

## 키토산 처리포의 소목 천연염색에 대한 연구 (I)

전동원 · 김종준\*<sup>†</sup> · 강소영\*\*

이화여자대학교 대학원 의류직물학과 교수 · 이화여자대학교 의류직물학전공 부교수\*<sup>†</sup>

이화여자대학교 의류직물학전공\*\*

### The Effect of Chitosan Treatment of Fabrics on the Natural Dyeing using *Caesalpinia sappan* (I)

Dong-Won Jeon, Jong-Jun Kim\*<sup>†</sup> and So-Young Kang\*\*

Professor, Dept. of Clothing and Textiles, Ewha Womans University,  
Assoc. Professor, Dept. of Clothing and Textiles, Ewha Womans University\*,  
Dept. of Clothing and Textiles, Graduate School, Ewha Womans University\*\*  
(2003. 3. 26. 접수 : 2003. 5. 31. 채택)

#### Abstract

The purpose of this study is to investigate the feasibility of applying the chitosan for a natural mordant. The chitosan, a natural chelate macromolecule, is acquired from the crustacean. Investigation was focused on the change of the dyeability according to the chitosan treatment based on the *Caesalpinia sappan* and the color change of the dyed fabric according to the application of heavy metal mordant. The change of air permeability of the fabric with the dyeing condition was also investigated systematically. The effect of dyeing with/without mordant on the air permeability of the fabric after the chitosan treatment. It seems that the increase in the dye-uptake is attributable to the fact that chitosan forms a complex with the *Caesalpinia sappan* and Al during mordant dyeing of cotton fabric. For nylon fabric, the darkest color was achieved on the occasion of non-mordant dyeing of the fabric. The mordant treatment or chitosan treatment, however, reduced the dyeability. While the dyed nylon fabric could maintain the same air permeability as the grey nylon fabric, the cotton fabric lowered the air permeability after dyeing.

*Key words: Caesalpinia sappan(소목), chelate(킬레이트), chitosan(키토산), mordant(매염제).*

#### I. 서론

환경 친화성이 상대적으로 타제품에 비해 우수한 제품만이 21세기의 경쟁에서 살아남을 수 있는 현

시점에서 환경규제에 대응할 수 있는 잠재력을 키울 수 있는 방법 모색의 필요성이 섬유업계에서도 대두되고 있다.

특히 염색산업에서 발생하는 배트, 나프톨, 반응성 염료의 알칼리 세척 폐액, 환원제정 폐액 등은 수

<sup>†</sup> 교신저자 E-mail : jjkim@ewha.ac.kr

필요염의 주범으로 지적되고 있다. 또한 염색 공정 중 사용되고 있는 중금속류(크롬, 구리, 아연)는 단기적으로 영향을 미치지 않지만 장기간에 걸쳐 어패류 혹은 식물에 축적되어 인간에게까지 영향을 미치고 있다.

따라서 이러한 화학염색 공정이 인체에 미치는 영향과 환경오염 등의 문제점이 부각됨에 따라 화학염료의 대안으로 천연염료가 학계의 주요 관심 대상으로 떠오르고 있다. 더구나 최근에 이르러 자연으로의 회귀를 추구하는 사회적인 경향과 천연염료 특유의 은은하고 차분하며 깊이 있는 색감, 종류에 따라 항균 등의 약용성분이 함유되어 있어 합성염료가 가지고 있지 않은 고유한 특성으로 인해 천연염료에 대한 연구가 활기를 띄고 있다.<sup>1~4)</sup>

그러나 천연염료는 화학염료에 비해 색상의 재현성이 충족되기 어려우며 염색과정이 복잡하고 동일한 염제라 할지라도 품종, 재배지, 수확 후 경과일수, 채취부위와 시기, 보관방법 등에 따라 염색시 발색에 영향을 미치고 있다. 거의 대부분의 천연염색 과정에서 염착량을 증가시키기 위해 Al, Fe, Sn 등의 중금속을 매염제로 사용하고 있어 '환경친화적'이라는 천연염색의 최대의 장점이 급감되고 있다. 이에 본 연구에서는 천연염료의 염착량을 상승시키는 작용과 더불어 환경친화적인 천연매염제의 필요성에 대하여 인식하게 되었다.

한편 계감각으로부터 얻어지는 인체 적합성이 높은 천연고분자인 키토산은 우수한 흡습성, 생체조직과의 친화성, 항균성 및 응집성을 나타내며, 용해 상태에서 양이온 하전 상태가 유지되는 독특한 성능 때문에 의료, 의학분야, 식품분야, 공업 및 농업 분야 등에 광범위하게 응용되고 있다. 천연고분자화합물

로서 우수한 킬레이트 작용을 보여주고 있는 키토산을 천연매염제로 사용할 수 있는 가능성을 연구해 보고자 하였다.

본 연구에서 천연염색 재료로 사용되는 소목은 그 심재로부터 염료를 추출하며, 다색성 염제로서 매염제에 따라서 색상이 다양하게 변화된다<sup>5)</sup>. 조선 시대에는 단목(丹木)이라고도 하였으며, 학명이 *Caesalpinia sappan*, 영어명이 Sappan wood, Red wood인 인도, 말레이시아가 원산인 콩과에 속하는 상록 교목이다. 목재 속의 적황색 부분에 Brazilin ( $C_{16}H_{14}O_2$ ) 색소가 함유되어 있어 이 심재를 홍색 염료로서 염색에 사용하고 한방의 약재로도 사용되고 있다. 소목은 일광에 퇴색하기 쉬운 결점이 있으나 붉은 색이 진하고 고와서 견염색에 많이 사용되어 왔고, 비교적 염법이 쉽고 매염제의 종류에 따라 다양한 색을 얻을 수 있는 장점이 있으며, 다홍색인 목홍과 대홍의 염료로 이용되어 왔다.

이에 본 연구에서는 전통적으로 많이 사용되어온 염료 중 적색 계열의 다색성 염료인 소목<sup>6~8)</sup>을 중심으로 매염제(Al)를 이용하여 발현되는 색상변화를 살펴봄으로써 중금속을 사용하지 않고, 키토산으로 매염효과를 기대할 수 있는지에 대하여 살펴보고자 한다.

## II. 시료 및 실험 방법

### 1. 시료 및 시약

#### 1) 시료

각 시료는 KS K0905 규격에 의한 섬유제품의 염색건뢰도 시험용 백면포, 백나일론포를 사용하였으

1) 조경래, 천연염료와 염색, (서울: 형설출판사, 2000) pp.1-9.

2) 남성우, 정인모, 김인회, "천연염료에 의한 염색(II)-소목에 의한 견염색", 한국염색가공학회지, 7권 4호(1995), pp. 87-96.

3) 김규범, 김종순, 윤영숙, 천연염색, (대구:학사원, 2000) pp.1-6

4) 남성우, "천연염료에 의한 염색", 섬유기술과산업, 제2권 2호(1998) pp. 238-257.

5) 이상락, 이영희, 김인회, 남성우, "천연염료를 이용한 염색물의 항균 소취성에 관한 연구(I)-소목", 한국염색가공학회지, 제7권 4호(1995), pp. 74-86.

6) 성우경, "치자와 소목의 혼합염색에 의한 견의 염색특성", 한국의류산업학회지, 4권 2호(2002), pp. 192-197.

7) 남성우, 이상락, 김인회, "천연염료에 의한 염색(III)-매염염색", 한국염색가공학회지 8권 4호(1996), pp. 318-324.

8) 황은경, 김문식, 이동수, 김규범, "매염제에 따른 색상변화에 관한연구(I)-울금과 소목의 혼합염색", 한국섬유공학학회지, 제35권 8호(1998), pp. 490-497.

〈Table 1〉 Characteristics of fabrics

Fabric	Cotton	Nylon
Fiber content(%)	100	100
Weave	plain	plain
Fabric count (ends × picks/5cm)	148.8 × 132.0	204.4 × 162.0
Yarn count : warp	31.4 s	68.0 d
weft	41.7 s	68.2 d
Weight(g/m <sup>2</sup> )	96.9	56.4

며, 한국의류시험연구원에서 구입한 표준포를 그대로 사용하였다. 사용된 시료의 규격은 (Table 1)과 같다.

## 2) 염 료

염료는 미광인터내셔널(주)에서 제조한 소목분말 염료를 사용하였으며, 이는 적당량의 소목 원재를 증류수에 끓여 농축 건조한 제품이다.

## 3) 매염제

Aluminium Potassium Sulfate (AlK(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, 덕산화학)를 알루미늄 매염제로 사용하였다.

## 4) Chitosan

키토산은 본 연구실에서 제조된 것으로서 GPC분석 결과 수평균분자량 95600, 중량평균분자량 120000, Polydispersity 1.26의 특성을 가지며 탈아세틸화도는 100%로 측정되었다.

## 2. 실험방법

### 1) 키토산 초산 수용액의 제조

1%(w/w) 농도의 초산수용액 993g에 키토산 7g을 첨가하고 상온에서 기계적 교반기를 사용하여 24시간 교반시켜 0.7% 농도에 해당하는 키토산 초산수용액을 얻었다. 초산수용액에 용해된 키토산은 초산의 작용으로 분자쇄가 절단될 위험이 있기 때문에 24시간 동안 용해한 후 즉시 사용하였다.

### 2) 직물의 키토산 처리

키토산 가공에 사용될 면포, 나일론포를 30×30cm

의 크기로 절단하였다. 절단된 시료를 앞서 제조한 키토산 초산수용액 속에서 24시간 동안 침지시킨 다음 압력이 자동적으로 조절되는 Mangle Roller(Typ-Nr : HVF 29092, Werner Mathis AG, Switzerland)를 이용하여 각각의 시료를 면 96%, 나일론 44%의 wet pick-up률로 처리하였다. Pick up이 완료된 시료는 Lab. Tenter(Laboratory mini-Tenter, Taiwan)를 사용하여 면과 나일론 모두 120℃에서 60초간 건조하였다.

### 3) 직물의 선매염처리

매염제 Al을 1%(o.w.f), 욕비 1 : 75의 조건으로 매염액을 제조하였다. 제조된 매염액의 온도가 40~45℃에 도달되면 직물 시료를 넣고, 가열하여 30분 만에 60℃에 도달케 하였다. 60℃에서 60분간 매염 후 매염욕이 다시 30℃가 될 때까지 시료를 침지시킨 상태에서 냉각시켰다. 매염 처리된 시료는 증류수로 충분히 수세하여, 약 12~15시간 동안 자연건조시켰다.

### 4) 직물의 염색처리

소목분말염료 10%(o.w.f), 욕비 1 : 75의 조건으로 염액을 제조하였다. 염액을 가열하여 40℃에 도달되면 분말염료를 첨가하여 충분히 용해시킨 후 서서히 가열하여 60℃에 도달되면 직물시료를 넣고 60분간 60℃를 유지시키면서 염색처리하였다. 염색이 완료되면 염욕이 30℃가 될 때까지 직물을 염욕에 침지한 상태에서 냉각시킨 다음 충분히 수세한 후, 약 12~15시간 동안 자연건조시켰다.

## 3. 측정 및 분석

### 1) 표면색 측정

염색된 시료의 색을 측정하기 위해 Chromameter (CR-200 Minolta, Japan)를 사용하였으며, L\* (Whiteness), a\*(Redness), b\*(Yellowness)의 3차원 공간 좌표상의 점으로 두 색점의 사이의 거리를 색차로 표현하는 Hunter식 L\*, a\*, b\*값과 색차(ΔE)를 구하였다. L\*, a\*, b\*값은 각각 4회씩 측정하여 그 평균값을 사용하였다.

색차 ΔE는 다음과 같이 정의된다.

$$\Delta E = \sqrt{(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2}$$

이 값은 염색 전과 염색 후의 표면색의 차이를 나타내는 값이다.

### 2) K/S 측정

절보기 염착량으로서 Kubelka-Munk식에 의한 K/S 값을 측정하였다. 이때 Color-View Spectrophotometer(BYK-Gardner, Model CG-9005, U.S.A.)를 사용하였다. 염색물의 흡수계수를 K, 산란계수를 S, 분광 반사율을 R이라고 하면 이들 사이에 다음 관계가 성립한다.

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

### 3) 공기투과도 측정

Textest FX 3300 Air Permeability Tester를 사용하여 125Pa의 조건 하에서 각 직물의 공기투과도를 4회 측정하여 평균값을 사용하였다.

## III. 실험결과 및 고찰

### 1. 색차 분석 및 염착성

Chromameter(CR-200, Minolta, Japan)를 통해 측정된  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  값을 이용하여 염색 전의 시료 즉 Control포(백포)와의 색차( $\Delta E$ )를 <Table 2a>에 나타내었다.

또 염색포의 반사율측정으로부터 K/S를 <Table 2b>에 표시하였다.

#### 1) 면의 염착성 변화

<Table 2b>에 나타낸 바와 같이 키토산 미처리포와 키토산 처리포의 K/S 값은 차이를 보이고 있다. 무매염 염색에서 면의 경우 미처리포의 K/S값은 0.388, 키토산 처리포의 K/S 값은 0.500으로 0.112에 해당하는 K/S값의 차이를 나타내고 있어 키토산 처리포의 색상이 우수함을 알 수 있다. K/S 값 차이가 0.112 정도로 크지 않지만 육안으로 색상의 차이가 식별되고 있다. 매염이 도입되지 않아도 키토산 처리만으로 소목염료의 염색이 가능한 것으로 판단된다.

Al 매염염색에서는 키토산 미처리포와 키토산 처리포의 K/S가 각각 1.007, 3.200으로서 K/S 값 차이가 2.193으로 상승되고 있다. 매염이 도입되는 경우는

<Table 2a>  $\Delta E$  between control fabric and dyed fabrics according to chitosan treatment and Al mordanting method

Mordants	Chitosan	Cotton	Nylon
Non Mordant	Untreated	32.97	64.69
	Treated	34.66	59.47
Mordant	Untreated	50.03	56.38
	Treated	61.61	57.08

<Table 2b> K/S values of dyed fabrics according to chitosan treatment and Al mordanting method

Mordants	Chitosan	Cotton	Nylon
Non Mordant	Untreated	0.388	3.939
	Treated	0.500	3.085
Mordant	Untreated	1.007	3.227
	Treated	3.200	3.213

키토산 처리와 키토산 미처리 간에 현저한 색상 차이가 유발되고 있다. 이는 염색에 의해 수반된 백포의 색상 변화값이므로 염료가 시료의 색차에 미친 영향을 나타내 주는 것이다. 따라서 키토산 처리가 소목의 염착 과정에 영향을 미쳐 그 색상의 차이를 크게 증가시키는 것으로 추정할 수 있다. 여기서 주목할 점은 키토산 처리직물의 경우 매염처리 유무에 따라서 K/S 값이 크게 변화되고 있다는 점이다. 면포에 처리된 키토산은 염료와 작용하여 염착력을 촉진시키고 있을 뿐만 아니라 매염제와도 작용하여 염착력을 향상시키고 있음이 분명하다.

#### 2) 나일론의 염착성 변화

나일론에서는 무매염 염색의 경우 키토산 미처리포와 키토산 처리포간 K/S 값에서 큰 차이를 보이지 않고 있다. 무매염 염색에서 키토산 미처리포와 키토산 처리포의 K/S 값은 각각 3.939, 3.085로서 오히려 키토산 처리포가 낮은 K/S값을 보이고 있다. Al 매염염색의 경우 키토산 미처리포의 K/S 값은 3.227, 키토산 처리포의 K/S 값은 3.213으로서 키토산 미처리포의 경우가 약간 높은 K/S값을 나타내고 있다. 그러나 그 차이는 극히 미미함을 알 수 있다.

나일론의 경우, 키토산 미처리포와 키토산 처리포

모두 높은 ΔE 값을 보이며 실제 육안으로 관측하여도 진한 색상을 보이고 있다. 나일론에서는 무매염 염색과 매염염색 간에 색상의 차이가 발견되지 않고 있을 뿐만 아니라 키토산 처리와 키토산 미처리 간에도 색상차이가 발견되지 않고 있는 것으로 보아 소목염료는 나일론과 극히 우수한 친화성을 지니고 있음이 분명하다. 나일론은 매염처리 없이 소목염료에 의한 염색이 가능한 것으로 판단된다.

**2. L\*, a\*, b\*분석**

측정된 L\*, a\*, b\*값을 이용하여 염색 후 각각 시료들의 색상이 어떻게 변화되었는지 Whiteness, Redness, Yellowness를 중심으로 분석하였다.

<Table 3>에서 보는 바와 같이 염색포들의 L\* 값은 모두 미염색 원포와 비교하여 현저히 저하되고 있다. 무매염염색에서 키토산 미처리포와 키토산 처리포에서 L\* 값 저하는 각각 27.78(95.1-67.32), 27.53 (93.43-65.90)으로서 키토산 처리 또는 미처리에 관계없이 L\* 값이 동일하게 27 정도 저하되고 있다. 무매염염색 후 키토산 미처리포와 키토산 처리포의 단순한 L\* 값만을 서로 비교한다면 전자에서 67.32, 후자에서 65.90으로 나타나고 있어서 후자에서 짙은

염색이 이루어진 것으로 생각할 수도 있겠으나 L\* 값의 저하 정도에서는 27로서 서로 일치하고 있기 때문에 키토산 처리포에서 명도변화가 더욱 크게 일어났다고 보기는 어렵다. 매염염색에서는 키토산 미처리포와 키토산 처리포의 L\*값이 각각 55.42와 42.80으로 나타나고 있어 후자가 전자에 비해서 12.42(55.22-42.80)정도 명도가 더 낮는데 이는 키토산 미처리포보다 키토산 처리포에서 진한 농도의 색상이 나타나고 있음을 시사하는 것이다.

또한 무매염염색에 비해서 매염염색에서 진한 염색이 이루어졌음을 의미한다. 뒤에 첨부된 염색포들의 실제 색상을 참고하여도 상기의 추정이 합리화되고 있다. 무매염염색에서는 키토산 미처리포와 키토산 처리포 간에 명도 차이가 크지 않았으나 매염염색에서는 명도 차이가 크게 나타나고 있어 매염과정이 적용됨으로써 소목염료의 cellulose 분자에 대한 염착이 촉진되고 있음을 알 수 있다.

상기의 현상은 무매염 염색에서는 소목염료와 키토산 간에 예상되었던 만큼 큰 염착에 의한 결합이 생성되지 않고 있음을 의미할 뿐만 아니라 염착현상이 주로 소목염료와 cellulose 간의 직접적인 결합으로 이루어지고 있음을 시사한다. 반면 매염염색에서

<Table 3> L\*, a\*, b\* results of standard fabric and dyed fabrics according to chitosan treatment and various mordanting method

Fabric	Dyeing	Chitosan	Mordant	L*	a*	b*	ΔE	
Cotton	Standard	Untreated	-	95.1	- 0.3	2.9	-	
		Treated	-	93.43	- 0.1	2.45	1.91	
	Dye	Untreated	-	67.32	15.06	11.65	32.97	
		Treated	-	65.90	10.71	17.90	34.66	
		Untreated	Pre	Al	55.22	26.68	11.31	50.03
		Treated	Pre	Al	42.80	30.68	12.93	57.08
Nylon	Standard	Untreated	-	94.05	- 0.05	1.2	-	
		Treated	-	93.18	- 0.15	2.58	2.76	
	Dye	Untreated	-	49.03	32.39	34.3	64.69	
		Treated	-	57.99	20.33	26.34	59.47	
		Untreated	Pre	Al	53.24	26.66	29.48	56.38
		Treated	Pre	Al	54.98	24.7	34.58	57.08

\* Pre : premordanted, \* Al : Aluminium mordant.

는 매염제 AI이 작용함으로써 키토산과 소목염료 간의 배위결합 형성이 촉진되는 것으로 사료된다. 키토산은 AI 뿐만 아니라 여러 가지 중금속의 우수한 포집제라는 사실에 의거할 때 직물 표면에 도포된 키토산은 AI과 서로 작용하여 소목염료와의 배위결합형성을 한층 촉진시키는 것이다. 매염염색에서 키토산 미처리포와 키토산 처리포 간에 발생하는 12.42에 해당하는 정도 차이는 키토산이 염착작용을 촉진시키는 결과로 해석된다.

염색포들의 a\*값을 서로 비교할 때 무매염염색에 비해서 매염염색에서 a\*값이 2~3배 정도 크게 상승되고 있다. a\*값이 redness라는 점을 감안할 때 매염에 의해 붉은 색상의 현저한 상승으로 인하여 매염염색포의 색상 전체가 상승되고 있다고 볼 수 있다. 무매염염색에서는 키토산 미처리포보다 키토산 처리포에서 a\*값이 오히려 작기 때문에 키토산의 효과가 크게 나타나지 않고 있다. 반면 매염염색에서는 키토산 미처리포보다 키토산 처리포에서 a\*값이 더욱 커지고 있어 매염이 적용됨으로써 키토산의 작용이 크게 상승되고 있다는 사실을 알 수 있다.

무매염염색과 매염염색에서 ΔE 값의 큰 차이는 바로 AI의 매염작용에 의하여 유발되는 a\* 값의 증가임이 증명되고 있다. yellowing을 표시하는 b\*값은 매염작용에 의하여 크게 좌우되지 않고 있다. 매염염색과 무매염염색에서 키토산 처리에 관계없이 b\*값은 거의 유사한 값을 보여주고 있다. 상기의 논의를 종합하여 볼 때 면포의 소목염색에서는 AI 매염효과가 비교적 뚜렷이 나타나며 키토산 처리 유무에 따라서 더욱 강한 매염효과가 나타나고 있음을 확인할 수 있다. 키토산은 소목염료에 의한 좀더 강한 색상을 발현케 하여 키토산 미처리포보다 키토산 처리포에서 ΔE 값이 더욱 상승되고 있다.

(Table 3)에서 보듯이 나일론은 면포에 비해서 매염효과가 크게 인지되지 않을 뿐만 아니라 키토산 효과도 뚜렷이 발현되지 않고 있다. 특이한 현상은 무매염염색, 키토산 미처리포에서 L\* 값이 가장 낮은 값을 보여주고 있어 가장 짙은 색상이 나타나고 있다는 점이다. 무매염염색에서 키토산 미처리포와

키토산 처리포를 서로 비교할 때 전자에서 a, b값 전부 후자보다 월등히 강한 특성을 보여주고 있다. 면포에서와 달리 나일론에서는 키토산이 오히려 염착을 다소 저하시키고 있는 것으로 밝혀지고 있다. 상기의 결과는 amide결합을 다수 함유하고 있는 나일론의 분자쇄와 소목염료 간에 극히 높은 친화성이 발현되고 있음을 의미하는데 지금까지의 예상을 뛰어넘는 높은 친화성이라고 볼 수 있다. 매염염색에서도 키토산의 처리효과가 뚜렷이 나타나지 않고 있어서 키토산 미처리포와 키토산 처리포의 L\*값은 서로 동일하며 a\*값은 전자에서 오히려 크게 나타나고 있다. AI 매염이 도입되어도 무매염염색에 비해서 증가되는 요인들이 발견되지 않으며 무매염, 키토산 미처리포보다 L\*, a\*, b\*, ΔE 값이 오히려 저하되는 경향을 보여주고 있다. 결과적으로 소목염료에 의한 나일론의 염색에서는 소목 자체가 나일론에 대하여 직접적인 높은 친화성을 지니고 있음이 증명되며 매염이나 키토산 처리는 소목과 나일론 간의 우수한 염착 친화성을 오히려 저하시키는 것으로 밝혀졌다.

본 연구의 결과로부터 합성섬유의 염색에도 천연염료가 효율적으로 사용될 수 있다는 가능성이 제시되고 있다. 나일론에서는 키토산 처리가 염색 자체에는 큰 영향을 미치지 못하지만 키토산은 수분흡수를 상승시킬 수 있으며 합성섬유의 대전방지, 항균가공 효과 등의 부수적인 특성이 부여될 수 있을 것으로 기대된다.

### 3. 공기투과도 분석

#### 1) 면포의 공기투과도

미염색 원포의 공기투과도가 84인 반면 키토산 처리포의 공기투과도는 87.32로 상승되고 있다. 키토산 처리에 의하여 면을 비롯한 천연섬유에서는 공기투과도가 오히려 상승되고 있다는 기존의 연구결과<sup>9)</sup>와 일치하고 있다. 키토산으로 처리된 면포는 고점성도의 키토산 산수용액이 직물 표면에 코팅으로 작용하므로 고화된 키토산 성분이 공기투과도를 저하시키는 것으로 알려져 왔다. 그러나 직물에 흡수

9) 이현주, 전동원, "키토산 가공직물의 공기투과도에 관한 연구", *한국섬유공학회지*, 36권 6호(1999), pp.478-488.

된 키토산 산수용액이 건조되는 과정에서 포를 구성하는 실 표면을 코팅시켜 표면을 평활케 하고 키토산 산수용액의 건조과정에서 실 간의 간격을 넓히게 되어 공기투과도가 상승되고 있는 것으로 설명되고 있다. 본 연구에서도 미염색 면포를 키토산으로 처리함으로써 공기투과도가 상승되고 있는데 이러한 공기투과도의 상승은 염색 후에도 공기투과도의 변화에 영향을 미칠 것으로 예상된다.

일반적으로 미염색 원포에 비해서 염색물은 공기투과도가 저하되는 것으로 알려져 있다. 염료분자가 섬유유분자 분자쇄에 염착이 수반되면서 섬유유분자의 화학적/물리적 구조를 변화시키게 되는데 대부분의 경우 공기투과도를 저하시키고 있다. 본 연구에서도 무매염염색 후 <Table 4>에서 보듯이 키토산 처리 여부에 관계없이 공기투과도가 저하되고 있다. 키토산 미처리포에서는 10.36(84 - 73.64), 키토산 처리포에서는 10.03(87.32 - 77.29)정도 공기투과도가 저하되고 있는데 키토산 처리 여부에 관계없이 10 정도 저하되고 있다.

무매염염색 후 키토산 미처리포와 키토산 처리포의 실제 공기투과도는 각각 73.64와 77.29로서 키토산 처리포의 공기투과도가 높게 유지되고 있다. 염색되기 전 키토산 미처리원포와 키토산 처리포 간의 공기투과도 차이 3.32(87.32 - 84)정도가 무매염염색 후에도 3.65(77.29 - 73.64) 정도로 유지되고 있다.

무매염염색에서 키토산 미처리포보다 키토산 처리포의 공기투과도가 높아지는 원인은 염색 전 키토산 처리에 의하여 키토산 처리포의 공기투과도가 상승되었던 결과에 기인되고 있음을 알 수 있다. 결과적으로 무매염염색에서는 염료와 키토산 간의 반응

에 의거하여 공기투과도가 저하되지 않는 것으로 추정될 수 있는데 이는 무매염으로 염색된 키토산 미처리포와 키토산 처리포의 ΔE 값이 각각 32.97과 34.66으로서 키토산 처리에 의하여 염착량이 크게 상승되지 않고 있다는 사실이 이를 뒷받침하고 있다.

무매염염색 후 공기투과도가 미염색 원포에 비해서 저하되는 이유는 단순히 cellulose 분자와 소목염료 간의 염착현상으로부터 기인되는 것으로서 공기투과도의 저하에 키토산이 직접적으로 크게 관여하지 않고 있는 것으로 판단된다. 매염염색 후에는 키토산 미처리포와 키토산 처리포의 공기투과도가 서로 일치하고 있을 뿐만 아니라 무매염염색 시보다 공기투과도가 더욱 저하되고 있다. 염색이 이루어지기 전이나 무매염염색에서와 달리 매염염색 후 키토산 미처리포보다 키토산 처리포의 공기투과도가 높아지지 않는 근본적인 이유는 매염염색에서는 키토산이 염착반응에 직접적으로 관여하고 있기 때문이다. 상기와 같은 추론은 매염염색 후 키토산 미처리포와 키토산 처리포의 ΔE 값이 각각 50.03, 61.61로서 키토산 처리포에서 소목염료의 염착이 강하게 촉진되고 있다는 사실로부터 합리화된다. 키토산 미처리포에서는 Al 매염제가 작용함으로써 cellulose 분자쇄와 Al, 그리고 염료 간의 복합체가 형성되면서 염착이 촉진되는 반면 키토산 처리포에서는 cellulose 분자쇄와 Al, 그리고 소목염료 간의 복합체 형성에 부가하여 Al과 소목염료, 키토산 간의 부수적인 복합체가 생성된다. 키토산이 관여된 복합체의 형성은 염착에 관여함으로써 염착능을 상승시켜서 ΔE값을 증가시킬 뿐만 아니라 공기투과도의 저하에도 관여하고 있음이 분명하다.

<Table 4> Airpermeability of dyed fabrics according to chitosan treatment and various mordanting method

(unit: cm<sup>2</sup>/cm<sup>2</sup>/s)

Dyeing	Chitosan	Mordant		Cotton	Nylon
Standard	Untreated	·		84.00	26.83
	Treated	·		87.32	33.08
Dye	Untreated	·		73.64	26.86
		·		77.29	27.83
	Treated	Pre	Al	69.06	26.34
		Pre	Al	69.24	27.83

키토산이 AI를 비롯하여 거의 대부분의 중금속과 반응하여 배위결합체를 형성하고 있음에 비추어 볼 때 무매염염색에서는 AI이 존재치 않으므로 키토산, AI, 소목염료 간에 배위결합체의 형성이 이루어지지 않지만 매염염색에서는 AI이 존재하게 되고 키토산, AI, 소목염료 간에 배위결합 형성이 촉진되는 결과 염착능이 상승되며 더불어 키토산 배위체의 형성으로 인하여 공기투과도도 저하되는 것으로 결론을 지을 수 있다.

앞서 매염염색 면포의  $\Delta E$  값이 각각 50.03과 61.61이므로  $\Delta E$  값의 차이 11.58에 해당하는 만큼의 소목염료 흡착이 키토산에 의하여 촉진되었음이 분명하다. 면포에서는 키토산과 cellulose분자 간의 친화성이 비교적 큰 것으로 알려져 있다. 키토산과 cellulose분자 간의 친화성이 존재하고는 있지만 무매염염색에서는 복합체가 형성되지 않으며 키토산은 고유의 키토산 형태를 그대로 유지하게 된다. 그 결과 무매염염색에서는 키토산 처리에 의하여 수반되었던 공기투과도 상승효과가 그대로 유지될 뿐만 아니라 키토산 미처리와 비교할 때 키토산에 의한  $\Delta E$  값의 상승도 수반되지 않는다.

매염염색에서는 면포와 키토산 간에 작용하던 분자간 친화성이 AI 매염제의 작용으로 더욱 촉진되어 여러 가지 키토산 처리 효과가 발현된다. 염색결과로부터 얻어지는 공기투과도의 변화,  $\Delta E$  값의 변화 등을 서로 연관시킴으로써 키토산의 제반 효과가 설명되고 있다.

## 2) 나일론의 공기투과도

나일론포는 키토산으로 처리한 후 공기투과도의 상승정도가 면포보다 훨씬 높게 나타나고 있다. 키토산 미처리포에 비해서 키토산 처리포는 공기투과도가 20% 이상 상승되고 있다. 합성섬유인 나일론을 키토산으로 처리하였을 때 공기투과도가 현저히 상승되는 것은 이례적인 현상으로 받아들여진다. 무매염염색에서 키토산 미처리포는 가장 진하게 염색되었음에도 불구하고 공기투과도의 변화가 전혀 없는 반면 키토산 처리포는 공기투과도가 현저히 저하되고 있음을 볼 수 있다. 키토산 미처리포의 무매염염색으로부터 나일론에서는 소목염료의 염착에 의하여 면포와 달리 공기투과도가 저하되지 않는 것

로 평가된다. 나일론에서는 무매염염색과 매염염색을 서로 비교하여도 매염처리에 따른 공기투과도의 저하가 전혀 수반되지 않고 있다. 공기투과도에서 변화가 없을 뿐만 아니라 키토산 처리효과,  $\Delta E$  값의 변화도 유발되지 않고 있는 것으로 보아 나일론에서는 매염처리 시 나일론, 소목염료, AI 간의 복합체가 형성되지 않을 뿐만 아니라 키토산, AI, 소목염료 간의 복합체도 형성되지 않는 것으로 사료된다. 면포에서는 cellulose 분자쇄와 소목염료 간의 물리적 작용에 의한 염착 시 공기투과도가 저하되는 반면 나일론에서는 polyamide 분자쇄와 소목염료 간의 염착에 의하여 공기투과도가 저하되지 않은 것으로 사료된다. 나일론에서는 미염색 원포와 비교할 때 무매염염색이나 매염염색에서 공기투과도가 저하되지 않으면서 염색이 이루어지고 있다는 사실은 바람직한 현상으로 받아들여진다.

## IV. 결 론

지금까지 이미 발표된 바 있는 사전 연구에서 키토산으로 직물을 가공처리하는 경우 피가공직물의 염색성이 현저히 상승될 수 있다는 가능성이 제시된 바 있어 본 연구에서는 개각각으로부터 얻어지는 천연 킬레이트 고분자화합물인 키토산에 대하여 천연 매염제로서의 가능성을 타진하였다. 본 연구에서는 전통적으로 흔히 사용되어온 염료 중 적색계열의 다색성 염료인 소목을 중심으로 키토산 처리 여부에 따른 염색성 변화, 기존에 사용되고 있는 중금속 매염제의 사용에 따른 염색 색상 변화를 조사하였다.

염색 조건에 따른 공기투과도의 변화도 체계적으로 검토하였다. 무매염염색과 매염염색 시 키토산 처리 여부에 따른 공기투과도의 변화를 조사하였고 천연섬유인 면과 합성섬유인 나일론에서의 차이를 서로 비교 검토하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

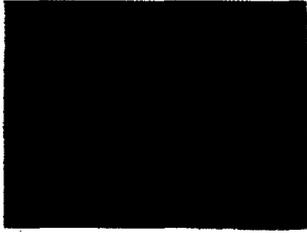
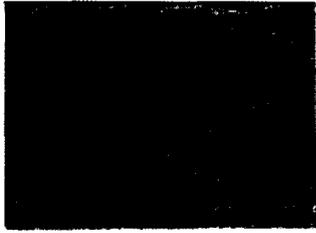
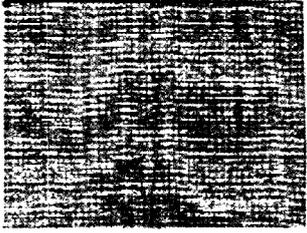
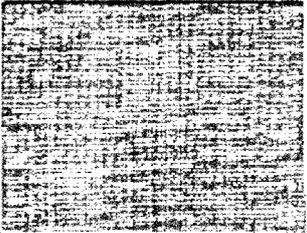
1. 면섬유에서는 무매염염색의 경우 키토산 미처리포에 비해서 키토산 처리포의 염착력이 상승되기는 하나 큰 차이로 보기는 어렵다. 무매염염색에서는 키토산이 소목염료의 염착에 크게 관여하지 않는 것으로 사료된다. 반면 매염염색에서는 키토산 미처리포에 비해서 키토산 처리포는 염착능이 현저히 상승되어 강한 색상이

- 발현되고 있다. 면포의 매염염색 과정에서 키토산은 소목염료 그리고 AI 간의 복합체를 형성함으로써 염착 효과를 상승시키는 것으로 판단된다.
2. 나일론에서는 무매염염색과 매염염색 간에 색상 차이가 거의 발현되지 않을 뿐만 아니라 키토산이 염착력의 상승에 관여하지 않고 있는 것으로 밝혀졌다. 나일론에서는 원포를 무매염상태에서 염색할 때 가장 짙은 색상을 얻을 수 있으며 매염처리나 키토산 처리는 오히려 염착력을 저하시키고 있다.
  3. 면섬유에서는 키토산으로 원포를 처리하였을 때 공기투과도가 3.32 정도 상승된다. 그러나 염색이 진행되면서 공기투과도는 저하되는 경향을 보여주고 있다. 무매염염색에서는 키토산 미처리포와 키토산 처리포에서 염색에 따른 공기투과도의 저하 정도가 동일하다. 염색 전 키토산 처리포가 키토산 미처리포에 비해서 공기투과도가 3.32 정도 높았기 때문에 무매염염색 후에도 키토산 처리포가 미처리포에 비해서 공기투과도가 3.32 정도 높게 유지되고 있다. 상기의 결과는 무매염염색에서 키토산이 공기투과도의 저하에 관여하지 않고 있음을 의미한다.
  4. 면포를 매염염색하면 무매염염색 시보다 공기투과도가 더욱 저하되고 있으며 키토산 미처리포와 키토산 처리포에서 동일한 공기투과도가 관찰된다. 매염염색 시 키토산 미처리포와 비교할 때 키토산 처리포에서 키토산 처리에 따른 공기투과도의 상승효과가 나타나지 않는 이유는 키토산과 소목염료, AI 간에 복합체가 형성되면서 염착에 관여하기 때문이다.
  5. 나일론에서는 키토산 처리가 이루어지면 미염색 원포에 비하여 공기투과도가 20% 정도 크게 상승된다. 합성섬유인 나일론에서 키토산 처리에 의하여 공기투과도가 이렇게 크게 상승되는 것은 예외적인 현상이다. 나일론에서는 염색이 수반되어도 미염색 원포와 동일한 공기투과도가 유지되는 것으로 보아 면포에서처럼 염색에 따른 공기투과도의 저하가 수반되지 않는다.
  6. 나일론에서 염색이 이루어짐에도 불구하고 공기투과도가 저하되지 않는 근본 원인은 염색과정에서 매염이 도입되어도 나일론 분자쇄, 염료, 매염제 간에 복합체가 형성되지 않기 때문으로 추측된다. 공기투과도의 변화 양상으로부터 나일론에서는 소목염료에 의한 염색과정이 여타 염색조제의 도움 없이 나일론 분자쇄와 소목염료 간에 직접적으로 이루어지는 것으로 사료된다.

### 참고문헌

- 김규범, 김종순, 윤영숙 (2000). 천연염색. 대구: 학사원.
- 남성우 (1998). "천연염료에 의한 염색." *섬유기술과 산업* 2권 2호.
- 남성우, 이상락, 김인회 (1996). "천연염료에 의한 염색(III)-배합염색." *한국염색가공학회지* 8권 4호.
- 남성우, 정인모, 김인회 (1995). "천연염료에 의한 염색(II)-소목에 의한 견염색." *한국염색가공학회지* 7권 4호.
- 상우경 (2002). "치자와 소목의 혼합염색에 의한 견의 염색특성." *한국의류산업학회지* 4권 2호.
- 이상락, 이영희, 김인회, 남성우 (1995). "천연염료를 이용한 염색물의 항균 소취성에 관한 연구(I)-소목." *한국염색가공학회지* 7권 4호.
- 이현주, 전동원 (1999). "키토산 가공직물의 공기투과도에 관한 연구." *한국섬유공학회지* 36권 6호.
- 조경래 (2000). *천연염료와 염색*, 서울: 형설출판사.
- 황은경, 김문식, 이동수, 김규범 (1998). "매염제에 따른 색상변화에 관한연구(I)-울금과 소목의 혼합염색." *한국섬유공학회지* 35권 8호.

Appendix. Dyed fabric specimens (Caesalpinia sappan)\*

Mordant		Cotton	Nylon
A Itreated	Chitosan treated		
	Chitosan untreated		
Al untreated	Chitosan treated		
	Chitosan untreated		

\*The printed colors may be deviated from the original specimens, during the process.