



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

이학박사학위논문

감물염색 직물의 발색에 관한 연구

지도교수 장 정 대



2012년 8월

부산대학교 대학원

의류학과

김 옥 수

김옥수의 이학박사 학위논문을 인준함

2012년 6월 일

위원장 조 현 후 (인)

위원장 정 대 (인)

위원 이 정 란 (인)

위원 권 미 정 (인)

위원장 정 아 (인)

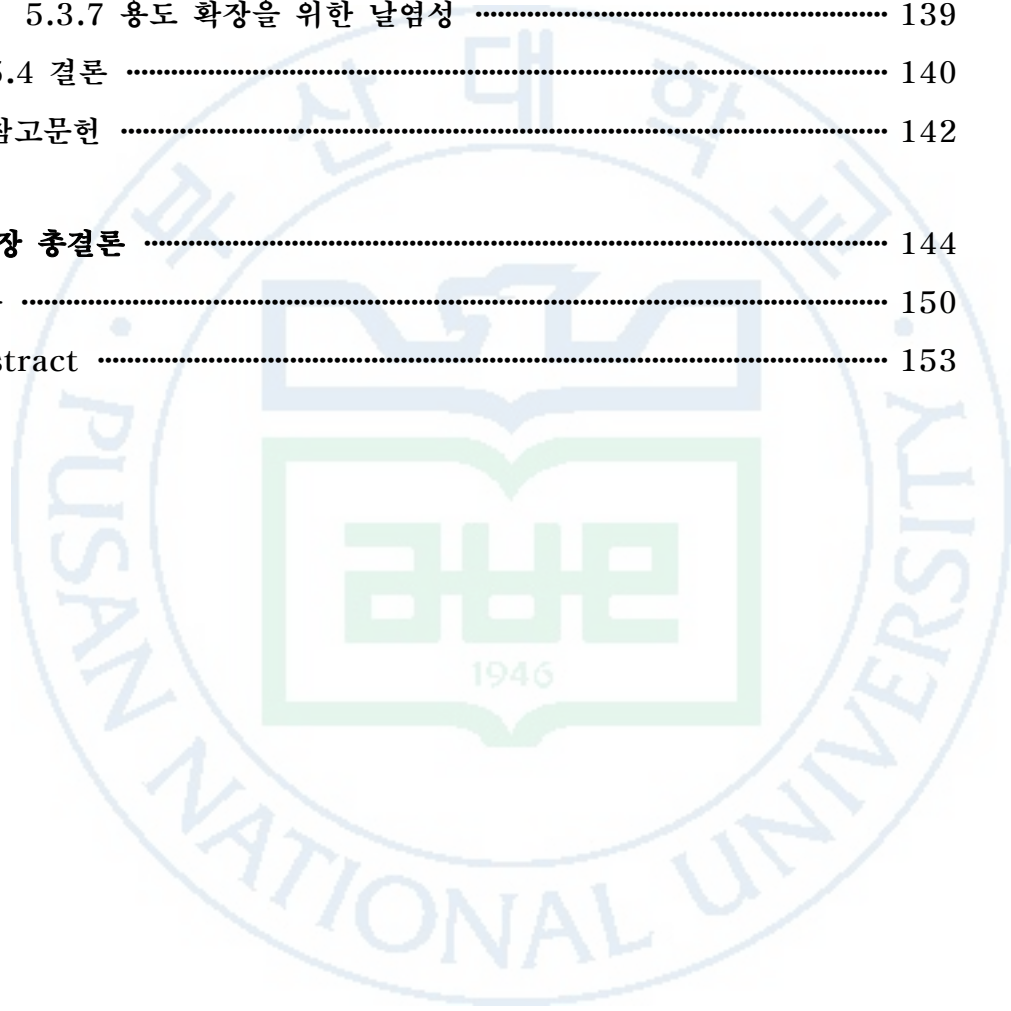
목 차

제1장 총서론	1
참고문헌	9
제2장 감물염색 레이온 직물의 열처리에 의한 발색효과	16
2.1 서론	16
2.2 실험방법	18
2.2.1 시료	18
2.2.2 레이온 직물에 대한 감물의 처리	18
2.2.3 발색조건	19
2.2.4 발색성 측정	19
2.3 결과 및 고찰	20
2.3.1 열처리 온도에 따른 발색성	20
2.3.2 열처리 온도 및 시간에 따른 발색성	22
2.3.3 열처리 방식에 따른 발색성	27
2.3.4 알칼리 처리와 열처리에 따른 발색성	30
2.3.5 일광발색, 제논광 발색, 열처리에 의한 발색의 비교	34
2.4 결론	38
참고문헌	39
제3장 감물염색 면직물의 알칼리와 열처리에 의한 발색효과	41
3.1 서론	41
3.2 실험방법	44
3.2.1 시료	44

3.2.2 면직물에 대한 감물의 처리	44
3.2.3 열발색 조건	45
3.2.4 발색성 측정	45
3.2.5 발수도 측정	46
3.3 결과 및 고찰	46
3.3.1 감물염색 면직물의 열 발색과 감물과 알칼리의 혼합염색 면직물의 알칼리 발색 비교	49
1) 염기성이 상대적으로 큰 시료(S1~S9)의 알칼리 발색	49
2) 염기성이 상대적으로 작은 시료(S10~S15)의 알칼리 발색	50
3.3.2 열 발색(H)시료와 알칼리 발색 후의 열 발색 비교	51
1) 염기성이 상대적으로 큰 시료의 알칼리 발색(S1~S9) 후의 열 발색	61
2) 염기성이 상대적으로 작은 시료의 알칼리 발색(S10~S15) 후의 열 발색	64
3.3.3 알칼리 종류와 농도가 알칼리 발색과 열 발색에 미치는 효과	65
3.3.4 발수성의 변화	67
3.4 결론	69
참고문헌	71
제4장 감물염색 면직물의 물에 의한 발색 효과	73
4.1 서론	73
4.2 실험방법	74
4.2.1 시료	74
4.2.2 면직물에 대한 감물의 처리	74

4.2.3 물 발색 장치 제작	74
4.2.4 물 발색 조건	75
4.2.5 제논광을 이용한 발색조건	76
4.2.6 발색성의 측정	76
4.3 결과 및 고찰	77
4.3.1 염색회수에 따른 제논광에 의한 발색성	77
4.3.2 염색회수에 따른 상온, 정지물발색에 의한 발색성	81
4.3.3 염색회수에 따른 상온, 순환물발색에 의한 발색성	84
4.3.4 제논광에 의한 발색, 정지물발색, 순환물발색의 표면색 비교	87
4.3.5 정지물발색 효과에 있어서 온도의 영향	90
4.3.6 순환물발색에 있어서 온도의 영향	93
4.4 결론	100
참고문헌	102
제5장 감물 분말염료의 제조 및 실용화	104
5.1 서론	104
5.2 실험방법	106
5.2.1 시료	106
5.2.2 분말감물의 제조	106
5.2.3 탄닌 함량분석	106
5.2.4 면직물에 대한 감물의 처리	107
5.2.5 발색조건	107
5.2.6 발색성 측정	108
5.2.7 염료화 감물 제조	108
5.3 결과 및 고찰	109

5.3.1 분말시료의 용해성	109
5.3.2 분말시료의 염색성과 발색성	114
5.3.3 발색시료의 수세에 대한 저항성	126
5.3.4 알칼리 발색 연구	130
5.3.5 유연성 확보	135
5.3.6 매염발색에 의한 색상 변화	137
5.3.7 용도 확장을 위한 날염성	139
5.4 결론	140
참고문헌	142
제6장 총결론	144
부록	150
Abstract	153



제1장 총 서 론

기술개발의 중요성

과학이 발달한 현대사회에서 문명과 산업의 발달로 빠른 경제성장에 따른 물질적으로 풍부하고 삶의 질은 향상되었지만, 개발에 따른 환경오염, 에너지와 자원의 소비, 생태계 파괴, 환경 호르몬 배출 등 여러 가지 환경문제가 야기되었다. 이러한 현상은 지구환경에서부터 개인 삶의 환경, 의복환경에 이르기까지 환경에 대한 관심을 불러 일으켰으며, 웰빙(Well-being)이나 로하스(Lohas)와 같은 소비 트렌드가 확산되면서 친환경상품의 수요가 급증하고 있다¹⁾.

패션업계에서도 친환경에 대한 소비자들의 관심에 발맞추어 오가닉 코튼, 대나무, 쪽, PET 병 활용 등 자연친화적인 천연소재와 재활용 소재를 이용하고 있으며 천연염색을 브랜드 상품에 반영하여 친환경적 이미지를 높이고 있다. 특히 천연염색상품은 환경친화성, 기능성, 색채 감성, 전통지향 등의 특성을 가지고 있는데, 환경에 관심이 높은 소비자일수록 천연염색에 대한 인지도와 관심이 높은 것²⁾도 업계에서는 새로운 시장의 확대기회로 보고 있다. 이를 위하여 실질적인 친환경적 공정이나 가격 경쟁력, 소비자의 기대수준을 분석하여 천연염료의 잠재적 정체성을 확립하여 사회적으로 수용가능하게 하는 것이 필요하다³⁾.

그런데 국내의 천연염색 업체의 경우, 소규모로 가내 수공업적인 방식을 가지는 공예가들이 대부분을 차지하고 기존의 화학염색을 하던 업체가 천연염색을 시도하는 경우는 그리 많지 않은 실정이다. 이러한 실정을 감안하여 천연염색이 대중적인 관심을 받게 되면서 산업화와 실용화를 위해 정부기관이나 지방자치단체가 중심이 되어 천연염색의 기술개발, 기계화를 비롯한 다양한 천연염색 사업을 진행⁴⁾하고 있는 경우가 대부분이다. 본격적인 산업화를 위한 연구들은 1990년대를 전후해서, 1995년부터 산업기반기술 사

업으로 선정되어 전통염색의 과학화를 추진하였고 염색기술연구소, 대학 등이 적극 가담하여 산업화 기술을 개발⁵⁻⁷⁾하였으며 대량 생산체계가 가능할 것으로 보았다. 또한 농진청과 산하 각 시, 군 농업기술센터에서 농가 소득 증대 및 농촌생활개선 사업 또는 지역 특화사업의 한 방편으로 2001년부터 천연염색 시범사업을 시작하여 염색작업장 설치, 체험장 개설, 염료식물 재배, 전통염색 기술 발굴 등의 사업과 대중화 작업을 계속하고 있다. 이러한 대중화의 과정에서 천연염색 기술, 천연염색 상품 개발에 관한 연구 및 마케팅 관련 연구도 활발하게 이루어져 왔다. 그러나 천연염색 업체의 대부분은 염색원단 생산과, 체험교육에 치중하고 제품생산을 하지 못하거나⁸⁾ 대량 생산 및 표준화가 이루어진 염색업체가 극히 드물어 기술력도 부족하다⁹⁾.

한편, 천연염료의 개발가치를 평가한 유 등¹⁰⁾의 연구에서 천연염색 분야 전문가 36명이 218종의 천연염료를 대상으로 한 조사에서 30명이상이 개발가치가 있는 염료로서 쪽과 감을 제안했는데 염색성, 상품성, 견뢰도 영역에서 가장 우수한 평가를 하고 있다. 또 전국의 천연염색 전문 쇼핑몰에서 활용되고 있는 상위 10위 염재로 황토, 숯, 쪽, 감물, 소목, 쪽, 오배자, 치자, 홍화, 코치닐, 쪽두서니 양파의 순으로 꼽고 있는데 앞의 광물성염료인 황토, 숯과 더불어 쪽과 감의 활용성이 많음을 알 수 있는데, 국내의 천연염색업체들은 각 분야의 전문화된 기술 부족으로 천연염색 상품이 대중적으로 활성화하는 데는 더 많은 연구와 시일이 필요한 실정이다. 자연친화적 의류 소재기술 활용(천연섬유, 천연염색, 자투리 및 폐 원단을 활용) 패션제품의 경우, 현재로서는 자료의 부재 및 시장 형성 미비 등의 이유로 명확한 시장 규모 파악에 어려움이 있으나 한국산업기술평가관리원의 자료¹²⁾에 의하면 2012년 국내시장 규모가 12,500백만 원이며, 소비자들의 가치지향 소비 패턴 및 환경보호에 대한 관심으로 이후 매년 25%정도로 증가할 것으로 전망하고 있다. 따라서 천연염색의 친환경적이고 고부가가치 상품으로 산업화, 실용화하기 위해서 전문화된 기술개발은 시급한 과제라 할 수 있다.

국내외의 관련 기술현황

감물은 한, 중, 일 3국(전 세계 생산량의 94%)¹³⁾ 및 태국에서 생산되고, 염색에 적용¹⁴⁾하기 때문에 세계시장 진출에 매우 유리한 자원이다.

국내에서는 감물의 발색 메커니즘이 어느 정도 밝혀짐에 따라 활발한 연구가 이루어지고 있으나 감 탄닌 분말화를 통하여 산업화를 위한 재현성 확립과 현장 생산체제 구축의 구체적인 노력과 연구는 매우 부족한 실정이다. 분말화의 연구가 소규모로 실험실에서 이루어지고 있다. 그러나 감탄닌의 추출방법 최적화, 보관상의 겔화, 사용상의 수용성의 문제, 직물에 대한 염착성, 발색성 차이, 직물 촉감 등의 문제에는 아직 접근이 매우 미진한 상태여서 아직 국내의 상황은 기업화 단계나 기술 안정화 단계가 아닌 개념정립의 단계에 머물고 있다고 생각된다.

일본의 경우 민, 관, 학계의 유기적 협력으로 감물염색시의 발효냄새를 제거한 감물¹⁵⁾을 액기스화, 분말화한 제품들이 시판되고 있다. 일본은 기업화 단계로 볼 수 있고, 기술안정화 단계에 진입한 것으로 보인다.

생즙을 사용하는 우리나라와 달리 발효감물을 사용하는 일본에서도 제주도 생즙염색의 특성을 연구^{16~21)}하는 계기로 우리나라도 일본의 발효염색에 대한 관심을 가지게 되었다.

일본의 감물제조는 저장에서 일어나는 자연발효에 의해 당류가 분해되어 감물이 만들어 지고²²⁾ 이 때 발색하는 감물 특유의 냄새는 발효에 따른 낙산을 비롯한 휘발성 유기산에 의한 것으로 알려져 있다. 이를 해결하기 위하여 정제된 감 효소를 사용하여 냄새가 없는 발효기술이 개발되어 공업적으로 이용하게 되었다. 이와 같이 기초과학에 기반을 둔 기술 연구 면에서 염색기술이나 색상연구에 있어서 앞서 가고 있다¹⁵⁾. 수井 등²³⁾은 풋감에서 착즙한 감물을 상온에서 발효시켜 1~3년간 숙성시킨 염료를 사용하는 경우 연중 이용할 수 있고, 발효 및 숙성과정에서 탄닌이 골고루 분산되어 염료의 침투력과 흡착력을 좋게 하고 생즙으로 염색한 직물에 비해 염색물이 부드러운 촉감을 갖는 장점도 있어서 속옷, 유아복, 견직물 등의 염색에 사용할 수 있다고 하였다. 발효감물의 pH, 과당 및 포도당 등의 주요물질은

3-8일 사이에 급격한 변화가 있다가 15일부터는 미미한 변화만 있다고 하였다. 국내에서도 발효감물을 적극적으로 활용하려는 노력이 많이 증가²⁴⁾하고 있는 추세이고 한, 일간의 감물제조에 대한 비교연구²⁵⁾도 있다.

감물에 대한 기존의 연구 결과

감(persimmon, *Diopyros kaki*)은 한국, 중국, 일본 등 주로 동북아시아에 서식하는 과실수의 하나이며, 제주도 등지에서는 오래전부터 식용과 함께 풋감을 채취하여 그물과 의류의 염색에 이용해 왔다^{26~29)}. 즉 식용, 염색, 방부 가공용으로 널리 재배된 가장 한국적인 작물 중의 하나이다. 일찍이 갈옷에 대한 연구가 많이 있다^{30~39)}.

감물은 예로부터 방수, 방부용 생활재로서 사용되어 왔지만 공업화의 급격한 변화에 밀려 사라져가는 듯 하였으나 근래에 염료로서의 특성이 재인식 되면서 천연염색과 공예분야에서 새로운 제3의 재료로서 많은 관심을 보이고 있다. 나아가 화학공업 분야에서도 고분자화합물의 범주에서 전통적인 쓰임새와는 다르게 주목하는 물질이다⁴⁰⁾. 최근 들어 감의 항산화성, 항동맥경화 활성, 항암효과, 항당뇨 등의 생리활성^{41~43)}이 보고되고 있어서 그 기능성이 더욱 주목 받고 있는 실정이다. 또 감탄닌 성분은 proanthocyanidin 고분자로 구성된 축합형 탄닌으로 분류되며 양조과정에서 deproteinizing agent로 사용⁴⁴⁾하거나 폐수처리에 적용⁴⁵⁾, 중금속 특히 우라늄 제거효과^{46~48)} 등도 연구되어 감탄닌 성분의 기능적 활용가능성을 추측하게 하고 있다.

감물 염색직물의 기능성에 관한 연구로는 항균성^{49~51)}, 소취성^{50),51)}, 자외선 차단성⁵²⁾, 항알레르기성⁵³⁾에 대한 보고가 있다.

감물 염색직물의 물성에 관한 연구가 다수 있는데, 고³⁰⁾는 갈옷의 장점을 쉽게 더러워지지 않으며 세탁할 때 비누를 사용하지 않아도 되며, 푸새 등 잔손질이 필요 없고, 미처리 포에 비해 질기며, 감물은 방부제가 되어 땀이 묻은 옷이 쉽게 상하지 않으며, 몸에 분지 않아서 시원하고 방수성이 있으며 오물이 쉽게 부착되지 않는다고 하였다. 양³¹⁾은 감물처리를 함으로서 섬유유의 강도가 커져서 갈옷이 질기다는 것을 증명하였으며, 손⁵⁴⁾은 감물 농

도의 영향은 두께와 강연도 증가에서 현저함을 보고하였다. 이^{38),55)}는 먼 직물의 자외선 차단성을 보고 하였는데 거의 완전하게 차단되었으며, 세탁 후에도 그대로 유지되었다고 하였다. 또 전자현미경 관찰 결과 염색효과 외에 섬유간의 접촉 및 코팅효과가 부가되며 세탁 후에도 효과가 유지 되었고, 특히 단섬유인 면섬유에서 감물의 접촉제 역할이 효과적으로 나타났다.

감물염색 직물의 세탁과 관련한 연구에서, 고 등²⁸⁾은 세탁 후에도 감물 염색직물의 강연도, 드레이프성, 마모강도, 흡습성 등의 물성이 유지된다고 하였으며, 박⁵²⁾은 탄닌성분이 알칼리와 결합하면 심한 변퇴색을 나타내기 때문에 세제사용은 중성이나 약산성 세제를 쓰는 것이 바람직하고, 알칼리 세제를 사용할 때는 세탁액에 1~2%의 초산을 첨가하면 이를 막을 수 있다고 하였다. 또 위⁵⁶⁾는 세탁변색을 막기 위한 천연세제로 대두가루 8%농도 사용이 중성세제의 세척율과 동등한 효과를 확인하였다.

국내에서 주로 생즙염색^{28),29),57)}을 많이 하였지만 채취시기가 극히 제한 되어 있기 때문에 필연적으로 저장감물을 사용할 수밖에 없어서 감물의 보관과 저장성 및 저장감물의 염색성^{58),59)}에 대한 검토가 있는데 생즙염색과 비교하여 다소 발색성이 부족하다고 하였다. 저장발효에 의존하지 않고 인공적으로 미생물 발효⁶⁰⁾시켜 염색하는 경우에도 저장감물과 비교하였을 때 다소 발색성이 떨어지는 것으로 판단하였다.

감물은 자연스런 황토색과 유사한 색상을 가지고 있지만 매염제의 적용으로 색상변화^{49),51),61)}를 얻고자 하기도 하였다. 자연소재의 선호 추세에 따라 한지 및 한지패션에 감물을 적용^{62~64)}하고자 기초연구를 한 보고가 있고, 감 탄닌과 관련하여 감잎의 염색성^{65),66)}을 검토하기도 하였다.

감 탄닌은 공기에 접하면 산화변화 하는데 순간적이지 않고 시간을 가지고 진행되기 때문에 짧은 시간에 결과를 얻을 수 없기에 색의 확정이 어려운 염료이다. 따라서 감물의 일광발색은 7일^{52),60)}~10^{28),30)}일 이상의 일광 시간과 공간이 필요하다. 이러한 난관을 극복하기 위한 발색 실용화 연구가 필요하였고 인공광인 자외선 발색으로 발색시간을 단축⁶⁷⁾시킴으로써 더 효율적으로 산업화의 의미를 갖고자 한 연구로서, 허 등⁵¹⁾은 일광과 자외선 조사 강도가 유사하였을 때 자외선 발색에서 더 밝고 채도가 증가하였으며,

황색이 진한 색상으로 발색되는 결과를 얻었다. 이 등²⁹⁾은 일광 60시간 발색이 자외선 8시간 발색과 동등하였으며, 한 등⁵⁷⁾은 일광 40시간 발색이 자외선 8시간 발색과 동등한 결과를 얻었다. 장 등⁶⁸⁾은 일광 8일 발색과 자외선 12시간 발색이 대등한 결과를 보였다. 이렇게 다른 차이를 보이는 것은 각각의 조건 중 일광의 양과 질, 자외선 파장과 강도, 감물의 염착량의 차이 때문에 발생하는 것이지만 시간을 단축할 수 있는 한 방편으로는 유용한 수단이라 판단하고 있다.

발색시간을 단축시키기 위한 다른 실용적 연구로서, 감 탄닌은 축합형 탄닌이며 그 발색 메커니즘이 산화발색⁶⁹⁾이기 때문에 산화를 촉진시키는 요인 즉, 일광(자외선), 산소, 수분, 열, 감물자체 산화효소 등에 산화 축합되어 발색이 촉진될 것이라는 데 힌트를 얻어 열 발색을 시도한 연구를 보면, 정 등⁷⁰⁾은 감물 발색 최적 조건으로 면직물의 경우, 200℃, 60분으로 하였고, 김 등⁷¹⁾은 레이온 직물의 경우, 160℃, 40분의 열 발색이 제논광 22시간, 일광 7일간 발색에 해당한다 하였다.

또 다른 측면의 발색시간 단축을 위한 실용적 연구로서, 감물 탄닌은 알칼리의 작용으로 분해하면 phloroglucin과 gallic acid를 생산⁷²⁾하여 저분자화 되는 것과 카테킨은 알칼리 용매에서 자동산화를 받는데, 그 반응속도는 pH의 증가에 따라 증가 한다⁷³⁾는 것에 착안하여 김 등⁷⁴⁾은 알칼리 발색 후 열 발색으로 알칼리발색의 특성 평가와 함께 발색을 완성하는 연구를 통하여 알칼리 발색이 열 발색의 70분에 해당하는 즉시발색의 효과를 얻었다. 이러한 결과는 감물의 염료화 가능성을 암시한 것으로 생각하고 있다.

아직까지 감 탄닌의 구조는 구조 연구의 어려움 때문에 연구자들마다 조금씩 다른 의견을 내 놓고 있다. 탄닌은 일반적으로 proanthocyanidins 구조를 가지는 축합형 탄닌과 gallic acid 또는 hexahydroxydiphenic acid를 기본구조로 하는 polyester인 가수분해형 탄닌의 2가지로 구분되는데, 감물의 염색 물질인 감 탄닌은 축합형 탄닌을 기본 구조로 하지만 gallic acid의 ester를 가져서 양쪽에 다 해당된다⁷⁵⁾고 보고 있다. Ito 등⁴⁴⁾은 감 탄닌의 구조 연구에서 감 탄닌은 혼합된 탄닌의 일종으로 그 중요한 요소는 leucodelphinidin이고, 분자 내에 gallic acid, gallocatechin,

gallocatechin gallate로 결합되어 있다고 보고 있다.

축합형 탄닌은 단백질 흡착 성능을 갖는 폴리페놀 성분이지만 분자내 피란환의 존재로 인하여 분자 회전 자유도가 적기 때문에 가수분해형 탄닌에 비하여 단백질 흡착 성능이 약하다⁷⁶⁾. 축합형 탄닌의 알칼리 변환에 의한 탄닌 구조 중의 피란환 개열 거동은 온도, pH, 시간에 따라 다른 저분자 물질⁷⁷⁾을 만들어 내어 탄닌의 단백질 흡착 성능을 향상⁷⁷⁾시킨다고 생각하고 있다.

본 연구의 내용 및 범위

전통적인 감물의 발색은 일광 발색을 주로 행하여 왔지만 시간과 공간을 많이 필요로 하기 때문에 이를 극복하기 위하여 발색시간 단축을 위한 실용화 연구로서 감물의 발색 메커니즘이 산화 발색이라는데 착안하여 산화를 촉진할 수 있는 요인 중 열, 알칼리의 작용, 물의 용존산소 등을 활용하는 방법으로 발색시켰다.

이미 시간단축 효과가 있는 자외선에 의한 발색 특성과 비교함으로써 열에 의한 발색, 알칼리에 의한 발색, 물에 의한 발색 등의 효과를 검토하고자 하였다. 특히 알칼리 발색 후에 열 발색을 추가하여 실시함으로써 알칼리 발색의 특성을 더욱 명확하게 할 수 있었다. 이것은 각 발색 방법이 발색의 특성이자 평가의 방법이 되기도 함을 이용하였다.

제2장에서, 감물염색은 주로 면과 레이온 소재에 많이 사용하여 왔다. 견에도 염색이 잘 되지만 견의 부드러운 촉감을 잃지 않으려는 의도 때문에 상대적으로 적은 편이다. 면과 레이온은 같은 셀룰로오스 섬유이지만 결정성이 면이 더 높아 내열성도 상대적으로 높기 때문에 열 발색에서 채택하는 것이 타당하겠으나 여기에서는 근래에 감물의 특성이 적절하게 잘 활용되고 있는, 실크와 유사한 광택과 냉감의 촉감을 가지는 레이온을 택하여 실제 현장 적용 가능한 실용화를 염두에 두었다. 온도 변화에 따른 견열발색과 핫 프레스 발색의 효과를 검토하여서 발색 조건을 구하였다.

제3장의 알칼리 발색에서는 여러 가지 알칼리와 농도를 적용하여 각각 발

색 특성을 파악하고, 이를 활용하여 염료화 감물 제조의 기초정보를 얻었다.

열 발색과 알칼리 발색에 대한 연구의 결과는 한국의류산업학회지 제11권 6호와 13권 6호에 이미 게재되었고, 이들의 내용을 수정 보완하였다.

제4장의 물 발색에 있어서는 정지된 물 발색과 순환물발색을 검토하고 물의 온도 영향을 파악하여 더욱 효과적인 물발색의 기초를 마련하고자 하였다.

제5장에서는 감물 생산의 산지와 시기, 생즙과 저장감물에 따라 감 탄닌의 함량이 다르기 때문에 일관성 있는 제품을 얻기 어려워 재현성이 부족할 수 있다. 또 자연 발효에 따른 취기가스의 발생으로 보관, 이동, 유통 등의 어려움이 있다. 따라서 감물의 분말화가 유통 및 재현성을 가지는 산업화에는 절실히 필요하다. 시료 직물은 면직물을 사용하였으나 실용화 목적에서 견직물이 적합하다고 판단되는 경우에만 견직물을 사용하였다. 앞의 알칼리 발색의 정보를 활용하여 알칼리 영향 유무의 감물 분말염료를 제조하였으며, 염료화를 시도하고, 분말염료 실용화를 위한 여러 방안을 발색성 검토를 통하여 모색함으로써 감물 염색의 산업화에 이바지 하고자하였다.

참 고 문 헌

1. 홍병숙, 이은진, 박성희. (2010). 친환경 유아동 속옷 소비자의 환경친화적 태도와 의복 추구 혜택이 구매 만족도에 미치는 영향. *한국의류학회지*, 34(4), 134-144.
2. 남미우. (2008). 감각추구성향이 천연염색 의류제품의 소비행동에 미치는 영향. *한국디자인포럼*, 20, 19-33.
3. T. Bechtold & R. Mussak. (2009). *Handbook of Natural Colorants*. 353-384.
4. 장정대. (2008). 천연염색 산업화 현황과 전망. 전라남도 천연염색 심포지움 및 TRM공청회 자료집, 5-14.
5. 이용우. (1996). 전통 천연염료 염색방법 현대화. 과학기술처.
6. 엄성일. (2000). 자연염색의 색상다양화 및 염색물의 견뢰도 향상기술 개발. 산업자원부.
7. 장정대. (2002). 천연염료 및 염색직물의 산업화 동향. 서울: 농촌진흥청.
8. 정재만. (2008). 소비자의 천연염색 선호도와 지불의사에 관한 연구. 고려대학교 대학원 박사학위논문.
9. 정승호. (2007). 천연염료/염색산업 현황 및 전망. *기술표준*, (67), 45-50.
10. 유명남, 노의경. (2006). 텔파이법을 이용한 천연염색에 대한 기초연구(제3보)-천연염료의 개발가치평가-. *한국의류학회지*, 30(5), 733-741.
11. 이미숙, 정경희. (2010). 천연염색전문 인터넷 쇼핑몰 현황 및 상품분석. *한국의류학회지*, 34(7), 1205-1219.
12. 한국산업기술평가관리원. (2012). 글로벌 전문기술개발사업(섬유부문) 시장조사보고서. 211-214.
13. 윤석한. (2009). 천연염색의 이해(증보판). 전성기(편), 감 천연염색 기술동향 및 산업화 제안(pp. 225-232). 대구: 한국염색기술연구소.
14. 今井敬潤. (1990). 柿の民俗誌. 大阪: 現代創造社, 201-229.

15. 寺田昌道. (1998). 柿澁を生かした暮らしの工藝品. *染織α*, 208, 23-27.
16. 鎌田敏子. (1993). 韓國濟州道に伝わる柿澁染め. *染織α*, 149, 32-36.
17. 李善愛. (1998). 濟州道の柿澁染め. *織消誌*, 39(1), 35-39.
18. Omori Masato, Kwon Hae-joo, Ishii Kakuko, Suzuki Nobuyasu. (1998). Characteristics of Korean Chejudo Persimmon Tannin Dye- A study of natural dyestuffs in dyeing and weaving products. *China-Japan-Korea Symposium*, 325-330.
19. Omori Masato, Ishii Kakuko, Kwon Hae-joo, Suzuki Nobuyasu. (1998). Characteristics of Korean Chejudo Persimmon Tannin Dye(II)- A study of natural dyestuffs in dyeing and weaving products. *Bulletin of JSSD*, 20-21.
20. Omori Masato, Ishii Kakuko, Kwon Hae-joo, Suzuki Nobuyasu. (1999). Characteristics of Korean Chejudo Persimmon Tannin Dye(III)- A study of natural dyestuffs in dyeing and weaving products. *Bulletin of JSSD*, 216-217.
21. Omori Masato, Ishii Kakuko, Kwon Hae-joo, Suzuki Nobuyasu. (2000). Characteristics of Korean Chejudo Persimmon Tannin Dye(IV)- A study of natural dyestuffs in dyeing and weaving products. *Bulletin of JSSD*, 252-253.
22. 今井敬潤. (1995). 柿澁染めの文化史(下),-柿澁染めの柿澁づくり-. *染織α*, 173, 2-75.
23. 今井敬潤, 塩岐修志, 津田智美, 中尾義則, 尾形凡生, 堀内昭作. (2000). 柿澁の熟成過程における糖, 有機酸および二, 三の特性の變化. *園藝學會雜誌*, 70, 95-101.
24. 허복구. (2007). 신비한 발효감물 색깔 있는 감물염색 쉽게 배우기. 서울 : 중앙생활사.
25. 박순자. (2011). 한국과 일본의 감즙 제조와 염색법 및 염색물 변용에

- 관한 비교 연구. *한국지역사회생활과학회지*, 22(1), 77-94.
26. Cho, Y. J. and S. S. Chun. (2005). Effect of wastewater treatment with tannins from peel of astringent persimmon fruits. *Kor. J. Food Preserv.*, 12, 299-304.
27. Kang, M. J., K. Y. Yoon, J. H. Seong, K. H. Lee, and K. S. Kim. (2004). The stability of carotenoid pigments in astringent persimmon consumed in Korea. *J. East Asian Soc. Dietary Life*, 14, 355-362.
28. 고은숙, 이해선. (2003). 감즙염색이 태에 미치는 영향. *한국의류학회지*, 27(8), 11-19.
29. 이해자, 한영숙. (2004). 패딩과 자외선조사법을 이용한 감즙 염색 특성(제2보) -감즙염색 견직물의 염색성과 물성-. *한국의류학회지*, 28(7), 882-891.
30. 고부자. (1971). 제주도 복식의 민속학적 연구. 이화여자대학교 교육대학원 석사학위논문.
31. 양남순. (1975). 제주도 농촌 노동복의 물성에 관한 실험적 연구. 고려대학교 석사학위논문.
32. 남운자, 홍명화. (1986). 제주도 갈옷의 위생적 특성에 관한 연구. *경희대학교논문집* 15, 43-49.
33. 남운자, 홍명화. (1986). 제주도 갈옷의 특성에 관한 연구. *경희대학교 석사학위논문*.
34. 손경자. (1988). 한국 전통 갈옷의 특성 연구. *한국복식학회지*, 12, 108-111.
35. 손경자. (1989). 한국 전통 갈옷(澁柿染衣)의 특성 연구Ⅱ. *세종대학교 자연과학 논문집*, 9-32.
36. 이해선. (1991). 제주도 갈옷의 유래 및 제작방법에 관한 연구. *제주대학교 논문집*, 33, 165-174.
37. 박순자, 박덕자. (1994). 갈옷의 제작방법과 디자인 개발에 관한 연구. *한국농촌생활과학회지*, 5(2), 207-215.

38. 이해선. (1994). 갈옷에 대한 연구. 세종대 대학원 박사학위논문.
39. 이화영. (1998). 갈옷의 기능성에 관한 연구. 경희대학교 박사학위논문.
40. 今井敬潤. (1995). 柿澁染め文化史(上), *染織* α , 172, 36-40.
41. Celik, A. and S. Ercisli. (2008). Persimmon cv. Hachiya(*Diospyros kaki* Thunb.) fruit -Somr physical, chemical and nutritional properties-, *Int. J. Food Sci. Nutr.*, 59, 599-606.
42. Dewanjee, S., A. K. Das, R. Sahu, and M. Gangopadhyay. (2009). Antidiabetic activity of *Diospyros peregrina* fruit-effect on hyperglycemia, hyperlipidimemia and augmented oxidative stress in experimental type 2 diabetes. *Food Chem. Toxicol.* 47, 2679-2685.
43. Matsmoto, K., S. I. Yokoyama, and N. Gato. (2009). Bile acid-binding activity of young persimmon(*Diospyros kaki*) fruit and its hypolipdemic effect in mice. *Phytother Res.*, 24, 205-210.
44. Matsuo T, Ito S. (1978). The chemical structure of kaki-tannin from immature fruit of the persimmon(*Diospyros kaki* L.). *Agric Biol Chem.* 42(9), 1637-1643.
45. 조영제, 천성숙. (2005). 떫은 감 껍질로부터 분리한 탄닌을 이용한 폐수처리 효과. *한국식품저장유통학회지*, 12(3), 299-304.
46. Sakaguchi, T. and Nakajima, A. (1994). Accumulation of uranium by immobilized persimmon tannin. *Separation science and technology* 29(2), 205-221.
47. 寺田昌道. (2000). 柿澁クラフト, 柿澁染めの技法. 東京 : 木魂社. 74-113.
48. 최진현, 염정현, 배도규. (2009). 천연색소자원의 활용. *섬유기술과 산업*, 13(2), 113-121.

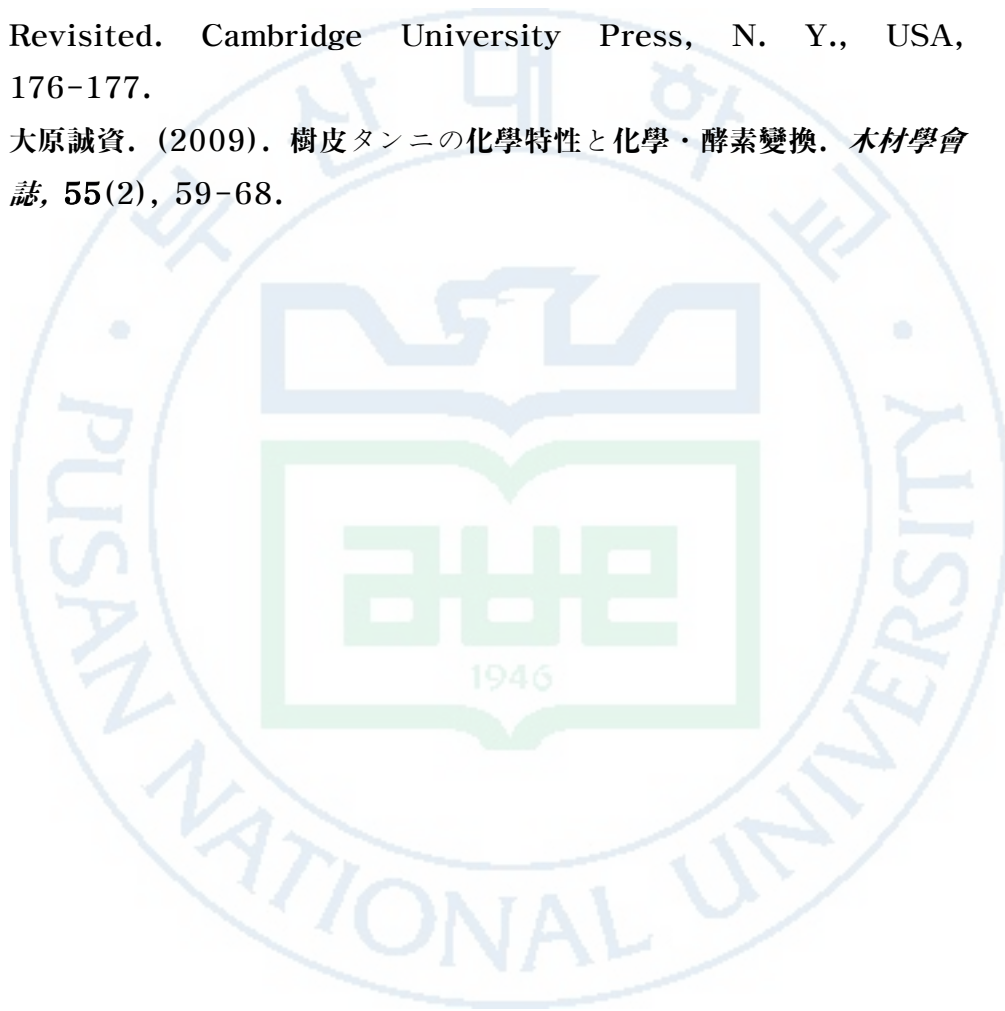
49. 한영숙, 이해자, 김정희. (2005). 키토산전처리가 감즙염색 면직물의 염색성과 항균성에 미치는 효과, *대한가정학회지*, 43(2), 115-126.
50. 한영숙. (2005). 감즙과 감즙염색 면직물의 항균성, *대한가정학회지*, 43(3), 119-129.
51. 허만우, 배정숙, 안선영. (2008). 감즙에 의한 견직물의 염색성과 기능성. *한국의류산업학회지*, 10(6), 1036-1044.
52. 박순자. (1995). 감즙 염색포의 물리·화학적 성질에 관한 실험적 연구. *한국의류학회지*, 19(6), 955-967.
53. Sang-Han Lee, (2010). Analysis of anti-allergic activities by extracts from persimmon sap-stained rayon and cotton fabrics. *J. of life science*, 20(5), 794-798.
54. 손경자. (1987). 감즙농도에 따른 Cellulose 섬유염착의 인장강도 및 색차연구. *세종대학교 논문집*, 14, 23-34.
55. 이해선. (1991). 감즙처리포의 물성에 관한 연구. *제주대학교 논문집*, 33, 175-182.
56. 위연이. (2010). 감 염색 직물의 천연색채 개발 연구. 부산대학교 교육대학원 석사학위논문.
57. 한영숙, 이해자, 유혜자. (2004). 패딩과 자외선 조사법을 이용한 감즙 염색 특성(제1보)-감즙 염색 면직물의 염색성과 물성-. *한국의류학회지*, 28(6), 795-806.
58. 기진연. (1995). 柿染色에 의한 색채 효과. *한국색채교육학회지*, 10, 39-55.
59. 정영옥, 이순자, 전병관. (1997). 저장감즙을 이용한 직물의 염색연구. *한국농촌생활과학회지*, 8(2), 73-81.
60. 허복구, 장홍기, 박윤점, 김태춘, 김현주, 박용서, 조자용. (2008). 유용미생물로 발효시킨 감물이 레이온, 아크릴 및 폴리에스테르 직물의 염색성에 미치는 영향. *원광대학교 생명자원과학연구소 생명자원과학연구*, 30(2), 45-54.
61. 박덕자. (1998). 매염제와 자외선을 처리한 직물의 감즙 염색. 제주대

학교 대학원 석사학위논문.

62. 김영은, 조지현. (2001). 한지패션소재 개발을 위한 연구(제1보). *한국공예논총*, 4(2), 19-33.
63. 김영현, 이현주, 조지현. (2003). 한지 패션소재 개발을 위한 실험적 연구(제2보)-뿔감염색에 의한 한지 복합소재의 역학적 특성 및 촉감 변화를 중심으로-. *한국공예논총*, 27-46.
64. 유승일, 이상현, 광미례, 최태호. (2010). 감염색 한지의 특성. *펄프·종이기술*, 42(2), 82-87.
65. 신봉섭, 김영만, 안태준. (2003). 감 추출액에 의한 견직물 염색. *한국잡사학회지*, 45(1), 66-70.
66. 조정래, 송성원. (2009). 감잎에 의한 견 섬유 염색성. *신라대학교 논문집(IT·디자인대학편)*, 제59집, 375-389.
67. 임용진. (2000). 천연염료의 안정화 및 염색의 재현성 확립기술 개발. 산업기반기술개발사업보고서(산업자원부), pp.256-260, pp.367-368, pp.416-420, pp.423-424, pp.429-430.
68. 장홍기, 김선호, 박운점, 김태춘, 박용서, 조자용, 최정락, 허복구. (2007). 자연일광과 자외선 조사가 감즙으로 염색한 견, 인견 및 면직물의 발색에 미치는 영향. *원광대학교 생명자원과학연구소논문집*, 29, 41-54.
69. 임용진. (2000). 천연염료의 안정화 및 염색의 재현성 확립기술 개발. 산업기반기술개발보고서(산업자원부), 367-368, 423-424, 429-430.
70. 정종석, 박지선, 김태경. (2008). 감 탄닌 추출물의 열 발색공정에 의한 면직물염색, *한국염색가공학회지*, 20(3), 25-30.
71. 김옥수, 장정대. (2009). 감 추출물로 염색한 레이온직물의 열처리에 의한 발색효과. *한국의류산업학회지*, 11(6), 961-967.
72. 化學大辭典編纂委員會(編). (1989). *化學大辭典*. 第二卷. 東京: 共立出版, p.320.
73. Roginsky, V., Alegria, A. E. (2005). Oxidation of tea

extracts and tea catechins by molecular oxygen. *J. Agric. Food Chem.* **53**(11), 4529-4535.

74. 김옥수, 장정대.(2011). 알칼리와 열발색에 의한 면직물의 감즙염색 발색효과. *한국의류산업학회지*, **13**(6), 972-982.
75. Haslam, E. (1989). *Plant Polyphenols -Vegetable Tannins Revisited-*, Cambridge University press, N. Y., USA, 10-12.
76. Haslam, E. (1988). *Plant Polyphenols, Vegetable Tannins Revisited.* Cambridge University Press, N. Y., USA, 176-177.
77. 大原誠資. (2009). 樹皮タンニの化學特性と化學・酵素變換. *木材學會誌*, **55**(2), 59-68.



제2장 감물염색 레이온 직물의 열처리에 의한 발색효과

2.1 서론

천연염색 제품은 요즘 'natural', 'eco', 'bio', 'green' 등으로 대표될 만큼 자연친화적인 이미지로 광고되고 있다. 천연섬유제품에 주로 적용하여 시장 규모를 확대하고 있어서 지속가능한 친환경적인 제조공정 측면과 새로운 직업군을 형성할 수 있는 경제적인 측면에서 소위 그린 마켓을 형성하는데 있어서 그 의미가 크다. 이를 위하여 실질적인 친환경적인 공정이나 가격경쟁력, 소비자의 기대수준 등을 분석하여 천연염료의 잠재적 정체성을 확립하여 사회적으로 수용 가능하게 하는 것이 필요하다¹⁾. 이에 따라 천연염색의 대중화 작업^{2),3)}에 대한 기초연구와 병행하여 기술적인 향상에도 많은 노력을 하고 있는 실정이다.

감물로 염색을 하면 강도가 증가하고, 시원하며⁴⁾ 자외선 차단효과⁵⁾와 항균성⁶⁾이 뛰어난 점 등은 패션제품에 적용하기 좋은 기능성소재이다. 그런데 감물 염색직물은 몇 년 전만하더라도 세탁의 문제, 탈색, 변색의 문제, 색상의 단순화, 디자인 단순화 등의 부정적 측면 때문에 고객으로부터 불만이 많았지만 그럼에도 불구하고 현재에는 문제점 그 자체를 진짜 감물 염색제품으로 인식하는 변화를 가져왔다. 단점으로 보이는 부분을 많이 개선한 측면도 있지만 소비자의 이해와 수용이 교육을 통해서 또는 사용경험을 통해서 얻어졌기 때문에 천연염색제품으로서 성공적인 아이템으로 볼 수 있다⁷⁾.

전통적인 감물염색 직물의 발색은 일광에서 염색직물에 수분을 부여하면서 수일간 행하여 왔다. 일광의 양과 장소의 문제가 있는 것을 극복하기 위한 산업적 의미의 방법으로서 자외선을 이용하여 발색시키는 방법으로 실용화의 길을 모색한 연구도 많다. 그런데 감물 염색을 조건적인 측면에서만

살펴보면, 감물의 조건에서 생즙, 저장감즙(발효감물)으로 나누어 볼 수 있고, 저장감물은 감물 채취의 최적시기가 극히 제한되어 있으므로 어느 때라도 염색하기 위해서는 감물을 저장해 두고 사용할 수밖에 없는 것이 일차적 이유이다. 생즙염색과 비교하여 발색성이 다소 부족하다^{8),9)}. 발색의 조건에서는 현재 일광에 의한 발색, 자외선에 의한 발색, 열에 의한 발색으로 분류할 수 있으나 생즙으로 염색하고 일광발색 시키는 방법^{4),10),11),12)}이 기본적인 체계였다. 일광발색은 날씨에 따라 7일에서 10일정도의 시간이 걸리고 장소가 필요하다보니 그 개선책으로 좀 더 신속한 발색을 위해 생즙으로 염색하고 자외선 발색^{6),13),14)}을 시도하였다. 열에 의한 발색⁹⁾의 경우, 감물이 폴리페놀류를 성분으로 하는 축합형 탄닌류이며, 그 발색 메커니즘이 공기와 접촉하면 산화되고, 공기와 접촉을 피한 상태에서도 자체 산화가 이루어져 40℃이상에서 급격히 진행된다고 알려져 있는 것¹⁵⁾에 착안한 것이다.

이상에서 본 바와 같이 발색시간을 단축시킬 수 있는 염색방법의 연구로서 열에 의한 발색 연구는 매우 미비한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 산화발색 메커니즘은 온도의존성도 있을 것이므로 이에 착안하여 염색직물에 몇 가지의 조건을 달리한 열처리를 시행하여 발색의 정도와 경향을 파악하고자 하였다. 발색시간의 단축은 실용화, 상업화 나아가서 산업화를 위해 해결해야 할 과제로 구체적인 한 방안을 모색하는데 두었다.

2.2 실험방법

2.2.1 시료

실험에 사용된 직물시료는 시판 레이온 직물을 사용하였으며 그 특성은 Table 2-1과 같다.

Table 2-1. Characteristics of Fabric

Fabric(%)	Weave	Fabric count (yarns/inch)	Weight(g/m ²)	Thickness(mm)
Rayon 100	Plain	145×75	123	0.29

2.2.2 레이온 직물에 대한 감물의 처리

감물은 2007년 7월 하순, 청도 감을 채취한 것으로 깨끗이 씻은 감을 꼭지를 제거한 후 감즙기계로 갈아 즙을 짠 후 20℃에서 40일간 저장발효시킨 것을 사용하였다. 직물을 감물 원액에 액비 1 : 40에서 10분간 전통방식으로 손으로 주물러 염색하고 흐르지 않을 정도로 짠 후 처리액이 고르게 분포하도록 두드리고 평평하게 펴서 그늘에서 7일간 건조하여 실험에 사용하였다. 이때의 감물 부착률은 10.23%이었으며, 감물 부착률은 염색 전 후의 건조무게의 변화로 산출하였으며 다음과 같다.

$$\text{감 추출물 부착률}(\%) = \frac{A-B}{B} \times 100$$

여기서 A : 염색 후 직물의 건조 중량

B : 염색 전 직물의 건조 중량

2.2.3 발색 조건

염색된 직물을 소정의 시간 및 온도로 Flat Bed Press(Type-FB2)(Daiei Kagakuseiki Seisakusho, Ltd Kyoto, Japan)를 사용하여 열처리 발색을 시행하였다.

염색직물을 프레스에서 열처리(핫 프레스 열발색)한 경우와 수분이 발색에 미치는 영향을 파악하기 위해 염색직물을 물에 10분간 적신 후 탈수하여 프레스로 열처리(접촉습윤 발색)한 경우로 나누었고, 또 염색직물을 가성소다로 조성한 pH11액에 3분간 적신 뒤 건조시켜 프레스 열처리(알칼리 발색)하였다. 비접촉 열처리는 건조기(Drying Oven, 동원이화학)를 사용하여 열처리(건열발색)하였다. 또 일광과 제논(Xenon)광을 이용한 발색을 병행하여 그 효과를 비교하였다. 일광발색은 2007년 10월 17일~30일 사이에 맑은 날을 택하여 오전 10시부터 오후 5시까지 일광조사 하였다. 제논광에 의한 발색은 일광전퇴도 시험기(Fade-o-Meter, model : HS-213, Hanwon Testing Machine Co. Korea)를 이용하여 발색하였다.

2.2.4 발색성 측정

색차와 표면색을 측정하여 발색의 경향을 파악하였다.

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

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

또한 Munsell의 색의 3속성치 H, V/C를 구하였다.

2.3 결과 및 고찰

2.3.1 열처리 온도에 따른 발색성

감물염색 직물의 열처리 온도에 따른 발색성을 검토하기 위해 80℃에서 20℃간격으로 160℃까지의 온도에서 30분간 핫 프레스 열처리하여 발색을 시도하였다. Fig. 2-1에는 염색직물의 온도별 색차를 나타낸 것인데, 발색의 온도가 높아질수록 백색 원포와의 색차는 기하급수적으로 증가함을 나타내고 있고, 시험구간의 가장 높은 온도인 160℃에서는 색차가 50정도를 나타내어 중 농색 이상으로 발색됨을 알 수 있다. 이 결과로부터 일광에 의한 발색이나 자외선에 의한 발색과는 또 다른 특성의 발색공정으로 이를 대체할 수 있는 한 방법이 될 수 있다는 가능성을 보여주고 있다. 이는 축합형 감 탄닌이 공기 중에서 산화발색 될 때 온도 의존성이 있다는 것을 암시하며, 일광이나 자외선뿐만 아니라 열에 의해서도 산화발색¹⁵⁾이 된다는 것이다. 여기서 160℃보다 더 높은 온도에서 열 발색을 진행시킨다면 더 큰 발색을 얻을 수 있을 것으로 추정되지만 레이온 직물의 강도 손실 등의 내열성 문제를 염두에 두고 그 이상의 범위는 시행하지 않았다. 셀룰로오스 섬유는 120℃이하에서는 수 시간 동안 비교적 안정하나 그 이상의 온도에서는 산화되어 분자 사슬의 절단으로 분해되어 인장강도가 감소하는 것으로 알려져 있다¹⁶⁾. 정 등⁹⁾은 감물염색 면직물이 200℃, 40분 열 발색 실험에서 20~25%의 강도손실을 보였는데 실용성 측면에서 염려할 수준은 아니라고 하였다.

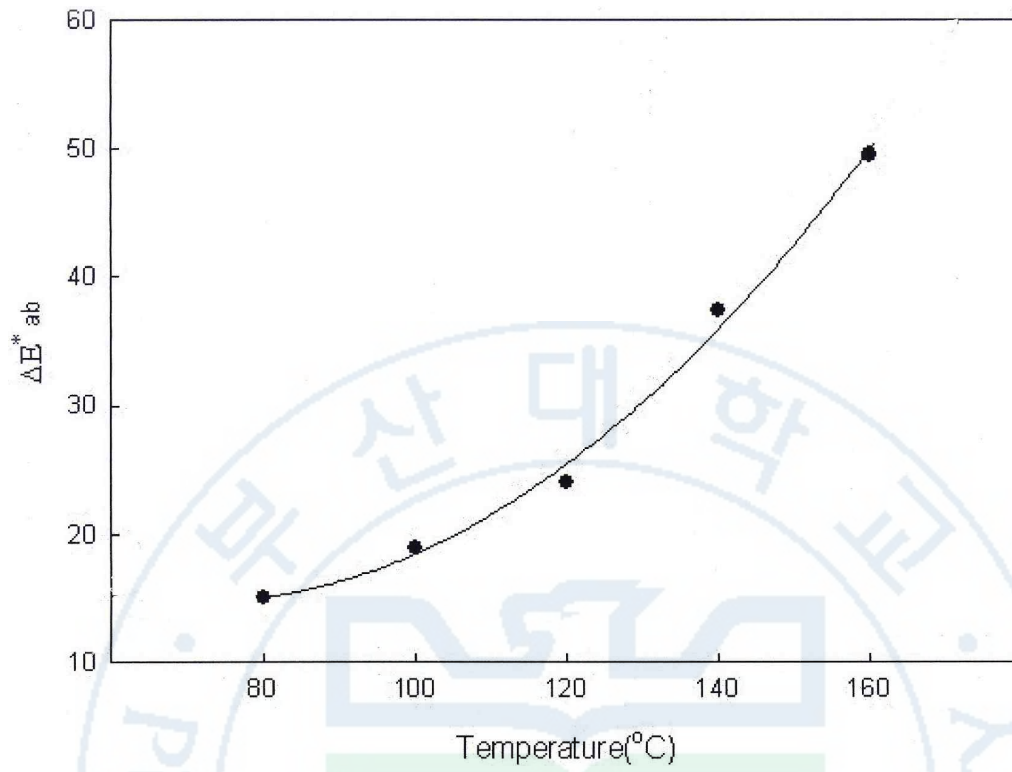


Fig. 2-1. Effect of heat treatment on ΔE^*_{ab} of rayon fabrics dyed with persimmon extract.

2.3.2 열처리 온도 및 시간에 따른 발색성

발색성을 좀 더 상세하게 검토하기 위하여 온도와 시간을 동시에 변화시켜 5분, 10분, 20분, 30분, 40분간 열 발색을 실시하여 그 결과를 Table 2-2에 나타내었다.

Table 2-2. Effect of heat treatment on L*a*b* , H V/C color system and ΔE^*_{ab} of rayon fabrics dyed with persimmon extract according to temperature(°C) and time(min.)

Temp.(°C)	Time(Min.)	L*	a*	b*	H	V/C	ΔE^*_{ab}
80(°C)	5	68.18	3.94	12.49	9.7YR	6.7/2.0	15.44
	10	68.25	4.07	12.99	9.7YR	6.7/2.1	15.80
	20	68.36	4.38	12.49	9.2YR	6.7/2.1	15.45
	30	68.33	4.09	12.07	9.3YR	6.7/2.0	15.08
	40	67.80	4.49	12.88	9.2YR	6.7/2.1	16.12
100(°C)	5	67.13	4.80	12.20	8.6YR	6.6/2.1	16.09
	10	67.27	4.71	12.55	8.9YR	6.6/2.1	16.28
	20	65.53	5.45	12.75	8.2YR	6.4/2.2	17.81
	30	64.95	6.33	13.39	7.7YR	6.4/2.5	18.91
	40	63.83	7.43	14.33	7.1YR	6.3/2.7	20.67
120(°C)	5	66.95	5.15	12.96	8.6YR	6.6/2.2	16.91
	10	64.65	6.90	14.15	7.6YR	6.4/2.6	19.81
	20	62.03	8.21	13.68	6.0YR	6.1/2.7	21.83
	30	60.65	9.95	14.49	4.7YR	6.0/3.1	23.98
	40	58.45	11.23	14.89	4.0YR	5.8/3.3	26.34
140(°C)	5	62.96	7.77	14.93	7.2YR	6.2/2.8	21.76
	10	56.44	11.11	15.40	4.4YR	5.6/3.4	28.06
	20	50.31	14.48	14.93	2.2YR	5.0/3.9	34.08
	30	46.01	15.07	13.45	0.9YR	4.5/3.8	37.36
	40	44.51	15.30	12.90	0.5YR	4.4/3.7	38.56
160(°C)	5	55.27	11.73	16.61	4.7YR	5.5/3.6	29.82
	10	43.92	14.12	13.49	1.7YR	4.3/3.5	38.81
	20	34.49	12.77	9.49	0.2YR	3.4/2.9	45.99
	30	30.02	10.94	7.64	9.8R	3.0/2.4	49.51
	40	29.65	10.33	7.21	10R	2.9/2.2	49.68

이를 바탕으로 먼저, 열처리 온도 및 시간에 따른 색차의 변화를 도시한 Fig. 2-2를 보면, 전반적으로 처리온도가 높아질수록, 처리시간이 증가할수록 색차는 증가하고 있음을 알 수 있다. 그런데 본 실험구간의 저온 범위에 속하는 120℃까지는 처리시간이 증가하여도 색차 변화의 폭이 그리 크지 않으나, 140℃에서 10분 처리로 발색이 급격히 많아 졌고 160℃에서 5분 처리에도 높은 발색을 보였다. 이는 온도의 영향이 상당히 커서 고온일수록 발색되는 속도가 빠르게 된다고 생각한다. 더욱 처리시간이 증가함에 따라 색차에 미치는 영향이 크게 나타나 색차가 최종 50에 이르고 있다. 이는 고온이 될수록 보다 짧은 시간에 높은 발색효과를 가져옴을 의미한다.

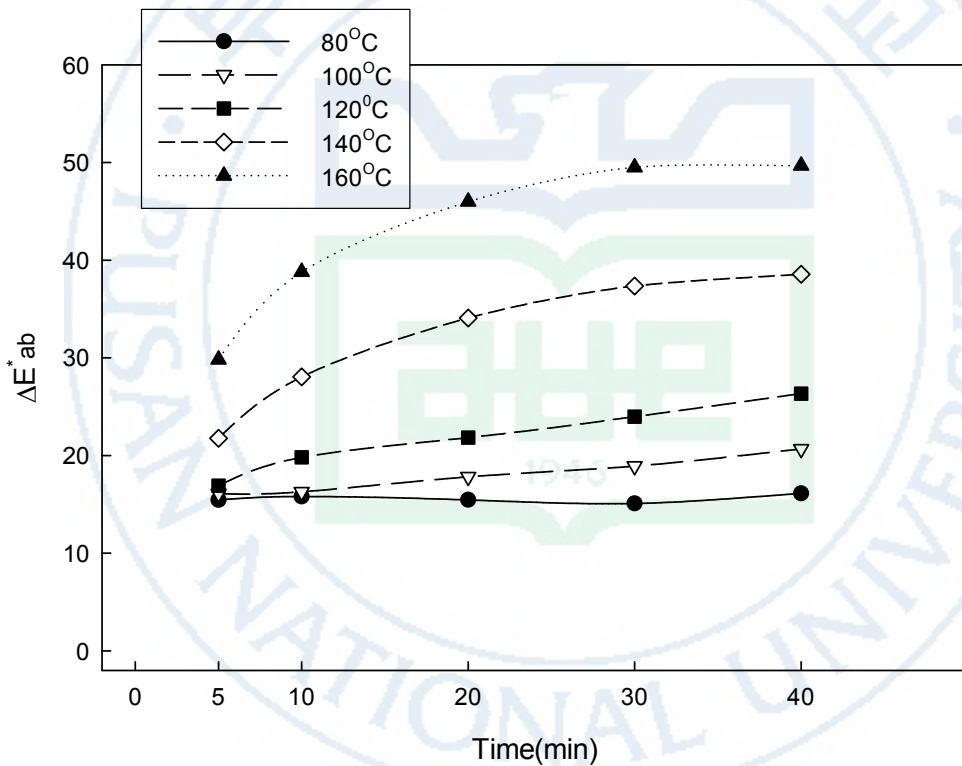


Fig. 2-2. Effect of temperature) and time on ΔE^*_{ab} of rayon fabrics dyed with persimmon extract.

다음으로, Table 2-2에 나타낸 열처리 온도 및 시간에 따른 표면색의 변화를 측정된 값을 비교하여 발색특성을 고찰하면 다음과 같다. 색차의 변화와 연계되어서 전반적으로 처리온도가 높아질수록, 처리시간이 증가할수록 L^* 값이 감소하여 점차 어두워지고 있으며 a^* 값이 상대적으로 많이 증가하고 b^* 값도 증가하여 붉은 색이 더 짙어지고, 황색도 증가하는 방향으로 발색됨을 알 수 있다. 면셀 색상은 YR계에서 점차 R의 방향으로 진행되어 색상환의 시계 방향 반대 방향으로 시프트 하는 경향이고, 면셀 명도는 계속 감소한다. 채도는 저온 구간에서는 증가하나 고온구간에서 증가하다가 감소하는 변곡점을 갖는다.

한편, 실험구간 중 고온 범위로, 표면색 변화가 뚜렷하여 색차의 변화가 큰 140°C , 160°C 에서의 발색효과를 세밀하게 고찰하기 위하여 이 범위의 표면색 변화 추이를 Fig. 2-3에 도시한 것을 보면, 140°C 와 160°C 에서의 열처리 시간이 증가할 때 발색 양상이 상당히 다르게 나타난 것을 알 수 있고, 고온에서의 변화 폭이 상당히 커 10분 발색의 효과가 140°C 에서 30-40분 처리 효과와 유사하다. 또 140°C 에서 a^* 값이 열처리 시간의 증가에 따라 증가하다가 20분 이후 둔화되는 양상이고, 160°C 에서는 a^* 값이 10분 전후를 정점으로 이후 감소하고 b^* 값도 함께 감소하여 색다른 경로를 거치고 있다. 이러한 변곡점이 생긴다는 것은 완전발색 지점을 지나 퇴색의 경로를 거치고 있다고 유추해 볼 수 있다. 이러한 관점을 더욱 구체화하기 위해 채도와 관련하여 면셀 V-C 차트를 Fig. 2-4에 플롯 하였다. 그림에서 알 수 있듯이 열처리 온도와 시간이 증가하면 명도는 감소하고, 채도는 증가하다가 고온 영역에서 감소해 가는 변화를 볼 수 있다. 이로써 저온 영역에는 아직 완전 발색 지점에 도달하지 않았으며, 고온 영역에서는 발색이 완료되는 지점을 지나 퇴색의 경로를 거친다고 보여 진다. 따라서 ΔE^*_{ab} 와 C의 값이 가장 높게 유지되는 경우를 발색이 완료 되는 지점으로 간주한다면 본 실험의 조건에서는 140°C 에서 20분~40분, 160°C 에서 5분~10분이다. 여기서 특이점은 160°C 에서 10분 이상의 처리시간에서 채도가 낮아질 때 명도도 같이 낮아지고 있다. 이것은 무채색에 가까워지게 되므로 이로 인한 색차의 증가는 감물 염색 특유의 깨끗한 유채색의 범주에

서는 바람직하지 않은 것이므로 너무 높은 온도의 열처리는 고려하여야 할 사항이다.

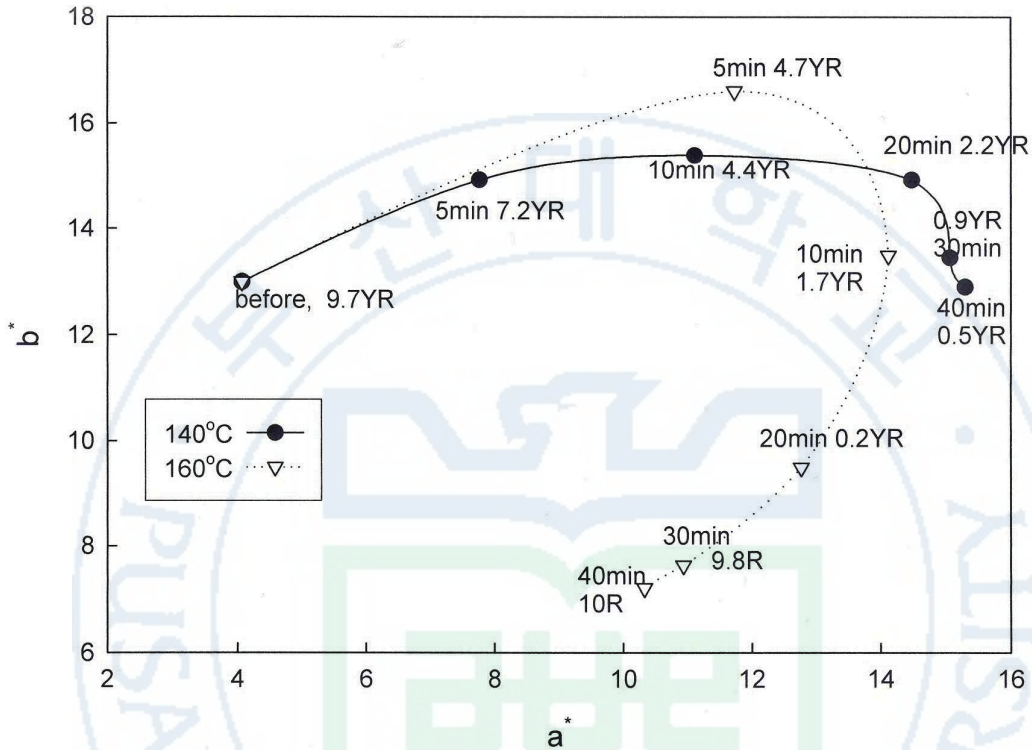


Fig. 2-3. Color plot of rayon fabrics dyed with persimmon extract according to heat treatment by press heating.

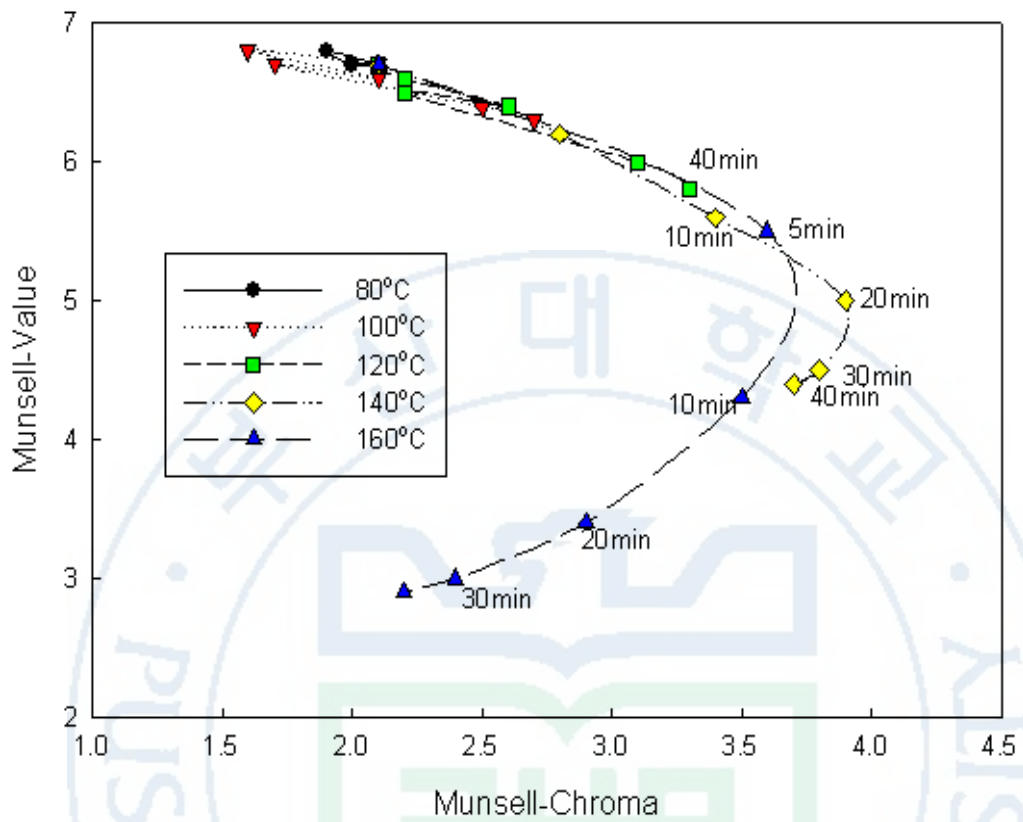


Fig. 2-4. Change of plotted in the Munsell V-C chart during heat treatment by press heating.

2.3.3 열처리 방식에 따른 발색성

열처리 하는 방식에 따라 식물에 전달되어 감물염색 식물의 산화발색에 기여하는 열용량이 달라질 수 있다는 가정 하에 감물 염색식물에 열을 전달 하는 체계로 직접 식물이 열판에 닿아 열처리를 행하는 방식(핫 프레스 열 발색), 공기의 뜨거운 열 기류에 의한 방식(건열발색)을 설정하였다.

핫 프레스 열발색은 프레스를 사용하였고, 건열방식은 건조기를 사용하였다. 또한 전통적 일광발색 시에 물을 식물에 축여가며 발색시켜 발색을 촉진한 것에 착안하여 열 발색에서도 이의 효용성을 검토하기 위해 열처리 초기에 물에 축인 직물을 시료로 사용하였다(접촉습윤발색). 여기에서 열처리에 의한 온도 효과가 뚜렷한 160℃에서 열 발색 시킨 결과를 Fig. 2-5에 나타내었다.

전반적으로 핫 프레스 발색과 접촉습윤발색은 거의 같은 결과이고, 건열 발색은 핫 프레스 발색에 비하여 효과가 적어 색차가 최대 17정도의 차이를 보이고 있다.

보여 지는 것처럼 핫 프레스 발색과 물에 충분히 축인 직물을 프레스발색 시킨 경우 두 방법 사이에 발색의 차이가 거의 다르지 않아 물을 축여 발색 하는 방법이 발색효과를 상승시키지 못한 것으로 판단된다. 이와 같은 결과는 한영숙 등의 연구¹³⁾에서 자외선을 이용하여 발색하는 경우에 물을 축여 주는 공정이 발색효과를 증가시키지 않는 결과를 얻었던 것과 동일한 결과이다. 이는 일광발색이 시간을 두고 서서히 발색되면서 수분의 역할이 있을 수 있었으나 자외선 발색이나 열 발색의 경우 상대적으로 짧은 시간에 이루어지기 때문으로 보인다. 약간의 차이이지만 습윤발색이 건조발색보다 효과적으로 능가하지 못한 것은 감물 염색직물을 물에 담글 때 아직 식물에 충분히 정착하지 못한 염료가 물에 조금이나마 빠져나왔기 때문에 비록 약간의 효과적 역할이 있었다 하더라도 의미 있는 발색효과로 나타나지 않았을 것이라 유추해 볼 수 있다. 따라서 이상의 결과에서 보면 이러한 번거로운 과정을 무시하여도 좋으므로, 물을 축이는 공정에서 염료가 이동하여 얼룩이 되는 가능성을 일반 일광 발색에서 많이 경험하는 부담을 덜어 버릴 수

있는 한 방안임을 알 수 있다.

한편, 핫 프레스 발색이 건열발색보다 효과적인 발색을 하는 것으로 나타났다. 즉 핫 프레스에 의한 발색은 발색의 속도가 빠르게 진행되고 있고, 건열공기 발색의 경우 완만한 속도를 보이고 있어 앞에서 논의한 바와 같이 핫 프레스 발색은 발색이 완료되어 퇴색하는 시점에 와 있고, 건열발색은 프레스발색의 효과에 이르는데 더 많은 시간이 요구됨을 알 수 있다. 정 등의 연구⁹⁾에 따르면 실험용 텐터를 이용한 열 발색 실험에서 140℃의 경우 10시간 이상에서 최대 색상강도에 도달하고, 200℃에서는 1~2시간 정도에서 최대색상강도에 도달할 것으로 회귀분석으로 예측하고 실험에서 160℃에서 180분, 200℃에서 60분간 등의 처리를 실시 한 결과 최적 조건은 200℃에서 60분정도라고 결론지었다. 이와 같은 결과를 보면, 본 연구와 비교하여 최대 색상강도를 얻는데 상당히 높은 온도에서 얻고 있다. 이는 건열의 발색효과는 핫 프레스 발색에 비하여 매우 더 높은 온도가 필요하다는 것으로 본 실험에서 설정된 같은 온도 160℃에서 핫 프레스 발색에 비하여 건열발색 방법이 낮은 발색효과가 나타난 것은 이를 뒷받침하고 있다. 이러한 차이는 감물염색 직물의 산화발색에 전달받는 열용량의 차이가 아닐까 추정한다.

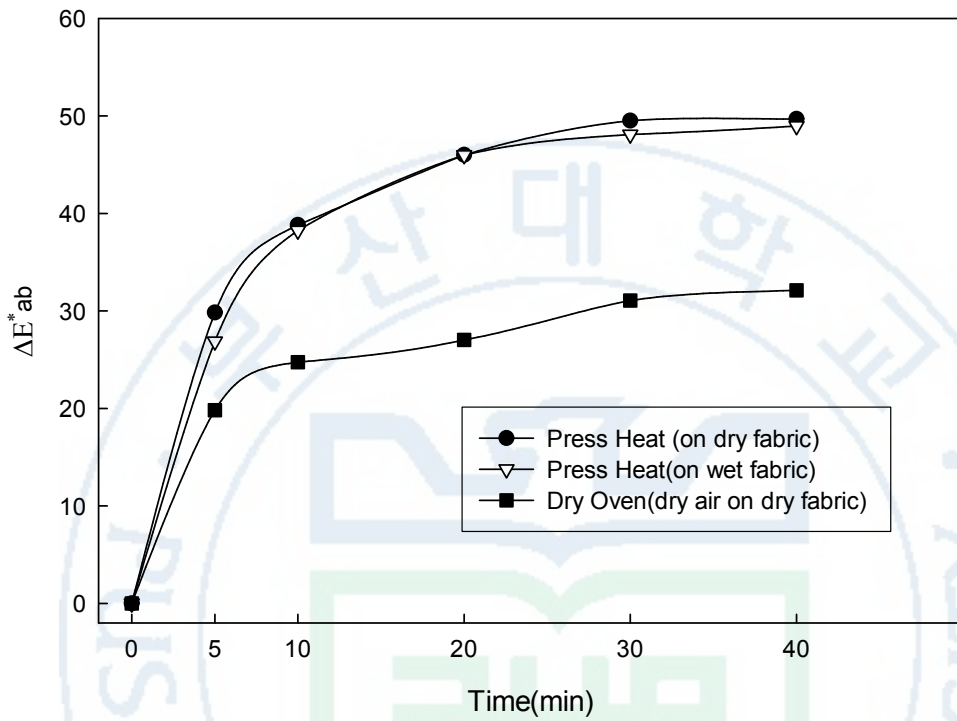


Fig. 2-5. ΔE^*_{ab} of rayon fabrics dyed with persimmon extract according to heat treatment method (press heat, dry heat air) at 160°C.

2.3.4 알칼리 처리와 열처리에 따른 발색성

감물 염색은 일반적으로 탄닌 자신이 천연매염제로서의 역할을 하기 때문에 금속매염을 하지 않아도 되겠지만 짙은 색상을 얻기 위해서나 색상의 다양성을 구할 때 매염을 하기도 한다. 이와 같은 맥락으로 감의 탄닌산 성분이 알칼리와 결합할 때 탄닌염이 되어 감 추출 염색직물이 발색된 느낌 또는 짙고, 검게 변색되는 점을 이용하여 그 색상이 필요할 때 알칼리 처리 공정을 적용하여 공예분야에서 활용하기도 한다. 이 경우에도 발색을 통하여 직물에 정착시킬 것이므로 이에 대한 검토를 하기 위하여 염색직물을 알칼리 처리하고 건조 후에 고온 측에서 열 발색 과정을 시행한 결과를 Table 2-3에 나타냈고, 이를 바탕으로 시간에 따라 백포에 대한 색차변화 추이를 Fig. 2-6에, 표면색 변화를 Fig. 2-7에 도시하였다. 이를 종합하여 보면, 염색직물에 알칼리 처리를 하는 것만으로 일반 발색의 경우에 a^* 값과 b^* 값이 증가하는 것처럼 이 경우도 증가 하였으며(Fig. 2-7), 원포에 대한 색차가 32.14로 나타났고 일반 감물염색 직물의 발색된 것의 한 유형처럼 보였다. 열처리의 경우, 색차에 대한 온도 효과와 시간효과가 적어(Fig. 2-6) 앞의 일반의 경우에 비해 열 발색에 의한 효과가 적게 나타나는 것이 차이를 보이고 있으며, 알칼리 처리한 직물의 색차에서 출발한 색차의 변동은 그리 크지 않음을 알 수 있다. 표면색 변화도 a^* 값의 변화는 매우 적고 b^* 값이 조금 감소하는 양상이다(Fig. 2-7). 따라서 여기서 발생하는 색차는 주로 L^* 값의 감소에 기인하고, 일반 열 발색에 비해 명도와 채도가 낮아 짙어 보인다. 결국 최종 열처리에 의해 발색된 색차의 크기는 앞에서 핫 프레스 처리한 경우와 비슷하나 색상이 YR이지만 명도와 채도가 낮아 어둡고 짙어 보이는 색으로 발색됨을 파악할 수 있다.

Table 2-3. Effect of heat treatment on L*a*b* , H V/C color system and ΔE^*_{ab} of rayon fabrics dyed with persimmon extract and treated with alkali according to temperature and time

Temp.(°C)	Time(Min)	L*	a*	b*	H	V/C	ΔE^*_{ab}
140(°C)	5	48.32	8.27	16.53	7.6YR	4.7/3.0	34.37
	10	47.48	8.27	16.63	7.6YR	4.7/3.0	35.03
	20	46.78	8.26	15.47	7.1YR	4.6/2.7	35.22
	30	44.62	8.77	15.07	6.5YR	4.3/2.8	37.10
	40	43.08	8.84	15.07	6.5YR	4.2/2.8	38.50
160(°C)	5	46.70	8.11	15.23	7.2YR	4.6/2.8	35.15
	10	43.55	8.43	15.14	6.9YR	4.3/2.8	38.01
	20	39.36	8.38	13.31	6.1YR	3.9/2.5	41.24
	30	35.67	8.20	11.96	5.6YR	3.5/2.4	44.32
	40	34.91	9.14	13.24	5.6YR	3.4/2.7	45.55

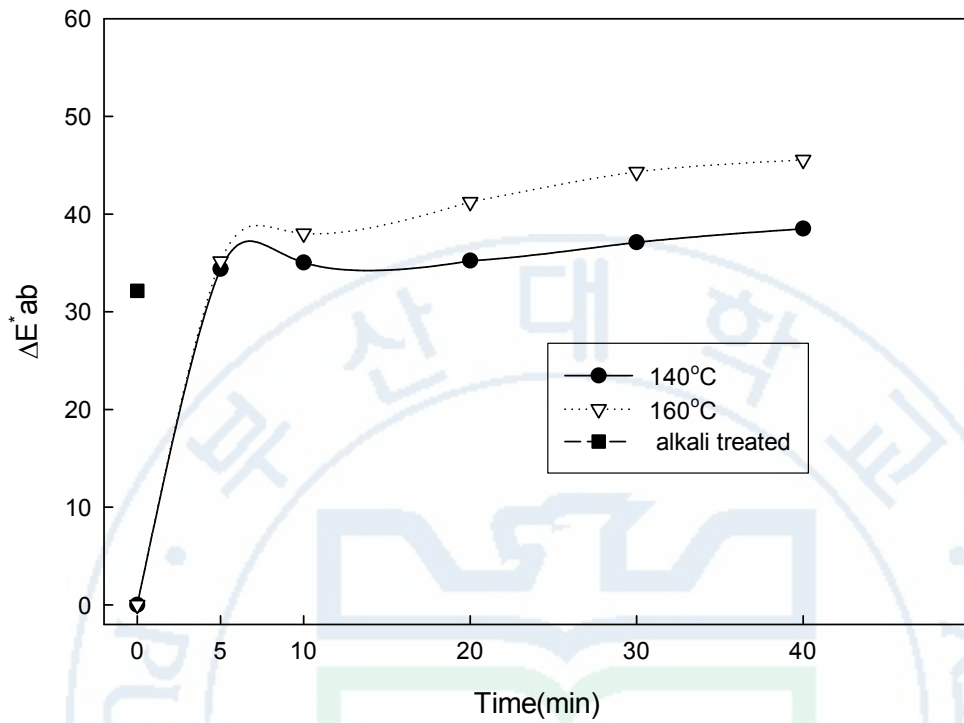


Fig. 2-6. Effect of heat treatment on ΔE^*_{ab} of rayon fabrics dyed with persimmon extract and treated with alkali according to temperature and time.

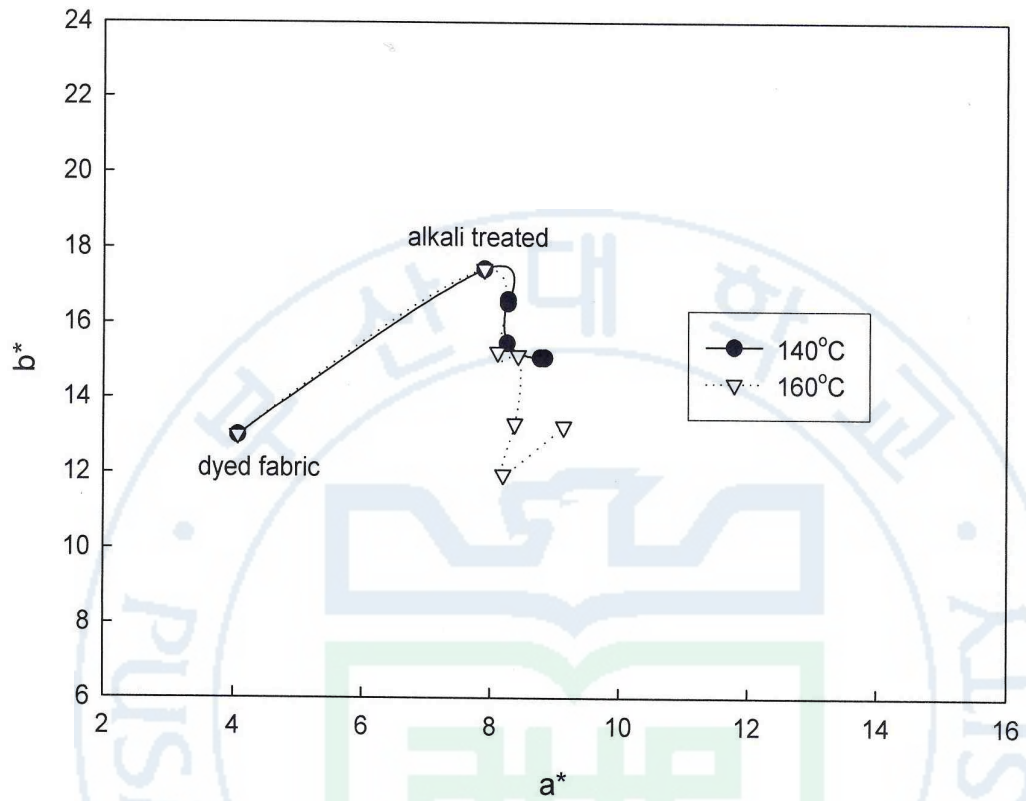


Fig. 2-7. Color plot of rayon fabrics dyed with persimmon extract and treated with alkali according to heat treatment by press heating.

2.3.5 일광발색, 제논광 발색, 열처리에 의한 발색의 비교

여기에서는 열처리에 의한 발색의 특성을 기존의 방법과 비교를 통하여 파악하고자 하였다. 발색방법에 따른 발색 추이를 알고자 발색의 효과가 뚜렷한 고온 측 접촉건열(핫 프레스 발색)발색은 Table 2-2에 이미 고찰하였고, 고온 측의 건열발색은 Table 2-4, 제논광에 의한 것은 Table 2-5, 일광조사한 것은 Table 2-6에 나타내었다. 그리고 이들의 a^* 값과 b^* 값의 변화를 Fig. 2-8에, 면셀 V-C차트는 Fig. 2-9에서 보여주고 있다. Fig. 2-8에서 이들 값의 변화를 보면 크게 두 부류로 나누어짐을 볼 수 있다. 일광발색, 제논발색의 한 그룹, 열 발색인 핫 프레스 열 발색과 건열발색이 그것이다. 우선 전자는 발색이 진행됨에 따라 a^* 값과 b^* 값이 같이 상당히 증가한 후 최대발색 지점을 통과하여 약간씩 감소해 가는 경로를 보여 황색과 적색이 같이 증가한 주황 내지 적황색으로 나타나는 반면에 열 발색 그룹은 b^* 값의 변화는 미미하고 주로 a^* 값의 증가를 가져와 붉은 기미가 많이 나는 적황색으로 발색됨을 보여 주고 있다. 또 Fig. 2-9를 보면 발색이 진행됨에 따라 명도가 낮아지고 채도가 증가하는 점은 공통이나 최대발색 지점에 이를 때까지 전자의 채도가 크게 나타나고, 후자는 상대적으로 작게 나타났다가 그 지점을 지나서면 감소 기울기가 고온 측에서 더욱 커서 급속한 명도, 채도의 감소와 함께 L^* 값의 감소와 동반하여 어두운 색으로 변하여 무채성을 더욱 가지게 하고 있다. 만약 감소기울기가 전자와 비슷하더라도 낮은 채도까지의 변화에서 다시 감소하기 때문에 전자에 비해 어둡게 발색되는 특징을 가지게 된다. 전자와 비교하여 붉은 기미의 어두운 색으로 발색됨을 알 수 있다. 앞에서 논의된 대로 색차인 ΔE^*_{ab} 와 채도인 C가 공통적으로 최고점에 도달한 경우를 완전발색 지점으로 간주한다면 본 실험의 조건에서는 접촉건열발색의 경우, 140℃조건에서 20-30분, 160℃에서 5-10분 건열발색의 경우 140℃에서 40분, 160℃에서 40분, 제논광의 경우에 22시간, 일광인 경우 7일에 해당된다. 그러나 건열발색의 경우에는 아직 발색 후 퇴색으로 보이는 변곡점의 징후가 나타나지 않아 주어진 조건의 최고시간에 최고 발색을 내고 있음을 보일 뿐이다. 여기서 제논

광은 일광과 유사한 인공광으로서 일광에 비하여 발색 시간을 상당시간 단축된 결과를 보이고 있어서 기존의 자외선조사 방법과 더불어 인공광원의 활용 가능성을 보여준다. 열처리에 의한 발색은 발색시간을 크게 단축시킬 수 있다는 결론을 내릴 수 있다.

Table 2-4. Color values of rayon fabrics dyed with persimmon extract and treated by drying air heat

Temp.(°C)	Time(Min)	L*	a*	b*	H	V/C	△E*ab
140(°C)	5	66.78	5.06	12.30	8.5YR	6.6/2.2	16.54
	10	66.97	5.12	11.62	8.1YR	6.5/2.0	15.97
	20	63.58	7.67	13.21	6.2YR	6.2/2.6	20.24
	30	63.11	8.10	12.57	5.3YR	6.2/2.6	20.37
	40	59.36	10.61	13.79	3.9YR	5.8/3.2	24.83
160(°C)	5	63.77	7.26	12.98	6.5YR	6.3/2.5	19.81
	10	59.32	10.28	13.82	4.1YR	5.8/3.1	24.74
	20	56.96	12.20	13.10	2.2YR	5.6/3.4	27.03
	30	53.04	14.27	13.08	0.9YR	5.2/3.7	31.06
	40	51.77	14.48	12.89	0.6YR	5.1/3.8	32.11

Table 2-5. Color values of rayon fabrics dyed with persimmon extract and irradiated by xenon lamp

Time(h)	L*	a*	b*	H	V/C	△E*ab
5	56.22	14.31	19.45	4.3YR	5.5/4.3	31.79
10	52.30	16.69	20.28	3.3YR	5.1/4.7	36.07
22	45.30	18.98	21.93	3.0YR	4.5/5.1	43.08
32	44.83	17.93	21.35	3.2YR	4.4/4.9	42.71
40	44.60	17.22	20.82	3.4YR	4.4/4.8	42.34
70	42.82	15.66	18.82	3.3YR	4.2/4.2	42.28

Table 2-6. Color values of rayon fabrics dyed with persimmon extract irradiated by sunlight

Time(Day)	L*	a*	b*	H	V/C	ΔE^*ab
4	52.60	16.68	25.46	5.1YR	5.2/5.2	38.86
7	51.62	17.59	26.66	5.0YR	5.1/5.5	40.65
10	49.82	17.12	24.85	4.7YR	4.9/5.2	40.55

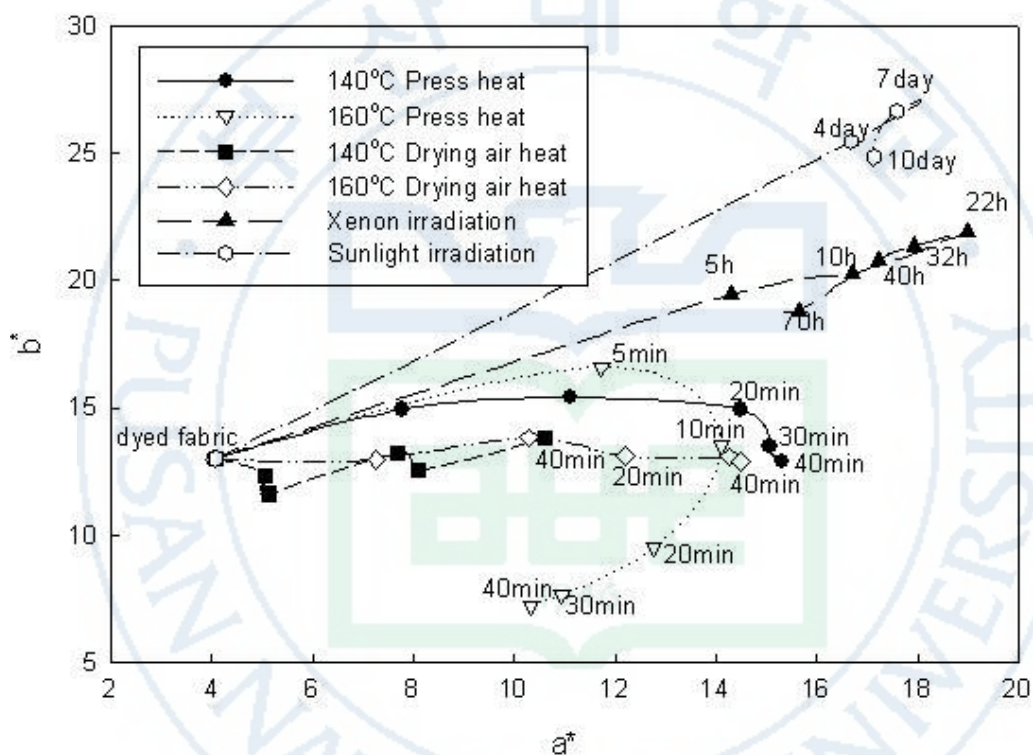


Fig. 2-8. Color plot of rayon fabrics dyed with persimmon extract according to various color developing method.

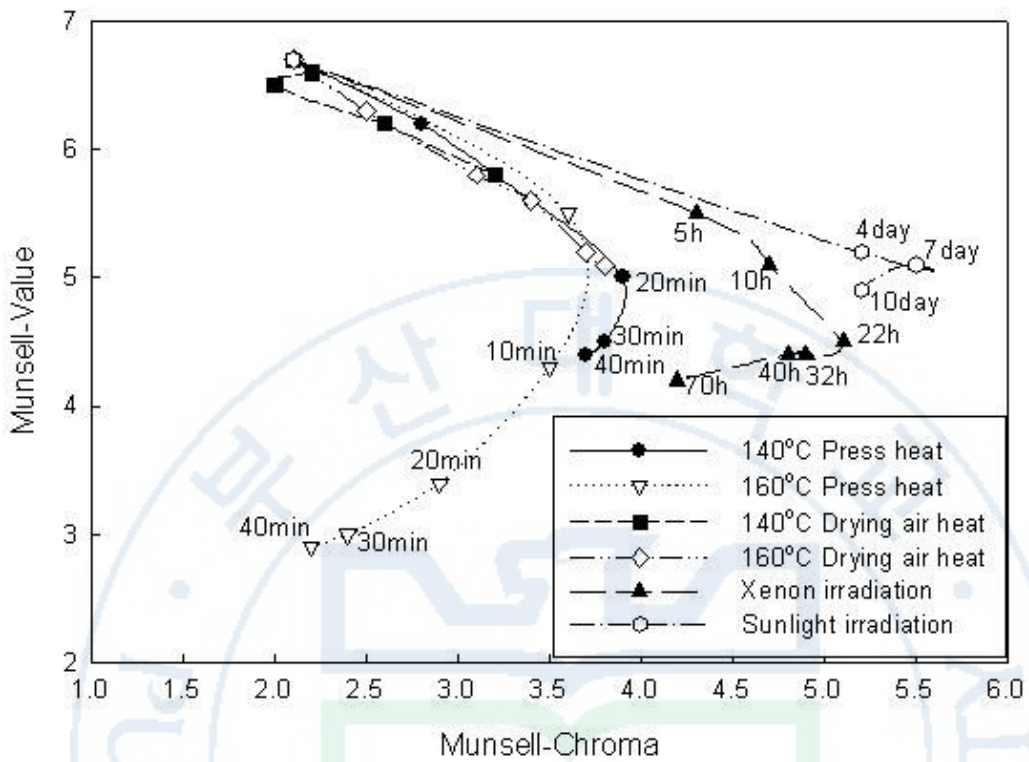


Fig. 2-9. Change of plotted in the Munsell V-C chart during heat treatment, xenon irradiation and sunlight irradiation.

2.4 결론

감물염색 직물의 발색시간 단축을 위해 열 발색 방법의 적용이 가능한지를 알기 위하여 저장감물을 이용하여 레이온 직물에 염색, 건조 후 열처리 방법으로 핫 프레스 열발색(press heat)과 접촉습윤발색, 건열발색을 시행하고 일광조사, 인공광원(제논광)조사와 비교하였다.

열에 의한 감물염색 직물의 발색은 매우 효과적이어서 발색 시간을 단축하는 것이 가능함을 확인하였다. 특히 핫 프레스 열발색에 의한 발색은 건열발색에 비하여 훨씬 효과적이고, 전통적으로 일광발색 시 물을 직물에 축여가며 발색하는 효과적인 방법에 착안하여 발색초기에 물에 적신 직물을 발색하는 접촉습윤발색을 시도하였으나 핫 프레스 열발색과 거의 같은 효과로 그 실효성은 확인하지 못하였다.

열 발색에 있어서 온도와 시간의 조건에서 온도의 영향은 상당히 커서 온도가 높을수록 발색성이 우수하고 발색되는 속도가 빨라 발색에 소요되는 시간이 현저히 감소하였다.

열 발색온도와 시간이 증가할수록 L^* 값은 감소하고 a^* 값이 증가하나 b^* 값의 증가는 미미하고 채도가 낮아서 일광발색이나 제논광발색의 경우, L^* 값은 감소하고 a^* 값과 b^* 값이 증가하는 양상과는 달리 붉은 기미가 많은 어두운 색상으로 발색되는 경향으로 나타났다. 알칼리 처리 후의 열 발색효과는 알칼리 처리한 직물의 표면색에서 출발한 표면색 변화가 적어 색차의 변동은 적게 나타났다.

ΔE^*ab 와 채도인 C 가 공통적으로 최고점에 도달한 경우를 최대발색 지점으로 간주한다면 본 실험의 조건에서는 핫 프레스 열발색의 경우, 140°C 에서 20~30분, 160°C 에서 5~10분, 건열발색의 경우 140°C 에서 40분, 160°C 에서 40분, 제논광의 경우에 22시간에서 최대 발색이 되고, 이러한 효과는 일광인 경우 7일에 해당된다. 열처리가 과도하였을 때는 일광발색에 서처럼 최대발색 후 이들 값이 감소하는 과정을 나타냈다.

참 고 문 헌

1. T. Bechtold & R. Mussak. (2009). *Handbook of Natural Colorants*. John Wiley & Sons Ltd., U.K. 353-384.
2. 김지연. (2009). 천연염색 체험학습의 현황과 체험자의 특성에 관한 연구. *한국의류산업학회지*, 11(2), 350-358.
3. 유명남, 노의경. (2005). 텔라이법을 이용한 천연염색에 대한 기초연구 (제1보)-면과제 중심으로-. *한국의류학회지*, 29(6), 859-867.
4. 남윤자, 홍명화. (1986). 제주도 갈옷의 위생적 특성에 관한 연구. *경희대학교논문집 제15집, 자연과학편*, 43-49.
5. 이해선. (1994). 갈옷에 대한 연구. 세종대 대학원 박사학위논문.
6. 한영숙. (2005). 감즙과 감즙염색 면직물의 항균성. *대한가정학회지*, 43(3), 119-129.
7. 장정대. (2008). 천연염색 산업화 현황과 전망. 전라남도 천연염색 심포지움 및 TRM공청회 자료집, pp. 5-14.
8. 정영옥, 이순자, 전병관. (1997). 저장감즙을 이용한 직물의 염색연구. *한국농촌생활과학회지*, 8(2), 73-81.
9. 정종석, 박지선, 김태경. (2008). 감 탄닌 추출물의 열 발색공정에 의한 면직물 염색. *한국염색가공학회지*, 20(3), 25-30.
10. 고은숙, 이해선. (2003). 감즙염색이 태에 미치는 영향. *한국의류학회지*, 27(8), 11-19.
11. 박순자, 박덕자. (1994). 갈옷의 제작방법과 디자인 개발에 관한 연구. *한국농촌생활과학회지*, 5(2), 207-215.
12. 이해선. (1991). 감즙처리포의 물성에 관한 연구. *제주대학교 논문집*, 33, 175-182.
13. 한영숙, 이해자, 유혜자. (2004). 패딩과 자외선 조사법을 이용한 감즙 염색 특성(제1보)-감즙 염색 면직물의 염색성과 물성-. *한국의류학회지*, 28(6), 795-806.
14. 허만우, 배정숙, 안선영. (2008). 감즙에 의한 견직물의 염색성과 기

- 능성. *한국의류산업학회지*, 10(6), 1036-1044.
15. 임용진. (2000). 천연염료의 안정화 및 염색의 재현성 확립기술 개발. 산업기반기술기술개발보고서(산업자원부), 367-368, 423-424, 429-430.
16. Clifford Perston. (1986). The dyeing cellulosic fibres. Society of Dyers and Colourists, Bradford, U.K. 39-41.



제3장 감물염색 면직물의 알칼리와 열처리에 의한 발색효과

3.1 서론

감물 염색은 제주지역을 중심으로 보편화되었으며, 주로 풋감으로 면직물에 염색하여 갈옷으로 제품화되어 제주 특산품으로 널리 보급되고 있다¹⁾. 천연염색에 관심이 많아진 근래에 와서 청도, 상주, 문경 등의 감 생산지를 중심으로 감물이 많이 공급되고 있고, 감물 특유의 향균 및 소취^{2),3)}, 냉감⁴⁾ 등의 특성 때문에 감물염색 직물의 유통이 이들 지역을 중심으로 전국적인 확산추세를 보이고 있다. 나아가서 감물폐션(감물 염색된 소재로 만들어진 폐션)의 유행은 친환경, 친천연섬유 의미와 함께 더욱 하이패션화와 기능성화 되고, 또 복합염색을 통한 다양한 색상을 연출할 수 있게 됨에 따라 매우 일반적 현상으로 확산되고 있는 것으로 보인다.

감 열매는 9-15%의 당분과 만니트, 펙틴, 트리테르페노이드, 아스כול빈산 및 색소성분인 delphinidin, xanthophyll, (α -, β -)carotene과 짙은맛의 요인인 탄닌질로 구성되어 있다⁵⁾. 감물 염색은 감 중에 포함되어 있는 탄닌이 섬유에 부착된 후 건조되면서 산화되어 염색효과가 나타나며, 이때의 탄닌은 다수의 하이드록실기 (-OH)를 가지고 있는^{6),7)} 폴리페놀류로서 셀룰로오스 섬유 및 단백질섬유인 견, 양모의 아미드 결합(-CONH-), 아미노기(-NH₂), 카르복실기(-COOH)와 결합이 용이하다⁸⁾. 이 과정에서 일광은 발색에 필수적으로 사용되어 왔다.

지금까지의 감물 염색 및 발색 메커니즘은 감물중의 폴리페놀류를 성분으로 하는 축합형 탄닌 성분이 섬유에 처리된 후 일광(자외선), 산소, 효소 등에 산화 축합되어 proanthocyanidine을 형성하여 갈색으로 발색 된다⁹⁾. 온도 요인도 중요한 요인임이 확인 되었다^{5),10),11)}.

감물은 섬유에 부착하여 건조하기 시작하면서 발색하는 산화발색 메커니즘을 가지고 있으므로 발색시스템이 매우 중요한 역할을 감당할 수밖에 없는 구조를 가지고 있기 때문에 다른 천연염료의 염색성과는 매우 다른 측면을 가진다.

일광에 의한 발색은 전통적으로 사용되어온 가장 일반적이고 대표적인 방법이지만 날씨에 따라 7일에서 10일정도의 시간이 걸리고 장소가 필요하다 보니 단시간에 대량의 염색을 어렵게 하는 요인으로 작용하고 있다. 그러므로 산업화의 측면에서 단시간에 기계에 의한 대량생산을 하기 위해서는 자연일광을 대체할 수 있는 발색방법이 개발되어야 할 필요성이 있었다. 그 일환으로 자외선에 의한 발색^{1),5),9)}에서 8~15시간의 자외선조사로 발색이 완료되는 결과를 보였다. 또한 열에 의한 발색^{10),11)}에 있어서는 조건 설정에 따라 60분 이내에 발색이 완료되는 결과를 보임에 따라 문제된 발색 시간의 단점을 해결해 줄 새로운 방안이 될 것으로 보인다. 이 방법에 기초한 것은 기존의 텐터기를 이용하여 발색하는 것으로 실용화 되어 있다.

한편, 감물 염색에 있어서 발색방법이 다르면 산화발색 경로가 다르기 때문에 발색된 직물의 표면색이 다르게 나타나는 결과는 당연하다 할 것이다. 여기에서 감물 탄닌의 금속매염제에 의한 발색, 알칼리 처리에 따른 발색의 경우도 동일, 즉시 발색이라는 측면과 발색의 방법의 차이에서 오는 색상의 다양화라는 차원에서 본다면 실용화 및 상업화를 위한 이들에 대한 구체적 연구도 필요하다고 생각된다. 이에 대한 연구로서 매염제의 활용 연구^{5),12)}가 있고, 장 등¹³⁾은 매염제로서 철매염제와 알칼리 조제인 소석회를 사용하여 처리한 다음 자외선으로 발색시켜 표면색의 변화를 검토한 결과, 처리 직후 발색의 정도가 일광발색 8일 정도에 상당하고, 연이은 자외선에 의한 발색에서 표면색 변화 폭이 좁게 나타났다. 이 결과는 염색 후 제품사용 중의 발색으로 인한 변색 범위가 좁아지는 것을 의미한다. 따라서 매염제 또는 조제에 의한 발색으로 색상의 다양화와 함께 기계에 의한 대량염색과 발색 가능성을 볼 수 있을 것으로 생각된다. 윤¹⁴⁾은 염료의 구조변형, 직물의 물성 저하 우려가 있으나 적절한 범위에서 알칼리제, 열 등에 의한 산화발색이 가능함을 보였으며, 또 과일즙을 사용과 발색촉진제, 열 발색 등을

혼용한 발색의 결과도 보고하고 있다.

감물 염색에 있어서 긴 시간의 발색과정은 사염의 경우, 공정상 많은 어려움을 가지게 되나 당일 또는 즉시 발색이 가능하다면, 사염의 문제도 해결될 수 있는 문제이다. 특히 알칼리 조제에 의한 조제발색에 대한 연구는 일반적으로 공방현장에서 소석회 등의 알칼리 발색을 많이 사용하는 현상에 비해 구체적인 연구는 매우 적은 편이다. 따라서 본 연구에서는 몇 가지 알칼리를 선택하고 이를 세 종류의 농도로 감물과 혼합한 염색욕에서 면직물을 염색하여 알칼리 발색을 시도한 후, 알칼리 발색의 특성을 파악하고 이를 더욱 명확하게 하고자 열 발색을 실시하였다. 이 과정에서 표면색의 변화를 중심으로 알칼리를 혼합하지 않은 감물염색 면직물의 열 발색 시료와 비교 검토하여 알칼리 종류와 농도가 발색에 미치는 영향을 파악하였다. 이를 통하여 감물 염색의 산업화에 필요한 기초 정보를 확보하고자 하였다.



3.2 실험방법

3.2.1 시료

실험에 사용된 직물 시료는 시판 면직물을 정련 표백하여 사용하였으며 그 특성은 Table 3-1과 같다.

Table 3-1. Characteristics of fabric

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

3.2.2 면직물에 대한 감물의 처리

감물은 2010년 8월 중순, 청도 반시를 채취하여 깨끗이 씻은 감을 감즙 기계로 갈아 착즙한 것으로 4℃를 유지하도록 설계된 저온 창고에 9개월간 저장 발효 시킨 것을 사용하였다. 이 때 사용된 감물의 pH는 3.88이었다.

알칼리는 sodium hydroxide(NaOH), sodium carbonate anhydrous (Na₂CO₃), potassium carbonate anhydrous(K₂CO₃), sodium acetate trihydrate(CH₃COONa·3H₂O), ammonium acetate (CH₃COONH₄)로서 시약급을 사용하였다. 알칼리를 감물 100ml당 각각 1g, 2g, 3g을 넣어 믹서기로 충분히 혼합한 감물을 염색원액으로 하였고, 그 조건에 따라 Table 3-2에 나타낸 바와 같이 시료번호를 부여하였다.

직물을 감물 원액에 액비 1: 40에서 10분간 전통방식으로 손으로 주물러 염색하고 흐르지 않을 정도로 짜고 처리액이 고르게 분포하도록 두드리고 평평하게 펴서 실험실에서 2일간 건조하여 실험에 사용하였다(이하 알칼리 발색이라 칭함). 이를 열 발색에도 사용하였다.

Table 3-2. Sample no. according to alkali mixing condition in persimmon extract solution

Alkali	Weight for mixing per 100ml persimmon extract solution		
	1g	2g	3g
without alkali	H	-	-
Sodium hydroxide	S1	S2	S3
Sodium carbonate	S4	S5	S6
Potassium carbonate	S7	S8	S9
Sodium acetate	S10	S11	S12
Ammonium acetate	S13	S14	S15

3.2.3 열 발색 조건

염색된 직물을 140℃의 온도에서 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70분 동안 열처리 발색을 Flat Bed Press(Type-FB2)(Daiei Kagakuseiki Seisakusho, Ltd. Kyoto, Japan)를 사용하여 시행하였다(이하 열 발색이라 칭함).

3.2.4 발색성 측정

표면색과 색차를 측정하여 발색의 경향을 파악하였다.

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

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

또한 Munsell의 색의 3속성치 H,V/C를 구하였다.

3.2.5 발수도 측정

Spray 법(KS K 0590)에 의하여 3회 측정하여 판정하였다. 알칼리 발색의 효과를 좀 더 미세하게 검토하기 위해 흡수성 측정법인 적하법(AATCC Test Method 39)에 준하여 0.1ml의 물방울을 시료에 떨어뜨리고 시료 표면에 흡수되어 물의 반사가 적어질 때까지의 시간을 체크하였다.

3.3 결과 및 고찰

알칼리 발색 방법에는 본 연구에서와 같이 감물에 알칼리를 혼합하여 염색하고 충분히 건조하는 방법과 감물을 직물에 염색하고 충분히 건조한 후 알칼리 액으로 후처리하고 건조하는 방법을 생각해 볼 수 있지만 일욕으로 염색물을 얻기 위해 전자의 방법을 선택하였다. 일반적으로 감물로 염색할 때는 유기매염제로 사용되는 탄닌류가 감물 속에 함유되어 있기 때문에 매염을 하지 않는 경우가 많다. 그러나 감물로 염색할 때 매염을 하는 이유는 섬유와 염료를 고착시키는 목적 외에 농색을 얻기 위해서나 다양한 색상을 얻으려는 목적으로 매염을 행하기도 한다.

Table 3-3에는 알칼리를 첨가하지 않은 감물로 염색하고 70분간 열 발색 과정 중의 표면색과 색차의 변화를 나타내었고, Table 3-4에는 알칼리를 첨가한 감물로 염색하여 알칼리 발색된 직물의 표면색과 색차를 표시하였다. 또 이들 결과를 바탕으로 열 발색 시료와 알칼리 종류와 첨가량에 따른 알칼리 발색시료의 a^* , b^* 값의 추이를 Fig. 3-1에 도시하였다.

Table 3-3. L*, a*, b*, H V/C color system and ΔE^*_{ab} of cotton fabrics dyed with persimmon extract(H) according to heating time(min) at 140°C

Sample Time(Min)	L*	a*	b*	H	V/C	1) ΔE^*_{ab}	2) ΔE^*_{ab}
0	75.43	3.17	8.65	8.2YR	7.43/1.47	-	12.80
5	69.85	6.92	11.19	5.2YR	6.87/2.33	7.19	19.64
10	65.62	8.82	11.76	3.7YR	6.45/2.73	11.74	23.93
20	62.14	9.68	11.36	2.7YR	6.10/2.81	15.04	26.93
H 30	59.74	10.29	1.58	2.4YR	5.86/2.93	17.48	29.28
40	57.26	10.71	1.02	1.8YR	5.61/2.96	19.81	31.37
50	55.55	11.22	1.46	1.8YR	5.44/3.08	21.63	33.20
60	53.89	11.45	1.38	1.6YR	5.28/3.11	23.24	34.72
70	52.31	12.75	2.09	1.2YR	5.13/3.39	25.26	36.78

1) ΔE^*_{ab} : on the base of dyed fabric.

2) ΔE^*_{ab} : on the base of undyed fabric.

Table 3-4. L*, a*, b*, H V/C color system and ΔE^*_{ab} of cotton fabrics dyed with mixing solution of persimmon extract and alkali according to alkali

Sample	Solution pH	L*	a*	b*	H	V/C	2) ΔE^*_{ab}
S1	10.38	62.52	4.33	15.37	9.9YR	6.13/2.44	27.11
S2	12.45	50.85	7.90	19.25	8.7YR	4.99/3.32	39.57
S3	12.66	49.32	8.77	19.99	8.4YR	4.86/3.49	41.41
S4	7.37	65.46	4.33	13.58	9.1YR	6.43/2.21	23.73
S5	9.14	59.36	5.76	17.30	9.4YR	5.83/2.85	31.01
S6	9.70	54.13	7.74	19.28	8.7YR	5.32/3.32	36.77
S7	6.96	67.33	4.86	13.49	8.5YR	6.62/2.27	22.29
S8	8.40	60.46	5.28	16.50	9.4YR	5.93/2.69	29.58
S9	9.45	54.71	7.44	19.53	8.9YR	5.37/3.31	36.36
S10	4.74	72.83	4.04	8.99	7.3YR	7.16/1.63	15.21
S11	5.07	71.95	4.06	9.32	7.4YR	7.07/1.67	16.10
S12	5.29	70.82	3.87	9.57	7.8YR	6.96/1.67	17.10
S13	5.04	73.80	4.22	9.14	7.0YR	7.26/1.69	14.60
S14	5.42	72.27	4.57	9.00	6.4YR	7.11/1.72	15.81
S15	5.59	72.08	4.51	9.29	6.8YR	7.09/1.74	16.10

2) ΔE^*_{ab} : on the base of undyed fabric.

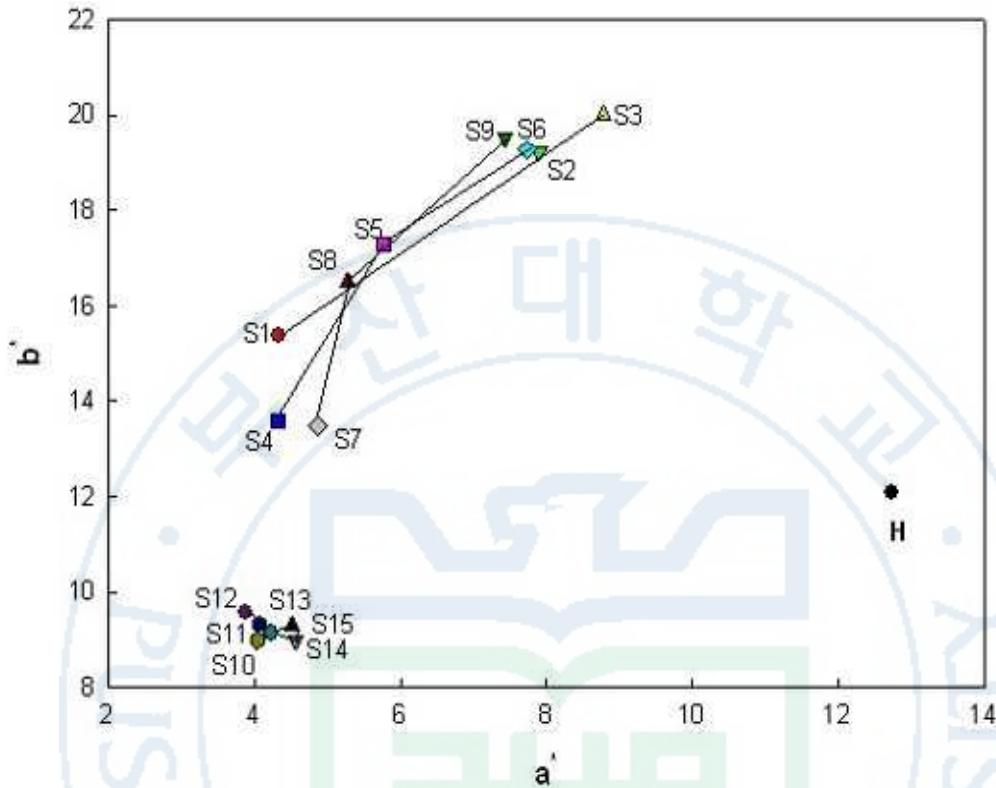


Fig. 3-1. Effect of heating color developing(H) and alkali color developing on the color coordinates of cotton fabrics dyed persimmon extract.

3.3.1 감물 염색 면직물의 열 발색과 감물과 알칼리의 혼합 염색 면직물의 알칼리 발색 비교

먼저, Table 3-3에서 열 발색 시료의 감물염색 면직물은 열 발색이 진행됨에 따라 L^* 값은 75.43에서 52.31로 감소하여 점차 어두워지고 있으며 a^* 값이 상대적으로 많이 증가하고, b^* 값도 증가하여 붉은 색이 더 짙어지고, 황색도 증가하는 방향으로 발색됨을 알 수 있다. 면셀 색상은 YR계에서 점차 R의 방향으로 진행되어 색상환의 시계방향 반대 방향으로 시프트 하는 경향이고, 면셀 명도 V값은 감소하지만 채도 C값은 증가하여 미염색 면직물에 대한 색차36.78을 보이고 있다. 이러한 표면색 변화는 감물 염색의 일반적 발색 경향과 일치한다. 이를 알칼리 발색 시료와 a^* , b^* 값을 비교해보면, a^* 값이 상대적으로 크고 b^* 값은 염기성이 큰 시료와 작은 시료의 중간에 위치하고 있어서 적색 기미를 더 가지고 있다. 색상이 염색 후 8.2YR에서 발색 후 1.2YR로 변화 되었다.

다음에, 알칼리 발색의 표면색 변화 추이를 보면, Fig.3-1에서 보이는 것처럼 크게 세 영역을 확인할 수 있는데, 알칼리 발색 시료의 알칼리 성질 측면에서 염기성이 상대적으로 큰 것(S1~S9)과 작은 것(S10~S15)으로 두 그룹, 열 발색인 H시료의 부분으로 나누어 볼 수 있다.

1) 염기성이 상대적으로 큰 시료(S1~S9)의 알칼리 발색

Fig. 3-1에서 전반적으로 보면 S1~S9시료는 염기성이 작은 시료(S10~S15)와 H시료보다 b^* 값이 크게 나타나서 황색기미를 더 많이 가지고 있다. 각 알칼리의 농도가 증가함에 따라 a^* , b^* 값도 증가하고 있는데, 각 알칼리의 낮은 농도 시료인 S1, S4, S7은 a^* , b^* 값이 가장 작고, 중간 농도인 S5, S8은 중간을, 높은 농도인 S3, S6, S9는 가장 큰 편으로 나타나고 있다. S2는 중간 농도이나 강알칼리이므로 알칼리 발색이 S6수준으로 이루어 졌음을 알 수 있다. 그러나 H시료와 비교할 때 b^* 값은 크나 a^* 값은 작고 Table 3-4에서 보는 바와 같이 L^* 값이 많이 감소하여 황색기미가 더 많

으면서 어두운 색으로 발색됨이 확인 된다.

강알칼리인 S1~S3시료는 알칼리 농도가 증가할수록 열 발색 시료에 비해 L^* 값이 많이 감소하여 각각 62.52, 50.85, 49.32를 나타내고, 먼셀 명도 V값은 더욱 감소하고 채도 C값은 증가하여 발색 정도가 상당히 진척된 것으로 나타남을 알 수 있다. 여기에서 미염색 면직물에 대한 ΔE^*ab 값이나 L^* 값만을 고려해 보면 S1은 H시료의 열 발색 20분 발색에 상당하고, S2, S3는 70분 발색을 넘어 선 것으로 나타났다. 이것은 이 실험의 범위에서는 알칼리 발색만으로 열 발색 이상의 색상 변화를 유도할 수 있다는 것을 의미한다.

약알칼리인 S4~S6시료는 알칼리 농도가 증가할수록 열 발색 시료에 비해 L^* 값이 감소하여 각각 65.46, 59.36, 54.13을 나타내고, ΔE^*ab 값이나 L^* 값만으로 비교할 때 S4는 H시료의 10분, S5는 30분, S6은 70분 발색에 상당한 것으로 나타나고 있다.

또 다른 약알칼리인 S7~S9시료는 마찬가지로 알칼리 농도가 증가할수록 열 발색 시료에 비해 L^* 값이 감소하여 각각 67.33, 60.46, 54.71을 나타내고, ΔE^*ab 값이나 L^* 값만을 기준으로 볼 때 S7은 H시료의 10분, S8은 30분, S9는 70분 발색에 상당한 것으로 나타나고 있다. 따라서 염기성이 비교적 큰 알칼리 발색에서는 S2, S3, S6, S9는 알칼리 발색만으로 H시료 70분의 발색에 상당하고 황색기미가 있는 어두운색으로 발색되는 것으로 나타났다. 이는 알칼리 발색이 열 발색을 대체할 수 있으며, 알칼리의 농도를 적절한 수준으로 조절하면 일반 염료처럼 발색과정을 거치지 않고 염색 후 바로 사용하는 수단이 될 수 있다. 즉 감물의 일반 염료화 가능성을 열어 보이는 의미 있는 결과로 해석된다.

2) 염기성이 상대적으로 작은 시료(S10~S15)의 알칼리 발색

시료(S10~S15)는 모두 L^* 값과 ΔE^*ab 값이 H시료의 5분미만의 발색 수준으로 나타났고, a^* , b^* 값이 상대적으로 가장 작아 약간 어두운 색을 나타내고 있다. 또 알칼리 농도의 증가에도 변화 값이 적음이 Fig. 3-1에 잘

나타나 있다. 이는 염기성이 약하여 알칼리 발색에는 큰 영향을 미치지 못하기 때문으로 보인다. 감물에 알칼리를 혼합하였을 때의 pH 범위가 4.74~5.59를 나타내었는데, 이 시료의 농도 범위에서는 발색에 충분한 영향을 못미친 것으로 생각된다.

3.3.2 열 발색(H)시료와 알칼리 발색 후의 열 발색 비교

감물 염색물은 염색 후 산화 발색으로 계속 발색이 진행되기 때문에 제품을 만들어 유통되었을 때도 발색되어 점점 짙은 색으로 변색되기 때문에 제품관리상의 어려움이 많다. 이 또한 현재의 소비자들은 감물 염색의 특성으로 인식하고 수용하는 단계에 있으므로 장점으로 파악할 수도 있으나 이를 극복하기 위한 연구가 필요하다.

일반적으로 감물의 염색물은 발색 시 L^* 값이 감소하여 가고 ΔE^*ab 와 채도 C값이 공통으로 가장 큰 값이 되었을 때의 시점에서 발색의 최고점이 된다. 이어 퇴색 시에는 반대로 L^* 값이 증가하고 ΔE^*ab 와 채도 C값이 공통으로 감소하는 과정을 거치면서 탈색된다. 이는 결국 감물 염색 제품의 사용 중의 변색 문제와 관련이 있다. 따라서 알칼리 발색시료로 열 발색을 진행하여 열 발색 H시료와 비교함으로써 알칼리 발색의 특성을 좀 더 명확하게 하고자 하였고, 표면색 변화와 색차를 조사한 결과를 Table 3-5에 나타내었다.

Table 3-5. Effect of heating color developing(at 140°C) on L*a*b*, H V/C color system and ΔE^*ab of cotton fabrics dyed with persimmon extract(H) and with the mixing solution of persimmon extract and alkali(S1~S15) according to heating time(min.)

Sample	Time (Min)	L*	a*	b*	H	V/C	1) ΔE^*ab	2) ΔE^*ab
H (Without alkali)	0	75.43	3.17	8.65	8.2YR	7.43/1.47	-	12.80
	5	69.85	6.92	11.19	5.2YR	6.87/2.33	7.19	19.64
	10	65.62	8.82	11.76	3.7YR	6.45/2.73	11.74	23.93
	20	62.14	9.68	11.36	2.7YR	6.10/2.81	15.04	26.93
	30	59.74	10.29	11.58	2.4YR	5.86/2.93	17.48	29.28
	40	57.26	10.71	11.02	1.8YR	5.61/2.96	19.81	31.37
	50	55.55	11.22	11.46	1.8YR	5.44/3.08	21.63	33.20
	60	53.89	11.45	11.38	1.6YR	5.28/3.11	23.24	34.72
S1 (NaOH) (1g)	0	62.52	4.33	15.37	9.9YR	6.13/2.44	-	27.11
	5	55.42	4.72	12.76	8.9YR	5.42/2.16	7.57	32.17
	10	52.67	5.32	12.46	8.3YR	5.15/2.21	10.32	34.68
	20	50.62	5.86	12.03	7.6YR	4.95/2.22	12.45	36.53
	30	49.02	6.28	11.83	7.1YR	4.79/2.22	14.09	38.04
	40	47.86	6.92	12.19	6.6YR	4.68/2.33	15.22	39.35
	50	47.05	7.42	12.48	6.3YR	4.61/2.41	16.04	40.28
	60	46.08	7.75	12.54	6.0YR	4.52/2.45	17.03	41.27
S2 (NaOH) (2g)	0	50.85	7.90	19.25	8.7YR	4.99/3.32	-	39.57
	5	48.56	7.48	17.87	8.7YR	4.77/3.06	2.71	40.86
	10	47.43	7.58	17.51	8.6YR	4.65/3.01	3.85	41.74
	20	46.52	7.82	17.31	8.4YR	4.57/3.00	4.75	42.52
	30	45.94	8.14	17.24	8.1YR	4.51/3.02	5.31	43.08
	40	45.52	8.47	17.31	7.9YR	4.47/3.06	5.70	43.55
	50	45.29	8.74	17.33	7.7YR	4.45/3.09	5.94	43.81
	60	44.98	9.02	17.47	7.5YR	4.42/3.14	6.24	44.20
S3 (NaOH) (3g)	0	49.32	8.77	19.99	8.4YR	4.86/3.49	-	41.41
	5	47.54	8.26	19.66	8.8YR	4.67/3.35	1.88	42.69
	10	47.07	8.33	19.78	8.8YR	4.63/3.37	2.30	43.17
	20	46.19	8.46	19.65	8.7YR	4.54/3.35	3.16	43.91
	30	45.76	8.63	19.69	8.6YR	4.50/3.37	3.58	44.34
	40	45.35	8.87	19.89	8.6YR	4.46/3.41	3.97	44.83
	50	45.30	9.06	19.96	8.4YR	4.46/3.44	4.03	44.94
	60	44.99	9.15	20.03	8.3YR	4.43/3.45	4.35	45.26
70	44.70	9.12	19.82	8.3YR	4.40/3.42	4.64	45.42	

1) ΔE^*ab : on the base of dyed fabric

2) ΔE^*ab : on the base of undyed fabric

Table 3-5. Continued

Sample	Time (Min)	L*	a*	b*	H	V/C	1) ΔE^*_{ab}	2) ΔE^*_{ab}
S4 (Na ₂ CO ₃) (1g)	0	65.46	4.33	13.58	9.1YR	6.43/2.21	-	23.73
	5	54.49	5.54	9.60	5.6YR	5.32/1.93	11.73	32.12
	10	51.38	6.12	9.00	4.5YR	5.01/1.95	14.91	35.01
	20	48.07	6.67	8.79	3.9YR	4.70/1.96	18.19	38.23
	30	46.36	7.19	8.93	3.6YR	4.53/2.03	19.86	40.00
	40	44.88	7.59	9.05	3.4YR	4.39/2.07	21.32	41.52
	50	43.97	8.03	9.28	3.2YR	4.30/2.15	22.23	42.52
	60	42.78	8.33	9.53	3.2YR	4.19/2.19	23.38	43.77
S5 (Na ₂ CO ₃) (2g)	0	59.36	5.76	17.30	9.4YR	5.83/2.85	-	31.01
	5	55.09	6.15	16.01	8.8YR	5.40/2.73	4.48	34.06
	10	52.27	6.58	15.45	8.4YR	5.12/2.71	7.37	36.39
	20	51.58	6.96	15.36	8.1YR	5.05/2.75	8.11	37.04
	30	50.34	7.46	15.30	7.7YR	4.93/2.80	9.39	38.23
	40	48.85	7.94	15.28	7.3YR	4.79/2.83	10.92	39.66
	50	48.86	8.37	15.63	7.1YR	4.79/2.93	10.95	39.87
	60	47.27	8.73	15.51	6.8YR	4.64/2.93	12.58	41.34
S6 (Na ₂ CO ₃) (3g)	0	54.13	7.74	19.28	8.7YR	5.32/3.32	-	36.77
	5	50.77	7.54	17.97	8.6YR	4.98/3.12	3.61	38.97
	10	50.08	7.72	17.82	8.4YR	4.91/3.12	4.31	39.55
	20	48.96	7.88	17.40	8.2YR	4.81/3.07	5.50	40.39
	30	48.44	8.27	17.57	8.0YR	4.76/3.13	5.96	41.00
	40	47.99	8.59	17.72	7.8YR	4.71/3.18	6.39	41.53
	50	47.82	8.86	17.79	7.7YR	4.70/3.21	6.58	41.76
	60	47.07	9.15	17.92	7.5YR	4.63/3.25	7.33	42.54
70	46.84	9.19	17.70	7.4YR	4.60/3.23	7.60	42.67	

Table 3-5. Continued

Sample	Time (Min)	L*	a*	b*	H	V/C	1) ΔE^*_{ab}	2) ΔE^*_{ab}
S7 (K ₂ CO ₃) (1g)	0	67.33	4.86	13.49	8.5YR	6.62/2.27	-	22.29
	5	55.05	7.01	9.92	4.0YR	5.38/2.20	12.97	31.98
	10	51.36	7.59	9.43	3.1YR	5.02/2.25	16.70	35.43
	20	47.74	8.37	9.41	2.6YR	4.67/2.31	20.32	39.02
	30	45.77	8.69	9.43	2.5YR	4.48/2.32	22.27	40.97
	40	43.64	9.06	9.52	2.4YR	4.27/2.35	24.38	43.10
	50	42.84	9.47	9.78	2.3YR	4.20/2.42	25.19	44.00
	60	41.86	9.72	9.98	2.4YR	4.11/2.45	26.17	45.03
S8 (K ₂ CO ₃) (2g)	0	60.46	5.28	16.50	9.4YR	5.93/2.69	-	29.58
	5	54.54	6.03	14.41	8.3YR	5.34/2.53	6.32	33.83
	10	53.33	6.39	13.90	7.9YR	5.22/2.51	7.67	34.78
	20	49.71	7.40	13.99	7.1YR	4.87/2.63	11.24	38.30
	30	48.69	7.86	14.01	6.7YR	4.77/2.68	12.30	39.34
	40	47.43	8.30	14.26	6.4YR	4.65/2.74	13.56	40.67
	50	47.31	8.62	14.47	6.2YR	4.64/2.81	13.72	40.92
	60	46.39	8.98	14.52	6.0YR	4.55/2.84	14.68	41.86
S9 (K ₂ CO ₃) (3g)	0	54.71	7.44	19.53	8.9YR	5.37/3.31	-	36.36
	5	49.87	8.15	18.71	8.4YR	4.90/3.27	4.96	40.21
	10	48.30	8.58	18.23	8.0YR	4.74/3.24	6.64	41.46
	20	47.00	9.13	18.21	7.6YR	4.62/3.28	8.00	42.72
	30	46.29	9.62	18.25	7.2YR	4.55/3.34	8.79	43.47
	40	45.31	9.99	18.19	7.0YR	4.46/3.36	9.83	44.40
	50	44.69	10.33	18.29	6.8YR	4.40/3.40	10.50	45.07
	60	44.84	10.46	18.35	6.7YR	4.41/3.43	10.39	44.99
70	43.73	10.64	18.22	6.5YR	4.31/3.42	11.51	45.97	

Table 3-5. Continued

Sample	Time (Min)	L*	a*	b*	H	V/C	1) ΔE^*_{ab}	2) ΔE^*_{ab}
S10 CH ₃ COONa (1g)	0	72.83	4.04	8.99	7.3YR	7.16/1.63	-	15.21
	5	63.31	7.72	9.21	2.8YR	6.21/2.27	10.21	24.44
	10	59.40	8.70	9.27	2.0YR	5.82/2.44	14.22	28.25
	20	54.38	9.71	9.12	1.1YR	5.32/2.62	19.30	33.08
	30	51.89	10.30	9.47	1.0YR	5.07/2.75	21.86	35.64
	40	48.36	10.95	9.33	0.5YR	4.73/2.80	25.43	39.06
	50	47.21	11.25	9.76	0.7YR	4.62/2.84	26.63	40.32
	60	45.29	11.54	9.68	0.6YR	4.44/2.84	28.55	42.17
S11 CH ₃ COONa (2g)	0	71.95	4.06	9.32	7.4YR	7.07/1.67	-	16.10
	5	59.50	7.44	8.28	2.2YR	5.82/2.13	12.94	27.50
	10	54.46	8.25	7.99	1.3YR	5.32/2.27	18.03	32.32
	20	49.38	9.15	7.97	0.6YR	4.82/2.39	23.18	37.34
	30	46.87	9.75	8.32	0.6YR	4.58/2.46	25.74	39.94
	40	43.92	9.88	8.13	0.6YR	4.30/2.40	28.65	42.74
	50	42.47	10.28	8.46	0.7YR	4.16/2.45	30.14	44.28
	60	40.94	10.39	8.57	0.8YR	4.01/2.44	31.66	45.79
S12 CH ₃ COONa (3g)	0	70.82	3.87	9.57	7.8YR	6.96/1.67	-	17.10
	5	56.40	7.09	7.41	1.7YR	5.51/2.00	14.93	30.07
	10	51.41	7.80	6.99	0.7YR	5.02/2.12	19.97	34.90
	20	46.25	8.58	7.04	0.3YR	4.52/2.15	25.14	40.03
	30	43.37	9.05	7.33	0.5YR	4.24/2.18	28.02	42.95
	40	41.04	9.21	7.47	0.7YR	4.02/2.16	30.33	45.26
	50	39.28	9.40	7.72	0.8YR	3.85/2.18	32.07	47.03
	60	37.90	9.48	7.88	1.0YR	3.72/2.19	33.44	48.41
70	36.72	9.33	7.87	1.2YR	3.61/2.15	34.58	49.52	

Table 3-5. Continued

Sample	Time (Min)	L*	a*	b*	H	V/C	1) ΔE^*ab	2) ΔE^*ab
S13 CH ₃ COONH ₄ (1g)	0	73.80	4.22	9.14	7.0YR	7.26/1.69	-	14.60
	5	67.33	8.14	11.24	4.0YR	6.62/2.55	7.85	22.07
	10	64.51	9.37	11.61	3.2YR	6.34/2.79	10.91	24.97
	20	61.30	10.46	11.77	2.4YR	6.01/2.98	14.22	28.09
	30	58.79	11.15	11.93	2.1YR	5.77/3.11	16.77	30.53
	40	56.24	11.90	12.08	1.7YR	5.51/3.25	19.39	33.04
	50	55.42	12.02	12.28	1.8YR	5.43/3.28	20.21	33.87
	60	53.98	12.31	12.29	1.6YR	5.29/3.33	21.64	35.23
S14 CH ₃ COONH ₄ (2g)	70	52.06	12.60	12.14	1.4YR	5.10/3.37	23.49	36.97
	0	72.27	4.57	9.00	6.4YR	7.11/1.72	-	15.81
	5	66.11	8.01	11.05	4.0YR	6.49/2.49	7.35	22.91
	10	63.05	9.15	11.26	3.2YR	6.19/2.70	10.54	25.94
	20	59.49	10.17	11.29	2.4YR	5.83/2.87	14.14	29.34
	30	57.36	10.60	11.39	2.2YR	5.62/2.96	16.26	31.37
	40	54.94	11.54	11.89	1.9YR	5.39/3.16	18.90	33.98
	50	54.36	11.65	12.25	2.1YR	5.33/3.21	19.53	34.65
S15 CH ₃ COONH ₄ (3g)	60	52.75	11.82	11.93	1.8YR	5.17/3.20	21.03	36.03
	70	51.32	12.10	11.90	1.6YR	5.03/3.25	22.45	37.39
	0	72.08	4.51	9.29	6.8YR	7.09/1.74	-	16.10
	5	65.35	8.24	11.05	3.8YR	6.42/2.53	7.89	23.62
	10	62.63	9.35	11.37	3.1YR	6.15/2.74	10.82	26.41
	20	59.53	10.35	11.54	2.4YR	5.84/2.93	14.02	29.46
	30	56.84	10.95	11.63	2.1YR	5.57/3.04	16.71	32.03
	40	54.95	11.59	11.88	1.8YR	5.39/3.17	18.72	33.99
S15 CH ₃ COONH ₄ (3g)	50	54.26	11.66	12.11	2.0YR	5.32/3.20	19.41	34.70
	60	52.73	11.95	11.93	1.7YR	5.17/3.23	20.90	36.09
	70	51.19	12.13	11.85	1.5YR	5.01/3.25	22.38	37.50

Table 3-5에서 발색이 진행됨에 따른 H시료의 표면색 변화는 전반적으로 L*값의 감소, a*, b*값의 증가와 명색 V값의 감소, 채도 C의 증가를 가져오는 감물 발색의 일반적 경향을 보이는 반면에, 알칼리 발색 시료의 열 발색에 있어서는 일반적 경향과는 그 양상이 약간 다르게 나타나고 있다. (S1~S9)와 (S10~S15) 두 그룹으로 나누어 볼 수 있고. 이들 표면색 변화 추이를 요약하여 Table 3-6에 나타내었다.

Table 3-6. Change values of ΔL^* , Δa^* , Δb^* , ΔE^*ab , ΔV , ΔC after color developing by heating color developing method for 70min. at 140°C

Sample	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	1) ΔE^*ab	ΔV	ΔC
H	↓ 23.12	↑ 9.58	↑ 3.44	25.26	↓ 2.3	↑ 1.92
S1	↓ 17.16	↑ 3.47	↓ 3.11	17.88	↓ 1.69	↓ 0.03
S2	↓ 6.36	↑ 1.20	↓ 1.95	6.76	↓ 0.61	↓ 0.20
S3	↓ 4.62	↑ 0.35	↓ 0.17	4.64	↓ 0.46	↓ 0.07
S4	↓ 23.79	↑ 3.95	↓ 4.25	24.49	↓ 2.35	↓ 0.06
S5	↓ 12.90	↑ 3.10	↓ 1.94	13.41	↓ 1.27	↑ 0.06
S6	↓ 7.29	↑ 1.45	↓ 1.58	7.60	↓ 0.72	↓ 0.09
S7	↓ 26.76	↑ 4.87	↓ 3.61	27.44	↓ 2.64	↓ 0.15
S8	↓ 15.80	↑ 3.89	↓ 2.02	16.40	↓ 1.54	↑ 0.14
S9	↓ 10.98	↑ 3.20	↓ 1.31	11.51	↓ 1.06	↑ 0.11
S10	↓ 29.10	↑ 7.49	↑ 0.54	30.05	↓ 2.87	↑ 1.16
S11	↓ 32.42	↑ 6.22	↓ 0.88	33.02	↓ 3.19	↑ 0.72
S12	↓ 34.10	↑ 5.46	↓ 1.70	34.58	↓ 3.35	↑ 0.48
S13	↓ 21.74	↑ 8.38	↑ 3.00	23.49	↓ 2.16	↑ 1.68
S14	↓ 20.95	↑ 7.53	↑ 2.90	22.45	↓ 2.08	↑ 1.53
S15	↓ 20.89	↑ 7.62	↑ 2.56	22.38	↓ 2.08	↑ 1.51

↓: decreased according to color developing process duration

↑: increased according to color developing process duration

Table 3-6에서 나타낸 수치의 값이 작을수록 표면색 변화가 적다는 것을 의미한다. 전반적으로 살펴보면, L*값은 모두 감소하나 그 감소폭에 있어서 (S1~S9)의 감소폭이 작고, (S10~S15)의 감소폭은 상대적으로 약간 크게 변화 되었다. 또 (S1~S9)의 경우, 동일 알칼리에서는 농도가 큰 시료가 변화폭이 작다. (S10~S12)는 농도가 클수록 변화폭이 크며, (S13~S15)는 별 차이가 없다.

a*값은 모두 증가하지만 증가 폭이 (S1~S9)는 작고, (S10~S15)는 상대적으로 약간 크게 변화 되었다. 또 (S1~S9)의 경우, 동일 알칼리에서는 농도가 큰 시료가 변화폭이 작다.

b*값은 (S1~S9)는 감소하는데 동일 알칼리에서는 농도가 큰 시료의 감소폭이 작다. (S10~S13)는 미세한 증감으로, (S14~S15)는 증가한다. V값은 모두 감소하나 (S1~S9)의 감소폭이 작고, (S10~S15)의 감소폭은 크다. C는 변동이 작지만 (S1~S9)에서 감소를, (S10~S15)는 증가를 보이고 있다. 이로 인하여 Table 3-5에서 보이는 바와 같이 먼셀 색상은 적색이 증가하는 방향으로 발색되어 (S1~S9)는 적색 증가폭이 적고, (S10~S15)는 크다. 또 (S1~S9)에서는 동일 알칼리의 농도가 낮을수록 적색 증가폭이 크게 나타났다. 결국 염기성이 큰 시료의 높은 농도 시료는 황색기미가 많은 YR계로, 낮은 농도와 (S10~S15)는 적색기미가 많은 YR계의 색상으로 발색됨을 알 수 있다.

이러한 변화들이 종합된 색차의 변화를 보면, (S1~S9)에서 동일 알칼리에서는 알칼리 농도가 높은 시료가 색차의 변화가 적다는 것을 알 수 있다. 그런데 시료 그룹 내의 저 농도인 S1, S4, S7의 색차변화는 각각 17.88, 24.49, 27.44를 나타내 알칼리 발색 후의 열 발색에서도 많은 변화를 가짐을 볼 수 있다. 또 (S10~S15)에서 (S10~S12)는 H시료의 발색 변화 (25.26)를 넘어서는 30.05~34.58을 나타내 알칼리 발색 후에도 열 발색에서 변화 폭이 크게 나타났고, (S13~S15)는 알칼리 농도의 차이에도 불구하고 22.38~23.49를 나타내 농도 차이에 따른 변화가 거의 나타나지 않았다.

발색이 진행됨에 따른 a*, b*값의 변화를 Fig. 3-2에, 또한 V, C값의 변화를 Fig. 3-3에 도시 시각화 하였다.

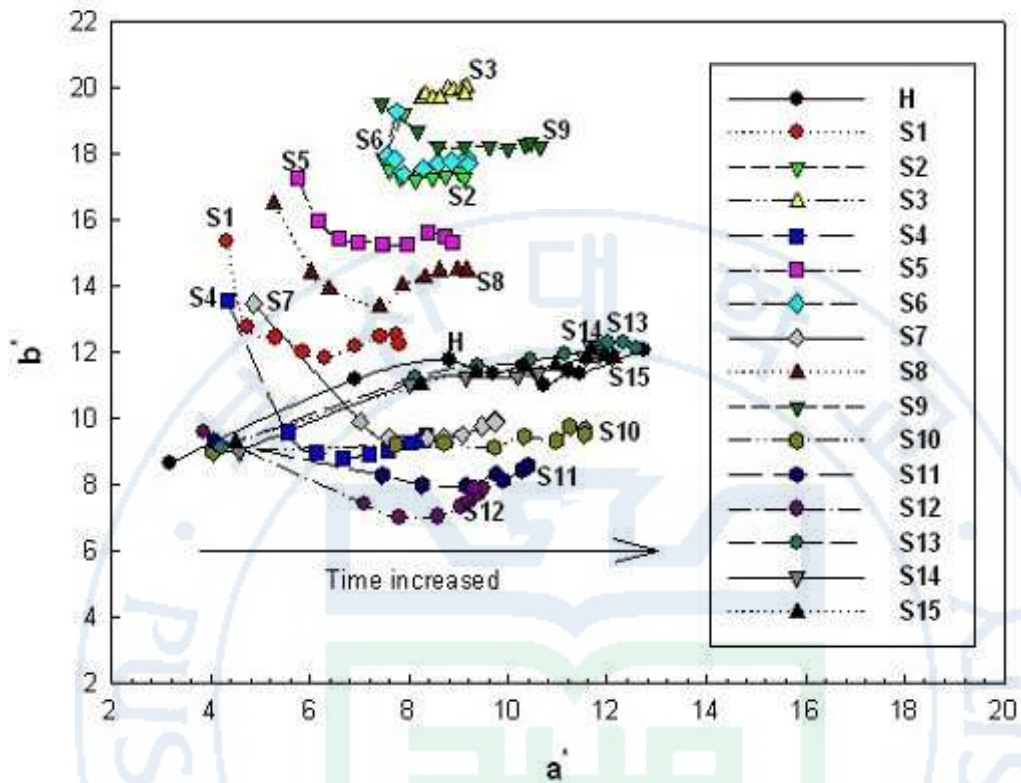


Fig. 3-2. Color plot of cotton fabrics dyed with persimmon extract(H) and with mixing solution of persimmon extract and alkali according to time(for 70min.) by heating color developing method at 140°C.

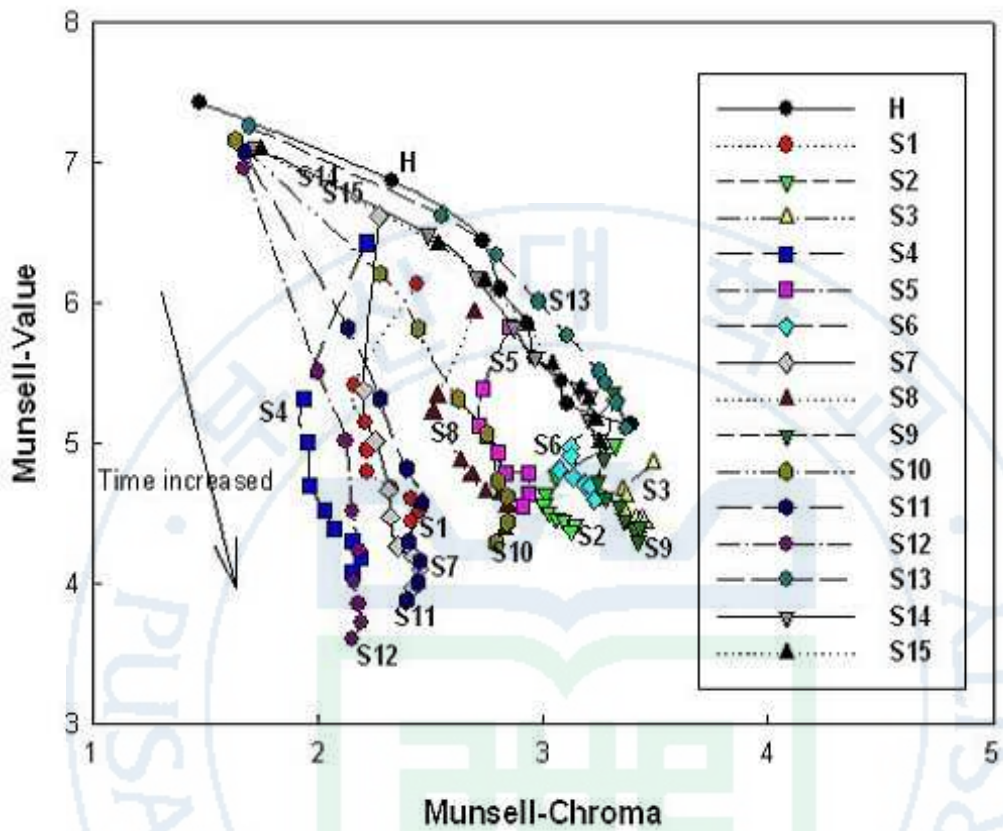


Fig. 3-3. Change of plotted in the Munsell V-C chart of cotton fabrics dyed with persimmon extract(H) and with mixing solution of persimmon extract and alkali according to time(for 70min.) by heating color developing method at 140°C.

1) 염기성이 상대적으로 큰 알칼리 발색(S1~S9) 후의 열 발색

Fig. 3-2에서 알칼리 발색으로 H시료에 비해 b^* 값이 큰 (S1~S9)는 열 발색이 진행됨에 따라 b^* 값이 감소하면서 a^* 값이 증가하고 있다. 동일 알칼리(S1~S3), (S4~S6), (S7~S9)그룹 내에서는 알칼리 농도가 높은 시료가 a^* , b^* 값의 변화 폭이 좁게 나타났다. 따라서 그룹 내의 낮은 알칼리 농도 시료인 S1, S4, S7은 변화폭이 넓게 나타나 발색이 상대적으로 많이 일어남을 보여 준다. 특히 강알칼리 시료 S2, S3과 약알칼리이지만 농도가 높은 S6은 변화의 폭이 매우 좁아 색 변화가 잘 일어나지 않음을 나타낸다. S9도 색변화의 폭이 앞 시료보다는 넓지만 변화가 적은 편에 속한다.

Fig. 3-3에서 V, C값의 변화를 보면, 열 발색이 진행됨에 따라 H시료가 V값 감소, C값 증가의 방향으로 크게 변화하는데 비해 이 그룹 시료는 V값은 H시료보다 적게 감소하면서 C값이 매우 적은 증감으로 인하여 표면 색의 변화는 주로 V값의 변화에 기인한다. 앞서서와 마찬가지로 경향으로 그룹 내의 낮은 알칼리 농도 시료인 S1, S4, S7은 변화폭이 넓게 발색하고 있고, 강알칼리인 S2와 높은 농도인 S3, S6, S9는 좁은 범위에서 발색하고 있어 결국 색 변화가 적다는 것을 의미한다.

한편, 알칼리 종류와 농도에 따른 열 발색의 추이를 구체화하기 위해 H시료와 비교하는데 있어서 열 발색 진행에 따른 $1) \Delta E^*_{ab}$ (염색된 직물에 대한 색차)의 변화를 Fig. 3-4에 나타내었다.

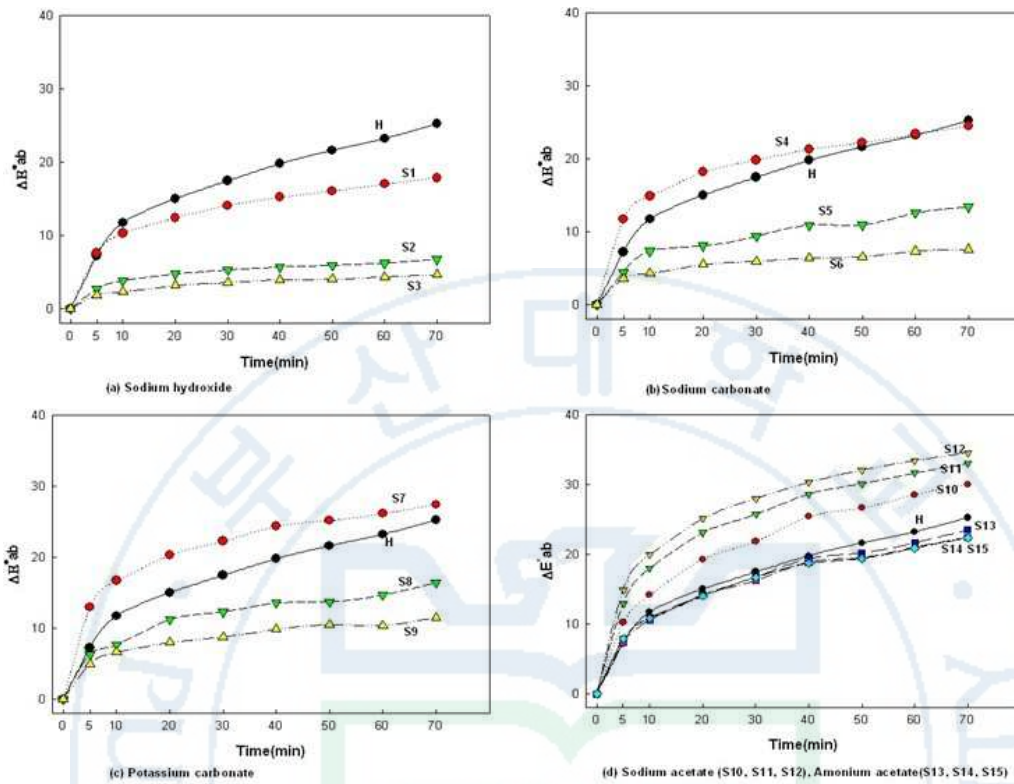


Fig. 3-4. Effect of alkali mixing on ΔE^*_{ab} of cotton fabrics dyed with persimmon extract according to time by heating color developing method at 140°C.

이것은 염색직물에 대한 색차의 변화를 나타낸 것이기 때문에 이 변화는 열 발색 효과의 크기를 나타내고 열 발색의 효과가 작다는 것은 알칼리 발색 후 변색이 적다는 것이며, 이 값이 크다는 것은 변색이 많이 된다는 뜻이다. 따라서 이 색차 값이 H시료보다 클수록 알칼리의 작용이 발색을 촉진했다는 뜻에서 발색촉진제 의미를 가진다. 또 색차 값이 H시료보다 작을수록 변색(발색)이 적게 되는 것이어서 알칼리 발색만으로 발색이 완료된다는 의미에서 알칼리 발색제라 말할 수 있다. 알칼리 발색의 관점에서 본다면 두 가지 의미를 갖는 적절한 알칼리의 농도를 찾는다면, 한 가지는 추후 발색으로 인한 변색이 적게 일어나기 때문에 바로 제품에 투입할 수 있는 알칼리 발색제의 본래 의미를 가지고, 다른 하나는 추후 발색을 촉진하여 동일 농도에 이르는데 시간이 적게 걸리게 되고 또한 농색을 얻을 수 있기 때문에 감물의 발색 촉진제의 의미를 가지는 두 가지 측면으로 볼 수 있다. 물론 알칼리 발색 자체가 즉시 발색을 하기 때문에 발색을 촉진하는 의미를 내포하고 있지만 여기에서는 더욱 적극적인 의미에서이다.

Fig. 3-4의 (a)의 경우, 이 그룹에서 알칼리 농도가 낮은 S1은 열 발색이 진행됨에 따라 계속 조금씩 발색이 더하여지고 있고 열 발색의 정도가 H시료에 가까운 값을 가지므로 발색을 촉진하는 효과를 나타내고 있다. 그런데 S2, S3은 변화가 적으면서 작은 값을 가져 변색이 적은 것을 알 수 있다. 따라서 알칼리 발색만으로 모든 발색이 거의 끝나게 되는 알칼리 발색제의 의미에 가깝게 간다고 할 수 있다.

(b)의 경우, 그룹에서 알칼리 농도가 낮은 S4는 발색 초기에 H시료를 능가하는 발색을 보이고 있고, 발색 종결 시 H시료와 거의 같은 값을 가지므로 알칼리 발색 후 열 발색에서의 색차가 H시료만큼 생긴 것을 나타내고 있다. 따라서 발색 촉진제의 의미가 있다. S6은 앞의 S2만큼 발색이 적게 나타나 알칼리 발색제의 의미가 있다.

(c)의 경우, 이 그룹에서 알칼리 농도가 낮은 S7은 H시료를 능가하는 색차를 보이고 있어 발색 촉진의 의미를 가지고, 농도가 높은 S9는 앞의 S2, S3, S6보다 약간 크게 나타났다.

위의 결과들을 보면 이 실험의 조건에서 각 그룹의 알칼리 농도 1g의 낮

은 농도 시료는 높은 농도의 시료에 비해 열 발색에 의한 색차변화가 크게 나타나 발색 촉진의 역할을 하고 농도가 높아질수록 변색에 의한 색차가 적게 나타나 발색제 역할을 하는 것으로 나타났다. 이는 알칼리의 작용(종류 및 농도)이 감물의 산화 작용을 충분히 진행시켰을 때와 그렇지 못할 때의 차이에서 오는 결과라고 생각된다.

2) 염기성이 상대적으로 작은 알칼리 발색(S10~S15) 후의 열 발색

Fig. 3-2에서 (S10~S12)는 열 발색이 진행되는 동안 H시료의 아래 부분에 위치하면서 변화하고 있어서 H시료에 비하여 b^* 값이 작은 상태에서 a^* 값의 증가를 보이고 있는데 Fig. 3-3에서 V 값이 H시료보다 더 낮아 어두운 적색기미를 가진 색으로 발색되고 있어 Table 3-5에 표시된 바와 같이 70분 발색에서 0.6~1.2YR로 전체 시료 중에서 가장 적색기미를 갖는 특색이 있다. Table 3-6에서 알 수 있는 바와 같이 알칼리 농도가 큰 시료일수록 L^* 값 감소폭이 증가하고 a^* 값 증가 폭이 작아지며 b^* 값의 변화가 미미한데 색차가 크게 나타난 것은 L^* 값의 감소가 주 역할을 한 셈이어서 어둡고 짙은 색으로 발색되는 결과를 보이고 있다.

(S13~S15)는 열 발색이 진행되는 동안 Fig. 3-2, Fig. 3-3, Table 3-5에서 나타난 것처럼 H시료와 거의 유사한 발색 경로를 가지고 알칼리 농도의 증가에도 별다른 경로가 나타나지 않아 알칼리 발색으로 얻는 효과는 없는 것으로 생각된다.

Fig. 3-4의 (d)에 도시한 것에서 (S10~S12)는 모두 H시료보다 열 발색으로 인한 큰 색차 값을 가지고 있고, 알칼리 농도가 클수록 발색의 효과가 큰 것으로 나타나 있다. 초기 알칼리 발색시의 색차가 H시료에 비해 약간 높은 값을 가졌는데 연이은 열 발색에 의한 색차가 H시료보다 훨씬 높은 값을 가지고 있으므로 이 결과는 발색 촉진의 의미가 가장 크게 나타난 그룹이다. 반면에 (S13~S15)는 색차 값이 H시료에 근접되어 발색 유도가 되었지만 초기 알칼리 발색 시의 색차가 H시료에 비해 약간 높은 값을 가지는데 불과하였으므로 최종 색차는 H시료와 색상이나 색 농도나 모두

유사한 값을 가지고 있기 때문에 알칼리 발색제의 효과나 촉진제의 역할이 없는 것으로 판단된다.

3.3.3 알칼리 종류와 농도가 알칼리 발색과 열 발색에 미치는 효과

알칼리 종류와 농도에 따른 열 발색 효과를 색차 측면에서 구체화하기 위해 H시료와 비교하는데 있어서 알칼리 발색과 열 발색에 따른 표면색 효과인 색차, 즉 $2) \Delta E^*_{ab}$ (염색하기 전의 백색 직물에 대한 색차)의 변화를 Fig. 3-5에 도시하였으며, 열 발색 전(알칼리 발색), 후의 색차 차이가 열 발색 효과이다. 즉 두 가지 효과의 성격에 따라 최종적으로는 두 색차의 차이가 작으면 알칼리 발색 후 변색이 적다는 뜻이므로 알칼리 발색만으로도 공정을 끝낼 수 있는 알칼리 발색제로서의 성격을 가진다. 반면에 색차의 차이가 크면 클수록 알칼리 발색 후 발색이 크게 일어난다는 의미이므로 알칼리 발색 촉진제 효과로 나누어 볼 수 있다.

전반적으로 알칼리 발색에 있어서는 모든 알칼리 시료는 알칼리의 영향으로 H시료보다 높은 값을 가지고 있다. 염기성이 비교적 큰 시료인 S1~S9에서 큰 값을 가지고 있고 같은 종류의 알칼리에서는 농도가 클수록 큰 값을 지니는 반면에 염기성이 비교적 약한 시료인 S10~S15는 농도의 증가에도 작은 값을 가지고 있어서 알칼리 발색제의 효과는 없는 것으로 생각된다.

한편, 알칼리 발색 색차 값이 H시료의 최종 발색 값 이상이고 변색이 적게 일어나 색차차이 값이 작은 S2, S3, S6, S9는 알칼리 발색제의 역할을 할 수 있을 것으로 생각된다. 이들은 각 그룹 중의 알칼리 농도가 높은 시료들이다. 특히 알칼리 발색 효과가 큰 S2, S3에 주목해 보면 강알칼리이기 때문에 알칼리 발색 완성도가 가장 높은 것으로 생각된다. 이에 착안해 보면 발색 공정을 거치지 않는 일반 염료처럼 감물염색에 있어서도 발색공정 없이 염색공정으로 완료되는 감물의 일반 염료화의 조건을 암시하는 것으로 보여 진다.

다른 한편으로, 알칼리 발색 색차 값이 H시료의 초기발색 값 이상이고 변색이 크게 일어나 색차차이 값이 매우 커서 H시료의 최종 색차보다 훨씬

많이 발색된 S10, S11, S12는 알칼리 발색 촉진제라 할 수 있을 것으로 생각된다. 염기성이 큰 시료 중에서는 S1, S4, S7이 속한 그룹 내에서 농도가 가장 낮은 시료로서 촉진제의 범주에 넣을 수 있겠고, 중간 농도인 S5, S8은 앞에서 규정한 범위로 본다면 발색제와 촉진제의 중간쯤 되는 것으로 나타났다.

위의 결과에서 본다면 알칼리의 종류나 농도가 염기성이 큰 것은 발색제의 성격으로, 염기성이 약한 조건은 발색촉진제의 성격이 나타나는 것이라 생각된다. 이것은 알칼리의 산화발색 완성도와 관련된 것으로 보인다. 또 시료 중 알칼리 발색제의 역할에 따른 최종 발색 표면색은 H시료와 비교하여 YR계의 범주에서 황색 기미를 가진 어두운 짙은 색(황적색계)을 나타냈고, 발색 촉진제의 역할에 따른 발색 역시 YR계의 범주에서도 적색기미를 많이 가진 어두운 짙은 색(적황색계)을 나타내어 색상의 다양화라는 측면에서 선택의 폭을 넓게 하고 있다.

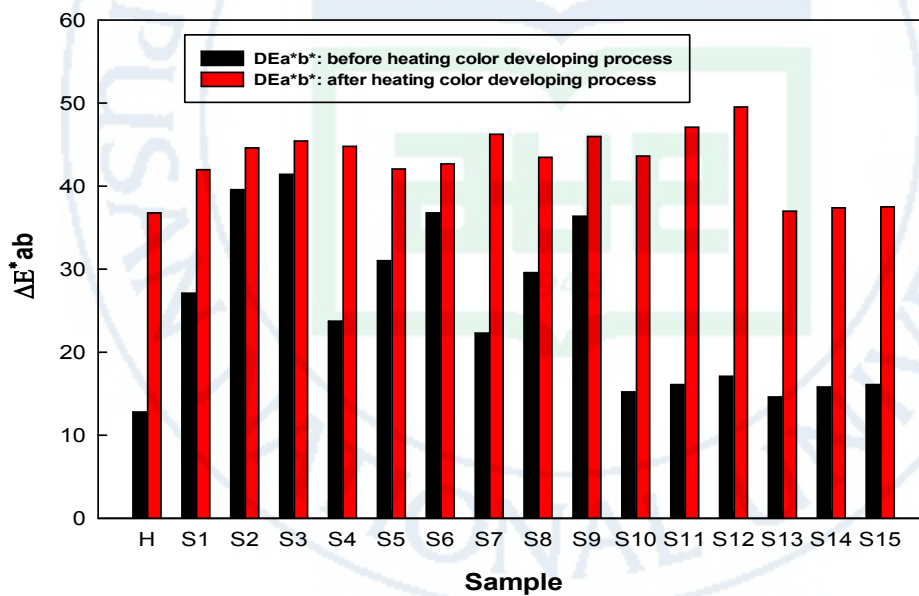


Fig. 3-5. Effect of alkali mixing on ΔE^*_{ab} of cotton fabrics dyed with persimmon extract before and after heating color developing for 70min. at 140°C.

3.3.4 발수성의 변화

감물 염색물은 건조하는 과정에서 염료분자가 중합으로 커지게 되어 피막을 형성하면서 고착되며 일광 등의 작용으로 산화 중합을 촉진하기 때문에 발색을 진행할수록 촉감이 뻣뻣하게 되는 현상은 감물 염색의 특징¹⁵⁾이다. 이 때 피막형성과 산화 중합이 일어나 물에 대한 용해도가 감소하기 때문에 발수성도 동시에 발생³⁾하는 것이 보통이다. 따라서 다른 염료와 복합염색을 할 때는 발색 진행을 너무 많이 하지 않아야 하는 이유이다.

한편, 발수성이 발생되지만 감물 염색 직물을 오븐 밸런스 법을 이용하여 흡습성의 지표로 수분율(moisture regain)을 측정한 결과, 감물 염색 후 흡습성이 증가되어 보습효과를 나타낸다는 보고도 있다¹⁶⁾. 여기에서 알칼리 발색 후 열 발색의 결과에서 발수도의 변화 경향을 검토하기 위해 일반적인 스프레이 법으로 평가한 결과 H시료와 염기성이 낮은(S10~S15)그룹이 발수도 50으로 나타났고 염기성이 상대적으로 높은(S1~S9)그룹은 0으로 나타났다. 세부조건은 다르지만, 본 실험에서 알칼리 영향이 적은 시료의 경우, 선행연구^{3),15)}에서 감물 1회 염색시의 발수도 50, 2~5회 염색시 70의 발수도 성적을 보인 것과 동일한 결과를 나타내었지만 알칼리발색의 영향이 큰 시료의 경우 0의 발수도로 나타나 시료간의 분별을 할 수 없었다. 이에 알칼리 발색의 특성을 좀 더 미세하게 검토하기 위해 발수성과 흡수성의 상관관계에 착안하여 흡수성 측정방법 중의 적하법에 준하여 0.1ml 미만의 물방울을 시료에 떨어뜨리고 시료 표면에 흡수되어 물의 반사가 적어질 때까지 시간을 체크하였다. Fig. 3-6에는 10분 후의 상태의 사진을 나타낸 것이다.

Fig. 3-6에서 S2, S3, S6은 완전히 흡수된 상태이고, S1, S5, S9는 적게 퍼진 상태를 보이고 있다. 그런데 세부적으로는 S2, S3, S6은 30초 이내, S5와 S9는 87초, S1, S8은 270초에서 물방울이 직물에 흡수되어 표면반사가 적어졌다. 그러나 흡수후의 퍼짐성에는 차이가 나타나고 있다. 또 H시료와 함께 S4, S7, S10~S15는 10분 후에도 그림에서처럼 물방울을 유지하고 있음을 알 수 있다.

이상의 결과에서 본다면, 대체적으로 앞에서 논의했던 알칼리 발색제 성격이 강한 시료는 발수성이 거의 없거나 떨어지고, 발색 촉진제 성격이 있는 시료는 H시료와 같이 발수성을 어느 정도 유지하는 것으로 판단된다. 감물 탄닌은 알칼리의 작용으로 분해하면 phloroglucin과 gallic acid를 생성한다¹⁷⁾는 것을 감안하면, 알칼리의 작용이 충분히 많이 된 시료는 탄닌 구조의 변동으로 축합 탄닌의 성질을 일부 잃어버렸기 때문으로 생각된다. 이로 인하여 열 발색의 영향을 적게 받았을 것으로 추측된다. 반면에 알칼리의 영향이 적었다고 보여 지는 시료는 발수성을 어느 정도 유지함을 알 수 있다. 결국 알칼리의 종류나 농도에서 알칼리의 영향을 받는 정도가 크면 발수성이 없어지고 감물 특성에서 일반 염료화 특성으로 변화되어 가는 것으로 보여 진다.

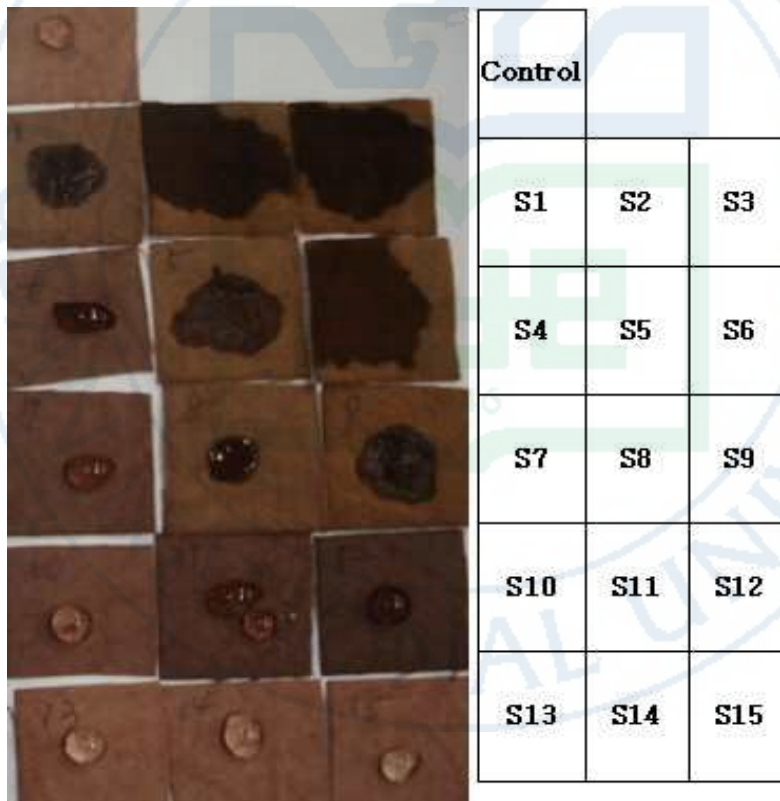


Fig. 3-6. Photograph of water marks after 10 min. water drop.

3.4 결론

본 연구에서는 수산화나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 초산나트륨, 초산암모늄의 5가지 알칼리를 선택하고 이를 각각 감물 100ml당 1, 2, 3g의 세 종류의 농도로 혼합한 염색욕에서 면직물을 염색하여 알칼리 발색을 시도한 후, 알칼리 발색의 특성을 파악하고 이를 더욱 명확하게 하고자 열 발색을 하였다. 이 과정에서 표면색의 변화를 중심으로 알칼리의 종류와 농도가 알칼리 발색과 열 발색에 미치는 영향을 감물염색 면직물의 열 발색 기준시료와 비교 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

알칼리 발색에서 색차와 ΔL^* 값의 변동을 기준으로 했을 때, 수산화나트륨 2g, 수산화나트륨 3g, 탄산나트륨 3g, 탄산칼륨 3g 혼합 시료는 알칼리 발색만으로 기준 열 발색 시료의 70분에 상당되는 발색을 나타내었고 초산나트륨, 초산암모늄 시료는 5분에 해당되는 발색을 보여 알칼리의 종류와 농도에 따라 발색의 정도가 다르게 나타났다.

알칼리 발색 후 열 발색시의 색차기준 측면에서, 수산화나트륨 2g, 수산화나트륨 3g, 탄산나트륨 3g, 탄산칼륨 3g 혼합 시료는 알칼리 발색만으로 기준 열 발색 시료의 색차 값보다 크게 나타나 이후 이루어지는 열 발색에서 색변화가 적게 나타난 것이므로 이들 알칼리 농도는 알칼리 발색제 성격으로 판단하였다. 또 초산나트륨 1g, 2g, 3g은 알칼리 발색으로 기준 열 발색 시료의 초기발색보다 약간 높은 발색을 보였으나 열 발색에서는 기준 발색 시료의 최종보다 훨씬 높은 열 발색이 유도되었기 때문에 초산나트륨은 발색 촉진제의 역할로 판단된다.

또 알칼리 발색제는 황색기가 많은 YR계의 황적색계로 발색되었으며 저농도일수록 적색이 많아지는 경향을 보였고, 발색 촉진제는 적색이 짙어지는 YR계의 적황색계로 발색되었다.

발수성은 수산화나트륨 2g, 수산화나트륨 3g, 탄산나트륨 3g 발색제 시료가 30초 이내에 물방울을 완전히 흡수하여 발수성이 매우 적었으며, 발색 촉진제는 기준시료와 마찬가지로 10분까지도 그대로 유지되었다. 염기성이 높은 시료는 발수성을 잃어버리고 염기성이 낮을수록 발수성은 유지되는 것

으로 판단된다.

이상의 결과에서 알칼리 발색제 성격은 즉시 발색이 되지만 이 후 변색이 적기 때문에 단시간에 기계에 의한 대량염색을 하기 위한 대체발색이 될 수 있는 가능성을 확인하였으며, 감물의 일반 염료화하는 방법으로 적용할 수 있는 결과라고 생각된다. 또 초산나트륨 발색촉진제의 적용은 어렵지만 적색이 짙은 색이 얻어지기 때문에 발색제의 적용과 함께 색상의 다양화라는 측면에서도 선택의 폭을 넓혀 주는 것이라 생각된다. 앞으로 세탁견뢰도 등의 견뢰도의 문제나 염착성 향상을 위한 반복염색의 효과 등의 문제에 대한 연구가 진행되어야 산업화에 있어서 실용적인 현장성을 더욱 가질 것으로 사료된다.



참 고 문 헌

1. 이해자, 한영숙. (2004). 패딩과 자외선조사법을 이용한 감즙 염색 특성(제2보)-감즙 염색 견직물의 염색성과 물성-. *한국의류학회지*, 28(7), 882-891.
2. 한영숙. (2005). 감즙과 감즙염색 면직물의 항균성. *대한가정학회지*, 43(3), 119-129.
3. 허만우, 배정숙, 안선영. (2008). 감즙에 의한 견직물의 염색성과 기능성. *한국의류산업학회지*, 10(6), 1036-1044.
4. 남윤자, 홍명화. (1986). 제주도 갈옷의 위생적 특성에 관한 연구. *경희대학교논문집*, 15, pp. 43-49.
5. 임용진. (2000). 천연염료의 안정화 및 염색의 재현성 확립기술 개발. 산업기반기술개발사업보고서(산업자원부). pp.256-260, pp.367-368, pp.416-420, pp.423-424, pp.429-430.
6. Matsuo T, Ito S. (1978). The chemical structure of kaki-tannin from immature fruit of the persimmon(*Diospyros kaki* L.). *Agric Biol Chem.* 42, 1637-1643.
7. F. Nakatsubo, K. Enokita, K. Murakami, K. Yonemori, A. Sugiura, N. Utsunomiya, S. Subhadrabandhu. (2002). Chemical structure of the condensed tannins in the fruits of *Diospyros* species. *J. Wood Sci.* 48, 414-418.
8. 한영숙, 유혜자, 이해자. (2006). 감즙과 양파껍질 추출액을 이용한 혼합염색의 특징. *한국의류학회지*, 30(1), 115-124.
9. 한영숙, 이해자, 유혜자. (2004). 패딩과 자외선조사법을 이용한 감즙 염색 특성(제1보)-감즙 염색 면직물의 염색성과 물성-. *한국의류학회지*, 28(6), 795-806.
10. 김옥수, 장정대. (2009). 감 추출물로 염색한 레이온직물의 열처리에 의한 발색 효과. *한국의류산업학회지*, 11(6), 961-967.
11. 정종석, 박지선, 김태경. (2008). 감탄닌 추출물의 열 발색 공정에 의

- 한 면직물 염색. *한국염색가공학회지*, 20(3), 25-30.
12. 박덕자. (1998). 매염제와 자외선을 처리한 직물의 감즙 염색. 제주대학교 대학원 석사학위논문.
 13. 장흥기, 김선호, 박윤점, 김태춘, 박용서, 조자용, 최정락, 허복구. (2007). 자연일광과 자외선 조사가 감즙으로 염색한 견, 인견 및 면직물의 발색에 미치는 영향. *원광대학교 생명자원과학연구소논문집*, 29, 41-54.
 14. 윤석한. (2009). 천연염색의 이해(증보판). 전성기(편), 감 천연염색 기술동향 및 산업화 제안(pp. 225-232). 대구: 한국염색기술연구소.
 15. 박순자. (1995). 감즙 염색포의 물리·화학적 성질에 관한 실험적 연구. *한국의류학회지*, 19(6), 955-967.
 16. 고은숙, 이해선. (2003). 감즙염색이 직물의 태에 미치는 영향. *한국의류학회지*, 27(8), 883-891.
 17. 化學大辭典編纂委員會(編). (1989). 化學大辭典. 第二卷. 東京: 共立出版, p.320.

제4장 감물염색 면직물의 물에 의한 발색 효과

4.1 서론

감물의 발색은 전통적으로 감물을 직물에 흡착시킨 다음 일광에서 건조하고, 수분을 주어가면서 일광에서 7~10일간 발색하는 방법^{1),2),3)4)}이 주로 이루어져 왔다. 그러나 일광에 의한 발색은 좋은 날씨가 필요하고 또한 발색시킬 공간이 요구되어 산업화 시대의 대량생산에는 시간적, 공간적(장소적)인 제한을 받는 것이 문제이다. 이를 극복하기 위하여 감물의 발색이 산화발색이라는데 착안하여 산화를 촉진할 수 있는 요인이라고 생각되는 자외선, 산소, 열, 수분, 조제 등을 적절하게 부여하여 발색시간을 단축함으로써 앞의 문제점을 해결하려는 연구들이 이루어져 왔다. 즉 감물의 인공광에 의한 발색^{5),6),7),8),9)}, 열 발색^{10),11)}, 알칼리 발색¹²⁾에 대한 기초연구들이 행하여져 왔으나 최근의 일이어서 더욱 다양한 연구가 필요한 실정이다.

인공광에 의한 발색은 효율적인 측면에서 경제성이 떨어지는 것으로 판단되고 있다. 즉 자외선 광을 얻는데 많은 에너지가 필요하고 광을 직물의 넓은 면적에 균염적 조사를 행하는 데는 경제적 효율성이 떨어진다고 판단하고 있다. 과도한 시간과 광량이었을 때 직물의 손상되는 점도 어려운 일로 남아 있다. 그러나 일광발색의 경향과 차이가 적기 때문에 주로 연구의 측면에서 활용할 가치가 많은 것으로 생각하고 있다.

열 발색에 의한 발색은 매우 효율적이어서 기존의 텐터기를 활용하면 되기 때문에 산업적으로 최근의 일이지만 잘 활용되고 있는 실정이다.

알칼리에 의한 발색은 감 탄닌이 알칼리의 작용을 받았을 때 약간의 구조변화의 가능성¹³⁾과 함께 산화가 촉진되는 특성을 이용하여 즉시발색을 완성하기 때문에 사염이나 농색발색이 필요한 경우 유용한 수단이 될 것으로 생각된다. 알칼리의 작용 정도의 조절이나 처리 온도의 조절로 다양한 발색의 정도가 있는 감물을 제조할 수 있다고 여겨진다.

본 연구에서는 또 다른 발색의 한 방법으로 감물 발색 메카니즘이 산화발색임에 착안하여 물의 용존 산소를 활용한 발색 가능성을 검토하여 이의 결과를 보고하고자 한다.

4.2 실험 방법

4.2.1 시료

실험에 사용한 직물은 시판 면직물을 정련 표백하여 사용하였고 그 특성은 Table 1과 같다.

Table 4-1. Characteristics of fabric

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

4.2.2 면직물에 대한 감물의 처리

감물은 2010년 8월 중순의 청도반시를 채취하여 감을 가는 기계로 갈고 착즙하여 평균온도 4℃를 유지하는 저온 창고에 10개월간 저장되어 자연발효된 것을 사용하였다. 직물을 감물 원액에 액비 1 : 40에서 10분간 전통 방식으로 손으로 주물러 염색하고 흐르지 않을 정도로 짜고 처리액이 고르게 분포하도록 두드리고 편평하게 펴서 건조하고 같은 방법으로 2, 3회 반복 염색하였고 최종적으로 실험실에서 이틀간 건조시켜 실험에 사용하였다.

4.2.3 물 발색 장치 제작

직육면체의 통의 저변에 20W 수중펌프를 설치하고 역시 바닥 가까이에 시료를 세팅하여 물을 10L를 채워서 수중 펌프가 작동될 때 수류가 형성되

어, 장치 내부에서 물의 순환이 계속 이루어지도록 하였으며, 수조내의 물 온도를 변화시킬 수 있도록 장치를 제작하였다. 그 모식도는 Fig. 4-1과 같다.

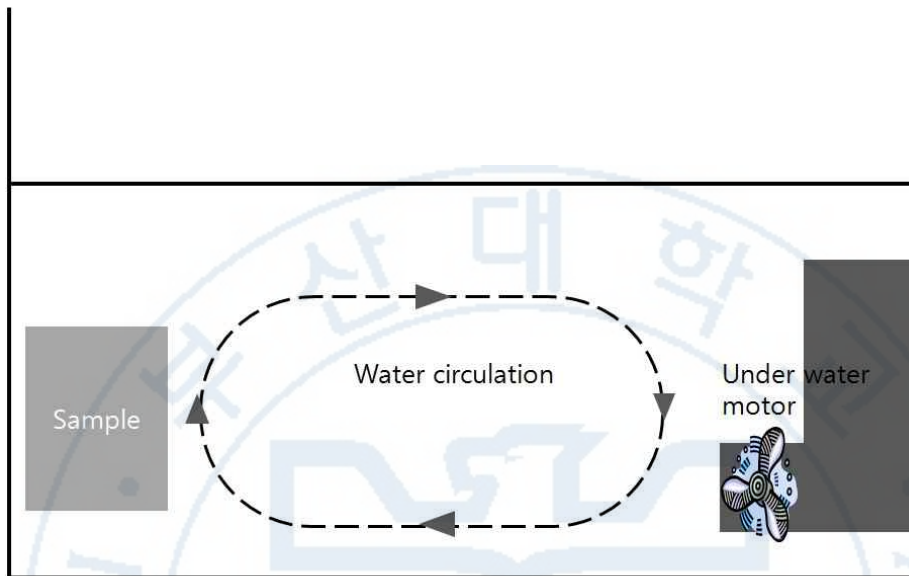


Fig. 4-1. Scheme of the water developing system used in this study for cotton fabrics dyed with persimmon extract.

4.2.4 물 발색 조건

물 발색은 실용적인 측면을 고려하여 실험실의 수돗물을 그대로 사용하였으며 상온 20℃ 전후의 온도에서와 수온의 영향을 파악하기 위하여 40, 60, 80℃의 조건에서도 실시하였고, 수류의 흐름이 없는 정지된 물 속(이후 정지물발색이라 함)에서와 순환되는 물속에서(이후 순환물발색이라 함) 실험하여 이 조건에 대한 영향을 파악하였다. 시간은 12, 24, 36, 48, 60, 72시간의 정지물발색과 순환물발색의 경향을 조사하였다.

4.2.5 제논광을 이용한 발색 조건

물 발색의 경향을 파악하기 위한 대조구로서 제논광을 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70시간 염색직물에 조사하여 발색시키고 발색의 정도를 조사하였다. 제논광에 의한 발색은 일광견뢰도 시험기(Fade-o-Meter, model : HS-213, Hanwon Testing Machine Co. Korea)를 이용하여 발색하였다.

4.2.6 발색성 측정

표면색과 색차를 측정하여 발색의 표면색 경향을 파악하였다.

색차계 Spectrophotometer CM-508i(Minolta, co., Lid, Japan)를 이용하여 L^* , a^* , b^* 와 Munsell의 색의 3속성치 H,V/C를 구하였다.

이들 값으로부터 ΔE^*_{ab} 값을 다음 식에 의해 산출하였다.

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

또 발색성을 파악하기 위하여 가시광선영역에서 반사율(400nm)을 측정하고 Kubelka-Munk식을 이용하여 K/S값을 산출하였다.

4.3 결과 및 고찰

4.3.1 염색횟수에 따른 제논광에 의한 발색성

물 발색의 효과를 파악하기 위해 먼저 대조구로 선정된 제논광에 의한 발색성을 3회 반복염색한 직물을 70시간 광조사한 결과를 Table 4-2에 나타내었다. 표면색의 변화 추이를 Fig. 4-2에 표시하였고, 발색성의 정도를 Fig. 4-3에 나타내었다.

전반적으로 염색회수가 증가함에 따라 감물의 염착량이 많아 발색성도 더 크게 되는 것으로 나타나고 있으며, 표면색도 염색회수가 증가함에 따라 a^* 값이 많이 증가하고 b^* 값이 상대적으로 적게 증가하여 비교적 적색기미가 더 있는 색상으로 발색하고 있다. 또 초기 염착량이 많은 쪽이 발색시간 초기인 10시간에 많은 발색이 이루어지고 있고, 이는 일반적인 감물염색에서 볼 수 있는 현상과 동일한 경향을 보이고 있다. 반복염색 회수 2, 3회의 경우에는 60시간 이상에서는 퇴색으로 인한 색상강도가 감소하고 있음을 알 수 있다. 이는 감물의 발색이 최고로 완성된 후에도 발색산화가 더 지속되면 퇴색 단계로 접어들기 때문이다.

Fig. 4-3에서 보이는 바와 같이 초기의 작은 염착성의 차이가 발색후의 발색성의 차이는 더 크게 나타나고 있다.

Table 4-2. L^* , a^* , b^* , H, V/C, ΔE^*_{ab} , and K/S of cotton fabrics with persimmon extract according to dyeing counts and irradiation time(hrs) by Xenon irradiation developing method

Dyeing counts	Irradiation Time(hrs)	L^*	a^*	b^*	H	V/C	ΔE^*_{ab}	K/S
1	0	74.71	2.68	10.78	0.3Y	7.36/1.65	-	0.71
	10	64.48	11.74	13.88	2.9YR	6.35/3.39	14.01	1.30
	20	57.53	14.56	16.43	2.6YR	5.66/4.10	21.64	2.25
	30	54.25	16.44	17.96	2.3YR	5.34/4.53	25.68	2.96
	40	51.42	14.83	17.20	2.9YR	5.05/4.17	27.04	3.59
	50	51.11	15.25	17.59	2.8YR	5.02/4.27	27.59	3.75
	60	51.17	14.59	17.43	3.1YR	5.03/4.15	27.21	3.85
	70	50.62	15.50	18.37	3.0YR	4.98/4.38	28.32	4.13
2	0	71.73	4.02	13.54	9.7YR	7.06/2.16	-	1.06
	10	58.83	14.71	16.16	2.3YR	5.79/4.10	16.96	2.07
	20	51.83	16.95	16.94	1.5YR	5.10/4.51	23.97	3.23
	30	48.76	19.27	18.78	1.3YR	4.81/5.02	28.06	4.25
	40	45.61	17.37	17.72	1.9YR	4.50/4.53	29.63	5.21
	50	44.98	18.19	18.48	1.8YR	4.44/4.74	30.67	5.66
	60	44.20	18.21	18.54	1.9YR	4.36/4.72	31.37	6.12
	70	45.62	18.56	19.19	1.9YR	4.50/4.87	30.41	5.71
3	0	65.46	5.99	15.24	8.5YR	6.44/2.61	-	1.81
	10	46.24	18.28	17.95	1.5YR	4.56/4.73	22.97	5.02
	20	40.44	17.41	16.47	1.5YR	3.99/4.31	27.53	6.98
	30	38.95	17.68	16.52	1.4YR	3.85/4.36	29.00	7.83
	40	37.21	15.84	15.14	1.8YR	3.68/3.90	29.02	8.48
	50	37.07	16.25	15.33	1.7YR	3.67/3.99	30.19	8.73
	60	36.60	16.21	15.22	1.7YR	3.62/3.95	30.62	9.11
	70	37.19	16.66	15.69	1.6YR	3.68/4.09	30.22	8.87

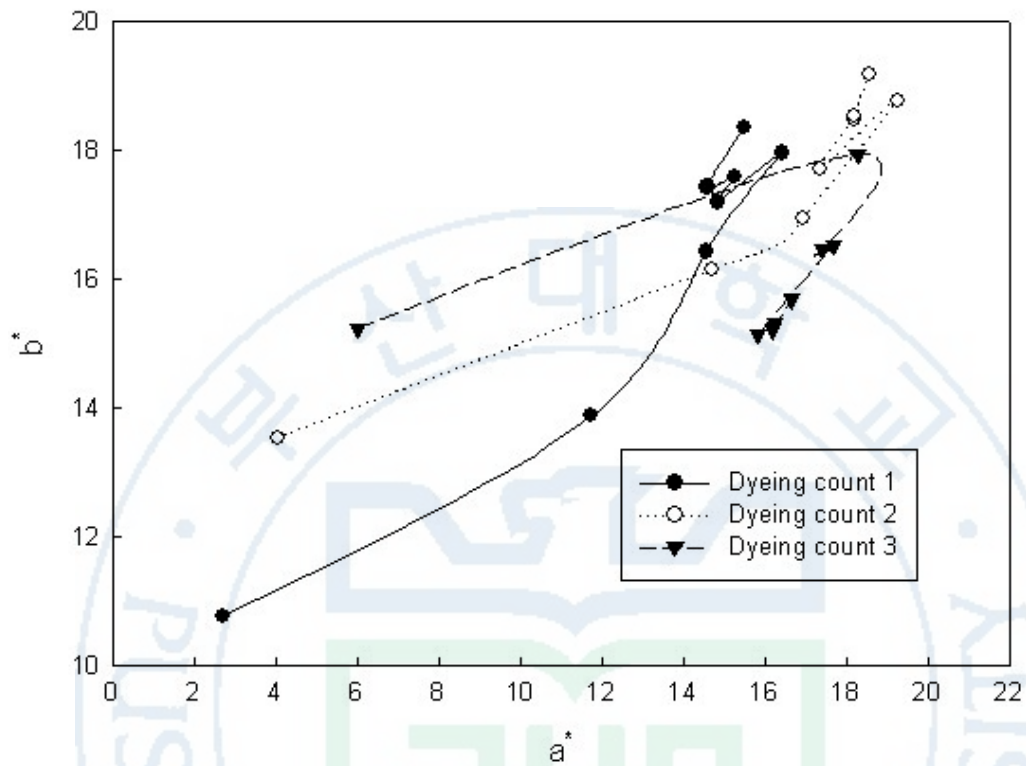


Fig. 4-2. Effect of xenon irradiation developing on a^* , b^* of cotton fabrics dyed with persimmon extract according to irradiation time(hrs) and dyeing counts.

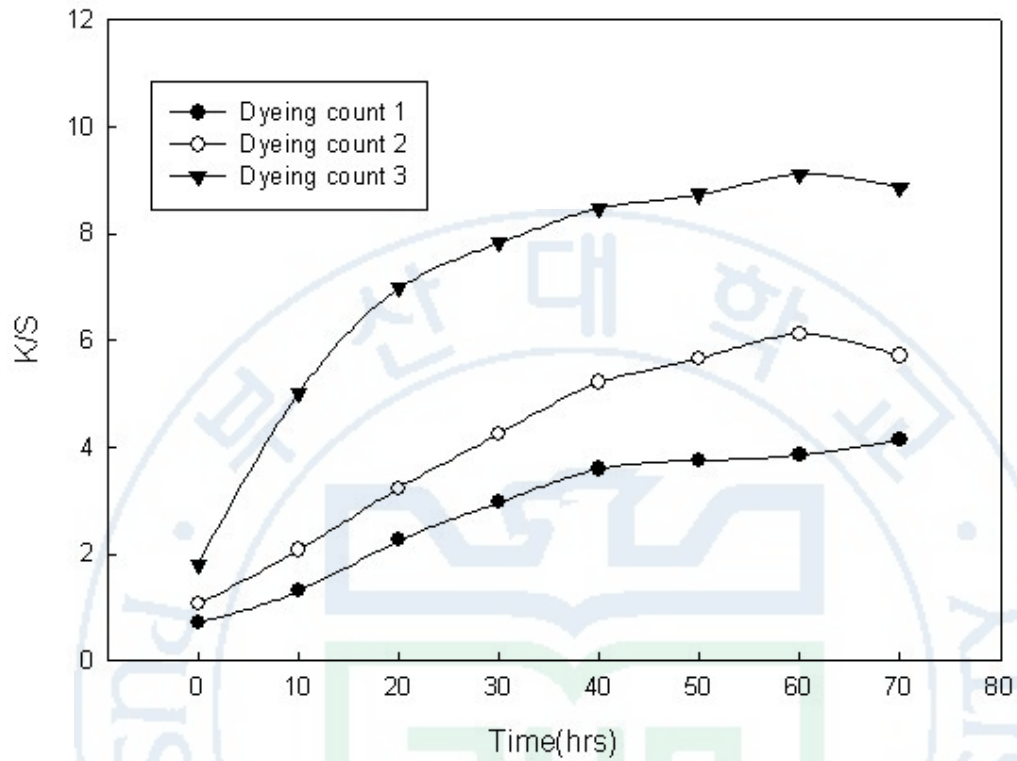


Fig. 4-3. Effect of xenon irradiation developing on K/S of cotton fabrics dyed with persimmon extract according to irradiation time(hrs) and dyeing counts.

4.3.2 염색횟수에 따른 상온, 정지물발색에 의한 발색성

Table 4-2에는 상온(20℃)에서 물 발색 장치에 시료를 소정의 시간 두었다가 건져낸 다음 건조를 행한 후 표면색의 변화 추이와 발색성을 측정하여 나타내었다. 물 발색성은 표에서와 Fig. 4-4에 도시한 바와 같이 물에 담귀 두는 것만으로도 시간이 경과함에 따라 발색이 진행됨을 알 수 있다. 또 반복염색 횟수가 많아 염착량이 많은 시료가 더 많은 발색이 이루어지고 있으며 앞의 제논광의 경우와 염색회수의 증가에서 초기 염착량의 증가폭보다 발색성에서 훨씬 더 큰 증가폭을 나타내었던 것과 달리 그 변화가 뚜렷하지 못한 결과를 보이고 있고 이러한 결과로 발색성이 상대적으로 적게 나타나고 있다. 그러나 3회 반복염색의 경우 발색성의 색강도가 1.81에서 6.71까지 발색되고 있어서 제논광으로 2회 반복염색 직물의 발색성과 거의 같은 수준으로 발색되는 결과이다. 또 2회 반복염색 직물의 물 발색성은 제논광에 의한 1회 염색직물의 발색성과 동등한 발색성을 보이고 있다. 이러한 결과는 감물의 발색 메커니즘이 산화발색임을 염두에 두고 볼 때 발색은 물에 녹아 있는 용존산소에 의해 발색되는 것으로 판단된다. 따라서 정지된 물의 용존산소가 염색직물의 표면에 연속적으로 닿을 기회가 적기 때문에 발색은 이루어지고 있지만 적게 이루어진 원인으로 생각해 볼 수 있다. 또 60분 이상의 발색이 진행될 때 색강도가 오히려 감소하고 있는 것은 발색이 과도하게 진행될 때 퇴색 경로를 가지는 일반 발색의 경우와 동일한 결과이다.

Table 4-3. L^* , a^* , b^* , H, V/C, ΔE^*_{ab} , and K/S of cotton fabrics with persimmon extract according to dyeing counts and time(hrs) in still water by still water developing method

Dyeing counts	Time (hrs) in still water	L^*	a^*	b^*	H	V/C	ΔE^*_{ab}	K/S
1	0	74.71	2.68	10.78	0.3Y	7.36/1.65	-	0.71
	12	70.37	4.08	11.03	8.4YR	6.92/1.87	4.57	1.04
	24	64.77	5.33	11.99	7.3YR	6.35/2.16	10.36	1.64
	36	59.81	6.16	13.54	7.4YR	5.86/2.46	15.55	2.33
	48	56.14	5.98	14.16	7.9YR	5.50/2.51	19.16	3.02
	60	52.26	6.08	14.14	8.0YR	5.11/2.53	22.95	3.84
	72	52.70	5.83	13.81	8.1YR	5.15/2.45	22.44	3.63
2	0	71.73	4.02	13.54	9.7YR	7.06/2.16	-	1.06
	12	65.58	6.38	14.11	7.6YR	6.45/2.54	6.61	1.70
	24	60.63	7.32	14.00	6.4YR	5.94/2.68	11.59	2.39
	36	52.91	8.47	15.19	6.0YR	5.18/2.99	19.41	3.95
	48	50.17	7.78	14.25	6.2YR	4.91/2.76	21.90	4.42
	60	47.30	7.76	13.92	6.2YR	4.63/2.67	24.72	5.24
	72	47.19	6.86	13.58	7.1YR	4.62/2.50	24.70	5.17
3	0	65.46	5.99	15.24	8.5YR	6.44/2.61	-	1.81
	12	59.95	8.84	16.23	6.4YR	5.85/3.15	6.28	2.71
	24	56.11	8.86	15.08	5.6YR	5.50/3.03	9.78	3.24
	36	48.26	9.18	14.68	5.2YR	4.74/2.97	17.50	5.09
	48	44.72	8.62	13.93	5.5YR	4.38/2.74	20.95	6.01
	60	41.78	8.16	13.04	5.5YR	4.10/2.52	23.88	6.86
	72	41.51	7.94	12.31	5.3YR	4.07/2.41	24.21	6.71

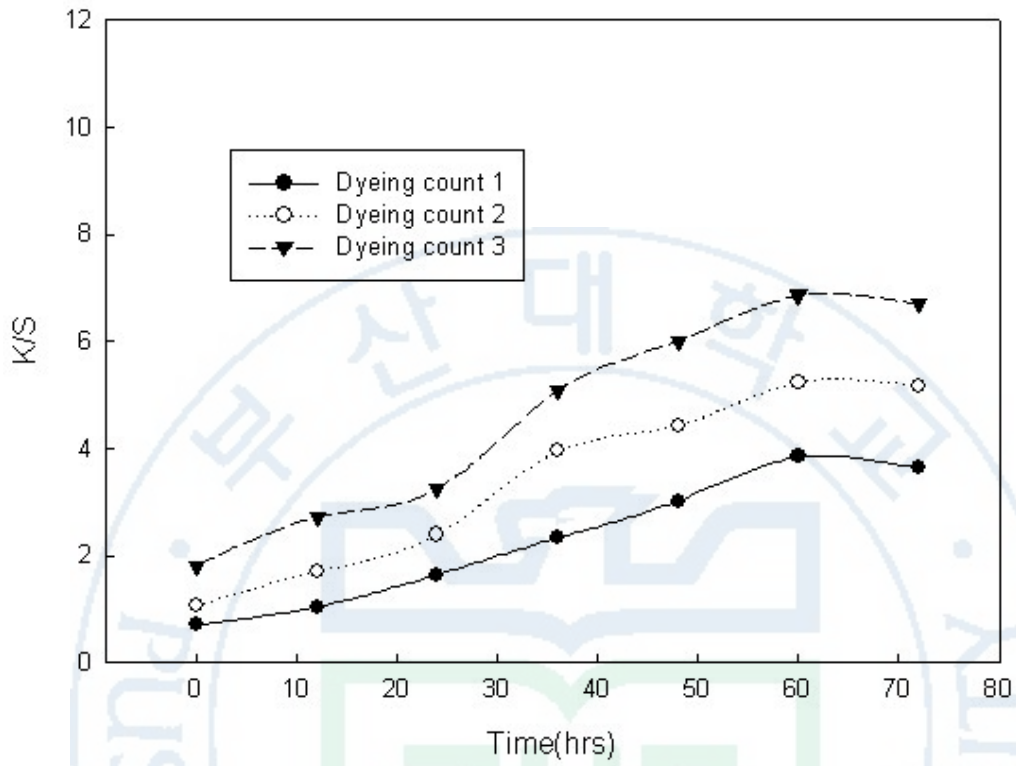


Fig. 4-4. Effect of still water developing on K/S of cotton fabrics dyed with persimmon extract according to time(hrs) in still water and dyeing counts.

4.3.3 염색횟수에 따른 상온, 순환물발색에 의한 발색성

Table 4-4에는 물을 20W 수중모터로 물을 순환시키고 소정의 시간 발색시킨 결과를 나타내었다. 이를 시각화한 발색성을 Fig. 4-5에 도시하였다. 발색성을 대조구 제논광에 의한 발색성과 비교하였을 때 순환물발색에 의해서 2회, 3회 반복염색 직물은 제논광에 의한 3회 반복염색 직물의 발색성보다 우위에 있으며, 1회 염색의 발색성도 제논광에 의한 2회 반복염색의 발색성을 능가하는 발색성을 보이고 있다. 결과적으로 순환물에 의한 발색성은 모두 제논광에 의한 2회 반복염색 직물의 발색성을 능가하는 결과를 나타내고 있다. 이는 물이 순환되면서 감물염색 직물의 표면에 용존산소의 공급을 훨씬 원활하게 공급하기 때문으로 생각된다.



Table 4-4. L*, a*, b*, H,V/C, ΔE^*_{ab} , and K/S of cotton fabrics with persimmon extract according to dyeing counts and time(hrs) in circulating water by circulating water developing method

Dyeing counts	Time(hrs) in circulating water	L*	a*	b*	H	V/C	ΔE^*_{ab}	K/S
1	0	74.71	2.68	10.78	0.3Y	7.36/1.65	-	0.71
	12	62.16	5.40	14.77	8.4YR	6.10/2.51	13.45	2.22
	24	55.07	5.30	15.61	9.1YR	5.39/2.60	20.39	3.53
	36	52.75	5.83	16.42	9.1YR	5.17/2.75	22.89	4.07
	48	51.42	5.83	16.39	9.2YR	5.04/2.75	24.16	4.39
	60	51.54	5.99	17.25	9.4YR	5.05/2.87	24.28	4.55
	72	49.19	6.19	16.93	9.3YR	4.82/2.82	26.48	5.16
2	0	71.73	4.02	13.54	9.7YR	7.06/2.16	-	1.06
	12	55.21	7.66	15.00	6.6YR	5.41/2.85	16.98	3.48
	24	46.20	6.64	15.17	8.1YR	4.53/2.63	25.72	6.03
	36	42.69	6.93	15.65	8.3YR	4.19/2.66	29.26	7.43
	48	41.54	6.76	15.54	8.5YR	4.08/2.61	30.38	8.04
	60	40.81	6.92	15.61	8.4YR	4.01/2.62	31.12	8.39
	72	40.99	6.81	15.58	8.5YR	4.03/2.60	30.93	8.29
3	0	65.46	5.99	15.24	8.5YR	6.44/2.61	-	1.81
	12	48.89	9.09	15.43	5.6YR	4.79/3.06	16.86	5.16
	24	39.94	7.32	13.71	7.0YR	3.92/2.47	25.60	8.20
	36	36.82	7.38	13.62	7.2YR	3.62/2.48	28.72	9.85
	48	36.60	6.96	13.49	7.6YR	3.60/2.42	28.93	9.78
	60	36.43	6.86	13.18	7.6YR	3.59/2.37	29.12	9.71
	72	34.88	6.74	13.22	7.9YR	3.44/2.37	30.66	10.93

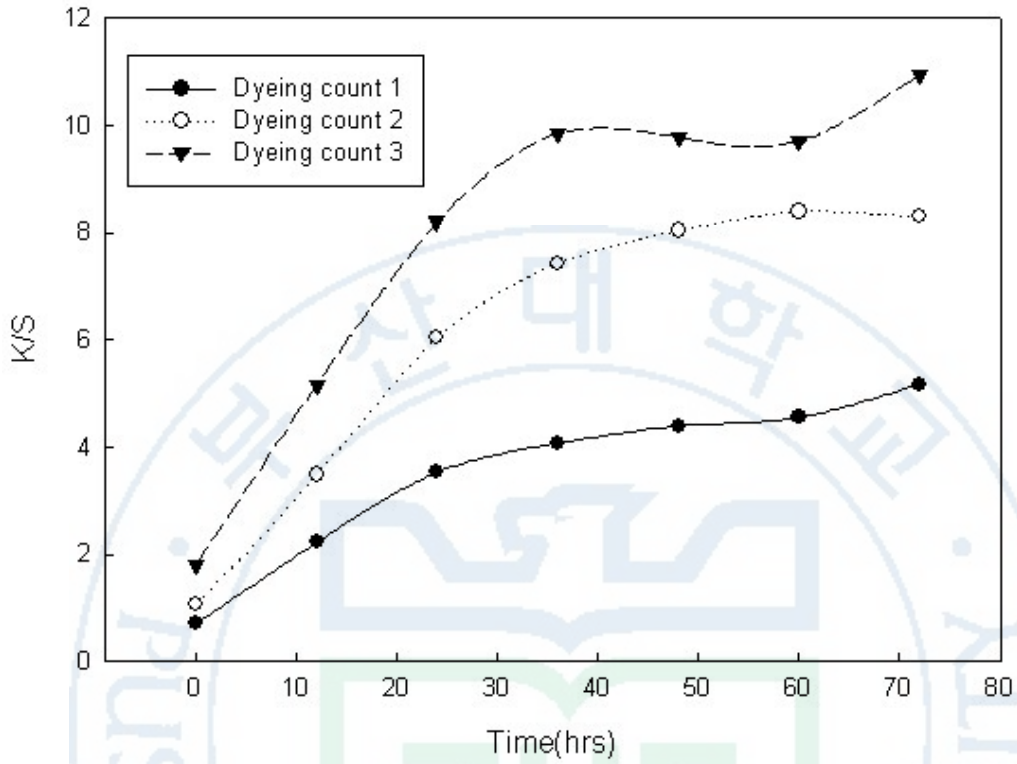


Fig. 4-5. Effect of circulating water developing on K/S of cotton fabrics dyed with persimmon extract according to time(hrs) in circulation water and dyeing counts.

4.3.4 제논광에 의한 발색, 정지물발색, 순환물발색의 표면색 비교

앞에서와 같이 발색방법에 따라 발색이 진행되는 과정에서 발색조건이 다른 데에 기인한 표면색의 변화가 있을 수밖에 없는 것을 감안하여 표면색의 특성을 비교하기 위하여 Fig. 4-6에 발색이 진행되는 과정의 a^* , b^* , 값의 변화 추이를 도시하였고, Fig. 4-7에는 Munsell V/C 값의 변화추이를 시각화하였다. 이 후는 3회 반복염색한 시료를 기준으로 검토한 결과를 나타낸다.

Fig. 4-6에서 정지물발색과 순환물발색은 비슷한 추이로 발색되고 있고, 제논광에 의한 발색에 비하여 a^* , b^* 값 모두가 작으며, 특히 b^* 값의 변화는 a^* 값의 변화보다 크다. 즉 a^* 값의 변화가 매우 적은 것이 특징으로 나타났다. 따라서 제논광에 의한 발색보다 적색기미가 매우 작고, 황색기미도 작아져 비교적 무채색의 방향으로 발색되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4-7에서 발색이 진행되면서 명도 V값이 감소하고, 채도 C값이 감소하는 일반적 추이를 보이고 있다. 정지물발색과 순환물발색은 유사한 경로를 가지고 있지만 제논광에 의한 발색경로와는 C의 값이 낮은 분포를 하고 있고 C값의 변화폭이 좁고 2에서 3의 값을 가지고 있다. 이의 결과로서 제논광에 의한 발색에 비하여 정지물발색과 순환물에 의한 발색은 비교적 어두운 톤을 가지고 있음을 알 수 있다.

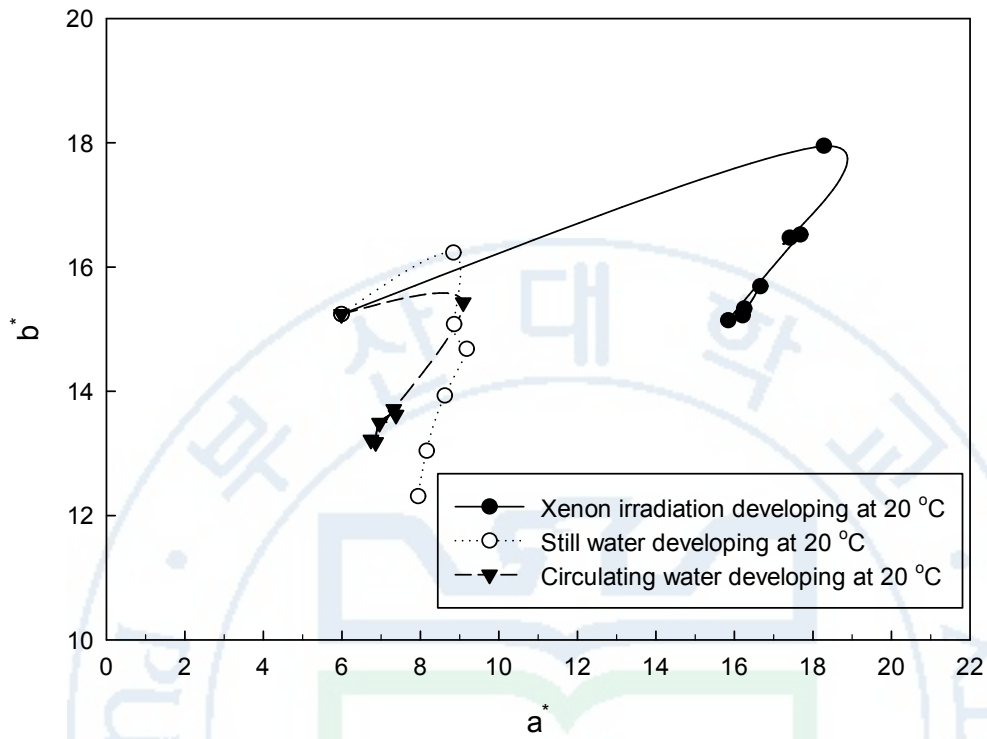


Fig. 4-6. Color plot of cotton fabrics dyed with persimmon extract according to developing method(fabric : dyeing count 3).

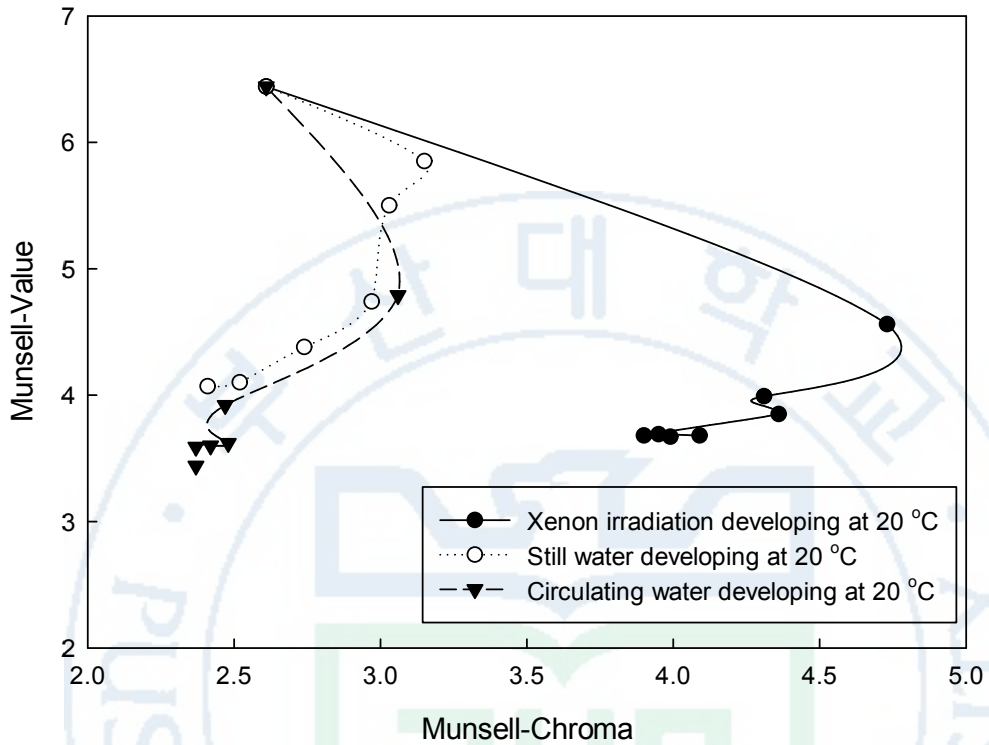


Fig. 4-7. Changes of plotted in the Munsell V-C chart of cotton fabrics dyed with persimmon extract according to developing method(fabric : dyeing count 3).

4.3.5 정지물발색 효과에 있어서 온도의 영향

감물염색 직물의 발색은 산화발색이 주원인이므로 온도의 영향도 상당한 영향을 미치는 것으로서 열 발색에 대한 연구는 이미 이루어져 현장에 적용, 실용화 되어 있다. 따라서 정지물발색에 있어서 온도의 영향이 상당한 영향을 줄 것으로 추정되기 때문에 이를 검토하기 위해 40, 60, 80℃의 수온을 만들고 여기에 시료를 세팅하여 소정의 시간을 발색시켰고, 이의 표면색 변화 추이와 발색성의 강도를 Table 4-5에 나타내었고 이와 함께 앞에서 검토한 상온(20℃)에서 실시한 결과에 연결하여 조사하였다. 또 대조구인 제논광에 의한 발색성도 동시에 도시하여 비교를 하였다. 발색성에 대한 결과를 Fig. 4-8에 나타내었다.

그림에서 전반적으로 온도가 상승함에 따라 발색성도 증가하는 것을 나타내고 있으며, 20℃와 40℃의 차이가 적은 것으로부터 온도의 영향이 그리 크지 않음 알 수 있다. 그러나 60℃에서는 제논광에 의한 발색성적을 증가하고 있으며, 80℃에서는 월등한 발색성을 나타내고 있어서 온도의 영향이 크게 영향을 미침을 알 수 있다. 60℃에서는 36시간의 발색으로 제논광 70시간의 발색성과 같은 효과를 가졌고, 80℃에서는 12시간의 경과로 월등한 발색성과 함께 대조구를 훨씬 능가하는 K/S값 12를 보이는 효과가 있다. 또 80℃에서는 24시간이후는 발색이 과도하여 퇴색의 경로를 보이고 있는 것을 알 수 있고, 60℃에서는 60시간 이후 퇴색의 경로를 보이고 있다. 따라서 높은 온도에서는 과도한 발색은 빠르게 퇴색경로로 들어서기 때문에 적정한 시간을 찾는 것이 중요한 것으로 생각된다.

위에서 본 바와 같이 높은 온도에서는 온도효과가 지배적으로 발색에 영향을 미친 것으로 판단된다. 이와 같은 결과는 온도의 효과가 용존산소에 의한 효과보다 더 크게 기여했기 때문으로 생각된다.

Table 4-5. L*, a*, b*, H,V/C, ΔE^*_{ab} , and K/S of cotton fabrics with persimmon extract according to time(hrs) in still water temperature($^{\circ}\text{C}$) by still water developing method (fabric : dyeing count 3)

Water temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Time(hrs) in still water	L*	a*	b*	H	V/C	ΔE^*_{ab}	K/S
40 $^{\circ}\text{C}$	0	65.46	5.99	15.24	8.5YR	6.44/2.61	-	1.81
	12	57.13	8.05	17.49	7.9YR	5.61/3.16	8.87	3.22
	24	50.42	8.69	16.15	6.6YR	4.94/3.09	15.31	4.86
	36	47.49	8.80	15.02	5.9YR	4.66/2.93	18.19	5.39
	48	42.74	8.84	14.36	5.8YR	4.20/2.77	22.91	6.82
	60	40.44	8.84	14.27	5.9YR	3.98/2.72	25.20	7.80
	72	36.06	7.75	13.53	8.0YR	3.12/2.28	29.50	8.79
60 $^{\circ}\text{C}$	0	65.46	5.99	15.24	8.5YR	6.44/2.61	-	1.81
	12	43.87	11.40	14.06	3.5YR	4.31/3.15	22.29	5.90
	24	39.04	10.66	14.02	4.4YR	3.84/2.95	26.86	8.05
	36	36.94	9.69	13.86	5.2YR	3.64/2.80	28.79	9.31
	48	35.62	9.23	13.61	5.7YR	3.51/2.71	30.06	10.11
	60	34.38	8.70	13.83	6.4YR	3.39/2.67	31.23	11.34
	72	35.11	8.97	13.98	6.3YR	3.47/2.71	30.52	10.62
80 $^{\circ}\text{C}$	0	65.46	5.99	15.24	8.5YR	6.44/2.61	-	1.81
	12	31.58	9.49	11.56	4.4YR	3.12/2.53	34.26	12.04
	24	31.05	8.40	12.12	5.9YR	3.07/2.44	34.64	13.26
	36	31.73	8.57	12.52	6.0YR	3.14/2.51	33.94	12.83
	48	32.92	8.95	13.24	6.0YR	3.25/2.63	32.74	12.21
	60	35.12	8.96	14.53	6.6YR	3.47/2.77	30.49	11.37
	72	39.25	9.67	16.67	6.8YR	3.87/3.06	26.51	9.62

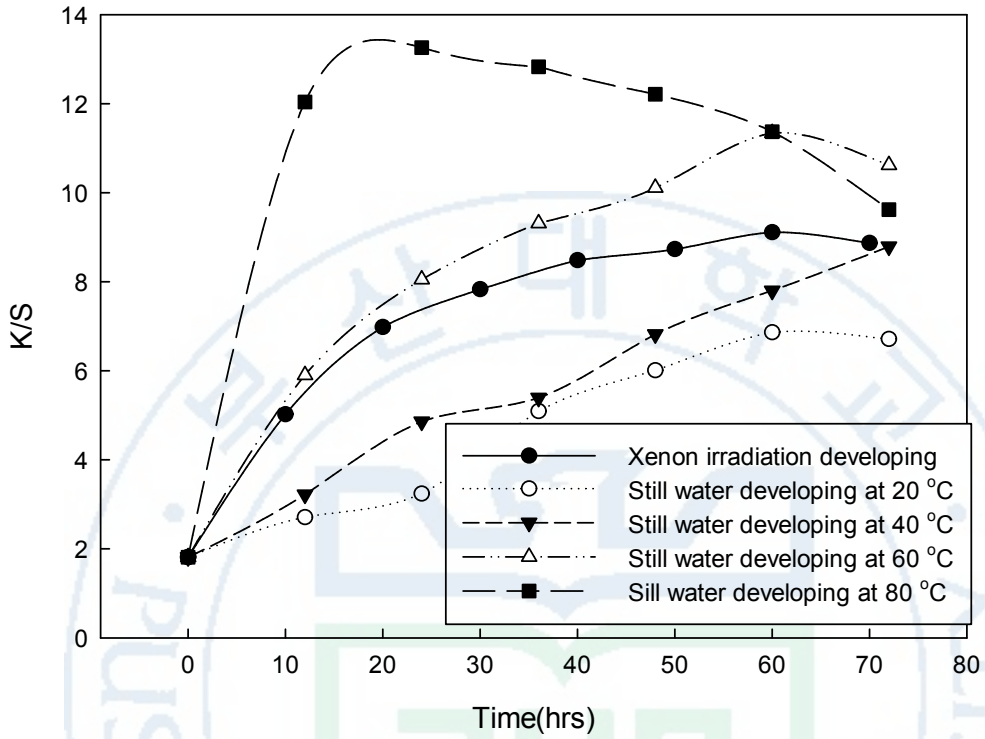


Fig. 4-8. K/S of cotton fabrics with persimmon extract according to time(hrs) in still water temperature(°C) by still water developing method (fabric : dyeing count 3).

4.3.6 순환물발색 효과에 있어서 온도의 영향

물의 순환은 식물에 연속적으로 용존산소를 접촉하게 만들어 엽색식물의 발색이 수류가 없는 물에서보다 효과적으로 발색되는 것을 앞에서 체크하였다. 여기에 온도 효과를 가미하였을 경우에 어떠한 효과가 있을지를 검토한 결과를 Table 4-6에 나타냈고, 이를 바탕으로 발색성을 Fig.4-9에 대조구인 제논광에 의한 것도 같이 표시하여 논의하였다.

전반적으로 온도가 상승하면 발색성이 모두 향상되어 전 온도에서 대조구인 제논광에 의한 발색성을 증가하고 있다. 먼저 20℃, 40℃의 경우는 둘 다 거의 같은 정도의 발색성과 경로를 보이고 있다. 이온도에서 물 발색에서는 대조구보다 발색성이 낮았다. 그런데 순환물발색에서는 20℃에서도 대조구를 능가한 결과를 나타낸 바 있다. 40℃에서도 20℃에서와 같은 정도를 보인 것은 이온도에서는 온도의 영향이 별로 없기 때문으로 생각된다. 60℃에서는 12시간의 발색만으로도 K/S값 9.89를 보여 대조구의 60분 발색 9.11과 같은 수준을 보이고 있다. 80℃에서는 12시간발색에 K/S값 13.14를 나타내어 발색이 빠르다. 이 이후에서는 퇴색의 경로를 거치나 72시간이 경과하였을 때는 대조구보다 낮은 수준이 됨을 보여주고 있다. 온도의 영향을 좀 더 검토하기 위해 각 온도에서의 정지물발색과 순환물발색의 색 강도를 Fig. 4-10에 도시하였다. 그림에서 보는 것처럼 온도가 낮은 측에서는 순환물발색의 발색성이 정지물발색에 비하여 우수하다가 온도가 상승할수록 그 격차가 줄어들고 있는 현상을 보여주고 있다. 즉 60℃에서는 발색초기에는 순환물발색이 높은 발색을 보이다가 60시간 이후에는 정지물 발색과 동일한 수준을 보이고 있다. 또 80℃에서는 그 격차가 보이지 않고 초기에는 우수하나 오히려 정지물발색보다 발색이 과도하여 빨리 퇴색의 경로를 거쳐 72시간에서는 오히려 더 낮아지고 있다.

이상에서 높은 온도에서는 온도의 효과가 매우 크게 작용함을 알 수 있고, 물의 순환효과도 이에 더하여 발휘되는 결과를 얻을 수 있다. 낮은 온도에서는 순환의 효과가 뚜렷한 양상을 보이고 있다.

이번에는 온도의 영향으로 표면색에 미치는 영향을 검토하기 위해 발색과

정 중의 a^* , b^* 값의 변화 추이를 Fig. 4-11에, V/C값의 변화를 Fig. 4-12에 나타내었다. 그래프의 스케일은 앞의 대조구인 제논광에 의한 발색 시와 같은 스케일로 잡아봄으로써 비교를 쉽도록 하였다.

Fig. 4-11에서 전반적으로 온도에 상관없이 a^* 값의 변화가 적고 b^* 값의 변화가 상대적으로 크지만 큰 변화를 가지지 않는 것을 알 수 있다. 다만 80°C 의 경우에는 고온의 효과로 빨리 최대발색에 이른 다음 퇴색의 경로를 거치기 때문에 b^* 값의 변화폭이 큰 방향으로 나타난 것이 파악된다.

또 Fig. 4-12에서도 위에서 같은 경향이 반영되어 C값의 변화는 온도에 상관없이 적으며, 명도 V값은 상대적으로 크나 이것 또한 변화가 그리 많지 않음이 나타나고 있다. 마찬가지로 높은 온도 80°C 에서는 역시 퇴색의 경로가 빨리 나타나 C값의 변화가 조금 크게 나타나고 있음을 알 수 있다.



Table 4-6. L*, a*, b*, H,V/C, ΔE^*_{ab} , and K/S of cotton fabrics with persimmon extract according to time(hrs) in circulating water temperature($^{\circ}\text{C}$) by circulating water developing method (fabric : dyeing count 3)

Water temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Time(hrs) in circulating water	L*	a*	b*	H	V/C	ΔE^*_{ab}	K/S
40 $^{\circ}\text{C}$	0	65.46	5.99	15.24	8.5YR	6.44/2.61	-	1.81
	12	47.88	8.81	18.79	8.0YR	4.71/3.32	18.16	5.91
	24	38.91	9.21	14.57	5.9YR	3.83/2.81	26.75	8.53
	36	37.97	9.22	14.87	6.4YR	3.74/2.81	27.68	9.31
	48	37.28	9.69	15.31	6.3YR	3.68/2.93	28.42	9.94
	60	36.24	9.55	13.75	5.2YR	3.57/2.79	29.47	9.89
	72	35.92	8.72	13.92	6.2YR	3.54/2.68	29.70	10.11
60 $^{\circ}\text{C}$	0	65.46	5.99	15.24	8.5YR	6.44/2.61	-	1.81
	12	36.24	9.55	13.75	5.2YR	3.57/2.79	29.47	9.89
	24	35.83	8.81	13.87	6.2YR	3.53/2.68	29.80	10.21
	36	35.52	8.76	14.19	6.5YR	3.51/2.71	30.09	10.49
	48	34.57	8.32	13.75	6.8YR	3.41/2.61	31.01	11.01
	60	34.54	8.29	14.05	7.0YR	3.41/2.64	31.03	11.40
	72	34.86	8.33	13.64	6.8YR	3.42/2.59	30.73	10.90
80 $^{\circ}\text{C}$	0	65.46	5.99	15.24	8.5YR	6.44/2.61	-	1.81
	12	30.53	8.63	11.65	5.3YR	3.02/2.42	35.21	13.14
	24	31.31	8.24	11.22	5.4YR	3.09/2.31	34.46	12.11
	36	32.73	8.47	12.76	6.2YR	3.23/2.51	32.92	12.01
	48	34.09	8.71	13.63	6.4YR	3.37/2.64	31.53	11.55
	60	34.92	9.26	14.19	6.1YR	3.45/2.77	30.73	11.10
	72	41.83	9.82	17.16	6.8YR	4.12/3.14	24.02	8.18

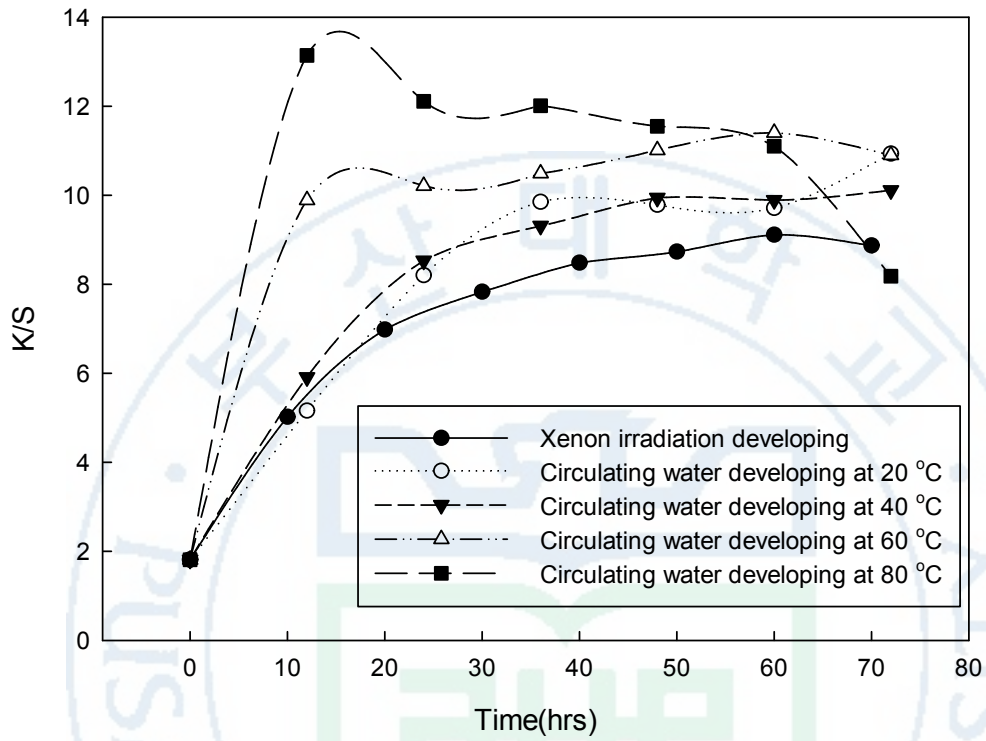


Fig. 4-9. K/S of cotton fabrics with persimmon extract according to time(hrs) in circulating water temperature(°C) by circulating water developing method (fabric : dyeing count 3).

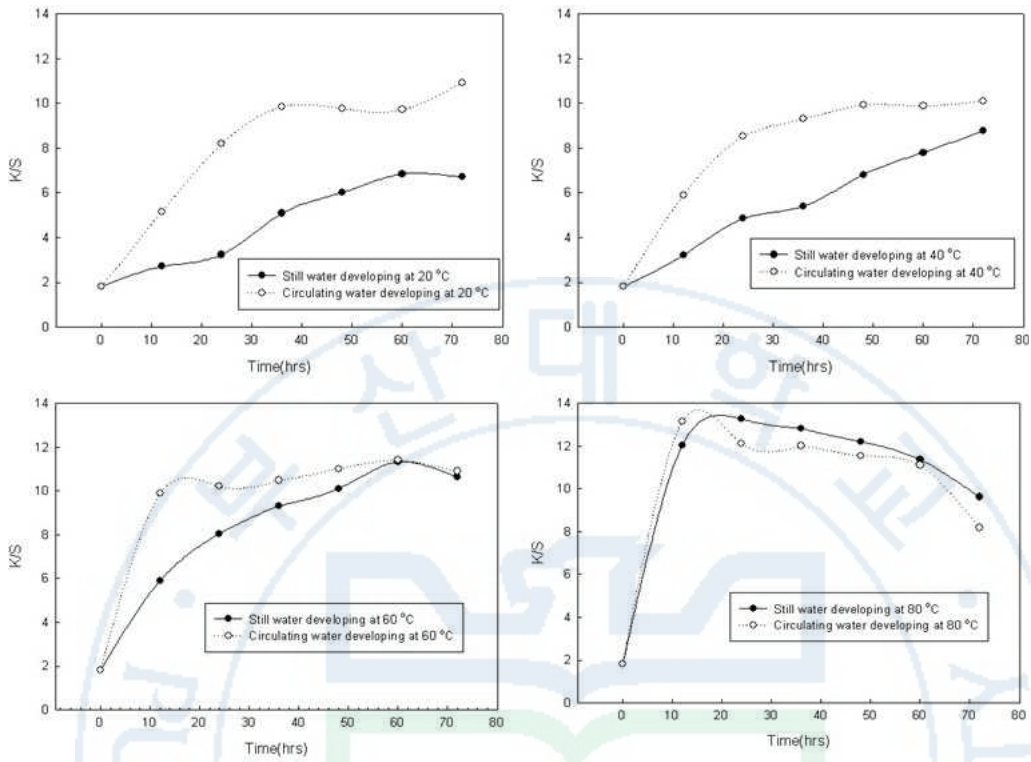


Fig. 4-10. Effect of water temperature(°C) on K/S of fabrics dyed with persimmon extract by still water and circulating water developing method.

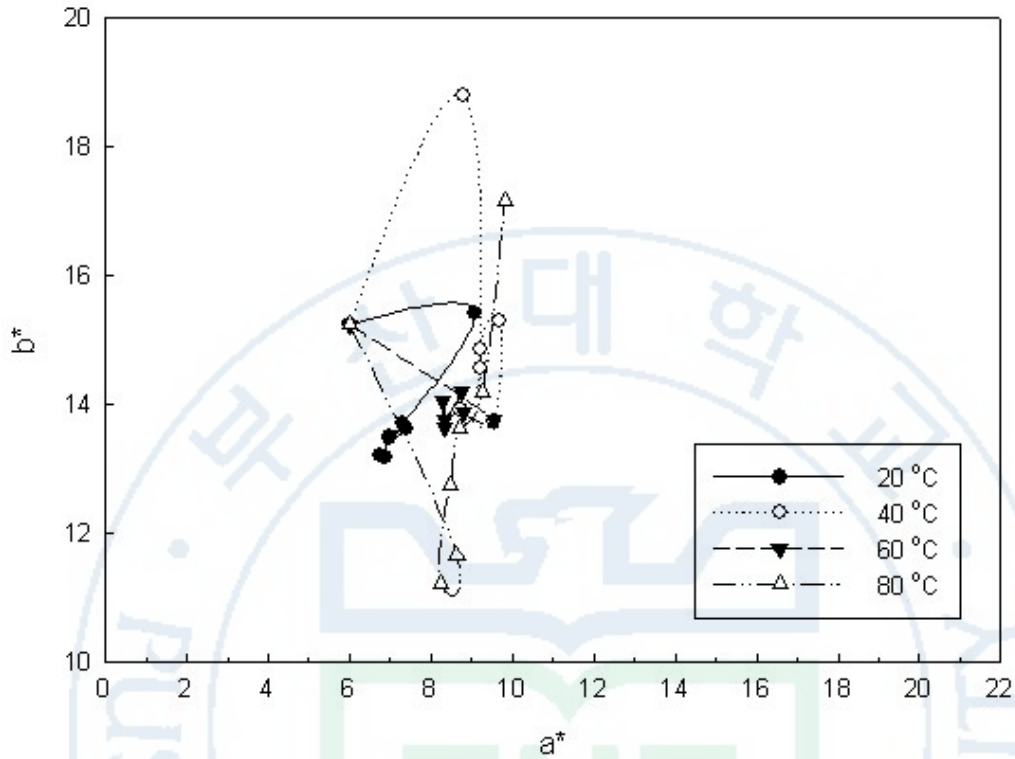


Fig. 4-11. Effect of circulating water developing on a^* , b^* of cotton fabrics dyed with persimmon extract according to time(hrs) in circulating water temperature($^{\circ}\text{C}$) (fabric : dyeing count 3).

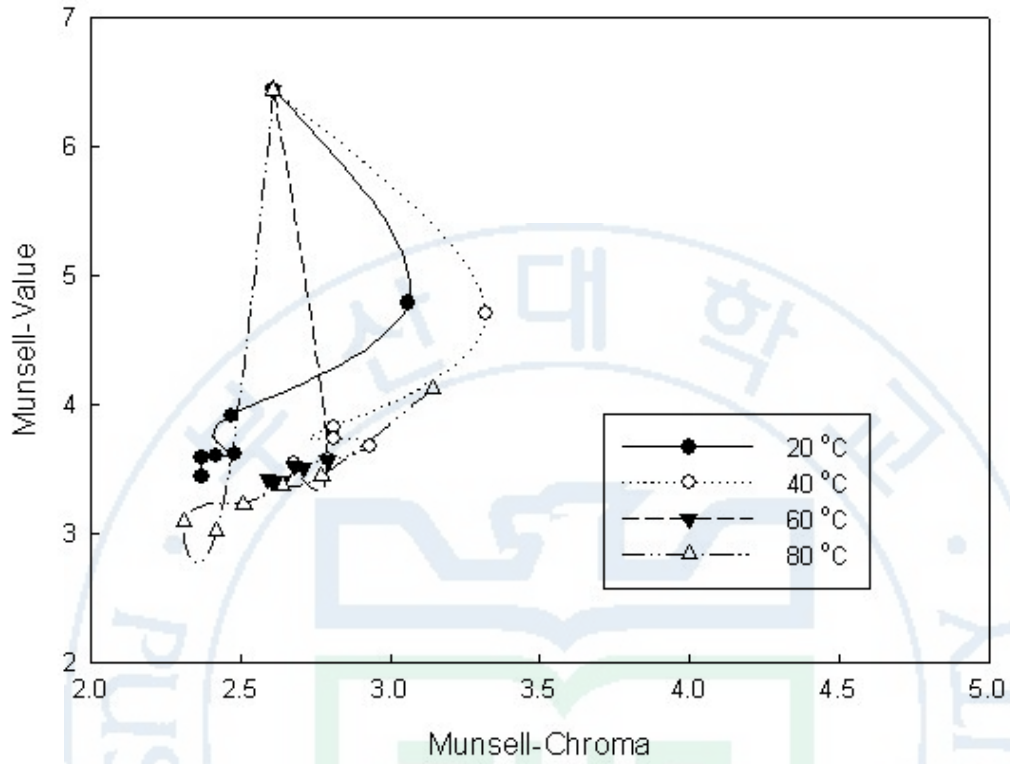


Fig. 4-12. Changes of plotted in the Munsell V-C chart of cotton fabrics dyed with persimmon extract according to time(hrs) in circulating water temperature(°C) (fabric : dyeing count 3).

4.4 결 론

감물의 발색 메커니즘이 산화발색이라는 것에 착안하여 물의 용존산소에 의한 발색의 경향을 파악하기 위해 저장감물을 사용하여 3회 반복염색을 행하고 이를 제논광에 의한 발색정도를 대조구로 삼아 정지 물속(정지물발색)과 수류 물속(순환물발색)에서 발색시킨 염색직물들의 발색 효과를 검토한 결과는 다음과 같다.

정지된 물에 의한 발색성은 3회 반복염색의 경우 발색성의 색강도가 1.81에서 6.71까지 발색되었고, 제논광에 의한 2회 반복염색 직물의 발색성과 거의 같은 수준이며, 2회 반복염색 직물은 제논광에 의한 1회 염색직물의 발색성과 동등한 발색성을 보였다. 이러한 결과는 감물의 발색 메커니즘이 산화발색임을 염두에 두고 볼 때 발색은 물에 녹아 있는 용존산소에 의해 발색되는 것으로 판단된다.

순환물에 의한 발색성은 모두 제논광에 의한 2회 반복염색 직물의 발색성을 능가하는 결과를 나타내고 있다. 이는 물이 순환되면서 감물염색 직물의 표면에 용존산소의 공급을 훨씬 원활하게 공급하기 때문으로 생각된다.

발색 표면색은 정지물발색과 순환물발색은 비슷한 추이로 발색되고, 제논광에 의한 발색에 비하여 a^* , b^* 값 모두가 작으며, C값의 변화폭이 좁고 2에서 3의 값을 가지고 있어서 어두운 톤으로 발색된다.

정지물발색에서의 온도 효과는 20℃와 40℃의 차이가 적은 것으로부터 온도의 영향이 그리 크지 않고, 60℃에서는 제논광에 의한 발색성적을 증가하고 있으며, 80℃에서는 월등한 발색성을 나타내고 있어서 온도의 영향이 크게 영향을 미침을 알 수 있다

순환물발색에서의 온도 효과는 20℃에서도 제논광에 의한 발색성적을 능가하였고, 60℃에서는 12시간의 발색만으로도 K/S값 9.89를 보여 제논광의 60시간 발색 9.11과 같은 수준을 보였다. 80℃에서는 12시간발색에 K/S값 13.14를 나타내어 발색이 빠르게 진행되었다. 이 이후 퇴색의 경로를 거치면서 72시간이 경과하였을 때는 제논광에 의한 발색보다 낮은 수준을 나타냈다.

이상에서 낮은 온도에서는 순환의 효과가 뚜렷하였고, 높은 온도에서는 온도의 효과가 매우 크게 작용하였다. 물의 순환효과도 이에 더하여 발휘되는 결과를 얻었다. 따라서 발색이 과도하지 않도록 주의할 필요가 있다.

순환물발색은 모든 온도에서 제논광에 의한 발색보다 발색성이 우수하여서 산업적으로 햇볕 없을 때에도 가능하며, 에너지 절감의 효과가 있고, 어두운 색으로 발색되지만 이 또한 감물의 색상 다양화 차원에서 장점이기도 하여 산업적, 실용적으로 크게 활용할 가치가 있다고 생각된다.



참 고 문 헌

1. 허복구, 장흥기, 박윤점, 김태춘, 김현주, 박용서, 조자용. (2008). 유용 미생물로 발효시킨 감물이 레이온, 아크릴 및 폴리에스테르 직물의 염색성에 미치는 영향. *원광대학교 생명자원과학연구소 생명자원과학연구*, 30(2), 45-54.
2. 박순자. (1995). 감즙 염색포의 물리·화학적 성질에 관한 실험적 연구. *한국의류학회지*, 19(6), 955-967.
3. 고은숙, 이해선. (2003). 감즙염색이 태에 미치는 영향. *한국의류학회지*, 27(8), 11-19.
4. 고부자. (1971). 제주도 복식의 민속학적 연구. 이화여자대학교 교육대학원 석사학위논문.
5. 허만우, 배정숙, 안선영. (2008). 감즙에 의한 견직물의 염색성과 기능성. *한국의류산업학회지*, 10(6), 1036-1044.
6. 이해자, 한영숙. (2004). 패딩과 자외선조사법을 이용한 감즙 염색 특성(제2보)-감즙 염색 견직물의 염색성과 물성-. *한국의류학회지*, 28(7), 882-891.
7. 한영숙, 이해자, 유혜자. (2004). 패딩과 자외선 조사법을 이용한 감즙 염색 특성(제1보)-감즙 염색 면직물의 염색성과 물성-. *한국의류학회지*, 28(6), 795-806.
8. 장흥기, 김선호, 박윤점, 김태춘, 박용서, 조자용, 최정락, 허복구. (2007). 자연일광과 자외선 조사가 감즙으로 염색한 견, 인견 및 면직물의 발색에 미치는 영향. *원광대학교 생명자원과학연구소논문집*, 29, 41-54.
9. 임용진. (2000). 천연염료의 안정화 및 염색의 재현성 확립기술 개발. 산업기반기술개발사업보고서(산업자원부). pp.256-260, pp.367-368, pp.416-420, pp. 423-424, pp. 429-430.
10. 정종석, 박지선, 김태경. (2008). 감 탄닌 추출물의 열 발색공정에 의한 면직물 염색, *한국염색가공학회지*, 20(3), 25-30.

11. 김옥수, 장정대. (2009). 감 추출물로 염색한 레이온직물의 열처리에 의한 발색 효과. *한국의류산업학회지*, 11(6), 961-967.
12. 김옥수, 장정대.(2011). 알칼리와 열발색에 의한 면직물의 감즙염색 발색효과. *한국의류산업학회지*, 13(6),972-982.
13. 化學大辭典編纂委員會(編). (1989). 化學大辭典. 第二卷. 東京: 共立出版, p.320.



제5장 감물 분말염료의 제조 및 실용화

5.1 서론

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 일정의 소비 시장을 확보하고 있는 감물의 산업적 염색기술 확보와 도입이 필요하고 이것을 기반으로 감 탄닌 확보와 감 탄닌의 가공기술이 필요하다.

천연염색에 있어서 감물의 특성은 기능성(항균성^{1),2}), 항알레르기성³), 소취성^{1),2}), 자외선 차단성⁴)을 가지고, 매염제⁵)로서의 감 탄닌은 직물 전처리제의 역할로 복합염색을 통한 색상다양화^{6),7})를 이루어 내고, 타 염료와의 복합으로 견뢰도 향상에 기여^{7),8}) 한다. 또한 유연함에서 뻣뻣한 촉감에 이르기까지의 물성으로 다양한 감성 추구가 가능하여 폭넓은 촉감의 직물 생산이 가능^{9~11})하다. 표면코팅 성능¹²), 냉감소재¹³) 특성 등 천연염료의 활용에 있어서 가장 중요한 염제로서 자리매김을 확실히 하고 있다. 이와 같이 한가지의 염제(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 생산¹⁴)되고, 염색에 적용하기 때문에 세계시장 진출에 매우 유용한 자원이다.

이렇게 비중이 큰 감물의 분말화는 산업화의 과정에서 필수적으로 요구되는 재현성을 확보하는데 필수적이다. 또 분말화 감 탄닌 상품이 기존의 감물생산방식에 의해 착즙된 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.

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⁾.

국외 연구 현황으로는 일본의 경우 민, 관, 학계의 유기적 협력으로 감물염색시의 발효냄새를 제거한 감물을 엑기스화, 분말화한 제품들이 시판되고 있고, 보관상의 썩화도 상당히 개선된 제품이 출시되고 있다. 주로 발효감물을 시판하고 있다. 이와 같이 기초과학에 기반을 둔 기술연구는 세계적으로 앞서 가고 있다¹⁵⁾. 그러나 발효 감물의 발색성은 다소 비발효 감물에 비하여 약간 낮아지는 문제가 있다.

본 연구에서는 생감을 이용하여 감 탄닌을 추출하고 분말 염료를 만들어 염료의 용해성, 염색성 및 발색성, 염료화 감물의 제조, 날염성 등 직물염색용으로 고부가가치 창출에 적합한 감물 분말염료의 실용화를 검토하였다.

실용화 연구에서는 공방공예·산업적 현장에서 바로 적용할 수 있도록 하는 현장성에 비중을 둔 결과를 도출하는데 중점을 두고 행하였기에 결과 도출의 과정이 생략된 부분이 많음을 밝혀둔다.

5.2 실험방법

5.2.1 시료

실험에 사용된 직물 시료는 시판 면직물을 정련 표백하여 사용하였으며 그 특성은 Table 5-1과 같다.

Table 5-1. Characteristics of fabric

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

5.2.2 분말감물의 제조

감 1000g에 물2000g을 넣고 실온에서 5시간 교반 추출하였고 이때의 pH는 4.5였다. 이를 100mesh 체로 추출된 액과 원료를 분리한 후 물로 원료를 수세하였다. 추출된 액을 규조토 여과를 실시하여 투명한 액을 획득하였다. 당분해효소를 이용하여 효소분해를 -50℃, 4시간 실시하였고, 감압 농축하여 멤브레인(분자량 5,000)을 통과시켜 당 성분을 제거한 후 다시 감압 농축하여 텍스트린을 고형분 대비 동량을 투입한 후 동결건조하여 분말 80g을 얻었고 탄닌 함량 7%이었다. 이 과정에서 가성소다를 이용하여 pH9.0으로 조정하여 90℃에서 60분간 또는 소정의 시간 열처리하여 타닌의 저분화(탄닌의 알칼리 변환¹⁶⁾)를 유도하였다. 이의 시료는 Table 5-2에 나타내었다.

5.2.3 탄닌 함량 분석

총 탄닌 함량분석은 Folin Denis법^{17~19)}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)를 0.2ml를 넣어 실온에서 3분간 반응시키고, 10% Na₂CO₃를 0.4ml를 넣고 증류수 1.4ml를 첨가한다. 실온에서 60분간 반응시킨 후 725nm에서 흡광도를 측정하였으며, Tannic acid를 사용한 표준곡선에서 탄닌 함량을 환산하였다.

Table 5-2. Powder sample no. of persimmon extract

	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

5.2.4 면직물에 대한 감물의 처리

청도 감물의 탄닌 농도 약 1%를 대조구로 삼아 분말염료의 1%농도의 염액을 만들고 5분 동안 염색하고, 픽업을 120%로 하여 건조하였다.

5.2.5 발색 조건

열 발색은 175℃의 온도에서 40분 동안 염색된 직물을 건조기(Drying Oven, 동원이화학)를 사용하여 열처리하였고, 핫 프레스 열 발색은 Flat Bed Press (Type-FB2) (Daiei Kagakuseiki Seisakusho, Ltd. Kyoto, Japan)를 사용하여 시행하였다. 또 제논광을 이용한 발색은 일광

견뢰도 시험기(Fade-o-Meter, model : HS-213, Hanwon Testing Machine Co. Korea)를 이용하여 발색하였다.

5.2.6 발색성 측정

표면색과 색차를 측정하여 발색의 경향을 파악하였다.

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

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

또한 Munsell의 색의 3속성치 H,V/C를 구하였다.

5.2.7 염료화 감물 제조

앞의 3장에서 검토한 알칼리발색이 깊은 발색을 가지는 결과를 바탕으로 알칼리 변환¹⁶⁾시켜 개질된 감물을 만들었다. 분말시료 2의 상품으로 11.76g(타닌농도 1%)으로 100ml 수용액을 만들고 NaOH 2g을 넣은 다음 10분간 끓이고 식힌 후 2ml의 초산으로 중화시켜(이 조건의 비율을 지킴) 만든 염료용액을 얻었고 이를 실험에 사용하였다.

5.3 결과 및 고찰

5.3.1 분말시료의 용해성

대부분의 천연염료는 분말화 했을 때 분말의 특성으로 염색하기 위해 물에 풀었을 때 친수성이 부족하여 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 호모겐나이즈를 사용하여도 어려움이 많아 분말 사용을 꺼리는 경우가 많다. 감물을 단순히 동결건조하여 분말화한 기왕의 감 탄닌 분말의 경우 거의 용해성이 부족하여 실용성에 제한을 많이 받는 경우가 많은 실정이다. 일반적으로 분말화 제품은 분말 자체의 건조 특성으로 물에 균질하게 풀어내는 것이 어려움, 물에 균질화 시킨 후에도 실제 수화되는 단계를 거쳐야 염색 용액으로 사용할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 물에 균질하게 풀 수 있는 방안과 염료로서 용해되는 조건을 찾기 위해 용해 방법을 검토하였다. 각 시료의 실험 조건은 이후, 시료 1번의 탄닌 농도를 기준으로 삼아 각 시료의 탄닌 농도를 1%로 맞추어 비교함으로써 일반적 감물 사용에 따른 익숙함과 비교하기 쉽도록 하였다. 이 기준으로 파악된 정보는 분말화 제품이 농도를 자유롭게 변화시킬 수 있는 장점이 있기 때문에 실제 적용에 있어서 매우 유용할 것으로 생각된다.

1) 냉수 용해성

감탄닌 분말 시료의 냉수용해성을 1%염료 농도를 기준으로 조사하여 Table 5-3에 결과를 나타내었고 이를 사용하여 염색한 결과의 사진을 Fig. 5-1에 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 발생하고 있는 것이다. 상대적으로 알칼리의 영향을 더 많이 받은 시료

2의 경우가 약간 용해성이 좋게 나타났지만 용해성이 부족하여 침전이 완전히 해결되지 않음을 알 수 있다. 따라서 실용성 확대를 위한 검토가 필요하다.

Fig. 5-1에서 염료가 충분히 용해되지 않은 경우 얼룩이 발생하는 경우를 보이고 있고, 시료 2와 시료 5에서는 얼룩이 눈에 보이거나 시료 3과 4는 발색이 많이 잘 이루어져 얼룩이 눈에 보이지 않고 있다. 특히 염색한 후 건조하는 것만으로도 발색이 많이 이루어진 시료 3과 4는 직물의 구김만으로도 문양이 생기는 효과를 가지고 있어 더욱 얼룩이 보이지 않고 있다.

Table 5-3. Solubility of samples in water(20℃)

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



Sample 2 Sample 3 Sample 4 Sample 5

Fig. 5-1. Photograph of silk fabric dyed with solution of sample 2, 3, 4, 5 (from left) at solution temp. 20℃.

2) 온수 용해성

온수(50℃)의 물에 각 시료를 풀어 세계 저온 후의 침전유무 덩어리짐의 상태를 관찰한 결과 비교적 양호하게 용해하는 결과를 얻었다. 그러나 일반 공방인 들이 염료분말을 물에 풀어 용해할 때는 강한 믹싱을 하지 못하기 때문에 보다 더 완전한 용해 방법을 찾아야 되는 것으로 판단되었다.

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. 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.

3) 용해성을 좋게 하는 방법

좋은 용해성을 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 되고 녹아 있는 탄닌의 양이 줄어들어 염색의 효과가 적게 되고 염료의 낭비가 많아지게 되는 것을 확인하였다.

Fig. 5-2에는 시료 2를 알코올로 습윤시켜 용해하였을 때 균질하게 용해되나 시간이 경과하여 용액의 온도가 내려가면 풀죽 상태로 침전되는 현상을 나타낸 것으로 바닥에 침전이 되는 상태를 알 수 있다.

알칼리의 영향을 받은 시료 3, 4, 5는 50~60℃의 온수에 잘 용해하고 온도가 낮아져도 침전이 생기지만 시료 2에 비하여 훨씬 적게 생기는 것을 알 수 있었다.

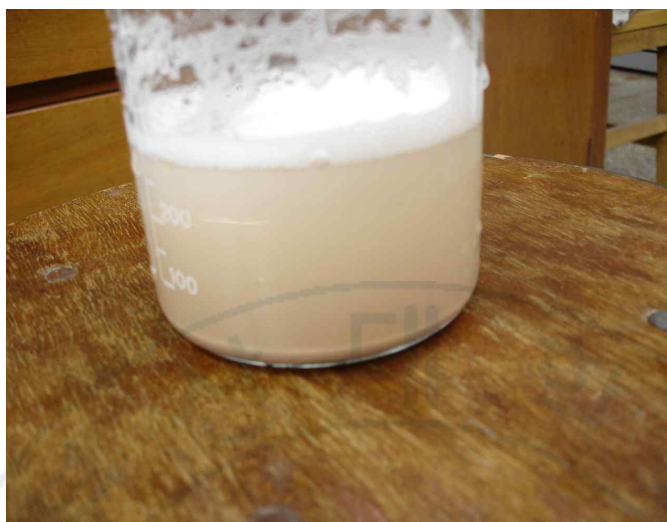


Fig. 5-2. Precipitation on bottom of beaker.



Fig. 5-3. States of sample 2 solution at 50~60°C(left) and under 40°C(right).

Fig. 5-3에는 용해성을 좋게 하기 위한 물의 온도 변화에 따른 상태변화를 나타낸 것으로, 시각적 평가 경향은 50도 이상의 온도에서 투명한 액상으로 보이며(사진의 왼쪽) 이 용액을 식혀 온도가 낮아지면 투명도가 감소하다가 50도 미만에서 점차 우유 빛의 불투명한(사진의 오른쪽)액으로 되고 침전이 일어났다.

그러나 불투명 상태의 액상에서 염색하거나 온도가 상당히 높은 상태에서 또는 올렸다가 식힌 액에서 염색하는 것이 그렇지 않은 경우보다 매우 나쁜 결과를 보였기 때문에 50~60℃에서 용해하고, 염색하는 최적온도임을 확인하였다.

이상의 결과에서 분말시료를 물에 균질하게 풀고 용해성을 높여 염색성이 가장 좋게 되는 조건은 분말시료를 알코올로 습윤 시킨 다음 물에 풀고 온도를 50~60℃정도의 염색 조건에서 염색하는 것이 해결책으로 생각된다. 이 조건에서 염색한 시료의 염색 상태를 Fig. 5-4에 나타낸 것으로 얼룩 없는 염색물을 얻었다.



Sample 1 Sample 2 Sample 3 Sample 4 Sample 5

Fig. 5-4. Photograph of silk fabric dyed with solution of samples at solution temp. 50℃)

5.3.2 분말시료의 염색성과 발색성

1) 염색하였을 때(초기 표면색, 초기 발색)의 표면색

감물은 염색하였을 때 색이 드러나는 것이 아니고 발색과정을 통하여 발색이 진행되고, 염료의 조건에 따라 초기 발색의 상태가 다르게 나타나기 때문에 분말 시료를 면직물에 염색하고 발색성을 통하여 염색의 특성을 파악하고자 하였다.

각 시료를 염색하였을 때의 표면색 상태를 측정한 결과를 Table 5-4에, 실제의 표면색을 Fig. 5-5에 나타내었다. 이들의 결과를 볼 때 시료1(청도 감물)은 초기 발색이 제일 약하게 나타나고, 다음은 시료2가 약간 발색되고 있음을 알 수 있다. 분말의 제조과정에서 알칼리의 영향을 받은 시료 3은 초기 발색이 많이 되고 있고 시료4, 5의 순으로 줄어들고 있음을 알 수 있다.

이는 시료 3, 4, 5는 알칼리도가 감소하는 순으로 알칼리에 의한 발색의 영향이 줄어들고 있음이 나타나고 있다. 이와 같이 알칼리의 영향을 받은 시료는 초기 발색에 유리하여 면직물에 비하여 염색성이 좋은 실크의 경우에는 면직물에 비하여 이러한 효과가 뚜렷하기 때문에 초기발색에 의한 문양 형성이 쉬워서 감물의 문양 작업에 유리한 효과를 가질 수 있을 것으로 추정할 수 있다.

초기 발색은 청도감물(시료 1)에 비하여 분말시료가 발색정도가 크게 나타나고 분말시료는 알칼리의 영향이 클수록 발색정도가 크게 나타남을 알 수 있다.

Table 5-4. L*a*b*, H V/C, ΔE^*ab and K/S of cotton fabric dyed with samples

Sample no.	L*	a*	b*	H	V/C	ΔE^*ab	K/S
Undyed fabric	86.63	-0.16	2.16	5.4Y	8.55/0.25	-	-
1	81.82	1.06	4.82	9.7YR	8.07/0.72	5.63	0.29
2	78.32	2.74	9.33	9.3YR	7.73/1.49	11.35	0.46
3	62.77	10.18	10.73	1.6YR	6.16/2.87	27.38	1.44
4	66.47	9.68	9.86	1.3YR	6.53/2.75	23.72	1.08
5	71.76	8.58	11.71	3.8YR	7.07/2.71	19.72	0.83

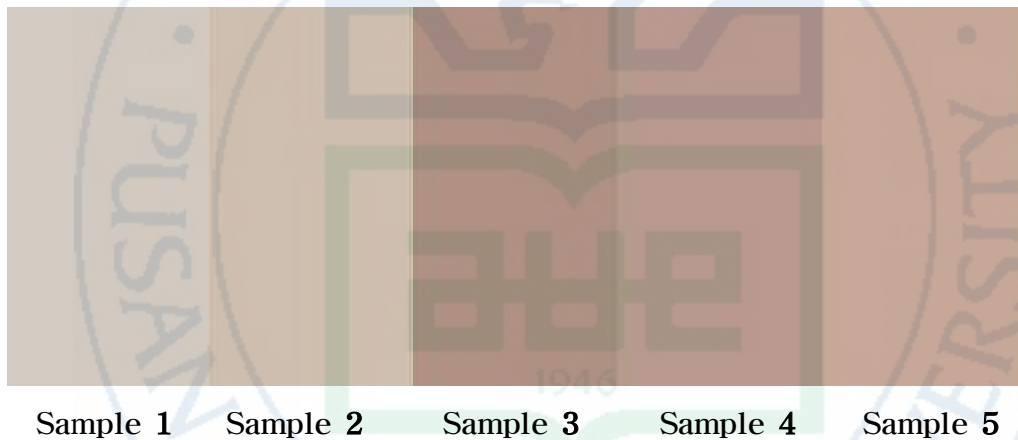


Fig. 5-5. Surface color of cotton fabric dyed with samples.

Fig. 5-6에는 초기 발색이 좋은 시료 3, 4의 견 스카프에 염색한 효과를 보인 것으로 염색 후 건조 시에 접히거나 구겨진 부분의 발색 차이에서 자연스런 문양이 생긴 것이다. 이들의 효용성은 자연스런 문양을 빠르게 만들 수 있는 이점이 있어 공예적 활용에 매우 유용할 것이라 생각된다.



Fig. 5-6. Photograph of silk fabric dyed with sample 3 (up) and 4 (down).

이 초기 발색성이 좋은 분말 시료를 활용하여 적극적인 문양(소금염법을 적용)을 만들어 본 결과는 Fig. 5-7과 같이 흐린 날에도 발색이 가능한 장점이 있고 문양의 형성이 매우 빨라 활용성이 크다고 생각된다.



Fig. 5-7. Photograph of silk fabric dyed with sample 3 (up) and sample 4 (down).

2) 자외선 조사에 의한 발색 경향

전통적으로 일광에 의한 발색을 많이 행하지만 시일이 오래 걸리기 때문에 산업적으로는 인공광에 의한 발색을 시도하고 있으며, 현재에는 경제성 때문에 산업적 활용에는 한계¹⁴⁾가 있다고 보고 있고, 발색의 실험적인 연구에는 많이 활용하고 있는 현실이다.

제논광으로 40시간 자외선 조사를 행하고 이의 표면색과 미 염색 직물에 대한 색차와 K/S를 구하여 Table 5-5에, 실제 표면색을 Fig. 5-8에 나타내었다.

표와 그림에서 시료 2가 시료1에 비하여 색차나 색강도가 크게 나타났고 알칼리 영향이 비교적 적은 시료5의 경우도 양호한 발색을 보이고 있음을 알 수 있다. 즉 자외선 조사에서는 시료1, 2, 5가 시료 3, 4보다 우수한 발색을 보이고 있다.

Table 5-5. $L^*a^*b^*$, H V/C, ΔE^*_{ab} and K/S of cotton fabric dyed with samples according to Xenon irradiation developing for 40 hours

Sample no.	L^*	a^*	b^*	H	V/C	ΔE^*_{ab}	K/S
1	55.86	14.96	23.03	4.9YR	5.51/4.77	40.14	3.98
2	51.12	21.02	24.68	2.7YR	5.05/5.87	47.08	5.02
3	62.71	9.02	18.88	7.5YR	6.17/3.48	30.59	2.30
4	64.17	9.21	18.62	7.2YR	6.32/3.48	29.38	2.01
5	59.27	14.20	23.36	5.4YR	5.85/4.73	37.47	3.22

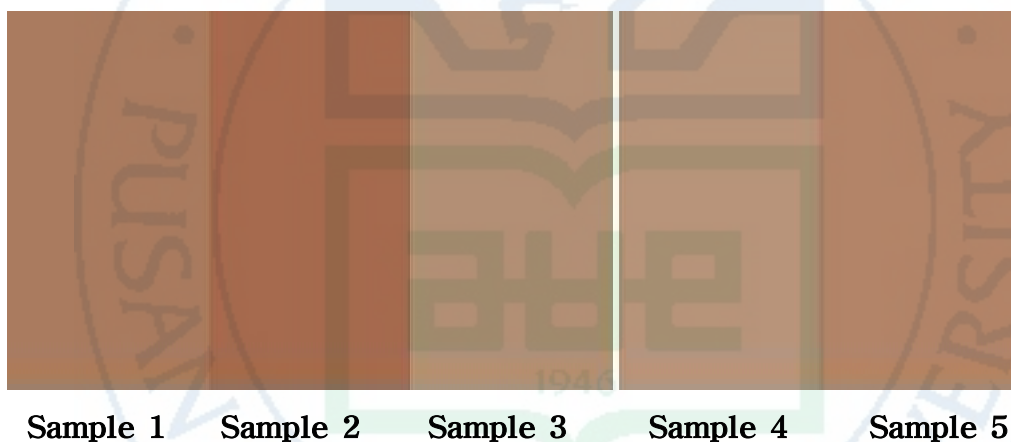


Fig. 5-8. Surface color of samples by xenon irradiation developing for 40 hours.

3) 열 발색에 의한 발색 효과

앞의 제 2장의 연구에서 본 바와 같이 산업적 의미를 충분히 갖는 열 발색을 실시함에 있어서 선행연구의 결과를 참고하고 두꺼운 면직물임을 감안하여 175℃, 40분 처리 조건으로 시행한 결과를 Table 5-6에 나타내었고, 그 표면색을 Fig. 5-9에 나타내었다.

셀룰로오스 섬유는 120℃이하에서는 수 시간 동안 비교적 안정하나 그 이상의 온도에서는 산화되어 분자 사슬의 절단으로 분해되어 인장강도가 감소하는 것으로 알려져 있다²⁰⁾. 정 등²¹⁾은 200℃, 40분 열 발색 실험에서 20~25%의 강도손실을 보였는데 실용성 측면에서 염려할 수준은 아니라고 하였다.

색차와 색강도의 값에서 시료1에 비하여 시료 2, 5의 발색 정도가 우수함을 보이고 있고, 시료 3, 4도 상대적으로 약간 열등하게 나타나고 있으나 색상의 다양화라는 입장에서는 실용성이 있다고 판단하였다.

Table 5-6. L*a*b*, H V/C, ΔE^*_{ab} and K/S of cotton fabric dyed with samples by heating developing at 175°C for 40 min.

Sample no.	L*	a*	b*	H	V/C	ΔE^*_{ab}	K/S
1	49.07	12.71	9.61	9.4R	4.80/3.18	40.40	2.63
2	51.43	15.31	18.88	3.1YR	5.06/4.45	41.93	4.15
3	56.25	9.22	15.53	5.7YR	5.52/3.12	34.49	2.90
4	58.10	9.48	17.46	6.3YR	5.71/3.38	33.78	2.93
5	51.56	12.37	19.46	5.0YR	5.07/4.03	41.06	4.80



Fig. 5-9. Surface colors of sample by heating developing at 175°C for 40 min.

Fig. 5-10에는 각 시료의 염색 후, 자외선 발색, 열 발색에 따른 표면색 변화를 제시하였다. 각 시료마다 가장 왼쪽 첫 번째 심볼이 각 분말로 염색했을 때의 표면색을 나타내고 이어 다음에 나타난 것이 자외선 발색시의 표면색, 마지막에 나타난 것이 열 발색시의 표면색을 표시한 것으로 a^* , b^* 값의 변화를 중심으로 표시한 것이다.

기본적으로 발색의 방법 즉 산화발색의 요인이 되는 산화의 조건이 다르게 되면 발색의 경향도 당연히 다르게 나타나는데 이를 그림에서 잘 나타내어 주고 있다.

시료 1에 비하여 분말시료 모두 초기 발색이 더 되어진 표면색을 보이고 있고, 시료 1, 2는 자외선 발색이나 열 발색에 의한 표면색 변화가 상당히 크게 변화하는 것을 알 수 있다. 또 시료 3, 4는 초기발색이 많이 된 반면 자외선 조사나 열 발색에 의한 표면색 변화가 매우 적게 나타나 알칼리 발색과 동일한 양상을 보인 것으로 알칼리 발색 후 다른 발색이 많이 진행되지 않음을 의미한다. 시료 5는 알칼리의 영향을 적게 받았기 때문에 자외선이나 열 발색에 따른 추후 발색이 진행됨을 알 수 있다.

한편, 그림에서 보는 바와 같이 전반적으로 시료 1과 시료2의 발색 추이가 유사한 경향으로 그 경로를 보이고 있고, 시료 3과 4는 유사한 경향을 보이며, 시료 5는 시료 1, 2와 시료 3, 4의 중간 정도 되는 발색 경로를 보이고 있음이 확인된다.

일반적으로 자외선 발색의 경우가 열 발색에 비하여 명도가 더 높은 경향을 가지는 것과 같은 양상을 본 실험에서도 확인된다.

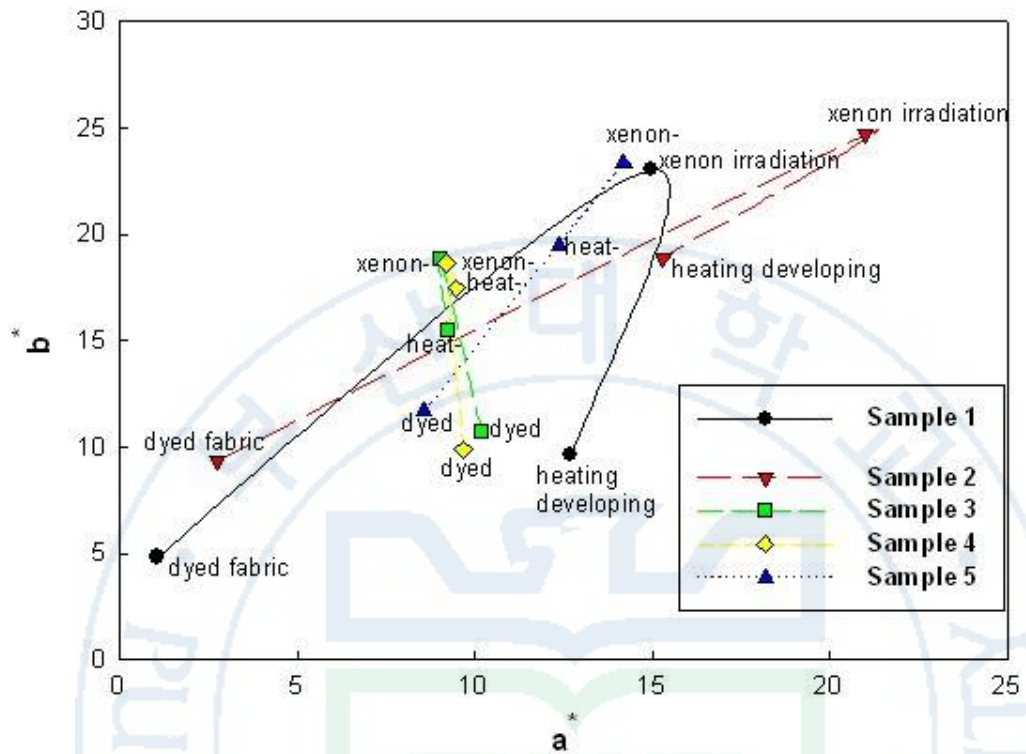


Fig. 5-10. Color plot of cotton fabric dyed with samples according to developing method(xenon irradiation, heating developing and heating developing).

4) 각 시료의 여러 가지 발색방법에 따른 발색 색강도(K/S)비교

Table 5-7에는 각 시료의 핫 프레스 열 발색의 표면색, 색차, 색강도를 조사한 결과를 보이고 있고, Fig. 5-11에는 실제 표면색을 나타내었다. 또 Fig. 5-12에는 각 발색 방법에 따른 발색 강도를 나타낸 것이다.

Fig. 5-12에 나타난 바와 같이 시료2는 어떤 발색의 과정에서도 시료1과 비교하여 우수한 성적을 내고 있다. 시료 3, 4는 시료1과 비교하여 자외선 조사 발색의 경우가 열등하고 다른 열 발색에서는 더 나은 값을 가지고 있고, 또 염색 초기 발색이 많아 초기 발색이 중요한 공예에 있어서 좋은 실용성을 가질 수 있다고 생각된다.

시료 5는 시료 1에 비하여 자외선 조사 발색에서 조금 열등하고 다른 발색에서 상당히 좋은 발색을 보이고 있다.

또 알칼리의 영향을 많이 받은 시료가 초기 발색은 좋으나 다른 발색에서는 상대적으로 낮은 발색 정도를 보이고 있고, 알칼리의 영향을 적게 받은 시료 5의 경우 열 발색에서 좋은 성적을 나타내고 있음을 알 수 있다.

Table 5-7. $L^*a^*b^*$, H V/C, ΔE^*ab and K/S of cotton fabric dyed with samples by hot press heating developing at 175°C for 40 min.

Sample no.	L^*	a^*	b^*	H	V/C	ΔE^*ab	K/S
1	50.61	12.77	9.81	9.4YR	4.95/3.25	39.03	2.41
2	56.97	14.28	17.98	3.1YR	5.60/4.23	36.59	2.75
3	55.01	9.55	15.48	5.4YR	5.40/3.17	35.66	3.15
4	55.88	9.90	18.22	6.4YR	5.49/3.52	36.12	3.54
5	52.49	12.30	19.26	4.9YR	5.16/4.00	40.16	4.50



Sample 1 Sample 2 Sample 3 Sample 4 Sample 5

Fig. 5-11. Surface color of samples by hot press heating developing at 175°C for 40min.

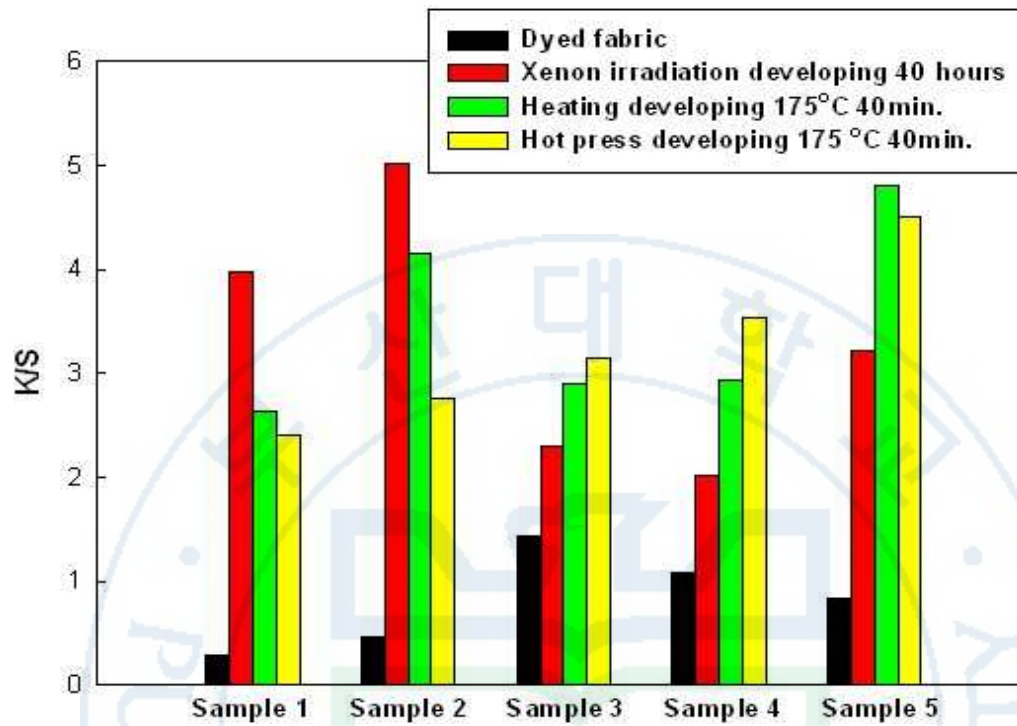


Fig. 5-12. K/S of cotton fabric dyed with samples according to different developing method.

5.3.3 발색 시료의 수세에 대한 저항성

Table 5-8에 각 시료의 핫 프레스 열발색 직물의 수세 후 표면색 및 색차, 색강도를 나타내었고, Fig. 5-13은 실제 표면색을 제시한 것이다.

Fig. 5-14에는 시료를 열탕 수세하였을 때 섬유에 미 반응한 염료가 빠져나온 상태를 나타낸 사진이다. 일반적으로 감물염색은 염색 후 건조하면서 섬유에 고착하고 발색과정(산화과정)을 통해 섬유에 더욱 고착하는 메커니즘을 가지고 있기 때문에 표면에 묻은 염료는 반응이 미진하여 결국 탈락하게 된다. 육안으로나 사진 상으로 보았을 때 탈락되는 양이 매우 많아 보이는데 실제 표면색의 변화는 Table 5-7과 5-8에서 보는 바와, 수세 전 후의 실제 표면색을 나타낸 Fig. 5-15에서 보는 바와 같이 색차의 변화는 매우 적은 범위의 변화가 있었다. 이는 탈락하는 염료가 열 발색으로 인하여 농색으로 보이기 때문이거나 열탕 수세하는 동안 약간의 발색이 더 진행된 것이 아닌가 생각된다.

또 수세 전 후의 표면색 강도를 Fig. 5-16에 나타내었는데 다른 시료는 수세할 때 색의 탈색으로 약간의 색강도가 줄어들었으나 시료 1은 오히려 증가한 것은 열탕수세 시에도 약간의 발색이 더 이루어지기 때문으로 보이며 모든 시료의 색강도는 시료 1과 비슷하거나 우수한 성적을 나타내고 있어서 열 발색 후의 수세 내구성이 있는 것으로 생각된다.

Table 5-8. $L^*a^*b^*$, H V/C, ΔE^*ab and K/S of cotton fabric dyed with samples by hot press heating developing at 175°C for 40 min. and after washing

Sample no.	L^*	a^*	b^*	H	V/C	ΔE^*ab	K/S
1	50.39	11.31	11.19	1.7YR	4.93/3.04	39.07	2.72
2	55.10	12.75	15.90	3.3YR	5.41/3.75	36.74	2.68
3	54.21	8.75	12.30	4.3YR	5.31/2.70	35.12	2.75
4	53.51	9.18	13.64	4.7YR	5.24/2.91	36.28	3.12
5	50.66	10.78	15.29	4.3YR	4.97/3.33	39.82	4.00



Fig. 5-13. Surface color of samples by hot press heating developing at 175°C for 40min. after washing.



Fig. 5-14. Decoloration of samples in case of washing in hot water (from left sample 1, 2, 3, 4, 5).

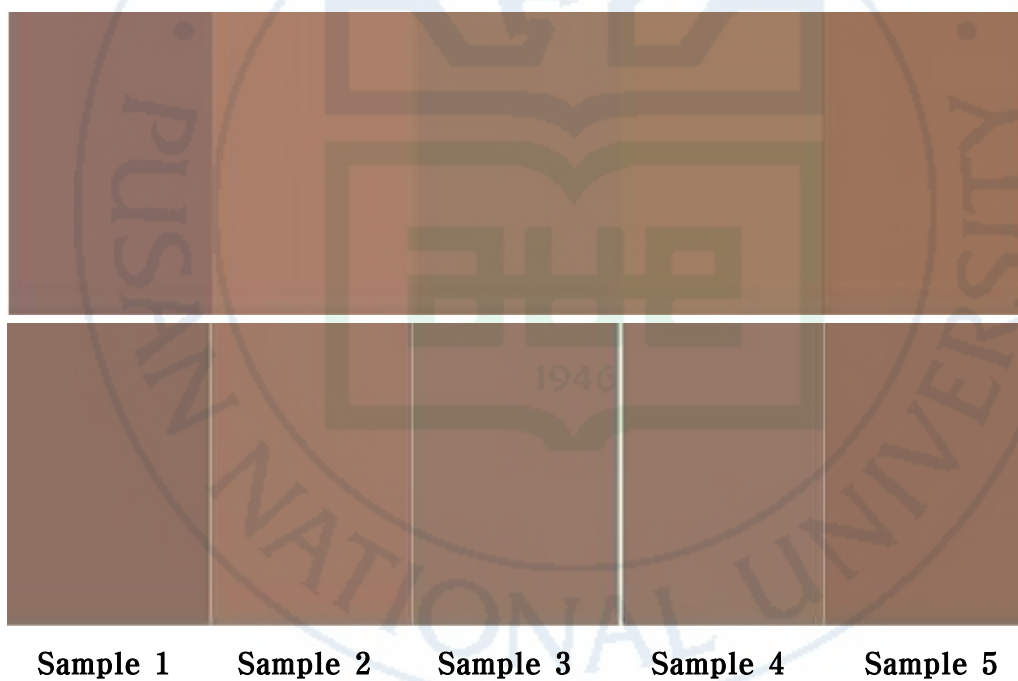


Fig. 5-15. Surface color of cotton fabric dyed with samples by hot press heating developing, before washing(up) and after washing(down).

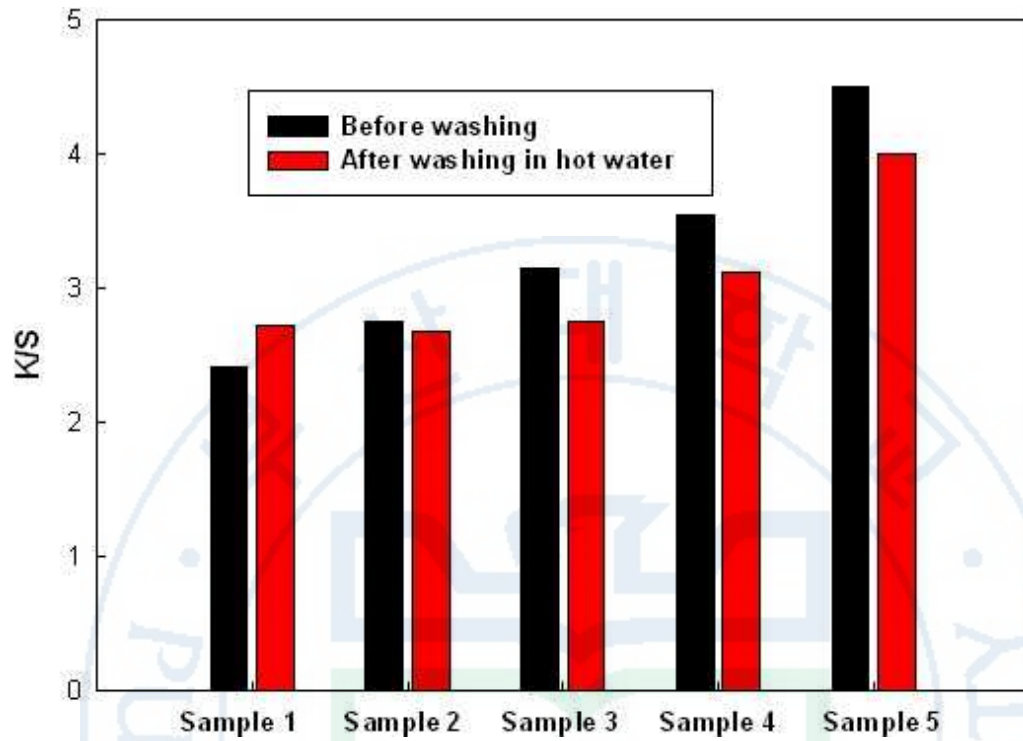


Fig. 5-16. K/S of samples before and after in hot water.

5.3.4 알칼리 발색연구

발색시간을 단축하기 위하여 발색성을 높이는 한 방안으로 감물의 알칼리 발색에 대한 구체적인 연구는 앞의 제 3장에서 행하였다. 이를 바탕으로 발색성이 높아 발색시간을 단축시킬 수 있는 염료(염료화 감물)를 제조한 제품의 사진은 Fig. 5-17에 제시하였다. 이때 분말시료 2의 감탄닌 1% 농도를 사용하여 액상의 염료화 감물을 얻었다. 분말시료는 탄닌의 농도를 높게 또는 낮게 조절할 수 있으므로 용도에 맞는 염료화 감물을 얻을 수 있다.



Fig. 5-17 Bottle of persimmon dyes for fast development made by alkali conversion method.

이렇게 제조된 염액은 탄닌의 입자가 작아지고 산화 발색이 어느 정도 진행되어 짙은 색을 나타내며, 이미 섬유염색 후의 발색과 관련 없이 발색이 진행되었으므로 섬유상에서 발색되어 고착되는 능력이 저하되어 있기 때문에 섬유상에서 건조된 후 증열 처리하여야 열 발색이 진행되는 동안 발색이 더욱 진행되면서 섬유에 고착되어 요구되는 견뢰도를 가지게 된다.

알칼리 개질 염료인 염료화 감물과 알칼리의 영향 하에서 분말화된 기존의 시료 3, 4와의 비교를 위해 Fig. 5-18에 보이는 바와 같이 혼합하였

을 때 비중의 차이로 상호 경계면을 가진다. 즉, 알칼리 영향을 가장 적게 받은 시료 4는 하층에 더 많이 받은 시료 3은 중앙에, 가장 많이 받은 염료화 염료는 상층부에 위치하고 있다. 이는 알칼리의 작용으로 저분자화 되었기 때문으로 생각된다.

축합형 탄닌은 단백질 흡착 성능을 갖는 폴리페놀 성분이지만 분자내 피란환의 존재로 인하여 분자 회전 자유도가 적기 때문에 가수분해형 탄닌에 비하여 단백질 흡착 성능이 약하며²²⁾, 축합형 탄닌의 알칼리 변환에 의한 탄닌 구조 중의 피란환 개열 거동은 온도, pH, 시간에 따라 다르게 작동하여 다른 저분자 물질을 만들어 낸다¹⁶⁾. 이렇게 피란환의 개열반응이 탄닌의 단백질 흡착 성능을 향상¹⁶⁾시킨다고 생각하고 있다.



Fig. 5-18. Mixing solution of sample 3, 4 and dyes for fast development made by alkali conversion using sample 2.

Fig. 5-19에는 염료화 감물을 실제 제품에 염색한 사진을 보여주고 있다. 또 Fig. 5-20에는 면직물에 염색, 건조한 직물, 60분간 증열 처리한 직물과 수세한 직물, 또 핫 프레스 열 발색 후 수세한 직물의 4가지 직물 표면색 $L^*a^*b^*$ 값을 나타내었고, Fig. 5-21에는 그 직물들의 표면 반사율을 제시한 것으로 그림의 가장 위에 보이는 것이 염색 직물이고, 그 아래 부분은 증열처리에 의한 스팀 발색한 직물과 이를 수세한 직물, 핫 프레스에 의한 열 발색 후 수세한 직물들의 반사율이 좁은 범위의 간격을 가지고 있다. 이는 염료화 감물의 발색의 완료는 증열처리와 열처리에 의하여 완성되고 이를 수세한 경우 유사한 표면색을 가짐을 $L^*a^*b^*$ 값과 더불어 알 수 있다. 또 그 실제 표면색을 Fig.5-22에는 증열처리 직물을, Fig. 5-23에 열처리의 직물을 나타낸 것이다.

염료화 감물의 활용은 염색 후 증열처리나 열처리를 하여야 충분한 수세 견뢰도를 가지기 때문에 다음 공정이 필요한 것이지만 일광발색에 비하여 깊은 색감과 발색시간이 일일단위에서 분단위로 단축되었다는 측면에서 현장적용이 가능한 매우 실용적 의미가 있다고 생각된다.

이상에서 염료화 감물로 염색한 결과 염색성과 발색성이 좋고, 부드러운 촉감의 염색직물을 얻었다. 이의 견뢰도를 확보하기 위해 증열처리나 열처리 하였을 때 깊은 색감과 실용성 있는 수세견뢰도를 얻을 수 있음을 확인하였다.



Fig. 5-19. Photograph of textile productions dyed with persimmon dyes for fast development.

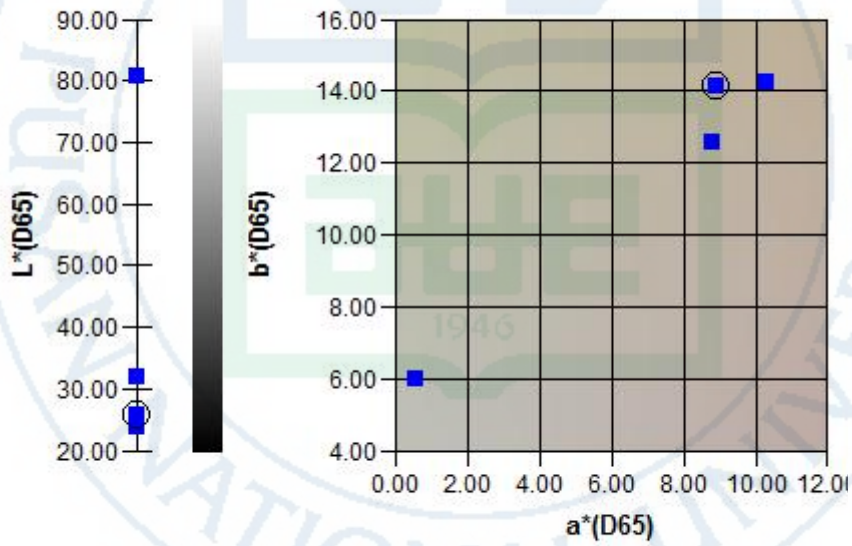


Fig. 5-20. L*a*b* of cotton fabric dyed with persimmon dyes for fast development (dyed fabric, before and after washing fabric of steaming developing, after washing fabric of hot press heating developing).

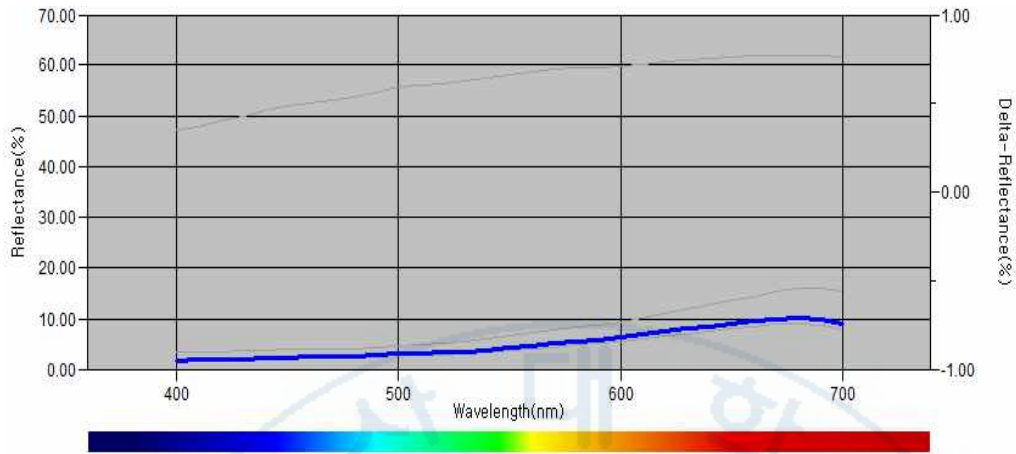
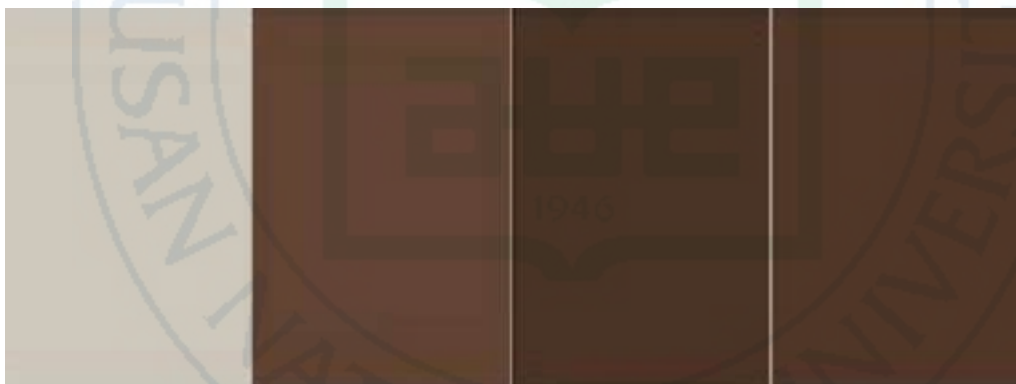


Fig. 5-21. Reflectance(%) of cotton fabric dyed with persimmon dyes for fast development (dyed fabric, before and after washing fabric of steaming developing, after washing fabric of hot press heating developing).



Undyed fabric Dyed fabric Steaming developing after washing

Fig. 5-22. Surface color of cotton fabric dyed with persimmon dyes for fast development.



Fig. 5-23. Surface color of cotton fabric dyed with persimmon dyes for fast development, after washing fabric of hot press heating developing.

5.3.5 유연성 확보

감물 염색은 뻣뻣한 질감을 얻기 때문에 촉감이 좋은 제품을 얻는 데는 한계가 있었고 이를 해결하기 위해 부드러운 촉감을 얻는 방안을 연구하였다.

해결방안으로 1)유연제 처리, 2)석회수 처리, 3)알칼리 발색, 4)감물을 안료화하여 안료염색에 준하여 염색하고 발색한 결과 등을 검토한 결과 유연제 처리의 방식이 가장 개선이 좋지 않았고 나머지 방식은 모두 미염색 직물의 촉감을 유지하여 부드러운 촉감을 얻는 제품에 적용할 수 있는 방법을 확립하였다.

1) 유연제 처리

ILSIL SOFT WT(미황색 투명액상) pH : 5% solution 7 ± 1 , 이온성 nonionic, 조성: 특수silicone polymer type의 유연제를 사용하여 2-3%(o.w.f) pickup 75%, dry 100°C 2분, curing 175°C 30sec. 의 조건으로 처리한 결과 감물농도가 낮아 비교적 뻣뻣함이 적은 경우에는 효과가 있으나 감물농도가 높아 뻣뻣함이 많은 경우에는 표면의 윤택은 느껴지나 유연성의 증가에는 한계가 있었다.

2) 석회수 처리

석회 상등액에 3~5분 침지 후 수세(산처리)하였을 때 미염색 직물과 같은 정도의 부드러운 결과를 얻었다.

3) 알칼리 발색

알칼리 발색으로 만든 염료화 감물을 사용하여 염색, 건조 후 증열처리하고 수세, 건조 하였을 때 미염색 직물과 같은 정도의 부드러운 결과를 얻을 수 있었다. 실제 염색 사진을 Fig. 5-24에 제시하였다.



Fig. 5-24. Shirt dyed with persimmon dyes for fast development.

4) 안료화 감물로 염색

제조 과정은 감물 10,000ml에 명반이나 암모늄 철 100g을 혼합하고 가성소다나 다른 알칼리로 pH 7전후를 맞추어 정치시키면 감물이 안료화 되어 침전하고 침전물을 걸러 탈수하고 고형물을 건조하여 분말화 하였다. 이 분말을 염색하고 건조 후 발색 시킨 결과 미염색 직물과 같은 정도의 부드러운 결과를 얻었으며 실제 시료를 Fig. 5-25에 제시하였다.



Fig. 5-25. Insoluble persimmon powder sample like pigment.

5.3.6 매염 발색에 의한 색상변화

다양한 색상을 얻고 즉시 발색과 견뢰도 확보를 위하여 매염제 적용을 한 결과의 염색직물 표면색을 Table 5-9와 실제 표면색을 Fig. 5-26에 나타내었다. 철매염으로 청회색, 석회수 처리로 고동색, 철매염과 석회수처리로 짙은 고동색, 티탄매염으로 밝은 노랑을 얻은 결과를 얻었다. 특히 철매염과 철과 석회수의 혼합매염의 경우 명도가 낮고 채도도 낮은 색상으로 나타났으며 매염제의 적용으로 색차의 크기는 유사하게 나타났다. 매염제의 사용과 다른 염료의 복합으로 다양한 색상을 얻을 수 있다.

감 탄닌은 금속 매염제와 반응이 크기 때문에 이로 인하여 색상 다양화를 기할 수 있고, 또 감 탄닌 자체의 구조가 유기 매염제적 역할을 할 수 있는 특성을 가지고 있으므로 타 염료의 염착성을 높일 수 있어 복합 염색을 통한 색상 다양화의 방법은 감물의 용도 확장으로 매우 유용하다. 또 발색시키지 않고 바로 매염하면 직물의 터치가 뻣뻣하지 않고 다양한 색상을 얻을 수 있다.

Table 5-9. $L^*a^*b^*$, H V/C, ΔE^*ab and K/S of cotton fabric dyed with sample 2 according to various mordanting

Mordanting	L^*	a^*	b^*	H	V/C	ΔE^*ab	K/S
None	68.95	5.92	9.94	5.2YR	6.77/2.04	20.25	1.10
Fe	27.59	1.22	2.36	8.4YR	2.70/0.42	59.06	11.22
Ca(OH)_2	40.91	10.37	20.66	7.7YR	4.04/3.60	50.43	12.14
Fe+Ca(OH)_2	26.21	5.55	10.25	8.1YR	2.59/1.94	61.23	20.56
Ti	58.81	20.61	50.04	8.0YR	5.86/8.67	59.14	11.65

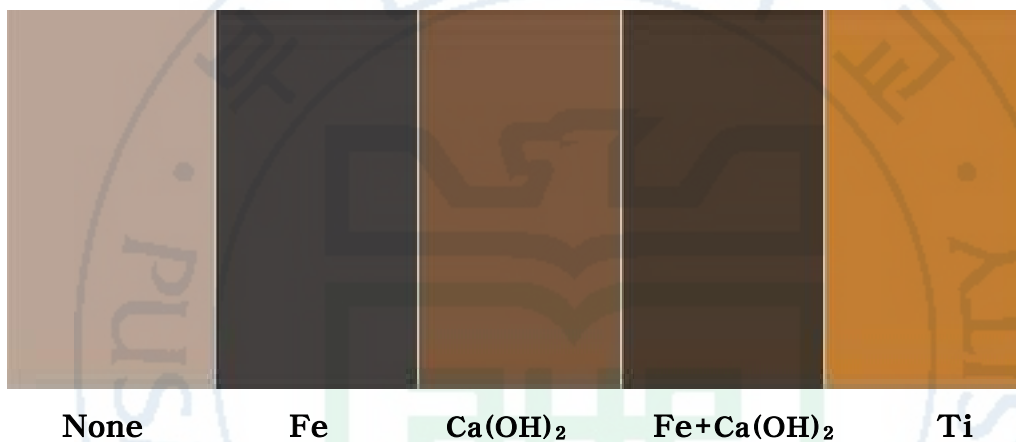


Fig. 5-26. Surface color of cotton fabric dyed with sample 2 according to various mordanting.

5.3.7 용도확장을 위한 날염성

용도확장을 위해 감물 분말염료의 날염성²³⁾을 체크하기 위해 CMC 2-3%²⁴⁾와 분말 타닌농도 1%의 원호를 만들어 날염하고 건조 후 증열 처리한 결과 발색성이 좋고 세밀한 문양의 표현이 가능하여 다양한 디자인의 표현이 가능함을 확인하였다. Fig. 5-27에는 실제 작업한 사진을 보인 것으로 샤프한 문양도 잘 표현됨을 알 수 있다.

천연염료의 날염성은 높은 색강도가 필요하기 때문에 분말화가 필수적이고, 감물의 색상 특성으로 보아 문양의 밑그림은 날염으로 하고 바탕색은 색조가 있는 것으로 하였을 때 독특한 영역을 확보할 수 있음을 알 수 있었고, 수세에도 견뢰한 문양을 얻었을 수 있었다.



Fig. 5-27. Pictures of screen printing using sample 2.

5.4 결 론

감물의 분말화를 시도하고 알칼리 변환 정도를 변화시켜 그 발색효과를 검토하는데 있어서, 실용화의 기초적 선행연구로 앞 장에서 이루어진 감물 발색 방법 중 열 발색과 알칼리 발색의 실용성 평가의 도구 활용 및 이론적 바탕을 가지고 분말화 제품을 제조하여 염료의 용해성, 염색성과 발색성, 유연성 확보 방법, 수세에 대한 내구성, 염료 활용의 용이성, 매염특성, 날염성 등을 검토한 결과는 다음과 같이 실용성 있는 결과를 얻었다.

전반적으로 대조구인 청도감물과 비교하였을 때 모든 평가 항목에서 동일하거나 더 좋은 결과를 나타내었고, 분말화 됨에 따른 취급 용이성이 확인되었다.

모든 분말시료는 일반 분말염료가 가지고 있는 문제점과 같이 용해성이 부족하였고, 감물이 가지고 있는 공통적 제한점인 경화된 촉감을 가지고 있었으나 용해성 문제는 염료를 알코올로 미리 습윤하여 온수(50~60℃)에 용해하여 염색하는 조건을 설정함으로써 해결되었다. 또 발색 시 경화되는 촉감의 문제는 감물이 가지고 있는 본질적 문제이나 감물을 알칼리 변환시킴으로써 촉감이 부드럽고 깊은 색감의 발색을 얻을 수 있었다. 따라서 모든 항목에서 우수하고 실용성이 충분한 것으로 판단되었다.

알칼리 영향이 없거나 적었던 분말 시료 2와 5가 일반 감물에 비하여 발색성이 좋았고, 알칼리의 영향이 있었던 시료 3과 4는 초기 발색을 쉽게 할 수 있어서 공예적 문양 작업에 유리하였다.

일반 감물에 비하여 농도 조절에 유리하고 (농색염색, 개질염료의 다양한 농도 용액을 제조할 수 있음), 발색성에서 유리하였다.

분말염료가 보관성, 유통성에서 유리하다고 판단되며, 날염성 평가 결과 분말시료는 쉽게 농도 조절과 좋은 발색성과 날염성이 발휘되었고, 다양한 문양의 예술적 작업을 편리하게 할 수 있어 일반 공방이나 기업에서 대량생산에 기여할 것으로 사료된다.

실용화 연구를 통하여 앞으로의 연구방향을 제시한다면 다음과 같다.

- 1) 분말 염료의 시료 중 알칼리 변환의 영향을 가지고 있는 시료 3, 4를

더 다양한 수준의 변환 조건을 부여하여 소비자가 별도의 가공과정을 가할 필요가 없이 바로 사용할 수 있는 더욱 편리한 제품을 공급하기 위한 연구가 필요하다.

2) 분말화 제품은 대조구인 청도 감물의 공급가격보다 유리한 유통가격이 이루어 질 수 있도록 원료확보, 생산공정을 조정하여 비교 우위의 생산가격을 확보하기 위한 연구가 필요하다.

3) 본 연구의 과정과 결과에서 얻은 지식을 활용하면 감 탄닌의 대량 소비처로 예상되는 도료 분야에 적합한 제품을 제조할 수 있을 것으로 판단됨에 따라 연구의 역량을 집중할 필요가 있다.

4) 가죽 무두질용, 화장품, 소취제, 기타 용도의 제품을 개발하기 위해 탄닌의 성질을 개질하기 위한 페놀화, 우레탄화, 산화효소의 적용, 알칼리 변환의 방법, 암모니아 수 변환, 증열 변환 등에 관한 연구가 이루어지면 실용화의 저변이 더욱 확대될 것으로 보인다.

참 고 문 헌

1. 한영숙. (2005). 감즙과 감즙염색 면직물의 항균성, *대한가정학회지*, 43(3), 119-129.
2. 허만우, 배정숙, 안선영. (2008). 감즙에 의한 견직물의 염색성과 기능성. *한국의류산업학회지*, 10(6), 1036-1044.
3. Sang-Han Lee, (2010). Analysis of anti-allergic activities by extracts from persimmon sap-stained rayon and cotton fabrics, *J. of life science*, 20(5), 794-798.
4. 박순자. (1995). 감즙 염색포의 물리·화학적 성질에 관한 실험적 연구. *한국의류학회지*, 19(6), 955-967.
5. 허복구. (2007). 신비한 발효감물 색깔있는 감물염색 쉽게 배우기. 서울: 중앙생활사. 39.
6. 서보은. (2012). 감물을 이용한 면직물의 숯 염색. 부산대학교 대학원 석사학위논문.
7. 한영숙, 유혜자, 이해자. (2006). 감즙과 양파껍질 추출액을 이용한 혼합염색의 특징. *한국의류학회지*, 30(1), 115-124.
8. 강진아. (2008). 소목염색시 감즙 후처리가 직물의 색상과 견뢰도에 미치는 영향. 부산대학교 교육대학원 석사학위논문.
9. 한영숙, 이해자, 유혜자. (2004). 패딩과 자외선 조사법을 이용한 감즙 염색 특성(제1보)-감즙 염색 면직물의 염색성과 물성-. *한국의류학회지*, 28(6), 795-806.
10. 이해자, 한영숙. (2004). 패딩과 자외선조사법을 이용한 감즙 염색 특성(제2보)-감즙염색 견직물의 염색성과 물성-. *한국의류학회지*, 28(7), 882-891.
11. 유혜자, 이해자. (2006). 감즙처리가 견직물의 태에 미치는 영향. *한국의류학회지*, 30(5), 772-778.
12. 池谷昭三. (2007). 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. 東京: 文藝社. 194-197.

13. 남윤자, 홍명화. (1986). 제주도 갈옷의 위생적 특성에 관한 연구, *경희대학교논문집* 15, 43-49.
14. 윤석한. (2009). 천연염색의 이해(증보판). 전성기(편), *감 천연염색 기술동향 및 산업화 제안*(pp. 225-232). 대구: 한국염색기술연구소.
15. 寺田昌道. (1998). 柿澁を生かした暮らしの工芸品. *染織α*, 208, 23-27.
16. 大原誠資. (2009). 樹皮タンニの化學特性と化學・酵素變換. *木材學會誌*, 55(2), 59-68.
17. AOAC (2000). Official methods of analysis (17th ed.). Association of Official Analytical Chemists.
18. Dural, T. and Shetty, K. (2001). The stimulation of phenolics and antioxidant activity in pea(*Pisum sativum*) elicited by genetically transformed anise root extract. *J. Food Biochem.*, 25, 361-377.
19. 조영제, 천성숙. (2005). 뽕은감 껍질로부터 분리한 탄닌을 이용한 폐수처리 효과. *한국식품저장유통학회*, 12(3), 299-304.
20. Clifford Perston. (1986). The dyeing cellulosic fibres. Society of Dyers and Colourists, Bradford, U.K. 39-41.
21. 정종석, 박지선, 김태경. (2008). 감 탄닌 추출물의 열 발색공정에 의한 면직물 염색, *한국염색가공학회지*, 20(3), 25-30.
22. Haslam, E. (1988). Plant Polyphenols, Vegetable Tannins Revisited. Cambridge University Press, N. Y., USA, 176-177.
23. 高橋成一郎. (1999). 柿澁プリント. *染織α*, 214, 64-68.
24. 이효정. (2012). 감물염료의 스크린 날염조건에 관한 연구. 부산대학교 대학원 석사학위논문.

제6장 총 결 론

감물의 발색은 일반 염료와 달리 염색 즉시 발색되어 사용할 수 있는 것이 아니고 산화발색 메커니즘에 의하여 시간의 경과와 공간을 필요로 한다. 이러한 특성은 감물에만 있는 장점이자 단점이기도 하다. 이로 인하여 산업화에는 장애요인이 되기 때문에 이를 극복하는 노력의 한 방편으로 발색의 시간을 단축시키는 방안을 구축하기 위하여 제논광에 의한 발색, 열에 의한 발색, 알칼리에 의한 발색, 물에 의한 발색의 효과를 검토하였다. 이 결과를 바탕으로 실용적인 측면에서 유용성을 높이기 위하여 감물을 분말화하고, 분말화 공정에서 감물을 알칼리 변환시켜 발색의 효과를 검토하였다. 이를 통하여 감물을 일반 염료처럼 즉시발색을 유도하고, 이의 실용성을 검토하였다.

제2장 감물염색 직물의 열 발색 연구에서는, 감물염색 직물의 발색시간 단축을 위해 열 발색 방법의 적용이 가능한지를 알기 위하여 저장감물을 이용하여 레이온 직물에 염색, 건조 후 열처리 방법으로 핫 프레스 열발색 (press heat)과 접촉습윤발색, 건열발색을 시행하고 일광조사, 인공광(제논광)조사와 비교하였다.

열에 의한 감물염색 직물의 발색은 매우 효과적이어서 발색 시간을 단축하는 것이 가능함을 확인하였다. 특히 핫 프레스 열발색은 건열발색에 비하여 훨씬 효과적이고, 전통적으로 일광발색 시 물을 직물에 축어가며 발색하는 효과적인 방법에 착안하여 발색초기에 물에 적신 직물을 발색하는 접촉습윤발색을 시도하였으나 핫 프레스 열발색과 거의 같은 효과로 그 실효성은 확인하지 못하였다.

열 발색에 있어서 온도와 시간의 조건에서 온도의 영향은 상당히 커서 온도가 높을수록 발색성이 우수하고 발색되는 속도가 빨라 발색에 소요되는 시간이 현저히 감소하였다.

열 발색온도와 시간이 증가할수록 L*값은 감소하고 a*값이 증가하나 b*값의 증가는 미미하고 채도가 낮아서 일광발색이나 제논광발색의 경우, L*값은 감소하고 a*값과 b*값이 증가하는 양상과는 달리 붉은 기미가 많은 어두운 색상으로 발색되는 경향으로 나타났다. 알칼리 처리 후의 열 발색 효과는 알칼리 처리한 직물의 표면색에서 출발한 표면색 변화가 적어 색차의 변동은 적게 나타났다.

ΔE^*ab 와 채도인 C가 공통적으로 최고점에 도달한 경우를 최대발색 지점으로 간주한다면 본 실험의 조건에서는 핫 프레스 열발색의 경우, 140℃에서 20~30분, 160℃에서 5~10분, 전열발색의 경우 140℃에서 40분, 160℃에서 40분, 제논광의 경우에 22시간에서 최대발색이 되고, 이러한 효과는 일광인 경우 7일에 해당된다. 열처리가 과도하였을 때는 일광발색에서처럼 최대발색 후 이들 값이 감소하는 과정을 나타냈다.

제3장 알칼리와 열처리에 의한 면직물의 발색효과에서는, 수산화나트륨, 탄산나트륨, 탄산칼륨, 초산나트륨, 초산암모늄의 5가지 알칼리를 선택하고 이를 각각 감물 100ml 당 1, 2, 3g의 세 종류의 농도로 혼합한 염색욕에서 면직물을 염색하여 알칼리 발색을 시도한 후, 알칼리 발색의 특성을 파악하고 이를 더욱 명확하게 하고자 열 발색을 하였다. 이 과정에서 표면색의 변화를 중심으로 알칼리의 종류와 농도가 알칼리 발색과 열 발색에 미치는 영향을 감물염색 면직물의 열 발색 기준시료와 비교 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

알칼리 발색에서 색차와 ΔL^* 값의 변동을 기준으로 했을 때, 수산화나트륨 2g, 수산화나트륨 3g, 탄산나트륨 3g, 탄산칼륨 3g 혼합 시료는 알칼리 발색만으로 기준 열 발색 시료의 70분에 상당되는 발색을 나타내었고 초산나트륨, 초산암모늄 시료는 5분에 해당되는 발색을 보여 알칼리의 종류와 농도에 따라 발색의 정도가 다르게 나타났다.

알칼리 발색 후 열 발색시의 색차기준 측면에서, 수산화나트륨 2g, 수산화나트륨 3g, 탄산나트륨 3g, 탄산칼륨 3g 혼합 시료는 알칼리 발색만으로 기준 열 발색 시료의 색차 값보다 크게 나타나 이후 이루어지는 열 발색에

서 색변화가 적게 나타난 것이므로 이들 알칼리 농도는 알칼리 발색제 성격으로 판단하였다. 또 초산나트륨 1g, 2g, 3g은 알칼리 발색으로 기준 열 발색 시료의 초기발색보다 약간 높은 발색을 보였으나 열 발색에서는 기준 발색 시료의 최종보다 훨씬 높은 열 발색이 유도되었기 때문에 초산나트륨은 발색 촉진제의 역할로 판단된다.

또 알칼리 발색제는 황색기가 많은 YR계의 황적색계로 발색되었으며 저농도일수록 적색이 많아지는 경향을 보였고, 발색 촉진제는 적색이 짙어지는 YR계의 적황색계로 발색되었다.

발수성은 수산화나트륨 2g, 수산화나트륨 3g, 탄산나트륨 3g 발색제시료가 30초 이내에 물방울을 완전히 흡수하여 발수성이 매우 적었으며, 발색촉진제는 기준시료와 마찬가지로 10분까지도 그대로 유지되었다. 염기성이 높은 시료는 발수성을 잃어버리고 염기성이 낮을수록 발수성은 유지되는 것으로 판단된다.

이상의 결과에서 알칼리 발색제 성격은 즉시 발색이 되지만 이 후 변색이 적기 때문에 단시간에 기계에 의한 대량염색을 하기 위한 대체발색이 될 수 있는 가능성을 확인하였으며, 감물의 일반 염료화하는 방법으로 적용할 수 있는 결과라고 생각된다. 또 초산나트륨 발색촉진제의 적용은 어렵지만 적색이 짙은 색이 얻어지기 때문에 발색제의 적용과 함께 색상의 다양화라는 측면에서도 선택의 폭을 넓혀 주는 것이라 생각된다. 앞으로 세탁견뢰도 등의 견뢰도의 문제나 염착성 향상을 위한 반복염색의 효과 등의 문제에 대한 연구가 진행되어야 산업화에 있어서 실용적인 현장성을 더욱 가질 것으로 사료된다.

제4장 감물염색 면직물의 물에 의한 발색 효과에서는, 감물의 발색 메커니즘이 산화발색이라는 것에 착안하여 물의 용존산소에 의한 발색의 경향을 파악하기 위해 저장감물을 사용하여 3회 반복염색을 행하고 이를 제논광에 의한 발색정도를 대조구로 삼아 정지 물속(정지물발색)과 수류 물속(순환물 발색)에서 발색시킨 염색직물들의 발색 효과를 검토한 결과는 다음과 같다.

정지된 물에 의한 발색성은 3회 반복염색의 경우 발색성의 색강도가

1.81에서 6.71까지 발색되었고, 제논광에 의한 2회 반복염색 직물의 발색성과 거의 같은 수준이며, 2회 반복염색 직물은 제논광에 의한 1회 염색 직물의 발색성과 동등한 발색성을 보였다. 이러한 결과는 감물의 발색 메커니즘이 산화발색임을 염두에 두고 볼 때, 발색은 물에 녹아 있는 용존산소에 의해 발색되는 것으로 판단된다.

순환물에 의한 발색성은 모두 제논광에 의한 2회 반복염색 직물의 발색성을 능가하는 결과를 나타내고 있다. 이는 물이 순환되면서 감물염색 직물의 표면에 용존산소의 공급을 훨씬 원활하게 공급하기 때문으로 생각된다.

발색 표면색은 정지물발색과 순환물발색은 비슷한 추이로 발색되고, 제논광에 의한 발색에 비하여 a^* , b^* 값 모두가 작으며, C값의 변화폭이 좁고 2에서 3의 값을 가지고 있어서 어두운 톤으로 발색된다.

정지물발색에서의 온도 효과는 20℃와 40℃의 차이가 적은 것으로부터 온도의 영향이 그리 크지 않고, 60℃에서는 제논광에 의한 발색성적을 능가하고 있으며, 80℃에서는 월등한 발색성을 나타내고 있어서 온도의 영향이 크게 영향을 미침을 알 수 있다.

순환물발색에서의 온도 효과는 20℃에서도 제논광에 의한 발색성적을 능가하였고, 60℃에서는 12시간의 발색만으로도 K/S값 9.89를 보여 제논광의 60시간 발색 9.11과 같은 수준을 보였다. 80℃에서는 12시간발색에 K/S값 13.14를 나타내어 발색이 빠르게 진행되었다. 이 이후 퇴색의 경로를 거치면서 72시간이 경과하였을 때는 제논광에 의한 발색보다 낮은 수준을 나타냈다.

이상에서 낮은 온도에서는 순환의 효과가 뚜렷하였고, 높은 온도에서는 온도의 효과가 매우 크게 작용하였다. 물의 순환효과도 이에 더하여 발휘되는 결과를 얻었다. 따라서 발색이 과도하지 않도록 주의할 필요가 있다.

순환물발색은 모든 온도에서 제논광에 의한 발색보다 발색성이 우수하여서 산업적으로 햇볕 없을 때에도 가능하며, 에너지 절감의 효과가 있고, 어두운 색으로 발색되지만 이 또한 감물의 색상 다양화 차원에서 장점이기도 하여 산업적, 실용적으로 크게 활용할 가치가 있다고 생각된다.

제5장 감물 분말제조 및 실용화 연구에서는, 감물의 분말화를 시도하고 알칼리 변환 정도를 변화시켜 그 발색효과를 검토하는데 있어서, 실용화의 기초적 선행연구로 앞 장에서 이루어진 감물 발색 방법 중 열 발색과 알칼리 발색의 실용성 평가의 도구 활용 및 이론적 바탕을 가지고 분말화 제품을 제조하여 염료의 용해성, 염색성과 발색성, 유연성 확보 방법, 수세에 대한 내구성, 염료 활용의 용이성, 매염특성, 날염성 등을 검토한 결과는 다음과 같이 실용성 있는 결과를 얻었다.

전반적으로 대조구인 청도감물과 비교하였을 때 모든 평가 항목에서 동일하거나 더 좋은 결과를 나타내었고, 분말화 됨에 따른 취급 용이성이 확인 되었다.

모든 분말시료는 일반 분말염료가 가지고 있는 문제점과 같이 용해성이 부족하였고, 감물이 가지고 있는 공통적 제한점인 경화된 촉감을 가지고 있었으나 용해성 문제는 염료를 알코올로 미리 습윤하여 온수(50~60℃)에 용해하여 염색하는 조건을 설정함으로써 해결되었다. 또 발색 시 경화되는 촉감의 문제는 감물이 가지고 있는 본질적 문제이나 감물을 알칼리 변환시킴으로써 촉감이 부드럽고 깊은 색감의 발색을 얻을 수 있었다. 따라서 모든 항목에서 우수하고 실용성이 충분한 것으로 판단되었다.

알칼리 영향이 없거나 적었던 분말 시료 2와 5가 일반 감물에 비하여 발색성이 좋았고, 알칼리의 영향이 있었던 시료 3과 4는 초기 발색을 쉽게 할 수 있어서 공예적 문양 작업에 유리하였다.

일반 감물에 비하여 농도 조절에 유리하고 (농색염색, 개질염료의 다양한 농도 용액을 제조할 수 있음), 발색성에서 유리하였다.

분말염료가 보관성, 유통성에서 유리하다고 판단되며, 날염성 평가 결과 분말시료는 쉽게 농도 조절과 좋은 발색성과 날염성이 발휘되었고, 다양한 문양의 예술적 작업을 편리하게 할 수 있어 일반 공방이나 기업에서 대량생산에 기여할 것으로 사료된다.

위 실용화 연구를 통하여 앞으로의 연구방향을 제시한다면 다음과 같다.

- 1) 분말 염료의 시료 중 알칼리 변환의 영향을 가지고 있는 시료 3, 4를

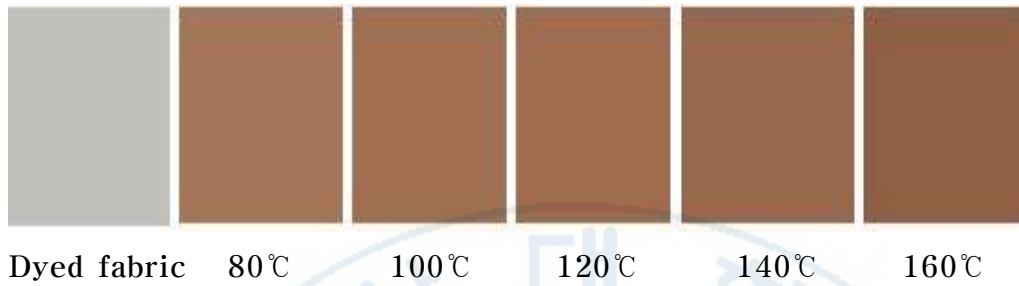
더 다양한 수준의 변환 조건을 부여하여 소비자가 별도의 가공과정을 가할 필요가 없이 바로 사용할 수 있는 더욱 편리한 제품을 공급하기 위한 연구가 필요하다.

2) 분말화 제품은 대조구인 청도 감물의 공급가격보다 유리한 유통가격이 이루어 질 수 있도록 원료확보, 생산 공정을 조정하여 비교 우위의 생산가격을 확보하기 위한 연구가 필요하다.

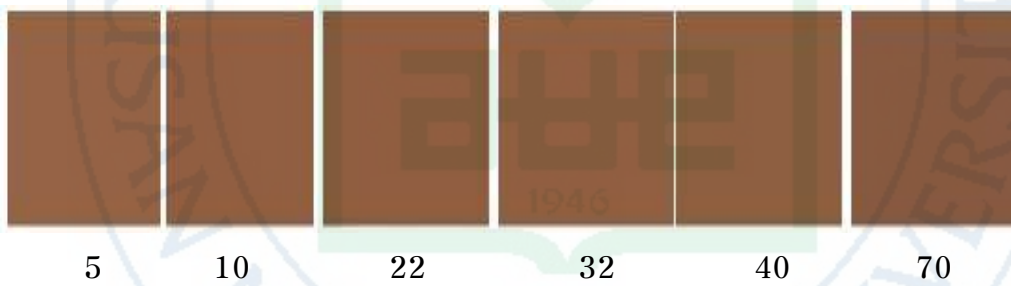
3) 본 연구의 과정과 결과에서 얻은 지식을 활용하면 감 탄닌의 대량 소비처로 예상되는 도료 분야에 적합한 제품을 제조할 수 있을 것으로 판단됨에 따라 연구의 역량을 집중할 필요가 있다.

4) 가죽 무두질용, 화장품, 소취제, 기타 용도의 제품을 개발하기 위해 탄닌의 성질을 개질하기 위한 페놀화, 우레탄화, 산화효소의 적용, 알칼리 변환의 방법, 암모니아 수 변환, 증열 변환 등에 관한 연구가 이루어지면 실용화의 저변이 더욱 확대 될 것으로 보인다.

Appendix 1. Surface color of rayon fabrics dyed with persimmon extract by hot press heating developing during 40 min. at various temperature



Appendix 2. Surface color of rayon fabrics dyed with persimmon extract by xenon irradiation developing according to time(hours)



Appendix 3. Surface color of cotton fabrics dyed with persimmon extract by alkali developing and after hot press heating developing at 140°C during 70min.

Sample without alkali H	Dyed fabric	Heating developing(140°C, 70min.)
Sample no.	Alkali developing	Heating developing(140°C, 70min.) after alkali developing
S1		
S2		
S3		
S4		
S5		
S6		
S7		
S8		
S9		
S10		
S11		
S12		
S13		
S14		
S15		

Appendix 4. Surface color of cotton fabrics dyed with persimmon extract according to water developing at various conditions



xenon irradiation 60min. 20°C still water 60min. 20°C circulation water 60min.



40°C still water 60min. 60°C still water 60 min. 80°C still water 12min.



Effect of Various Color Developing Method on Fabrics Dyed with Persimmon Extract

Ok Soo, Kim

*Dept. of Clothing and Textiles
Graduate School
Pusan National University*

Abstract

Unlike standard dye, the color development of persimmon extract cannot be immediately used for color development, but requires the progress and space of time based on the mechanism of oxidized color development. This property is a unique strength and weakness of persimmon extract. This becomes a barrier in the industrialization of the dye, thus the effects of color development based on xenon light, heat, alkaline, and water have been examined in order to construct a method of reducing the time of color development to overcome this barrier, based on which the persimmon extract was powdered to increase practicality, and persimmon extract was converted to be

alkaline during the powdering process to examine the effects of color development. Through this, the immediate color development of persimmon extract was induced and its practicality was examined.

Color development based on the hot press was particularly effective in comparison to dry heat color development. The conditions of this experiment was set as 20~30 minutes in 140°C and 5~10 minutes in 160°C for hot press color development, 40 minutes in 140°C and 40 minutes in 160°C for dry heat color development, 22 hours for xenon light and 7 days for sunlight irradiation.

Each color development properties were apprehended by applying various alkaline and concentrations in alkaline color development, and the properties were used to obtain the basic information of the production of alkaline conversion persimmon extract dye.

The sample of 2g sodium hydroxide, 3g sodium hydroxide, 3g sodium carbonate, and 3g potassium carbonate displayed color development that equates to 70 minutes of heat color development (140°C) solely with alkaline color development, and the sodium acetate and ammonium acetate sample displayed color development that equates to 5 minutes of heat color development, hence displaying a different degree in color development based on the type and concentration of alkaline. Furthermore, the application of the sodium acetate color development accelerator is judged as widening the range of selection concerning the aspect of the diversification of color, as it produces a dark but red hue.

Concerning water color development, still water color

development and circulation water color development have been examined, and the temperature of water has been apprehended to prepare an effective basis of water color development.

The surface color based on circulation water color development displays low values of a^* and b^* in comparison to xenon light color development, and the range of the c value is narrow and has the value of 2 to 3, thus displays the coloration of a dark tone. The effect of temperature in water color development was insignificant, due to the small difference in temperature from 20°C to 40°C, and exceeded the color development results of xenon light at 60°C. At 80°C, remarkable color development manifested, which is evidence of the high influence of temperature. The effects of circulation were clear at low temperatures, and the effects of temperature highly manifested at high temperatures. Circulation water color development display greater color development at all temperatures than xenon light, to allow industrial color development with the absence of sunlight, thereby having an effect of energy reduction and developing color in dark tones, however this also is a strength of persimmon extract concerning color diversification, and is judged to have great value of industrial and practical application.

The above information of alkaline color development was used to produce alkaline based persimmon extract powder dye and the powder dye was used to produce persimmon extract dye for fast development. The focus was put on efficient utilization by examining the characteristics of solubility of dye, color development and dyeing quality, mordant properties, durability

against water washing and screen printing of the practicality of the powder dye. All powder samples lacked solubility, however, the problem of solubility was resolved by setting the dyeing conditions by wetting the dye with alcohol in advance and dissolving in warm water (50~60°C). Furthermore, the problem of hardened texture upon color development was solved by alkaline conversion dye to obtain deep color and soft texture. Accordingly, its practicality was judged as being sufficient. Color development was good in sample numbers 2 and 5 that had no or low effect of alkaline, and samples 3 and 4 that had alkaline effects displayed easy early color development, to be advantageous in the process of technical shape.

