Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers
Vol. 6, No. 1, pp. 1~7(1994. 3)

〈研究論文(學術)〉

이 논문은 1992년도 충남대학교 학술진흥재단의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

Glyoxal/Hydrogen peroxide-Redox System을 사용한 견직물의 저온염색

이내연 · 백두현 · 임종열 · 임영훈

충남대학교 공과대학 섬유공학과

(1993년 10월 20일 접수)

Low-temperature Dyeing of Silk Fabrics using a Glyoxal/Hydrogen peroxide Redox System

Rae Yohon Lee, Doo Hyun Baik, Jong Lyeol Lim and Young Hoon Lim

Dept. of Textile Eng., College of Eng., Chungnam National Univ., Daejeon, Korea

(Received October 20 1993)

Abstract—A low-temperature dyeing system for silk fabrics based on a redox system has been investigated. Some factors affecting dyeing of silk fabrics with levelling acid dyes in the absence and presence of certain redox system were investigated under different conditions. The variables studied were ; type and concentration of redox system, dyeing conditions, i. e. temperature and time, dye concentration, material-to-liquor ration(LR) and colour fastness.

The colour strength(K/S value) is outstandingly higher in the presence than in the absence of redox system. A comparison between the colour strength values of such dyeings abtained the three redox system would call for the following order ;

Glyoxal/hydrogen peroxide>thiourea/hydrogen peroxide>glucose/hydrgen peroxide>nothing.

In the presence of redox system, free radicals are supposed to be formed in both the fiber and the dye and the interaction between these free radicals bring about covalent fixation beside the usual electrostatic bonds, hydrogen bonds and Van der Waals forces.

1. 서 론

섬유공업에 있어서 에너지가 차지하는 비중은 다른 공업에 비하여 크며, 특히 염색공업은 에너지를 가장 많이 사용하는 공업으로 알려져 있다. 따라서 에너지를 줄이려는 여러가지 기술개발이 강구 되었으며, 저온염색이 에너지를 줄이는 한가지 염색방법으로 등장하게 되었다.

고온염색은 에너지를 많이 소모시킬뿐만 아니라 섬유에 손상을 줄 위험성이 있고, 특히 단백질계 섬유의 염색에 있어서는 섬유의 손상 외에 촉감을 해치고 황변할 위험성이 있어서 저온에서 염색하는 방법은 매우 바람직한 방법이라 할 수 있다.

Jutao Luo[1,2]는 glucose/hydrogen peroxide의 redox system을 사용한 견직물의 저온염색에서 주목할만한 redox 효과를 보여 줌으로서 redox system이 경제적이고 효율적인 염색방법 중의 하나임을 보여 주었으며, 또한 sodium acetate/acetic acid buffer system을 사용하여도 염착성의 향상을 가져온다고 보고 한 바 있다. 또한 A. Bayazeed[3,4] 등은 폴리에스테르섬유의 저온염색에 관해서, Hanna[5,6] 등은 양모섬유의 저온염색에 관해서, Shu-

kla[7]은 Nylon 6의 저온염색에 관해서 연구 한 바 있다.

Ibrahim[8] 등은 redox system을 사용한 비스코스의 염색에 관한 연구에서 redox system이 효과적이라고 보고하였으며, Dawoude[9,10] 등은 redox system을 사용한 양모섬유와 Nylon 6의 염색에 관한 연구에서 염착성이 향상된다고 보고하였다.

이와 같이 redox system을 사용한 양모, 나일론 등의 저온염색에 관한 연구는 많이 있으나 이들 섬유와 비슷한 화학구조를 갖고 있으면서 온도에 민감하고 우아한 광택과 부드러운 촉감을 갖고 있는 견의 redox system에 관한 연구는 많지 않다.

따라서 본 연구에서는 우아한 광택과 부드러운 촉감을 갖고 있는 견섬유에 대하여 염착성을 향상시키면서 에너지 절감이 기대되는 redox system 중에서 가장 효과적인 system을 선택하여, 이 방법으로 염색한 견직물과 일반 염색법(non-redox system)으로 염색한 견직물의 반사율로 부터 K/S 값을 구하여 redox component의 농도, 염색온도, 염색시간, 욕비, 염료농도 등에 따른 염착성을 비교 검토 하였으며, 아울러 일광견뢰도, 세탁견뢰도에 대하여도 검토하였다.

2. 실 험

2.1 시료 및 시약

시료는 평직의 견직물(23 denier/15 filament)을 비누 10%, 탄산소다 1%, 욕비 1 : 30에서 95± 2℃로 1시간 정련하여 온수 및 냉수로 충분히 수세하여 자연 건조시켜 사용하였다. 사용된 약품들은 모두 1급시약을 사용하였으며, 염료는 균염형 산성염료인 Acid pink 3B HC(C. I. Acid Red 52)를 사용하였다.

2.2 염색방법 및 염착량측정

정련된 견직물 1g을 증류수 중에 하루동안 침지시킨 다음 일정농도(x% owf)의 염료와 NaCl 5% (owf), CH_3COOH 2%(owf), 그리고 일정농도의 redox component를 일정량의 증류수에 용해한 후 40℃의 shaking water bath에서 1분에 60회 저어주면서 염색하여 염색된 시료는 냉수로 3번 세척하였다.

염착성 평가는 K/S 값으로 나타내었으며, K/S 값은 CCM 장비(Milton Roy, USA)로 측정한 반사율로 부터 다음의 Kubelka-Munk식으로 계산하였다.

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

여기서, R은 최대흡수 파장에서의 표면반사율($0<R<1$)이고, K는 흡광계수이며, S는 산란계수이다.

2.3 염색견뢰도 시험

세탁견뢰도 KSK 0430(A－1법), 땀견뢰도는 KSK 0715, 일광견뢰도는 KSK 0700(Fade-O-meter, ISO 청색염포, 60± 3℃ 20hrs)에 규정된 방법으로 시험하였다.

2.4 예비실험과 염색조건

폴리에스테르섬유, 양모섬유, 나일론 등에 이미 사용되어 온 redox system 중에서 산화제와 환원제 조합의 효과를 알아보기 위해서 예비실험으로 다음과 같이 아홉가지의 조합으로 실험한 결과 그 중에서 가장 효과가 우수한 두가지 조합 ⑥, ⑨를 택하여 본 실험에 사용하였다.

산화제와 환원제의 농도는 각각 0.1/0.1～0.4/0.4 (mol/ℓ), 염색온도 50～80℃, 염색시간 20～80분, 염색농도 1～4%(owf), 욕비 1 : 40～1 : 100으로 변화시켰다.

① glucose/potassium persulphate ($C_6H_{12}O_6/K_2S_2O_8$)
② glucose/ammonium persulphate ($C_6H_{12}O_6/(NH_4)_2S_2O_8$)
③ glucose/hydrogen peroxide($C_6H_{12}O_6/H_2O_2$)
④ thiourea/potassium persulphate ($H_2NCSNH_2/K_2S_2O_8$)
⑤ thiourea/ammonium persulphate ($H_2NCSNH_2/(NH_4)_2S_2O_8$)
⑥ thiourea/hydrogen peroxide (H_2NCSNH_2/H_2O_2)
⑦ glyoxal/potassium persulphate ($OHCCHO/K_2S_2O_8$)

⑧ glyoxal/ammonium persulphate ($OHCCHO/(NH_4)_2S_2O_8$)
⑨ glyoxal/hydrogen peroxide($OHCCHO/H_2O_2$)
⑩ non-redox

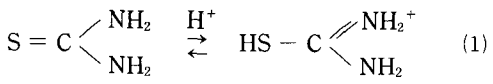
3. 결과 및 고찰

3.1 Redox system의 mechanism

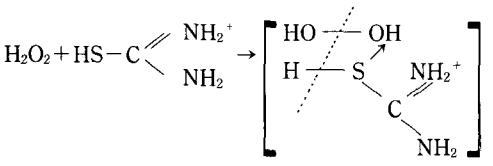
일반적으로 견과 산성염료와의 염색은 염료 음이온과 양성화된 견의 아미노기 사이의 정전결합, 견섬유에 있는 아미도기, 수산기, 아미노기와 염료에 있는 수산기, 아미노기 사이의 수소결합 그리고 반 데르 발스의 힘 등이 작용하여 염색이 이루어진다.

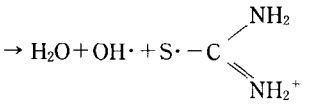
Redox system에 있어서는 위의 인자 외에 염료와 섬유에 생성된 유리기에 의한 공유결합이 더해져서 염착량이 증가되는 것으로 생각된다.

Thiourea/hydrogen peroxide redox system의 mechanism은 다음 식으로 나타낼 수 있다[11].



(1)





(2)

식 (2)에서 유리기를 R·로 놓으면

$$S-NH_2+R\cdot \rightarrow S-NH\cdot+R-H \quad (3)$$

$$D-H+R\cdot \rightarrow D\cdot+R-H \quad (4)$$

$$D\cdot+S-NH\cdot \rightarrow S-NH-D \quad (5)$$

여기서, $S-NH_2$, $D-H$는 각각 견과 산성염료이다.

3.2 Redox component 농도의 영향

Fig. 1은 non-redox, Fig. 2는 $C_6H_{12}O_6/H_2O_2$, Fig. 3은 H_2NCSNH_2/H_2O_2, Fig. 4는 $OHCCHO/H_2O_2$ redox system으로 염색한 견직물의 파장에 따른 반

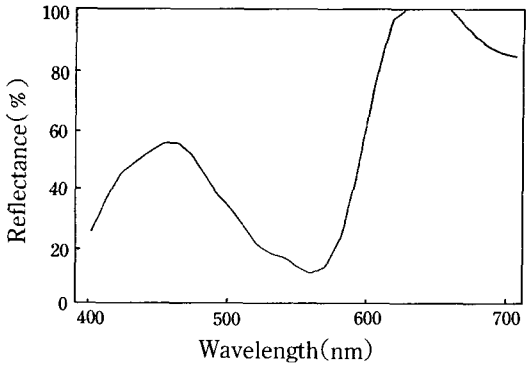


Fig. 1. Reflectance curve of silk fabrics dyed with C. I. Acid Red 52.
Dyeing temp. : 70℃, Dyeing time : 60min, LR : 1 : 100, Dye conc. 2% (owf).

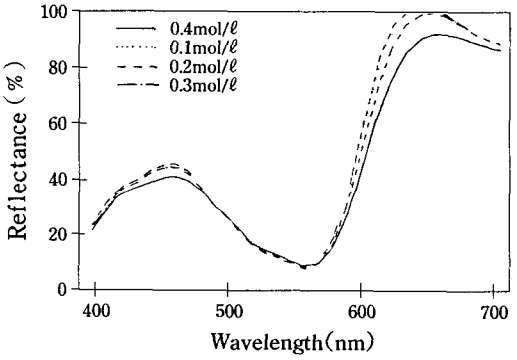


Fig. 2. Effect of kind and concentration of redox components.
Dyeing temp. : 70℃, Dyeing time : 60min, LR : 1 : 100, Dye conc. 2% (owf).
Redox components : $C_6H_{12}O_6/H_2O_2$.

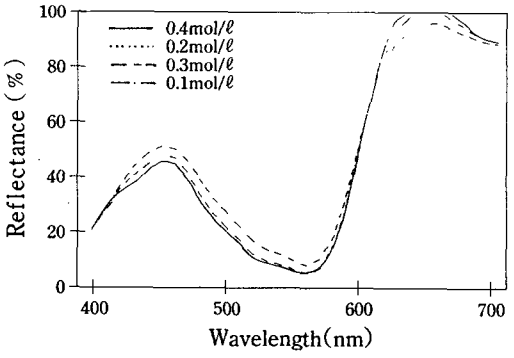


Fig. 3. Effect of kind and concentration of redox components.
Dyeing temp. : 70℃, Dyeing time : 60min, LR : 1 : 100, Dye conc. 2% (owf).
Redox components : H_2NCSNH_2/H_2O_2.

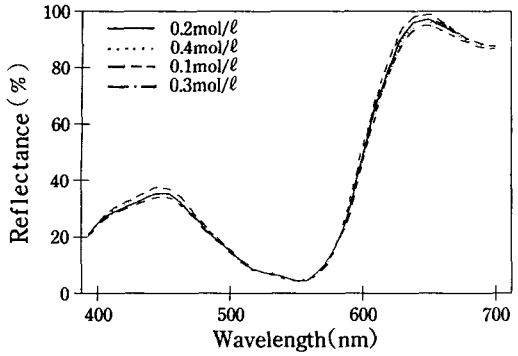


Fig. 4. Effect of kind and concentration of redox components.
Dyeing temp. : 70℃, Dyeing time : 60min, LR : 1 : 100, Dye conc. 2% (owf).
Redox components : $OHCCHO/H_2O_2$.

사을 곡선이며, 사용한 염료인 C. I. Acid Red 52의 최대흡수파장은 560nm이었다.

Fig. 5는 redox component 농도에 따른 효과를 K/S 값으로 나타낸 것으로 $C_6H_{12}O_6/H_2O_2$<H_2NCSNH_2/H_2O_2<$OHCCHO/H_2O_2$의 순서로 염착량이 증가하였으며 redox component의 농도가 증가함에 따라 염착량도 증가하고 있음을 보여주고 있다.

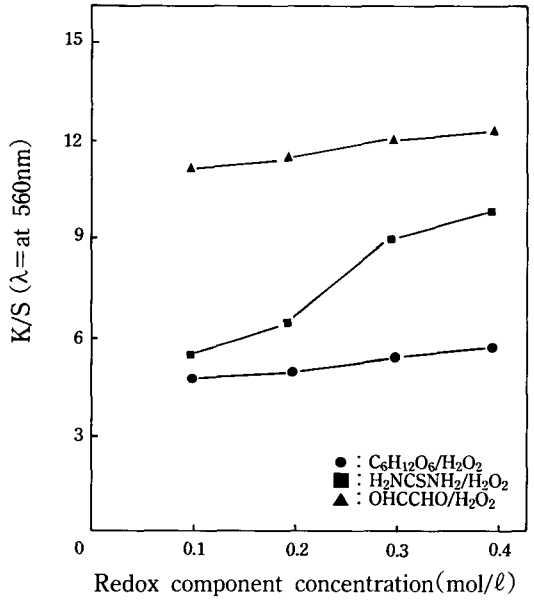


Fig. 5. Effect of kind and concentration of redox components.
Dyeing temp. : 70℃, Dyeing time : 60min, LR : 1 : 100, Dye conc. 2% (owf).

이는 앞서 mechanism에서 살펴 본 바와 같이 redox component가 염색과정의 개시, 성장반응에서 많은 유리기가 생성되므로써 견섬유와 염료간에 공유결합이 형성된다고 생각되며, 이들 중에서 $OHCCHO/H_2O_2$ redox system이 가장 효과가 크며, 이것은 글리옥살(OHCCHO)이 과산화수소에 의해서 활성화되는 정도가 가장 큰 것으로 생각된다.

3.3 염색온도의 영향

Fig. 6에서 볼 수 있는 바와 같이 non-redox, redox system 다같이 염색온도를 50, 60, 70 및 80℃로 높임에 따라 K/S 값도 점차적으로 증가하고 있음을 알 수 있으며 non-redox system의 80℃의 K/S 값이 redox system의 50℃의 K/S 값과 거의 같거나 보다 낮음을 알 수 있어 염욕의 가열에 필요한 에너지가 절감되어 redox system이 효과적인 염색방법의 하나라고 생각할 수 있다.

온도가 상승함에 따라 유리기의 생성이 활발해지고 견섬유의 미세구조가 이완하고 팽윤되어 염료와 섬유와의 결합이 쉬워지기 때문에 염착량이 증가하는 것으로 생각된다.

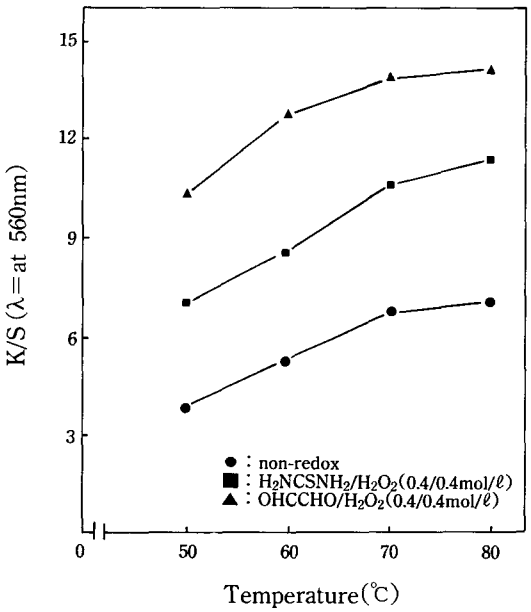


Fig. 6. Effect of dyeing temperature.
Dyeing temp. : 70℃, Dye conc. 2% (owf)
LR : 1 : 100

3.4 염색시간의 영향

Fig. 7은 염색시간의 영향을 나타낸 것으로 non-redox system, redox system 다같이 염색시간을 20분에서 80분으로 증가시킴에 따라 K/S 값이 서서히 증가함을 보여주고 있으며 non-redox system에서 최대값을 나타내어 80분에 상응하는 K/S 값을 redox system에서는 20분에서 훨씬 높은 K/S 값을 보임으로써 짧은 시간내에 염색이 가능함을 보여주며, redox system을 사용함으로서 온도를 낮추고 시간을 줄임으로써 에너지가 절감되고 섬유의 손상을 줄일 수 있다.

그러나 효과적인 염색결과를 얻기 위해서는 적절한 염색시간이 필요하며 이는 염료의 표면흡착, 섬유내부로의 확산에 시간이 소요되기 때문이다.

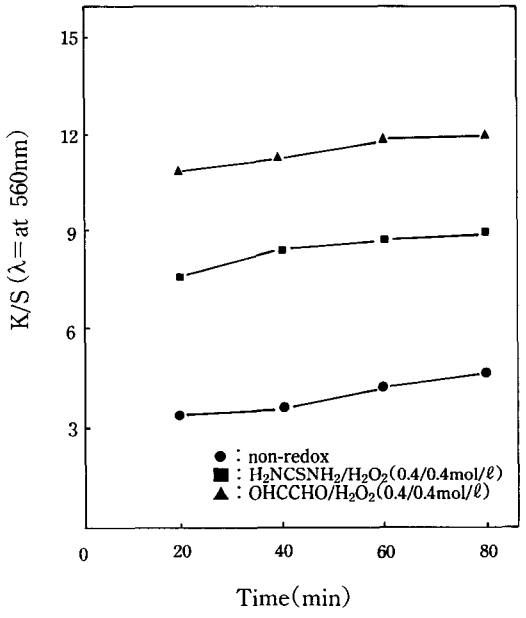


Fig. 7. Effect of duration of dyeing.
Dyeing temp. : 70℃, Dye conc. 2% (owf)
LR : 1 : 100

3.5 염료농도의 영향

Fig. 8에서 보는 바와 같이 non-redox system, redox system 다같이 염료농도를 1%에서 4% (owf)로 증가시킴에 따라 K/S 값도 증가하고 있으며, 특히 redox system의 경우에 농도가 증가함에 따라 상대적으로 큰 폭으로 K/S 값이 증가하고 있음을 보여주고 있다. Non-redox system의 염료농도 4%의 K/S 값이 redox system의 염료농도 1%와 비슷함을 보여 줌으로서 염료 절감의 효과를 보이고 있음을 나타내고 있다.

염료의 농도가 증가함에 따라 redox system의 영향으로 견섬유와 염료에 생성된 자유기들 사이의 공유결합과 견섬유와 산성염료 사이의 정전결합, 수소결합, 반 데르 발스의 힘이 복합적으로 작용하여 염착량이 증가하는 것으로 생각된다.

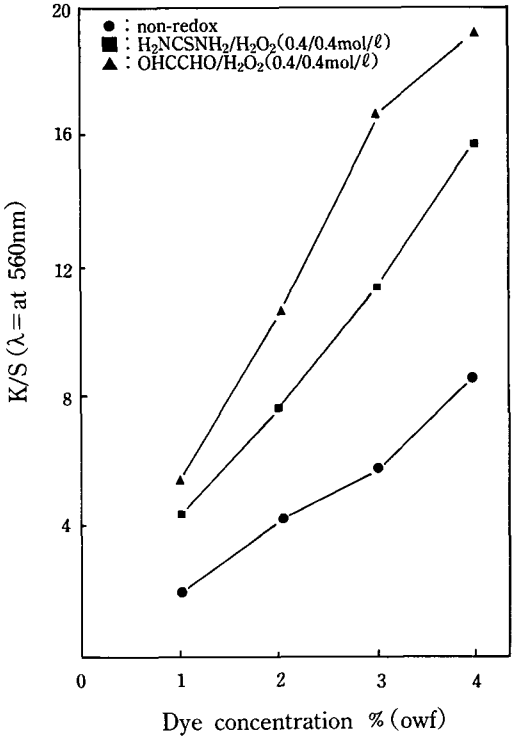


Fig. 8. Effect of dye concentration.
Dyeing temp. : 70℃, Dyeing time : 60min.
LR : 1 : 100

3.6 욕비의 영향

Fig. 9에서 볼 수 있는 바와 같이 non-redox system, redox system 다같이 욕비를 1 : 40에서 1 : 100으로 증가시킴에 따라 K/S 값의 감소를 나타내고 있으며 이는 욕비가 증가함에 따라 염욕의 농도가 감소하며 이에 따라 redox의 능력도 감소되기 때문이라 생각되며 동일욕비에서는 redox

system의 경우가 K/S 값이 크며 특히 OHCCHO/H_2O_2가 상대적으로 욕비의 영향을 적게 받는 것으로 나타났다.

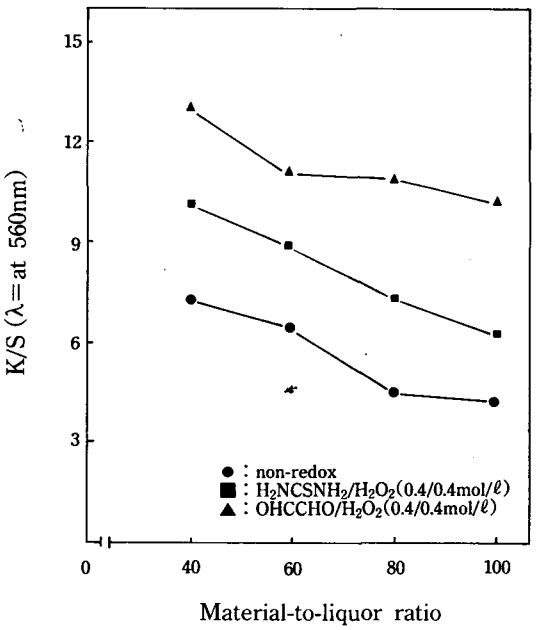


Fig. 9. Effect of material-to-liquor ratio.
Dyeing temp. : 70℃, Dyeing time : 60min.
Dye conc. 2% (owf)

3.7 염색견뢰도

이상의 실험결과에서 살펴본 바와 같이 redox system을 사용하여 염색하므로써 non-redox system으로 염색할 때 보다 K/S 값이 상당히 증가함으로서 염착력 증진에 큰 효과를 가져 왔으나 염색견뢰도 면에 있어서는 같거나 약간의 저하를 가져 왔다.

Table 1에 나타낸 바와 같이 세탁견뢰도는 non-redox system, redox system 다같이 4등급으로 우수한 편이나 변퇴색은 2등급으로 나타나 비교적 낮게 나타났다. 땀견뢰도 역시 4등급 수준으로 우수한 편이나 염료의 농도가 증가함에 따라 약간 낮게 나타나는 경향이 있으므로 2% 이하가 적당하다고 보여 주었다.

일광견뢰도와 세탁견뢰도, 땀견뢰도의 변퇴색이 2급으로 비교적 낮게 나타난것은 사용시료는 물로 수세만 하고 비누처리를 하지 않았다는 것과 염료 자체의 일광견뢰도가 약간 우수하지 못한 것에 기인 하는 것으로 생각된다.

4. 결 론

우아한 광택과 부드러운 촉감을 갖고 있는 견직

Table 1. Effect of dye nature on color strength(K/S), washing fastness(W. F.), perspiration resistance(P. R.), and light fastness(L. F.) properties

Redox system	dye conc. % (owf)	K/S	W. F.			P. R.				L. F
			C	S		Acid		Alkali		
				Silk	Cotton	C	S	C	S	
None	2	4.0	2	4	4	4	4	4	4	3
	3	5.6	2	4	4	4	4	4	4	3
	4	8.5	2	4	4	4	4	4	3~4	3
H_2NCSNH_2/H_2O_2 0.4mole/ℓ(each)	2	7.5	2	4	4	4	4	4	4	2
	3	11.7	2	4	4	4	3~4	4	3	2
	4	15.5	2	4	4	4	3~4	4	3	2
OHCCHO/H_2O_2 0.4mole/ℓ(each)	2	10.5	2	4	4	4	4	4	3~4	2
	3	16.4	2	4	4	4	3~4	4	2	2
	4	18.9	2	4	4	4	3~4	4	2	2

물에 염착성을 향상시키면서 에너지 절감이 기대되는 redox system 중에서 그 효과가 우수한 system을 택하여 redox system이 염착성에 미치는 영향을 실험한 결과 아래의 결론을 얻었다.

1. 견직물에 효과적인 redox system은 glyoxal/hydrogen peroxide, thiourea/hydrogen peroxide, glucose/hydrogen peroxide였으며 이 중에서 가장 효과가 큰 것은 glyoxal/hydrogen peroxide system이었다.

2. Redox component의 농도를 0.1~0.4mol/ℓ, 염색농도 50~80℃로 변화시킴에 따라 염착성(K/S)은 증가하였다.

3. 염색시간 20~80분, 염료농도 1~4%로 변화시킴에 따라 K/S 값은 증가하였으며, 욕비는 1 : 40~1 : 100으로 증가시킴에 따라 K/S 값은 감소하였다.

4. Redox system을 사용하므로서 non-redox system보다 염색온도, 염색시간, 염료농도 등을 낮추면서도 동일한 염착 효과를 얻을 수 있었으나, 염색견뢰도 향상은 이루어지지 못하였다.

참 고 문 헌

1. Jutao and Luo, *J. Soc. Dyers Colour.*, **107**, 117 (1991).
2. Jutao and Luo, *J. Soc. Dyers Colour.*, **107**, 141 (1991).
3. A. Bayazeed, E. EI-Alfy and Hebeish, *Am. Dyest. Rep.*, 73(6), 24(1984).
4. E. A. EI Alfry and S. M. Gawish, *Am. Dyest. Rep.*, 78(7), 48(1989).
5. H. L. Hanna, L. A. Abdou, E. M. EI-Khatib and S. H. Abdel-Fattah, *Am. Dyest. Rep.*, **74** (7), 42(1985).
6. D. K. AL-Hariri, I. D. Rattee and I. Seltzer, *J. Soc. Dyers Colour.*, **94**, 149(1978).
7. H. T. Lokhande, A. N. Saligram and S. R. Shukla, *Am. Dyest. Rep.*, 80(5), 48(1991).
8. N. A. Ibrahim, Sh. Sh. Aggour and A. Hebeish, *Am. Dyest. Rep.*, 75(4), 13(1986).
9. N. A. Ibrahim and M. A. Dawoud, *Am. Dyest. Rep.*, 77(3), 35(1988).
10. N. A. Ibrahim and M. A. Dawoud, *Am. Dyest. Rep.*, 77(6), 35(1988).
11. G. Panda, N. C. Pati and P. L. Nayak, *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 775(1981).