

도토리껍질 추출액의 염색성에 관한 연구

주 영 주

중앙대학교 의류학과 강사

The Study on the Dyeing Properties of Acorn Shell Extract

Young-Joo Chu

Lecturer, Dept. of Clothing and Textiles, Chung-Ang University

(2005. 10. 17 투고)

ABSTRACT

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

The maximum absorbance of Acorn Shell solution was at 287.5nm and 294nm. The pH effect was stable in the color difference changes. The optimum temperature to extract Acorn Shell was during 1 hour in 60°C.

The effective dyeing temperature and time of silk were 80~100°C, 1hour. The silk fabrics dyed with Acorn Shell appeared yellow-brown. K/S value of dyeing fabrics was increased by mordant treatment. K/S value of post-mordanting was higher than pre-mordanting. Mordanting treatment affected color change of the dyed silk.

In the case of Acorn Shell light fastness of appeared more than 3-5grades by post-mordanting. Abrasion fastness of appeared more than 3-5grades. Perspiration fastness of appeared more than 3~5grades by mordant treatment but Cu mordant treatment was 2-5~4grades.

Dry-cleaning Fastness appeared more than 4 grades except Cu mordant treatment. These fastness improvement were generally effective for mordant treatment, specially Al, Sn, Cr.

Key words : acorn shell(도토리껍질), dyeing properties(염색특성), mordanting condition(매염조건), fastness(견뢰도)

I. 서론

도토리는 너도밤나무과의 낙엽활엽교목으로 참나무속의 식물에는 모두 열린다. 참나무는 상수리나무, 떡갈나무, 신갈나무, 갈참나무, 굴참나무 등 참나무속 나무의 총칭으로¹⁾ 도토리의 학명은 *Quercus acutissima* Carr.이다. 도토리는 견과로서 겉은 단단하고 매끄러운 과피로 둘러싸여 있고 속에는 한개의 종자가 들어 있으며 모양은 각두로 둘러싸여 있다. 견과는 식용 및 약용으로 하거나 사료로 이용하고 하드보드재, cork재 등에서도 쓰인다.^{2),3)}

염제로는 수피, 녹엽, 견과, 어린싹을 사용하여 염색한 기록이 있고 수피도 생수피를 사용하는 편이 잘 염색된다.⁴⁾ 중국에서는 상수리나무 열매의 각두를 염료로 이용하였다.⁵⁾ 색소의 주성분은 피로가를 탄닌으로 가수분해형에 속한다.⁶⁾ 회즙, 알루미늄, 크롬 매염으로 백상색, 석매염으로 적다색, 동매염으로 상색, 철매염으로 자갈색이 염색된다. 녹엽의 경우 회즙, 석, 크롬 매염으로 황다색, 동매염으로 녹미의 황다색, 철매염으로 흑색, 흑다색, 흑상색이 염색된다.⁷⁾

도토리를 이용한 염색에 관한 연구로 유혜자, 이해자, 변성례⁸⁾의 연구에서는 도토리껍질을 제거한 도토리로 구리, 크롬, 간수로 후매염처리하여 섬유 및 매염제 종류에 따른 발색효과와 항균성 및 견뢰도에 대한 효과를 고찰하였고, 이진숙⁹⁾은 각두를 제거하고 껍질제 부수어 매염제를 사용하지 않고 염색하는 최적의 염색조건을 고찰하였다.

본 연구는 전국어디서나 손쉽게 구할 수 있고 다양한 용도로 사용되고 있는 도토리에서 식용으로 이용되지 않고 버리는 도토리껍질을 염색재료로 하여 염료로서의 가능성을 검토해보고자 하였다. 도토리껍질의 염액을 추출하여 분광특성과 적절한 염액 추출조건으로서 추출온도, 시간과 염색조건으로서 염색온도, 시간을 조사하였다. 이에 따른 매염처리 조건 즉, 매염제의 종류 및 매염방법에 따른 염색후 염착량 및 염색견뢰도, 표면색 변화를 비교하여 실용성을 연구하였다.

II. 시료 및 실험방법

1. 시료

1) 직물

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

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

2) 염제

경기도 안성에서 채취한 도토리를 실외에서 건조한 후 벗긴 껍질을 사용하였다.

3) 매염제

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 ($\text{C}_6\text{H}_9\text{CrO}_6$)

2. 실험 방법

1) 염제의 특성조사

① 도토리껍질 추출염액의 분광학적 특성을 알아보기 위하여 1ℓ의 ethanol에 용해하여 190~600nm의 파장 범위에서 λ_{max} 를 측정하였다.

② McIlvaine' citric acid-sodium phosphate 완충용액을 사용하여 pH 2.0~11.0에서 도토리껍질의 흡광도와 색상변화를 조사하였다.

2) 염액 추출

적절한 염액 추출 시간과 온도를 조사하기 위해 인큐베이터를 사용하여 시험관에 물 20ml에 0.5g의 도토리껍질을 넣고 20℃, 40℃, 60℃, 80℃, 100℃로 하여 1시간과 24시간 추출한 후 여과하여 흡광도를 측정하였다.

3) 염색

① 온도 및 시간변화에 따른 염색성 조사

염색시 온도에 따른 염색성을 조사하기 위해 매 염처리 하지 않은 조건에서 시료 중량과 동량의 도토리껍질과 그 양의 50배 물을 가하여 60℃에서 60분간 추출한 후 여과하여 얻어진 추출액에 소량의 물을 가하여 시료중량의 50배가 되도록 조정하였고, 40℃, 60℃, 80℃, 90℃, 100℃에서 60분 염색하여 그 염색성을 비교 검토하였다. 이때 염색포의 최대 흡수파장은 400nm로 하였다.

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

② 매염제 및 매염방법에 따른 염색성 조사

시료 중량과 동량의 도토리껍질에 그 양의 50배의 물을 가하여 60℃에서 60분간 추출한 후 여과하여 얻어진 추출액에 소량의 물을 가하여 시료중량의 50배가 되도록 조정하였고, 시료를 물에 30분간 담근후 80~100℃에서 1시간 염색하여 K/S 및 H V/C를 측정하였다. 매염제의 농도는 0.1%로 하여 선매염(매염-건조-염색-수세-건조), 후매염(염색-건조-매염-수세-건조)방법으로 염색하여 K/S를 측정하였다.

4) 자외·가시부 흡수스펙트럼 측정

자외·가시부 분광광도계 (UV/VIS Spectrometer UNICAM)를 사용하여 190~600nm의 파장범위에서 최대흡광도를 측정하여 흡착률을 구하였다.

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

(A₀ : 염색전의 염액의 흡광도, A₁ : 염색후의 염액의 흡광도)

5) K/S 값 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)

6) 표면색 측정

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

7) 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 K 0715에 준하여 땀견뢰도를 측정하였고, laundery-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

도토리껍질 추출염액의 분광학적 특성을 알아보기 위해 용액의 최대 흡수 파장을 조사하여 Fig. 1에 나타내었다.

그림에서 도토리껍질 추출염액의 최대 흡수 파장은 287.5과 294nm부근에서 두개의 peak가 나타났다.

유해자¹⁰⁾의 연구에서는 도토리껍질을 제거하고 분쇄한 도토리에서 전분을 가라앉힌후 위에 뜨는 갈색물을 도토리염액으로 사용해서 340~380nm에서 최대흡광도를 나타내었다.

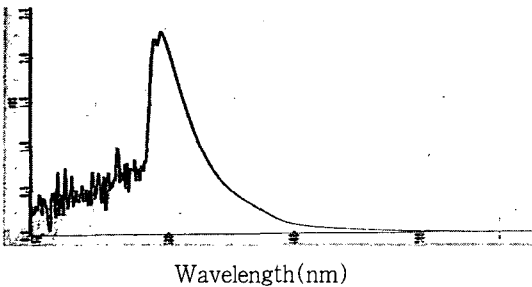


Fig. 1. UV-VIS spectra of Acorn Shell solution

2) pH의 영향

pH가 도토리 추출염액에 미치는 영향을 연구하기 위해 McIlvaine's citric acid-sodium phosphate 완충용액을 사용하여, 도토리 추출염액 50ml에 각 pH별 완충용액을 1ml씩 첨가하여 pH 2.0~11.0에서의 pH에 따른 흡광도와 색상변화를 측정하여 fig. 2~3에 나타내었다. 도토리추출액의 고유 pH는 pH5로 산성이며, pH2, pH3, pH5, pH6에서 흡광도의 변화는 미미하고 pH7부터 증가하여 pH7에서 흡광도가 크게 증가하였으나 pH8, pH9, pH11에서 서서히 흡광도의 저하가 나타났다. 도토리의 색상변화는 pH에 영향을 작게 받아 비교적 안정하게 나타났으나 전반적으로 light해지고 pH2에서 알칼리로 갈수록 b 값이 조금씩 증가하여 yellowish가 증가하였고, pH9 이상에서는 yellowish가 감소하였다. 이는 carboxyl

기와 hydroxyl기가 염기성이 커질수록 불안정해지기 때문이다.⁹⁾

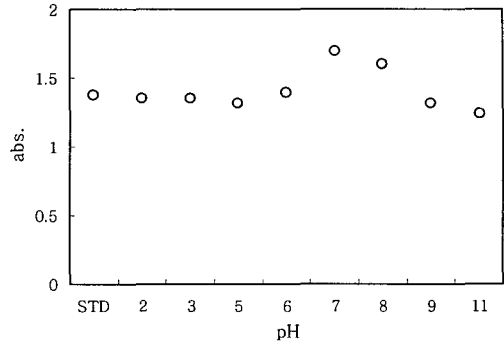


Fig. 2. Variation of absorbance of Acorn Shell solution to pH.

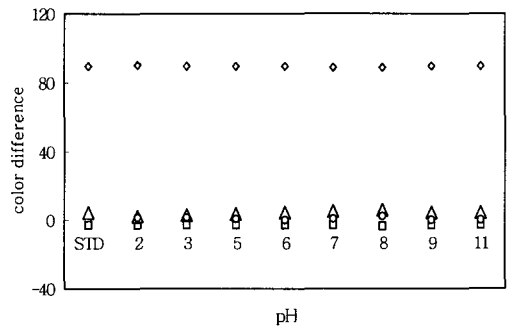


Fig. 3. Variation of color difference of Acorn Shell solution to pH.

(◇ : L*, □ : a*, △ : b*, ● : ΔE)

2. 시간과 온도변화에 따른 염액의 추출

효율적인 염액추출시간과 온도를 조사하여 fig. 4에 나타내었다. 20℃, 40℃, 60℃, 80℃, 100℃로 고정시켜 1시간 추출한 염액과 24시간 추출한 염액의 흡광도를 살펴보면 1시간 추출에서는 60℃에서 흡광도가 가장 높게 나타났고 80℃, 100℃에서는 조금씩 감소하였다. 24시간 추출에서는 20℃에서 흡광도가 가장 높게 나타났고 60℃, 80℃, 100℃로 갈수록 흡광도가 감소하여 60℃부터는 1시간 추출시보다 흡광도가 감소하였다..

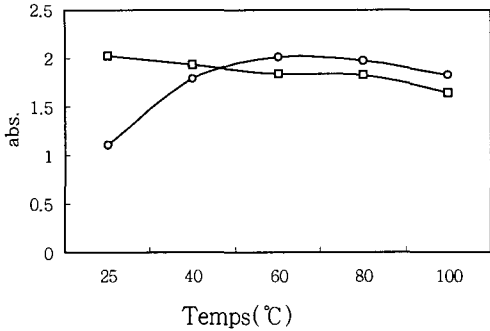


Fig. 4. Effect of temperature on the absorbance of extracted Acorn Shell solution.

(○ : 1hr, □ : 24hr)

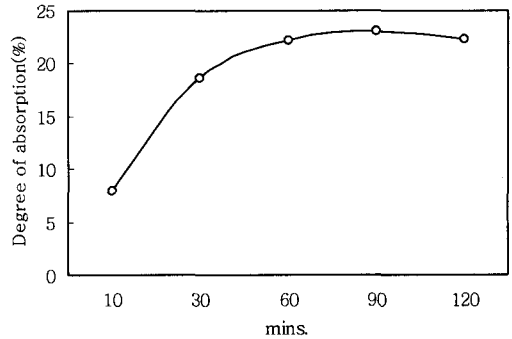


Fig. 6 Relation between Acorn Shell solution uptake and dyeing time.

(dyeing temp. 100°C)

3. 염색성의 비교 분석

1) 온도 및 시간변화에 의한 염색성

Fig. 5는 견섬유에 염색시 염액의 온도변화에 따른 K/S 값을 나타낸 것이다. 온도가 증가할수록 K/S값이 높게 나타났으므로 도토리껍질의 적정염색온도는 80~100°C로 하였다.

Fig. 6은 염색시 시간 경과에 따른 흡착율을 나타낸 것으로 그림에서 알 수 있는 바와 같이 60분에서 흡착률의 변화가 가장 크게 나타났고 그 이후에는 흡착률의 변화가 거의 없으므로 적정염색시간은 60분으로 하였다.

이전숙¹¹⁾의 연구에서 염색온도가 높을수록, 염색시간이 길수록 K/S값이 높게 나타나 일치하는 결과로 나타났다.

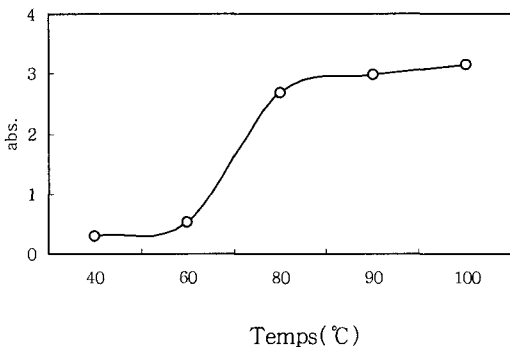


Fig. 5 Effect of dyeing temperature on the K/S value of silk dyed with Acorn Shell solution.

2) 매염제와 매염방법에 따른 염색포의 K/S 및 H V/C

Table 2는 매염 염색 후 K/S 및 H V/C를 측정 한 결과를 나타낸 것이다. K/S값이 매염처리에 의해 높아져 무매염 염색포에 비해 선·후매염 염색포가 향상되었으며, 선매염과 후매염의 K/S값은 Cr 을 제외하고 후매염포가 높게 나타났다.

3) 염색견뢰도

Table 3은 무매염염색포와 선·후매염염색포의 견뢰도 등급을 나타낸 것이다.

무매염 염색포에 비해 매염처리염색포의 견뢰도는 다소 향상되었지만 Cu 매염처리의 땀견뢰도에서 이염등급이 다소 떨어지는 것으로 나타났다. 일광견뢰도는 무매염 및 선매염염색포에서 3등급 이상을 나타냈으며 후매염염색포는 모두 3-5등급 이상을 나타내었다. 마찰견뢰도는 Fe 매염처리에서 3-5등급 이상을 나타냈고 그 이외에서는 모두 4등급 이상으로 나타났다. 땀견뢰도는 Cu에서 2-5~4등급을 나타내었고 그이외의 염색포는 3~5등급으로 나타났다.

IV. 결론

본 논문은 천연염료중에서 도토리껍질을 사용하여 적절한 염액 추출조건으로서 추출온도, 시간과

Table 2. K/S, L*a*b* and H V/C of silk fabrics dyed with Acorn Shell and various mordants.

Mordants	Pre-mordants			Post-mordants		
	K/S	H VC	L*a*b*	K/S	H VC	L*a*b*
Silk STD	1.25	3.45Y 7.95/3.81	80.83 -1.30 27.36			
Silk Fe	1.89	2.14Y 6.67/2.79	68.38 0.909 19.45	3.05	1.56G 4.44/0.56	45.84 -2.89 1.76
Al	1.44	4.60Y 8.24/3.85	83.65 -3.25 28.74	1.88	3.90Y 7.70/3.97	78.45 -1.80 28.63
Sn	1.30	3.94Y 8.62/4.24	87.40 -2.51 31.55	2.52	3.01Y 7.61/4.68	77.55 0.03 32.79
Cu	1.72	3.04Y 7.98/4.68	81.12 -0.39 32.89	1.96	2.73Y 7.47/4.23	76.19 0.457 29.56
Cr	2.06	4.29Y 7.86/4.28	79.98 -2.60 31.10	1.63	4.20Y 7.79/3.86	79.28 -2.34 28.12

※STD : non mordant

Table 3. The color fastness rating grade of silk fabrics dyed with Acorn Shell and various mordants.

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

염색조건으로서 염색온도, 시간을 조사하였고 이에 따른 매염처리조건 즉, 매염제의 종류 및 매염방법에 따른 염색후 염착량 및 염색견뢰도, 표면색 변화를 비교·분석하였다

1. 도토리껍질 추출염액의 λ_{max} 는 287.5, 294nm에서 나타났다.
2. 도토리껍질 추출염액의 pH는 pH5이며, pH7에

서 흡광도가 크게 증가하였으며 알칼리로 갈수록 황미가 증가하다가 pH9, pH11에서 황미의 감소가 나타났다.

3. 도토리껍질에서 염액추출은 60℃에서 1시간동안 추출하는 것이 효율적이다.
4. 도토리껍질 염색시 적정 온도는 80~100℃이며 적정 시간은 60분으로 나타났다.
5. 도토리껍질 염색포의 색상은 무매염포의 경우

황갈색으로 나타났으며, Fe처리에 의해 회색~흑색으로 염색되었다.

6. K/S값이 매염처리에 의해 높아져 무매염 염색포에 비해 선·후매염 염색포가 향상되었으며, 선매염과 후매염의 K/S값은 Cr을 제외하고 후매염포가 높게 나타났다.
7. 무매염 염색포에 비해 매염처리염색포의 견뢰도는 다소 향상되었지만 Cu 매염처리의 팍견뢰도에서 이염등급이 다소 떨어지는 것으로 나타났다. 일광견뢰도는 무매염 및 선매염염색포에서 3등급 이상을 나타냈으며 후매염염색포는 모두 3-5등급 이상을 나타내었다. 마찰견뢰도는 Fe 매염처리에서 3-5등급 이상을 나타냈고 그 이외에서는 모두 4등급 이상으로 나타났다. 팍견뢰도는 Cu에서 2-5~4등급을 나타내었고 그이외의 염색포는 3~5등급으로 나타났다.

참고문헌

- 1) 꽃지기의 꽃누리(2005.9.22). <http://jhd.new21.org/cR.htm>
- 2) 육창수 (1981). 한국약품식물자원도감. 서울: 진면출판사, p. 75.
- 3) 이창복 (1979). 대한식물도감. 서울: 향문사, p. 274.
- 4) 송주택 (1985). 식물학대사전. 서울: 거북출판사, p. 144.
- 5) YAHOO! (2006.10.11). 백과사전, <http://kr.yahoo.com>
- 6) 조경래 (2000). 천연염료와 염색. 서울: 형설출판사. p. 112, p. 138.
- 7) 山崎青樹. 草木染染料植物圖鑑. 美術出版社, p. 87.
- 8) 유혜자의 2인 (1997). 도토리를 이용한 견직물의 염색. 한국의류학회지, 21(4), pp. 661-668.
- 9) 이전숙 (2002). 도토리 추출염액에 의한 모직물 염색. 한국가정과학회지, 5(2), pp. 119-127.
- 10) 유혜자의 2인. 앞의 책, p. 663.
- 11) 이전숙. 앞의 책, p. 122.