

키토산 가교 처리된 면직물의 천연염색에 관한 연구(II) - 오배자를 중심으로 -

곽미정¹⁾ · 권정숙²⁾ · 이신희¹⁾

1) 경북대학교 의류학과

2) 경남대학교 패션의류학과

Natural Dyeing of Chitosan Crosslinked Cotton Fabrics (II) - Gallnut -

Mi-Jung Kwak¹⁾, Jung-Sook Kwon²⁾, and Shin-Hee Lee¹⁾

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

2) Dept. of Fashion & Clothing, Kyungnam University, Masan, Korea

Abstract : For the purpose of standardization and practicability of natural dyeing, the mordanting and dyeing properties of *gallnut* was studied. In this study, the colorants of *gallnut* were extracted with boiling water. Chitosan crosslinked cotton fabrics were dyed with aqueous extract of *gallnut* 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(*gallnut*) by the chemical linking of chitosan to the cellulose structure. The chitosan finishing and durable press finishing of the cotton fabrics carried out simultaneously in the mercerization bath. The dyeability(K/S), which was obtained by CCM observation, remarkably increased as the concentration of chitosan was high. Dye ability of *gallnut* showed higher toward chitosan treated cotton than controlled cotton fabric under condition at 60°C, for 20 min. The hue value indicated reddish yellow with increasing the crosslinked chitosan concentration. And the color fastness to washing and light was the almost the same.

Key words : *gallnut*, chitosan, epichlorohydrin, cotton, crosslinking

1. 서 론

천연염색은 그 역사가 매우 오래 되었음에도 불구하고 문명이 발달함에 따라, 과거의 불편함으로부터 벗어나 보다 편리한 삶을 추구하고자 하는 인간의 편의 지향성 때문에 한동안 관심의 대상에서 비껴나 있었다. 그러나 최근 “친환경적”이라는 용어가 유행되고 생태환경의 문제가 사회적 인식으로 확산되면서 친환경적이고 고기능, 고감성, 자연스러운 색상발현 등의 장점이 부각되는 천연염색에 대한 관심이 고조되고 있다(Shin et al., 2005).

천연염색은 식물, 그리고 황토와 같은 광물로부터 얻어지며 그 대부분은 식물로부터 추출한다. 본 연구에 사용된 천연염색 오배자는 붉나무 또는 동속라식물 잎의 어린싹에 오배자충(Aphididae-Melaphis chinensis J. Bill)이라 불리는 대단히 작은 곤충의 산란자상(産卵刺傷)에 의하여 생기는 벌레집을 건조한 것이다(Chu, 1998). 오배자의 종류는 귀오배자, 가지오배자, 꽃오배자 등이 있는데 각각은 탄닌 함량이 다르며, 대개 껍질이 두꺼운 귀오배자가 좋은 것으로 알려져 있다. 오배자의 주

색소인 탄닌은 화학구조에 따라 피로갈롤 탄닌(pyrogallol tannin)과 카테콜 탄닌(catechol tannin)으로 분류되며, 또 산이나 효소에 의하여 쉽게 가수분해하는 가수분해형 탄닌과 비교적 안정한 축합형 탄닌으로 구분된다. 축합형 탄닌은 반응기로서 -OH기를 갖는데 비하여 가수분해형 탄닌은 -OH기 외에 -COOH기와 그것의 에스테르를 가지므로 성질은 다르다. 즉 축합형 탄닌에 비하여 가수분해형 탄닌은 유기산 및 당이 많으므로 수용액의 pH가 낮고, 당이 발효하여 산을 생성하므로 pH는 더욱 낮아진다. 그 결과 식물성 보다는 염기성 기를 가진 단백질섬유에 보다 우수한 염착 특성을 나타낸다(조경래, 2000). 한편 오배자 염색은 항균성이 뛰어나 천연항균제로서 우수한 기능성을 나타내어 면직물의 항균가공에도 이용되고 있다(Yoon et al., 2003; Yoon et al., 2004).

오배자를 포함한 천연염료는 섬유고분자에 잘 결합될 수 있도록 설계된 합성염료에 비해서 섬유고분자에 대한 염착성이 크기 않기 때문에 짙은 색상을 얻기가 어렵다. 염색성을 향상시키기 위해서는 여러 번 반복 염색하는 방법도 적용되고 있으나 반복 염색은 번거로운 뿐만 아니라 색상의 균일성이 현저히 저하하는 것으로 알려져 있다. 또한 천연염료는 여러 종류의 다양한 색소를 동시에 함유하고 있는 복합염료이기 때문에 특정한 색소에 의한 특정 색상의 발현을 위해서는 금속 매염제가 필수적이다. 그 결과 천연염색에서는 극히 몇몇 염료들을 제외

Corresponding author; Shin-Hee Lee

Tel. +82-53-950-6221, Fax. +82-53-950-6219

E-mail: shinhee@knu.ac.kr

하고는 매염이 도입되지 않는 경우는 거의 염색이 이루어지지 않는다. 그러나 염착량 증가 및 색상발현을 위한 금속매염제 사용은 환경·친화적이라는 천연염색의 가장 큰 장점을 감소시키게 된다. 따라서 금속매염제 이외에 인체 안전성에서 문제를 일으키지 않거나 더 나아가 인체에 유익한 제 3의 염색조제 화합물을 제시하고 그것을 사용하는 것이 바람직할 것으로 사료된다(Kwak et al., 2008).

지금까지 발표된 많은 연구논문에서 천연 고분자 화합물인 키토산을 천연염색에 적용할 때 염착량을 100% 이상 증가시킨 예가 보고되고 있다. 키토산은 미래지향적이고 고부가가치적인 천연자원으로서 생체 적합성, 무독성, 생분해성과 같은 환경친화적인 특성 이외에도 키틴의 탈 아세틸화 과정에서 생성되는 아미노기에 기인한 향미생물성, 금속이온흡착성 등의 여러 가지 긍정적인 특성을 가지고 있어 고기능성, 고감성 부여가 기대되며, 양이온화제로서의 조건을 갖추고 있어 산성 및 반응성염료에 대한 셀룰로오스 섬유 염색성 증진효과가 있다(Kim et al., 2004).

본 연구에서는 면직물의 머서화 공정 중에 가교제 에피클로로하이드린에 의해 키토산이 가교된 면직물을 제조하였으며(김민지, 2005; Kim et al., 2005; Kwak et al., 2008), 이 직물에 대하여 천연염료 중 오베자를 중심으로 중금속 매염제를 사용하지 않고, 키토산 가교처리에 의한 염색 및 매염효과를 고찰하였다. 또한 금속매염제(Al, Fe, Cu)를 이용하여 발현되는 색상변화 및 각중건되도를 비교 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시료 및 시약

본 실험에 사용한 시료는 KS K 0905에 규정된 표준면포이며, 시료의 특징은 Table 1과 같다. 염제는 시중 약재상에서 구입한 건조 오베자를 사용하였으며, 매염제 Aluminium Potassium Sulfate(AlK(SO₄)₂·12H₂O, Duksan Pure Chemical Co., Ltd), Iron(II) Sulfate(FeSO₄·7H₂O, Duksan Pure Chemical Co., Ltd), 에피클로로하이드린, 초산, 수산화나트륨, 메탄올 등은 1급 시약으로 정제 없이 사용하였다.

2.2. 키토산 및 염액의 제조

계껍질에서 단백질과 무기염을 1차 제거한 키틴 플레이크(동보상사(주), 한국)를 수산화나트륨 50% 수용액, 반응온도 110±2°C에서 2시간 동안 질소가스 80~100 ml/min의 속도로

Table 1. 직물의 특성

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

Table 2. 키토산의 제특성

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

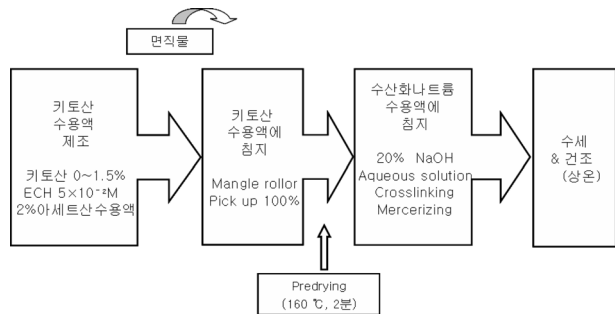


Fig. 1. 키토산가교 면직물의 제조공정도.

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 과붕산나트륨 0.5% 수용액, 반응온도 65°C에서 60분 동안 균일하게 반응시킨 후 중성이 될 때까지 수세 건조하여 본 연구에 사용할 저분자량의 키토산을 제조하였으며 키토산의 제 특성은 Table 2와 같다. 염료 추출은 염재인 오베자를 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 보여지는 바와 같이 2.2절에서 제조한 키토산을 0%, 0.5%, 1%, 1.5%(w/w)와 에피클로로하이드린 5×10² M을 2% 초산수용액에 녹인 혼합 용액에 면직물을 1분 동안 충분히 침지한 다음, 망글을 이용하여 압착해 줌으로써 처리액을 섬유 내부에 균일하게 침투시키는 물론 픽업을 100%로 일정하게 하여 면직물의 혼합용액 함유량을 균일하게 하였다. 망글을 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., 2005; Kwak et al., 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 오베자 추출액을 가열하여 40°C에 도달되면 면직물을 염액에 침지하였다. 직물의 침지 후 서서히 가열하여 60°C에 도

달되던 이 시점을 기준으로 하여 30분간 염색한다. 염색이 완료되면 곧바로 수세하여 24시간 동안 자연 건조 시켰다. 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 도달되던 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 4회씩 측정하여 그 평균값을 사용하였다. 색차 E는 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 의한 K/S값을 산출, 피염물의 염착농도를 산출하였다. K/S는 Color-view spectrophotometer(BYK-Gardner, Model CG-9005, U.S.A)로 측정하였다.

2.6. 염색건뢰도

세탁건뢰도는 KS K 0430 A-1법(40°C)에 의거하여 Launder-o-meter(HAN WON Co, Model HT-700)를 사용하여 측정하였으며, 건뢰도 판정으로는 Color & color difference meter를 이용하여 KS K 0066에 의한 E값과 세탁 후의 시료를 표준회색표(Gray scale)를 이용하여 등급으로 평가하였다.

일광건뢰도는 KS K 0700에 의거하여 Carbon-Arc Type Fade-o-meter(AATCC Electric Device)를 사용하여 표준 퇴색 시간 동안 광조사 후 일광건뢰도를 측정하였으며, 건뢰도 판정으로는 Color & color difference meter를 이용하여 KS K 0066에 의한 E값과 일광 후의 시료를 Blue scale을 이용하여 등급으로 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 염색시간에 따른 염착율

Fig. 2는 키토산 가교 함량이 다른 면직물에 있어 염색시간에 따른 각 직물의 염착율(K/S)을 나타낸 것이다. 키토산 미처리 면직물(CHI 0.0)의 경우 초기 염색시간 10분 동안은 염착율의 변화가 없다가 15분 이후부터 급격하게 증가했다. 20분 이후에는 시간이 경과하더라도 큰 염착율의 변화를 나타내지 않았는데 이것은 오배자의 색소 주성분인 탄닌과 섬유의 결합이 거의 수소결합에 의하여 이루어지기 때문에 초기 염색시간

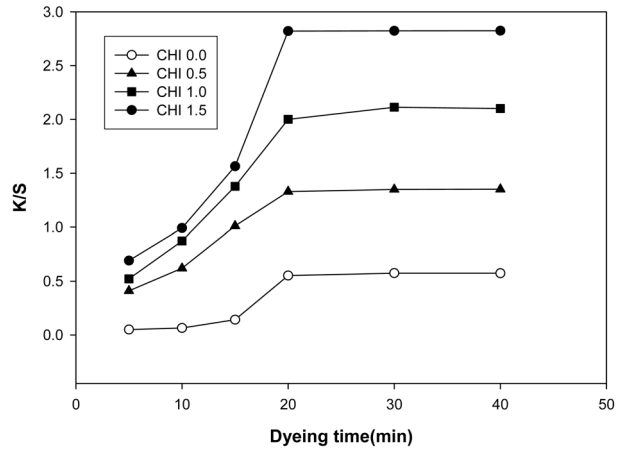


Fig. 2. 키토산 가교면직물의 염색시간에 따른 염착특성.

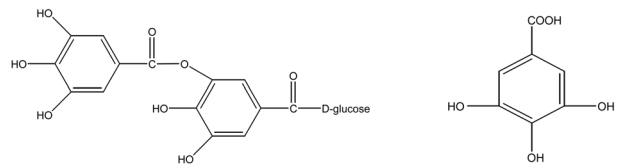


Fig. 3. Penta-m-digalloyl-β-glucose와 gallic acid의 화학적 구조.

동안은 지속적인 이염현상이 일어나다가 섬유와 염료가 결합하면서 염착좌석에 안정된 결합을 하게 되고 염료와 염료사이에 수소결합이 이루어지기 때문이라고 생각된다(Shin et al., 2005). 한편 키토산 가교 면직물의 경우, 키토산 무첨가의 경우 초기 염색시간에는 염착이 거의 이루어지지 않았던 것에 비하여 초기 염색시간 15분 이내에도 꾸준히 증가하는 경향을 나타내었으며 키토산 함량이 증가할수록 급격히 증가하였다. 전체적인 염착거동은 키토산 무첨가 면직물과 마찬가지로 염색시간 20분 후에는 모든 직물에서 거의 포화상태를 도달하였다. 키토산 무첨가 면직물의 포화 염착량이 약 0.5인 것에 대하여 키토산이 0.5(CHI 0.5), 1.0(CHI 1.0) 그리고 1.5(CHI 1.5)% 가교시킨 면직물의 경우 각각 포화 염착량은 약 1.2, 2.0 그리고 3.8로 증가하여 키토산을 1.5% 가교시킨 면직물의 경우 키토산 무가교에 비하여 약 7.5배의 염착을 향상을 가져왔다. 이것은 매염을 도입하지 않아도 키토산 처리만으로 실용적 수준의 오배자 염료 염색이 가능할 것으로 판단된다. 또한 키토산의 농도 증가와 함께 K/S값은 더욱 증가하였다. Fig. 3은 오배자의 염료 주성분인 penta-m-digalloyl-β-glucose와 gallic acid의 화학적 구조이다. 키토산 처리 및 함량 증가에 따른 염착량의 증가는 오배자의 염료 주성분의 카보닐기(-C=O), 에스테르(-COO-), 카르복시기(-COOH) 및 수산기(-OH)와 키토산의 염기이온인 아민기(-NH₂)의 강한 흡인력에 의한 매염제로서 역할이 증가되었기 때문으로 판단된다.

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

Fig. 4. 매염제종류 및 키토산 가교처리 농도에 따른 염색시료의 사진.

Table 3. 매염제와 키토산 가교처리 농도에 따른 표면색변화

Fiber	Mordant	Color factors	Treatment (Chitosan)			
			MR	0.5%	1%	1.5%
Cotton	Non mordant	L	82.97	72.05	66.25	61.35
		a	0.78	3.48	4.51	5.08
		b	13.27	16.04	17.31	16.80
		E	-	11.6	6.0	5.0
	Al	h	86.64	77.75	75.39	73.19
		L	82.60	72.53	68.66	62.00
		a	0.09	2.52	3.01	3.98
		b	13.92	16.58	17.16	17.74
	Fe	E	-	10.7	3.9	3.0
		h	89.63	81.37	80.04	77.37
		L	39.59	40.16	34.52	34.30
		a	2.71	2.28	2.40	2.52
	Cu	b	-4.22	-1.62	-0.40	0.20
		E	-	2.7	5.8	0.7
		h	302.66	324.64	350.56	4.60
		L	72.84	65.28	57.27	54.72
	a	2.32	3.94	5.27	5.75	
	b	18.92	20.00	21.33	21.30	
	E	-	7.8	8.2	2.6	
	h	83.03	78.85	76.13	74.88	

3.2. 키토산 가교처리 및 매염제 처리에 따른 색상변화

Fig. 4는 매염제 종류 및 키토산 가교처리 농도에 따른 염색 시료의 사진이다. 키토산 미처리 무매염 면직물의 경우 예상대로 거의 염색이 이루어지지 않았으며 붉은 색상을 가미한 노랑색을 띠고 있다. Fig. 2에서 예상하였듯이 키토산 가교처리농도가 증가함에 따라 염색된 색상은 더욱 염착량은 증가하였고 색상은 붉은색 이미지가 더욱 증대되었다. 이런 현상은 Al 및 Cu 매염제로 매염한 직물에서도 유사한 경향을 나타내었다. Fe 매염제의 경우 염착량이 증가하는 거동은 무매염 및 다른 매염제 사용에서와 유사한 거동을 나타내었다. Fe 매염제가 처리된 직물의 색상은 회색(gray)을 띠고 있는데 이것은 사용한 매염제 Fe와 오배자 염료의 주성분인 탄닌에 의해 복합염을 형성

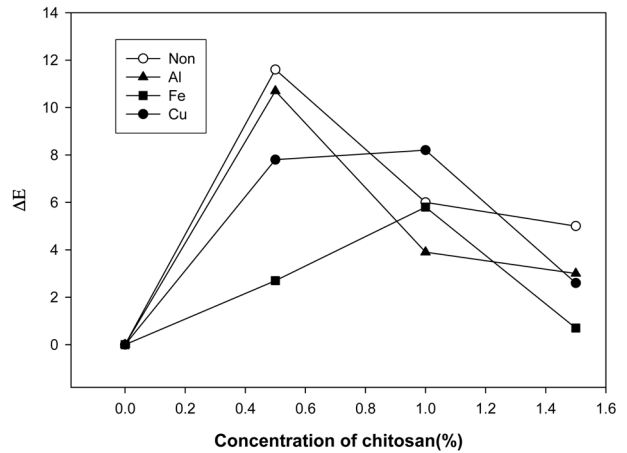


Fig. 5. 키토산 가교처리 유무 면직물의 색차.

한 것에 기인한 것으로 판단된다(Chu, 1998).

Table 3은 Fig. 4의 시험포를 CCM을 사용하여 측색한 결과이다. 시료 면의 측색에 있어서 키토산 미처리 면직물(MR)과 키토산 가교처리 면직물의 색차(E)값은 Fig. 5에서 보여지는 바와 같이 현저한 차이를 보이고 있다. 매염제 종류에 따라 약간의 차이는 있으나 색차의 전체적인 거동은 키토산 가교함량 0.5%까지는 증가하다가 감소하는 경향을 나타내어 키토산 가교함량이 1.5%에서는 색차가 제일 작게 나타났다. 무매염시 키토산 미처리 면직물과 0.5% 키토산 가교처리 면직물의 색차값은 11.6이었으며, 가교 키토산의 농도 1.0%, 1.5%에 있어 색차 값은 각각 6.0, 5.0이었다. 매염처리에 의한 키토산 미처리 면직물과 키토산 가교처리 면직물의 E값 경우도 키토산 가교처리 면직물의 E값이 크게 나타났다. 매염제에 종류에 따른 키토산 미처리 면직물과의 E값을 살펴보면 Al, Fe, Cu 매염제 처리 시 전반적으로 0.5% 키토산 가교처리 면직물의 E값이 크게 나타났으며, 가교 키토산의 농도 증가에 따라 E값은 증가하다가 감소하였다. 이것은 낮은 키토산 농도에서는 가교 키토산과 오배자 염료가 주로 염색에 관여하고 키토산 무처리의 경우는 매염제가 면직물과 오배자 염료가 결합하였을 것으로 판단된다. 이런 현상은 Fig. 2의 키토산 가교면직물의 염색시간에 따른 염착특성에서 키토산이 가교된 면직물의 경우 초기 염색속도가 증가한 결과에 기인한 것으로 생각된다. 키토산 함량이 더욱 증가하면 가교된 키토산이 첨가한 매염제와 상대적인 상호 작용력이 증대될 것이고 이것에 기인하여 색상은 매염제만을 사용한 염색시료와의 색차가 감소하였을 것으로 사료된다.

한편, Table 3의 L*, a*, b*값의 특성을 살펴보면 키토산 처리 및 처리농도가 증가할수록 L*값이 감소하였다. 이는 키토산 가교처리에 의해 명도가 낮아짐을 알 수 있다. 키토산 가교처리 면직물의 경우 매염제에 따라서는 Al, Cu, Fe 순으로 L*값이 낮아졌으며 각 매염제의 경우도 키토산의 농도가 높을수록 L*값이 감소하는 것을 볼 수 있다. a*값은 무매염시 키토산 미처리 면직물과 키토산 가교처리 면직물의 경우 키토산 가

교처리 및 가교농도 증가와 함께 증가하였다. 키토산 가교처리 면직물의 경우 매염제에 따라서 Cu, Al, Fe 순으로 a*값이 크게 나타났으며, 각 매염제의 경우도 키토산의 농도가 높을수록 a*값이 증가하였다. 따라서 키토산 처리를 함으로써, 또한 키토산의 농도가 높을수록 붉은색상이 더욱 가미되었다. b*값의 경우 AL과 Cu 매염에서 키토산 가교 및 그 함량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내었으며, 다른 매염제외는 달리 Fe의 경우는 키토산 함량 1.5%의 0.20을 제외하고는 (-)값을 나타내어 무매염 및 Cu, Al 매염의 경우 붉은 색상을 가미한 노란색 색상과는 달리 회색 계통의 색상을 나타내었다.

일반적으로 키토산가교는 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 일급상태의 아민(-NH₂)을 가진 가교 형성물을 얻기가 어렵다. 반면 본 연구에서 사용한 가교제 에피클로로하이드린은 키토산의 가교에 있어 산성분위기에서는 가교가 일어나지 않고 알칼리 촉매하에서 일어나는데 이때에는 일급상태의 아민(-NH₂)은 그대로 두고 글루코사민의 수산기(-OH)에서 가교가 일어나는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서 형성된 키토산 가교 면직물의 경우 예상되어 지는 가교형성 구조는 Fig. 6과 같다. 경우 1은 Belfsat process에 의한 셀룰로오스-셀룰로오스 가교(Mark et al., 1971; Mckelvey et al., 1964)이며, 경우 2는 Ngah-Endud(2002),

Zeng-Ruckenstein(1996) 및 Chiou-Li(2002) 등에 의한 키토산-키토산 가교이다. 한편 본 연구에서 요구되는 바람직한 모델은 경우 3이지만 본 연구 시스템에서는 상기 3가지 경우가 모두 일어날 수 있을 것으로 예상된다. 경우 3에서와 같이 모두 면직물에 직접 결합할 수도 있지만 경우 2와 같이 키토산-키토산의 가교도 면섬유 표면에 1차 코팅이 되고 그 상태로 가교되기 때문에 키토산이 고착된 면직물제조가 가능할 것으로 판단된다. 1의 경우는 이미 면직물의 형태안정화 가공에서 공업적으로 이용하였던 예로서 섬유의 형태 안정화가 동시에 기대된다(Kwak et al., 2008).

3.3. 키토산 가교처리 및 매염제 처리에 따른 염색성

Table 4와 Fig. 7은 매염제와 키토산 가교 처리에 따른 염착량(K/S)을 나타내고 있다. 무매염 염색에서 머서화 처리 면직물(MR)과 키토산을 1.5% 가교시킨 면직물의 K/S값은 0.5743

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	0.5743	1.3498	2.1128	2.8231
	Al	0.6972	1.4677	2.9087	3.0158
	Fe	3.1492	3.6794	5.8765	6.1779
	Cu	1.7346	2.7445	4.9455	5.7756

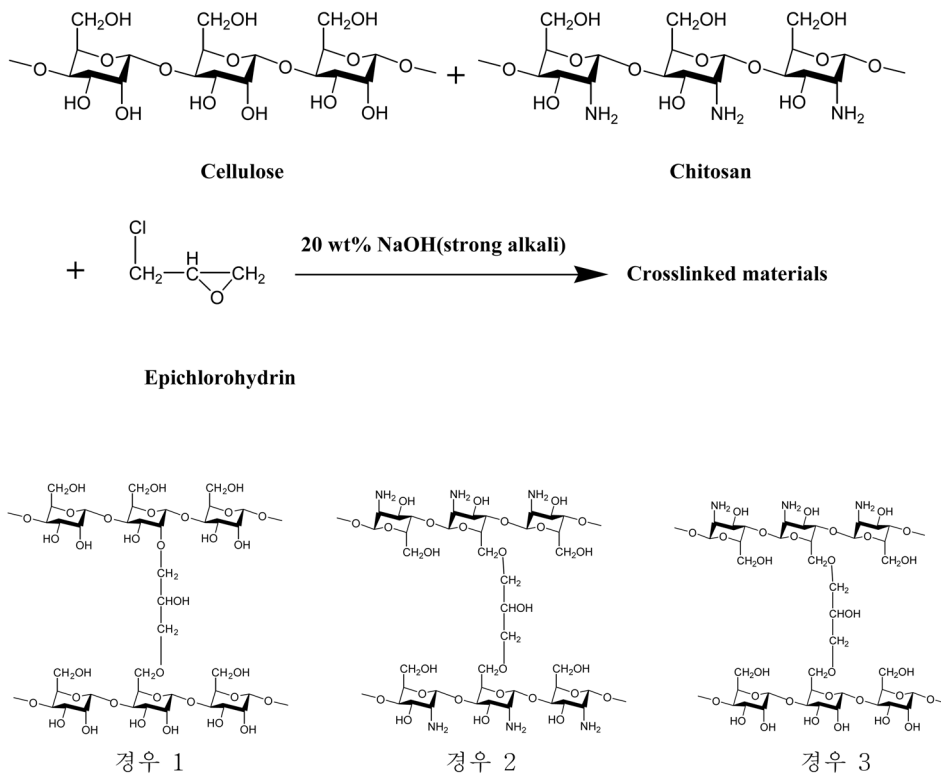


Fig. 6. 예상되는 키토산가교 면직물 구조.

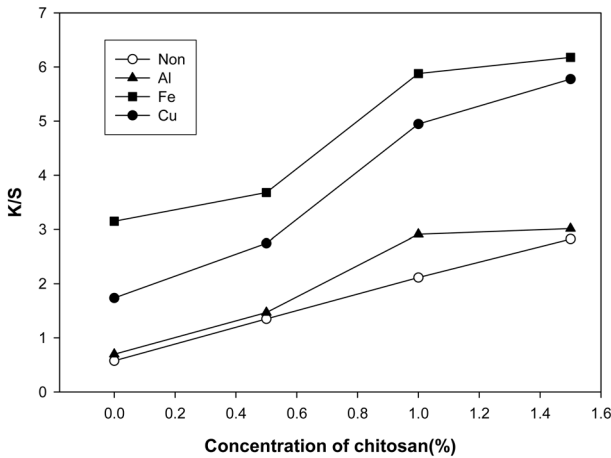


Fig. 7. 매염제 종류 및 가교 키토산 함량에 따른 염착성(K/S).

과 2.8231로 키토산을 가교시킨 면직물의 경우 약 4배 이상 K/S값이 증가하였으며, 육안으로도 색상차이가 쉽게 식별되고 있다. K/S값 2.8231은 키토산 미처리 직물의 매염제 처리에 의한 결과 염색성이 향상된 Al의 0.6972, Cu의 1.7346을 훨씬 넘아가고 있으며 Fe의 3.1492 보다는 조금 떨어진 결과이다. 이것은 키토산을 가교시킨 면직물의 경우 매염을 도입하지 않아도 키토산 처리만으로 오배자 염료의 천연염색이 실용 가능한 것으로 판단된다. 또한 키토산의 농도 증가에 따라 K/S값이 증가하는 것으로부터, 키토산 가교처리포의 염착량이 증가함을 알 수 있다. 키토산 처리 및 함량 증가와 매염제 처리에 따른 염착량의 증가는 Fig. 3에서 알 수 있듯이 오배자의 염료 주성분인 카보닐기(-C=O), 에스테르(-COO-), 카르복시기(-COOH) 및 수산기(-OH) 그리고 매염제의 금속이온이 키토산의 염기이온인 아민기(-NH₂)에 의해 강한 흡인력에 의한 매염제로서 역할이 증가되었기 때문으로 판단된다. 그 결과 키토산 가교처리만으로도 우수한 염착특성을 얻을 수 있었다. 또한 매염제 처리에 의해 염착성은 더욱 증대하였으며 매염제에 따른 색상변화효과도 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

Al, Fe, Cu 매염제 사용시 무매염 염색시보다 K/S값이 증가함을 Fig. 7에서 볼 수 있다. 특히 키토산 가교처리와 동시에 Fe, Cu 매염제를 사용하였을 경우 K/S값은 현저하게 증가하고 있다. 여기서 특이한 점은 키토산 가교처리 면직물의 경우 매염 처리 유무에 따라서 K/S값이 크게 변화되고 있다는 점이다. 면직물에 가교처리된 키토산은 염료와 작용하여 염착력을 촉진시키고 있을 뿐만 아니라 매염제와도 작용하여 염착량을 더욱 향상시키고 있으며, 특히 Fe와 Cu 매염에 있어 키토산 가교된 면직물의 경우 본 연구 범위내에서 약 10배 이상의 염착을 증가를 보였다. 따라서 면직물의 오배자 염색 시 염착율을 증가시키기 위해서는 키토산 가교처리와 함께 Fe, Cu 매염 처리를 동시에 하는 것이 효과적일 것으로 생각된다.

Table 5. 염색한 직물의 세탁견뢰도

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

Table 6. 염색한 직물의 일광견뢰도

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

3.4. 견뢰도 분석

Table 5는 세탁견뢰도를 나타낸 것이다. 키토산을 가교시킨 면직물의 경우 염착을 증가로 세탁견뢰도 감소가 예상되었으나 Table에서 알 수 있듯이 세탁견뢰도는 가교 키토산 함량이 증가함에 따라 오히려 2등급에서 2-3등급으로 약간 증가하였다. 매염제만의 영향을 보면 Al은 무매염과 변화가 없었으며 Fe 및 Cu 매염에서는 3급 및 2-3급으로 약간 증가하는 경향을 나타내었다. 키토산 가교 면직물의 매염제 처리에 의한 염색포의 경우도 무매염의 경우와 마찬가지로 키토산 가교함량이 증가할수록 염착율이 크게 증가되었을 뿐 아니라 견뢰도도 향상되는 경향을 나타내고 있다. 이것은 염착특성 고찰에서 키토산 가교함량이 1.5%인 면직물에 있어 Fe와 Cu를 매염 처리할 경우 약 10배 이상의 염착을 증가를 보인 것에 기인하면 키토산과 매염제를 복합 처리하므로 염착을 향상은 물론 세탁견뢰도도 우수한 오배자 천연염색이 가능할 것으로 사료된다. Al 매염의 경우 키토산 함량이 1%이상 함유되었을 경우 견뢰도는 2등급에서 3-4등급으로 크게 향상되었으나 염착을 증가가 Fe나 Cu 매염제에 미치지 못했다. Fe 매염처리한 직물의 경우 키토산가교 유무 및 가교함량에 관계없이 전반적으로 3급 이상의 세탁견뢰도를 나타내고 있어 본 연구에서 사용한 매염제 중에서는 가장 좋은 세탁견뢰도를 나타내었다. 또한 Cu 매염처리한 면직물의 경우 키토산 미처리 면직물에 비하여 키토산을 가교시킨 직물에서 세탁견뢰도가 다소 증가하는 경향을 나타내었다. 전반적으로 가교 키토산 함량이 증가할수록 그리고 Fe 및 Cu를 이용하여 매염 처리할수록 현저한 염색성 증가는 물론 세탁견뢰도가 향상되는 경향을 나타내어 오배자 염색의 실용화가 충분히 가능할 것으로 사료된다.

Table 6은 일광견뢰도를 나타낸 것이다. Table에서 알 수 있듯이 키토산 가교 및 매염제 처리 유무에 관계없이 전반적으로 우수한 일광견뢰도를 나타내고 있다. 매염처리하지 않은 직물과 Al을 매염 처리한 직물에서는 키토산 가교 유무에 관계없

이 3급을 나타내고 있다. 키토산을 가교처리하거나 Fe 및 Cu를 매염 처리한 직물의 경우 키토산을 가교시키지 않은 단순 머서화 면에서는 3급, 키토산 가교 시킨 면직물에서는 4급을 나타내어 일광견뢰도가 키토산 가교와 매염처리에 의해 증가하는 경향을 나타내고 있어 오배자 염색 시에는 소량의 매염제 사용이 효과적인 것으로 판단된다.

Table 5와 6에서 알 수 있듯이 키토산 가교함량이 증가할수록 Fig. 6의 염착을 증가는 물론 세탁 및 일광견뢰도도 개선되었으며 특히 Fe 및 Cu를 매염시킬 경우 염착율이 10배 이상 증가하였음에도 불구하고 세탁 및 일광견뢰도는 증가하였으며 그 등급도 실용적으로 적용 가능한 수준을 나타내었다.

3.5. 항균성

항균성 시험은 정량적인 방법인 셰이크 플라스크법(Shake Flask method, C.T.M0923)에 의하여 공시균으로 황색포도구균(*S. aureus*)과 폐렴균(*K. pneumoniae*)를 사용하였고 균감소율은 계산식(Ahn et al., 2006)에 의해 계산하였다. 황색포도구균 및 폐렴균에 있어 항균성 시험결과 키토산 가교농도 0.5중량%에서 양 균주에 있어 모두 99%의 항균성을 나타내었으며, 1 중량% 키토산 가교 시킨 면직물에 있어 25회 세탁을 한 경우에도 93% 이상의 항균성을 유지하였다. 이렇게 25회 세탁에도 높은 항균특성을 유지하고 있는 것은 키토산이 에피클로로히드린에 의해 면직물의 셀룰로오스 혹은 키토산 자체끼리 가교에 의해 반영구적으로 고착된 것에 기인한 것으로 판단된다(Kwak et al., 2008). 한편 윤석한 등의 오배자 추출 물질만을 이용한 면직물의 항균가공에 의하면 오배자 추출물 1% owf의 농도로 처리한 면직물의 경우에도 황색포도구균에 대해서는 높은 99.9%의 항균성을 나타내는 것으로 보고하고 있으며 10% owf의 오배자 추출물 농도에서는 황색포도구균은 물론 폐렴균에서도 모두 99.9%의 우수한 항균특성을 보고하고 있다(Yoon et al., 2003; Yoon et al., 2004). 본 연구자 등이 선행연구에서 실험한 키토산가교 직물의 항균특성결과와 이미 보고된 오배자 추출물의 항균특성을 고려하면 본 연구의 키토산 가교 면직물의 오배자에 의한 천연염색으로 염색성 및 각종견뢰도 향상은 물론 항균특성의 기능성이 더욱 증가할 것으로 예상되어 실용적인 천연 염색이 기대된다.

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 오배자를 중심으로 천연염색 특성을 고찰하였다. 환경친화적인 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) 키토산 미처리 직물의 경우 초기 염색시간 10분 동안은 염착율의 변화가 없다가 15분 이후부터 급격하게 증가하였으며 20분 이후에는 포화 염색에 도달하였다.
- 2) 키토산 가교 면직물의 경우 초기 염색시간인 15분 이내에도 염착율이 꾸준히 증가하는 경향을 나타내었으며 키토산 함량이 증가할수록 초기 염착 속도와 포화 염착량이 증가하였다.
- 3) 키토산 미처리 무매염 면직물의 경우 거의 염색이 이루어지지 않았으며 붉은 색상을 가미한 노랑색을 나타내었다. 키토산 가교처리농도가 증가함에 따라 염색된 색상은 더욱 염착량은 증가하였고 색상은 붉은색 이미지가 더욱 증대되었다. 이런 현상은 Al 및 Cu 매염제로 매염한 직물에서도 유사한 경향을 나타내었다. Fe 매염제의 경우 염착량이 증가하는 거동은 무매염 및 다른 매염제 사용에서와 유사한 거동을 나타내었다.
- 4) 매염제 종류에 따라 약간의 차이는 있으나 색차(E)의 전체적인 거동은 키토산 가교함량 0.5%까지는 증가하다가 감소하는 경향을 나타내었으며 키토산 가교함량이 1.5%에서는 E가 제일 작게 나타났다.
- 5) 키토산 가교 유무 및 가교키토산 함량에 따른 염착량은 키토산이 가교되어진 직물일수록, 그리고 가교 키토산의 함량이 증가할수록 염착량은 크게 향상되었다. Cu와 Fe 매염제에 의한 매염이 염착율을 크게 향상되었으며, 키토산가교 면직물의 경우 더욱 향상되었다.
- 6) 면직물에 키토산을 가교시키고 매염제를 처리한 Cu 및 Fe 매염의 경우 최고 10배 이상의 염착율이 증가하였다.
- 7) 키토산 가교 유무 및 가교키토산 함량에 따른 세탁 및 일광견뢰도는 가교 키토산의 함량이 증가할수록 증가하는 경향을 나타내었다. 키토산첨가의 경우 무매염, Cu 및 Fe 매염제에 있어 4급의 우수한 일광견뢰도를 나타내었다.

감사의 글: 이 논문은 지식경제부 2007년 지역산업기술개발 사업비의 일부 지원으로 연구되었음.

참고문헌

- 김민지 (2005) 키토산 가교 처리된 면직물의 역학적 특성에 관한 연구, 경북대학교대학원 석사학위논문.
- 조경래 (2004) "천연염료와 염색". 형설출판사, 서울, pp.65-71.
- Ahn, J.M., Kim, M.J. and 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.
- Chiou, M.S. and Li, H.Y. (2002) Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dyes on crosslinked chitosan beads. *Journal of Hazardous Materials*, **B93**, 233-248.
- 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.

- Kim, M.J. and Lee, S.H. (2005) A Study on the change of hand of chitosan crosslinked cotton fabrics (II)-Effect of concentration and molecular weight of chitosan-. *Journal of the Korean Society for Clothing Industry*, **7**(4), 439-444.
- Kim, M.J., Park, J.W. and 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. and Lee, S.H. (2008) Natural dyeing of chitosan crosslinked cotton fabrics-clove-. *Journal of the Korean Society for Clothing Industry*, in preparation.
- Mark, H., Wooding, N.S. and Atlas, S.M. (1971) "Chemical after-treatment of textiles", Wiley Interscience, New York, pp. 444.
- Lee, S.H. (2003) Ripening time and fiber formation of chitosan spinning dope, *Journal of Applied Polymer Science*, **90**, 2870-2877.
- Mckelvey, J.B., Benerito, R.R., Berni, R.J. and Hattox, C.A. (1964) The cellulose-epichlorohydrin reaction in the presence of neutral salt and salt-alkali solutions. *Textile Research Journal*, 759-767.
- Ngah, W.S.W. and Endud, C.S. (2002) Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and crosslinked chitosan beads. *Reactive and Functional Polymers*, **50**, 181-190.
- Shin, N.H., Kim, S.Y. and 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.
- Yoon, S.H., Kim, T.K., Kim, M.K., Lim, Y.J., Yoon, N.S. and Lee, Y.S. (2003) Antimicrobial finishing of cotton fabrics using *gallnut* extracts. *Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers*, **15**(6), 385-390.
- Yoon, S.H., Kim, T.K., Kim, M.K., Lim, Y.J., Yoon, N.S. and Lee, Y.S. (2003) The compatibility and wash durability of antimicrobial activities of cotton fabrics treated with *gallnut* extracts after dyed with reactive dyes. *Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers*, **16**(2), 111-116.
- Zeng, X.F. and Ruckenstein, E. (1996) Control of pore sizes in macroporous chitosan and chitin membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **35**, 4169-4175.

(2007년 12월 26일 접수/2008년 3월 28일 1차수정/2008년 5월 2일 게재확정)
