DAEHAN HWAHAK HWOJEE
(Journal of the Korean Chemical Society)
Vol. 19, No. 1, 1975
Printed in Republic of Korea

土炭흡산의 性狀 및 應用에 關한 硏究(第5報). 황化染料 製造

韓 敬 錫·金 源 澤

漢陽大學校 工科大學 高分子工學科

(1974. 7. 3 接受)

Studies on the Characteristics of Humic Acid and Its Utilizations (V). Manufacturing of Sulfur-dyes from Humic Acid

Kyoungsuk Han and **Wontaik Kim**

Department of Polymer Engineering, College of Engineering, Hanyang University, Seoul, Korea

(Received July 3, 1974)

要 約 韓國產土炭의 흡산의 性狀[1,2]과 그 應用(田畓用土壤改良劑 및 溶性燐質肥料製造[3] 아조染料의 製造[4])에 關해서 報告한 바와 같이 8個의 페놀성 —OH기를 가진 흡산의 構造로 보아서 황化染料의 製造原料가 될수 있을 것으로 보고 그 製造條件, 染色物의 堅牢度, 製造된 황化染料의 構造를 考察해서 遊休資源인 土炭에 對한 하나의 活用策을 構究하였다.

Abstract Sulfur-dyes were manufactured from humic acid, $Na_2S_{2\sim3}$ and other additives at 200~250 °C for 3~20 hrs.

Sulfur-dyes from humic acid were fundamentally brown colors and could be changed from yellowish to grayish brown according to the additives. The colorfastness to rubbing and laundering were excellent but to weather was fair. Characteristic bonds of sulfur-dyes such as —C—S—C, —C—SO—C—, —C—SO_2—C—, and —C—O—SO_2—O—C—were confirmed but thiazole bond and thiazine ring were not done by IR-spectroscopy.

1. 緖 論

既報[1~4]한 바와 같이 土炭흡산의 明確한 構造는 判明되지 못하고 있지만 8個의 페놀성 —OH기가 結合된 構造라는 것은 밝혀졌다. 한편 황化染料의 原料로서는 —NH_2, —OH, —NO_2 等의 作用基를 가진 芳香族들이 使用되고 있는 것은 周知의 事實로서 本 硏究에 있어서는 溫度, 時間, 加壓與否, 황 및 황화나트륨의 配合量 및 其他 配合劑의 添加等과 같은 製造條件의 差異에 따라서 얻어지는 染料의 收得率 및 染色物의 色相과 堅牢度의 變化等을 究明하고 아울러서 흡산과 얻어진 染料 및 其他 構造 旣知藥品의 IR-spectra에 依해서 흡산을 原料로 한 황化染料의 構造를 考察해 보았다.

2. 實 驗

2.1. 試料 및 試藥

흡산 : 全北益山郡黃登面産의 氣乾土炭(水分含量 約 7.03 %)을 粉碎한 것을 100 mesh 체로 걸르고 粉末土炭 30 g當 6 % 염산 300 m*l*를 添加하여 5時間 끓인 後 酸性을 나타내지 않을 때까지 水洗, 乾燥시키는 前處理를 하였다.

前處理한 土炭粉末에 對하여 約 100 倍量의 1 % 水酸化나트륨의 水溶液으로 90°C에서 1時間 加熱하면서 攪拌溶出시킨 것에 10 % 염산을 滴加해서 흡산을 沈澱시켰다. 水槽中의 흡산懸濁物에 蒸溜水를 反復해서 갈아주어 鹽化이온이 檢出되지 않을때까지 씻은 다음 濾別한 흡산을 減壓下 40 °C에서 乾燥시켜서 試料로 하였다.

$Na_2S·9H_2O$: Cica band(Kanto Chemical Co.)

m-Phenylene diamine hydrochloride: Cica band (Kanto Chemical Co.)

$CuSO_4·5H_2O$: Cica band (Kanto Chemical Co.)

m-Toluilene diamine: Cica band(Kanto Chemical Co.)

Dihydrothio-*p*-toluidine: Cica band(Kanto Chemical Co.)

2,4-Dinitrochlorobenzene: Cica band(Kanot Chemical Co.)

Mercaptobenzothiazole: Cica band(Kanto Chemical Co.)

Methylene blue: Cica band(Kanto Chemical Co.)

상기 試藥은 원 포장을 그대로 사용하였다.

2.2. 흡산의 Thionation

흡산 10 g, $Na_2S·9H_2O$ 24.02 g, 황 3.2~6.4 g (황의 量은 $Na_2S_{2\sim3}$에 相當하는 範圍로 하였다) 및 물 50 m*l*를 비이커에서 混合하고 徐徐히 溫度를 올려서 100~300 °C로 維持하였다. 初期에 水分이 蒸發하고 內容物이 凝固되므로 이것을 一但 粉碎한 다음 隨時로 攪拌하면서 上記 溫度로 3~20 時間 反應시켰다.

添加劑 使用時는 흡산과 添加한 添加劑量(大略 半量)이 흡산 單獨使用時의 10 g이 되도록 하였다.

上記 常壓反應時의 配合量으로 高壓反應容器를 써서 各種 加壓下에서 反應시켰으나 反應이 進行되지 않았다.

2.3. 染料精製

Thionation에 依한 生成物로 부터 1 % 수산화나트륨 水溶液으로 染料를 溶出하고 pH 7이 될 때까지 1 % 황산을 添加해서 沈澱으로 얻어지는 染料를 걸른 다음 蒸溜水로 數次 洗滌, 50 °C에서 減壓, 乾燥 시키고 CS_2 20 m*l* 씩으로 3次 씻은後 다시 減壓, 乾燥시켰다. 이 때 얻어진 染料는 검은색 분말이었다.

2.4. 染色法

過酸化水素 酸化法 染料 5 % (무게비), $Na_2S·9H_2O$ 10 % (무게비), 助劑로서 Na_2SO_4 10 % (무게비)을 (各各 천에 對한 量) 물 50~100 倍量에 녹인 용액에 천(綿織布)을 넣어 95 °C에서 30分間 加熱한 다음 아세트산 0.5 m*l* 와 過酸化水素(30%) 1 g을 添加한 물(천 무게에 對하여 50배)속에 천을 옮겨서 常溫에서 5分間 담근 後 水洗乾燥 시켰다.

空氣酸化法 上記 過酸化水素 酸化法에서 後半部의 아세트산과 過酸化水素-水溶液 處理過程을 省略하고 染色物을 그대로 空氣中에 걸어서 約 3時間 空氣酸化시킨 다음 水洗, 乾燥하였다.

2.5. 洗濯堅牢度 試驗

KS K 0640[염색돌(면, 마직물)의 세탁 견로도 시험방법 : 로온더오미터법]에 依하였다.

2.6. 日光堅牢度 試驗

KS K 0700(염색물의 일광 견로도 시험방법 : 페이드오미터법)에 依하였다.

2.7. 摩擦堅牢度 試驗

KS K 0650(염색물의 마찰 견로도 시험방법 : 크로크미터법)에 依하였다.

2.8. IR-Spectroscopy

Perkin-Elmer type 700을 使用하여 KBr die 法으로 測定하였다.

3. 結果 및 考察

3.1. 反應條件에 따른 染料의 收得率 및 染色物의 色相

高壓反應容器를 使用하는 製法으로는 황化染

料가 生成되지 않았으며 添加劑中 구리염 및 *m*-toluilenediamine, *m*-phenylenediamine hydrochloride, dihydrothio-*p*-toluidine, 2.4-dinitrochlorobenzene 等을 添加할 때 染料가 되지 않았다.

다음에 常壓에서 反應溫度를 100, 150, 200, 250 및 300 °C로 해서 反應시킨 것의 얻어진 染着性 및 濃度는 200~250°C에서 反應시킨 것이 優秀하였다. 反應溫度 250 °C에서의 反應時間(3~20時間) 및 Na_2S_x에서 x의 量(x=2~3)에 따른 生成物의 收得率은 *Table* 1과 같았으며 反應條

Table 1. Yields of sulfur-dyes at 250 °C., (%) (*v.s.* amount of raw material).

Component of sulfide \ Reaction time (hrs)	3	5	10	15	20
Na_2S_2	60.8	84.0	78.9	70.2	65.0
Na_2S_3	63.2	79.8	74.2	69.0	66.1

Table 2. Dyed in H_2O_2-oxidation process(dyed with each 5 % dye solution).

No.	Color of cotton fibre	Sulfur-dyes.
1	Yellowish brown	Sulfur-dyes manufactured from humic acid, *m*-phenylenediamine hydrochloide and Na_2S_2, at 250 °C, for 5hrs.
2	Grayish brown	Sulfur-dyes manufactured from humic acid and Na_2S_2, at 250°C, for 3 hrs.
3	Grayish brown	Sulfur-dyes manufactured from humic acid and Na_2S_2, at 250 °C., for 5 hrs.
4	Grayish brown	Sulfur-dyes manufactured from humic acid and Na_2S_3, at 250 °C., for 20 hrs.

Table 3. Dyed in air-oxidation process (dyed with each 10 % dye solution).

No.	Color of cotton fibre	Sulfur-dyes
1	Deep brown	Sulfur-dyes manufactured from humic acid, *m*-phenylenediamine hydrochloride and Na_2S_2, at 250 °C, for 5 hrs.
2	Dark brown	Sulfur-dyes manufactured from humic acid and Na_2S_3, at 250 °C, for 3 hrs.
3	Dark brown	Sulfur-dyes manufactured from humic acid and Na_2S_2, at 250 °C, for 5 hrs.
4	Dark brown	Sulfur-dyes manufactured from humic acid and Na_2S_3, at 250 °C, for 2 hrs.
5	Dark brown	Sulfur-dyes manufactured from humic acid and Na_2S_2, at 200 °C, for 3 hrs.
6	Dark brown	Sulfur-dyes manufactured from humic acid and Na_2S_3, at 200 °C, for 3 hrs.
7	Dark brown	Sulfur-dyes manufactured from humic acid and Na_2S_2, at 200 °C, for 20 hrs.

件을 달리해서 얻은 것中 몇가지 製品의 過酸化水素 酸化法 및 空氣酸化法에 依한 染色物의 色相例는 各其 *Table* 2 및 *Table* 3과 같다. 添加物(*m*-phenylenediamine hydrochloride)을 使用하고 反應溫度, 反應時間 및 황의 量等을 달리하였을 때 染料의 染色物 色相變化를 調査한 結果를 表示하면 *Table* 4와 같다.

染色物의 色相은 흡산만을 原料로 한 것의 過酸化水素法 酸化時는 灰褐色이고, 空氣酸化法酸化時는 진한 흑은 어두운 褐色이 되었으며 *m*-phenylenediamine hydrochloride 添加時 過酸化水素法으로 黃褐色이 空氣酸化法으로 褐色이 되었다.

反應溫度 150 °C 以下와 300 °C 以上에서는 染料가 生成되지 않았으며 200 °C와 250 °C에서 染料가 生成되었다.

以上의 結果로 보아서 흡산을 原料로 하는 染料製造 最適條件은 흡산 10 g當 $Na_2S \cdot 9H_2O$ 24 g, 황 3.2 g(즉 Na_2S_2에 相當함)을 물 50 m*l*에 混合 常壓下에 250 °C에서 5시간 反應시킬 때로, 이때의 最高 收得率은 使用된 全體 原料當 84%였다. 添加物(*m*-phenylenediamine hydrochloride)을 使用하고 反應條件을 달리하였을 때 染色物의 色相變化를 *Table* 4로 보면 250 °C에서는 황量이 少量일 때 深化되고 또 황量이 S_3에 해당하는 量일 때는 250 °C에서 短時間 反應시킬 때보다 200 °C에서 長時間 反應시킨 것이 色相이 深化된다는 것을 알수 있다.

3.2. 染色物의 堅牢度

染色物의 洗濯, 日光, 摩擦堅牢度는 *Table* 5

Table 4. Dyed with sulfur-dyes manufactured at different conditions.

No	5 % dye solution	10% dye solution	Sulfur-dyes
1	Brown	Deep brown	Sulfor-dyes manufactured from humic acid, *m*-phenylenediamine hydrochloride and Na_2S_2 at 250 °C, for 5 hrs.
2	Yellowish brown	Dark brown	Sulfur-dyes manufactured from humic acid, *m*-phenylenediamine hydrochloride andNa_2S_3, at 250°C, for 5 hrs.
3	Yellowish brown (More deep color than No. 2)	Dark brown	Sulfur-dyes manufactured from humic acid, *m*-phenylenediamine hydrochloride and Na_2S_3, at 250°C, for 20 hrs.

Table 5. Colorfastness of sulfur-dyes manufactured from humic acid. (Dyed with 5% each dye solution and oxidized with H_2O_2)

No	Color of fibre	Colorfastness to (grade)			Surlfur-dyes
		Laundering	Weather	Rubbing(dry)	
1	Yellowish brown	4~5	2	5	Manufactured from humic acid, *m*-phenylenediamine hydrochloride and Na_2S_2, at 250 °C, for 5 hrs.
2	Grayish brown	4~5	2	5	Manufactured from humic acid and Na_2S_3, at 250 °C for 3 hrs.
3	Grayish brown	4~5	2	5	Manufactured from humic acid and Na_2S_2, at 250 °C, for 5 hrs.
4	Grayish brown	4~5	2	5	Manufactured from humic acid and Na_2S_3, at 250 °C, for 20 hrs.

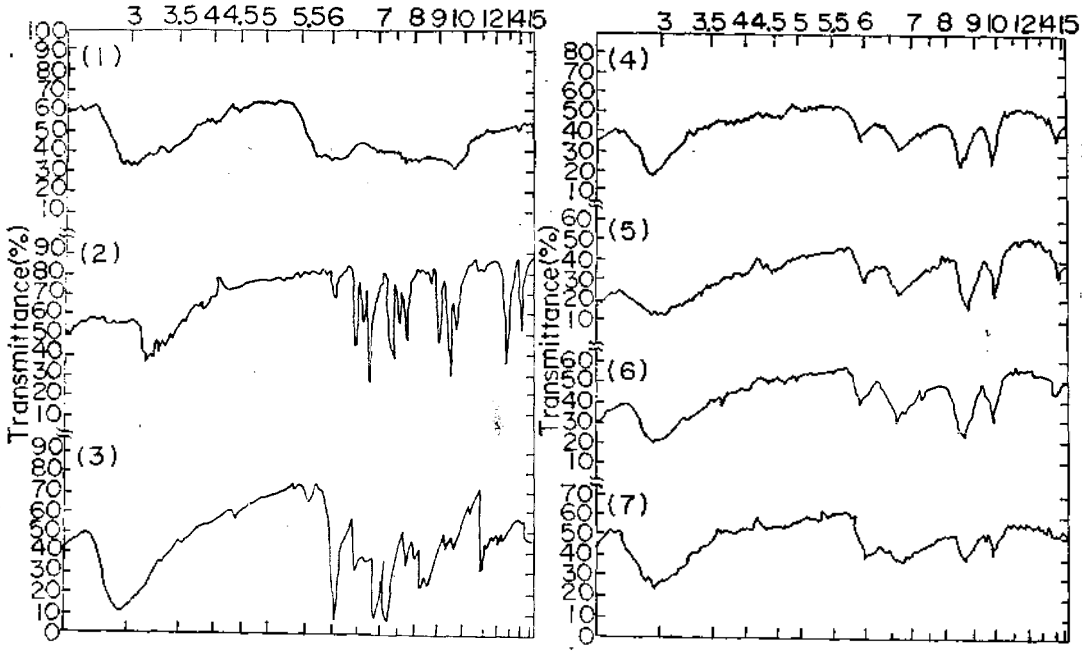

Fig. 1. IR-Spectra of humic acid, mercaptobenzothiazole, methylene blue and typical sulfer-dyes manufactured at different conditions; (1) Humic acid (2) Mercaptobenzothiazol (3) Methylene blue (4) Products thionated from humic acid and Na_2S_3, at 200 °C for 20 hrs (5) Products thionated from humic acid and Na_2S_2, at 250 °C, for 5hrs (6) Products thionated from humic acid and Na_2S_2, at 250 °C, for 20 hrs (7) Products thionated from humic acid and Na_2S_3 at 250 °C, for 20 hrs.

와 같다. 이 結果로 볼 때 洗濯 및 摩擦堅牢度는 優秀한 反面에 日光堅牢度는 若干 不足한 것으로 본다.

3.3. 흡산을 原料로 한 황化染料의 構造[5~7]

大部分의 황化染料는 構造가 分明치 않으나 —C—S—C—, —C—S—S—C—, —C—SO—C—, =C=S 및 thiazole, thiazine bonds 等을 가지고 있는 것으로 推測되고 있다. 흡산을 原料로 한 황化染料의 構造도 밝히기가 거의 不可能할 것으로 보는바 定性的이나마 IR-spectroscopy에 依해서 살펴 보았다.

Fig. 1을 살펴 보면 흡산에 있어서의 페놀성 —OH기의 8.5 μ 및 8.3 μ key band가 황化染料에서는 많이 減少되었으며 反面에 R—S—R 領域인 14.7 μ, R—SO—R (9.9μ), R—SO_2—R (8.9 μ), R—O—SO_2—O—R (6.95 μ 및 8.7 μ)에 各其 key band가 生成된 것을 볼 수 있다. 또한 *Fig.* 1의 spectra 中 (5)와 (6) 即, 同一條件中 反應時間의 長短이 構造에 미치는 變化를 보면 R—S—R(14.7 μ) band가 時間이 길어지면서 縮少되고 反對로 R—SO_2—R(8.9 μ 및 7.5 μ)가 深化되고 있는 것을 볼 수 있다. 이것은 生成된 R—S—R構造가 空氣酸化를 받아서 變한 것으로 推定된다. 한편 mercaptobenzothiazole의 thiazole band 特性中 6.68 μ 및 6.85 μ과 methylene blue의 thiazine ring band의 特性中 5.81 μ, 6.25 μ 및 9.65 μ의 獨特한 kay band는 본 황化染料에서 볼 수 없다.

以上의 結果로 보아서 흡산을 原料로 하는 황化染料의 構造에는 —C—S—C—, —C—SO—C—, —C—SO_2—C—, —C—O—SO_2—O—C— 等이 生成되고 thiazole bond 및 thiazine ring은 生成되지 않는 것으로 推定된다.

引 用 文 獻

1. 金源澤, 大韓化學會誌, 12, 155(1968).

2. 金源澤, 大韓化學會誌, **13**, 56(1969).
3. 金源澤, 大韓化學會誌, **13**, 62(1969).
4. 金源澤, 韓敬錫, 大韓化學會誌, **16**, 320(1972).
5. E. A. Braude, "Determination of Organic Structures by Physical Methods, P. 131~139, Academic Press, New York. U. S. A., 1955.
6. W. Zerweek, H. Ritter and M. Schubert, *Arg. Chem.*, **60**, 141(1948).
7. 小西謙三, 黑木宣彦, "合成染料の化學", 9版 P. 327~340, 槇書店, 東京, 日本, 1969.