

일시적 수용성과 알칼리 세정성을 동시에 가지는 분산 염료의 합성과 염색성에 관한 연구

김정두, 김재필 .

서울대학교 재료공학부

1. 서 론

폴리에스테르 섬유 염색에 사용되고 있는 대부분의 상용 분산 염료의 경우 염료 제조와 염색시 다량의 분산제가 사용되고 있으며 염색 후 높은 견뢰도를 얻기 위해서 환원 세정 공정이 요구된다. 그러나 이러한 분산제의 사용과 환원 세정 공정시 사용되는 환원제의 영향으로 환경문제를 야기할 뿐만 아니라 염색 공정 상에서도 염료의 재 응집이나 불균염 같은 여러 가지 문제가 발생하게 된다.

일시적 수용성을 가진 염료와 알칼리 세정성을 가진 염료에 대해서는 각각 그동안 여러 차례 발표되어 왔지만 이 두 가지 기능을 동시에 가지는 염료에 대해서는 아직 연구가 미흡하다. 따라서 본 실험에서는 이러한 분산제를 사용하지 않고 폴리에스테르 섬유를 염색할 수 있으며 알칼리 세정으로 환원세정을 대체할 수 있는 분산 염료를 합성하여 최적 염색 조건을 선정하고 그 염색 메카니즘을 고찰해 보고자 한다.

합성한 염료는 디아조 성분에는 일시적 수용성 기인 β -sulphatoethylsulphone기를 도입시켜 수용성으로 만들어 분산제를 사용하지 않고도 쉽게 물에 용해될 수 있도록 하였다. 이 치환기는 염색 과정에서 pH 및 온도 조건에 따라 비수용성인 vinyl sulphone형태로 전환하여 소수성 섬유인 폴리에스테르에 염착이 가능하게 된다. 그리고 커플링 성분에는 알칼리 세정성을 가지는 ester기를 도입하여 환원제를 사용하지 않고도 미고착 염료가 섬유로부터 쉽게 제거될 수 있도록 하였다.

이 연구에서는 3가지 종류의 커플러를 사용하여 합성한 염료로 각각의 염색특성을 알아보고 또한 일시적 수용성만 가진 염료와 알칼리 세정성만을 가진 염료를 각각 합성하여 일시적 수용성과 알칼리 세정성을 동시에 가진 염료와 그 특성을 비교 고찰하였다.

2. 실험

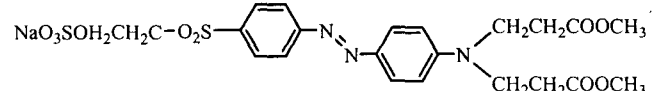
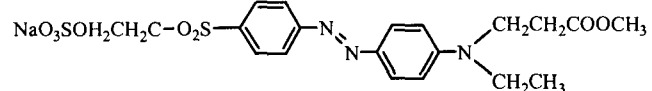
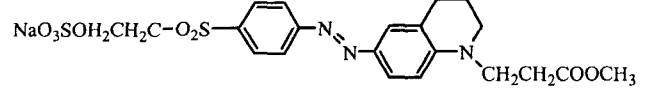
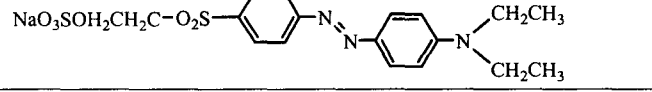
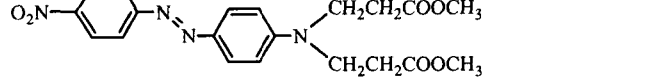
2.1. 시료 및 시약

합성에 사용된 디아조 컴포넌트인 aminophenyl-4-(β -sulphatoethylsulphone)은 (주)경인양행에서 N,N-dimethoxycarbonylethylaniline과 N,N-ethylmethoxycarbonylethylaniline은 (주)정우화인 으로부터 각각 제공받았다. Dye3 의 커플링 컴포넌트인 N- β -methoxycarbonylethyl-1,2,3,4-tetra hydroquinoline은 기존 문헌에 있는 합성 방법을 사용하였으며 기타 시약 및 조제는 시약급을 사용하였다.

2.2. 염료의 합성

염료들은 일반적인 디아조 및 커플링 반응을 이용해 Table 1의 Dye1, 2, 3을 합성하였으며 Dye4와 Dye5는 Dye1의 알칼리 세정성과 일시적 수용성을 각각 비교해 보기 위해 합성하였다. Dye3의 커플러는 1,2,3,4-tetrahydroquinoline과 acetic acid의 혼합물을 methyl acrylate와 100°C에서 18시간 반응시켜 얻었다.

Table 1. Structure of synthesized dyes .

Dye1	
Dye2	
Dye3	
Dye4	
Dye5	

2.3. 염색 및 건뢰도 측정

합성된 염료를 이용하여 폴리에스테르 표준포를 1% o.w.f. 욕비 25:1의 조건에서 IR 염색기(Ahiba Nuance)를 사용하여 일반적인 폴리에스테르의 고온 염색법으로 염색하였다. 염욕의 pH는 4-7의 완충 용액을 제조하여 사용하였으며 환원세정은 sodium hydroxide와 sodium hydrosulphite를 각각 2g/L 사용하였고 알칼리세정은 sodium carbonate 2g/L를 사용하였다. Dye 1, 2, 3에 대해서는 pH 및 염색 시간에 따른 step dyeing으로 온도 및 시간에 따른 염색성을 관찰하였으며 최적 조건에서 염색한 천을 180°C에서 60초간 열처리 후 세탁, 승화, 일광에 대한 건뢰도를 측정하였다.

2.4 HPLC 분석 및 알칼리 가수분해 메커니즘

염색 조건과 동일한 조건으로 blank dyeing을 온도별로 실시한 후 그 염액에 대한 HPLC분석을 통해 각 pH와 온도 조건에서 수용성의 염료가 비수용성의 염료로 전환되는 과정을 분석해 보았으며 알칼리 세정성을 가진 Dye1과 알칼리 세정성을 가지지 않은 Dye4를 각각 환원세정 및 알칼리세정과 동일한 조건으로 처리한 후 자외 및 가시광 분광분석으로 알칼리 세정성을 확인해 보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 염료의 구조 분석

합성한 염료의 구조는 적외선 분광분석, 핵자기 공명 분광분석, 질량 분석, 원소 분석 등을 통해 그 구조를 확인하였고 자외 및 가시광선 분광분석으로 염료의 최대 흡수 파장과 몰흡광계수를 측정하여 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Spectral properties of synthesized dyes .

Dye	DMF		H ₂ O	
	$\lambda_{max}(nm)$	$\epsilon_{max}(l/mole.cm)$	$\lambda_{max}(nm)$	$\epsilon_{max}(l/mole.cm)$
1	442	25970	460	27820
2	450	29860	474	30180
3	472	30330	490	31510
4	464	26680	486	28650
5	475	28650	-	-

3.2. 염색성

Figure 1에서 보는 바와 같이 Dye1, 2, 3에 대한 pH별 및 염색 시간에 따른 염착량을 조사한 결과 모두 pH 5와 pH 6에서 가장 높은 값을 보여 주었다. 그러나 pH 6보다 pH 5에서의 전환속도가 좀더 완만하기 때문에 급격히 비수용성의 vinyl form으로 전환됨에 의하여 염료의 분산 안정성이 낮아짐에 따른 불균염의 위험이 있으므로 pH 5에서의 염색성이 가장 좋다고 할 수 있다. pH 4에서는 vinyl form으로의 전환속도가 너무 느리기 때문에 130°C에서 60분간 염색을 실시한 후에도 염착량은 계속 증가하는 추세를 보이며 pH 7에서는 염색 시작 후 1시간 이후부터 오히려 염착량이 떨어지는 것을 관찰 할 수 있는데, 이는 염욕의 pH가 높아지고 온도가 올라감에 따라 염료구조내의 ester가 가수분해 되어 $-CH_3$ 기가 떨어져 나감으로써 폴리에스테르 섬유에 대한 염착성이 떨어져서 K/S값이 감소한다고 예상된다.

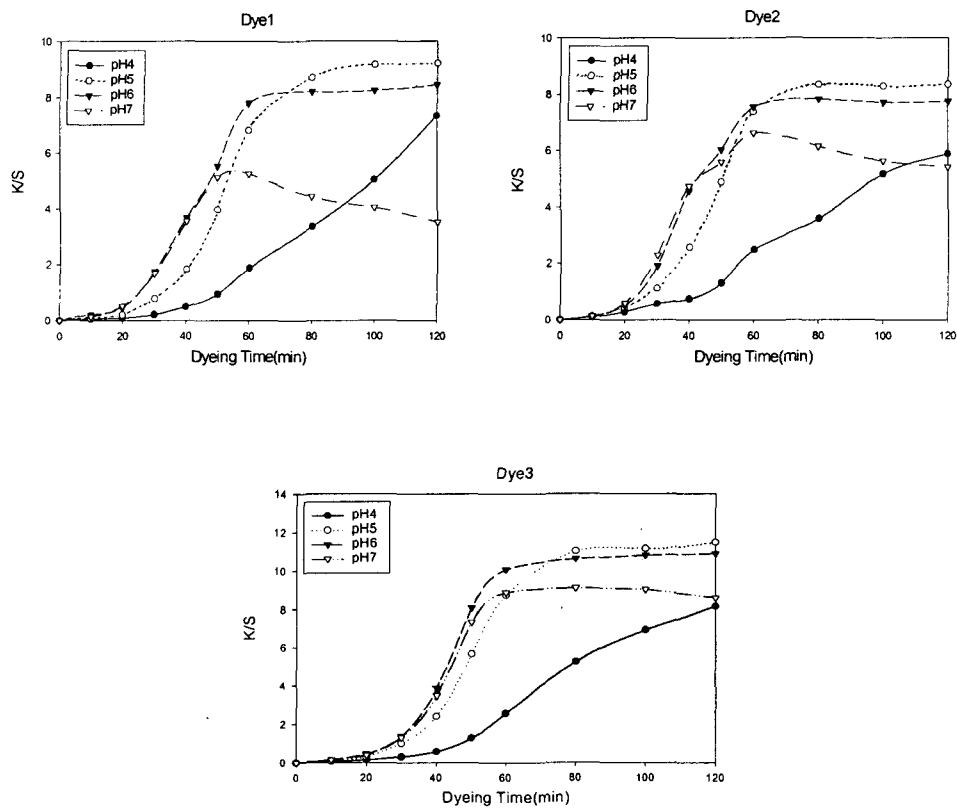


Figure 1. Dyeing properties of Dye 1, 2, 3 .

3.2. 염료의 전환율 및 알칼리 가수분해성

Dye1에 대해 가장 염색성이 우수하게 나타난 pH 5에서 단계별로 blank dyeing을 실시한 후 HPLC분석 (H₂O:MeOH=35:65)을 통해 염료의 전환율을 관찰한 결과 Figure 2와 같이 retention time 2.3 분 부근에 나타나는 β -sulphatoethylsulphone form의 염료가 염색이 진행될수록 retention time 7.2 분 부근의 vinyl form의 염료로 전환되는 것을 확인하였다.

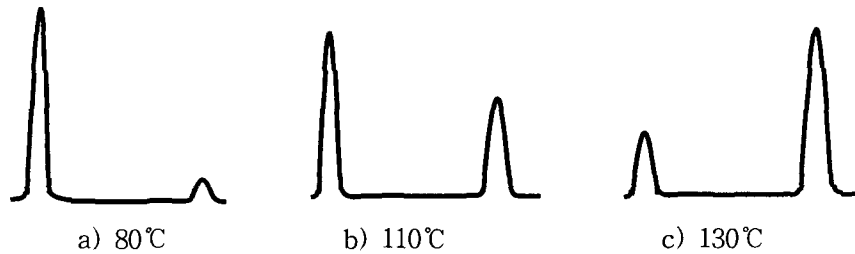


Figure 2. HPLC chromatogram of Dye1 at pH5 .

Figure 3은 Dye1과 Dye4의 폴리에스테르 섬유내 염착 형태인 vinyl form의 염료를 알칼리 및 환원세정 조건과 동일하게 처리한 후 자외 및 가시광 분광분석을 한 것이다. 알칼리 세정성기를 가진 Dye1의 경우 알칼리 조건에서 ester기가 가수분해 되면서 흡광도가 점점 높아지는 것을 관찰할 수 있으나, 비슷한 구조의 알칼리 세정성기를 가지지 않은 Dye4의 경우는 알칼리 처리에 의해 염료가 거의 가용화되지 않는 것을 알 수 있다. 환원세정 조건에서는 각각의 염료가 이미 알려진 바와 같이 아조 결합이 깨어지면서 흡광도가 점차 감소 하는 것을 관찰할 수 있다

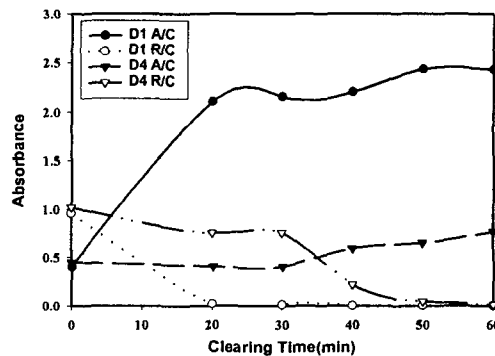


Figure 3. Comparison of alkali clearing and reduction clearing of Dye1 and Dye4 by UV-spectrophotometer .

3.2. 견뢰도

Table 3. 에서와 같이 세탁, 일광 및 승화에 대해 견뢰도를 실험해본 결과 알칼리세정과 환원세정에 따른 견뢰도 차이는 거의 없었다.

Table 3. Color fastness to wash, light and hot pressing

Dye	%owf	Wash			Light	Hot pressing	
		Change	Staining			Change	Staining (dry,damp,wet)
			Cotton	PET			
1	1	5	5	5	3	4.5	4.5
	2	5	5	5	4	4.5	4.5
2	1	5	5	5	2	4.5	4.5
	2	5	5	5	3	4.5	4.5
3	1	5	5	5	1	4.5	4.5
	2	5	5	5	2	4.5	4.5

4. 결론

일시적 수용성과 알칼리 세정성을 동시에 가진 염료를 합성하여 그 성질을 살펴본 결과 유사한 구조의 기존 아조 염료와 비슷한 몰 흡광계수를 보였으며 460-490nm 정도의 최대흡수파장을 보이는 오렌지색을 띄었다. 합성한 염료는 기존 분산 염료와는 달리 분산제를 사용하지 않고도 충분히 분산 안정성을 유지하면서 균염이 가능하였다. 염색성은 기존의 분산 염료와 비슷한 pH 5의 약산성 조건에서 가장 우수한 염착성을 보였는데 이는 HPLC분석을 통해 염료의 수용성에서 비수용성 형태로의 전환율을 측정해 봄으로써 확인할 수 있었다. 일광, 세탁 및 승화 견뢰도를 측정해 본 결과 알칼리세정 조건과 환원세정 조건에서 견뢰도가 유사하게 나타나는 것으로 보아 합성한 염료는 알칼리 세정만으로도 환원세정과 동일한 효과를 얻을 수 있다는 것을 확인할 수 있었고 이는 자외 및 가시 분광 분석을 통해 설명할 수 있었다.

5. 참고 문헌

- 1). W. J. Lee & J. P. Kim, *J. Soc. Dyers & Colourists*, **115**, 270(1999).
- 2). W. J. Lee & J. P. Kim, *J. Soc. Dyers & Colourists*, **115**, 370(1999).
- 3). P. W. Leadbetter and A.T.Leaver, *Rev. prog. coloration*, **19**, 33(1989).
- 4). S. M. Burkinshaw and G. W. Collins, *Dyes and Pigments*, **25**, 31(1994).