

## 괴화의 한지 염색 특성

유승일 · 오세궁 · 이상현 · 최태호<sup>†</sup>  
(2009년 4월 14일 접수: 2009년 5월 29일 채택)

# Dyeing of Hanji with Flowers of Pagoda Tree (*Sophora japonica*)

Seung-II Yoo, Se-Keung Oh, Sang-Hyun Lee, and Tae-Ho Choi<sup>†</sup>  
(Received April 14, 2009; Accepted May 29, 2009)

### ABSTRACT

The traditional Korean hand-made papers (Hanji) were dyed with colorant extracted from flowers of *Sophora japonica* L. (pagoda tree), and the effect of various dyeing factors (mordant, mordanting method, pH of dyeing solution, etc.) on colors and K/S values of the dyed Hanji was investigated. Changing mordant affected the color of dyed Hanji. Mordanting with alum, copper acetate made the color of dyed Hanji more yellow, but dyed Hanji mordanted with FeCl<sub>2</sub> had dark olive color. The K/S value of the dyed Hanji mainly depended on the pH of the dyeing solution and mordanting method. It was found that sim-mordanting with alum was timesaving and effective dyeing method. The dyed Hanji sim-mordanted with alum had the highest K/S value at low pH (about 4).

**Keywords** : Hanji, traditional Korean hand-made paper, natural dye, *Sophora japonica*, alum, mordant

## 1. 서론

괴화는 회화나무(*Sophora japonica* L.)의 꽃으로 약용으로 동맥경화 및 고혈압에 사용하였고,<sup>1)</sup> 예로부터 옷감을 노란색, 녹색으로 염색하는데 사용되어 왔다. 염료로서 괴화는 임원경제지에 나오는 염색 방법 중 소홍색(小紅色), 변황색(番黃色), 선황색(鮮黃

色), 대홍관녹색(大紅官綠色)을 내는데 사용되어 전체 염료 중 4 번째로 많이 사용되었을 정도로 중요한 염료 중 한가지였다.<sup>2)</sup> 그리고, 한지를 염색하는 경우에는 부적지로 사용하는 괴황지를 제조하는데 예로부터 사용되어 왔다. 이러한 괴황을 사용한 염색을 과학적으로 연구하여 계량화하고 최적 염색 조건을 찾으려는 시도가 몇 가지 있었지만<sup>3,4)</sup> 이러한 연구들은 모두 직

• 충북대학교 임산공학과 (Dept. of Forest Products, Chungbuk National University, Cheongju, 361-763, Korea)

† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: tchoi@cbnu.ac.kr

물을 대상으로 하고 있어서 염색성이 떨어지는 셀룰로오스로 구성되고, 찢어지기 쉬워서 자유롭게 가공하기 어려운 한지염색공정에 그대로 적용하기 어려운 한계를 가지고 있다. 한지에 대한 천연염색 연구도 최근 몇몇 연구자들에 의해 활발히 연구되었는데, 염색보조제를 사용한 염색성 향상 연구<sup>5)</sup>, 회화나무 칩 및 몇 가지 전통염료를 사용한 한지염색특성과 퇴색도 연구<sup>6)</sup>, 치자를 사용한 한지 염색 표준화 및 재현 연구<sup>7)</sup>, 닥펄프 염색 연구<sup>8)</sup> 등을 대표적으로 들 수 있다.

본 연구에서는 한지염색용 천연염료로 중요한 위치를 차지했던 괴화 추출물을 한지에 염색하는데 있어서 여러 변수들이 염색성 및 색한지의 특성에 미치는 영향을 살펴보고, 표준화를 통하여 괴화지의 생산 최적화와 염색 매커니즘 연구에 도움을 줄 수 있는 기초 자료를 제시하고자 한다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

공시한지는 안동한지에서 국산닥 표백 펄프를 이용하여 외발 초지한 평량 35 g/m<sup>2</sup> 인 한지를 구입하여 20 cm × 20 cm 크기로 재단하여 사용하였다. 공시염재는 안동의 한약상에서 2007년 2월에 구입한 중국산 괴화를 사용하였다.

### 2.2 색소추출

건조된 중국산 괴화 700 g을 순환식 무압력 추출기에 넣고 증류수 7000 ml를 가하여 1시간 동안 끓여 염액을 추출한 후 1회 반복 추출하여 얻은 염액을 합쳐서 200 mesh 체로 걸러서 사용하였다. 얻은 염액은 rotary evaporator (EYELA NE series)로 물을 증류하여 농축하고, 마지막으로 동결 건조기 (EYELA Freeze dryer FD-5N)를 사용하여 24시간 동결 건조하여 건조된 괴화 추출 분말을 63.7 g 얻었다.

### 2.3 매염제 제조

#### 2.3.1 염화철

염화철(FeCl<sub>2</sub>, Iron(II) chloride·nHydrate, Extra Pure, Junsei Chem.)을 증류수에 10% o.w.f. 로 녹여서 사용하였다.

#### 2.3.2 명반

명반(AlK(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O, 가리명반 12수, 1급, 동양제철화학)을 증류수에 10% o.w.f. 로 녹여서 사용하였다.

#### 2.3.3 초산동

초산동(Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, Copper Acetate Monohydrate, Extra Pure, Junsei Chem.)을 증류수에 10% o.w.f. 로 녹여서 사용하였다.

### 2.4 염색 방법

염색액은 동결 건조한 괴화 분말을 정해진 농도로 증류수에 넣고 저어준 후 60℃ 항온수조에 20분간 넣어 녹여서 제조하였다. 준비한 한지를 염색용기 (스테인리스 스틸, 5 cm × 30 cm × 33 cm)에서 염액 또는 매염액에 일정시간 담그는 방법으로 염색하였고, 용비 1:80의 조건에서 상온에서 염색하였다. 매염제, 매염 방법, 매염 시간, pH, 염색 시간, 염액의 농도 (o.w.f.) 등의 조건을 변화시키며 다양하게 염색을 실시하였다. 염액의 pH는 0.5 M 구연산과 2 M 수산화나트륨 용액을 사용하여 조절하였다.

### 2.5 색상 측정

Color-eye 7000A 분광광도계를 사용하여 CIE Lab 색공간에 따른 L\*, a\*, b\* 값과 X, Y, Z, Munsell H V/C, minimum wavelength, 반사율을 측정하였다.

염착량 (K/S) 값은 최소반사파장 (Minimum wavelength)에서의 반사율 R 값을 사용하여 다음의 Kubelka-Munk 식에 의해 K/S값을 구하였다.

$$K/S = (1-R)^2 / 2R,$$

R은 반사율, K는 흡광계수, S는 산란계수.

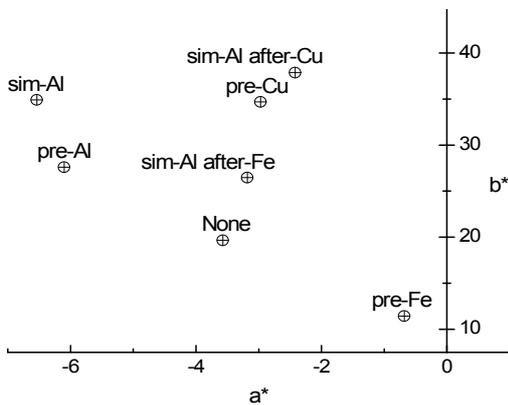
## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 매염제의 영향

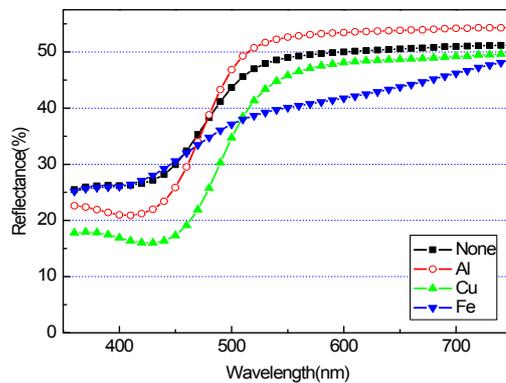
염화철, 명반, 초산동 매염제로 선매염 또는 동시매염, 후매염법으로 매염하고, 괴화 10% 염액을 사용하여 염색한 한지에 대하여 Table 1에 색차 측정 결과를 나타내었다. 선매염의 경우 염착량이 가장 큰 것은 구리 매염한 한지였다. 동시매염에서는 명반 매

**Table 1. Color changes of the Hanji dyed with the flowers of *Sophora japonica* L.**

| Mordant         | L*    | a*    | b*   | Munsell H | V/C     | K/S  |
|-----------------|-------|-------|------|-----------|---------|------|
| none            | 74.4  | -3.57 | 19.7 | 9.9Y      | 7.3/2.4 | 1.04 |
| pre-Al          | 76.3  | -6.1  | 27.6 | 0.8GY     | 7.5/3.9 | 1.50 |
| pre-Cu          | 71.4  | -2.97 | 34.7 | 7.9Y      | 7.1/4.9 | 2.21 |
| pre-Fe          | 69.2  | -0.68 | 11.4 | 5.8Y      | 6.8/1.5 | 1.03 |
| sim-Al          | 74.35 | -6.54 | 34.9 | 0.4GY     | 7.4/4.8 | 2.43 |
| sim-Al after-Fe | 67.2  | -3.18 | 26.5 | 8.4Y      | 6.6/3.6 | 2.31 |
| sim-Al after-Cu | 72.3  | -2.42 | 37.9 | 7.5Y      | 7.2/5.2 | 2.57 |



**Fig. 1. Effect of mordants on a\*, b\* values of dyed Hanji.**



**Fig. 2. Effect of pre-mordant on reflectance spectra of dyed Hanji.**

염제는 문제가 없었으나, 염화철 매염제와 초산동 매염제는 침전물이 심하게 생겨서 염색 후 얼룩이 발생하였다.

매염제에 따른 a\*와 b\* 값을 Fig. 1에 나타내었다. 철매염한 한지를 제외하면 무매염 상태보다 더 노란색을 띠는 b\* 값의 증가로부터 알 수 있고, 가장 노란색을 띠는 경우는 명반 동시매염과 초산동 후매염으로 복합매염을 한 한지였다. 무매염 색한지나 초산동 매염한 색한지는 약간 붉은색을 띠는 노란색을 내며, 철매염의 경우 채도가 낮아지며 어두운 올리브색을 낸다. Fig. 2에는 매염제에 따른 색한지의 반사 스펙트럼을 나타내었는데, 철매염을 하면 500 nm 이상의 빛의 흡수가 증가되며, 초산동과 명반매염은 410 nm 부근의 빛의 흡수를 증가시켜 노란색을 더 진하게 띠게 만든다.

### 3.2 매염 방법의 영향

매염 방법이 염색에 미치는 영향을 조사하기 위하여 10% 명반 매염제에 대하여 선매염, 동시매염, 후매염의 방법으로 각각 괴화 10% 용액을 한지에 염색하였다. Fig. 3의 결과를 보면 동시매염에서 염착량(K/S)이 가장 높았다. 선매염에서는 한지에 흡착된 알루미늄 이온에 염료가 결합하는 방식으로 염색이 일어나는 것으로 생각할 수 있는 반면 동시매염의 경우에는 선매염처럼 염색이 일어나기도 하지만 용액 중에서 염료가 알루미늄 이온과 결합하여 착화합물을 형성하여 형성된 착화합물이 셀룰로오스에 흡착 또는 결합하여 염색이 된다고 생각할 수 있다. 표면에 흡착된 Al<sup>3+</sup> 이온에 염료가 접근하여 결합하는 것 보다 용액 중에서 결합하여 형성된 착화합물이 한지표

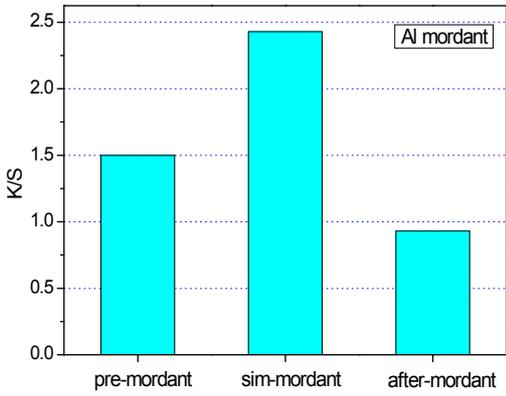


Fig. 3. Effect of mordanting methods on K/S value of dyed Hanji.

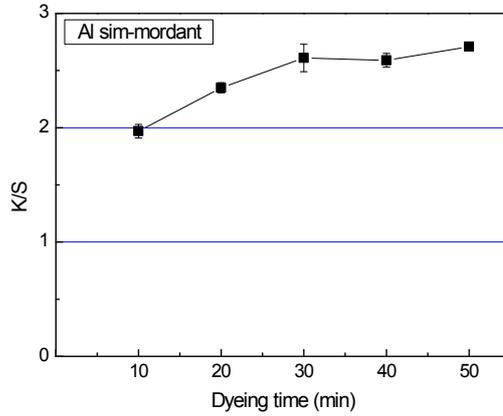


Fig. 4. Effect of dyeing time on K/S values of dyed Hanji.

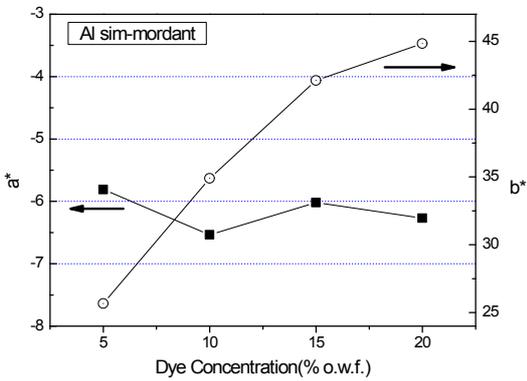


Fig. 5. Effect of dyeing concentration on a\*, b\* values of dyed Hanji.

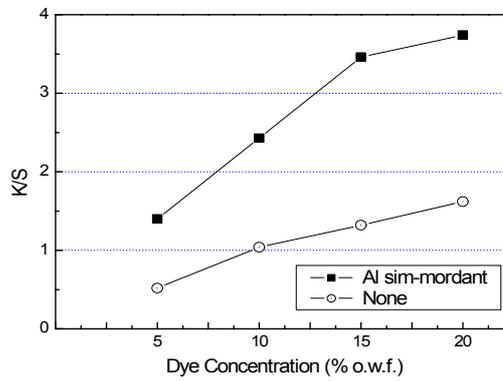


Fig. 6. Relationship between K/S values and dyeing concentration.

면에 접근하는 것이 더 쉽기 때문에 동시매염시 염착량이 높은 것으로 생각해볼 수 있다.

### 3.3 염색 시간의 영향

동시 매염법이 가장 시간이 적게 드는 방법이고, 알루미늄 매염으로 염착량이 높은 밝은 노란색을 얻을 수 있으므로 매염제를 명반으로 고정하고, 매염법은 동시 매염법으로 고정하여 10% 괴화염액에 대하여 염색 시간을 변화시키며 실험을 하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 염색시간 30분 정도에서 염착량의 증가 속도가 완화된 것을 알 수 있다.

### 3.4 염액 농도의 영향

염색 시간을 30분으로 고정한 상태에서 염액 농도를 변화시키며 실험하였다. Fig. 5를 보면 농도가 증가할수록 a\* 값은 변화가 거의 없으나, b\* 값이 증가하여 노란색을 더 진하게 띠게 됨을 알 수 있고, Fig. 6을 보면 염착량도 농도에 따라 증가하며 15%이상에서는 증가 비율이 줄어드는 것을 알 수 있다.

### 3.5 염액의 pH의 영향

10% 괴화 염액의 pH의 변화에 따른 색한지의 염착량의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 명반 선매염의

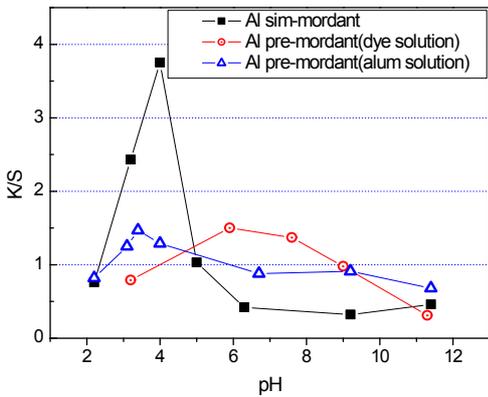


Fig. 7. Effect of pH of dyeing solution on K/S value of dyed Hanji.

경우 괴화 용액은 pH가 6 부근에서 높은 염착량을 보였고, 명반 매염액은 pH가 3.4 부근일때 높은 염착량을 보였다. 명반 동시매염의 경우에는 명반 혼합 염액의 pH 값이 4부근의 산성 영역에서 높은 염착량을 보였고, 중성과 염기성 영역에서는 낮은 염착량을 보였다. 명반의 Al 이온은 수용액 중에서 pH에 따라 다양한 형태의 물질로 존재하게 되는데 pH가 2-4의 영역에서 OH기가 결합하지 않은  $Al^{3+}$  이온의 형태로 주로 존재하게 되고 pH 4이상에서는  $Al_13O_4(OH)_{24}^{7+}$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $Al(OH)_4^-$  등의 다양하고 복잡한 형태로 존재한다고 보고되어 있다.<sup>9)</sup> 명반 매염시 염색이 되는 과정은 한지의 셀룰로오스 분자의 OH기와 Al 이온 그리고 염료의 3가지 물질의 상호작용에 의해 일어나게 되는데, 셀룰로오스의 OH에서 수소이온이 약하게 결합할수록 셀룰로오스와 Al 이온이 더 잘 결합할 수 있으므로 pH가 높은 것이 셀룰로오스 분자에는 유리하고, Al 이온의 경우에는 수용액 중에서 OH이온이 결합되어 있지 않은  $Al^{3+}$  이온의 형태가 결합할 자리를 많이 가지기 때문에 종지와 염료와의 결합에 유리하다고 생각된다. 괴화의 주색소 물질은 Fig. 8에 나타낸 루틴인데 3', 4' 위치의 OH기가 알루미늄 이온에 배위결합을 하게 되는 것으로 추측된다.<sup>10)</sup> 염료분자는 pH가 높을수록 수소이온이 떨어져서 결합에 유리하지만 너무 높으면 수용액중의 OH 이온이 Al 이온에 결합하기 쉬워져서 명반 선매염의 경우 염

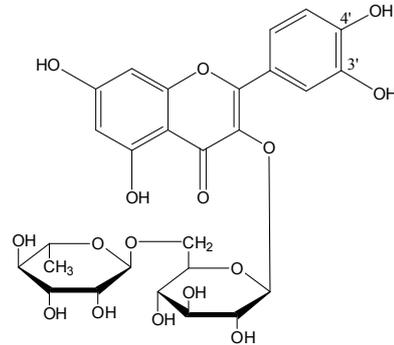


Fig. 8. Chemical structure of rutin.

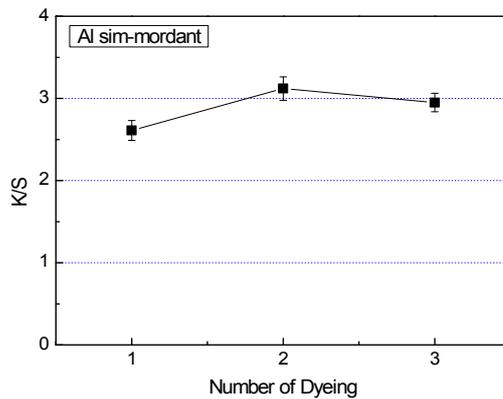


Fig. 9. Effect of repeated dyeing on K/S value of dyed Hanji.

료용액의 pH가 6부근에서 최대의 염착량을 보이게 된다고 생각할 수 있다. 동시매염의 경우 명반용액의 최적 pH가 4 부근인 것은  $Al^{3+}$  이온이 많이 존재하는 pH 2-4의 영역에서 종지나 염료와의 결합에 유리하게 최대한 pH가 높은 영역에서 최적의 염착량을 보이는 것으로 생각할 수 있다.

### 3.6 반복 염색의 영향

10% 괴화 용액을 사용하여 동시 매염으로 1회 30분간 염색한 후 8시간 이상 그늘에서 건조하고 3회까지 반복 염색을 실시한 실험 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 2회 반복염색을 하면 최대 염착량 3.12에 도달하며 염색을 반복하여도 염착량이 증가하지 않았다.

## 4. 결론

괴화 추출물을 사용하여 매염제, 매염 방법, 매염 시간, pH, 염색 시간, 염액의 농도 등의 조건을 변화시키며 상온에서 한지에 염색을 실시하였다. 무매염한 색한지보다 초산동과 명반을 매염제로 사용하면 노란색이 더 진해졌으며, 염화철을 매염제로 사용하면 채도가 낮은 올리브색을 나타내었다. 동시 매염법을 사용하여 명반 매염으로 염색한 한지가 가장 높은 염착량을 보였고, 명도와 채도가 높은 노란색을 나타내었다. 동시매염 조건에서 염색 시간은 30분 이후에 염착량의 증가 정도가 둔화되었으며, 염액의 농도가 증가할수록 염착량은 증가하였으나, 15% 이상에서는 염착량의 증가가 줄어드는 경향을 보였다. 그리고 반복 염색 보다는 염액의 농도를 높이는 방법으로 최고의 염착량을 가지는 색한지를 얻을 수 있었다. 염액의 pH도 염착량에 큰 영향을 주었는데, 명반 선매염의 경우 매염액의 pH 3.4, 염액의 pH 6 부근에서 가장 높은 염착량을 보였으며, 명반 동시매염의 경우는 pH 4 부근에서 급격히 염착량이 증가하였다. pH의 변화는 한지의 셀룰로오스의 OH기, 염액 중의 명반의 Al 이온의 존재 형태, 염료의 OH기에 영향을 주는데, 그 중 염액 중의 Al<sup>3+</sup>이온의 양의 변화가 염착량에 가장 큰 영향을 주는 것으로 생각된다.

## 시사

이 논문은 2006년도 정부의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. ROA-2006-000-10439-0)

## 인용문헌

1. 남성우, 천연염색의 이론과 실제(1), 보성문화사, pp.18-19 (2000).
2. 고경신, 한국 전통 염색 방법의 화학기술( I ), 한국과학사학회지 10(1):56-75 (1988).
3. 배정숙, 괴화를 이용한 천연 염색 연구, 디자인연구 논문집 1(1):151-161 (2002).
4. 주영주, 소황옥, 괴화의 염색성에 관한 연구, 복식 52(3):19-27 (2002).
5. 최태호, 전통한지의 천연염색 특성, 목재공학 34 (3):90-98 (2006).
6. 전철, 진영문, 천연염료를 이용한 한지염색에 관한 연구( I )-황색계열의 색상을 중심으로-, 펄프종이 기술 32(3):48-56 (2000).
7. 김애순, 치자를 이용한 한지의 염색성, 한국의류학회지 25(8):1493-1499 (2001).
8. 전철, 안영환, 전홍자, 천연염료를 이용한 한지염색에 관한 연구(IV)-정향나무를 중심으로-, 펄프종이 기술 38(3):66-71 (2006).
9. D. A. Georgantas, H. P. Grigoropoulou, orthophosphate and metaphosphate ion removal from aqueous solution using alum and aluminum hydroxide, J. Colloid Interface Sci. 315:70-79 (2007).
10. 조경래, 천연염료와 염색, 형설출판사, pp.200-201 (2000).