

# 천연염료를 이용한 한지염색에 관한 연구

-울피를 중심으로-

## Studies on the Dyeing of Hanji by Natural Dye-stuffs(III)

-With a Focus on the Chestnut -

전 철<sup>1)</sup> · 김성주<sup>1)</sup> · 안영환<sup>2)</sup>

원광대학교 생명자원과학대학<sup>1)</sup> · 전라북도 산림환경연구소<sup>2)</sup>

### 1. 연구목적

밤의 주성분은 피로가를 탄닌(pyrogallol tannin, 가수분해형 탄닌)으로서 매염제에 따라 다양한 색을 띠는 多色性 染料이다. 전통 염색법으로 탄닌은 섬유의 가공에 사용되었는데 증량, 흑색 염색 등을 목적으로 주로 견섬유에 처리되었다고 한다.

본 연구는 밤의 염액을 이용해 닥 펄프를 염색한 후 한지를 제조했을 때, 한지에 착색된 색상과 퇴색성 그리고 내구성을 실용적인 측면에서 평가해, 밤 염제에 대한 한지 염색의 적합성 여부를 파악하고자 했다.

### 2. 재료 및 방법

밤 껍질 1kg에 수돗물 3.0ℓ를 가해 가열한 후 정성여과지로 여과한 염액에 미리 조제해 놓은 매염제(첨가량은 닥 펄프 습윤 중량의 2%)를 가한 후 탈수해 놓은 닥 펄프 습윤 중량 5kg씩을 넣고 수 차례 교반해 가면서 80℃부근에서 2시간 동안 염색했다. 매염제는 수산화칼슘[calcium hydroxide, Ca(OH)<sub>2</sub>], 잿물(lye), 염화주석[tin chloride(II), SnCl<sub>2</sub>], 명반[alum, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 24H<sub>2</sub>O], 황산제1철(ferrous sulfate, FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O), 명반+황산제1철(alum+ferrous sulfate), 중크롬산칼륨(potassium dichromate, K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), 황산구리(copper sulfate, CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O), 과망간산칼륨(potassium permanganate, KMnO<sub>4</sub>)를 사용했으며 중매염 처리했으며 무매염도 실시했다.

물성시험은 내절장도(세로방향)를 KS M 7065에 의거 측정해 그 열화 정도를 파악했으며, 색상측정은 색한지를 분광측색계(High grade spectrum colormeter; Model: JX-777, JUKI, Japan)를 이용해 색상을 측정한 후, 표현은 L \* a \* b \* 표색계와 L \* C \* h \* 표색계를 이용해 L \* a \* b \* 와 L \* C \* h \* 값을 나타냈다. 그리고 착색된 색상의 퇴색 정도를 파악하기 위해 내후성 시험기인 Weather-O- Meter(S3000, ATLAS, USA)를 이용해 색차로 파악했다. 열화 후의 색상은 초기의 색도 표시 시스템과 동일한 방법으로 측정했다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 1) 매염제에 따른 밤 염색의 특성

공시 염색법에 따라 염색한 결과와 열화 처리후의 색상 변화는 매염제를 이용해 염색한 결과 철매염한 G와 H는 회색 계열로 염색이 되었다. 이는 탄닌의 종류에 따라 약간씩 다른 색조로 착색이 되는 성질이 있기 때문인 것으로 생각되었다. 즉, 탄닌과 금속염의 반응으로 착이온이 형성되었기 때문이다. 나머지는 모두 살색 계열로 염색되었다. 이 때 살색계열을 얻은 매염제의 pH는 모두 4.0~4.5를 나타냈는데, 그 이유는 가수분해형 탄닌은 유기산 및 당이 많아 수용액의 pH가 낮아지기 때문이며 그 결과는 Table 1과 같다.

Table 1. Surface colors and decolorization of dyed Hanjis using the dyeing solution extracted from chestnut dye-stuffs

Mor dant	Water	Before ageing				After ageing				$\Delta E^*$	$\Delta C^*$	$\Delta H^*$
		(L*, a*, b*)	(C')	(h°)	(L*, a*, b*)	(C*)	(h°)					
A	GW	84.08, +1.37, +8.10	8.21	80.42	86.42, +0.84, +10.12	10.15	85.26	3.14	1.94	0.62		
B	GW	82.42, +1.87, +10.98	11.14	80.33	86.30, +1.10, +11.42	11.47	84.50	3.98	0.33	0.70		
C	GW	81.92, +2.96, +14.38	14.68	78.37	84.05, +1.22, +15.86	15.90	85.59	3.12	1.22	1.92		
D	DW	83.19, +2.51, +11.48	11.75	77.70	85.62, +1.92, +13.43	13.57	81.86	3.17	1.82	0.84		
E	DW	87.71, +0.74, +5.43	5.48	82.25	88.56, +0.37, +2.37	2.40	81.07	3.20	3.68	0.17		
F	DW	84.93, +0.88, +9.90	9.94	84.92	87.82, -0.13, +5.71	5.71	91.26	5.22	4.23	1.01		
G	DW	69.14, +1.15, +3.57	3.75	72.22	73.53, +1.12, +8.77	8.84	82.74	6.80	5.09	7.27		
H	DW	73.30, +1.18, +2.64	2.89	66.02	76.99, +1.30, +8.64	8.74	81.45	7.04	5.85	1.31		
I	DW	81.53, +1.79, +12.40	12.53	81.80	84.62, +1.01, +9.60	9.65	83.99	4.24	2.88	0.14		
J	DW	80.95, +1.17, +13.69	13.74	85.12	83.42, +0.94, +9.02	9.07	84.05	5.28	4.67	0.03		
K	DW	85.01, +1.16, +7.14	7.24	80.79	111.22, -1.81, +1.62	2.43	138.18	26.95	4.81	4.02		

GW: ground water DW: distilled water

A: unmordanted B: calcium hydroxide C: lye D: unmordanted

E: tin chloride(II) F: alum G: ferrous sulfate H: alum+ferrous sulfate

I: potassium dichromate J: copper sulfate K: potassium permanganate

퇴색도 측면에서 과망간산칼륨 매염제(K)시료를 제외하고는 살색 계열에서는 모두 NBS규격의 appreciable 에 해당되어 다른 천연염료에 비해 견뢰도가 뛰어나다고 평가

받고 있는 원인을 확인할 수 있는 결과였다. 가장 퇴색도가 양호한 지하수 추출의 잿물 매염제(C) 시료를 L\*, a\*, b\* 표색계에 따라 해석해 보면 L\*값(명도) 81.92는 높은 명도를 나타내 밝은 살색(light yellow red)을 나타냈고, a\*의 경우 +a\*값은 적색, -a\*값은 녹색 방향을 나타내므로 a\*값 +2.96은 -60~+60으로 표현되는 적색계열과 녹색계열의 색공간에서 +2.96 만큼의 미미한 적색 기미(trace reddish)를 띠고 있음을 의미한다. 그리고 b\*값 중 +b\*는 황색방향, -b\*는 청색 방향을 나타내므로 +b\*값 +14.38은 -60~+60으로 표현되는 청색에서 황색 계열의 색 공간에서 +14.38 만큼 황색 기미(trace yellowish)를 띠고 있음을 나타낸다. 이를 L\*, C\*, h 표색계에 따라 해석해 보면 L\*는 명도를 나타내고 C\*는 채도를 나타낸다. C\*값이 크면 원의 바깥쪽에 위치하고 있기 때문에 선명도가 높아지며, C\*값이 작아지면 원의 중심에 가까워지므로 탁한 색이 된다. h°는 색상 각도를 나타내므로 a\*적색방향의 축을 0°로 해서, 반 시계 방향으로 이동한 각도로서 색의 위치를 알 수 있다. 따라서 C\*값 14.68은 채도, 즉 색의 선명도를 나타내는 0~60중 14.68 정도 밖에 선명하지 않다는 것을 나타내고 있어 아주 선명한 색상은 아님을 알 수 있다. 즉 L\* 81.92, a\* +2.96, b\* +14.38, C\* 14.68, h° 78.37이 갖는 의미는 이 한지에 착색된 색상은 밝기가 중상 정도인 +81.92의 밝기를 나타내면서 적색기미를 +2.96, 황색기미를 +14.38만큼 띠면서, a\*적색 방향의 축으로부터 반시계 방향으로 78.37° 이동한 각도에서 채도 +14.68과 만나는 지점의 색이므로 중상의 명도이면서 조금은 연한 살색(pale yellow red)을 뜻하는 것임을 알 수 있다. 이 살색을 72시간 동안 항목 1.6항의 조건으로 강제 열화 시킨 후 색차(퇴색정도)를 비교한바  $\Delta E^*$  값이 3.12를 나타내 가장 색차가 적은 것으로 나타났다. 이는 색차 단위인 NBS를 이용해 시감각 차이를 비교한 수치를 적용해 보면 appreciable(3.0~6.0) 단위에 해당되어 약간 색차를 감지할 수 있는 단위를 나타냈다. 이 수치는 72시간 동안 온도를 높여 열화 했음에도 불구하고 비교적 적은 단위의 수치를 보여 일반적인 가시광선 하에서는 쉽게 퇴색되는 경향을 보이지 않을 것으로 판단되었다. 그리고 염색시 염액량을 높여 염색을 하고 pH만 잘 조정해 주면 초지 상태에서도 비교적 선명한 색상을 얻을 수 있을 것으로 판단되었다. 황산제1철을 매염제(G)로 이용한 시료와 명반과 황산제1철을 혼합매염제(H)로 이용한 시료의 경우 모두 회색 계열로 염색되었는데 명반을 혼합(H)한 시료가 색차 6.80을 나타내 색차 7.04를 나타낸 황산제1철(G) 시료보다 열화에 약간 강함을 알 수 있었다, 그러나 명반을 혼합한 매염제는 색상차를 1.31밖에 나타나지 않아 명반을 혼합해 사용해도 별다른 지장을 주지 않은 것으로 판단되었다. 전체적으로 appreciable(3.0~6.0) 단위를 약간 넘었으나 강제 열화 조건을 감안하면 율피를 이용해 회색계열의 색상을 얻을 수 있는 염색 방법으로 한지에 적용해도 큰 무리는 없을 것으로 판단되었다.

2) 색소와 매염제, 열화 조건이 염색한지의 강도적 성질에 미치는 영향

색소와 매염제, 열화 조건이 염색한지의 강도적 성질에 미치는 영향을 파악하기 위해 열화에 가장 민감한 강도인 내절도를 측정해 그 변화를 Table 2에 나타냈다.

Table 2. Durability of the dyed Hanjis with chestnut dye-stuffs

Mordant	Base paper (times)	Folding endurance				Total Decreasing rate (%)
		Before ageing		After ageing		
		Times	Decreasing rate(%)	Times	Decreasing rate(%)	
A		164	31.09	92	43.90	61.34
B		142	40.34	76	46.48	68.07
C		202	15.13	116	42.57	51.26
D		149	37.39	70	53.02	70.59
E		128	46.22	62	51.56	73.95
F	238	182	23.53	110	39.56	46.22
G		191	19.75	98	48.69	58.82
H		111	53.36	48	56.76	79.83
I		162	31.93	84	48.15	64.71
J		185	22.27	98	47.03	58.82
K		107	55.04	62	42.06	73.95

A: unmordanted B: calcium hydroxide C: lye D: unmordanted  
 E: tin chloride(II) F: alum G: ferrous sulfate H: alum+ferrous sulfate  
 I: potassium dichromate J: copper sulfate K: potassium permanganate

표 2에서와 같이 매염제를 사용하지 않고 염색한 무매염(A) 시료를 포함한 모든 염색 한지가 내구성이 심각할 정도로 강도 저하율을 나타내고 있다. 물론 강제 열화 조건 이라고는 하지만 고려해야할 대상이었다. 매염제 별로 살펴보면 무매염의 경우 염색 후 31.09%, 열화 후 43.90% 감소했으며 퇴색도가 가장 심했던 과망간산칼륨(K) 시료는 염색 후 55.04%, 열화후 42.06%를 나타내으며 전체적으로는 73.95%가 저하되 가장 적은 감소율을 보인 명반(F) 시료와는 33.61%의 차이를 보이고 있어 문제점으로 지적되었다.

결 론

밤은 pH는 4.0~4.5 영역에서 살색 계열로 염색되었고 과망간산 칼륨 매염제를 제외

하고는 퇴색도가 양호한 편이어서 한지 염색에 적당했다. 특히 철매염제와 명반매염제를 이용하면 회색 계열의 색상을 얻을 수 있는데 이 색상 또한 퇴색도가 나쁜 편이 아니며, 밤 껍질을 이용해 회색계열의 색상을 얻는데 이용하면 효과를 볼 수 있는 염색법이었다.

### 참고문헌

1. 李相運, 東醫寶鑑, 三省文化社, 대구(1987)
2. 徐有榘, 林園十六志 一卷, 서울대학교 古典 刊行會, 서울(1966)
3. 조경래, 천연염료와 염색, 형설출판사, 서울(2000)
4. 洪萬選, 山林經濟, 景仁文化社, 서울(1974)
5. 林孝三, 植物色素實驗法, 中山書店, 東京(1969)
6. 後藤捷一, 染料植物譜, はくおう社, 京都(1972)
7. 김미경, 다색성 식물염료의 견뢰도 연구. 홍익대학교 대학원 석사학위논문(1985)
8. 이전숙, 도토리 추출염액에 의한 모직물 염색, 한국가정과학회지, 5(2)(2002)
9. 전철, 진영문. 천연염료를 이용한 한지염색에 관한 연구(I), Journal of Korea TAPPI: 32(3)(2000)
10. 정영옥, 밤껍질에서 추출되는 천연염료의 염색성 연구, 한국농촌생활과학회지 8(2)(1997)
11. 片山 明, 花の色素の化學的性質と染色性, 染色工業, 35, 1, 2(1987)