

# 키토산과 탄닌 처리가 황토 염색에 미치는 영향

권민수, 박순영\*, 최은경\*, 전동원, 김종준

이화여자대학교 의류직물학과, \*한국생산기술연구원 섬유환경분석실

## 1. 서론

탄닌 처리는 염색물의 견뢰도를 향상시키기 위하여 사용되어 왔으며 특히 몇몇 천연염색에서는 탄닌 처리가 견뢰도 상승에 매우 효과적이다. 키토산 역시 천연염색에서 적용되면 염색 성과 견뢰도가 상승된다는 보고가 있다. 이에 본 연구에서는 면직물과 면니트직물을 키토산으로 사전 처리한 후 가수분해성의 Chinese gallo tannin을 사용하여 탄닌 처리조건의 변화에 따른 황토의 염착과 색상에 미치는 영향을 조사하였다. 탄닌에 의한 선, 후, 동시매염처리를 각각 시행하여 매염조건 변화에 따른 흡착량 및 표면색농도의 변화, 염색견뢰도 등을 살펴보았다. 또한 염색과정에서 탄닌 처리가 황토의 염착과 확산거동에 미치는 영향과 셀룰로오스 섬유에 대한 황토염료와 탄닌 간의 화학적 결합력을 추정하여 탄닌과 키토산이 염착메커니즘이나 고착기구에 미치는 영향을 살펴보았다.

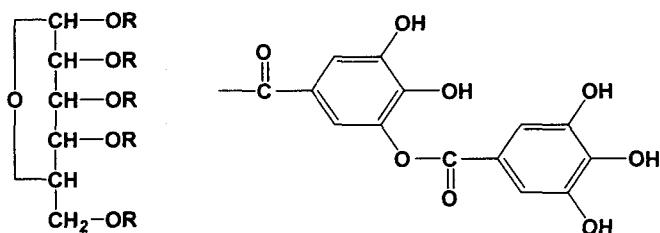


Fig. 1. Structure of Chinese Gallo Tannin

## 2. 실험

황토 염색 시 키토산으로 사전 처리한 후 탄닌 처리조건의 변화에 따른 황토의 염색성을 알아보기 위해 한국의류시험연구원에서 구입한 KS K 0905 표준 면포와 우성염직에서 제작40수 면니트를 사용하였고, 황토는 시중에서 구입하여 사용하였다. Tannic acid(C<sub>76</sub>H<sub>52</sub>O<sub>46</sub>, Mw=1701.23, Ardrich), Sodium chloride(NaCl, Fluka) 1급 시약을 사용하였다.

키토산은 이화여자대학교 연구실에서 제조된 것으로 GPC 분석 결과 중량평균분자량(Mw)

이 167,000이며, polydispersity(Pd)는 1.68로 나타났고 탈아세틸화도는 100%로 측정되었다. 1%(w/w) 초산수용액으로 키토산을 교반 용해시켜 0.7%(w/w) 키토산 초산수용액을 제조하여 시료직물을 24시간 침지시킨 후 Mangle Roller(Typ-Nr, HVF 29092, Werner Mathis AG, Swiss)로 wet pick up이 80%가 되도록 처리하였다. pick up이 완료된 시료를 건조시켜서 무게가 90%로 저하되도록 dry condition을 조절하여 사용하였다.

최적 염색조건을 알아보기 위해 욕비 1:40, Tannic acid 농도 5%(o.w.f) 매염액을 제조하여 60°C에서 30분 매염하였으며 선, 후, 동시매염이 적용되었다. 또 욕비 1:40, 황토농도 50%(o.w.f)로 유지되는 염액을 제조하여 60°C에서 30분간 교반 염색하였다.

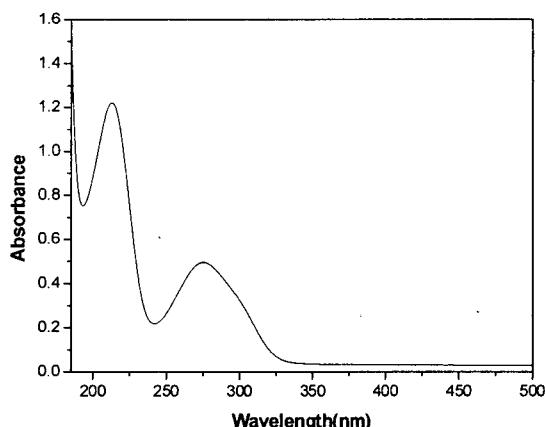
탄닌의 흡수스펙트럼을 알아보기 위해 UV-Vis. Spectrophotometer(U-3501, Hitach)를 이용하여 측정하였으며 Spectrophotometer를 이용하여 L\*, a\*, b\* 값을 측정하고, 염색직물의 염착농도(K/S)를 산출하였다. 세탁견뢰도는 KS K 0430에 명시된 A-1법( $40^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ , 30분)에 따라 측정하였으며, 일광견뢰도는 KS K 0218에 준하여 평가하였다.

**Table 1.** Characteristics of fabrics

Fabric	Weave	Density (threads/5cm)	Thickness (mm)	Weight (g/m <sup>2</sup> )
Cotton	plain weave	140×134	0.16	96.9
Cotton Knit	single jersey	87.5×90.0	0.45	124.5

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 UV-Vis. Spectrum



**Fig. 2.** UV/VIS spectra of Tannic acid solution.

### 3.2 키토산 처리에 따른 염색성

키토산 처리로 인해 황토의 염착량이 증가되고 있음을 알 수 있다. 면포 위에 도포된 키토산 성분이 양이온을 띠고 있을 뿐만 아니라 면포에 도포되어 있는 키토산의 습윤 상태로 인하여 황토입자에 대한 접착성이 증가되기 때문으로 사료된다. 염색포의  $L^*$ 값은 모두 control포와 비교하여 그 값이 감소하였으며 키토산 미처리포보다 처리포에서  $L^*$ 값이 더 크게 감소하였다. 따라서 키토산 처리에 의해서 명도가 낮아지고 진한 농도의 색상이 나타나고 있음을 알 수 있다.  $a^*$ 값과  $b^*$ 값 전부 control포와 비교할 때 키토산 미처리포와 처리포에서 모두 크게 증가하고 있는데 처리포에서 증가율이 더 크게 나타나고 있다. 키토산 처리에 의해 염색포의 색상이 Reddish해짐과 동시에 Yellowish해지고 있음을 알 수 있다. 면직포에 비해서 면니트포에서 K/S값이 현저히 상승되는 이유는 면포의 구조특성에 의한 황토입자 부착량 차이에서 기인되는 현상으로 볼 수 있다.

### 3.3 매염 방법의 변화에 따른 염색성

면포에서 키토산 미처리, 탄닌 처리의 경우 탄닌 처리 방법에 따른 최대흡수파장 400nm에서 K/S값을 살펴보면 매염방법에 관계없이 키토산 미처리, 탄닌 미처리의 경우에 비해서 저하되고 있다. 이는 면포의 표면에 도포되는 탄닌 성분이 황토의 고착에 방해인자로 작용할 가능성을 보여주고 있는 것이다. 탄닌과 황토간의 주반응은 황토에 포함되어 있는 Fe 성분에 의한 탄닌의 배위결합체 형성으로 추측된다. 후매염에서  $a^*$ 값과  $b^*$ 값의 저하는 명도가 낮은 등서색을 보여주는 화합물의 형성을 의미한다. 키토산에 대한 탄닌의 흡착 우수성은 동시에 매염의 결과로부터 다시 한번 확인되고 있다. 염욕 속에서 탄닌 성분과 황토 성분이 혼재되어 경쟁적 흡착이 유발되고 있는 동시에 선매염이나 후매염에 비해서 K/S값이 0.2 정도 더욱 저하되는 이유는 바로 황토보다 탄닌 성분의 흡착이 우세해지기 때문으로 결론지을 수 있다.

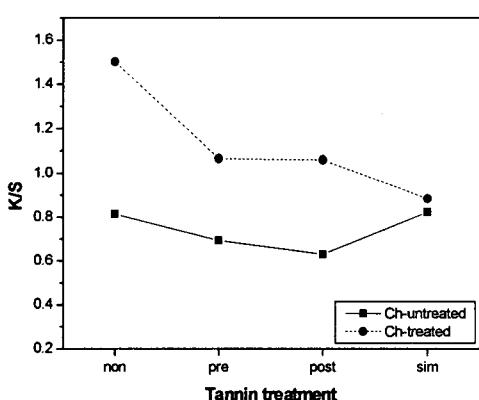


Fig. 3. K/S value of cotton fabrics dyed with Loess.

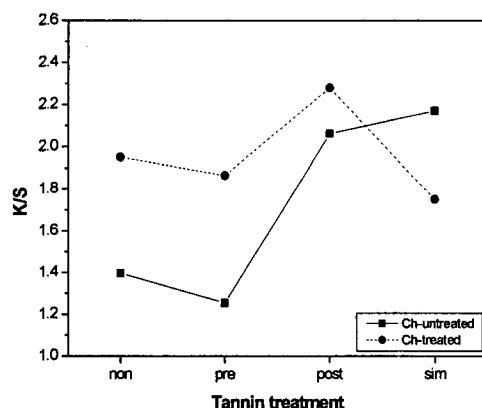


Fig. 4. K/S value of cotton knit fabrics with Loess.

Table 2. Colormetric data for cotton fabrics dyed with Loess, mordanting method and chitosan.

	Fabric	Chitosan	Tannin	L*	a*	b*	ΔE	K/S (400nm)
Un Mordant	Control	Untreated	.	93.38	-0.27	2.50	.	.
		Treated	.	94.05	-0.36	2.17	0.35	0.0293
	Dye	Untreated	.	82.05	8.95	22.68	25.19	0.8141
		Treated	.	78.06	11.61	28.13	32.46	1.5012
Mordant	Dye		Pre	77.62	6.89	19.29	24.51	0.6925
		Untreated	Post	81.83	4.89	16.78	19.44	0.6296
			Sim	76.41	4.45	14.68	21.89	0.8228
			Pre	75.56	5.86	18.03	24.86	1.0656
	Dye	Treated	Post	73.77	5.61	16.12	25.07	1.0501
			Sim	74.71	4.82	13.92	22.97	0.8829

Table 3. Colormetric data for cotton knit fabrics dyed with Loess, mordanting method and chitosan

	Fabric	Chitosan	Tannin	L*	a*	b*	ΔE	K/S (400nm)
Un Mordant	Control	Untreated	.	93.38	-0.27	2.50	.	.
		Treated	.	94.05	-0.36	2.17	0.35	0.0293
	Dye	Untreated	.	82.05	8.95	22.68	25.19	0.8141
		Treated	.	78.06	11.61	28.13	32.46	1.5012
Mordant	Dye		Pre	77.62	6.89	19.29	24.51	0.6925
		Untreated	Post	81.83	4.89	16.78	19.44	0.6296
			Sim	76.41	4.45	14.68	21.89	0.8228
			Pre	75.56	5.86	18.03	24.86	1.0656
	Dye	Treated	Post	73.77	5.61	16.12	25.07	1.0501
			Sim	74.71	4.82	13.92	22.97	0.8829

### 3.4 염색견뢰도 분석

전반적인 경향을 볼 때 면니트포 보다는 비교적 K/S값이 낮게 유지되고 있는 면직포에서 세탁과 일광견뢰도가 대체적으로 우수한 것으로 판단된다. 키토산 처리로 인해 키토산과 황토

Table 4. Color fastness of Cotton fabric dyed with Loes

Fabric	Chitosan	Tannin	Washing			light
			Change in color	Cotton	Silk	
Cotton	Untreated	.	3	4-5	4-5	3
		.	3-4	4-5	4-5	4
	Untreated	Pre	4	4-5	4-5	3
		Post	4	4-5	4-5	4
	Treated	Sim	4	4-5	4-5	4
		Pre	4-5	4-5	4-5	4
	Treated	Post	4-5	4-5	4-5	4
		Sim	4	4-5	4-5	4

의 결합을 통해 염색 후 세탁 시 황토의 탈락이 방지되어 미처리 시 보다 높은 등급이 유지되는 것으로 사료된다. 일광견뢰도는 탄닌 처리가 도입되면 1 등급 정도 상승되고 있다.

#### 4. 결론

연구에서는 면직물과 면니트포를 키토산 초산수용액으로 사전 처리한 다음 탄닌에 의한 매염과 무매염 조건하에서 황토로 염색하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 탄닌 용액에 대한 흡수 스펙트럼을 조사한 결과  $\lambda_{max}$ 가 213nm로 자외선 영역에서 빛의 흡수가 일어나고 있음을 알 수 있다.
2. 탄닌 미처리 상태에서 면직포와 면니트포 모두 키토산 처리로 인해 K/S값이 증가하며, 면니트포의 경우 그 증가 정도가 크다고 볼 수 있다. 이는 면니트포는 다공성이 크며 황토 입자에 대한 침투능이 크기 때문으로 판단된다.
3. 면직포에서 키토산 미처리 시 탄닌 처리 방법에 관계없이 키토산 미처리, 탄닌 미처리의 경우에 비해서 저하되고 있는데, 이는 면포의 표면에 도포되는 탄닌 성분이 황토의 고착에 방해인자로 작용할 가능성을 보여주고 있는 것이다. 키토산 미처리, 탄닌 처리의 경우 염색물의 색상이 등서색을 띠게 되는데 이는 황토에 달랑으로 포함되어 있는 Fe 성분이 매염에 의하여 도입된 탄닌과 서로 접촉되기 때문이다.
4. 면직포에서 키토산 처리, 탄닌 처리의 경우는 키토산 미처리, 탄닌 처리의 경우에 비해서 K/S값이 매염처리 조건에 관계없이 저하되고 있는데, 이는 면직포 위에 도포된 키토산에 대하여 황토보다 탄닌의 염착이 우세하다는 사실을 단적으로 증명해 주고 있는 것이다.
5. 면니트포 보다는 면직포에서 세탁견뢰도와 일광견뢰도가 우수한 것으로 판단된다. 키토산 처리와 탄닌 처리가 병행되는 경우 가장 우수한 세탁견뢰도가 발현되고 있으며, 일광견뢰도는 탄닌 처리가 도입되면 1 등급 정도 상승되고 있다.