

# 천연물을 이용한 섬유가공제

ECO융합섬유연구원

출처 : 충남대학교 이 승 구

# 목 차

제 1 장 서 론 .....	5
제 2 장 천연물을 이용한 섬유가공제 .....	8
제 1 절 기능성섬유가공에 쓰이는 천연 섬유가공제 .....	11
1. 키토산, 키틴 .....	11
2. 은 .....	31
3. 허브 .....	34
4. 효소 .....	36
5. 기타 .....	53
제 2 절 기능성염색가공에 쓰이는 천연 섬유가공제 .....	56
1. 황토 .....	56
2. 숯 .....	70
3. 리포좀 .....	76
4. 쑥 .....	85
5. 석류 .....	88
제 3 절 염색가공에 쓰이는 천연 섬유가공제 .....	91
1. 초란각액 .....	92
2. 칩 .....	95
3. 오징어먹물 .....	99
4. 대나무 .....	102
제 3 장 결 론 .....	103
참 고 문 헌 .....	105

## 표 목 차

표 1	섬유산업에 쓰이는 주요 가공제 .....	6
표 2	천연섬유가공제의 종류 .....	9
표 3	환경친화형 가공제 구비조건 .....	10
표 4	키토산 분야별 응용 .....	12
표 5	항미생물시험: 항세균시험 .....	20
표 6	항미생물시험: 항곰팡이성시험 .....	21
표 6	섬유산업에서 활용되는 효소 .....	37
표 7	효소가 사용되는 섬유가공 .....	39
표 8	황토염색 면직물의 후처리농도에 따른 색차의 변화 .....	59
표 9	황토염색 면직물의 후처리 농도와 시간에 따른 염색물의 색변화 .....	59
표 10	황토염색 면직물의 염색건뢰도 .....	60
표 11	대나무숯의 일반적 특성 .....	72
표 12	석류염색 시 면직물의 항균성 .....	89

## 그 림 목 차

그 림 1	섬유제조공정에서 일어나는 물질수지관계 .....	6
그 림 2	셀룰로스와 키틴, 키토산의 화학구조 .....	14
그 림 3	키토산의 항균메카니즘 .....	17
그 림 4	키토산 가교면직물의 제조공정 .....	25
그 림 5	은 용액 제조기기 .....	32
그 림 6	허브오일의 마이크로 캡슐화 .....	35
그 림 7	섬유원단에 마이크로캡슐처리공정 .....	35
그 림 8	면의 셀룰라제에 의한 분해 .....	40
그 림 9	cross-section of cotton .....	42
그 림 10	cross-section of flax .....	44
그 림 11	cross-section of silk .....	46
그 림 12	SAM 파파인(papain)처리한 모섬유 .....	47
그 림 13	키토산 화학구조 .....	48
그 림 14	SAM, 리파제 처리한 PET 직물 .....	50
그 림 15	접촉각, 리파제 처리한 PET 직물 .....	50
그 림 16	아미노글루코시드 화학구조 .....	54
그 림 17	히노키틴올 화학구조 .....	54
그 림 18	스펙트럼의 적외선 위치 .....	57
그 림 19	황토 염색시간에 따른 염착량 .....	58
그 림 20	황토의 첨가량 및 반복염색에 따른 K/S(60°C,60분)20 .....	63
그 림 21	황토의 첨가량 및 반복염색에 따른 K/S(90°C,60분) .....	63
그 림 22	황토 2차반복염색시 염색시간에 따른 K/S 값 (60°C) .....	64
그 림 23	황토 2차반복염색시 염색온도에 따른 K/S 값 (60분) .....	64
그 림 24	황토 종류에 따른 염색성 연구의 염색과정 .....	66
그 림 25	황토종류에 따른 입자크기별 분포 .....	67
그 림 26	황토 염색 농도에 따른 염착량 .....	68
그 림 27	황토 염색시간에 따른 염착 (40°C) .....	68
그 림 28	황토 염색시간에 따른 염착량 (60°C) .....	69

그 림	29 황토 염색시간에 따른 염착량 (80℃)	69
그 림	30 SAM 숯염색 키토산처리에 의한 표면구조 변화	71
그 림	31 SAM숯의 입도	74
그 림	32 숯의 입도 분포	74
그 림	33 초음파처리장치구성개요	77
그 림	34 양모효소처리에 의한 vesicle의 첨가 효과	81
그 림	35 천연고분자 부여 PET대전	83
그 림	36 쑥 염액 농도에 따른 염색성	86
그 림	37 쑥 염색시간에 따른 염색성	86
그 림	38 쑥 염색온도에 따른 염색성	87
그 림	39 알라그산의 화학구조	89
그 림	40 석류 염액 농도에 따른 염착량(견)	90
그 림	41 석류 염색 시간에 따른 염착량(견)	90
그 림	42 석류 염색 pH에 따른 염착량(견)	90
그 림	43 석류 염액 농도에 따른 염착량(면)	90
그 림	44 석류 염색 시간에 따른 염착량(면)	90
그 림	45 석류 염색 pH에 따른 염착량 (면)	90
그 림	46 Madder의 종류	92
그 림	47 초란각액처리 전,후 염색성	93
그 림	48 초란각액처리 전,후 시간에 따른 선매염과 후매염 처리 시 염색성	93
그 림	49 칩뿌리의 구성물질의 화학구조	96
그 림	50 칩 염색 온도에 따른 시료별 염착성	97
그 림	51 칩 염색시간에 따른 시료별 염착성	98
그 림	52 칩 염색 pH에 따른 시료별 염착성	98
그 림	53 오징어 먹물 염색성 연구의 염색과정	99
그 림	54 오징어 먹물 염색 pH에 따른 견직물의 염착성	100
그 림	55 오징어먹물 염액 농도에 따른 염착성(pH 4)	100
그 림	56 오징어먹물 자체의 항균성	101
그 림	57 대나무잎 반복염색에 따른 염착량	102
그 림	58 대나무잎 염색 시간에 따른 염착량	102

## 제 1 장 서 론

최근 생활수준의 향상으로 웰빙 붐이 일어나면서 생활양상이 다양하게 변화하고, 쾌적한 생활환경을 추구하려는 경향이 강해지고 있다. 또한, 건강과 안전, 환경에 대한 관심과 요구가 증가함에 따라, 보다 친환경적이고 위생적인 환경조성을 만들기 위해 다방면의 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중에서도 인간 생활과 가장 밀접하게 영향을 미치는 의식주와 관련된 분야에서 강하게 나타나고 있다.

섬유 산업에서의 친환경이라 하면, 천연물을 재료로 한 소재, 즉, 천연 섬유가 대표적인데, 섬유가 친환경적인 방법으로 생산되었다 할지라도 여러 가지 가공과 염색과정을 거치면서 화학가공제와 합성염료, 각종 화학 매염제등의 사용으로 더 이상 친환경 소재가 아니게 된다. 섬유 산업 중 염색가공분야는 특히 많은 약품, 물 및 에너지를 소비하면서 동시에 다량의 오염물질을 배출하고 있다. 그림 1에는 섬유제조공정에서 일어나는 물질수지관계를 표 1에는 전체적인 섬유가공에 쓰이는 주요 가공제를 나타내었다. 이처럼 최종공정까지는 여러 가공과 염색과정을 거치면서 여러 가지의 섬유가공제들이 첨가되므로 가장 환경적이고, 천연물에 가까운 섬유를 만들기 위해서는 섬유소재 뿐 아니라 친환경적인 섬유가공제를 택하는 것이 중요하다.

섬유가공제란, 섬유자체가 갖고 있는 본래의 성질을 더욱 살리거나, 갖지 못한 성질을 부여 할 수 있도록 섬유공정(가공) 과정 중에 첨가하는 물질을 일컫는다. 섬유에서 가공은 감성가공(미각을 제외한 촉각, 시각, 후각, 청각의 변화를 섬유 제품에 부여하는 것)과 기능성가공(가공제를 사용함으로써 방수, 방오, 축열, 방염가공 등)으로 분류할 수 있고, 넓은 범위로는 직물의 생지가 제조될 때까지의 공정을 방사, 방적, 제직 또는 편성으로 크게 나눌 경우의 가공으로서, 염색을 포함하여 제직이후의 모든 공정을 말한다.

섬유의 기능성가공에는 천연 가공제 뿐 아니라 화학 가공제들이 많이 쓰이고 있음에도 불구하고, 앞서 말한 것과 같이 소비자들이 건강과 쾌적한 생활을 추구하는 욕구가 증대되면서 관심과 수요가 높아짐에 따라, 섬유산업 및 패션의류산업에서도 기존 섬유의 부가가치를 높이기 위하여 특수한 친환경 물질을 이용한 기능성 섬유들에 대한 연구와 관심이 집중되고 있다. 그에 따라 고기능 친환경소재를 원료로 한 다양한 건강 섬유들이 속속 등장하였으며, 편안함과 자연스러움을 최대한 살리기 위해 실

크나 면 등 천연소재를 이용하거나, 특히 피부 건강과 직접적 연관성 때문에 몸에 직접 닿는 속옷분야에서 천연소재 개발이 활발하여 우유, 천연 미네랄, 콩, 대나무 , 옥수수, 싹, 은, 숯 등 각종 천연소재를 이용한 소재 제품들이 쏟아져 나오고 있다.

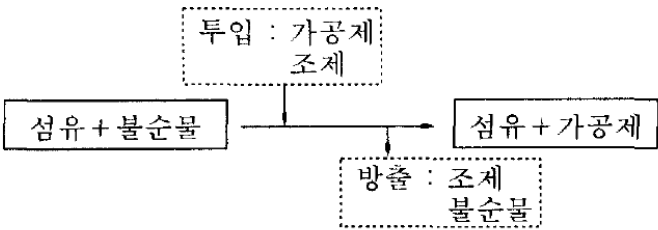


그림 1. 섬유 제조공정에서 일어나는 물질 수지관계

표 1 섬유산업에서 쓰이는 주요 가공제

공 정	가 공 제
방사	소광제, 안료, 방염제, 도전성 물질, 자외선차단제, 원적외선 방사체
방적	
제직	
제편	
전처리	
염색	염료, 안료
날염	염료, 안료
후가공	가교화제, 난연제, 항균제, 유연제, 발수제, 대전방지제
코팅	PVC등 고분자물질(방수제),안료, ceramics, 마이크로캡슐
라미네이팅	고분자막(투습방수필름), 접착제

염색가공 시 사용되는 가공제는 수질오염이라는 환경문제뿐만 아니라 산업현장에서 일하는 작업자의 안전과 보건, 제품의 제조원가 및 품질 그리고 소비자가 입는 옷의 안전성과 이에 관련한 마케팅 등 여러 측면에서 결정적인 영향을 미친다. 게다가 염색가공은 완제품을 생산하는데 있어 어느 단계보다 제품의 부가가치를 높일 수 있는 잠재성이 많은 분야이고, 전체 섬유산업의 균형 잡힌 성장측면에서나 섬유산업에 활력을 불어넣는 의미에서도 매우 중요해 이에 지속적인 성장이 요망된다. 따라서 이에 관련되는 모든 사람들은 제조와 폐기에 이르기까지 환경성에 많은 관심을 가져야 한다.

본문에서는 천연물을 이용한 섬유가공제를 기능성 가공과 염색 가공을 중심으로 조사함으로써 천연 섬유가공제의 전반적인 종류와 기능을 분석하고자 하였다.



## 제 2 장 천연물을 이용한 섬유가공제

섬유산업에서 섬유가공은 좁은 범위로는 가공을 정련, 표백, 염색으로 작게 나누어 가공을 말하는 것이나(이 경우에는 정련표백을 염색의 전단계 공정으로 생각하게 되는 경우가 되나, 백포와 같이 정련 표백 가공을 연속공정으로 가공에 포함하는 경우도 있어 통상적인 용어로서의 가공이란 명확한 것은 아니다.), 넓은 범위로는 직물의 생지가 제조될 때까지의 염색을 포함하여 제직이후의 모든 공정을 말하기도 한다. 후자의 범위에서 바라보면 섬유의 모든 공정을 나타내는 만큼 섬유가공에서 사용되는 섬유가공제의 수와 종류가 많다는 것을 알 수 있을 것이다.

가장 오래 전 부터 사용한 천연섬유가공법으로는 천연염색을 꼽을 수 있다. 염색은 구석기 시대 전후 천연염색을 시작으로 식물의 꽃이나 열매, 동물의 피, 황토 등을 옷에 문질러 색을 표현하는 것에 불과 하였으나 차츰 발전하여 동·식물을 모아 즙을 내어 끓여서 색상을 표현하였다. 이후에는 더욱 발전하여 철장액, 회즙, 산 등의 매염제를 통한 색상의 다양성을 표현할 수 있게 되었다.

천연염색은 염색법의 까다로움과 염색의 공급이 원활하지 못하는 단점을 갖고 있던 중 1856년 영국의 화학자 W. H. Perkin에 의해 처음 자색의 합성염료가 개발되면서 자취를 감추게 되었다. 합성염료는 사용상을 편리함, 견뢰도의 우수성, 저가 등의 다양한 장점으로 산업 발달과 함께 눈부시게 발전하였으나 공해로 인한 인간생활의 피해가 대두된 20세기말부터 다시 상대적으로 공해에 위험이 적은 천연염색의 장점이 부각되기 시작하여 각 나라별 천연염색의 연구소가 설립되고, 염료의 개발과 매염제의 개발로 염색의 발현성, 재현성, 견뢰성 등의 연구가 활발히 이루어지고 있다.

오래 전부터 사용되었던 천연염색법 뿐만 아니라 최근에는 천연물을 이용한 기능성섬유가공이 관심을 모으고 있다. 현재 천연물을 이용하여 섬유가공제로 사용한 경우 표현할 수 있는 기능성가공에는 항균소취, 원적외선, 방충, 방향가공이 대표적이다. 반면, 투습방수, 발열, UV차단가공 등 아직 합성·화학가공제를 대체할 만한 천연가공제 물질은 연구가 미미하고, 기능이 합성가공제에 비해 떨어지는 실정이다. 21세기의 과제로 친환경 가공물질의요구가 강해지고 있으며, 섬유산업 뿐 아니라 식품과 의약품, 화장품 분야에 있어서도 지구환경 유지를 위한 천연계 물질의 유효이용이 활발해 지고 있다. 이러한 상황에 따라 수년 전부터 섬유가공에의 천연물 응용연구와 노력이 활발히 진행 중이다.

표 2 천연 섬유가공제 종류

분류	종류
기능성가공	키토산, 키틴, 은, 피톤치드, 스쿠알렌, 알로에, 허브, 효소, 아미노글루코시드, 히노키틴올, 은행, 참옷, 티타늄, 백금,
염색성가공	식물성염료; 꽃, 잎, 열매, 뿌리, 껍질, 심재 동물성염료; 타리안 퍼플, 코치닐 광물성염료(안료); 홍병, 청주, 주, 골흑 초란각액, 칩, 오징어먹물
기능염색성가공	황토, 숯, 리포좀, 쑥, 석류, 녹차, 대나무

기능성가공에 대표적인 천연물질에는 표 2에 나타난 것과 같이 키토산, 키틴, 은, 허브, 효소 등이 있고, 염색성가공에는 황토, 숯, 오징어먹물, 코치닐 등 이 있다. 최근에는 염색이나 기능성으로만 이용되었던 황토나 숯이 기능성과 염색성을 동시에 갖는다는 사실이 밝혀지면서 친환경적 천연가공제에 더욱 이목이 집중되고 있으며, 천연염색의 고르지 못한 불균제성을 보완하기 위해 2가지이상의 천연물질을 복합하여 섬유가공에 쓰는 연구도 진행 중이며, 이것은 친환경성을 갖기 위한 가공제의 구비조건(표 3)에 합당하다.

2장에서는 천연 섬유가공제를 기능성가공과 염색성가공으로 분류하여 대표적인 천연 물에 대해서 본래의 특징과 가공에 미치는 영향, 발휘하는 기능 등을 분석하고, 뿐만 아니라 상품화된 제품에 대한 설명도 간단히 조사하였다.

표 3	환경친화형 가공제 구비조건
1	독성이 적을 것 (인체는 물론 동·식물 등 환경적으로 인류에게 유익을 제공하는 모든 대상에 대해)
2	노출도가 적을 것(낮은 휘발성)
3	배출량이 적을 것(소량 사용이 가능한 고성능 제품, 고흡진, 높은 반응률 등)
4	wash-off성이 좋을 것
5	폐수처리 과정에서 효율적으로 제거되고 공정을 방해하지 않을 것
6	생분해성이 클 것
7	약품이 처리된 제품의 사용 및 폐기 과정에서 유해성 물질의 방출이 적을 것
8	저기포성, 비용저감 또는 고농도 제품일 것
9	제조단계가 단순하고 수율이 높을 것
10	제조된 약품품질의 신뢰도(품질 일관성)가 높을 것
11	재사용이나 회수 등이 용이 할 것 (높은 회수 및 재활용율)
12	공정의 통합을 가능케 하는 것
13	제품의 안정성이 좋을 것
14	비환경성의 제품을 대체할 수 있는 것
15	본질적으로 C, H 및 O 원소만으로 이루어진 화합물일 것

이러한 조건은 1) 제조 시 천연 원료의 사용, 2) 제품자체를 천연 추출물로 대체, 3) 새로운 화학구조를 갖는 제품 개발, 4) formulation의 개선 (복합화에 의한 시너지 효과 이용) 등의 방법을 통해 달성한다.

## 제 1 절 기능성섬유가공에 쓰이는 천연 섬유가공제

### 1. 키토산, 키토틴

천연섬유 중 셀룰로스는 곰팡이에 의한 상해가 크고, 그 밖의 다른 미생물에 의한 상해도 큰 것으로 알려져 있다. 이러한 미생물에 의한 상해는 천의 색상변화, 염색시 균염성의 저하 그리고 셀룰로스 분자사슬 절단에 의한 강도의 저하를 가져와 은이온이나 수은 등의 금속이온 혹은 페놀류, 4급 암모늄염류 등을 이용한 항균가공이 행하여지고 있다.

키토산은 갑각류 껍질의 주성분으로, 섬유소 다음으로 많은 천연 다당류이다. 키토산의 탈 아세틸화 과정에서 생성되는 아미노기는 아세트산, 포름산 등의 유기산과 묶은 염산 등의 무기산에 의해 암모늄염의 형태를 띠어 항균성과 항미생물성, 금속이온흡착성을 부여한다. 최근에 환경문제가 거의 없고, 인체에 무해한 천연 항미생물제가 개발되면서 이들을 사용하는 경우가 증가하고 있는데, 그 중 대표적인 것이 키토산이다. 키토산은 미래지향적이고, 고부가가치적인 천연자원으로서 생분해성, 생체적합성, 항균성, 무독성, 양이온성, 물리화학적 다양성 등의 특성 때문에 표4에 나타나 있는 것과같이 섬유에 처리하게 되면 항균, 탈취, 보습, 염색성 증진, 황갈변 방지 효과가 나타나게 된다.

표 4 분야별 키토산의 응용

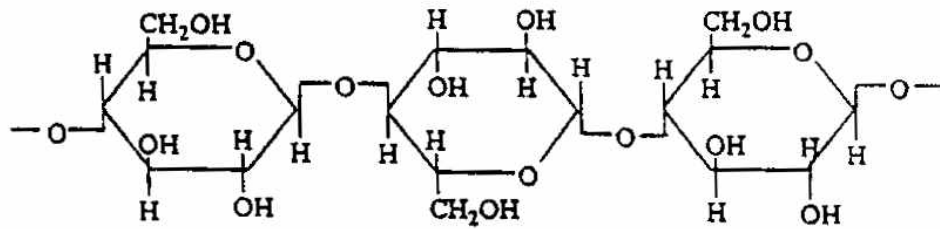
분야	기능	제품
식품	식이섬유, 콜레스테롤저하, 식품첨가물의 점도증가 및 안정제, 항균·항곰팡이제, 식품보존제(선도 유지)	건강보조식품, 기능성(건강)음료, 식품첨가제, 유화제·분산제, 비스켓, 국수, 빵, 껌
화장품	보습성·유화성, 피막 형성, 항균성	피부보습제, 두발보호제, 유화제, 목욕용품, 기초화장품, 화장품용 부직포, 비누·샴푸
의료용	지혈효과, 상처치유 촉진효과(상처치유 후에도 제거 필요없음)	창상피복제·화상치료제, 지혈제, 인공피부, 치과용재료, 수술용 봉합사, 정형외과재료
의약품	담체(캐리어), 면역부활	서방성 약제(항암제, 진통제 등), 항암제, 면역증강제, 뼈형성 촉진제
섬유	투습방수성, 흡습성, 항균·탈취, 황갈변 방지, 유연성, 세탁후 변형방지	스포츠웨어, 시트, 직물, 블라우스, 화이트셔츠, 손수건, 부직포, 냅킨, 양말
농업	항균성, 식물성장촉진, 식물자기 방어향상담체	토양개선제, 종자코팅제, 비료, 살충제, 서방성 농약
응집제·세정제	응집성, 중금속 흡착성, 식품제조시 폐수중 단백질 회수능력, 분리, 다공성	배수처리용 응집제, 탈수제, 여과 보조제, 침강제, 단백질 회수제, 물·알코올 분리막, 이온 수송막, 마이크로비드, 효소고정화 담체, 크로마토그래피
수지·필름	미생물에 의해 완전분해, 산소 투과도 높음	생분해성 수지, 포장용 필름
기타	항균·항곰팡이	종이펄프, 식기세척기, 세탁기

### 1-1. 키토산과 키팀의 구조

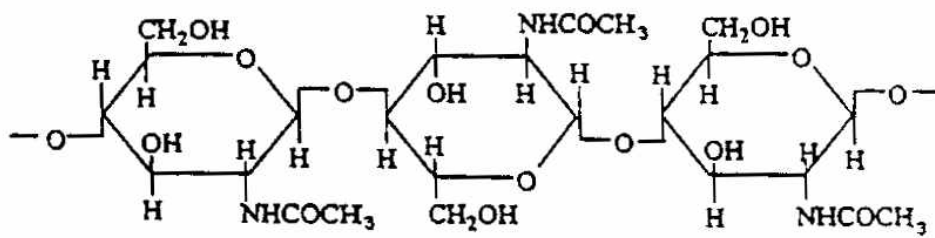
키팀은 게, 새우, 곤충 등의 갑피를 이루는 물질로 탄산칼슘 성분과 서로 콘크리트 화하여 이들 생물들의 보호 조직을 이룬다. 이외에도 박테리아의 세포벽, 포자의 구조 막, 균사체, 또는 원생 동물의 포낭과 껍질 성분으로 존재하며 절족류, 복족류, 두족류, 부족류, 곤충류 등 동물 외에 녹조류 등의 식물계에도 널리 분포되어 있다. 키팀의 탈아세틸화 유도체인 키팀산은 키팀을 알칼리화하여 생산하는데 구조적으로 셀룰로스 와 유사한 점이 많다.

키팀과 키팀산은 셀룰로스 와 매우 유사한 다당류로 피라노오스환의 C2위치에 셀룰로스는 수산기, 키팀은 N-아세틸기, 키팀산은 아미노기로서 서로 다르고 나머지 부분은 같다. 화학구조는 그림 2에 나타내었다.

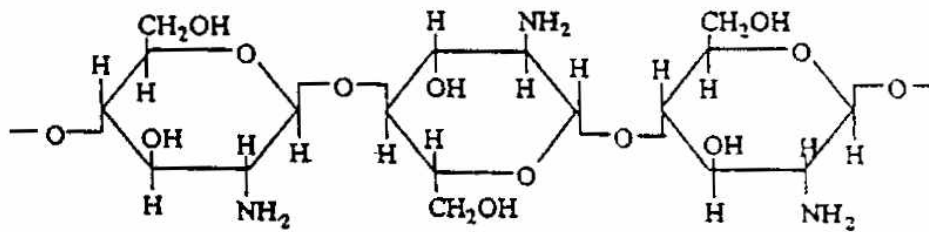
키팀은 고결정성 물질이며 아미노아세틸기들 간에 형성되는 분자 주쇄 간의 결합력이 안정해서 용해 또는 팽윤시키기 적당한 용매가 발견되지 않고 있다. 키팀의 결정구조는 채취되는 생물체의 종류와 부위에 따라 3종이 발견되었다.  $\alpha$ -키팀은 게, 새우 등의 갑각류에서 흔히 발견되며, 키팀 분자쇄가 서로 역방향이 되어 분자 내와 분자 간 수소결합이 이루어지므로 결정구조가 안정하다. 반면,  $\beta$ -키팀은  $\alpha$ -키팀에 비해 그 존재량이 매우 적고 오징어의 껍질등에서 발견되고 있는데, 인접하는 분자쇄끼리 서로 평행한 상태를 유지하고 있다.  $\gamma$ -키팀의 구조는 확실하게 밝혀져 있지 않다.



cellulose



chitin



chitosan

그림 2 셀룰로스와 키틴, 키토산의 화학구조

## 1-2. 용해도

키틴·키토산은 수불용성이며, 키토산의 용해도는 필름이나 섬유의 처리에 큰 영향을 준다. 키틴은 수소결합이 많은 반면, 결정성 고분자이므로 희산이나 유기용매에 녹지 않는다. 키토산은 물 속에서 일부의 아미노기가 양성화되어 실제로 막전위가 발생되어 팽윤되지만 분자쇄 간 수소결합의 대부분이 끊어지지 않기 때문에 용해되지는 않는다. 그러나 희석한 사용액 내에서는 키토산의 아미노기와 산 분자 간에 용매화가 일어난다. 균일 반응계에 의해서 제조된 탈 아세틸화도 50%를 지닌 다당류는 물에 용해되지만, 불균일 반응계에 의해서 제조된 동일한 탈 아세틸화도를 지니는 다당류와 키틴, 키토산은 물에 용해되지 않는다. 일반적으로 키틴·키토산의 용해도는 분자량의 크기에 반비례하며, 중합도(DP)가 8 이하면 pH에 관계없이 수용성을 나타낸다.

수용성 키틴은 키틴의 탈 아세틸화나 키토산의 N-아세틸화를 조절하여 합성하며, 균일반응에 의해 얻는다. 복합반응은 N-아세틸-D-글루코사민과 D-글루코사민 간의 무작위적인 공중합체를 만들지만, 균일반응은 두 물질만의 결정형 공중합체를 생성한다.

## 1-3. 항균성을 띄는 키토산과 키토산 유도체

키토산의 항균기능은 양이온화 된 아미노기에 의해 발현되는 것으로 알려져 있다. 양이온화 된 키토산의 아미노기와 미생물의 세포벽을 구성하는 시알산(sialic acid), 인지질 등의 마이너스 전하 간에 이온결합이 일어난다. 그 결과 세포막 중 인지질의 극성화로 접촉면 반대 측의 세포막 조직이 파괴되고 그로 인해 세포내의 원형질이 노출되어 미생물이 죽게 된다. 키토산의 양이온이 세포 DNA와 반응하여 RNA와 단백질의 합성을 저해 한다는 것이다. 따라서, 키토산의 암모늄 양이온이 미생물에 접촉할 수 있는 한 항미생물 효과는 지속된다. 이 경우, 키토산 분자량은 세포막을 침투할 수 있도록 작게 가수분해 되어야 한다. 키토산의 항균 메커니즘을 그림 3에 나타내었다. 키토산의 항균조건으로 분자량은 2200~9300, 탈 아세틸화도(DD)는 0.54~0.51이라 하였다.



키토산에서 유래된 유도체들도 여러 균주에 대해 항균성을 갖는다. 키토산은 pH>6.5에서는 양이온성이 없어지므로 항균력도 사라진다. 용해성도 항균성에 영향을 주므로 많은 연구들이 모든 pH영역에서 완전 용해되는 키토산 유도체의 개발에 초점을 두고 있다. 모든 유도체들 중 가장 간단한 것이 키토산염이다. 초산염을 포함하여 염산염 · 젖산염 · 수산화글루탐산염 등이 있다. 넬슨은 키토산피리티온(pyrrithione)을 광범위 항균제로 개발하여 상용화 했는데, 초산염에 비해 우수한 항균력을 가진다. 비누, 샴푸, 피부치료제 등에 이용한다. 키토산 염류의 문제점은 알칼리성에서 가라앉고, 항균력이 pH에 의존적이라는 것이다. 따라서 현안 연구과제는 모든 pH 영역의 물에 용해되는 유도체를 개발하는 것이다.

항균성 고분자로서 제4기 암모늄화합물이 주목을 받아왔다. 제4기 암모늄염을 키토산 골격에 도입하면 항균력의 향상과 수용해성을 동시에 가져다주기 때문이다. 가장 간단한 형태가 N,N,N-트리메틸키토산 염산염(TMCC)이다. 반응산물인 TMCC의 요오드 이온이 염소 이온으로 바뀌면서 요오드형(TMNI)보다 안정된 TMCC를 형성한다. 이 과정을 반복함으로써 제4기염의 중첩도를 높일 수 있다. 게다가 N-알킬 대체물질의 사슬길이에 따른 항균력 실험에서, N,N-데메틸-N-도데실키토산 > N,N-디메틸-N-옥틸키토산 > N,N-디부틸-N-메틸키토산 > N,N,N-트리메틸키토산 > 키토산의 순서로 항균력이 강함이 밝혀져 이 결과로부터 양이온과 더불어 알킬사슬의 길이가 항균력에 큰 영향을 준다는 사실이 알려졌다.

키토산의 수용성 증대를 위한 또 다른 시도가 키토산의 카복시알킬화이다. Muzzarelli는 수용성인 N-카르복시메틸키토산도 항균성을 갖음을 실험하였다.

탄수화물 분지를 갖는 키토산 유도체는 400ppm 이하에서 균주 *Bacillus circulans* *coi*에 대해서는 항미생물성이 다소 떨어진다. 키토산 락테이트(lactate)와 글루타메이트(gultamate)는 *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Saccharomyces cerevisia*등에 대해 항균성을 보인다.

설폰닐기를 가진 키토산유도체인 N-설폰화키토산은 대장균과 살모넬라에 항균력을 나타내고, 이러한 항균력의 향상은 설폰기에 의한 용해도 증가로 세포벽의 음이온이 활발하게 상호작용한 데 기인한다.

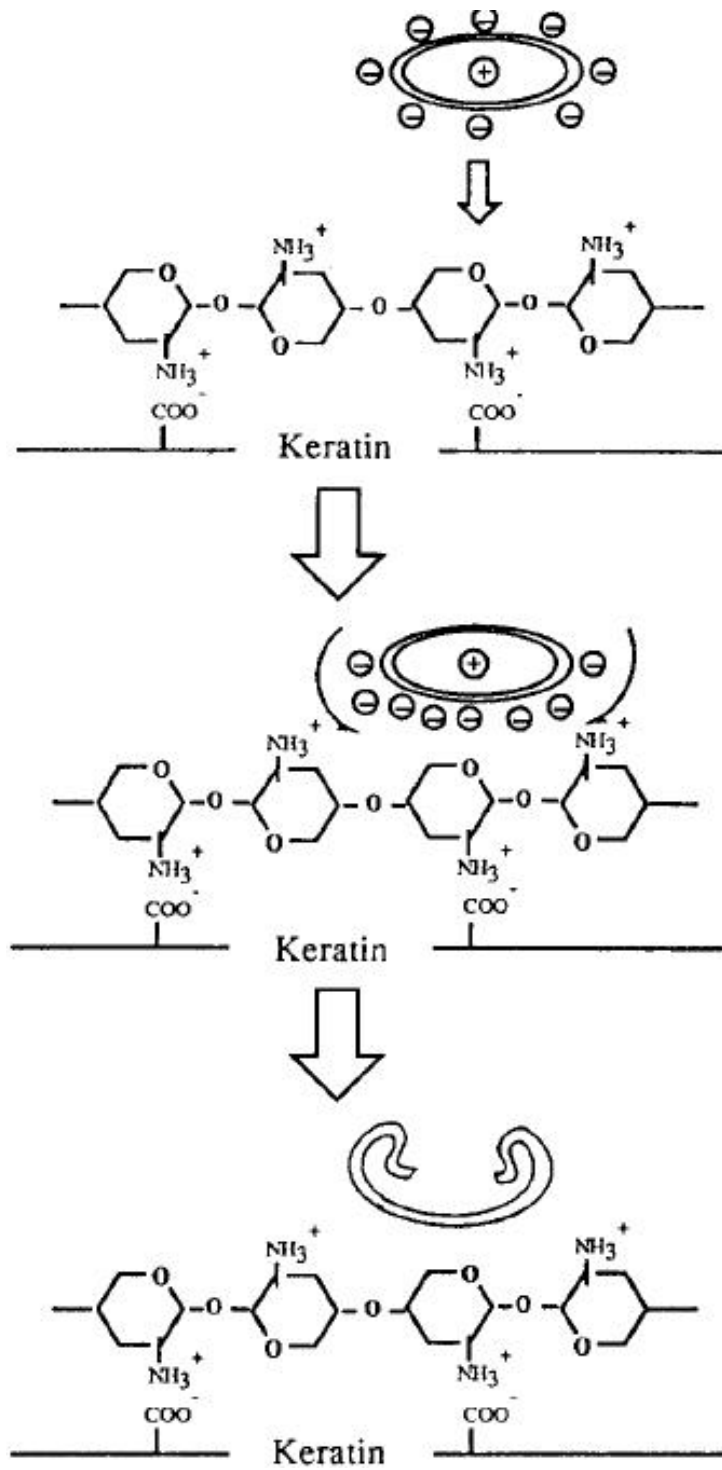


그림 3 키토산의 항균메카니즘

#### 1-4. 항균섬유 제조방법

항균섬유제품의 제조방법으로는 크게 원사개량법(전처리방법)과 후처리 방법으로 나눌 수 있다. 전처리 방법의 경우 합성섬유의 중합단계에서 항균성 화합물을 공중합시키는 방법, 방사 시 항균성 화합물을 blending 시키는 방법 등이 있다. 후처리 방법으로는 연사 시에 항균성화합물을 부여하는 방법, 실 상태에서 사염 시 항균성 화합물을 부여하는 방법, 직물 상태에서 염색이나 가공 등 최종 마무리 공정에서 항균성 약제를 직접 또는 가교제 등을 첨가하여 섬유상에 고착, 부여하는 방법 등이 있다.

##### 1-4-1. 전처리 방법

전처리 방법의 대표적인 예로 은계 무기항균제를 분말타입으로 혼입, 제조하는 나일론이나 폴리에스테르 섬유를 들 수 있다. 섬유의 중합 시에 은계 무기항균제를 혼입하여 항균제혼입, 폴리에스테르칩을 마스터배치로 제조하고 이 칩을 사용하여 항균성 폴리에스테르 섬유를 제조한다. 원사개질타입의 특징은 섬유내부에 항균제가 혼입되어있기 때문에 세탁내구성이 우수한 반면, 후가공 타입에 비하여 항균효과를 내는데 시간을 필요로 한다.

그 밖에 항균성을 띄고 있다고 알려진 키토산 등의 항균성 물질을 아크릴 섬유나 레이온 등의 제조 시에 혼입한다거나 제4급 암모늄을 레이온 섬유에 혼입하여 항균섬유를 제조하는 예가 있다.

##### 1-4-2. 후처리 방법

후처리 가공법으로 섬유에 항균성능을 부여하는 방법으로는 항균성 약제를 스프레이에 의해 섬유상에 도포 처리하는 방법, 염색공정과 같이 항균가공제가 첨가된 약중에 피염물을 침지하여 처리하는 방법, 항균성 약제를 포함하는 액을 패딩하여 처리하는 패드법이나 코팅법 등이 있다. 항균 방취가공 섬유제품은 일반적으로 염색 후 공정의 최종단계로 가공하는데 제품완성 후에 완제품을 가공제로 처리하는 경우도 있다. 이 때 항균제를 세탁내구성을 향상시키기 위해서 반응성 수지와 섬유를 가교결합시키거나 피막형성 가능한 합성수지를 매개로 항균제 성분을 섬유표면에 고착시키는 방법을 많이 사용한다.

반응성수지를 매개로 한 방법은 섬유표면에 항균제를 처리한 다음 항균제성분을 섬유와 가교결합하는 동시에 반응성수지를 매개 작용으로 섬유표면에 항균제를 열고정시키는 방법이다. 4급 암모늄화 시킨 키토산과 피막형성 가능한 반응성수지를 혼합한 수용액을 나일론이나 폴리에스테르 직물 상에 스프레이법이나 패드법 또는 코팅법의 방법으로 처리 후 130~180°C의 온도로 열처리하여 섬유표면에 열고정화 시킨다.

항균제를 섬유표면에 흡착 고정화시키는 방법은 화학반응을 이용하여 항균제를 섬유 표면에 흡착 고정화시키는 방법으로 섬유표면으로부터 용출한 항미생물 가공제가 항균 작용을 한다. 유기 실리콘계 제4급 암모늄염을 사용하는 방법은 면 섬유표면의 수산기와 트리메톡실기와 공유 결합으로 항균제를 섬유표면에 고정화시킴과 동시에 섬유표면을 유기실리콘 피막으로 코팅하는 방법이다. 예를 들면 deeping에 의한 흡진 법이나 패딩법으로 면섬유의 표면에 유기실리콘계 제4급 암모늄염을 처리하여 80~120°C로 건조 후 물이나 메탄올을 제거한다. 이 조작으로 항균제 성분이 수중에 미분산하여 트리메톡실기가 분해되어 섬유표면과 항균제 성분의 효소원자가 공유결합함과 동시에 유기 실리콘의 반응성수지가 그래프트 중합하여 매우 강한 박막을 형성시키고 항균제가 열고정 된다.

#### 1-5. 항미생물성 측정방법과 영향인자

천연물을 이용한 기능성섬유가공에서 항균성을 띄는 물질이 키토산, 키틴 이외에도 다른 물질에서도 동일하므로 항균성을 측정하는 실험방법은 1-1절에서만 소개하도록 하겠다. 항미생물 시험방법을 표 5와 표 6에 정리했다.

표 5 항미생물시험; 항세균시험

항 세 균 시 험			평가특성
Halo법		AATCC Test Method 90	정성
		개정 AATCC Test Method 90 (스프레이법)	정성
		개정 AATCC Test Method 90 (스프레이 비색법)	정성
		Petrocci법	정량
균 수 감 소 법	침적법	개정 AATCC Test Method 90 (비색법)	정량
		개정 AATCC Test Method 100	정량
		세균생육억제시험법	정량
		개정 세균생육억제시험법	정량
		Latlief법	정량
		Isquith법	정량
		Maiors Test	반정량
		New Agar Plate Method	정량
	진탕법	Shake Flask법	정량
		개정 Shake Flask법	정량
기타		Quint Test	정량
		Streak Method(평행화선시험)	정성

표 6. 항미생물시험: 항곰팡이시험

항 곰 팡 이 시 험	평가특성
JISZ291 곰팡이저항성시험법	정성
AATCC Test Method 30 (흡속매몰시험)	정성
AATCC Test Method 90	정성
Streak Method (평행화선시험)	정성
Humidity-jar Test	정성
진균에 대한 생육억제시험법	정성
진균생육억제시험법	반정량
진균에 대한 정량적평가법 (여과지접촉법)	반정량

항균 방취가공을 행한 섬유제품의 평가는 세균과 곰팡이에 따라 나누어진다. 항균성을 평가하는 방법으로 정성적방법과 정량적 방법이 있다. 정성적 방법은 시험편 주위의 세균의 발육저지대를 측정하여 평가하는 방법으로 할로테스트(AATCC 90-1982)와 평행 획선 도말법(AATCC 147-182)이 있다. 할로테스트는 멸균된 시험편을 공시균액이 포함된 한천배지에 접촉배양 한 후, 세균의 발육 저지대를 측정하여 평가한다. 정량적 방법은 항균제의 종류에 따라 용출형과 비용출형에 의하여 각각의 (AATCC 100-1989)과 셰이크 플라스크법(Shake flask method)이 있다. 이들 시험법은 공시균으로 폐렴구균(*klebsiella pneumoniae*, ATCC4352)와 황색포도상구균(*staphylococcus aureus*, ATCC6538)중 어느 하나를 사용하도록 정해져 있다. 균수측정법은 용출형 항균제의 가공포에 적용되며 영양원과 함께 포상에 접종하고 회수균주에서 효과를 평가하는 방법이다. 시험방법은 시험균의 액체배지 현탁액 0.2mL에 시험시료 0.2g을 주

입하고(이 때 식균수를 A로 하면  $A = 5 \sim 30 \times 10^5 \text{개/mL}$ ), 37°C에서 18시간 배양 후의 생균수 C를 측정하고서 식균수 A에 대한 증감치를 대수로 나타낸다. 이어서 표준포의 생균수 B를 측정하여 증감치를 구하고 아래 식에 의하여 증감치차를 산출하여 1.6 이상일 때 항균성이 있는 것으로 판단한다.

$$\text{증감치차} = (\log B - \log A) - (\log C - \log A)$$

쉐이크 플라스크법은 시험균  $1 \sim 2 \times 10^4 \text{개/mL}$ 의 현탁액을 조제한 후 생균수를 측정한다. 이어서 시험편 0.75g을 가하여 25°C, 320rpm에서 1시간 진동시킨 다음 다시 생균수를 측정하여 다음 식에 의해 균감소율을 구한다.

$$\text{균감소율(\%)} = \frac{\text{진동 전의 생균수} - \text{진동 후의 생균수}}{\text{진동 전의 생균수}} \times 100$$

같은 방법으로 표준포의 균감소율을 측정하여 시험시료와의 균감소율 차이가 26% 이상일 때 항균성이 있는 것으로 판단한다.

항곰팡이성은 AATCC test method 30-1981에 따라 곰팡이에 노출된 식물의 인장강도를 ASTM-D-1982에 의해 측정하여 식물의 침해정도를 평가한다. 그리고 이 방법은 대상이 되는 식물류의 종류에 따라 3가지 시험법이 있다. 토양에 직접적으로 접하기 쉬운 샌드, 백, 텐트, 방수포 등에 적용되는 토양매몰법, 토양과 접촉하지 않는 식물의 곰팡이 저항성과 살진균제의 효력, 살진균제 분포의 균일성을 평가하기 위한 멸균시험편의 순수배양 한천평판법, 그리고 진균에 의한 외관상 저하가 일어나는 직물을 평가하는 비멸균 시험편의 순수배양 한천평판법이다. 이외에도 곰팡이에 의한 식물의 착오염을 측정하는 Humidity-jar test와 항곰팡이성을 시험하는 JIS Z 2911법이 있다.

항균성에 영향을 주는 요인들에는 분자량과 탈 아세틸화도(DD), 액성(pH)과 온도,

양이온과 다가 음이온이 있다.

키토산 단량체는 항균력이 없다. 키토산이 항균력을 나타내는 것은 양이온성 뿐 아니라 고분자의 길이에 좌우된다. 저분자 키토산이 진균류에 항균력이 가장 높고, 고분자는 가장 낮다. 분자량이 220,000이 최고의 항균력을 나타낸 반면, 10,000 이하에서는 항균력이 없음을 확인했지만, 균종에 따라 다른 양상을 나타내기도 한다. 중분자 이상이 *Bacillus circulans*에 항균력을 나타냈으나, 대장균에는 올리고머가 더 효과적이다. 분자량 30,000 정도의 키토산이 대장균에 최대 항균력을 나타낸다고 했다.

키토산의 항균력은 탈 아세틸화도에 비례한다. 탈 아세틸화도의 증가는 아미노기의 증가를 의미하므로, 산성에서 프로톤화 된 아미노기가 증가하여 물에 완전 용해하므로 키토산과 음이온성 미생물 세포벽의 반응을 증진시키기 때문이다.

pH가 커질수록 항균력이 감소하며, pH 5.0에서 최고의 항균력을 나타낸다. 그러나 pH 7 에서는 항균력이 없다. 이는 키토산의 항균력이 양이온성에 기인함을 의미하는 것이다. 온도에 대한 대장균실험에서는 중온(25~37°C)에서 5시간 후 완전히 살균되나, 저온(4~15°C)에서는 5시간 이후에 살균된다.

키토산 다가 양이온이 세포 내 인지질이나 단백질 분자와 교차 결합함으로써 세포막에 영향을 주어 세포내 물질을 파괴하여 미생물을 사멸한다. 그리고 키토산에 의해 파괴된 자외선 흡수물질이 이가이온들에 의해 저해된다. 여기에 다가 음이온을 첨가하면 착체를 형성하여 침전하므로 항균력이 사라진다.



## 1-6. 섬유 소재에 따른 키토산가공 연구

### 1-6-1. 면 염색에서의 키토산

키토산은 산성에서 음이온성 염료를 흡수한다. 면류는 염료를 균일하게 흡수하지 않으므로 반점을 형성하게 된다. 이와 관련하여 반점을 형성케 하는 미성숙 면의 염색성 향상을 위해 실험하여 키토산의 면류와의 친화성은 Vander waals와 수소결합에 의한 교차 결합 때문임이 확인된 바 있다. 희산에 녹인 키토산을 pad-dry(150°C, 3분) 했을 때, 염색효과가 가장 좋았고, 불균일한 염색현상은 키토산을 예비 처리하여 직접염료를 소진시키면 해결 할 수 있다는 사실도 연구에 의해 확인됐다.

면을 소진법으로 키토산과 예비처리한 후 직접염료(direct dye)로 염색하여 양이온 화합물로 처리한 후 황화소다를 첨가하면 불균일한 염색현상이 해결되나 반응성염료(reactive dye)로 염색 시 효과는 없다. 은 직물에 가장 균일한 키토산의 분포는 pad-dry법에 의해 얻을 수 있고, 면류에 키토산을 처리하면 염료 사용량이 절감된다는 것을 확인했다.

음이온성의 직접염료나 반응성염료는 면직물 염색에 많이 사용되지만, 면직물에 대한 친화성이 낮다. 염료 사용량을 절감하려면 면직물의 양이온화가 필요하며, 양이온화에는 화학처리가 필요하므로 환경오염이 발생한다. 따라서 다가 양이온성 생체고분자인 키토산으로 대체가 활발히 이루어지고 있다.

면직물을 양이온화 하기 위해 합성제 대신 키토산을 이용하여서, 2% 아세트산액에 키토산을 용해한 반응액에 면직물을 가하고 건조하여 반응성 염료로 염색하면 1~2%의 염료를 50% 절감할 수 있다. 키토산으로 처리한 직물은 반응성염료의 고착성도 개선시킨다. 키토산의 아미노기와 비닐 설폰기가 결합하여 염료의 고정화 및 천연색의 착색도도 개선시킨다.

면직물을 키토산올리고머로 처리하면 직물의 경직성을 줄이면서 염색성을 향상시킬 수 있으며, 염료 사용량을 절감시킬 수 있다. 단백질계 직물(비단, 털)의 염색에 이용하는 천연 락염료(lac dye)는 면직물에는 이용하지 못했으나, 키토산으로 처리하여 산성에서 염색하는 방법은 개발됐다.

키토산의 가공 면직물 제조공정을 나타내면 그림 4와 같다.

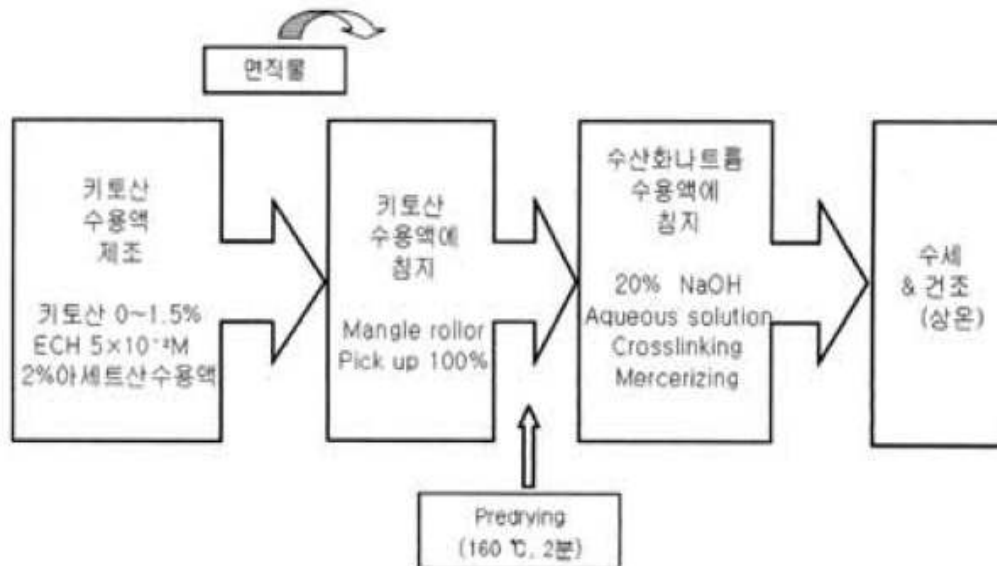


그림 4 키토산 가교 면직물의 제조과정

#### 1-6-2. DP 마감공정에서의 키토산

면직물은 잘 구겨지므로 마감처리를 해야 한다. 마감처리는 N-메티롤 화합물이나 다가-카르복실산을 이용한 에스테르화로 섬유소 사슬사이를 가교화하여 면직물의 반복적인 구김현상을 없애는 공정이다. DP 마감 처리 면직물이 직접염료나 반응성 염료에 친화도가 낮은 이유는 가교직물의 불충분한 팽창, 가교작용에 의한 섬유소 수산기의 봉쇄, 음이온성 염료와 미반응 유리 카르복실기 간의 반발작용 등에 기인한다.

면직물을 DMDHEU-키토산 혼합물에 처리한 후, 건조 및 후속열처리를 하여 수세하면, 키토산의 분자량이 큰 것으로 처리할수록 구김회복각도(WRA)가 감소함을 알 수 있다. 마감처리 면직물의 뽀뽀함은 키토산 분자량이 클수록 증가 한다. 직접염료나 산성염료로 염색한 DMDHEU-키토산 처리직물의 천연색강도(K/S)는 비처리군보다 높았고, 천연색강도는 키토산의 분자량에 비례적이었다. 수세과정중 흡 제거 지수는 분자량이 3,800~14,000의 키토산으로 처리했을 때 가장 높았다. DP 마감 면직물의 염

색능력에 대한 키토산의 영향은 DHDMI에 비해 DMDHEU-키토산으로 처리하면 더욱 소수적이라는 것이다.

키토산을 구연산 DP마감제와 결합한 실험에서 뽀뽀한 정도는 첨가하는 키토산 양과 점성에 비례하며, WRA지수는 키토산의 분자량과 첨가량을 증가시키면 감소한다는 사실이 연구에 의해 밝혀졌다. 키토산을 DMDHEU 마감면직물의 포름알데히드제거제로 사용한 실험에서는 DMDHEU 처리군이 키토산군에 비해 더 효과적임을 확인했다.

### 1-6-3. 모직 마감공정에서의 키토산

모직물의 문제 중 하나는 수중에서의 얽힘 현상이다. 가교화 키토산으로 모직물을 처리하여 세탁 시 구김저항이 향상된다. 수용성 키토산을 산성액에서 처리하여 정상 및 비정상적 모직물을 빠르게 염색하는 방법이 개발되었다.

비온성 계면활성제를 키토산과 반응시킨 바, 계면활성제의 임계미셀농도에 가까운 영역에서 점성이 급감했다. 계면활성제 농도의 영향은 키토산 농도와 무관했고,  $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ mol/L}$ 의 농도가 비처리군에 비해 염색적성이 좋았다. 같은 키토산 농도에서는 계면 활성제의 농도가 높을수록 더 효과적이었다. 5일간 저장한 처리액이 신선한 용액보다 염색에 좋았다. 현재 산업공정에서 많이 사용하는 것은 Chlorine-Hercosett 공정을 비롯하여, 효소공정·플라즈마공정·코로나공정 등이다.

구김방지제로서 AOX(흡수성 유기할로젠)를 방출하지 않는 키토산의 이용에 대해 연구한 자료를 보면, 과산화수소의 음이온이 키토산의 양이온과 결합하여 모직물 침투를 촉진한다는 사실을 발견했다. 특히, 알칼리성(pH 9.0)에서 예비처리 시 효과적이었고, 산성에서는 효과가 없었다. 키토산 분자량이 커질수록 구김저항이 향상되었으나 염색에는 별다른 영향을 주지 않았다. 이 밖에도 키토산의 모직물에 대한 흡수도 향상에는 음이온성 계면 활성제의 처리, 산성에서의 처리, 냉 플라즈마 처리, 효소 처리 등이 효과적이었다.

#### 1-6-4. 항균성 마감공정에서의 키토산

천연섬유는 넓은 표면적 때문에 함수량이 높아 미생물 오염이 용이하므로 인공 항균제를 사용하는데, 독성과 환경오염 문제로 키토산으로 대체되고 있다. 키토산(0.5%)는 DD가높을수록 포도상구균에 대한 항균력이 높고, 폴리우레탄 결합제나 가교제(DMDHEU)를 첨가하면 항균력이 다소 하락한다고 했다. 키토산분자량이 커질수록 항균력이 향상됨을 확인했다. 1% 이상의 농도로 처리 시 대장균 *prteus vulgaris* · *S.aureus*의 생육이 90%이상 저해되었으나, *Krebsiella pneumoniae* · *Pseudomonas aeruginosa* 에 대해서는 효과가 적었다. 키토산올리고머(MW 1800,DD 0.84)는 *P.vulgaris*에 가장 효과적이었고, 비이온성 계면활성제(Triton X-100)는 항균력을 오히려 감소시켰다.

면직물과 목제펄프(45~55%)를 키토산(MW 90,000,DD 0.95)과 플루오로 폴리머로 재처리한 바, 각각95%와 90%의 세균이 감소했다. 전자의 경우 10회 세척 시까지 항균성이 잔존했다.

구연산-키토산 혼합약으로 처리한 면직물이 구연산에 비해 기계적성이 좋으며, 7% 구연산액과 0.8% 키토산액은 *S.aureus*를 100% 감소시켰다. 20회 세탁 후의 항균력은 80%로 감소했다.

면직물을 0.025% HTCC(키토산 +GTMAC)로 처리하면 포도상구균은 100% 살균되지만, 1%농도로 처리하면 30%로 감소했다. 6회 세탁 후에도 포도상구균에 대한 살균력은 90% 수준을 유지했으나, 가교제의 추가는 별다른 효과가 없었다. 키토산올리고당으로 처리하면 50회 세척 후에도 95%의 살균력을 나타냈다. HTACC(HTCC+COS)는 살균력이 COS의 8배에 달했으며, 50회 세탁 후에도 100% 살균력을 유지했다.

COS에 NMA(N-methylolacrylamide)를 반응시킨COS-NMA을 면직물에 처리한 바 20회 세탁 후에도 95%의 항균력을 나타냈다. 그 밖의 실험에서도 COS처리 면직물은 50회 세탁 후에도 95%의 항균력을 나타냈다. 키토산유도체를 CNC(cyanuric chloride)에 처리한 CHI-CNC는 20회 세탁 시 포도상구균의 80%의 살균력을 유지했다. 키토산을 모직물에 처리한 바, 30~40%가 탈취되었으며, 같은 DD(0.82)에서는 키토산 분자량이 큰 쪽(100,000~400,000)이 작은 쪽 (50,000~480,000)보다 더 효과적임을 확인했다.

#### 1-6-5. 그 밖의 염색·마감공정에서의 키토산의 용도

폴리프로필렌은 결정성·소수성 등으로 염색이 어려우므로, 키토산첨가에 의한 개선 실험이 실시되었다. 키토산을 PP에 입히고 4시간 플라즈마처리를 한 바, PP표면에 골고루 염색되었다. 한편, 합성섬유는 소수성 때문에 정전기를 유지하려는 경향이 있으므로, 키토산을 포함한 친수성 천연고분자로 처리하여 정전기력이 6볼트 이하로 낮추는 방법을 PET를 이용하여 개발했다.

키토산을 섬유페인트의 증점제·결착제로 이용한바, 상용 폴(Alcoprint)에 비해 빠른 착색도를 나타냈다. 또한 섬유소를 습식공정에서 처리 시 키토산이 방부작용을 한다는 사실이BTRA(Bombay Textile Research Institute)의 실험으로 확인 되었다.

섬유의 탈색을 위해 고분자 A(키토산+methacrylic acid)와 고분자 B(키토산+polymethacrylate)를 합성했다. 고분자 A는 양성이므로 산성 물질을 아미노기에, 염기성 물질은 카르복실기에 결합됨으로써 높은 탈취력을 보였고, 고분자 B를 면직물에 처리하였으므로 아세트산·이소발러렌산·암모니아 등을 효과적으로 탈취했다.

#### 1-7. 키토산, 키틴을 이용한 섬유제품

##### 키토 폴리(chitopoly)-일본 후지사

키토산을 폴리노직 비스코스에 넣어 혼합방사 한 것으로 일본 후지사에서 제조하였다. 키토폴리는 5 $\mu$ m이하의 키토산 미분말을 폴리노직 섬유의 방사원액에, 셀룰로스에 대하여 0.3~3.0%(w/w) 균일하게 혼입하고, 연신하여 섬유 조직 속에 미분산 시킨 원사개량 가공법으로 섬유에 항균성을 부여하고 있다. 이 항균제는 급성독성 LD<sub>50</sub>이 1,500g/kg이고, Ames법 및 *Escherichia coli*에 의한 변이원성 시험에서 음성, 하합(河合) 스템프법에 의한 개방식 피부침투 시험이 준음성이다. Draize법에 의한 피부 1차 자극성 및 rat에 의한 아급성 독성이 인지되지 않아 안전성이 높다. 이 제품의 항균 기구는 섬유표면상에서 4급화한 키토산 분자의 아미노기가 세균을 흡착하여 세포벽 표면의 음이온성분과 결합한다. 이렇게 함으로서 세포벽의 생합성을 저해하여 증식억제 효과를 발휘하거나, 세포벽 내외의 물질의 능동수송을 저지한다. 또, 키토산의 글루코시드 결합을 절단한다. 키토산 첨가에 의한 물성의 변화는 거의 없고 키토산을 첨가하기 이전의 섬유인 폴리노직 레이온과 비교하여 손색이 없다. 항균성은

셰이크 플라스크법을 이용하여 측정하면 키토산을 첨가하지 않은 폴리노직 레이온은 28%의 균감소율을 보인 반면 키토폴리는 99.3%라는 균감소율을 보인다. 세탁 내구력 실험 결과 40회 세탁 후 키토폴리의 균감소율은 91.9%로 매우 우수하다.

#### *키토사니(chitosunny)-키토폴리+면 혼방*

우수한 항균성과 내세탁성과 함께 피부접촉감이 좋고 장시간 사용 후에도 변하지 않는 부드러운 촉감을 유지하므로 속옷, 티셔츠 운동복, 양말 등 직접 피부에 접촉하는 소재로 적합하다.

#### *파레키오 -키토폴리+방염아크릴섬유 혼방*

방염항균방취섬유로 앞치마 작업복 등의 의류품과 커튼, 이불커버등에 사용 되고 있다.

#### *센털시 -(위사)키토폴리+(경사)레이온과 아세테이트를 교직/ 혼방*

부인용 의류와 모피제품의 안감과 피혁제품 밑 가방의 내장재로 사용된다.

#### *바이오키톤(biochiton)- 키토산+폴리우레탄 혼합방사*

방수성과 투과성을 향상시킬 뿐 아니라 항균방취효과까지 겸비한 바이오 키톤은 실외 스포츠웨어로 제품화됨. 국내에서도 키토산 항균보온섬유로 키토산에 의한 흡수성 및 보온성과 항균성을 보유한 건강소재를 생산하고 있고, 키토산을 면이나 혼방형태의 사류, 편물류에 교착시킨 것으로 타 가공제에 비해 화학적 처리가 적고, 자연물인 면섬유에 가장 잘 어울릴 뿐 아니라 화섬 교착도 가능한 실용적인 의류 소재로서 제안된다.

#### *베스키텐(Beschitin)-키텐섬유를 부직포화*

키텐 인공피부로써 일본에서 상업화 되었으며. 키텐이 선상의 아세포를 활성화하여 육아를 재생시키는 창상 치유 촉진 작용을 이용한 것이다.

키토산은 천연고분자로서 생체에 무해하여 가공기술의 진보에 따라 섬유상, 부직포상, 입자상, 비드상, 필름상등의 성형·가공 할 수 있어 그 용도의 확대가 기대되고

있으며, 주요용도는 폐수처리에서의 응집제나 탈수제와 같은 수처리제였으나 그 장점과 특징이 밝혀지면서 용도가 효소고정화 담체, 친화 크로마토그래피 담체, 건강식품, 식품첨가제, 화장품, 모발제 외에 부가가치가 높은 의료용, 의약, 생물공학, 농업용에 이르기까지 여러 분야에 응용 또한 더욱 고급화되고 있다.

자원고갈과 환경오염이라는 문제에 직면한 오늘날, 키틴과 키토산은 자원으로 재활용할 수 있는 유용한 천연 고분자 물질이며 이러한 키틴과 키토산을 어떻게 보다 다양하고 유효하게 이용하느냐에 대한 과제가 남아있다. 키틴, 키토산의 생산단가를 낮추고 생산단계에서 발생하는 폐수를 줄일 수 있는 제조방법이 확립되어야한다. 각 분야에서 응용을 확대하고 최대의 효과를 갖는 키틴과 키토산의 분자량을 찾아내기 위해서는 다양한 분자량과 탈 아세틸화도 및 순도를 갖는 규격화된 키틴과 키토산이 제품화 되어야 한다. 섬유의 후가공제로 사용을 확대하기 위해서는 가장 효과적인 처리 방법과 내세탁성 향상 문제가 해결되어야 한다.

## 2. 은

### 2-1. 항미생물(항균가공)의 필요성

인간이 생활하는 모든 환경에서 세균이나 곰팡이와 같은 미생물은 환경과 조건만 맞는다면 어느 곳에서나 증식한다. 이들 미생물은 공기, 음식물, 의류 등을 매개체로 하여 인체에 침입 또는 피부에 번식하여 병원성일 경우에는 질환과 피부 장애를 초래하고 비병원성일지라도 인체의 발한 부분에서 나는 악취와 2차 감염의 원인이 되기도 하며 또 섬유재료자체를 취화, 착색 또는 변색시키기도 한다. 이러한 섬유의 대미생물학적 성질을 개량하는 과정으로서 섬유를 매개체로 하는 수많은 미생물들 가운데 인체에 해를 주거나 섬유를 취화시키는 미생물에 선택적으로 살균 작용하도록 처리하는 가공이 항미생물 가공이다.

### 2-2. 은나노 가공공정

항균소재로서 은을 적용하기 위해서는 나노크기로 은 미립자를 제조하는 것이 매우 중요한 요소이다. 입자의 크기가 작아짐으로써 단위 질량당 비표면적이 증가하고, 표면에너지가 높아짐으로써 반응성이 우수하므로 미량에 의해서도 원하는 은의 성질을 얻을 수 있게 된다. 그림 5는 은 용액 제조기기의 사진과 단면도이다.

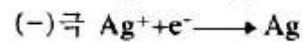
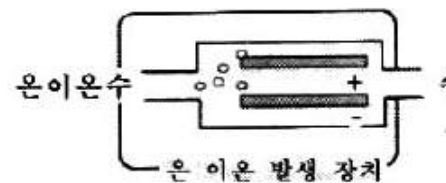
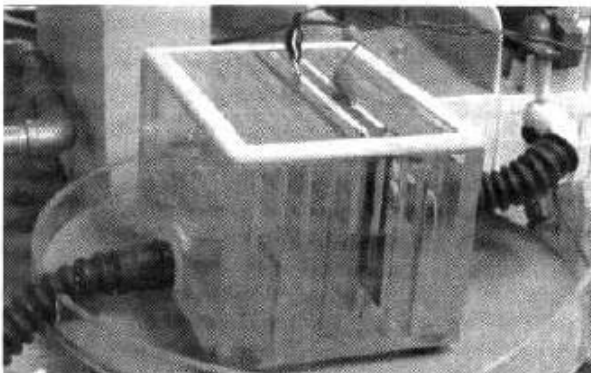
은나노 미립자의 제조는 크게 물리적인 방법과 화학적인 방법으로 나뉜다. 물리적인 방법은 주로 분쇄 공정을 이용하여 큰 입자를 작은 미립자로 만드는 방법으로 입자의 크기가 불균일하고 제어가 힘들며, 불순물의 혼입을 피할 수 없다는 단점이 있다. 화학적인 방법은 화학반응을 이용하여 핵 생성시킨 후 원하는 크기까지 성장시켜 나노 분말을 제조하는 방법이다. 90년대 초 부터는 나노 구조 및 나노 크기를 갖는 금속, 세라믹 및 복합재료 분말의 합성에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 화학반응을 이용한 나노 분말 합성은 합성 반응속도가 빠르고 균일한 반응제어가 가능한 장점이 있다.

화학적 방법은 에멀전법, sol-gel법, polyol법, irradiation법, 계면활성제법 등이 주로 사용되며 방법에 따라 서로 다른 특성을 지니고 있다. 에멀전으로 분말 상태의 합성방법은 물과 기름이 함께 있으면 상이 분리 되는 현상을 이용하여 구형의 기름 혹은 물 액적(pool)을 만들 수 있다. 이러한 액적의 크기를 작게 하는 것을 마이크로 에



멀전이라 하고, 물 액적을 이용하는 것을 역 마이셀이라 한다. 형성된 물 액적이 표면에너지 때문에 서로 합체되는 것을 방지하기 위하여 계면 활성제를 이용하여 안정한 액적을 만들고 이 액적 속에서 sol-gel 반응 속도를 조절하여 코어셀(core-shell) 구조의 복합 나노 분말을 제조하는데 이것이 sol-gel법이다.

계면활성제법은 액상환원법을 기반으로 수용액내에서 은 이온이 환원될 때 계면활성물질을 사용하여 입자의 크기 및 형상을 조절하는 기술로, 고농도에서도 입자의 크기가 균일하고 안정된콜로이드가 제조 될 수 있다. 또한 이 방법은 대량생산이 용이하다는 점에서 다른 방법과는 차별되는 가장 큰 장점을 가지고 있으며, 화학반응에 수반되는 에너지를 활용할 수 있으므로 적은 양의 에너지 투입으로 제조가 가능하다는 장점을 지니고 있다.



로 (-)전극 표면에서 용출

그림 5 은 용액 제조장치

### 2-3. 은나노가공의 연구

은은 예전부터 장신구, 식기에 사용될 뿐 아니라 식품에도 사용 될 정도로 인체에 해가없으며, 무독성이다 다른 가공제와는 달리 소량의 사용으로도 항균성이 우수하다고 알려져 있다. 그리하여 최근 은 입자의 크기를 나노화 한 은나노 가공에 대한 관심이 증대하고 있으며, 이를 섬유에 적용하여 항균성을 부여한 연구도 보고되고 있다.

나노사이즈의 은 입자를 항미생물 가공제로 사용하여 면섬유에 일정 농도의 은 콜로이드 용액을 pad-dry-steam법으로 처리했을 때에는 10회 세탁 시 50ppm이상의 농도에서 항균성을 나타내었으나 흡진법으로는 효과를 얻기 어려웠으며, 은의 농도가 100ppm 이상에서는 완벽한 항균효과를 나타내고 사용한 균에 따라서 상당한 차이를 보여 25, 50ppm의 극소량의 농도에서는 은 입자의 분산정도가 항미생물 효과에 영향을 줄 것이라는 연구결과가 발표된 바 있다.

폴리에스테르 부직포는 은 콜로이드 용액으로 처리하여 건조 후 증가된 무게가 섬유에 대하여 50ppm 이상 일 때 항균성을 가지며, 또한 폴리프로필렌 섬유에 은 나노 입자를 첨가한 복합섬유를 제조하였을 때에는 섬유 표면에 위치한 은 입자만 항균성에 관여함을 보고하고 있다.

은(銀)은 천연항생제로써 오래 전부터 과학적으로 입증되어 왔으며 박테리아나 균류의 병원성 항균체에 뛰어난 항균효과를 가지고 있다. 은을 아주 정밀하게 나노 입자 상태로 만들어 섬유에 코팅하여 가공한다. 항균, 살균 기능으로 곰팡이 등 세균이 없어 아토피성 피부병 예방에 효과가 있으며, 냄새를 없애는 탈취기능으로 고약한 땀 냄새와 신 냄새를 탈취한다. 유익한 원적외선을 방사하므로 인체에 유익하며, 정전기 방지용 화학첨가제를 사용하지 않고도 대전 방지되므로 인체에 무해하다. 원단 생산 시 은나노 가공처리 되므로 계속 빨래를 하더라도 그 성능은 원단의 수명이 다 할 때까지 효과가 지속된다.

### 3. 허브

식물이 방출하는 독특한 향기는 피부나 호흡기를 통해 흡수되는 경우 피로를 풀어 주고 마음을 진정시키는 효과를 나타내는 것으로 알려져 있다. 최근 아로마 테라피라는 용어가 널리 쓰이고 있는데 나무, 뿌리, 꽃, 잎 등에서 추출한 에센셜 오일을 이용해 몸과 마음에 긍정적인 효과를 얻어내는 생활치료법이다. 향기의 종류에 따라 진정 효과, 불안해소효과, 식용억제, 촉진효과, 각성효과, 항두통 등의 효과를 갖는다고 보고되었다.

최근 웰빙의 개념 하에서 건강하고 쾌적한 환경을 지향하는 경향에 부응하여 향기를 섬유소재에 부여한 방향 섬유가 상품화되고 있다. 허브오일을 마이크로 캡슐화하여 원단에 처리하게 되면 방향효과 뿐 아니라 향균, 소취효과 신경 안정 효과를 가져올 수 있다.

#### 3-1. 방향가공

마이크로캡슐은 매우 미세한 입자를 연속상에 분산시키고 그 표면을 고분자 물질의 얇은 막으로 코팅하여 만들어진 미세한 입자용기를 말한다. 수 $\mu\text{m}$ ~수백 $\mu\text{m}$  정도의 지름을 가지고, 심물질과 벽물질로 이루어져있다. 심물질은 캡슐 안에 있는 물질을 말하고, 벽물질은 주로 열경화성 수지로 만들어진 심물질을 둘러싼 고분자막을 말한다.

마이크로캡슐은 심물질을 외부환경으로부터 보호하고 심물질의 방출속도를 조절하는 기능을 가지고 있다.

마이크로캡슐의 종류에는 서방형 마이크로캡슐과 파괴방출형 마이크로캡슐이 있는데 서방형 마이크로캡슐은 시간이 지남에 따라 심물질이 서서히 방출되고 파괴방출형 마이크로 캡슐은 외부에서 힘을 가하면 캡슐막이 깨지면서 심물질을 방출하는 것이다. 섬유공정에서는 마이크로 캡슐은 바인더(접착제)를 사용하여 가공공정을 통해 부착한다.

마이크로캡슐화 이외에도 중공섬유를 방사할 때 향을 혼입하여 방향성을 부여하는 원사 내 혼입법도 있다.

#### 3-2. 허브의 기능성 가공 연구

한국생산기술연구원 섬유소재본부의 연구결과를 보면, 허브오일을 마이크로 캡슐화

하여(그림 6) 원단에 처리하였다.(그림 7) 그 결과, 균감소율은 99.9%를 나타내고 소취성은 90%를 나타낸다. 세탁 10회에도 기능성 가공약제의 성분이 잔존하고 있어서 내구성을 가지는 것으로 판단되며, 기능성 가공약제 처리직물을 착용한 후 뇌파 측정에서 활성 에너지파인  $\alpha$ 파는 증가하고 스트레스파인  $\beta$ 파는 감소함을 확인하였다고 보고 한 바 있다.

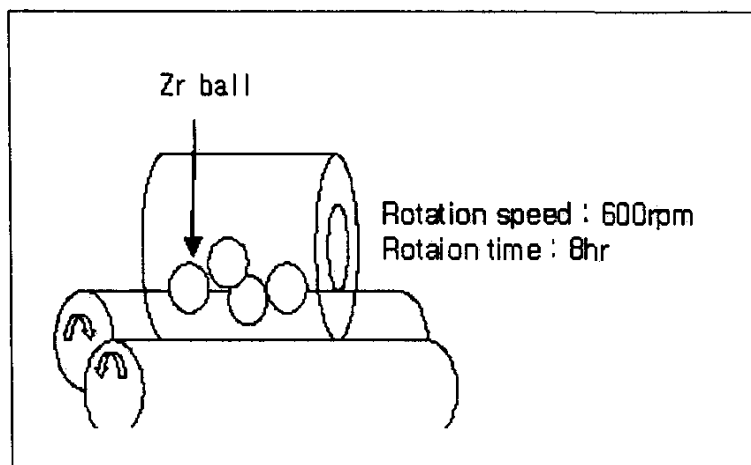


그림 6 허브 오일의 마이크로캡슐화

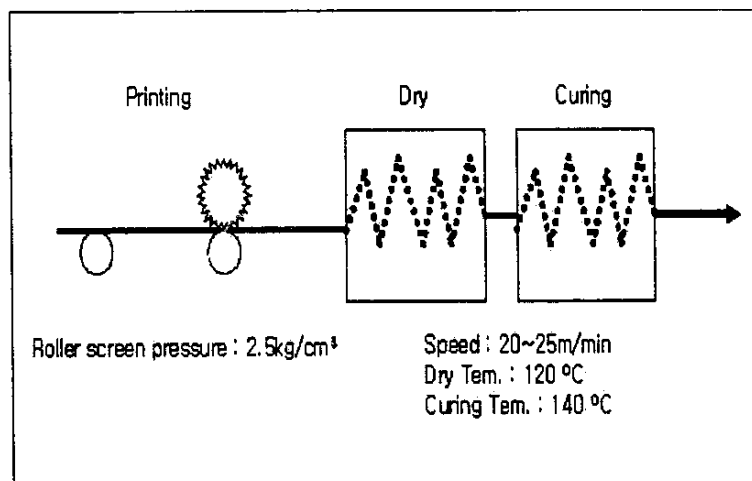


그림 7 섬유원단에 마이크로캡슐 처리 공정

#### 4. 효소

효소는 양조, 빵, 치즈의 제조 등 옛 부터 인류의 생활에 이용되어 왔으며, 현재는 식품가공, 세제, 의약 등의 분야에서는 없어서는 안 될 중요한 부분이 되어 있다. 섬유가공에 있어서 효소의 이용은 오래 전부터 실행되고 있는 아밀라제에 의한 호발을 비롯하여 최근 수년간 관심의 대상이 되고 있으며, 그 중 일부는 실용화 단계에 이르고 있으나, 그 역사는 수년에 지나지 않는다. 이와 같은 상황에 도달 하게 된 이유로는 환경보전에 대한 사회적 인식이 높아짐에 따라 효소 등의 천연물이 재인식되고, 바이오 붐을 타고 종래의 석유화학 제품을 중심으로 한 유기합성화학 제품에 의한 가공 대신 새로운 가공을 시장에서 요구한다는 점을 들 수 있다.

##### 4-1. 효소

효소란 “화학반응을 촉진시킬 수 있는 단백질”로 생체 세포로부터 생산되는 고분자 유기 촉매인 단순단백질 또는 복합단백질로서 분해, 합성, 산화, 환원 등의 화학반응을 일으킨다. 효소는 화학반응을 촉진시킴에 있어서 소모되거나 비가역적인 변화를 받지 않는다. 그리고 효소는 단백질 분자이므로 독특한 3차 구조를 형성한다. 또한 어떤 효소는 oligomer의 형태이고 4차 구조를 가지게 된다. 효소의 형태는 반응하는 분자와 적절한 결합을 하는데 중요하며, 효소의 촉매 활성에 크게 기여한다. 효소 촉매 활성시, 효소가 작용하는 분자를 기질이라고 하며, 효소의 활성부위(active site)에 기질이 결합하여 효소-기질 복합체(enzyme-substrate complex, ES복합체)를 형성한다. 이 복합체는 계속 반응하여 재생된 효소와 함께 반응생성물을 만들어 낸다. 활성부위는 단지 한 종류의 기질분자만 받아들일 수 있는 기질의 특이성(specificity) 가지고 있다. 다른 모양을 가진 기질분자는 이 효소 분자의 활성 위치에 꼭 끼지 수가 없다. 때문에 섬유·의류산업에 효소를 적용할 경우, 기질에 적절한 효소를 선택하는 것이 필요하다.

##### 4-2. 섬유산업에서의 효소

효소의 주된 분류는 6가지이다. 산화-환원효소(oxidoreductases), 전이효소(transferases), 가수분해효소(hydrolases), 이성화효소(isomerases), iyases, ligases

로 크게 분류되며 섬유 가공에 응용 가능한 효소는 대부분 가수분해 효소이다. 가수분해 효소는 전분, 셀룰로스, 펙틴 등 당질을 분해하는 효소로 아밀라제(α-amylase), 셀룰라제(cellulase), 펙티나제(pectinase), 리조자임(lysozyme) 등이 있고, 단백질 및 펩티드 결합을 분해하는 효소로 키모트립신(chymotrypsin), 파파인 (papain), 브로멜라인(bromelain), 서브틸리신(subtilisin) 등이 있으며, 지질을 분해하는 효소는 리파제(lipase) 및 에스테라제(esterase) 등이 있다. 이들은 표 7과 같이 정리할 수 있다.

표 7. 섬유산업에서 활용되는 효소

효 소	기질 및 기능	응 용 분 야
아밀라제	전분 분해	발효
	PVC 분해	발효
셀룰라제	섬유소 분해	가먼트 워싱 (인디고로 염색된 면 감량에 의한 탈색 및 촉감 개량) 면,마, 레이온의 표면개질 (외관개선) 면의 감량 리오셀 직물의 defibrillation
프로테제	단백질 분해	양모의 방축가공 양모의 촉감 개선 견 정련
리파제	지방 분해	양모 원모의 세정 견의 정련 (수반되는 황변방지) 나일론 올리고머 제거
펙티나제	pectin 분해	마의 발효정련
헤미셀룰라제	헤미셀룰로스 분해	날염 (소핑시 날염 호 제거)
산화환원효소	염료 분해	폐수의 탈색
카타라제	과산화수소 분해	과수표백후 잔류과수 제거

#### 4-3. 친환경 효소가공

“Green Technology”는 의류 산업에서 소비자의 트렌드에 부합하는 친환경 기술로서, 유럽 선진국들의 강화된 환경 규제와 함께, 안전성과 기능성을 요구하는 현대인의 필요성에 맞추어 더욱 각광받고 있다. 따라서 국내 섬유·의류 산업의 경쟁력 강화를 위해서는 환경오염을 최소화할 수 있는 친환경 기술 확립이 시급하다. 섬유·의류 산업의 친환경화는 일본 등 국외 섬유 관련 업계에서 주로 이루어지고 있으며, 약품을 최소화하고 폐수로 인한 환경오염을 줄이기 위한 방안으로 효소가공을 도입하고 있다. 효소는 상온 및 중성 부근의 pH에서 단독으로 사용되기 때문에 적절히 활용하면 효소가공을 통한 친환경화는 저에너지 사용과 공해발생 최소화에 의해 실현될 수 있으며, 효소가공의 도입은 에너지 절감, 환경오염 감소, 작업환경의 안전성을 위해 필수적인 요소로 21세기 친환경 가공방법으로 주목되고 있다.

의류산업에서 후가공시 효소에 의해 얻을 수 있는 장점은 다음과 같다. 첫째, 화학 촉매에 비하여 기질특이성이 뛰어나 특정한 기질에만 선택적으로 반응하기 때문에 부반응으로 인한 섬유의 손상을 최소화 할 수 있다. 둘째, 낮은 온도와 pH, 상압 하에서 작용하므로 에너지 절감 효과가 있다. 셋째, 고농도의 화학가공제 대신 사용할 수 있고, 생분해성이 있어 환경에 대한 부담이 적다. 넷째, 기존의 가공 공정에 비해 처리시간이 단축된다. 이와 같은 장점으로 인해 섬유·의류산업에서 주목받고 있는 친환경 가공공정으로서 효소가공에 대한 연구동향을 천연섬유, 재생 및 합성 섬유 별로 정리하였다.

#### 4-4. 천연섬유의 효소가공

천연섬유의 효소가공은 섬유·의류산업에 효소가공이 도입된 이래로 오랫동안 연구되어져 왔으며, 그 분야도 표 8과 같이 다양하다. 천연섬유의 효소가공 시, 섬유의 기질에 따라 사용되는 효소가 구별되며, 섬유의 기질은 지방, 왁스, 전분, 헤미셀룰로스, 셀룰로스, 단백질 등과 같이 다양하다.

표 8 효소가 사용되는 섬유가공

Fabric	Enzyme	Application
Cotton	Amylase	Desizing
	Pectinase, Lipase	Scouring
	Glucose oxidase	Bleaching
	Catalase	Removal of residual hydrogen peroxide
	Cellulase	Biopolishing
	Mixture of enzymes	Garment laundering
Silk	Protease	Degumming
Wool	Protease	Shrink proofing
	Lipase	Dyeing improving
Flax	Amylase	Desizing
	Pectinase	Retting, Scouring



#### 4-4-1. 셀룰로스 섬유의 효소가공

천연섬유 중, 셀룰로스에 섬유의 효소가공은 주로 섬유소 분해효소인 셀룰라제 (cellulase)가 많이 사용되며, 셀룰라제는 특히 면직물에 많이 이용된다. 면직물의 셀룰라제 처리는 크게 두 가지로 분류 되는데, 첫째, 직물의 외관과 태의 향상이 목적인 Biopolishing이라 불리는 면직물의 감량유연가공 및 염색된 섬유의 탈색 효과, 특히 데님류의 Bio-washing으로 분류된다. 면직물의 Biopolishing을 통해서는 직물의 소프트한 느낌을 위한 감량가공, 독특한 외관을 위한 피치스킨 가공 등을 행 할 수 있다.

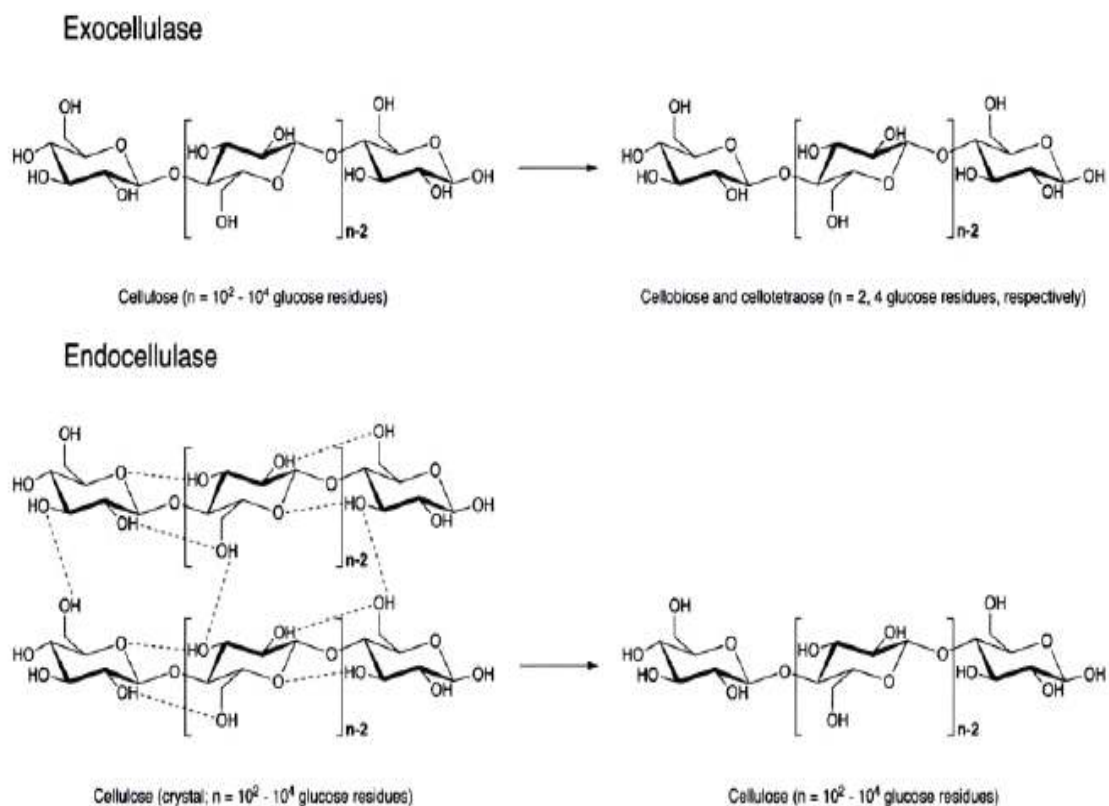


그림 8 면의 셀룰라제에 의한 분해

면직물에 셀룰라제를 처리한 경우는 효소에 의해 면직물의 90%를 차지하는 셀룰로스 부분이(그림 9) 그림 8 처럼 분해됨에 따라 섬유가 감량되어 촉감이 유연해지거나 fade out한 색감을 얻을 수 있다. 이에 P/C교직, R/P교직, C/P, C/N 등의 복합소재 직물의 부가가치를 얻기 위해 효소 처리를 행한다. 또한 면직물의 모소공정에서 가스불꽃의 길이가 불규칙적이거나 처리시간이 균일 하지 못함에 따라 염색 시 얼룩이 발생하게 되는데, 효소처리를 통해 단섬유가 균일하게 제거됨으로 염색 시 발생하는 얼룩을 제거 할 수 있다. 면직물에 셀룰라제 처리시 특히 주의 할 것은 셀룰로스의 분해로 인한 감량에 따른 강도저하가 예상되므로, 셀룰라제 처리 시 여러 조건 제어를 통한 적당한 감량이 필요하다. 셀룰라제의 종류는 산성에서 활성하는 산성 셀룰라제 및 중성에서 활성하는 중성 셀룰라제가 있다. 산성 셀룰라제는 활성이 강해 단시간에 효과가 나타나는 반면, 반응시간이 짧아 속도의 제어가 어려우나, 중성 셀룰라제는 단시간에 효과가 나타나지 않지만, 반응시간이 길어 가공시 반응의 제어가 용이하다. 따라서 셀룰라제 처리 시 용도에 맞는 활성효소를 선택하는 것도 중요하다.

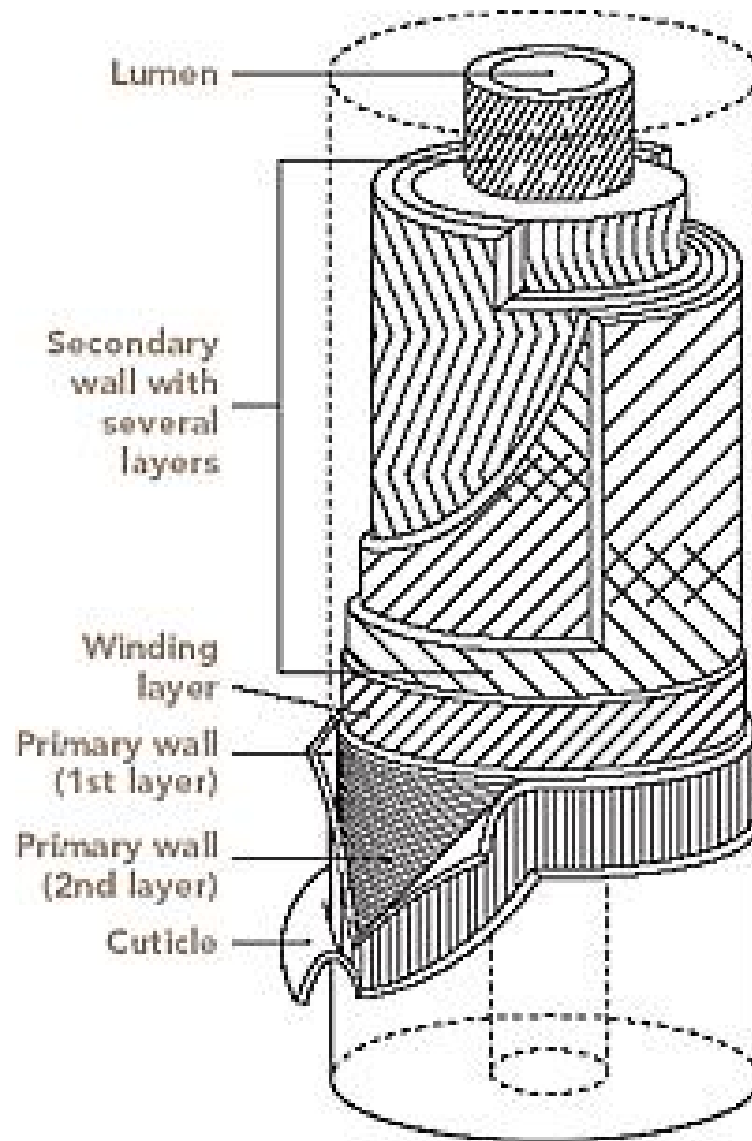


그림 9 Cross-section of cotton

데님은 봉제공정이 끝난 후 제품의 부가가치를 높이기 위하여 워싱공정을 거치는데, 데님의 워싱가공은 효소와 표백제를 이용하는 방법이 있다. 이 중, 효소를 이용한 데님의 워싱가공에 셀룰라제가 사용된다. 일반적으로 데님의 워싱은 산성 셀룰라제가 사용되었으나, 산성 셀룰라제 처리 시 유연성은 크게 향상되지만 강도저하가 일어나고 블루진의 경우 인디고 염료가 백색에 오염되는 문제가 발생하므로 최근 중성에서 활성이 강한 중성 셀룰라제에 대한 연구도 시작되고 있다.

면직물의 셀룰라제 처리 외에, 최근에는 면직물의 10%를 차지하는 비셀룰로스 부분의 가수분해에 대한 연구가 시작되고 있다. 면직물의 비셀룰로스는 수분 흡수 시 팽윤도가 낮은 왁스, 펙틴, 큐티클 등이 차지하고 있다. 따라서 면직물의 정련 시 이들을 제거함으로써 수분특성 및 염색성을 증진시키고자 면직물의 비셀룰로스 가수분해에 대한 연구가 시도되고 있다. 실제, 면직물의 지방 및 왁스를 분해하기 위하여 지질 분해 효소인 리파제 및 큐티나제를 적용한 결과, 효소가 면직물의 왁스 및 큐티클층을 분해함에 따라 면직물의 수분을 및 염색성이 증가 되었으나, 셀룰라제 처리 시 문제가 되었던 강도저하는 발생하지 않았다. 또한 펙틴을 제거하기 위해 펙티나제 처리 시 불순물이 제거됨에 따라 수분을 및 염색성이 증가 되었으며, 소수성 부분의 제거에 따라 내필링성이 1등급 향상되었다.

셀룰로스계 섬유 중, 마섬유는 의류소재로 사용하기 위해서는 줄기섬유의 10~16%를 차지하면서 세포사이에서 셀룰로스를 결합시키고 있는 펙틴을 제거하는 공정인 레팅공정을 필요로 한다. 마섬유의 단면은 그림 10과 같다. 레팅공정을 통해 펙틴, 헤미셀룰로스, 리그닌, 왁스 등의 불순물이 제거되며, 이들을 제거해야만 세섬화 상태의 직물을 얻을 수 있다. 마섬유의 레팅 방법은 물 레팅, 화학적 레팅, 효소 레팅이 있으며 최근 효소에 의한 레팅 공정에 관한 연구가 활발하다. 마섬유의 효소에 의한 레팅은 1980년대 유럽에서 시작되었으며, 셀룰라제, 헤미셀룰라제, 펙티나제 등이 사용된다. 세가지 효소는 마섬유의 30% 이상을 차지하는 비셀룰로스를 제거하지만, 레팅 후 방적·제직된 마직물은 여전히 펙틴, 헤미셀룰로스, 리그닌, 왁스 등의 비셀룰로스 물질을 함유하고 있어 실제 의류로 적용 시 물성에 영향을 미친다. 따라서 마직물의 호발 및 정련이 필수적이다. 마직물의 호발에는 전분 가수분해 효소인 아밀라제가 사용되며 정련단계에서는 레팅에서 완전히 제거되지 않았던 펙틴 등의 불순물을 제거하는

데 사용된다. 실제 마직물의 호발 및 정련에  $\alpha$ -아밀라제 및 펙티나제 처리시 마직물의 강연도는 감소하였으며, 수분율, 흡수성, 백도, 염색성은 모두 증가하였다.

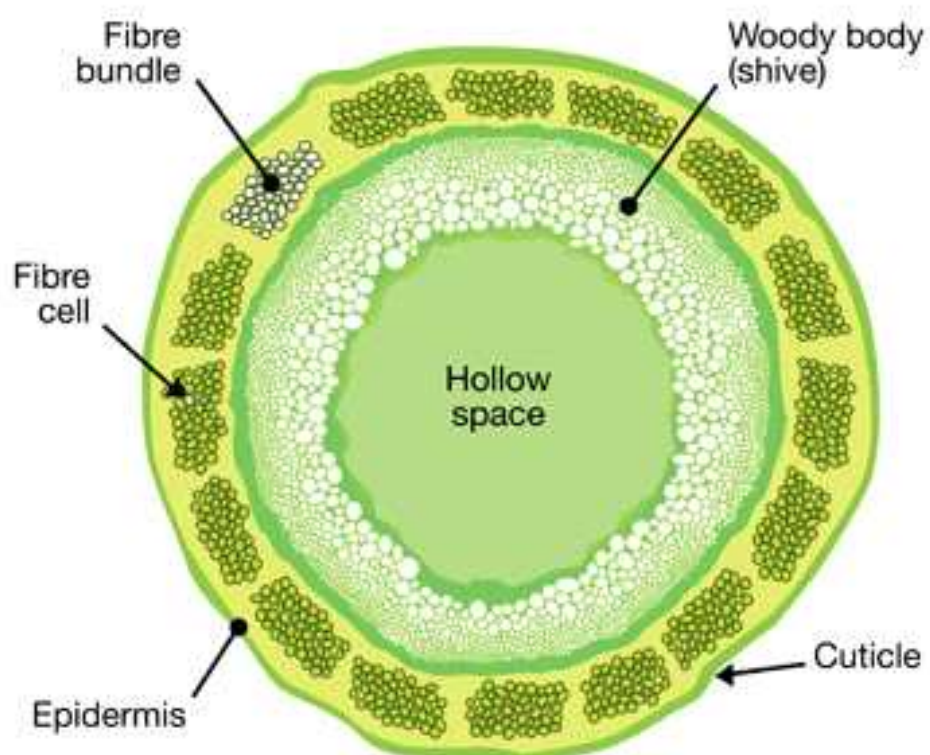


그림 10 Cross-section of flax

#### 4-4-2. 단백질 섬유의 효소가공

천연섬유 중, 단백질계 섬유에 적용 가능한 효소는 단백질 분해효소인 프로테제이며, 그 외에도 리파제 등이 사용된다. 단백질계 섬유의 효소가공은 견직물의 정련 및 모직물의 방축가공, 염색성 향상가공 등에 적용된다. 견섬유는 두 개의 피브로인과 피브로인을 감싸고 있는 세리신이 라는 단백질로 이루어져 있는데, 그림 11 에 보이는 것과 같이 세리신에 의해 감싸져 있는 견직물은 광택이나 촉감이 좋지 못하므로 정련과정(degumming)을 통해 세리신을 제거해야만 부드러운 촉감과 우아한 광택이 드러난다. 일반적으로 알칼리정련에 의해 세리신은 제거되지만, 피브로인에도 손상을 주며, 섬유가 과잉 감량되고, 강도저하가 크게 일어남에 따라 최근 효소를 이용해 세리신을 정련하는 방법이 각광받고 있다. 견섬유의 정련에는 프로테제가 사용되며, 알칼리 정련보다 낮은 온도 조건에서 행해지기 때문에 섬유 손상이 적다. 또한 효소 정련을 통해 섬유의 유연성, 광택 및 염색성이 증가한다.

모섬유는 97%의 단백질과 2%의 지질, 1%의 기타 화합물로 구성된다. 모섬유는 표면에 큐티클로 알려진 스케일이 있으며, 강한 마찰시 스케일로 인하여 축융이 된다. 모의 방축가공은 과산화수소나 염소를 이용한 산화작용에 의한 방법, 합성수지를 이용한 방법, 염소와 수지를 병행하는 방법, 효소를 이용한 방법 등이 있다. 염소와 수지를 병행하여 처리 시 현저한 방축효과를 나타내면서 방축율의 조정이 가능하고, 경제적이기 때문에 염소와 수지를 병행하는 방법이 주로 이용되어 왔다. 그러나 섬유의 황변을 가져오고, 천연섬유 고유의 촉감이 상실됨에 따라 최근에는 효소를 이용한 방축가공이 주목받고 있다. 효소를 이용한 모직물의 방축가공은 1910년대 트립신과 펩신이 이용되면서 시작되었으나, 효과가 적고 비경제적이어서 실용화되지 못하였다. 그러나 최근 파파인등 상업적으로 적용 가능한 효소가 개발되고, 친환경 공정에 대한 요구가 늘어남에 따라 연구가 활발해지고 있다.

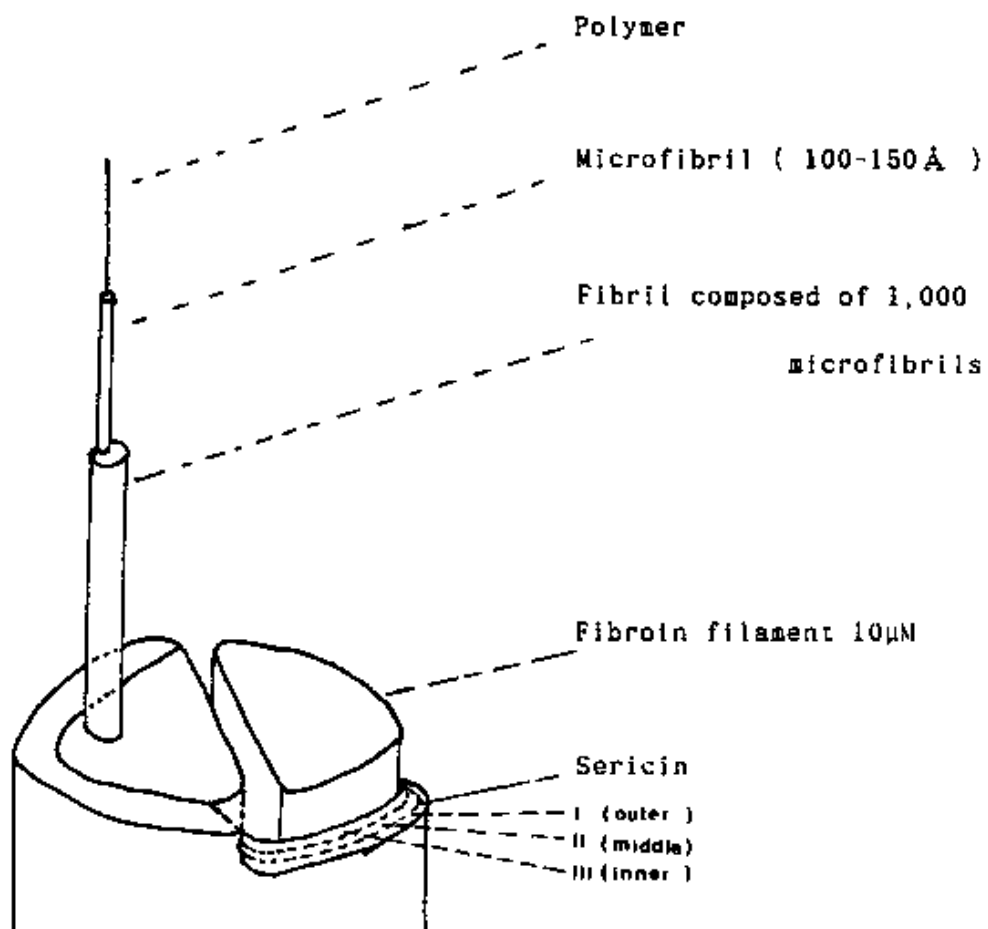


그림 11 Cross-section of silk

모직물에 프로테제 처리 시 섬유의 펩타이드 결합이 분해됨에 따라 스케일이 제거되어 수축이 방지되고, 표면이 매끄러워진다. 또한 모섬유는 표면이 소수성의 지질로 덮여있기 때문에 수용성 염료에 대한 친화력이 낮은 단점이 있다. 모직물의 방축효과 향상 및 염색성 증진을 위해 리파제 등 지질분해 효소가 효소가공에 적용된다. 실제로 모직물에 파파인 적용 시, 그림 12와 같이 표면 스케일이 깨끗이 제거되었으며, 섬유의 염색성, 백도 등도 증가하였다.

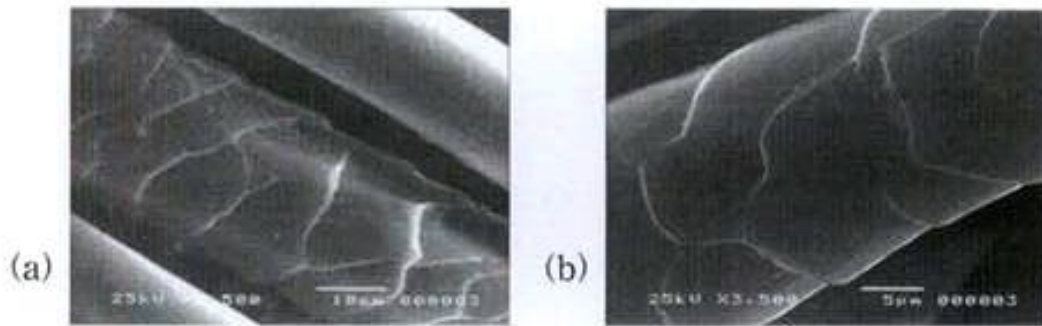


그림 12 SAM (a)미처리 , (b) 파파인 처리한 모섬유

즉, 천연 섬유의 경우, 가공 시 효소의 적용은 아밀라제를 이용한 호발공정, 셀룰라제를 이용한 면의 효소감량 및 유연화 가공, 데님의 바이오 워싱 가공, 리파제, 큐티나제 및 펙티나제를 이용한 면의 친수성 향상가공, 셀룰라제, 헤미셀룰라제, 펙티나제를 이용한 마의 레팅 및 정련, 프로테제를 이용한 견의 정련, 프로테제를 이용한 모의 방축가공, 염색성 증진 가공 등이 있으며, 이들 가공을 통해 천연섬유는 유연한 촉감 및 흡수성, 염색성, 백도 등의 특성이 개선된다.



#### 4-5. 재생섬유의 효소가공

재생섬유는 목재펄프 등에서 셀룰로스를 용해시켜 얻어진다. 대표적인 재생섬유인 리오셀은 비스코스레이온을 대체하기 위한 셀룰로스에 섬유로 건습강도, 루프강도, 형태안정성, 흡습성, 속건성, 염색견뢰도가 우수하고 취급이 용이하지만, 리오셀의 제조 시 강한 기계적 활동에 의해 피브릴레이션이 일어나 리오셀의 표면은 피치스킨의 형태가 된다. 따라서 직물 및 섬유 표면을 깨끗하게 하거나 피브릴을 균일하고 작게 만들어 우수한 촉감을 부여하기 위하여 셀룰라제를 통한 효소가공을 적용한다.

재생섬유 중, 키토산 섬유는 갑각류, 곤충의 외피, 식물 세포의 벽 등에서 얻어진 키틴을 탈아세틸화한 천연고분자로  $\beta$ -1,4-glycoside 결합의 선형다당류로 이루어져 있으며, 인체에 대한 안전성이 뛰어날 뿐만 아니라, 항균성, 방취성, 흡착성, 보습성 등이 우수하며, 부가가치가 높고, 생체 적합성 및 생분해성으로 인하여 의료, 섬유, 식품, 농업 등에 널리 이용되고 있다. 의류용으로 사용되고 있는 키토산 섬유는 제조단가가 높아 단독사용보다는 면, 리오셀 등과 혼방되어 사용되고 있으며, 이에 효소에 의한 키토산 섬유의 가수분해에 대한 연구가 요구된다.

일반적으로 키토사나제가 키틴 및 키토산의 가수분해에 사용되고 있다. 그러나 키토사나제는 키토산 섬유의 후가공 공정에 적용시 단가가 높아 상업적으로 문제가 있으며, 기질이 키틴·키토산에 한정되어 있기 때문에 타섬유와 혼방섬유에 적용시 공정 단축의 효과를 얻기 어렵다. 따라서 키토사나제를 대체할 수 있는 효소 중, 기질 특이성을 가지고 있지 않으며, 키토산의  $\beta$ -1,4-glycosidic 결합 및 아마이드 결합을 가수분해할 수 있는 효소에 대한 다양한 연구가 시도되고 있다.

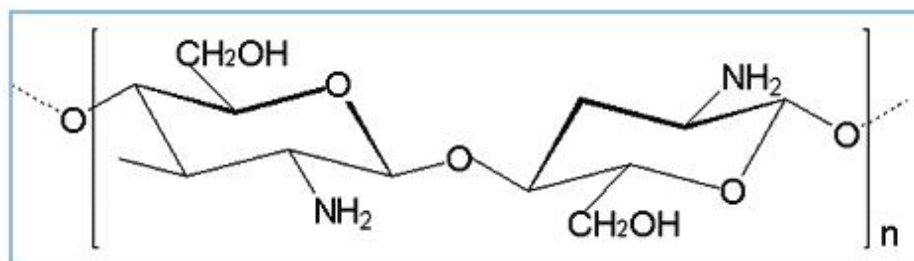


그림 13. 키토산(Chitosan :  $\beta$ -1,4-Polyglucosamine)

키토산은 화학구조가 그림 13처럼 셀룰로스 섬유의 6번 자리의 하이드록실기가 아민기로 치환된 형태를 띠기 때문에 셀룰라제 및 프로테제에 의한 가수분해가 된다. 실제 키토산 100% 섬유에 셀룰라제 및 프로테제 처리시 가수분해가 일어남에 따라 키토산 섬유의 탈아셀틸화도가 감소하였으며, 그에 따라 염착량도 감소하였다.

실제로 키토산 섬유는 섬유·의류산업 및 비의류 산업에서도 계속해서 수요가 증가하고 있다. 따라서 키토산 섬유의 효소 분해에 대한 연구는 계속해서 더 연구되어야 할 부분이다.

#### 4-6. 합성섬유의 효소가공

섬유·의류 산업에서 합성섬유가 차지하는 비율은 약 60%에 달하며, 합성섬유 중 폴리에스터(PET), 폴리아미드(PA), 및 폴리아크릴로니트릴(PAN)이 차지하는 비율은 90% 정도이다. 합성섬유의 가장 큰 단점은 소수성으로 인한 정전기 발생 및 낮은 염색성으로, 이를 개선하기 위하여 알칼리 등을 사용하지만, 알칼리 가공시 가공 효과의 불균일, 염색성 감소, 섬유 손상 등의 문제점이 지적되고, 고온에서 처리하기 때문에 고에너지 소비 및 다량의 폐수가 발생하기 때문에 최근에는 합성섬유의 친수화가공시 환경과 융화되는 효소가공이 각광받고 있다.

##### 4-6-1. 폴리에스테섬유의 효소가공

폴리에스테섬유는 공정수분율이 0.4%로 합성섬유 중에서도 수분율이 낮은 섬유이다. 수분율 증진 및 유연성을 부여하기 위하여 폴리에스터에 알칼리 감량가공을 실시하지만, 섬유의 표면에 불규칙적 구멍이 생김에 따라 실제 수분특성이 크게 증가하지 않는다는 단점이 있다. 따라서 폴리에스터의 에스터 결합을 가수분해하는 효소가공이 주목받고 있다. 폴리에스터 섬유의 효소가공을 통한 친수화가공은 주로 에스터 가수분해 효소인 리파제, 에스테라제 등을 통해 이루어지며, 카르복실프로테제에 의해서도 친수성은 다소 향상된다. 실제로, 섬유의 친수성 향상을 위해 리파제, 큐티나제, 프로테제 처리를 한 결과, 리파제 처리시 수분율은 약 4배 향상되어 1.6%정도로 나타났고(그림 14, 그림 15), 큐티나제 처리시 약 2.5배, 카르복실프로테제로 처리시 약 3배 정도 증가하였다. 또한 수분율 증가에 따라 접착각 및 흡수속도는 효과적으로 감소하였으나, 감량이나 인장강도의 감소는 크지 않았다.

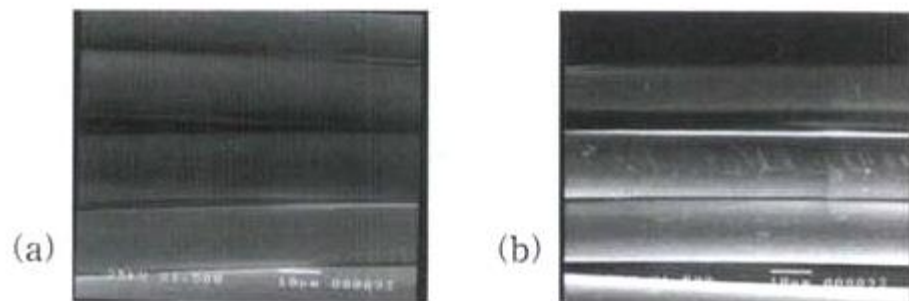


그림 14 SAM (a)미처리, (b)리파제 처리한 PET직물

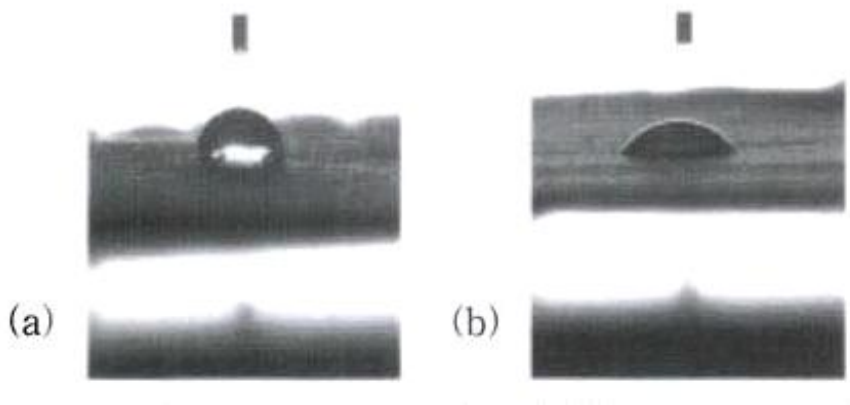


그림 15 접촉각 (a)미처리, (b)리파제 처리한 PET직물

#### 4-6-2. 폴리아미드섬유의 효소가공

폴리아미드섬유는 합성섬유 소비의 약 1/3을 차지하고 있다. 폴리아미드섬유는 신도, 탄성이 우수하고 경량이며, 상온에서 염색이 가능하지만 폴리에스터와 마찬가지로 낮은 흡습성으로 인해 대전성이 나쁘고 필링이 잘 발생한다. 폴리아미드의 효소가공을 통한 친수화가공은 주로 프로테제, 큐티나제, 아미다제, 아실라제, 니트릴라제 등이 이용되고 있다.

폴리아미드의 효소 처리 시 아미드기가 분해되는데, 이러한 아미드기는 폴리아미드섬유의 강도 및 마찰력은 향상시키나 친수성은 상대적으로 낮은 것으로 알려져 있다. 따라서 효소 처리에 의해 아미드기가 분해됨에 따라 나일론 직물의 친수성은 향상된다. 실제로 폴리아미드 섬유에 식물 기원 프로테제인 브로멜라인 처리 시, 접촉각 및 흡수속도 등의 친수성질은 효소처리에 의해 약 1.5배 정도 감소하였다.

#### 4-6-3. 폴리유산섬유의 효소가공

폴리에스터, 폴리아미드 등과 같은 합성섬유의 대부분은 화석연료자원으로 제조되기 때문에, 제조에 있어서도 많은 에너지가 필요하고, 폐기 시에 분해가 어렵다. 반면 천연자원 유래의 생분해성고분자는 천연의 원료를 재활용해서 제조하였으며, 이 원료가 폐기시에 생분해되므로, 미래 산업으로 평가받고 있는 바이오 산업과 환경 산업의 핵심요소로 평가되고 있다. 생분해성 소재 중, 폴리유산섬유(PLA)는 재생 가능한 자원인 옥수수 등으로부터 유산을 제조하여 만든 선형 지방족 폴리에스터로서 재생 가능한 자원에서 기인한 낮은 단가로 시장성이 높고, 생분해되기 때문에 폴리에스터 등 화학기반 고분자를 대체할 의류소재로 각광받고 있다. 특히 PLA는 PET, PA, PP와 같은 합성섬유에 비해 가수분해 저항성이 나쁘고, 화학약품에 의해 제한적인 용해성을 가지므로 화학적가공이 아닌 친환경가공이 필요하다.

PLA직물의 수분율은 약 0.6%로 PET보다는 다소 높으나, 다른 소재보다는 낮은 편이다. 또한 유리전이온도가 낮아 분산염료로 염색시, 염료 및 온도조건이 기존PET 염색시보다 제한적이다. 따라서 PLA 직물을 의류용으로 사용하기 위하여 PLA 직물의 수분특성 및 염색성을 향상시키는 가공에 대한 연구가 시작되고 있다.

PLA직물의 물성 향상을 위해 적용 가능한 효소로는 PLA섬유의 에스터 결합에 가수분해 가능성이 있는 효소로 크게 리파제군, 에스터라제군, 프로테제군이 있다. 실제로 PLA 직물에 리파제, 에스터라제, 프로테제 처리시 수분율은 약 1.5%까지 2배가량

향상되었다. 또한 이들 효소로 처리 시 표면이 가수분해 됨에 따라 크랙이 발생하게 되고, 그에 따른 섬유의 비표면적의 증가로 인하여 대표적인 분산염료인 Red 60, Blue 56, Yellow 54로 염색 시 염료 흡진율은 약 1.2~2.0배가량 증가하였다.

현재까지의 연구로 미루어볼 때, 합성섬유의 효소가공에 대한 연구는 계속적으로 증가하고 있으며, 연구영역은 기존의 PET 직물 뿐 아니라, PA, PLA, PAN 등에까지 확대되고 있다. 합성섬유에 효소가공의 실제 공정 적용을 위해 지속적인 연구가 필요하다.

21세기형 섬유·의류 산업은 환경과 융화하며, 개인의 건강, 쾌적성을 만족시킬 수 있는 바이오테크놀로지 및 에코테크놀로지로의 방향전환이 필요하다. 효소는 인체·환경 친화적 특성으로 인해 환경 규제가 엄격해지고, 세계무역에서 환경과의 연계가 중요한 화두로 대두되는 현재 하나의 대안 기술로서 그 성장 잠재력은 무궁하다. 효소가공은 기존의 섬유공정 설비를 그대로 활용하면서 설비투자비용, 환경부담 및 에너지 사용 등을 최소화 할 수 있는 바이오테크놀로지의 핵심 가공기술로, 천연섬유, 재생섬유 뿐 아니라 합성섬유까지 연구 영역이 확대되고 있으며, 앞으로 섬유·의류 산업의 차세대 친환경 기술로서 그 역할이 증대될 것이라 생각한다.

## 5. 기타

### 5-1. 은행

한양대학교에서 수행한 은행 추출물을 이용한 면직물의 항균가공시험에 의하면 천연항균 가공제의 농도를 1~5%o.w.b의 용액을 제조한 후 미처리 면포를 10분간 침지하였다. 침지된 면포를 pick up 100%로 하여 105°C에서 5분간 건조 시킨 후 160°C에서 1분간 고착 처리하였다. 처리된 직물을 수세 건조하여 각각 밀봉하여 보관한 후 항균성 실험을 실시하였다. 항균성은 KS K 0693으로 평가한 결과 가공제의 종류 및 농도에 따라 다소 차이가 있었으나, 공시 균수 10종 (황색포도상구균, 페니실린 내성 황색포도상 구균, 녹농균, 폐렴균, 대장균, O-157, 고초균, 살모넬라균, 장내세균과 및 *Candida albicans*)에 대하여 99.9% 이상의 균감소율을 나타내었다. 세탁횟수에 따른 내구성을 측정하기 위해서는 1~40회 세탁을 실시하여 항균성을 확인하였는데 5, 10, 20, 40회 세탁 후 99.5% 이상의 균감소율을 보여 우수한 내구성을 나타낸다고 발표했다.

### 5-2. 아미노글루코시드

#### 청결자만-후쿠조

청결자만은 카나마이신(Kanamycin)의 OH기를 테레프탈 알데히드로 디옥실화한 아미노 글루코시드를 섬유표면에 흡착 고정화시킨 후처리 가공법으로 항균성을 섬유에 부여한다. 이 항균제는 급성독성 LD50이 5,000g/kg 이상이고, 토끼에 의한 피부자극성이 확인되지 않으며, 송사리에 의한 어독성 TL50이 1g/ℓ, Ames법에 의한 변이원성 시험에서 음성을 나타내며, 안전성이 높다. 그람양성구균 및 그람 음성간균에 대하여 폭넓은 항균 스펙트럼을 가진다. 이 제품의 항균기구체는 세포 리포솜의 부단위(subunit) 30S에 작용하여 mRNA의 코돈과 tRNA의 안티코돈의 상호작용을 모두 저해하며, 이상한 단백질을 합성하여 사멸시킨다. 피부자극성이나 독성이 매우 적고, 그람양성균 및 음성균에 대하여 폭넓은 항균 스펙트럼을 가진다.

아미노글루코시드의 화학구조는 그림 16에 나타내었다.

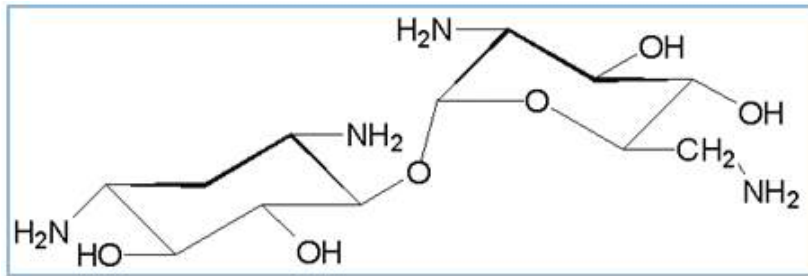


그림 16 아미노글루코시드(Aminoglucoside)

### 5-3 히노키티올

#### UNIKA MCAS-25-유니온화학공업

유니온화학공업의 UNIKA MCAS-25 및 삼목이연공업(三木理研工業)의 논폴 OH 레진은 천연 노송나무기름의 히노키티올을 마이크로캡슐화한 3%의 에멀전 수지를, 흡진법으로 70°C, 30분간 열처리후, 100°C이하의 온도에서 건조하여 섬유에 향균성을 부여한다. 이 향균제는 광범위한 향균 스펙트럼을 가지며, 특히 진균에 대한 향균력이 강하다. 이 향균제는 급성독성 LD<sub>50</sub>이 1,119g/kg, 피부자극성이 준음성이고, 향균력이 강하며 광범위한 향균스펙트럼을 가진다. 이 제품의 향균기구는 2차 배위자의 산소의 킬레이트 작용이나 균체내의 단백질의 변성에 의한다. 히노키티올의 화학구조는 그림 17에 나타내었다.

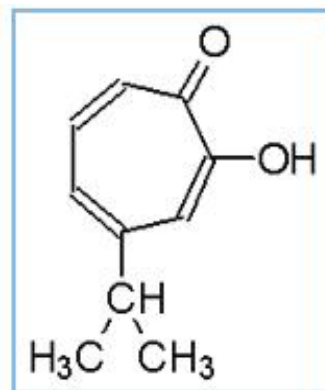


그림 17 히노키티올  
(4-Isopropyl-2-hydroxy-cyclohepta-2,4,6-triene-1-one)

## 제 2 절 기능성 염색가공에 쓰이는 천연 섬유가공제

### 1. 황토

황토는 산화철을 함유하는 황갈색의 광물성 물질로 우리나라의 주토이며, 공업적으로 이용되는 황토는 대부분 원토를 채에 담아 물속에서 선별하거나 바람에 날려 불리 시킴으로써 얻어진다. 일반적으로 이렇게 분리되어진 황토는 불투명한 황갈색의 색조와 항균성이 있는 것으로 알려져 왔다.

분해력, 자정력, 흡수력, 생명력을 지닌 황토는 여러 가지 광물입자로 구성되어 있는데 그 크기는 0.02~0.05mm이며 다양한 크기의 입자들이 섞여 있으며, 황토는 무게비로 50% 정도에 해당되며, 육각형 다공질의 형태로 다량의 탄산칼슘을 갖고 있어 강한 점력을 나타낸다. 또한 황토는 석영, 장석, 운모, 방해석 등이 함유되어 있으므로 철분과 함께 산화작용을 받으면 황색, 자색, 적색, 회색 등 다양한 색상을 나타내기도 한다. 점토의 입자크기는 0.005mm이하인 미세한 것을 말하며, 약 5~10%정도 포함되어있다. 따라서 황토를 광물염료로 분류할 수 있다.

황토는 원적외선을 방사하여 신진대사를 활발하게 함으로써 혈액순환이 잘 되게 하여 성인병을 예방할 수 있고, 항균성이 있어 세균번식을 막아준다. 다양한 약성 원소를 포함하여 제독력과 항균력이 있기 때문에 지혈제, 혈액 응고제 등으로도 사용되어 왔다. 황토는 건강, 건축, 식품, 화장품, 용관, 용기 등으로 사용되고 있다. 또 인체에 유해한 시멘트 구조물을 중화시키는 성능이 있을 뿐 아니라 흡착력이 커서 냄새와 습기를 제거할 수 있고, 건조 할 때는 수분을 공급해 주어 습도를 유지해 주는 것으로 알려져 흙벽돌 등으로 주거 건축물의 재료로 매우 선호되고 있다. 황토는 다양한 기능을 가지고 있으므로 침염뿐 아니라 날염이나 코팅 또는 다른 천연염료와의 상용성을 통하여 다양한 색상과 유용성을 개발할 수 있으며 염색 후 고착처리나 후처리 가공을 통하여 견뢰도를 향상시킬 수 있다. 그러나 황토는 물, 기름, 유기용제에 불용성이며 섬유와 친화력이 거의 없기 때문에 염색을 하더라도 내세탁성이 극히 불량한 편이다. 따라서 지금까지 황토를 이용한 염색방법에는 콩즙을 고착제로 이용하는 전통적인 방법이 주로 사용되었다.



### 1-1. 황토염색의 연구동향

국내 황토염색에 관한 연구동향을 보면 견뢰도 향상과 기능성에 관한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다.

황토 염색의 견뢰도 향상에 관한 연구로는 면직물에 감, 도토리,  $FeSO_4$ 로 후처리하여 견뢰도 향상에 관한 연구, 면직물에 소금과 아교를 이용하여 황토의 견뢰도 향상에 관한 연구, 양모직물에 pH2 미만의 산성 염욕에서의 황토 염색, 견직물에 황토 염색 후 매염제 처리에 의한 견뢰도 향상 등이 있다.

황토 염색의 기능성에 관한 연구로는 면직물을 양이온화제 처리하여 향균, 소취, 원적외선 방사량을 측정에 관한 연구, 황토로 염색된 면직물에 Silane coupling agent를 사용하여 원적외선 방사와 항균성, 소취성, UV차단성 등에 관한 연구, 황토를 이용한 한지 염색에 관한 연구, 황토염색농도에 따른 최대 침관통력을 측정하여 봉제 시 발생할 수 있는 문제점에 관한 연구 등 활발한 연구가 이루어지고 있다.

### 1-2. 원적외선을 이용한 축열보온가공

원적외선은 빛의 일종으로 빛은 초 단위로 존재하는 고유의 파장과 진동수로 그 성질을 구분할 수 있는데, 원적외선의 특징으로는 흡수성, 직진성, 침투성을 들 수 있다. 백색광 스펙트럼에서의 원적외선의 위치를 그림으로 나타내면 그림 18과 같이 표현할 수 있다. 물체에 흡수되어 발열현상을 일으키며, 이 때문에 물체의 가열 및 건조, 섬유의 수분건조, 코팅제의 가열 건조, 열처리 등에 활용된다. 인체에 흡수된 원적외선 에너지는 피부 표면으로부터 100 $\mu$ m 깊이까지 침투하여 원자와 분자의 진동을 일으키게 되고, 체내에서는 열반응이 일어나 피하조직의 온도가 상승하며, 모세혈관의 확장, 혈액순환의 촉진, 신진대사의 증진, 땀의 방출 등이 일어난다. 이러한 현상은 기본적으로 피부에 흡수된 원적외선이 인체 내의 물과 작용하여 체내 수분의 전위를 높임으로써 에너지나 정보전달을 보다 신속하게 할 수 있기 때문이다.

현재까지 알려진 원적외선의 효능으로는 물의 활성화, 인체 생리의 활성화, 신진대사기능 활성화, 자정작용, 소취, 발한, 건습작용, 공명·공진운동 작용 등이 있다.

원적외선을 이용한 축열보온 섬유가공의 방법에는 미립자를 혼합방사하는 원사 내 혼입법과 바인더와 함께 코팅 혹은 프린팅하는 후가공 방법으로 나눌 수 있다.

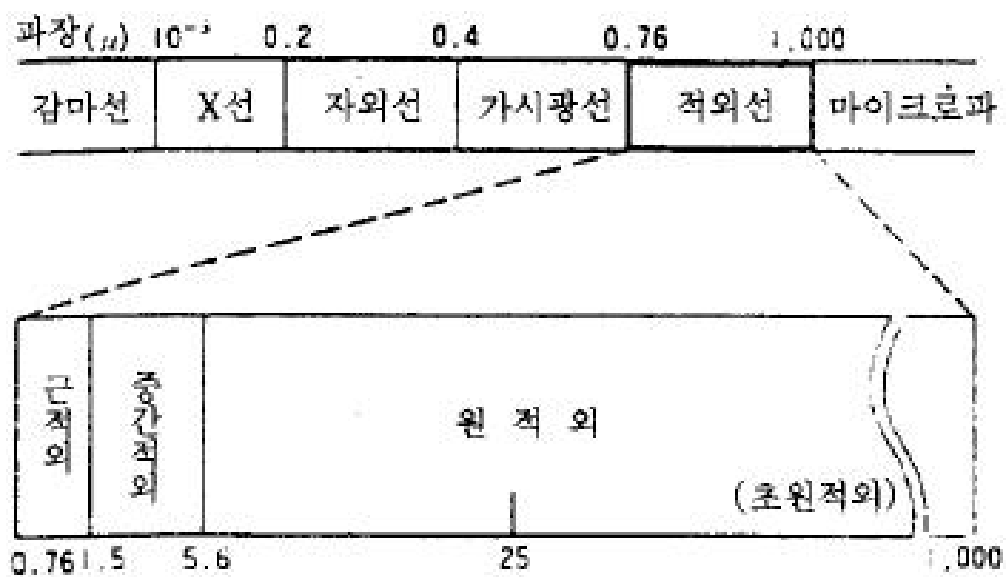


그림 18 스펙트럼의 적외선 위치

### 1-3. 섬유소재에 따른 황토의 염색성 연구

#### 1-3-1. 면직물염색

황토를 이용한 면직물 염색에 관한 실험보고를 보면, 염색시간을 10분, 20분, 30분으로 하여 염색시간에 따른 염색성을 고찰하고,  $CuSO_4$  매염제로 처리하여 효과를 비교, 견뢰도 향상에 미치는 영향을 살펴보았다.

그 결과, 염색시간에 따른 염착량을 그래프로 표현하면 그림 19와 같다. 면직물 염색의 후처리농도에 따른 색차의 변화, 시간에 따른 염색물의 색변화, 염색견뢰도 실험 결과 값은 순서대로 표 9, 표 10, 표 11에 나타냈다. 염색시간에 따른 염색효과는 20분이 가장 효과적이었고, 후처리농도 3%, 5%와 염색효과는 큰 차이를 나타내지 않았다. 견뢰도는 후처리 농도에 영향을 받지 않았으며, 후처리한 시료가 미처리 시료에 비해 마찰견뢰도와 세탁견뢰도에서 우수하게 나타났다. 일광견뢰도는 후처리 유무에 관계없이 모두 우수하였다.

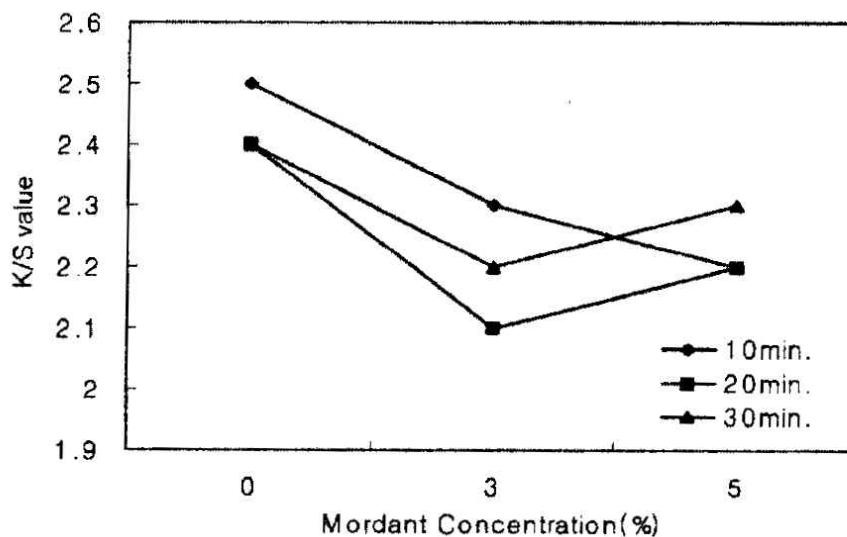


그림 19 황토 염색시간에 따른 염착량

표 9 황토염색 면직물의 후처리농도에 따른 색차의 변화

CIE	Post-mordant(con.)		
	0%	3%	5%
X	46.40	38.31	37.71
Y	51.72	47.36	47.09
Z	42.72	40.70	40.31
VX	7.29	6.71	6.67
VY	7.56	7.29	7.29
VZ	6.49	6.35	6.32
$\Delta E$	13.1		14.6

표 10 황토염색 면직물의 후처리 농도와 시간에 따른 염색물의 색변화

Time(min.)	Conc.(%)	H	V/C
10	0	8.2 Y	5.3/2.5
	3	8.6 YG	4.9/2.7
	5	7.9 YG	4.0/1.8
20	0	7.8 YG	5.1/3.3
	3	8.5 YG	4.5/2.0
	5	8.0 G	4.7/1.5
30	0	8.5 YG	5.1/2.0
	3	8.7 G	4.7/2.0
	5	8.9 G	4.8/1.5

표 11. 황토염색 면직물의 염색견뢰도

*3	*2	*1 Light colorfastness	Laundering colorfastness		Abrasion colorfastness	
			Color change	Stain	Wet	Dry
10	0	4	2	3~4	2~3	3
	3	4	2	3~4	3~4	4~5
	5	4~5	2~3	4	4	4~5
20	0	4	2	3~4	3	3
	3	4~5	2	4	3	4
	5	4~5	2	4	4	4~5
30	0	4	2	3~4	2~3	3
	3	5	2~3	3~4	3	4
	5	4~5	2	4	4	4~5

\*1: Colorfastness, \*2: Concentration(%), \*3: Dyeing time(min.)

### 1-3-2. 모직물염색

황토를 이용한 모직물의 염색연구에서는 황토염색 시 황토와 섬유간의 친화력을 향상시킬 목적으로 양모섬유가 산에 강하고 중금속 흡착력이 우수하다는 점, 황토의 황갈색상을 띠는 제이산화철이 강산에 녹아 수산화철 상태의 음이온을 형성한다는 점, 펩타이드결합으로 연결된 양모섬유가 -CO-기 -NH-기 및 시스틴기와 같은 반응성기들을 가지고 있다는 점, 그리고 마지막으로 산성염료와 양모섬유의 직접염법에서 산이 염료의 흡착과 확산을 용이하게 하고, 망초는 염료의 음이온과 결합함으로써 균염제로 작용하는 점 등을 이용함으로써 양모섬유의 황토염색 시 내세탁성이 개선됨과 동시에 섬유자체에 손상을 주고 인체에 해를 주는 균들을 차단할 수 있을 것을 기대했다.

따라서 본 연구에서는 염색건뢰도 시험용 표준백모포를 시료로 하여 입자 크기가 3 $\mu$ m 이하인 황토를 사용해 pH 2 미만의 산성 염욕에서 망초를 넣고 시간 및 온도 등에 따라 염색한 후 K/S값 및 색차를 구하여 염색성을 알아보았다. 황토 염색시료의 상대 무기물 함량변화를 드라이클리닝 건뢰도 시험 전후로 비교하여 내세탁성과의 관계를 고찰하였으며, 염색물의 항균도를 측정하여 항균효과를 알아보았다.

그 결과, 황토 및 황산의 농도가 증가할수록, 염색온도가 높아질수록, 시간이 경과할수록 K/S값이 낮아짐을 알았다. 양모시료에 대한 황토 염색 시 내세탁성이 가장 양호한 황토 염색 조건은 황토농도는 3~5%(o.w.f.), 황산농도는 2~3%(v/v), 망초농도는 5%(o.w.f.), 염색 온도는 90°C, 염색시간은 35분 이상인 것으로 나타났다. 미 염색된 양모실의 항균도가 44.7%인 것에 비해 황토 염색된 양모시료의 항균도는 99% 이상으로 매우 우수한 항균효과를 나타냄을 알았다.

### 1-3-3. 견직물염색

견직물의 염색에 연구에서는 염색 시 첨가하는 황토의 양(5,10,20,40,80,160g/L), 염색온도(30~90℃) 및 염색시간(30~180분)에 따른 염색성을 고찰하고,  $FeSO_4$ 로 매염하였을 때 매염제 농도 및 매염법에 따른 효과를 비교고찰하고 각종 견뢰도 등을 측정함으로써 황토가 염재로서 실용화 가능성이 있는가를 검토하였다.(그림 20, 그림 21, 그림 22, 그림 23)

그 결과, 염색 시 첨가하는 황토량의 증가에 따라 K/S값은 점차적으로 증가하였으나 40g/L 이상의 첨가량에서는 큰 K/S값의 변화를 보이지 않았으며, 2회 반복염색이 가장 효과적이었다. 염색시간이 증가할수록 K/S값은 염색시간 60분까지는 증가하는 경향을 나타냈으며, 염색온도 90℃에서 최대 K/S값을 나타냈으나 염색온도 60℃ 및 80℃와 비교하여 큰 차이를 보이지 않았다. 선매염 및 동시매염의 경우, 무매염보다 K/S값이 증가하였으나 후매염의 경우에는 저하하였다. 매염제 농도는 선매염의 경우 10%(o.w.f.), 후매염의 경우 7%(o.w.f.), 동시매염의 경우 1%(o.w.f.)가 최적조건이었으며 선매염한 후 염색하는 것이 가장 효과적이었다. 매염에 의하여 명도는 선매염 및 동시매염의 경우 약간 어두워지고 후매염의 경우 약간 밝아졌으며 후매염, 선매염, 동시매염순으로 빨강색 및 노랑색이 감소하였다. 매염제를 처리하였을 경우 무매염보다 염색견뢰도가 대부분 향상되었다.

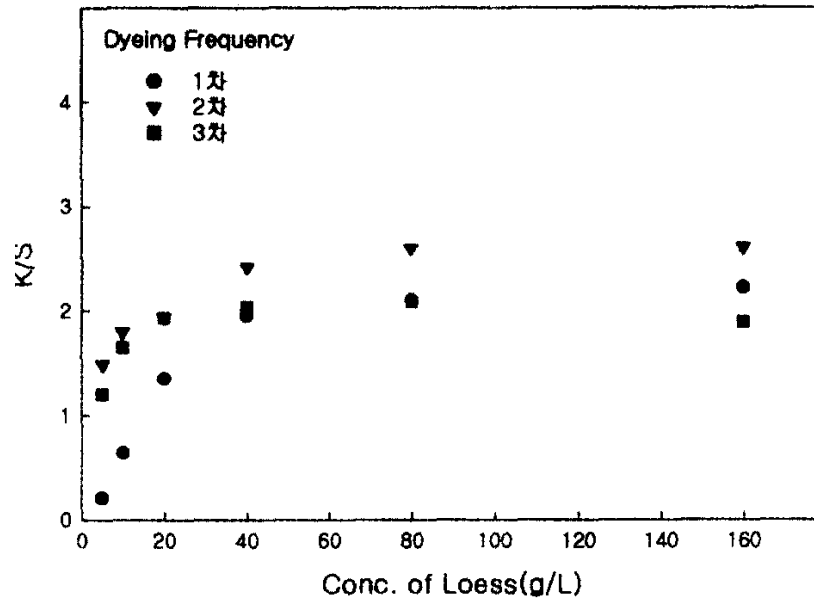


그림 20 황토의 첨가량 및 반복염색에 따른 K/S(60°C,60분)

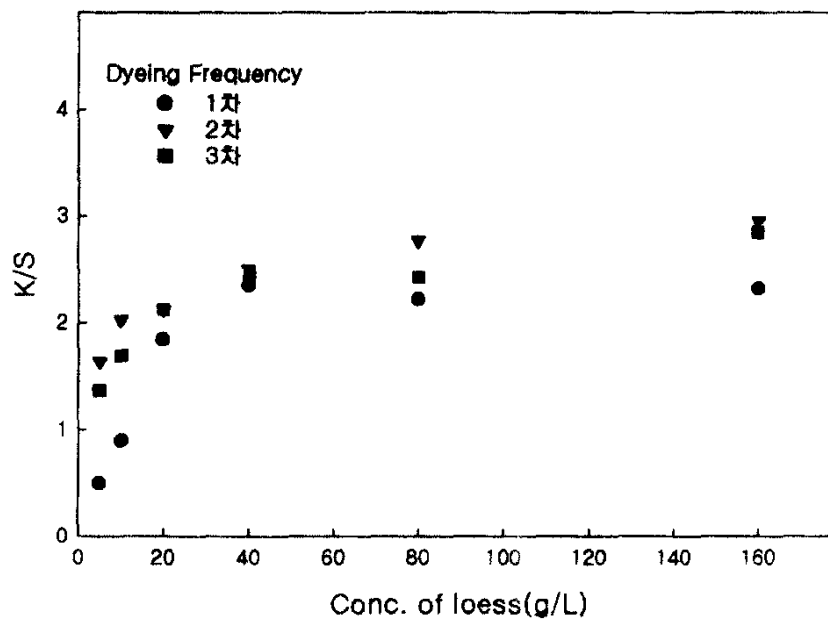


그림 21 황토의 첨가량 및 반복염색에 따른 K/S(90°C,60분)



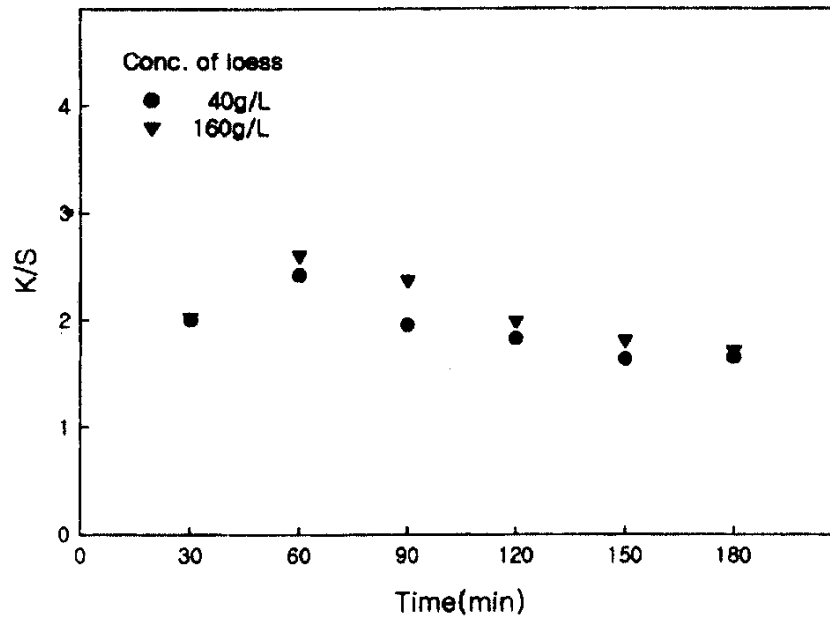


그림 22 황토 2차 반복염색시 염색시간에 따른 K/S 값 (60°C)

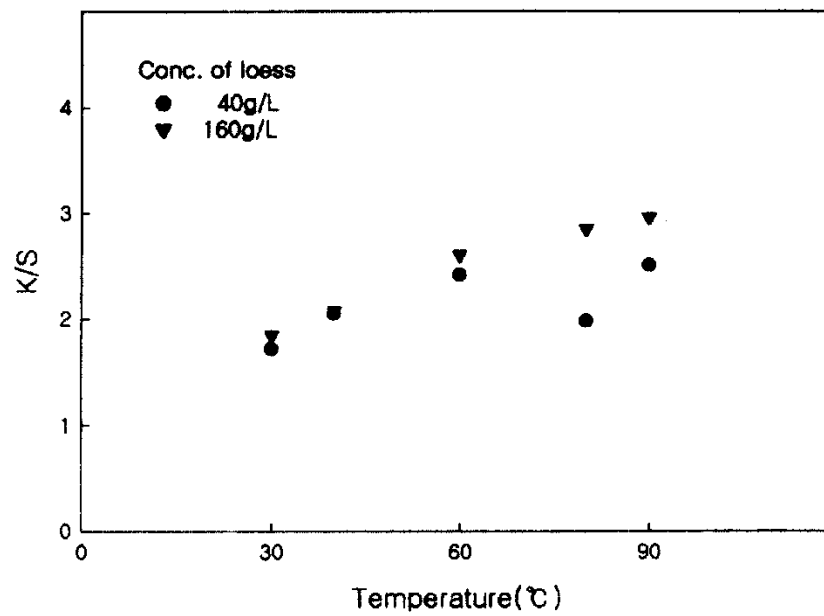


그림 23 황토 2차 반복염색시 염색온도에 따른 K/S 값(60분)

#### 1-3-4. 합성섬유의 염색

일반적으로 합성섬유는 소수성이어서 친수성섬유에서 적용하는 염료로는 쉽게 염색이 되지 않는 것으로 알려져 있고 합성섬유 염색을 위해서는 천연섬유에 사용하는 염료와 다른 염료를 사용하며 염색방법도 다르다. 특히 폴리에스터 섬유는 인조섬유중에서 가장 많이 사용되는 우수한 섬유로 여러 가지 장점을 많이 가지고 있다. 즉, 합성섬유용으로 개발된 염료는 분산염료로 수용성기를 갖지 않으므로 친수성이 적어 물에 극히 일부만 용해하고 분산되기 때문에 고온고압염색이 이용된다. 물에 분산된 염료는 현탁액 상태로 섬유의 비결정 부분에 침투하여 섬유를 착색 시키는데 이러한 염색을 섬유에의 용해현상으로 보고 있으며, 염착을 돕기 위해 캐리어를 사용하여 일반 염색 온도보다 높은 온도와 압력으로 염색하는 것이 보통이다.

천연염색이 일반의 관심을 끌면서 황토에 관한 연구도 끊임없이 이루어지고 있으나 천연섬유에 대한 염색이 대부분이었고 합성 섬유에 대한 염색은 이루어지지 않았다. 대부분의 천연염료는 세탁견뢰도가 좋지 못한 것이 큰 단점으로 지적되어 있는데, 특히 황토 염색은 황토입자가 섬유 표면에 부착되어 착색되기 때문에 세탁에 의해 더욱 쉽게 탈락하므로 이는 앞으로 해결해야할 과제로 남아있다.

염색에 사용되는 황토는 수용성이 아닌 미립자이며 섬유에의 단순한 부착에 의해 염색되므로 불용성의 분산염료가 섬유의 미세한 비결정부분에 침투하여 섬유 내부로 확산되는 현상과 비슷한 메카니즘으로 볼 수 있다. 즉 황토 염액을 합성섬유에 적용하여 천연섬유에 대한 수용성 염료의 염색과 달리 고온, 고압 하에서 분산염료로 염색하는 방법을 이용하여 염색하는 것이 바람직할 것으로 추측된다.

합성섬유에 대한 황토염색 가능성을 알아보기 위해 폴리에스테르 나일론, 아크릴을 시료로 염색 결과 합성섬유에 대한 황토 염색 가능성을 확인 할 수 있었다. 황토염색 농도는 폴리에스테르직물의 감량가공과 직물을 구성하는 섬유의 길이에 의한 영향을 받았으며, 감량율이 높은 것이 진하게 착색되었다. 염색 후 curing에 의해 수세에 의한 황토의 탈락을 감소시킬 수 있었다.

#### 1-4. 황토종류에 따른 염색성 연구

황토는 식물성 다색성 염료와 같이 매염제의 의해 색상의 변화가 다양하게 나타나는 것은 아니고 색상표현의 한계가 있다. 따라서 색상 다양화를 위한 새로운 방법이 요구 되는데 황토의 함유에 의한 색상변화, 즉, 황색, 적색, 자색, 황토 염색이 그 중 한 방법이 될 수 있다.

황토염색의 색상의 다양화를 위해 황색, 적색, 자색, 황토를 사용하여 황토의 농도, 시간, 온도에 따른 염색성과 색상의 특성을 알아보는 연구를 살펴보면,

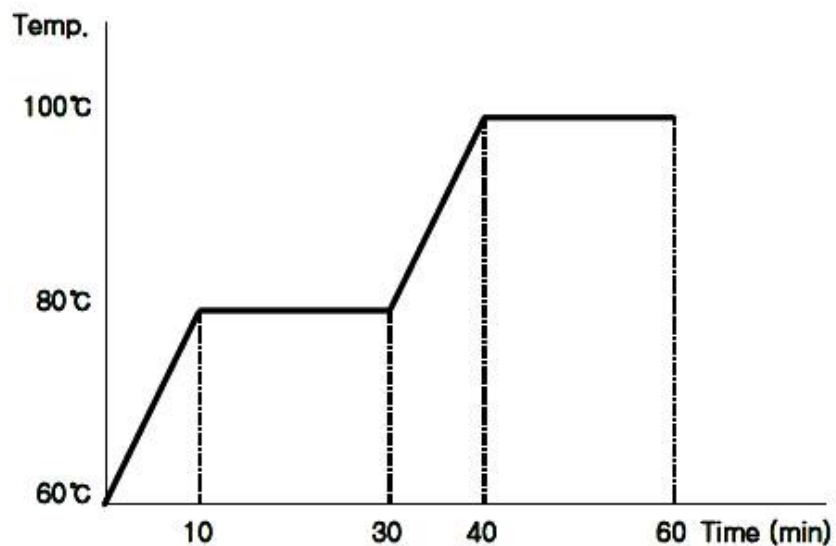


그림 24 황토 종류에 따른 염색성 연구의 염색과정

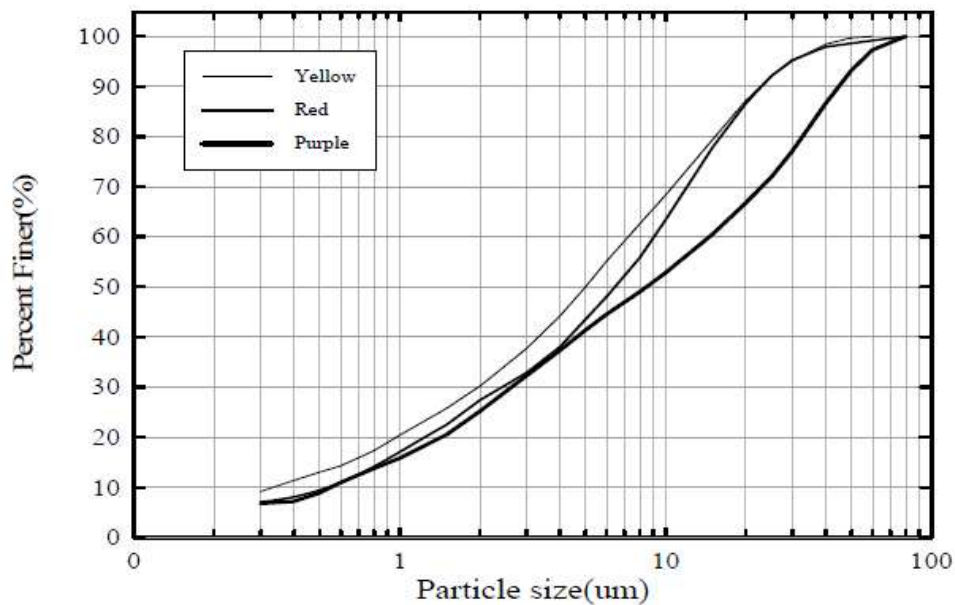


그림 25 황토 종류에 따른 입자크기별 분포

#### (실험조건)

황토 염료의 농도에 따른 염색성 실험

액비1:30, 염색농도 30%o.w.b, 염색 온도 60~100°C 변화를 주어 60분간 염색  
 황토의 염색시간 및 온도에 따른 염색성. 염색농도 30%o.w.b, 온도(40,60,80°C 변화)  
 염색과정은 그림 24에 나타내었다.

황토를 성분 분석한 결과, 자주색 황토가 석영성분이 다른 황토에 비해 월등히 많고, 굵은 입자를 많이 포함한 것으로 나타나 염색성에 나쁜 영향을 미쳤다. 황토 농도에 따른 염색성의 결과(그림 26)는 농도가 증가됨에 따라 염색성이 향상되었으며 가는 입자를 함유한 황색 황토의 경우 가장 염색성이 좋았다. 염색 시간과 온도에 따른 염색성의 결과는 60°C에서 20분간 교반 후 10분 동안에 100°C로 올려 염색한 경우가 40°C, 80°C에서 시작한 경우보다 염색성이 좋았다.(그림 26, 그림 27, 그림 28) 또한 모든 경우 황색 황토의 염색성이 다른 두 황토보다 좋았다.

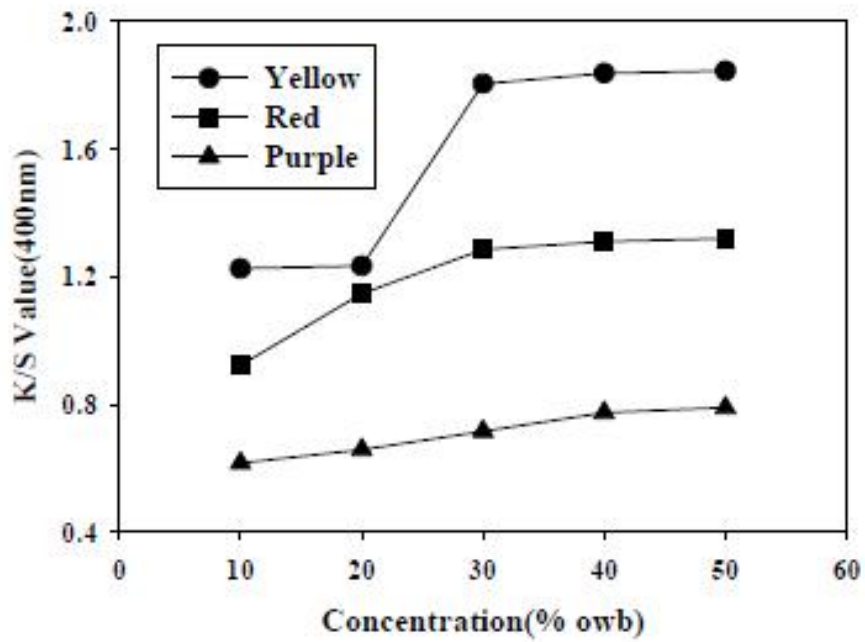


그림 26 황토 염색 농도에 따른 염착량

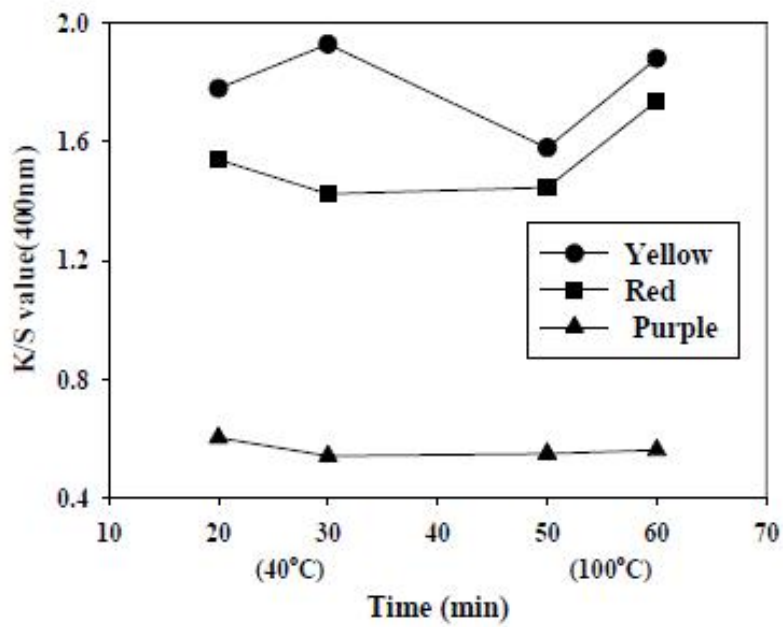


그림 27 황토 염색시간에 따른 염착량 (40°C)

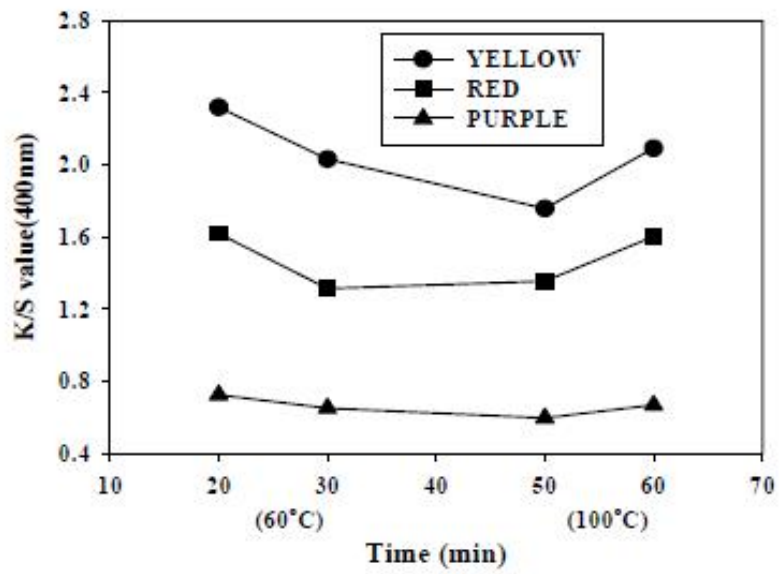


그림 28 황토 염색시간에 따른 염착량 (60°C)

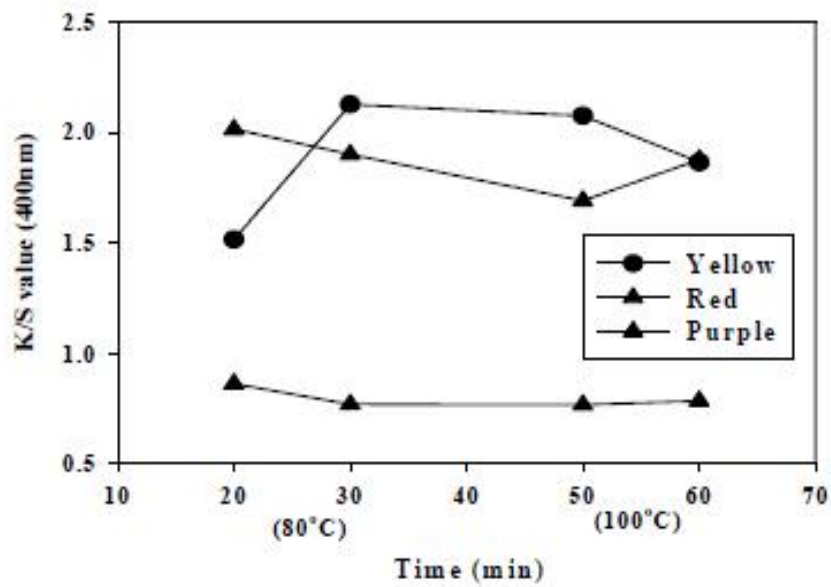


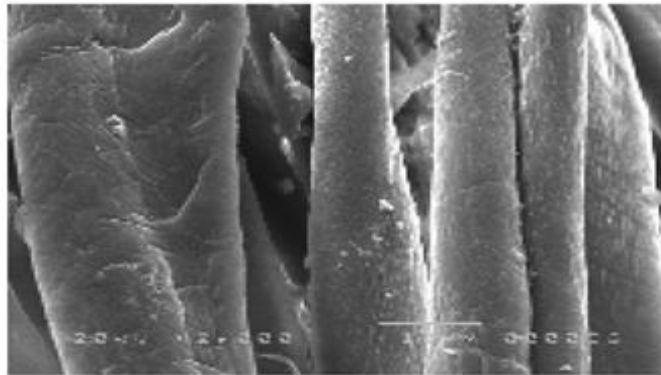
그림 29 황토 염색시간에 따른 염착량 (80°C)

## 2. 숯

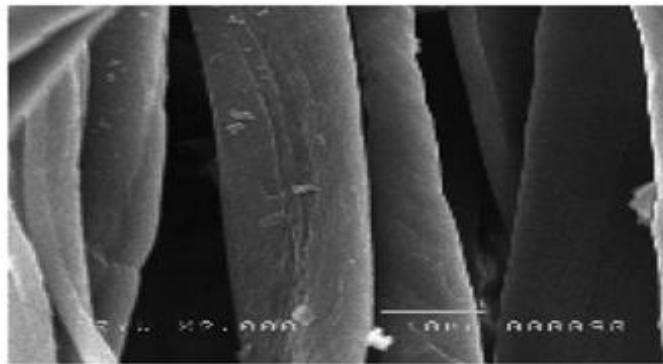
### 2-1. 숯의 기능성과 염색성

숯은 목재를 공기의 공급을 차단하고 가열하거나 또는 공기를 아주 적게 하여 가열하였을 때(600~900℃), 생기는 고체 생성물로 탄소85%, 수분10%, 미네랄 3%, 휘발성분 2%로 구성되며, 표면에 작은 기공이 수없이 많이 나있다. 숯이 세균이나 악취를 잘 흡착하는 것은 숯 1g의표면적이 약 1,200m<sup>2</sup>로 숯 표면의 무수한 기공이 있기 때문이다. 다공성의 특징으로 흡착성, 통기성, 보수성, 보온성을 지닌다고 알려져 수질정화제, 토양개량제, 조습제, 탈취제 등의 여러 분야에서 이용되어 왔고, 요즘에는 숯을 인체해독, 대체의학 등의 의약자원으로 개발하는 연구가 본격화 되고 있다. 또한 숯은 수많은 기공이 있어 그 구멍 속으로 공기 분자의 흐름에 진동을 일으켜 원적외선을 방출하는 것으로 알려져 있어 혈행 및 신진대사 촉진, 난연성, 항균성, 방취성 등의 기능을 강조한 내의류, 침장품 등이 개발되고 있으며, 의학계에서는 이러한 원적외선을 이용하여 각종 질병예방과 치료에 그 범위를 확대시켜 나가고 있다.

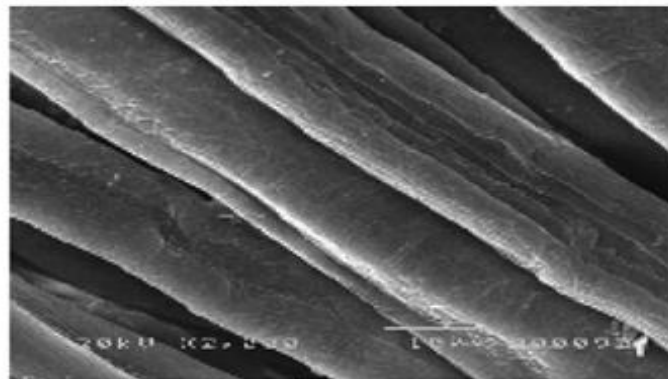
숯은 여러 종류의 광물 입자로 구성되어 있어 광물성 염료로 분류된다. 물, 기름, 유기용매 등에 불용성이어서 섬유고분자에 대한 친화력이 약하여 물리적 흡착이 염색의 주요 메카니즘이다. 이러한 흡착 메카니즘은 미세한 숯 입자가 섬유의 비결정영역에 침투하는 경우와, 입자의 크기는 조금 크지만 섬유와 섬유 또는 실과 실 사이에 침투하는 경우를 생각해 볼 수 있다. 이 경우, 섬유에 대해 특별히 친화력을 가질 필요는 없으나 섬유의 움직임에 따라 개방되는 공간의 최대 구경과 모양이 입자의 크기 및 형태와 일치하는 것이 가장 중요한 요인이다. 그림 30에는 숯 염색에서의 키토산 처리 유무에 관한 SAM 사진을 제시하였다. 그 결과 숯 입자들이 간헐적으로 표면에 부착된 형태를 볼 수 있어, 물리적 흡착에 의한 염색거동으로 실과 실 사이에 침투하지 않고 표면부착에 의해 염색이 진행된 것 이라 판단할 수 있다. 이와 같은 염착공정의 어려움을 해결하기 위하여 직물을 개질하거나 고착제를 사용하고 있으며, 내세탁성을 높이기 위하여 숯 입자의 크기를 매우 작게 하거나 후처리제를 사용하고 있다.



(a)



(b)



(c)

그림 30 SAM 숯 염색에서의 키토산 처리에  
의한 표면구조의 변화

a)미처리, (2)키토산 선처리, (3)키토산 후처리



## 2-2. 대나무 숯

대나무 숯은 음이온 공급원, 원적외선 방출에 의한 보온효과, 산화방지, 정수기능, 습도조절기능 및 풍부한 광물원으로서 최근 많은 분야에서 큰 관심을 받고 있는데 이는 대나무 자체의 다공성 및 생물학적인 특성에 기인한다. 대나무를 고온에서 태워 얻어지는 대나무 숯은 고밀도 및 다공성 구조로 대나무 식물자체와는 매우 다른 다양한 성질을 나타낸다. 일반적인 나무로부터 제조한 숯과 달리 대나무 숯은 일반 숯의 4배 되는 다공, 3배가 넘는 광물성분, 4배 정도의 흡습력을 나타낸다. 또한 표면적에 있어서도 일반나무 숯이 30m<sup>2</sup>/g인데 비해 대나무 숯의 표면적은 10배 정도로 300m<sup>2</sup>/g을 나타내며, 이것은 다층 탄소나노튜브(약 200 m<sup>2</sup>/g)보다도 더 넓은 표면적을 보인다. 이와 같은 매우 큰 표면적과 독특한 다공성구조로 인해 대나무 숯은 뛰어난 흡착물질로, 유해가스제거효과 및 습도조절능력을 나타내며, 또한 원적외선 방출효과와 전자파차폐 잠재력이 있다고 알려져 있다. 대나무숯의 일반적 특성은 표 9에 정리되어있다. 최근 천연염색에 대한 많은 연구가 진행되고 있으며 또한 숯에 의한 천연염색도 보고된 바 있으나 대나무 숯을 이용한 천연염색에 대한 연구는 거의 진행된 바 없다.

표 12 대나무숯의 일반적 특성

특성		내용
탄소덩어리	탄소함유량	원목-50%, 저온탄(400℃)-72%, 중온탄(70℃)-89%, 고온탄(1000℃이상)-95%
	전기저항지수	(고온탄일수록 높은 정련도를 보임) 고온탄(백탄)≒0, 저온탄(검탄)8~9
다공질 구조와 흡착성		넓은 표면적으로 인한 높은 탈취, 제습, 여과의 효과
환원제		탄소함량이 높아 전기나 에너지를 수집, 유도, 축적 = 환원력이 뛰어남

### 2-3. 숯의 흡착

숯의 흡착은 두 개의 상이 접촉되는 계면에서 이루어지며 각 상의 밀도가 달라 표면 또는 계면에서 물질의 농도가 다르게 되는 현상이다. 흡착은 우선 주위의 막을 통하여 피흡착체의 분자가 이동하는 단계를 거쳐 흡착제의 공극을 통하여 피흡착체의 분자가 이동하는 단계, 마지막으로 흡착제 활성 표면에 피흡착체의 분자가 흡착되어 피흡착체와 흡착제 사이에 결합이 이루어지는 단계로 일어난다. 이러한 숯의 흡착이론의 첫 번째는 물리 흡착으로 고체표면과 흡착분자 사이에 분자간의 Vander waals의 힘과 유사한 힘이 작용될 때 일어나는 흡착으로 저온에서도 일어나며 쉽게 평형에 도달한다. 두 번째로 화학흡착은 물리적 흡착과 달리 화합물의 생성이 가능할 정도의 센결합에 의하여 이루어지는 현상이다. 따라서 화학흡착은 일종의 표면 화합물이 생성되는 과정이라고 할 수 있다. 특히 화학흡착에서는 접촉촉매 작용이 특히 중요하다. 세 번째로는 등온흡착식으로 일정온도에 대한 숯의 흡착 능력을 표현한 식이며 등온흡착식은 접촉이 완성되었을 때, 즉 평형에 도달했을 때 숯이 단위무게 당 흡착된 피흡착체의 농도, 온도 및 압력 등에 따라서 여러 가지 식이 제시되어있다. 가장 많이 사용되는 등온흡착식은 프론드리히(Freundlich)나 랑미어(Langmuir)의 두 식으로 프론드리히(Freundlich)의 흡착식은 기체-고체계 기체-액체계 및 액체-고체계 등에 널리 응용된다.

### 2-4. 소취성 평가방법

소취제의 효과측정법은 대부분 사람의 관능시험에 의해 평가하고, 취기의 측정법은 취기의 화학성분을 기기분석적 방법으로 측정하는 것인데 주로 가스크로마토그래피를 사용한다.

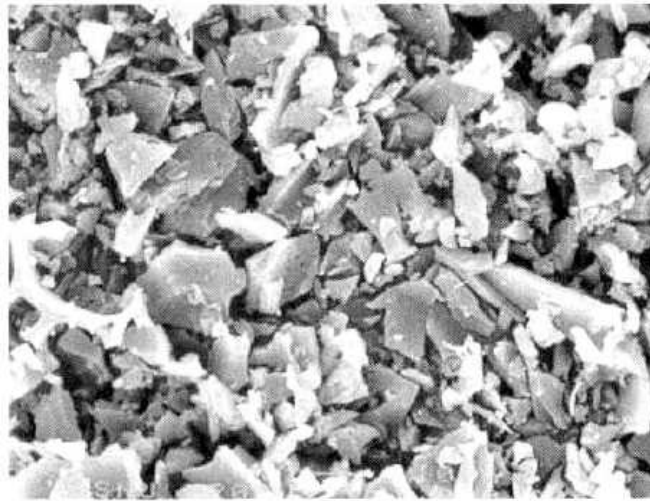


그림 31 SEM 사진: 숯의 입도

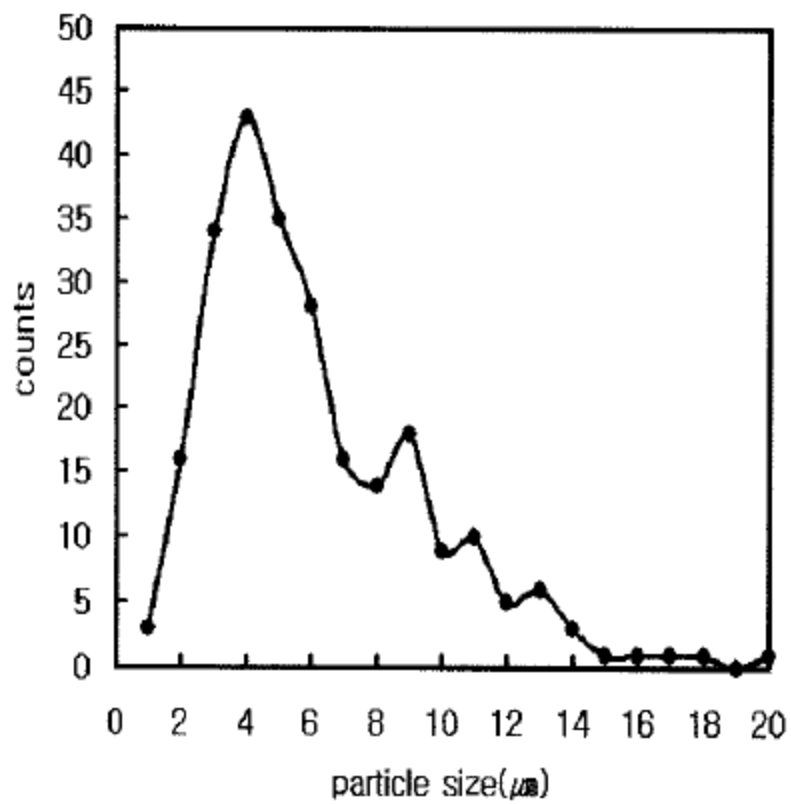


그림 32 숯의 입도 분포

## 2-5. 섬유소재에 따른 숯 염색에 대한 연구

숯을 천연염재로 사용하여 면직물, 견직물에 염색한 결과, 회색의 염색물을 얻을 수 있으며 온도 100°C, 농도 50%(o.w.f.), 시간은 120분에서 염색효과가 가장 높게 나타났다. 염색포 표면에는 2~4 $\mu$ m 크기의 숯 입자가 가장 많이 부착되어 있는 것으로 관찰되었다. 실험에 사용된 숯의 입도사진과 분포는 그림 31, 그림 32에 나타났다. 면직물이 세탁견뢰도에서는 변퇴색의 경우 대체로 3~4급, 드라이클리닝 견뢰도에서 4~5급을 나타냈고, 견직물의 세탁견뢰도의 오염, 드라이클리닝 견뢰도, 물, 땀 견뢰도의 변퇴색에서는 4~5등급의 견뢰도를 보여 대체로 좋게 났다고 발표한 바 있다.

항균성은 면 염색포보다는 견염색포가 더 좋게 나타났으며 소취성과 원적외선 방사율은 면염색포와 견염색포 모두 우수하게 나타났으나 견염색포가 더 높게 나타났다.

숯으로 염색한 직물은 항균성, 소취성과 원적외선 기능을 갖고 그 중 소취성 기능이 가장 높은 것으로 조사 되었다.

### 3. 리포솜

리포솜은 지질인공막의 일종으로 인지질과 유사화합물에 기계적 진동을 부여하는 방법 등으로 2분자막 층으로 둘러싼 소포체가 얻어진다. 이 소포체는 vesicle이라 부르고, 이 중에 단백질과 각종 기능성 분자를 조합함으로써 마이크로캡슐로서의 이용이 가능하다. 또한 최근에는 의약품용 캡슐로의 이용기술에 크게 기대되고 있어 서방컨트롤 기능(DDS=Drug delivery system)을 겸비한 vesicle로서 리포솜 등의 응용이 주목되고 있다. 이것을 섬유가공에 응용하면 각종 염료의 조제, 섬유가공 물질을 선택적 또는 집중적으로 섬유 내부로 이송하는 기능과 방출속도나 기간 등을 임의로 컨트롤하는 기능을 겸비시킬 수 있다. 여기에서는 지질과 지질유사물질의 vesicle을 섬유의 염색가공에 응용하는 기술에 대해 연구를 행한 것에 결과를 보고한다.

#### 3-1. 천연가공제 및 약제

리포솜 원료 : 난황유래PC, 대두유래PC

지질유사화합물 : MPC 중합체 5종

천연고분자 : 건 피브로인, 콜라겐 가수분해물, 양모 케라틴 가수분해물

효소 : 단백질분해효소, 펙틴 분해 효소, 지질분해효소

염료, 가교제, 흡열제 등

#### 3-2. 시험조건

##### 3-2-1. Vesicle 조제

난황과 대두 등의 천연물 유래 인지질(PC:Phosphatidyl choline) 등을 출발원료로, vesicle(리포솜)의 형성을 초음파법으로 행하였다. 초음파처리는 그림 33 장치를 이용해 온도 50°C에서 20kHz, 출력 300W에서 3분간 조사하였다.

##### 3-2-2. 천연고분자의 분자량 측정

천연고분자의 분자량 측정에 대해서는 액체크로마토그래피의 겔 여과법(GFC)으로 측정하였다.

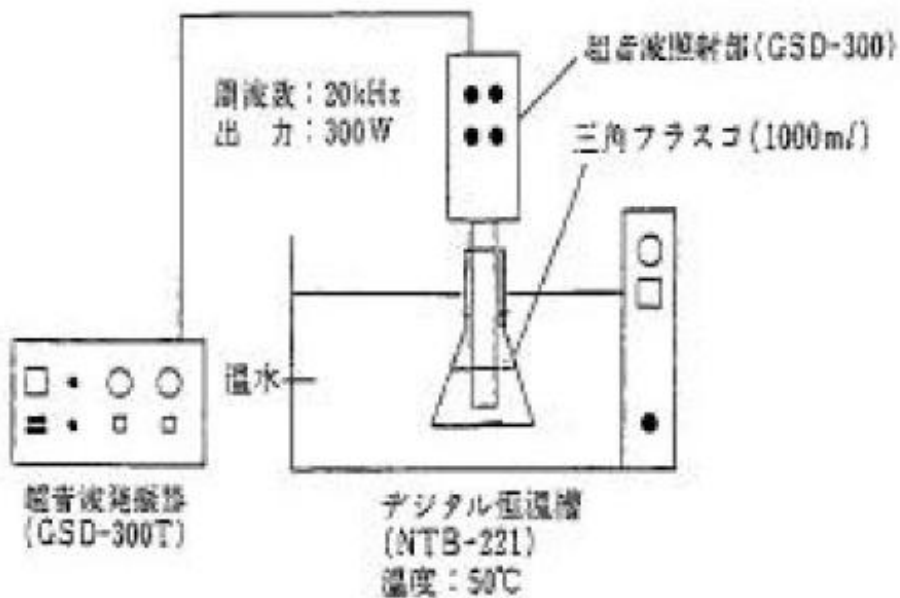


그림 33 초음파 처리장치 구성 개요

### 3-2-3. 각종 섬유의 효소처리 가공에 vesicle의 응용

#### ① 양모의 효소처리

프로테아제에 의한 양모 효소처리에 대한 vesicle의 이용효과에 대해 조사하였다. 시료로서는 소모사를 이용, 효소에는 세균기원의 중성 또는 알칼리 프로테아제를 5%o.w.f. 이용해 50°C에서 60분간 진동배양기에서 처리하였다.

#### ② 폴리에스터 섬유의 효소가공에의 응용

폴리에스터 섬유의 효소가공에 대한 vesicle의 사용 효과에 대해 검토하였다. 시료는 JIS 부가백포를 사용, 지질분해효소 등을 200% o.w.f. 사용해 40 또는 70°C에서 5시간 처리하였다. 또 효소 처리효율을 향상할 목적으로 2종류의 메니에이터(반응전달물질)의 첨가효과에 대해서도 조사하였다.

#### 3-2-4. 천연고분자 부가가공예의 응용

Vesicle을 응용한 양모에 천연고분자를 부가가공하는 시험을 행하였다. 시료는 JIS부가백포를 이용, 견 피브로인, 콜라겐, 양모 케라틴이 가수분해물을 vesicle(난황유래 PC, MPC)를 이용해 부가 가공하였다. 또 쾌적성을 부여하기 위해 천연가공제에 대해서는 견 피브로인을 쾌적성 가공제 보유물질로 이용, 흡열작용 천연물에는 당류의 자일리톨을 사용하였다. 또한 섬유의 내구성을 유지하기 위해 가교제를 병용하였다. 비교하기 위해 시판의 청량가공제에 대해서도 시험하였다.

#### 3-2-5. Vesicle 첨가가공조건

각종 섬유소재에 대해 vesicle을 응용한 가공을 실시하였다. 가공시험을 진동배양기를 이용해 침적법에 의해 행하였다. 리포좀 농도 2.5% o.w.f., 효소농도 5~200% o.w.f., 천연고분자 농도 10% o.w.f., 메디에이터 농도 ABTS mmol/L, 1-Hydroxybenzotriazole 1mmol/L로 하였다. 그 외 padding 법에 의한 처리는 pad욕에 포를 침적한 후 망글 픽업을 90%에서 부여하는 방법으로 하였다. 흡진법의 경우는 50°C×30분, 고착을 위한 가공조건은 모두 건열 100~130°C×3~5분으로 하였다.

#### 3-2-6. Vesicle 응용염료시험조건

Vesicle의 첨가로 염색특성이 달라지는 것에 대해 직접염료와 산성염료, 분산염료를 60~80°C에서 염색해 평가하였다.

### 3-3. Vesicle 응용시험의 성능평가 시험법

#### 3-3-1. Vesicle 응용가공표의 염색특성

염색특성이 다른 것에 대해서는 염색시료의 K/S와 색차  $\Delta E^*$  ab를 비교하였다.

#### 3-3-2. 염색시험시료의 세탁견뢰도

세탁견뢰도는 JIS L0844 A-2 법에 의해 조사하였다.

### 3-3-3. 흡수성

JIS L1096 법(적하법)에 의한 흡수속도를 비교하였다.

### 3-3-4. 대전성 특성

Static honestmeter를 이용해 JIS L1094A 법(반감기측정법), 인가전압(+) 10kV에 의해 20°C 65% R.H.로 측정하였다.

### 3-3-5. 강신도

강력과 신도변화에 대해서는 시료의 강신도를 JIS L1095 7.5.1(정속신장형)에 의해 측정하였다.

### 3-3-6. 방축성

세탁수축특성에 대해서는 JIS L1042G 법(전기세탁기법)을 준용, 세탁방법은 JIS L0217 105법(중성세제)에 의하였다. 각종 가공을 실시한 시료의 반복세탁(최고 40회)에 대한 경위방향의 수축율로 비교하였다.

### 3-3-7. 방주름성

리포솜과 지질유사화합물(MPC)를 응용해서 천연고분자를 부가가공한 모직물에 대해 방주름성을 JIS L1059B 법(몬산토 법)에 의해 측정하였다.

### 3-3-8. 쾌적성 특성

리포솜을 응용한 천연가공제를 부여가공한모직물의 쾌적성 평가는, 적외선방사온도계를 이용해 비접촉으로 직물표면의 온도를 조사하였다.

### 3-3-8. Vesicle 응용가공섬유의 표면관찰

가공한 섬유표면의 변화를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다



### 3-4. Vesicle을 응용한 염색성 비교

Vesicle을 병용한 각종 섬유소재의 염색성에 대해서는 리포솜 2.5%o.w.f.를 염색욕에 첨가, 초음파를 50°C로 3분간 조사한 후 염색하고 분광광도계로 측정해 비교하였다. 그 결과 면과 레이온을 직접 염료로 염색한 경우 무수황산나트륨이 병존하는 경우에는, 약간이기는 하나 농염화가 가능하다는 것이 판명되었다 양모와 나일론을 반균염도는 milling type의 산성염료로 염색할 경우 리포솜의 첨가효과를 확인할 수 없었다. 그러나 MPC를 병용할 경우 반응성기에 의해서는 확실한 농염화가 확인되었다. 폴리에스터를 분산염료로 염색한 경우 염색성의 차이는 전혀 확인되지 않았다.

### 3-5. 효소처리 가공에의 리포솜의 응용

#### 3-5-1. 양모효소처리에의 응용

방축가공을 실시한 양모는 일반적으로 가공효과를 상회할 목적으로 산화와 환원처리를 행해 스케일 부분에 변화를 부여한 후, 또한 수지가공을 실시하는 케이스가 많다. 그러나 수지를 사용함으로써 촉감 변화를 초래할 경우가 많고, 최근에는 소프트한 수지를 소량 사용하는 가공법이 주류가 되고 있다. 여기서 각종 방축가공 양모사에 대해 효소를 이용한 개질을 시험하였다. 또 vesicle의 첨가효과에 대해서도 밝혀졌다. 시료를 이용한 방축가공 양모사는 16종류로 하였다. 시험방법은 프로테제에 의한 방축가공양모에 대한 효소처리와 vesicle 첨가효과에 대해 조사하였다. 효소농도 5%o.w.f.의 개질효과를 강력과 신도를 측정해 평가하였다. 그 결과 레귤러 양모를 효소처리 한 경우와 달리 vesicle을 첨가하지 않고 효소처리를 행해도 강력과 신도의 저하는 낮다는 것이 판명되었다.(그림 34) 또 vesicle 첨가해도강력과 신도저하는 그다지 확인되지 않았다. 그러나 섬유표면의 전자현미경에 의한 관찰결과로부터 리포솜을 첨가한 경우에는 무첨가와 비교해 효소작용이 보다 촉진되는 것으로 관찰되었다. 또한 리포솜을 첨가해 효소처리 한 경우에는 off scale 효과가 높고, 요철이 작은 섬유표면이 되는 것이 확인되었다. 이상의 결과로부터 방축가공 양모의 효소처리 시에 리포솜을 최적량 첨가함으로써 off scale 처리효과를 상당히 향상시키는 것이 판명되었다.

### 3-5-2. 양모방축가공에의 응용

양모방축가공에 대한 vesicle의 첨가효과에 대해 조사하였다 시험은 레굴러 양모사와 효소처리양모사를 이용해 제직한 직물, 이것을 효소처리 한 것, 또한 vesicle을 첨가해 효소처리를 행한 양모직물에 대해 반복 세탁에 대한 방축성능을 비교하였다. 그 결과 vesicle을 첨가한 효소처리에 의해 가공을 실시한 시료가 가장 방축성능이 높은 것이 판명되었다.

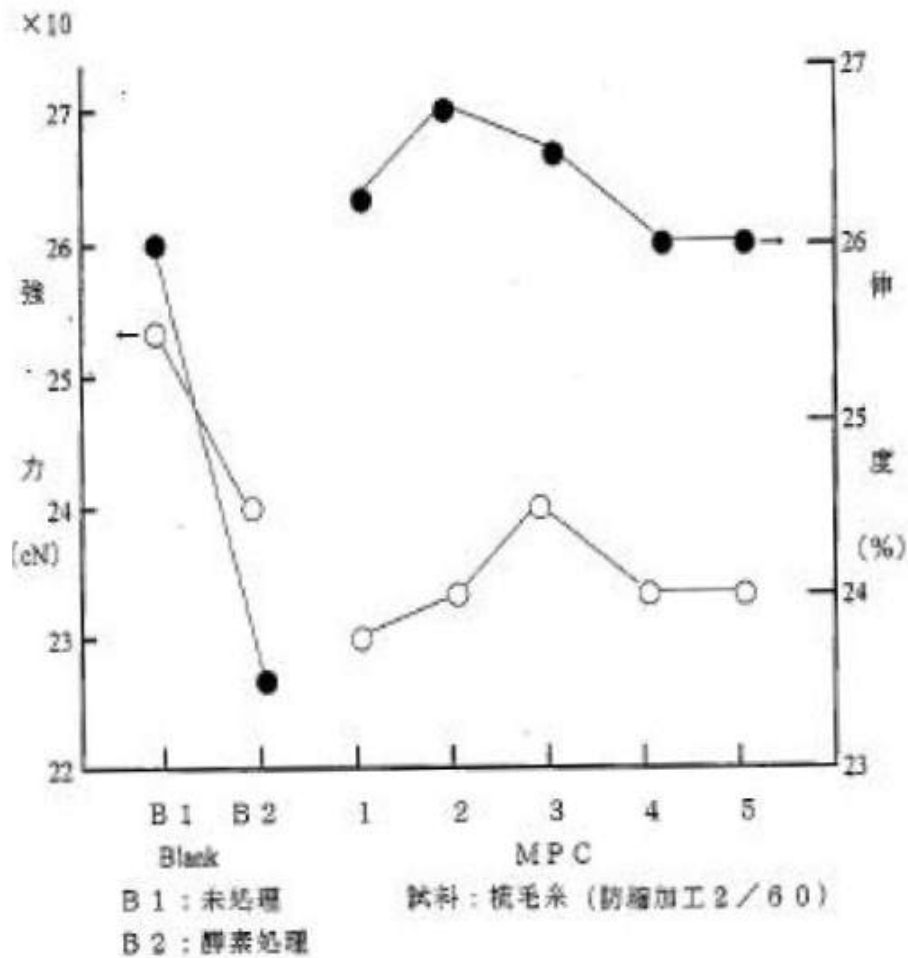


그림 34 양모 효소 처리에 의한 vesicle의 첨가효과

### 3-4-3. 폴리에스터 섬유의 효소가공에의 응용

폴리에스터 섬유의 효소가공에 대해서는 앞서 그 가능성에 대해 연구하였으나, 개질에 적합한 효소(리포조, 락케-제)를 잘 선택하면 섬유표면에 약간의 크랙 정도의 분해를 일으키는 것이 확인되었다. 여기서는 이 폴리에스터의 효소처리에 대해 리포좀을 첨가한 경우의 효과에 대해 조사하였다. 그 결과 리포좀을 첨가함으로써 효소에 의해 섬유분해가 촉진되는 것이 확실히 판명되었다. 첨가에 의해 촉진효과에 관한 상세한 관찰에 대해서는, 또한 시험을 반복할 필요가 있다. 단순히 고찰하면 염색의 경우와 마찬가지로 리포좀이 폴리에스터에 대한 효소의 케리어로서 작용한 것으로 추측된다.

### 3-5. 천연가공제에 의한 섬유가공에의 응용

#### 3-5-1. 천연고분자 부여가공에의 응용

천연고분자를 이용한 섬유가공에 대해서는 다수의 보고가 있어, 양모의 형태안정가공에 관해서는 수년 전에 다방면으로 주목되어, 현재에도 공장수준에서 실시되고 있다. 천연고분자로서 견 피브로인과 양모 케라틴, 콜라겐 등의 섬유상 단백질의 가수분해물을 양모 내부에 흡착시키는 것으로, set 성의향상으로 주름회복성이 증가한다. 여기서는 3종류의 천연고분자를 이용해 울에 가공할 경우, 리포좀을 병용하는 효과에 대해 조사하였다. 여기서 이용한 천연고분자의 분자량은 GFC에 의해 측정한 결과, 1만 전후에 분포피크를 갖고, 양모의 내부에의 침투 목적의 set가공제로서는 이상적인 물질이다. 양모의 내부에 있어서의 가교결합의 지표가 되는 강력과 신도에 대해서는 과거의 연구로 밝혀질 것이나, 여기서는 방주름성에 대해 평가하였다. 리포좀의 첨가에 의해 방주름도의 증가를 확인할 수 있었다. 또 리포좀 응용가공 섬유의 대전성에 대해서는 리포좀을 응용해 천연고분자를 부여 가공한 폴리에스터의 대전특성에 대해 비교 하였다. 그 결과, 3 종류의 고분자도포화전압은 낮아져, 반감기에 대해서도 콜라겐, 양모 콜라겐으로 낮아지는 것을 알 수 있었다. 그 외 효소처리에 의해서도 포화전압, 반감기의 저하가 확인되었다.(그림 35)

#### 3-5-2. 천연가공제의 쾌적성 가공에의 응용

리포좀을 응용해서 천연다당류의 자일리톨을 부여 가공하고 모직물의 쾌적성을 평가

하였다. 적외선 방사온도계에 의해 비접촉으로 시료온도의 변화를 측정한 결과 리포  
 즈를 첨가한 쪽이 온도저하가 컸다.

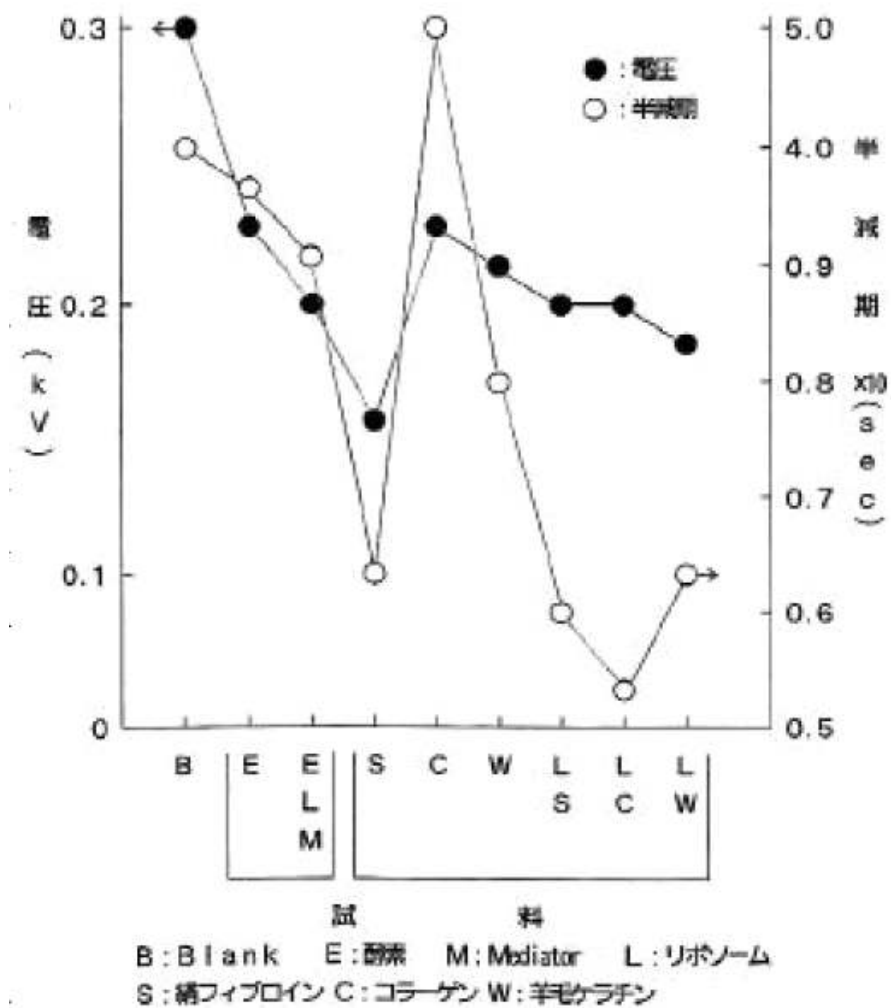


그림 35 천연고분자 부여 PET 대전성 특성  
 L : 리포솜, S : 견 피브로인,  
 C : 콜라겐, W : 양모케라틴

### 3-6. 결과

이상의 결과를 정리하면 다음과 같이 요약할 수 있다.

- (1) Vesicle을 각종 효소가공(레귤러 양모와 방축가공 양모와 병행해 PET의 개질)에 응용함으로써 가공효과가 향상한다는 것이 판명되었다.
- (2) 천연고분자에 의한 각종 섬유소재의 기능성 가공에 vesicle을 응용함으로써 방주름성의 향상, 대전방지효과와 방축성의 증가 등을 확인할 수 있었다.
- (3) 면과 레이온, 양모, 나일론의 염색에 대한 vesicle의 첨가효과를 조사한 결과 직접염료와 산성염료에 의한 염색에서 차이가 확인되어, 저온에서도 농염화를 얻을 수 있었다.

이상, 인지질과 그 유사화합물로 되어 있는 vesicle이 갖는 기능을 유효 이용할 목적으로 염색과 효소가공에 응용한 결과를 기술하였다. 여기서 실험한 vesicle에 염료와 가공제를 내포한 소포체는 점도와 콜로이드 침투압이 낮기 때문에 섬유표면과 내부에의 침투와 확산 시에 염료와 가공제 농도를 높일 수 있을 것으로 생각된다. 이상의 결과를 종합하면, 현재까지의 연구에서 축적한 섬유염색가공공정에 응용을 시험하는 수법을 찾는 것과 함께, 얻어진 평가시험 데이터에 관해서는 충분한 고찰이 가능하지 않은 부분도 보였다. 그러나 인지질과 그 유사화합물인 vesicle은 생체적합성과 생체분해성도 높고, 환경부하와 에너지 절감 등의 관점으로부터 장기적으로는 유망한 가공제가 될 가능성은 높다.

#### 4. 쑥

쑥은 사재발쑥, 약쑥 등으로 불리는 국화과의 다년초로서, 전국의 들이나, 초원, 길가, 밭둑 등에 흔히 자란다. 천연 약초로 우리나라에서 예로부터 민간 의약 및 식생활에 널리 사용되어 온 것으로, 쑥의 경우 한방에서는 코피, 자궁출혈 등의 지혈약으로 쓰이고, 소화, 구충, 악취제거와 위장약, 변비, 신경통, 천식, 부인병 등에 효험이 있다고 하며, 최근에는 뜸질, 좌욕 등의 약재로도 많이 사용되어진다. 민간에서는 독충에 물린데, 습진, 그리고 상처 등으로 인한 출혈과 타박상에 생잎을 찢어서 환부에 붙였으며, 산간지대에서는 농약대신으로 쑥물을 이용하기도 했다. 쑥의 냄새는 정신안정, 심신회복을 위한 진정작용이 있고 쑥으로 염색한 옷이나 내의가 아토피성피부염에 좋다고 알려져 있다.

쑥의 성분 중에는 방부성 및 항균성이 우수한 유칼립투스(eucalyptys) 기름의 주성분인 1,8-cineol이 많이 함유되어 있어 섬유제품의 향균방취가공 뿐만 아니라 가장 최근에는 여성의 생리대에도 활용되고 있다.

쑥의 주 색소는 클로로필서서 한원자의 마그네슘과 많은 C-N, C=C, C=O, C=N의 구조로 이루어져 있으며 물에 녹지 않으나 약알칼리에서 가수분해되면 물에 녹아 염색이 가능하다. 쑥 성분의 주요 성분은 isococumarin, coumarin, diterpene lactone, flavonoid, 정유계통으로 나눌 수 있다.

쑥 성분에 관한 연구로는 주로 화학적인 성분을 규명한 것과 쑥의 향기성분에 관한 연구가 보고 되어있다. 또한 쑥의 향균효과, 쑥염의 온도와 광선의 안정성에 관한 연구, 계절별 쑥 염색에 관한 연구를 하였다.

섬유소재별 쑥 염색에서는 셀룰로스계 섬유보다 견, 모의 단백질계 섬유와 나일론에서 우수하게 나타나고 염색농도, 시간, 온도가 증가할수록 염색성이 증가 하였다.

(\*그림 36~38 1차 염액; 50g/L인 경우, 90~95℃ ,30분 +2차 염액;1차염액 제조 후 +0.5L 추가 동일방법으로 실험)

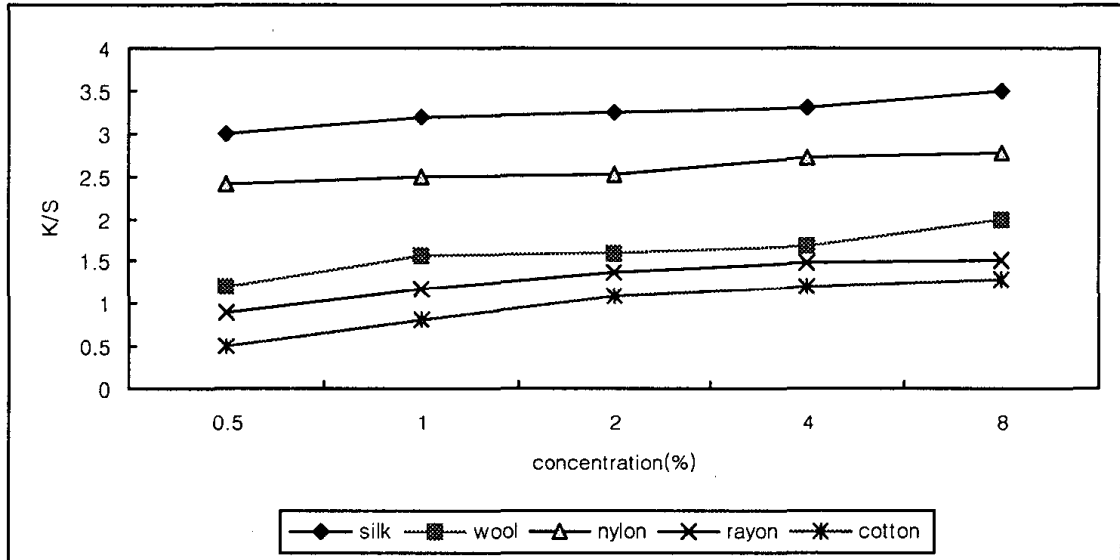


그림 36 쪽 염액 농도에 따른 염색성

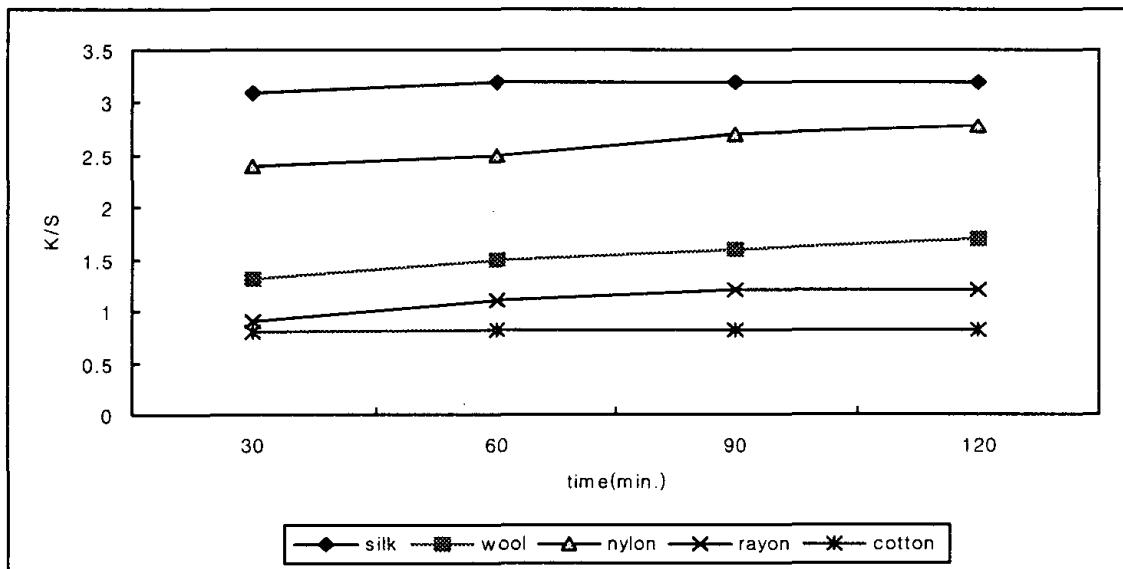


그림 37 쪽 염색시간에 따른 염색성

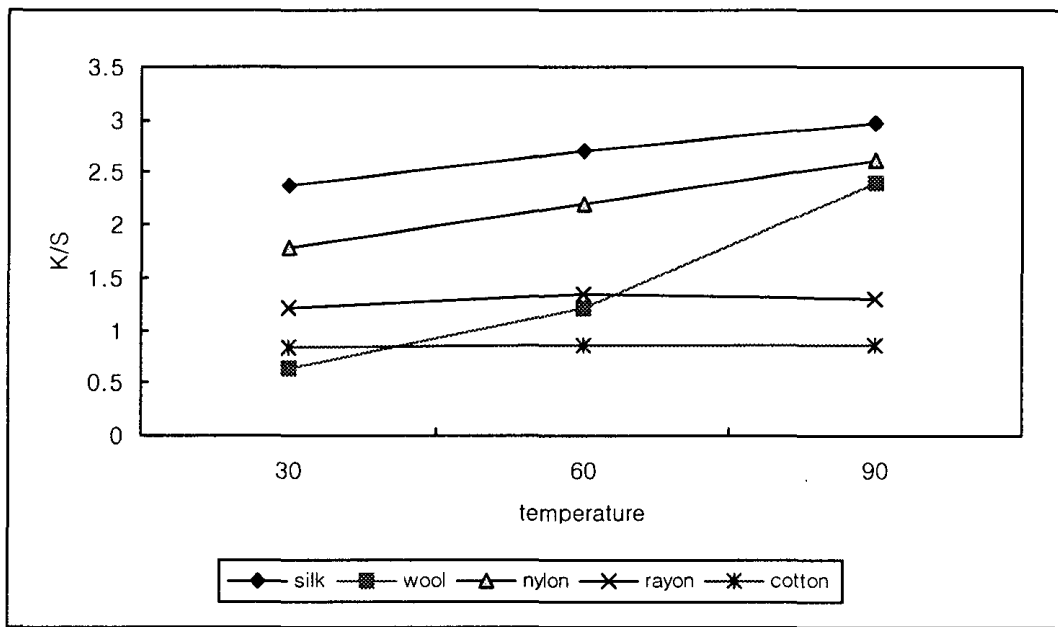


그림 38 속 염색온도에 따른 염색성



## 5. 석류

석류는 한국을 비롯하여 중국, 일본, 대만 등에서 재배되며, 아프가니스탄과 서북부에 자생하던 석류나무과 Punicaceae에 속하는 낙엽교목으로, 석류나무의 과피 및 간지피와 근피를 벗겨 건조한 것으로 식물명은 *punica granatum* L.이다. 채집기간은 주로 10~11월로 맛은 수렴미가 있고 냄새가 없으며, 약성은 따뜻하며 독이 없고, 수피 및 근피에 alkaloid를 함유하고 있다. 주성분으로는 휘발성인 pelletierine(I), isopelletierine(II), methypelletierine, methlisopelletierine, pseudopelletierine(III) 등의 액상 alkaloid이며, 그 밖에 tannin등도 함유하고 있다.

석류 껍질은 한방에서 석류피라 하여 설사, 이질, 복통, 대하증 등에 수축제로 사용하고, 각종 기생충 특히 곤충의 구충약으로 쓰여지며, 민간에서는 편도염, 목안의 염증의 치료에 사용하기도 한다. 꽃은 염차용으로 사용할 수 있을 뿐만 아니라 정장작용을 한다고 전해지고 있다. 또한 나무뿌리의 껍질을 짓찧은 즙은 무좀의 치료제로도 사용되는 등, 식용, 관상용, 공업용으로 활용도가 다양하다.

염색재료로서는 주로 열매의 과피가 이용되지만 꽃, 잎, 수피 또한 이용 가능하며, 꽃이나 잎의 경우에는 건조시키지 않고 사용한다. 염료의 성분이 되는 주색소는 엘라그산으로 구조식은 다음과 같다.(그림 39)

식물별 석류를 이용한 염색 연구결과를 살펴보면, 석류색소는 면섬유에 낮은 염착량을 보였으며, 견섬유에 높은 염착량을 보였다. 석류색소에 대한 견섬유의 염착은 주로 이온결합에서 의해서 이루어짐을 알 수 있다. 견섬유에서는 pH 3.6에서 염착량이 최대였으며 pH가 증가함에 따라 염착량은 급격히 감소함을 볼 수 있고, 석류색소의 염착량이 증가함에 따라 염색포의 균감소율이 증가하여 석류색소의 항균효과를 확인할 수 있었다. 표 12에는 석류염색 시 항균성을 나타냈고, 그림 40~45는 염액의 농도, 염색시간, pH에 따른 K/S를 면과 견으로 나누어 비교한 것이다.

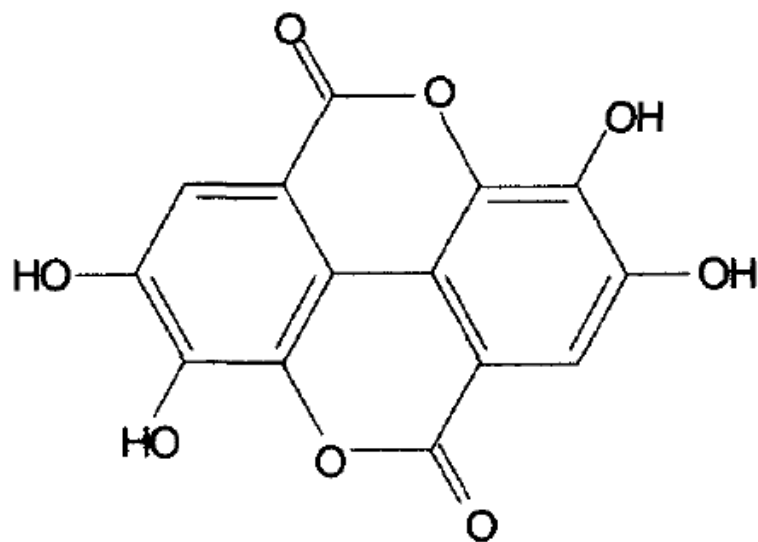


그림 39 알라그산의 화학구조

표 13 석류염색 시 면직물의 항균성

Sample		K/S Value	Bacterial reduction rate(%)
Undyed		0.0	25
Dyed	0.5%	1.3	58
	1%	2.1	67
	2%	2.6	80
	4%	4.6	94
	Al	2.7	78
Mordanted /dyed <sup>a</sup>	Cr	2.6	72
	Cu	2.5	80
	Fe	2.7	82
	Sn	2.8	70

<sup>a</sup> dye conc. 2% o.w.b.

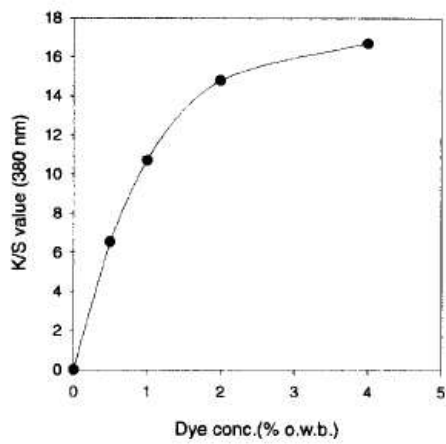


그림 40 석류 염액농도에 따른 염착량(건)

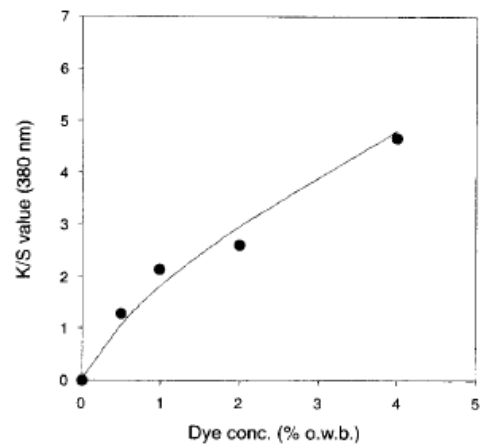


그림 43 석류 염액농도에 따른 염착량(면)

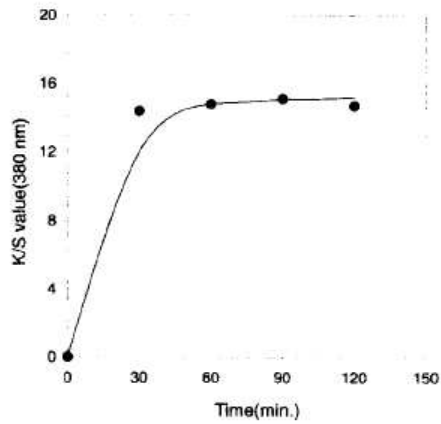


그림 41 석류 염색시간에 따른 염착량(건)

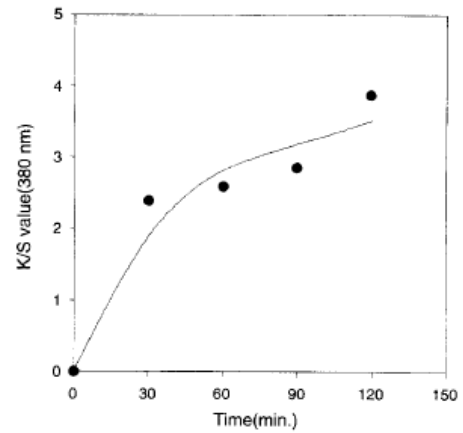


그림 44 석류 염색시간에 따른 염착량(면)

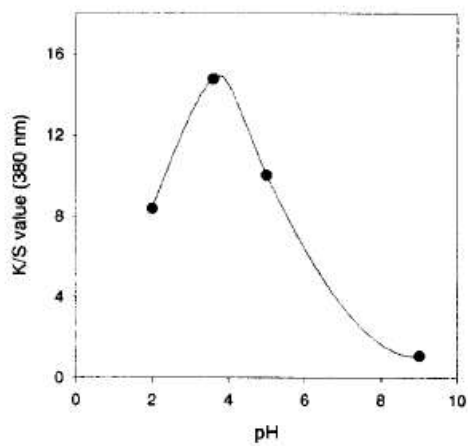


그림 42 석류 염색 pH에 따른 염착량(건)

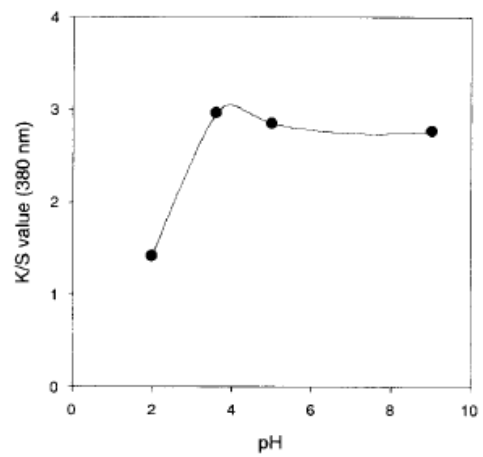


그림 45 석류 염색 pH에 따른 염착량 (면)

### 제 3절 염색가공에 쓰이는 천연 섬유가공제

합성염료는 색상이 다양하고 풍부하며 염색공정의 용이성 및 피염물의 양호한 견뢰도 등의 장점이 있어 오늘날 섬유제품의 염색은 주로 합성염료에 의해 이루어지고 있다. 그러나 합성염료는 염색 및 조제 취급과정 시 인체의 유해성, 특히 염색공정에서 배출되는 염색 폐수로 인한 수질오염 등의 심각한 환경문제를 야기하는 등 해결되어야 할 문제점을 많이 갖고 있다.

한편 천연염료는 합성염료에 비해 색상이 은은할 뿐만 아니라, 친환경적이고 고기능성, 고감성, 자연스러운 색상의 변형 등의 장점을 가진 천연염색의 기능적인 면을 추구하게 되어 천연염색에 대한 관심이 고조되고 있다.

최근 천연염색에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으나, 천연염색에 관한 대부분의 연구는 식물성 염료를 추출하여 사용하였으며, 천연염료는 원료의 정제와 보관의 어려움이 있으며, 지역적, 계절적 제약에 따른 대량생산이나 염재의 확보와 보관 등의 어려움을 안고 있다. 또한 색상의 다양성이 부족하고, 성분 및 색소의 함량이 다른 경우 색상의 재현성 등에 어려움이 따라 아직 연구해야 할 과제가 많은 분야이다.

## 1. 초란각액

초란각액은 식초에 달걀껍데기를 녹여 칼슘제 대용으로 복용하던 일종의 건강보조 식품이었다. 이러한 천연 초란각액을 견직물에 가공제로 사용할 수있는 것은 달걀껍질의 주성분인 탄산칼슘과 식초의 주성분인 아세트산이 결합하여  $CaCH_3O_3$ 의 결합물을 만들어내기 때문이다. 이러한 결합물질은 천연가공제로써 견직물을 수축열탈을 충분히 수행함으로써 질산칼슘, 염화 아연, 염화칼슘 등의 화학물질에 의해 얻어지는 견직물의 수축효과와 같은 결과를 창출할 수 있다. 따라서 천연 초란각액은 환경오염을 줄이고, 인체에 미치는 해가 적어서 앞으로 천연가공제로서의 발전 가능성이 좋다고 할 수 있다. 그러나 이러한 천연 초란각액이 수축과 더불어 염색성에는 어떠한 영향을 미치는지에 대한 선행연구가 전혀 없음으로 이와 관련한 연구가 시급한 실정이다.

초란각액을 이용한 연구에는 염료로 Madder(1g/L, 견직물 80°C, 욕비 1:200)를, 섬유가공제로 초란각액(제조: 빙초산 200mL, 계란껍질 20g, 27°C / 처리; 90°C, 1분30초간 수세)을 사용하여 시간(10, 20, 30분)에 따른 염색성과 선매염과 후매염 처리에서의 염색성 비교하는 연구가 진행된바 있다. 그림 46에는 Madder의 종류인 Purpurin과 Alizarine의 화학구조를 나타내었다.

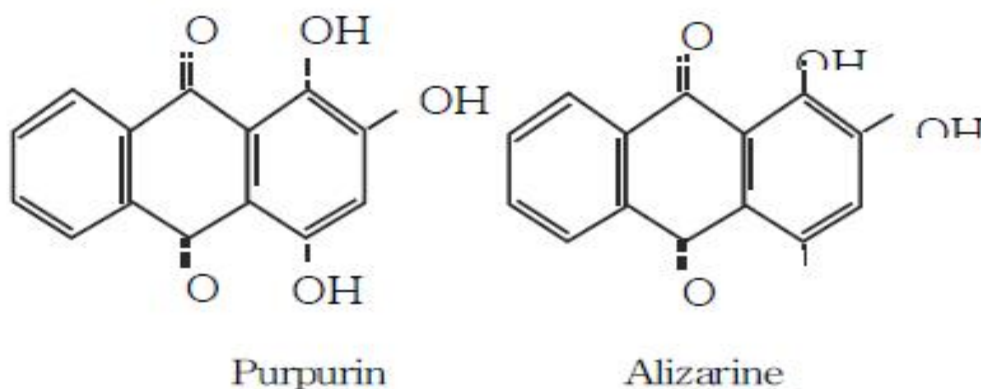


그림 46 Madder의 종류

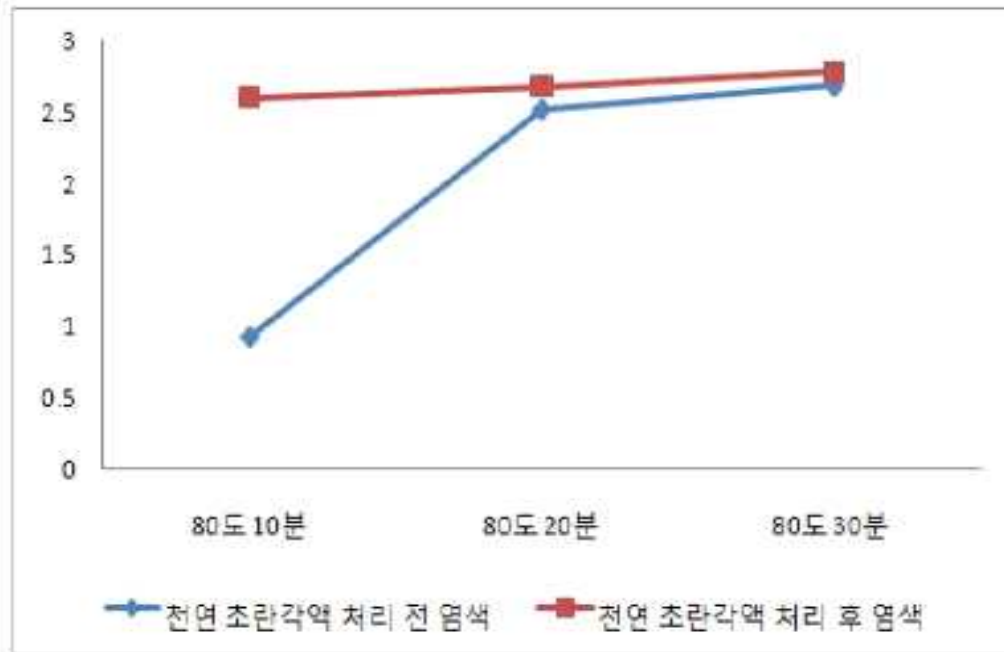


그림 47 초란각액 처리 전,후 염색성

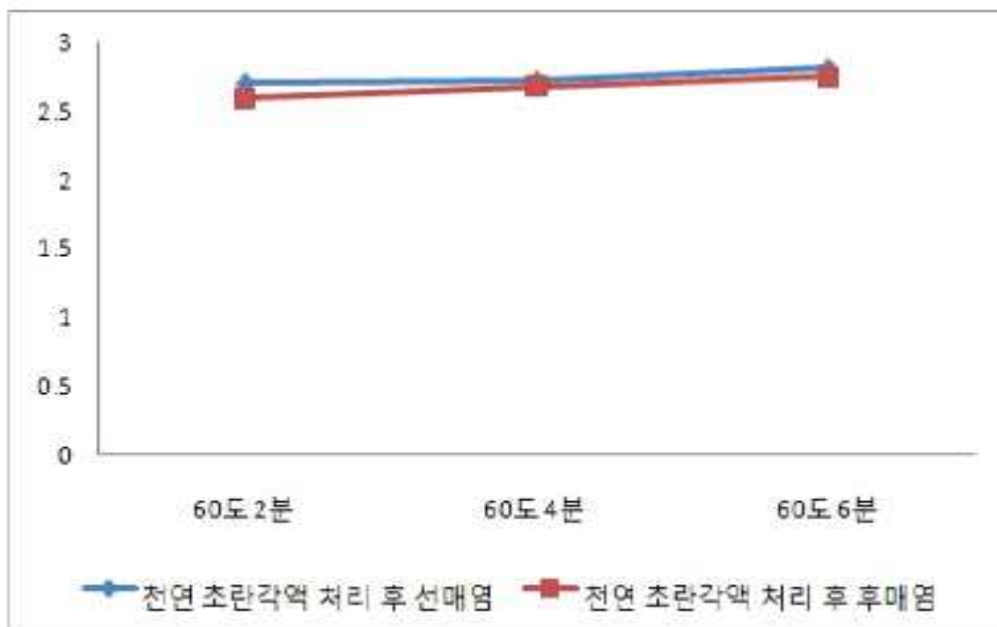


그림 48 초란각액 처리 전,후 시간에 따른 선매염과 후매염 처리 시 염색성

그 결과, 초란각액으로 처리한 견직물이 초란각액을 처리하지 않은 견직물에 비해 염색성이 좋게 나타나 이는 Madder의 화학구조 중 OH기가 산과 결합하여 염색성을 향상시킨 것으로 분석, 초란각액의 처리가 염색성에까지 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 또한 초란각액 처리 전후 모두 처리시간이 길수록 K/S값이 높게 나타났으나 초란각액을 처리하지 않은 견직물에서는 10~20분 처리 조건에서 급격한 증가를 보인 후 완만한 증가를 나타내는(그림 47) 반면 초란각액 처리 후에는 모든 시간 변화에서 완만한 증가를 나타내었다.(그림 48) 이 밖에 마찰, 땀, 드라이클리닝 견뢰도에서 모두 4~5등급을 나타내었으며 특히 드라이클리닝 견뢰도에서는 4~5등급이었던 것이 초란각액 처리 후 5등급으로 향상되어 견뢰도를 높이는 결과를 나타내었다.

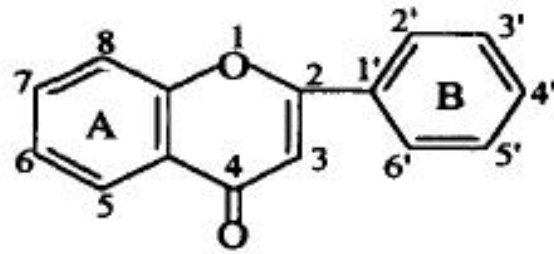
초란각액 제조는 버려지는 달걀껍데기를 이용하는 것이므로 폐기물 처리문제가 해결되며 가격 또한 저가이어서 실용화 할 경우 경쟁력에서도 우수할 것으로 생각된다. 그러나 다른 가공제와 달리 제조시간이 오래 걸리는 단점을 해결하여야 한다.

## 2. 칩

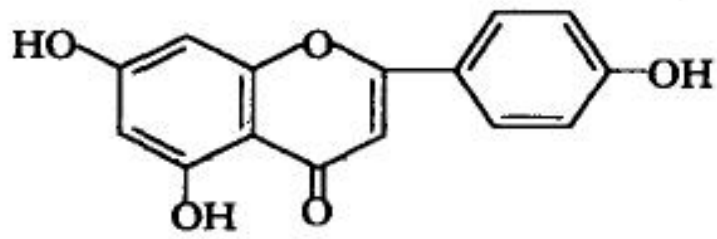
천연 염료는 식물성, 광물성, 동물성으로 분류되는데 칩(학명 : *Pueraria thunbergiana* Benth)은 식물성 염료로 동아시아 난온대에 분포하며 햇빛이 잘 드는 각지의 산야에서 흔히 볼 수 있는 크고 강한 여러 해 살이 콩과 덩굴 식물로 우리나라의 각지에 분포되어 있다. 칩을 비롯한 자연계 중에 황색계 식물 염료로 치자, 울금, 황벽 등이 많이 쓰이는데 대부분의 황색계 색소는 carotinoid이거나 flavinoid이다. 이중 flavonoid는 옅은 황색에서 짙은 황색까지의 색소로 꽃뿐만이 아니라 잎, 줄기, 뿌리 등에도 함유되어 있고, 이종의 색소는 수용성이고 비교적 안정해서 고대에서부터 자주 이용되어지고 있다. 칩뿌리는 flavonoid의 하나인 isoflavon으로 daidzein이 배당체 daidzin( $\text{daidzein-7-O-}\beta\text{-D-glucoside}$ ), puerarin( $\text{daidzein-8-C-}\beta\text{-D-glucoside}$ )과 함께 함유된 형태로 되어 있으며 이 색소는 염색, 매염 등에 유용하게 이용될 것으로 보이며 그 구조식은 그림 49와 같다.

이외에도 다량의 전분이 있어서 요리나 과자의 재료로도 쓰이며 한방에서는 혈당 강하, 해열과 함께 혈액의 흐름을 좋게 하는 작용도 한다고 알려져 있다. 따라서 자생력이 뛰어나서 풍부한 자원을 얻을 수 있으며 염색 폐액에 의한 수질 오염도 줄일 수 있고 천연 염료로서의 가능성을 지니고 있다고 생각된다.

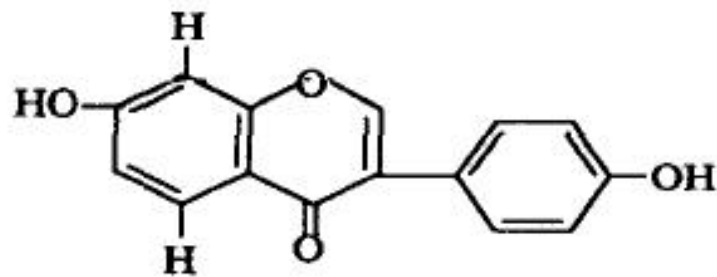




**Flavonoid**



**Isoflavon**



**Daidzein**

그림 49 칩뿌리의 구성물질의 화학구조

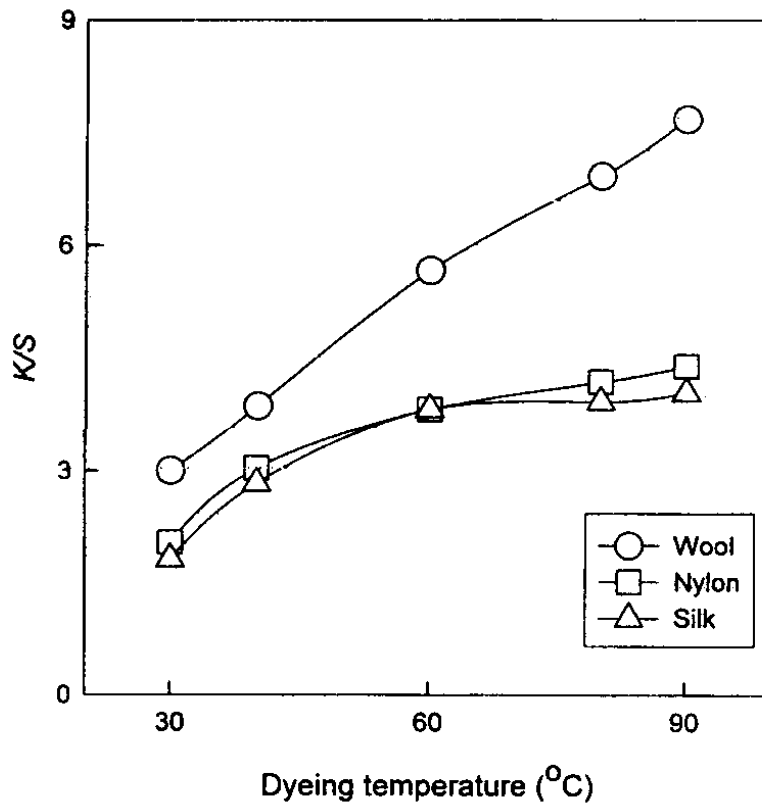


그림 50 침 염색 온도에 따른 시료별 염착성

침뿌리 5g을 100mL의 증류수로(50g/L), 온도(40,60,80,90,100°C) 및 시간 (10,30,60,90,120분),pH에 따라 건, 모, 나일론 3종류의 시료를 사용하여 염착량을 비교해본 결과, 침뿌리 색소는 중성이나 염기성보다 산성 염액에서 염착이 잘 이루어지는 음이온성 염료와 같은 거동을 나타내는데(그림 52) wool을 제외하고 염색 속도는 30분이면 평형에 달하였으며(그림 51) 염색 온도도 60°C까지는 염착량이 증가하다가 그 이후에는 염착량 증가가 미소하였다.(그림 50)

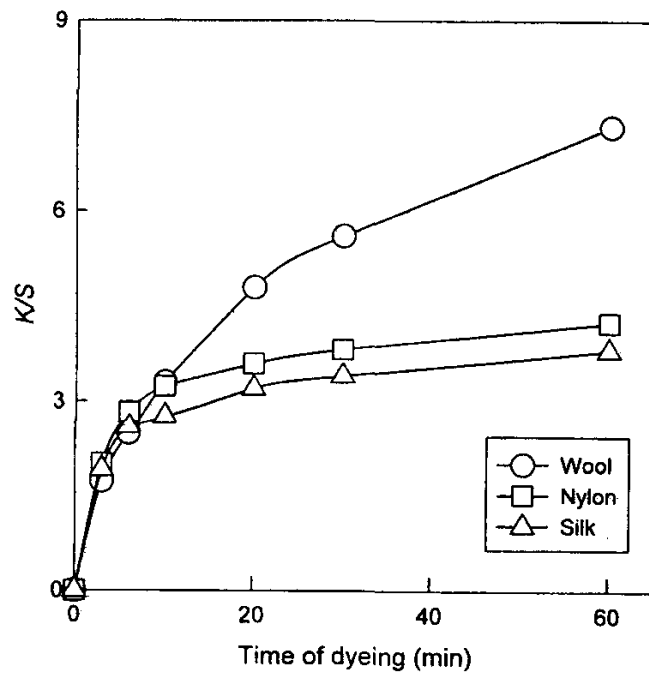


그림 51 칩 염색시간에 따른 시료별 염착성

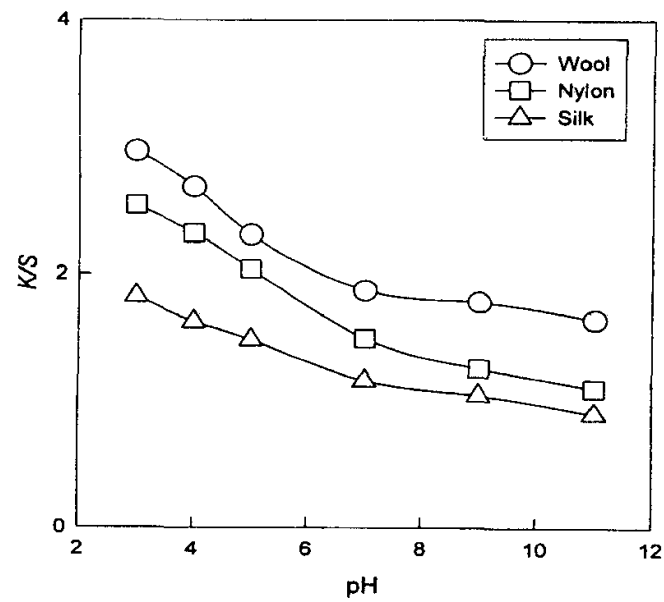


그림 52 칩 염색 pH에 따른 시료별 염착성

### 3. 오징어 먹물

오징어 먹물에는 Sepio melanin이라는 색소가 함유되어 있다. 일반적으로 멜라닌은 페놀류가 유도된 갈색 내지 흑색의 고분자 색소를 총칭하는데 오징어의 경우 먹물 주머니 내벽에서 Cu를 함유하는 Tyrosinase가 분비되어 Tyrosinedl dopa로 산화된 다음 멜라닌을 형성시키는 것으로 알려졌다. 주로 식품속의 아미노산인 Tyrosine이 Tyrosinase에 의해 산화되어 갈변하는 현상과도 같다.

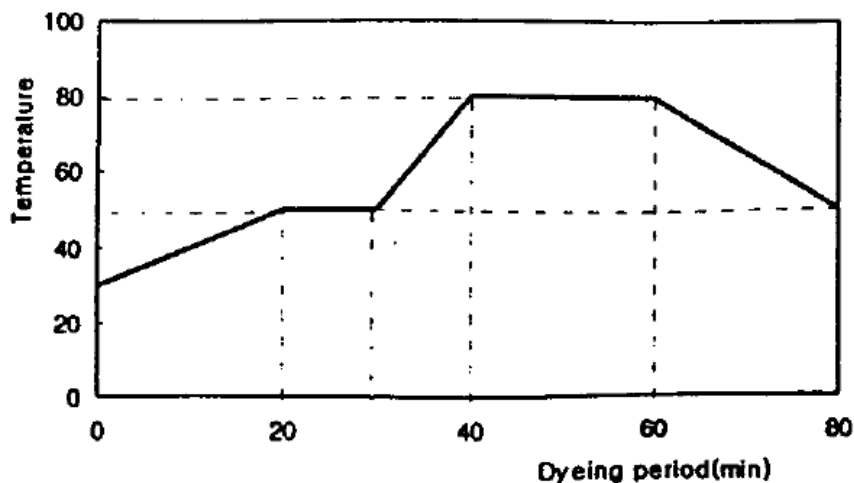


그림 53 오징어 먹물 염색 과정

#### 오징어 먹물 염색실험

염색과정 (그림 53) :

(3% 염액, pH3,4,5,6,7,10, 액비1:30, 농도 0.3,0.5,1,2,3,5,10,15%)

오징어 먹물염료에 의한 염색은 다른 천연염료에 의한 염색보다 저농도에서도 높은 염색성을 나타내었다. 면, 모, 견, 나일론 직물 중 면직물은 다른 직물들에 비해 염착성이 낮았다. 오징어 먹물 색소는 pH7이상에서는 염색이 잘 이루어지지 않았고(그림 54) 산성 염액에서 염착이 이루어지는 음이온성 염료의 일종이며 염색에 가장 적합한 염액의 pH는 4로 나타났다.(그림 55) 면직물에 비해 모, 견직물과 나일론 직물의 염색이 대단히 양호한데 이는 이들 섬유 내에 양이온인 아민기를 갖고 있기 때문이라 생각된다.

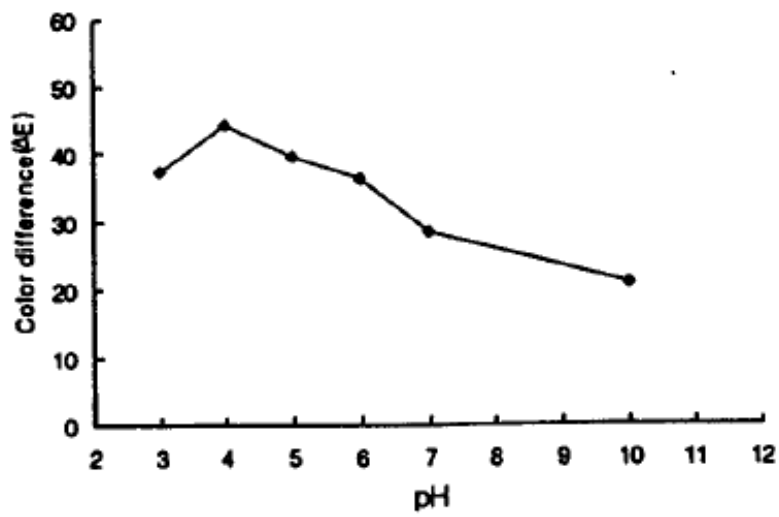


그림 54 오징어 먹물 염색 pH에 따른 견직물의 염착성

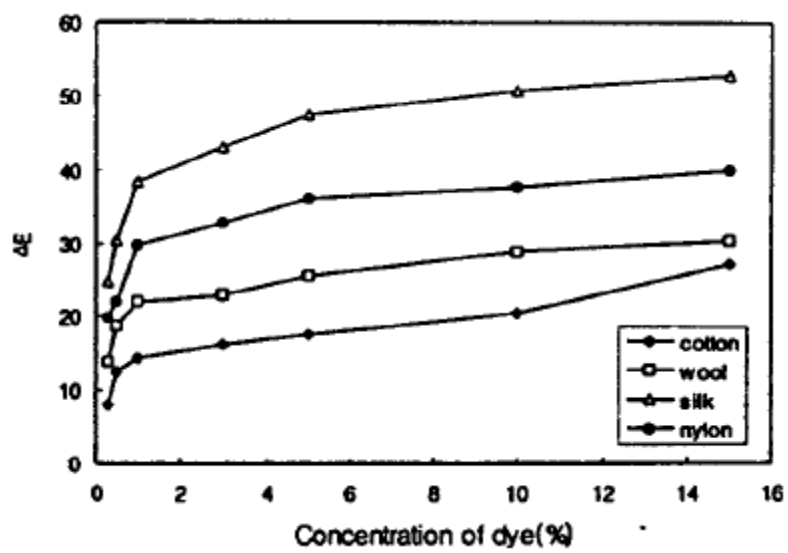


그림 55 오징어먹물 염액 농도에 따른 염착성(pH 4)

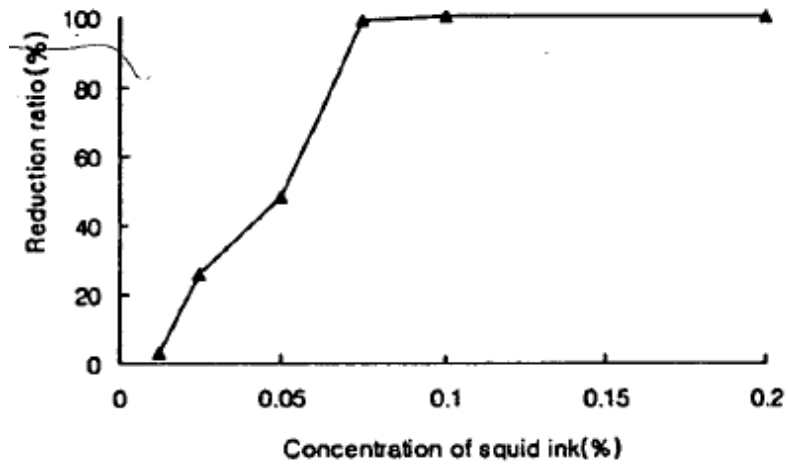


그림 56 오징어먹물 자체의 항균성

그림 56에는 오징어먹물자체의 항균성을 그래프로 나타냈다. 염색을 반복하는 횟수가 증가될수록, 염액의 농도가 높을수록 염착이 증가되어 색상이 진해졌으며 염색회수와 농도의 배수에서 염색성이 유사하게 나타났다. 염료의 농도를 높여주면 반복 염색하는 번거로움 없이 유사한 염색물을 얻을 수 있다.

#### 4. 대나무

대나무를 이용한 천연염색에 관한 연구를 살펴보면, 염료 1g/L에 100℃,90분간으로 100% 염액을 그대로 사용, 욕비는 1:50로 구성한 결과 줄기보다는 잎의 수율이 월등히 높았으며, 견, 면, 양모 섬유에 염색 및 매염제 처리를 한 결과, 견과 면섬유는 3번 반복염색까지는 염착량이 증가하였지만 그 이후 증가폭이 작아졌으며 양모섬유는 계속하여 증가 하였다.(그림 57) 염색시간은 증가할수록 모든 섬유에서의 염착량이 증가 되었다. (그림 58)

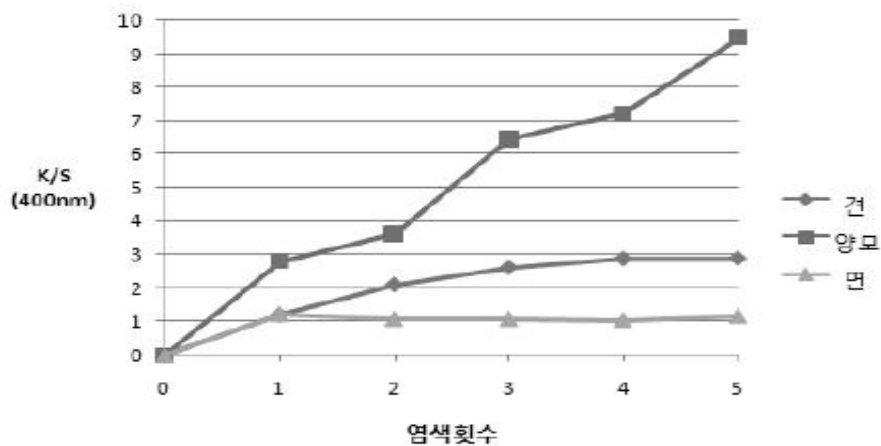


그림 57 대나무잎 반복염색에 따른 염착량

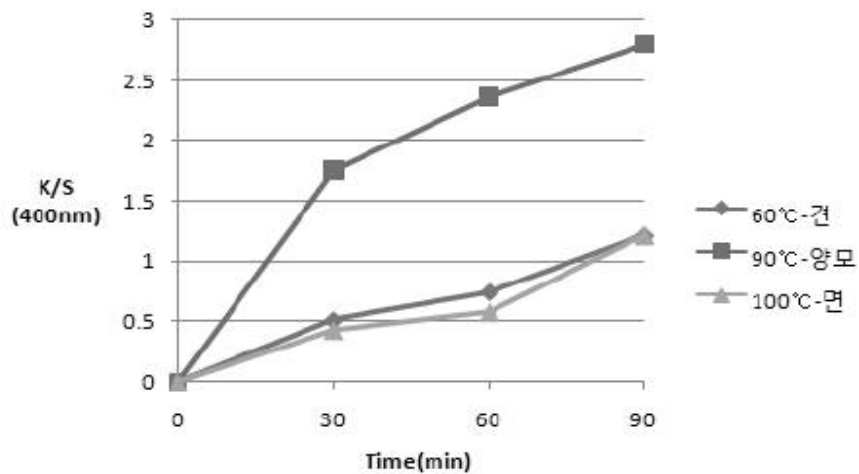


그림 58 대나무잎 염색 시간에 따른 염착량

## 제 3장 결 론

친환경 트렌드가 세계적인 이슈가 되면서, 소비자들의 좀 더 쾌적하고 좀 더 친환경적인 고기능성 의류에 대한 관심과 수요가 증가하고 있다. 지금까지 천연물질을 이용한 섬유가공제가 주목받는 이유와 필요성을 인식하고, 종류에 대해 알아보았다.

섬유가공제를 기능성 섬유가공, 기능성염색가공, 염색가공 3부분으로 나누어 섬유가공에서의 천연물을 이용하여 얻을 수 있는 기능성과 염색효과에 대해 명확히 하고, 종류별 가공방법이나 연구활동, 평가방법이나 소재별 기능염색성을 비교함으로써 천연물을 이용한 섬유가공제의 다양성과 지속적인 연구 개발의 필요성을 느낄 수 있었다.

기능성을 부여하는 가공에는 대표적으로 키토산과 은, 허브, 효소가 있는데, 키토산과 은에는 항균효과가 뛰어나고, 키토산의 경우 다른 물질들과 복합하여 섬유가공에 사용하면 염색성은 물론 견뢰도를 높이는 데 큰 도움을 주는 것을 알 수 있었다. 은은 소량으로도 큰 항균효과를 내기 때문에 나노사이즈의 작은 입자를 제조하여 균일하고, 장기적인 기능성 섬유를 만드는데 큰 역할을 한다. 허브는 특유의 향을 이용하여 아로마 테라피에 이용할 수 있도록 마이크로캡슐을 제작하여 섬유에 부착 가공을 하여 사용하게 된다. 효소는 섬유의 전반적인 공정에 사용되어 감량가공이나, 피치 가공 등의 기능성가공을 발현 할 뿐 아니라, 양모의 방축가공에 효과적인 역할을 한다.

기능성을 부여함과 동시에 염색가공에도 영향을 주는 천연물로는 황토와 숯, 리포좀, 쑥, 석류가 대표적이다. 황토는 자색, 황색, 자색의 토의 종류에 따라 염색 색상이 표현되고, 숯은 잿빛의 염색 든다. 황토와 숯은 모두 무수히 많은 기공을 가지고 있는데 이 때문에 항균소취효과와 원적외선 효과가 나타난다. 그 중 숯이 소취성 기능이 가장 높은 것으로 조사 되었다. 리포좀은 단백질과 기능성 물질과의 조합으로서 마이크로 캡슐로 작용하여 섬유 내로 침투하여 방출속도나 기간을 제어하는 효과를 줄 수 있을 뿐 아니라 염료의 조제, 섬유가공물질의 선택적 이송이 가능해진다. 쑥은 지혈효과가 있어 의학용으로도 사용되고 석류와 함께 항균효과를 갖는 기능성염색이 가능한 천연물이다.

마지막으로 염색가공에 쓰이는 천연섬유가공제로는 초란각액과 침, 오징어먹물, 대나



무 등이 있다. 천연 초란각액과 오징어먹물은 오징어와 계란의 처리과정에서 폐기물을 가지고 섬유가공제로서의 역할을 발휘할 수 있는 물질이라는 점과 가격 면에서 상당히 저가라는 점에서 칩과 대나무에 비해 더욱 친환경적으로 경쟁력 있는 가공소재라 할 수 있겠다. 천연 초란각액은 이러한 장점을 가짐과 동시에 섬유가공에서 염색성 향상에 도움을 주므로 섬유가공제로서 크게 기대되고 있다.

앞으로 천연물을 이용한 섬유가공제의 연구방향은 기존의 항균, 소취, 원적외선, 방향기능성과 염색성의 향상에 기여하는 천연 가공제를 더욱 연구할 뿐 아니라, 자외선 차단, 투습방수, 전자파 차단 등의 기능성섬유가공에 대한 연구도 더욱 활발해 져야한다. 섬유염색가공에 쓰이는 천연물질의 사용은 지역적, 계절적 제약이 생기기도하고, 염재의 확보와 보관, 대량생산의 가능성, 색상의 다양성 등이 부족해 이에 대한 해결 방안도 제시되어야만 할 것이다.

## 참 고 문 헌

1. 조수복, 『환경친화형 가공제 및 조제』, 섬유기술과 산업, 제3권 제3/4호, 1999
2. 유혜자 외 5인, 「섬유의 염색과 가공」, 형설출판사, p.144, 2007
3. Catolico O, 『Psychological Well-being, of Camb Odiam Woman in Resettlement』, Advances in Nursing Science, 19.(4), pp.75~83, 1990.
4. 이상필 외 3명, 『키토산의 기술동향분석』. 한국키토산키토산학회, 2003
5. 신윤숙, 민경혜, 『키토산을 이용한 면직물의 항균가공』, 한국섬유공학회, 제33권 제6호, 1996
6. 신윤숙, 민경혜, 『키토산/키토산의 항미생물성과 그 응용』, 고분자과학과 기술, 제8권 5호, 1997
7. 김경선, 『친환경 기능성 섬유가공제로서 키토산을 이용한 섬유제품에 관한연구』, 이화여자대학교, 박사학위논문, 2009.2
8. 배기현, 이신희, 『면직물의 복합가공-키토산과 숯』, 한국의류산업학회, 2008
9. 김성희, 신윤숙, 『대나무 숯 염색직물의 키토산 처리효과』, 한국섬유공학회, 2009
10. 임변삼, 『키토산과 그 유도체의 항균력 및 섬유 제품으로의 응용』, 2004
11. 박원호 외 4명, 『키토산으로 처리한 양모 직물의 특성분석-항미생물 및 소취특성』, 한국섬유공학회, 1996
12. 유제안 외 3명, 『chitosan을 이용한 면직물의 항균가공』, 한국섬유공학회, 1993
13. 이은지, 정성훈, 이범수, 『은 콜로이드를 이용한 면직물의 항균가공』, 한국섬유공학회지, 제34권, 제2호, pp.390~391, 2001
14. 정혜원, 김보연, 양희주, 『제조방법이 다른 은 콜로이드처리 직물의 항균효과』, 한국의류학회지, Vol.29 No.6, 2005
15. 정혜원, 김현숙, 『항균성을 부여하기위한 세탁과정에서의 은콜로이드 용액 처리』, 한국의류학회지, Vol.28, No.9/10, 2004
16. 이훈주, 정성훈, 『나노사이즈의 은 콜로이드 용액을 이용한 폴리에스테르 부직포

- 의 향균가공』, 한국섬유공학회지, 제34권 제2호, 2001
17. 나현준, 『은나노 가공 직물의 물리적 특성 및 태에 관한 연구』, 성균관대 대학원 학위논문(석사), 2006.3
  18. 이해정의 3명, 『허브를 이용한 기능성 섬유가공적용에 관한연구』, 한국염색가공 학회, 2006
  19. 이철민, 『효소를 이용한 섬유 처리기술의 개발동향』
  20. 송화순, 이소희, 『녹색 염색가공: 섬유, 의류 산업에서 효소를 이용한 친환경 가 공 기술동향』, 패션정보와 기술, Vol.7, 2010
  21. 이범훈 외 4명, 『은행추출물을 이용한 면직물의 향균가공』, 한국섬유공학회지, 제 36권 제1호, 2003
  22. 송경현, 백천의, 『쑥을 이용한 천연염색의 염색성과 향균성에 관한연구』, 한국지 역사회생활과학회, 2006
  23. 박영희, 남윤자, 김동현, 『쑥추출액을 이용한 염색직물의 향균성에 관한연구』, 한 국의류학회지, Vol.24 No.1,2000, pp.67~76
  24. 박영희, 오화자, 『석류추출액을 이용한 염색직물의 향균성 및 소취성』, 한국의류학 회지, Vol.25, No.3, 2001, P598~605
  25. 황은경, 김한도, 『황토에 의한 견직물의 원적외선가공』, 한국섬유공학회,1998
  26. 변수진외 5명, 『면직물의 황토염색』, 한국섬유공학회지, 제36권 제2호, pp.247~248, 2001
  27. 정명선, 김효정, 류덕환, 『황토를 이용한 면직물 염색에 관한 연구』, 한국의류산 업학회, Vol.6 No.2, 2004
  28. 최미성, 김상률, 『황토에 의한 견직물의 염색』, 한국의류산업학회, Vol.2 No.2, 2000
  29. 지동선, 김현성, 『황토를 이용한 모직물의 염색에 관한 연구』, 산업기술연구, Vol.1, 1999
  30. 강영의, 박순옥, 『황토종류에 따른 염색성 연구』, 한국염색공학회지, Vol.15 No.6, 2003

31. 이전숙, 최경은, 『합성섬유 식물에 대한 황토염색』, 한국가정과학회지, Vol.8, No.1, 2005
32. 이전숙, 『폴리에스터 식물에 대한 황토염색(1)』, 한국가정과학회지, Vol.8, No.3, 2005
33. 조원주 외 1명, 『숯을 이용한 견직물의 염색』, 한국의류학회, 2005
34. 박진순, 『대나무 숯의 염색성의 연구』, 동신대학교 학위논문(석사), 2004
35. 조원주 외 1명, 『숯을 이용한 면직물의 염색』, 한국의류학회, 2004
36. 조원주, 『숯을 이용한 직물의 천연염색』, 경상대학교 학위논문(석사), 2003
37. Michio KITANO, Shuji YAMAMOTO, 『리포솜 이용 섬유가공기술』, 2010.4
38. 양진숙, 김기연, 『천연 초란각액 처리가 견직물의 염색성에 미치는 영향』, 한국디자인문화학회, 2009
39. 김기연, 『천연 초란각액을 활용한 리플 섬유디자인소재 개발에 관한 연구』, 한양대학교, 박사학위논문, 2009.2
40. 이정은 외 2명, 『침뿌리를 이용한 단백질 및 폴리아미드 염색성』, 한국염색가공학회지, Vol.12 No.6, pp.17~24, 2000.12
41. 이해자, 반성익, 유혜자, 『오징어 먹물 색소를 이용한 식물에의 염색』, 한국의류학회지, Vol.22 No.8, pp.1011~1019, 1998
42. 이수은 외 3명, 『대나무를 이용한 직물의 천연염색』, 한국생활과학회지, 2009