

염색 기술자를 위한 염료 화학

- 셀룰로스 섬유용 염료(3) -

2. 반응성 염료

2.1 개요

셀룰로스 섬유용 염료의 섬유 - 염료간 결합(염착) 기구는 다음의 세가지 형태로 분류될 수 있다.

- ① 섬유에 대한 염료 자체의 친화성에 의해 염착하는 것(직접염료)
- ② 섬유에 불용성 색소를 형성시켜 양호한 습윤 견뢰도를 실현하는 것.
(배트 염료, 아조익 염료, 황화염료)
- ③ 섬유와 염료간에 화학 결합(공유 결합)을 형성시켜 강고한 염착을 실현하는 것.(반응성 염료)

이들 결합 중에서 섬유의 관능기와 화학 반응(공유 결합)하여 염착하는 염료를 반응성 염료라고 부른다. 반응성 염료는 1956년에 새롭게 개발된 염료이다. 최근에는 기술적으로 크게 진보하여 앞으로도 발전이 기대되는 염료이다.

반응성 염료는 섬유-염료간의 결합 중에서 결합 에너지가 가장 크고, 안정된 공유 결합으로 염착하기 때문에 매우 우수한 습윤 견뢰도를 나타낸다. 또한 색상 면에서도 선명색에서 농색까지 폭넓게 염색할 수 있기 때문에 직접 염료나 황화염료에 비해 셀룰로스 섬유용 염료로 가장 많이 사용되고 있다. 반응성 염료의 일반적인 장점과 단점을 정리하면 아래와 같다.

<장 점>

- ① 색상이 선명하다
- ② 습윤 견뢰도가 양호하다. (물, 땀, 세탁 견뢰도 등)
- ③ 염색 조작이 비교적 용이하다.
- ④ 비교적 낮은 온도에서 쉽게 흡진 염색에 적용할 수 있다.
- ⑤ 일반적으로 염료의 용해도가 양호하며, 날염법에 적합한 염료가 많다.
- ⑥ 날염에서의 바탕 오염이 비교적 적다.
- ⑦ 발염, 방발염법에 적용할 수 있는 염료가 많다.
- ⑧ 염색 장치는 기존의 설비를 사용할 수 있다.

<단 점>

- ① 염소 견뢰도가 낮은 염료가 많다.
- ② 일광 견뢰도와 땀-일광 복합 견뢰도가 낮은 염료가 있다.
- ③ 일부 염료에서 섬유-염료간의 결합이 경시 변화하며, 습윤 견뢰도가 저하하는 것이 있다.
- ④ 흡진 염색에서는 염료의 고착률이 비교적 낮은 것이 많고, 염색 폐수의 착색도가 크다.
- ⑤ 흡진 염색에서 다량의 무기염을 필요로 한다.
- ⑥ 직접성이 낮기 때문에 욕비의 영향을 받기 쉽다.

반응성 염료는 면, 마, 레이온 같은 셀룰로스 섬유에 대한 염색 이외에 양모, 견, 나일론 등의 염색이나 폴리에스터/면, 폴리에스터/레이온 등의 혼방 및 교직물에서 셀룰로스 섬유 쪽의 염색 및 날염에 사용된다.

2.2 반응성 염료의 화학구조

반응성 염료의 화학구조는 일반적으로 다음과 같이 표시된다.

S—D—T—X

S : 가용성기(일반적으로 $-\text{SO}_3\text{Na}$)

D : 색소 모체

T : 연결기($-\text{NH}-$, $-\text{NHCO}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{NHSO}_2-$, $\text{N}(\text{CH}_3)-$ 등)

X : 반응기

반응성 염료의 분자는 색소 모체(D)와 반응성(X)가 T의 연결기를 사이에 두고 결합되어 있다. 따라서 반응성 염료의 화학 구조와 염색 특성간의 관계는, 색소 모체와 반응기로 구분하여 해석할 수 있는데, 색소 모체와 반응기의 균형이 좋을 때 성능이 우수한 염료라고 할 수 있다. 염색성 면에서 반응성 염료가 구비해야 할 조건은 다음과 같다.

- ① 수용성이 크고, 염에 대한 감수성이 적을 것
- ② 알칼리 욕에서 안정할 것
- ③ 염색조건 하에서 충분한 반응속도를 가질 것
- ④ 섬유에 대한 고착률이 높을 것
- ⑤ 미고착 염료의 세정 제거가 용이할 것.
- ⑥ 섬유-염료간의 화학 결합이 안정할 것
- ⑦ 염색 견뢰도가 양호할 것
- ⑧ 선명한 색상 및 농색을 얻을 수 있을 것

여기에서 주로 반응기(X) 부분의 성능과 관련되는 항목은 ②, ③, ④, ⑥, ⑦이고, 색소 모체(D)의 성능과 관련되는 항목은 ①, ②, ④, ⑤, ⑦, ⑧이다.

이와 같이 반응성 염료의 염색 특성은 반응기(X)와 색소 모체(D)에 의해 결정되기 때문에, 양자의 균형이 중요하게 된다.

(1) 반응성 염료에 사용되는 반응기

현재 공업적으로 사용되고 있는 반응기를 화학 구조별로 보면, 다음과 같이 세가지 타입으로 분류할 수 있다.

1) 반응기의 담체가 지방족계인 것

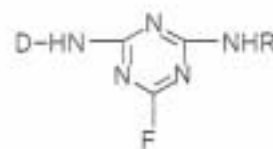
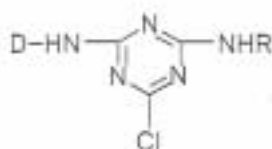
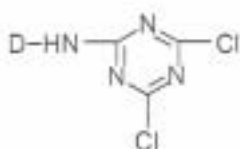
현재 공업적으로 사용되고 있는 지방족계 반응기로는 비닐 설폰기를 들 수 있다. 또한 설페이토에틸설폰기도 비닐설폰기를 거쳐 섬유와 반응하기 때문에 모두 비닐설폰형 반응성 염료라고 한다.

· Sulfatoethylsulfone D-SO₂CH₂OSO₃Na

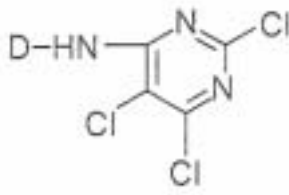
· Vinylsulfone(VS형) D-SO₂CH=CH₂

2) 반응기 담체가 헤테로환(hetero환)계인 것

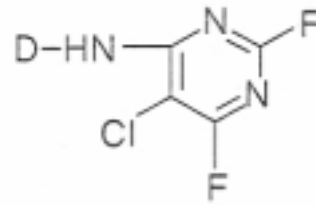
공업적으로 사용되는 헤테로환계 반응기로는 트리아진 계열이 압도적으로 많다. <그림 6>에 담체가 헤테로환계인 반응기의 예를 나타냈다.



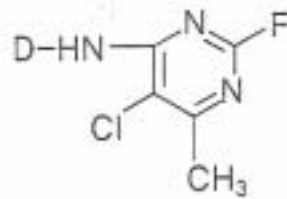
① dichlorotriazine(DCT형) ② monochlorotriazine(MCT형) ③ monofluorotriazine(MFT형)



㉔ trichloropyrimidine(TCP형)



㉕ difluoromonochloropyrimidine(DFCP형)



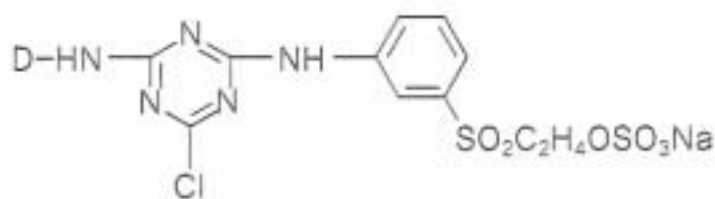
㉖ fluoromethylchloropyrimidine (FMCP형)

D : 색소 모체 R : 치환기

<그림 6> Hetero환계 반응기의 예

3) 서로 다른 2종 이상의 반응기를 가진 것

염료 분자 안에 서로 다른 반응기를 여러 개 도입하여 단일 반응기로는 얻을 수 없는 염색 특성을 실현하는 것이 있는데, 대표적인 예로는 비닐설폰과 모노클로로트리아진 2종의 반응기를 도입한 염료가 있다. (VS/MCT 이중2관능형)



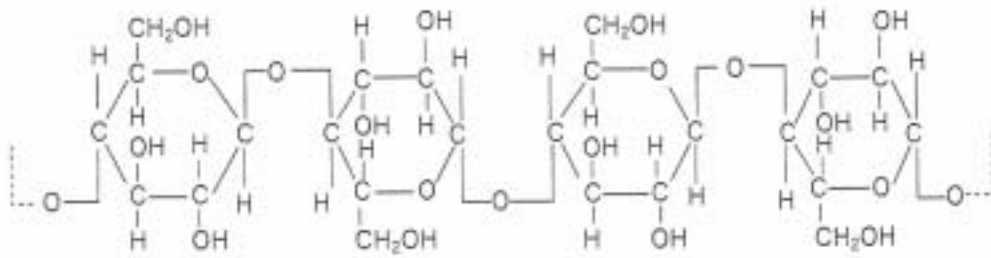
<이중2관능형 반응기의 예>

현재 시판되고 있는 셀룰로스 섬유용 반응성 염료의 95%는 설페이트에틸 설펜(비닐설펜)계, 트리아진계, 피리미딘계 및 이들 반응기의 조합에 의한 이중 2관능계가 차지하고 있다.

(2) 반응성 염료와 셀룰로스 섬유와의 반응

셀룰로스 섬유는 분자의 화학 구조(글루코스 단위) 안에 3개의 OH기를 가지고 있는데, 6위치의 제1급 알코올성 OH기와 2,3위치의 제 2급 OH기간에는 반응성에 차이가 있다고 알려져 있다. 반응성의 차이로 보아 반응성 염료는 주로 6위치의 제1급 알코올성 OH기에 대해 반응하는 것으로 생각되고 있다.

<그림 7>

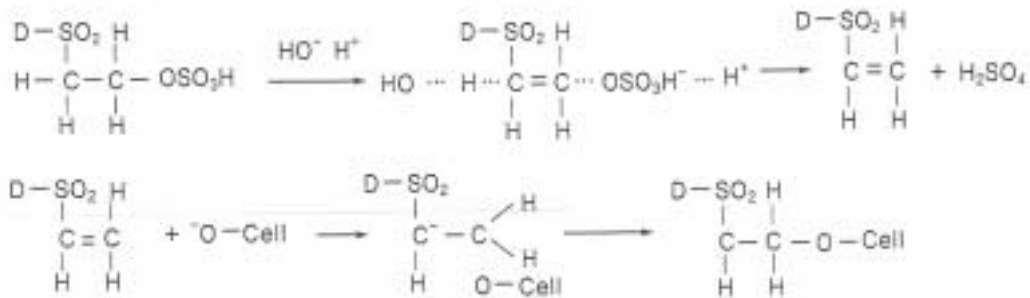


<그림 7> 셀룰로스의 화학구조

셀룰로스 섬유에 대한 반응성 염료의 반응 기구는 구핵적 부가 반응과 구핵적 치환 반응 두 가지 타입으로 대별된다. 반응기와 셀룰로스 섬유와의 반응 기구는 다음과 같다.

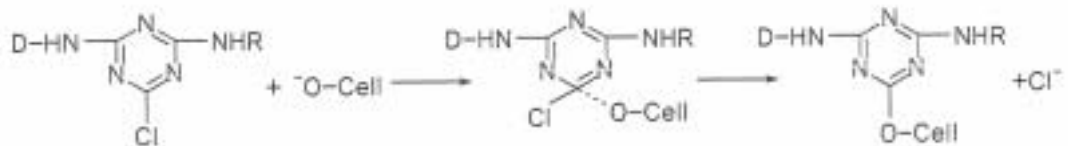
1) 구핵적 부가반응

* sulfatoethylsulfone(vinylsulfone)



2) 구핵적 치환 반응

* monochlorotriazine



반응성 염료와 셀룰로스 섬유간의 반응(염착)은 섬유와 물의 반응(가수분해)과 경쟁 반응이 되지만, 실용 염색 조건에서는 염료와 섬유간의 반응이 우선적으로 진행된다. 그러나 농색 염색의 경우에는 염료의 반응 고착률이 50%로 낮은 경우도 있기 때문에 고착률 향상을 목적으로 각종 연구가 진행되고 있다. 고착률을 향상시키고 위해서는 다음과 같은 방법이 있다.

· 반응성이 높은 반응기의 채용 : 예를 들면 모노클로로트리아진을 보다 반응성이 높은 모노플루오로트리아진으로 변경한다.

· 복수의 반응기 도입 : 동일한 반응기를 동일한 염료 분자내에 여러 개 도입하는 경우와 서로 다른 반응기를 도입하는(이종 2관능형 반응성 염료) 경우가 있다.

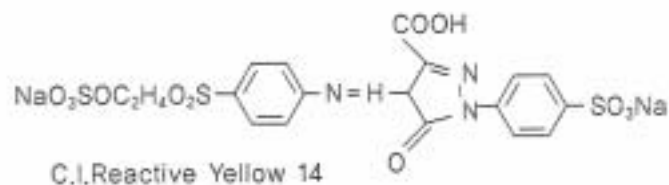
· 염료의 친화력 향상 : 염료 분자 안에 색소 모체 2개를 도입하고 섬유에 대한 친화성을 높여 고착률을 향상시킨다.

(3) 반응성 염료의 색소 모체

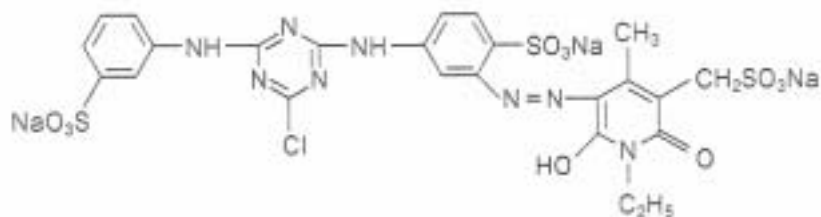
반응성 염료를 개발할 때, 당초 선명한 색상을 가진 산성 염료의 색소 모체를 전용하려고 시도하였기 때문에 산성 염료와 유사한 색소 모체를 가진 것이 많다. 화학 구조적으로는 아조(azo)계, 합금속 아조계, 안트라퀴논(anthraquinone)계, 프탈로시아닌(phthalocyanine)계, 포마잔(formazan)계, 옥사진(oxazine)계 등의 각종 화합물이 사용되고 있는데, 그 중에서도 아조계가 차지하는 비율이 압도적으로 많다. 다음에 반응성 염료의 색소 모체로 이용되고 있는 기본 구조의 예를 색상별로 나타낸다.

<황색계>

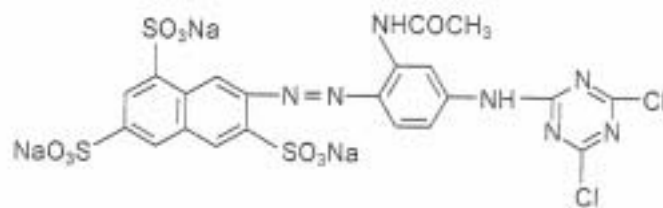
① 피라졸론 아조(Pyrazolone Azo)계 : 녹색~적색기가 있는 황색으로 내광성이 좋은 염료가 얻어진다.



② 피리돈 아조(Pyridone Azo)계 : 녹색기의 선명한 색상을 얻을 수 있다.

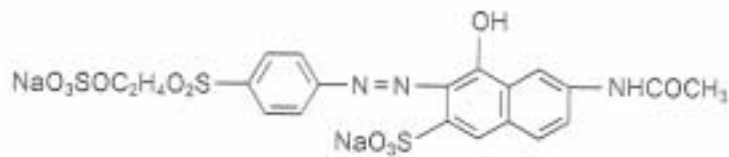


③ 나프탈렌 아조(Naphthalene Azo)계 : 중용~적색기의 황색으로, 내광성, 내염소성 등이 우수한 염료를 얻을 수 있다.



<주황색계>

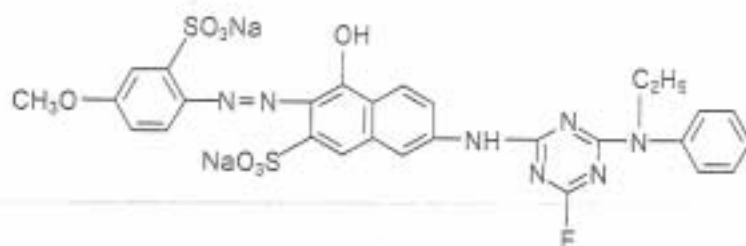
① γ 산 아조계 : 선명한 주황색을 얻을 수 있다.



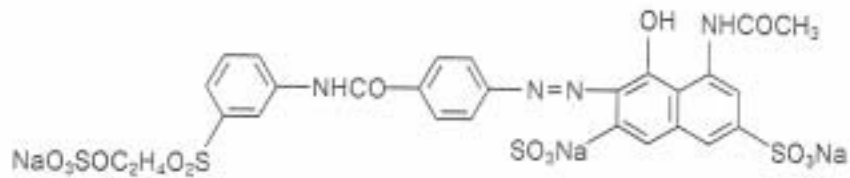
C. I. Reactvite Orange 16

<적색계>

① J산 아조계 : 반응성 염료의 주홍색(scarlet)계는 거의 이 계통의 색소 모체를 갖는다.

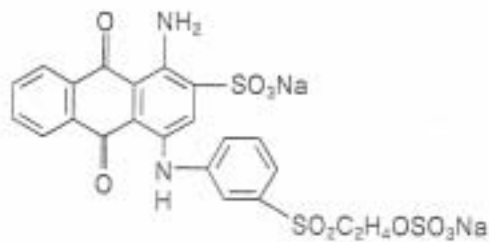


② H산 아조계 : 중용~청색기의 적색 염료를 얻을 수 있다.



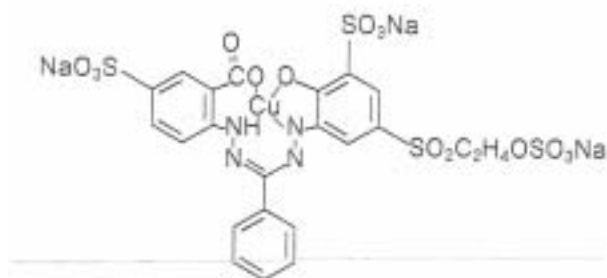
<청색계>

① 안트라퀴논계 : 선명한 청색 염료가 얻어지며, 내광성이 양호한 것이 많다.

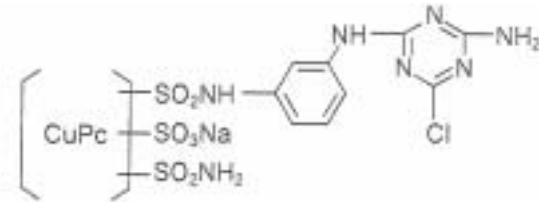


C. I. Reactive Blue 19

② 동(桐) 포마잔계 : 삼원색용 청색 염료로서 사용되며, 견뢰성도 전반적으로 양호하다.



③ 동(銅) 프탈로시아닌계 : 선명한 녹색기의 청색 염료로서 많이 사용된다.

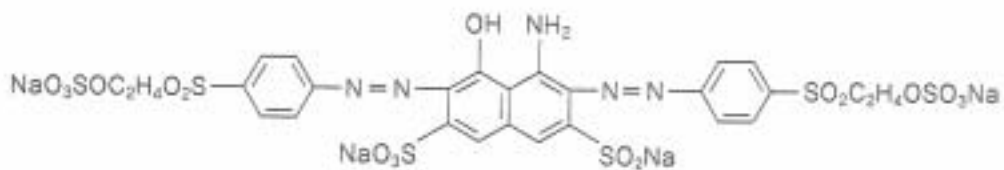


C. I. Reactive Blue 7

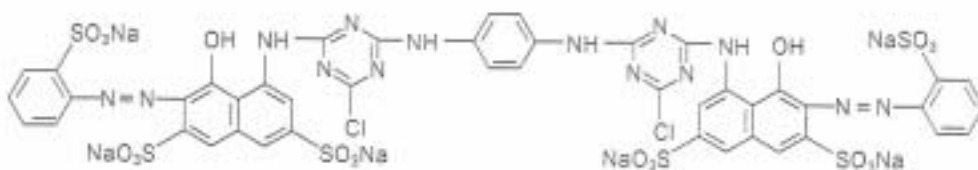
<흑색, 감색계>

① H산 디아조계 : 경제적인 진한 감색~흑색 염료로서 많이 사용된다.

또한 두개의 색소 모체를 한 염료 분자내에 도입한 고친화성 타입의 염료가 흡진 염색용 반응성 염료로 개발되었는데, 예를 들면 아래와 같은 염료가 있다. 또 이 타입 염료의 색소모체로도 각종 구조를 가진 것이 사용되고 있다.



C. I. Reactive Black 5



C. I. Reactive Red 120