

감 탄닌 추출물의 열 발색공정에 의한 면직물 염색

정종석 · 박지선¹ · 김태경[†]

경북대학교 기능물질공학과, ¹경북대학교 공과대학 섬유시스템공학과

Coloration of Cotton Fabrics with Tannins of Persimmon Extracts by Heating Process

Jongsuc Jung, Jisun Park¹ and Taekyeong Kim[†]

Dept. of Advanced Organic Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, Daegu, Korea

¹Dept. of Textile System Engineering, Kyungpook National University, Daegu, Korea

(Received: March 7, 2008/Revised: April 14, 2008/Accepted: June 17, 2008)

Abstract— In order to examine the availability of a heating process for persimmon dyeing, the cotton fabrics treated with various concentrations of persimmon extracts were heated at various temperatures and times. The raw and fermented persimmon extracts were used for the coloration. For both extracts, the color strength of fabrics was increased with the increase of coloration temperature, time, and concentration of the extracts. Considering the practical aspects and color strength, the temperature around 200°C and the time longer than 60 minutes can be determined as the optimum coloration conditions of persimmon extracts onto cotton fabrics. However, somewhat loss of strength by the heating process seems to be inevitable. The color fastness to washing was excellent for both color change and staining showing a rating of 5.

Keywords: natural dyeing, persimmon, tannin, heating process, cotton

1. 서 론

현재 섬유 염색에 사용되고 있는 거의 대부분의 염료는 합성염료이며 견뢰도 및 공정성에 있어서 우수한 장점을 지니고 있다. 하지만 최근 합성염료의 인체에 대한 독성 및 유해성이 알려지면서 이 염료에 관한 각종 규제가 강화되고 있고, 제조 및 염색 과정에서 발생하는 폐수와 각종 폐기물은 심각한 환경오염 유발과 재처리에 고비용이 드는 문제가 있다^{1,2)}. 이에 반해 천연염료는 견뢰도 및 재현성이 떨어지고, 노동력을 많이 필요로 하는 단점이 있기는 하지만 자연스런 색감과 인체에 대한 무독성 및 오염물 저배출 등의 장점도 가지고 있어 지속적으로 연구가 진행되고 있다. 또한 최근 생활수준 향상과 함께 건강에 대한 관심이 높아지면서 소위 웰빙

의 흐름에 어울리는 천연염색에 대한 관심이 증가하고 있다³⁻⁵⁾.

이러한 천연염료의 종류에는 감, 쪽, 오배자, 치자 등 다수가 있으며⁶⁻⁸⁾, 감 염색의 경우 다른 천연염색에 비해서 견뢰도가 우수하고, 추가적인 가공을 하지 않아도 자외선 및 광선차단성이 뛰어나고 통기성이 좋으며, 흡습률이 낮고 염색 후 내구력이 증가하여 실용적이다⁹⁻¹¹⁾. 감의 색소물질인 탄닌(tannin)은 gallic acid 및 그 유도체에 phenol류가 결합한 고분자 화합물이며, 그 중에서 축합성 탄닌류가 공기 중에서 산화되어 발색이 일어나는 것으로 알려져 있다¹²⁾. 앞서 설명한 실용적인 장점과 공학적으로 설명 가능한 메커니즘도 밝혀졌지만, 발색방법에 있어서 실용화를 위해 몇 가지 해결해야 할 과제도 지적되고 있다.

[†]Corresponding author. Tel.: +82-53-950-5639; Fax.: +82-53-950-6617; e-mail: taekyeong@knu.ac.kr

염색 최적기는 태양광선이 강한 7~8월로 시기가 제한적이며, 침지와 건조를 반복하는 감 염색의 발색에는 기본적으로 강한 태양광이 요구되므로 날씨가 좋지 않으면 제대로 발색이 되지 않아 실패하게 되는 점 등이 그것이다¹³⁾.

지금까지 감물 염색의 특성 및 염색성과 관련한 연구는 다수 있었으나 보편화의 최대 약점인 발색시간을 단축시킬 수 있는 염색방법의 개선에 대한 연구는 미비한 실정이었다. 따라서 본 연구에서는 발색시간을 단축하기 위해 풋감 추출액과 감 추출 발효액을 면직물에 패딩한 후 발색과정에 기존 광 발색 대신 열 발색법이 적용 가능할지를 실험으로 알아보았으며 또한, 열 발색 시 최적의 조건을 찾고자 실험하였다.

2. 시료 및 실험방법

2.1 시료

실험에 사용된 면직물은 KS K 0905 규격의 백면포로, 10cm × 10cm 크기로 사용하였다.

2.2 풋감 추출액 및 감 추출 발효액의 제조

감 추출액은 두 종류로 풋감 추출액과 감 추출 발효액이며, 풋감 추출액은 2007년 7월 중순에 실험당일 풋감을 채취하여, 잘게 분쇄하고 믹서로 즙을 내어 필터에 여과한 액을 사용하였다. 감 추출 발효액은 2006년 7월에 채취된 감으로부터 감 즙 원액을 추출하고, 이 추출액을 20~25℃의 실온에서 1년간 자연 발효시킨 것을 사용하였다.

2.3 면직물에 대한 추출액의 처리

시험포를 농도별 감 추출액에 상온에서 30분간 침지하여 충분히 흡수되도록 하고, mangle을 이용하여 3kgf/cm² 압력에서 90% pick up율로 패딩시켰다.

2.4 열 발색 조건

감 추출액이 처리된 시료들을 실험용 텐터(Tsujii Dyeing Machine MFG Co. Ltd., HT-3)를 사용하여 온도(140~200℃), 시간(10~240분), 농도(20~100%)에 따라 조건을 변화시켜 열 발색하였다. 발색된 시료를 증류수로 100℃에서 3분간 2회 수세 후 건조하였다. 또한 위의 조건처럼 열 발색법으로 발색된 시료를 기존의 광에 의해 발색되는 시료와의 색상을 비교하기 위한 대조군

으로써, 면직물을 100% 농도의 풋감 추출액으로 각 1~4회 패딩(80% pick-up)하고 수은램프(100W)를 15시간동안 조사하여 광 발색하였다.

2.5 발색성 측정

2종의 감 추출액으로 염색한 시료의 발색성을 알아보기 위해 가시광선 영역의 각 파장에서 반사율을 측정 후 Kubelka-Munk식을 이용하여 K/S값을 산출하였다. 염색시료의 파장별 K/S 그래프(Fig. 1)에서도 알 수 있듯이, 360~740nm 범위의 K/S값이 피크형태로 나타나는 것이 아니므로 특정 파장을 선택하여 비교하기 어렵고, 피염물의 색상강도의 인지에 있어서 전파장 범위에서 반사되는 광을 총체적으로 인지하므로, 10nm 간격으로 측정된 단파장 K/S를 전파장에 대해서 합산한 Total K/S로 계산하고 이를 발색성으로 나타내었다. 측색 및 반사율 측정에 사용된 장비는 Konica-Minolta Spectrophotometer CM-3600d이며 D65광원에 10°시야로 측정하였다.

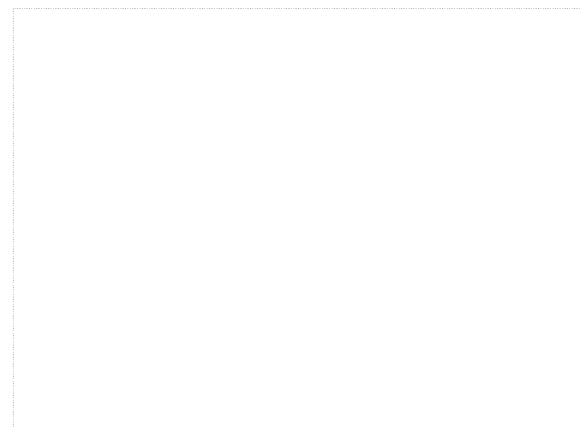


Fig. 1. K/S values of the colored cotton fabric by the raw persimmon extract.

2.6 열 발색에 따른 인장강도 변화

열 발색에 의한 직물의 강도변화를 관찰하기 위해, 물에만 침지한 면직물과 감 추출 발효액에 침지한 면직물을 온도별로 40분간 열 발색시킨 후, KS K 0421법에 준하여 경위사 방향의 사인장강도를 측정하였다.

2.7 세탁견뢰도

발색된 시료의 세탁견뢰도 시험은 KS K 0430 A-1(40℃)법에 준하여 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 감 추출액의 온도에 따른 발색성

먼저 감 추출액 두 종류의 온도에 따른 발색성을 관찰하기 위해 140, 160, 180, 200℃에서 30분간 열 발색을 실시하였다. Fig. 2는 염색포의 발색 온도별 색상강도를 나타내고 있는데, 발색 온도가 높아질수록 염색포의 색상강도가 기하급수적으로 증가하고 실험구간 내 최고온도인 200℃에서는 풋감액과 발효액의 Total K/S값이 각각 251.3, 185.6을 나타내어 중농색 이상의 색상강도로 발색됨을 알 수 있다. Table 1은 감물 패딩 횟수에 따라 기존 광 발색법으로 발색된 감물 염색시료의 측색값을 나타낸 것으로 Table 2에 표기한 Fig. 2의 열 발색으로 발색된 시료들에 대한 측색값과 비교할 경우, 이들 색상강도 광에 의한 발색의 경우와 동일 계열의 색상을 나타냄을 관찰할 수 있으며, 이 결과로부터 감 추출액의 발색시 광에 의한 발색공정을 열 발색으로 대체할 수 있을 것으로 예측할 수 있다. 즉, 축합형 감탄닌이 일광에 노출될 때 중축합 과정을 통해 짙은 갈색으로 변하는 발색 메커니즘¹²⁾에 있어서, 기존에 알려진 일광이나 인공 자외선뿐만 아니라 열에너지에 의해서도 발색이 가능함을 확인할 수 있다. 또한, 햇빛이나 자외선에 의한 발색에 비해 시간이나 공간이 절약되어 발색과정을 크게 단축시킬 수 있으므로, 감

염색포의 표준화 및 산업화가 가능할 것으로 예상된다. 이 경우 200℃이상에서 열 발색을 실시한다면 보다 짧은 시간에 높은 색상강도를 얻을 수 있을 것으로 생각되지만, 면섬유의 강도가 다소 저하될 우려가 있으므로 이 이상의 고온에서의 열 발색은 본 실험에서 제외하였다.

감에 의한 염색의 경우 풋감을 사용하는 것이 탄닌 함량이나 발색면에서 유리할 수 있으나 풋감의 경우 사용시기가 제한되고 장기간 저장 사용이 곤란하므로 일부의 경우 감 추출액을 발효시켜 발색에 사용하기도 한다. 이러한 관점에서 본 실험에서는 감 추출 발효액과 풋감을 비교하여 조사한 결과, 감 추출 발효액에 비해 풋감 추출액에 의한 색상강도가 훨씬 더 높음을 확인할 수 있다.

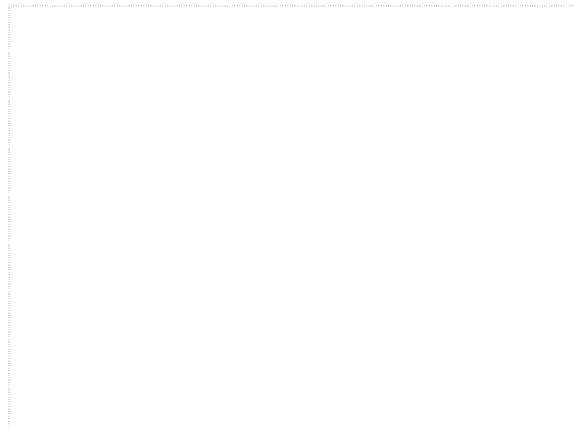


Fig. 2. Effect of coloration temperature on color strength of cotton fabrics treated with persimmon extracts.

Table 1. Color values of cotton fabrics treated with raw persimmon extract colored by the light irradiation method

Extracts	Padding counts	L*	a*	b*	C*	h	Total K/S
Raw persimmon extract	1	61.86	8.41	17.44	19.37	64.25	41.2
	2	54.79	10.45	18.74	21.46	60.87	66.5
	3	53.23	10.86	18.75	21.71	59.98	76.3
	4	49.20	10.77	18.23	21.18	59.42	94.2

Table 2. Effect of coloration temperature on color values of cotton fabrics treated with persimmon extracts

Extracts	Temperature (°C)	L*	a*	b*	C*	h	Total K/S
Raw persimmon extract	140	66.57	8.35	14.80	16.99	60.56	27.3
	160	54.52	13.35	19.24	23.42	55.26	66.2
	180	40.39	13.63	15.64	20.75	48.93	154.4
	200	32.11	9.42	11.08	14.54	49.62	251.3
Fermented persimmon extract	140	67.44	7.30	14.10	15.88	62.65	25.2
	160	60.64	11.10	15.22	18.84	53.90	39.1
	180	47.60	13.02	12.75	18.22	44.38	84.3
	200	36.04	9.88	10.79	14.63	47.51	185.6

두 추출액 간에 색상강도 차이가 나는 이유는 감의 주된 색소 성분인 탄닌이 산화나 축합과정을 통해 갈색을 띄게 되는데, 발효액에 있어서는 이런 탄닌이 미생물에 의한 발효과정에서 일부 소모되어 함량이 더 낮아지기 때문인 것으로 사료된다.

3.2 감 추출액의 시간에 따른 발색성

발색 시간에 따른 열 발색의 영향을 알아보기 위해 Fig. 2에서 최대발색 온도로 결정된 200℃에서 60분까지 발색 시간을 조절해가며 색상강도를 조사하였다. 발색 시간의 영향을 나타낸 Fig. 3을 보면, 두 종류의 추출액 모두 40~60분에서 충분한 발색이 이루어져 색상강도가 거의 최대에 이르는 것을 볼 수 있다. 따라서 발색 강도와 공정성 등을 함께 고려하면 200℃에서의 발색 시간은 40분 정도가 적당한 것으로 판단된다. 시간에 따른 발색성의 경우에도 모든 시간대에서 풋감 추출액의 색상강도가 더 높게 나타나는 것으로 보아 저장성 등의 문제를 고려하지 않고 발색 강도만 고려한다면 풋감이 유리할 것으로 생각된다.

3.3 열 발색에 따른 인장강도 변화

Fig. 4는 어떠한 처리도 하지 않은 백면포 대비 물 및 감 추출 발효액으로 열 발색시킨 각 시료들의 온도에 따른 인장강도를 나타내고 있다. Fig. 4에서도 알 수 있듯이 온도가 높은 경우 다소의 인장강도 저하가 관찰되었다. 이것은 면직물을 구성하고 있는 셀룰로스가 120℃이하에서는 수 시간동안 비교적 안정하나, 그 이상의 온도에서 산화되어 카보닐기 및 카복실기를 생성하는 등 분자 사슬의 절단으로 인해 분해되는 현상에 기인하여 인장강도가 저하되는 것으로 파악된다¹⁴⁾. 그러나 본 실험에서 200℃, 40분의 경우 20~25% 손실로써, 그 정도는 심각하지 않아 실용적인 측면에서 크게 염려할 수준은 아닌 것으로 사료된다.

3.4 감 추출액의 농도에 따른 발색성

농도에 따른 발색성을 관찰하기 위해 원액(100%)의 농도를 20%간격으로 희석하고 200℃에서 40분간 열 발색을 실시하였다. 예상대로 Fig. 5에서처럼 추출액의 농도에 비례하여 발색

성이 높은 것으로 나타났다. 이것은 발색성을 나타내는 감탄닌의 양이 추출액의 농도에 비례하므로 고농도일수록 발색성이 높은 것은 당연한 결과이다.

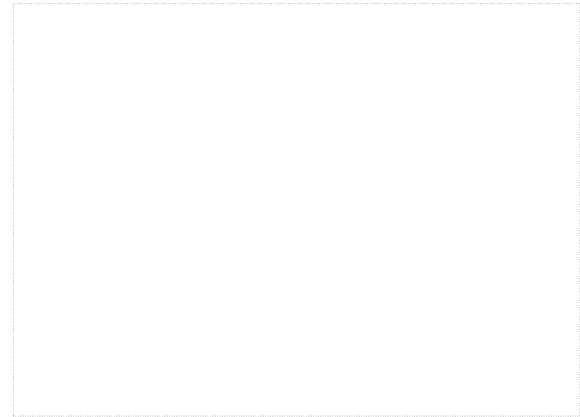


Fig. 3. Effect of coloration time on color strength of cotton fabrics treated with persimmon extracts.

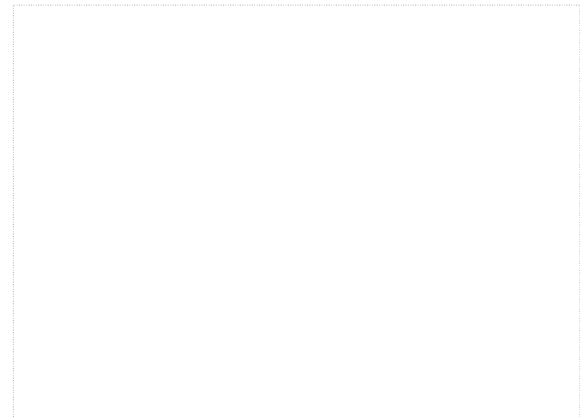


Fig. 4. Tensile strength retention of cotton fabrics treated with water or fermented persimmon extract.

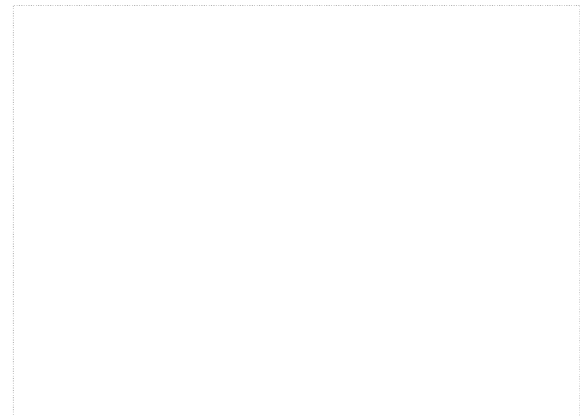


Fig. 5. Effect of concentration on color strength of cotton fabrics treated with persimmon extracts.

3.5 풋감 추출액의 온도 및 시간에 따른 발색성

상대적으로 발색성이 높은 풋감에 대하여 좀 더 세부적인 발색거동을 조사하기 위해 온도와 시간을 동시에 변화시켜가며 발색성을 조사하였고 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 온도가 높아질수록 전체적인 색상강도가 크게 증가하고, 실험 조건 중에서 저온인 140℃인 경우 시간에 비례하여 장시간까지 완만한 증가를 나타내는 반면, 온도가 증가할수록 발색 속도곡선의 초기 기울기가 증가하여 고온인 200℃에서는 단시간 내에 발색이 거의 완료되는 결과를 보였다. 온도에 따라 최대 색상강도에 도달하는 시간의 변화를 확인하기 위해 회귀분석법으로 예측한 온도별 최대 발색시간을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에 의하면 140℃의 경우 약 10시간 이상에서 최대 색상강도에 도달하는 반면 고온인 200℃의 경우에는 약 1~2시간 정도에서 최대 색상강도에 도달하는 것을 알 수 있다. 즉, 전체적으로 풋감 추출액의 발색에 있어서 온도의 영향이 상당히 크고, 고온일수록 발색되는 속도가 빠르다고 결론내릴 수 있다.

3.6 발색포의 세탁견뢰도

200℃에서 40분간 발색한 시료에 대해서 세탁 견뢰도 시험을 실시하고 결과를 Table 3에 나타내었다. 풋감 추출액 및 감 추출 발효액 둘 다 모두 5급을 나타냄으로써 세탁견뢰도는 아주 우수한 것으로 판단되었으며, 이러한 결과는 감 탄닌 성분이 열에 의한 축합반응으로 거대분자화되어 물에 대한 용해성이 없어진 결과라고 이해할 수 있다.

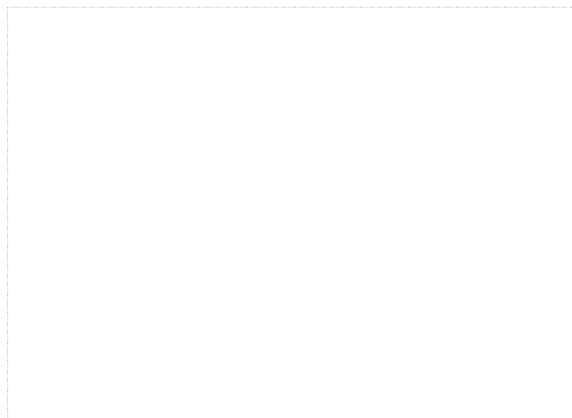


Fig. 6. Effect of coloration temperature and time on color strength of cotton fabrics treated with raw persimmon extract.

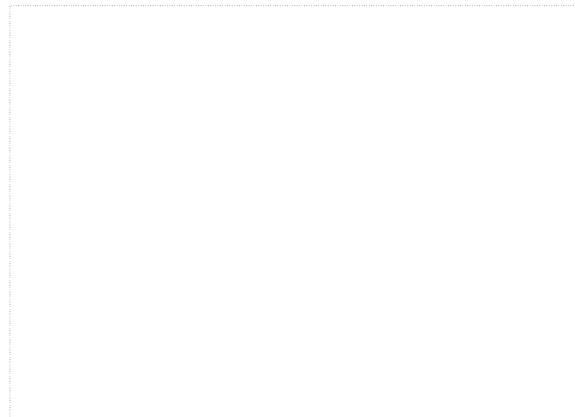


Fig. 7. Predicted time of maximum coloration of cotton fabrics treated with raw persimmon extract.

Table 3. Washing fastness of the cotton fabrics treated with persimmon extracts

Color fastness	Rating	
	Raw persimmon extract	Fermented persimmon extract
Change in color	5	5
Acetate	5	5
Cotton	5	5
Nylon	5	5
Polyester	5	5
Acrylic	5	5
Wool	5	5

4. 결 론

풋감 추출액과 감 추출 발효액 두 종류의 발색 시간을 단축하기 위해 광 발색 대신 열 발색법이 적용 가능한지 실험하였다. 다양한 온도, 시간, 농도의 조건으로 열 발색을 수행하였으며, 풋감 추출액과 감 추출 발효액 모두 높은 색상강도로 발색되었다. 즉, 감 추출액 염색에 있어서 열에너지에 의해서도 발색기구인 감탄닌의 발색이 가능하다는 것이 확인되었다. 두 추출물의 색상강도 비교에서는 풋감 추출물이 더 높았으며, 조건에 따른 경향성은 온도가 높을수록 발색성이 우수하고 또한 발색에 소요되는 시간이 현저히 감소하였다. 열 발색에 따른 인장강도는 감 추출액의 처리 여부에 관계없이 셀룰로즈 섬유의 열적 특성으로 인해 고온에서 다소 저하되었으나, 실용적인 측면에 있어서는 큰 지장이 없는 정도의 저하인 것으로 사료되었다. 감 염색물의 경우 광 발색의 경우와 마찬가지로 열 발색

의 경우에도 세탁견뢰도는 아주 우수한 것으로 나타났다. 본 실험에서 나타난 결과를 종합해 볼 때, 감 추출액 발색을 위한 최적 조건은 약 20 °C, 60분 정도인 것으로 생각되며, 이러한 열 발색공정이 전통 염색공정에서 문제가 되는 몇 가지 단점을 해결해 줄 새로운 공정으로 도입될 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

1. Y. H. Chung and J. H. Han, Inhalation toxicity assessment of C. I. No. Reactive Bed 195 in Rats, *Korean Soc. Occupational and Environmental Hygiene*, **11**(3), 198-205(2001).
2. K. D. Rosenman and M. J. Reilly, Cancer mortality and incidence among a cohort of benzidine and dichlorobenzidine dye manufacturing workers, *American J. of industrial medicine*, **46**(5), 505-512(2004).
3. E. M. Bae and O. M. Pak, The Consideration about Well-being Effects Having Natural Dyestuff, *J. Korean Soc. of Fashion and Beauty*, **4**(2), 31-41(2006).
4. N. Y. Hong and H. K. Yu, Characteristics of Consumers and Their Perceptions of Natural-Dyed Clothes, *The International Journal of Costume Culture*, **11**(3), 404-415(2003).
5. Y. A. Cho, A Study on the Purchasing Conditions of Natural-Dyed Clothing Product 1 - Focusing on the Holding Conditions and Wearing Images, *J. Korean Fashion Business*, **11**(4), 1-17(2007).
6. J. A. Ju and H. S. Ryu, Dyeing on cellulose fibers by the solution extracted from natural fresh leaves of indigo plant, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **16**(5), 19-27(2004).
7. S. H. Yoon and T. K. Kim, Antimicrobial Finishing of Cotton Fabrics Using Gallnut Extracts, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **15**(6), 27-32(2003).
8. Y. E. Kang and S. O. Park, A Study of the Dyeing according to Kinds of Loess, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **15**(6), 39-46(2003).
9. S. J. Park, An Experimental Study on Physical and Chemical Properties of the Fabrics Dyed with Persimmon Juice, *J. Korean Soc. Clothing & Textiles*, **19**(6), 955-967(1995).
10. G. E. Sug and L. H. Seon, Effect of Dyeing by Immature Persimmon Juice on the Hand of Fabrics, *J. Korean Soc. Clothing & Textiles*, **27**(8), 883-891(2003).
11. Y. S. Han, The Antibacterial Activities of Persimmon Juice and Persimmon Juice Dyed Cotton Fabrics, *International Journal of Human Ecology*, **43**(3), 119-129(2005).
12. 산업자원부, "천연염료의 안정화 및 염색의 재현성 확립기술 개발", pp.423-424, 2000.
13. Y. O. Jeong and S. J. Lee, A Study on Dyeing of Fabrics Using the Preserved Persimmon Juice, *The Korean Journal of Community Living Science*, **8**(2), 73-81(1997).
14. Clifford Perston, "The Dyeing of Cellulosic Fibres", Society of Dyers and Colourists, Bradford, U. K., pp.39-41, 1986.