

황화염료의 세탁견뢰도 개선방안

수년동안 황화염료(Sulfur Dyes)의 염색에 사용하는 가장 만족스러운 산화제는 초산으로 산성화한 중크롬산나트륨($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)나 중크롬산칼륨($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)으로 인정되어 왔다. 그러나 크롬은 물로 처리하여야 하며 수질오염 문제가 있고 또한 공장에서 배출할 수 있는 양이 연방법령에 의하여 제한 규제되어 있다.

뿐만 아니라 육가산화상태의 크롬화합물은 일종의 암을 일으키는 물질로 생각되고 있다.

따라서 염색공장에서 크롬의 사용은 바람직하지 못하고 어떤 경우에는 이미 사용이 제한되거나 금지되어 있다. 따라서 황화염료를 산화하는데 사용하는 다른 약품을 구하는 것이 바람직하다.

과산화수소, 옥소산염(iodate), 과황산염(persulfate), 과붕산나트륨(Sodium perborate) 등과 같은 일련의 화학약제를 황화염색 산화제로서 사용할 수 있다. 하지만 이들 모두 황화염료를 만족스럽게 완전히 산화시키지 못하는 결점을 갖고 있다. 과산화수소나 과붕산나트륨산화제는 일반적으로 크롬으로 산화한 것 보다 상당히 낮은 급수의 세탁견뢰도를 부여하고 산화하는 동안 직물로부터 염료를 과도히 제거한다고 보고되고 있다.

옥화나트륨(Sodium iodite)이나 옥화칼륨(potassium iodate)으로 산화하면 크롬으로 산화한 것 보다 우수하거나 적어도 동일한 세탁견뢰도를 갖는 염색을 할 수 있지만 현재 옥화물이 크롬보다 값이 많이 비싸다는 결점이 있다.

과황산염에 의한 산화를 하면 황화염색에서 옥화물산화로 얻는 것과 같은 급수의 세탁견뢰도를 얻지만 과황산염이 조금이라도 염색직물에 남아 있으면 보관하는 동안 직물이 취약해지는 것을 가속시키는 원인이 된다고 생각

된다. 따라서 황화염료를 산화하는데 사용하는 화학약제로서 이미 언급한 것들 중에서 과산화수소가 만약 염색물에 어느 정도의 세탁견뢰도를 부여할 수 있다면 가장 바람직한 것이 될 것이다.

과산화물(Peroxide)에 의한 산화는 일반적으로 크롬에 의한 산화로는 얻을 수 없는 밝은 색상으로 황화염색을 할 수 있다.

뿐만 아니라 과산화물로 산화한 황화염료로 염색된 직물은 크롬산화한 황화염료로 염색된 직물보다 유연하고 흡습성이 좋다. 황화염료의 세탁견뢰도를 증진시킬 수 있는 몇 가지 처리법들이 특허문헌에 볼 수 있다. 이들은 P-phenylenediamine이나 m-toluenediamine과 같은 방향족 아미노화합물을 산화욕(oxidation bath)에 첨가하는 것, 황화염료로 염색한 직물을 위에서 언급한 것과 같은 triethylenetetramine과 같은 방향족 아민류나 지방족아민류로 처리하는 것, 황화염료를 함유하고 있는 직물을 염료와 안정된 반응을 할 수 있는 다기능(poly-functional) 물질로 처리하는 것, 황화염료를 함유하고 있는 물질을 산화 전 혹은 후에 최소한 한 개의 염기성 질소원자를 함유하는 bis- 또는 poly- α , β haloxy-drin 화합물로 처리하는 것, pH5~9의 과산화수소 산화욕에 마그네슘, 칼슘, strontium(Sr) 혹은 바륨의 수용성염을 첨가하는 것이 특허에서 저자는 과산화수소의 농도가 0.5%보다 크면 염료에 역효과를 미친다고 언급하였다. 이들 처리법들은 염료의 용해성을 감소시키는 방향으로 관련되어 있다고 사료되므로 염료가 세탁과정에서 쉽게 제거되지 않는다. 대부분의 처리법들이 염기성 화학약품을 사용하고 있기 때문에 황화염료의 세탁견뢰도에 있어서 결함은 황화염료의 분자구조내에 산성기 존재에 기인되는 것으로 나타났으며 이것이 알칼리욕에서 세탁할 때 염료가 용해하는 원인이 된다. 몇몇 학자들이 과산화수소가 황화염료의 구조내 설퍼산기와 결합한다는 사실을 발표하였다.

아래에 보고된 연구내용은 왜 과산화수소로 산화한 황화염료가 크롬으로 산화한 황화염료보다 세탁견뢰도가 낮은가를 규명하고 과산화수소로 산화한 황화염료의 세탁견뢰도를 증진하기 위한 방법을 조사하는 것이다.

<표 1> 본 연구에 사용한 염료명

염료번호	상 품 명	C.I. Name
1	Sodyesul Liquid Green NYCF	Sulfur Green 2
2	Sodyesul Liquid Navy GFCF	-
3	Sodyesul Liquid Yellow ECF	Sulfur Yellow 4
4	Sodyesul Liquid Orange RDCF	Sulfur Brown 52
5	Sodyesul Liquid Brown WDCF	Sulfur Brown 10
6	Sodyesul Liquid Blue 8RCF	Sulfur Blue 7
7	Sodyesul Liquid Red 2B	-
8	Sodyesul Liquid Brown 5RCF	Sulfur Red 10
9	Sodyesul Liquid Yellow MCF	-

실 험

사용직물은 100% 면직물로서 조직은 HBT(herringbone twill)이고 사용한 모든 염료는 Martin Marietta Chemical에서 공급한 액상태의 황화염료로서 <표 1>에 그 명칭이 나열되어 있다.

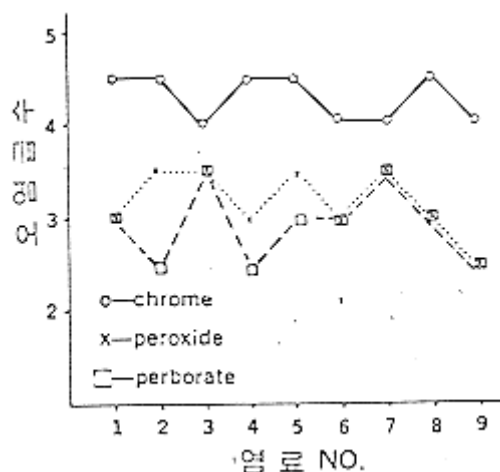
염료는 100°F에서 15oz/gal용액으로 패딩하여 pick up이 약 70% 되도록 20psi 압력으로 눌러서 짰다. 패딩이 끝난 후 patch를 220°F의 건조내에서 10분간 건조하였다. 20g의 샘플을 1% Sodyefide B(Martin Marietta Chemical에서 공급한 Na₂S) 수용액이 100ml 들어 있는 스테인리스 스틸 실린더에 넣고 190°F에서 1분동안 환원시켰다. 환원시킨 샘플을 20psi 압력으로 눌러서 짰 후 140°F의 물로 세번 수세하였다(수세시간은 매회 5초). 샘플을 다시 눌러서 짰 후 다음 수행되는 시험에 적당하게 산화하였다.

산화는 초산으로 pH3을 맞춘 50ml의 1.0%산화제용액으로 160°F에서 30초 동안 행하였다. 최종적으로 염색된 시료를 180°F의 물로 3번 수세하여 눌러서 건조하였다.

세탁견뢰도는 AATCC시험법 61-1972(세탁견뢰도 시험법)으로 시험조건은 IIIA로 세탁하여 평가하였다. 오염의 판정은 Chromatic Transference Scale로 평가하였다. 일광견뢰도는 AATCC 시험법 16A-1971로 측정하여 grey scale상에 4급에 상당하는 색상의 변화가 있을 때 까지 조사하였다. 저장 중 직물이 취화되는 경향은 AATCC시험법 26-1972[황화염료로 염색한 직물의 노성(Ageing)]으로 측정하고 인장강도는 Instron Tensile시험기로 측정하였다. 적외선분석기는 Perkin-Elmer 337 적외선 Spectrophotometer로 측정하였다.

결과와 검토

중크롬산칼륨, 과산화수소, 과붕산나트륨으로 산화한 9개의 황화염료에 대한 세탁시험 결과는 그림 1에 보인다.



<그림 1> 중크롬산칼륨, 과산화수소, 과붕산나트륨으로 산화한 9개의 황화염료들의 세탁견뢰도의 비교. 오염급수는 2회 시험한 평균급수임

모든 경우, 중크롬산칼륨으로 산화한 경우가 과산화수소나 과붕산나트륨으로 산화한 경우보다 세탁견뢰도가 우수하다.

과산화수소나 과붕산나트륨에 의한 산화는 대부분의 경우 동일한 염료이면 세탁 및 오염 급수가 매우 유사하다.

과산화물이나 과붕산염으로 황화한 염료는 크롬으로 산화한 염료보다 항상 밝은 색을 낸다. 몇몇의 경우에는 이들 3가지 산화제로 산화한 샘플 사이에 뚜렷한 색상(Hue) 차이가 있었다.

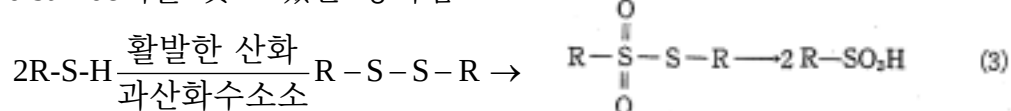
일련의 염색된 샘플들은 세탁에 의한 DP가공효과를 알기 위하여 전형적인 durable press수지로 가공하였다. 이 가공처리를 하면 크롬, 과산화물 혹은 과붕산염 어느 것으로 산화하였든지 관계없이 황화염료의 세탁견뢰도는 일반적으로 증가된 것으로 나타났다. 평균증가량은 오염의 경우 약 $\frac{1}{2}$ 등급, 변퇴색의 경우 $\frac{1}{2} \sim 1$ 등급이었다. 하지만 과산화물이나 과붕산염으로 산화한 염료는 여전히 크롬으로 산화한 염료보다 등급이 낮았다.

황화염료를 산화하기 위하여 과산화수소를 사용했을 때 과산화가 일어난다고 앞서 토론되었던 근거는 아마 옳은 것 같다. 왜냐하면 Mercaptan(thiols)은 천천히 산화되어 이황화물을 산출하는 것으로 알려져 있다(식(1)~(3)).

이것은 더 활발한 산화에 의하여 Sulfoxides, Sulfones, 설퍼산으로 산화될 수 있다.

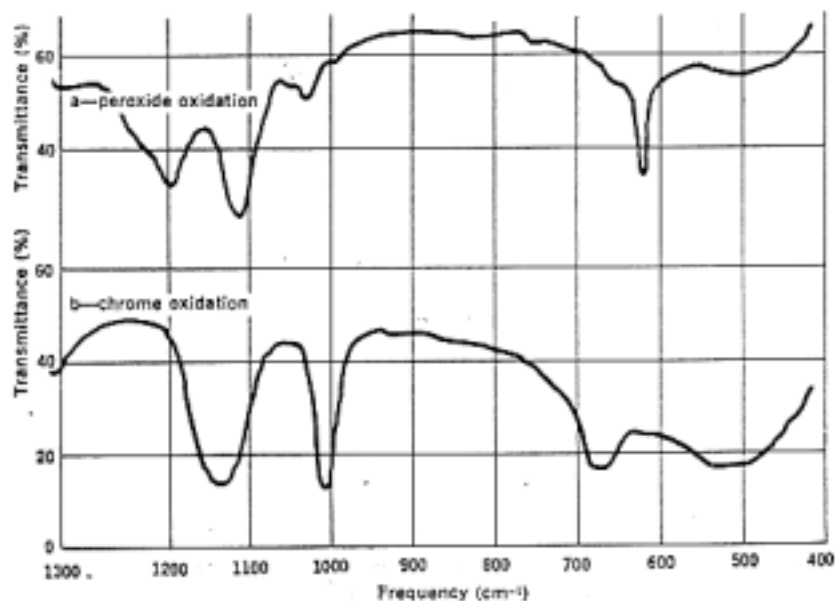


disulfide기를 갖고 있는 황화염료



수성매개체에서 산화한 후 여과하여 모은 9개의 황화염료의 특성을 조사한 결과, 과산화물로 산화한 황화염료의 구조내에 산을 만드는 반응기가 존재한다는 것을 알 수 있다. 과산화수소나 중크롬산칼륨으로 산화한 염료는 일반적으로 2.5-N 가성소다용액에 가용성이다. 하지만 중크롬산칼륨으로 산화한 염료들은 실제적으로 상온에서 1.5N탄산소다용액에 불용성인 반면 이들을 과산화수소로 산화했을 때는 이들 약품에 가용성인 것이 보통이다. 뿐만 아니라 과산화물로 산화한 염료들이 크롬으로 산화한 염료보다 더 많은 산을 방출한다.

또 모든 염료의 황-산소기를 Sodium formate 용해시험 하였더니 모든 황화염료는 사용된 산화제에 관계없이 적극적인 반응을 보였다.



<그림 2> Comparison of the infrared spectra of dye 9(Table 1)oxidized in aqueous medium with (a) hydrogen peroxide or (b) potassium dichromate.

수성매개체에서 크롬이나 과산화물로 산화한 몇몇 염료들을 적외선 스펙

트럼으로 비교하여 보면 이 두 가지 화학약품으로 산화한 동일한 염료내에 다른 반응기가 존재한다는 결정적인 증거를 제공해 준다. 대표적인 스펙트럼의 비교는 그림 2에 보이고 있다. 620cm^{-1} 에 보이는 흡수대는 과산화물로 산화한 5개의 염료중에 4개에서 강한 흡수대로 나타났다는 것이 조사되었다.

Dyer등이 보고한 바에 의하면 설펡산은 620cm^{-1} 에서 결정적인 흡수대를 만들지 않는 반면 650cm^{-1} 근처에서 강한 S=O 흡수대(Stretching vibration)가 발생한다고 한다. 흡수대에서 똑 같은 차이는 $1250\sim 950\text{cm}^{-1}$ 에서도 역시 나타났다.

이 영역에서 적외선 스펙트럼은 일반적으로 C-S나 S-O로 인하여 발생하는 흡수대를 나타낸다. 과산화물로 산화한 염료 중 620cm^{-1} 에서 강한 흡수대를 보이지 않는 염료는 CI Sulfur Red 10 염료이다. 이 염료의 산화는 다른 분석 결과에서도 비정상적인 결과를 보이는 것으로 보아 염료자체가 특수한 경우인 것 같다. leuco형태에서 이 염료의 색깔은 초록빛을 띠는 노랑색이다. 크롬으로 산화하면 짙은 적갈색을 내지만 과산화물로 산화하면 완전한 색상을 얻을 수 없다. 하지만 이 과산화물로 산화한 샘플을 크롬으로 후처리하면 부가적인 현포효과와 세탁견뢰도의 향상을 얻을 수 있다.

만약 과산화물로 과도하게 산화하면 이 염료의 분자구조내부에 설펡산기를 형성하기 때문에 정상적인 조색단(chromophore)을 전부 형성하지 못한다. 그러나 이들 설펡산기를 크롬처리에 따라서 이들 조색단을 형성하는 반응을 한다고는 생각되지 않는다. 세탁견뢰도의 증가는 섬유에 크롬염이나 화합물이 부착했을 것이라는 가정으로 설명할 수 있다.

물을 매개체로 하여 과산화수소나 중크롬산칼륨으로 산화한 황화염료에 대한 시험결과에 의하면 과산화물로 산화한 황화염료의 낮은 세탁견뢰도 특성은 염료구조내에 산을 내는 반응기가 결합되어 있는데 기인한다고 한다.

이들 산을 내는 반응기들은 황을 포함하는 반응기 자체가 산을 내는 것이

든지 혹은 염료분자가 유도효과(감응효과)에 의하여 더 많은 산을 내든지 간에 염료분자구조내에 황원자의 산화상태에 기인되고 있다.

과산화수소는 황화염료구조내에 설펜산기와 분명하게 결합하기 때문에 일련의 과산화수소로 산화한 샘플들을 cetyltrimethyl ammonium bromide로 후처리하였다.

이 약품은 설펜산기를 함유하고 있는 직접염료의 세탁견뢰도를 향상하는데 많이 사용하는 것으로 알려져 있는 약품이다. 이 처리에 의하여 나타나는 샘플들의 세탁견뢰도는 모든 경우에서 크게 향상되었고 크롬산화의 경우와 같은 정도의 견뢰도를 얻었다. 하지만 일광견뢰도가 상당히 저하되었다.

Cetyltrimethyl ammonium bromide로 처리한 모든 시료는 5표준퇴색시간에 grey scale 4급보다 큰 색상변화가 생겼다.

과산화물 산화욕에 1%(owf)의 p-nitro-aniline(PNA, C. I Azoic Diazo Base 37)을 첨가하여 일련의 염색을 행하였다. P-nitro-aniline의 용액은 염산의 첨가에 의하여 영향을 받았다. 초래되는 용액의 pH는 약 1.0이었다. 산화 후 직물을 철저히 수세하여 염산을 제거하였다. 이와 같이 행한 후 측정한 세탁견뢰도는 표 2에 보인다. 이러한 산화법으로 처리한 직물이 모든 경우에서 크롬으로 처리한 직물과 동일하거나 혹은 좋은 세탁견뢰도를 나타내므로 직물의 다른 특성도 평가하였다. 과산화물/PNA로 산화한 황화염료의 일광견뢰도와 거의 같으며 몇몇 염료의 경우에는 약간 우세하였다.

크롬으로 산화한 황화염료로 염색한 직물과 과산화수소/PNA로 산화한 황화염료의 일광견뢰도는 크롬으로 처리한 황화염료의 일광견뢰도와 거의 같으며 몇몇 염료의 경우에는 약간 우세하였다.

크롬으로 산화한 황화염료로 염색한 직물과 과산화수소/PNA로 산화한 염료로 염색한 직물의 저장 중 취화되는 경향을 비교하기 위하여 가속노성

(Accelerated Ageing) 시험을 하였다. 표 1의 4, 8, 9번 염료로 염색한 직물을 평가하였다.

<표 2> p-Nitroaniline이나 m-Toluenediamine의 존재시 크롬이나 과산화물로 산화한 황화염료의 세탁오염급수

오 염 급 수			
염료 No.	크롬산화	과산화물산화 (PNA 존재)	과산화물산화 (MTD 존재)
1	4.5	4.5	
2	4.5	4.0	
3	4.0	5.0	4.5
4	4.0	4.5	
5	4.0	4.0	4.5
6	3.0	3.0	
7	3.0	3.0	
8	4.0	4.0	4.0
9	4.0	4.0	4.0

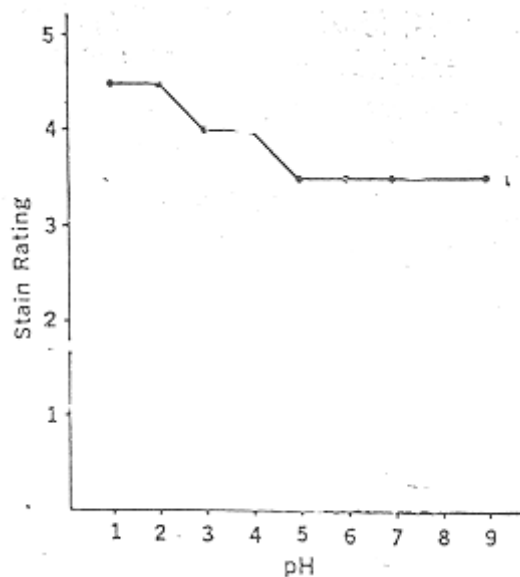
<표 3> PNA 존재시 크롬이나 과산화물로 산화한 황화염료의 가속노성시험결과

샘 플	산화방법	인장강도 초기	(lb) 노성후	절단시 신도초기	(%) 노성후
Undyed Control	-	134	130	10.0	9.6
Fabric Dyed with Dye 4	크롬	128	99	13.2	11.4
Fabric Dyed with Dye 4	H ₂ O ₂ /PNA	123	110	12.4	12.1
Fabric Dyed with Dye 8	크롬	131	111	12.4	10.8
Fabric Dyed with Dye 8	H ₂ O ₂ /PNA	126	114	12.2	11.9
Fabric Dyed with Dye 9	크롬	106	99	13.9	10.8
Fabric Dyed with Dye 9	H ₂ O ₂ /PNA	114	104	12.7	13.4

표 3에 보이는 결과에 의하면 PNA 존재하에 과산화수소로 산화한 황화염

료로 염색한 직물을 염산으로 산화한 결과, 크롬으로 산화한 동일한 염료로 염색한 직물보다 취화되는 경향이 크지 않다는 것을 보여 준다. 염산에서 처리한 직물을 건조에 앞서 철저히 세척하지 않으면 취화하는 위험이 있다.

이 이유 때문에 중성매개체에서 가용성이고 유기산에 녹을 수 있는 방향족아민이 아마 더 바람직할 것이다. 이 부류에 속하는 방향족아민은 m-toluenediamine과 p-phenylenediamine이 있다. 과산화물 산화욕에 owf 1%의 m-toluene-diamine(MTD, C. I. Developer 14)를 첨가하여 일련의 염색을 행하였다. 이들 염색에 대한 시험결과들에 의하면 방향족아민의 존재시 과산화물로 산화한 황화염료는 세탁견뢰도가 증가된다고 한다. 산화욕의 pH와 염료(표1에서 4번)의 세탁견뢰도 사이의 관계는 그림 3에 보이고 있다.



<그림 3> Washfastness of dye 4(표 1) oxidized with hydrogen peroxide in the presence of m-toluenediamine at various pH. pH 1 and pH 2 obtained with HCl; other pH values obtained with acetic acid or without acid.

방향족아민염산염(Aromatic amine hydrochlorides)은 벤젠과 toluene sulfonic acid에 의하여 물에 불용성 유기염을 형성한다. 분명히 방향족아민의 아미노기는 황화염료의 산성기와 결합하여 불용성염을 형성할 수 있는 전자를 갖고 있음이 틀림없다. 그러나 MTD와 같은 수용성아민의 경우, 초산을 사용하면 크롬산화 때와 같은 정도의 세탁견뢰도를 얻을 수 있도록 산성화시켜 준다. 이와 같은 조건하에서 처리한 염료를 사용하여 염색한 직물을 시험한 세탁견뢰도의 결과는 표 2에 보이고 있다.

산화욕내에 MTD가 존재하면 염료색상에 상당한 영향을 준다. 이 영향은 색의 명도 감소 뿐만 아니라 색상(Hue)에서도 뚜렷한 변화를 보인다. 하지만 산화욕에 아민이 사용되었을 때는 색량의 증가를 보였다.

요 약

과산화수소에 의한 산화는 산화제로서 중크롬산칼륨을 사용하여 얻어지는 것 보다 낮은 등급의 세탁견뢰도를 주는 황화염색법이다. 과산화수소로 산화한 황화염료의 낮은 세탁견뢰도는 아마 황화염료 분자 구조내의 산기때문일 것이다. 과산화수소로 산화한 황화염료로 염색한 면직물의 세탁견뢰도는 DP 가공용 수지로 처리하면 증가된다.

황화염료의 과산화수소산화욕에 p-nitroaniline이나 m-toluenediamine을 첨가하거나 과산화수소로 산화한 황화염료로 염색한 후 PNA나 MTD용액으로 후 처리하면 중크롬산카리로 산화했을 때 얻을 수 있는 견뢰도 보다 동등하거나 우수한 세탁견뢰도를 얻을 수 있다.