

코치닐 염색에서 키토산處理 方法의 變化가  
綿, 나일론, PET의 염색에 미치는 影響 ( I )  
- 色相과 空氣透過度 特性에 關하여 -

李同敏\* · 全東源 · 金鍾俊

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

Effect of Chitosan Treatment Methods on the Dyeing of  
Cotton, Nylon, and PET using Cochineal ( I )  
- Color and Air-permeability Characteristics -

Lee, Dong-Min\* · Jeon, Dong-Won · Kim, Jong-Jun

Dept. of Clothing and Textiles, Graduate School, Ewha Womans University\*  
Dept. of Clothing and Textiles, Ewha Womans University, Professor

Abstract

Chitosan pre-treatment of the fabrics prior to the dyeing processes has been reported to increase the uptake of natural dyestuffs. In this study, cotton, nylon, and PET fabric specimens were pre-treated with chitosan prior to the dyeing (Method 1), or the state of chitosan acid salt formation, coated on the yarn surface, was destroyed prior to the dyeing process by alkaline neutralization process (Method 2). In case of the acid salt formed cotton (Method 1), treated fabrics showed more yellowish color component of cochineal, while alkali-treated (Method 2) cotton showed more uptake of bluish color of cochineal.

**Key words** : cochineal(코치닐), chitosan(키토산), cotton(면), nylon(나일론)

## I. 서론

최근 환경친화적이라는 개념이 부각되면서 환경과 건강에 대한 관심이 높아지고 있으며, 의류산업에서는 천연염료에 대한 관심이 고조되고 있다. 천연염료는 인체안전성을 충족시키고 있는 것으로 보고되고 있으며, 색상이 차분하고 은은하며, 매염제의 적용방법에 따라서 다양한 명도와 색상변화를 나타낼 수 있다는 장점을 지니고 있다(박지양, 2001). 그러나 합성염료에 비해 색상의 재현이 어렵고 염료의 채취와 보관, 염색방법이 쉽지 않다는 어려움이 있어 좀더 체계적이고 과학적인 연구 방법이 필요하다(안선영, 2001).

천연염색에서 천연염료는 견, 모와 같은 동물성 섬유에 대해서는 친화력이 매우 큰 반면 면, 마와 같은 식물성 섬유에 직접 염착되는 경우는 드물다(박지양, 2001; 안선영, 2001). 식물성 섬유에 대한 염착성이 매우 낮기 때문에 견뢰도 향상과 다양한 색상의 발현을 위하여 매염공정이 필수적으로 도입되고 있다. 이에 키토산은 금속이온 흡착능이 매우 우수하므로 키토산이 섬유표면에 부착되었을 때 매염제의 상승 작용도 기대될 수 있다. 키토산은 금속이온들뿐만 아니라 일반적인 유기화합물의 흡착능도 극히 우수한 것으로 알려져 있어(박지양, 2001; 안선영, 2001) 천연염색에서 염색의 조제로 사용되는 경우 염착성 향상에 크게 도움을 줄 것으로 기대된다.

선행연구(박지양, 2001; 안선영, 2001, 김종준 외, 1995; 이수진, 2003)에 의하면 천연고분자 화합물인 키토산으로 직물을 사전 처리하는 경우 지금까지 볼 수 없었던 짙은 색상이 발현되고 있다. 키토산 분자 내부에 존재하는  $-NH_2$ 기는 반응성이 매우 큰 작용기이므로 염료와의 친화성이 현저히 상승되는 결과 짙은 색상의 발현이 가능한 것으로 밝혀진 바 있다. 키토산으로 전처리된 면포는 매염과정이 생략되어도 염색이 가능하였으며 천연염색이 불가능한 것으로

알려진 아크릴이나 PET와 같은 합성섬유에서도 만족할 정도의 염색결과를 얻고 있다(안선영, 2001; 정지은, 2000) 그러나 키토산은 중성의 물에 용해 불가능하며, pH 4 이하의 산성수용액으로 용해시켜 사용할 수밖에 없다(김숙렬, 2000; 강소영, 2001; 이정민, 2003; 이현주, 1997). 결과적으로 직물 표면에 부착된 키토산은 산성염 형태를 유지하고 있어서 수분과 접촉될 경우 직물표면에 도포된 키토산이 용해되어 탈리될 가능성이 매우 높다. 실제로 키토산으로 처리된 다양한 가공제품들(예로서 향균방취가공, 의마가공 등)은 세탁내구성 측면에서 개선되어야할 문제점들이 제기되고 있는 실정이다. 이러한 단점을 극복하고자 키토산 처리직물을 묽은 알칼리 수용액으로 처리하여 직물 표면에 도포되어 있는 키토산의 산성염 상태를 파괴시키는 방법이 제시될 수 있다. 상기의 방법을 통하여 중성의 물에 불용성인 키토산의 원래 상태로 환원시킬 수 있다. 지금까지의 연구에서는 키토산 산성염이 부착된 전처리 포가 천연염색에 이용되어 왔다. 본 연구에서는 키토산 산성염이 아닌 본래의 키토산 자체가 부착되었을 때 나타날 수 있는 여러 현상들을 체계적으로 고찰하였다.

위에서 제시되고 있는 원리에 입각하여 본 연구에서는 천연섬유 1종(면), 합성섬유 2종(PET, nylon)을 키토산으로 사전 처리한 다음 직접 염색에 사용하거나 알칼리로 직물 표면에 도포되어 있는 키토산의 산성염 상태를 파괴한 후 염색에 사용하여 염착성과 견뢰도에 미치는 영향을 살펴보았다.

## II. 실험

### 1. 시료 및 시약

#### 1) 직물시료

본 실험에서는 KS K 0905에 규정된 염색견뢰도

시험용 표준 면포, PET, nylon을 사용하였다. 각 시료의 특성은 <Table 1>과 같다.

<Table 1> Characteristics of Fabrics

Material Specification		Cotton	Polyester	Nylon
Fiber Content(%)		100	100	100
Weave		Plain	Plain	Plain
Density (/5cm)	warp	148	223.4	204
	weft	132	183	162
Yarn count	warp	31.4's	74.5 d	68.0 d
	weft	41.7's	74.2 d	68.0 d
Weight(g/m <sup>2</sup> )		96.9	69.1	56.2

2) 염료

본 실험에서는 (주)미광인터내셔널 제품인 코치닐 추출분말을 사용하였다.

3) 시약

매염제로서는 다음과 같은 1급 시약(Duksan Pure Chemical Co., Ltd.)을 사용하였다. NaOH는 1급 시약(Duksan Pure Chemical Co., Ltd.)을 사용하였다.

- Al 매염제 (AlK(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12H<sub>2</sub>O)
- Sn 매염제 (SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O)
- Cu 매염제 (CuSO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O)

4) Chitosan

Chitosan은 본 연구실에서 제조된 것으로 고순도 품위이며 GPC 분석결과 분자량(Mw) 174,500, 탈아세틸화도(DA) 93.19%, Polydispersity(Pd) 2.18의 특

성을 지닌다.

5) 염색용수

일반적인 수돗물을 사용할 경우에는 수돗물 속에 있는 금속이온과 살균을 목적으로 가한 염소이온, 유기물 등이 매염과 염색에 영향을 미치므로 탈이온수를 사용하였다.

2. 실험방법

1) 직물의 Chitosan 처리

(1) Chitosan 초산 수용액의 제조

0.7%(w/w) 농도의 초산수용액 990g에 chitosan을 10g첨가하고 상온에서 기계적 교반기를 사용하여 24시간 동안 용해시켜 1% 농도의 chitosan 초산수용액을 얻었다.

(2) 직물의 Chitosan 수용액 전처리

<Table 2>에 나타난 바와 같이 30×30cm 크기로 재단된 시험포를 72시간 동안 키토산 용액에 침지시켰다가 Mangle Roller(Squeezing Device 모델명: DHE MATHIS)로 padding하여 Wet pick up률이 면, PET, 나일론에서 각각 113%, 35%, 52%가 되도록 하였다.

Lab Tenter(Continuous Type, 대호상사, 대만)를 사용하여 <Table 3>과 같이 면의 경우는 120℃에서 60초 동안 2회, 폴리에스테르와 나일론은 각 60초 동안 1회씩 열풍건조 시켰다.

<Table 2> Wet Pick-up Ratio

Fabrics	Cotton	Polyester	Nylon
Wet pick-up ratio	113%	35%	52%
Weight of Fabrics(g)	8.63	6.22	5.02

〈Table 3〉 Dry Condition

Fabrics	Cotton	Polyester	Nylon
Temp (°C)	120	120	120
Drying time (sec)	60×2	60	60

(3) Chitosan 수용액으로 사전처리 된 시험포의 알칼리 중화처리

탈이온수 20ℓ에 NaOH 75g을 용해시켜서 얻은 알칼리 수용액에 키토산으로 사전처리 된 직물을 한 장씩 넣어 2시간 30분 동안 침지시켰다가 탈이온수로 2번 수세 후 탈수 시켰다. 다시 탈이온수에 1시간 동안 침지 시켰다가 그대로 탈수해서 12시간 동안 자연건조 시켰다.

## 2) 매염

욕비를 1:75가 되도록 조절한 다음 탈이온수를 40°C까지 가열하여 Al, Sn, Cu 매염제를 2%(o.w.f)가 되도록 첨가하고 다시 60°C까지 승온시켰다. 60°C까지 승온이 완료되면 직물을 넣고 1시간 동안 매염한 후 30°C까지 서서히 냉각시킨 후 탈수시켜 12시간 동안 자연건조 시켰다(조경래, 1994).

## 3) 염색

욕비를 1:75가 되도록 조절하고 탈이온수를 가열하여 40°C에 도달되면 2%(o.w.f) 농도로 코치닐을 용해시켰다. 염액이 45°C에 도달되면 시험포를 넣고 60°C까지 상승시키고 그 시점에서 60분 동안 염색하였다. 염색이 완료되면 24시간 동안 방생시킨 후 2번 수세하고 탈수시켜 12시간 동안 자연건조하였다.

## 3. 측정 및 분석

### 1) 색상 측정 및 색차 계산

매염제 종류변화 및 chitosan처리와 알칼리 중화 처리에 따른 표면색의 변화와 색차를 측정하기 위하여 Chromameter (Gretag Macbeth COLOR-EYE 3100)를 사용하였으며  $L^*$ (Whiteness),  $a^*$ (Redness),  $b^*$ (Yellowness)의 3차원 공간 좌표상의 점으로 두 색점 사이의 거리를 색차로 표현하는 Hunter식의  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  값에 의한 색차( $\Delta E$ )를 구하였다. 각 시료마다 3회씩 측정하여 평균값을 사용하였다. 염색포의 색상 측정에서 얻어진  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  값을 이용하여 염색이 이루어지지 않은 원포(Standard)와의 색차  $\Delta E$ 를 얻었다. 색차  $\Delta E$ 는 다음 식으로 계산하였다.

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

## 2) 공기투과도 측정

Textest FX 3300 Air Permeability Tester(Textest, Switzerland)를 사용하여 125pa에서 측정하였다. 측정치 단위는  $cm^3/cm^2/s$  이며 동일 시료에서 3회 측정하여 그 평균값을 사용하였다.

## III. 실험결과 및 고찰

### 1. 색상 분석

코치닐로 염색된 면, PET, nylon에 대하여 측정된  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  값과 미염색포와의 색차( $\Delta E$ )를 (Tables 4, 5, 6)에 제시하였다.

키토산의 처리상태에 따라서 실험방법을 다음과 같이 구분하였다.

(방법 1) : 키토산으로 사전 처리한 다음 직접 염색에 사용하는 방법

(방법 2) : 키토산으로 사전 처리한 다음 알칼리로 직물 표면에 도포되어 있는 키토산의 산성염 상태를 파괴시킨 후 염색에 사용하는 방법

(방법 1)과 (방법 2)간의 색상비교와 Al, Sn, Cu로 구분되는 매염제의 종류변화에 따른 색상변화를 살펴 보았다.

〈Table 4〉에는 면포에 대한 결과를 제시하였다. 무매염, 키토산 미처리 포에서는  $\Delta E$ 값이 4.29로 나타나고 있어서 매염이 도입되지 않으면 염착이 거의 이루어지지 않는 것으로 확인되고 있다. 반면 키토산 미처리 포에서 매염처리가 도입되면 Al, Sn, Cu 매염제에서 각각  $\Delta E$ 값이 21.56, 39.06, 26.44로 나타나고 있어서 매염제의 도입으로 인하여 염착량이 증가됨을 알 수 있다. 매염에 의하여 염착량이 상승될 뿐만 아니라 고유한 색상이 발현되고 있음도 알 수 있다.

무매염, 키토산 처리 포에서는  $\Delta E$ 값이 56.44로 크게 나타나고 있어 키토산의 작용으로 염착량이 현저히 증가되고 있다. 무매염 상태에서 키토산의 처리만으로  $\Delta E$ 값이 52.15 정도로 크게 상승되는 현상은 키토산이 일종의 매염제로 작용하고 있는 것으로 해석될 수 있다. 그러나 무매염, 키토산처리에서 얻어지고 있는 색상은 앞서 매염제가 사용되었을 때 얻어졌던 색상과는 차이가 있다. 이는 키토산이 코치닐을 구성하고 있는 모든 색소성분을 동시에 염착시키기 때문에 추측된다. 이로부터 키토산은 면섬유에 코치닐 염료의 염착성을 현저히 상승시키기는 하지만 Al, Sn, Cu 등이 보여주는 매염작용에 의한 선택적인 색상의 발현은 미미한 것으로 평가된다.

무매염의 경우 방법 1과 방법 2에서  $\Delta E$ 값이 각각 56.44와 56.04로 나타나고 있어서 예상했던 바와 달리 키토산의 알칼리 처리가 색상변화에 영향을 미치지 않는 것으로 밝혀지고 있다. 방법 1에서는 면포 위에 키토산의 산성염이 부착되어 있으며 방법 2에서는 산성염이 아닌 키토산 자체가 부착되어 있기 때문에 코치닐 염료에 대한 염착성의 차이가 예상되었으나 예상에서 벗어나고 있다.

Al 매염의 경우 키토산이 사용되지 않아도  $\Delta E$ 값이 21.56으로 나타나고 있어서 연보라색의 염색이 이

루어지고 있다. 키토산 전처리가 이루어진 방법 1에서는  $\Delta E$ 값이 59.54로 상승하고 있으며 키토산 전처리 후 알칼리 중화처리가 도입된 방법 2에서는  $\Delta E$ 값이 더욱 상승하여 62.72로 나타나고 있다. 결과적으로 Al 매염의 경우는 중화처리가 코치닐 염료의 염착량을 소량 상승시키고 있는 것으로 평가된다. Al 매염에서 방법 1에 비해서 방법 2에서  $\Delta E$ 값이 더욱 크게 나타나는 이유는 키토산에 의한 Al 이온의 흡착 거동 변화와 관련된 현상으로 추측되고 있다.

Al 매염에서는 키토산 미처리, 단순한 키토산 처리, 키토산 처리 후 중화에 해당하는 경우에서  $a^*$  값은 각각 14.14, 30.71, 26.42로 나타나고 있다. 이는 키토산 산성염이 부착되어 있는 단순한 키토산 처리에서는 산성성분의 작용으로 붉은색 계열 색상의 염착이 촉진되고 있는 것으로 보여진다. 그러나 노랑색상 계열에서는 정반대의 현상이 나타나고 있다.  $b^*$  값은 키토산 미처리, 단순한 키토산 처리, 키토산 처리 후 중화에 해당하는 경우에서 각각 -5.00, 2.54, -2.20으로 측정되고 있다. 단순한 키토산 처리를 제외하고 키토산 미처리와 키토산 처리 후 중화에서는  $b^*$  값이 음의 값을 취하고 있어 푸른색 계열의 색상이 강조되고 있다. 이는 키토산의 산성염이 면포 위에 부착되어 있는 경우에는 노랑색상 계열의 색소의 염착이 촉진되고 있음을 지적하고 있는 것이다. 반면 키토산의 산성성분의 작용과 무관한 키토산 미처리, 키토산 처리 후 중화에서는 푸른색 계열 색소의 염착이 촉진되고 있다.

Sn 매염의 경우는 키토산 미처리에서도  $\Delta E$ 값이 39.06에 달하고 있어 Al 매염과 비교할 때 좀 더 짙은 색상으로 염색되고 있다. 키토산처리가 도입되는 경우는 방법 1과 방법 2간에 거의 차이가 발견되지 않고 있다. 이는 Sn 매염에서는 매염과정에서 키토산에 Sn 이온이 흡착될 때 키토산의 상태에 영향을 받지 않고 있음을 의미하는 것이다. Al 이온에 비하여 Sn 이온은 면섬유나 키토산에 대한 흡착능이 월등히 우수하기 때문에 키토산의 상태에 크게 영향을 받지 않으면서 키토산에 흡착되는 것으로 해석될 수

〈Table 4〉 Analysis of the color difference of cochineal dyed cotton fabrics

Mordant	Color difference	Non-treat.	Chitosan-treated	Chitosan+Alkali-treated
Standard	L*	89.81	-	-
	a*	-0.11	-	-
	b*	1.12	-	-
	ΔE	-	-	-
Non	L*	87.81	39.71	39.11
	a*	3.03	24.78	23.08
	b*	3.23	8.63	6.76
	ΔE	4.29	56.44	56.04
Al	L*	74.83	38.89	33.07
	a*	14.14	30.71	26.42
	b*	-5.00	2.54	-2.20
	ΔE	21.56	59.54	62.72
Sn	L*	66.31	52.21	53.32
	a*	30.72	41.35	40.82
	b*	5.90	14.03	14.38
	ΔE	39.06	57.45	56.42
Cu	L*	67.10	31.35	31.09
	a*	10.02	23.16	20.93
	b*	-7.86	-1.42	-3.21
	ΔE	26.44	62.97	62.53

있다. Sn 이온만큼 키토산에 대하여 흡착능이 우수한 Cu 이온에서도 동일한 결과가 나타나고 있음을 볼 수 있다. Sn과 Cu 매염의 결과로부터 키토산에 대하여 흡착능이 월등히 우수한 금속 매염제가 사용된다면 키토산의 상태에 의한 영향이 거의 나타나지 않는다는 사실이 밝혀지고 있다. Sn 매염에서는 붉은색상과 노랑색상 계열의 색소가 골고루 염착되는 반면 Cu 매염에서는 붉은색상의 발현이 Sn 매염보다 낮으며 푸른색상 계열이 강하게 발현되고 있다.

PET에 대한 결과를 〈Table 5〉에 제시하였다. 무매염, 키토산 미처리포인 경우 ΔE값이 1.65로 굉장히

낮기 때문에 염색이 이루어졌다고 볼 수 없다. PET 자체가 극도의 소수성을 띄며 염료와 작용할 수 있는 작용기가 전혀 없기 때문에 사료된다. 그러나 키토산 전처리가 도입되면 무매염 상태에서도 ΔE값이 36.70까지 상승되고 있다. 이는 PET에 도포된 키토산 성분이 염료의 흡착에 상당히 효율적으로 작용하기 때문에 판단된다. 면에서와 마찬가지로 방법 1과 방법 2 간에 ΔE값의 차이가 없어서 알칼리 처리에 의한 특별한 효과는 나타나지 않고 있는 것으로 판정된다.

다음은 동일한 키토산 전처리가 이루어져도 섬유

〈Table 5〉 Analysis of the color difference of cochineal dyed PET fabrics

Mordant	Color difference	Non-treat.	Chitosan-treated	Chitosan+Alkali-treated
Standard	L*	89.72	-	-
	a*	-0.25	-	-
	b*	0.89	-	-
	ΔE	-	-	-
Non	L*	88.33	58.29	57.41
	a*	0.57	18.33	17.75
	b*	1.26	4.65	4.17
	ΔE	1.65	36.70	37.13
Al	L*	87.22	60.95	60.85
	a*	1.88	18.60	17.15
	b*	0.35	-2.18	-5.28
	ΔE	3.32	34.53	34.26
Sn	L*	81.62	74.28	75.23
	a*	12.19	19.16	17.43
	b*	1.27	1.99	1.61
	ΔE	14.84	24.82	22.86
Cu	L*	86.79	49.21	48.86
	a*	1.64	18.71	17.08
	b*	0.33	-3.85	-4.99
	ΔE	3.53	44.97	44.77

종류에 따라서 염착현상이 고유하게 변화되는 현상을 살펴보기로 한다.

키토산 미처리, 무매염 상태에서 면과 PET는 거의 염색이 이루어지지 않기 때문에 면과 PET는 코치닐과 직접적인 친화성이 거의 없다. 그러나 키토산 전처리가 이루어지면 매염이 도입되지 않아도 면과 PET에서 ΔE값이 각각 56, 37 정도까지 상승되고 있다. 위에서와 같이 무매염, 키토산 처리에서 면과 PET에서 염색이 이루어지는 것은 코치닐 염료가 면과 PET 위에 도포된 키토산에 염색이 이루어지는 것으로 볼 수 있다. 키토산 위에 염료가 염착된다는 점을 감안한다면 원칙적으로는 면섬유이건 PET 섬

유이건 동일한 염색결과가 기대된다. 그러나 염색결과를 서로 비교하면 현저한 차이점이 발견되고 있다. 면섬유에서는 a\*값과 b\*값이 각각 23~24, 6.7~8.6인 반면 PET에서는 a\*값과 b\*값이 각각 17.7~18.3, 4.2~4.6으로 나타나고 있다. 이는 코치닐 염료가 동일한 키토산에 염착되고 있음에도 불구하고 면섬유와 PET 섬유에서 차이가 나타나고 있음을 의미하는 것이다. 키토산 미처리포에서 면과 PET에 코치닐이 전혀 흡착되지 않는다는 점을 감안할 때 면포에 부착된 키토산과 PET에 부착된 키토산은 고유한 성질이 약간 다르다는 결론에 도달된다. 면섬유, 또는 PET에 부착된 키토산 산성염의 작용을 서

로 비교할 때 면섬유에 부착된 키토산이 코치닐의 염착에 더욱 효율적이라는 사실이 밝혀지고 있다. 분자구조적으로 PET는 극도의 비친수성인 반면 면섬유는 극성이 있으며 키토산 산성염은 극성이 매우 크다는 점을 고려할 때 키토산 산성염은 극성분자쇄에 도포되어 존재할 때 효율이 크다는 사실이 밝혀지고 있다.

PET에서 Al과 Cu 매염에서는 키토산 사전처리가 이루어지지 않으면 거의 염착이 이루어지지 않고 있다. 반면 키토산 사전처리가 도입되면  $\Delta E$ 값이 각각 34, 45 정도까지 크게 상승되고 있다. 역시 코치닐 염료가 도포된 키토산 성분에 염착되기 때문에 사료된다.

Sn 매염에서는 키토산 미처리 상태에서도  $\Delta E$ 값이 14.84에 도달되고 있어서 육안으로 식별할 때 연분홍색으로 염착이 이루어지고 있다. 키토산 미처리, 무매염 상태에서  $\Delta E$ 값이 14.84에 도달하고 있다는 사실은 예상 밖의 현상으로서 차후 상세한 추가연구가 요망되고 있다. Sn 매염이 Al, Cu 매염과 다른 또 하나의 결과는 Sn 매염에서는 키토산 처리과정이 도입되어도 Al, Cu에서처럼  $\Delta E$ 값이 크게 상승하지 않고 있다는 사실이다.

(Table 5)의 실험결과로부터 키토산 사전처리가 도입된다면 천연염색이 불가능한 것으로 알려진 PET의 염색이 가능한 것으로 밝혀지고 있다.

(Table 6)에는 nylon에 대한 결과를 제시하였다. nylon은 특이한 결과를 보여주고 있다. 전반적인 경향으로 볼 때 매염처리나 키토산 전처리의 영향을 거의 받지 않고 있는 것으로 판단된다. 이는 nylon에 코치닐 염료가 직접 염착되는 것을 의미하는데 nylon 분자구조 내에 존재하는  $-NH_2$ 기가 염료의 염착에 결정적으로 기여할 가능성이 크다.

우선 무매염의 경우에 대하여 살펴보기로 한다. 키토산 미처리에서도  $\Delta E$ 값이 56.79에 달하고 있어 코치닐 염료가 nylon 섬유에 직접적으로 염착하고 있음이 분명하다. 방법 1, 방법 2에 해당하는 키토산

처리과정이 도입되어도 키토산 미처리에 비해서  $\Delta E$ 값이 크게 상승되지 않고 있다. 그러나 차이점이 있다면 키토산 처리에 의해서  $a^*$ 값은 저하되는 반면  $b^*$ 값은 7~8 정도 상승되고 있다는 점이다.  $a^*$ 값과  $b^*$ 값의 변화로부터 다음과 같은 추론이 가능하다. nylon 분자쇄에 존재하고 있는  $-NH_2$ 기는 코치닐 염료에서 붉은색상 계열의 색소에 대한 흡착능이 큰 반면 노랑색상 계열의 색소에 대한 흡착능은 다소 낮다고 볼 수 있다. 반면 키토산에 존재하고 있는  $-NH_2$ 기는 노랑색상 계열의 색소에 대한 흡착능이 비교적 큰 편이다.

Al 매염에서는 키토산 처리효과가 전혀 나타나지 않고 있다. 예상하건데 키토산 미처리에서는 매염과정에서 Al 이온과 nylon 분자쇄의  $-NH_2$ 기간에 배위결합을 형성하게 되는 반면 키토산 처리에서는 매염과정에서 Al 이온과 nylon 분자쇄의  $-NH_2$ 기 또는 키토산의  $-NH_2$ 기간에 배위결합을 형성하게 될 것으로 기대된다. (Table 6)에서 보면 키토산 미처리보다 키토산 처리에서  $\Delta E$ 값과  $b^*$ 값이 약간 상승되는 경향을 보여주고 있다. 이는 염색과정에서 코치닐 염료가 nylon에만 직접 염착되느냐? 또는 도포된 키토산 성분에도 염착되느냐? 등의 차이점에서 유발되는 것으로 해석될 수 있다.

Sn 매염에서는 키토산 처리에서 보다 키토산 미처리에서 염착이 더욱 촉진되고 있음을 볼 수 있다. Sn 이온이 매염과정을 통하여 nylon 또는 키토산과 배위결합을 형성하고 있을 때 코치닐 염료는 키토산 보다는 nylon에 염착될 때 심색효과가 발현되는 것으로 결론지어진다.

Sn 매염에서는 무매염, 키토산 미처리에서의 경우와 마찬가지로 키토산 미처리에 비해서 키토산 처리가 도입되면서  $a^*$ 값이 저하되는 것으로 보아 키토산 보다는 nylon이 붉은 색상 색소에 대한 염착력이 크다는 사실이 증명되고 있다.

Cu 매염에서도 키토산 처리가 도입됨으로써  $a^*$ 값은 감소되고  $b^*$ 값은 약간 상승되는 경향을 보여주고



〈Table 6〉 Analysis of the color difference of cochineal dyed nylon fabrics

Mordant	Color difference	Non-treat.	Chitosan-treated	Chitosan+Alkali-treated
Standard	L*	88.95	-	-
	a*	-0.17	-	-
	b*	0.97	-	-
	ΔE	-	-	-
Non	L*	42.00	36.87	36.61
	a*	31.77	29.52	27.74
	b*	1.95	8.01	6.09
	ΔE	56.79	60.38	59.54
Al	L*	40.96	38.62	38.47
	a*	39.86	38.41	38.00
	b*	16.65	19.41	18.07
	ΔE	64.43	66.04	65.55
Sn	L*	44.14	42.79	42.42
	a*	48.95	44.83	45.07
	b*	29.91	27.20	26.91
	ΔE	72.51	69.60	69.89
Cu	L*	42.09	36.77	34.51
	a*	36.47	32.17	30.31
	b*	6.08	11.72	9.40
	ΔE	59.71	62.33	62.96

있다. 키토산 처리로 전체적인 ΔE값이 약간 상승되기 때문에 약간 짙은 색상이 발현되고 있다. Sn 매염에서는 키토산 처리가 가장 미미하게 나타나고 있는 것으로 평가된다.

전반적으로 평가할 때 키토산 미처리에 비해서 키토산처리가 도입되면 코치닐 염료의 염착이 상승되는 것으로 평가되며 키토산처리 후 알칼리에 의한 중화처리는 예상되었던 큰 효과를 보여주지 못하고 있다.

## 2) 공기투과도 변화

염색과정에서 공기투과도의 변화에 대하여 검토함으로써 유익한 많은 정보를 얻을 수 있다. 일반적으로 무매염 상태에서 염료가 염착되거나 단순히 매염 과정을 거치기만해도 공기투과도는 대부분 저하되는 경향을 보여주고 있다(이수진, 2003; 정지은 2000). 피염색포 위에 염료분자와 매염제간에 배위결합 화합물이 생성되는 경우에도 공기투과도는 변화된다. 코치닐로 염색되는 면섬유에서의 공기투과도 변화를 〈Table 7〉에 제시하였다.

〈Table 7〉 Air-permeability of Cochineal dyed cotton fabrics

(unit :  $\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{s}$ )

Fabric	Mordant	Treated	Air-permeability
Standard	Non	Non	86.1
		Chitosan	88.4
		Chitosan+Alkali	75.3
Dye	Non	Non	61.2
		Chitosan	65.8
		Chitosan+Alkali	62.3
	Al	Non	58.4
		Chitosan	62.6
		Chitosan+Alkali	58.0
	Sn	Non	55.1
		Chitosan	47.5
		Chitosan+Alkali	44.8
	Cu	Non	53.0
		Chitosan	47.2
		Chitosan+Alkali	60.8

우선 미염색 원포에 대한 공기투과도 변화를 살펴보기로 한다. 키토산 전처리가 이루어지면서 공기투과도가 2 정도 상승되고 있다

염색과정에서 공기투과도의 변화에 대하여 검토함으로써 유익한 많은 정보를 얻을 수 있다. 일반적으로 무매염 상태에서 염료가 염착되거나 단순히 매염 과정을 거치기만해도 공기투과도는 대부분 저하되는 경향을 보여주고 있다(이수진, 2003; 정지은 2000). 피염색포 위에 염료분자와 매염제간에 배위결합 화합물이 생성되는 경우에도 공기투과도는 변화된다. 코치닐로 염색되는 면섬유에서의 공기투과도 변화를 〈Table 7〉에 제시하였다. 우선 미염색 원포에 대한 공기투과도 변화를 살펴보기로 한다. 키토산 전처리가 이루어지면서 공기투과도가 2 정도 상승되고 있다. 면섬유에서는 키토산 전처리가 이루어지면 대부분 공기투과도가 상승되고 있다는 기 발표된 연구결

과와 일치하고 있다(이현주, 1997). 점성을 갖는 키토산 용액이 면사의 표면에 존재하는 기모들을 코팅 시킴으로써 공기투과도를 상승시키게 된다. 그러나 알칼리에 의한 중화처리가 도입되면 원포보다도 공기투과도가 더욱 저하되고 있음을 볼 수 있다. 이로부터 면포 위에 존재하고 있는 키토산의 상태가 서로 다르다는 사실이 객관적으로 증명되고 있다. 부연하자면 면포 위에 키토산의 산성염이 도포되어 있을 때와 산성염이 아닌 키토산 자체가 도포되어 있을 때를 서로 비교할 때 공기투과도가 서로 달라지고 있는 것이다.

다음은 무매염 염색결과를 살펴보기로 한다. 키토산 미처리 상태에서 염색되었을 때 공기투과도가 61.2로서 원포와 비교할 때 25 정도 저하되고 있다. 면포에 무매염 상태에서 단순히 염료만 염착되어도 공기투과도가 저하된다는 기존의 연구결과와 일치하

고 있다(이수진, 2003; 정지은, 2000). 그러나 한 가지 주목해야 할 사항으로서 무매염, 키토산 미처리에서  $\Delta E$ 값은 4.29로서 색상만으로 판단한다면 염색이 이루어졌다고 보기 어렵다. 그러나 코치닐 자체가 여러 종류의 색소로 구성되는 복합염료라는 사실을 감안한다면 색상이 육안으로 관측되지 않는다고 하여 특정한 색소의 염착이 전혀 이루어지지 않았다고 보기는 어렵다. 천연염료와 같이 복합적인 색소로 구성되는 염료인 경우는 색상만으로 염료의 염착을 단정하는 것은 무리이며 또한 색상발현과 공기투과도를 단순히 연관시키는 것도 무리가 뒤따르는 것으로 사료된다.

키토산 처리가 이루어진 경우에도 염색 후 공기투과도가 저하되는 것으로 보아 면포 위에 도포된 키토산에 코치닐 염료가 염착되어도 공기투과도가 저하되는 것으로 사료된다. Al, Cu, Sn 등의 매염이 도입되면 무매염에 비해서 공기투과도 저하 정도가 좀 더 크게 나타나는 경향을 보여주고 있다.

PET에서의 공기투과도 변화를 <Table 8>에 제시하였다. 극도의 비친수성 섬유인 PET에서는 면섬유에서와 서로 다른 양상을 보여주고 있다. 미염색 PET 원포에서는 키토산 처리에 의해서 공기투과도가 극히 미량 상승되고 있다. 키토산 성분이 PET에 도포된다 할지라도 극도의 친수성인 키토산 성분과 비친수성이 유지되는 PET 간에는 결합력이 매우 약하기 때문에 면섬유에서와 같은 양상은 발현되지 않을 것으로 기대된다.

PET에서 공기투과도의 변화는 PET 위에 도포되어 있는 키토산 성분에 대하여 염료성분의 염착에 의하여 전적으로 결정된다고 볼 수 있다.

다음은 염색이 이루어지는 경우들에 대하여 살펴보기로 한다. 무매염을 비롯하여 Al, Sn, Cu 매염 전부에서 키토산 미처리인 경우는 미염색 원포에 비해서 공기투과도가 대략 1.5~2 정도 상승하고 있다. 그러나 이들의 염착 상태를 살펴보면 거의 백색이

<Table 8> Air-permeability of cochineal dyed PET fabrics

(cm<sup>2</sup>/cm<sup>2</sup>/s)

Fabric	Mordant	Treated	Air-permeability
Standard	Non	Non	16.5
		Chitosan	18.7
		Chitosan+Alkali	16.9
Dye	Non	Non	18.2
		Chitosan	17.0
		Chitosan+Alkali	15.7
	Al	Non	18.2
		Chitosan	16.4
		Chitosan+Alkali	15.4
	Sn	Non	17.7
		Chitosan	15.9
		Chitosan+Alkali	16.1
	Cu	Non	17.2
		Chitosan	14.8
		Chitosan+Alkali	15.6

유지되고 있어 염착이 이루어졌다고 볼 수 없다. 매염과정이 도입되었는데도 색상이 나타나지 않는다는 사실은 매염제와 배위결합을 형성할 수 있는 특정한 색소성분이 PET에 결합되지 않았음을 의미하는 것이다. 그러나 키토산 처리가 도입되면 매염제에 따라서 고유한 색상이 발현되면서 공기투과도가 약간씩 저하되고 있다. 이는 PET 위에 도포되어 있는 키토산 성분과 염료, 그리고 매염제간에 복합체가 형성되기 때문이라 볼 수 있다.

nylon의 공기투과도 변화는 <Table 9>에 제시하였다. 미염색 원포에서 키토산 처리가 이루어지면 공기투과도가 2~7 정도로 약간 저하되고 있는데 이는 키토산의 단순한 도포에서 기인되는 것이라 볼 수 있다.

그러나 염색이 이루어지면 공기투과도가 30 이하로까지 크게 저하된다. nylon의 공기투과도 변화에서 가장 특이한 현상은 매염과 무매염, 키토산 처리와 미처리, 매염제의 종류에 관계없이 공기투과도의 변화가 거의 일정한 값, 즉 28~30 정도의 범위로 일정하게 유지되고 있다는 사실이다. 이러한 현상은 앞서 염색 후 색상변화에서도 볼 수 있었는데 염색의 조건에 관계없이  $\Delta E$ 값이 거의 일정하게 유지된 바 있었다. nylon에서는 매염제나 키토산의 도움을 받지 않고 염료 자체가 nylon 분자쇄에 직접적으로 염착되기 때문이라고 설명한 바 있었다. 염료나 매염제가 섬유 분자쇄에 직접적으로 결합되면 공기투과도가 저하되는 것은 이미 밝혀진 사실이다.

nylon에서 염색조건에 관계없이 일정하게 공기투과도가 저하되는 이유는 nylon 분자쇄에 코치닐 염료의 직접적인 염착에 기인되는 것으로 추정된다.

<Table 9> Air-permeability of cochineal dyed nylon fabrics

( $\text{cm}^3/\text{cm}^2/\text{s}$ )

Fabric	Mordant	Treated	Air-permeability
Standard	Non	Non	41,4
		Chitosan	39,1
		Chitosan+Alkali	34,6
Dye	Non	Non	28,3
		Chitosan	28,7
		Chitosan+Alkali	30,8
	Al	Non	28,4
		Chitosan	30,7
		Chitosan+Alkali	28,0
	Sn	Non	23,6
		Chitosan	32,5
		Chitosan+Alkali	24,9
	Cu	Non	30,5
		Chitosan	31,3
		Chitosan+Alkali	28,5

## IV. 결 론

염색이전에 키토산으로 사전처리하면 천연염료의 염착성능이 개선되고 천연염색이 어려운 합성섬유에서도 염색이 가능한 것으로 보고되어 왔다. 그러나 키토산은 중성의 물에 불용성이므로 pH 4 이하의 산성수용액에 용해시켜서 사전처리에 사용되어야만 한다. 그 결과 직물표면에 도포된 키토산 성분은 산성염의 형태를 유지하게 되므로 세탁내구성이 매우 낮아지는 단점이 제기되어 왔다.

본 연구에서는 천연염색에서 짙은 색상을 발현시키고 매염제의 사용량을 최소화시키며 키토산 산성염이 도포되었을 때의 세탁내구성 개선을 목적으로 하였다. 면, 나일론, PET를 키토산으로 사전처리 한 다음 직접 염색에 사용하거나(방법 1) 알칼리처리를 통하여 직물 표면에 도포되어 있는 키토산의 산성염 상태를 파괴한 후 염색에 사용하였다(방법 2). 매염제로서는 Al, Sn, Cu가 사용되었다. 코치닐로 염색된 염색포에 대하여 방법 1과 방법 2간의 차이점을 관찰하기 위하여 색상, 색차, 공기투과도 등의 변화를 서로 비교 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 무매염, 키토산 처리 면포에서는  $\Delta E$ 값이 56.44로 크게 상승되고 있어 키토산의 작용으로 염착량이 현저히 증가되는데 이는 키토산이 코치닐 염료의 흡착제로 작용하고 있기 때문으로 판단된다.

2. 면포에서 무매염의 경우 방법 1과 방법 2에서  $\Delta E$ 값이 각각 56.44와 56.04로 나타나고 있어서 예상했던 바와 달리 키토산의 알칼리 처리가 색상변화에 거의 영향을 미치지 않는다.

3. 면포에서 키토산의 산성염이 면포 위에 부착되어 있는 방법 1의 경우에는 노랑색상 계열 색소의 염착이 촉진되고 있다. 반면 키토산의 산성성분의 작용과 무관한 키토산 미처리, 키토산 처리 후 중화(방법 2)에서는 푸른색 계열 색소의 염착이 촉진되

고 있다.

4. 면포의 Sn 매염에서는 붉은색상과 노랑색상 계열의 색소가 골고루 염착되는 반면 Cu 매염에서는 붉은색상의 발현이 Sn 매염보다 낮으며 푸른색상 계열이 강하게 발현되고 있다.

5. PET에서 Al과 Cu 매염에서는 키토산 사전처리가 이루어지지 않으면 거의 염착이 이루어지지 않는다. 반면 키토산 사전처리가 도입되면  $\Delta E$ 값이 각각 34, 45 정도까지 크게 상승되고 있다. 역시 코치닐 염료가 도포된 키토산 성분에 염착되기 때문으로 사료된다.

6. nylon은 매염처리나 키토산 전처리 등이 도입되지 않아도 쉽게 염색된다. 이는 nylon에 코치닐 염료가 직접 염착되는 것을 의미한다. nylon 분자구조 내에 존재하는  $-NH_2$  기가 염료의 염착에 결정적으로 기여할 가능성이 크다.

7. 면포에서는 키토산 산성수용액이 도포되면 면사의 표면에 존재하는 기모들이 코팅되어 원포에 비하여 공기투과도가 상승된다(이현주, 1997). 그러나 알칼리에 의한 중화처리가 도입되면 원포보다도 공기투과도가 오히려 저하되고 있다. 이로부터 면포 위에 존재하고 있는 키토산의 상태가 서로 다르다는 사실이 객관적으로 증명되고 있다.

8. 면포에서는 키토산 처리가 이루어지면 염색 후 공기투과도가 저하되는 것으로 보아 면포 위에 도포된 키토산에 코치닐 염료가 염착되어도 공기투과도가 저하되는 것으로 사료된다.

9. nylon의 공기투과도 변화에서 가장 특이한 현상은 매염과 무매염, 키토산 처리와 미처리, 매염제의 종류에 관계없이 공기투과도의 변화가 거의 일정한 값, 즉 28~30 정도의 범위로 일정하게 유지되고 있다는 사실이다.

nylon에서 염색조건에 관계없이 일정하게 공기투과도가 저하되는 이유는 nylon 분자쇄에 코치닐 염료의 직접적인 염착에 기인되는 것으로 추정된다.

### 참고문헌

- 1) 박지양 (2001). *키토산과 silane 처리 직물의 염색성에 관한 연구 - 적색 천연염료와 황색계열 천연염료를 중심으로 -*, 이화여자대학교 대학원 석사학위 청구논문.
- 2) 안선영 (2001). *키토산 처리 직물의 천연 염색에 관한 연구*, 이화여자대학교 대학원 석사학위 청구논문.
- 3) 김종준, 김신희, 전동원 (1995). 키토산으로 처리한 면직물의 태의 변화에 관한 연구, *한국섬유공학회지*, 32(8), 782-789.
- 4) 이수진 (2003). *chitosan-polyurethane 혼합용액과 chitosan-silane 혼합용액 처리 면직물의 천연 염색에 관한 연구 - 코치닐을 중심으로 -*, 이화여자대학교 대학원 석사학위 청구논문.
- 5) 정지은 (2000). *chitosan처리 직물의 천연염색에 관한 연구 - 꼭두서니를 중심으로 -*, 이화여자대학교 대학원 석사학위 청구논문.
- 6) 김숙렬 (2000). *chitosan 가공직물의 천연염색에 관한 연구 - 소목을 중심으로 -*, 이화여자대학교 대학원 석사학위 청구논문.
- 7) 강소영 (2001). *키토산 처리 직물의 천연염색에 관한 연구 - Cochineal을 중심으로 -*, 이화여자대학교 대학원 석사학위 청구논문.
- 8) 이정민 (2003). *키토산처리 면포와 나일론포의 염색성 및 태에 관한 연구 - 소목, 코치닐, 치자를 중심으로 -*, 이화여자대학교 대학원 석사학위 청구논문.
- 9) 이현주 (1997). *키토산 가공직물의 공기투과도에 관한 연구*, 이화여자대학교 대학원 석사학위 청구논문.
- 10) 조경래 (1994). 천연염료에 관한 연구(7), *한국염색가공학회지*, 6(2), 40-46.

---

(2005년 2월 7일 접수, 2005년 3월 15일 채택)