

<연구논문(학술)>

감물분말염료의 제논광에 의한 면직물의 발색효과

하수영 · 장정대[†]

부산대학교 의류학과

Effect of Color Developing by Xenon Irradiation on Cotton Fabrics Dyed with Persimmon Extract Powder Dye

Su Young Ha and Jeong Dae Jang[†]

Department of Clothing and Textiles, Pusan National University, Busan, Korea

(Received: February 19, 2013 / Revised: March 4, 2013 / Accepted: March 15, 2013)

Abstract: In order to examine the availability of color developing for prepared persimmon extract powder dyes, purified and freeze-dried powder from immature persimmon fruit. The cotton fabrics dyed with 1% concentration of powder dyes. This study was conducted to examine into the color developing effects of the powder dye for the dyed cotton fabrics irradiated with xenon light. Powder dye is difficult to dissolve in water resulting in a colloidal and viscous solution. The problem of solubility in water was resolved by setting the dyeing conditions by wetting the dye with alcohol in advance and dissolving in warm water(50~60°C). Samples had no alkaline conversion in making process of powder dyes showed high color developing effect(ΔE^* , K/S). Samples showed decreased ΔE^* , K/S with increased alkaline conversion in making process of powder dyes. Samples that had alkaline effects displayed easy early color developing to be advantageous in the process of natural pattern in art work.

Keywords: color developing, persimmon extract powder dyes, xenon light, ΔE^* , cotton fabric, solubility in water

1. 서 론

천연염색에 있어서 감물의 특성은 기능성(항균성^{1,2)}, 항알레르기성³⁾, 소취성^{1,2)}, 자외선 차단성⁴⁾을 가지고 있으며, 매염제⁵⁾로서의 감 탄닌은 직물 전처리제의 역할로 복합염색을 통한 색상다양화^{6,7)}를 이루어 내고, 타 염료와의 복합으로 견뢰도 향상에 기여 한다^{7,8)}. 또한 유연함에서 뻣뻣한 촉감에 이르기까지의 물성으로 다양한 감성 추구가 가능하여 폭넓은 촉감의 직물 생산이 가능하다⁹⁻¹¹⁾. 표면코팅 성능¹²⁾, 냉감소재¹³⁾ 특성 등 천연염료의 활용에 있어서 가장 중요한 염재로서 자리매김을 확실히 하고 있다. 이와 같이 한가지의 염재(감물)가 차지하는 비중이 매우 크기 때문에 이의 활용은 천연염료 전체에 미치는 영향은 지대하다 할 수 있다.

또한 감물염색용 감물은 한, 중, 일 3국(전 세계

생산량의 94%) 및 일부 동남아 국가에서 생산되고, 염색에 적용하기 때문에 세계시장 진출에 매우 유용한 자원이다¹⁴⁾.

이렇게 비중이 큰 감물의 분말화는 산업화의 과정에서 필수적으로 요구되는 재현성을 확보하는데 필수적이다. 또 분말화 감 탄닌 상품이 기존의 감물생산방식에 의해 착색된 액상의 감물과 비교하여 보관, 유통, 염색 편이성, 농도조절 용이, 재현성 확보 등의 측면에서 차별성을 가진다. 따라서 감 탄닌 분말의 실용화 연구는 경제적, 산업적으로 매우 중요한 의미를 갖는다.

현재 우리나라의 천연염색업계는 거의 공방형 수준의 규모를 가지고 있고 예술적 표현을 위한 수작업에 의존하고 있는 실정이므로 많은 시간이 요구되고 힘든 수작업을 경감할 수 있는 감물염료를 개발 공급할 필요가 절실한 실정에서 일정한 소비 시장을 확보하고 있는 감물의 산업적 염색기술 확보와 도입이 필요하고 이것을 기반으로 감 탄닌 확보와 감 탄닌의 가공기술이 필요하다.

[†]Corresponding author: Jeong Dae Jang (jdjang@pusan.ac.kr)
Tel.: +82-51-510-2842 Fax.: +82-51-583-5975

©2013 KSDF 1229-0033/2013-03/56-64

국내에서는 감물염색용 감 탄닌 분말화를 통하여 산업화를 위한 재현성 확립과 현장 생산체제 구축의 일환으로 현장의 천연염색업계의 감물염색 애로사항을 타개할 실용적이고 구체적인 노력과 연구는 매우 부족한 실정이다. 감물의 분말화의 연구가 소규모로 실험실에서 이루어지고 있다¹⁴⁾.

본 연구에서는 생감을 이용하여 감 탄닌을 추출하고 분말 염료를 만들어 염료의 용해성, 제논광에 의한 발색성을 검토하여 감물 분말염료의 실용화 가능성을 검토하였다.

2. 실험

2.1 시료

실험에 사용된 직물 시료는 시판 면직물을 정련 표백하여 사용하였으며 그 특성은 Table 1과 같다.

2.2 분말감물의 제조

감은 청도반시 품종으로 8월 중순에 수확한 직경 6.5~7cm인 푸른색을 가진 미숙감을 믹스기로 갈았다. 갈린 감 1000g에 물 2000g을 넣고 실온에서 5시간 교반 추출하였고 이때의 pH는 4.5였다. 이를 100mesh 채로 추출된 액과 원료를 분리한 후 물로 원료를 수세하였다. 추출된 액을 구조토 여과를 실시하여 투명한 액을 획득하였다. 당 분해효소 AMG 300L (Novo Nordisk Co., Denmark)을 이용하여 효소분해

를 50℃, 4시간 실시하였고, 감압 농축하여 멤브레인(분자량 5,000)을 통과시켜 당 성분을 제거하는 정제과정을 거친 후 다시 감압 농축하여 텍스트린을 고형분 대비 동량을 투입한 후 동결건조하여 분말 80g을 얻었고 탄닌 함량 8.5%인 시료 2를 얻었다. 이 과정에서 알칼리처리 시료 3, 4, 5의 제조는 앞의 과정에서 효소분해를 실시한 다음 가성소다를 이용하여 pH 9.0으로 조정하여 90℃에서 각각 60분, 40분, 20분간 처리하여 탄닌의 저분화(탄닌의 알칼리 변환¹⁵⁾)를 유도하였다.

이렇게 저분자화 된 탄닌을 수지 HP-20(Mitsubishi Chemical Co., Japan)을 이용하여 흡착시킨 후 용출시키는 정제과정을 거쳐 감압농축하고 텍스트린을 투입 후 동결건조하였다. 시료 1은 청도반시를 착즙한 그대로의 액상으로 본 실험의 대조구로 삼았다. 이는 분말시료의 성능을 기존의 액상시료와 비교하기 위한 것으로 이들 시료의 특성을 Table 2에 나타내었다.

2.3 탄닌 함량 분석

총 탄닌 함량분석은 Folin Denis법¹⁶⁻¹⁸⁾에 준하여 측정하였다. 시험용액 및 농도별 Tannic acid(Sigma, USA)표준용액 0.2ml를 각각 screw tube에 취하고 증류수 1.8ml를 첨가한 후 Folin-Ciocalteu's reagent (Sigma, USA) 0.2ml를 넣어 실온에서 3분간 반응시키고, 10% Na₂CO₃ 0.4ml를 넣고 증류수 1.4ml를 첨가한다. 실온에서 60분간 반응시킨 후 725nm에서 흡광도를 측정하였으며, Tannic acid를 사용한 표준곡선에서 탄닌 함량을 환산하였다.

2.4 면직물에 대한 감물 및 분말감물의 염색

청도 감물의 탄닌 농도 약 1%를 대조구로 삼아 액비 1:40으로 분말염료의 1%농도의 염액을 만들고

Table 1. Characteristics of fabric

Fabric(%)	Weave	Fabric count (yarns/inch)	Weight (g/m ²)	Thickness (mm)
Cotton 100	Plain	70×66	162	0.40

Table 2. Powder sample no. of persimmon extract

Item	Persimmon juice (cheong-do bansi)	Persimmon extract powder	Persimmon extract powder (alkali A)	Persimmon extract powder (alkali B)	Persimmon extract powder (alkali B')
Sample no.	1	2	3	4	5
pH	3.4	4.5	8.5	7.5	6.5
Tannin content(%) (Colorimetric analysis)	0.97	8.5	13.5	10.5	10.5
Color	dark yellowish red	white	reddish brown	dilute reddish brown	dilute reddish brown

시료 1은 상온에서, 그 외 시료는 온도 50℃에서 5분 동안 염색하였고 픽업율 120%로 하여 건조하였다.

각 시료의 1%농도 조건으로 한 것은 시료 1번의 탄닌 농도를 기준으로 삼아 각 시료의 탄닌 농도를 1%로 맞추어 비교함으로써 지금까지 일반적 감물 사용에 따른 염색성에 익숙하여 비교하기 쉽다는 것을 염두에 두었다. 이 기준으로 파악된 정보는 분말화 제품으로 농도를 자유롭게 변화시킬 수 있는 장점이 있기 때문에 실제 적용에 있어서 염색강도를 조절하는 기준점을 파악하기 쉬운 것으로 판단하였다.

2.5 발색 조건

제논광을 이용한 발색은 일광견뢰도 시험기(Fade-o-Meter, model : HS-213, Hanwon Testing Machine Co. Korea)를 이용하여 80시간 발색하였다.

2.6 발색성 측정

표면색과 색차를 측정하여 발색의 경향을 파악하였다.

색차계 Spectrophotometer CM-508i(Minolta, co., Ltd, Japan)를 이용하여 L^* , a^* , b^* 의 값을 측정하고 이들 값으로부터 ΔE^* 값을 다음 식에 의해 산출하였다.

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \dots\dots\dots (1)$$

또한 Munsell의 색의 3속성치 H,V/C를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 분말시료의 물에 대한 용해성

감물염료의 염색물은 건조 시에 코팅효과에 의해 뽀뽀해지며¹⁹⁾ 발수성²⁰⁾을 가지는 성질이 있다.

감물의 분말화 시에도 역시 감물의 발수성 특성으로 염색하기 위해 물에 풀었을 때 용해하기 어려운

경우가 많다. 불용성으로 인한 침전이나 덩어리짐으로 인하여 염색 시 얼룩이 지는 경향이 많고, 특히 미량 사용할 시는 어느 정도 극복이 가능하지만 현장에서 다량 사용 시에는 교반기를 사용하여도 빨리 용해하지 않아 사용하는데 불편함이 많다. 감물을 단순히 정제와 동결건조를 통하여 분말화한 기왕의 감 탄닌 분말의 경우 거의 용해성이 부족하여 교질성 점성의 용액이 되어 실용성에 제한을 많이 받는 경우가 많기 때문에 화학적으로 감 탄닌의 중합도를 조정하여 이 문제를 극복하는 노력도 있다²¹⁾. 일반적으로 분말화 제품은 분말 자체의 건조 특성으로 물에 균질하게 풀어내는 것이 어렵고, 물에 분산시킨 후에도 실제 수화되는 단계를 거쳐야 염색 용액으로 사용할 수 있다. 따라서 본 연구에서 분말시료가 염료로서 물에 균질하게 용해되는 방법을 검토하였다.

3.1.1 냉수 용해성

감탄닌 분말 시료의 냉수용해성을 1%염료 농도를 기준으로 조사하였다. 용액으로 만들어 20분까지 정치하였을 때의 침전 상태를 시각적으로 관찰한 결과를 Table 3에 나타내었다. 전체적으로 분말시료는 냉수 용해성이 좋지 않아 침전이 보이고 있다. 이렇게 용해성이 좋지 않은 상태에서 염색하였을 때 염액이 균일하지 않고 침전된 염료가 직물에 달라붙을 수 있기 때문에 얼룩이 발생 가능성이 있는 것이다. 시료 2는 침전이 상대적으로 많은 것으로 나타났고, 알칼리의 영향을 가장 많이 받은 시료 3의 경우가 약간 용해성이 좋게 나타났지만 용해성이 부족하여 침전이 완전히 해결되지 않음을 알 수 있다.

3.1.2 온수 용해성

물에 균질하게 풀리지 않는 문제점을 해결하기 위한 방법으로 분말 염료를 알코올로 습윤 시킨 다음 냉수나 온수에 풀면 균질하게 풀리어 덩어리지는 것 없이 완전하게 풀어지는 것을 확인하였다.

Table 3. Solubility of samples in water(20℃)

Precipitation	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 5
Precipitation	×	○	○	○	○
Precipitation (after 10min.)	×	○	a little	○	○
Precipitation (after 20min.)	×	○	a little	a little	a little

× : no precipitation ○ : precipitation

그러나 감탄닌 분말은 균질하게 풀리어 덩어리 지지 않는다 하더라도 용해가 잘 되지 않으면 침전이 일어나기 때문에 얼룩의 원인이 되고 염료를 효과적으로 사용하지 못하게 되기 때문에 이에 대한 검토가 더 필요하였다. 좋은 용해성을 얻기 위하여 온수의 온도를 상승시키면서 상태를 확인한 결과 분말시료 2는 50~60℃의 온수에서 잘 용해되었다. 그 이상의 온도에서는 잘 용해되지만 염착성이 감소되어 염색성에 문제가 발생하였고, 이 보다 낮은 온도에서는 용해된 염료가 다시 침전하여 죽 상태와 같은 형태가 되어 이대로 염색 시 얼룩의 원인이 되는 것을 확인하였다. 따라서 50~60℃에서 용해하고, 염색하는 것이 최적 온도조건임을 확인하였다.

알칼리의 영향을 받은 시료 3, 4, 5는 50~60℃의 온수에 잘 용해하고 온도가 낮아져도 침전이 생기지만 시료 2에 비하여 훨씬 적게 생기는 것으로 나타났다. 이는 알칼리의 영향으로 저분자화^{15,22)} 되었기 때문으로 생각된다.

3.2 제논광 조사에 의한 발색성

감물은 염색하였을 때 색이 바로 드러나는 것이 아니고 발색과정을 통하여 발색이 진행된다. 염료의 조건에 따라 초기발색의 상태가 다르게 나타나기 때문에 분말 시료를 면직물에 염색하고 80시간 제논광 조사에 의한 발색성을 검토하여 시료 분말 감물 염색의 특성을 파악하고자 하였다. Table 4에는 각 시료의 광조사 시간에 따른 표면색 변화와 색차 및 색강도를 조사한 결과를 나타낸 것이다. 일반적으로 감물 염색직물은 발색이 진행됨에 따라 L^* 값이 감소하여 가고 ΔE^* 와 채도 C^* 값이 공통으로 가장 큰 값이 되었을 때의 시점에서 발색의 최고점이 된다. 이어 퇴색시에는 L^* 값이 증가하고 ΔE^* 와 채도 C^* 값이 공통으로 감소하는 과정을 거치면서 탈색된다^{9,10,23)}. 이는 결국 감물염색제품의 사용 중의 변색문제와 관련이 있다. 표에서도 전반적으로 발색이 진행됨에 따라 일반적인 발색과 퇴색의 경로를 거치는 변화가 확인된다.

3.2.1 염색직물의 초기 발색

Figure 1에는 각 시료로 염색하였을 때의 직물 표면색과 미염색 직물의 색차를 나타낸 것이다. 시료1(청도 감물)의 초기 발색이 제일 작은 값을 가지고, 분말염료인 시료2가 더 높은 값을 가짐을 알

수 있다. 이는 착즙한 액을 그대로 보관하였을 때보다 분말 제조과정에서 공정을 거치는 동안 더 많이 산화되기 때문으로 생각된다. 또한 분말의 제조과정에서 알칼리의 영향을 상대적으로 많이 받은 시료 3은 초기 발색이 많이 되고 있고 시료4, 5의 순으로 적게 나타나고 있는데 이는 Table 4에서 알칼리의 영향이 많을수록 대조구에 비하여 L^* 값이 많이 낮아지고 a^* 값은 많이 증가하고 있는 것이 색차크기에 기여함과 동시에 명도가 낮아지고 붉은 색이 많이 증가하는 방향으로 나타남을 알 수 있다. 즉 시료 3, 4, 5는 알칼리도가 감소하는 순으로 알칼리에 의한 발색의 영향이 줄어들고 있음이 나타나고 있다. 결과적으로 초기발색은 청도감물(시료 1)에 비하여 분말시료가 발색정도가 크게 나타나고 분말시료는 알칼리의 영향이 클수록 발색정도가 크게 나타남을 알 수 있다. 특히 시료 3은 대조구에 비하여 색차와 K/S값으로 약 3배의 성적을 보이고 있다.

Matsuo 등²⁴⁾의 연구에 의하면 감 탄닌은 catechin, catechin-3-gallate, gallo catechin, gallo catechin-3-gallate 등의 구성물질로 이루어진 축합물이라 하였고, 또 축합탄닌을 알칼리 작용으로 분해하면 phloroglucin과 gallic acid를 생성²⁰⁾한다는 것을 감안하면 알칼리의 작용이 충분히 많이 된 시료는 탄닌 구조의 변동으로 저분자화되기 때문에 감탄닌의 성질 변화를 가져오는 것으로 생각된다. 따라서 앞서서와 같은 알칼리에 의한 발색은 약간의 구조 변화의 가능성과 함께 축합탄닌이 알칼리 존재 하에서 자동산화가 증가^{15,22)}되기 때문에 즉시발색이 많이 되는 것으로 생각된다.

이와 같이 알칼리의 영향을 받은 시료는 초기 발색에 유리하여 초기발색에 의한 문양 형성이 쉬울 것이므로 감물로 문양 작업을 할 경우에 유리한 효과를 가질 수 있을 것으로 생각된다.

3.2.2 제논광 조사시간에 따른 색차의 변화

Figure 2에는 Table 4에 조사된 각 시료의 제논광 조사시간에 따라 발색이 진행되는 정도를 색차의 크기로 그 변화를 나타낸 것이다. 이를 전체적으로 보면 시료1, 2의 색차는 크게 나타나 있고, 분말화 과정에서 알칼리의 영향을 받은 시료 3, 4, 5는 시료 1, 2에 비해 낮은 색차를 보이고 있다. 또 그림에서 각 시료의 발색진행 10시간마다 색차를 나타내었기 때문에 색차변화의 경향이 쉽게 파악된다.

Table 4. L*a*b*, H V/C, ΔE^* and K/S of cotton fabric dyed with samples according to xenon irradiation developing for 80 hours

Sample	Time(Hrs)	L*	a*	b*	H	V/C	ΔE^*	K/S
1	0	79.03	3.05	7.20	7.5YR	7.79/1.31	9.67	0.39
	5	68.91	10.61	13.40	3.4YR	6.79/3.19	23.59	0.94
	10	60.79	13.64	17.54	3.6YR	5.98/4.06	33.09	1.90
	20	56.80	15.15	21.32	4.3YR	5.60/4.64	38.62	3.13
	30	55.88	14.53	22.25	4.9YR	5.51/4.63	39.56	3.64
	40	57.02	13.63	22.28	5.4YR	5.62/4.51	38.36	3.60
	50	57.18	12.64	21.54	5.9YR	5.63/4.28	37.51	3.47
	60	57.71	11.71	20.88	6.3YR	5.68/4.08	36.44	3.35
	70	58.16	11.27	20.47	6.4YR	5.73/3.98	35.73	3.25
	80	59.58	10.31	19.20	6.6YR	5.86/3.70	33.64	2.82
2	0	75.66	4.48	11.98	8.5YR	7.46/2.04	15.44	0.62
	5	68.14	10.55	14.88	4.3YR	6.72/3.31	24.87	1.08
	10	61.34	13.14	16.45	3.3YR	6.04/3.88	31.95	1.75
	20	54.66	17.92	20.44	2.6YR	5.39/5.00	41.03	3.18
	30	50.78	18.45	21.49	2.8YR	5.01/5.15	44.78	4.41
	40	50.34	20.47	23.77	2.7YR	4.97/5.69	47.01	5.01
	50	48.20	19.09	22.84	3.0YR	4.76/5.34	47.70	5.73
	60	46.82	19.07	22.94	3.1YR	4.63/5.33	48.85	6.51
	70	46.50	19.52	23.40	3.0YR	4.60/5.44	49.49	6.86
	80	46.89	19.95	23.87	3.0YR	4.64/5.57	49.55	6.83
3	0	62.73	9.91	10.59	1.7YR	6.15/2.80	27.27	1.44
	5	62.16	9.53	13.22	4.1YR	6.10/2.94	28.55	1.65
	10	61.35	9.13	14.72	5.4YR	6.02/3.03	29.72	1.88
	20	61.99	9.07	17.05	6.7YR	6.10/3.27	30.76	2.08
	30	61.82	8.96	17.91	7.2YR	6.08/3.35	30.77	2.24
	40	63.43	8.64	18.23	7.5YR	6.35/3.35	29.56	2.09
	50	63.75	8.37	18.24	7.7YR	6.28/3.31	29.24	2.07
	60	64.33	7.93	17.90	7.9YR	6.33/3.21	28.47	1.98
	70	65.15	7.64	17.58	8.8YR	6.41/3.13	27.57	1.87
	80	66.43	7.22	16.93	8.0YR	6.54/2.99	26.09	1.67
4	0	66.45	9.67	9.65	1.1YR	6.52/2.74	23.66	1.07
	5	65.11	9.62	12.47	3.5YR	6.40/2.91	25.79	1.30
	10	62.69	9.67	14.06	4.5YR	6.16/3.05	28.48	1.64
	20	62.37	10.26	16.82	5.5YR	6.14/3.44	30.19	1.95
	30	62.67	9.79	17.88	6.6YR	6.17/3.48	30.33	2.06
	40	62.56	10.25	19.13	6.5YR	6.16/3.70	31.24	2.25
	50	63.47	9.51	19.03	7.1YR	6.25/3.57	30.24	2.13
	60	63.87	8.89	18.72	7.5YR	6.29/3.45	29.57	2.07
	70	64.52	8.99	19.02	7.5YR	6.36/3.50	29.27	2.06
	80	65.61	8.49	18.50	7.6YR	6.47/3.37	28.62	1.87
5	0	71.45	8.62	11.96	3.9YR	7.04/2.73	20.09	0.86
	5	67.41	10.07	14.43	4.3YR	6.64/3.19	24.99	1.17
	10	63.64	11.61	16.53	4.3YR	6.27/3.64	29.56	1.63
	20	60.88	13.00	19.52	4.7YR	6.00/4.16	33.73	2.29
	30	58.60	13.70	21.34	5.0YR	5.78/4.44	36.68	2.96
	40	59.53	13.74	23.14	5.6YR	5.87/4.64	36.98	3.14
	50	58.11	13.85	23.67	5.8YR	5.73/4.70	38.37	3.57
	60	59.31	12.78	23.72	6.5YR	5.85/4.56	37.13	3.46
	70	60.41	12.30	23.92	6.8YR	5.96/4.52	36.28	3.32
	80	60.70	12.43	24.40	6.9YR	5.99/4.60	36.41	3.40

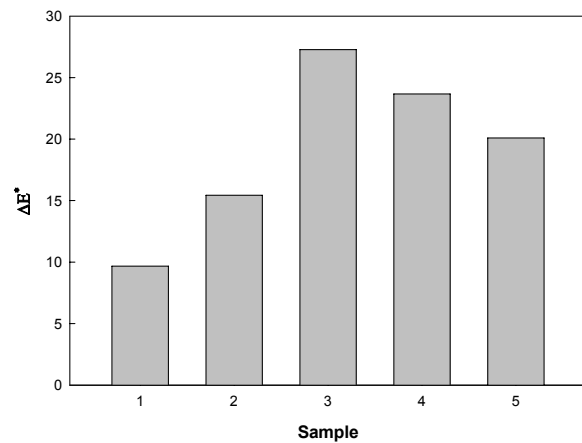


Figure 1. ΔE^* of colored cotton fabric by samples.

즉 시료 1은 30시간까지 발색이 증가하다 이후 감소하는 경향을 보이는데 비하여, 시료 2는 60, 70시간까지 발색되는 결과를 보이고 있다. 시료 2가 긴 시간동안 발색되어 발색되는 색차가 크고 퇴색의 상황이 아직 나타나지 않은 것은 시료가 분말화 과정에서 당을 제거하고 정제하는 과정을 거쳤기 때문에 면직물에 대한 염착이 효과적으로 되었기 때문으로 생각된다. 시료 3은 20, 30시간까지 발색이 증가하다가 이후 감소하는 경향을 보이고 있다. 초기발색 이후 많이 증가하지 못하고 빨리 발색 최고조에 도달했다가 감소하는 퇴색경로를 가지기 때문에 색차변화가 가장 적은 특징을 보여주고 있다. 시료 4는 발색 증가 20시간에서 50시간까지 변화가 적은 형상을 보여 초기에서 최종발색의 색차변화가 시료 3다음으로 적다. 시료 5는 50시간까지 증가하다 이후 감소하여 비교적 발색증가 시간이 길어 80시간까지의 감소폭이 적어서 분말염료 중에서는 시료 2와 3, 4의 중간적인 특징을 가지고 있다. 또한 시료 1은 30시간까지 급격히 발색을 가지나 이후 서서히 퇴색이 진행됨을 알 수 있고, 시료 2는 40시간까지 급격히 발색이 진행되나 70, 80시간까지 서서히 증가폭이 작아져 평형에 이르지만 색차는 50에 이르는 큰 값을 나타내고 있다. 시료 3, 4는 초기발색에서 최종발색시간까지의 색차변화추이가 거의 같은 유형이 되는 것을 알 수 있어서 표면색 변화도 적다는 것을 유추할 수 있다. 이상의 결과에서 분말염료는 대조구에 비해 최대발색에 도달하는 시간이 길어서 상당히 높은 색차값을 가진다는 것이 확인되었고, 알칼리의 영향을 받은 시료 3, 4는 초기발색과 최종발색의 색차차이가 적은 것으로부터

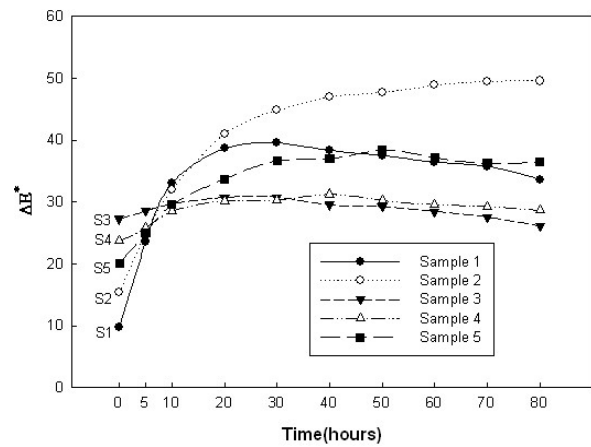


Figure 2. Change of ΔE^* on the cotton fabrics dyed with samples according to xenon irradiation time increase.

초기발색은 높으나 발색과정에서 발색의 효과는 적어 표면색변화가 적다는 것을 알 수 있다. 시료 5는 시료 2와 3, 4의 중간정도의 발색경향으로 파악되었다. 이는 시료 5가 알칼리의 영향을 시료 2보다는 많이 받고, 시료 3, 4에 비하여는 적게 받은 결과라 생각된다.

3.2.3 표면색 변화

발색이 진행됨에 따라 표면색 변화를 Figure 3에 도시하였다. 그림에서 시료번호를 적시한 지점이 염색된 초기 표면색을 나타낸 것이다. a^* , b^* 값의 변화 양상을 전반적으로 살펴보면, 시료 1, 2그룹과 시료 3, 4, 5그룹으로 특징이 나누어지고 있음을 알 수 있다. 시료 1은 발색이 진행됨에 따라 a^* , b^* 값이 증가하다가 30시간 전후를 정점으로 이후 감소하는 경로를 보이고 있다.

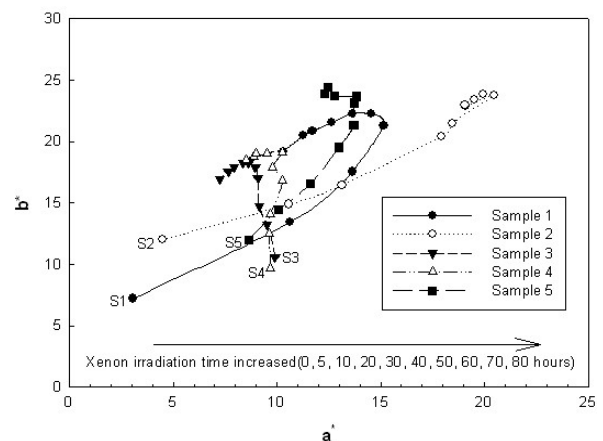


Figure 3. Color plot of cotton fabric dyed with samples according to xenon irradiation developing.

이러한 변곡점이 생긴다는 것은 이 시점에서 색차의 값도 같이 감소하고 있다는 점에서 보면, 완전 발색 지점을 지나 퇴색의 경로를 거치고 있다고 생각된다. 시료 2는 a^* , b^* 값이 동시에 증가하다가 60시간 전후까지 변화가 적게 나타나고 있어 본격적인 퇴색은 이후부터로 보여 진다. 여기에서 표면색의 변화가 가장 크게 나타나고 있다. 알칼리의 영향을 받은 시료 3의 경우, 발색이 진행됨에 따라 a^* 값이 계속 감소하고 b^* 값은 증가하다가 30시간 이후 감소하여 연속선의 변곡점이 생기고 있다. 이렇게 변화되고 있지만 그림에서 나타난 바와 같이 표면색 변화가 가장 작게 나타나는 특징을 보이고 있다. 이와 같이 분말제조 과정에서 알칼리의 영향 유무에 따라 발색의 차이에서 오는 표면색의 변화 추이가 다르게 나타난 것은 알칼리의 작용으로 축합탄닌의 pyran환이 개열되어 축합탄닌의 구성 단량체인 카테킨이 생성되고 분자상 산소의 존재 하에서 라디칼 반응으로 자동산화¹⁵⁾가 되기 때문으로 생각된다. 따라서 앞에서 검토한 바와 같이 이미 분말화 과정에서 발색이 많이 진행되었기 때문에 초기 발색의 값은 크지만 발색과정에서의 발색변화가 적다는 것이 확인된다. 시료 4의 경우에도 시료 3과 거의 유사한 경로를 거치고 있는 양상이고 40시간 전후에서 변곡점이 보이고 있다. 알칼리의 영향을 상대적으로 적게 받은 시료 5의 경우에는 변화의 폭이 비교적 적은 것은 시료 3, 4와 닮았고 a^* , b^* 값의 증가 양상은 시료 1, 2와 유사한 변화를 보이고 있어서 중간적 특징을 보이고 있다.

3.2.4 먼셀 명도, 채도의 변화

앞에서와 같은 관점을 더 구체화하기 위해 명도, 채도와 관련하여 먼셀 V-C차트를 Figure 4에 플롯하였다. 여기에서도 시료 번호를 표시한 지점이 염색된 초기 V/C값을 나타낸다. 이 그림에서도 시료 1, 2그룹과 시료 3, 4, 5그룹으로 나누어 특징이 나타나고 있다. 발색이 진행됨에 따라 전반적으로 V값은 감소하고 C값은 증가하는 방향으로 진행됨을 보여준다. 시료 1과 2는 이 변화의 폭이 상대적으로 크게 나타나고 있고, 시료 1은 30시간 전후에서 변곡점을 보이고 있으나 시료 2는 60, 70시간 이후까지 변화가 적게 나타나 있어서 완전 발색시점에 이르는데 가장 많은 시간이 필요함을 알 수 있고, 명도가 낮고 채도가 높은 발색물을 얻을 수 있음을 보여주고 있다. 시료 3은 30시간 전후에서 시료 4

는 40시간 전후에서 변곡점을 가지고 있으나 3, 4 모두 명도, 채도의 변화값이 적음을 알 수 있다. 시료 5는 50시간 전후에서 변곡점을 가지고 있고, 앞의 표면색 변화에서 검토된 바와 같이 시료 1, 2와 시료 3, 4의 중간적 변화를 가진다고 판단되는 양상을 보이고 있다.

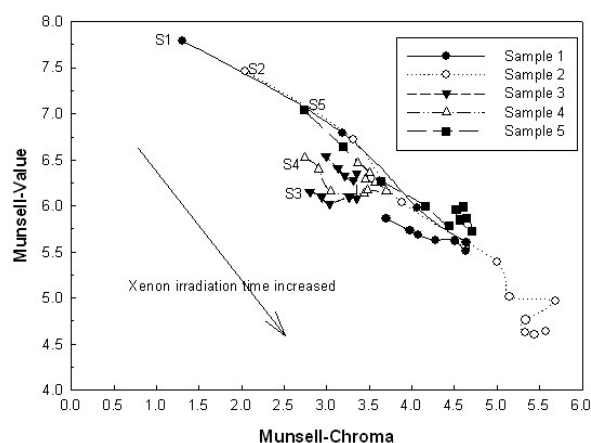


Figure 4. Change of plotted in the Munsell V-C chart during xenon irradiation.

4. 결 론

감물은 보관 중 취기 가스가 발생하고 액의 겔화가 잘 일어나 보관, 유통, 재현성 확보 등의 문제가 있는 점을 개선하기 위한 한 방편으로 감물분말 염료를 만들어 염료의 물에 대한 용해성, 제논광에 의한 발색성을 검토하여 감물분말 염료의 실용화 가능성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

감물분말 염료의 물에 대한 용해성은 온수(50-60℃)에서 용해성이 좋았으며 그 이상의 온도에서는 용해성은 더 좋으나 염색성이 좋지 못하여 50-60℃가 최적 조건이었다. 50℃이하에서는 염료의 침전이 생겨 용해성이 좋지 못하였다.

분말제조 과정에서 알칼리의 영향을 받은 시료는 50-60℃에서 용해성이 그렇지 않은 시료에 비하여 좋았으나 20℃온도에서는 침전이 생겨 염색에는 적합하지 않았다.

발색이 진행됨에 따라 L^* 값이 감소하여 가고 ΔE^* 와 채도 C값이 공통으로 가장 큰 값이 되었다가 다시 L^* 값이 증가하고 ΔE^* ab와 채도 C값이 공통으로 감소하는 과정을 거치면서 탈색되는 일반적인 감물의 발색과 퇴색의 경로를 거치는 변화가 확인되었다.

분말염료 시료 2는 최대발색에 이르는 시간이 길

고 색차가 가장 크게 나타났으며 표면색변화도 가장 많이 변화되었다. 또한 명도가 낮고 채도가 높고 색강도가 큰 발색직물을 얻었다.

알칼리 영향을 받은 시료의 발색은 알칼리 영향이 클수록 초기발색이 크고, 발색 후의 색차값이 작게 나타나고, 표면색과 명도채도의 변화가 적었다.

이를 통하여 분말염료의 실용적 의미가 크다고 생각되며, 특히 분말제조 과정 중의 알칼리 작용 분말염료는 다양한 용도를 확장할 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. Y. S. Han, The Antibacterial Activities of Persimmon Juice and Persimmon Juice Dyed Cotton Fabrics, *J. Korean Home Econ. Assoc.*, **43**, 119(2005).
2. M. W. Huh, J. S. Bae and S. Y. An, Dyeability and Functionality of Silk Fabrics treated with Persimmon Juice, *Journal of the Korean Society for Clothing Industry*, **10**(6), 1036(2008).
3. S. H. Lee, Analysis of Anti-allergic Activities by Extracts from Persimmon Sap-stained Rayon and Cotton Fabrics, *Journal of life science*, **20**(5), 794(2010).
4. S. J. Park, An Experimental Study on Physical and Chemical Properties of the Fabrics Dyed with Persimmon Juice, *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, **19**(6), 955(1995).
5. B. G. Hue, "Colorful Natural Dyeing with Mysterious Fermented Persimmon Extract", Joongang Life Pub. Co., Seoul, 2007.
6. B. E. Seo, Dyeing of Cotton Fabrics with Charcoal Using Persimmon Juice, M.S. Thesis, Pusan National University, 2012.
7. Y. S. Han, H. J. Yoo and H. J. Lee, The Characteristics of Mixed Dyeing Using Persimmon Juice and Onion Outer Skin Extract, *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, **30**(1), 115(2006).
8. J. Kang, Effect of Persimmon Juice After-treatment on the Fastness and Dyeing Characteristic of Fabrics Dyed with Sappanwood, M.S. Thesis, Pusan National University, 2008.
9. Y. S. Han, H. J. Lee and H. J. Yoo, The Characteristics of Persimmon Juice Dyeing Using Padding and UV Irradiation Method(Part I)-Color and Properties of Persimmon Juice Dyed Cotton Fabrics-, *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, **28**(6), 795(2004).
10. H. J. Lee and Y. S. Han, The Characteristics of Persimmon Juice Dyeing Using Padding and UV Irradiation Method(Part II)-Color and Properties of Persimmon Juice Dyed Silk Fabrics-, *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, **28**(7), 882(2004).
11. H. J. Yoo and H. J. Lee, The Effect of Persimmon Juice Treatment on Hand Values of the Silk Organza, *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, **30**(5), 772(2006).
12. 池谷昭三, "天然染料と出會いましょう自然の美しい色彩とそのお話", 文藝社, 東京, pp.194-197, 2007.
13. Y. J. Nam and M. W. Hong, A Study on the Hygienic Characters of Cheju-Do Gal-ott, *Theses Collection, Kyung Hee Univ.*, **15**, 43(1986).
14. Y. S. Han, "Comprehension of Natural Dyeing, Persimmon Juice Dyeing Technology Trend and Industrialization Proposal", Korea Dyeing Technology Center, Daegu, pp.225-232, 2009.
15. 大原誠資, 樹皮タンニの化學特性と化學·酵素變換, *木材學會誌*, **55**(2), 59(2009).
16. AOAC Official Methods of Analysis(17th ed.), Association of Official Analytical Chemists, 2000.
17. T. Dural and K. Shetty, The Stimulation of Phenolics and Antioxidant Activity in Pea(Pisum sativum) Elicited by Genetically Transformed Anise Root Extract, *J. Food Biochem.*, **25**, 361(2001).
18. Y. J. Cho and S. S. Chun, Effect of Wastewater Treatment with Tannins from Peel of Astringent Persimmon Fruits, *Korean J. Food Preserv.*, **12**(3), 299(2005).
19. M. W. Huh, Mechanical Properties and Surface Morphology of Cotton Fabrics Dyed with Persimmon

- Juice, *Textile Coloration and Finishing*(J. Korean Soc. Dye. and Finish.), **24**(4), 241(2012).
20. M. W. Huh, Dyeability and Functionality of Cotton Fabrics treated Persimmon Juice, *Textile Coloration and Finishing*(J. Korean Soc. Dye. and Finish.), **23**(4), 241(2011).
21. T. Matsuo, K. Tamaru and S. Ito, Chemical Degradation of Condensed Tannin with Phloroglucinol in Acidic Solvents, *Agric. Biol. Chem.*, **48**(5), 1199 (1984).
22. 化學大辭典編纂委員會(編), “化學大辭典”, 第二卷, 共立出版社, 東京, p.320, 1989.
23. O. S. Kim and J. D. Jang, Effect of Color Developing by Alkali and Heating of Cotton Fabrics Dyed with Persimmon Extract, *Journal of the Korean Society for Clothing Industry*, **13**(6), 972 (2011).
24. T. Matsuo and S. Ito, The Chemical Structure of Kaki-tannin from Immature Fruit of the Persimmon (*Diospyros kaki* L.), *Agric. Biol. Chem.*, **42**(9), 1637(1978).