

젤라틴 전처리 면직물의 에탄올-물 혼합용매에 의한 코치닐 염색성 향상

Improving the Dyeability of Gelatin Pretreated Cotton Fabrics Dyeing with Cochineal in Ethanol-Water Mixture

*Corresponding author

Jeong Dae Jang
(jddang@pusan.ac.kr)

하수영, 장정대*

부산대학교 의류학과

Su Young Ha and Jeong Dae Jang*

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

Received_July 30, 2019

Revised_September 02, 2019

Accepted_September 09, 2019

Abstract Cotton fabrics were treated with gelatin to improved their dyeability, color strength toward cochineal dye. Gelatin were used as the protein. Gelatin is containing a large number of hydrophilic groups. Pad-dry-cure method was used for the treatment process(10g/L concentration). The scanning electron micrograph showed the gelatin was deposited on the surface of cotton. Pretreated fabrics were mordanted with 10%(owf) alum. Then the fabrics were dyed with cochineal. Compared with original cotton fabric the K/S value with cochineal dyes was significantly improved on gelatin modified cotton. Treating cotton with 10g/L concentration gelatin offered higher cochineal adsorption. The dyeability of pH 4 yielded the highest color strength. In dyebaths of a ratio of ethanol and water such as; 10:0, 9:1, 8:2, 7:3, 6:4, 5:5, 4:6, 3:7, 2:8, 1:9, 0:10, fabrics were dyed. The ratio of ethanol and water had powerful effects on solution polarity. Cochineal dye uptake showed maximum value, when the proportion of ethanol and water was 9:1. Dyeing at increased temperatures and with increased time resulted in higher dye uptake and reddish-purple color(5RP). The washing fastness was 1-2grade, and the fastness to light was 2-3grade.

Textile Coloration and Finishing

TCF 31-3/2019-09/127-134

©2019 The Korean Society of

Dyers and Finishers

Keywords cotton, gelatin protein, cochineal, dyeability, ratio of ethanol and water

1. 서 론

코치닐은 멕시코 및 중남미 지역의 선인장에 기생하는 연지충에서 얻은 동물성 염색료로 오래전부터 면, 견, 양모 등의 천연염색에 이용되었고 식용색소 및 화장품에 많이 이용되고 있다. 코치닐을 원료로 한 적색 잉크는 변퇴색에 대한 견뢰성이 우수하다고 알려져 있다¹⁾.

코치닐의 주색소인 안트라퀴논계 카르민산은 물, 알코올, 산, 알칼리 용액에 잘 녹으나 석유에테르, 벤젠, 클로로포름에 녹지 않는다. 내열내광성이 우수하고, 용융점은 135℃이지만 80℃이상의 조건에 1시간 이상 노출되면 변질 된다²⁾. pH의존성이 높아서 산, 알칼리

에 의해 색상이 변화하는 할로크로미즘(halochromism) 현상을 나타낸다³⁾. 코치닐은 분자구조 내에 수산기(-OH)와 카르복시기(-COOH)를 가지고 있어서 금속과 배위결합으로 착체를 이루면서 다양한 색상의 lake(안료)를 형성 한다²⁾. 또한 산성염료와 같은 염색거동을 나타내고 양모나 견의 양이온기와 견고한 이온결합으로 농색으로 염색이 가능하다⁴⁾. 견섬유에 대한 코치닐의 염색성과 매염에 의한 색상변화에 관한 연구들이 많고^{1,3-6)} 양모직물의 염색 pH와 매염제 영향을 연구한 보고들이 있다⁷⁾. 그러나 면섬유와는 반응성이 약하여 염색의 어려움이 많아 비교적 연구들이 적은 편인데 염색 향상을 위해 양이온화와 키토산처리를 동시에 행

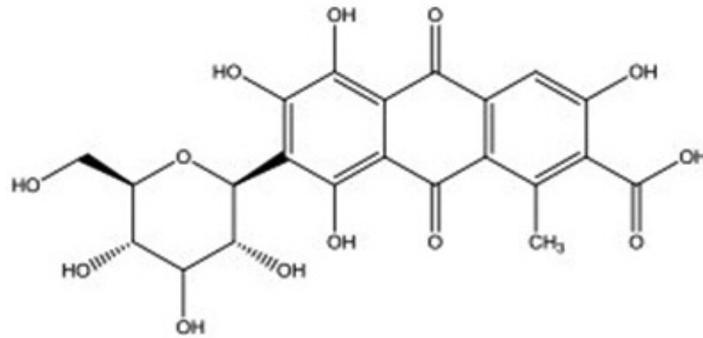


Figure 1. Chemical structure of Carminic acid(C.I. Natural Red 4; C.I. 75470; Formula: $C_{22}H_{20}O_{13}$), the main coloring component of cochineal.

하거나⁸⁾ 키토산처리에 의한 염색성 향상 연구들이 있다⁹⁻¹¹⁾.

면은 염욕인 물에 들어가면 수산기(-OH)의 이온화에 기인한 약한 음이온으로 하전 된다. 또 면에 염색되는 대부분의 염료는 용액에서 음이온으로 하전 되므로 섬유와 염료의 정전기적 반발 때문에 염색이 어렵다. 그 결과 염착량이 적어 염색강도가 약하다¹²⁾. 염색하기 전에 면직물을 개질하는 목적은 염료의 음이온기와 개질된 면의 양이온 사이에 이온반응을 형성하여 음이온 염료의 직접성을 향상시키는 것이다¹³⁾.

한편, 천연 단백질을 직물에 처리하면 직물의 염색성이 향상될 것이라 유추해 볼 수 있는데, 이를 활용한 연구에는 우유단백질인 카제인 나트륨을 돈피에 전처리하여 양파색소의 염색성 향상을 도모한 것¹⁴⁾, 견직물에 대두단백과 카제인 나트륨을 견직물에 전처리하여 소목염료의 염착성 향상을 연구¹⁵⁾, whey단백(유청 단백질)과 콩 단백을 면직물에 전처리하여 타닌이 풍부한 염료의 염색성 향상에 대한 연구¹⁶⁾, 남극 크릴새우의 단백질을 면 개질에 사용하여 염색성과 UV차단성을 검토한 연구가 있다¹⁷⁾. 젤라틴도 가능한 재료라 생각되는데, 최근 젤라틴을 면직물에 전처리하여 반응성염료의 염색성과 항균성 향상에 대한 보고가 있다¹⁸⁾. 국내에서는 이러한 시도가 매우 적으므로 연구의 필요성이 있다. 젤라틴은 동물의 뼈 혹은 가죽 등을 구성하는 콜라겐을 부분가수 분해하여 얻는 천연 biopolymer이다. 18가지의 아미노산으로 구성되어 있으며 수많은 친수성기를 가지고 있다¹⁹⁾.

근래에 반응성 염료의 면염색에서 에탄올-물 혼합용매를 사용하여 염착성을 향상시킨 연구가 있다²⁰⁾. 에탄올은 독성이 없고, 낮은 끓는점, 낮은 질량, 낮은 표면

장력, 값이 싸고, 강한 침투성을 가진 green solvent로서 환경에 미치는 영향이 적어 활용성이 많다²⁰⁾. 직접염료와 반응성염료 면염색의 염욕에 낮은 비율의 알코올 첨가²¹⁾에서부터 직접염료의 면염색에서 높은 비율의 첨가로 염색의 효과를 얻은 보문들도 있다²²⁾. 천연염색에서는 알카닌(alkanin)과 시코닌(shikonin)이 색소의 주성분이고, 소수성이 강하여 용매추출이 쉽고 분산염료의 성격을 지닌 ratanjot(지척과의 식물) 껍질을 이용하여 양모를 염색할 때 메탄올과 물의 비율을 25:75의 혼합용매에서 염색할 때 염색성이 좋은 결과를 얻어 혼합용매의 사용이 염색성을 향상시킬 수 있음이 보고되고 있다²³⁾.

본 연구에서는 코치닐의 면직물에 대한 염착성을 향상시키기 위하여 면을 젤라틴 단백질로 개질하고 염색하는데 있어서 에탄올과 물의 혼합용매를 사용하여 미처리와 처리 시료의 염착성과 혼합용매 사용의 효과를 검토하였다.

2. 실험

2.1 염재

염재로 사용한 코치닐은 시중에서 판매하고 있는 분말을 영천생약영농조합법인에서 구입하여 사용하였다. 코치닐의 색소 성분은 안트라퀴논계 카르민산으로 화학구조는 Figure 1과 같다.

2.2 직물 및 시약

본 실험에 사용한 시료는 면직물 100%를 사용하였으며, 직물의 특성은 Table 1과 같다.

매염제로써 Aluminium potassium sulfate($AlK(SO_4)_2$)

Table 1. Characteristics of fabric

Fabric	Weave	Fabric counts (threads/inch)	Thickness (mm)	Weight (g/m ²)
Cotton 100%	Plain	76 /70	0.32	118

· 12H₂O : Junsei Chemical Co., Ltd, Japan), 시약 1급을 사용하였다. 단백질을 처리제로 사용한 젤라틴은 Gelatin (Daejung Chemicals & Metals Co., Ltd, Korea)을 사용하였다. 수산화나트륨(NaOH)과 아세트산(acetic acid)시약 1급으로 pH를 조절하였다.

2.3 젤라틴 전처리

2, 4, 6, 8, 10, 12, 14g/L의 농도로 젤라틴을 70℃의 물에 20분간 저어면서 충분히 녹인 다음 각 용액을 50℃가 되게 한 후 각각의 젤라틴 용액에 직물을 10분 동안 침지하고, 직물 맹글에 통과시켜 패딩하였고 픽업율은 110%였다. 100℃에서 5분간 건조시킨 후 130℃에서 3분간 큐어링하였다.

2.4 염색과 매염

염료농도 3%(owf), 액비 1 : 30의 조건으로 염색온도 23~80℃, 염색시간 10~80분으로 water bath를 이용하여 염색하였고, 에탄올과 물의 혼합용매에서 높은 온도에서도 염색하기 때문에 염색시료를 넣는 염색용기는 적외선염색기의 밀봉되는 염색용기를 사용하였다. 명반 매염은 1: 50, 10%(owf), 40℃, 30분 선매염을 한 후 수세 건조하였다.

2.5 표면색 측정

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

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

2.6 염착량(K/S) 측정

K/S 값은 염색직물에 대한 분광반사율을 Color Spectrophotometer(Colormate, SCINCO, Co., Ltd, Korea)를 이용하여 코치닐염색 면직물의 최대흡

수파장 520nm에서 표면반사율을 각각 측정하여 측정된 값을 Kubelka-Munk 식에 의하여 값을 구하였으며, K/S값은 다음 식(2)와 같다.

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

where,

K : Absorption coefficient

S : Scattering coefficient

R : Reflectance

2.7 표면형태 관찰

미처리 면과 젤라틴 처리면의 표면 코팅형태를 Scanning electron microscopy(S3500N, HITACHI, Japan)를 사용하여 관찰 하였다. 측정 전에 시료를 금(Au)으로 코팅하였다.

2.8 염색견뢰도

일광견뢰도는 Fade-o-meter(HS-213, Hanwon testing m/c Co., Ltd, Korea)를 사용하여 KS K ISO 105-B02:2005 방법에 따라 시험하였으며 20시간 광조사하여 평가하였다. 세탁견뢰도 시험은 Laund-o-meter(ACE Instrument Industry, Korea)를 사용하여 KS K ISO 105-C01: 2007 방법에 따라 0.5%의 ISO SOAP 표준세제를 사용하였고, 온도 40±2℃, 시간 30분 조건에서 행하였다. 마찰견뢰도는 Crockmeter(Dongwon Scientific Co., Korea)를 사용하여 KS K 0650 : 2011 법을 사용하였다. 견뢰도 평가는 변퇴색 판정용 그레이 스케일과 이염 판정용 스케일로 평가하였다.

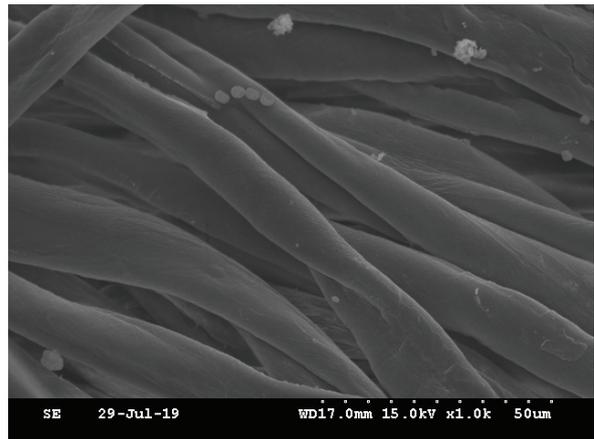
3. 결과 및 고찰

3.1 젤라틴 처리 면직물의 표면관찰

Figure 2는 미처리 면과 젤라틴 10g/L 농도로 처리한 면의 표면을 주사전자현미경으로 1,000배로 찍은



(a)



(b)

Figure 2. SEM image of (a) untreated cotton and (b) gelatin treated cotton.

사진이다. 미처리 면은 표면이 평활하고 깨끗하나 처리 면은 젤라틴이 표면에 부착되어 작은 입자들이 보이고 표면에 부착한 상태여서 약간 불균일하게 보이고 있다.

3.2 젤라틴의 처리농도에 따른 염색성

Figure 3은 젤라틴을 2, 4, 6, 8, 10, 12g/L농도로 처리된 직물과 미처리 직물을 명반으로 선매염하고 이들을 30°C에서 1시간 염색한 결과를 나타낸 것이다. 처리농도가 증가할수록 염색성이 증가하여 10g/L일 때 가장 높은 결과를 보이고, 이후 조금씩 감소하는 경향을 나타내고 있다. 2g/L농도만 처리되어도 염색이 2배 정도 늘어났고, 10g/L일 때의 K/S는 2.55로 미처리 시의 2.5배의 염착성을 보이고 있다.

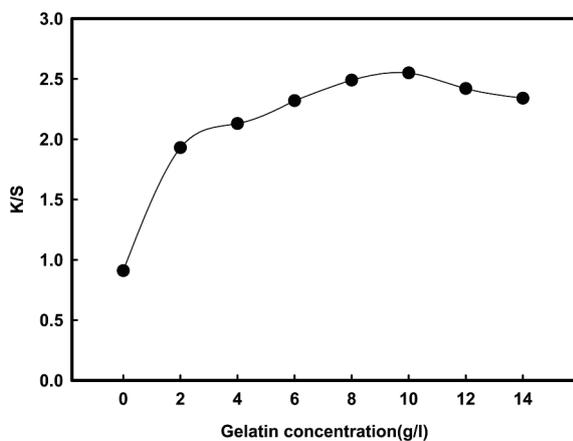


Figure 3. The effect of gelatin concentration on dye uptake onto cotton.

이러한 결과는 젤라틴의 분자 수가 많을수록 염색성이 향상됨을 나타내고, 일정량을 넘어서면 오히려 감소하는 결과를 보여 적정 처리 조건은 10g/L이다. 이는 1% 농도로 염색성이 향상됨을 나타낸다. 이후 시료는 이 조건의 시료를 사용하였다.

3.3 염욕 pH에 따른 염색성

Figure 4는 색소농도 3%(owf), 염색조건 30°C/60min에서 염액의 pH에 따른 염착량의 변화를 나타낸 것이다. pH는 4, 2, 5.4, 6, 7, 8로 변화를 주었는데, 코치닐 색소는 pH 4.2의 염액에서 가장 높은 K/S값을 나타내었으며, 이후 pH가 높아질수록 염착량은 감소하였다⁸⁾. 산성조건으로 갈수록 염착량이 증가하는 이유

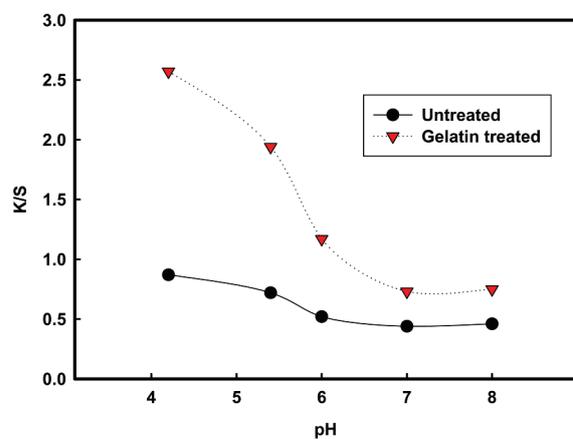


Figure 4. The effect of pH level of the dyeing bath on the K/S values (gelatin 10g/L, 30°C, 60min).

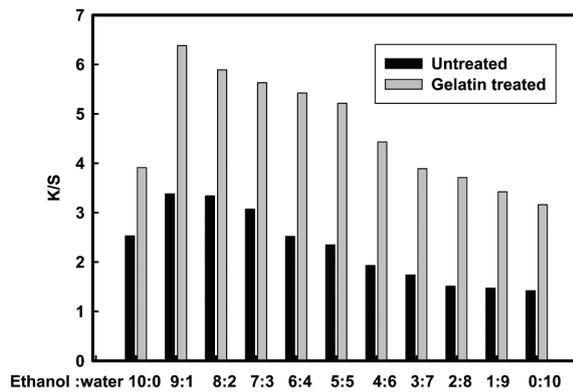


Figure 5. The effect of ethanol and water ratio on K/S value.

는 코치닐이 가지고 있는 -OH, -COOH기와 면이 가지고 있는 =OH간의 수소결합이 증가하기 때문이다. 알칼리 조건에서 색소 음이온과 음이온으로 하전된 면 섬유가 전기적 반발에 의해 감소하기 때문으로 생각된다²⁴⁾. 이와 같은 결과는 Bae 등¹⁾이 레이온에 코치닐 염색한 연구 경향과 동일한 결과이다. 면직물에 젤라틴을 처리한 후 명반으로 선매염한 직물이 미처리된 직물을 선매염한 경우보다 염착성이 높으며 산성이 커질수록 염착성의 차이가 많이 나는 결과를 보이고 있다. 이는 젤라틴 단백질의 처리가 염색성 향상효과가 있음을 나타낸다. 면은 산성조건에서 열이 주어지면 가수분해가 일어나기 쉬우므로 면의 염색은 pH 4보다 높은 조건에서 염색하는 것이 좋고¹⁶⁾, 본 실험에서는 Al선매염한 시료이므로 pH가 낮은 경우에 매염된 금속이온이 산성에 의해 용출될 우려가 있으므로 이후 실험은 pH 4보다 조금 높은 4.6조건에서 실험하였다.

3.4 에탄올-물의 혼합비에 따른 염색성

Figure 5는 젤라틴 처리직물과 미처리직물을 에탄올과 물의 혼합비율을 10%씩 변화를 주어 pH 4.6, 염색온도 70℃, 60분간 염색할 시의 염착량과 혼합비의 관계를 나타낸 것이다. 혼합비가 100%에탄올 염욕, 즉 10:0일 때도 높은 염착량을 보이고 있으며, 9:1일 때 최고의 높은 염착량을 보이고 있다. 이후 전반적으로 에탄올 함유 비율이 낮아질수록 염착량이 감소하여 물 100%인 0:10일 때 가장 낮은 염착량을 나타내고 있다. 이는 에탄올과 물의 혼합에 의한 염색이 물을 사용한 일반 염욕에서보다 염착성이 커진다는 의미를 가진

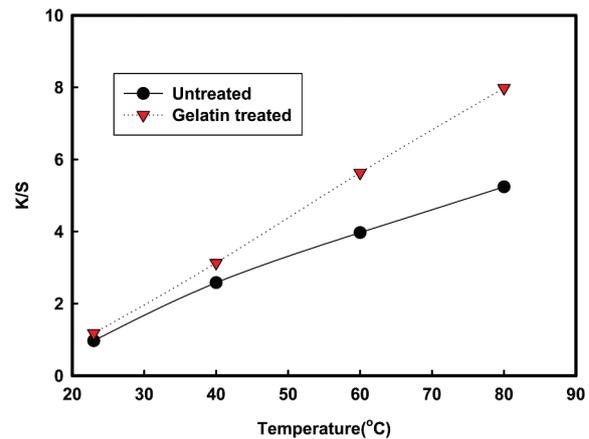


Figure 6. The effect of dyeing temperature on the K/S value(dyeing time=60min).

다. 전반적으로 젤라틴 처리 직물이 미처리 직물보다 에탄올 물의 혼합용매 염색에서도 물을 사용한 염색에서도 같이 염착성 우수함이 확인 되었다.

Giles 등²⁵⁾은 양모의 반응성 염료염색에서 벤질알코올과 물의 혼합용매에 의해 표면장력이 줄고, 혼합용매의 극성을 줄여 염료와 섬유의 결합력을 높인다고 하였다. 에탄올과 같은 극성용매는 쌍극자-쌍극자 작용과 수소결합으로 인하여 용액 내에서 염료를 응집 시킨다^{26,27)}. 이상과 같은 문헌적 고찰을 통해 보면, 에탄올과 물의 혼합용매는 에탄올과 물의 강한 수소결합을 이루면서 코치닐 염료는 면으로 이동하게 된다. 에탄올의 비율이 높으면 혼합용매의 극성이 줄어들므로 염료와 면사이의 결합력이 커지게 된다.

따라서 에탄올 비율의 적정 조건하에서 면의 염착성을 높게 된다고 사료된다. 비율이 9:1일 때 가장 높았으므로 이후 염색은 이 조건으로 행하였다.

3.5 염색온도에 따른 염색성

Figure 6은 염색온도에 따른 염색성을 파악하기 위해 젤라틴처리 면과 미처리 면을 에탄올과 물의 혼합용매 비율 9:1 염액에서 23, 40, 60, 80℃에서 60분간 염색하여 K/S 값으로 살펴보면 염색의 온도 효과가 잘 드러나고 있다. 낮은 온도에서는 처리시료와 미처리 시료의 염착성 차이가 적는데 비하여 염색온도가 높아갈수록 차이가 크게 나고 있다. 전반적으로 염색온도의 상승과 함께 색소 입자의 분자 운동성과 섬유의 분자활동이 활발해지면서 염착량이 증가²⁴⁾하는 것으로 생각되고, 에탄올-물 혼합용매에서의 염색에서도 온도가

Table 2. Color values of untreated and gelatin treated cotton dyed with cochineal according to dyeing temperature

	Dyeing temperature (°C)	Color value parameter					△E	Fabric image
		L*	a*	b*	C*	h°		
Untreated	23	65.79	21.99	-5.70	22.71	345.47	29.24	
	40	55.71	32.00	-5.99	32.55	349.40	43.22	
	60	48.57	34.58	-7.46	35.37	347.83	50.10	
	80	43.96	33.94	-7.97	34.86	346.78	53.08	
Gelatin treated	23	64.08	23.34	-5.76	24.03	346.14	31.33	
	40	53.29	35.11	-4.65	35.41	352.46	46.94	
	60	44.77	37.61	-6.13	38.10	350.74	54.71	
	80	39.01	35.42	-7.00	36.10	348.82	57.64	

상승함에 따라 높은 염착량을 나타내고 있다.

Table 2에는 L*, a*, b*, C*, h°, △E로 염색온도 변화에 따른 표면색 변화를 나타내었다. 염색직물의 이미지는 측색 시에 측색기로 찍은 fabric image를 옮겨 온 것이다. 온도가 상승함에 따라 미처리 및 처리시료 모두 L*값이 감소하여 어두워지고 있고, △E 값은 염색하지 않은 시료에 대한 염색시료의 색차 값으로 이 값도 증가하였는데 젤라틴 처리 시료가 미처리 시료에 비해 더 많은 색차를 나타내고 있다. a*값은 60°C까지 증가하였지만 80°C에서는 약간 감소하는 추세이고, b*값은 온도 상승에 따라 -방향으로 증가하여 blue기미가 증가하였다. C*값의 채도를 보면 60°C까지 증가하였다가 80°C에서는 감소하는 경향을 보이고 있다. 이러한 결과는 80°C에서의 장시간 염색은 색이 탁해지고 어두워지는 가능성을 나타낸다²⁾. h° 값은 345.47에서 352.46 범위이고 먼셀의 표색으로는 모두 5RP의 값을 나타내었다.

3.6 염색시간에 따른 염색성

Figure 7은 3%(owf)색소 농도로 80°C에서 염색할 때 염색시간에 따른 염착량 변화를 나타낸 것이다. 염색초기 10분에서도 염착량이 많으며, 20분 이후 서서히 증가하는 변화를 보이고 있으나 코치닐염색을 80°C 이상에서 장시간 염색하는 것은 염료의 변질에 의해 탁해질 수 있는 가능성²⁾이 있으므로 60분 동안 염색이 적정할 것으로 생각된다.

3.7 염색견뢰도

견뢰도 측정을 위한 시료는 코치닐 색소 농도 3%(owf), 에탄올과 물의 혼합비 9:1의 조건에서 80°C에서 염색하였다. 견뢰도 측정 결과를 Table 3에 나타내었다. 세탁견뢰도는 1-2급으로 낮은 편에 속하였다. 이는 세제에 의한 영향으로 산, 알칼리의 영향을 잘 받는 코치닐 색소의 본질적인 색상의 변화에 기인 한다³⁾. 오염은 4-5, 5등급을 보였고, 건 마찰견뢰도는 4-5급, 습 마찰은 4급을 나타내었다. 일광견뢰도는 2-3등급의 견뢰도를 보였다. 젤라틴 처리 유무와 관계없이 염색견뢰도는 동일하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 먼셀유에 대한 염착성이 부족하여 동

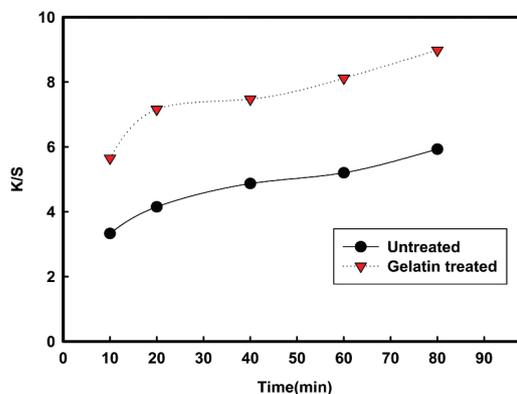


Figure 7. The effect of dyeing time on the K/S value.

Table 3. Colorfastness of gelatin pretreated cotton fabrics dyed with cochineal

Pretreatment	Washing			Rubbing		Light fastness (20hr)
	Color change	Stain		Dry	Wet	
		Cotton	Wool			
Untreated	1-2	5	4-5	4-5	4	2-3
Gelatin treated	1-2	5	4-5	4-5	4	2-3

물성 섬유 염색에 주로 사용하였던 코치닐 염료를 사용하여 면직물에 대한 염착성을 향상시키기 위한 방법을 검토하고자 면을 젤라틴 단백질로 전처리하여 개질하고 명반 선매염을 하였다. 염색하는데 있어서 에탄올과 물의 혼합용매를 사용하여 미처리와 처리 시료의 염착성과 혼합용매 사용의 효과를 검토하였다.

면에 대한 젤라틴 전처리는 10g/L의 농도로 처리하였을 때 가장 높은 염착량을 보였고, 미처리 시료보다 2.5배의 염착성 향상을 나타냈다. pH 4에서 최대 염착량을 보였다. 에탄올과 물의 혼합비가 9:1이었을 때 최대 K/S를 보여 수용액에서의 염색보다 에탄올의 첨가가 염색성 향상 효과가 있음을 확인 하였다. 염색온도가 높을수록, 염색시간이 증가할수록 K/S값은 높아지나 80℃에서의 오랜 시간 염색은 채도가 낮아져 색상이 탁하여 지는 경향이 나타났다. 염색의 색상은 5RP로 표시되었다. 젤라틴 처리시료는 미처리 경우와 비교하여 염착량을 증가시키는 효과를 얻었다. 세탁견뢰도의 변색은 1-2급으로 낮았으며, 일광견뢰도는 2-3급으로 나타났고, 세탁, 마찰, 일광견뢰도 모두 젤라틴 처리 유무와 관계없이 동일하였다.

감사의 글

이 과제는 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었음.

References

1. J. S. Bae, Y. K. Kim, and M. W. Huh, The Dyeability and Antibacterial Activity of Silk, Rayon Fabrics Dyed with Cochineal, *Textile Coloration and Finishing*, **18**(6), 1(2006).
2. M. E. Borges, R. L. Tejera, L. Diaz, P. Esparza, and E.

Ibanez, Natural Dyes Extraction from Cochineal(*Dactylopius Coccus*) New Extraction Method, *Food Chemistry*, **132**, 1855(2012).

3. K. R. Cho, Studies on the Natural Dyes(7)-Dyeing Properties of Cochineal Colors for Silk Fibers-, *Textile Coloration and Finishing*, **6**(2), 40(1994).
4. K. S. Kim, D. W. Jeon, and J. J. Kim, Effect of the Bath and Mordants on the Dyeing of Silk Fabric using Cochineal, *Family and Environment Research*, **43**(7), 109(2005).
5. Y. J. Chu and H. O. Soh, The Study of Cochineal Dyeing, *Textile Coloration and Finishing*, **10**(1), 11(1998).
6. M. H. Han, Dyeing of Silk Fabrics by Cochineal Extracts, *Journal of the Korea Society of Dyers and Finishers*, **12**(2), 51(2000).
7. K. S. Kim, D. W. Jeon, and J. J. Kim, A Study on Cochineal Dyeing by Various Mordants and pH Conditions II -Treatment on Wool Fabric-, *The Research Journal of the Costume Culture*, **13**(2), 248(2005).
8. A. I. Waly, M. M. Marie, W. M. R. El-Zairy, and R. M. H. A. Elea, Improving Dyeing Properties of Cotton Fabrics to Natural Dyes via Cationization and Nano Chitosan Treatments, *Journal of Polymer and Textile Engineering*, **3**(3), 11(2016).
9. D. W. Jeon, J. J. Kim, and S. H. Kim, The Effect of Chitosan-Pretreatment on the Cochineal Dyeing of Cotton, Silk, Nylon, and Polyester Fabrics, *Journal of Fashion Business*, **7**(4), 57(2003).
10. K. S. Kim and D. W. Jeon, Cochineal Printing Using Pretreated Fabrics with Chitosan, *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, **33**(10), 1644(2009).
11. M. J. Kwak and S. H. Lee, Natural Dyeing of Chitosan Crosslinked Cotton Fabrics(IV)-Cochineal-, *Journal of*

- the Korean Society of Clothing Industry*, **12**(3), 381 (2010).
12. S. Janhom, R. Watanesk, S. Watanesk, P. Griffiths, O. A. 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).
 13. W. Haddar, M. B. Ticha, A. Guesmi, F. Khoffi, and B. Durand, A Novel Approach for a Natural Dyeing Process of Cotton Fabric with Hibiscus mutabilis(Gulzuba): Process Development and Optimization using Statistical Analysis, *Journal of Cleaner Production*, **68**, 114(2014).
 14. Y. M. Yeo and Y. S. Shin, Eco-friendly Leather Dyeing using Biomass Wastes(II): Improving the Dyeability of Pig Leather to Onion Skin Colorant by Pre-treatment, *Textile Coloration and Finishing*, **30**(4), 294(2018).
 15. S. H. Hwang and J. D. Jang, The Effect of the Pre-treatment with Proteins on Dyeing of Silk Fabric with Caesalpinia sappan, *Textile Coloration and Finishing*, **28**(3), 208(2016).
 16. P. Pisitsak, J. Hutakamol, R. Thongcharoen, P. Phokaew, K. Kanjanawan, and N. Saksang, Improving the Dyeability of Cotton with Tannin-rich Natural Dye through Pretreatment with Whey Protein Isolate, *Industrial Crops and Products*, **79**, 47(2016).
 17. P. Pisitsak, N. Tungsombavisit, and K. Singhanu, Utilization of Waste Protein from Antarctic Krill Oil Production and Natural Dye to Impart Durable UV-Properties to Cotton Textiles, *Journal of Cleaner Production*, **174**, 1215(2018).
 18. F. A. Mohamed, H. M. Ibrahim, A. A. Aly, and E. A. El-Alfy, Improvement of Dyeability and Antibacterial Properties of Gelatin Treated Cotton Fabrics with Synthetic Reactive Dye, *Bioscience Research*, **15**(4), 4403 (2018).
 19. S. Mowafi, M. A. Taleb, and H. El-Sayed, Utilization of Proteinic Biopolymers: Current Status and Future Prospects, *J. Text. Color. Polym. Sci.*, **15**(1), 15(2018).
 20. L. Xia, A. Wang, C. Zhang, Y. Liu, H. Guo, C. Ding, Y. Wang, and W. Xu, Environmentally Friendly Dyeing of Cotton in an Ethanol-Water Mixture with Excellent Exhaustion, *Green Chemistry*, **20**, 4473(2018).
 21. F. Ferrero, M. Periolatto, G. Rovero, and M. Giansetti, Alcohol-assisted Dyeing Process : A Chemical Substitution Study, *Journal of Cleaner Production*, **19**, 1377 (2011).
 22. M. E. Amato, S. Fisichella, and S. Occhipinti, Adsorption Isotherms on Cotton of Direct Sky Blue FF from Aqueous Ethanolic Solutions, *Dyes and Pigments*, **7**, 1(1986).
 23. S. Mishra and B. S. Butola, Dyeing of Polyester and Wool with Solvent-assisted Color Extract from Ratanjot, *Indian Journal of Fibre and Textile Research*, **38**, 400 (2013).
 24. Y. Jun, D. I. Yoo, and Y. S. Shin, Utilization of Metasequoia(Metasequoia glyptostroboides) Cone as a New Natural Dye Resource(1): Dyeing of Cotton Fiber, *Textile Coloration and Finishing*, **27**(2), 142(2015).
 25. C. H. Giles and N. M. Iver, An Examination of the Mechanism of Solvent-Assisted Dyeing by Surface-Tension and Monolayer Measurements, *Textile Research Journal*, **46**, 385(1976).
 26. O. Valdes-Aguilera and D. C. Neckers, Aggregation Phenomena in Xanthene Dyes, *Accounts of Chemical Research*, **22**(5), 171(1989).
 27. N. Pawar and H. B. Bohidar, Hydrophobic Hydration Mediated Universal Self-Association of Colloidal Nanoclay Particles, *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **333**, 120(2009).

Authors

하수영 부산대학교 의류학과 박사과정 학생

장정대 부산대학교 의류학과 교수