

면을 중심으로 한 정련표백(I)

-과산화수소 표백-

1. 서 언

최근 섬유업계에서는 제품의 다양화, 고부가가치화가 새롭게 대두되고 있다. 여기에는 원화절상에 따른 수출여건의 악화와 후발 섬유국들의 기술수준 향상 등에 대응하여 염색가공업계에서는 새로운 소비자 요구(needs)를 신속히 파악하여 신제품의 개발로 경쟁력을 강화하지 않으면 안되기 때문이다. 물론 다품종생산의 대응에도 소홀히 할 수 없이 말이다. 최근 수년간 소비자는 천연섬유 지향을 지속함으로써 면을 중심으로 한 마, 견, 모 등의 복합소재 가공이 두드러지게 많아지고 있는 한편 염색가공공장에서는 새로운 설비 투자 시기를 맞아 의외로 정련표백 설비의 신규도입 증가 추세를 나타내고 있는데, 그 이유를 알아보면 다음과 같이 요약할 수 있다.

- ① 환경문제로 인해, 염소표백 → 과산화수소 표백으로 교체되고 있다.
- ② 고밀도 직물 및 복합소재로의 대응 → 현재의 설비로는 무리가 있다.
- ③ 가공의 증가 → 새로운 설비투자
- ④ 염색가공의 준비공정인 정련표백 공정의 재인식

2. 준비조정의 목적

천연섬유의 직·편물에는 천연적인 1차 불순물과 방적, 제직 및 편성공정에서 생긴 2차 불순물이 포함되어 있다.

각종 섬유에 포함하는 1차 및 2차 불순물을 열거하면 다음과 같다.

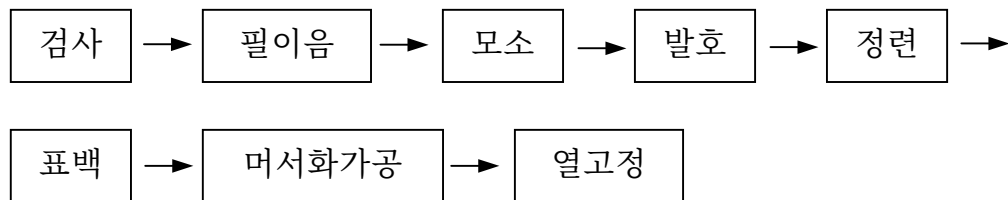
● 1차 불순물

- 면 – 펙틴질, 면랍(wax), 지방, 딱지, 단백질, 무기질
- 모 – 지방, 땀, 토사, 식물질

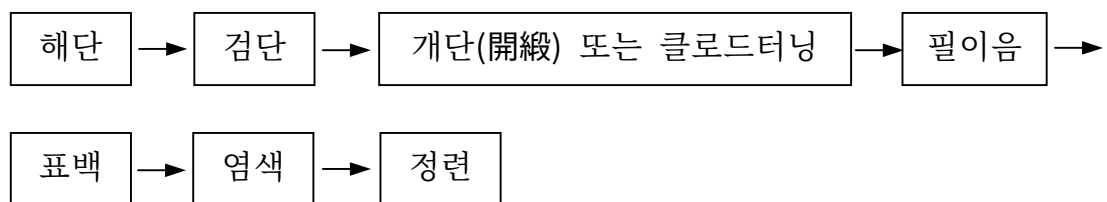
- 건 – 세리신, 지방, 납질, 무기질
- 2차 불순물
 - 호제, 유지류, 기계유
 - 먼지, 각종 계면활성제

준비공정의 주된 목적은 발호, 정련, 표백공정에서 위와 같은 불순물을 제거하여 염색 및 가공을 용이하게 함에 있다. 염색 및 가공에서 불량발생의 대부분이 준비공정에 원인이 있다고 말해지고 있다. 예를 들면, 준비공정에서 불균일 또는 부적절한 취급이 염색얼룩이나 견뢰도 저하를 야기시키고 섬유의 취화와 축감을 나쁘게 하는 것은 잘 알려진 사실이다. 준비공정의 공정순서를 알아본 예는 다음과 같다.

● 100% 면직물



● 100% 면편성물(환편)



3. 정 련

섬유의 1차, 2차 불순물을 제거하는데 정련공정은 매우 중요하다. 면섬유는 천연섬유 중에서도 불순물의 함유가 비교적 적으며 주성분이 셀룰로오스이다. 불순물이라면 펙틴질, 납질(wax), 지방질, 색소 등이고 이들의 총 양은 약 4

5%로 되어있다.

펙틴질, 면납, 지방의 제거에는 강알칼리인 가성소다가 가장 효과적이다. 가성소다는 펙틴질 중의 펙토스(pectose)를 수용성의 펙틴산과 소다로 바꾸는 동시에 면납과 지방도 가수분해시켜 제거한다.

면은 열과 알칼리에 대한 내성이 강하기 때문에 고온 가성소다가 실용화 되고 있지만 가성소다가 침투성, 유화력이 충분하지 않기 때문에 일반적으로 계면활성제 및 금속이온 봉쇄제를 병용한다. 그러나 실용적으로는 정련 만 단독으로 행하는 경우는 적고 가호처리. 또는 표백처리도 병행하여 행해지는 것이 일반적이다.

정련제의 최근 동향은 신기계 또는 신소재에 대처하는 개발로 들 수 있는데, 예를 들면 기계의 스피드 업에는 저기포성 정련제, 절수성 기계에는 킬레이트 분산력을 가진 정련제, HPS 정련에는 내알칼리성, 고온(140°C)에서의 효과적 유화력 또는 HPS 내의 스케일(scale) 침착방지에 주안을 두는 등의 괄목할 개발이 이루어지고 있다.

가. 연속성 정련제 : 산물 CS-1

특징 : 침투, 탈지, 세정력이 우수하고 양호한 발호, 정련, 표백효과를 가지며 저기포성이다. 포충탱크(saturate tank)내 및 배수공정에서의 거품 트러블을 일으키지 않는다.

[사용 예](포충욕(飽充浴) 조성)

● 산화발호, 정련	→	과산화수소 표백	
산화발호제	5~10g/l	과산화수소(35%)	5~10ml/l
NaOH(F)	25~50g/l	NaOH(F)	1~3g/l
산물	4~8g/l	안정제	5~10g/l
		산물 CS-1	2~4g/l

나. HPS 연속용 정련제 : 산물 HPS

특징 : HPS 연속 정련용으로서 단시간 정련에 우수한 정련효과를 발휘하며 안정된 품질(촉감, 재습윤성 등)의 정련물을 얻을 수 있다. 또한 HPS 탱크 내의 롤 바에 백분이나 더껍이(scum)가 생기지 않는다.

[사용 예] 면직물의 HPS 연속정련

(포충탱크욕 조성)

NaOH(F)	50~75g/l	패드 → HPS → 탕세
산물	7~15g/l	(140°C×1분)

다. 배치용 정련제 : 산물 BH-2

특징 : 정련, 표백액은 피처리물의 습윤, 침투성이 우수하고 기포성도 조절되고 있으며 거품에 의한 문제발생이 적어 작업을 능률적으로 할 수 있다.

[사용 예] 면니트의 정련

산물 BH-2 1~2g/l → 90~95°C×30분
Na₂CO₃(NaOH 입자)

4. 표 백

표백은 정련 후에 다시 섬유 중에 존재하는 천연색소 및 2차적으로 부착된 착색물을 제거하기 위하여 행하는 공정인데 포의 용도에 따라 완전 표백, 염색용 표백, 부분 표백 등으로 나눌 수 있다. 표백제는 다음과 같이 분류된다.

● 산화표백제

●과산화물 : 과산화수소, 과초산

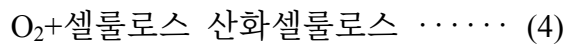
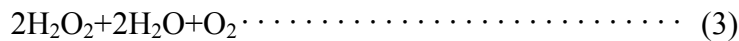
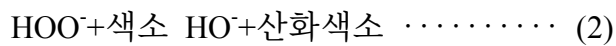
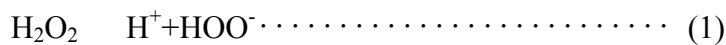
●염소계 : 아염소산소다, 차아염소산소다, 차아염소산칼륨

● 환원표백제

●하이드로술파이트, 산성아황산소다

가. 과산화수소의 표백작용

과산화수소 표백의 화학적 기구는 완전히 해명되어 있지 않으나 과산화수소 표백의 분해표백 기구는 다음과 같이 추정된다.



과산화수소 표백은 보통 알칼리조건 하에서 행해지는데, (1)식의 분해로 생기는 퍼하이드록실(perhydroxyl) 이온(HOO^-)이 표백에 대하여 효과가 있는 것으로 알려지고 있다. 그러나 중금속이온이나 중금속이 존재하면 이들이 과산화수소의 분해촉매작용을 하여 (3)식과 같이 표백에 효과가 없는 분자상 산소 쪽으로 분해가 촉진되어 표백효과가 저하하는 동시에 (4)식에 나타낸 것처럼 셀룰로스의 산화분해에 의한 취화현상이 일어나는 것으로 되어 있다. 이와 같은 근거로 해서 표백에 효과적인 분해를 일으키도록 안정제를 표백욕에 첨가하는 것이 보통이다.

나. 과산화수소 표백용 안정제

과산화수소 표백용 안정화제에 대해서 문헌에는 여러 가지 화합물이 나와 있는데 대표적인 규산염을 위시해서 폴리카본산 및 초산염형성물질, 질산함유화합물, 인산계, 지방산계와 다수의 화합물이 나와 있다.

이들은 실험방법 또는 분해기구의 해석에 의해서 과산화수소의 안정화로

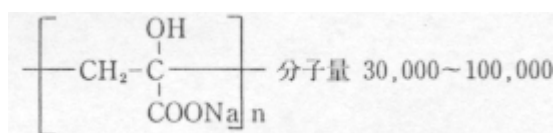
말해지고 있으나 실제 알칼리성 매체 중에서 과연 HO_2 이온의 안정화에 도움이 되는지는 의문의 여지가 있다.

예를 들면 EDTA는 철이온을 봉쇄하는 능력이 있어서 과산화수소의 라디칼(radical) 해리를 억제하여 표백욕의 일정화에 기여하는 것은 기대할 수 있다. 규산소다가 과산화수소의 안정화에 관계가 있다는 보고는 많이 있지만 정설은 아니다.

어느 학자는 규산염의 격자 모양의 분자구조가 스폰지와 같은 역할을 하기 때문에 철이온 등을 흡수하여 과산화수소의 촉매성 분해를 억제하는 것으로 고분자화학의 발달로서 마이크로분자구조가 규산소다와 유사한 격자구조를 가진다면 과산화수소 안정제로서 효과가 있는 화합물이 될 것으로 말해지고 있다.

일본에서는 규산염 장애가 없으며 규산염소다에 버금가는 성능을 가진 비규산계 안정제가 개발되었는데 "네오레이트 PLC"가 그것이다.

이것은 다음 구조와 같이 폴리 α -하이드록시아크릴산알칼리염을 주성분으로 하는 안정제이다.



폴리 α -하이드록시아크릴산소다

이 화합물은 폴리락톤으로부터 유도되기 때문에 실제로는 복잡한 2차원 구조를 나타내 OH기와 H_2O_2 의 친화성도 예상되므로 규산소다와 유사한 고분자 격자구조를 갖는 것으로 생각된다. 실험에서도 지금까지의 비규산계 안정제에서는 얻을 수 없었던 과산화수소의 고백도를 얻을 수 있었다.

다. 과산화수소 안정효과시험

1) 각종 비규산계 화합물의 과산화수소 안정효과

시험방법 : 다음과 같이 표백액을 만들어 온도를 올려 95℃×30분간 방치 후 과산화수소 잔존량을 산화환원 적정법으로 정량하여 과산화수소 잔존률(%)을 구한다.

● 표백액 조성

과산화수소(35%)	30ml/l
NaOH(F)	7g/l
MgSO ₄ 7H ₂ O	0.1g/l
Mn ⁺⁺	2ppm
비규산계 화합물	5g/l

<표 1> 비규산계 화합물의 과산화수소 안정효과

비규산계 화합물	과산화수소의 잔존률(%)
첨가하지 않은 경우	0
네오레이트 PLC-7000	82
폴리아크릴산소다 (MW 約 1萬)	5
글루콘산소다	7
EDTA·2Na	0
EDTMP·Na염	3

*에틸렌디아민테트라소프스산소다

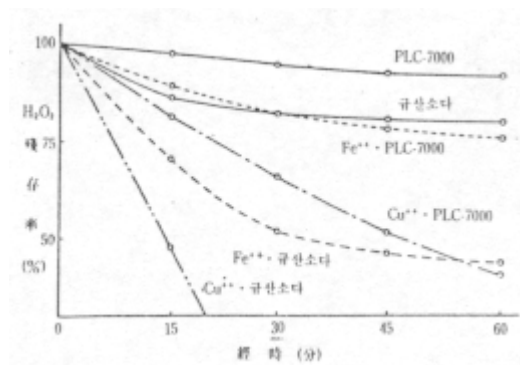
2) 규산소다와의 과산화수소 안정효과 비교

시험방법 : 표백액을 다음과 같이 만들어 95℃로 승온시켜 경시에 의한 과산화수소 잔존량을 산화환원 적정법으로 정량하여 과산화수소의 잔존률(%)을 구한다.

● 표백액 조성

과산화수소(35%)	15ml/l
------------	--------

NaOH(F)	1.5g/l
네오크리스탈 80	1.5g/l
산물CS-1	5g/l
중금속이온	0 또는 5ppm
안정제	9g/l



<그림 1> 네오레이트 PLC-7000, 비규산소다의 과산화수소 안정효과
(중금속이온 존재의 유무에 관계없이 네오레이트 PLC-7000의 규산소다보다 우수한 과산화수소 안정효과를 나타내고 있음)

라. 네오레이트 PLC-7000의 중금속에 대한 항촉매작용

α -하이드록시아크릴산염은 통상 시판되고있는 폴리아크릴산소다와 아주 유사한 구조를 가지며 또한 동위탄소에 하이드록실기와 카복실기를 조합한 것이어서 금속이온과 분자내 및 분자간의 착체(complex)를 용이하게 형성하므로 폴리머구조보다 중금속에 대한 항촉매작용이 있어서 핀홀방지 효과가 매우 좋다.

1) 과산화수소 표백시의 강도저하 방지효과

시험방법 :면직물(발호한 것)에 다음 방법으로 금속산화물 Fe_2O_3 분말을 부여한다.

● Fe_2O_3 분산액

스노우알긴 1.2g/l 패드(픽업 90%) → 건조

Fe_2O_3 x ppm

표백처방(패드-스팀법)

표백액* 패드 → 스티밍 → 탕세 → 수세

2dip-2nip $95^\circ\text{C} \times 30\text{분}$ $90^\circ\text{C} \times 1\text{분}$ 픽업 약 90%