

감즙 염색에 의한 레이온직물의 염색성과 기능성

배정숙[†]

대구대학교 패션디자인학과/조형예술연구소

Dyeability and Functionality of Rayon Fabrics Treated with Persimmon Juice

Jung-Sook Bae[†]

Dept. of Fashion Design, Daegu University; Daegu, Korea

Abstract : The results of the analysis of dyed rayon fabrics treated with persimmon juice by padding are as follows. Rayon fabrics were dyed repeatedly with persimmon juice by a padding mangle for the development of dyeability. The merits of padding-based dyeing were easier color reproduction (versus traditional hand dyeing) of hard to obtain colors and color fastness to light and laundering. The add on weight increased with the number of padding times, and the color of the dyed fabrics had red-yellow colors with low brightness and high chromatic colors. Properties of fabrics treated with persimmon juice were: 2nd level of light resistance, 4th-5th perspiration fastness levels, rubbing fastness, and 3rd-4th washing fastness levels. Dyed fabrics exposed to UV light have a deep yellow-red color that increased lightness and darken when exposed to sunlight. Rayon fabrics of a treated mordant indicated strong yellow colors, especially fabrics with Fe mordant indicated greenish red-yellow colors. The direction of the weft and warp increased and improved water-repellent qualities that increased with the number of dyeing padding times and persimmon juice; however, there was less anti-crease resistance. In addition, fabrics had good antibacterial activity and deodorization.

Key words : persimmon juice(감즙), dyeing property(염색특성), dyeing fastness(염색견뢰도), antibacterial activity(항균성), deodorization(소취성)

1. 서 론

천연염료는 자연스러운 색조, 인간과 환경 친화적이라는 장점을 지니고 있어 관심과 연구의 대상이 되고 있다. 천연염료 중 식물성 염료인 감은 우리의 민가나 농가 주변에서 흔하게 채취할 수 있는 염제로서 면직물에 감즙 염색은 전통적으로 사용되어 왔다(Han, 2005; Han et al., 2005; Huh, 2011; Huh, 2012; Jang et al., 2007; Jung et al., 2008; Kim & Jang, 2011; Kim et al., 2003; Ko & Lee, 2003).

감나무(*Diospyros kaki* Thunb)는 오랜 역사를 가진 과실수로 온대 아시아 지방, 우리나라, 중국, 일본이 원산지이며 식용, 염색, 방부, 가공용 등 다각적으로 이용가치가 연구되고 있는 실정이다. 감은 성숙 후에도 수렴작용과 혈관수축작용이 뛰어난 것으로 알려진 탄닌을 함유하고 있고(Mutsuo et al., 1991) 기능성 페놀을 다량 함유하고 있어 항산화기능, 노화방지, 심혈관계 질환 예방 및 항암효과가 보고되고 있다(Kim & Kim, 1999; Ma et al., 2007; Moon et al., 1996). 또한 감잎은 녹차 이상의 다양한 생리활성물질을 함유하고 있어 예로부터 민간요법으로 천식이나 고혈압 같은 질병을 치료하는데 이용되어

왔다.

또한 염료로 풋감뿐만 아니라 감나무 잎, 감나무 껍데기, 감나무 뿌리 등의 이용도 시도해 보았으나 감즙보다는 색상이 좋지는 못하였으며 천연의 색은 느낄 수 있었다는 보고도 있다. 현재까지 감즙의 염색 메카니즘은 섬유에 처리한 감즙 중 polyphenol류를 성분으로 하는 축합형 탄닌이 일광(자외선), 산소, 효소 등에 의해 산화 축합되어 proanthocyanidine이 형성되고 갈색으로 발색되기 때문에 추측하고 있다.

감즙 염색에 대한 연구도 다양하게 이루어지고 있으나(Bae, 2014; Huh et al., 2008; Kim et al., 2003; Kim & Jang, 2009; Lee & Han, 2004; Park, 1995; Shin et al., 2003; Yoo & Lee, 2006) 전통적인 감즙의 처리방법인 손염색으로는 발색이 고르지 못하고, 세탁과 일광에 대한 문제점이 있으므로 이에 대한 적극적인 개선이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 감물염색제품의 고품질화를 위하여 감의 염색재료로서의 염색방법을 다양화(Bae, 2013; Han et al., 2004; Huh, 2012; Jang et al., 2007; Jung et al., 2008; Lee, 2008; Lee & Han, 2004)하고 다양한 색조와 농담의 표현이 가능하고 색상을 재현하기 쉬운 감즙 염색방법으로 패딩 맵글을 사용하였다. 그리고 감즙 염색 처리한 레이온 직물의 고품질화를 위하여 색상 발색효과를 증진시키면서 각종 염색 견뢰도, 항균성, 소취성, 자외선차단 등의 기능성을 확인하

[†]Corresponding author; Jung-Sook Bae
Tel. +82-53-850-6820, Fax. +82-53-850-6829
E-mail: jsbae@daegu.ac.kr

고, 천연염료 염색물인 감물 염색을 대중적으로 실용화하는데 기초 자료를 제공하고자 한다.

2. 실험방법

2.1. 시료 및 염재

2.1.1. 시료

본 실험에서 사용된 직물 시료는 KS K 0905에 규정된 염색 견뢰 시험용 표준 직물인 레이온(Standard rayon)과 시판직물인 레이온(Commercial rayon)을 사용하였으며 시료의 특성은 Table 1과 같다.

2.1.2. 염재

시험에 사용된 염료는 청도군에서 생산되는 토종감을 사용하였다. 채취시기는 양력 8월 중순의 풋감으로 청도군 소재 농가에서 재배된 청도 재래종 감으로 크기는 직경 약 6~7 cm 이다.

2.2. 정련

시판 레이온의 정련처리는 Amylase(0.7~1.0% o.w.f), Tween 80(1.5~2.0% o.w.f)을 사용하여 액비 1:30, 온도 90~100°C에서 60분간 처리하였다.

2.3. 염색과 발색

2.3.1. 염액 준비

구입한 감은 각각 꼭지를 따고 깨끗이 닦은 뒤 분쇄기로 1차 분쇄하고 녹즙기(GREEN POWER TEN Co. LTD, Juice Extractor)로 2차 분쇄하여 감즙을 추출하고, 망사 천에 3차 여과시켜 찌꺼기를 제거하였다. 추출된 감즙 원액을 냉동 보관하며 염색 직전에 해동시켜 padding염색에 사용하였다.

2.3.2. 매염

매염제로서 Aluminium potassium sulfate(Alk(SO₄)₂), Chromium (3) potassium sulfate(CrK(SO₄)₂·12H₂O), Copper(2) sulfat (CuSO₄·5H₂O), Tin(2) Chloride dihydrate(SnCl₂·2H₂O), Iron(2) sulfate(FeSO₄·7H₂O)를 시약 1급 그대로 사용하였다.

매염방법으로 선매염을 하였으며 매염시간은 30분, 매염온도는 60°C, 매염제농도는 직물 100g 기준, 물 5 l에 황산알루미늄

늄칼륨 5g, 황산구리 3g, 염화제1주석 2g, 황산제1철 2g, 크롬 명반 3g을 녹여 매염을 행하였다.

2.3.3. 감즙처리

표준 레이온 직물과 정련한 시판 레이온 직물을 감즙 염액에 넣고 약 5분간 침지한 후 pick up율을 65%로 조정된 패딩 맵글(Padding Roll Machine, Model NM-450, DAIEI KAGAKU SEIKI Co. JAPAN), Roller Press : 1.5ton, Air Press : 3.7 kg/cm²의 조건으로 압착 로울러를 통과시켜 여분의 감즙을 제거하고 1차 염색한 뒤 그늘에서 자연 건조시켰다. 반복 염색을 행하는 경우 각 섬유별 padding조건으로 1차 염색하여 건조한 후 1차와 동일한 방법으로 패딩 염색을 2차, 3차 반복하여 감즙 부착률이 증가하도록 하였다. 감즙 부착률은 각각 염색 전후의 무게의 변화를 계산하여 다음 식에 의해 산출하였다.

$$\text{Add on (\%)} = \frac{A - B}{B} \times 100$$

여기서 A : Dry weight of fabric after dyeing

B : Dry weight of fabric before dyeing

2.3.4. 발색

각종 직물을 소정의 조건별로 자외선 조사장치를 이용하여 발색하였다. 자외선 조사장치(UV Aging Tester, Focus Science Co., Korea)를 이용한 발색에서는 주파장 365.7 nm, lamp watt : 100watt, lamp current : 800 mA, power 220V/200W 인 자외선램프를 이용하여 시료를 20 cm의 거리를 두고 최대 10~100시간까지 조사하였다(이하 자외선 램프조사법이라 칭함). 일광을 이용한 발색을 병행하여 그 효과를 비교하기 위해 옥외 공간에서 8월 10일~9월 10일 사이에 비교적 맑은 날을 골라 오전 9시부터 오후 6시 사이에 직사일광 하에서 직물을 바닥에 평평히 펴고 조사하였으며 약 2시간 간격으로 물을 축이며 발색시켰다(이하 일광조사법이라 칭함).

2.4. 물성 측정

2.4.1. 염색성 측정

Computer Color Matching System(Spectra Flash 600 Plus, DataColor Co. USA)을 이용하여 λ_{max}에서 표면반사율(R)을 구하여 K/S값을 측정하였고, L*, a*, b* 값을 기준으로 먼셀표색 변환계를 이용하여 H(Hue) V(Value)/C(Chroma)를 측정하였다.

2.4.2. 염색견뢰도

일광 견뢰도는 KS K ISO 105 B02법에 의거하여 측정하였고, 마찰견뢰도는 KS K 0650법에 준하여 측정하였다. 그리고 땀 견뢰도는 KS K ISO 105 E04법에 준하여 측정하였고, 드라이클리닝 견뢰도는 KS K ISO 105 D01법에 준하여 측정하였고, 세탁 견뢰도는 KS K ISO C06 AS법에 준하여 측정하였다.

Table 1. Characteristics of fabrics(rayon; Standard rayon, rayon-C; Commercial rayon)

Fiber composition	Weave	Density (thread/inch)	Weight (g/m ²)	Thickness (mm)
100% rayon-C	dovvy	69×170	115	0.12
100% rayon	plain	105×64/inch	55±2	0.11±0.1

2.4.3. 방추도

개각도법(KS K 0550)에 의해 경사 위사 각각 5회 측정하여 평균하였다.

$$\text{Crease recovery}(\%) = \frac{\alpha}{180} \times 100$$

Where, α : Elastic angle

2.4.4. 강연도

Cantilever법(KS K 0539)을 이용하여 각 시험포에 대해 강연도를 5회 측정, 평균값을 산출하여 드레이프 강연도와 플렉스 강연도를 측정하였다.

$$C = \frac{D}{2}, G=C3 \times W$$

where, C : Drape Stiffness

D : Length of sample along the inclined surface (cm)

G : Flex Stiffness

W : Weight of sample(g/cm²)

2.4.5. 발수도

Spray법(KS K 0590)에 의하여 3회 측정하여 판정하였다.

2.4.6. 향균성

향균성은 황색포도상구균, 폐렴구균을 이용하여 KS K 0693에 규정하고 있는 균수측정방법에 의거하여 측정하였다.

2.4.7. 소취성

소취성은 우리나라 섬유시험 공인기관(FIT)에 의뢰하여 결과를 측정하였다. 암모니아 가스의 소멸속도가 사람의 냄새가 나는 속도와 거의 유사할 것으로 생각하여, 암모니아 수용액을 측정용기에 직접 떨어뜨리는 방법으로 소취율을 구하였다.

시료는 10×20 cm로 하여 30분, 60분, 90분, 120분으로 나누어 측정하였으며, 1 stroke 시 100 ml를 흡입하도록 조정하였다.

$$\text{Deodorization rate}(\%) = \frac{A-B}{B} \times 100$$

where, A : gas concentration of blank

B : gas concentration under specimen existence

3. 결과 및 논의

3.1. Padding횟수에 따른 감염색 레이온직물의 Add on 변화

일반적으로 감염색 레이온직물의 염색방법은 전통적으로 내려오는 손 염색 방식에서는 감염을 직물 내로 고르게 침투시키기 위하여 직물을 염액에 침지한 후 손으로 주무르는 작업을 여러 번 반복하여 시행함으로써 염색포의 구김과 균염성의 확보 및 재현성

에 어려움이 있다. 그러나 padding에 의한 염색은 감염에 침지한 직물을 mangle의 roller 사이로 통과 시켜 염색하는 방식이므로 염액이 직물에 균일하고 충분한 침투가 가능하므로 구김이 적고 균일한 피염물을 얻을 수가 있다. 또한 padding에 의한 염색은 pick up율의 조정과 반복 padding으로 감염의 부착량을 일정하게 조절할 수 있어 전통의 손 염색으로는 얻기 어려운 다양한 색조와 농담의 표현이 가능하여 색상을 재현하기가 수월한 장점이 있다.

Table 2는 염색포의 균염성과 색상의 재현을 증진시키기 위한 방법으로서 레이온직물을 감염으로 padding mangle를 사용해 반복하여 padding한 후 padding 횟수에 따른 add on(무게 증가율, %)과 시료의 중량(mg/cm²) 및 흡착된 감염의 중량(mg/cm²)을 나타낸 것이다.

이 표에서 알 수 있는 바와 같이 padding 횟수가 증가함에 따라 add on이 증가 한다. 이와 같이 add on이 증가하는 것은 직물표면에 감염의 흡착량이 증가함에 따라 기인하고 있다.

이와 같이 padding에 의한 염색은 pick up율을 조절하여 반복 처리함으로써 균일하고 다양한 색조와 농담을 얻을 수 있으므로 add on의 증가에 따라 염색성의 변화 및 물성의 변화를 검토하여 실제 염색에 있어서 최적의 add on에 따른 염색성과 적절한 물성의 조건을 찾기 위한 참고가 될 수 있을 것으로 생각된다.

3.2. 발색방법에 따른 염색성 변화

Table 3와 Table 4는 Cellulose계 섬유인 시판 rayon 직물과 표준 레이온 직물을 감염으로 시판직물은 5회 반복, 표준직물은 3회 반복하여 padding 처리한 후, 자연광에 38시간 노출했을 때와 365.7 nm의 UV lamp(1W)를 이용하여 40시간 노출했을 때 발색 광원에 따른 염색성의 변화를 나타낸 것이다.

일광에 노출했을 때 padding 횟수가 증가할수록 L값이 감소하여 점차 어두워 졌으며 a*값과 b*값은 증가하여 적색과 황색

Table 2. Weight of rayon fabrics pad-dried with persimmon juice according to number of padding and add on(Rayon; Standard rayon, Rayon-C; Commercial rayon)

Fabric	Number of Padding	Add on (%)	Add on weight(mg/cm ²)	Sample weight (mg/cm ²)
Rayon	0	0	0	5.50
	1	10.77	0.59	6.09
	2	18.34	1.01	6.51
	3	27.33	1.5	7.00
Rayon-C	0	0	0	11.5
	1	9.87	1.14	12.64
	2	10.87	1.25	12.75
	3	11.21	1.29	12.79
	4	13.54	1.56	13.06
	5	15.59	1.79	13.29

Table 3. Dyeability comparison of rayon-C fabrics according to radiation source

Source	No. of Padding	Exposure time	Add on (%)	L*	a*	b*	△E	H V/C	R	K/S
	Control		0	90.77	0.16	4.02	0	1.01Y(8.97/0.54)	49.23	0.26
Sun	1	0hr	9.87	87.18	1.81	11.76	8.69	9.21YR(8.60/1.76)	35.37	0.59
	2		10.87	86.48	2.06	14.03	11.06	9.40YR(8.53/2.09)	31.70	0.74
	3		11.21	85.04	2.77	16.55	14.02	9.33YR(8.38/2.53)	29.27	0.85
	4		13.54	81.71	4.70	21.17	19.92	8.73YR(8.04/3.45)	23.66	1.23
	5		15.59	81.65	4.46	21.38	20.08	8.95YR(8.03/3.44)	23.26	1.27
Sun	1	38hr	9.87	74.49	6.02	11.64	18.91	4.97YR(7.30/2.37)	22.24	1.36
	2		10.87	72.95	7.18	13.52	21.38	4.89YR(7.14/2.75)	21.18	1.47
	3		11.21	73.88	7.06	14.55	21.07	5.43YR(7.23/2.85)	20.69	1.52
	4		13.54	70.78	7.12	12.39	22.76	4.42YR(6.92/2.61)	20.60	1.53
	5		15.59	68.48	7.73	14.54	25.78	5.04YR(6.68/2.92)	17.69	1.91
UV	1	40hr	9.87	81.77	6.12	21.51	8.56	7.83YR(8.04/3.65)	21.89	1.39
	2		10.87	80.57	6.66	22.91	10.35	7.82YR(7.92/3.91)	19.59	1.65
	3		11.21	78.32	8.12	24.53	13.48	7.41YR(7.69/4.29)	17.31	1.97
	4		13.54	77.46	8.64	25.36	14.77	7.33YR(7.60/4.46)	16.10	2.19
	5		15.59	75.59	9.69	26.34	17.09	7.01YR(7.41/4.71)	14.95	2.42

Table 4. Dyeability comparison of rayon fabrics according to radiation source

Source	No. of Padding	Exposure time	Add on (%)	L*	a*	b*	△E	H V/C	R	K/S
	Control		0	91.84	2.09	-2.09	0	5.99P(9.08/1.11)	29.43	0.85
Sun	1	0hr	10.77	89.74	2.62	3.52	6.01	2.16YR(8.86/0.97)	19.66	1.64
	2		18.34	89.65	2.75	3.62	6.15	2.03YR(8.85/1.01)	19.33	1.68
	3		27.33	88.58	2.74	7.55	10.20	6.17YR(8.74/1.39)	18.19	1.84
Sun	1	38hr	10.77	80.87	5.11	10.25	16.79	4.82YR(7.95/2.15)	22.72	1.31
	2		18.34	80.40	5.04	9.00	16.20	4.09YR(7.90/2.04)	21.77	1.41
	3		27.33	74.24	8.08	14.76	25.09	4.58YR(7.27/3.04)	17.54	1.94
UV	1	40hr	10.77	85.04	4.91	14.69	18.32	6.89YR(8.38/2.58)	16.30	2.15
	2		18.34	84.63	5.43	16.11	19.85	6.89YR(8.34/2.83)	16.41	2.13
	3		27.33	81.76	6.91	19.48	24.28	6.80YR(8.04/3.49)	13.16	2.86

이 점차 진해짐을 알 수 있다. Munsell 값으로 색상을 확인해 보면 YR로 동일한 황적 계통을 유지하면서 V값은 감소하고 C 값이 증가하므로 명도는 감소하고 채도는 증가하는 현상이 수반된다.

UV광에 노출했을 때 padding 횟수가 증가할수록 L값이 감소하여 점차 어두워지고 있으며, a*값과 b*값은 증가하여 적색과 황색이 점차 진해짐을 알 수 있다. Munsell 값으로 색상을 확인해 보면 역시 YR로 동일한 황적 계통을 유지하면서 V값은 감소하고 C값이 증가하므로 명도는 감소하고 채도는 증가하는 현상이 수반된다.

일광에 노출했을 때와 UV광에 노출한 시료를 비교하여 보면, L값은 일광에 노출한 시료가 UV광에 노출한 시료보다 상

대적으로 낮아 어두워졌으며, a*값은 UV에 노출하였을 때가 약간 증가하였고, b*값은 UV광에 노출했을 때가 훨씬 증가하여 황색 계통의 색상이 더 진해졌으며, 채도도 UV광에 노출했을 때가 상대적으로 증가하였다. 따라서 일광에 노출 했을 때보다 UV에 노출하였을 때가 Lightness 더 밝고 채도도 증가하였으며, 황색계통이 진한 황적계열의 색상을 나타내고 있다.

일광에 노출했을 때와 UV광에 노출한 시료의 △E값과 K/S 값을 비교하여 보면 일광에 노출한 시료가 명도와 채도가 높으면서 많은 발색을 하고 있음을 알 수 있다.

3.3. UV 조사시간에 따른 염색성의 변화

Table 5와 Table 6은 Cellulose계 섬유인 시판 rayon 직물과

Table 5. Dyeability of rayon(c) dyed with persimmon juice by padding depending on UV irradiation time

No. of Padding	UV Exposure time	Add on (%)	L*	a*	b*	H(V/C)	R
	Control	0	87.49	1.19	10.52	9.87YR(8.62/1.52)	40.20
1	5hr	9.87	83.72	3.63	16.31	8.55YR(8.25/2.63)	27.11
	10hr		83.56	4.09	17.49	8.44YR(8.23/2.84)	26.29
	20hr		83.72	4.26	17.98	8.41YR(8.24/2.92)	25.49
	30hr		82.44	5.72	20.55	7.90YR(8.11/3.46)	23.77
	40hr		81.77	6.12	21.51	7.83YR(8.04/3.65)	21.89
	50hr		81.65	6.45	22.36	7.79YR(8.09/3.81)	20.94
	60hr		81.10	6.90	22.84	7.36YR(7.97/3.93)	20.71
	70hr		81.35	6.90	23.08	7.66YR(8.00/3.96)	20.67
	85hr		80.06	7.46	23.37	7.46YR(7.87/4.06)	19.53
	100hr		79.81	7.97	24.24	7.36YR(7.84/4.24)	18.79
2	5hr	10.87	82.63	4.16	18.55	8.64YR(8.13/3.01)	24.15
	10hr		82.39	4.54	19.53	8.54YR(8.11/3.19)	23.08
	20hr		82.06	5.13	20.42	8.3YR(8.07/3.39)	21.67
	30hr		81.48	6.04	21.84	7.95YR(8.01/3.70)	21.10
	40hr		80.57	6.66	22.91	7.82YR(7.92/3.91)	19.59
	50hr		80.62	7.06	23.57	7.71YR(7.93/4.05)	18.94
	60hr		79.75	7.84	24.37	7.47YR(7.84/4.24)	18.27
	70hr		79.96	7.87	24.45	7.46YR(7.86/4.26)	18.35
	85hr		78.19	8.95	25.41	7.14YR(7.68/4.51)	16.85
	100hr		77.96	9.40	25.97	6.97YR(7.65/4.64)	16.57
3	5hr	11.21	80.92	5.13	20.05	8.28YR(7.96/3.35)	22.41
	10hr		80.58	5.63	20.56	8.05YR(7.92/3.47)	21.60
	20hr		79.93	6.30	22.00	7.92YR(7.85/3.74)	19.37
	30hr		79.80	7.17	23.21	7.62YR(7.84/4.00)	19.76
	40hr		78.32	8.12	24.53	7.41YR(7.69/4.29)	17.31
	50hr		77.94	9.04	25.80	7.17YR(7.65/4.57)	16.55
	60hr		77.14	9.74	26.43	6.32YR(7.57/4.74)	15.87
	70hr		77.14	10.11	26.83	6.78YR(7.57/4.84)	15.92
	85hr		75.65	10.85	27.23	6.5YR(7.41/4.98)	14.75
	100hr		74.90	11.43	27.71	6.31YR(7.34/5.12)	14.22
4	5hr	13.54	79.56	5.87	20.85	8.00YR(7.82/3.53)	20.89
	10hr		79.26	6.22	21.74	7.96YR(7.79/3.69)	19.70
	20hr		78.97	6.82	22.73	7.78YR(7.76/3.89)	18.27
	30hr		78.70	7.67	24.12	7.58YR(7.73/4.18)	18.20
	40hr		77.46	8.64	25.36	7.33YR(7.60/4.46)	16.10
	50hr		77.17	9.49	26.61	7.11YR(7.57/4.73)	15.31
	60hr		76.25	10.19	27.09	6.85YR(7.49/4.88)	14.89
	70hr		76.20	10.69	27.70	6.66YR(7.47/5.02)	14.70
	85hr		74.76	11.35	27.98	6.42YR(7.32/5.14)	13.70
	100hr		74.42	11.65	28.19	6.31YR(7.29/5.20)	13.39
5	5hr	15.59	77.53	6.94	22.94	7.83YR(7.61/3.93)	18.48
	10hr		77.50	7.11	22.91	7.73YR(7.60/3.95)	18.31
	20hr		77.47	7.63	23.31	7.50YR(7.60/4.06)	17.39
	30hr		76.93	8.69	25.25	7.32YR(7.55/4.45)	16.66
	40hr		75.59	9.69	26.34	7.01YR(7.41/4.71)	14.95
	50hr		74.96	10.82	27.44	6.60YR(7.34/5.00)	14.15
	60hr		73.75	11.66	28.35	6.37YR(7.22/5.22)	13.13
	70hr		73.61	12.30	28.96	6.15YR(7.21/5.38)	13.10
	85hr		72.19	12.85	28.98	5.89YR(7.06/5.45)	12.11
	100hr		71.74	13.48	29.67	5.71YR(7.01/5.62)	11.83

Table 6. Dyeability of rayon dyed with persimmon juice by padding depending on UV irradiation time

No. of Padding	UV Exposure time	Add on(%)	L*	a*	b*	H(V/C)	R
1	Control	0	91.84	2.09	-2.09	5.99P(9.08/1.11)	29.43
	5hr	10.77	87.01	3.29	9.67	6.54YR(8.58/1.74)	18.68
	10hr		86.85	3.50	10.45	6.58YR(8.57/1.88)	18.37
	20hr		86.17	4.00	12.13	6.77YR(8.50/2.14)	17.66
	30hr		85.91	4.47	13.44	6.81YR(8.47/2.36)	17.81
	40hr		85.04	4.91	14.69	6.89YR(8.38/2.58)	16.30
	50hr		84.90	5.20	15.51	6.90YR(8.37/2.72)	16.63
	60hr		84.45	5.67	16.47	6.79YR(8.32/2.91)	16.84
	70hr		83.85	5.93	16.91	6.75YR(8.26/3.00)	15.71
	85hr		83.43	6.13	17.76	6.87YR(8.21/3.14)	15.88
100hr	83.21		6.41	18.40	6.83YR(8.19/3.26)	15.69	
2	5hr	18.34	86.38	3.53	10.55	6.63YR(8.52/1.89)	17.32
	10hr		86.42	3.77	11.43	6.72YR(8.52/2.03)	17.07
	20hr		85.31	4.45	13.40	6.86YR(8.41/2.36)	15.82
	30hr		85.26	5.04	15.08	6.89YR(8.40/2.64)	17.03
	40hr		84.63	5.43	16.11	6.89YR(8.34/2.83)	16.41
	50hr		84.41	5.71	17.30	7.04YR(8.32/3.01)	15.76
	60hr		84.09	5.96	17.72	6.96YR(8.28/3.10)	16.09
	70hr		83.36	6.40	18.51	6.84YR(8.21/3.27)	15.40
	85hr		82.92	6.54	19.06	6.91YR(8.16/3.36)	14.79
	100hr		82.80	6.81	19.46	6.82YR(8.15/3.45)	14.76
3	5hr	27.33	84.58	4.16	13.56	7.29YR(8.33/2.34)	15.62
	10hr		84.21	4.71	14.81	7.18YR(8.29/2.57)	15.17
	20hr		82.83	5.65	17.03	7.08YR(8.15/2.99)	13.65
	30hr		82.79	6.39	18.36	6.86YR(8.15/3.26)	14.27
	40hr		81.76	6.91	19.48	6.80YR(8.04/3.49)	13.16
	50hr		81.13	7.85	21.29	6.60YR(7.98/3.84)	12.77
	60hr		80.58	8.34	21.91	6.44YR(7.92/3.98)	13.29
	70hr		79.26	9.29	23.36	6.32YR(7.79/4.29)	11.87
	85hr		78.75	9.63	23.96	6.09YR(7.73/4.45)	11.61
	100hr		78.07	9.99	24.52	6.24YR(7.66/4.53)	11.16

표준 레이온 직물을 감즙으로 시판 직물은 1회부터 5회까지, 표준 직물은 1회에서 3회까지 반복 padding 처리하여 UV광에 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 85, 100시간 노출시켜 발색 하였을 때 padding처리 횟수와 UV 노출시간에 따른 염색성의 변화를 나타낸 것이다.

Table 5와 Table 6에서 나타난 측색 결과에서 알 수 있는 바와 같이 L값은 반복 padding 처리 횟수가 증가할수록 감소하고, 같은 반복 padding에서는 노출 시간을 증가 시킬수록 감소하여 점차 어두워 졌다. a*값은 반복 padding에서는 횟수가 증가 할수록 증가하고, 같은 padding 처리에서는 노출시간을 증가할수록 증가하고 있어 적색계통으로 진해지고 있음을 알 수 있다. b*값은 반복 padding에서는 횟수가 증가 할수록 증가하고, 같은 padding 처리에서는 노출 시간이 증가할수록 증가하

고 있어 황색계통으로 진해지고 있음을 알 수 있다. 또 Munsell 값으로 색상을 확인해 보면, padding 횟수의 증가와 노출시간의 증가에 따라 모든 시료들이 YR로 동일한 황적 계통을 유지하면서 V값은 감소하고 C값이 증가하므로 명도는 감소하고 채도는 증가하는 현상이 수반된다.

노출시간에 따른 염색성의 변화를 보면 padding 횟수에 관계없이 노출시간이 증가함에 따라 L값은 점차 감소하고 있고, a*값과 b*값 역시 padding 횟수에 관계없이 노출시간이 증가함에 따라 증가하고 있다.

이와 같이 cellulose계 섬유인 rayon직물은 padding 횟수와 UV광에 노출시간이 증가함에 따라 L값이 감소하고 a*값 및 b*값이 증가하여 적색과 황색이 점차 진해지고, YR로 동일한 황적 계통을 유지하면서 V값은 감소하고 C값이 증가하므로 명

도는 감소하고 채도는 증가하는 현상을 수반한다.

3.4. 매염제의 영향

일반적으로 감즙으로 염색할 때는 유기매염제로 사용되는 탄닌류가 감즙 속에 함유되어 있기 때문에 매염을 하지 않는 경우가 많다.

그러나 감즙으로 염색할 때 매염을 하는 이유는 염료와 섬유를 고착시키는 것 외 짙은 색상을 얻기 위해서나 색상의 다양성을 확보하기 위해서 매염을 한다. Table 7은 시판 레이온 직물을 Al, Cr, Cu, Fe, Sn 등의 2가 또는 3가의 수용성 금속염으로 선매염하여 8월산 감즙으로 각각 3회씩 padding하여 38시간 일광에 노출하여 발색시켜서 매염제 종류에 따른 염색성의 변화를 나타낸 것이다. 패딩하고 발색하지 않은 면직물일 경우 Fe매염제로 염색한 시료는 L*값이 68로 매염처리하지 않은 시료 85보다 상당히 감소하여 많이 어두워졌으며, 그 밖의 매염제로 처리한 시료는 약간 감소하여 큰 차이는 보이지 않고 있다. a*값은 선매염 처리하고 염색한 시료는 증가하고, b*값은 Fe 매염 외에는 오히려 증가하고 있다. 또 Munsell값으로 색상을 확인해 보면 YR로 동일한 황적계통을 유지하기는 하나 선매염제의 종류에 따라 상당한 명도와 채도의 변화가 있다.

선매염하여 padding하고 일광에 노출하여 발색시킨 시료는 L*값 역시 감소하여 어두우며, Fe 매염제로 염색한 시료는 상당히 감소하여 어두워졌다. a*값은 Fe 매염제 외에는 증가하였으며 b*값은 Sn 매염제를 제외하고 모두 감소하였다. Munsell값으로 색상을 확인해 보면 YR로 동일한 황적계통을 유지하기는 하나 선매염제의 종류에 따라 상당한 명도와 채도의 변화가 있다. 따라서 선매염하여 감즙으로 염색한 레이온직물의 색상 변화를 알아보기 위해서 Hunter의 표색계를 이용하여 Fig. 1에 선매염한 매염제의 종류에 따른 a*, b*의 변화를 나타내었다.

Fig. 1에서 알 수 있는 바와 같이 선매염하고 padding한 시

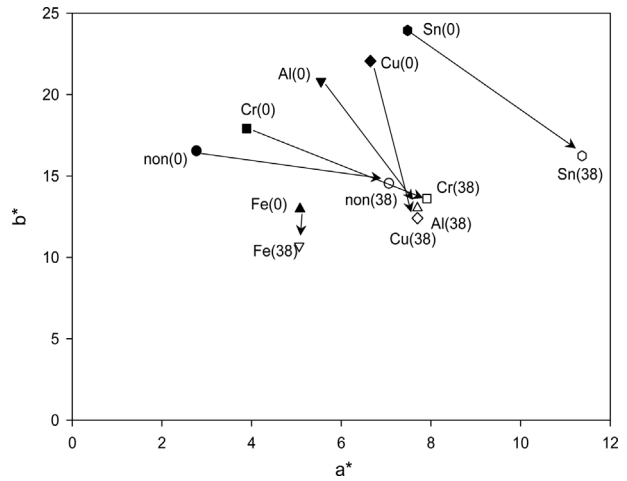


Fig. 1. Shift of Hunter' colorimetric values of the premordanted rayon fabrics dyed with persimmon juice.

료들은 황색계통이 강하게 나타나며, Fe 매염제 매염한 시료는 녹색계통에 가까운 황적색을 나타내고 있다. 그러나 일광에 노출하여 발색시킨 시료들은 적색 계통으로 모두 shift하고 있다.

3.5. 감즙염색포의 염색견뢰도

Table 8은 레이온직물을 감즙으로 각각 3회씩 padding하여 38시간 일광에 노출하여 발색시켜 각종 염색견뢰도를 측정하여 나타낸 것이다.

일광 견뢰도는 2~3등급이지만 38시간 일광에 노출한 시료로 견뢰도 실험 시 4시간 광에 노출되므로 오히려 색상이 짙어지기 때문에 변색에 의한 등급이 낮아질 가능성이 있어 실제 염색포의 일광견뢰도는 대체적으로 우수할 것으로 생각된다. 땀 견뢰도는 레이온직물의 경우에는 산성조건과 알칼리성 조건 모두에서 변퇴색은 4~5등급 또는 4등급으로 우수하였다. 또 오염

Table 7. Effect of mordant on the dyed rayon fabrics treated with persimmon juice

Sunlight	Mordant	L*	a*	b*	ΔE	H (V/C)	R	K/S
0hr	non	85.04	2.77	16.55	0.00	9.33YR(8.38/2.53)	29.27	0.86
	Al	80.43	5.55	20.82	5.99	8.16YR(7.91/3.50)	18.86	1.75
	Cr	79.32	3.89	17.92	11.36	8.90YR(7.79/2.90)	18.06	1.86
	Cu	75.89	6.65	22.06	17.31	7.93YR(7.44/3.77)	16.49	2.12
	Fe	68.26	5.08	12.98	11.87	7.09YR(6.66/2.33)	15.65	2.27
	Sn	77.03	7.48	23.94	0.00	7.75YR(7.56/4.13)	17.27	1.98
38hr	non	73.88	7.06	14.55	4.28	5.43YR(7.23/2.85)	20.69	1.52
	Al	69.93	7.70	13.03	6.25	4.25YR(6.83/2.77)	19.49	1.66
	Cr	67.76	7.91	13.61	3.18	4.43YR(6.61/2.85)	17.19	1.99
	Cu	71.61	7.70	12.41	14.48	3.87YR(7.00/2.72)	18.90	1.74
	Fe	60.06	5.06	10.70	12.79	5.68YR(7.00/2.08)	14.06	2.63
	Sn	61.96	11.37	16.23	13.07	3.14YR(6.03/3.67)	13.35	2.81

Table 8. Color fastness of rayon fabrics dyed with persimmon juice by padding treatment

Fastness		Rayon	Rayon-C
		Grade	
Light		2~3	2~3
Change in color		4~5/4	4/4
Perspiration (Acidity/Alkalinity)	stain	acetate	5/4~5
		cotton	4~5/4~5
		nylon	5/4~5
		polyester	5/4~5
		acrylic	5/4~5
		wool	4~5/4~5
Rubbing	Dryness	4	5
	Wet	3~4	4
Change in color		2~3	3
Washing	stain	acetate	5
		cotton	4~5
		nylon	4~5
		polyester	5
		acrylic	5
		wool	4~5

도 직물이 모든 섬유에 대하여 4~5등급으로 이염 현상이 없이 우수하였다. 이와 같이 감즙으로 염색한 레이온직물 시료들이 땀 견뢰도가 우수하다는 것은 산성이나 알칼리 등 여러 상황에서도 변퇴색이 쉽게 되지 않음을 나타내고 있으므로, cellulose계 섬유를 감즙으로 염색한 의복은 땀이 많이 나는 여름용 의복으로도 적당할 것으로 생각된다. 마찰견뢰도는 건조 시는 4~5등급으로 대체로 우수하며, 습윤 시는 3~4등급으로 대체로 양호하나 습윤 시에는 표면에 염착된 감즙이 마찰과 함께 약간

씩 용해되는 현상 때문에 등급이 낮아졌을 것으로 생각된다. 세탁견뢰도의 경우는 변퇴색은 2~3등급으로 양호하였다. 또한 세탁견뢰도의 오염도는 4~5등급으로 이염 현상은 전혀 보이지 않고 우수하였다. 세탁견뢰도의 변퇴색이 우수하지 못한 것은 시료들을 감즙으로 3회 padding하여 바로 건조시켜 수세를 하지 않고 발색시켜서 측정하였으므로 표면에 다량으로 부착된 일부의 감즙이 세탁 시 물에 용해되어 탈락했기 때문이라 생각된다. 그러나 실제 염색 시에는 padding하고 건조 후에는 수세를 하고 발색시키면 세탁견뢰도는 많이 향상될 것으로 예상된다.

3.6. 감즙 염색포의 물성변화

Table 9은 레이온직물을 감즙으로 padding 처리하여 패딩처리 횟수와 Add on에 따른 강연도, 방추도, 발수도 등의 물성을 나타낸 것이다.

3.6.1. 강연도

경사방향 강연도인 drape stiffness와 flex stiffness 값은 padding 횟수가 증가하면 증가하였다. 위사방향 강연도인 drape stiffness와 flex stiffness 값 역시 padding 횟수가 증가하면 증가하였다. 이러한 현상은 padding 횟수가 증가할수록 add on도 증가하여 표면에 부착된 감즙에 의하여 뻣뻣하여졌기 때문이다. 이러한 성질은 의복으로 사용할 때 몸에 달라붙는 성질이 감소되어 대류에 의한 체열의 방산을 유지시켜주므로 하절복으로 적합한 것으로 생각된다.

3.6.2. 방추도

경사방향 방추도는 padding 횟수가 증가하면 감소하였다. 위사방향 방추도는 padding 횟수가 증가하면 감소하였다. 이러한 현상은 padding 횟수가 증가할수록 add on도 증가하여 표면에 부착된 감즙에 의하여 뻣뻣하여졌기 때문에 구김회복성이 나빠진 것이다.

Table 9. Physical properties of rayon fabrics pad-dyed with persimmon juice

Fabric	No. of Padding	Add on (%)	Drape tiffness(cm)		Flex stiffness(cm·g)		Crease resistance(%)		Water repellency
			Warp	Weft	Warp	Weft	Warp	Weft	
Rayon	0	0	3.37	3.93	0.28	0.45	60.83	66.30	0
	1	10.77	3.60	3.97	0.33	0.44	59.26	62.04	50
	2	18.34	3.68	4.52	0.35	0.65	56.67	57.22	50
	3	27.33	4.72	5.19	0.59	0.81	50.74	55.37	70
Rayon (C)	0	0	1.85	3.58	0.11	0.78	76.30	74.81	0
	1	9.87	2.80	3.60	0.35	0.78	54.07	49.26	50
	2	10.87	3.47	4.15	0.72	1.21	51.85	47.04	50
	3	11.21	3.57	4.32	0.76	1.32	50.74	46.30	70
	4	13.54	3.72	4.77	0.84	1.81	48.89	46.30	80
	5	15.59	5.41	5.93	2.34	3.13	41.11	38.52	80

Table 10. Antibacterial activities of the dyed rayon fabrics

Padding	Add on	Finishing	Bacteriostatic reduction ratio(%)	
			Staphylococcus aureus	Klebsiella pneumoniae
0	0	non	<1%	<1%
1	10.77	dyeing only	99.70%	99.90%
3	27.33	dyeing only	99.90%	99.90%

Table 11. Deodorization ratio of the dyed rayon fabrics

Deodorization rate(%) of NH ₃ gas	
Untreated	persimmon dyed
30.9	75.6

3.6.3. 발수도

발수도는 padding 횟수가 증가함에 따라서 증가하였다. 이런 현상은 padding 횟수가 증가할수록 add on도 증가하여 표면에 부착된 감즙에 함유하고 있는 tannin이 섬유와 결합하여 응고 되면 뻣뻣하게 되고 공기 중에서 산화하여 증합되어 물에 대한 용해도가 감소하기 때문인 것으로 생각된다.

3.6.4. 항균성

Table 10은 cellulose계 섬유인 rayon 표준포를 8월산 감즙으로 패딩 처리하여 패딩처리 횟수에 따른 항균성과 감즙으로 1회 padding하여 건조시킨 후 chitosan 및 chitosan-silver 혼합액에 1회 padding처리한 후의 항균성을 나타낸 것이다. 정련한 원시료는 Staphylococcus aureus(황색포도상구균), Klebsiella pneumoniae(폐렴구균)에 대한 정균감소율이 1% 미만이며, padding 횟수와 상관없이 정균감소율은 99.90%로 아주 우수한 항균성을 가진다. 1회 감즙으로 padding한 직물을 chitosan으로 padding 처리한 시료도 정균감소율 99.90%로서 아주 우수한 항균성을 가졌다. 또 1회 감즙으로 padding한 직물을 chitosan-silver 혼합액으로 padding 처리한 시료도 정균감소율 99.90%로서 아주 우수한 항균성을 가졌다.

3.6.5. 소취성

Table 11은 시료를 감즙으로 padding 처리하여 Staphylococcus aureus(황색포도상구균), Klebsiella pneumoniae(폐렴구균)에 대한 정균감소율이 99.90%로 아주 우수한 항균성을 가지는 add on에서 소취성을 나타낸 것이다. 감즙 처리하지 않은 원시료는 레이온직물 그 자체로 일정량 소취될 NH₃가스의 소취율이 30.9%이고 정균감소율이 99.9%인 처리시료의 소취율은 75.6%로 우수한 항균성과 함께 소취성을 가지고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 cellulose계 섬유인 레이온직물이 우수한 소취성을 가지는 것은 섬유 표면에 부착된 감즙이 소취성 물질인 NH₃ 가스 등의 취기 물질을 화학적 혹은 물리적으로 흡착하거나 냄새가 나지 않는 다른 물질로 화학적으로 변화시키는 때문

으로 생각된다. 일반적으로 감즙 등으로 염색하여 항균성을 가지는 섬유는 방취기능 뿐 아니라 소취기능도 겸비한다. 그러나 소취섬유에 이용되는 화학 반응은 다양하기 때문에 목적에 적합한 방식을 선택해야 하며, 한 가지 소취방법만으로는 모든 냄새를 제거할 수는 없다.

4. 결 론

감을 염색 재료로 하여 염색방법을 다양화하여 색상의 발색 효과를 증진시키고, 그 염색포가 가지는 염색성과 항균성, 소취성 등 기능성을 확인하였다.

패딩에 의한 염색은 전통의 손 염색으로는 얻기 어려운 다양한 색조와 농담의 표현이 가능하여 색상을 재현하기가 수월한 장점이 있고 패딩 횟수가 증가함에 따라 add on이 증가함을 알 수 있다.

패딩 횟수가 증가함에 따라 염색된 직물은 적색과 황색이 점차 진해지고, YR로 동일한 적황 계통을 유지하면서 명도는 감소하고 채도는 증가하는 현상을 수반하였다.

땀 견뢰도는 4~5등급 또는 4등급으로 우수하였고, 마찰견뢰도는 4등급으로 양호한 편이며, 세탁견뢰도의 변퇴색은 레이온은 3등급이었다.

패딩 횟수, 노출 시간이 증가할수록 K/S값과 ΔE값은 증가하고 있어 색상이 점점 진해졌으며 자외선 노출시간이 약 70 시간 정도 되어야 발색이 완료되는 것으로 생각된다.

일광과 UV광의 노출을 비교하면 UV광에 노출하였을 때가 일광에 노출했을 때보다 Lightness가 더 밝고 채도도 증가하였으며, 황색이 진한 적황계열의 색상을 나타내고 있었다.

Al, Cr, Cu, Sn 등의 금속매염제의 선매염에 따른 레이온 직물의 색상 변화는 황색계통이 강하게 나타나며, Fe 매염제를 매염한 시료는 녹색계통에 가까운 적황색을 나타내고 있었다.

감염색의 패딩 횟수가 증가함에 따라서 경,위사 방향의 강연도와 발수도는 증가하였으나 방추도는 감소하였다. 또한 감즙으로 패딩 처리된 포들은 우수한 항균성과 소취성을 가지고 있었다.

감사의 글

이 논문은 대구대학교 학술연구비 지원에 의하여 수행된 연구임.

References

Bae, J. S. (2013). Mechanical properties of silk fabrics dyed with persimmon juice. *Fashion & Textile Research Journal*, 15(1), 156-162. doi:10.5805/SFTL.2013.15.1.156

Bae, J. S. (2014). Mechanical properties of rayon fabrics dyed with persimmon juice. *Fashion & Textile Research Journal*, 16(5), 791-

799. doi:10.5805/SFTL.2014.16.5.791
- Han, Y. S. Lee, H. J., & Yoo, H. J. (2004). The characteristics of persimmon juice dyeing using padding and UV irradiation method (Part 1) -Color and properties of persimmon juice dyed cotton fabrics-. *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, 28(6), 795-806.
- Han, Y. S. (2005). The antibacterial activities of persimmon juice and persimmon juice dyed cotton fabrics. *Journal of the Korean Home Economics Association*, 43(3), 119-129.
- Han, Y. S., Lee, H. J., & Kim, J. H. (2005). The effects of chitosan pretreatment on the dyeabilities and antibacterial activities of persimmon juice dyed cotton fabrics. *Journal of the Korean Home Economics Association*, 43(2), 115-126.
- Huh, M. W., Bae, J. S., & An, S. Y. (2008). Dyeability and functionality of silk fabrics treated with persimmon juice. *Fashion & Textile Research Journal*, 10(6), 1036-1044.
- Huh, M. W. (2011). Dyeability and functionality of cotton fabrics treated with persimmon juice. *Textile Coloration and Finishing*, 23(4), 241-249. doi:10.5764/TCF.2011.23.4.241
- Huh, M. W. (2012). Mechanical properties and surface morphology of cotton fabrics dyed with persimmon juice. *Textile Coloration and Finishing*, 24(4), 296-304. doi:10.5764/TCF.2012.24.4.296
- Jang, H. G., Kim, S. H., Park, Y. J., Kim, T. C., Park, Y. S., Cho, J. Y., Choi, J. R., & Heo, B. G. (2007). Effects of natural sunlight and ultraviolet irradiation on the color forming of silk, rayon and cotton fabrics dyed with the persimmon juice. *Journal of Life Science and Natural resources Research*, 29, 41-54.
- Jung, J. S., Park, J. S., & Kim, T. K. (2008). Coloration of cotton fabrics with tannins of persimmon extracts by heating process. *Textile Coloration and Finishing*, 20(3), 25-30.
- Kim, K. A., Lee, M. S., & Kim, J. H. (2003). The assessment of hand for enzyme hydrolyzed denim fabrics(Part III)-Subjective evaluation of tencel fabrics-. *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, 27(1), 40-47.
- Kim, O. S., & Jang, J. D. (2009). Effect of heating process on color values of rayon fabrics dyed with persimmon extract. *Fashion & Textile Research Journal*, 11(6), 961-967.
- Kim, O. S., & Jang, J. D. (2011). Effect of color developing by alkali and heating of cotton fabrics dyed with persimmon extract. *Fashion & Textile Research Journal*, 13(6), 972-982.
- Kim, E. S., & Kim, M. K. (1999). Effect of dried leaf powders and ethanol extracts of persimmon, green tea and pine needle on lipid metabolism and antioxidative capacity in rats. *Journal of Nutrition and Health*, 32(4), 337-352.
- Ko, E. S., & Lee, H. S. (2003). Effect of dyeing by immature persimmon juice on the hand of fabrics. *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, 27(8), 883-891.
- Lee, H. J., & Han, Y. S. (2004). The characteristics of persimmon juice dyeing using padding and UV irradiation method (Part 2) -Color and properties of persimmon juice dyed silk fabrics-. *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, 28(7), 882-891.
- Lee, S. D. (2008). The persimmon dye with experiment of changing concentration and iron-dye process, its application possibility for textile design. *Fashion & Textile Research Journal*, 10(6), 822-826.
- Ma, J., Liu, X. Y., Noh, K. H., Kim, M. J., & Song, Y. S. (2007). Protective effects of persimmon leaf and fruit extracts against acute ethanol-induced hepatotoxicity. *Journal of Food Science and Nutrition*, 12(4), 202-208.
- Moon, S. H., Kim, K. H., & Park, K. Y. (1996). Antitumor effect of persimmon leaves in vivo using sarcoma-180 cells. *Journal of Food Science and Nutrition*, 25(5), 865-870.
- Mutsuo, T., Itoo, S., & Ben-Arie, R. (1991). A model experiment for elucidating the mechanism of astringency removal in persimmon fruit using respiration inhibitors. *Journal of the Japanese Society for Horticultural Science*, 60(2), 437-442. doi.org/10.2503/jjshs.60.437
- Park, S. J. (1995). An experimental study on physical and chemical properties of the fabrics dyed with persimmon juice. *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, 19(6), 955-967.
- Shin, B. S., Kim, Y. M., & An, T. J. (2003). Dyeing of silk fabric with persimmon extract. *Korean Journal of Society Sericultural Science*, 45(1), 66-70.
- Yoo, H. J., & Lee, H. J. (2006). The effect of persimmon juice treatment on and values of the silk organza. *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, 30(5), 772-778.

(Received 28 April 2015; 1st Revised 10 May 2015;
2nd Revised 2 October 2015; 3rd Revised 5 October 2015;
Accepted 6 October 2015)