

N-아실화 키토산 섬유의 과산화수소 표백특성 및 반응염료 염착거동

김수봉, 최충열, 박병기*, 정용식*

한국니트산업연구원, *전북대학교 섬유공학과

1. 서론

자원고갈과 환경오염이라는 문제에 직면한 오늘날 키틴과 키토산은 셀룰로오스 다음가는 풍부한 자원으로 재활용할 수 있는 유용한 천연 고분자물질이다. 키토산은 양이온성, 무독성, 생체 분해성, 상처치유 촉진성, 화학 반응성 등의 유용한 성질이 최근에 확인되고 있으며, 학술적·산업적으로 새로운 용도 창출이 활발하게 진행되고 있다.¹⁻³⁾

하지만, 어패럴 산업에서의 키틴, 키토산의 이용은 주로 키토산 가공제를 처리한 항균 가공 및 키토산 방적사를 혼방한 면/키토산 혼방 제품 등에 국한되고 있으며, 섬유제품들의 다기능화, 고부가 가치화 구현에 필요한 염색·가공 및 후처리 기술은 아직 미약한 상태이다. 특히, 면/키토산 혼방 제품의 경우 일반적인 면 표백조건인 과산화수소 4-5 g/l로 표백 시 키토산 섬유의 취화에 의한 황변 현상이 발생하며, 염색공정 중 사용되는 소다회(CaCO₃) 및 수산화나트륨(NaOH)의 중화를 위해 사용되는 초산(CH₃COOH)에 의해 용해되는 치명적인 약점을 가지고 있다. 또한, 반응염료 염색 시 키토산 섬유에 존재하는 다량의 아민(-NH₂)기의 존재로 염색 초기에 일방적인 염착 발생으로 인한 불균염 또는 멜란지 염색이 되는 등의 결점은 면/키토산 혼방 제품 및 키토산 섬유제품의 다양한 용도 창출의 가장 큰 저해 요인이 되고 있다.

따라서 본 연구에서는 키토산 섬유를 무수 카르복시산 처리에 의한 화학적 개질을 통하여 N-아실화 키토산 섬유를 제조하여 이들에 대한 산 및 과산화수소 표백 안정성을 고찰하였으며, Supra 타입의 반응염료에 대한 흡착거동을 관찰함으로써 면과의 혼방 시 일류 염색 가능성을 고찰하고자 한다.

2. 실험

2.1 시료 및 염료

2.1.1 시료

탈아세틸화도(DA) 92 %, 평균 분자량 100,000의 키토산((주)태훈 바이오)을 습식방사하여 제조된 키토산 섬유를 Hirano에 의해 고안된 무수 카르복시산(carboxylic anhydride)을 사용한 화학적 개질 방식(post chemical treatments method)에 따라 N-아실화 키토산 섬유를 제조하였다.

2.1.2 염료

염색 실험에 사용한 C. I. Reactive Red 195 염료는 분자 내 반응성이 다른 2개의 반응기 (MCT/VS)를 가진 Supra 타입의 염료로 오영산업(주)에서 제공한 정제 염료를 사용하였으며, 염료의 구조는 Fig. 1과 같다.

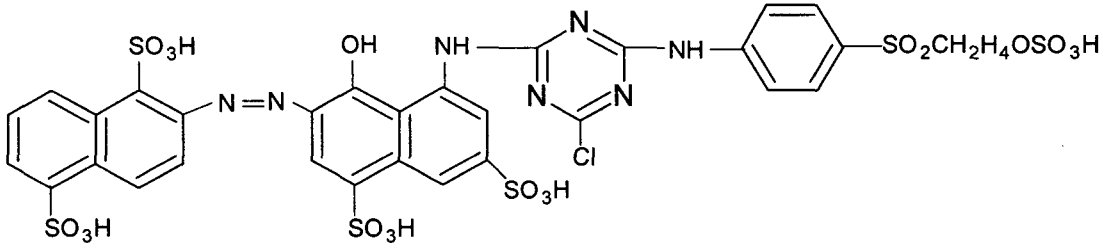


Fig. 1. Chemical structure of C. I. Reactive Red 195.

2.2 과산화수소 표백 및 안정성

일반적으로 면 염색의 전 공정인 과산화수소 표백 조건에 대하여 *N*-아실화 키토산 섬유 안정성 및 표백 정도를 알아보기 위하여 과산화수소 5 g/l, 알칼리(NaOH 33%) 1 g/l, 과수 안정제 1.2 g/l의 농도로 95°C × 40분간 처리 후 수차례 수세하여 건조하였다.

섬유의 안정성 평가는 표백 전·후 시료의 중량 비교 및 SEM 측정을 통하여 섬유 표면을 관찰하였고, 표백 정도 평가는 Datacolor의 CCM(computer color matching)을 사용하여 백도(whiteness)를 측정하였다.

2.3 반응염료 흡착 거동 및 세탁 건뢰도 측정

반응염료 흡착 거동은 Dye-O-meter(DyeMax-L system, Dyetex engineering Co., LTD.)를 이용하여 Fig. 6의 염색공정에 따라 염색하였고, 염색 시간(60분)에 따른 염료의 흡착량(exhaustion)을 측정하였다.

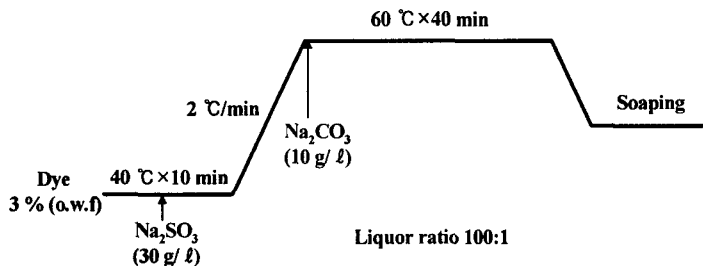


Fig. 2. Dyeing cycle diagram of reactive dye.

피염물의 세탁 건뢰도는 KS K 0432(섬유시험을 위한 세탁 및 건조방법)에 따라 5~20회 세탁·건조하여 CCM을 이용한 색차(ΔE)와 명도차(ΔL) 비교를 통하여 상대적으로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 과산화수소 표백 및 안정성

Table. 1의 과산화수소 표백 결과에서 알 수 있듯이 키토산의 경우 과산화수소 표백 후의 중량 감소가 현저하게 발생하였고, 이는 표백에 의한 섬유질의 취화에 따른 것으로 보이며, 백도 측정결과에서도 취화에 의한 황변 발생으로 오히려 백도가 저하되었다. 반면에 키토산을 제외한 나머지 시료들은 대체적으로 과산화수소 표백조건에 안정한 경향을 나타냈으며, N-hexanoylchitosan 섬유를 제외한 나머지 시료들은 백도가 크게 향상되었다. N-hexanoyl chitosan 섬유의 경우 표백 전·후의 중량변화 및 백도의 변화가 전혀 없는 것으로 보아 표백액이 섬유에 어떠한 영향도 미치지 못했음을 보여준다.

Table. 1. The effect of chitosan and N-acylchitosan fibers by hydroxy-peroxide bleaching

Sample name	Weight(g)		Whiteness	
	Before	After	Before	After
Chitosan	0.200	0.114	50.86	33.38
N-acetyl	0.203	0.201	52.18	74.27
N-propionyl	0.203	0.195	48.66	65.18
N-butyryl	0.203	0.200	50.31	64.88
N-hexanoyl	0.202	0.201	53.26	53.67

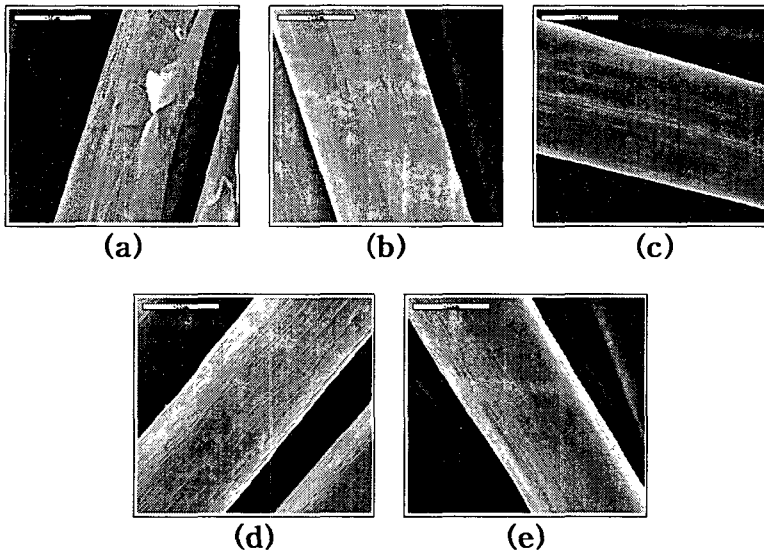


Fig. 3. SEM photographs of (a)Chitosan, (b)N-acetyl, (c)N-propionyl, (d)N-butyryl, (e)N-hexanoyl chitosan fibers after hydroxy-peroxide bleaching.

표백 후 섬유 표면을 관찰한 Fig. 3의 SEM 사진에서도 확인 할 수 있듯이 키토산 섬유의 경우 섬유질에 심각한 손상이 발생하였으나, 나머지 시료들은 섬유의 형태를 그대로 유지하고 있음을 알 수 있다.

3.2. 반응염료 염착거동 및 세탁건뢰도

키토산 섬유의 경우 반응성이 매우 큰 아민기(-NH₂)를 다량 함유하고 있어 전해질(Na₂SO₃)과 알칼리(Na₂CO₃) 첨가와 관계없이 염색 초기에 대부분의 염료를 흡착하여 불균염이 심각하게 나타났으며, N-hexanoylchitosan 섬유의 경우는 최대 흡착량이 28%로 거의 염색이 이루어지지 않았고, 실제 염색 후 섬유 표면에 염료가 살짝 묻혀져 있는 상태로 쇼핑(soaping) 처리 후 염착된 염료의 대부분이 탈착하는 현상을 보였다.

반면에 N-acetyl, propionyl, hexanoyl로 측쇄에 치환된 탄화수소 사슬의 길이가 길어질수록 면섬유의 최대 흡착량(78%)과 점점 유사한 정도의 염료 흡착량(97% ~ 86%)을 보였으나, 분자 내 잔존하는 아민기(-NH₂)에 의한 영향으로 면섬유에 비해 전해질(Na₂SO₃) 첨가 후의 초기 흡착량이 매우 높게 나타났다.

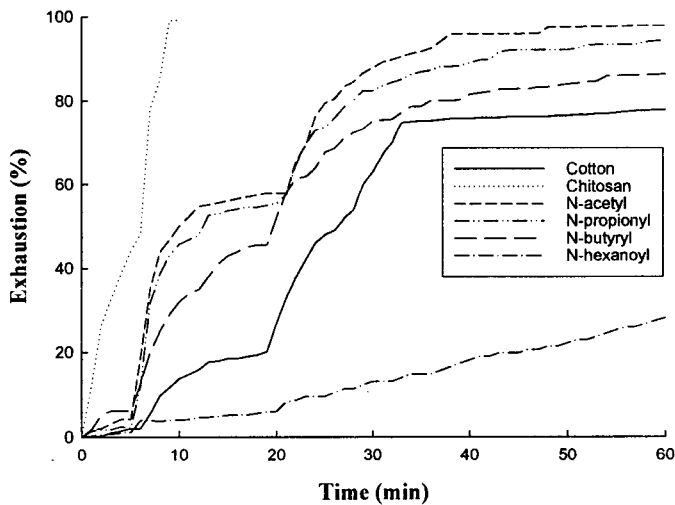


Fig. 4. The exhaustion curve of reactive dye to cotton, chitosan, N-acylchitosan fibers with dyeing time.

반응염료로 염색된 피염물을 가정용 가루비누(2 g/l)를 사용하여 60°C × 12분간 각각 5, 10, 15, 20회 반복 세탁 후 CCM(computer color matching)을 사용하여 D₆₅ 10 deg.로 측색한 색차(ΔE)와 명도차(ΔL)를 Table 2에 나타내었다.

키토산을 제외한 대부분의 세탁 건뢰도가 세탁 횟수의 증가에 따라 점점 색차 및 명도차가 크게 나타나는 경향을 보였으나 20회 반복세탁 후의 색차 및 명도차를 볼 때 세탁 건뢰도가 우수하다고 판단되어진다. 키토산 섬유의 경우 비교적 낮은 세탁 건뢰도를 보이는 것은 염색 초기에 섬유 내 염착과색 이상의 과도한 염료가 섬유 표면에 흡착하는 링다잉(ring dyeing) 현상 때문인 것으로 생각되며, 전반적으로 염료 흡착속도가 느릴수록 상대적으로 더 적은 색차

및 명도차를 보이고 있음을 알 수 있다.

N-아실화 키토산 섬유는 세탁 견뢰도 실험 결과 전반적으로 아주 우수한 견뢰도를 보임을 확인 할 수 있다. 이는 염료와 섬유 사이의 공유결합 형성에 의한 염색 메커니즘을 갖는 반응 염료 염색의 특성에 따른 것이며 또한, 단일 반응기(MCT or VS)반응염료보다 염료간의 직접성과 반응성이 유사하여 상용성이 우수하고 제반 견뢰도가 우수한 Supra 형의 이종(異種)이관능형 반응기(MCT/VS)를 갖는 염료의 사용에 의한 결과로 판단되어 진다.

Table 2. Color & Lightness difference of reactive dyed chitosan and *N*-acylated chitosan fibers according to the number of washing time

sample name	5회		10회		15회		20회	
	ΔE	ΔL	ΔE	ΔL	ΔE	ΔL	ΔE	ΔL
Cotton	1.91	1.18	2.64	1.25	3.12	1.77	3.78	3.53
Chitosan	5.39	3.76	5.70	4.21	7.31	4.40	10.13	6.14
<i>N</i> -acetyl	3.59	1.65	4.35	2.12	5.62	2.39	5.47	3.16
<i>N</i> -propionyl	3.15	1.81	3.28	2.09	3.49	2.25	4.84	3.19
<i>N</i> -butyryl	1.69	0.35	1.86	1.15	1.47	0.36	2.26	1.38
<i>N</i> -hexanoyl	1.48	0.40	2.52	2.30	3.17	3.13	2.99	2.81

4. 결론

과산화수소 표백에 의해 키토산 섬유는 취화에 의한 섬유질의 손상이 심각하게 발생하였으나, *N*-hexanoyl 키토산 섬유를 제외한 나머지 *N*-아실화 키토산 섬유들은 안정된 표백 효과를 나타냈다.

반응염료 염색 결과 키토산 섬유의 경우 염색 초기에 염착좌석 이상의 과다한 염료 흡착으로 인한 불균염이 발생하였으나 *N*-아실화 키토산 섬유들은 *N*-아실화 반응에 의해 분자의 결정성 향상, 반응성 아민기(-NH₂)의 감소, 염료 친화도 감소(소수화) 등에 의한 영향으로 인해서 우수한 세탁 견뢰도를 갖는 반응염료 염색이 가능하였으며, 키토산에 대한 아민기의 치환율(d.s.) 및 아실기의 종류에 따라 면/키토산 혼방섬유에 대한 일욕염색 가능성을 확인하였다.

참고문헌

1. K. Kurita, *Polymer Degradation and Stability*, p. 117-120, (1998).
2. N. V. Majuti, Kumar Ravi, *Reactive & Functional Polymers*, Vol. 46, p. 1-27. (2000).
3. T. Mori, M. Okamura, H. Matsuura, K. Ueno, S. Tokura, Y. Okamoto, S. Minami, T. Fujinaga, *Biomaterials*, Vol. 18, p.947-951, (1997).