

폴리에스테르 섬유의 용매염색에 있어서 분산염료의 구조에 따른 염색성

윤락원, 김태경, 임용진, 조규민*

경북대학교 공과대학 염색공학과

*영남이공대학 텍스타일시스템 계열

1. 서론

전보^{1,2)}에서는 C. I. Disperse Violet 1을 사용하여 각종 유기용매내에서의 염색성을 검토한 결과 알칸에서의 염착량이 다른 유기용매들에 비해 아주 크게 나타났고, 또 이들 염착량은 각 유기용매내에서의 용해도에 지수적으로 반비례한다는 사실을 알았다.

본 실험에서는 아조계 분산염료인 C. I. Disperse Red 17을 사용하여 C. I. Disperse Violet 1에서의 결과가 다른 분산염료에도 동일하게 적용되는지를 검토하였다. 또한 일반분산염료 36종을 선정하여 water, pentane, hexane, perchloroethylene, methanol, benzene, acetone 등의 대표용매에서의 염색성을 비교하였으며, 이들 염색성과 분산염료의 구조와의 관계를 조사하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

2.1.1 시료

경사 176 fil./inch, 위사 82 fil./inch의 PET평직물을 사용하였다.

2.1.2 염료

시약용 분산염료는 그대로 사용하였고, 공업용 분산염료는 정제를 한 후 사용하였다.

2.1.3 시약

각 유기용매는 시약1급을 그대로 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 염색

0.2g의 PET직물을 0.1g/l의 염료용액내에서 용비 250 : 1의 조건으로 각각 70℃에서 30분 간에 걸쳐 130℃까지 승온시키고 이 온도에서 60분간 염색하였다. 염색이 끝난 PET직물은 아세톤으로 2회 세척한후 진공건조시켜 보관하였고, 염색기는 고압pot형의 Auto Textile Dyeing Machine(고려과학산업, 한국)을 사용하였다.

2.2.2 염료의 용해도 측정

각각의 용매 10ml에 과량의 염료를 첨가하여 15℃에서 충분히 용해시킨후 3,500 RPM으로 원심분리하여 미용해 염료를 침전시켜 제거하고 그 염료 포화용액 1ml를 과량의 DMF로 희석하여 흡광도를 측정, 미리 작성한 검량선으로부터 용해도를 계산하였다. 알칸류의 희석에는 pyridine을 사용하였다.

2.2.3 염착량 측정

염색후 진공건조된 섬유를 적당량 평량하여 이를 100% DMF로 90℃에서 염료를 완전히 추출하고, 분광광도계(UV-2100 Spectrophotometer, Shimadzu)를 사용하여 이의 흡광도를 측정하여 미리 작성된 검량선으로부터 염착량을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

먼저 C. I. Disperse Red 17의 PET에 대한 각종 유기용매에서의 염색성을 비교하기 위해 물을 포함한 24종의 유기용매내에서 염색한 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

전보^{1,2)}의 C. I. Disperse Violet 1의 경우와 같이 hexane에서의 염착량은 물의 경우와 거의 유사한 값을 나타내었고, cyclohexane에서도 비교적 높은 염착량을 나타내었다. 그러나 그 외의 다른 모든 유기용매에서는 염착량이 아주 낮음을 알 수 있다. Hexane에서의 염착량이 높다는 사실을 기초로 알칸의 탄소수에 따른 염착량을 조사하였다.

그 결과 Fig. 2에서와 같이 알칸의 탄소수가 감소함에 따라 염착량이 급격히 증가하여 pentane에서는 물에서의 염착량보다도 더 높았다. 또한 iso-pentane이나 iso-octane의 경우는 n-pentane이나 n-octane의 경우에 비해 훨씬 높은 염착량을 나타냈으며, cyclohexane에서는 n-hexane에 비해 낮은 값을 보였다. 알칸류를 포함한 이들 유기용매내에서의 염착량

은 각 유기용매내에서의 용해도와는 지수적인 반비례관계가 있으며, 그들의 대수관계그래프에서도 서로 직선적인 반비례관계가 성립함을 보고한 바 있다^{1,2)}. 이러한 관계가 본 실험의 C. I. Disperse Red 17에도 적용되는지를 알아보기 위해 각 유기용매내에서의 용해도를 구하고 이들을 염착량과 함께 대수그래프로 나타내었다(Fig. 3). 그 결과 아주 좋은 직선 관계가 얻어짐으로 보아 분산염료의 각종 유기용매내에서의 용해도와 염착량과의 사이에 정량적인 관계가 있음을 확인할 수 있다.

알칸내에서의 PET에 대한 분산염료의 염색성이 다른 유기용매에 비해 우수하다는 사실을 확인하기 위해 구조가 알려져 있는 분산염료 36종을 사용하여 각종 유기용매내에서의 염색성을 조사하였다. 유기용매는 물을 포함한 대표용매 7종(물, pentane, hexane, perchloroethylene, methanol, benzene, acetone)을 사용하였다. Fig. 4에서 알 수 있는 바와

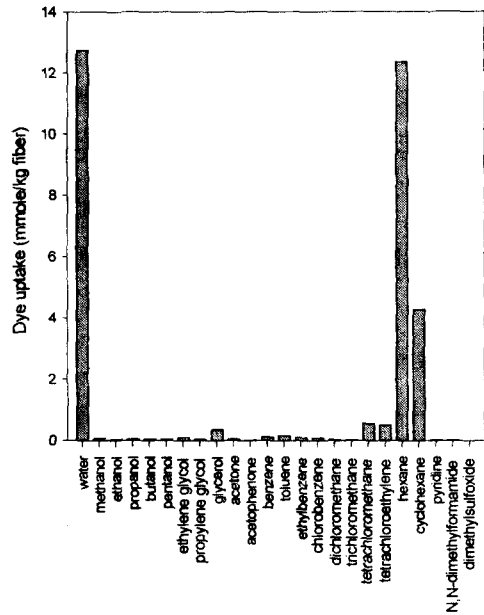


Fig. 1 Dye uptake of C. I. Disperse Red 17 on PET in various organic solvents at 130°C

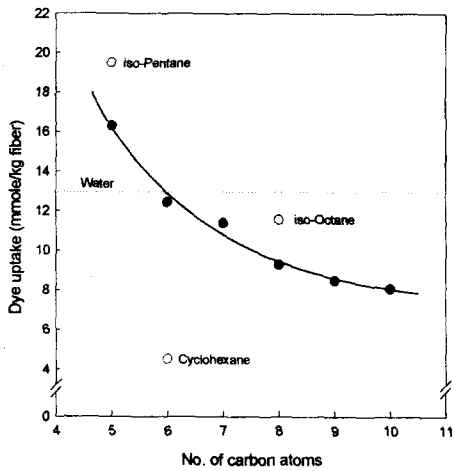


Fig. 2 Relationship between the number of carbon atoms of alkanes and the dye uptake of C. I. Disperse Red 17 on PET at 130°C

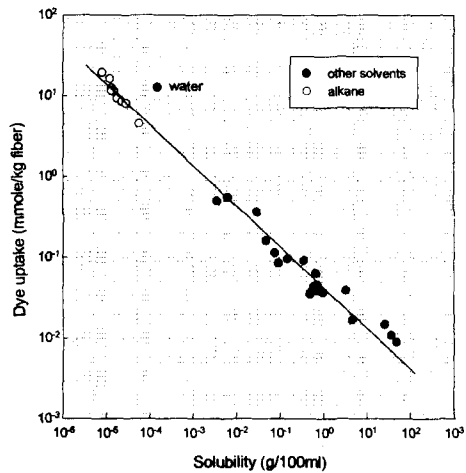


Fig. 3 Logarithmic plot of the solubilities(15°C) and the dye uptake(130°C) of C. I. Disperse Red 17 in various organic solvents

같이 과거에 유기용매염색을 위해 많이 검토되었던 perchloroethylene^{3~11)}을 비롯하여 methanol, benzene, acetone 등에서는 염착량이 아주 낮은 반면 pentane 이나 hexane과 같이 알칸내에서는 염착량이 아주 낮은 염료도 있으나 대부분 다른 유기용매에 비해서 현저하게 염착량이 높고 염료에 따라서는 물에서의 염착량보다 높은 경우도 있다.

알칸내에서의 PET에 대한 분산염료들의 염착량 차이를 분산염료의 구조와 관련시켜 검토하였다. 염료에 따른 상대적인 염색성의 차이를 비교하기 위해 물에서의 K/S에 대한 pentane에서의 K/S의 비로써 나타내었다($[K/S]_{rel}$).

Scheme 1에서는 C. I. Disperse Violet 1의 $-NH_2$ 기에 알킬기가 치환되는데 따른 pentane내에서의 염색성의 변화를 나타내었다. Violet 1에서 Blue 14($-CH_3$ 로 치환)와 Blue 35($-CH_2CH_3$ 로 치환)로 구조가 바뀔때 따라 $[K/S]_{rel}$ 이 109.5%에서 20.8% 그리고 2.5%까지 감소함을 알 수 있다. 강한 소수기인 메틸기($-CH_3$)의 수가 증가함에 따라 염료의 소수성이 증가하여 pentane에서의 용해도가 증가함으로써 염착량이 감소하기 때문이다. Blue 14에서 Blue 3으로 변함에 따라 $[K/S]_{rel}$ 이 2.5%에서 30.0%로 증가하는 것은 4위치의 메틸기가 에틸기로 바뀌긴하나 말단에 $-OH$ 기가 다시 치환됨으로써 친수성이 증가하여 pentane에서의 용해도가 작아지기 때문으로 생각된다.

Scheme 2에서는 $-NH_2$ 기의 치환위치가 따른 $[K/S]_{rel}$ 을 비교하였다. 1, 5위치의 대칭구조에서 1, 4로 다시 1, 2로 치환위치가 비대칭으로 변할수록 $[K/S]_{rel}$ 은 78.4%에서 109.5% 그리고 115.1%로 점점 증가함을 알 수 있다. 이는 $-NH_2$ 기의 치환위치가 더욱 비대칭으로 변할수록 염료분자 전체의 dipole moment가 커지게 되므로 보다 극성구조로 변하기 때문에 pentane에서의 용해도가 감소하는데 기인한 것으로 생각된다.

Scheme 3은 아조계 분산염료의 치환기에 따른 $[K/S]_{rel}$ 을 비교하여 나타낸 것이다. Orange 3에서 Red 1으로 구조가 변하는데 따른 $[K/S]_{rel}$ 은 약 41%정도로 큰 변화를 보이지 않는다. 그러나 Red 19로 변해감에 따라 $[K/S]_{rel}$ 이 142.6%로 크게 증가하였고, Red 17로 가

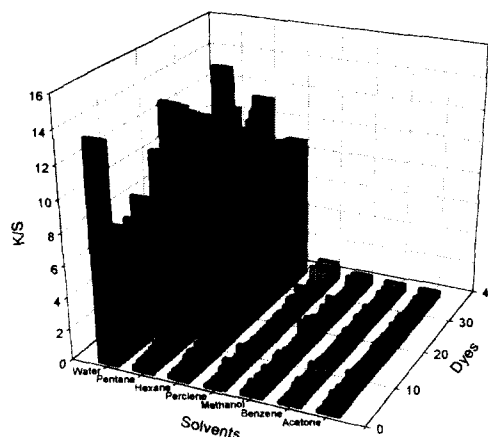
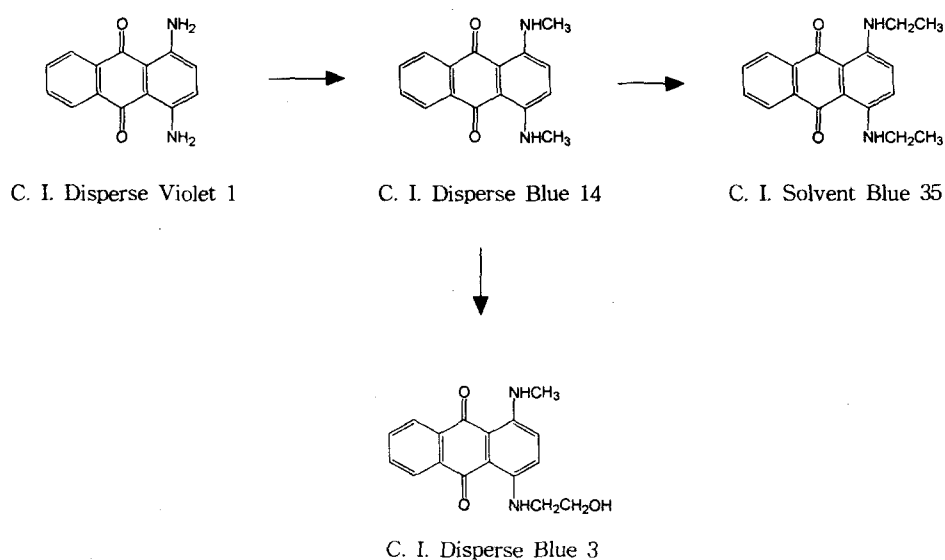


Fig. 4 Relative values of K/S in solvents

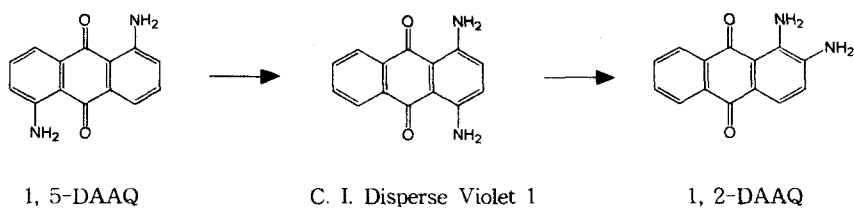
면서 115.4%로 약간 감소하는 경향을 보인다. Orange 3에서 Red 1으로 구조가 바뀌어도 불구하고 $[K/S]_{rel}$ 이 큰 변화를 보이지 않는 것은 $-NH_2$ 기에 $-C_2H_5$ 와 $-C_2H_4OH$ 가 함께 치환됨으로써 $-C_2H_5$ 의 소수성과 $-C_2H_4OH$ 말단의 $-OH$ 의 친수성이 서로의 효과를 상쇄시키기 때문이며, Red 19에서의 증가는 $-NH_2$ 의 양쪽 모두에 $-C_2H_4OH$ 의 형태로 말단에 $-OH$ 가 치환되기 때문으로 생각된다. Red 17에서는 벤젠환에 소수성인 $-CH_3$ 가 치환됨으로써 염착량이 다시 감소하였다.



	Violet 1	Blue 14	Blue 35	Blue 3
$[K/S]_w$	10.6	13.24	13.67	5.99
$[K/S]_{rel}$	109.5%	20.8%	2.5%	30.0%

* $[K/S]_w$: K/S in water $[K/S]_{rel} : \frac{[K/S]_{pentane}}{[K/S]_w} \times 100$

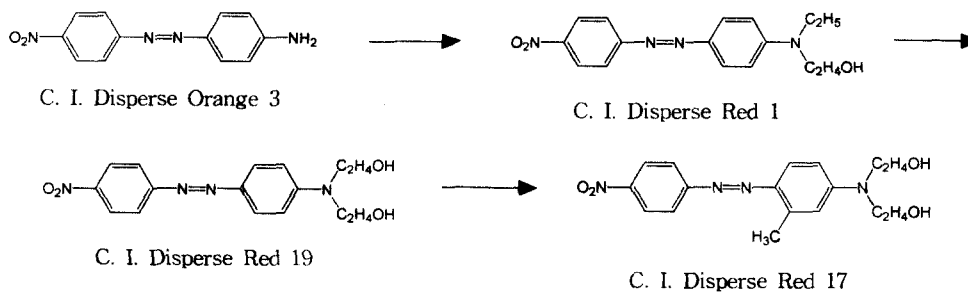
Scheme 1



	1, 5-DAAQ	Violet 1	1, 2-DAAQ
$[K/S]_w$	4.14	10.6	3.91
$[K/S]_{rel}$	78.4%	109.5%	115.1%

* DAAQ : Diaminoanthraquinone

Scheme 2



	Orange 3	Red 1	Red 19	Red 17
$[K/S]_w$	7.59	11.08	6.89	9.30
$[K/S]_{rel}$	41.3%	41.0%	142.6%	115.4%

Scheme 3

4. 결론

전보^{1,2)}의 결과와 마찬가지로 C. I. Disperse Red 17에서도 역시 알칸에서의 염착량이 다른 유기용매에 비해 아주 높게 나타났다. 또한 탄소수의 감소에 따른 염착량의 증가나 염착량과 용해도의 상호관계등이 C. I. Disperse Red 17에서도 동일하게 적용됨을 확인하였다.

36종의 분산염료를 사용하여 물을 포함한 7종의 대표 용매내에서의 염착량을 조사한 결과 다른 유기용매에 비해 알칸에서의 염착량이 현저히 높음을 알 수 있었다. 또 분산염료의 구조에 따른 염색성을 검토한 결과 염료내에 -OH기나 -NH₂와 같은 친수성기가 증가하면 pentane에서의 염착량이 증가하고, 치환기의 위치에 있어서도 친수성기가 염료분자내에서 비대칭구조로 치환될수록 염료분자의 극성이 증가하여 알칸에서의 염착량이 증가한다는 사실을 알 수 있었다.

5. 참고문헌

- 1) 김태경, 허재원, 김병인, 임용진, *한국염색가공학회지*, **9**, 20(1997)
- 2) 김태경, 허재원, 김병인, 임용진, *한국염색가공학회지*, **10**, 25(1998)
- 3) W. S. Perkins and D. M. Hall, *Text. Res. J.*, **43**, 115(1973).
- 4) R. B. Chavan and J. V. Rao, *Text. Res. J.*, **53**, 290(1983).
- 5) K. Gebert, *J. Soc. Dyers Colour.*, **87**, 509(1971).
- 6) W. Furness, *J. Soc. Dyers Colour.*, **87**, 514(1971).
- 7) B. Milicevic, *J. Soc. Dyers Colour.*, **87**, 503(1971).
- 8) A. J. Shipman, *J. Soc. Dyers Colour., Rev. Prog. Col.*, **2**, 42(1971).
- 9) B. Milicevic, *J. Soc. Dyers Colour., Rev. Prog. Col.*, **1**, 49(1970).
- 10) G. M. Gantz, *AATCC*, **1**, 70(1969).
- 11) W. Kothe, "AATCC Symposium Textile Solvent Technology Update '73", 127(1973).