키토산 가교 처리된 면직물의 천연염색에 관한 연구 - 자초를 중심으로 -

곽미정 · 이신희
경북대학교 의류학과

Natural Dyeing of Chitosan Crosslinked Cotton Fabrics - Gromwell -

Mi-Jung Kwak and Shin-Hee Lee

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

Abstract : The purpose of this study is to investigate the dyeing property of gromwell on modified cotton fabric by chitosan. Modified cotton fabrics were manufactured by crosslinking agent epichlorohydrin in the presence of chitosan. Gromwell colorants were extracted with methanol. Modified cotton fabrics dyed using gromwell were post-mordanted using Al, Fe and Cu. The dyeability (K/S) and color factors (L, a, b, ΔE and h) of modified cotton fabrics were measured by computer color matching. Additionally the fastness to washing and light were also investigated. The dye-uptake of modified cotton fabrics increased with the dyeing time. The saturated dyeing time was about 10minutes at 50°C. The dyeability (K/S) was remarkably increased with increasing content of chitosan because of having a amine group of chitosan. Modified cotton fabrics were dyed yellowish red by non and Fe mordanting, blueish red by Al and Cu mordanting, respectively. The washing fastness of non, Al, Fe and Cu mordant in the presence and absence of chitosan were increased 1→2, 3→4, 4→4-5 and 4→4-5 respectively. And light fastness of non, Al, Fe and Cu mordant in the presence and absence of chitosan were increased 1→1-2, 1→1-2, 1-2→2-3 and 1-2→2 respectively.

Key words: mordant(매염제), cotton(면), gromwell(자초), natural dyeing(천연염색), chitosan(키토산)

1. 서 론

화학염료는 색상이 다양하고 비교적 손쉽게 원하는 색상을 얻을 수 있는 장점이 있으나 수질오염으로 인한 환경문제와 피부장애를 일으킬 수도 있어 천연염제에 대한 이용이 점점 확산되고 있다. 천연염제도 거의 대부분이 염색과정에서 염착량을 증가시키기 위해 Al, Fe, Cu 등의 중금속을 매염제로 사용하고 있어 환경친화적이라는 천연염색의 최대 장점이 급감되고 있다(Kwak & Lee, 2010).

천연염색 연구에서는 천연염료의 염착량을 상승시키는 작용과 더불어 환경친화적인 천연매염제의 필요성이 시급한 실정이다. 본 연구에 사용된 한약재인 자초는 다년생 풀로 지치, 지초라고도 하며 학명은 *Litboseper mum eryborbizon Sieb. et Zucc* 우리나라를 비롯해 중국, 일본에 널리 분포한다. 자초의 뿌리를 자근이라고 하며 염제로 사용한다. 뿌리의 표면은 자색이고 속은 황백색으로 색소의 주성분은 나프토크논계

(naphthoquinon)인 시코닌(shikonin)이다(Choi & Shin, 2000). 색상은 자색으로, 야생이라야 본래의 색상을 얻을 수 있다. 자초는 온도에 민감하며, 물로 추출시 40°C~50°C에서는 자색을 띠나 60°C에서는 보라색. 60°C이상이 되면 흑자색을 띠므로 색소 추출 및 염색시 60°C이하가 바람직하다(Ministry of commerce, 2000).

키토산은 미래지향적이고 고부가가치적인 천연자원으로서 생체 적합성, 무독성, 생분해성 등 환경 친화적인 특성 이외에도 키틴의 탈 아세틸화 과정에서 생성되는 아미노기에 기인한 항미생물성, 금속이온흡착성 등의 여러 가지 긍정적인 특성을 가지고 있어 고기능성, 고감성 부여가 기대되며, 양이온화제로서의 조건을 갖추고 있어 키토산 가교 면직물의 경우 산성 및 반응성염료에 대한 염색성 증진효과가 있으며 천연 고분자 화합물인 키토산을 천연염색에 적용할 때 염착량을 100% 이상 증가시킨 예가 보고되고 있다(Kwak et al., 2008; Kwak & Lee, 2008).

본 연구에서는 면직물의 머서화 공정 중에 가교제 에피클로로히드린에 의해 키토산이 가교된 면직물을 제조하였으며(Lee et al., 2010; Kwak & Lee, 2010), 이 직물에 대하여 천연염료 중 자초를 중심으로 중금속을 사용하지 않고, 키토산 가교

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

Table 1. Characteristics of cotton fabric

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

치료로 매염효과를 기대할 수 있는지에 대하여 살펴보면, 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. 매염제 Aluminium Potassium Sulfate($\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, Duksan Pure Chemical Co., Ltd), Iron(II) Sulfate($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Duksan Pure Chemical Co., Ltd), Copper(II) Sulfate($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Duksan Pure Chemical Co., Ltd), 에피클로로히드린, 초산, 수산화나트륨, 메탄올 등은 1급 시약으로 정제 없이 사용하였다.

본 실험에서 사용한 염제는 시중 약재상에서 구입한 건조 자초이다. 자초는 산출지에 따라 동양산과 서양산으로 나누어지며, 동양산 자초의 주된 색소 성분은 시코닌(shikonin) 즉 2-(α -hydroxy-d-methylpentenyl)-5, 8-dihydroxy-1,4-naphthoquinone이며, 대개 모노아세틸(monoacetyl) 유도체로 함유되어 있다. 시코닌은 서양산(*Alkanna tinctoria* Tausch, Boraginaceae) 자초의 주성분인 적갈색 색소 알카닌(alkannin)과 광학 이성질체이다. 자초색소는 p-퀴노이드 구조를 가진 나프토크논 유도체로서 시코닌 및 그의 유도체로 구성되어 있으며, 재배지역에 따라 시코닌 유도체의 종류 및 성분함량의 차이가 있다. 나프토크논 유도체의 구조식과 자초성분을 Table 4에 나타내었다(Choi et al., 2010).

2.2. 키토산 및 염액의 제조

계검질에서 단백질과 무기염을 1차 제거한 키틴 플레이크(동보상사(주), 한국)를 수산화나트륨 50% 수용액, 반응온도 $110 \pm 2^\circ\text{C}$ 에서 2시간 동안 질소가스 80~100 ml/min의 속도로 주입하면서 키틴 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°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 & Lee, 2010). 염료 추출은 염제인 자초 분말 10 g을 삼각 플라스크에 넣고 메탄올 200 ml를 가한 뒤 삼각플라스크 입구를 밀폐시키고, 40°C 에서

Table 2. Characteristics of chitosan

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

Table 3. Chitosan content of CEC

Notation	Fixed chitosan content into the CEC*(wt%)	Antibacterial properties	
		S. aureus	K. pneumoniae
CHI 0.0	0	24	33
CHI 0.5	0.65	98.5	99.3
CHI 1.0	0.99	100	100
CHI 1.5	1.33	100	100

CEC* : chitosan crosslinked cotton fabric

60분간 교반하여 색소를 추출하였다.

2.3. 면직물의 키토산 가교처리

피염물인 면직물의 키토산 가교처리는 본 연구자 등이 선행 연구에서 행한 공정과 같이 실시하였다(Lee et al., 2010; Kwak & Lee, 2010; Kim et al., 2004; Kwak et al., 2008). 2.2절에서 제조한 키토산을 0%, 0.5%, 1%, 1.5%(w/w)와 에피클로로히드린 $5 \times 10^{-2}\text{M}$ 을 2% 초산수용액에 녹인 혼합 용액에 면직물을 1분 동안 충분히 침지한 다음, 맹글을 이용하여 압착해 줌으로써 처리액을 섬유내부에 균일하게 침투시키는 물론 픽업을 100%로 일정하게 하여 면직물의 혼합용액 함유량을 균일하게 하였다. 맹글을 통과한 직물은 160°C 에 2분간 긴장 건조한 후 20%(w/w)의 수산화나트륨 수용액에 2분간 침지하여 면직물의 머שה와 동시에 키토산이 가교된 면직물을 제조하였으며 가교 처리된 직물의 특성은 Table 3과 같으며 키토산첨가 함량 0, 0.5, 1.0 그리고 1.5%를 각각 CHI 0.0, CHI 0.5, CHI 1.0 그리고 CHI 1.5로 표기하였다(Kwak & Lee, 2010).

2.4. 염색 및 매염

단순 머שה 처리 즉 키토산 무가교 면직물(CHI 0.0), CHI 0.5, CHI 1.0 및 CHI 1.5의 면직물에 대하여 상기 2.2항에서 제조한 자초 추출 염액을 시료무게의 60배로 하여 비색관에 넣고 가열하여 40°C 에 도달되면 피염물을 비색관 염액에 침지하였다. 직물의 침지 후 서서히 가열하여 50°C 에 도달되면 이 시점을 기준으로 하여 30분간 염색한다. 염색이 완료되면 곧바로 수세하여 24시간 동안 자연 건조시켰다. 염색된 피염물은 알루미늄(Al), 철(Fe), 동(Cu) 3종의 매염제로 후매염하였으며 무매염의 피염물과 특성을 비교하였다. 이때 매염제의 농도는 3%(owf)이며 액비는 1:100이다. 매염액을 가열시켜 40°C 에 도달하면 직물을 넣은 후 50°C 에 도달되면 이 시점을 기준으로 하여 30분간 매염 후 즉시 수세하여 24시간 동안 자연 건조시켰다. 건조된 시험포는 다시 종류수로 3회 수세하여 자연건조

Table 4. Structure of naphthoquinone derivatives

Shikonin derivatives	R
shikonin	-H
acetyl-shikonin	-CO-CH ₃
isobutyl-shikonin	-CO-CH(CH ₃) ₂
isovaleryl-shikonin	-CO-CH ₂ -CH(CH ₃) ₂
β-hydroxyisovaleryl-shikonin	-CO-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ OH
β,β'-dimethylacryl-shikonin	-CO-CH=C(CH ₃) ₂

하였다.

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 나타내는 색차(ΔE^*)는 Hunter식을 이용하여 계산하였다. L^* , a^* , b^* 값은 각각 5회씩 측정하여 그 평균값을 사용하였으며 색차 ΔE^* 는 다음과 같이 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 의해 K/S(염착율)을 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 ΔE 값과 세탁 후의 시료를 표준 회색표(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 ΔE 값과 일광 후의 시료를 Blue scale을 이용하여 등급으로 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 염색온도에 따른 염착율 및 spectrum변화

일반적으로 키토산 분자사이의 가교는 키토산의 단위분자인 글루코사민의 2번 탄소에 결합되어 있는 아민(-NH₂)과 3번과 6번 탄소의 수산기(-OH)사이에서 일어나는데 중성상태에서는

아민의 반응성이 더욱 우수하여 아민이 가교에 참가하여 1급 아민(-NH₂)을 가진 가교 형성물을 얻기가 어렵다. 반면 본 연구에서 사용한 가교제 에피클로로하이드린은 키토산의 가교에 있어 산성분위기에서는 가교가 일어나지 않고 알칼리 촉매하에서 가교반응이 일어나는데 이때에는 1급 아민(-NH₂)은 그대로 두고 글루코사민의 수산기(-OH) 사이에서 가교가 일어나는 것으로 알려져 있다(Park et al., 2010). 또한 본 연구는 면섬유의 셀룰로오스와 키토산 복합물의 가교이므로 형성된 키토산 가교 면직물의 경우 예상되어 지는 경우의 수는 3가지이다. 경우1은 Belfsat process에 의한 셀룰로오스-셀룰로오스 가교(Mark et al., 1971; Mckelvey et al., 1964), 경우 2는 Ngah and Endud (2002), Zeng and Ruckenstein, (1996) 및 Chiou and Li, (2002) 등에 의한 키토산-키토산 가교, 그리고 경우 3(Lee et al., 2010)은 셀룰로오스-키토산의 가교이다. 본 연구에서는 상기 3가지 경우가 모두 일어날 수 있을 것으로 예상된다. 경우 3에서와 같이 모두 면직물에 직접 결합할 수도 있지만 경우2와 같이 키토산-키토산의 가교도 면섬유 표면에 1차 코팅이 되고 그 상태로 가교되기 때문에 키토산이 고착된 면직물제조가 가능할 것으로 판단된다. 1의 경우는 이미 면직물의 형태안정화가공에서 공업적으로 이용하였던 예로서 섬유의 형태 안정화가 동시에 기대된다(Lee et. al., 2010).

Fig. 1는 키토산 가교 유무 면직물에 있어 염색온도 및 가시광선 파장에 따른 면직물의 염착율(K/S)을 나타낸 것이다. (a)의 CHI 0.0의 경우 염착율은 염색온도가 증가함에 따라 염착율이 증가하는 경향을 나타내었다. 그러나 증가하는 정도는 염색온도 40°C와 50°C까지는 거의 변화가 없으나 60°C부터 염착율 증가폭은 확대되어 염색온도 70°C에서 K/S는 0.2679로 염색온도 40°C의 K/S 0.1787의 약 50%의 증가를 나타내었다. 그러나 염색온도 40 및 50°C에서는 최대흡수파장은 약 520 nm로 이것은 적자색의 색소(Chu & Soh, 2001; Cho, 1987)로 자초의 전형적인 흡수 spectrum 이었으나 염색온도가 증가함에 따라 60 및 70°C에서 최대흡수파장은 각각 560 및 600 nm로 장파장 측으로 shift되었으며 K/S도 크게 증가하였다. 염색온도가 높을수록 자초의 최대흡수파장인 약 520 nm에서 벗어나 600 nm로 shift된 것은 자초 색소의 주성분인 shikonin이 염색온도가 증가함에 따라 분해된 색소잔사에 의한 것으로 판단된다(Cho, 1987).

한편 키토산이 1.5%가교된 면직물 CHI 1.5의 경우도 CHI 0.0과 유사한 거동을 보이고 있다. Fig. 1에서 알 수 있듯이 염색온도 40과 50°C에서는 흡수파장에 따른 유사한 K/S의 변화 거동을 나타내지만 염색온도가 60, 그리고 70°C로 증가함에 따라 최대흡수 파장이 장파장 쪽으로 shift하였으며 K/S도 크게 증가하였다. CHI 0.0과 1.5에 있어 염색온도 40과 50°C에서 전체적인 염착거동이 유사하고 최대 흡수파장의 변화가 없음은 물론 전형적인 자초의 최대 흡수파장을 나타내는 것으로부터

Fig. 1. Effect of dyeing temperature on dyeability (K/S).

본 연구에서의 적정 염색온도로 판단되어지며 이후 각종 염색 특성 평가는 염색온도 50°C에서 염색한 시료에 대하여 분석하였다.

3.2. 염색시간에 따른 염착율

Fig. 2은 키토산 가교 유무 즉 CHI 0.0과 CHI 1.5 면직물에 있어 염색시간에 따른 각 직물의 염착율(K/S)을 나타낸 것이다. CHI 0.0 직물의 경우 초기 염색시간 10분 이내에는 염색시간 경과함께 급격히 선형적으로 증가하였다. 염색시간 10분 이후에는 염착량 증가가 둔화되거나 거의 변화가 없다가 염색시간 30분 이후에는 거의 포화상태를 나타내었으며 포화 염착량은 0.18로 낮아 CHI 0.0직물에는 자초의 염색성이 거의 없는 것으로 판단된다. 이것은 자초의 색소 주성분인 shikonin과 면섬유의 결합이 거의 수소결합에 의하여 흡착된 것으로 초기 염색시간 동안은 지속적인 이염현상이 일어나다가 섬유와 염료가 결합하면서 염착좌석에 안정된 결합이 형성된 것에 기인한 것으로 판단된다(Shin et al, 2005).

Fig. 2. Effect of dyeing time on dyeability (K/S).

한편 키토산이 가교된 면직물(CHI 1.5)의 경우, CHI 0.0 직물이 전체염색시간 동안 염착이 거의 이루어지지 않았던 것에 비하여 초기 염색시간 10분 이내에 염색시간 경과와 함께 선형적으로 크게 증가하는 경향을 나타내었다. 염색시간 10분 이후에는 CHI 0.0과 마찬가지로 염착량 증가가 둔화하다가 염색시간 30분 이후에는 거의 포화상태를 도달하였다. CHI 0.0 직물의 포화 염착량이 약 0.18인 것에 대하여 키토산을 1.5% 가교시킨 면직물(CHI 1.5)의 경우 포화 염착량은 약 2.22로 약 12.3배 이상의 염착을 향상을 가져왔다. 이것은 매염을 도입하지 않아도 키토산 가교처리만으로 실용적 수준의 자초 염료 염색이 가능할 것으로 판단된다. 이와 같이 면직물에 있어 키토산을 가교시킨 면직물의 경우 염착량이 급격히 증가하는 것은 Fig. 1에서 알 수 있듯이 자초의 염료 주성분인 shikonin이 가지는 카보닐기($C=O$), 수산기($-OH$) 및 에스테르기($-OCO-$)와 키토산의 염기이온인 아민기($-NH_2$)의 강한 흡인력에 의한 매염제로서 역할이 증가되었기 때문으로 판단된다(Kwak & Lee, 2010; Chu, 1998).

3.3. 키토산 가교함량에 따른 염착특성

Fig. 3는 키토산 가교 함량이 다른 면직물에 있어 가시광선 파장에 따른 염착율(K/S)의 변화를 나타낸 것이다. CHI 0.0 직물의 경우 전 파장 영역에서 낮은 K/S를 나타내고 있으며 최대 흡수파장 520 nm에서 0.18로 낮아 CHI 0.0 직물에는 자초의 염색성이 거의 없는 것으로 판단된다. 키토산의 함량이 0.5, 1.0, 1.5%로 증가할수록 최대흡수파장에서 K/S는 약 1.26, 1.67 그리고 2.22로 크게 증가하여 CHI 1.5 직물의 경우 CHI 0.0 직물에 비하여 약 12.3배의 염착을 향상을 가져왔다. 키토산 함량에 따른 최대흡수파장은 키토산 가교 유무 및 가교함량에 무관하게 최대흡수파장은 520 nm로 이것은 적자색의 색소(Chu & Soh, 2001; Cho, 1987)로 자초의 전형적인 흡수 spectrum 나타내어 키토산 가교가 다른 매염제와는 달리 색상

Fig. 3. Effect of chitosan content on dyeability(K/S).

Fig. 4. Effect of mordant type on dyeability(K/S).

변화에는 영향을 미치지 않을 것으로 판단된다.

Fig. 4는 CHI 1.5인 직물의 피염물에서 각각 Al, Cu, Fe 매염제의 후매염에 따른 가시광선 파장에 따른 염착율(K/S)의 변화를 나타낸 것이다. 무매염의 경우 Fig. 3에서 설명하였듯이 파장에 따른 흡수피크는 단일피크이며 520 nm에서 자초 염색의 전형적인 최대흡수파장을 보였다. Cu매염의 경우 가시광선 파장에 따른 K/S변화 거동은 무매염과 유사하였으며 단지 최대흡수파장이 530 nm로 장파장 쪽으로 약간 shift한 결과를 나타내었다. Fe매염의 경우 무매염 및 다른 매염과는 달리 최대흡수피크가 510 nm 및 600 nm에서 약하게 나타나 2색의 혼합색임을 예측할 수 있었으며 전 가시광선 파장영역에 있어 거의 일정한 K/S를 나타내었다.

한편, Al매염의 경우 무매염과 Cu매염과는 전혀 다르게 가시광선 파장이 증가함에 따라 K/S의 흡수피크가 550 및 600 nm에서 강하게 이중피크를 나타내었으며 이것으로부터 얻어진 피염물의 색상은 각기 다른 흡수피크에서의 2가지 색상의 혼합색이 염색되었을 것으로 판단된다.

Mordant	Fabrics			
	CHI 0.0	CHI 0.5	CHI 1.0	CHI 1.5
Non mordant				
Al				
Cu				
Fe				

Fig. 5. Effect of mordant type and chitosan content on color of dyed fabrics.

3.4. 키토산 가교처리 및 매염제 처리에 따른 표면색 변화

Fig. 5은 매염제 종류 및 키토산 가교처리 농도에 따른 피염물의 사진이며 Table 5은 Fig. 5의 피염물을 CCM을 사용하여 측색한 결과이다. Fig. 5과 Table 5에서 알 수 있듯이 CHI 0.0 직물의 무매염 경우 예상대로 거의 염색이 이루어지지 않았으며 황색을 약간 가미한 적색을 띠고 있다. 키토산 가교처리농도가 증가함에 따라 염착량 증가에 기인하여 염색된 색상은 더욱 진한 색상을 나타내었으며 황색을 더욱 가미한 적색을 나타내었다. CHI 0.0 직물의 경우 Al로 매염할 경우 적색을 약간 가미한 청색을 나타내었으며 키토산이 첨가된 직물의 경우 적색 가미정도는 증가하였다. Cu로 매염한 CHI 0.0 직물의 경우 청색을 가미한 적색을 나타내었으나 키토산이 가교된 CHI 0.5, CHI 1.0, CHI 1.5 직물의 경우는 청색의 가미정도가 약간 감소한 적색을 나타내었다. Fe로 매염한 CHI 0.0 직물의 경우 무매염에서는 황색 색상을 나타내었으나 키토산이 가교된 직물의 경우 적색을 약간 가미한 청색으로 색상의 변화가 확연히 나타났다. 키토산 가교 유무 및 함량변화, 매염 유무 등에 따라 색상이 변하는 것은 사용한 자초염료가 다색성 염료이고 또한 사용한 매염제, 고착된 키토산 그리고 자초 염료의 주성분인 shikonin에 의해 복합염을 형성하고 염착율을 증가시킨 것에 기인한 것으로 판단된다(Kwak & Lee, 2010; Chu, 1998).

Table 5의 L*, a*, b*값의 특성을 살펴보면 키토산 가교처리 농도가 증가할수록 매염제 처리 유무에 관계없이 L*값이 감소하였다. 이는 키토산 가교처리에 의해 명도가 낮아짐을 알 수 있다. 키토산이 가교되지 않은 면직물의 경우 매염제에 따라서는 무매염, Cu, Al, Fe 매염순으로, 키토산 가교처리된 면직물의 경우 무매염, Cu, Fe, Al 매염순으로 L*값이 감소하였으며 각 매염제의 경우도 키토산의 농도가 증가할수록 L*값이 감소하는 것을 알 수 있다.

a*값은 무매염시 모든 직물에 있어 키토산 가교처리 농도 증가와 함께 증가하였다. 키토산 가교처리 면직물의 경우 매염제에 따라서는 Al, Cu, Fe 순으로 a*값이 크게 나타났으며, 각 매염제의 경우도 키토산의 농도가 증가할수록 a*값이 증가하였다. 따라서 키토산 가교처리 및 키토산의 가교 함량이 많을수록 적색 색상이 많이 나타남을 알 수 있다. b*값의 경우 무매염의 경우 키토산 가교 함량이 증가할수록 증가하는 경향으로부터 황색의

Table 5. Effect of mordant condition and chitosan content on color characteristics

Fiber	Mordant	color factors	Treatment (Chitosan)			
			MR	0.5%	1%	1.5%
Cotton	Non mordant	L*	80.77	60.93	56.78	53.38
		a*	5.17	16.70	17.41	19.92
		b*	0.61	4.52	4.87	5.07
		ΔE^*	-	23.3	27.3	31.4
		h	6.70	15.15	15.64	14.27
	Al	L*	75.60	49.97	46.36	45.31
		a*	6.33	14.53	14.85	14.60
		b*	-10.93	-17.20	-17.05	-16.54
		ΔE^*	12.7	36.8	39.9	40.5
		h	300.07	310.17	311.05	311.43
	Fe	L*	72.30	54.00	49.03	45.50
		a*	0.19	0.54	0.50	0.53
		b*	6.72	-2.38	-1.83	-1.60
		ΔE^*	11.6	27.3	32.2	35.6
		h	88.39	282.77	285.23	288.40
	Cu	L*	78.89	57.01	56.14	52.61
		a*	5.18	12.29	11.07	11.99
		b*	-2.88	-4.37	-3.76	-4.10
		ΔE^*	4.0	25.3	25.7	29.4
		h	330.92	340.44	341.22	341.12

가미 정도가 증가하였다. Al과 Cu매염에서 b*값은 모두(-)값을 나타내었으며 키토산 가교 함량이 증가할수록 음의 값이 증가하여 각각 적색을 가미한 청색 그리고 청색을 가미한 적색을 나타내었다. 다른 매염제와는 달리 Fe매염의 경우 키토산이 가교되지 않은 직물에서는 (+)의 b*값을 나타내어 적색을 약간 가미한 황색을 나타내었으나 키토산이 가교된 면직물의 Fe매염에서는 (-)의 값을 나타내어 적색을 가미한 청색을 나타내었다. 또한 키토산의 가교함량이 증가할수록 (-)의 값은 감소하여 적색 가미정도가 증가한 청색 색상을 나타내었다.

Fig. 6은 키토산 미처리 면직물(CHI 0.0)과 키토산 가교직물에 있어 CHI 0.0 직물의 무매염 염색한 피염물에 대한 키토산 가교함량 변화 및 매염제 처리 유무에 따른 피염물의 색차(E)의 변화를 나타낸 것이다. CHI 0.0 직물의 경우 무매염에 비하여 Cu(4.0), Fe(11.6), Al(12.7) 매염 순으로 색차가 증가함을 알 수 있다. 이것은 후매염인 것을 고려하면 순수 면직물의 자초 염색에 있어 매염제가 작용하여 색상이 변화된 것에 기인한 것으로 판단된다. 매염제 종류 및 매염유무에 관계없이 키토산 함량이 증가할수록 색차는 더욱 증가하여 키토산 농도 1.5%에서 무매염, Cu, Fe 그리고 Al매염에서 각각 31.4, 29.4, 35.5 및 40.5로 CHI 0.0직물에 비하여 크게 증가하였다. Kwak and Lee(2010) 등이 매염처리한 직물의 상대적인 염색성 평가를 색차의 변화에 근거하여 평가한 것에 의하면 본 연구의 경우 매

Fig. 6. Effect of mordant type and chitosan content on color difference (ΔE).

염제 처리에 의한 색차변화가 Al매염에서 최대 12.7임에도 불구하고 키토산 가교에 의한 색차의 변화는 무매염에서 31.4 그리고 Al매염에서 40.5인 것을 고려하면 키토산 가교 함량 증가에 의해 많은 염착율의 증가가 예상된다. 또한 Fig. 7에서 알 수 있듯이 CHI 0.0 직물에서 매염제 처리 유무에 따라 발생했던 피염물의 색차 폭이 CHI 0.5, CHI 1.0 및 CHI 1.5의 키토산 농도에서 매염제 처리 유무에 따른 색차가 비슷하게 나타난 것으로부터 키토산 함량 증가가 자초의 염색성을 크게 증가시킨 것으로 판단된다.

3.5. 키토산 가교처리 및 매염제 처리에 따른 염색성

Table 6와 Fig. 7은 매염제와 키토산 가교 처리에 따른 염착량(K/S)을 나타내고 있다. 무매염 염색에서 CHI 0.0 직물과 CHI 1.5 직물의 염착율은 0.18과 2.22로 키토산을 1.5% 가교시킨 면직물의 경우 약 12.3배 이상 염착율이 증가하였으며, 육안으로도 색상차이가 쉽게 식별되고 있다. CHI 1.5 직물의 무매염 염착율(K/S) 2.22는 CHI 0.0 직물의 각종 매염제 처리에 의한 염착율 Al의 0.38, Fe의 0.32 그리고 Cu의 0.22보다 각각 약 5.84배, 6.94배, 10배 염색성이 향상된 결과이다. 이것은 키토산을 가교시킨 면직물의 경우 매염을 도입하지 않아도 키토산 가교처리만으로 우수한 자초 염료의 천연염색이 가능할 것으로 판단된다. 키토산 가교처리 및 함량 증가와 매염제 처리에 따른 염착량의 증가는 Fig. 1에서 알 수 있듯이 자초의 염료 주성분인 카보닐기($-C=O$), 수산기($-OH$), 및 에스테르기($-OCO-$) 그리고 매염제의 금속이온이 키토산의 염기이온인 아민기($-NH_2$)에 의해 강한 흡인력에 의한 매염제로서 역할이 증가되었기 때문으로 판단된다. 그 결과 키토산 가교처리만으로도 우수한 염착특성을 얻을 수 있었으며 매염제 처리에 의해 염착성은 더욱 증대하여 매염제에 따른 색상변화효과도 얻을 수 있을 것으로 판단된다(Kwak & Lee, 2010; Chu, 1998).

매염제 Cu를 제외한 Al, Fe 매염제 사용시 무매염 염색시보

Table 6. Effect of mordant type and chitosan content on dyeability(K/S)

Fiber	Mordant	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	Treatment (Chitosan)			
			MR	0.5%	1.0%	1.5%
Cotton	Non mordant	520	0.1812	1.2563	1.6743	2.2184
	Al	600(550 [*])	0.3829	2.8482	3.6251	3.8597
	Fe	600(510 [*])	0.3222	1.4403	1.9913	2.5046
	Cu	530	0.2203	1.4341	1.4849	1.9103

* wavelength of second peak

다 염착율이 증가하는 것을 알 수 있다(Fig. 6). 특히 키토산 가교처리와 동시에 Al매염제를 사용하였을 경우 염착율은 현저하게 증가하고 있다. 여기서 특이한 점은 키토산 가교처리 면직물의 경우 매염 처리 유무에 따라서 염착율이 크게 변화되고 있다는 점이다. 면직물에 가교처리된 키토산은 염료와 작용하여 염착력을 촉진시키고 있을 뿐만 아니라 매염제와도 상호 작용하여 염착율을 더욱 증가시킨 것으로 판단된다. 따라서 면직물의 자초 염색 시 염착율을 증가시키기 위해서는 키토산 가교처리와 함께 Al, Fe매염 처리를 동시에 하는 것이 더욱 효과적일 것으로 생각된다.

3.6. 염색건뢰도

Table 7은 키토산을 가교시켜 자초 염색한 면직물의 세탁건뢰도를 나타낸 것이다. 키토산을 가교시킨 면직물의 경우 CHI 0.0 직물의 경우 1급을 나타내었으나 키토산이 첨가됨에 따라 2급으로 조금 나아졌으나 실용의 수준은 아니다. CHI 0.0 직물의 경우 면직물에 염착된 염료가 거의 없어 염착율(K/S : 0.18)이 낮음에도 불구하고 1급의 세탁건뢰도를 나타낸 것은 면직물과 자초색소는 거의 결합이 일어나지 않았을 것으로 판단되며 키토산이 첨가되어 키토산 첨가함량이 0.5, 1.0 1.5%에서 염착량(K/S)이 각각 1.26, 1.67, 2.22로 증가되어 키토산 무첨가에 비하여 각각 약 7배, 9.3배, 12.3배로 크게 증가하였음에도 불구하고 세탁건뢰도가 증가한 것은 키토산이 없는 경우보다 키토산이

토산이 가교된 면직물에서 염료와 피염물의 결합력이 크게 증대된 것에 기인한 것으로 판단된다. 이런 현상은 매염제에 의해 매염된 경우에도 같은 거동을 나타내었다.

Al매염의 경우 키토산이 가교되지 않은 면직물의 세탁건뢰도는 3급이었으나 키토산이 0.5이상 가교된 피염물의 경우 4급으로 실용적인 수준의 건뢰도를 나타내었다. 또한 Fe와 Cu매염제는 키토산이 가교되지 않은 CHI 0.0의 경우 4급의 건뢰도를 나타내었으나 키토산이 0.5%이상 가교된 피염물의 경우 4-5급의 세탁건뢰도를 나타내어 매우 우수한 세탁건뢰도를 나타낼 수 있다. Al매염에 있어 키토산 가교 함량이 증가할수록 염착율(K/S)이 0.38, 2.85, 3.63, 3.86로 키토산 무첨가의 염착율 0.38보다 약 7.5배, 9.6배, 10.2배로 증가하였다. 이와 같이 아주 우수한 염착량 증가에도 불구하고 세탁건뢰도가 4등급으로 우수한 것으로부터 자초의 면직물 염색 실용화가 충분히 기대된다.

Fe매염의 경우도 키토산 무첨가의 경우 4급의 세탁건뢰도를 나타내었으나 키토산 첨가된 CHI 0.5, CHI 1.0 및 CHI 1.5 직물에서 4-5급으로 거의 같은 세탁건뢰도를 나타내었다. Fe매염 또한 키토산 가교 함량이 증가함에 따라 염착율이 각각 0.32, 1.44, 1.99 2.50으로 약 4.5배, 6.2배, 7.8배 증가를 보인 것에 기인하면 키토산과 매염제를 복합 처리하므로 염착율 향상은 물론 세탁건뢰도가 우수한 자초 천연염색이 가능으로 사료된다. Cu매염의 경우 키토산 무첨가의 경우 4급의 세탁건뢰도를 나타내었으나 키토산 첨가된 CHI 0.5, CHI 1.0 및 CHI 1.5 직물에서 4-5급으로 거의 같은 세탁건뢰도를 나타내었다. Cu매염 또한 키토산 가교 함량이 증가함에 따라 염착율이 각각 0.22, 1.43, 1.48, 1.91로 약 6.5배, 6.7배, 8.7배 증가를 보인 것에 기인하면 키토산과 매염제를 복합 처리하므로 염착율 향상은 물론 세탁건뢰도가 우수한 자초 천연염색이 가능

Fig. 7. Effect of mordant type and chitosan content on dyeability(K/S).

Table 7. Washing fastness of dyed fabrics

Fabrics	Non mordant	Mordant		
		Al	Fe	Cu
CHI 0.0	1	3	4	4
CHI 0.5	2	4	4-5	4-5
CHI 1.0	2	4	4-5	4-5
CHI 1.5	2	4	4-5	4-5

Table 8. Light fastness of dyed fabrics

Fabrics	Non mordant	Mordant		
		Al	Fe	Cu
CHI 0.0	1	1	1-2	1-2
CHI 0.5	1-2	1-2	2-3	2
CHI 1.0	1-2	1-2	2-3	2
CHI 1.5	1-2	1-2	2-3	2

할 것으로 사료된다. 전반적으로 가교 키토산 함량이 증가할수록 그리고 매염 처리할수록 현저한 염색성 증가는 물론 세탁견뢰도가 거의 같거나 향상되는 경향을 나타내어 키토산을 가교시킨 면직물의 경우 자초 염색의 실용화가 충분히 가능할 것으로 판단된다.

Table 8은 키토산을 가교시켜 자초 염색한 면직물의 일광견뢰도를 나타낸 것이다. 매염처리하지 않은 직물과 Al을 매염 처리한 직물에서는 키토산이 포함되지 않은 직물에서는 일광견뢰도가 최하등급인 1급을 나타내었으며 키토산이 가교된 직물에서는 조금 향상된 1-2급을 나타내었다. Fe와 Cu매염에서도 키토산이 첨가되지 않은 직물보다 키토산이 가교된 직물일수록 일광견뢰도가 향상되는 경향을 나타내었으며 키토산이 가교된 직물에 있어 Cu 및 Fe매염에서 각각 2급, 2-3급을 나타내어 Fe매염에서 일광견뢰도가 가장 우수하였다. Table 3과 4에서 알 수 있듯이 키토산 가교함량이 증가할수록 Fig. 7의 염착을 증가는 물론 세탁 및 일광견뢰도도 개선되었으며 특히 Al 및 Fe를 매염시킬 경우 염착율이 10.2배 및 7.8배 증가하였음에도 불구하고 세탁 및 일광견뢰도는 증가하였으며 그 등급도 실용적으로 적용 가능한 수준을 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 키토산 기능성을 부여한 면직물에 자초를 중심으로 천연염색 특성을 고찰하였다. 환경 친화적인 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) CHI 0.0 및 CHI 1.5직물의 경우 자초 염착율은 염색온도 40과 50°C까지는 거의 변화가 없으나 60°C부터는 염착율이 크게 증가하였다. 그러나 염색온도 40, 50°C에서는 최대흡수파장이 약 520 nm로 이것은 적자색의 색소로 자초의 전형적인 흡수 spectrum 이었으나 염색온도가 증가함에 따라 60 및 70°C에서 최대흡수파장은 각각 560 및 600 nm로 장파장 측으로 shift되어 자초의 주 색소가 사라지는 것으로 부터 적정염색온도는 40 내지 50°C였다.

2) CHI 0.0 및 CHI 1.5직물의 경우 염색시간에 따른 염착율 변화는 염색시간 10분까지는 선형적으로 증가하였다. 10분

이후부터는 증가하는 경향이 완화하여 염색시간 30분에는 포화상태에 도달하였다. CHI 0.0의 포화 염착량 K/S가 0.18인 것에 대하여 CHI 0.5, 1.0, 그리고 1.5 직물의 경우 K/S는 각각 1.26, 1.67 그리고 2.22로 증가되어 키토산이 1.5% 가교된 면직물의 경우 키토산 무첨가에 비하여 약 12.3배의 포화 염착량이 증가하였다. 한편, 키토산 함량에 따른 최대흡수파장은 키토산 가교 유무 및 가교함량에 무관하게 최대흡수파장은 520 nm로 적자색의 색소로 자초의 전형적인 흡수 spectrum을 나타내었다.

3) CHI 1.5의 직물에 있어 무매염의 경우 파장에 따른 흡수 피크는 단일피크이며 520 nm에서 자초염재의 전형적인 최대 흡수 파장을 보였다. Cu매염의 경우 무매염과 유사하였으며 단지 최대흡수파장이 530 nm로 장파장 쪽으로 약간 shift하였다. Fe매염의 경우 무매염 및 다른 매염과는 달리 최대흡수피크가 510 nm 및 600 nm에서 약하게 나타났으며 전 가시광선 파장영역에 있어 거의 일정한 K/S를 나타내어 회색톤의 색상을 나타내었다. 한편, Al매염의 경우 무매염과 Cu매염과는 전혀 다른 가시광선 파장에 따라 K/S의 흡수피크가 550 및 600 nm에서 강하게 이중피크를 나타내었다.

4) CHI 0.0 직물의 무매염 경우 거의 염색이 이루어지지 않았으며 황색을 가미한 적색을 나타내었다. 키토산 가교처리농도가 증가함에 따라 염색된 색상은 더욱 진한 색상을 나타내었으며 황색을 더욱 가미한 적색을 나타내었다. 무매염 및 Fe매염에서는 황색을 가미한 적색을 나타내었으며 Al매염에서는 청색을 가미한 적색을 나타내었다. Cu매염의 경우 키토산이 첨가되지 않은 경우는 황색을 가미한 적색을 나타내었으나 키토산을 함유한 경우는 청색을 가미한 붉은색을 나타내었다. 전체적인 색상은 적색계열의 색상을 나타내었다.

5) CHI 0.0 직물의 경우 무매염에 비하여 Cu(4.0), Fe(11.6), Al(12.7), 매염 순으로 색차가 나타났으며 매염제 종류 및 매염 유무에 관계없이 키토산 함량이 증가할수록 색차는 더욱 증가하여 CHI 1.5 직물의 경우 무매염, Cu, Fe 그리고 Al매염에서 각각 31.4, 29.4, 35.5 및 40.5로 크게 증가하였다.

6) 무매염 염색에서 CHI 0.0 직물과 CHI 1.5 직물의 염착율은 0.18과 2.22로 키토산을 가교시킨 면직물의 경우 약 12.3배 이상 염착율이 증가하였으며, CHI 0.0 직물의 매염제 처리에 의해 염색성이 향상된 Al의 0.38, Fe의 0.32 그리고 Cu의 0.22보다 각각 약 5.84배, 6.94배, 10배 염색성이 증가하였다.

7) 키토산 가교함량이 증가할수록 염착을 증가는 물론 세탁 및 일광견뢰도도 개선되었으며 특히 Fe 및 Cu 매염을 할 경우 염착율이 크게 증가하였음에도 불구하고 세탁견뢰도가 4-5급으로 실용적 수준의 견뢰도를 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 2010년도 경북대학교 학술연구비에 의하여 연구

되었음.

References

- Ministry of commerce. (2000). Diversification of color of natural dyeing and improvement of fastness of dyed fabric, Final report of Ministry of commerce, 30-33.
- Chiou, M. S., & Li, H. Y. (2002). Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dyes on crosslinked chitosan beads, *Journal of Hazardous Materials*, B93, 233-248.
- Choi, H., & Shin, Y. S. (2000). Analysis of Characteristics and Dyeing Properties of Gromwell Colorants(Part I)-Components and Characteristics of Gromwell Colorants-, *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, 24(8), 1081-1087.
- Choi, H., Shin, Y. S., Choi, C. N., Kim, S. Y., & Chung, Y. S. (2007). Dyeing Properties and Antimicrobial Activity of Soybean Fiber with Gromwell Colorants, *Journal of the Korean Society for Clothing Industry*, 9(1), 119-123.
- Cho, K. R. (1987). Studies on the Natural dyes(I)-extraction and UV, VIS spectrum of coloring matter of gromwell-, *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, 11(3), 25-32.
- Chu, Y. J. (1998). A study on the mordanting and dyeing properties of Rhusjara ica Dye, *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, 22(8), 971-977.
- Chu, Y. J., & Soh, H. O. (2001). The Study on the Mordanting and Dyeing Properties of Polygenetic Natural Dyes(Part I), *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, 25(8), 1484-1492.
- 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.
- Kwak, M. J., & Lee, S. H. (2010). Natural dyeing of chitosan crosslinked cotton fabrics(IV)-cochineal-, *Journal of the Korean Society for Clothing Industry*, 12(3), 381-388.
- Kwak, M. J., Kwon, J. S., & Lee, S. H. (2008). Natural dyeing of chitosan crosslinked cotton fabrics-gallnut-, *Journal of the Korean Society for Clothing Industry*, 10(3), 377-384.
- Kwak, M. J., & Lee, S. H. (2008). Natural dyeing of chitosan crosslinked cotton fabrics(1)-clove-, *Journal of the Korean Society for Clothing Industry*, 10(2), 260-266.
- Lee, S. H., Kim, M. J., & Park, H. S. (2010). Characteristics of Cotton Fabrics treated with Epichlorohydrin and Chitosan, *Journal of Applied Polymer Science*, 117(1), 623-628.
- Mckelvey, J. B., Benerito, R. R., Berni, R. J., & Hattox, C. A. (1964). The cellulose-epichlorohydrin reaction in the presence of neutral salt and salt-alkali solutions, *Textile Research Journal*, 34(9), 759-767.
- Mark, H., Wooding, N. S., & Atlas, S. M. (1971). *Chemical Aftertreatment of Textiles*. New York:Wiley Interscience.
- Ngah, W. S. W., & 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.
- Shin, N. H., Kim, S. Y., & Cho, K. R. (2005). A Study on Using Gray Color Dyeing from Gallapple, *Journal of the Korean Society for Clothing Industry*, 7(5), 547-552.
- Zeng, X. F., & Ruckenstein, E. (1996). Control of pore sizes in macroporous chitosan and chitin membranes, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 35, 4169-4175.

(2011년 9월 8일 접수/2012년 1월 15일 1차 수정/2012년 1월 15일 게재확정)