

오배자의 염색성에 관한 연구

주 영 주

성균관대학교 공과대학 섬유공학과 박사후과정 연구원

A study on the mordanting and dyeing properties of *Rhusjara ica* Dye

Young Joo Chu

Post-Doc. Course, Dept. of Textile Eng., Sungkyunkwan University

(1998. 2. 5 접수)

Abstract

For the purpose of standardization and practicability of natural dyeing, the mordanting and dyeing properties of *Rhusjara ica* was studied. Appropriate extraction, dyeing and mordanting condition of *Rhusjara ica* were determined, and the effect of mordanting method on dye uptake and color fastness of dyed fabric was investigated.

The most absorbance of *Rhusjara ica* solution was 299nm. The color of *Rhusjara ica* solution was affected by pH 8~9. The optimum temperature to extract *Rhusjara ica* was 60 °C and dyeing solution for 1 hour.

Effective dyeing time to silk was 60min. Effective mordanting temperature was 80~100°C, and its time was 30 min. K/S value of dyeing fabrics was recognized by mordanting treatment, specially Fe, Al, Cu.

K/S value of pre-mordanting was higher than post-mordanting. In the case of *Rhusjara ica* fastness was increased by mordanting treatment.

Key words: *Rhusjara ica* dye, properties of natural dye; 오배자 염색, 천연염료의 염색성

I. 서 론

오배자는 붉나무 또는 동속라식물의 잎의 어린 싹에 오배자충(*Aphididae*-*Melaphis chinensis* J. Bill)이라 불리우는 대단히 작은 곤충의 산란자상(産卵刺傷)에 의하여 생기는 벌레집을 건조한 것이다. 우리나라에서는 강원, 전라, 경상도 등 각 도 산야에 산출한다.

벌레집은 탄닌산을 제조하는 최상원료, 물식자산(gallic acid), 피로갈롤(pyrogallol) 제조원료, 수렴제, 토혈, 각혈, 피오줌, 장출혈, 설사에 사용하며 공

업용에는 염료, 잉크제조, 유피에 다량 소비된다^{1~3)}.

탄닌의 주성분은 penta-m-digalloyl- β -glucose이며 탄닌은 식물의 뿌리, 줄기, 잎, 종자 등에 널리 분포되어 있으며 탄닌 자체는 무색이나 산화되면 짙은 갈색, 흑색 또는 황색을 나타내므로 식품의 색에 중요한 영향을 준다.

탄닌의 성질은 금속이온과 반응하여 복합염(complex salts)을 형성하며 이들의 빛깔은 일반적으로 갈색, 적색, 회색, 흑청색, 청녹색 등을 띤다. 커피나 차를 경수로 타면 표면에 녹색이나 또는 적갈색의 침전이 형성되는 것은 바로 이 때문이라고 한다. Fe^{2+}

에 의하여 회색(灰色)의 복합염(Fe^{2+} -탄닌)을 형성하며 산소가 있는 경우에는 Fe^{2+} 는 Fe^{3+} 가 되고 Fe^{2+} -탄닌은 흑청색 또는 청록색의 Fe^{3+} -탄닌으로 변한다. Sn이나 Zn 또는 그 염들과도 연한 회색의 복합염을 형성하며 비교적 안정하다. Mg^{2+} , Ca^{2+} 과도 불용성의 복합염을 형성하며 침전한다.

탄닌은 뜨거운 물이나 때로는 냉수에서 교질성 입자를 형성하여 쉽게 확산된다⁴⁻⁶⁾.

오배자는 강한 불에 달여서 염액을 취하며, 철매염으로 등서색(藤鼠色: 연보라빛이 도는 쥐색), 포도색, 자흑색, 흑상색, 그 밖의 매염으로는 거의 염색되지 않지만 회즙 또는 동매염으로 황다색이 되고, 석매염으로 살색이 된다⁷⁾.

전통염색법을 기초로 하여 염액을 추출할 경우 염재의 특성에 따른 차이 없이 30분이상 물에 끓이거나 일정온도로 24시간 물에 방치하여 사용하는 경우가 대부분이며 염색온도 및 염색시간, 매염방법에 따른 구별이 모호한 경우가 대부분이다. 따라서 본 연구에서는 천연 염료중에서 다색성염료이며 매염염료인 오배자를 사용하여 적절한 염액 추출조건으로서 추출온도, 시간 및 염색조건으로서의 염색온도, 시간을 조사하였고 이에 따른 매염처리조건 즉, 매염제의 종류 및 매염방법에 따른 염색후 염착량 및 염색견뢰도, 표면색 변화를 비교·분석하였다

II. 시료 및 실험방법

1. 시 료

1) 직물

본 염색 실험에 사용한 직물 시료는 KS K 0905에 규정된 염색 견뢰 시험용 표준 견포를 사용하였고 시료의 특성은 Table 1과 같다.

2) 염재

시중 약제상에서 구입한 건조 오배자를 사용하였고, 오배자의 주성분인 penta-m-digalloyl- β -glucose와

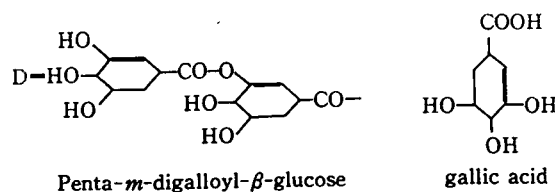


Fig. 1. Structure of penta-*m*-digalloyl- β -glucose and gallic acid

gallic acid의 구조는 Fig. 1과 같다.

3) 시약

시약은 매염제로써 다음과 같은 1급 및 특급 시약을 사용하였다.

- ① Ferrous sulfate($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- ② Aluminum acetate($\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$)
- ③ Tin(II) chloride dihydrate($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- ④ Cuprous chloride(CuCl_2)
- ⑤ Chromic acetate($\text{C}_6\text{H}_5\text{CrO}_6$)

2. 실험 방법

1) 염재의 특성 분석

① 오배자용액의 λ_{max} 를 조사하기 위하여 오배자 5g을 1l의 ethanol에 용해하여 색소의 λ_{max} 를 측정하였다.

② McIlvaine's citric acid-sodium phosphate 완충용액을 사용하여 pH 2.0~9.0에서 오배자의 색상변화를 조사하였다.

2) 염액 추출

적절한 염액 추출 시간과 온도를 조사하기 위해 인큐베이터를 사용하여 시험관에 증류수 20ml에 0.5g의 오배자를 넣고 25°C, 40°C, 60°C, 80°C, 100°C로 하여 1시간, 24시간추출한 후 여과하여 흡광도를 측정하였다.

3) 추출염액의 매염제 첨가에 의한 반응조사

오배자용액에 각 매염제의 농도를 0.1%, 0.3%, 0.5%로 하여 일정량 첨가한 후 매염제를 첨가하기 전의 오배자용액과의 흡광도와 색차를 측정하여 매염제에 의한 반응을 조사하였다.

4) 염색

① 온도 및 시간변화에 따른 염색성 조사

견섬유에 염색시 염액의 온도변화에 따른 염색성을 조사하기 위해 매염처리 하지 않은 조건에서 시료 중량

Table 1. Characteristics of silk fabric.

Weave	Counts		Density(thread/5cm)		Weight (g/m ²)
	warp	weft	warp	weft	
Plain	85D	85D/2	176	114	75±5

의 100%의 오배자에 오배자의 양의 50배의 증류수를 가하여 60℃에서 60분간 추출한 후 여과하여 얻어진 색소 추출액에 소량의 증류수를 가하여 시료중량의 50배가 되도록 조정하였고 40℃, 60℃, 80℃, 90℃에서 60분 염색하여 그 염색성을 비교 검토하였다. 이때 염색포의 색상은 황색계열과 갈색계열로 나타났으며 염색포의 최대흡수파장은 400 nm로 하였다.

또한 견섬유에 염색시 시간 경과에 따른 흡착률을 측정하기 위해 매염처리 하지 않은 조건에서 욕비는 1:50으로 하고 온도는 80~100℃에서 10분, 30분, 60분, 80분, 90분, 120분간 염색하여 염색 전과 염색 후의 염액의 흡광도를 측정하여 그 염색성을 비교하였다.

② 매염제 및 매염방법에 따른 염색성 조사

시료 중량의 100%의 오배자에 오배자의 양의 50배의 증류수를 가하여 60℃에서 60분간 추출한 후 여과하여 얻어진 색소 추출액에 소량의 증류수를 가하여 시료중량의 50배가 되도록 조정하였고 시료를 증류수에 30분간 담근후 80~100℃에서 1시간 염색하여 K/S 및 H V/C를 측정하였다.

매염제의 농도는 0.1%로 하여 선매염(매염-수세-건조-염색-수세-건조-soaping-수세-건조), 후매염(염색-수세-건조-매염-수세-건조-soaping-수세-건조)방법으로 염색하여 K/S를 측정하였다. 염색 및 매염조건은 Table 2에 나타내었다.

5) 흡착률 측정

자의가시부 분광광도계(UV/VIS Spectrometer UNICAM)를 사용하여 각 색소의 λ_{max} 에서의 흡광도를 측정하여 흡착률을 구하였다.

$$\text{Uptake}(\%) = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100$$

A_0 : 염색전의 염액의 흡광도

A_1 : 염색후의 염액의 흡광도

6) K/S값 측정

Computer color matching system(Milton Roy,

U.S.A.)을 사용하여 표면반사율을 측정하여 Kubelka-Munk식에 의해 염착농도(K/S)를 산출하였다.

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

(K: 염색물의 흡수계수, S: 염색물의 산란계수, R: 분광반사율)

7) 표면색 측정

Computer color matching system을 사용하여 시료의 X, Y, Z값을 측정하고 Munsell 표색계 변환법으로 색의 삼속성치 H V/C를 구하였고 CIE Lab 색차식을 이용하여 L^* , a^* , b^* 값으로 표시하였다.

8) 염색견뢰도 시험

KS K 0700에 의거하여 carborn arc type fade-O-meter(25-18-FR, Atlas Electrics Co., U.S.A.)를 사용하여 시험하였고 표준퇴색시간(standard fading hour)동안 광조사 한 후 변퇴색용 표준 회색 색표에 의한 방법으로 견뢰도를 평가하였고, rotary type clock meter(U.S Testing Co. U.S.A.)를 사용하여 KS K 0650에 준하여 마찰견뢰도를 측정하였고, AATCC perspiration tester(Model PR-1, Atlas Electric Devices Co., U.S.A.)를 사용하여 KS K0715에 준하여 땀견뢰도를 측정하였고, launder-O-meter(Atlas electric Co., U.S.A.)를 사용하여 KS K 0644에 준하여 드라이크리닝 견뢰도를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 실험염재의 특성 분석

1) 최대 흡수 파장

오배자용액의 최대 흡수 파장(λ_{max})을 조사하여 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 오배자용액의 최대 흡수 파장은 299 nm부근에서 나타났는데 이는 오배자의 성분이 탄닌을 많이 함유하고 있으므로 그림에 나타난 흡수파장은 탄닌흡수파장으로 보

Table 2. The conditions of dyeing and mordanting.

Natural dye	Mordanting temp.(℃)	Mordanting time(min.)	Mordanting conc.(%)	Dyeing temp.(℃)	Dyeing time(min.)
Rhusjara ica	Fe-80, Al-80, Sn-80, Cu-30, Cr-80	30	0.1	100	60

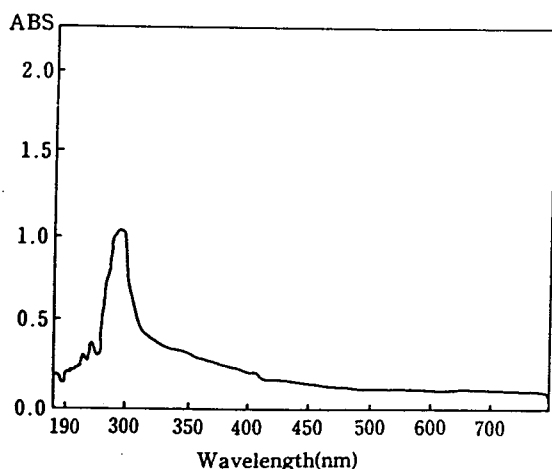


Fig. 2. UV-VIS spectra of *Rhusjara ica* solution.

인다. 대부분 탄닌계 천연염료의 경우 가시광선영역이 아닌 부분에서 최대흡수파장이 나타났으며 보색은 무색으로 나타났다.

2) pH의 영향

Mcllvaine's citric acid-sodium phosphate 완충용액을 사용하여, 오배자용액 50 ml에 각 pH별 완충용액을 1 ml씩 첨가하여 pH 2.0~9.0에서의 pH에 따른 색상변화를 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. 오배자의 색상변화는 산성과 중성에서는 pH에 영향을 거의 받지 않고 안정하게 나타났으며 알칼리에서는 미약하게 색상변화가 나타났는데 명도가 낮아지고 황색기미가 증가하였다.

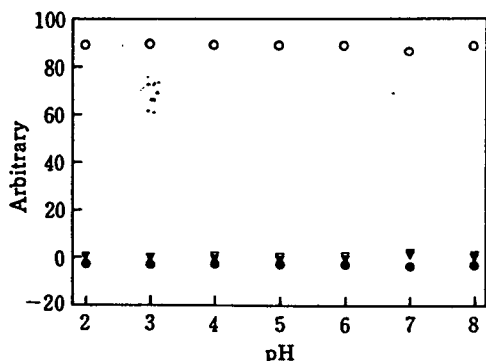


Fig. 3. Variation of color difference of *Rhusjara ica* solution to pH.

○ : L, ● : a, △ : b, ▼ : ΔE

2. 시간과 온도변화에 따른 염액의 추출

효율적인 염액추출시간과 온도를 조사하여 Fig. 4에 나타내었다. 25℃, 40℃, 60℃, 80℃, 100℃로 고정시켜 1시간 추출한 염액과 24시간 추출한 염액의 흡광도를 살펴보면 그림에서 알 수 있는 바와 같이 60℃에서 흡광도가 가장 높게 나타났다. 이는 오배자의 성분이 탄닌을 많이 함유하고 있기 때문에 추출온도가 높아지면 탄닌의 일부가 불용화되어 추출량이 감소되기 때문으로 추정된다. 1시간보다는 24시간의 흡광도가 높게 나타났지만 시간과 에너지, 염액의 색상을 고려하여 1시간 동안 추출하는 것이 효율적이라고 생각된다. 대부분의 천연염료는 80~100℃에서 24시간 방치하여 추출한 방법으로 가장 많은 색소를 얻을 수 있었으나 24시간 경과 후의 염액의 상태가 불투명해지는 경우가 대부분이다⁸⁾.

3. 추출염액의 매염제 첨가에 의한 반응

Fig. 5는 매염제를 첨가하지 않은 오배자용액을 표준으로 하여 오배자용액에 매염제의 종류와 농도를 달리하여 첨가한 후 색차를 측정하여 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 매염제를 첨가하지 않은 염액(STD)을 기준으로 하여 비교해 보면 매염제를 첨가한

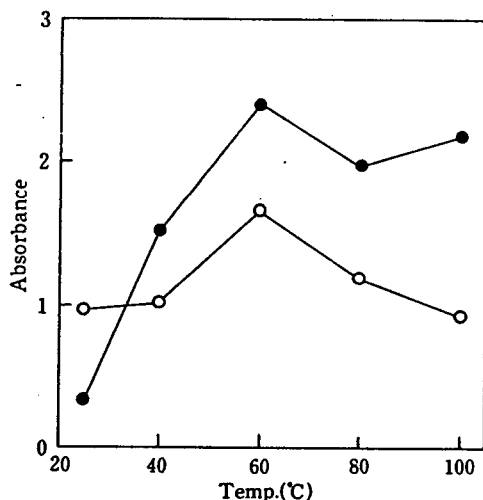


Fig. 4. Effect of temperature on the absorbance of extracted *Rhusjara ica* solution.

○ : 1hr, ● : 24hr

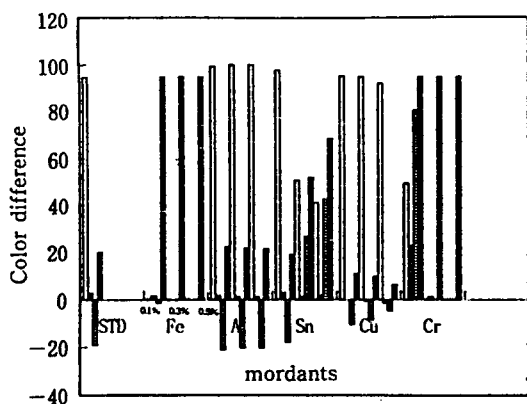


Fig. 5. Variation of color difference of Rhusjara ica solution to mordants and concentration.

□ : L, ▨ : a, ▩ : b, ΔE : ■

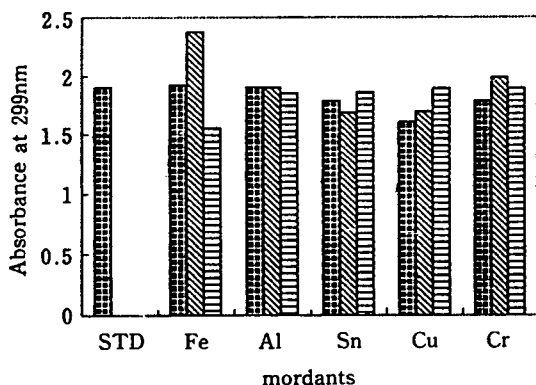


Fig. 6. Variation of absorbance of Rhusjara ica solution to mordants and concentration.

▨ : 0.1%, ▩ : 0.3%, ▩ : 0.5%

염액들의 b값이 증가되어 노란기미가 가미되었고 Fe, Sn, Cr은 농도가 증가할수록 L값이 감소, a값이 증가, b값이 증가하였고 Al, Cu는 농도와 관계없이 L, a, b, ΔE 값이 비슷한 정도를 나타내었다. Fig. 6은 매염제 첨가에 의한 흡광도의 변화를 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 오배자염액에 0.1%, 0.3%, 0.5%의 매염제를 첨가한 염액의 경우와 매염제를 첨가하지 않은 염액(STD)의 흡광도는 매염제의 농도에 따라 약간의 차이를 나타내고 있지만 전반적으로 비슷한 정도를 나타냈다.

매염제의 농도는 Al은 0.1%에서 흡광도가 높게 나타났고, Fe과 Cr은 0.3%에서, Sn과 Cu는 0.5%에서 높게 나타났다.

4. 염색성의 비교 분석

1) 온도 및 시간변화에 의한 염색성

Fig. 7은 견섬유에 염색시 염액의 온도변화에 따른 K/S 값을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 온도가 증가할수록 K/S 값이 높게 나타났으므로 오배자의 적정염색온도는 80~100℃로 하였다.

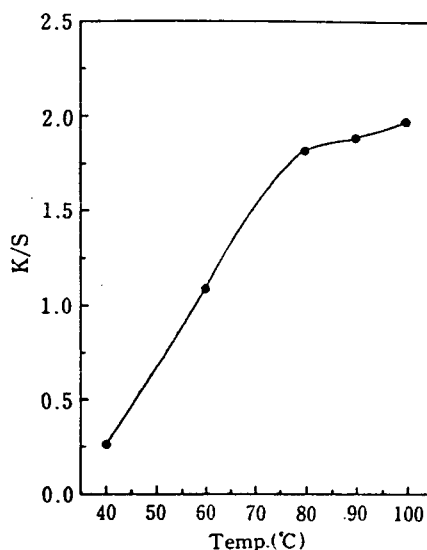


Fig. 7. Effect of dyeing temperature on the K/S value of silk fabric dyed with Rhusjara ica solution.

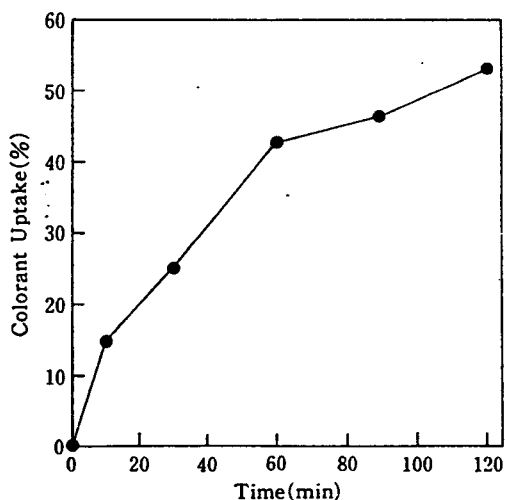


Fig. 8. Relation between Rhusjara ica solution uptake and dyeing time (dyeing temp. 80°C)

Table 3. Various of K/S, L*a*b* and H V/C of silk fabrics dyed with Rhusjara ica and various mordants.

Pre-mordants				Post-mordants		
Mordants	K/S	H V/C	L*a*b*	K/S	H V/C	L*a*b*
STD	0.48	3.23Y 8.66/2.69	87.80 -1.26 20.60			
Fe	1.17	9.99YR 6.62/1.41	67.87 1.58 9.29	3.10	0.10P 4.16/0.60	42.87 1.26 -2.47
Al	2.22	5.03Y 7.68/3.10	78.20 -2.98 23.22	0.35	4.11Y 8.99/2.22	90.97 -2.07 17.98
Sn	0.36	3.79Y 8.85/2.33	89.61 -1.78 18.49	0.35	6.45Y 9.32/2.46	94.18 -4.18 20.57
Cu	0.73	3.66Y 8.43/3.04	85.53 -1.71 22.91	0.57	2.97Y 8.52/3.03	86.37 -0.91 22.62
Cr	0.39	6.42Y 9.22/2.42	93.28 -4.09 20.21	0.28	6.35Y 9.13/2.11	92.34 -3.65 17.88

*STD : non mordant

Table 4. The color fastness rating grade of silk fabrics dyed with Rhusjara ica and various mordants.

Fastness		Light	Rubbing		Perspiration						Dry cleaning		
			dry	wet	acidic			alkaline			fade	stain	
					fade	stain		fade	stain				
						silk	cotton		silk	cotton		silk	cotton
Mordants													
Silk STD		2	5	5	2-3	4-5	4-5	1	4	4	4-5	5	4-5
Pre-mordanting	Fe	2	5	5	2	5	5	1	3	2	4-5	5	5
	Al	1	5	5	2	5	5	2	4	4	4-5	5	5
	Sn	1	5	5	2	5	5	1	4	3	5	5	5
	Cu	1	5	5	2	4-5	5	2	3	2-3	4-5	5	5
	Cr	1	5	5	2	5	5	1	2	2	4-5	5	5
Post-mordanting	Fe	2	5	5	4	4-5	5	4	4	4-5	4-5	5	5
	Al	1	5	5	3	5	5	3	4	4	4-5	5	5
	Sn	1	5	5	3	5	5	3	4-5	4-5	5	5	5
	Cu	1	5	5	3	4	4-5	2-3	3	2-3	4-5	5	5
	Cr	1	5	5	4	4-5	4-5	3-4	4	3-4	4-5	5	5

Fig. 8은 염색시 시간 경과에 따른 흡착율을 나타낸 것으로 그림에서 알 수 있는 바와 같이 60분 이상에서는 흡착률의 변화가 크게 나타나지 않으므로 오배자의 적정염색 시간은 60분으로 하였다.

2) 매염제와 매염방법에 따른 염색포의 K/S 및 H V/C

Table 3은 매염 염색 후 K/S 및 H V/C를 측정된 결과를 나타낸 것이다. 표에서 알 수 있는 바와 같이 선

매염과 후매염의 K/S 값은 선매염의 경우가 약간 높게 나타났다. 무매염염색포(STD)에 비하여 선매염염색포는 Al, Fe, Cu로 매염처리한 염색포의 K/S가 높게 나타났다. 후매염에서는 Fe, Cu로 매염처리한 염색포가 높게 나타났다.

매염처리 하지 않은 염색포에 비해 매염처리 한 염색포의 K/S 값이 비교적 높게 나타났으나 Sn, Cr의 선·후매염과 Al 후매염은 무매염에 비해 낮게 나타났다.

Fe매염의 경우 다른 염색포와 비교했을 때 명도가 현저히 낮아지고 적색기미가 증가되었으며 노란기미는 감소하였으며 채도가 낮아져서 후매염염색포의 경우 흑색에 가깝게 나타났다. 이는 Fe^{2+} 에 의하여 회색의 복합염(Fe^{2+} -탄닌)을 형성하며 산소가 있는 경우에는 Fe^{2+} 는 Fe^{3+} 가 되고 Fe^{2+} -탄닌은 흑청색 또는 청록색의 Fe^{3+} -탄닌으로 변하는 성질 때문이다⁹⁾.

Al, Sn, Cu, Cr으로 매염한 경우 색상의 변화는 크게 나타나지 않았으며 선·후 매염간의 색상차는 크게 나타나지 않았다.

3) 염색견뢰도

Table 4는 무매염염색포와 매염염색포의 견뢰도 등급을 나타낸 것이다. 오배자의 일광견뢰도는 무매염 염색포와 Fe로 매염처리한 염색포만 2등급을 나타내고 나머지는 1등급을 나타내었다.

마찰견뢰도는 전, 습 모두 5등급을 나타내고 땀견뢰도는 알칼리보다는 산성에서 견뢰도가 높으며 알칼리에서의 변퇴는 선매염의 경우 1, 2등급을 나타내었다. 드라이크리닝견뢰도는 4~5등급 이상을 나타내었다.

IV. 결 론

본 논문은 천연염료중에서 다색성염료이며 매염염료인 오배자를 사용하여 적절한 염액 추출조건으로서 추출온도, 시간과 염색조건으로서 염색온도, 시간을 조사하였고 이에 따른 매염처리조건 즉, 매염제의 종류 및 매염방법에 따른 염색후 염착량 및 염색견뢰도, 표면색

변화를 비교·분석 하였다

1. 오배자추출염액의 λ_{max} 는 299 nm에서 나타났다.
2. 오배자용액의 pH는 3.8로 나타났고 알칼리성에서 명도가 낮아지고 황색기미가 증가하였다.
3. 오배자색소추출은 60°C에서 1시간동안 추출하는 것이 효율적이었다.
4. 오배자추출염액의 철매염제 첨가에 의한 색상변화가 나타났으며, 매염제의 농도증가에 따른 색상변화는 큰 변화없이 비교적 안정하였으며, 흡광도는 매염제의 농도 증가에 따라 비례하여 나타나지 않았다.
5. 오배자염색시 적정 온도는 80~100°C이며 적정 시간은 60분으로 나타났다.
6. 선매염과 후매염의 K/S값은 선매염이 높게 나타났고 Fe, Cu, Al로 처리한 염색포의 K/S값이 무매염염색포의 K/S에 비하여 높게 나타났으며 철매염에 의해 흑색·갈은회색의 색상을 얻을 수 있었다.
7. 무매염염색포에 비해 매염처리염색포의 견뢰도는 다소 향상되었고 후매염 염색포가 선매염 염색포에 비해 견뢰도가 향상되었다.

참 고 문 헌

- 1) 약초의 이용과 성분, 일원서각, 과학백과사전출판사 편, 1991, p. 374.
- 2) 송주택, 식물학대사전, 저북출판사, 1985, pp. 58-61.
- 3) 소황옥, 한국전통염직에 관한 문헌적 고찰, 세종대대 학원 박사학위논문, 1983, p. 213.
- 4) 谷村顯雄, 天然着色料 ハンドブック, 光琳, 1979, pp. 389-390.
- 5) 이규한, 식품화학, 형설출판사, 1995, pp. 407-452.
- 6) 주현 외, 식품분석법, 학문사, 1995, pp. 484-500.
- 7) 山崎青樹, 草木染染料植物圖鑑, 美術出版社, 1989, p. 172.
- 8) 주영주, 다색성 천연염료의 매염 및 염색특성에 관한 연구, 중앙대대학원 박사학위논문, 1996.
- 9) 이규한, 식품화학, 형설출판사, 1995, pp. 407-452.