

염색가공 개론

wool의 지식 · 특이성 2

技術士(纖維部門)
改森 道信

1-4 결합의 강함

유기물, 무기물 등에서 결합의 강함은 차이가 있지만, 일반적으로 공유결합 \geq 배위결합 $>$ 이온결합 $>$ 금속결합 \gg 수소결합 $>$ 소수(疏水)결합의 순이다.

염료분자와 섬유와의 결합(염색, 염착)의 대부분은 공유결합 또는 수소결합으로 되어 있다.

또한 섬유 마무리가공은 세트성에 중요한 역할에 의해 수소결합, 공유결합 및 합성섬유의 경우에는 열에 의한 물리적인 변화가 발생한다.

또한, 수소결합과 소수결합은 하나하나의 결합력은 미미하지만, 수가 많기 때문에 중요한 역할을 한다.

1-4-1 이온 결합



염색관련 서적에서는 wool이나 silk 등 산성염료와의 결합방식을 이온 결합하는 경우가 압도적으로 많다. 염색 종사자에게 섬유 플러스 부분에 염료의 마이너스 부분이 전기적으로 결합하는 "이온결합"이라는 개념이 이해하기 쉽고, 초보들도 그렇게 이해하고 굳이 이의를 제기 할 것도 없다. 그러나 섬유와 실용적인 산성염료 등의 실제적 결합은 이온결합이 아니라 수소결합임을 알아두면 좋겠다.

물론 섬유와의 근접은 이온결합 작용에 의한 것이 많기 때문에 섬유와의 결합은 이온결합과 수소결합의 공동 작용에 의한 것이라고 생각하면 좋겠다.

이러한 것은 이미 1970년 이전에 J. Meybeck의 연구진들이 실험에서 "D-SO₃⁻는 이온적인 작용으로 wool의 -NH₃⁺에 끌리지만, 염료와 섬유의 결합은 이온적인 작용과 무관하게 생성되고 있다"는 것을 증명하고 있다⁴⁾. 세부 사항에 관심이 있으신 분은 문헌을 참조하고, 그들의 실험에서 예를 들었던, 알킬(Alkyl)기와 다른 산성염료(그림 3)로서 wool을 염색하는 사례를 나타내었다. 염료의 구조식이 갑자기 나와서 당황 할지도 모르겠으나, 이 실험을 이해하기 위해서는 좋다고 생각하여 인용하였다.

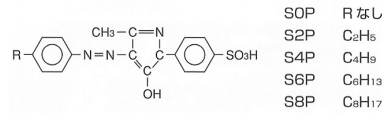


그림 3. 실험에 사용한 염료

wool 염색에서 산(酸)을 HCl으로 이용할 경우에 wool의 $-\text{COO}^-$ 에 H^+ 가 흡착되어 $\text{HCOOH}-\text{CR}-\text{NH}_3^+$ 와 플러스로 대전한다. 이때, 이온의 Cl^- 은 wool에 거의 친화성을 가지지 않기 때문에, $-\text{NH}_3^+$ 의 주변으로 확산하고 분포하고 있는 상태가 된다. 여기에서 염료 $\cdot \text{D}-\text{SO}_3\text{Na}$ 가 더해지면, $\text{D}-\text{SO}_3^-$ 가 $\text{R}-\text{NH}_3^+$ 에 끌어당길 수 있어 이온적으로 결합되어 이온결합이 성립하게 된다. 이렇게 되면, 지금까지 NH_3^+ 의 주변에 전기적으로 끌어당길 수 있게 확산하고 있던 Cl^- 가 상대의 이온으로 방출되고, 동일한 $\text{D}-\text{SO}_3^-$ 의 이온 Na^+ 와 함께 욕중으로 나오게 된다.

이때 염료와 산을 동시에 넣어도, H^+ 가 먼저 신속하게 흡착되어 평형에 이른다. 그 다음에 이온의 지름이 작은 Cl^- 가 섬유에 근접 확산하고, 최대 흡착에 이른 후, 천천히 확산되어진 거대한 이온 $\text{D}-\text{SO}_3^-$ 로 치환이 되어 간다. 이러한 모습을 모식적으로 그림 4에 나타내었다.

Cl^- 와 $\text{D}-\text{SO}_3^-$ 가 wool의 $-\text{NH}_3^+$ 와 이온 결합하게 되면, Cl^- 와 $\text{D}-\text{SO}_3^-$ 의 $-\text{NH}_3^+$ 에서의 작용 기구는 마이너스 1(-1)의 전하이므로, 거의 동등일 것이다. 따라서 평형 상태에서는 양자는 주로 농도에 비례한 결합 비율을 유지하고 섬유 내외에서 이 비율도 같게 될 것이다. 이때 실제로는 $\text{D}-\text{SO}_3^-$ 가 Cl^- 보다 훨씬 많이 섬유에 흡착된다. 그렇지만 Cl^- 가 용액 중에 방출되는가를 따져보면 꼭 그렇지는 않다.

알킬(Alkyl)기가 다른 염료들을 그림 3에 나타내었다. 이 염료는 SOP, S2P 및 시약으로 유명한 Orange II로서 wool을 염색할 경우에 방출되는 Cl^- 의 비율을 그림 5에 나타내었다. 여기에서 Cl^- 방출비율을 R%로 이때의 염료 흡진율을 E%로 나타내었다.

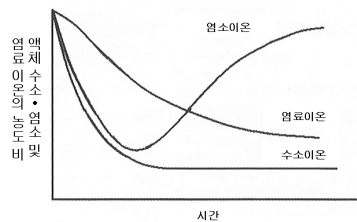


그림 4. 산성염료에서 wool이 이온을 흡착하는 모식도

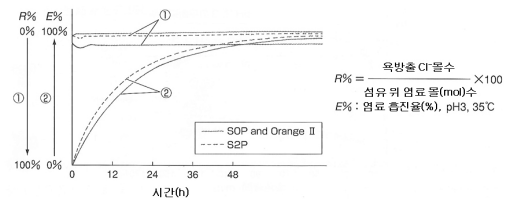


그림 5. 염색에 따라 방출되는 염수 음이온의 비율

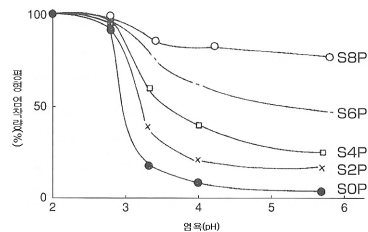


그림 6. 알킬기가 다른 산성 염료의 wool에 대한 평형 염착율

Orange II(C. I. Orange 7, 분자량 M. W. = 328) 및 치환기가 없는 염료(SOP, M. W. = 358)의 Cl^- 방출량은 염착 전체 몰(mol)수의 10% 정도이고, 소수성이 강한 $\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5$ (S2P, M. W. = 386)에서는 1% 정도가 된다. 또한 $\text{R} = -\text{C}_4\text{H}_9$ 이상의 염료에서는 Cl^- 이 욕중에서 잘 허용되지 않는다는 보고가 있다.

만약 $-NH_3^+$ 가 $D-SO_3^-$ 와 전기적으로 결합했다고 하면 지금까지 NH_3^+ 의 주변에서 전기적으로 이끌고 확산했던 Cl^- 가 상대에게 대(對)이온을 잃고 방출되어 욕중(欲中)으로 나오지 않으면 안 된다. 그런데, $R = -C_2H_5$ 이상의 큰 치환기의 염료에서는 Cl^- 의 방출을 볼 수 없는 이유는 $[D-SO_3^-]$ 은 이온적인 작용으로 wool의 $-NH_3^+$ 에 끌리게 되지만, 염료와 섬유의 결합은 이온적인 작용과 무관하게 발생하고 있다. 그래서 $-NH_3^+$ 이 +이온으로 유효하게 움직이고 있기 때문에, Cl^- 이 섬유주변에 머물러있다]라고 여겨진다.

염료의 wool에 대한 평형 염착 속도와 pH와의 관계를 그림 6에 나타내었다. 치환기 R은 클수록, 그리고 소수성이 강해질수록 염착평형은 pH에 영향을 받지 않게 된다. 즉, 소수성이 강한 염료는 이온으로 흡입작용은 염료와 섬유와의 결합에 기여하지 않는 것으로 나타나고 있다.

즉, 소수성이 강해지면 이온 결합과는 관련 없이 다른 종류의 섬유-염료 사이의 결합력이 작용된다. 이러한 결합력은 섬유의 소수성 부분과 염료의 소수성 부분 사이에 작용되는 것으로 생각된다. 이 작용에서 일어나는 결합·소수성 결합에 대해서는 나중에 설명하기로 한다.

S4P의 분자량은 414로서 염료로는 작은 사이즈인 산성 레벨의 염료에 속한다. 이러한 작은 염료로도 이온결합의 관여보다도 소수성 결합의 관여가 더 크다. 게다가 일반 염색에서 사용되는 밀링 산성염료(主2) 이상의 섬유와의 염착기구는 소수결합에 의한 것이 큰 것이라 생각해도 좋다.

여기에서 주의하지 않으면 안 되는 것은 소수결합은 염료가 섬유에 가까워지게 되면 처음으로 발생하는 힘으로 「결합의 생성에는 우선 염료가 섬유에 근접해야 하는 것」이 전제가 되어야 하는 것이다.

또한 흡착량(염착량)과 흡착속도는 다르다. 예를 들어, S8P의 경우에 pH가 중성(中性)인 부근과 산성과의 흡착량은 차이가 적지만, 그림 7과 같이 흡착속도는 pH가 낮으면 낮을수록 빠르다. 이것은 섬유로의 근접이 이온적인 흡인력에 크게 영향을 미치고 있는 것이라고 판단된다.

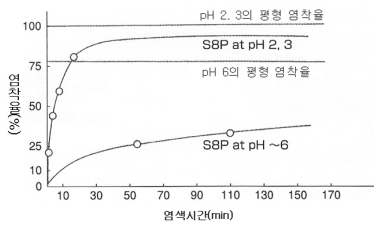


그림 7. 염욕의 pH

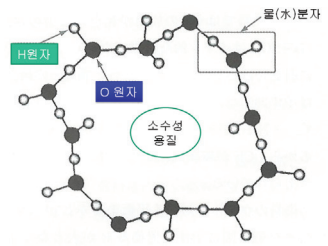


그림 8. 소수성 수화(疏水性 수화) 모델도

이온적인 작용에 의한 섬유에의 염료의 근접과 소수결합에 의한 섬유·염료의 결합과의 관련에 대한 예를 들면, 해양에서 배가 엔진의 작용으로 물가에 가까워지는 것(「이온적으로 근접」에 해당)과 부두에서는 닻이나 로프를 이용하여 정박(「소수 결합」에 해당) 하는 것을 떠올리면 이해되기 쉬울 것이다.

1-4-2 소수결합

이 결합은 생소한 이름일지도 모른다. 도대체 어떤 결합 인 것일까.

극성기를 가지지 않는 벤젠 등의 소수성 물질(용질)이 들어오게 되면 물분자는 물질과의 접촉면적이 가장 작게 되면서 이러한 물질에서 벗어나려고 한다. 따라서 이러한 물질에서 약간 떨어진 근접 방향은 물분자가 높은 밀도로 집합이 되고 규칙성을 가진 구조 이

주2) : wool 용 염료에는 여러 종류가 있다. 산성염료(염료 크기가 작은 것부터 레베링, 하프 밀링, 밀링, 슈퍼 밀링), 금속착염 염료(1:1형, 1:2형, 술폰아미드형), 크롬염료, 반응염료 등 용도 및 염색 형태 등등에 따라 구분된다.

것을 iceberg(아이스버그, 빙상구조)라고 부른다.

(소수성수화 疏水性水和)를 나타낸다. 이러한 예를 그림 8에 나타내었다.

소수성 물질이 서로 근접하게 되었을 때에는 이 양자간에 합체되고 그 주위에서 소수성 수화가 되는 것이 물과 물질과의 접촉면적을 적게 할 수 있다. 따라서 근접한 소수성 물질끼리(소수기 또는 분자끼리) 집합시키는 작용이 작동한다. 이러한 작용에서 일어나는 결합력을 소수성 결합이라고 부른다.

이 결합의 예로서, 알라닌과 로이신 측쇄가 수중(水中)에서 소수결합을 형성하는 유명한 모델을 그림 9⁵⁾에 나타내었다. 소수물질인 알라닌, 로이신 측쇄가 수중(水中)에 있을 경우에는 그 주위가 물분자에 둘러싸여 있지만, 물분자는 끊임없이 소수성 물질로부터 벗어나려고 하고 있다. 어떤 이유에서 양자의 거리가 좁혀지는 사태가 되면, 양자 사이에 있는 물분자가 피해버리고, 종든 싫든 관계없이 양자는 근접하게 되고 결합되어 버리는 현상이 생긴다.

여기서, 소수결합으로 표기 한 결합은 분자간에 작용하는 힘으로서 반데르발스력, 인터컬레이션- π - π 상호작용, 분산력, 배향력, 유도력과 같은 분리방법 등으로 설명되기도 하지만, 염색과 관련 되어서는 소수결합이라는 표현으로 많이 사용되므로, 본고에서도 이 용어를 사용한다. 소수결합은 한문 疏水의 의미와 같이 물분자에서 벗어나려고 하는 작용에 의해 작동 결합된다고 생각해도 좋다.

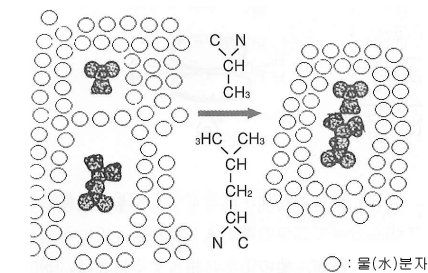


그림 9. 알라닌과 로이신 측쇄간의 소수성결합 모델도

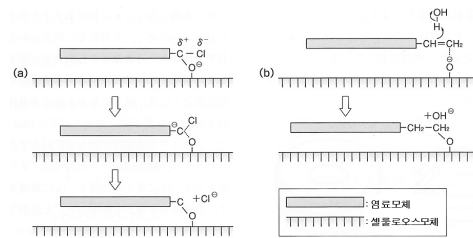


그림 10. 반응염료와 셀룰로오스의 반응기구

1-4-3 공유 결합

(1) 염료-섬유의 반응

면의 염색 등에 매우 중요한 결합이다. 예를 그림 10에 나타내었다.

반응염료의 대표적인 것은 트리아진형(트리아진 고리에 활성염소, 불소 등을 가진 형태)와 비닐술폰형이다.

(A) 구핵반응(求核反應)

트리아진형 염료의 C원자의 전자는 결합하는 전자흡인성이 높은 Cl에 흡입(C1은 δ^+ 로 대전)되고, δ^+ 가 된다. 한편, 셀룰로오스는 그림 10 (a)에 나타난 바와 같이 알카리성으로는 $-O^-$ 와 이온화되어 전자가 δ^+ 로 대전되어있는 C원자에 공급되고 Cl이 분리되어, 염료-섬유의 결합이 생성된다.

(B) 부가반응(附加反應)

비닐술폰형 염료는 비닐술폰기의 π 전자운(전자운에 대해서는 다음 항 (2)에서 설명 함)에 셀룰로오스의 $-O^-$ 이온보다 전자가 이동(공역된 π 결합생성) 전자운을 증가함으로써 물분자의 δ^+ 에 대전하고 있는 H 원자를 이끌어 그림10(b)와 같이 비닐술폰기 O원자, H원자가 부가되는 것으로서 염료-섬유의 결합이 생성된다

반응염료는 주로 면의 염색에 사용되고 있지만, silk에서도 양호한 염색견뢰도와 선명한 색상을 얻을 수 있어서 많이 사용되고 있다. 또한 wool에서도 환경에 대응하기 위하여 중금속을 사용하는 산성매염염료(크롬염료)의 감소로 대체된 반응염료로서 염색이 증가하고 있다. 가까운 장래에는 wool의 염색에서 가장 큰 점유율을 차지할 것으로 보인다.

(2) 이중결합

예를 들면, 에틸렌 $H_2C=CH_2$ 는 그림 11과 같은 평면도를 가진 구조를 하고 있다. 즉, 이중결합 안에서 1본은 C-H와 같은 C-C를 공유결합으로 결속하고 서로 1개의 평면으로 120° 의 각도를 유지하고 있다.

이러한 C-H, C-C 사이의 결합을 σ (시그마) 결합이라 부르며, 원자끼리 서로 간에 전자를 주어(제공하여) 2개의 전자로 성립되어 있다.

그런데 다른 1본에 해당하는 결합은 (b) 그림에서 평면으로 직행하는 궤도상에 전자가 있는 것으로 나타나고 있다. 실제로는 (c) 그림과 같이, 이 2개의 궤도는 융합되어 2개의 탄소원자핵의 주위에서 분자궤도를 형성하여 더욱 안정화가 진행된다. 이와 같이, 다른 1본의 결합은 C-C면과 평행이 생기는 전자운의 중복으로 되어 있다. 이러한 두 궤도가 융합되어 생긴 결합을 π 결합이라고 한다.

π 결합은 σ 결합보다도 약하고 분극이 쉬워, π 결합을 형성하는 전자 (π 전자)는 이동하기 쉽다. 벤젠 등과 같이 공역이중결합을 가진 화합물에는 π 전자가 그림 12와 같이 고리평면의 상하로 도넛 모양으로 넓은 전자운을 형성한다.

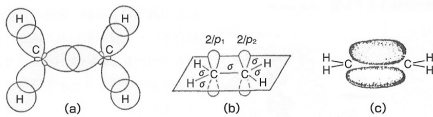


그림 11. 에틸렌 결합

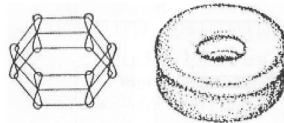


그림 12. 벤젠결합

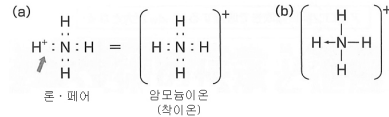


그림 13. 암모늄 이온의 구조도

1-4-4 배위 결합

일반적인 σ 결합은 서로의 원자끼리 1개씩의 전자를 모아 2개의 전자로 성립하고 있다. 이에 대한 공유결합에 이용되는 전자쌍이 2개 모두 하나의 원자에서 나오고, 원자와 원자 또는 원자와 원자단이 결합하는 경우 결합을 배위결합이라고 한다. 결합에 부여되는 것은 공유 결합의 상대가 없는 전자대(론 페어: lone pair)에서 이 pair 전자를 상대로 결합한다.

예를 들어 그림 13에 암모늄 이온의 (a)에 전자구조도를 (b)에 구조식을 나타내었다. 공유결합을 표현한 가표(-)로 구별하기 위해 lone pair를 배출하는 분자 또는 이온에서, 받는 원자 또는 이온의 방향에 \rightarrow 를 붙여 배위결합을 나타내는 경우도 많다.

배위결합은 공유결합과는 생성하는 방법이 다르지만, 생성된 결합은 공유결합과 똑같은 것이다.

또한, 배위결합으로 생긴 이온을 착(錯)이온이라고 하며 착 이온을 포함하는 염을 착염이라고 한다. 또한 배위결합에 의한 생성물을 착체 화합물이라고 부른다.

염료에 배위결합을 포함한 착체염료가 있지만, 착체염료라기보다도 착염염료라든가 함유(속:屬)염료 등으로 부르고 있다. 본고에서는 함유 염료의 명칭으로 부르기로 한다.

염색과 관련하여 중요한 배위 결합은 크롬염료에 의한 wool 염색에서 염료와 섬유를 이온적으로 근접시킨 뒤, 중크롬산 염 $\cdot Cr_2O_7^{-2}$ [VI 크롬 $\cdot Cr(VI)$]에서 후처리하여 생성된 III 크롬 $\cdot Cr(III)$ 으로 인해 섬유와 염료 사이를 배위 결합으로 결속하여, 강고하게 염착시키는 경우이다. 이것의 상세한 기구에 대한 것은 문헌⁶⁾을 참조 바란다.

1-4-5 수소결합

이 결합도 생소한 명칭일지도 모른다.

수소 결합에도 몇 개의 타입이 있지만, 가공(加工)이나 일상에서 사용되는 것은 그림 14와 같은 사례이다. 즉, $>C=O$ 기와 $HO-$ 기와의 사이에서 성립한다...로 나타내는 결합을 말한다. $>C=O$ 기의 산소원자는 약간 마이너스(전자가 과잉, 전자운이 많음, δ^-)로 대전되고 있다. 한편, $-OH$ 기의 수소 원자는 약간 플러스(전자가 부족, 전자운이 적음, δ^+)로 대전되고 있으며, 이들이 근접하여 오

면 산소원자에서의 전자운이 수소원자의 방향으로 이동해서 결합이 생성된다.

이 결합은, 수중에서는 물분자가 개입되어 절단되지만 건조하면서 재생된다. 이를 그림 15에 모식적으로 나타내었다.

이 결합은 면의 가공공정에서 수증기로 흡습하여 수소결합을 일단 끊어버리고, 직물을 세로방향으로 밀어 넣은 상태로 건조시킴으로 수소결합을 재생시켜 고정화하여 물에 젖을 경우의 수축을 억제하는 “샌프라이즈 가공” 등에서 중요한 역할을 한다.

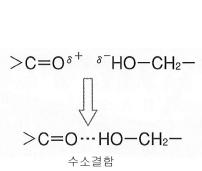


그림 14. 수소결합

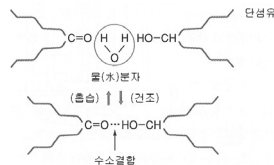


그림 15. 수소결합의 생성·소멸

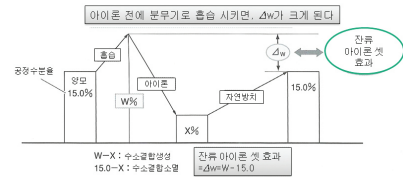


그림 16. 아이론(다림질)전의 흡습(吸濕) 효과

여러분들도 아침에 머리가 까치집 머리가 되었을 때 머리를 물에 적시고 형태를 갖추고 자연방치 또는 드라이어기 등으로 건조시키면 세팅이 된다는 것을 알 것이다. 이는 머리를 적시므로 수소결합을 절단하여 모양을 갖춘 후에 말리면서 그 위치에서 수소결합을 재생시키는 것으로 다시 세팅되는 것과 다르다.

또한 저녁시간에 모처럼 다림질하여 접어 둔 의류가 아침이 되면 뽀뽀(주름)이 발생해 있고, 다리미 효과가 소실되어 있는 등의 경험을 한 것도 동일한 예이다. 이러한 원인을 그림 16에서 나타내었다. 이 현상은 예를 들어, 공정수분율이 15%의 wool을 분무기로 수분율을 W%로 되게 한 후에 다림질로 X%로 되게 되면 (W-X)%에 해당하는 수분소실에 의한 수소결합이 생성된다. 그 후 자연 방치하여 wool이 흡습하여 원래의 15%로 되돌아오게 되면 (15-X)% 만큼의 수소결합은 흡습하여 소멸되는 것을 나타내고 있다. 또한 (W-15) %에 해당하는 효과를 "잔류 아이론 셋 효과"라고 한다.

흡습없이 다림질을 하는 경우에는 (15-X)% 상당의 수소결합이 가능하지만, 자연 방치되는 동안 wool이 15%가 되면, 이 생성되었던 (15-X)% 분의 수소결합은 소멸되고 다리미 이전 상태로 복귀되기 때문에 다리미 효과가 없어지게 된다.

1-4-6 금속결합

금속은 양이온이 규칙적인 배열을 하고 금속 원자에서 떨어진 전자가 양이온 사이를 비교적 자유롭게 돌아다니며 양이온을 결합시키고 있다. 즉, 금속은 규칙적으로 늘어선 양이온과 그들을 결합시키는 자유전자로 구성되어 있다.

금속의 전도성, 열전도성, 전성(malleability, 展性), 연성 등의 뛰어난 성질이 자유전자의 존재에 의한다. 다만, 이 결합양식은 섬유와는 관계가 적다.

또한 금속이온은 수중에서는 금속이 전자를 잃은 상태에서 플러스 대전하고 있다. 금속 이온 자체는 매우 작은 Å레벨의 크기이지만, 보통은 금속이온의 주위에 물분자가 둘러싼 같은 상태(수화(水和)라고 함. 다음 호에서 설명)로서 존재하고 있다. (다음호에 계속)

참고문헌

- 1) J. Meybeck, P. Galafassi ; Proc. International Wool Text. Res. Con., Part 1, 463 (1970) (要約)改森 ; 染色工業, 39, 158-160 (1991)
- 2) G. Nemethy, H. A. Scheraga ; J. Phys. Chem., 66,1773 (1962):
- 3) 改森 ; 染色工業, 39, 589-604 (1991)