

## 키토산 가교 처리된 면직물의 천연염색에 관한 연구(I)

- 정향을 중심으로 -

곽미정 · 이신희

경북대학교 의류학과

## Natural Dyeing of Chitosan Crosslinked Cotton Fabrics(I)

- Clove -

Mi-Jung Kwak and Shin-Hee Lee

Dept. of Clothing & Textiles, Kyungpook National University, Daegu, Korea

**Abstract** : Recently there has been a growing interest in the use of natural dyes in textile applications. Natural dyes can exhibit better biodegradability and generally have a higher compatibility with the environment. In this study, the colorants of clove were extracted with boiling water. Chitosan crosslinked cotton fabrics have been dyed with aqueous extract of clove and their dyeabilities on the fabrics were studied. Additionally the fastness to washing and light, and the effects on antimicrobial properties were also investigated. Cotton fabrics were treated with a crosslinking agent epichlorohydrin in the presence of chitosan to provide the cotton fabrics the dyeing properties of natural dye(clove) by the chemical linking of chitosan to the cellulose structure. This process was applied by means of the conventional mercerizing process. The chitosan finishing and durable press finishing of the cotton fabrics occurred simultaneously in the mercerization bath. The dyeability(K/S), which was obtained by CCM observation, remarkably became increased when the crosslinked chitosan concentration was higher. The hue value indicated reddish yellow with increasing the crosslinked chitosan concentration. And the color fastness to washing and light was the almost the same. The chitosan treated cotton fabrics showed very high activities with almost 100% reduction.

**Key words** : chitosan, clove, cotton, crosslinking, natural dyeing

### 1. 서 론

오늘날 경제적이고 편리하고 다양한 합성염료가 생산되고 있음에도 불구하고 최근에는 다시 천연염료에 대한 관심이 높아지고 있다. 천연염료는 천연에서 존재하는 식물, 동물, 광물에서 얻어지는 염료로서 천연물의 본질적 속성에 변화를 주지 않고 추출한 것을 말하는데 그 중에는 식물성 염료가 주를 이룬다. 식물성 염료는 식물의 줄기, 잎, 꽃, 열매 그리고 뿌리에서 채취되어지며 동물성 염료는 패류의 분비물과 소충, 그리고 오징어 먹물 등이 색료가 되고 광물성 염료는 대개 색소가 함유된 흙이나 암석가루로서 섬유에 염착력이 약하여 안료수지염료 제조 이외에는 잘 사용하지 않고 있다(남성우, 2000).

천연염료는 합성염료에 비해서 섬유고분자에 대한 염착성이 크기 않기 때문에 짙은 색상을 얻기가 어려운 것으로 알려져 있다. 짙은 색상을 얻기 위해서는 수차례 염색하는 방법도 적

용되고 있으나 여러 번의 염색은 번거로울 뿐만 아니라 색상의 균일성이 현저히 저하되고 있는 것으로 밝혀지고 있다. 또한 천연염료는 여러 종류의 다양한 색소를 동시에 함유하고 있는 복합염료이기 때문에 특정한 색소에 의한 특정 색상의 발현을 위해서는 금속 매염제가 필수 적용되어야만 한다. 이러한 매염제는 다색성 복합염료 중에 포함되어 있는 특정한 색소의 색상 발현에 작용하고 있다고 하지만, 그 이외에 매염제는 섬유와 염료간에 작용하여 염료의 염착과정에도 크게 관여를 하고 있는 것으로 예상된다(황은경 외, 1988).

섬유고분자에 대하여 천연염료의 염착성이 우수하다면 매염을 적용시키지 않고 염색을 진행시키는 경우도 염료를 구성하고 있는 색소의 전부 또는 그 일부가 섬유고분자에 염착이 되어야 마땅하므로 염색이 완료된 섬유는 염료 자체의 색상 또는 특정 색소의 색상으로 염색이 이루어져야 한다. 그러나 천연염색에서는 극히 몇몇 염료들을 제외하고는 매염이 도입되지 않는 경우는 염색이 거의 이루어지지 않는다는 점을 감안할 때 매염제는 섬유고분자에 대하여 염료의 염착이 이루어지도록 작용하고 있음을 알 수 있다. 결과적으로 매염의 적용은 특정한 색상의 발현과 동시에 천연염료의 염착 또는 염색의 가, 부를

Corresponding author; Shin-Hee Lee  
Tel. +82-53-950-6221, Fax. +82-53-950-6219  
E-mail: shinhee@knu.ac.kr

결정하는 요소로 작용하고 있음을 알 수 있다(홍신지 외, 2005). 그러나 천연염료의 염착량을 현저히 증가시킨다는 점에서 금속매염제 사용은 환경·친화적이라는 천연염색의 최대의 장점이 급감되고 있다. 이에 금속 매염제 이외에 인체 안전성에서 문제를 일으키지 않거나 더 나아가 인체에 유익한 제 3의 염색조제 화합물이 제시될 수 있다면 매우 바람직한 것으로 사료된다.

지금까지 발표된 많은 연구논문에서 천연 고분자 화합물인 키토산이 적용될 때 천연염료의 염착량을 100% 이상 증가시킬 수 있음이 보고되어 왔다. 키토산은 미래지향적이고 고부가가치적인 천연자원으로서 생체 적합성, 무독성, 생분해성과 같은 환경친화적인 특성 이외에도 키틴의 탈 아세틸화 과정에서 생성되는 아미노기에 기인한 항미생물성, 금속이온흡착성 등의 여러 가지 긍정적인 특성으로 고기능성, 고감성 부여가 기대되며, 양이온화제로서의 조건을 갖추고 있어 산성 및 반응성 염료에 대한 셀룰로오스 섬유 염색성 증진효과가 있다(Kim et al., 2004).

천연염제로 이용되고 있는 정향(丁香)의 학명은 *Eugenia aromatica* 혹은 Clove이고 정자(丁子)라고도 한다. 인도네시아의 모투카섬이 원산지이고 현재는 탄자니아, 브라질, 말레이시아, 아프리카 등에서 많이 재배되는 식물로 방향성 건위약, 치과에서 국소마취 및 진통제로 사용되며, 염색에는 정향나무의 꽃봉오리를 사용하고 있다(최선문, 2002). 정향유의 주성분인 Eugenol(C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>)은 향균성, 항곰팡이성, 항바이러스성 등이 있으며, 섬유에 해를 입히는 줄에 대한 접촉 독작용과 호흡 독작용에 의한 치사효과가 있다는 것이 알려져 있다. 염색에 사용되는 색소의 주성분은 플라보노이드계의 캠페롤과 폴리페놀계의 탄닌의 혼합성분으로 추측되며, 정향으로 염색하면 향기가 남아 있으므로 향염이라고도 한다(조경래, 2004).

본 연구에서는 면직물의 머서화 공정 중에 가교제 에피클로로히드린에 의해 키토산이 가교된 면직물을 제조하였으며(김민지, 2005), 이 직물에 대하여 천연염료 중 정향을 중심으로 중금속 매염제를 사용하지 않고, 키토산 가교처리에 의한 염색 및 매염효과를 고찰하였다. 또한 금속매염제(Al, Fe, Cu)를 이용하여 발현되는 색상변화 및 각경도도를 비교 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료 및 시약

본 실험에 사용한 시료는 KS K 0905에 규정된 표준면포이며, 시료의 특징은 Table 1과 같다. 염제는 시중 약제상에서 구입한 건조 정향을 사용하였으며, 매염제 Aluminium Potassium Sulfate(AlK(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O, Duksan Pure Chemical Co., Ltd), Iron(II) Sulfate(FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, Duksan Pure Chemical Co., Lte), Stannous Chloride(SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, Duksan Pure Chemical Co., Lte), 에피클로로히드린, 초산, 수산화나트륨, 메탄올 등은 1급 시약으로 정제 없이 사용하였다.

Table 1. 직물의 특성

Material	Cotton(100%)
Yarn count	36's × 42's
Weave	plain
Density (threads/5cm)	175×155
Weight (g/m <sup>2</sup> )	115±5

### 2.2. 키토산 및 염액의 제조

계첩질에서 단백질과 무기염을 1차 제거한 키틴 플레이크(동보상사(주), 한국)를 수산화나트륨 50% 수용액, 반응온도 110±2°C에서 2시간 동안 질소가스 80~100/min의 속도로 주입하면서 키틴 대 수산화나트륨 수용액을 1:10으로 유지하며 균일하게 교반 반응시킨 후 중성이 될 때까지 수세, 건조하여 키토산을 제조하였다. 이렇게 제조된 키토산 플레이크(40g/l)를 과불산나트륨 0.5% 수용액, 반응온도 65°C에서 60분 동안 균일하게 반응시킨 후 중성이 될 때까지 수세 건조하여 본 연구에 사용할 저분자량의 키토산을 제조하였으며 키토산의 제 특성은 Table 2와 같다. 염료 추출은 염재인 정향을 100%(owf)를 계량한 후 액비 100:1의 물이 들어 있는 용기에서 5시간 끓여 염액으로 사용하였다. 이때 염액의 전체량은 증발 등을 고려하여 끓이는 중간에 물을 보충하여 최종 액비가 50:1이 되도록 유지하였다.

Table 2. 키토산의 제특성

Degree of deacetylation(%)	85.0
Molecular weight(Mv)	40,000
Ash content(%)	0.5
Protein content(%)	0.5

### 2.3. 면직물의 키토산 가교처리

Fig. 1에서 보여 지는 바와 같이 2.2절에서 제조한 키토산 0%, 0.5%, 1%, 1.5%(w/w)와 에피클로로히드린 5×10<sup>-2</sup> M을 2% 초산수용액에 녹인 혼합 용액에 면직물을 1분 동안 충분히 침지한 다음, mangle를 이용하여 압착해 줌으로써 처리액을 섬유내부에 균일하게 침투시키는 물론 pick-up을 100%로 일정히

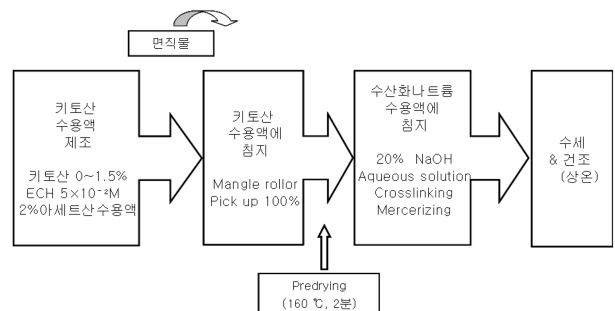


Fig. 1. 키토산가교 면직물의 제조공정도

하여 면직물의 혼합용액 함유량을 균일하게 하였다. mangle roller를 통과한 직물은 160°C에 2분간 긴장 건조한 후 20% (w/w)의 수산화나트륨 수용액에 2분간 침지하여 면직물의 머서 화와 동시에 키토산이 가교된 면직물을 제조하였다.

**2.4. 염색 및 매염**

단순 머서화 처리 면직물(MR : 키토산 농도 0%), 키토산이 각각 0.5%, 1%, 1.5% 가교 고착된 면직물에 대하여 시료 무게의 100배에 해당하는 황벽 추출액을 가열하여 40°C에 도달 되면 면직물을 염액에 침지하였다. 직물의 침지 후 서서히 가열하여 60°C에 도달되면 이 시점을 기준으로 하여 30분간 염 색한다. 염색이 완료되면 곧바로 수세하여 24시간 동안 자연 건조 시켰다. 앞에서의 염색방법에 의해 염색된 키토산 가교처 리 면직물을 알루미늄, 철, 동 3종의 매염제로 후매염 하였다. 매염제의 농도는 3%(owf)로 설정하였으며 1:100에 해당하는 매염 욱비가 적용되었다. 매염액을 가열시켜 40°C에 도달하면 직물을 넣은 후 60°C에 도달되면 이 시점을 기준으로 하여 30 분간 매염 후 곧 수세하여 24시간 동안 자연 건조시켰다.

**2.5. 측색 및 표면염색농도(K/S)**

염색된 시료의 색을 측정하기 위해 CCM을 사용하였으며, L\*(Whiteness), a\*(Redness), b\*(Yellowness) 3차원 공간 좌표 상의 점으로 두 색점 사이의 거리를 색차로 표현하는 Hunter식 L\*, a\*, b\* 값과 색차(E)를 구하였다. L\*, a\*, b\* 값은 각각 4회씩 측정하여 그 평균값을 사용하였다. 색차 ΔE는 다음과 같 이 정의된다.

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

겉보기 염착량은 최대흡수파장에서 표면 반사율을 측정하여 Kubelka-Munk식에 의한 K/S값을 산출, 피염물의 염착농도를 산출하였다. K/S는 Color-View spectrophotometer (BYK-Gardner, Model CG-9005, U.S.A)로 측정하였다.

**2.6. 염색견뢰도**

세탁견뢰도는 KS K 0430 A-1법(40°C)에 의거하여 Launder-o-meter(HAN WON Co, Model HT-700)를 사용하여 측정하였으며, 견뢰도 판정으로는 Color & Color Difference Meter를 이용하여 KS K 0066에 의한 ΔE값과 세탁 후의 시 료를 표준회색표(Gray scale)를 이용하여 등급으로 평가하였다.

일광견뢰도는 KS K 0700에 의거하여 Carbon-Arc Type Fade-o-meter(AATCC Electric Device)를 사용하여 표준 퇴색 시간 동안 광조사 후 일광견뢰도를 측정하였으며, 견뢰도 판정 으로는 Color & Color Difference Meter를 이용하여 KS K 0066에 의한 E값과 일광 후의 시료를 Blue scale를 이용하여 등급으로 평가하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. 키토산 가교처리 및 매염제 처리에 따른 색상변화**

Table 3은 매염제와 키토산 가교처리 농도에 따른 표면색변 화를 나타내고 있다. 키토산 미처리 무매염포의 경우 예상대로 거의 염색이 이루어 지지 않아 밝은 베이지(beige)색을 띠고 있 다. 키토산 가교처리와 매염처리에 의하여 약간의 색상 변화가 있었으나 대체적으로 갈색계열이 주류를 이루고 있다.

시료 면의 측색에 있어서 키토산 미처리포(MR)와 키토산 가 교처리포의 색차(ΔE)값은 Fig. 2에서 보여지는 바와 같이 현저 한 차이를 보이고 있다. 무매염시 키토산 미처리포와 0.5 중량 % 키토산 가교처리포의 색차 값은 12.0였으며, 가교 키토산의 농도 1.0중량%, 1.5중량%에 있어 색차 값은 각각 7.0, 2.1이었 다. 매염처리에 의한 키토산 미처리포와 키토산 가교처리포의 ΔE값 경우도 키토산 가교처리포의 ΔE값이 높게 나타났다. 매 염제 종류에 따른 키토산 미처리포와의 ΔE값을 살펴보면 Al, Fe, Cu매염제 전반에 걸쳐서 키토산 미처리포에 비해 0.5중량 % 키토산 가교처리포의 ΔE값이 높게 나타났으며, 가교 키토산 의 농도의 증가에 따라서도 ΔE값의 차이를 나타내고 있다. 매 염제 종류에 따른 키토산 미처리 면직물과의 ΔE값을 살펴보면 Al, Fe, Cu매염제 처리 시 전반적으로 0.5% 키토산 가교처리 면직물의 ΔE값이 크게 나타났으며, 가교 키토산의 농도 증가 에 따라 ΔE값은 증가하다가 감소하였다. 이것은 낮은 키토산 농도에서는 주로 키토산의 1급 아민(-NH<sub>2</sub>)과 정향 염료가 염 색에 관여하지만 가교 키토산의 가교함량이 증가함에 따라 면 직물의 수산기(-OH)는 물론 키토산의 아민기와 수산기가 모두 염색에 관여하여 키토산 무가교 면직물이 수산기만의 결합으로 염색이 이루어진 것과 유사하여 색차가 증가하다가 감소하였을 것으로 생각된다. 한편 섬유구조내에 수산기(-OH)만을 가진 면 섬유는 키토산 가교에 따른 키토산의 아민기(-NH<sub>2</sub>)를 포함하고 있는 키토산 가교 면직물에 비해 매염제와 친화성이 떨어지므 로 키토산 미처리포인 경우 후매염시에 작은 량의 염료만이 금 속매염제에 의해 염착되는 것으로 판단된다. 뿐만 아니라 키 토산은 분자 내 1급 아미노기를 가지고 있어서 염료나 금속 매 염제와의 친화성이 우수하며 키토산 가교처리를 함으로써 키토 산 가교처리 시 선매염보다 후매염이 면의 염료 흡착량을 증가 시키는데 바람직할 것으로 사료된다.

한편, Table 3의 L\*, a\*, b\*값의 특성을 살펴보면 키토산 처리 및 처리농도가 증가할수록 L\*값이 감소하였다. 이는 키토 산 가교처리에 의해 명도가 낮아짐을 알 수 있다. 키토산 가교 처리포의 경우 매염제에 따라서는 Al, Fe, Cu 순으로 L\*값이 낮아졌으며 각 매염제의 경우도 키토산의 농도가 높을수록 L\* 값이 감소하는 것을 볼 수 있다. a\*값은 무매염 처리시 키토산 미처리포와 키토산 처리포의 경우 키토산 가교처리 및 가교농 도 증가와 함께 증가하였다. 키토산 가교처리포의 경우 매염제 에 따라서 Cu Al, Fe 순으로 a\*값이 크게 나타났으며, 각 매

염제의 경우도 키토산의 농도가 높을수록 a\*값이 증가하였다. 따라서, 키토산 처리를 함으로써, 또한 키토산의 농도가 높을수록 빨강색 가미정도가 증가함을 알 수 있다. b\*값의 경우도 키토산 가교 및 그 함량 증가에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며, 매염제 Al과 Fe에서는 매염과 함께 증가하였다. 다른 매염제와는 달리 Cu의 경우는 무매염에 비하여 b\*값은 감소하는 경향을 나타내었으며, 같은 매염제 사용에 있어서는 다른 매염제와 마찬가지로 키토산 가교 및 함량 증가에 따라 증가하는 경향을 나타내었다. 전반적으로 키토산을 가교처리를 함으로써 L\*값은 감소, a\*, b\*값은 증가하여 명도는 더 낮아지고 빨강색을 가미한 노랑색 색상을 나타내었다. 단, Cu 매염처리시에는 Al, Fe 매염처리시보다 L\*, a\*, b\*값이 모두 현저히 낮게 나타

났다.

일반적으로 키토산가교는 키토산의 단위분자인 글루코사민의 2번 탄소에 결합되어 있는 아민(-NH<sub>2</sub>)과 3번과 6번 탄소의 수산기(-OH)사이에서 일어나는데 중성상태에서는 아민의 반응성이 더욱 우수하여 아민이 가교에 참가하여 일급상태의 아민(-NH<sub>2</sub>)을 가진 가교 형성물을 얻기가 어렵다. 반면 본 연구에서 사용한 가교제 에피클로로하이드린은 키토산의 가교에 있어 산성분위기에서는 가교가 일어나지 않고 알칼리 촉매하에서 일어나는데 이때에는 일급상태의 아민(-NH<sub>2</sub>)은 그대로 두고 글루코사민의 수산기(-OH)에서 가교가 일어나는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서 형성된 키토산 가교 면직물의 경우 예상되어 지는 가교형성 구조는 Fig. 2와 같다. 경우 1은 Belfsat process에 의한 cellulose-cellulose 가교(Mark et al., 1971; Mckelvey et al, 1964)이며, 경우 2 는 Chiou & Li(2002), Ngah & Endud(2002) 및 Zeng & Ruckenstein(1996) 등에 의한 키토산-키토산 가교이다. 한편 본 연구에서 요구되는 바람직한 모델은 경우 3이지만 본 연구 시스템에서는 상기 3가지 경우가 모두 일어날 수 있을 것으로 예상된다. 경우 3에서와 같이 모두 면직물에 직접 결합할 수도 있지만 경우 2와 같이 키토산-키토산의 가교도 면섬유 표면에 1차 코팅이 되고 그 상태로 가교되기 때문에 키토산이 고착된 면직물제조가 가능할 것으로 판단된다. 1의 경우는 이미 면직물의 durable press가공에서 공업적으로 이용하였던 예로서 섬유 형태 안정화가 동시에 기대된다.

Table 3. 매염제와 키토산 가교처리 농도에 따른 표면색변화

Fiber	Mordant	color factors	Treatment (Chitosan)			
			MR	0.5%	1%	1.5%
Cotton	Non mordant	L*	78.58	67.80	63.15	61.22
		a*	2.59	5.16	7.41	8.05
		b*	16.91	21.56	26.21	26.68
		E	-	12.0	7.0	2.1
		h	81.31	76.53	74.22	73.21
	Al	L*	76.31	64.42	61.81	58.79
		a*	1.08	4.94	5.74	7.25
		b*	23.16	27.36	28.34	29.45
		E	-	13.2	2.9	3.6
		h	87.32	79.76	78.55	76.18
	Fe	L*	69.87	61.46	59.03	55.41
		a*	1.97	5.00	5.79	6.95
		b*	24.47	26.47	27.25	28.77
		E	-	9.2	2.7	4.1
		h	85.41	79.29	78.00	76.42
	Cu	L*	56.17	47.97	43.99	41.80
		a*	0.36	1.14	2.10	1.99
		b*	4.40	9.10	10.20	9.88
		E	-	9.5	4.2	2.2
		h	85.29	82.83	78.33	78.64

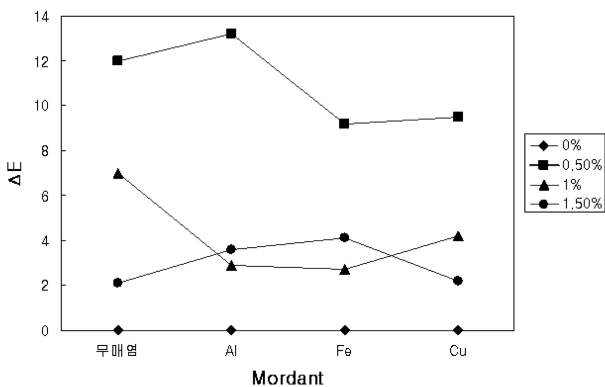


Fig. 2. 키토산 미처리포와 키토산 가교처리포의 색차

3.2. 키토산 가교처리 및 매염제 처리에 따른 염색성

Table 4와 Fig. 4는 매염제와 키토산 가교 처리에 따른 염착량을 나타내고 있다. 무매염 염색에서 머서화 처리포(MR)의 K/S값은 1.3116이며, 키토산 0.5% 가교시키면 직물의 경우 2.9763으로 K/S값이 2배 이상 크게 증가하였으며, 육안으로도 색상차이가 크게 식별되고 있다. 매염이 도입되지 않아도 키토산 처리만으로 정향염료의 염색이 가능한 것으로 판단된다. 또한 키토산의 농도 증가에 따라 K/S값이 증가하는 것으로부터, 키토산 가교처리포의 염착량이 증가함을 알 수 있다. Fig. 5는 정향의 염료 주성분인 캄페롤의 화학적 구조이다. 키토산 처리 및 매염제 증가에 따른 염착량의 증가는 정향의 염료 주성분인 캄페롤의 카보닐기(-C=O) 및 수산기(-OH)의 금속이온 및 키토산의 염기이온인 아민기(-NH<sub>2</sub>)에 의해 강한 흡인력에 의한 매염제로서 역할이 증가되었기 때문으로 판단된다. 그 결과 키토

Table 4. 매염제 종류 및 가교 키토산 함량에 따른 염착성(K/S)

Fiber	Mordant	Treatment (Chitosan)			
		MR	0.5%	1%	1.5%
Cotton	Non mordant	1.3116	2.9763	5.1460	5.9423
	Al	1.8515	5.0227	6.3124	7.9885
	Fe	2.7712	5.2209	6.4085	8.7912
	Cu	2.1146	4.9455	6.8689	7.8934

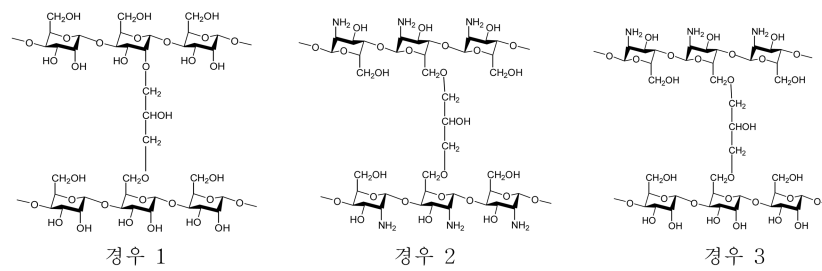
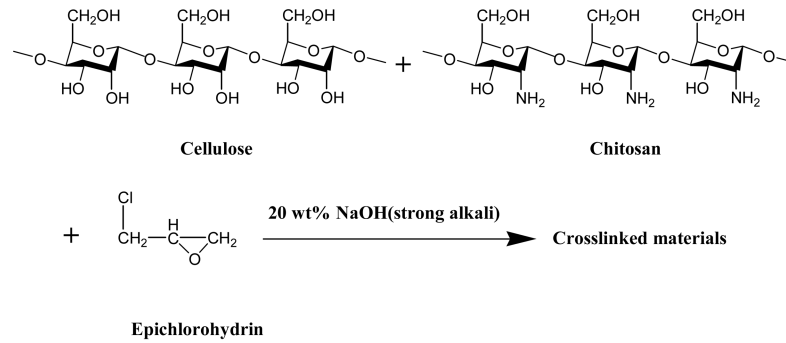


Fig. 3. 예상되는 키토산가교 면직물 구조

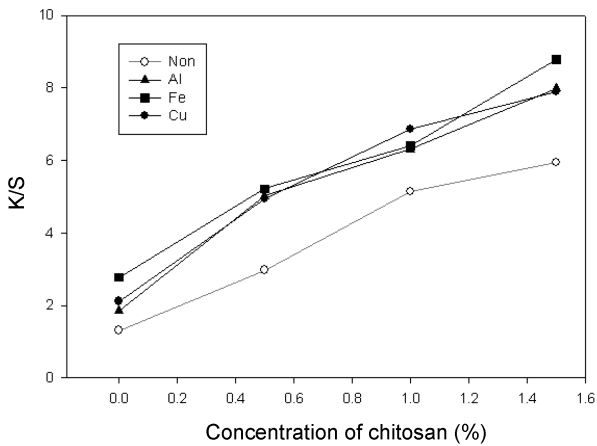


Fig. 4. 매염제 종류 및 가교 키토산 함량에 따른 염착성(K/S)

산 가교처리만으로도 우수한 염착특성을 얻을 수 있었으며 또한 매염제 처리에 의해 염착성은 더욱 증대하였으며 매염제에 따른 색상변화효과도 얻을 수 있었다.

매염제 사용시에는 Al, Fe, Cu 매염제 사용시 무매염 염색 시보다 K/S값이 증가함을 Fig. 4에서 볼 수 있다. 특히 Al, Fe, Cu 매염제 사용과 동시에 키토산 가교처리시에는 K/S값이 크게 상승되고 있다. 매염이 도입되는 경우는 키토산 가교처리와 키토산 미처리(MR)간에 현저한 색상 차이가 유발되고 있다. 따라서 키토산 가교처리가 정향의 염착과정에 영향을 미쳐 그 색상의 차이를 크게 증가시키는 것으로 볼 수 있다. 여기서 특

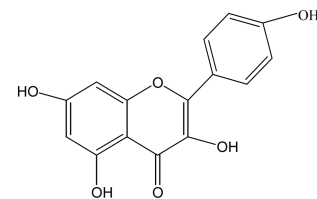


Fig. 5. 캠페롤의 화학구조

이한 점은 키토산 가교처리직물의 경우 매염 처리 유무에 따라서 K/S값이 크게 변화되고 있다는 점이다. 따라서 면포에 가교 처리된 키토산은 염료와 작용하여 염착력을 촉진시키고 있을 뿐만 아니라 매염제와도 작용하여 염착량을 향상시키고 있으며, 정향 염색 시 염착력에 있어서는 매염 처리보다도 키토산 가교 처리가 효과적임을 보여주고 있다.

### 3.3. 견뢰도 평가

Table 5는 세탁견뢰도를 나타낸 것이다. Table에서 알 수 있듯이 세탁견뢰도는 큰 차이는 없다. 매염을 하지 않은 키토산 가교 면직물의 경우 키토산 가교 및 가교함량에 관계없이 세탁 견뢰도는 1 내지 2급으로 나타났다. Al 및 Cu를 매염 처리한 직물은 키토산 미처리 면직물에 비하여 키토산을 가교시킨 면직물의 경우 세탁견뢰도가 조금 향상되는 경향을 나타내었다. Fe를 매염처리한 직물의 경우 키토산가교유무 및 가교함량에 관계없이 매염처리포의 경우도 전반적으로 2급의 세탁견뢰도를 나타내고 있어 본 연구에서 사용한 매염제 중에서는 가장 좋은

세탁견뢰도를 나타내었다. 또한 Cu를 매염처리한 직물의 경우 키토산 미처리 면직물에 비하여 키토산을 가교 시킨 직물에서 세탁견뢰도가 다소 증가하는 경향을 나타내고 있으며, 가교키토산의 농도가 1중량% 이상일 경우에는 세탁견뢰도가 1급 향상 된 것으로 나타났다. 전반적으로 세탁견뢰도는 1 내지 2급으로 거의 같은 값을 나타내고 있지만 키토산 가교 면직물의 높은 염착량을 고려하면 상대적으로 세탁견뢰도는 많이 개선된 것으로 사료된다.

Table 6은 일광견뢰도를 나타낸 것이다. Table에서 알 수 있듯이 키토산 가교 및 매염제 처리 유무에 관계없이 전반적으로 우수한 일광견뢰도를 나타내고 있다. 매염처리하지 않은 직물과 Al을 매염 처리한 직물에서는 키토산 가교 유무에 관계없이 2 내지 3급을 나타내고 있다. Cu를 매염 처리한 직물의 경우 키토산을 가교시키지 않은 단순 머서화 면에서는 4-5급, 키토산 가교 시킨 면직물에서는 3-4급을 나타내어 일광견뢰도가 키토산 가교와 함께 약간 감소하는 경향을 나타내고 있다. Fe를 매염 처리하는 경우에도 Cu 매염처리한 직물과 유사한 거동을 나타내고 있으며 키토산 가교 유무에 따라 일광견뢰도는 각각 3-4급, 4-5급을 나타내고 있다. 또한 Al매염제를 제외한 Fe 및 Cu 매염제에 있어서, 매염제를 처리하지 않은 면직물보다는 매염제를 처리한 직물이 일광견뢰도가 증가하는 경향을 나타내고 있어 정황 염색 시에는 소량의 매염제 사용이 효과적일 것으로 판단된다.

Table에서 키토산 가교 유무에 따른 일광견뢰도를 단순 비교하면 키토산을 가교시키지 않은 단순 머서화 면직물이 일광견뢰도가 다소 높은 경향을 나타내고 있으며, 키토산의 가교 농도 0.5, 1.0, 그리고 1.5중량%에서는 무 매염을 포함한 모든 매염제 조건에서 일광견뢰도는 같은 값을 나타내었다. 이 결과 역시 키토산 가교에 따른 염착을 상승을 무시한 단순 결과로서 염착을 상승을 고려하면 일광견뢰도가 감소하는 경향이 절대적인 수치는 아닐 것으로 판단된다.

Table 5. 염색한 직물의 세탁견뢰도

Fiber	Treatment (Chitosan)	Non mordant	Al	Fe	Cu
Cotton	MR	1-2	1	2	1
	0.5%	1-2	1-2	2	1-2
	1%	1-2	1-2	2	2
	1.5%	1-2	1-2	2	2

Table 6. 염색한 직물의 일광견뢰도

Fiber	Treatment (Chitosan)	Non mordant	Al	Fe	Cu
Cotton	MR	3	2-3	4	4-5
	0.5%	2-3	2-3	3-4	3-4
	1%	2-3	2-3	3-4	3-4
	1.5%	2-3	2-3	3-4	3-4

Table 7. 키토산 가교처리 직물의 항균특성

Concentration of chitosan (%)	Bacteria reduction rate(%)	
	S. aureus	K. pneumoniae
0	24	33
0.5	98.5	99.3
1.0	100	100
1.5	100	100
1.0*	93	94.6

(\* : 25회 세탁 후 항균성)

3.4. 항균성

항균성 시험은 정량적인 방법인 셰이크 플라스크법(Shake Flask method, C.T.M0923)에 의하여 공시균으로 황색포도구균(S. aureus)과 폐렴균(K. pneumoniae)를 사용하였고 균감소율은 계산식(Ahn et al., 2006)에 의해 계산하였다(Table 7). 황색포도구균 및 폐렴균에 있어 항균성 시험결과 키토산 가교농도 0.5 중량%에서 양 균주에 있어 모두 99%의 항균성을 나타내었으며, 1 중량% 키토산 가교 시킨 면직물에 있어 25회 세탁을 한 경우에도 93% 이상의 항균성을 유지하였다. 이렇게 25회 세탁에도 높은 항균특성을 유지하고 있는 것은 키토산이 에피클로로히드린에 의해 면직물의 셀룰로오스 혹은 키토산 자체끼리 가교에 의해 반영구적으로 고착된 것에 기인한 것으로 판단된다.

4. 결 론

지금까지 발표된 많은 연구에서 키토산으로 단순 처리한 직물은 천연염료의 염착이 증진되는 것으로 알려져 있다. 키토산이 단순처리된 직물에서는 키토산을 묽은 유기약산(초산 등) 수용액에 용해시킨 후 직물표면에 단순 도포시켜 건조시킨 것이다. 따라서 단순히 키토산을 직물에 도포시킨 직물에서는 직물 표면에 키토산의 산성염이 단순 부착된 상태로 내구성이 부족하여 영구적으로 키토산이 고착되어 있지 않다. 그러나 본 연구에서의 키토산이 가교된 면직물제조에 있어, 면직물의 필수 가공공정인 머서화 공정 중에 키토산을 반영구적으로 가교, 고착시키는 것이 가능해져, 간단한 공정으로 면직물에 키토산의 기능성을 부여함은 물론 키토산과 면직물과의 내구성 문제를 해결할 수 있었다. 또한 본 연구에서는 키토산 기능성을 부여한 면직물에 정황을 중심으로 천연염색 특성을 고찰하였다. 환경친화적인 키토산 가교 면직물에 대한 염색특성을 검토하기 위해 매염제에 따른 색상변화, 키토산 가교 유무 및 키토산 농도에 따른 색상변화 등을 고찰하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 키토산 미처리 무매염포의 경우 거의 염색이 이루어 지지 않아 색상각(hue) 81.31°의 밝은 베이지 색상을 나타내었다. 키토산 가교처리와 매염처리에 의하여 약간의 색상 변화가 있었으나 대체적으로 색상각은 73°에서 89°의 빨강색을 가미한 노

량색 색상으로 대부분 갈색계열 색상을 나타내었다.

2) 단순 머서화시킨 면직물(MR)과 키토산 가교면직물의 사이의 색차( $\Delta E$ )값은 가교 유무에 따라서 현저한 차이를 나타내었으며, 가교 키토산 함량이 증가함에 따라  $\Delta E$ 값의 차는 감소하는 경향을 나타내었다. 이런 현상은 매염제를 처리한 면직물의 특성에서도 같은 경향을 나타내었다.

3) 무매염의 경우 가교키토산의 함량이 증가함에 따라 빨강색을 더욱 가미한 노랑색 색상을 나타내었다.

4) 키토산 가교 유무 및 가교키토산 함량에 따른 염착량은 키토산이 가교되어진 직물일수록, 그리고 가교 키토산의 함량이 증가할수록 염착량은 크게 향상되었다. 반면, 단순 머서화 면직물에 있어 매염제 처리에 의한 염착율은 조금 증가하였으며, 염착율 측면에서 우수한 매염제는 Fe매염제였다.

5) 면직물에 키토산을 가교시키고 매염제를 처리할 경우 염착율은 최고 6.7(8.7912/1.3116)배 상승하였다.

6) 세탁 및 일광견뢰도는 각종 처리조건에 따라 약간의 변화는 있었으나 전체적으로 거의 같은 값을 나타내었다. 염착율이 최고 6.7배 개선된 것을 고려하면 염색견뢰도는 증가된 것으로 판단되었다.

7) 황색포도균 및 폐렴균에 있어 항균성 시험결과 키토산 가교농도 0.5중량%에서 양 균주에 있어 모두 99%의 항균성을 나타내었으며, 1 중량% 키토산 가교 시킨 면직물에 있어 25회 세탁을 한 경우에도 93% 이상의 항균성을 유지하였다.

### 참고문헌

김민지 (2005) 키토산 가교 처리된 면직물의 역학적 특성에 관한 연구. 경북대학교 대학원 석사학위논문.  
 남성우 (2000) “천연염색의 이론과 실제 I”. 보성문화사, 서울, pp. 3-10.

조경래 (2004) “천연염료와 염색”. 형설출판사, 서울, pp. 65-71.  
 최선문 (2001) 키토산 처리 직물의 천연염색에 관한 연구-정향을 중심으로-. 이화여자대학교 대학원 석사학위논문.  
 홍신지, 최인려, 전동원, 김동준 (2005) 면과 나일론 직물의 오배자 염색 시 키토산 처리와 매염이 색상에 미치는 영향. *복식문화연구*, **13**(3), 380-390.  
 황은경, 김문식, 이동수, 김규범 (1998) 매염제에 따른 색상변화에 관한 연구(1) -울금과 소목의 혼합염색-. *한국염색가공학회지*, **35**(8), 490-497.  
 Ahn, J.M., Kim, M.J. and Lee, S.H. (2006) The mechanical and antimicrobial properties of chitosan crosslinked rayon fabric-Effect of chitosan and epichlorohydrin(ECH) concentration-. *Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers*, **18**(6), 356-364.  
 Chiou, M.S. and Li, H.Y. (2002). Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dyes on crosslinked chitosan beads. *Journal of Hazardous Materials*, **B93**, 233-248.  
 Kim, M.J., Park, J.W. and Lee, S.H. (2004) A study on the change of hand of chitosan crosslinked cotton fabrics-effect of concentration of epichlorohydrin and chitosan-. *Journal of the Korean Society for Clothing Industry*, **6**(5), 660-666.  
 Mark, H., Wooding, N.S. and Atlas, S.M. (1971) “Chemical Aftertreatment of Textiles”. Wiley Interscience, New York, p. 444.  
 Mckelvey, J.B., Benerito, R.R., Berni, R.J. and Hattox, C.A. (1964) The cellulose-epichlorohydrin reaction in the presence of neutral salt and salt-alkali solutions. *Textile Research Journal*, 759-767.  
 Ngah, W.S.W. and Endud, C.S. (2002). Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and rosslinked chitosan beads. *Reactive and Functional Polymers*, **50**, 181-190.  
 Park, Y.H. and Oh, H.J. (2001) The antibacterial activity and deodorization of textiles dyed with pomegranate. *Journal of the Korean Society of Clothing and Textile*, **25**(3), 598-605.  
 Zeng, X.F. and Ruckenstein, E. (1996) Control of pore sizes in macroporous chitosan and chitin membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **35**, 4169-4175.

(2007년 11월 8일 접수)