

면과 나일론 직물의 오배자 염색 시 Chitosan 처리와 매염이 색상에 미치는 영향

홍신지 · 최인려^{†*} · 전동원 · 김종준

이화여자대학교 의류직물학과 · 성신여자대학교 의류학과*

Effect of Chitosan and Mordant Treatments on the Color Change of Cotton and Nylon Fabrics Dyed using *Rhusjara ica*

Shin-Jee Hong, In-Ryu Choi^{†*}, Dong-Won Jeon and Jong-Jun Kim

Dept. of Clothing and Textiles, Ewha Womans University

Dept. of Clothing and Textiles, Sungshin Women's University*

(2005. 1. 31. 접수: 2005. 5. 14. 채택)

Abstract

The effect of high purity chitosan was studied on its application to the natural dyeing using *Rhusjara ica*. In the dyeing experiment, examinations were introduced on the difference between the chitosan treated fabrics and chitosan untreated fabrics, and on the difference according to the type of mordanting agents and the mordanting methods. Dyeing was carried out for the chitosan treated and untreated fabrics under the conditions of non-mordanting and Al, Sn, Fe mordanting. As a result, we found that, in the case of cotton, chitosan untreated fabrics were not dyed enough, and the dyeing effect was not developed even though the mordanting was introduced. However, the chitosan treated fabrics developed excellent dyeing result even in the non-mordanting case. Through the results of cotton fabric dyeing, it was presumed that the dyeing affinity of the chitosan toward the *Rhusjara ica*, which prefer specific dyestuff (mainly black color), is selectively high. In the case of nylon, the dyeing effect is not developed easily under all conditions regardless of the chitosan treatment or the mordant treatment. It was inferred that a certain portion of the *Rhusjara ica* dyestuff made direct bonding with the functional elements in the nylon molecules without the help of the mordant. Through the results of nylon fabrics, it was presumed that some functional elements of the nylon molecules had selective affinity toward the specific colorant (mainly yellow color) of the *Rhusjara ica*.

Key words: chitosan(키토산), mordanting(매염), *Rhusjara ica*(오배자).

I. 서론

오배자는 신맛이 나며 수렴, 지혈, 해독, 항균 등의
한방 효과가 있는 것으로 알려져 있다. 주성분은 탄닌

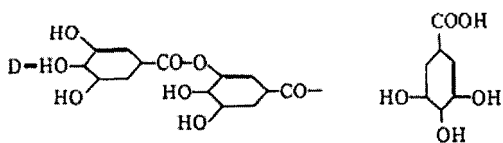
(tannin)으로 그 함량은 약 50~70%에 이르며, 폴리옥
시페놀(polyoxyphenol)을 기본 구조로 하고 있는데, 가
수분해되면 뎀시드형(depside-type)의 탄닌이 된다. 조
성분은 gallotannin(70%), gallic acid(7%), pentagalloyl
glucose(2%), 기타(2%) 등으로 이루어져 있다.

[†] 교신저자 E-mail : ichoi@sungshin.ac.kr

탄닌은 식물의 뿌리, 줄기, 잎, 종자 등에 널리 분포되어 있으며 주성분은 penta-m-digalloyl- β -glucose이다. 탄닌 자체는 무색이나 산화되면 짙은 갈색, 흑색 또는 황색을 나타낸다. 주로 견직물의 증량이나 흑색 염색, 면 염색의 매염제, 피혁의 유제 등으로 사용되었을 뿐 아니라, 태의 개선과 열수 및 세탁 견뢰도 향상에 사용되어 왔고, 그 외에 각종 의약품, 단백질 흡착제, 접착제 등 다양한 용도로 사용되고 있다. 탄닌은 금속 이온과 반응하여 복합염(complex salts)을 형성하며 매염제로 사용될 수도 있고, 또 탄닌 자체가 다른 매염제와 함께 발색을 할 수도 있다.

천연 염료의 염색 시 발색, 염착, 염색 견뢰도 증진 등의 목적으로 매염이 도입되고 있다. 그러나 매염처리로 인하여 섬유 물질이 저하되는 사례는 흔히 볼 수 있는데, 구체적인 예로서 명반의 경우 충분히 수세하지 않으면 산성 성분의 잔존에 의해서 섬유가 손상되고 산화로 인한 부분적인 반점이나 변퇴색의 원인이 된다. 또 철매염에서는 섬유의 취화가 유발되기도 한다. 화학 매염제는 인체 및 직물에 악영향을 미치고 환경을 오염시키는 등 여러 가지 단점을 보여주고 있음에도 불구하고 사용상의 편리함과 농도의 균일성 때문에 많이 사용되고 있는 실정이다.^{1,2)}

이러한 천연 염색의 여러 가지 여건을 감안하여 본 연구에서는 천연 염료 중에서 다색성 염료이며 매염



<Fig. 1> Chemical structure of penta-m-digalloyl- β -glucose and gallic acid.

염료인 오메자(학명: *Rhusjara ica*)를 실험의 재료로 선택하고, 각각으로부터 얻어지는 천연 고분자 물질인 키토산(chitosan)을 천연 염색에 응용하여 그 효과를 살펴보고자 하였다.

키토산(chitosan)은 키틴(chitin)의 탈아세틸화 반응으로부터 얻어지는 천연 고분자 화합물로서 독성이 없으며 인체 친화성이 우수하기 때문에 고감성, 인체 적합성이 추구되고 있는 최근의 직물 가공에서 매우 바람직한 가공제로 평가받고 있다. 뿐만 아니라 키토산 처리 직물은 촉감이 변화되어 마와 같은 바삭거림(crispness)이 부여되고 공기 투과도가 상승되어 청량감이 부여되며, 키토산에 의한 고유한 항균성이 발현되는 것으로 보고된 바 있다.³⁻⁸⁾ 또한 우수한 생분해성으로 인하여 환경 친화적이며, 타 물질에 비해 섬유 물질 손상을 손상시키지 않아 방오, 방축 및 염색성 향상, 직물의 태 변화, 항균성 증진에 이용하고자 하는 연구가 이루어지고 있다. 그 구체적인 한 예로 천연 염료의 염착성이 매우 낮은 미성숙면의 염색성 향상을 위해 다가의 양이온(polycationic)인 키토산을 처리하여 우수한 결과를 얻은 예도 보고되고 있다.⁹⁻¹¹⁾

키토산으로 처리된 직물은 천연 염색을 행하였을 때 기존의 천연 염료로는 염색이 거의 불가능하였던 직물(면, 폴리에스터, 나일론 등)에서 염색성의 향상을 기대할 수 있으며 나아가 염착량의 증대로 인한 농색 염색의 효과와 각종 견뢰도의 향상까지도 꾀할 수 있을 것으로 사료된다. 또한 금속 매염제의 대체 효과까지도 기대해볼 수 있다.

본 연구에서는 오메자로 염색이 어려운 것으로 알려진 면섬유에 대한 염색 효과를 시험하였다. 더불어 합성 섬유에 대한 염색 가능성을 타진하기 위하여 나일론에 대한 염색도 병행하였다. 키토산 가공이 천연

1) 설정화, 최석철, “견의 탄닌 처리에 관한 연구(II),” *한국염색가공학회지* 6권 2호 (1994), p. 106.

2) 황은경 외, “매염제에 따른 색상변화에 관한 연구(I),” *한국섬유공학회지* 35권 8호 (1998), p. 491.

3) R. A. A. Muzzarelli, *Chitin* (Oxford: Pergamon Press, 1977).

4) 特開平 3-220370.

5) 特開平 3-215533.

6) 特開平 62-121581.

7) 特開平 62-64803.

8) 이현주, “키토산 가공직물의 공기투과도에 관한 연구,” (이화여자대학교 대학원 석사학위논문, 1997), pp. 9-10.

9) R. A. A. Muzzarelli, “Chitin,” *The Polysaccharides* 3 (1985), pp. 417-450.

10) 김종준, 전동원, “Chitin과 Chitosan의 특성 및 응용,” *한국섬유공학회지* 32권 4호 (1995), pp. 309-316.

11) J. A. Rippon, “Improving the Dye Coverage of Immature Cotton Fibers by Treatment with Chitosan,” *J. Soc. Dyers. Col.* Vol. 100, No. 10 (1984), pp. 298-303.

염색에 미치는 영향을 고찰하고자 키토산 처리포와 키토산 미처리포에 대하여 염색을 행함으로써 키토산이 오배자의 염색에 미치는 영향을 정량적으로 검토하였다. 또한 매염제의 종류 및 매염 방법에 따른 차이를 고찰하기 위하여 염색 후 표면색의 변화, 염색 견뢰도를 비교·분석하였다.

II. 실험

1. 시료 및 시약

1) 시료포

본 연구에서 사용된 직물은 KS K 0905에 규정된 100% 면, 나일론의 표준 시험용 백포로서 한국의류시험연구원(KATRI)에서 구입하였다.

염색에 사용된 포는 키토산(chitosan) 처리 및 염색 실험에 적합하도록 30cm×30cm 크기로 재단하여 실험에 사용하였으며 각각의 직물 특성은 <Table 1>에 제시하였다.

2) 염료 및 매염제

정량화된 염색 조건의 제어와 색상의 재현을 실현시키기 위하여 (주)미광 인터내셔널에서 시판되고 있는 오배자 색소 추출 분말을 구입하여 사용하였다. 매염제로써는 다음과 같은 1급 시약 3종이 사용되었다.

① Aluminium Potassium Sulfate

($AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, Duksan Pure Chemical Co., Ltd)

② Stannous Chloride

($SnCl_2 \cdot 2H_2O$, Duksan Pure Chemical Co., Ltd.)

③ Iron (II) Sulfate

($FeSO_4 \cdot 7H_2O$, Duksan Pure Chemical Co., Ltd.)

3) 키토산(Chitosan)

키토산(chitosan)은 본 연구실에서 제조된 것으로

서, GPC 분석 결과 수평균분자량 95,600, 중량평균분자량 120,000, polydispersity 1.26의 분자량 특성을 갖는다. 탈아세틸화도는 100%로 측정되었다.

2. 실험방법

면과 나일론 시료를 키토산 초산 수용액으로 처리한 후 선매염을 하여 염색을 하거나 염색한 후 후매염 처리를 하여 색상을 측정하고 그 변화를 분석하였다.

1) 직물의 Chitosan 처리

(1) Chitosan 초산 수용액의 제조

탈아세틸화도 100%인 chitosan을 1%(w/w) 농도의 초산 수용액에 용해시켜 0.7% 농도의 키토산 초산 수용액을 제조하고 이것을 직물의 처리에 사용하였다. 제조된 chitosan 초산 수용액에서 초산의 작용으로 인하여 분자량이 저하될 수 있는 가능성을 최소화시키기 위해 용해가 완결된 후 24시간 이내에 사용하였다.

(2) 시험포의 Chitosan 초산 수용액 도포

면과 나일론 시료를 chitosan 초산 수용액에 30분간 상온에서 침지시킨 후, mangle roller(Werner Mathis AG, Switzerland)를 사용하여 wet pick-up율이 면포는 직물 무게의 70%, 나일론은 40%가 되도록 조절하였다. Mangle을 통과시켜 일정한 wet pick-up율이 유지되도록 chitosan이 고루 도포된 시료는 120℃의 온도로 조절된 Lab. Tenter(대호상사, Taiwan)에서 60초간 처리하여 건조, 안정화시켰다.

2) 염색 및 매염

(1) 선매염

알루미늄, 주석, 철 3종의 매염제로 각각 1% 농도의 매염액을 제조하였는데, 욱비는 1:75로 조절하고

<Table 1> Characteristics of Fabric Samples

Fabrics	Weave	Counts		Density (Threads/5cm)		Weight (g/m ²)
		Warp	Weft	Warp	Weft	
Cotton (100%)	Plain	169.3D	127.5D	148.8	132.0	96.9
Nylon (100%)	Plain	68.0D	68.2D	204.4	162.0	56.4

매염액의 온도가 40℃에 도달되면 직물을 침지시켰다. 직물 침지 후 60℃를 유지하면서 30분간 매염하였다. 매염이 완료된 후 안정화를 위해 매염욕의 온도가 30℃가 될 때까지 방냉시켰다가 증류수로 충분히 수세하여 자연 건조시켰다.

(2) 염 색

증류수를 사용하여 1:75의 욱비로 조절하고 오배자 천연 염료 추출 분말을 피염물 무게의 20%가 되도록 첨가한 후 60℃에서 60분간 1회 염색하였다. 매염시와 마찬가지로 40℃에서 피염물을 염욕에 넣고, 염색이 끝난 후에는 안정화를 위해 30℃가 될 때까지 상온에서 방치하였다. 염색물은 증류수로 충분히 수세하여 자연건조하였다. 염색에 사용된 시료는 총 44장으로 동일 조건하의 염색을 위해 면포와 나일론포를 동등처리하였다.

염색을 위한 피염물의 조성을 정리하여 <Table 2>에 제시하였다.

<Table 2> Dyeing Conditions of Cotton and Nylon Fabric Specimens

Chitosan treatment	Mordants		Fabric specimens	
			Cotton	Nylon
Chitosan untreated	Non-mordanting		2pcs	2pcs
	Pre-mordanting	Al	2pcs	2pcs
		Sn	2pcs	2pcs
		Fe	2pcs	2pcs
Chitosan treated	Non-mordanting		2pcs	2pcs
	Pre-mordanting	Al	2pcs	2pcs
		Sn	2pcs	2pcs
		Fe	2pcs	2pcs
	Post-mordanting	Al	2pcs	2pcs
		Sn	2pcs	2pcs
		Fe	2pcs	2pcs

(3) 후매염

앞서 (2)의 염색방법에 의해 염색된 chitosan 처리 피염직물 2종(면, 나일론)을 (1)의 매염방법에 준하여 후매염 처리하였다. 후매염 처리시의 조건은 선매염의 조건과 동일하도록 매염액의 농도를 1%로 고정하고 1:75 욱비에서 60℃를 유지하며 30분간 진행시켰다.

3. 측정 및 분석

염색된 시료의 색상을 측정하기 위해 Chroma Meter (CR-200, Minolta, Japan)를 사용하여 Hunter식 L*, a*, b*와 ΔE(염색포의 ΔE는 각 직물의 미염색포에 대한 색차임)값을 구하였다. 색상의 측정에서는 동일포에서 서로 다른 지점을 설정하여 3~5회 측정, 평균치를 구하였다.

III. 결과 및 고찰

1. Chitosan 초산 수용액 처리 직물

본 연구의 특징은 chitosan 처리가 염색에 미치는 영향을 정량적으로 취급하고 있다는 사실이다. 또한 지금까지 사용되어 왔던 chitosan과 달리 본 실험에서 사용되고 있는 chitosan의 분자량 크기가 10만 정도로 특성화되고 있을 뿐만 아니라 탈아세틸화도가 100%에 이르고 있어 고순도의 chitosan이 사용되었을 때의 여러 특성이 관찰될 수 있다.

1) 태의 변화

선행 연구들^{12,13)}에서 보여진 바와 마찬가지로 chitosan 처리포는 미처리포와 비교하여 마와 같은 바삭거리는 촉감(crispness)이 부여되어 청량감을 느낄 수 있다.

2) 공기투과도

선행 연구¹⁴⁾에서는 직물이 chitosan으로 처리되었을 때 천연 섬유는 공기 투과도가 향상되고, 합성 섬유는 공기 투과도가 거의 변화하지 않거나 약

12) 이현주, "키토산 가공직물의 공기투과도에 관한 연구," (이화여자대학교 대학원 석사학위논문, 1997), pp. 9-10.

13) 김소진, "알칼리 감량 가공한 PET포의 Chitosan 가공 효과에 관한 연구," (이화여자대학교 대학원 석사학위논문, 1999).

14) 이현주, *Op. cit.*, (1997), pp. 9-10.

간 저하되는 것으로 보고된 바 있다. <Table 3>과 같이 본 실험에서의 chitosan 처리 면포는 공기투과도가 약간 저하되었고, 나일론포는 처리 전과 거의 비슷하거나 약간 저하되어 선행연구와 일치된 결과를 보여 주고 있다.

면포의 공기 투과도가 약간 저하되어 선행 연구와 차이를 보이는 것은 실험에 사용된 chitosan의 분자량 차이에서 기인하는 것으로 추정된다.

Chitosan은 분자량의 크기에 따라서 매우 다른 거동을 하게 되는데 이 중에서도 분자량의 크기에 따른 키토산 용액의 점도는 광범위하게 변화되고 있다. 분자량이 큰 키토산들은 수용액의 점도가 너무 커지게 되어 실제 사용이 불가능한 경우도 흔히 발견되고 있다.

분자량이 지나히 큰 chitosan들은 직물에 도포되었을 때 너무 뻣뻣해지거나 직물의 고유한 특성이 손상되게 되므로 적절히 분자량이 조절된 chitosan의 사용이 요구되고 있다.

지금까지 직물 가공에 사용되어온 chitosan들은 분자량이 조절되지 않은 것으로 분자량이 30만 이상으로 추정되고 있다. 분자량이 큰 chitosan이 사용되면 면포에서 공기 투과도의 상승률이 커지게 되나 분자량이 낮아지게 되면 도포 과정에서 면포 내부로의 침투와 확산이 촉진되므로 공기 투과도가 약간 저하되는 것으로 사료된다. 나일론에서는, chitosan은 극성이 큰 반면 나일론 섬유는 비극성인 극성이 크지 않으며, 또한 나일론은 filament 섬유이므로 면포에서와 같이 분자량의 크기에 따른 영향이 크게 나타나지 않게 되는 것으로 판단된다.

선행 연구¹⁵⁾에서는 분자량의 크기가 커질수록 공기투과도의 상승 정도가 컸으며 분자량이 낮아질수록 공기 투과도의 상승 정도가 저하되는 경향을 보여준

바 있다. 본 연구에서도 분자량의 크기가 10만 정도로 낮기 때문에 공기 투과도가 저하된 것으로 짐작된다.

2. 염색

1) 키토산 미처리포의 선매염에 의한 염색

염색에 사용되고 있는 직물과 매염제의 종류에 따라 약간씩 차이가 발견되고 있으나 실험에 사용된 2 종류의 직물 전부 오배자 특유의 황갈색 계열이 나타나고 있다.

면직물에서는 chitosan 미처리 무매염포의 경우 예상대로 거의 염색이 이루어지지 않아 밝은 베이지 (beige)색을 띠고 있다. Chitosan 처리와 매염 처리에 의하여 약간의 색상 변화가 있었으나 대체적으로 갈색 계열이 주류를 이루고 있다.

면포에서와는 달리 나일론에서는 chitosan 가공처리나 매염처리와 관계없이 모두 염색이 용이하게 이루어지고 있어 오배자 염료와 나일론 섬유 간에 친화성이 매우 큰 것으로 평가된다.

나일론 섬유의 염색에서는 예상치 않았던 결과들에 접하게 되는데 몇 가지 요약하면 다음과 같다.

1) 나일론은 비섬유에 비해 고결정성이 유지될 뿐만 아니라 친수성이 낮으므로 천연 염료인 오배자로 염색이 원활치 않을 것으로 기대되었으나 오히려 비섬유보다도 염착성이 훨씬 우수한 것으로 밝혀지고 있다. 면 섬유에서는 무매염의 경우 ΔE값이 11.7로서 염착이 거의 이루어지지 않고 있으나 나일론에서는 무매염에서도 ΔE값이 40.7까지 상승되고 있어 매우 높은 염착능을 보여주고 있다. 이는 나일론의 분자구조 내에 존재하는 작용기, 그 한 예로서 -NH₂기가 오배자 염료와 직접적으로 결합하게 되는 것으로 사료된다.

오배자에 포함되어 있는 탄닌은 가수분해형 탄닌이므로 -OH기 이외에 -COOH기와 그것의 에스테르형 작용기를 갖게 되는데 아마도 나일론에 존재하는 -NH₂기와 탄닌의 -COOH기가 직접적으로 결합을 이룰 수 있기 때문에 나일론에서는 매염제 없이도 염착이 가능한 것으로 추측된다.

2) Chitosan 미처리의 경우, 면포에서는 매염제의

<Table 3> Air-Permeability Change of Chitosan Treated and Untreated Fabric Specimens(cm³/cm²/s)

Fabrics	Control fabrics	Chitosan treated fabrics
Cotton	114.9	109.0
Nylon	35.3	29.5

15) Ibid.

종류 변화에 따라서 색상이 변화되고 있는 반면 나일론에서는 매염효과가 전혀 나타나지 않고 있다는 점이다. 그 예로서 Al, Sn, Fe 매염에서 매염제 종류 변화에 영향을 받지 않고 ΔE 값은 40으로 일정히 유지되고 있으며 L^* , a^* , b^* 값도 각각 59, 9.8, 24 정도로 서로 동일하게 유지되고 있음을 볼 수 있다. 이는 앞에서 언급되었듯이 나일론인 경우는 오배자를 구성하고 있는 염료 중의 일부가 매염제의 영향을 받지 않고 나일론의 분자구조 내의 작용기와 직접적으로 결합하고 있음을 직접적으로 증명하고 있는 것이다.

〈Table 4〉에 키토산 미처리포의 매염제 변화에 따른 염색포의 색상 변화를 L^* , a^* , b^* 값과 ΔE 값을 통하여 제시하였다.

(1) 알루미늄 선매염 처리포

무매염과 비교할 때 면에서는 알루미늄 매염 처리

〈Table 4〉 Color Change of Chitosan Untreated Fabrics according to the Mordanting Methods

Mordanting Method	Color	Cotton	Nylon
Non-mordant	ΔE	11.7	40.7
	L^*	83.1	59.4
	a^*	2.1	9.8
	b^*	7.4	23.9
Al	ΔE	16.0	40.4
	L^*	78.9	59.9
	a^*	2.7	9.8
	b^*	8.1	24.2
Sn	ΔE	17.7	40.4
	L^*	78.4	60.3
	a^*	2.9	10.0
	b^*	11.7	24.8
Fe	ΔE	28.2	40.6
	L^*	66.0	58.7
	a^*	2.7	9.1
	b^*	3.9	23.0

에 의하여 염색성이 극미량 향상되어 L^* 값은 감소, a^* 값과 b^* 값은 약간 증가하였다. 반면 나일론은 알루미늄 매염 처리에 따른 색상 변화가 전혀 없었으며 측색 수치 역시 이를 뒷받침하고 있다.

(2) 주석 선매염 처리포

Sn 매염은 일반적으로 천연 염색포의 색상을 더욱 환하고 화사하게(채도를 높게) 표현하여 주는 것으로 알려져 있다. 무매염과 비교할 때 면포의 경우 육안으로도 황색 기미가 더하여진 것을 느낄 수 있는데, 수치상으로도 a^* 값은 무매염포와 거의 차이가 없으나 b^* 값은 다소 증가하여 노란 기미(yellowness)가 강해졌음을 알 수 있다. 반면 나일론은 Sn 매염치리에 관계없이 색상이 거의 변화하지 않고 있는데, 수치상으로도 그 차이가 극히 미약하다.

(3) 철 선매염 처리포

철매염은 일반적으로 천연 염색포의 색상을 어둡고 짙게 하는 데에 사용되며 특히 오배자의 경우 등 서색(藤鼠色 : 연보라빛이 도는 귀색), 포도색, 자홍색, 흑상색 등의 발색을 위해 사용되고 있다.¹⁶⁾ 오배자의 염색에서 철매염은 탄닌 성분과의 작용에 의한 색상 발현이라는 특성이 강조되고 있다. 면의 경우 철매염 처리로 인하여 색상의 푸른 기가 증가하여 갈색보다는 회색에 많이 가까워졌고 그로 인하여 Al, Sn 매염과 비교하여 염색성이 현저히 향상된 것으로 평가된다. 측색의 결과에서도 ΔE 값이 28.2로 상승되고 있을 뿐만 아니라 L^* 값과 b^* 값이 많이 감소하여 육안으로 관찰한 결과를 뒷받침하여 주고 있다. 반면 나일론의 경우는 철매염에서도 거의 영향을 미치지 못하여 색상의 차는 거의 식별되지 않으며 L^* , a^* , b^* 값도 그 차이가 근소하다. 이로부터 나일론의 경우 선매염에서는 매염제가 전혀 작용하지 못하고 있음이 증명되고 있다. 최종적으로 ΔE 값에 의거하여 전체적인 경향을 평가하자면, 면포인 경우 무매염일 때 ΔE 수치가 11.7인 것과 비교하여 알루미늄 매염은 16.0, 주석 매염은 17.7, 철 매염은 28.2로서 역시 철매염에서 가장 염색이 진하게 되었음을 알 수 있다. 알루미늄과 주석 매염도 ΔE 값에 대한 감각적 표현

16) 주영주, "오배자의 염색성에 관한 연구," *한국의류학회지* 22권 8호 (1998), pp. 971-972.

으로 평가하자면 무매염포와 비교하여 '색차가 확연히 눈에 띄는(appreciable)' 정도의 색상 변화가 감지되었다.

나일론포는 L*, a*, b*값이 서로 거의 유사하므로 ΔE 수치 역시 매염처리 유무나 매염제의 종류에 관계없이 서로 매우 유사하여, 매염을 통한 염색성의 향상이나 다양한 발색은 없었다.

2) Chitosan 처리에 따른 염색성의 변화

지금까지 이루어졌던 천연염색 연구 결과를 살펴볼 때 공통적으로 천연 염료는 단백질 섬유에 비해 섬유소계 섬유에 대해서는 염착성이 낮기 때문에 여러 차례 반복 염색을 행하고 있다. 그 이유는 분자 구조에 기인하는 것으로 섬유소계 섬유에는 단백질 섬유에서와 같은 아민기나 카르복실기 등의 말단기가 존재하지 않아 염료와의 친화성이 발휘될 수 없기 때문이다. 따라서 이를 보완할 수 있는 방법으로서 본 연구에서는 염색성을 향상시킬 수 있는 작용기인 아민기를 지니고 있을 뿐만 아니라 cellulose의 분자 구조와 거의 유사한 분자 구조를 지니고 있어 cellulose 분자와의 친화성이 클 것으로 기대되는 chitosan을 직물에 사전처리함으로써 염색성의 향상 가능성을 검토하였다. Cellulose 섬유를 chitosan으로 처리함으로써 다음과 같은 2가지 효과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

우선 cellulose 섬유는 chitosan으로 처리한 후 열 curing 과정만 도입되어도 세탁 내구성이 어느 정도 보장될 수 있을 정도로 cellulose와 chitosan간의 물리적 결합력이 상승되는 것으로 밝혀진 바 있다. chitosan으로 처리된 cellulose 섬유는 -NH₂기를 함유하게 되므로 염료에 의한 고착이 현저히 상승될 것으로 기대된다. 두 번째 효과는 chitosan 자체가 인친화성 가공제

로서 매우 우수하므로 chitosan이 보여줄 수 있는 여러 바람직한 가공 효과가 기대될 수 있다는 점이다. Chitosan으로 가공된 섬유는 crispness를 비롯하여 공기투과도 상승에 의한 청량감, 고유의 항균성 발현이 가능할 것으로 기대되고 있다.

(1) Chitosan 처리포의 무매염 시 염색성

Chitosan 가공 면직물의 경우 육안으로 확인하여도 놀라울 정도의 염색성 향상이 발견되고 있다. 색상은 고동색에 가까운 짙은 갈색을 얻었으며, <Table 5>에 보듯이 거의 염색이 되지 않던 chitosan 미처리포에 비하여 명도를 나타내는 L*값은 30 정도 감소하였고 a*값과 b*값은 모두 2배 정도 증가하여 현저한 염색성의 향상을 보여주고 있다. ΔE 값을 비교하여 보아도 백포를 기준으로 했을 때 chitosan 미처리포의 ΔE 값은 11.7로 낮은 반면 chitosan 처리포의 ΔE 값은 41.4로 염착량이 상당히 증가하였음을 알 수 있다. 이로부터 chitosan을 섬유소계 직물에 처리하여 염색을 행하게 되면 섬유소계 직물의 낮은 염색성을 향상시켜 천연염색에서의 번거로운 반복염색 과정을 줄이면서도 농색의 염색 효과를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

나일론 섬유는 그 분자구조가 단백질 섬유와 유사하여 chitosan 미처리 상태에서도 염착이 비교적 잘 되었으나 chitosan 가공포가 약간 더 짙은 색상을 나타내고 있다. 이는 나일론에서는 키토산이 도포되어도 기대하였던 만큼의 염착성 향상은 이루어지지 않고 있는 것으로, 나일론 자체의 오배자 염료에 대한 극히 높은 염착성을 비추어 짐작할 수 있다.

면포에서는 면포 위에 chitosan이 도포되면 면포에 -NH₂기가 도입됨으로써 염착성이 현저히 상승되고

<Table 5> Color Change of Chitosan Treated and Untreated Fabrics for Non-Mordanted Case

Fabric	Chito. Color	Chitosan untreated				Chitosan treated			
		L*	a*	b*	ΔE	L*	a*	b*	ΔE
Cotton (standard)		94.0	0.0	3.8		93.8	0.0	3.8	
Cotton (dyed)		83.1	2.1	7.4	11.7	54.0	6.1	12.8	41.4
Nylon (standard)		92.7	0.2	2.6		91.9	0.0	2.9	
Nylon (dyed)		59.4	9.8	23.9	40.7	56.3	9.3	22.8	42.6

있는 것으로 보아 chitosan의 -NH₂기도 오배자 염료에 대한 친화성이 극히 높은 것으로 평가된다. 그러나 나일론에서는 chitosan의 -NH₂기에 의한 효과가 거의 나타나지 않고 있는 것으로 보아 나일론에서는 단순히 키토산의 -NH₂기에 의해서 오배자 염료의 염착이 촉진되고 있는 것으로 보기 어렵다. 나일론에서는 수치상으로는 chitosan 미처리포에 비하여 처리포의 L*, a*, b*값이 약간씩 더 낮아지고 있다.

(2) Chitosan 처리포의 매염 방법에 따른 염색성

선매염과 후매염의 효과 및 차이를 서로 비교하기 위하여 chitosan 처리포에 대해서만 선매염과 후매염에 해당하는 두 가지 매염방법을 모두 실행하였다. 전체적으로 평가할 때 선매염보다는 후매염에서 보다 짙은 색상을 얻을 수 있었으며 색상의 톤도 서로 약간씩 차이가 있었다. 이는 chitosan이라는 우수한 금속의 킬레이트(chelate)화제가 염색포 위에 도포됨으로써 금속 이온 흡착 정도 차이의 유발과 함께 매염 작용 기구의 변화가 유발되기 때문으로 추정된다.

선매염과 후매염을 서로 비교할 때 후매염에서 좀더 짙은 색상이 발현되는 근본적인 이유로서는 후매염에서는 chitosan에 금속이온보다 염료가 먼저 고착되고 난 후 금속 이온의 고착이 일어나나 선매염에서는 chitosan에 금속 이온이 먼저 고착되고 그 이후에 염료가 고착되므로 배위 결합의 형태가 달라지게 되기 때문으로 추측된다.

앞서 보았듯이 키토산으로 처리된 면포는 매염이 도입되지 않아도 키토산 미처리포에 비해서 ΔE값이

30 정도나 상승되는 효과가 있었다. 이러한 결과는 오배자 염료 자체가 키토산에 대하여 매우 높은 염착력을 보유하고 있음을 의미하는 것으로 볼 수 있다. 면포에서는 Al 매염의 경우 <Table 6>에서 보듯이 선매염과 후매염간에 차이가 거의 없이 동일한 결과를 보여주고 있을 뿐만 아니라 키토산 처리 후매염의 결과(Table 5)와도 일치하고 있다.

이러한 현상은 Al 매염의 경우 매염제의 작용이 진히 나타나고 있지 않음을 의미하는 것이다. 결과적으로 Al 매염의 경우는 면포 위에 도포된 chitosan 성분에서의 오배자 염료의 직접적인 흡착에 의해서 염착 현상이 지배되고 있는 것으로 설명될 수 있다. 특히 명도를 크게 저하시키는 검정색 계열 색소의 흡착이 지배적이다.

Sn 매염에서는 선매염에 비해 후매염에서 색상이 짙어지고 있으며, 후매염에서 검정색 계열의 색소가 다수 흡착됨으로써 a*값과 b*값은 큰 변화가 없으나 주로 명도 저하가 유발되고 있다. 키토산 처리 후매염포의 결과와도 큰 차이가 없이 Al 매염의 경우와 동일하게 Sn 매염에서도 선매염의 경우를 제외한다면 주로 면포 위에 도포된 chitosan 성분에 대하여 염료의 흡착이 이루어지고 있음이 증명되고 있다.

Fe 매염에서는 앞의 Al, Sn 매염에 비해서 후매염의 효과가 좀더 강하게 나타나고 있다.

면포에서는 전반적으로 매염제의 종류가 변화되어도 색상의 변화가 미미하며 선매염보다는 후매염에서 명도 저하에 의하여 색상이 짙어진다는 사실로부터 chitosan 성분에 대한 오배자 염료를 구성하고 있

<Table 6> Variations of L*, a*, b* of Chitosan Treated Fabrics Dyed with *Rhusjawa ica* and Various Mordant

Mordants	Pre-mordants			Post-mordants		
	Al	Sn	Fe	Al	Sn	Fe
Material	L* a* b*	L* a* b*	L* a* b*	L* a* b*	L* a* b*	L* a* b*
Cotton	56.35	68.7	51.2	56.45	56.35	42.05
	6.6	4.53	4.7	5.2	7.1	2.3
	13.0	12.7	8.35	12.3	15.6	2.45
Nylon	56.65	61.5	55.55	54.95	60.0	50.15
	8.9	9.75	8.35	8.2	10.85	4.7
	22.05	24.4	21.5	20.75	24.9	13.75

는 특정 색소 성분(특히 검정색 계열의 색소성분)의 선택적인 높은 염착성이 설명되고 있다. 나일론에서도 매염제의 종류 변화에 따른 색상의 변화가 미미하여 매염 처리 효과가 거의 나타나지 않고 있다. 단지 Fe 후매염에서 명도가 크게 저하되어 색상의 변화가 감지되고 있다.

그러나 변성유에서와 나일론 섬유에서는 매염제의 효과가 나타나지 않고 있는 측면에서 볼 때 그 양상이 크게 다르다는 사실이 주목된다. 변성유에서는 무매염의 경우 키토산 미처리 상태에서 키토산이 처리됨으로써 명도가 크게 저하되는 현상 즉 키토산 성분에 검정색 계열의 색소 흡착이 주류를 이루었으나 나일론에서는 무매염의 경우 키토산 미처리와 키토산 처리에서 색상 변화가 거의 없기 때문에 특정 색소의 염착이 키토산 성분에 대하여 이루어지지 않고 나일론 섬유 자체에 대하여 이루어지고 있는 것으로 판단된다. 나일론에서는 더구나 변성유에서와 달리 검정색 계열 색소가 아니라 노란색 계열의 색소가 주로 염착되었음을 볼 수 있다. 결과적으로 나일론 섬유에서는 나일론 분자구조 내에 존재하는 작용기에 의하여 오배자를 구성하는 특정 색소 즉, 노란색 계열의 색소 성분을 선택적으로 흡착하고 있음이 분명하다.

변성유나 나일론 섬유 전부에서 철 후매염의 경우 타 매염제나 선매염법으로는 얻을 수 없었던 짙은 녹색을 나타내고 있다. 나일론의 경우는 철 후매염 처리포만이 유일하게 황토색이 아닌 고농색 계열을 나타내어 매염에 의한 색상의 다양화를 보여주었다.

선매염과 후매염의 염색 차이로부터 짙은 색상이 요구되는 경우에는 후매염법이 바람직한 것으로 평가된다. chitosan의 금속 이온 흡착 특성에 의한 선매염과 후매염의 차이 등은 차후 좀더 상세한 연구가 요망된다.

IV. 결 론

개 감각으로부터 수득되었으며 분자량이 10만 전후로 유지되는 고순도의 키토산(chitosan)을 오배자 천연염색에 응용하여 그 영향 및 효과를 살펴보았다.

본 연구를 통해 천연 염료의 문제점들 중 특히 셀룰로오스(CELLULOSE)계 섬유에 대한 낮은 염착성과 그로 인한 반복 염색의 번거로움, 중금속 매염제의 사용

으로 인한 환경 및 인체친화성에 위배되는 폐단 등을 개선할 수 있는 한 방향을 제시해 보고자 하였다.

염색 실험에서는 키토산(chitosan) 처리포와 미처리포간의 염착성의 차이, 매염제의 종류와 매염 방법에 따른 차이를 고찰하기 위해 키토산 처리포와 미처리포에 대해 각각 무매염과 Al, Sn, Fe 매염 조건에서 염색을 실시하였다.

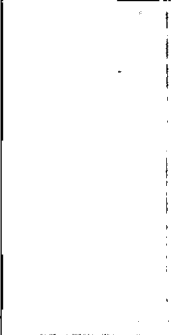


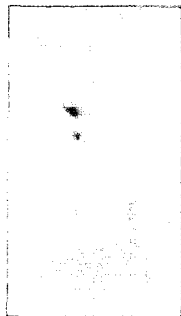

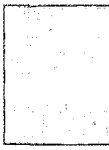


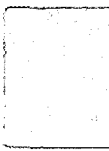



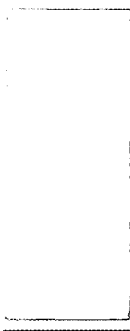

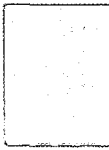

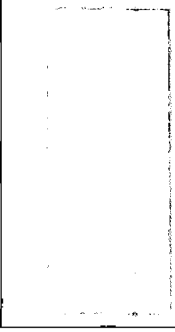
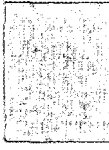
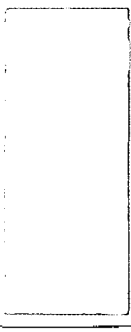


오배자를 염료로 사용하는 천연염색에서의 키토산 가공효과를 정리하면 다음과 같다.

1. 면직물에서는 chitosan 미처리 무매염의 경우는 예상대로 거의 염색이 이루어지지 않으며 매염이 도입되어도 매염의 효과가 거의 나타나지 않는다. Chitosan 처리포는 무매염에서도 우수한 염착이 이루어지고 있어 chitosan의 처리 효과가 발현되고 있다.
2. 나일론에서는 chitosan 가공 처리나 매염 처리와 관계없이 모든 조건 하에서 염색이 용이하게 이루어지고 있어 오배자 염료와 나일론 섬유간의 친화성이 매우 큰 것으로 평가된다.
3. Chitosan 미처리의 경우 면포에서는 매염제의 종류 변화에 따라서 색상이 미소하게나마 변화되고 있는 반면 나일론에서는 매염 효과가 전혀 나타나지 않는다. 이는 나일론에서는 오배자를 구성하고 있는 염료 중의 일부가 매염제의 영향을 받지 않고 나일론의 분자구조 내의 작용기와 직접적으로 결합하고 있는 것으로 추정된다.
4. 키토산으로 처리된 면포는 매염이 도입되지 않아도 키토산 미처리포에 비해서 ΔE 값이 30 정도나 상승되는 효과가 있다. 이러한 결과는 오배자 염료 자체가 키토산에 대하여 매우 높은 염착력을 보유하고 있음을 의미하는 것으로 볼 수 있다. 매염제의 종류가 변화되어도 색상의 변화가 미미하며 선매염보다는 후매염에서 명도 저하에 의하여 색상이 짙어진다는 사실로부터 chitosan 성분에 대한 오배자 염료를 구성하고 있는 특정 색소성분(특히 검정색 계열의 색소성분)의 선택적인 높은 염착성이 설명되고 있다.
5. 나일론 섬유에서는 나일론 분자구조 내에 존재하는 작용기에 의하여 오배자를 구성하는 특정 색소 즉, 노란색 계열의 색소 성분을 선택적으로 흡착하고 있다.

참고문헌

- 김소진 (1999). "알칼리 감량 가공한 PET포의 Chitosan 가공 효과에 관한 연구." 이화여자대학교 대학원 석사학위논문.
- 김종준, 진동원 (1995). "Chitin과 Chitosan의 특성 및 응용." *한국섬유공학회지* 32권 4호.
- 설정화, 최석철 (1994). "견의 탄닌 처리에 관한 연구 (II)." *한국염색가공학회지* 6권 2호.
- 이현주 (1997). "키토산 가공직물의 공기투과도에 관한 연구." 이화여자대학교 대학원 석사학위논문.
- 주영주 (1998). "오배자의 염색성에 관한 연구." *한국 의류학회지* 22권 8호.
- 황은경 외 (1998). "매염제에 따른 색상변화에 관한 연구(I)." *한국섬유공학회지* 35권 8호.
特開平 3-215533.
- 特開平 3-220370.
- 特開昭 62-121581.
- 特開昭 62-64803.
- Muzzarelli, R. A. A. (1977). "Chitin." Pergamon Press, Oxford.
- Muzzarelli, R. A. A. (1985). "Chitin." *The Polysaccharides* Vol. 3.
- Rippon, J. A. (1984). "Improving the Dye Coverage of Immature Cotton Fibers by Treatment with Chitosan." *J. Soc. Dyers. Col.* Vol. 100 No. 1.

〈Appendix〉 Cotton and Nylon Fabrics Dyed with *Rhusjara ica* and Treated with Various Mordants.

Mordanting Method	Cotton		Nylon	
	Standard	Chitosan treated	Standard	Chitosan treated
Non mordanting				
Al mordanting		pre 		pre 
		post 		post 
Sn mordanting		pre 		pre 
		post 		post 
Fc mordanting		pre 		pre 
		post 		post 