

## 호도외피를 이용한 천연염색(II)

-면섬유의 염색성-

신 윤 숙†

전남대학교 의류학과, 생활과학연구소

### Natural Dyeing with Walnut Hull(II)

- Dyeing Properties of Cotton -

Youn-sook Shin†

Dept. of Clothing & Textiles, Human Ecology research Institute,  
Chonnam National University, Kwangju, 500-757, Korea

#### 〈Abstract〉

Walnut colorants were extracted from walnut hull and their dyeing properties on cotton were investigated. Effect of dyeing conditions on dye uptake and effect of mordanting on dye uptake, color change and colorfastness were explored. Walnut colorants showed low affinity to cotton compared with wool and its isotherm adsorption curve was Freundlich type. It was considered that hydrogen bonding and van der Waal's force were involved in the adsorption of walnut colorants onto cotton. The dyed cotton showed YR color and there was no significant color change as pH changed. The dyed cotton showed generally high colorfastness except fastness to washing and light. Mordanting did not improve dye uptake and colorfastness, and not affect color of the dyed cotton significantly.

**Key words:** walnut colorants, dyeing properties, mordanting, colorfastness

#### 1. 서 론

천연염료는 견뢰도와 재현성 결여에도 불구하고 인체에 해가 없고 환경친화적이며, 시각을 자극하지 않는 색상과 자연향, 고유의 기능성 등을 지니고 있어 최근 많은 관심을 끌고 있다.

호도(학명; *Juglans sinensis* DODE)는 유럽이 원산이며 아시아를 포함하여 세계 각지에서 재배된다. 우리나라에는 주로 중부 이남에 분포하는 가래나무과의 낙엽 교목으로 원형에 가까운 핵과(核果)이다. 호도의 종자에는 지방유인

리놀레인(linolein), 단백질, 지질, 당질, 비타민 A 등을 함유하며, 호도외피에는 주글론(juglone, 5-hydroxy-1, 4-naphthoquinone), 하이드로주글론(hydrojuglone), 갈릭산(gallic acid), 엘라그산(ellagic acid), 탄닌(tannin), 익셀신(exelsin), 쿠그론(cugron)을 그리고 앞에는 캬페롤-3-글루코사이드(kaempferol-3-glucoside), 시아니딘(cyanidin), 플라본글리코사이드(flavonglycoside) 등의 성분을 함유하고 있다(Schweppe, H. 1992). 호도의 열매는 식용으로 쓰이고 나무는 가구용 목재로 쓰인다. 또한 한방에서 과실(果實)과 수피(樹皮)를 진해, 동상, 구충, 요통, 자양, 강장 등의 약재로도 쓰인다. 터키 등 서아시아 지역에서

† Corresponding author, HP: 010-6636-1341, E-mail: yshin@chonnam.ac.kr

카펫용 모사를 갈색으로 염색하는데 호도 추출물을 사용하였으며 B.C. 4세기 경 지중해 연안에서 모발 염색에 사용하였다는 기록이 남아 있다(Roth 등 1992). 현재 국내에서는 호도외피로부터 얻은 색소를 천연염료로 사용하는 경우는 매우 드문 실정이다.

제1보(신윤숙, 문성인 2002)에 이어, 호도외피를 천연 염재료의 사용 가능성 검토와 실용화를 위한 기초 연구로서 면섬유에 대한 염색성을 조사하였다. 재현성을 높이기 위해 호도외피에서 색소를 추출, 건조, 분말화하여 사용하였다. 색소농도와 pH 등의 염색조건이 염착량과 색상에 미치는 영향, 매염제가 염착량과 색상에 미치는 효과 등을 조사하고, 염색한 시료의 각종 견뢰도를 측정하여 실용성을 검토하였다.

## II. 실험 재료 및 방법

### 1. 실험재료

시료는 KS K 0905에 규정된 정란표백된 100% 면직물(Plain weave, 27 × 24/cm<sup>2</sup>, 155 g/m<sup>2</sup>, 0.22 mm)을 사용하였다. 염재는 전남 장성에서 7월에 채취한 덜 익은 호도열매로부터 외피를 분리하여 건조시킨 뒤 분쇄하여 사용하였다. 매염제로는 aluminium ammonium sulfate(Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·24H<sub>2</sub>O), ferric sulfate(FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O), cupric sulfate(CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O), potassium dichromate (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), 그리고 stannous chloride(SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O)를 사용하였다.

### 2. 색소 추출 및 분말화

호도외피 30 g에 증류수 800 g을 가하여 100 °C에서 60분간 환류시켜 색소를 추출하였다. 색소 추출액을 건조하여 분말화하였다.

### 3. 염색 및 매염처리

염색은 욕비 1:50에서 색소농도 0.5~5%, pH 3~11으로 변화시키면서 100 °C에서 60분간 적외선 고압염색기(Ahiba Nuance, Data Color International, USA)를 사용하여 염색하였다. pH는 아세트산과 수산화나트륨을 사용하여 조정하였다. 매염처리는 예비실험 결과에 의하여 매염제 농도 1%(owf), 60 °C, 30분, 욕비 1:50에서 선매염(매염-수세-건조-염색-수세-건조)으로 하였다.

## 4. 염착량 및 색측정

색차계(Color-Eye 3100, Macbeth, USA)로 최대흡수 파장인 420 nm에서 측정된 K/S값을 염착량으로 평가하였다. 색측정은 10° Observer, Illuminant D65에서 명도 지수 L\*, 색좌표 지수인 a\*, b\*값으로 표시하였다. 또한 H V/C 값은 CIE 먼셀 변환 프로그램을 이용하여 얻어진 L\*, a\*, b\*로부터 산출하였다.

## 5. 염색견뢰도

광퇴색은 내광시험기(Fade-Ometer, Atlas Electric Devices Co., USA)를 사용하여 KS K 0700-1990에 준하여 20, 40시간 광조사한 후에 평가하였고, 세탁견뢰도는 세탁견뢰도기(Laundry-Ometer, Type LHD-EF, Atlas Electric Devices Co., USA)를 사용하여 KS K 0430에 명시된 A법 중 A-1법(40±2 °C)에 따라 측정하였고, 땀견뢰도는 땀견뢰도측정기(Perspirometer, U.S. Testing Co., USA)를 사용하여 KS K 0715에 의거하여 실험하였으며, 마찰견뢰도는 마찰견뢰도측정기(Crockmeter, Model CM-5, Atlas Electric Devices Co., USA)를 사용하여 AATCC Test Method 116-1989에 준하여 측정된 후 일광견뢰도를 제외한 모든 견뢰도 평가는 변퇴색 판정용 그레이 스케일(Gray scale for color change)과 이염 판정용 스케일(Chromatic transference scale)로 평가하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 염색조건이 염착량과 색상에 미치는 영향

물로 추출한 호도색소 용액의 UV-Vis 흡수스펙트럼은 420 nm에서 주 흡수피크를 보이며 염착량(K/S값) 측정은 최대흡수파장인 420 nm에서 행하였다(신윤숙, 문성인 2002).

Figure 1은 호도색소 농도에 따른 염착량의 변화를 나타낸 결과이다. 색소농도가 증가함에 따라 K/S값이 완만하게 증가하는데, 이는 Freundlich형 등온흡착곡선의 형태로서 호도색소의 면섬유에 대한 염착은 주로 수소결합과 반데르발스력에 의해서 염착이 이루어지는데 기인한다(Trotman 1975). 전보(신윤숙, 문성인 2002)의 양모섬유에 대한 결과와 비교하면, 2% 염료농도에서 K/S값이 양모

섬유는 22.0인 반면, 면섬유는 2.3으로서 호도색소에 대한 친화력이 낮은 편이다. 이로 부터 호도색소는 음이온성 염료로 판단이 되며, 따라서 면섬유의 염착성을 높이기 위해서는 양이온화와 같은 전처리를 하여 음이온 염료의 염착좌석이 될 수 있는 양이온기를 면섬유에 형성하는 과정이 필요한 것으로 사료된다.

Table 2는 pH에 따른 염착량과 색상변화이다. 염액의 pH가 증가함에 따라 염착량은 증가하는데, 특히 pH 5.3 까지 급격히 증가하다가 pH 7 이후에는 변화가 거의 없다. 일반적으로, 면섬유는 알칼리 조건에서 식물성 염료에 대한 염착성이 낮은 것으로 알려져 있는데(Shin, Cho 2004), 본 연구의 결과는 알칼리 조건에서 높게 나타났다. 이는 pH 3 정도의 강산성 조건에서는 염료분자의 음이온화가 가속되어 면섬유 간에 수소결합을 저해하는 반발력으로

작용하여 염착량이 낮은 것으로 사료된다. 따라서 이후 실험에서는 pH를 조정하지 않고 5.3에서 염색하였다.

pH에 따른 색상 변화를 살펴보면, pH가 증가함에 따라 L\*값이 감소하여 색상이 어두워졌음을 알 수 있다. a\*값은 pH 5.3에서 가장 높게 나타내는데 이는 빨강색이 증가함을 나타낸다. b\*값은 pH 5.3에서 최대값을 보이고 그 이후에는 점차 감소하여 노랑색의 감소를 보였다. 따라서 pH 5.3에서 색상은 붉은 기가 많은 갈색을 보이지만, 전체적으로 색상은 모두 YR계열이며 pH에 따라 명도가 다른 다양한 색감을 가진 갈색을 나타내었다. 채도는 pH 5.3에서 최대값으로 선명해졌으나 이후에는 감소하여 탁해졌다. 종합적으로 pH가 증가함에 따라 색상이 어둡고 탁해졌음을 알 수 있다.

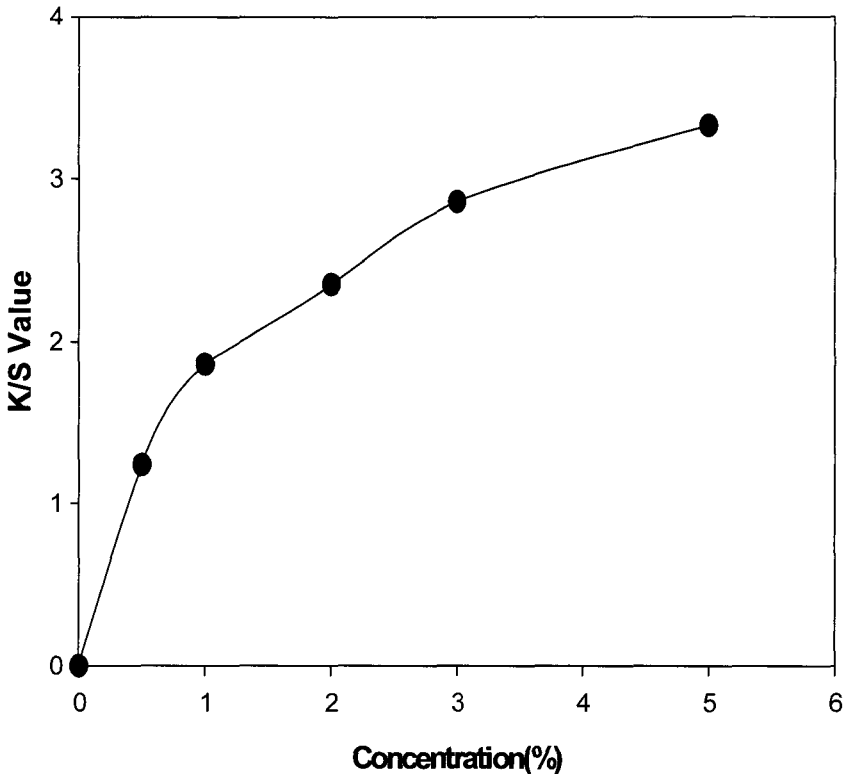


Figure 1. Effect of dye concentration on the dye uptake of cotton fabrics

Table 1. Effect of pH on K/S, L\*, a\*, b\*, &amp; H V/C values of the dyed cotton fabrics

pH	K/S	L*	a*	b*	H	V/C
3	1.36	62,887	4,350	11,239	7.61YR	6.11/2.01
5.3	2.35	56,298	6,008	12,071	6.25YR	5.45/2.35
7	2.41	55,505	5,687	11,402	6.03YR	5.37/2.24
9	2.44	55,334	5,514	10,810	6.09YR	5.35/2.12
11	2.46	54,838	5,945	10,128	5.07YR	5.30/2.09

## 2. 매염처리가 염착량과 색상에 미치는 영향

많은 천연염료는 금속수산화물 또는 산화물의 형태인 매염제와 배위결합하여 불용성 착화합물(lake)을 형성할 수 있는 배위자(ligand)를 함유하고 있다. 천연염료 자체는 일반적으로 섬유에 대한 친화력이 적어 연하게 염색되는 경우가 많아서 침염에서는 매염처리를 하는 것이 일반적이다(최희 1999). 금속이온은 섬유와 배위결합을 하여 색소와 킬레이트 화합물을 생성하여 색을 나타내는 착체를 형성한다. 착체형성은 금속이온의 특성에 따라 색 변화의 원인이 되기도 하고 매염염색물의 견뢰성에 영향을 주기도 한다. 알루미늄이온은 철이나 크롬이온보다 결합력이 약해서 매염에 의한 색상변화가 적은 것으로 알려져 있다.

Table 2는 매염제 종류에 따른 염착량과 색상변화이다. 매염제의 종류에 따른 염착량의 변화는 크지 않았으며, 매염의 염착량 증진 효과도 크지 않았다. 일반적으로 셀룰로오스 섬유는 매염제와의 친화성이 없으므로 후매염법을 사용한다(남성우 1998). 그러나 본 연구에서는, 예비시험에서 후매염보다 선매염의 경우에 K/S값이 더 높게 나타났으므로 선매염을 선택하였다.

면색채 체계에서 L\*은 명도로서 0부터 100까지의 스케일로 나누며 L값이 높을수록 색이 밝다. 따라서 (-)값을 나타내는 것은 색이 어두워진 것을 의미한다. a\*, b\*는 색상방향을 의미하는데 a\*가 (+) 방향이면 적색(red)기미가, (-) 방향은 녹색(green)기미가 강해지는 것을 의미한다. 한편, b\*는 (+) 방향이면 황색(yellow), (-) 방향이면 청색(blue)기미가 강해지는 것을 나타낸다. H는 색상(Hue), V는 명도(Value)로 색과 색 사이에서 느끼는 밝기의 차이를 나타내며 C는 채도(Chroma)로 색상의 맑고 탁한 정도를 나타내는 지표이다(Billmeyer, Saltzman 1981).

매염 후 염색한 시료는 모두 YR(Yellow Red) 계열의 색상을 나타내었다. 육안으로 보았을 때 염색한 시료들은 황갈색이며 매염제 종류에 따른 색상변화는 뚜렷하지 않았다. 매염처리한 모든 시료의  $\Delta L^*$  값은 모두 (-)값으로 색상이 어두워졌으며 명도에서도 같은 결과를 보이고 있음을 알 수 있다.  $\Delta a^*$ 값은 (+)값으로 빨강색의 증가를 보였으며,  $\Delta b^*$ 값도 비슷한 경향의 (+)값으로 노랑색의 증가를 나타내었다. 매염포의 색상은 미매염포의 경우와 마찬가지로 YR 계열을 나타내어 변화가 크지 않았다.

Table 2. K/S, L\*, a\*, b\* &amp; H V/C values of the mordanted and dyed cotton fabrics

Mordants	K/S	L*	a*	b*	H	V/C
Unmordanted	2.31	56.30	6.01	12.07	6.25YR	5.45/2.35
		$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$		
Al	2.50	-37.27	5.82	11.44	5.86YR	5.43/2.56
Fe	2.42	-36.71	5.72	11.42	5.81YR	5.43/2.51
Sn	2.52	-37.28	5.78	11.44	5.98YR	5.42/2.52
Cu	2.46	-37.84	5.65	11.43	5.79YR	5.45/2.58
Cr	2.49	-37.25	5.64	11.45	5.94YR	5.42/2.52

Table 3. Colorfastness of the dyed cotton fabrics

Mordant	Washing		Perspiration						Rubbing		
	Color change	Stain		Color change	Stain		Color change	Stain		Dry	Wet
		Cotton	Wool		Cotton	Wool		Cotton	Wool		
Unmordanted	3/4	3/4	4	5	5	5	5	5	5	5	4/5
Al	3/4	3/4	4	5	5	5	5	5	5	5	4/5
Fe	3/4	3/4	4	5	5	5	5	5	5	5	4/5
Sn	3/4	3/4	4	5	5	5	5	5	5	5	4/5
Cu	3/4	3/4	4	5	5	5	5	5	5	5	4/5
Cr	3/4	3/4	4	5	5	5	5	5	5	5	4/5

### 3. 염색견뢰도

Table 3는 매염처리한 시료나 처리하지 않은 시료의 여러 가지 견뢰도를 비교하였다. 매염 유무에 상관없이 모두 비슷한 정도의 견뢰도를 보이고 있다. 세탁견뢰도 경우에는 매염처리하지 않은 시료나 매염처리한 시료 모두 변퇴색의 정도는 3/4등급을 가지며 이염의 정도가 3/4 등급으로 세탁에 대한 견뢰도가 좋지 않다. 알칼리세제로 세탁한 후 발생하는 변색 또는 퇴색은 색소가 수용성 염이나 다른 수용성 물질로 전환되기 때문으로 사료된다(Popoola 2000). 이는 실용적인 관점에서 천연염색한 제품을 세탁할 때 세액의 알칼리도가 매우 중요하다는 것을 의미하며 반드시 고려되어야 할 사항이다(Taylor 1986). 땀견뢰도 경우에는 산성 땀액과 알칼리 땀액 모두 높은 등급을 보이고 있다. 마찰에 대한 견뢰도는 건조상태인 경우 5등급, 습윤상태인 경우 4/5등급으로 매우 우수하게 측정되었다. 따라서 호도색소로 염색한 면섬유의 견뢰도는 세탁견뢰도를 제외하고는 매우 우수함을 알 수 있다.

Table 4에 보이는 바와 같이 일광견뢰도는 20시간 조사 후 매염처리 유무에 관계없이 4/5등급이었으며, 40시간 조사 후 시료는 모두 3등급을 보이고 있다. 대부분의 천연 염료는 면섬유에 염색했을 때 일광견뢰도가 낮다. 이는 면섬유가 흡습하는 특성이 있고, 섬유 내에 존재하는 수분은 염료의 광화학적 산화작용에 촉매 역할을 하기 때문에 결과적으로 일광견뢰도를 나쁘게 하는 원인이 된다(Taylor 1986). 본 연구의 결과에서 매염처리는 견뢰도 증진효과가 거의 없는 것으로 나타났다.

Table 4. Lightfastness of the dyed cotton fabrics

Mordant	Irradiation time	
	20 hr	40 hr
Unmordanted	4/5	3
Al	4/5	3
Fe	4/5	3
Sn	4/5	3
Cu	4/5	3
Cr	4/5	3

### IV. 요약

호도외피에서 추출분말화하여 얻은 호도색소의 면섬유에 대한 염색성을 살펴보기 위해 염색농도와 pH가 염착량과 색상변화에 미치는 영향, 매염제가 염착량, 색상 및 견뢰도에 미치는 영향 등을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 호도색소는 면섬유에 낮은 염착량을 보였으며, Freundlich 형 등온흡착곡선을 나타내어 염착이 수소결합에 의해서 이루어짐을 알 수 있었다.
2. pH 5.3까지는 염착량이 급격히 증가하다가 그 이후에는 변화가 없었으며, pH에 관계없이 모두 YR 계열의 색상을 나타내었다.
3. 매염처리가 염착량 증진에 효과가 없었으며, 매염제 종류를 달리하여 염색한 면직물의 색상은 대부분 YR 계열로 그 변화가 크지 않았다.

4. 염색물의 견뢰도는 세탁 및 일광견뢰도를 제외하고 일반적으로 우수하였으며, 매염처리에 의한 견뢰도 증진효과는 없었다.

## V. 참고문헌

1. 남성우(1998). 천연염료에 의한 염색. **섬유기술과 산업** 2(2): 238-257
2. 신윤숙, 문성인(2002). 호도외피를 이용한 천연염색(1): 양모의 염색성. **한국염색가공학회지** 14(2): 36-32
3. 최희(1999). 자초색소의 특성분석 및 염색성. **전남대학교 박사학위 논문**
4. Billmeyer Jr., F. W., Saltzman, M.(1981). *Principles of Color Technology*(2nd ed.). New York, Wiley, USA
5. Popoola, A. V.(2000). Comparative fastness assessment performance of cellulosic fibers dyed using natural colorants. *J of Applied Polymer Science* 77: 752-755
6. Roth, V.L., Kormann, K, and Schweppe, H.(1992). *Färbepflanzen Pflanzenfarb*, pp. 84, Ecomed, Germany
7. Schweppe, H.(1992). *Handbuch der Naturfarbstoffe*, pp. 190, Ecomed, Germany
8. Shin, Y, and Cho, A.(2004). Natural dyeing using the colorants extracted from American Fleabane(Part II): Dyeing properties on cotton. *J of Korean Society of Clothing and Textiles* 28(12): 1625-1631
9. Taylor, G. W. (1986). Natural dyes in textile applications. *Review of Progress In Coloration* 16: 53-61
10. Trotman, E,R.(1975). *Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibers*, 6th ed, pp. 108, Griffin, London