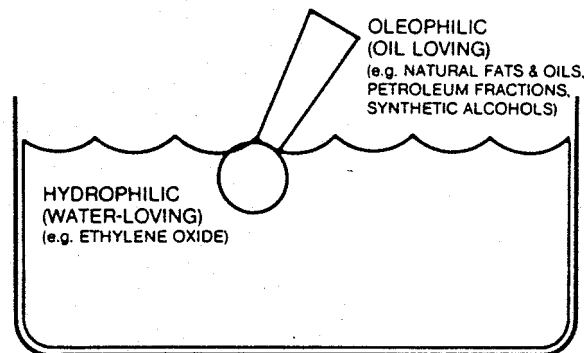


섬유가공에서 비이온계면활성제

계면활성제는 낮은 농도에서 수용액의 표면장력과 계면장력을 감소시켜주는 물질이며 성질 및 용해도가 서로 다른 여러 개의 성질 및 용해도가 서로 다른 여러 개의 화학기가 모여서 분자를 구성하고 분자내에는 친수성기와 친유성기와 존재한다(그림 1). 간단히 말하면 계면활성제가 표면을 활성화시키는 것은 이들 친수성기 및 친유성기이며, 계면활성제는 섬유의 팽윤, 유화 및 정련 등 섬유공정을 저해시키는 에너지 장벽을 효과적으로 감소시켜준다.



<그림 1> 계면활성제의 형태

-계면활성제의 형태-

계면활성제는 이온성, 음이온성, 양이온성 및 양성형 등 크게 4가지로 분류한다.

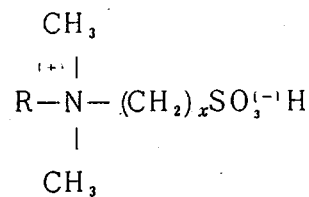
비이온계면활성제는 $R-O-(CH_2CH_2O)_xH$ 구조의 화합물로서 물에 용해되었을 때 이온화하지 않는다. 이것은 음전하나 양전하도 나타내지 않음을 의미하며 여기에 속하는 계면활성제는 알콕실(alkoxyl)화된 제 1차 및 제 2차 알코올류

와 알킬페놀 알콕실레이트(alkoxyphenol alkoxylate) 등이다.

음이온계면활성제는 물에 이온화되며, 분자의 활성성분은 음전하를 나타낸다. $R-O-(CH_2CH_2O)_xSO_3^{(-)}M^{(+)}$ 구조의 알코올 에톡시 황산 에스테르(alcohol ethoxy sulfate)가 여기에 속한다.

양이온 계면활성제는 물에 이온화되며 그 활성성분은 양전하를 나타낸다. 염화알킬 암모늄(alkyl ammonium chloride)가 이에 속한다.

마지막으로 물에 이온화되는 양성계면활성제가 있으며 이것은 분자의 활성성분이 양전하 및 음전하를 모두 나타낸다. 대표적인 물질은



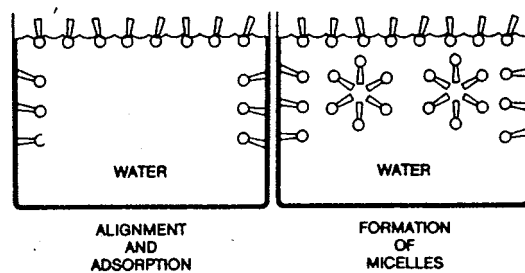
화학구조의 술포베타인(sulfobetaine)이며 이 물질은 pH에 민감하지 않은 반면에 이미다졸린 카아본산(imidasoline carboxylate) 같은 다른 양성 계면활성제는 자신이 놓여있는 매개물의 pH에 영향을 받는다. 이러한 양성계면활성제는 산 존재하에서는 음전하를 나타낸다.

본 고에서는 다만 섬유공업에서 널리 사용되는 몇 가지 계면활성제에 대하여 중점적으로 설명하고 있으며, 그들의 최종용도 및 한계특성에 관하여 조사한 것이다.

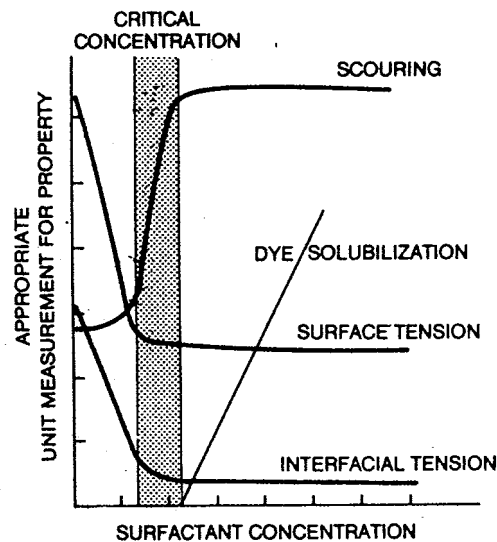
-임계 미셀 농도-

비이온 계면활성제 분자는 다른 형의 계면활성제와 마찬가지로 표면과 계면 여러 곳에 가지런히 정렬되어 흡착되고 있으며 일단 표면과 계면에 완전

히 포충되면 용액에서 응집체를 형성하게 된다(그림 2). 이러한 계면활성제의 응집체를 미셀이라 부르고, 미셀이 형성될 때의 농도를 임계미셀농도라 부른다. 계면활성제의 임계미셀농도는 표면장력과 계면장력, 정련, 습윤의 효력 및 염료의 가용성 등 액성의 급격한 변화와 관계가 있다(그림 3).



<그림 2> 계면활성제의 거동



<그림 3> 임계 미셀농도에서 물성변화

그림 3은 임계미셀농도 영역에 도달될 때까지 용액의 표면장력과 계면장력이 아주 일정하게 줄어들고 있으며 임계농도미셀농도를 지나서는 표면 및

계면장력의 두 특성이 뚜렷하게 안정화되고 있음을 나타낸다. 음이온이나 양이온형과 마찬가지로, 비이온계면활성제 분자간에는 음전하나 양전하를 띠는 전기적인 반발력이 없기 때문에 계면활성제의 흡착 및 응집에 대한 에너지 장벽이 극소화된다. 따라서 계면활성제는 낮은 농도와 낮은 미셀농도에서 표면장력과 계면장력을 효과적으로 줄일 수 있는 것이다.

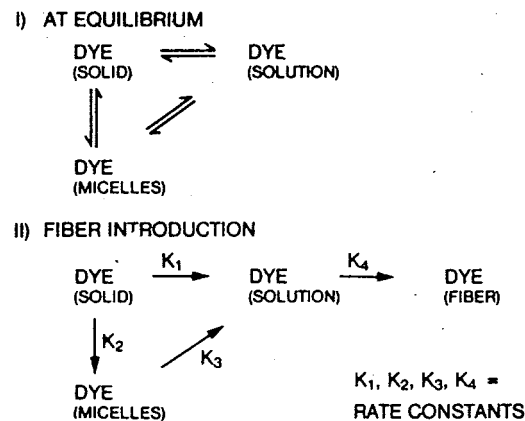
직물의 정련은 표면장력의 저하, 계면장력과 가용화의 복잡한 상호관계이지만 계면활성제의 임계미셀농도 혹은 바로 그 이상의 농도에서 정련을 극대화시킬 수 있다.

비이온계면활성제는 결국 탄화수소 위치에서 수용액 내의 소수성의 염료를 완전히 가용화시킬 수 있다. 바로 이 점이 날염 풀의 조제와 염색작업에서 중요하다.

-염색-

일반적으로 계면활성제는 염료분말에 미리 혼합시키거나 혹은 수용성용액에 첨가시켜 준다. 특히, 이것은 물에 불용성인 화학기가 포함된 아미노아조벤젠(aminoazobenzene) 같은 분산염료에 대해서는 명백한 사실이다. 분산염료의 물에 대한 용해도는 극성기로부터 연유된다.

비이온계면활성제는 수용액의 분산성을 촉진시킬 뿐 아니라 분산염료의 일부를 가용화 시킨다. 즉, 이것은 계면활성제에 의해서 형성된 미셀이 일정한 량의 염료를 용해시킬 수 있는 소수성영역을 제공해준다는 것을 의미한다. 그러므로 계면활성제는 염료의 용해를 촉진시키고 손쉽게 용액을 수용액 상태로 유지시킨다. 이러한 메커니즘은 분산염료가 소수성 섬유되는 배치식의 염색공정에서 특히 중요하다.



<그림 4> 비이온 계면활성제에 의한 염료의 용해도

염욕에서 고상염료, 액상염료 및 미셀형의 염료는 일정한 수준으로 평형상태를 유지하고 있는데, 섬유가 염욕에 들어오면 그 평형은 깨지고 용해된 염료가 섬유쪽으로 이동되며 동시에 이미 미셀로 염료는 욕에 놓여 있게 된다. 반면에 분산된 고상의 염료는 번갈아서 계면활성제와 미셀을 형성한다. K_1, K_2 등은 공정이 일어날 때에 속도를 나타낸다.

-습윤-

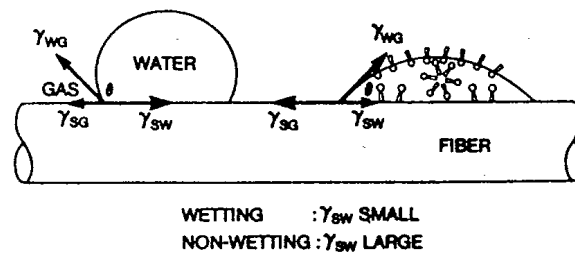
습윤은 섬유가공에서 계면활성제의 또 하나의 중요한 특성이며 섬유나 직물 같은 고체의 기질을 습윤시키는 수용성 계의 능력을 일컫는다.

일반적으로 습윤 또는 논웨팅(nonwetting)을 설명하는데 아래와 같은 Young 식이 쓰이고 있다. 「 $r_{SG} = r_{Sw} + r_{WG} \cos \theta$ 」는 Young식이다. 여기서 r_{SG} 는 고체의 기질과 물간의 계면장력, r_{WG} 는 물과 기체간의 계면장력, θ 는 접촉각을 나타낸다.

각 상사이의 계면장력은 3상을 한데 합쳐 벡터로 취급한다. 고체와 기체상간의 계면장력은 고체상과 물간의 계면장력에 「물과 기체상간의 계면장력×

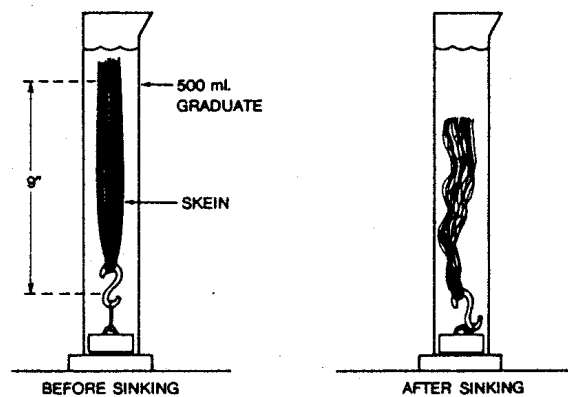
접촉각 $\cos\theta$ 의 합과 동일하며 이 때 접촉각 θ 는 고체표면과 물/기체상 영역사이의 탄젠트(tangent)각으로 정의된다.

논웨팅에서는 물과 고체(예:직물)간의 계면장력은 커서 물이 작은 방울을 형성하게 되나 효과있는 계면활성제를 사용함으로써 고체와 물간의 계면장력은 계면활성제의 흡착 때문에 적어져 물방울은 물, 공기 및 그 밖의 물질들이 놓여있는 기질에 습윤된다(그림 5).



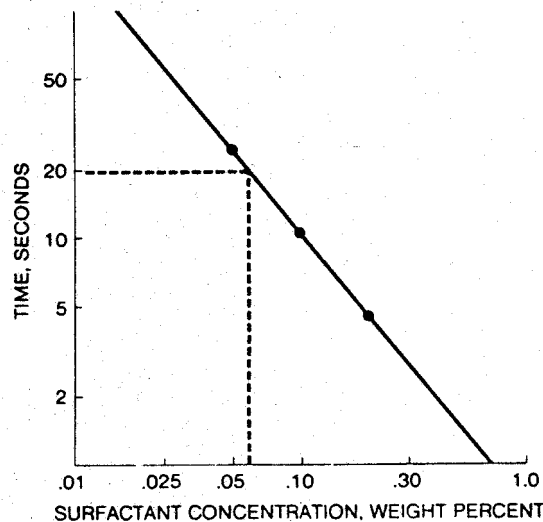
<그림 5> 습윤 및 논웨팅(nonwetting)

실제로 Draves의 팽윤시험은 직물을 습윤시키는 어떤 계면활성제의 능력을 측정하는 하나의 수준이며 섬유공업에서 널리 사용되고 있다(그림 6).



<그림 6> Draves의 습윤시험(AATCC 17-1974)

섬유류는 초고속으로 가공되기 때문에, 계면활성제는 기질을 급속히 습윤시켜야 한다. Draves는 시험을 하기 위하여 여러농도의 계면활성제 수용액을 만든 다음 면사타래의 습윤력을 초로 측정한다. 그 데이터를 「농도 대 시간」으로 나타낸 결과, 습윤시간에 알맞은 계면활성제의 적정농도를 선택할 수가 있다(그림 7). Draves의 습윤성 자료가 생산상태와 연계된다는 것이 수년 후에 수립되었지만, 시험을 행하는 조건은 경수 대 연수, 고온 대 실온 혹은 계면활성제의 단독용 대 완전히 조제한 가공욕 등 생산과 연관시켜 조정해야 한다.

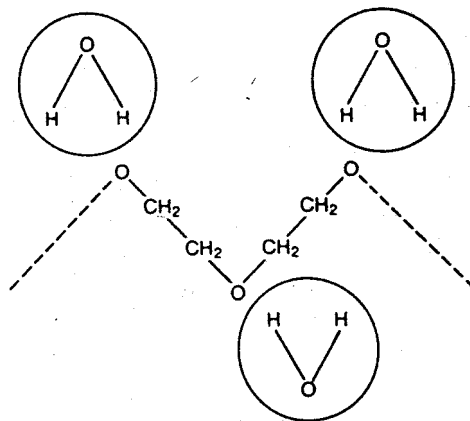


<그림 7> Draves의 습윤

-답 점-

담점은 섬유에 적용할 때 계면활성제의 또 하나의 중요한 특성이며 계면활성제가 물에 녹지 않을 때에 온도를 나타낸다. 비이온계면활성제는 다른 화학약품들과는 달리 열을 받으면 물에 덜 녹게 되는데 계면활성제의 폴리옥시에틸렌(polyoxyethylene)의 산소원자와 물의 수소이온 사이에 존재하는 수

소결합의 절단에 의해 기인되는 현상이다(그림 8). 온도를 올리면 수화결합은 약해져 결국 파괴되며 용액에서 계면활성제는 불용성의 상태로 된다. 물과 산화에틸렌 사이의 수소결합수가 커질수록 물에서 계면활성제의 용해도는 커지고, 계면활성제의 담점도 높아진다. 그런고로 계면활성제 용액의 담점은 계면활성제의 산화에틸렌 함량과 커다란 관계가 있다.



<그림 8> 산화에틸렌 중합체의 수소 결합.

<표 1> 비이온계면활성제의 산화에틸렌 함량과 담점^a

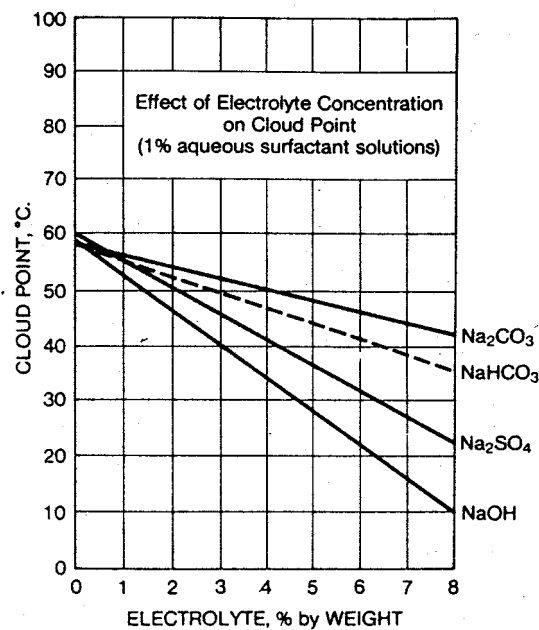
Average Moles EO	Cloud Point (C)		
	Alkylphenol Ethoxylates	Secondary Alcohol Ethoxylates	Primary Alcohol Ethoxylates
5	—	< 0	< 0
7	22	37	50
9	54	60	60
10	63	—	—
12	—	90	90
15	—	> 100	—
40	> 100	> 100	> 100

^a1% Aqueous solutions.

표 1은 여러 가지 비이온 계면활성제에 대해서 산화에틸렌의 함량이 높으면 담점도 높아진다는 사실을 나타낸 것이다.

담점이 중요하다는 커다란 두 가지의 이유가 있다. 첫번째는 대부분의 계면활성제는 담점 바로 이하의 온도에서 최대효율을 나타내므로 흔히 추천이 되고, 공정의 기본적인 운전온도로 선택된다. 예를 들면 어떤 한 공정이 55°C에서 운전되고 있다면 9~10몰의 산화에틸렌을 함유하고 있는 계면활성제는 약 60°C에서 담점이 나타나기 때문에 당연히 추천된다.

두 번째는 상용성에 관계되는 사항이다. 일반적으로 계면활성제는 사용중에 혹은 저장중에 용액으로 된 것이 바람직하다. 따라서 계면활성제는 담점이 높은 것을 선택하여야 결국 예상되는 운전조건과 저장조건에서 용액으로 존재하게 된다.



<그림 9> 전해질의 농도에 따른 세컨더리 알코올 에톡시레이트의 담점 변화.

흔히, 수산화나트륨, 염화나트륨 혹은 중탄산나트륨 같은 무기염이 비이온 계면활성제와 함께 석유가공에서 사용되는데 이들 무기염은 물과 계면활성제의 산화에틸렌 사이의 수화결합을 감소시킨다. 이러한 탈수현상은 계면활

성제의 물에 대한 용해도나 담점을 저하시킨다(그림 9). 알칼리 정련에서 대규모로 사용되는 수산화나트륨은 대부분은 에톡실레이트의 담점을 저하시키는 반면에 탄산나트륨이나 중탄산나트륨 같은 일부의 전해질은 거의 영향이 없다. 전해질이 존재할 때, 상용성 여부를 알아보기 위해서는 계면활성제 자체의 담점은 물론 예상되는 가공욕의 담점을 토대로 하여 계면활성제를 선택하여야 한다.

-소수성기의 쇄장-

비이온계면활성제 내에 존재할 수 있는 화학성분의 변화는 계면활성제의 역할에 영향을 미칠 수 있다.

최근에 섬유가공에서 쓰이고 있는 3가지 중요한 계면활성제는 아래와 같이 각각 다소 다른 정도로 에톡실화된 1차 알코올류, 2차 알코올류 및 알킬페놀(alkyl phenol)류 이다.

- 1) 프라이머리 알코올 에톡실레이트(primary alcohol ethoxylates)



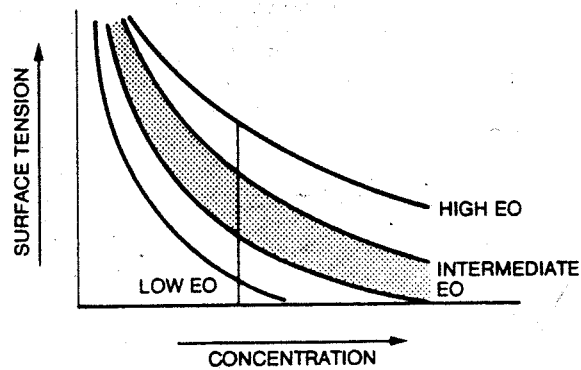
- 2) 세컨더리 알코올 에톡실레이트(secondary alcohol ethoxylates)



- 3) 알킬페놀 에톡실레이트(alkyl phenol ethoxylates)

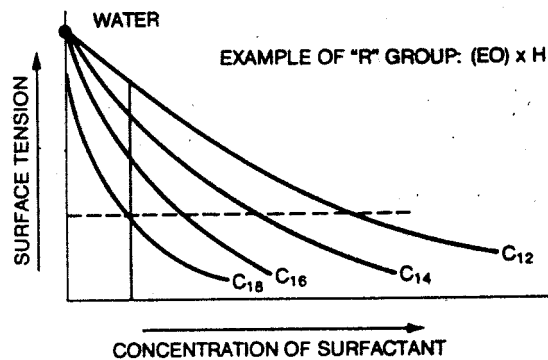


위에서 언급한 바와 같이 비이온계면활성제의 산화에틸렌 함량이 증가함에 따라 용해도와 담점이 증가하지만 동시에 수용액의 표면장력을 감소시키는 계면활성제 효력은 줄어든다(그림 10).



<그림 10> 비이온 계면활성제의 산화에틸렌 함량에 따른 표면장력의 변화.

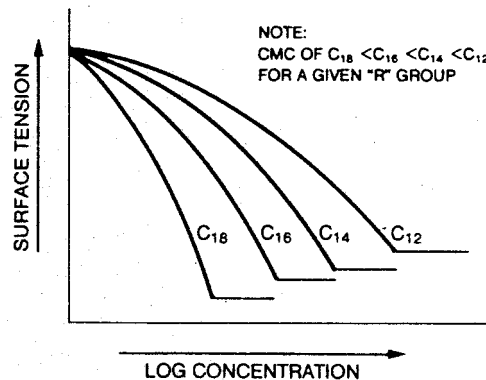
소수성기의 탄소쇄장만이 변하는 비이온계면활성제에서는 많은 영향을 관찰할 수 있는데(그림 11), 계면활성제의 농도가 주어지고 에톡실화 수준이 일정하면 C_{18} 탄소쇄의 소수성은 탄소쇄가 낮은 것보다 수용액의 표면장력을 효과적으로 줄여준다. 소수성의 쇄장이 클수록(예: C_{18}), 표면장력은 보다 효과적으로 저하된다.



<그림 11> 계면활성제(R기동일)에 의한 표면장력의 저하정도.

임계미셀농도와 표면장력은 다른 인자를 일정하게 할 때 비이온계면활성제에서 소수성 알킬쇄장의 영향을 고려해보는 또 하나의 방법이다(그림 12). 비이온계면활성제의 소수성쇄장이 C_{12} 에서 C_{18} 로 증가함에 따라 표면장력은

효과적으로 증가하게 되고 계면활성제의 임계미셀농도는 감소된다. 이것은 보다 효과적인 계면활성제는 탄소 12로부터 18로 증가함에 따라 확실해진다 는 것을 의미한다.



<그림 12> 알킬 쇠장이 임계미셀 농도에 미치는 영향.

탄화수소쇄장의 커다란 효과는 어느 정도 계면활성제의 알콕실화, 예를 들면 담점이 비슷하거나 용해도가 증가하면 영향을 받게된다. 그러나 일부 다른 연구에서는 계면활성제의 탄화수소 쇠장이 주관계인자이라고 하고 있다.

섬유가공에서는 탄소의 쇠장이 18이거나 그보다 큰 쇠장의 계면활성제가 유리한 형태라는 것이 연구의 관점에서 볼 때 매우 합당할 것 같으나 실제로는 탄소쇄장이 C₁₀에서 C₁₅사이의 계면활성제가 최적이라고 알려져 있다.

탄화수소의 쇠장이 보다 높은 형태는 섬유가공에서 물에 대한 용해도와 상용성에 한도가 있음을 나타내며 이러한 것은 많은 섬유공정에서 온도를 올릴 때나 혹은 전해질이 존재할 때 보다 뚜렷해진다.

더욱이 표면활성이 양호한 C₁₈같은 비이온동족체를 선택하는 것이 결코 좋은 것은 아니다.이것은 특히 직물의 호부 및 탈호, 정련 또는 가공 같은 순간적인 습윤을 요하는 섬유공정에서는 더욱 그러하다. C₁₄와 같은 쇠장이 짧

은 동족체는 물성면에서 균형을 이루고 있어 임계미셀농도도 높지 않고 분자의 본질적인 표면활성이 낮지도 않으며 필요한 정도로 표면장력을 저하시킬 수 있다.

-계면활성제의 용도-

비이온계면활성제는 단독으로 혹은 여러 가지 약품과 함께 호부와 탈호, 표백, 정련, 머어서화, 염색, 날염 및 가공 등 섬유공정에서 상당히 사용된다. 이들 각 공정에서 비이온 계면활성제의 역할은 아래와 같은 여러 가지 기능 중 한가지 이상을 수행하고 있다.

- 습윤 및 침투
- 세정(정련)
- 유화
- 분산
- 균염
- 상용제
- 발포제

위에서 언급한 바와 같이 비이온계면활성제는 낮은 농도에서 수용액의 표면장력과 계면장력을 저하시켜 직물을 습윤 및 침투시키며 가공욕의 세정력과 정련을 증진시키고 여러 가지 기질의 오염물과 물에 불용인 기름류 혹은 섬유가공에서 유연제로 쓰이는 폴리에틸렌 에멀전 같은 수용액의 왁스류를 유화시킨다.

비이온계면활성제는 우수한 분산제이며 정련공정에서 오염물을 현탁시킴으로 오염물은 직물에 재침착하지 않는다. 또한 비이온계면활성제는 안료와 염료를 균일하게 분산시켜 날염이나 염색시에 미셀형태로 된다.

비이온계면활성제는 염료나 안료가 섬유에 균일하게 침착되는 우수한 균염제이며 서로 적합하지 않는 상을 화합시켜주는 역할을 하는 우수한 상용제 혹은 커플링제이며 이것은 수용액에서 무기유의 팽윤제가 포함된 가공액에서 중요하다. 비이온계면활성제는 적당한 발포제이며 섬유가공에서 발포의 필요유무에 따라 계면활성제를 선택하거나 혼합시켜서 어느 정도 발포를 제거할 수 있다.

비이온계면활성제는 이와 같이 섬유가공에서 다방면에 쓰이고 있으며 섬유가공에서 선택한 없어서는 안될 계면활성제이다.

-요 약-

계면활성제는 이론과 실제측면에서 흥미있지만 매우 복잡한 과제임이 조사한 여러 인자가 이를 입증한다. 계면활성제의 역할에 영향을 미치는 기준과 용도에 따라 계면활성제가 어떻게 관계되느냐 하는 문제를 이해하면 어떤 섬유고정에 사용할 계면활성제를 올바르게 선택할 수 있을 것이다.