

양모염색에 있어서의 문제점

1. 서 론

섬유산업의 생산성이 근년에 이르러서는 다품종 소량생산, 납기 단축, 소재의 다양화 등에 대한 대응책이 한 층 심각하게 되었으며 소비자도 고도의 성능을 보유하는 제품을 선호하는 경향이 높아져 가고 있다. 이러한 외부적인 요구와 더불어 염색가공 현장에서도 省에너지 공정의 자동화, 합리화를 추진함과 동시에 독자적인 기술개발의 축적과 신상품 개발에 역점을 두어야 할 중요한 시점에 당면하고 있다. 이와 같은 급박한 사항에 즈음하여 염색공정에 대한 각종 지식과 소재에 대한 정확한 지식의 습득은 기본 과제라 하겠다.

그러므로 여기에서는 양모염색에 대한 몇 가지의 문제점을 기본으로 최근 많이 보고되고 있는 저온 염색에 대하여 살펴보기로 한다.

2. 양모의 형태와 염색

천연섬유인 양모는 섬유 중에서 가장 복잡한 구조로 형성되어 있으므로 염색가공에 있어서는 양모 섬유의 형태 구조를 충분히 이해할 필요성이 있게 된다.

양모는 전체의 약 87%가 방추상을 하고 있는 표질세포(皮質細胞: Cortex)로 형성되어 있으며 그 주위를 약 10%의 표피세포(表皮細胞: Cuticle)가 둘러싸고 있다. 표피세포는 시트(sheet) 상의 세포로서 크기 $20 \times 20 \mu\text{m}$, 두께 $0.7 \mu\text{m}$ 의 얇고 단단한 세포이다. Cortex와 cuticle의 세포 사이에는 세포막 complex가 존재하고 이것이 섬유 전체에 망상으로 펼쳐져서 세포를 접합하고 있다. Cortex는 성질이 각기 다른 두 상으로 형성되고 양모 특유의 crimp에 영향을 미치게 되며, 염색에서 cuticle은 대단히 중요한 역할을 하게 된다. Cuticle은 작은 양이지만

표면층에 있기 때문에 양모 자체의 성질을 좌우하게 된다. 양모의 독특한 성질인 펠트(felt) 수축성은 cuticle의 형태 및 성질에 따라 방축가공(防縮加工) 등으로 cuticle을 개질하므로 효과를 나타내게 된다. 세포막 complex도 그 존재량이 불과 몇 %에 지나지 않으나 염료의 확산이나 마찰강도에 깊이 관여하고 있으나 그 원인에 대하여서는 아직 불분명한 점이 많다. Cortex, cuticle, 세포막 complex 이들 세 물질은 각기 성질이 다른 단백질로 구성되어 있다. 양모의 각 구성 물질의 성질과 염색 거동의 규명이 곤란한 것은 이들 물질을 화학 변화를 일으키지 않고 분리시키는 것이 대단히 어렵기 때문이다.

Zanh은 유리섬유의 세편(細片)과 양모를 수(水) 중에 공존시켜 장시간 진행시켜 cortex 성분만을 분리시켜 염색성을 검토하고 cortex는 o-cortex와 p-cortex로 분리되며 o-cortex가 p-cortex보다 염착성이 더 큰 것을 해명하였다. Cuticle은 exocuticle,

組織細胞	形成層	化學的組成
Cuticle (10%)	epi-cuticle exo-cuticle B층 exo-cuticle A층 endo-cuticle	高黃含有단백 超高黃含有단백 非 keratin系 단백
Cortex (87.6%)	macro fibrile micro fibril (36.5%) proto fibril matrix (38.5%)	低黃含有단백 高黃含有단백
ortho-cortex para-cortex		glicin, thiocin 高含有단백
細胞膜 (33%)	細胞核殘渣(12.6%) 脂質 (2.5%) 非 keratin系 단백(0.8%)	非 keratin系 단백

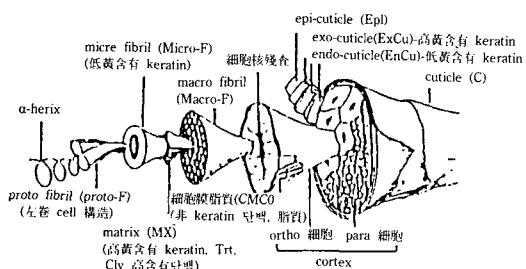


그림 1. Wool(merino)의 형태 조직과 형태학적 조성.

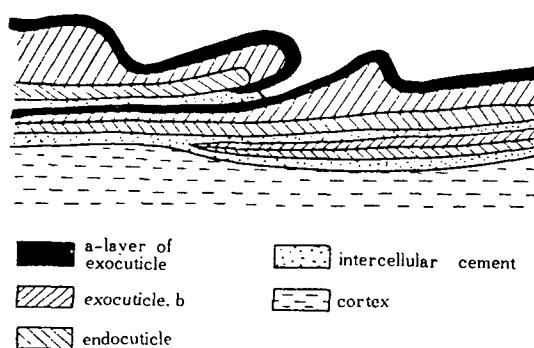


그림 2. Cuticle의 구조

endocuticle, epicuticle로 분류되며 이들의 조성비는 65 : 34 : 1로서 epicuticle은 극히 적다. Exocuticle은 유황(S)의 함유량이 많은 층으로 염료의 침투에 많은 장벽이 되고 있으며, 유황을 미량으로 함유하고 있는 epicuticle은 가장 바깥쪽에 위치하고 있으므로 염료의 침투에 영향을 미치는 인자로 지적되고 있다.

세포막 complex는 용제 정련과 용제 염색에 있어서 염료의 흡착성에 깊은 영향을 미치는 것으로 Leeder 등에 의하여 확인되었다.

위에서 언급한 바와 같이 양모의 미세구조 특히 cuticle과 세포막 complex는 실제 염색에 있어 염색 거동과 밀접한 관계가 있으나 그 원인은 아직까지 명확하게 규명되어 있지 않다.

3. 저온염색

양모섬유는 앞에서도 언급한 바와 같이 섬유의 형태와 성상에 따라 염색성을 달리하는 경우가 많다. 양모의 표면 영역은 염료의 침투가 곤란하고 표면의 손상도에 따라 염색 거동은 달라지게 되며 tippy

염색(불균염)이 되기 쉽다. 염색 초기에는 양모의 손상 부분부터 염료가 침투하기 시작한다.

일반적으로 양모섬유의 염색은 염액을 끓인 상태에서 이루어지므로 cystine 결합의 가수분해를 생성시켜 양모의 표면구조를 변화시킴으로서 염료의 침투가 시작된다. 그러므로 균열을 얻기 위해서는 부분적으로 염착을 억제시켜 염료의 migration(移染)을 촉진하는 조제를 사용함과 동시에 비등점 가까이에서 장시간의 염색을 필요로 하게 된다. 따라서 양모의 품질을 보호하기 위해서는 오래전부터 저온 염색이 거론되고 많이 연구되었으나 cost, 공정의 복잡성, 사용 조제의 위험성 등으로 실용화에 이르지는 못하였다. 양모섬유의 저온염색법으로는 유기 용매법이 많이 연구되어 좋은 결과를 얻기는 하였으나 앞에서 지적한 바와 같이 여러가지 문제점이 해소되지 않아 어려움을 겪고 있다.

여기에서 비교적 저해요인이 작은 것으로 생각되는 amine, ammonia에 의한 전처리법과 요소 처리제에 의한 저온염색법에 대하여 살펴보기로 한다.

3.1. Amine 전처리법

양모섬유 중의 cystine은 알칼리로 가수분해되어 새로운 lanthionine이나 licinoalanine으로 형성되고 이어서 β -amino alanine도 생성된다. β -amino alanine은 ammonia가 공존하게 되면 생성되기 쉽다.

양모섬유를 ammonia, ethylamine, diethylamine 등으로 처리하면 ethylamine은 2급 amine, diethylamine은 3급 amine이 생성되어 미처리 양모보다 산성염료에 대한 친화력이 증진된다. 처리 조건은 농도 0.1~10%(pH 11~13)로 50°C에서 60분이다. Amine의 농도가 증가하면 lanthionine과 licinoalanine의 생성량은 감소하고 dihydroalanine의 생성량은 증가된다. Monomethylamine보다 dimethylamine이 반응성이 좋으며 amine 처리된 양모는 반응량과 반응성이 증가된다. 60°C에서 60분간 반응성염료로 염색하면 이색효과가 얻어진다. 이색효과는 ethylamine, propylamine에 비하여 methylamine쪽이 우수하다. Amine의 alkyl기가 클수록 염료의 흡습율은 저하한다. 염료의 흡습율과 고착율은 amine의 chain이 짧을수록 좋다. 양모에 대한 amine의 반응량은 amyamine C₃가 최대이고 시간

표 1. 각종 정련 조건에 따른 양모의 정질

정련조건	왁스/油脂 함유량 (%)	침강시간 (초)	요소-중아황산 나트륨용해도 (%)	습윤열 (m·cal/mg)	ζ (zeta) 전위 (mV)
용제정련	0.055	150	32.9	30.4	-11.2
계면활성제 정련	0.043	67.5	20.3	35.1	-12.6
Ammonia 처리	0.010	9.0	38.4	45.2	-20.2

용제처리 : perchloroethylene 20°C 20분, 계면활성제처리 : 0.2 g/l Na₂CO₃, 10 g/l 비이온계면활성제 50°C 10분, Ammonia 처리 : 10 ml/l 0.880 ammonia 수, 10 g/l 비이온활성제, 10 g/l NaCl, 50°C 10분.

표 2. 각종 정련 조건에 따른 양모의 염색성

정련조건	산성염료		합금속염료		반응염료			
	50°C pH 3.1		70°C pH 5.1		70°C pH 4.1			
	반염시간 (분)	흡뇨율 (%)	반염시간 (분)	흡뇨율 (%)	흡뇨시간 $t^{1/2}$ (분)	고착시간 $t^{1/2}$ (분)	흡뇨율 (%)	고착율 (%)
용제정련	23	75	89	36	52	82	60	35
계면활성제 정련	18	95	78	40	33	61	82	50
Ammonia 처리	0.5	99	56	52	19	47	99	60

이 길수록 많게 된다.

Rattee 등은 amine 처리시 처리 욕 중에 NaCl과 같은 전해질을 가하면 양모에 대한 반응량은 증가된다고 보고하였다. 즉, 20 cc/l의 ammonia에 5 g/l의 NaCl을 가하여 50°C에서 30분간 처리하면 산성염료로 pH 2, 50°C에서 염색한 경우를 비교하면 전자의 경우가 훨씬 염색속도가 증진되었다. Ammonia는 amine류보다 취급하기가 쉬우므로 용제 처리나 계면활성제 처리보다 정련효과가 훨씬 좋다. Ammonia 처리 양모는 50°C에서 산성 염료로 염색한 경우 염료를 완전히 흡수하게 된다. 합금속염료인 경우는 85°C에서 처리하는 것이 좋다.

3.2. 요소 류의 전처리

요소는 염색과 날염의 조제, 수지가공제 등으로 많이 이용되고 있으며 염색에도 이용되어 왔다. 염색에 있어 요소의 작용은 염료의 解凝聚과 섬유의 張力효과로 알려져 있으나 그 작용 기구는 아직도 명확하게 규명되어 있지 않다. 수용액 중에서의 염료의 解凝聚 작용은 염료 분자 중에 탄화수소쇄를 가지는 산성염료의 경우 요소 중에 장시간 방치하는 경우는 침전이 생성되어 包接 화합물을 만드는 것으로 알려져 있으며 섬유에 대하여서는 양모 표면의

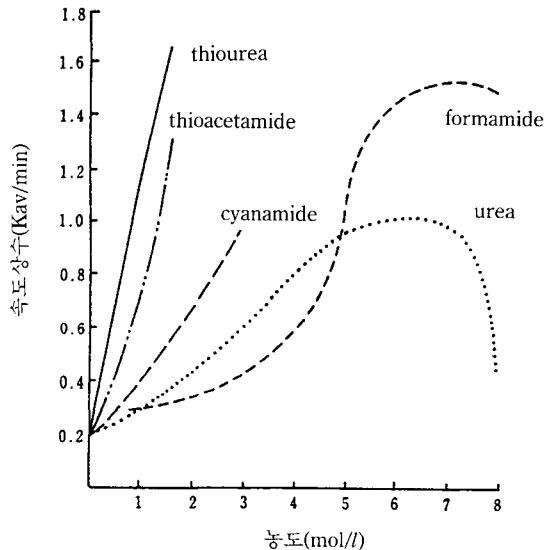


그림 3. 염색속도 상수에 미치는 첨가물의 영향(고농도 영역).

소수성 keratin 막의 일부를 용해시켜 양모의 표면을 개질화하는 것으로 알려져 있다. Burder 등의 연구에 의하면 요소류는 물에 일정한 용해도를 가지며 농도의 증가하면 염색속도가 증가한다는 보고되어 있다.

그림 3은 염색속도에 미치는 요소류의 거동을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 thiourea가 가장 염색속도 상수가 높았으며, cold batch에서 1.5 mol/l 농도의 경우가 가장 효과가 좋았다.

양모의 저온염색에는 thiourea가 효과적이며 반응성염료에도 유효한 것으로 알려져 있다. Procion-H type의 반응성 염료 염색시 thiourea를 첨가하면 양모에의 반응성이 한 층 증진된다.

4. 결 론

앞에서도 언급한 바와 같이 염색 현상은 염색

기법도 중요하나, 우리가 취급하고 있는 소재는 모두 고형물(고체)이며 이들의 물성에 따라 염색성이 달라지므로 염색에 앞서 피염체의 구조와 성상에 대한 기본 개념을 먼저 파악하고 그들 성상에 적합한 염색기법, 염색 조건을 제시하는 것이 무엇보다도 선행되어야 할 것으로 생각된다.

이상에서 양모염유의 구조 형성을 중심으로 저온 염색에 대하여 살펴보았으나 염색현장의 기술인들에 어느 정도 도움을 줄 수 있을 것인지 염려가 되나 이로 계기로 염색소재가 염색에 중요한 역할을 함을 강조하면서 이 글을 맺고자 한다.