

〈研究論文(學術)〉

직접 염료 Direct Sky Blue 5B(C. I. Direct Blue 15)의 면에 대한 레독스계에서의 염색

김광오* · 김정구 · 이영희 · 김경환

*주식회사 코오롱, 부산대학교 공과대학 섬유공학과
(1993년 7월 2일 접수)

Dyeing of Cellulose Fabric with C. I. Direct Blue 15 by Redox System

Kwang Oh Kim*, Jeong Goo Kim, Young Hee Lee and Kyung Hwan Kim

*Department of Textile Engineering, Pusan National University,
Pusan 609-735, Korea*

**Kolon Industries Inc, Kumi 730-030, Korea
(Received July 2, 1993)*

Abstract—Dyeing cotton fabric with direct dye (C. I. Direct Blue 15) by redox system of ammonium persulfate as an oxidant and glucose as reductant was studied. It was found that covalent bond between dye and cellulose molecule can be formed by free radical produced by the redox system in the dye bath, which enhanced significantly the color strength. The retained color strength after DMF extraction was much better in the presence than in the absence of the redox system. The optimum dyeing condition was 0.028 mol/l (APS/Glucose each) of redox concentration, 65°C of dyeing temperature and 60min of dyeing time. The color variation on the dyed sample had not been observed as a result of fixed λ_{max} .

1. 서 론

직접염료에 의한 셀룰로오스 섬유의 염색에 있어서는 수소결합이나 반 데르 바알스 결합 등의 물리적인 결합이 주로 관여되고 있다. 그러나 직접염료는 직접성(substantivity)으로 인하여 특별한 염색 기법이나 조제가 없어도 셀룰로오스 섬유에 염착이 우수한 반면 각종 견뢰도가 좋지 못한 결점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 보완하기 위한 셀룰로오스 섬유의 개질이나 염료의 개선을 목적으로 많은 노력이 행해져 왔는데 그 대표적인 경우가 면섬유의 머서화, cyanoethly화 및 친수성 단량체 또는 염착 좌석이 될 수 있는 단량체를 셀룰로오스 섬유 모체에 graft시키는 방법이다. 그

외에도 금속염 처리, 현색 처리, 포르마린 처리 등의 후처리에 의하여 견뢰도를 향상시키려는 연구가 끊임없이 진행되어 오고 있다.

특히, N. A. Ibrahim 등은¹⁻⁴⁾ 레독스 계에서의 nylon 6, 양모, 머서화면, 면, 비스코스레이온 직물들과 직접염료의 염색성에 관한 논문을 발표한 바가 있으며, 또한 산성염료나 분산염료에 대해서도 레독스 계로 인하여 피염체와 염료 사이에 공유결합을 도입시켜 염색성을 증진시키는데 대한 노력이 행해졌다. 그 외에도 wool/polyacrylic 혼방직물에 대한 산성염료의 레독스 계에서의 염색⁵⁾에서는 최초로 혼방섬유에 대한 레독스 계에서의 염색에 관한 논문이 발표 되기도 했다.

이들 논문에서는 레독스 계에 사용된 산화제,

환원제의 종류와 농도, 염색 온도 및 염색 시간이 염색성에 미치는 영향과 피염체에 물리적으로 흡착되어 있는 염료를 적절한 추출 용액으로 추출한 후 피염체에 남아있는 염료를 확인함으로써 공유결합의 여부를 나타냈으며 여러 종류의 섬유와 염료를 레독스 계에서 염색한 결과 염색성 증진에 상당한 효과가 있음을 나타내었다. 따라서 섬유와 염료가 공유결합의 메커니즘으로 결합하는 반응성 염료 외에도 산성염료나 직접염료와 같은 일반 염료로서도 레독스 계에 의하여 염료와 섬유 사이에 공유결합이 형성될 수 있음을 알아 내었다.

그러나 이들 논문에서는 레독스의 농도, 염색 온도가 높아지거나 염색 시간이 길어질 때 염료의 색상이 상당히 변함에도 불구하고 이에 대한 언급이나 연구 자료가 거의 없었다. 그런데 일부 논문에서는 염색의 온도가 어느 한계 이상으로 높아지게 되면 자유 라디칼의 반응성이 저하되어 염색성에 영향을 미친다고 하였지만 염색 가능 온도대에서는 온도의 상승이 자유 라디칼의 반응성에 대한 역효과는 없는 것으로 생각된다. 따라서 레독스 계를 이용한 염색의 경우 염료의 색상 변화에 대한 연구와 피염체상의 염료의 추출시 물리적으로 결합된 염료를 완전히 추출하기 위하여 충분한 시간으로 충분한 양의 추출 용액을 교환함에 의하여 각 염색 조건으로 염색된 피염체의 공유결합 정도를 확인하는 것이 레독스 계에서의 염색시 필수적인 문제로 여겨지므로 본 논문에서는 레독스 계에서의 각 염색 조건하에서의 염색의 생상 변화와 그때의 피염체상에서의 공유결합 정도 및 피염체상에서의 색상 변화 여부를 조사하고 여러 염색 조건에서의 염색 효과에 대하여 검토하였다.

2. 실험

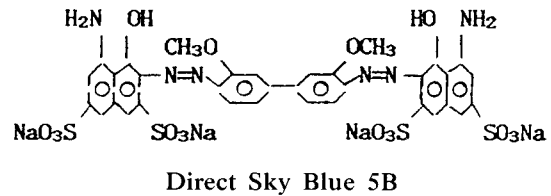
2.1 시료 및 시약

2.1.1 시료

밀도, 70×70(本/inch)인 정련 호발 표백한 면 평직물(Tae Chang Ltd.) 및 셀로판(福井化學Co.)을 6×6(cm)로 절단하여 증류수에 3시간, 3회 끓인 후 충분히 수세하여 사용하였다.

2.1.2 시약 및 염료

APS(Ammonium Persulfate, M_w : 228), Glucose (M_w : 180), DMF(Dimethyl formamide), Glauber's salt(Na_2SO_4) 등은 1급 시약을 사용하였으며, 사용한 염료의 구조는 다음과 같다.



2.2 실험방법

2.2.1 염색

레독스를 사용한 염색 및 미사용 염색에서 염료 농도: 1% (owf), Na_2SO_4 : 10% (owf) 및, 욕비 1:300의 조건하에서 교반을 가하면서 염색한 후 증류수로 충분히 수세한 후 건조하였다.

2.2.2 염착량

반사율(R)을 색분광광도계(SHIMAZU UV-210 A, JAPAN)로 측정된 후 다음 식에 의해서 K/S를 구하여 염착량을 비교하였다.

$$K/S = (1-R)^2 / 2R ; \text{Kubelka-Munk Eq.}$$

2.2.3 최대흡수파장

염색이 끝난 잔염액을 상온까지 식힌 후 U. V. Spectrophotometer(HITACHI-220, JAPAN)으로써 최대흡수파장 변화를 측정하였다.

2.2.4 염료의 추출

염색된 면포는 50% DMF 수용액 97°C에 욕비 1:1500으로하여 최초 5분후, 그 후 각 1시간 간격으로 3회에 걸쳐 용액을 교환하면서 피염체상의 염료를 추출하였다.

2.2.5 염료와 피염체 분자간의 공유결합 정도 측정

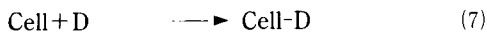
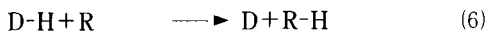
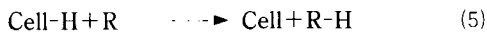
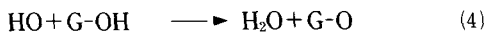
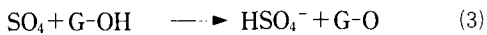
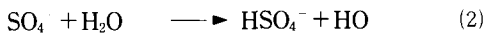
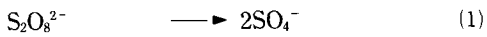
DMF 추출 후 다음 식으로 섬유에 대한 염료의 고착 비율(F.R.)^{1-5, 11, 12, 13)}를 구하였다.

$$F.R. = \frac{\text{추출 후 피염체상에 남아 있는 염료의 농도}}{\text{추출 전 피염체상의 염료농도}} \times 100(\%)$$

3. 결과 및 고찰

3.1 반응 기구

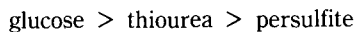
레독스 계에서의 염색은 다음의 반응 기구에 의해서 염색되어질 것으로 예상된다.



(G-OH : Glucose, Cell-H : Cellulose, D-H : Dye, R : Free radical)

3.2 레독스 농도의 효과

양모에 대한 직접염료의 레독스 계에서의 염색에 관한 논문²⁾에 의하면 산화제로서 ammonium persulfate와 환원제로서 glucose, thiourea 또는 potassium pyrosulfite를 사용하여 염색한 결과 레독스 계를 사용했을 때가 사용하지 않았을 때보다 염색성이 훨씬 우수함을 나타냈으며 산화제로서 ammonium persulfate를 사용하고 환원제의 종류를 각각 달리했을 때 다음의 순으로 염색성을 나타내었다.



이러한 순서는 환원제들 사이 다음과 같은 능력을 반영한다.

a) 피염체와 염료 사이의 반응 좌석을 만들 수 있는 능력뿐 아니라 산화제를 분해시킴으로써 라디칼 형성을 도와주는 능력.

b) 각종 라디칼들 사이의 종결 속도보다 피염체와 염료 사이의 개시 속도를 크게하는 능력.

c) 피염체의 내부 구조를 확장시키는 능력뿐 아니라 염색 내의 염료 회합을 파괴시키는 능력.

레독스 계를 사용했을 때는 이러한 결과 외에도 섬유와 염료 사이에 수소결합이나 반 데르 발스 힘에 의한 결합은 물론 이들 사이에 공유결합이 형성됨을 보여주며 염색 시료의 DMF 추출 후의 color strength가 이를 뒷받침해 주고있다.

이러한 효과를 가장 잘 나타낼 수 있는 산화제, 환원제는 ammonium persulfate와 glucose 각각 같은 양을 사용했을 때로 나타났다.⁽¹⁻⁴⁾

따라서 본 실험에서도 ammonium persulfate와 glucose 농도를 동일하게 하여 농도별로 염색을 구성했다.

Fig. 1에서는 레독스(APS/glucose)의 농도에 대한 염색성을 K/S값으로 color strength를 나타낸 것으로 APS/glucose의 농도를 같이하면서 레독스 계를 사용하지 않았을 때와 농도를 상승시켜 0.05 mole/l 부근까지의 농도에 대한 염색성의 결과는 레독스 계를 사용하지 않았을 때보다 레독스 계를 사용함에 따라 color strength는 매우 상승함을 나타내고 있다. 그러나 그 이상 농도의 레독스 계에 의한 염색 시료의 color strength는 점점 감소함을 나타내고 있다.

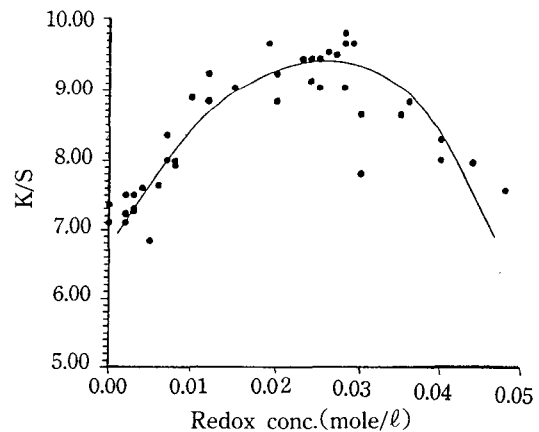


Fig. 1. Color strength of cotton fabrics dyed with 0.03% dye, 0.3% Glauber's salt and various concentrations of redox at 65°C for 1hr.

N. A. Ibrahim등⁽²⁾에 의하면 한계값 이상의 레독스 농도 증가는 염색내의 풍부한 자유 라디칼들이 자체 정지(self-termination)반응을 일으킴에 의하여 color strength가 감소한다고 보고하였다.

그러나 본 논문에서는 레독스의 한계 농도 이상에서 color strength가 감소하는 이유를 좀더 명확히 밝히기 위하여 각 레독스 농도대의 염색에서 주어진 조건으로 염색한 시료를 각각 DMF로 추출한 후 잔류하고 있는 염료의 양으로써 공유결합의 정도를 Fig. 2 및 Table 1에 나타내었다.

레독스를 사용하지 않았을 때의 시료는 DMF 추출 후 거의 모든 염료가 추출되었으며 레독스 농도를 증가시켜 염색한 염색물의 경우는 0.028 mole/l의 레독스 농도까지는 color strength가 상승하였으나, 그 이상의 농도에 의한 염색물의 경우는 color strength가 감소하는 경향을 알 수가 있으나 DMF 추출 후의 잔여 염료의 양, 즉 공유결합의 정도는 감소하지 않은 것으로 나타났다. 따라서 이러한 현상은 과농도의 자유 라디칼에 의한 자체 정지(self-termination)반응의 결과 공유결합에 의한 더 이상의 염색 효과는 기대할 수가 없었으며, 과량의 자유 라디칼들이 염욕 또는 피염체의 일부의 염료의 조색단기인 수산기와 아미노기 및 발색단인 아조기의 구조 변화 또는 분해에 의한 천색적 변화나 탈색 효과에 의하여 color strength가 감소한 것으로 추측할 수가 있다.

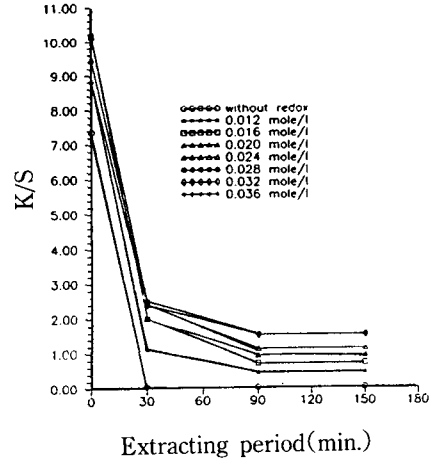


Fig. 2. Retained color strength after DMF extraction of dyed cotton with various redox conc. (extracting temp. : 97°C).

Table 1. Retained color strength(K/S) after DMF extraction for dyed cotton fibers at various redox concentration(mol/l)

| redox concentration | 0 | 0.012 | 0.016 | 0.020 | 0.024 | 0.028 | 0.032 | 0.036 |
|---------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| before extraction | 7.36 | 8.83 | 10.13 | 10.14 | 10.18 | 10.21 | 9.44 | 8.83 |
| after extraction | 0.02 | 0.45 | 0.72 | 0.94 | 1.13 | 1.54 | 1.53 | 1.54 |

3.3 염색 온도의 효과

일반적으로 염색시 염욕 온도의 상승은 섬유 분자를 보다 활성화시켜서 비결정영역의 확장으로 인한 섬유의 팽윤, 염료 분자의 해집합, 염료가 섬유 표면으로의 이행 및 섬유 분자 내부로의 확산을 도와서 염색 효과를 증진시키는 역할을 한다.

N. A Ibrahim 등⁽⁴⁾에 의하면 레독스 계에서의 염색 시 50~70°C까지의 온도 상승은 활성화에너지의 증가, 셀룰로오스 구조의 팽윤, fiber 내 분자의 유동성 증가, 염료의 용해성 및 유동성 등을 증진시킬 뿐아니라 레독스 계에서의 자유 라디칼 형성을 촉진시킨다고 했으며^(24, 25), 레독스 계를 사용하지 않았을 때는 70°C이상 승온하면 color strength가 증가하지만 레독스 계에서의 염색 시는 이와 반대 현상을 보인다. 즉 70~90°C까지는 온도가 상승할수록 color strength의 감소를 수반한다고

했으며, 이는 레독스 계의 안정성 감소로 인한 자유 라디칼의 재결합을 증가 등에 의하여 공유결합 가능성이 낮아지는데 그 원인이 있다고 하였다.

레독스 계에서의 염욕의 온도 상승에 의한 염색 효과는 다소 복잡한 요인으로 작용할 것이 예상되어 주어진 각 염색 조건에서 각 온도대에 의한 염색 효과를 알아보았다.

Fig. 3에서 보는 바와 같이 약 65°C까지의 온도 상승은 일반염염에서와 마찬가지로 염색 효과가 상승하였으나 그 이상의 온도대에서는 color strength가 급격히 감소함을 알 수가 있다. 따라서 온도 상승에 의한 레독스 계에서의 염색에 대한 효과, 즉, 온도가 산화제 및 환원제의 자유 라디칼 형성 및 공유결합 형성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 각 온도대에서 염색된 피염체를 DMF 추출 후의 잔존 염료의 양으로써 공유결합 형성 정도를 알아본 결과 Fig. 4와 Table 2와 같이 나타났다.

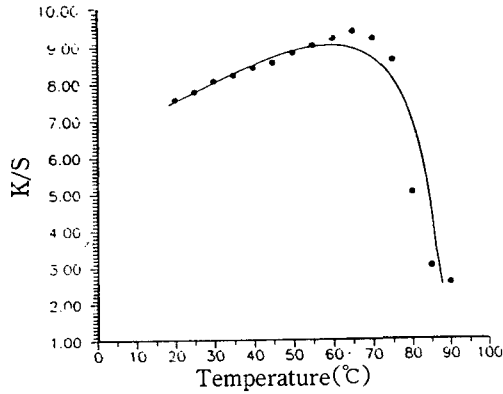


Fig. 3. Color strength of cotton dyed with 0.03% dye 0.3% Glauber's salt and 0.028mole/l redox at various temperature for 1hr.

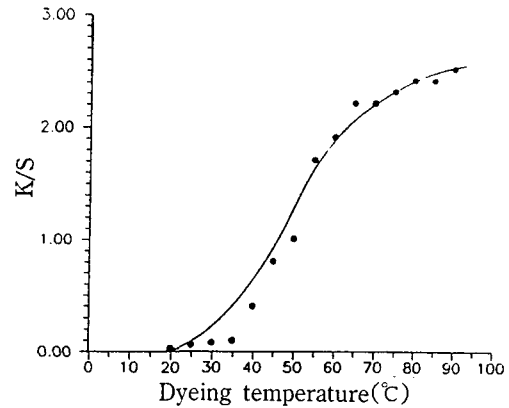


Fig. 4. Retained color strength after DMF extraction of cotton dyed with 0.03% dye, 0.3% Glauber's salt and 0.028 mole/l redox at various temp. for 1hr.

Table 2. Retained color strength(K/S) after DMF extraction for dyed cotton fibers at various dyeing temperature(°C)

| temperature of bath(°C) | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 |
|-------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| before extraction | 7.55 | 8.05 | 8.40 | 8.80 | 9.20 | 9.20 | 5.00 | 2.84 |
| after extraction | 0.03 | 0.08 | 0.40 | 1.00 | 1.90 | 2.20 | 2.40 | 2.50 |

염색의 온도가 70°C 이상인 조건에서는 DMF 추출 전의 color strength와 달리 온도가 상승한 경우의 시료에서도 color strength가 감소하지 않고 오히려 약간 증가하는 경향을 보이고 있다. 따라서 70°C 이상의 고온에서도 자유 라디칼은 염색에 대한 활성이 다소 증가하여 공유결합 형성에 어느정도 기여하고 있지만, 고온의 격렬한 조건에서는 자유 라디칼들이 염료의 조색단 및 발색단과 반응하여 염료의 구조를 변화시키거나 파괴시킴에 의하여 친색적인 색상 변화와 염료의 색 손실이 수반된 것으로 판단되어 레독스 계에서의 온도 상승에 의한 염색 효과는 70°C 이상에서는 감소하지만 공유결합은 감소하지 않고 염료의 색상 변화에 기인한 것으로 판단된다.

3.4 염색 시간의 효과

일반적으로 염색 시간은 염료가 섬유 내부로 흡착 및 확산하여 가는 데 필요한 요인으로서, 염색 초기에는 염료가 섬유 외부에 흡착한 후 서서히 내부로 침투하여 확산함으로써 염료와 분자 사이에 화학적 또는 물리적인 결합에 의하여 염색이 완성된다.

본 실험에서는 염색 시간에 대한 염색 효과를 알아보기 위하여 주어진 염색 조건으로써 각 10분 단위로 염색한 결과, 레독스 계를 사용했을 경우는 사용하지 않은 경우보다 초기의 염착 속도가 훨씬 높은 것으로 나타났으나 60분 이상이 지남에 따라 레독스 계를 사용한 경우는 레독스 계에서 만들어진 자유 라디칼에 의한 결합 외에 공유결합을 하는 것에 그 원인을 들 수가 있다.

그러나 60분 이상 염색 시간이 경과함에 따라 염착에 관여 하지 않고 남아 있는 여분의 자유 라

티칼들이 염료와 결합하여 염료의 구조를 변화시킴에 의하여 염료의 색상 손실이 따랐던 것으로 판단된다. 또한 각 염색 시간대에서 염색된 피염물을 DMF로 추출한 결과 염료의 잔존율은 50분 이후 거의 일정한 것으로 나타났다.

따라서 염색 시간이 레독스 계에서 염색 효과에 미치는 영향은 앞의 인자들과 마찬가지로 일정 시간 이상에서는 공유결합 형성에 부가적인 영향은 주지 않지만 미반응 라디칼들에 의한 염료구조의 변화, 즉 친색적 효과를 보여 주고 있다. 이러한 색상 손실에 의하여 염색성이 크게 저하된 것으로 추측된다.

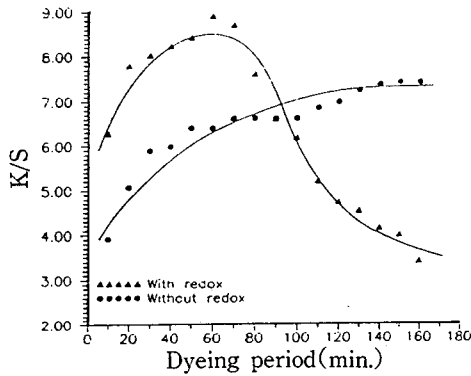


Fig. 5. Color strength of cotton dyed with 0.03% dye, 0.3% Glauber's salt and 0.028mole/l redox at 65°C for various period.

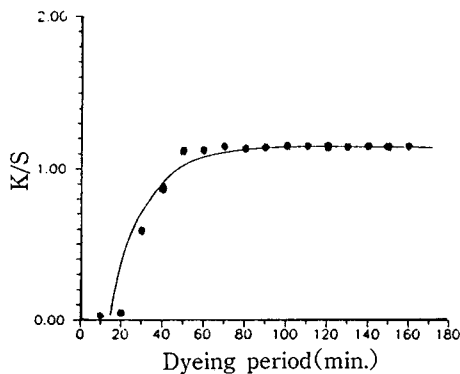


Fig. 6. Retained color strength after DMF extraction of cotton dyed with 0.03% dye, 0.3% Glauber's salt and 0.028 mole/l redox at 65°C for various period.

3.5 환원제의 효과

I. M Kolthoff 등²³⁾에 의하면 persulfate ion은 열분해에 의하여 O-O 결합이 분리되어 자유 라디칼을 만들며 이것은 물과 반응하여 산소를 만들어 낸다고 하였으며, 이 때 필요한 활성화에너지는 약 33.5 Kcal/mol로 나타났다.

Paul D. Bartlett 등²⁴⁾은 유기 환원체가 없을 때는 자유 라디칼로 분리된 sulfate radical ion은 물과 급속히 반응하여 수산기 라디칼을 만들고 또한 그들끼리 반응을 하게된다. 따라서 persulfate ion은 3-1결의 반응기구에 의하여 라디칼이 물과 산소를 생성시켜 소멸되지만 메탈을 등과 같은 유기 환원제를 사용하는 레독스 계에서는 메탄올 분자가 persulfate ion 또는 수산기 라디칼과 직접 반응하여 sulfate radical ion과 hydroxymethylene 라디칼을 생성시키고 이렇게 하여 생성된 자유 라디칼의 농도는 persulfate ion의 농도에 비례하여 steady-state의 농도를 보여, 유기 환원제는 persulfate ion의 분해를 촉진시키는 역할을 한다고 하였다.

그러므로 본 실험에서 환원제로 사용한 glucose의 농도를 변화시키면서 염색하여 glucose가 레독스 계에서 염색에 미치는 영향에 대하여 살펴 보았다.

Fig. 7에서는 초기 농도에서 0.03 mole/l까지는 color strength가 증가하지만 이 이상의 glucose농도에서는 염색성에 더 이상의 영향은 미치지 않은 것으로 나타났다. 또한 각각의 glucose농도를 달리 하여 염색한 피염물을 DMF로 추출하여 잔존하는 염료의 양으로써 공유결합 정도를 알아본 결과 Fig. 8과 같이 0.03 mole/l부근까지는 공유결합이 glucose 농도 증가와 더불어 향상되고 있으나 그 이상의 농도에서는 부가적인 효과는 내지 못하고 있다.

그러므로 glucose의 역할은 persulfate ion의 분해를 도와서 보다 활성적인 염착 좌석을 만드는데 중요한 역할을 함을 알 수가 있다.

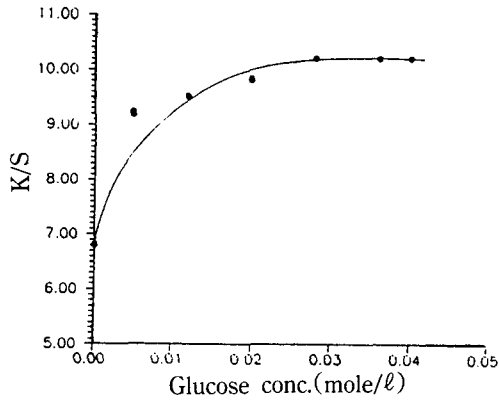


Fig. 7. Color strength of cotton fabrics dyed with 0.03% dye, 0.3% Glauber's salt and various concentrations of glucose (0.028mle/l, APS) at 65°C for 1hr.

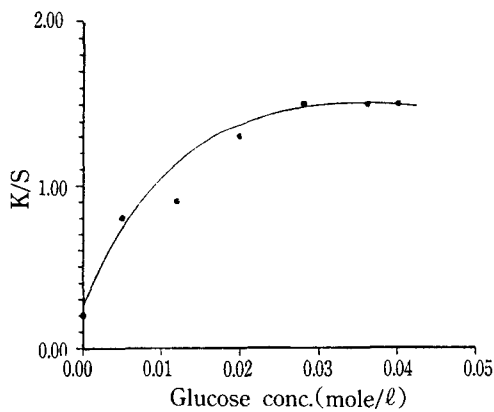
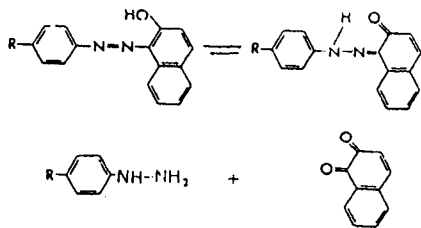


Fig. 8. Retained color strength after DMF extraction of cotton fabrics dyed with 0.03% dye, 0.3% Glauber's salt and various conc. of glucose(0.028mole/l, APS) at 65°C for 1hr.

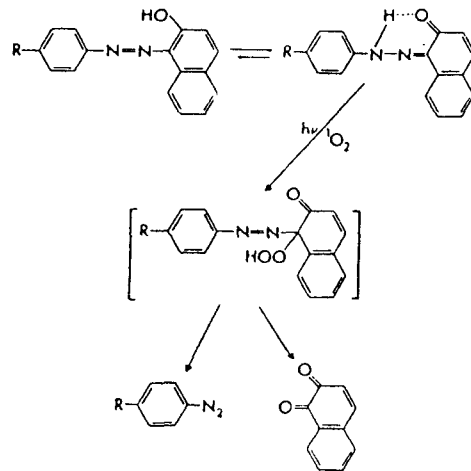
3.6 염욕 및 피염물의 색상변화

平島 등⁽¹⁹⁾은 염료의 광퇴색에 관한 논문에서 β-naphthol로 coupling된 phenoazo β-naphthol이 광퇴색에 의하여 다음의 기구로 염료가 분해된다고



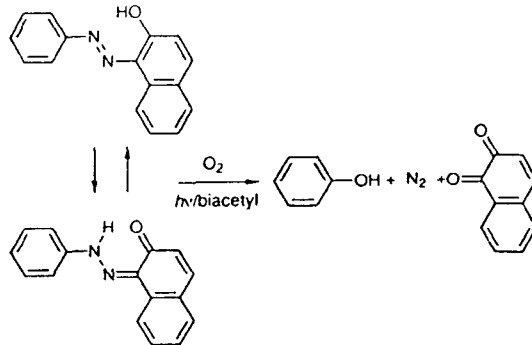
하였으며, 이와 같이 아조기가 파괴된 염료는 염료 농도가 감소한다고 보고하였다.

J. G Neeval 등⁽²⁰⁾은 biacetyl과 산소의 존재 하에서 아조염료 (1-phenylazo-2-naphthol)는 광산화(photo-oxidation)에 의하여 다음의 기구로써 아조기가 분해된다고 하였다.



R = -NH₂(1b), -OH(1c), -OCH₃(1d), -CH₃(1e), -H(1f) and -Cl(1g)

Nobuhiro kuramoto 등⁽²¹⁾은 1-arylazo-2-naphthol이 퇴색에 의하여 다음과 같이 구조가 변한다고 하였다.



이렇게 아조가 분해되어 방향환의 수가 작아질 수록 u. v. spectrum상에서는 최대흡수파장 λ_{max}는 자외선 영역에서 피이크를 보이는 등 단파장쪽으로 이동한다.⁽²²⁾

본 실험에서도 레독스 계에서 염욕의 색상 변화는 조색단의 변화와 발색단의 파괴로 인한 색상의 천색적 변화 및 색의 소실이 있는 것으로 생각되

며, 염욕에서의 이러한 색상 변화는 U. V. spectrum에서 λ_{\max} 가 단파장측으로 이동하는 원인이 된다.⁽¹⁷⁾

Fig. 9은 U. V. Spectrophotometer로써 각 파장대에서의 흡광도를 연속적으로 측정된 결과를 나타낸 것이다.

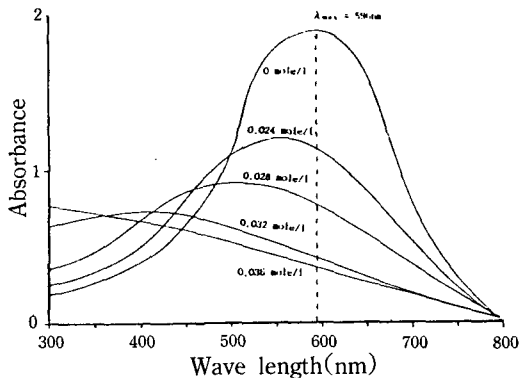


Fig. 9. Shift of peak for dye solution after dyeing at 65°C with various concentrations of redox for 1hr.

레독스 계에 의하지 않고 일반염법으로 조제한 염욕의 U. V. spectrum에 의한 최대흡수파장 λ_{\max} 는 596nm 부근에서 나타났으며 레독스 계의 농도를 높인 염욕일수록 염색 후 염욕의 λ_{\max} 는 단파장측으로 이동함을 알 수가 있고, 이것은 염욕 내의 자유 라디칼들이 염료의 조색단인 수산기와 아미노기 및 발색단인 아조기와 반응하여 염료의 구조를 변화시켰기 때문에 염색 도중 λ_{\max} 가 단파장 이동을 하는 염료의 천색적 변화가 수반되었다.

平島 등⁽¹⁰⁾의 셀로판막상의 직접 디아조염료의 광퇴색 속도에 관한 논문에서는 셀로판막상에 염착된 염료의 최대흡수파장은 염료 수용액의 경우보다 약간 장파장측으로 이동한다고 했으며, 염색된 셀로판은 노광 시간이 길어질수록 흡광도가 저하하여 흡광 피크가 낮아졌지만 최대흡수파장은 변하지 않았다고 보고하였다.

본 논문에서도 레독스 계에 의한 염욕에서 피염체상에 이미 결합되어있는 염료가 자유 라디칼들에 의해서 침해를 받는지의 여부를 판단하기 위하여 셀로판막상에서 정해진 염색 조건으로 염색한 후 이들을 U. V. Spectrophotometer로 각 파장에서 흡광도를 측정된 결과 Fig. 10과 같이 λ_{\max} 가 650 nm 부근에서 나타났으며, 레독스 계의 농도를 증

가시켜서 염색한 시료일수록 염욕 내의 염료의 색상은 변화하였음에도 불구하고(Fig. 7), 피염체상의 λ_{\max} 는 모두 일정한 파장에서 나타났으며, 염료의 색상은 거의 변화하지 않았고 또한 레독스 계의 농도를 증가시켜 염색한 시료 일수록 피염체상에서의 흡광도가 증가했으므로 피염체상의 염료농도 또한 증가함을 알 수가 있다.

레독스 계의 염료의 색상은 염색 도중 변화한 것을 관찰할 수가 있었지만 피염체상에서는 그렇지 않다는 것은 염욕내의 염료들은 단독의 염료분자로 존재할 확률이 크므로 이들은 자유 라디칼들의 공격을 받기가 아주 쉽고 이와는 달리 피염체상의 염료는 염욕 중의 단독 색소에 비하여 섬유와 강한 수소결합을 하고 있기때문에 자유 라디칼들에 의하여 공격을 받을 확률이 염욕 중의 염료에 대한 확률보다 상당히 낮으며, 또한 수소결합을 파괴시키고 색소 분자와 자유 라디칼이 결합하는데는 많은 에너지가 필요할 것으로 예상되고 이에 따라 이미 피염체에 결합되어 있는 자유 라디칼에 의하여 쉽게 공격되지 않을 것이다.

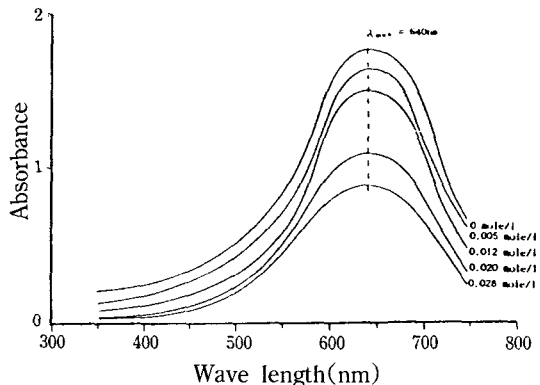


Fig. 10. Peak for cellophane dyed at 65°C with various concentrations of redox for 1hr.

4. 결 론

직접염료에 의한 셀룰로오스 섬유의 염색시 결합은 수소결합이나 반 데르 바알스결합 등의 물리적인 결합이 주로 관여되고 있다. 이 때 고분자 중합시 많이 사용하는 레독스 계[Ammonium persulfate, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ /Glucose, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$]를 사용함으로써 산화제 또는 환원제에 의하여 염료와 섬유상

에 각각 라디칼을 형성하여 이들 사이에 공유결합을 일부 도입함에 의하여 염색 효과를 증진시키는데 목적을 두고 본 실험에서는 산화제나 환원제의 농도, 염색 온도 및 염색 시간의 염색 효과에 미치는 영향에 중점을 두고 연구 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 레독스 계(APS/Glucose)에서의 셀룰로오스 섬유와 직접염료(C. I. Direct Blue 15)의 사이에는 공유결합이 형성되어 염색성이 증가한 것으로 생각되며, 공유결합 가능성은 DMF 추출 후 피염체상에 결합하여 남아있는 염료의 존재 여부로써 확인했다.

(2) 최적의 염색 조건으로서는 0.028 mole/l (APS/Glucose each)의 레독스 농도, 65 °C의 염색 온도 및 60분의 염색 시간으로 나타났다.

(3) 위의 조건에서 염색한 후 잔류 내의 염료의 색상이 다소 변화하는 친색 효과를 나타내었으나 피염체상에서의 색상은 거의 변하지 않았다.

이러한 실험을 통하여 레독스 계에 의한 염색에서는 피염체인 셀룰로오스 분자와 직접염료 사이에 공유결합이 형성되어 염색성이 향상될 수 있는 가능성이 있음을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. N. A. Ibrahim, Sh. Aggour, A Hebeish American Dyestuff Rep. **75** [No. 4] 13(1986).
2. N. A. Ibrahim, M. A. Dawoud American Dyestuff Rep. **77** [No. 3] 35(1988).
3. N. A. Ibrahim, M. A. Dawoud American Dyestuff Rep. **77** [No. 6] 35(1988).
4. N. A. Ibrahim, M. A. Dawoud American Dyestuff Rep. **77** [No. 8] 56(1988).
5. N. A. Ibrahim, K. Haggag, A. Hebeish Die Angewandte Makromolekulare chemi. **131** 15~24(1985).
6. 金澤壽吉 外, 色體科學 Hand book 東京大學出版社 P. 53(1979).
7. 飛田滿彦 外, Colorchemical 辭典 廣濟堂 p. 250(1988).
8. Günter Wyszecki and W. S Stiles Color science : Concepts and Methods, Quantitative Data and Formule. 2nd Ed. Wilky-Inter pub. p. 221(1982).
9. 金公朱, 染色化學, 螢雪出版社 p. 78(1988).
10. 平島恒亮, 工業化學雜誌, **64**, 130(1961).
11. Raymond S. Asqish, Wang Fun Kwok, Michael S. Otterburn T. R. J **48**, 1(1978).
12. H. K. Rouette, J. F. K Wilshire, I. Yamase and H. Zollinger T. R. J **41**, 518(1971).
13. 黒木宣彦, 染色理論化學, 槇書店, p. 259(1966).
14. 金公朱, 染色化學, 螢雪出版社, p. 174(1988).
15. 立花太郎 外, 新實驗講座, 有機構造(II), 日本化學會, p. 655(1977).
16. 東京化學同人, 化學大辭典, p. 1374(1989).
17. 金公朱, 染色化學, 螢雪出版社 p. 61(1988).
18. Vickestaff, Physical chem. of dyeing, Oliver and Boyd, p. 51(1953).
19. 平島恒亮, 工業化學雜誌, **67**, 36(1964).
20. J. G Neevel H. C. A Van Beek, H. H, Iden, Ouden and B. van de Graaf, J. S. D. C., 106, 176(1990).
21. Nobuhiro Kuramoto, Teijiro Kitao, J. S D. C., **86**, 529(1980).
22. 立花太郎 外, 新實驗講座, **13**, 日本化學會, p. 709(1977).
23. I. M KOlthoff and I. K Miller, J. A. C. S., **73**, 3055(1951).
24. Paul D. Bartlett and John D. Cotmann, J. A. C. S., **71**, 1419(1949).