

<研究論文(學術)>

## 과산화수소/글리옥살 산화환원계를 사용한 양모의 염색성

정동석 · 이문철\* · 이영희 · 김경환

부산대학교 공과대학 섬유공학과  
\*경성대학교 이과대학 의류학과  
(1995년 12월 5일 접수)

### Dyeing Properties of Wool Using Hydrogen Peroxide/Glyoxal Redox System

Dong Seok Jeong, Mun Cheul Lee\*, Young Hee Lee and Kyung Hwan Kim

*Dept. of Textile Eng., Pusan National Univ., Pusan, Korea*  
*\*Dept. of Clothing and Textiles, Kyungsoong Univ., Pusan, Korea*  
(Received December 5, 1995)

**Abstract**—Wool fabric and merino wool top were dyed with two dyes, C. I. Acid Red 13 and C. I. Direct Blue 1 in presence of hydrogen peroxide/glyoxal redox system at various conditions such as dyeing time, temperature and redox concentration. The pH of dye bath was 4.5 in buffer solution of  $\text{KH}_2\text{PO}_4(0.1\text{mol/l})/\text{Na}_2\text{HPO}_4(0.1\text{mol/l})$ . Also dyeing of cotton fabric was carried out with C. I. Direct Blue 1 in absence or presence of redox system.

The color depth(K/S) increased with redox concentration and dyeing temperature. The increases in dyeing rate and equilibrium dye exhaustion of Acid Acid 13 and Direct Blue 1 on wool fiber and fabric in the present of hydrogen peroxide/glyoxal have been caused by decreasing in pH value during dyeing process which due to the decomposition of hydrogen ion in glyoxal with the assistance of hydrogen peroxide. But the decreases in exhaustion of Direct Blue 1 on cotton may be attributed to repulsive interaction between salt and salt.

#### 1. 서 론

섬유제품에 전처리나 그래프팅을 통해 그 물리적·화학적 구조 및 물성을 변화시켜 염색성을 개선하는 시도는 일찍부터 활발히 이루어져 왔다. 특히 그래프트 개시제로 사용되는 산화환원계를 염욕에 첨가한 상태에서는 저온에서도 염색성이 향상된다는 보고가 있다. 예컨대 건이나 양모와 같은 단백질섬유의 경우 산화환원계를 사용함으로써 비등점의 염색보다 10~20°C 낮은 온도에서도 비슷한 색농도가 얻어지므로 에너지절약과 섬유구조의 손상이 덜하다고 보고하고 있다.

Ibrahim 등<sup>1)</sup>은 직접염료에 의한 면 및 레이온의 염색에서 색농도에 미치는 여러가지의 산화환원계의 농도, 염색시간 및 온도의 영향을 검토한 결과 과황산암모늄/글루코오스계가 가장 효과적임을 밝혔으며, 나일론<sup>2)</sup>, 양모<sup>3)</sup>, 머서화면<sup>4)</sup>에 대한 염색에서 산화환원계의 영향을 보고한 바 있다. 또한 이들은 산성염료를 사용한 염색에서 산화제로서 과황산칼륨, 과황산암모늄 및 과인산칼륨, 환원제로서 글루코오스를 사용한 산화환원계를 첨가한 상태에서의 나일론<sup>5)</sup>, 양모 및 양모/아크릴 혼방품<sup>6)</sup>의 염색성을 비교한 결과 과황산암모늄/글루코오스계가 가장 좋은 효과를 나타낸다고 보고하고 있다.

Kantschev 등<sup>7)</sup>은 산성염료/단백질섬유 염색에서 과산화수소/글리옥살, 과산화수소/치오요소 및 과산화수소/피로아황산칼륨의 3종의 산화환원계를 사용하여 이들 계만을 첨가하여 70°C에서 염색한 것과 아세트산을 첨가한 비등염색(96°C)에서 염색한 것을 비교하여 흡진율이 거의 같은 결과를 얻고 있다.

이밖에 Luo 등<sup>8)</sup>은 여러가지 산성염료를 사용한 견의 염색에서 흡착률과 고착률에 미치는 과산화수소/글루코오스계의 첨가 적정농도의 영향을 검토하였다.

Venkidasamy 등<sup>9)</sup>은 과황산암모늄/글루코오스계 첨가에 의한 직접염료 염색에 대해서 60°C의 산화환원계 첨가염색이 100°C의 일반 비등염색의 K/S와 같게 나타나 저온염색의 가능성을 지적하였다. 또한 Shenai 등<sup>10)</sup>은 과산화수소/포름알데히드계-산성염료 염색에서 30, 40, 50°C의 저온에서의 산화환원계 첨가 및 무첨가시의 흡착률을 비교 검토한 결과 무첨가시는 흡진율이 거의 없었으나 첨가시에는 흡진율이 상당하다는 것이 나타나 저온염색의 가능성을 나타내었다.

Lee 등<sup>11)</sup>은 산성염료에서 과산화수소/글루코오스 등 3가지 산화환원계 첨가의 염색에서 과산화수소/글루코오스계가 가장 효과적임을 밝히고 있다.

Shenai 등<sup>12)</sup>은 과산화수소/글리옥살을 직접염료, 산성염료, 반응성염료의 3종염료를 사용하여 30°C에서 나일론과 견을 일반염색, 포름산 산성욕 및 산화환원계 첨가 염색계를 비교하여 30°C에서도 과산화수소/글리옥살계는 거의 흡진됨을 밝히고 있다.

Saligram 등<sup>13)</sup>은 직접염료와 염기성 염료에서 30~60°C의 저온에서 과황산칼륨/글루코오스 등 3가지 산화환원계를 사용하여 가잠견과 작잠견의 두가지 물성의 섬유에서 산화환원계의 적정농도점을 구하고 최고의 효과는 과황산칼륨/글루코오스

이며 이들의 염색성에 관하여 논하였다.

이들의 연구는 저온 염색의 입장에서 산화환원계가 40°C이상에서 라디칼을 만들어 염료와 섬유에 활성기를 생성시켜 섬유와 염료사이에서 공유결합이 형성되어 기존 결합력에 공유결합이 첨가되어 염색성이 향상된다고 보고하고 있다.

한편 Park 등<sup>14)</sup>은 산성염료/견의 염색에서 과산화수소/글루코오스 산화환원계를 사용하였을 때 보여진 염색성의 증대는 25% 피리딘 및 50% DMF 수용액으로 추출한 결과 라디칼을 생성에 의한 공유결합에 의한 것이 아니라 잔욕의 pH 값 감소에 기인한다고 하여, 공유결합 형성이 염착량 증가의 원인이라는 Luo 등의 결과<sup>8)</sup>와는 다르게 보고하고 있다.

따라서 이 연구에서는 산화환원계 첨가에 의한 염색성 향상 원인을 규명하고자 기질로서 양모를 중심으로 과산화수소/글리옥살 산화환원계 및 각각의 단독 첨가에서 얻어진 산성염료 염색물의 색농도(K/S)로 부터 염색속도, 온도, 산화환원계 농도, 잔욕의 pH 변화 등에 미치는 산화환원계의 영향을 검토하였다. 또한 피리딘 추출에 의한 염착량으로부터 공유결합의 여부를 고찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시 료

양모직물(트로피칼)은 色染社(일본)에서 제공된 염색견뢰도 시험용 백포, 면직물은 한국의류시험검사소에서 제공된 백면포를 그대로 사용하였으며, 이들 직물의 특성은 Table 1에 나타내었다. 메리노울 톱은 에탄올 및 벤젠으로 각각 10시간 속스레 추출후 증류수로 반복 세정, 실온 건조하였다.

### 2.2 시약 및 염료

Table 1. Characteristic of fabrics used in this study

Fabric	Composition	Weave	End (per cm)	Pick (per cm)	Weight (g/m <sup>2</sup> )	Thickness (mm)
Wool	100% wool	plain	27	22	158	0.27
Cotton	100% cotton	plain	55	26	120	0.22

염색에 첨가되는 산화환원계 중에서 산화제로서는 과산화수소, 환원제로서 글리옥살을 사용하였다. 그밖에 피리딘, 황산나트륨 등을 사용하였으며 이들 약품은 모두 1급 시약을 사용하였다. 염료로서는 산성염료 C. I. Acid Red 13과 직접염료 C. I. Direct Blue 1으로서, 이들은 모두 특급시약(Tokyo kasei, Japen)을 그대로 사용하였다. 염료의 구조식과 25% 피리딘 수용액에서의 최대흡수파장( $\lambda_{max}$ )과 분자흡광계수( $\epsilon$ )는 Table 2과 같다.

### 2.3 염 색

#### 2.3.1 염색방법

양모직물 및 메리노 울 톱의 염색에 있어서 염색은 산성 및 직접염료 모두 인산2수소칼륨( $KH_2PO_4$ , 0.1mol/l) 및 인산수소2나트륨( $Na_2HPO_4$ , 0.1mol/l)의 완충용액으로 pH 4.5로 조정하였고, 염료농도는 염색속도에 있어서 Acid Red 13에 대해서는  $5 \times 10^{-4}$  mol/l, Direct Blue 1에 대해서는  $4 \times 10^{-4}$  mol/l로 욕비는 400 : 1과 1000 : 1로 하여 과산화수소, 글리옥살의 산화환원계(혼합) 및 단독첨가한

상태에서 소정시간(2분~180분) 및 온도(40~90℃)에서 염색하였다. 한편 염착평형에서는  $4 \times 10^{-4}$  mol/l 80℃에서 24시간 염색하였다.

한편 면직물의 염색은 중성염(황산나트륨)의 농도를 달리하여 Direct Blue 1으로  $4 \times 10^{-4}$  mol/l, 욕비 400 : 1로 하여 과산화 수소, 글리옥살의 산화환원계(혼합) 및 이들의 단독첨가한 상태에서 소정온도에서 소정시간 동안 염색하였다.

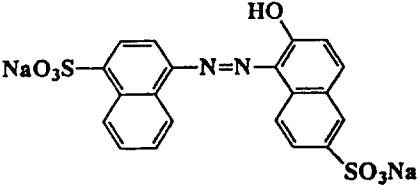
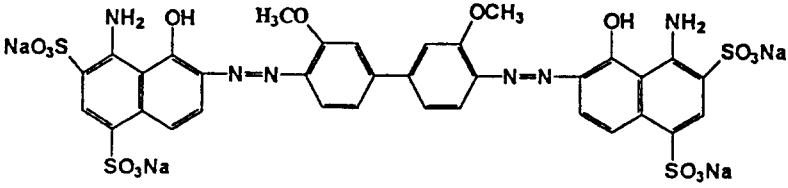
#### 2.3.2 측 색

산화환원계를 첨가한 상태에서 염색한 양모 및 면직물을 적분구가 부착된 분광광도계(Hitachi U-3000, Japan)를 사용하여  $D_{65}$ 광원, 10°시야에서 표면반사율(Acid Red 13,  $\lambda_{\mu_{max}} = 508nm$ ; Direct Blue 1,  $\lambda_{\mu_{max}} = 597nm$ )을 측정하여 다음의 Kubelka-Munk식으로부터 K/S 값을 계산하였다.

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

여기서, R : 표면반사율 K : 흡광계수  
S : 산란계수

Table 2. Dyes used in this study

C.I. Acid Red 13	
	
$\lambda_{max} = 518nm$	$\epsilon = 18970$
C.I. Direct Blue 1	
	
$\lambda_{max} = 630nm$	$\epsilon = 32380$

### 2.3.3 염착량 측정

염색시료(울 톱 및 직물)를 증류수에 충분히 수세, 건조하여 25% 피리딘 가열수용액에서 염료를 반복 추출한 후 분광광도계(Hitachi U-3000, Japan)로 최대흡수파장에서 광학밀도를 측정하여 미리 작성한 검량선에 의해 염착량을 구하였다.

### 2.4 pH 값 측정

과산화수소/글리옥살의 산화환원계가 첨가된 상태에서 80°C에서 염색한 후 그 잔욕에 대해 염색 시간에 따른 pH 값변화를 pH meter(Corning Co, pH meter 240, USA)로 측정하였다. 또한 산화제, 환원제의 단독에 대해서도 염색전후의 염욕에 대해서도 측정하였다.

### 2.5 염색견뢰도 시험

염색시료를 KSK 0430, A2 방법에 준하여 Launder-O-Meter(아시아기공, 200-1)로 세탁시험하였으며, 일광견뢰도는 KSK 0700에 의하여 Fade-O-Meter(Infec CF-20N, Japan)로 20시간 광조사하였다. 시험전후의 염색시료를 분광측색계(Macbeth Co., Color Eye 3100, USA)를 사용하여 D65광원 100시야에서 측색한 후 얻어진 CIELAB 표색계 및 K/S 값으로부터 견뢰도를 평가하였다. L\* 값은 색농도의 증가와 더불어 감소하고,  $\Delta E^*_{ab}$ 는 무첨가 및 산화환원계 첨가 염색물에 대하여 견뢰도 시험전후의 색차를 비교하여 나타낸 것이다.

$$L^* = 116(Y/Y_n)^{1/3} - 16 \quad \text{lightness}$$

$$a^* = 500[(X/X_n)^{1/3} - (Y/Y_n)^{1/3}] \quad \text{red-green axis}$$

$$b^* = 500[(Y/Y_n)^{1/3} - (Z/Z_n)^{1/3}] \quad \text{yellow-blue axis}$$

여기서,  $X/X_n$ ,  $Y/Y_n$  및  $Z/Z_n$ 은 어느것도 0.008856보다 크며,  $Y_n = 100$ 으로 한다.

$$C^*_{ab} = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2} \quad \text{psychometric chroma}$$

$$\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 염색조건의 영향

과산화수소/글리옥살 산화환원계(이하 산화환원

계라 약칭)로 사용하였을 때, 이 계가 첨가된 상태에서의 양모 염색물의 색농도에 미치는 염색속도, 온도, 산화환원계 농도, 잔욕의 pH 변화 등의 영향을 살펴보았다.

Fig. 1은 산화환원계가 첨가된 염욕에서 Acid Red 13 및 Direct Blue 1으로 80°C에서 5분 및 30분간 염색하여 얻어진 양모직물의 표면반사율 곡선으로서, (1)은 산화환원계 무첨가(이하 무첨가라 약칭), (2)는 산화환원계 농도 0.02/0.02M, (3)은 0.20/0.20M에서의 염색시료이다. Acid Red 13의 무첨가 시료의 표면반사율 피크점은 508 nm, Direct Blue 1은 597nm인데, 두 염료 모두 산화환원계 첨가시료의 표면반사율 피크점의 이동이 없어 염색시료에는 색상의 변화가 일어나지 않고

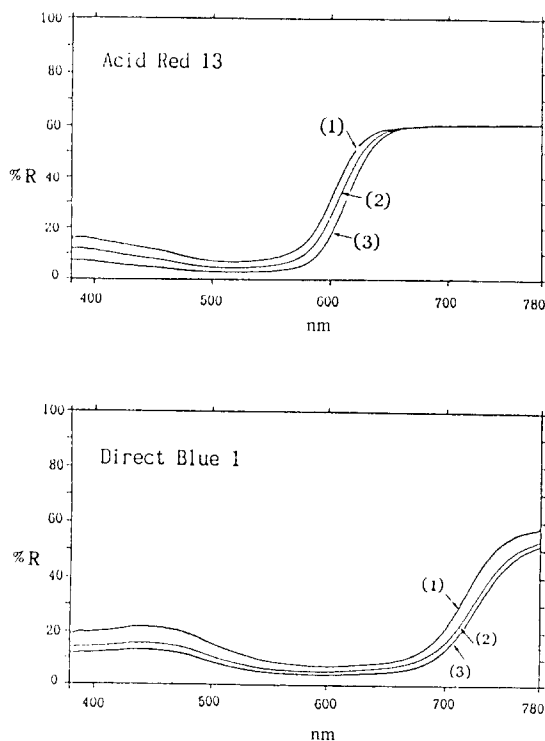


Fig. 1. Reflectance curve of wool fabrics dyed with acid and direct dye in presence of redox system.

Control(1); 0.02/0.02M(2); 0.20/0.20M(3).

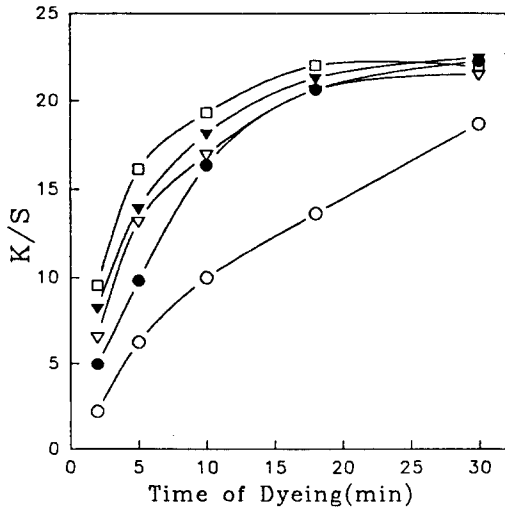


Fig. 2. Relationship between time of dyeing and K/S values of wool fabric dyed with Acid Red 13.  
Control(○) ; 0.02/0.02M(●) ; 0.05/0.05M(▽) ; 0.10/0.10M(▼) ; 0.20/0.20.(□).

있다. 이러한 결과로부터 산화환원계가 본 실험에 사용한 두 염료 모두 염욕 중에서 shift를 일으키지 않은 것으로 생각된다.

Fig. 2 및 Fig. 3은 80°C에서의 Acid Red 13 및 Direct Blue 1의 염색속도곡선 K/S의 차이를 나타낸 것이다. Acid Red 13의 경우 분자량이 작은 균염형 염료로 인해 그 염착량이 대단히 빠름을 보여주고 있다. 무첨가 시료에서는 시간에 따라서 증가하지만 산화환원계를 염욕에 첨가한 경우에는 18분 이후에는 완만하게 증가하여 평형에 도달하는 것을 알 수 있고 염욕에서 산화환원계의 농도가 증가함에 따라 K/S값이 증가함을 알 수 있다. 한편 Direct Blue 1의 경우에는 시간에 따라서 염착량이 완만히 증가하고 이것은 직접염료인 Blue 1의 분자량이 크기 때문이고 염욕에서 산화환원계의 농도가 증가할수록 K/S값이 증가한다.

또 동일한 염색시간에서 산화환원계의 K/S에 미치는 농도변화를 비교하였을때 농도가 증가함에 따라 K/S가 증가하지만 0.05M 이상에서는 증가폭이 완만하고 0.10M 이상에서는 거의 일정하게 증가하는

것을 알 수 있다. 즉 산화환원계의 증가분만큼 염착량의 증가는 보여지지 않는다.

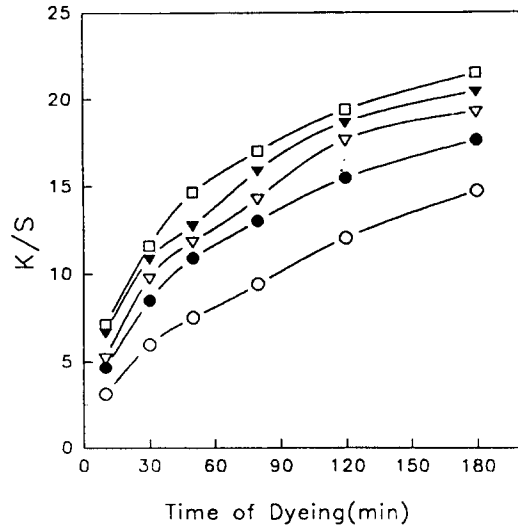


Fig. 3. Relationship between time of dyeing and K/S values of wool fabric dyed with Direct Blue 1(for key see Fig. 2).

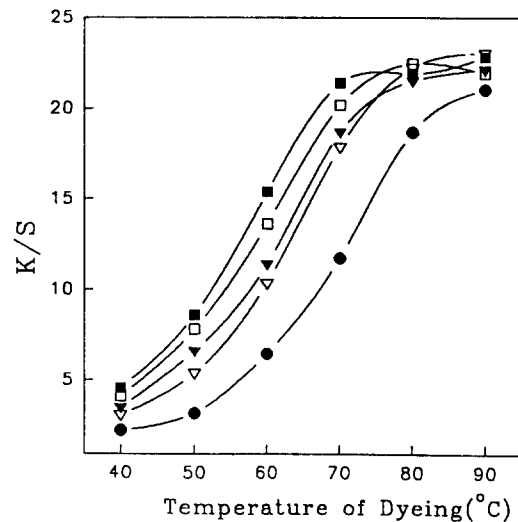


Fig. 4. Relationship between temperature of dyeing and K/S values of wool fabric dyed with Acid Red 13(for key see Fig. 2).

Fig. 4는 Acid Red 13을 온도(40~90℃)에 따라 30분간 염색했을때의 K/S변화를 나타낸 것이다. 무첨가 시료의 90℃에서의 K/S 값과 0.20/0.20M의 70℃의 K/S값이 비슷하게 나타나, 산화환원계의 첨가염욕에서 10~20℃정도를 낮출수 있는 효과가 보여진다.

같은 온도에서 산화환원계의 농도효과를 비교하면 농도의 증가에 따라 K/S가 증가하지만 0.05M 이상에서는 그 증가폭이 완만하고 0.10M 이상에서는 거의 일정함을 알 수 있다.

Fig. 5는 완충액과 buffer가 조정되어 있지 않은 증류수의 염욕에서 산화환원계의 효과를 본 것이다. 완충액을 사용하지 않았을 때가 사용하였을 때보다 K/S가 큰 것을 알 수 있는데 이는 과산화수소/글리옥살 산화환원계가 분해되어 생성된 이온강도가 완충액의 그것보다 커 염착량의 증대를 가져왔다고 여겨진다.

이어 과산화수소와 글리옥살의 단독첨가와 무첨가시의 K/S를 비교하였다. Fig. 6은 산화환원계를

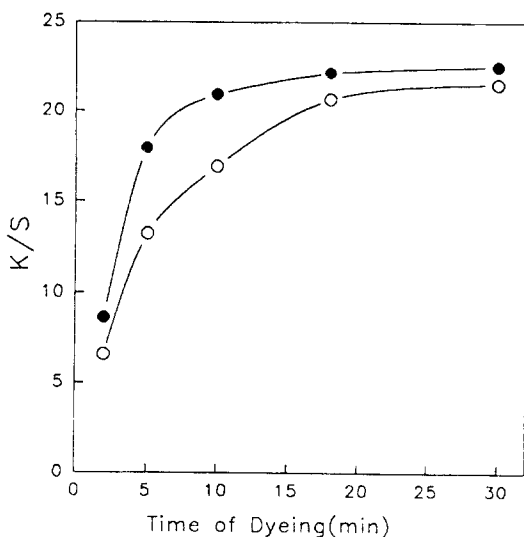


Fig. 5. Relationship between temperature of dyeing and K/S values of wool fabric dyed with Acid Red 13 with and without redox system.

With buffer solution(○) ; Without buffer solution(●).

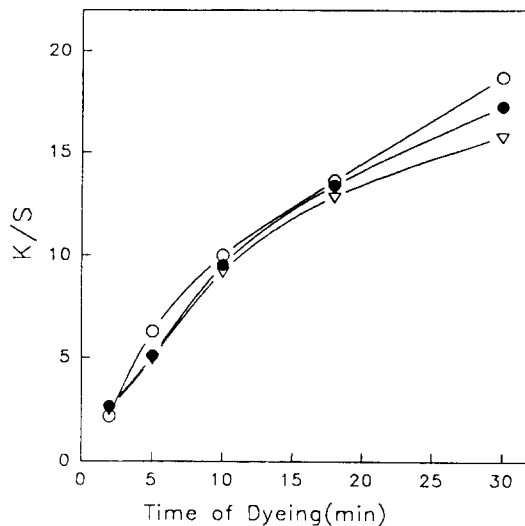


Fig. 6. Rate of dyeing of wool fabric dyed with Acid Red 13 in presence of hydrogen peroxide or glyoxal alone. Control(○), hydrogen peroxide(▽), glyoxal(●).

단독으로 첨가하였을 때 염색속도곡선을 나타낸 것이다. 과산화수소와 글리옥살 단독으로 첨가하였을 때는 무첨가시료의 K/S 값보다 낮게 나타났다. 과산화수소 단독으로 표백효과가 있으며, 글리옥살은 염욕에서 분해되어 완충액과  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{COO}^-$ 의 반발로 염착량이 감소되었다고 생각된다.

Table 3는 Acid Red 13을 70℃, 30분에서 염색하고, Direct Blue 1은 70℃, 50분에서 양모섬유를 염색한 후 25% 피리딘으로 85℃에서 4회 반복추출후 섬유에 염료가 남아있지 않은 것을 확인하고 염착량을 구한 것이다. Acid Red 1과 Direct Blue 1 모두 무첨가 시료에 비하여 염착량이 0.02/0.02 M에서 두배 이상이 차이가 나고 산화환원계 염욕의 농도가 증가할수록 염착량은 증가하는 것을 알 수 있다. 그리고 섬유상에 남아있는 염료가 존재하지 않으므로 라디칼 생성에 의한 공유결합으로 염착량의 증가는 아니라 여겨진다<sup>4)</sup>.

Table 4는 양모직물을 사용하여 Direct Blue 1과 Acid Red 13을 80℃에서 평형염색하여 얻어진 염착량의 결과를 나타낸 것이다. 평형 염착량은

**Table 3. Dye exhaustion of wool fiber in presence of hydrogen peroxide/glyoxal redox system**

	Dye exhaustion(mol/g×10 <sup>5</sup> )				
	Control	Redox concentration(M)			
		0.02/0.02	0.05/0.05	0.10/0.10	0.20/0.20
Acid Red 13	4.99	11.59	14.57	15.83	17.17
Direct Blue 1	0.55	1.22	1.48	1.48	2.21

Dyeing was carried out at 70°C in initial dye concentration of  $0.8 \times 10^{-4}$  mol/l for Acid Red 13, and  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/l for Direct Blue 1. Dye exhaustion was obtained for 30min with Acid Red 13 and for 50min with Direct Blue 1. Liquor ratio was kept 1000 : 1.

**Table 4. Equilibrium dye exhaustion of wool fabric in presence of hydrogen peroxide/glyoxal redox system**

	Equilibrium dye exhaustion(mol/g×10 <sup>5</sup> )				
	Control	Redox concentration(M)			
		0.02/0.02	0.05/0.05	0.10/0.10	0.20/0.20
Acid Red 13	14.09	30.77	33.49	34.19	34.95
Direct Blue 1	5.58	9.39	10.86	11.07	11.01

Equilibrium dyeing was carried out at 80°C for 24hours in initial dye concentration of  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/l with Acid Red 13, and  $0.8 \times 10^{-3}$  mol/l with Direct Blue 1. Liquor ratio was kept 400 : 1.

무첨가에 비해 0.02/0.02M에서 2배정도 증대하였으나 산화환원계 염색의 농도 증가분만큼 염착량은 증가하지 않았다.

다음은 염색 후 잔염의 pH 값을 측정하였다. Fig 7과 Fig 8은 산화환원계 농도증가에 따른 pH 값을 80°C에서 시간별로 측정한 것이다. Fig 7에서 무첨가 염색의 pH 값은 염색의 완충액 pH인 4.5에서 일정하지만 산화환원계 염색농도가 증가할수록 pH 값이 감소하는데 0.02/0.02M에서는 3.3정도, 0.05/0.05M에서는 3.0정도, 0.10/0.10M에서는 2.8, 0.20/0.20M에서는 2.6정도로 pH 값이 낮아졌다. 이러한 H<sup>+</sup> 이온의 분해는 상온에서 분해가 진행된 후 온도가 올라감에 따라 분해되지 않은 분자들이 시간이 지남에 따라 서서히 분해되며 30분 이후에는 거의 분해가 일어나지 않음을 알 수 있다. 즉 산화환원계의 H<sup>+</sup> 이온의 발생량은 완충액의 이온강도를 넘어서는 과량의 양으로 색농도(염착량)의 증가는 pH의 감소에 기인한다<sup>44)</sup>. 그러나 pH의 감소분만큼 색농도(염착량)의 증가가 보여지지 않으므로 어떤 다른 염착거동을 지니고 있는 것이라 생각된다.

이러한 Fig. 9는 과산화수소 농도를 고정하고 글리옥살의 농도를 2배 증가시켰을 때 K/S의 변화를 본 것이다. 염색에서 글리옥살의 몰농도가 증가하였을 때 K/S가 증가하는 것을 알 수 있고, 이것들은 무첨가시료의 K/S와 산화환원계 염색의 농도인 0.02/0.02M 사이에 있다는 것을 알 수 있다. 즉 색농도의 증가는 과산화수소의 도움을 받아 글리옥살의 분해로 색농도가 증가하는 것을 알 수 있다.

Fig. 10은 면에 대한 산화환원계의 영향을 알아보기 위하여 중성염(황산나트륨)의 첨가와 무첨가시에 산화환원계의 유무에 따른 염착량의 변화를 나타낸 것이다. 염을 사용하지 않았을 때 산화환원계 첨가염색에서는 염착량이 증가하는데 대하여 염을 사용하였을 때는 오히려 산화환원계 첨가염색의 농도가 증가할수록 염착량이 감소함을 볼 수 있다. 즉 염을 사용하지 않았을 때는 글리옥살이 물속에서 분해되어 생성된 CH<sub>2</sub>(OH)COO<sup>-</sup>와 OHCCOO<sup>-</sup>(<sup>-</sup>OCCOO<sup>-</sup>)가 염의 작용으로 염착량이 증가하며 염(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)을 첨가하였을 때는 이들의 이온이 염과 반발하여 염착량이 감소하리라 생각된다. Table 5를 보아서도 알 수 있다. 즉 과산화수소 단독으로는

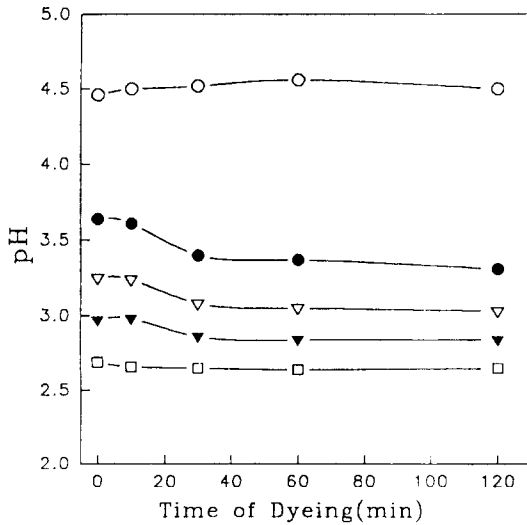


Fig. 7. Relationship between time of dyeing and pH values of residual bath containing different redox concentrations.

Dyeing at 80°C : Control(○), 0.02/0.02M(●), 0.05/0.05M(▽), 0.10/0.10M(▼), 0.20/0.20M(□).

K/S에는 영향을 미치지 못하지만 글리옥살의 0.20 M에서 글리옥살이 수중에서 분해되어 CH<sub>2</sub>(OH)COO<sup>-</sup>가 염의 작용으로 K/S가 증대하리라 생각된다.

Table 5. K/S value of cotton dyed with Direct Blue 1

	K/S
Control	0.65
Hydrogen peroxide	0.65
Glyoxal	1.01

Dyeing was carried out at 80°C for 60 min in presence of 0.20M of hydrogen peroxide or glyoxal alone.

### 3.2 염색건뢰도

산화환원계 첨가에 의한 염색물의 세탁건뢰도,

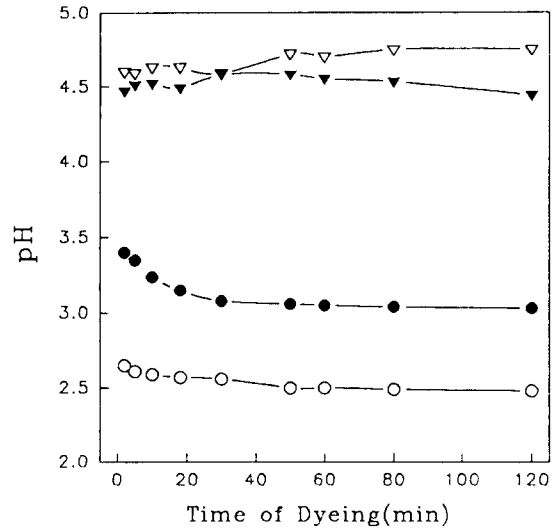


Fig. 8. Relationship between time of dyeing and pH values of residual bath in absence or presence of Hydrogen peroxide/glyoxal redox system(0.05/0.05 M).

With buffer solution(●), Without buffer solution(○); Hydrogen peroxide alone, 0.05M(▽); Glyoxal alone, 0.05M(▼).

일광건뢰도에 대해서 이들 시험전후의 K/S 및 ΔL\*, Δa\*, Δb\*, ΔC\* 및 ΔE\*<sub>ab</sub> 값을 건뢰도의 간이적인 척도로 삼아 Table 6과 7에 나타내었다. 내세탁과 내일광성은 모두 Direct Blue 1의 경우는 산화환원계 첨가시료가 색차(ΔE\*<sub>ab</sub>)가 적으나 Acid Red 13에서는 크게 나타났다. 즉 Direct Blue 1은 건뢰성이 산화환원계 첨가의 염색물이 세탁과 일광건뢰도에서 우수한 것을 나타내지만 Acid Red 13은 우수하지 못하였다.

### 3.3 과산화수소/글리옥살 산화환원계의 산분해 반응기구

과산화수소/글리옥살 산화환원계의 첨가가 무첨가 염색계보다 염색속도를 빠르게 하며, 평형염착



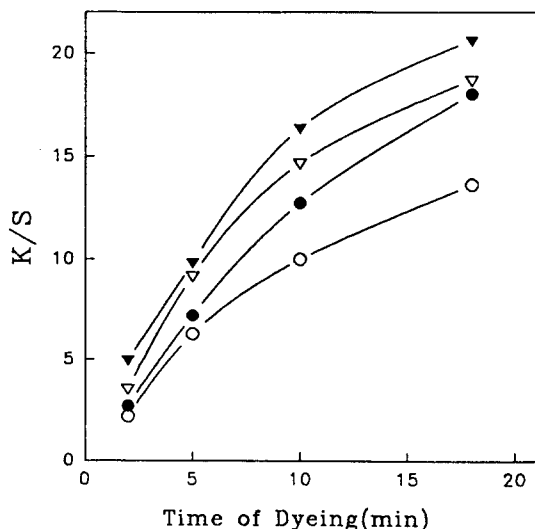
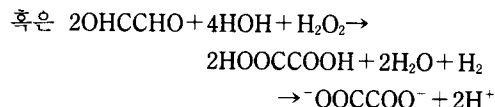
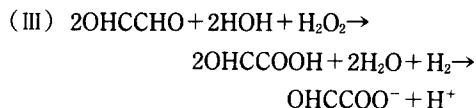
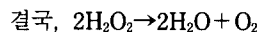
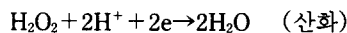
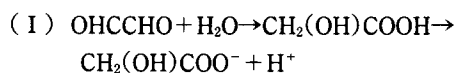


Fig. 9. Rate of dyeing of wool fabric dyed with Acid Red 13 at different concentration of glyoxal with hydrogen peroxide.  
Dyeing at 80°C ; Control(○), 0.007/0.007M(●), 0.007/0.014M(▽) ; 0.02/0.02M(▼).

량도 증대시킨다는 것이 염색시간, 염색온도, 산화환원계의 농도 변화로부터 명확해졌다. 이러한 염색성 향상은 과산화수소/글리옥살계에서 라디칼이 생성되어 이어 연쇄적으로 섬유-염료간에 각각의 라디칼이 생성되는 결과 이들 섬유-염료간에

공유결합에 의한 염착량의 증가에 기인한다고 일반적으로 받아들여지고 있다. 그러나 과산화수소/글루코오스에 의한 견의 염색에서 글루코오스가 분해되어 pH가 감소되어 견의 염색성이 증가<sup>14)</sup>한다는 보고와 같이 본 실험에서도 과산화수소/글리옥살 염색계에 있어서 과산화수소의 도움을 받은 글리옥살이 산으로 분해되어, 그 결과 pH의 감소에 의해 염착량이 증가하는 것이라 생각된다.

과산화수소 및 글리옥살 단독 첨가계와 과산화수소/글리옥살 산화환원계가 물 속에서 분해되는 과정을 다음과 같이 설명할 수 있다<sup>15, 16)</sup>.



(I)은 글리옥살의 수용액에서의 해리반응으로서 저농도에서는 완충액에 미치는 효과가 미미하나, 글리옥살 1.0M 이상의 고농도에서는 pH의 저하가 보여진다. 이것은 Table 8의 결과에서 뒷받침되고

Table 6. Light fastness for wool fabric dyed with C. I. Acid Red 13 and Direct Blue 1

Redox Conc.	(K/S) <sub>A</sub>	$\Delta L^*$	$\Delta a^*$	$\Delta b^*$	$\Delta C^*$	$\Delta E^*_{ab}$	(K/S) <sub>B</sub>
Acid Red 13							
Control	23.28	1.07	-0.27	-0.51	-0.45	1.21	21.64
0.05/0.05	25.61	1.48	1.49	0.99	1.77	2.32	25.05
0.20/0.20	26.63	1.76	1.45	1.03	1.75	* 2.50	25.05
Direct Blue 1							
Control	7.97	6.56	2.11	9.91	-9.69	12.07	3.94
0.05/0.05	12.35	4.13	2.47	7.38	-7.19	8.79	7.17
0.20/0.20	17.40	4.52	1.38	6.39	-6.24	7.94	9.94

Dyeing was carried out at 80°C for 60 min.

(K/S)<sub>A</sub>, (K/S)<sub>B</sub>: K/S values before and after light fastness test.

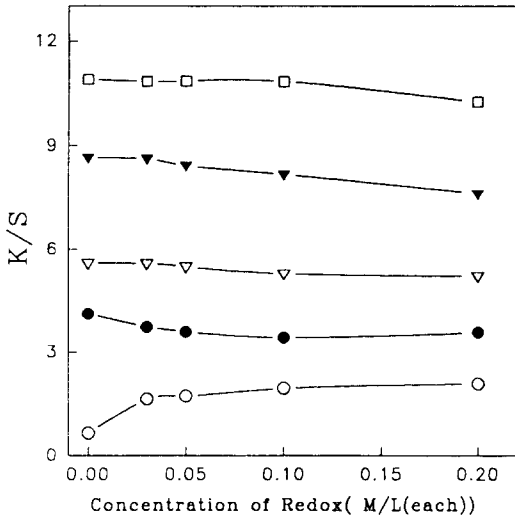


Fig. 10. Relationship between concentration of redox and K/S values of cotton fabric dyed with Direct Blue 1. Control(○), 10% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(●), 20% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(▽), 50% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(▼), 100% Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(□).

있다. 즉 Table 8는 완충액을 사용하지 않은 증류수와 완충액중에서 0.2M 및 1.0M의 과산화수소, 글리옥살을 단독으로 용해시켰을 때의 pH 값을 나타낸 것으로서, 글리옥살 0.20M의 단독 완충액의 pH는 거의 4.5에 가깝지만 1.0M로 증가시키면 pH 4.25로 pH 값이 저하한다. 즉 같은 증류수와 완충액중에서 0.2M 및 1.0M의 과산화수소, 글리옥

Table 8. Values of pH of hydrogen peroxide and glyoxal alone at room temperature

Redox system	pH value		
	0.0M	0.2M	1.0M
Hydrogen peroxide			
without buffer <sup>a)</sup>	4.00	4.01	3.98
with buffer	4.50	4.48	4.45
Glyoxal			
without buffer <sup>a)</sup>	4.00	3.02	2.87
with buffer	4.50	4.48	4.25

<sup>a)</sup>2nd distilled water

살을 단독으로 용해시켰을 때의 pH 값을 나타낸 것으로서, 글리옥살 0.20M의 단독 완충액의 pH는 거의 4.5에 가깝지만 1.0M로 증가시키면 pH 4.25로 pH 값이 저하한다. 즉 글리옥살의 소량첨가는 완충액에 영향을 그다지 주지 않아 pH를 대체로 그대로 유지할 수 있지만 고농도에서는 완충액의 이온강도를 증가하는 산이 분해된다.

(II)는 과산화수소의 수용액에서의 해리반응으로서 Table 8에서 보는 바와 같이 pH 값에 영향을 미치지 않는다. 즉 과산화수소 단독으로 첨가되는 경우 염색성에 영향을 미치지 않는 것으로 보이며 표백효과로 오히려 염색성을 감소시킨다고 생각된다.

(III)은 과산화수소/글리옥살 산화환원계의 수용액에서의 분해반응으로서 프로톤( H<sup>+</sup> 이온)을 발생시켜 pH를 낮추는 주요 반응으로 여겨지며, 양모에 대한 염착량 증가의 주된 반응임을 알 수 있다.

Table 7. Washing fastness for wool fabric dyed with C. I. Acid Red 13 and Direct Blue 1

Redox Conc.	(K/S) <sub>A</sub>	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔC*	ΔE* <sub>ab</sub>	(K/S) <sub>B</sub>
Acid Red 13							
Control	23.76	2.85	1.74	-0.42	1.42	3.36	21.23
0.05/0.05	26.63	4.54	4.44	2.41	5.04	6.79	22.49
0.20/0.20	28.04	5.37	5.19	2.48	5.75	7.88	23.17
Direct Blue 1							
Control	8.89	1.29	-0.32	-0.79	0.78	1.55	8.32
0.05/0.05	14.08	0.49	-0.26	-1.30	1.30	1.41	13.85
0.20/0.20	17.95	0.96	-0.19	-0.23	0.22	1.01	16.62

Dyeing was carried out at 80°C for 60 min.

(K/S)<sub>A</sub>, (K/S)<sub>B</sub>: K/S values before and after light fastness test.

산의 영향에 관계없는 직접염료의 면의 염색성은 I)과 III)의  $\text{CH}_2(\text{OH})\text{COO}^-$ 와  $\text{OHCCOO}^-$ ( $^-\text{OOC}-\text{CCOO}^-$ )가 염의 효과를 가지며 염이 없을 때는 염의 효과로 염착량이 증가하며 염(황산나트륨)을 첨가할 때, 오히려 감소하는 원인은 염과의 반발작용이라고 생각되어진다<sup>17)</sup>.

#### 4. 결 론

양모를 기질로 하여 과산화수소/글리옥살 산화환원계를 첨가한 상태에서 산성염료 및 직접염료로 염색하였다. 산화환원계 농도, 염색시간, 및 온도를 달리하여 무첨가 및 첨가시의 염색들의 색농도(K/S)와 피리딘 추출에 의한 염착량을 구하고, 80°C에서 소정시간 염색후 잔류의 pH를 측정하였다. 또한 염색물에 대한 견뢰도 시험을 행하였다. 면에 대해서는 염을 첨가하였을 때와 첨가하지 않았을 때 K/S값을 구하였다. 다음의 결론을 얻었다.

1. 과산화수소/글리옥살계의 산화환원의 염착량의 증가는 pH증가로 인한 염색성이 증가한 것이며, 피리딘 추출후 섬유에 남아있는 염료가 존재하지 않으므로 공유결합의 발생은 아니라고 생각된다.

2. 과산화수소/글리옥살계의 농도가 증가할수록 염색의 pH는 감소되어 양모의 염착량이 증가하며 0.05/0.05M 이상에서는 K/S증가는 완만하게 증가하여 pH감소분만큼 염착량이 증가되지 않았다.

3. 과산화수소와 글리옥살 단독의 염색에서는 오히려 무첨가시의 염착량보다 감소하였다.

4. 직접염료에 의한 면의 염색성은 황산나트륨이 첨가하지 않은 상태에서 염착량이 증가하는 이유는 글리옥살의 분해에 의한 염의 생성으로 추측되며, 황산나트륨의 첨가시 염착량의 감소는 황산나트륨과 글리옥살의 분해에 의해 생성된 염의 반발작용에 의한 것이라 추측된다.

5. 일광 및 세탁견뢰도는 Direct Blue 1의 경우 산화환원계 첨가한 것이 무첨가 염색시료에 비하여 우수한 반면 Acid Red 13에서는 무첨가 시료에 비하여 나빠졌다.

#### 참 고 문 헌

1. N. A. Ibrahim, Sh. Aggour, and A. Hebeish, *American Dyestuff Repr.*, **75**, 13(1986).
2. N. A. Ibrahim and M. A. Dawoud, *American Dyestuff Repr.*, **77**(4), 35(1988).
3. N. A. Ibrahim and M. A. Dawoud, *American Dyestuff Repr.*, **77**(3), 35(1988).
4. N. A. Ibrahim and M. A. Dawoud, *American Dyestuff Repr.*, **77**, 36(1986).
5. N. A. Ibrahim, K. Haggag, and A. Hebeish, *Die Angew. Makromol. Chemie.*, **132**, 53(1985).
6. E. Kantshev, A. Gantschewa, and G. Tsxholakov, *Milliand Textilber.*, **68**, 273(1987).
7. N. A. Ibrahim, K. Haggag, and A. Hebeish, *Die Angew. Makromol. Chemie.*, **131**, 15(1985).
8. J. Luo, *J. Soc. Dyers Colour.*, **107**, 117(1991).
9. P. Venkidusamy et al, *Text. Dyer Printer*, **27**, 18(1994).
10. P. Venkidusamy et al, *Text. Dyer Printer*, **27**, 22(1994).
11. R. Y. Lee, D. H. Baik, J. L. Lim, and Y. H. Lim, *Kor. Soc. Dyers Finishers*, **6**, 1(1994).
12. V. A. Shenai and S. B. Joshi, *Text. Dyer Printer*, **18**, 16(1985).
13. A. N. Saligram et al, *American Dyestuff Repr.*, **82**, 30(1993).
14. J. Y. Park, T. K. Kim, and Y. J. Lim, *Sen-i Gakkaishi*, **50**, 4(1994).
15. 김학제, 김기수, 성백능, 조병하, "최신이화학대사전", 법경출판사, 83(1992).
16. 化學大辭典編輯委員會, "化學大辭典", 共立出版, 364(1989).
17. 김공주, 이정문, "염색화학", 형설출판사, 175(1991).