

섬유 공업에서의 계면활성제의 응용

동남합성공업 (주)

배 동 호

1. 서론

최근의 섬유 가공에 있어서의 문제는 어떻게 고부가 가치의 제품을 만들어 낼 것인가에 있다. 고부가 가치 제품을 생산하기 위해서는 호발 - 정련 - 표백 - 염색 - 마무리 공정 각각의 단계에 주의를 기울이지 않으면 안된다. 이런 상황에서 섬유 가공 분야 (전처리 공정, 염색 공정, 및 마무리 공정)에 있어서 공정 자체는 물론 공정에 사용되는 화학 물질도 고기능(고성능)이 요구됨은 물론이다. 여기에 사용되는 화학 물질들의 일부를 제외하고는 계면활성제가 거의 모든 공정에서 폭넓게 사용된다. 분야에 있어서는 각 공정 별로 볼 때 역시 마무리 공정에 거는 비중이 날로 증가하고 있음을 말할 나위 없다. 표 1.에 섬유 가공 공정을 분류해 놓았다. 고부가 가치 가공은 이제 세삼스럽게 시작된 것은 아니고 일부 분야를 제외하고는 이전부터 있었던 문제가 특별히 바뀐 것은 아니다. 또한 이들 가공은 시대의 변화 (유행, 기능, 가격, 소비자의 기호 등의 제조조건)에 따라 변하기 때문에 항상 새롭게 출발한다고 보아도 과언은 아니다. 고부가 가치의 가공을 목적으로 한다면 대부분의 업체가 거의 같은 상황에 있다고 생각되며 따라서 한발이라도 더 빨리 시작해 완성해야 한다.

2. 섬유 가공용 계면활성제에 관한 기본적 고찰

계면활성제란 분자 중에 친수기와 소수기를 동시에 가지고 있으면서 물질간의 계면(interface)사이에서 작용해 각 계면의 성질을 바꾸는 물질이라 말할 수 있다. 대표적으로 비누의 세정 작용이나 염색시의 균염 효과를 들 수 있다. 한편으로 마무리 가공에 있어서도 계면활성제의 기본적 역할은 같다. 즉 섬유 표면에 계면활성제를 흡착 배열시킴으로써 표면의 성질을 바꿀 수 있다. 따라서 여러 가지 공정에 있어서 목적하는 효과를 얻기 위해서는 섬유 표면상에 적당한 화합물을 배열해 주도록 하고 그 효과의 정도는 화합물의 구조와 흡착 조건에 따라 좌우된다. 처리 목적에 맞는 효과를 나타내기 위해서는 어떤 화합물을 배열하는가, 그 화합물의 구조와 화합물이 접하는 조건(기체, 액체, 고체)에 따라 변화한다. 따라서 기본적으로 다음을 고려해서 충분한 실험 및 검사 후에 섬유 가공에 응용하게 된다.

① 가공 소재 (섬유 종류)

- ② 가공용 화학 물질
- ③ 가공 조건 (이온성, 온도, 시간 등)

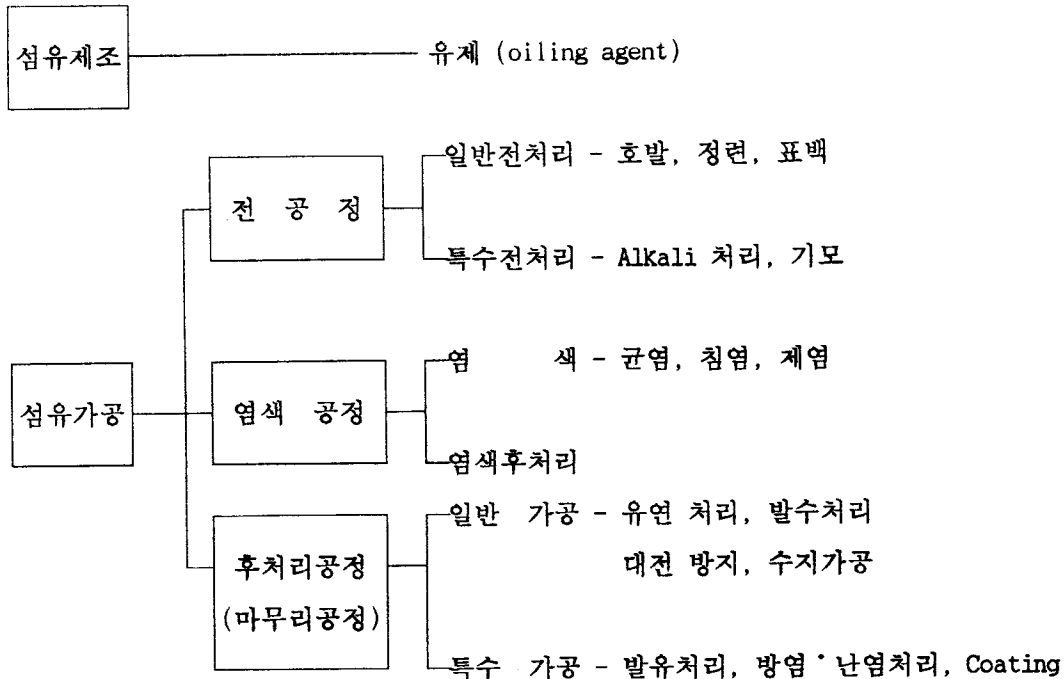


표 1. 섬유가공공정도

3. 섬유용 유연 평활제 (Smoothing & Lubricating Agents)

섬유 표면의 마찰을 줄이기 위해 사용된다. 마찰계수에는 두 가지가 있는데 정마찰계수(μ_s)와 동마찰계수(μ_d)로 분류된다. 정마찰계수란 섬유가 어떤 물질과 접촉하고 있을 때 순간적으로 움직이기 위해 필요한 힘으로 주로 섬유의 감촉 (touch)에 영향을 미치며 동마찰계수란 접촉하고 있는 섬유가 계속 미끄러지면서 움직이기 위해 필요한 힘을 말한다. 이때 접촉 대상은 섬유, 금속 또는 고무 등이 될 수 있다. 일반적으로 μ_s 가 낮을 수록 soft하다고 한다. 섬유를 soft하게 만들면 감촉이 좋아 상품 가치를 높이기 때문에 많이 이용된다.

섬유의 감촉에 미치는 μ_s 와 μ_d 의 영향을 보면 대략 다음과 같다. 여기서 μ_s 와 μ_d 사이의 상대적인 차이는 물론 각각의 절대값도 중요하다.

large	$\mu_s - \mu_d$	creaky touch	(미끄럽지만 딱딱한 감)
medium	$\mu_s - \mu_d$	dry touch	
small	$\mu_s - \mu_d$	slimy touch	

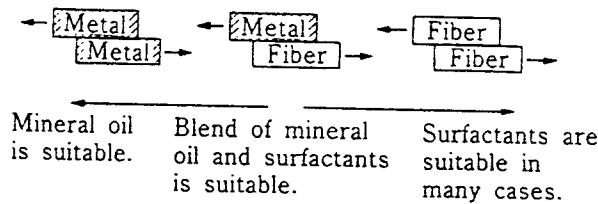


Fig. 1.

유연 평활제는 fiber spinning oil, yarn spinning oil, coning oil, weaving oil, knitting oil 그리고 마무리 공정에서 Softener로 사용된다. 계면활성제로서 lubricant의 역할은 간략하게 다음과 같이 설명된다. 섬유는 금속과 달리 친수성을 가지고 있으므로 섬유 표면에 lubricant가 배열될 때 계면활성제의 친수기가 섬유 표면으로 배향되고 소수기는 바깥쪽으로 배향하게 되어 매끄러움을 주게 된다. (Fig. 1.)

1) Lubricant의 요구 조건

Lubricant로서 사용되기 위해서는 계면활성제가 viscosity, corrosive property, volatility, 저장성, 대전방지성, 물에 대한 용해성, emulsion 안정성, scourability 같은 점들이 고려되어야 한다. 다음으로는 다음 공정으로 넘어가기 위해 lubricant를 제거해야 하는데 이때 쉽게 수세되거나, 비누화시켜 물에 용해시키거나 Scouring등이 잘 되어야 한다.

2) Lubricant 용 계면활성제의 종류

① 소수기 (hydrophilic group)

여기서 일반적으로 탄소 사슬의 길이가 C12~C18 사이인 계면활성제가 주로 사용된다. 또한 탄소 사슬이 직쇄상 (linear) 인 것이 가지 달린 탄소 사슬 (branched)를 가지거나 방향족 (aromatic group) 을 가지는 것보다 좋다. (Fig. 2.) 또한 경제적으로도 C12 이나 C18 이 적당하다. 여기에 사용되는 raw material로는 cetyl alcohol, stearyl alcohol, stearic acid, oleyl alcohol, oleic acid 등이 있다.

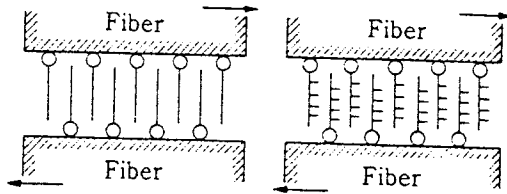


Fig. 2.

② 친수기 (hydrophilic group)

친수기의 종류에 따른 마찰계수의 상대적 차이를 그림 (Fig. 3.)에 나타내었다.

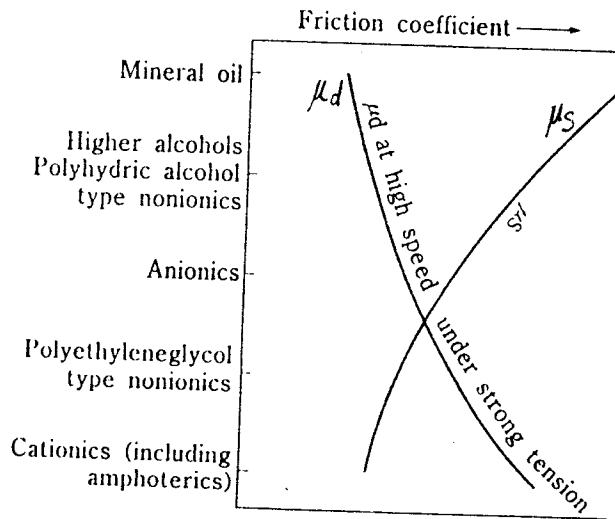


Fig. 3.

위 그림에 있는 바와 같이 사용 목적에 따라 즉 oiling agent로 사용할 것인가 또는 softener로 사용할 것인가에 따라 계면활성제를 선택할 수 있다. 그러나 단일 화학 물질로 큰 효과를 보기는 어려우므로 통상은 서로의 단점을 보완하기 위해 서로 섞어서 (blending) 사용한다.

③ 섬유용 Lubricant의 종류

i) mineral oil 과 synthetic lubricating oil

mineral oil : liquid paraffin 과 spindle oil

Vegetable oil

synthetic lubricating oil : methyl oleate 과 dioctyl sebacate 등

기능 : μd 를 낮춤

용도 : drawing oil, coning oil, knitting oil, yarn spinning oil 등 이들 oil 들은 계면활성제가 아니기 때문에 에멀전을 만들어 사용한다. emulsifier로는 polyethylene glycol 계나 sulfated fatty alcohol 등이 사용된다.

ii) Higher alcohols: oleyl alcohol, cetyl alcohol

기능 : μd 와 μs 를 낮춤.

용도 : Viscose staple 용 spinning oil, emulsion 화 필요함

iii) Polyethylene glycol type

polyoxyethylene fatty ester : $C_{17}H_{35}COO(CH_2CH_2O)_nH$ $n = 4, 6$

기능 : μd 를 낮춤

용도 : cotton 이나 rayon 같은 cellulose fiber 용 softener 나 spinning oil 의 첨가제

polyoxyethylene fatty ether : $C_{18}H_{37}O(CH_2CH_2O)_nH$ $n = 4, 6$

기능 : μd 를 낮춤, emulsifier

용도 : fiber spinning, coning, knitting, yarn spinning 등의 oiling agent의 첨가제

위 두 계면활성제는 제품의 성능을 향상시키거나 에멀전화 시키는데 중요한 역할을 하는 첨가제로 Oiling agent 에는 대부분 첨가되어 있다.

iv) polyhydric alcohol type

glycerol fatty ester

기능 : 높은 μ_s 때문에 단독으로 사용되지 않음

pentaerythritol fatty ester, sorbitan fatty ester

기능 : 낮은 μ_s

용도 : 합성 섬유의 yarn spinning 용 lubricant 나 softener

일반적으로 이들 polyhydric alcohol 의 fatty ester 는 μ_d 보다 μ_s 를 낮추는 기능이 크기 때문에 합성 섬유의 높은 μ_s 를 낮추어 주는 oiling agent 의 중요 첨가제로 사용된다.

v) cationic 계면활성제

4급 암모늄염

기능 : μ_d 를 낮춤

용도 : 마무리용 유연제

단점 : cellulose fiber 에 사용시 황변현상이 일어나기 때문에 합성 섬유에 주로 사용된다.

vi) Amphoteric 계면활성제

Softener 나 lubricating agent 로는 거의 사용되지 않고 있으나 아미노산이나 betaine 계 제품이 일부 소량 사용된다.

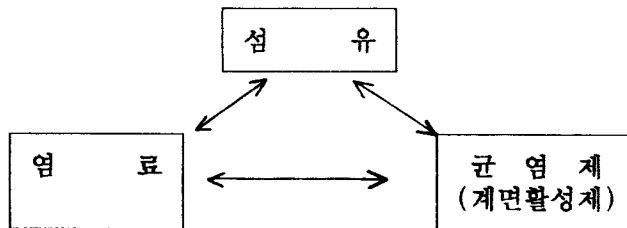
** 起毛劑

기모의 경우 기계적으로 기모를 내는 것이 우선 중요하지만 기모할때 섬유를 보호하고 가공성을 향상시키기 위해 기모제를 사용한다. 기모에서는 정마찰계수를 적게하고 동마찰계수를 변화시키지 않는 것이 중요한 것으로 알려져있다. 기모제로는 유연제, wax, silicone계 수지등이 사용되나 목적에 따라 적절히 배합하여 사용한다. 폴리에스터의 기모에는 양이온계 유연제가 사용되는데 섬유 표면이 소수성이기 때문에 흡습성의 기모제를 사용하면 후처리 가공에 좋다. 기모 후에는 탄력, 대전방지성, 윤활성, 견뢰도등이 요구된다.

4. 염색 가공

1) Leveling Agent

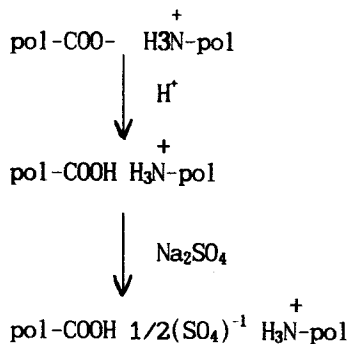
섬유 염색 과정 중에 dye bath 에서 섬유 표면이 충분히 적셔지지 못했거나 섬유 표면이 염료에 대해 균일한 흡착력을 가지지 못하는 경우에는 고른 염색 (even dyeing) 을 얻지 못하게 된다. 충분히 물과 적셔 주기 위해서는 wetting agent 를 사용하면 된다. 균일한 염색을 얻기 위해서는 염료가 섬유에 서서히 흡착되어야 하고 (retarding) 또한 섬유가 먼저 불균일 염색이 되었다 해도 염색 도중에 섬유에 흡착된 염료의 이동 (migrating) 에 의하여 전체적으로 균일하게 되어야 한다. 이와같은 역할을 하는 계면활성제를 균염제 (Leveling agent) 라한다. 물론 염색을 매우 숙련된 사람이 주의해서 하면 균일한 염색을 할 수 있으나 주로 균염제 (leveling agent)를 사용해 사전에 불균염을 방지할 수 있다.

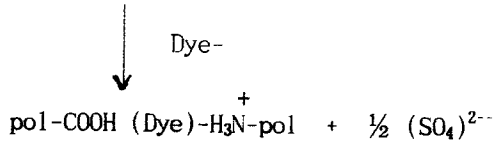


① competition for fiber

a. 산성 염료 (Anionic dyes)

i) wool 염색 시 Na_2SO_4 의 역할





Na_2SO_4 를 가함으로써 초기 염착 속도를 떨어뜨리고 평형 상태에서 bath exhaustion 을 감소시켜 균염 효과를 얻는다. 만일 Na_2SO_4 보다 염료가 wool 과 강한 친화력을 가지면 Na_2SO_4 도 별로 효과가 없기 때문에 sodium naphthalene sulfonate - formaldehyde 중합체를 leveling agent 로 사용한다.

ii) polyamide 섬유 (nylon)

Ammonium ion 이 어느 정도 있기 때문에 leveling agent 로 anionic 계면활성제를 사용한다. 주로 사용되는 것은 sodium cetyl sulfate 나 sodium oleyl sulfate 이다.

b. 염기성 염료 (cationic dyes)

polyacrylonitrile 과 같은 섬유는 약 음이온성을 띄우므로 염기성 염료가 사용된다. 따라서 이 경우 leveling agent 로는 cationic 계면활성제가 사용된다. 이 균염제는 염료와 비슷한 섬유 친화력을 가져야만 염색이 진하게 된다. 이런 종류로는 탄소 수가 C12~C16 인 alkyl ammonium halide 가 사용된다.

2) 염료와 leveling agent 사이의 상호작용

① Nonionic leveling agent

산성 염료와 더불어 많이 사용된다. 이때 사용되는 비이온성 계면활성제는 fatty alcohol ethoxylate, octyl phenol ethoxylate, 그리고 nonyl phenol ethoxylate 등이 있다. 일반적으로 polyoxyethylene 의 길이가 증가함에 따라 염료와 비이온 계면활성제의 친화력이 증가한다. 이러한 상호작용으로 말미암아 염료가 섬유에 흡착되는 비율이 감소하고 (retarding) 평형에서 흡착된 염료의 양이 감소된다. 즉 적은 양만이 염색에 사용되기 때문에 많은 양의 염료를 사용해야 되고 따라서 비용이 증가하는 단점이 있다.

② Ionic leveling agent

이온성 염료의 농도를 줄일 수 있는 다른 방법으로 염료와 반대되는 전하를 띄는 계면활성제를 사용해 염료 - 계면활성제 complex 를 만드는 방법이 있다. 이때 과량의 계면활성제나 비이온성 계면활성제를 사용해 침적되는 것을 방지해야 한다.

polyamide (cationic)P⁺ — Anionic Dye D⁻
 — Cationic Surfactant C⁺
 — Anionic Surfactant A⁻

Anionic dye - Cationic Surfactant complex

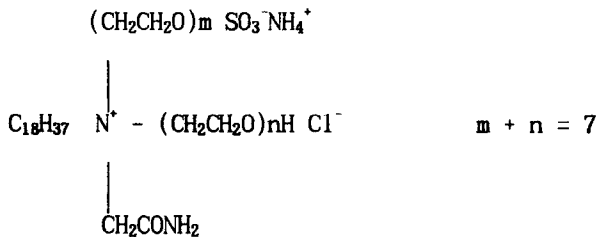
Polyamide 섬유에 흡착되는 염료의 양은 계면활성제의 상대적인 농도가 증가할 수록 저지된다. 만일 혼합된 염료를 사용하는 경우에는 염료와 계면활성제간의 complex 의 안정도가 다르기 때문에 문제가 되는 경우도 있다. 이러한 문제를 극복하기 위해 양이온계와 음이온계의 계면활성제를 동시에 사용하기도 한다.

③ Ionic - polyether Leveling agent

Cationic - polyether 계 계면활성제를 사용하면 순수한 양이온성 계면활성제를 사용했을 때 생길 수 있는 침적의 위험을 피할 수 있다.

Wool	-	Albegal B	-	Lanasol
Cationic		cationic		anionic
		anionic		

CNI



Vat dye (건염 염료) 는 dithionate / NaOH 로 환원시켜 사용하는데 환원된 후에는 약음이온성의 leuco vat dye 를 형성한다. 염색 초기에는 염색조의 이온 강도가 너무 강해서 초기 염색 속도가 너무 빠른 반면 섬유에 완전 침투되는 평형 상태에 걸리는 시간이 너무 길다. 따라서 초기 염색 속도를 늦추는 retarding agent 가 사용된다. 처음에는 fatty alcohol ethoxylate 가 사용됐으나 현재는 다음과 같은 계면활성제들이 사용된다.

① Alkyl amine ethoxylate



② Alkyl ethoxylate 의 sulfate 나 phosphate 염



③ Pluronics

④ 위 세가지 화합물의 혼합물

3) 염색시 기포성 문제

염색조제로 사용되는 계면활성제중 음이온이나 비이온 계면활성제중 일부는 염색시 기포를 발생시켜 문제를 일으킨다. 기포가 섬유 표면에 흡착되어 불균일 염색의 원인을 발생시키고 또한 공정 중에 많은 문제를 일으키기 때문에 기포제거제 (소포제, 억포제) 를 사용해야 될 필요성이 있다. 주로 많이 사용되는 것이 Matexil AA-NS, DA-WV, DA-BD, DA-AC 등인데 기포 발생을 억제하거나 발생된 기포를 없애 주는 역할을 한다. 이 제품들은 물에 녹지 않기 때문에 에멀전 형태로 만들어 사용된다. 이 에멀전이 너무 안정하면 기포 표면에 흡착되지 않아서 소포 역할을 못하기 때문에 에멀전은 준안정 상태에 있어야 하고 또 염색조에 쉽게 회석되어야 한다. 기포 표면에 흡착된 소포제는 표면 장력을 낮추어 기포를 없앤다. 그러나 고온 고압 염색에서는 별로 효과가 없다. 만일 이때 소포제를 더 가하면 에멀전이 파괴되면서 섬유나 염색기에 물이 녹지 않는 성분이 흡착되어 염색 사고가 발생할 가능성이 있다. 특히 silicone 계의 소포제가 자주 이러한 문제를 일으키는 것으로 알려져있다.

4) 염색 후처리

Cellulose 섬유용 염료는 직접 염료에서 선명도와 내세탁성이 뛰어난 반응성 염료로 바뀌어 간다. 그렇지만 직접 염료가 값이 싸며 염색 후처리가 간단하기 때문에 아직도 사용된다. 염색 후처리제로 cetylpyridinium bromide 같은 양이온성 계면활성제 종류가 사용된다. 처리 후에는 내세탁성과 염색 견뢰도가 증가한다. 그러나 음이온계 계면활성제를 사용하면



C⁺A⁻ complex 가 C⁺D⁻ complex 보다 더 안정하기 때문에 염료가 유리되면서 견뢰도가 떨어진 다. 따라서 음이온계 세제로 염색 물을 수세하면 염색이 번질 우려가 있다. 이러한 이유로 염색 후처리제로 양이온계 계면활성제 대신에 계면활성 효과가 없는 고분자 양성계 화합물이 사용된다.

5. 섬유 마무리제

1) 유연제 (softener)

섬유에 유연성을 주기 위한 목적으로 사용된다. 유연성을 발휘하기 위해서는 섬유 조직 사이 그리고 섬유 표면 사이의 정마찰계수를 줄일 수 있는 계면활성제나 고분자 물질들을 처리해 준다. 계면활성제가 섬유에 매끄러움을 주는 역할을 그림. 2 에 나타내었다. 종래부터 양 이온계 가 많이 사용 되어 왔는데 흡습성이 적고 시간이 지나감에 따라 유연 효과가 떨어진 다는 단점이 지적되어 요즘에는 흡습성 유연제를 많이 요구된다. 소재의 고급화와 더불어 초유연성, 내구성등이 요망됨에 따라 epoxy modified silicone 이나 amino modified silicone등이 많이 사용된다. 특히 silicone계 마무리가공제는 유연 효과 이외에도 발수처 리, 기모 가공, 방축가공 등에도 사용되고 있다.

폴리에스텔과 면 및 rayon등에 사용되는 유연제를 보면 다음과 같다.

Polyester용 유연제

Polyamide amine 계

Polydimethylsiloxane 계 ——— Epoxy functional silicone

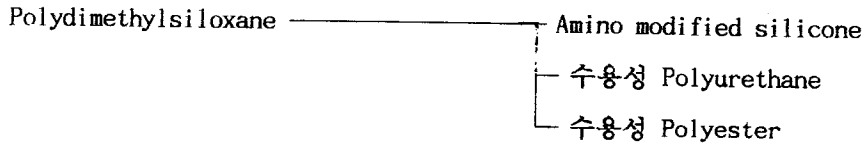
Cotton, Rayon용 유연제

Polyamide amine 계 cation

Sulfosuccinate 계 음이온

Polyhydric alcohol fatty acid ester 계 비이온

Betaine 계 양쪽성



친수기의 종류에 따라 유연제가 여러 종류의 섬유에 대해 발휘하는 유연 효과를 다음그림 (Fig. 4.)에 나타내었다.

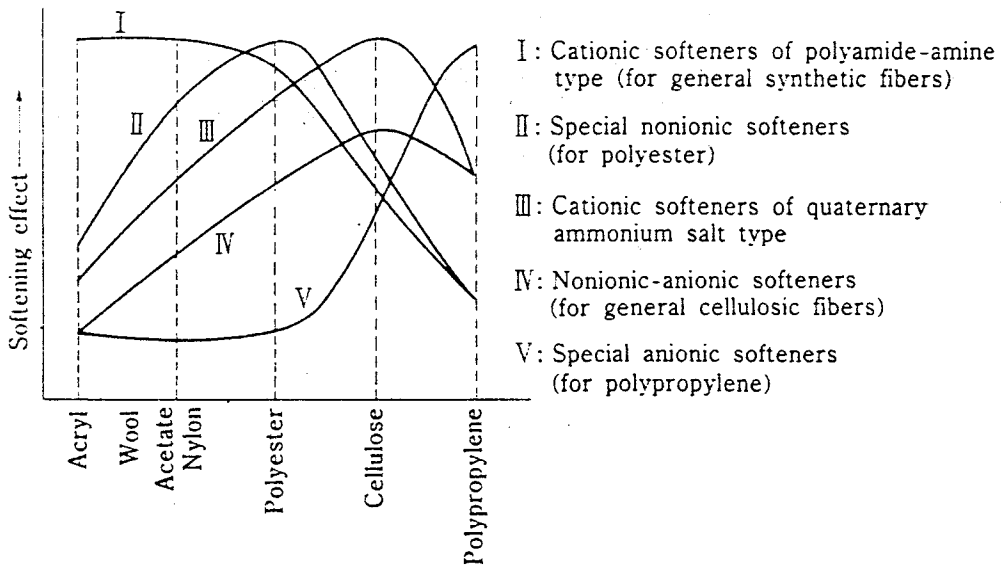
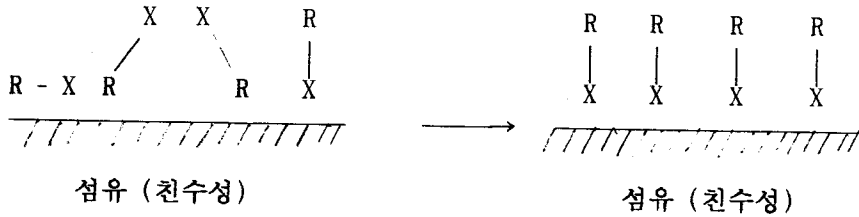


Fig. 4.

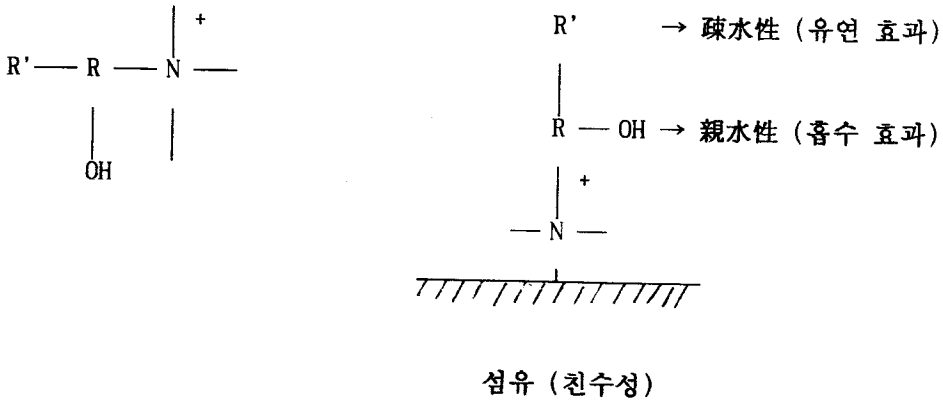
Cation계 유연제

R : hydrophobic (疎水性基)

X : hydrophilic (親水性基)



吸水型 cation계 유연제



2) 대전방지제 (Antistatic Agent)

섭유 공정 중에서 섭유와 섭유 사이나 섭유와 금속 사이에서 섭유가 고속으로 진행하면서 마찰이 일어나고 이로 인해 정전기가 발생된다. 섭유 별로 보면 Cellulose 나 wool 등은 친수성기가 있어서 공기 중의 수분을 흡수하기 때문에 통상의 조건에서는 문체가 되지

않으나, Polyamide 섬유와 같은 합성섬유는 흡습성이 매우 적어서 정전기 문제가 많이 발생된다. 이때 발생된 정전기는 심한 경우 스파크로 인한 화재까지 일으킬 수도 있다. 또한 일상생활에서 정전기로 인한 불편감들을 경험하고 있다. 정전기를 없애는 방법은 여러 가지가 있는데 섬유 표면에 전도성을 띄는 물질을 입히거나 또는 흡습성 계면활성제나 고분자 물질을 섬유 표면에 입히는 방법 등이 개발되어 있다. 이 물질들은 일단 섬유 표면에서 발생된 정전기를 표면의 각방향으로 흘려주기 때문에 전하가 축적되지 않아 대전방지성을 갖게 된다. (Fig. 5.)

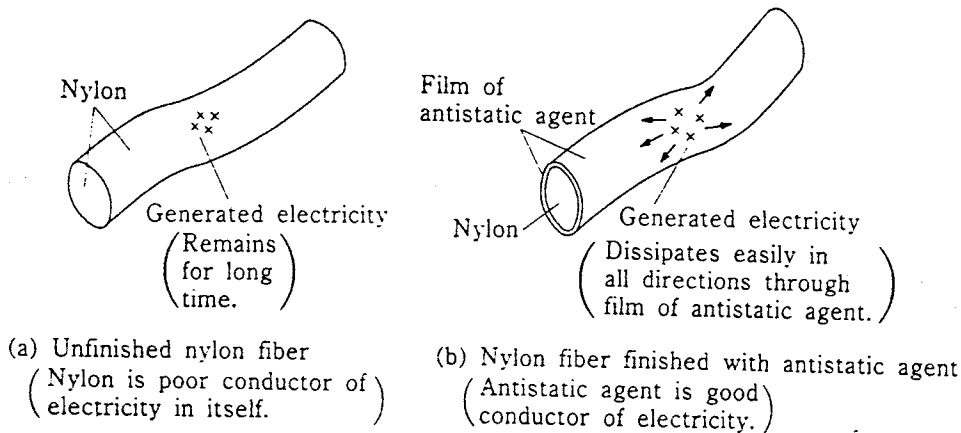


Fig. 5.

대전 방지 방법으로는 다음과 같은 방법들이 알려져 있다.

- ① 섬유 제조시 전도성 물질을 연입하거나, 공중합 또는 분산시킨다.
- ② 섬유 표면에 이온을 방사한 다음 전도성 피막을 입힌다.
- ③ 흡습성 고분자를 섬유 표면에 입힌다. 계면활성제의 친수성기가 공기 중의 수분을 흡수하여 섬유 표면의 전도성을 증가시켜 대전 방지성을 준다.

일반적으로 정전기는 다음과 같은 수치로 정도를 나타낸다.

- ① 섬유 표면의 전기 저항 : Ω/cm^2
- ② 섬유 표면의 마찰 대전압 : V

cationic, anionic ($10^6 \sim 10^7 \Omega/\text{cm}^2$) > polyethylene glycol 계 ($10^8 \sim 10^9 \Omega/\text{cm}^2$) >
polyhydric alcohol ($10^9 \sim 10^{10} \Omega/\text{cm}^2$)

대전방지제의 요구 조건

- ① 열안정성 :
- ② 내세탁성 :
- ③ 평활성과 유연성을 같이 갖춘 것 (촉감)

대전방지제의 종류

Anionic Surfactant: sulfate, sulfonate, Phosphate salt type

Cationic Surfactant: Quarternary ammonium salt

Amphoteric Surfactant: Betaine type

Nonionic Surfactant : Polyethylene glycol, Polyhydric alcohol 의 fatty ester

섬유 공정 중에서 어떤 공정에는 대전 방지가 필요하나 다음 공정에는 필요가 없게 되는 경우가 있게 된다. (예로 합성섬유의 spinning) 이 경우 음이온계나 비이온계의 대전방지제가 사용된다. 왜냐하면 이들은 섬유에 대한 친화력이 낮기 때문에 scouring 공정 중에 쉽게 제거되기 때문이다.

3) 발수제 (Water Repellant)

물이 섬유 표면에 접촉하게 되면 표면에 넓게 퍼지면서 얇은 막을 형성한다. 이 얇은 막은 모세관 현상과 섬유 표면의 wetting 에 의해 점차 섬유 안쪽으로 침투된다. 이러한 물의 침투를 방지하기 위해 다음과 같은 화학적 처리가 사용된다.

Water - repellant : 계면활성제의 hydrophobic 한 성질을 이용

Water - proof : 섬유를 고무나 합성 resin 으로 처리한 것

$-\text{CF}_3 \gg \text{CF}_2 > -\text{CH}_3 \gg \text{CH}_2$

water repellency

발수제는 크게 일시성인 것과 내구성인 것으로 나눌 수 있는데 일시성인 것은 세탁 시에 넣어 처리한다. 일시성인 것으로는 paraffin wax, aluminium stearate, zirconyl stearate 그리고 silicone resin 등을 유화 시킨 것이나 용제에 용해시킨 상태로 사용한다. perfluoro 화합물, silicone resin 이나 paraffin wax 등이 hydrophobic 하므로 발수성이 있다. 내구성 발수제로 잘 알려져있는 것으로는 폴리우레탄, 실리콘계, 불소계 등이 있는데 이중 실리콘계가 발수성뿐 아니라 유연성도 좋아 가장 널리 사용되고 있다. 폴리우레탄계 역시 섬유에 처리하면 얇은 피막을 입히면 발수성을 나타내지만 처리 후에 폴리우레탄 층이 점차 수증기를 통과시킬 수 없는 상태로 바뀌면서 인체에서 나오는 수증기를 통과시키지 못하게 되고 따라서 수증기는 섬유의 안쪽에서 물로 응결되는 단점을 가지고 있다. 불소계는 발수성 뿐 아니라 발유성도 가지고 있는데 단점은 가격이 비싼 만큼 용도가 한정되어 있다.

발수제로 이용되는 화합물들로는 다음과 같은 화합물들이 있다.

- ① Pyridinium salt: stearamide methyl pyridinium chloride
- ② Methyloamide: $C_{17}H_{35}CONHCH_2OH$
- ③ Ethylene Urea: $C_{18}H_{37}NHCON \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ | \\ \diagdown CH_2 \end{matrix}$
- ④ poly(methylhydrogene)silicone
- ⑤ perfluoro compounds

4) 방염가공제

섬유류를 난연화(難燃化)하는데 있어서 칫제, 섬유 자체의 난연화와 들제, 후처리에 의한 방염 가공법이 있다. 방염효과를 갖는 화합물은 N, P, S, Halogen족 원소를 함유하고 있는 것, 또는 Sb_2O_3 , $Al_2(OH)_6$ 등의 특수한 일부 화합물에만 국한 되어 있으며 방염대상은 커튼류, 자동차 내장제, 의류 등으로 광범위하다. 그렇지만 수요가 요구만큼 많지 않은 이유는 다음과 같다.

- ① 가공후 섬유의 물성 저하 (강도, 견뢰도, 녹발생 등)
- ② 가공제의 독성 (피부 장애, 경구 독성)

③ 방염효과가 잘 나타나지 않는 경우

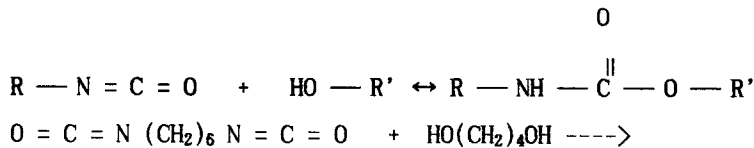
- a. 복합 재료 (혼방이나 교직물)인 경우 방염이 어렵다.
- b. 다른 가공제 (유연제, 발수제)와의 상호 작용에 의해서 효과가 떨어질 수도 있다.

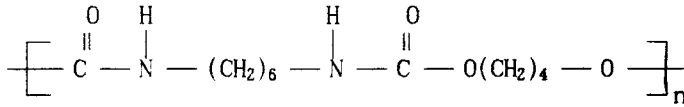
대표적인 방염 가공제는 다음과 같다.

Phosphorus 계	melamine phosphate, Guanidine phosphate, polyphosphoric acid ester, Polyphosphoryl amide
Halogen 계	perchlorinated-, perbrominated phthalic anhydride perchloropentacyclodecane, chlorinated paraffin, Tetrabromobisphenol-A, Decabromodiphenyloxide, Hexabromocyclodecane
Sulfur 계	guanidine sulfamate

5) Polyurethane 계 후처리제

Polyurethane 의 특성으로 고무와 플라스틱의 중간 탄성을 가지고 있는 특이한 탄성 재료로 여러 산업 분야에서 이용되고 있다. 폴리우레탄 가공제는 전체적으로 anion 성을 띄우고 있으며 분자 사슬 내에 4급암모늄염을 가지고 있다. 이를 섬유에 처리하면 물에 불용인 고분자 피막을 형성하는데 polyether 기를 가지고 있으므로 내구성의 흡수성 및 대전 방지성을 갖게 된다. 폴리우레탄의 탄성은 segment간의 수소결합이나 섬유 사이를 폴리우레탄이 가로 결합되어 나타난다.





Polyurethane 은 구조적으로 Polymeric type Prepolymer type 의 두가지종류가 있으며 구조상 특성 때문에 cationic, anionic, nonionic성을 띌 수 있다. 또한 수용성과 용제형으로도 구별된다. 일반적으로 Polyurethane 의 단점인 황변현상은 urethane 내에 있는 방향족기가 빛에 의해 일부 분해되어 나타난다. 이외에도 다음과 같은 원인에 의한 것으로 알려져 있다.

- A. 대기 중의 NO_x 나 SO_x 와 같은 산화물
- B. Prepolymer 의 Polymerization 시 block 제가 유리되면서 발생하는 물질 (gas)
- C. 원료인 Polyol의 열분해에 의해 생기는 염료의 환원 분해

6) Silicone 계 마무리제

마무리 가공제중에서 다른 어떤 가공제보다도 silicone 계가 가장 광범위하게 사용된다. 그 응용 분야는 유연제, 발수가공제, 기모제, 항균방취가공제, 코팅제, 방축가공제 등으로 silicone 계가 차지하는 영역은 매우 넓다. 이는 silicone 화합물만이 가질 수 있는 화학결합과 계면 효과에 기인하는 것이다. silicone 화합물에 여러 작용기를 도입함으로써 silicone 계 고유의 물리적 특성을 살리고 유용한 효과를 나타낸다. 특히 신탄섬의 경우 초유연성을 요구하는데 amino modified silicone 이 그 우수성을 발휘하고 있다. 현재 국내에서는 원료 공급이 없고 전량을 수입에 의존하고 있다. 일반적으로 silicone 계의 마무리제는 발수성과 유연성이 우수하지만 발유성은 떨어진다. 응용시 최대의 문제점으로는 유화 불안정에서 오는 oil spot, Gum의 생성 등이 문제로서 그 원인은 다음과 같으며 필히 주의해야 한다.

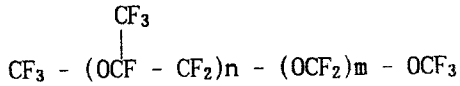
- ① 중합시 사용하는 촉매
- ② 다른 가공용 화합물과의 상호작용
- ③ 가공 섬유에 전처리 과정 후 남아 있는 물질
- ④ 기계적 충격

silicone 마무리제로 사용되는 대표적 화합물은 다음과 같다.

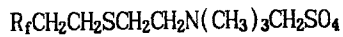
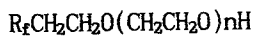
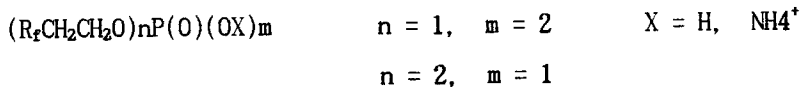
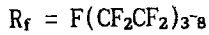
명칭	구조	용도
polydimethyl siloxane	$\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{-(Si - O -)}_n \\ \\ \text{Me} \end{array}$	평활제
Methyl hydrogen poly siloxane	$\begin{array}{c} \text{Me} \qquad \qquad \text{Me} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{-(Si - O -)}_m \text{-(Si - O -)}_n \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{Me} \qquad \qquad \text{H} \end{array}$	가교성 발수제
Epoxy modified silicone	$\begin{array}{c} \text{Me} \qquad \qquad \qquad \text{Me} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{-(Si - O -)}_n \text{-(Si - O -)}_m \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{Me} \qquad \qquad \qquad \text{R - CH - CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \diagup \quad \diagdown \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \text{O} \end{array}$	유연제
Amino modified silicone	$\begin{array}{c} \text{Me} \qquad \qquad \qquad \text{Me} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{-(Si - O -)}_n \text{-(Si - O -)}_m \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{Me} \qquad \qquad \qquad \text{R - NH}_2 \end{array}$	유연제
Polyether modified silicone	$\begin{array}{c} \text{Me} \qquad \qquad \qquad \text{Me} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{-(Si - O -)}_n \text{-(Si - O -)}_m \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{Me} \qquad \qquad \qquad \text{R - (PE) - H} \\ \text{PE} = (\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n (\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_m \end{array}$	유연제 흡습제 방오제 수용성윤활제

7) 불소계 마무리제

불소계 마무리 가공제는 뛰어난 발수 발유성을 지니고 있다. 성능이 뛰어난 반면에 유화가 매우 어렵고 가격이 무척 비싸다는 단점이 있어서 아직은 널리 이용되지 못하고 있다. 불소계 마무리제로는 다음과 같은 종류들이 현재 시판되고 있다.



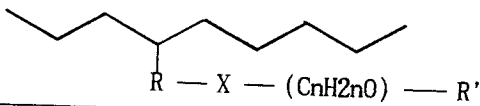
Fluorosurfactants. (ZONYL)



사용량 50~1000ppm (0.005~0.1%)

8) 합섬 (合纖)의 내구성 흡수, Soil Releasing, 대전방지제용 수지가공제

수지가공제의 분류

분 류	구 조
1. Polyester 수지	$\left[\begin{array}{c} \text{C} - \text{R} - \text{C} - \text{O} - (\text{C}_n\text{H}_{2n})\text{O} \\ \parallel \qquad \qquad \qquad \parallel \\ \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \end{array} \right]_n$
2. Polyamine 수지	$\left[\begin{array}{c} \text{NH}(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}) - \text{R} - \text{NH} \\ \text{R} - \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \diagdown \quad / \\ \qquad \qquad \qquad \text{O} \end{array} \right] +$
3. Polycation 수지	$\left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{C} \\ \\ \text{COOC}_2\text{H}_4\text{NR}_3 \end{array} \right]_x +$
4. Polyurethane 수지	$\left[\begin{array}{c} \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{O} \\ \parallel \qquad \qquad \qquad \parallel \\ \text{C} - \text{NH} - (\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_m - \text{C} - \text{NH} - \text{R} \end{array} \right]$
5. 특수 Graft 수지	 <p style="text-align: center;">R - X - (C_nH_{2n}O) - R'</p>

위와 같은 처리 가공제들이 사용되는데 있어서 처리제의 형태, 처리 조건 (처리제의 부착 방법, 열처리 조건 - 온도, 시간, 건조 등) 에 의한 영향이 성능을 크게 좌우한다.

섬유용 가공제에 대한 전망

섬유용 가공제는 섬유의 소재 개발과 같이 보조를 맞추어야 한다. 현재 신타섬은 이형단면사, 이수축사, 초극세사등의 각종 소재 개발로 이루어지고 있다. 또한 소비자들의 요구가 갈수록 고급화 차별화 되고 있어 제품이 소량다품종화 해 가는 경향이 있다. 특히 폴리에스테르를 중심으로 하는 신타섬의 개발과 더불어 마무리 가공제의 기능은

- ① 대전방지제
- ② 대전방지제 / 유연성
- ③ 대전방지제 / 발수·발유처리등을 요구하게 된다.

신타섬은 종래의 섬유에 비해 표면적인 넓으므로 사용되는 염료의 양도 많고 마찰, 땀등에 대한 염색전도도가 좋아야 한다. 또 한편 발수는 물론 발유처리 등의 성능을 요구하므로 단일 성능보다는 복합 성능의 고기능성 마무리제가 점차 필요하게 된다. 이에 덧붙여 에너지와 환경 문제에 대해 살펴보면 전처리 공정에 있어서는

- ① wax, oil 제거
- ② 저기포성
- ③ chelate 분산 효과
- ④ 저욕비에서 재부착방지
- ⑤ 폐수 공해의 방지 등이 필요하게 된다.

특히 환경 보호 측면에서는 생분해성이 뛰어난 저기포성 계면활성제의 개발이 급선무이다. 이와 더불어 폐수 처리 기술개발도 필요하리라 사료된다.

