

# 4-아미노아조벤젠계 분산염료의 내알칼리성에 대한 구조적 고찰과 동시감량염색

조용연, 김진우  
한양대학교 섬유공학과

## 1. 서론

폴리에스테르 직물의 알칼리 감량가공은 1949년 영국특허에서 시작하여 1952년에는 ICI에서 특허를 얻었고 현재 폴리에스테르 필라멘트 직물의 가공에 필수불가결한 공정이 되었다<sup>1,2</sup>. 한편 1980년대에 들어서 활발하게 검토된 알칼리 염법은 기존의 염법에 비해 공정의 단순화, 잔존호제와 oligomer의 제거, 알칼리에 의한 세정효과 증진으로 염색건뢰도를 향상시키는 장점들을 가지고 있다<sup>3,4</sup>. 알칼리 염색에 이용되는 분산염료는 일정 수준이상의 내알칼리성을 가져야 한다. 본 연구에서는 치환기의 종류가 다른 7종의 4-아미노아조벤젠계 염료를 사용하여 폴리에스테르 직물을 알칼리 욕에서 1욕 동시감량염색법으로 감량과 동시에 염색하여 염료의 구조와 감량 염색 결과를 비교 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

정련된 100% 폴리에스테르 직물(효성생활산업 제공)을 사용하였고, 수산화나트륨, mono-chlorobenzene, acetone, chloroform, methanol, sodium hydrosulfite, Triton X-100, 은 시판 1급을 사용하였다.

### 2.2 염료

7종류의 4-아미노아조벤젠계 분산염료를 정제하여 사용하였다. 염료별 치환기의 구조들과 4-아미노아조벤젠계 분산염료의 기본구조를 Table 1과 Fig. 1에 나타내었다.

Table 1. 4-Amino-4'-nitroazobezene disperse dyes used in experiment

Dye	C. I. No.	A	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	$\lambda_{\max}$ (nm)
1	C. I. Disperse Orange 3	H	H	H	444
2	C. I. Disperse Red 1	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	495
3	C. I. Disperse Red 13	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	516
4	C. I. Disperse Orange 25	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	478
5	C. I. Disperse Red 50	Cl	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	498
6	C. I. Disperse Red 73	CN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CN	520
7	C. I. Disperse Red 72	CN	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OCOCH <sub>3</sub>	505

※  $\lambda_{\max}$  in acetone/water.

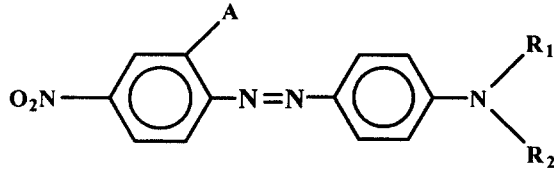


Fig. 1. The basic structure of 4-Amino-4'-nitroazobezene disperse dye.

### 2.3 염색

NaOH의 농도를 0.050, 0.125, 0.200, 0.250M로 하여 2% o.w.f.의 염료와 1g/l의 음이온성 분산제(EU-DON3, 동남합성공업주식회사)를 사용하여 액비 50:1로 하여 Fig. 2과 같이 염색하고 충분히 수세한 후 소평하였다. NaOH를 첨가하지 않고 일반 염법으로 염색한 폴리에스테르 직물은 1.5g/l sodium hydrosulfite, 1.5g/l NaOH, 1g/l Triton X-100을 사용하여 액비 50:1로 하여 80°C에서 20분간 환원세정한 다음 수세, 소평하였다.

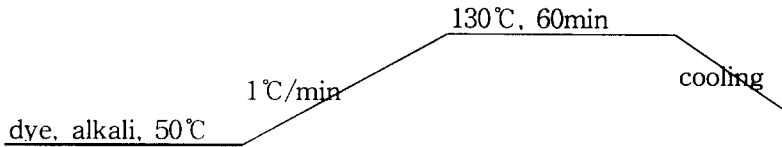


Fig. 2. Dyeing process.

### 2.4 가수분해 반응

염료의 가수분해 정도를 알아보기 위하여 0.050, 0.125, 0.200, 0.250M의 NaOH 수용액과 acetone 염액을 1:1로 혼합하여 60°C에서 1시간동안 반응시켰다. 처리한 용액을 UV-visible spectrophotometer(UNICAM 8700 series)를 이용하여 spectrum의 변화를 살펴보았다.

### 2.5 감량률 측정

감량 처리한 직물을 다음 식에 따라 감량률을 측정하였다.

$$\text{Weight loss (\%)} = \frac{\text{weight of untreated fabric} - \text{weight of treated fabric}}{\text{weight of untreated fabric}} \times 100$$

### 2.6 K/S 측정

Visible spectrophotometer(Color-Eye 3000, ICS-Texticon Ltd, UK)를 사용하여 K/S를 Kubelka-Munk식을 이용하여 구하였다.

### 2.7 염착량 측정

시료를 24시간 건조하여 100°C의 monochlorobenzene 으로 3시간 추출한 후, 흡광도를

측정하고 미리 작성한 검량선을 통해 염료의 염착량을 측정하였다.

## 2.8 세탁견뢰도 측정

KSK 0430의 A-1 법에 따라 세탁견뢰도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

직물의 감량에 따른 인장강도와 같은 물성의 변화는 감량률이 증가하면 현저히 저하되나 동일 감량률에서는 알칼리 농도, 처리온도, 알칼리 종류에 관계없이 물성이 동일하다고 보고된 바 있다<sup>6</sup>. 알칼리 농도에 따른 감량률 변화를 Table 2에 나타내었다.

Table 2. The relationship between NaOH concentration and weight loss(%)

NaOH(M) \ Dyes	0.050	0.125	0.200	0.250
None	13	27	37	45
Dye 1	13	26	37	45
Dye 2	13	26	37	44
Dye 3	12	23	33	41
Dye 4	14	25	36	43
Dye 5	13	25	33	43
Dye 6	13	24	35	42
Dye 7	13	25	36	44

염료의 종류에 관계없이 알칼리의 양에 따라 감량률이 비슷하게 나타났는데 일반 알칼리 감량가공시에도 같은 감량률을 보였다.

Fig. 3에 피염물의 K/S값을 나타내었다. 전자수용체인 A 위치에 가수분해가 될 수 있는

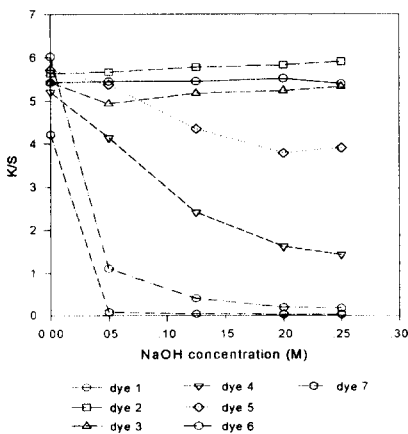


Fig. 3. The effect of NaOH concentration on K/S of dyed fabrics.

-CN기가 있는 경우(dye 6, dye 7)에는 염색성의 저하가 현저함을 알 수 있다. 반면 -Cl기가 있는 경우에는 H로 치환되어 있는 경우와 비교해도 K/S값의 저하는 나타나지 않았다. 그리고 색상과 견뢰도에 영향을 주는 R<sub>1</sub>과 R<sub>2</sub>를 보면 알킬아미노기의 말단 치환기가 -OH<-CN<-OCOCH<sub>3</sub> 순으로 K/S값이 낮아짐을 알 수가 있다<sup>7</sup>.

섬유가 가늘어지면 표면적이 넓어져 같은 겉보기 표면농도를 얻기 위해서는 더욱 많은 염료가 필요하다는 것은 잘 알려진 사실이다.

감량률이 증가함에 따라 직물의 섬도가 가늘어지기 때문에 빛의 reflectance로 계산하는 K/S값이 낮아지게 된다. 그러므로 dye 1, dye

2, dye 3의 경우 K/S값의 변화는 거의 없더라도 염착되는 염료의 양은 많게 된다. Fig. 4에 dye 1, dye 2, dye 3 염료로 염색한 피염물의 염착량을 나타내었다. 세 염료로 염색한 피염물의 염착량은 NaOH 농도에 따라 모두 증가하는 경향을 보였다.

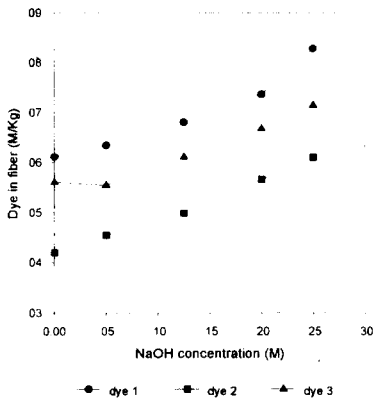


Fig. 4. The relationship between dye absorbed and NaOH concentration

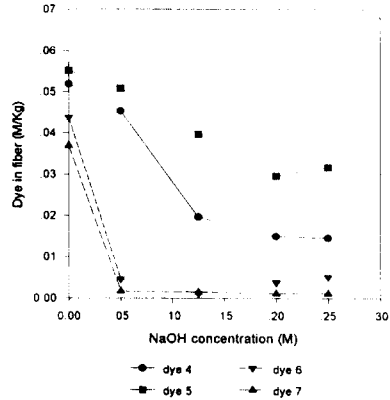


Fig. 5. The relationship between dye absorbed and NaOH concentration.

그러나 Fig. 5에서 dye 4, dye 5, dye 6, dye 7의 염료들의 염착량은 염료의 가수분해가 크게 일어남에 따라 감소하는 것을 알 수 있다.

Fig. 6에 나타난 dye 1의 spectrum 변화를 살펴본 결과 알칼리 농도에 따른 투과율의

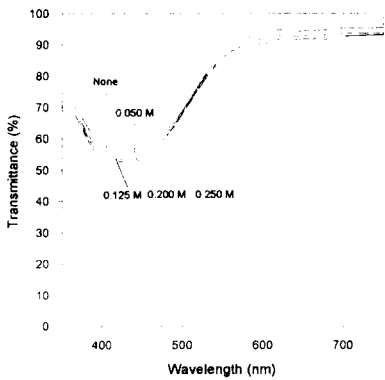


Fig. 6. The visible spectra of dye 1 at various NaOH concentration.

변화가 거의 없었다. TLC는 chloroform:methanol (95:5) 혼합용액을 전개용매로 사용하였다<sup>5</sup>. TLC의 결과에서도 한 성분만이 나타났다. 따라서 dye 1은 알칼리에 견뢰하다는 것을 알 수 있었다. Dye 2의 경우에서도 같은 결과를 나타내었다. Dye 3의 경우에는 파장의 변화는 크게 일어나지 않고 0.250M농도에서 약간의 장파장으로의 이동이 일어났다. Dye 4, dye 5에서는 약간의 파장 변화와 수용성물이 생성되었다. TLC의 결과에서 2성분으로 분리가 되었다. Dye 5, dye 6에서는 흡광도의 감소가 크게 일어났는데 이것으로 보아 o-시아노기가 알칼리 가수분해에 큰 영향을 미치는 것을 예측할 수 있었다. 일반적으로 시아노기는 가수분해되어

카르복시산이 되는 것으로 알려져 있으나, 여기서는 시아노기의 가수분해라기 보다는 시아노기와 같은 강한 전자흡인성기로 인해 전자밀도가 낮아진 아조기에 인접한 전자수용체환의 탄소에 친핵공격이 일어나기 때문인 것으로 생각된다<sup>8</sup>.

일반적인 방법으로 염색한 직물의 견뢰도는 오염견뢰도가 대부분 4정도, 세탁견뢰도가 4~5정도인데 동시감량염색으로 염색한 직물의 견뢰도는 오염견뢰도가 대부분 5정도, 세탁

견뢰도는 4~5정도로 우수하게 나타났다.

#### 4. 결론

기존의 감량가공보다 더 적은 알칼리를 사용하여 동일한 감량효과를 얻을 수 있었다. 감량률은 염료의 종류에 상관없이 비슷하게 나타났다. 알칼리에 비교적 잘 견디는 dye 1, dye 2, dye 3은 K/S의 저하가 일어나지 않았으며, 염착량에서는 오히려 증가되었다. 반면 알킬아미노기에 -CN기가 치환되어 있는 dye 4, dye 5의 경우에는 알칼리의 농도가 증가할수록 염색성의 저하가 일어났다. 아조기의 오르토위치에 -CN기가 치환되어 있는 dye 6, dye 7의 경우에는 알칼리를 첨가할 경우 거의 염착이 일어나지 않았다. 따라서 4-아미노아조벤젠계 분산염료에서는 -CN기가 치환되지 않은 dye 1, dye 2, dye 3의 염료의 경우 동시감량염색이 가능하다고 보여진다.

#### 참고문헌

1. J. D. Hall and J. R. Winfield, B. P., 652,948(1949).
2. J. D. Hall and J. R. Winfield, U. S. Pat., 2,590,402(1952).
3. K. Konishi, 染色工業, **38**, 20 (1990).
4. K. Kasahara, 染色工業, **44**, 263 (1996).
5. K. Venkataraman, "The Analytical Chemistry of Synthetic Dyes", pp. 39~45, John Wiley & Sons, New York, 1977.
6. J. H. Lee, S. S. Kim, M. W. Huh, J. H. Yoon and Y. S. Cho, *J. Kor. Soc. of Dyers and Finishers*, **8**, 226(1996).
7. S. Imahori and S. Meada, *Dyest. Chem.*, **26**, 62(1981).
8. G. Y. Park, "The Alkaline Hydrolysis of Azo Disperse Dye", 博士學位論文, 漢陽大學校, 1992.