

폴리프로필렌 纖維用 反應性染料의 合成

林龍進 · 李學沂

慶北大學校 工科大学 工業化學科

(1973. 9. 6 접수)

Synthesis of Reactive Dye for Polypropylene Fiber

Yong-Jin Lim and Hak-ki Lee

Department of Industrial Chemistry, Kyungpook National University,
Taegu, Korea

(Received Sept. 6, 1979)

要約. 폴리프로필렌纖維는 他纖維에 比하여 機械的, 化學的性質이 매우 優秀하나 難染性 때문에 衣料用으로는 別로 쓰여지지 않고 있다. 폴리프로필렌의 染色性을 向上시키기 爲한 많은 研究와 特許가 나와있으나 이들 大部分은 纖維의 改質等에 依한 方法으로서, 纖維에 直接, 堅固한 染色을 할 수 있는 染料의 研究는 거의 없다.

著者들은 카르벤을 生成시키므로써 他 纖維에는 勿論 폴리프로필렌纖維에 直接 染色될 수 있는 새로운 反應性染料을 合成하였다. 卽 알데히드基를 가지는 分散染料와 토실히드라진으로부터 合成한 새로운 反應性染料로서 폴리프로필렌을 染色한 結果, 濃色の 堅固한 染色物을 얻을 수 있었다.

ABSTRACT. Although isotactic polypropylene gives an excellent fiber having high tenacity, abrasion resistance and chemical stability, it has not been widely used as a fabric for clothing because of its poor dyeability.

A number of methods for improvement of its dyeability have been proposed, but they were too complicated and/or gave damage its original excellent properties of polypropylene.

We now wish to report the synthesis of a new reactive dye for polypropylene fiber by means of carbenic process. A reactive dye was synthesized from azo disperse dye having an aldehyde group and tosylhydrazine. By using this synthesized reactive dye, polypropylene fiber was dyed to thick and fast color.

緒 論

폴리프로필렌纖維는 纖維들 中에서 比重이 가장 작을 뿐만아니라 機械的性質 및 耐藥品性이 他纖維에 比하여 매우 優秀하다. 그러나 폴리프로필렌 自體의 難染性 및 非吸濕性 때문에 一般 衣料用으로는 그다지 쓰여지지 않고 있다.

폴리프로필렌은 飽和炭化水素만으로 構成되어 있기 때문에 他纖維에서와 같이 染着座席이

되는 機能基가 全혀 없을 뿐만아니라 纖維 自體의 構造가 매우 緻密하여 染色의 對象이 되는 非結晶領域이 좁아서 染料分子가 纖維內部에 들어가는 것이 매우 困難하다. 따라서 이와 같이 難染性인 폴리프로필렌纖維의 染色性을 向上시키기 爲한 方法으로서 纖維를 化學藥品으로 別途의 前處理를 하거나 染着座席이 될 수 있는 化合物의 그라프트重合 또는 混合紡糸에 依한 纖維의 改質에 依하거나, 폴리프로필렌纖維用

特殊染料의 開發 等으로 나누어 생각할 수 있다.

纖維의 前處理 및 改質에 依한 染色은 黒木^{1,7}, Baumann⁸ 等의 研究와 各國의 企業으로 부터의 特許^{9~14}가 많이 나와있으나 모두가 纖維 本來의 優秀한 物性에 影響을 주거나, 染色工程의 複雜性 및 經濟性 때문에 一般化되지 않고 있다.

本 研究에서는 強한 反應性을 가진 反應中間體의 하나인 카르벤을 染料化合物에 生成케하여 染料와 纖維가 共有結合을 함으로써 堅固한 染色을 할수있는 새로운형의 反應性染料를 合成하였다.

實 驗

1. 染料모델의 合成

벤즈알데히드 토실히드라존 (IIa). 벤즈알데히드 11.67 g (0.11 mole)을 46 g의 無水메탄올에 녹힌 溶液을 常溫에서 攪拌하면서 토실히드라진 18.62 g (0.10 mole)을 가했다. 反應液이 透明하게 된 後, 鹽酸 3~4 방울을 滴下하고 繼續 攪拌하였다. 10分 程度 經過하여 벤즈알데히드 토실히드라존의 白色 結晶이 生成하기 始作했다. 하룻밤 放置한 後 生成物을 濾過하고 -20°C의 無水에테르로 3回 씻은 後, 眞空 乾燥시켰다. 收率 88.2%, m. p 128°C.

元素分析: 計算值, C, 61.29%; H, 5.14%; N, 10.21%. 實測值, C, 60.95%; H, 5.12%; N, 10.30%, IR; 3220, 1365, 1225, 1040, 1090, 812, 747 cm⁻¹; NMR; 2.3(s), 7.5(m), 8.4(s) ppm, UV(in MeOH), λ_{max} 278nm, ε 2.74×10⁴.

벤즈알데히드 토실히드라존의 리튬鹽 (IIIa). 벤즈알데히드 토실히드라존 5.48 g (0.02 mole)을 無水에테르에 녹인 後 窒素氣流下에서 0~3°C로 維持하고 激烈히 攪拌하면서 n-부틸리튬(15%, n-헥산溶液)을 8.53 g (0.02 mole) 空氣가 接하지 않도록 注意하면서 徐徐히 滴下했다. n-부틸리튬의 2/3 以上이 加해졌을때 白色 沈澱이 徐徐히 生成하기 始作하였다. 滴下가 끝난 後 室溫에서 一夜 放置한 後 生成物을 濾過하고 冷却시키든 에테르로 3回 씻은 後, 眞空乾燥시켰다. 生成鹽은 吸濕性이 있으므로 眞空乾燥器 內에 保管하였다. 124°C에서 赤色 油狀의

디아조 化合物을 生成하고 134°C에서는 當量의 窒素를 發生하면서 瞬間적으로 分解하였다. 물 및 極性有機溶媒에 可溶이다.

2. 反應性染料의 合成

p-(4-N,N-디메틸아미노페닐아조)벤즈알데히드 (Ib). 35 g의 醋酸에 p-니트로톨루엔으로부터 合成¹⁵한 p-아미노벤즈알데히드 2.4 g (0.02 mole)을 녹힌 後, 40 ml의 물에 희석시킨 5 ml의 鹽酸을 加하였드니 溶液은 透明한 黃色으로 되었다. 反應液을 0~5°C로 維持시키면서 5 ml의 冷水에 溶解시킨 1.6 g의 亞窒酸나트륨을 加하여 디아조化시킨 後 過剩의 亞窒酸나트륨을 尿素로 分解시켰다. N,N-디메틸아닐린 2.4 g (0.02 mole)을 메탄올水溶液(부피比, 메탄올:물=2:1)에 녹힌 後 上記 디아조化 溶液을 加하여 디아조 짝지웠다. 生成物(Ib)을 메탄올로 2回 再結晶시켜 3.7 g의 赤色 結晶을 얻었다. m. p 157°C.

元素分析: 計算值, C, 71.12%; H, 5.96%; N, 16.58%. 測定值, C, 71.10%; H, 5.91%; N, 16.51%, UV(in MeOH) λ_{max} 460nm, ε 4.91×10⁴.

p-(2-히드록시-1-나프틸아조) 벤즈알데히드 (Ic). p-아미노벤즈알데히드 2.4 g을 위와 같은 方法으로 디아조化하고 β-나프톨 2.9 g을 메탄올溶液에서 나트륨鹽으로 한 後 常法에 따라 디아조 짝지웠다. 赤色結晶 3.4 g을 얻었다. m. p 166°C(dec.).

元素分析: 計算值, C, 73.90%; H, 4.38%; N, 10.14%. 測定值, C, 73.68%; H, 4.34%; N, 10.18%, UV(in MeOH) λ_{max} 450nm, ε 1.98×10⁴.

p-(4-N,N-디메틸아미노페닐아조) 벤즈알데히드 토실히드라존 (IIb). p-(4-N,N-디메틸아미노페닐아조)벤즈알데히드 2.53 g을 50 ml의 無水메탄올에 녹힌 後, 鹽酸 3 방울을 加하면 完全히 溶解되어 深赤色의 맑은 溶液이 되었다. 얼음 中탕에서 徐徐히 攪拌하면서 토실히드라진 1.86 g을 加하였다. 溶液이 맑게 되고나서 30分 程度 經過하면 橙赤色結晶이 徐徐히 析出하기 始作하였다. 常溫에서 하룻밤 放置한 後 濾過하고 冷却시킨 無水에테르로 充分히 씻은 後 眞空乾

燥시켰다. 收率, 76.2%, m. p 192°C.

元素分析: 計算值, C, 62.68%; H, 5.50%; N, 16.61%. 測定值, C, 62.36%; H, 5.58%; N, 16.70%, UV(in MeOH) λ_{max} 435 nm, ϵ 2.0×10^4

p-(4-N,N-디메틸아미노페닐아조)벤즈알데히드토실히드라존의 리튬鹽(IIIb). *p*-(4-N,N-디메틸아미노페닐아조)벤즈알데히드토실히드라존 4.21g을冷에테르 200g에 녹힌後 위와 같은方法으로 *n*-부틸리튬(15% *n*-헥산溶液) 8.53g을加하여 토실히드라존의 리튬鹽(IIIb) 2.94g을 얻었다. 128°C에서 當量의 窒素를發生하고瞬間으로分解하였다.

3. 染色

合成한 染料모델(IIIa) 및 反應性染料(IIIb, IIIc)를 使用하여 폴리프로필렌 長纖維를 染色하였다. 染色溶劑는 DMSO, 浴比는 50:1, 染料濃度는 3% w.o.f.로 하여 100°C에서 1時間 染色하였다. 纖維를 熱處理器로 옮겨 眞空 乾燥시킨後, 140°C에서 5分間 熱分解시켰다. 아세톤으로 未反應의 染料를 除去하고 乾燥시켰다. 染色物의 日光堅牢度 및 洗濯堅牢度는 부루스케일과 그레이스케일로 各各 判定하였다.

4. 染色確證

染料 抽出 試驗. 染色物을 아세톤으로 1週日 間 抽出했다. 抽出 前後의 染色物의 色相을 比較하고 時間에 따른 染料의 抽出 程度를 觀察하였다.

染色된 纖維의 再沈澱 試驗. 染色한 폴리프로필렌纖維를 테트라클로로에틸렌에 完全 溶解시킨 後, 溶解液을 아세톤 속에서 再沈澱시켰다.

赤外線分光分析 試驗. 앞에서 再沈澱시킨 纖維 및 抽出試驗을 끝낸 纖維의 赤外線스펙트럼을 比較하였다.

結果 및 考察

폴리프로필렌은 C-C結合과 C-H結合만으로 構成되어있어 染着座席이 될 수 있는 機能基가 全혀 없으므로 一般적으로 水素結合 또는 이온結合 등에 依한 染色은 생각할 수 없다. 또, 纖維로 쓰이는 同一配列 폴리프로필렌은 結晶性이

좋아 染料가 들어갈 非結晶領域이 매우 좁을 뿐 단아니라, 100% 疎水性纖維로서 吸濕性이 全然 없으므로 他纖維에서와 같이 溶媒에 依한 膨潤은 不可能하다. 따라서 가장 크기가 작은 몇몇의 分散染料의 境遇, 分散染法에 依한 淡色の 染色物은 얻을 수 있으나, 洗濯堅牢度 및 昇華堅牢度が 極히 不良하다.

이와 같이 難染性인 폴리프로필렌 纖維를 濃色으로 堅固한 染色을 할려면 纖維와 染料가 共有結合으로 染着되는 새로운 反應性染料에 依存하지 않으면 안된다. 既存 反應性染料들은 모두가 아미노基 또는 水酸基 등의 極性基를 가지고 있는 纖維에만 局限되어 있으므로 極性基가 全然 없는 폴리프로필렌纖維에는 適用되지 않는다. 따라서 폴리프로필렌纖維用 反應性染料는 C-H結合과 反應할 수 있는 매우 강한 反應性을 가진 染料라야 할 것이다.

카르벤의 簡單한 炭化水素들의 C-H結合에 對한 插入反應은 벤젠 속에서 디아조메탄의 光分解反應으로 시클로헥타트리엔과 불루엔을 生成시킨 Doering과 Knox¹⁷의 研究 以後로 많은 사람들에 依하여 研究되었다^{18~22}. 또한, 알데히드나 케톤의 *p*-토실히드라존은 아프로틱 條件에서 鹽基와 反應하여 디아조化合物을 生成하며 이것은 카르벤 過程을 거쳐 分解한다는 것도 이미 알려져있다^{23~26}.

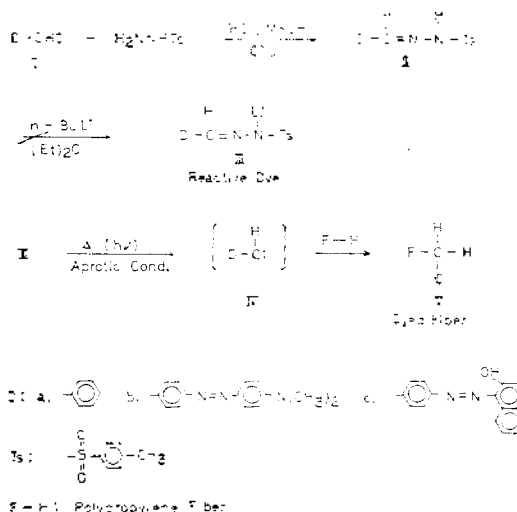


Fig. 1. Over all scheme of synthesis and dyeing.

著者들은 카르벤을 生成할 수 있는 染料를 合成함으로써 難染色인 폴리프로필렌纖維를 效果的으로 染色할 수 있을 것이라 믿고 芳香族 알데히드의 가장 簡單한 化合物인 벤즈알데히드로부터 出發하는 染料모델 研究와 알데히드기를 가지고 있는 分散染料로부터 出發하는 反應性染料의 研究로 나누어 實驗하였다. 合成 및 染色의 過程을 圖示하면 Fig. 1과 같다.

1. 染料모델

벤즈알데히드(Ia)로부터 Fig. 1에서 보는 바와 같이 벤즈알데히드토실히드라존(IIa)을 合成하고 여기에 *n*-부틸리튬을 作用시켜 폴리프로필렌纖維用 反應性染料의 모델인 벤즈알데히드토실히드라존의 리튬鹽(IIIa)을 合成하였다. 合成한 染料모델은 白色 結晶으로 124°C에서 赤色 油狀의 디아조化合物을 生成하고, 134°C에서 當量의 窒素를 發生시키면서 急激히 分解하였다. 벤즈알데히드토실히드라존의 나트륨鹽이 分解할때 벤지리덴이 生成된다는 것은 Vanderstouw와 Shechter²⁷가 報告한바 있으며 부텐디알토실히드라존의 리튬鹽의 熱分解時에 카르벤이 生成된다는 것은 著者들이 報告²⁸한 바 있으므로 染料모델의 分解時 窒素의 發生으로 보아 카르벤이 生成될 것이라 믿고 合成한 染料모델로 폴리프로필렌 長纖維를 染色, 熱處理시켰다. 染色된 纖維를 아세톤으로 處理하여 未反應分을 除去한 後, 赤外線分光分析法¹⁶으로 染料모델의 纖維에 對한 反應 如否를 調査한 結果, 1040cm⁻¹와 747cm⁻¹에서의 모노置換벤젠環의 赤外線스펙트럼을 볼 수 있었다.

2. 反應性染料

染料모델의 폴리프로필렌에 對한 染色反應이 確認되었으므로 알데히드기를 가지는 染料로부터 폴리프로필렌纖維用 反應性染料를 合成하였다.

다. Fig 1에서와 같이 *p*-(4-N, N-디메틸아미노 페닐아조)벤즈알데히드(Ib)에 토실히드라진을 作用시켜 *p*-(4-N, N-디메틸아미노 페닐아조)벤즈알데히드토실히드라존(IIb)을 合成하였다. 分散染料인 Ib는 메탄올 中에서 λ_{max}이 460 nm의 赤色系 染料였으나, 그것으로부터 合成한 토실히드라존, IIb는 λ_{max}이 435 nm의 橙赤色이었다. 이와 같이 吸收波長이 短波長側으로 移動한 것은 電子共與性이 큰 디메틸아미노基와 電子吸引性이 큰 알데히드基가 兩쪽에 있는 染料, IIa가 토실히드라존, IIb가 됨에 따라 알데히드基가 없어지고 C=N 다음의 N-N 結合 부터는 二重結合의 共軛계이선이 끊어져 深色度가 줄어들었기 때문이며 이는 토실히드라존이 生成되었다는것을 間接적으로 말해주는 것이다. 뿐만아니라 IIb의 赤外線 스펙트럼은 토실히드라진에서 볼 수 있는 -NH₂의 3380cm⁻¹ 및 2920cm⁻¹의 吸收가 없어지고, C=N의 1225 cm⁻¹의 새로운 吸收가 나타났다. IIb에 *n*-부틸리튬을 作用시켜 폴리프로필렌纖維用 反應性染料, IIIb를 合成하였으며 *p*-(2-히드록시-1-나프틸아조)벤즈알데히드(IIIa)로부터 같은 方法을 거쳐 反應性染料 IIIc를 合成하였다.

染料 IIIb 및 IIIc를 熱分解 시키면 各各 카르벤, IVb 및 IVc가 生成되어 纖維의 C-H 結合에 挿入反應을 일으켜 染色될 것이 期待되어 合成한 反應性染料, IIIb 및 IIIc로 폴리프로필렌 長纖維를 染色, 熱處理하였다. 그 結果를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 合成한 反應性染料들은 폴리프로필렌纖維에 濃色으로 잘 染色되었으며 特히 日光堅牢度 및 洗濯堅牢도가 매우 優秀하였다.

3. 染色確認 및 染色機構의 推定

染色된 폴리프로필렌 纖維의 洗濯堅牢도가 대

Table 1. The fastness and shades of dyed fibers.

Dye No.	Dec. temp(°C)	Fiber	Pyrolysis Temp. (°C)	Shade	Ligh fastness	Fastness to washing
III-1	124	Polypropylene	140	Colorless		
III-2	132	Polypropylene	140	Reddish orange	6	5
III-3	128	Polypropylene	140	Orange	5	5

우 優秀하다는 것만으로도 本染料가 纖維에 分散方式에 依한 半 變 바알스힘 만으로 染着되어 있지 않다는 것을 쉽게 알 수 있으나, 染料가 纖維에 共有結合으로 染着되었다는 것을 보다 正確히 確認하기 爲하여 染料, IIIb 로써 染色한 폴리프로필렌 纖維에 對하여 抽出, 沈澱 및 赤外線分析 試驗을 行하였다. 卽 染色된 纖維를 染料의 溶媒인 DMSO 및 아세톤으로 1 週日間 抽出하였으나 初期에 약간의 染料가 抽出된 것을 除外하고는 계속 抽出하여도 染色된 纖維의 色相變化가 없었다. 初期에 抽出된 것은 纖維에 分散方式 또는 吸着된 染料가 溶媒에 溶解되어 나온 것이라 생각된다. 抽出試驗을 한 纖維를 纖維의 溶媒인 테트라클로로에틸렌에 完全히 溶解시킨 後 染料는 可溶이고 纖維는 不溶인 아세톤 中에 再沈澱시킨 結果, 橙黃色의 高分子沈澱이 얻어졌으며 아세톤溶液에는 全然 染料가 溶出되지 않았다. 이는 染料分子들이 纖維高分子와 反應하여 纖維의 一部가 되었음을 意味한다. 또 再沈澱시킨 高分子物質의 赤外線스펙트럼은 抽出前의 染色된 纖維에서의 꼭 같이 纖維 自體에서 볼 수 없었던 벤젠環의 1580, 840, 800 cm^{-1} 의 吸收를 볼 수 있었다. 以上の 結果로 보아 著者들이 合成한 染料들은 難染色性인 폴리프로필렌에 카르벤의 挿入反應으로 堅固한 染着을 하였음을 알았다. 合成한 染料가 폴리프로필렌의 어느 部分에 挿入되었는지는 調査하지 않았으나 이소펜탄에 對한 메틸렌의 反應¹⁸ 및 *n*-펜탄에 對한 벤지리덴의 反應^{21, 22} 등을 比하여 보아 폴리프로필렌의 境遇 3 次位の C-H 結合에 主로 挿入되었을 것으로 推測된다.

REFERENCES

1. Komatsu, Nagasawa, Konishi, Kuroki. *Kogyo Kagaku Zasshi Japan*, **73**, 989 (1970).
2. Komatsu, Kaimori, Konishi, and Kuroki, *ibid.*, **73**, 991 (1970).
3. Komatsu, Ando, Konishi, and Kuroki, *ibid.*, **73**, 995 (1970).
4. Komatsu, Kaimori, Konishi and Kuroki, *ibid.*, **73**, 1694 (1970).
5. Komatsu, Katayama, Kuroki, and Sen-i Gakkaishi *Japan*, **26**, 369 (1970).
6. Komatsu, Kuroki, *Kogyo Kagaku Zasshi, Japan*, **73**, 2190 (1970).
7. Komatsu, Ando, Katayama, and Kuroki, *ibid.*, **74**, 1661 (1971).
8. H. P. Baumann, *Amer. Dyestuff. Repr.*, **52**, 527 (1963).
9. *B. P.*, 932, 897.
10. *Belg. P.*, 590, 670.
11. *Belg. P.*, 589, 752.
12. *Japan P.*, 34-2, 246.
13. *Japan P.*, 36-21, 818.
14. *Japan P.*, 37-6, 408.
15. *Org. Syn.*, IV, 31, (1963).
16. Hwan Cho, *J. Korean Soc. Textile Eng. Chem.*, **8**, 14 (1971).
17. W. Von E. Doering and L. H. Knox, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 2305 (1950).
18. B. M. Herzog and R. W. Carr, Jr., *J. Phys. Chem.*, **71**, 2688 (1967).
19. M. L. Halberstadt, J. R. McNesby, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 3417 (1967).
20. W. Von E. Doering, R. G. Buttery, R. G. Laughlin, and N. Chandhuri, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 3224 (1956).
21. C. D. Gutsche, G. L. Bachman, R. S. Coffey, *Tetrahedron*, **18**, 617 (1962).
22. H. Dietrich, G. W. Griffin, R. C. Petterson, *Tetrahedron Lett.*, 153 (1968).
23. L. Friedman, H. Shechter, *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 5512 (1959).
24. J. Powell, M. Whiting, *Tetrahedron*, **7**, 305 (1959).
25. J. Smith, H. Shechter, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 659 (1965).
26. J. A. Bell, G. B. Kistiakowsky, *ibid.*, **84**, 3417 (1962).
27. G. G. Vander Stouw, A. R. Kraska and H. Shechter, *ibid.*, **94**, 1655 (1972).
28. Hak-ki Lee, *J. Korean Chem. Soc.*, **13**, 341 (1969).