

염색 기초 이론

- 염 색(1) -

1. 염색이란

부엌 등에서 사용하는 스폰지를 오랜 시간에 걸쳐서 염료 수용액에 담구어 두었다가 이것을 꺼내서 물로 씻으면 스폰지 속에 흡입되었던 염료는 전부 탈락해 버린다. 그러나 견이나 면 직물을 적당한 온도의 염료 용액에 담가두면, 씻어도 탈락하지 않게 한다. 후자의 현상을 ‘섬유는 물이 들었다’ ‘염색이 되었다’고 한다.

일반적으로 염색은 각종 섬유를 대상으로 하는데, 이 외에도 종이, 필름, 피혁, 모발 등에도 염색하고 특수한 것으로는 유리 같은 무기물의 염색도 있다. 이것은 현상으로 이루어는지 설명해 보기로 한다.

2. 염료와 섬유의 결합양식

염료 용액에 섬유를 침지하면 염료 분자는 용액 중에 확산하면서 섬유 표면에 도착하여 흡착된다. 염료는 더욱 섬유 내부까지 확산하여 흡착되면서 염색은 종료한다. 이러한 프로세스는 단순하게 보이지만, 실제로는 여러 가지 물리 화학적인 현상이 일어나고 있다.

이것을 열거하면

① 염료 분자는 용액 중에서 어떠한 상태로 존재하고 있는 것일까? 단분자로 용해하고 있는 것일까? 그래도 미셀을 형성하고 있는 것일까? 여기에서는 복잡한 평형이 존재하는 것도 있다.

② 단분자 상태의 염료는 많은 적든 용매화하고 있고 섬유 표면도 수화하고 있다. 섬유 표면에 염료량이 흡착하는데 있어서는 이러한 수화수를 방출하여 흡착한다.

③ 염료 분자가 섬유 표면까지 도달하는 데에는 염욕의 교반이나 액체의 흐름도 영향을 준다. 또 섬유 내부로 확산하는데는 이러한 층을 극복할 필요가 있다.

④ 섬유 표면은 많은 적든 대전하고 있고, 특히 이온성 염료의 확산에서는 이러한 전기 화학적인 장벽을 극복할 필요가 있다.

이러한 모든 과정을 거쳐 염색은 완료하는데, ‘염색되기’ 위해서 섬유와 염료간의 상호작용이 가장 중요하다. 자세한 내용은 염색의 각론에서 소개하기로 하고 여기에서는 염료 분자와 섬유를 구성하는 고분자 사이의 결합에 대하여 정리한다.

2.1 공유 결합

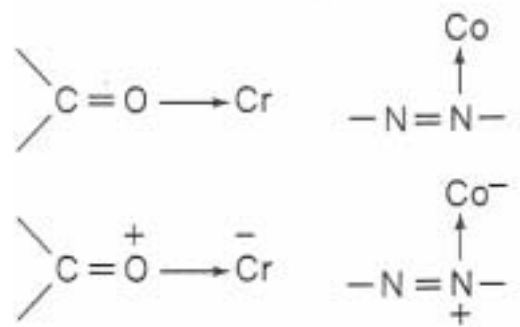
2개의 전자쌍을 2개의 원자가 공유함으로써 생기는 결합을 공유결합이라고 한다. 각종 기체 분자, 염료 분자, 합성 섬유에 있어서 분자 내의 각 결합은 모두 공유결합으로 되어 있다. 염색에서 섬유와 염료의 결합으로 나타나는 것은 반응성 염료의 경우로서, 염료는 섬유의 일부가 되어 버린다.

2.2 이온결합

양이온과 음이온이 정전기력으로 당겨서 서로 결합하는 경우를 이온 결합이라고 한다. 염색에서는 설펜산기($-SO_3^-$)를 가지는 염료(산성 염료 등)가 단백질 섬유의 말단의 아미노기(프로톤화되어, $-NH_3^+$ 로 되어 있다.)에 흡착하는 예가 이것에 상당한다.

2.3 배위 결합

공유결합과 이온 결합이 부분적으로 혼재한듯한 결합으로서, 전자를 주는 쪽의 원자를 전자 공여체, 이것을 받는 쪽을 수용체라고 하고, 주는 쪽에서 받는 쪽으로 화살표로 나타내는 일이 많다. <그림 1>



<그림 1> 배위 결합의 표시 방법

수여체로는 N이나 O등이 있고 수용체로는 금속류가 많다. 염색에서는 크롬 염료에 의한 양모 염색이 좋은 예이다.

2.4 수소결합

전기 음성도가 높은 원자와 결합한 수소 원자가 제2의 전기 음성인 원자에 대하여 친화력을 갖는다. 이러한 인력에 의한 분자 간 결합을 수소결합이라고 한다.

지금 $X-H \cdots O$ 라고 하는 결합을 생각해 보자. X원자의 쪽이 H원자보다 전자를 당기는 힘(이것을 전기 음성도라고 한다)이 크다면 X의 쪽은 비교적 부로 되고, H의 쪽은 정으로 된다. 여기에 Y라고 하는 원자가 근처에 있는 경우, 이러한 Y도 H에 비하여 전기 음성도가 높으면 비교적 +의 H와의 사이에 정전기적으로 강한 결합이 생긴다. Pauling의 전기음성도 표에서는 H보다

큰 값을 갖는 원소로는 C, N, O, F 외에 S, Cl, Se, Br, I 등이 있다.

<표 1> 전기 음성도 값

H			
C	N	O	F
Si	P	S	Cl
Ge	As	Se	Br
			I

상대방 원자의 고립 전자쌍과의 사이의 수소결합을 p형 수소 결합이라고 하고, 이것에 대하여 벤젠 핵이나 에틸렌 결합 같은 π 전자와의 수소 결합을 π 형 수소결합 이라고 한다.

셀룰로스 섬유에 대한 직접 염료의 염착에는 셀룰로스 분자의 수산기와 염료의 아조기나 아미노기, 수산기 등과의 수소 결합이 크게 관여하고 있다. <표 2>는 수소결합 에너지의 예를 나타내고 있다.

<표 2> 수소 결합의 에너지

결합	O-H...O	C-H...O	O-H...N	N-H...O	N-H...N	N-H...F	F-H...F
에너지	24.6±90.8	10.88	16.74~29.29	8.37~12.55	~25.10	~20.92	~29.29
KJ/mol	(5.9±0.2)	(2.6)	(4~7)	(2~3)	(~6)	(~5)	(~7)
(Kcal/mol)							

2.5 반 데르 발스 결합(van der waals)

수소 결합이나 공유 결합으로 결합할 수 없는 중성 분자 간에 일하는 미

소한 인력의 총칭으로 다음의 3종류를 들 수 있다.

① 쌍극자 간의 배향 효과(거리의 3승에 반비례)로서 극성 반 데르 발스 결합이라고 한다.

② 분극성 분자의 유기 효과(거리의 6승 반비례)

③ 분자 내 분자 운동의 양자 역학적 상호 작용 : 분산 효과(거리의 6승에 반비례)

②, ③을 비극성 반 데르 발스 결합이라고 한다. 염색에서는 특히 합성 섬유에 대한 분산 염료의 염색에서 중요한 역할을 하고 있다.

소수성 결합이라고 하는 말이 있는데, 이것은 수계의 염색에서 섬유도 염료도 소수성인 경우에, 물과의 친화성이 없는 것끼리(염료와 섬유) 모여서 생기는 결합으로서, 실제로 분자 간에 일하는 상호 작용으로는 반 데르 발스 결합이라고 생각하여도 좋다.

2.6 물리적 포괄

이것은 “염색”이라고 부르지 않으나 섬유에 염착한다고 하는 의미에서 소개한다. 폴리프로필렌이나 방향족 폴리아마이드 섬유와 같이 현재 나와 있는 염료를 사용하는 염색 방법으로는 염색이 불가능한 섬유인 경우에, 섬유를 방사할 때 안료를 연입하여 방사한다. 이러한 경우, 섬유와 염료 사이에는 특별한 상호 작용은 고려하지 않고 섬유 고분자 내에 물리적으로 밀어 넣어져 있는데 불과하다.

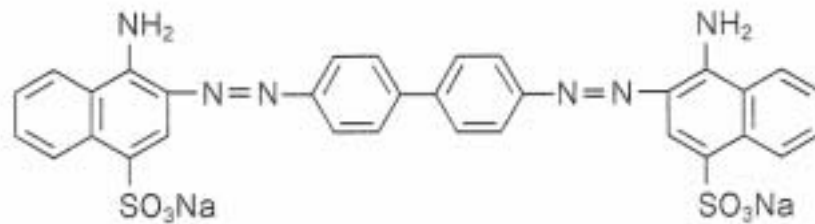
3. 각종 섬유의 염색에서 나타나는 섬유와 염료 간의 결합

3.1 셀룰로스 섬유

셀룰로스 섬유(면, 레이온, 마 등)를 염색할 수 있는 염료로는 직접 염료,

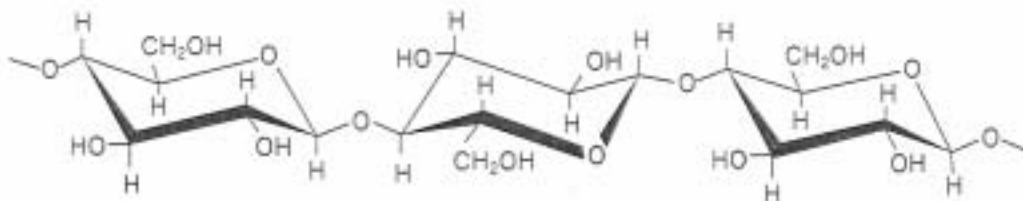
배트 염료(건염염료), 나프톨 염료, 반응성 염료, 황화 염료 등이 있다.

처음으로 합성된 직접 염료로 콩고 레드가 있다 <그림 2>



<그림 2> 콩고 레드의 분자 구조

이러한 염료의 특징은 염료 분자가 평면적으로 길고, 수용성으로 하기 위하여 2~6개의 설폰산기를 가지고 있다. 한편, 셀룰로스 섬유는 글루코스의 1 관 4의 위치의 수산기가 인근의 글루코스 분자와 β -글루코시드 결합한 구조를 가지고, 그 때문에 다소 지그재그하면서 직쇄상으로 늘어진 분자 구조를 취하고 있다. <그림 3>



<그림 3> 셀룰로스의 입체 배위

(1) 직접염료

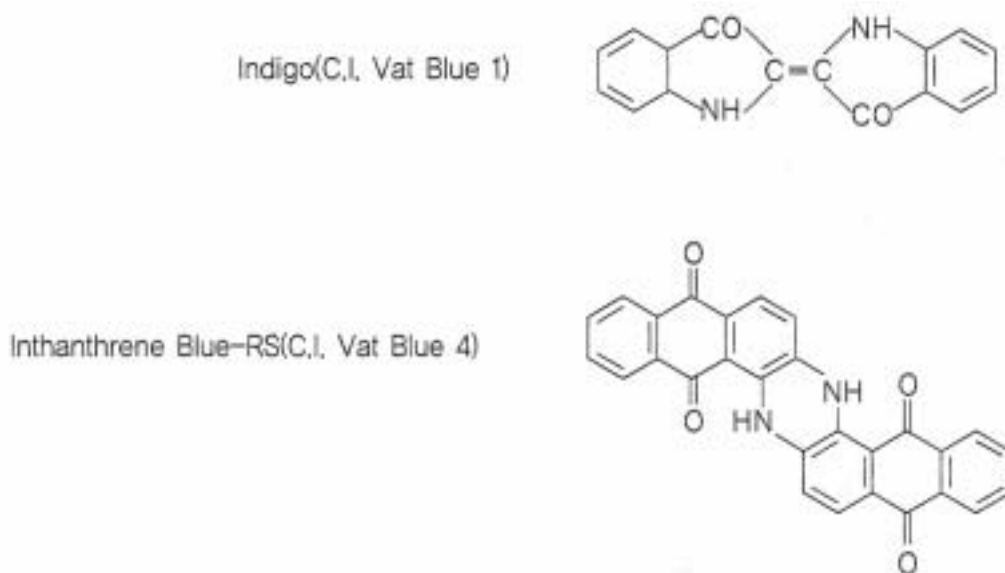
직접염료는 콩고 레드 분자와 같이 페닐기나 나프탈렌기 등이 연결된 직

쇄상 구조를 하듯이 합성되어 있기 때문에 셀룰로스 분자와는 어울리기 쉽다. 이러한 경우, 염료 분자 내에 아미노기, 수산기, 니트로기 등이 있으면, 이들 관능기는 셀룰로스의 수산기나 트리디마이드 골격에 있는 $-O-$ 기와 수소 결합을 할 수 있고 더욱이 반데 발스 결합도 가해져서 전체적으로는 상당히 강한 섬유와 염료간의 결합성이 생기게 된다.

그러나, 셀룰로스 섬유의 직접 염료에 의한 염색에서는 다량의 무기염($NaCl$ 이나 Na_2SO_4 등)이 필요하다. 이것은 셀룰로스 섬유가 일부 산화되면서 많은 카복실기를 갖기 때문에 이것을 해소하기 위한 수법이다.

(2) 배트 염료(건염 염료)

대표적인 천연 염료의 하나인 인디고는 배트 염료에 속한다. <그림 4>



<그림 4> 배트 염료의 예(인디고와 인단스렌 블루)

대다수의 배트 염료는 안트라퀴논계(인단스렌 블루는 그의 일례)이고, 퀴논

계를 갖는 것이 특징이다. 이러한 염료는 물에 불용성이지만, 퀴논기 부분은 환원에 의하여 히드록시논으로 소위 류코체가 되어 알칼리성에서 물에 녹게 된다. 이러한 상태에 섬유를 침지함으로써 염료를 섬유 내부에까지 확산 흡착시킨다.

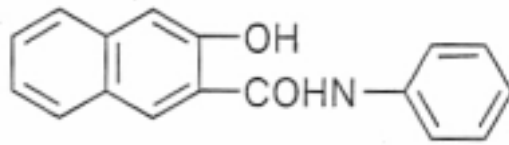
염욕에서 섬유를 꺼내 공기에 노출시키면, 염료는 산화되어 다시 물에 불용성인 퀴논 구조로 되돌아 간다. 염색 후에는 충분한 소평을 한다. 이러한 공정은 표면의 염료를 제거하는 것만이 아니라, 섬유 내의 염료를 적극적으로 결정화시켜 견뢰하고 선명한 색상을 얻는 목적도 겸하고 있다. 염료와 셀룰로스 분자의 수산기와의 사이에 수소 결합이나 반 데르 발스 결합 등으로 결합시키는 한편, 또 기계적으로 내부에 유지하도록 하여 탈락하지 않게 된다.

이러한 염색의 특징은 다량의 환원제가 사용된다는 것인데, 환경 대책이 문제가 된다.

(3) 나프톨 염료

이러한 염료는 2가지 성분으로 이루어진다. 먼저, 제1성분을 섬유 내에 침지시켜서 중간 건조시키고, 이어서 제2성분의 용액에 침지하여 섬유 내부에 염료를 침투시키는 것이다. 제1성분으로 아조익 커플링 성분이라고 하는 페놀성 물질을 사용하기 때문에 아조익 염료라고도 부른다. 대표적인 예는 나프톨 AS로서 <그림 5>와 같은 구조를 하고 있다. 약간 황미를 띤 정도로 거의 무색이다.

이러한 성분을 알칼리 수용액에 용해시켜 셀룰로스 섬유를 침지하는 것으로 흡진시킨다.

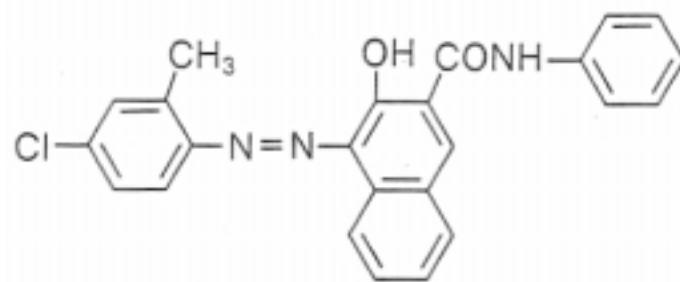


나프톨 AS(C.I. Azoic Coupling Component 2)

<그림 5> 나프톨 AS의 구조

중간 건조 후, 다음에 제2성분으로 방향족 아민의 아조화물($R-N\equiv N^+$)용액에 침지시키면 섬유 내에서 커플링 반응에 의하여 아조 염료가 생성된다.

섬유 내에서 물에 불용성인 상당히 큰 분자량의 염료를 생성하지만 마찰 견뢰도는 높지 않다.



나프톨 AS(C.I. Azoic Coupling Component 2)

<그림 6> 섬유상에 생성된 나프톨 염료의 예

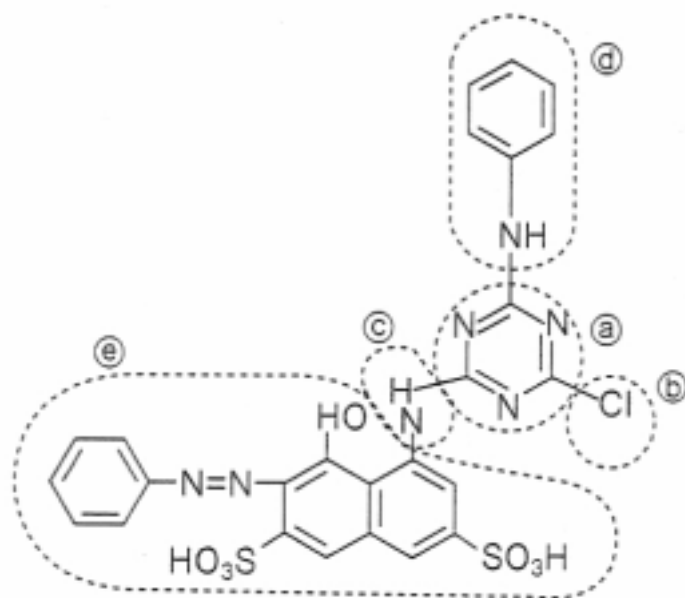
(4) 반응성 염료

섬유 중의 관능기와 화학 반응하여 공유 결합에 의해서 염착하는 염료를 반응성 염료라고 한다. 현재, 면, 레이온, 마 등의 셀룰로스 섬유와 양모, 견, 나일론 등의 천연 및 폴리아마이드 섬유를 대상으로 한 반응성 염료가 공업화되고 있다.

반응성 염료의 특징은 직접 염료에 비하여 분자량은 적고 기존에는 산성

염료에 반응기를 부여한 구조라고 해석되어 왔는데, 무기염의 첨가량을 절감할 목적으로 상당히 큰 직접성을 갖는 반응성 염료도 등장하고 있다. 일반적으로 색이 선명하고 공유 결합으로 염착하기 때문에 견뢰도가 높다.

반응기로는 모노 및 디클로로 트리아지닐기, 설파토 에틸설포닐기, 피리딘기 외에 여러가지가 제안되어 시판되고 있다. 염착 양식을 클로로트리아진 염료의 경우에 대하여 모식적으로 나타냈다.

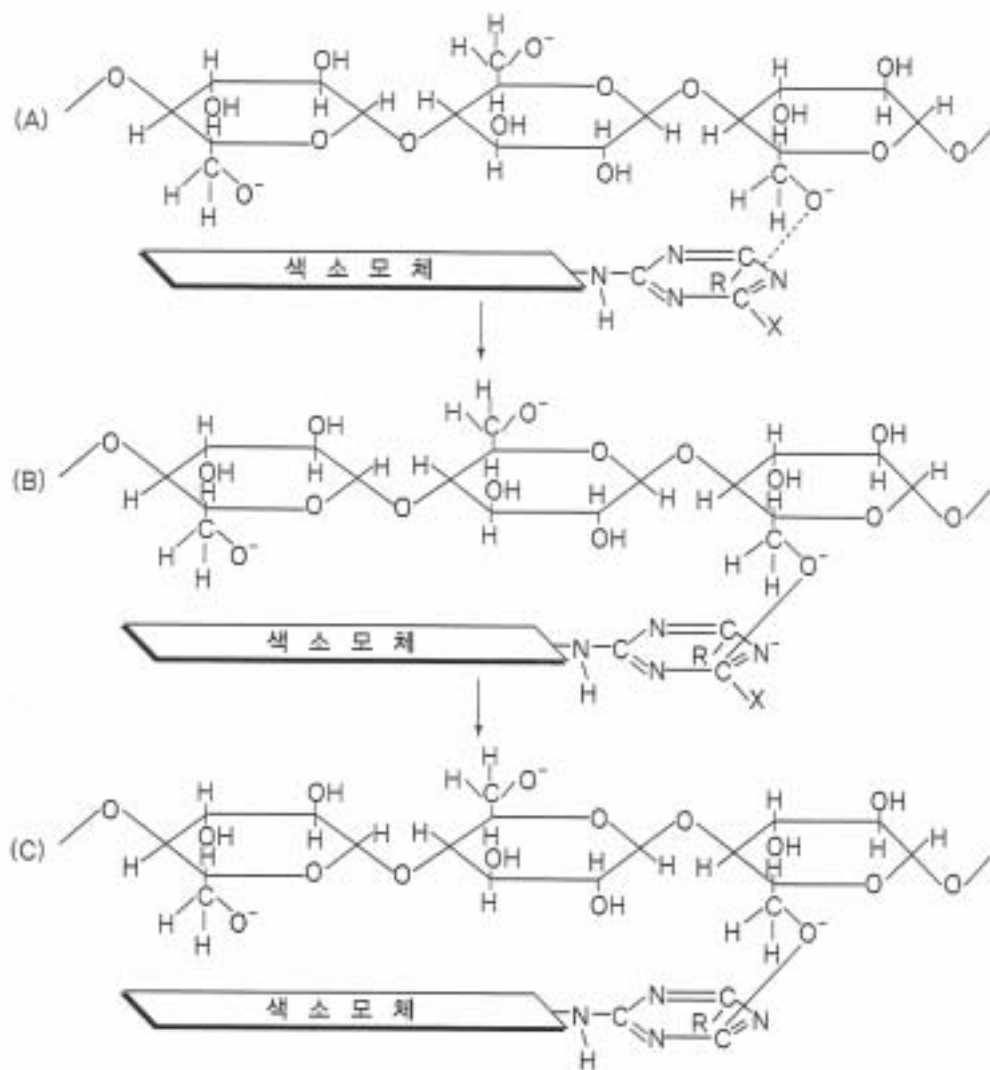


① 반응기 담체 ② 반응기 ③ 연결기 ④ 부치환기 ⑤ 색소 모체

<그림 7> 반응성 염료의 화학 구조의 구성(모노클로로트리아진계의 예)

염료 분자는 물에 녹아서 섬유 표면 근처의 반응기가 셀룰로스 분자의 수산기와 만나면 염료 분자 내의 반응기와 반응하여 고착된다.

최근에는 염착률의 향상을 목표로 2관능성 타입의 반응 염료가 많이 개발되어 사용되고 있다.



<그림 8> 반응성 염료의 셀룰로스에 염착 기구