

천연염색의 매염제 흡착 및 키토산 전처리에 관한 연구

권민수, 전동원, 최은경*

이화여자대학교, *한국생산기술연구원 섬유환경분석실

1. 서 론

환경 친화성이 상대적으로 우수한 제품만이 경쟁에서 살아남을 수 있는 시점에서 환경 규제에 대응하여 잠재력을 키울 수 있는 방법 모색의 필요성이 섬유업계에도 대두되고 있다.

천연염색에서는 천연염료 자체가 안전하다는 단순한 개념 하에서 매염제의 사용도 안전한 것으로 간과되고 있다. 천연염색 시 첨가되고 있는 매염제의 양은 그 농도가 % 단위에 이르고 있는데, 이렇게 과량 첨가되는 금속이온들은 염색과정이 완료된 후 대부분 염색폐수로 방출되고 있다. 뿐만 아니라 염색물에 과량 부착된 금속이온들은 경피흡수의 가능성이 제기되고 있다. 결과적으로 염색에 불리한 영향을 미치지 않는 범위 내에서 매염제의 첨가량을 최소화시키는 것이 중요한 항목으로 인식되고 있다.

이에 본 연구에서는 우수한 킬레이트 작용을 보여주고 있는 키토산으로 직물을 사전 처리한 후 코치닐 염색을 함에 있어 매염제의 농도 변화와 매염제 처리 시 수세 유무에 따른 염착량과 색상의 변화를 살펴 보았다. 한걸음 더 나아가 매염과 염색이 각각 완료된 시료 내에 잔류하는 중금속을 인공 땀액을 사용하여 용출한 후 ICP-Spectrometer를 사용하여 잔류량을 측정하여 키토산의 중금속이온 흡착 특성에 관해 알아보려고 하였다.

2. 실 험

2.1 시료 및 시약

본 연구에 사용한 시료는 KS K 0905에 규정된 100% 면포를 사용하였으며, 염료는 시판용 분말 코치닐 염료(미광인터네셔널(주))를 사용하였으며, Ducksan Pure Chemical Co.,Ltd의 Copper(II) Sulfate ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 1급 시약을 그대로 사용하였다.

2.2 키토산 사전처리

키토산은 이화여자대학교에서 제조된 것으로 Mw 167,000, DA 100%, polydispersity(Pd)는 1.68로 측정되었다. 1%(w/w) 초산수용액에 키토산을 완전 용해시켜 0.35%(w/w) 키토산 초산수용액을 제조하여 직물을 17시간 동안 침지시켜 Mangle Roller로 pick up률을 110%로 처리하였다. Pick up이 완료된 시료는 Lab Tender를 사용하여 열풍건조하였다.

2.3 직물의 선매염 및 염색

매염제 농도 0.25%, 0.5%, 0.75%, 1%, 2%, 3%(o.w.f), 욕비 1:50으로 설정하여 매염액을 제조하였다. 매염액이 40℃에 도달되면 시료를 침지하고 다시 승온시켜 60℃에서 30분간 처리하여 증류수로 수세 후 자연 건조하였다. 욕비를 1:50의 조건으로 설정하고 염료 농도 2%(o.w.f) 염액을 제조하여 염액이 40℃에 도달하면 시료를 침지하고, 60℃에 도달하면 1시간 동안 교반 염색하였다. 염색이 완료되면 증류수로 수세하여 자연 건조하였다.

2.4 측정 및 분석

염색된 시료의 색을 측정하기 위해 CCM을 사용하였으며, 최대흡수파장에서 표면 반사율을 측정하여 피염물의 염착농도(K/S)를 산출하였다. 염색 과정이 완료된 섬유 내에 잔류하는 금속이온의 양은 Inductively Coupled Plasma(ICP) Spectrometer(JOBIN YVON, ULTIMA II)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

매염 후 잔류액에 남아 있는 매염제의 농도를 살펴보면 매염제 농도에 따라 흡착되는 양이 다르게 나타났는데 전반적으로 매염제의 양을 많이 사용한다 하더라도 실제 섬유에 흡착된 매염제의 양은 소량으로 나타났고 초기 매염제 흡착량은 키토산 미처리포가 더 우수했다.

Table 1. 매염 후 잔류액에 남아 있는 매염제의 농도

Type of heavy metal	Conc. of mordant(% owf)	Chitosan	conc. of residual mordant(mg/L)	metal adsorption ratio of cotton fiber(%)
Cu	0.25	none	0.92	98.16
		treated	6.05	87.90
	0.50	none	10.98	89.02
		treated	18.03	81.70
	0.75	none	25.54	82.97
		treated	30.70	79.53
	1	none	39.31	80.34
		treated	47.61	76.20
	2	none	87.05	78.23
		treated	97.84	75.54
	3	none	138.00	77.00
		treated	157.60	73.73

매염포 내에 잔류하는 중금속의 농도를 살펴본 결과 매염제의 처리 농도가 증가할수록 잔류 중금속의 농도가 증가하였으며, 키토산 미처리포에 비해 처리포의 경우 반 정도 금속이온의 양이 감소하였다. 이

는 사전 처리된 키토산 성분이 섬유 구성분자와 매염제간에 강한 배위결합을 형성하고 있음을 시사하는 것이다. 매염 후 수세 유무에 따른 결과를 살펴보면 매염제의 양이 적은 경우 그 차이가 적었으나 매염제가 과량으로 사용될 경우 수세유무에 따른 차이가 증가하였다. 즉 과량 사용되어 섬유 표면에 무작위적으로 부착되어 있던 매염제가 수세 시 대부분 탈락하고 있는 것으로 사료된다.

Table 2. 매염포에 잔류하는 중금속의 농도(mg/kg)

conc. of mordant	Chitosan untreated		Chitosan treated	
	non washing	washing	non washing	washing
0.25%	389.42	390.99	186.61	169.87
0.5%	482.27	438.55	251.58	221.85
0.75%	491.35	425.71	283.89	251.99
1%	485.46	444.58	326.96	257.79
2%	551.58	418.93	434.54	289.95
3%	592.12	429.26	529.62	310.09

키토산 처리에 따른 염색성을 살펴보면 매염제 처리유무와 무관하게 키토산 처리포에서 염착량이 높게 나타나고 있다. 이는 캐치온성을 띠는 키토산이 섬유와 염료간에 반발력을 저하시키고 직접성을 증가시키기 때문으로 추정된다.

매염제의 농도가 증가할수록 염색포의 색차가 증가하였으나 어느 정도 이후부터 그 증가폭이 점차 줄어들었으며 얼룩의 정도가 심해졌다. 즉 과량 부착된 매염제가 염료와의 불균일한 결합으로 얼룩을 발생시키는 것으로 생각된다. 매염제를 0.5~0.75% 정도 사용한 경우 염색포의 1차 색상이 발현되고 있음을 알 수 있다. 매염 후 수세를 하지 않은 경우 염색포는 키토산 처리로 인해 명도가 낮아져 농색으로 염색되었으며, a*값과 b*값이 증가하여 reddish, yellowish해졌다.

매염 후 수세를 한 경우 염색성을 살펴보면 수세를 하지 않은 경우와 비슷한 경향을 보이고 있으며 육안으로 염색성의 차이를 구별하기는 힘들었다. 즉 어느 정도 매염제의 사용이 이루어진 경우 수세에 의해 일정량이 탈락하고 최소한의 매염제가 염색포의 색상 발현에 영향을 주고 있음을 알 수 있다.

염색물 내부에 잔류하고 있는 금속 이온을 인공 땀액을 사용하여 용출한 결과 키토산 미처리포에 비해 처리포의 경우 용출되는 중금속의 양이 감소함을 알 수 있었다. 이는 키토산이 염색과정에서 우수한 중금속 포획제의 역할을 함으로써 용출되는 매염제의 농도를 감소시키는 것으로 사료된다. 천연염색에서 최근 문제시 되고 있는 경피흡수와 염색 폐수 문제의 해결책으로 사용 될 수 있을 것으로 기대된다.

Table 3. 매염 후 수세하지 않은 염색포의 염색성

Fabric	conc. of mordant (% owf)	Chitosan	Colorimetric values				K/S
			L*	a*	b*	ΔE	
Control	.	.	91.66	-0.26	1.99	.	.
Dye	.	none	84.29	11.85	8.75	15.70	0.2251
		treated	57.79	27.93	13.30	46.92	2.3825
	0.25	none	67.29	12.00	-5.77	28.36	0.6628
		treated	47.27	27.78	3.33	54.22	3.7965
	0.5	none	63.31	12.37	-6.61	32.20	0.8924
		treated	45.22	27.37	1.26	55.78	4.2031
	0.75	none	63.67	11.57	-6.82	31.63	0.8583
		treated	45.50	26.48	0.05	55.14	4.0352
	1	none	63.86	11.79	-7.01	31.60	0.8509
		treated	45.00	26.59	-0.12	55.63	4.1926
	2	none	62.55	11.53	-7.36	32.76	0.9275
		treated	39.15	27.09	-0.98	61.08	6.2290
	3	none	60.78	11.73	-9.11	34.63	1.0538
		treated	39.03	26.84	-1.46	62.00	6.7130

Table 4. 매염 후 수세한 염색포의 염색성

Fabric	conc. of mordant (% owf)	Chitosan	Colorimetric values				K/S
			L*	a*	b*	ΔE	
Control	.	.	91.66	-0.26	1.99	.	.
Dye	.	none	84.29	11.85	8.75	15.70	0.2251
		treated	57.79	27.93	13.30	46.92	2.3825
	0.25	none	62.76	16.59	-5.40	36.04	0.9824
		treated	51.92	26.46	6.85	49.73	3.0158
	0.5	none	62.44	14.97	-6.72	35.90	0.9774
		treated	46.22	28.07	4.55	55.26	4.2243
	0.75	none	62.34	15.99	-6.03	34.56	0.8730
		treated	49.84	25.43	3.11	50.77	3.1103
	1	none	61.16	15.09	-7.11	37.17	1.0698
		treated	46.16	26.93	2.61	54.71	3.9961
	2	none	62.47	14.84	-7.28	35.97	0.9755
		treated	45.02	26.91	2.86	55.68	4.3438
	3	none	59.70	15.25	-7.01	38.49	1.1839
		treated	44.85	26.64	2.86	55.71	4.4000

Table 5. 염색포에 잔류하는 중금속의 농도(mg/kg)

conc. of mordant.	Chitosan untreated		Chitosan treated	
	non washing	washing	non washing	washing
0.25%	105.5	101.3	73.9	52.9
0.75%	167.1	110.7	123.7	87.1
3%	229.9	162.4	196.8	107.0