

〈研究論文(學術)〉

## 키토산처리에 의한 텐셀 직물의 개질기능화(Ⅱ)

- 염색성의 변화 -

<sup>1</sup>육은영 · 배현숙

창원대학교 의류학과

(2001. 9. 6. 접수/2002. 5. 31. 채택)

## Modification of Tencel Fabric Treated with Chitosan(Ⅱ)

- Change of Dyeing Properties -

<sup>1</sup>Eun-Young Yuk and Hyun-Sook Bae

*Dept. of Clothing and Textiles, Changwon National University*

(Received September 6, 2001/Accepted April 31, 2002)

**Abstract**—Tencel fabric cationized with chitosan can be effectively dyed with anionic dyes. To investigate the change of dyeing properties of cationized Tencel fabric, some experiments were performed under the several dyeing conditions with acid and reactive dyes. Whiteness index decreased with the increment of crosslinking agent concentration. The cationized Tencel fabric was dyed well by anionic dye such as acid dye, the dyeability of reactive dye was improved by addition of a little salt without alkali. The dye fixation on the cationized Tencel fabric was increased with chitosan concentration without electrolyte and alkali. The dyeability of Tencel treated with chitosan was better than controlled Tencel, especially under the acidic conditions. According to the number and the types of functional group of reactive dyes, dye affinity of the modified Tencel fabric varied and wash fastness of acid dye was better than reactive dye.

**Keywords :** *Tencel, Chitosan, Cationization, Modification, Dyeability*

### 1. 서 론

인간은 새로운 섬유에 대해 끊임 없는 관심과 기대를 가져왔으며, 경제 성장과 소비자의 생활수준 향상으로 인하여 시장이 다변화됨으로써 차별화 차원에서 고감성, 고기능성 소재에 대한 요구가 급증하고 있는 추세이다. 또한 인구 증가에 따른 섬유 수요를 충족시키기 위해서는 화학섬유의 생산이 계속 증대되어야 하므로 그에 따른 공해

문제의 발생은 피할 수 없다. 최근 산업이 급속히 발달함에 따라 생활 주변의 환경오염이 크게 대두되자 전 세계적으로 쾌적한 생활환경을 위한 여러 가지 규제와 대책이 강화되고 있는 요즈음 새로 개발되는 섬유는 원료나 제조공정 혹은 산업폐기물 처리 과정에서 공해를 유발시키지 않는 환경친화소재에 관한 연구들이 지속적으로 이루어지고 있다.

이러한 가운데 개발된 텐셀은 비스코스 레이온을 강알칼리 용액중에 방사하여 제조하는 것과는 달리 목재 펄프를 아민옥사이드로 용해한 다음 정

<sup>1</sup>Corresponding author. Tel. : +82-2-749-7078 ; Fax. : +82-2-749-6794 ; e-mail : 6eun0@hanmail.net

제하고 방사하는데, 이때 용제인 아민옥사이드는 전량 회수하여 다시 사용하므로 제조과정에서 인체에 유해한 물질이 배출되지 않으며, 사용 이후 폐기 처리시에도 쉽게 분해되므로 보건 위생상의 위험이나 공해를 유발시키지 않는 환경친화 소재이다. 또한 착용시 쾌적성과 심미성을 주는 자연 섬유이며, 기능성이나 감성적인 측면에서도 고려된 소재이므로 종래 레이온의 문제점을 개선한 차세대 섬유라고 할 수 있다<sup>1)</sup>. 그러나 텐셀이 제품화되기 시작한 것은 10여년 전이며, 적용용도와 시장규모가 급증하고 있으나 그동안 텐셀 자체를 알리는데 주력해 왔으므로 텐셀 제품의 개발기술은 아직 미약한 실정이다<sup>2)</sup>. 그러므로 제품의 고급화, 다양화를 요구하는 요즈음 소비자들의 요구에 부응하기 위해서는 텐셀 고유의 특성과 장점은 그대로 유지하고 문제점을 보완하면서 새로운 기능성을 부여하기 위해 관능기를 도입하는 캐티온화가 효과적이며 이것은 텐셀의 2차적인 응용과 용도확장에 크게 기여할 것으로 사료된다. 하지만 셀룰로오스 섬유의 캐티온화에 관한 연구는 주로 면섬유의 개질에 관해 이루어진 것이 대부분이며, 텐셀은 새로 개발된 소재이므로 텐셀 고유의 특성을 부각시키기 위해 가공보다는 주로 외관적인 표면 구조의 특성상 발생하는 문제점을 개선시키는 데 주력해 왔다.

셀룰로오스의 캐티온화는 여러 가공제에 의해 시도되었지만 이온성기의 도입 과정에서 반응이 용이하면서도 섬유를 상하지 않고 가공효과를 극대화 할 수 있는 가공방법과 가공제의 선택이 중요하다. 그리하여 인체에 친화성이 있고 감성적인 측면을 만족시켜 줄 수 있는 가공제로 키토산<sup>3)</sup>이 있는데 이것은 반응과정이 비교적 간단하며 환경오염을 유발하지 않으면서 용이하게 텐셀의 캐티온화를 이룰 수 있는 가공제로 기대되나 텐셀에 적용시킨 연구는 별로 없으며 전보<sup>4)</sup>에서 텐셀 직물의 물성변화를 살펴보았다. 한편 텐셀을 캐티온화하면 음이온성 염료와의 친화성이 향상되고 염색 효율도 높아질 것으로 생각한다. 특히 음이온성 염료중 반응성염료는 색상이 선명하고 염색건뢰도가 우수하나 셀룰로오스 섬유에 염색시 셀룰로오스의 음전하에 의해 염료의 흡착이 방해를 받으므로 염료의 흡착과 고착을 증진시키기 위해 전해질과 알칼리를 첨가한다. 이때 사용된 알칼리가 염료의 가수분해를 촉진시키며 가수분해된 염료가 폐수 중에 버려짐으로써 공해 문제를 야기 시켜왔

다<sup>5~7)</sup>. 그런데 키토산의 아민기는 전자 공여체로 작용하여 금속이온을 효과적으로 흡착하며 폐수중의 염료에 대한 흡착력이 강하여 염색 폐수처리에도 효과적이므로 수질환경오염의 개선에도 크게 이바지 할 것으로 생각한다<sup>8~10)</sup>.

하지만 텐셀의 염색가공이 어려운 것은 물속에 넣으면 단단해지고 포와 포끼리의 마찰로 표면에 pill이 생겨 균일하게 염색되기가 어려운데 이를 해결하기 위해 먼저 효소처리를 하였다. 이상과 같이 키토산 처리에 의한 텐셀 직물의 개질 기능화는 고기능성, 고감성 의류 소재의 개발에 따른 섬유산업의 발전 뿐 만 아니라 차별화, 고급화, 다양화를 추구하는 소비자의 욕구를 충족시키는데 크게 기여할 것으로 기대되며, 아울러 텐셀의 문제점을 보완하면서 새로운 성능을 부여하는 것은 물론 가공과정에서 공해를 유발하지 않으므로 심각해지는 환경오염 문제를 개선시킬 수 있으리라 사료된다.

따라서 본 연구에서는 텐셀 직물에 효소와 키토산을 처리한 후, 가공제로 glutaraldehyde를 사용하여 키토산의 고착효율을 높인 다음 유연제로 마무리 가공을 하였다. 이때 가공제 처리에 의한 텐셀 직물의 표면형태를 관찰하여 가공제 처리를 확인한 후, 키토산 처리 전, 후의 백도 변화를 살펴 보았다. 또한 캐티온화 텐셀 직물과 음이온성 염료와의 친화력을 살펴보기 위하여 산성염료에 대한 염색성을 검토하였고, 중성염과 pH의 영향 및 염료 반응기에 따른 반응성염료에 대한 염착성을 살펴봄으로써 염색성의 개질 효과를 살펴보았다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

#### 2.1.1 시료

시료는 (주)동국방직의 텐셀 직물을 발호, 정련하여 사용하였으며 그 특성은 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristics of fabric

|   |             |
|---|-------------|
| Material                                      | Tencel 100% |
| Yarn number                                   | 20T × 20T   |
| Weave   | Twill       |
| Fabric count(ends × picks/inch <sup>2</sup> ) | 110 × 74    |
| Weight(g/100cm <sup>2</sup> )                 | 2.5         |
| Thickness(mm)                                 | 0.674       |

2.1.2 시약

키토산((주)태훈 바이오), 효소(DeniMax 992L, Novo Nordisk), 유연제(Excellsoft 90M2, T&C Trading Co.), 가교제(glutaraldehyde 50% sol'n, Sigma), 소핑제(JD-205, 중일유화)와 기타 시약은 1급을 그대로 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 키토산의 탈아세틸화

분자량을 저하시키면서 비교적 탈아세틸화도가 높은 키토산을 제조하기 위하여 공급된 키토산을 50%(w/v) NaOH 수용액으로 110℃에서 2시간 동안 교반하면서 가수분해 반응을 시켰다. 이때 키토산의 탈아세틸화도를 높이기 위하여 탈아세틸화 반응을 반복하였다. 탈아세틸화도는 키토산의 아민기를 정량할 수 있는 전위차 적정법(potentiometric titration method)<sup>11)</sup>으로 구하였다. 그리고 충분히 건조시킨 키토산을 0.2M CH<sub>3</sub>COOH/0.1M CH<sub>3</sub>COONa 혼합용매에 완전히 용해시켜 고유점도(η<sub>sp</sub>)를 구한 다음 Mark-Höwink식을 이용한 Wang<sup>12)</sup>의 방법에 따라 점도평균분자량을 구한 결과는 Table 2와 같다.

Table 2. Molecular weight of N-deacetylated chitosan

| Hydrolysis | DD(%) | $\overline{M}_v$   |
|------------|-------|--------------------|
| 0          | 87.8  | $1.98 \times 10^5$ |
| 1          | 95.8  | $1.82 \times 10^4$ |
| 2          | 96.8  | $1.03 \times 10^4$ |

2.2.2 텐셀 직물에서의 가공

효소 처리는 셀룰라아제의 일종인 DeniMax를 사용하여 액비 30:1로 하여 pH 4.9, 온도 60℃에서 효소농도를 3%(o.w.f), 시간은 90분으로 처리한 후 효소의 활성을 정지시키기 위하여 2g/l의

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 용액(pH≥10)으로 처리하였다. 키토산 처리는 1%(w/w) 아세트산 수용액에 키토산을 각각 0.5, 0.7, 1.0%(w/v)로 용해하고 탈아세틸화도가 다른 키토산 용액은 0.5%(w/v) 한가지로 제조하여 텐셀 직물을 침지시킨 후 weight pick up률이 80±2%가 되도록 패딩하였다. 키토산 처리 후 1% 수산화나트륨으로 중화시킨 다음 자연건조 하였으며 키토산의 분자량 저하를 방지하기 위하여 용액 제조후 24시간 이내에 처리하였다. 텐셀 직물에 처리된 키토산을 고착시키기 위하여 가교제를 0.1 mol/l의 농도로 반응시키고 열처리 하였다. 가교 처리된 텐셀 직물을 1%의 유연제 용액에 액비 50 : 1의 비율로 40℃에서 5분간 처리한 다음 자연건조 하였다.

2.2.3 표면특성

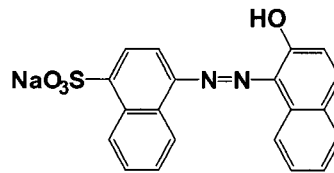
가공처리 직물의 표면형태를 살펴보기 위하여 주사전자현미경(SEM, JSM-5800 Joel.)으로 관찰하였다. 키토산 처리에 의한 텐셀 직물의 백도 변화를 살펴보기 위하여 Minolta Chroma Meter (CM-3500d)를 사용하여 측정하였으며 CIE 표색계에서 L\*, a\*, b\*를 구하여 다음 식에 의해 백도를 산출하였다.

$$\text{Whiteness Index(W.I.)} = \sqrt{(100 - L^*)^2 + (a^{*2} + b^{*2})}$$

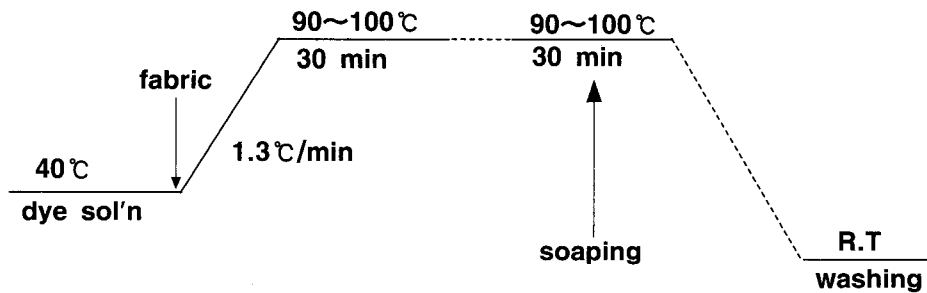
2.2.4 염색성

(1) 산성염료에 의한 염색

염료는 정제된 C. I. Acid Red 88을 사용하였으며, 염료의 구조는 Scheme 1과 같다.



Scheme 1. Chemical structure of C. I. Acid Red 88.



Scheme 2. Dyeing diagram of acid dye.

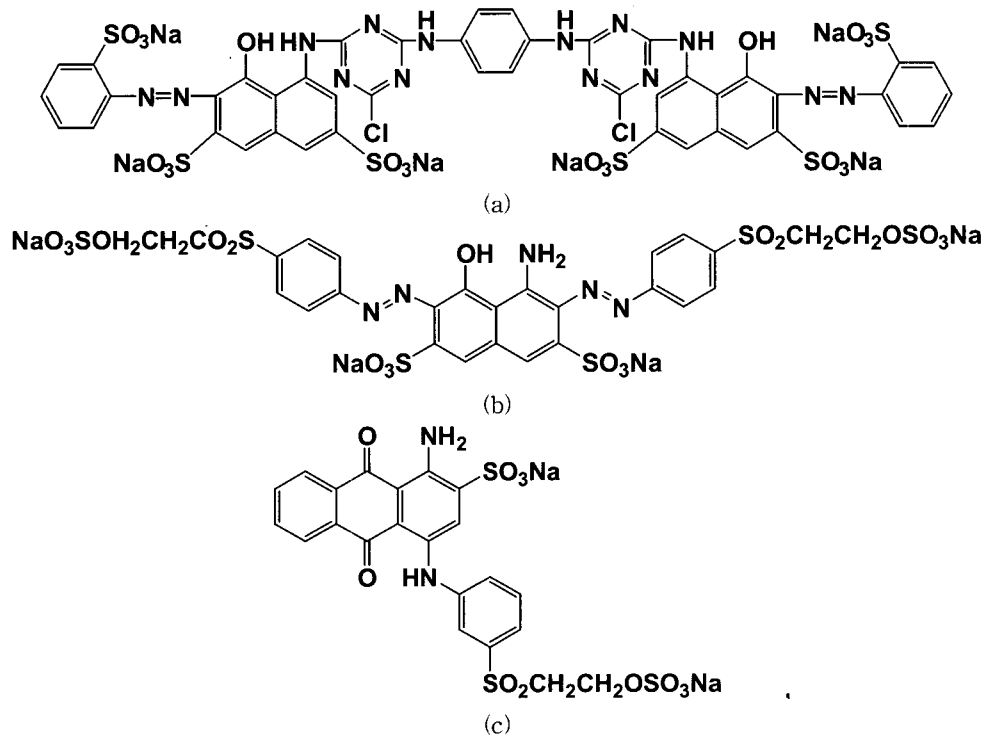
염액 조성은 염료 2%(o.w.f),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  15%(o.w.f),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  3%(o.w.f)와  $\text{CH}_3\text{COOH}$  5%(o.w.f), 액비 50:1로 하여 Scheme 2에 따라 진행하였으며 소핑 후 수세한 다음 자연건조하였다.

(2) 반응성염료에 의한 염색

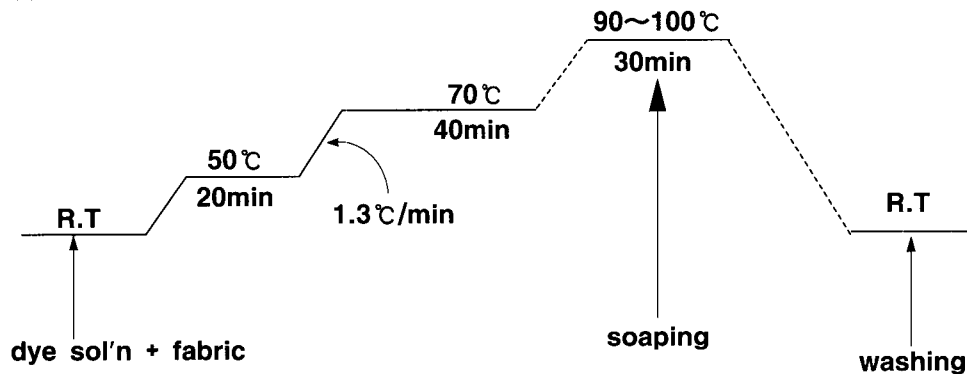
염료는 반응기가 다른 것을 선택하였는데 두 개의 반응기를 가지면서 반응기의 종류가 다른 것으로 monochlorotriazine계인 C. I. Reactive Red 120 (R120)과 vinylsulfone계인 C. I. Reactive Black 5

(B5)를 사용하였고, 한 개의 반응기를 가지면서 vinylsulfone계인 C. I. Reactive Blue 19(B19)를 사용하여 반응기의 수와 종류에 대한 영향을 살펴 보았으며, 구조는 Scheme 3과 같다.

염액조성은 염료를 2%(o.w.f) 첨가하여 액비 50:1로 알칼리 부재하에서  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 를 0~30g/ℓ로 변화시켜 중성염의 영향을 살펴보았다. 또한 염료 2%(o.w.f)와 중성염인  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 를 10g/ℓ 첨가한 염액을 pH 3.6~10.8로 변화시켜 pH의 변화에 따른



Scheme 3. Chemical structures of (a) C. I. Reactive Red 120 (R120), (b) C. I. Reactive Black 5 (B5), (c) C. I. Reactive Blue 19 (B19).



Scheme 4. Dyeing diagram of reactive dye.

염색성을 비교하였다. 염색은 Scheme 4에 따라 진행하였고 소핑 후 수세한 다음 자연건조 하였다. 그리고 pH 3.6과 4.5의 염액은 CH<sub>3</sub>COOH와 CH<sub>3</sub>COONa, pH 7의 염액은 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>와 NaOH, pH 9의 염액은 Borax와 HCl, pH 10.8의 염액은 Borax와 NaOH 용액으로 조제한 완충용액을 사용하였다<sup>13)</sup>.

(3) 염색성의 평가

가공 시료의 염색성은 Minolta Chroma Meter (CM-3500d)를 사용하여 표면반사율을 측정 한 후 Kubelka-Munk 방정식에 의한 K/S값으로 염착량을 평가하였다.

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

K : 염색물의 흡수계수

S : 염색물의 산란계수

R : 최대 흡수과장에서의 표면반사율

반응성염료의 염색효율을 살펴보기 위하여 염색 후 잔액의 흡광도를 측정하여 흡착률을 구하였고, 고착률은 염색된 시료를 25% 피리딘 용액으로 끓는 점에서 1시간동안 추출한 후 추출액의 흡광도를 측정하여 미리 작성한 검량선으로부터 구하였다.

$$\text{흡착률(Exhaustion, \%)} = (A_d - A_b) / A_d \times 100$$

$$\text{고착률(Fixation, \%)} = (A_d - A_b - A_c) / A_d \times 100$$

A<sub>d</sub> : 염색전 염액의 광학밀도

A<sub>b</sub> : 염색후 염액의 광학밀도

A<sub>c</sub> : 추출된 염액의 광학밀도

(4) 세탁견뢰도

염색한 텐셀 직물의 세탁견뢰도는 Launder-O-Meter(L-8, Daiei Kagaku Seiki)를 사용하여 KS K 0430 A-1 방법에 의해 시료를 세탁한 후 염색포와 침부백포의 색차를 측정하여 염색물의 변퇴정도와 침부백포의 오염의 정도를 등급으로 표시하여 세탁견뢰도를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

탈아세틸화도(DD)가 다른 키토산을 제조하여 텐셀 직물에 처리한 후 가공제 처리과정에 따른 텐셀 직물의 표면 형태를 살펴보기 위하여 SEM을 통해 관찰한 결과는 Fig. 1과 같다. 여기서 관찰된 시료는 효소 처리과정을 거친 텐셀 직물에 키토산, 가교제, 유연제를 차례로 처리한 것이다.

이에 의하면 (a)의 미처리 시료에 비해 키토산 처리를 한 (b)의 경우 키토산이 섬유표면에 입자형태로 부착되어 있으며, (c)는 가교제 처리를 한 것으로 키토산이 섬유에 보다 잘 부착되어 있음을 확인할 수 있었다. (d)는 직물을 보다 부드럽게 하기 위해 유연제 처리를 한 것으로 유연제가 섬유 표면에 부착되었음을 확인할 수 있었다.

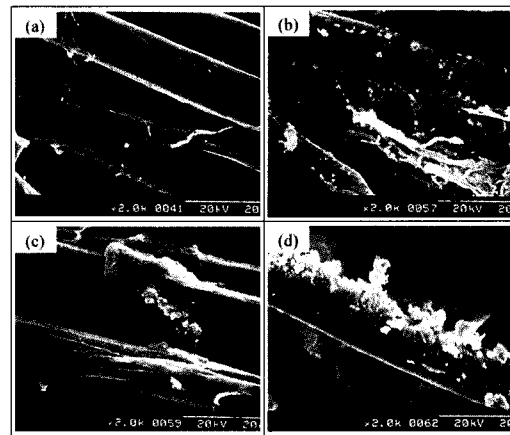


Fig. 1. Scanning electron micrographs(×2000) of the fabrics ; (a) control, (b) enzyme/chitosan, (c) enzyme/chitosan/glutaraldehyde, (d) enzyme/chitosan/glutaraldehyde/softener.

텐셀 직물에 키토산의 고착효율을 높이기 위해 가교제로 glutaraldehyde를 사용하였다. 대개 직물에 가교제를 처리할 경우 직물의 황변현상이 일어나는데 이것은 제품의 외관적 성능에 영향을 미칠 수 있으므로 가교제 처리 직물의 백도를 측정하였다. Fig. 2에 의하면 glutaraldehyde의 농도가 증가함에 따라 백도가 감소하였으며 glutaraldehyde 농도가 0.1mol/ℓ 이상에서 백도가 크게 감소하였다. 이것은 고농도의 glutaraldehyde를 사용할 경우 가교반응을 하지 않고 수용액내에 남아있는 glutaraldehyde가 부반응을 일으키기 때문이며, 전보<sup>4)</sup>에서 가교제 농도에 따른 반응수율을 고려하여 선택한 glutaraldehyde의 처리농도로 0.1mol/ℓ가 적당한 것으로 생각되었다.

셀룰로오스 섬유와 음이온성 염료인 산성염료는 수용액상에서 음전하를 띠므로 상호 반발력에 의해 염색이 거의 되지 않는다. 그러나 음이온성 염료와 셀룰로오스 섬유 사이의 반발력을 최소화하기 위한 방법으로 키토산 처리를 하면 양이온성 아민기와 같은 친핵성기가 도입되어 셀룰로오스

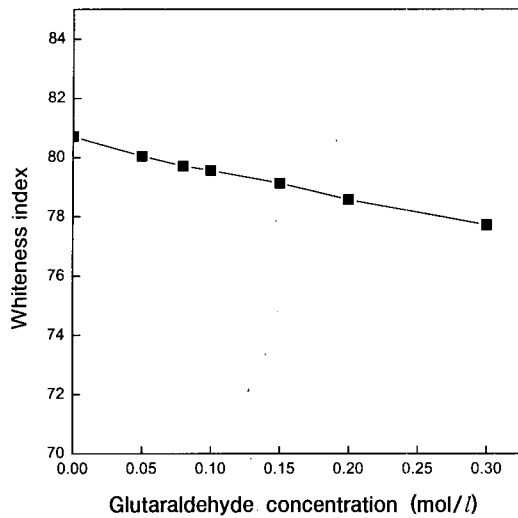


Fig. 2. Effect of glutaraldehyde concentration on whiteness index of the fabrics treated with 0.5% chitosan.

섬유에 염착좌석을 제공하여 산성염료와 전기적 인력에 의해 염색이 가능해진다. 그리하여 먼저 키토산 농도에 따른 염색성을 K/S로 나타내어 비교하였다. Fig. 3에 의하면 소핑전의 경우 미처리 시료가 어느정도 염색성을 나타낸 것 같았으나 소핑 후에 미처리 시료에서 고착되지 않은 염료가 탈락되어 염색성은 거의 보이지 않았다. 반면 소핑 후의 염색성은 가교제 처리로 염색성이 크게 향상 되었으며 가교제 처리를 하지 않고 키토산만 처리한 시료는 소핑에 의해 미고착된 키토산이 탈락되면서 염료가 탈락되어 염색성이 저하된 것으로 생각된다. 그러므로 가교제 처리는 키토산과 텐셀 직물간의 고착효율을 높여줌으로써 음이온성 염료와의 친화력을 향상시킨 것으로 생각된다. 그리고 키토산 농도에 따른 염색성의 차이는 크지 않아 키토산의 가공은 저농도(0.5%)로 하여도 캐티온화 효과는 비슷한 것으로 나타났다. 한편 키토산의 탈아세틸화도(DD)가 텐셀 직물의 캐티온화 효과에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 DD가 다른 키토산(87.8%, 95.8%, 96.8%)을 제조하여 텐셀 직물에 처리한 후 산성염료에 대한 염색성을 K/S로 나타낸 것은 Fig. 4와 같다. 이에 의하면 소핑전에는 키토산의 DD가 증가함에 따라 염색성이 증가 하였으나 소핑 후에는 키토산의 DD와 관계없이 K/S값이 거의 비슷하게 나타났으므로 산성염료에 대한 텐셀 직물의 염색성 개질을 위해서는 순도가 높은 키토산을 사용할 필요가 없다. 결국 키토산

처리에 의한 아민기의 도입으로 텐셀이 캐티온화 되면 산성염료와 친화력이 증가되므로 나일론 등과 같은 합성섬유와의 혼방시 보다 간편한 1단계 염색이 가능하리라 생각된다.

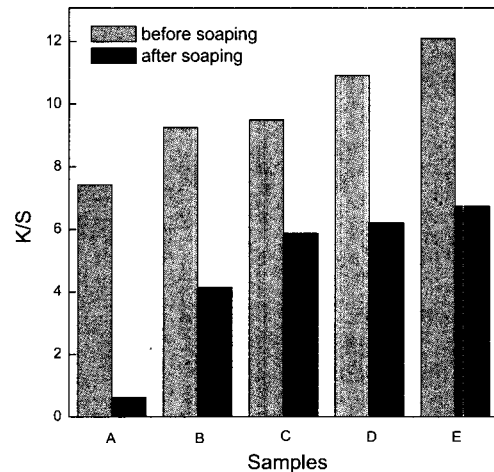


Fig. 3. Effect of various chitosan concentrations on the K/S values of the fabrics dyed with C. I. Acid Red 88(2% owf, 90°C).

- A. control  
 B. 0.5% chitosan only  
 C. 0.5% chitosan/glutaraldehyde/softener  
 D. 0.7% chitosan/glutaraldehyde/softener  
 E. 1.0% chitosan/glutaraldehyde/softener

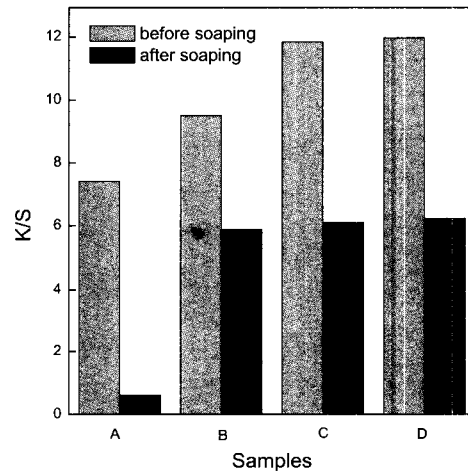


Fig. 4. Effect of DD of deacetylated chitosan on the K/S values of the fabrics dyed with C. I. Acid Red 88(2% owf, 90°C).

- A. control  
 B. control chitosan/glutaraldehyde/softener  
 C. 1st DA chitosan/glutaraldehyde/softener  
 D. 2nd DA chitosan/glutaraldehyde/softener

반응성염료는 색상이 선명하고 다양하며 염색 공정이 간단하면서 우수한 견뢰도를 얻을 수 있어 셀룰로오스 섬유에 광범위하게 사용되어 왔다. 그러나 반응성염료는 수용액 중에서 음하전을 띠며 셀룰로오스 섬유도 음하전이 되어 염료의 흡착이 방해되므로 전해질을 첨가해야 한다. 또한 염료의 고착을 위해 첨가하는 알칼리는 염료의 가수분해를 촉진시키며 가수분해된 염료가 폐수중에 버려짐으로써 심각한 공해문제를 야기시킨다<sup>5,6)</sup>. 그리고 반응성염료로 셀룰로오스를 염색하는 경우 다량의 중성염과 알칼리를 첨가하게 되므로 염색 후 수세시간과 경비가 많이 들고 염색도중 염료의 일부가 가수분해되어 섬유와 결합할 수 없으므로 고착률이 저하되며 얼룩이 생기게 된다<sup>14)</sup>. 또한 PET/면 혼방제품의 경우 고농도의 전해질을 사용하면 PET 염색을 위한 분산염료가 응집되어 염색 효율이 저하된다<sup>15)</sup>. 그러나 키토산 처리에 의한 아민기의 도입으로 캐티온화되면 반응성염료 염색시 고착률을 높이기 위해 사용하였던 전해질과 알칼리를 줄여도 섬유에 치환된 친핵성기로 인해 반응성염료에 대한 친화력이 증진된다. 그리하여 중성염의 영향과 pH에 따른 반응성염료에 의한 염착성을 살펴보았다.

Fig. 5는 알칼리를 첨가하지 않은 반응성염료의 염액에 중성염인 황산나트륨의 농도를 변화시켜 염색한 키토산 처리 텐셀 직물의 염색성을 나타낸 것이다. 이에 의하면 미처리 시료 및 처리 시료는 중성염의 농도가 증가함에 따라 염색성이 증가하였는데 미처리 시료는 중성염의 농도가 증가함에 따라 계속해서 염색성이 증가하는 경향을 보인 반면, 키토산 처리시료는 중성염의 농도가 10g/l 일 때 색의 강도가 크게 증가하다가 이후에는 둔화하는 경향을 보였다. 또한 미처리 시료에서 중성염을 30g/l 첨가하였을 때보다 키토산 처리시료는 중성염의 첨가없이도 높은 색의 강도를 보여 염색 효율이 증가함을 알 수 있다. 그리고 키토산 처리 농도가 증가함에 따라 염색성이 크게 증가하였는데 이것은 염욕에서 음하전을 띠는 텐셀의 표면전하가 전해질 이온에 의해 차폐됨으로써 염료의 음이온기와 전기적 반발력이 약해지고 캐티온화로 인한 텐셀 직물 표면의 양전하와 음이온성 염료간의 정전기적 인력의 작용으로 염색성이 향상된 것으로 생각된다. 이에 따라 키토산 처리 시료를 반응성염료로 염색시 알칼리의 첨가없이 중성염의 사용을 최소화 한다면 수세 과정의 단축으로 에너지 절감효과와 아울러 염색 폐수 문제의 해결을

어느정도 기대할 수 있을 것으로 사료된다.

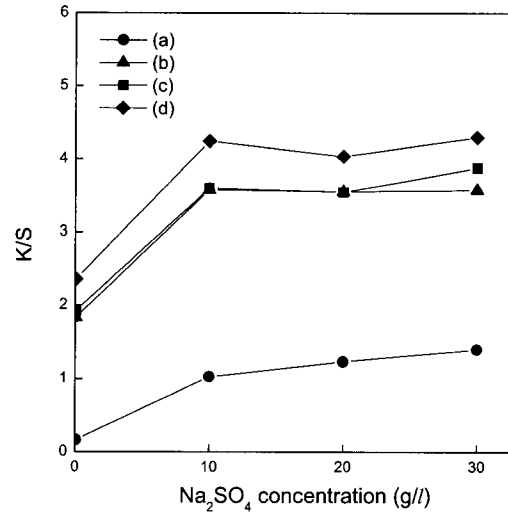
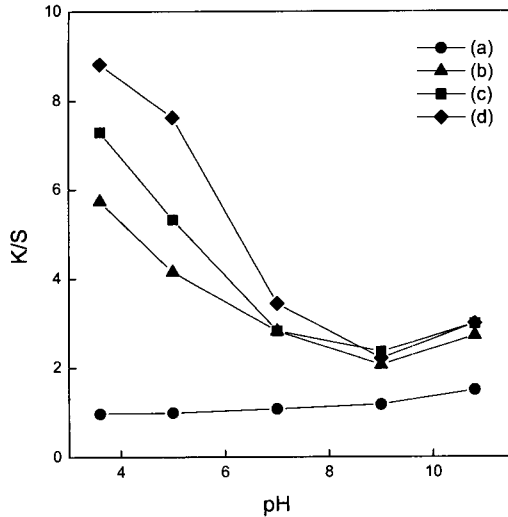


Fig. 5. Effect of salt concentration on the K/S values of the fabrics treated with glutaraldehyde/softener at various chitosan concentrations ; (a) control, (b) 0.5%, (c) 0.7%, (d) 1.0%. (dyeing conditions : 2% owf C. I. Reactive Red 120, pH 3.6, 70°C)

반응성염료는 첨가된 알칼리의 촉매 작용에 의해 셀룰로오스 섬유의 히드록실기와 에테르 결합에 의한 친핵성 치환반응 또는 친핵성 부가반응에 의해 섬유와 공유결합을 한다<sup>16)</sup>. 이때 반응성염료의 염색성은 셀룰로오스 섬유와의 반응외에 알칼리에 의한 염료의 가수분해가 크게 영향을 미치므로 염욕의 pH 변화에 따른 염색성을 살펴보았다. Fig. 6은 중성염의 농도를 10g/l로 고정하고 pH 변화에 따른 키토산 처리 시료의 염색성을 나타낸 것이다. 이에 의하면 미처리 시료는 염액의 pH가 증가할수록 염색성이 증가하였으나, 키토산 처리 시료는 pH 3.6에서 염색성이 가장 우수하였고 pH가 증가함에 따라 염색성이 감소하여 pH 9에서 최저의 염색성을 나타내었다. 그리고 모든 pH 영역에서 키토산 처리시료가 미처리 시료에 비해 우수한 염색성을 보였고, 중성이하 특히 산성욕에서 염색성이 아주 좋으며 키토산 농도가 증가할수록 염색성 또한 우수하였다. 이와 같이 산성욕에서 염색성이 좋은 것은 텐셀 직물에 처리한 키토산은 산성에서 양이온으로 활성화되며 이것이 염료와 이온결합을 하므로써 염색성이 증가한 것이다. 그런데 알칼리 첨가로 pH가 높아지면 염료가 섬유와 반응하는 것 이외에 물에 의한 가수분해가 일

어나 염료의 활성을 잃게 되므로 이에 따라 염색성이 감소하는 것으로 생각된다.



**Fig. 6.** Effect of pH on the K/S values of the fabrics treated with glutaraldehyde/softener at various chitosan concentrations ; (a) control, (b) 0.5%, (c) 0.7%, (d) 1.0%. (dyeing conditions : 2% owf C. I. Reactive Red 120,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  10g/l, 70°C)

한편 본 실험에서 사용한 C. I. Reactive Red 120(R120)은 모노클로로트리아진형 반응성염료로 흡착률과 고착률이 좋지 않은 편인데<sup>17)</sup> 캐티온화로 인해 염색효율이 변화할 것으로 생각되어 전해질과 알칼리의 첨가없이 반응성염료의 농도를 2% o.w.f.로 고정하여 염색한 후 전해질과 알칼리를 첨가한 경우와 염착량을 비교하였다. Table 3에 의하면 키토산을 처리한 시료는 미처리 시료에 비해 전해질과 알칼리 첨가가 없어도 흡착률이 크게 증가하였고, 키토산 농도가 증가함에 따라 흡착률이 다소 증가함을 보였다. 그러나 흡착률에 대한 고착률의 비율은 키토산이 저농도(0.5%)일 때 더 효과적이었다. 반면 반응성염료의 고착효율을 높이기 위해 첨가하는 전해질과 알칼리 존재하의 흡착률과 고착률은 키토산 처리시보다 나쁘므로 텐셀 직물에의 키토산 처리는 전해질과 알칼리의 첨가없이도 반응성염료에 대한 높은 염착성을 나타내었다.

한편, 셀룰로오스 섬유에 염착하는 반응성염료의 반응기구는 트리아진, 피리미딘 등을 색소모체로 하는 염료의 친핵성 치환반응과 비닐술폰 등을 색소모체로 하는 염료의 친핵성 부가반응으로 구

**Table 3.** Exhaustion and fixation of dyes(R120) on the fabrics treated with various chitosan concentration

| Chitosan conc.(%) | Exhaustion (%) | Fixation (%) |
|-------------------|----------------|--------------|
| 0 <sup>a</sup>    | 13.5           | 10.1         |
| 0.5 <sup>a</sup>  | 70.2           | 66.8         |
| 0.7 <sup>a</sup>  | 72.3           | 66.5         |
| 1.0 <sup>a</sup>  | 78.6           | 71.3         |
| 0 <sup>b</sup>    | 59.1           | 48.7         |

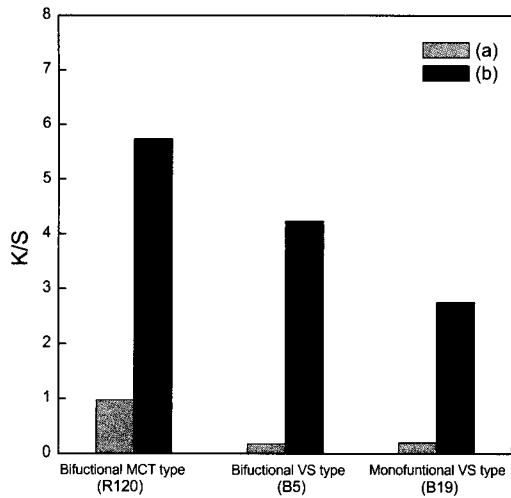
a : dyed in the absence of alkali and salt

b : dyed with alkali 20g/l and salt 30g/l

분되며 그에 따라 염색성도 차이가 난다<sup>10)</sup>. 그리하여 반응기가 두개이며 모노클로로트리아진(MCT)을 반응기로 하는 C. I. Reactive Red 120(R120)과 비닐술폰(VS)을 반응기로 하는 C. I. Reactive Black 5(B5)를 사용하여 반응기의 종류에 따른 염색성을 비교하였고, 반응기의 갯수에 따른 염색성의 차이를 비교하기 위하여 비닐술폰기를 한 개 가지는 C. I. Reactive Blue 19(B19)를 사용하였다. Fig. 7은 중성이하의 조건에서 반응기의 종류와 갯수가 다른 반응성 염료의 염색성을 비교한 결과이다. 반응기가 두 개인 염료의 경우 MCT type인 R120의 염색성이 더 우수하였는데 이것은 본 연구에서 사용한 염색온도가 70°C로서 MCT type의 염료는 VS type의 염료보다 높은 온도에서 반응성이 좋기 때문<sup>18)</sup>으로 생각한다. 그리고 VS type의 B5와 B19의 경우 반응기가 하나 더 있는 B5의 염색성이 우수하였는데 이것은 반응기가 많으면 보다 강한 이온결합이 형성된 후 시료기질에 가깝게 접근해서 공유결합이 이루어지므로<sup>17)</sup> 염착성이 더 좋은 것으로 생각된다. 그러나 염료 종류별 염색방법이나 염색조건의 설정이 구분되지 않았으므로 이에 대해서는 보다 구체적인 연구가 필요하다.

키토산 처리한 시료를 산성염료와 반응성염료로 염색한 후 세탁견뢰도에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 산성염료와 MCT type의 반응성염료로 염색한 시료에서 세탁 전, 후의 색차를 구하여 Table 4에 나타내었다. 이에 의하면 산성염료로 염색한 시료는 키토산 처리에 의해 견뢰도가 증가하였으나 첨부백포의 견뢰도는 1-2급으로 좋지 않았는데 이것은 키토산 처리에 의해 흡착된 염료가 세탁에 의해 탈락되어 백포를 오염시킨 것으로 생각된다. 그러나 미처리 시료는 산성염료에 염색이





**Fig. 7.** Effect of functional group of reactive dye on the K/S values of the fabrics ; (a) control, (b) chitosan/glutaraldehyde/softener. (dyeing conditions : 2% owf C. I. Reactive Red 120, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10g/ℓ , 70°C)

잘 안되므로 탈락된 염료가 거의 없어 견뢰도의 저하가 일어나지 않은 것처럼 보인다. 이와 같은 현상은 미처리 시료를 산성욕에서 반응성염료로 염색한 경우에도 염료 흡착이 거의 일어나지 않았으므로 반응성염료에 의한 염색물에서도 같은 경향을 나타내었다. 그리고 반응성염료에 의한 견뢰도는 산성염료에 의한 견뢰도보다 낮게 나타났는데 이것은 키토산 처리로 텐셀 직물이 캐티온화되면서 음이온성 염료인 산성염료에 대한 흡착력이 크게 증가한 반면, 염색폐수 문제를 고려하여 반응성염료 염색시 염료의 고착제 역할을 하는 알칼리를 첨가하지 않았기 때문에 반응성 염료의 고착효율이 떨어진 것으로 생각된다.

**Table 4.** Wash fastness of acid and reactive dye of the fabric treated with chitosan

|              |                               | untreated | treated |
|--------------|-------------------------------|-----------|---------|
| acid dye     | alteration of shade           | 3-4       | 4-5     |
|              | staining of adjacent material | 3-4       | 1-2     |
| reactive dye | alteration of shade           | 5         | 3-4     |
|              | staining of adjacent material | 3-4       | 1-2     |

#### 4. 결 론

텐셀 직물에 키토산 처리후 glutaraldehyde를 사용하여 키토산의 고착효율을 높여 캐티온화 한 시료의 염색성 변화를 살펴보기 위하여 산성염료에 대한 염색성을 검토하고, 소량의 전해질과 알칼리존재하에서 반응성염료와의 친화력을 살펴 본 결과는 다음과 같다.

1. 캐티온화 텐셀 직물과 음이온성 염료인 산성 염료와의 염색성은 미처리 직물의 경우 아주 미미한데 비해 키토산의 농도가 증가함에 따라 염색성이 증가하였으나 키토산의 DD에 따른 염색성의 차이는 미미하였다. 그리고 가교제 처리에 의해 키토산이 직물에 잘 고착되므로써 염착효율이 증가하였기 때문이다.
2. 키토산 처리한 텐셀 직물의 반응성염료에 대한 염색성은 미처리 직물의 경우 중성염의 농도가 증가함에 따라 염색성이 증가하였으나 키토산 처리 직물은 중성염이 10g/ℓ 이상 첨가시 염색성의 증가가 둔화되었다. 그리고 반응성염료는 알칼리 존재하에서 염색이 우수한 반면 키토산 처리 시료의 경우는 산성욕하에서 염색성이 월등히 우수하였으므로 알칼리와 중성염의 사용을 줄임으로써 에너지 절감과 염색폐수 문제를 어느정도 해결할 수 있을 것으로 기대된다.
3. 모노클로로트리아진형의 반응성염료인 R120의 염색성이 비닐술폰형인 B5보다 더 우수하였으며, 세탁견뢰도는 반응성염료보다 산성염료로 염색시 더 우수하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(2000-0-318-002-1)의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. Sike Sonobu, Deying & Finishing of Purified Cellulose, *Sen-i Gakkaishi*, **53**(2), 58(1997).
2. A. Jones and A. Harndea, "The First, A Collection of Lecture of Conference about Technology of Tencel", Korea, p.10(1996).

3. J. J. Kim, D. W. Jeon, and S. Y. Ahn, A Study on the Change of Hand of Chitosan Treated Fabrics-Polyester/Cotton Blend Fabric and Polyester Fabric-, *J. Korean Fiber Soc.*, **34**(9), 614(1997).
4. E. Y. Yuk and H. S. Bae, Modification of Tencel Fabric Treated with Chitosan( I ), *J. Korean Soc. of Dyers and Finishers*, in press.
5. T. L. Vigo, "Textile Processing and Properties", Elsevier, Amsterdam, p.120(1994).
6. D. M. Lewis and X. P. Lei, Improved Cellulose Dyeability by Chemical Modification of the Fiber, *Text. Chem. Color.*, **21**(10), 23(1989).
7. J. J. Kim, D. W. Jeon, and J. S. Hong, Properties and Applications of Chitin and Chitosan, *J. Korean Fiber Soc.*, **32**(4), 309(1995).
8. R. A. A. Muzzarelli, "Chitin", Pergamon Press, New York, p.140(1977).
9. J. J. Kim, D. W. Jeon, and J. S. Hong, The Proposal about Application of Chitosan In Textile Finishing and Relation Fields, *J. Korean Fiber Soc.*, **32**(8), 705(1995).
10. S. G. Jo, S. J. Kim, B. O. Chung, J. J. Kim, G. S. Choi, and Y. M. Lee, The Effect of Wastewater Treatment of Partial Deacetylated Chitosan, *J. Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **5**(5), 899(1994).
11. B. D. Gummow and G. A. F. Roberts, Metachromatic Behavior of Sodium 2'-Hydroxy-1, 1'-Azo-Naphthalene-4-Sulfonate in the Presence of Chitosan, *Macromol. Chem.*, **186**, 1239(1985).
12. W. Wang and S. Bo, W. Qin, Determination of the Mark-Huwink Equation for Chitosan with Degree of Deacetylation, *Int. J. Biol. Macromol.*, **13**, 281(1991).
13. D. D. Perrin and B. Dempsey, "Buffer for pH and metal Ion Control", Science Paper-backs, pp.134~150(1979).
14. G. J. Kim, The Present Position and Point at Issue of Reactive Dyes, *J. Korean Soc. of Dyers and Finishers*, **6**(4), pp.77~91(1994).
15. Y. J. Jung, Y. H. Lee, M. H. Lee, and E. P. Lee, A Study on Dyeing Properties of Cationic Agent Treated Cotton Fibre with Driect Dye, *J. Korean Soc. of Dyers and Finishers*, **7**(2), pp.5~6(1995)
16. W. K. Sung, S. J. Park, and W. C. Lee, The Improving of Dyeing Property of Cotton Fabric by Cationic Agent Treatment, *J. Korean Soc. of Dyers and Finishers*, **5**(4), 112(1993).
17. H. N. Lee, M. G. Kim, G. S. Bae, J. Y. Lee, J. W. Kim, and J. M. Lee, A Study Improving the Dyeing Properties of Cationized Cotton Fabrics with Reactive dyes, *J. Korean Fiber Soc.*, **33**(11), 955(1996).
18. D. G. No, Theory and Practice about Dyeing Technology of Cellulose Fiber by Reactive Dyes, *J. Korean Soc. of Dyers and Finishers*, **5**(4), 112(1993).