

염색 기술자를 위한 염료 화학

- 폴리아마이드 섬유(동물성 섬유와 나일론 섬유)용 염료(2) -

2. 금속 착염 산성 염료

2.1 개요

폴리아마이드계 섬유에 대하여 금속과 착결합한 색소의 형태로 염착하는 염료로는 산성 매염 염료와 금속 착염형 산성 염료의 두 가지 염료가 있다. 염료의 개발 역사를 살펴보면 산성 매염 염료가 먼저 개발되었으나 산성 매염 염료는 염색 과정에서 양모와 화학 반응을 하여 염료의 크롬 착염을 형성하는 기구로 염착하기 때문에 특히 담색~중색 염색에서는 재현성이 나쁘고 색 맞춤이 곤란하다는 문제가 있었다. 이러한 대응책으로써 미리 금속 착염화한 염료로 염색하는 방법이 고려되어 금속 착염형 산성 염료가 개발되었다.

금속착염형 산성 염료와 산성 매염 염료와의 특징을 비교하여 <표 6>에 나타냈다.

금속 착염형 산성 염료는 최초로 1:1형 금속 착염 산성 염료가 개발되었다. 그러나 이러한 최적 염색 조건이 강산성욕이라고 하는 결점이 있었기 때문에 그 후 개량형으로써 약산성~중성 조건하에서 염색이 가능한 1:2형 금속 착염 산성 염료가 개발되었다. 당초 1:2형 금속 착염 산성 염료에는 약산성으로부터 중성의 염욕 중에서 균염이 얻어지도록 분자 중에 설펜산기($-SO_3H$)와 같은 수용성기를 함유하지 않고 설포아미드($-SO_2NH_2$)와 같은 친수성기가 도입되었다. 그 후, 균염제가 발달하면서 설펜산기를 가진 염료로도 균염이 가능해졌기 때문에 농색 염색용을 중심으로 하여 설펜산기를 함유하

는 1:2형 금속 착염 산성 염료도 사용되기에 이르고 있다.

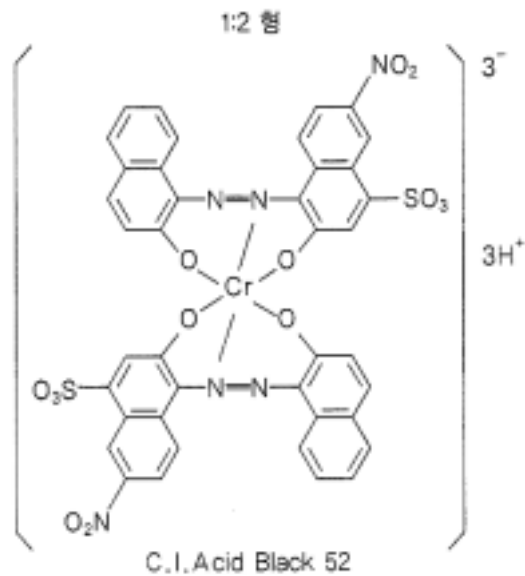
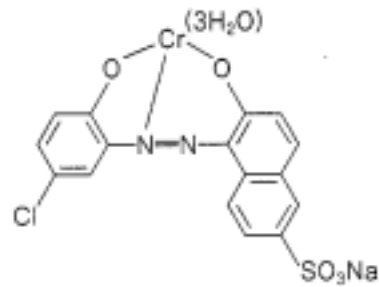
<표 6> 금속 착염형 산성 염료와 산성 매염 염료의 비교

	금속 착염형 산성 염료	산성 매염 염료
색조	불선명	깊고, 광택이 있다
견뢰도	양호	양호
적정 염색 pH	6~7	4~5
초기 염착량	작다	크다
이염성	작다	중~대
균염성	불량	양호
염색시간	짧다	길다
섬유의 강도 저하	적다	많다
폐수 부하(크롬)	적다	많다
염료 가격	비교적 고가	저가

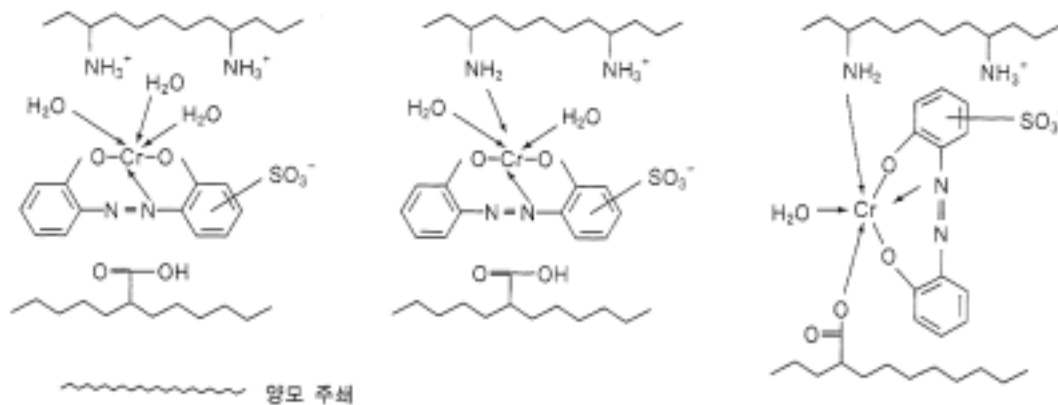
금속 착염형 산성 염료는 양모만이 아니라 나일론에서도 양호한 염색성과 우수한 일광견뢰도를 나타내기 때문에 나일론 카펫이나 인테리어 등의 실내 용 및 자동차 내장재, 카시트용 염색에도 사용되고 있다.

2.2 금속 착염형 산성 염료의 화학 구조

금속 착염형 산성 염료는 1개의 금속 원자와 염료 1분자가 결합한 1:1형 염료와 금속 원자 1개에 염료 2분자가 결합한 1 : 2형 염료의 2가지 타입이 있다. 금속 착염형 산성 염료의 화학 구조의 예를 다음에 나타냈다.



금속 착염형 산성 염료의 기본 구조는 아조기를 줬힌 O, O' 위치의 산소 원자의 착결합을 생성하고 있기 때문에 금속에 의하여 아조기를 보호하는 효과가 있고 착결합하지 않은 아조계 산성 염료에 비하여 일광 견뢰도 등의 견뢰도가 향상하고 있다. 또, 금속 착염 산성 염료와 양모와의 염착 모델은 <그림 5>과 같이 염료 중의 금속이 섬유 중의 아미노기나 카복시기 같은 관능기와 사이에서 착결합 생성에 관여하기 때문에 통상의 산성 염료에 비하여 견뢰하게 염착하는 효과가 있다.



<그림 5> 금속 착염 산성 염료의 양모에 대한 염착 모델

2.3 금속 착염형 산성 염료의 염색성에 기초한 분류

1:1형 금속 착염 염료의 특징은 양모를 강산성욕에서 염색할 때 양호한 염착과 균염이 얻어지는 점에 있으나 강산성 조건에서의 염색은 섬유 강도를 저하시키는 문제가 있다. 한편 1:2형 금속 착염 염료는 약산성~중성욕에서 염색 가능하다는 점이 특징이다. 1:2형 금속 착염 산성염료는 균염성을 얻을 목적으로 당초 설폰산기를 갖지 않는(설폰아미드기를 갖는)염료가 개발되어 현재에도 이러한 타입이 1:2형 금속 착염 산성 염료의 주류를 이루고 있는데 그 후, 균염제나 염색 기술의 개량에 의하여 설폰산기를 갖는 염료도 사용되기에 이르러 농색용 1:2형 금속 착염 산성 염료로써 판매되고 있다.

2종류의 금속 착염형 산성 염료를 비교하여 그 특징을 <표 7>에 나타냈다.

<표 7> 금속 착염형 산성 염료의 비교

	설폰아미드형(일반형)	설폰산형(농색용)
건뢰도	일광, 습윤 건뢰도가 우수하다	세탁 건뢰도가 최고 수준
배합성	염색성이 유사, 배합 염색성 양호	염색성이 유사, 배합 염색성 양호

색맞춤	Shading에 Milling형 사용가능	Shading에 Lanyl형 사용 가능
염색시의 pH	중~약산성에서 염색, pH의존성 적음	중~약산성에서 염색, pH의존성 적음
온도 의존성	80~90°C에서 최대의 염착	일반 금속 착염 염료보다 염착성 양호
용해성	보통(80°C에서 50g/l 이하)	양호(80°C에서 50~100g/l)
잘염, 연속 염색 적성성 (적합성)	양호(농색 분야는 부적합)	양호(농색 분야에 유리)
나일론 카시트	적정성(적합성) 양호	적정성(적합성)양호

2.4 시판 금속 착염성 산성 염료

시판 금속 착염형 산성 염료의 관칭명의 예를 <표 8>에 나타냈다.

최근에는 1:1형 금속 착염 산성 염료의 수요는 감소하고 있다.

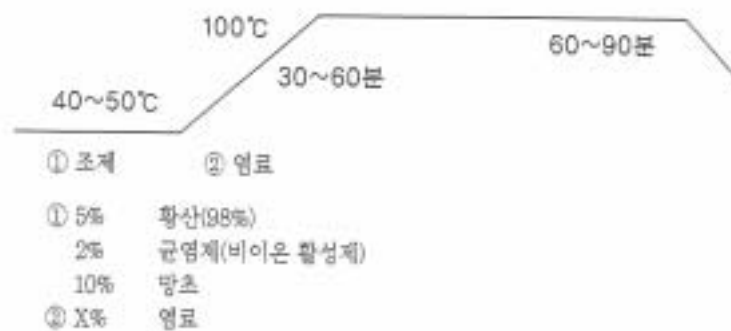
<표 8> 시판 금속 착염형 산성 염료의 관칭명의 예

	1:1형	1:2형	
		설펜산기 없음	설펜산기 있음
佳化/田岡		Lanyl	Lanyl W
日本化薬		Kayakalon	Kayalax
保土谷		Aizen Anilon	
DyStar	Palatine Fast	Isolan K Acidol/Lanafast	Isolan S Acidol M
Ciba	Neolan	Irgalan	Lanacron S
Clariant		Lansayn	Lanasyn S

2.5 금속 착염 산성 염료의 염색 방법

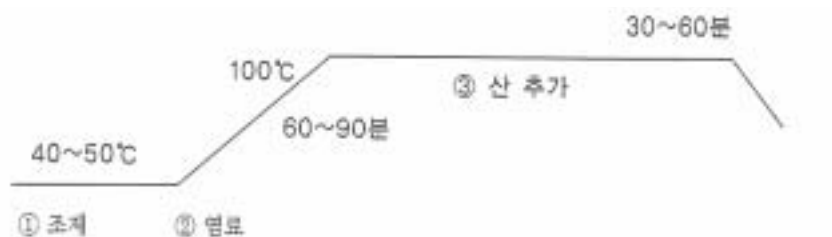
1:1형 금속 착염 염료는 강산성의 염욕에서 염색하기 때문에 양모 섬유의 취화 등의 문제가 있어 그 사용량이 줄어들고 있다.

(1) 양모 염색에서 1:1형 금속 착염 염료의 염색 처방의 예



1:2형 금속 착염 산성 염료는 밀링형 산성 염료와 유사한 염색성을 나타내고 약산성~중성의 염욕에서 양모에 대하여 우수한 염색성을 나타낸다. 농색용 금속 착염 산성 염료는 온도 의존성이 매우 크고, pH 의존성은 크지 않기 때문에 균염을 얻기 위해서는 서서히 승온하여 염료가 균일하게 흡착되도록 개발할 필요가 있다.

(2) 양모 염색에서 1:2형 금속 착염 염료의 염색 처방 예



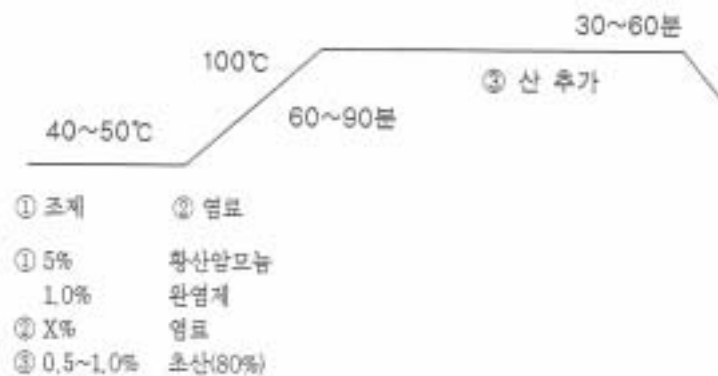
① 5% 황산 암모늄 0.5~2% 균염제(예를 들면 Sumipon WB)

② X% 염료

③ 1.5~2.5% 초산(80%)

1~2% 개미산

(3) 나일론 염색의 경우



2.6 금속 착염 산성 염료와 안전성 · 환경 문제와의 관계

(1) PRTR법, 노동 안전 위생법의 법 규제와의 관계

염료 구조 중에 크롬을 함유하기 때문에 PRTR법, 노동 안전 위생의 대상 물질에 해당되므로 취급에는 주의를 요한다. 통상의 금속 착염형 산성 염료 제품 중에 함유되어 있는 크롬의 양은 2~5% 정도이지만, 개개의 품목에 따라서 다르기 때문에 MSDS 등에서 확인하기 바란다.

(2) 염색폐수, 염색물의 폐기에 관한 무제

염료 중의 크롬 대부분은 염료와 함께 섬유에 염착하기 때문에 욕 중에

잔존은 적으나 적절한 폐수 처리가 필요하다. 또, 염색물에는 농색으로 수백 ppm 정도의 크롬이 잔존하여 소각 처리를 할 경우에도 회분으로 남기 때문에 문제가 된다.

3. 산성 매염 염료

3.1 개요

산성 염료로서의 성질(수용성, 아니온성, 비교적 분자량이 작고 폴리아마이드 섬유에 대하여 친화성을 갖는 등)을 가지고 또한 금속 원자(주로 크롬)와 배위 결합을 하는 관능기를 갖는 염료를 산성 매염 염료라고 하는데, 관용적으로 크롬 염료라고 하는 일도 있다.

산성 매염 염료는 염색에서 중크롬산염 처리에 의하여 크롬 착염을 형성하기 때문에 선명함이 결핍되지만 농색이 얻어지는 점이라든가 일광 및 습윤 견뢰도가 우수한 점이 특징이고 양모의 紺, 濃茶, 黑 등의 농색염에 사용되고 있기 때문에 양모용 염료 중에서는 가장 수요량이 많은 염료 종속이다.

폴리아마이드 섬유에 대한 산성 매염 염료의 염착 기구는 금속(크롬) 착염화하는데 까지는 산성 염료와 매우 같다. 섬유에서 산성 매염 염료의 크롬 착염을 만드는 방법으로는

- ① 섬유(양모)를 미리 중크롬산염으로 처리한 후, 산성 매염 염료로 염색하는 방법
- ② 산성 매염 염료에 의한 염색과 중크롬산염 처리를 동욕에서 동시에 하는 방법
- ③ 산성 매염 염료로 염색한 후에 중크롬산염으로 처리하는 방법의 3가지가 있는데 현재는 ③의 크롬 후처리법이 일반적으로 행해지고 있다.

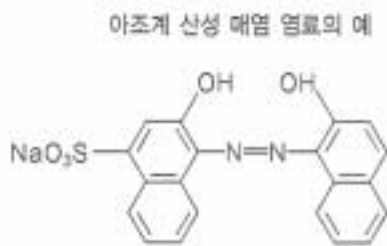
산성 매염 염료는 중크롬산염 처리에 의하여 크롬 1원자에 대하여 1~2분

자 배위한 염료로 되는데 1분자 배위(1:1형 염료)로 되든가 2분자 배위(1:2형 염료)로 되는가는 염료에 따라서 다르고 또 같은 염료일지라도 염색조건에 따라서 변한다. 일반적으로 1분자 배위가 되는 조건은 1:1형 염료의 용해도가 낮은 경우나 염욕의 pH가 낮은 경우로 되어 있다.

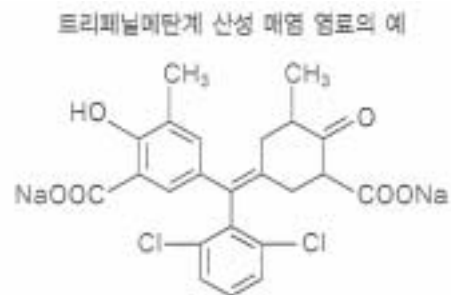
또 산성 매염 염료는 금속 착염형 산성 염료와 같이 착염한 염료와 섬유에서도 금속 결합이 생기기 때문에 견뢰도가 현저하게 향상한다.

3.2 산성 매염 염료의 화학 구조

산성 매염 염료는 아조기의 O, O' 위치에 수산기(—OH) 또는 카복산기(—COOH)를 가지는 아조계 염료가 주체이지만 紫~靑色계에서는 트리페닐메탄 계도 이용된다.



C. I. Mordant Black 7

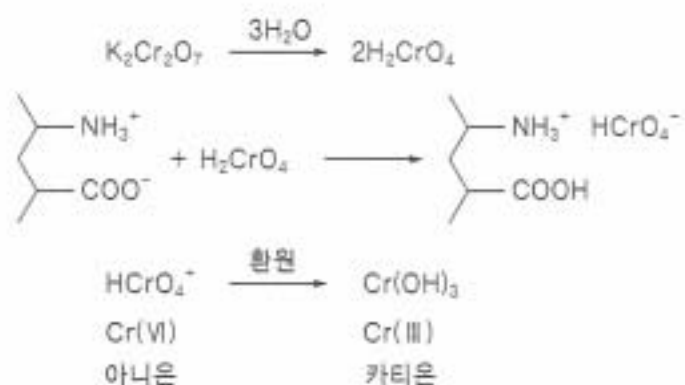


C. I. Mordant Blue 1

산성 매염 염료는 염색 과정에서 중크롬산칼리(또는 소다)에 의하여 크롬 착염화된다.

양모인 경우에는 크롬산 이온의 흡착성이 크고 또한 양모의 시스틴 결합의 환원성 때문에 양모에서 3가 이온로 되어 염료 분자와 착결합하므로 염색 폐수에는 6가 크롬이 거의 잔존하지 않는다.

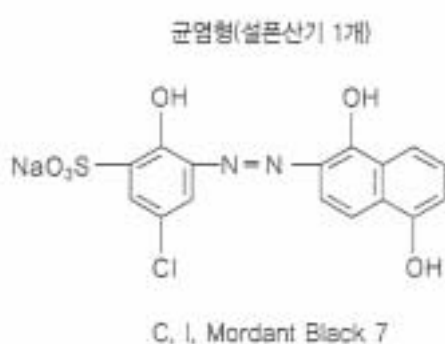
한편 나일론 염색인 경우에는 섬유 자체에 환원성이 없기 때문에 소량의 중크롬산칼리로는 충분히 발색되지 않고 과잉의 중크롬산 이온이 필요하게 된다. 따라서 잔욕 중에 남아있는 크롬의 양도 양모 염색의 경우에 비하여 많은 폐수 처리 문제 때문에 최근에는 나일론 염색분야에서 사용은 적다.



<그림 6> 산성 매염 염료 염색에서 크롬의 반응 기구

3.3 산성 매염 염료의 염색성에 기초한 분류

산성 매염 염료 중에도 원모·사염용 견뢰형 염료와 포염용 균염형 염료가 있는데, 염색성의 차이는 주로 염료 분자에 있는 설펜산기의 수에 기인하고 있다. 그의 일례를 다음에 나타냈다.



통상 이러한 분류는 염료의 명칭으로서는 표시되고 있지 않기 때문에 개개의 품목의 특징을 안 후에 사용할 필요가 있고 염료 메이커의 표문을 참고로 한다.

3.4 시판 산성 매염 염료

대표적인 시판 산성 매염 염료의 관칭명의 예를 <표 9>에 나타냈다.

<표 9> 시판 산성 매염 염료의 관칭명의 예

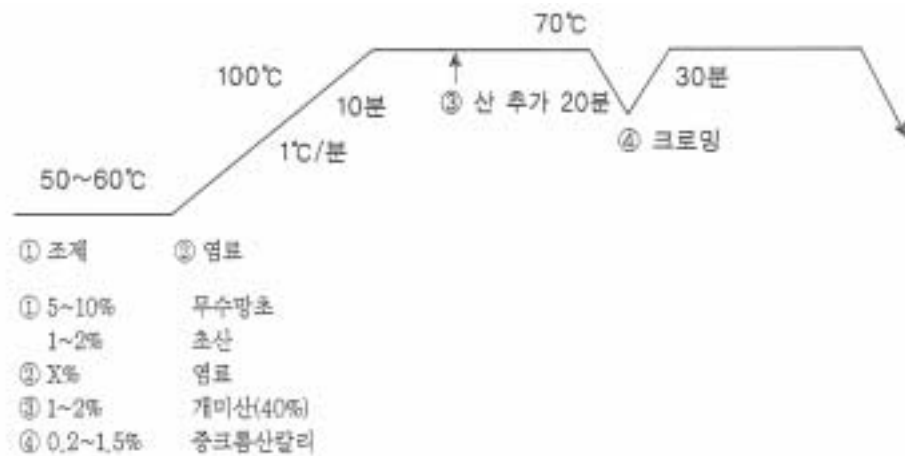
	산성 매염 염료
佳化/田岡	Sunchromine
三井 BASF	Mistsui Chrome
山田	Chrome/Mordant
DyStar	Diamond
Ciba	Eriochrome
Clariant	Metometa Chrome/Omega Chrome

3.5 산성 매염 염료의 염색 방법

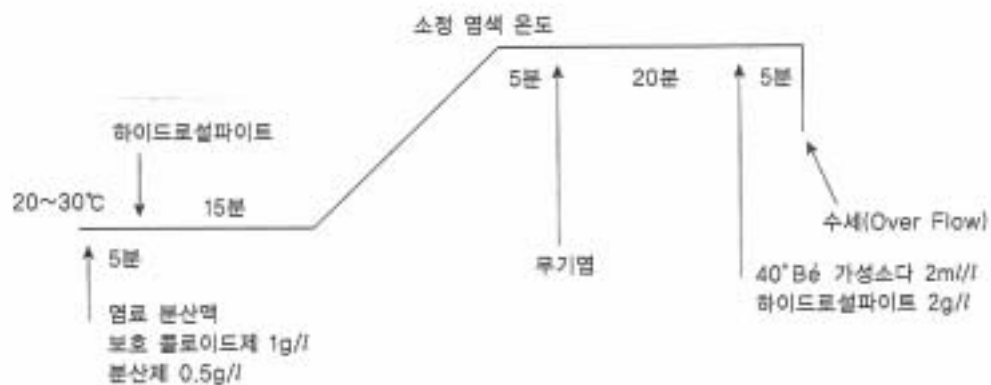
염료의 섬유에 대한 흡착은 산성 염료와 마찬가지로 행해진다. 염색시 크롬 착염의 현성은 산성 조건에서 중크롬산칼리를 사용하여 행한다.

다음에 일반적인 염색 처방의 예를 나타냈다.

(1) 양모의 경우



(2) 나일론의 경우



3.6 산성 매염 염료와 안전성 · 환경 문제와의 관계

(1) PRTR법, 노동 안전 위생법의 법 규제와의 관계

산성 매염 염료 자체로는 크롬을 함유하지 않아 규제 대상은 되지 않는다. 그러나 염색할 때 사용하는 중크롬산염은 PRTR법의 제1종 지정 물질이고 발암성 물질로 지정되어 있기 때문에 취급에 주의를 요한다. 염색 후의 폐수에는 6가 크롬으로는 잔존하지 않으나 크롬 및 3가 크롬 화합물도 PRTR법

제1종 지정 물질로 지정되어 있다. 또, 노동 안전 위생법에서도 크롬 및 크롬 화합물이 지정 물질로 되어 있기 때문에 적절한 취급이 필요하다.

(2) 염색 폐수, 염색물의 폐기에 관한 문제

염색에 사용한 중크롬산염의 크롬은 6가의 형태로 잔욕 중에 거의 잔존하지 않으나 3가 크롬의 형태로 잔존하기 때문에 적절한 폐수 처리가 필요하다. 또, 염색물에는 농색에서 수천 ppm 정도의 크롬이 잔존하고 소각 처리할 경우에도 회분으로 남기 때문에 문제가 된다.