

친수성기를 도입한 분산염료의 합성과 염색성

박동수 · 박종호 · 정재운
한양대학교 섬유고분자 공학과

Synthesis and Dyeing Properties of disperse Dyes Introduced Hydrophilic Group

Dong-Soo Park, Jong-Ho Park and Jae-Yun Jaung
Department of Fiber and Polymer Engineering,
Hanyang University, Seoul, Korea

1. 서론

분산염료를 제조할 때, 분산염료의 소수성 때문에 많은 양의 분산제가 필요하다. 그러나 분산제는 제조비의 많은 부분을 차지하고, 염색 공정 후에 나오는 폐수에 포함된 분산제는 수질 오염의 원인이 된다. 분산염료 고유의 소수성은 액체 염료의 저장 안정성을 나쁘게 만들고, 고온에서 염색을 할 경우 aggregation에 의해 피해를 입는다. 또한 분산염료의 피염물인 polyester는 정전기에 대해 많은 문제점을 안고 있다.

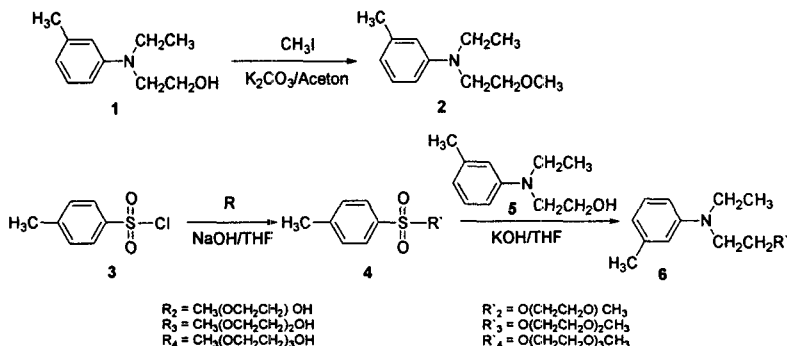
본 연구에서는 azo계 분산염료 structure에 ethylene glycol group을 도입하였다. 비이온성 polyethylene glycol 계면 활성제가 어느 정도 분산염료를 친수성으로 만들어주어 분산제의 양을 줄여줄 것으로 추정할 수 있다. 그리고 이것은 저장안정성과 염색공정 시 고온에서의 aggregation의 문제점을 개선하고 합성한 염료로 염색한 polyester 섬유에 대전방지 효과를 부여하리라 기대된다.

2. 실험

N-ethyl-N-hydroxyethyl-m-toluidine과 p-nitroaniline는 JWF CO., LTD 에서 제공받았고 다른 화합물들은 시약 등급으로 더 이상의 정제 없이 사용하였다. 피염물로는 100% polyester fabric(plain weave, 75d/36f, PET I으로 약술)와 micro fiber polyester fabric(plain weave, 0.7d, PET II으로 약술), nylon fabric(plain weave, 70d)을 사용하였다.

2.1 중간체의 합성

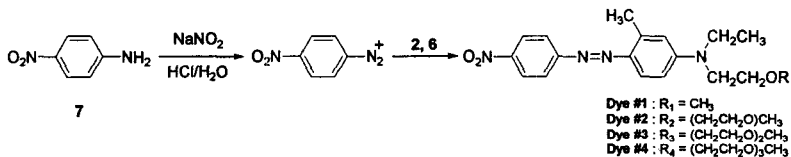
Coupling 성분은 N-ethyl-N-hydroxyethyl-m-toluidine 과 4개의 치환체, iodomethane, 2-methoxyethanol, 2-(2-methoxyethoxy) ethanol, 그리고 2-[2-(2-methoxyethoxy)-ethoxy] ethanol을 이용해 합성하였다. coupling 성분의 합성경로는 Scheme 1에 나타났다.



Scheme 1. The Synthetic route of coupling components

2.2 Coupling 반응

p-nitroaniline의 디아조늄염은 염산 용액에 녹인 1.05 당량의 sodium nitrite 하에서 준비하였다. 준비된 용액은 coupler component가 녹아있는 묽은 황산 용액에 5°C 이하에서 점적한 이후에 8시간동안 교반하였다. 합성한 분산 염료는 붉은색 고체가 되었다. 그 경로는 다음의 Scheme 2에 나타냈다.



Scheme 2. Coupling reaction of disperse dyes

2.31 HNMR 분석

합성된 염료의 구조를 확인하기 위해서 핵자기공명 분광분석을 행하였다. CDCl₃을 용매로 하여 측정온도 298K 하에서 Bruker DRX-300 FT-NMR Spectrometer를 이용해 1H NMR spectrum을 측정하였다.

2.4 염료의 분산효과 측정

염색 시 염료의 입자 크기 차이에 따라 발생하는 염색성의 변화를 배제하기 위하여 염료를 일정 크기로 분산시켰다. Dye #1의 경우 염료, 분산제, 물을 1:1:8의 비율로 넣고 glass bead를 첨가한 후 자동 교반기에서 평균입자가 300nm 이하가 될 때까지 약 60시간, 800rpm의 속도로 교반하였다. Dye #2, #3, #4의 경우 3:1:6의 비율로 넣고 각각 약 50시간, 30시간, 10시간 교반하였다. 분산된 염료의 입자 크기는 Zeta Potential Analyzer(Zeta PALS, Brookhaven Instrument Corp.)를 사용하여 상온에서 수분산 상태로 5회 반복 측정 후 평균값을 사용하였다.

2.5 염색공정

염색은 IR 염색기(Daelim starlet DL-6000)를 사용하였다.

PET 염색 시, pH는 아세트산을 첨가하여 4.5로 조정하였고 욕비는 1:20, 50℃에서 130℃으로 승온한 다음 130℃에서 50min.간 유지 후 80℃로 감온하였다. 염색 후 염색천은 80℃에서 NaOH(2g/l)와 sodium hydrosulfite(2g/l)을 사용하여 욕비 1:20으로 20min.간 환원세정하였다.

Nylon 염색의 경우, pH는 4.5로 조정하였고 욕비는 1:20, 40℃에서 100℃으로 승온한 다음, 100℃에서 40min.간 유지 후 40℃로 감온하였다. 염색 후 염색천은 흐르는 물에 충분히 세척한 다음 NaOH(1g/l), NP-7(1g/l)을 욕비 1:20의 조건으로 세정 후, 자연건조 하였다.

2.6 대전전압감쇄도(반감기)측정

시료(4.5×4.5cm)를 20±2℃, 40±2% RH에서 KSK 0555(Method A)에 따라서 측정하였다.

3.결과및고찰

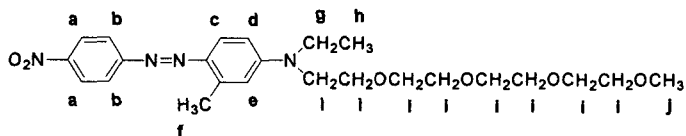
3.1 중간체및염료의합성

Dye#1: N-ethyl-N-hydroxyethyl-m-toluidine(1)에 1.5 당량의 Iodomethane을 반응시켜 N-ethyl-N-methoxyethyl toluidine(2)을 합성하여 커플러 성분으로 사용하였으며 이 때의 수율은 46.0%였고, 디아조 성분인 p-nitroaniline과 커플링하여 Dye #1을 합성하였다.

Dye#2: Ethylene glycol monomethyl ether(R2)에 1.2 당량의 p-toluensulfonyl chloride를 반응시켜p-toluensulfonyl methoxy ethyl ether를 합성하여 중간체로 사용하였으며 이 때의 수율은 97.0%였고, 여기에 N-ethyl-N-hydroxyethyl-m-toluidine을 반응시켜 N-ethyl-N-(methoxy ethoxy ethyl)-m-toluidine을 합성하여 커플러 성분으로 사용하였으며 이 때의 수율은 74.8%였다. 디아조 성분인 p-nitroaniline과 커플링하여 Dye #2를 합성하였다.

3.2 구조분석

¹HNMR 분석: Dye #1, Dye #2, Dye #3과 Dye #4의 화학구조를 NMR 스펙트럼 분석을 통하여 확인하였다. Figure 1은 Dye #4의 NMR 스펙트럼으로, 커플링 성분 중에 친수성 group에 포함된 proton i는 3.65ppm(doublet, 8H), proton j는 3.38ppm(singlet, 3H)에서 확인할 수 있다.



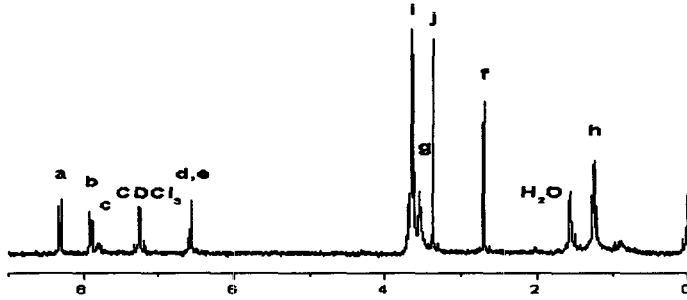


Figure 1. NMR spectrum of Dye #4.

3.3 염료의분산성

Milling 과정이 끝난 4개의 염료를 Zeta Potential Analyzer(Zeta PALS. Brookhaven Instrument Corp.)를 이용하여 입자의 크기를 측정하였고 Table 1에 나타내었다.

Table1. Amount of dispersing agent, milling time and particle size of dyes

	Amount of dispersing agent (g)	Milling time (hour)	Particle size (nm)
Dye #1	1.67	60	297.2
Dye #2	0.33	50	240.0
Dye #3	0.33	30	232.0
Dye #4	0.33	10	183.5

3.4 염료의염색성

Table 3은 정제된 Dye #1, #2, #3, #4를 N,N'-Dimethylformamide(DMF)를 용매로 하여 1.0% 용액으로 제조한 다음, 표에 주어진 각각의 농도에서 흡광도를 측정한 것이다. 이 data와 각각의 염색된 천에서 N,N'-Dimethylformamide(DMF)로 추출한 추출액의 ABS 값과 비교하여 염착률을 구하였다.

Table2. Calibration in ABS value of the dyes

	#1	#2	#3	#4
0.5	0.564	0.508	0.433	0.374
1.0	1.154	1.010	0.867	0.754
2.0	2.029	2.016	1.699	1.462
3.0	2.735	2.814	2.404	2.262
4.0	4.146	3.953	3.360	2.816

PETII에 대한염색성:Fig. 2 (a)는Dye #1, #2, #3, #4를 극세사 폴리에스테르 직물에 0.5% o.w.f.에서 9.0% o.w.f.까지 5가지 농도로 염색하고, PET I과 같은 과정을 거쳐 평균흡광도

를 측정했다. PET I과 마찬가지로 염료의 농도가 증가할수록 많은 양의 염료가 염착되었으며, 7.0% o.w.f.에서 사용된 염료 모두 포화 염착량에 도달하였고 3.0% o.w.f.에서 염착률이 가장 낮았던 dye #1은 염료의 농도가 증가함에 따라 ABS 값이 다른 염료에 비해 상대적으로 많이 증가함을 볼 수 있다. 전체적으로 포화농도가 되었을 때 dye #4가 다른 염료에 비해 염색성이 떨어진다고 할 수 있다.

Nylon에 대한 염색성: Fig. 2 (b)는 나일론 직물을 0.25% o.w.f.에서 6.0% o.w.f.까지 6가지 농도로 염색하여 위의 두 실험과 같은 방법으로 평균흡광도를 측정한 것을 나타낸 것이다. 위의 두 실험의 경우와 마찬가지로 염료의 농도가 증가할수록 많은 양의 염료가 염착되었으며 1.0% o.w.f.를 기점으로 염료의 농도가 증가함에 따라 dye #4의 ABS값이 다른 세 염료의 ABS값에 비해 떨어짐을 볼 수 있다. 따라서 dye #4의 염색성이 다른 염료에 비해 떨어진다고 할 수 있다.

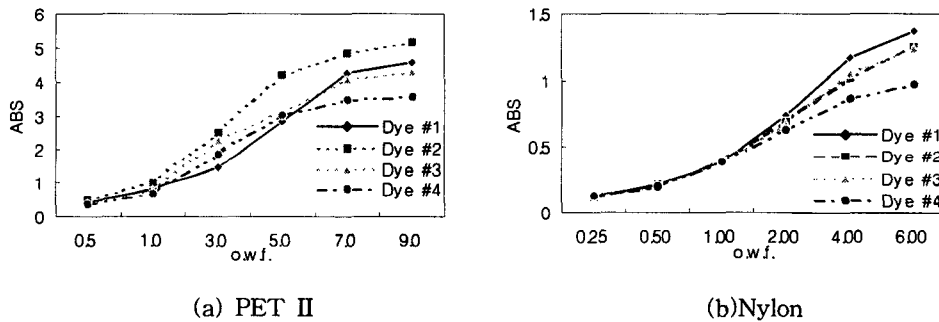


Figure 2. Changes in ABS value of the dyed fabrics, varying the concentration of Dye #1, #2, #3, #4.

3.5 염색된 직물의 반감기

반감기 측정이란, 시료에 일정시간 일정한 전기로 대전을 부여하고 그 대전값이 처음의 반에 도달할 때까지의 시간을 측정하여 대전방지성을 평가하는 방법이다.

Table 3은 10,000V를 30초 동안 부여하고 염료에 따른 각각의 직물에서의 반감기를 측정한 것이다. Dye #1의 경우 세 직물에서 반감기가 1시간 이상을 나타내는 반면에 dye #4에서는 25~30분 정도에서 반감기를 나타내어 대전성이 크게 향상되었음을 알 수 있다.

Table 3. Half-value period of electrostatic voltage of dyed fabrics(sec.)

	PET I	Pet II	Nylon
Dye #1	over 3600	over 3600	over 3600
Dye #4	179.10	190.35	145.40

4. 결론

친수성기를 도입한 커플링 성분을 이용하여 기존의 분산염료보다 친수성인 강한 분산염료를 합성하여 일반 폴리에스테르와 극세 폴리에스테르, 나일론 직물에 염색하고 그의 염색성과 염착률, 전도성, 세탁견뢰도를 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 일반 폴리에스테르 직물과 나일론에 대한 염색성은 친수성기가 작은 염료일수록 우수하였으나 염료의 보정에 따른 염착률은 친수성기가 강한 염료일수록 우수하였다.

2. 극세 폴리에스테르 직물에 대한 염색성 또한 친수성기가 작은 염료일수록 우수하였으나 염착률에 있어서는 dye #1이 다른 세 염료에 비해 떨어졌다.

3. 합성한 네 염료로 염색한 직물의 전도성을 측정한 결과, 친수성기가 강한 염료일수록 전도성이 뛰어난을 확인할 수 있었다.