

반응성염료의 새로운 염색기술(1)

- 반응성염료(2) -

3. 현재 Market을 지배하고 있는 반응성염료

3.1 Cellulose용 반응성염료

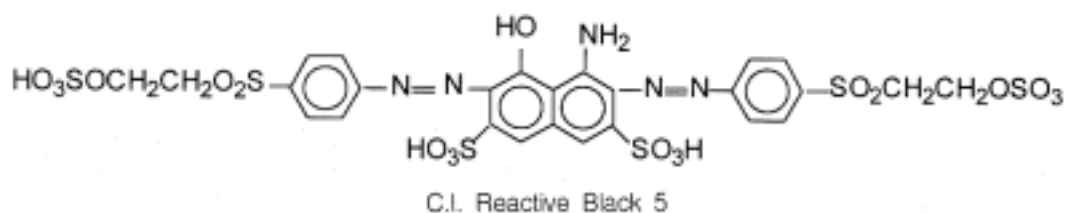
3.1.1 Black Color

실제 시장에서 가장 많이 사용되어지고 있는 색상은 Black이다. 그러나 실제 사용되고 있는 반응성 염료중 순수한 단일 구조의 흑색 염료는 없다고 말할 수 있다.

특별히 나염용인 C.I. Reactive Black 8은 단일품 흑색 염료같지만 실제 이 염료도 화학구조를 살펴 보면 Chrome및 Cobalt의 두 가지 색의 착화합물로 구성되어 있어 단일 화학구조인 Black Color라고 말할 수 없다.

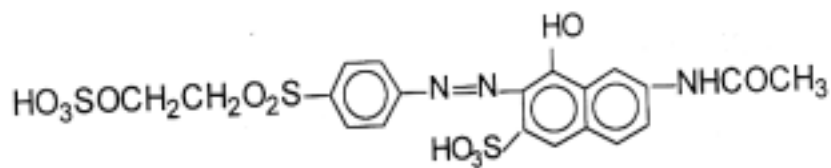
그러므로 실제 Black용으로 많이 사용되는 염료는 C.I. Reactive Black 5(Navy Blue Color)를 가지고 1~2가지 Orange와 약간의 Red Color를 혼합한 염료이다.

다시 정리하면 Cellulose섬유용 반응성 흑색 염료는 나염용인 C.I. Reactive Black 8(Monochlorotriazine type : 약칭 MCT Type)을 제외하면 대부분 Sulfatoethyl sulphone(또는 Vinyl sulphone계라 하며 약칭 VS)계가 사용된다. Black용으로 가장 많이 사용되는 C.I. Reactive Black 5(실제 중담색에서는 Navy)는 다음의 구조를 가진 무난한 저가의 염료이다.

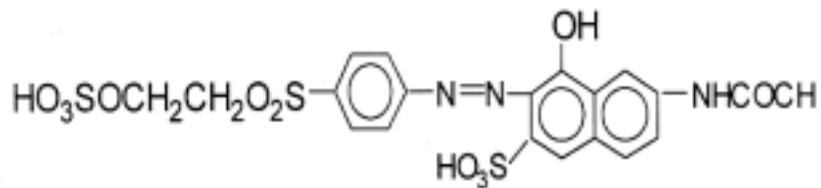


그러나 상기 염료로는 진한 흑색의 색상을 얻을 수 없기 때문에 Orange Color로 Color matching한 흔한 염료가 주로 사용된다.

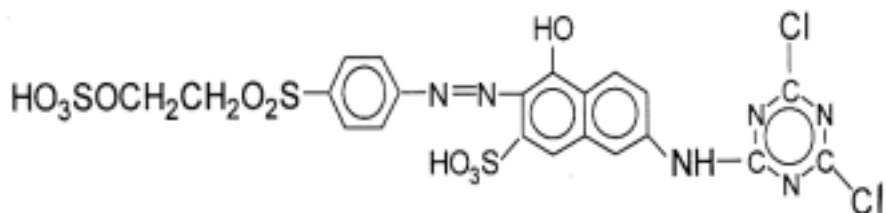
이 목적에 사용되는 Orange Color로는 C.I. Reactive Orange 16, 17과 CAS No, 129009-88-7 등의 염료가 주로 사용된다.



C.I. Reactive Orange 16



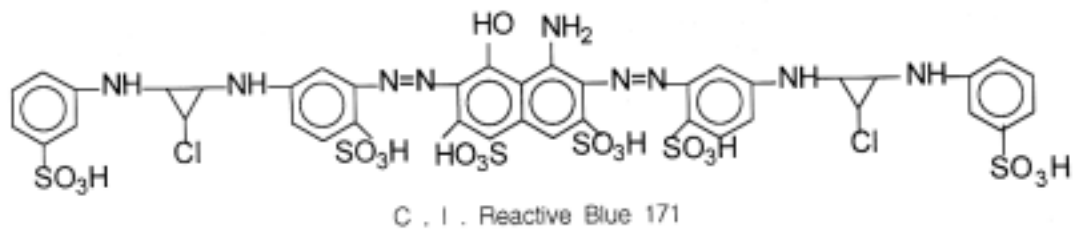
C.I. Reactive Orange 72



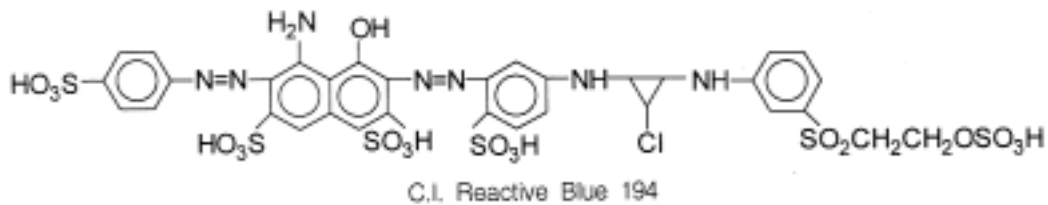
CAS [129009 - 88 - 7]

3.1.2 Navy Blue Color

이 Color를 내기 위해서는 VS계 C.I. Reactive Black 5, C.I. Reactive Blue 203과 MCT 계인 C.I. Reactie Blue 171 등이 많이 사용된다.

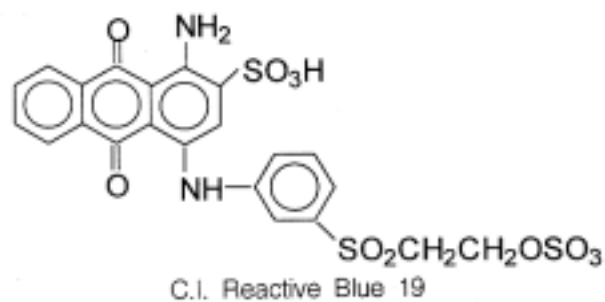


이외 이중 이관능형 염료인 C.I. Reactive 194, 222 등도 많이 사용된다.



3.1.3 Blue Color

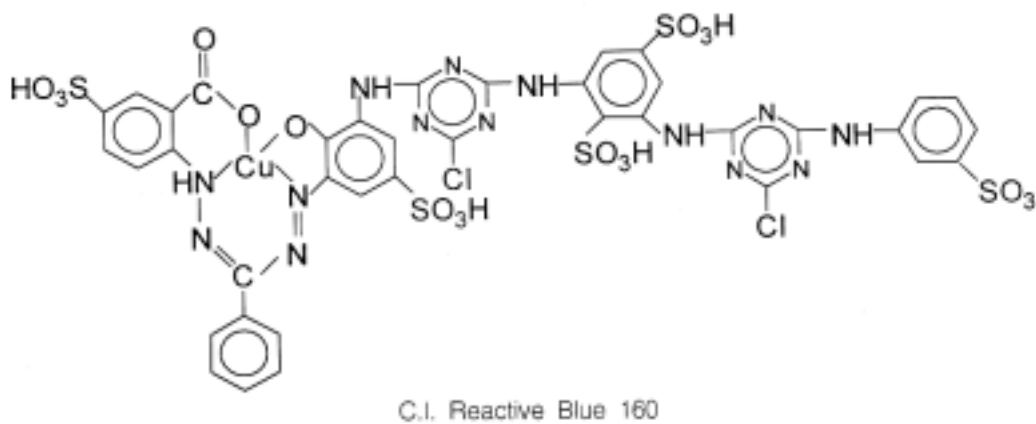
Blue Color로 가장 많이 쓰이는 염료는 Bromomine acid와 4-Aminobenzene sulphatoethyl sulphone을 축합시켜 만든 VS계인 C.I. Reactive Blue 19이다.



상기의 염료는 색상이 밝고 견뢰도도 비교적 좋으나 타염료와 같이 염색함에 있어 배합성이 좋지 않아 Combinaton Color를 내는 데 어려운 점이 있

다.

그러므로 배합성이 좋은 Formazane 화합물을 색소로 하는 VS계인 C.I. Reactive Blue 220, MCT계인 C.I. reactive Blue 160 VS/MCT의 이중 이관능형인 C.I. Reactive Blue 221이 어느 정도 사용되고 있으며 Royal Blue Color를 내는데는 anthraquinone계를 색소로 하는 Difluoro Pyrimidine계 염료도 소량 사용되어지고 있다.

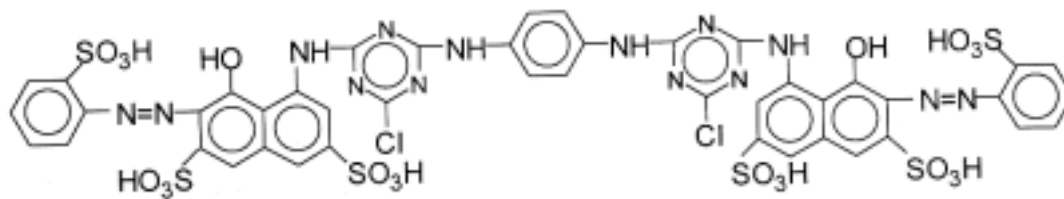


이외 Turquoise Blue (옥색) Color로 VS계인 C.I. Reactive Blue 21이 많이 사용되어지고 있고, MCT계인 C.I. Reactive Blue 71도 소량 사용된다.

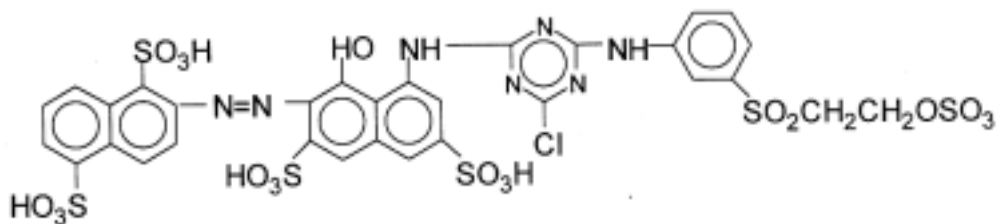
3.1.4 Red color

현재 적색 반응성 염료도 주로 사용되어지고 있는 염료는 색상이 밝고 MCT계인 C.I. Reactive Red 120과 MCT/VS계의 이중 이관능형인 C.I. Reactive Red 195이다.

이외 MCT계인 C.I. Reactive Red 227, VS계인 C.I. Reactive Red 21, 180등도 사용되어지고 있다.



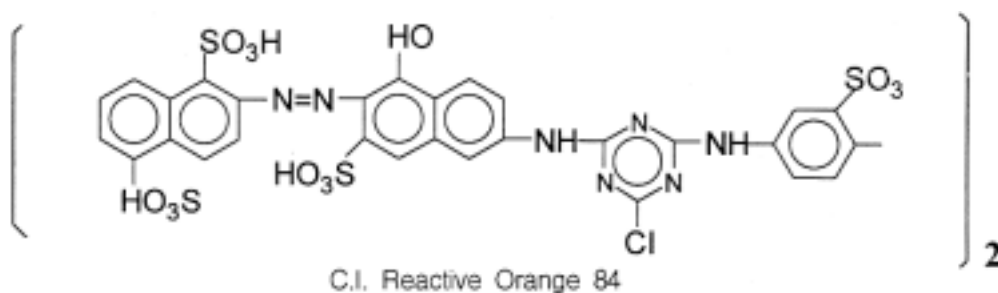
C.I. Reactive 120



C.I. Reactive Red 195

3.1.5 Orange Color

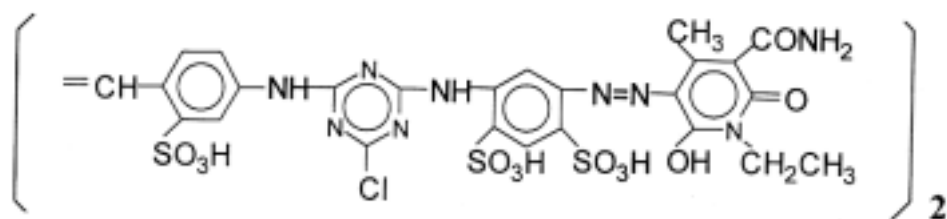
오렌지 색을 내는 반응성염료의 주용도는 상기 Black Color에서 기술한 VS 계 Orange인 C.I. Reactive Orange 16, 17 이외에 MCT계인 C.I. Reactive Orange 84도 어느정도 사용되어 지고 있다.



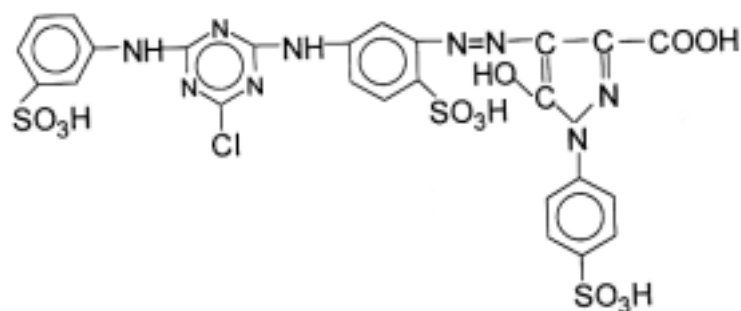
C.I. Reactive Orange 84

3.1.6 Yellow Color

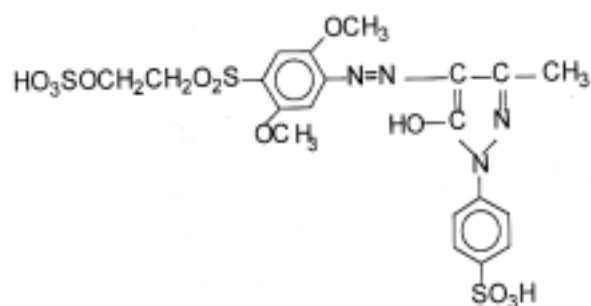
황색은 밝은색이므로 주로 밝은색을 내는 MCT계 반응성염료가 많이 사용된다.



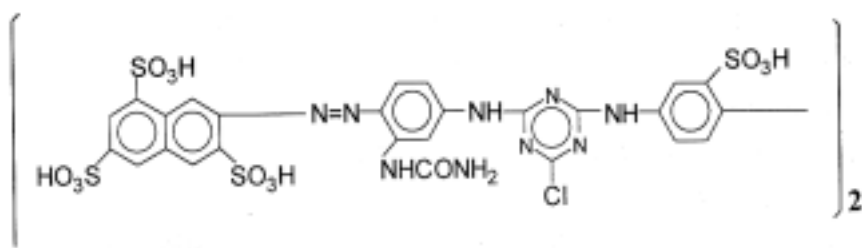
C.I. Reactive Yellow 135



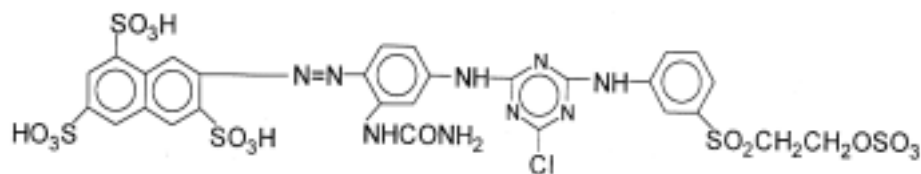
C.I. Reactive Yellow 18



C.I. Reactive Yellow 17



C.I. Reactive Yellow 84



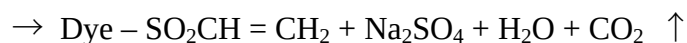
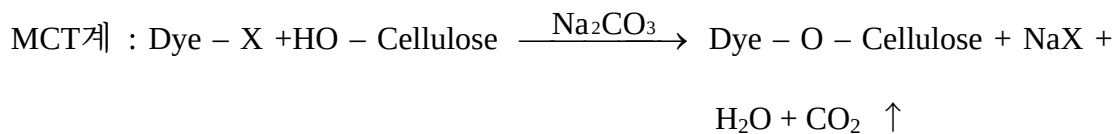
C.I. Reactive Yellow 145

아주 밝은 쪽이 황색을 내는 데는 MCT계인 침염용 C.I. Reactive Yellow 135, 나염용 Yellow 18, 95 등이 주로 사용되며 일반 황색으로는 Pyrazolone을 색모 모체로 한 VS계인 C.I. Reactive Yellow 15, 17도 사용되나 역시 가장 많이 사용되는 염료는 MCT계인 C.I. Reactive Yellow 84 및 MCT/VS 이중 이관능염료인 C.I. Reactive Yellow 145이다.

3.2 양모용 반응성염료

3.2.1 양모용 반응성염료의 특성

현재 시판되고 있는 염료의 대다수는 Cellulose섬유용 반응성염료로 다음과 같은 염료섬유 반응 Mechanism을 갖고 있다.

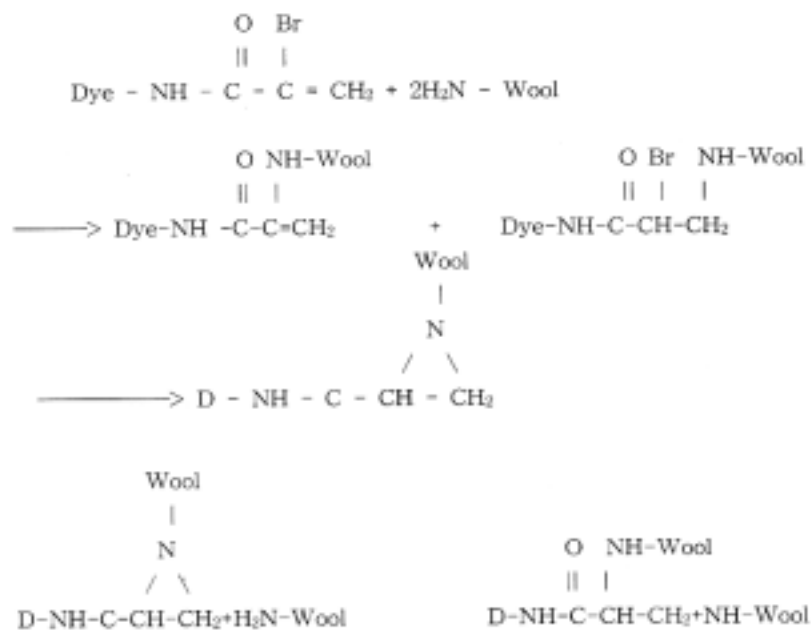


양모는 합성섬유와 같이 균일한 물성을 갖는 섬유가 아니라 단섬유중에 소수성의 scale이 탈락된 부분(양모의 선단부 : Weathered tip of the fiber)과 Scale이 잔류된 부분(양모의 근원 부분 relatively undamaged root)이 있어 각 부분에 따라 염색성이 달라지기 때문에 불균염이 생길 수 있다. 그래서 균염성이 좋은 염료가 요구된다.

통상 Cellulose섬유용의 반응성염료는 용해도를 높이기 위하여 염료 한분자에 Sulphone기가 2개 이상 도입되어 있지만 양모 염색에서는 Sulphoner의 수가 많을수록 양모의 선단부분에 선택적인 흡착이 많게 되어 불균염이 초래될 수 있다. Sulphone기가 적은 염료는 친수성이 저하되기 때문에 양모의 근원부분에 친화성을 갖게 되어 불균염이 일어나기 어렵다. 이점이 양모용 반응성염료가 일반 반응성염료와 달라야 할 이유이다.

현재 시판되는 양모용 반응성염료의 대표적 반응기는 α -Bromoacylamide기이다.

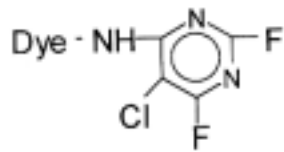
이 반응기가 양모의 Amino기와 반응한다고 생각되어지고 있다.



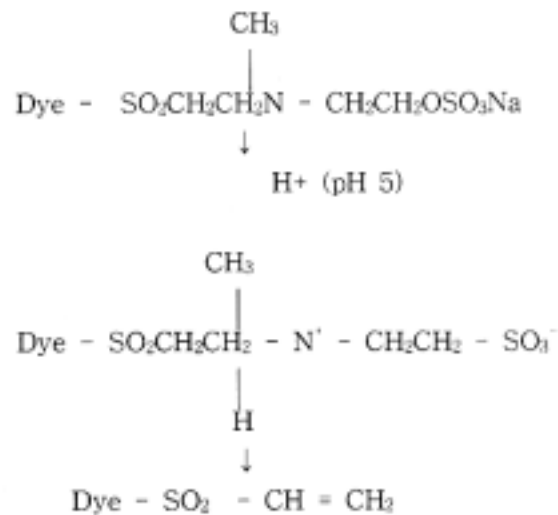
상기 반응은 pH = 4~7의 범위에서 최고의 효율로 진행되기 때문에 alkali하에서 반응되는 Cellulose 염색 반응기구와 특히 구별되는 점이다.

3.2.2 시판 양모용 반응성 염료

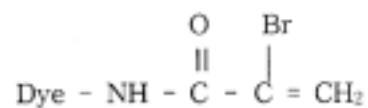
* Drimalan F (Sandoz) : Difluoromonochloro purimidine



* Hostalan (Hoechst) : N-Methyl taurine ethyl sulphone



* Lanasol (Ciba-Geigy) : α -Bromo acrylamide



4. 반응성염료 염색물의 품질

반응성염료로 염색한 Cellulose계 섬유제품이 소비자의 손에 넘어간 후 생기는 품질 문제점들을 보면

- 착용시 발생하는 Trouble
- 세탁, 건조, 다림질 중에 발생하는 Trouble
- 보관시 발생하는 Trouble

이 있다.

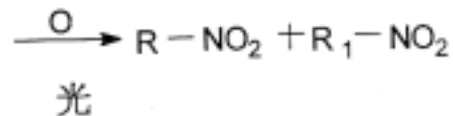
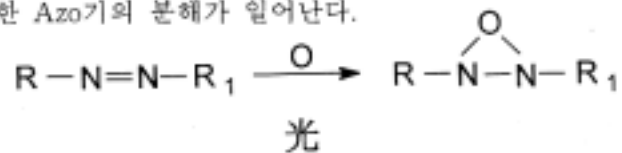
이런 문제점들의 원인은 염료의 화학구조의 변화에 의한 것이며 다음 표와 같이 설명할 수 있다.

<표 4> 반응성염료 염색물의 Trouble 발생기구

영향을 받는 부분	영향을 주는 요인	화학적 변화
색소모체 발색공명체	일광 일광, 땀 Formaldehyde 활성염소 열(iron용) 산성 gas	Azo기의 분해 Amino기의 산화 금속 착염 염료의 탈금속→Azo기의 분해, 땀 액중의 유기성분에 의한 산화 또는 환원 반응 Amino기의 methylol Azo기 Amino기의 산화분해 이성화(가역의 경우가 많음) 연결기(NHCO등)의 산가수분해
염료-섬유간의 결합	산성 gas 산소계 표백제 열(energy)	염료-섬유간의 결합파괴 염료-섬유간의 결합파괴 염료-섬유간의 결합파괴

* 내광 및 땀 내광견뢰도

광, energy에 의한 Azo기의 분해가 일어난다.



Azo기를 보호하기 위하여 금속착염형 염료를 만들면 내광견뢰도, 내염소견뢰도는 좋아지지만 색상이 어두워지고 땀 및 땀, 일광 견뢰도가 저하되고 또 세제중에 포함된 과산화물에 의한 섬유의 취화가 일어나는 문제점이 있다.

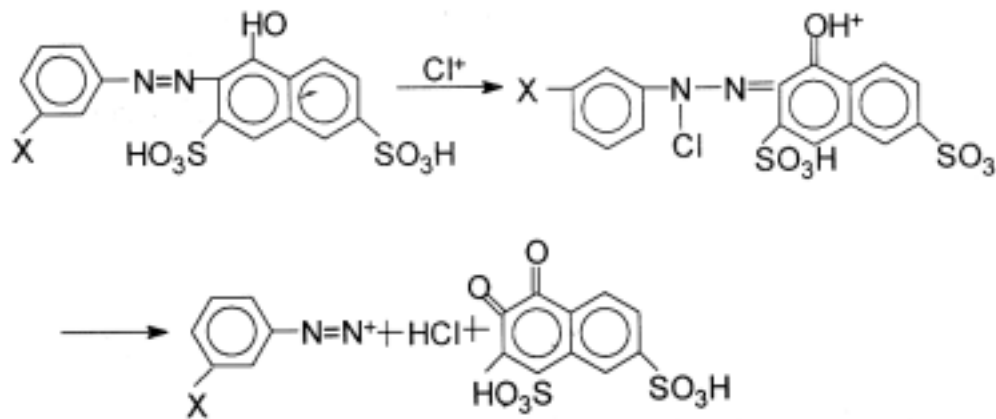
그러므로 그때 필요에 따른 염료를 선택하여 사용하여야 한다. 일광견뢰도

는 결국 염료자체의 색소 내광성에 크게 좌우되며 또한 염료-섬유간의 결합 상태와도 관계가 있다.

* 내 염소견뢰도

Color는 세탁시 또는 수영장 등에서 활성염소의 영향을 많이 받는다.

이는 활성염소에 의한 Azo기의 분해 반응이 일어나기 때문이다.



이러한 활성 염소의 반응을 막기 위하여 Azo기의 Ortho위치에 Bulky한 -SO₃H기를 도입함으로써 입체효과를 얻어 활성염소의 공격을 막게 되고 따라서 견뢰도가 대폭 상승하게 된다.

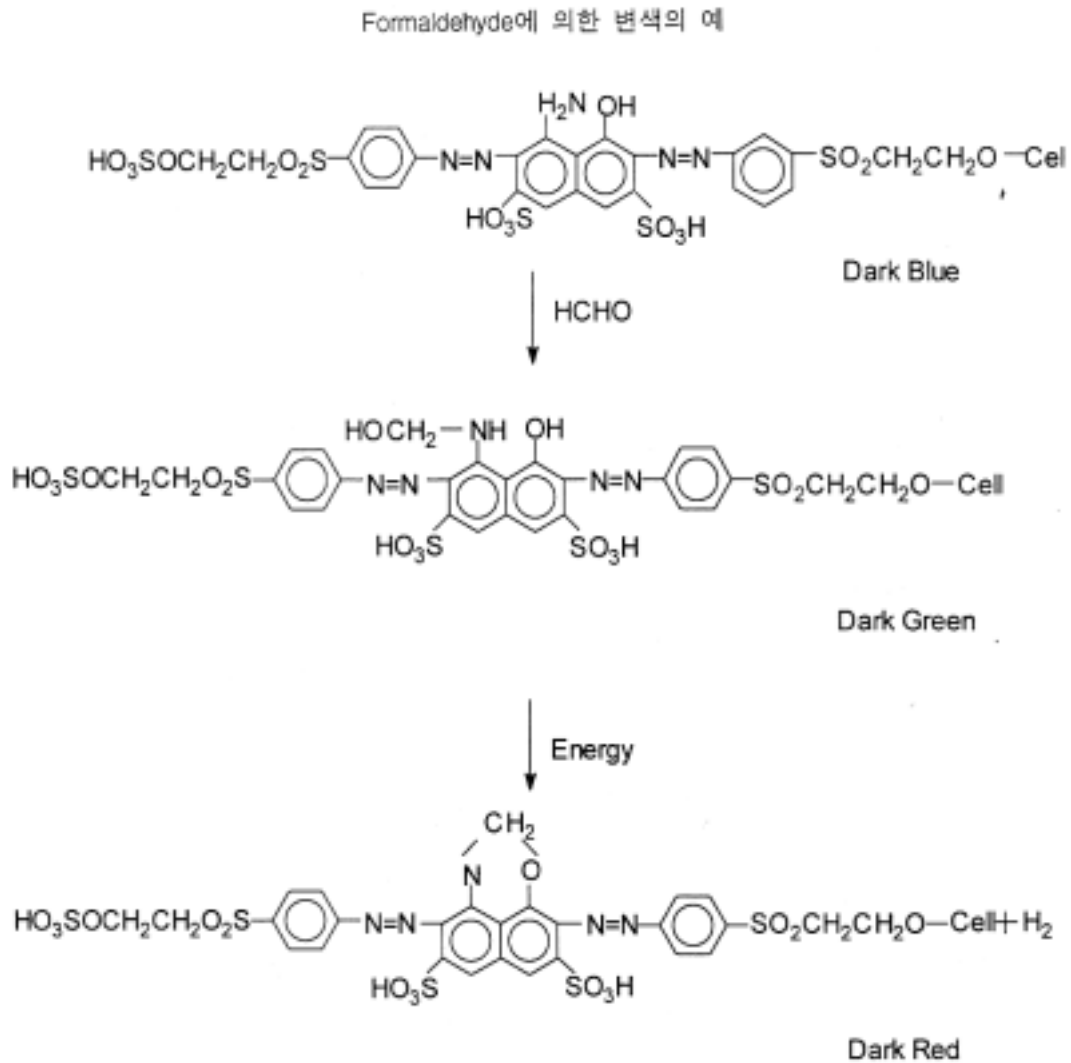
또한 VS계 반응성염료는 염소견뢰도가 매우 나쁜 경향이 있다. 이는 이중 이관능형 염료를 만듦으로 염소 견뢰도를 향상시킨다.

* Formaldehyde에 의한 변색

색소모체중에 Amino기를 갖는 Azo계 염료는 formadehyde에 의해 methylol 화 되어 변색을 일으키는 경우가 있다.

이런 변색은 염색 후 수지가공에 수지가공방법 봉제시 Set조건 등이 적절

하지 않을 경우 발견된다. 그러므로 사용 염료의 특성을 미리 파악하여 가공 공정을 적절화함으로서 이런 문제점 발생을 미리 방지할 수 있다.



* 염색가공 공정과 변퇴색

염색방법과 내광견뢰도에도 밀접한 관계가 있다.

염색방법에 의해 심할 경우 염색물간의 2급 정도의 내광견뢰도 차이가 있을 수 있다.

내광견뢰도를 좋게하기 위하여서는 흡진염색법, Cold Pad Batch법이 추천되며 One bath thermofix법은 일광견뢰도의 저하를 가져온다.

염색가공 공정에서도 다음과 같은 견뢰도의 영향을 일으킨다.

<표 5> 염색가공 공정에서 발생하는 Trouble

공 정	요 인	결 과
염색	확산불충분	내광, 마찰 견뢰도 저하
세정	미고착 염료의 잔류 중화산의 잔류	습윤, 견뢰도, bleeding 산가수 분해
Fix 처리	Fix 처리제의 선정불량	변색, 내광, 내염소, 견뢰도 저하
사상가공	가공제 선정의 불량	가공변색 내광, 습윤, 견뢰도 저하

상기와 같은 염색 작업 후 가공공정에도 염료에 관한 구체적인 특성과 지식을 활용함으로 가공공정에서의 claim발생을 줄일 수 있다.

5. 반응성염료의 Bleeding

* 반응성염료의 습윤견뢰도 저하

- (1) 염색후 세정이 불충분할 때
- (2) 피염물이 보관 상태가 불량할 때 나타난다.

(1) 항의 경우 염색 후 세정을 충분히 해줌으로써 공유결합되지 않고 섬유에 부착되어 있는 염료와 기타 염색조제, 화학약품 등을 제거함으로 염료가 가지고 있는 고유한 습윤견뢰성을 발휘할 수 있다.

그러나 (2) 항의 경우는 피염물이 유통단계나 소비자에 양도된 후 보관중 또는 사용중에 색상의 변퇴색이 일어나는 데 이는 주로 염료-섬유간의 화학

결합이 깨지기 때문이다.

* 염료-섬유간의 화학결합이 깨어지는 원인

- (1) 대기중 산성 가스(CO₂, SO_x, NO_x)에 의한 산 가수분해
- (2) 세탁중 수도물중에 포함되어 있는 염소와 세제중에 들어 있는 산소계 화합물에 의한 산화 분해
- (3) 다림질 중의 열분해

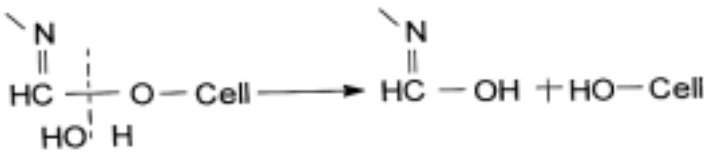
<표 6> 각종 반응기와 섬유와의 결합 안정성

	산	Alkali	Alkali	열	산소계 표백제
	PH 3-4	PH 9-10	PH 13-14	180°C	
Sulfatoethylsulfon	○	○	×	○	○
MCT	▲	○	▲	▲	▲
MFT	▲	○	▲	▲	▲
Difluoromonochloro Pyrimidine	○	○	▲	▲	×

■ 산 가수분해

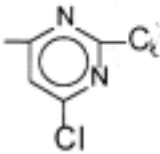
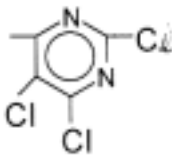
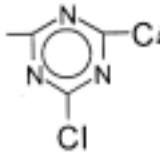
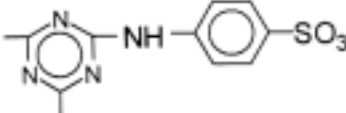
* 염료-섬유 결합 파괴

산 가수분해의 반응기구는 다음과 같다.

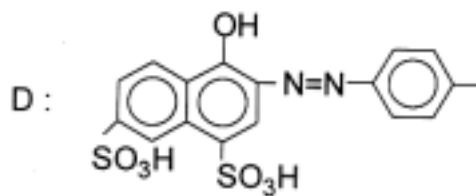


<표 7> 반응성염료의 연결기의 산 가수분해 실험 예

(단, 조건 -pH=3.0 70℃ × 6hrs)

반응기	연결기	가수분해율(%)
	-NH- -O- -OCH ₂ -	0.3 2.0 1.3
	-NH- -N(CH ₃)- -O-	0.4 0.7 1.8
	-NH-	14
	-NH-	1.9
-COCH ₂ CH ₂ Cl -COCH=CH ₂	-NH- -NH-	2.5 2.3
-SO ₂ CH ₂ CH ₂ OSO ₃ H	-	0.1

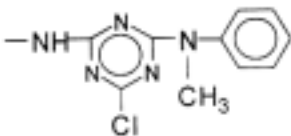
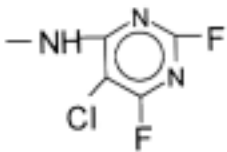
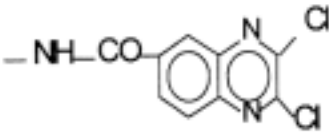
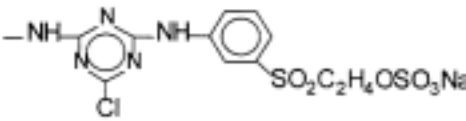
D - T - X



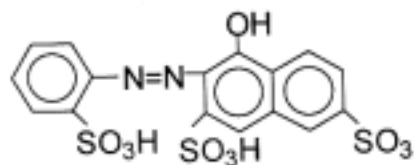
* 산화제에 의한 분해

이의 주원인은 산 가수분해와 같이 섬유-염료간 결합의 파괴원인이나 더욱 중요한 것은 세탁 후 충분히 세정하지 않고 더욱 큰 광산화에 의한 결합의 파괴가 일어난다.

<표 8> 반응기에 따른 산소 표백제의 안정성

반응기의 명칭	구 조 식	액오염	백포오염
MCT		4	4-5
DFMCP		2-3	4
Dichloroquinoxaline		1	3-4
VS/MCT		4-5	5

색소모체 :



* 열에 의한 분해

열에 의한 분해 mechanism은 산 가수분해와 같다. 단, energy에 의한 가수

분해가 촉진된다.

열에 의한 가수분해는 염료의 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 기가 염색중 염색용수중에 있는 Ca^{++} 이온과 반응되어 $(-\text{SO}_3)_2\text{Ca}$ 로 되고 이런 상태에서 염색물을 가열하면 섬유의 pH가 산성으로 되어 산 가수분해가 생기게 된다.

6. 결 론

반응성 염료에 의한 염색물의 품질문제로 Claim이 종종 발생한다.

이는 주로 변퇴색과 Bleeding문제인데 이의 주원인은 반응성염료의 분자구조에 관계됨으로 그 염색물의 용도와 필요에 따라 적당한 염료를 선택 사용함으로 양질의 제품의 생산을 할 수 있고 소비자의 욕구에 부응할 수 있다.