

<연구논문(학술)>

## 키토산과 천연색소를 이용한 Eco-Printing(제2보)

김채연 · 신윤숙<sup>†</sup>

전남대학교 의류학과 / 생활과학연구소

### Eco-printing Using Chitosan and Natural Colorants(2)

Chaeyeon Kim and Younsook Shin<sup>†</sup>

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

(Received: July 27, 2011/Revised: September 8, 2011/Accepted: September 16, 2011)

**Abstract**— The purpose of this study is to develop eco-printing method using natural dyes combined with chitosan treatment to impart various pattern effect on cotton fabric. It was examined whether tone-on-tone pattern effects could be produced by screen printing with chitosan paste and subsequently dip-dyed in natural dye bath. For polychromic colorants, fabrics were pre-mordanted and then screen printed with chitosan, while only chitosan printing treatment was applied for monochromic colorants. Color, dye uptake, washing, light and rubbing fastnesses of printed fabrics were measured in relation to the presence of chitosan printing. Pre-mordanting and chitosan printing treatment were applied to such polychromic colorants as madder, sappanwood, onion and cochineal. Also, printing pattern formation on fabrics was evaluated by differences in dye uptake and color. The results suggested that madder, onion and cochineal were effective on pattern formation. Regarding sappanwood, since dye uptake was increased only by pre-mordanting without chitosan printing treatment, there was little color difference and thus patterns were not clearly distinguished. Chitosan printing treatment tended to increase washing, light and rubbing fastnesses of dyed fabrics with polychromic colorants. Chitosan printing treatment was applied to monochromic colorants such as chlorophyll, gardenia and indigo and the effect of printing formation was examined according to the difference in dye uptake. Among monochromic dyes tried, chlorophyll was effective and chitosan printing improved washing and light fastnesses.

**Keywords:** chitosan, eco-printing, polychromic colorants, monochromic colorants, pattern formation

## 1. 서 론

최근 자연친화적 생활을 통해 건강한 삶을 추구하려는 움직임이 확산되면서 웰빙에 대한 관심이 증가하고 천연염색 상품은 친환경적 상품가치가 높아 웰빙을 위한 대표적 상품으로 지각되고 있다<sup>1)</sup>. 천연염색의 경우 자연물에서 유래된 염료를 사용함으로써 화학염료 제조 공정과 염색할 때 첨가되는 조제들이 배제되어 오·폐수의 발생이 적으며, 은은하고 자연스러운 색감을 나타내고 사용되는 염재에 따라서 향균, 소취, 방충, 방향, 항알레르기<sup>2)</sup>, 신경 안정효과 등<sup>3)</sup>의 장점에도 불구하고 주로 침염에 의한 연구가 행해지고 있다. 날염은 다양한 색상과 문양을 반영하여 트렌드와 주제에 적합한 천연염색 제품 개발에 용이하지만, 천연염료를

이용한 날염에 관련된 연구는 미비한 실정이다. 지금까지 선행연구를 살펴보면 천연염료를 분말화하여 알긴산 나트륨, 가공전분, 구아검, 아라비아 검과 같은 천연호료를 사용하여 날염하거나<sup>4-8)</sup>, 매염제에 의한 색상 변화를 이용한 날염효과와 이의 견뢰도에 대한 연구<sup>9,10)</sup>가 있다.

키토산은 새우, 게 등 갑각류의 외피를 형성하는 키틴을 아세틸화 하여 얻어지는 천연 고분자로서, 인체에 무해하고 향미생물성을 가지고 있으며, 안정성이 높고 생분해성이어서 친환경적인 소재로 관심을 받고 있다<sup>11)</sup>. 이러한 키토산을 셀룰로오스 섬유에 처리하면 표면이 양이온화 되어 친화성이 낮은 염료의 적용이 가능해 지고<sup>12)</sup>, 견뢰도 개선<sup>13)</sup>, 향균, 방취, 보습 기능성도 발휘되는 것으로 보고되고 있다<sup>11)</sup>. 그러나 지금까지 키토산 처리를 이용한 천연염색

<sup>†</sup>Corresponding author. Tel.: +82-62-530-1341; Fax.: +82-62-530-1349; e-mail: yshin@chonnam.ac.kr

연구는 대부분 침염에 의한 염색성 향상을 위한 것들이며, 키토산 전처리 후 코치닐을 이용한 날염에 관한 연구<sup>14)</sup>가 있지만, 키토산을 이용하여 문양 형성에 초점을 맞춘 연구는 미미한 실정이다.

전보<sup>15)</sup>에서 키토산을 바인더로 한 천연안료 날염에 대한 유효성을 확인하였다. 본 연구에서는 키토산을 양이온화제로 이용하여 일차적으로 키토산으로 스크린 프린팅(Screen-printing)방법을 이용하여 무늬를 형성시키는 날염처리를 행한 다음 천연염료에 침염하였을 때 톤-온-톤(ton-on-ten) 배색의 문양이 형성되는지 검토하였다. 다색성 염료는 선매염과 키토산 스크린 프린팅법을 병행하여 적용시키고, 단색성 염료는 스크린 프린팅법만을 적용시켜 키토산 날염 유무에 따른 색상 및 문양효과, 염착량, 염색건뢰도를 측정 비교하여 유효성을 검토하였다.

## 2. 실 험

### 2.1 시료 및 시약

직물은 KS K 0905에 규정된 표준 면포(plain weave, density; 74(w)×68(f)/inch<sup>2</sup>, weight; 122g/m<sup>2</sup>, thickness; 0.32mm)를 사용하였으며, 키토산(Chitosan : YB Bio Co., Korea, degree of deacetylation 86.6%, 360~450cps)은 시중에서 구입하여 사용하였다. 소목(인도네시아산)과 치자(인도네시아산)는 시중 한약재상에서 구입하여 사용하였다. 양파 껍질은 주황빛이 도는 겉껍질을 사용하였으며, 쪽 분말염료는 실험실에서 제조한 것을 사용하였다. 꼭두서니와 클로로필(Couleurs de plantes, Rochefort, France), 코치닐(나주시 천연염색 문화재단, Korea)은 구입하여 사용하였다. 매염제로 사용한 알루미늄(aluminum potassium sulfate, AlK(SO<sub>4</sub>)·12H<sub>2</sub>O), 철(ferric sulfate, FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O), 구리(cupric sulfate, CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O)는 시약1급 그대로를 사용하였다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 선매염

다색성 염료인 꼭두서니, 소목, 양파껍질, 코치닐에는 키토산을 이용하여 날염하기 전 선매염을 하였다. Al 매염제는 5%(o.w.f.), Cu, Fe 매염제는 2%(o.w.f.) 매염액을 제조하였다. 매염액을 가열시켜 40℃에 도달되면 직물을 넣은 후

60℃에 도달되면 이 시점을 기준으로 하여 30분간 매염 후 상온에서 자연 건조시켰다.

#### 2.2.2 키토산을 이용한 프린팅

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. 키토산을 1%(w/v) 아세트산 수용액을 사용하여 1.5%(w/v)농도로 상온에서 24시간 교반 용해시켜 제조하였다. 제조된 키토산 수용액을 이용하여 직물 시료에 스크린을 고정하고 스퀴즈로 밀어서 문양을 날염하였다. 날염한 직물은 상온에서 예비건조, 프레스기(Heat transfer m/c, Imagetech, Korea)를 이용하여 80℃에서 5분 동안 스팀 프레스 처리, 큐어링기(Werner Mathis AG, Germany)를 이용하여 150℃에서 3분간 열처리 하였다.

#### 2.2.3 염색

분말 염료를 이용하여 꼭두서니 4%(o.w.f.), 코치닐 2%(o.w.f.), 클로로필 3%(o.w.f.), 옥비 1 : 50, 60℃에서 60분 동안 염색한 후 30℃가 되면 직물시료를 꺼내어 증류수에서 색소가 나오지 않을 때까지 손으로 수세하여 상온 건조 후, 큐어링기를 이용하여 150℃에서 3분간 열처리 하였다. 소목과 치자는 1 : 100, 양파껍질은 1 : 40으로 염재에 증류수를 가하여 1시간 끓인 후 약 40℃정도가 될 때까지 방냉시키고 여과하였다. 여과액을 농축기(Rotary evaporator, Hahn shin HS-3001, Korea)를 사용하여 50%정도로 감압 농축한 색소액을 얻어 액비 1 : 50, 60℃에서 40분동안 염색하였다. 염색이 완료된 후 30℃가 되었을 때 시험포를 꺼내 증류수로 수세하여 상온 건조하였다. 쪽은 건남 20g과 환원제(Sodium hydrosulfite((Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)) 5g을 물 1L에 넣고 50℃에서 환원 시킨 후 40℃, 30분 염색 후 공기중에서 산화 발색, 수세, 상온 건조하였다.

### 2.3 색 측정

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

## 2.4 염색견뢰도 측정

세탁견뢰도는 세탁시험기(Laundry-Ometer)를 사용하여 AATCC Test Method 61-1989A에 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 다색성 염료의 선매염 후 키토산 날염 효과

#### 3.1.1 색상과 염착량의 변화


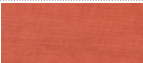
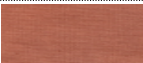

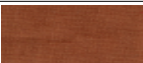
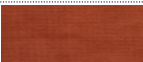
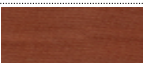
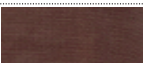
선매염 후 키토산 처리는 아미노기에 의해 먼 직물이 양이온화 되어 금속이온과 결합함으로써 매염제의 상승효과를 얻을 수 있다<sup>16</sup>. 선매염과 키토산 날염 처리가 다색성 염료의 염착량과 색상에 작용하는 효과를 검토하였다. 선매염한 시료에 키토산 날염 처리 후 소목, 쪽두서니, 양파, 코치닐로 염색하여 염착량과 색 측정 결과는 Table 1과 같다.

쪽두서니의 경우 염착량의 변화가 크게 나타

났다. 매염하지 않은 경우 키토산 날염 처리 유무에 따른 염착량 비교 결과 염착량(K/S)이 6배 정도(0.91→6.10) 증가하였다. 이는 면섬유의 -OH기는 음이온성의 쪽두서니 색소에 대한 친화성이 매우 낮지만 키토산의 아미노기는 쪽두서니 색소에 대한 친화성이 높다는 것을 의미한다<sup>17</sup>. 매염(Al, Cu, Fe)의 경우에도 염착량이 2배 정도 증가하였다. 매염하지 않은 경우 키토산 날염 처리 유무에 따른 색상변화는 R계열에서 YR계열로 변화하였고 a\*와 b\*값이 모두 증가한 것으로 보아, 키토산 처리는 특정색소가 아니라 모든 색소성분의 발현을 증가시킨 것으로 사료된다. 키토산 날염 처리에 따른 색상변화는 Al, Cu의 경우 R계열로 동일하게 나타났고 Fe의 경우 a\*값이 증가하면서 미처리시의 RP계열에서 R계열로 변화하였다.

소목의 경우에도 매염하지 않은 시료에 키토산 날염 처리의 경우 염착량이 4배 정도(2.92→11.64) 증가하였다. 반면, Cu 선매염 후 키토산 날염 처리의 경우 오히려 염착량의 저하가 나타났다. 소목의 경우 매염처리 만으로도 염착량이 크게 상승하여 키토산 날염 처리에 의한 염착량의 변화는 미미하게 나타나 문양 형성 시 적당하지 않은 것으로 사료된다. 키토산 날염 처리 유무에 따른 색상변화는 무매염의 경우 YR계열, Al, Cu매염의 경우 R계열, Fe매염 Y계열로 동일하게 나타났으나 a\*와 b\*값이 감소하였다.

Table 1. Effect of mordants on K/S, L\*, a\*, b\* & H V/C values of the chitosan printed/dyed cotton fabrics

Chitosan	Mordant	K/S (λ <sub>max</sub> ,nm)	Sample	H V/C	L*	a*	b*	ΔE
Madder	None	0.91 (480)		8.6R 6.5/3.5	66.02	13.49	9.78	30.77
	Al	2.57 (500)		4.7R 5.5/6.7	56.01	27.66	12.08	47.02
	Cu	2.29 (500)		5.9R 5.2/4.4	53.12	17.98	9.16	43.92
	Fe	2.46 (500)		7.9RP 4.6/2.1	47.52	8.44	0.40	45.75
None	None	6.10 (400)		1.1YR 4.3/4.3	43.41	17.55	16.00	53.95
	Al	5.76 (500)		8.2R 4.3/5.6	43.11	23.91	15.68	56.59
	Cu	5.90 (400)		9.9R 4.0/4.0	40.94	17.04	13.12	55.40
	Fe	6.14 (400)		8.9R 3.6/2.1	36.33	9.53	6.01	57.04

	Chitosan	Mordant	K/S ( $\lambda_{max}, nm$ )	Sample	H V/C	L*	a*	b*	$\Delta E$
Sappan wood	Untreated	None	2.92 (460)		2.4YR 5.5/5.1	55.71	18.34	20.13	44.92
		Al	13.34 (460)		7.8R 3.2/6.0	31.89	25.82	16.01	67.37
		Cu	16.14 (480)		7.9R 2.4/2.6	23.79	12.23	5.70	69.83
		Fe	13.12 (460)		3.5YR 2.5/1.3	35.38	5.30	4.78	67.27
	Treated	None	11.64 (460)		2.1YR 4.1/5.7	41.49	21.74	22.71	59.16
		Al	15.61 (460)		7.6R 2.7/4.8	27.12	20.73	11.48	69.22
		Cu	13.78 (480)		7.5R 2.4/2.0	24.72	9.80	4.48	68.46
		Fe	15.03 (460)		3.1YR 2.3/1.1	23.24	4.55	3.68	69.32
Onion	Untreated	None	9.38 (400)		9.1YR 6.1/5.0	62.27	10.26	30.03	42.34
		Al	8.67 (400)		9.6YR 6.3/5.0	63.84	9.35	30.87	41.59
		Cu	11.43 (400)		8.5YR 5.8/5.5	58.70	12.16	32.00	46.67
		Fe	8.36 (400)		9.7YR 6.0/4.3	61.18	7.98	26.54	40.43
	Treated	None	13.60 (400)		5.5YR 4.0/4.4	40.57	14.44	22.56	57.60
		Al	11.64 (400)		5.7YR 4.3/4.1	43.57	13.18	21.25	54.12
		Cu	12.77 (400)		3.8YR 3.9/4.2	39.43	15.13	18.94	57.65
		Fe	13.16 (400)		8.4YR 3.8/2.7	38.54	7.19	15.56	55.97
Cochineal	Untreated	None	0.18 (520)		8.7RP 8.0/1.8	81.05	4.78	0.75	12.56
		Al	1.28 (540)		9.4P 5.6/4.1	58.21	12.08	-7.84	37.77
		Cu	0.56 (540)		9.8P 6.7/2.2	68.94	5.52	-3.14	24.77
		Fe	0.78 (400)		6.5RP 6.3/0.7	64.95	2.12	0.13	27.61
	Treated	None	7.82 (540)		1.8RP 3.0/2.6	31.06	11.20	-5.52	62.89
		Al	6.95 (540)		1.6RP 3.3/3.1	33.70	12.76	-6.40	60.76
		Cu	6.35 (540)		0.7RP 3.2/2.1	33.30	8.52	-5.00	60.18
		Fe	5.30 (540)		6.9P 3.4/1.3	34.52	4.30	-4.30	58.40

이는 꼭두서니의 경우와 같이 키토산이 도입되면서 소목염료에 포함되어 있던 모든 색소성분의 발현을 증가시킨 결과 염착량이 상승되고 있는 것으로 사료된다.

양파의 경우 키토산 날염 처리 시 매염의 유무와 관계없이 전반적으로 염착량이 증가하였다. 염착량의 증가에 따른  $L^*$ 값의 변화로 명도가 낮아서 색이 어두워졌고, 염착량의 차이에 따른 문양 효과에 적합한 것으로 판단된다. 선매염 후 키토산 날염 처리시 색상은 YR계열로 동일하게 나타났다. Fe매염의 경우를 제외하고  $a^*$ 값은 증가하는 반면  $b^*$ 값은 감소하는 경향을 나타내어 노란색이 감소하였다.

코치닐의 경우에도 염착량의 변화가 크게 나타났다. 매염을 하지 않은 경우 키토산 날염 처리 유무에 따른 염착량 비교 결과 7배 정도 (0.91→7.82) 증가하였다. 선매염(Al, Cu, Fe) 후 키토산 날염처리를 하면 염착량이 5배 이상 증가하여 본 연구에서 사용한 다색성 염료 중 염착량의 가장 큰 변화를 나타냈다. 키토산 날염 처리에 따른 색상변화를 살펴보면 무매염의 경우 RP계열로 동일하게 나타났고, Al과 Cu매염은 P계열에서 RP계열, Fe매염은 RP계열에서 P계열로 변화하였다.

다색성 염료인 꼭두서니, 소목, 양파껍질, 코치닐의 경우 소목의 Cu매염의 경우를 제외하고는 전반적으로 염착량이 증가하는 경향을 나타낸다. 이는 Fig. 1에서 보이는 바와 같이 선매염 후 키토산 날염처리가 도입되면서 상승된 염착량은 매염효과와 키토산 처리의 복합 시너지 효과로 볼 수 있다. 이는 염료의 염착 대상 자체가 면섬유에서 매염제와 키토산 성분으로 전환되기 때문으로 사료된다<sup>18)</sup>. 키토산은 폴리아민(polyamine)으로서 유리 아미노기를 다량 함유하고 있으므로 염료 자체에 대한 염착성과 금속이온 흡착능이 우수하다<sup>19)</sup>.

매염을 하지 않아도 키토산 날염 처리만으로 높은 염착량을 얻을 수 있지만, 소목의 경우를 제외하고는 선매염 후 키토산 날염 처리를 도입

할 경우 염착량은 더욱 증가된다. 이는 매염제 작용에 의해 키토산과 염료간의 배위결합 형성이 촉진되기 때문으로 사료된다<sup>20)</sup>.

실험 결과를 바탕으로 키토산을 양이온화제로 이용한 프린팅 기법을 적용한 예시는 Figs. 2-5와 같다. Fig. 6은 Al선매염과 키토산 날염 처리 후 코치닐로 염색한 다음, 제 1보<sup>15)</sup>에서 발표한 키토산 바인더를 이용하여 클로로필 안료로 날염한 작품을 제시하였다.

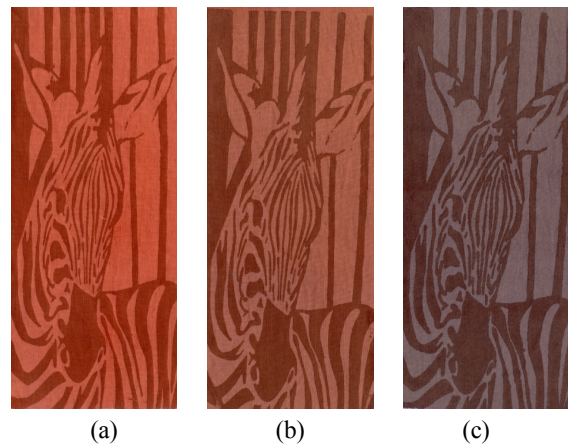


Fig. 2. Fabric samples with pre-mordanting/chitosan printing/madder dyeing; (a) Al-premordanted, (b) Cu-premordanted, (c) Fe-premordanted.

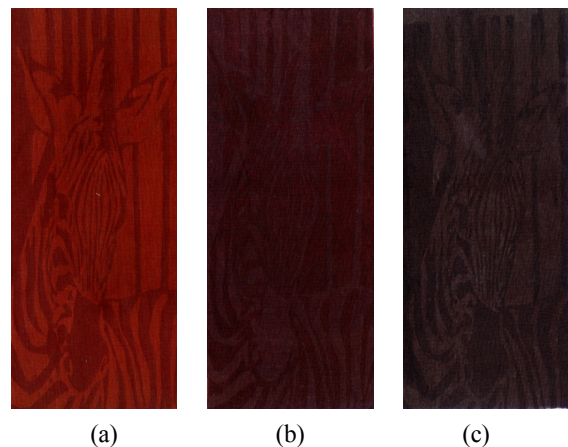


Fig. 3. Fabric samples with pre-mordanting/chitosan printing/sappan wood dyeing; (a) Al-premordanted, (b) Cu-premordanted, (c) Fe-premordanted.

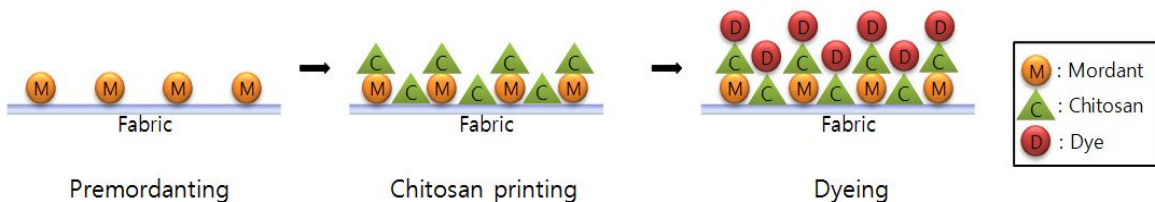


Fig. 1. Premordanted/chitosan printed fabric model.

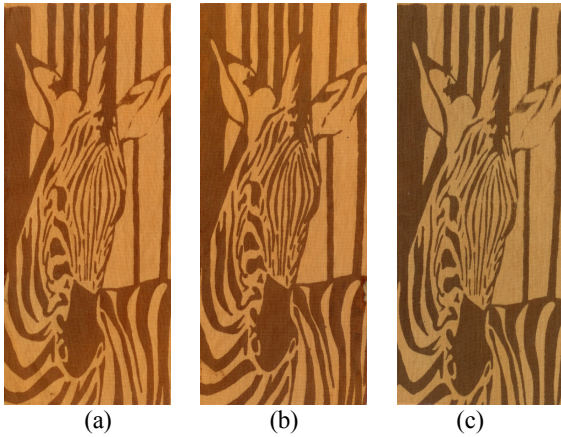


Fig. 4. Fabric samples with pre-mordanting/chitosan printing/onion skin dyeing; (a) Al-premordanted, (b) Cu-premordanted, (c) Fe-premordanted.

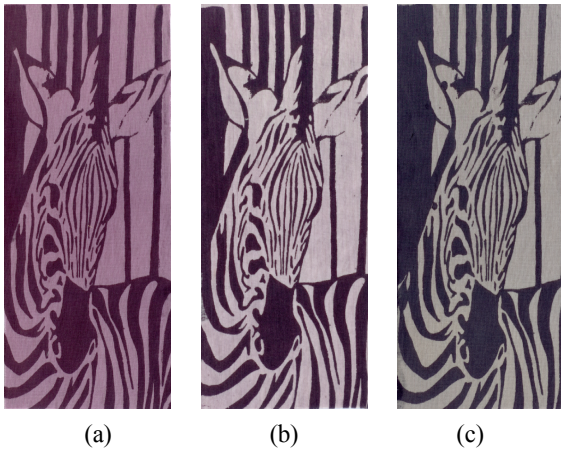


Fig. 5. Fabric samples with pre-mordanting/chitosan printing/cochineal dyeing; (a) Al-premordanted, (b) Cu-premordanted, (c) Fe-premordanted.



Fig. 6. Screen printed works; Al-premordanted/chitosan printing/cochineal dyeing/chlorophyll printing with chitosan binder.

키토산 날염에 의한 톤-온-톤 배색의 문양 형성에는 염착량의 차이가 큰 쪽두서니, 양파, 코치닐이 적합하다고 할 수 있다.

### 3.1.2 염색견뢰도

키토산 날염 처리 유무에 따른 염색견뢰도의 변화는 Table 2와 같다. 코치닐의 습윤 마찰 견뢰도가 5등급에서 4등급으로 감소한 것을 제외하고 대부분 키토산 날염 처리포의 경우 세탁, 일광 마찰견뢰도가 증가된 경향을 나타내었다. 쪽두서니는 아무런 처리를 하지 않을 경우 세탁견뢰도 2등급에서 매염과 키토산 날염한 시료는 4/5등급으로, 일광견뢰도는 2등급에서 3/4등급으로, 마찰견뢰도는 건조시 4/5등급에서 5등급으로 향상되었다.

소목의 경우 세탁견뢰도 평가 결과 이염이 발견되어 다른 직물에 비해 높은 염착량을 나타내지만 완전한 결합이 이루어지지 않은 것으로 사료된다. 특히 아무런 처리를 하지 않고 염색한 직물은 세탁 후 색상이 탈색되어 거의 백색으로 변화되었다. 이 결과는 면섬유 분자 내부에 존재하고 있는 -OH기 자체는 소목 염료에 대한 친화력이 거의 없는 것을 나타내준다.

양파의 경우 매염하지 않고 키토산 처리만 한 시료의 세탁견뢰도는 2/3등급에서 4/5등급으로 증가하였지만 Al, Cu 매염한 시료의 경우 견뢰도가 약간 감소하였다. 건조 마찰견뢰도는 모두 우수하게 나타나 키토산 날염 처리 유무의 영향을 받지 않았지만, 습윤 마찰견뢰도는 매염하지 않을 경우 약간 감소하고, 매염할 경우에는 동일하게 나타났다. 일광견뢰도는 Fe매염의 경우는 약간 증가하였고 매염하지 않은 시료와 Al매염 시료는 약간 감소하는 경향을 나타냈다.

코치닐의 경우 키토산 날염 처리에 따라 세탁 견뢰도는 모두 향상되었고 이염은 나타나지 않았다. 건조 마찰견뢰도는 5등급으로 동일하게 나타나 키토산의 영향을 받지 않는 것으로 나타났고 습윤 마찰 견뢰도의 경우 5등급에서 4등급으로 감소하였다. 일광견뢰도는 매염하지 않은 시료에서는 동일하게 3등급으로 나타났으며 Al매염의 경우 약간 감소하였다. Cu, Fe매염의 경우에는 약간 증가하는 경향을 나타냈다.

매염하지 않고 키토산 처리 유무에 따른 견뢰도 비교 결과 키토산 처리가 도입되면 견뢰도가 약간 상승하는 것으로 나타났다. 결과적으로 염료가 면섬유보다는 키토산에 좀 더 강하게 염착되어 있음이 증명되었다. 면섬유의 -OH보다는 키토산의 -NH<sub>2</sub>기가 염료의 흡착능도 우수할 뿐만 아니라 염료에 대한 결합력도 우수한 것으로 사료된다<sup>19)</sup>.

Table 2. Colorfastnesses to washing, rubbing and light of the premordanted/chitosan printed/dyed cotton fabrics

Chitosan	Mordant	Washing		Rubbing		Light fastness (20hr)	
		Color change	Stain	Dry	Wet		
Madder	Untreated	None	2	5	4/5	4/5	2/3
		Al	3/4	5	4/5	4/5	2/3
		Cu	2/3	5	4/5	4/5	3
		Fe	3/4	5	4/5	4/5	2/3
	Treated	None	4/5	5	5	4/5	3/4
		Al	4/5	5	5	4	3
		Cu	4	5	4/5	4	3/4
		Fe	4	5	4/5	4	3/4
Sappan wood	Untreated	None	1	5	5	4/5	2
		Al	1/2	3/4	4/5	3	1/2
		Cu	2	3/4	4/5	4	3
		Fe	2	4	4/5	3/4	3/4
	Treated	None	1/2	4/5	5	4	1/2
		Al	2/3	4	5	3	2
		Cu	2/3	3/4	5	4	3/4
		Fe	3	4/5	5	4	3/4
Onion	Untreated	None	2/3	4/5	5	4/5	3/4
		Al	4	4	5	4/5	3/4
		Cu	3	4/5	5	4/5	3
		Fe	3/4	4/5	5	4/5	3/4
	Treated	None	4/5	4/5	5	4	3
		Al	3/4	5	5	4/5	2/3
		Cu	4/5	4/5	5	4/5	3
		Fe	3/4	5	5	4/5	4
Cochineal	Untreated	None	2/3	5	5	5	3
		Al	3	5	5	5	3/4
		Cu	2	5	5	5	3
		Fe	3	5	5	5	3
	Treated	None	4	5	5	4	3
		Al	4	5	5	4	3
		Cu	4	5	5	4	4
		Fe	4/5	5	5	4	3/4

### 3.2 단색성 염료의 키토산 날염 효과

#### 3.2.1 색상과 염착량의 변화







키토산 날염 처리가 단색성 염료의 색상과 염착량에 미치는 영향을 검토하였다. 키토산 날염 처리를 한 후 클로로필, 치자, 쪽으로 염색한 직물의 염착량과 색 측정 결과는 Table 3과 같다. 클로로필의 경우 염착량이 5배 정도(2.04→10.54) 증가하였다. 이는 키토산처리에 의해 면직물 표면에 -NH<sub>2</sub>가 형성되어 생긴 염착 좌석으로 인해 염착량이 증가한 것으로 사료된다<sup>21)</sup>.

색상변화는 염착량의 차이에 의한 L\*값의 변화로 명도가 낮아졌고, GY계열로 동일하게 나타났다.

치자의 경우 염착량이 약간 증가하였다. 치자 색소는 키토산의 영향을 받지 않고 셀룰로오스 분자쇄에 직접적으로 염착되고 있을 것으로 판단된다. 치자 염료의 주성분인 크로신은 키토산과 결합력이 낮아 키토산 처리 효과가 크지 않은 것으로 사료된다<sup>22)</sup>. 색상은 키토산 처리 유무와 관계없이 Y계열로 동일하게 나타났다. 따라서 치자의 경우 염착량의 차이에 의한 문양 형성에는 부적합한 것으로 사료된다.

쪽의 경우에도 염착량에 큰 차이는 없었다. 쪽 색소는 인디고이며 키토산의 영향을 받지 않고 셀룰로오스 분자 구조내에 분산 염착되는 것으로

Table 3. Effect of chitosan printed/dyed cotton fabrics on K/S, L\*, a\*, b\* & H V/C values

	Chitosan	K/S ( $\lambda_{max}, nm$ )	Sample	H V/C	L*	a*	b*	$\Delta E$
Chlorophyll	Untreated	2.04 (400)		9.4GY 7.1/1.9	72.84	-10.05	10.48	23.23
	Treated	10.54 (400)		9.6GY 3.9/2.3	40.63	-9.91	9.42	53.06
Gardenia jasminoides	Untreated	4.92 (460)		0.6Y 7.8/11.0	77.06	18.47	68.14	70.26
	Treated	6.04 (440)		1.3Y 7.0/9.7	69.82	15.00	61.29	76.08
Indigo	Untreated	6.16 (660)		2.7PB 4.2/4.7	43.99	-4.88	-18.28	52.72
	Treated	8.05 (660)		1.5PB 3.5/3.3	36.55	-4.96	-13.20	58.07

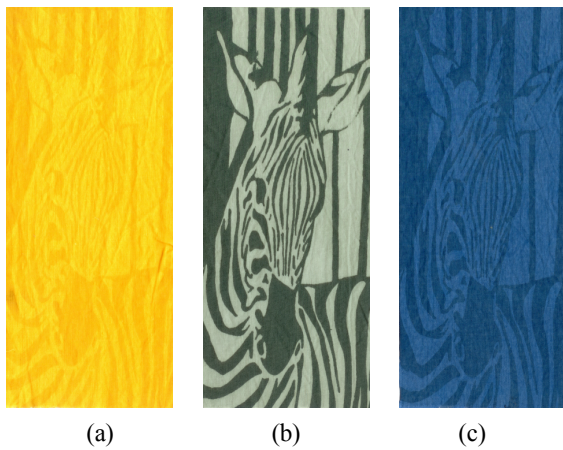


Fig. 7. Fabric samples with chitosan printing/natural dyeing; (a) gardenia jasminoides, (b) chlorophyll, (c) indigo.



Fig. 8. Screen printing works; chlorophyll dyeing.

Table 4. Colorfastnesses to washing, rubbing and light of the chitosan printed/dyed cotton

	Chitosan	Washing		Rubbing		Light fastness (20hr)
		Color change	Stain	Dry	Wet	
Chlorophyll	Untreated	3/4	5	5	4/5	2
	Treated	5	5	4/5	3/4	2/3
Gardenia jasminoides	Untreated	1	4	5	4	2/3
	Treated	1/2	4	5	4/5	2/3
Indigo	Untreated	4	5	4	3	3
	Treated	4	5	4	3	3

사료된다. 색상은 PB계열로 동일하게 나타났고 염착량의 차이에 의해 L\*값과 채도가 감소하였다.

단색성 염료에 키토산을 양이온화제로 이용한 프린팅 기법을 적용한 예시는 Figs. 7-8과 같다. 키토산 날염에 의한 톤-온-톤 배색의 문양 형성에는 염착량의 차이가 큰 클로로필이 적합한 것으로 판단된다.

### 3.2.2 염색 견뢰도

키토산 날염 처리 유무에 따른 염색견뢰도의 변화는 Table 4와 같다. 클로로필의 경우 세탁, 일광견뢰도가 향상되었으며 마찰견뢰도의 경우 감소하였다. 치자의 경우 세탁견뢰도는 매우 낮았으며, 습윤 마찰견뢰도가 약간 증가하였으며 일광견뢰도는 동일하게 나타났다. 쪽의 경우 키토산 날

염 처리에 따른 염색견뢰도의 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 이와 같이 단색성 염료의 경우 키토산 처리 유무에 따른 견뢰도 비교 결과, 견뢰도가 상승하는 것으로 보아 키토산의 -NH<sub>2</sub>기가 염료에 대한 결합력이 우수한 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

키토산을 양이온화제로 이용하여 스크린 프린팅 방법으로 무늬를 형성시킨 후 천연염료에 침염하여 톤-온-톤 배색의 문양이 형성되는지 검토하였고, 키토산 날염 유무에 따른 색상, 염착량, 염색견뢰도를 측정 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 다색성 염료 중 매염을 하지 않고 키토산 날염에 따른 염착량 비교 결과 꼭두서니와 코치닐은 염착량(K/S)이 6배 이상 증가하였고, 선매염 후 키토산 날염 효과에 따른 염착량의 변화는 소목의 Cu매염의 경우를 제외하고는 전반적으로 증가하는 경향을 나타냈다.
2. 다색성 염료의 키토산 날염에 의한 톤-온-톤 배색의 무늬 형성에는 염착량의 차이가 큰 꼭두서니, 양파, 코치닐이 적합한 것으로 사료된다.
3. 다색성 염료의 키토산 날염 처리 유무에 따른 염색견뢰도 평가 결과 코치닐의 습윤 마찰견뢰도를 제외하고 전반적으로 견뢰도가 향상되었다. 꼭두서니는 Al매염, 소목은 Fe매염, 양파는 Cu매염, 코치닐은 Fe매염 후 키토산 날염처리가 염색 견뢰도의 평가 결과 우수한 것으로 판단된다.
4. 단색성 염료의 키토산 날염 효과는 클로로필의 경우 염착량(K/S)이 5배 정도 증가하였고 치자와 쪽은 약간 증가하는 경향을 나타냈다. 클로로필은 GY계열, 치자는 Y계열, 쪽은 PB계열로 색상의 변화는 나타나지 않았다.
5. 단색성 염료의 키토산 날염에 의한 문양 형성에는 염착량의 차이가 큰 클로로필이 적합한 것으로 판단된다.
6. 단색성 염료의 키토산 날염 처리 유무에 따른 염색견뢰도 평가 결과 클로로필의 세탁, 일광견뢰도는 향상되었으며 마찰견뢰도는 감소하였고 치자와 쪽은 키토산 날염 처리의 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.
7. 염착량 차이에 의한 문양 효과와 염색견뢰도를 고려할 때 단색성 염료보다는 다색성 염료를 사용하여 선매염/키토산 날염 처리를

하는 것이 더 적합하며, 그 중 꼭두서니, 양파, 코치닐이 효과적인 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

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

#### 참고문헌

1. H. S. Hong and A. R. Koh, The Effects of Benefits Pursued to Clothing on the Purchase Intention of Apparel for Consumer's Well-being-Eco-friendly and Health-functional Apparels, *J. Korean Society of Clothing and Textiles*, **33**(11), 1839-1852(2009).
2. S. H. Kim and Y. Shin, Evaluation of Clothing Comfort and Anti-atopy Properties by Human Wear Test-Focused to Inner Wear Natural Dyed with Bamboo Charcoal, *J. Korean Society for Clothing Industry*, **12**(1), 122-128(2010).
3. S. C. Lee, "Natural Dyeing", HakGoJae Publishing, pp.19-21, 2001.
4. K. S. Kim and D. W. Jeon, Cochineal Printing Using Pretreated Fabrics with Chitosan, *J. Korean Society of Clothing and Textiles*, **33**(10), 1644-1654(2009).
5. E. Y. Kim and J. H. Jang, Dyeability of Cotton and Silk fabrics Printed with Cochineal, *J. Human Life Science*, **6**, 233-242(2003).
6. B. I. Jun and J. H. Hwang, Studies on the Printing with Natural dyes on Sappan Wood, *J. Korean Society of Industrial Application*, **6**(3), 239-245(2003).
7. B. I. Jun and J. H. Hwang, Studies on the Printing with Natural Dyes by Two Phase Printing Method, *J. Korean Society of Industrial Application*, **6**(3), 246-252(2003).
8. H. K. Lim, Studies on the Physical Properties on the Printing Fabrics of Cellulose by Natural Dyes, M. S. Thesis, DongYang University, 2006.
9. Y. H. Jang, A Study of Printing Method using Natural Dyes and Color Fastness, M. S. Thesis, HongIk University, 2003.
10. S. W. Nam and K. T. Kim, Preparation and

- Screen Printing of Natural Dye Powders, *Textile Coloration and Finishing*, **22**(4), 314-324 (2010).
11. Y. Shin, D. I. Yoo, K. W. Oh and K. H. Min, Functional Finishing of Cotton Fabrics by Treatment with Chitosan, *Korean J. Human Ecology*, **1**(1), 103-112(1998).
  12. Y. Shin, C. Min, and D. I. Yoo, Green Chemistry in Natural Dyeing: Application of Chitosan for Dyeing Protein/Cellulose Blend Fabric, *J. of Chitin and Chitosan*, **15**, 136-140(2010).
  13. Y. Shin, C. Arang, and D. I. Yoo, Improving Dyeability of Safflower Yellow Colorants on Cellulose Fibers, *J. Korean Society of Clothing and Textiles*, **31**, 1754-1760(2007).
  14. K. S. Kim, Developing Environment-Friendly Textile Products Using Chitosan as a Natural Finishing Agent, Ph. D. Thesis, Ewha Womans University, 2009.
  15. C. Y. Kim and Y. Shin, Eco-printing Using Chitosan and Natural Colorants(1), *Textile Coloration and Finishing*, **23**(2), 90-99(2011).
  16. S. Y. Kang, A Study of the Effect of Chitosan Treatment on Natural Dyeing with Cochineal, M. S. Thesis, Ewha Womans University, 2001.
  17. J. E. Jung, A Study of the Effects of Chitosan Treatment on Natural Dyeing with *Rubia akane Nakai*, M. S. Thesis, Ewha Womans University, 2001.
  18. I. R. Choi, D. W. Jeon, and J. J. Kim, Effect of Chitosan Pretreatment on the Dyeing of Cotton and Silk Fabrics using *Caesalpinia sappan* Effect of the Change in Chitosan Molecular Weight, *The Research Journal of the Costume Culture*, **13**(4), 576-588(2005).
  19. W. J. Kim, A Study On the Metal Ion Adsorption Ability of Chitosan Flake and Chitosan Fiber, M. S. Thesis, Ewha Womans University, 2000.
  20. 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**(3), 431-440(2003).
  21. A. R. Cho, Production and Application of Natural Green Colorants utilizing Bamboo Leaves, Ph. D. Thesis, Chonnam National University, 2010.
  22. 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.