

키토산과 탄닌 처리가 황토 염색에 미치는 영향

권민수^{1*} · 전동원¹ · 최은경²

¹이화여자대학교 의류직물학과, ²한국생산기술연구원 섬유환경분석실

The Effect of Chitosan and Tannin Treatment on the Natural Dyeing using Loess

Min Soo Kwon^{1*}, Dong Won Jeon¹ and Eun Kyung Choe²

¹Department of Clothing & Textiles, Ewha Womans University

²Textile Ecology Laboratory, Korea Institute of Industrial Technology

(Received March 15, 2006/Accepted June 23, 2006)

Abstract— Tannin treatment has been used for improving the color fastness of dyed materials. In natural dyeing, the tannin treatment is highly effective in improving the fastness. The chitosan treatment also improves the fastness and depth of shade in natural dyeing. In this study, the effects of tannin and chitosan pre-treatment on the color and fastness in loess dyeing were investigated. Cotton woven fabric specimens and cotton knit fabric specimens were pre-treated with chitosan solution in acetic acid, and the specimens were then treated with or without tannin. The specimens were finally dyed with loess. The tannin treatment decreased the K/S values, while the chitosan treatment increased the K/S. Both the tannin treatment and the chitosan treatment increased the wash fastness and light fastness. In tannin treatment, tannin component and Fe component of loess may react together to decrease the lightness and develop dark color. For maintaining inherent color of the loess, it is much preferable to employ chitosan treatment rather than tannin treatment.

Keywords: Loess, Chitosan pre-treatment, Tannic acid, K/S value, Color fastness

1. 서 론

탄닌 처리는 염색물의 견뢰도를 향상시키기 위한 방법 중의 하나로 면섬유를 염기성 염료로 염색할 때 염료의 고착을 위하여 사용되어 왔다. 나일론 섬유에서는 습윤견뢰도를 향상시키기 위하여 적용되었으며 양모섬유에서는 방염(防染)효과를 부여하기 위하여 사용되었다. 탄닌은 식물의 열매, 잎, 줄기, 껍질, 충류(蟲瘤)등에 널리 분포하고 있으며, 폴리옥시페놀을 기본구조로 하며 분자량 500-3000 범위의 복잡한 수용성 화합물로 구성된다. 가열에 의해 피로가롤(pyrogallol)을 생성하는 피로가롤 탄닌과

카테콜(catechol)을 생성하는 카테콜 탄닌으로 구분된다. 피로가롤계 탄닌의 대부분은 산이나 효소에 의해서 쉽게 분해되는 가수분해형이며, 카테콜계 탄닌의 대부분은 축합형으로 분해에는 비교적 안정하다. 탄닌은 면이나 견직물에 대하여 친화력이 크며 고분자량 탄닌산은 양모직물에도 우수한 친화력을 가지고 있다고 알려져 있다. 전통적인 탄닌 처리는 탄닌산을 섬유에 적용한 다음 토주석(tartar emetic, potassium antimony tartrate)으로 고착시킨다. 이때 섬유 표면에 antimonyl tannate가 형성되어 염료의 확산을 저하시킴으로써 견뢰도의 향상을 얻을 수 있다.

근래에는 천연염색에 대한 관심이 증대되면서 실용화와 산업적 응용을 위하여 농색화 염색이나 낮

*Corresponding author. Tel.: +82-41-589-8557; Fax: +82-41-589-8460; e-mail: rari79@kitech.re.kr

은 세탁견뢰도와 일광견뢰도의 향상 등을 목적으로 하는 많은 연구가 이루어지고 있다. 천연염색에 따라서는 탄닌 처리가 효과적이며 특히 분자량이 큰 Chinese gallotannin이 효과적이라는 결과가 보고되고 있다¹⁾.

여러 종류의 광물 입자로 구성되어 있는 황토는 물, 기름, 유기용매 등에 불용성이어서 섬유고분자에 대한 친화력이 약하며 물리적 흡착이 주요 염착 메커니즘이다. 상기와 같은 염착공정의 어려움을 해결하기 위하여 직물을 개질하거나 고착제를 사용하고 있다. 내세탁성을 향상시키기 위하여 황토입자의 크기를 매우 작게 하거나 후처리제를 사용하고 있다²⁾.

섬유 염색에 사용되는 황토는 입자의 크기가 0.0005mm 이하인 점토로서 선형성과 평편성이 있어 수소결합이나 van der Waals 힘에 의해서 셀룰로오스계 섬유 표면에 부착된다. 이처럼 황토염색은 일반적인 합성염료나 식물성 천연염료에 의한 염착과는 구분된다. 전통적으로 셀룰로오스 섬유에 콩즙을 처리하여 섬유 표면을 미리 이온화시키거나 염욕에 NaCl을 첨가하여 염액 내에서 섬유를 마찰시켜 염색하였으나, 염색 후 내구력이 크지 않기 때문에 황토의 기능성이 감소되는 단점을 지니고 있다³⁾. 황토의 색상을 유지하기 위해서 합성염료 또는 천연염료를 혼합하여 염색하는 경우도 있다. 내구성을 향상시키기 위해서 가교제나 binder를 사용하여 가공한 제품들이 상품화되고 있다. 그러나 세탁내구성이 저하되고, 감촉이 뻣뻣해지기 때문에 유연성을 부여하기 위해서 제 3의 합성 또는 천연 고분자를 함께 처리하는 방법도 시도되고 있다.

이에 본 연구에서는 황토 염색에서 탄닌이 사용될 때의 효과를 더욱 상승시킬 수 있다는 가정 하에 천연 고분자화합물인 키토산을 병행 사용하였다. 키토산은 폴리아민이므로 대부분의 금속이온에 대한 흡착능이 우수하며 천연염료에 대한 친화성이 높다. 지금까지 천연염색에서 키토산의 사전 처리가 이루어짐으로써 여러 우수한 결과들이 보고된 바 있다^{4,5)}. 또한 황토염색에서도 키토산 사전처리가 이루어지는 경우는 키토산 성분이 황토의 바인더로 일부 작용하여 염착량을 현저히 상승시키고 있음도 보고되었다⁶⁾. 본 연구에서는 면직물과 면니트직물을 키토산으로 사전 처리한 후 가수분해성의 Chinese gallotannin으로 처리하면서 탄닌 처리조건의 변화에 따른 황토의 염착과 색상에 미치는 영향을 조사하였다. 염색포에 대하여 탄닌의 흡수 스펙트럼을 조사하고 이를 근거로 하여 셀룰로오스 섬유에 대한 황토염료와 탄닌 간의 화학적 결합력을 추정하였다. 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 탄닌과 키토산이 염착메커니즘이나 고착기구에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

2.1.1 시료

염색에 사용되는 직포와 편포는 한국의류시험연구원에서 구입한 KS K 0905 표준 면포와 우성염직에서 제작된 40수 면니트포로 그 특성은 Table 1과 같다. 황토분말은 시중에서 구입하여 사용하였다.

Table 1. Characteristics of fabrics

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

2.1.2 시약

사용된 시약으로는 Tannic acid(C₇₆H₅₂O₄₆, Mw=1701.23, Aldrich), 염화나트륨(Sodium chloride, NaCl, Fluka) 1급 시약을 그대로 사용하였다. 탄닌의 구조는 Fig. 1에 제시하였다.

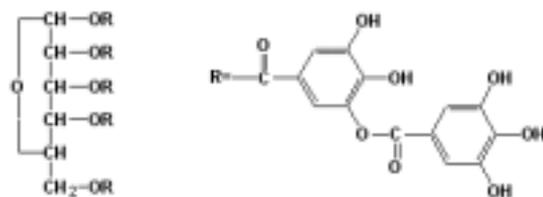


Fig. 1. Structure of Chinese Gallo Tannin.

2.1.3 키토산

키토산은 이화여자대학교 연구실에서 제조된 것으로서, GPC 분석 결과 중량평균분자량(Mw)이 167,000으로 측정되었다. 수평균분자량에 대한 중량평균분자량의 비율인 polydispersity(Pd)는 1.68이며 탈아세틸화도는 100%로 측정되었다.

2.2 실험방법

2.2.1 직물의 키토산 사전 처리

1%(w/w) 농도의 초산수용액으로 키토산을 교반 용해시켜 0.7%(w/w) 농도의 키토산 초산수용액을 제조하였다. 면직포와 면니트포를 키토산 초산수용액에 24시간 동안 침지시켰다가 Mangle Roller(Typ-Nr, HVF 29092, Werner Mathis AG, Swiss)로 wet pick up률이 80%가 되도록 처리하였다.

2.2.2 탄닌에 의한 매염

욕비를 1:40의 조건으로 설정하고 Tannic acid의 농도가 5%(o.w.f)로 유지되는 매염액을 제조하였다. 매염액을 가열시켜 40℃에 도달되면 키토산 미처리포와 키토산 처리포를 침지하고 가열시켜 60℃에 도달되면 그 시점에서 30분간 처리하였다. 매염처리가 완료되면 탈이온수로 수세 후 건조하였다. 구체적인 매염방법으로는 선매염, 후매염, 동시매염이 적용되었다.

2.2.3 황토염색

욕비를 1:40의 조건으로 설정하고 황토 농도가 50%(o.w.f)로 유지되는 염액을 제조하였다. 염액을 서서히 가열시켜 40℃에 도달되면 직물을 침지하고 NaCl 3%(o.w.f)를 첨가한 후 다시 승온시켜 60℃에 도달되면 그 시점에서 1시간 동안 교반하면서 염색하였다. 염색이 완료되면 염색물을 증류수로 충분히 수세하여 자연건조하였다.

2.3 측정 및 분석

2.3.1 황토의 성분 및 입도 분석

본 실험에서 사용된 황토의 입자 크기는 입도분석기(Particle Size Analyzer, Malvern PSA, UK)를 이용하여 분석하였으며, 구성성분과 조성은 XRF(X-Ray Fluorescence Spectrometer, RIX 2000, Rigaku, Japan)를 이용하여 조사하였다.

2.3.2 탄닌의 UV/VIS. Spectrum 측정

탄닌의 흡수스펙트럼을 알아보기 위해 매염에 사용되는 조건과 동일하게 제조한 용액을 UV/VIS. spectrophotometer(U-3501, Hitach)를 이용하여 측정하였다.

2.3.3 표면색 및 색차 측정

염색된 시료의 색을 측정하기 위해 CCM(Computer Color Matching System)을 사용하여 L*(Whiteness), a*(Redness), b*(Yellowness)의 3차원 공간 좌표상

의 점으로 두 색 점 사이의 거리를 표현하는 Hunter식 L^* , a^* , b^* 값을 측정하여 색차(ΔE)를 구하였다.

2.3.4 염착량(K/S)측정

염색 후 염착량은 분광광도계를 이용하여 최대흡수 파장(400nm)에서 표면 반사율을 측정하여 다음과 같이 정의되는 Kubella-Munk 식에 따라 염착량(K/S)을 산출하였다.

$$K/S=(1-R)^2/2R$$

K : absorbance coefficient of dyed material

S : scattering coefficient of dyed material

R : reflectance

2.3.5 염색견뢰도 측정

세탁견뢰도는 Launder-O-Meter를 사용하고 KS K 0430에 명시된 A-1법(40℃±2℃, 30분)에 따라 세탁한 후 변·퇴색 판정용 그레이 스케일과 오염 판정용 그레이 스케일로 측정하였다. 일광견뢰도는 Fade-O-Meter를 사용하여 각각의 염색물을 KS K 0218에 준하여 XENON Arc로 20시간 광조사한 후 광조사 전 시료와의 색차를 그레이 스케일 변·퇴색으로 견뢰도를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 황토의 성분 및 입자 크기 분석

본 실험에서 사용된 황토의 입자크기를 입도분석기로 분석하여 그 결과를 Fig. 2와 Table 3에 제시하였다. Table 2에서 보듯이 염색에 사용된 황토는 여러 종류의 광물질로 구성되어 있으며 그 조성이 다양하게 변화되고 있다.

황토의 XRF 분석결과 황토의 주성분은 SiO₂가 절반 정도를 차지하고 그 다음으로 Al₂O₃, Fe₂O₃가 포함되어 있다. 분석대상 물질 이외에 유기물의 함량도 큰 것으로 알려져 있다. Table 3에서 D(v, 0.5)는 측정시료의 50% 분포에서의 입자크기, Span은 입도분포의 폭을 의미한다. 측정시료의 50% 부피에 해당하는 입자의 크기는 20.647 μ m이고, 평균 입경은 26.180 μ m 이었다. D[4, 3]은 측정 샘플 부피의 평균 SIZE이며, D[3, 2]은 측정 샘플 면적의 평균 SIZE를 나타낸다.

Fig. 2는 황토의 입도 분포곡선을 나타낸 것으로 입도 범위는 1.096~120.226 μ m 범위로 유지되고 있다.

Table 2. Component analysis of Loess (wt%)

Component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	P ₂ O ₅	ZrO ₂
Ratio(%)	45.66	32.51	10.14	0.99	0.15	1.41	0.34	0.59	0.21	0.12	0.01

Table 3. Particle size distribution of Loess

Distribution Type :Volume	Concentration=0.0302%vol	Specific S.A.=0.213sq.m/g
Mean Diameters :	D(v, 0.1)=4.715	D(v, 0.5)=20.647 D(v, 0.9)=55.467
D [4,3] =26.180	D [3,2] =11.483	Span=2.458E+00 Uniformity=0.761E+00

3.2 UV/VIS. Spectrum

Fig. 3은 용액 상태의 탄닌에 대한 흡수 스펙트럼을 나타낸 것으로 λ_{max} 가 213nm이며 자외선영역에서 흡수가 일어나고 있다는 것을 알 수 있다. 일반적으로 자외선 흡수제는 고에너지의 자외선을 흡수하여 열 또는 장파장의 저에너지로 전환시키는 과정을 통하여 섬유 내 염료의 광에 의한 퇴화를 방지해주는 역할을 하게 된다.

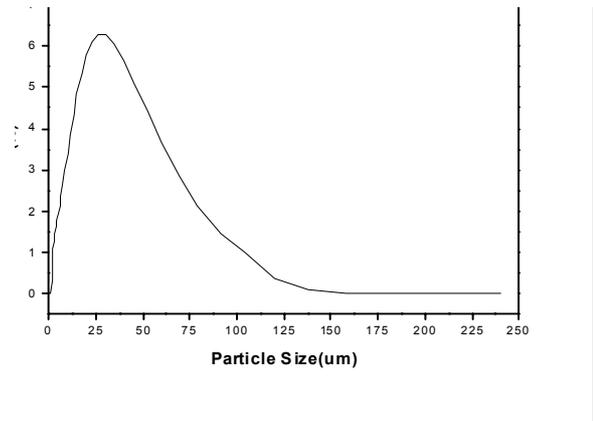
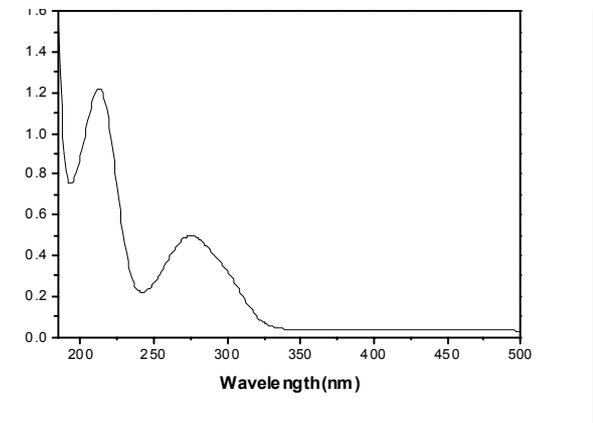
탄닌이 자외선 영역에서 빛의 흡수가 일어나고 있는 것으로 미루어 볼 때 자외선 흡수제와 같은 역할을 함으로써 광퇴색을 억제하고 일광견뢰도를 향상시킬 수 있으리라는 예상도 가능케 하고 있다.

3.3 키토산 처리에 따른 염색성

3.3.1 면직포의 염색성

키토산 미처리포와 처리포에 대하여 탄닌 처리 방법을 변화시켜 가면서 황토로 염색하였을 때의 색상변화와 염착량(K/S)을 Table 4에 제시하였다. 최대흡수파장 400nm에서 키토산 미처리포와 키토산 처리포의 K/S값은 각각 0.8141과 1.5012로 나타나고 있어서 키토산 처리에 의하여 K/S값이 2배 정도 상승되고 있다. 즉 키토산 처리로 인해 황토의 염착량이 현저히 증가되고 있음을 알 수 있다. 이는 전보⁶⁾에서 보았듯이 면포 위에 도포된 키토산 성분이 양이온을 띠고 있을 뿐만 아니라 면포에 도포되어 있는 키토산으로 인하여 황토입자에 대한 집착성이 증가되기 때문으로 사료된다.

ΔE값의 경우도 K/S값과 마찬가지로 키토산 미처리포와 처리포에서 그 값이 각각 25.19에서 32.46으로 상승되고 있어서 키토산 처리에 의하여 색차가 증가되고 있음을 알 수 있다. 셀룰로오스섬유의 경우 분자구조 내에 수산기를 다량 함유하고 있기는 하지만 일반적으로 염료와의 친화성은 낮은 것으로

**Fig. 2.** Particle size distribution of Loess.**Fig. 3.** UV/VIS spectra of Tannic acid solution.

알려져 있다. 반면 키토산의 분자구조 내에 다량 포함되어 있는 아미노기는 염료와의 친화성이 우수하며 키토산 산성염이 면포 위에 도포됨으로써 면섬유에 양이온이 도입되면서 염색성의 향상이 유발되는 것으로 사료된다.

L*, a*, b*값에 따른 색상변화를 살펴보면 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 키토산 처리포에서 증가율이 더 크게 나타나고 있다. 키토산 처리에 의해 염색포의 색상이 reddish해짐과 동시에 yellowish해지고 있음을 알 수 있다.

3.3.2 면니트포의 염색성

키토산 미처리포와 처리포에 대하여 탄닌 처리 방법을 변화시켜 가면서 황토로 염색하였을 때의 색상변화와 염착량(K/S)을 Table 5에 제시하였다.

Table 5에서 보듯이 최대흡수파장 400nm에서 키토산 미처리포와 처리포의 K/S값은 각각 1.3956과 1.9510로 나타나고 있는데 면직포에 비해서 그 증가정도가 크다고 볼 수 있다. 이는 면직포에 비해서 면니트포는 다공성이 크며 황토입자에 대한 침투능

이 커지기 때문에 판단된다. Table 1에서 보았듯이 면직물과 면니트포의 밀도는 각각 140×134, 87.5×90.0으로서 전자에 비해서 후자가 훨씬 기공도가 크다는 사실을 알 수 있다. 황토는 일반 염료들의 염착기구와 달리 입자상태의 황토가 섬유에 단순히 부착되는 경향이 크다는 사실을 감안할 때 다공성이 좀 더 큰 면니트포에 황토입자의 부착이 커지고 있는 것으로 평가된다.

ΔE값의 경우도 K/S값과 마찬가지로 키토산 미처리포와 처리포에서 그 값이 각각 33.37, 37.46으로 나타나고 있어서 키토산 처리에 의해서 색차가 증가되고 있다.

다음은 키토산이 면직포와 면니트포에서 황토의 염착에 미치는 영향을 정량적으로 살펴보기로 한다. 면직포에서는 키토산 처리 시 K/S값이 0.6874 (1.5012-0.8141) 정도 상승되었다. 이와 마찬가지로

Table 4. Colormetric data for cotton fabrics dyed with Loess, mordanting method and chitosan treatment

	Fabric	Chitosan	Tannin	L*	a*	b*	ΔE	K/S
Un Mordanted	Control	Untreated	·	93.38	-0.27	2.50	·	·
		Treated	·	94.05	-0.36	2.17	0.35	0.0
	Dyed	Untreated	·	82.05	8.95	22.68	25.19	0.8
		Treated	·	78.06	11.61	28.13	32.46	1.5
Mordanted	Dyed		Pre	77.62	6.89	19.29	24.51	0.7
		Untreated	Post	81.83	4.89	16.78	19.44	0.6
			Sim	76.41	4.45	14.68	21.89	0.8
			Pre	75.56	5.86	18.03	24.86	1.1
		Treated	Post	73.77	5.61	16.12	25.07	1.1
			Sim	74.71	4.82	13.92	22.97	0.9

Table 5. Colormetric data for cotton knit fabrics dyed with Loess, mordanting method and chitosan treatment

	Fabric	Chitosan	Tannin	L*	a*	b*	ΔE	K/S
Un Mordanted	Control	Untreated	·	95.06	-0.49	1.76	·	·
		Treated	·	94.61	-0.52	2.26	0.69	0.0
	Dyed	Untreated	·	77.49	12.00	26.96	33.37	1.4
		Treated	·	74.85	13.85	29.84	37.46	2.0
Mordanted	Dyed		Pre	71.12	4.87	15.27	28.02	1.3
		Untreated	Post	68.78	7.78	21.67	34.01	2.1
			Sim	64.29	5.88	16.99	34.93	2.2
			Pre	64.27	5.17	13.77	33.55	1.9
		Treated	Post	63.64	6.05	17.06	35.57	2.3
			Sim	62.34	4.55	10.43	34.24	1.7

면니트포에서는 키토산으로 처리됨으로써 K/S값이 0.5554(1.9510-1.3956) 정도 상승되어 면직포에서와 큰 차이를 보이지 않고 있다. 이는 면직포 또는 면니트포이건 크게 영향을 받지 않고 키토산의 작용으로 K/S값이 0.56~0.69 정도 상승되는 만큼 황토입자의 부착량이 증가되고 있음을 의미하는 것이다. 이로서 키토산 미처리인 경우 면직포에 비해서 면니트포에서 K/S값이 현저히 상승되는 이유는 면포의 구조특성에서 기인되는 황토입자의 부착량 차이에서 기인되는 현상으로 볼 수 있다.

L^* , a^* , b^* 값에 따른 색상변화를 살펴보면 면직포에서와 거의 유사한 경향을 보여주고 있다.

3.4 매염 방법의 변화에 따른 염색성

3.4.1 면직포

3.4.1.1 키토산 미처리의 경우

Table 4에는 키토산 미처리포와 처리포를 탄닌 처리방법을 변화시켜 가면서 황토 염색하였을 때 색상변화와 염착량(K/S)을 제시하였다. Table 4에서 보듯이 키토산 미처리의 경우 탄닌처리 방법에 따른 최대흡수과장 400nm에서 K/S값을 살펴보면 선매염, 후매염, 동시매염에서 각각 0.6925, 0.6296, 0.8228로 나타나고 있으나 키토산 처리포에서는 1.0656, 1.0501, 0.8829로서 미처리포에 비해 높은 값을 보여주고 있다.

키토산 미처리에서는 면직포 위에 부착되는 탄닌 성분과 황토입자간에 서로 영향을 미치면서 염색이 이루어질 것으로 예측된다. 특이한 현상은 키토산 미처리, 탄닌 미처리인 경우 K/S값이 0.8141로 유지되었으나 키토산 미처리, 탄닌 처리의 경우는 탄닌의 처리방법에 관계없이 K/S값이 0.62~0.82 범위로 낮게 유지되고 있다는 점이다. 이러한 현상은 탄닌에 의한 매염처리가 황토의 염착을 오히려 방해하고 있는 것으로 볼 수 있다. 탄닌은 고분자화합물이므로 일반적인 염료들과 같이 면포의 분자 내부까지 침투되어 염착이 일어나는 것이 아니고 면포의 표면에 도포되는 양상을 보여주게 되므로 황토의 고착에 방해인자로 작용할 가능성이 크다. 면포에 탄닌이 단순히 고착되는 경우는 색상이 거의 발현되지 않는다. 이는 탄닌 성분을 다량 함유하고 있는 오배자 염료의 염착과정을 통하여 증명되고 있다^{7,8)}.

면포에 대한 오배자의 염색에서는 무매염의 경우 색상이 거의 발현되지 않아서 ΔE 값이 10 정도로 낮게 유지되고 있다. Al, Sn 매염이 도입되어도 ΔE 값

이 20 이하로 낮게 유지되어 매염의 효과가 크게 나타나지 않고 있다. 그러나 Fe 매염이 도입되는 경우는 명도가 급격히 저하되면서 ΔE 값이 30 이상으로 상승된다. 면섬유에 부착된 탄닌은 Fe와 접촉될 때 고유의 등서색(藤鼠色:연보라빛이 도는 쥐색)을 나타내는 특성을 보여주고 있다.

선매염의 경우 ΔE 값은 키토산 미처리, 탄닌 미처리에서와 유사하나 K/S값은 저하되고 있다. 키토산 미처리, 탄닌 미처리에서 0.8411에 해당하는 K/S값이 황토의 염착에 의하여 측정된 값이라는 점을 감안할 때 키토산 미처리, 탄닌 선매염에서 K/S값이 0.6925로 저하되고 있다는 사실은 탄닌에 의한 선매염에 의하여 황토 성분의 염착이 저하되었음을 의미하는 것이다. 이 과정에서 면직물에 부착된 탄닌 성분으로 인하여 황토의 염착이 방해되고 있음이 분명하다. 그러나 ΔE 값이 서로 유사하다는 사실은 면직물 표면에 황토입자의 부착은 저하되어 황토고유의 색상 발현은 저하되지만 탄닌에 의한 색상 발현이 촉진되어 ΔE 값은 크게 변화되지 않고 유지된다.

앞에서 언급하였듯이 오배자 염료에 다량 포함되어 있는 탄닌 성분은 Fe 이온의 작용으로 강한 등서색이 발현된다고 언급한 바 있다. Table 2에서 보았듯이 황토에는 다량의 Fe 성분이 포함되어 있기 때문에 면직물 위에 선매염에 의하여 도입된 탄닌과 황토가 서로 접촉되는 경우 등서색이 발현되는 것은 당연하다.

선매염이 도입된 경우 L^* , a^* , b^* 값이 키토산 미처리, 탄닌 미처리에 비해서 저하되고 있는데, 이는 탄닌에 의한 어두운 색상의 발현을 그 원인으로 볼 수 있다.

탄닌 후매염의 경우는 황토염색에서 탄닌의 작용을 살펴볼 수 있어 유용하다. 후매염에서는 우선 1차적으로 면직물을 황토로 염색한 다음 탄닌 후매염을 실시하게 되므로 탄닌 후매염이 이루어지기 직전의 상태는 바로 키토산 미처리, 탄닌 미처리 상태에 해당되고 있는 것이다. 결과적으로 후매염의 효과는 바로 키토산 미처리, 탄닌 미처리 상태를 탄닌으로 처리하였을 때 나타나는 효과로 볼 수 있다. 키토산 미처리, 탄닌 미처리와 후매염에서의 K/S값은 각각 0.8141과 0.6296으로서 탄닌 처리에 의하여 K/S값이 저하되고 있음을 볼 수 있다. 0.8141에 해당하는 K/S값은 황토만의 부착에 의해서 나타나는 값이므로 황토성분이 탈리되지 않는 한 변화되지 않을 것이다. 그러나 탄닌에 의한 후매염 후 K/S값

이 저하되는 이유는 탄닌과 황토간의 반응으로 400nm에서의 흡수정도가 변화되기 때문이다. 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.

다음은 동시매염에 대하여 살펴보기로 한다. 동시매염의 경우는 염욕 속에서 탄닌과 황토의 경쟁적인 염착이 진행될 것으로 예상된다. 동시매염에서는 선매염이나 후매염에서와 달리 K/S값이 현저히 상승되어 키토산 미처리, 탄닌 미처리에서와 동일한 K/S값이 유지되고 있어서 황토의 염착량이 비교적 큰 것으로 판단된다.

탄닌에 의한 매염 시 탄닌의 농도가 5%(o.w.f)이며 황토 염색 시 황토의 농도는 50%(o.w.f)라는 점을 감안할 때 동시매염 염색이 이루어지고 있는 염욕은 조성 상 탄닌보다는 황토의 농도가 월등히 높다고 볼 수 있다. 이렇게 월등히 높은 황토의 농도로 인하여 탄닌보다 황토의 염착이 우수해지기 때문에 K/S값이 키토산 미처리, 탄닌 미처리에서와 동일해지고 있는 것으로 생각된다. 그러나 L*, a*, b*값이 저하되고 있는 것으로 보아 황토에 포함되어 있는 Fe 이온과 탄닌 간에 등서색의 배위결합 복합체가 형성되고 있음이 분명하다. 육안으로 식별하여도 동시매염의 경우는 선매염이나 후매염에 비해 색이 짙어지는 현상이 발견되고 있다. 뿐만 아니라 황토만으로 염색되었을 때에 비해서 명도가 저하되고 있다.

3.4.1.2 키토산 처리의 경우

앞에서 살펴보았던 키토산 미처리에서와 큰 차이를 보여주고 있는데 이는 전적으로 키토산과 탄닌, 또는 키토산과 황토간의 작용이 상승되기 때문이다. 그러나 매우 특이한 현상을 발견 할 수 있는데 키토산 처리, 탄닌 미처리와 비교할 때는 K/S값이 월등히 저하되고 있다는 점이다. 키토산 미처리, 탄닌 미처리의 경우에 비해서 키토산 처리, 탄닌 미처리에서 K/S값이 0.6871(1.5012-0.8141) 정도나 크게 상승하고 있다는 사실은 탄닌이 관여치 않는 경우 키토산은 황토의 흡착능이 극히 우수하다는 사실을 증명하고 있는 것이다. 그러나 키토산 처리, 탄닌 처리의 경우 K/S값이 0.5~0.6 정도나 크게 저하되고 있기 때문에 키토산은 탄닌에 대해서도 매우 높은 흡착능을 가지고 있음이 분명하다.

키토산이 탄닌 성분에 대하여 매우 우수한 흡착능을 갖는다는 사실은 앞서 지적되었던 사전연구⁷⁸⁾로부터 입증되고 있다. 오배자로 키토산 미처리, 면

섬유를 무매염 상태로 염색하는 경우는 L*, a*, b*, ΔE값이 각각 83.1, 2.1, 7.4, 11.7로서 거의 색상변화가 없다. 반면 키토산으로 사전 처리된 면직포에서는 무매염 상태에서도 L*, a*, b*, ΔE값이 각각 54.0, 6.1, 12.8, 41.4로 크게 상승되고 있음을 볼 수 있다. 이는 키토산은 오배자 염료의 탄닌 성분을 흡착하여 짙은 등서색으로 염색되고 있음을 의미하는 것이다.

키토산 처리, 탄닌 처리의 경우 K/S값이 매염 처리 조건에 거의 무관하게 0.88~1.06 범위로 낮게 유지되는 이유는 근본적으로 면직포 위에 도포된 키토산 성분에 대하여 황토보다는 탄닌의 염착이 우세하다는 사실을 단적으로 증명해 주고 있는 것이다.

키토산에 대한 탄닌의 흡착 우수성은 동시매염의 결과로부터 다시 한번 확인되고 있다. 염욕 속에서 탄닌 성분과 황토 성분이 혼재되어 경쟁적 흡착이 유발되고 있는 동시매염에서 선매염이나 후매염에 비해서 K/S값이 0.2 정도 더욱 저하되는 이유는 바로 황토보다 탄닌 성분의 흡착이 우세해지기 때문으로 결론지을 수 있다. 결론적으로 키토산 처리, 탄닌 처리는 키토산 미처리, 탄닌 처리 시료에 비해서는 K/S값이 약간 상승되기는 하지만 고유한 황토 염색을 가리키는 키토산 처리, 탄닌 미처리에 비하면 황토의 흡착이 현저히 저하되기 때문에 바람직하지 않은 것으로 평가된다. 뿐만 아니라 색상에 있어서도 황토의 고유한 색상보다는 탄닌에 의한 등서색의 어두운 색상이 발견되고 있다는 점도 고려되어야 할 것이다.

Fig. 4에는 탄닌으로 매염된 면직물의 황토염색에서의 K/S값의 변화를 도시하였다.

3.4.2 면니트포

3.4.2.1 키토산 미처리의 경우

전반적인 경향을 볼 때 면직포에 비해서 K/S값이 크게 나타나며 탄닌의 영향을 덜 받고 있음을 알 수 있다. 그 실례로서 면직포에서는 키토산 미처리, 탄닌 미처리에 비해서 키토산 미처리, 탄닌 처리에서는 K/S값이 감소되는 경향이 크나 면니트포에서는 선매염을 제외한 경우에는 K/S값이 급격히 증가되고 있다. 선매염에서 K/S값이 저하한다고는 하나 크게 저하하지는 않고 있다. 선매염의 경우는 키토산 미처리, 탄닌 미처리에 비해서 L*, a*, b*, ΔE값이 전부 저하되면서 어두운 색상으로 변화되고 있는 것으로 보아 탄닌의 작용이 강하게 나타나고 있음이 확인되고 있다. 그러나 후매염에서는 L*, a*, b*, ΔE값에서 괄목할만한 변화가 보이지 않으며

K/S값이 현저히 상승되는 양상을 보이고 있어 황토의 염착이 탄닌에 의하여 크게 저하되지 않고 있음이 분명하며 탄닌의 염착도 촉진되고 있는 것으로 판단된다.

육안으로 색상을 관찰하여도 키토산 미처리, 탄닌 미처리 상태의 색상에 탄닌에 의한 등서색상이 부가된 것으로 평가되고 있다. 동시매염에서는 면직포에서와 동일한 원리에 의거하여 K/S값의 증가가 설명될 수 있을 것이다. 그러나 후매염과 동시매염에서의 과다히 커지는 K/S값을 설명하기 위해서는 면밀한 후속연구가 요망되고 있다.

3.4.2.2 키토산 처리의 경우

키토산으로 처리되는 경우는 어떤 규칙성을 찾기 어렵다. 면직포에서와 가장 큰 차이점이 라면 K/S값의 측면에서 볼 때 별다른 키토산 처리의 효과가 나타나지 않고 있다는 점이다.

육안으로 염색포의 색상을 관찰하면 황토의 색상은 거의 찾아볼 수 없으며 키토산으로 사전 처리된 면직포를 오배자로 염색되었을 때와 거의 유사한

색상을 보여주고 있다. 특히 K/S 값이 1.7495로 저하되는 동시매염에서는 등서색상이 가장 강하게 나타나고 있다. Fig. 5에는 탄닌으로 매염된 면니트포의 황토염색에서 K/S값의 변화를 도시하였다.

3.5 염색견뢰도 분석

Table 6과 Table 7에서는 면직포와 면니트포의 세탁견뢰도와 일광견뢰도를 제시하였다. 전반적인 경향을 볼 때 면니트포보다는 비교적 K/S값이 낮게 유지되고 있는 면직포에서 견뢰도가 대체적으로 우수한 것으로 판단된다.

Table 6을 살펴보면 면직포의 경우 세탁견뢰도에서의 변퇴색은 탄닌 처리에 의하여 대략 1등급 정도 상승되고 있다. 탄닌 처리 없이 키토산 처리만으로도 역시 한 등급 정도 상승되고 있다. 이러한 사실은 키토산 처리로 인해 키토산과 황토와의 결합을 통해 황토염색 후 세탁 시 황토의 탈락이 방지되어 미처리 시 보다 높은 등급이 유지되는 것으로 사료된다.

키토산 미처리, 탄닌 처리의 경우 세탁견뢰도는 대체적으로 4등급으로 나타나고 있으나 키토산 처리, 탄닌 처리에서는 4-5등급으로 상승되고 있어서 키토산 처리와 탄닌 처리가 병행되는 경우 가장 우수한 세탁견뢰도가 발현되고 있음을 알 수 있다. 그러나 한 가지 염두에 두어야 할 사항은 키토산 처리에 의해서는 황토의 고유한 색상이 유지되는 반면 탄닌 처리가 이루어지면 황토의 고유한 색상의 유지가 어렵다는 점이다.

오염의 경우 세탁견뢰도 측정 후 침부한 면과 견포에 거의 이염이 발생하지 않았으며 4-5등급으로 우수한 세탁견뢰도를 보여주고 있다. 즉 세탁 시 탈락되는 황토의 재부착이 발생하지 않고 있음을 알 수 있다. 탄닌 처리나 키토산 처리가 이루어지지 않아도 견뢰도가 4-5등급으로 유지되고 있다.

일광견뢰도의 경우도 면니트포 보다는 면직포가 우수한 것으로 판정되고 있다. 면직포에서는 탄닌 처리 없이 키토산 처리만으로 1등급 정도 상승되지만 면니트포에서는 상승이 나타나지 않고 있다. 탄닌 처리에 의해서도 1등급 정도 상승되고 있다. 이러한 사실은 탄닌에 의해서 자외선 영역에서 빛의 흡수가 일어나고 있는 것으로 미루어 볼 때 탄닌이 자외선 흡수제와 같은 역할을 함으로써 광퇴색을 억제하고 일광견뢰도를 향상시킬 것이라는 예상을 뒷받침해주고 있다. 그러나 키토산과 탄닌이 함께 사용되어도 상승효과는 나타나지 않고 있다.



Fig. 4. K/S value of cotton fabrics dyed with Loess at various Tannin treatment method.



Fig. 5. K/S value of cotton knit fabrics dyed with Loess at various Tannin treatment method.

Table 6. Color fastness of Cotton fabric dyed with Loess

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

Table 7. Color fastness of Cotton Knit fabric dyed with Loess

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

면직포에 비해서 면니트포에서 비교적 낮은 세탁 견뢰도와 일광견뢰도가 발견되는 이유는 황토 입자의 염착 균일성과 서로 연관성을 갖지 않나 추측되고 있다. 면니트포에서는 면직포에 비해서 K/S값이 거의 2배에 가까운 정도로 다량의 황토가 염착되는데 이러한 현상이 염착의 균일성이나 견뢰도에 바람직하지 않은 방향으로 작용하는 것으로 추측된다.

4. 결 론

면섬유를 염색할 때 염색물의 견뢰도를 향상시키기 위하여 탄닌 처리가 사용되어 왔으며 특히 분자량이 큰 Chinese gallotannin이 효과적이라는 결과가 보고되고 있다. 이에 면포의 황토 염색 시 탄닌의 사전 처리로서 선매염, 후매염, 동시매염을 적용하여 색상의 변화와 견뢰도에 미치는 영향을 정량적으로 검토하였다. 탄닌의 사용과 함께 천연고분자 화합물인 키토산의 사용도 병행하였다. 키토산은 분자구조 내에 아미노기를 다량 함유하고 있는 폴리아민계 화합물로서 천연염색에서 염착과 견뢰도의 개선에서 뛰어난 효과가 입증된 바 있다. 본 연구에서는 면직포와 면니트포를 키토산 초산수용

액으로 사전 처리한 다음 탄닌에 의한 매염과 무매염 조건하에서 황토로 염색하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 탄닌 미처리 상태에서 키토산 미처리 면직포와 키토산 처리 면직포의 K/S값(최대흡수파장 400nm)은 각각 0.8141과 1.5012로 나타나고 있어서 키토산 처리에 의하여 K/S값이 2배 정도 상승되고 있다.
2. 탄닌 미처리 상태에서 키토산 미처리 면직포와 키토산 처리 면니트포의 K/S값은 각각 1.3956과 1.5012로 나타나고 있는데 면직포에 비해서 그 증가정도가 크다고 볼 수 있다. 이는 면직포에 비해서 면니트포는 다공성이 크며 황토입자에 대한 침투능이 커지기 때문으로 판단된다.
3. 면직포에서 키토산 미처리, 탄닌 처리의 경우 탄닌처리 방법에 따른 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.
4. 면직포에서 키토산 처리, 탄닌 처리의 경우는 키토산 미처리, 탄닌 처리의 경우에 비해서 K/S값

이 매염처리 조건에 관계없이 저하되고 있다. 이는 근본적으로 면직포 위에 도포된 키토산 성분 에 대하여 황토보다는 탄닌의 염착이 절대적으로 우수하다는 사실을 단적으로 증명해 주고 있는 것이다.

5. 전반적인 경향으로 볼 때 면니트포 보다는 비교적 K/S값이 낮게 유지되고 있는 면직포에서 세탁 견뢰도와 일광견뢰도가 우수한 것으로 판단된다.
6. 키토산 미처리, 탄닌 처리의 경우 세탁견뢰도는 대체적으로 4등급을 나타내고 있으나 키토산 처리, 탄닌 처리 시 4-5등급으로 상승되고 있어서 키토산 처리와 탄닌 처리가 병행되는 경우 가장 우수한 세탁견뢰도가 발현되고 있음을 알 수 있다.
7. 일광견뢰도의 경우도 면니트포 보다는 면직물이 우수한 것으로 판정되고 있다. 탄닌 처리가 도입 되면 1등급 정도 상승되고 있다.

참고문헌

1. 산업자원부, “천연염색의 색상다양화 및 염색견뢰도 향상 기술 개발”, p.520, 2000.
2. J. D. Jang, The Maximum Needle Piercing Force through Fabrics Dyed with Loess, *J. Kor. Soc. Clothing and Textiles*, **23**(7), 971-979(1999).
3. E. J. Park, Improvement of Washing Fastness of the Cotton Fabric Dyed with Loess by the Treatment of Fixing agents, Chonnam National University, 2002.
4. D. W. Jeon, J. J. Kim and S. Y. Kang, The effect of chitosan treatment of fabrics on the natural dyeing using *Caesalpinia Sappan*(I), *The Research Journal of the Costume Culture*, **11**, 431-439(2003).
5. J. I. Choi and D. W. Jeon, Effect of Mordant Concentration and Chitosan Treatment on Dyeing Property, *J. Kor. Soc. Cloth. Ind.*, **5**, 283-288(2003).
6. M. S. Kwon, D. W. Jeon and J. J. Kim, The Effect of Chitosan Treatment of Fabrics on the Natural Dyeing using Loess, *J. Kor. Soc. Cloth. Ind.*, **7**(3), 327-332(2005).
7. S. J. Hong, I. R. Choi, D. W. Jeon and J. J. Kim, Effect of Chitosan and Mordant Treatments on the Color Change of Cotton and Nylon Fabrics Dyed using *Rhusjara ica*, *The Research Journal of the Costume Culture*, **13**(3), 380-390 (2005).
8. S. J. Hong, D. W. Jeon, J. J. Kim and J. H. Jeon, Effect of Chitosan and Mordant Treatments on the Air-permeability, Fastness and Antimicrobial Effect of Cotton and Nylon Fabrics Dyed using *Rhusjara ica*, *The Research Journal of the Costume Culture*, **13**(4), 540-549(2005).
9. E. J. Park, S. Y. Oh, Y. Shin and D. I. Yoo, Hwangto Dyeing on Cotton Fabric(II), *J. Korean Fiber Soc.*, **40**(4), 378-385(2003).
10. H. J. Yoo, H. J. Lee and B. S. Rye, The Nature Dyeing on Cotton Fabrics Using Loess, *J. Kor. Soc. Clothing and Textiles*, **21**(3), 600-607(1997).