

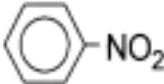
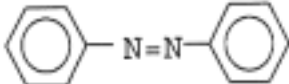
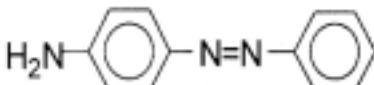
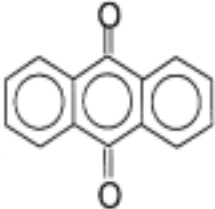
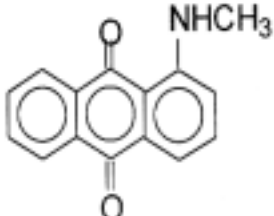
반응성염료의 새로운 염색기술(1)

- 반응성염료(1) -

1. 염료의 개론

1.1 염료의 정의

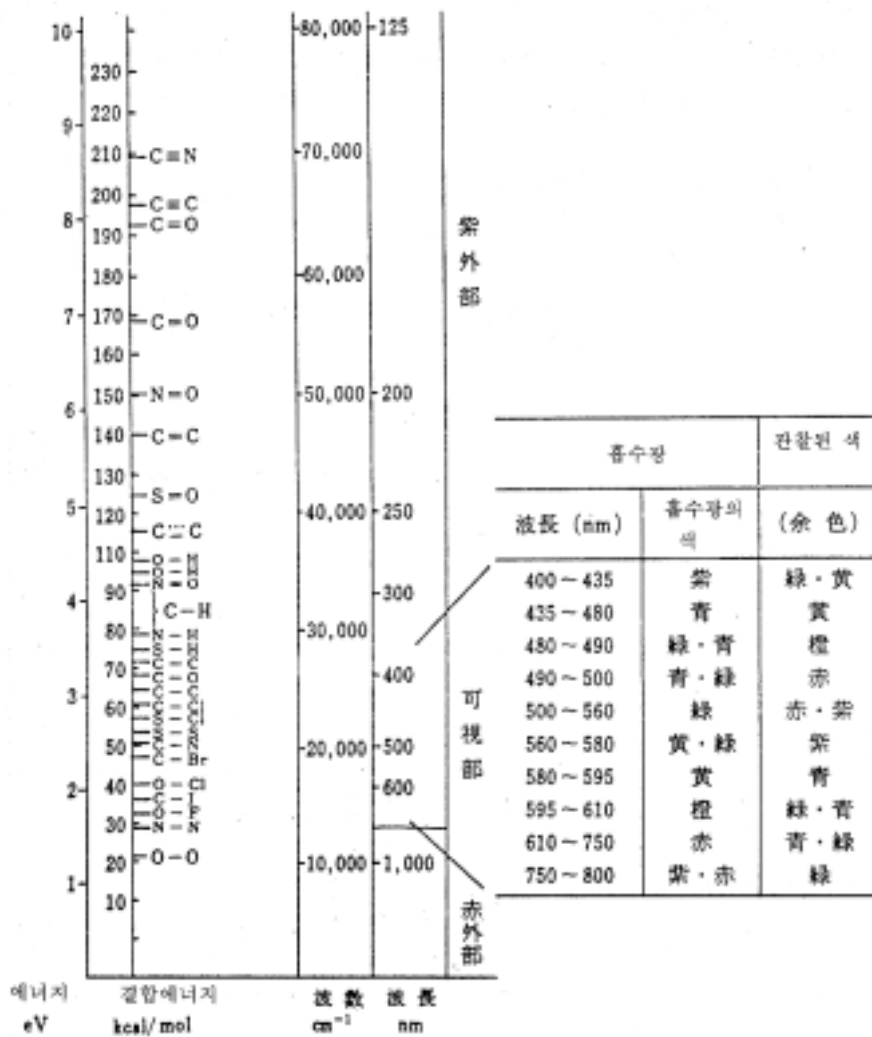
가시광선을 선택적으로 흡수하여 고유의 색을 갖는 유색 물질을 색소라 부르며, 이 색소중에서 섬유 등의 소재와 친화성을 갖고 있어 물과 같은 매체에서 선택적으로 흡수되어 피염물에 염착(피염물질과의 물리화학적 결합)할 수 있는 능력이 있는 물질을 염료라 부른다.

발색단 (Chromophore)	색원체(Chromogen) 또는 색소	염료 (DYE)
- NO ₂		
- N = N -		
> C=O		
조색단 - OH - NH ₂ - NHCH ₃ - COOH - SO ₃ H		

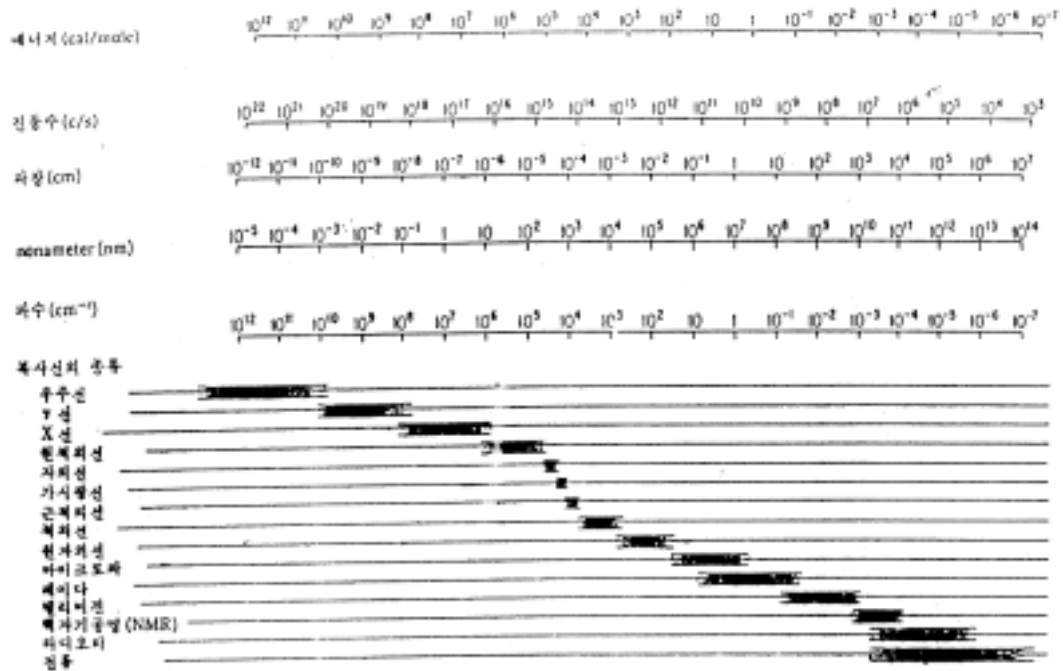
<그림 1> 발색단 색원체 조색단의 예

1.2 빛의 흡수와 색

전자기파 중에서 인간의 눈으로 판별할 수 있는 파장 영역(400-800nm)을 가시광선이라고 한다. 태양의 백색 광선을 각 파장 영역에서 이동하는 광의 valance에 의해 백색으로 보이지만 이 광의 파장의 일부가 어떤 물체에 일단 흡수되면 투과광 또는 반사광은 특정의 색을 나타낸다. 여기서 흡수된 파장의 색을 spectral color라고 부르고 반사되어 인간의 눈에 관찰된 색을 여색, 즉 complementary color라고 부른다.



<그림 2> 광의 파장과 색의 관계



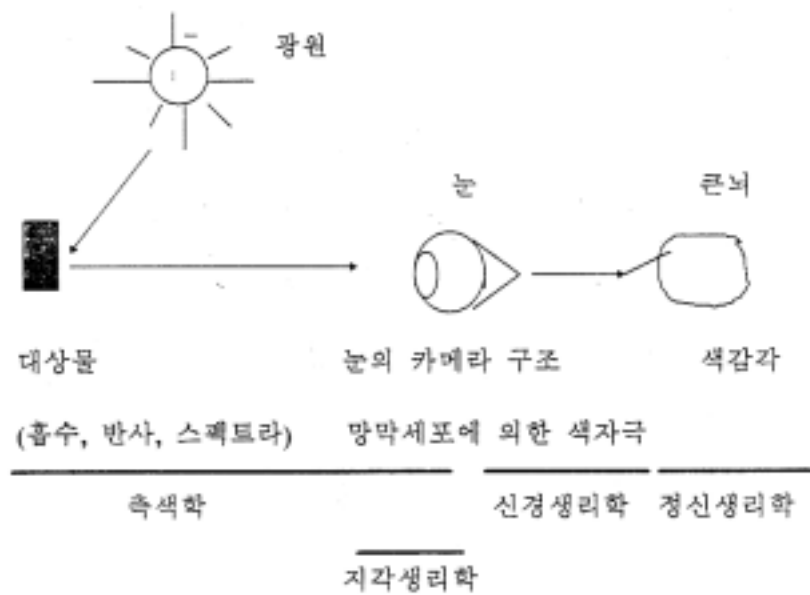
<그림 3> 전자기파

1.3 색의 지각과 흡수 스펙트럼

색은 인간의 시각에 의해 판별되며 색 지각의 process를 그림 4와 같이 나타낼 수 있다.

그 process는

- (1) 물체로의 광의 조사
- (2) 색소에 의한 광의 선택 흡수
- (3) 반사 또는 투과광이 눈에 입사
- (4) 망막상에서 색 자극의 발생
- (5) 대뇌로 자극의 전달
- (6) 대뇌에서 시각의 발생에 의한 색의 인식(판별)



<그림 4> 색 지각의 process

2. 반응성 염료(Reactive Dyes)

2.1 반응성 염료란?

염료의 구조중에 특히 섬유구조의 관능기와 화학반응을 일으켜 염료-섬유 간의 공유결합을 갖게 할 수 있는 반응기를 갖고 있는 염료를 반응성염료라 한다.

염료의 반응기 :

- Halogan 원소 - F, Cl, Br
- 이중결합을 갖는 것 - $\text{SO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
- 이중결합을 일으킬 수 있는 것
- - $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$
- - $\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$

섬유의 관능기 : -OH, -NH₂

2.2 반응성염료의 화학 구조상의 특징

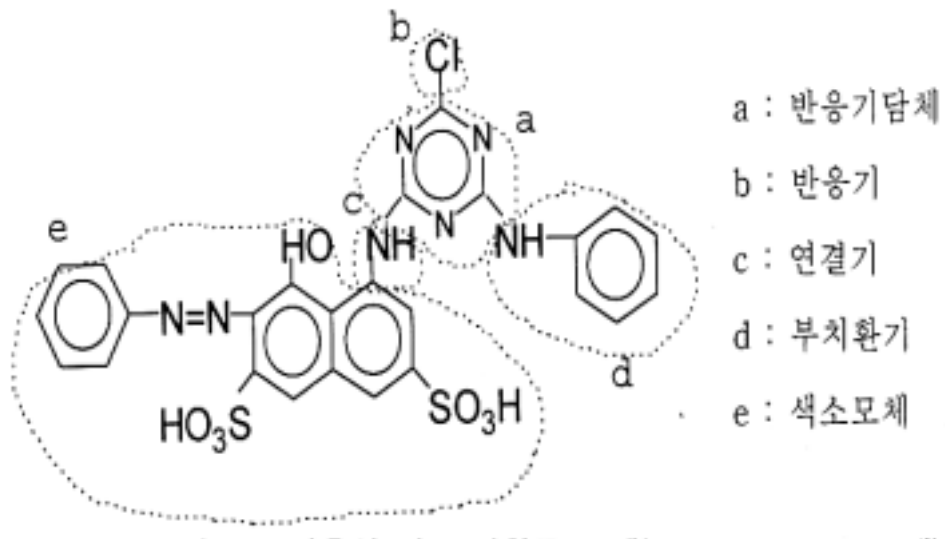
염료 분자내에 피염체 구조중에서 존재하는 -OH, -NH₂기와 반응하여 공유 결합을 일으킬 수 있는 반응기를 갖는 것이 그 특징이다.

D-T-X

D: 색소모체

T: 반응기를 색소모체에 연결시키는 연결기

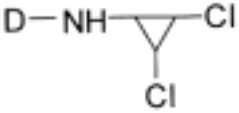
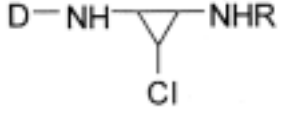
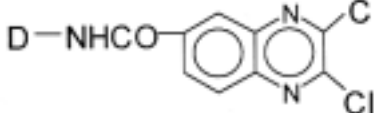
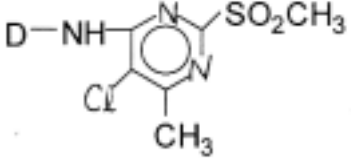
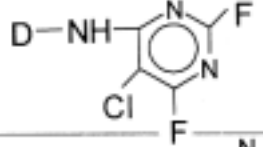
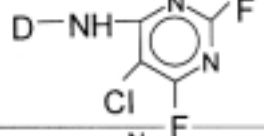
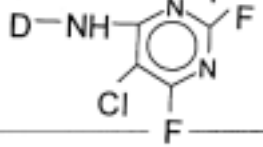
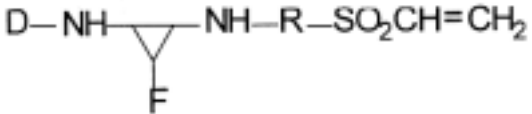
X: 반응기



<그림 5> 반응성 염료 화학구조 예(Monochlorotriazine계)

2.3 주요 반응성염료의 공업화 역사

<표 1> 반응성염료의 공업화 역사

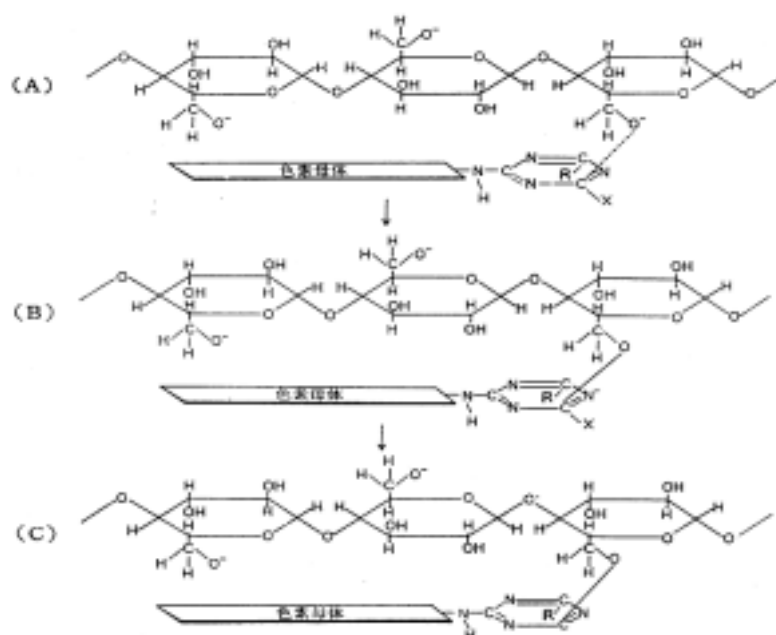
년 대	Maker	염 료 명	반 응 기
		Cellulose용	
1956	ICI	Procion	$\text{D-NHCOCH}_2\text{Cl}$ 
1957	ICI	Procion H	
1957	Hoechst	Remazol	$\text{D-SO}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OSO}_3\text{H}$
1961	Bayer	Levafix E	
1966	Bayer	Levafix P	
1971	Bayer	Levafix EA	
1971	Sandoz	Levafix EA	
1971	Bayer	Drimarene K	
1972	ICI	Procion H-E	$\text{Dn} \left(\text{NH} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{Cl} \end{array} \text{NHR} \right)_2$ $n=1-2$
1980	住友化学	Sumifix Supra	

년 대	Maker	염료명	반응기
		Cellulose용	
1981	Bayer	Levafix PN	$\begin{array}{c} \text{D-NH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_2\text{F} \\ \\ \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{NHR} \end{array}$
1984	日本化学	Kayacelon React	$\begin{array}{c} \text{D-NH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N}^+ \\ \\ \text{COO}^- \end{array}$
1988	Ciba-Geigy	Cibacron C	$\begin{array}{c} \text{D-NH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N}^+ \\ \\ \text{Cl} \end{array}$

2.4 반응성염료와 Cellulose섬유와의 반응

2.4.1 염착 과정

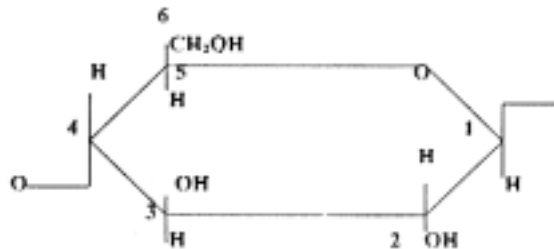
반응성염료는 우선 Cellulose 섬유의 비결정 영역 부분으로 확산하고 이어서 Cellulose의 분자에 흡착이 일어난다. 그런 다음 섬유분자에 염착반응이 일어나 염료가 섬유에 고착된다.



<그림 6> 반응성염료의 Cellulose섬유에 대한 염착 기구

2.4.2 반응위치 및 성질

Cellulose 단위 분자 내에는 3개의 alcohol성 -OH기가 있다.



위의 구조에서 “6” 위의 1급 -OH, “2” 위 및 “3” 위의 2급 -OH기 모두 음성시약으로 해서 구핵적 치환반응 또는 구핵적 부가반응이 가능하다.

Cellulose의 “-OH”기에 대하여 P-Toluene sulfonyl chloride로 알카리성하에서 반응을 시켜 보았더니 $C_6 : C_2 : C_3 = 23.4 : 2.16 : 0.106$ 이었다.

이 실험으로부터 반응성염료가 Cellulose와 반응되는 위치는 주로 “6” 위의 제1급 “-OH”에서 일어난다고 볼 수 있다.

구체적으로 반응기가 Cellulose섬유에 반응하는 위치에 대하여 연구한 여러 실험 보고서가 있다.

<표 2> 염료의 반응기와 Cellulose섬유의 반응 위치의 비율

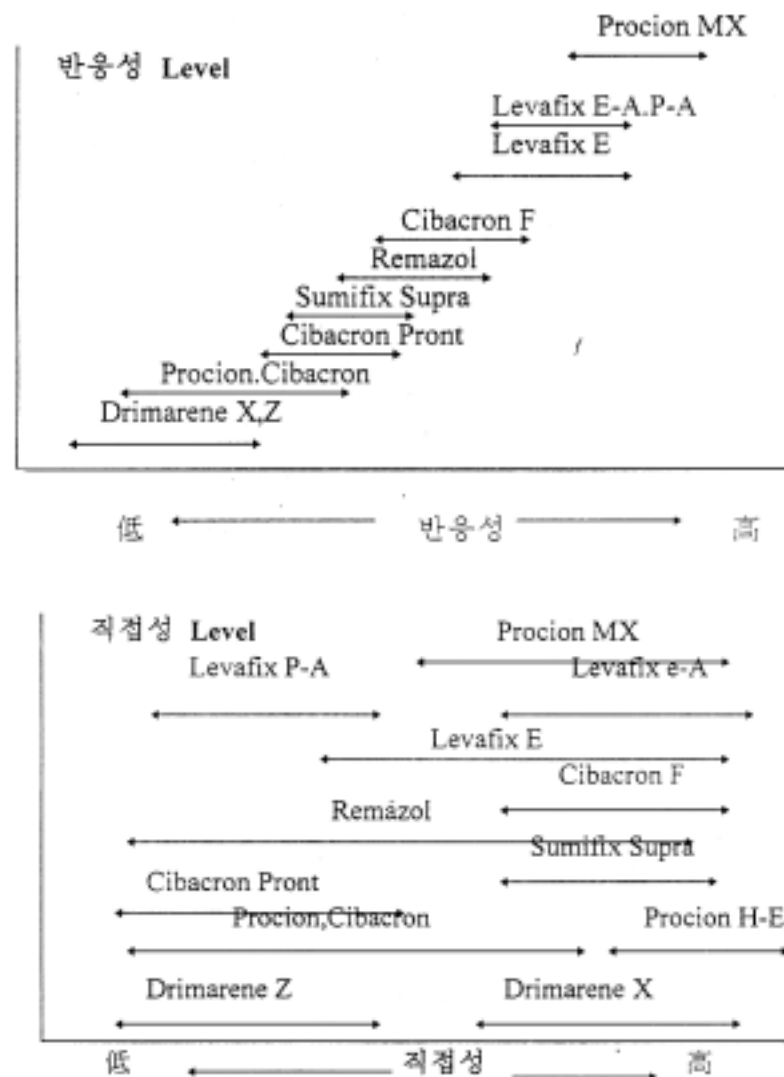
	제1급 -OH	제2급 -OH	비 고
Dichlorotriazine	3-7	1	
Monochlorotriazine	15	1	J.Soc.Dyers & Colorist Vol 76, 210(1960)
Sulftoethylsuophon	7	3	K. Vtacaraman Colour Age 15, 59(1968)

2.5 시판되는 반응성염료의 반응성

반응성염료가 흡진염색법, 연속염색법, 나염법 등의 염색법에 알맞게 적용되기 위해서는 여기에 맞는 특성이 요구된다. 즉 염료의 반응성 조건을 보면

Cold batch 염색법과 저온흡진염색법에서는 높은 반응성을 갖는 염료가 요구되며, 나염분야에서는 나염호에서의 저장 안정성면에서 비교적 낮은 반응성의 염료가 요구되는 경우가 많다. 또 염료의 직접성면을 보면 흡진염색분야에서는 직접성이 높은 것이 나염 및 연속염색분야에서는 직접성이 낮은 것이 요구된다.

이런 용도에 대응하기 위하여 반응성 및 직접성의 Level이 다른 각종의 염료들이 시판되고 있다.



<그림 7> 시판되는 반응성 염료의 반응성 및 직접성 Level

2.6 반응기의 종류와 염료색물의 세정성

흡진염색법에 있어서 반응성염료의 반응효율을 높이기 위해서는 Cellulose 섬유에 친화성(직접성)이 높은 염료가 바람직하지만 친화성이 높은 염료는 세정성이 불량하다. 즉 염료의 고착률과 세정성은 서로 반비례한다고 볼 수 있다.

2.6.1 Sulfatoethyl Sulphone계 염료의 경우

염욕중에서 alkali 첨가전, 첨가후, 가수분해체에서 이 염료의 반응기가 화학변화를 일으킨다.

Alkali 첨 가 전 : $D - SO_2CH_2OSO_3Na$

첨 가 후 : $D - SO_2CH=CH_2$

가수분해체 : $D - SO_2CH=CH_2OH$

이러한 변화에 따라 섬유에 대한 친화력도 변화하기 때문에 고착률과 세정성이 반비례되는 모순을 어느정도 해결할 수 있다.

즉 이 계통의 염료는 염색시에 $D - SO_2CH=CH_2$ 가 되어 친화성이 높아지고 따라서 고착률도 높아지지만 세정과정에서는 염료가 $D - SO_2CH_2CH_2OH$ 체가 섬유에 대한 친화력이 저하되기 때문에 세정성이 좋아진다.

2.6.2 Monochlorotriazine 및 Pyrimidine계 염료의 경우

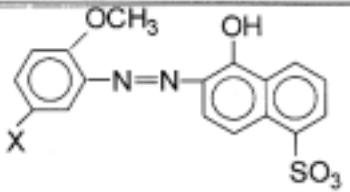
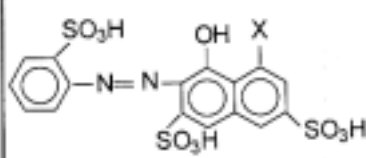
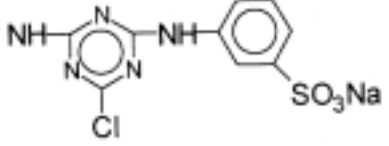
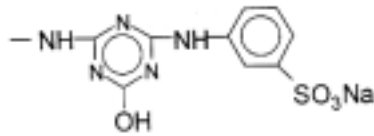
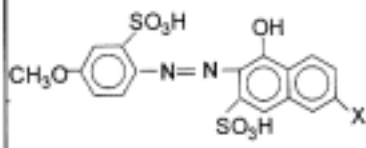
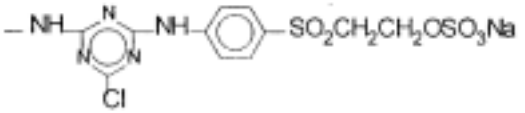
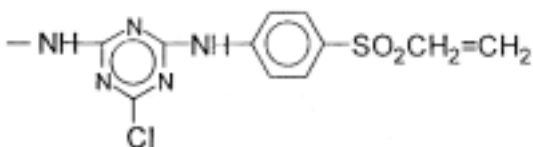
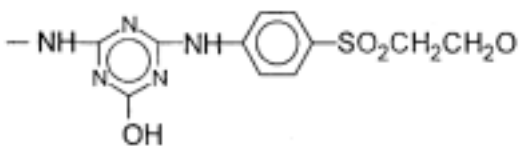
이 계통의 염료는 활성체와 가수분해체간의 친화성의 차이가 거의 없기 때문에 친화성과 세정성간의 반비례되는 모순을 해결할 수 없다.

2.6.3 Sulfatoethyl Sulphon /MCT계 관능염료의 경우

이 계통의 염료는 Sulfatoethyl sulphon 기능기의 특징이 어느 정도 생김으로

Vinyl sulphon체는 높은 고착률을 보이지만 가수분해체는 친화성이 떨어짐으로 세정성이 양호해진다.

<표 3> 각종 반응기와 염료의 직접성 관계 예

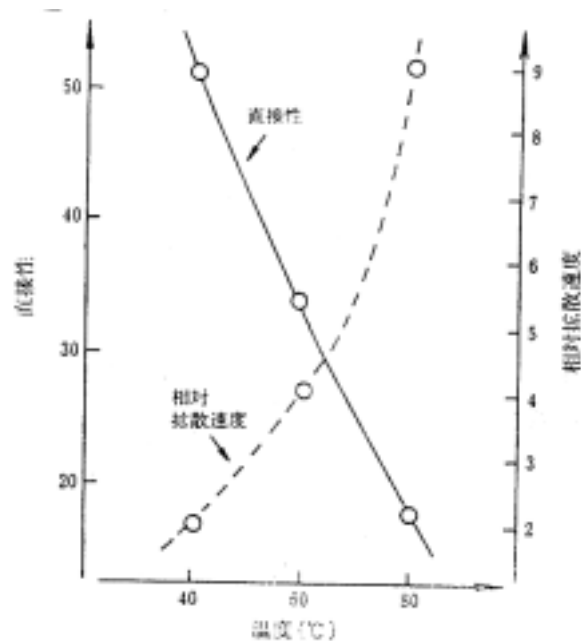
색 소 모 체	X	직 접 성
	$-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ $-\text{SO}_2\text{CH}_2=\text{CH}_2$ $-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	20% 80% 38%
		75%
		76%
		43%
		82%
		63%

2.6.4 처리온도와 직접성과의 관계

일반적으로 저온에서는 직접성이 높고 온도의 상승에 비례하여 직접성이 떨어진다.

따라서 염료색시에는 친화력이 높은 저온의 조건에서 염색하고 염색후에는 낮아지는 고온의 조건에서 세정할 수 있다면 친화성과 해결할 수 있기 때문에 염색온도와 세정온도의 차이가 큰 만큼 효과가 있다고 말할 수 있다.

공업적 염색에서는 100°C이상의 세정온도가 현실성이 없기 때문에 저온에서 염착하는 고반응성기를 염료쪽이 바람직 하지만 염색온도가 지나치게 낮으면 균염성의 문제가 생긴다. 그러므로 흡진염색용 반응성염료는 50-60°C의 조건에서 염색되는 반응기를 갖는 반응성 염료와 바람직하다.



<그림 8> 처리온도와 직접성의 관계

반응성 염료의 변퇴색

