

염색 기술자를 위한 염료 화학

- 염료 개론(2)-

5. 염색이론

5.1 염색 현상의 설명

적색이나 청색 화합물이 포함된 수용액에 흰색 천이나 실을 넣으면 용액의 색상에 가까운 적색이나 청색으로 착색된다. 그 후, 물로 세정하면 본래의 흰색으로 돌아가는 경우와 그대로 착색이 남는 경우가 있다. 후자와 같이 천이나 실이 착색되어 세정을 하여도 탈색되지 않는 경우를 염색되었다고 한다. 또한 착색을 목적으로 하지 않았는데 색이 붙어있는 경우에 천이나 실이 오염되었다고 하여 염색과 구별하고 있다.

이러한 염색 현상을 보다 전문적인 표현으로 설명하면, 염료 분자가 용해 또는 분산되어 있는 수용액에 고분자의 기질(섬유)을 침지시키면 용액에 있던 염료 분자가 섬유 쪽으로 이동하고, 이어서 섬유의 표면에서 내부로 이동한다. 동시에 일부 염료 분자가 다시 용액속으로 이행하는 경우도 있지만, 시간이 지나면서 용액 중의 염료 농도는 점차 감소하고 섬유내의 염료 농도는 증가한다. 이 섬유를 수세해도 염료 분자는 섬유내에서 쉽게 빠져나오지 않는다. 이와 같이 용액 중의 염료 분자가 섬유내로 이동하여 잔류하는 현상을 염색이라고 한다.

용액 속에서 염료 분자가 랜덤한 열 운동, 즉 브라운 운동을 하면서 이동하는 농도 분포의 변화 과정을 확산(diffusion)이라고 하는데, 염료 분자의 확산은 용액내에 국한하지 않고 섬유와 같은 고분자 기질내에서도 같은 형태로 일어난다. 염료 분자는 섬유내의 염착 좌석(dye site : 염료가 섬유와 결합

하는 위치를 나타냄)에 염착하게 되는데, 열 운동에 의해 기존 염착 좌석을 벗어나 다음 염착 좌석으로 이동한다. 이러한 현상을 이염(migration)이라고 한다. 무한적으로 염색을 하면 최종적으로 염료는 섬유내의 각 염착 좌석에 균일하게 염착한다 또한 섬유내에서 염료 분자의 확산 속도는 용액내에서의 확산 속도보다 매우 느리기 때문에 공업적으로 효율이 좋은 염색을 하기 위해서는 섬유내에서 염료 분자의 확산속도가 중요하다. 또한 실제 염색에서는 섬유, 염료, 물 그 밖에 무기염, 계면 활성제, pH 조절제 등의 염색 조제를 병용하기 때문에 염색계내에서 각종 약제와의 상호 작용에 의한 현상은 매우 복잡해진다.

염색이 단순히 섬유, 염료, 물로 이루어진다고 가정하고, 수용성 염료에 의한 셀룰로스 염색의 예를 들어보면 다음과 같이 단계적으로 설명할 수 있다.

우선 염욕에서 수용성 염료 분자는 분자내에 있는 친수성기와 물 분자와의 상호작용에 의해 수화(水和 : 염료 분자와 물 분자와의 느슨한 결합)하고 있다. 또한 셀룰로스도 분자내 친수성기와 물분자와의 상호 작용에 의해 수화(셀룰로스와 물 분자와의 느슨한 결합)한다. 다음에 수화한 염료는 셀룰로스의 표면을 향해 확산하여 셀룰로스 표면에 도달하고, 여기에서 염료 분자와 셀룰로스 양쪽 모두 수화한 물 분자를 분리하고, 염료 분자는 셀룰로스의 표면에 흡착된다. 다시 염료 분자는 셀룰로스내의 공간을 통해 섬유 내부로 확산해 간다. 이 과정에서 셀룰로스와 염료 분자와의 사이에 어떤 결합이 일어나면서 염착이 완결된다.

일반적으로 염료 분자가 섬유에 염착하는 과정은 가역적이기 때문에 일단 염착한 염료 분자가 섬유의 다른 부분으로 확산하여 그 부분에 염착하는 경우도 있으며, 또한 섬유에 염착한 염료 분자가 염욕내로 이행하여 확산하는 경우도 있다. 염색의 마지막은 염욕에서의 염료 농도와 섬유 내부에서의 염

료 농도의 비율이 일정하게 되어 외관상 염착이 정지한 것 같은 상태가 된다. 이것을 염착 평형(dyeing equilibrium)이라고 한다. 염착 평형에 이르기까지의 과정에서 염료 분자가 염욕으로부터 섬유로 이동하는 속도를 염색속도(rate of dyeing)라고 부른다.

5.2 염료 분자와 섬유의 결합

염료가 섬유에 염착할 때 염료와 섬유사이에는 각종 결합력이 생긴다. 염료 분자와 섬유사이에서 이전 결합력의 강약이 염색 정도 및 염색 견뢰도를 지배한다. 염료와 섬유간의 결합은 결합 에너지의 크기에 따라 물리 결합 화학결합으로 분류된다.

(1) 물리 결합

2개의 원자 또는 원자단간에 작용력이 약한 경우의 결합을 물리 결합이라고 하며, 결합 에너지는 10kcal/mol이하이다.

1) 수소결합

중성분자간에 작용하는 중요한 인력으로 수소결합이 있다. 수소 결합은 두 개의 분자간에 수소 원자가 개입함으로서 형성되는 결합을 말하며, 수소결합에는 p형과 π 형이 있다.

예를 들어, $XH \cdots Y$ 로 표시되는 XH 와 Y 간의 수소결합을 생각할 때, X 의 전자를 끌어당기는 힘이 H 의 전자를 끌어당기는 힘보다 클 때(이것을 X 쪽이 H 보다 전기 음성도가 크다고 함)는 X 쪽은 전기적으로 음(-)이 되고 H 쪽이 양(+)이 된다. 즉 H 는 X 로부터 전자를 빼앗기고 양성자가 거의 불거숭이 상태로 되어 있다. (이와 같이 핵이 전자를 빼앗기고 알몸상태로 될 수 있는 것

은 수소 원자에서만 가능한 수소 원자의 특유한 성질임.) 여기에 H보다 전기 음성도가 큰 Y라는 원자는 접근할 수 있기 때문에 Y의 고립 전자대와 X-H와의 사이에 상당히 강한 인력이 일어나게 된다. 이 때문에 $XH\cdots Y$ 간에도 꽤 강한 결합력이 작용하게 되는데 이것을 p형 수소결합이라고 한다. (이 개념에 따라 XH기 또는 이것을 가진 원자단을 양자 공여체, Y 또는 이것을 함유한 원자단을 양자 수용체라고 함). 즉 XH, Y라는 계에서 X, Y가 H에 비해 전기 음성도가 큰 경우는 수소결합이 일어난다. 반대로 전자가 아니라 양자(proton)에 주목하게 되면, XH의 양자 공여력 보다 Y의 양자 수용력이 크면 수소 결합이 일어나게 된다. 염료 분자와 섬유간의 수소 결합은 주로 수소(H), 질소(N) 및 산소(O) 원자에 관한 경우이다.

p형 수소 결합력은 매체의 유전율이 큰 경우에는 현저히 약해진다. 따라서 염색 매체로서, 물에 팽윤된 친수성 섬유와 수용성 염료인 경우에는 수소 결합이 기여하는 정도가 적지만, 소수성 섬유와 분산 염료처럼 소수성 염료인 경우에는 p형 수소 결합에 의한 염착을 기대할 수 있다.

또한 양성자 수용기가 π 전자운인 경우에는 π 형 수소 결합이 형성되어 염료 분자의 방향환 및 공역 이중 결합은 양성자 수용기로서 유효하게 작용할 수 있다. 방향환은 소수성이므로 이들과의 π 형 수소 결합은 수용액 중에서도 가능하기 때문에 셀룰로스에 대한 직접 염료의 염착력의 하나로서 설명되고 있다.

2) 반 데 발스 힘(Van der Waals)

분자끼리 전혀 결합력이 없는 헬륨, 네온, 수소, 메탄 등이 저온에서 액체로 될 수 있는 것은 아주 약한 분자간에 결합하는 힘이 작용하고 있기 때문이다. 이 분자간의 힘을 반 데르 발스 힘이라고 한다. 전기적으로 중성인 분

자 AB를 가정해 보기로 한다. 전체가 전기적으로 중성이라도 A...B의 내부에서 A와 B 각각의 전자를 잡아 당기는 힘(전기음성도)에는 강약이 있으며, 즉 결합에 관여하는 전자운은 A, B 어느 것에 편재하면서 전체로 균형을 취한 상태로 되어 있다. 이 때 AB에는 여구 쌍극자 모멘트가 발생한다. 이와 같은 상태의 두 분자가 접근하면 배향에 따라서는 양쪽에 쌍극자간 상호 작용에 의한 인력이 얻어진다. 이러한 인력이 발생하는 요인에 따라 배향력, 유기력, 분산력의 세가지로 분류된다.

- 배향력 : 영구 쌍극자 — 영구 쌍극자간 생기는 인력

- 유기력 : 다른 쌍극자가 접근함으로써 분자내에 유기되어 생기는 쌍극자에 의한 인력, 즉 영구 쌍극자—유기 쌍극자간의 인력. 다만 유기력은 배향력에 비해 매우 약한 힘이다.

- 분산력 : 분자내에서는 끊임없는 전자운의 일시적 흔들림이 발생하는데, 이 흔들림에 의하여 순간적으로 전자운의 비대칭이 일어나고 쌍극자의 능률이 발생한다. 순간적으로 쌍극자는 각각 방향을 바꾸는데, 접근한 임의의 중성 원자간에 작용하는 인력. 쌍극자가 관계하는 인력 가운데 배향력과 유기력을 극성 반 데르 발스 힘이라고 부르고, 분산력을 무극성 반 데르 발스 힘이라고 부르며 양 쪽을 구별하고 있다. 이들 에너지는 배향력에서는 0~2kcal/mol, 유기력에서는 0~0.5kcal/mol, 분산력에서는 0.2~2kcal/mol 정도이다. 반 데르 발스 힘에서, 유기력과 분산력은 분자간 거리의 6승 반비례하고, 배향력은 3승 반비례하기 때문에 유기력과 분산력에서는 분자간의 거리가 중요하며, 분자간의 거리가 충분히 가까워진 경우에 유효하게 작용한다.

3) 소수결합

탄화 수소기나 방향족기 같은 소수성기가 물 속에 존재하는 경우에 소수

기 주변에는 아이스버그(iceberg)라고 불리는 물 구조가 만들어진다. 물 속에서 소수성기는 서로 회합하여 물과의 계면 표면적, 즉 아이스버그를 가능한 줄여 열역학적으로 안정하려고 한다. 이와 같이 물속에서 물 구조에 쫓겨 발휘되는 소수기끼리의 결합을 소수 결합(소수성 수화라고도 부름)이라고 부른다. 소수 결합은 물이 있어야 비로소 생기는 결합력인데, 섬유(고분자)나 염료의 화학 구조 안에는 소수 구조가 존재하고, 염색에는 물이 사용된다는 점에서 염료와 섬유의 결합에는 중요한 역할을 하고 있다.

(2) 화학결합

분자내에서 원자를 서로 결부시키는 결합을 화학결합이라고 부른다. 화학결합과 물리결합의 경계는 애매하지만, 통상 결합 에너지가 10~30kcal/mol 이상의 경우를 화학결합이라고 한다.

1) 이온결합

양이온과 음이온 즉 반대 전하를 가진 이온간에 작용하는 정전기 인력에 의해 연결된 결합을 이온결합이라고 한다. 염료 분자와 섬유에서 이온 결합의 예로는 양모, 견, 나일론 등의 섬유에 있는 아미노기와 산성 염료의 설펀 산기間に 일어나는 결합이 있다.

2) 공유결합

2개의 원자(예를 들어 A, B)가 서로 각각 1개의 부대전자를 내놓아 전자대를 만들고, 이것이 1개의 전자 궤도를 만들어 결합하는 것을 공유결합이라고 한다.



염료 분자와 섬유간의 공유 결합으로는 반응성 염료가 셀룰로스의 수산기 ($-OH$)와의 사이에 에테르 결합을 만들어 염착하는 예를 들 수 있다.

3) 배위 결합

공유 결합이 분자 궤도를 형성하는 전자대를 양쪽 원자에서 한 개씩 내놓고 있는데 비해 전자대가 한쪽의 원자에서만 제공되는 경우를 배위 결합이라고 한다. 염료 분자와 섬유에서 배위 결합의 예로는 산성 매염 염료에서 크롬에 의한 매염 염색을 들 수 있다. 이 경우에 단백질 섬유의 아미노기($-NH_2$)나 카복실기($-COOH$)가 배위 결합에 기여할 가능성이 있는데, 염료와 금속간에 배위 결합물이 생성하고, 이것이 불용성이기 때문에 섬유상에 물리적으로 고정되는 요소가 크다고 생각되고 있다.

대표적인 염색계에서의 염료-섬유간 결합 양식을 <표 6>에 나타냈다.

<표 6> 염료-섬유간의 결합 양식

염료/섬유	결합 양식
직접 염료/면	수소 결합, 분산력
배트 염료/면	수소 결합, 분산력
나프톨 염료/면	수소결합, 분산력
반응성 염료/면	공유결합
산성 염료/양모(나일론)	이온결합, 수소 결합, 분산력
산성 매염 염료/양모	이온 결합, 배위결합, 수소결합, 분산력
분산 염료/폴리에스터	분산력, 수소결합
카티온 염료/아크릴 섬유	이온결합, 분산력, 수소결합