

염색, 조제, 약제의 화학(1)

1. 정 의

가. 염료

색을 가지는 화합물로서 착색용으로서의 용도를 가지는 것을 색소라고 한다. 이중에서 섬유 기타의 기재에 물, 기타의 매체로 염착될 수 있는 (친화성이있는) 물질을 염료라고 한다.

한편 이와 같은 기질에 대하여 염착성이 없는 것을 안료라고 한다.

나. 염색가공용 약제

염색가공하는데 있어서 염료의 성능을 최고로 발달시키기 위하여 사용하는 약제를 일반적으로 조제라고 하며, 화합물로서는 산, 알칼리 염, 산화제, 환원제, 계면활성제, 효소 등이 있다.

또 정리가공제는 염색후 기질의 부가가치를 향상시키기 위하여 사용되는 것으로서 각종 수지류 등이 이에 해당한다.

이들을 염색과 관련하여 분류하면 다음과 같다.

- 염색전에 사용하는 약제 : 발호제, 정련제, 표백제 등
- 염색시에 병용하는 약제 : 완염제, 축염제, 균염제, 발색제, 고착제 등
- 염색후에 사용하는 약제 : 각종 정리가공제 등

2. 염료개설

가. 발색기구

1) 빛의 흡수와 색

전자파장중 우리들이 볼 수 있는 파장역(400~800nm)의 것을 가시광선이라

고 한다. 태양의 백색광원은 이 파장역에 걸친 각 색의 밸런스에 의하여 우리들에게는 희게 보이고 있지만 이 파장성분의 일부가 흡수되면 투과광은 다른 특정한 색을 나타낸다. 흡수된 파장의 색을 스펙트럼색이라 부르며, 반사하여 우리들의 눈에 느껴지는 색을 여색이라고 한다. <표 1>

<표 1> 흡수광과 색상

波長 (nm)	吸收된色	余 色	深 淺
400~435	紫	黄 綠	淺 ↑
435~480	青	黄	
480~490	綠 青	橙	
490~500	青 紫	赤	
500~560	綠	赤 紫	↓ 深
560~580	黄 綠	紫	
580~595	黄	青	
595~615	橙	綠 青	
615~750	赤	青 綠	

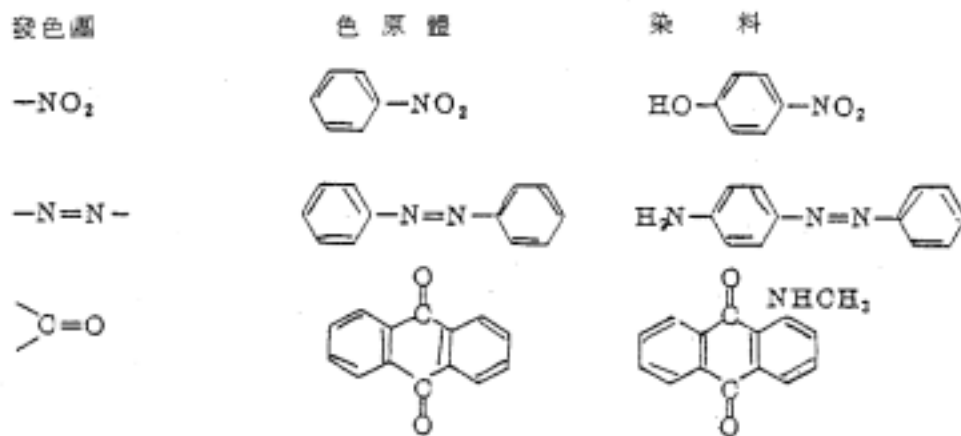
가시광선이 전파장영역에 걸쳐서 완전히 흡수되면 그 물질은 검게 보이고, 반대로 전파장에 걸쳐서 균일하게 반사되면 희게 보인다.

2) 염료의 화학구조와 색

① Witt의 발색단설

1876년에 발표된 O.N.Witt의 발색단설은 경험적인 것이지만 오늘날에도 진실이다. 그는 유기화합물이 발색하기 위해서는 잠재적으로 발색 원인이 되는 구조를 가지는 기를 분자중에 몇 개를 가지고 있을 필요가 있다고 하여 이들의 기를 발색단이라고 명명하였으며, 또 발색단을 분자중에 포함한 방향족 화합물을 색원체라고 명명하였다. 색원체는 일반적으로 색이 옅고 섬유에 대

하여 염착성을 가지고 있지 않으므로 염료로는 되지 않지만, 이것에 아미노기나 수산기 등의 조염기가 들어가면 색이 짙게 되고 염착성이 증가되어 염료로 된다. 이와 같이 색원체에 염색효과와 염착성을 부흥하는 것과 같은 원자단을 조색단이라고 한다. 현재 유기전자론에서는 발색단은 π 전자결합을 가지고 있는 것이며 조색단은 비공유전자대를 가지고 있는 것에 해당된다.



조색도 $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHCH}_3$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$

② 전자론적발색설

일반적으로 유기화합물은 유색, 무색에 불포하고 전자파의 선택흡수를 가지며, 그것이 유색이냐 아니냐는 흡수영역이 가시부에 있느냐 없느냐에 따라 결정된다. 선택흡수는 화합물의 분자내 전자의 공명진동에 기인하고, 광에너지의 흡수에 의하여 刺激된 화합물분자의 에너지수준 E 와 刺激을 받기 전의 기준의 에너지수준 E_0 와의 에너지 차가 흡수파장을 결정한다.

$$E - E_0 = h \nu = h \frac{c}{\lambda}$$

h : 플랑크의 상수

ν : 흡수하는 빛의 주파수

c : 빛의 속도

λ : 파장

$\lambda = c / \nu$ 이므로 적은 勵起에너지의 것은 장파장측에 흡수를 가지게 된다. $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ 와 같은 단결합(일중결합)의 경우에는 이것을 勵起시키는데 필요한 에너지가 크기 때문에 흡수는 큰 주파수, 즉 단파장측에서 일어나므로 전자파의 흡수는 있더라도 색을 나타내지 않는다.

이에 반하여 이중결합 또는 특히 일중결합과 이중결합과의 서로의 반복에 의한 공역이중결합계($-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$)에서는 공역쇄가 길면 길수록 저 에너지에서 쉽게 勵起되므로 흡수파장은 장파장측으로 쏠려 천색에서 염색으로 된다.

나. 주요염료의 발명역사

1856년 최초의 합성염료

염기성염료 Mauve(Perkin)

1860년 산화염료 Anilin Black(Calvert)

1862년 산성염료 Soluble Blue (Nicholson)

1878년 배트염료 Indigo (Baeyer)

1884년 직접염료 Congo Red(Böttiger)

1889년 산성매염(크롬) 염료 Diamond Black F(Lauth, Krekeler)

1893년 황산염료 Vi이 black(Vidal)

1901년 배트염료 Indanthrene Blue RS(Bohn)

1912년 아조익염료 Naphthol AS(Greishaim electron)

1915년 1 : 1 형금속착염염료 Neolan(Ciba)

1923년 분산염료 SRA(Br Celanese) Dispersol, Duranol(BDC)

1940년 형광증백제 Blankophore(I.G)

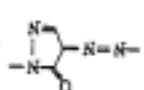
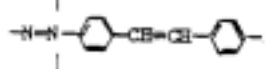
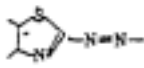
1951년 1:2 형금속착염염료 Irgalan(Geigy)

1956년 반응성염료 Procion(ICI)

1957년 반응성염료 Cibacron(Ciba)

1957년 반응성염료 Remazol(Hoechs)

<표 2> 화학구조에 의한 분류

분 류	化學構造上의 特徵	분 류	化學構造上의 特徵
1) Azo 染料	$-N=N-$	c) Xanthene 染料	
a) Monoazo 및 Polyazo 染料			
b) 金屬錯鹽 azo 染料			
c) Pyrazolone azo 染料		d) Acridine 染料	
d) Stilbene azo 染料		6) Quinoneimine 染料	
e) Thiazole azo 染料		a) Azine 染料	
2) Anthraquinone 染料		b) Oxazine 染料	

分 類	化學構造上的 特 徵	分 類	化學構造上的 特 徵
a) Anthraquinone 誘導體		c) Thiazine 染料	
b) Anthrone 誘導體		7) Methine 染料	
3) Indigoid 染料		a) Polymethine (또는 Cyanine) 染料	
a) Indigo 誘導體		b) Azomethine 染料	
b) Thioindigo 誘導體		8) Quinoline 染料	
4) Phthalocyanine 染料		9) Nitro 染料	
5) Carbonium 染料		10) Nitroso 染料	
a) Diphenyl- methane 染料		11) Benzoquinone 및 Naphthoqui- none 染料	
b) Triphenyl- methane 染料		12) Naphthalimide 染料	
		13) Perinone 染料	
		14) 其他	

<표 3> 염료의 용도별 분류

素 材	染 料	主要發色團, 色原體	化學構造上的 特徵
Cellulose (綿 Rayon Bemberg)	直接染料	Azo(Phthalocyanine)	Sulfon 酸 (Carbon 酸) 基를 가지며, 平面構造 임.
	Vat 染料	Anthraquinone, Indigo	알칼리와 還元劑에 의하여 水可溶性으로 됨.
	黃化染料		黃化소다 還元으로 水可溶性으로 됨.
	Azoic 染料	Azo (纖維上에서 形成)	下漬劑와 顯色劑로 됨.
	反應性染料	Azo, Anthraquinone (Phthalocyanine)	反應基, Sulfon 酸基를 가짐.
Polyamide (羊毛 絹 나일론)	酸性染料	Azo, Anthraquinone	Sulfon 酸基를 가짐.
	酸性媒染染料	Azo, Carbonium, (Anthraquinone)	Sulfon 酸基를 가지며, 染色中에 크롬錯鹽化됨.
	舍金屬酸性染料	Azo	主로 Chrome, Covalt 에 의하여 錯鹽化된 酸性染料임.
Polyester	分散染料	Azo, Anthraquinone Xynoline	물에 不溶이며 分散系로 하여 使用함.
Acryl CDP	Cation 染料	Azo, Methine, Carbonium	4 級 Ammonium 基 또는 Carbonium 基를 가짐.
各種纖維	螢光增白劑	Stilbene (Cellulose 用)	有色染料에 準함.
		Gumaline, Pyrazoline (Polyamide 用)	
		Oxazol (合成纖維用)	

다. 염료의 분류

염료의 분류방법에는 여러 가지가 있지만 가장 널리 행해지고 있는 것은

화학구조에 의한 분류와 용도, 염색법에 의한 분류이다.

전자는 염료의 발색단 또는 색원체에 의한 것으로 염료의 화학구조와의 관련을 이론적으로 취급할 때 사용되며, 후자는 염료의 염색성 등 응용상의 특징에 따라 분류된 것으로 염료의 사용자에게는 편리하다. <표 2>에 화학구조에 따른 분류, <표 3>에 용도별분류를 표시하였다.

<표 4> 일본의 염료생산량의 추이

	1951年	1956	1961	1966	1971	1976	1981	1983
直接染料	3538	4430	5476	7349	8048	4366	3139	3434
Vat 染料	1760	1747	1939	1810	2037	2158	2362	2441
黃化染料 * 1	7718	8940	7708	7294	6318	5284	2948	2451
Azoic 染料 * 2	1080	2262	3337	3978	4643	4681	2508	2865
反應性染料	-	-	57	202	798	2787	4390	5548
酸性染料	518	1003	1613	3120	3960	3458	2410	2474
媒染染料 * 3	450	686	1772	3335	2690	2431	1935	1937
鹽基, Cation 染料	574	859	1056	2177	4215	6384	4601	4972
分散染料	28	114	937	3174	8857	12346	14330	14856
螢光增白劑	-	563	2918	5450	9365	7361	7449	8767
其他	-	1234	641	806	2535	3658	3920	4571
合計	15617	21838	27454	39012	53758	55259	50176	54516

* 1 : 黃化 Vat 染料包含,

* 2 : 下漬劑 및 顯色劑의 合計

* 3 : 媒染染料 包含

라. 염료의 생산량

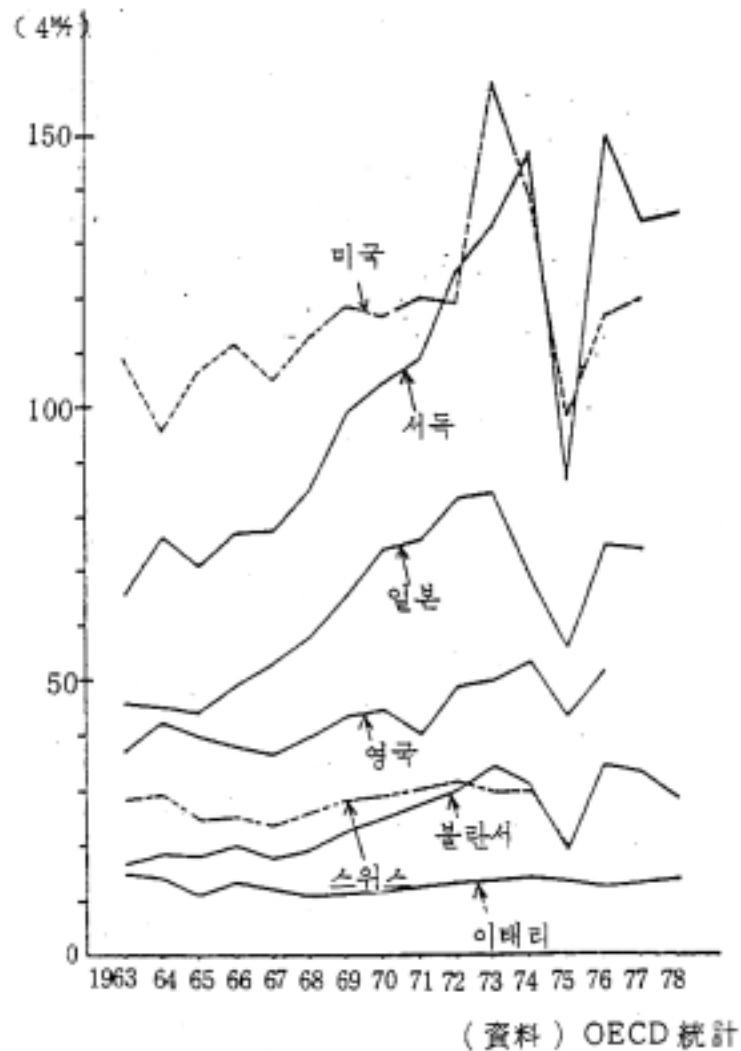
1) 일본의 염료생산량

일본에서 합성염료가 생산되기 시작한 것은 1916년이며, 당초는 직접염료, 염기성염료, 산성염료, 황화염료, Azoic염료 등이 주요생산품목이었지만, 특히

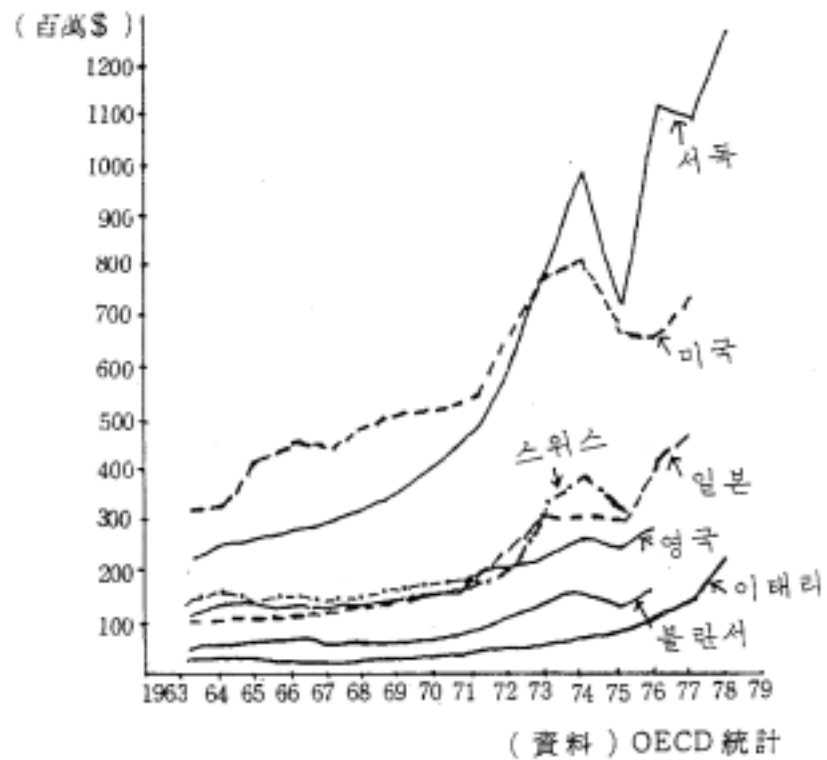
2차세계대전후의 합성섬유의 출현등 섬유산업의 대폭적인 변화에 따라 <표 4>에 표시한 바와 같이 염료의 생산내용도 크게 달라졌다.

2) 세계의 염료생산량

OECD에서 종합한 세계의 생산량 및 생산금액은 <그림 1> 및 <그림 2>와 같다.



<그림 1> 세계의 염료생산(수량)



<그림 2> 세계의 엽료생산(금액)

서독, 스위스의 엽료는 단가가 높은 고급품을 주체로 신장이 계속되어 있는 데 반하여, 미국의 엽료는 1970년대에 너무 신장되어 골치를 앓고 있다.