

〈연구논문〉

키토산과 천연색소를 이용한 Eco-Printing(제1보)

김채연 · 신윤숙[†]

전남대학교 의류학과 / 생활과학연구소

Eco-printing Using Chitosan and Natural Colorants(1)

Chaeyeon Kim and Younsook Shin[†]

Department of Clothing and Textiles / Human Ecology Research Institute, Chonnam National University

(Received: May 12, 2011/Revised: May 31, 2011/Accepted: June 15, 2011)

Abstract— The aim of this study is to develop eco-printing method using natural pigments and chitosan as a natural binder. Three chitosans with different molecular weights were employed to find appropriate conditions including chitosan concentration and pigment/binder ratio. Dye uptake, color and fastnesses of the printed fabrics were evaluated to find optimum conditions within the range of experiments carried out in this study. The effectiveness of chitosan as a printing binder was examined in comparison with color, dye uptake, and fastnesses of conventional synthetic binder and guar gum. It was found that chitosans with low or medium molecular weight were appropriate. Using low molecular weight chitosan, optimum concentrations were 1.7% for charcoal, madder and chlorophyll, whereas 2.2% for ocher, yellow soil, indigo and cochineal. Regardless of molecular weight and concentration of chitosan, the color fastnesses of fabrics printed with mineral pigments were superior to those of the fabrics printed with plant and animal pigments. As pigment/chitosan ratio became higher, rubbing fastness was decreased by 1-3 grade. The colorfastness of printed fabric with chitosan binder was similar to that with synthetic binder, which was higher than that with guar gum.

Keywords: *chitosan, natural colorant, pigment, Eco-printing, binder*

1. 서 론

화학 염료 중심의 염색 산업에서 발생하는 각종 폐수가 수질 오염의 주범으로 지목됨에 따라 화학염료의 대안으로 천연염색에 대한 관심이 높아지고 있다¹⁾. 그러나 천연염색은 원료수급의 어려움, 색상의 재현성, 견뢰도의 취약성과 같은 문제점을 지니고 있으며 이를 해결하기 위한 방안이 모색되고 있다.

천연염색은 침염 시 염착량 증진을 위한 금속매염제의 사용은 매염 염색된 직물이 인체에 직접 밀착될 경우 섬유사이에 잔존하던 금속매염제가 용출 되어 피부문제를 야기할 수 있다¹⁾. 날염의 경우에는 안료가 직물표면에 집중적으로 고착되어 있으므로 매염제를 사용하더라도 의복 안쪽의 피부와 직접 닿지 않기 때문에 이러한 문제점에서 어느 정도 벗어날 수 있는 장점이 있다²⁾. 그리고 날염은 단순한 염색물만을 얻을 수 있는 침염과

비교해 볼 때 트렌드에 따른 색상과 무늬를 반영하여 다양한 디자인 개발이 보다 더 용이하다. 트렌드와 주제에 적합한 패션소재로서 높은 부가가치의 천연염색 제품을 생산하기 위해서 천연안료를 이용한 날염에 대한 연구가 활발하게 이루어질 필요가 있다.

키토산은 천연고분자로 현재 대부분이 폐기되고 있는 게, 새우 등의 껍질로부터 얻어지며 인체에 무해하고 항미생물성을 가지고 있으며, 안정성이 높고 생분해성이어서 친환경적인 소재이다³⁾. 지금까지 키토산 처리를 이용한 천연염색 연구는 대부분 침염에 의한 염색성 향상을 위한 것들이며⁴⁻¹⁴⁾, 키토산으로 전 처리한 후 코치닐을 이용한 날염에 관한 연구¹⁾가 있다. 천연염료를 이용한 날염은 알긴산 나트륨, 가공전분, 구아검과 같은 천연 효료를 사용하거나¹⁵⁻¹⁷⁾ 매염제에 의한 색상 변화를 이용한 날염 효과와 이의 견뢰도에 대한보고¹⁸⁾

[†]Corresponding author. Tel.: +82-62-530-1341; Fax.: +82-62-530-1349; e-mail: yshin@chonnam.ac.kr

©2011 The Korean Society of Dyers and Finishers 1229-0033/2011-6/90-99

가 있지만, 키토산을 바인더로 이용한 날염에 관한 연구는 미미한 실정이다.

본 연구에서는 천연안료와 키토산을 바인더로 사용한 친환경 날염기술을 개발하고, 그 유효성을 검토하였다. 키토산의 분자량과 농도, 키토산과 안료의 비율을 변화시켜 날염하고 색상과 염착량, 염색견뢰도를 측정하여 적정조건을 도출하였다. 키토산의 바인더로서 유효성을 확인하기 위해 기존에 사용하고 있는 구아검 및 합성바인더와 비교하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

분자량이 다른 3종의 키토산(YB Bio Co., Korea)을 시중에서 구입하여 사용하였으며, 그 특성은 Table 1과 같다. 직물은 KS K 0905에 규정된 표준면포(plain weave, density; 74(w) × 68(f)/inch², weight; 122g/m², thickness; 0.32mm)를 사용하였다. 광물성 안료(Hongik Biotech Co., Korea)로는 황토, 노랑토와 숯을, 식물성 안료(lake; Couleurs de plantes, Rochefort, France)로는 클로로필과 꼭두서니를, 그리고 동물성 안료(lake; Couleurs de plantes, Rochefort, France)로는 코치닐을 구입하여 사용하였다. 쪽 안료는 건담 20g과 환원제(Sodium hydrosulfite(Na₂S₂O₄) 5g을 물 1L에 넣고 50℃에서 환원 시킨 후 상등액만 취하여 건조하여 사용하였다. 키토산 바인더와 비교를 위해 구아검(Guar gum, Sigma, Korea)과 합성 조제 바인더(Omega Q binder, Art nara, Korea)를 구입하여 사용하였다.

2.2 키토산 바인더 제조

분자량이 다른 키토산 바인더는 1%(w/v) 아세트산 수용액을 사용하여 1.2%(w/v)농도로 상온에서 24시간 교반 용해시켜 제조하였다. 키토산의 농도 효과를 조사하기 위해 저분자량 키토산을 1.2%, 1.7%, 2.2%농도로 제조하여 비교하였다.

Table 1. Characteristics of chitosan(0.5%, 20℃)

Molecular weight	Appearance	Viscosity(cps)	Degree of deacetylation(%)
Low	pale yellow	13~14	92.0%
Medium	pale yellow	360~450	86.6%
High	pale yellow	600~700	81.0%

2.3 날염

실크스크린용 폴리에스테르 샷(150mesh)에 감광액(Diasol 307-S Photostencil system Screen process diazo type, Art nara, Korea)을 도포하여 제판하고 날염하고자 하는 부분을 감광시켜 스크린을 제작하였다. 키토산 바인더와 안료를 혼합하여 조제한 날염호를 스크린과 스퀴지를 이용하여 면직물 시료에 날염하였다. 날염 한 직물은 상온에서 예비 건조, 프레스기(Heat transfer m/c, Imagetech, Korea)를 이용하여 80℃에서 5분 동안 압력을 가하면서 스팀 프레스처리, 큐어링기(Werner Mathis AG, Germany)를 이용하여 150℃에서 3분간 열처리 후 증류수에서 색소가 나오지 않을 때까지 손으로 수세하여 상온에서 건조하였다. 바인더 종류에 따른 비교를 위해 구아검 2%용액, 안료와 합성 바인더의 비율을 1:20으로 조제하여 날염하였다.

2.4 색 측정

날염한 직물은 색차계(Color-Eye 3100, Macbeth)를 이용하여 각 안료의 최대흡수파장(λ_{max})에서 얻은 K/S 값을 염착량으로 평가하였으며, L*, a*, b* 값과 Munsell의 H V/C 값을 측정하였다. ΔE^* 는 L*, a*, b* 값으로 부터 변환 프로그램을 이용하여 산출하였다.

2.5 염색견뢰도 측정

세탁견뢰도는 세탁시험기(Laundry-Ometer)를 사용하여 AATCC Test Method 61-19891A에 따라 평가하였으며, 단 표준 세제 대신 시판 중성 세제를 사용하였다. 마찰견뢰도는 AATCC Method 116-1989에 따라 측정하였다. 견뢰도 등급은 변 퇴색 판정용 그레이 스케일과 오염 판정용 스케일을 사용하여 평가하였다. 일광견뢰도는 AATCC Test Method 16-2004 Option 3에 준하여 Xenon Test Chamber(Q-sun, Xe-1-B, Q-Panel Lab Products, USA)를 사용하여 20시간 광 조사 후 일광견뢰도 등급을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰


















3.1 키토산의 분자량이 염착성과 견뢰도에 미치는 영향

분자량의 차이가 있는 3종의 키토산을 사용하여 농도 1.2%, 안료와 키토산의 비율을 1:20으로 조절하여 날염한 직물의 염착량과 색 측정 결과는 Table 2와 같다. 황토, 숯, 쪽두서니, 클로로필 안료의 경우 중분자량에서, 노랑토의 경우 저분자량에서 염착량이 가장 높게 나타났다. 쪽과 코치닐의 경우 고, 중분자량 키토산에서는 잘 섞이지 않고 엉김현상이 일어났으며 저분자량 키토산에서만 혼합이 가능하였다.

고분자량에서는 저, 중분자량에 비해 안료의 염

착량이 감소하는 경향이 나타났다. 이는 같은 농도에서 키토산의 분자량이 높을수록 점도가 높아 키토산 용액이 직물내부에 깊숙이 침투하지 못하고 직물표면에 밀집되어 수세 시 제거되었기 때문으로 사료된다. 적정 키토산의 분자량은 저, 중 분자량으로 사료되며 이는 입자크기와 상관관계를 나타낸다. 안료의 평균입도 측정 결과, 숯은 17.79 μ m, 황토 12.25 μ m, 노랑토 10.37 μ m, 인디고 9.34 μ m 이었으며 황토와 숯이 다른 안료에 비해 상대적으로 큰 것으로 나타났다. 입도크기가 10 μ m 이상인 경우에는 중분자량의 키토산이 적합한 것으로 나타났으며, 이는 입자크기가 클수록 높은 점도의 결합력이 필요하여 분자량이 상대적으로 큰 키토산이 적합한 것으로 추측된다. 이에 대한 보다 심도 있는 연구가 필요할 것으로 사료된다.

Table 2. Effect of the molecular weight of chitosan on K/S, L*, a*, b* & H V/C values of the printed fabric

Pigment	Chitosan M·W	K/S	Printed sample	H V/C	L*	a*	b*	ΔE^*
Ocher (Hwangto)	Low	1.52		4.8YR 7.0/5.0	70.41	15.42	23.84	57.10
	Medium	2.40		3.2YR 6.3/5.8	63.39	19.84	25.35	42.28
	High	1.54		4.7YR 7.0/5.3	70.62	16.47	25.11	35.83
Yellow Soil	Low	1.27		0.4Y 7.6/3.7	76.15	6.30	25.53	27.60
	Medium	1.15		0.5Y 7.5/3.5	75.97	5.81	22.13	26.53
	High	0.96		0.4Y 7.8/3.4	78.27	5.56	21.50	24.62
Charcoal	Low	1.26		10.0B 5.3/0.0	54.49	-1.01	-1.01	37.94
	Medium	2.93		3.3P 4.1/0.0	42.67	0.05	-0.09	49.75
	High	1.57		1.8PB 5.1/0.0	52.46	-0.10	-0.14	39.97
Madder	Low	1.69		6.3R 6.0/0.2	61.20	24.66	13.56	41.62
	Medium	2.38		5.8R 5.5/6.6	56.08	26.84	13.95	46.91
	High	1.00		6.9R 6.6/5.1	67.22	19.94	11.89	33.80
Chlorophyll	Low	2.74		7.2GY 5.7/2.1	59.03	-8.65	12.08	35.69
	Medium	4.21		7.6GY 5.1/2.4	52.82	-9.42	12.06	41.70
	High	2.77		6.9GY 5.6/2.0	57.69	-7.86	11.51	36.63
Indigo	Low	1.22		2.1PB 5.7/1.7	58.91	-2.50	-5.24	34.33
Cochineal	Low	2.05		1.0RP 5.1/6.4	53.11	21.05	-10.55	46.56

각각의 최대흡수파장(λ_{max})에서 색 측정 결과, 분자량과 염착량에 관계없이 황토(400nm)는 YR계열, 노랑토(400nm) Y계열, 꼭두서니(500nm) R계열, 클로로필(400nm) GY계열로 동일하게 나타났다. 따라서 키토산의 분자량이 색상에 미치는 영향은 크지 않은 것을 알 수 있었다. 숯의 경우에도 채도값이 0이고 육안으로 판정 할 때 무채색으로 프린트되어 분자량에 의한 색상변화는 없었다.

Table 3의 염색견뢰도를 보면, 광물성 안료는 우수하게 평가되었고 키토산의 분자량이 견뢰도에 미치는 영향은 없었다. 광물성 안료의 세탁견뢰도는 변 퇴색은 대부분 4 - 4/5등급이었으며 먼 침부 백포에 대한 오염은 모두 5등급으로 매우 양호한 결과를 보여 세탁 시 다른 섬유를 이염 시킬 염려는 없는 것으로 나타났다. 동물성 및 식물성 안료의 경우 양호한 결과를 나타냈으나 쪽의 경우 세탁견뢰도가 낮게 나타났다. 마찰견뢰도는 분자량이 증가할수록 향상되는 경향을 보였으며, 저분자량의 키토산을 사용한 인디고와 코치닐은 습윤 시의 마찰견뢰도가 매우 낮았다. 일광 견뢰도는 광물성 안료의 경우에는 4-5등급으로 우수하였으며 키토산 용액의 분자량이 미치는 영향은 없었다.

동·식물성 안료의 경우 2/3등급 이하의 일광견뢰도를 보였으며 특히 인디고는 매우 낮았다. 견뢰도 평가 결과 전반적으로 동·식물성 안료보다는 광물성 안료가 더 우수하여 날염에 적합한 것으로 판단된다. 이는 광물성 안료에 포함되어 있는 금속이온과 키토산의 -OH 결합력이 견뢰도를 상승시킨 것으로 사료된다.

분자량에 따른 염착성과 견뢰도 실험결과를 종합해 볼 때, 황토, 노랑토, 숯, 꼭두서니, 클로로필 안료의 경우 중분자량의 키토산이 적당한 것으로 판단된다.



















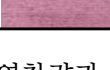
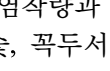
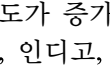
3.2 키토산 용액의 농도가 염착성과 견뢰도에 미치는 영향

키토산 용액의 농도가 염착성과 견뢰도에 미치는 영향을 살펴보고자 저 분자량의 키토산을 이용하여 날염이 가능한 농도 범위 내에서 1.2%, 1.7%, 2.2%로 변화를 주어 날염하였다. 중, 고 분자량 키토산을 이용하여 농도를 증가 시킬 경우에는 바인더에 기포가 발생하여 안료와의 혼합이 적절하게 이루어지지 않았다.

Table 3. Colorfastnesses to washing, rubbing and light of the printed fabric

Pigment	Chitosan M·W	Washing		Rubbing		Light fastness (20hr)
		Color change	Stain	Dry	Wet	
Ocher (Hwangto)	Low	4/5	5	4/5	4	5
	Medium	4/5	5	5	4	4
	High	4	5	5	4	4/5
Yellow Soil	Low	4/5	5	4/5	4	5
	Medium	4/5	5	5	4/5	5
	High	4/5	5	5	4/5	4/5
Charcoal	Low	3	5	3	1	4/5
	Medium	5	5	4	3	4/5
	High	4/5	5	4/5	3/4	5
Madder	Low	4	5	2/3	1/2	2
	Medium	4/5	5	3/4	3/4	2/3
	High	4/5	5	4	3/4	2/3
Chlorophyll	Low	4/5	5	2/3	1/2	2/3
	Medium	3/4	5	3/4	3	2/3
	High	4	5	3/4	3	2/3
Indigo	Low	1	5	2/3	1/2	1/2
Cochineal	Low	3	5	2/3	1/2	2/3

Table 4. Effect of chitosan concentration on K/S, L*, a*, b* & H V/C values of the printed fabric

Pigment	Chitosan Conc.(%)	K/S	Printed sample	H V/C	L*	a*	b*	ΔE*
Ocher (Hwangto)	1.2%	1.52		4.8YR 7.0/5.0	70.41	15.42	23.84	34.67
	1.7%	1.69		5.5YR 7.0/5.1	70.27	14.96	25.08	35.34
	2.2%	1.79		5.1YR 7.0/5.6	70.73	16.77	27.25	37.30
Yellow Soil	1.2%	1.27		0.4Y 7.6/3.7	76.15	6.30	25.53	27.60
	1.7%	1.30		0.2Y 7.5/3.9	76.07	6.87	24.48	28.53
	2.2%	0.98		1.0Y 8.0/3.5	80.59	4.81	22.58	24.09
Charcoal	1.2%	1.26		10.0B 5.3/0.0	54.49	-0.10	-0.10	37.94
	1.7%	1.98		7.2PB 4.7/0.0	48.09	0.00	-0.16	44.33
	2.2%	3.24		1.9PB 4.0/0.1	41.72	-0.14	-0.34	50.70
Madder	1.2%	1.69		6.3R 6.0/0.2	61.20	24.66	13.56	41.62
	1.7%	1.92		6.9R 6.0/6.8	60.35	26.98	16.06	44.39
	2.2%	2.38		5.4R 5.5/6.5	55.88	26.61	13.06	46.71
Chlorophyll	1.2%	2.74		7.2GY 5.7/2.1	59.03	-8.65	12.08	35.69
	1.7%	3.69		7.4GY 5.4/2.2	55.18	-8.74	11.57	39.20
	2.2%	5.03		7.3GY 5.0/2.4	51.87	-9.36	12.65	42.73
Indigo	1.2%	1.22		2.1PB 5.7/1.7	58.91	-2.50	-5.24	34.33
	1.7%	2.14		1.2PB 5.0/2.2	52.23	-3.86	-7.49	41.43
	2.2%	1.19		0.3PB 5.8/1.6	59.84	-3.46	-4.90	33.42
Cochineal	1.2%	2.05		1.0RP 5.1/6.4	53.11	21.05	-10.55	46.56
	1.7%	2.39		2.1RP 5.0/6.8	51.92	23.57	-9.63	48.54
	2.2%	1.13		1.5RP 6.0/5.6	62.11	17.94	-7.85	36.83

키토산 용액 농도의 변화에 따른 염착량과 색 측정 결과는 Table 4와 같다. 황토, 숯, 쪽두서니, 클로로필의 경우는 키토산 용액의 농도가 증가할수록 염착량이 증가하는 한편 노랑토, 인디고, 코치닐의 경우는 염착량이 증가하다가 2.2%에서는 감소하였다. 염착량 측면에서 살펴본 키토산의 용액의 적정 농도는 황토, 숯, 쪽두서니, 클로로필의 경우는 2.2%가 적당하였으며, 노랑토, 쪽, 코치닐의 경우는 1.7%가 적당하였다. 키토산 용액의 농

도에 따른 색상 변화는 나타나지 않았다.

키토산 용액의 농도변화에 따른 견뢰도는 Table 5와 같다. 황토와 노랑토는 농도에 관계없이 모든 견뢰도가 4등급 이상으로 우수하였다. 숯, 쪽두서니, 클로로필은 최대 염착량은 키토산 용액의 농도 2.2%에서 얻었으나 견뢰도는 키토산 용액의 농도 1.7%에서 상대적으로 높게 나타났다. 쪽과 코치닐은 최대 염착량을 보인 키토산 용액의 농도 1.7%에서 견뢰도도 상대적으로 높았다. 키토산 농도가

Table 5. Colorfastnesses to washing, rubbing and light of the printed fabric

Pigment	Chitosan Conc.(%)	Washing		Rubbing		Light fastness (20hr)
		Color change	Stain	Dry	Wet	
Ocher (Hwangto)	1.2%	4/5	5	4/5	4	5
	1.7%	4	5	5	4/5	4/5
	2.2%	4	5	5	4	4/5
Yellow Soil	1.2%	4/5	5	4/5	4	5
	1.7%	4	5	5	4/5	4/5
	2.2%	4	5	5	4/5	4/5
Charcoal	1.2%	3	5	3	1	4/5
	1.7%	4/5	5	3/4	2/3	4/5
	2.2%	4	5	3	2/3	4/5
Madder	1.2%	4	5	2/3	1/2	2
	1.7%	4	5	3/4	3/4	3/4
	2.2%	4	5	1/2	1/2	2
Chlorophyll	1.2%	4/5	5	2/3	1/2	2/3
	1.7%	4/5	5	3/4	3	2/3
	2.2%	4	5	2	2	2/3
Indigo	1.2%	1	5	2/3	1/2	1/2
	1.7%	3/4	5	4/5	4	4/5
	2.2%	3/4	5	4/5	4	4/5
Cochineal	1.2%	3	5	2/3	1/2	2/3
	1.7%	4/5	5	4	3	2
	2.2%	3/4	5	3/4	1/2	2

높을수록 쪽의 견뢰도는 3/4등급 이상으로 향상되어 날염에 사용하는데 무난한 것으로 판단된다. 전반적인 견뢰도는 광물성 안료에서 더 우수한 것으로 확인되었다.

염착량과 견뢰도 실험결과를 종합적으로 고려해 볼 때, 키토산 용액의 농도는 황토, 노랑토, 쪽, 코치닐의 경우 2.2%가 적당하고 숲, 꼭두서니, 클로로필은 1.7%가 적당한 것으로 판단된다.










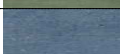




3.3 안료/키토산 비율이 염착성과 견뢰도에 미치는 영향

안료/키토산 용액 비율의 효과를 보기 위해 앞에서 얻은 실험 결과로부터 도출한 각 안료의 적정 분자량과 농도를 적용하였다. 즉, 황토, 숲, 꼭두서니, 클로로필은 중분자량의 키토산을 사용하였고, 노랑토, 쪽, 코치닐은 저분자량의 키토산을 사용하였다. 꼭두서니와 클로로필의 경우 저분자

량 고농도 키토산 사용 시 염착량은 높지만 견뢰도가 중분자량 보다 낮아 중분자량의 키토산이 더 적합하다고 판단하였다. 본 실험에서는 황토, 숲, 꼭두서니, 클로로필은 중분자량 키토산 1.2%, 노랑토, 쪽, 코치닐은 저분자량 키토산 1.7% 용액을 사용하였다. 예비 실험에서 얻은 결과를 참고하여 선명한 날염이 가능한 날염호를 만들기 위한 비율을 광물성 안료는 1:4, 식물성 안료는 1:10으로 하여 1:20 비율과 비교하였다.

비율에 따른 염착량과 색 측정 결과는 Table 6과 같다. 안료의 비율이 높을수록 대체로 염착량은 높은 경향을 보였고, 클로로필의 경우만 비율에 따른 염착량의 변화는 크지 않았다. 안료에 대한 키토산의 비율에 따른 색상계열의 변화는 숲을 제외하고는 없었다. 숲의 경우 키토산 용액의 비율을 낮출 경우 P→Y로 변화하였는데, 육안으로 연회색에서 진한 회색으로 변화한 것을 관찰할 수 있었다.

Table 6. Effect of pigment/chitosan ratio on K/S, L*, a*, b* & H V/C values

Pigment	Pigment : Chitosan	K/S	Printed sample	H V/C	L*	a*	b*	ΔE*
Ocher* (Hwangto)	1:20	2.40		3.2YR 6.3/5.8	63.39	19.84	25.35	42.28
	1:4	3.08		2.6YR 5.9/6.1	59.90	21.45	25.43	45.53
Yellow Soil**	1:20	1.15		0.5Y 7.5/3.5	75.97	5.81	22.13	26.53
	1:4	4.25		0.4Y 6.4/5.0	64.50	9.17	31.33	41.42
Charcoal*	1:20	2.93		3.3P 4.1/0.0	42.67	0.05	-0.09	49.75
	1:4	8.21		1.1Y 2.8/0.2	28.91	0.38	1.06	63.46
Madder*	1:20	2.38		5.8R 5.5/6.6	56.08	26.84	13.95	46.91
	1:10	3.07		5.6R 5.2/7.0	53.23	28.83	14.36	50.38
Chlorophyll*	1:20	4.21		7.6GY 5.1/2.4	52.82	-9.42	12.06	41.70
	1:10	4.83		7.4GY 5.0/2.4	51.43	-9.43	12.46	43.11
Indigo**	1:20	2.14		1.2PB 5.0/2.2	52.23	-3.86	-7.49	41.43
	1:10	6.49		2.8PB 3.5/2.4	36.09	-2.77	-10.03	57.64
Cochineal**	1:20	2.39		2.1RP 5.0/6.8	51.92	23.57	-9.63	48.54
	1:10	3.40		0.9RP 4.5/7.3	46.34	25.39	-13.31	55.04

* Medium, 1.2%

** Low, 1.7%

Table 7. Effect of pigment/chitosan ratio on colorfastnesses to washing, rubbing and light

Pigment	Pigment : Chitosan	Washing		Rubbing		Light fastness (20hr)
		Color change	Stain	Dry	Wet	
Ocher*	1 : 20	4/5	5	5	4	4
	1 : 4	4	5	3/4	3	4
Yellow Soil**	1 : 20	4/5	5	5	4/5	5
	1 : 4	4/5	5	3/4	3	4/5
Charcoal*	1 : 20	5	5	4	3	4/5
	1 : 4	4	4/5	3/4	1	4/5
Madder*	1 : 20	4/5	5	3/4	3/4	2/3
	1 : 10	4	5	2	1	2/3
Chlorophyll*	1 : 20	3/4	5	3/4	3	2/3
	1 : 10	3/4	5	2/3	1/2	2/3
Indigo**	1 : 20	3/4	5	4/5	4	4/5
	1 : 10	3/4	5	1	1	4/5
Cochineal**	1 : 20	4/5	5	4	3	2
	1 : 10	4/5	5	1	1/2	2

* Medium, 1.2%

** Low, 1.7%

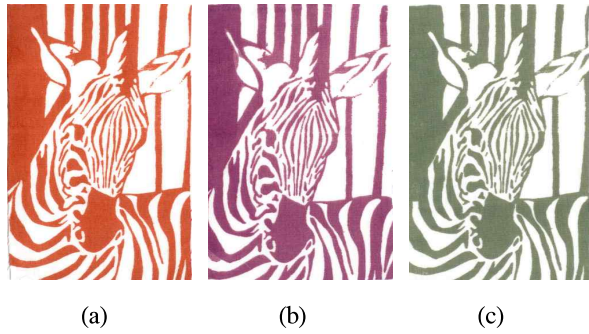


Fig. 1. Screen printed works: (a) madder, (b) cochineal, (c) chlorophyll.

위의 실험 결과를 바탕으로 키토산을 바인더로 사용한 동·식물성 안료의 프린팅 예시를 Fig. 1에 제시하였다.

안료/키토산 용액 비율에 따른 염색견뢰도의 측정결과는 Table 7과 같다. 키토산 용액의 비율을 낮춘 경우에도 모든 안료의 세탁 및 일광견뢰도는 큰 영향이 없었으며, 마찰견뢰도는 1:20과 비교할 때 안료에 따라 1-3등급씩 낮았으며 특히 습윤 시 마찰견뢰도가 매우 열악하였다. 이는 안료에 비해 키토산의 비율이 감소하면서 키토산 용액과 안료 간의 결합력이 감소하였기 때문으로 여겨진다. 일광견뢰도의 경우에는 안료의 농도를 증가시켰을 경우에도 변화하지 않았다. 광물성 안료가 동·식물성 안료보다 더 우수한 견뢰도를 나타낸 것을 다시 확인하였다. 안료/키토산 비율과 염착량과 견

뢰도의 관계에 대한 보다 세밀한 연구가 필요한 것으로 보인다.

3.4 바인더의 종류에 따른 비교

키토산이 바인더로서의 유효성을 확인하기 위해 기존에 사용하고 있는 천연 호료인 구아검과 합성바인더와 비교하였다. Table 8은 3종의 바인더를 사용한 날염직물의 염착량과 색 측정 결과를 나타낸 것이다. 구아검은 2% 농도로, 키토산은 실험에서 도출한 적정조건으로 조제하였으며 안료와 바인더의 비율을 1:20으로 하였다.

황토와 쪽은 키토산을 바인더로 사용한 경우에 염착량이 가장 높게 나타났으며, 솜은 합성 바인더를 사용한 경우에 염착량이 높게 나타났다. 바인더 종류에 따른 색 측정결과는 황토는 YR계열, 쪽은 PB계열, 솜은 무채색으로 동일하게 나타났다.

바인더의 종류에 따른 염색견뢰도의 결과를 Table 9에 제시하였다. 구아검을 사용한 경우 세탁 견뢰도는 상대적으로 열악하였으며, 키토산, 합성 바인더, 구아검의 순으로 우수하게 나타났다. 침부 백포에 대한 이염은 키토산과 합성바인더의 경우 5등급으로 모두 우수하게 나타났다. 건조 시 마찰 견뢰도는 모두 우수하였으나, 습윤 시 마찰견뢰도는 구아검을 사용한 경우 낮았다. 쪽의 일광견뢰도는 키토산 바인더를 사용할 경우 4/5등급으로 우수하였고, 합성바인더를 사용할 경우 1등급으로 아

Table 8. Comparison of K/S, L*, a*, b* & H V/C values depending on binder type

Pigment	Binder	K/S	Printed sample	H V/C	L*	a*	b*	ΔE*
Ocher (Hwangto)	Chitosan *	2.40		3.2YR 6.3/5.8	63.39	19.84	25.35	42.28
	Guar gum	0.90		5.0YR 7.5/4.0	75.64	12.14	19.57	27.19
	Synthetic	1.32		4.3YR 6.9/4.6	70.10	14.51	21.12	32.82
Charcoal	Chitosan *	2.93		3.3P 4.1/0.0	42.67	0.05	-0.09	49.75
	Guar gum	2.19		0.8GY 4.6/0.1	47.75	-0.14	0.41	44.64
	Synthetic	3.95		2.1PB 3.6/0.0	37.50	-0.07	-0.16	54.91
Indigo	Chitosan **	2.14		1.2PB 5.0/2.2	52.23	-3.86	-7.49	41.43
	Guar gum	1.94		1.8PB 5.0/1.9	51.72	-2.94	-6.37	41.61
	Synthetic	0.98		5.7PB 6.0/2.4	61.74	-0.86	-7.72	32.20

* Medium, 1.2%

** Low, 1.7%

Table 9. Comparison of colorfastnesses to washing, rubbing and light depending on binder type

Pigment	Binder	Washing		Rubbing		Light fastness (20hr)
		Color change	Stain	Dry	Wet	
Ocher	Chitosan*	4/5	5	5	4/5	4
	Guar gum	4	5	4/5	4/5	4
	Synthetic	4/5	5	4/5	4/5	4/5
Charcoal	Chitosan*	5	5	4	3	4/5
	Guar gum	2/3	4	4/5	2	4
	Synthetic	4	5	4/5	4	4
Indigo	Chitosan**	3/4	5	4/5	4	4/5
	Guar gum	1/2	4	4	2/3	3
	Synthetic	3	5	5	4	1

* Medium, 1.2%

** Low, 1.7%

주 낮았다. 키토산은 전반적으로 구아검 보다 우수한 견뢰도를 나타내고, 합성바인더와의 비교하면 쪽의 경우 더 우수한 일광 견뢰도를 보였다.

이상의 결과로부터 키토산을 천연안료의 날염 바인더로 사용 유효성을 확인하였으며 친환경 날염기술로 발전시킬 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

키토산 바인더의 유효성을 검토하고자 분자량과 농도, 키토산 바인더와 안료의 비율을 변화시키고 날염 면직물의 색상과 염착량, 염색 견뢰도를 측정하여 적정조건을 도출하였다. 바인더의 종류에 따른 염착량과 견뢰도를 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 고분자량의 키토산에서는 염착량이 감소하는 경향을 보여 적정 키토산은 저, 중분자량이며 입자가 큰 안료일수록 중분자량의 키토산을 이용하여 날염한 경우 염착량이 증가되었다.
2. 키토산의 분자량과 농도에 관계없이 황토는 YR계열, 노랑토 Y계열, 쪽두서니 R계열, 클로로필 GY계열, 숯은 무채색으로 동일하게 나타났다.
3. 저분자량 키토산을 사용할 경우 농도는 황토, 노랑토, 쪽, 코치닐의 경우 2.2% 용액이 적당하고 숯, 쪽두서니, 클로로필의 경우에는 1.7% 용액이 적당한 것으로 나타났다.

4. 키토산의 분자량과 농도와 관계없이 전체적으로 우수한 견뢰도를 나타내었으며, 동·식물성 안료보다 광물성 안료의 견뢰도가 더 우수하였다.
5. 키토산의 비율을 낮춘 경우에도 모든 안료의 세탁 및 일광견뢰도는 큰 영향이 없었으며, 마찰 견뢰도는 1:20과 비교할 때 안료에 따라 1-3등급씩 낮아졌으며 특히 습윤시 마찰이 매우 낮았다.
6. 키토산, 구아검, 합성바인더를 비교한 결과 색상은 동일한 계열로 큰 차이가 나타나지 않았으며, 견뢰도는 키토산 용액을 이용할 경우 구아검보다 우수하게 평가되었다. 키토산 용액과 합성바인더를 비교할 경우 세탁, 마찰견뢰도는 비슷하였으며, 일광견뢰도의 경우 키토산이 더 우수하게 평가되었다.

감사의 글

이 논문은 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No.20100021015).

참고문헌

1. K. S. Kim, Developing Environment-friendly Textile Products Using Chitosan as a Natural Finishing Agent, Ph. D. Thesis, Ewha Womans

- University, 2009.
2. E. K. Kim, Screen Printing with Natural Dyes, Ph.D. Thesis, Sungkyunkwan University, 1999.
 3. M. J. Kwak, Natural Dyeing of Chitosan-crosslinked Cotton Fabrics, Ph. D. Thesis, Kyungpook National University, 2010.
 4. H. Y. Hwang, A Study on the Effects of Chitosan Treatment on Natural Dyeing with *Japanese Pagoda Tree*, M. S. Thesis, Ewha Womans University, 2001.
 5. S. J. Hong, The Investigation of Dyeing Effects on Change of Extraction Conditions for Dyestuffs in *Galla rhois* and on Treatment of Chitosan, Ph. D. Thesis, Ewha Womans University, 2001.
 6. S. Y. Kang, A Study on the Effect of Chitosan Treatment on Natural Dyeing with Cochineal, M. S. Thesis, Ewha Womans University, 2002.
 7. S. M. Choi, A Study on Effects of Chitosan Treatment on Natural Dyeing with Clove, M. S. Thesis, Ewha Womans University, 2001.
 8. D. M. Lee, Study on the Effects of Changes of Chitosan Treatment Conditions upon Cotton, Nylon and PET Dyeing with Cochineal, M. S. Thesis, Ewha Womans University, 2004.
 9. H. J. Kwon, Study on the Dyeing Characteristics in Cochineal Dyeing of Chitosan- treated Fabrics according to the Sequence of Mordanting Procedure, M. S. Thesis, Ewha Womans University, 2004.
 10. J. M. Lee, Study on the Dyeing of Chitosan-treated Cotton and Nylon Fabrics - *Caesalpinia sappan. L., Coccus Cacci L., Gardenia Jasminoides Ellis -*, M. S. Thesis, Ewha Womans University, 2004.
 11. B. Y. Kim, The Dyeing Properties and Hand of the Cotton Fabric with Eco-friendly Treatment- Chitosan, Gelatin, Hyaluronic Acid-, M. S. Thesis, Ewha Womans University, 2010.
 12. J. E. Jung, A Study on the Effects of Chitosan Treatment on Natural Dyeing with *Rubia akane Nakai*, M. S. Thesis, Ewha Womans University, 2001.
 13. J. H. Ahn, The Investigation of Dyeing Effects on Change of Extraction Conditions for Dyestuffs in *Caesalpinia sappan* and on Treatment of Chitosan on Cotton & Silk Fabrics, M. S. Thesis, Ewha Womans University, 2008.
 14. A. R. Cho, Production and Application of Natural Green Colorants Utilizing Bamboo Leaves, Ph. D. Thesis, Chonnam National University, 2010.
 15. H. K. Lim, Studies on the Physical Properties on the Printing Fabrics of Cellulose by Natural Dyes, M. S. Thesis, Dongyang University, 2006.
 16. B. I. Jun and J. H. Hwang, Studies on the Printing with Natural Dyes by Two Phase Printing Method, *J. of The Korean Society of Industial Application*, 6(3), 247-252(2003).
 17. B. I. Jun and J. H. Hwang, Studies on the Printing with Natural Dyes on Sappan Wood, *J. of The Korean Society of Industial Application*, 6(3), 239-245(2003).
 18. Y. H. Jang, (A) Study of Printing Method using Natural Dyes and Color Fastness, M. S. Thesis, Hong-ik University, 2003.