염색 기술자를 위한 염료 화학

- 염료 개론(1)-

현재 공업적으로 사용되는 염료에 대해서는, 염료 메이커로부터 염색 성능 및 견뢰도에 관한 정보가 많이 제공되고 있다. 따라서, 염색 기술자가 염료의 화학 구조와 관련된 정보를 알지 못해도 실제 염색에 지장을 주는 일은 없지만, 보다 수준 높은 염색을 하기 위해서는 염료 화학에 관한 지식이 필요한 것도 사실이다.

또한, 염료 화학은 유기 화학을 기초로 하여 발전해 왔고, 종래부터 염료 화학을 논하는 경우에는 항상 염료를 제조하는 입장에서 유기 화학 측면에서의 논의가 주체였다. 여기에서는 유기 화학의 측면에서 해설과 함께 염료와 실제적인 염색 화학을 연관시켜 해설하고자 한다.

1. 염료란?

물체의 가시광선을 쪼이면 특정한 색이 나타난다. 이것은 물체가 선택적으로 가시광선을 흡수하게 되면서 이 때 흡수되지 않은 반사광이 고유의 색상을 나타내기 때문이다. 이와 같이 고유의 색을 갖는 물질을 색소라고 한다.

일반적으로 색소 가운데 물을 용해되거나 분사된 상태에서 섬유에 친화성이 있으며, 동시에 세탁하여도 쉽게 탈락되지 않고, 일광이나 열 같은 외부 조건에 대해 내구성이 있는 것을 염료라고 한다. 한편 색소 가운데 그 자신만으로는 섬유에 대해 염착성을 갖지 않는 것을 안료라고 한다.

염료는 본래 천연 섬유, 합성 섬유 등의 각종 섬유를 염색할 목적으로 개

발된 물질이지만, 현재는 섬유 이외에 고무, 플라스틱, 종이, 피혁, 유지, 모피, 시멘트, 목재, 금속 등의 염색이나 착색에도 사용되고 있다. 또한 식품, 의약품, 화장품, 컬러 사진 등에도 응용되고 있으며, 더욱이 잉크 토너 같은 정보기록용이나 편광 필름 및 액정 관계 정보 표시용 기능성 색소 분야에도 이용되는 등 일상 생활에서 정서적인 환경과 쾌적성을 부여하는 데 도움을 주고 있다.

2. 염료의 역사

염료는 옛날부터 인간의 일상 생활에서 밀접하게 사용되었다. 고대에 사용되던 염료는 자연계에 있는 초목이나 조개류 등으로부터 얻은 천연 염료가 사용되었으며, 당시는 매우 귀중한 것이었다. 합성 염료의 출현은 1856년 영국의 W. H. Perkin에 의해 최초의 합성 염료산이 시작되었다. 그 후 염료에 대한 연구는 독일과 스위스로 확장되어 독일에서는 Bayer(1862년 현재 DyStar), MLB(1862년, Hoechst를 거쳐 현재는 DyStar), BASF(1865년, 현재는 DyStar) 등이 염료를 생산하기 시작하였고 스위스에서는 Geigy(1863년, 현재는 Ciba), Ciba(1885년), Sandoz(1886년, 현재는 Clariant)가 각각 염료 생산을 개시하였고, 그 후 수많은 염료가 개발되었다. 또 일본은 1910년대가 되어 日本染料(현재의 住友化學), 三井 · 山(현재의 三井化學) 등이 염료를 생산하기 시작하였다.

그 후 염료 공업은 순조롭게 발전해왔지만, 1990년대에 들어서면서부터 서구를 중심으로한 선진국에서의 환경문제와 개발도상국에서의 염료 공업 발전 등 상황의 변화로 인해, 서구의 대형 염료 메이커를 포함한 통폐합이 추진되고 있다.

주요 염료의 개발역사를 정리하면 <표 1>과 같다.

<표 1> 주요 염료의 개발 역사

연 도	사 항
1856	최초의 합성 염료 카티온 염료 Mauve(Perkin)
1860	산화염료 Aniline Black(Calvert)
1862	산성염료 Soluble Blue (Nicholson)
1878	배트염료 Indigo (Bayer)
1884	직접염료 Congo Red(Boettiger)
1889	산성매염(크롬)염료 Diamnond Black F(Lauth, Krekerler)
1893	황화염료 Vidal Black (Vidal)
1901	배트염료 Indanthrene Blue RS (Bohn)
1912	아조익 염료 Naphthol AS (Griesheim Elektron)
1915	1:1형 금속 착염 염료 Neolan (Ciba)
1940	형광 증백제 Blankophor (IG)
1951	1:1형 금속 착염 염료 Irgaran (Geigy)
1954	양모용 반응성 염료 Remalan (Hoechst)
1956	셀룰로스 섬유용 반응성 염료 Procion (ICI)

3. 염료의 분류

염료의 분류 방법으로는 그 화학 구조(발색단 또는 색원체)를 기반으로 한 화학구조상의 분류와 물성 및 염색성을 기반으로 한 염색상의 분류가 널리 행해지고 있다.

3.1 화학 구조상의 분류

염료 발색계의 화학구조를 기반으로 분류하는 방법은 염료의 화학구조를

이론적으로 취급하는 경우에 유용하다. Color Index의 Chemical Constitution편의 분류에 준하여 행해지는 경우가 많다.

3.2 염색상의 분류

섬유에 대한 염료의 염색성 등 응용상의 특징에 의거하여 분류하는 것으로서, 염색공장과 같이 염료를 사용하는 측면에서 편리한 분류방법이다. 일반적으로 염료 종속에 의한 분류라고 부르고 있으며, 염색 업계에서는 이 분류법을 널리 채용하고 있다. 섬유 소재별 주요 염료에 대한 염색상의 분류와 화학 구조 및 응용상의 특징을 정리하여 <표 2>에 나타냈다. 또한 주요한 화학 구조가 어느 종속의 염료에 사용되고 있는가를 <표 3>에 정리하였다. 이 표에서 특히 아조 및 안트라퀴논계의 발색계가 많은 염료 종속에 이용되고 있음을 알 수 있다.

<표 2> 염료의 염색상 분류

소 재	염 료	화학 구조 및 응용상의 특징
셀룰로스	직접염료	설폰산기(카복실기)를 가지며, 평면구조를 취한다.
면	배트염료	알칼리와 환원제에 의해 수용되며, 염착 후 불용화 된다.
마	황화염료	황화나트륨 환원에 의해 수용되며, duackr 후 불용화 된다.
레이온	아조익염료	하지제와 현색제에 의해 섬유상에서 디아조화 커플링을 한다.
벰베르크	반응성염료	반응기 설폰산기를 가지며, 섬유와 공유 결합을 만든다.
	산성염료	설폰산기를 갖는다.

나일론	산성매염염료	설폰산기를 가지며, 염색 중에 크롬 착염화된다.
	금속착염산성염료	주로 크롬, 코발트에 의해 착염화된 산성 염료
폴리에스터	분산염료	물에 불용성으로 분산계에서 사용한다.
아크릴, CDP	카티온염료	제4급 암모늄기 또는 카보늄기를 갖는다.
모든섬유	형광증백제	공역 이중 결합을 가지며, 자외선을 흡수, 가시부에서 형광을 발한다.

<표 3> 염료의 화학 구조와 염료 종속과의 관계

발색계	섬유	셀룰로스					폴리아미드		폴리에스터	아크릴	각종
	염료	직접	배트	황화	나프톨	반응성	산성매염	금속착염산성	분산	카티온	형광
니트로							△		○		
아조	벤젠아조				○	○	△		◎	○	
	나프탈렌아조	◎			◎	◎	◎	◎			
	복소환아조	△				○	○	○	◎	◎	
스틸벤		○				△	△				◎
카보늄	트리페닐메탄						○			◎	
	키산틴						△			◎	
키노린									○		
메틴	폴리메틴									◎	
	아조메틴									◎	
디아졸				◎							
키논이민				◎						○	
안트라퀴논	단환계	△	△			○	◎		◎	△	

	다환계		◎								
인디고이드			◎								
프탈로시아닌		○				○	△				

주) ◎ : 많이 사용되고 있음, ○ : 사용되고 있음, △ : 조금 사용되고 있음

4. 발색 이론

염료의 화학 구조와 색상과의 관계에 대해서는 물리 화학적인 면에서 설명하기로 한다.

4.1 빛의 흡수와 색상

인간의 시각으로 느낄 수 있는 파장(약 400~700mm)의 빛을 가시광선이라고 부르며, 이 파장 영역에 걸친 빛의 균형에 의해 이간의 눈은 태양광선을 흰색으로 지각한다. 태양광선 중 일부 파장의 빛이 물질에 흡수되면 그 반사광은 별개의 특정 색으로서 관찰된다.

색을 나타내는 물체에 태양광을 조사하면 물체는 어느 파장 영역의 빛 만을 선택적으로 흡수하고, 그 여색이 관찰된다. 예를 들어 가시광선 영역의 최단 파장 영역의 자광선만을 흡수하는 경우에 그 물체는 녹황색으로 보이고, 최장 파장 영역의 적~자적 광선만을 흡수하는 경우에는 청록-녹색으로 보인다. 또한 가시광선이 전파장 영역에 걸쳐 완전히 흡수되면 그 물체는 검게 보이며, 바대로 흡수되지 않고 전파장 영역에 걸쳐 균일하게 반사되면 희게 보인다. 이처럼 우리가 지각하는 물체의 색상은 가시광선의 흡수되는 파장 영역에 의해 결정된다.

흡수 스펙트럼과 관찰되는 여색과의 관계를 <표 4>에 나타내었다.

<표 4> 빛의 파장과 색상과의 관계

흡수광		관찰되는 색
파장(nm)	흡수광 색	여색(余色)
400~435	자 색	녹황색
435~480	청 색	황색
480~490	녹청색	등색
490~500	청록색	적색
500~560	녹색	적자색
560~580	황록색	자색
580~595	황색	청색
595~610	등색	녹청색
610~750	적색	청록색
750~800	자적색	녹색

4.2 색 지각의 과정

색은 인간의 시각에 의해 판별할 수 있는 것으로, 색 지각의 과정을 나타내면 다음과 같다.

① 물체에 빛 조사

② 물체상의 색소에 의한 빛이 선택 흡수

③ 반사 또는 투과광의 눈으로 입사

④ 망막 상에서의 색 자극의 발생

⑤ 대뇌에 자극 전달

⑥ 대뇌에서의 시각발생에 의한 색의 인식

의 순서로 작용하며, 색소는 색 지각 입력의 역할을 완수한다.

4.3 색과 화학 구조와의 관계

염료의 색은 염료 분자 화학 구조의 전자계로 설명할 수 있다. 합성 염료의 출현 이후 유기화합물의 색과 염료 분자의 화학 구조와의 관계를 명확히 하려는 연구가 진행되어 왔다. 발색은, 근사적으로는 염료 분자가 가진 π전자(벤젠 등의 평면 구조를 가진 방향족 탄화수소에 대하여 분자 평면에 반대칭 궤도에 있는 전자를 π전자라고 함)와 관계가 많으며, 전자계의 진동이 백색광 특정 파장의 빛 에너지를 흡수함으로써 일어난다고 알려져 있다.

색과 화학 구조와의 관계에 대해서는, Witt의 발색단설(1876년), Armstrong의 퀴노이드설(1888년), Hewitt설(1907)등의 경험을바탕으로 한 사고 방식이 제안되었다.

한편 Hartley는 1980년에 화합물의 흡수 스펙트럼과 색을 관련시켜, Buyer의 공명설, 1935년) 등에 의해 색과 화학 구조와의 관계를 양자 화학의 개념으로 설명하였다. 그 후 분자 궤도법의 발전과 함께 화합물의 전자 에너지 상태와 흡수 스펙트럼과의 관계에 대한 이론이 진전하면서 종래 경험 원칙에 대해서도 이론적 해석에 의한 뒷받침이 이루어지고 있다.

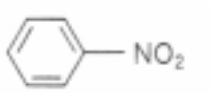
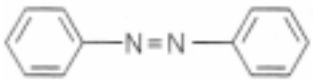
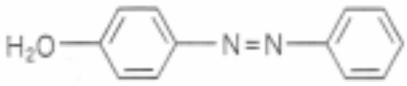
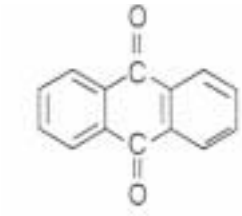
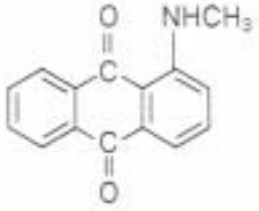
(1) Witt의 발색단설

1876년 독일의 O. N. Witt는 W. H. Perkin의 Mvauve 발명 이후에 합성된 염료에 대해 염료의 색상과 화학구조와의 관계를 정리하고 경험적으로 얻은 법칙으로서 발색단설을 발표하였다.

O. N. Witt에 의하면 유기 화합물이 발색하기 위해서는 그 분자 구조 안에 잠재적으로 발색의 원인이 되는 치환기를 여러 개 갖고 있는 것이 필요하며, 이들 기를 발색단(chromophore)이라고 명칭하였다. 또한 발색단을 분자 안에 함유한 방향족 화합물이 색소의 모체가 되기 때문에 이들을 색원체

(chromogen)라고 명칭하였다. 색원체 자체는 일반적으로 색이 옅고 또한 섬유에 대한 염착성도 낮지만, 색원체에 아미노기(－NH_2)나 수산기(－OH) 같은 조염기를 부여하면 색이 진해지고 보다 높은 염착성을 갖게 된다. 이들 색원체에 심색 효과와 높은 염착성을 부여하는 원자단을 조색단(auxochrome)이라고 명칭하였다. Witt의 설에 의하면 방향환을 갖는 기본 화합물에 발색단과 조색단이 복수 결합함으로서 비로소 유용한 염료를 얻을 수 있게 된다. 이 설은 현재도 경험 원칙으로서 실제와 잘 일치되고 있다.

합성 염료의 개발 역사를 보면 많은 경우에 이 발색단과 조색단의 개념에 의거 하여 염료 분자의 설계가 이루어져 왔다고 할 수 있다. <그림 1>에 발색단, 색원체, 조색단의 예를 나타냈다.

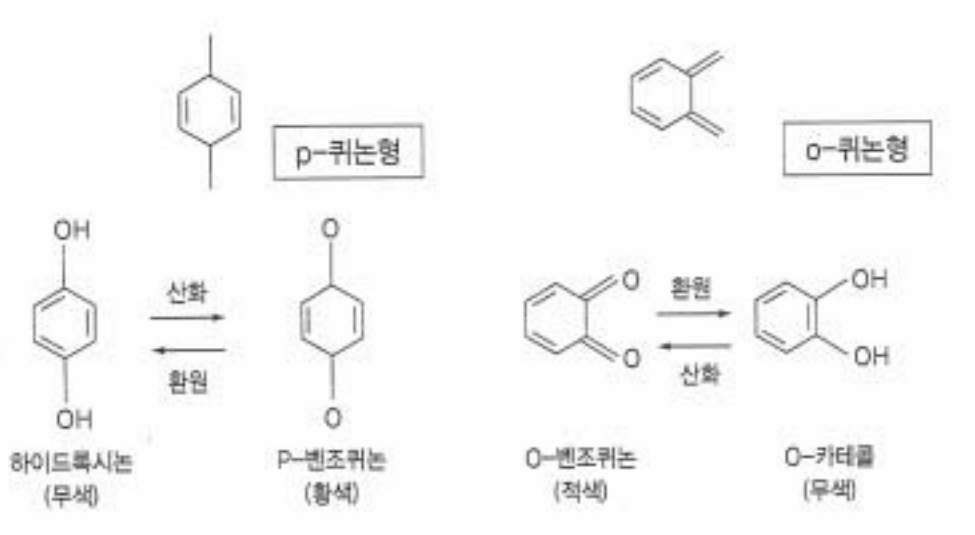
발색단	색원체	염료	조색단
– NO_2			– OH – NH_2 – $NHCH_3$ – COOH – SO_3H
– N＝N –			
>C = O			

<그림 1> 발색단, 색원체, 조색단의 일례

(2) 퀴노이드설

1888년 영국의 H. E. Armstrong에 의해 발표되었던 설이다. 퀴노이드(quinoid) 설에 의하면 유기 화합물이 발색하기 위해서는 분자내에 퀴논형 구

조를 함유하는 것이 필요하다고 되어 있다. <그림 2> 예를 들면 단일 결합(H_3C-CH_3등)을 여기시키는 데는 큰 에너지가 필요하며, 이 경우 흡수는 큰 주파수, 바꾸어 말하면 단파장에서 일어나기 때문에 전자파의 흡수는 있어도 색이 나타나지 않는다.



<그림 2> 퀴논형 구조의 예

또한 이중 결합 및 특히 단일 결합과 이중 결합과의 상호 반복되는 공역 이중 결합계(−C = C−C = C−)에서는 공역 쇄(단일 결합과 이중 결합의 반복 길이)가 길수록 낮은 에너지로 용이하게 여기시킬 수 있으므로 흡수 파장은 장파장 쪽을 이동한다. 흡수가 가시 영역에 일어나면 발색이 되고 점차 옅은 색에서 진한 색으로 관찰된다.

<표 5>에 주요 발색단을 갖는 단단한 화합물의 흡수 극대파장을 나타냈다. 이 표에서 알 수 있듯이 – C = C – 에서 순차적으로 −N = O에 이르기까지 적은 에너지로 여기되어 장파장 쪽으로 흡수가 일어나게 된다. 흡수가 가시 영역으로 이동하는 원인은 Witt의 설에 의한 조색단이 전자계의 긴장을 완화시

켜 보다 낮은 에너지로 여기 된다고 설명할 수 있다.

<표 5> 발색단을 갖는 간단한 화합물의 흡수 극대 파장(λ_{max})의 예

발색단	색원체 또는 화합물	흡수 극대 파장
– C = C –	$CH_2 = CH_2$	200nm
– C = N –	$(CH_3)_2C = O$	230 nm
＞C = O	$(CH_3)_2C = O$	280 nm
– N = N –	$CH_3N = NCH_3$	347 nm
＞C = S	$(CH_3)_2N = S$	400 nm
– N = O	$C_4H_9N=O$	665 nm

(3) 전자론에 의한 발색

일반적으로 유기 화합물은 유 · 무색에 관계없이 전자파를 선택적으로 흡수하며, 이것이 유색인가 아닌가는 흡수파장 영역이 가시부에 있는가 아닌가로 결정된다. 선택적으로 흡수가 일어나는 원인은 빛을 흡수하면서 분자 에너지가 변화하는데 기인하며, 빛 에너지를 흡수함으로써 자극을 받는 화합물 분자의 에너지 수준, Ee와 자극을 받기 전의 기준 에너지 수준, Eg와의 에너지 차가 흡수파장을 결정한다. 즉 빛은 에너지 hv를 갖는 광 입자로 생각되며, 분자가 광 입자와 충돌하여 에너지를 흡수하면 분자 에너지는 그 만큼 높아진다.

$hv = E_e - E_g = \Delta E$ ····· (1)

또는, $h(c/\lambda) = E_e - E_g$ ····· (2)

여기서, E_g : 기준상태의 에너지 수준

E_e : 여기상태의 에너지 수준

h : 프랭크 항수　　c : 빛의 속도

v : 흡수광의 주파수　λ : 흡수광의 파장

$(v = c/\lambda)$

한 분자당 에너지와 파장(nm)의 관계를 아보가드로 수를 이용하여 환산하면,

$\Delta E = (28.6351/\lambda) \times 10^3 kcal/mol$ ····· (3)

으로 표시된다. (3)식으로부터 가시부 영역의 흡수파장(400~800nm)을 나타내기 위한 에너지는 35.8~71.6kcal/mol이 되며, 이것은 분자내의 π전자 에너지의 변화에 대응한다. 에너지 차 ΔE는 분자의 구조와 환경에 의해 결정되므로 흡수 파장도 분자의 구조에 의해 결정된다. 국제 단위계(SI)에서의 열량은 cal 대신에 J(joule)로 표시하게 되어 있다. (1cal　4.2J의 관계에 있음)