산성염료의 제조공정 개선에 관한 연구

정상우, 김재필*

*(주)코오롱 기술연구소 , *서울대학교 섬유고분자공학과*

1. 서 론

아조 염료는 일반적으로 디아조화 반응과 커플링 반응에 의하여 합성되며, 디아조화 반응은 직접법, 역법, 니트로실 황산법 등에 의하여 이루어진다.

본 연구에서 합성하고자 하는 염료는 C.I. Acid Red 57로서 모노아조계 염료인데, 디아조 컴포넌트로는 o-aminobenzene sulfone-N-ethylanilide(이하 O.A.S.E.)가 사용되고 커플링 컴포넌트로는 Gamma acid로 알려진 7-amino-1-naphthol-3-sulphonic acid가 사용된다. 디아조 컴포넌트인 O.A.S.E.는 물에 불용성일 뿐 아니라 염기성이 약해 니트로실 황산법으로 합성해 왔다. 그러나, 니트로실 황산법에 의한 디아조화 반응은 합성 공정이 까다로우며, 다량의 황산을 사용하므로 반응이 위험하고 많은 폐산이 발생하는 등 여러가지 문제를 일으켜 왔다. 따라서, 본 연구에서는 이를 직접법에 의한 디아조화 반응이 가능하도록 공정을 개발하여 산업화에 적용하고자 한다.

본 실험은 직접법을 이용한 O.A.S.E.의 디아조화 반응의 최적조건을 구하고 이에 적합한 커플링 반응 공정을 개발하는데 그 목적을 두고 있다. 따라서, 입자크기에 따른 디아조화 반응, 산농도에 따른 디아조화 반응, 아질산나트륨의 양에 따른 디아조화 반응 등 여러 가지 조건을 변화시키면서 실험하여 직접법을 이용한 디아조화 반응의 최적조건을 구하고, 최적조건에서의 디아조화 반응과 이에 적합한 커플링 반응 공정을 개발하여 염료를 합성하였으며, 기존의 방법에 의해 합성한 염료와 비교, 평가하였다.

2. 실험 및 결과

2.1 디아조화 반응

0~5℃의 염산 수용액에 O.A.S.E.를 분산시키고 충분히 교반한 후 아질산나트륨 수용액을 천천히 적하하여 디아조화반응을 진행시켰다. 1시간 동안 반응시키고 sulfamic acid를 첨가하여 잔존하는 nitrous acid를 제거한 후, 미반응 불용분을 제거하기 위하여 여과하였다.

O.A.S.E.의 입자크기, 산농도, 아질산나트륨의 양 등을 변화시키면서 디아조화 반응을 진행시켰으며, 다음과 같은 식에 의해 디아조화율을 계산하였다.

$$D(\%) = \frac{D_i - D_R}{D_i}$$

D : Diazotisation yield(%)

D_i : The amount of diazo component(g)

D_R : The amount of residue(g)

2.1.1 입자크기에 따른 디아조화 반응

염산수용액에 분산된 디아조 컴포넌트는 아질산나트륨을 적하하였을 때 입자표면부터 디아조화반응이 일어나므로 입자의 표면적이 넓을수록 디아조화 반응이 빠르게 진행될 것으로 예상되었는데, 입자크기가 작아질수록 디아조화반응이 빨리 진행되어 일정시간동안의 디아조화율이 증가함을 알 수 있었다.

2.1.2 산농도에 따른 디아조화 반응

직접법에 의한 디아조화 반응에서 반응속도는 산도에 비례하는 것으로 알려져 있는데, 산농도를 증가시킬수록 디아조화 반응이 빨리 진행될 것으로 예상되었다. 각각의 산농도에 따른 디아조화율을 Fig. 1에 나타내었는데, 산농도가 높아질수록 디아조화율은 증가하였고, 산농도가 2.5M이상일 때는 99%이상이 1시간 내에 디아조화되었다.

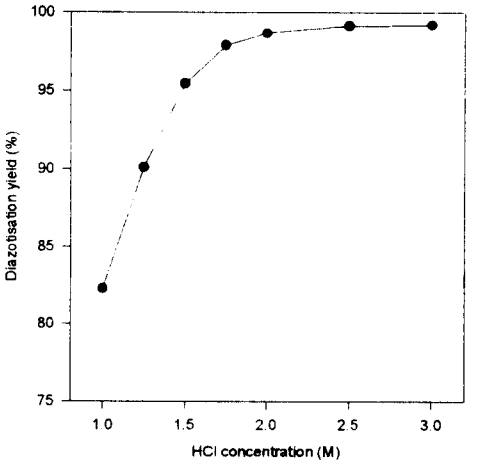

Fig. 1. Diazotisation yield with HCl concentration

각각의 산농도에서 입자크기분포를 달리하면서 동일한 실험을 하였는데, 산농도가 낮을 경우에는 입자크기분포에 따라 디아조화율의 차이가 크게 나타났지만 산농도가 높아질수록 입자크기가 디아조화율에 미치는 영향이 감소함을 알 수 있었다.

2.1.3 아질산나트륨의 양에 따른 디아조화 반응

Fig. 2는 여러가지 산농도에서 아질산나트륨의 양을 증가시키면서 디아조화율을 측정한 결과를 보여 주고 있다. 첨가한 아질산나트륨의 양이 증가할수록 반응계에는 diazotising agent의 농도가 높아져 디아조 컴포넌트와의 반응 확률이 증가하기 때문에 결과적으로 디아조화율도 증가한 것으로 생각된다. 산농도가 1.25~1.75M인 경우에는 첨가하는 아질산나트륨의 양에 대해 디아조화율이 민감하게 증가하였고, 산농도가 2.0M이상인 경우에는 아질산나트륨의 양을 증가시켜도 디아조화율은 거의 같았다.

따라서, 산의 양을 고정시키고 산농도를 높이는 것이 힘들 경우 아질산나트륨의 양을 증가시킴으로 디아조화율을 높일 수 있음을 알 수 있었다.

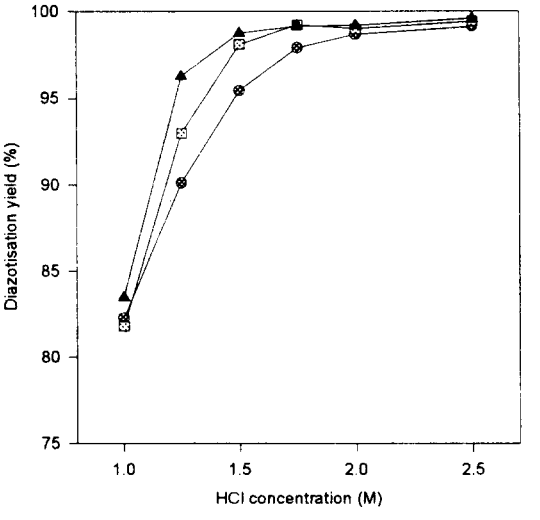

Fig.2. Diazotisation yield with the amount of sodium nitrite.

2.2 커플링 반응

아민기와 hydroxy기를 함께 가지고 있는 aminonaphthol의 경우 pH에 따라 커플링 위치가 달라지므로 순수한 염료를 얻기 위해서는 pH의 조절이 매우 중요하다.

본 실험에서는 sodium acetate의 양을 변화시키면서 반응액의 최종 pH를 측정하였고, 각각의 반응에서 얻어진 염료의 순수성을 박막 그로마토그래피를 통해 확인하였는데, sodium acetate를 Gamma acid와의 몰비로 3~4배로 사용한 경우 즉, pH가 3.96~4.40인 경우에는 TLC 상에서 단일 peak인 순수한 염료를 얻을 수 있었다. 따라서, 커플링 반응의 최적 pH는 3.96~4.40인 것을 알 수 있었다.

2.3 합성한 염료의 분석과 물성 측정

본 실험에서 합성한 염료와 이미 시판 중인 표준 염료의 IR 스펙트럼이 동일하였으며, 이로써 염료가 제대로 합성되었음을 확인할 수 있었다. 합성한 염료와 표준염료의 UV-Visible 스펙트럼을 통해 합성한 염료의 흡광도는 표준염료의 흡광도의 217%이었으며, 니트로실 황산법을 직접법으로 대체하여 합성한 염료는 상업적

으로 충분한 가치가 있음을 알 수 있었다.

2.4 폐수 분석

니트로실 황산법을 직접법으로 대체함으로써 폐산을 완전히 제거할 수 있었고 폐수의 양을 줄일 수 있었다. 이 뿐 아니라, 방출되는 폐수의 pH도 강산에서 약알칼리로 바꿀 수 있었다. 이로 인하여 폐수의 처리 비용 절감에 의한 생산 단가의 저하를 기대할 수 있었다.

3. 결론

모노아조계 산성 염료인 C. I. Acid Red 57의 디아조화 반응을 니트로실 황산법에서 직접법으로 대체하여 염료를 합성한 본 연구에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 디아조 컴포넌트인 2-aminobenzene sulfone-N-ethylanilide의 디아조화 반응시 니트로실 황산법에서 직접법으로 대체함으로 폐산을 완전히 제거할 수 있었다.

2. 2-aminobenzene sulfone-N-ethylanilide를 직접법으로 디아조화할 때 입자크기가 미세할수록 디아조화반응이 빠르게 진행되었다.

3. 2-aminobenzene sulfone-N-ethylanilide를 직접법으로 디아조화할 때 산농도가 가장 중요한 변수였으며 산농도가 높아질수록 디아조화율이 증가하였고, 입자크기 분포에 따른 일정시간동안의 디아조화율의 차이는 감소하였다.

4. 디아조화 반응시 sodium nitrite의 첨가량을 증가시킴으로써 디아조화 반응속도를 증가시킬 수 있었다.

5. C. I. Acid Red 57의 합성시 커플링 반응의 적정 pH는 3.96-4.40임을 알 수 있었다.