

## 絹과 PET 織物の 五倍子 染色 時 chitosan 處理와 媒染이 色相에 미치는 影響

洪信智 · 全東源\* · 金鍾俊\*

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

## Effect of Chitosan and Mordant Treatments on the Color Change of Silk and PET Fabrics Dyed using *Rhusjara ica*

Hong, Shin-Jee · Jeon, Dong-Won\* · Kim, Jong-Jun\*

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

### Abstract

In natural dyeing, a number of supplementary methods have been practiced since deep shades of the dyed fabrics are not developed satisfactorily. The methods include using the mordants effectively or subjecting the fabrics to reiterated dyeing processes. In this study, we obtained deep shades in the dyeing of fabrics using *Rhusjara ica* as the dyestuff and applied chitosan to the fabric specimens in order to diversify the colors.

Silk fibers and PET(polyethylene terephthalate) fibers were pretreated using chitosan, and subsequently dyed using different types of mordants.

As the mordanting agents, Al, Sn, and Fe were employed. Various shades have been resulted in since the interactions of the mordants are different toward the silk fibers and PET fibers. In this study, we investigated the effect of the chitosan treatment along with the change of the mordanting agents on the color change for the silk and PET fibers.

**Key words:** silk(견), PET(폴리에스터), *Rhusjara ica*(오베자)

### I. 서론

현대인들은 최근 각종 공해와 환경문제의 악화로 인하여 쾌적하고 위생적이면서도 그 제조과정에서 환경을 오염시키지 않는, 건강 중심의 기능성 소재에 많은 관심을 갖게 되었다.

특히 아조계 염료를 비롯한 합성염료의 사용은 인체에 매우 유해한 것으로 알려지고 있다. 이를 극복할 수 있는 유일한 대안으로 전통적인 천연염색에 대한 관심이 다시금 높아지고 있는 실정이다.

천연염료는 많은 장점에도 불구하고 염재의 확보, 원료의 정제 및 보관에 제약이 따르며 염색 방법이 복잡하고 염색물의 균제도와 견뢰도가 불량하다는 등의 여러 결점을 지니는 것 또한 사실이다. 특히 염착성이 낮아서 여러 번 염색을 행해야 하는 경우가 빈번하며 염색이 가능한 섬유 종류가 극히 한정되어 있다는 사실은 천연염색물의 실용화와 대량 생산을 실현함에 있어 커다란 제약이 아닐 수 없다.

따라서 천연염색에서는 염색 시 발색, 염착, 염색견뢰도 증진 등의 목적으로 각종 매염제를 사용하는 선

매염 또는 후매염이 도입되고 있는데 이는 천연염색 과정에 있어서 가장 중요한 비중을 차지한다.

천연염색은 매염의 조건(매염제의 종류, 농도, 온도, 시간 등)에 따라 완성품의 색채가 다양하게 변화된다. 매염제는 사용상의 편리함과 농도의 균일성 때문에 금속 이온을 함유하는 화학 약품이 주로 이용되나 이러한 화학 매염제는 섬유의 물성을 손상시키고 변퇴색, 섬유 취화를 유발하기도 하며 특히 인체 및 환경에 악영향을 미치게 된다.<sup>1)</sup>

본 연구에서는 감각으로부터 수득되는 키토산(chitosan)을 직물에 전처리 가공하는 방식으로 천연염색에 응용하였으며, 이를 통해 천연염색이 지니는 단점의 일부를 극복하고자 시도하였다.

키토산은 키틴(chitin)의 탈아세틸화 반응으로부터 얻어지는 천연고분자화합물로서 인체적합성이 우수하며 생분해성이 뛰어난 환경 친화적인 화합물이며 방오, 방축 및 염색성 향상 등 최근의 직물가공에서 매우 바람직한 가공제로 평가받고 있다. 키토산 처리 직물은 바삭거리는(crisp) 촉감과 공기투과도의 향상으로 청량감이 부여되며 자체의 고유한 향균성이 발현되는 것으로 보고된 바 있다.<sup>2~7)</sup>

다가의 양이온(polycationic)성을 보여주는 키토산의 화학적 특성은 기존의 천연염료로는 염색이 거의 불가능하였던 섬유의 염색을 가능케 한다. 키토산 처리포는 염착량이 현저히 증대되기 때문에 농염색이 가능하게 된다. 또한 키토산에 고농도로 흡착되는 금속 매염제는 염료와의 킬레이트화가 촉진되기 때문에 염색견뢰도의 향상까지도 꾀할 수 있다.

직물의 염색가공에서 키토산이 보여줄 수 있는 또 다른 장점으로는 그 자체가 우수한 천연화합물이므로 천연염료에 의한 염색의 인체친화성, 환경 친화적인 여러 장점들을 극대화시킬 수 있으며 금속 매염제의 대체 효과까지도 기대해 볼 수 있다.

본 연구에서는 천연염료로서 다색성 염료이며 매염 염료인 오배자(Rhusjara ica) 색소 추출 분말을 사용하였으며, 키토산 가공이 천연염색에 미치는 영향을 고찰하고자 천연섬유인 견과 대표적인 합성섬유인 폴리에스테르에 대하여 염색을 적용시켰다. 또한 알루미늄, 주석, 철 등 3종류의 매염제를 사용하여 선매염과 후매염법을 모두 행함으로써 매염제의 종류 변화와 매염방법의 차이가 염색에 미치는 영향을 면밀히 조사하였다.

## II. 실험

### 1. 시료 및 시약

#### 1) 시험포

본 연구에 사용된 직물은 KS K 0905에 규정된 100% 견과 폴리에스테르 표준 시험용 백포로서, 한국 의류시험연구원(KATRI)에서 구입하였다.

염색에 사용되는 포는 키토산(chitosan) 처리 및 염색 실험에 적합하도록 견은 25cm×25cm 크기로, PET(polyethylene terephthalate)는 30cm×30cm 크기로 재단하여 실험에 사용하였으며 각각의 직물 특성은 다음의 <Table 1>에 제시하였다.

#### 2) 염료 및 매염제

정량화된 염색 조건의 제어와 색상의 재현을 실현시키기 위하여 (주)미광 인터내셔널에서 시판되고 있는 오배자 색소 추출 분말을 구입하여 사용하였다. 매염제로써는 다음과 같은 1급 시약 3종이 사용되었다.

① Aluminium Potassium Sulfate

( $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , Duksan Pure Chemical Co., Ltd)

<Table 1> Characteristics of fabric specimens

fabrics	weave	yarn count		density(threads/5cm)		weight (g/m <sup>2</sup> )
		warp	weft	warp	weft	
silk(100%)	plain	16,5D	16,4D/2	288,8	203,4	26,2
PET(100%)	plain	74,5D	74,2D	223,4	183,0	69,2

② Stannous Chloride

( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Duksan Pure Chemical Co., Ltd.)

③ Iron(II) Sulfate

( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Duksan Pure Chemical Co., Ltd.)

3) 키토산(chitosan)

키토산(chitosan)은 본 연구실에서 제조된 것으로서, GPC 분석 결과 수평균분자량 95,600, 중량평균 분자량 120,000, polydispersity 1.26의 분자량 특성을 갖는다. 탈아세틸화도는 100%로 측정되었다.

2 실험방법

1) 직물의 chitosan 처리

(1) chitosan 초산수용액의 제조

탈아세틸화도 100%인 chitosan을 1%(w/w) 농도의 초산수용액에 용해시켜 0.7% 농도의 키토산 초산수용액을 제조하고 이것을 직물의 처리에 사용하였다. 제조된 chitosan 초산수용액에서 초산의 작용으로 인하여 분자량이 저하될 수 있는 가능성을 최소화시키기 위해 용해가 완결된 후 24시간 이내에 사용하였다.

(2) 시험포의 chitosan 초산수용액 도포

견과 PET 시료를 chitosan 초산수용액에 30분간 상온에서 침지시킨 후, mangle roller(Werner Mathis AG, Switzerland)를 사용하여 wet pick-up율이 견포는 직물무게의 90~110%, PET는 30%가 되도록 조절하였다.

mangle를 통과시켜 일정한 wet pick-up율이 유지되도록 chitosan이 고루 도포된 시료는 120°C의 온도로 조절된 Lab. Tenter(대호상사, Taiwan)에서 60초간 처리하여 건조, 안정화시켰다.

2) 염색 및 매염

(1) 선매염

알루미늄, 주석, 철 3종의 매염제로 각각 1% 농도의

매염액을 제조하였는데, 욕비는 1:75로 조절하고 매염액의 온도가 40°C에 도달되면 직물을 침지시켰다. 직물 침지 후 60°C를 유지하면서 30분간 매염하였다. 매염이 완료된 후 안정화를 위해 매염욕의 온도가 30°C가 될 때까지 방냉시켰다가 증류수로 충분히 수세하여 자연건조시켰다.

(2) 염색

증류수를 사용하여 1:75의 욕비로 조절하고 오배자 천연염료 추출 분말을 피염물 무게의 20%가 되도록 첨가한 후 60°C에서 60분간 1회 염색하였다. 매염 시와 마찬가지로 40°C에서 피염물을 염욕에 넣고, 염색이 끝난 후에는 안정화를 위해 30°C가 될 때까지 상온에서 방치하였다. 염색물은 증류수로 충분히 수세하여 자연건조하였다.

염색에 사용된 시료는 총 44장으로, 동일 조건하의 염색을 위해 견포와 PET포를 동욕처리하였다.

(3) 후매염

앞서 (2)의 염색방법에 의해 염색된 chitosan 처리 피염직물 2종(견, PET)을 (1)의 매염방법에 준하여 후매염 처리하였다.

후매염 처리시의 조건은 선매염의 조건과 동일하도록 매염제의 농도를 1%로 고정하고 1:75 욕비에서 60°C를 유지하며 30분간 진행시켰다.

3) 측정 및 분석

(1) 색상측정

염색된 시료의 색상을 측정하기 위해 Chroma Meter (CR-200, Minolta, Japan)를 사용하여 Hunter식 L\*, a\*, b\*와 ΔE(염색포의 ΔE는 각 직물의 미염색포에 대한 색차임)값을 구하였다. 색상의 측정에서는 동일포에서 서로 다른 지점을 설정하여 3~5회 측정, 평균치를 구하였다.

(2) 공기투과도 측정

공기투과도의 변화를 조사하기 위하여 Air-permeability Tester(Textest, FX3300, Switzerland)를 사용하여 125Pa의 조건 하에서 공기투과도를 측정하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. chitosan 초산수용액 처리직물

##### 1) 공기투과도

선행연구<sup>7)</sup>에서 직물이 chitosan으로 처리되는 경우 섬유를 구성하는 소재에 따라서 공기투과도의 변화가 서로 달라지게 된다는 사실을 지적하고 있다. 그 이유는 키토산이 용해된 키토산 초산수용액은 극성이 매우 크며 섬유소재들은 극성이 서로 다르기 때문에 설명하고 있다. 또한 직물을 구성하는 실 자체가 staple yarn이나, filament yarn이나에 따라서도 서로 달라지게 된다. 일반적인 결과로서 극성이 비교적 큰 천연섬유의 경우는 공기투과도가 향상되고, 합성섬유는 공기투과도가 거의 변화하지 않거나 약간 저하되는 것으로 보고된 바 있다. 본 실험에서는 <Table 2>에서 보듯이 chitosan 처리에 의해서 견포는 공기투과도가 80 정도나 크게 향상되고 있다. 선행연구와 일치되는 결과로서 면포에서보다도 훨씬 큰 정도로 공기투과도가 상승되고 있다. 견섬유는 filament yarn이므로 공기투과도의 상승이 면보다 작을 것으로 예상하였으나 의외로 크게 상승하고 있다.

반면 폴리에스테르포는 예상하였던 대로 처리 전과 비교하여 약간 상승되고 있어 선행연구와 일치된 결과를 보여 주고 있다.

키토산이 직물에 처리되는 경우 키토산 분자량의 크기에 따라서도 영향을 받게 될 것으로 예상된다. 일반적으로 분자량의 크기가 작아지게 되면 키토산 초산수용액의 점성도가 낮아지게 되어 섬유 내부까지 침투가 용이해지게 되고 도포 능력이 한층 상승되어 공기투과도가 더욱 저하되리라는 예측이 지배적이다. 본 연구에서 사용되고 있는 키토산은 분자량의 크기가 10만

내외로서 분자량의 크기가 매우 작은 편이라고 볼 수 있다. 지금까지 사용되어온 키토산들의 분자량이 대략 40~50만 범위에 이르는 고분자량이라는 사실을 감안할 때 본 연구의 결과는 정확히 분자량이 조절된 저분자량의 키토산이 사용되었을 때의 결과를 보여주고 있다는 점에서 차별화되고 있다.

#### 2. 염색

##### 1) 키토산 미처리포의 선매염에 의한 염색

염색에 사용되고 있는 직물과 매염제의 종류에 따라 큰 차이가 발현되고 있다. 견섬유에서는 오배자 특유의 황갈색 계열이 나타나고 있지만 PET에서는 예상하였던 바와 같이 전혀 염색이 이루어지지 않고 있다.

견직물의 경우는 매염처리의 유무에 관계없이 염색이 매우 용이하였으며, 철매염을 제외하고는 모두 황갈색 계열의 색상을 나타내었다. 매염제의 변화에 따른 색상 변화가 비교적 큰 것으로 평가된다. 철매염의 경우는 매우 진한 다갈색이 표출되고 있는데, 이는 견섬유의 중량 등 오배자 염료가 사용될 때의 전형적인 결과로 볼 수 있다. 오배자 염료를 구성하는 주성분인 탄닌 성분이 견섬유의 아미노기와 반응한 결과로 사료된다.

PET의 경우는 매염의 여부와 매염제의 종류에 관계없이 거의 염색이 되지 않아 백색에 가까웠다. PET의 경우는 탄닌 성분과 결합할 수 있는 작용기를 전혀 보유하고 있지 않을 뿐만 아니라 고도의 결정화로 인하여 염료 성분이 결합될 수 없으며 금속매염제도 흡착될 수 없음을 보여주고 있다.

<Table 3>에 키토산 미처리포의 매염제 변화에 따른 염색포의 색상 변화를 L\*, a\*, b\*값과 ΔE값을 통하여 제시하였다.

##### (1) 알루미늄 선매염 처리포

견섬유의 경우 알루미늄 매염 처리는 전혀 효과를 나타내지 못하고 있다. 무매염과 Al 매염의 결과를 육안으로 관찰하여도 거의 변화를 느낄 수가 없었고, <Table 3>에서 제시되고 있는 측색에 의한 L\*, a\*, b\* 값을 서로 비교하여도 무매염시와 거의 유사한 값을 보여주고 있다. 견섬유는 선매염 과정에서 Al 이온을

<Table 2> 키토산 처리에 따른 공기투과도의 변화 (cm<sup>3</sup>/cm<sup>2</sup>/s)

Fabrics	control fabrics	chitosan treated fabrics
silk	184.1	266.3
PET	16.0	18.1

<Table 3> Color change of the dyed fabrics according to mordants (chitosan untreated)

mordants	color	silk	PET
non-mordant	$\Delta E$	32.7	15.7
	$L^*$	62.3	79.6
	$a^*$	5.1	2.5
	$b^*$	12.7	6.5
Al	$\Delta E$	32.8	10.9
	$L^*$	62.4	84.4
	$a^*$	4.9	2.2
	$b^*$	13.5	5.6
Sn	$\Delta E$	30.4	9.8
	$L^*$	67.7	86.6
	$a^*$	4.2	1.7
	$b^*$	19.0	7.4
Fe	$\Delta E$	60.0	17.3
	$L^*$	33.2	77.4
	$a^*$	4.7	2.5
	$b^*$	0.8	3.7

전혀 흡착하지 못하고 있음이 확실하다.

(2) 주석 선매염 처리포

견섬유의 경우, 주석 매염에서는 무매염이나 Al 매염에 비해서  $\Delta E$ 값이 크게 변화되지는 않고 있으나, 노랑색 계열의 색상이 강조되어 육안으로 볼 때 밝은 노랑색을 보여주고 있다. <Table 3>에서 제시되고 있듯이  $b^*$ 값이 19.0까지 상승되고 있다. 선매염 과정에서 Sn 이온이 견섬유에 흡착되고 있음이 확인된다. Sn 매염에서는 무매염이나 Al 매염에 비해서 명도도 높고 채도도 높은 노랑 색상이 발현되고 있다.

(3) 철 선매염 처리포

철매염은 일반적으로 천연 염색포의 색상을 어둡고 짙게 하는 데에 사용되며 특히 오배자의 경우 등서색(藤鼠色 : 연보라빛이 도는 쥐색, 포도색, 자흑색, 흑상색 등의 발색을 위해 사용되고 있다<sup>8)</sup>. 특히 견섬유에서는 오배자 염료의 탄닌 성분이 증량가공에 흔히 이용되고 있다. 증량가공의 기본원리는 탄닌 성분이 견섬유의 분자쇄에 고착되는 것으로써 염료가 염착되는 것과 개념이 다르다고 볼 수 있다. 달리 표현하자면 원칙

적인 색상의 발현기구는 염료분자의 분자 차원에서의 흡착에서 기인되며 염착에 의하여 염색물의 무게가 크게 증가되는 일은 없다. 반면 탄닌에 의한 염색은 엄밀한 의미에서 염색과정이라기보다는 탄닌성분의 고착이라고 볼 수 있으며 불용화된 탄닌 성분에 의하여 색상이 발현되는 것이다. 탄닌에 의한 염착은 염료라기보다는 안료에 의한 색상 발현으로 비유될 수 있다. 견섬유의 경우, Fe 매염에서는 무매염이나 Al, Sn 매염에 비해서  $\Delta E$ 값이 30 정도나 크게 상승되고 있다. Fe 매염에 의하여 견섬유는 거의 포도색에 가까운 짙은 색으로 발색하였는데,  $L^*$ 값과  $b^*$ 값이 현저히 감소하였다. 이는 견섬유에 Fe 이온과 탄닌 성분이 불용성의 배위 결합 화합물을 형성하면서 고착된 것으로 사료된다.

2) chitosan 처리에 따른 염색성의 변화

본 연구에서는 염색성을 증가시킬 수 있는 작용기인 아민기를 지니고 있을 뿐만 아니라 silk와 친화성이 클 것으로 기대되는 chitosan을 직물에 사전처리함으로써 그 염색성의 향상 가능성을 검토하였다. chitosan 자체가 인체친화성 가공제로서 매우 우수하므로 chitosan이 보여줄 수 있는 여러 바람직한 가공효과가 기대될 수 있다. 견섬유에 대한 키토산의 사전 처리는 염착기구의 해석에 있어서 중요한 의미를 갖게 된다.

사전 연구<sup>9)</sup>에서는 견섬유와 유사한 구조를 갖는 나일론 섬유에 대한 오배자의 염색에 관하여 체계적이고 면밀한 연구가 이루어진 바 있다. 나일론에서는 매염제의 영향을 받지 않으며 오배자 염료를 구성하는 색소 중의 일부가 나일론 분자쇄에 직접적으로 염착되고 있다는 사실이 밝혀진 바 있다. 또한 나일론에서는 키토산 처리가 도입되어도 염료가 키토산에 거의 염착되지 않고 나일론 분자 내부에 존재하고 있는 아미노기에 우선적으로 염착되는 것으로 추측되고 있다. 나일론과 키토산이 동일하게 아미노기를 함유하고 있음에도 불구하고 나일론의 아미노기에 선택적으로 염착되고 있는 현상은 전보에서도 정확한 원인을 찾을 수 없었다.

본 연구에서는 견섬유에 대한 염착현상을 살펴보고 나일론에서의 염색결과와 서로 비교함으로써 단백질 섬유에 대한 오배자 염료의 염착현상을 검토하고자 한다. 견섬유도 분자 내부에 아미노기가 존재하므로 원칙

적으로는 나일론과 동일한 염착 양상이 예측되고 있다.

PET에서는 키토산의 사전 처리가 도입되면 PET 표면에 키토산 성분이 도포되는데, 이 도포의 상태는 견섬유와는 매우 다를 것으로 예상된다. 견섬유와 키토산은 친화력이 존재하는 반면, PET와 키토산은 극성의 차이로 인하여 친화성이 거의 존재하지 않을 것으로 예상되는데 이러한 친화력의 현저한 차이가 염착현상에도 큰 영향을 미치게 될 것으로 예상된다.

(1) chitosan 처리포의 무매염 시 염색성

견섬유의 경우는 chitosan 처리포와 미처리포 간에 염색성의 차이가 발견되지 않고 있다. 육안으로 판별하여도 그 차이를 발견할 수 없을 뿐만 아니라 색상의 계측치인 L\*, a\*, b\*값에서도 차이를 발견할 수 없다. 결과적으로 견섬유에서도 나일론에서와 같이 오배자 염료를 구성하는 특정 색소가 견섬유 내부에 존재하는 아미노기에 직접적으로 염착되고 있음이 확인되고 있다. 그러나 나일론에서 발견되었던 색상과는 차이가 발견되고 있다. 키토산 미처리 시 나일론에서는 L\*, a\*, b\*, ΔE값이 각각 59.4, 9.8, 23.9, 40.7이었던 반면, 견섬유에서는 <Table 4>에서 보듯이 L\*, a\*, b\*, ΔE값이 각각 62.3, 5.1, 12.7, 32.7로 나타나고 있어 전체적인 색상에서 차이가 확인되고 있다. L\*값은 큰 차이가 없다고 보더라도 a\*값과 b\*값, 특히 b\*값에서 큰 차이가 발생되어 나일론에서는 노랑색이 강한 반면 견섬유에서는 노란 기미가 약하고 육안으로 볼 때 좀 더 어두운 색상으로 확인되고 있다.

상기의 차이는 견섬유와 나일론이 분자구조 내에 동일하게 아미노기를 함유하고 있으며 이 아미노기에 오배자 염료의 특정성분이 직접적으로 염착되고 있다는 점에서는 동일하지만, 아미노기에 염착되고 있는 색소

의 종류와 색소에 대한 흡착력에서 다소 차이가 있을 수 있다. 견섬유에 비해서 나일론에서는 노랑색 계열 색소에 대한 선택적인 흡착이 매우 강하게 이루어지고 있는 것으로 볼 수 있다. 이러한 색소의 선택적 흡착 차이는 분자 내에서 아미노기의 형태가 서로 다르거나 아미노기 이외의 작용기가 영향을 미치기 때문에 유발되는 현상으로 추측된다. 나일론과 견섬유가 동일한 아미노기 염색이라 할지라도 분자구조적으로는 차이가 있을 것으로 예상된다. 아미노기가 주로 말단에 존재하느냐? 말단뿐만 아니라 고분자 주쇄에도 존재하느냐? 등이 영향을 미칠 수 있으며, 아미노기가 염료분자나 금속이온을 흡착하는 과정에서 카르복실기나 하이드록실기 등의 부수적인 작용도 염착현상이 서로 달라지게 하는 요인이 될 수 있을 것이다.

이제까지 논의된 바와 같이 견섬유와 나일론에서의 염색 결과 차이는 오배자 염료의 염착기구가 서로 다르게 작용하고 있음을 확인시켜주는 결과이다.

PET는 키토산 미처리에서는 전혀 염착이 이루어지지 않았으나 키토산 처리가 이루어지면서 ΔE값이 26.8까지 상승되고 있으며 육안으로 관찰하여도 부드러운 파스텔 계열의 색상이 발견되고 있다.

PET에 대한 염색 결과를 분석함으로써 키토산의 작용을 정확히 파악할 수 있다. 면섬유, 나일론, 견섬유에서 키토산이 처리된 후 염색이 이루어지게 되면 오배자 염료는 면섬유, 나일론, 견섬유 자체와 도포된 키토산에 동시에 염착된다고 볼 수 있다. 앞서 견섬유와 나일론에서는 도포된 키토산에는 염착이 이루어지지 않고 견섬유와 나일론의 분자쇄에 직접적으로 오배자 염료가 염착된다고 하였으나, 엄밀히 말하자면 도포된 키토산에 오배자 염료가 전혀 염착되지 않는다고 말하

<Table 4> Color of silk and PET fabric treated using chitosan (non-mordanting)

fabric	chitosan untreated				chitosan treated			
	L*	a*	b*	ΔE	L*	a*	b*	ΔE
silk(standard)	93.0	0.1	2.6		91.4	0.0	2.9	
silk(dyed)	62.3	5.1	12.7	32.7	61.3	5.2	12.8	33.7
PET(standard)	94.3	0.0	1.6		93.0	0.0	1.9	
PET(dyed)	79.6	2.5	6.5	15.7	69.0	3.9	9.7	26.8

기는 어렵다. 비율상 낮기는 하지만 미량이라도 키토산에 염착될 가능성을 완전히 배제할 수는 없다.

그러나 PET에서는 상황이 달라질 것으로 예상된다. PET는 완전한 비극성이 유지되며 극도의 고결정성이 유지되기 때문에 키토산이 도포되어 있는 PET에서 오배자 염료가 PET의 분자쇄에 결합될 가능성은 0%라고 보아도 무방할 듯하다. 결국 키토산이 도포된 상태에서 오배자 염색이 이루어져서 나타나게 되는 색상은 도포된 키토산에 오배자 염료가 염착되어 나타나게 되는 고유한 색상이라고 보아도 무리가 없을 듯하다.

〈Table 4〉에 제시된 견섬유와 PET의 수치를 서로 비교해 볼 때, a\*값과 b\*값에 비해서 명도를 표시하는 L\*값에서 큰 차이를 보여주고 있다. 이로부터 다음과 같은 사실이 밝혀지고 있다.

“견섬유와 키토산은 아미노기를 함유하고 있는 것은 서로 동일하지만 견섬유의 아미노기는 검은색 계열 색소에 대한 흡착력이 키토산의 아미노기보다 크다고 볼 수 있는데, 이는 견섬유에 존재하고 있는 아미노기 이외의 작용기가 부수적으로 작용하고 있기 때문이다”

위와 같은 가정은 면섬유의 염색결과로부터도 합리화되고 있다.

면섬유에서 키토산 미처리와 키토산 처리에서의 L\*, a\*, b\*, ΔE값은 각각 83.1, 2.1, 7.4, 11.7과 54.0, 6.1, 12.8, 41.4로 나타나고 있다.

면섬유의 키토산 미처리에서는 ΔE값이 11.7이고 L\*값이 83.1로 나타나고 있어 거의 염색이 이루어졌다고 보기 어렵다. 이는 면섬유 분자 내부에 존재하고 있는 -OH기에 오배자 염료가 거의 염착될 수 없음을 의미하는 것이다. 그러나 면섬유의 키토산 처리에서는 우선 ΔE값이 41.4로 상승하므로 진한 염색이 이루어지고 있음을 알 수 있다. 그리고 L\*값이 30 정도나 저하

되고 있어 검정색 계열의 색소가 상당량 염착되었음이 확인되고 있다.

PET의 키토산 처리에서 보았듯이, PET에 도포된 키토산 성분에는 주로 노랑색 계열의 색소가 염착되고 있다는 점을 감안할 때, 면섬유에서 키토산이 도포됨으로서 L\*값이 30 정도나 크게 저하되고 있다는 사실은 다음과 같은 사항을 추론케 한다.

“면섬유 분자 내부에 존재하고 있는 -OH기 단독으로는 오배자 염료를 구성하는 색소의 어떠한 것도 크게 흡착할 능력을 보여 줄 수 없다. 그러나 면섬유에 키토산이 도포되면 키토산에 존재하고 있는 아미노기는 주로 노랑색 계열의 색소를 흡착하게 되고 더불어 면섬유에 존재하고 있는 -OH기가 키토산의 아미노기와 함께 작용하여 검은색 계열의 색소에 대한 염착성이 비로소 나타나기 시작한다. 결과적으로 오배자 염료 중에 포함되어 있는 검은색 계열의 색소는 -OH기나 아미노기 단독으로는 염착이 불가능하지만, 아미노기와 함께 -OH기를 비롯한 제 3의 작용기가 부수적으로 작용하게 되면 염착이 이루어지게 되는 다배위자 형성 색소이다”

참고적으로 면섬유와 니일론 섬유에서의 염색 결과를 〈Table 5〉에 제시하였다.

#### (2) chitosan 처리포의 매염 방법에 따른 염색성

선매염과 후매염의 효과 및 차이를 서로 비교하기 위하여 chitosan 처리포에 대해서만 선매염과 후매염에 해당하는 두 가지 매염방법을 모두 적용하였다. 전체적으로 평가할 때 선매염보다는 후매염에서 보다 짙은 색상을 얻을 수 있었으며 색상의 톤도 서로 약간씩 차이가 있다. 이는 chitosan이라는 우수한 금속의 킬레이트(chelate)화체가 염색포 위에 도포됨으로써 금

〈Table 5〉 Color of cotton fabric and nylon fabric treated using chitosan (non-mordanting)

fabric	chitosan untreated				chitosan treated			
	L*	a*	b*	ΔE	L*	a*	b*	ΔE
cotton(standard)	94.0	0.0	3.8		93.8	0.0	3.8	
cotton(dyed)	83.1	2.1	7.4	11.7	54.0	6.1	12.8	41.4
nylon(standard)	92.7	0.2	2.6		91.9	0.0	2.9	
nylon(dyed)	59.4	9.8	23.9	40.7	56.3	9.3	22.8	42.6

속이온 흡착 정도 차이의 유발과 함께 매염작용기구의 변화가 유발되기 때문으로 추정된다.

<Table 6>에 키토산 처리가 이루어졌을 때 선매염과 후매염에 따른 색상 차이를 제시하였다.

견섬유에서는 Al, Sn, Fe 등 모든 매염제에서 선매염과 후매염간에 어떠한 차이도 발견되지 않고 있다. 견섬유에서의 이러한 현상은 역시 오배자 염료가 견섬유의 분자쇄에 직접적으로 염착되는 능력이 극히 우수하기 때문에 나타나는 현상으로 볼 수 있을 것이다.

PET의 Sn 매염에서는 선매염과 후매염간에 지극히 큰 차이가 발견되고 있다. 선매염에서는 키토산 미처리에서와 같이 전혀 염색이 이루어지지 않고 있으나 후매염에서는 염착이 이루어지고 있음을 볼 수 있다. 키토산 미처리, Sn 매염과 키토산 처리, Sn 선매염에서 동일하게 염착이 전혀 이루어지지 않고 있는 현상은 이해되기 어려운 결과의 하나이다. 키토산 미처리, 무매염에서는 염착이 이루어지지 않으나 키토산 처리, 무매염에서는 키토산의 작용으로 염착이 이루어진 바 있었다. 키토산 처리, Sn 선매염에서 전혀 염착이 이루어지지 않고 있다는 사실은 키토산의 작용이 전혀 나타나지 않고 있는 것으로 해석되기 때문에 수공하기 어렵다. 실험상의 오차이거나 특별한 이유가 있는 것으로 추정되며 차후 별도의 연구가 수행되어야 할 것이다.

PET에서 Fe 매염의 경우 선매염과 후매염간에 확연한 차이가 나타나고 있다. 선매염에 비해 후매염에서 훨씬 짙은 색상이 발현되고 있다.

선매염의 경우는 PET에 도포된 키토산에 Fe 이온이 흡착된 상태에서 오배자 염료의 염착이 진행되며,

후매염의 경우는 오배자 염료가 키토산 성분에 먼저 흡착된 다음 Fe 이온이 작용하게 되므로 배위결합 화합물의 생성순서에서 차이가 있다고 볼 수 있다. 선매염과 후매염에서 Fe 이온이 키토산 성분에 흡착될 수 있는 가능성 차이를 살펴보면 후매염보다는 선매염에서 흡착의 가능성이 좀더 크다고 볼 수 있다. 후매염에서는 키토산 성분에 오배자 염료가 이미 염착되어 있으므로 Fe 이온이 키토산 성분에 흡착될 흡착좌석이 감소될 수밖에 없기 때문이다. 결국 선매염보다는 후매염에서 Fe 이온의 작용은 감소될 수밖에 없는데 오히려 후매염에서 짙은 색상이 발현되고 있다.

이는 Fe 매염에서 발현되는 검은 색상은 Fe 이온에 의한 매염작용이라기보다는 오히려 키토산 내부에 존재하고 있는 이미노기와 제 3의 작용기에 의한 검은색 계열 색소의 염착이 촉진되기 때문으로 보는 것이 합리적일 듯하다. 이러한 논리는 나일론의 염색 결과로부터 합리화되고 있다. 나일론에서는 -NH<sub>2</sub>기에 대한 특정한 노랑색 계열 색소의 직접적인 염착에 의하여 색상이 발현되며 제 3의 작용기의 영향을 받지 않기 때문에 Fe 매염이 도입된 경우에도 견섬유에서 나타났던 만큼 검은 색상이 강하게 발현되지 않았다. 결과적으로 PET나 견섬유의 Fe 매염에서 강하게 표출되는 검은 계열 색상은 Fe 이온에 의한 매염작용도 기여하고 있지만 분자 내부 또는 키토산에 존재하고 있는 이미노기와 그 이외의 작용기가 더욱 더 큰 작용을 하고 있음이 증명되고 있다.

PET의 Fe 매염에서 나타나고 있는 선매염과 후매염의 차이는 염착기구에 따라서 색상이 변화할 수 있

<Table 6> Variations of L\*, a\*, b\* of chitosan treated fabrics dyed using *Rhusjara ica* and various mordants

mordants	Pre-mordants			Post-mordants		
	Al	Sn	Fe	Al	Sn	Fe
fabric	L* a* b*	L* a* b*	L* a* b*	L* a* b*	L* a* b*	L* a* b*
silk	61.7	68.4	34.15	59.6	65.43	31.65
	5.15	4.2	4.7	4.75	4.93	3.4
	13.2	18.4	0.55	12.15	14.23	-2.85
PET	70.95	85.9	66.9	68.95	71.5	61.15
	4.3	1.4	3.85	3.65	3.8	1.85
	9.3	6.7	6.65	9.75	10.2	2.7



다는 좋은 예시가 되고 있다.

전반적인 경향으로 볼 때 선매염보다는 후매염에서 좀더 짙은 색상이 발현되는 것으로 결론지어지고 있다.

#### IV. 결 론

천연염색에서는 대체적으로 진한 색상이 발현되지 않기 때문에 여러 가지 보조적인 방법이 취해지고 있다. 매염제를 효율적으로 사용하거나 여러 번 염색을 행하는 방법도 적용되고 있다. 본 연구에서는 오배자 염색에서 짙은 색상을 얻고 색상의 다양화를 위하여 키토산을 적용시켰다. 키토산은 아미노기를 다량 함유하고 있는 천연 고분자화합물로서 합성염료는 물론 천연 염료에 대한 염착성이 매우 높은 것으로 알려져 있다.

천연염유로서 단백질 함유인 견섬유와 합성섬유인 PET를 키토산으로 전처리한 다음 매염제의 종류를 변화시켜가면서 염색하였다.

매염제로서는 Al, Sn, Fe가 사용되었는데 견섬유와 PET에 대한 매염제의 작용이 서로 다르기 때문에 색상에서 많은 차이가 나타났다. 본 연구에서는 견섬유와 PET에 대하여 키토산 처리 여부, 매염제의 변화 등이 색상의 변화에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 키토산 미처리 시, 견직물의 경우는 매염처리의 유무에 관계없이 염색이 매우 용이하였으며, 철매염을 제외하고는 모두 황갈색 계열의 색상을 나타내었다. 매염제의 변화에 따른 색상 변화가 비교적 큰 것으로 평가된다. 철매염의 경우는 매우 진한 다갈색이 표출되고 있는데, 이는 견섬유의 중량 등 오배자 염료가 사용될 때의 전형적인 결과로 볼 수 있다.

2. 키토산 미처리 시, PET의 경우는 매염 여부와 매염제의 종류에 관계없이 거의 염색이 되지 않아 백색에 가까웠다. PET의 경우는 탄닌 성분과 결합할 수 있는 작용기를 전혀 보유하고 있지 않을 뿐만 아니라 고도의 결정화도로 인하여 염료성분이 결합될 수 없으며 금속매염제도 흡착될 수 없음을 보여주고 있다.

3. 견섬유의 경우는 chitosan 처리포와 미처리포 간에 염색성의 차이가 발견되지 않고 있다. 결과적으로

견섬유에서도 나일론에서도 같이 오배자 염료를 구성하는 특정 색소가 견섬유 내부에 존재하는 아미노기에 직접적으로 염착되고 있음이 확인되고 있다.

4. 견섬유와 나일론이 동일한 폴리아미드 섬유이기 때문에 동일한 염착기동이 예견되었으나 발현되는 색상은 나일론과 견섬유에서 큰 차이를 보여주고 있다. 전체적인 색상에서 볼 때 L\*값은 큰 차이가 없다고 보더라도 a\*값과 b\*값, 특히 b\*값에서 큰 차이가 발생되어 나일론에서는 노랑색이 강한 반면 견섬유에서는 노란 기미가 약하고 육안으로 볼 때 좀 더 어두운 색상이 나타나고 있다.

5. PET는 키토산 미처리에서는 전혀 염착이 이루어지지 않았으나, 키토산 처리가 이루어지면서 ΔE값이 26.8까지 상승되고 있으며 육안으로 관찰하여도 부드러운 파스텔 계열의 색상이 발현되고 있다.



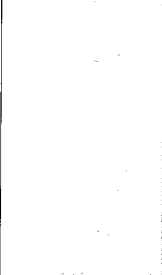









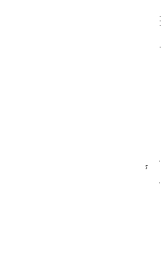


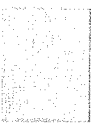





6. 견섬유에서는 Al, Sn, Fe 등 모든 매염제에서 선매염과 후매염간에 어떠한 차이도 발견되지 않았다.

#### 참고문헌

- 1) 황은경 외 (1998). 매염제에 따른 색상변화에 관한 연구(I), 한국섬유공학회지 35(8), 491.
- 2) Muzzarelli, R. A. A. (1997). *Chitin*, Oxford: Pergamon Press.
- 3) 特開平 3-220370.
- 4) 特開平 3-215533.
- 5) 特開平 62-121581.
- 6) 特開平 62-64803.
- 7) 이현주 (1997). 키토산 가공직물의 공기투과도에 관한 연구, 이화여자대학교 대학원 석사학위 논문, 9-10, 24.
- 8) 주영주 (1998). 오배자의 염색성에 관한 연구, 한국유료학회지 22(8), 971-972.
- 9) 홍신지, 최인려, 전동원, 김종준. 면과 나일론 직물의 오배자 염색 시 chitosan처리와 매염이 색상에 미치는 영향, 복식문화연구 (투고 중).

(2004년 10월 29일 접수, 2004년 11월 30일 채택)

<Appendix> Silk and PET fabrics dyed with *Rhusjara ica* and various mordants

mordanting	silk		PET	
	standard	chitosan treated	standard	chitosan treated
non mordanting				
Al mordanting		pre 		pre 
		post 		post 
Sn mordanting		pre 		pre 
		post 		post 
Fe mordanting		pre 		pre 
		post 		post 