

산 화 발 호

1. 서 론

발호는 직물의 전처리에서 여전히 중요한 문제이다. 새로운 호제가 사용되면 그에 따라 발호법도 새로 개발되어야 한다. 전분 및 개질전분은 아직도 어떤 가호 시스템에서는 중요한 역할을 하고 있는데, 오늘날의 가호 기술자들은 앞에서와는 다른 성분 특히 폴리 비닐알코올, 카복실메틸셀룰로스 및 폴리 아크릴산계의 호제를 함유하는 셀룰로스와 셀룰로스-합성섬유 혼방직물도 발호해야만 한다.

이런 호제들은 새로운 혼방직물 또는 제직 시스템이 개발됨에 따라 사용되어졌다.

경사 호제는 호액을 준비함에 있어 비교적 용이하게 용해되고 분산되지만, 제거는 소위 수용성 호제 성분을 함유한다고 해도 그리 용이하지 않다. 그 이유는 호제의 재용해에 따른 용수량의 제한과 가호, 털 태우기 또는 열고정 처리로 인해 용해도가 감소될 수 있기 때문이다.

가공기술자들은 이런 문제점 이외에 에너지, 용수, 약제 및 인건비가 상승되었음에도 불구하고 전처리 공정의 효율성을 증가시켜야 하는 현실에 처해 있다. 그렇다고 염색가공 공정에서 요구되는 고도의 전처리 수준을 낮추어 효율의 향상을 기한다는 의미는 아니다.

산화제의 사용은 발호공정의 새로운 발달 중의 하나인데 특히 모든 종류의 호제에 적용될 수 있음이 알려져 있고 다양한 직물에 대해 호제의 종류를 모를 경우에도 사용될 수 있다는 점에서 중요하다.

최적발호에 영향을 주는 많은 일반적인 요인들은 산화발호나 기타 발호방법에 있어서와 마찬가지로 처리장치의 형태, 호제, 반응시간, 액량, 온도 및 약제 등이다. 지난 20년 동안 개발되었던 과산화수소 또는 과산화2중황산염(peroxodisulphate)을 이용한 법이 산화발호시스템으로서 먼저 생각되는 것 들

인데 이 기술들은 그 이전인 1930년대 초에 이미 Bolac 사가 특허를 얻은 기술이며 전분에 대한 과산화수소의 작용과 기타부문 특히 식품 및 제지산업에서 과산화수소의 이용에 대해서는 이미 많은 참고문헌들이 발표된 바 있다. 그 후 1950년대와 60년대에는 할로겐계 산화제, 특히 하이포아염소산 나트륨 (sodium hypochlorite)과 하이포아브롬산 나트륨 (sodium hypobromite)에 대해 상당한 관심이 집중되었었다.

그 후 가장 최근의 것으로 과산소(peroxygen) 약제의 사용을 비롯한 몇 가지 기술들이 동시에 개발되었고, 본고는 개발사항에 대해 년대순으로 설명하기 보다는 사용약제에 초점을 맞추어 기술하고자 한다. 본고에서 사용한 용어중 무기과산소계 약제(peroxy-chemical)들은 IUPAC의 명명법을 참고로 하였는데, 예를 들어 과산화2중황산염(peroxodisulphate)의 경우 접두어인 과산소(peroxy)라는 말은 유기 과산소계 약제(peroxy chemical)에서 따온 것이다.

2. 하이포아염소산 나트륨 (NaOCl)

하이포아염소산 나트륨은 통상 유효염소 농도 12.5%인 수용액으로 판매되고 있다. 면 표백용으로 이용시에는 대부분의 천연불순물을 제거하기 위해서 가성소다로 예비정련하는 것이 필요한 반면, 발호에 이용시에는 모든 천연 불순물과 호제에 대해 반응을 한다.

예전의 특허에는 과산화수소에 의한 표백 전에 하이포아염소산에 의한 예비처리에 대해 설명하고 있다. 그런데 알칼리성의 예비처리시에 사용된 유효염소 농도라 해보아야 기껏해서 면에 존재하는 단백질 성분에 의해 거의 대부분 소비되는 정도의 양이었다. 이 특허에는 하이포아염소산의 발호 작용에 대해서는 언급되지 않았는데 1950년대에 이르러 이 문제가 확실히 인식되었다. 그 당시에는 발호액을 적용한 후 전분호제의 산화를 위해 실온에서 적어도 4시간이라는 일정 기간동안 보지하고 표백전에 수세하는 것이 일반적이었다. 이 방법은 특히 과산화수소에 의한 키어 표백(kier bleaching) 전에 행함

으로써 매우 유용하였는데, 그 이유는 알칼리성의 과산화수소 표백을 통해 전분호제의 절단과 제거를 완벽하게 할 수 있었기 때문이다.

하이포아염소산에 의한 발효용 패딩액에는 통상 2.5~3.0g/l 의 유효염소가 요구되는데, 이것은 모소기(singeing machine)의 퀀치박스(quench box)에서 적용될 수 있지만 보통은 포충기(saturator)에서 적용된다. 모든 발효공정에서와 마찬가지로 호제의 팽윤과 그 후의 제거를 위해서 상당량의 픽업(최소 80%)이 바람직하다.

이 방법은 하이포아염소산이 불충분한 수세때문에 남게 되더라도 효소들이 잔류할 경우보다 과산화수소 표백액의 안정성에 별 나쁜 영향을 주지 않는다는 점에서 효소발효법에 비해 장점이었다.

하이포아염소산에 의한 발효시에는 염소 잔류물이 면섬유에 남아 있지 않도록 보다 철저한 열수 수세가 행해져야 하고, 그 사용이 과산화수소에 의한 표백과 병행하여 개발되었다는 점을 알아야 한다. 하이포아염소산은 면섬유의 에테르 결합과 수산기를 공격할 수 있으며, C-H 결합마저도 파괴할 우려가 있다. 그 정도는 pH에 매우 민감하며 그에 따른 여러가지 산화반응들이 알려져 있다.

과산화물(peroxygen)을 이용할 경우에는 어느 정도의 표백효과를 발효시에 얻을 수 있는 장점이 있는데, 이에 대해서는 나중에 언급될 것이다. 이같은 장점은 시아누르산(cyanuric acid)으로 활성화된 강알칼리의 하이포아염소산 시스템 또는 질소를 함유하는 여러 가지의 유기약제에 대해 설명하고 있는 최근의 특허에서도 주장되고 있다.

3. 아염소산나트륨 (NaClO_2)

아염소산나트륨은 유효염소농도 50~80%의 분말 또는 유효염소 농도 24~27%(W/W)의 수용액으로 통상 판매된다. 후자는 저장 및 취급상의 문제점들을 최소화시킨 것인데, 이 두 가지 경우 모두 저장상의 안정을 기하기

위해 약간의 알칼리를 함유하고 있다.

직물을 표백할 때는 산성 조건하에서 행해야 하는데 발호의 경우에는 일찍이 알칼리성 조건하에서 행하였다. 따라서 이 같은 조건들로 인해 섬유손상이 발생할 소지가 크기 때문에 실제처리시에는 조건들을 잘 조절해야만 한다.

발호와 표백공정을 통합하기 위해서는 알칼리 조건하에서 발호한 후 표백시에는 액을 산성화시켜 처리해야 한다.

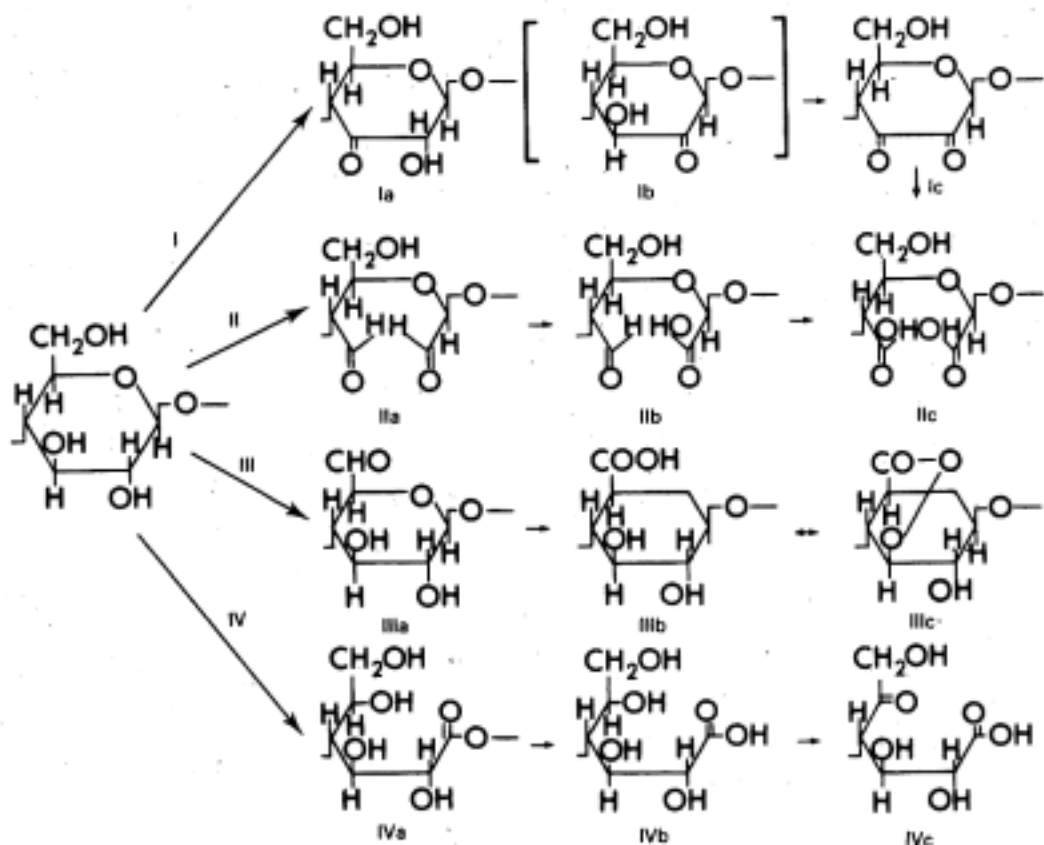
최근에는 아염소산나트륨을 황산암모늄, 완충 아세트산 또는 광에 의해 활성화시킴으로써 더 좋은 발호효과를 얻을 수 있다고 보고되고 있다.

4. 아브롬산 나트륨 (NaBrO_2)

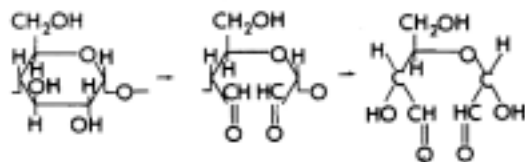
아브롬산 나트륨은 60~80g/l의 알칼리 수용액으로 판매되고 있다. 유효브롬에 대한 농도표시는 앞의 유효염소 때와 비슷한데, 판매되는 제품은 78~104g/l의 유효브롬을 함유하고 있다. 유럽의 경우 브롬에 의한 발호에 대해서 현재는 별로 관심이 없는데, 본 고에는 1960년대 자료를 근거로 소개하고자 한다..

아브롬산 나트륨의 호제 분해에 대한 작용은 하이포아염소산염 및 하이포아브롬산염에 의한 호제의 산화연구 과정에서 확인되었다. 하이포아브롬산염 용액내에서 아브롬산나트륨의 농도를 달리 하여 처리해 본 결과 전체적인 산화력 면에서는 일정하였지만 호제에 대한 반응도에 영향이 있음이 발견되었고, 따라서 아브롬산 나트륨만을 분리하여 연구한 결과 브롬에 의한 전분의 산화작용기구가 제시되었는데 Holbrook 및 그 동료들이 제시한 반응기구는 다음과 같다.

Freytag은 산화의 초기단계에서 알데히드 그룹이 형성되고 그 후에 알칼리 처리를 함으로써 고리를 형성하는 결합이 파괴되어 수용성 잔기가 된다고 하였다.



<그림 1> 아브롬산 나트륨 - 전분반응으로부터 생성되는 산화물



<그림 2> 아브롬산나트륨에 의한 전분의 산화

발호과정에서는 아브롬산염의 28%만 전분과 반응하게 되고 약 50% 정도는 원면(grey cotton)에 존재하는 불순물과 반응한다고 생각되어 왔다. 따라서 아브롬산염은 효소에 의한 발호 때와 마찬가지로 발호작용을 하게 되며 동시에 직물의 표백이라는 부가적인 이점도 갖는데, 이 때문에 표백공정에서 산화 제의 농도를 줄일 수 있다.

발표된 문헌을 보면 연속식 및 배치식 발호공정에서 아브롬산염의 이용에 관한 몇 가지의 예가 있다. 대부분의 경우 직물 1kg 당 0.5~1.0g의 활성브롬

으로 하여 실온에서 처리하는데, 아브롬산염의 농도, 온도, pH 및 시간 등 여러 가지 요인들이 발효에 영향을 준다. 그러나 중요한 것은 모든 처리의 경우에 산화된 전분을 제거하기 위해서는 뜨거운 알칼리성의 수세를 해야 한다는 사실이다.

5. 과산화황산 (peroxomonosulfuric acid ; H_2SO_5)

일반적으로 과황산(permonosulfuric acid) 또는 Caro의 산이라고 하는 과산화황산은 과황산, 황산 및 과산화수소의 다양한 평형혼합물을 준비하기 위한 특별한 조건하에서 과산화수소와 황산으로부터 얻는다. 또한 과산화2중황산암모늄(ammonium peroxodisulphate)의 산가수분해를 통해서도 Caro의 산(Caro's acid)과 황산암모늄을 얻을 수 있다.

과황산칼륨(potassium permnonosulphate)은 $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$ 의 3중염의 형태로 판매된다.

과황산을 과산화수소에 의한 표백 이전에 발효에 사용할 경우 전분의 용해는 물론 부분적인 표백효과 및 면씨(cotton seed)를 잘게 부수고 흡습성을 향상시킨다는 부수적인 이점도 있다.

그 적용방법은 광물성산에 의한 발효와 비슷하다. 즉 보통 2g/l의 H_2SO_5 를 함유하는 발효액에 생지를 침투시켜 실온에서 몇 시간 담가둔 후 수세한다. Caro의 산은 현재 가격이 더 싼 과산화 약제가 사용됨에 따라 실제로 공장에서 이용하기 보다는 학문적인 측면에서 사용되고 있다.

6. 과산화2중황산염(Peroxodisulphate [$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$])

나트륨, 칼륨, 암모늄염의 3가지 과산화2중황산염이 상업적으로 이용가능하다. 이 화합물들은 편의상 지금부터 퍼설페이트(persulphate)로 부르게 될 것인데, 과황산염(permonosulphate)과는 화학구조가 전혀 다르다는 사실을 알아야 한다.

이 3가지 퍼설페이트는 매우 고순도의 흰색 결정성 고체들로 그 중에서 칼륨염은 물에 대한 용해도가 20℃에서 30g/l 밖에는 되지않으나 나머지 염들은 500g/l 이상이 된다는 점에서 다른 성능을 보인다. 이 3가지 염 모두 같은 양의 S_2O_8 을 함유하기 때문에 발호제로서 모두 효과적이거나 그 중에서 나트륨염이 발호에 많이 사용되고 있다. 그 이유는 알칼리성 발호액의 경우, 암모늄염은 암모니아 가스를 발생시키고 칼륨염은 용해도가 낮기 때문에 실제 이용면에서 제약을 주기 때문이다.

1960년 이전에는 퍼설페이트를 직물발호 공정에 이용시 전분분해성에 대해서 상업적으로 별 흥미를 끌지 못했는데, 이런 상황은 1960년대 초반에 변화되어 콜드-패드-배치 표백에서 과산화수소와 함께 이 화합물이 최초로 사용되었다.

퍼설페이트는 표백직물의 흡습성을 향상시키기 때문에 그 사용이 오늘날에도 계속되고 있다. 그렇지만 모든 직물에서 이 같은 장점을 보이지 않는다는 사실을 알아야 한다. 따라서 다른 기술의 개발 특히 계면활성제의 선정면에서 지난 20년 동안 발전이 이루어졌다. 1960년대에는 패드-스팀과 같은 고온연속공정으로 정련과 발호를 단일공정화 하는데 많은 관심이 집중되었었다. 1966년에 발간된 정기보고서에는 알칼리성 퍼설페이트에 의한 몇 가지 발호공정이 설명되어 있다. 이 보고서의 내용 중에는 PVA(PVOH) 및/또는 전분으로 가호된 직물의 정련, 발호를 단일공정화할 수 있다는 가능성이 강조되어 있으며, 효과적인 발호를 위한 실제 적용조건들도 제시되어 있다.

예를 들면, 발호액조의 온도는 43℃를 초과해서는 안된다. 퍼설페이트와 가성소다액은 분리되어 포충기로 공급되어야 한다. PVOH가 존재할 경우에는 최소 90℃에서 적어도 5분 이상 스티밍해야 한다. 수세온도는 65℃ 이상 되어야 한다. 퍼설페이트의 분해 산물이 퍼설페이트 1kg당 0.4kg의 황산에 해당되는 산성이므로, 산화정련시의 가성소다의 양은 특히 고온공정일 경우 이 같은 산성도를 고려해야 한다. 퍼설페이트의 양은 1~5%의 가성소다(o.w.f)를

함유하는 보통의 정련액에 대해 0.3~0.5%(o.w.f) 첨가되는 것이 좋다.

콜드-패드-배치와 같은 실온발호시는 퍼설페이트 0.5%, 4 피로인산나트륨 0.5%, 가성소다 0.5~3.0%(o.w.f)의 농도로 4~8 시간 처리한 후, 수세하는 것이 바람직하다. 퍼설페이트에 의한 발호는 직물 존재하에서 액의 가열이 비교적 더딘 키어 또는 기타 순환장치를 사용할 경우에는 추천되지 않는다. 퍼설페이트 사용시 요구되는 알칼리도는 가성소다를 사용하는 것이 탄산나트륨을 사용하는 것보다 효과가 좋다. 어떤 보고문에는 퍼설페이트와 가성소다의 농도, 처리시간 및 온도 간의 관계에 대한 부수적인 자료도 있다. 예를 들어 전분호제는 가호된 직물의 경우 퍼설페이트 0.35%, 가성소다 2.6%일 때에는 100℃에서 3~60분 정도면 완전한 발호가 된다. 이 보다 퍼설페이트의 농도가 높으면 섬유손상이 커지는 반면 가성소다의 농도가 높게 되면 발호에 나쁜 영향을 주게 된다. 온도를 110~130℃로 할 경우, 처리시간은 30~60초가 효과적이나 110℃를 넘을 경우에는 별 이점이 없다.

퍼설페이트에 의한 발호와 정련의 두 가지 공정을 혼합해서 단일공정으로 처리하는 것 보다 중간수세를 생략한 2가지 공정으로 처리하는 것이 섬유손상면에서 더 안전한 처리가 된다고 한다. 이는 처리전 D.P가 2600 이었던 것이 표백 후에 2 단계 공정의 경우 D.P 2550과 단일공정의 경우 D.P가 2300 인 점을 보면 쉽게 이해된다. 이러한 D.P 값은 유동도가 2.2, 2.3, 3.1에 각각 해당된다.

앞에서도 언급한 바와 같이 퍼설페이트는 초기에 과산화수소에 의한 콜드-패드-배치 표백과 결부되어 사용되었다. 표백시 퍼설페이트를 추가로 첨가하고 중간수세 없이 실온에서 일정 시간이 지난 후, 알칼리성의 퍼설페이트로 처리함으로써 흡습성이 향상되고 전분의 잔류물을 줄일 수 있다. 그 다음 수세 전에 짧은 시간 동안 스티밍을 실시한다. 이렇게 하면 직물의 전처리면에서 효과가 향상되는데, 이에겐 그만큼의 섬유손상이 발생되어 처리 전에 D.P가 2400에서 처리 후에는 D.P가 2100이 된다.

실온(콜드-패드)에서 10분 정도만 지나도 상당량의 호제가 분해되지만 어떤 연구가들은 호제의 완전한 제거를 위해서는 실온처리 후, 또는 뜨거운 알칼리성 수용액으로 수세 후에 짧은 시간동안 스티밍을 실시하는 것이 바람직하다고 충고한다.

어떤 특허에는 pH8~11의 알칼리 퍼선페이트액으로 직물을 패딩한 후, 20~70℃에서 15~120분간 배칭한 다음 가성소다액으로 수세하거나 발호 후 즉시 머서화하면 좋은 발호 효과를 얻을 수 있다고 하였다. 퍼선페이트와 호제 간의 반응은 자유라디컬 반응메카니즘에 의해 진행되는 것으로 믿어진다. 이런 결론은 전분, PVOH 및 기타 발호액의 성분들과 과산화물과의 반응을 동력학적으로 연구한 결과에 근거를 두고 있다. 퍼선페이트의 분해는 온도에 상당한 영향을 받는 것으로 나타났고, 전분과 퍼선페이트의 농도가 각각 0.2~0.6%, 0.5~1.0% 범위 내에서는 농도와 무관하였다. 유도기간 후에 퍼선페이트 용액내에서 호소의 양이 변화하는 것을 측정한 결과, 전분, PVOH 호제, 기타 발호 액성분인 킬레이팅(chelating) 및 습윤제에 대한 산화제의 분해는 1차 반응임을 알았다. 이러한 결과 때문에 산화발호시스템을 위한 안정제로서 자유라디칼 억제자(inhibitor)에 대한 평가를 하게 되었는데, 어떤 것들은 낮은 온도에서만 효과적이었다. 특허들을 보면 요소, 고분□화가 가능한 수용분산 비닐화합물과 방향족 아미드 또는 아크릴산과 말레산 공중합체로부터 얻은 수용성 고분자의 이용에 관해 설명하고 있다.

1960년대 초에 행해진 가격비교를 보면 퍼선페이트를 사용한 산화정련이 아브롬산염이나 호소를 이용한 발호보다 더 효과적인데, 그 비용은 직물 1000lb당 각각 \$10.07~11.21, 11.08~11.87과 11.89이었다.

호제 제거를 어렵게 하는 몇 가지 인자들이 서론에 언급되었는데, 여기에는 금속염의 불순물과 상당량의 호제 방부제를 추가시킬 수 있다.

전분, 전분유도체, 3 종류의 PVOH, 아크릴레이트 및 C.M.C 호제들을 필름 상태로 하여 연구하는 과정에서 이 같은 요인들은 모두 고려하였다. 완전가

수분해된 PVOH의 열처리 및 약간 비누화된 PVOH의 강알칼리에 대한 미약한 응고성 등을 볼 때, 그 결과들은 뚜렷한 비가역성을 보였다.

효소발효의 일부 단점들로 특히 여러 가지 화학약제들에 대한 억제효과와 전분종류에 따른 감응도의 변화가 지적되었다.

발효, 정련, 표백을 통합한 패드-스팀 공정에서 퍼설페이트를 과산화수소와 함께 이용하는 것에 관한 특허가 발표되었다. 이 공정에서는 규산염 안정제를 이용하였는데, 섬유손상에 대한 자료는 없었다. 퍼설페이트와 과산화수소를 함께 사용하는 것에 대해서는 더 많은 연구가 행해질 것이지만 이 특허와는 달리 이 약제들의 혼합사용은 불안정한 고온발효공정에는 이용하지 않는 것이 좋다.

7. 과산화2인산칼륨(Potassium peroxodiphosphate($K_4P_2O_8$))

과산화2인산칼륨(KPP)은 흰색의 결정성 고체로서 1970년대 초반에 어떤 일정기간동안만 미국에서 판매되었던 약품이다.

그 당시 몇 개의 특허와 기술보문들이 발표 되었다. KPP는 발효/정련 또는 발효/정련/표백공정에서 전분이나 PVOH 의 분해면에서 퍼설페이트와 마찬가지로 효과적임이 판명되었으나 표백쪽으로 더 많이 이용되었는데 이는 KPP가 화학적인 안정성이 더 좋기 때문이었다.

KPP에 대해 동력학적으로 연구한 결과 퍼설페이트와 매우 유사한 거동을 함이 밝혀졌는데, 전분이나 기타 유기물질의 존재하에서 KPP의 분해속도는 모든 온도범위에서 퍼설페이트보다 상당히 느렸다. 예를 들어 전분, 가성소다 및 산화제의 농도를 동일하게 하였을 때, 같은 시간 동안에 절반에 해당되는 양을 분해하기 위해서 퍼설페이트는 60℃로 KPP는 90℃로 해야만 하였다.

가격비교를 한 결과, KPP를 사용한 때의 비용이 퍼설페이트 사용시보다 약간 높게 나타났지만 장기적인 비교는 할 수 없었다.

KPP는 발호/정련/표백의 혼합공정에서의 사용이 강력하게 추천된 연구논문에 의해 흥미가 새로워졌지만 이것이 KPP의 생산을 위한 충분한 타당성을 유발시킨 것 같지는 않다.

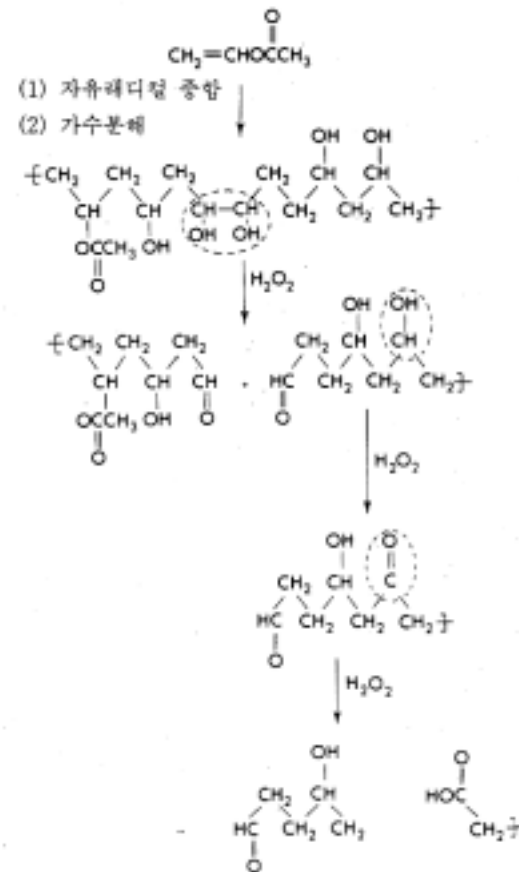
8. 과산화수소(H_2O_2)

과산화수소는 여러 가지 농도의 안정화된 수용액으로 얻을 수 있다. 섬유 산업에서 가장 일반적으로 사용되는 것은 농도가 35%와 50%(wt/wt)짜리 이다. 과산화수소는 많은 공정에서 표백용으로 사용되고 있는데다가 산화발호 성능까지도 갖고 있기 때문에 매우 유용한 약제이다.

콜드-패드-표백공정에서의 호제의 제거 또는 비산화물 발호처리 후, 키어표백시에 전분의 잔량이 최소가 된다는 점에서 과산화 수소가 호제를 분해하는 성질이 있다고 전부터 인식되어 왔었다. 그러나 과산화수소의 발호에의 이용은 1960년대 후반부터 시작되어 초기 연구의 대부분은 PVOH의 제거에 특히 관심이 집중되어 퍼설페이트와 과인산 염의 개발과 병행되어 진행되었다.

PVOH를 경사호제로써 사용할 경우 유리한 성질들이 발호에는 단점으로 작용될 수 있음이 인식되었다. PVOH를 제거하기 위한 초기의 방법은 호제의 재부착 문제를 방지하기 위해 뜨거운 물을 과량으로 사용해야 하는 수세의 필요성이 강조되었다. 그러나 에너지 비용이 증가하기 때문에 용납되기 힘들었고 이러한 처리에도 불구하고 열 때문에 PVOH의 재용해가 잘 안되는 문제가 있었다. 따라서 발호공정에서 PVOH를 산화 분해할 경우 어떤 장점이 있을 것이라는 사실을 알게 되었다. PVOH에 대한 열의 부작용과는 별도로 가성알칼리가 PVOH를 겔화시킴이 알려졌다. 초기의 어떤 공정에서는 약알칼리성의 발호공정에서의 과산화수소 이용을 설명하고 있는데, 그 이유는 알칼리도를 높일 경우 과산화수소의 PVOH에 대한 반응도가 증가하는 반면 겔화도 증가되어 호제의 전반적인 제거면에서 더디어지기 때문이었다. 알칼리상

테로 할 경우의 추가적인 문제로는 pH가 높은 상태에서 산화제가 존재할 경우 PVOH는 가호된 식물에서 발색단이 생성되고 알칼리성의 과산화수소에 PVOH가 장기간 노출될 경우에는 자극성 냄새가 난다는 것이다. PVOH의 제조 및 과산화수소에 의한 사슬의 절단이 <그림 3>에 제시되어 있다.



<그림 3> PVOH의 제조 및 과산화수소에 의한 체인의 절단

과산화수소에 의한 PVOH 사슬의 절단속도에 여러 가지 금속촉매가 어떤 작용을 하는지에 대해 연구되었는데, 사슬의 절단은 과산화수소 그 자체때문 보다는 자유라디칼의 작용때문이라고 결론지었다.

금속 이온의 작용에 대해서도 일부 연구가 진행되었는데, 그 이상은 진행되지 않았다.

패드-스티밍 공정시에는 과산화수소 0.2~0.4%(o.w.f), pH6~8, 스티밍은 90~

100℃ 에서 15분간 행할 것이 추천되었다.

연속식 발호의 또 한가지 방법으로 스티밍이 필요했을 경우에는 두개의 처리욕(bath)을 사용하는데, 첫번째 처리욕에서는 중성 pH에서 90℃, 0.8%의 과산화수소 용액에 직물을 침적한 후 중간수세없이 0.5%의 가성소다를 함유하는 두 번째의 처리욕을 통과시킨 후, 최소 70℃ 의 온도로 최종수세를 한다. 이때 알칼리도와 수세온도가 중요한 인자로서 그 효과는 다음 표에서 볼 수 있다.

<표 1> 알칼리도 및 처리온도가 PVOH의 제거에 미치는 영향

처 방	첫번째 처리욕	두번째 처리욕	수세조	PVOH의 제거율(%)
1	0.8% H ₂ O ₂ +0.1%Surfactant* : 90℃, pH6.5	0.5% NaOH, 90℃	Water, 70℃	90.0
2	0.8% H ₂ O ₂ +0.1%Surfactant* : 90℃, pH6.5	Water, 90℃	Water, 70℃	68.0
3	Water+0.1% Surfactant* : 90℃	Water, 90℃	Water, 70℃	59.0
4	water+0.1% Surfactant* : 90℃	0.5% NaOH, 90℃	Water, 70℃	68.0
5	0.8% H ₂ O ₂ +0.1%Surfactant* : 80℃, pH6.5	0.5% NaOH, 80℃	Water, 70℃	85.0

* Seyco 8961-G

<표 2> 수세조의 온도가 PVOH의 제거에 미치는 영향

처 방	첫번째 처리욕	두번째 처리욕	수세조	PVOH의 제거율(%)
1	0.8% H ₂ O ₂ +0.1%Surfactant : 90℃, pH6.5	0.5% NaOH, 90℃	Water, 70℃	90.0
2	0.8% H ₂ O ₂ +0.1%surfactant : 90℃, pH6.5	0.5% NaOH, 90℃	Water, 60℃	88.0
3	0.8% H ₂ O ₂ +0.1%Surfactant : 90℃, pH6.5	0.5% NaOH, 90℃	Water, 50℃	76.0

서론에서 언급한 바와 같이 새로운 가호기술에는 새로운 발호법이 수반되어야 하는데, 1970년대에 발표된 PVOH 호제는 준비공정에 종사하는 기술자들에게는 문제점보다는 도움을 주었다. 열에 의해 영향을 덜 받는 호제들이 발표되었고 제직기술자들은 PVOH를 다른 성분 특히 전분과 혼합할 때의 최선의 이용법에 대해서도 알게 되었다.

가성소다와 산화제의 혼합사용시에 뜨거운 알칼리성 과산화수소의 상대적 인 불안정성이 문제점으로 남아 있었는데, 이에 대한 한가지 해결책은 특급의 과산화수소를 사용하는 것이었다. 이렇게 하면 pH를 12 또는 그 이상으로 하여도 60℃에서 적절한 안정성을 갖는 발효용 패딩액을 준비할 수 있다. 그렇지만 안정제는 그 후에 계속해서 90℃에서 스티밍해도 발효에 별 영향을 미치지 않는다. 과산화수소와 요구되는 알칼리도에 대한 보다 자세한 실험이 스테인레스스틸 메시(mesh)를 사용, 호제의 제거정도를 측정하여 행해졌다. 이로부터 얻은 정보로 성공적인 공장처리가 가능하게 되었는데, 다음에 추천된 처리조건들은 매우 중요하다.

- 포충기의 온도는 최소 60℃가 되어야 한다.
- 액의 픽업은 80~100%가 되어야 한다.
- 호제의 황산을 위해 계면활성제를 첨가한다.
- 스티밍 시간은 8~10분으로 한다.

요구되는 알칼리도는 가성소다 2%(o.w.f) 정도면 충분하지만 발효와 정련을 통합할 경우에는 최고 6%까지도 사용될 수 있다. 표백전에는 알칼리정련을 하는 것에 비해 두 공정을 통합할 경우 한가지 독특한 장점은 직물재부의 우려가 있는 포충기내에서의 호제의 축적이 방지된다는 것이다. 특급 과산화수소를 사용할 경우 안정제는 황산 마그네슘이 사용되는데, 이것은 오직 가성소다 사용시만 효과적으로 작용하며, 그 밖의 마그네슘 이온의 보조제는 첨가할 필요가 없다.

과산화수소를 제조하는 어떤 업자는 과산화수소를 이용한 표백에 상용성이 있는 부수조제로서 황산마그네슘을 추천하였다. 포충기에 첨가되는 약제들의 첨가순서도 황산마그네슘, 습윤제, 가성소다 및 과산화수소의 순으로 되어야 한다. 이런 경우에 포충기의 온도는 60℃를 넘지 않아야 좋은데, 그 이유는 70℃에서 그 시간 이상이 되면 약간의 분해가 발생하기 때문이다.

산화발효의 가치는 사고(sago)전분, 에테르화 전분, PVOH, 카복시 메틸 셀

을로스 및 폴리아크릴산계 호제에 대해 더욱 더 인정되고 있다. 그에 대한 기술보문에서 4가지 종류의 산화제, 즉 과산화수소, 과황산나트륨, 과산화1인산칼륨, 과산화2인산칼륨에 대한 비교를 행하였는데 가격의 효율성 및 이용도면을 근거로 하여 선정된 첫번째와 두번째 산화제에 대해 자세한 평가를 한 결과, 다음에 열거되어 있는 일반적인 경향들은 패드-스팀 산화발호 시스템에서 확인하였다.

① 산화제의 양이 증가할수록 섬유의 손상은 증가한다. 이 현상은 퍼설펀이트의 경우에 더 뚜렷하다.

② 산화제의 농도가 일정할 때, 섬유의 손상은 알칼리 농도가 증가할수록 증가한다.

③ 완전한 발호를 위해서는 산화제가 필요하다.

④ 과산화수소를 사용하여 발호를 할 경우에는 어느 정도의 표백효과도 얻을 수 있지만, 퍼설펀이트의 경우에 표백효과는 거의 없다.

⑤ 알칼리와 과산화물의 농도를 최적화하면 면 섬유 손상이 거의 없는 발호효과를 얻을 수 있다.

⑥ 고온에서 퍼설펀이트와 과산화수소를 함께 사용하는 것은 바람직하지 않다.

⑦ 과산화수소 처리를 2단계 공정으로 할 경우, 다음과 같은 일반적인 규칙을 따르는 것이 바람직하다. 즉 불안정한 발호-정련공정에서는 산화제를 최소로 사용하고, 그 후에 안정화된 과산화수소표백을 한다.

생지상태에서 머서화를 하면 산화발호시에 직물이 화학적 손상을 받을 위험이 크다. 염착량을 향상시키기 위해 고농도의 가성소다로 정련할 경우, 매우 적은 양의 산화제가 첨가되어야 한다.

콜드-패드 배치식 발호는, 알칼리 및 산화제의 농도, 또는 혼합산화제의 농도변화에 큰 영향을 받지 않는다.

앞에서도 언급한 바와 같이 전분의 분해는 대부분 자유라디칼 메카니즘에

의해 진행된다. 과산화수소 표백시 사용되는 규산소다와 유기안정제의 효과도 평가하였는데 일반적으로 이 화합물들은 광택을 약간 증가시키지만 발효 작용에는 좋지 않은 영향을 준다. 최근에 황산마그네슘, EDTA, 글루콘산을 포함하는 안정제 처방으로 발효, 정련 및 표백의 단일화 공정을 발표하기 위한 예비단계로서 전분과 PVOH 호제에 대해 시험하였었는데, 이 같은 사항에 대해서는 후에 설명될 것이다.

9. 무기 과산염(inorganic persalts)

무기 과산염인 과붕산나트륨(sodium perborate, $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)과 탄산나트륨-과산화수소($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$)는 과산화수소의 알칼리 용액을 만들기 위해 사용되는 수용성 분말이다. 후자가 용해도가 더 좋기 때문에 유리하지만 발효에 이용하기는 불충분하다. 과산화수소를 고체 상태로 사용하는 것이 편리할 경우, 가성소다와 함께 사용될 수 있다. 탄산나트륨-과산화수소를 이용한 발효는 실과 직물의 거품에 의한 발효와 표백에 효과적인 것으로 판명되었다.

10. 유기과산 (organic peracids, RCOOH)

유기산은 특히, 60°C 이하의 온도에서는 과산화수소보다 더 효과적인 산화제임을 수 차례의 실험을 통하여 알았다. 과산중에서도 오직 과산화아세트산 하나만이 섬유산업에서 약간 사용되고 있을 뿐이다. 과산화아세트산 단독으로 또는 과산화수소와의 병행사용에 대한 몇 가지 참고문헌들이 있지만, 이 화합물이 경제성이 좋은 과산화수소 또는 퍼설페이트보다 성능상 어떤 장점을 제공한다는 자료는 별로 없다.

11. 산화발효의 단점

산화발효법을 이용하는데는 3가지 중요한 제약사항이 있다. 첫째는 호제가 제거하기 쉽게 분해되는 모든 발효공정에 공통적인 사항인데, 호제를 회수할

경우에는 호제가 분해되어서는 곤란하다. 호제의 재사용에 대한 직접적인 경제성 문제와는 별도로 그 회수는 공장 유출물의 COD양을 줄이기 위해서라도 필요한 사항이다. 그리고 호제를 실제로 회수한다고 해도 그 잔류물을 제거하기 위한 산화처리의 중요성은 무시할 수 없을 것이다.

두 번째 문제점은 실질적인 제약사항은 아니지만 발효액을 적용시키기 위한 장비와 그 시스템의 효과적인 조절의 필요성이다. 일반적으로 효소를 이용한 시스템은 농도변화에 대해 허용범위가 크다.

세번째는 금속의 오염 및 부식 가능성의 문제로서 이 현상은 직물에 나타날 수도 있으므로 가공장치가 산화제에 강한 금속으로 되어야 할 것이다. 예를 들어 모소기에 부착되어 있는 대부분의 켄치박스는 낫쇠성분을 함유하기 때문에 적절한 포충기를 설치할 때까지는 산화발효를 하기 곤란하다.

12. 결 론

산화발효공정의 발달에 관해 살펴본 결과, 전분 및 폴리비닐알코올의 종류에 따라 거동 면에서 차이가 있음이 분명하였다. 효소에 의한 발효시에도 전분간에 차이가 있음을 주목해야 할 것이다. 그 차이는 전분의 분자 구조면에서의 차이와 알칼리성 또는 비알칼리성 용액으로 수용성장기로 얼마나 쉽게 절단시키는가에 대한 차이에서 비롯된다. PVOH는 폴리비닐아세테이트의 초기중합도와 그 후의 가수분해도의 차이 때문에 여러 종류가 존재한다.

이용도, 가격 및 효율성을 감안할 때 과산화2중황산염과 과산화수소 두 가지 약제만이 산화발효제로서 타당성이 있다.

새로운 발효시스템을 발표할 만한 동기는 별로 없는 것 같지만 지금까지의 경험을 바탕으로 새로운 준비공정을 발표하는 데는 상당한 관심이 집중되어 있다. 이러한 개발의 목표는 준비비용의 최소화로서 이를 달성하기 위해서는 에너지, 노동력, 용수 및 공장 설비비용면에서 절감이 이루어져야 한다.

이미 앞에서도 언급한 바와 같이 정련과 발호를 단일공정화하면 비용이 일부 절감되는데, 표백까지도 단일공정화 할 수 있다면 더 많은 절감을 기할 수 있다. 이를 위해서는 발호의 작용 메커니즘으로 알려진 자유 라디칼반응을 섬유의 손상없이 훌륭한 표백효과를 얻을 수 있을 만큼의 자유라디칼을 형성시키도록 조절해야 하는 문제가 제기된다.

또한 과산화수소표백에 사용되는 가성소다의 농도도 종래의 가성소다에 의한 정련, 또는 산화발호시의 사용 농도보다 훨씬 낮아야 함도 알아야 한다.

최근에 과산화수소 표백안정제가 발표됨에 따라 예전에 고려하였던 가성소다의 농도보다 더 높은 농도가 사용 가능하게 되었다.

비록 초기의 연구에서 안정제가 산화발호에 좋지 않은 영향을 주는 것으로 나타났지만, 현재는 조건들을 잘 선정함으로써 정련시의 높은 알칼리농도 조건하에서도 발호와 표백을 할 수 있을 것으로 생각된다.

과산화수소가 효과적임이 입증된 것도 바로 이 부문으로 연속식 패드-스팀 준비공정에 많은 관심이 집중되고 있다. 대부분의 직물에 대해 다음 처방이 효과적인 준비 작업을 가능케 한다.

- 습윤제 0.1~0.2%(o.w.f)
- 유화제 0.3~0.5%(o.w.f)
- 안정제 1.5~2.5% (o.w.f)
- 과산화수소(35%) 5.0~7.5%(o.w.f)

안정제는 유기 또는 혼합실리케이트 및 유기화합물이며 스티밍은 광폭으로 10~20분 실시한다. 포충기 및 스티머 롤러상에서 과량의 호제가 축적되는 것을 방지하기 위하여 표백전에 뜨거운 물로 수세하는 것이 필요할 것이다. 호제의 회수도 표백전에 고려될 수 있다. 이 공정의 제한사항으로는 특히 100% 면 직물의 경우, 시드(seed) 함량이 높다는 것이다. 이런 경우에, 상온에서 산화발호를 하게 되면 호제의 분해는 물론 시드(seed)를 연화시켜서 표

백 동안 완전히 제거 되게 한다. 이 방법의 단점은 4~6시간 동안 배치저장을 위한 공간이 필요하다는 것이다. 이런 조건을 충족시킬 수 있다면, 설비투자 면에서 상당한 절약이 가능하다. 이 공정에 사용되는 처방은 다음과 같다(농도: % o.w.f.)

예비처리 : 습윤제 0.1~0.2

가성소다 2.5~4.0

과산화수소(35%) 0.5~1.2

표백 : 습윤제 0.1~0.2

유화제 0.3~0.5

안정제 0.6~1.2

가성소다 0.6~1.0

과산화수소 (35%) 4.0~5.0

또 다른 방법으로서 과산화수소와 아밀라아제 효소를 혼합사용하는 것이 있는데 어떤 특허에는 4붕산나트륨을 완충제로 사용하였다.

앞에서 언급한 패드-스팀공정의 경우 산화제로서 오직 과산화수소만이 추천됨을 주목해야 한다. 퍼설페이트는 정련 후 표백하는 2단계 공정, 또는 콜드-패드-표백 공정과 같은 상온 표백공정시에만 가성소다정련에 대한 선택적인 첨가물로서 사용된다. 이 개념은 발효에 대한 퍼설페이트의 초기사용 개념중의 하나인데, 콜드-패드-배치 표백시의 매우 낮은 에너지비용과 보다 효과적인 준비를 가능케하는 표백조제의 이용개발이라는 2가지 요인에 의해 새로이 강조되고 있다. 이러한 발표는 계면활성제 및 안정제와 관계가 있다.

콜드-패드-배치공정에서 발효작용을 향상시키기 위해 퍼설페이트를 사용할 때는 이 약제가 셀룰로스섬유의 화학적 분해를 증진시키는 원인이 될 수 있다는 사실을 인식해야 하는데, 이 효과는 과량의 알칼리 또는 온도에 의한 영향보다는 훨씬 적다.

콜드-패드-배치 표백시 퍼설페이트를 사용할 경우에는 호제 잔기를 용해시

키기 위해 충분한 양의 알칼리를 함유하는 첫번째 수세시에 온도를 높이지 않아도 된다.

오늘날 콜드-배치 표백시스템에서는 다음의 처방이 일반적으로 사용된다
(농도 % o.w.f)

- 습윤제 0.1~0.2
- 유화제 0.6~0.8
- 유기안정제 0.6~1.0
- 규산소다 (sp gr 1.4) 0.8~1.5
- 가성소다 0.8-1.5
- 과산화수소(35%) 4.0~5.0
- 과황산나트륨 0.0~0.4

이와 같은 최소의 공정 단계로는 백도, 시드의 제거 및 흡습성면에서 완벽한 효과를 기대할 수 없다. 그렇지만 영국기술자들의 경험에 의하면 어떤 방법보다 이 방법이 훨씬 더 적절하다고 한다.

염색 및 날염기술들은 어떤 준비공정이 가장 적절하고 또한 경제적인가를 각각의 상황에 따라 생산제품의 수요, 생지 품질의 변동, 다양한 전처리공정의 융통성, 이용가능한 설비, 에너지, 인건비, 약제의 경제성 등을 고려해야 할 것이다. 이러한 요인을 고려하여 콜드-패드-배치로 결정하든 다단계 또는 단일공정의 패드-스팀공정을 채택하든 또는 배치 키어공정을 연속해서 사용하든 간에 본고에서는 지난 25년 동안 발표된 것 중에서 산화발호에 대한 것을 고찰하였다.