

## 키토산處理 綿布와 나일론布的 染色性에 觀한 研究

- 蘇木, 코치닐, 梔子를 中心으로 -

全東源\* · 金鍾俊\*\* · 李政珉\*\*\* · 申惠善\*\*\*

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\*\*\*

### A Study on the Dyeing of Chitosan treated Cotton and Nylon Fabrics

- *Caesalpinia sappan*, Cochineal, *Gardenia jasminoides* -

Jeon, Dong-Won\*, Kim, Jong-Jun\*\*, Lee, Jung-Min\*\*\*, and Shin, Hye-Sun\*\*\*

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

It has been known that the natural colorants exhibit good dye-uptake toward cotton, silk, and wool fibers, while they do poorly toward synthetic fibers. This study utilizes the chitosan treatment in order to improve the dye-uptake for the natural fibers and to enable the synthetic fibers, whose dye-uptake levels are low, show better affinity toward the natural colorants. Since chitosan has  $-NH_2$  group and  $-OH$  group in the structure, the dyeability of the fabric will be improved when the fabric is treated with the chitosan. Cotton fabric as one of the natural fiber fabrics and nylon fabric as one of the synthetic fiber fabrics were selected for this study.

1. In case of cotton fabric, the chitosan treatment takes effect for the *Caesalpinia sappan* and cochineal, resulting in remarkable  $\Delta E$  increase after dyeing. Chitosan helps in developing dark shade by increasing the uptake of the *Caesalpinia sappan* and cochineal. It does not, however, participate in the developing of the specific color as does a metallic mordant.
2. In case of dyeing cotton fabric with *Gardenia jasminoides*, the effect of the treatment with mordant and chitosan is not very pronounced. It is thought that the *Gardenia jasminoides* uptake is accomplished in a direct manner in the cellulose chains without the aid of mordant.
3. Air-permeability is decreased when the non-mordanted and non-chitosan treated cotton fabric is dyed with *Caesalpinia sappan*, cochineal, and *Gardenia jasminoides*.
4. In case of nylon fabric, premordanting and chitosan treatments are not highly effective in promoting the dye-uptake.

**Key words:** *Caesalpinia sappan*(소목), Cochineal(코치닐), chitosan(키토산), mordant(매염제)

## I. 서론

천연염료에 의한 염색은 환경친화적이라는 장점 때문에 각광을 받고 있다. 지금까지 널리 사용되어온 합성염료 중에서도 azo계나 benzidine계 염료들은 발암성 등 인체위해성이 밝혀지면서 그 사용이 제한을 받고 있다. azo계나 benzidine계 이외에도 향후 위해성이 밝혀질 수 있는 합성염료의 종류는 다양하다. 천연물인 식물체나 동물체에서 추출되는 천연염료들은 인체 안전성이 보장된다는 점에서 매우 유리하다. 인체안전성 이외에 여러 생리적인 기능성들도 자주 거론되고 있으나 천연염료들이 섬유에 적용되었을 때 이러한 기능성들의 발현은 더욱 상세하게 연구되어야 할 것으로 판단된다.

그러나 천연염색은 여러 장점들이 강조되고 있지만 거론되지 않고 있는 여러 단점들도 지적되어야만 한다. 천연염료들은 피염색체인 섬유고분자와 친화성이 매우 약하기 때문에 금속의 염인 매염제를 사용하여 섬유와 염료간의 결합을 형성시켜야만 염색이 이루어진다. 또한 매염제의 종류를 변화시킴으로써 특정한 색상의 발현이 가능해진다. 천연염색에서는 매염처리가 염료의 염착을 가능하게 하고 고유한 색상을 발현시킨다는 점 이외에 매염제의 사용이 미칠 수 있는 환경적인 문제와 인체안전성에 대한 영향은 거론되지 않고 있는 실정이다. 염료와 매염제에 의한 색상의 발현은 화학적으로 볼 때 섬유고분자와 매염제, 그리고 염료로 구성되는 복합체의 형성에 의한 것이므로 염색이 완료된 후에 섬유표면이나 내부에는 금속이 잔류될 수밖에 없다. 금속이 이온상태로 존재하는 것이 아니고 chelate 복합체로 존재하므로 큰 문제가 없을 수도 있으나 인체안전성 측면에서 볼 때 금속의 복합체라 할지라도 존재치 않는 것이 유리하다는 것은 더 말할 나위가 없다.

천연염색에서 선매염 또는 후매염 과정에서 매염이 완료되고 난 후 매염액 내에는 높은 농도의 금속이온이 포함되어 있는데 매염폐액의 배출은 금속이온에 의한 오염을 야기시킬 수 있다. 매염제의 대부분이 Cu, Sn, Al, Fe, Cr 등으로 구성되는 중금속이라는 점을 감안할 때 매염 후 폐액의 배출은 환경적인 측면에

서 매우 바람직하지 않다.

향후 천연염색에서 인체에 대한 안전성을 더욱 향상시키고 대량생산에서 유발되는 매염제에 의한 환경오염을 방지하기 위해서는 매염제의 사용을 완전히 배제시키거나 매염제의 사용량을 최소화시킬 수 있는 효율적인 방법의 연구가 필연적이다.

매염제의 사용량을 최소화시키려면 섬유고분자와 물리적/화학적 친화성을 가질 뿐만 아니라 염료와도 친화성을 가지는 제 3의 물질도입이 필수 불가결하다. 사용되는 물질에서 인체안전성이 보장된다면 더욱 바람직하다.

본 연구에서는 키토산을 면포와 나일론포에 대하여 사전처리 한 다음 염색결과를 평가하였다. 키토산은 polyamine류의 고분자화합물로서 인체와의 친화성이 우수하며 순도가 높을 경우 인체안전성에서 문제가 발생되지 않는다. 분자구조 내에 다량의  $-NH_2$ 기를 함유하고 있어 금속이온의 흡착능이 우수할 뿐만 아니라 염료의 흡착능도 우수할 것으로 기대된다(김숙렬, 2000; 최선문, 2002; 황희연, 2001). 선행연구에 의하면 키토산으로 전처리가 이루어진 면포는 매염처리 없이 염색이 가능하였으며(강소영, 2001; 박지양, 2001) 천연염색이 불가능한 것으로 알려진 나일론이나 PET와 같은 합성섬유에서도 만족할 정도의 염색결과를 얻은 바 있다. 본 연구에서는 천연섬유로서 면포와 합성섬유로서 나일론을 선택하여 키토산으로 사전처리 한 후 시 매염제의 첨가여부에 따른 염착현상을 정량적으로 검토하였다. 키토산 전처리로부터 염착능의 현저한 상승이 발견되었으며 매염제를 사용하지 않거나 사용량을 대폭 감소시켜도 우수한 염색결과를 얻을 수 있었다.

## II. 시료 및 실험방법

### 1. 시료 및 시약

#### 1) 시료

각 시료는 KS K 0905 규격에 의한 섬유제품의 염색견리도 시험용 백면포, 백나일론포를 사용하였으며,

〈표 1〉 Characteristics of fabrics

Characteristics of Fabrics	Cotton	Nylon
Fiber content(%)	100	100
Weave	plain	plain
Density (warp×weft/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

한국의류시험연구원에서 구입한 표준포를 그대로 사용하였다. 사용된 시료의 규격은 〈표 1〉과 같다.

## 2) 염료

염료는 미광인터내셔널(주)에서 제조한 소목, 코치닐, 치자 분말염료를 사용하였으며, 이는 적당량의 염재를 증류수에 끓여 농축 건조된 제품이다.

## 3) 매염제

Aluminium Potassium Sulfate(AIK(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, DUKSAN PURE CHEMICAL)를 알루미늄 염제로 사용하였다.

## 4) Chitosan

키토산은 본 연구실에서 제조된 것으로서 GPC(Gel Permeation Chromatography)분석 결과 수평균분자량 180,000, 중량평균분자량 246,000, Polydispersity 1.37의 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 용해시킨 후 즉시 사용하였다.

### 2) 직물의 키토산 처리

키토산 가공에 사용될 면포, 나일론포를 30×30cm의 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 100%, 나일론 40%의 wet pick-up률로 처리하였다. Pick up이 완료된 시료는 24시간 자연건조시킨 다음 염색에 사용하였다.

### 3) 직물의 선매염처리

매염제 시을 1%(o.w.f), 욕비 1 : 75의 조건으로 매염액을 제조하였다. 제조된 매염액의 온도가 40°C~45°C에 도달되면 직물 시료를 넣고, 가열하여 30분만에 60°C에 도달케하였다. 60°C에서 60분간 매염 후 매염욕이 다시 30°C가 될 때까지 시료를 침지시킨 상태에서 냉각시켰다. 매염 처리된 시료는 증류수로 충분히 수세하여, 약 12~15시간 동안 자연건조시켰다.

### 4) 직물의 염색처리

3종류의 분말염료 10%(o.w.f), 욕비 1 : 70의 조건으로 염액을 제조하였다. 염액을 가열하여 40°C에 도달되면 분말염료를 첨가하여 충분히 용해시킨 후 서서히 가열하여 60°C에 도달되면 30×30cm인 직물시료 3매를 넣고 60분간 60°C를 유지시키면서 염색처리하였다. 염색이 완료되면 염욕이 30°C가 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\*값에 의한 색차(ΔE)를 구하였다. L\*, a\*, b\*값은

각각 4회씩 측정하여 그 평균값을 사용하였다.

2) 색차 분석

Chromameter(CR-200 Minolta, Japan)를 이용하여 염색된 시료들의 표면색을 측정하였다. 측정된 L\*, a\*, b\* 값을 이용하여 염색전의 시료, 즉 Control포와의 색차(ΔE)를 구하였다. 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 값이므로 간접적으로 염착의 양을 나타내고 있다는 가정 하에 염착량을 추정하였다.

3) 공기투과도 측정

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

III. 결과 및 고찰

1. 면포의 염색

1) 소목

〈표 2〉에 염색조건의 변화에 따른 염색결과를 제시하였다.

무매염, 키토산 미처리포에서는 ΔE 값이 34.77이므로 염착이 거의 이루어지지 않은 것으로 평가된다. 키토산 미처리포에서 매염처리가 도입되면 ΔE 값이 12.05(46.82-34.77) 정도 상승되고 있어 시 매염제가 도입됨으로써 염착량이 증가되고 있음을 볼 수 있다. 12.05에 해당하는 ΔE 값의 상승은 단순히 매염제의 작용으로 볼 수 있다. 무매염, 키토산 처리포에서는 ΔE 값이 다시 7.52(42.29-34.77) 정도 상승되고 있는데 이는 면포에 도포된 키토산의 작용으로 인하여 유발되어 상승된 염착량의 크기로 볼 수 있다. 무매염 상태에서 키토산 처리만으로 ΔE 값이 7.52 정도 상승되는 현상

〈표 2〉 염색조건의 변화에 따른 소목, 코치닐, 치자 염색물의 색상측정

시 료	염 료	매 염	키토산 미처리				키토산 처리			
			L*	a*	b*	ΔE	L*	a*	b*	ΔE
면 포	원 포	무매염	94.85	-0.45	3.03	-	94.87	-0.47	3.30	-
		매 염	93.60	-0.18	2.18	-	93.72	-0.30	2.87	-
	소 목	무매염	75.13	11.52	29.05	34.77	61.90	14.93	24.85	42.29
		매 염	58.78	27.32	17.13	46.82	38.40	30.90	13.57	64.40
	코치닐	무매염	90.30	6.02	6.20	8.52	51.78	28.80	14.20	53.21
		매 염	73.47	23.97	14.83	33.89	46.08	33.58	18.35	60.47
	치 자	무매염	86.68	1.95	55.25	52.91	81.28	0.52	50.38	49.01
		매 염	86.70	0.58	53.92	52.20	85.17	1.57	53.83	51.71
나일론	원 포	무매염	93.88	-0.22	1.88	-	94.40	-0.13	1.70	-
		매 염	93.67	-0.42	3.05	-	92.83	0.45	0.75	-
	소 목	무매염	49.77	30.70	38.07	64.89	45.13	24.12	46.23	70.70
		매 염	45.57	28.87	33.48	64.01	48.48	26.63	34.53	61.59
	코치닐	무매염	35.85	36.38	10.08	69.10	37.72	35.88	10.53	67.74
		매 염	41.80	48.43	32.58	77.13	40.35	45.25	29.12	74.61
	치 자	무매염	85.28	-3.33	52.47	51.40	84.83	-3.72	58.35	57.56
		매 염	83.92	-1.43	59.03	56.84	85.25	-2.15	57.65	57.46

은 키토산이 일종의 매염제로 작용하고 있는 것으로 해석된다. 달리 표현하자면 소목염료가 키토산에 부수적으로 흡착됨으로써 염착능이 향상되는 것으로 볼 수 있다.

매염, 키토산 처리포에서는 ΔE 값이 더욱 상승되어 64.40에 달하고 있어 무매염, 키토산 미처리포에 비해서 ΔE 값이 거의 2배에 달하고 있다. 매염, 키토산처리에서의 ΔE 값이 무매염, 키토산 미처리 또는 무매염, 키토산처리에 비해서 전부 크다는 사실은 섬유와 Si, 염료간의 복합체 형성과 더불어 섬유와 키토산, Si, 그리고 염료간의 복합체가 형성되고 있음을 암시하고 있다.

그러나 무매염, 키토산 미처리에 비해서 매염, 키토산 미처리에서 ΔE 값이 상승되는 경향과 무매염, 키토산 미처리에 비해서 무매염 키토산처리에서 ΔE 값이 상승되는 경향은 서로 그 작용기구가 다른 것으로 평가된다. 전자에서는 매염이 도입됨으로서 a\*값은 현저히 상승(11.52 → 27.32)되지만 b\*값은 저하(29.05 → 17.13)되고 있다. 결국 무매염, 키토산 미처리 상태에서 Si 매염제가 도입되면 Si의 작용으로 소목염료 속에 포함되어 있는 붉은색 계열의 색소발현이 크게 증가되는 것으로 사료된다. 키토산 미처리포에서 매염에 의하여 ΔE 값이 12.05 정도 상승되는 이유는 붉은색 계열의 증가에 기인되고 있다. 후자에서는 키토산이 도입되면서 전체적인 ΔE 값은 증가되고 있지만 a\*값의 변화(11.52 → 14.93)와 b\*값의 변화(29.05 → 24.85)가 거의 유발되지 않고 있어 소목염료에 포함되어 있던 모든 종류의 색소가 골고루 염착력이 상승되고 있는 것으로 보여진다. 이는 키토산에 대하여 소목염료를 구성하고 있는 색소 전체가 골고루 흡착됨을 의미한다. 키토산은 염료의 흡착량을 현저히 상승시키기는 하지만 매염제의 작용과 달리 염료를 구성하는 특정 색소 성분의 색소발현을 유도하지는 않고 있다. 매염, 키토산 미처리와 매염, 키토산 처리를 서로 비교할 때 ΔE 값의 차이는 매염, 키토산 처리에서 17.58(64.4 → 46.82) 정도 크지만 a\*값과 b\*값은 서로 유사하게 유지되고 있다. 이는 키토산으로 처리되건, 처리되지 않건 매염 처리에 의한 특정색상의 발현효과는 거의 일정하게 유지되고 있음을 의미하며 키토산처리는 단지 염착량

의 상승을 촉진시키고 있는 것으로 결론지워진다.

<표 3>에 염색에 따른 공기투과도의 변화를 제시하였다.

소목으로 염색되는 경우 공기투과도의 변화를 살펴보면 다음과 같다. 키토산 미처리 면포의 공기투과도는 91.67이나 매염처리만 되어도 공기투과도가 무려 40 정도 저하되어 52.13으로 나타나고 있다. 면포의 경우 Si 매염제에 의한 매염처리 만으로도 공기투과도가 급격히 저하되고 있음을 알 수 있다. 이러한 급격한 공기투과도의 저하는 면섬유와 Si 간의 극히 높은 친화성에서 기인되고 있는 것으로 사료된다(최정임, 전동원 2003). Cu, Sn, Fe 등의 매염제에 비해서 Si은 면섬유와의 친화력이 월등히 크기 때문에 매염처리 시 면포는 다량의 Si 이온을 흡착하게 되고 그 결과 단순한 매염처리만으로도 공기투과도가 저하되고 있는 것으로 사료된다. 면포를 키토산으로 처리하면 공기투과도가 71.87로 저하되고 있다. 일반적으로 면포는 키토산으로 처리되는 경우 공기투과도가 상승되는 것으로 지금까지 보고되어 왔으나(이현주, 전동원, 1999; 김종

<표 3> 염색물의 공기투과도 변화

(단위: cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>/sec)

시료	염료	매염	키토산 미처리	키토산 처리
면 포	원 포	무매염	91.67	71.87
		매 염	52.13	63.00
	소 목	무매염	52.67	56.95
		매 염	46.53	53.52
	코치닐	무매염	53.23	56.75
		매 염	51.45	52.95
치 자	무매염	54.00	53.40	
	매 염	48.37	57.82	
나일론	원 포	매 염	41.03	34.50
		무매염	26.27	26.45
	소 목	매 염	25.93	25.43
		무매염	24.87	24.57
	코치닐	매 염	24.53	25.85
		무매염	26.10	23.47
	치 자	매 염	26.45	24.88
		무매염	23.82	24.03

준, 전동원, 권영금, 1997) 본 연구에서는 오히려 공기투과도가 저하되는 정반대의 현상을 보여주고 있다.

본 연구에서는 면포에 키토산의 부착량을 상승시키기 위하여 24시간 동안 키토산 산수용액에 침지시켰다가 패딩작업을 행한 바 있다. 면포의 내부까지 흡수된 다량의 키토산 용액과 높은 패딩률로 인하여 공기투과도가 저하되고 있는 것으로 사료된다.

키토산처리 면포를 시 매염제로 선매염하였을 때 공기투과도가 71.87에서 63으로 저하되고 있다. 키토산 미처리포가 매염에 의하여 공기투과도가 91.67에서 52.13으로 저하되었던 것에 비하면 공기투과도의 저하가 매우 낮게 나타나고 있다. 면포 자체가 시를 흡착하면 공기투과도가 급격히 저하되었던 점을 감안할 때 키토산처리 면포에서는 시의 흡착량이 크지 않은 것으로 결론지워진다. 면포 위에 도포된 비친수성의 키토산이 시의 흡착을 오히려 방해하고 있는 것으로 판단되며 시은 면포 자체보다는 도포된 키토산에 다량 흡착되고 있는 것으로 생각된다. 키토산 미처리 면포를 무매염 염색하는 경우 공기투과도가 91.67에서 52.67로 급격히 저하되고 있어 면포에서는 소목염료가 면포에 흡착되는 경우에도 공기투과도가 현저히 저하되고 있음을 볼 수 있다. 결국 면포에서는 매염제인 시이 흡착되거나 염료가 흡착되는 경우 공기투과도가 급격히 저하된다는 사실이 밝혀지고 있다.

키토산 미처리 면포를 시로 선매염한 다음 소목으로 염색하면 공기투과도가 52.13에서 46.53으로 낮아지고 있다. 이는 키토산 미처리포에서는 매염염색 시 시과 염료가 서로 작용하고 있음을 의미하며 cellulose 분자 자체와 염료가 직접적으로 작용하고 있지 않음을 의미한다. 키토산 처리 면포를 선매염하면 공기투과도가 887(71.87→63.00) 정도 저하되고 있다. 반면 키토산 미처리포에서는 선매염되는 경우 공기투과도가 39.54 정도로 크게 저하된 바 있다. 키토산처리 면포에서는 키토산이 면포표면에 도포되어 있으므로 시 이온이 면포의 내부까지 깊숙히 침투되는 것이 방지되며 키토산의 도포가 소수성을 부여하기 때문에 키토산 미처리포에서와 같은 과도한 시 이온의 흡착이 방지되기 때문인 것으로 추측된다. 키토산처리 면포를 무매염 염색하는 경우 공기투과도의 저하는 14.92(71.87→

56.95) 정도이다. 소목염료는 키토산과 cellulose 분자에 동시에 흡착되고 있는 것으로 추정된다. 키토산 미처리 면포에서 염료가 cellulose 분자쇄에 직접 염착되는 경우는 공기투과도가 40 정도로 크게 저하되지만 키토산처리 면포에서는 염료가 주로 키토산에 염착되고 그 일부만 면포에 염착되기 때문에 공기투과도가 14.92 정도 저하된다. 무매염 상태에서 키토산 미처리 면포와 키토산처리 면포의 염색 후 색상을 서로 비교해 볼 때  $\Delta E$  값이 각각 34.77과 42.29로서 후자에서 소목염료의 염착이 강하게 유발되었음을 알 수 있다. 키토산처리에 의해서  $\Delta E$  값이 7.52(42.29-34.77) 정도 상승되고 있어 무매염 키토산처리 면포에서는 염료가 도포된 키토산 부위에 주로 흡착되고 있음이 확인되고 있다. 키토산처리 면포를 매염염색하여도 무매염 염색 시와 비교할 때 공기투과도의 저하가 거의 유발되지 않고 있다(3.43 정도 저하). 키토산처리 면포가 매염염색되는 경우는 키토산에 염료와 시이 서로 작용하여 복합체를 형성하게 되므로 공기투과도는 크게 저하되지 않는 것으로 사료된다.

결론적으로 면포를 키토산으로 처리하면 색상이 강하게 발현될 뿐만 아니라 매염이 도입되어도 키토산 미처리 때보다 공기투과도가 높게 나타나기 때문에 청량, 쾌적 측면에서도 매우 바람직한 것으로 평가된다.

## 2) 코치닐

코치닐의 염색효과는 다음과 같다. 무매염, 키토산 미처리에서는  $\Delta E$  값이 8.52로서 거의 염색이 이루어지지 않고 있다. 소목에서는 무매염, 키토산 미처리에서도  $\Delta E$  값이 34.77로 나타났던 점과 서로 비교할 때 대조적이다. 코치닐에서는 매염제의 작용 없이는 염색이 불가능하다는 사실을 알 수 있다. 매염, 키토산 미처리와 무매염, 키토산처리에서  $\Delta E$  값이 각각 33.89, 53.21로 나타나고 있다. 매염처리가 이루어졌을 때보다 무매염, 키토산처리에서 오히려  $\Delta E$  값이 19.32(53.21-33.89) 정도 크게 나타나고 있어 매염제보다는 키토산이 염착을 한층 촉진시키고 있다. 코치닐은 면섬유 자체에 대해서는 염색친화성이 전무하지만 키토산에 대해서는 친화성이 월등히 크다는 사실이 증명되고 있다. 매염, 키토산처리에서는  $\Delta E$  값이 60.47에 달하고

있어 강한 색상이 발현되고 있다.

면포의 염색에서 키토산은 매염제인 시과 거의 유사한 효과를 보여주고 있다는 사실이 다음의 효과로부터 증명되고 있다. 매염, 키토산 미처리에서  $a^*$ 값과  $b^*$ 값은 각각 23.97, 14.83이며 무매염, 키토산처리에서  $a^*$ 값과  $b^*$ 값은 각각 28.80, 14.20으로 나타나고 있다. 시 매염제로만 처리하였을 때와 키토산만으로 처리하였을 때 염색포의  $a^*$ 값과  $b^*$ 값이 거의 일치하고 있어서 키토산은 금속 매염제인 시과 거의 동일한 작용을 하고 있음을 볼 수 있다.

무매염, 키토산 처리포와 매염, 키토산 처리포에서 매염처리에 따른  $a^*$ 값의 증가(28.80→33.58)와  $b^*$ 값의 증가(14.20→18.35)가 거의 동일하기 때문에 키토산으로 처리된 면포에서는 시 매염제 처리에 따른 코치닐의 붉은색 계열의 색상발현이 상승되지 않고 있다.

결과적으로 코치닐의 염색에서는 키토산처리가 매염작용을 하고 있을 뿐만 아니라 짙은 색상의 발현에 기여하고 있으므로 여러 측면에서 매우 바람직한 것으로 평가된다.

공기투과도의 변화는 소목에서와 거의 유사한 양상을 보여주고 있으나 한 가지 특이한 현상이 발견되고 있다. 무매염, 키토산 미처리에서는 염착이 거의 이루어지지 않는 것으로 확인된 바 있으나 공기투과도는 91.67에서 53.23으로 48 정도나 크게 저하되고 있음을 볼 수 있다. 무매염, 키토산 미처리에서는  $\Delta E$  값이 85.2로 낮게 나타나고 있기 때문에 육안으로는 염색이 이루어지지 않은 것으로 판정될 수밖에 없으나 공기투과도의 급격한 저하로부터 무매염 상태에서는 색상이 발현되지 않는 염료성분이 염착된 것으로 추정되고 있다.

이러한 현상은 앞서 소목에서도 cellulose 분자쇄에 염료에 의한 염착이 이루어지면 공기투과도가 현저히 저하되었다는 사실로부터 합리화될 수 있다.

### 3) 치자

치자에 의한 염색에서는 매염처리와 키토산처리 효과가 나타나지 않고 있다. 치자염료는 금속매염제나 키토산의 영향을 받지 않고 cellulose 분자쇄에 직접적으로 염착되고 있음이 분명하다. 조<sup>9)</sup>는 치자용액을

Cu, Sn, Al, Fe, Cr 등의 매염제로 처리하였을 때 색상의 변화가 없다고 보고한 바 있다. 이러한 사실은 치자염료와 금속매염제 간에 복합체의 형성이 이루어지지 않는 것으로 해석되며 매염처리 효과가 발현될 수 없음을 지적하고 있는 것으로 볼 수 있다. 조<sup>9)</sup>의 실험에서는 매염처리가 도입되면 무매염 시보다  $\Delta E$  값이 현저히 저하되는 경향을 보여주고 있다고 기술하고 있다. 그러나 본 연구에서는 시 매염처리가 무매염일 때보다  $\Delta E$  값을 저하시키지는 않고 있다. 치자염료의 주성분인 crocin에서 carotinoid 부분은 비친수성이라는 점과 매염제와 복합체를 형성할 수 있는 관능기의 부재가 매염효과의 발현을 억제하고 있는 것으로 추측된다. 키토산의 처리효과도 발현되지 않고 있으나 키토산처리가 염색의 세탁내구성 등을 향상시킬 수 있는 가능성에 대해서도 더욱 검토되어야 할 것으로 사료된다.

## 2 나일론의 염색

### 1) 소목

나일론에서는 전반적으로 매염처리나 키토산처리 효과가 거의 나타나지 않고 있다. 나일론은 견과 유사한 화학적 구조를 갖는 polyamide계 화학섬유로서 분자구조 내에  $-NH_2$ 기나  $-COOH$  기의 존재가 소목염료의 직접적인 염착을 유도하고 있는 것으로 판단된다. 무매염, 키토산 미처리, 매염, 키토산 미처리, 매염, 키토산처리에서 전부  $\Delta E$  값이 대략 62~64 범위로 거의 동일하게 유지되고 있다.  $a^*$ 값과  $b^*$ 값도 동일하게 유지되고 있어 동일한 색상이 발현되고 있다. 반면 무매염, 키토산처리에서는  $\Delta E$  값이 70으로 상승되고 있으며  $b^*$ 값이 상승되어 노란색상이 비교적 강하게 발현되고 있다. 상기에서는 무매염 상태이나 키토산처리에 의하여  $\Delta E$  값이 가장 크게 나타나고 있다는 사실은 바로 소목염료가 나일론에서는 매염제의 영향을 받지 않고 염료가 나일론 분자쇄에 직접적으로 염착되고 있음을 시사하고 있다. 또한 나일론과 같이  $-NH_2$ 기를 함유하고 있는 키토산에도 염착이 소량이나마 수반되고 있음을 의미한다.

소목에 의한 염색에서 면섬유에서는 주로 붉은 색상이 우세하나 나일론에서는 노란 색상이 우세하게 발견되고 있다. 나일론에서는 소목염료 중에 포함되어 있는 여러 색소 중에서 주로 노란색 계열의 색소가 나일론 분자쇄와 우수한 친화력을 가지고 있는 것으로 추측된다. 소목염색에서 나일론의 경우 매염처리 없이 키토산처리만으로 짙은 색상을 얻을 수 있다는 점에서 키토산 처리는 매우 바람직하다.

나일론 원포의 공기투과도는 41.03이며 키토산처리 후 34.50으로 저하되고 있다. 키토산이 나일론포에 도포됨으로써 653(41.03-34.50) 정도의 공기투과도 저하가 유발되고 있다. 키토산 미처리 나일론 원포와 키토산으로 처리된 나일론포를 시 매염처리하였을 때의 공기투과도는 각각 26.45와 26.27로서 서로 동일한 값을 보여주고 있다. 키토산처리에 관계없이 선매염처리 후 동일한 공기투과도가 유지되고 있다는 사실은 선매염처리가 키토산처리에 의해서 영향을 받지 않는 것으로 결론지을 수 있다. 나일론포를 선매염처리하는 경우 시 이온은 나일론의 분자쇄에 직접적으로 흡착되어지는 것으로 보여진다.

매염처리나 키토산처리에 관계없이 소목으로 염색이 이루어진 후 모든 염색포의 공기투과도는 염색되기 전 선매염처리된 나일론포의 공기투과도와 거의 유사한 값을 보여주고 있다.

## 2) 코치닐

코치닐에서는 매염처리 효과가 약하게나마 발견되고 있다. 무매염, 키토산 미처리와 무매염, 키토산처리에서의  $\Delta E$  값은 각각 69.10과 67.74로 나타나고 있어서 매염이 도입되지 않는 경우  $\Delta E$  값이 70 이하로 유지되고 있다. 반면 매염, 키토산 미처리와 매염, 키토산처리에서는  $\Delta E$  값이 각각 77.12과 74.61로서 무매염에 비해서  $\Delta E$  값이 7~8 정도 상승되고 있다. 소목에서와 달리 매염효과가 미소하게나마 나타나고 있으며 특히 매염이 도입됨으로써  $b^*$ 값의 상승이 현저하다. 코치닐에서는 무매염의 경우 자주색계열의 색상을 보여주나 매염이 도입되면서  $b^*$ 값의 상승과 더불어  $a^*$ 값도 상승되어 밝은 붉은 색상으로 변화된다. 무매염과 매염에 의한 색상의 차이는 육안으로도 구분되고 있

다. 코치닐에서는 매염의 도입여부를 결정함으로써 서로 다른 색상의 자유로운 조절이 가능하다.

## 3) 치자

치자에서는 무매염, 키토산 미처리에서만  $\Delta E$  값이 51.40으로 낮을 뿐 나머지의 염색조건들에서는 전부  $\Delta E$  값이 57 정도로서 거의 동일한 값을 유지하고 있다. 결과적으로 치자에서는 무매염, 키토산처리와 매염, 키토산 미처리에서 동일한  $\Delta E$  값이 나타나고 있어서 매염제의 작용과 키토산의 작용이 동일한 것으로 간주되고 있다. 매염제의 작용과 키토산의 작용이 동일한 것처럼 보이는 현상은 치자염료가 매염제나 키토산의 영향을 거의 받지 않거나 영향을 받는다 할지라도 크게 영향을 받지 않으면서 나일론 분자쇄에 직접적으로 염착되는 것으로 해석될 수 있다.

## IV. 결론

천연염색은 면, 견, 양모 등에 대해서는 염착능이 우수하지만 합성섬유에서는 염색이 원활치 않은 것으로 알려져 왔다. 본 연구에서는 천연섬유에서는 염착능을 향상시키고 염색이 어려운 합성섬유에서는 염색을 가능케하기 위하여 키토산을 전처리하였다. 키토산은 분자구조 내에  $-NH_2$ 기와  $-OH$  기를 가지고 있으므로 피염색포를 키토산으로 처리하는 경우 염색성의 향상이 기대되고 있다. 본 연구에서는 천연섬유로서 면, 합성섬유로서 나일론을 선택하여 소목, 코치닐, 치자로 염색하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 면섬유에서는 소목, 코치닐의 경우 키토산처리 효과가 발견되어 염색 후  $\Delta E$  값이 현저히 상승되는 경향을 보여주고 있다. 키토산은 소목, 코치닐 염료의 염착량을 향상시켜 짙은 색상을 발현시키지만 금속매염제처럼 특정한 색상의 발현에는 기여치 않고 있다. 키토산으로 사전처리가 이루어져도 소목과 코치닐에서는 특정한 색상의 발현을 위해서는 매염처리가 도입되어야만 한다.

2. 면섬유를 치자 염료로 염색하는 경우 매염처리와 키토산처리 효과가 거의 발현되지 않는다. 치자염료는



면섬유의 cellulose 분자쇄에 매염제의 도움을 받지 않고 직접적인 염착이 이루어지는 것으로 판단된다.

3. 면포를 선매염처리하면 공기투과도가 현저히 저하되는 것으로 보아 염색이 이루어지기 전이라 할지라도 선매염처리에 의해서 공기투과도가 저하된다. 면포를 키토산으로 사전처리하면 키토산이 직포의 표면에 도포되어 공기투과도가 저하되나 선매염처리 하였을 때보다는 공기투과도가 덜 저하된다.

4. 무매염, 키토산 미처리 면포를 소목, 코치닐, 치자로 염색하여도 공기투과도가 저하되는데 선매염처리나 키토산처리에서와 유사한 정도의 공기투과도 저하가 유발된다. 그러나 선매염처리나 키토산처리에 의해서 이미 공기투과도가 저하된 면포를 염색하게되면 공기투과도가 거의 저하되지 않는다.

5. 나일론에서는 선매염처리나 키토산처리가 염착량의 상승에 영향을 미치지 않는다. 이는 소목, 코치닐, 치자염료가 매염제의 도움 없이 나일론 섬유에 직접적으로 염착되고 있음을 의미한다. 염료분자와 직접적으로 결합할 수 있는 반응기를 보유하고 있지 않는 면섬유와 달리 나일론은 polyamide계 섬유로서 염료와 직접적으로 결합할 수 있는  $-NH_2$ 기,  $-COOH$  기 등을 보유하고 있기 때문으로 사료된다.

6. 나일론의 경우 소목과 치자에서는 매염제의 적용이 색상변화에 영향을 미치지 않으나 코치닐에서는 매염제가 적용됨으로써 색상변화가 유발되므로 코치닐에서는 원하는 색상을 얻기 위하여 매염제의 적용이 바람직하다.

7. 나일론에서도 선매염처리나 키토산처리에 의하여 공기투과도가 저하되며 무매염, 키토산 미처리 나일론포를 염색하여도 면포에서와 같이 공기투과도가 저하된다.

## 참고문헌

- 강소영(2001). 키토산 처리 직물의 천연염색에 관한 연구 -Cochineal을 중심으로-, 이화여자대학교 대학원 석사학위 청구논문. pp. 66-69.
- 김숙렬(2000). chitosan 가공직물의 천연염색에 관한 연구 -소목을 중심으로-. 이화여자대학교 대학원 석사학위 청구논문. pp. 44-46.
- 김종준, 전동원, 권영금(1997). 키토산으로 처리한 면직물의 태의 변화에 관한 연구(Ⅲ), 한국섬유공학회지, 34(8), 689-700.
- 박지양(2001). 키토산과 silane 처리 직물의 염색성에 관한 연구 -적색 계열 천연염료와 황색계열 천연염료를 중심으로-. 이화여자대학교 대학원 석사학위 청구논문. pp. 45-46.
- 이현주, 전동원(1999). 키토산 가공직물의 공기투과도에 관한 연구, 한국섬유공학회지, 36(6), 478-488.
- 조승식, 송화순, 김병희(1998). J Korean Society of Dyers and Finishers, 9(1), 1-10.
- 최선문(2002). 키토산 처리 직물의 천연염색에 관한 연구 - 정향(丁香)을 중심으로 -. 이화여자대학교 대학원 석사학위 청구논문.
- 최정임, 전동원(2003) 꼭두서니에 의한 면직물의 염색시 매염제와 키토산처리가 색상에 미치는 영향, 한국의류산업학회지, 5(3), 283-288.
- 황희연(2001). 키토산 처리 직물의 천연염색에 관한 연구 -괴화를 중심으로 -. 이화여자대학교 대학원 석사학위 청구논문. pp. 45-47.

(2003년 4월 30일 접수, 2003년 5월 24일 채택)