

10E05

양모염색에 있어서 글리콜산(Glycolic Acid)의 사용 (I)

-양모의 반응염색에 있어서 아세트산의 대체-

오명준, 김재필

서울대학교 공과대학 섬유고분자공학과

1. 서론

섬유산업에 있어서 pH의 제어는 가장 어려운 공정중의 하나로 인식된다. 특히 양모, 나일론, 폴리에스테르, 아크릴 등의 섬유소재에의 염색시 pH 조절을 위하여 과량의 아세트산이 사용되고 있다. 그러나 이러한 아세트산의 염색후 폐수로의 방출은 환경학적으로 문제로 인식되고 있어, 그 대체품의 개발이 시급히 요구되고 있다.

아세트산의 대체품으로 연구되고 있는 포름산의 경우 아세트산에 비하여 BOD는 매우 작으나, 염색에 적용되는 pH 영역에서 안정성이 매우 낮기 때문에 자동공급장치를 사용하지 않는 경우에는 불균염의 원인이 될 수 있는 것으로 알려져 있다.

글리콜산은 휘발성이 낮고, 불연성이며 냄새가 적고, 경수의 금속염들을 용해시키는 작용을 하며, 글리콜산의 이온화상수는 아세트산과 포름산의 중간정도로 포름산에 비하여 pH 조절이 더 쉽다. 또한 글리콜산은 증기압이 매우 낮기 때문에 증발되기 어렵고, 독성이 낮으며, 생분해성이 매우 우수하여 아세트산의 대체산으로서 환경친화적인 역할이 기대된다.

Table 1. Properties of glycolic acid, acetic acid and formic acid

Properties	Glycolic Acid	Acetic Acid	Formic Acid
pKa	3.87	4.75	3.75
Vapor Pressure (mmHg / 20°C)	<< 0.1	11.4	33.55
Fire Hazard	Non-flammable	Flammable	-
Odor	Very Mild	Irritating, Strong	Pungent
Chelation of Hard Water Minerals	Good	Little	-
Biodegradation	Very Good	Bad	-
Chelation Activity in Acidic Environments	more Effective (than EDTA)	-	-
Anti-Microbial Activity	much Higher (than Citric Acid)	-	High

이에 본 연구에서는 아세트산의 대체품으로서의 글리콜산의 적용 연구의 첫 단계로서 pH 조절이 특히 중요한 양모의 반응염색에 있어서 적용을 조사하였다. 글리콜산에 의한 아세트산의 대체시의 영향을 평가하기 위하여 아세트산 및 현재 아세트산의 대체품으로 인식되는 포름산과의 비교를 위하여 염색성, pH의 변화, 염색후의 색의 변화 등이 고찰되었다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

염색용 백포로는 JIS L 0803 규격 양모(소모사, 평직, $102 \pm 5 \text{ g/m}^2$)를 그대로 사용하였으며, pH 조절용 산으로는 아세트산(99%), 포름산(85%), 글리콜산(70%)을 사용하였다.

2.2 염료

양모염색용 반응성 염료로는 α -bromoacrylamido계 반응성기를 갖는 Lanazol (Ciba Specialty Chemicals) 염료 중 3원색인 Lanazol Yellow 4G, Lanazol Red 6G, Lanazol Blue 3G 와 현재 크롬블랙의 대체품으로 가장 많이 사용되는 Lanazol Black PV를 정제없이 그대로 사용하였다.

2.3 pH 조절능(pH Adjustment Efficacy)의 측정

물(pH=7.04) 1L에 아세트산, 포름산, 글리콜산을 소량씩 첨가하면서 pH 변화를 pH-meter를 이용하여 측정하였다.

2.4 시간에 따른 염착거동의 측정

시간에 따른 흡진율의 변화를 측정하기 위하여 UV/Vis Spectrometer(UNICAM, UV2 Model)와 Computer가 결합된 Dye-O-Meter(Roaches)를 이용하여 50°C, 10분 후에 pH가 4.50 ± 0.05 가 되도록 조절한 후, 염료를 첨가하여 욱비 1:200으로 다음 Fig. 1과 같이 염색하면서 흡광도를 측정하였다.

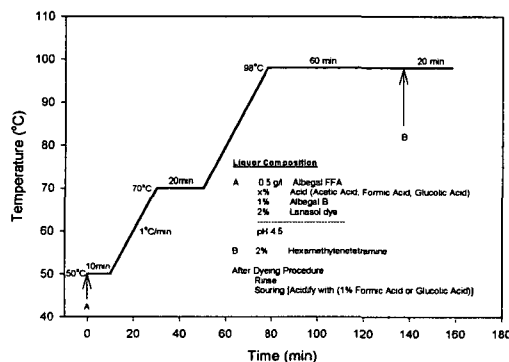


Fig. 1. Dyeing Profile.

2.5 염색

적외선 염색기(Ahiba Nuance Top Speed, Ahiba)를 이용하여 용비 1:20으로 Fig. 1에 따라 염색하였다.

2.6 측색

Visible spectrophotometer(Color-Eye 3000, Mecbeth)를 이용하여 반사율을 측정한 후, 겔 보기 색농도(K/S) 및 CIELAB 색도좌표계의 L*, a*, b* 값을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 산에 따른 pH 조절능(pH Adjustment Efficacy)

물 1L에 각 산을 첨가하면서 pH의 변화를 관찰한 결과 이온화상수의 크기에 따라 아세트산, 글리콜산, 포름산의 순으로 pH의 감소가 현저하게 나타났다(Table 1).

Table 2. pH Adjustment

μL	Acetic Acid(99%)	Formic Acid(85%)	Glycolic Acid(70%)
10	6.65	6.51	6.80
20	6.35	6.04	6.55
30	6.05	5.49	6.37
50	5.46	4.13	5.83
100	4.68	3.61	4.56
200	4.25	3.30	3.71
300	4.05	3.16	3.48
400	3.92	3.06	3.32
500	3.82	2.99	3.23
1000	3.56	2.80	2.97
2000	3.32	2.61	2.74
3000	3.20	2.51	2.62
5000	3.05	2.37	2.49

3.2 산의 pH 안정성이 흡진율에 미치는 영향

Fig. 2와 3은 시간에 따른 흡진율의 변화를 보여주고 있다. 이 실험은 고욕비이기 때문에 pH의 안정성이 상대적으로 높은 아세트산이 다른 산에 비하여 흡진율이 높았다.

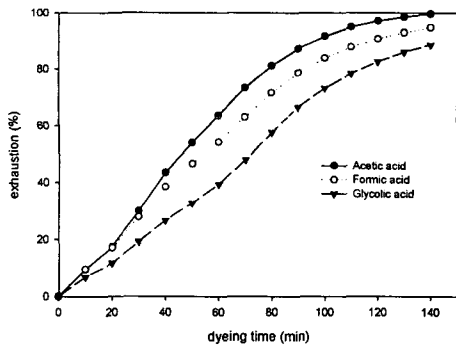


Fig. 2. Exhaustion curves of Lanazol Yellow 4G.

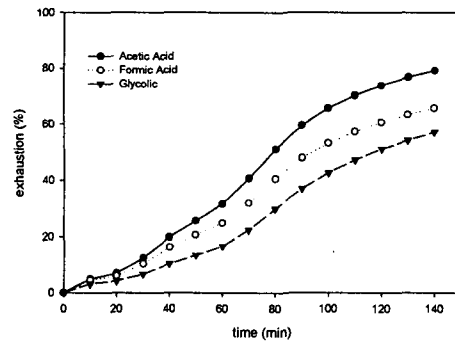


Fig. 3. Exhaustion Curves of Lanazol Black PV.

3.3 염색시의 pH의 변화

Table 3은 염색전후와 hexamine 처리후의 pH를 보여주고 있다. 아세트산의 경우 포름산이나 글리콜산에 비하여 더 안정된 pH를 나타내고 있다. 양모의 반응염색시 흡진과정에서는 낮은 pH가 흡진율을 상승시키는데 반하여 고착과정에서는 높은 pH가 유리하다. 특히 반응성 염료의 장점인 우수한 세탁견뢰도 및 알칼리 땀견뢰도를 나타내기 위하여 중농색 염색에서는 알칼리 후처리가 필수적이다. 이러한 알칼리후처리시 특히, hexamine 처리시의 적정 pH는 pH 6.5~7.0으로 알려져 있다. 따라서 포름산이나 글리콜산의 경우 아세트산에 비하여 알칼리후처리제인 hexamine의 사용을 감소시킬 수 있다고 생각된다. 이러한 알칼리후처리제로는 암모니아수, hexamine 등이 대표적으로 사용되는데 이러한 약제의 사용량 감소는 총질소량의 감소를 가져올 수 있기 때문에, 글리콜산의 아세트산 대체는 pH의 상승에 의해 고착율의 증가뿐만 아니라 환경부하의 감소도 동시에 이룰 수 있을 것으로 생각된다.

Table 3. Changes of pH in wool reactive dyeing

	Acetic Acid	Formic Acid	Glycolic Acid
50°C, 10min	4.47	4.46	4.50
98°C, 60min	4.72	4.86	4.85
hexamine treatment	6.83	7.31	7.32

3.4 염색산에 따른 색의 변화

염색시의 사용하는 산의 종류에 관계없이 색차가 거의 나타나지 않았다. 그러나 Lanazol Yellow 4G의 경우 글리콜산의 사용시 아세트산을 사용한 경우와 비교하여 K/S와 L*치의 증가에 의하여 상대적인 색농도의 증가로 인하여 색차가 1.76으로 나타났다.

Table 4. Color Strength and CIELAB Co-ordinates

	K/S			L*			a*			b*			ΔE	
	A	F	G	A	F	G	A	F	G	A	F	G	F	G
Lanasol Yellow 4G	19.1	18.8	19.2	79.15	78.89	78.18	1.43	1.36	1.04	87.21	85.79	86.10	1.14	1.76
Lanasol Red 6G	21.6	22.3	21.6	41.18	40.62	40.81	52.31	52.37	52.00	33.86	34.03	33.68	0.58	0.51
Lanasol Blue 3G	22.0	21.8	22.1	26.86	27.05	26.95	-6.77	-6.90	-6.97	-25.95	-25.90	-25.92	0.23	0.22
Lanasol Black PV	20.8	20.7	20.2	18.31	18.28	18.57	0.13	0.23	0.19	-2.97	-3.03	-2.99	0.12	0.27

* A: Acetic Acid
 F: Formic Acid
 G: Glycolic Acid

4. 결론

양모의 반응염색에 있어서 글리콜산의 적용은 아세트산과 비교하여 염색후의 색의 변화는 거의 나타나지 않았다. 또한 염색전후의 pH의 상승이 아세트산에 비하여 상대적으로 높기 때문에 알칼리후세정시에 알칼리후세정제의 사용량은 또한 감소시킬 수 있다.

아세트산의 대체산으로서 글리콜산의 사용은 환경친화적인 염색공정에 도움을 줄 수 있을 것으로 기대된다.