

견직물의 소목염색에서 단백질 전처리 효과

The Effects of the Pre-treatments with Proteins on Dyeing of Silk Fabric with *Caesalpinia sappan****Corresponding author**

So Hee Hwang
hsoh85@pusan.ac.kr

황소희*, 장정대
부산대학교 의류학과

So Hee Hwang* and Jeong Dae Jang

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

Received_May 13, 2016

Revised_June 07, 2016

Accepted_July 28, 2016

Abstract This study investigated the effects of the working mechanisms of proteins, mordants, and dyes, as well as the mordanting order, on dye uptake by silk fabric pre-treated with proteins and dyed with freeze-dried sappan wood water extract. Soybean protein and sodium caseinate were used as the proteins. 1. When Al mordants were not used, the dyeability of the fabrics increased upon protein pre-treatment as compared to the case without treatment. 2. Dyeing with protein pre-treatment, followed by mordanting, led to the highest dye uptake, and the optimal protein concentration was 5%. 3. The K/S values slightly decreased with an increase in the dyeing temperature, and the fabric turned dark red in color when dyeing was carried out at increasing temperature. Fabrics showed the highest dye uptake at 40°C. 4. Regarding the effect of time, the K/S values of the fabrics with and without protein treatment showed almost no increase after the initial dyeing time of 10min; further, there was hardly any difference in the cases with and without protein pre-treatment. 5. In case of protein pre-treatment fabrics, the washing fastness was level 2. The dry cleaning fastness showed very excellent result with level 4-5. The rubbing fastness was better in dry rubbing than in wet rubbing of the fabrics. For the light fastness, all dyed fabrics showed low fastness.

Textile Coloration and Finishing

TCF 28-3/2016-9/208-218

©2016 The Korean Society of Dyers and Finishers

Keywords *caesalpinia sappan*, protein pre-treatment, isolate soybean protein, sodium caseinate, freezing dry, K/S

1. 서 론

인도 말레이시아가 원산지인 소목은 콩과에 속하는 상록교목이며, 학명으로는 *Caesalpinia Sappan*, *Sappan wood*, *Red wood*로 불린다¹⁾. 소목의 주 색소 Brazilin은 주 색소 중 약 2%를 차지하는 염료성 화합물질로 Flavonoid 구조를 가지며 이는 공기 중 산화되어 적갈색인 Brazilein이 된다^{2,3)}. 즉, 공기 중에서 hydroxyl group이 carbonyl group으로 바뀌어 매염제와의 반응에 의해 염착 하는 것으로 알려져 있다⁴⁾. Brazilin은 Benz(b)-Indeno(2,1-d) pyran 유도체

로 염료 뿐 아니라 산 및 알칼리 지시약, 식품첨가물로도 사용되어 왔다⁵⁾.

일반적으로 소목은 대표적인 홍색 염료로써 붉은 색이 진하며 셀룰로오스계 섬유와 친화성이 없어 주로 견, 양모 등의 단백질 섬유에 염색이 많이 사용되어 왔고, 각종 금속 매염제의 종류에 따라 다양한 색상으로 염색되는 다색성 천연 염료에 해당된다.

소목의 염색과 관련한 선행연구로는 소목 염료의 염착성을 향상시키기 위한 여러 가지 방법을 제시하고 있다. 구 등⁶⁾의 연구에서 염료분자와 매염제의 배위결합에 의해 염착량이 증가하는 결과를 보였고, 최 등⁷⁾의 연구 또

한 면직물에서는 무매염 보다 키토산처리포가 ΔE 값이 2배 이상 상승되어 면섬유의 -OH기는 소목 염료에 대한 친화력이 매우 낮지만 키토산의 아미노기가 소목 염료에 대한 친화력을 높였으며 견 섬유에서는 면 섬유에 비해 키토산 처리 효과가 미미했으나 키토산의 분자량이 작아질수록 세탁내구성이 우수했다. 반면 전 등⁸⁾의 연구에서는 면섬유에서 무매염 염색포의 경우 키토산 전처리가 염착에 영향을 미치기는 하나 염착 상승효과의 차이는 크게 나타나지 않았으며 매염한 키토산 처리포는 우수한 염착량을 보였다. 이는 염색과정에서 키토산이 소목염료 그리고 Al간의 복합체를 형성함으로써 염착효과를 높이는 것으로 판단하였다.

윤 등⁹⁾의 연구에서 소목 추출색소인 Brazilin은 이온성을 띠지 않으며, 수소결합이 가능한 hydroxyl기는 충분하지만 분자자체가 작고 셀룰로오스와 직접성도 부족하여 면직물에는 염착력이 적은 것으로 보고 있다. 이 외에도 적색을 내기위한 매염과 관련된 염착성 연구¹⁰⁻¹³⁾, 혼합염색 연구¹⁴⁻¹⁶⁾, 콩즙 전처리¹⁷⁻¹⁹⁾, 양이온화제 전처리²⁰⁻²²⁾ 등 조건을 달리한 연구가 이루어져 있다.

반면 좋은 염착량을 보이는 것으로 알려져 있는 단백질 섬유인 양모, 견에서는 소목의 붉은 색 발현 또한 Al 이온과 염료와의 배위결합이 가장 큰 비중을 차지하는데 견 섬유의 경우에는 견 피브로인이 분자 중에 유리 카르복실기를 가지고 있으므로 금속이온을 함유한 용액으로 처리하면 금속과 조염결합을 형성하여 금속을 흡착 한다²³⁾. 그러나 이러한 화학 매염제를 발색을 위해 과다 사용할 경우 섬유 취화를 유발할 뿐 아니라 섬유의 물성을 손상시키는 문제점을 가지고 있다²⁴⁾.

J. P. Mathur 등²⁵⁾은 금속 매염제의 대안으로 탄닌이 다량 함유 되어 있는 말린 바나나 꽃잎을 이용하여 양모에 전처리 후 염색한 결과 금속 매염제의 효과와 비슷한 결과를 나타내었고 그 외에 금속 매염제 대신 견과 면 또는 모직원사에 효소처리에 의해 염착성 향상을 꾀한 연구들이 있다^{26,27)}.

김 등²⁸⁾의 연구에서는 양모포에 키토산을 전처리하여 발색을 유도 했을 뿐 아니라 금속 매염제에 의한 색상이 발색됨을 나타내었다. 한편 전통염색에서도 보조적인 매염 역할의 하나인 콩즙이나 우유를 사용하여 전처리함으로써 염착량 향상을 도모 하였다. 콩에 함유된 대부분의 단백질은 수용성 단백질로써 물에 대한 용해성, 점성, 흡수성 등의 특성을 가지고 있으며, 콩즙

의 단백질이 직물에 붙어 염료의 착색을 높여주는 것으로 알려져 있으며, 콩즙 대신 우유로도 대신 사용되어져 왔다¹⁷⁾. 또한 섬유에 단백질 가공처리와 염색성에 관한 선행연구로는 S. Janhom 등²⁹⁾의 연구에서 양이온성 고분자인 폴리에틸렌이민 polyethyleneimine (PEI)과 혈장 내에 다량 함유 되어 있는 단백질인 소 혈청 알부민 bovine serum albumin(BSA)을 면섬유에 전처리하여 락 염료의 흡착력을 연구한 결과 염욕에서의 음이온과 양이온 세그먼트 사이의 정전흡착을 통해 락 염료의 염착력을 향상시키는 것으로 나타났다.

그러나 견직물에 단백질 가공한 연구는 미비하며 화학 염료의 염착성에 견주어 본다면 견직물에 대한 천연 염료 염착성 향상에 대한 연구가 더욱 필요하다.

본 연구에서는 천연 색소가 단백질과의 친화성이 매우 좋은 것을 착안하여 견의 단백질 구조와 다른 것으로 추정되는 대두 단백질과 우유 단백질을 접목하였으며 금속 매염제를 사용하지 않고 단백질로 염착효과를 기대할 수 있는지에 대해 검토하였으며 매염제(Al)를 사용하여 발현되는 색상변화를 살펴보고자 한다.

천연염색에 있어 염재 특성상 채취시기가 계절, 온도, 환경에 따라 제한이 있어 추출한 염액을 상온에서 장기적으로 보관하기 어려울 뿐 아니라, 색상의 재현성 등의 문제점을 극복하고 염액의 농도조절을 일정하게 하여 색상을 쉽게 발현할 수 있도록 염료의 활용성을 확대하고자 소목 추출액을 동결 건조하고 분말화 하여 사용하였으며, 전통 염색에서 사용되어진 콩즙이나, 우유 대신 이들 단백질을 정제 분말화한 분리대두단백과 카제인나트륨을 사용하였다.

일반적인 천연염색에서 매염처리 방법 변화에 의해 발생되는 염착성의 차이점은 섬유고분자와 염료분자간의 흡착이 배위결합의 순서와 결합상태의 차이에서 발생하는 것으로 알려져 있다³⁰⁾. 이에 따라 단백질의 사전처리 효과 및 매염의 순서변화에 따른 염착 효과를 비교 검토하였고 최적 염색공정에서의 염색 조건을 검토 하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

2.1.1 재료

본 실험에 염재로 사용한 소목은 염액 추출의 효율성

Table 1. Characteristics of fabric

| Fabric | Weave | Fabrics count (Warp×Weft/inch) | Weight (g/m ²) | Thickness (mm) |
|-----------|-------|-----------------------------------|-------------------------------|-------------------|
| Silk 100% | Plain | 154×104 | 45 | 0.12 |

을 위해 시판되는 중국산 소목을 pellet 형태로 잘게 분쇄된 것을 영천생약 영농조합법인에서 구입하여 사용하였다. 단백질로 사용되는 분리대두단백과 카제인나트륨은 시중에 시판되는 함량 100%를 구입하여 사용하였으며, 분리대두단백은 베지랜드에서 구입하였으며, 카제인나트륨은 (주)이에스기술연구소에서 구입하였다.

2.1.2 시험포

실험에 사용된 직물 시료는 한국의류시험검사소에서 제작한 KS K 0905 규정의 표준 백포를 사용하였으며 그 특성은 Table 1과 같다.

2.1.3 시약

pH 조절을 위해 사용한 시약으로 Acetic acid (CH₃COOH) 시약 1급을 사용하였으며, 매염제로는 알루미늄명반(AlK(SO₄)₂ 12H₂O)을 사용하였다.

2.2 소목 추출액 분말 제조

분말제조에는 먼저 액비 1:10으로 조절된 증류수 20 l 에 Acetic acid를 첨가하여 염액을 pH 4로 조절하였고 pellet 형태로 잘게 분쇄된 소목 2kg를 첨가한 다음 100℃에서 60분간 가열하여 1회 추출하였다. 추출 후 걸러 낸 결과 소목 추출액 13,650ml를 얻을 수 있었다. 소목 추출액은 동결건조기(Freezing Dryer, PVTFD 50R, Ilshin Lab Co. Ltd, Korea)로 동결 건조하여 분말을 제조하였으며, 총 142g의 분말색소를 얻었다. 소목색소 분말 수율은 7.1%였으며 소목 추출액 10ml당 평균 0.1040g의 분말색소를 얻을 수 있었다.

2.3 단백질 전처리

2.3.1 분리대두단백 전처리

Water bath를 사용하여 분리대두단백농도(3%, 5%, 7% o.w.f.)를 달리하여 액비 1:100, 온도 80℃, 시간 40분간 처리 후 패딩롤(padding Roll Machine)의 압착 로울러를 통과시켜 대두단백용액이 포

에 고루 확산되도록 한 뒤 자연 건조시켰다.

2.3.2 카제인나트륨 전처리

Water bath를 사용하여 카제인나트륨농도(3%, 5%, 7% o.w.f.)를 달리하여 액비 1:100, 온도 80℃, 시간 40분간 처리 후 패딩롤(padding Roll Machine)의 압착 로울러를 통과시켜 카제인나트륨용액이 포에 고루 확산되도록 한 뒤 자연 건조시켰다.

2.4 매염

직물에 AlK(SO₄)₂ 12H₂O을 3%(o.w.f.) 농도로 액비 1:100, 60℃에서 40분간 실시하고 수세한 후 자연 건조하였다. 매염의 구체적인 방법으로서 선매염, 후매염, 동시매염이 적용되었다.

2.5 염색

액비 1:100에서 소목 추출 분말을 0.05g, 0.1g, 0.15g, 0.2g씩 각각 농도를 달리 하여 염색 한 결과 0.1g의 농도가 염착이 거의 포화 상태임을 예비실험을 통해 파악하였으며, 이후 염색 농도는 0.1g에서 염색을 행하였다. 염색방법으로는 단백질 전처리 후 염색방법(이하 염색방법 I 이라 칭함), Al로 매염처리 후 단백질로 후처리 하여 염색방법(이하 염색방법 II 이라 칭함), 단백질 전처리 후 Al 매염으로 후처리하여 염색방법(이하 염색방법 III 이라 칭함) 으로 진행하였으며 이후 소목염료에 대한 최적염색조건으로 액비 1:100으로 염색 온도는 26℃, 40℃, 50℃, 60℃, 70℃, 80℃, 90℃, 100℃로, 염색시간은 10분 간격으로 10분에서 100분 동안 조건을 달리하여 염색하였다. 염색된 시료는 증류수로 수세하여 자연건조 하였다.

3. 측정 및 분석

3.1 표면색 측정

표면색과 색차를 측정하여 발색의 경향을 파악하였다. 색차계 Color Spectrophotometer(SCINCO, Co. Ltd, Korea)를 이용하여 명도지수 L*, 색좌표 지수 a*, b*의 값을 측정하고 이들 값으로부터 색차 ΔE 값을 다음 식(1)에 의해 산출하였다.

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

3.2 염착량 측정

미 염색직물 및 염색포에 대한 분광반사율을 Color Spectrophotometer(SCINCO, Co. Ltd, Korea)를 이용하여 염색직물의 최대흡수파장인 460nm 및 510nm에서 표면반사율을 각각 측정하여 측정된 값을 Kubelka-Munk식에 의하여 값을 구하였으며, K/S 값의 식은 다음 식(2)와 같다.

$$K/S=(1-R)^2/2R\cdots\cdots\cdots(2)$$

where,

- K: Absorption coefficient
- S: Scattering coefficient
- R: Reflectance

3.3 염색견뢰도

세탁견뢰도와 드라이클리닝견뢰도는 Launder-O-Meter(ATLAS LP2)를 사용하여 KS K IOS 105-C06, A1S : 2014법과 KS K IOS 105-D01 : 2010법에 준하여 측정하였다. 마찰견뢰도는 Crock meter(ATLAS CM-5)를 사용하여 KS K 0605 : 2011법을 사용하였으며 일광견뢰도는 Weather-O-Meter(ATLAS CI-4000)을 사용하여 KS K IOS 105-B02 : 2015법, 땀견뢰도는 Perspirometer(Techno-M/C CP S-W)를 사용하여 KS K IOS 105-E04 2015법에 준하여 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 단백질 사전처리 염색포의 색상변화

4.1.1 무매염 염색포의 색상변화

소목분말의 직물 염색 시 단백질 전처리에 대한 반응성과 색상 변화를 알아보기 위하여 분리대두단백과 카제인나트륨을 사용하여 3%, 5%, 7%, 농도를 달리하여 전처리 하였고, 직물 염색 시 소목분말 0.1g, 액비 1:100, 온도 23℃, 시간 60분으로 고정하여 처리하였다. 염색된 포의 측정결과를 Table 2에 제시하였다. AI 금속 선매염이 도입되지 않고 단백질 전처리만으로 이루어진 염색방법 I의 결과를 살펴 보면 ΔE 값은 단백질 전처리가 도입되지 않은 염색포가 70.07로 나타났으며, 분리대두단백, 카제인나트륨 전처리 한 경우 미 처리포에 비해 그 색차 값이 모두 증가했고, 전처리 농도의 결과는 전체적으로 볼 때 5%에서 74.23, 72.69로 가장 높은 색상 값을 나타낸 것으로 색상이 비교적 짙게 발현되고 있음을 알 수 있었다. 또한 두 단백질의 효과 차이는 미미한 것으로 나타났다.

AI 무매염 염색포의 최대흡수파장인 460nm에서의 K/S값을 계산한 결과 분리대두단백, 카제인나트륨 전처리 염색포 모두 3% < 7% < 5% 순으로 증가된 값을 나타냈다. 무매염의 경우 10.22값을 나타냈는데 비해 5% 단백질 전처리 염색포에서 분리대두단백의 경우 13.79, 카제인나트륨의 경우 12.86로 나타나고 있어 단백질을 직물에 도포시킴으로써 염착이 촉진되고 있

Table 2. L*, a*, b*, ΔE and K/S of dyed silk fabrics result from dyeing method I process through protein pre-treatment at maximum absorption wavelength of 460nm

| Protein pre-treatment | Protein concentration (% o.w.f.) | Dyeing method I | | | | |
|-----------------------|----------------------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|
| | | L* | a* | b* | ΔE | K/S |
| without Pre-treatment | | 66.36 | 17.66 | 66.04 | 70.07 | 10.22 |
| Soybean protein | 3% | 64.25 | 20.62 | 66.01 | 71.30 | 11.79 |
| | 5% | 62.68 | 23.65 | 67.78 | 74.23 | 13.79 |
| | 7% | 64.49 | 20.27 | 67.83 | 72.85 | 12.27 |
| Sodium caseinate | 3% | 63.96 | 19.73 | 67.15 | 72.17 | 12.22 |
| | 5% | 63.64 | 19.96 | 67.56 | 72.69 | 12.86 |
| | 7% | 63.73 | 19.66 | 67.26 | 72.31 | 12.72 |

• Dyeing method I : Protein Pre-treatment → Dyeing

Table 3. L*, a*, b*, ΔE and K/S of dyed silk fabrics result from dyeing method II process at maximum absorption wavelength of 510nm

| Protein pre-treatment | Protein concentration (% o.w.f.) | Dyeing method II | | | | |
|-----------------------|----------------------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|
| | | L* | a* | b* | ΔE | K/S |
| (Al) Mordant | | 34.57 | 42.48 | 17.71 | 64.99 | 14.46 |
| Soybean protein | 3% | 36.07 | 42.13 | 18.03 | 63.81 | 12.71 |
| | 5% | 36.75 | 41.38 | 25.24 | 65.31 | 12.59 |
| | 7% | 37.23 | 41.34 | 24.06 | 64.51 | 11.89 |
| Sodium caseinate | 3% | 36.52 | 42.88 | 23.28 | 65.70 | 12.96 |
| | 5% | 37.08 | 42.39 | 23.89 | 65.24 | 12.52 |
| | 7% | 37.47 | 41.83 | 24.62 | 64.89 | 11.99 |

• Dying method II : Mordant → Protein Pre-treatment → Dyeing

음을 알 수 있었다.

선행연구²⁸⁾에서 키토산과 소목염료 그리고 Al간의 결합으로 복합체를 형성하여 염착성이 향상된 연구 결과처럼 단백질 전처리 염색포만으로서의 염착 상승효과보다 Al 매염과 단백질 처리 염색에서 소목의 붉은색 발현 및 염착효과를 기대할 수 있을 것으로 판단하여 이후 염색방법Ⅱ과 염색방법Ⅲ으로 실험하여 비교 분석하였다.

4.1.2 Al 매염과 단백질 전처리 염색포의 색상변화

Table 3과 Table 4는 Al 매염처리와 단백질 전처리가 도입된 견직물 염색 실험 결과이다. 예상했던 결과

와 같이 염색방법Ⅲ에서 단백질 전처리와 Al 매염과의 결합으로 염착량이 상승되었다. 그러나 염색방법Ⅱ에서 단백질 농도가 높아짐에 따라 염착량이 낮게 나타났다.

Table 3과 Table 4의 L*, a*, b*, ΔE 그리고 K/S 값의 측정 결과 Al 매염만으로 선매염 된 단백질 미처리 염색 포를 기준으로 하였을 때 염색방법Ⅲ의 경우 염착량이 모두 증가하였고 염색방법Ⅱ의 경우 염착량이 감소하는 경향을 보였다. 이는 Al 매염제에 단백질 전처리가 도입되면서 염료가 섬유에 고착이 용이 하지 않았음을 알 수 있었다. 이는 선행연구³⁰⁾에서 또한 매염-키토산-염색 순서보다 키토산-매염-염색의 염색 공정이 높은 염착량을 나타낸 연구결과와 같이 단백질

Table 4. L*, a*, b*, ΔE and K/S of dyed silk fabrics result from dyeing method III process at maximum absorption wavelength of 510nm

| Protein pre-treatment | Protein concentration (% o.w.f.) | Dyeing method III | | | | |
|-----------------------|----------------------------------|-------------------|-------|-------|-------|-------|
| | | L* | a* | b* | ΔE | K/S |
| (Al) Mordant | | 34.57 | 42.48 | 17.71 | 64.99 | 14.46 |
| Soybean protein | 3% | 34.88 | 43.19 | 18.93 | 65.59 | 14.92 |
| | 5% | 32.34 | 41.60 | 20.02 | 66.68 | 16.70 |
| | 7% | 33.19 | 42.52 | 20.23 | 66.73 | 16.06 |
| Sodium caseinate | 3% | 35.87 | 43.09 | 22.59 | 66.03 | 13.78 |
| | 5% | 33.60 | 42.82 | 19.57 | 66.44 | 15.85 |
| | 7% | 34.32 | 43.10 | 20.09 | 66.28 | 15.24 |

• Dying method III : Protein Pre-treatment → Mordant → Dyeing

전처리 또한 같은 결과로 나타났다.

소목에서 매염은 알루미늄 이온이 식물에 흡착된 상태에서 염료와 배위결합을 형성하는데 염색방법Ⅱ의 경우 알루미늄 이온-단백질-염료 결합이 형성되고 이때는 알루미늄 매염 효과가 거의 나타나지 않았다. 이는 알루미늄 이온은 식물과 흡착하고 그 위 단백질로도 포되어 염료는 오히려 흡착성이 높은 단백질과의 흡착작용 때문에 매염효과가 낮아져 A1 매염과 염료와의 결합이 방해되었을 것으로 추측된다. 또한 단백질 농도가 높아짐에 따라 L*값과 b*값이 증가하여 yellow한 성향을 나타나 소목 색소가 금속과 반응이 적은 것으로 나타났다.

일반적으로 소목 색소인 Brazilin은 금속이온과 반응하여 복합염을 형성하는데 염색방법Ⅲ에서는 견직물에 단백질이 먼저 흡착된 상태에서 견 섬유 내부에 아미노기와 단백질의 결합이 알루미늄 이온의 고착효과를 높여 알루미늄 이온과 염료간의 복합체를 형성하여 염색 시 염착촉진이 이루어지는 것으로 생각되어진다. 즉, 견직물과 금속 매염간의 결합이 단백질에 의해 흡착성이 높아져 A1 매염이 많이 흡착된 견직물에 소목 색소가 다량 흡착된 것으로 추정된다.

Table 4에 나타난 염색 방법Ⅲ에서 최대흡수파장인 510nm K/S 측정 결과를 살펴보면 염착량이 분리대두 단백질 전처리와 카제이나트륨 전처리에서 모두 3% < 7% < 5% 순으로 증가하고 있음을 볼 수 있고, 분리대두 단백질 전처리 염색포 5% K/S수치가 16.70, 카제이나트륨 전처리 염색포 15.85로 알루미늄 선매염만으로 염색한 견직물 염착량 14.46보다 모두 높게 나타난 것을 볼 수 있었다.

다음 실험에서 단백질 전처리 후 동시매염과 후매염을 진행 한 결과 선매염포를 기준으로 하였을 때 선매염 > 동시매염 > 후매염 순으로 염착량이 감소하는 경향을 나타내었다. 동시매염과 후매염 모두 섬유에서 화학적 결합을 형성하지 못하고 염액에서 알루미늄 이온과 염료간의 결합이 형성 되어 분자구조가 커져 섬유로 침투되지 못하여 염착이 촉진되지 못하는 것으로 사료된다. 이후 단백질 전처리 된 소목 물 추출 분말 염색 최적조건 실험에서는 염색방법Ⅲ 공정 기준으로 분리대두 단백질 및 카제이나트륨 농도를 각각 5%로 고정하여 실험하였다.

4.2 견직물의 염색성

4.2.1 온도별 염색성

염색방법Ⅲ을 기준으로 소목 물 추출 동결건조 분말 0.1g, 염색시간 60분, 액비 1:100을 고정하여 염색온도에 따른 염착량 및 색차를 알아보기 위해 온도를 상온(26℃)~100℃까지 10℃씩 상승시키며 염색한 결과를 Table 5에 나타내었다. 전반적으로 염색온도에 따라 K/S값의 차이가 거의 없어 보이지만 육안으로 볼 때 온도를 상승시키며 염색할수록 짙은 색상으로 발현되는 것을 볼 수 있었다. 40℃ 염색 포에서 가장 높은 염착량을 나타냈으며 A1 매염 염색 포 < 카제이나트륨 전처리 후 A1 매염 한 염색 포 < 분리대두 단백질 전처리 후 A1 매염 한 염색 포 순으로 염착이 증가하고 있음을 볼 수 있었다.

저온 염색 영역인 상온(26℃)에서는 단백질 전처리된 염색포가 미처리포 보다 염착성이 높은 것으로 나타났지만 이후 온도상승에 따라 K/S값의 차이 폭이 적어지는 것을 볼 수 있었다. 즉 저온 염색인 경우 단백질 전처리가 염착성 향상에 효과를 나타내지만 온도를 상승시키면 그 효과 차이가 거의 없음을 알 수 있었다. 또한 온도가 높아질수록 염색포 모두 염착량이 감소하는 경향을 보였지만 그 차이는 미미하게 나타났다.

염색 온도에 따른 표면색의 색상변화를 살펴보면 온도가 높아질수록 L*값이 감소하고 a*값과 b*값 또한 감소하여 온도가 증가할수록 어두운 적색으로 변화하여 온도변화에 따른 색상의 차이를 식별 할 수 있었다. 즉 K/S 값의 변화는 거의 일어나지 않았지만 온도에 의한 색상의 변화가 일어났음을 볼 수 있었다. 이는 염색 온도상승에 의해 염액의 열변색으로 염색포의 색상에 영향을 끼치는 것으로 생각된다. 이상의 결과로 이후 시간별 염색성 실험에서는 염색온도를 40℃를 고정하여 실험하였다.

4.2.2 시간별 염색성

견직물의 시간에 따른 K/S 수치 및 색차를 알아보기 위해 총 염색 시간을 100분으로 하여 10분 간격으로 측색한 값을 Table 6에 나타내었다.

그 결과를 살펴보면 단백질 미처리포 및 단백질처리포 모두 시간이 경과와 상관없이 초기 염착 시간 10분 이후에 K/S값의 증가폭이 거의 일어나지 않았으며 초기 염색시간 10분 이후에는 염착평형을 나타내었다.

또한 단백질 전처리 유무에 대한 차이도 거의 일어나지 않았다.

임³¹⁾의 선행연구에서도 염색 시 단시간에 높은 염착량을 보였으며 염색시간이 경과함에 따라 염착량이 일정하게 됨을 보여 40℃이상에서는 장시간 염색하는 것이 유효하지 않은 결과를 나타내었다.

소목 물 추출 분말 염색 또한 견직물에 대한 염료의 염착량이 염색 초기에 염료분자들이 직물에 빠르게 염착되어 더 이상 증가하지 않고 포화상태에 이르러 더 이상 염착되지 않음을 알 수 있었다.

염색시간에 따른 표면색의 색상변화를 살펴보면 b*값은 AI 선매염 염색포의 경우에는 시간이 경과하여도 변동이 거의 없었으나 단백질 전처리한 직물에서는 초기 염색시간에서 19.37, 19.16으로 가장 높게 나타났고

시간이 경과할수록 그 값이 감소하는 것으로 나타났다.

이는 초기 염착에서 단백질에 의해 고농도로 흡착되어 염색된 견직물의 색상이 40℃의 온도에서 염색 시간이 경과됨에 따라 단백질의 변성으로 인해 색상에 영향을 끼쳤을 것으로 생각된다.

이상의 결과를 조합하여 소목 물 추출 분말 염액에 따른 견직물의 염색 시 염색조건은 염색방법Ⅲ의 공정을 기준으로 분리대두단백 5%, 염색온도 40℃, 염색시간 10분이 최적 조건임을 알 수 있었다.

4.3 염색견뢰도

욕비 1:100, 염색온도 40℃, 염색시간 10분, 단백질 5%의 염색조건에서 염색된 단백질 미처리 견직물 및 대두단백을 전 처리하여 AI 매염 후 염색한 견직물

Table 5. Effect of dyeing temperatures on the L*, a*, b*, ΔE and K/S of the silk fabrics dyed with *Caesalpinia sappan*

| Mordant | Dyeing temp(℃) | L* | a* | b* | ΔE | K/S |
|------------------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| (AI) Mordant | 26 | 34.57 | 42.48 | 17.71 | 64.99 | 14.46 |
| | 40 | 30.63 | 37.45 | 18.07 | 64.85 | 16.66 |
| | 50 | 30.80 | 36.34 | 17.50 | 63.91 | 16.07 |
| | 60 | 30.91 | 35.31 | 17.91 | 63.36 | 15.68 |
| | 70 | 30.31 | 32.99 | 17.16 | 62.35 | 15.20 |
| | 80 | 29.84 | 31.52 | 16.72 | 61.83 | 15.42 |
| | 90 | 27.51 | 27.20 | 13.85 | 60.96 | 16.10 |
| | 100 | 28.16 | 28.61 | 13.61 | 61.00 | 15.68 |
| Soybean protein | 26 | 32.34 | 41.60 | 20.02 | 66.68 | 16.70 |
| | 40 | 29.89 | 36.93 | 17.75 | 65.02 | 17.25 |
| | 50 | 30.09 | 35.82 | 17.80 | 64.26 | 16.73 |
| | 60 | 31.36 | 35.65 | 18.43 | 63.36 | 15.25 |
| | 70 | 29.98 | 31.81 | 16.58 | 61.83 | 15.07 |
| | 80 | 29.60 | 30.90 | 16.54 | 61.66 | 15.52 |
| | 90 | 28.89 | 27.88 | 15.40 | 60.47 | 14.72 |
| | 100 | 29.01 | 29.41 | 14.84 | 60.96 | 15.48 |
| Sodium caseinate | 26 | 33.60 | 42.82 | 19.57 | 66.44 | 15.58 |
| | 40 | 30.73 | 38.02 | 18.43 | 65.21 | 16.89 |
| | 50 | 30.90 | 36.28 | 17.33 | 63.75 | 15.84 |
| | 60 | 31.16 | 35.45 | 17.87 | 63.24 | 15.17 |
| | 70 | 31.02 | 33.10 | 17.54 | 61.95 | 14.57 |
| | 80 | 30.19 | 31.19 | 16.65 | 61.36 | 14.81 |
| | 90 | 27.72 | 26.05 | 13.79 | 60.25 | 15.19 |
| | 100 | 28.68 | 27.85 | 13.99 | 60.29 | 15.03 |

과 카제인나트륨을 전 처리하여 AI 매염 후 염색한 견직물의 세탁, 드라이클리닝, 마찰, 일광, 땀 견뢰도를 측정하여 Table 7에 나타내었다. 변퇴색에 대한 세탁 견뢰도에서는 2급으로 나타났으며, 드라이클리닝은 4-5등급으로 우수하였고 마찰견뢰도는 습윤마찰보다 건조마찰에서 양호하였다. 일광견뢰도는 1-2급으로 나타났으며 땀 견뢰도에서 산성에서는 1-2등급으로 나타났고 알칼리성에서는 대두단백처리 견직물에서는 3-4등급으로 나타났으며 카제인나트륨처리 견직물에서는 4등급으로 양호한 결과를 나타내었다.

선행연구³²⁾에서 콩즙을 전 처리하여 견직물에 염색함으로써 염착능은 커졌지만 견뢰도에서는 변화가 없는 것으로 나타났으며, 박³³⁾의 소목 견뢰도 연구 또한 소목 염색포의 경우 미처리포가 일광견뢰도가 낮아 콩즙 처리 이후에도 견뢰도 증진을 보이지 않은 것과 마찬가지로 대두단백처리와 카제인나트륨 전처리 이후에도 견뢰도 상승은 보이지 않았다.

이상의 결과에서 볼 때 견직물에 염색하기 전 단백질을 처리함으로써 견뢰도 향상은 두드러지지 않았지만 단백질 처리 효과로 인해 염색성이 향상되어 일정량의

Table 6. Effect of dyeing time on the L*, a*, b*, ΔE and K/S of the silk fabrics dyed with *Caesalpinia sappan*

| Mordant | Dyeing time(min) | L* | a* | b* | ΔE | K/S |
|------------------|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| (Al) Mordant | 10 | 31.60 | 40.29 | 18.71 | 66.01 | 16.65 |
| | 20 | 30.57 | 38.40 | 18.47 | 65.56 | 16.94 |
| | 30 | 31.15 | 38.69 | 18.27 | 65.24 | 16.32 |
| | 40 | 30.36 | 37.54 | 17.89 | 65.06 | 16.17 |
| | 50 | 31.12 | 37.69 | 17.85 | 64.56 | 15.74 |
| | 60 | 30.63 | 37.45 | 18.07 | 64.85 | 16.66 |
| | 70 | 30.93 | 37.42 | 17.79 | 64.52 | 15.92 |
| | 80 | 31.18 | 37.65 | 17.88 | 64.49 | 15.72 |
| | 90 | 31.30 | 37.86 | 18.44 | 64.69 | 15.89 |
| | 100 | 30.68 | 36.94 | 18.19 | 64.55 | 16.14 |
| Soybean protein | 10 | 32.00 | 40.73 | 19.37 | 66.18 | 16.34 |
| | 20 | 31.50 | 39.42 | 18.76 | 65.57 | 17.09 |
| | 30 | 30.31 | 38.09 | 18.82 | 65.68 | 17.37 |
| | 40 | 30.12 | 37.03 | 18.21 | 65.03 | 16.64 |
| | 50 | 30.33 | 37.50 | 18.29 | 65.17 | 16.63 |
| | 60 | 29.89 | 36.93 | 17.75 | 65.02 | 17.25 |
| | 70 | 30.25 | 37.09 | 17.91 | 64.89 | 16.57 |
| | 80 | 30.66 | 37.47 | 18.21 | 64.87 | 16.56 |
| | 90 | 31.35 | 38.58 | 18.41 | 65.07 | 16.33 |
| | 100 | 30.25 | 37.11 | 17.96 | 64.92 | 16.69 |
| Sodium caseinate | 10 | 32.16 | 40.93 | 19.16 | 66.13 | 16.36 |
| | 20 | 31.72 | 39.24 | 18.91 | 65.34 | 15.93 |
| | 30 | 31.55 | 39.35 | 18.63 | 65.45 | 16.33 |
| | 40 | 30.73 | 37.85 | 18.20 | 65.05 | 16.35 |
| | 50 | 31.27 | 38.84 | 19.10 | 65.49 | 16.61 |
| | 60 | 30.73 | 38.02 | 18.43 | 65.21 | 16.89 |
| | 70 | 31.54 | 38.93 | 18.64 | 65.20 | 15.93 |
| | 80 | 31.19 | 37.87 | 18.47 | 64.79 | 16.14 |
| | 90 | 30.05 | 37.04 | 18.03 | 65.05 | 16.96 |
| | 100 | 30.95 | 37.22 | 17.72 | 64.37 | 15.89 |

Table 7. Colorfastness of silk fabrics dyed with *Caesalpinia sappan*

| Mordant | Washing | Dry cleaning | Rubbing | | Light fastness | Perspiration | |
|------------------|---------|--------------|---------|-----|----------------|--------------|----------|
| | | | Dry | Wet | | Acid | Alkaline |
| (Al) Mordant | 2 | 4-5 | 4 | 2-3 | 1-2 | 1-2 | 3 |
| Soybean protein | 2 | 4-5 | 3-4 | 2-3 | 1-2 | 1-2 | 3-4 |
| Sodium caseinate | 2 | 4-5 | 3-4 | 2 | 1-2 | 1-2 | 4 |

염료와 매염으로 농색염색을 할 수 있다.

5. 결 론

본 연구에서는 단백질로 전처리된 견직물을 물 추출 소목 동결건조분말로 염색하여 단백질, 매염, 염료의 작용 매커니즘과 매염의 순서 여부가 염착량에 미치는 영향을 알아보기 위해 조사하였으며, 단백질로는 분리 대두단백과 카제이나트륨을 적용하였다.

단백질 전처리 후 염색방법(염색방법 I), Al로 매염처리 후 단백질로 후처리 하여 염색방법(염색방법 II), 단백질 전처리 후 Al 매염으로 후처리하여 염색방법(염색방법 III)으로 염색 공정을 구분하여 진행하였으며 이후 최적 염색공정을 도입하여 소목 물 추출 분말 최적염색조건 알아보기 위해 온도별, 시간별로 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Al 매염이 도입되지 않은 경우 단백질 미처리보다 단백질 전처리에서 염착성이 증가했으며 육안으로도 식별될 정도로 색상이 짙게 발현되었다.
2. 염색방법 III인 단백질 전처리 후 매염 처리하여 염색한 경우가 가장 좋은 염착량을 나타내었으며 단백질 최적 농도는 5%가 최적임을 알 수 있었다.
3. 견직물의 온도별 염색 시 전반적으로 염색온도상승에 따라 K/S값이 미미하게 감소하였으며, 색상에서는 L*값이 감소하고 a*값과 b*값 또한 감소하여 온도를 상승시키며 염색할수록 어두운 적색으로 발현되는 것을 볼 수 있었다. 40℃ 염색 포에서 가장 높은 염착량을 나타냈으며, Al 매염 염색 포 < 카제이나트륨 전처리 후 Al 매염 한 염색 포 < 분리대두단백 전처리 후 Al 매염한 염색 포 순으로 염착이 증가하고 있음을 볼 수 있었다. 또한 시간별 염색 시 단백질 미처리포 및 단백질처리포 모두 시간이 경과와

상관없이 초기 염착 시간 10분 이후에 K/S값의 증가폭이 거의 일어나지 않았으며 초기 염색시간 10분 이후에는 염착평형을 나타내었다.

4. 단백질 5%의 염색조건에서 단백질 미처리 견직물 및 두 단백질 전처리 견직물 염색포 모두 변퇴색에 대한 일광견뢰도에서는 1-2급, 세탁견뢰도에서는 2급으로 나타났으며, 드라이클리닝은 4-5등급으로 우수하였고 마찰견뢰도는 3-4등급으로 습윤마찰보다 건조마찰에서 양호하였다. 땀 견뢰도는 산성에서는 1-2등급으로 나타났고 알칼리성에서는 대두단백처리 견직물에서는 3-4등급으로 나타났으며 카제이나트륨처리 견직물에서는 4등급으로 양호한 결과를 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 부산대학교 자유과제학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

References

1. H. S. Seo, A Study on the Mordanting Properties of Ash Solution used of *Caesalpinia sappan* Natural Dyeing, M.S. Thesis, Ewha Woman's University, 2005.
2. D. Oliveira, H. G. M. Edwards, E. S. Vellozo, and M. Nesbitt, Vibrational Spectroscopic Study of Brazilin and Brazilein, the Main Constituents of Brazilwood from Brazil, *Vibrational Spectroscopy*, **28**(2), 243(2002).
3. K. C. Huang, "The Pharmacology of Chinese Herbs", CRC Press, Washington D. C., p.266, 1998.
4. S. R. Lee, I. H. Kim, and S. W. Nam, A Study on the Component Analysis of Sappan Wood Extracts, *Textile Coloration and Finishing*, **14**(4), 33(2002).

5. H. Puchtle, S. N. Meloan, and F. S. Waldrop, Application of Current Chemical Concepts to Metal-hematein and Brazilein Stains, *Histochemistry*, **85**(5), 353(1986).
6. K. Koo, S. S. Kim, J. D. Choe, J. Y. Yu, and Y. M. Park, The Use of Chitosan and Mordanting in the Dyeing of Alkali Treated PET Fabrics with Wood of Caesalpinia Sappan, *Textile Coloration and Finishing*, **18**(1), 1 (2006).
7. I. R. Choi, D. W. Jeon, and J. J. Kim, Effect of Chitosan Pretreatment on the Dyeing of Cotton and Silk Fabrics using Caesalpinia sappan -Effect of the Change in Chitosan Molecular Weight, *The Research J. of the Costume Culture*, **13**(4), 576(2005).
8. D. W. Jeon, J. J. Kim, and S. Y. Kang, The Effect of Chitosan Treatment of Fabrics on the Natural Dyeing using Caesalpinia Sappan (I), *The Research J. of the Costume Culture*, **11**(3), 431(2003).
9. S. H. Yoon and Y. J. Im, Establishment of a Stable and Reproducible Dyeing with Natural Dyes, *Fiber Technology and Industry*, **9**(2), 173(2005).
10. M. S. Kwon, D. W. Jeon, I. R. Choo, and J. J. Kim, Mordanting Effect of Purified Aluminum Compounds, A Study on Natural Dyeing using Caesalpinia sappan, *The Research J. of the Costume Culture*, **12**(5), 781(2004).
11. M. S. Kwon, D. W. Jeon, I. R. Choo, and J. J. Kim, Mordanting Effect of Rice Straw Ash Solution, A Study on Natural Dyeing using Caesalpinia sappan, *The Research J. of the Costume Culture*, **12**(6), 908(2004).
12. H. S. Seo, D. W. Jeon, and J. J. Kim, Effect of Aluminum Potassium Sulfate Addition on the Color Change in Caesalpinia Sappan Dyeing by Rice Straw Ash Solution, *J. of the Korean Society of Clothing and Textiles*, **29**(11), 1465(2005).
13. H. S. Seo, D. W. Jeon, and J. J. Kim, Effects of the pH Change of Ash Solution and the Addition of Chitosan on the Caesalpinia sappan Dyeing in the Simultaneous Mordanting with the Addition of Ash Solution, *The Costume Culture Association International Conference*, **13**(5), 686(2005).
14. W. K. Sung, The Dyeing Characteristics of Silk by Combination Dyeing of Gardenia and Sappan Wood, *The Society of Fashion and Textile Industry*, **4**(2), 192(2002).
15. W. K. Sung, The Dyeing Characteristics of Wool Fabrics by Combination Dyeing of Gardenia and Sappan Wood, *The Society of Fashion and Textile Industry*, **6**(2), 239(2004).
16. S. Y. Kim, Transactions: Color Change of Combination Dyeing of Safflower, Gromwell and Sappan Wood, *The Society of Fashion and Textile Industry*, **11**(6), 968 (2009).
17. K. S. Park, I. R. Choi, and K. I. Bae, A Study for Natural Dyeing Textiles with Bean-Juice Treatment Method, *J. of the Korean Fashion and Costume Design Association*, **9**(2), 85(2007).
18. H. S. Ryu and S. J. Kim, Dyeing of Cotton Fabrics with Loess Using Soybean Milk: The Compositions of Loess Deposited on the Cotton Fabrics, *J. of the Korean Society of Clothing and Textiles*, **25**(10), 1770(2001).
19. C. I. Nam, Dyeing of Cotton Fabrics with Charcoal using Soybean, M.S. Thesis, Pusan National University, 2007.
20. W. K. Sung and S. J. Park, The Dyeing Properties of Cationized Cotton by Sappan Wood Extract, *Research Review Kyungi University*, **17**, 131(2001).
21. W. K. Sung, S. J. Park, and W. C. Lee, The Improvement of Dyeing Property of Cotton Fabric by Cationic Agent Treatment, *Textile Coloration and Finishing*, **9**(1), 33(1997).
22. W. K. Sung, A Study on the Combination Dyeing of Cationized Cotton Fabrics with Gardenia and Sappan Wood, *The Society of Fashion and Textile Industry*, **5**(1), 82(2003).
23. J. H. Son, M. S. Lee, and T. I. Chun, Catechins Content and Color Values of Silk Fabrics Dyed with Korean Green Tea Extracts, *Textile Coloration and Finishing*, **18**(1), 10(2006).
24. S. J. Hong, D. W. Jeon, and J. J. Kim, Theses: Effect of Chitosan and Mordant Treatments on the Color Change of Silk and PET Fabrics Dyed using Rhusjara ica, *J. of Fashion Business*, **9**(1), 87(2005).
25. J. P. Mathur and N. P. Gupta, Use of Natural Mordant in Dyeing of Wool, *Indian J. of Fibre and Textile Research*, **28**(1), 90(2003).

26. P. S. Vankar, R. S. Shanker, and A. Verma, Enzymatic Natural Dyeing of Cotton and Silk Fabrics without Metal Mordants, *J. of Cleaner Production*, **15**(15), 1441(2007).
27. M. O. Bulut, H. Baydar, and E. Akar, Ecofriendly Natural Dyeing of Woollen Yarn using Mordants with Enzymatic Pretreatments, *The J. of the Textile Institute*, **105**(5), 559(2014).
28. K. S. Kim and D. W. Jeon, Theses: Effect of Dyeing Bath, Mordanting and Chitosan Treatment on the Dyeing of Natural Proteinic Fabrics Using African Marigold(*Tagetes erecta* L.) Petals Extract, *J. of Fashion Business*, **11**(2), 92(2007).
29. S. Janhom, R. Watanesk, S. Watanesk, P. Griffiths, O. Arquero, and W. Naksata, Comparative Study of Lac Dye Adsorption on Cotton Fibre Surface Modified by Synthetic and Natural Polymers, *Dyes and Pigments*, **71**(3), 188(2006).
30. D. W. Jeon, J. J. Kim, and H. J. Kwon, A Study on the Dyeing Characteristics in Cochineal Dyeing of Chitosan-treated Fabrics according to the Sequence of Mordanting Procedure, *J. of Fashion Business*, **7**(5), 83(2003).
31. I. S. Lim, Natural Sappan Wood Dye with Water-Ethyl Alcohol Mixture, M.S. Thesis, Pusan National University, 2016.
32. H. J. Oh, A Study on the Dyeing of Silk Fabrics Treated with Soybean Juice, *The Research Institute of Engineering Technology Kyungnam University*, **15**(3), 881(1998).
33. K. S. Park, A Study for Natural Dyeing Textiles with Bean-Juice Treatment Method, Ph.D. Thesis, Sungshin Woman's University, 2008.