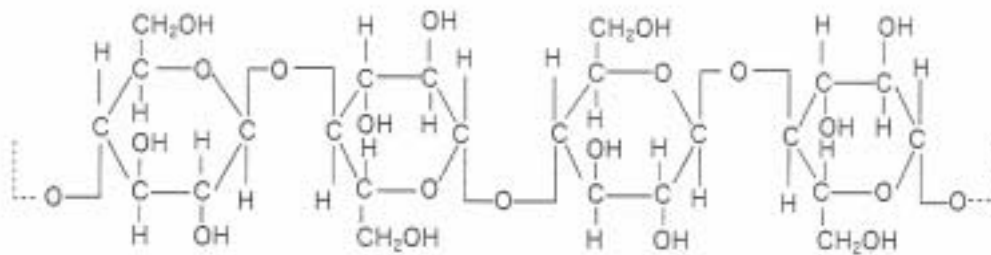


염색 기술자를 위한 염료 화학

- 셀룰로스 섬유용 염료(1) -

면, 마, 레이온 같은 식물성 섬유의 화학 조성은 대부분 셀룰로스로 구성되어 있다. 셀룰로스는 글루코스가 탈수 축합한 선상 고분자로 그 화학 구조는 다음과 같다.



셀룰로스 섬유에 대한 염색은 비결정 영역(결정 영역과 결정영역간의 공간)인 미셀(micell) 간격에서 진행된다. 셀룰로스 섬유에서 미셀의 크기는 물 속에서 20~30Å이기 때문에 셀룰로스 섬유용 염료 분자의 크기는 이 간격으로 들어갈 수 있는 크기로 되어 있다. 셀룰로스 섬유에 대해 실용적인 염착성과 견뢰도를 갖고 있으며 공업적으로 이용도는 염료로는 다음의 5가지 종류를 들 수 있다.

- ① 직접염료
- ② 아조익 염료
- ③ 황화염료

④ 배트 염료

⑤ 반응성 염료

<표 1> 셀룰로스 섬유용 염료의 특징

	발매개시(년)	성 능			
		선명도	염착률	간편성	견뢰도
황화염료	1883	×	△	×	×
직접염료	1884	△	○	◎	×
배트염료	1901	△	○	×	◎
아조익염료	1912	○	△	×	○
반응성염료	1956	◎	△	○	○

(주) ◎ 우수, ○ 양호, △ 약간 열세, × 열세

이들 염료 중, 직접 염료는 염색하기 쉬우며, 황화 염료는 값이 싸고 농색을 얻을 수 있고, 배트 염료는 견뢰도가 좋으며, 반응성 염료는 견뢰도가 좋고 선명한 색상이나 농색의 염색물을 쉽게 얻을 수 있는 점 등 각각 독자적인 특징을 살린 용도에 이용되고 있다. <표 1>에 셀룰로스계 섬유용 염료의 종류를 정리하였다.

1. 직접 염료

1.1 개요

수용성 아니온계 염료중에서 비교적 분자량이 크고, 셀룰로스 섬유에 대해 친화성이 있는 염료를 직접 염료라고 부른다. 직접 염료는 카티온 염료와 산성염료에 이어 오랜 역사를 갖고 있으며 더욱이 합성 염료 중에서 최대 생

산량과 생산액을 차지하였으나, 그 후 개발된 분산 염료나 반응성 염료가 신장함에 따라 사용 비율은 줄어들고 있다. 직접 염료는 염색 조작이 용이하며 비교적 값이 저렴하다는 장점이 있지만, 색상의 선명성이 떨어지고 대체로 일광 견뢰도와 세탁 견뢰도가 낮다는 단점이 있다. 직접 염료에 대한 일반적인 장단점을 정리하면 다음과 같다.

(1) 장점

- ① 염색 방법이 용이하다.
- ② 가격이 저렴하다. 즉, 컬러 밸류(color value)가 높다.
- ③ 빌드업성(build up property)이 일반적으로 높고, 농색 사용도 가능하다.
- ④ 배합 염색성이 비교적 양호하다.
- ⑤ 탈색성이 양호하고 수정이 용이하다.
- ⑥ 색상이 풍부하다.
- ⑦ 응용 범위가 넓다.
- ⑧ 중성 욕에서 염색이 가능하므로 염색 장치의 부식이 없다.

(2) 단점

- ① 습윤 견뢰도(세탁, 땀)와 염소 견뢰도가 낮다.
- ② 선명성이 비교적 떨어진다.

직접 염료는 레이온(비스코스, 큐프라), 면이나 마 등의 셀룰로스 섬유, 견, 양모, 나일론, 재생 셀룰로스 섬유, 폴리비닐알콜 섬유 및 이들과의 혼방품이나 교직물의 염색 그리고 펄프, 피혁 등의 염색에 사용된다.

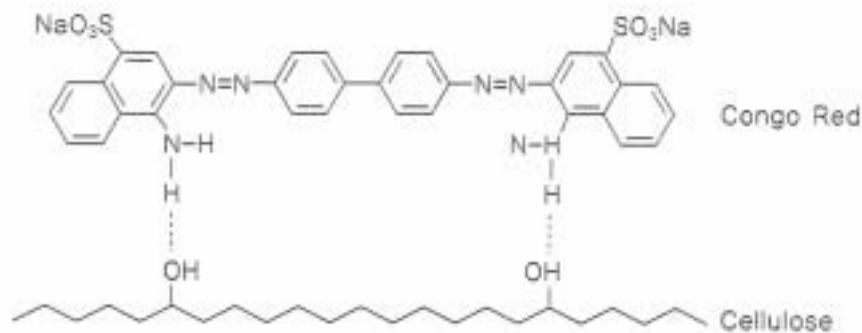
이밖에 셀로판의 염색, 잉크 원료로도 이용되고 있다.

1.2 직접 염료의 화학 구조

직접 염료가 셀룰로스 섬유에 대해 친화성을 갖고 염료로서의 특성을 나타내기 위해서는 분자 구조상 다음과 같은 특징을 필요로 한다.

- ① 분자의 형태는 직쇄상으로 비교적 분자량이 클 것
- ② 벤젠환, 나프탈렌환 등의 방향환이 동일 평면상 공면 배치를 취할 것.
- ③ 긴 공역 이중 결합을 가질 것.
- ④ 가용성기($-\text{SO}_3\text{Na}$)가 존재하고, 통상 SO_3Na 가 한 분자 중에 2개 이상 존재할 것.
- ⑤ 분자 중에 수소 결합을 하는 작용기($-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$ 등)가 존재할 것.

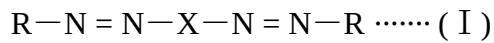
셀룰로스에 대한 직접 염료의 염착 형태로 Congo Red의 예를 <그림 1>에 나타냈다.



<그림 1> 셀룰로스 섬유에 대한 직접 염료의 염착 기구

시판되고 있는 직접 염료들을 화학구조별로 분류하면 아조계 염료가 직접 염료의 대부분을 차지하고 있다. 아조계 직접 염료 중 약 50%가 2개의 아조기를 갖는 디아조형 염료이고, 약 25%는 3개의 아조기를 갖는 트리아조형 염료, 그 나머지는 4개 이상의 아조기를 갖는 폴리아조형 염료이며, 아조기가 1개인 모노아조형 염료는 적다

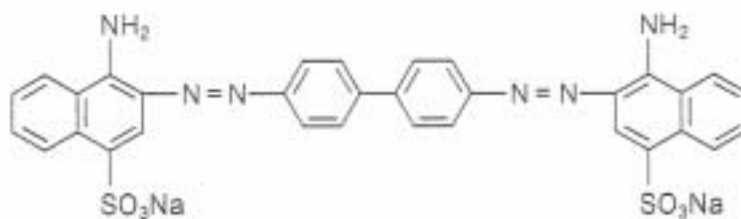
직접 염료 중에서 가장 비율이 높은 디아조계 직접 염료의 기본 구조로서 대표적인 I 형 염료의 예를 아래에서 나타냈다.



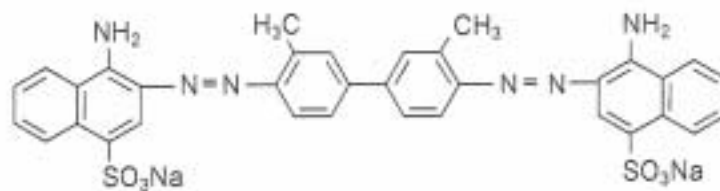
(X: 연결기, R: 색소 잔기)

X에는 당초 벤지딘(benzidine)이나 톨리딘(tolidine), 디아니시딘(dianishidine) 등이 사용되어, 우수한 염색성을 가지 염료가 개발되었으나, 그 후 발암성 문제 때문에 연결기로 바뀐 염료가 개발되고 있다. 다음에 대표적인 I 형 디아조계 직접 염료의 예를 나타냈다.

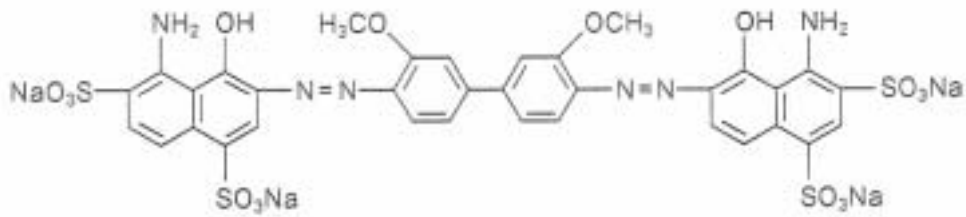
<일반 직접 염료>



Congo Red(C.I. Direct Red 28) X = benzidine(최초에 개발된 직접 염료)

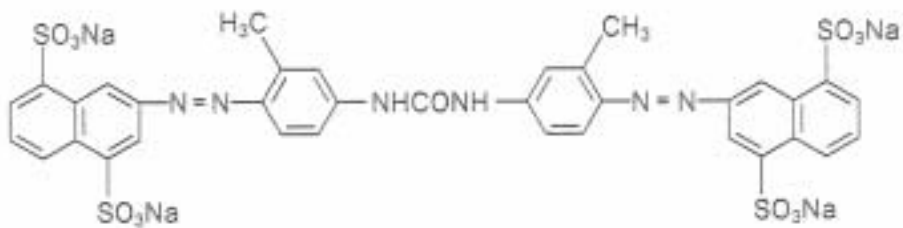


Benzopurprine 4B(C.I. Direct Red 2) X = tolidine

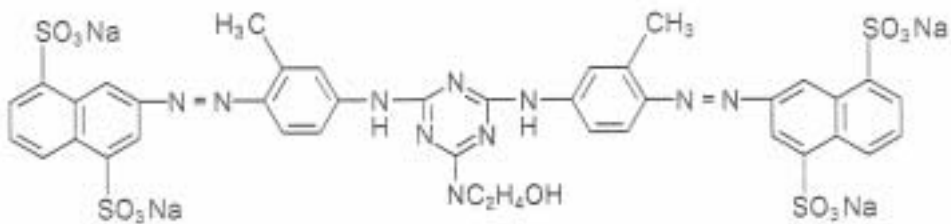


Direct Sky Blue 6B(C.I. Direct Blue 1) X = dianisidine

<고급 직접 염료>

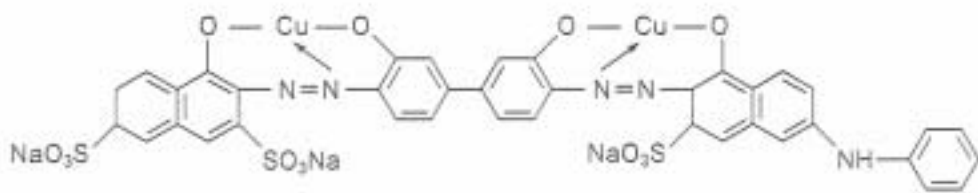


Direct Fast Yellow R(C.I. direct Yellow 50) : X = 요소결합



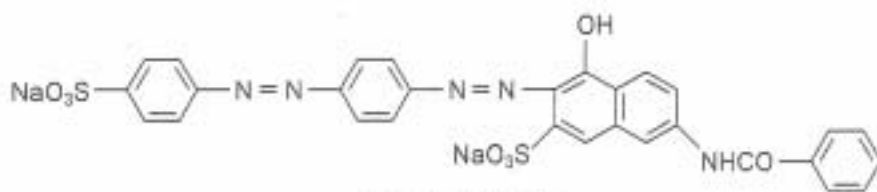
direct Fast Yellow R sp. (C.I. Direct Yellow 36) : X = Triazine 결합

(I)형의 디아조 염료를 골격으로 한 동착염형 염료도 개발되어 있으며, 예를 들어 다음의 염료는 고견뢰도형 청색 염료로서의 특징이 있다.



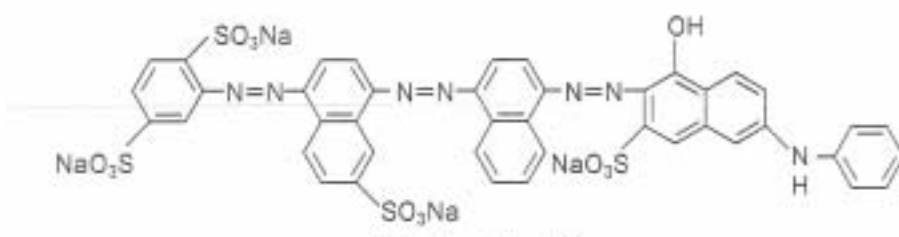
C. I. Direct Blue 98

(I)형이 아닌 디아조계 직접 염료로는 예를 들어 다음과 같은 J산을 사용한 디아조 염료가 있다.



C. I. Direct Red 81

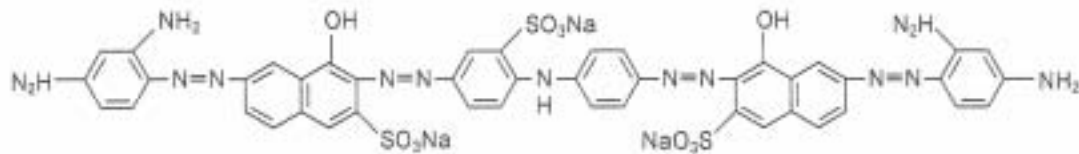
또한 3개의 아조기를 가진 트리아조 염료로는 다음과 같은 예를 들 수 있다.



C. I. Direct Blue 78

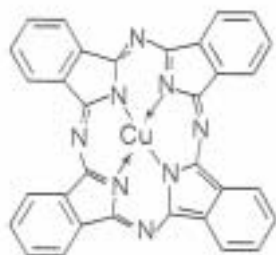
4개 이상의 아조기를 가진 폴리아조형 염료는 흑색을 중심으로 개발되어

있는데 다음과 같은 예를 들 수 있다.

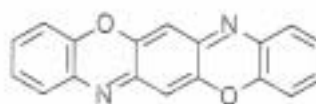


C. I. Direct Black 22

아조계 염료 이외의 직접 염료로는 프탈로시아닌(phthalocyanine)이나 옥사진(oxazine) 골격을 가진 염료가 있는데 이들 염료는 청색~녹색계 염료로 국한되며, 그 밖에 많이 사용되는 안트라퀴논계 색소 모체를 가진 직접 염료는 눈에 띄지 않는다.



동프탈로시아닌



디옥사진

C. I. Direct Blue 15/16

1.3 직접 염료의 염색성에 따른 분류

셀룰로스 섬유에 대한 직접 염료의 염색성을 명확하게 분류하는 방법으로는 SDC 분류가 널리 사용되고 있다. SDC 분류에 따르면 직접 염료는 흡진 염색할 때의 염색성에 따라 A, B, C 3그룹으로 분류된다.

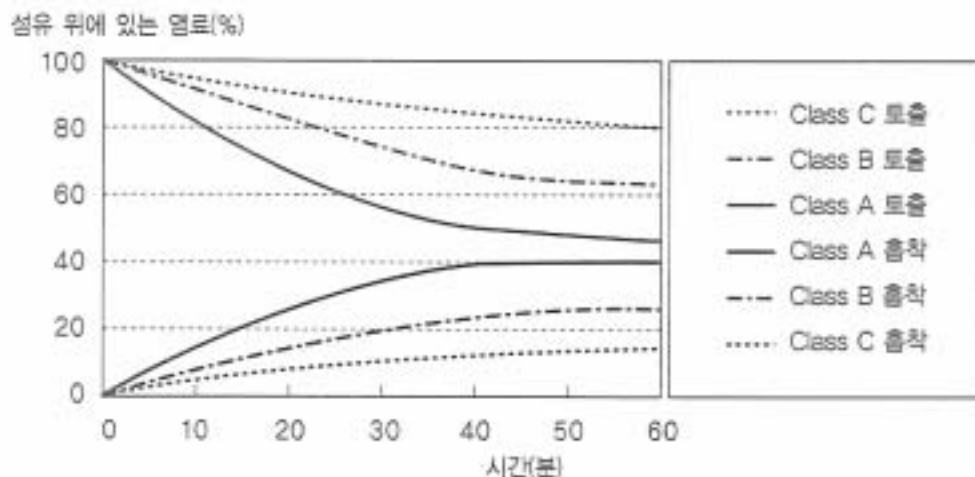
- A그룹 : 자기 균염형 직접 염료, 염욕 중에 무기염이 존재하는 조건하에

서도 균염성이 양호한 염료이며, 높은 흡진성을 얻기 위해서는 비교적 다량의 무기염을 필요로 한다.

· B그룹 : 염 제어형 직접 염료. 비교적 이염성이 나쁘고, 균염을 얻기 위해서는 무기염의 첨가를 제어할 필요가 있는 염료로서, 통상의 염색 공정에서는 설정한 염색 온도에 도달한 후, 염욕에 무기염의 첨가를 조절하면서 염색을 한다.

· C그룹 : 염 및 온도 제어형 직접 염료, 균염성과 이염성이 불량하며, 염욕 온도의 상승과 함께 급격하게 흡진이 촉진된다. 염착 속도(흡진속도)는 승온 속도와 무기염의 첨가량으로 조절한다. 이 타입의 염료는 담색 염색에서는 극소량의 무기염으로 양호한 흡진을 얻을 수 있다.

통상 A그룹과 B그룹의 염료나 B그룹과 C그룹의 염료는 병용이 가능하지만, A그룹과 C그룹 염료의 병용은 바람직하지 않다. <그림 2>에 A, B, C 그룹 염료들에 대한 이염성을 나타냈다.



<그림 2> A, B, C 그룹 염료들의 이염성