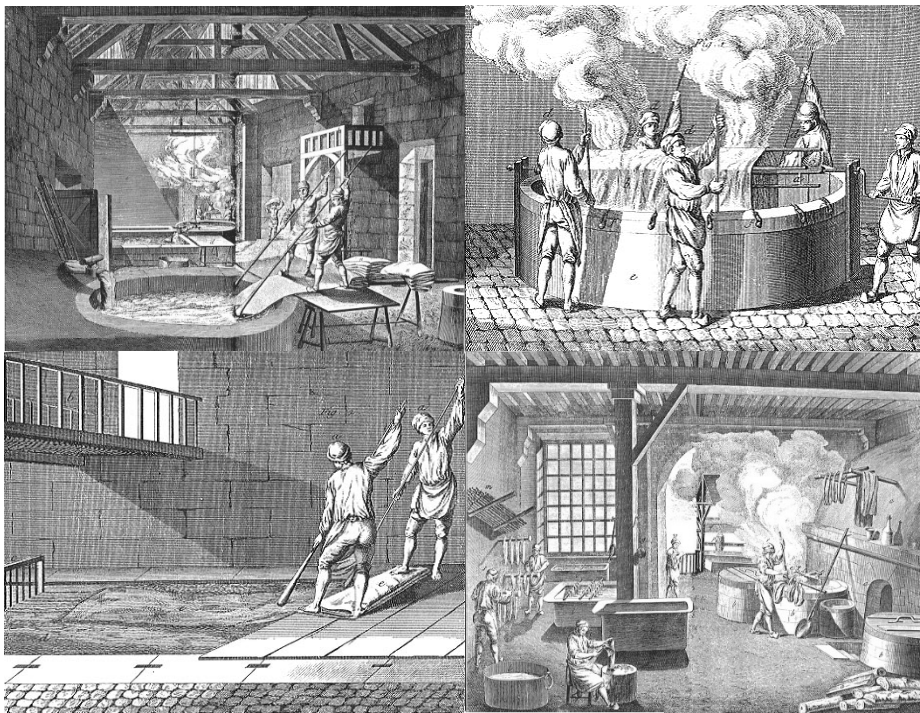
Student Number : 2010-30442

APPENDIX

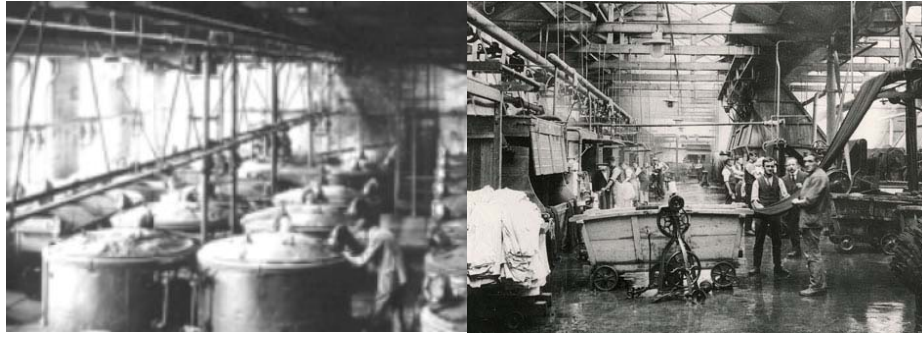
Appendix 1. Additional figures for Chapter II.



Dyeing skeins (left) and fabrics in heated dye bath(right) from 『*Plichto*』, Venice, 1540 (Edelstein, 1955).



18th century dye shop and dyeing (Diderot, 1959).



19th century to modern dye mills

(Left) A synthetic indigo dye factory in Germany in 1890 (Photograph).

(Right) A modern dyehouse At Salt's Mill, Saltaire UK, 1920s ("The Dyehouse at Salt's Mill, Saltaire, 1920,").



**Deteriorated black silk mourning ribbons,
assumed to be supplemented during 1894-1904("Deteriorated Black Silk
Mourning Ribbons, Assumed to Be Supplemented During 1894-1904. ," 2012).**



Gallnuts (left) (The Recipes Project: Food) and Chinese/Japanese galls (right) ("오배자").



Sumac berries (left) ("Sumac Berries,") and catechu (right) (Id)



Logwood (Armstrong, 1992)

Appendix 2. Dyeing recipes for black, 1700-1899

Table 12. The recipes for dyeing wool black, 1700-1899

Author	No.	Title	Material	Procedure	Note
Hellot (1750;1789)	1	Fine Black	Indigo, Logwood, gall Verdigris, copperas, sumac, weld	1. marzareen blue ground 2. Logwood+gall (1:1) 의 염액을 만든 후 1/3 씩 나누어 1) verdigris (0.2) 2)copperas (0.8), 3) sumac (1.4)를 넣고 1), 1)+2), 3)의 순서로 처리. 3. Weld 염액에 행군다.	
	2	Fine Black "the best result"	Indigo, gall, copperas, logwood	1. marzareen blue ground 2. nutgall 배스에 담갔다가 꺼내어 수세 3. copperas+logwood 배스에 염색	
	3	Fine Black	Indigo, logwood, sumac, yellowwood or fustic, copperas	1. marzareen blue ground 2. logwood(5), sumac(10), yellowwood or fustic(1.5)를 섞은 배스에 염색 3. copperas(10)을 첨가	
	4	Fine Black "Colbert's regulations"	Indigo, alum, madder	1. marzareen blue ground 2. alum 매염한 후 진한 madder 로 염색	또는 old fustic 중복염색 추가
Berthollet (1791;1824)	1	Lewis's black	Indigo, gall, logwood, iron	1. blue ground 2. galling (2.5) 3. logwood(15)+iron salt(2.5)의 배스에 염색하고 airing 한 뒤 수세, 건조	(50kgs) 고급직물은 비누 수세
Haigh (1800)	1	"Most lively and the best black"	Logwood, elder bark, sumac, copperas, argil, soda	1. logwood(30)+elder bark(1.5 pail)+ sumac(50)을 넣고 염색 2. copperas (14)를 첨가 3. logwood(6)+bark(10)+argil(2)+soda ash(10)+copperas(3)을 넣고 염색	(100 lbs)

Bancroft (1814)	1	Gobelin process	(woad), alum, madder, weld	1. blue ground (woad or) 2. alum 매염 후 madder 3. alum 매염 후 weld	d'Apligny 가 언급
	2	Black for Hats	Gall, logwood, iron sulfate	1. gall+logwood 배스에 염색한다. 2. iron sulfate 처리한다.	
Packer (1830)	1	Jet Black "superior hue"	Logwood, sumac, fustic, verdigris, copperas	1. blue ground. 2. logwood(6)+sumac(1 3/4)+약간의 fustic 배스에 염색한다. 3. 1 에 copperas(3/4), verdigris (1/4)를 넣고 saddening. Airing 후 수세.	(16lbs) 2.추출 시 boil 3. no heat
	2		Logwood, blue vitriol, verdigris	1. logwood(7)+ blue vitriol(10)+ verdigris(7oz.)의 배스에 염색한다.	boil
	3	Black without a blue ground	dun(fawn) ground, copperas, logwood,	1. give dun ground (walnut husks or roots) 2. blackening with logwood and copperas	'only given in general to inferior cloths'
Partridge (1847)	1	Black for woollen	Logwood, sumac, fustic, pearl ash, copperas, blue vitriol	1. logwood(6), sumac(1.5), fustic(1), pearl ash(1/4), 2 시간 끓인다. 2. 직물을 넣고 3 시간 끓인 후 꺼낸다. 3. 미리 녹여둔 copperas(3), blue vitriol(2.5oz)을 넣고 4 시간 가열 4. 꺼내어 완전히 식히고 원하는 만큼 반복	(20 lbs)
	2	Yellow-black towards a jet	Logwood, sumac, pearl ash, copperas, blue vitriol, fustic	1. logwood(5), sumac (1.5), pearlash(1 oz) 2 시간 끓여 직물 2.5 시간 처리 2. saddening with copperas(6 oz), blue vitriol(4.5 oz), 2 시간 3. 2 nd saddening, copperas (1 1/3), fustic (5 oz.)1.5 시간 4. 3 rd saddening, copperas (8oz.), fustic (12 oz.)1.5 시간.	2.별도의 용액으로 제조, 끓이지 않는다.

	3	Jet Black "answers better than any other ever tried"	Logwood, sumac, fustic, copperas, blue vitriol	1. logwood(6), sumac, fustic (1.75) 2 시간 끓이고 직물 3 시간 처리, 식힌다. 2. saddening with copperas(2.75), blue vitriol (3oz.)	2.별도의 용액으로 제조, 끓이지 않는다.
Napier (1875)	1	recipe no. 211	Potash chrome, alum, fustic, logwood, barwood, copperas	1. potash chrome(8)+alum(6)+fustic(4)의 배스에 1 시간 염색하고 airing 2. logwood(48)+barwood(4)+fustic(4)의 배스에 1 시간 염색한다. 3. copperas(4)를 넣고 30 분 처리한 뒤 airing, 수세한다.	
	2	recipe no. 212	Camwood, copperas, logwood	1. camwood(8) 배스에 20 분 염색, copperas(8)을 넣고 20 분 더 처리, 하룻밤 두었다가 꺼내어 수세한다. 2. logwood(6)+묵은 소변(1 pint)의 염액에 1 시간 염색 후 copperas(4)를 넣고 30 분 처리한다. Airing 하고 수세한다.	
Bird (1875)	1	127. Black for Cotton and cotton-wool mix	Logwood, aniline mordant, copperas, bluestone	1. logwood (4), fustic(1), 뜨겁게 한 아닐린 매염제 1oz/직물 12 yd(11 lbs.) 의 미지근한 배스에 염색한다. 하룻밤 둔다. 2. copperas (4), bluestone 또는 tar iron(1)에 sadden, 수세	염색온도를 올리면 시간을 줄일 수 있다.
Crookes (1882)	1	Deep Black on Piece Goods (110lbs.)	Chromate of potash, red argol, bluestone, logwood, catechu	1. chromate of potash(2.75)+red argol(3.25)+blue-stone(0.5) 배스에 1.5 시간 염색. 2. logwood(44)+catechu(13)을 더한 후 1 시간 염색한다. 꺼내어 식힌다. 3. 배스에 blue-stone(26 oz.)을 넣고 식힌 다음 다시 넣고 15 분 끓인다.	At a boil
	2	Chrome Black(55lbs.)	Chromate of potash, bluestone, sulfuric acid, logwood, fustic	1. chromate of potash+ blue-stone+oil of vitriol(각 17oz.) 배스에 1.5 시간 끓인다. 2. 꺼내고 새로운 배스에 logwood(22)+fustic(4.25)를 넣고 1 시간 함께 끓인다.	

3	Fast Black on Yarns and Cloth (22lbs.)	Chromate of potash, bluestone, sulfuric acid, logwood, fustic, zinc sulfate	1.chromate of potash+ blue-stone(각 9.25 oz.)+ oil of vitriol(8 oz.)배스에 1 시간 끓인다. 2. 새로운 배스에 logwood(9.75)+fustic(2.25)+sulfate of zinc(4.5 oz.)를 넣고 1 시간 염색, airing, 수세, 건조. Fustic 은 blue shade 를 보완하는 것이므로 원하는 색조에 따라 가감..
4	Black on Wool	Bichromate of potash, bluestone, muriate of tin, sulfuric acid, fustic, logwood	1. bichromate of potash(4)+ blue-stone(3)+ muriate of tin(0.5)+ oil of vitriol(0.25) +fustic(10) 배스에 1.75 시간 끓인다. 2. logwood(50) 를 170°F 로 승온한 뒤 직물을 넣고 1 시간 끓인다.
5	Another Black on Wool (100lbs.)	Bichromate of potash, argol, logwood, fustic, sulfuric acid	1. bichromate of potash(2.5)+argol(1)배스에 1 시간 끓인다. 2. logwood(30)+fustic(10)+argol(3)+oil of vitriol (0.25) 배스를 승온한 뒤 직물을 넣고 1 시간 끓인다.
6	Another Black on Wool (100lbs.)	Copperas, bluestone, argol, fustic, logwood	1. copperas(8)+blue-stone(3)+argol(3)+fustic(10) 배스에 2 시간 끓인다. 2. logwood(30)를 170°F 로 승온한 뒤 직물을 넣고 1 시간 끓인다.
7	Alizarin Black on Wool (100lbs.)	Copperas, bluestone, red argol, alizarin, logwood, fustic, sumac, chalk	1. copperas(12)+blue-stone(4)+red argol(4) 배스에 1.5 시간 끓인다. 2. Alizarin(7)+logwood(44)+fustic(6)+sumac(6)+chalk(3)의 배스에 염색.

*()안의 용량은 lb. 기준이며 그 외의 단위는 별도 표기하였다. 재료의 %는 모두 직물 무게 대비(o.w.f.)이다.

Table 13. The recipes for dyeing silk black, 1700-1899

Author	No.	Title	Material	Procedure	Note.
Macquer (1759;1789)	1	Tours process "not popular anymore"	Gall, copperas, iron fillings, gum(Arable or Senegal)	1. galling (1/3) 2. gall (10)을 끓인 후 English copperas(15), iron fillings(6)과 gum senegal(10)을 넣는다. 3. 직물을 넣고 6~12 시간 처리한다.	(50kgs) 2. Simmer to boil
	2	London process "modern method"	Alder bark, logwood, iron fillings, copper sulfate, iron salt	1. alder bark(1.5 bushel)+logwood(14)+iron fillings(1)을 넣고 끓인다. 2. copper sulfate liquor를 더한 뒤 직물을 넣고 네 번 처리한 뒤 airing. 3. iron salt (3) 에 처리한다. Airing 한 후 수세.	(150 yard) See Packer (1830)
	3	Genoa process	Gall, gum, copperas, iron fillings	1. gall(7)→gum(7)→copperas(7)+iron fillings 의 순서대로 솥에 넣고 가열, 완전히 녹으면 8 시간 두어 발효시킨다. 2. 직물을 넣어 10 분염색하고 airing, 4 회 반복한다.	
Bancroft (1814)	1	Black on silk	Gall, iron sulfate, logwood	1. galling (24hrs), 건조한 뒤에 수세한다. 2. 미지근한 iron sulfate 용액에 처리한다. airing, 수세. 3. 따뜻한 logwood 배스에 염색한다. 4. 원하는 색이 나올 때까지 2→1→2→3 반복한다.	
Berthollet (1791;1824)	1	Angles's method from Lyons 1776	Walnut peels, gall, logwood, verdigris	1. ground with green walnut peels(갈색) 2. logwood, verdigris (logwood 1/16)의 배스에 염색한다. 건조하고 수세. Light black 은 galling 하지 않고, heavy black 은 50 의 galling 을 한다.	건 염색에 gall 소비 많아 비쌌으므로 이를 줄이려는 시도로 연구됨(p.14)

Ellis (1798)	1	Black on silk	Yellow oak bark, gall, copperas, logwood	<ol style="list-style-type: none"> 1. yellow oak bark (4L) 3 시간 끓인 후 gall (2oz), copperas (4oz.) 첨가, 30 분 끓이다가 찬 물 1pint 첨가 2. 끓지 않도록 하며 5-6 시간 염색, 냉각, 수세 3. logwood(1) 배스에 염색, 원하는 색이 될 때까지 처리 후 수세. 	<ol style="list-style-type: none"> (1 lb) 2. dark olive 색을 확인
Packer (1830)	1	Black with a blue ground	Indigo, gall, iron liquor	<ol style="list-style-type: none"> 1. Indigo ground 2. galling 24hrs, 짜내고 건조. 3. 직물 1lb 당 10pints 의 iron liquor 에 15 분 처리, airing. 2 회 반복 4. 건조, 수세. 	건과 면에 모두 적용
Partridge (1847)	1	Vitalis's black	Gall, iron liquor	<ol style="list-style-type: none"> 1. galling ($\frac{1}{6}$), 건조. 2. 미지근한 pyrolignite of iron (d.b. 5°)에 담갔다가 여러 번 airing. 3. 원하는 색이 나올 때까지 1-2 를 반복, 모든 과정이 끝난 다음 수세. 4. softening, 수세하고 건조. 	진한 검은색은 30° Tw 정도의 용액이 필요.
	2	Chaptal's black	Gall, Verdigris, Copperas, Logwood,	<ol style="list-style-type: none"> 1. galling, 건조. 2. pyrolignite of iron 에 처리, 바로 logwood 배스에 염색 3. logwood+ iron solution+ verdigris 를 넣고 염색한다. 깨끗이 수세한다. 4. 원하는 만큼 반복, 최종 logwood 배스에 $\frac{1}{8}$의 gum arabic 첨가. 5. Softening. 	직물: verdigris: copperas: logwood: nutgalls= 약 10:1:6:6:4 의 비율
Bird (1875)	1	134. Jet black from Nitro-sulfate of iron for silk	Nitrate of iron, fustic, logwood	<ol style="list-style-type: none"> 1. 뜨거운 nitro-sulfate of iron(5°Tw), 150°F 에 30 분 처리, 수세 2. fustic(18)을 끓인 배스에 30 분 염색한다. 3. logwood(16)+ white soap(1)에 3-40 분 염색, 수세 	(200yards (16lbs))

	2	135. Jet black from Nitrate of Iron for silk	Nitrate of iron, fustic, logwood	fustic(14), logwood (16) 그 외 134 와 동일하게 처리	
Crookes (1882)	1	Lyons Black (dating from 1860's)	Iron liquor, Prussian blue, catechu, logwood	<ol style="list-style-type: none"> 1. 25~30% Black liquor 에 처리, 수세. 2. 뜨거운 비누-lye 에 처리한 후 뜨거운 상태에서 22% yellow prussiate of potash 용액에 넣고 행군다. 3. 다시 1 에 넣었다가 수세한다. 4. catechu 농축액에 12 시간 담갔다 수세한다. 5. logwood+비누(25%)배스에 염색한다. 	
	2	200% weighted black	Lead acetate, sulfuric acid, logwood, iron liquor, fustic,gall	<ol style="list-style-type: none"> 1. basic sugar of lead(50°Tw.)에 9 번 처리, 짜내고 5~6 시간 airing, 차가운 sulphuric acid(8°Tw.)에 담갔다가 깨끗이 수세. 2. 10%의 비누-lye(140°Tw.)에 행군 후 수세, 건조. 3. 1 을 반복한 후, logwood liquor+5% 비누 배스에 염색한 후 수세한다. 4. 40°Tw.의 black liquor 에 5 일간 담갔다가 꺼내어 수세. 5. logwood+fustic+비누 배스에 염색. 수세. 6. gall 농축액에 6 일간 넣어둔다. 7. 5 의 배스에 다시 염색하고 수세 8. Brightening. 	

Hummel (1885)	1	Messrs. Gillet and Son's present methods of dyeing black silk: A. Black on boiled- off Silk	Black for Hat Plush	Nitrate of iron, logwood, old fustic, verdigris, copperas	1. 차가운 nitrate-acetate of iron 배스에 매염하고 수세 2. Logwood 와 Old Fustic extract 를 충분히 넣은 배스에 염색, 반드시 1-2%의 copper acetate, 5-10% ferrous sulfate 를 첨가한다. 3. Logwood 와 비누를 넣은 배스에 다시 염색한다. 4. Brightening	
	2		Masson's Black for Hat Trimmings	Logwood, copperas, verdigris	1. Logwood 와 비누를 넣은 배스에 염색한다. 2. 부분적으로 산화시킨 ferrous Sulfate 용액에 약간의 copper acetate 를 넣은 배스에 매염한다. 3. 다시 logwood 와 비누 으로 염색한다.	Exclusively Parisian goods, limited use
	3		English Black	Nitrate of iron, Old fustic, copperas, verdigris, logwood	1. basic ferric sulfate 에 매염한 후 잠시 두었다가 85-90°C의 비누 용액에 잘 행군다. 2. 50%의 Old Fustic, 10% ferrous Sulfate, 2% copper acetate 를 넣은 배스에 염색한다. 3. Logwood 와 비누로 염색한다. 4. Brighten	이전에 유행, 현재(1885)는 minor importance
	4		Black for Velvets	Aniline ground, same as above	English Black 과 같은 방법을 사용하나, 보다 가벼운 검은색으로 염색된다. Aniline violet 또는 blue 와 같이 dark ground 를 먼저 입힌 후 검은색을 염색하여 색상을 수정하는 경우가 많다. Aniline blue 가 벗겨지지 않도록 상당히 주의해야 한다.	

	5	B. Black on boiled-off Silk, original weight or weighted 10%	<i>Lyons Black</i> (dating from 1860)	Nitrate of iron, Prussian blue, catechu, alum, logwood, Old fustic	<ol style="list-style-type: none"> 1. 강한 basic ferric sulfate 의 찬 배스에 매염한다. 50°Tw. (Sp. Gr. 1.25). 1 회 처리 후 수세하고 85-90°C에서 soaping. 3. Prussian blue (15-20% potassium ferrocyanide, HCL)염색한다. 4. basic ferric Sulfate 매염한 후 수세. 5. 50-100% Catechu 배스에 넣고 60-80°C에서 처리한다. 6. alum 또는 aluminum sulfate 의 찬 수용액에 넣고 매염한 후 수세 7. Logwood+비누에 염색. 색이 너무 보랏빛이면 Old Fustic 소량 첨가. 8. Brighten. 	6. 이 과정은 색을 violet 또는 blue-black 으로 만들기 위해 필요하다.
	6		Mineral Black (dating from 1840)	Nitrate of iron, Prussian blue, catechu, logwood	<ol style="list-style-type: none"> 1. basic ferric acetate 로 매염, 수세. 2. Prussian blue ground 염색 후 매염 반복. 4. 100% Catechu 배스에 넣고 80°C에서 처리한다. 5. Logwood+비누에 염색한다. 6. Brighten. 	Light black 으로 주로 linings 에 사용
	7	C. Black on boiled-off Silk, weighted 20-100% (heavy black)	For organzine ⁴⁷ and tram ⁴⁸ for satins, sarcenets, taffetas, &c.	Nitrate of iron, Prussian blue, catechu, stannous chloride, iron liquor, logwood	<ol style="list-style-type: none"> 1. basic ferric Sulfate 매염, 비누처리. 증량 정도에 따라 1-8 회 반복. 2. Blue ground (Prussian blue). 3. Catechu bath (100-150%)+10-15% stannous chloride, at 60-80°C. 4. 100-200%의 Catechu 배스에 다시 처리, 이 과정의 catechu 염착은 온전히 tin mordant 의 존재에 의해 이루어진다. 5. Pyrolignite of iron 으로 매염한다. 6. logwood +비누에 염색한다. 7. Brighten. 	1. Weighted silk 염색에서 stannous chloride 의 역할은 tannate of tin 의 형성을 통해 catechu 의 fixation 을 활성화 하는 것이다.

⁴⁷ 경사용의 강연사. 증량은 60-70%까지 한다.

⁴⁸ 생사를 가지런히 놓고 한 방향 꼬임을 약하게 준 위사용 실. 증량은 100%까지 한다.

	8	D. Heavy Black, weighted to 400%	For fringes and the fancy articles of Paris and Lyons;	Chestnut, iron liquor	<ol style="list-style-type: none"> 1. 생사를 chestnut extract 와 Pyrolignite of iron 의 배스에 번갈아 염색. 15 회정도 반복하면 약 400%의 증량이 이루어진다. 이 과정에서 silk-Tlue 가 부드러워 질 정도로 온도를 올리면 tram 은 souple 된다. 2. 10-20% olive oil 로 brighten. 	-for tram silk for satin, cheap ribbons, &c.
	9	E. Fine Black Souples		Nitrate of iron, sodium carbonate, Prussian blue, gall	<ol style="list-style-type: none"> 1. basic ferric sulfat e 매염. 2. 30-40°C의 50%(o.w.f.)의 carbonate of soda 배스에 처리. 3. Prussian blue 로 염색한다. 4. gallnuts, dividivi, 또는 다른 유사 tannin matter 의 배스에 처리하여 souple. 온도는 90-95°C로 하고 견의 종류에 따라 1-3 시간 처리한다. 5. 식힌 4 의 배스에 5-15%의 stannous chloride 첨가. 5. 30-35°C의 60-80% 비누 용액에 수세한다. 7. brighten (5-15% oil) 	<p>1 회의 iron bath: 40-50% 증량</p> <p>-Bengal silk 는 souple 쉽지만 Chinese silk 는 European silk 보다 잘 되지 않음</p>
	10	F. Black on Raw-silk "Of seldom use"		Nitrate of iron, logwood, old fustic	<ol style="list-style-type: none"> 1. ferric salt 에 매염 2. Logwood 와 Old fustic 배스에 염색. 	뻗뻗함을 위해 정련을 하지 않는 경우 낮은 온도에서 염색
	11	Black for <i>Tussur</i> silk		Nitrate of iron, Prussian blue, chestnut, Iron liquor	<ol style="list-style-type: none"> 1. 희석한 caustic soda 용액에 정련한다. 2. basic ferric sulfat e 로 1-2 회 매염, 약한 caustic soda 배스에 행귀 fix. 3. Prussian blue 로 염색. 4. 약한 chestnut extract 배스에 염색한다. 5. Pyrolignite of iron 으로 매염하고 4-5 를 반복한다. 6. 6-8% olive oil 로 brighten. 	

Hurst (1892)	1	Logwood black	Heavy black	Iron sulfate, Prussian blue, iron liquor, logwood	1. 정련, iron sulfate 종류로 매염, 차가운 배스에서 1 시간, 3-4 회 반복. 2. Blue bottoming-Prussian blue 3. iron liquor(12-14°Tw, 112-130°F) 매염, 1 시간. Airing 2 시간 4. logwood(8° Tw)+25% 비누.에 염색, jet black 위해서는 노란색 첨가. 5. Brighten. (2~5% Gallipoli oil, strong soda solution, 0.5~1% organic acids)	1. 처리 시간과 희수에 따라 색과 증량을 조절할 수 있다-8 회 매염하면 100% 증량 4. 50% 염재 또는 5- 10% 추출액
	2		Light black	Nitrate of iron, iron liquor, logwood, fustic, copperas, verdigris	1. 정련, nitrate of iron 과 iron liquor 1:1: 혼합 배스에 매염(35-40 °Tw) 2. logwood(8° Tw or 50%), fustic 5%, copperas 5%, verdigris 5% 배스에 염색.	unweighted black 염색 온도 140°F
	3		English black	Nitrate of iron, iron liquor, logwood, fustic, copperas, verdigris	1. 정련, nitrate of iron 과 iron liquor 1:1: 혼합 배스에 매염. 수 시간 airing 후 180-190° 비누 solution 에 수세. 2. logwood 50%, fustic 10%, copperas 10%, verdigris 2% 배스에 염색. 3. logwood 35%, 비누 20% 배스에 염색 4. Brighten	20 년 전에 주로 사용, 현재는 1860 년 소개된 Lyons black 많이 사용됨
	4		Lyons black	Nitrate of iron, Prussian blue, catechu, alum, logwood	1. nitrate of iron 매염(50° Tw), 1 회 후 수세, 비누 ing 3. Prussian blue 염색 4. 1 반복 후 Catechu 50% 배스에 처리 5. 차가운 alum 배스에 매염, 수세 6. logwood 50%, 비누 20% 배스에 염색 7. Brighten	10% 정도 증량

	5	Tannin Black	Fine Souple Black	Nitrate of iron, soda, Prussian blue, gall, dividivi, tin crystals	<ol style="list-style-type: none"> 1. nitrate of iron (30-35°Tw) 매염 2. soda crystal 50% 배스, 90-100°F 에서 한 시간 처리 후 수세 3. Prussian blue 염색 4. Soupling bath-gall 20%, dividivi 20%(200°F), 2-3 시간 처리하고 식힌다. 5. 가볍게 짜내고 tin crystals 10%를 첨가한 배스에 30 분 처리, 수세 6. 비누 25%, 50°F 배스에 1 시간처리 후 수세 7. Brighten 	4-5 를 반복하여 색을 질게 만들 수 있다.
	6		Another black	Chestnut extract, iron liquor	<ol style="list-style-type: none"> 1. Tannin 배스(chestnut 10°Tw, 100%)에 처리, 원하는 만큼 souple. 2. Iron 배스-iron liquor (12-14°Tw), 120°F 에 처리 30 분 처리, 5-6 시간 airing 	<ol style="list-style-type: none"> 2. 2 회-fair black (50%) 4 회-100%, 8 회-200% 14-15 회-400%
	7		Raven black	Sumac, valonias, bark, copperas, iron liquor	<ol style="list-style-type: none"> 1. Sumac 20%, valonias 30%배스(150°F)에 1 시간 끓인 후 하룻밤 둔다 2. bark extract 15%, copperas 10% 배스(120°F)에 1 시간, 식힌 후 짜낸다 3. 약한 iron liquor(5-8°Tw)에 15 분 처리, 5-6 시간 airing 4. Brighten 	Degummed silk Fine purplish black
	8		Tussah and other wild silks	Weak caustic soda solution, nitrate of iron, Prussian blue, chestnut extract, iron liquor	<ol style="list-style-type: none"> 1. 약한 가성 소다액에 정련 2. nitrate of iron 매염, 1 의 배스로 고착 3. Prussian blue 염색 4. chestnut extract 에 처리 5. iron liquor 매염, 원하는 색에 따라 4-5 반복 6. Brighten. 	

Table 14. The recipes for dyeing cotton black, 1700-1899

Author	No.	Title	Material	Procedure	Time/Temp.
d'Apligny (1776;1789)	1	Rouen process	Blue ground, gall, black liquor, alder, sumac	1. Ground to sky blue. 2. 25% galling for 24 hrs, 건조. 3. 10L 의 black cask(tonne au noir)/kg. of yarn 에 넣어 발색한다. 4. 100%의 alder 배스에 2 의 나머지를 더해 끓으면 50%의 sumac 첨가. 5. 4 의 불을 끄고 직물 넣어 염색한 뒤 airing, 24hrs 까지 넣어둔다.	3. 15 분 담갔다 꺼내어 airing 하는 과정을 2 회 반복.
	2	"Beautiful and durable" black	Gall, alum, weld, logwood, copper sulfate, madder	1. galling 2. alum→weld 배스에 처리 3. logwood+ copper sulfate(25%)배스에 염색 4. 200% madder 배스에 염색 5. softening (비누)	
Bancroft (1814)	1	<i>M. l'Abbé Mazéas's</i> black	Gall, alum, weld, logwood, copper salt, madder	1. galling 2. alum→weld 배스에 염색하고 수세, 건조 3. logwood+25% copper salt 배스에 염색, airing 하고 수세, 건조. 4. 50% madder 배스에 염색 5. 비누액에 boil.	
Berthollet (1791;1824)	1	Manchester process (Wilson ⁴⁹)	Gall, black liquor Logwood, verdigris	1. galling 2. black liquor(초산철)에 담가 발색한다. 3. logwood, verdigris 배스에 염색한다.	Boil, 과정 사이 반드시 건조한 뒤 수세

⁴⁹ John Wilson, *An Essay on Light and Colours*, Manchester, 1786

	2	Bose's black	Blue ground, gall, Pyrolignite of iron	1. Blue ground. 2. Galling. 3. 미지근한 물로 희석한 Pyrolignite of iron 처리, airing 후 수세.. 4. Brighten.	원하는 색에 따라 2-3 반복.
Vitalis (1827)	1		Gall, iron liquor	1. galling (5) 2. Pyrolignite of iron (16, s.g. 1.040) 에 처리. 충분히 airing 하고 수세, 건조. 3. 원하는 색이 나올 때까지 1-2 의 과정을 반복한다.	
Packer (1830)	1	London process	Iron liquor, gall, logwood, fustic	1. acetate of iron 매염 후 가볍게 galling 2. logwood 또는 logwood-fustic 배스에 염색, 1 에서 남은 galling 액을 첨가하면 좋은 검은색을 빨리 얻을 수 있다.	1. gall 이 귀할 경우 sumac 사용 가능
	2	Manchester process for cotton velvets &c.	Iron liquor, logwood, sumac, copperas	1. 1 st saddening-iron liquor 또는 logwood+sumac 배스에 염색한 뒤 sulfate of iron 처리 후 logwood 배스에 수세 2. 2 nd saddening- logwood→sulfate of iron 처리, 수세, 반복 후 건조	
	3	Black with a blue ground	Indigo, gall, iron liquor	1. Indigo ground 2. galling 24hrs, 짜내고 건조. 3. 직물 1lb 당 10pints 의 iron liquor 에 15 분 처리, airing. 2 회 반복 4. 건조, 수세.	
Partridge (1847)	1	Manchester process 1	Blue ground, sumac, logwood, copperas, stale urine	1. blue ground 2. sumac($\frac{1}{3}$) + 충분한 양의 logwood 를 넣고 끓인 후 copperas($\frac{1}{24}$)를 넣고 10 분 처리 후 airing. 10 회 반복. 3. 묽은 소변(1 pint)을 더하고 직물 넣어 하룻밤 둔다 4. copperas 0.5 oz/1lb 직물 배스에 넣고 10 분 처리, 10-12 회 반복, 수세	

				5. 2 에 목은 소변(1 pint)를 더 넣고 15-20 회 처리, 4 에 재료를 추가하여 처리 6. logwood(100%) 30 분 끓인 후 동량의 copperas 를 첨가, 30 분 염색, 수세 7. 2 의 남은 액에 30 분 처리, black-oak bark 분말과 2oz/lb copperas 넣고 20 분 처리, 수세	
	2	Manchester process 2	Iron liquor, sumac, logwood, madder	1. acetate or Pyrolignite of iron(3.8L/1.9L) 에 하룻밤 담가둔다. 수세. 2.sumac(4oz.)+logwood(2) 끓인 후 madder(8)을 넣고 1 시간 더 끓인다. 3. 직물을 넣고 15 분 처리한 후 1~2 시간 airing, 수세.	(1b)
	3	Manchester process 3	Iron liquor, chloride of lime, logwood, sumac, madder	1. Pyrolignite of iron 에 처리, 건조. 2. chloride of lime 액(3%)에 15 분정도 담갔다 행군다. 3. logwood/+sumac/+madder 의 배스에 염색한다.	
Napier (1875)	1	No. 72	Gall, lime water, copperas, logwood	1. galling overnight 2. lime water 에 10 분 처리. 3. copperas(2) 액에 10 분 처리. 4. logwood(3)+소변(0.5 pint)에 30 분 염색 5. 4 에 copperas(2 oz.)를 추가하고 10 분 두었다가 airing, 수세.	
	2	No. 73	Same as above, fustic	no.72 와 같되, 4 번 배스에 fustic (1)을 추가한다.	
Bird (1875)	1	130. A Bright and very Deep Black	Logwood, bluestone, bichromate of potash, stone salt	1. logwood extract (8), quercitron(1) 30 분 끓인 후 bluestone(1) 첨가, 뜨거운 배스에 넣고 1 시간 염색한다 2. bichromate of potash (1), stone salt (1/4)배스에 처리, 식으면 꺼내어 수세	2. 검은색이 돌면 bluestone 소량 첨가

	2	131. Black (cotton)	Sumac, iron liquor, logwood, fustic, copperas, bluestone	1. boil or scald sumac(10), 직물 또는 실을 18 시간 처리, 짜낸다 2. 4°Tw 의 acetate of iron 에 4 회 또는 30 분 처리 후 수세 3. logwood(25), fustic(3) 끓으면 불을 끄고 30 분간 염색. 짜내고 반복 4. Sadden with copperas (1), bluestone (1/4), 2 번 처리 후 수세, 건조	(40 yards)
Crookes (1882)	1	Fast Black	Logwood, bluestone, bichromate of potash, nitrate of iron	1. logwood(24) extract 를 뜨거운 물에 희석, blue stone (1.5)를 넣고 여러 번 작업한 후 수세. 2. 차가운 물에 bichromate of potash(2)와 nitrate of iron(1.5)를 넣은 배스에 넣었다가 1 번(+soda crystals+olive oil (2))에 다시 처리	(100 lbs.)
	2	Black	Logwood, bark, lime, copperas, soda ash	1. Logwood (13.5 oz.)+bark(1.75)배스에 넣고 완전히 포화될 때까지 끓인다. 2. 직물을 꺼내어 여분의 물기를 짜고 lime water(quicklime, 7 oz.)을 넣은 찬 물을 더한다. 5 turns. 2. 여분의 물기를 짜 내고 copperas(13.5 oz.) 배스에 처리한다. 10 turns. 3. 2 에 soda ash(10.25)를 넣고 직물을 넣는다. 10 turns. 4. copperas(3.5)를 넣고 처리한다. 5 turns, airing, 수세.	(11 lbs.) 1. 6 시간정도 면을 넣어두는 것도 괜찮다.
	3	Another black	Logwood, bichromate of potash, bluestone, soda ash, logwood, copperas	1. logwood(88)와 함께 3 시간 끓인 후 여분의 물기를 짜내고 건조한다. 2. bichromate of potash(33) 와 blue-stone(17.5)의 찬 배스에 한 시간 처리. 3. 꺼내어 soda ash(17.5)+logwood 배스에 넣고 140°F 에서 2 시간 처리. 4. 11lbs 의 copperas 로 saddening 한다.	(220lbs.)
	4	Good Black	Iron liquor, lime, logwood, fustic, copperas	1. black liquor 에 하룻밤 둔다. 3. lime water 에 헝귀 여분의 물기를 짜낸다. 4. 뜨거운 물에 logwood+fustic 를 넣고 끓인 후 30 분 염색하고 꺼낸다. 5. 4 에 copperas 를 넣고 직물을 넣어 처리한 후 airing, 수세.	

	5	Common Black	Lime, iron liquor, logwood, copperas	<ol style="list-style-type: none"> lime-water 에 처리하고 짜낸다. 6 quarts 의 black liquor 을 찬 물에 풀어 직물을 처리하고 짜낸다. 다시 새 lime-water 에 처리한다. 분쇄한 logwood(24)를 끓여 추출액을 뜨거운 물에 용해, 5 회 처리한다. 직물을 꺼내고 copperas(2)를 넣고 5 회 더 처리한다. 수세, 건조. 	(60lbs.)
	6	Logwood Black	Logwood, bluestone, iron liquor, lime, fustic, copperas	<ol style="list-style-type: none"> logwood 추출액(5)과 blue-stone(1.5)을 끓인다. 직물을 하룻밤 둔다. 6 quarts 의 black liquor 을 찬 물에 용해하여 처리. 맑은 lime-water 에 처리하고 짜낸다. logwood extract(5), fustic extract(1/4)를 뜨거운 물에 더하고 30 분 처리한다. 꺼내어 copperas(2)를 넣고 처리; 수세하고 건조. 	(60lbs.)
	7	Fast Black	Indigo, same as above	<ol style="list-style-type: none"> Indigo ground logwood black receipt 와 같이 처리한다. 	(60lbs.)
	8	Black on Velveteens	Logwood, alum, copperas, red liquor, sumac, bluestone	<ol style="list-style-type: none"> logwood 염색(boil), alum water(1L), copperas (1L, 6°Tw) 용액에 수세 1 반복하고 수세액에 red liquor(3L) 첨가 logwood(1)/ 3 gallon water 배스에 30 분 염색 alum, copperas (2L), red liquor (3L)배스에 처리, 수세 1-4 반복 후 색 보정이 필요하면 10% sumac liquor 150°F 에 30 분 처리 경우에 따라 2L bluestone(8°Tw) 차가운 배스에 처리한다. 	

	9	Bright and Very Deep Black	Logwood, bark, bluestone, bichromate of potash	<ol style="list-style-type: none"> 1. 고품 logwood 추출물(8)과 bark 추출물(1)을 물에 넣고 끓인다. 2. blue-stone(1)을 녹인 뜨거운 배스에 넣고 1 시간 처리한다. 3. 끓는점까지 승온하고 30 분간 더 둔다. 4. 별도의 배스에 뜨거운 물에 bichromate of potash(1)와 소금(3)을 녹인 후 직물을 넣고 처리한 후 식으면 꺼내어 수세한다. 이 배스의 색은 갈색이 되어야 하지만, 검은색에 가깝게 나타나면 소량의 blue-stone 을 추가 	
	10	Sumac Black	Sumac, copperas, chalk, quicklime, logwood, bark	<ol style="list-style-type: none"> 1. sumac(22)을 하룻밤 끓인다. 2. 물을 보충하고 copperas(15 1/4), chalk 침전물(35oz.)을 넣는다. 3. 찬 상태에서 직물을 넣고 1 시간 처리한 뒤 airing. 4. quicklime(6.5)배스에 전체적으로 균일한 갈색이 될 때 까지 처리한다. 수세. 5. logwood(55)와 bark(11)를 넣은 배스를 167°F 로 올리고 염색한다. 6. 5 의 배스에 copperas(35 oz.)를 더해 sadden. 	(110 lbs.)

EXPLANATION OF TERMS.

As many of those, for whose benefit this work is intended, may not have been conversant with the new Chemical Nomenclature, I have thought it proper to insert the following explanations of some of the terms which will occur in the following pages: viz.

<i>Acetates</i>	Salts formed by the pure acetic acid with different bases.
<i>Acetate of Copper</i>	Copper in combination with acetic acid.
<i>Acetate of Iron</i>	Iron in union with acetic acid.
<i>Acetic Acid</i>	Strong dephlegmated acid of vinegar.
<i>Acetous Acid</i>	Undephlegmated acid of vinegar.
<i>Adjective Colours, or Colouring Matters</i>	Those which acquire their lustre and permanency by being adjected or applied upon a suitable basis.
<i>Alumina, or Alumine</i>	The pure argillaceous earth of alum.
<i>Ammonia</i>	Caustic volatile alkali.
<i>Ammoniates</i>	Combinations of ammonia with different bases.
<i>Arseniates</i>	Salts formed by the acid of arsenic with different bases.
<i>Azote or Azotic Gas</i>	The phlogisticated air of Priestley and others, the basis of nitric acid, and therefore called nitrogene.
<i>Caloric</i>	The matter or cause of heat.
<i>Carbonates</i>	Combinations of carbonic acid with different bases.
<i>Carbonate of Lime</i>	Lime united to carbonic acid—Chalk.
<i>Carbonate of Potash</i>	Fixed vegetable alkali united to carbonic acid.
<i>Carbonate of Soda</i>	Mineral alkali united to carbonic acid.
<i>Carbone, or Carbon</i>	Pure charcoal, or its basis.

<i>Carbonic Acid</i>	Oxygene united to carbone, commonly called fixed air.
<i>Citrates</i>	Salts formed by citric acid with different bases.
<i>Citric Acid</i>	The pure acid of lemons.
<i>Fluates</i>	Salts formed by fluoric acid with different bases.
<i>Fluoric Acid</i>	That which is obtained from fluor spar.
<i>Hydrogene Gas</i>	Inflammable air.
<i>Muriates</i>	Salts formed by muriatic acid with different bases.
<i>Muriatic Acid</i>	The acid of sea-salt, or common salt— Marine acid.
<i>Muriate of Ammonia</i>	Muriatic acid united to ammonia.
<i>Muriate of Silver</i>	Muriatic acid combined with silver.
<i>Muriate of Soda</i>	Muriatic acid united to soda—common or sea-salt.
<i>Muriate of Tin</i>	Muriatic acid combined with tin.
<i>Murio-Nitrates</i>	Salts formed by muriatic and nitric acids with different bases, the muriatic being in the greater proportion.
<i>Murio-Sulphates</i>	Salts formed by muriatic and sulphuric acids with different bases, the muriatic being in the greater proportion.
<i>Murio-Sulphate of Tin</i>	Tin dissolved by muriatic and sulphuric acids.
<i>Murio-Tartrites</i>	Salts formed by muriatic and tartaric acids with the different bases, the muriatic being in the greater proportion.
<i>Murio-Tartrite of Tin</i>	Tin dissolved by muriatic and tartaric acids.
<i>Nitrates</i>	Salts formed by nitric acid with different bases.
<i>Nitrate of Alumine</i>	Alumine combined with nitric acid.
<i>Nitrate of Copper</i>	Copper united to nitric acid.
<i>Nitrate of Iron</i>	Iron in union with nitric acid.
<i>Nitrate of Lead</i>	Lead combined with nitric acid.
<i>Nitrate of Potash</i>	Nitre, or saltpetre.
<i>Nitrate of Silver</i>	Silver in union with nitric acid.

<i>Nitric Acid</i>	Colourless acid of nitre, or aquafortis, in which the basis is saturated with oxygene.
<i>Nitrogene</i>	The basis of the nitric acid.
<i>Nitrous Acid</i>	Red or smoking spirit of nitre, in which the nitrogene is in excess, or not fully saturated with oxygene.
<i>Nitro-Muriates</i>	Salts formed by nitric and muriatic acids with different bases, the nitric being in the greater proportion.
<i>Nitro-Muriate of Gold</i>	A solution of that metal by nitro-muriatic acid, formerly called aqua regia.
<i>Nitro-Muriate of Tin</i>	A solution of that metal by nitric and muriatic acids, called <i>spirit</i> , by scarlet dyers.
<i>Oxides (metallic)</i>	Metals in union with oxygene, formerly called calces.
<i>Oxygene</i>	The basis of pure or vital air, or the aerial acidifying principle.
<i>Oxymuriatic Acid, or Chlorine of Davy</i>	The dephlogisticated marine (or muriatic) acid of Scheele, supposed by Berthollet to be muriatic acid combined with oxygene.
<i>Phosphates</i>	Salts formed by phosphoric acid with different bases.
<i>Phosphate of Tin</i>	A combination of that metal with phosphoric acid.
<i>Potass, or potash</i>	Caustic vegetable alkali.
<i>Prussic Acid</i>	The colouring matter of Prussian blue.
<i>Prussiates</i>	Combinations of the Prussian colouring matter with different bases.
<i>Pyroligneous Acid</i>	The empyreumatic acid obtained by distillation from wood, &c.
<i>Pyrolignites</i>	Combinations of the pyroligneous acid with different bases.
<i>Soda</i>	One of the fixed alkalies in a caustic state—the basis of common or sea-salt.
<i>Substantive Colouring Matter</i>	That which requires ri bso on samordant to give it lustre and permanency.
<i>Sulphates, or Sulfates</i>	Salts formed by sulphuric, or sulfuric, acid with different bases.

<i>Sulphate of Alumine</i>	Common alum.
<i>Sulphate of Copper</i>	A combination of that metal with sulphuric acid—blue vitriol.
<i>Sulphate of Indigo</i>	A solution of indigo by sulphuric acid.
<i>Sulphate of Iron</i>	A combination of that metal with iron, called green vitriol or copperas.
<i>Sulphate of Zinc</i>	A combination of zinc with sulphuric acid.
<i>Sulphure, or Sulphuret of Antimony</i>	A combination of that metal with sulphur—crude antimony.
<i>Tannin</i>	Vegetable matter by which skins are tanned or changed to leather.
<i>Tartrites</i>	Combinations of tartaric acid with different bases.
<i>Tartrite of Alumine</i>	Tartaric acid united to the earth of alum.
<i>Tartrite of Tin</i>	Tartaric acid in union with tin.

Appendix 4. Summary of experimental data

Data Name	Effect of Dyeing on color					Effect of UV radiation on color					Effect of UV radiation on Tensile st.						
	ΔE^*ab	L*	a*	b*	total K/S	ΔE^*ab	L*	a*	b*	total K/S	Load at Break (N)		Tensile strain at Break (mm/mm)		dyeing	uv	total
std. black		2.0	0.3	-0.1							pre	post	pre	post	loss%	loss%	loss%
W-control		86.5	-0.7	11.3	1.8		87.01	-0.04	12.56	1.7	22.3	22.2	52%	50%			4%
W-IM	19.4	19.2	0.4	-8.9	249.8	20.39	20.74	0.75	-8.16	234.8	21.7	20.7	44%	38%	3%	5%	8%
W-IMY	18.6	19.9	-1.2	-4.9	244.7	18.43	20.13	-0.24	-3.49	251.8	21.5	20.9	44%	39%	4%	3%	7%
W-IT	16.4	16.7	0.7	-7.3	310.4	16.83	18.1	1.16	-6.54	291.5	21.2	19.3	41%	37%	5%	9%	14%
W-ITL	16.0	16.7	1.0	-6.2	307.4	16.72	17.48	1.66	-5.03	304.5	21.5	20.2	45%	37%	4%	7%	10%
W-ILAF	14.7	16.0	0.3	-4.5	336.3	13.89	16.5	1.06	-2.57	342.1	20.6	18.3	40%	35%	8%	11%	19%
W-ILAVF	15.2	16.1	0.4	-5.6	330.2	14.84	16.71	1.42	-3.97	331.9	20.3	18.5	40%	29%	9%	9%	18%
W-AT	25.8	27.6	0.9	2.8	139.4	25.51	28.48	1.7	4.04	136.5	21.0	19.9	50%	43%	6%	6%	12%
W-LVT	18.9	20.9	0.1	0.7	221.8	18.32	22.46	0.85	1.57	203.4	21.8	19.5	46%	38%	3%	11%	13%
W-LAT	27.6	28.9	2.9	5.3	125.4	28.06	30.87	2.35	4.93	113.7	21.4	18.6	51%	42%	4%	13%	17%
W-LAVT	19.9	21.8	0.7	2.6	168.1	23.63	24.79	2.6	2.47	168.8	21.0	19.4	43%	33%	6%	8%	14%
W-T	33.2	35.1	1.5	-2.5	73.6	35.36	36.32	2.18	-0.36	71.1	21.5	20.2	51%	47%	4%	6%	10%

Data Name	Effect of Dyeing on color					Effect of UV radiation on color					Effect of UV radiation on Tensile st.						
	ΔE^*ab	L*	a*	b*	total K/S	ΔE^*ab	L*	a*	b*	total K/S	Load at Break (N)		Tensile strain at Break (mm/mm)		dyeing	uv	total
std. black		2.0	0.3	-0.1							pre	post	pre	post	loss%	loss%	loss%
S-control		92.0	-0.3	1.6	0.4		94.8	-0.25	2.81	0.2	77.5	71.2	29%	23%			8%
S-IM	22.4	24.5	0.8	-0.7	216.5	19.39	24.13	0.54	-0.17	202.4	71.8	64.0	20%	19%	7%	10%	17%
S-IMY	23.1	25.1	0.1	2.0	190.9	21.2	24.9	0.35	2.49	196.5	70.7	65.4	19%	18%	9%	7%	16%
S-IT	19.9	21.2	1.3	-5.8	253.8	16.08	21.33	1.15	-3.46	247.6	69.3	60.1	18%	17%	11%	11%	21%
S-PBT	16.6	18.4	0.7	-3.5	325.9	15.77	19.9	1	-0.3	296.5	69.6	64.6	18%	17%	10%	6%	17%
S-AT	22.3	24.3	2.5	-0.6	191.3	19.93	22.82	2.89	1.25	222.0	68.2	63.9	21%	19%	12%	6%	18%
S-LVT	23.5	25.4	2.5	-2.7	177.5	20.94	23.32	2.94	0.83	211.2	65.9	58.8	23%	18%	15%	9%	24%
S-LAT	18.0	20.0	1.4	-1.8	324.5	15.27	18.98	0.83	0.25	327.9	64.7	57.9	23%	18%	17%	9%	25%
S-LAVT	18.7	20.5	2.2	-2.9	317.9	15.77	19.51	1.5	-1.14	303.9	65.2	58.1	19%	17%	16%	9%	25%
S-T	27.7	29.7	3.0	-2.0	139.5	24.03	26.67	3.58	0.98	158.8	67.7	64.1	21%	19%	13%	5%	17%
S-TLV	18.9	20.7	2.7	-2.1	242.7	17.87	22.16	2.68	-0.09	231.8	65.6	58.0	18%	16%	15%	10%	25%

Data Name	Effect of Dyeing on color					Effect of UV radiation on color					Effect of UV radiation on Tensile st.						
	ΔE^*ab	L*	a*	b*	total K/S	ΔE^*ab	L*	a*	b*	total K/S	Load at Break (N)		Tensile strain at Break (mm/mm)		dyeing	uv	total
std. black		2.0	0.3	-0.1							pre	post	pre	post	loss%	loss%	loss%
C-control		94.9	-0.1	3.3	0.2		94.64	0.06	3.61	0.2	55.3	53.1	21%	19%			4%
C-IT	17.7	18.4	1.7	-6.7	253.0	19.47	19.55	1.28	-4.59	227.2	52.0	46.6	18%	16%	6%	10%	16%
C-ITG	15.6	16.7	1.8	-5.6	292.0	16.45	16.11	1.46	-3.03	311.6	47.0	44.7	16%	15%	15%	4%	19%
C-T	19.5	20.7	2.4	-5.6	243.3	17.57	17.43	2.12	-2.4	272.7	52.7	49.4	19%	19%	5%	6%	11%
C-TLV	16.3	17.6	2.4	-4.9	259.0	18.35	19.1	2.28	-2.86	233.0	51.2	47.3	18%	15%	7%	7%	14%
C-AT	21.3	23.2	0.1	-2.9	181.2	21.98	22.65	0.78	-0.2	184.7	51.7	49.4	17%	16%	6%	4%	11%
C-LVT	19.3	19.2	2.3	-4.9	222.2	18.89	19.75	1.98	-3.02	222.4	50.0	46.0	17%	15%	10%	7%	17%
C-LAT	19.8	21.0	2.5	-5.7	305.8	17.34	18.37	2.07	-2.7	251.8	49.9	45.3	16%	15%	10%	8%	18%
C-LAVT	17.6	19.2	1.7	-3.5	242.5	19.4	20.35	1.73	-2.22	213.4	49.9	43.6	16%	16%	10%	11%	21%
C-QGM	18.5	19.7	2.4	-4.9	159.3	23.89	24.09	1.89	-2.33	158.3	52.7	48.5	18%	17%	5%	8%	12%
C-QAM	19.2	20.8	1.9	-3.9	203.6	20.65	22.23	2	-1.56	182.5	52.0	47.8	17%	16%	6%	8%	13%

Appendix 5. Summary of color change induced by UV radiation in CIE a*, b* coordination

