

무연색성 폴리에스터용 Black염료의 합성 및 폴리에스터의 염색특성(I)

- 심색 Black용 Heterocyclic분산염료의 합성

강은영, 박찬만
제성화학(주) 기술연구소

1. 서론

폴리에스터섬유는 표면구조가 치밀하며, 표면이 평활하면서 높은 굴절율을 갖고 있고, 분자흡광계수가 낮은 분산염료로 염색하기 때문에 섬유표면에서의 빛의 반사가 강하게 되어 짙은 검정색을 얻는데에는 문제점이 있는 것으로 알려져 있다.

이러한 문제점을 해결하기 위한 방법으로는 섬유의 개질, 직물조직의 변화, 저굴절율수지를 사용한 피막코팅 등이 행하여져 왔지만, 심색효과가 있는 염료에 대한 연구는 많이 행하여지지 않고 있는 실정이다.

본 연구에서는 bathochromic 효과가 큰 heterocyclic염료를 합성하여 각각 염료의 특성을 관찰하고, 합성한 heterocyclic 염료를 component로한 black염료를 제조하여 심색효과 및 연색효과를 관찰하고자 한다.

2. 실험

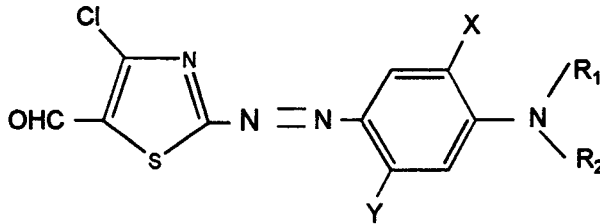
Heterocyclic분산염료로는 formylthiazole, benzothiazole, benzisothiazole 및 thiophene계염료를 합성하였으며, UV spectrum으로 부터 최대흡수파장(λ_{max}) 및 흡광계수를 구하고, 치환기변화에 따른 bathochromic효과를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

(1) Formylthiazole계 염료

① 2-amino-4-chloro-5-formylthiazole계 염료

Table 1. 2-amino-4-chloro-5-formylthiazole염료의 최대흡수파장



번호	X	Y	R ₁	R ₂	$\lambda_{\max}(\text{nm})$
1 - 가	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	574
1 - 나	H	NHCOCH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	582
1 - 다	H	NHCOCH ₃	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇	584
1 - 라	OCH ₃	NHCOCH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	610

상기 표 1에서 보는 바와 같이 4-chlorothiazole residue의 bathochromic효과가 두드러지게 나타나며, 4-formyl-4-diethyl-aminoazobenzene (λ_{\max} , 472nm), 4-formyl-4-nitro-4'-diethylamino-azobenzene(λ_{\max} , 515nm)과 비교하여 볼 때 chlorothiazole residue는 phenyl환에 비하여 약 100nm정도의 bathochromic효과가 있는 것으로 나타난다. ϵ_{\max} 도 역시 2-nitrophenyl환이 30,000-50,000인데 비하여 4-chlorothiazole residue는 50,000-80,000으로 매우 큰 것으로 나타났다. 이와 같은 현상은 thiazole염료의 planarity가 큰 것에 기인하며, 5환(즉 헤테로환)이 6환(벤젠환)에 비하여 steric interaction이 낮기 때문이다. 한편 coupler의 arylamine ring의 electron donor성질을 높혀주면 bathochromic shift가 더 잘 일어남을 알 수 있으며, 즉 아조기의 ortho위치에 electron donating group인 acetamide기를 도입하면 ((나)의 경우) (가)염료에 비하여 8nm정도의 bathochromic shift가 일어남을 알 수 있다. 또한 alkyl chain의 길이를 증가시키면 약간의 bathochromic shift가 일어나며, 즉 (다)염료의 경우가 (나)염료에비하여 2nm의 shift가 일어남을 알 수 있다.

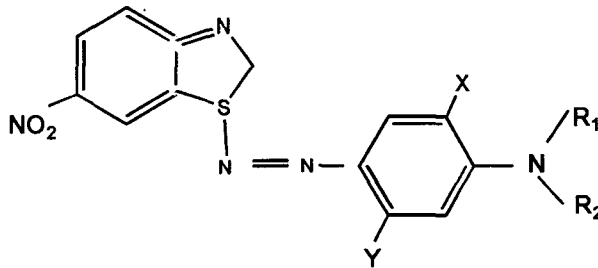
5-methoxy기도 역시 electron donating group이므로 표에서와 같이 N,N-diethyl

aniline analogue에 비하여 36nm의 bathochromic shift가 있음을 알 수 있다. 즉, 4-chlorothiazole system에서는 arylamine ring의 electron donating 성질이 bathochromic shift에 큰 영향을 주며, 그중 methoxy기의 도입이 30-50nm의 bathochromic shift에 영향을 준다.

(2) Benzisothiazole계 염료

① 3-amino-5-nitro [2,1] benzisothiazole계 염료

Table 2. 3-amino-5-nitro [2,1] benzisothiazole계 염료의 최대흡수파장



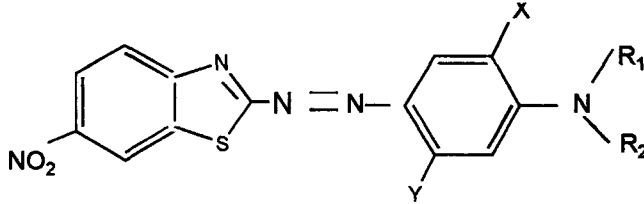
번호	X	Y	R ₁	R ₂	λ _{max} (nm)
II-가	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ OH	604
II-나	H	H	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	583
II-다	H	H	C ₂ H ₄ OH	C ₂ H ₄ OH	599
II-라	H	H	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	C ₂ H ₄ CN	568
II-마	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ CN	581
II-바	OCH ₃	NHCOCH ₃	C ₂ H ₄ OH	C ₂ H ₄ OH	656
II-사	OCH ₃	NHCOCH ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	636
II-아	OCH ₃	NHCOCH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	601

(바,사)염료의 경우는 (다,라)염료에 비하여 arylamine기에 electron donating기인 acetamide기와 methoxy기가 도입되었으므로 bathochromic 효과가 현저하게 나타나며, (나)의 경우는 오히려 최대흡수파장이 낮아짐을 알 수 있다.

(3) Benzothiazole계 염료

① 6-nitro-2-aminobenzothiazole계 염료

Table 3. 6-nitro-2-aminobenzothiazole계 염료의 최대흡수파장



번호	X	Y	R ₁	R ₂	$\lambda_{\max}(\text{nm})$
III - 가	OCH ₃	NHCOCH ₃	C ₅ H ₁₁	C ₅ H ₁₁	616
III - 나	OCH ₃	NHCOCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	C ₂ H ₄ OCH ₃	595
III - 다	OCH ₃	NHCOCH ₃	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	615
III - 라	OCH ₃	NHCOCH ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	600
III - 마	H	NHCOCH ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	C ₂ H ₄ OCOCH ₃	559

4. 결론

1. 헤테로환계 분산염료는 벤젠계 염료에 비하여 bathochromic한 효과를 나타내었으며, diazotizer의 관능기가 electron withdrawing기의 성질이 클수록, coupler의 관능기가 electron donating 성질이 클수록 bathochromic한 효과가 나타난다.
2. Formylthiazole계 분산염료는 최대흡수파장이 570-610nm로 매우 bathochromic한 효과를 나타내며, aldehyde기를 2개의 cyano기로 치환하면 최대흡수파장이 640-690nm로 더욱 bathochromic shift하며, 3개의 cyano기로 다시 치환하면 최대흡수파장이 725-770nm로서 더욱 bathochromic shift함을 알 수 있다. 이는 cyano기가 aldehyde기에 비하여 electron withdrawing 성질이 강하며, α -cyano기가 β -cyano기에 비하여 더욱 electron withdrawing 성질이 강하기 때문이다.

3. Benzisothiazole계 분산염료는 580-656nm의 최대흡수파장을 갖으며, coupler로 N-(3-N,N-di- β -acetoxyethylamino-4-methoxybenzene) acetamide를 사용한 경우 최대흡수파장이 크고 build up이 좋았으며, 이는 N-(3-N,N-di- β -acetoxyethylamino-4-methoxybenzene)acetamide의 acetamide기와 methoxy기가 electron donating성질이 강하기 때문이다.

4. 헤테로환계 분산염료는 견뢰도가 우수한편이며, 특히 benzisothiazole계 분산염료는 승화견뢰도가 우수하다. 즉, 세탁견뢰도는 4-5, 일광견뢰도는 5이상, 승화견뢰도는 4-5정도이다.