

## 키토산 가교 처리된 면직물의 천연염색에 관한 연구(III) - 황벽을 중심으로 -

곽미정 · 이신희  
경북대학교 의류학과

## Natural Dyeing of Chitosan Crosslinked Cotton Fabrics(III) - Amur cork tree -

Mi-Jung Kwak and Shin-Hee Lee

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

**Abstract :** In this study, the colorants of Amur cork tree were extracted with boiling water. Chitosan crosslinked cotton fabrics have been dyed with aqueous extract of Amur cork tree and their dyeabilities on the fabrics were studied. Additionally the fastness to washing and light 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(Amur cork tree) 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. On the surface color change, the fabric of no-chitosan finished and no-mordanted has greenish yellow. The more crosslinked chitosan on cotton fabrics has the more turned down greenish on the surface color, as increasing the concentration of chitosan, greenish color turn down to the yellow close the 90° hue angle. In all sorts of fabrics, dyeability(K/S) is slightly affected by the number of manufacturing process and the concentration of chitosan. But only mercerized cotton fabric has higher dyeability (K/S) than mordant treated cotton fabrics. Wash fastness has little different results by each condition, but almost similar values. Light fastness was improved with chitosan treatment on cotton fabric.

**Key words :** amur cork, chitosan, cotton, crosslinking, dye ability

### 1. 서 론

염색은 인간의 장식적 본능과 미를 표현하는 중요한 수단으로 합성염료가 만들어지기 전에는 천연염료에 의존해왔으며, 환경 친화적인 재료로 환경보호, 복식의 부가가치화, 천연자원의 활용 등의 장점을 가지고 있다. 천연염료는 염색 폐수 및 수질 오염의 피해를 줄일 수 있으며 인체에 대한 자극이 없고 합성 염료와는 다른 색깔을 창출할 수 있으며, 향균성, 소취성, 항알레르기성, 항암성 등 각종 기능성을 가지고 있는 물질을 함유하므로 천연염료의 염색에 의하여 이러한 기능성도 부여할 수 있는 장점으로 많은 연구가 되어오고 있다(Bae and Huh, 2003). 한편 천연염료들은 피염색체인 섬유고분자들과 친화성이 매우 약하기 때문에 금속 매염제를 사용하여 섬유와 염료를 결합시켜야 염색이 이루어지며 매염제의 종류를 변화시킴으로써 특정한 색상의 발현이 가능해진다. 천연염색에 있어 매염 처리는 염료의 염착을 가능하게 하고 고유한 색상을 발현시킨다

는 점 이외에 매염제의 사용이 미칠 수 있는 환경적인 문제와 인체안전성 등을 고려하여 선정해야 한다(Ahn et al., 2006; Choi et al., 2005).

염료와 매염제에 의한 색상의 발현은 화학적으로 볼 때 섬유고분자와 매염제, 그리고 염료로 구성되는 복합체의 형성에 의한 것이므로 염색이 완료된 후에 섬유표면이나 내부에는 금속이 잔류될 수 밖에 없다. 금속이 이온상태로 존재하는 것이 아니고 킬레이트 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 매염 폐액의 배출은 금속이온에 의한 오염을 야기시킬 수 있다. 매염제의 대부분이 Cu, Sn, Al, Fe 등으로 구성되는 중금속이라는 점을 감안할 때 매염 후 폐액의 배출은 환경적인 측면에서 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

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

연구가 필연적이다. 매염제의 사용량을 최소화시키려면 섬유고분자와 물리적, 화학적 친화성을 가질 뿐만 아니라 염료와도 친화성을 가지는 제3의 물질도입이 필수적이며, 사용되는 물질에서 인체 안전성이 보장된다면 더욱 바람직하다(Kwak and Lee, 2008).

제3의 물질로서 천연 고분자 화합물인 키토산이 적용될 때 천연염료의 염착량을 현저히 증가시킨 보고가 있다(Kwak and Lee, 2008). 키토산은 미래지향적이고 고부가가치적인 천연자원으로서 생체 적합성, 무독성, 생분해성과 같은 환경친화적인 특성 이외에도 키토산의 탈 아세틸화 과정에서 생성되는 아미노기에 기인한 항미생물성, 금속이온흡착성 등의 여러 가지 긍정적인 특성이 있어 고기능성, 고감성 부여가 기대되며 염기기를 가지고 있어 산성 및 반응성염료에 대한 셀룰로오스 섬유의 염색성 증진효과가 있다고 알려져 있다(Kim et al., 2004).

본 연구에서는 전통 천연 염재 중 황벽을 중심으로 천연고분자 물질인 키토산을 천연염색에 응용하여 그 효과를 살펴보고자 하였다. 연구에 사용된 한약재인 황벽은 운향과의 낙엽성 교목으로 황백, 황경피나무, 황경나무, 황백목, 황목, 산도라고도 하며 황색계열의 염기성 염료에 속한다(조경래, 2004). 염재는 주로 줄기의 외피부분을 사용하는데, 겉껍질은 코르크층으로 되어 있고 내피는 노란색을 띠므로 겉껍질을 제거한 후 사용한다. 황색계 염료 중 채도, 명도가 가장 높은 연둣빛이 도는 노란색으로 염색되며, 매염제 없이도 견직물에는 쉽게 염색되는 염기성 염료이다(남성우, 2000). 황벽의 주색소인 베르베린은 천연염료 중 유일한 염기성 염료로 음이온성을 나타내는 대부분의 천연염료에 비해서 염착이 비교적 쉽게 이루어질 것으로 생각된다. 또한 베르베린은 단색성 염료로서 산, 알칼리에 변화되지 않으므로 매염제없이 염액만으로 염색하는 것이 일반적이며, 알루미늄매염을 하면 부드러운 색상의 견뢰한 염색이 가능하고 철매염으로는 어두운 황갈색으로 염색되며 산처리 하면 색상이 짙어진다고 알려져 있다. 그러나 이전의 연구결과를 보면 다른 천연염료와 마찬가지로 염색성이 낮을 뿐 아니라 각종 견뢰도도 좋지 못하여 실용적인 응용은 어려운 실정이다(Kim et al., 2001).

본 연구에 이용한 대표적인 천연섬유인 면은 비교적 고반응성으로 분류되는 작용기인 -OH기가 다수 존재하기는 하지만 대부분의 천연염료 색소성분과의 반응성이 낮기 때문에 금속매염제가 적용되지 않으면 염색이 거의 불가능하며, 구김이 가기 쉽고 특히 물세탁 후 주름이 생기며 수축이 잘 일어나는 단점이 있다. 이에 셀룰로오스계 섬유인 면직물의 수지가공화, 가교화, 머서화와 같은 필수가공과정 중에 가교제 에피클로로히드린을 이용 키토산을 반영구 가교, 고착시켜 기능성 부여는 물론 내구성을 증가시켰다(Kim et al., 2004).

따라서 본 연구에서는 면직물의 머서화 공정 중에 가교제 에피클로로히드린에 의해 키토산이 가교된 면직물을 제조하였으며, 전통적으로 많이 사용되어온 황색계 염료 중 황벽을 중심으로 중금속을 사용하지 않고, 키토산 가교처리로 매염효과를

기대할 수 있는지에 대하여 살펴봄, 또한 매염제(Al, Fe, Cu)를 이용하여 발현되는 색상변화를 살펴보고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1. 시료 및 시약

본 실험에 사용한 시료는 KS K 0905에 규정된 표준면포이며, 시료의 특징은 Table 1과 같다. 염재는 시중 약제상에서 구입한 건조 황벽을 사용하였으며, 매염제 Aluminium Potassium Sulfate( $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , Duksan Pure Chemical Co., Ltd), Iron(II) Sulfate( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , Duksan Pure Chemical Co., Ltd), Copper(II) Sulfate( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ , Duksan Pure Chemical Co., Ltd), 에피클로로히드린, 초산, 수산화나트륨, 메탄올 등은 1급 시약으로 정제 없이 사용하였다.

### 2.2. 키토산 및 염액의 제조

겉껍질에서 단백질과 무기염을 1차 제거한 키토산 플레이크(동보상사(주), 한국)를 수산화나트륨 50% 수용액, 반응온도  $110 \pm 2^\circ C$ 에서 2시간 동안 질소가스 80~100 ml/min의 속도로 주입하면서 키토산 대 수산화나트륨 수용액을 1:10으로 유지하며 균일하게 교반 반응시킨 후 중성이 될 때까지 수세, 건조하여 키토산을 제조하였다(Lee, 2003). 이렇게 제조된 키토산 플레이크(40 g/l)를 과불산나트륨 0.5% 수용액, 반응온도  $65^\circ C$ 에서 60분 동안 균일하게 반응시킨 후 중성이 될 때까지 수세 건조하여 본 연구에 사용할 저분자량의 키토산을 제조하였으며 키토산의 제 특성은 Table 2와 같다(Kwak and Lee, 2008). 염료 추출은 염재인 황벽을 100%(owf)로 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.

### 2.3. 면직물의 키토산 가교처리

Fig. 1에서 보여 지는 바와 같이 2.2절에서 제조한 키토산을 0%, 0.5%, 1%, 1.5%(w/w)와 에피클로로히드린  $5 \times 10^{-2} M$ 을

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

Table 2. 키토산의 제특성

Degree of deacetylation(%)	99
Viscosity(cps)	10
Ash content(%)	0.5
Protein content(%)	0.5

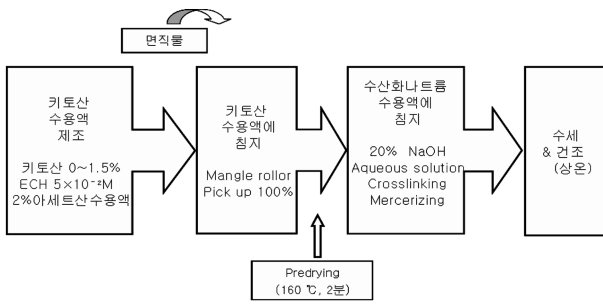


Fig. 1. 키토산가교 면직물의 제조공정도

2% 초산수용액에 녹인 혼합 용액에 면직물을 1분 동안 침지한 다음, 망글을 이용하여 압착해 줌으로써 처리액을 섬유내부에 균일하게 침투시킴은 물론 픽업을 100%로 일정하게 하여 면직물의 혼합용액 함유량을 균일하게 하였다. 망글 롤러를 통과한 직물은 160°C에 2분간 긴장 건조한 후 20%(w/w)의 수산화나트륨 수용액에 2분간 침지하여 면직물의 머서화와 동시에 키토산이 가교된 면직물을 제조하였다(Kim et al., 2004; Kwak and Lee, 2008)

2.4. 염색 및 매염

단순 머서화 처리 면직물(MR), 키토산이 각각 0.5%, 1%, 1.5% 가교 고착된 면직물에 대하여 시료 무게의 100배에 해당하는 황벽 추출액을 가열하여 40°C에 도달하면 면직물을 염액에 침지하였다. 직물의 침지 후 서서히 가열하여 60°C에 도달되면 이 시점을 기준으로 하여 30분간 염색한다. 염색이 완료되면 곧바로 수세하여 24시간 동안 자연 건조시켰다. 앞에서의 염색방법에 의해 염색된 키토산 가교처리 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 30분간 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 좌표상의 점으로 두 색점 사이의 거리를 색차로 표현하는 Hunter식 L\*, a\*, b\* 값과 색차(E)를 구하였다. L\*, a\*, b\* 값은 각각 5회씩 측정하여 그 평균값을 사용하였다. 색차 ΔE는 다음과 같이 정의된다.

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

겉보기 염착량은 최저반사율과장에서 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 시료를 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 판정으로는 Color & Color Difference Meter를 이용하여 KS K 0066에 의한 ΔE값과 광조사 후의 시료를 Grey scale를 이용하여 등급으로 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 염색시간 및 온도에 따른 염착률

Fig. 2는 키토산 가교 유무 면직물에 있어 염색시간에 따른 면직물의 염착률(K/S)을 나타낸 것이다. 키토산 미처리 면직물(CHI 0.0)의 경우 초기 염색시간 10분 동안은 염착률이 급격하게 증가하다가 10분 이후에는 시간이 경과하더라도 큰 염착률의 변화를 나타내지 않았는데 이것은 황벽의 색소 주성분인 베르베린과 섬유의 결합이 거의 수소결합에 의하여 이루어지기 때문에 초기 염색시간 동안은 지속적인 이염현상이 일어나다가 섬유와 염료가 결합하면서 염착좌석에 안정된 결합을 하게 되고 염료와 염료사이에도 수소결합이 이루어지기 때문으로 생각된다(Shin et al, 2005). 한편 키토산 가교 면직물(CHI 1.5)의 경우, 초기 염색시간 10분 동안에는 키토산 무첨가의 경우와 유사한 거동을 나타내었으며 염착률은 더욱 증가하였다. 염색시간 10분 이후에도 염색시간 20분까지 꾸준히 증가하는 경향을 나타내었으며 염색시간 20분 이후에는 거의 포화상태를 도달하였다. 이것은 키토산이 가교된 면직물의 경우 키토산 무가교 면직물에서의 수소결합은 물론 키토산의 1급아민(-NH<sub>2</sub>)에 의해 베르베린 색소의 4급 암모늄염(=N<sup>+</sup>)과 배위결합을 형성한 것에 기인한 것으로 판단된다. 한편 키토산 무첨가 면직물의 포화 염착량이 약 1.2인 것에 대하여 키토산을 1.5% 가교시킨 면직물의 경우 각각 포화 염착량은 약 1.65 증가하여 약 38%의 염착률 향상을 나타내었다. 이 값은 지금까지 보고되어진 매염을 포함한 여러 전처리 등을 통하여 염색성을 향상시킨 결과와 유사한 값으로 키토산 가교처리만으로 황벽 염료 염색이 가능할 것으로 판단된다(Kim et al., 2001).

Fig. 3은 키토산 가교 유무 면직물에 있어 염색온도에 따른 면직물의 염착률(K/S)을 나타낸 것이다. CHI 0.0의 경우 염착률은 온도가 증가함에 따라 염색온도 60°C를 경계로 증가하다가 감소하였으며 변화정도는 크지 않았다. 한편 CHI 1.5의 경우 전체적인 염착 거동은 키토산 무첨가와 마찬가지로 거동을 나

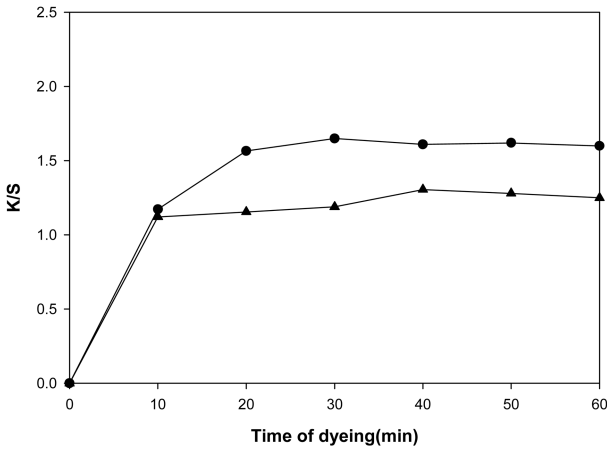


Fig. 2. 염색시간에 따른 염착특성

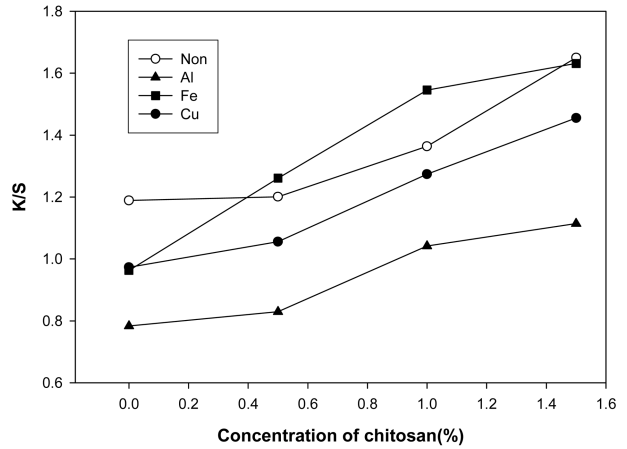


Fig. 4. 매염제 종류 및 가교 키토산 함량에 따른 염착성(K/S)

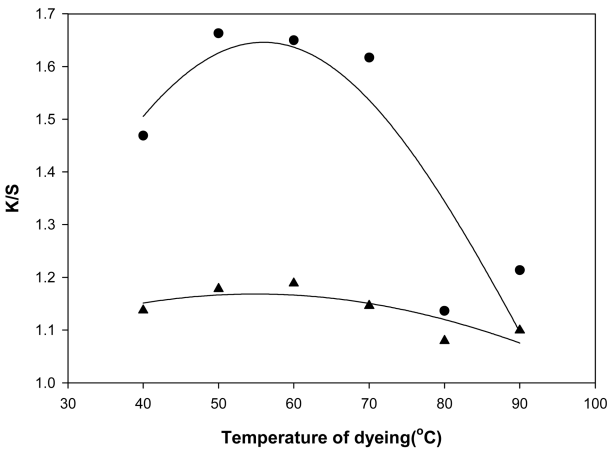


Fig. 3. 염색온도에 따른 염착특성

타내었으며, 차이점은 키토산 무첨가가 60°C에서 최대 염착량을 나타낸 것과는 달리 온도가 조금 낮은 55°C 부근에서 최대 염착량을 나타내었다. Fig. 2와 3의 결과로부터 황벽염색을 위한 적정 염색온도와 염색시간은 60°C와 30분일 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 염착률 고찰을 위한 염색 온도 및 시간을 60°C와 30분으로 하여 키토산 가교 유무 및 가교함량, 금속 매염제 특성에 따른 염색 특성을 고찰하였다.

### 3.2. 키토산 가교처리 및 매염제 처리에 따른 염색성

Table 3과 Fig. 4는 매염제와 키토산 가교 처리에 따른 염착량을 나타내고 있다. 무매염 처리 직물의 경우는 머서화 처리 포(MR)의 K/S값이 1.1887이며, 1.5% 키토산 가교처리포의 K/S값이 1.65로 약 40% 가까이 K/S값이 증가하였으며, 키토산 농도 증가에 따라 K/S값이 증가하는 것으로부터 키토산 가교 처리포의 염착량이 증가함을 알 수 있다. 또한 키토산 1.5%가 가교된 면직물에 있어 무 매염, Fe 매염, Cu 매염, Al 매염 염색시에 K/S는 각각 1.65, 1.6135, 1.4511, 1.1141이었으며

Table 3. 매염제와 키토산 가교처리 농도에 따른 표면색변화

Fiber	Mordant	color factors	Treatment (Chitosan)			
			MR	0.5%	1%	1.5%
Cotton	Non mordant	L	87.21	86.21	83.39	80.62
		a	-6.70	-5.94	-4.50	-3.41
		b	29.96	28.88	29.11	30.59
		ΔE	-	1.6	3.2	3.3
	Al	h	102.60	101.63	98.80	96.36
		L	87.57	86.72	83.74	81.69
		a	-3.21	-2.81	-1.66	-1.02
		b	14.19	14.75	17.36	17.20
	Fe	ΔE	-	1.1	4.1	2.2
		h	102.75	100.80	95.47	93.41
		L	84.23	80.85	77.06	75.33
		a	-2.02	0.22	1.75	0.72
Cu	b	16.21	20.12	20.50	19.05	
	ΔE	-	5.6	4.1	2.5	
	h	97.12	89.37	85.12	87.84	
	L	84.86	83.65	80.47	78.27	
	a	-4.26	-4.75	-3.67	-3.18	
	b	17.65	18.08	18.76	19.65	
	ΔE	-	1.4	3.4	2.4	
	h	103.58	104.74	101.05	99.18	

매염 처리한 직물에서 낮은 값을 나타내었다. 뿐만 아니라 Fe 매염의 키토산 함량 0.5 및 1.0%를 제외하고는 전 실험범위 내에서 매염처리를 할수록 무매염에 비하여 염착률(K/S)이 떨어지고 있다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 황벽의 염료 주성분인 베르베린은 아민염(=N<sup>+</sup>)을 포함하고 있는 양이온성 화합물로 되어 있어 염착량 증진을 위하여 사용된 매염제 금속이온(양이온)과는 정전기적 반발력이 작용하여 염착량이 떨어졌을 것으로 판단된다.

한편 무매염은 물론 모든 매염제 사용에 있어 키토산 무가교 면직물보다 키토산이 가교된 직물일수록, 그리고 가교 키토

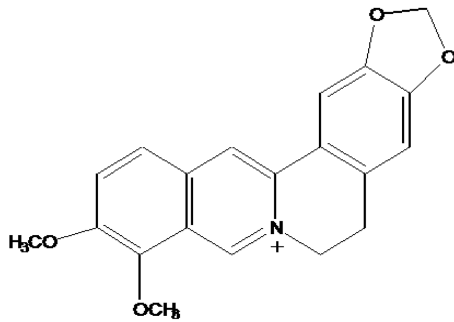


Fig. 5. 베르베린의 화학구조

산의 함량이 증가할수록 염착량은 증가하고 있다. 본 연구에서 도입된 키토산 가교 면직물의 예상 가교모델은 Fig. 6과 같이 3가지 경우로 예상된다(Kwak and Lee, 2008). Fig. 6에서 알 수 있듯이, 키토산이 가교된 면직물의 경우 매염제의 금속이온은 물론 양이온성 물질을 킬레이트 형성에 의하여 결합할 수 있는 1급 아민(-NH<sub>2</sub>)기를 가지고 있어 키토산 가교 함량이 많을수록 1급아민기 함량증가에 의하여 황벽의 염료 주성분인 베르베린과 결합이 증가한 것에 기인 한 것으로 판단된다. 황벽

염색 후 매염제를 사용할 경우 이들 화합물은 키토산 가교 면직물의 1급 아민기와는 경쟁반응이 일어나 상대적인 키토산 가교함량을 저하시킨 결과 매염제 처리의 경우 키토산 가교 함량이 증가함에 따라 염착률은 증가하지만 무매염에 비하여 염착률은 감소하였을 것으로 판단된다. 키토산이 가교된 직물에 있어 매염제 종류에 따른 염착특성은 Fe 매염, Cu 매염, Al 매염 순으로 Fe 매염제가 가장 높은 염착률 나타내었으며 Al이 가장 낮았다. 이것은 이들 매염제가 키토산 가교 면직물의 1급 아민과의 친화력에 기인한 것으로 생각된다. 염착률이 가장 높은 Fe 매염제의 경우가 키토산의 1급 아민과 킬레이트 형성능력이 제일 작을 것으로 생각되며 염착률이 가장 낮은 Al 매염제가 킬레이트 형성능력이 가장 클 것으로 사료된다. 매염제를 처리할수록 무매염에 비하여 염착률이 떨어지지만 키토산을 가교 처리할수록 염착률이 증가하여 Fe 및 Cu 매염처리한 직물의 경우 키토산 무가교 면직물보다 염착률이 높은 결과를 나타내는 것으로부터 염착률 증진은 물론 매염색에 의한 색상 다양화 효과가 기대된다.

3.3. 키토산 가교처리 및 매염제 처리에 따른 색상변화

Table 4는 매염제와 키토산 가교처리에 따른 표면색변화를

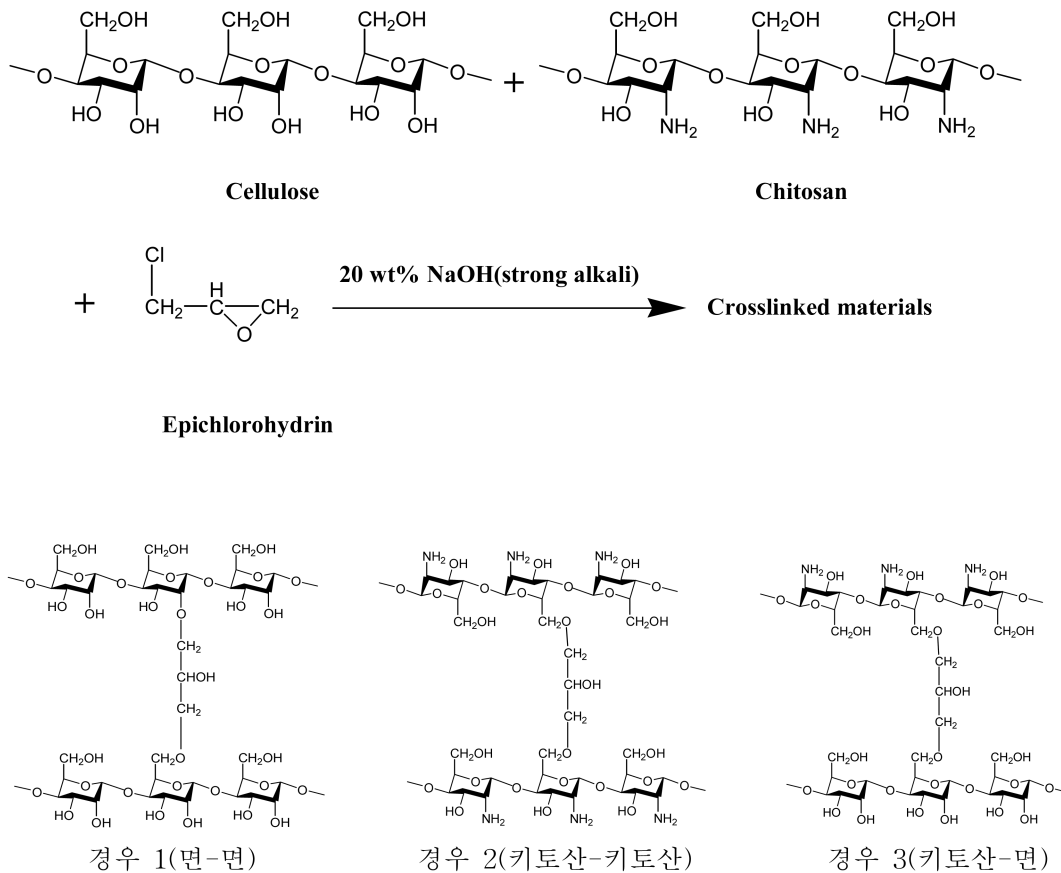


Fig. 6. 예상되는 키토산가교 면직물 구조

나타내고 있다. 표색 특성 중 명도를 나타내는 L\*값은 키토산 가교처리 및 농도가 증가할수록 감소하였다. 이것은 Fig. 4에서 알 수 있었듯이 가교 키토산의 함량이 증가함에 따라 K/S가 약 1.2에서 1.65로 증가한 것에 기인 한 것으로 판단된다. 매염염색에 있어서는 Al, Cu, Fe 순으로 L\*값이 낮아 졌으며, 각 매염제의 경우도 키토산의 농도가 높을수록 L\*값이 감소하는 것을 볼 수 있는데 이것도 염착량 증가에 기인한 것으로 생각된다. a\*값은 무매염 처리시 키토산을 가교시키지 않은 면직물과 키토산 가교 면직물의 경우 키토산 가교처리 및 농도 증가와 함께 조금씩 증가하였다. 키토산 가교처리 면직물의 경우 매염제에 따라서 Fe, Al, Cu 순으로 a\*값이 크게 나타났으며, 각 매염제의 경우도 키토산의 농도가 증가할수록 a\*값이 조금씩 증가하였다. 따라서 키토산 처리 및 가교 키토산 농도가 증가할수록 reddish해짐을 알 수 있다. b\*값은 전반적으로 키토산 가교처리 및 그 농도 증가에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며, 매염제 처리의 경우 모든 시료에서 무매염 처리시료보다 조금 감소하는 경향을 나타내고 있다. 색상(h)은 무매염, Al 과 Cu 매염에서는 녹색을 가미한 노랑색을 나타내고 있으며 가교 키토산의 함량이 증가할수록 녹색 가미정도는 감소하였다.

Fe 매염제에서는 가교 키토산 함량이 증가할수록 색상 각이 감소하는 경향은 다른 시료들과 동일하지만 가교 키토산 함량이 증가함에 따라 a\*값이 (-)값에서 (+)값으로 변환하는 것에 기인하여 녹색을 가미한 노랑색에서 빨강색을 가미한 노랑색으로 변화함을 알 수 있다. 그러나 본 실험 범위 내에서는 색상 각에 90° 전후로 대체적으로 노랑색 계열의 색상을 나타내었다.

시료의 측색에 있어서 키토산 미처리 면직물과 키토산 가교 처리면직물은 Fig. 7과 같이 색차(ΔE)를 나타내고 있다. 무매염시 키토산을 가교시키지 않은 면직물과 0.5%키토산 가교처리면직물의 색차 값은 1.6이었으며, 가교 키토산의 농도 1.0%, 1.5%에 있어 색차 값은 각각 3.2와 3.3이었다. 이것은 황벽염료의 주색소 성분인 양이온의 베르베린이 키토산이 가교된 면직물의 1급 아민기에 의해서 배위착체 형성에 의한 결합력이 증가하여 염색성이 증가한 것에 기인한 것으로 판단된다. 한편 매염처리한 직물에 있어 키토산이 가교된 면직물의 경우 키토산의 1급 아민은 매염제의 금속이온은 물론 양이온성을 띠고 있는 염료 베르베린과 경쟁적으로 킬레이트 형성에 의해 결합할 것으로 사료된다. 그 결과 매염제 종류 및 키토산 함량에 따라 키토산 가교 면직물에 결합된 염료와 매염제의 양이 변화

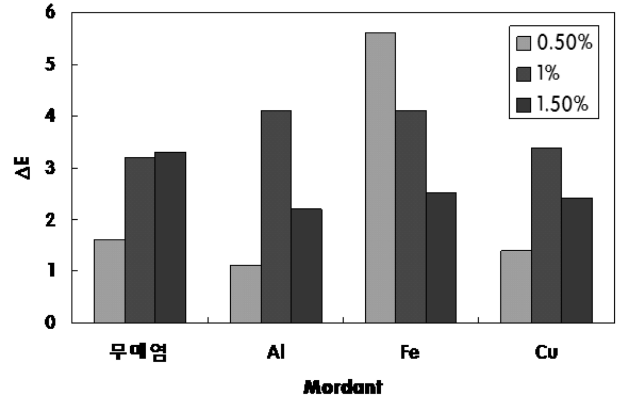


Fig. 7. 키토산 미처리포와 키토산 가교처리포의 색차

할 것이고 이것에 기인하여 상대적인 색차를 나타냈을 것으로 판단된다. 3.2절에서 설명하였듯이 면직물은 수산기(-OH)만을 가져 선염에 의한 베르베린과 수산기만의 결합력이 떨어지고 이후 후매염에 의하여 첨가된 금속이온의 일부가 면직물과 결합함으로써 면직물과 상호작용하고 있는 베르베린을 일부 제거하였을 것이며 이것에 의해 매염처리한 단순 면직물의 염착성이 저하되었을 것으로 판단된다.

Fe 매염을 제외한 Cu 및 Al매염제에서는 매염제 종류에 따라 약간의 차이는 있으나 색차의 전체적인 거동은 키토산 가교 함량 1.0%까지는 증가하다가 감소하는 경향을 나타내었으며 키토산 가교함량이 0.5%에서는 색차가 제일 작게 나타났다. 이것은 낮은 키토산 농도에서는 가교 키토산과 베르베린이 적은 양의 형성에 의해 염색성이 낮은 것에 기인하여 ΔE값이 작은 것으로 사료된다. 가교키토산 함량이 증가함에 따라 황벽 염료가 결합할 1급 아민기가 증가하여 염색성이 증가하여 E값이 증가하였으며, 가교키토산 농도가 더욱 증가한 1.5%에서는 가교된 키토산의 과잉 아민기와 후매염에 의하여 첨가한 매염제의 상호 작용력이 증대되어 염료 베르베린과 매염제가 함께 결합되어 있는 키토산 무가교 직물과의 색차가 떨어졌을 것으로 판단된다.

### 3.4. 견뢰도 분석

Table 5는 세탁견뢰도를 나타낸 것이다. Table 5에서 알 수 있듯이 세탁견뢰도는 큰 차이가 없다. 매염을 하지 않은 키토산 가교 면직물의 경우 키토산 가교 및 농도증가에 관계없이 세탁견뢰도는 1내지 2급으로 나타났다. Fe, Cu 매염처리한 직

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	1.1887	1.2008	1.3636	1.6500
	Al	0.7836	0.8296	1.0418	1.1141
	Fe	0.9632	1.2607	1.5455	1.6135
	Cu	0.9731	1.0560	1.2739	1.4551

Table 5. 염색한 직물의 세탁견뢰도

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

**Table 6.** 염색한 직물의 일광견뢰도

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

물은 무매염, Al 매염처리 직물의 1급에 비하여 세탁견뢰도가 1-2급으로 다소 증가하는 경향을 나타내고 있다. 전반적으로 황벽 염색 시에는 키토산 가교처리보다는 Fe, Cu매염처리가 세탁견뢰도에 효과적임을 알 수 있으나, 대체적으로 낮은 견뢰도를 나타내고 있다. 이것은 황벽의 색소 베크베린이 4급 암모늄염을 가지고 있어 키토산 가교 면직물의 1급 아민에 의해 착화합물이 형성이 기대되지만 색소의 분자크기가 커서 키토산 가교 면직물과의 결합력이 낮을 것으로 판단되며 섬유에 비결정영역에 침투하여 흡착되더라도 섬유와 색소의 분자간 상호작용력이 낮아서 흡진 상태로 부착되었다가 세탁의 과정에 대부분 탈착되기 때문으로 생각된다(Kim et al., 2001).

Table 6은 일광견뢰도를 나타낸 것이다. Table에서 알 수 있듯이 무매염, Al매염처리 면직물에서는 1내지 2급을 나타내고, Fe, Cu매염처리 직물은 3내지 4급의 견뢰도를 나타내고 있다. 무매염 처리에서는 1내지 2급으로 키토산 가교처리와 함께 일광견뢰도가 약간 상승하는 경향을 나타내고 있으며, Fe 및 Cu 매염처리 직물의 경우 키토산 미가교 면직물이 각각 2-3급, 3급이며, 키토산 가교된 면직물의 경우 3급, 3-4급으로 키토산 가교처리에 따라 일광견뢰도가 조금 상승하는 것으로 나타났다. 또한 Fe, Cu 매염 처리한 직물이 매염처리를 하지 않은 직물보다 일광견뢰도가 증가하는 경향을 나타내고 있어 황벽 염색 시에는 소량의 매염제를 사용하는 것이 효과적인 것으로 판단된다. 결과적으로 Fe, Cu 매염처리에 있어서 가교키토산의 농도가 0.5% 이상일 경우에는 일광견뢰도가 향상된 것으로 나타나 키토산 가교면직물의 염착량을 고려하면 상대적으로 일광견뢰도는 많이 개선된 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

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 황벽을 중심으로 천연염색 특성을 고찰하였다. 환경친화적인 키토산 가교 면직물에 대한 염색특성을 검토하기위해 매염제에 따른 색상변화, 키토산 가교 유무 및 키토산 농도에 따른 색상변화 등을 고찰하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 키토산 가교 유무에 관계없이 초기 염색시간 10분 동안은

염착률은 급격하게 증가하였으며 10분 이후부터는 완만히 증가하다 20분 이후에는 포화 염색에 도달하였다.

2) 키토산 가교 유무에 관계없이 염색온도에 따른 염착성은 온도 상승과 함께 증가하다가 감소하였으며, 55 내지 60°C에서 최대 염착량을 나타내었다.

3) 황벽염색에 있어서의 염착량은 매염제 종류에 무관하게 매염제를 처리할수록 낮아졌으며, Al 매염제의 경우 염착량 저하가 가장 현저하였다. 또한 가교 키토산의 함량이 증가할수록 염착량은 증가하였다.

4) 색상(h)은 무매염, Al 과 Cu 매염에서는 녹색을 가미한 노랑색을 나타내었으며 가교 키토산의 함량이 증가할수록 녹색 가미정도는 감소하였다. Fe 매염제에서는 가교 키토산 함량이 증가할수록 색상 각이 감소하는 경향은 다른 시료들과 동일하지만 가교 키토산 함량이 증가함에 따라 a\*값이 (-)값에서 (+)값으로 변환하는 것에 기인하여 녹색을 가미한 노랑색에서 빨강색을 가미한 노랑색으로 변화함을 알 수 있었다.

5) 키토산 가교 유무에 따른 세탁견뢰도 변화는 없었다. Fe, Cu 매염처리한 직물은 무매염, Al 매염처리 직물에 비하여 세탁견뢰도가 1-2급으로 다소 증가하는 경향을 나타내었다.

6) 일광견뢰도는 Al 매염처리 경우를 제외한 무매염, Fe 및 Cu 매염처리 직물에서 키토산 가교함량이 증가함에 따라 상승하였다. 또한 일광견뢰도가 우수한 매염제는 Fe, Cu매염제였다.

#### 참고문헌

남성우. (2000). *천연염색의 이론과 실제*. 서울: 보성문화사, pp. 3-10.

조경래. (2004). *천연염료와 염색*. 서울: 형설출판사, pp.65-71.

Ahn, J. M., Kim, M. J., & 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.

Bae, J. S., & Huh, M. W. (2003). Dyeing of wool and nylon fabrics with chinese scholar tree extract, *Journal of the Korean Home Economics Association*, **41**(2), 107-121.

Choi, R. I., Jeon, D. W., & Kim, J.J. (2005). Effect of chitosan pretreatment on the dyeing of cotton and silk fabrics using caesalpinia sappan -Effect of the change in chitosan Molecular weight- *Journal of the Korean Costume Culture*, **13**(4), 576-588.

Kim, M. J., Park, J. W. & 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.

Kim, H. I., Eom, S. I., & Park, S. M. (2001). A study on natural dyeing-Dyeing of cotton fabric with amur cork tree-, *Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers*, **13**(1), 1-8.

Kwak, M. J. & Lee, S. H. (2008). Natural dyeing of chitosan crosslinked cotton fabrics-clove-, *Journal of the Korean Society for Clothing Industry*, in preparation.

Lee, S. H. (2003). Ripening time and fiber formation of chitosan spinning dope, *Journal of Applied Polymer Science*, **90**, 2870-

2877.  
Lee, S. H., Kim, M. J. & Park, H. S. (2008). Characteristics of cotton fabrics treated with epichlorohydrin and chitosan, *Journal of applied polymer science*, in preparation.

Park, Y. H., & 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.

(2008년 1월 23일 접수/2008년 3월 13일 1차수정/2008년 5월 26일 게재확정)

---