

## 반응성 염료 염색

CIBA-GEIGY

### 1. 셀룰로오스 섬유에 대한 염료 분류 및 염색원리

오늘날 셀룰로오스 염색은 단지 5가지의 염료들이 사용되고 있다.

Table 1에서와 같이 황화염료 및 직접염료가 세계적으로 가장 보편적으로 사용되고 있다. 그러나 선진국에서는 지난 수년간에 걸쳐 황화염료 및 디아조 염료의 시장점유율의 현저한 감소와(Table 2, 3) 반응성 염료의 시장점유율의 증가가 있었다.

오늘날 사용되는 염료 분류는 3가지의 상이한 염색원리로 섬유에 적용된다.

Table 1

Market share in % (worldwide)		
	1972	1979
vat dyes	30	15
reactive dyes	8	15
direct dyes	30	22
sulphur dyes	23	29
azo/naphthol dyes	9	4

Source: M. Peter "Grundlagen der Textilverdlung" (1985), page 152, Deutscher

Table 2

Market share in % (Western Europe) 1984	
vat dyes	40-50%
reactive dyes	30-35%
direct dyes	} 30-20%
sulphur dyes	
azo/naphthol dyes	

Source: M. Peter "Gundlagen der Textilverdlung" (1985), page 152

Table 3

Market share in % (Japan)			
	1973	1977	1979
vat dyes	9.4	11.9	9.3
reactive dyes	23.4	27.6	33.3
direct dyes	26.4	28.0	31.5
sulphur dyes	24.7	21.0	16.3
azo/naphthol dyes	16.1	11.5	9.6

Source: Fujioka, Abeda, "Dyes and Pigments" (1982), page 261

### 1.1 Group A

#### 1.1.1 일시적인 수용성 염료

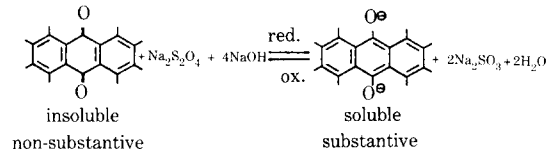
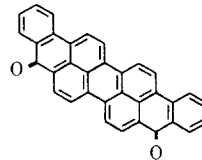
일시적인 수용성의 염료로 적어도 한 가지의 수용성 화합물이 섬유에 처리되며 화학반응(산화 또는 커플링) 후 섬유상에 거의 불용성의 색소로 바뀌어진다. 이러한 염료의 매우 낮은 수용성이 고습윤 건뢰도에 특징적으로 나타난다. 배트염료, 황화염료, 나프톨 염료 등이 이 그룹에 속한다.

#### 1.1.2 배트염료

소듐 디시오나이트(소듐 하이드로 설파이드)로 환원(배팅)하여 불용성의 배트염료를 통상 셀룰로오스에 중간에서 고친화력을 갖는 수용성의 아니온 염료(leuco)로 변환시킨다.

이 수용성 물질이 흡진 또는 패드법에 의해서 섬유에 적용되고 환산한 후 원래의 색소가 예를 들면 공기 또는 과산화수소로 산화되어, 섬유내에 다시 생성된다. 배트 류우코 에스테르는 배트염료의 또 다른 형태이다.

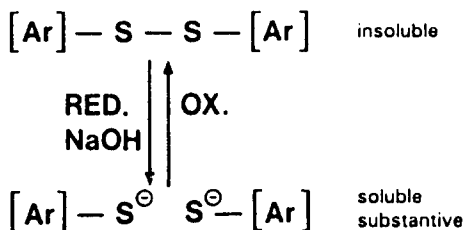
### Vat dyes



#### 1.1.3 황화염료

이 염료 역시 색소가, 예를 들면 소듐설파이드로 환원되어, 수용성 아니온 형태로 바뀌어진다. 이것이 셀룰로오스기질로 흡착 환산 후, 예를 들면 소듐바이크로메이트로 산화에 의하여, 불용성 형태가 다시 돌아간다.

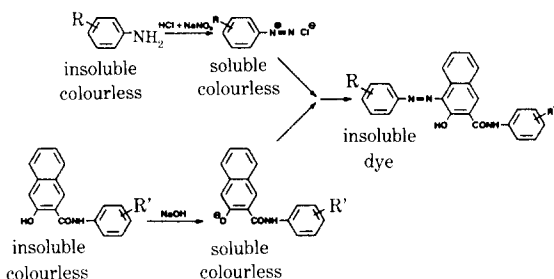
Sulphur dyes



1.1.4 아조 및 나프톨 염료

일시적으로 전체 발색단이 물에 녹는 배트염료나 황화염료와 달리 섬유상에 가용한 상태로 적용되는 나프톨 염료는 두 가지의 통상적으로 제한된 수용성의 무색성분의 반응에 의하여 섬유상에서 바로 생성된다. 반응생성물은 실제로 물에 녹지 않으며 강하게 발색된다.

Naphthol dyes



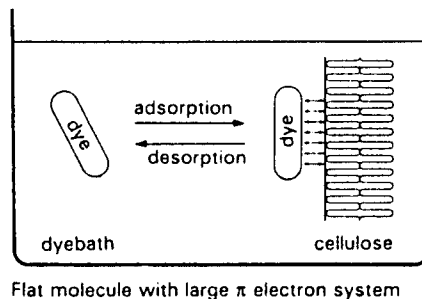
1.2 Group B

1.2.1 섬유와의 약한 물리화학적 상호작용으로 들어가는 염료

물에 녹는 음이온 염료인 이 종류는 특히 호혜적인 염색조건 (10-20 g/l) 하에서 셀룰로오스 섬유에 상당히 높은 친화력을 갖는다. 처음 염욕에 용해된 염료의 일부가 섬유에 흡진되어 평형이 된다.

그러나 이것이 평형이지만 염료/섬유결합이 매우 불안정하여 습윤건조도가 나쁘다. 직접염료 및 다른 처리형태의 직접염료인 후동처리 염료가 여기에 속한다. 후동처리 염료에 동염을 후처리하면 섬유에 흡수된 염료의 탈착경향을 감소시킨다.

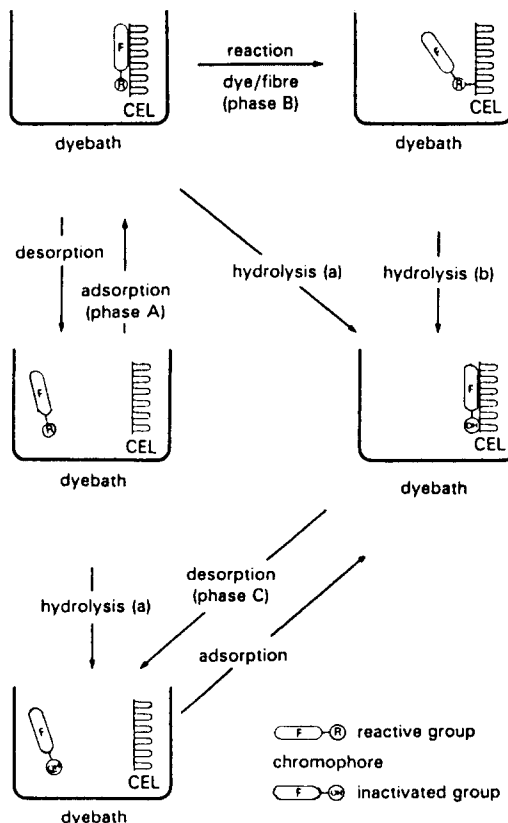
Direct dyes



1.3 Group C

1.3.1 우선 셀룰로오스에 흡착된 후, 섬유와 반응하는 물에 녹는 염료

셀룰로오스와 염료간의 공유결합은 직접염료와 셀룰로오스간의 물리화학적 결합보다 통상 사용조건에 훨씬 더 강하다. 반응성 염료가 여기에 속한다.

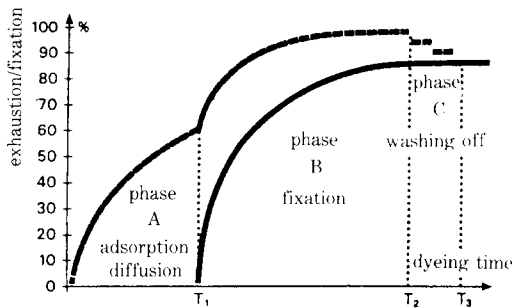


## 2. 반응성 염료 염색

### 2.1 염색기구

相 A 에서 반응성 염료는 셀룰로오스 표면에 흡착되어 섬유기질 내부로 확산한다. 이 相은 완전히 가역적이다. 즉, 염료분자는 섬유와 염욕간의 평형에 있다. 염욕 조성(염의 양, pH, 온도 등)에 어떤 변화도 염료의 거동에 즉각적인 영향을 준다.

### 3 Phases of reactive dyeing exhaust method



조건이 호혜적이면(고온 그리고 또는 고 pH), 반응성 염료는 相 B에서 셀룰로오스의 황산화작용(하이드록실기)과 반응하여 강한 공유결합을 형성한다. 염료와 섬유간의 반응과 동시에 통상 걸리도에 영향을 주는 부반응도 일어난다.

\* 반응성 염료는 가수분해, 즉 섬유의 하이드록실기 대신에 물분자와 반응하며 비활성화된다. 이 반응은 염욕과 섬유기질에서 相 B 동안에 일어난다.

\* 염료와 섬유간에 형성된 공유결합이 알칼리 가수분해에 의해서 파괴된다. 그리하여 염료분자는 비활성화되며 약한 물리화학적 힘에 의하여 섬유에 결합되어 낮은 습윤 걸리도를 보인다.

\* 반응성 염료는 다른 염욕 조성물과 또한 반응할 수 있으며 그들에 의해서 비활성화 될 수 있다.

어떤 반응성 염료는 pad-thermofix 조건(온도 130°C 이상, pH 9-10)하에서 요소와 매우 빨리 반응한다. Free amino 기와 1차 하이드록실기를 갖는 조제는 염료/섬유반응과 강하게 경쟁할 수 있다.

요구되는 걸리도 성질을 얻기 위하여 비활성화

되어 흡착된 염료는 相 C에서 섬유로부터 수세되어야 한다. 그렇지 않으면 이러한 분자들이 약한 물리화학적 힘으로 섬유에 결합되어 있기 때문에 불량한 습윤 걸리도를 나타내게 된다.

相 C에서 고착 알칼리를 완전히 수세하여 점진적인 염료/섬유 결합의 알칼리 가수분해 또는 섬유 손상을 막기 위하여 pH를 중성으로 유지하기 위한 주의를 하여야 한다.

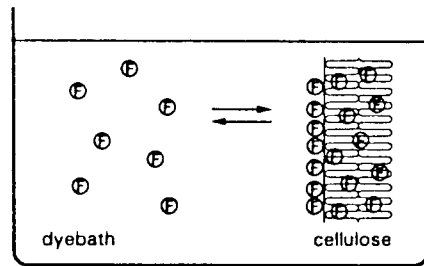
## 3. 반응성 염료 염색의 3상에 영향을 미치는 인자

### 3.1 상 A : 셀룰로오스 기질에서의 염료의 흡착 및 확산

#### 3.1.1 개요

셀룰로오스와 반응성 염료간의 반응은 단지 염료내 반응기가 셀룰로오스의 염료에 대한 직접성, 즉 평형상태에서 섬유의 염료농도와 염욕의 염료농도의 비율이 반응성 염색에서 매우 중요한 인자이다.

### Substantivity



$$\text{equilibrium} = [F]_{\text{bath}} \rightleftharpoons [F]_{\text{cel}}$$

$$\text{substantivity} = f\left(\frac{[F]_{\text{cel}}}{[F]_{\text{bath}}}\right)$$

흡진염색에서 직접성이 없는 염료들은 염욕에 그대로 남아서 가수분해한다.

즉, 원하는 셀룰로오스 대신 물과 반응한다. 건조한 직물이 순간적으로 완전히 포화될 때까지 모세관 현상으로 염욕을 흡수하는 패드법에서조차 최소한의 염료직접성이 요구된다.

그러나 셀룰로오스의 모세관에서 직접성이 전혀

없는 염료는 반응에 필수적인 모세관 벽과 좀처럼 접촉하지 못하게 된다.

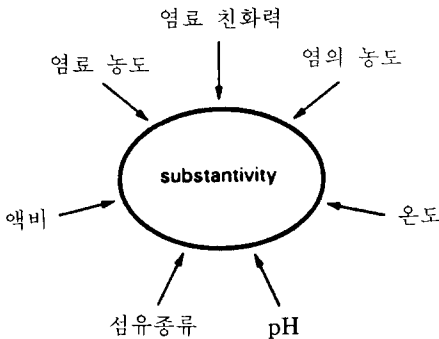
그러므로 셀룰로오스가 반응하는 반응성기의 확률은 매우 적다. 반응성기가 가수분해로 비활성화될 가능성이 훨씬 많다.

그러므로 셀룰로오스 기질안에서의 염료의 이동도인 확산속도는 특별히 고착율, 균염, 마찰견뢰도나 tailing 과 같은 최종염색 결과의 결정적인 요인이다.

3.1.2 직접성 인자

직접성이란 말은 산업에서 확실하게 사용되어져 왔다. 그러나 정확한 정의로 염색에 미치는 원인 및 영향은 잘 모르고 있다. 전술한 바와 같이 직접성은 통상 염색 조건하에서 섬유와 수용성 염목간에 있는 염료분포의 척도이다.

그래서 그것은 염료, 염목, 섬유의 특수인자 등 아래와 같은 것에 따라 달라진다.



더구나 대부분의 양산염색에서는 평형에 도달될 수 없으므로 "결보기 직접성"이라는 말을 사용하는 것이 더 정확할 것이다.

a. 염료의 표준친화력

양산조건하에서 염료의 직접성은 염료의 표준친화력과 비례하여 증가한다.

직접성과 같이 섬유와 염목간의 염료분포의 척도이며 염료의 물(친수성)과 셀룰로오스에 대한 친화성의 차이의 척도이다. 직접성과는 달리 친화성 표준 염색 조건하의 평형에서 결정된다.

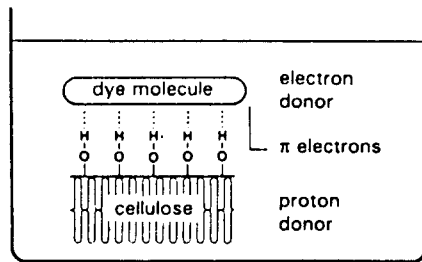
그러므로 이것은 진정한 염료 고유특성이다. 불행히도 염료분자의 친화성 원인에 대한 많은 논란

도 있었으나 연구는 많지 않았다.

Ciba-Geigy 사가 선호하는 작용 가설은 셀룰로오스의 하이드록실기(양성자공급자)와 염료내 delocalized  $\pi$  전자계(양성자 acceptor)간에 소수결합과 유사한 결합의 형성이다. 다음의 요인들이 이러한 가설을 뒷받침한다.

\*셀룰로오스에 대하여 어느 정도 친화력을 갖는 물질은 많은 수의 conjugated double bond를 갖는 아주 큰 평면 발색단으로 특징 지어진다.

그러므로 이 발색단은 항상 평균크기 이상의  $\pi$  전자 System 을 형성한다.



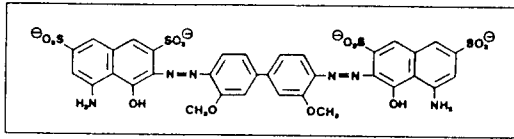
Dyebath

\*발색단의 conjugated double bond 수와 셀룰로오스에 대한 친화력간에는 아주 직접적인 상관성이 또한 있다.

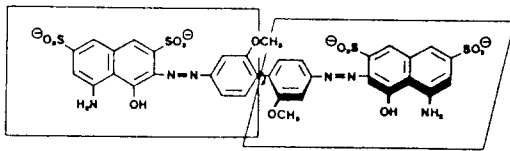
Constitution (all-trans configuration in all cases)	Number of double and triple bonds	Relative substantivity $F_F/F_L$
<chem>CC(C)C=CC(=O)O</chem>	3	(0.015)
<chem>CC(C)C=CC=CC(=O)O</chem>	5	0.11
<chem>CC(C)C=CC=CC=CC(=O)O</chem>	5	0.11
<chem>CC(C)C=CC=CC=CC=CC(=O)O</chem>	7	0.24
<chem>CC(C)C=CC=CC=CC=CC=CC(=O)O</chem> (all-trans corrobixin)	7	0.36
<chem>CC(C)C=CC=CC=CC=CC=CC=CC(=O)O</chem> (all-trans norbixin)	9	0.59

R. Wirz, H. Zollinger, Helveticus Chim. Act. XLIII (1960) 1738

\* 발색단의 평면구조의 모든 불연속(즉 delocalized  $\pi$  전자 system)의 크기의 감소(즉)이 발색단의 구조의 다른 측면(예를 들면 극성, 치환기 등)에 관계없이 셀룰로오스에 대한 친화력을 크게 감소시킨다.



High affinity for cellulose (direct dye)



Low affinity for cellulose (acid dye)

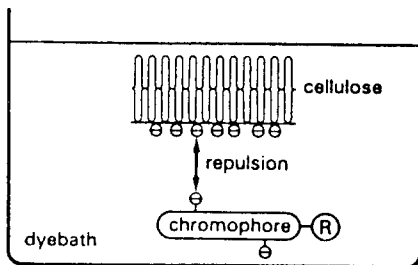
\* 단순한 모델 물질로 요시다씨는  $\pi$  전자 system 과 하이드록실기간에 강한 상호작용이 있음을 보여주었다.

소위 “요시다 힘”에 대하여 예를 들면 반데르발스 힘, 소수력같은 다른 호혜적인 작용효과가 셀룰로오스에 대한 염료의 친화력에 또한 기여를 한다.

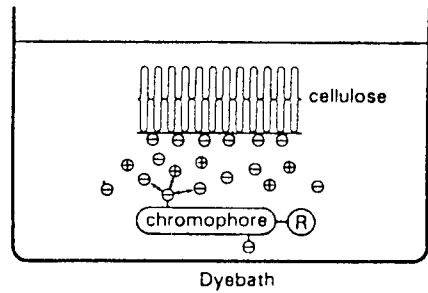
수용성(친수성)기(-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>같은 것)를 발색단에 많이 도입하면 염료의 친화력이 상당히 감소한다는 것이 입증되었다.

**b. 염의 농도**

직접성은 염욕내 염의 농도에 따라 증가한다.



셀룰로오스는 순수한 물속에서 음이온을 띤다. 염료 또한 음이온이므로 염료와 섬유간에는 음이온-음이온의 정전기적 반발이 있다. 그러므로 섬유에 흡착될 확률, 즉 직접성 수준은 감소한다.

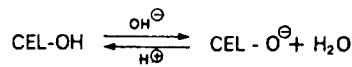


염욕에 소금 또는 망초와 같은 불활성염을 넣으면 Donnan potential로 알려진 정전기적 장벽은 크게 약화되어 염료/섬유 접촉을 가능하게 하며 요시다 및 반데르발스력의 보다 나은 상호작용을 가능하게 하여 직접성을 개선한다.

아주 높은 친화력의 직접염료는 통상 5-25g/l의 망초혼재하에 흡집법으로 염색된다. 중-저 친화력의 반응성 염료는 적당한 직접성을 얻기 위하여 40-70g/l의 망초를 요구한다.

**c. 염욕 pH**

pH가 높아짐에 따라 셀룰로오스는 훨씬 더 deprotonated 하이드록실기가 음이온화된다.



**Ionization of cellulose**

pH	OH <sup>⊖</sup> in the dyebath	CEL-O <sup>⊖</sup> in the fibre	ratio $\frac{CEL-O^{\ominus}}{OH^{\ominus}}$
7	10 <sup>-7</sup>	3 × 10 <sup>-8</sup>	30
8	10 <sup>-6</sup>	3 × 10 <sup>-5</sup>	30
9	10 <sup>-5</sup>	3 × 10 <sup>-4</sup>	30
10	10 <sup>-4</sup>	3 × 10 <sup>-3</sup>	30
11	10 <sup>-3</sup>	2.8 × 10 <sup>-2</sup>	28
12	10 <sup>-2</sup>	2.2 × 10 <sup>-1</sup>	22
13	10 <sup>-1</sup>	1.1	11

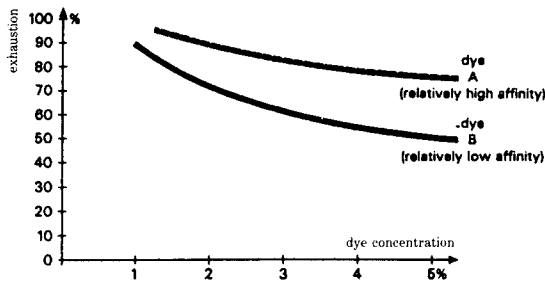
Sumner H.H., JSDC 81, 1965, 193

증가한 셀룰로오스의 음이온이 염료와 섬유간의 정전기적 반발을 심화시킨다.

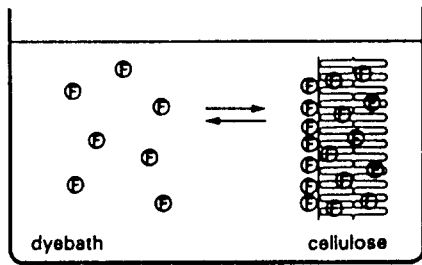
만일 표준친화력 및 염색조건이 같다면 pH의 증가는 직접성을 감소시킨다.

**d. 염료 농도**

경험상으로 볼 때, 염료 농도의 증가는 직접성을 감소시킨다. 감소의 정도는 염료에 달려 있다.



섬유표면은 염료 분자에 대한 제한된 흡착량을 가지고 있다. 염욕의 염료 농도가 증가하면 표면은 점차 포화되어 진다.



$$\text{식에서 직접성} = f \frac{[F]_{\text{cel}}}{[F]_{\text{bath}}}$$

이므로 염욕에서의 염료 농도가 증가하면 직접성이 감소하는 원인이 된다. 표면 포화는 저친화력 염료보다 고친화력 염료가 천천히 일어난다. 이것은 저친화력 염료의 농도에 대한 높은 감도를 설명하여 준다.

**e. 염색온도**

온도가 올라감에 따라서 직접염료 및 반응성 염료의 직접성은 감소한다.

이 이야기는 높은 염욕온도가 염색의 흡진율에 좋은 영향을 종종 관찰한 많은 염색 관계자들에게는 의심스럽게 보일지 모른다.

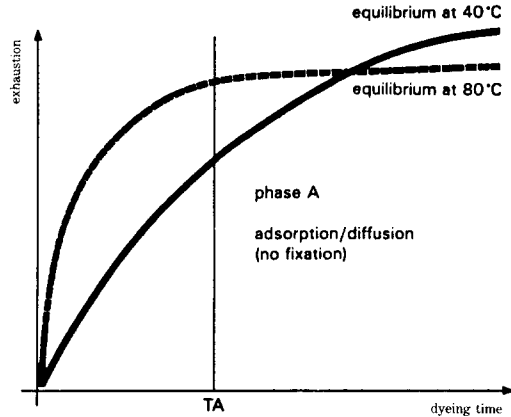
그러나 이러한 염색 관계자들이 실제로 본 것은 평형이 되기전 직접성의 단지 겉보기 변화이다.

80°C에서 셀룰로오스에서의 염료의 확산속도는 40°C 때보다 실질적으로 높다.

그러므로 염색평형은 40°C보다 80°C에서 보다 빨리 도달한다. 겉보기 직접성에 미치는 온도의 영향은 어느 시점에서 염색이 끝나느냐에 따라서

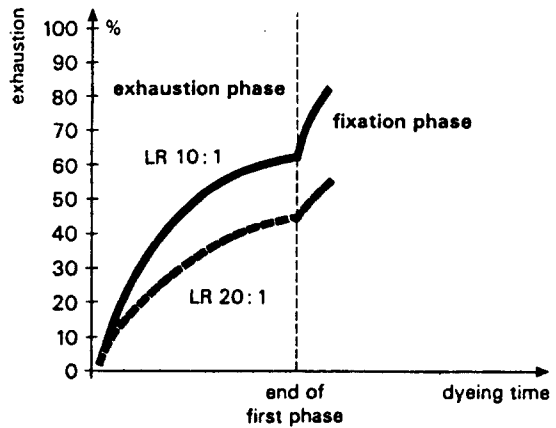
많이 달라진다.

그림에서 염색의 相 A(흡착, 확산)가 TA 시간 후 끝났을 때 40°C염색은 아직 평형이 되지 않고 있으며 80°C보다 훨씬 약하다. 직접성은 80°C에서 비하여 40°C가 낮은 것 같으나 그렇지 않다.



**f. 액비**

모든 반응성 염료는 액비가 증가될 때 다소 직접성이 감소한다.



직접성의 감소는 저염료 농도시 보다 고염료 농도가 상대적으로 현저하다.

대체로 액비는 일반적으로 흡진법에서 고친화력 염료가 색상의 세기 및 색상의 재현성이 우수한 것과 같이 저친화력 염료보다 고친화력 염료에 훨씬 영향을 덜 미친다. 액비가 증가함에 따라 염료분자와 섬유표면의 접촉확률이 감소한다는 것은 논

리적이다. 즉 적은 수의 염료분자(단위시간당)가 섬유표면에 흡착되어진다. 흡착과 탈착간의 평형은 옮겨지며, 탈착이 심해진다. 즉 직접성이 낮아진다.

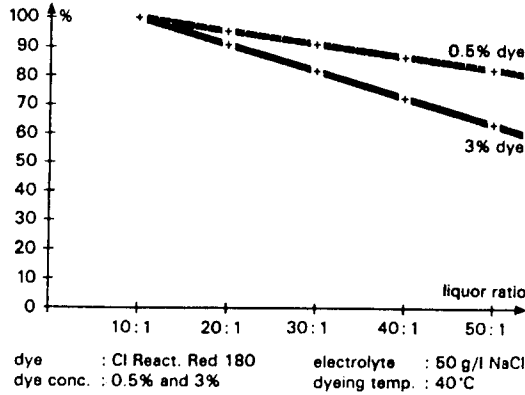
존재하는 염료 분자의 색상강도를 증진시킨다.

**요 약**

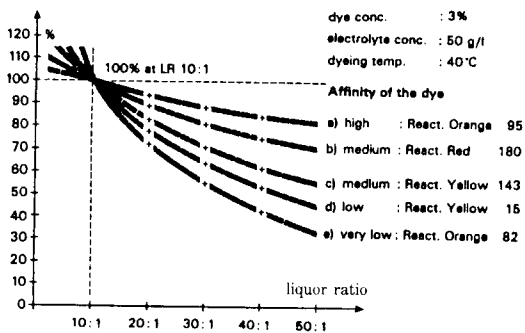
직접성에 영향을 주는 인자들

- 직접성은 다음에 의해 증가된다.
- \* 염료의 표준친화력 증가
  - \* 염욕에서 염의 농도 증가
  - \* 염욕의 pH 저하
  - \* 염색온도 낮춤
  - \* 액비 저하

Colour yield (100% = 10:1 liquor ratio in the exhaustion phase)



Colour yield (in %) during the exhaustion phase

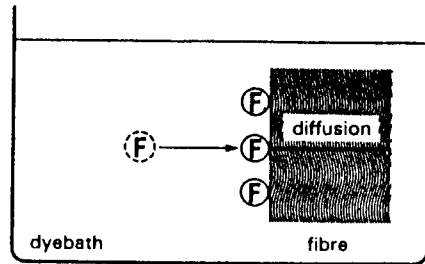


**g. 피염물**

섬유구조가 직접성에 특수한 영향을 미치는 것을 배제할 수 없음에도 불구하고 직접성의 차이는 주로 단지 겉보기이다. 섬유상에서 주어진 염료 농도에 대하여 머어서화된 면은 되지 않은 것에 비하여 훨씬 진한 색상으로 염색된다. 이것은 직접성과 관계가 없다(흡착된 염료량은 동일함). 즉 다른 광학현상의 결과이다. 머어서화된 면은 원형 단면으로, 머어서화되지 않은 면에 비하여 훨씬 신명하고 투명하다. 이 두 가지의 효과가 섬유상에

**3.1.3 확산속도 인자**

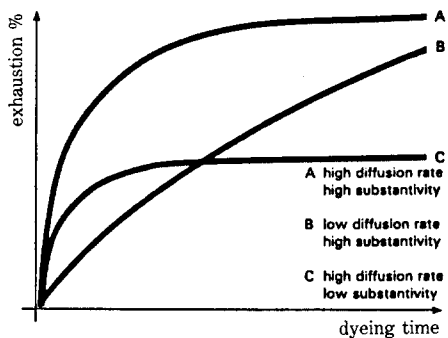
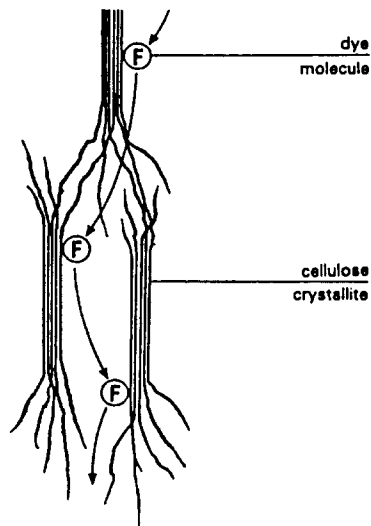
염욕에 녹아 있는 염료와 섬유표면에 흡착된 염료간에 형성된 평형은 앞에서 설명이 되었다. 섬유표면에 흡착된 분자는 섬유 내부로 즉시 확산하기 시작한다. 그리하여 더 많은 좌석이 흡착을 위한 위한 셀룰로오스 표면에 가능하게 되고 이 좌석들은 즉시 염욕으로부터 흡진된 새로운 염료분자에 의해 차지하게 된다.



그러므로 염료흡인상은 여러 가지의 평형상태로 구성되며 최종목적은 섬유의 가능한 영역에 걸쳐 균일한 분포이다. 확산은 섬유와의 반응으로 종결된다는 것은 자명하다. 셀룰로오스의 모세관과 기공을 통한 확산 동안 염료는 결정벽에서 나중에 깨어지는 가역적인 물질적 결합이 형성되어 반복적으로 조금씩 정지한다.

흡진속도를 결정하는 것은 통상 주장되듯이 염료의 직접적(친화성)이 아니라 우선적으로 확산속도이다.

직접성은 확산속도에 영향을 미치는 수 많은 인자들 중의 단지 하나이다. 염료가 자유로이 확산할 수 있는(섬유와 반응 또는 직물의 건조에 의해서 방해 받을 때까지)상의 길이와 확산속도는 염색의 균염, 고착상의 효율 및 몇몇의 견뢰도 성질에 지대한 영향을 미친다.

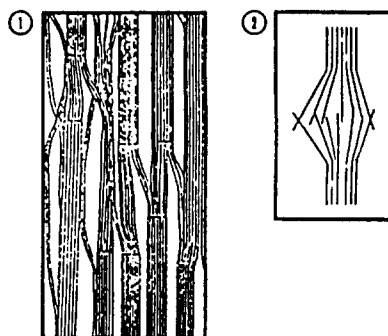


셀룰로오스에서 반응성 염료의 확산속도를 주로 좌우하는 것은

- \*섬유의 종류(면, 머서화, CAUSTICIZED, 비머서화, 비스코오스)
- \*염색온도
- \*염료분자의 크기 및 모양
- \*염료의 표준친화력 또는 직접성
- \*염욕내의 염의 농도
- \*염료 농도

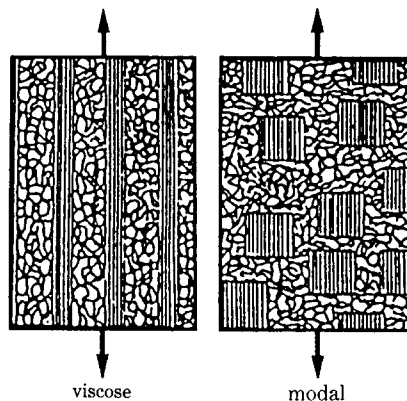
**a. 셀룰로오스의 종류가 확산속도에 미치는 영향**

셀룰로오스 섬유의 모든 종류 중에 결정영역(셀룰로오스 거대분자의 높은 평행성)과 비결정영역(거대분자가 어느 정도 무질서한 부분)이 있다. 결정영역에서 평행한 거대분자는 셀룰로오스의 OH 기간의 수소결합에 의하여 함께 엮여져 있다. 결정은 섬유축에 우선적으로 평행하게 놓여지며 낮은 결정화도 영역과 미셀간의 공간으로 나누어진다.



① cellulose fibre model (after Hermans)  
 ② microfibril fine structure with overlapping micellar regions (after Frey-Wyssling)

결정의 평균크기 및 결정화도가 낮은 영역의 정량적인 비율은 섬유 특성과 깊이 관계가 있다.

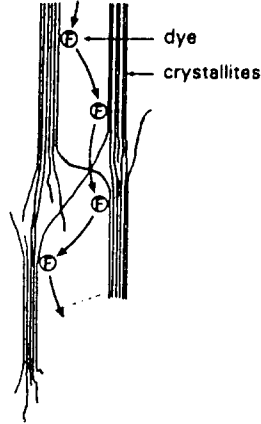


단지 물에 평윤된 미셀간의 공간과 낮은 결정화도의 부분에 큰 반응성 염료 분자가 들어갈 수 있다(분자량 1700 이상).

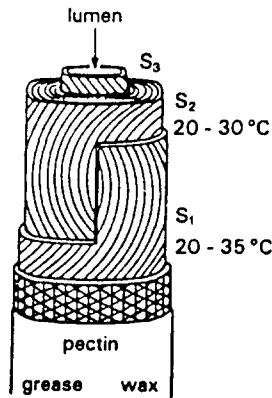


고배향도의 결정으로 염료가 확산하는 것은 거의 불가능하다.

그러므로 염색도 결정의 외벽 및 비배향된 셀룰로오스에서만 진행된다.



주어진 셀룰로오스내에서 다른 배향도, 결정화도 및 화학적 조성차가 다른 층이 있다.



(after J.O. Warwicker, Shirley institute Manchester)

예상되는 바와 같이 염료 분자의 확산속도는 면의 S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>층에서 같지 않으며, 고배향의 전통적인 비스코오스의 표피층과 같이 물이 침투되었을 때 상당히 팽윤하는(40-100%) 저배향의 중심구조와 같지 않다.

\*비스코오스에서 표피층의 침투는 확산속도 결정단계라고 볼 수 있다.

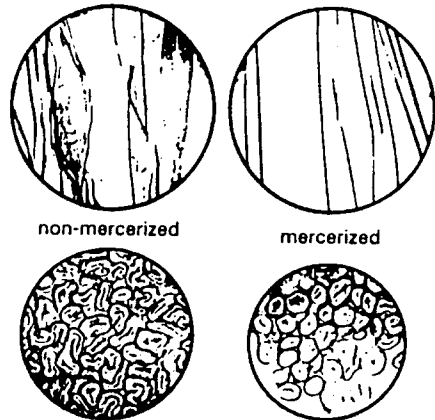
현저한 중앙부분의 폭 방향 팽윤은 염료 확산을 증가시킨다. 그러나 부분적으로는 염액이 섬유 속으로 침투하는 것을 심각하게 방해한다. 왜냐하면, 각각의 섬유가 실은 팽윤작용으로 아주 밀접하게 압력을 받으므로 액류순환이 방해되어진다.

\*염욕에서 비머서화된 면의 팽윤은 제한적이며 대부분 미세간의 공간은 물로 채워진다. 면의 딱딱한 S<sub>1</sub>층은 단지 25-30% 팽윤이 가능하다(황/중의 비등방성 팽윤). 큰 염료 분자가 S<sub>1</sub>층을 침투 통과하여 역시 고배향된 S<sub>2</sub> 중심부로 확산하는 것은 매우 방해된다.

\*면이 머서화되었을 때 알칼리 팽윤상태에서의 장력은 길정의 고배향을 유도한다. 이것이 염료의 확산속도를 감소시키는 경향이 있다. 그러나 동시에 대부분의 헤미셀룰로오스가 녹아 나오므로 미세간의 공간은 큰 염료 분자에 의해서 특별히 머서화 면이 비머서화 면보다 더 팽윤되므로 쉽게 침투되어질 수 있다.

그러므로 고배향에도 불구하고 머서화면은 비머서화면 보다 더 빨리 염색될 수 있으며 동시에 더 쉽게 염료를 흡수한다.

그러나 섬유상에 동일한 농도로 이루어지므로 색상이 전해지는 것에는 다른 이유가 있다.



장력하에서 가성소다에 노출되는 동안에 나선형으로 일 구조는 더 탄탄해진다. 섬유는 단면이 둥글게 되고 그리하여 광택이 더나며 더욱 투명하게 된다. 그래서 섬유에 결합한 염료는 훨씬 효율적으로 빛을 흡수한다.

\*종류에 따라서 물성이 많이 바뀌어짐에도 불구하고 폴리노직섬유는 비스코오스의 표면층과 유사한 저팽윤성의 고배향 물질로만 구성되어 있다.

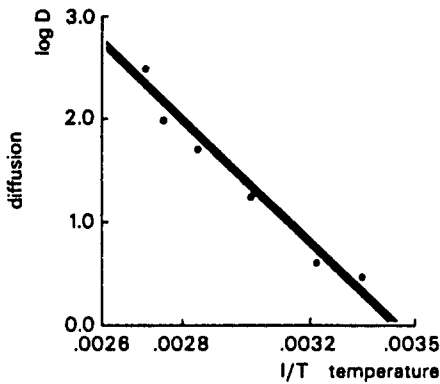
고배향과 작은 기공은 이러한 섬유와 매우 낮은 염료 확산속도를 나타나게 한다.

**b. 확산속도에 대한 염색온도의 영향**

셀룰로오스에 직접 및 반응성 염료의 확산속도는 염색온도가 올라감에 따라서 증가한다. 이 효과의 정도는 섬유종류와 염료 분자의 크기에 따라 크게 바뀌어진다.

온도 10°C 증가당 2-3인수의 확산속도의 증가를 부여하는 것과 같은 양인 확산의 활성화에너지는 통상 20 kcal/kg 사이이다.

염색하는 사람들이 이용할 수 있는 모든 인자 중에서 온도는 확산(이염, 수세성 등)에 가장 큰 효과를 준다.



$$K = G e^{-\frac{E_a}{RT}}$$
 K rate constant of diffusion  
 E<sub>a</sub> activation energy  
 T temperature (°Kelvin)  
 G frequency factor

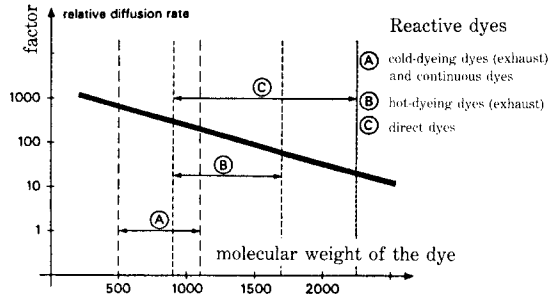
**c. 염료분자의 크기 및 확산속도에 미치는 영향**

큰 염료 분자는 작은 염료 분자보다 훨씬 느린 확산속도를 가진다.

직접 염료(분자량이 800-1500임)는 크기인자가 100 이상인 것도 말해졌었다. 반응성 염료에서(분자량이 500-1200) 차이는 그렇게 현저하지 않으나 여전히 중요하다.

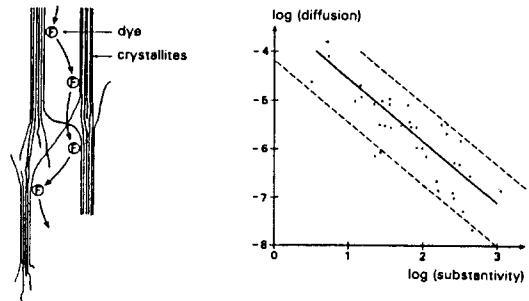
염료 분자의 모양은 확산속도에 영향을 준다. 잘 알려진 경우가 프탈로시아닌 발색단(turquoise 제품)으로 구조상 정사각형이고 넓다. 이 염료의

확산성질(그리고 이염성, 수세성 등)은 구조가 긴 황색 또는 적색 발색단(실사 분자량이 커지더라도) 보다도 본질적으로 나쁘다.



**d. 표준친화력(또는 직접성)이 확산속도에 미치는 영향**

친화성은 흡착 및 확산에 반대효과를 미친다. 친화성은 흡착평형(그리고 흡착 염료량)을 증가시키거나 확산속도를 낮추어 준다.

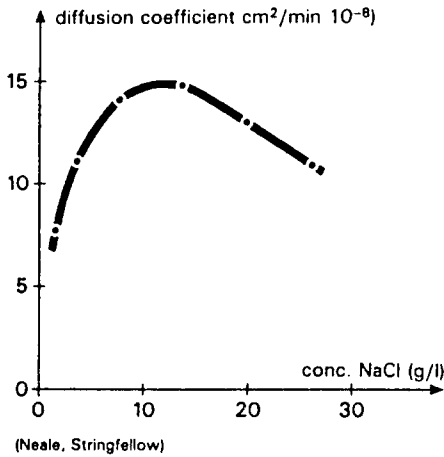
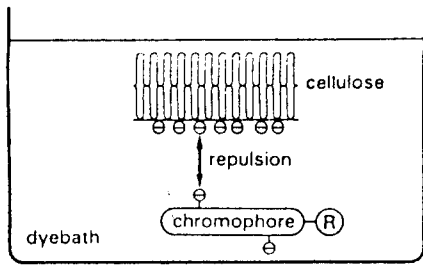


염료는 흡착된 한 곳으로부터 물이 채워진 모세관과 미셀간의 공간을 경유하여 다음 위치로 확산되는 것으로 인식된다. 그래서 염료는 결정벽과 수 많은 직접적인 결합을 형성한다. 표준친화력이 높으면 높을수록 결합은 강하여져 파괴하기가 어렵고 통계학적으로 좀처럼 깨어지지 않아서 염료가 더 서서히 옮겨가는 원인이 된다. 염욕에서 가장 잘 흡진되는 고친화성 염료는 확산, 이염 및 균염은 매우 천천히 이루어진다.

**e. 염욕의 염의 농도가 확산속도에 미치는 영향**

소금이나 망초같은 염은 염욕에 소량(5g/l 이하) 넣었을 때만 현저히 확산속도를 증가시킨다. 이것은 염욕에서 어떤 염의 농도 이하에서는

극복될 수 없는 음이온화된 섬유와 염료간의 강한 전기적 반발력과 관련이 있다.



염의 투입이 5g/l 이상이 되면 확산속도는 약간 감소하는 경향이 있는데 아마도 염료의 증가된 직접성에 기인한다(표준친화력이 확산속도에 미치는 영향 참조).

대체로 염의 농도는 대부분의 염색 방법(배치식과 연속식)에서 5g/l 보다 훨씬 높기 때문에 반응성 염료의 확산속도에 단지 종속적인 역할을 한다.

- 예) 흡진방법 ≥ 40g/l
- pad-dry-steam 법 250g/l  
(chemical pad)
- pad-steam 법 (중간건조 없이) ≥ 40g/l  
(pad-direct steam)

**요 약**

확산에 영향을 미치는 인자

반응성 염료의 확산속도는 아래와 같이 증가될 수 있다.

- \*염색온도를 올린다.
- \*염료 분자의 크기 및 부피를 감소시킨다.
- \*염료의 친화성 및 직접성을 감소시킨다.
- \*염욕에서 염 농도를 증가시킨다(최대 5g/l 까지).
- \*셀룰로오스를 causticizing 또는 머서화한다.

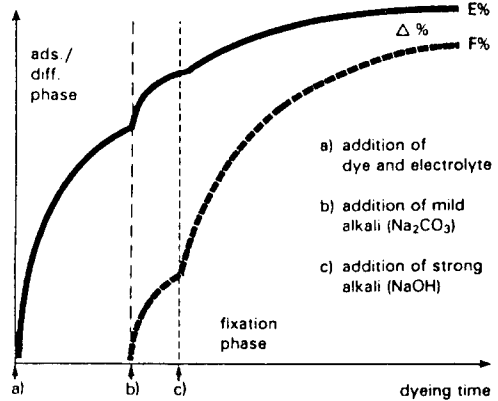
**3.2 상 B : 셀룰로오스와 염료의 반응(고착相)**

**3.2.1 개요**

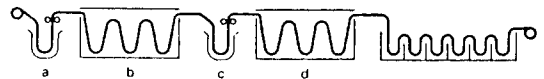
반응성 염료의 흡착/확산상은 모든 염색 방법에서 일어난다. 그러나 이상이 일어날 때는 크게 달라질 수 있다. 염료가 섬유와 반응할 때 끝이 난다. 현저한 반응은 항상 상당한 온도(40°C 이상)와 높은 pH(10 이상)에서만 일어난다.

이런 염색 방법에서는(예를 들면 Pad-dry-pad-steam 이나 Cibacron F의 흡진방법 I) 두 상은 분명히 구분된다.

**Cibacron F exhaust method I**



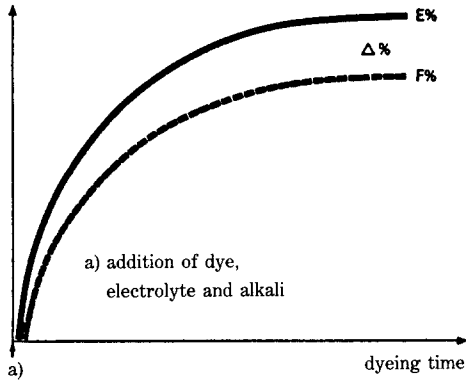
**Pad-dry-pad-steam method**



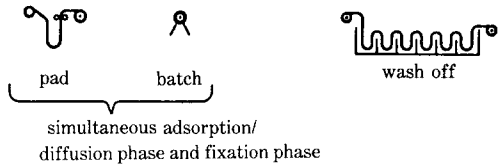
- adsorption/diffusion phase: a) pad dye  
b) dry
- fixation phase: c) pad electrolyte + alkali  
d) steam
- wash off

All-in 흡진법이나 cold-pad-batch 방법에서와 같이 두 상이 중복될 수도 있다.

**Cibacron-F all-in exhaust method III**



**Cold pad-batch method**



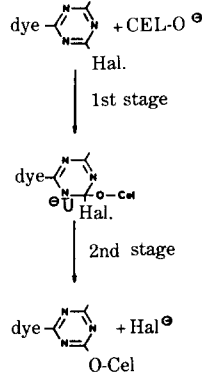
Half fixation time: 30 min to 2 hours (a, considerable amount of the dye diffuses for 30 min and more until fixation interrupts this process).

**3.2.2 염료/섬유 반응**

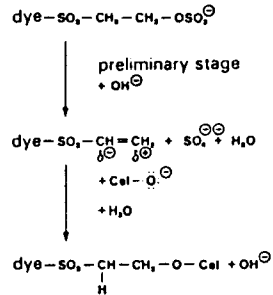
산업체에서 요구되는 고착율, 고착속도 및 염료/섬유결합의 안정성을 만족하는 셀룰로오스와 염료간의 공유결합은 2가지의 반응기구조로 일어난다.

친핵성 SN<sub>2</sub> 치환반응 및 친핵성 부가반응이다.

친핵성 SN<sub>2</sub> 치환반응에서 염료에서 떨어지기 쉬운 할로겐원자는 셀룰로오스의 이온화된 친핵성 -O<sup>-</sup>기와 치환된다.



친핵성 부가반응에서는 양성자와 이온화된 셀룰로오스의 -O<sup>-</sup>기가 염료의 활성기에 부가된다.



이 그룹의 가장 잘 알려진 염료는 -비닐술폰계통으로 -보호기를 가지고 있어서 상당히 낮은 pH에서도 제거되어 염색동안 유리반응기를 가진다. 원칙적으로 반응성 염료와 셀룰로오스의 반응은 2차 반응가운데 하나이다. 활성화좌석의 농도에 달려 있다는 것을 나타낸다.

$$-\frac{dt}{dD} = K_F[F][\text{cell-O}]$$

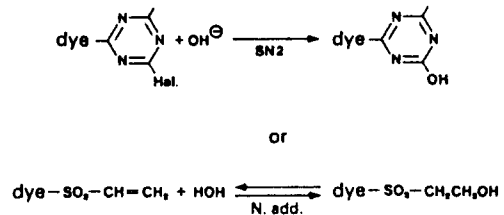
K<sub>F</sub>3 : 고착속도상수 (반응성)

[F] : 반응성 염료 분자 농도

[cell-O] : 셀룰로오스에서 활성화되고 도달될 수 있는 좌석의 농도

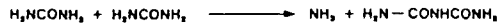
**3.2.3 경쟁반응 : 반응성기의 비활성화**

친핵성 부가 및 치환반응 동안 반응기의 비활성화가 되는 경쟁반응이 있다. 가장 보편적인 경쟁반응은 물분자의 부가 및 물의 OH 기와의 치환이다.



반응성기의 비활성화(암모니아 가수분해)에 기인한 효율의 감소는 pad-thermofix 법에서와 같이 요소의 존재하에 상당한 고온에서 비닐 술폰 염료가 노출될 때 일반적이다. pad-thermofix 방법

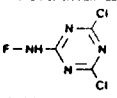
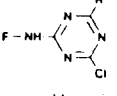
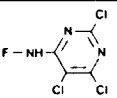
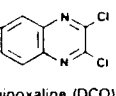
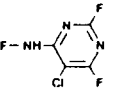
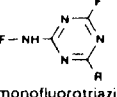
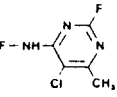
에서의 온도는 130°C 이상이다. 이 온도에서 물은 증발된다. 요소는 염료분자의 'carrier'로서 물을 대신한다.



물과 요소외에도 전분, 펙틴, PVA, CMC 등이 셀룰로오스 섬유와 경쟁반응을 한다. 반응성 염료를 적용하기 전에 가장 중요한 단계의 하나는 호세 또는 오일을 완전히 제거하는 것이다.

### 3.2.4 상용 반응기

ICI, CIBA-GEIGY 및 HOECHST 등이 셀룰로오스용 최초의 반응성 염료를 소개한지 30여년 동안 염료 회사들은 몇몇 반응계에 집중하여 왔다.

Re-released	Reactive group	Current manufacturer commercial name	Fixation mechanism	Reactivity 5-1 high-low	Uses (preferred)	
1956	 dichlorotriazine (DCT)	ICI BASF etc.	*Procion MX *Basilen M	SN2	5	- exhaust (40°C) - pad-batch
1957	 monochlorotriazine (MCT)	CIBA-GEIGY *Cibacron Cibacron E ICI BASF SANDOZ	*Cibacron H, HE, SP *Basilen E, P *Drimaren P	SN2	2	- exhaust (80°C) - pad-dry- - pad-steam - pad-thermofix - printing (1 phase)
1957	$\text{F}-\text{SO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ sulphatoethyl-sulphone (VS)	HOECHST SUMITOMO etc.	*Remazol *Sumifix	A	3	- pad-batch - pad-dry- - pad-steam - exhaust (60°C) - printing (2 phase)
1960	 trichloropyrimidine (TCP)	SANDOZ CIBA-GEIGY	Drimaren Z Cibacron T-E	SN2	1	- exhaust (80°C)
1961	 dichloroquinoxaline (DCQ)	BAYER	Levafix E	SN2	4	- exhaust (40°C) - pad-steam - pad-batch
1971 1972	 difluorochloropyrimidine (DFCP)	BAYER	Levafix E-A Drimaren K	SN2	4	- exhaust (40°C) - pad-batch
1978	 monofluorotriazine (FT)	CIBA-GEIGY BAYER	Cibacron F Levafix E-N	SN2	4	- exhaust (40°C) - pad-batch - pad-steam
1981	 fluorochloromethyl pyrimidine	BAYER	Levafix PN	SN2	2	- printing (1 phase) - pad-thermofix

완벽한 반응기는 없다. 각각은 그 자체의 특성을 가지나 대체로 양산작업에서 한계적인 경우에서만 분명해진다.

새롭고 더 나은 반응성기가 개발될 것은 자명하

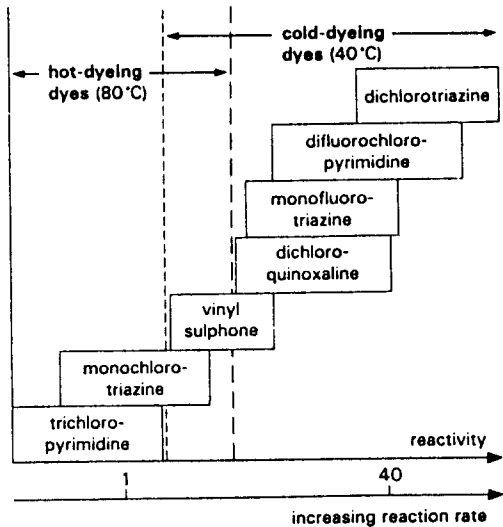
지만 오늘날의 연구는 2개의 반응성기를 염료에 도입함으로써 다른 것들 중에서도 영역최적화에 초점을 맞추는 경향이다(3.2.7 양쪽 반응성 참조).

Stability of dye/fibre bond	Tendency
in alkaline media	MCT, FT, DFCP better than VS, DCQ
in acid media	VS better than DFCP, FT, MCT, DCQ
in perborate-containing media	MCT, FT, VS, better than DFCP, DCQ
in chlorine-containing media (1-5 ppm)	MCT, FT, VS better than DFCP, DCQ

### 3.2.5 반응성 인자

#### a. 염료의 반응성기

상용 반응성 염료의 반응성은 매우 다르며 수 많은 인자에 의해서 영향을 받는다. 그들에 가장 폭넓게 영향을 미치는 것은 반응성기 자체이다.

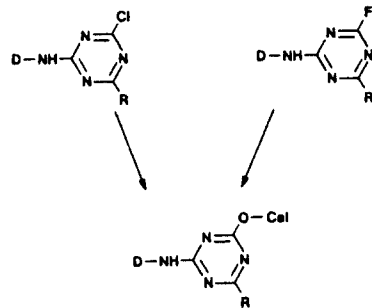


친핵성 SN<sub>2</sub> 치환반응으로 공유결합을 형성하는 반응기들은 유리기가 반응성을 결정한다.

이 경우 크게 다른 반응성을 갖는 고온 및 저온 염색 염료는 동일반응 생성물을 남긴다. 그러므로 염색물은 동일한 경뢰도 성질을 가진다. 시판되는 반응성 염료의 품목은 고객의 요구를 각각 만족시킬 수 있게 조절할 수 있는 응용법을 가능하게 한다.

Hot-dyeing dyes  
low reactivity  
leaving group Cl

Cold-dyeing dyes  
high reactivity  
leaving group F



\* 날염인들은 통상 몇일간의 색호 안정성(가능한 한한 반응염료의 농도 저하없이)을 갖는 염료를 좋아한다. 예를 들면 MCT는 천천히 가수분해되고 충분히 빨리 고착되므로 가장 적합하다.

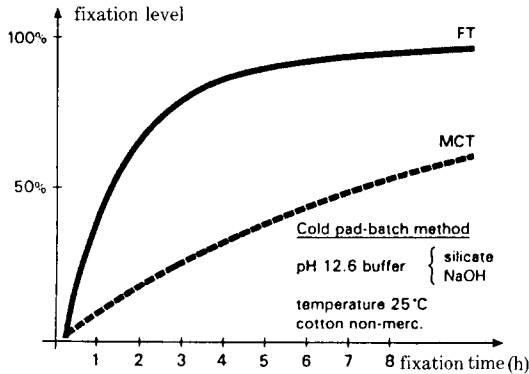
\* 이와 같은 저반응성 MCT 염료는 80°C에서 흡진법으로 비스코오스를 염색할 때 또한 선택되어야 한다. 높은 온도는 아래의 이유로 불균형을 감소시킨다.

- 비스코오스는 저온에서 보다 팽윤이 낮게 되어서 염료는 시료에 보다 균일하게 분포한다.

- 염료의 이염에 의한 균염효과가 고온에서 더 효과적이다.

\* cold-pad-patch 염색인들은 상온에서 6-12시간 동안 균일한 pH(11.5~12.5)에서 완전히 고착되는 염료를 선호한다.

이러한 조건은 예를 들면 DCT, VS, FT 및 FCP 염료에 의해서 만족된다.



각 그룹의 특성 반응성은 현장에서 중요한 염색의 다른 성질에도 영향을 미친다.

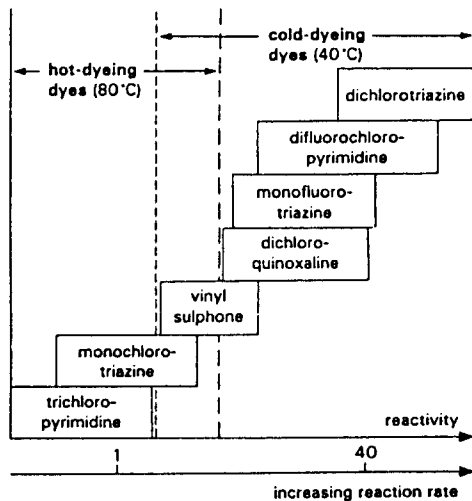
예를 들면

\* 외관 형태의 화학적 저장 안정성, 특히 액상 조성(저반응성 MCT 보다 고반응성 DCT 를 수용액상에서 가수분해를 방지하는 것이 훨씬 어렵다).

\* Padding 동안(특히 Cold-Pad-Batch 법 pH 가 통상 11.5 이상인) 화학적 욕안정성이다.

**b. 발색단의 영향**

여러 가지 염료 중에서 같은 반응성을 가짐에도 불구하고 현저히 다른 반응속도를 갖는 것은 기술상으로 중요하다.



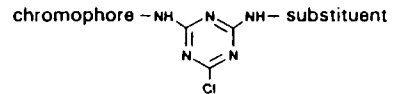
DCT 염료를 참조하면 알 수 있다.

Dichlorotriazine dyes	Reaction rate constant (sorbitol) K (min <sup>-1</sup> )	Relative reactivity
Procion (ICI)		
Brilliant Yellow M-6G	1.4 × 10 <sup>-2</sup>	1.0
Yellow M-R	2.8 × 10 <sup>-2</sup>	2.0
Scarlet M-G	2.9 × 10 <sup>-2</sup>	2.0
Brilliant Orange M-G	3.6 × 10 <sup>-2</sup>	2.6
Brilliant Blue M-R	5.1 × 10 <sup>-2</sup>	3.6
Blue M-3G	14 × 10 <sup>-2</sup>	10.0
Brilliant Red M-5B	18 × 10 <sup>-2</sup>	12.8
Brilliant Red M-2B	46 × 10 <sup>-2</sup>	32.8

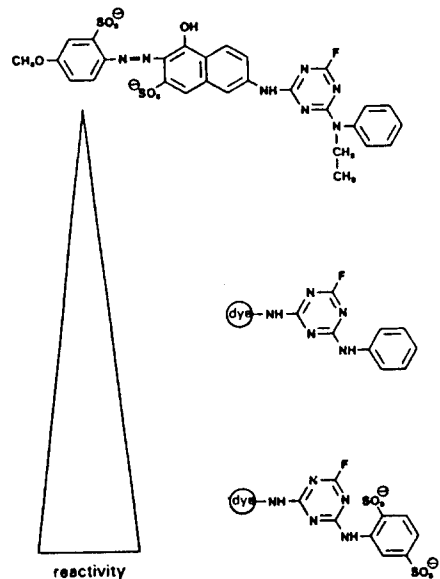
(After Preston, Fern, Rattee)

이러한 차이점의 원인은 반응 중에 염료 발색단의 유도 효과 때문이다.

SN<sub>2</sub> 기구에 의한 반응성 염료는 경험적으로 triazine 상에 좀 더 약염기인 아미노기가 있으면 더욱더 유리기가 불안정, 즉 더 반응성이 있는 염료이다.

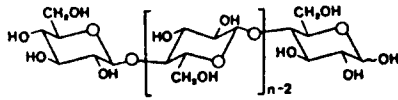


발색단에 또다른 치환기를 가지는 MCT 와 MFT 염료는 발색단의 유도효과는 치환기의 유도 효과에 의해 주로 좌우된다.

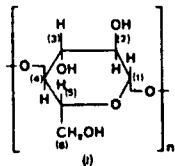


**c. 염욕 pH의 영향**

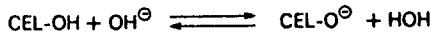
섬유와 반응성 염료간의 공유결합은 염료와 셀룰로오스의 OH 기의 반응에 의하여 생성된다.



6위치의 1차 알콜은 3과 2위치의 2차 알콜보다 더 빨리 반응한다.



그러나 섬유에서 실제 활성화 좌석은 OH 기 단독이 아니라 알칼리 pH 영역에서 형성한 높게 친핵성으로 deprotonated 되고 이온화된  $-O^-$  기이다.



**Ionization of cellulose**

pH	OH <sup>⊖</sup> in the dyebath	CEL-O <sup>⊖</sup> in the fibre	ratio $\frac{CEL-O^-}{OH^-}$
7	10 <sup>-7</sup>	3 × 10 <sup>-8</sup>	30
8	10 <sup>-6</sup>	3 × 10 <sup>-6</sup>	30
9	10 <sup>-5</sup>	3 × 10 <sup>-4</sup>	30
10	10 <sup>-4</sup>	3 × 10 <sup>-3</sup>	30
11	10 <sup>-3</sup>	2.8 × 10 <sup>-2</sup>	28
12	10 <sup>-2</sup>	2.2 × 10 <sup>-1</sup>	22
13	10 <sup>-1</sup>	1.1	11

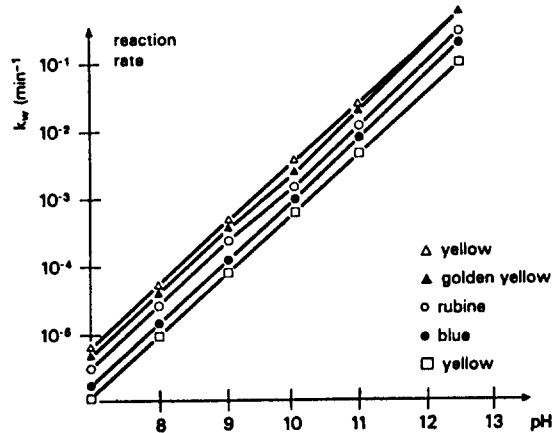
Sumner H.H. JSDC 81, 1965, 193

pH 를 1씩 올릴 때마다 셀룰로오스상의  $-O^-$  기 농도는 대충 10의 인수로 증가한다. 그래서 주어진 염료로 반응속도가 10의 인수로 증가한다.

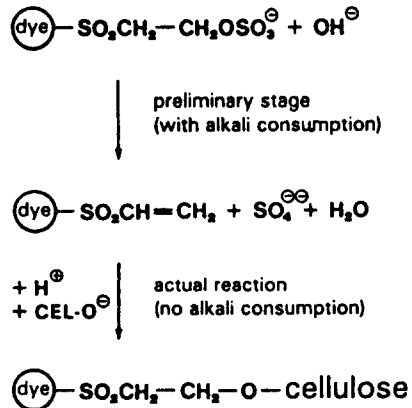
그러므로 pH 10-12에서 대부분 염색이 진행되며 반응속도 (pH 이외는 동일 염색조건)는 중성 pH 7 보다 1,000-100,000배 높다. 양호한 반응을 시키기 위한 적절한 수준으로 pH 를 고정하는 것만으로는 충분하지 못하다. 대부분 반응은 알칼리를

소모한다. 그러므로 충분한 완충능력없이 pH 가 신속하게 떨어져서 반응이 아주 느린 수준이 될 것이다.

**Fluorochloro- pyrimidine dyes**



**Vinyl sulphone dyes**

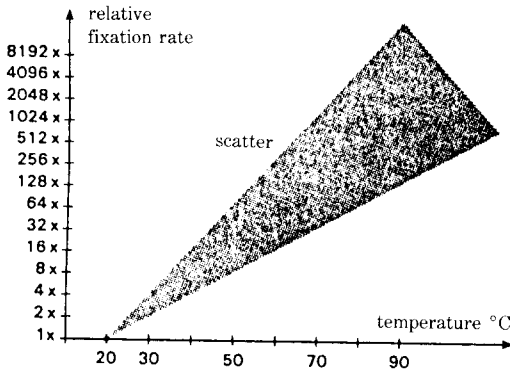


**d. 염욕 온도의 영향**

염료와 셀룰로오스의 반응(그리고 물과의 반응)은 온도에 밀접하게 좌우된다. 염욕온도가 5-10°C 승온될 때마다 평균 반응속도는 배가 된다.

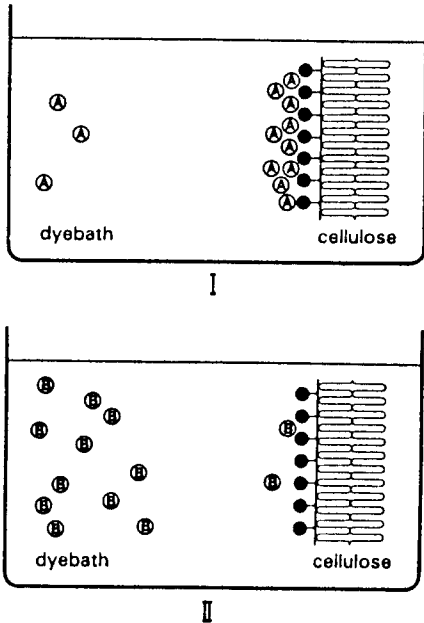
예를들면 FT 염료로 40°C에서의 반응속도를 같은 발색단을 가진 MCT 염료는 80°C에서 얻을 수 있다. 환원하면 MCT는 동일조건하에서 상용하는 FT 염료보다 40-60배 더 느리게 반응한다.





**e. 염료의 직접성 및 친화성의 영향**

위에서 이야기한 바와 같이 흡착 및 확산에서 염료의 친화성 및 직접성은 중요하다. 이 두 가지 인자는 셀룰로오스와의 반응속도 및 효율(선택성)에 결정적인 영향을 미친다. 동일 반응성을 갖는 A와 B, 두 가지 반응성 염료를 비교하면,



염료 A는 고친화성을, B는 저친화성을 갖는다. 염료 A는 염욕으로부터 대부분 요시다힘에 의해서 셀룰로오스에 결합하여 흡진된다. 그러므로 비교적 많은 량의 셀룰로오스의 하이드록실기가 존재하는 영역에 있다.

A 염료의 경우 셀룰로오스와 반응할 확률은 액

비로부터 계산될 수 있는 것보다 훨씬 높다. 아래 식에서 가능한 [Cell-O]의 농도가 특별히 높으므로 반응속도는 높을 것이다.

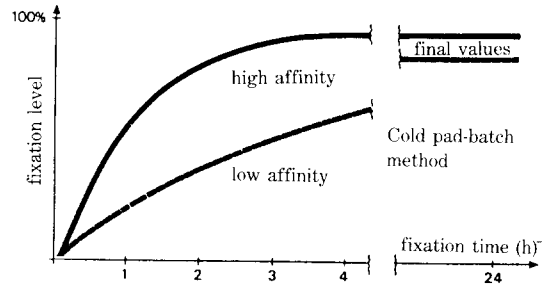
$$-\frac{dD}{dt} = K_r[F][\text{cell-O}]$$

반면에 저친화성의 염료 B는 염욕과 섬유에 거의 무질서하게 분포되어 있다.

셀룰로오스의 활성화 좌석과 반응성 염료간의 접촉 확률은 매우 낮으며 염료 A의 경우보다는 훨씬 액비에 의존적이다. 낮은 액비인 pad 법에서는 접촉확률이 적합할 수 있다. 이 방법은 흡진 염색에서 사용되는 높은 액비를 적용하지 않는다. 이것은 cold-batch 조건하에서의 친화성의 영향의 예를 알 수 있다.

비슷한 반응성을 갖는 같은 반응기를 가지는 두 염료가 선정되었다. 상이한 Coupling 성분에 의해서 친화성의 분명한 차이가 난다.

고착율의 큰 차이는 단지 상이한 친화성에 기인한다.

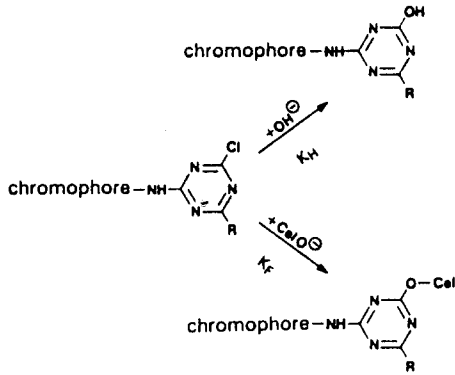


**요 약**

- 염료와 셀룰로오스의 반응은 아래에 의해서 지배된다.
- \* 반응기의 반응성
  - \* 반응기에 대한 발색단의 유도효과
  - \* 염욕의 pH (pH가 증가하면 반응속도도 증가한다)
  - \* 염욕의 온도 (온도가 오르면 반응속도도 증가)
  - \* 염료의 친화성 또는 직접성 (친화성이 증가하면 반응속도도 증가)

3.2.6 선택성 인자

반응성 염료 분자는 셀룰로오스의 활성화좌석과의 반응(고착)과 염육의 활성화좌석과의 반응(가수분해)의 선택을 가진다.



가격효율, 환경보호, 수세 및 습윤 건리도 등의 중요한 기술상의 물성을 위하여 고착속도( $K_F$ )는 가수분해( $K_H$ )보다 훨씬 높아야 한다.

$$K_F \gg K_H$$

이것을 염료의 선택성이라고 한다.  $K_F/K_H$  인수가 높으면 높을수록 염료와 셀룰로오스의 반응 및 염료의 높은 고착속도에 더 선택적이다.

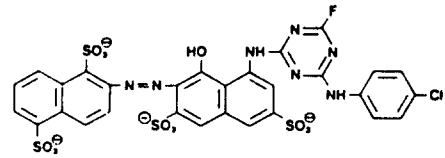
선택성 및 고착속도는 상호 평행하게 움직인다. CT 또는 FT, FCPD 또는 VS 같은 일반적인 반응기의 선택성은 매우 비슷하다. 차이점은 주로 친화성/직접성, pH 및 각 염료 고유의 고착온도 등과 같은 다른 인자에 기인한다.

a. 염료 친화성이 선택성에 미치는 영향

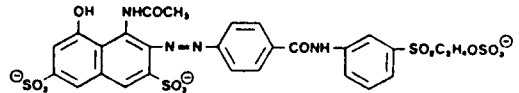
선택성은 가수분해( $K_H$ ) 및 고착속도( $K_F$ )인자와 같이 반응기 특성에 의존할 뿐만 아니라 염료분자가 반응할 수 있을 정도로 가까이 있는 셀룰로오스나 염육의 활성화좌석 농도에 비례로 의존한다.

$$\text{선택성} = \frac{K_F[\text{Cell-O}^-]}{K_H[\text{OH}^-]}$$

염료의 주위에서 물에서 생긴  $\text{OH}^-$ 보다 많은 Cell-O<sup>-</sup> 활성화 좌석이 있게 되면 높은 선택성이 기대된다. 그러므로 염료의 고친화성 또는 염육의 높은 염의 농도와 같이 직접성을 증가시키는 염색 조건은 높게 선택성을 증가시킨다.



dye A best dyeing temperature in the exhaust method 40°C



dye B best dyeing temperature in the exhaust method 60°C

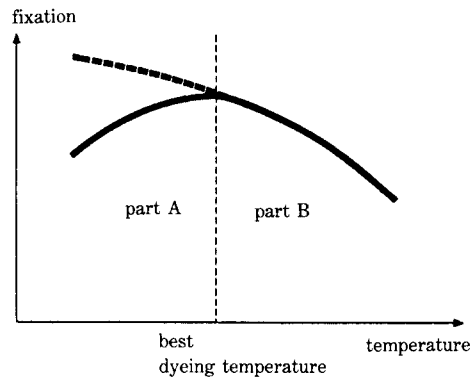
at the best dyeing temperatures respectively

affinity (A) > affinity (B)

and hence selectivity (A) > selectivity (B)

b. 염색온도가 선택성에 미치는 영향

모든 반응성 염료를 실험한 결과 가수분해의 활성화에너지는 고착의 활성화에너지보다 더 크다. 이것은 온도를 올리면 셀룰로오스의 반응보다도 가수분해 반응을 가속화시킨다는 것을 의미한다.



Part A: increased fixation through better penetration of the dye into the fibre matrix

Part B: decrease in fixation through unfavourable effect of temperature on selectivity

최적의 고착율을 위하여 가능한 한 낮은 온도에서 고착하는 것이 나을 것이다(적당한 염료 확산과는 경쟁적이지만). 그러나 반응속도의 감소를 막기 위해서 pH는 반드시 올려야 할 것이다.

### c. pH가 선택성에 미치는 영향

불행하게도 선택성은 pH가 올라갈수록 떨어진다.

$$\text{selectivity} = \frac{K_F (\text{CEL} - \text{O}^{\ominus})}{K_H (\text{OH}^{\ominus})}$$

pH	Increase in concentration (OH <sup>⊖</sup> ) per pH unit	Increase in concentration (CEL-OH <sup>⊖</sup> ) per pH unit
10	reference	reference
11	10 x	9.88 x
12	10 x	9.32 x
13	10 x	6.01 x
14	10 x	2.01 x

명확히, 염욕에 있는 OH<sup>-</sup>기는 pH가 1씩 오르면 10의 인수로 증가한다.

반면에 Cell-O<sup>-</sup> 활성기는 pH가 11 또는 그 이상 오르면 비례적으로 증가하지 않는다. 그러므로 pH가 올라감에 따라서 가수분해의 효율을 떨어뜨린다. 즉 선택성이 감소한다. 예) pH 13에서의 선택성은 pH 12에서의 선택성의 60%

### d. 요약 및 결론

- \* 상용 반응기의 선택성은 크게 다르지 않다.
- \* 선택성은 고착온도를 낮추어 줌으로써 증가될 수 있다.
- \* 이러한 온도의 하락은 pH를 증가시켜서 상쇄시키 주지 않는 한 요구되는 고착시간을 증가시킨다.

\* 그러나 pH의 상승은 선택성을 감소시킨다.

이것은 왜 적정 선택성을 부여할 수 있는 영역이 그렇게 작으며 왜 단일 반응성기 염료의 고착수준이 60-80%로 제한되어지는지를 설명하여 준다. (방법, 색상 및 염료 종류에 따라 다르지만) 원칙적으로 90% 이상 고착수준은 다중반응성 염료로만 가능하다. 이것은 전체적으로 양호한 결과를 가져오기 때문에 고착수준 및 선택성을 올리는 것은 바람직하다.

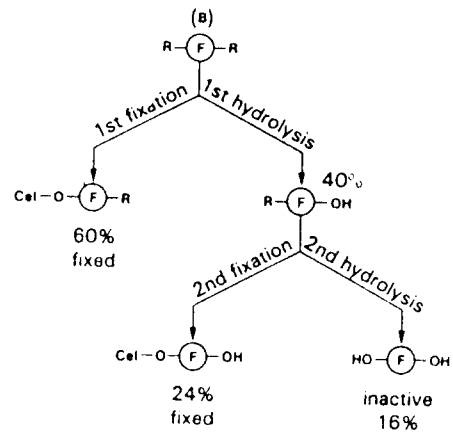
\* 반응성 염료로는 잘못된 염색의 교정이 거의 불가능하므로 특별히 높은 고착수준이 중요한 색상 및 색의 강도의 제한성에 크게 기여한다.

\* 높은 고착율은 케수처리 비용을 감소시킨다.  
\* 수세설비의 효율은 고 고착율에 의해서 증가된다.

\* 높은 고착수준은 특히 농색처리의 일색 cost를 종종 낮추어준다.

### 3.2.7 양쪽 반응성 및 결과

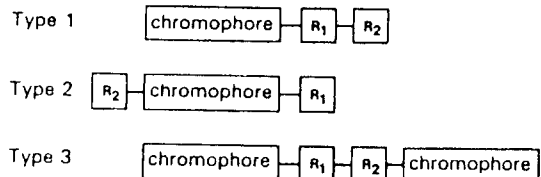
선택성 및 고착을 개선하기 위한 양쪽 반응성 염료의 사용은 오래된 인식이다. 선택성 60%인 한쪽 반응성 염료 A(고착수준은 약 60%)와 각각 60%의 선택성을 갖는 2개의 반응성기를 갖는 염료(B)을 고려한다.



total fixed 84%  
hydrolyzed 16% } dye (B)

total fixed 60%  
hydrolyzed 40% } dye (A)

염료(B)는 단지 60%인 한쪽 반응성 염료 A와는 달리 실제로 85% 고착을 달성할 수 있다. 3가지 종류의 양쪽 반응성 염료가 있다.



R1과 R2는 동일하거나(양쪽 반응성 염료) 상이한 반응성기(이성 양쪽 반응성 염료)이다.

흡진염료는 Type 1도 적합하나 통상 Type 3 또는 Type 2에 속한다. Type 1은 종종 직접성이 낮고 부피가 적어서 날염이나 연속 염색에 더 적합하다. 몇몇 품목은 오랫동안 양쪽 반응성이나 이성양쪽 반응성 염료를 포함시켜 왔다.

\* Cibacron E(Ciba-Geigy), Procion HE (ICI), Procion SP(ICI), Basilen E(BASF) 품목 중에서 가장 중요한 생산품은 Type 3의 bimonochlorotriazine 염료이다.

\* Remazol 품목(Hoechst)에는 Type 1 및 2의 bivinyl sulfone 과 MCT/VS 염료가 있다.

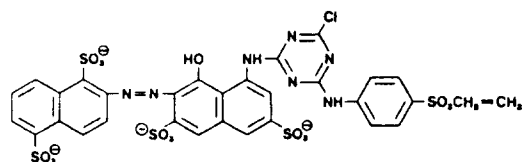
\* Sumfix Supra(Sumitomo) 염료는 Type 1의 MCT/VS 염료이다.

\* Cibacron F 품목은 bifluortriazine Type 2 염료이다.

\* Cibacron C의 대부분 중요한 품목은 bivinyl sulfone(Type 2)와 FT/VS(Type 1) 염료이다.

2차 반응기 및 높은 고착은 고착이 높을 뿐만 아니라 일정하므로 색상의 재현성에 좋은 영향을 미친다. 반응기의 기술적인 선택은 분자의 친화성에도 영향을 미칠 수 있으며 그리하여 수세성, 균염성 등을 개선할 수 있다.

다른 두 종류의 반응기를 복합하여 각각의 특성 약점을 크게 제거할 수 있다.



Vinyl sulfone/monochlorotriazine

heterobireactive  
bluish red with good stability of the dye/fibre bond to

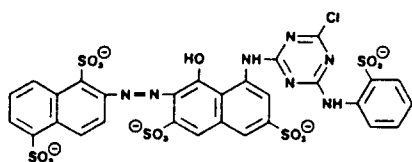
양쪽 반응성 및 염료가 문제를 해결할 수 있으면 현존하는 품목 중에서 왜 그렇게 많지 않은가 하는 의문이 제기된다. 그 이유는 쉽게 해결되지 않는 다른 문제점을 양쪽 반응성이 야기하기 때문이다.

**경제적인 문제**

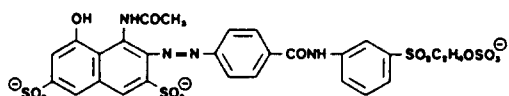
양쪽 반응성 염료는 종종 비슷한 한쪽 반응성 염료보다 훨씬 더 비싸며 이 결점은 보다 나은 고착으로 항상 상쇄되지는 않는다.

**기술적인 문제**

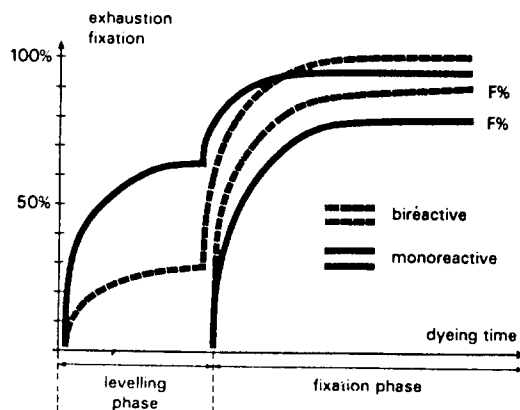
- 1) 2차 반응기의 도입은 종종 분자를 크게 만들어 염료의 섬유내 확산을 감소시키며 수세성 및 균염을 불량하게 한다.
- 2) 2차 반응기는 친화성을 불량하게 할 수 있다 (대부분 감소시킴). 흡진방법에서 이러한 변화는 균염을 불량하게 할 수 있다.



Monochlorotriazine  
Bluish red with moderate stability of the dye/fibre



Vinyl sulfone  
Bluish red with moderate stability of the dye/fibre bond

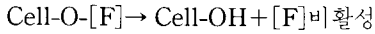


**3.2.8 염료/섬유결합의 파괴**

염료/섬유결합의 안정성은 예를 들면 사용 중의 견뢰도 성질과 같은 염색물의 품질에 대한 중요한 기준이 된다. 그러나 불량한 결합 안정성은 염색,

수세, 가공공정에서 불량한 색상 재현성, 부적절한 수세 또는 불균염 등과 같은 큰 단점이 될 수 있다.

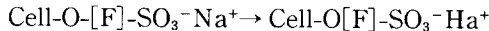
염료/섬유결합의 파괴



반응기에 따라서 산성(pH<5), 알칼리(pH>9) 그리고 산화제하에서 염료/섬유결합은 가수분해의 강약 경향을 보인다.

예를 들면 염색물을 큰 도시의 오염된 대기 중에 장기간 보관하던지, 강산 수지축매로 후처리하는 것은 산기수분해를 시키는 것일 수 있다. 가공된 염색물은 2-4개의 Sulphonic acid 를 포함한 공유 결합된 염료분자를 가지고 있다.

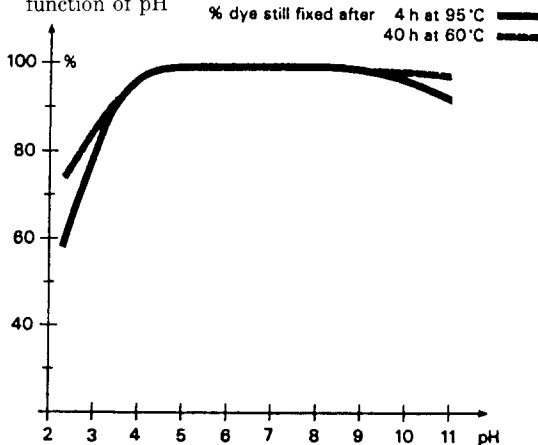
\*이온교환으로서의 반응성 염료



이러한 음이온 중심 주위에 양이온(통상 나트륨 이온)이 있어서 적당한 전기적인 중성을 보장한다. 그러므로 이러한 염색물은 양이온 교환자에 비유될 수 있다. 염색 후 마지막 행굼조는 산성이 아니고 중성으로 하는 것은 중요하다. 더 좋은 것은 직물의 내부 산도를 올려서 불량한 환경하에서 저장하면 산 가수분해를 일으키기 때문에 적당량의 소금을 넣어서 건조 후 섬유상에 양성자가 없도록 보장해 주는 것이다.

Fluorotriazine dye

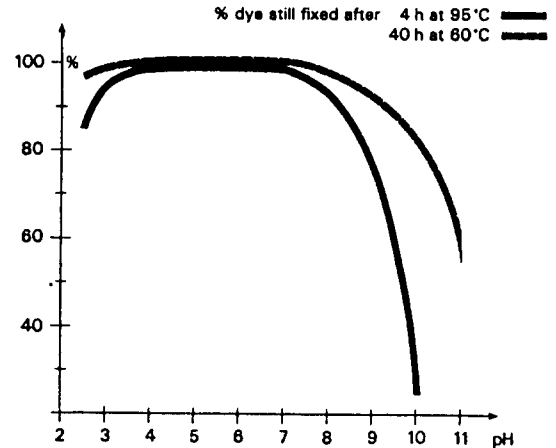
Splitting of the dye/fibre bond as a function of pH



끓는 온도에서 Soaping 하거나 60°C 이상의 온도에서 반복되는 가정 세탁같이 염색 후 수세하는 동안 알칼리 가수분해가 일어날 수 있다. 더구나 색상 재현성의 문제는 고착시간의 변화(과고착)의 결과로도 일어날 수 있다.

Vinyl sulphone dye

Splitting of the dye/fibre bond as a function of pH



특별한 반응기는 요즘의 세제 중의 Perborate 또는 Percarbonate 에 의해 염료/섬유결합의 산화기수 분해가 일어난다. 일광 그리고 또한 염이 이러한 현상을 추진시킨다.

최근에는 셀룰로오스와 결합한 어떤 반응기는 매우 쉽게 염소유도 가수분해가 일어난다는 것이 밝혀졌다.

수도물 또는 공업용수에서 증가하고 있는 1-5 ppm 의 염소함량은 염색의 재현성과 사용견뢰도 성질을 불량하게 할 수 있겠다.

요 약

현재 가장 많은 반응기인 FT, CT, VS, FCP 와 DQ 는 염료/섬유결합의 안정성이 상이하다. 그러나 융통성 없는 규칙으로 결정짓기는 어렵지만 경향 측면의 거동을 이야기할 수 있다. 왜냐하면 염료 제조자는 기술적인 발색단의 선택에 의하여 반응기의 특성적인 약점을 감소 또는 제거하는데 성공하기 때문이다.

\* DCT, MCT, FT, DQ 염료는 VS 염료보다 염료/섬유결합의 산 가수분해에 더 예민한 경향이 있다. FCP 염료는 중간 정도이다(DCT 염료는 이러한 면에서는 가장 불량함).

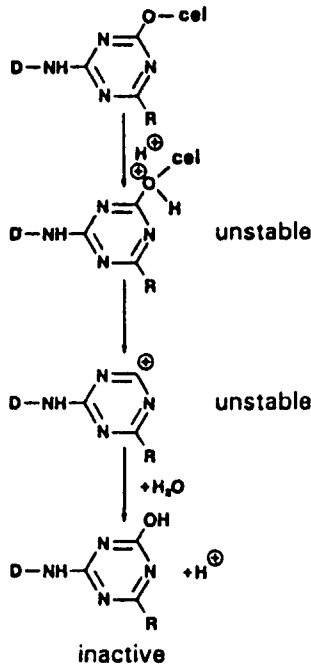
\* VS 및 DQ 염료는 CT, FT 및 FCP 염료보다 평균적으로 알칼리 가수분해에 덜 안정하다.

\* FCP 및 DQ 염료는 CT, FT, VS 염료보다 산화가수분해에 대한 저항력이 불량하다. 그러므로 Perborate 함유 세제로 세탁 후 안정성 문제가 있다.

\* FCP/DQ 염료와 셀룰로오스간의 결합은 염소유도 가수분해에 매우 민감하다. VS 및 triazine 염료는 그렇지 않다.

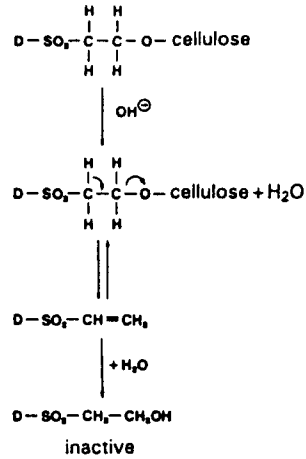
**a. Triazine 염료를 참조한 염료/섬유결합의 산 가수분해**

산 가수분해는 proton이 염료/섬유결합의 산소를 공격함으로써 야기된다.



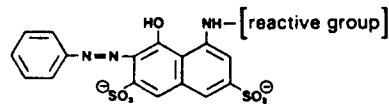
**b. VS 염료를 참조한 염료/섬유결합의 알칼리 가수분해**

이 종류의 알칼리 가수분해는 deprotonation이 먼저 일어난다.



**c. FCP 염료를 참조한 염료/섬유결합의 산화 가수분해**

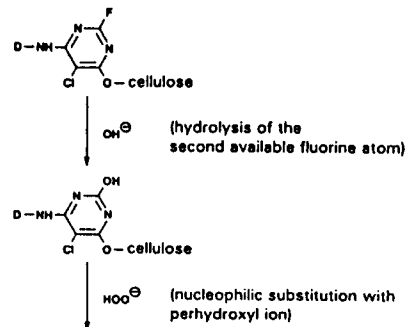
FCP 및 DQ 염료는 어떤 환경하에서 perborate & percarbonate를 포함한 세제로 수세하면 염료/섬유의 가수분해를 일으킨다.

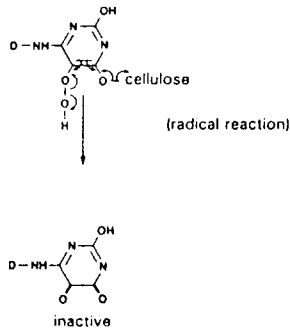


Reactive group	Hydrolysis per cycle
Fluorochloropyrimidine	3.7%
Dichloroquinoxaline	2.7%
Dichlorotriazine	0.4%
Monochlorotriazine	0.0%

(after Rattee and Rocha Gomez JSDC 101 [10] 1985)

반응기구는 아직 논쟁의 여지가 있으나 가수분해는 아마 perhydroxyl ion(HOO-)에 의한 유리염소 원자의 치환으로 시작된다.





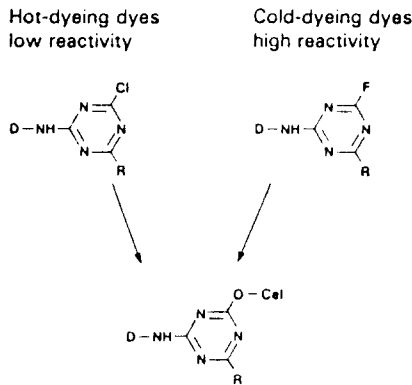
(reaction mechanism after J.I.N. Rocha Gomez)

Stability of dye/fibre bond	Tendency
in alkaline media	MCT, FT, DFCP, DCT better than VS, DCO
in acid media	VS better than DFCP, FT, MCT, DCO, DCT
in perborate-containing media	MCT, FT, VS better than DFCP, DCO
in chlorine-containing media (1-5 ppm)	MCT, FT, VS better than DFCP, DCO

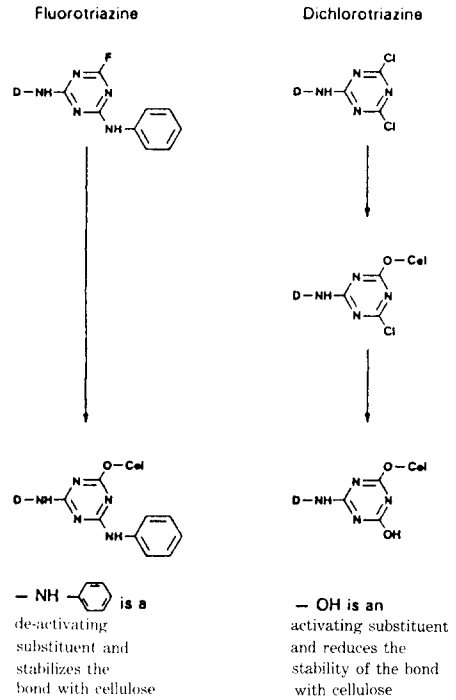
d. 염료/섬유결합의 반응성과 안정성의 상관관계

문헌상 반응기의 반응성과 가수분해의 예민성간에 직접관계가 있다고 계속 주장되었다. 그러나 경험상 모든 경우에 적용되는 것은 아니다.

FT 염료는 MCT 염료보다 훨씬 반응성이 크지만 둘다 동일한 반응물을 생성하므로 가수분해에 대한 예민성은 같다. 반응성의 차이는 단지 상이한 이탈기-염소 및 불소-에 기인한다. 섬유와 반응 후 이탈기는 더 이상 작용하지 않는다.



그러나 법칙은 FT와 DCT 염료에는 적용된다.



3.3 相 C : 미 고착 염료의 수세

3.3.1 개요

요구되는 흡윤 권뢰도를 얻기 위하여 미고착 염료 및 고착용 알칼리를 수세시키는 것은 가장 기본적인이다. 경험상 가장 양호한 결과는 염료의 직접 상을 가능한한 낮추고 확산속도는 가능한한 높게 하는 조건하에서 얻어질 수 있다.

주요 높은 온도

- 가능한한 낮은 염의 함량

- 높은 액비

높은 pH도 또한 유리하나 염료/섬유결합의 가수분해 위험성 때문에 항상 가능하지는 않다.

3.3.2 수세공정의 相

a. 교환相

이 相은 염액을 배수 또는 padding 고착 후 섬유표면에 존재하는 물의 제거로 구성된다. 이 물은 가수분해 염료, 고착 알칼리 및 염의 일부를 포함하고 있다.

유속, 액비 및 수조의 숫자 등이 이 相의 결정적인 인자이다. 염색물은 높은 온도가 거의 아무런 이점이 없으므로 냉수세한다. VS와 같이 알칼리에 예민한 반응기는 pH가 아직 높은 상이기 때문

에 높은 온도는 불리하다. 왜냐하면 염료/섬유결합의 가수분해가 일어날 수 있기 때문이다.

**b. 확산 및 탈착相**

이 相에는 섬유 내부로 확산되어간 비활성 염료, 알칼리 및 염 등을 추출하여야 한다. 알칼리와 염의 확산 및 추출은 분자가 작고 낮은 친화성이므로 아주 쉽다. 그러나 염료의 확산, 추출은 훨씬 느리고 온도에 깊게 좌우된다.

이상은 염료의 친화성/직접성을 감소시키고 동시에 확산속도를 증가시키기 위하여 가능한 높은 온도로 진행되어야 한다. 고, 중, 저친화성 염료는 추출 속도상 많이 다르다.

**3.3.3 수세공정에 영향을 주는 기준**

\* 섬유로부터 추출되어야 할 비활성 염료의 량 그 량은 색상, 염료의 고착율, 일반 염색조건하에서 친화성 또는 직접성에 좌우다. 이 량이 많아지면 추출에 요구되는 시간이 더 길어지고 그렇게 하기 위한 더 많은 수조가 요구된다.

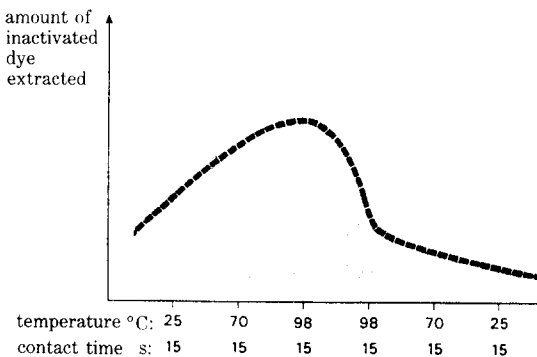
\* 수세 조건(염, 온도 등)하에서 염료의 친화성 또는 직접성과 염료 분자의 크기에 좌우되는 염료의 확산속도

\* 수세 품질을 얻기 위한 견뢰도 시험 조건하에서의 염료의 친화성 또는 직접성

남아있는 염료의 동일한 량이 추출되었을 때 고친화성 염료가 water, severe 또는 washing 3시험에서 저친화성 염료보다 항상 불량하게 된다.

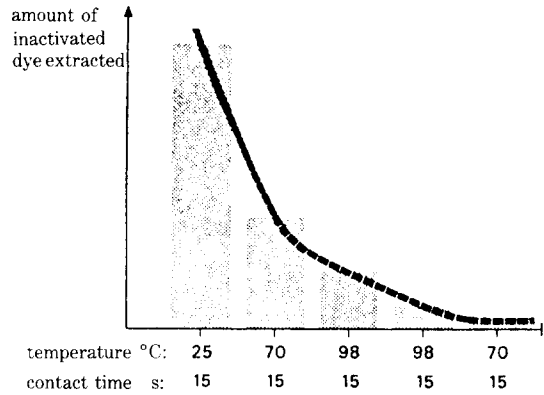
\* 수세설비 : 수세조의 수, 액량비, 와류, 유속, 반대류 원리 등

전형적인 수세공정의 profile(화폭 수세기의 예)은 다음 그림과 같다.



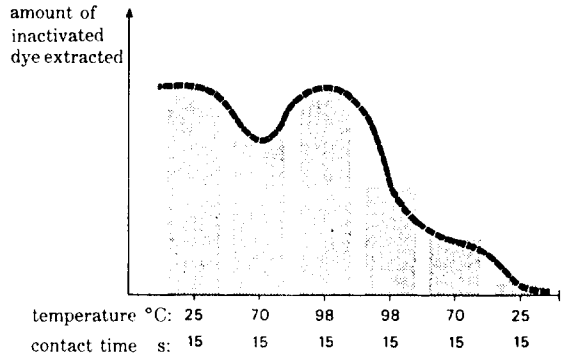
불량한 확산 및 상당히 높은 친화성의 염료

대부분 염료는 고온에서만 추출된다. 주로 섬유 기질 내부로 흡착된 염료이다.



저친화력 및 양호한 확산을 갖는 염료

대부분 염료는 저온에서 추출된다. 염료가 단지 섬유표면에 부착되어 있었음을 보여준다.



상당히 낮은 친화성이나 불량한 확산의 염료