

염색 기술자를 위한 염료 화학

- 셀룰로스 섬유용 염료(9) -

4.5 황화 염료 염색물의 견뢰도

황화 염료 염색물의 견뢰성은 직접 염료와 배트 염료의 중간 정도인데 견뢰도는 개개의 품목이나 염색 농도에 따라서 다르지만 평균적으로는 반드시 견뢰한다고는 할 수 없는 부류에 속한다. 그러나 황화 염료는 특히 흑색, 감~청색이나 차~갈색, 녹색 등의 농색 분야에서는 실용 견뢰도와 경제성을 겸비하고 있다.

① 일광견뢰도

황화 염료는 경제성의 면에서 농색을 중심으로 사용되기 때문에 내광성에 대하여 적절한 염료를 선택하면 농색에서 5-6급~6급 정도가 얻이지기 때문에 충분한 실용성을 갖으나 담~중색의 내광성은 불량한 경향에 있다.

* 세탁견뢰도

통상, 황화 염료 염색물의 세탁 견뢰도는 양호하지만, 산화제를 함유한 세제를 사용한 경우에는 변퇴색이 생기는 일이 있다.

* 마찰견뢰도

황화 염료는 농색염에 사용된다든가 염색 공정에서 세정이 불충분한 경우도 많고 다른 종속의 염료에 비하여 마찰 견뢰도가 불량한 경향이 있다.

* 내산화성

황화 염료 염색물의 내염소수 견뢰도나 과산화수소에 의한 표백 견뢰도가 불량하고 이러한 점에서 배트 염료에 의한 염색물과 용이하게 구별할 수 있다.

4.6 황화 염료와 안전성 · 환경 문제와 관계

(1) PRTR법, 안전 위생법 등과의 관계

황화 염료 자체는 PRTR법, 안전 위생법의 대상 물질에는 해당되지 않으나, 염색할 때 사용하는 황화 소다는 안전 위생법의 통지 대상 물질로 지정되어 있어 취급에 주의를 요한다.

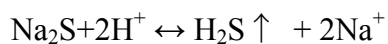
(2) 환경에 대한 영향

① 작업환경

황화 염료를 사용하는 염색시에 머captan 냄새가 발생하여 유독하기 때문에 장치의 밀폐나 작업환경의 환기 등에 대책이 필요하다.

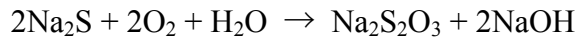
② 폐수 대책

폐수 중의 황화소다는 다음을 통하여 황화수소가 발생하면서 악취와 유해성의 원인이 된다.



황화소다를 함유한 염색 폐수는 폐수 처리조 속에서 산화 처리(폐수와 공기의 혼합, aeration 등)하게 되면 다음과 같은 반응 기구에 의하여 망초를 함유한 폐수로 변하는 것이 가능하기 때문에 적절한 폐수 처리할 것이 권장된

다.



또, 산화 처리에 중크롬산염을 사용한 경우에는 크롬 폐수가 문제가 되는데 최근에는 중크롬산염은 사용할 수 없도록 되어 있다.

5. 아조익 염료

5.1 개요

아조 색소를 생성하는 커플링 성분과 디아조 성분을 별도로 섬유(주로 셀룰로스 섬유)에 친화성 있는 형태로 부여하여, 섬유상에서 커플링 반응을 시켜 물에 불용성인 색소(아조 레이크)를 합성함으로써 염색하는 염료를 아조익 염료(나프톨 염료)라고 부른다. 아조익 염료는 적색계를 중심으로 선명한 색상이 얻어지고 농색 염색이 용이하며 견뢰도도 양호하다는 특징이 있다. 아조익 염료는 날염, 연속 염색, 흡진 염색의 모든 염색법에 적용할 수 있는데, 염색작업상의 제약 때문에 날염 분야를 중심으로 사용되고 있다. 최근에는 반응성 염료의 품목이 확충되면서 성능도 향상되어 수반하여 아조익 염료들이 반응성 염료로 대체되고 있어 아조익 염료의 소비량은 감소 경향에 있으나, 농적색 분야에서는 컬러 밸류나 색상이 선명하다는 점에서 고유의 영역을 지키고 있다.

아조익 염료는 최초로 개발한 Hoechst(현 DyStar)의 상품명인 인연으로 나프톨 염료라고 부르는 것이 있고 또 저온에서 아조화하여 염색한다는 점에서 빙염 염료(Ice 염료)라고도 불려지고 있다.

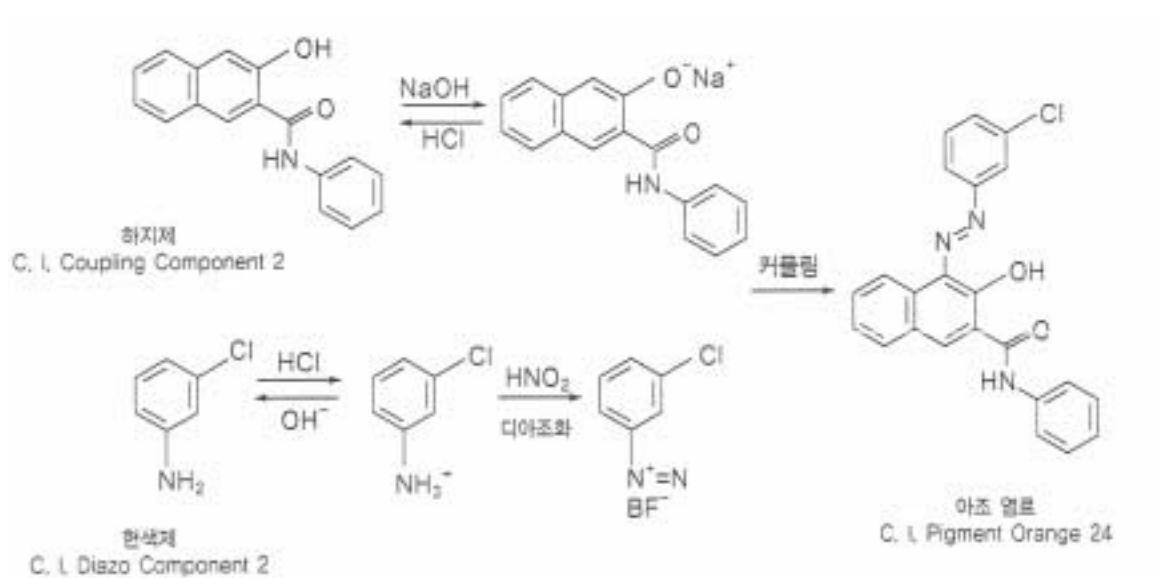
5.2 아조익 염료의 화학 구조

(1) 아조익 염료의 염착 기구

아조익 염료의 염색법은 먼저 섬유에 대하여 친화성을 갖는 커플링 성분(하지제)을 섬유에 부여한 후, 적당한 아조 성분(현색제)으로 처리하여 섬유상에서 커플링 반응을 하여 염색을 완성시키는 것이다. 통상 하지제는 중성 욕에서 물에 불용이지만 가성소다 알칼리욕에서는 나트륨염의 형태로 되어 물에 용해한다.

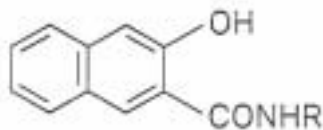
하지제인 나트륨염은 셀룰로스 섬유에 대하여 친화력이 있어 섬유에 흡착된다. 이어서 방향족 아민(베이스)류의 아조화합물에 의하여 섬유상에서 커플링 반응을 하여 염료(아조 레이크)가 된다. 얻어진 염료는 물에 불용성이며 분자량도 비교적 크다는 점에서 염색물이 된다.

다음에 아조익 염료 염색에서 화학 반응의 예를 나타냈다.



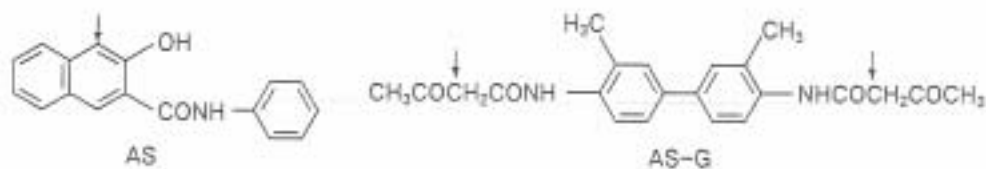
(2) 하지제

하지제로는 2-히드록시-3-나프트에산 유도체(나프톨 AS류)가 주로 사용되어, 다음과 같이 일반식의 치환기(R)를 개발함으로써 섬유에 대한 직접성이 라든가 색상을 조정하고 있다.



2-히드록시-3나프트에산 유도체

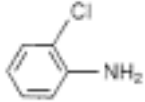
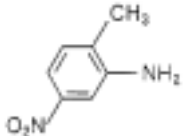
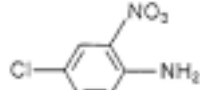
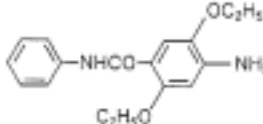
나프톨 AS류의 하지제에서는 황색 계통의 색상이 얻어지기 때문에 황색이 얻어진 하지제로써 AS-G가 개발되어 있다. 다음 하지제의 구조 예를 나타냈다. 그림의 → 위치에 디아조화된 베이스류가 커플링한다.



(3) 현색제

아조의 염료의 염색에서 통상은 미리 하지제로 처리한 원단에 디아조화한 현색제(베이스류)를 사용하여 염색하는데, 염료의 색상은 현색제(베이스류)의 종류에 따라 달라서 폭넓은 색상의 베이스류가 출시 판매되고 있다. <표 25>에 대표적인 현색제의 예를 나타냈다.

<표 24> 현색제의 예

	구조	Base	Salt(안정화 방법)
C. I. Azoic Diazo Component 44		Yellow GG Base	Yellow GG Base (염화아연의 복염)
C. I. Azoic Diazo Component 12		Scarlet G Base	Scarlet G Base (나프탈렌 1,5디설폰산의 염)
C. I. Azoic Diazo Component 9		Red 3GL Base	Red 3GL Base (염화 아연의 복염)
C. I. Azoic Diazo Component 20		Blue BB Base	Blue BB Base (염화아연의 복염)

솔트류는 메이커에서 미리 베이스류를 디아조화한 디아조늄염을 안정화한 제품으로써 염색할 때 디아조화할 필요없이 그대로 사용할 수 있다. 디아조늄염의 안정화 방법으로는 염화아연의 복염으로 하는 방법이라든가 나프탈렌 1.5 디설폰산의 염으로 하는 방법 등이 채용되고 있다.

5.3 시판 아조익 염료

나프톨 염료는 하지제와 현색제로 구성되고 현색제에는 아만형의 베이스류와 베이스류를 디아조화하여 안정화한 솔트류가 있다. 이들과 별도로 아조익 염료의 염색을 간편하게 하기 위하여 주로 날염용으로 하지제와 현색제를 동일 색호 속에 혼합하여 사용하고 1상으로 염색할 수 있는 합리적인 염료로써 래피드 염료가 개발되어 있다. 이러한 염료는 현색제인 디아조늄염을

알칼리 조건하에서 안정화하여 하지제와 배합한 것이다.

5.4 아조익 염료의 염색방법

아조익 염료(나프톨 염료)는 주로 날염법으로 사용되고 그 공정은 다음과 같다.

하지제 패딩 → 건조 → 현색호 인날 → 고착 · 건조 → 수세 → 탕세 → 소핑 → 탕세 → 수세 → 건조

(1) 하지제 패딩

1) 패딩욕 처방

10~15g/l 나프톨 AS

15~20ml/l 로드유

15~23ml/l 가성소다 (40°Bé)/1000ml

하지제 로드유로 잘 풀어 소량이 열탕(90°C 이상)을 가하여 하지제를 분산시키고 나서 소요량의 가성소다를 첨가한다. 필요에 따라서는 가열하여 나프톨레이트화를 완전하게 한다. 이어서 60~70°C의 열탕을 가하여 소정량이 투명한 하지액으로 한다.

2) 하지제 패딩

약 70°C에서 소욕비의 패더(20ml 이하)를 사용하여 패딩한다. 면 섬유인 경우에는 교착률은 70~80% 정도로 한다. 패딩 온도를 높게 하는 이유는 염료의 용해성이 높아지면서 원단에 대한 침투성이 증대하고, 친화성이 떨어져

테일링을 적게 할 수 있기 때문이다.

(2) 현색호 인날

1) 현색호 처방(베이스인 경우)

디아조화 처방

A : Xg

28ml 염산(20°Bé)으로 잘 갠다.

50ml 온탕(약 60°C)

172ml 냉수

B : 9.2g 아질산소다(98%)

90.8g 얼음물

C : 18g 초산소다(98%)

15ml 초산(48%)

69ml 얼음물

베이스에 소요량의 염산과 온탕을 가하여 페이스트상으로 한 후에 5~10°C로 냉각(A액)하고, 이 속에 소정량의 아질산소다 용액(B액)을 서서히 첨가하여 5~10°C를 유지하면서 디아조화를 한다(약 15분간). 이어서 과잉의 아질산소다를 없앨 목적으로 초산, 초산소다(C액)로 중화하여 전액량을 소정량(1,000ml)으로 조정한다. 베이스의 염산염이 물 또는 열탕에 용해하지 않는 타입을 사용하는 경우에는 베이스에 아질산소다와 물로 갠 페이스트를 10~15°C의 염산 수용액에 분할 첨가하여 디아조화를 하는 방법을 채용한다. (역아조화법)

<표 26> 시판되고 있는 아조익 염료의 예

메이커	하지제	현색제		래피트염료
		베이스류	솔트류	
DyStar	Naphtol	fast Base	Fast Salt	
다이토	Daito Grounder	Daito Base	Daito Salt	
田岡化學	Naphthoide			
三井BASF	Mitsui Naphtozol	Mitsui Base		
昭和化工	Kako Grounder	Kako Base	Kako Salt	
紀和化學	Kiwa Grounder			
日本化學				Nikkagen
山陽色素				Thiugen

2) 날염호 처방(베이스를 사용한 경우)

100g 디아조화 베이스 용액

300ml 물

600g 날염호

합 계 1,000g

Fast Color Salt는 미리 디아조화시켜 안정화한 상태로 시판되고 있기 때문에 사용할 때 간단하게 용해하여 날염호를 조정할 수 있다.

* 날염호 처방(솔트를 사용하는 경우)

20~60g Fast Salt 류

250ml 물(30°C)

20~40ml 초산(30%)

600g 날염후

합계 1,000g

Fast Color salt는 미리 디아조화시켜 안정화한 상태로 시판되고 있기 때문에 사용할 때 간단하게 용해하여 날염호를 조정할 수 있다.

(3) 고착처리

하지제를 패드하고 건조한 천에 현색호를 인날하면 상온에서 곧바로 커플링 반응이 진행하여 고착한다. 건조 과정에서 가열함으로써 반응 속도가 높아져 완전하게 반응이 종료한다.

(4) 세정 · 소핑

세정에 의하여 과잉의 나프톨레이트를 제거함과 더불어 표면에 염착된 색소분을 제거하여 색상의 선명화와 견뢰도의 증진을 도모한다. 현색에 솔트류를 사용하는 경우에는 소핑 전에 염산처리(20°Bé 염산 5~10ml, 80°C, 30초)를 하여 안정화에 사용한 염산 등의 금속염을 제거한다.

참고 : 래피도겐 염료에 의한 날염 공정은 다음과 같이 행한다.

인날 → 건조 → 스티밍 → 수세 → 탕세 → 소핑 → 탕세 → 수세 → 건조

5.5 아조익 염료와 안전성 · 환경 문제와의 관계

(1) 아민 규제, PRTR법, 안전 위생법 등과의 관계

현색제는 유기 아민류로써 이로서는 독일 아민 규제에 해당하는 아민류에 대하여도 염료로 사용이 가능하다. 그러나 현재 제품으로 판매되고 있는 현색제에는 해당하는 아민류가 사용되고 있지 않으나 불순물에 함유의 유무를 포함하여 주의를 요한다.

또 PRTR법, 안전 위생법에 해당하는 아민류도 있기 때문에 개개의 염료에 대하여 확인하는 것이 추천된다.

하지제 AS-G는 트리진을 원료로 사용하고 있으나 아조 화합물에는 들어있지 않아 환원에 의하여 트리진을 생성하지 않기 때문에 아민 규제에 해당되지 않는다. 그러나 불순물로서 트리진을 함유할 가능성에 대하여는 개개의 제품에 대하여 확인하는 것을 추천한다.

(2) 아조익 염료 염색물의 감성

아조익 염료 염색물에 대하여 피부염 등의 발생이 보고되고 그 원인 물질은 하지제로 사용되고 있는 AS류라는 것이 알려져 있다. AS류 등이 하지제는 디아조 성분과 커플링 반응하여 염료 색소가 되고 잔존한 성분은 세정에서 제거되기 때문에 적절하게 처리한 염색물 상에는 당연히 잔존하지 않으나 소핑 처리가 불충분한 경우에 문제가 되는 일도 있어 하지제가 잔존하지 않도록 충분한 관리가 필요하다.