

실용염색의 화학 8

織維応用技術研究会
今田 邦彦ⁱ⁾ 上甲 恭平ⁱⁱ⁾

5-1-4 황화염료에 의한 염색

(1) 황화염료란

황화염료(유화염료)는 분자구조내에서 많은 유황결합이 포함하고 있는 수불용성염료로서 염욕내에 환원제(일반적으로 황화소다)에 의해 환원시켜 수용성인 로이코 염료의 형태인 섬유에 흡착 시킨 후에 유화에 의해 수불용성의 염료로서 염색을 완성시키는 염료이다.

일반적으로 황화염료는 싼 값으로 내광견뢰도나 세탁·발한 등의 습윤견뢰도가 비교적 안전한 점이 특징이지만, 마찰견뢰도나 내염 소처리수 견뢰도가 약하며, 더욱이 염색물을 보관 중에는 불안정한 결합을 가진 유황(설피드결합 중의 유황 등)의 일부가 산화되어 황산을 생성시키고 섬유를 취화시킬 수 있는 단점을 가지고 있다.

황화염료는 대부분 복잡한 화합물의 혼합물로 되어 있기 때문에 얻을 수 있는 색상은 전반적으로 흐리다. 황화염료를 사용하여 염색할 때 환원제로는 강알칼리성 황화(황화)소다를 사용하기 때문에 염색의 대상은 면 등의 셀룰로오스섬유와 비닐론 등의 알칼리성이 강한 섬유의 염색으로 한정하고 있다.

황화염료는 셀룰로오스 섬유용 염료 중에서도 직접 염료와 함께 많이 사용되는 대표적인 염료 종속이었으나, 색상의 제약 및 염색작업의 복잡성, 염색폐수 처리 등의 환경 문제로 인해 최근에는 반응 염료를 대체하는 경향이 있으며, 특히 일본내에서는 황화염료의 소비량은 현저히 감소하고 있다.

(2) 황화염료의 염착 프로세스와 화학구조

① 황화염료의 염착프로세스

황화염료는 분자량이 큰 수불용성의 염료이지만 황화소다를 사용하여 환원하게 되면 염료분자내에서 디설피드결합이 절단되어 메르캅토(-SH)기를 만들고 알칼리성 조건하에서 물(水)의 가용성인 로이코형 황화(유화)염료가 된다.

이렇게 해서 생성된 로이코형 염료는 셀룰로오스섬유에 대해서 친화성을 가지기 때문에 염착된다.

염착된 로이코염료는 공기중의 산소나 과산화수소 등의 산화제를 이용하여 산화될 수 있으므로 수불용성 황화염료로 변화되어 염색이 완료된다.

황화염료의 환원과 산화의 관계를 그림 53에 나타내었다.

i) 일반사단법인 일본섬유기술사센터 이사(전 스미토모 화학 (주))

ii) 후쿠이마여자학원대학 생활과학부 생활환경디자인학과 교수

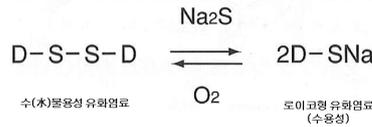


그림 53. 황화염료의 환원과 산화의 관계

② 황화염료의 화학구조

1) 일반 황화염료

황화염료는 방향족화합물을 유황이나 다황화나트륨과 함께 가열하여 가류반응 시키는 것으로 인해 얻을 수 있는 염료로서 가류반응에 의해 염료분자구조중에 티아딘환이나 티안트렌환, 티아졸환 등을 생성(그림 54)하는 한편, 측쇄에는 메르캅토기나 디설피드 결합, 폴리설피드결합 등이 나타나서 황화염료로서의 특성을 가진 구조가 된다.

시판되는 황화염료는 복잡한 화합물의 혼합물로 되어 있어, 단일의 화학구조로서 나타낼 수가 없기 때문에 컬러인덱스(color index)에서는 황화염료의 화학구조는 기재되어 있지 않고 [원료로서 사용된 중간물의 화학구조를 나타내고, 그 가류생성물]로 된 형태로서 표시되어 있다. 예를 들면, 황화염료의 중에서 최고로 수요량이 큰 C.I. Sulphur Black 1은 2, 4-디니트로페놀과 P-니트로페놀을 다황화나트륨으로 가류하여 얻는 염료로서 가류조건의 조절이나 첨가제로서 피크린산이나 디니트로 크레졸 등의 범용으로 염색성을 조정한 다양한 그레이드의 염료를 얻을 수 있다.

C.I. Sulphur Black 1의 화학구조는 그림 55와 같이 추정되고 있다.

2) 수용성 황화염료

수용성 황화염료는 황화염료에 아황산염을 반응시키는 것으로 인해 그림 56에 나타난 것과 같은 반응 구조를 얻게 된다. 또한 수용성황화염료는 컬러인덱스에서는 C.I. Solublised Sulphur염료로서 등록되어 있다.

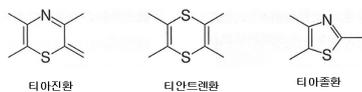


그림 54.

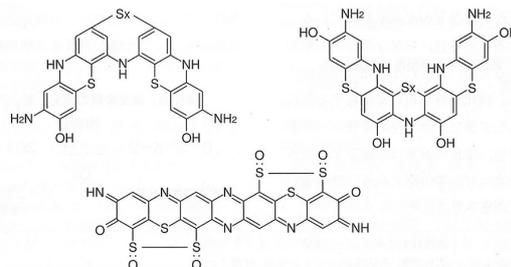


그림 55. C.I. Sulphur Black 1의 추정구조(혼합물)



그림 56.

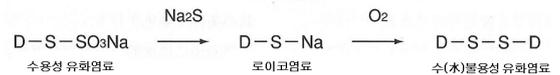


그림 57.

수용성 황화(유화)염료는 직접염색욕에 첨가해서 염색하는 것이 가능하며, 그림 57과 같이 수용성 로이코염료의 형태로서 섬유에 흡착된 후, 산화에 의해 수불용성의 황화(유화)염료를 생성해서 염착한다.

3) 환원형 황화염료(prereduced leuco-sulphur dye)

환원형 황화염료(로이코 황화염료)는 수용성의 로이코 염료의 형태로서 상품화된 염료로서, 저장시 산화로 인한 변질을 방지할 목적으로 포도당 등의 환원제라든가 하이드로 트로프제 음이온 활성제 등 보호제의 첨가도 이루어 지고 있다. 또한 이러한 유형의 염료는 C.I. Leuco Sulphur염료로 컬러인덱스에 등록되어 있다.

(3) 황화염료의 염색방법

① 흡진염색법

일반 황화염료는 흡진염색용으로서 사용되고 있는 것이 많으며, 그 염색공정은 다음과 같다. 환원 용해 → 염색 → 수세 → 산화 → 수세 → 소핑 → 수세

i) 환원용해공정

황화염료의 염색에서는 염료의 완전 환원용해가 중요하다. 구체적인 방법으로는 먼저 염료를 온탕에서 잘 반죽하고 미리 다른 용기에 용해시킨 소정량의 황화소다용액을 첨가하면서 충분히 교반하여 소정의 온도에서 15~20분간 유지하면서 환원용해 시킨다.

이때에 필요한 황화소다의 양은 식(10)과 같이 구한다.

$$Y = Dt + 5L \dots\dots\dots \text{식(10)}$$

Y : 염색에 필요한 황화소다의 양(g)

D : 염료의 양(g)

t : 용해에 필요한 황화소다의 염료에 대한 배수

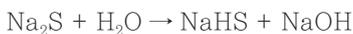
L : 염액량(l)

Dt : 용해에 필요한 황화소다의 양

5L : 염색계의 환원력의 유지에 필요한 황화소다의 양

일반적으로 황화소다로 결정 황화소다(46%)를 이용하지만, 용해시에 흡열 고화현상을 나타나기 때문에 열탕에 교반하면서 서서히 용해 할 필요가 있다.

황화염료 염색에 사용되는 환원제로서는 황화소다(Na₂S) 또는 황화수소나트륨(NaHS)를 이용하지만 양자간에는 다음과 같은 관계가 있다.



건염염료의 환원에 이용하는 가성소다/하이드로 설파이트계에는 환원성이 너무 강하기 때문에 황화염료의 색소모체를 과환원 되어 버릴 수 있기 때문에 부적합하지만, 예외적으로 가성소다/하이드로설파이트계에도 양호하게 환원 할 수 있는 염료가 황화배트계염료(Sulphur Vat dye)이다. 또한 황화염료는 글루코오스(Glucose)/가성소다계로 90~95℃의 조건에서도 환원이 가능하다.

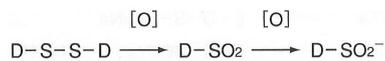


그림 58.

ii) 산화공정

건염염료의 산화공정과 마찬가지로 과산화수소를 이용하는 경우가 있지만 과산화수소는 황화염료의 산화는 산화력이 너무 강하기 때문에 그림58과 같은 반응이 진행되어 수용성기가 도입 되어 습윤견뢰도가 저하 될 수 있으므로, 처리온도를 낮게 설정하는 등의 주의가 필요하다.

기존 황화염료의 산화는 중크롬산나트륨(Sodium bicromate : Na₂Cr₂O₇)이 사용되어 왔지만, 이 방법은 폐수 중에 크롬 등의 중금속이 함유되는 등 환경면에서 문제가 발생하자, 최근에는 사용되지 않게 되었다. 대체된 산화제로는 브롬산나트륨(NaBrO₃), 옥화칼륨, 차아염소산염류(類), 메타니트로 벤젠술폰산소다 등도 제안되고 있다.

1) 일반 황화염료의 흡진염색

i) 환원용해 및 염색

황화염료는 그 환원 거동이나 염색성으로 인해 고온형과 저온형으로 분류되며, 각각 표 33에 기재된 조건에서 염색을 실시한다.

그림 59에 표준 염색 프로그램의 예를 나타내었다.

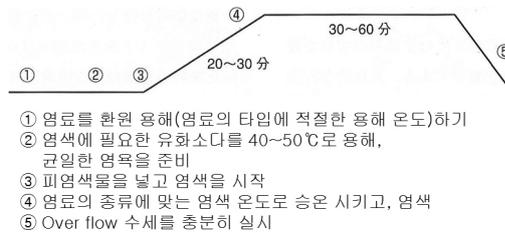


그림 59.

표 33. 황화염료의 염색성에 의한 분류와 특징

분 류	황화소다 사용배율(t)	용해 욕비	용해온도 (℃)	염색온도 (℃)	염색시간	이염성	염효과	산화속도
고온형	2	1:10	80~90	80~90	길다	작다	작다	느리다
저온형	1	1:10	60~70	60~70	짧다	크다	크다	빠르다

ii) 산화공정

산화 방법으로는 공기산화, 수산화(水酸化), 초산산화, 중크롬산·초산병용산화, 과산화수소산화, 특수산화제에 의한 발색 등이 알려져 있다.

표 34에 공업적인 산화 조건의 예를 나타내었다.

표 34. 황화염료의 산화조건의 예

약 제	약제사용량(cc/ℓ)		온도 (℃)	시간 (분)
	담색	중·농색		
과산화수소(30%)	2~4	4~8	20	5~10
초산(98%)	4~8	8~16		
과산화수소(30%)	2~4	4~8	50~60	10
중크롬산소다	2~4	4~8		
초산(98%)	4~8	8~16		

iii) 수세, 소핑

염색 후 수세시에 공기산화의 영향으로 적화(赤華)가 발생할 수 있어, 방지의 목적으로 중탄산소다 2~4g/ℓ 를 첨가하여 충분히 세척하는 것이 중요하다. 또한, 산화 후의 소핑은 알칼리 소핑으로 한다.

2) 로이코 황화염료를 이용한 흡진염색법

40℃에서 염욕에 침투제, 산화방지제(다황화물 Polysulfide), 금속붕쇄제를 포함한 욕에 로이코 황화염료를 천천히 첨가한다. 그 다음 이어서, 무기염(10~20g/ℓ)을 서서히 추가하면서 소정의 온도에서 약 30분간 염색한다. 최적 염색온도는 염료에 따라 다르며, 일반적으로 약 65℃, Black은 90℃ 이상으로 진행되는 경우도 있지만, 마지막 단계에서 흡진속도를 높일 목적으로 70℃정도로 한다.

염색 후는 일반 황화염료의 경우와 마찬가지로 Over flow로 세정 한 후, 산화, 수세, 소핑(90℃), 수세를 실시한다.

② 연속염색법

1) 로이코 황화염료에 의한 패드·스팀법

미국이나 서유럽을 중심으로 로이코 황화염료를 이용한 패드·스팀법이 이루어지고 있다. 표준적인 염색공정은 다음과 같다.

패드욕 조정 → 패딩 → 스티밍 → 수세 → 산화 → 수세 → 소핑 → 수세

로이코 황화염료를 포함한 패드욕을 조정하고 패딩한 후 즉시 아래의 조건으로 스티밍을 실시한다.

- 스티밍 조건 : 102~104℃, 30~60초

산화 조건으로는 아래와 같은 처방이 권장되고 있다.

- 산화제(브롬산 나트륨 / Sodium Vanadate 촉매) : 5~10g/l
- 초산 : 1~2g/l (pH4)

2) 분산 황화염료에 의한 패드·드라이·스팀법

분산타입으로서 제품화 된 황화염료를 이용하여 건염료에 의한 연속염색법과 비슷한 과정으로 염색한다. 염색 공정은 다음과 같다.

염료 패딩 → 건조 → 케미칼패딩 → 스티밍 → 수세 → 산화 - 수세 → 소핑 → 수세

일반적으로 황화염료의 환원제로서는 황화소다를 사용하지만, 하이드로 설파이트가 사용 가능한 품목(황화베트염료)도 있으며, 이러한 경우에는 건염료와 병용도 가능하다.

황화베트염료를 이용한 하이드로 설파이트를 사용하여 환원하는 경우에는 케미칼 패드욕의 조성 예를 표 35에 나타내었다.

(4) 시판 황화염료

시판되고 있는 황화염료는 해당 제품 형태에 따라 다음과 같이 분류된다.

- ① 일반 황화염료(물(水)에 불용성, 황화소다로서 환원 용해하여 사용)
- ② 분산 황화염료(황화염료를 미립화하여, 분산제를 이용하여용 수(水)분산형으로 제품화 한 염료)
- ③ 가용화 황화염료 (물에 용해되도록 화학적으로 술폰산기를 도입 한 염료)
- ④ 로이코 황화염료 (제조공정에서 미리 환원 용해하고 로이코 염료의 형태로 안정화 시킨 염료)

표 36에는 시판 황화염료의 예를 나타내었다.

표 35. 케미컬 패드욕 조성의 예

염료농도(g/l)	하이드로설파이드(g/l)	가성소다(40°Be ¹ , ml/l)
0 ~ 30	15~36	20~50
30 ~ 60	36~56	50~75
60 ~ 90	56~76	75~100
90 ~ 120	76~97	100~125

주) 픽업을 100%로 했을 경우

표 36. 시판 황화염료와 제품명의 예

	일반형 황화염료	분산형 황화염료	가용화 황화염료	로이코 황화염료
닛폰카야쿠 (日本化薬)	Kayaku sulphur	Kayaku Homodye		
치지키 (千々木)	Kamiyo Sulphur	Kamiyo Colloid	Kamiyosol	Kamiyo Sulphur Liquid
아사히카가쿠 (旭化学工業)	ASATHIO		ASATHIOSOL	
DyStar	Hydron/Cassulfon			
Arc hroma		Cassulfon D	Diresul RDT	Optisul T

(5) 황화염료 염색물에 대한 견뢰도

황화 염료 염색물의 견뢰성은 직접염료와 건염염료 중간정도가 되지만, 견뢰도는 각각의 품목이나 염색농도에 따라 다르기 때문에 평균적으로는 견뢰도가 높지 않은 부류에 속한다. 그러나 황화염료는 특히 흑색, 감~청색이나 차~갈색, 녹색 등의 짙은 분야에서 실용적인 견뢰도 및 경제성을 겸비하고 있다.

• 내광성

황화염료는 경제성면에서 진한색상을 중심으로 사용되기 때문에 내광성에 대해서도 적절한 염료 선택을 하면 농색상에서는 5-6급 ~ 6급 정도를 얻을 수 있으므로 충분한 실용성을 가지고 있으며, 담(열은)~중색의 내광성은 좋지 못한 경향이 있다.

• 세탁견뢰도

일반적으로 황화염료 염색물의 세탁견뢰도는 양호한 편이나 산화제를 포함하는 세제를 사용할 경우에는 변색이나 퇴색을 일으킬 수 있다.

• 마찰견뢰도

황화염료는 진한 염색에 사용되던지 염색공정에서 세정이 불충분 한 경우도 많아 다른 종속의 염료에 비해 마찰견뢰도가 나쁜 경향이 있다.

• 내산화성

황화염료에 의한 염색물의 내염소수(耐鹽素水) 견뢰도나 과산화표백 견뢰도가 좋지 못하고, 이 점이 건염염료에 의한 염색물과 구별 할 수 있다.

(6) 황화염료 염색물에 대한 견뢰도

① PRTR법, 노동안전위생법 등과의 관계

황화염료 자체는 PRTR법이나 노동안전위생법의 대상물질에는 해당하지 않지만, 염색시에 사용하는 황화소다는 노동안전위생법 통지대상 물질로 지정되어있어 취급에 주의를 요한다.

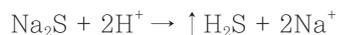
② 환경에 대한 영향

• 작업환경

황화염료를 이용한 염색시에는 메르카프탄 냄새가 발생하고 독성을 가지기 때문에 장치의 밀폐와 작업환경의 환기 등의 대책이 필요하다.

• 배수(폐수)대책

배수 중의 황화소다는 아래의 반응으로 황화수소를 발생시키고 악취와 독성의 원인이 된다.



황화소다를 포함한 염색 폐수는 배출로에서 산화공정(폐수와 공기의 혼합 에어레이션 등)을 실시하는 것으로, 아래와 같은 반응기구로 인해 망초를 함유한 폐수로 바꾸는 것이 가능 때문에 적절한 폐수 처리를 실시 할 것을 추천한다.



또한 산화 공정에 중크롬산염을 이용하는 경우에는 크롬 폐수가 문제가 되지만, 최근에는 중크롬산염은 사용 하지 못하도록 되어 있다.