

## 감즙 염색 한지의 특성

유승일 · 이상현 · 곽미례 · 최태호<sup>†</sup>  
(2010년 5월 30일 접수: 2010년 6월 19일 채택)

## Properties of Hanji Dyed with the Persimmon Juice

Seung-Il Yoo, Sang-Hyun Lee, Mi-Rye Gwak and Tae-Ho Choi<sup>†</sup>  
(Received May 30, 2010; Accepted June 19, 2010)

### ABSTRACT

The Hanji dyed with persimmon juice were useful goods in the past, but they are not widely used nowadays despite of their many strong points such as antibacterial and water-resistant properties. The object of this study is to provide useful data for developing new products by using them. We dyed traditional Korean hand-made papers (Hanji) with colorants extracted from fruits of *Diospyros kaki* and investigated the effect of various dyeing factors (mordant, mordanting method, pH of dyeing solution, light exposure time etc.) on optical and mechanical properties of the dyed Hanji. Changing mordant affected the color of dyed Hanji. The dyed Hanji after-mordanted with Cu mordant had the highest K/S value and showed the deepest yellow and red shade. The best mordanting method was an after-mordanting. The K/S value of dyed Hanji increased with decreasing pH of dyeing solution. The tensile index and size degree values of the Hanji were increased after dyeing.

**Keywords** : Hanji, natural dye, mordant, tannin, persimmon juice

### 1. 서론

감은 학명은 *Diospyros kaki*이고 감나무과에 속하는 낙엽교목이다. 감즙의 염색에는 열매인 풋감을 즙을 내어 바로 염색을 하거나 시칠(柿漆)이라고 하여 수일에 서 수년간 발효시켜서 종이나 옷감에 발라서 염색하였고, 갈색으로 염색한 옷을 갈옷이라 하여 옛날부터 서민들이 노동복으로 많이 입었으며 특히 제주의 갈옷이

지금도 유명하다.<sup>1,2)</sup> 또한, 감즙 염색 종이는 방충, 방수, 방균성이 있어서 오래 보관하는 문서나 불경을 적어 보관할 때 사용하였고, 형지염(型紙染), 우산용 종이 등에 사용하였다.<sup>1)</sup> 하지만, 감즙 염색 종이는 갈옷과는 다르게 현대에 들어와서 대중화되지는 못하고 있는 실정이다.

이처럼 실용적으로도 중요한 감즙 염색에 관하여 과학적으로 연구하여 현대화시키기 위하여 염색성과 향

• 충북대학교 목재·종이과학과 (Dept. of Wood and Paper Science, Chungbuk National University, Cheongju, 361-763, Korea)  
<sup>†</sup> 교신저자(Corresponding Author) : E-mail: tchoi@cbnu.ac.kr

균성에 관한 연구가 몇 가지 진행되어 왔다.<sup>3,4)</sup> 하지만, 이러한 연구들은 모두 염색 직물에 대한 연구들이어서 셀룰로오스 섬유로 구성되고, 찢어지기 쉬워서 자유롭게 가공하기 어려운 한지염색공정에 그대로 적용하기 어려운 한계를 가지고 있다. 한지에 대한 천연염색 연구도 최근 몇몇 연구자들에 의해 활발히 연구되었는데, 염색보조제를 사용한 염색성 향상 연구<sup>5)</sup>, 닥펄프 염색 연구<sup>6)</sup> 등을 대표적으로 들 수 있지만 감즙 염색 한지에 대한 연구는 아직 보고된 바가 없다. 감즙 염색 한지는 그 기능성을 살린다면 현대에도 향균 포장재, 벽지, 민화용지 등 다양한 용도로 제품 개발이 가능하다고 생각된다.

본 연구에서는 이러한 기능성 한지로서 실용성이 큰 감즙 염색 한지의 제조에 있어서 농도, 매염제, 발색 시간 등의 염색 변수들이 염색성 및 색한지의 기계적 물성에 미치는 영향을 살펴보았으며 계량화, 표준화를 통하여 최적의 색한지 제조를 위해 유용한 기초자료를 제시하고자 하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

공시한지는 안동한지에서 국산닥 표백 펄프를 이용하여 쌍발 초지한 평량 35g/m<sup>2</sup>의 한지를 구입하여 20cm×20cm 크기로 재단하여 사용하였다.

경북 문경에서 9월에 채취한 꽃감을 녹즙기로 즙을 내어서 200 mesh 체로 걸러서 동결건조기 (EYELA Freeze dryer FD-5N)를 사용하여 24시간 동결 건조하여 건조된 꽃감즙 분말을 얻었다.

### 2.2 매염제 용액 제조

염화철[FeCl<sub>2</sub>, Iron(II) chloride-nHydrate, Extra Pure, Junsei Chem.], 명반[AlK(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O, 가리명반 12수, 1급, 동양제철화학], 초산동[Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, 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 증류

수에 넣어 녹여서 제조하였다. 준비한 한지를 염색용기에서 50% (o.w.f.) 농도의 염액에 30분간 담그는 방법으로 염색하였고, 욕비 1:80의 조건에서 상온 염색하였다. 매염은 10분간 한지를 매염액에 담그어 실험하였다. 염색한 한지는 스테인레스 재질의 판에 붙여 1일 동안 그늘에서 자연 건조시켰다. 염액의 pH의 조절은 0.5M 구연산 용액을 사용하였다. 염료의 o.w.f. 농도는 정확한 색소의 함량을 모르기 때문에 분말화한 가루가 전부 염료라고 가정하여 계산하였다.

### 2.4 염색지의 발색

UVA-340 lamp를 사용한 가속열화시험기(QUV/SE)를 이용하여 온도 50℃, 자외-가시광선 조사량 0.77 W/m<sup>2</sup>/nm의 조건으로 염색한 한지에 16시간 동안 자외선을 조사하여 발색시켜 색상을 측정하였다. CIE LAB 색공간에서의 색차(ΔE)값은 다음의 식에 의거하여 계산하였다.

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

### 2.5 염액과 종이의 분석 및 색상측정

염액의 자외-가시광선 흡광 스펙트럼은 신코의 Scinco S-3100 기기를 사용하여 측정하였으며, 총 페놀성 물질 함량은 Follin-dennis 법을 사용하여 측정하였다.<sup>7)</sup> 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 최소반사광장(minimum wavelength)에서의 반사율 R값을 사용하여 다음의 Kubelka-Munk 식에 의해 K/S값을 구하였다.

$K/S = (1-R)^2 / 2R$ , R은 반사율, K는 흡광계수, S는 산란계수

### 2.6 종이 물성 측정

시편은 편사방향으로 15mm 폭의 시편을 잘라서 준비하였다. 인장강도는 Tappi standard T494 om-96에 의거하여 정속 신장형 인장시험법으로 HOUNSFIELD 사 인장강도 측정기를 사용하여 측정하였고, 내절도는 T511 om-96에 의거하여 1 kgf의 하중 하에서 Tinius Olsen사의 MIT형 내절도 시험기를 사용하여 측정하였다. 사이즈도는 KS M7025에 의거하여 스테키히트 사이즈도를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 염액의 특성

감즙의 염색물질인 탄닌은 일반적으로 proanthocyanidins 구조를 가지는 축합형 탄닌과 gallic acid 또는 hexahydroxydiphenic acid를 기본 구조로 하는 polyester인 가수분해형 탄닌의 2가지로 구분되는데, 감의 탄닌은 축합형 탄닌을 기본구조로 하지만 gallic acid의 ester를 가져서 양쪽에 다 해당된다.<sup>8)</sup> 탄닌 성분은 떫은 맛을 내는 풋감에 더 많기 때문에 풋감을 염색 재료로 주로 이용하여 왔다.

감즙 분말의 총페놀성 물질의 함량은 9.5% 였으며, 0.001%(wt) 수용액의 자외 가시광선 흡광 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. 205 nm에서 0.39의 흡광도를 275 nm에서 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 5.2 를 나타냈다.

#### 3.2 자외-가시광선 노출 시간의 영향

감즙은 다른 염료와는 다르게 햇빛에서 발색시키는

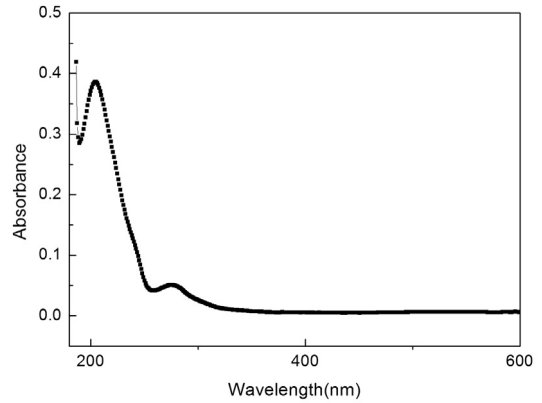


Fig. 1. UV-VIS absorption spectrum of dye solution.

Table 1. Color of the persimmon dye solution

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

과정을 거쳐서 색을 얻게 되는데 발색 메카니즘이 명확하게 밝혀져 있지는 않으나 감즙의 염색성분인 탄닌 물질이 햇빛과 공기에 노출되면 점진적으로 산화, 중합되면서 짙은 갈색으로 변하는 것으로 생각된다.<sup>9)</sup> 감즙

Table 2. Effect of UV exposure time on color difference of the Hanji dyed with persimmon juice

Light exposure time (hours)	mordant	L*	a*	b*	Munsell	ΔE
0	None	75.68	0.08	3.4	3.0Y 7.4/0.4	0
	After-Al	76.49	0.18	2.97	1.9Y 7.5/0.4	0
	After-Cu	66.99	4.71	11.06	8.4YR 6.6/1.9	0
	After-Fe	63.49	0.27	-0.02	1.9RP 6.2/0.1	0
4	None	74.03	1.31	6.95	1.0Y 7.3/1.0	4.1
	After-Al	74.93	0.69	6.35	1.9Y 7.4/0.9	3.8
	After-Cu	67.2	2.84	13.52	1.2Y 6.6/2.0	3.1
	After-Fe	63.31	0.6	3.2	1.0Y 6.2/0.5	3.2
8	None	72.41	2.34	9.85	0.5Y 7.1/1.5	7.6
	After-Al	73.57	1.71	9.8	1.2Y 7.2/1.4	7.6
	After-Cu	65.83	3.35	14.69	1.0Y 6.5/2.2	4.0
	After-Fe	64.22	1.43	6.99	1.1Y 6.3/1.0	7.1
12	None	72.23	2.44	10.67	0.6Y 7.1/1.6	8.4
	After-Al	74.13	1.78	10.64	1.3Y 7.3/1.6	8.2
	After-Cu	65.35	3.5	14.95	0.9Y 6.4/2.3	4.4
	After-Fe	64.99	1.74	8.5	1.1Y 6.4/1.3	8.8
16	None	73.04	2.31	11.06	0.8Y 7.2/1.7	8.4
	After-Al	74.76	1.47	10.51	1.8Y 7.4/1.5	7.9
	After-Cu	64.92	3.38	15.29	1.1Y 6.4/2.3	4.9
	After-Fe	65.42	1.82	9.03	1.2Y 6.4/1.3	9.4

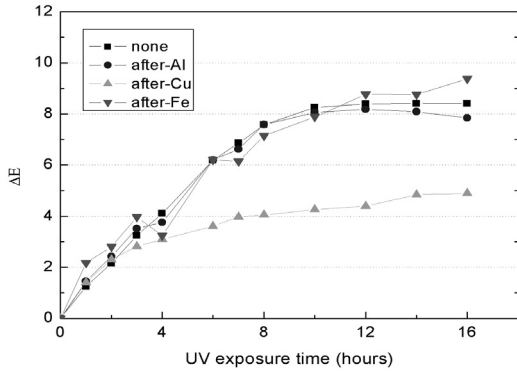


Fig. 2. Relationship between color difference of dyed Hanji and UV exposure time.

50% (o.w.f.) 염액을 사용하여 염색한 한지의 자외-가시광선 노출 시간을 변화시키며 실험한 결과를 Table 2와 Fig. 2에 나타내었다. 노출 시간이 증가할수록 색차가 커지는 것을 알 수 있었고  $b^*$  값이 증가하여 황색을 더 진하게 띠게 되었다. 12시간 정도 이후에는 색변화가 크게 줄어들어 색상이 안정화됨을 알 수 있었다.

### 3.3 매염제의 영향

감즙 50% (o.w.f.) 염액을 사용하여 염색하고 16시간 동안 자외-가시광선에 의하여 발색시킨 한지의 색차 측정값을 Table 3에 나타내었다. 매염제를 사용하면 초산동 선매염과 명반 후매염한 경우를 제외한 나머지의 경우 염착량이 증가하였다. 제조한 색한지에 대하여 측정된  $a^*$ ,  $b^*$  값을 Fig. 3에 나타내었고, 반사스펙트럼을 Fig. 4에 나타내었다. 초산동 후매염시  $a^*$  값과  $b^*$  값이 증가하여 적색과 황색이 증가함을 알 수 있고, 반사스펙트럼에서는 특정 흡수피크를 보이지는 않았으며 단 파장 쪽으로 갈수록 빛을 많이 흡수하는 특징을 보였다.

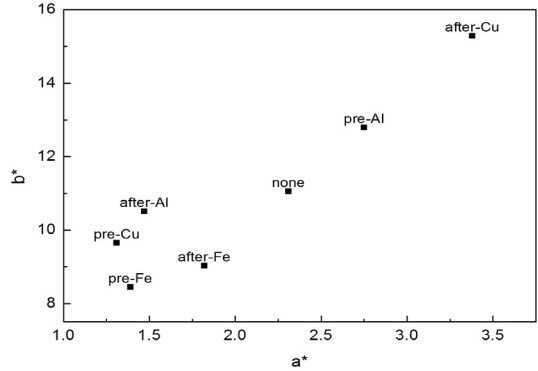


Fig. 3. Effect of mordants on  $a^*$ ,  $b^*$  values of dyed Hanji.

### 3.4 염액 농도와 염액의 pH의 영향

무매염으로 감즙의 염액 농도를 변화시키며 실험한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 염액 농도가 증가함에 따라 완만하게 염착량이 증가함을 확인 할 수 있었다. 농도 50%의 염액에 대하여 pH를 변화시키며 실험한 결

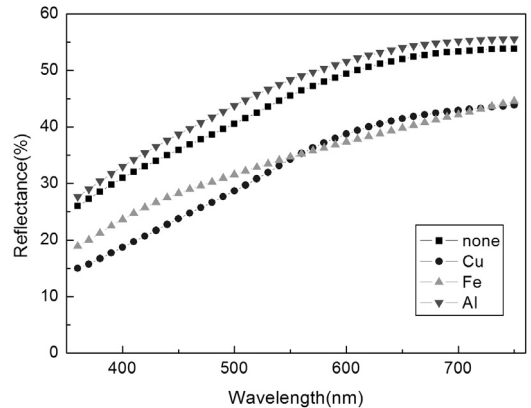


Fig. 4. Effect of after-mordants on reflectance spectra of dyed Hanji.

Table 3. Color changes of the Hanji dyed with persimmon juice 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

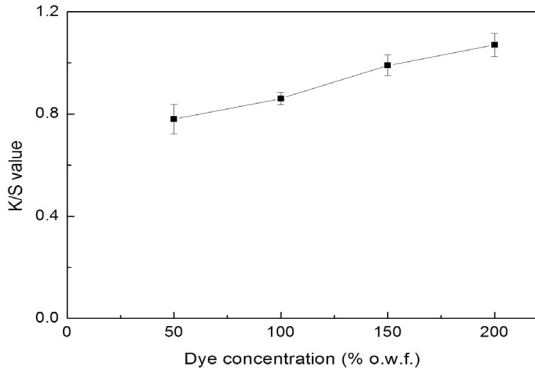


Fig. 5. Effect of dye concentration on K/S value of dyed Hanji.

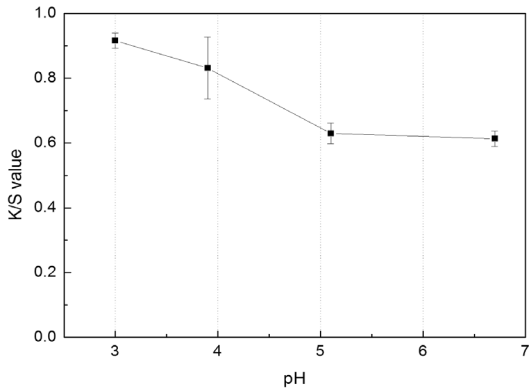


Fig. 6. Relationship between K/S values and pH of dye solution.

과를 Fig. 6에 나타내었는데, pH 3-7의 범위에서는 pH가 낮을수록 염착량이 증가하였다.

### 3.5 색한지의 강도적 성질

공시한지와 무매염 및 후매염하여 50% 농도로 염색한 색한지의 인장지수 값을 Fig. 7에 나타내었다. 염색한 한지의 인장지수 값이 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 이러한 결과는 감즙 염색한 면과 대마에서 얻은 다른 연구자의 결과와 같은 경향을 보여주는 것이다.<sup>10)</sup> 이러한 현상은 섬유사이에 염색된 감즙의 탄닌이 고분자화되면서 섬유간의 결합을 증가시켜 주기 때문에 발생하는 것으로 생각된다. 자외-가시광선 처리과정에서 일어날 수 있는 열화정도를 확인하기 위하여 색한지의 내절도 시험결과를 Fig. 8에 나타내었는데, 초산동과 염화철로 매염한 염색 한지는 내절도가 소폭 감소하였다.

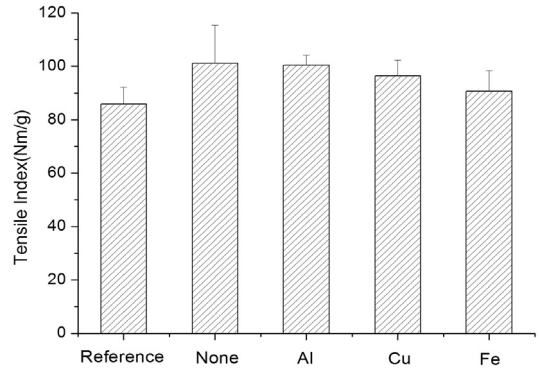


Fig. 7. Effect of after-mordants on tensile index of dyed Hanji.

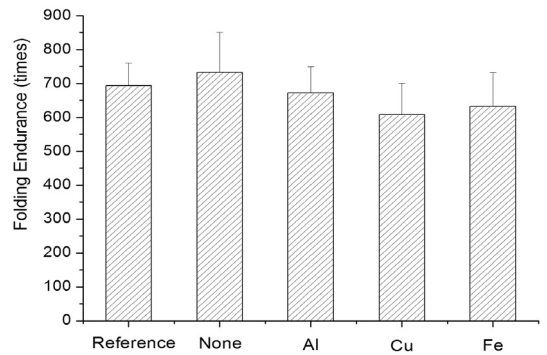


Fig. 8. Effect of after-mordants on folding endurance of dyed Hanji.

### 3.6 색한지의 사이즈도

공시한지와 50% 농도로 염색한 색한지의 사이즈도 값을 Fig. 9에 나타내었다. 염색지의 사이즈도가 증가

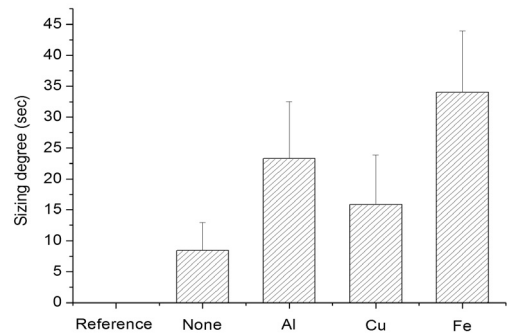


Fig. 9. Effect of after-mordants on stoeckight sizing degree of dyed Hanji.

하는 것을 알 수 있고 염화철 매염시 가장 크게 사이즈 도가 증가하였다.

#### 4. 결론

염색한 한지는 황색 계열의 갈색을 나타내었고, 광 조사시간이 증가함에 따라 색한지의 색차가 커졌으며 12시간 정도 이후에는 색이 안정화 되었다.

매염제의 영향은 초산동 후매염의 경우 적색과 황색이 증가하였고, 매염제를 사용하면 초산동 선매염과 명반 후매염한 경우를 제외한 나머지의 경우 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 보였으며, 낮은 pH에서 더 높은 염착량을 보였다.

염색지의 인장강도는 무염색 한지에 비해 증가하였고, 내절도는 초산동과 염화철 매염시 소폭 감소하였으며, 사이즈도는 염화철 매염시 가장 증가하였다.

#### 사 사

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

#### 인용문헌

1. 이종남, 우리가 정말 알아야할 천연염색, 현암사, pp.382-399 (2004).
2. 기진연, 감 염색에 의한 색채효과, 한국색채교육학회지 4(1):38-55 (1995).
3. 박덕자, 박순자, 고정삼, 매염제와 자외선을 처리한 직물의 감즙 염색, 한국농촌생활과학회지 10(1):1-6 (1999).
4. 한영숙, 감즙과 감즙염색 면직물의 항균성, 대한가정학회지 43(3):119-129 (2005).
5. 최태호, 전통한지의 천연염색 특성, 목재공학 34(3):90-98 (2006).
6. Cheol Jeon, Young-Hwan Ahn, and Hyung-Ja Jeon, Studies on the Dyeing of Hanji by Natural Dye-stuffs(IV) -With a focus on the clove tree-, Journal of KTAPPI 38(3): 66-71 (2006).
7. Association of Official Analytical Chemists, A.O.A.C. Official methods of analysis, pp.703 (1990).
8. Edwin Haslam, Plant Polyphenols -Vegetable Tannins Revisited-, Cambridge University Press, pp.10-12 (1989).
9. 변수진, 감즙 염색물의 특성과 염색성, 예술논집 7:1-22 (2006).
10. 박순자, 감즙 염색포의 물리·화학적 성질에 관한 실험적 연구, 한국의류학회지 19(6):955-967 (1995).