

감즙 염색 한지의 특성

유승일, 곽미례, 이상현, 최태호

충북대학교 농업생명환경대학 목재종이과학과

1. 서론

감은 학명은 *Diospyros kaki*이고 감나무과에 속하는 낙엽교목이다. 높이는 12~15m에 달하고, 5월 즘음에 담황색의 꽃이 피며 열매는 9월경에 익는다. 감즙의 염색에는 탄닌 성분이 많은 덜 익은 풋감을 즙을 내어 바로 염색을 하거나 시칠(柿漆)이라고 하여 수일에서 수년간 발효시켜서 종이나 옷감에 발라서 염색하였고, 갈색으로 염색한 옷을 갈옷이라 하여 옛날부터 서민들이 노동복으로 많이 입었으며 특히 제주의 갈옷이 지금도 유명하다.^{1,2)} 또한, 감즙 염색 종이는 방충, 방수, 방균성이 있어서 오래 보관하는 문서나 불경을 적어 보관할 때 사용하였고, 형지염(型紙染), 우산용 종이 등에 사용하였다.¹⁾

감즙은 다른 염료와는 다르게 햇빛에서 발색시키는 과정을 거쳐서 색을 얻게 되는데 발색 메카니즘이 명확하게 밝혀져 있지는 않으나 감즙의 염색성분인 카테콜 탄닌 물질이 햇빛과 공기에 노출시키면 점진적으로 산화, 중합되면서 짙은 갈색으로 변하는 것으로 생각된다.³⁾

이러한 감즙 염색 한지는 기능성 한지로서 다양한 쓰임새를 가지고 있어서 일상생활에서 폭 넓게 실용화하여 사용하기에 충분한 가능성을 가지고 있으며 과학적으로 연구하여 계량화, 표준화 할 필요가 있다고 생각된다.

본 연구에서는 풋감즙 분말을 사용하여 염색한지를 제조하였고, 농도, 매염제, 발색 시간 등의 변수들이 염색성 및 색한지의 기계적 물성에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

공시한지는 안동한지에서 국산닥 표백 펄프를 이용하여 쌍발 초지한 평량 35g/m²의 한지를 구입하여 20cm×20cm 크기로 재단하여 사용하였다.

경북 문경에서 9월에 채취한 풋감을 녹즙기로 즙을 내어서 200 mesh 체로 걸러서

동결건조기 (EYELA Freeze dryer FD-5N)를 사용하여 24시간 동결 건조하여 건조된 풋감즙 분말을 얻었다. 염액의 자외-가시광선 흡광 스펙트럼은 신코의 Scinco S-3100 기기를 사용하여 측정하였으며, 총 페놀성 물질 함량은 Follin-dennis 법을 사용하여 측정하였다.⁴⁾

2.2 매염제 용액 제조

염화철[FeCl₂, Iron(II) chloride·nHydrate, Extra Pure, Junsei Chem.], 명반 [AlK(SO₄)₂·12H₂O, 가리명반 12수, 1급, 동양제철화학], 초산동[Cu(CH₃COO)₂·H₂O, Copper Acetate monohydrate, Extra Pure, Junsei Chem.]을 각각 증류수에 0.5%(wt)로 녹여서 사용하였다.

2.3 염색 방법

염액은 동결 건조한 감즙 분말을 정해진 농도로 증류수에 넣어 녹여서 제조하였다. 준비한 한지를 염색용기(스테인레스 스틸, 25cm×20cm×4cm)에서 염액에 30분간 담그는 방법으로 염색하였고, 욕비 1:80의 조건에서 상온 염색하였다. 매염은 10분간 한지를 매염액에 담그어 실험하였다.

2.4 염색지의 발색

UVA-340 lamp를 사용한 가속열화시험기(QUV/SE)를 이용하여 온도 50℃, 자외-가시광선 조사량 0.77 W/m²/nm의 조건으로 염색한 한지에 16시간 동안 자외선을 조사하여 발색시켜 색상을 측정하였다. CIE LAB 색공간에서의 색차(ΔE)값은 다음의 식에 의거하여 계산하였다.

$$\Delta E = \{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2\}^{\frac{1}{2}}$$

2.5 색상측정

색상측정은 Color-eye 7000A 분광광도계를 사용하여 CIE Lab 색공간에 따른 L*, a*, b* 값과 X, Y, Z, Munsell H V/C, minimum wavelength, 반사율을 측정하였다. 염착량 (K/S) 값은 최소반사파장(minimum wavelength)에서의 반사율 R값을 사용하여 다음의 Kubelka-Munk 식에 의해 K/S값을 구하였다.

$$K/S=(1-R)^2/2R, R \text{은 반사율, } K \text{는 흡광계수, } S \text{는 산란계수}$$

2.6 종이 물성 측정

시편은 편사방향으로 15mm 폭의 시편을 잘라서 준비하였다. 인장강도는 Tappi standard T494 om-96에 의거하여 정속 신장형 인장시험법으로 HOUNSFIELD사 인장강도 측정기를 사용하여 측정하였고, 내절도는 T511 om-96에 의거하여 1 kgf의 하중 하에서 Tinius Olsen사의 MIT형 내절도 시험기를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 염액의 특성

감즙 분말의 총페놀성 물질의 함량은 9.5% 였으며, 0.001%(wt) 수용액의 자외 가시광선 흡광 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. 205nm에서 0.39의 흡광도를 275nm에서 0.05의 흡광도를 가지는 2개의 흡수 피크를 나타냈다. 50%(o.w.f.)농도의 수용액의 색차를 Table 1에 나타내었는데, 황색계열의 색상을 나타낸다. 그리고, 이 염액은 pH 5.2를 나타냈다.

Table 1. Color of the solution of *Diospyros kaki*

L*	a*	b*	Munsell HV/C
21.73	2.06	10.2	3.1Y 2.1/1.7

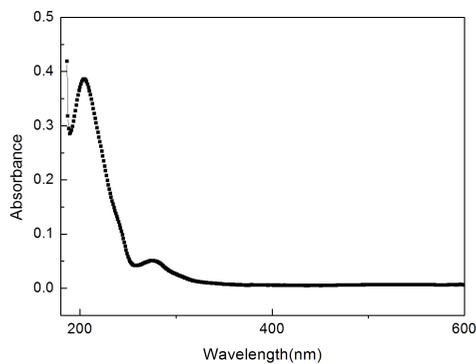


Fig. 1. UV-VIS absorption spectrum of dye solution.

3.2 매염제의 영향

감즙 50% (o.w.f.) 염액을 사용하여 염색하고 16시간동안 자외-가시광선에 의하여 발색시킨 한지의 색차 측정값을 Table 2 에 나타내었다. 매염제를 사용하면 염착량이 증가하며, 특히 초산동과 염화철 후매염시 염착량이 높았다. 무매염 및 후매염한 색한지에 대하여 a*, b*값을 Fig. 2에 나타내었고, 반사스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다. 초산동 후매염시 b*값이 증가하여 황색이 증가함을 알 수 있고, 반사스펙트럼에서는 특정 흡수피크를 보이지는 않았고 단파장 쪽으로 갈수록 빛을 많이 흡수하는 특징을 보였다.

Table 2. Color changes of the Hanji dyed with *Diospyros kaki* after 16h UV treatment

Mordant	L*	a*	b*	Munsell HV/C	K/S
None	73.04	2.31	11.06	0.8Y 7.2/1.7	0.72
Pre-Al	72.16	2.75	12.8	0.8Y 7.1/1.9	0.84
Pre-Cu	74.54	1.31	9.65	1.9Y 7.3/1.4	0.61
Pre-Fe	69.68	1.39	8.45	1.6Y 6.8/1.2	0.80
After-Al	74.76	1.47	10.51	1.8Y 7.4/1.5	0.63
After-Cu	64.92	3.38	15.29	1.1Y 6.4/2.3	1.64
After-Fe	65.42	1.82	9.03	1.2Y 6.4/1.3	1.15

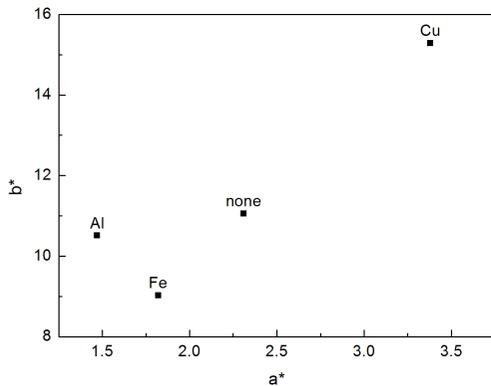


Fig. 2. Effect of after-mordants on a*, b* values of dyed Hanji.

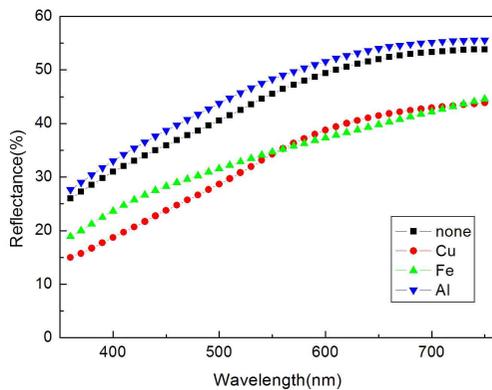


Fig. 3. Effect of after-mordants on reflectance spectra of dyed Hanji.

3.3 자외-가시광선 노출 시간의 영향

갑즙 50%(o.w.f.) 염액을 사용하여 염색한 한지의 자외-가시광선 노출 시간을 변화시키며 실험한 결과를 Fig. 4.에 나타내었다. 노출 시간이 증가할 수록 색차가 커지는 것을 알 수 있고 12시간 정도 이후에는 색변화가 크게 줄어들어 색상이 안정화됨을 알 수 있다.

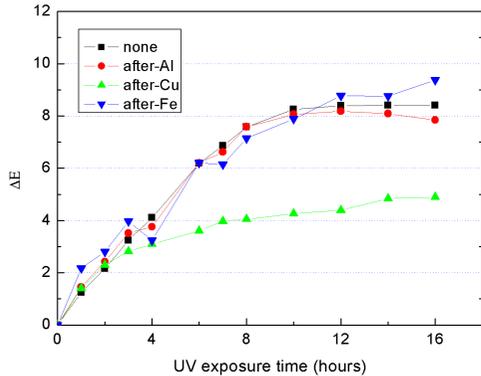


Fig. 4. Relationship between color difference of dyed Hanji and UV exposure time.

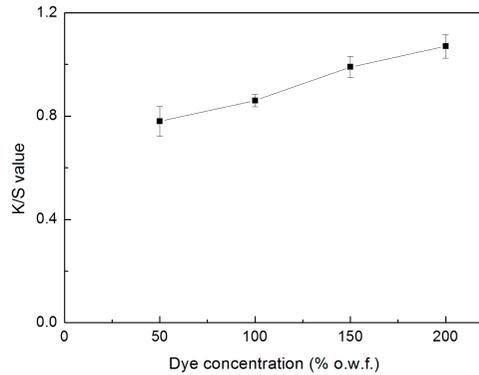


Fig. 5. Effect of dye concentration on K/S value of dyed Hanji.

3.4 염액 농도의 영향

무매염으로 갑즙의 염액 농도를 변화시키며 실험한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 염액 농도가 증가함에 따라 완만하게 염착량이 증가함을 확인 할 수 있었다.

3.5 색한지의 기계적 강도

기준 안동한지와 무매염 및 후매염하여 50% 농도로 염색한 색한지의 인장지수 값을 Fig. 6에 나타내었다. 염색한 한지의 경우 인장지수 값이 증가하는 것을 확인 할 수 있다. 자외-가시광선 처리과정에서 일어날 수 있는 열화정도를 확인하기 위하여 색한지의 내절도 값을 Fig. 7에 나타내었는데, 편차를 고려한다면 기준 한지와 큰 차이는 없는 것을 알 수 있다.

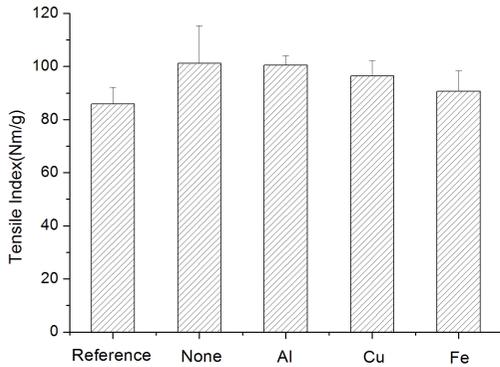


Fig. 6. Effect of after-mordants on tensile index of dyed Hanji.

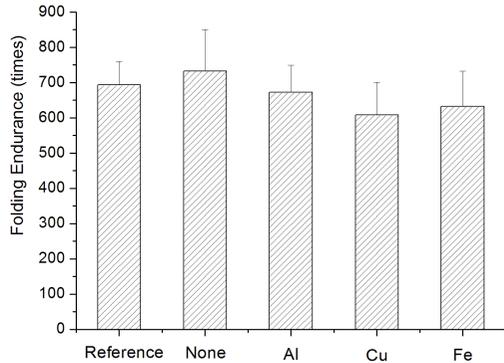


Fig. 7. Effect of after-mordants on folding endurance of dyed Hanji.

4. 결 론

염색한 한지는 황색 계열의 갈색을 나타내었고, 광 조사시간이 증가함에 따라 색한지의 색차가 커졌으며 12시간 정도 이후에는 색이 안정화 되었다. 매염제의 영향은 초산동 후매염의 경우 황색이 증가하였고, 매염제를 사용하면 염착량이 증가하였다. 염색방법에서는 초산동 및 염화철 후매염 한지의 경우 염착량이 선매염 한지에 비해 높았다. 염액 농도의 영향은 50% 이상의 농도에서 농도가 증가함에 따라 염착량이 완만하게 증가하는 경향을 보였다. 염색지의 인장강도는 기준한지에 비해 증가하였고, 내절도는 큰 변화가 없었다.

사 사

이 연구는 2009년도 정부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. R0A-2006-000-10439-0).

참고 문헌

1. 이종남, 우리가 정말 알아야 할 천연염색, 현암사, pp.382-399 (2004).
2. 기진연, 감 염색에 의한 색채효과, 한국색채교육학회지, 4(1):38-55 (1995).
3. 변수진, 감즙 염색물의 특성과 염색성, 예술논집, 7:1-22 (2006).
4. Association of Official Analytical Chemists, A.O.A.C. Official methods of analysis, pp.703 (1990).