

키토산 부직포의 천연염색

전동원* · 김종준 · 권민수
이화여자대학교 의류직물학과

Natural Dyeing of Chitosan Nonwoven Fabric

Dong-Won Jeon[†], Jong-Jun Kim and Min-Soo Kwon*

Clothing and Textiles, Ewha Womans University
(2004. 8. 9. 접수 : 2004. 11. 13. 채택)

Abstract

Chitin is a derived product from the shell of shrimp or crab. Chitosan, a deacetylated product of chitin, has widely been used in the biomedical sector, food industry, and textile industry. Chitosan exhibits fiber-forming property under certain conditions. Nonwoven fabrics made of chitosan fibers may have diverse applications in the industry. Previous studies have revealed that the dye uptake properties of natural dyestuffs improved by the chitosan pretreatment on the fabric specimens. In this case, fabric specimen is coated with acidic salt form of chitosan, which is different from the pure chitosan, since the coating process employes coating with the acidic solution of the chitosan and subsequent drying. In this study, chitosan nonwoven fabric samples were prepared from chitosan sample having deacetylation degree of 100% and molecular weight of 650,000. Chitosan nonwoven fabrics maintain the form of -NH₂ end-group. These in turn exhibit higher dye uptake ability than the fabrics coated with chitosan acidic solutions do.

Key words: Caesalpinia sappan(소목), chitosan(키토산), cochineal(코치널), madder(꼭두서니), mordanting(매염).

I. 서 론

천연염료는 합성염료에 비해서 섬유고분자에 대한 염착성이 크지 않기 때문에 깊은 색상을 얻기가 어려운 것으로 알려져 있다. 깊은 색상을 얻기 위해서는 수 차례 염색하는 방법도 적용되고 있으나 여러 번의 염색은 색상의 균일성이 현저히 저하되고 있는 것으로 밝혀지고 있다. 또한 천연염료는 여러 종류의 다양한 색소를 동시에 함유하고 있는 복합성 염료이기 때문에 특정한 색소에 의한 특정 색상의

발현을 위해서는 금속 매염제가 필수 적용되어야만 한다.

앞에서 지적하고 있듯이 매염제는 다색성 복합염료 중에 포함되어 있는 특정한 색소의 색상 발현에 작용하고 있다고 하지만, 그 이외에 매염제는 섬유와 염료간에 작용하여 염료의 염착과정에도 크게 관여하고 있는 것으로 추측된다.

우리가 일반적으로 생각하고 있는 것보다 깊숙이 매염제가 섬유고분자에 대한 염료의 염착에 관여하고 있다는 사실은 다음의 현상으로부터 합리화되고 있다. 천연염료들은 다수의 색소를 포함하고 있는

[†] 교신저자 E-mail : saccha@ewha.ac.kr

다색성 염료이기는 하지만 우리가 염료의 색상을 육안으로 관찰할 때에는 각각의 색소들이 복합화되어 얻어지는 염료 자체의 고유한 색상이 보여지고 있다.

섬유고분자에 대하여 천연염료의 염착성이 우수하다면 매염을 적용시키지 않고 염색을 진행시키는 경우도 염료를 구성하고 있는 색소의 전부 또는 그 일부가 섬유 고분자에 염착이 되어야 마땅하므로 염색이 완료된 섬유는 염료 자체의 색상 또는 특정 색소의 색상으로 염색이 이루어지는 것이 당연하다. 그러나 천연염색에서는 극히 몇몇 염료들을 제외하고는 매염이 도입되지 않는 경우는 염색이 거의 이루어지지 않는다는 점을 감안할 때 매염제는 섬유 고분자에 대하여 염료의 염착이 이루어지도록 작용하고 있음이 분명하다. 결과적으로 매염의 적용은 특정한 색상의 발현을 떠나서 천연염료의 염착 또는 염색의 가, 부를 결정하는 요소로 작용하고 있음이 분명하다.

천연염료의 염착량을 현저히 증가시킨다는 관점에서 급속 매염제 이외에 인체 안전성에서 분체를 일으키지 않거나 한 걸음 더 나아가 인체에 유익한 제 3의 염색조제 화합물이 제시될 수 있다면 매우 바람직한 것으로 사료된다. 지금까지 발표된 많은 연구논문에서 천연 고분자 화합물인 키토산¹⁾이 적용될 때 천연염료의 염착량을 100% 이상 증가시켜줄 수 있음이 보고되어 왔다.²⁾ 키토산의 작용은 여러 관점에서 해석될 수 있겠으나 근본적으로는 키토산 자체의 분자 구조에서 기인되고 있는 것으로 생각된다.

면섬유에는 비교적 고반응성으로 분류되는 작용기인 -OH기가 다수 존재하기는 하지만 대부분의 천연염료 색소성분과의 반응성이 매우 낮기 때문에 급속매염제가 적용되지 않으면 염색이 불가능하다. 반면 모섬유나 나일론 등은 분자구조 내에 -OH기보다는 반응성이 높은 -NH₂기가 존재하고 있어서 면섬유에 비해 천연염색이 훨씬 용이할 뿐만 아니라 때에 따라서는 매염제 없이도 염색이 가능하다. 이는 피염색 대상 섬유와 천연염료간의 화학적 결합력의 크기가 천연염색의 가능 여부를 결정하게 되는 것으로 해석될 수 있다.

키토산은 면섬유와 거의 유사한 분자구조를 지니며 cellulose 분자구조 중의 -OH기 한 개가 -NH₂기로 변환된 상태이므로 앞서 모섬유나 나일론에서 -NH₂기가 염색에 관여하였던 작용기구가 기대되었는데 실제로 예상되었던 효과가 발현되고 있음이 증명되고 있다.

면섬유를 비롯한 모든 섬유에 대하여 키토산으로 사전처리한 후 천연염색을 실시하면 합성섬유인 polyester까지도 염색이 가능해지는 것으로 보아 키토산은 천연염색의 효율을 대폭 상승시켜 주는 매우 바람직한 염색조제로 평가되고 있다.

피염색 대상 섬유에 키토산을 적용시키는 방법에 대하여 간단히 논의하기로 한다.

염색 전 사전처리로서 키토산을 적용시키는 경우는 키토산을 산성수용액에 용해시켜서 도포시키는 방법이 적용되고 있다. 키토산은 중성의 물에 용해될 수 없으므로 pH 4 이하의 산성 수용액에 키토산을 용해시켜서 직물에 도포시키고 자연건조시키거나 또는 도포된 키토산의 내구성 증진을 위하여 100℃ 이상에서 5분 이내로 curing시키는 방법이 적용되고 있다.

그러나 키토산 산성 수용액으로 사전처리하는 경우는 다음과 같은 문제점들이 지적되고 있다. 첫 번째로는 직물 위에 도포되어 있는 키토산 성분은 분자구조적으로 -NH₂기 상태가 유지되는 것이 아니고 -NH₃⁺에 해당하는 양이온 상태가 유지되고 있으므로 중성의 물에 대한 용해성을 갖게 된다. 양이온인 -NH₃⁺ 상태는 세탁 시 키토산 성분이 탈리될 가능성을 매우 키지게 할 뿐만 아니라 염색과정에서 역시 키토산 성분이 탈리되어 키토산 처리 효과를 대폭 저하시키게 된다. 두 번째로는 직물 위에 도포되어 있는 키토산이 산성의 성질을 강하게 유지하고 있기 때문에 매염과정이나 염색과정에서 산성의 영향을 받을 가능성이 크다는 사실이다.

키토산으로 사전처리된 직물 위에 도포되어 있는 키토산의 상태가 염색 효율에 크게 영향을 미칠 수 있다는 사실을 감안할 때 키토산 산성염 상태가 아닌 -NH₂기 상태가 유지되고 있는 키토산 자체의 염

1) R. A. A. Muzzarelli, *Chitin*, (Oxford, Pergamon Press, 1977), pp. 1-4.

2) 전동원, 김종준, 김선화, "키토산처리가 면, 견, 나일론, 폴리에스테르의 코치널염색에 미치는 효과," *패션비즈니스* 7권 4호 (2003), pp. 57-66.

색상을 따져보는 것은 의미있는 일로 생각된다. 키토산 자체에 대한 염착 특성을 밝혀야 되는 또 다른 이유는 키토산 함유나 키토산 함유가 혼방된 식물에서의 염착 특성에 관한 기초자료가 요구되고 있기 때문이다.

키토산은 어떠한 섬유보다도 염착 특성이 뛰어난 것으로 알려져 있기는 하지만 아직까지 키토산 함유 자체가 염색되어 그 결과가 보고된 예는 발견되지 않고 있다. 키토산 섬유에서는 $-NH_2$ 기의 상태가 $-NH_3^+$ 가 아닌 $-NH_2$ 기 상태를 유지하고 있기 때문에 키토산 섬유로부터 얻어진 키토산 부직포를 염색한다면 키토산 자체의 염색에 관한 유용한 정보가 얻어질 것으로 생각되었다. 본 연구에서는 무매염과 매염을 동시에 적용시키면서 키토산 자체에 대한 몇 가지 천연염료의 염착 특성을 정량적으로 고찰하였다.

II. 실험

1. 키토산 부직포의 특성

실험에 사용된 키토산 부직포는 *Chionoecetes opilio* 갑각으로부터 얻어진 탈아세트화도 100%, 분자량 65만의 키토산으로부터 제조되었다.

부직포는 하중이 가해지지 않았을 때 2mm의 두께가 유지되고 있으며 시료 1개의 무게는 0.52g이다.

2. 키토산 부직포의 염색

〈표 2〉의 경우, 키토산 사전처리 방법은 키토산을 산성 수용액에 용해시켜서 면섬유에 도포시키고 건조시킨 다음 코치닐 염색을 진행시켰다.

1) 매 염

매염제로서는 Cu와 Sn이 사용되었으며 농도는 2%로 설정되었다. 매염액을 가열시켜 40℃에 도달되면 직물을 침지시키고 다시 승온시켜 60℃에 도달되면 이 시점을 기준으로 하여 30분간 매염 후, 자연 건조시켰다.

2) 염 색

염색과정에서는 무매염과 매염이 동시에 적용되었으며 염료로서는 코치닐, 소목, 쪽두서니, 치자가 사용되었다. 소정의 염색욕비에서 염액을 가열시켜

40℃에 도달되면 직물을 염액에 침지하였다. 직물의 침지 후 서서히 가열시켜 60℃에 도달되면 이 시점을 기준으로 하여 30분간 염색하였다. 염색이 완료되면 곧바로 수세하지 않고 하루 정도 자연건조시킨 후 수세하여 건조하였다.

무매염 염색에서는 상기 4종류의 염료를 적용시키면서 키토산 부직포의 시료무게에 대하여 염색욕비를 1:500, 1:3000, 1:4000으로 변화시켰다. 염료 첨가량 측면에서는 염색욕비가 1:500인 경우는 키토산 부직포 시료무게에 대하여 50%, 10%, 3%로 변화시켰으며 염색욕비가 1:3000인 경우는 시료무게에 대하여 3%, 염색욕비가 1:4000인 경우 시료무게에 대하여 1% 농도로 염료를 첨가하였다.

매염과정이 도입되는 경우는 선매염과 후매염이 별도로 적용되었다.

선매염의 경우에는 염료로서 코치닐, 소목, 쪽두서니, 치자가 사용되었다. 코치닐에서는 염색욕비 1:3000, 염료 첨가량은 키토산 부직포의 시료무게에 대하여 3%의 조건이 적용되었으며, 소목, 쪽두서니, 치자에서는 염색욕비 1:500, 염료 첨가량은 키토산 부직포의 시료무게에 대하여 10%의 조건이 적용되었다.

후매염의 경우에는 코치닐, 소목, 쪽두서니, 치자에 대하여 염색욕비 1:500, 염료 첨가량은 키토산 부직포의 시료무게에 대하여 50%의 조건이 적용되었다.

3) 표면색 측정

염색된 시료의 색을 측정하기 위해 Chromameter (CR-200, Minolta, Japan)을 사용하여, L^* (Whiteness), a^* (Redness), b^* (Yellowness)의 3차원 공간 좌표상의 점으로 두 색점 사이의 거리를 색차로 표현하는 Hunter L^*, a^*, b^* 값을 측정하였다. 측정된 L^*, a^*, b^* 값을 이용하여 Control포와의 색차(ΔE)를 구하였다.

(L^*_1, a^*_1, b^*_1)인 기준색과 (L^*_2, a^*_2, b^*_2)인 비교색의 색차는 다음 식으로 계산하였다.

$$\Delta E = \sqrt{(L^*_1 - L^*_2)^2 + (a^*_1 - a^*_2)^2 + (b^*_1 - b^*_2)^2}$$

III. 실험결과 및 고찰

1. 무매염 상태에서의 염색

다음의 〈표 1〉에는 무매염 상태에서 키토산 부직

〈표 1〉 무매염에서 염색조건 변화에 따른 색상의 변화

염색방법 색상	염색조건과 염색직물의 L*, a*, b*, ΔE																			
	염색욕비 1:500, 염료량 50%			염색욕비 1:500, 염료량 10%			염색욕비 1:500, 염료량 3%			염색욕비 1:3000, 염료량 3%			염색욕비 1:4000, 염료량 1%							
	L*	a*	b*	ΔE	L*	a*	b*	ΔE	L*	a*	b*	ΔE	L*	a*	b*	ΔE				
염료	15.67	5.50	2.93	73.97	16.47	24.27	0.47	77.43	17.80	28.83	-0.87	77.97	19.83	32.03	-2.57	77.66	42.83	29.23	-11.6	58.80
코치닐	24.87	35.10	11.77	74.03	30.60	36.50	4.87	69.81	37.57	36.83	-6.23	67.29	32.03	32.03	-2.57	77.66	42.83	29.23	-11.6	58.80
소목	30.83	27.63	21.00	66.49	48.07	27.53	19.87	51.70	57.10	21.60	14.37	40.01	19.83	32.03	-2.57	77.66	42.83	29.23	-11.6	58.80
꼭두서니	55.57	7.43	49.30	54.17	67.23	4.50	41.38	40.97	73.27	1.60	30.97	28.31	19.83	32.03	-2.57	77.66	42.83	29.23	-11.6	58.80
치차																				

포를 염색하였을 때의 결과를 제시하였다. 참고로 키토산 부직포의 L*, a*, b* 값은 각각 89.16, -1.40, 7.73으로 측정되었다.

코치닐의 경우는 염색욕비 1:500, 염료 첨가량 50, 10, 3%에서 거의 검정에 가까운 정도로 짙은 색상이 나타나고 있으며 코치닐 염료 자체의 고유한 색상이나 붉은 색상은 육안으로 볼 때 거의 느껴지지 않고 있다. 위의 경우 L*, a*, b*값의 특성을 살펴보면 명도를 나타내는 L*값은 염료의 농도가 50%에서 3%까지 저하되어도 거의 변화 없이 유지되고 있다. 염료의 농도가 1/20 정도로 저하되고 있음에도 불구하고 명도와 ΔE값이 거의 변화 없이 유지되고 있다는 사실은 키토산에 대한 코치닐 염료의 높은 염착성을 나타내는 것으로 해석될 수 있다. 그러나 a*값과 b*값을 서로 비교해 보면 육안으로는 인식할 수 없었던 차이점이 관찰되고 있다.

우선 a*값을 살펴보면 염료농도의 감소에 따라서 급격한 상승이 나타나고 있다. 염료농도 50%에서 5.50으로 유지되던 값이 염료농도 3%에서는 28.83까지 상승되고 있음을 볼 수 있다. 또한, 염료 농도가 3%인 경우, 염색욕비 1:500에서는 28.83이던 a*값이 염색욕비 1:3000에서는 32.03으로 상승되고 있다. 이는 염색욕비가 증가되고 염료 농도가 저하됨에 따라서 붉은 색상 계열의 색소 흡착이 촉진되고 있는 것으로 사료된다. 아래의 〈표 2〉에는 무매염 상태에서 키토산으로 사전처리된 면섬유를 코치닐로 염색하는 경우 몇 가지 케이스에서 측정된 L*, a*, b*, ΔE값을 제시하였다.

〈표 2〉에서 키토산 사전처리 방법은 키토산을 산성 수용액에 용해시켜서 면섬유에 도포시키고 건조시킨 다음 코치닐 염색을 진행시켰으므로 변포 위에 도포되어 있는 키토산의 형태는 -NH₂기 형태가 아니라 -NH₃⁺에 해당하는 양이온 상태가 유지되고 있는데 이러한 양이온의 존재는 코치닐의 염색에 영향을 미치게 될 것으로 예상된다. 그러나 본 실험에서는 키토산 부직포 자체에 코치닐이 염색되는 형태로서 키토산은 -NH₃⁺ 상태가 아닌 -NH₂기 형태가 유지되고 있다. 〈표 2〉에서 변포 위에 도포되어 있는 키토산의 양을 계산하면 그 절대량은 매우 적다고 볼 수 있다. 염료첨가량이 면섬유의 무게에 대하여 결정되었기 때문에 키토산을 대상으로 고려한다면 키토산

〈표 2〉 키토산 사전처리 면포의 코치닐 염색방법에 따른 색과 색차

실험방법 \ 색과 색차	L*	a*	b*	ΔE	Dyeing condition
Case 1* ³⁾	51.78	28.80	14.20	53.21	염료농도 10%(o.w.f) 염색욕비 1:70
Case 2** ⁴⁾	45.2	26.5	5.1	54.98	염료농도 10%(o.w.f) 염색욕비 1:75
Case 3*** ⁵⁾	40.2	25.83	9.31	56.58	염료농도 2%(o.w.f) 염색욕비 1:75

에 대하여 첨가되는 염료의 양은 본 실험에서 첨가되는 양보다 월등히 크다고 볼 수 있다. 〈표 2〉에서 보듯이 case 1, 2, 3에서 측정되고 있는 L*, a*, b*, ΔE 값들은 거의 유사한 값을 보여주고 있는데 실제 육안으로 관찰하여도 그 색상은 고유한 붉은색으로서 거의 차이를 느낄 수 없다.

〈표 1〉에서 측정된 값들을 살펴보면 염색욕비 1:500, 염료 첨가량 50%인 경우만 제외하고 a*값은 20~30 범위로서 〈표 2〉에서 측정된 a*값들과 큰 차이를 보이지 않고 있다. 반면 b*값들을 서로 비교해보면 현저한 차이를 보여주고 있음이 확인되고 있다. 〈표 1〉에서는 b*값이 거의 유의 값들을 취하고 있어서 푸른색 계열의 색상이 강하게 강조될 것으로 예상되는데, 실제로 육안 관찰에서도 붉은 색상은 거의 느낄 수 없고 보라색 계열의 색상으로 인식되고 있다.

〈표 1〉과 〈표 2〉의 코치닐 염색 결과로부터 키토산 자체만으로 구성되는 키토산 부직포의 염색과 면포 또는 기타의 섬유 표면에 도포되어 있는 키토산 산성염의 염색에서는 대략 다음과 같은 차이점이 발견되고 있다.

① 키토산 산성염에 대해서나 키토산 자체에 대해서 붉은색 계열 색소의 염착능은 거의 유사하다. 그러나 황색 계열의 색소는 키토산 산성염에 대해서는 염착이 일어나고 있지만 키토산 자체에 대해서는 거의 염착이 일어나지 않고 있다. 이는 키토산의 고유한 상태(즉 -NH₂가 형태 또는 -NH₃⁺ 형태)에 따라서 특정한 색소의 염착능이 변화되고 있다는 사실을

암시하고 있는 것으로 볼 수 있다. 결과적으로 키토산 산성염인 경우는 붉은 색상의 발현이 가능하지만 키토산 자체의 염색에서는 붉은 색상보다는 보라색 계열의 푸른 색상으로 염색된다.

② 키토산 산성염에 비해서 키토산 자체인 경우는 명도가 급격히 저하되고 있는데 이는 키토산 산성염에서는 염착되지 않지만 키토산 자체에서는 명도를 현저히 저하시키는 데 기여하고 있는 제 3의 색소가 염착되고 있는 것으로 추측된다.

③ 전반적으로 볼 때 키토산 산성염의 상태보다는 키토산 자체에서 염착이 훨씬 용이한 것으로 판단되기 때문에 염색 시 이러한 현상을 염두에 두어야 할 것으로 사료된다.

아래의 〈표 3〉에는 부매입 상태에서 키토산으로 사전처리된 면섬유를 소복으로 염색하는 경우 몇 가지 케이스에서 측정된 L*, a*, b*, ΔE값을 제시하였다.

〈표 1〉과 〈표 3〉에서 제시되고 있는 결과를 서로 비교할 때 코치닐에서와 유사한 현상이 발견되고 있다. 우선 붉은 색상에 대하여 살펴보면 〈표 3〉에서는 a*값이 10~20 범위로 유지되고 있다. 반면 〈표 1〉에서는, 특히 염료 첨가량 50%에서는 a*값이 35.10으로 현저히 상승되어 붉은 색상이 강하게 표출되고 있는데 일반적인 소복의 염색에서 보여지고 있는 색상과 비교할 때 붉은 색상이 한층 강한 것으로 판정되고 있다.

연이어 b*값을 살펴보면 〈표 3〉에서는 18~25 범위로 높게 유지되고 있는 반면 〈표 1〉에서는 10 이

3) 전동원, 김종준, 이정민, 신혜선, "키토산처리 면포와 나일론포의 염색성에 관한 연구", *패션비즈니스* 7권 2호 (2003), pp. 156-164.

4) 전동원, 김종준, 김선화, *Op. cit.*, pp. 59-66.

5) 이수진, "Chitosan-polyurethan 혼합용액과 Chitosan-silanc 혼합용액처리 면직물의 천연염색에 관한 연구-코치닐을 중심으로-" (이화여자대학교 석사학위논문, 2004).

〈표 3〉 키토산 사전처리 면포의 소목 염색방법에 따른 색과 색차

실험방법 \ 색과 색차	L*	a*	b*	ΔE	Dyeing condition
Case 1* ⁶⁾	61.90	14.93	24.85	42.29	염료농도 10%(o.w.f) 염색욕비 1:70
Case 2** ⁷⁾	65.9	10.71	17.90	34.66	염료농도 10%(o.w.f) 염색욕비 1:75
Case 3*** ⁸⁾	55.27	20.74	20.19	49.15	염료농도 20%(o.w.f) 염색욕비 1:75

하로 저하되고 있을 뿐만 아니라 염색조건에 따라서는 음의 값에 해당하는 낮은 값까지 저하되고 있어서 황색 계열 색소의 염착이 원활치 않은 것으로 사료된다.

상기의 결과들을 종합해 볼 때 키토산 부직포의 소목 염색에서도 코치닐에서와 같이 붉은 색소의 염착은 촉진되는 반면 황색 색소의 염착은 오히려 현저히 저지되고 있음을 보여주는 것으로 해석될 수 있다.

아래의 〈표 4〉에는 무매염 상태에서 키토산으로 사전처리된 면섬유를 쪽두서니로 염색하는 경우 측정된 L*, a*, b*, ΔE값을 제시하였다.

a*값이 보여주고 있는 특징을 살펴보면 〈표 4〉에서 제시되고 있는 값에 비해서 〈표 1〉에서 10 이상 커지고 있기 때문에 키토산 부직포에서는 붉은 색소의 염착이 촉진되고 있음을 볼 수 있다. 그러나 b*값이 보여주고 있는 특징은 코치닐, 소목에서와 달리 약간의 차이가 발생하고 있다. 코치닐과 소목의 경

우, 키토산 산성염으로 도포된 경우와 비교할 때 키토산 부직포에서는 b*값이 급격히 저하되는 경향을 보여주었지만 쪽두서니에서는 b*값 저하의 정도가 그리 크지 않은 편이다. 쪽두서니에서는 염료 첨가량 50%에서 10%, 3%로 저하되어감에 따라서 a*값이 크게 변화되지 않고 있을 뿐만 아니라 b*값의 저하도 그리 크지 않기 때문에 염료 첨가량 변화에 따른 색상의 변화가 크게 나타나지 않고 있다.

아래의 〈표 5〉에는 무매염 상태에서 키토산 사전처리된 면섬유를 치자로 염색하는 경우, 측정된 L*, a*, b*, ΔE값을 제시하였다.

치자는 천연염료 중에서 단색성 염료로 알려져 있다. 지금까지 논의되었던 코치닐, 소목, 쪽두서니가 다색성 염료이기 때문에 염색조건의 변화에 따라서 여러 종류의 색소 중에서 특정 색소의 염착과 발현이 유도되었다고 한다면 치자와 같은 단색성 염료에서는 다색성 염료에서 나타났던 이러한 현상들이 다소 축소될 것으로 예상된다. 〈표 5〉의 결과를 살

〈표 4〉 키토산 사전처리 면포의 쪽두서니 염색방법에 따른 색과 색차

Case	L*	a*	b*	ΔE	Dyeing condition
Case 1* ⁸⁾	47.98	17.23	28.01	52.66	염료농도 20%(o.w.f) 염색욕비 1:75

〈표 5〉 키토산 사전처리 면포의 치자 염색방법에 따른 색과 색차

Case	L*	a*	b*	ΔE	Dyeing condition
Case 1* ⁹⁾	81.28	0.52	50.38	49.01	염료농도 10%(o.w.f) 염색욕비 1:70

6) 전동원, 김중준, 이정민, 신혜선, *Op. cit.*, p. 159.

7) 전동원, 김중준, 강소영, "키토산 처리포의 소목 천연염색에 관한 연구," *복식문화연구* 11권 3호 (2003), pp. 431-439.

8) Unpublished Data.

9) 전동원, 김중준, 이정민, 신혜선, *Op. cit.*, pp. 159-160.

퍼보면 치자에서는 a*값이 거의 0에 가까우며 b*값이 50을 넘고 있어서 키토산 산성염 상태에 치자가 염착되는 경우 붉은 색상은 전혀 발현되지 않고 황색 계열의 색소만이 염착되고 있음이 확실하다. <표 1>에서도 b*값의 크기에 비해서 a*값의 크기가 현저히 작게 나타나고 있다는 사실에서는 일치하고 있지만 키토산 부직포인 경우는 키토산 산성염에 염착될 때에 비해서 a*값이 다소 크게 나타나고 있어서 역시 키토산 부직포는 붉은 색소에 대한 염착성이 월등히 크지 않은가 생각된다.

지금까지 다색성 염료인 코치닐, 소목, 쪽두서니와 단색성 염료인 치자에 대하여 키토산 산성염에 대하여 염착되는 경우와 키토산 자체인 키토산 부직포에 염착되는 경우의 염착 특성을 살펴보았다. 다색성 염료가 키토산 산성염에 염착되는 경우는 붉은 색소와 황색 색소가 거의 동시에 염착되며 염료의 특성에 따라 황색 색소와 붉은 색소의 염착력 우위성이 변하고 있다.

그러나 키토산 부직포에 염착되는 경우는 붉은 색소의 염착력은 키토산 산성염에서와 거의 동일하거나 약간 높지만 황색 색소의 염착력은 b*값이 음의 값을 가질 정도로 크게 저하되기 때문에 색상 자체가 푸른색 계열을 띠게 된다. 키토산 부직포에서 황색 계열 색소의 염착이 저지되고 있는 것은 키토산의 아미노기가 -NH₃⁺에 해당하는 양이온 상태가 아니며 -NH₂기 형태로 유지되고 있기 때문으로 사료된다. 황색 계열 색소의 염착을 촉진시키기 위해서는

키토산 부직포의 일부를 양이온 상태로 변환시키는 것이 바람직한 것으로 사료된다.

2 매염이 도입되는 경우의 염색

다음은 매염이 도입되는 경우의 염착 특성을 살펴보기로 한다. <표 6>에는 키토산 부직포를 구리와 주석으로 매염한 경우, 각 염색조건에 따라 측정된 L*, a*, b*, ΔE값을 제시하였다.

코치닐과 쪽두서니의 경우, 구리 선매염과 무매염 상태(코치닐의 경우 염색욕비 1:3000, 염료농도 3%)를 서로 비교해 보면 L*, a*, b*, ΔE 값들이 큰 차이를 보여주지 않고 있기 때문에 매염효과가 거의 나타나지 않고 있는 것으로 판정지를 수 있다. 키토산은 일반적으로 구리이온에 대한 흡착력이 매우 우수하다는 사실에 입각하여 선매염 과정에서 키토산 부직포에 구리이온이 다량 흡착되었다면 코치닐과 쪽두서니의 염색에서 흡착된 구리이온의 매염효과가 나타날 것으로 예상되나 실제적으로 효과가 거의 나타나지 않고 있다. 구리이온에 의한 매염효과가 나타나지 않는 이유로서 다음과 같은 몇 가지 추측이 가능하다.

① 선매염 과정에서 키토산 부직포에 구리이온의 흡착이 거의 일어나지 않았을 가능성이 제시될 수 있는데 이러한 가정은 신빙성이 낮은 것으로 평가된다. 그 이유로서 동일하게 구리이온에 의한 선매염 처리가 이루어진 소목에서는 매염효과가 나타나고 있기 때문에 키토산 부직포에 구리이온이 선매염 과

<표 6> Cu, Sn 매염하에서 염색조건변화에 따른 색상의 변화

염료	염색방법		Method 1*							Method 2*				
	Mord.	Lab	Pre mordant							Post mordant				
			Cu				Sn			Sn				
			L*	a*	b*	ΔE	L*	a*	b*	ΔE	L*	a*	b*	ΔE
코치닐			24.40	35.27	-4.43	75.41	38.17	54.93	15.00	76.33	16.57	17.27	4.57	75.02
소목			17.00	21.67	-4.37	76.72	37.90	45.87	13.13	69.94	28.53	38.37	9.43	72.53
쪽두서니			42.20	26.07	18.03	48.85	54.30	30.67	34.20	54.26	38.47	31.20	29.10	63.94
치자			71.97	-6.17	24.67	24.60	78.63	1.27	52.23	45.81	65.50	8.03	46.57	46.45

* Method 1 : 염색욕비 1:3000, 염료량 3%(코치닐), 염색욕비1:500, 염료량 10% (코치닐 이외).

* Method 2 : 염색욕비 1:500, 염료량 50%.

정에서 흡착되었음이 증명되고 있기 때문이다.

② 위에서 보았듯이 키토산 부직포에 구리이온이 흡착되고 있음은 분명하므로 코치닐과 꼭두서니에서는 키토산 부직포에 흡착되어 있는 구리이온의 영향을 받지 않고 염료가 흡착되고 있는 것으로 해석될 수 있다. 즉 키토산 부직포에 구리이온이 흡착되어 있다할지라도 염료는 구리이온과 배위결합 착화합물을 형성하기보다는 키토산 부직포에 직접적으로 염착되는 경향을 보여주게 되는 것이다. 결과적으로 면포 위에 키토산 산성염이 도포되어 키토산의 형태가 $-NH_3^+$ 의 양이온을 유지하느냐, 또는 키토산 부직포처럼 $-NH_2$ 기 형태를 유지하느냐에 따라서 구리이온의 작용과 염료의 염착 거동이 달라지고 있는 것으로 귀착된다.

키토산 산성염이 도포되어 있는 면포에서는 구리이온의 매염효과가 확연히 나타나고 있었다는 점을 감안할 때 본 실험에서의 결과는 예외적인 현상이라 아니할 수 없으며 차후 상세한 후속연구가 뒤따라야 할 것으로 생각된다.

소목의 구리매염에서는 a*값과 b*값이 동시에 저하되고 있어서 무매염 시에 비해 붉은 색상이 감소됨과 동시에 푸른 색상이 발현되고 있을 뿐만 아니라 L*값도 크게 저하되고 있는데 이는 구리매염이 도입되는 경우, 일반적으로 나타나는 현상으로 볼 수 있다. 키토산으로 사전처리된 면포에 대하여 구리매염을 도입시켰을 때와 거의 유사하기 때문에 소목에서는 키토산에 구리이온이 흡착된 후 이온과 색소간에 배위결합 복합체가 형성되면서 매염효과가 나타나고 있는 것으로 예측된다.

치자에서는 구리이온의 흡착에 의하여 키토산 부직포의 색상이 구리이온이 보여주는 고유한 색상으로 체색되었음이 확인되고 있다.

다음은 주석매염의 결과를 살펴보기로 한다. 주석 선매염에서는 구리매염에서와 달리 매염효과가 좀더 확연히 나타나고 있다. 치자의 a*값을 제외하고 모든 염료에서 a*값과 b*값이 동시에 상승되고 있으며 무매염과 비교할 때 색상이 현저히 변화되고 있음을 볼 수 있다. 특히 코치닐의 경우는 a*값과 b*값이 대폭 상승되어 강한 붉은 색상이 육안으로 관찰되고 있다. 주석매염에서는 키토산 부직포에 흡착된 주석이온과 각종 염료간에 배위결합 착화합물의 형

성이 원활히 이루어지고 있는 것으로 추측된다. 반면 염료분자와 키토산 부직포간의 직접적인 결합은 구리이온이 사용되었을 때보다 저하되고 있음이 분명하다.

주석 후매염의 결과는 선매염과 크게 달라지고 있다. 후매염(염색욕비 1:500, 염료농도 50%)에서는 무매염 상태와 흡사한 경향을 보여주고 있는데, 이는 키토산 부직포 위에 염착된 염료들과 주석이온간에 배위결합 착화합물의 형성이 원활하지 않음을 시사하고 있는 것으로 볼 수 있다. 일단 키토산 부직포에 염착된 염료들은 주석이온에 의한 후매염 과정에서 주석이온과 배위결합 착화합물을 거의 형성하지 않기 때문에 무매염에서의 색상이 그대로 유지되고 있는 것으로 볼 수 있다.

전반적으로 볼 때 키토산 부직포의 염색에서는 키토산 산성염이 도포되어 있는 직물을 염색할 때보다 매염의 효과가 저하되는 경향을 보여주고 있는데 이는 키토산 산성염에 비해 키토산 부직포의 염착능이 훨씬 크기 때문으로 판단된다. 그 한 예로서 구리이온에 의한 선매염이 적용되고 있는 코치닐과 꼭두서니의 염색에서는 매염의 효과가 나타나지 않고 있다. 이는 선매염에 의하여 키토산 부직포 위에 구리이온이 흡착되어 있다할지라도 구리이온과 염료간 배위결합에 의한 착화합물을 형성하기보다는 염료가 키토산 부직포 위에 직접 염착되고 있음을 의미하기 때문이다.

또한 키토산 부직포에서는 특정한 색상을 갖는 색소에 대한 염착력이 선택적으로 상승되거나 또는 급격히 저하되고 있기 때문에 일반적인 면, 견 등에서 발현되었던 색상과 다소 상이한 색상들이 발현되고 있다. 좀 더 구체적으로 설명하자면 붉은 계열 색소에 대한 염착력은 현저히 상승되는 반면 황색 계열 색소에 대한 염착력은 오히려 급격히 저하되는 결과, 일반적으로 푸른 계열 색상이 강하게 표출되는 경향을 보여주고 있다.

키토산 부직포의 경우는 염료에 대한 염착력이 기대하였던 것보다 월등히 클 뿐만 아니라 특정 색상의 색소에 대한 염착력이 선택적으로 상승되기 때문에 때에 따라서는 매염체를 적용치 않아도 매염의 효과를 거둘 수 있다는 사실이 밝혀지고 있다.

IV. 결 론

지금까지 발표된 많은 연구에서 키토산으로 사전처리된 직물은 천연염료의 염착이 증진되는 것으로 밝혀져 있다. 키토산 사전처리에서는 키토산을 산성 수용액에 용해시켜서 직물 표면에 도포시킨 다음 건조시키게 된다. 결과적으로 키토산으로 사전처리된 직물에서는 직물 표면에 키토산의 산성 염이 부착된 상태로서, 진정한 의미에서의 키토산이 부착되어 있다고 말할 수는 없다. 즉 키토산 산성 염이 부착되어 있는 경우는 $-NH_3^+$ 형태를 유지하고 있기 때문에, 양이온의 존재는 염색과정에서 키토산 성분을 수용화시켜 탈리를 촉진시킬 뿐만 아니라 염료의 염착작용에도 영향을 미치게 된다. 그러나 키토산 부직포는 산성염 형태가 아닌 $-NH_2$ 기 형태를 유지하고 있기 때문에 염료의 염착 거동이 크게 달라질 것으로 예상된다. 뿐만 아니라 지금까지 키토산 섬유 제조가 이루어지지 않았기 때문에 $-NH_2$ 기 상태가 유지되고 있는 키토산에 대하여 천연염료로 염색이 이루어진 케이스는 없었다.

본 연구에서는 키토산 부직포를 코치닐, 소목, 꼭두서니, 치자로 염색하면서 무매염과 매염에서의 염착거동 차이와 매염제의 종류변화가 염착에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 무매염 상태에서 코치닐로 염색하는 경우 키토산 산성염에 대해서나 키토산 자체에 대해서 붉은 계열 색소의 염착능은 거의 유사하다. 그러나 황색 계열 색소는 키토산 산성염에 대해서는 염착이 일어나지만 키토산 자체에 대해서는 거의 염착이 일어나지 않는다. 이로서 키토산의 상태(즉 $-NH_2$ 기 형태 또는 $-NH_3^+$ 형태)에 따라서 고유한 색소의 염착능이 변화되고 있다는 사실이 확인되고 있다.
2. 무매염 상태에서 코치닐로 염색하는 경우 키토산 산성염인 경우는 붉은 색상의 발현이 가능하지만 키토산 자체의 염색에서는 붉은 색상보다는 보라색 계열의 푸른 색상으로 염색된다. 또한 키토산 산성염 상태보다는 키토산 자체에서 염착이 훨씬 용이한 것으로 판단되므로 염색 시 이러한 차이점을 염두에 두어야 할 것으로 사료된다.
3. 무매염 상태에서 키토산 부직포를 소목으로 염

색하는 경우도 코치닐에서와 동일하게 붉은 계열 색소의 염착은 촉진되는 반면 황색 계열 색소의 흡착은 오히려 현저히 저하되고 있다.

4. 무매염 상태에서 키토산 부직포를 꼭두서니로 염색하는 경우는 코치닐이나 소목에서처럼 b^* 값이 크게 저하되지 않는다. 꼭두서니에서는 염료 첨가량이 50%에서 10%, 3%로 저하되어 감에 따라서 a^* 값이 크게 변화되지 않으며 b^* 값도 크게 저하되지 않기 때문에 염료 첨가량 변화에 따른 색상의 변화가 크게 나타나지 않고 있다.
5. 코치닐과 꼭두서니에서 선매염으로서 구리매염이 도입되는 경우와 무매염 상태(코치닐의 경우 염색욕비 1:3000, 염료첨가량 3%)를 서로 비교해 보면, L^* , a^* , b^* , ΔE 값이 거의 동일하게 나타나고 있어서 매염효과가 거의 나타나지 않고 있는 것으로 판정된다.
6. 소목에서는 선매염으로서 구리매염이 도입되면 a^* 값과 b^* 값이 동시에 저하되고 있어서 무매염과 비교할 때 붉은 색상이 감소되며 푸른 색상이 발현되고 있을 뿐만 아니라 L^* 값도 크게 저하되고 있다. 이는 구리매염이 도입될 때 일반적으로 나타나는 현상으로 볼 수 있으며 키토산으로 사전처리된 면포에 대하여 구리매염을 적용시켰을 때와 큰 차이점이 발견되지 않는다.
7. 주석 선매염에서는 구리매염에서와 달리 매염효과가 좀 더 확연히 나타나고 있다. 치자의 a^* 값을 제외하고 모든 염료에서 a^* 값과 b^* 값이 크게 상승되고 있으며 무매염과 비교할 때 색상도 현저히 변화되고 있다. 주석 후매염의 결과를 살펴보면 선매염 시와 많은 차이점이 발견되고 있다. 후매염(염색 욕비 1:500, 염료 첨가량 50%)에서는 무매염에서와 유사한 경향을 보여주고 있는데 이는 키토산 부직포 위에 염착된 염료들과 주석이온간에 배위결합 착화합물의 형성이 원활하지 않음을 의미한다.
8. 키토산 산성염이 도포되어 있는 사전처리 직물들에 비해서 키토산 부직포는 염료에 대한 염착력이 기대하였던 것보다 월등히 크다. 특정한 색상의 색소에 대한 염착력이 선택적으로

상승되기 때문에 때에 따라서는 매염제를 적용
치 않아도 매염의 효과를 거둘 수 있는 것으로
판단된다.

참고문헌

- 이수진 (2004). "chitosan-polyurethan 혼합용액과 chi-
tosan-silane 혼합용액처리 면직물의 천연염색에
관한 인구-코치닐을 중심으로-" 이화여자대학교
대학원 석사학위논문.
- 전동원, 김종준, 김선화 (2003). "키토산처리가 낚,
견, 나일론, 폴리에스테르의 코치닐염색에 미치
는 효과." *패션비즈니스* 7권 4호.
- 전동원, 김종준, 강소영 (2003). "키토산 처리포의 소
복 천연염색에 관한 연구." *복식문화연구* 11권 3
호.
- 전동원, 김종준, 이정민, 신혜선 (2003). "키토산처리
면포와 나일론포의 염색성에 관한 연구." *패션
비즈니스* 7권 2호.
- 전동원, 미발표 보고서.
- Muzzarelli, R. A. A. (1977). *Chitin*. Oxford, Pergamon
Press.

〈Appendix 1〉 키토산 부직포의 염색결과

염료 \ 염색조건	욕비 1:500 염료량 50%	욕비 1:500 염료량 10%	욕비 1:500 염료량 3%	욕비 1:3000 염료량 3%	욕비 1:4000 염료량 1%
코치닐					
소목					
꼭두서니					
치자					

〈Appendix 2〉 키토산 부직포의 염색 결과

염료 \ 염색조건	Mordant → Dyeing		Dyeing → Mordant
	코치닐 · 욕비 1:3000 염료량 3%		욕비 1:500 염료량 50%
	그 외 염료 · 욕비 1:500 염료량 10%		
염료	Sn	Cu	Sn
코치닐			
소목			
꼭두서니			
치자			