Journal of Natural Science
Pai Chai University, Korea
Vol. 10, No. 1: 93~102, 1997

# 오존을 이용한 마직물의 표백성 향상에 관한 연구

이문수, 송경헌, 김경아, 송봉근*, 이래연**
배재대학교 자연과학대학 의류학부
* 한국화학연구소 화학소재연구단
** 충남대학교 공과대학 섬유공학과

# A Study on the Development of Bleaching efficiency for flex fabrics by Using Ozone Treatment

Mun-Soo Lee, Kyong-Hun Song, Gyoung-A Kim, Bong-Keun Song*,
Rae-Yohn Lee**
*Dept. of Clothing and Textiles, Pai-Chai University*
** Advanced materials div., Korea Research Institute of Chemical Technology*
*** Dept. of Textile Eng., College of Eng., Chung Nam University*

**오존을 이용한 마직물의 표백효과를 연구하기 위하여 오존 발생 장치에 의해서 생성된 오존을 물에 용존시킨 오존처리액으로 마직물을 처리하였다. 마직물의 오존처리를 위하여 오존 발생기와 오존 용존조를 사용하였고, 표백 효과를 측정하기 위하여 오존으로 처리된 마직물을 Hunter의 백도, 인장강도, SEM사진을 측정하였다. 발생 오존의 농도는 전압이 높을수록, 원료 산소가스의 유량이 적을수록 증가하였다. 처리포의 표백효과는 오존의 순수 농도가 증가함에 따라 증가하였다. 처리포의 백색도는 처리온도가 0~15℃, 처리시간이 20분일 때가 최적의 상태를 나타내었다. 처리포의 인장강도는 처리시간이 길수록, 온도를 높여줌에 따라 저하하였다.**

In order to study on the bleaching efficiency of flex fabrics, ozone which has been produced by an ozone generator, has been contacted with flex fabrics in water at various conditions. The equipments used for the ozone reatment of flex fabrics were the ozone generator and a liquor/ozone contactor. For the study of the bleaching efficiency on flex fabrics, the Hunter's whiteness, tensile strength, microscopic properties of the ozone treated flex fabrics were measured. The concentration of generated ozone was increased, as the voltage increase, flow ratio decrease and oxygen amount increase. The bleaching efficiency of ozone treated fabrics was increased with increasing the net concentration of ozone. The whiteness ozone of treated fabrics was found to be best when treated temperature was 0-15℃ and treated time was 20 min. The tensile strength of treated fabrics decreased as the treating time increased, and as the temperature raised.

**Key words** : ozone, bleaching, flex fabrics

# I. 서 론

최근 섬유공업의 소재부문의 눈부신 발전은 신소재 섬유의 개발에 까지 이르러 보다 쾌적한 의생활을 가능하게 하는 정도까지 이르렀다. 또한 소비자의 의식도 패션에 대한 요구가 한층 높아져서 좀더 자신만의 독특한 개성을 나타내고자 하여, 좀더 화려한 색상을 요구하고 있다. 나아가 60년대 이후의 합성섬유의 개발로 인하여 천연섬유의 사용이 감소하였지만, 최근 쾌적한 의생활에 대한 회귀로 점점 천연섬유의 유용성이 대두되고 있는 실정이다. 따라서 우리나라의 특산물중의 하나인 삼베, 모시 등은 하계절용 옷감 및 인테리어용으로 널리 이용되고 있으나 천연적으로 포함하고 있는 색소 및 불순물 때문에 좀더 부가가치를 높일 수 있는 염색가공에 많은 어려움을 안고 있다(서말용 등, 1992). 특히 불순물의 함입량이 일반 천연섬유보다 많아 과다한 약제의 사용이 불가피하므로 적당한 정련, 표백이 곤란할 뿐만 아니라 선명색의 염색물을 얻기도 매우 어려우며, 섬유자체도 산, Alkali, 표백분 등의 약제에 침해되기 쉬우므로 면보다 처리하기가 곤란한 실정이다.

한편, 염색가공 특히 정련 표백의 부문은 아직까지도 예전의 화학약품 처리에 의한 방법에 의존하고 있는 실정으로 염색가공 전공정에서 발생하는 염색가공 폐수의 문제는 현재 대단히 심각한 공해문제로 제기되어 있는 실정이다(染色經濟新聞 등, 1993). 특히 표백공정에서 사용되고 있는 산화 및 환원표백제는 보다 심각한 수질오염원으로 알려진지 오래이며(細谷修二, 1986), (Byrd, 1992), 정련표백시 사용하는 강산, 강알칼리, 산화 및 환원 표백제 등 화학약제 등의 사용을 억제하여 폐수처리 및 환경오염 문제를 최소화하기 위하여 지금까지 많은 생산공장에서 사용되고 있는 화학약품에 의한 다양한 표백법과 처리방법에 대하여 검토하였고, 이러한 화학약품을 이용한 표백방법이 표백처리한 후에 발생하는 화학약제들의 폐액처리에 대단히 많은 경비와 노력을 들이고 있으며(難波敬典 등, 1986), 이 때문에 생산원가의 상승을 초래하는 등의 문제점 때문에 보다 새로운 방법에의 전환을 요구하고 있다(小林次郎 등, 1992).

따라서 본 연구에서는 이러한 문제점들을 최소화 하기 위하여 오존발생장치를 이용하여 오존가스를 도입하므로 발생기 산소를 기체상태로 표백제로써 사용하므로써 폐액발생을 억제하고 사용후 폐기시에 발생하는 공업폐수의 문제를 해결하여 환경오염방지 및 생산원가 절감이라고 하는 면에서 검토하며, 오존발생장치 및 표백장치의 최적화, 수용액중의 오존의 용해도, 오존과 각종 마직물과의 표백반응, 인장강도 변화, 백도측정에 의한 표백효과 등에 대하여 비교 검토하므로써 보다 나은 마직물의 표백성 향상방법에 대하여 연구하고자 한다.

# II. 실 험

## 1. 시험포

시중에서 판매되고 있는 모시(밀도 35×30/ 2.54 cm)와 삼베(밀도 27×27/ 2.54 cm)를 사용하였다.

## 2. 실험장치

1) Ozone 발생기

산소를 원료로 하여 농도 1~10 g/m3의 ozone을 연속적으로 발생시킬 수 있는 ozone generator을 사용하였다. 대략도는 Fig. 1과 같다.

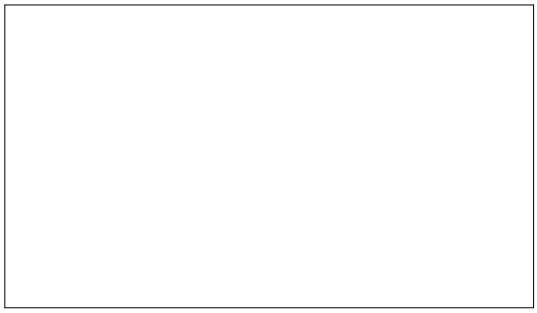

Fig. 1. Schema of ozone generator

2) 오존 용존조

오존 용존조는 Fig. 2와 같이 $\phi$60 mm×170 mm의 pyrex glass 원통형 cylinder로 제작하여 사용하였다.

3) 흡광도 측정기

오존 발생기로부터 발생된 오존의 농도와 오존과의 반응으로 인한 염료의 탈색정도를 알아보기 위하여 UV/VIS Spectrophotometer V-500형(Jasco

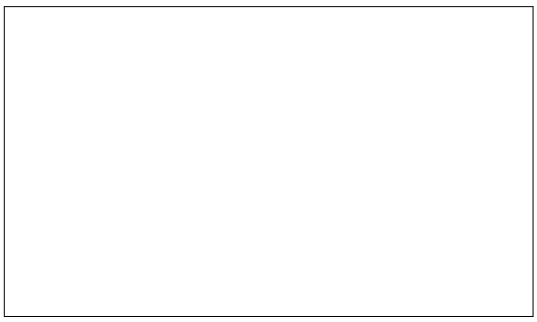

Fig. 2. Liquid/ozone contactor

Co, Ltd., 일본제)을 사용하였다.

### 3. 실험 방법

1) 오존농도 측정방법

다음과 같은 오존농도 측정방법에 의하여 수중의 오존농도를 측정하였다.

(1) KI에 의한 Ozone 농도 측정방법(細谷修二, 1986)

화학분석법(KI법)에 의한 방법을 이용하였으며, ozone과 KI의 반응은 다음과 같다.

$$O3 + 2KI + H2O \rightarrow O2 + 2KOH + I2$$

위에 나타낸 바와 같이, O3는 I2를 유리하여 정색하므로, UV/VIS spectrophotometer V-550형(Jasco Co., Ltd.제)를 사용하여 흡광도를 측정하였으며 아래 계산식에 의해 ozone의 농도를 계산하였다.

(2) Indigo에 의한 Ozone 농도 측정방법(Bader & Hoigne, 1981)

600 ± 5 nm에서 두 용액의 흡광도를 UV/VIS spectrophotometer V-550형(Jasco Co., Ltd.제)를 사용하여 측정하였다. 3 cm cell을 사용하여 Sample과 Blank의 흡광도 차이로 부터 오존농도를 아래식을 이용하여 계산하였다.

$$mgO_3 = \frac{100 \times \Delta A}{0.42 \times b \times v}$$

$\Delta$A = Sample blank의 흡광도 차이

b = Cell의 경로 길이 (㎝)

v = Sample의 체적 (㎖) = 90 ml

f = 0.42

absorbance : 600±5 ㎚

이상의 방법에 의하여 측정된 흡광도 차이에 따른 오존의 용존농도를 Fig. 3에 표시하였다.

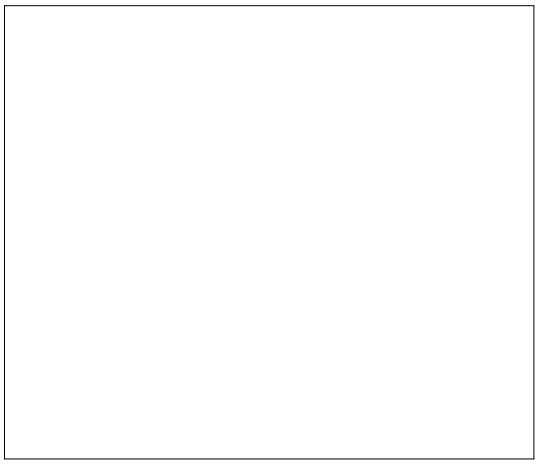

Fig. 3. The ozone concentration for the difference of absorbance

2) 표백처리방법

(1) Ozone을 이용한 표백방법

시료포를 내압용기속의 물에 침지하고, aspirator로서 20분동안 탈기한 다음 padding mangle로 70% 정도 pick-up한 후, 표백처리조 내에서 오존에 의한 표백처리를 하고 padding, 수세, 건조하였다.

(2) 과산화수소(H2O2)를 사용한 표백방법

ozone을 사용하여 표백한 직물과, 일반적으로 사용하는 표백방법을 사용하여 표백한 직물과의 표백성을 비교하기 위하여, 과산화수소 표백방법(35% H2O2, 80 g/ℓ)으로 시험포를 처리하였다.

(3) 시료포의 물성측정

과산화수소 처리를 한 직물과 ozone 처리법으로 표백한 직물을 60℃의 열풍건조기내에서 2시간 이상 치수안정화시킨 다음, desiccator안에서 24시간 이상 conditioning하여 백도와 인장강도를 측정하였다.

① 시료포의 백도 측정

Color and color difference meter (Model TC-8600, Tokyo denshoku Co., Ltd제)을 사용하여, JIS L 1081 C법 (Hunter 법)에 따라 측정하였다.

② 시료포의 인장강도 및 신도 측정

인장강도시험기(Testmetric 220D형, KARL SCHRÖDER KG제)를 사용하여, KS K 0520 (래블스트립법)에 따라서 인장강도 및 신도를 측정하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 전압에 따른 발생오존의 용존 농도

오존 발생기의 전압의 변화에 따른 ozone 발생량을 알아보기 위해 전압을 최대 전압인 6.8 KV에서 4.15 KV까지 변화시키면서 증류수 100 ml에 5분 동안 용존 시킨 후, 각각의 오존 용존수의 오존 농도를 측정하였다.

Fig. 4에서와 같이 전압이 감소함에 따라 ozone의 농도도 감소하는 것을 알 수 있었다. 즉 전압이 감소함에 따라 오존의 발생량이 적어진다는 것을 알 수 있었으며, 이와 같은 결과는 전압이 높아짐에 따라 전극에서 방출하는 전자가 높은 속도 에너지를 가지게 되고, 따라서 전자가 갖는 속도 에너지는 방전관 내부에 체류하고 있는 산소와 충돌하여 산소원자나 산소분자를 생성한다. 여기에서 생성된 산소원자나 여기산소분자가 ozone의 생성 반응에 관여하게 되기 때문에 생성되는 ozone의 농도가 증가하는 것으로 생각된다.

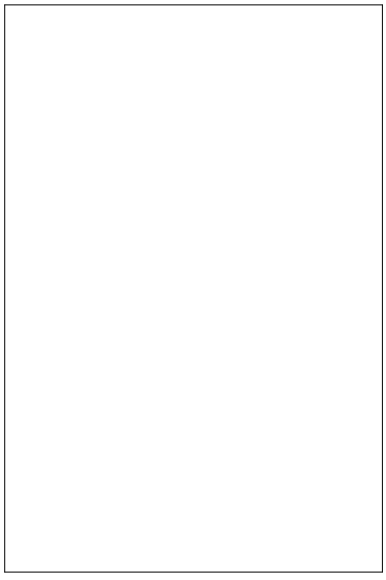

Fig. 4. The efficiency of ozone concentration for generated ozone of the voltage

### 2. 산소의 공급유량에 따른 생성 ozone의 농도

산소의 공급유량에 따라 생성되는 오존의 농도를 알아보기 위해 전압을 6.8 KV로 하고, 5분 동안에 10 cc/min에서 80 cc/min까지 산소가스의 유량을 조정하면서 증류수 100 ml에 발생되는 오존을 용존시켜 보았다.

그 결과는 Fig. 5와 같이 산소가스의 유량이 10 cc/min에서 50 cc/min로 증가함에 따라 오존의 농도는 증가하였지만, 50 cc/min이상에서는 감소하였다. 이와 같이 50 cc/min까지는 산소의 공급량에 따라 오존의 농도가 증가하는 것은 방전관 내부에서 산소분자가 받는 전자와의 충돌 에너지가 적당하여 최적의 오존을 생성하는 것으로 보이며, 50 cc/min보다 많은 유량의 산소가스를 공급하면 발생하는 오존의 농도가 낮아지는 결과를 나타내는 이유로는 일정한 속도로 방전관 내부를 기체가 나갈 때, 유량이 많을수록 유속이 빨라진다. 따라서 유동방전에서 유속이 빨라지고 빠른 속도로 움직이는 산소분자가 받는 전자와의 충돌 에너지가 느린 속도를 가진 산소분자가 받는 전자와의 충돌 에너지보다 낮아져 산소분자의 해리 또는 여기가 어렵게 되는 것으로 사료되며, 한편으로 ozone의 생성반응보다 ozone의 분해반응이 커지기 때문에 ozone의 농도가 낮아지는 것으로 사료된다.

### 3. 용존시간에 따른 오존의 용존량

증류수을 흘려 보내지 않고 산소의 유량은 50 cc/min, 전압은 6.8 KV, 12℃의 상태에서 100 ml의 물을 넣고 5, 10, 15, 20, 25분씩 각각 용존시켰을 때의 오존의 용존량을 측정하여 본 결과, Fig. 6에서와 같이 10분까지는 증가하다가 10분 이후에는 10분 때와 거의 차이가 없이 일정한 량이 용존되는 것으로 나타났다. 따라서 물 100 ml에 최대로 용존될 수 있는 시간은 10분으로 보이며, 10분후

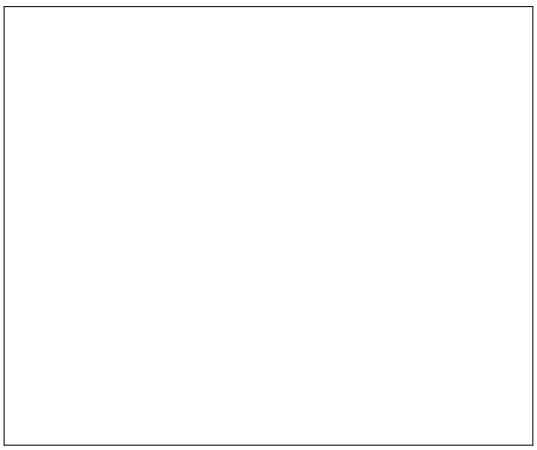

Fig. 5. The efficiency of ozone concentratio for generated ozone of oxygen supplied ratio

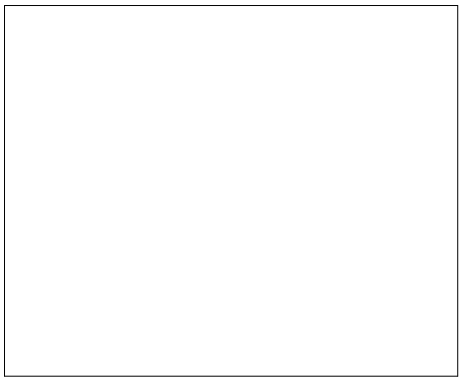

Fig. 6. The efficiency of ozone concentration for the treating time

는 오존을 계속 공급해도 포화 상태에 이르러 더 많은 오존이 수중에 용존되지 않는 것으로 사료된다.

## 4. 용존수의 온도에 따른 오존의 용존량

증류수 100 ml에, 산소유량은 50 cc/min, 전압 6.8 KV, 용존시간은 10분의 상태에서 5℃에서 25℃까지 온도를 변화시키며 각각의 오존의 농도를 측정하였다.

그 결과는 Fig. 7와 같이 5℃일 때는 20 ppm 이상 오존의 농도를 나타내었지만 온도가 높아질수록 용존되는 오존의 량도 급격히 낮아진다. 이와 같은 결과는 일반적으로 ozone과 같은 기체의 용해도는 온도와 가스의 분압력에 따라 영향을 받기 때문인데 온도가 낮을수록, gas의 압력이 높을수록 그 용해도는 증가하는 것과 잘 일치하였다.

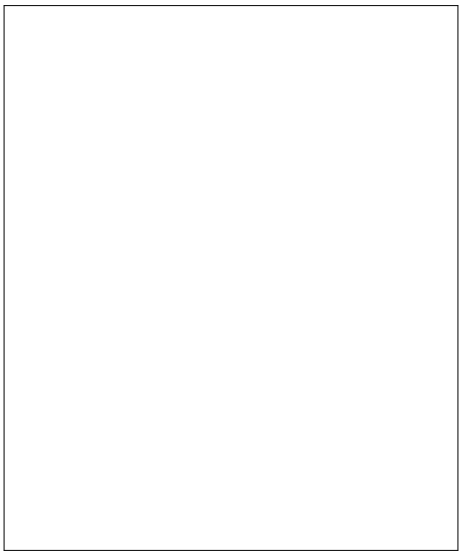

Fig. 7. The efficiency of ozone concentration for the tremperature of liguid/ozone solution

## 5. 용존수의 오존의 농도에 따른 마섬유 (모시, 삼베) 시료의 백도 변화

오존의 농도가 각각 다른 오존수에 시료를 넣고 20분 동안 표백처리 한 후 건조하고 색차계로 측정하였다.

그 결과는 Fig. 8, Fig. 9과 같이 모시와 삼베 모두 용존된 오존이 많을수록 백도가 높게 나타났다. 유기 색소물질들은 물 속에 용해되어 있는 ozone이 수중분해로 인하여 -OH, -OOH와 같은 활성 radical로 바뀌며, 이러한 산소 활성종들이 이중결합들과 삼중결합들을 이루고 있는 색소발색기를 파괴하므로서 순백하게 되는 것으로 알려져 있다.

따라서 오존의 농도가 높고, 계속적인 오존의 공급이 있을 때 표백효과는 크게 나타날 것으로 사료된다.

## 6. 과산화수소 표백 처리와 오존 표백 처리의 비교

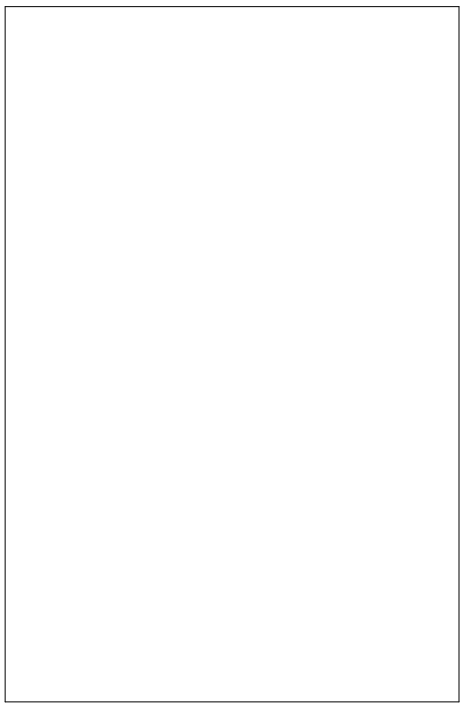

Fig. 8. Effects of whiteness for ramie fabrics change by ozone concentration

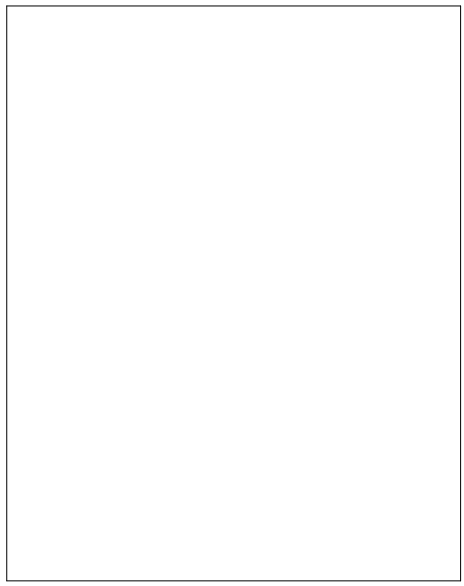

Fig. 10. The comparison of whiteness by bleaching methods for ramie fabrics

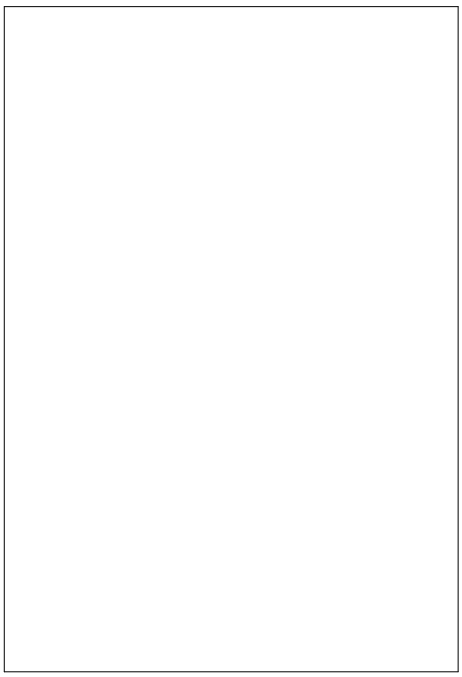

Fig. 9. Effects of whiteness for Hemp fabrics change by ozone concentration

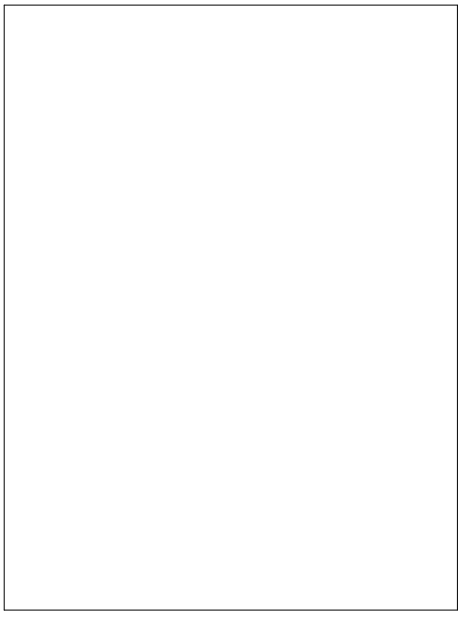

Fig. 11. The comparison of tensile strength by bleaching methods for ramie fabrics

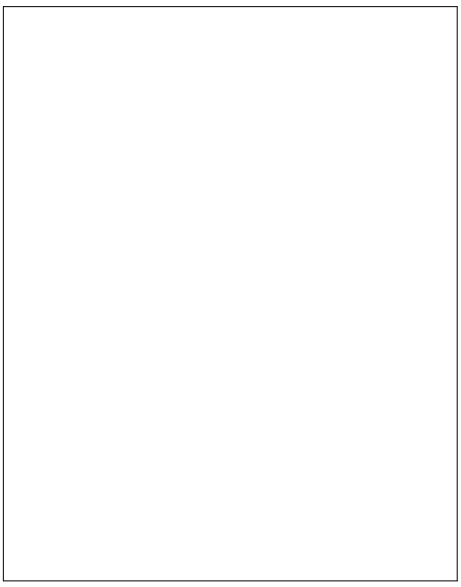

Fig. 12. The comparison of elongation by bleaching methods for ramie fabrics

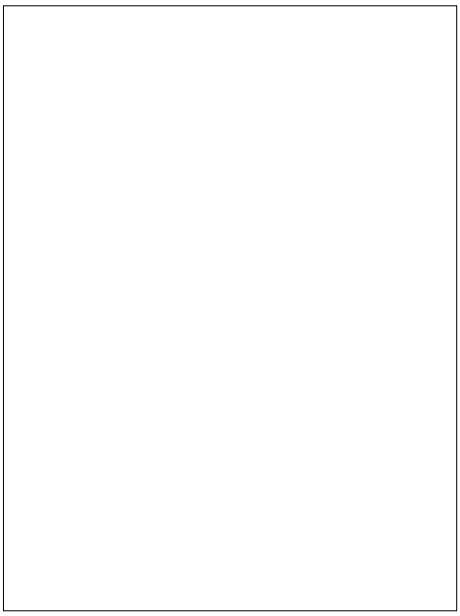

Fig. 13. The comparison of whiteness by bleaching methods for hemp fabrics

모시 백도의 비교에서 Fig. 10에서와 같이 오존 표백 처리가 과산화수소 표백 처리보다 확실히 표백효과가 우수함을 나타내었다. 또한 Fig. 11은 모시의 강도를 비교한 것으로 강도에 있어서도 오존 표백 처리가 과산화수소 표백 처리보다 강도 저하가 적게 나타났으며, Fig. 12에서 알 수 있듯이 신도는 미처리 포와 오존처리, 과산화수소처리 모두 비슷한 수치를 보여주었다.

삼베의 백도도 Fig. 13과 같이 모시와 마찬가지로 오존 표백 처리가 과산화수소 표백 처리보다 표백효과가 우수한 것으로 나타났으며, 강도는 Fig. 14과 같이 오존 표백 처리한것이 과산화수소 표백 처리한 것보다 강도 저하가 크게 나타났다. 또한 Fig. 15를 보면 신도는 오존 표백 처리에서는 저하되었고, 과산화수소 표백처리에서는 신도가 증가하는 것을 나타내었다.

모시, 삼베 모두 강도가 저하되는 결과를 나타냈는데 그 원인을 Katai(細谷修二, 1986)는 오존의 촉매작용에 의한 glucoside 결합의 가수분해 반응과 오존에 의해 개시되는 radical 연쇄반응으로 설명하였다. 또한, 오존에 의한 cellulose의 분해는 주로 가수분해이고, 그밖에 cellulose 쇄중에 carbonyl기를 도입하는 반응이 있다고 설명했으며, carbonyl기가 도입되면 $\beta$-탈리반응에 따라

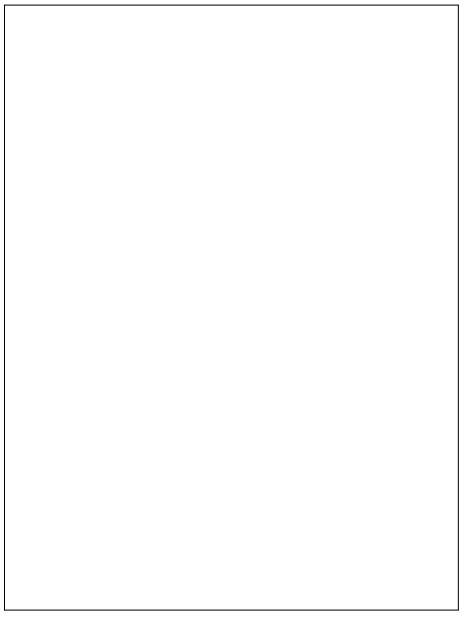

Fig.14. The comparison of tensile strength by bleaching methods for hemp fabrics

쉽게 cellulose쇄가 절단되는 것으로 알려져 있다. 오존이 -OH, -OOH와 같은 활성 radical종들을 생성하므로서, Katai등이 주장한 가수분해 및 radical 연쇄반응을 일으켜 강도저하가 일어난 것으로 추정된다.

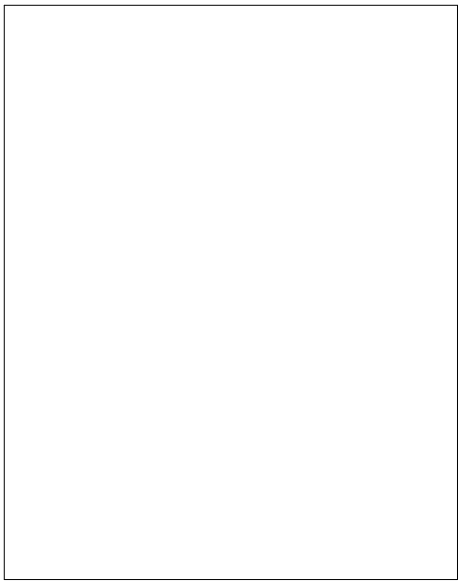

Fig. 15. The comparison of elongation by bleaching methods for hemp fabrics

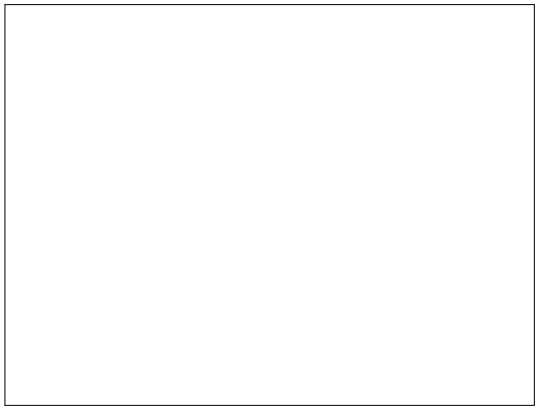

Fig. 16. The SEM photograph of untreated ramie fabric

Fig. 16, Fig. 17, Fig. 18은 모시를 SEM으로 본 사진이다. Fig. 16은 미처리포, Fig. 17는 오존 표백 처리한 것, Fig. 18는 과산화수소 표백 처리한 것이다. 이 그림으로 보아도 오존 처리한 것과 과산화수소 처리한 것의 표면을 비교하면 과산화수소 처리한 것이 더 많은 분해가 일어난 것을 알 수 있었다.

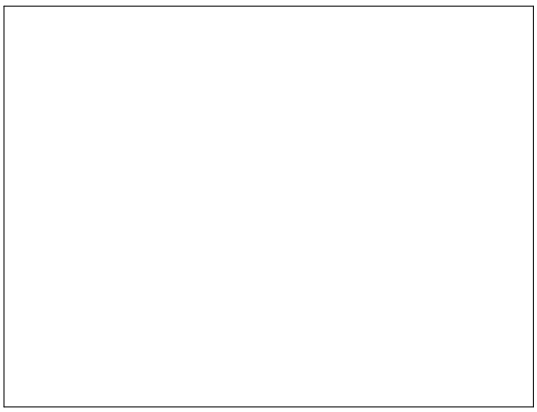

Fig. 17. The SEM photograph of ozone treated ramie fabric

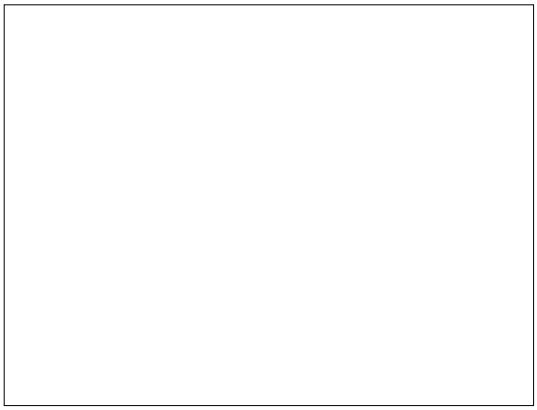

Fig. 18. The SEM photograph of hydrogen peroxide treated ramie fabric

또한 Fig. 19, Fig. 20, Fig. 21은 삼베의 미처리시, 오존 처리한 것, 과산화수소 처리한 것의 SEM사진을 나타내었다. 오존 처리한 것이 과산화수소 처리한 것 보다 표면이 더 분해되어 있는 것을 알 수 있었다.

따라서 모시는 오존보다 과산화수소에 의해 cellulose의 가수분해가 잘 일어나고, 삼베는 과산화수소보다 오존에 의해서 더 많은 cellulose가 가 수분해되는 것을 알 수 있었으며, 분해가 많이 된 만큼 강도의 저하도 크다는 것을 알 수 있었다.

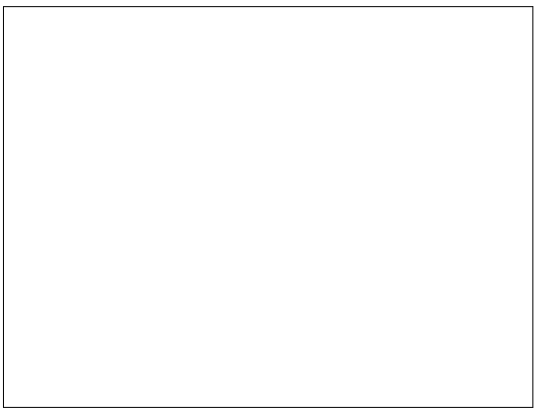

Fig. 19. The SEM photograph of untreated hemp fabric

Fig. 20. The SEM photograph of ozone treated hemp fabric

## IV. 결 론

오존으로써 마직물을 표백하는 최적 처리 공정을 연구 개발하고자, 처리시간과 온도 등이 백색도에 미치는 영향들을 조사하였으며, 기존의 과산화수소 표백방법으로 표백한 마직물과, 오존 처리법으로 표백한 마직물의 백색도 및 인장강도를 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 발생 오존의 농도는 전압이 높을수록 원료 산소가스의 유량이 적을수록 증가하였다
2. 처리포의 표백효과는 오존의 용존농도가 20 ppm이상에서 효과적이었으며, 이때 최적 처리온도는 0～15℃이였다.
3. 처리포의 백도는 처리시간은 길수록 증가하나 20분정도가 적당하였다
4. 처리포의 강도는 처리시간이 길어질수록 용존수의 온도가 낮을수록 저하하였다
5. 처리포의 인장강도는 삼베의 경우, 오존처리한 경우가 과산화수소처리한 것보다 강도저하가 심하였으며, 모시의 경우는 이와 반대의 경향을 보였다.
6. SEM사진에 의한 표면 관찰 결과, 강도저하가 큰 것 일수록 표면에 많은 가수분해의 흔적을 볼 수 있었다.

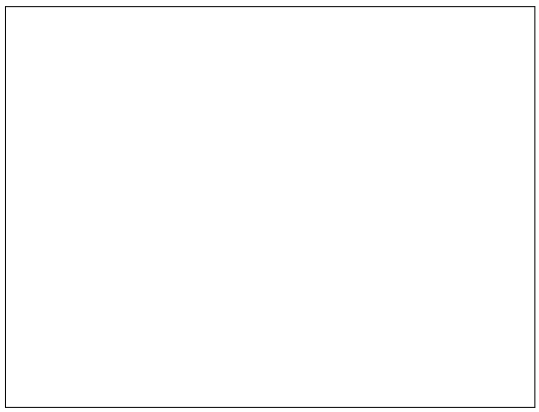

Fig. 21. The SEM photograph of hydrogen peroxide treated hemp fabric

## 감사의 말씀

본 연구는 충남대학교 공과대학 국책사업 학·연·산 공동연구계획에 의하여 (주) 신성기술연구소와 공동으로 연구되었음을 밝히며, 연구비를 지원해 준 충남대학교 국책사업단에 깊은 사의를 표한다.

## 인용 문헌

서말용. 1992. 오존을 이용한 면직물의 표백에 관한 연구. 영남대학교 대학원 석사학위 논문.

이현동. 1986. Studies on the ozone oxidation of aqueous dyes solution. 한양대학교 환경과학대학원.

**조환, 서말용, 유재선**. 1993. **오존을 이용한 면직물의 표백에 관한 연구**. 韓國染色加功學會誌. 6 (17): 311-321.

**오존을 이용한 착색폐수의 탈색기술**. 1992. FITI Testing Inspection Center. 6(9).

Katz, J. 1977. Generation and usage of alternate disinfection, ozone and clorine dioxide technology for disinfection drinking water. Noyes Date Coporation. 108.

Bader, H. & Hoigne, J. 1981. Determination of ozone in water by the indigo method. Water Res. 15: 449.

Rip G. Rice, 中西賢. 美國における上水處理へのオゾン處理導入狀況. 水道協會誌. 59(1).

染色經濟新聞. 1993. 染色加工と環境保存. 1月 15日.

細谷修二. 1986. オゾン利用の新技術. 三 書房.

男成采夫. オゾンを利用した着色排水處理と脫色技術. 染色工業. 40.

難波敬典. 1986. 環境-オゾンを利用した水處理技術. オゾン利用の新技術. 67-89.

小林次郎. 1992. オゾンによる染色廢水處理. 加工技術. 27.

細谷修二. 1986. オゾン濃度測定技術. オゾン利用の新技術. 11.

細谷修二. 1986. オゾンによる新しバルブ製造技術. オゾン利用の新技術.