

# 인돌계 커플러를 이용한 Yellow계 일시적 수용성 분산염료의 합성과 특성

이정진, 김재필, 이원재\*

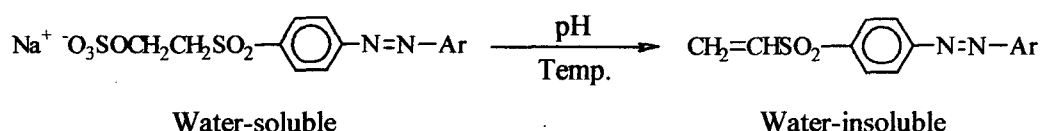
서울대학교 공과대학 재료공학부

\*Dept. of Colour Chemistry, University of Leeds, UK

## 1. 서론

분산염료는 현재 폴리에스테르 섬유를 염색할 수 있는 유일한 염료로서 최근 폴리에스테르 섬유의 수요 증가로 인하여 그 사용량이 급격한 증가추세에 있다. 분산염료는 비수용성이기 때문에 염색시 염욕 내에서 응집, 결정화되는 현상을 방지하기 위하여 반드시 분산제를 첨가하여야 한다. 그러나 폴리에스테르 염색시 이러한 분산제의 사용은 여러 가지 문제점을 내포하고 있다. 분산제를 사용하더라도 분산염료를 염욕 내에서 완전한 분산상태로 만들 수 없으며, 염색시 여러 가지 원인에 의해 염료의 재응집 현상이 발생할 수 있을 뿐만 아니라 최근 거론되고 있는 환경문제로 인하여 분산제의 사용이 제한될 가능성도 있다<sup>1</sup>.

일시적 수용성 분산염료는 염료가 일시적으로 수용성을 띠는 특성을 가지고 있기 때문에 분산제를 사용하지 않아도 염욕 내에서 단분자 상태로 존재할 수 있으며, 일정조건 하에서는 다시 비수용성으로 전환되어 소수성인 폴리에스테르에 염색될 수 있는 특성을 가지고 있다. 이 연구에 적용된  $\beta$ -sulfatoethylsulphone기는 온도와 pH에 따라 수용성기가 탈리되어 비용성인 비닐술폰기로 전환되는데<sup>2</sup>(Scheme 1). 이러한 특성기를 분산염료에 도입하면 일시적 수용성을 가지는 분산염료를 제조할 수 있다<sup>3-4</sup>.



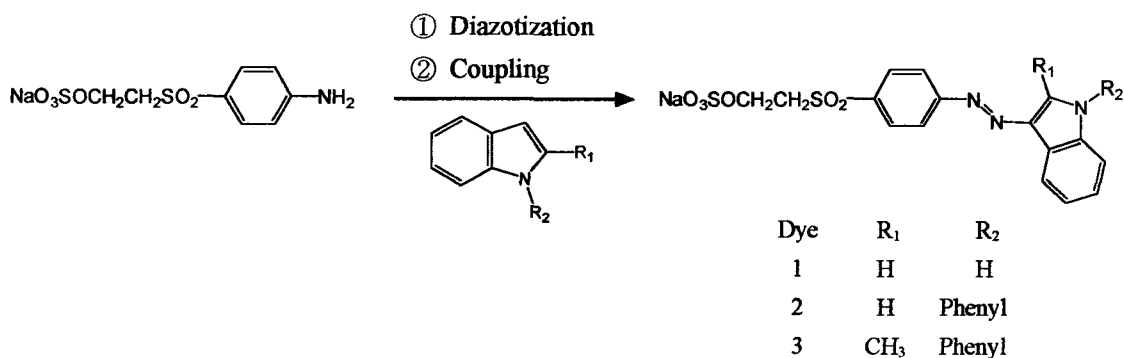
Scheme 1. Conversion of  $\beta$ -sulfatoethylsulphone to vinylsulphone.

이 연구에서는  $\beta$ -sulphatoethylsulphone기를 함유하는 물질을 디아조 컴포넌트로, indole 유도체 3종을 커플링 컴포넌트로 사용하여 Yellow 색상의 일시적 수용성 아조계 분산염료를 합성하고, 폴리에스테르 직물에 대한 염색성, 견뢰도 등을 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1 염료합성

0.01 몰의 aminophenyl-4-( $\beta$ -sulphatoethylsulphone) 을 300ml의 증류수에 용해한 뒤 6ml의 염산(35%)을 첨가하고 온도를 0~5°C로 유지하였다. 이 용액에 0.01 몰의 아질산나트륨 수용액을 30분에 걸쳐 천천히 적하하고 2시간 이상 반응시켜 디아조화액을 준비하였다. 0.01 몰의 indole, 2-phenylindole, 1-methyl-2-phenylindole 을 각각 에탄올 80ml에 녹여 커플링액을 준비한 다음, 상기 디아조화액에 천천히 첨가한 후 온도를 0~5°C로 유지하며 pH를 5~6으로 천천히 상승시켰다. 6시간 이상 커플링시킨 후 불용분을 여과하고, 50~100g의 염화나트륨을 첨가하여 염료의 침전을 석출시켰다. 석출된 염료는 여과 및 진공건조한 다음, 혼합용매(Ethyl acetate/n-Hexane = 2/1, V/V)를 사용하여 coloum chromatography의 방법으로 정제하였다. 합성된 염료는  $^1\text{H-NMR}$ 을 이용하여 그 구조를 확인하였으며, UV/Vis. Spectrophotometer를 사용하여  $\lambda_{\max}$ ,  $\epsilon_{\max}$  를 측정하였다.



Scheme 2. Synthesis of temporarily solubilized disperse dyes.

## 2.2 염색 및 견뢰도 측정

염색은 분산제를 사용하지 않고 폴리에스테르 직물 5g과 합성된 염료(1% o.w.f.)만을 사용하여 Ahiba 적외선 염색기에서 액비 20:1의 조건에서 시행하였다. 70℃에서 염색을 시작하여 130℃까지 1℃/min의 속도로 승온하였으며 130℃에서 60분간 염색하였다. 염욕의 pH는 4-10의 완충용액을 제조하여 사용하였다. 염색이 끝난 직물은 수세한 다음 sodium hydroxide(2g/L)와 sodium hydrosulphite(2g/L)를 이용하여 80℃, 30분 동안 환원세정하였다. 이후 180℃에서 60초간 열처리하였다.

염료농도, 욕비 등의 변화에 따른 염색성 및 일광·세탁·열·마찰 견뢰도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 합성한 염료의 특성

합성한 염료의 <sup>1</sup>H-NMR 분석 및 분광특성을 Table 1과 Figure 1에 나타내었다. Water와 DMF에서의 λ<sub>max</sub> 가 390~418 nm로 Yellow계 염료인 것을 확인할 수 있다.

Table 1. <sup>1</sup>H-NMR Analysis and Characterization of dyes

Dye	MW	<sup>1</sup> H-NMR(DMSO-d <sub>6</sub> ) δ (ppm)	λ <sub>max</sub> (nm)		ε <sub>max</sub> (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	
			H <sub>2</sub> O	DMF	H <sub>2</sub> O	DMF
1	431.42	3.6 (t, 2H, -CH <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> ) 4.0 (t, 2H, O-CH <sub>2</sub> -) 12.4 (s, 1H, N-H) 7.0-8.5 (m, 9H, aromatic)	390	394	13201	15861
2	507.52	3.6 (t, 2H, -CH <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> ) 4.0 (t, 2H, O-CH <sub>2</sub> -) 12.7 (s, 1H, N-H) 7.3-8.5 (m, 13H, aromatic)	414	418	16218	16888
3	521.54	3.6 (t, 2H, -CH <sub>2</sub> -SO <sub>2</sub> ) 4.0 (t, 2H, O-CH <sub>2</sub> -) 3.8 (s, 3H, N-CH <sub>3</sub> ) 7.4-8.5 (m, 13H, aromatic)	414	410	13913	16666

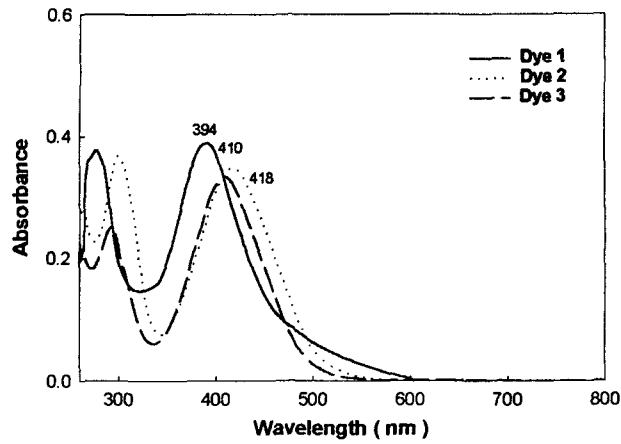


Figure 1. UV/Visible spectra of synthesized dyes(0.01g/L in DMF).

### 3.2 염색성

합성한 염료(Dye 1)의 pH에 따른 염색특성을 Figure 2에 나타내었다.

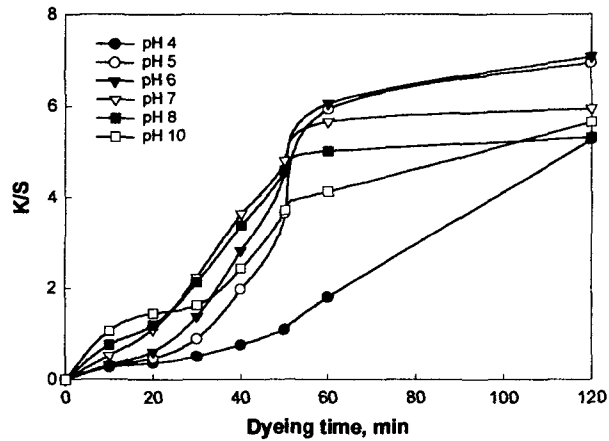


Figure 2. Effect of pH on colour yield of dye 1 on polyester fabrics (1% owf, liquor ratio 20:1).

Dye 1의 경우 pH 4, 7, 8, 10에서 염색된 직물은 표면염착농도값이 pH 5, 6 보다 낮은 값을 나타내었다. pH 4의 경우에는 수용성에서 비수용성으로의 전환속도가 매우 느리기 때문에 염착이 좋지 않은 것으로 생각할 수 있으며, pH 7 이상에서는 전환속도가 빨라서 염착의 분산안정성이 적절하지 않기 때문일 것이다. pH 5~6일 경우는 염료의 전환속도가 적절하여 염착의 분산안정성이 염색이 끝나는 시점까지 잘 유지된다고 할 수 있다.

### 3.3 견뢰도

염료의 각종 견뢰도를 Table 2에 나타내었으며 폴리에스테르 직물에 대하여 우수한 결과를 보였다.

Table 2. <sup>1</sup>H-NMR Analysis and Characterization of dyes

Dye	%owf	Wash			Light	Heat			Rubbing	
		Change	*PA	*CA		Change	*CA	*WA	Dry	Wet
1	0.5	5	5	5	4	4.5	4.5	4.5	4.5	5
	1	5	5	5	4	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
2	0.5	5	5	5	4	4.5	4.5	4.5	5	5
	1	5	5	5	4	4.5	4.5	4.5	5	5
3	0.5	5	5	5	4	4.5	4.5	4.5	5	5
	1	5	5	5	4	4.5	4.5	4.5	5	5

\*PA, CA, WA : staining of PET, Cotton and Wool adjacent

### 4. 결론

Indole 유도체를 이용하여 일시적 수용성 아조계 분산성 염료를 합성하였으며, 합성된 염료로 염색된 직물들은 모두 Yellow 색상을 나타내었다. 합성한 일시적 수용성 분산성 염료들을 폴리에스테르 직물에 적용할 경우 염색성은 pH에 크게 의존하였으며, 수용성 염료가 비수용성 염료로 전환하는 속도와 분산안전성 및 염색성을 고려할 때 최적 염색 pH는 5~6였다. 합성한 염료들은 우수한 세탁·일광·열·마찰 견뢰도 특성을 나타내었다.

### 참고문헌

1. S. Y. Lin, *Text. Chem. Colorist*, **13**, 261(1981).
2. F. Osterloh, *Melliand Textilber.*, **49**, 144(1968).
3. W. J. Lee & J. P. Kim, *J. Soc. Dyers & Colourists*, **115**, 270(1999).
4. W. J. Lee & J. P. Kim, *J. Soc. Dyers & Colourists*, **115**, 370(1999).