

〈染色加工技術〉

反應染料의 現況과 問題點

金 公 朱

全北大學校 工科大學 纖維工學科

1. 序 論

1956年 反應염료가 시판된 이래 장족의 발전을 하였으며, 구형의 cellulose용 염색을 추월하여 거의 대부분의 cellulose의 염색에 반응염료, 일변도로 사용되고 있는 것이 현실이다. 그러나 많은 반응염료의 장점에도 불구하고 세월이 가면서 문제점도 만만치 않다. 장점으로는 색상이 선명하고 견뢰도가 우수하고 응용범위가 넓고 조작이 용이하다는 점이며, 문제점으로 나타난 것은 흡착염색과정에서 다량의 전해질과 알칼리제를 첨가함에도 불구하고 흡착율, 고착율이 낮고 염색후의 세정공정과 많은 물과 energy 및 시간을 필요로 한다는 사실이다. 또한 최근 더욱 관심을 끈 것은 반응염료의 가수분해 현상으로 인하여 다량의 가수분해된 염료가 폐수화하여 버려짐으로써 심각한 공해가 야기할 뿐만 아니라 염색물에 부착하여 견뢰도에도 영향이 많다. 이런 문제를 염료제조업계에서는 해결하지 않으면 안될 시점에 와 있다. 이와 같은 문제점을 염료의 구조적인 면, 염색적인 면 그리고 소비자의 취급적인 면에서 검토하여 과거의 영광을 존속하기 위하여 개량형의 염료를 합성하여 高固着率, wash-off性의 良好 및 日光, 鹽素, 땀, 세탁 등에 堅牢한 염료를 얻고자 반응염료의 현황과 문제점을 정리해 보고자 한다.

2. 反應染料의 現況

1956년에 반응염료가 처음으로 시판하여 40년이

가까워지고 있는 동안 반응염료의 성능의 우수성이 점차 인식되어 그 사용량은 꾸준히 증가하고 있다. 면, viscose rayon 등 cellulose 섬유를 염색하는 염료로서는 옛날부터 직접, 황화, azoic, vat 염료가 사용되어 왔으나 반응염료의 사용량은 꾸준히 증가하여 구 type의 모든 염료를 추월하여 일약 top을 차지하여 cellulose 섬유용 염료의 약 50% 이상의 share를 가지고 있다. 한편 세계적으로 보면 1977년에 있어서 cellulose 섬유용 염료의 group별 share는 Table 1과 같으며, 반응염료의 share는 12% 정도 였으나 장래는 이것이 55%에 이를 것이라는 예측이 나와 있다¹⁾.

Table 1. Cellulose 섬유용 염료의 group별 share(世界)

直 接 染 料	50%
v a t 染 料	13%
反 應 染 料	12%
黃 化 染 料	10%
azoic 染 料	7%
顔 料	5%

국내의 cellulose 섬유용 염료의 현황을 살펴보면 86년 이전의 상황은 통계가 없기 때문에 알 수 없으나 86년 이후의 반응염료의 수요를 Fig. 1에 나타내었다²⁾. 여기에서 보면 1986년에 이미 모든 cellulose용 염료를 추월하여 1977년에 예측한 것과 같이 반응염료가 차지하는 비중이 80년대 후반의 50% 전후에서 90년 이후에는 60% 이상 차지함을 알 수 있다. Fig. 2의 일본의 경우도 79년 모든

셀룰로오스용 염료를 추방하여 35%의 share를 가지는 것으로 미루어 일본에서도 80년 중반부터는 반응염료가 50% 이상을 차지하고 있을 것으로 추론할 수 있다.

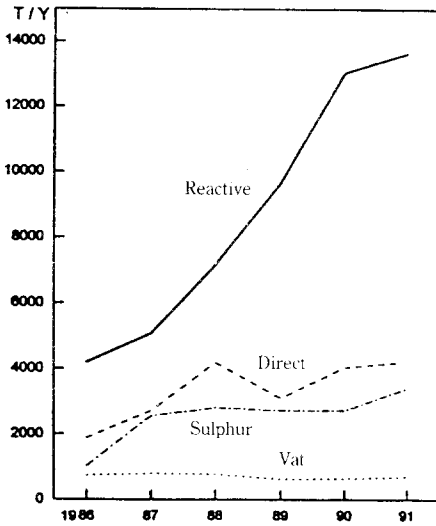


Fig. 1. Cellulose 섬유 염색용 염료의 需要推移 (韓國).

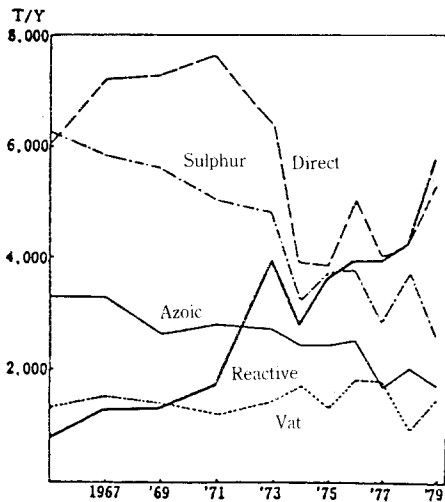
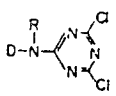
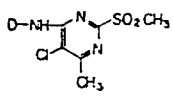
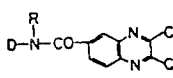
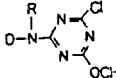
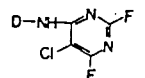
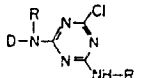
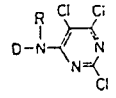


Fig. 2. Cellulose 纖維用 염료의 需要推移(日本).

반응염료가 꾸준히 그 share를 신장하고 있는 이유로서는 색상이 鮮明하고 각종의 堅牢도가 우수하다는 사실, 應用範圍가 넓고 造作이 용이하다는 사실 그리고 染色廢水處理가 比較的 容易하다(특히

황화염료에 비하여)는 것 등을 들고 있다. 또 關東 省 energy 염색법으로 주목되고 있는 cellulose 섬유의 cold batch 염색법은 현재에는 반응염료만이 적합한 염색법이며 반응염료가 장차 대폭적인 신장을 할 것이라는 것은 이 면에서의 기대도 포함되어 있다고 해석하고 있다. 1956년에 dichloro triazine계 반응염료 발표 이후 100여종의 반응기가 발명되었으나 공업화 된것은 약 10여종에 지나지 않는다. 이들을 반응성이 강한 순서로 나열하면 Table 2와 같다. 더욱 monofluoro triazine계는 1978년에 발표된 것으로 share는 극히 작다. 반응기로서는 약 10종 중 가장 오랜 역사를 가진 vinylsulphon기가 60%, mono 및 dichloro triazine기가 28% pyrimidine계 반응기가 7%로 94%를 점하고 있다.

Table 2. 시판 반응염료의 반응기별 share(日本)

構造	Share (%) ³⁾	構造	Share (%) ³⁾
	4		1
Dichloro triazine系		Methyl sulphonyl chloro methyl pyridine系	
	5		1
Dichloro quinoxaline系		Monochloro triazine系	
	2		23
Monochloro fluoro pyrimidine系		Monochloro triazine系	
$D-SO_2CH_2CH_2OSO_3H$	60		4
Vinylsulphon系		Trichloro pyrimidine系	

이들 세계의 중요한 반응기에 대해 개발의 역사를 뒤돌아보면 개발의 시초부터 있었던 기본형과 그

후의 개량으로 나누어지며 이것을 정리하여 Table 4에서 나타내었다. dichloro triazine계는 반응성이 강하기 때문에 염료의 경시안정성이 나쁘다는 사실과 색상의 variety가 부족하다는 사실 이외에 염색물의 경시안정성에도 문제가 있기 때문에 신장성이 적다. monochloro triazine계는 triazine계에서 주력을 이루고 있으나 상대적으로 반응성이 낮고 흡착염색에 적합한 것이 적다. 그러기 때문에 Table 4에 본 바와 같이 monochloro triazine을 2개 도입하거나 dichloro triazine의 염소를 불소로 바꿈으로서 직접성, 반응성을 높이는 것이 개발되고 있다.

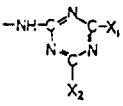
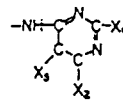
triazine계 반응염료의 반응성 향상은 Hammett's rule이 지배한다. Table 4의 triazine계 반응염료에서 $X_1=Cl$ 인 chloro triazine기를 반응기로 하는 염료의 염료-섬유간 공유결합의 생성을 보자. triazine의 기본구조에서 $X_1=X_2=Cl$ 의 경우 반응성이 증가하고 $X_1=Cl, X_2=NHR$ 의 경우 저반응성이다.

알칼리성 하에서 일어나는 cellulose 음이온($cell-O^-$)과 triazine과의 반응성을 Cl이 결합하고 있는 탄소원자의 양성이 지배한다. 이 예로서 환탄소의 양측에 hetero 원자($-N=$)가 존재하기 때문에 C-Cl 탄소의 양성은 chloro benzene의 양성보다 크나 이 양성은 triazine환에 결합된 치환기($X_2, D-NH$)에 의해 변한다. triazine환에는 근사하

Table 3. Hammett rule의 m- σ 및 p- σ 값

置換基	σ para	σ meta
NH ₂	-0.660	-0.161
OH	-0.357	-0.002
CH ₃	-0.170	-0.069
Cl	+0.227	+0.373
COCH ₃	+0.516	+0.306
CN	+0.628	+0.678
NO ₂	+0.778	+0.710

Table 4. 主要 反應染料

	基本型			改良型			전 share ³⁾	
	特許出願年	市販年	冠稱	特許出願年	市販年	冠稱		
Sulphate ethyl sulphone(vinyl sulphone) -SO ₃ C ₂ H ₄ OSO ₃ Na	-	1949	1957	Remazol Sumifix Diamira Celmazol	-	-	60%	
Triazine	$X_1=X_2=Cl$	(1923)	1956	Procion MX Mikacion	$X_1=Cl$ $X_2=OCH_3$	1958	1968	Cibacron Pront
	$X_1=Cl$	(1923)	1957	Cibacron	$X_1=Cl$	1961	1968	Procion HE
	$X_2=NHR$	1954		Procion Kayacion (반응기2개)	$X_2=NHR$			Kayacion ES
				Sumifix H	$X_1=F$	1963	1978	Cibacron F
				Diacron	$X_2=NHR$	1967		Levafix EN
Pyrimidine	$X_1=X_2=$ $X_3=Cl$	1957	1960	Drimarene X, Z Reactone	$X_1=SO_2CH_3$ $X_2=CH_3$ $X_3=Cl$	1964	1967	Levafix P
		1958		$X_1=X_2=F$ $X_3=Cl$	1966	1970	Levafix EA, PA Drimarene K, R	

계 Hammett's rule이 성립함으로 monochloro triazine의 C-Cl 탄소에의 치환기효과로서 X_2 및 D-NH의 m- σ 값을 갖는다. D-NH의 m- σ 값은 D(염료모체)의 구조에 의해 변하나 그 정도는 적으며 더욱이 그 값은 항상 陰이다. 따라서 X_2 의 m- σ 에 의해 monochloro triazine의 반응성이 지배하며 m- $\sigma > 0$ 이면 고반응성, m- $\sigma < 0$ 이면 저반응성이 된다. 또 monochloro triazine의 C-Cl의 Cl을 다른 적당한기로 치환함으로써 반응성을 조절할 수 있다. 그 치환기를 나타내면 다음과 같다.

한편, pyrimidine계에 대해서도 기본형으로 되어 있는 trichloro pyrimidine이 낮은 반응성 때문에 그 개량형으로서 염소를 methyl sulphone기나 불소로 바꾼 것이 개발되었다. 여기에 대해 vinylsulphone계는 1949년 발명이래 반응기의 개량이 되어 있지 않음에도 불구하고 현재 60%의 share를 점하고 있다. 그 이유로 생각되는 것은 다음과 같다.

1) 다른 반응기에서는 널리 사용되고 있는 Blue, Black을 얻을 수 없다. vinylsulphone계의 경우에는 C.I.Reactive Blue 19, C.I.Reactive Black 5와 같은 사용성이 높은 염료가 있다.

2) Monochloro triazine계, trichloro pyrimidine계, difluoro monopyrimidine계의 경우에는 하나의 염료로서 침염, 날염 양쪽의 용도로서 사용되는 것은 거의 없으나 vinylsulphone계 염료의 경우에는 거의 대부분의 것이 각종 용도에 사용된다.

3) Vinylsulphone계는 활성체(vinylsulphone)와 가수분해체(hydroxy ethylsulphone)가 cellulose 섬유에 대한 친화성이 크게 다르기 때문에 염색후의 세정성(wash-off 性)이 좋다.

4) Vinylsulphone기와 cellulose 섬유의 결합은 산성에서 안정하며 염색물을 보존중 대기중의 산성가스(CO_2 , NO_2 , SO_2 , etc)에 의해 산가수분해를 받지 않는다. 따라서 염색물을 장기 보존하여도 세탁, 물, 건뢰도가 저하하는 일이 없다.

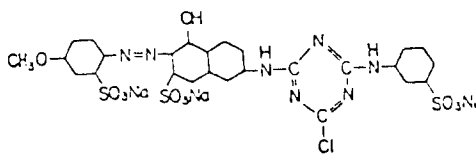
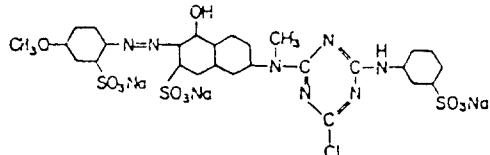
5) Vinylsulphone계 염료는 cold batch 염색이 가장 적합한 염료이다(monochloro triazine계 염료는 실용적인 조건에서는 cold batch 염색이 안된다).

3. 반응염료의 문제점과 대책

반응염료의 문제점을 요약해 보면 먼저 흡착염색공정에서 다량의 전해질과 알칼리제를 첨가함에도 불구하고 흡착율, 고착율이 낮고 염색후의 많은 물, energy 및 시간을 필요로 한다는 사실이며 또 염색된 제품에 대해서는 일부에서 팽일광, 염소, 과산화세탁 등의 건뢰도가 낮다는 사실, 또 염색물을 보존하면 경시적으로 섬유-염료간의 결합이 끊어져 습윤건뢰도가 저하하는 경우가 있다는 사실 등을 들 수 있다¹⁾.

1. 固着率의 向上

Table 5. 色素母體와 吸着率, 固着率¹⁾

構 造 式	吸 着 率	固 着 率	Wash-off性
	85%	68%	1~2級
	55	32	3

Mercer화 가공을 하지 않은 면에 대한 반응염료의 흡착율 및 고착율은 소위 말하는 흡착염색용이라 하더라도 中淡染色에서 각각 80-90% 및 60-70% 정도이다. 따라서 사용된 반응염료의 30-40%가 어떤 형태로든 廢水中에 버려지는 것이 현실로서 省資源, 公害對策의 두 면에서 반응염료의 고착율 향상이 至上命題로 되어 있다.

1) 染料面에서의 改良

반응염료를 화학구조적으로 크게 나누면 色素母體와 반응기로 되어 있다. 같은 반응기를 가진 반응염료라도 色素母體가 조금만 달라도 Table 5에서 보는 것처럼 흡착율 및 고착율이 크게 변화하기 때문에 정해진 반응기 중에서 고착율 향상을 위한 色素母體의 탐색이 행해져 왔다.

또 monochloro triazine계 반응염료에 대해서는 염료 cyanur의 제 2의 염소의 치환기를 바꿈으로서 Table 6에 표시된 제 3의 염소의 반응성을 크게 변화하는 이 사실을 이용하여 반응성을 높인 것이 Cibacron Pront 염료이다.

역효과가 나타난다.

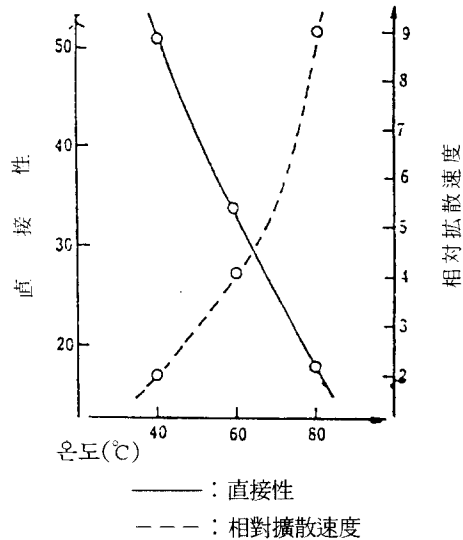
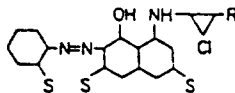


Fig. 3. 直接性 및 擴散速度와 溫度와의 關係⁵⁾.

일반으로 반응염료는 활성상태와 가수분해된 상태와는 당연히 화학구조가 다르나 그 cellulose

Table 6. Monochloro triazine계 염료의 치환기가 반응속도에 미치는 영향⁵⁾



R	-O-C ₆ H ₄ -HO ₂	-O-C ₆ H ₄	-OCH ₃	-NH-C ₆ H ₄	-N(CH ₃) ₂
가수분해 속도정수	1.01 × 10 ⁻¹	3.65 × 10 ⁻²	1.40 × 10 ⁻²	5.0 × 10 ⁻⁴	6.7 × 10 ⁻⁵
향상비율	208	73	28	1	0.13

染料濃度 6mM pH 11.2 溫度 40°C

그러나 그후의 新染料의 움직임은 보면 이들의 방법으로는 한계가 있는 것 같으며 비교적 최근에 와서 difluoro pyrimidine기나 monofluoro triazine기와 같은 높은 반응성을 가진 반응염료이거나 같은 종류 또 다른 종류의 반응기를 2개 이상 가지고 있는 반응염료도 개발되고 있다.

염료의 흡착율이 향상한다는 것은 염료의 cellulose 섬유에 대한 친화성이 증가한다는 것이나 반대로 염색후 고착되지 않는 염료의 洗淨性에서는

섬유에 대한 직접성, 친화성에는 거의 차가 없다. 그러나 Table 7에 나타난 것처럼 vinylsulphone기를 가진 반응염료는 활성상태에서는 직접성이 높으나 가수분해된 상태에서는 직접성이 크게 저하하는 특징이 있으며 그 때문에 일반적으로 wash-off가 좋다고 생각된다.

일반으로 cellulose 섬유에 대한 염료의 직접성은 Fig. 3에서 본 바와 같이 低溫에서 높으며 온도가 상승하면서 低下한다⁶⁾. 따라서 低溫의 직접성이

높은 조건에서 염색하여 高温의 직접성이 낮은 조건 아래서 세정되면 흡착성/세정성이 모순은 어느 정도 해결되기 때문에 염색온도와 세정온도의 차가 큰 염료일수록 흡착염색에 적합하다고 말할 수 있다.

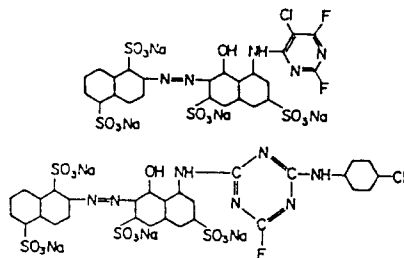
최근의 저온에서 반응하는 高反應性的의 반응염료의 개발을 이점에 주목하고 있으나 한편 저온염색에서 균염이 얻기 어려운 문제가 있다.

Table 7. Vinylsulphone 및 monochloro triazine系 染料의 直接性

色 素 母 體	X	直接性(吸着率)	
		NaSO ₄ 25g/l	Na ₂ SO ₄ 50g/l
C. I. Reactive Blue 19 (61200) O O NH ₂ NH S X	-SO ₂ C ₂ H ₄ OSO ₃ Na	22%	33%
	-SO ₂ CH=CH ₂	81	95
	-SO ₂ C ₂ H ₄ OH	25	35
C. I. Reactive Red CH ₃ O S S N N OH X		-	75
		-	76

피염물 : mercer 綿 knit, 염색농도 1%, 염색온도 vinyl sulphone계 40°C, monochloro triazine계 80°C, pH 6.8 욕비 : 1 : 20, 염색시간 60분

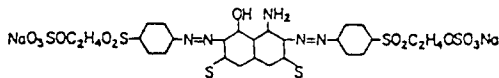
反應性이 높은 反應基을 쓴 경우(불소도입)



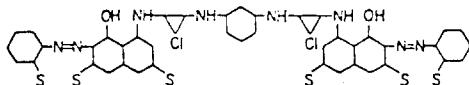
同種 또는 異種의 反應基을 2개 이상 포함한 것

同種

C. I. Reactive Black 5(20505)

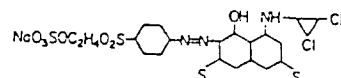


特公昭 47-11350

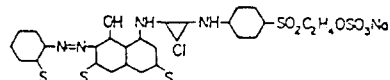


異種

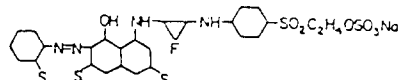
vinylsulphone/dichloro triazine



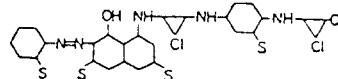
vinylsulphone/monochloro triazine



vinylsulphone/monofluoro triazine



dichloro triazine/monochloro triazine



2) 染色法에 의한 改良

면을 mercer화 가공을 함으로서 특히 농색에 있어서 반응염료의 흡착율, 고착율이 크게 향상된다는 사실은 널리 알려져 있는 사실이다. 그러나 면 T shirt 등은 mercer화 가공하지 않는 면이 가진 독특한 부드러운 태가 요구되며 또 mercer화 가공의 태가 요구되는 경우에도 염색 전에 mercer화 가공을 하므로서 반응염료의 흡착속도가 증가하여 균염성이 나빠지는 등의 문제 때문에 염색후 mercer화 가공된 경우도 있음으로 실제로 염색가공에 공급되는 면으로는 mercer화 가공되지 않는 경우가 오히려 많다. Mercer화 가공 이외에 반응염료의 흡착율, 고착율을 향상시키는 수단으로는 다음과 같은 것이 있다.

(1) 高着向上劑

반응염료가 개발된 이래 그 cellulose 섬유에 대한 고착율을 향상시키기 위한 조제로서 많은 화합물이 제안되어 왔다. 그중에서 가장 대표적인 것은 아민계 화합물이며 그것으로 섬유를 전처리하거나, 염욕 중에 첨가하는 방법이 개발되었으나 cost-up, 냄새 등의 문제 때문에 현재에는 거의 실용화되지 못하고 있다.

(2) 低浴比化

저욕비화는 省energy, 省資源(水, 染料, 無機鹽, alkali)의 점에서 가장 유효한 수단이다. 간단하게 정리하기 위하여 염료의 섬유에의 흡착 및 반응을 무시하여 分配係數 K, 浴比를 V라 하고 吸着率을 Ft라 하면

$$Ft = K/(K + V) \tag{1}$$

K를 parameter로 하여 이식을 plot하면 Fig. 4가 얻어지며 욕비의 흡착율에 대한 영향이 크다는 것을 알 수 있다. 반응염료에 의한 염색의 경우는 흡착과 반응이 확산과 동시에 진행하므로 욕비와 흡착율 또는 고착율의 관계는 그렇게 간단하지 않다.

확산과 흡착과 반응이 동시에 진행되는 계에 있어서는 많은 식이 제안되었으나 그중에서 Rys와 Zollinger가 도입한 식⁸⁾이 가장 타당하다고 생각하고 있다.

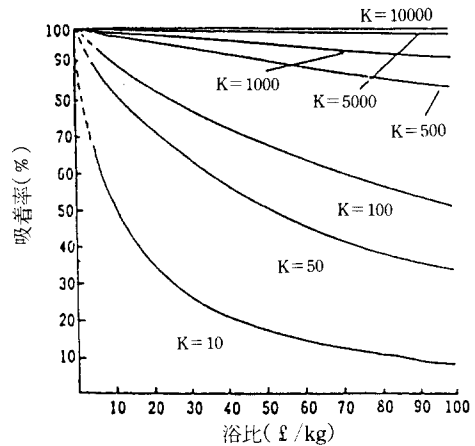


Fig. 4. 浴比와 吸着率과의 關係⁷⁾.

$$E = \frac{kr\phi \cdot K \cdot [Y\phi]}{khy\phi \cdot [OH\phi]} \cdot \left(\frac{1}{1 + \phi} \right) \tag{2}$$

$$\phi = \frac{V \cdot m}{P \cdot nr \cdot nh\gamma} \left\{ \frac{L_2(kr\phi \cdot K[Y\phi]\phi + khy\phi[OH]\phi)}{D} \right\}^{1/2}$$

여기서

- E : 염색효과
- V : 욕비
- K : 흡착정수
- krφ : 고착반응의 이차반응속도정수
- khyφ : Pore 액중의 가수분해의 이차반응속도정수
- [Yφ] : 섬유의 친핵반응기의 농도
- [OHφ] : Pore액중의 OH 이온농도
- P : 섬유의 다공성
- khyσ : 염욕중의 가수분해의 이차반응속도정수
- m = khyσ/khyφ
- nr : 가동염료의 Pore 액중과 염욕중의 분산정수
- mhy : OH 이온의 Pore 액중의 염욕중의 분산정수
- L : 원통형 섬유의 반경
- D : 확산계수

(2)식은 (1)식보다 명확하지 않으나 저욕비에 의해 염색효율이 증가한다는 것을 나타내고 있다.

반응염료의 염색효율과 욕비의 관계를 실측한 예를 Fig. 5에 나타내었다.

이와같이 저욕화에 의한 염색효과는 크게 향상되나 이것을 실시하기 위해서는 기계면, 염료면에서의 진보가 필요하게 된다.

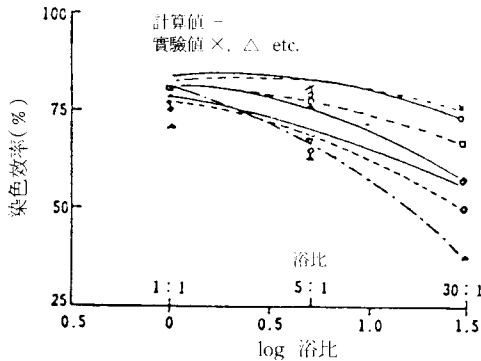


Fig. 5. 浴比와 染色效率의 關係).

- × C. I. Reactive Yellow 4 ▽ C. I. Reactive Blue 4
- C. I. Reactive Red 8 ◇ C. I. Reactive Red 1
- C. I. Reactive Orange 1 ▲ C. I. Reactive Red 5
- △ C. I. Reactive Red 2

사실과 전반적으로 균염성이 나쁘다는 것 등으로 이 타입의 염료는 한정된 범위에서 만이 사용할 수밖에 없으며 또 균염성을 향상시키기 위하여 알칼리의 첨가량을 감소시켜 고온에서 염색하는 방법도 생각되고 있다.

다음은 중온염색형과 고온염색형 반응염료를 Table 8의 소정의 염색온도보다 낮은 온도에서 염색하면 흡착율은 약간 향상시킬 수 있으나 염색 시간을 길게하지 않으면 안되는 결점이 있음으로 이와 같은 방법도 반드시 좋다고 할 수는 없다.

2. 염색된 제품의 문제점

반응염료로 염색 또는 날염된 면제품이 casual wear, sports wera로서 널리 사용되고 있으나 여기에 대한 소비자 claim도 년년히 증가하는 경향이 있다. 그중에서 염료에 관한 것으로서는 變退色과 bleed로 대별하나 그 인과관계를 정리하면 Fig. 6과 같다.

이 이외에 염색가공공정의 不備(세정불충분, 정리가공에서의 산축매의 잔존)에 의한 bleed가 일어난다. 한편 Fig. 6의 인자로서 환원제, 알칼리제 등도 생각된다. 이들은 고농도, 고온조건하에서는 色素母體나 결합의 안정성에 영향을 주나 섬유제

Table 8. 반응염료의 반응성별 특성

反應性	染色溫度	주된 反應性	特 性
高反應性	低溫(20~30℃)	dichloro triazine	↓ 均 確 ↑ 織
中反應性	中溫(40~60℃)	vinylsulphone	↓ 염 산 ↑ 織
低反應性	高溫(80~95℃)	monochloro triazine	↓ 성 성 ↑ 織

(3) 低溫化

반응염료는 반응성에서 보면 3개의 형으로 나누며 그 일반적 특성을 정리하면 Table 8과 같다. Fig. 3에 나타난 것처럼 반응염료에 의한 cellulose 섬유 염색의 경우 저온일수록 cellulose 섬유에 대한 직접성이 증가하고 흡착성이 향상함으로 보기에는 고반응성 쪽이 바람직하다고 말할 수 있으나 低溫(20-35℃)에서는 cellulose 섬유의 팽윤이 거의 일어나지 않기 때문에 분자량이 큰 turquoise 색이나 black의 염료가 내부에 확산되지 않는다는

품이 소비자에 건너가서의 사용 및 보존조건 하에서 먼저 문제가 일어난다고 생각한다.

1) 染色物의 變退色

반응염료로 염색된 cellulose 섬유제품이 소비자에게 건너가서 일어나는 색상의 변화(變退色)의 원인으로서는 日光, 曇日光, 세탁, 曇, 水道水鹽素, 다리미의 열 등이 있으나 여기에서는 그중에서 가장 큰 weight를 점한 耐光, 曇耐光, 耐鹽素性에 대해 서술하고자 한다.

[因 子]	[影響을 받는 것]	[結 果]
光 汗와 光 熱	色素母體(發色共鳴系)	變色, 退色
酸性가스 酸化劑	染料-纖維의 結合	bleed(白布汚染)

Fig. 6. 消費者 claim과 原因¹⁾.

(1) 耐光 및 耐日光 堅牢度

반응염료의 耐光堅牢度는 주로 色素母體에 의해 정한다. 가장 많은 아조계 염료의 경우에는 아조기의 보호에 의해 耐光堅牢도가 향상하는 반면 색상이 어두어져서 반응염료의 특징의 하나인 색상의 선명성을 잃거나 耐日光堅牢도의 저하나 과불산나트륨을 포함한 세제를 쓴 고온세탁으로 cellulose 섬유에의 취화를 일으키는 것 등의 문제가 생겨 그 수요량은 늘지 않고 있다.

금속착염화된 반응염료의 耐日光 및 耐日光堅牢도가 약하다는 것은 같은 형의 직접염료의 경우에도 지적되어 왔으나 최근에는 직접염료가 면 knit의 염색에 거의 사용되지 않고 반응염료가 주로 사용되고 있기 때문에 특히 반응염료가 close-up된 것이다. 耐日光에 섬유상에 존재하여 光變退色の 加速現象 원인에 대해서는 金屬錯鹽染料의 경우에는 耐日光의 hystidine에 의하여 脫金屬化되어 變退色이 일어난다는 것이 확실해 졌다. 금속을 포함하지 않는 염료에 대해서는 耐日光에 의한 加速現象의 기구는 확실하지 않으나 일반적으로 산성염료보다도 알칼리성 염료 쪽이 變退色을 촉진시키는 경향이 있으며¹⁰⁾ 또 KIS의 염색보다도 人體의 염색이 變退色을 증가시킨다.

(2) 鹽素堅牢度

반응염료의 염색된 cellulose 제품이 소비자의 손에 건너지 活性鹽素와 접촉하는 기회는 세탁 시이다. 이때의 水道水中에 포함된 미량의 살균용 活性鹽素와 鹽素系漂白劑가 염료의 분해를 일으키거나 鹽素系漂白劑에 대해서는 그 제품에 사용을 피하도록 표시되어 있기 때문에 현실에서 그 문제가 되는 것은 전자의 수도수중의 미량의 活性鹽素이다. 活性鹽素에 의한 염색물의 變退色の 기구는 염료

산화분해이며 아조계염료의 경우에는 아조기의 解裂이 일어난다. 活性鹽素에 의한 아조기의 공격을 막기 위하여 아조기의 ortho 위치에 sulphone산기를 도입하는 방법이 발견되어 이것에 의해 鹽素堅牢도가 크게 개량되었다¹¹⁾. 염색물의 鹽素堅牢도를 시험하는 방법으로는 ISOR 105(유효염소 20 ppm)가 있다. 그러나 실제로는 소비자에 건너지 문제가 되는 것은 유효염소 약 1ppm을 포함한 水道水の 流水이며 이것을 실제로 측정할 시험이 가장 바람직하나 水道水中의 유효염소의 농도가 일정하지 않다는 것과 大量的의 水道水가 필요하다는 사실, 그리고 조작이 번잡하여 再現性에 문제가 있다는 사실 등에서 일본의 纖維製品技術研究所에서 水道水에 의한 流水鹽素堅牢도와 相關性이 있는 시험법이 검토되어 JLSL-0884에서 有效鹽素를 10 ppm으로 한 것이 가장 좋다는 결론이 얻어졌다. 더욱 빛이나 熱은 염료의 분해를 일으켜 염색물의 변퇴색의 원인이 되는 이외에 染料-纖維간의 結合의 解裂에도 영향을 준다.

(3) 還元堅牢性

반응염료로 염색된 제품으로서 환원제에 접할 기회는 많지 않으나 가끔 작업하는 과정에서 환원제(Rongalite 등)를 취급하는 경우 부주의로 인하여 접촉될 수가 있다. 그러나 일반적으로 반응염료는 환원제에 의해 분해되는 일은 거의 없다. 染料母體가 아조염료의 경우 -N=N-의 곳에서 분해되나 Fig. 7의 (II)처럼 cellulose 섬유에 부착된 부분이 -N=N-기를 중심으로 적을 경우에는 거의 분해 탈색되나 (I)처럼 섬유에 부착된 부분이 길면 着色物이 섬유에 많이 남아있기 때문에 분해된다 하더라도 還元堅牢度에는 큰 문제가 없다고 본다.

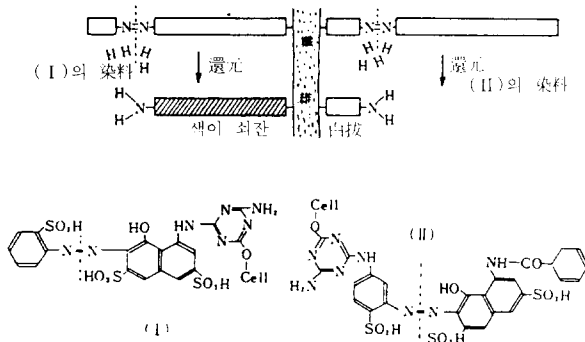


Fig. 7. 두개의 反應染料의 還元(점선의 곳이 끊어진다)⁽¹⁾.

2) Bleed

반응염료에 의한 염색물은 충분한 soaping을 한다면 염색직후는 일반적으로 극히 우수한 흡윤건뢰도를 가지나 유통단계 혹은 소비자에게 건너가서의 사용, 보존 중에 염료-섬유간의 결합이 끊어져 흡윤건뢰도가 저하하는 일이 있다. 그 주된 원인으로서는 대기중의 탄산가스, 황산화물, 질소산화물 등의 산성가스에 의한 산가수분해, 세탁시의 수도수염소, 과탄산소다, 과붕산소다 등의 산화제에 의한 산화분해, 다리미 등의 열에 의한 열분해 등이 생각된다.

이들의 여러가지 外的因子에 대해 염료-섬유간의 결합의 안전여부가 거의 반응기에 의해 정해진 것으로서 色素母體의 영향은 매우 적다. 반응염료의 이들 인자에 대한 저항성을 반응기별로 분류하면 다음과 같다.

Table 9. 各種 反應基와 그 結合安定性

	酸性가스	酸化劑	熱
vinylsulphone	○	○	○
monochloro triazine	△	△	△
monofluoro triazine	△	△	△
difluoro monochloro pyrimidine	△	×	△
dichloro quinoxaline	×	×	×

○ : 安定 △ : 약간 不安定 × : 不安定

(1) 酸加水分解

대기중의 산성가스에 의한 산가수분해는 소비자의 bleed claim 원인중에서는 가장 많은 weight를 차지한 것이다. 이 가수분해는 미량의 산성가스에 의해 서서히 퇴색하기 때문에 문제를 빨리 발견하기 위해서는 아세트산, 포름산, 염산 등의 수용액에 염색물을 침지하는 加速試驗法이 일반으로 행해지고 있다. 酸加水分解에 대한 저항성을 반응기별로 보면 vinylsulphone이 특히 안정하나 기타의 주된 반응기는 정도의 차이는 있으나 어떤 것이나 酸加水分解를 받는 경향이 있다. 한편, 가공면에서는 수지가공시에 쓰는 산성축매가 soaping 부족 등으로 잔류된 경우 산가수분해를 촉진함으로 충분한 주의할 하지 않으면 안된다.

(2) 熱分解

반응염료에서는 수용성을 부여하기 위하여 sulphone산기가 있으며 일반적으로 sulphone산 나트륨의 형태로 염색에 공급되나 염색 및 후처리, 세정공정에서 쓰이는 물중에 함유되어 있는 약간의 칼슘염에 의해 염색완료후 섬유상에서 일부 sulphone산 calcium이 된다. 여기에 열이 가해지면 sulphone산이 자유산의 형이 되어 섬유의 pH가 떨어져 酸加水分解가 일어난다는 사실을 일반적으로 말하고 있다^(2, 10). 이 생각은 Table 9의 각 반응기의 열분해에 대한 안정성과 산성가스에 대한 안정성이 거의 같은 경향을 가진다는 점이 뒷받침해주고 있다.

(3) 酸化劑에 의한 分解

최근 세탁시 과탄산소다, 과붕산소다 등의 산화력이 있는 화합물을 포함한 세제나 표백제를 사

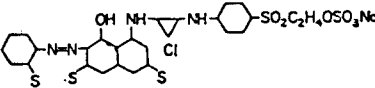
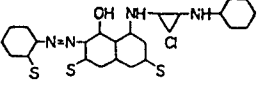
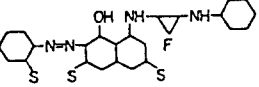
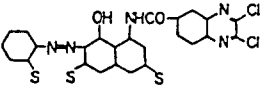
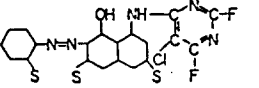
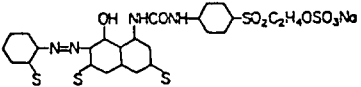
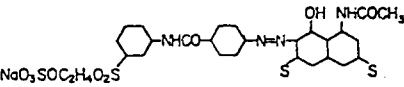
용하는 일이 증가하는 경향이 있다. 이들의 산화제는 色素母體의 酸化分解에는 거의 영향을 주지 않기 때문에 염색물의 세탁에 쓰여지고 있으나 일부의 반응염료에 대해서는 염료-섬유간의 결합을 解裂시킨다는 사실이 최근 판명되었다. 그외에 세탁시에 공조하는 산화제로서는 水道水中의 活性鹽素가 있으며 그 산화력은 과탄산소다, 과붕산소다도 강력하며 전술한 바와 같이 色素母體에까지 영향을 주는 것이다. 그러나 活性鹽素에 의해 염료-섬유간의 결합이 끊어져, 그것이 세탁욕중에서 bleed 하여도 그 色素母體가 동시에 분해되어 무색에 가까워짐

으로 bleed로서의 문제는 되지 않는다고 생각된다. 반응염료로 염색된 것을 빛이 닿을 장소에 보존한 쪽이 어두운 곳에 보존한 경우에 비해 염료-섬유간의 결합이 끊어지기 쉽다는 보고가 있으며 이것을 光酸化에 의한 결합의 解裂일 것이라고 생각된다¹²⁾.

4. 改良된 染料

이미 말한 반응염료에 관한 많은 문제점을 해결한 이상적인 二官能型 반응염료를 추천하고 있다¹⁴⁾.

Table 10. 各種反應基와 染色堅牢度

No.	染料	汗耐光 JIS法	耐鹽素 ISO法	耐加水分解 CGy法	過酸化세탁 Renaum法
1		3-4	4	4	4-5
2		3-4	4	3-4	4
3		3-4	4	3-4	4
4		3-4	4	1-2	3
5		3-4	4	3-4	3-4
6		3-4	4	4-5	4-5
7		2	1	4-5	4

注) 이 表의 수치는 汗日光: 알칼리汗, 耐鹽素: 變退色, 酸加水分解: 羊毛汚染, 過酸化세탁: 綿汚染의 값이다.(染色濃度 2%)

즉 주반응기로서는 산, 산화체, 열 등에 안정한 vinylsulphone기를 가지며 vinylsulphone형 반응염료의 결점인 흡착성, 알칼리안정성, 내염성, 땀耐光堅牢度を 개량한 것이며 흡착속도가 mild하기 때문에 균염을 얻을 수 있다.

1. 堅牢性 反應染料

염색공장에서는 원유가격이 비싸고 여러자재 및 인건비가 증가하는 중에서도 省 energy, 省資源, 省力化에 의한 염색가공 cost의 절감에 노력하고 있으며 한편으로는 소비자 뉴스에 합당한 차별화상품, 소비자 claim이 없는 堅牢도가 우수한 제품을 만들어가는 것도 매우 중요하다. 반응염료의 堅牢度の 문제에 대해서는 이미 말한 바와 같으나 色素母體 및 반응기가 다른 각종 반응염료에 대해 그 화학구조와 최근 소비자 claim의 점에서 문제가 되어있는 땀耐光, 耐鹽素, 鹽加水分解(염색물의 경시안정성), 과산화세탁에 대한 堅牢度 관계를 보면 Table 10과 같다¹⁵⁾. Table 10의 No. 1-6의 반응염료는 耐光, 땀耐光이 좋고 活性鹽素에 대해 안정한 대표적인 色素母體(otanil산을 H 산으로 coupling한 것)를 써서 여러 반응기와 조합한 것이다.

이 표에서 나타낸 바와 같이 어떤 염료도 반응기와는 상관없이 땀耐光, 鹽素堅牢도가 세다. 그러나 산가수분해, 과산화세탁 堅牢度에서 보면 No. 1의 vinylsulphone/monochloro triazine계 반응염료는 No. 2, 3의 monochloro 또는 monofluoro triazine계 반응염료에 비해 약간 낮으며 No. 4의 dichloro quinoxaline계, No. 5의 difluoro monochloro pyrimidine계 반응염료에 비해 비교적 우수함을 알 수 있다. No. 6은 No. 1의 triazine 대신에 -CO-에 의해 色素母體와 반응기 group을 결합한 것으로 vinylsulphone기로 반응하고 있기 때문에 산가수분해, 과산화세탁에 대해 안정하다. No. 7은 diazo 성분쪽에 vinylsulphone기를 넣은 반응염료로서 산가수분해, 과산화세탁에 대해서는 안정하나 아조기의 ortho位에 sulphone산기가 없기 때문에 耐鹽素성이 매우 나쁘다.

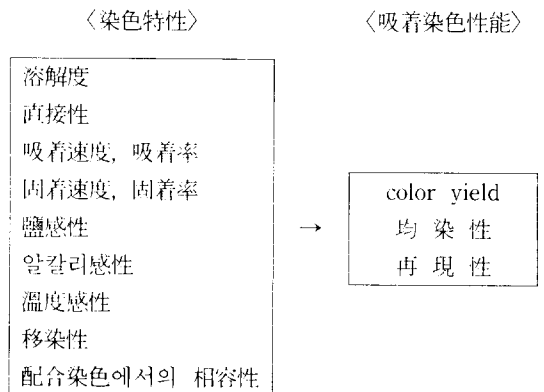
이상과 같이 땀耐光이 좋고 活性鹽素에 대하여 안정한 色素母體와 산가수분해, 과산화세탁에 대하여 안정한 vinylsulphone기와 triazine환이나 -

CO-로 연결함으로써 각종 건뢰도면에서 이상적인 반응염료를 얻을 수 있다.

2. 染色性

반응염료에 의한 cellulose 섬유에 흡착염색에 있어서 최대의 문제점은 전술한 바와 같이 흡착율, 고착율이 낮고 대량의 염료가 배수중에 버려지기 때문에 color yield가 낮아지는 것이지만 여기에 均染性, 染色의 再現性도 중요한 문제이다. 이들의 흡착염색성능(performance)에 영향을 주는 염료의 특성은 Table 11과 같다.

Table 11. 染料特性和 吸着染料性能



1) color yield

먼저 땀耐光이 좋고 活性鹽素에 대해 안정한 色素母體에 의해 각종반응기를 붙인 반응염료의 화학구조와 흡착율, 고착율 등의 관계를 보면 Table 12와 같다¹⁵⁾. No. 8의 반응은 二官能이기 때문에 No. 9-11의 單官能 반응염료에 비해 고착율이 높고 color yield도 높다. 다시 이들의 화학구조에 대해 자세히 보면 먼저 No. 8은 色素母體와 vinylsulphone기 group을 triazine환으로 결합한데 대해 No. 9은 -CO-로 결합되어 있다. 염료중간체 또는 반응기 group의 2개의 아미노기를 결합시키려면 일반적으로 phosgene(COCl₂: 염화 carbonyl)을 써서 요소결합(-NHCONH-)을 만드는 방법과 염화 cyanur를 써서 triazine 결합을 만드는 방법이 널리 알려져 있으나 반응염료의 경우에도 직접염료의

경우와 같이 요소결합에 비해 triazine 결합쪽으로 만들어진 염료의 직접성(흡착성)이 높고 특히 고온수용액에서의 결합의 안정성이 우수하다. 다음에 No. 10의 monochloro triazine계 염료에 비해 최근 개발된 No. 11의 monofluoro triazine계 염료가 40℃의 낮은 온도에서 염색이 가능하므로 상대적으로 직접성이 높고 고착율도 향상하고 있으나 No. 8의 二官能型에는 고착율의 점에서 미치지 못하고 있다. 보통 직접성이 높은 염료는 cellulose 섬유와의 친화성이 높기 때문에 염색후의 미고착 염료의 제거가 곤란하나 No. 8은 흡착율, 고착율이 높으면서도 No. 11에 비해 wash-off성이 좋다. 그 원인으로는 Table 7에 나타난 것처럼 vinylsulphon계 반응염료는 sulphite ethylsulphone, vinylsulphone(活性體), hydroxy ethylsulphone(加水分解體)에서 직접성이 크게 다르며 특히 염색시의 vinylsulphone체에 비해 염색후의 hydroxy ethylsulphone체의 친화성이 크게 저하하기 때문이다. 한편 monochloro triazine계 염료는 활성 halogen체(活性體)와 OH체(加水分解體)로서 직접성이 거의 차이가 없기 때문에 염색중과 염색후에 친화성이 변화가 없고 wash-off성이 나쁘다.

2) 均染性, 再現性

반응염료에 의한 cellulose 섬유의 염색에서 均染性, 再現性이 좋은 염색물을 얻기 위하여 요망되고 있는 染色特性을 정리하면 다음과 같다.

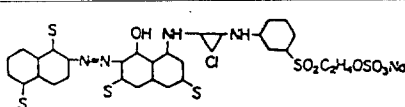
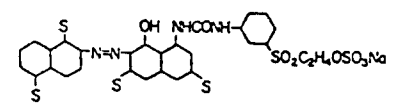
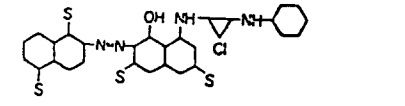
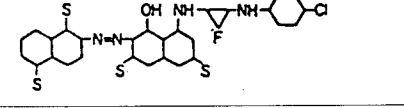
(1) 흡착속도, 고착속도가 늦으며, 염, 알칼리, 온도 등에 대한 感性(sensitivity)이 적은 것, 즉 이들의 조건이 변화함에 따라 염료의 흡수가 급격하게 일어나지 않을 것.

(2) 일차흡착상태(알칼리 無添加)에서의 移染性이 좋을 것.

(3) 配合染色에 있어서 흡착속도의 相容性이 좋을 것.

이들은 어떤 것이나 염료의 화학구조에서 온 특성이며 이들에게 문제가 있는 염료라도 染色操作(鹽, 알칼리의 분할첨가), 染色機의 개량(wince → Jet 염색기)이나 computer 이용 등에 의한 염색공정 관리의 강화 등에 의해 어느정도는 해결이 가능하나 어떤 것도 염색 cost의 상승에 연결된다. 그 중에서 특히 흡착성에 대한 염색온도의 영향(溫度感性)은 면 knit 염색의 대부분이 wince에서 이루어지는 현상에서는 均염성, 再現性에 있어서 가장 중요한 요인이다. Fig. 8은 Table 10의 각

Table 12. 各種 反應基와 染色性

No.	染料	最適染色溫度 (°C)	一次吸着率 (%)	二次吸着率 (%)	固着率 (%)	Wash off 性 (級)
8		60	33	78	59	4
9		60	26	48	40	4
10		60	30	56	43	3
11		40	52	81	55	3

被染物: 未 mercer 綿 knit, 染色濃度 2%, 당초 50g/l, 소다灰 20g/l
 浴比 1:20, 染色時間 60分

중반응기를 가진 염료에 대해 40-80°C에 未 mercer 綿 knit를 흡착염색하였을 때의 상대적인 color yield를 비교한 것이다.

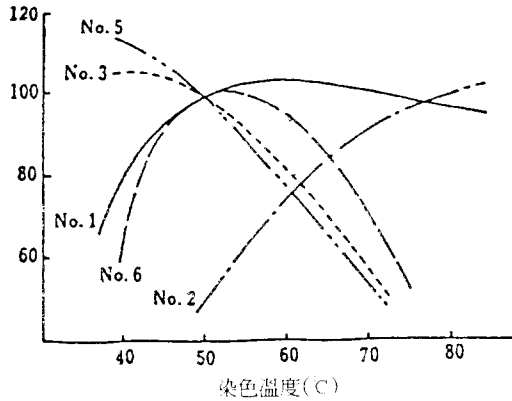


Fig. 8. 각종 反應染料의 溫度感性.

被染物: 未 mercer 綿 knit, 染色濃度 3%, Na_2SO_4 50g/l, Na_2CO_3 20g/l, 욕비 1:20, 염색 시간 60분

No. 3의 monofluoro triazine계 염료와 No. 5의 difluoro monochloro pyrimidine계는 40°C 부근에서 최대의 color yield를 나타내고 그후는 온도의 상승과 더불어 급격하게 저하하고 있으며 No. 6의 vinylsulphone계 염료는 50-60°C에서 최대가 되며 또 No. 2의 monochloro triazine계는 80°C 부근에서 최대가 된다. 여기에 대해 No. 1의 vinylsulphone/monochloro triazine계 염료에서는 50-80°C에서 2개의 반응기가 서로 보완하기 때문에 거의 color yield의 변화가 없다. 따라서 전술한 바와 같이 특하면 knit의 wince 염색처럼 염색욕중의 온도분포가 불균일한 경우에는 그 위력을 충분히 발휘할 수가 있을 것이다. 반응염료의 흡착율, 고착율을 향상시키기 위하여 반응염료를 2분자 연결시켜 분자량을 크게한 염료가 개발되었으나 역으로 균염성, 세정성 문제가 나와 있는 것도 있다. 여기에 대해 Table 12의 vinylsulphone/monochloro triazine계 염료는 중용의 직접을 가지며 더욱 고착율이 높다는 사실에서 高固着率/均染性의 모순을 어느정도 해결할 수가 있다.

配合染色에 있어서 吸着速度의 相容性도 개개의 염료의 화학구조에 의해 지배되나 Table 12의 vinylsulphone/monochloro triazine계 염료의 경우에는 반응기부분의 분자량이 크고 상대적으로 色素母體부분의 비중이 적어지기 때문에 이 형의 염료끼리는 비교적 相容性이 좋다. 다음에 염색후의 세정성은 이 염색법, 날염법에 있어서도 공통의 큰 문제이며 특히 흡착염색의 경우에는 세정시간은 염색시간의 약 2배가 필요하다고 말하고 있다. 대단한 堅牢性을 가진 염료를 사용하여도 洗淨이 불충분하여 염색물에 미반응의 염료 혹은 가수분해 염료가 존재한 경우에는 습윤건조도에 영향을 주는 중요한 인자이다. 이미 말한 바와 같이 vinylsulphone계 반응염료는 다른 반응기의 염료에 비해 용이하게 세정되며 활성상태에서 같은 直接性을 나타낸 monochloro triazine계 염료의 약 반정도의 시간으로 세정을 완료할 수가 있다.

3. Cold pad batch 染色性

Cold pad batch 염색은 가장 energy 소비가 적은 염색법으로 주로 반응염료에 의한 cellulose 섬유염색에서 실용화되어 있으며 그 염색 cost는 wince에 비해 약 50-60% 정도라고 말하고 있다. Cold pad batch 염색에 있어서 염료의 문제점으로는 다음과 같은 것을 들 수 있다¹⁵⁾.

(1) 염료에 따라서는 알칼리욕 중에서 응집하거나 가수분해가 현저히 빠른 것이 있다. 또 가수분해가 늦은 염료는 염착속도가 늦으며 특히 겨울에는 충분한 color yield를 얻을 수 없다.

(2) 알칼리제에 의해 tailing성이 크게 다르다. 이 이외에 cold pad batch 염색 전반에 걸친 문제점으로는 다음을 들 수 있다.

- (1) 피염물의 전처리후의 건조와 냉각이 필요하다.
- (2) 한편 knit에서는 edge mark를 방지하기 곤란하다.

먼저 염료구조, 주로 반응기와 알칼리욕 안정성 (color yield의 보유율)의 관계를 보면 Fig. 9에 나타난 것처럼 Table 12의 No. 10의 monochloro triazine계, No. 8의 vinylsulphone/monochlorotriazine계는 알칼리욕에서 안정성이 있으나 No. 9의 vinylsulphone계, No. 11의 monofluoro triazine계는

시간이 경과함에 따라 급속하게 분해하여 color yield가 저하된다.

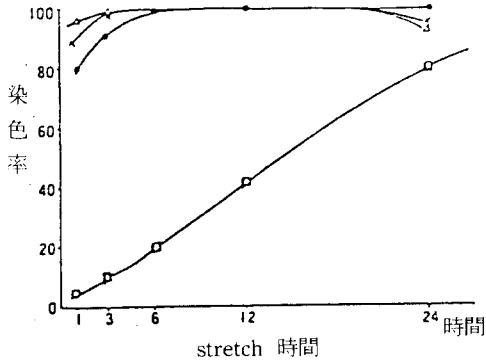


Fig. 9. Cold pad batch 染色에 있어서 알칼리浴 安定性.

---○--- : No. 8 vinylsulphone/monochloro triazine
 -×- : No. 9 vinylsulphone
 -□- : No. 10 monochloro triazine
 -△- : No. 11 monofluoro triazine
 알칼리처방 : 40° Be 苛性소다 12ml/l
 無水芒硝 30g/l

다음에 이들 4종의 반응염료의 cold pad batch 염색에서의 고착속도를 보면 Fig. 10에 나타난 것처럼 No. 8의 vinylsulphone/monochloro triazine계 염료는 8-10시간(一夜間)으로 거의 평형에 달하고 그후 stretch 시간을 연장하여도 염착율의 저하는 일어나지 않는다.

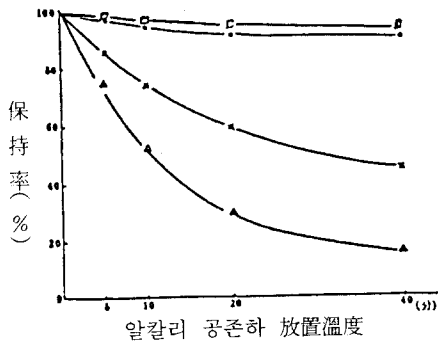


Fig. 10. Cold pad batch 染色에 있어서의 染着速度.

여기에 대해 No. 9의 vinylsulphone계 및 No. 11의 monofluoro triazine계는 No. 8에 비해 약간 고착속도가 크나 stretch 시간의 연장에 따라 가수분해 때문에 염착율은 오히려 저하한다. 한편 No. 10의 monochloro triazine계의 경우는 고착속도가 극히 낮고 평형에 도달하는데 2-3일을 요하며 cold pad batch 염색에 있어서 염색용으로는 부적당하다. 따라서 No. 8의 vinylsulphone/monochloro triazine계 염료가 cold pad batch 염색용으로도 좋은 염료라 할 수 있다.

참 고 문 헌

1. U. Ruf and W. B. Egger : *Textilveredlung*, 13, 304(1978).
2. 편집부, *한국의 화학공업화 기술*, p. 243(1993).
3. 藤本; *染色工業(日本)*, 27, 536(1979).
4. 安部田; *染色工業(日本)*, 28, 476(1980).
5. 學振 120 委員會, “*新染色加工講座, 第1卷*”, p. 136(1971).
6. G. Siegrist and M. Haelters, *Melliand Textilber*, 60, 590(1979).
7. E. Brenner, *Textilveredlung*, 12, 105(1977)
8. C. L. Bird and W. S. Boston Ed, “*The Theory of Coloration of Textiles*” Chapter 7 Reactive Dyers-Fiber System(P. Rys & H. Zollinger) p.326, Dyers Company Publication Trust(1975).
9. H. H. Sumer and C.D. Weston, *Am. Dyers Repr.*, 52, 442(1963).
10. 須田, 樹澤, 學振 120 委員會 年次報告, 29, 79(1977).
11. P. Gregory et al, *J. Soc. Dyers Colour.*, 94, 402(1978).
12. L. Schmidt, *Textilveredlung*, 13, 293(1978).
13. D. R. Hildebrand, *Chem. Technol.*, 8, 224(1978).
14. 金公朱, 李延玟, “*染色化學*”, 형설출판사, p. 246 (1991).
15. 藤岡, 安部田, *染色工業(日本)*, 28, 580(1980).
16. 安部田, 中塚, *染色工業(日本)*, 28, 214(1980).