

# 정밀화학 - 2주차

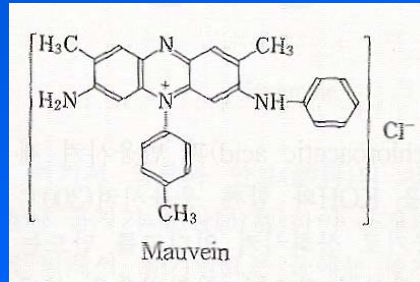
**염료**

**2005. 3. 12.**

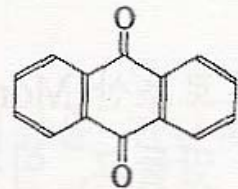


# 서론

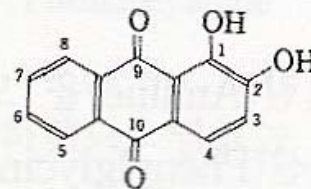
- 합성 염료 공업의 효시 : 1856년 합성염료 모베인 (Mauveine 또는 Mauve)의 공업적 제조



- 1868년 알리자린 (alizarin : 1,2-Dihydroxyanthraquinone) 구조 결정, 1871년 BASF 사가 합성알리자린 시판, 안트라퀴논의 술폰화 반응으로 얻어짐



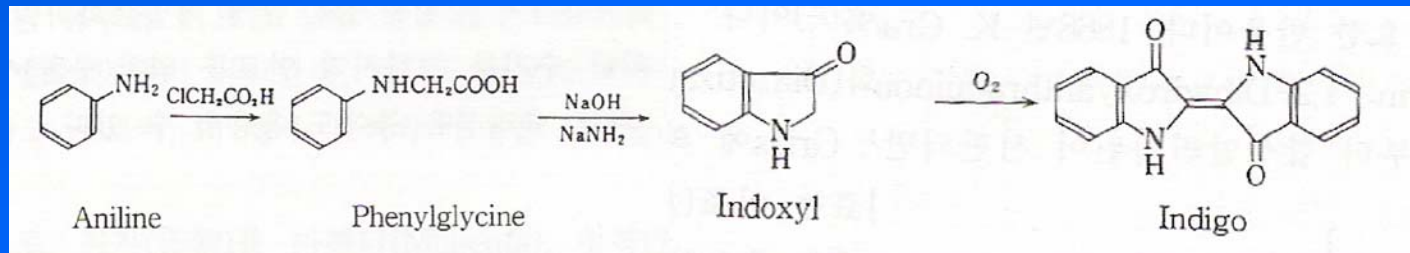
Anthraquinone



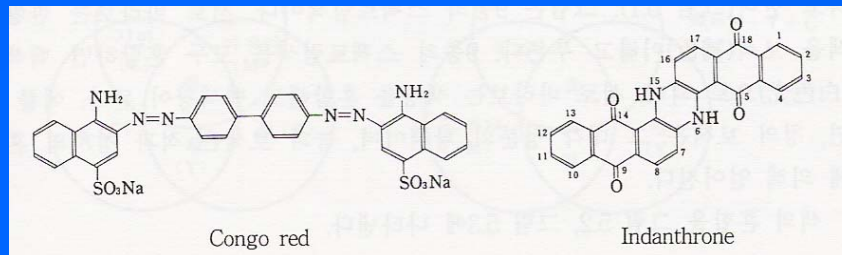
Alizarin

# 서론

- Indigo : 가장 오래된 천연 염료, 1890년 BASF 상업화
  - 1) 아닐린(aniline)을 모노클로로초산 (Monochloroacetic acid)와 반응시켜 페닐글리신 제조
  - 2) KOH와 함께 300-350 °C 에서 용융 인독실제조
  - 3) 공기로 산화시켜서 인디고 제조



- 1884년 콩고레드 (Congo red), 1901년 인단트론 (Indanthrone) 발견



# 서론

- 1923년 이온아민 (Ionamine, 분산염료), 1928년 프탈로시아닌 발견



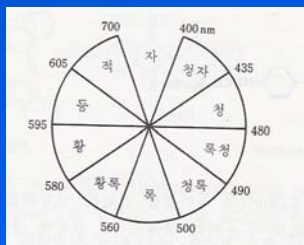
- 염료와 안료의 차이점

염료 : 물에 녹아 분자가 분산하여 분자의 상태에서 섬유에 결합하는 색소

안료 : 물에는 녹지 않는 입자분자 그대로 목적물에 응용되는 색소

# 색[色]

## - Color Circle



서로 바라보는 색을 혼합하면 백색광이 된다 - 보색 (또는 여색)

- 유기화합물의 분자는 보통 에너지의 가장 낮은 기저상태에 있으나, 분자가 자외광, 가시광(전자파)을 흡수하면 분자내의 전자가 여기상태의 궤도로 천이한다. 양궤도간의 에너지 차이를  $\Delta E = hc/\lambda$ 의 조건을 충족할 수 있는 전자파만 흡수된다. 흡수된 파장의 보색이 물질의 색이된다.
- 색을 띠는 물질은 분자내에 적어도 하나의 발색단 (C=C, C=O, C=N, N=N, N=O 등의 파이전자계 원자담)을 가지며, 염기성 또는 산성기의 조색단 (NR<sub>2</sub>, OR, Cl 등의 비공유 전자쌍을 가지는 기)이 발색단에 결합하여 발색을 깊게 (흡수를 장파장 쪽으로 이동시키는 효과, Red shift), 더욱 진하게 (흡수대의 강도를 증가시키는 효과 (농색효과)) 하는 작용을 한다.

## 염료의 분류

**염료란** : 색소 중 섬유 기타의 소재에 친화성을 가져 물 기타의 매체로부터 적당한 염색 방법에 의해 선택적으로 흡수되어 염착하는 능력을 갖는 물질

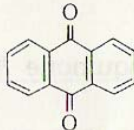
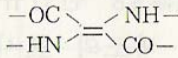

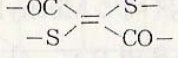

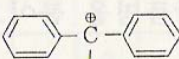
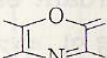
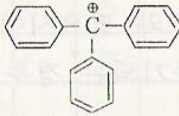
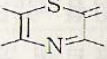
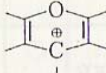

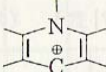
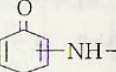
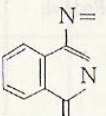
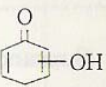
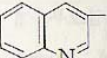
**염료로서 요구되는 성능**

- 1) 목적으로 하는 색조를 얻을 수 있을 것 (색)
- 2) 염색하고자 하는 대상에 염색(결합)되는 것 (염착성)
- 3) 일광, 세탁, 마찰 등에 의해 탈락 내지 변색되지 않을 것 (견뢰성)

**각종 섬유에 사용되는 염료**

섬유	염료
셀룰로오스섬유 면, 마, 레이온, 큐프라	직접염료, 반응염료, 견염염료, 나프톨염료
단백질섬유 양모, 동물의 털, 비단	산성염료, 산성매염염료
반합성섬유 아세테이트(디아세테이트, 트리아세테이트)	분산염료
합성섬유 나일론 폴리에스테르 폴리아크릴로니트릴 비닐론	산성염료, 분산염료 분산염료 열기성염료 직접염료, 산성염료, 나프톨염료

1) 화학구조에 의한 분류

분 류	발색단 또는 색원체	분 류	발색단 또는 색원체
Azo염료	-N=N-	Methine 염료	
Anthraquinone염료		(Polymethine 계)	-(CH=CH) <sub>n</sub> -
Indigoid염료	-CO-C(=C)-CO-	(Azomethine 계)	-CH=N-
(Indigo계)		Thiazole 염료	
(Thioindigo계)		Quinoneimine 염료	
Carbonium염료	-C <sup>+</sup> -	(Azine 계)	
(Diphenylmethane계)		(Oxazine 계)	
(Triphenylmethane계)		(Thiazine 계)	
(Xanthene 계)		Lactone 염료	
(Acridine계)		Amino ketone 또는	
Phthalocyanine 염료		Hydroxy ketone 염료	
		Nitro 및 Nitroso염료	-NO <sub>2</sub> , -NO
		Quinoline 염료	



2) 염색성에 의한 분류

분 류	염색 및 구조상의 특징	주된 적용섬유류
직접염료	중성염수용액에서 염색할 수 있는 수용성염료. 긴 Conjugate된 2중결합을 갖는 Azo염료가 대부분으로 Sulfon산 등의 수용성기를 가짐	Cellulose 면 마 Rayon 등
진염염료 (Vat)	수불용성이나 염기성 환원제로 수용성으로 하여 염착후 불용성으로 함. 두개의 Carbonyl기가 Conjugate2중결합에 연결된 것 등(예 : Indigo)	
유(황)화염료	수불용성의 유기황화합물로 황화나트륨으로 수용성으로 하여 염착후 불용성으로 함. 구조복잡, 단일성분 아님.	
Naphthol 염료	Naphthol유도체를 섬유에 흡수시켜 방향족아민의 Diazonium염과 섬유상에서 Coupling시켜 수불용성의 Azo염료 생성.	Polyamide 모 견 나일론 등
반응성염료	산성염료형의 색소부분에 반응성기를 가져 예를 들면 Cellulose의 경우 수산기와 결합을 형성 염착함.	
산성염료	산성수용액에서 염착시키는 염료. Sulfon산기 등 산성기를 갖고 있음	
산성매염염료	중크롬산염에 의해 섬유상에 크롬착염을 형성할 수 있는 산성염료	Acryl, CDP
금속착염 산성염료	염료분자와 금속(주로 크롬 또는 코발트)이 1:1 또는 1:2로 배위결합을 하고 있는 염료	
염기성염료	약산성용액에서 염착하는 염료로서 신형 Cation염료가 대부분임. Carbonium이온, 4급암모늄염 등의 형태를 갖는다.	Polyester
분산염료	수난용성이나 분산제에 의해 분산시켜 염착시킴. 비교적 작은 분자로 수용성기를 갖지 않는 Azo, Anthraquinone계 염료.	
형광증백제	Conjugate2중결합을 갖고 있고, UV부를 흡수, 가시부에 형광발광, 백도감을 주는 염료	모든 섬유
(기타) 油溶염료 산화염료	유기용제, 유지, 왁스, 합성수지 등 착색제. 비이온계 염료는 분산염료보다 더 극성이 낮음. 방향족아민을 섬유에 흡수시키고 산화제에 의해 발색시킴. 모발염색용 등	



### 3) Color Index 분류

C.I. Acid Dyes	C.I. Mordant dyes
C.I. Azoic Colouring Matters	C.I. Natural Dyes
C.I. Basic Dyes	C.I. Oxidation Bases
C.I. Developer	C.I. Pigments
C.I. Direct Dyes	C.I. Reactive Dyes
C.I. Disperse Dyes	C.I. Reducing Agents
C.I. Fluorescent Brighteners	C.I. Solvent Dyes
C.I. Food Dyes	C.I. Sulphur Dyes
C.I. Ingrain Dyes	C.I. Condense Sulphur Dyes
C.I. Leather Dyes	C.I. Vat Dyes

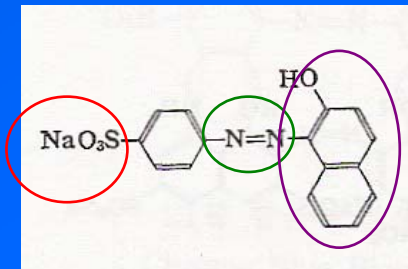
**C.I.명 : 용도에 의한 부속명과 색상 및 번호로 염료를 구분**  
 예) C.I. Acid Blue 113

#### - 염료의 명칭

[관칭]	[형용사]	[색명]	[기호]	[제조회사명]	[C.I.명]
예) Supranol	Fast	Cyanine	5R	[FBy]	Blue 113
Maker 고유의 염료부속별 명칭 예 : Bayer 사 밀링형산성염료	특별한 색상 또는 성상 표시 예 : 견뢰한	색상 예 : 짙은 남 색	예 : Reddish	약호 예 : Bayer 사	C.I. 명

## 산성 염료 (Acid dyes)

- 섬유의 부착을 위해 한가지 또는 그 이상의 산성기, 주로 술폰산기를 포함한다.
- 무명, 견, 폴리아마이드 등 염기성기를 포함한 섬유를 산성조건 하에서 염색한다.
- 구조적으로 1-3개의 sulfone산기, 또는 carboxyl 기의 음이온성의 수용성기를 갖고 발색단으로 Monoazo, Diazo 외, Anthraquinone, Triphenylmethane 등을 갖는 염료로서 대개 분자량이 작고 흡수스펙트럼 폭은 비교적 좁아 선명한 색을 표시하는 것이 많다.



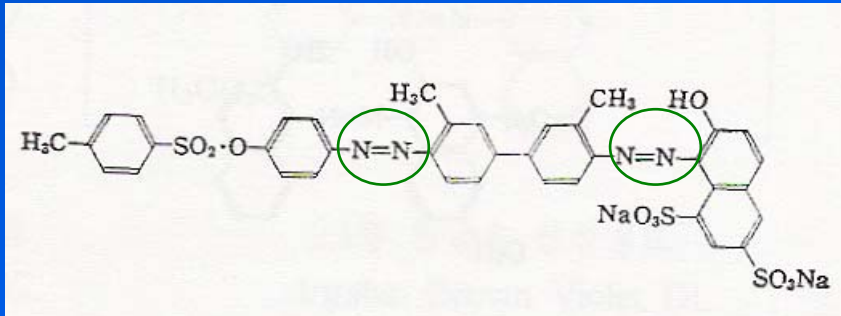
Orange II

양모, 견, 나일론

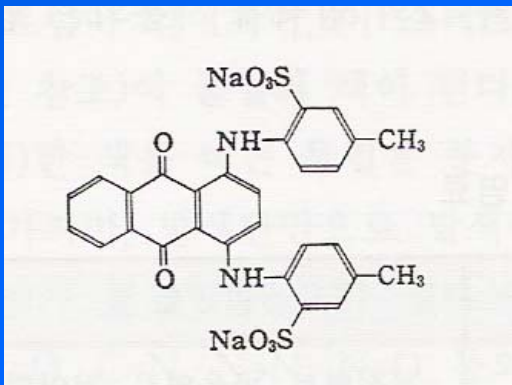
C.I. Acid Orange 7

2-Naphthol azo계 산성염료

## 산성 염료 (Acid dyes)



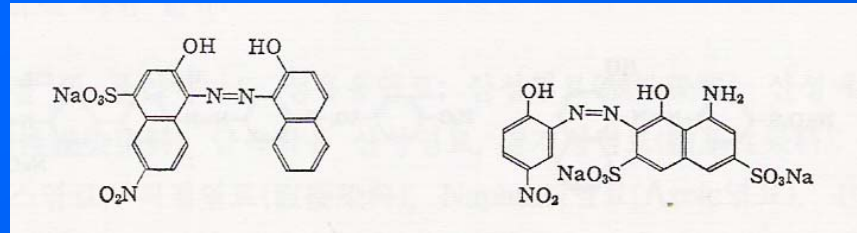
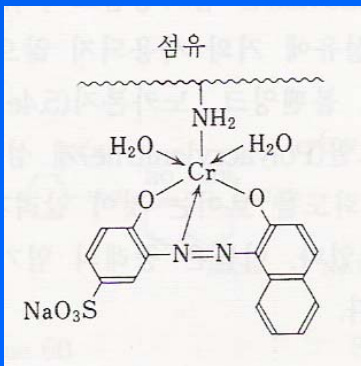
Acid Milling Red RS  
양모, 견, 피혁  
C.I. Red 114  
Disazo 산성염료



Acid Cyanine Green G  
양모, 견, 나이론  
C.I. acid Green 25  
Anthraquinone 계 산성염료  
Quinizarine + 2몰 p-Toluidine 후 sulfone 화

## 산성 매염 염료 (Acid mordant dyes)

- 산성염료로서 염색성을 가지나, 섬유에의 염착력이 약하므로 크롬이온(매염제)과 배위결합을 만들어 양모 등에 염착한다. 관용적으로 chrome 염료라고 한다.
- 화학구조상으로는 Azo 계, Anthraquinone 계, Triphenylmethane 계 등이 있으나 그 중에서도 Azo 계가 가장 많고 색조 또한 모든 영역에 걸쳐 있다. 통상 Azo 기의 인접한 위치에 수산기, carbonyl 기가 있다.
- 염색 방법에는 염색 후에 중크롬산으로 처리하는 방법, 염욕에 크롬염을 가하여 동시에 염색하는 방법, 염색 전에 섬유를 크롬산으로 처리하는 방법이 있다.
- 염료와 섬유의 결합 상태

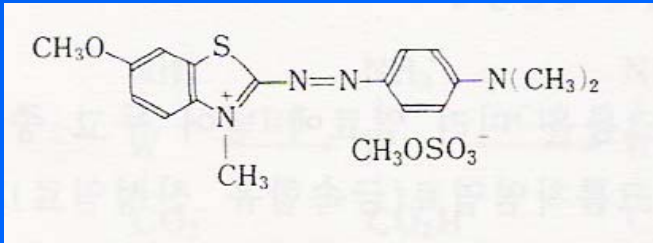


Chrome Green F  
양모, 나일론

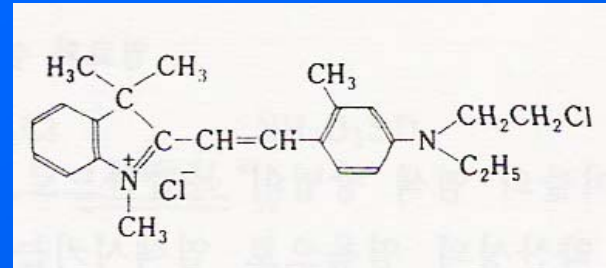
Chrome black A  
양모

## 염기성 염료 (Basic dyes)

- 물에 가용성으로 수용액 중에서 cation으로 하전하는 염료로서 일반적으로 색소 cation은 통상 4급질소를 갖고 무색의 무기 또는 유기산 anion으로 염을 형성해 상품화되어있다.
- 최초의 합성염료인 Mauviene 은 적자색 염기성 염료이다.
- 일광 견뢰도가 낮기 때문에 섬유에는 잘 사용되지 않고, 종이, 펄프, 피혁, 잡화 등의 염색, 볼펜잉크, 감광재료 등에 사용된다.
- 폴리아크릴로니트릴계 섬유용 염료로 많이 개발되었으며, 이들 염료를 기존의 염기성 염료와 구분하여 Cation 염료라고 부른다.



Basacryl Blue GL  
아크릴

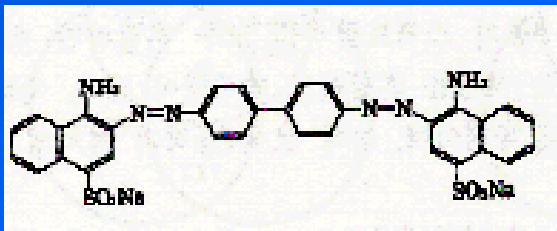


Cation Red 6B  
아크릴

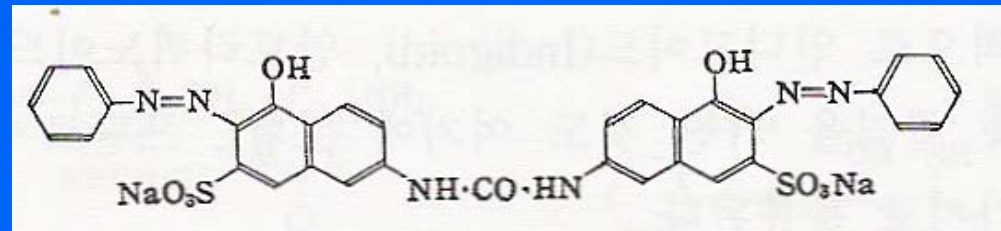


## 직접 염료 (Direct dyes)

- Aus, 레이온, 뱀베르그, 마 등의 셀룰로오스 섬유에 큰 친화성을 갖고, 무기 염류를 염색욕에 첨가하여 가열할 뿐으로 간단히 염착하는 수용성염료
- 1884년 Congo Red 발명 이후 많은 직접 염료가 개발됨.
- 후처리직접염료 : 염색후 특수한 후처리에 의해 견뢰도 향상



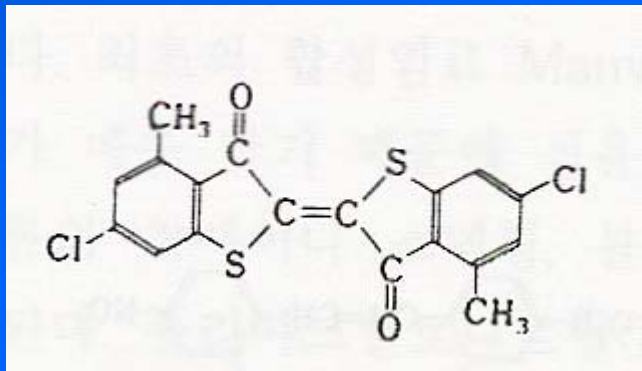
Congo Red  
C.I. Direct Red 28



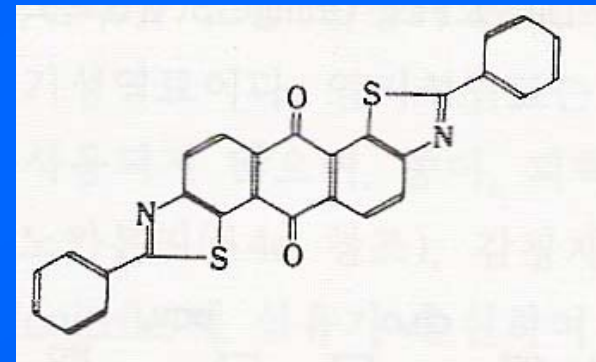
Direct Fast Orange S  
셀룰로오스, 양모, 견, 나이론, 종이 피혁

## 건염 염료 (Vat dyes)

- 두개 이상의 카보닐기를 가지며 물에 녹지 않지만 알카리로 환원시키면 수용성이 된다.
- 환원욕은 강알카리성이므로 모든 셀룰로오스 섬유에 적용된다.
- 인디고는 대표적 건염염
- 화학구조적으로 indigoid, Anthraquinoid, Phthalocyanine 계로 분류된다.



Threne Brilliant Pink R  
셀룰로오스, 비스코스 레이온, 양모, 견



Threne yellow GCN  
셀룰로오스, 비스코스 레이온, 나일론, 양모, 견

## 반응성 염료 (Reactive dyes)

- 종래의 염료에 의한 염색은 염료분자와 섬유간에 이온결합, 수소결합, van der Waals 결합 또는 흡착 등으로 이루어지고 있으나, 이와는 달리 섬유 중의 작용기 (OH 기 또는  $\text{NH}_2$  기)와 화학반응하여 공유결합에 의해 염착하는 염료를 반응성 염료라 한다.
- 결합이 강하므로, 세탁, 열탕, 승화, 드라이클리닝, 마찰 등에 대하여 견뢰성이 좋다.
- 기본 구조

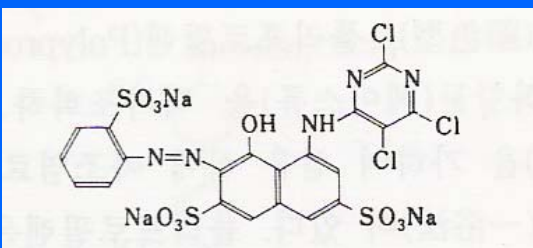
D-T-X

D; 색소 모체

T: 반응성기와 색소모체를 결합시키는 연결기

X: 반응성기 부분

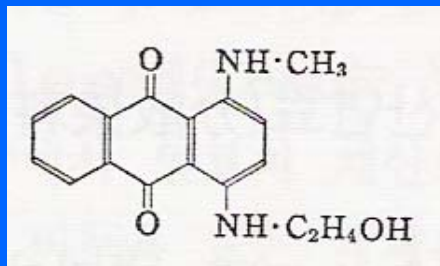
색소모체는 일반적으로 술폰산기를 포함한 비교적 저분자량의 발색공명체  
반응성기 : 표 7-11



Reactive Red 2B-F  
셀룰로오스

## 분산 염료 (Disperse dyes)

- 물에 난용성이어서 분산제로 미립자분산하여 상품화되어 물에 분산한 계이며 아세테이트, 폴리에스테르 섬유 등의 소수성 섬유의 염색에 사용
- 특징
  - 1) 분자량은 200-500으로 작고, 염료중 분자의 크기가 가장 작다
  - 2) 결정성 물질로 미립자화 되어 있어서, 분산제와 함께 안정한 분산욕을 만든다.
  - 3) 적당한 극성기를 분자 중에 포함한다. (염색에서 문제가 되는 색의 변화와 승화가 억제됨)
  - 4) 수용매 중에서 용해도가 적다.
- 생산액은 염료 중에서 가장 많고, 수량으로는 직접염료, 유화염료 다음으로 많다.
- 모노아조, 디아조- 안트라퀴논 유도체가 전체의 85%를 차지한다.



Disperse Fast Brilliant Blue B  
아세테이트, 나일론, 폴리에스테르, 아크릴  
C.I. Disperse Blue 3

## 형광증백제 (Fluorescent whitening agent)

- 육안으로 감지할 수 없는 자외부(330 – 380 nm)의 빛을 흡수하여 그 흡수에너지를 가시부의 단파장(400 – 450 nm)측에 형광 발광하는 화합물 중 섬유류에 대해 친화성을 가져 섬유에 보다 흰색으로 보이게 하는 것을 말한다.
- 섬유, 종이, 합성수지, 세제, 도료, 화장품 등에 광범위하게 사용된다.

