셀룰로오스의 anion화

조광제, 고석원

서울대학교 섬유고분자공학과

1. 서 론

셀룰로오스는 친수성이고, 화학적으로 반응성이 큰 히드록시기를 가지고 있으나, 카치온 염료로는 염색이 불가능하기 때문에 아크릴 섬유와의 혼방시 1욕 염색 및 날염이 힘든 염색상의 문제점을 가지고 있다.. 지금까지 여러가지 화학적 처리에 의하여 셀룰로오스섬유의 카치온염료에 대한염색성을 개선시키고자 하는 연구가 진행되어 왔으나[1~5], 공업적으로 실용화된 경우는 거의 없는 실정이다.

셀룰로오스섬유가 카치온염료에 의해 염색되기 위해서는 카르복시기나 술폰산기와 같은 아니온기가 도입되어야 하는데, 카르복시기에 비해 전기음성도가 큰 술폰산기를 도입하는 것이 효과적일 것으로 예상되고, 실제로 양모나 견에 술폰산기를 도입하여 카치온염료에 대한 염색성의 개선을 시도한 연구 사례도 있다[6~8].

따라서 본 연구에서는 카치온염료에 의한 염색성의 개선을 위하여 보다 효과적인 산성기인 술폰산기를 가지는 아니온화제를 합성하고 아니온화제의 가공조건과 염색성과의 관계를 검토하였다.

2. 시료 및 실험

2.1 시료 및 시약

2.1.1 시료

경·위사가 각각 40수이고 경사밀도 120/inch, 위사밀도 70/inch인 정련 표백된 100% 면 평직물을 사용하였다.

2.1.2 시약

셀룰로오스 아니온화제의 합성에 사용된 cyanuric chloride와 sulfanilic acid는 1급 시약을 사용했고, 염료는 Maxilon Blue M-G200(C.I. Blue 151)을 사용했으며, 기타의 모든 시약은 시판되는 1급 시약을 그대로 사용했다.

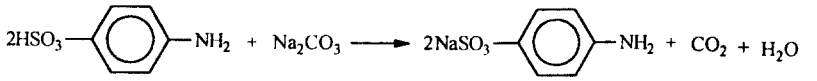
2.2 실험 방법

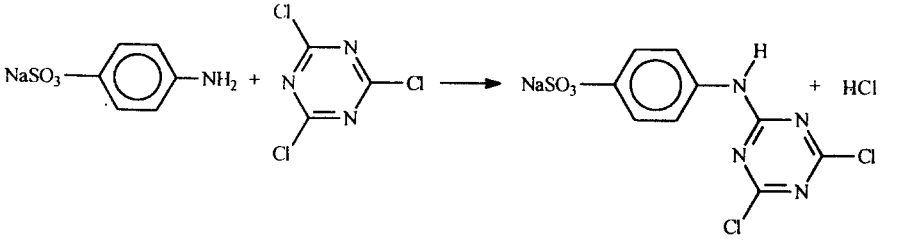
2.2.1 아니온화제의 합성

온도계, 교반기 및 주입구가 장치된 3구 반응조에 증류수에 분산시킨 sulfanilic acid 0.05mol을 가하고 여기에 탄산나트륨 0.025mol을 가하여 용해한 뒤 5°C 이하로 냉각시킨 다음 cyanuric chloride 0.05mol을 아세톤에 녹여 5°C이하로 냉각시킨 용액을 서서히 적가하면서 교반시켜 반응시켰다. 이 때, 반응계는 얼음 냉욕에서 5°C이하로 유지하였다.

반응의 종결점은 N.R.aldehyde 용액을 이용하여 primary amine이 모두 소멸된 것을 확인하는 방식으로 결정하였다. 반응이 종결되면 염화나트륨을 전체용액에 대해 15% 가하여 합성된 물질을 salting-out시켰다. 이후 합성물을 다시 용해시키고, 거른 뒤 salting-out 시키는 과정을 2회 반복하였다.

이렇게 합성한 물질을 상온에서 36시간 정도 진공건조시키고, DMF와 methylene chloride를 이용하여 다시 정제하고 건조시켰다.





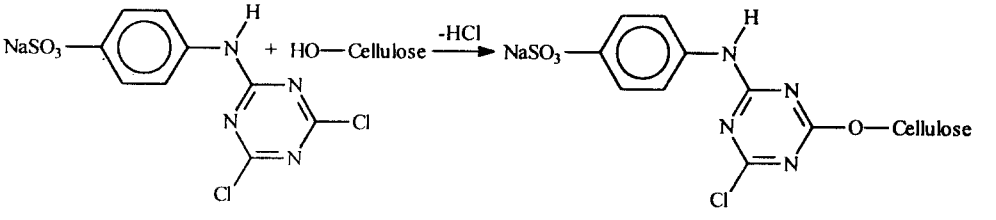
2.2.2 적외선 분광 분석

합성된 아니온화제를 적외선 분광분석(FT-IR;Prospect-IR, MIDAC, KBr pellet, 16회 주사, 분해능 4cm^{-1})을 통하여 합성을 확인하였다.

2.2.3 염소정량

합성된 아니온화제에 대한 염소정량은 연소 flask법에 의해 행하였다.

2.2.4 셀룰로오스에의 산성기 도입



합성한 물질은 dichloro-s-triazinyl reactive dye와 유사한 구조를 가지고 있다. 따라서, 반응성 염료의 염색 방법과 동일한 방법으로 처리하였다. 즉, 일정 온도에서 일정 농도의 반응욕에 10분간 침지하고, 여기에 염화나트륨을 일정량 가하고 30분간 더 침지한 뒤, 알칼리성으로 만들어 주기 위해 탄산나트륨을 일정량 가하여 2시간 동안 반응시킨다. 이 때 액량비는 10:1 로 하였다.

이상의 과정에 의해 도입된 술폰산기를 정량하기 위해 KAZUHIKO의 방법[1]을 기초하여 실험하였다. 미처리직물과 처리직물을 0.05N HCl 수용액에 20시간 동안 침지시킨 뒤, 증류수로 완전히 수세하여, 50°C에서 2시간동안 건조시켜 1g정도로 정확하게 무게를 잰 시료를 준비하였다. 준비된 시료를 0.02N NaOH 수용액 20ml에 담가 가끔 흔들어주면서 24시간 동안 방치한다. 이 용액 5ml를 취해 증류수 10ml를 가하여 methyl orange를 지시약으로 하여 0.02N H_2SO_4 수용액으로 적정하고, 다음의 식으로 섬유에 도입된 술폰산기의 양을 계산해내었다.

$$\text{Amount of sulfonic acid groups (mmol/g)} = \frac{0.01 \times 4(A-B) \times f}{\text{weight of sample (g)}}$$

단, A, B ; 미처리 시료 및 처리 시료에 대한 0.01N H_2SO_4 수용액이 가해진 양 (ml)
f ; 0.01N H_2SO_4 수용액의 factor

2.2.5 카치온 염료를 이용한 염색

처리된 직물의 카치온 염료에 대한 염색성을 살펴보기 위해 2% o.w.f의 염욕에 아세트산나트륨 1% o.w.b, 아세트산 0.5% o.w.b를 가하여 pH를 5로 맞추고 액량비는 30:1로 하였다. 상온에서부터 100°C까지 2°C/min의 구배로 승온하여 100°C로 1시간을 유지한 뒤, 60°C로 냉각시켜 염색하고, 60°C의 온수로 수세하여 공기 중에서 건조하였다.

염색된 직물의 염착량을 평가하기 위해 염색된 직물의 반사율을 분광광도계(미국 Macbeth 제)로 측정하고, Kubelka-Munk식에 의한 K/S값을 구하였다.

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

단, R ; reflectance

3. 결과 및 고찰

3.1 아니온화제의 합성

합성된 아니온화제는 FT-IR spectra에 의해 2차 아민의 존재를 확인하고, 염소정량에 의해서 합성물의 염소함량이 이론치(20.7%)와 근사한 20.5%임을 확인했다.

3.2 셀룰로오스 섬유의 아니온화

합성된 아니온화제는 저온염색형 반응성염료인 dichlorotriazinyl 염료와 유사한 구조를 갖고 있다. 따라서 동 아니온화제는 셀룰로오스와 반응할 때 dichlorotriazinyl 염료의 염색거동과 유사할 것으로 생각된다. Fig.1은 아니온화제의 농도 5%(o.w.f.), 탄산나트륨의 농도 1.5%, 처리온도 40°C, 액량비 1:10으로 고정하고 염의 농도를 변화시켜가면서 면직물을 처리한 후 도입된 술폰산기를 정량한 것이다. 그림에서 보여주는 바와 같이 첨가된 염의 양이 증가됨에 따라 술폰산기도 증가하고 있으며 20%에서 최대의 도입효과를 보인다. 이러한 염의 농도는 반응성 염료로 염색할 때보다 월등하게 큰 값을 보이는데 이는 합성된 아니온화제의 분자량이 염료의 분자량에 비해 적어 직접성도 적기 때문인 것으로 생각된다. 염의 가입은 섬유와 아니온화제간의 정전기적 반발력을 감소시키고[9], 반응중간체인 천이상태의 complex의 형성을 용이하게 하는 작용을 하므로[10] 아니온화제의 흡착과 반응을 촉진시켜주지만, 과량의 염이 첨가되면 아니온화제의 침전이 형성되어 흡착과 반응이 저해되므로 아니온의 도입이 오히려 줄어든 것으로 생각된다.

Fig.2는 Fig.1의 처리조건에서 염의 농도를 20%로 고정하고 처리온도만을 변화시켜가면서 면직물을 처리한 후 도입된 술폰산기를 정량한 것이다. 그림에서 보이는 바와 같이 40°C에서 최대의 반응성을 보이고 있으며 이는 저온 염색형 반응성 염료의 염색거동과 유사한 경향을 보여주는데, 이는 nucleophile의 부가 및 염소 원자의 탈리에 의한 S_N2반응이 30°C~40°C의 온도구간에서 일어나기 때문이다[11]. 이보다 온도가 높아질 경우 물분자의 nucleophile로의 작용이 활발해지므로, 상대적으로 섬유에 고정되는 아니온화제의 양은 작아지는 것으로 보인다.

Fig.3은 Fig.1의 처리조건에서 탄산나트륨의 농도만을 변화시켜가면서 면직물을 처리한 후 도입된 술폰산기를 정량한 것이다. 그림에서 보여주는 바와 같이 탄산나트륨의 농도가 1.5%일 때 최대의 반응성을 보여준다. 이상을 종합해 볼 때 합성된 아니온화제의 최적 처리조건은 염의 농도 20%, 탄산나트륨의 농도 1.5%, 처리온도 40°C인 것으로 고찰된다.

Fig.4는 최적 처리조건에서 아니온화제의 양을 변화시켜가면서 면직물을 처리한 후 술폰산기를 정량한 것이다. 아니온화제의 양이 증가함에 따라 술폰산기의 도입도 현저히 증가하고 있음을 보여준다.

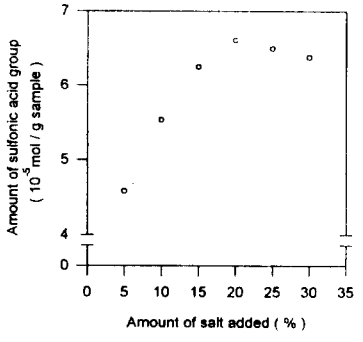


Fig.1 The relation between amount of sulfonic acid group introduced & amount of salt added

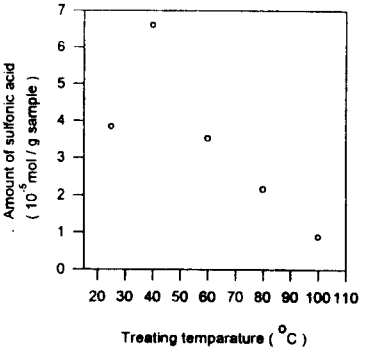


Fig.2 The relation between amount of sulfonic acid group introduced and treating temparature

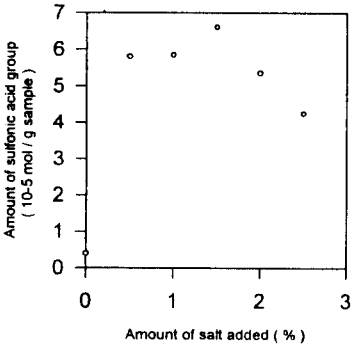


Fig.3 The relation between amount of sulfonic acid group introduced & amount of Na_2CO_3 added

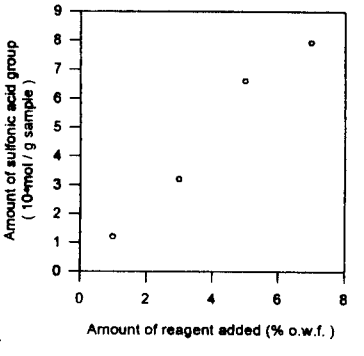


Fig.4 The relation between amount of sulfonic acid group introduced & amount of anionic reagent

3.3 아니온화 셀룰로오스의 염색

카치온 염료에 의한 아니온화 셀룰로오스의 염색은 이온결합에 의한 염색이다. 따라서 염색은 도입된 술폰산기의 양에 지배될 것으로 기대된다.

Fig.5~8은 Fig.1~4의 처리조건으로 처리된 면직물을 염색하고 K/S값을 구한 것이다. 그림에서 보여주는 바와 같이 K/S값은 면에 도입된 술폰산기의 양과 유사한 경향을 보여준다.

4. 결 론

cyanuric chloride와 sulfanilic acid를 이용하여 합성한 아니온화제는 염의 농도 20%, 탄산나트륨의 농도 1.5%, 처리온도 40°C에서 가장 효과적으로 셀룰로오스에 도입할 수 있었고, 아니온화 셀룰로오스는 카치온염료로 염색했을때 도입된 술폰산기에 비례하여 색강도를 보였다.

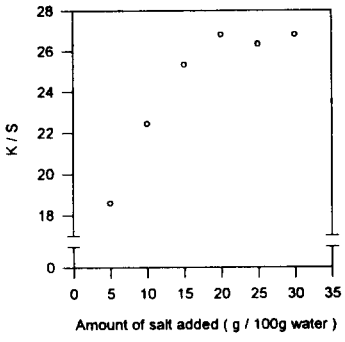


Fig.5 The relation between K/S & amount of salt added

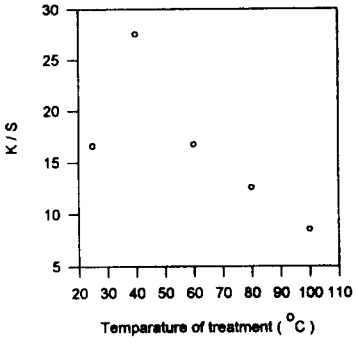


Fig.6 The relation between K/S & treating temparature

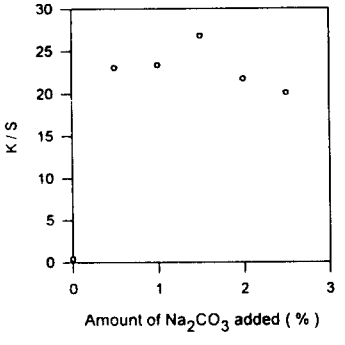


Fig.7 The relation between K/S & amount of Na_2CO_3 added

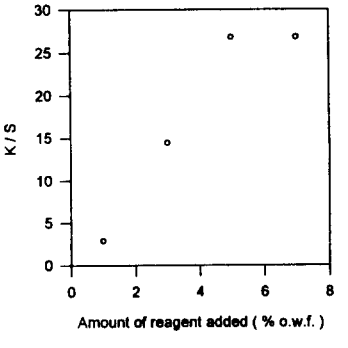


Fig.8 The relation between K/S & amount of anionic reagent

5. 참고문헌

1. K. Fukatsu, *Text. Res. J.*, **62**, 135-139(1992).
2. J. D. Turner, *Text. Res. J.*, **45**, 354-355(1975).
3. T. L. Ward, R. R. Benerito, and R. J. Berni, *Text. Res. J.*, **42**, 119-122(1972).
4. J. A. Cuculo, *Text. Res. J.*, **41**, 321-326(1971).
5. J. A. Cuculo, *Text. Res. J.* **41**, 375-378(1971).
6. J. T. Luo, *J.S.D.C.*, **108**, 446-449(1992).
7. B.A. Cameron and M. T. Pailthorpe, *J.S.D.C.*, **103**, 257-260(1987).
8. V. A. Bell, D. M. Lewis, and M.T. Pailthorpe, *J.S.D.C.*, **100**, 223-231(1984).
9. J. A. Clipson and G. A. F. Roberts, *J.S.D.C.*, **105**, 158-162(1989).
10. 김노수, "염색화학", 교문사, 409-440, 1992.
11. C. V. Stead, "Colorants and auxiliaries"(J. Shore,Ed.), Vol.1, pp307-315, 1989.