

키토산 가교 처리된 면직물의 천연염색에 관한 연구(I)
- 울금을 중심으로 -

곽미정 · 권정숙¹ · 이신희[†]

경북대학교 의류학과, ¹경남대학교 패션의류학과

Natural Dyeing of Chitosan-crosslinked Cotton Fabrics(I)
- Turmeric -

Mi-Jung Kwak, Jung-Sook Kwon¹ and Shin-Hee Lee[†]

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

¹Dept. of Fashion & Clothing, Kyungnam National University, Masan, Korea

(Received: March 4, 2008/Revised: April 14, 2008/Accepted: May 27, 2008)

Abstract— For the purpose of standardization and practicability of natural dyeing, the mordanting and dyeing properties of turmeric was studied. In this study, the colorants of turmeric were extracted with boiling water. Chitosan-crosslinked cotton fabrics was dyed with aqueous extract of turmeric 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(turmeric) by the chemical linking of chitosan to the cellulose structure. The chitosan finishing and durable press finishing of the cotton fabrics occurred simultaneously in the mercerization bath. The dyeability(K/S), which was obtained by CCM observation, remarkably became increased when the crosslinked chitosan concentration was higher. Dyeability of turmeric was improved on chitosan-crosslinked cotton fabric rather than only cotton fabric, while the saturated dyeing time was 20minutes at 60°C. The hue value indicated greenish yellow with increasing the crosslinked chitosan concentration. And the color fastness to washing and light was almost the same.

Keywords: turmeric, chitosan, epichlorohydrin, crosslinking, cotton

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 비켜나 있었다. 그러나 최근 “친환경적”이라는 용어가 유행되고 생태환경의 문제가 사회적 인식으로 확산되면서 친환경적이고 고기능, 고감성, 자연스러운 색상발현 등의 장점이 부각되는 천연염색에 대한 관심이 고조되고 있다¹⁾.

천연염색은 식물, 그리고 황토와 같은 광물로부터 얻어지며 그 대부분은 식물로부터 추출한다.

황색을 얻기 위한 천연염색은 일찍이 중국의 갑골문이나 금석문에 그 색명이 기록된 것으로 보아 商, 朱代에 이미 황색이 사용되었음을 알 수 있으며, 우리나라, 일본, 중국 등에서 황색염을 얻기 위하여 치자(梔子), 황벽(黃柏), 신초(薰草), 괴화(槐花), 예안(刈安), 뽕나무(桑), 칩 등이 사용되었다²⁾. 본 연구에 사용된 천연염색 울금의 학명은 *Curcuma longa* L 이고 인도를 중심으로 열대, 아열대지방에서 널리 재배되고 있는 속건성 식물이다. 식용염료로서 인도 커리에는 반드시 다른 향신료와 함께 배합되며 일본 단무지 등의 착색에도 이용된다^{3,4)}. 이것은 살균력을 가지고 있으므로 홍염, 쪽염과 함께 유아의 내의 등에도 이용되어 왔다.

[†]Corresponding author. Tel.: +82-53-950-6221; Fax.: +82-53-950-6219; e-mail: shinhee@knu.ac.kr

울금은 생강과에 속한 다년초의 심황의 근경으로서 진한 황색을 띄우고 특유한 향기가 있다⁵⁾. 우리나라에서는 울금, 절금, 옥금, 심황이라 불리었다. 울금의 성분으로는 황색소인 curcumine이 0.3~4.8%, 정유 1~5%, 미분 30~40%와 소량의 지방유 등이며 정류의 주성분으로 turmerone 등이 규명되었다⁶⁾.

울금의 황색색소는 curcumine이며, 직접염료의 일종으로 방향족 ketone류에 속한다. 울금의 색소는 주로 뿌리에서 얻어지며, 매염제에 의하여 색상이 변하는 다색성 염료이다. Curcumine은 냉수에는 잘 녹지 않으나 고온에는 녹으며, 알코올, 빙초산, 프로필렌 글리콜 등에도 녹으나 에테르에는 녹지 않는다. Curcumine의 수용액은 녹색의 형광이 있고 매우 선명한 황색을 나타내며 알칼리성에서는 적갈색을 나타내고 산성에서는 담황색을 나타낸다. 금속이온 특히 철이온의 영향을 잘 받아서 착화합물을 형성하고 적갈색으로 변색한다^{7,8)}.

울금을 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 번거로울 뿐만 아니라 색상의 균일성이 현저히 저하하는 것으로 알려져 있다. 또한 천연염료는 여러 종류의 다양한 색소를 동시에 함유하고 있는 복합성염료이기 때문에 특정한 색소에 의한 특정 색상의 발현을 위해서는 금속 매염제가 필수적이다. 그 결과 천연염색에서는 극히 몇몇 염료들을 제외하고는 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 사료된다⁹⁾.

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 항미생물성, 금속이온흡착성 등의 여러 가지 긍정적인 특성을 가지고 있어 고기능성, 고감성 부여가 기대되며, 양이온

화제로서의 조건을 갖추고 있어 산성 및 반응성염료에 대한 셀룰로오스 섬유의 염색성 증진효과가 있다¹⁰⁾.

본 연구에서는 면직물의 머서화 공정 중에 가교제 에피클로로히드린에 의해 키토산이 가교된 면직물을 제조하였으며^{11,12)}, 이 직물에 대하여 천연염료 중 울금을 중심으로 중금속 매염제를 사용하지 않고, 키토산 가교처리에 의한 염색 및 매염효과를 고찰하였다. 또한 금속매염제(Al, Fe, Cu)를 이용하여 발현되는 색상변화 및 각종 건뢰도를 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 울금을 사용하였으며, 매염제 aluminium potassium sulfate(AlK(SO₄)₂, Duksan Pure Chemical Co., Ltd), iron(II) sulfate(FeSO₄, Duksan Pure Chemical Co., Lte), cupric sulphate(CuSO₄, Duksan Pure Chemical Co., Lte), 그리고 기타 시약 epichlorohydrin, acetic acid, sodium hydroxide, methanol 등은 1급 시약으로 정제 없이 사용하였다.

Table 1. Characteristics of cotton fabric

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

2.2 키토산 및 염액의 제조

계껌질에서 단백질과 무기염을 1차 제거한 키틴 플레이크(동보상사(주), 한국)를 수산화나트륨 50% 수용액, 반응온도 110±2℃에서 2시간 동안 질소가스 80~100ml/min의 속도로 주입하면서 키틴 대 수산화나트륨 수용액을 1:10으로 유지하며 균일하게 교반 반응시킨 후 중성이 될 때까지 수세, 건조하여 키토산을 제조하였다¹³⁾. 이렇게 제조된 키토산 플레이크(40g/l)를 과붕산나트륨 0.5% 수용액, 반응온도 65℃에서 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 울금을 100% (owf)로 계량한 후 액비 100:1의 물이 들어 있는 용기에서 온도 90℃를 유지하면서 교반하여 120분간 추출 후 염액으로 사용하였다. 이때 염액의 전체량은 증발 등을 고려하여 끓이는 중간에 물을 보충하여 최종 액비가 50:1이 되도록 유지하였다.

Table 2. Characteristics of chitosan

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

2.3 면직물의 키토산 가교처리

Fig. 1에서 보여 지는 바와 같이 2.2절에서 제조한 키토산을 0%, 0.5%, 1%, 1.5%(w/w)와 에피클로로하이드린 $5 \times 10^{-2}M$ 을 2% 초산수용액에 녹인 혼합 용액에 면직물을 1분 동안 충분히 침지한 다음, 맹글을 이용하여 압착해 줌으로써 처리액을 섬유내부에 균일하게 침투시킴은 물론 픽업을 100%로 일정하게 하여 면직물의 혼합용액 함유량을 균일하게 하였다. 맹글을 통과한 직물은 160℃에 2분간 긴장 건조한 후 20%(w/w)의 수산화나트륨 수용액에 2분간 침지하여 면직물의 머서화와 동시에 키토산이 가교된 면직물을 제조하였다^{11,12}.

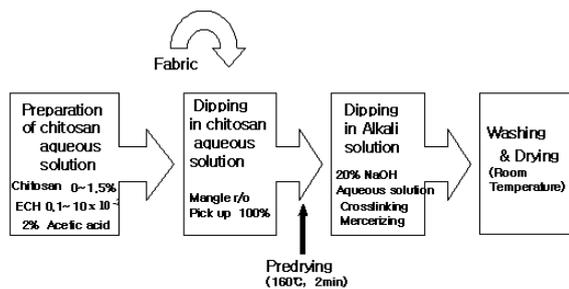


Fig. 1. Preparation process of chitosan crosslinked cotton fabric.

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 울금 추출액을 가열하여 40℃에 도달되면 면직물을 염액에 침지하였다. 직물의 침지 후 서서히 가열하여 60℃에 도달되면 이 시점을 기준으로 하여 30분간 염색한다. 염색이 완료되면 곧바로 수세하여 24시간 동안 자연 건조 시

켰다. 앞에서의 염색방법에 의해 염색된 키토산 가교처리 면직물을 알루미늄, 철, 동 3종의 매염제로 후매염 하였다. 매염제의 농도는 3%(owf)로 설정하였으며 1:100에 해당하는 매염 욕비가 적용되었다. 매염액을 가열시켜 40℃에 도달하면 직물을 넣은 후 60℃에 도달되면 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(ΔE)를 구하였다. L*, a*, b* 값은 각각 4회씩 측정하여 그 평균값을 사용하였다. 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 의한 K/S값을 산출, 피염물의 염착농도를 산출하였다. K/S는 Color-view spectrophotometer (BYK-Gardner, Model CG-9005, U.S.A)로 측정하였다.

2.6 염색견뢰도

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

일광견뢰도는 KS K 0700에 의거하여 Carbon-Arc Type Fade-o-meter(AATCC Electric Device)를 사용하여 표준 퇴색시간 동안 광조사 후 일광견뢰도를 측정하였으며, 견뢰도 판정으로는 Color & color difference meter를 이용하여 KS K 0066에 의한 ΔE 값과 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 않았다. Fig. 3은 울금의 염료 주성분인 curcumine의 화학적 구조이다. 이것은 울금의 색소 주성분인 curcumine과 섬유의 결합이 거의 수소결합에 의하여 이루어지기 때문에 초기 염색시간 동안은 지속적인 이염현상이 일어나다가 섬유와 염료가 결합하면서 염착좌석에 안정된 결합을 하게 되고 염료와 염료사이에도 수소결합이 이루어질 것으로 판단된다¹⁾. 한편 키토산 가교 면직물의 경우, 키토산 무첨가의 경우 초기 염색시간에는 염착이 거의 이루어지지 않았던 것에 비하여 초기 염색시간 5분 이내에 키토산 가교함량 증가와 함께 급격한 증가를 나타내었으며 전체적인 염착거동은 키토산 무첨가 면직물과 마찬가지로 염색시간 20분까지는 꾸준한 염착율 증가를 보이다가 그 이후에는 모든 직물에서 거의 포화상태를 도달하였다.

키토산 무첨가 면직물의 포화 염착량(K/S)이 약 2.35인 것에 대하여 키토산을 0.5(CHI 0.5), 1.0(CHI

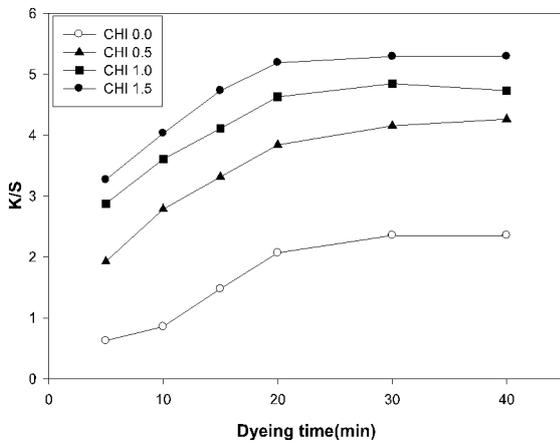


Fig. 2. Effect of dyeing time on dyeability(K/S).

1.0) 그리고 1.5(CHI 1.5)% 가교시킨 면직물의 경우 각각 포화 염착량은 약 4.16, 4.84, 그리고 5.29로 증가하여 키토산을 1.0% 가교시킨 면직물의 경우 키토산 무가교에 비하여 약 2.06배의 염착율 향상을 가져왔다. 이것은 매염을 도입하지 않아도 키토산 처리만으로 실용적 수준의 울금 염료 염색이 가능할 것으로 판단된다. 또한 키토산의 농도 증가와 함께 K/S값은 더욱 증가하였다. 이것은 울금의 색소 주성분인 curcumine 수용액의 pH가 5.0~5.5의 약산성이므로 염기기를 가진 키토산이 가교된 면직물에 의해 이온 결합형성은 물론 염료의 작용기와 섬유의 작용기에 의해 수소결합에 의해 염색되었기 때문으로 판단된다^{1,10,14)}.

3.2 키토산 가교처리 및 매염제 처리에 따른 색상변화

Table 3는 매염제 종류 및 키토산 가교처리 농도에 따른 염색시료의 사진이다. 키토산 미처리 무매염 면직물의 경우 예상대로 거의 염색이 이루어지지 않았으며 푸른 색상을 가미한 노란색을 띠고 있다. Table 3은 Fig. 4의 시험포를 CCM을 사용하여 측색한 결과이다. Fig. 2에서 예상하였듯이 키토산 가교처리농도가 증가함에 따라 염색된 색상은 더욱 염착량은 증가하였고 색상은 색상각 94.94에서 91.64로 푸른색 이미지가 감소하였다. 이런 현상은 Al 및 Cu매염제로 매염한 직물에서도 유사한 경향을 나타내었다. Fe매염제가 처리된 직물의 색상은 색상각이 82.04에서 79.67로 붉은 색상이 가미된 노란색 색상을 나타내었으며 키토산 가교처리농도가 증가함에 따라 염색된 색상은 붉은색 이미지가 더욱 증대되었다. 이것은 사용한 매염제 Fe와 울금 염료의 주성분인 curcumine에 의해 복합염을 형성한 것에 기인한 것으로 판단된다¹⁵⁾.

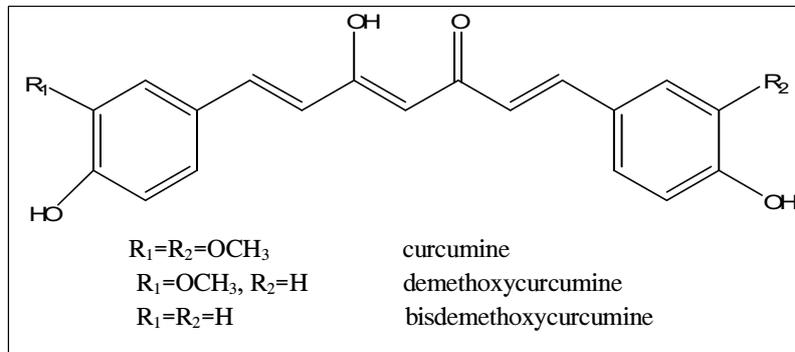


Fig. 3. Chemical structure of curcumine.

Table 3. Effect of mordant type and chitosan content on color of dyed fabrics

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

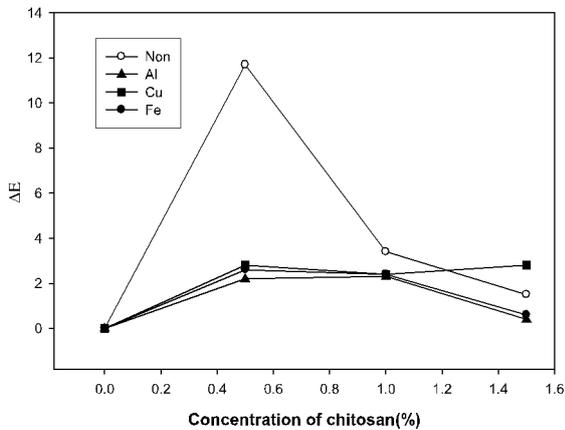


Fig. 4. Effect of mordant type and chitosan content on color difference(ΔE).

키토산 미처리 면직물(MR)과 키토산 가교처리 면직물의 색차(ΔE)값은 Fig. 4에서 보여 지는 바와 같이 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 색차 값은 11.7이었으며, 가교 키토산의 농도 1.0%, 1.5%에 있어 색차 값은 각각 3.4, 1.5였다. 매염제 종류에 따른 키토산 미처리 면직물과의 ΔE값의 전체적인 거동은 Al, Fe, Cu매염제 처리 시 전반적으로 0.5% 키토산 가교처리 면직물의 ΔE값이 크게 나타났으며, 가교 키토산의 농도 증가에 따라 ΔE값은 증가하다가 감소하였으며 그 변화 범위는 적었다. 이런 현상은 Fig. 2의 키토산 가교면직물의 염색시간에 따른 염착특성에서 키토산이 가교된 면직물의 경우, 키토

산과 염료와의 결합에 의한 초기 염색속도가 증가한 것에 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 4의 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 감소하였으며 각 매염제의 경우도 가교 키토산의 농도가 높을수록 L*값이 감소하는 것을 볼 수 있다. a*값은 무매염시 키토산 미처리 면직물과 키토산 가교처리 면직물의 경우 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 가교처리를 함으로써, 또한 키토산의 농도가 높을수록 푸른 색상 가미정도는 감소하고 붉은 색상 가미정도는 증가하였다. b*값의 경우 Cu와 Fe매염에서 키토산 가교 및 그 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었으며, 다른 매염제와는 달리 Al의 경우는 키토산이 가교됨에 따라 감소하는 경향은 동일하지만 키토산 함량 0.5~1.5%의 본 연구 범위 내에서는 거의 동일하였다. 한편 무매염의 경우 매염제를 처리한 경우와는 달리 키토산 가교에 따라 크게 증가하였으며 키토산 함량 0.5~1.5%의 본 연구 범위 내에서는 거의 변화가 없었다.

일반적으로 키토산가교는 키토산의 단위분자인

Table 4. Effect of mordant condition and chitosan content on color characteristics

Fabric	Mordant	Color factors	Content of chitosan			
			MR	0.5%	1%	1.5%
Cotton	Non mordant	L	79.90	79.38	76.70	75.75
		a	-4.45	-4.73	-2.82	-1.81
		b	51.53	63.26	62.59	63.27
		ΔE	-	11.7	3.4	1.5
		h	94.94	94.28	92.58	91.64
	Al	L	79.33	78.16	76.33	76.09
		a	-3.76	-2.55	-1.21	-1.44
		b	53.78	52.59	52.68	52.84
		ΔE	-	2.2	2.3	0.4
		h	94.00	92.79	91.31	91.56
	Cu	L	73.20	72.36	70.03	68.00
		a	1.49	-1.06	-0.76	0.20
		b	51.54	50.79	50.26	48.60
		ΔE	-	2.8	2.4	2.8
		h	88.34	91.20	90.86	89.76
	Fe	L	68.63	66.34	64.19	63.65
		a	5.62	6.49	6.78	7.00
		b	40.20	39.29	38.19	38.40
		ΔE	-	2.6	2.4	0.6
		h	82.04	80.62	79.93	79.67

글루코사민의 2번 탄소에 결합되어 있는 아민 (-NH₂)과 3번과 6번 탄소의 수산기(-OH)사이에서 일어나는데 중성상태에서는 아민의 반응성이 더욱 우수하여 아민이 가교에 참가하여 1급상태의 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 1급상태의 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. 5과 같다¹⁶⁾. 경우1은 셀룰로오스-셀룰로오스 가교이며^{17,18)}, 경우 2와 3은 키토산-키토산과 키토산-셀룰로오스 가교이다^{19,21)}. 또한 본 연구에서 요구되는 바람직한 모델은 경우3이지만 본 연구 시스템에서는 상기 3가지 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.

3.3 키토산 가교처리 및 매염제 처리에 따른 염색성

Table 5와 Fig. 6은 매염제와 키토산 가교 처리에 따른 염착량(K/S)을 나타내고 있다. 무매염 염색에서 머셔화 처리 면직물(MR)과 키토산을 1.5%가교시킨 면직물의 K/S값은 2.3549과 5.2900로 키토산을 가교시킨 면직물의 경우 약 2.25배 이상 K/S값이 증가하였으며, 육안으로도 색상차이가 쉽게 식별되고 있다. K/S값 5.2900은 키토산 미처리 직물의 매염제 처리에 의한 결과 염색성이 향상된 Al의 2.6666, Cu 및 Fe의 3.6667과 3.1039를 크게 넘고 있다. 이것은 키토산을 가교시킨 면직물의 경우 매염을 도입하지 않아도 키토산 가교처리만으로 울금 염료의 천연염색이 실용 가능한 것으로 판단된다. 또한 키토산의 농도 증가에 따라 K/S값이 증가하는 것으로 부터, 키토산 가교처리포의 염착량이 증가함을 알 수 있다. 키토산 처리 및 함량 증가에 따른 염착량의 증가는 Fig. 3에서 알 수 있듯이 이것은 울금의 색소 주성분인 curcumine수용액의 pH가 5.0-5.5의 약산성이므로 염기기를 가진 키토산이 가교된 면직물에 의해 이온 결합형성은 물론 염료의 작용기와

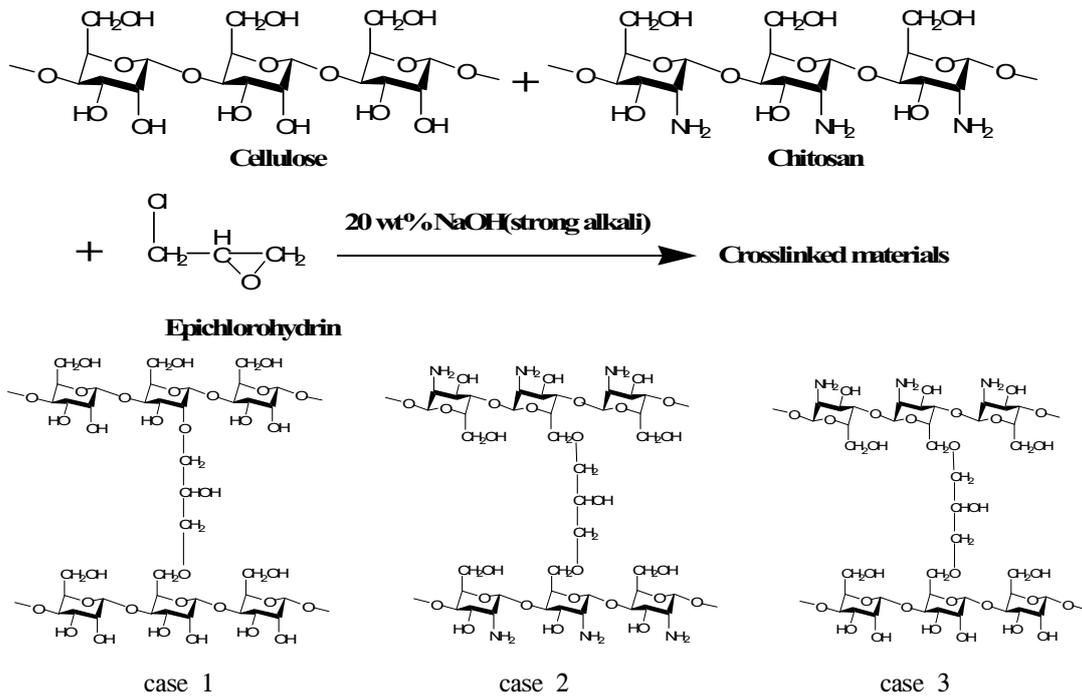


Fig. 5. Probable crosslinking mechanism of chitosan and cellulose.

Table 5. Effect of mordant type and chitosan content on dyeability(K/S)

Fabric	Treatment (Chitosan)	Non mordant	Al	Cu	Fe
Cotton	MR	2.3549	2.6666	3.6667	3.1039
	0.5%	4.1562	2.6768	3.9865	3.5321
	1%	4.8436	3.0625	4.6562	3.9199
	1.5%	5.2900	3.1495	4.8637	4.1000

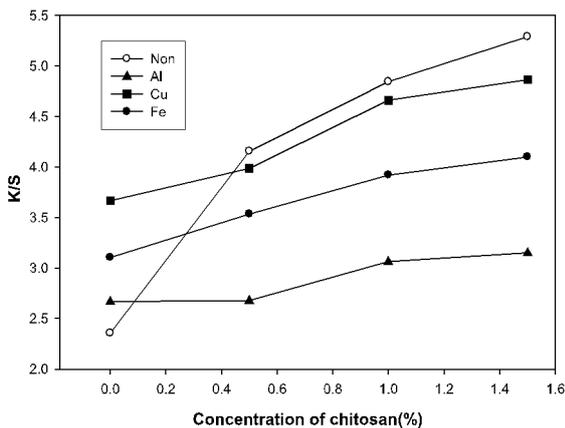


Fig. 6. Effect of mordant type and chitosan content on dyeability(K/S).

섬유의 작용기에 의해 수소결합이 이루어졌기 때문으로 생각된다.^{1,10,14)}

키토산이 가교되지 않은 단순 머서화 면직물의 경우, Al, Fe, Cu 매염제 사용시 무매염 보다 염착을

이 증가하였으며 키토산 가교 및 가교함량 증가와 함께 매염제를 첨가하지 않은 쪽이 염착율이 높았다(Fig. 7). 이것은 키토산이 가교된 면직물의 경우 매염제의 금속이온과 킬레이트를 형성할 수 있어 울금 염료인 curcumine과 이온결합 혹은 수소결합에 의해 염색된 결합을 절단시킨 것에 기인한 것으로 판단된다.

3.4 견뢰도 분석

Table 6는 세탁견뢰도를 나타낸 것이다. Table에서 알 수 있듯이 세탁견뢰도는 큰 차이는 없다. Al 및 Cu 매염처리한 직물과 매염을 하지 않은 키토산 가교 면직물의 경우 키토산 가관계교 및 가교함량에 없이 세탁견뢰도의 변퇴색은 1내지 2급으로 나타났다으며, 오염은 wool 4급, cotton 4-5급으로 모든 침부 백포에서 좋은 결과를 나타내었으며, 세탁에 의한 오염은 거의 없는 것으로 보인다. Fe를 매염처리한 직물의 경우 키토산가교유무 및 가교함량에

관계없이 변퇴색 2급의 세탁견뢰도를 나타내고 있어 본 연구에서 사용한 매염제 중에서는 가장 좋은 세탁견뢰도를 나타내었다. 전반적으로 세탁견뢰도의 변퇴색은 1 내지 2급으로 거의 같은 값을 나타내고 있지만 키토산 가교 면직물의 높은 염착량을 고려하면 키토산 가교 면직물이 상대적으로 세탁견뢰도는 많이 개선된 것으로 사료된다.

Table 7은 일광견뢰도를 나타낸 것이다. Table에서 알 수 있듯이 키토산 가교 및 매염제 처리 유무에 관계없이 전반적으로 좋지 못한 일광견뢰도를 나타내고 있다. 매염처리하지 않은 직물과 Al 및 Cu 매염 처리한 직물에서는 키토산 가교 유무에 관계없이 1 내지 2급을 나타내고 있다. Fe를 매염 처리하는 경우에도 키토산 가교 유무에 관계없이 2-3급으로 같은 등급을 나타나 절대적인 일광견뢰도 측면만 고려하면 Fe매염제가 일광견뢰도 향상이 기대된다. 본 연구의 모든 범위에서 키토산 가교 함량이 증가함에 따라 일광견뢰도는 변함이 없지만 이 결과 역시 키토산 가교에 따른 염착율 상승을 무시한 단순 결과로서 염착율 상승을 고려하면 키토산 가교 면직물이 상대적으로 일광견뢰도가 많이 개선된 것으로 사료된다.

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 울금을 중심으로 천연염색 특성을 고찰하였다. 환경·친화적인 키토산 가교 면직물에 대한 염색특성을 검토하기위해 매염제에 따른 색상 변화, 키토산 가교 유무 및 키토산 농도에 따른 색상 변화 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 5분 이내에 염착율이 급격히 증가하는 경향을 나타내었으며 키토산 함량이 증가할수록 초기 염착 속도와 포화 염착량이 증가하였다. 키토산이 가교되

Table 6. Washing fastness of dyed fabrics

Fiber	Treatment (Chitosan)	Non mordant	Al	Cu	Fe	
Cotton	MR	Color change	1-2	1-2	1-2	2
		Stain	Wool	4	4	4
	cotton		4-5	4-5	4-5	4-5
	0.5%	Color change	1-2	1-2	1-2	2
		Stain	Wool	4	4	4
	cotton		4-5	4-5	4-5	4-5
	1%	Color change	1-2	1-2	1-2	2
		Stain	Wool	4	4	4
	cotton		4-5	4-5	4-5	4-5
	1.5%	Color change	1-2	1-2	1-2	2
		Stain	Wool	4	4	4
	cotton		4-5	4-5	4-5	4-5

Table 7. Light fastness of dyed fabrics

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

지 않은 면직물에서는 무매염, Al, Fe 그리고 Cu 매염순으로 염착량이 증가하였으며 키토산이 가교된 면직물에서는 Al, Fe, Cu 그리고 무매염순으로 염착량이 증가하였다.

- 3) 키토산 미처리 무매염 면직물의 경우 거의 염색이 이루어지지 않았으며 푸른 색상을 가미한 노랑색을 나타내었다. 가교 키토산농도가 증가함에 따라 염착량은 증가하였고 색상은 색상각 94.94 (CHI 0.0)에서 91.64(CHI 1.5)로 푸른색 이미지가 감소하였다. 이런 현상은 Al 및 Cu매염제로 매염한 직물에서도 유사한 경향을 나타내었다. Fe매염제가 처리된 직물의 색상은 색상각이 82.04(CHI 0.0)에서 79.67(CHI 1.5)로 붉은 색상이 가미된 노란색 색상을 나타내었으며 키토산 가교처리농도가 증가함에 따라 염색된 색상은 붉은색 이미지가 더욱 증대되었다.
- 4) 매염제 종류에 따라 약간의 차이는 있으나 색차 (ΔE)의 전체적인 거동은 키토산 가교함량 0.5%까지는 증가하다가 감소하는 경향을 나타내었으며 키토산 가교함량이 1.5%에서는 ΔE 가 작게 나타났다.
- 5) 키토산 가교 유무 및 가교키토산 함량에 따른 염착량은 키토산이 가교되어진 직물일수록, 그리고 가교 키토산의 함량이 증가할수록 염착량은 크게 향상되었다. Al, Cu 그리고 Fe매염제에 있어 키토산이 가교되지 않은 면직물의 경우는 매염처리된 직물이, 키토산이 가교된 면직물에서는 무매염한 직물이 높은 염착율을 나타내었으며 키토산가교함량이 증가할수록 더욱 증가하였다.
- 6) 키토산 가교 유무 및 가교키토산 함량에 따른 세탁 및 일광견뢰도는 모두 1-2등급으로 같았으며 Fe매염제에서 세탁 및 일광견뢰도는 모두 2등급과 2-3등급으로 개선된 견뢰도를 나타내었다.

참고문헌

1. N. H. Shin, S. K. Kim and K. R. Cho, A study on using gray color dyeing from gallapple, *Journal of the Korean Society for Clothing Industry*, **7**, 547-552(2005).
2. S. S. Cho, H. S. Song, and B. H. Kim, The dyeability properties of some yellow natural dyes-Extracted from turmeric-, *Journal of the Korean Society for Clothing and Textiles*, **21**, 1051-1059(1997).
3. 吉岡常雄, "天然纖維の研究", 光村推古書院, pp.45-80, 1973.
4. J. S. Jung and J. H. Sul, Color development of combination dyeing of indian indigo and turmeric extracts, gardenia extracts, *Journal of the Korean Society for Clothing and Textiles*, **26**, 325-336 (2002).
5. Y. J. Chu and H. O. Soh, The study of curcuma Longa L. dyeing, *Journal of the Korean Society for Clothing and Textiles*, **20**, 429-437(1996).
6. 利光達夫林村雄四郎, "和漢藥用植物", 廣州書店, pp.366-367, 1968.
7. 조경래, "염색이론과 실험", 형설출판사, p.44, 2000.
8. 문범수, "식품첨가물", 수학사, p.13, 1984.
9. M. J. Kwak and S. H. Lee, Natural dyeing of chitosan crosslinked cotton fabrics -clove-, *Journal of the Korean Society for Clothing Industry*, **10**, 260-266(2008).
10. N. Sakkayawong, P. Thiravetyan and W. Nakbanpote, Adsorption mechanism of synthetic reactive dye wastewater by chitosan, *Journal of Colloid and Interface Science*, **286**, 36-42(2005).
11. M. J. Kim and S. H. Lee, 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**, 439-444(2005).
12. M. J. Kim, J. W. Park, and S. H. Lee, 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**, 660-666(2004).
13. S. H. Lee, Ripening time and fiber formation of chitosan spinning dope, *Journal of Applied Polymer Science*, **90**, 2870-2877(2003).
14. K. R. Cho, Studies on the Natural Dyes(7) -Dyeing properties of cochineal colors for silk fibers-, *Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers*, **6**, 144-150(1994).
15. Y. J. Chu, A study on the mordanting and dyeing properties of Rhusjara ica Dye, *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, **22**, 971-977(1998).

16. S. H. Lee, M. J. Kim, and H. S. Park, Characteristics of cotton fabrics treated with epichlorohydrin and chitosan, *Journal of Applied Polymer Science*, Article in press, 2008.
17. H. Mark, N. S. Wooding, and S. M. Atlas, "Chemical Aftertreatment of Textiles", Wiley Interscience, New York, p.444, 1971.
18. J. B. Mckelvey, R. R. Benerito, R. J. Berni, and C. A. Hattox, The cellulose-epichlorohydrin reaction in the presence of neutral salt and salt-alkali solutions, *Textile Research Journal*, **34**, 759-767(1964).
19. W. S. W. Ngah and C. S. Endud, Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and crosslinked chitosan beads, *Reactive and Functional Polymers*, **50**, 181-190(2002).
20. X. F. Zeng and E. Ruckenstein, Control of pore sizes in macroporous chitosan and chitin membranes, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **35**, 4169-4175(1996).
21. M. S. Chiou and H. Y. Li, Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dyes on crosslinked chitosan beads, *Journal of Hazardous Materials*, **B93**, 233-248(2002).