

케일 추출 색소로 염색된 면직물의 염색견뢰도 향상

Improvement in the Color Fastness of Cotton Fabrics Dyed with Kale-Extracted Colorants

*Corresponding author

Jinho Jang
(jh.jang@kumoh.ac.kr)

이연주, 광수경, 장진호*

금오공과대학교 소재디자인공학과

Yeonjoo Lee, Sukyung Kwak and Jinho Jang*

Department of Materials Design Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Korea

Received_September 11, 2019

Revised_October 11, 2019

Accepted_November 20, 2019

Textile Coloration and Finishing

TCF 31-4/2019-12/225-232

©2019 The Korean Society of

Dyers and Finishers

Abstract The colorants of kale powders were optimally extracted using an 1:1 mixture solvent of ethanol and DMSO at 105°C for 30 minutes obtaining a high yield of 359.7 μ g/mL chlorophylls. Low color fastness of the dyed fabrics with the extracts, particularly against washing and solar radiation, can be overcome by the combined treatments of chitosan, heat setting and tannic acid. Washing fastness to color change was improved from rating 1-2 up to 5 due to the enhanced electrostatic interactions between the colorants and the positive glucosamine unit of the chitosan in the cationized cotton. In addition, the tannic acid treatment contributed to the additional increase in color fastness after the sequential treatments of chitosan pretreatment, dyeing and heat setting.

Keywords chlorophyll, color fastness, chitosan, heat setting, tannic acid

1. 서 론

섬유염색 산업은 천연염료에 비해 비용 효율성이 우수하기 때문에 석유유래 합성염료가 99% 이상 사용되고 있으나, 합성염료의 합성시 유해 원료 사용, 염료 자체의 알레르기/피부염 유발, 복잡한 폐수처리, 과도한 탄소배출 등 여러 문제점을 가지고 있어, 자원순환이 가능한 천연색소를 이용한 천연염색의 중요성이 강화되고 있다¹⁾. 동식물 유래 천연염료를 이용한 섬유소재의 염색은 합성염료 대비 공급 및 보관 안정성, 색상 다양성 및 견뢰도, 염색 자동화 및 공정비용 등 약점을 가지고 있지만, 인체/환경 친화, 자원순환, 탄소배출 중립 등 우수한 지속가능성을 가지므로 미래형 섬유제품 개발을 위한 전략기술로서 주목받고 있다. 또한 일부 천연염료는 전통 의학에서 약재로 사용되었기 때문에 항균, 항산화, 자외선 차단 등 우수한 피부 기능성도 기대할 수 있다.

천연염료 중 지구상에 가장 널리 존재하는 녹색 색소인 엽록소(chlorophyll, Figure 1)는 마그네슘과 결합하고 있는 포르피린 환에 피톨기가 결합된 구조로 식물의 색소 중 가장 큰 비율을 차지한다. 주변에서 쉽게 구할 수 있는 가장 풍부한 색소라는 점에서 엽록소를 이용한 염색은 지속가능성이 매우 우수하다 평가할 수 있다. 엽록소 염색에 대한 연구로는 시금치와 마테 분말²⁾, 쑥³⁾, 구아바 잎⁴⁾ 등에서 엽록소를 추출액을 이용하여 나일론, 면 등 직물 염색에 사용되었다. 하지만 엽록소 염색은 타 천연 염료 염색에 비해 염색성과 색상 견뢰도가 매우 낮은 단점이 있다.

일반적으로 합성염료에 비해 천연 색소는 섬유에 대한 친화력이 크지 않으므로 섬유와 염료 간의 물리화학적 결합력을 강화시키는 금속 매염제를 자주 사용한다. 엽록소 염색의 경우에도 발색과 염료 고착을 도와 색상 견뢰도를 상승시키기 위해 Fe, Cu, Al, Sn 등 수용성 금속염을 이용한 연구가 많이 수행되었다⁵⁻⁷⁾. 그 중 Al

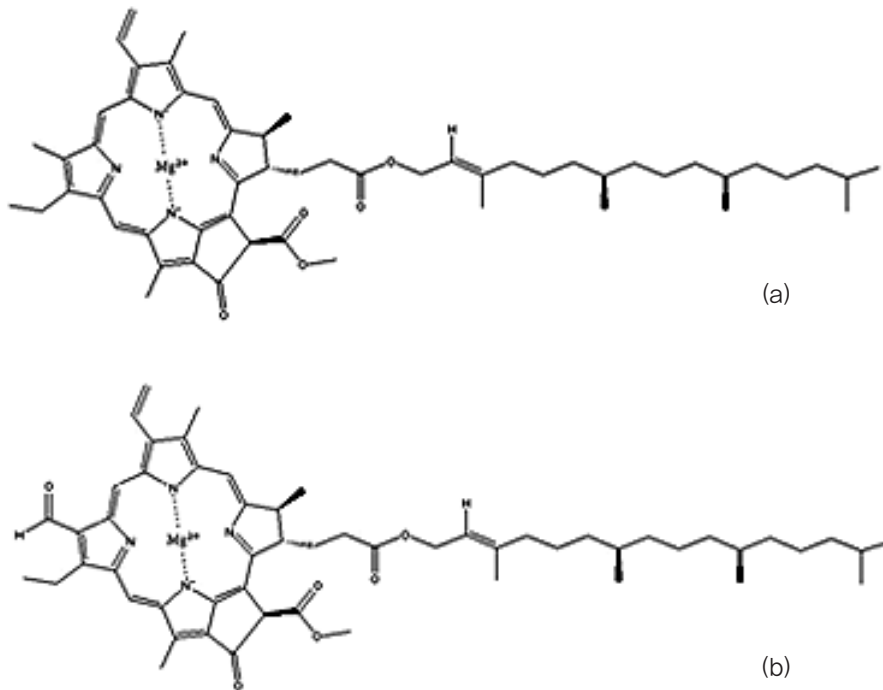


Figure 1. Molecular structures of (a) Chlorophyll a and (b) Chlorophyll b.

과 Fe계 금속 매염제는 상대적으로 안전하지만, 기타 매염제는 인체 유해성이 있어 친환경 천연 염색에 적합한 새로운 유기 매염제의 개발과 사용이 필요하다¹⁾.

천연 고분자인 키토산은 반복단위에 일차 amine 기를 갖는 양이온성 고분자로서 금속이온에 대한 흡착력이 우수하고 음이온성 염료에 대한 친화력이 높아 염색성을 향상시킬 수 있는 데 관련 연구로 키토산 전처리 면직물의 치자 유래 색소 염색⁸⁾, 키토산 처리포의 괴화 염색⁹⁾ 등이 보고된 바 있다. 또한 키토산 전처리의 내구성을 높이기 위한 가교제 연구도 진행되었는데, 예를 들면 키토산 가교 처리된 면직물의 천연염색¹⁰⁾, 키토산 처리와 1,2,3,4-Butanetetracarboxylic acid, Citric acid로 가교된 면직물의 염색성¹¹⁾ 등이 있다. 수용성 키토산 고분자로 처리된 직물의 내세탁성을 향상시키기 위해서는 키토산의 고착이 필요하다. 또한, 오배자, 포도, 차 등의 동식물에 존재하는 폴리페놀 에스테르인 탄닌(Tannin)은 염색 견뢰도를 향상시키기 위한 고착제로서 자주 사용된다. 탄닌은 염기성 염료로 염색된 면섬유의 염료 고착할 수 있고, 고분자화 및 자외선 흡수를 통해 광퇴색을 억제하므로 세탁 및 일광 견뢰도 향상에 기여하는 것으로 알려져 있다¹²⁾.

하지만 식물의 엽록소를 이용하여 염색된 섬유의 견

뢰도 향상을 위한 유기 매염제와 고착제를 활용한 연구는 상대적으로 부족하다.

따라서 본 연구에서는 엽록소로 염색한 면직물의 낮은 염색 견뢰도를 향상시키기 위해서 키토산, 가교, 열처리, 탄닌산 등을 복합 처리함으로써 염색성과 염색견뢰도에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 기존 연구에 사용되는 시금치보다 엽록소 함량이 더 높은 케일 분말을 용매 추출할 때 혼합비, 시간, 온도 등 최적 추출조건을 조사하여 엽록소 추출 수율을 향상시켰다. 케일 추출 엽록소 염색의 경우 키토산 전처리한 후 염색하고 고온 열처리한 다음 탄닌산 후처리하면 세탁 및 일광 견뢰도를 획기적으로 개선시킬 수 있다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

직물은 30수의 평직 100% 면을 원단1번지에서 구입하여 사용하였고, 추출용 염재인 케일분말은 인투푸드에서 구입하였다. 키토산(탈아세틸화도 75%~85%)은 Showa에서 구입하였고, 탄닌산(Tannic acid)은 덕산에서 구입하였다. 에탄올, dimethyl sulfoxide (DMSO), citric acid(CA), 1,2,3,4-butanete-

tricarboxylic acid(BTCA), sodium dihydrogen phosphate dihydrate($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 등은 모두 1급 시약을 사용하였다.

2.2 실험 방법

추출 : 케일 분말을 각각 에탄올, DMSO, 에탄올과 DMSO의 혼합용매에서 추출하였다. 이 때 에탄올과 DMSO 혼합비율은 DMSO의 wt%에 따라 0, 25, 50, 75, 100wt%로 추출온도 65, 85, 105, 125℃에서 30 분 동안 IR 염색기를 이용하여 추출하였다.

키토산 전처리 : 2% 아세트산 수용액 100g에 키토산 3g을 녹여 5시간 교반하였다. 준비된 수용액에 면직물을 2분간 침지 후 경·위사 방향 각각 동일한 횡수로 패딩(wet pick-up 100%)하여 100℃에서 5분간 건조하였다. 0.3%(w/v) NaOH 수용액을 제조 후 키토산 전처리된 직물을 30분간 침지한 후 증류수로 2회 수세하고 건조하였다⁸⁾.

천연 염색 : 염료 용액은 염록소 추출액과 증류수를 1:1로 혼합하여 사용하고, 욕비 1:20에서 염색 온도 및 시간은 각각 60℃와 30분으로 고정하였고 IR 염색기(Daelim, DL-6000, Korea)를 사용하였다¹³⁾.

가교제 처리 : Citric acid(CA)나 1,2,3,4-Butanetetracarboxylic acid(BTCA) 10g/L 수용액에 Triton X-100 1g/L, sodium dihydrogen phosphate dihydrate 10g/L를 혼합한 가공액을 키토산 전처리 및 염색된 면직물을 욕비를 20:1로 10분간 침지한 후 wet pick-up 100%로 패딩하고 165℃에서 3 분간 경화하였다¹¹⁾.

열고정 처리 : 염색된 직물을 135℃이상 195℃이하 온도에서 3분간 Tenter에서 열처리하였다.

탄닌산 처리 : 40℃에서 3%(o.w.f) 탄닌산 수용액에 면직물을 욕비 1:100으로 침지시켜 승온하여 60℃에서 30분간 처리하였다¹³⁾.

2.3 측정 및 분석

자외선/가시광 분광분석 : 케일 분말로부터 얻은 엽

Table 1. Spectrophotometric determination of Chlorophyll *a* and Chlorophyll *b*¹⁴⁾

Solvent	Equation
95% Ethanol	Ch-a = 13.36A ₆₆₄ - 5.19A ₆₄₉ Ch-b = 27.43A ₆₄₉ - 8.12A ₆₆₄
Dimethyl sulfoxide (DMSO)	Ch-a = 12.47A _{665.1} - 3.62A _{649.1} Ch-b = 25.06A _{649.1} - 6.5A _{665.1}

록소 추출액을 추출용매에 65배로 희석해 UV-vis 분광광도계(Agilent, US/8453, USA)를 이용하여 가시광 스펙트럼을 얻고 Table 1의 용매별 엽록소 함량 계산식을 근거로 추출용액의 엽록소 함량을 산출하였다.

표면염착농도 및 색차 측정 : 염색 후 염착량은 Spectrophotometer(Macheth Color Eye 3100)를 이용하여 염색물의 최대 흡수파장(엽록소 420nm)에서의 표면반사율을 측정하고 Kubelka-Munk식에 따라서 표면염착농도(K/S)를 계산하였다. 또한 표면색은 CIE LAB 표색계에 의해 L*, a*, b*, C* 및 H*를 측정하였고 염색 전후 L*, a*, b*의 변화량으로부터 색차(ΔE*ab)를 구하였고, Munsell 표색계의 H V/C 값도 추정하였다.

염색견뢰도 평가 : 세탁 견뢰도는 Launder-O-meter(LP 2, Atlas, USA)를 사용하였고 세탁에 의한 염색 견뢰도 시험방법(KS K ISO 105-C01: 2007)에 따라 평가하였다. 60℃에서 30분간 세탁 후 변색 및 오염 정도를 그레이 스케일을 사용하여 평가하였다. 마찰 견뢰도는 크로크미터법(KS K 0650: 2006)을 사용하였고, 일광견뢰도는 Fade-O-meter(KS-115)를 사용하여 카본아크법(KS K 0700: 2008)에 따라 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 엽록소 추출 및 함량

마그네슘과 결합하고 있는 포르피린 환에 피톨기가 결합된 분자구조를 갖는 엽록소는 에탄올, DMSO 등의 유기 용매에 용해된다.

본 연구에서는 케일 분말을 이용하여 다양한 조건에

Table 2. Chlorophyll extraction depending on solvent mixing ratio and temperature

Ethanol (wt%)	DMSO (wt%)	Temp (°C)	Chlorophyll a (µg/mL)	Chlorophyll b (µg/mL)	Chlorophyll a+b (µg/mL)
100	0	65	177.3	73.3	250.6
75	25	65	171.8	83.0	254.9
50	50	65	193.7	92.0	285.7
		85	188.7	102.3	291.0
		105	228.9	130.8	359.7
25	75	125	170.9	95.0	266.0
		65	207.4	91.5	299.0
0	100	65	205.2	77.9	283.0

서 엽록소 추출액을 얻고 용매별로 제안된 엽록소 함량식(Table 1)을 이용하여 추출액의 엽록소 함량을 계산하였다. 에탄올과 DMSO 혼합용매의 경우 각각의 용매에 대하여 흡광도를 측정 후 각 용매에 대한 산출식에 혼합비율을 가중하여 산출하였다.

액량비(LR) 1:10의 조건에서 에탄올과 DMSO의 혼합 비율과 추출 온도가 엽록소 추출에 미치는 영향을 Table 2에 보였다. 에탄올만으로 65°C에서 30min간 추출한 총 엽록소 함량이 250.6µg/mL이었고, DMSO만으로 추출할 경우 283.0µg/mL이었지만, 에탄올/DMSO 혼합용매(25:75)의 경우 299µg/mL로 증가하였다. DMSO를 용매로 추출할 경우 녹색 분말이 추출되었지만 에탄올/DMSO 혼합용매의 경우 DMSO와 유사한 추출량을 가지면서도 녹색 입자가 생성었다.

따라서 추출용매는 에탄올과 DMSO의 혼합 용매를 사용하고 65°C에서 30min 조건에서 에탄올과 DMSO의 혼합비율에 따른 엽록소 추출량의 변화를 보았을 때 상대적으로 DMSO의 양이 증가할수록 추출량이 증가하였다. 하지만 50wt% DMSO에서 285.7µg/mL로 크게 증가하였지만 그 이상에서는 추출량 증가가 크지 않았다. 그래서 에탄올과 DMSO의 최적 혼합비율은 1:1로 선정하였다. 에탄올과 DMSO 혼합용매의 끓는 점은 에탄올보다 높기 때문에 추출온도를 증가시킬 수 있었는데, 추출온도가 높아질수록 엽록소 추출량이 높았다. 이는 추출온도를 증가시키면 엽록소의 용해도가 증가하기 때문으로 판단된다¹⁵⁾. 105°C에서 359.7µg/mL로 가장 많은 엽록소가 추출되었으며 그 이상에서는 추출량이 감소하였는데, 이는 엽록소가 고온에서 장시간 노출됨에 따라 색소 분해가 발생하는 것으로 판

단된다. 따라서 엽록소 추출은 에탄올과 DMSO의 1:1 혼합 용매를 사용하여 105°C에서 추출하였다.

최적 추출 조건에서 케일 분말로부터 얻은 엽록소 추출액의 UV-Vis 분광 곡선은 Figure 2에 제시되었다. 400-500nm와 665nm에서 피크가 생기는 것을 볼 수 있는데 400-500nm 영역의 피크는 엽록소와 함께 카로티노이드계 색소도 함께 추출되어 흡광도가 겹친 것으로 보이며, 665nm의 피크는 기존 선행 연구에서 나타난 에탄올과 DMSO에서 추출한 엽록소 a의 최대 흡수파장과 일치함을 확인할 수 있다¹³⁾. 최적 조건으로 추출한 엽록소는 엽록소 a가 228.9µg/mL이고 엽록소 b는 130.8µg/mL로 총 엽록소 함량은 359.7µg/mL이었다. 혼합용매를 이용한 케일 분말의 엽록소 추출은 시금치와 마테 분말을 메탄올이나 아세톤으로 실온에서 한시간 추출한 경우보다는 더 효과적이었지만²⁾, 잣나무 침엽을 활용하여 DMSO나 80%아세톤으로 65°C

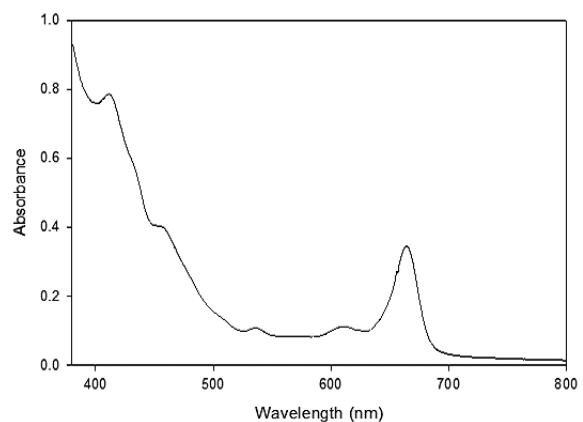
**Figure 2.** UV/Vis spectrum of kale extract in ethanol/DMSO(105°C).

Table 3. Color properties of the dyed fabrics before and after washing

Treatment conditions	Washing	K/S	L*	a*	b*	C	H	ΔE
Dyeing	Before	6.3	52.9	-1.3	22.3	22.4	93.2	48.1
	After	0.6	83.6	-2.9	16.3	16.6	100.0	20.0
Chitosan + Dyeing	Before	10.7	46.3	-2.2	25.4	25.5	95.1	54.2
	After	4.0	61.0	-3.4	23.1	23.4	98.2	37.2
Chitosan + Dyeing + CA	Before	8.7	48.9	-0.7	19.8	19.8	92.0	46.1
	After	5.5	58.1	-0.9	21.7	21.7	92.3	38.8
Chitosan + Dyeing + BTCA	Before	7.4	53.0	-0.4	21.0	21.0	91.2	46.6
	After	4.1	62.3	-0.6	21.4	21.4	91.5	38.2
Chitosan + Dyeing + Heat setting (165°C)	Before	13.6	41.1	0.3	19.2	19.2	89.1	57.6
	After	9.9	49.8	-0.7	24.0	24.0	91.8	51.6
Chitosan + Dyeing + Heat setting (187°C)	Before	14.1	37.6	0.9	16.5	16.5	86.8	59.9
	After	11.0	43.8	0.9	19.7	19.7	87.4	55.2

에서 추출한 경우가 추출 효율이 더 우수하였다¹⁶⁾.

3.2 엽록소 추출액의 염색성과 색상견뢰도

면직물을 케일 추출액으로 염색 결과는 Table 3에 제시되었는데, a*값이 작은 음의 값을 갖고 b*값이 높아 greenish yellow임을 알 수 있다. 한국 표준색 이름(KSA 0011, 2005)에 따라 케일 추출액으로 염색된 면직물의 색명을 선정하면 흐린 녹색(10Y 5/4)에 해당하였다. 하지만 염색한 직물의 세탁 전 K/S는 6.3이었지만 세탁 후에는 0.6으로 대폭 감소하였고 이는 변색 견뢰도 1-2등급에 해당하여 세탁내구성이 거의 없었다. 따라서 이를 개선하기 위해 키토산 전처리 등 복합처리를 통해 염색견뢰도 향상을 시도하였다.

3.3 키토산 복합 처리에 의한 내세탁성 변화

키토산 전처리된 면직물의 염색성과 내세탁성을 비교한 측색 결과가 Table 3에 제시되어 있다. 우선 키토산 전처리된 면섬유를 케일 추출액으로 염색했을 때 염색성이 크게 향상되며 키토산 전처리에 의해 셀룰로오스에 양전하가 도입되어 엽록소와의 정전기적 상호작용이 커지고 엽록소 내 마그네슘에 대한 키토산의 친화력도 염색성 향상에 기여할 것으로 생각된다. 케일 추출물 염색은 면직물 색상을 녹색화 및 황색화하고 키토산 전처리된 염색물의 경우 그 색상 변화가 더 강해지는 것을 알 수 있다. 또한 키토산 전처리 후 염색된

직물에 비해 추가적인 고온 열처리한 경우 약간 적색화 및 청색화하여, 3분간 고온 열처리에 의해 미약하게 색상이 변함을 알 수 있다.

키토산 전처리 후 염색된 면직물에 대하여 CA가교나 BTCA 가교 또는 가교제 없이 165°C에서 3분간 열처리만 한 결과를 비교하였다. 세 가지 처리법 모두에서 세탁 내구성이 향상되었지만 키토산 전처리한 후 염색한 면직물보다 CA나 BTCA 가교제를 처리를 추가로 했을 경우 오히려 K/S값이 낮아졌는데, 이는 산성 조건의 가교제 처리로 인해 염착된 엽록소가 분해 또는 탈착되었기 때문이다. 또한 CA가교 처리가 BTCA보다 더 높은 K/S값을 보인 것은 더 강한 산성을 띠는 BTCA가 처리된 키토산 용해와 엽록소 탈착을 유발하는 것으로 생각된다. 세탁 전후 K/S값의 변화율로 탈색 정도를 판단하면, 단순히 염색한 경우에는 91%가 탈색되고 키토산 전처리한 후 염색한 경우에는 63%만 탈색된다. 그리고 이후 CA 가교제도 처리한 경우 탈락되는 엽록소 양이 37%로 확연히 줄며, 특히 가교제 대신 열처리(187°C, 3분)를 추가한 경우에는 세탁 후 22%의 색소만 제거하여 가교제 처리보다 내구성 향상이 우수하였다.

열고정 처리는 엽록소 염색의 내세탁성 향상에 효과적이므로 케일 추출액으로 염색한 면직물의 열고정 처리 온도 변화에 따른 내세탁성의 변화를 조사하였다. 키토산 전처리 후 염색된 직물을 고온 열처리한 경우

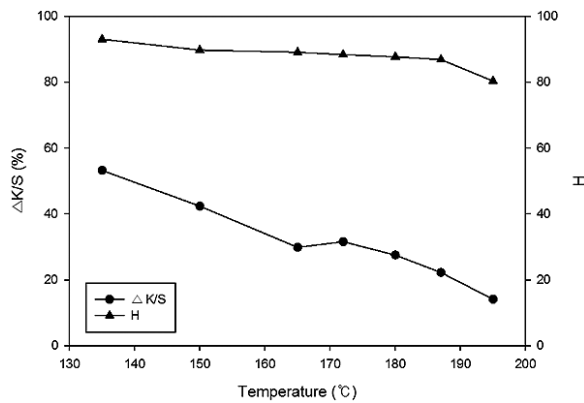


Figure 3. Effect of heat-setting temperature on K/S.

K/S가 대폭 증가하였는데, 이는 키토산의 환원성 말단 또는 엽록소의 케톤 또는 알데히드기가 고온 열처리 조건에서 셀룰로스의 히드록시기 등과 반응하여 아세탈화 반응이 일어나 염착성이 증가한 것으로 추정된다.

열고정 온도를 165°C에서 195°C까지 증가시킨 염색 직물에 대해 세탁 전후 K/S값의 변화율과 H값이 제시되었다(Figure 3). 열처리 온도가 증가할수록 세탁 후 K/S 변화율은 점점 감소하지만 H값도 비례하여 감소하였고 195°C이상에서 H값이 현저히 감소하여 187°C를 적절한 열고정 온도로 판단하였다. 고온에서 열처리된 염색물은 세탁 후 Δ K/S가 감소하는 것은 키토산 고착이 증가하여 세탁에 의해 탈락하는 엽록소의 양이 줄기 때문이다. 그리고 염색된 면직물의 녹색 엽록소(chlorophyll) 일부가 고온 열처리에 의해 갈색 pheophytin, pheophorbide 등으로 전환될 수 있기 때문에 색상 변화(H값)를 유발하지만¹⁷⁾, 187°C이하 온도에서 3분간 건열 처리하는 것은 현격하게 색상이 변하지 않는 것을 알 수 있다.

3.4 탄닌산 복합 처리에 따른 염색성

엽록소 염색에서 탄닌산 후처리에 따른 면직물의 염

색성을 비교한 결과는 Table 4에 제시하였다. 염색후 열고정 처리한 면직물을 탄닌산 후처리한 후 K/S가 7.5로서 미처리 면직물의 6.3보다 염색성이 증가하였다. 하지만 세탁 후 K/S는 0.7으로 내세탁성의 향상에 크게 도움이 되지 않았다. 기존 연구에서 탄닌산의 경우 키토산 전처리 직물에 대해 매우 우수한 흡착능을 가진다고 알려져 있다⁹⁾. 내세탁성이 가장 우수한 복합처리는 키토산 전처리, 염색, 열고정 처리 후에 탄닌산 후처리한 경우로서, 탄닌산 후처리만 하지 않은 경우에 비해 K/S가 14.1에서 14.7로 증가하였으며 세탁 후 K/S의 경우도 11.0에서 12.1로 증가하였다(Table 3, Table 4). 키토산 전처리, 염색, 열처리 조건과 비교하여도 K/S가 상승하므로 탄닌산이 엽록소 고착에 기여하는 것으로 판단된다.

3.5 염색 견뢰도

케일 추출액으로 염색한 면직물의 색상견뢰도를 측정한 결과가 Table 5에 제시되어 있다. 오염에 대한 세탁견뢰도와 마찰 견뢰도는 3등급 이상으로 모두 양호하였지만 변색에 대한 세탁견뢰도는 1-2등급, 일광견뢰도는 1등급으로 매우 낮아 이를 개선하기 위해 키토산 전처리 및 탄닌산 후처리에 따른 염색견뢰도 향상 효과를 평가하였다.

면직물을 키토산 전처리한 경우 변퇴색에 대한 세탁견뢰도가 2-3등급으로 향상하였는데, 이는 키토산 처리된 면과 엽록소와의 정전기적 상호작용이 증가하므로 염착량과 내세탁성도 증가한 것이다. 키토산 전처리 후 염색 및 열처리를 한 경우 변퇴색에 대한 세탁견뢰도가 4등급으로, 특히 일광 견뢰도가 2등급으로 향상되었다. 이는 열처리에 의해 키토산과 섬유 및 염료간의 반응을 촉진하기 때문으로 보인다. 하지만 키토산 전처리는 습 마찰견뢰도를 향상시켰지만 건 마찰견뢰도는 많이 감소하였는데, 이는 표면에 존재하는 키토

Table 4. Color properties of the dyed cotton with tannic acid treatment

Condition	Washing	K/S	L*	a*	b*	C	H	Δ E
Dyeing + Heat + Tannic acid	Before	7.5	49.1	-1.0	21.2	21.2	92.7	50.6
	After	0.7	78.7	-0.9	15.9	15.9	93.1	23.2
Chitosan + Dyeing + Heat + Tannic acid	Before	14.7	37.6	0.8	17.6	17.7	87.2	60.4
	After	12.1	40.5	1.7	17.8	17.8	84.4	57.7

Table 5. Color fastness of the dyed cotton fabrics with different treatments

Cotton	K/S	Shade change	Laundering						Rubbing		Light
			Staining						Dry	Wet	
			Wool	Acrylic	PET	Nylon	Cotton	Acetate			
Dyeing	6.3	1-2	3-4	5	3-4	4	4-5	5	4-5	3	1
I	10.7	2-3	3-4	4-5	4	4	3-4	5	2	4	1
II	14.1	4	4-5	5	5	5	5	5	2-3	4-5	2
III	14.7	5	4-5	5	5	5	5	5	2-3	4	2

I : chitosan+dyeing; II : chitosan+dyeing+heat; III : chitosan+dyeing+heat+tannic acid

산과 엽록소가 제거되기 때문으로 보이며 전처리 후 열처리에 의해 그 효과가 다소 완화되었다. 키토산 전처리, 염색 및 열처리 이후 탄닌산 후처리를 한 경우 변색에 대한 세탁 견뢰도가 5등급, 일광 견뢰도가 2등급으로 향상되었다.

키토산과 탄닌산 처리가 병행된 경우 가장 우수한 염색견뢰도가 발현되고 있음을 알 수 있다. 키토산 전처리, 염색 및 열처리, 탄닌산 후처리를 적용하였을 때 변색에 대한 세탁 견뢰도 뿐 아니라 오염에 대한 세탁 견뢰도 및 습 마찰견뢰도도 증가하였다. 일광견뢰도의 경우 열처리와 탄닌산 후처리에 따라 약간 증가하였는데, 이는 엽록소와 키토산의 결합 강화 또는 입사광 차단에 의해 엽록소의 변색을 감소시키기 때문으로 사료된다.

4. 결 론

케일로부터 엽록소를 효율적으로 추출하기 위해 추출용매, 용매혼합비율, 온도에 따른 영향을 분석하여 최적 추출 조건을 얻었다. 또한, 면직물에 대한 엽록소 염색의 낮은 색상견뢰도를 향상시키기 위해 키토산 전처리, 가교처리, 탄닌산 후처리 등을 적용하고 처리 조건에 따른 염색성과 색상 견뢰도를 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 케일 분말을 에탄올과 DMSO의 1:1 혼합용매로 105℃에서 30분간 추출하였을 때 가장 많은 양의 엽록소를 추출할 수 있었다.
2. 키토산 전처리에 의해 셀룰로스에 양전하가 도입되어 엽록소와의 정전기적 상호작용이 커져 염색성이

크게 증가하였으나 세탁 및 일광 견뢰도는 크게 증가하지 않았다.

3. 키토산 고정을 위해 사용한 CA와 BTCA 가교제의 경우 내세탁성은 증가하였으나 처리 용액의 산성으로 인해 염착량이 감소하였으나, 가교제 없이 열처리만 한 경우 염착량 증가과 함께 내세탁성도 증가하였다.
4. 키토산 전처리 및 염색 후 187℃에서 3분간 열처리하면 키토산이 엽록소 또는 셀룰로스와 반응하여 내세탁성이 향상되었고, 변색에 대한 세탁견뢰도가 4등급으로 향상되었으며, 오염에 대한 세탁견뢰도 및 습 마찰견뢰도도 증가하였다.
5. 키토산 전처리, 염색, 열고정 후 탄닌산 처리의 경우 변색에 대한 세탁견뢰도가 5등급으로 상승하였으며 키토산 전처리와 탄닌산 후처리를 복합하면 가장 우수한 세탁 견뢰도를 얻을 수 있었다.

본 연구를 통해 키토산 전처리, 열처리, 탄닌산 후처리 등 복합 처리를 통해 엽록소 염색된 면직물의 색상 견뢰도를 향상시킬 수 있었다. 하지만 복합 처리를 하더라도 일광견뢰도가 비교적 낮았는데, 일광견뢰도 향상을 위한 추가 연구를 통해 엽록소를 이용한 천연 염색이 실용화될 수 있을 것으로 기대한다.

감사의 글

이 성과는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(2018R1A2B6007800).

References

1. A. Gurses, "Sustainable Colorants, in The Impact and Prospects of Green Chemistry for Textile Technology", S. Ul-Islam and B. S. Butola(Ed.), Woodhead Publishing, India, pp.21-55, 2019.
2. H. J. Yoo and C. S. Ahn, Extraction of Chlorophyll from Spinach and Mate Powders and Their Dyeability on Fabrics, *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, **37**(3), 413(2013).
3. S. Y. Shin and H. W. Chung, Dyeing and Antimicrobial Properties of Cellulose and Nylon Fabrics Treated with Artemisia Extracts, *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, **37**(8), 1130(2013).
4. M. R. Han and J. S. Lee, Natural Dyeing of Fabrics with Guava(*Psidium guajava L.*) Leaf Extract III - Dyeability and Functional Property of Hanji Cotton Fabrics, *Journal of the Korean Society for Clothing Industry*, **14**(5), 866(2012).
5. M. W. Huh, Dyeability and Functionality of Cotton Fabrics Treated with Persimmon Juice, *Textile Coloration and Finishing*, **23**(4), 214(2012).
6. Y. M. Yeo, D. I. Yoo, and Y. S. Shin, The Dyeing Properties and Functionality of Water Lily(*Nymphaea tetragona*) Leaves Extract as a New Natural Dye Resource(1): Dyeing of Cotton Fiber, *Textile Coloration and Finishing*, **28**(4), 290(2016).
7. G. E. Jung and J. S. Lee, Dyeability and Functionality of Bamboo Extracts(Part II) -Dyeing Properties of Protein Fiber-, *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, **35**(3), 336(2011).
8. S. J. Kim, S. W. Lee, H. J. Jeon, S. H. Kim, H. G. Joo, D. H. Jang, and J. Jang, Dyeability of Chitosan-pre-treated Cotton Fabrics with Gardenia-based Colorant Mixtures, *Textile Science and Engineering*, **53**(3), 158(2016).
9. D. W. Jeon, J. J. Kim, and H. S. Shin, The Effect of Chitosan Treatment of Fabrics on the Natural Dyeing using Japanese Pagoda Tree(I), *The Research Journal of the Costume Culture*, **11**(3), 423(2003).
10. M. J. Kwak and S. H. Lee, Natural Dyeing of Chitosan Crosslinked Cotton Fabrics(I), *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, **10**(2), 260(2008).
11. K. S. Kim, S. J. Kim, and D. W. Jeon, Dyeability of Cotton Fabric Treated with Chitosan, 1,2,3,4-Butanetetra-carboxylic Acid and Citric Acid, *Journal of Fashion Business*, **13**(1), 115(2009).
12. M. S. Kwon, D. W. Jeon, and E. K. Choe, The Effect of Chitosan and Tannin Treatment on the Natural Dyeing using Loess, *Textile Coloration and Finishing*, **18**(4), 1(2006).
13. S. Kim and L. Kim, A Study on the Dyeability of Urtica Dioica L. Extrat, *Journal of Fashion Business*, **20**(4), 128(2016).
14. N. Sumanta, C. I. Haque, J. Nishika, and R. Suprakash, Spectrophotometric Analysis of Chlorophylls and Carotenoids from Commonly Grown Fern Species by Using Various Extracting Solvents, *Research Journal of Chemical Sciences*, **4**(9), 63(2014).
15. S. J. Kim, J. W. Rhim, L. S. Lee, and J. S. Lee, Extraction and Characteristics of Purple Sweet Potato Pigment, *Korean Journal of Food Science and Technology*, **28**(2), 345(1996).
16. K. Y. Seo, Y. H. Son, J. W. Gu, N. J. No, and M. J. Yi, Extraction and Determination of Chlorophyll Contents of Korean Pine Needles Using Acetone and DMSO(Dimethylsulfoxide), *Journal of Korean Forest Society*, **94**(4), 264(2005).
17. H. S. Erge, F. Karadenlz, N. Koca, and Y. Soyer, Effect of Heat Treatment on Chlorophyll Degradation and Color Loss in Green Peas, *GIDA*, **33**(5), 225(2008).

Authors

- 이연주 금오공과대학교 소재디자인공학과 학부과정 학생
 광수경 금오공과대학교 소재디자인공학과 학부과정 학생
 장진호 금오공과대학교 소재디자인공학과 교수