

# 키토산 처리포의 황토 염색에 관한 연구

권민수, 최은경\*, 전동원, 김종준

이화여자대학교 의류직물학과, \*한국생산기술연구원 섬유환경분석실

## 1. 서론

천연염료에 의한 염색은 환경 친화적이며 은은하고 고급스러운 컬러가 최고의 장점으로 부각되고 있는 반면 다양한 색상의 표준화와 공정에서의 정량화에 대한 어려움 때문에 상업화에 많은 어려움이 있다. 섬유염색에 사용되는 황토는 입자의 크기가 0.0005mm 이하인 점토로서 선형성과 평편성이 있어 수소결합이나 Van der waals 힘에 의해서 셀룰로오스계 섬유 표면에 부착한다. 이처럼 황토염색은 일반적인 합성염료나 천연염료에 의한 염착과는 구분된다. 본 연구에서는 천연 고분자화합물로서 우수한 킬레이트 작용을 보여주고 있는 키토산으로 면직물을 사전 처리한 다음 황토로 염색함으로써 황토염색 면직물의 염색성 향상을 목적으로 하였다. 아울러 키토산 패딩 시 wet pick up률의 변화와 건조처리 유무가 염착량과 색상에 미치는 효과를 조사하였다.

## 2. 실험

황토 염색 시 키토산으로 사전 처리한 후 탄닌 처리조건의 변화에 따른 황토의 염색성을 알아보기 위해 한국의류시험연구원에서 구입한 KS K 0905 표준 면포를 사용하였고, 황토는 시중에서 구입하여 사용하였다.

키토산은 이화여자대학교 연구실에서 제조된 것으로 GPC 분석 결과 중량평균분자량(Mw)이 167,000이며, polydispersity(Pd)는 1.68로 나타났고 탈아세틸화도는 100%로 측정되었다.

1%(w/w) 초산수용액으로 키토산을 교반 용해시켜 0.7%(w/w) 키토산 초산수용액을 제조하여 시료직물을 24시간 침지시킨 후 Mangle Roller(Typ-Nr, HVF 29092, Werner Mathis AG, Swiss)로 wet pick up률을 각각 80%, 100%, 120%가 되도록 처리하였다. Pick up이 완료된 시료는 Dry condition이 각각 0%, 30%, 60%, 90%로 유지되도록 건조 상태를 변화시켜 염색 실험에 사용하였다.

최적 염색조건을 알아보기 위해 욕비 1:40, 황토농도 50%(o.w.f)로 유지되는 염액을 제조하여 60°C에서 30분간 교반 염색하였다.

황토의 입자 크기와 조성은 Particle Size Analyzer(Malvern PSA, UK), XRD(X-Ray diffraction analysis, dmax/1200, Rigaku, Japan)로 분석하였다. Spectrophotometer를 이용하

여  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  값을 측정하고, 염색직물의 염착농도(K/S)를 산출하였고, 키토산 처리 염색직물의 표면을 SEM(Scanning Electron Microscope, Hitachi S-4200, Japan)을 이용하여 1000배로 관찰하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 황토의 성분 및 입자 크기분석

Table 1. Component analysis of Loess (wt%)

Component	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ZrO <sub>2</sub>
Ratio(%)	45.66	32.51	10.14	0.99	0.15	1.41	0.34	0.59	0.21	0.12	0.01

Table 2. Particle size distribution of Loess

Distribution Type	Volume	Concentration=0.0302%vol	Specific S.A.=0.213sq.m/g
Mean Diameters :		D(v, 0.1)=4.715	D(v, 0.5)=20.647
	D [4,3] =26.180	D [4,3] =11.483	Span=2.458E+00
			Uniformity=0.761E+00

#### 3.2 Wet pick up률의 변화에 따른 염색성

Wet pick up률의 차이에 따른 K/S값에서는 80%로 처리하였을 때 가장 높은 염착량을 나타냈으며 그 다음으로 120%, 100% 순으로 나타났다. 셀룰로오스섬유의 경우 섬유구조 내에 수산기를 다량 함유하고는 있지만 일반적으로 염료와의 친화성은 낮은 것으로 알려져 있다. 반면 키토산의 분자구조 내에 다량 포함되어 있는 아미노기는 염료와의 친화성이 우수하며 키토산으로 처리되면 면섬유에 양이온이 도입되면서 염색성의 향상이 유발된다. 염색포의  $L^*$ 값은 키토산 미처리포보다 처리포에서 더 크게 감소하여 키토산 처리에 의해 명도가 낮아지고 진한 농도의 색상이 나타나고 있다.  $a^*$ 값은 control포와 비교해 키토산 미처리포와 처리포에서 모두 증가하고 있는데 키토산 처리가 이루어지면서  $a^*$ 값이 대략 2배로 상승되고 있다.  $b^*$ 값 역시  $a^*$ 값과 거의 유사한 거동을 보이고 있어서 Wet pick up률 80%에서 가장 높은  $b^*$ 값이 나타나 키토산 처리를 통하여 Yellowish해지고 있음을 알 수 있다.

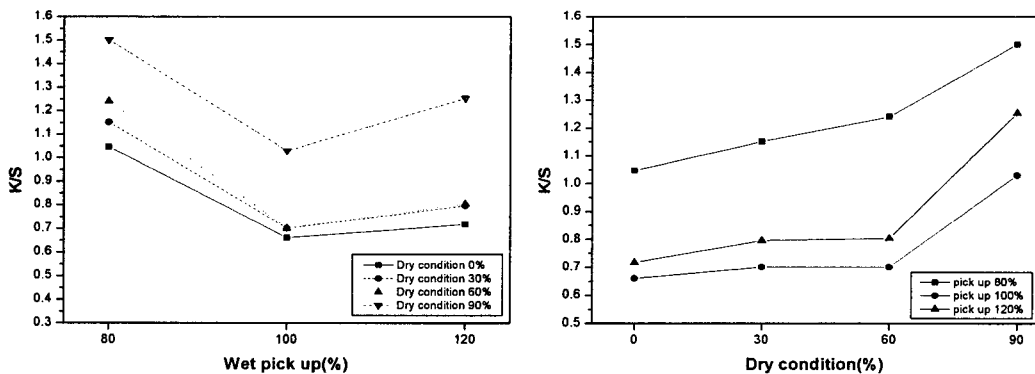
#### 3.3 Dry condition 변화에 따른 염색성

Dry condition이 0%인 경우는 완전건조상태와 동일하며 90%인 경우는 자연건조가 10% 진행된 상태로 정의하였다. 도포된 키토산을 완전 건조시키지 않으면 도포된 직물이 침지되면서 키토산 성분은 급격히 용해되면서 탈리되는데 도포된 키토산 성분은 free amine 상태로 존재하는 것이 아니고 산성염 상태로 존재하기 때문에 물에 대한 높은 용해성이 유지되기 때문이다. 키토산 도포 후 Dry condition 수치가 너무 작아질 정도로 건조시키면 접착력은 낮아지지만 물에 대한 내구성은 상승된다. 반면 Dry condition 수치가 너무 커지면 접착력은 상승되지

만 물에 대한 내구성은 급격히 저하된다. 키토산을 사전 처리하여 황토로 염색하는 경우는 접착력과 물에 대한 내구성 사이에서 성립되고 있는 이율배반적인 요소 간에 타협이 이루어져야만 한다. Wet pick up률이 80%의 경우 K/S값과  $\Delta E$ 값 모두 Dry condition 90%, 즉 완전히 건조되었을 때보다 적절히 덜 건조되었을 때 염착량이 크게 나타나고 있다. 모든 wet pick up률에서 L\*값은 Dry condition이 0%에서 90%로 증가되어감에 따라서 염색포의 명도가 낮아지면서 진한 농도로 염색이 이루어지고 있다. a\*값과 b\*값의 경우는 Dry condition에 비례하여 상승되어 90%일 때 가장 크게 나타나고 있다. Wet pick up률이 100%, 120%인 경우도 Dry condition의 변화에 따른 염착량과 색상변화는 Wet pick up률 80%인 경우와 동일하게 나타나고 있어 완전 건조 시 보다 건조율이 낮은 상태로 염색하는 것이 더 효율적이라는 사실이 밝혀지고 있다.

**Table 3.** Effect of Wet pick up on K/S values of cotton fabrics treated with Loess.

Fabric	Chitosan	Wet pick up(%)	Dry condition(%)	Loess conc. 50%(owf)				K/S (400nm)		
				L*	a*	b*	$\Delta E$			
Control	Un-treated			94.02	-0.26	2.47				
				86.16	5.77	17.99	18.41	0.4414		
				80	0	80.20	10.16	24.77	28.23	1.0469
				30	80.10	10.24	26.03	29.31	1.1516	
				60	79.18	10.81	26.25	30.13	1.2409	
				90	78.06	11.61	28.13	32.46	1.5012	
				100	0	82.89	7.78	21.01	22.77	0.6612
				30	83.53	7.96	21.36	23.37	0.7010	
				60	83.38	8.30	21.59	23.54	0.7014	
				90	80.65	10.13	25.03	28.20	1.0300	
				120	0	83.04	8.18	21.70	23.69	0.7177
				30	82.34	8.75	22.67	24.79	0.7962	
60	82.01	8.89	22.67	25.01	0.8041					
90	79.30	10.94	26.65	30.44	1.2538					



**Fig. 1.** Effect of K/S values of cotton fabrics treated with Loess.

### 3.4 염색포의 표면에 대한 SEM 관찰

황토 염색은 일반적인 염료들의 염착현상과는 달리 황토 입자의 기계적인 흡착에 의한 메커니즘으로 황토의 미세한 입자가 직물의 구성사 내부로 침투하지 않고 표면부착에 의하여 이루어지고 있다.

즉 사진(1)에서 보듯이 키토산 미처리포의 경우 구성사의 표면에 황토의 거친 입자가 불균일하게 부착되고 있다. Wet pick up를 80%에 해당하는 사진(2)와 (3)을 살펴보면 키토산의 사전 처리에 의하여 면구성사의 표면에 황토입자가 골고루 분산되고 있다. 다만 사진(3)은 도포된 키토산 산성수용액이 완전히 건조되지 않았기 때문에 면구성사 사이에서 키토산 성분의 점착현상이 발견되고 있으며 황토입자의 부착에도 크게 기여할 것으로 예측되며, 결과적으로 도포된 키토산이 완전히 건조되는 경우보다 적절히 덜 건조된 경우가 유리하다는 사실이 육안으로 관찰되고 있다. Wet pick up를 100%에 해당하는 사진 (4)와 (5)를 살펴보면 키토산의 과다한 도포상태를 볼 수 있으며 황토입자의 불균일한 부착상태가 보이고 있다. Wet pick up를 120%에 해당하는 사진(6)과 (7)에서는 키토산의 과다한 도포현상이 나타나며, 사진(6)에서는 키토산이 과다히 도포된 상태에서 완전한 건조가 이루어진 결과 면사가 키토산으로 두껍게 코팅되어 키토산은 점착력을 상실하고 있음을 볼 수 있다. 사진(7)에서는 황토가 다량 부착되기는 하지만 고루 분산되어 부착될 수 없으며 도포된 키토산의 산수용액과 서로 엉겨지면서 불균일한 황토의 부착이 이루어지고 있다.

이를 통해 광물성 염료의 균염이 어렵다는 단점은 키토산 사전 처리로 어느 정도 극복할 수 있으리라 생각된다. 아울러 Wet pick up를을 80%로 처리하는 경우 100%, 120%로 처리한 경우보다 면섬유의 표면에 비교적 안정되고 균일하게 흡착되고 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 Wet pick up를 80%일 때의 염착량이 가장 높게 측정되고 있는 사실과 상관관계가 있다고 생각된다.

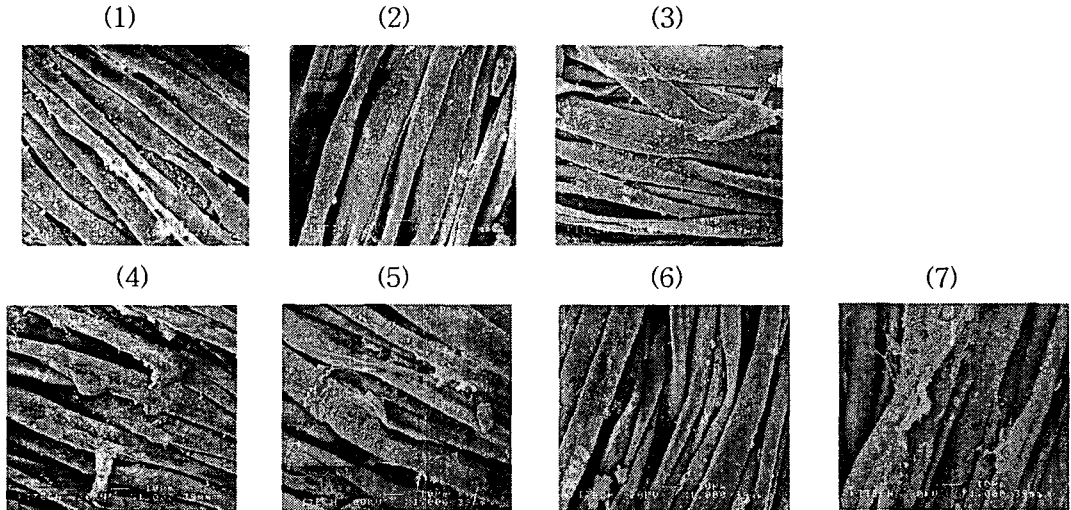


Fig. 2. SEM photographs of cotton fabrics treated with Loess.

- (1) Chitosan un-treated
- (2) Wet pick up 80%, Dry condition 0%
- (3) Wet pick up 80%, Dry condition 90%
- (4) Wet pick up 100%, Dry condition 0%
- (5) Wet pick up 100%, Dry condition 90%
- (6) Wet pick up 120%, Dry condition 0%
- (7) Wet pick up 120%, Dry condition 90%

#### 4. 결론

면직물에 대한 황토 염색에서 염색성을 향상시키기 위하여 천연 고분자화합물로서 우수한 킬레이트 작용을 보여주고 있는 키토산을 사전 처리함에 있어 Wet pick up률과 건조상태를 적절히 조절하여 도포된 키토산 성분에 의한 접착력 상승과 균일한 염착현상을 조사하였다.

1. 황토의 평균 입경은  $26.180\mu\text{m}$ 이고, 주성분은  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 로 나타났다.
2. 키토산으로 처리되면 미처리에 비해서 염착능이 현저히 상승되며,  $L^*$ 값 감소,  $a^*$ 과  $b^*$  값은 증가하여 명도가 낮아지면서 짙은 색상이 나타나 전체적으로 Reddish, Yellowish해지고 있다. 키토산 산성수용액의 Wet pick up를 80%일 때 가장 염색성이 우수하였다.
3. 키토산 패딩 후 Dry condition의 변화에 따라 완전건조 시 즉, Dry condition 0%일 때 보다는 90%로 건조율을 저하시켜 염색하는 경우 황토의 염착성이 최대에 달하고 있다.
4. Wet pick up를 80%로 처리되는 경우 면섬유의 표면에 비교적 안정적이고 균일한 흡착이 이루어지고 있는 것으로 보아 과도한 키토산의 pick up를 상승은 오히려 염착능의 저하를 초래하는 것으로 판단된다.