

키토산 가교 처리된 면직물의 천연염색에 관한 연구(IV) - 코치닐을 중심으로 -

곽미정 · 이신희
경북대학교 의류학과

Natural Dyeing of Chitosan Crosslinked Cotton Fabrics(IV) - Cochineal -

Mi-Jung Kwak and Shin-Hee Lee

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

Abstract : The purpose of this study was investigate the dyeing property on chitosan crosslinked cotton fabric with cochineal at variable conditions. Chitosan crosslinked cotton fabrics were manufactured by crosslinking agent epichlorohydrin in the presence of chitosan. Chitosan crosslinked cotton fabrics dyed using cochineal were post-mordanted using Al, Fe and Cu. The dyeability(K/S) of chitosan crosslinked cotton fabrics were measured by computer color matching. Additionally the fastness to washing and light were also investigated. The dye-uptake of chitosan crosslinked cotton fabrics increased with the dyeing time. The saturated dyeing time was about 20minutes at 60°C. The dyeability(K/S) was remarkably increased with increasing content of crosslinked chitosan because of having a amine group of chitosan. Chitosan crosslinked cotton fabrics were dyed yellowish red by non and Fe mordanting, blueish red by Al and Cu mordanting, respectively. The washing and light fastness were increased by mordanting, especially Cu and Fe mordanting.

Key words: cochineal, natural dyeing, chitosan, cotton, mordant

1. 서 론

코치닐은 중남미 사막에서 자라는 선인장에 기생하는 연지충의 암컷을 건조시켜 얻은 동물성 염제이다. 코치닐은 멕시코와 중남미 지역에 주로 서식하지만 우리나라에서도 볼 수 있는 계발 선인장 또는 사보텐(Sapoten:선인장)이라는 선인장에 기생하는 벌레로 매미목 깍지벌레과에 속하며 암컷 성충의 몸길이는 4 mm 내외이다. 코치닐은 예로부터 면, 견, 양모 등의 천연염색에 이용되었다고 전해지지만 지금은 화장품 및 식품의 착색제로 많이 이용되고 있으며 코치닐로 만든 적색의 잉크는 변·퇴색에 대한 견뢰도가 우수하다(남성우, 2000; Bae & Huh, 2006).

코치닐(Cochineal)은 매염제에 따라 적색, 적자색, 회적색으로 색상이 변화하는 다색성 염료로 학명은 *Coccus Cacti* L.이다. 코치닐 색소의 주성분은 카르민산(Carminic acid)으로 수산기(-OH)와 산성기인 카르복시기(COOH)를 가지는 화학구조를 지니고 있다(Kim & Jeon, 2009). 코치닐에서 추출한 카르민산

은 적~암적갈색의 액체, 덩어리, 분말 또는 시럽상태의 물질인데 독성이 없어 염재 이외에 식품류, 화장품, 붉은색 잉크 등에 사용되며, 물, 알코올, 에테르에 쉽게 녹고, 벤젠이나 클로로포름 등 유기용매에는 녹지 않는다. 용액의 색은 pH에 따라 변화하는 할로크로미즘(halochromism) 현상을 나타내는데 pH 3이하에서는 등적색, pH 5~6의 약산성 내지 중성에서는 적색 내지 적자색, 그리고 pH 7이상의 염기성에서는 적자색 내지 자색을 나타내며 이러한 현상은 가역적으로 변화한다. 최대흡수 파장은 약 495 nm이며 다른 천연색소에 비하여 내광성이 우수하여 빛에 안정성을 나타내지만 일반의 천연색소와 마찬가지로 pH가 높아지면 내광성이 떨어지는 경향을 나타낸다(조경래, 2000; Cho, 1999).

코치닐의 염색성에 관한 현재까지의 연구들에서는 코치닐의 주색소 성분인 카르민산의 카르복시기(-COOH)에 기인하여 견과 양모의 단백질 섬유 그리고 나일론으로 구성된 직물의 염색이 그 주류를 형성하고 있다. 코치닐의 염색성에 관한 연구는 코치닐에 의한 나일론 직물의 천연염색성과 항균성에 대하여(Bae & Huh, 2006), 코치닐색소와 카르민산의 견섬유에 대한 염색성에 대하여(Han, 2000; Chu & Soh, 1998) 그리고 Cho는 코치닐 색소의 양모섬유에 대한 염색성(Cho, 1999)을 비교 검토하였다. 단백질 및 나일론은 분자 구조 중 아미노 말단기(-

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

NH₂)와 주사슬(main chain)의 아마이드기(-CONH-)를 다량함유하고 있어 코치닐의 주색소인 카르민산의 카르복시기(-COOH)와 물리화학적으로 반응하여 염색이 용이하기 때문이다(Kwak et al., 2008; 김공주, 이정민, 1988).

키토산은 미래지향적이고 고부가가치적인 천연자원으로서 생체 적합성, 무독성, 생분해성 등 환경 친화적인 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 키토산 가교 면직물의 경우 산성 및 반응성 염료에 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 에피클로로하이드린에 의해 키토산이 가교된 면직물을 제조하였으며(Kim et al., 2004; Kwak et al., 2008), 이 직물에 대하여 천연염료 중 코치닐을 중심으로 중금속 매염제를 사용하지 않고, 키토산 가교처리에 의한 염색 및 매염효과를 고찰하였다. 또한 금속매염제(Al, Fe, Cu)를 이용하여 발현되는 색상변화 및 각종견뢰도를 비교 고찰하였다.

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(AlK(SO₄)₂ · 12H₂O, Duksan Pure Chemical Co., Ltd), Iron(II) Sulfate(FeSO₄ · 7H₂O, Duksan Pure Chemical Co., Ltd), Copper(II) Sulfate(CuSO₄ · 5H₂O, Duksan Pure Chemical Co., Lte), 에피클로로하이드린, 초산, 수산화나트륨, 메탄올 등은 1급 시약으로 정제 없이 사용하였다.

본 실험에서 사용한 코치닐은 시중에서 판매하는 분말을 구입(동양과학)하여 사용하였다. 코치닐의 색소 성분은 안트라퀴논계 카르민산(Carminic acid)으로 화학구조는 Fig. 1과 같으며 분자구조 내에는 수산기(-OH)와 카르복시기(-COOH) 등의 작용기를 가진 산성염료이다.

2.2. 키토산 및 염액의 제조

계껌질에서 단백질과 무기염을 1차 제거한 키틴 플레이크(동보상사(주), 한국)를 수산화나트륨 50% 수용액, 반응온도

Table 1. 직물의 특성

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

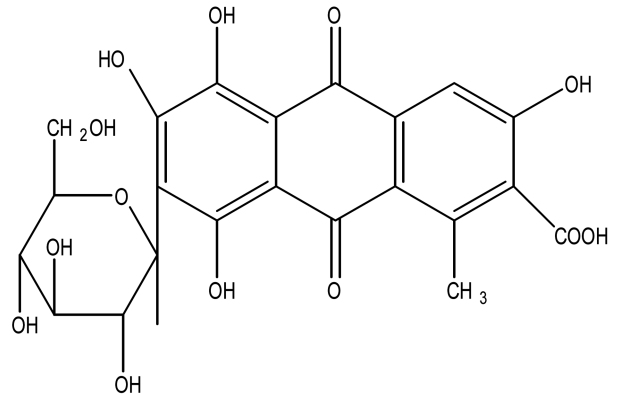


Fig. 1. 카르민산의 구조

110±2°C에서 2시간 동안 질소가스 80~100 ml/min의 속도로 투입하면서 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 코치닐 분말을 4.0%(owf)를 액비 100:1의 물이 들어 있는 용기에서 1시간 끓인 후 염액 추출 온도를 90±2°C로 유지하여 5시간 용해 추출하여 염액으로 사용하였다. 이때 염액의 전체량은 증발 등을 고려하여 끓이는 중간에 물을 보충하여 최종 액비가 100:1이 되도록 유지하였다.

2.3. 면직물의 키토산 가교처리

피염물인 면직물의 키토산 가교처리는 본 연구자 등이 선행 연구에서 행한 공정과 같이 실시하였다(Lee et al., 2010; Kim et al, 2004; Kwak et al., 2008; Kwak, Lee, 2008). 2.2절에서 제조한 키토산을 0%, 0.5%, 1%, 1.5%(w/w)와 에피클로로하이드린 5×10⁻²M을 2% 초산수용액에 녹인 혼합 용액에 면직물을 1분 동안 충분히 침지한 다음, 맹글을 이용하여 압착해 줌으로써 처리액을 섬유내부에 균일하게 침투시키는 물론 픽업을 100%로 일정히 하여 면직물의 혼합용액 함유량을 균일하게 하였다. 맹글을 통과한 직물은 160°C에 2분간 긴장 건조한 후 20%(w/w)의 수산화나트륨 수용액에 2분간 침지하여 면직물의 머서화와 동시에 키토산이 가교된 면직물을 제조하였으며 가교 처리된 직물의 특성은 Table 3과 같으며 키토산첨가

Table 2. 키토산의 제특성

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

Table 3. 키토산 가교 면직물의 키토산 가교특성

| 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

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.

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(Lee 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 & Endud (2002), Zeng & Ruckenstein (1996) 및 Chiou & Li, (2002) 등에 의한 키토산-키토산 가교, 그리고 경우 3(Lee et al., 2010)은 셀룰로오스-키토산의 가교이다. 본 연구에서는 상기 3 가지 경우가 모두 일어날 수 있을 것으로 예상된다. 경우3에서와 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 형태안정화 가공에서 공업적으로 이용하였던 예로서 섬유의 형태 안정화가 동시에 기대된다(Kwak et al., 2008).

2.4. 염색 및 매염

단순 머서화 처리 즉 키토산 무가교 면직물(CHI 0.0), CHI 0.5, CHI 1.0 및 CHI 1.5의 면직물에 대하여 상기 2.2항에서 제조한 코치닐 추출 염액액을 가열하여 40°C에 도달되면 면직물을 염액에 침지하였다. 직물의 침지 후 서서히 가열하여 60°C에 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°C에 도달하면 직물을 넣은 후 60°C에 도달되면

이 시점을 기준으로 하여 30분간 매염 후 즉시 수세하여 24시간 동안 자연 건조시켰다. 건조된 시료는 다시 증류수로 3회 수세하여 자연건조하였다.

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(E)는 Hunter식을 이용하여 계산하였다. L*, a*, b* 값은 각각 5회씩 측정하여 그 평균값을 사용하였으며 색차 ΔE는 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)를 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 ΔE값과 세탁 후의 시료를 표준 회색표(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 ΔE값과 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. CHI 0.0 직물의 경우 초기 염색시간 10분 동안은 염착율의 변화가 거의 없다가 10분 이후부터 염색시간 경과와 함께 선형적으로 증가하여 20분 이후에는 시간이 경과하더라도 염착율의 변화를 나타내지 않는 포화상태를 나타내었으며 포화 염착량(K/S)은 0.43으로 낮아 CHI 0.0 직물에는 코치닐의 염색성이 거의 없는 것으로 판단된다. 이것은 코치닐의 색소 주성분인 카르민산과 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).

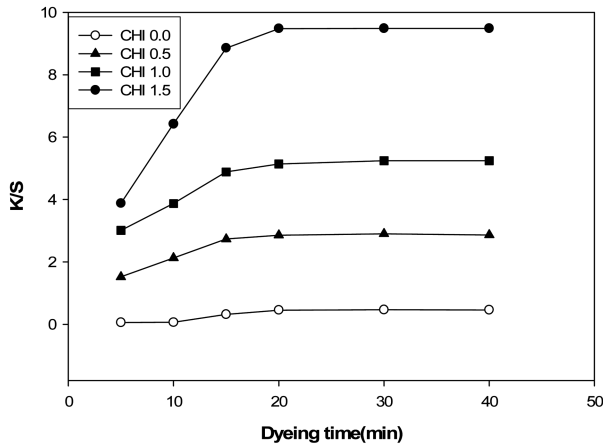


Fig. 2. 키토산 가교면직물의 염색시간에 따른 염착특성

한편 키토산이 가교된 면직물(CHI 0.5, CHI 1.0, CHI 1.5)의 경우, CHI 0.0 직물이 초기 염색시간에는 염착이 거의 이루어지지 않았던 것에 비하여 초기 염색시간 15분 이내에는 염색시간 경과함께 선형적으로 증가하는 경향을 나타내었으며 키토산 함량이 증가할수록 급격히 증가하였다. 염색시간 15분 이후에는 염착량 증가가 둔화하다가 염색시간 20분 이후에는 CHI 0.0 직물과 마찬가지로 모든 직물에서 거의 포화상태를 도달하였다. CHI 0.0 직물의 포화 염착량이 약 0.43인 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 2.87, 5.24 그리고 9.48로 증가하여 키토산을 1.5% 가교시킨 면직물의 경우 키토산 무가교에 비하여 약 22배의 염착을 향상을 가져왔다. 이것은 매염을 도입하지 않아도 키토산 처리만으로 실용적 수준의 코치닐 염료 염색이 가능할 것으로 판단된다. 이와 같이 면직물에 있어 키토산의 가교함량이 증가할수록 염착량이 급격히 증가하는 것은 Fig. 1에서 알 수 있듯이 코치닐의 염료 주성분인 카르민산(carminic acid)이 가지는 카보닐기(-

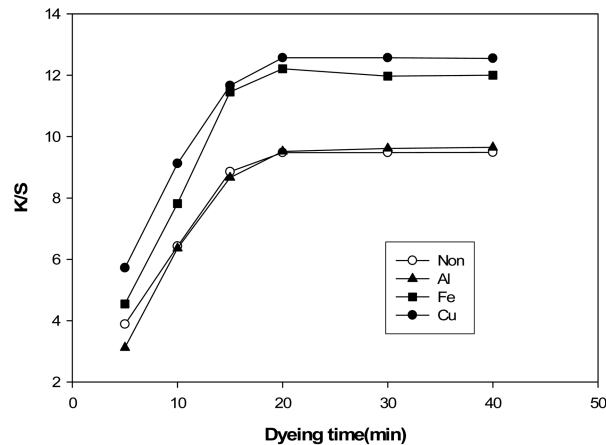


Fig. 3. CHI 1.5 면직물의 염색시간과 매염에 따른 염착특성

C=O), 수산기(-OH) 및 카르복시기(-COOH)와 키토산의 염기이온인 아민기(-NH₂)의 강한 흡인력에 의한 매염제로서 역할이 증가되었기 때문에 판단된다(Kwak et al., 2008).

Fig. 3은 CHI 1.5인 직물에 있어 염색시간과 매염에 따른 직물의 염착율(K/S)을 나타낸 것이다. 매염제 Cu, Fe, 그리고 Al의 염색시간에 따른 염착율도 Fig. 3의 CHI 1.5 즉 Fig. 4의 무매염 거동과 마찬가지로 염색시간 15분까지는 K/S가 강하게 증가하다가 15분부터는 완만히 증가하는 경향을 나타내었으며 염색시간 20분 이후에는 무매염 및 모든 매염제에서 포화치에 도달함을 할 수 있다. 염색시간 5~15분에서는 Cu, Fe, 무매염, Al순으로 염착율이 높게 나타났으며 포화 염착량은 Cu, Fe, Al, 무매염순으로 그리고 Al매염과 무매염의 염착율 차이는 거의 없었다. Cu와 Fe매염에서 후매염인데도 불구하고 무매염보다 높은 염착율을 나타낸 것은 매염제 처리에 따른 색상의 변화에 기인한 것으로 판단된다. 염색시간 30분에서 Cu, Fe, Al 및 무매염의 염착율 K/S는 10.87, 11.37, 9.62 및 9.48로 CHI 0.0 직물의 무매염의 경우 염착률 0.43에 비하여 각각 약 25배, 26배, 22배, 22배의 K/S 증가를 나타내어 높은 염착율 증가가 나타내었다.

3.2. 피염물의 최대흡수파장과 K/S 값에 따른 염색특성

Fig. 4는 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 530 nm에서 0.43으로 낮아 CHI 0.0 직물에는 코치닐의 염색성이 거의 없는 것으로 판단된다. 키토산의 함량이 0.5, 1.0, 1.5%로 증가할수록 최대흡수파장에서 K/S는 약 2.87, 5.24 그리고 9.48로 크게 증가하여 키토산을 1.5% 가교시킨 면직물의 경우 키토산 무가교에 비하여 약 22배의 염착을 향상을 가져왔다. 키토산 함량에 따른 최대흡수파장의 범위는 약 500~530 nm로서 흡수파장의 보색인 적자색의 표면색을 나타내었다. 키토산 함량이 증가할수록 최대흡수파장은 CHI 0.0, CHI

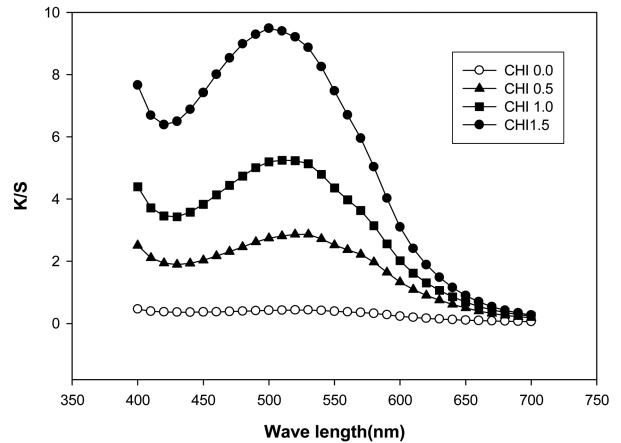


Fig. 4. 키토산 함량과 가시광선 파장에 따른 염착율(K/S)

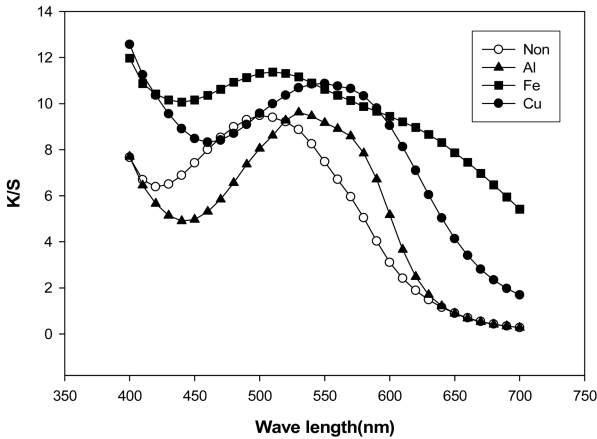


Fig. 5. CHI 1.5 직물의 매염과 가시광선 파장에 따른 염착율(K/S)

0.5, CHI 1.0 그리고 CHI 1.5에서 각각 530, 520-530, 510, 500 nm로 단파장으로 이동하여 자색의 함량이 감소된 적자의 계통으로 이동하는 결과를 나타내었다.

Fig. 5는 CHI 1.5인 직물의 피염물에서 각 Al, Cu, Fe 매염제의 후매염에 따른 가시광선 파장에 따른 염착율(K/S)의 변화를 나타낸 것이다. Al 매염의 경우 무매염의 최대흡수파장 500nm보다 약 30 nm 장파장 쪽으로 이동한 파장 영역에서 최대흡수파장을 나타내어 녹색광 흡수에 따른 자색의 함량이 약간 증대된 적자의 계통으로 이동됨을 알 수 있다. Fe 매염의 경우 최대흡수파장은 510 nm로 무매염의 500nm와 최대흡수파장의 변화는 거의 없다. Cu 매염의 경우 최대흡수파장은 550 nm로 가장 많이 장파장 쪽으로 이동하였으며 자색의 함량이 증가된 적자색 혹은 자색으로 이동함을 알 수 있다. 키토산 함량 1.5%의 면직물에 있어 코치닐 염색한 피염물의 경우 무매염, Al, Cu, Fe매염에서 최대흡수 파장에서의 K/S는 각각 9.48, 9.62, 10.87, 11.37로 증가하는 경향을 나타내었으나 이것은 본 연구의 염색과정이 염색 후 후매염인 것에 기인하면 매염제 처리에 의한 코치닐 염료의 염색성이 증가한 것이 아니고 염색된 염료와 후매염한 매염제와의 상호작용에 따른 색상의 변화에 기인한 것으로 판단된다.

3.3. 키토산 가교처리 및 매염제 처리에 따른 색상변화

Fig. 6은 매염제 종류 및 키토산 가교처리 농도에 따른 염색 시료의 사진이며 Table 4는 Fig. 6의 시험포를 CCM을 사용하여 측색한 결과이다. Fig. 6과 Table 4에서 알 수 있듯이 CHI 0.0 직물의 무매염 경우 예상대로 거의 염색이 이루어지지 않았으며 황색을 약간 가미한 적색을 띠고 있다. Fig. 2에서 예상하였듯이 무매염 및 모든 매염조건에서 키토산 가교처리농도가 증가함에 따라 염착량 증가에 기인하여 염색된 색상은 더욱 진한 색상을 나타내었다. 무매염의 경우 색상은 키토산 가교 유무에 관계없이 황색을 약간 가미한 적색을 나타내었으며 키토산 가교 면직물의 경우 황색 이미지가 약간 증대된 적색을 나

타내었다. CHI 0.0 직물의 경우 Al로 매염할 경우 청색을 약간 가미한 적색을 나타내었으며 키토산이 첨가된 직물의 경우 청색 가미정도는 감소하였다. Cu로 매염한 CHI 0.0 직물의 경우 황색을 약간 가미한 적색을 나타내었으나 CHI 0.5, CHI 1.0, CHI 1.5 직물의 경우 청색을 가미한 적색을 나타내었다. Fe로 매염한 CHI 0.0 직물의 경우 무매염 및 다른 매염에서 황색 혹은 청색을 약간 가미한 적색을 나타낸 것과는 달리 적색을 약간 가미한 황색을 나타내었으며 키토산이 가교된 면직물의 경우 황색을 가미한 적색으로 변화하여 CHI 1.5 직물에서는 황색이 약간 가미된 적색을 나타내었다. 키토산 가교 유무 및 함량변화, 매염 유무 등에 따라 색상이 변하는 것은 사용한 매염제, 고착된 키토산 그리고 코치닐 염료의 주성분인 카르민산에 의해 복합염을 형성하여 염착율이 증가한 것에 기인한 것으로 판단된다(Chu, 1998).

Table 4의 L*, a*, b*값의 특성을 살펴보면 키토산 가교처리 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 낮았으며 각 매염제의 경우도 키토산의 농도가 높을수록 L*값이 감소하는 것을 알 수 있다. Fe 및 Cu매염과는 달리 Al매염의 경우 CHI 1.5 직물을 제외한 다른 직물에서 무매염의 직물보다 높은 L*값을 나타낸 것으로부터 매염을 할 경우 오히려 명도가 증가하는 경향을 나타내었는데 이것은 Fig. 2와 3에

Table 4. 매염제와 키토산 가교처리 농도에 따른 표면색변화

| Mordant | Color factors | Fabrics | | | |
|-------------|---------------|---------|---------|---------|---------|
| | | CHI 0.0 | CHI 0.5 | CHI 1.0 | CHI 1.5 |
| Non mordant | L | 72.88 | 48.51 | 41.10 | 34.33 |
| | a | 9.84 | 18.93 | 22.34 | 24.53 |
| | b | 2.16 | 1.62 | 5.01 | 8.97 |
| | E | - | 26.0 | 34.3 | 38.4 |
| | h | 12.37 | 4.88 | 12.64 | 20.08 |
| Al | L | 73.71 | 51.73 | 42.23 | 31.87 |
| | a | 10.91 | 19.83 | 23.01 | 23.35 |
| | b | -0.56 | -4.34 | -4.65 | -2.74 |
| | E | 4.0 | 24.1 | 34.0 | 43.5 |
| | h | 357.04 | 347.67 | 348.58 | 353.32 |
| Fe | L | 66.03 | 38.66 | 27.04 | 25.07 |
| | a | 2.29 | 3.98 | 3.29 | 3.37 |
| | b | 8.88 | 1.91 | 0.22 | 0.24 |
| | E | 12.2 | 34.7 | 46.3 | 48.3 |
| | h | 75.54 | 25.60 | 3.79 | 4.14 |
| Cu | L | 68.83 | 39.59 | 28.24 | 26.19 |
| | a | 2.58 | 6.67 | 6.86 | 6.56 |
| | b | 0.77 | -1.45 | -1.21 | -1.22 |
| | E | 8.4 | 33.6 | 44.9 | 46.9 |
| | h | 16.67 | 347.78 | 350.01 | 349.44 |

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

Fig. 6. 매염제종류 및 키토산 가교처리 농도에 따른 염색시료의 사진

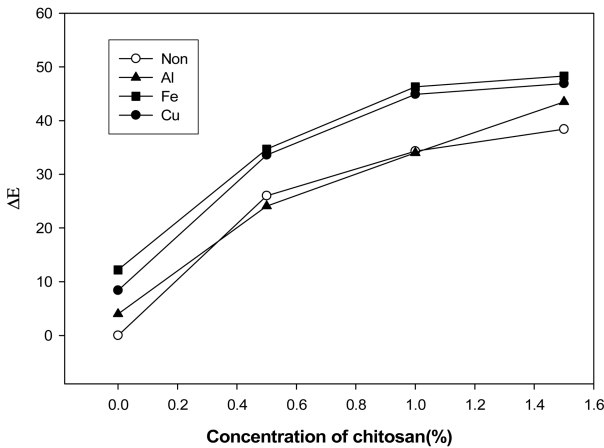


Fig. 7. 키토산 가교처리 및 매염처리에 따른 색차(ΔE)

서 알 수 있듯이 무매염 및 Al매염의 경우 염착거동이 유사한 것으로부터 매염효과가 거의 없는 것에 기인한 것으로 판단된다. a*값은 무매염시 모든 직물에 있어 키토산 가교처리 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 가교처리 및 키토산의 가교 함량이 많을수록 적색 색상이 현저함을 알 수 있다. b*값의 경우 Al과 Cu매염에서 Cu매염의 CHI 0.0직물의 경우를 제외하고는 (-)값을 나타내어 다른 염색시료가 노랑 색상을 가미한 붉은 색상을 나타낸 것과는 달리 푸른 색상을 약간 가미한 붉은 색상을 나타내었다.

Fig. 7은 키토산 미처리 면직물과 키토산 가교직물에 있어 CHI 0.0 직물의 무매염 염색한 피염물에 대한 키토산 가교함량 변화 및 매염제 처리 유무에 따른 피염물의 색차(ΔE)의 변화를 나타낸 것이다. CHI 0.0 직물의 경우 무매염에 비하여 Al(4.0), Cu(8.4), Fe(12.2)매염 순으로 색차가 증가함을 알 수 있다. 이것은 후매염인 것을 고려하면 순수 면직물의 코치닐 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, Al, Cu 그리고 Fe매염에서 각각 38.4, 43.5, 46.9 및 48.3으로 크게 증가하였다. Jeon 등이 매염처리한 직물의 상대적인 염색성 평가를 색차의 변화에 근거하여 평가한 것에 의하

면 본 연구의 경우 매염제 처리에 의한 색차변화가 Fe매염에서 최대 12.2임에도 불구하고 키토산 가교에 의한 색차의 변화는 무매염에서 38.4 그리고 Fe매염에서 48.3인 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 코치닐의 염색성을 크게 증가시킨 것으로 판단된다(Jeon et al., 2003).

3.4. 키토산 가교처리 및 매염제 처리에 따른 염색성

Table 5와 Fig. 8은 매염제와 키토산 가교 처리에 따른 염착량(K/S)을 나타내고 있다. 무매염 염색에서 CHI 0.0 직물과 CHI 1.5 직물의 염착율은 0.43과 9.48로 키토산을 1.5% 가교시킨 면직물의 경우 약 22배 이상 염착율이 증가하였으며, 육안으로도 색상차이가 쉽게 식별되고 있다. CHI 1.5 직물의 무매염 염착율 9.48은 CHI 0.0 직물의 각종 매염제 처리에 염착율 Al의 0.41, Cu의 0.51 그리고 Fe의 0.70보다 각각 약 23배, 19배, 14배 염색성이 향상된 결과이다. 이것은 키토산을 가교시킨 면직물의 경우 매염을 도입하지 않아도 키토산 가교처리만으로 우수한 코치닐 염료의 천연염색이 가능할 것으로 판단된다. 또한 키토산 농도가 증가함에 따라 염착율이 증가하는 것으로부터, 키토산 가교처리 직물의 염착율이 증가함을 알 수 있다. 키토산 가교처리 및 함량 증가와 매염제 처리에 따른 염착량의 증가는 Fig. 1에서 알 수 있듯이 코치닐의 염료 주성분인 카보닐기(-C=O), 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 염착 특성을 얻을 수 있었으며 매염제 처리에 의해 염착성은 더욱 증대하여 매염제에 따른 색상변화효과도 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

매염제 Al을 제외한 Fe, Cu 매염제 사용시 무매염 염색시보다 염착율이 증가함을 Fig. 7에서 알 수 있다. 특히 키토산 가교처리와 동시에 Fe, Cu 매염제를 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

Table 5. 매염제 종류 및 키토산 가교처리 농도에 따른 염착성(K/S)

| Mordant | Fabrics | | | |
|-------------|---------|---------|---------|---------|
| | CHI 0.0 | CHI 0.5 | CHI 1.0 | CHI 1.5 |
| Non mordant | 0.43 | 2.87 | 5.24 | 9.48 |
| Al | 0.41 | 2.31 | 4.59 | 9.62 |
| Fe | 0.70 | 4.24 | 9.64 | 11.37 |
| Cu | 0.51 | 4.15 | 9.29 | 10.87 |

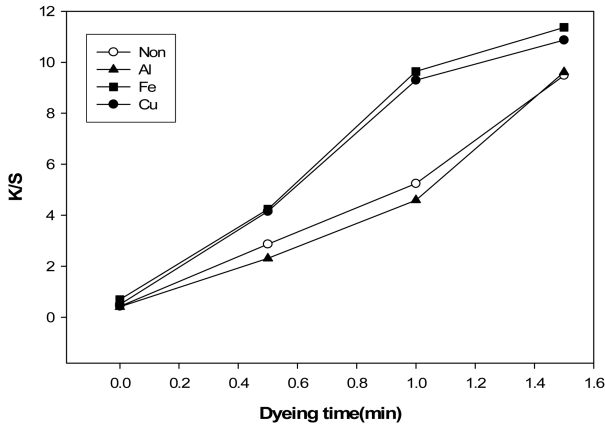


Fig. 8. 매염제 종류 및 키토산 가교처리 농도에 따른 염착성(K/S)

작용하여 염착율을 더욱 증가시킨 것으로 판단된다. 따라서 면직물의 코치닐 염색 시 염착율을 증가시키기 위해서는 키토산 가교처리와 함께 Fe, Cu매염 처리를 동시에 하는 것이 더욱 효과적일 것으로 생각된다.

3.5. 견뢰도 분석

Table 6은 세탁견뢰도를 나타낸 것이다. 키토산을 가교시킨 면직물의 경우 CHI 0.0 직물의 경우 3급을 나타내었으나 키토산이 첨가됨에 따라 1-2급으로 낮아졌다. CHI 0.0 직물의 경우 면직물과 코치닐색소가 거의 결합이 일어나지 않아 면직물에 염착된 염료가 거의 없어 염착율(K/S : 0.43)이 낮은 것에 기인하여 3급의 세탁견뢰도를 나타낸 것으로 판단되며 키토산이 첨가되어 세탁견뢰도가 떨어진 것은 키토산 첨가함량 0.5, 1.0 1.5%에서 염착량(K/S)이 각각 2.87, 5.24, 9.48로 증가되어 키토산 무첨가에 비하여 각각 약 7배, 12배, 22배로 많이 증가하여 낮은 결합력으로 면섬유와 염료, 염료와 염료가 결합하였기 때문에 판단된다. Al매염의 경우 Fig. 3과 4에서 알 수 있듯이 무매염 및 Al 매염의 경우 염착거동이 유사한 것으로부터 매염효과가 없는 것에 기인하여 세탁견뢰도도 무매염과 유사한 결과를 나타내었다. Fe 매염의 경우 키토산이 첨가되지 않은 CHI 0.0 직물과 CHI 0.5 직물의 경우 2-3급의 세탁견뢰도를 나타내었으나 CHI 1.0 및 CHI 1.5의 직물에서는 3-4급으로 증가하였다. Fe매염에 있어 키토산 가교 함량이 증가할수록 염착률(K/S)이 0.70, 4.24, 9.64, 11.37로 키토산 무첨가의 염착율보다 약 6배, 14배, 16배로 증가하였다. 이와 같이 아주

Table 6. 염색한 직물의 세탁견뢰도

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

Table 7. 염색한 직물의 일광견뢰도

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

우수한 염착량 증가에도 불구하고 세탁견뢰도가 3-4 등급으로 우수한 것으로부터 코치닐의 면직물 염색 실용화가 충분히 기대된다. 한편 Cu매염의 경우 키토산 무첨가의 경우 3급의 세탁견뢰도를 나타내었으나 키토산 첨가된 CHI 0.5, CHI 1.0 및 CHI 1.5 직물에서 2-3급으로 거의 같은 세탁견뢰도를 나타내었다. Cu매염 또한 키토산 가교 함량이 증가함에 따라 염착율이 각각 0.51, 4.15, 9.29, 10.87으로 약 8배, 18배, 21배 증가를 보인 것에 기인하면 키토산과 매염제를 복합 처리하므로 염착율 향상은 물론 세탁견뢰도가 우수한 코치닐 천연염색이 가능할 것으로 사료된다. 전반적으로 가교 키토산 함량이 증가할수록 그리고 Fe 및 Cu를 이용하여 매염 처리할수록 현저한 염색성 증가는 물론 세탁견뢰도가 거의 같거나 향상되는 경향을 나타내어 키토산을 가교시킨 면직물의 경우 코치닐 염색의 실용화가 충분히 가능할 것으로 판단된다.

Table 7은 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 무첨가와 키토산 1.5%가 첨가된 CHI 1.5의 경우 3-4급을 나타내고 있다. Fe 및 Cu를 매염 처리한 직물의 경우 키토산을 가교시키지 않은 CHI 0.0 직물에서는 4급, 키토산 가교 시킨 면직물에서는 4-5급을 나타내어 일광견뢰도가 키토산 가교와 매염처리에 의해 증가하는 경향을 나타내고 있어 코치닐 염색 시에는 소량의 Fe 및 Cu매염제 사용이 더욱 효과적일 것으로 판단된다.

Table 6과 7에서 알 수 있듯이 키토산 가교함량이 증가할수록 Fig. 7의 염착율 증가는 물론 세탁 및 일광견뢰도도 개선되었으며 특히 Fe 및 Cu를 매염시킬 경우 염착율이 9배 및 16배 증가하였음에도 불구하고 세탁 및 일광견뢰도는 증가하였으며 그 등급도 실용적으로 적용 가능한 수준을 나타내었다.

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 코치닐을 중심으로 천연염색 특성을 고찰하였다. 환경친화적인 키토산 가교 면직물에 대한 염색특성을

검토하기위해 매염제에 따른 색상변화, 키토산 가교 유무 및 키토산 농도에 따른 색상변화 등을 고찰하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) CHI 0.0 직물의 경우 염색시간에 따른 염착을 변화는 거의 없음을 물론 염색시간 20분 이후에는 포화 염착량에 도달하였으며 염착율은 매우 낮았다.

2) CHI 0.5, CHI 1.0 및 CHI 1.5 직물의 경우 초기 염색 시간 15분 이내에는 선형적으로 증가하는 경향을 나타내었으며 키토산 함량이 증가할수록 급격히 증가하였다. 염색시간 15분 이후에는 염착량 증가가 둔화하다가 염색시간 20분 이후에는 CHI 0.0 직물과 마찬가지로 모든 직물에서 거의 포화상태를 도달하였다.

3) CHI 0.0 직물의 포화 염착량이 약 0.43인 것에 대하여 CHI 0.5, CHI 1.0 그리고 CHI 1.5 직물의 경우 각각 포화 염착량은 약 2.87, 5.24 그리고 9.48로 증가하여 키토산을 1.5% 가교시킨 CHI 1.5 직물의 경우 CHI 0.0 직물에 비하여 약 22배의 염착을 향상을 나타내었다.

4) CHI 0.0 직물의 무매염 경우 예상대로 거의 염색이 이루어지지 않았으며 황색을 가미한 적색을 나타내었다. CCM의 색상각에 근거를 하면 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 Al(4.0), Cu(8.4), Fe(12.2)매염 순으로 색차가 나타났으며 매염제 종류 및 매염 유무에 관계없이 키토산 함량이 증가할수록 색차는 더욱 증가하여 CHI 1.5 직물의 경우 무매염, Al, Cu 그리고 Fe매염에서 각각 38.4, 43.5, 46.9 및 48.3으로 크게 증가하였다.

6) 무매염 염색에서 CHI 0.0 직물과 CHI 1.5 직물의 염착율은 0.43과 9.48로 키토산을 가교시킨 면직물의 경우 약 22배 이상 염착율이 증가하였으며, CHI 0.0 직물의 매염제 처리에 의해 염색성이 향상된 Al의 0.41, Cu의 0.51 그리고 Fe의 0.7 보다 각각 약 23배, 19배, 14배 염색성이 증가하였다. 또한, Cu, Fe, Al으로 후매염한 피염물의 염착율은 각각 10.87, 11.37, 9.62였으며 이것은 키토산 미첨가의 염착률 0.43을 기준으로 각각 약 25배, 26배, 22배의 염착을 증가를 나타내었다.

7) 키토산 가교함량이 증가할수록 염착을 증가는 물론 세탁 및 일광견뢰도도 개선되었으며 특히 Fe 및 Cu 매염을 할 경우 염착율이 크게 증가하였음에도 불구하고 세탁 및 일광견뢰도는 증가하여 실용적 수준의 견뢰도를 나타내었다.

참고문헌

김공주, 이정민. (1988). *염색화학*. 서울: 형설출판사, pp. 192-193.

남성우. (2000). *천연염색의 이론과 실제(1)*. 서울: 보성문화사, pp. 49-50.

조경래. (2000). *천연염료와 염색*. 서울: 형설출판사, pp. 103-108.

Bae, J. S., & Huh, M. H. (2006). Natural Dyeing Properties and Antibacterial Activity of Nylon Fabric Dyed with Cochineal. *Journal of the Korean Society for Clothing Industry*, 8(6), 702-708.

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.

Cho, K. R., (1999). Studies on the Natural Dyes(11)-Dyeing properties of Cochineal Colors for Wool Fibers. *Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers*, 11(4), 257-267.

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. (1998). A study on the mordanting and dyeing properties of cochineal dye. *Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers*, 10(1), 11-19.

Han, M. H. (2000). Dyeing of Silk Fabrics by Cochineal Extracts. *Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers*, 12(2), 129-137.

Kim, K. S., & Jeon, D. S. (2009). Cochineal Printing Using Pretreated Fabrics with Chitosan. *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, 33(10), 1644-1654.

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., 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. (2003). Ripening Time and Fiber Formation of Chitosan Spinning Dope. *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 2870-2877.

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.

Mark, H., Wooding, N. S., & Atlas, S. M. (1971). "Chemical Aftertreatment of Textiles", Wiley Interscience. New York, pp. 444.

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.

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.

(2010년 2월 22일 접수/ 2010년 4월 9일 1차 수정/
2010년 4월 21일 2차 수정/2010년 4월 21일 게재확정)