

4-Amino-3-nitroalkylbenzonate 유도체를 이용한 분산염료의 합성 및 염색성

강민구, 이범훈, 정재윤

한양대학교 섬유공학과

Synthesis and Dyeing Properties of Disperse Dyes Derived from 4-Amino-3-Nitroalkylbenzonate

Min Koo Kang, Bum Hoon Lee and Jae Yun Jaung

Department of Textile Engineering, Hanyang University, Seoul, Korea

1. 서 론

여러 종류의 섬유를 혼방이나 교직을 통하여 조합하면 어느 한가지 섬유만으로 기대할 수 없는 여러 특성을 기대할 수 있다. 그중에서도 T/C교직물의 생산이 증가되고 있으며 섬유 상품으로써 생산하기 위해서 염색가공은 매우 중요하다. 이러한 혼방, 교직물의 염색은 이욕법으로 시행이 많이 되어져 왔지만 생산성이 저하되는 문제점이 있다. 따라서 T/C의 경우 분산/직접염료 또는 분산/반응염료로 1욕 2단계법으로 염색을 주로 하게 된다. 이러한 방법은 염색시간이 단축되는 장점을 가지고 있으나 면직물에 오염이 발생하는 문제점이 있으므로 환원세정으로 분산염료에 의한 면직물층의 오염을 충분히 제거하여야 한다.

본 연구에서는 디아조 성분 4-Amino-3-nitroalkylbenzonate 사용하여 분산염료를 합성하여 ester기의 알킬의 변화에 따른 염료의 물성과 염착성을 살펴보았으며, 비교적 가수분해가 용이한 ester기를 Diazo moiety에 도입하여 T/C교직물의 염색시 발생하는 면직물의 오염을 최소화할 수 있는 염색법을 고찰하여 보았다.

2. 실험

2.1 시약 및 시료

합성에 사용된 디아조 성분 4-Amino-3-nitroalkylbenzonate를 합성하였고 커플링 컴포넌트로 사용된 N,N-Diethylaniline는 (주)관동화학에서 제공 받아 사용하였다. 또한 그밖의 기타 조제 등으로 propionic acid, acetic acid, sulfuric acid, sodium hydroxide, sodium carbonate anhydrous, sodium hydrosulfite, DMF 등의 시약은 모두 일급 시약을 사용하였다. 피염물로는 100% 폴리에스테르 직물(KS K 0905)을 사용하였다.

2.2 염료의 합성

4-Chlorobenzoic acid(1)로부터 중간체 4-Amino-3-nitroalkylbenzonate(4)를 합성하였고(Scheme 1), propionic acid와 acetic acid를 2:5로 혼합한 용액에 20°C 이하에서 nitrosylsulfonic acid(42%) 22mmole를 천천히 적가한 후 3°C 이하로 냉각하였다. 여기에 3종의 디아조 성분 4-Amino-3-nitroalkylbenzonate 20mmole를 첨가하여 디아조늄 염을 생성시켰다. 커플링 성분으로는 N,N-Diethylaniline을 사용하여 0°C 부근에서 5% 황산용액에 용해시킨 후 디아조늄염 용액을 천천히 적가하여 커플링 시킴으로써 염료(5)를 합성하였다(Scheme 2). 합성 후 에탄올을 사용하여 재결정하였다.

2.3 분석

핵자기 공명 분광 분석을 통하여 합성한 염료들의 구조를 확인하였고, ¹H-NMR(300MHz, Bruker)를 사용하여 용매로 CDCl₃, 기준물질로는 TMS를 사용하였다. 최대흡수파장은 DMF를 용매로 자외-가시광선 분광 분석기(UNICAM 8700)을 사용하여 측정하였다. 몰흡광계수는 측정한 최대흡수파장에서의 흡광도를 이용하여 Lambert-Beer의 법칙을 이용하여 계산하였다.

2.4 염색

합성된 염료 중 5a, 5b, 5c를 사용하여 염료의 농도를 1%o.w.f.로 액비 1:50, pH 4.5~5.5, 분산제 1g/l의 조건으로 40°C에서 시행하여 130°C까지 1°C/min의 속도로 승온시킨 후 130°C에서 40분간 유지하여 염색하였다. 염색과정에 10분 간격으로 피염물을 꺼내어 수세 건조한 후 분광광도계(ICS-TEXICON)를 사용하여 표면반사율을 측정하여 염착곡선을 구하였다. 염료의 Build-up성을 확인하기 위하여 염료의 농도를 0.5, 1, 2, 4%o.w.f.로 염색 후 80°C에서 20분간 Na₂S₂O₄ 2g/l, NaOH 1g/l, 정련제 1g/l의 조건으로 액비 1:50으로 환원세정하였다. 염색기는 적외선 염색기(대립스타릿(주))를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 염료의 합성과 구조분석

4-Chlorobenzoic acid로부터 중간체 4-Amino-3-nitroalkylbenzonate(4)를 합성하였고, 중간체의 특성을 Table 1에 나타내었다. 4a, 4b, 4c의 용융점이 탄소수가 증가함에 따라 Mp가 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 알킬그룹의 유동성에 기인하는 것이라 생각된다.

Table 1. 4-Amino-3nitroalkylbenzininate Derivatives 4.

Compounds	R	Mp(°C)	Yield (%)
4a	CH ₃	199-200	63
4b	CH ₂ CH ₃	145-146	67
4c	CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	70	71

Figure 1에 나타낸 CDCl_3 에서의 염료 5c의 NMR 스펙트럼을 분석하면, 커플링성분의 질소에 결합된 에틸기의 수소는 1.25ppm(triplet, 3H), 3.47ppm(quartet, 2H), 6.72ppm(doublet, 1H), 7.88ppm(doublet, 1H)은 2, 5, 3, 6 위치의 수소피크이다. 디아조성분의 2, 3, 5 위치의 수소피크는 각각 7.75ppm(doublet, 1H), 8.21ppm(doublet, 1H), 8.45ppm(singlet, 1H)에서 확인되었고, 4 위치의 부틸기는 각각 4.37ppm(triplet, 2H), 1.78ppm(multiplet, 2H), 1.50ppm(multiplet, 2H), 1.02ppm(triplet, 3H)에서 확인되었다.

Table 2에는 합성된 염료의 최대흡수파장 및 몰흡광계수(ϵ)를 나타내었다. 세 염료들의 커플러 성분은 모두 같았고, 디아조 성분에서 말단 카르복실기에 의한 π -전자 공액계의 단절로 인하여 알킬기의 변화에도 불구하고 최대흡수파장은 500nm에서 같이 나타났으며, 몰흡광계수도 25448~26836으로 비슷하게 나타났다.

Table 2. Diazo-Coupling Reaction of 4 and N,N-diethylaniline.

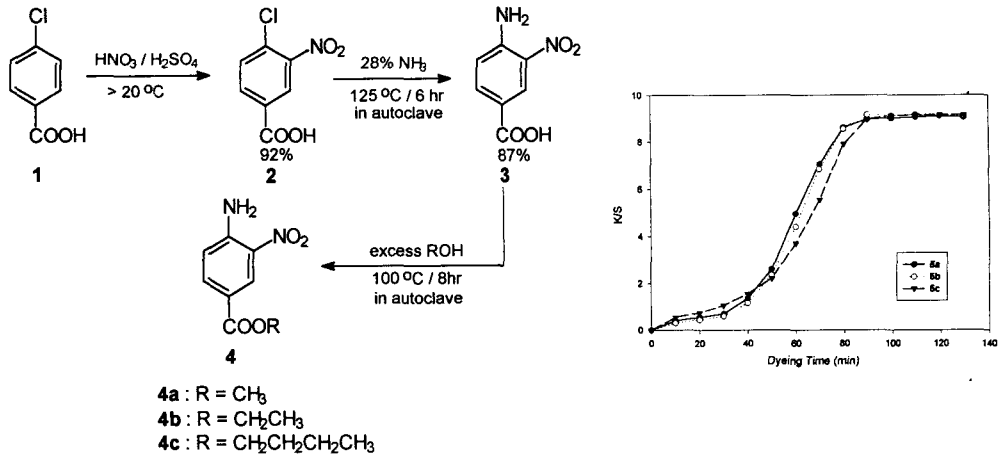
Compounds	R	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon (\ell/\text{mole} \cdot \text{cm})$	Yield (%)
5a	CH_3	500	26076	63
5b	CH_2CH_3	500	25448	67
5c	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	500	26836	71

3.2 폴리에스테르 직물에의 염색

합성한 염료중 5a, 5b, 5c를 사용하여 염료의 농도를 0.5, 1, 2, 4%o.w.f.의 네가지 농도로 염색하고 염착된 정도를 측정하여 본 결과 염료의 농도가 증가함에 따라 염착된 염료의 양도 증가하는 것으로 보아 전반적으로 빌드업성이 우수한 것을 알 수 있었다. Figure 2에 염착곡선을 나타내었다. 염료 5a, 5b, 5c가 거의 유사하게 나타나는 것으로 보아 폴리에스테르 직물에 염착 거동도 거의 유사한 것으로 생각된다.

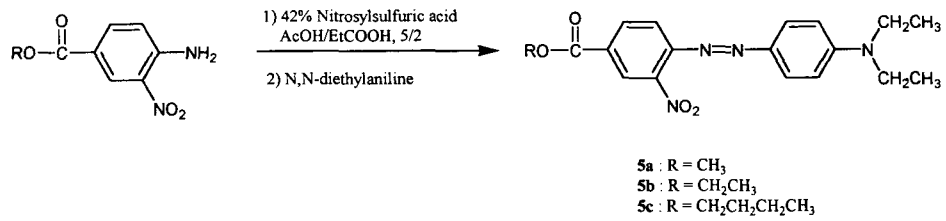
4. 결론

4-Chlorobenzoic acid로부터 중간체 4-Amino-3nitroalkylbenzinate를 합성하였고, 커플링 성분으로 N,N-Diethylaniline을 사용하여 3종의 분산염료를 합성하였다. 합성된 염료 5a, 5b, 5c의 최대흡수파장은 500nm로 같이 나타났으며, 몰흡광계수도 25448~26836으로 유사하게 나타났다. 폴리에스테르 직물에 대한 5a, 5b, 5c의 흡착은 거의 유사하게 나타났다.



Scheme 1.

Figure 1. Exhaustion curves of **5a**, **5b**, **5c**



Scheme 2.

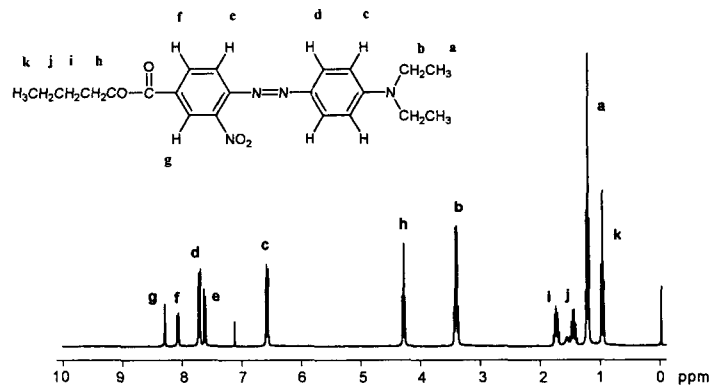


Figure 2. ¹H-NMR of **5a** in CDCl₃.