

코치닐 染色時 Chitosan 處理布의 媒染順序에 따른 差異에 關하여

全東源 · 金鍾俊* · 權惠珍**

梨花女子大學校 衣類織物學科 教授, 梨花女子大學校 衣類織物學科 副教授*, 梨花女子大學校 大學院 衣類織物學科**

A Study on the Dyeing Characteristics in Cochineal Dyeing of Chitosan-treated Fabrics according to the Sequence of Mordanting Procedure

Jeon, Dong-Won, Kim, Jong-Jun*, and Kwon, Hye-Jin**

Prof., Dept. of Clothing and Textiles, Ewha Womans University
Associate Prof., Dept. of Clothing and Textiles, Ewha Womans University*
Dept. of Clothing and Textiles, Graduate School, Ewha Womans University**

Abstract

It has been known that the chitosan pre-treated fabrics can be dyed without the aid of mordanting process. It is due to the fact that chitosan treatment increases the dye uptake. However, the effect of chitosan on the dyeing mechanism has not been elucidated thus far.

Following explanations have been presented regarding the action of the chitosan on the dyeing mechanisms:

1. Chitosan absorbs dyestuffs and facilitates dyeing since the chitosan itself has a good affinity toward dyestuffs.
2. Chitosan acts as a metallic mordant between the fiber molecule and dyestuff.
3. Fiber molecules and chitosan form a coordinate covalent bond.

This study aims the quantitative investigation on the effect of the chitosan and the effect of sequence of the mordanting, pre-mordanting or post-mordanting, on the dyeing of the fabrics. Cotton fabrics and acylic fabrics were pre-treated with chitosan before dyeing with cochineal dyestuffs.

Method 1: Fabrics were, firstly, mordanted with Al, Sn, Cu, and Fe; mordanted fabrics were, secondly, treated with chitosan; mordanted and chitosan-treated fabrics were, thirdly, dyed. Method 2: Fabrics were, firstly, treated with chitosan; chitosan-treated fabrics were, secondly, mordanted with Al, Sn, Cu, and Fe; these were dyed then. Method 2 gave distinguished specific color development with darker shade. Apart from this, chitosan-treated fabrics yielded darker shade compared to the pre-mordanted fabrics without chitosan-treatment.

Key words: Cochineal(코치닐), dyeing(염색), mordanting(매염)

I. 서론

천연염색에서는 매염과정의 도입되지 않고서는 염색이 거의 불가능한 것으로 알려져 왔다.

합성염료들은 섬유고분자와 염료 간에 화학적 친화성이 크기 때문에 비교적 염색이 용이하다. 반면 천연염료들은 섬유 자체와 친화성이 매우 낮다는 점과 여러 종류의 색소로 구성되는 복합염료이기 때문에 매염

제의 도움이 없이는 특정한 색상의 발현이 어렵다.

천연염색에서 매염제의 작용은 대략 2가지 방향으로 해석되고 있다.

첫 번째로는 천연염료를 구성하는 여러 색소 중에서 특정 색소성분이 특정 금속이온과 작용하여 배위결합 화합물을 형성할 때 고유한 색상이 발현된다는 것이고 두 번째로는 직물을 구성하는 섬유고분자와 천연염료 간에 매염제가 작용하여 염착의 가교역할을 하고 있다는 것이다. 결과적으로 매염처리는 염착이 어려운 천연염료의 염착량을 상승시키고 있을 뿐만 아니라 배위결합 화합물의 생성으로 색상의 발현을 가능하게 하는 것으로 추측되고 있다.¹²⁾

화학적 반응성이 큰 작용기인 $-OH$ 기, $-NH_2$ 기를 지니고 있는 면, 실크, 울 등은 천연염료와의 친화성이 미약하게나마 작용하기 때문에 매염과정만 도입된다면 천연염색에서 큰 문제는 발생되지 않는다. 반면 천연염료와 작용할 수 있는 작용기를 거의 지니고 있지 않은 합성섬유에서는 매염과정이 도입된다 할지라도 거의 염착이 이루어지지 않고 있다.

천연섬유는 결정화도가 높지 않기 때문에 비결정영역에 염료의 염착이 용이한 반면 합성섬유는 극도의 고결정성이 유지되기 때문에 결정영역으로의 염료의 확산이 어려워져서 매염과정이 도입된다 할지라도 염색이 거의 불가능해진다.

기 발표된 연구결과들로부터 염색 전 피염색 직물에 대한 키토산의 사전 처리는 천연염료의 염착량을 현저히 상승시켜 짙은 색상을 얻을 수 있다는 사실이 밝혀진 바 있다.¹²⁾

키토산은 천연섬유뿐만 아니라 합성섬유에서도 천연염색을 가능케 할 정도로 그 작용이 강력하다. 합성섬유 중에서도 염색이 어려운 PET에서 매염제의 도움 없이 염색이 이루어지고 있다.³⁴⁵⁾

키토산에 의한 염착력의 상승현상은 여러 가지 간접 실험을 통하여 그 작용의 일부가 밝혀지고 있는 상황이다.⁶⁾ 키토산의 작용은 대략 다음과 같이 예측되고 있다.

① 키토산은 분자 내부에 반응성이 매우 큰 것으로 평가되고 있는 $-NH_2$ 기를 다량 함유 하고 있는

polyamine계 화합물이므로 실크나 울에서와 같이 $-NH_2$ 기가 염료의 염착에 관여하고 있다. PET등의 합성섬유 자체는 천연염료와 반응할 수 있는 작용기를 전혀 가지고 있지 않으나 키토산으로 도포 된 PET는 직물 표면과 내부에 $-NH_2$ 기를 다량 함유하게 되므로 천연염료의 염착이 가능해진다.

② 섬유고분자와 염료 간에 키토산이 금속매염제에 해당하는 작용을 하여 염색을 촉진시킨다. 키토산은 섬유와 천연염료 간에 일종의 가교제로 작용함으로써 섬유와 염료간의 친화력을 상승시킨다.

키토산으로 사전처리 된 직물의 염색에서도 매염과정을 도입시키면 특정 색상의 발현이 더욱 촉진되고 있어 특정 색상이 특별하게 강조되어야 할 경우에는 매염의 도입이 바람직하다. 매염조작은 일반적으로 선매염과 후매염으로 구분되고 있는데 매염특성에 따른 색상발현의 차이점만을 단순히 따지는 경우는 매염의 순서가 큰 의미를 갖지 않는다. 그러나 매염의 근본적인 작용기구를 밝히고자 할 때에는 선매염과 후매염의 차이를 서로 비교검토함으로써 유용한 정보를 얻을 수 있다. 선매염의 경우는 금속이온이 섬유고분자에 먼저 흡착되어 배위결합을 형성한 후 염료와 결합하게 되며 후매염인 경우는 염료분자가 먼저 섬유고분자에 흡착된 상태에서 금속이온과 배위결합을 형성하게 되는 것으로 예측되고 있다.

선매염과 후매염에서 발생하는 차이점은 바로 섬유고분자, 매염제, 그리고 염료 간에 형성되는 배위결합의 순서와 배위결합상태의 차이에서 발생되고 있는 것으로 사료된다.

특히 키토산으로 사전처리 된 직물에 대하여 매염이 도입되는 경우에는 매염의 작용기구가 더욱 복잡해 질 수밖에 없다.

키토산 자체에 의한 매염작용의 가능성이 예측될 뿐만 아니라 키토산이 염료를 다량 흡착할 수 있다는 사실을 감안할 때 매염의 순서는 더욱 큰 의미를 가지며 선매염과 후매염의 비교는 키토산의 작용과 매염기구를 밝히는데 큰 도움이 될 수 있을 것으로 사료된다.

이에 착안하여 본 연구에서는 염색에 사용되는 천연섬유와 합성섬유로서 각각 면과 아크릴을 선택하고

Al, Sn, Cu, Fe 등으로 매염처리하고 키토산처리 없이 염색하는 방법(방법 1), Al, Sn, Cu, Fe 등으로 매염처리한 다음 키토산으로 도포하여 염색하는 방법(방법 2)과 키토산으로 먼저 도포 한 다음 Al, Sn, Cu, Fe 등으로 매염처리 후 염색하는 방법(방법 3)이 도입되었다. 상기의 실험방법 차이에 따른 염색결과(색상비교, 공기투과도의 변화)를 서로 비교검토함으로써 키토산의 사전처리 효과와 매염의 순서변화에 따른 효과를 정량적으로 검토하였다.

II. 실험방법

1. 시료 및 시약

염색에 사용된 2종류 직물의 제반 특성을 (Table 1)에 제시하였다.

1) 시험포

본 실험에 사용된 시험포 중 Cotton 직물은 KS K 0905에 규정된 염색견뢰도 시험용 표준포이며 Acryl 직물은 시판직물을 사용하였다.

2) 염료

실험에 사용된 염료는 미광인터내셔널(주)에서 제조된 코치닐 추출분말을 사용하였다.

3) 시약

매염제로 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$,

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ (DUKSAN PURE CHEMICAL CO., LTD.)를 사용하였다.

4) Chitosan

실험에 사용된 키토산은 이화정밀화학에서 공급받았으며 분자량은 Mn 95,600, Mw 282,000, Pd 1.62의 특성을 가지며 탈아세틸화도는 100%로 측정되었다.

2. 실험방법

1) 시험포의 키토산 처리

1%(w/w) 농도의 초산수용액에 키토산을 용해시키고 6시간 교반시켜 1%(w/w) 농도의 키토산 초산수용액을 제조하였다. 시험포는 30×30cm의 크기로 준비하여 앞에서 제조된 키토산 초산수용액에 20시간 침지시킨 후 Mangle Roller(Typ-Nr, HVF 29092, Werner Mathis AG, Swiss)로 시료에 따라 압력과 속도를 조절하여 패딩하였다. 각 시료의 wet pick up 률은 Cotton, Acryl에서 각각 90%, 130%가 되도록 하였다.

2) 매염

욕비 1 : 50(o.w.f)으로 조절된 탈이온수에 Al, Sn, Cu, Fe 매염제의 농도가 각각 5%, 2%, 2%, 2%(o.w.f)가 되도록 매염제를 가한 후 가열시켜 40°C에 도달되었을 때 시험포를 침지시켰다. 20분에 걸쳐서 가열시켜 60°C에 도달되면 이 시점에서 30분 동안 매염 한 후 상온에서 서서히 냉각시켰다.

3) 염색

욕비 1 : 50(o.w.f)으로 조절된 탈이온수를 가열하여 40°C에 도달되면 염료를 5% 농도로 용해시킨 후 매염 처리한 시험포를 넣고, 30분에 걸쳐서 가열시켜 60°C에 도달되면 이 시점에서 60분 동안 염색 한 후 상온에서 서서히 냉각시켰다. 염색된 시료는 탈이온수로 충분히 수세하여 건조시켰다.

< Table 1 > Characteristics of fabrics

Specification	Fabrics	Cotton	Acryl
Fiber Content		100	100
Weave		plain	twill
Fabric Count (ends×picks / 5cm)		148×132	90×65
Yarn Count	Warp	31.4's	588 d
	Weft	41.7s	612 d
Weight(g/m ²)		96.9	182.37

3. 측정 및 분석

1) 색차 측정

염색 시료의 색상변화를 알아보기 위하여 염색 후 Chroma Meter(MINOLTA, chroma meter CR-200b, Japan)를 이용하여 명도지수 L과 색좌표지수 a, b 값을 측정하였다. L, a, b 값으로 다음의 식으로 색차(ΔE)를 구하였다.

2) 공기투과도 측정

FX 3300 Air Permeability Tester(Textest, Switzerland)를 사용하여, 125pa의 조건 하에서 공기 투과도를 측정하였다. 동일 염색포를 5회 측정하여 평균값을 구하였다.

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

III. 실험결과 및 고찰

1. 염색포의 색상변화

1) 면포의 염색

염색된 면포와 아크릴포의 측정결과를 <Table 2>와 <Table 3>에 각각 제시하였다. <Table 2>에서 키토산

사전처리가 도입되지 않고 단순한 선매염 조작만 이루어진 (방법 1)의 결과를 살펴볼 때 매염이 도입되지 않고 염색된 면포의 ΔE 값은 17.48로 나타나고 있다. 미염색 원포와 서로 비교할 때 옅은 색상으로 염색이 이루어졌음을 알 수 있으며 매염이 도입되지 않아도 육안으로 식별될 정도의 옅은 색상이 발현되고 있다.

(방법 1)에서 Al, Sn, Cu, Fe 등으로 매염처리가 이루어지는 경우는 ΔE 값이 각각 17.81, 52.06, 16.24, 25.65로 나타나고 있어 매염과정이 도입됨으로써 염착이 촉진되고 있음을 알 수 있다. Al, Cu, Fe 매염에서는 괄목할만한 정도로 염착이 촉진되었다고 볼 수 없으나 Sn 매염에서는 ΔE 값의 상승정도가 매우 크며 육안으로도 짙은 색상이 관찰되고 있다. 면섬유에서는 매염이 도입된다 할지라도 Sn 매염을 제외하고는 매염효과가 미미하며 짙은 색상으로의 염색이 불가능하다는 사실이 밝혀지고 있다.

매염처리를 한 후 키토산의 사전처리가 도입된 (방법 2)의 결과를 살펴보면 예상치 않았던 결과에 접하게 된다. (방법 2)에서 매염처리가 도입되지 않고 키토산처리만 이루어진 시료의 L, a, b, ΔE 값은 각각 41.63, 23.53, 6.33, 57.92로 나타나고 있다. 매염과정이 도입되지 않았는데도 a값과 ΔE 값이 각각 23.53, 57.92로 현저히 상승되고 있어 키토산 처리가 코치닐 염료의 염착을 촉진시키고 있음이 증명되고 있다.

염색된 시료를 육안으로 관찰하였을 때 코치닐 염료

<Table 2> 면섬유의 색상측정

Cotton	Method 1				Method 2				Method 3			
	L	a	b	ΔE	L	a	b	ΔE	L	a	b	ΔE
non-mordant	88.57	11.10	15.40	17.48	41.63	23.53	6.33	57.92	41.63	23.53	6.33	57.92
Al	86.33	12.93	12.47	17.81	58.87	28.67	7.43	45.85	36.07	31.23	5.10	66.23
Sn	65.90	42.10	14.63	52.06	64.23	37.13	14.40	49.10	70.00	35.23	15.87	44.65
Cu	85.17	13.03	6.43	16.24	63.20	24.16	10.43	40.13	37.70	21.60	0.67	61.08
Fe	74.33	10.57	15.03	25.65	42.63	14.27	2.33	53.79	62.27	8.67	1.90	33.38

Method 1: Mordant→Dyeing

Method 2: Mordant→Chitosan treatment→Dyeing

Method 3: Chitosan treatment→Mordant→Dyeing

자체의 고유한 색상을 보여주고 있어 면포에 도포 된 키토산 성분에 코치닐 염료를 구성하는 모든 색소성분이 고루 염착되고 있음을 알 수 있다.

이로서 키토산에 코치닐 염료가 염착될 때에는 코치닐 염료를 구성하고 있는 여러 종류의 색소 중에서 1~2 종류의 특정 색소성분만이 선택적으로 흡착되는 것이 아니고 염료를 구성하고 있는 모든 성분이 키토산에 골고루 흡착되어지고 있는 것으로 결론 지워진다.

(방법 2)에서 Al, Sn, Cu, Fe 등으로 매염처리가 이루어지는 경우를 살펴볼 때 ΔE 값이 각각 45.85, 49.10, 40.13, 53.79로 나타나고 있으며 매염이 도입되지 않았을 때와 서로 비교할 때 색상에서 큰 차이를 느낄 수 없으며 거의 동일한 색상으로 판정지워진다. 또한 매염처리가 이루어지지 않고 키토산 처리만 이루어졌던 시료의 ΔE 값, 57.92보다 일반적으로 낮은 값이 유지되고 있을 뿐만 아니라 색상에서도 큰 차이가 발견되지 않고 있다.

면포에 대한 (방법 2)의 실험결과로부터 면포를 Al, Sn, Cu, Fe 등으로 먼저 매염처리 하고 그 다음 키토산처리를 하여 염색하는 경우에는 매염효과가 발현되지 않으며 단순히 키토산 사전처리만 이루어졌을 때와 동일하게 염색되고 있다는 사실이 밝혀지고 있다.

앞의 (방법 1)에서는 키토산처리 없이 면포를 단순히 Al, Sn, Cu, Fe 등으로 매염처리하였을 때 금속의 종류변화에 따른 매염효과가 미소하게나마 발현되었던

반면 (방법 2)에서 매염효과가 발현되지 않고 있다는 것은 특이한 현상으로 받아들여 질 수밖에 없다. (방법 1)에서는 키토산처리가 없으므로 매염제가 면포위에 직접 흡착되어 있는 상태에서 염색이 이루어진다고 볼 수 있다. 이때 매염의 효과가 나타나는 것으로 보아 염색과정에서 염료는 면포 위에 흡착된 각각의 매염제와 고유하게 작용하고 있음이 증명되고 있다.

(방법 1)에서는 염착이 원활치 않아 짙은 색상을 얻을 수는 없지만 면포 위에 흡착된 매염제는 코치닐 염료와 서로 상호작용을 하고 있음이 분명하며 그 결과 매염제의 종류 변화에 따른 색상변화가 유발되어지는 것으로 사료된다.

반면 (방법 2)에서는 (방법 1)에서와 같이 면포 위에 매염제가 흡착되어 있기는 하지만 키토산처리가 수반됨으로써 매염제의 작용이 나타나지 않게 된다. 염료들은 키토산에 다량 흡착되는 결과 짙은 염색이 이루어지기는 하지만 매염제의 효과는 나타나지 않고 있다.

(방법 1)과 (방법 2)의 결과로부터 면포 위에 흡착되어 있는 금속 매염제와 코치닐 염료가 서로 배위결합을 형성할 때에만 매염제에 의한 고유한 색상이 발현될 수 있다. 반면 금속 매염제가 흡착되어 있는 면포 위에 다시 키토산이 적용되면 염색 시 코치닐 염료는 면포보다 월등히 흡착능이 높은 키토산에 주로 흡착되고 그 결과 다량의 염착이 이루어지기는 하지만 매염제의 효과는 나타나지 않게 되는 것으로 결론지워진다.

<Table 3> 이크릴 섬유의 색상측정

Cotton	Method 1				Method 2				Method 3			
	L	a	b	ΔE	L	a	b	ΔE	L	a	b	ΔE
non-mordant	74.00	15.77	10.70	23.19	40.13	34.27	16.23	62.06	40.13	34.27	16.23	62.06
Al	67.03	24.47	0.77	35.56	38.03	38.37	15.33	65.78	35.73	41.37	15.10	69.33
Sn	68.27	37.63	16.67	43.11	41.43	40.97	17.93	64.67	57.00	47.77	26.50	59.65
Cu	72.13	17.60	6.63	26.18	41.17	33.65	15.30	60.57	32.03	28.90	5.03	66.85
Fe	61.27	8.17	5.13	33.05	35.33	20.30	8.70	60.59	50.27	20.47	12.33	46.50

Method 1: Mordant→Dyeing

Method 2: Mordant→Chitosan treatment→Dyeing

Method 3: Chitosan treatment→Mordant→Dyeing

면포 위에는 분명히 매염제가 흡착되어 있다는 사실을 감안 할 때 키토산 부위에 흡착된 염료에 대해서도 매염제는 배위결합을 형성하여 매염효과를 발휘할 수 있을 것으로 기대되나 (방법 2)의 실험결과에서 보듯이 키토산에 다량 흡착되고 있는 코치닐 염료에 대하여 면포 위에 흡착되어 있는 매염제는 배위결합을 형성치 못하고 있음이 확인되고 있다.

면포를 키토산으로 사전처리한 다음 매염처리를 도입한 (방법 3)을 보면 Al, Sn, Cu, Fe 매염처리에서 ΔE 값이 각각 66.23, 44.65, 61.08, 33.38로 나타나고 있어 매염제의 종류변화에 따른 색상변화가 유발되고 있다. 키토산으로 도포 된 면포를 매염처리할 때 금속이온들은 면섬유를 구성하는 cellulose에 흡착되 기보다는 cellulose보다 금속이온 흡착능이 월등히 큰 키토산 부위에 상당량 흡착될 것으로 기대된다. (방법 2)에 비해서 (방법 3)에서 매염의 효과가 비교적 강하게 나타나는 현상은 금속이온이 어느 부분에 흡착되어 있느냐가 중요한 변수로 작용하고 있다는 사실을 증명해 주고 있는 것이다.

달리 표현하자면 (방법 2)에서는 금속이온들이 키토산으로 도포 된 내부 cellulose 분자쇄에 흡착되어 있으며 반면 염색 시 염료들은 흡착성이 월등히 높은 키토산 부위에 주로 흡착되기 때문에 매염효과가 낮아지게 된다. 그러나 (방법 3)에서는 매염에 의하여 금속이온들이 면직물 표면위의 키토산에 흡착되어 있으므로 염색 시 염료들이 키토산에 흡착됨과 동시에 매염의 효과가 발현되는 것으로 사료된다. (방법 2)에 비해서 (방법 3)에서는 매염제의 종류변화에 따른 매염효과가 확연히 나타나고 있을 뿐만 아니라 ΔE 값도 증가되어 짙은 색상이 얻어지고 있어 바람직한 것으로 평가된다. 면섬유의 염색에서는 키토산으로 사전처리한 다음 매염과정을 도입시켜서 염색하는 것이 유리한 것으로 사료된다.

2) 아크릴의 염색

키토산 사전처리가 도입되지 않고 단순한 선매염 조작만 이루어진 (방법 1)에서 매염이 도입되지 않고 염색된 아크릴포의 ΔE 값은 23.19로 나타나고 있다.

미염색 원포와 서로 비교할 때 면섬유보다는 비교적

짙은 색상으로 염색이 이루어졌음을 알 수 있다. 아크릴섬유가 고결정성이 유지되고 있는 합성섬유라는 사실에 비추어 볼 때 예상 밖의 결과로 받아들여지고 있다. 반면 아크릴섬유에서와 같이 고결정성이 유지되고 있는 PET에서는 전혀 염색이 이루어지지 않은 바 있다. 그러나 아크릴섬유의 대부분이 10%를 전후하는 함량으로 -COOH 기를 함유하고 있는 단량체와 아크릴로니트릴의 공중합체라는 사실을 감안할 때 본 연구에서 발견되고 있는 우수한 염색성은 -COOH 기의 존재가 그 원인으로 작용하고 있는 것으로 추정된다.

(방법 1)에서 Al, Sn, Cu, Fe 등으로 매염처리가 이루어지는 경우 ΔE 값이 각각 35.56, 43.11, 26.18, 33.05로 나타나고 있어 매염과정이 도입됨으로써 염착이 현저히 촉진되고 있을 뿐만 아니라 매염제의 종류변화에 따른 색상변화도 뚜렷이 나타나고 있다. 특히 Al, Fe의 경우 면섬유에 비해서 짙은 색상이 나타나고 있다.

매염처리를 한 후 키토산의 사전처리가 도입되는 (방법 2)에서 매염처리를 하지 않고 키토산처리만 이루어진 시료의 L, a, b, ΔE 값은 각각 40.13, 34.27, 16.23, 62.06으로 나타나고 있다. 매염과정이 도입되지 않아도 키토산의 사전처리만으로도 짙은 색상으로 염색되고 있음이 확인된다. 면포에서와 마찬가지로 코치닐 염료를 구성하는 모든 종류의 색소가 동시에 염착된 결과를 보여주고 있다.

(방법 2)에서 Al, Sn, Cu, Fe 등으로 매염처리가 이루어지는 경우 매염제의 종류변화에 따른 색상변화가 면섬유에 비하여 강하게 나타나고 있을 뿐만 아니라 각각의 매염제마다 고유한 색상을 보여주고 있다.

키토산으로 사전처리한 후 매염을 도입하는 (방법 3)에서도 (방법 2)와 거의 유사한 양상으로 염색이 이루어지고 있다는 사실도 면섬유에서와 매우 다르다. 면섬유에서와 달리 아크릴에서 (방법 2)와 (방법 3)에서 거의 차이가 발견되지 않고 있다는 사실은 다음과 같이 설명될 수 있을 듯하다. 면섬유에서는 cellulose 분자쇄 내부에 금속이온과 염료에 대하여 낮은 흡착능을 갖는 -OH 기 밖에 없기 때문에 (방법 2)에서는 흡착능이 면섬유보다 월등히 큰 키토산으로 주로 흡착이 일어날 뿐만 아니라 면섬유에 소량 흡착된 금속이온이

염료분자와 배위결합을 형성하기도 어렵다. 반면 아크릴에서는 분자쇄 내부에 금속이온과 염료에 대하여 비교적 흡착능이 큰 -COOH 기가 존재하기 때문에 매염에 의하여 금속이온이 다량 흡착될 수 있으며 염료의 흡착도 용이하다. 그 결과 염색이 이루어지는 과정에서 키토산에 주로 염료의 흡착이 일어나던 면섬유에서와 달리 아크릴 섬유 자체에도 염료가 흡착되면서 배위결합이 용이하게 형성되기 때문으로 사료된다.

면섬유와 아크릴에서 매염의 순서변화에 따라 염색의 양상이 현저히 변화되는 것으로부터 키토산의 작용과 피염색물의 매염제와 염료에 대한 흡착능 차이가 염색결과에 미치는 영향이 밝혀지고 있다.

2 공기투과도의 변화

1) 면포의 공기투과도 변화

염색을 전후하여 공기투과도가 변화되는 것은 이미 여러 연구를 통하여 밝혀진 바 있다.¹²⁾ 섬유고분자에 염료분자가 흡착되는 경우 공기투과도가 저하되는 것이 일반적인 현상이며 매염제가 흡착되어도 공기투과도는 저하된다.

면섬유에서는 미염색 원포의 공기투과도가 107.33으로 측정된 바 있으며 (방법 1)에 의하여 염색이 될 때 매염제가 적용되지 않는 경우 공기투과도가 67.70

으로 저하되고 있다. 예상하였던 대로 면섬유의 분자쇄에 염료분자가 흡착됨으로써 공기투과도가 일정량 저하되고 있음을 볼 수 있다. 그러나 특이한 현상으로서 (방법 1)에서는 매염이 도입되어도 공기투과도가 변함없이 동일하게 유지되고 있다는 점이다. (방법 1)에서 매염이 도입되지 않는 경우는 염료분자만의 흡착으로 공기투과도가 저하되었음이 분명하다. 그러나 매염이 도입되는 경우는 매염제의 종류변화에 따라 고유한 색상들이 발현되는 것으로 보아 염료와 금속이온간의 배위결합 화합물의 생성에 의하여 공기투과도가 저하되어야 마땅하다.

그러나 (방법 1)에서 매염과정의 도입에 관계없이 공기투과도가 일정하게 유지되고 있다는 사실은 매염처리가 도입되어도 매염제와 염료분자간에 효율적인 배위결합 화합물이 생성되지 못하였음을 의미하는 것으로 해석될 수 있다. (방법 1)에서는 면섬유를 구성하는 cellulose 분자가 금속이온에 대한 흡착능이 매우 낮기 때문에 매염의 효과가 크게 나타나지 않으며 짙은 색상의 발현도 이루어지지 않고 있는 것이다.

(방법 2)에서는 키토산이 면포 위에 도포되었음에도 불구하고 (방법 1)에 비해서 공기투과도가 10 정도 상승되고 있다. 이러한 결과는 면포는 키토산으로 처리되면 공기투과도가 오히려 상승되고 있다는 기존의 보고와 일치하고 있다.⁷⁾ (방법 2)에서도 매염처리 여부에 관계없이 공기투과도가 일정한 값으로 유지되고 있다.

<Table 4> 공기투과도

	Cotton			Acryl		
	Method 1	Method 2	Method 3	Method 1	Method 2	Method 3
original fabric	107.33			110.67		
non-mordant	67.00	80.80.	80.80	101.13	120.67	120.67
Al	70.87	79.80.	81.20.	106.67	135.33	108.00
Sn	68.10	79.80.	67.40	105.33	131.00	107.00
Cu	68.17	76.73	84.77	103.40	114.00	102.80
Fe	68.60	80.37	66.40	107.00	119.00	102.33

Method 1: Mordant→Dyeing

Method 2: Mordant→Chitosan treatment→Dyeing

Method 3: Chitosan treatment→Mordant→Dyeing

이는 (방법 1)에서와 같이 매염제가 면포 위에 도포되어 있는 키토산이나 키토산에 염착된 염료분자에 대하여 거의 작용하지 못하고 있음을 의미한다. 그 결과 (방법 2)에서는 매염제의 작용이 나타나지 않게 되고 모든 시료들에서 코치닐 염료의 고유한 색상이 그대로 유지되었던 바 있다.

또한 키토산이 직물 표면에 도포된 효과만 발휘되어 (방법 1)에 비해서 공기투과도는 오히려 상승되고 있는 것이다.

(방법 3)에서는 (방법 2)와 서로 비교할 때 Sn과 Fe에서는 공기투과도가 현저히 저하되는 경향을 보여주고 있으며 Si과 Cu에서는 거의 변화가 보이지 않고 있다. (방법 3)에서 염색 후 발현된 색상의 특징과 공기투과도 변화를 서로 연계하여 살펴보면 상관관계가 성립되고 있음을 알 수 있다. (방법 3)에서 Si과 Cu가 매염제로 사용된 경우는 매염제 사용에 따른 고유한 색상이 발현된 것으로 판정하기 어려우나 Sn과 Fe에서는 매염제의 사용효과가 명백히 드러나고 있다. 달리 표현하자면 Si과 Cu에서는 염료와 금속이온간에 배위결합 화합물이 생성된 것으로 볼 수 없으며 Sn과 Fe에서는 염료와 금속이온간에 배위결합 화합물이 생성된 것으로 판정되고 있다. Sn과 Fe에서 공기투과도가 저하되고 있다는 사실과 염료와 금속이온간에 배위결합 화합물이 생성되고 있다는 사실의 연계성으로부터 키토산에 흡착된 염료와 금속이온간에 배위결합 화합물이 효율적으로 형성되면 공기투과도가 부수적으로 저하되는 것으로 추정할 수 있다.

2) 아크릴의 공기투과도 변화

아크릴에서도 면포에서와 동일하게 키토산처리 없이 매염제만 사용되어 염색되는 (방법 1)에서는 매염처리에 관계없이 공기투과도가 101~107 범위로 거의 일정하게 유지되고 있다. 이는 아크릴에서도 염료만 흡착되었을 때와 염료가 금속이온과 배위결합 화합물을 형성하였을 때에 관계없이 공기투과도가 거의 일정하게 유지되고 있음을 의미한다. 그러나 (방법 2)에서는 (방법 1)에 비해서 공기투과도가 상당량 상승되고 있음을 볼 수 있는데 이는 키토산이 도포된 결과로부터 기인되는 것으로 볼 수 있다.

반면 (방법 3)에서는 (방법 2)에 비해서 공기투과도가 다시 저하되고 있다. (방법 3)에서는 아크릴포를 키토산으로 도포 한 다음 매염처리를 행하므로 도포된 키토산에 다량의 금속이온이 흡착된다. 염색이 이루어지면서 키토산 표면에 금속이온과 염료간에 배위결합 화합물이 형성되어 공기투과도가 저하되는 것으로 사료된다.

(방법 2)에서 면포에서는 매염제의 효과가 거의 발현되지 않았던 반면 아크릴에서는 매염의 효과가 발현되고 있는 이유는 다음과 같이 설명될 수 있다. 아크릴의 경우 $-COOH$ 기가 $-OH$ 기에 비해서 금속이온 흡착능이 크기 때문에 키토산이 도포되어도 염색시 키토산에만 염료가 흡착되지 않고 $-COOH$ 기가 존재하고 있는 아크릴 분자쇄에도 염료가 흡착되면서 배위결합 화합물을 형성시키기 때문이다.

IV. 결론

본 연구에서는 키토산으로 사전처리 된 면포와 아크릴포를 코치닐로 염색하면서 키토산의 작용과 매염의 순서 여부가 염색에 미치는 영향을 정량적으로 조사하였다.

키토산처리 없이 매염만 도입하여 염색하는 방법(방법 1), 피염색 원포를 Al, Sn, Cu, Fe 등으로 매염처리 후 키토산을 도포하여 염색하는 방법(방법 2), 피염색 원포를 키토산으로 먼저 도포 한 다음 Al, Sn, Cu, Fe 등으로 매염처리 후 염색하는 방법(방법 3)으로 구분하여 염색을 진행시켰다.

염색이 완료된 시료들에 대하여 색상을 측정하고 공기투과도의 변화를 측정하여 이들의 상관관계를 통하여 천연섬유인 면포와 합성섬유인 아크릴포에서 코치닐 염료의 염착기구와 매염제의 작용, 키토산이 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 매염과정이 도입되지 않는 경우 면포는 거의 염색이 이루어지지 않지만 아크릴포는 미염색 원포에 비하여 ΔE 값이 23.19 정도로 나타나며 육안으로 식별될 정도로 색상이 발현된다.

2. 무매염 염색 시 고결정성 합성섬유인 아크릴에서

천연섬유인 면포보다 염색이 용이해지고 있는 이유는 분자내부에 존재하고 있는 친수성기의 영향으로 사료된다.

3. 면섬유에서는 매염이 도입된다 할지라도 Sn 매염을 제외하고는 매염효과가 미미하며 짙은 색상으로의 염색이 불가능하다. 반면 아크릴에서는 매염제의 종류변화에 따른 색상변화가 현저하며 면섬유에서 보다 짙은 색상을 얻을 수 있다.

4. 면포에서는 Al, Sn, Cu, Fe 등으로 먼저 매염처리 하고 그 다음 키토산처리를 하여 염색하는 경우에는 매염효과가 발현되지 않으며 단순히 키토산 사전처리만 이루어졌을 때와 동일하게 염색되고 있다. 면포보다 월등히 흡착능이 높은 키토산 부위에 주로 흡착된 코치닐 염료는 면포 위에 소량 흡착되어 있는 매염제와 배위결합을 형성하지 못하기 때문에 설명된다.

5. 면포를 키토산으로 사전처리하고 그 다음 매염처리를 도입하면 매염제의 종류변화에 따른 색상변화가 유발되고 있다. 이는 금속이온들이 면포 위에 도포된 키토산에 흡착되므로 염색 시 염료들이 키토산에 흡착됨과 동시에 매염의 효과가 발현되기 때문이다.

6. 아크릴에서는 매염처리와 키토산처리의 순서에 관계없이 염색결과가 동일하며 매염제의 종류변화에 따른 색상변화 효과가 발현되고 있다. 이는 아크릴섬유가 면섬유에 비해서 금속이온에 대한 흡착능이 크기 때문이며 그 결과 염색이 이루어지는 과정에서 키토산에 주로 염료의 흡착이 일어나는 면섬유에서와 달리 아크릴 섬유 자체에도 염료가 흡착되면서 배위결합이 형성되기 때문에 사료된다.

7. 면포와 아크릴포 전부에서 키토산처리가 이루어지지 않는 경우(방법 1)는 매염처리 유무에 관계없이 공기투과도의 저하정도가 서로 동일하다.

8. 아크릴포에서 매염처리 후 키토산처리가 이루어

지는 경우 염색이 완료된 후 염색 전에 비해서 오히려 공기투과도가 상승되는 경향을 보여주고 있는데 이는 단순한 키토산처리에 의한 영향으로 해석된다. 이 경우 염색포 위에 키토산, 염료, 금속이온간의 배위결합 화합물의 형성이 크지 않은 것으로 사료된다.

9. 키토산처리 후 매염이 이루어지는 경우는 염색 전에 비해서 공기투과도의 저하가 현저하다. 이는 키토산 표면에 다량 흡착된 금속이온과 염료간에 배위결합의 형성이 용이하였기 때문에 사료된다.

참고문헌

- 1) 전동원, 김종준, 신혜선, 복식문화연구, 11(3), 2003, p. 423.
- 2) 전동원, 김종준, 강소영, 복식문화연구, 11(3), 2003, p. 431.
- 3) 강소영(2001). 키토산 처리 직물의 천연염색에 관한 연구-코치닐을 중심으로-, 이화여자대학교 대학원 석사학위논문.
- 4) 최선문(2001). 키토산 처리직물의 천연염색에 관한 연구-정향을 중심으로-, 이화여자대학교 대학원 석사학위논문.
- 5) 홍신지(2000). 오배자 천연염색에서 염색조건의 변화와 키토산처리가 미치는 영향, 이화여자대학교 대학원 석사학위논문.
- 6) 최정임, 전동원, 한국의류산업학회지, 5(3), 2003, p. 283.
- 7) 이현주, 전동원, 한국섬유공학회지, 36(6), 1999, p. 478.

(2003년 10월 1일 접수, 2003년 11월 15일 채택)