

셀룰라제 처리조건이 인디고 데님의 재오염에 미치는 영향

차 옥 선 · 양 진 숙

한양대학교 의류학과

Influence of Cellulase Treatment Conditions on Backstaining of Indigo Denim

Ok Sun Cha · Jin Sook Yang

Dept. of Clothing and Textiles, Hanyang University
(1996. 6. 11 접수)

Abstract

The purpose of this study is to investigate the backstaining generated during cellulase treatment for indigo-dyed denim. The results were as follows.

1. High generating conditions of the backstaining were as same as best conditions for cellulase activity (temperature at 60°C, pH at about 4.5~5.5, treatment time at 40 min. and enzyme concentration at 2 g/l). And also, liquor ratio, sample weight and repeated-use cycle of liquor had influenced on the backstaining.

2. The backstaining was decreased about 30~40% when various additives, that is, surfactant, anti-backstaining agent (C.M.C) and softners were added.

3. A application of image processing on the backstaining evaluation was more effective than method by reflectance, particularly in out of level fabrics. In image analysis, the backstainings were measured by histogram between 256 gray levels.

I. 서 론

인디고로 염색한 데님(이하 인디고 데님) 의류는 남녀노소 및 계층을 막론하고 즐겨 입는다. 특히 젊은이들에게 선호되고 있음은 세계적인 추세이다. 따라서 이러한 수요에 대응하기 위하여 세계적으로 매년 수십억 야드의 데님이 생산되고 있고, 편안한 착용감과 부드러우면서도 약간은 낡은 듯한 느낌을 추구하는 수요자들의 취향에 맞추어 습식공정을 통하여 최적의 유연성과 청·백데비에 의한 blue shade의 외관을 갖는 진 의류

제품이 생산되고 있다.

인디고 데님 의류의 습식공정에 응용되는 효소는 셀룰라제(cellulase)로서, 생체 유기물에서 생산되는 일종의 단백질인데 명칭에서도 알 수 있듯이 셀룰로오스를 가수분해하여 짧은 사슬의 glucose 같은 물질을 만들어낸다. 특히 셀룰라제는 섬유 내부는 그대로 둔 채 표면만을 공격하는데, 인디고 염료가 섬유표면에만 염색되는 ring dyeing이므로 셀룰라제를 인디고 데님의 의류 습식공정에 응용하고 있다¹⁾.

셀룰라제 효소에 관해서는 주로 가수분해 작용기구²⁻⁶⁾, 활성도에 미치는 제조건⁷⁻¹¹⁾, 셀룰라제 처리후

의 섬유유 의 물성변화¹⁴⁻¹⁶⁾ 등이 30 여년간 지속적으로 연구되어 왔다.

특히 염색과 셀룰라제와의 관계에 대해서는 Mori 등이^{19,20)} 염색후 효소처리한 면직물은 염료흡착력이 증가할수록 감량률이 감소하였음을 밝혔고, Olson은²¹⁾ 인디고 데님의 습식공정에 부석대신 셀룰라제를 응용하여 감량으로 인한 유연한 촉감뿐 아니라 셀룰로즈 분해시 염료가 동시에 제거되어 stone washing에서와 마찬가지로 청·백대비의 패턴 효과를 낼 수 있음을 보고하였다.

이러한 연구를 근거로 인디고로 염색한 데님의 습식공정에 주로 사용되던 부석^{22,23)} 대신 셀룰라제가 응용되지만, 부석의 단점을 보완하면서도 똑같은 침식효과를 내기 위해서는 최적의 처리조건이 무엇보다도 중요하다.

따라서 Kochavi 등은^{24,25)} 데님의 습식공정에는 두 종류의 셀룰라제가 사용되는데, 최적의 조건하에서 산성형 셀룰라제(최적 pH 4.5~5)는 활성이 강해 짧은 시간에 abrasion이 효율적으로 일어나므로 경제적이지만 강도저하나 재오염이 크고, 중성형 셀룰라제(최적 pH 6~7)는 활성이 산성형에 비해 떨어져 처리시간이 길고 가격이 비싸 비경제적이지만 재오염이 거의 없다고 보고하였다.

인디고 데님에 유연성과 약간 낡은 듯한 느낌 및 청·백대비에 의한 패턴효과를 효과적으로 주기 위하여 셀룰라제로 처리하는 경우 효소종류의 올바른 선택과 처리시의 온도^{26,27)}, 시간²⁸⁾, 효소농도²⁹⁾ 및 pH^{30,31)} 등이 중요한 인자이지만 그에 못지 않게 중요한 것은 탈락된 인디고 염료가 데님의 백색부분에 재오염되는 문제이다. 셀룰라제 활성에 최적인 조건을 잘 맞추어 처리하여도 처리액에서의 재오염이 심할 경우 최종외관의 패턴효과를 원하는대로 재현성 있게 창출해 낼 수 없다. 그러나 이러한 재오염의 문제에도 불구하고 많은 abrasion을 원하는 소비자 취향과 처리시간의 단축, 경제성 등의 이유로 가공업체에서는 산성형 셀룰라제의 사용을 선호하고 있다. 따라서 이 산성형 셀룰라제에 의한 재오염을 감소시키는 처리조건이 요구된다. 그러나 이제 까지 행하여진 연구는 주로 셀룰라제 처리시의 최적조건에 관한 것이 대부분이다.

따라서, 본 연구에서는 인디고 데님의 습식공정중에 발생하는 재오염을 감소시켜 청·백대비에 의한 패턴효

과를 극대화시켜 줄 수 있는 조건을 제시하고자 한다. 이를 위하여 기초적인 연구로서 효소의 활성도에 영향을 미치는 주요인자인 처리액의 온도, pH, 효소농도 및 처리시간 등을 달리하여 본 연구에 사용한 셀룰라제 작용의 최적조건을 찾아내고, 이를 근거로 각 처리조건에 따라 재오염 상태를 조사하여 그 결과로서 재오염의 원인을 규명하고 습식공정중 계면활성제, 재오염방지제 및 유연제의 첨가에 따른 재오염의 변화상태를 조사하여 이를 감소시킬 수 있는 처리조건을 제시하며, 재오염 평가방법으로서 표면반사율에 의한 방법과 화학처리를 응용한 방법을 검토해 보고자 한다.

II. 재료 및 실험방법

1. 시 료

첨부백포로서는 면 100%인 정령 표백한 데님(태창기업(주))을 5×5 cm² 및 20×20 cm²로 절단하여 사용하였고, 인디고로 염색한 데님은 길이 60 cm, 둘레 60 cm의 원통형으로 제작하여 사용하였으며, 사용한 데님의 특성은 Table 1에 제시하였다.

Table 1. Characteristics of fabric

Material	Cotton 100 %
Density(ends & picks/5 cm ²)	62×39
Weight(g/m ²)	414
Thickness(mm)	1.02
Weaves	Mountains, 3/1 Twill

2. 시 약

염료—Indigo (C.I. Vat Blue 1, B.A.S.F. Co.)

효소—산성 셀룰라제(Trichoderma viride 생산균주, 바이오블루(태평양화학(주)), 25,000 unit/g)

시약—초산 완충용액, 인산염 완충용액, hydro-sulfite(Na₂S₂O₄), 알킬벤젠술폰산염(LAS), 카복시메틸 셀룰로오스(CMC.), silicone 유연제, cation 유연제(4차 암모늄염), glucose, 페리시안화칼륨(potassium ferricyanide, K₃Fe(CN)₆) 등을 사용하였으며 대부분의 시약은 특급 시약을 사용하였다.

3. 염 색

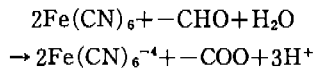
데님의 인디고 염색은 하이드로셀파이트建法^{32,33)}에

외거하였다.

즉, 인디고를 소량의 로드유를 함유한 온탕으로 paste로 만든 것에 수산화 나트륨을 가하고 열탕을 가해 교반하면서 온도를 60~70°C에 이르게 한 다음 하이드로설파이트를 첨가하여 염액을 조제한다. 환원된 염액에 다시 하이드로설파이트를 넣어 염액속의 산소를 제거시키고 수산화나트륨을 넣은 후 여기에 온탕으로 잘 습윤시킨 데님을 넣고 10분 침지후 소형망글을 사용해 1분 30초간 탈수, 공기중에서 약 5분간 산화시킨다. 이때 pick up은 80%로 행하고 이 모든 과정을 5회 반복한 후 묽은 초산수에 2~3분간 침지하여 중화시켜 수세하고 3~4%의 비누용액에서 10분간 끓인후 수세·건조한다.

4. 셀룰라제의 활성도 측정

셀룰라제의 활성도는 효소 g 당의 IU(International Unit)로 나타내며 1IU는 표준조건에서 1분당 1 μ mol의 글루코스에 해당하는 환원당을 생성시키는 효소의 단위를 말한다. 셀룰라제에 의해 생성되는 글루코스를 포함하는 환원당의 양은 ferricyanide法으로 측정하였고, 환원당의 말단에 존재하는 알데히드기에 의해 ferricyanide가 환원되어 생성되는 ferrocyanide(Fe(CN)₆⁴⁻)를 측정법으로 정량하였으며^{34,35)} 그 반응식은 다음과 같다.



먼저, 검량선을 작성한 후 셀룰라제의 활성도를 측정하였는데 셀룰라제 농도별로 1% CMC 기질에 넣어 각각 환원당을 생성시키고, 처리한 시료의 환원당은 처리용액을 유리필터에서 여과하여 10ml를 취하여 검량선 작성시와 같은 조건, 같은 방법으로 처리한 후 흡광도를 측정하여 검량선으로부터 정량하였다.

5. 셀룰라제 처리

산성형 셀룰라제 효소를 사용하여, 이미 제작한 원통형의 백색 혹은 인디고 데님 시료를 3매씩 처리육의 온도, pH, 효소농도, 처리시간, 액비 등을 달리하여 rotary drum washer(sample용 기계, 용량 0.5kg)에서 처리한 후, 이어 효소작용의 억제를 위해 95°C에서 10분간 열탕세척 한 후 상온수로 3분간씩 2회 헹군 후 탈수·건조하였다.

재오염 측정을 위한 실험에서는 3매의 인디고 데님 시료에 각각 5×5cm² 및 20×20cm²의 백색 데님을 첨부하여 위와 동일한 방법으로 처리하였다. pH는 초산 완충용액과 인산염 완충용액으로 조절하였다.

6. 감량률 측정

셀룰라제 처리전후의 시료를 65°C에서 2시간 건조하여 염화칼슘 및 오산화인이 들어 있는 데시게이터에 1주일 방치한 후 다음 식에 의하여 감량률을 계산하였다.

$$\text{감량률}(\text{weight loss, \%}) \\ = \frac{\text{처리전무게} - \text{처리후무게}}{\text{처리전 무게}} \times 100$$

7. 재오염을 측정

셀룰라제 처리 전·후의 5×5cm² 칩부 백포를 Color Eye(Macbeth사, CE 3000)를 사용해 최대 흡수파장인 460nm에서의 표면반사율을 측정하여 다음 식에 의하여 계산하였다.

$$\text{재오염율}(\%) = \frac{R_0 - R_w}{R_0} \times 100$$

R₀: 원포의 표면반사율

R_w: 처리후의 표면반사율

8. Image 분석에 의한 재오염성 관찰

인디고 데님을 셀룰라제로 처리시 백색 데님의 염료의 재오염성을 알아보기 위하여 CCD 카메라(Nikon FX-35A, Nikon(日)社)가 부착된 Image Analyzer(Quantimet 520, Leica Cambridge Ltd.)를 사용하여 청·백색 부분의 증감추이를 명암차에 따른 면적비 및 히스토그램에 의한 그레이 레벨 분포로서 관찰하였다.

본 연구에서 사용한 이미지 프로세싱 기법의 측정원리는 다음과 같다.

화상처리(Image Processing)를 사용한 이미지 분석은 광학현미경이나 CCD 카메라, 스캐너 등의 입력매체(detector)가 시료상의 측정부분을 아날로그로 감지하여 스캐닝한 영상을 컴퓨터가 처리할 수 있는 디지털 값으로 변환시킨 후 샘플 크기로 표준화시켜 처리해 준다.

명암차에 의한 이미지를 창출해 내도록 사용된 특별한 변환식을 통하여 관찰하고자 하는 시료의 면적, 둘

레, 길이, 농도, 각도 등을 측정하여 도출된 결과를 통계적으로 처리된 데이터로서 측정이미지의 특성을 분석할 수 있다^{36,37}. 이러한 이미지 프로세싱은 시료의 크기 및 측정부분에 거의 제한이 없고 한 시료에 대해 간단히 여러곳을 수회 측정하여 평균을 냄으로서 오차를 줄일 수 있다.

본 실험에서 사용한 이미지 프로세싱 시스템은 흑백(monochrome) 형태로서 시료상의 염료의 착색된 부분의 영상을 흑백 이미지로 만들어 주기 위하여, 임계값 처리에 의한 이진화를 수행하여 처리하였다.

이러한 이진화를 위한 알고리즘³⁸은, 자극에 대하여 반응이 시작되는 분계점인 임계값에 따라서 흰색과 검은색으로 구별하는데 시료상의 이미지가 임계값보다 밝으면 0, 어두우면 1을 할당하여 2치화 하는 방법이다. 또한 그레이 레벨을 0-256으로 분리하여 해상도를 높은 gray scale로 재오염된 부분의 intensity를 알아보았다.

본 실험에서의 재오염성은 염료가 착색된 청색 부분과 흰색부분에 대한 면적분률로서 비교 검토하였으며, 셀룰라제 처리전·후의 재오염성에 대한 이미지 측정시 측정의 불일치를 줄이고 분석의 오차범위를 알기 위하여 한시료에 대하여 10 회씩 측정한 후 평균값을 선택하였고, 시료의 크기는 10×10 cm²를 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

III-1. 셀룰라제처리 조건이 재오염에 미치는 영향

셀룰라제 처리시 인디고 데님으로부터 탈락된 염료가 침부백포에 재오염되는 원인을 규명하고 그 정도를 알아보기 위하여 처리액의 온도와 시간, 효소농도와 pH, 액비 및 시료양, 처리액의 재사용 여부, 계면활성제 첨가유무 등의 제조조건을 각각 달리하여 이들이 백색 데님의 재오염에 미치는 영향을 검토하였다. 또한 재오염이 최소가 되는 조건을 알아보기 위하여 셀룰라제 처리시 계면활성제, 재오염방지제, 유연제 등의 첨가유무에 따른 재오염의 증감정도를 검토하였다.

1. 처리 온도 및 시간에 의한 영향

처리온도 및 시간이 재오염에 미치는 영향을 알아보기 위하여 처리온도를 상온~90°C, 처리시간을 10~120 분까지 변화시켜 실험한 결과는 [그림 1]과 같

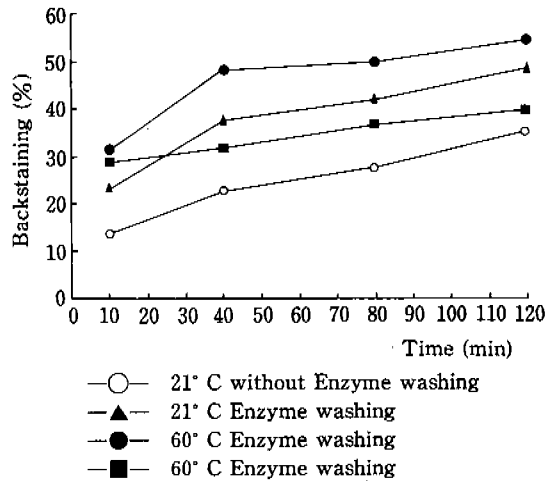


Fig. 1. Effect of temperature and time on the backstaining of denim (Conditions: Enzyme conc. 2 g/l, pH 4.5, Liquor ratio 1 : 50)

다.

[그림 1]에서 전체적으로 효소처리한 경우가 그렇지 않은 경우에 비해 재오염이 증가함을 보인다. 온도에 따른 셀룰라제의 침식능력 정도를 그 때의 감량률 변화로서 알아본 결과(표 2), 효소는 처리온도 60°C에서 최대의 활성을 나타내는데 재오염 또한 이 온도에서 가장 높게 나타났다. 이는 셀룰라제가 직물표면의 면섬유를 절단시킬 때 그 위에 있는 염료까지도 동시에 제거시키는 메카니즘에 기인한 것으로³⁹ 60°C에서 셀룰라제가 최대의 가수분해를 일으키면서 인디고 염료를 탈락시켜 처리액내의 염료농도가 높아져 재오염이 증가한 것으로 생각된다. <표 2>에서 보면 60°C보다 더 낮거나 더 높은 온도에서는 효소반응이 느리므로 온도효과를 봄에 있어 21°C, 60°C, 90°C를 선택하여 실험하였는데 21°C와 90°C에서는 재오염 또한 감소함을 보인다. 특히 무효소 처리한 경우에는 셀룰라제 처리시 보다 재오염이

Talbe 2. Effect of temperature on the cellulase activity

Weight Loss(%)	Temp.(°C)				
	21	40	60	70	90
With enzyme	4.57	4.79	7.94	4.82	4.63
Without enzyme	2.81	3.68	3.87	3.62	4.04

(Conditions: Enzyme conc. 2 g/l, Time. 40 min, pH. 4.5, Liquor ratio. 1 : 50)

훨씬 적어, 인디고 데님의 습식공정중 발생하는 재오염이 셀룰라제 첨가로서 더욱 증가함을 알 수 있다. 이것은 Klahorst⁴⁰⁾등의 선행연구 결과와도 일치한다.

시간에 따른 재오염의 정도는 시간이 경과될수록 증가하여, 120 분간 처리시 재오염은 처음 10분간 처리할 때 발생하는 재오염의 두배 정도이다. 따라서 처리시간이 짧을수록 재오염도 적게 발생하므로 감량효과, 강도저하 관계 및 염료의 탈락에 따른 색상차에 의한 패턴효과 등을 고려하여 최적의 시간을 선택함이 중요하다.

2. 처리액의 효소농도 및 pH에 의한 영향

처리시의 효소농도 및 pH가 재오염에 미치는 영향을 알아보기 위하여 처리액의 효소농도를 0~8g/l, pH를 3.5~10.5로 변화시켜 실험한 결과는 [그림 2]와 같다.

[그림 2]에서, 효소농도에 따른 재오염의 정도는 초기농도 0.5g/l로 처리할 때의 재오염이 무효소처리보다 현저히 증가하여 일단 효소가 조금이라도 첨가되면 그렇지 않은 경우보다 상당히 재오염됨을 알 수 있다. 농도에 따라서는 감량률이 비교적 높은 2g/l나 4g/l로 처리할 때의 재오염이 상당히 많게 나타난 반면 8g/l에서 처리될 때의 재오염은 약간 감소하여 효소의 활성에 최적인 농도에서는 재오염이 증가하지만 그 이상의 농도에서는 재오염에 큰 변화가 없음을 알 수 있다.

pH가 재오염에 미치는 영향은 [그림 2]에서 볼 때 효소처리시에 pH 4.5~5.5에서 재오염이 증가하고

pH 6.5 이상에서는 감소하였는데 특히 무효소 처리시에도 산성영역에서 재오염이 약간 높음을 보인다. 이러한 이유는 인디고 염료가 갖고 있는 2개의 amine group이 산성 매체하에서 양성화되어 양의 전하를 갖게 되는데 셀룰로스는 음의 전하를 가지므로 이 양전하와 음전하가 용액속에서 서로 끌어당겨, 결과적으로 셀룰로스에 인디고 염료가 재오염되기 때문이다. 따라서 처리액의 pH가 낮아질수록 셀룰로스에 대한 인디고 염료의 친화성이 증가하여 재오염이 더욱 촉진됨을 알 수 있다. 선행연구에서도 인디고 염료는 pH 7.0보다는 pH 5.0에서 약간 더 재오염 되는 경향이 있으며 중성영역에서 재오염 경향이 적으므로 데님은 pH 7.0에서 처리하면 재오염을 줄일 수 있다고 보고 하였다⁴¹⁾.

그러나 산성형 셀룰라제를 사용할 경우 단지 재오염을 줄이기 위해 그 활성을 저하시키면서까지 처리액의 pH를 중성영역으로 맞추어 줄 수는 없다. 경우에 따라 pH 7.0에서 처리해야 할 경우 효소를 더 많이 첨가함으로써 감소되는 활성도를 보충할 수 있는데 재오염이 적은 pH 7.0에서도 pH 5.0의 8배가 되는 효소를 투입하면 pH 5.0과 같은 재오염이 나타나므로⁴²⁾, 재오염을 감소시키기 위해서는 처리액의 pH뿐만 아니라 효소농도까지 고려하여 처리해야 한다.

3. 처리액의 육비 및 시료량에 의한 영향

처리액의 육비 및 시료량이 재오염에 미치는 영향을 알아보기 위하여 처리액의 육비를 1:20~1:100, 1회에 처리하는 시료의 무게를 100~500g으로 변화시켜 실험한 결과는 [그림 3]과 같다.

[그림 3]에서, 처리한 시료의 양이 100g의 경우, 육비 1:40과 1:60에서는 재오염이 가장 높고 시료 200~500g의 경우 육비 1:20과 1:40에서 재오염이 가장 높게 나타났는데 모두 육비가 증가함에 따라 재오염이 감소함을 보여 육비가 재오염에 큰 영향을 미침을 알 수 있다. 또한 시료의 양이 증가할수록 재오염이 현저히 증가하였는데, 이는 처리액내에 탈락된 인디고 염료의 농도가 시료량이 증가할수록 비례하여 증가하였기 때문으로 생각된다. 보통, 면섬유의 감량유연 가공시에는 경제성으로 인해 낮은 육비인 1:10~1:20에서 처리하여도 원하는 감량 유연효과를 나타내는데 전혀 지장이 없다. 그러나 인디고 데님의 효소처리시에는 탈락되는 염료의 양에 따라 처리액내의 염료농도가 달라지기 때문에 처리액의 육비 및 시료량이 재오염에 영향을

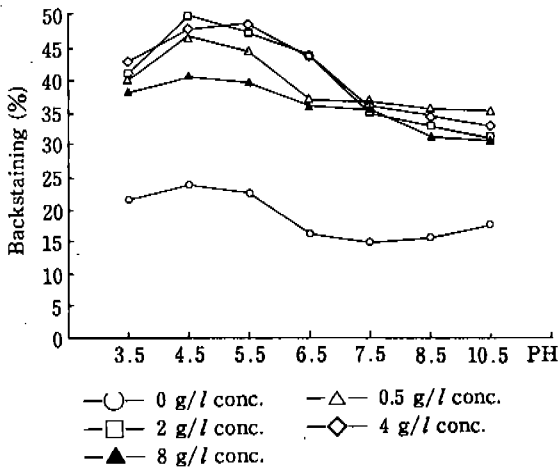


Fig. 2. Effect of enzyme concentration and pH on the backstaining of denim (Conditions: Temp. 60°C, Time 40 min, Liquor ratio 1:50)

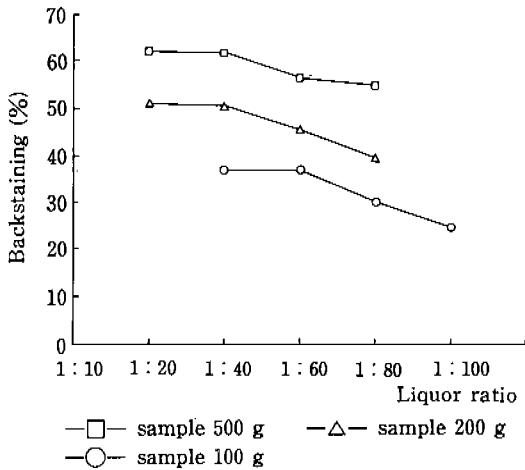


Fig. 3. Effect of liquor ratio and sample weight on the backstaining of denim (Conditions: Enzyme conc. 2 g/l, Temp. 60°C, time 40 min, pH 4.5)

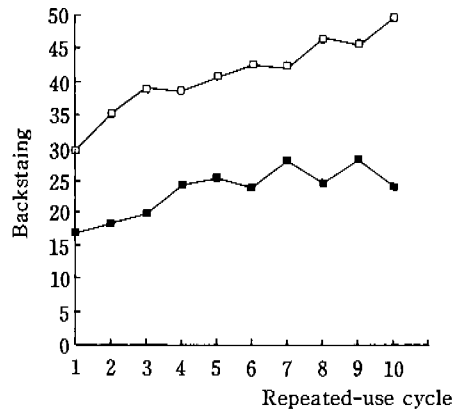


Fig. 4. Effect of repeated-use cycle on the backstaining of denim (Conditions: Enzyme conc. 2 g/l, Temp. 60°C, Time 40 min, liquor ratio 1:50)

미침을 알 수 있다.

따라서 본 실험의 결과로부터 시료양이 많아지는 경우 욱비 1:60 이상에서 처리함이 재오염이 감소되어 효과적이며 가능한한 1회에 처리하는 시료의 양을 적게 하는 것이 재오염을 방지하는데 효과적임을 알 수 있다.

4. 동일 처리액의 반복사용에 의한 영향

처리액의 반복사용이 재오염에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 처리액의 반복사용 횟수를 1~10회 변화시켜 실험한 결과는 [그림 4]와 같다. 처리액내의 효소농도는 처리후의 효소의 잔여활성을 고려하여 1회 추가 횟수당 균일하게 0.5g/l씩 첨가하였다.

[그림 4]에서, 셀룰라제로 처리할 때, 초기 2, 3회의 반복사용에서 재오염이 급격히 증가하였고 그 이상의 횟수에서는 완만한 증가를 보여 셀룰라제로서 인디고 데넨을 처리하는 경우 동일 처리액을 반복사용하는 것이 재오염을 크게 증가시키는 원인임을 알 수 있다. 또한 효소처리한 경우가 무효소 처리한 경우보다 재오염이 2배 정도 높아, 특히 인디고 데넨의 색상차에 의한 패턴효과를 원할 경우 반드시 처리액은 단 1회의 사용으로 제한되어야 한다. 이는 패턴효과를 원할 경우 반드시 처리액은 단 1회의 사용으로 제한되어야 한다. 이는 배트염료가 특히 섬유소 섬유에 대하여 수소결합, 반데르 발스 힘에 의한 결합등이 있어 친화성을 나타내므로 처리액의 반복사용으로서 처리액내에 유리 인디고

염료를 증가시킬수록 재오염이 상승하는 결과를 초래하기 때문이다.

처리액을 반복사용함에 있어 또 한가지 중요한 문제점은 한번 사용한 처리액에 다른 시료를 넣어 반복사용할 경우 pH를 다시 맞추어 주어야 하거나, 효소의 활성이 어느정도 잔여하고 있는지 알 수 없어 첨가할 효소농도를 최적의 조건으로 맞추어 주기가 대단히 어렵기 때문에 처리액을 반복사용해서는 안될 것으로 사료된다.

5. 계면활성제에 의한 영향

음이온 계면활성제가 재오염에 미치는 영향을 알아보기 위하여 음이온 계면활성제로서 알킬벤젠술포산염을 사용하고 농도를 0~3g/l로 변화시켜 셀룰라제 처리욕에 첨가한 결과는 [그림 5]와 같다.

[그림 5]에서, 계면활성제가 첨가되면 재오염이 감소하는 경향을 보이는데, 이는 여러 요인에 기인된 것으로 생각된다. 첫째, 처리욕내에서 양전하를 가진 염료에 대해 음전하를 가진 섬유와 함께 계면활성제도 음이온성이므로 염료가 섬유뿐만 아니라 계면활성제와도 친화성을 가져 결합을 함으로써 섬유에 재부착하는 양이 줄어들어 재오염이 감소하였고, 둘째, 계면활성제의 미셀이 염료의 수중내 분산을 안정화시켰기 때문이며 셋째, 계면활성제가 셀룰라제의 활성을 억제하여⁴³⁾ 셀룰로스에 대한 분해효과가 느려 인디고 염료가 적게 탈락됨으로 인해 처리욕의 염료농도가 줄었기 때문이다.

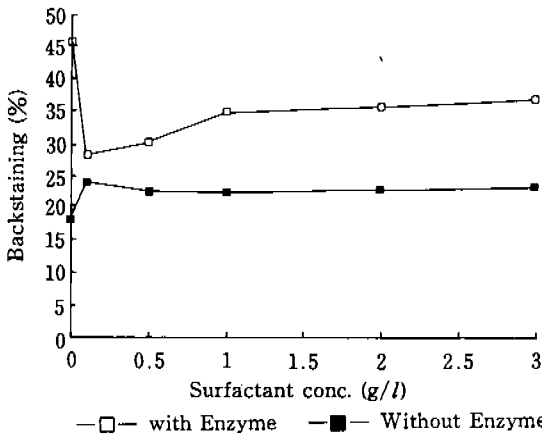


Fig. 5. Effect of surfactant (LAS) on the backstaining of denim (Conditions: Enzyme conc. 2 g/l, Surfactant 0.2%, Temp. 60°C, Time 40 min, pH 4.5, Liquor ratio 1 : 50)

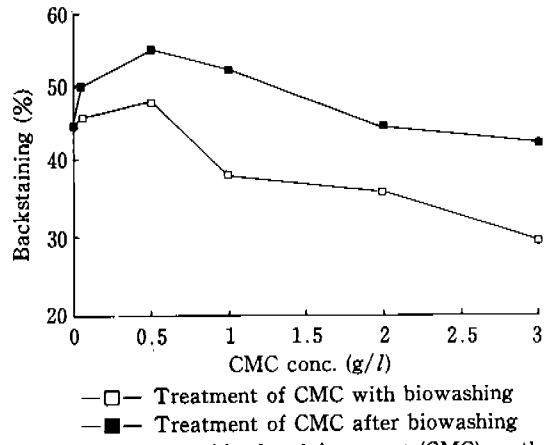


Fig. 6. Effect of anti-backstaining agent (CMC) on the backstaining of denim (Conditions: Enzyme conc. 2 g/l, Temp. 60°C, Time 40 min, pH 4.5 Liquor ratio 1 : 50)

그러나 이러한 현상이, 첨가되는 계면활성제의 모든 농도에서 그러한 것이 아니라, 첨가농도 0.5g/l 이상에서는 오히려 재오염이 증가함을 보이는데 이러한 현상은 계면활성제의 특정상 1~3g/l의 농도가 한계 밀셀 농도이기 때문에 섬유상의 인디고 염료에 대해 일종의 오염으로서 세척효과를 나타내 염료의 탈락을 증가시켜 수중내 염료농도가 높아져 재오염이 증가하였을 것으로 생각된다.

따라서 셀룰라제 처리시에 계면활성제를 첨가하여 재오염 감소 효과를 보기 위해서는 0.1~0.5g/l의 저농도로 넣어 주는 것이 효과적이다.

6. 재오염 방지제에 의한 영향

재오염 방지제가 재오염에 미치는 영향을 알아보기 위하여 재오염 방지제로서 carboxymethyl cellulose (CMC)를 사용하고 농도를 0~3g/l로 변화시켜서 셀룰라제 처리육에 첨가해준 경우와 셀룰라제 처리후 핵균단계에서 첨가해준 경우의 재오염 정도를 비교한 결과는 [그림 6]과 같다.

[그림 6]에서, 셀룰라제 처리단계에서 재오염 방지제를 첨가해 준 경우와 핵균단계에서 재오염 방지제를 첨가해 준 두 경우 모두, 초기의 저농도에서는 재오염이 순간적으로 많아지나 재오염 방지제의 농도가 증가하면서 0.5g/l 이상부터 3g/l까지는 재오염이 현저히 감소되었고, 그 이상의 농도에서도 완만하지만 계속적

으로 감소하였음을 관찰할 수 있다. 이 결과로써 재오염 방지제를 첨가하는 것이 확실히 효과적임을 알 수 있는데, 이것은 흡착력이 강한 CMC가 섬유에서 탈락된 인디고 염료의 표면에 흡착되어 음전하를 띄게 되므로 음으로 하전된 섬유에 인디고 염료가 접근하는 것을 방지하고 인디고 염료의 수중 분산을 안정화시켰기 때문으로 생각된다.

또한, 재오염 방지제의 첨가시기는 재오염이 이미 수행된 핵균단계에서 보다는 재오염이 진행중인 셀룰라제 처리 단계에서 첨가해 주는 것이 더 효과적이며 가장 적당한 농도는 3g/l임을 알 수 있다.

7. 유연제 처리에 의한 영향

유연제로 처리해준 경우 재오염 정도를 알아보기 위하여 유연제로서 실리콘 유연제와 양이온 계면활성제(4차 암모늄염)를 사용하여 농도를 0~3g/l로 변화시켜 실험한 결과는 [그림 7]과 같다.

[그림 7]에서, 두 경우 모두 유연제 처리를 하지 않았을 때에 비하여 재오염이 약간 감소하였다. 이는 양이온 계면활성제의 경우 산성용액중에서 양전하를 가진 인디고 염료가 음으로 하전된 셀룰로스 섬유에 대해 흡착력이 강한 양이온 계면활성제와 경쟁을 하게됨으로써 인디고 염료의 재부착이 부분적으로 방해받아 재오염이 감소한 것으로 생각되며, 또한 유연제가 섬유표면에 친유성 피막을 형성함으로써 인디고 염료의 재부착이 더

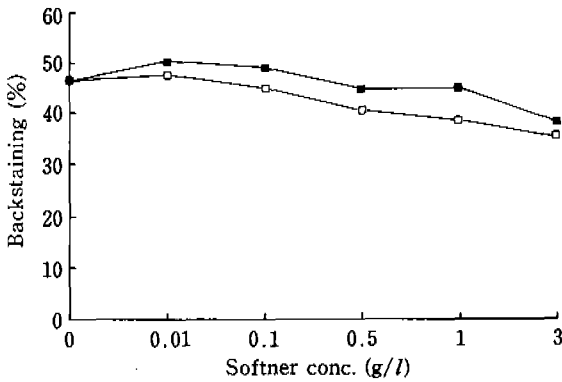


Fig. 7. Effect of softners on the backstaining of denim (Conditions: Enzyme conc. 2 g/l, Temp. 60°C, Time 40 min, pH 4.5 Liquor ratio 1 : 50)

어려웠을 것으로 생각된다. 두가지 유연제 종류에 따른 재오염의 차이는 미미한 것으로 나타났다.

또한 유연제를 셀룰라제 처리욕에 동시에 첨가해 주는 경우의 타당성을 알아보기 위하여 유연제 첨가농도에 따라 셀룰라제의 활성도 변화를 검토해 보았다. 그 결과 [그림 8]에서와 같이 유연제 첨가농도가 증가함에 따라 감량률이 서서히 줄어들어 유연제가 셀룰라제의 활성을 상당부분 억제하므로 유연제를 동시욕으로 처리하는 것은 비효율적임을 알 수 있다.

III-2. 화상처리를 응용한 재오염성 분석

셀룰라제 처리후 인디고 염료가 백색 데님에 재오염된 정도를 관찰하고자 화상처리를 응용하여 효소농도에 따른 시료의 색상변화를 섬유상의 청·백색의 면적비에 따른 변화로서 알아보았다.

이를 위해 시료를 스캐너로 스캐닝하여 그레이 스케일로 변환시킨 후 이진화를 수행하여 이미지상에서 염료가 착색된 부분을 나타내주는 검은색 화소(pixel)수로서 염료농도를 계산하여 명암에 의한 청색과 백색의 분포면적을 각각의 면적분율을 통해 알아보았고 그때의 그레이 레벨(gray level)을 histogram으로 관찰하였으며 그 결과는 [그림 9]와 같다.

[그림 9]에서, 백색데님에의 효소농도에 따른 재오염성을 알아보면 효소로 처리하지 않은 백색데님의 염료농도를 0%로 하였을 때, 효소농도 0.5g/l의 경우

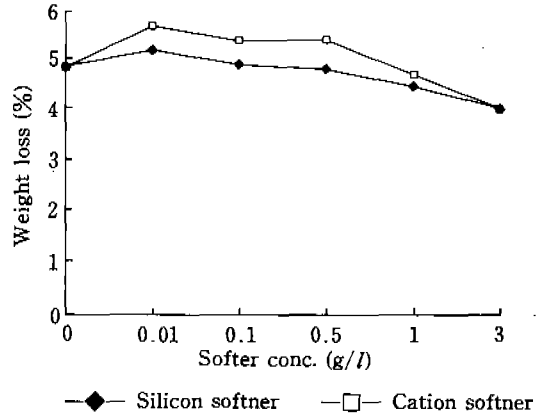
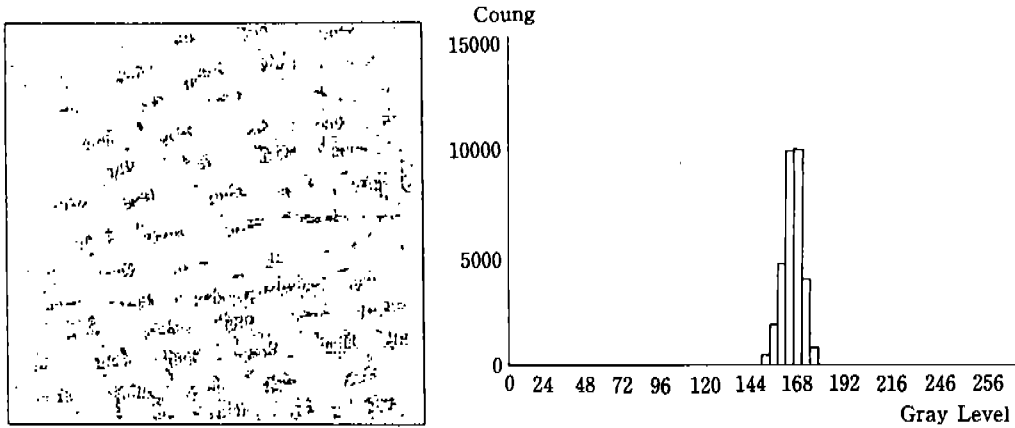


Fig. 8. Effect of softners conc. on weight loss of denim treated by cellulase (Conditions: Enzyme conc. 2 g/l, Temp. 60°C, Tiem 40 min, pH 4.5, Liquor ratio 1 : 50)

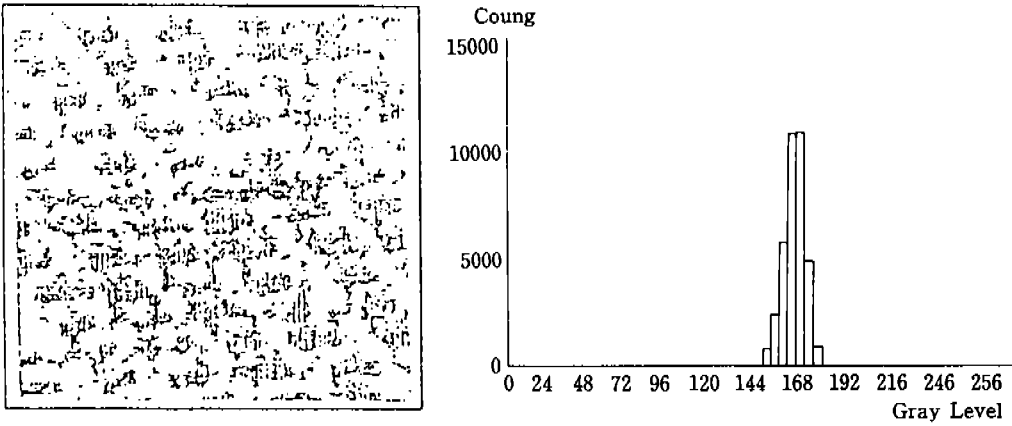
(a) 염료농도의 면적분율이 14.3%, 2g/l의 경우(b) 22.8%로서 재오염된 부분이 증가함을 보인다. 그러나 재오염 방지제로 처리해 준 경우(c) 염료농도가 9.6%로 감소하여 재오염 방지제의 효과를 이미지 분석을 통한 면적분율로서 확실히 알 수 있다. 각 이미지를 gray scale로 보면 각각의 평균값은 0.5g/l의 경우 161.5, 2g/l의 경우 160.5, 재오염 방지제로 처리해 준 경우 163.7로 나타나 0이 black, 256이 white인 것을 감안할 때 재오염이 많을 경우 검은색 화소(pixel)가 증가하고 재오염이 적을 경우 감소함을 보인다.

따라서 시료상의 염료농도가 증가할수록 그레이 레벨은 낮아지고 염료농도가 감소할수록 그레이 레벨은 증가함을 보여 인디고 염료의 백색부분에의 재오염성을 이미지의 명암차에 따른 면적분율로서 뿐만 아니라 그레이 레벨로서 더욱 정확하게 관찰할 수 있다. 이는 이미지에 대한 histogram의 평균값이 염료농도의 미세한 증감부분에 따라 이동되어 비교분석이 가능하기 때문이다.

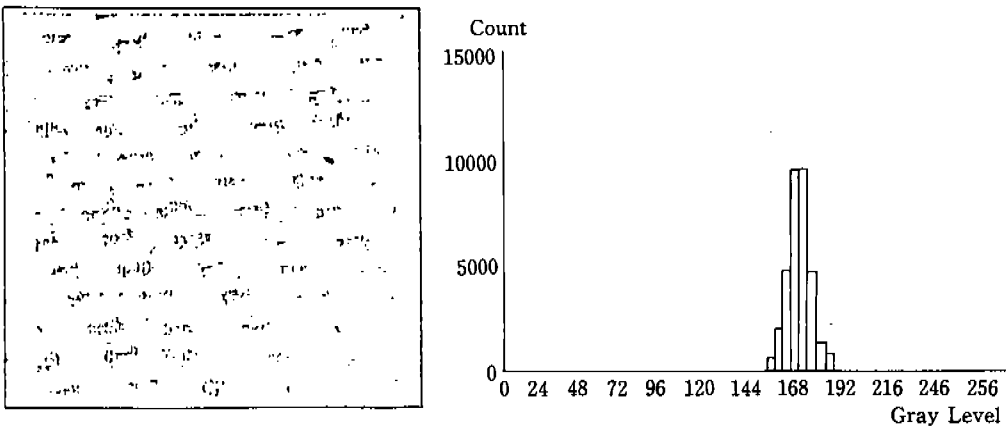
이상과 같이 백색의 위사와 indigo 先染系로 경능적으로 직조된 데님을 효소처리하면 유연한 촉감 뿐만 아니라 청·백대비에 의한 낡은듯한 패턴효과를 볼 수 있는데, 습식공정중 탈락된 인디고 염료에 의해 백색의 위사 부분이 재오염되면 원하는 색상차 패턴을 낼 수 없다. 따라서 이러한 재오염된 직물의 경우 시각적인 방법을 사용하면 관찰자의 개인차가 생기기 쉽고 기기



(a) Backstained-white denim (Enzyme conc. 0.5 g/l)



(b) Backstained-white denim (Enzyme conc. 2 g/l)



(c) Backstained-white denim treated by anti-backstaining agent (Enzyme conc. 2 g/l, CMC. conc. 3 g/l)

Fig. 9. Local intensity variation images and histograms for the backstined-white denims

에 의해 표면반사율로 평가하면 오염이 색을 띤 염료인 경우 정확한 평가로 보기에 무리가 있다.

이에 계속평가의 한 방법으로서 시료의 이미지로 오염을 평가할 수 있는 화상처리에 의한 분석을 활용하는 것이 바람직하다고 사료된다.

IV. 결 론

인디고 데님의류의 셀룰라제 처리시 데님의 백색부분에 발생하는 재오염은 청·백대비에 의한 패턴효과에 상당히 좋지 않은 영향을 미친다. 따라서 이러한 재오염을 감소시켜 패턴효과를 개선시키기 위하여 본 연구는 셀룰라제 처리시의 제조조건과 재오염성을 검토하는 것을 목적으로 하였다.

연구방법으로 셀룰라제 처리시 각 처리조건에 따른 데님에의 재오염성을 측정하였고 이를 감소시킬 수 있는 조건을 찾아내어 실용적으로 응용될 수 있는 자료를 제시하고자 하였다. 이에 대한 결과는 다음과 같다.

1. 재오염의 최고 발생조건을 검토한 결과 셀룰라제의 최적활동 조건과 동일한, 온도 60°C, 처리시간 40분, 효소농도 0.5~4g/l, pH 4.5~6.5에서 재오염율이 높게 나타났고, 그 외에 욱비 1:20~1:40에서, 1회에 처리하는 시료의 양이 많을수록, 동일 처리액을 반복 사용할 경우 재오염 증가의 원인이 됨을 알 수 있었다.

2. 재오염 감소를 위한 처리조건으로서 셀룰라제 처리시에 제면활성제를 소량 첨가할 경우 재오염이 약 40% 감소하였고 최적첨가 농도는 0.1~0.5g/l로 나타났다. 또한 재오염 방지제를 넣어주는 경우에는 재오염이 약 35% 감소하였고 첨가농도 3g/l에서 가장 효과적이며, 유연효과, 강도유지 등의 목적으로 후처리되는 유연제 또한 재오염을 약 35% 감소시키며, 첨가농도 3g/l에서 가장 효과적이었다.

3. 셀룰라제로 처리시 인디고 데님에서 탈락된 염료가 데님의 백색부분에 재오염된 정도를 이미지 분석을 통하여 청·백색 부분의 면적분률 및 그레이 레벨 분포로서 관찰할 수 있다. 재오염된 직물 평가시 색차계는 너무 적은 부분을 감지하므로 오차가 커 여러 곳을 측정해야 하지만 화상 처리시 스캐너는 비교적 넓은 면적을 쉽고 간편하며 자유롭게 감지할 수 있으므로 특히 불균일한 직물평가에 효과적이어서 직물의 패턴 검사등

여러 분야에서 더욱 발전, 실용화될 수 있을 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

- 1) Effers, J.N., Quick-Wash Denim: New Opportunity for Denim Garment Manufacturers, *American Dystuff Reporter*, 83, 15, 1994.
- 2) Roese, E.T., R, G, H. Siu, and H.S. Levinson, "The biological degradation of soluble cellulose derivatives and its relationship to the mechanism of cellulose hydrolysis". *J. Bacteriol.*, 59, 485, 1950.
- 3) Hash, J.H., and K.W. King, "On the nature of β -glucosidase of *Myrothecium verrucaria*", *J. Biol. Chem.*, 232, 381, 1958.
- 4) J.A. Gascoigne, "Biological Degradation of Cellulose", Chap. 4, Butterworths, (1960)
- 5) M. Okazaki, "Kinetics of Enzymatic Hydrolysis of Cellulose, Analytical Description of a Mechanistic Model", *Biotechnol. Bioeng.*, 20, 637-663, 1978.
- 6) E.R. Berghem et, al., "The mechanism of Enzymatic Cellulose Degradation", *Eur. J. Biochem.*, 53, 55-62, 1975.
- 7) G. Okada, "Enzymatic Studies on a Cellulose System of *Trichoderma viride*", III, Transglycosylation properties of Two Cellulose Components of Random Type, *J. Biochem.*, 77, 33-42, 1975.
- 8) C. David and P. Thiry, "Utilization of waste Cellulose-III", *Eur. Polym. J.*, 17, 957-960, 1981.
- 9) B.R. Porter, "Effect of Cellulose on Cotton Fiber Microstructure", *Textile Res. J.*, 55, 240-267, 1960.
- 10) L.T. Fan, Yong-Hyun Lee and David H., "Mechanism of the Enzymatic Hydrolysis of Cellulose: Effects of Major Structural Features of Cellulose on Enzymatic Hydrolysis", *Biotechnol & Bioengin.* 22, 177-199, 1980.
- 11) P. Kassembeck, "Bilateral Structure of Cotton Fibers as Revealed by Enzymatic Degradation", *Textile Res. J.*, 40, 330-334, 1970.
- 12) Blanche R. Porter et al, "Effects of Cellulose on cotton Fiber Microstructure, part I: Degradation by Cellulose in Fungal Growth Filtrates", *Textile Res. J.*, 30, 249-258, 1960.
- 13) 山岸政昭, "セルラーゼによる 綿織物の 減量加工", 加工技術(日) 23, 146-152(1988)
- 14) 강지연, 유효선, "셀룰라제에 의한 면직물의 유연가공에 관한 연구", 한국의류학회지 14, 262-273, 1990.

- 15) 谷田, 治, "酵素による 綿織物の 減量加工", 染色工業(日) 37, 122-129, 1981.
- 16) Michael Tyndall, "Upgrading Garment Washing Technics", *American Dyestuff Reporter*, May 1990, 22-30.
- 17) Gisela B.D. et al., "Enzymatic and Acid Hydrolysis of Cotton Cellulose After Slack and Tension Mercerization", *AATCC*, 24, 17-24, 1994.
- 18) H. Koo, M. Ueda, T. Wakida, Y. Yoshimura, and T. Igarashi, "Cellulase Treatment of Cotton Fabrics", *Textile Research Journal*, 64(2), 70, 1994.
- 19) Reiko Mori, Toshio Haga, "Relationship Between Cellulose Treatment and Direct Dye Dyeing Cotton", *J. of Appl. Polym. Sci.* 45, 1869-1872, 1992.
- 20) Reiko mori, Toshio Haga, and Toru Takagish, "Relationship Between Cellulose Treatment and Dyeability with a Direct Dye for Various Kinds of Cellulosic Fibers", *J. of Appl. Polym. Sci.* 48, 1223-1227, 1993.
- 21) Lynne Olson, "A New Technology for Stoneless Stone-Washing Applications", *American Dyestuff Reporter*, May 1988, pp. 19-22.
- 22) Jerry M. Hoffer., "Identifying Acid Wash, Stone Wash Pumice", *Textiles Chemist & Colorist*, 252, 13, 1993.
- 23) Jerry M. Hoffer., "Pumice and pumicite in Arizona", Arizona Department of Mines and Mineral Resources, *Report*, 91-8, 1991.
- 24) Daniel Kochavi et al., "Optimizing Processing Conditions in Enzymatic Stonewashing", *American Dyestuff Reporter*, September 1990, pp. 24-28.
- 25) Suanne Klahorst, Akhil Kumer and M. Margaret Mullins, "Optimizing the Use of Cellulase for Denim Finishing", *AATCC*, 26, 243, 1994.
- 26) 위의 16) 과 동일
- 27) Michael Tyndall, "Improving the Softness and Surface Appearance of Cotton Fabrics and Garment by Treatment with Cellulose Enzymes", *Textile Chemist & Colorist*, 24, 23-26, 1994.
- 28) 생산기술연구원, 「효소이용의 염색가공 기술개발」, 1995.
- 29) 홍기정, "셀룰라제 처리에 의한 면의 물성 변화 및 염색성", 석사학위논문, 1994.
- 30) 위의 13) 과 동일
- 31) 谷田 治, "酵素による セルロース 繊維の 改質", 纖維學會誌(日) 50, 75-79, 1994.
- 32) 金仁圭著, 「新染色學」文運堂, pp. 123-124, 1991.
- 33) AATCC, Monograpy No. 2. "The Application of Vat Dyes", 4, 100, 1953.
- 34) D.K. Kidby, "A Convinient Ferricyanide Estimation of Reducing Sugars in the Nanomole Range", *Anal. Biochem*, 55, 321-325, 1973.
- 35) M. Porro et al., "Modification of the Park-Johnson Ferricyandie Submicro Method for the Assay of Reducing Groups in the Carbohydrates", *Anal. Biochem.*, 118, 301-306, 1981.
- 36) Rafeal C. Gonzalez, Richard E. Woods, "Digital Image Processing", Addison-Wesley, 1992.
- 37) Li Wang and Theo pavlidis, "Direct Gray-Scale Extraction of Features for Character Recognition", *IEEE Trans. On pattern Analysis and Machine Intellegence*, Vol. 15, No. 10, Oct. 1993, pp. 1053-1067.
- 38) 이양범, 강경일, 이용중 공편, 「화상처리 응용기술」, 도서출판 技文社, 1996.
- 39) 위의 29) 와 동일
- 40) 위의 25) 와 동일
- 41) Videbaeck, T., "Cellulases", *Proceedings of AATCC Symposium. Garment Wet Processing Technology*, Long Beach CA, November 7-8, 1991.
- 42) 위의 31) 과 동일
- 43) 위의 29) 와 동일