

화학적 개질에 의한 셀룰로스 섬유의 염색성 개선(I)

1. 서 론

현재 셀룰로스 섬유의 염색에 사용되는 염료 가운데 반응성염료가 가장 성장 가능성이 큰 것으로 보여진다. 이 계통의 염료가 인기 있는 이유 중에는 색조 적용에 거의 한계가 없으며, 세탁견뢰도의 특성이 아주 우수하다는 것이 크게 작용한다.

그러나 반응성염료를 사용하기 때문에 일어날 수 있는 환경문제(다른 셀룰로스용 염료에서도 거의 일어나고 있지만)가 있다. 이런 문제들은 염색에 사용되는 염의 농도가 높고(40 ~ 100g/l), 염색방법, 색조의 정도, 염료의 종류에 따라 염료 고착률이 50 ~ 90%로 변하기 때문에 염료의 사용 효율이 높지 못함으로써 일어난다. 또한 폐수에 어떤 반응성염료들이 방출될 경우에는 유기 할로젠화합물을 방출하게 된다. AOX는 몇몇 국가에서 신중히 관찰하고 있는 흡착 가능한 총 유기할로겐의 평가 기준이다.

100% 셀룰로스 제품의 반응성염료 염색에 사용되는 전해질은 보통 염화나트륨(소금)이다. 셀룰로스와 폴리에스터 혼방제품의 염색에서는 폴리에스터 부분에 분산염료의 고착을 위해 일반적으로 고온 염색(120 ~ 130°C)을 하게 되는데, 이때 염화나트륨 용액이 스테인레스 스틸의 염색조를 부식시킬 수 있기 때문에 필수적으로 황산나트륨이 사용된다. 폐수 속에 염화나트륨이나 황산나트륨의 농도가 높은 것은 바람직하지 못하다. 황화물의 방출은 콘크리트 파이프를 부식시키고 또한 시냇물, 호수, 강 등의 총산도를 증가시키는 요인이 되는 황이온의 축적을 증가시키기 때문에 더욱 좋지 않다.

위에서 검토한 내용으로 보면, 셀룰로스 섬유를 반응성염료로 염색하는 이상적인 방법은 중성이나 약산성의 조건에서 염료를 완전히 흡진시킨 후, 단

순히 온도를 올려 끓여줌으로써 염료를 고착시키는 것이다. 사실 이런 방법은 양모섬유를 반응성염료로 염색할 경우에는 가능하다. 따라서 두 섬유의 차이점을 검토할 가치가 있다.

모든 반응성염료들은 설펜산 염(sulfonate) 형태로 되어 있다(염료 분자당 2~6개의 설펜산 염을 갖고 있다). 따라서 pH 1.0~1.5 이상에서 수용액에 녹아 -전기를 띄는 음이온의 형태로 된다. 셀룰로스 섬유는 강산성에서 불안정하기 때문에 섬유의 물리적 성질을 유지하기 위해서는 pH 4.0 이상에서 염색해야 한다. 이런 조건에서는 이온화된 카복시기 때문에 섬유의 표면이 어느 정도 -전기를 띤다. 염욕의 pH가 7.0 이상으로 증가하게 되면, 수산기의 이온화에 의해 더욱 -전기를 띄게 된다.

따라서 음이온 염료들은 셀룰로스 섬유에 부착하기 위해서 상당한 힘의 전기적 반발력을 극복해야 한다. 많은 양의 염은 섬유의 -전기를 차폐해 주는데 기여하며, 또한 섬유의 카복시 잔기의 이온화도를 감소시킴으로써 -전기의 크기를 감소시킨다.

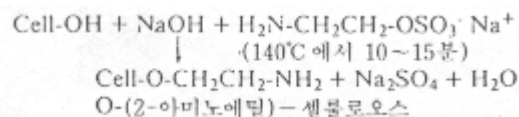
양모염색의 경우, 산성 조건에서는 수소이온을 끌어들이는 아미노기의 존재 때문에 섬유의 총 표면전하가 +전기를 띄게 된다. 따라서 설펜산 염 형태의 음이온 염료로 염색하게 되면, 약산성 조건에서도 염 없이 비교적 쉽게 염색된다. 또한 양모섬유에는 극성을 띄지 않거나 소수성을 갖는 잔기들의 농도가 상당히 높아 이것이 수용성 염료에 대한 양모의 직접성(substantivity)에 상당히 기여할 것이다. 이러한 잔기들이 셀룰로스에는 크게 부족하다.

위의 검토로부터 1급, 2급 또는 3급 아미노기를 도입하여 셀룰로스를 개질시키면, 약산성의 조건에서(즉, 아미노기가 수소이온을 끌어들이어 충분히 양이온을 형성할 수 있을 정도의 산성 조건) 염 없이 설펜산 염 형태의 염료로 셀룰로스 섬유를 염색할 수 있을 것이다.

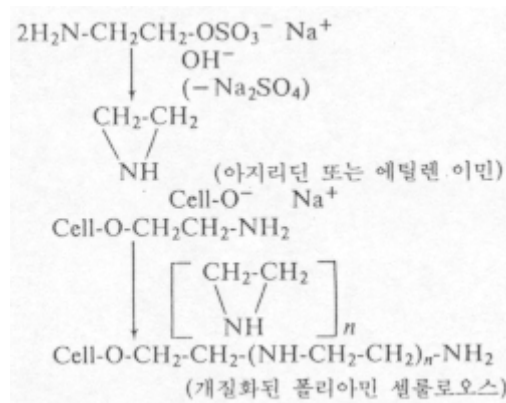
완전히 4급화된 양이온 아미노 잔기를 도입하여 셀룰로스를 개질한다면, 염육의 pH에 관계없이 음이온 염료에 대한 직접성을 높일 수 있을 것으로 기대된다.

2. 저분자 화합물에 의한 셀룰로스의 개질

많은 특허와 문헌에서 아민에 의한 셀룰로스 섬유의 개질에 대해 검토하고 있다. 특히 훌륭한 연구기술 한가지는 2-아미노에틸-설페이트(2-aminoethyl-sulfate)와 셀룰로스를 반응시켜 다음 반응식에 따라 아미노에틸기를 도입한 것이다.



위의 반응식은 아주 단순화시킨 것이다. O-(2-아미노에틸)-셀룰로스, 에탄올 아민(ethanol amine) 그리고 폴리아민 고분자물의 세 가지 화합물이 생성된다. 폴리에틸렌이민은 다음 식에 따라 셀룰로스와 공유 결합을 하게 된다.

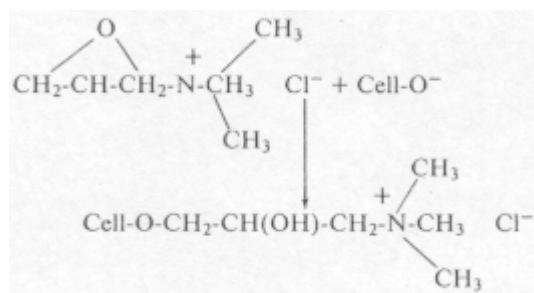


Reeves와 Guthrie 등은 Du Pont사와 Gamble이 시도한 개질된 셀룰로스에 대한 염색시험에 대해 보고하고 있다. 그들은 아민화 면이 머서화 면이나 미처리 면보다 직접염료, 배트염료, 황화염료 및 아조익염료에 대한 직접성이 상당히 증진된 것으로 발표하고 있다. 일광견뢰도 및 세탁견뢰도 또한 개질된

셀룰로스가 약간 더 우수했다. Gamble은 아민화 면을 면섬유용 염료로 염색할 때 정상적인 면보다 염색시간이 더 짧고 염색온도가 더 낮으며 염액을 흡진하는데 염이 거의 뜨는 전혀 필요 없는 것을 관찰했다.

Einsele은 모노클로로-S-트리아진(monochloro-S-triazine)계 반응성염료들에 의한 개질된 셀룰로스의 염색에 대해 연구한 결과, 염 없이 약산성 또는 중성 조건에서 염색했을 때 흡진율 및 고착률이 우수한 것을 알아냈다.

많은 사람들이 4급 아미노기를 셀룰로스에 공유결합시키는 연구를 하였다. 잘 알려진 4급 반응성 약제 한가지가 Protex사에 의해 Glytac A란 이름으로 판매되었다. 이 제품은 글리시딜-트리메틸암모늄 클로라이드(glydyl-trimethyl ammonium chloride)로 알칼리 조건에서 다음과 같이 셀룰로스와 반응한다.



Bayer사는 Levogen RS라는 비슷한 약제를 시장에 내놓았는데, 그것은 글리시딜-N-메틸모폴리늄 클로라이드(glycidyl-N-methyl morpholinium chloride)이다. 이런 형태의 제품은 셀룰로스의 전처리에 사용되는데, 섬유에 대한 직접염료와 반응성염료의 직접성을 상당히 증진시킨다. 이런 전처리에 의해서 이 두 가지 염료의 일광견뢰도는 영향을 받지 않았으며, 직접염료의 경우는 세탁견뢰도가 상당히 증진되었다.

Rippon은 이런 약품들이 미성숙면이나 죽은 섬유가 상당히 포함되어 있는 면직물을 염색할 때, 균염성을 증진시키기 위한 전처리에 사용될 수 있다는 것을 발견했다. 1-트리메틸-암모늄-2-하이드록시-3-클로로프로판 클로라이드(글리시딜-트리메틸암모늄 클로라이드의 전구체)와 수산화나트륨을 패드-드라이-

큐어(150°C) 방법에 의해 셀룰로스에 처리하여 얻은 4급 암모늄화 셀룰로스에 대한 연구에 의하면, 염을 첨가하지 않고 선택된 몇 가지 직접염료들로 염색했을 때 적당한 염착농도와 ISO3 세탁시험에 견디는 피염물을 얻을 수 있다는 것을 보여주고 있다. 반응성염료 역시 염의 첨가 없이 염색했을 때 높은 흡진율을 나타냈으며, 중성 조건에서 염색했을 때도 개질된 기질에 염료가 공유결합하는 것처럼 나타났다.

Evans 등은 에폭시계 화합물에 의한 전처리 결과를 세밀히 비교하여 다음 사항을 알아냈다.

- 반응성 4급 화합물로 전처리했을 때 일광견뢰도에는 나쁜 영향을 주지 않으면서 세탁견뢰도를 증진시킬 수 있다.

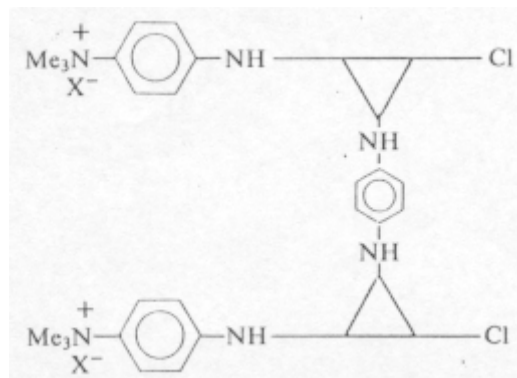
- 섬유의 음이온 염료들에 대한 직접성을 크게 증진시킬 수 있는 이러한 전처리의 주요 문제점은 염색기술자들이 전처리 약제 그 자체의 균일성을 적당한 수준으로 맞추지 못한다는 것이다.

- 장시간에 걸친 액 흡진방법에 의해 반응약제를 처리하기 위해서는 전처리 약제들이 섬유에 대해 직접성을 가져야 한다. 이미 언급한 에폭시계 유도체들 가운데 어느 것도 충분한 직접성을 갖지 못하기 때문에 패딩방법에 의해 처리해야 한다.

- 큐어링 도중에 전처리 약제들의 상당한 양이 표면으로 이동하게 되어 실의 바깥쪽에 표면염색을 야기시킨다.

- 전처리 약제를 패드-배치 방법에 의해 고착시키면, 약제는 섬유를 균일하게 개질시킨다. 그러나 염색을 하게 되면 섬유 내의 양이온 부분에 대한 음이온 염료의 직접성이 너무 크기 때문에 각각의 섬유에 링 염색(ring dyeing) 현상이 일어난다.

나중에 지적한 몇가지 단점을 해결하기 위해서 Evans는 다음과 같은 형태의 수용성이면서 섬유에 대해 직접성을 갖는 반응성 전처리 약제를 합성하였다.



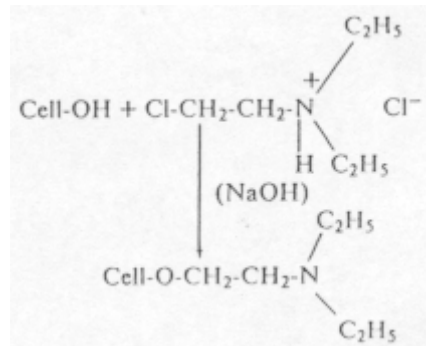
여기서△ = s-트리아진

이런 형태의 약제는 섬유에 대해 상당히 직접성을 갖고 염의 첨가 없이 중성의 조건에서 처리할 수 있으며, 최적의 직접성을 갖는 조건은 pH 12, 40 60°C의 알칼리성 조건으로 밝혀졌다.

위에서 언급한 방법으로 개질된 셀룰로스를 반응성염료로 염색한 결과, 전처리하지 않은 면 피염물과 비교하여 다음과 같은 차이점이 있는 것으로 나타났다.

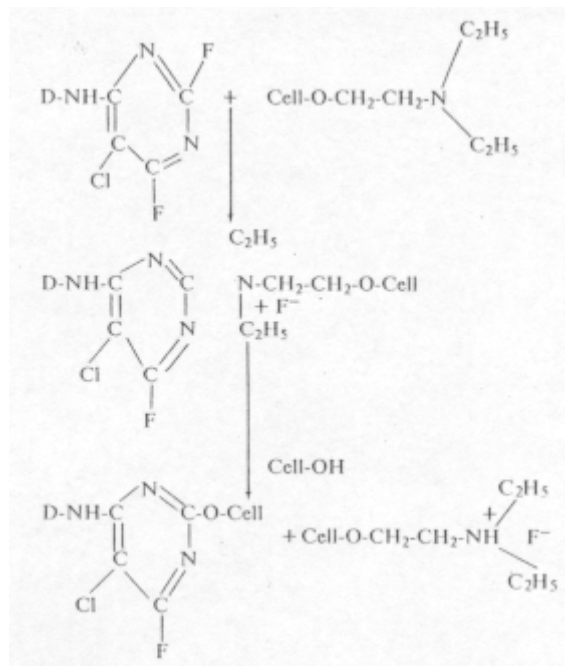
- 색상의 변화가 상당히 일어났다. 대부분의 피염물은 색상이 더 탁해졌으나 C.I. Reactive Red 5와 8로 염색한 피염물은 더 밝아졌다.
- 개질된 셀룰로스에 링 염색 현상의 경향이 나타났다.
- 개질된 셀룰로스의 염착농도와 고착률이 더 좋았다.

다음과 같은 식에 따라 β-클로로에틸-디에틸아미노 하이드로클로라이드를 사용하여 셀룰로스에 3급 아미노기를 도입한 연구가 있다.



El Alfy 등이 이렇게 개질된 셀룰로스의 염색성에 대해 조사하였는데, 이 개질된 셀룰로스가 pH 7에서 염액 내의 반응성염료에 대해 탁월한 직접성을 갖는다는 것을 알아냈다. 2,4-디플루오로모노클로로피리미딘(2,4-difluoromonochloropyrimidine : FCP) 형태의 반응성염료인 Drimarene K 염료의 경우, 흡착된 염료가 놀라울 정도로 강하게 기질과 공유결합 하였다. El Alfy 는 이런 현상이 고착된 3급 아미노기가 셀룰로스의 1급 수산기와 반응성염료가 반응할 때 촉매작용을 하는 이유 때문이라고 하였다.

2,4-디플루오르모노클로로피리미딘 형태의 반응성염료와 개질된 셀룰로스와의 반응이 다음과 같이 진행된다고 제시하였다.



3. 고분자 화합물에 의한 셀룰로스의 개질

Courtaulds사와 Sandoz Chemical사는 Sandene 공정이라고 알려져 있는 양이온 고분자 화합물에 의한 셀룰로스의 전처리방법을 개발해냈다. 사용된 수지는 강한 양이온성을 띠며, 알칼리 조건에서 셀룰로스에 대해 높은 직접성을 갖는 Sandene 8425이다. 이 고분자들로 처리(약 5% owf)된 셀룰로스는 강한 양이온성을 띠며, 음이온 염료에 대해 중성 조건에서 직접성이 증진되어 중성에서 약산성에 이르는 조건에서 반응성염료와 반응한다. 이 방법의 단점은 몇 가지 아조계 염료들의 일광견뢰도가 떨어지며, 색조가 흐려지고 탁해진다는 것이다.

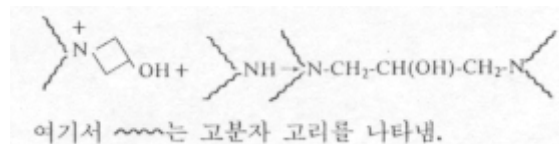
미처리 셀룰로스는 Sandene 방법에 의해 전처리된 섬유와 같이 중성이나 약산성의 조건에서 염색되지 않기 때문에 Courtaulds사는 처리된 섬유와 미처리 섬유 또는 실을 혼섬하여 차별 염색된 직물들을 만드는 Duper-tex 공정을 개발하였다.

Thomas 등은 Sandene 방법에 의해 전처리된 아마와 양모를 섞어 혼방직물을 만든 후, pH 5-6에서 특정 반응성염료로 1욕 염색할 수 있었다.

Rippon은 셀룰로스를 키토산(chitosan)으로 전처리할 때의 효과를 조사하였다. 키토산은 키틴(폴리-N-아세틸-D-글루코사민)을 알칼리로 부분 탈아세틸화하여 만든 선상 장쇄고분자이다. 따라서 이 고분자의 구조는 글루코스 고리의 2번 위치의 수산기가 아세틸아미노기나 아미노기에 의해 치환된 것만 다를 뿐 셀룰로스의 구조와 흡사하다. 아세틸아미노기의 약 80%가 가수분해하면 묽은 산에 녹아 다가 양이온성 고분자가 된다. Rippon은 이 고분자로 전처리된 셀룰로스가 직접염료에 대해 직접성이 상당히 증진되었다고 주장하였다. 그러나 그는 반응성염료에 의한 개질된 셀룰로스의 염색에 대해서는 연구하지 않았다.

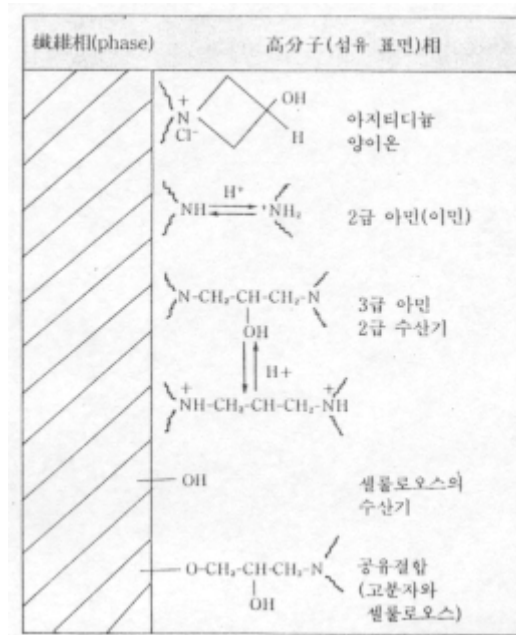
Burkinshaw 등은 반응성을 갖는 폴리아미드-에피클로로히드린 수지 (Hercules사의 Hercosett 125)로 전처리한 셀룰로스의 반응성염료 염색에 대해 연구하였다. 그들은 개질된 셀룰로스가 pH 7의 염욕에서 염을 첨가하지 않아도 반응성이 강한 염료들에 의해 염색될 수 있다는 것을 보여주었다. 반응성이 가장 강한 Procion M 염료(ICI사)는 40°C에서 60분간의 염색으로 염료가 고착되었으며, 반면 디플루오로모노클로로피리딘계 염료인 Levafix EA(Bayer 사)나 Drimarene R/K(Sandoz사)는 60분간 끓는 상태에서 염색했을 때 우수한 고착률을 나타내었다.

<그림 1>은 고분자물질로 개질한 섬유에 존재하는 여러 가지 친핵성기들을 나타낸 것이다. 개질 후 반응성염료와 반응할 때 가장 효율적인 친핵성기는 2급 아미노(이미노)기일 것이다. 그러나 고온의 염색공정 도중에 가교반응이 경합적으로 일어나기 때문에 이러한 반응성 좌석들은 감소하게 된다. 즉,



모노클로로 또는 모노플루오로-5-트리아진과 같은 반응성이 낮은 염료의 고착률이 낮게 나타나는 것은 이런 경합적 반응 때문이라고 설명할 수 있다.

Hercosett 125로 개질된 셀룰로스를 염색했을 때 피염물은 아주 밝은 색깔을 띠었으며, 2% owf의 염료농도로 염색했을 때의 염착농도는 미처리 셀룰로스를 염과 알칼리를 사용하는 종래 방법으로서 반응성염료 염색하여 얻은 피염물의 염착농도보다 50 ~ 100%가 더 높았다.



<그림 1> Hercosett로 전처리한 면표면의 반응좌석

이 고분자물질로 개질된 섬유를 염색하여 그 피염물들을 좀 더 자세히 관찰한 결과, 그것들이 링 염색되었으며, 특히 오렌지색과 적색의 경우 일광견뢰도가 상당히 떨어지는 것(1급 2급)을 발견했다. 이렇게 일광견뢰도가 떨어진다는 사실은 이미 이전에 다른 양이온 고분자물로 전처리하였던 경우에서도 언급되었는데, 그 이유는 링 염색의 경향이 강하고 이런 양이온 고분자물이 강한 친수성을 나타내는 것과 연관있는 듯 하다. 아조익염료가 히드라존(hydrazone) 형태로 산화 퇴색하는 것은 일반적인 메카니즘인데, 이것은 이런 시스템에서 물이 촉매 역할을 하여 광산화시 물이 과산화수소를 형성하기 때문이라는 것을 쉽게 설명할 수 있다.

본 고에서는 이전에 연구 대상이었던 반응성 고분자물과 저분자 모델 화합물의 전처리에 의한 셀룰로오스의 개질에 대해 연구를 더 전개하여 그 내용을 기술하였다. 그 결과는 고분자물의 전처리에 의해서는 일광견뢰도 문제가 일어났으며, 저분자 화합물로 전처리했을 때는 이런 문제가 전혀 일어나지 않았다는 것을 확인하였다.