

키토산 前處理가 綿, 絹, 나일론, 폴리에스테르의 코치닐染色에 미치는 效果

全東源 · 金鍾俊* · 金宣和**

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

The Effect of Chitosan-Pretreatment on the Cochineal Dyeing of Cotton, Silk, Nylon, and Polyester Fabrics

Jeon, Dong-Won, Kim, Jong-Jun*, and Kim, Sun-Hwa**

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

Abstract

Cochineal dyeing was applied to natural fiber fabrics, cotton and silk fabrics, and synthetic fiber fabrics, nylon and polyester fabrics. Chitosan-pretreatment was applied to the fabrics in order to investigate the effect of chitosan treatment on the dyeing behavior. The effect of chitosan treatment on the mordanting was also investigated by incorporating Cu-mordant on the chitosan-treated or chitosan-untreated fabrics during the dyeing process.

Key words: cochineal(코치닐), cotton(면), silk(견), nylon(나일론), polyester(폴리에스테르)

I. 서론

천연염료에 의한 염색은 염료 자체가 자연계에서 얻어지고 있는 천연물일 뿐만 아니라 인체에 대한 위해성이 거의 없다는 관점에서 환경적으로 그리고 인체안전성 측면에서 바람직한 것으로 평가되고 있다. 흔히 사용되고 있는 몇몇 천연염료들은 한약제로 사용되고 있어 가식성화합물의 섬유에의 적용이라는 측면을 충족시켜주고 있다.

그러나 천연염색은 지금까지 경험적 측면에 의하여 이루어지고 있으며 염료 자체의 불균일성, 염료의 다성분화합물 특성에서 기인되는 색상조절의 어려움, 매염현상의 이론적 접근, 소량의 염료로 짙은 색상의 발현 등 해결되어야 할 문제점들이 지적되고 있다.

특히 매염작용에 관한 이론적이고 체계적인 연구는 염색의 효율성을 향상시키고 특정한 색상의 발현이라는 관점에서 매우 중요하다. 또한 매염제의 과다한 사용은 환경적 측면에서 바람직하지 않을 뿐만 아니라 인체안전성 측면에서도 문제점이 제기되고 있기 때문에 매염제 사용의 최소화가 실현되어야만 한다.

본 연구에서는 천연섬유인 면과 견, 그리고 합성섬유인 나일론과 PET를 코치닐로 염색하면서 천연섬유와 합성섬유 사이에서 발생하는 염색현상의 차이로부터 섬유를 구성하는 화학적 조성의 차이가 염색에 미치는 영향을 정량적으로 검토하였다. 또한 염색 전 원포들을 키토산으로 사전처리하여 염색함으로써 키토산이 코치닐염색에 미치는 영향을 조사하였다.

키토산은 분자구조 내에 화학적 반응성이 강한 NH_2

기를 다량 함유하고 있는 폴리아민계 고분자화합물이므로 피염색체인 면, 견, 나일론, 폴리에스터 등의 섬유 자체와 친화성이 클 뿐만 아니라 코치닐염료, 매염제로 사용되는 금속이온과의 친화성도 매우 높은 것으로 평가되고 있다. 피염색체인 섬유고분자들 자체와 코치닐염료간의 친화력이 낮아서 염색이 원활치 않다 할지라도 키토산은 염료와 그리고 매염제와 서로 작용함으로써 천연염색의 효율성을 현저히 향상시켜 주는 것으로 알려져 왔다.¹²⁾ 키토산이 염색에 미치는 영향에 착안하여 본 연구에서는 키토산처리포와 키토산 미처리포의 염색결과를 서로 비교하여 키토산의 사용에 따른 염색의 경향을 서로 비교 검토하였고 Cu 이온을 매염제로 사용하면서 키토산이 매염효과에 미치는 영향도 조사하였다. 염색 후 색상의 변화뿐만 아니라 공기투과도의 변화를 서로 비교 검토함으로써 키토산과 매염제간의 상호작용을 면밀히 검토하였다.

II. 실험

1. 시료 및 시약

염색에 사용된 4가지 직물의 제반 특성을 <표 1>에 제시하였다.

1) 시험포

본 실험에 사용된 시험포는 Cotton, Polyester, Nylon, Silk 4 종류로 KS K 0905에 규정된 염색견뢰도 시험용 표준포를 사용하였다.

2) 염료

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

3) 시약

매염제로 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (DUKSAN PURE CHEMICAL CO., LTD.)를 사용하였다.

4) Chitosan

실험에 사용된 키토산은 (주)이화정밀화학에서 제조된 것으로 분자량은 Mn 95600, Mw 120000, Pd 1.26의 특성을 가지며 탈아세틸화도는 100%로 측정되었다.

2. 실험방법

1) 시험포의 키토산 처리

1%(w/w) 농도의 초산수용액에 키토산을 용해시키고 6시간 교반시켜 0.7% 농도의 키토산 초산수용액을 제조하였다. 시험포는 30×30cm의 크기로 준비하여 앞에서 제조한 키토산 초산수용액에 6시간 침지시킨 후 Mangle Roller(Typ-Nr, HVF 29092, Werner Mathis AG, Swiss)로 시료에 따라 압력과 속도를 조절하여 패딩하였다. 각 시료의 wet pick up률은 Cotton, Polyester, Nylon, Silk에서 각각 95%, 25%, 45%, 130%가 되도록 하였다. Lab Tenter(Laboratory mini-tenter)로 Cotton, Polyester, Nylon은 120°C, Silk는 90°C에서 각각 60초 동안 열처리하였다.

<표 1> 실험용 시험포의 규격

Specification	Fabrics	Cotton	Polyester	Nylon	Silk
Fiber Content		100	100	100	100
Weave		plain	plain	plain	plain
Fabric Count(ends × picks/5cm)		148 × 132	223.4 × 183	204 × 162	288 × 203.4
Yarn Count	Warp	31.4s	74.5 d	68.0 d	16.5 d
	Weft	41.7s	74.2 d	68.0 d	32.7 d
Weight(g/m ²)		96.9	69.2	56.4	26.2

2) 매염

욕비 1 : 75로 조절된 탈이온수에 1%(o.w.f)의 매염제를 가한 후 가열시켜 40°C에 도달하였을 때 시험포를 침지시켰다. 40°C에서 60°C까지 20분 동안 온도를 서서히 상승시킨 후 40분 동안 매염 한 후 상온에서 천천히 냉각시켰다.

3) 염색

욕비 1 : 75로 조절된 탈이온수를 가열하여 40°C에 도달되면 염료를 용해시킨 후 매염 처리한 시험포를 넣고, 30분 동안 온도를 서서히 60°C까지 상승시켜 60분 동안 염색 한 후 상온에서 천천히 냉각시켰다. 염색된 시료는 탈이온수로 충분히 수세하여 건조시켰다.

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.

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

2) 공기투과도 측정

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

III. 실험결과 및 고찰

키토산으로 면포를 사전 처리하는 경우 키토산의 품위에 따라서 처리 후 면포의 색상이 변화될 수 있다. 키토산의 분자량이 너무 낮거나 키토산 자체의 품위가 낮아지면 황색이나 갈색을 띄게된다. <표 2>에서 보듯이 본 연구에서는 키토산으로 처리된 면포의 백도가 거의 저하되지 않고 있음을 볼 수 있다. 키토산 처리 후 ΔE 값이 1.89 정도 밖에 상승되지 않고 있어서 키토산처리에 따른 황변이나 갈변은 수반되지 않고 있음을 볼 수 있다.

무매염 키토산미처리 시 면포는 코치닐 염색 후 ΔE 값이 235 정도 밖에 상승되지 않아서 거의 염색이 이루어졌다고 볼 수 없다. 육안으로 보아도 염착이 이루

<표 2> 염색조건변화에 따른 색상변화

Sample	Dyeing	Mordent	키토산 미처리				키토산 처리			
			L	a	b	ΔE	L	a	b	ΔE
면	무염색	무매염	93.06	-0.46	2.76	-	93.76	-0.7	4.5	1.89
	염 색		92.53	1.80	3.16	2.35	45.2	26.5	5.1	54.98
나일론	무염색	무매염	93.86	0.13	0.8	-	93.7	-0.06	1.13	0.38
	염 색		50.1	36.66	-0.56	57.20	36.43	32.96	7.8	66.52
PET	무염색	무매염	94.23	-0.03	0.6	-	94.46	-0.3	1.36	0.83
	염 색		93.33	0.56	0.43	1.08	63.2	15.73	0.8	34.80
견	무염색	무매염	93.2	0.03	0.8	-	92.03	-0.23	3.00	2.50
	염 색		88.8	5.63	2.56	7.23	51.4	22.2	4.1	47.27
		매 염	36.1	19.5	-9.5	61.03	3.91	22.96	-8.4	59.32

어진 흔적을 찾아볼 수 없으며 염색 전 백포의 상태가 그대로 유지되고 있다. 동물성염료인 코치닐은 매염제의 도움 없이는 면포에 염색될 수 없음이 확인되고 있다. 그러나 <표 3>에 제시되고 있는 바와 같이 공기투과도의 변화에 주목해야할 것으로 판단된다. 염색이 이루어지기 전 면포의 공기투과도는 100 정도이었으나 무매염, 키토산미처리 조건하에서 염색이 이루어지면 공기투과도가 66.5로 크게 저하되고 있다. 앞에서 보았듯이 무매염, 키토산미처리 조건하에서는 육안으로 확인될 정도의 염색이 이루어진 바 없으나 공기투과도는 무려 33.5(100-66.5) 정도나 저하되고 있는 것으로 보아 염착현상에 의해서 공기투과도가 저하되고 있는 것으로 추정되고 있다. 코치닐은 여러 종류의 색소로 이루어지는 복합염료이므로 무매염, 키토산미처리 조건하에서 염색될 때 육안으로는 식별되지 않으나 특정한 코치닐색소의 일부가 염착되었다고 보아야 할 것이다.

매염, 키토산미처리 조건하에서는 염색 후 ΔE 값이 31.78로 상승되며 육안으로 식별될 정도로 색상이 발현되고 있다. 무매염, 키토산미처리 염색에 비해서 b값은 3.16에서 -6.7로 감소된 반면 a값은 1.80에서 10.33으로 증가되고 있다. 선매염처리에 의하여 면포에 흡착된 Cu 이온에 의한 매염작용으로 붉은색 계열 색상의 발현이 증진되고 있다.

선매염제인 Cu의 작용으로 코치닐 염료중의 특정색소와 Cu가 서로 결합되어 노란색 계열의 색상은 감소되고 붉은색 계열 색상이 강하게 발현되고 있다. 공기투과도는 60.1로서 무매염, 키토산미처리에 비해서 64(66.5-60.1) 정도 저하되고 있다. 색상이 전혀 발현되지 않았던 무매염, 키토산미처리에서도 공기투과도

가 66.5이었던 점을 감안할 때 ΔE 값이 31.78로 증대될 정도로 염색이 이루어졌음에도 불구하고 공기투과도가 과다히 저하되지 않고 60.1로 유지되고 있다는 사실은 예상 밖의 현상이다.

이는 앞에서 무매염, 키토산미처리 조건하에서 육안으로는 식별될 수 있을 정도의 색상발현이 이루어지지 않았다 할지라도 특정 색소의 염착이 이루어졌으리라는 가정을 뒷받침해 주고 있는 증거이다.

매염, 키토산미처리 조건의 염색에서는 선매염과정에서 Cu 이온이 면포에 흡착됨으로써 면포의 공기투과도는 염색 전 이미 30 이상 저하되었을 가능성이 크다.^{3,4)}

매염이 도입됨으로써 무매염 시보다 공기투과도가 66.5에서 60.1로 다시 6.4 정도 감소하고 있는 이유는 Cu와 코치닐 염료간의 복합체가 형성되는 효과에서 기인되고 있는 것으로 추정된다. 무매염, 키토산미처리에서는 cellulose 분자에 염료가 흡착되면서 공기투과도가 저하되는 반면 매염, 키토산미처리에서는 1차적으로 cellulose 분자와 Cu 이온의 결합으로 공기투과도가 저하되고 다시 2차적으로 Cu 이온과 염료간의 복합체가 형성됨으로써 공기투과도가 조금 더 저하되고 있는 것으로 보여진다. 선매염되어 Cu 이온이 흡착된 면포에서 염색과정 중 염료분자가 Cu 이온과 복합체를 형성할 뿐만 아니라 만약 cellulose 분자쇄에도 상당량 흡착된다면 공기투과도는 현저히 저하될 것이다.

그러나 선매염된 면포에서 염색이 이루어질 때 무매염에 비해서 공기투과도가 크게 저하되지 않는 이유는 대부분의 코치닐 염료가 Cu 이온과 복합체를 형성하며 극히 일부만이 cellulose 분자쇄에 직접 염착되

<표 3> 염색조건 변화에 따른 염색포의 공기투과도 변화

Dying	chitosan	mordant	공기투과도			
			면	견	나일론	PET
non-dyeing	미처리	무매염	100.0	38.63	16.0	17.5
			66.5	23.3	14.7	19.5
dyeing	처 리	매 염	60.1	23.0	14.3	21.2
		무매염	80.0	21.7	16.8	25.5
		매 염	64.4	23.1	13.7	17.4

기 때문이다. 실제로 선매염 과정에서 3~5% 농도의 Cu 이온 용액에서는 면섬유가 Cu 이온을 흡착할 수 있는 포화점에 도달되고 있음이 증명된 바 있다.⁶⁾

참고문헌의 결과에 의하면 선매염 시 매염제의 농도를 1%에서 5%까지 상승시켜도 ΔE 값의 증가가 이루어지지 않는 것으로 보아 cellulose 분자쇄에 매염제인 금속이온이 포화흡착 된 상태에서는 염료의 흡착도 포화점에 도달되고 있는 것으로 추정된다.

본 연구에서 도입된 Cu 이온의 농도는 3% 이므로 면섬유는 Cu 이온의 포화흡착에 도달된 상태이다. 그 결과 염색과정에서 염료는 거의 대부분 Cu 이온과 복합체를 형성하게 되며 cellulose 분자쇄에 직접 염료가 염착 될 가능성은 매우 낮은 것으로 판단된다. 무매염, 키토산미처리와 매염, 키토산미처리에서 염색 후 64 정도의 낮은 공기투과도 차이는 바로 매염염색에서 염료가 대부분 Cu 이온과 복합체를 형성하였음을 의미한다.

무매염, 키토산처리에서는 ΔE 값이 54.98로서 매염, 키토산미처리에 비해서 ΔE 값이 23.2나(54.98 - 31.78) 크게 증가되고 있으며 a값도 16.17(26.5 - 10.33)이나 상승되고 있다. 염색포는 육안으로 관찰하였을 때 붉은 색상을 보여주고 있다. 결과적으로 무매염, 키토산처리에서는 면섬유에 매염처리가 별도로 도입되지 않아도 붉은 색상으로 질게 염색될 수 있음을 의미한다. 무매염, 키토산미처리에서는 전혀 염색이 이루어지지 않았던 점을 감안할 때 키토산처리에 의하여 짙은 색상을 얻을 수 있는 근본 원인은 키토산과 코치닐간의 상호

작용에 의한 것으로 결론 지워진다.

이를 증명하기 위하여 면포의 키토산처리에 사용되었던 키토산 초산수용액에 분말의 코치닐염료를 소량 첨가하고 혼합시키면 키토산 초산수용액과 코치닐염료가 균일하게 혼합되고 있을 뿐만 아니라 그 색상도 무매염, 키토산미처리에서 얻어진 색상과 매우 유사한 것으로 보아 키토산분자와 코치닐염료는 서로간 친화성이 매우 높은 것으로 판명되고 있다.

〈그림 1〉은 키토산 초산수용액과 코치닐의 혼합물로부터 얻어지는 필름을 보여주고 있다.

필름의 색상은 코치닐염료의 고유한 색상과 매우 유사하며 키토산은 코치닐염료를 구성하는 모든 색소와 골고루 결합하고 있는 것으로 판단된다. 얻어진 필름의 색상과 무매염, 키토산처리 조건하에서 염색된 염색포의 색상도 거의 유사하다. 무매염, 키토산처리에서 ΔE 값과 a값이 크게 상승되는 이유는 코치닐염료가 주로 면포에 도포되어 있는 키토산 성분에 흡착되기 때문으로 결론지워진다. 면포에 대한 키토산 사전처리는 코치닐염료를 키토산을 통하여 면포에 다량 흡착시키는 것을 가능케 하기 때문에 짙은 색상을 얻는데 매우 바람직한 것으로 평가된다.

키토산의 -NH₂기와 코치닐염료의 -COOH 기가 서로 상호 작용하여 키토산 분자쇄에 코치닐염료의 염착이 이루어지고 있는 것으로 생각된다.

공기투과도를 살펴보면 예상치 않았던 결과에 도달되고 있다. 무매염, 키토산처리의 조건하에서 염색된 면포는 공기투과도가 800으로 유지되고 있는데 이는 예상 밖으로 크게 유지되고 있는 공기투과도 값이다.

ΔE 값이 54.98로서 크게 상승되고 있어 코치닐염료의 염착량이 현저히 상승되었음에도 불구하고 ΔE 값이 각각 23.5, 31.78로 유지되고 있는 무매염, 키토산미처리, 매염, 키토산미처리 시보다 공기투과도가 오히려 크게 나타나고 있다. 선행연구들에서 보았듯이 면포를 키토산으로 처리 할 때 사용되는 키토산 분자량의 크기나 키토산 수용액의 농도를 적절히 조절하여 적용시키게 되면 키토산미처리 원포에 비해서 공기투과도가 대부분 상승되고 있음이 발견된 바 있다.⁶⁾ 그러나 키토산의 분자량이 일정하게 이하로 너무 작거나 키토산 산수용액의 농도가 너무 높거나 또는 키토산 산



〈그림 1〉 키토산 초산수용액과 코치닐의 혼합물로부터 얻어지는 필름

수용액에 면포를 장시간 침지시키고 패딩률을 높이면 공기투과도는 약간 저하된다. 무매염, 키토산처리에서 염색 후 공기투과도가 무매염, 키토산미처리 또는 매염, 키토산미처리에서 보다 높게 나타나는 이유는 키토산의 도포에 의한 물리적인 현상이 일부 작용하기 때문으로 사료된다.

또한 무매염, 키토산처리에서 염색이 완료되고 난 후 공기투과도의 저하가 크게 나타나지 않는 현상은 코치닐염료가 면섬유에 직접 염착되지 않고 면포에 도포된 키토산 성분에 염착되고 있음을 간접적으로 증명해 주고 있는 증거이다.

무매염, 키토산미처리에서는 염료분자와 cellulose 분자가 직접적으로 작용하여 염색이 이루어지기 때문에 염색 후 공기투과도가 현저히 저하되고 있으며 매염, 키토산미처리에서는 Cu 이온이 cellulose 분자쇄에 직접 흡착된 이후 염료분자와 복합체를 형성하기 때문에 공기투과도가 저하된 바 있다. 그러나 무매염, 키토산처리에서는 염료분자가 cellulose 분자쇄에 직접 염착되지 않고 도포된 키토산에 대부분 염착되므로 공기투과도가 크게 저하되지 않고 있다. 매염, 키토산처리에서는 ΔE 값이 더욱 상승하여 62.16에 달하고 있다. 무매염, 키토산처리에 비하여 ΔE 값이 7.18(62.16 - 54.98) 정도 상승되었을 뿐만 아니라 a값은 변화가 없으나 b값은 -7.03으로 크게 저하되고 있다. 염색이 완료된 후 무매염, 키토산처리와 색상을 비교해 볼 때 차이가 발생되고 있다. 무매염, 키토산처리에서는 붉은 색상이 강하였던 반면 매염, 키토산처리에서는 붉은 색상이 약화되고 푸른 색상이 강해졌으며 전체적으로 색상이 짙어졌다고 볼 수 있다.

매염, 키토산미처리와 매염, 키토산처리에서의 b값은 각각 -6.7과 -7.03으로서 서로 일치하고 있는데 이러한 현상은 면포 위에 도포되어 있는 키토산은 매염에 의한 색상의 변화에는 크게 관여하지 않고 있음을 시사하는 것이다. 매염, 키토산미처리와 매염, 키토산처리에서 b값이 서로 동일하게 나타나고 있다는 사실은 Cu에 의한 매염작용을 설명하는데 있어 매우 중요한 단서를 제공하고 있다. 매염, 키토산미처리에서는 면포를 선매염하게 되므로 Cu 이온이 면섬유의 cellulose 분자쇄에 직접적으로 흡착되는 상태이고 매염, 키토산

처리에서는 키토산으로 도포된 면포가 선매염과정에서 Cu 이온용액과 접촉되는 상황이다.

키토산은 Cu 이온에 대한 흡착능이 매우 크기 때문에 Cu 이온은 주로 면포 위에 도포된 키토산에 흡착될 가능성이 크다. 매염이 완료된 후 섬유와 염료, 매염제간에 형성되는 복합체의 형태가 서로 큰 차이를 보이게 되는 것은 당연하다. 매염, 키토산미처리에서는 cellulose - Cu - dye 형태의 복합체가 형성될 것이며 매염, 키토산처리에서는 cellulose - chitosan - Cu - dye 형태의 복합체 또는 cellulose - Cu - dye 형태의 복합체가 형성될 것으로 예상된다. 복합체의 형태가 서로 달라질 수 있다는 가능성에도 불구하고 b값이 서로 동일하게 나타나고 있으므로 Cu 매염제에 의한 색상의 발현은 Cu - dye의 결합에 직접적으로 의존하고 있는 것으로 결론지을 수 있으며 매염작용에 키토산이 크게 작용하지 않고 있음을 시사하는 것이다.

매염, 키토산미처리와 매염, 키토산처리에서 ΔE 값이 각각 31.78과 62.16으로서 ΔE 값에서 현저한 차이를 보여주고 있으므로 실제 육안 관찰에서도 큰 색상 차이가 감지되고 있다.

그러나 이러한 색상의 차이는 b값의 차이에서 기인되는 것이 아니고 a값의 차이에서 기인되는 것이다. 키토산은 코치닐염료의 흡착량에 영향을 미치고 있을 뿐 Cu 이온에 의한 매염작용에는 영향을 미치지 않고 있음이 확실하다. 키토산은 코치닐염료를 구성하는 붉은 색 계열의 색소과 매우 친화력이 크며 노란색 계열의 색소와는 친화력이 크지 않은 것으로 판단된다. 더구나 Cu 이온에 의한 매염작용의 발현은 주로 노란색 계열의 색소가 관여하고 있다는 사실도 증명되고 있다.

매염, 키토산처리에서의 공기투과도를 살펴보면 64.4로서 무매염, 키토산미처리(66.5), 매염, 키토산미처리(60.1)에서와 유사한 값을 보여주고 있다. 무매염, 키토산처리에서의 공기투과도가 80 정도로 유지되는 상태에서 매염이 도입되면서 15.6(80 - 64.4) 정도 저하되고 있다. 면포에 도포되어 있는 키토산에 염착된 염료와 Cu 이온이 복합체를 형성한다고 단순히 가정한다면 공기투과도가 64.4 까지 크게 저하될 수 없는 것으로서 예상 밖의 결과로 평가되고 있다. 매염, 키토산처리에서의 공기투과도 저하는 염료나 Cu 이온이

cellulose 섬유에 직접적으로 흡착되어 있는 경우(무매염, 키토산미처리, 매염, 키토산미처리)와 동일한 값을 보여주고 있는데 이는 무매염, 키토산처리에서 흡착된 염료가 cellulose 섬유가 아니라 주로 키토산에 흡착되었다는 결과와 비교할 때 서로 일치되지 않고 있다.

매염, 키토산처리에서의 높은 공기투과도 저하, 또는 염료와 Cu 이온이 cellulose 분자쇄에 직접적으로 염착되었으리라는 예측은 다음과 같이 설명될 수 있다. 매염과정에서 발생하는 문제점을 중심으로 고찰해 보기로 한다.

본 연구에서는 선매염처리가 행해지고 있다. 키토산으로 처리된 면포를 Cu 이온용액 속에 침지하고 매염처리를 행하게 되는데 면포에 도포된 키토산은 키토산의 초산염 상태를 유지하면서 고화된 상태이므로 매염액 속에서 다시 용해되어 용출될 가능성이 배제될 수 없다. 만약 도포되어 있는 키토산이 물에 대하여 완벽한 불용성이 유지된다면 매염처리 과정에서 용출되지 않기 때문에 Cu 이온이 도포되어 있는 키토산막을 투과하여 cellulose 분자쇄에 직접 염착될 가능성도 매우 낮아지게 될 것이다. 반면 도포되어 있는 키토산이 물에 대하여 용해성을 가지고 있는 상태라면 매염처리 도중 일부가 용해되어 유실될 것이며 그 결과 Cu 이온은 도포되어 있는 키토산성분을 통과하여 cellulose 분자쇄에 직접적으로 흡착될 가능성도 상대적으로 상승될 수밖에 없을 것이다.

상기와 같은 이유로 인하여 Cu 이온이 cellulose 분자쇄에 직접 염착된다면 염색 후 염색포의 공기투과도는 매염, 키토산미처리에서와 같이 저하될 수밖에 없다. 상기의 설명을 객관적으로 증명할 수 있는 구체적인 방법은 면포에 대한 키토산처리와 선매염과정의 순서를 서로 변화시켜봄으로서 가능할 것이다. 본 연구에서는 면포의 키토산처리→선매염처리에 해당하는 공정이 도입되었으나 별도로 면포의 선매염처리→키토산처리에 해당하는 공정이 도입되면 될 것이다.

후자의 공정이 도입되었을 때는 키토산처리가 이루어진다 할지라도 Cu 이온이 cellulose 분자쇄에 먼저 흡착된 다음 키토산이 도포되므로 키토산처리에 의한 공기투과도의 저하방지 효과는 나타나지 않을 것으로 예상된다. 또한 염착의 양상도 변화될 것으로 예측된다.

차후의 연구에서 이에 대한 면밀한 보완실험이 이루어져야 할 것으로 사료된다.

견과 나일론은 각각 천연섬유와 합성섬유라는 차이점이 제시될 수 있으나 polyamide계 섬유라는 점에서는 서로 동일하다. 또한 견은 양모와 달리 고결정성 섬유라는 점에서 연신에 의한 고배향성이 유지되고 있는 나일론과 물리적으로 유사하다. 견에서는 무매염, 키토산미처리에서 ΔE 값이 7.23으로 나타나고 있어서 전혀 염색이 이루어지지 않고 있다. 무매염, 키토산처리에서는 ΔE 값이 47.27로 상승되고 a값도 22.2로 유지되고 있어서 매염처리 없이도 붉은 색상이 발현되는 정도로 염색이 이루어지고 있다. 무매염, 키토산미처리에서는 전혀 염색이 이루어지지 않으나 키토산으로 도포된 무매염, 키토산처리에서는 ΔE 값이 40.04 (47.27 - 7.23) 정도나 상승되고 있는 것은 코치닐염료가 견포위에 도포되어 있는 키토산에 염착되고 있음이 분명하다.

코치닐을 구성하는 대부분의 색소가 골고루 흡착되어 붉은 계열의 색상이 발현되고 있다. 그러나 견에서 나타나는 특이한 현상은 매염이 도입되면 키토산 처리 효과가 거의 나타나지 않고 있다는 점이다. 면포에서는 매염, 키토산미처리와 매염, 키토산처리에서 ΔE 값이 각각 31.78과 62.16으로서 매염이 도입되더라도 키토산 처리효과가 강하게 발현된 바 있다. 그러나 견에서는 매염, 키토산미처리와 매염, 키토산처리에서 ΔE 값이 각각 61.03과 59.32로 나타나고 있어서 매염이 도입되는 경우 키토산처리 효과가 발현되지 않고 있다. 매염이 도입되지 않는 경우 견에서는 키토산처리 만으로도 염색이 촉진되어 ΔE 값이 47.27까지 상승되었던 점을 감안할 때 이례적인 현상으로 볼 수밖에 없다.

견에서 Cu 이온에 의한 매염이 도입되는 경우 키토산 처리효과가 면포에 비해서 강하게 나타나지 않는 이유는 견의 분자쇄 자체에 대한 Cu 이온의 높은 흡착력으로 설명될 수 있을 것이다. cellulose 분자쇄에는 Cu 이온과 chelate를 형성할 수 있는 작용기가 -OH 기밖에 없다. 그러나 -OH 기는 Cu 이온과의 chelate 형성능이 매우 낮다는 사실은 이미 알려진 바 있다. cellulose로 구성되는 chelate resin 들은 Cu 이온의 흡착에 사용될 수 없다. 반면 견이나 양모는 섬유 그 자체로도 Cu 이온을 비롯한 중금속 이온의 흡착에 사용될

수 있을 만큼의 높은 흡착능을 지니고 있다. 최근 폐양 모로부터 제조된 중금속제거용 chelate resin도 연구되고 있다. 견에서는 매염, 키토산미처리에서도 polyamide 분자쇄에 상당량의 Cu 이온이 흡착되어 chelate를 형성하게 되는데 이는 cellulose 분자보다 훨씬 높은 편이다.

결과적으로 견에서는 키토산처리가 이루어지지 않은 단순한 매염, 키토산미처리의 조건하에서도 매염효과가 면포에 비해서 훨씬 강하게 나타날 수 있다. 견에서는 매염, 키토산처리의 경우 선매염처리 과정에서 견포 위에 도포 된 키토산 뿐만 아니라 polyamide 분자쇄에도 다량의 흡착이 일어나기 때문에 강한 염착효과가 발현된다.

상기의 추론들은 염색된 견포들의 공기투과도 분석으로부터 확인되고 있다. 앞서 무매염, 키토산처리 면포에서는 공기투과도가 80정도로 높게 나타나고 있어서 키토산처리에 의한 공기투과도 저하방지 효과가 나타난 바 있다. 그러나 무매염, 키토산처리 견포에서의 공기투과도는 여타의 모든 염색조건에서와 동일하게 나타나고 있다. 이는 견포에서는 코치닐염료가 키토산 뿐만 아니라 견을 구성하는 polyamide 분자쇄에도 다량 흡착되기 때문에 공기투과도가 저하되고 있는 것으로 해석될 수 있다. 다른 표현을 빌리자면 면포에서는 키토산으로 도포된 시료가 염색될 때 염료가 cellulose 분자쇄에는 거의 염착되지 않고 도포 된 키토산에 주로 염착되어 공기투과도가 크게 저하되지 않으나 견에서는 도포 된 키토산뿐만 아니라 polyamide 분자쇄에도 다량 흡착되기 때문에 공기투과도가 여타의 염색조건에서와 동일하게 나타나게 되는 것이다.

나일론에서는 동일한 polyamide계 섬유인 견으로부터 예상되었던 결과와 완전히 벗어나는 특이한 현상이 발견되고 있다. 견에서는 무매염, 키토산미처리에서 거의 염색되지 않았던 반면 나일론에서는 ΔE 값이 57.2 정도로 크게 나타나고 있으며 a값도 36.66 정도로 크게 나타나고 있다. 견에서의 염색결과와 서로 비교할 때 쉽게 설명될 수 없는 현상이다.

무매염, 키토산미처리에서는 ΔE 값이 57.2로서 염착의 정도가 크기는 하지만 염색포를 육안으로 관찰할 때 코치닐을 구성하는 모든 색소성분이 골고루 나일론에 염착되지 않는 것으로 판단되며 주로 붉은색 계

열의 색상이 강하게 발현되고 있으며 노란색 계열의 색소는 염착이 미미한 것으로 보여진다. 즉 a값과 b값이 각각 36.66과 -0.56으로서 노란색 계열 색상의 발현이 매우 낮음을 알 수 있다.

매염, 키토산미처리에서는 ΔE 값이 62.81로서 무매염, 키토산미처리에 비해서 5.61(62.81 - 57.2) 정도 상승되고 있다. ΔE 값이 조금 상승되어 색상이 짙어졌을 뿐 색상의 변화는 발현되지 않고 있다. 일반적으로 매염처리가 도입되면 코치닐에 포함되어 있는 특정 색소의 발현이 촉진되어 특정 색상의 발현이 유도되는 것이 정상이나 특정 색상의 발현은 발견되지 않고 있다. 무매염, 키토산미처리와 매염, 키토산미처리에서의 a, b 값은 각각 36.66, -0.56과 36.33, -0.9로서 거의 유사하게 나타나고 있기 때문에 키토산미처리의 경우 매염에 의해서 a, b 값의 변화는 유발되지 않는다고 보아도 무방하다.

나일론에서 Cu 매염처리에 의해서 색상변화가 발현되지 않고 있다는 사실은 나일론에 대한 선매염처리 시 polyamide 분자쇄에 Cu 이온이 전혀 흡착되지 못하고 있음을 의미한다. polyamide 분자쇄에는 코치닐 염료 중에 포함된 노란색 계열 색소의 흡착이 매우 미미한 것으로 사료된다. 그 결과 무매염, 키토산미처리와 매염, 키토산미처리에서는 b값이 각각 -0.56과 -0.9에 해당하는 음의 값이 유지되고 있다.

무매염, 키토산처리에서는 ΔE 값이 66.52로 상승되며 키토산미처리 시료들에 비해서 b값이 현저히 상승되고 있기 때문에 노란 색상의 발현이 촉진되고 있다. 면이나 견에서와 마찬가지로 섬유표면에 도포되어 있는 키토산에 코치닐염료가 흡착되었을 때의 고유한 염착특성이 나일론의 염색에서도 나타나고 있다. 무매염, 키토산처리와 매염, 키토산처리에서의 ΔE 값과 a, b 값은 거의 유사하게 유지되고 있다. 또한 키토산처리가 도입됨으로서 b값이 양의 값으로 유지하고 있다.

나일론에서 키토산처리에 의하여 도포된 키토산 성분에 코치닐염료가 염착되었다면 무매염과 매염간에 색상차이가 유발되어야만 하나 색상차이가 거의 유발되지 않고 있다. 면과 견에서는 무매염, 키토산처리와 매염, 키토산처리간에 매염에 의한 색상변화가 발현된 바 있다. 구체적으로는 무매염, 키토산처리에 비해서 매염, 키토산처리에서는 Cu 이온의 매염작용에 의해

서 b값이 현저히 증대되어 푸른색상의 발현이 이루어진 바 있다.

그러나 나일론에서는 매염효과가 거의 발현되지 않고 있어서 키토산에 흡착된 코치닐염료에 대해서도 매염제가 작용하지 못하고 있는 것으로 해석된다. 키토산은 분자구조 내에 금속이온에 대하여 높은 흡착능을 갖는 NH₂기가 다량 존재하므로 Cu 이온에 대한 흡착능이 극히 우수하다. 키토산의 금속이온 흡착특성으로부터 매염처리 시 도포된 키토산에 다량의 Cu 이온이 흡착되었을 것으로 가정할 때 키토산에 흡착된 코치닐염료는 Cu 이온의 영향으로 푸른색 계열의 발색이 일어나야만 하나 푸른색계열의 발색이 거의 발현되지 않고 있는 것은 특이한 현상으로서 이해되기 어렵다. 앞으로 나일론에서 발견되고 있는 여러 특이한 현상들은 별도로 상세한 연구가 이루어져야 할 것으로 생각된다.

PET에서는 무매염, 키토산미처리에서 염색이 전혀 이루어지지 않고 있다. PET 섬유 자체의 고유한 물리적/화학적 특성이 작용하고 있는 것으로 사료된다. 매염, 키토산미처리에서도 ΔE 값이 960으로 낮게 나타나고 있어서 정상적인 염색이 이루어졌다고 보기 어렵다.

단 b값이 -26으로 측정되고 있어서 푸른 색상의 발현이 미약하게 관측되나 이는 염착현상이라기 보다는 선매염처리 과정에서 기인되는 Cu 이온에 의한 고유한 색상의 잔류로 볼 수 있을 것이다. PET에서는 매염, 키토산미처리 조건하에서도 염색이 이루어지지 않기 때문에 PET는 선매염과정에서 Cu 이온을 전혀 흡착하지 않는 것으로 결론지워진다.

PET 자체가 고결정성 구조를 유지하고 있다는 점과 Cu 이온을 흡착할 수 있는 작용기가 존재치 않고 있다는 사실이 주원인으로 지적될 수 있을 것이다.

무매염, 키토산처리에서는 ΔE 값이 348로 상승되고 있으며 육안으로도 염색이 원활하게 이루어졌음이 확인되고 있다. a값이 15 이상으로 유지되고는 있으나 붉은 색상으로 판정하기는 어려우며 옅은 보라색 정도로 보면 무리가 없을 듯하다. 앞서 무매염, 키토산미처리, 매염, 키토산미처리에서 코치닐염료 또는 Cu 이온의 흡착이 PET에 전혀 이루어질 수 없음이 확인된 바 있으므로 무매염, 키토산처리에서 얻어지는 색상은 PET에 도포된 키토산에 코치닐염료가 염착되어 유발

된 결과로 볼 수 있다.

공기투과도를 살펴보면 무매염, 키토산처리에서는 여타의 염색조건들에 비해서 공기투과도가 25.5 정도로 가장 높게 유지되고 있어서 공기투과도 변화에 미치는 키토산처리 효과가 확인되고 있는데 면포에서도 무매염, 키토산처리에서는 공기투과도가 가장 높게 나타난 바 있다. 매염, 키토산처리에서는 ΔE 값이 41.5로 다시 상승되고 있다. 예상되었던 바와 같이 b값이 -62로 저하되어 푸른 색상의 발현이 촉진되고 있는데 이는 키토산에 염착된 코치닐염료와 Cu 이온간의 작용으로 매염처리에 의한 특정색상의 발현이라고 볼 수 있다. PET에서 매염, 키토산처리 조건하에서 매염효과가 확연히 발현되고 있다는 사실은 키토산으로 도포된 PET는 선매염과정에서 도포된 키토산에 Cu 이온이 흡착되고 있음을 의미한다.

PET 원포의 공기투과도가 17.5이나 매염 또는 염색에 의하여 PET는 오히려 공기투과도가 상승되는 경향을 보여주고 있다. 여타의 섬유에서와 달리 PET에서 공기투과도가 상승되고 있는 이유는 PET를 구성하는 분자쇄에 Cu 이온이나 염료의 직접적인 흡착이나 염착이 유발되지 않았기 때문으로 판단된다. PET에서 나타나고 있는 공기투과도의 변화특성으로부터 섬유를 구성하는 고분자 주쇄에 금속이온이나 염료분자가 직접 흡착되지 않는 경우는 공기투과도가 크게 저하되지 않는다는 사실이 밝혀지고 있다.

IV. 결론

천연염료에 의한 염색은 피염색체인 섬유의 고유한 물리적, 화학적 특성에 의하여 크게 영향을 받고 있다. 대부분의 천연염료들은 면, 양모, 견 등의 천연섬유에는 염착이 용이하나 나일론, PET, 아크릴 등의 합성섬유에는 염색이 이루어지지 않는 것으로 알려져 왔다. 천연염료들은 단색성 염료가 아니라 다색성 염료이기 때문에 매염처리가 적용되어야만 특정한 색상의 발현이 가능해진다. 매염제가 적용된다 할지라도 천연염료와 섬유고분자간의 친화성이 없다면 색상의 발현은 불가능해 질 것이다.

합성섬유뿐만 아니라 천연섬유에서도 염색이 불가능한 이유는 여러 가지 원인이 제시될 수 있다. 염료 자체가 섬유고분자와 친화성이 없을 수도 있으며 매염제로 작용하는 금속이온이 섬유고분자에 흡착되지 않기 때문일 수도 있다.

본 연구에서는 섬유고분자에 대하여 염료와 매염제로 작용하는 금속이온의 흡착을 상승시키기 위하여 피염색 대상 섬유들을 키토산으로 사전처리 하였다. 키토산은 NH₂기를 다량 함유하고 있는 polyamine 화합물이므로 염료뿐만 아니라 금속이온에 대한 흡착능도 매우 우수한 것으로 알려져 있다.

1. 면, 견, PET에서는 무매염, 키토산미처리에에서 전혀 염색이 이루어지지 않는다. 반면 나일론에서는 ΔE 값이 572 정도로 크게 나타나고 있어 짙은 염색이 이루어지고 있다.

나일론과 코치닐 염료간에는 직접적인 결합력이 큰 것으로 판단된다.

2. 면, 견, PET에서는 무매염, 키토산처리에서 ΔE 값이 각각 54.98, 47.27, 34.8로 나타나고 있어 매염처리 없이도 짙은 색상이 발현되고 있다. 이는 코치닐염료가 직물 위에 도포된 키토산과의 결합에 의하여 염착이 촉진된 결과로 평가된다. 면과 견에서는 키토산과의 결합력이 비교적 크기 때문에 키토산처리에 의해서 염색이 한층 촉진되고 있으나 PET에서는 키토산과의 결합력이 약하기 때문에 면과 견에 비해서 키토산처리 효과가 다소 저하되고 있다.

3. 매염, 키토산미처리에에서는 면, 견, 나일론에서는 짙은 염색이 이루어지나 PET에서는 염색이 전혀 이루어지지 않는다. PET에서 매염처리에도 불구하고 염색이 이루어지지 않는 이유는 PET가 극도의 비친수성 화학구조를 지닐 뿐만 아니라 Cu 이온을 전혀 흡착하지 못하기 때문이다.

4. 매염, 키토산처리에서는 섬유의 종류에 관계없이 짙은 색상이 발현되고 있다. 무매염, 키토산처리와 서로 비교할 때 전체적으로 푸른색 계열의 색상이 증가되고 있어 Cu 이온에 의한 매염효과가 발현되고 있다. 무매염, 키토산처리에서는 코치닐 염료의 다색성이 나타나지만 매염이 도입됨으로서 특정한 색상의 발현이 가능하다.

5. 키토산처리는 코치닐을 구성하는 모든 염료성분을 흡착케 하는 성질이 강하다. 결과적으로 키토산처리는 짙은 색상의 발현을 가능케 하기는 하지만 키토산처리가 이루어져도 특정한 색상의 발현을 위해서는 매염처리의 도입이 바람직하다.

6. 키토산처리는 매염처리 없이 천연섬유뿐만 아니라 PET와 같은 합성섬유를 천연염료로 염색을 가능케 하므로 향후 다양한 응용이 기대되어 진다.

참고문헌

- 1) 박지양, 2001, 키토산과 silane 처리 직물의 염색성에 관한 연구, -적색계열 천연염료와 황색계열 천연염료를 중심으로-, 이화여자대학교 석사학위 청구논문, pp. 45-48.
- 2) 황희연, 2001, 키토산 처리직물의 천연염색에 관한 연구, -괴화를 중심으로-, 이화여자대학교 석사학위 청구논문, pp. 45-48.
- 3) 전동원, 김종준, 강소영, 2003, 키토산 처리포의 소목 천연염색에 관한 연구(1), 복식문화연구, 11(3), 431-439.
- 4) 전동원, 김종준, 신혜선, 2003, 키토산 처리포의 괴화 천연염색에 관한 연구(1), 복식문화연구, 11(3), 423-430.
- 5) 최정임, 전동원, 2003, 곡두서니에 의한 면직물의 염색 시 매염제와 키토산처리가 색상에 미치는 영향, 한국의류산업학회지, 5(3), 283-288.
- 6) 이현주, 전동원, 1999, 키토산 가공직물의 공기투과도에 관한 연구, 한국섬유공학회지, 36(6), 478-488.
- 7) 전영민, 손태원, 김영훈, 정민기, 2003, Add-on율에 따른 키토산 가공직물의 특성, 한국섬유공학회지, 40(2), 170-176.

(2003년 7월 3일 접수, 2003년 9월 6일 채택)