

植物染料染色 絹織物の 色彩 및 堅牢도에 관하여

鄭 仁 模·李 龍 雨·宋 基 彥

農村振興廳 蠶業試驗場

Colour Difference and Colour Fastness of Dyed Silk Fabric with Several Kinds of Vegetable Dyes.

In Mo Chung, Yong Woo Lee, Ki Eon Song
Sericultural Experiment Station, R.D.A., Suwon 170, Korea.

Abstract

This study was carried out to identify Hue, Value and Chroma (H. V/C) of silk fabric dyed with several kinds of Vegetable Dyes according to Munsell renotation system and to disclose the colour fastness of dyed silk fabric against washing and light.

The Hue of dyed silk fabric which was in colour of yellow or yellow red, was differentially altered by kinds of Vegetable Dyes, the Value and Chroma (V/C) of that was uniformly lowered by treatments of mordants after dyeing.

The Colour fastness to washing and light of dyed silk fabric was improved by mordanting with coppor sulfate or ferrous sulfate, as compared with unmordanting.

緒 言

옛부터 絹織物에 대한 染色에는 주로 天然染料가 사용되어 오다가 1856년 Perkin에 의해 合成染料가 처음으로 만들어 진후 染料化學의 急速한 發展으로 絹織物 染色에 適合한 高級 合成染料가 開發됨에 따라 대부분의 絹織物 染色에 合成染料가 利用되어 왔다. 한편 天然染料는 發色の 再現性 缺如와 日光堅牢度 低下 및 染色工程의 複雜性등 實用性이 缺如됨으로서 特殊織物 또는 工藝品 染色등에만 利用되어 왔다.

그러나 최근 絹織物의 自然色相을 그대로 發現하여 絹의 高級化와 稀少價値를 높일 수 있는 衛生的인 天然染料에 대한 復古現象이 惹起되어 다시 觀心을 갖게 되었다.

국내의 天然染料에 대한 記錄으로는 閨閣叢書(1809)에 紅花, 쪽, 紫根등에 대한 染色方法에 관하여 자세히 記錄되었으나 그후에는 주로 色素抽出에 관한 斷片的인 報告가 있을뿐이다.

色素抽出에 관한 研究로서 劉(1973)는 치자, 靛, 李(1978)는 紫根의 色素를 抽出하는 基本的 mechanism을 糾明하고 酸, alkali에 의한 色彩變化를 究明하였다.

天然色素에 의한 染色에 관한 研究로 李·姜(1977)은 수수겉질 色素의 光退色으로 인한 色彩變化 舉動을 Alkannin色素와 비교하여 그 일반적인 傾向을 밝힌 바있고 金等(1976)은 天然染料의 色彩에 관한 研究에서 次자色素를 染色性이 다른 몇 種의 纖維에 染着시킨후 光退色시킴으로서 退色에 의한 C.I.E 色度圖 變化와 H.V/C 變化 및 色差를 色의 三屬性으로 分析하였다.

한편 일본의경우 天然染料 染色에 관한 研究가 꾸준히 繼續되어왔는데 柏木(1971)은 草木染의 研究에서 楮두서니의 植物色素를 各種의 化學的 方法을 利用하여 分析하였고, 또한 各國의 楮두서니의 染色性의 特徵을 비교하였다. 그밖에 고대로부터 사용하였은 赤色系 染材의 染色 特徵을 報告하였으며(1971. b), 村野(1977)은 植物染料로 染色된 “지리멘”의 染色堅牢度 向上을 위하여 媒染劑를 사용하였으며 土井(1977)은 植物染料 染色布의 光退色에 관하여 보고하였고 최근 清水(1983)

등은 flavon系 天然染料의 絹에 대한 染着과 媒染機構를 報告하였으며 清水, 瀧澤(1984)은 호두 抽出物에 의한 絹 羽二重의 染色 등에 관하여 報告한 바 있다.

이상에서와 같이 絹의 天然染料 染色에 관하여 基礎적인 研究가 報告되었을뿐 天然染料 染色의 實用化를 위한 染色絹의 色彩 및 堅牢度 등에 관하여는 調査된 바 없다. 따라서 본 실험에서는 주위에서 손쉽게 얻을 수 있는 탄닌계 植物染料를 중심으로 하여 치자, 뽕나무뿌리 등의 色素를 抽出하여 染色한 후 몇 種의 媒染材로 媒染 染色하였다.

染色絹布에 대하여는 色彩變化, 洗濯 및 日光堅牢度を 測定하였으며 그 結果 일부 植物染料는 絹染色에 實用성이 있을 것으로 判斷되어 이에 報告하는 바이다.

材料 및 方法

1. 供試材料

1) 絹布: 市中 精練 絹布를 80°C에서 30分間 증류수로 洗淨한 후 水洗, 乾燥하여 사용하였다(하브다예).

2) 染料: 탄닌系인 밤나무잎, 상수리나무잎, 오리나무잎 및 호두나무잎에 껍질은 水原 地域에서 自生한것을 採取하여 生으로 使用하였으며 치자(crocinin色素)는 市販品の 乾物을 粉碎하여 사용하였고 뽕나무뿌리(Flavonid色素)는 蠶業試驗場(水原) 圃場에 植栽後 5年된 改良品 品種의 것을 3月 中旬에 採取하여 水洗後 80°C에서 6時間 乾燥한 것을 사용하였다.

2. 色素抽出方法

탄닌系 染料 및 뽕나무뿌리는 알칼리水溶液(Na_2CO_3 , 1g/l)에 各染料別로 20g/l을 넣고 恒溫水浴中에서 95°C, 60分間 抽出하였고 치자는 水溶液에 10g/l을 넣고 恒溫水浴中에서 40°C, 60分間 抽出을 行하였다.

3. 染色方法

試料絹布 무게의 100배에 해당하는 各染料 抽出液에 대하여 탄닌系 및 뽕나무뿌리 抽出液에는 초산을 數滴加하여 溶液의 酸度를 pH5.5~6.0으로 調節한 후 試料絹布를 浸漬하여 서서히 乘溫시켜 95°C에서 60·分間 染色하였으며 치자 抽出液에 의한 染色은 60°C에서 60分間 染色한 後 水洗하므로써 染色을 完了하였다.

4. 媒 染

各 染料 抽出液에서 染色을 完了한 試料絹布에 대하여 媒染浴比를 1:100으로 한 후 媒染劑處理 濃度를 20%(o.w.f)로 하고 60°C에서 30分間 恒溫水浴中에서 發色處理하였다.

處理 媒染劑 種類로는 칼리明礬($\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) 黃酸銅($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 및 黃酸第一鐵($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)을

各各 試藥 1級品으로 사용하였다.

5. 色彩測定

染色 媒染處理가 끝난 試料를 충분히 水洗한 후 乾燥하여 均一하게 다림질한 후 Spectrophotometer(M.S-20,000, Mebth, U.S.A)을 利用하여 C.I.E의 三刺激值 X.Y.Z값을 구하여 x.y를 算出한 후 Munsell 表示法에 의하여 그 色彩를 表示하였다.

6. 洗濯堅牢度 測定

各 染料絹布에 대한 洗濯堅牢度 測定은 KSK O641 Launder Ometer方法에 準하였고 變退色用 grey scale로 洗濯堅牢度 等級을 定하였다.

7. 耐光性 測定

紫外線 램프 GL-15(主波長 25nm) 1個가 附着된 暗箱子(50×30×40cm)를 製作하여 試料絹布를 램프에서 30cm의 거리에 놓이도록 한 후 50時間 照射한 후 Spectrophotometer를 利用하여 各 染色絹布의 最大吸收波長에서 反射率을 測定하여 Irick(1971)式에 의하여 dye-loss(%)을 구하였다.

dye-loss(%)

$$= \frac{\log(\text{Rst./Ssam.}) - \log(\text{Rst./R*sam.})}{\log(\text{Rst./Ssam.})} \times 100$$

R*sam.: Sample의 50時間光照射後反射率

結果 및 考察

1. 染色絹의 色彩變化

植物染料 染色絹의 媒染劑 處理가 染色絹의 色彩에 미치는 영향에 있어서 數種의 탄닌系 植物染料에서 抽出한 染料抽出液으로 染色된 絹布의 色彩(H.V/C) 즉 色相(Hue), 明度(value) 및 彩度(chroma)를 보면 Table 1에서와 같이 色相(Hue)은 밤나무잎과 오리나무잎은 yellow系統(2.5Y, 2.4Y)이나 상수리나무잎과 호두열매껍질은 yellow Red系統(8.0YR, 6.3YR)이었으며 명도(value)는 4.8~5.0이었고 彩度(Chroma)는 3.0~4.8범위에 있었다. 上記 4種의 탄닌系 染料로 染色된 絹布에 대하여 3가지 媒染劑로 各各 媒染處理를 한 후 H.V/C값의 變化를 調査한 結果 밤나무잎 染色絹의 경우 明礬, 黃酸銅 및 黃酸第一鐵 媒染處理를 하면 色相은 2.5Y로서 未媒染 處理絹과 같고 明度 및 彩도가 1.9/0.5로 낮아진 값을 보였지만 明礬 및 黃酸銅 媒染處理絹의 色彩(H.V/C)變化는 未媒染絹과 큰 차이가 없었다.

상수리나무잎 染色絹에 있어서 黃酸第一鐵 및 明礬 媒染處理를 하면 色相이 未媒染區 8.0YR에 비하여 2.3Y로 變하였고 明度 및 彩도에 있어서 明礬媒染處理區는 未媒染區와 차이가 없었으나 黃酸第一鐵 媒染

處理區의 明度 및 彩度(V/C)는 3.2/1.0로 變하였다. 또한 상수리나무잎 染色絹에 黃酸銅 媒染을 하면 未媒染區에 비하여 色相이 8.0YR에서 7.5YR으로 明도가 4.8에서 4.0으로 各各 차이를 보였다.

오리나무잎 染色絹에 明礬 및 黃酸銅媒染處理를 하면 未媒染處理에 비하여 色相이 2.4Y에서 10YR로 變하였고 明度 및 彩도는 약간씩 減少되었으나 黃酸第一鐵處理를 한 경우 色相은 2.5Y로서 未媒染區와 차이가 없었으나 明度 및 彩도는 2.7/1.0으로서 낮아졌다.

호두열매껍질 染色絹에 明礬媒染 處理를 하면 色彩(H.V/C)는 6.0YR 4.6/4.5로서 未媒染區와 큰 차이가 없었으나 黃酸銅媒染을 한 경우 色彩는 4.0YR 3.4/3.3으로 變하였으며 호두열매껍질 染色絹에 黃酸第一鐵媒染을 하면 色相이 10YR로 되고 明度 및 彩도는 3.0/2.8로 減少되었는데 이것은 媒染絹이 未媒染絹에 비하여 약간 검은색을 나타내므로 明度(Value)가 低下되고 色の 濃도가 얇아졌기 때문에 彩度(Chroma)가 減少된 것이다.

한편 치자染色絹布의 色彩(H.V/C)를 보면 2.5Y 7.5/12.0이었으나 媒染劑處理를 하는 경우 色相이 黃酸第一鐵媒染은 5.0Y로 黃酸銅 媒染은 7.5Y로 變하였고 明도는 차이가 없었으나 彩도가 媒染劑處理區에서 7.5內外로 色이 얇아졌는데 이것은 媒染劑 處理途中에 色素가 脫落되었기 때문이다.

또한 뽕나무뿌리 染色絹의 色彩變化는 탄닌系 染料과 같은 경향으로서 明礬 媒染劑 處理의 色彩는 2.5Y 7.0/4.0로서 未媒染處理의 것과 차이가 없었는데 黃酸第一鐵 및 黃酸銅 媒染處理區에서는 色相이 10YR로 變하였고 黃酸第一鐵 媒染은 明度 및 彩도(V/C)값을 未媒染區에 비하여 低下시켰다.

2. 染色絹의 洗濯 및 耐光堅牢度

植物染料 染色絹이 媒染劑 處理가 洗濯堅牢度 및 耐光性에 미치는 影響은 Table 2와같이 Tannin系 染料로 染色한 絹布의 洗濯堅牢도는 3級인데 비하여 黃酸第一鐵 및 黃酸銅媒染處理區는 4級으로 1級이 向上되었으나 明礬處理區는 3級으로 未媒染區와 같은 水準이었다.

이와 같은 현상은 상수리나무잎에 含有된 탄닌系 色素인 ellagic acid의 다음과 같은 反應式으로 說明될 수 있다(山本 1976).

즉 ellagic acid의 $-OH$ 基와 Fe^{II} 反應하여 $Fe(II)$ 錯體를 만들고 공기중에서 熱과 時間에 따른 酸化현상으로 안정한 ellagic acid $Fe(III)$ 의 錯體가 形成됨으로서 色素分子가 增大되었기 때문에 洗濯堅牢도가 向上된 것으로 생각된다.

한편 치자 및 뽕나무뿌리 染色에 있어서 未媒染區의 洗濯堅牢도는 3—4級이었으나 세가지 媒染劑 處理區에서는 모두 4級으로서 洗濯堅牢도가 약간 向上되는 傾向이었다. 이것은 앞에서 說明한것과 같이 媒染劑가

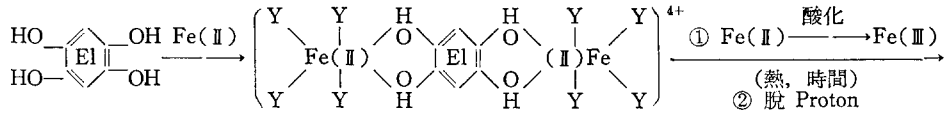
Table 1. Hue, Value and Chroma(H. V/C) of silk fabric dyed with vegetable dyes.

kind of plants	Mordants	Unmordanting	Alk(SO ₄) ₂ mordanting	FeSO ₄ mordanting	CuSO ₄ mordanting
	Chestnut tree leaf		2.5Y 4.8/4.0	2.5Y 5.2/3.9	2.5Y 1.9/0.5
Oak tree leaf		8.0YR 4.8/3.0	1.5YR 4.7/3.0	2.3Y 3.2/1.0	7.5YR 4.0/3.0
Alder tree leaf		2.4Y 4.9/4.0	10YR 4.4/3.5	2.5Y 2.7/1.0	10YR 3.7/3.4
Walnut Shell		6.3YR 5.0/4.8	6.0YR 4.6/4.5	10YR 3.0/2.8	4.0YR 3.4/3.3
Gardenia seeds		2.5Y 7.5/12.0	5Y 8.0/8.0	5Y 7.5/7.5	7.5Y 7.5/6.5
Mulberry tree root		2.5Y 7.0/4.0	2.5Y 7.0/4.0	10YR 6.0/3.0	10YR 7.0/4.0

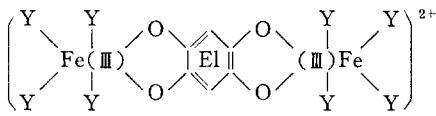
Table 2. Colour fastness to washing and light of silk fabrics dyed with Vegetable dyes

Kind of plants	Unmordanting		Alk(SO ₄) ₂		FeSO ₄		CuSO ₄	
	washing (grade)	dye loss (%)	washing (grade)	dye loss (%)	washing (grade)	dye loss (%)	washing (grade)	dye loss (%)
Chestnut tree leaf	3	1.6	3	1.8	3—4	0.8	4	0.7
Oak tree leaf	3	4.5	3	6.1	4	3.8	4	3.7
Alder tree leaf	3	2.3	3	2.1	4	1.2	4	0.3
Walnut sheel	3—4	2.0	3—4	2.3	4	1.1	4	0.1
Gardenia seeds	3—4	62.6	4	57.9	4	31.6	4	38.5
Mulberry tree root	3—4	10.7	4	14.0	4	9.3	4	9.0

* Dye-loss ratio: Fading ratio after exposure of dyed silk fabric under U.V. ray irradiation of 50 hours



ellagic acid(略)



ellagic Acid : 鐵(III)=1:2 錯體

(Y는 中性配位子, 예: H₂O)

色素의 結合을 促進시킨 結果가 아니라 染色絹에 不完全하게 附着된 色素가 媒染 過程에서 脫落되어 버려 媒染處理 絹의 色素가 洗濯 過程中 저게 脫落되기 때문에 洗濯堅牢도가 向上된 것으로 判斷된다.

染色絹布의 耐光堅牢도를 나타내는 dye-loss率을 보면 탄닌系 染材 染色絹의 dye-loss率은 黃酸第一鐵 및 黃酸銅 媒染處理를 하면 顯著히 減少되었으나 明礬 媒染處理는 dye-loss率에 變化가 없었다.

차자 染色絹布의 경우도 黃酸第一鐵 및 黃酸銅 媒染處理區에서 dye-loss率이 未媒染區에 비하여 減少되었지만 耐光堅牢도가 본래 弱하기 때문에 黃酸第一鐵 媒染處理의 경우도 dye-loss率은 31.6%로 되었다. 뽕나무뿌리 染色絹에 있어서는 媒染劑處理를 하여도 dye-loss率에 큰 影響을 미치지 않았다.

이상에서와 같이 탄닌系 染材로 染色하는 경우 黃酸第一鐵 및 黃酸銅을 媒染處理하면 染色絹의 耐光性이 向上되었는데 이것은 金等(1983)의 絹織物의 變退色 및 脆化防止에 관한 研究報告를 參考로 하여 생각한다면 本實驗의 경우는 피브로인을 구성하고 있는 各種 아미노酸의 活性基로써 作用하는 -OH, -COOH, -NH₂ 基 및 탄닌의 -OH基 등이 媒染處理에 의하여 Fe 또는 Cu과 錯鹽을 형성하여 이들基의 不活性化(暮 1957)가 초래된 됴므로서 耐光性 向上에 影響을 준 것으로 판단된다.

摘 要

몇種의 植物資料에서 抽出한 染液으로 絹을 染色하여 色彩을 調査하고 染色絹에 3種의 媒染劑處理를한후 洗濯 및 耐光堅牢도를 調査한 結果는 다음과 같다.

1. Tannin系 및 뽕나무뿌리로 染色한 絹布의 色彩은 연한 茶色系統이었으며 染色絹布에 黃酸銅 및 黃酸第一鐵로 媒染處理하면 色相(Hue)은 染材의 種類에 따라 各各 다르게 變化되었고 明度 및 彩度(V/C)는 모두 減

少되었다.

2. Tannin系 및 뽕나무뿌리로 染色한 絹布에 黃酸銅 및 黃酸第一鐵로 媒染處理를 하면 未媒染絹에 비하여 洗濯堅牢도가 1級內外 向上되었고 媒染處理絹의 紫外線 照射에 의한 dye-loss率이 未媒染處理 絹보다 크게 減少되어 耐光堅牢도가 向上되었다.

引 用 文 獻

- Gether Irick, and J.G. Pacifici (1971) Photochemistry of Dyes on Synthetic fibers, Text. Res. J. 41, 255-258.
- 趙淳彰, 李鍾文(1978) 天然色素에 관한 연구(1). 全北大 工業開發研究所, 8, 91-96.
- 土井 千鶴子(1973) 植物染料 染色布의 光退色について. 日本家政學雜誌 24(5), 82-87.
- 柏木希介(1971) 草木染の研究(1) 日本家政學雜誌 22(4), 38-42.
- 柏木希介, 近藤憲子(1971. b) 草木染の研究(II) 日本家政學雜誌 22(4), 43-47.
- 金公朱, 申諫鎮, 李鍾文(1976) 天然染料의 色彩에 관한 研究. 韓國纖維學誌 13(3), 1-4.
- 金景煥, 金漢道, 成宇慶(1983) 질산철 처리에 의한 염색견사의 후매염에 관한 연구. 韓國纖維學誌 20(4), 217-224.
- 暮 槇太(1957) “生絲の品質と織物” 技報堂 p. 289.
- 李鍾文, 姜濬義(1977), 天然色素에 관한 研究(II) 全北大工業開發研究所 9, 161-166.
- 村野圭市(1977) 植物染料で染めた「ちりめん」의 染色 堅ろう度. 蠶絲研究 103(7), 140-149.
- 清水慶昭, 清水久美子, 奥 昌子等(1983) フラボン系 天然染料の絹に對する染着化 媒染機構. 日蠶雜 52(3), 226-232.
- 清水滉, 瀧澤 陽子(1984) くろみ假果被抽出物による 絹羽二重の染色. 日蠶雜 53(4):316-319.
- 山本晃久(1976) 植物染料染色の化學的 考察(2). 染色工業 24(4), 167-178).
- 劉承坤(1973) 치자로부터 치자色(Orange-yellow) 色素의 抽出에 관한 研究. 延世大學校 大學院 碩士學位論文.