

폴리프로필렌 纖維用 反應性染料의 開發에 關한 研究

李學沂[†] · 林龍進 · 閔庚濂 · 崔興振
慶北大學校 工科學 工業化學科

(1984. 4. 9 접수)

Studies on Reactive Dyes for Polypropylene Fiber

Hak-Ki Lee[†], Yong Jin Lim, Kyung Eun Min and Heung Jin Choi

Department of Industrial Chemistry, Kyungpook National University Taegu 635, Korea.

(Received April 9, 1984)

要約. 難染色纖維인 폴리프로필렌用 反應性染料을 開發하기 위하여 反應部位로서 카르벤을 染料에 生成케하여 폴리프로필렌의 C-H 結合에 插入反應을 시켜 堅固한 染着物을 얻을 수 있었다. 反應성카르벤染料의 前驅體로서 알데히드系, 메틸케톤系 및 페닐케톤系 反應性染料을 合成하고 카보닐 基에 토실히드라진 및 부틸리튬을 各各 作用하여 各種染料의 토실히드라존리튬鹽을 만들어 폴리프로필렌상에서 加熱分解시킴으로써 染料分子에 生成된 카르벤이 폴리프로필렌에 共有結合을 하여 染着하였다. 여기에서 合成한 各種카르벤染料들은 카르벤이 生成되는 隣接位에 있는 置換基의 種類와 位置에 따라 反應性에 差異點을 나타내었다. 특히 페닐케톤系 反應性染料가 反應성이 優秀하였으며 이들 페닐케톤系 反應性染料의 前驅體中에서도 클로로基를 가지는 클로로아미노벤조페논으로부터 合成한 染料가 他에 比해 反應성이 良好하였다.

ABSTRACT. We obtained fast dyed polypropylene fiber, which has no functional group to be dyed, by producing a carbene on the dye molecule by the pyrolysis of lithium salt of dye molecule-tosylhydrazone, then the carbene simultaneously inserted into a C-H bond of polypropylene. To investigate the possibility of actual use in the industry, a variety of reactive azo dyes were prepared from aldehyde, acetophenone and benzophenone derivatives by changing reactive site of precursors which greatly affected properties of dyes. Reactive dyes of the benzophenone derivatives were excellent in the reaction with polypropylene, especially, a dye prepared from chloroaminobenzophenone with N,N-dimethyl aniline was found most excellent.

序 論

1954年 Natta 에 의해서 비닐化合物의 立體規則性을 가진 重合體가 開發됨으로써 立體規則性이 있는 高密度의 폴리프로필렌이 優秀한 物理的性質을 가진 合成纖維로서 登場하게 되었다.¹ 그러나 폴리프로필렌은 炭化水素만으로 構成되어 있어 疎水性일 뿐만 아니라 染色이 될수있는 機能基가 없으며 分子間結晶이 아주 良好하여 分散染色法에 의해서도 染色은 거의 不可能하다.

폴리프로필렌의 染色性을 改良하기 위한 研究를 大別하면 纖維의 改質²⁻⁹ 또는 化學藥品處理¹⁰⁻¹²에 의한 既存染料와의 染色과 特殊染料의 開發에 의한 未改質纖維의 染色으로 나눌 수 있다.¹³

林等은 未改質폴리프로필렌을 直接的으로 染色하기 위하여 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과 纖維가 共有結合을 함으로써 堅固한 染色을 할 수 있는 새로운 型의 反應性染料을 合成

하여 그 가능성에 대해서 이미 研究한바 있다¹⁴. 그러나 染料前驅體의 構造는 染料의 特性에 決定된 役割을 하게 된다. 本 研究에서는 앞서 研究¹⁴한 것을 기초로 하여 實質的인 反應을 目的으로 前驅體의 反應部를 變化시키므로써 여러 가지 형태의 反應性染料을 合成하고 이것의 實用可能性에 대해서 檢討하고자 한다.

實 驗

1. 反應性染料의 合成

(1) 2-히드록시-5-(4-클로로페닐아조) 벤즈알데히드(A-1a): 鹽酸 5 ml 를 50ml 의 蒸溜水에 稀釋시킨 水溶液에 *p*-클로로아닐린 6.38g (0.05 mol)을 녹여 溶液이 透明하게 되었을 때 얼음浴에서 0~2°로 維持시켰다. 한편, 20ml 의 冷水에 亞空酸나트륨 3.8g을 녹인 溶液을 위의 *p*-클로로아닐린溶液에 加하여 攪拌하면서 鹽酸 5 ml 를 더 넣으면 黃色의 디아조늄鹽이 生成되었다. 過剩의 亞空酸나트륨鹽을 尿素로 分解시키고 계속 0~2°로 維持시켰다. 12% 加성소오다 水溶液 40ml 에 살리실알데히드 6.5g (0.05mol)을 加하여 녹인후, 0~2°C로 冷却하고 이 溶液에 *p*-클로로아닐린의 디아조늄鹽 溶液을 加하여 디아조작지웠다. 鹽酸으로 中和시키고 濃縮하여 물로 充分히 씻고 乾燥시켜 톨루엔으로 再結晶시켰다. 精製된 A-1a 9.4g (72%)를 얻었으며, mp 197~198°C였다.

IR (KBr); 3200, 1670, 1590, 1420 cm^{-1} .

NMR (acetone- d_6); δ 7~8(m, 5H), 8.3(m, 2H), 10.4 (s, 1H). UV (MeOH); λ_{max} 340nm.

以下 각 染料의 合成은 위와같이 一般的인 亞空酸染料의 合成法에 따라 合成하였다.

(2) 2-히드록시-5-(4-메틸페닐아조)벤즈알데히드(A-2a): *p*-메틸아닐린 5.4g(0.05mol)를 사용하여 7.4g(62%)의 A-2a를 얻었다 (mp 147~148°C)

IR (KBr); 1650, 1600, 1430, 1340 cm^{-1} .

NMR (acetone- d_6); δ 2.5 (s, 3H), 7.2 (m, 3H), 8(m, 2H), 8.4(m, 2H), 10.6(s, 1H).

UV (MeOH); λ_{max} 344nm.

(3) 2-히드록시-5-(4-메톡시페닐아조) 벤즈알데

히드 (A-3a): *p*-메톡시아닐린 6.2g (0.05mol)를 사용하여 9.6g (75%)의 A-3a를 얻었다 (mp 116~117°C). IR (KBr); 1650, 1600, 1420, 1350, 1250 cm^{-1} . NMR (acetone- d_6); δ 3.9 (s, 3H), 7.2 (m, 3H), 8 (m, 3H), 8.3(m, 1H), 10.6(s, 1H). UV (MeOH); λ_{max} 352nm.

(4) 2-히드록시-5-(4-니트로페닐아조) 벤즈알데히드 (A-4a): *p*-니트로아닐린 6.9g(0.05mol)를 사용 10.2g(75%)의 A-4a를 얻었다. mp 196°에서 昇化. IR (KBr); 1650, 1580, 1420, 1340 cm^{-1} . NMR (acetone- d_6); δ 6.8~8.5 (m, 7H), 10.3(s, 1H). UV (MeOH); λ_{max} 382nm.

(5) *p*-(4-N, N-디메틸아미노페닐아조) 아세트페논(B-1a): *p*-아미노아세트페논 6.8g (0.05 mol)를 사용하여 B-1a 11.6g (87%)를 얻었다. (mp 204°C). IR (KBr); 2910, 1670, 1590, 1365, 1135 cm^{-1} . NMR (acetone- d_6); δ 2.5 (s, 3H), 3.1 (s, 6H), 6.8 (m, 4H), 7.9 (m, 4H) UV. (acetone-water, 1:1); λ_{max} 475nm.

(6) *p*-(2-히드록시-1-나프틸아조) 아세트페논 (B-2a): *p*-아미노아세트페논 1.4g(0.01 mol)를 사용 2.56g (88%)의 B-2a를 얻었다 (mp 182°C). IR (KBr); 3200, 1675, 1600, 1490, 1262, 1200 cm^{-1} . NMR (acetone- d_6); δ 2.5(s, 3H), 6.7 (m, 4H), 7.7(m, 4H), 8.4 (m, 2H). UV (acetone-water, 1:1); λ_{max} 485nm.

(7) 5-클로로 2-(4-N, N-디메틸페닐아조) 벤조페논 (C-1a): 5-클로로-2-아미노벤조페논 2.3g (0.01 mol)를 사용하여 3.08g (85%)의 C-1a를 얻었다 (mp 105°C).

IR (KBr); 1670, 1600, 1420, 1360, 1140 cm^{-1} . NMR (acetone- d_6); δ 3.0(s, 6H), 6.6(d, 4H), 7.5(m, 8H). UV (MeOH); λ_{max} 443nm.

(8) 3-니트로-4-(4-N, N-디메틸아미노페닐아조) 벤조페논 (C-2a): 3-니트로-4-아미노벤조페논 2.4g (0.01 mol)를 사용 2.6g (70%)의 C-2a를 얻었다 (mp 138~139°C).

IR (KBr); 1640, 1580, 1450, 1340, 1250, 1150 cm^{-1} . NMR (acetone- d_6); δ 2.8 (s, 6H), 7.1~8 (m, 11H), 8.5 (d, 1H). UV (MeOH); λ_{max} 390nm.

(9) 2-니트로-6-(4-N,N-디메틸아미노페닐아조)벤조페논 (C-3a): 2-니트로-6-아미노벤조페논 2.4g (0.01mol)를 사용하여 2.5g(67%)의 C-2a를 얻었다(mp 134~135°C).

IR (KBr); 1650, 1600, 1450, 1350, 1300, 1140 cm^{-1} . NMR (acetone- d_6); δ 3.1 (s, 6H), 6.8~8.2(m, 11H), 8.5 (d, 1H): UV (MeOH); λ_{max} 500nm.

(10) 4-(4-N,N-디메틸아미노페닐아조)벤조페논 (C-4a): 4-아미노벤조페논 2g (0.01 mol)를 사용하여 2.7g (82%)의 C-4a를 얻었다 (mp 171~172°C).

IR (KBr); 1640, 1600, 1420, 1365, 1120 cm^{-1} . NMR (acetone- d_6); δ 3.2 (s, 6H), 6.8 (d, 2H), 7.8 (m, 11H). UV (MeOH); λ_{max} 445nm.

(11) 2-(4-N,N-디메틸아미노페닐아조)벤조페논(C-5a): 2-아미노벤조페논 2g (0.01 mol)를 사용 2.8g(85%)의 C-5a를 얻었다(mp 115~116°C).

IR (KBr); 1650, 1590, 1400, 1360, 1140 cm^{-1} . NMR (acetone- d_6); δ 3.1 (s, 6H), 6.6 (d, 2H), 7.6 (m, 11H). UV (MeOH); λ_{max} 428 nm.

(12) 2-히드록시-5-(4-클로로페닐아조)벤즈알데히드토실히드라존(A-1b): 2-히드록시-5-(4-클로로페닐아조)벤즈알데히드 2.6g (0.01 mol)을 無水에탄올 300ml에 溶解시킨후, 이 溶液에 토실히드라진 2.0g (0.011mol)을 加하여 녹이고 常溫에서 攪拌하면서 漸한 鹽酸 1~2방울을 加하면 染料의 토실히드라존이 徐徐히 生成한다. 약 20時間 攪拌후 冷却하고 生成物을 濾過하고, 미리 冷却시켜둔 無水에틸에테르로 3회 洗滌하여 眞空乾燥시킨후 톨루엔으로 再結晶시켰다. 收得量 3.6g (84%), mp 210~211°C였다.

IR (KBr); 3160, 1600, 1420, 1350, 1160 cm^{-1} . NMR (acetone- d_6); δ 2.4 (s, 3H), 7.2(m, 6H), 7.8 (m, 6H), 8.3 (s, 1H), 10.8 (s, 1H). UV (MeOH); λ_{max} 340nm.

(13) 2-히드록시-5-(4-메틸페닐아조)벤즈알데히드토실히드라존(A-2b): A-2a 2.4g (0.01 mol)를 토실히드라진과 반응시켜 3.5g (86%)의

토실히드라존(A-2b)를 얻었다(mp 183~184°C).

IR (KBr); 3240, 1600, 1440, 1350, 1170 cm^{-1} . NMR (acetone- d_6); δ 2.4 (s, 3H), 2.7(s, 3H), 7.0 (m, 2H) 7.5 (m, 5H), 7.8 (m, 5H), 8.3 (s, 1H), 11.0 (s, 1H). UV (MeOH); λ_{max} 340nm.

(14) 2-(히드록시-5-(4-메톡시페닐아조)벤즈알데히드 토실히드라존(A-3b): A-3a 2.6g (0.01 mol)로부터 3.6g (85%)의 A-3b를 얻었다 (mp 170~171°C)

IR (KBr); 3180, 1600, 1420, 1350, 1250, 1160 cm^{-1} . NMR (acetone- d_6); δ 2.4 (s, 3H), 3.8 (s, 3H), 7.0 (m, 2H), 7.5(m, 5H), 7.8 (m, 5H), 8.3 (s, 1H), 10.8 (s, 1H). UV (MeOH); λ_{max} 357nm.

(15) 2-히드록시-5-(4-니트로페닐아조)벤즈알데히드 토실히드라존 (A-4b): A-4a 2.7g(0.01 mol)로부터 3.42g (78%)의 A-4b를 얻었다 (mp 141~142°C).

IR (KBr); 3200, 1600, 1340, 1160 cm^{-1} . NMR (acetone- d_6); δ 2.4 (s, 3H), 6.8~8.5 (m, 13H). UV (MeOH); λ_{max} 377nm.

(16) 4-(4-N,N-디메틸아미노페닐아조)아세트페논 토실히드라존 (B-1b): B-1a 2.7g (0.01 mol)로부터 B-1b 4.13g(95%)를 얻었다(mp 219°C).

IR (KBr); 3260, 2900, 1600, 1365, 1170 cm^{-1} . NMR (acetone- d_6); δ 2.2 (s, 3H), 2.4(s, 3H), 3.1 (s, 6H) 6.8 (m, 4H), 7.4 (m, 1H), 7.8 (m, 4H). UV (acetone-water, 1:1); λ_{max} 462nm.

(17) 4-(2-히드록시-1-나프틸아조)아세트페논 토실히드라존(B-2b): B-2a 5.8g (0.02 mol)로부터 B-2b 7.97g(87%)를 얻었다 (mp 218°C).

IR (KBr); 3160, 1600, 1495, 1260, 1167 cm^{-1} . NMR (acetone- d_6); δ 2.2 (s, 3H), 2.4 (s, 3H), 6.8 (m, 4H), 7.3(m, 4H), 7.8 (m, 4H), 8.5(m, 2H), 10.3(s, 1H). UV (acetone-water, 1:1); λ_{max} 493nm.

(18) 5-클로로-2-(4-N,N-디메틸아미노페닐아조)벤조페논 토실히드라존(C-1b): C-1a 1.82g (0.005 mol)로부터 2.26g (85%)의 C-1b를 얻

었다 (mp 178°C).

IR (KBr); 3200, 1600, 1420, 1360, 1310, 1140 cm^{-1} . NMR (acetone- d_6); δ 2.4 (s, 3H), 3.1(s, 6H), 6.7 (s, 4H), 7.3 (m, 6H), 7.8 (m, 6H), 10.5(s, 1H). UV (MeOH); λ_{max} 432nm.

(19) 3-니트로-4-(4-N, N-디메틸아미노페닐아조) 벤조페논 토실히드라톤(C-2b) : C-2a 1.9g (0.005 mol)로 부터 C-2b 1.90g (70%)를 얻었다 (mp 174~175°C).

IR (KBr); 3220, 1600, 1450, 1340, 1150, 1250 cm^{-1} . NMR (acetone- d_6); δ 2.4 (s, 3H), 3.0(s, 6H), 7~8 (m, 15H) 8.5(d, 1H), 9.7 (s, 1H). UV (MeOH); λ_{max} 395nm.

(20) 2-니트로-6-(4-N, N-디메틸아미노페닐아조)벤조페논 토실히드라톤(C-3b) : C-3a 1.9g (0.005 mol)로 부터 1.98g (73%)의 C-3b를 얻었다 (mp 149~150°C). IR (KBr); 3200, 1600, 1450, 1360, 1300, 1150, 1100 cm^{-1} . UV (MeOH); λ_{max} 495nm.

(21) 2-히드록시-5-(4-클로로페닐아조) 벤즈알데히드토실히드라톤의 리튬염 (A-1c) : 2-히드록시-5-(4-클로로페닐아조) 벤즈알데히드토실히드라톤 2.14g (0.005mol)을 無水에틸에테르 300ml에 녹인후 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) 2.14g (0.005 mol)을 空氣가 接하지 않도록 注意하면서 徐徐히 滴下하였다. 完全히 滴下한후 1時間정도 더 攪拌하고 0°C에서 1日間 放置하였다. 生成物을 濾過하고 乾燥한 후 濕氣가 닿지 않도록 保管하였다. 약 140°C附近에서 當量의 窒素를 發生하면서 分解하였다.

以下 각 染料의 토실히드라톤, 즉 알데히드系 染料의 토실히드라톤 A-2b, A-3b, A-4b, 아세토페논系 染料의 토실히드라톤 B-1b, B-2b, 그리고 벤조페논系 染料의 토실히드라톤 C-1b, C-2b, C-3b에 대해서도 A-1c와 같은 方法으로 각각의 染料에 該當하는 反應性染料의 리튬염 A-2c, A-3c, A-4c, B-1c, B-2c, C-1c, C-2c와 C-3c를 合成하였다.

2. 反應性染料의 폴리프로필렌纖維 染色試驗

合成한 各種反應性染料를 使用하여 實際로 폴

리프로필렌 長纖維를 染色해 보았다. 染色溶劑 및 染色條件 등은 林等¹⁴이 發表한 方法에 따라 行하고, 30分間 熱分解시켰다.

3. 染色確認試驗

林等이 行¹⁴한 方法에 따라 染料抽出試驗 및 染色된 纖維의 再沈澱試驗을 同一條件으로 行하였다.

4. 染色物의 測色

反應染色된 폴리프로필렌纖維中에 反應한 染料의 量을 測定하기 위하여 反射光을 測定하고 Kubelka-Munk 式¹⁵을 써서 k/s 를 計算하였다.

$$\frac{k}{s} = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

여기서, k : Absorption coefficient, s : Scattering Coefficient, R : Reflected Light

結果 및 考察

폴리프로필렌은 炭化水素만으로 構成되어 있으므로 染料와의 結合이 될수 있는 機能基가 全然 없을뿐만 아니라 매우 疎水性이기 때문에 다른 纖維와 같이 이온結合, 또는 水素結合에 의한 染色은 不可能하다.

그러나 폴리에스테르와 같이 分散染料와 非極性 Van der Waals 힘 또는 疎水結合에 의한 染色을 생각할수 있으나 纖維로 使用되는 isotactic polypropylene은 結晶構造가 매우 緻密하여 染料가 擴散해 들어갈수 있는 미세 間격이 매우 좁다. 따라서 高溫, 高壓에서의 分散染色을 생각할수 있겠으나 폴리프로필렌의 融點이 약 160°C 정도임을 생각할때 高溫에서의 染色도 不可能하다.

따라서 폴리프로필렌을 直接染色할 수 있는 方法으로 反應性染料에 의한것을 생각할수 있으며 오로지 C-C 結合과 C-H 結合만으로 이루어져 있는 폴리프로필렌과 結合할수 있는 適切한 化合物系列中 하나는 카르벤이라고 思料된다.

1. 反應性染料의 合成

Fig. 1에서 보는 바와 같이 카르벤을 生成, 할 수 있는 反應性染料를 構想함에 있어 R部分을 水素, 메틸基 그리고 페닐基등으로 바꾸어 카르벤 生成部位의 構造를 變化시키는 것과 發色

部인 D部分을 바꿈으로서 여러가지 染料를 얻을 수 있다. 또 反應方法에 關한 것으로 D-C結合을 먼저 시키고, 즉 카르보닐기를 가진 染料를 먼저 合成하고 난 다음 카르보닐試藥을 이용—C=N結合을 시키는 方法과 그 逆의 方法이 있을수 있다.

(1) 알데히드系 反應性染料의 合成: 反應性染料의 카르벤生成部로서 알데히드기를 가지는 芳香族化合物인 벤즈알데히드誘導體와 아조成分인 아미노기를 가지는 芳香族化合物인 아닐린誘導體로부터 알데히드染料를 合成하고 토실히드라진을 作用시켜 反應性染料를 合成하는 方法(Method I)과 그 逆인 벤즈알데히드誘導體에 토실히드라진을 作用시켜 벤즈알데히드誘導體의 토실히드라존을 만들어 이것을 카플러로 하여 여러가지 디아조늄鹽과 짝지워 反應性染料를 合成하는 方法(Method II)으로 알데히드계 染料를 合成하였다.

Method I에 따른 合成으로서 各種아닐린誘導體를 디아조화하여 디아조늄鹽을 만들고 카플러로서 벤즈알데히드誘導體를 使用하여 짝지움 反應을 하였다. 一般적으로 아조染料의 짝지움 反應은 親電子反應으로 카플러에 活性基인 아미노기나 히드록실기가 存在할때 反應이 잘 일어난다. 따라서 活性基인 히드록실기를 가지는 化合物인 살리실알데히드를 利用하여, 위의 디아조늄鹽과 짝지움함으로써 알데히드기를 가지는 染料를 쉽게 合成할수 있었다. 여기에 토실히드라진을 作用시켜 染料의 토실히드라존을 얻고 n-부틸리튬을 作用시켜 反應性染料를 合成하였다.

Method II에 의한 反應性染料의 合成은 먼저 살리실알데히드에 토실히드라진을 作用시켜 쉽게 살리실알데히드토실히드라존을 만들고, 이것을 카플러로 하여 현재 市販되고 있는 수많은 디아조늄鹽과 反應시켜 손쉽게 染料를 合成할 目的으로 위의 各種디아조늄鹽과 짝지움 反應을 하였으나, 타르狀의 反應物質이 생겼다. 이것은 짝지움 反應과 同時에 토실히드라존의 C=N結合이 짝지움 反應中 酸의 影響으로 다시 알데히드로 分解되면서 여러가지 混合物 또는 高分子性

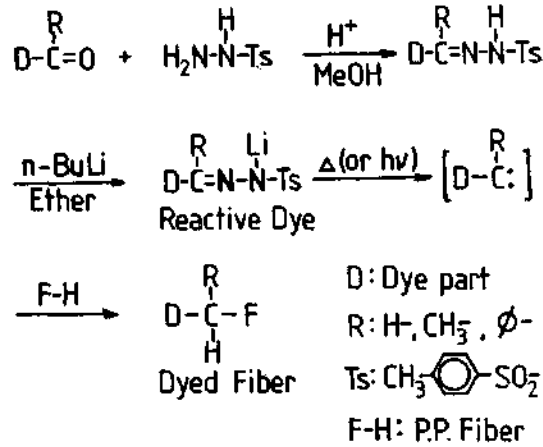


Fig. 1. Overall scheme of synthesis and dyeing of reactive dyes.

物質이 生成된 것이 아닌가 생각된다.

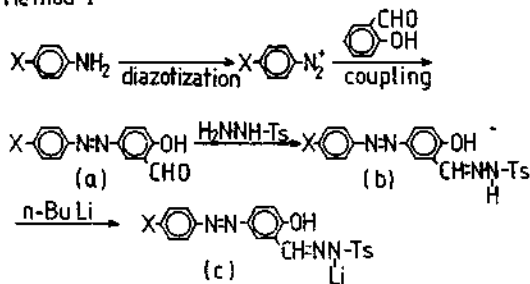
(2) 메틸케톤系 反應性染料의 合成: Fig. 3에서 보는바와 같이 p-아미노아세토폰을 디아조화하고 여러가지 카플러를 이용하면 다양한 染料를 合成할수 있다. 여기에서는 代表的인 카플러로서 N,N-디메틸아닐린과 2-나프톨을 이용하여 각각의 메틸케톤系 아조染料를 合成할 수 있었으며, 前述한 方法으로 각각의 反應性染料를 合成하였다.

(3) 페닐케톤系 反應性染料의 合成: Fig. 4에서 보는바와 같이 아미노벤조페닐誘導體들과 N,N-디메틸아닐린으로부터 페닐케톤系 아조染料를 合成하고 各染料에 토실히드라진을 作用시켜 토실히드라존의 合成을 試圖하였다. 그러나 C-4a와 C-5a의 토실히드라존은 쉽게 合成되지 않았다. 그러나 페닐기에 電子吸引性이 큰 니트로기와 클로로기가 存在할때는 토실히드라존을 合成할수 있었다.

2. 染色試驗 및 染着確認

벤즈알데히드토실히드라존의 나트륨鹽이 分解할때 벤지라덴이 生成된다는 Van der stouw와 shechter의 報告¹⁶, 부텐디알데히드토실히드라존의 리튬鹽이 熱分解時 그에 該當하는 카르벤이 生成된다는 Rodewald와 Lee의 研究¹⁷ 및 本染料의 熱分解時 窒素가 發生하는 것으로 보아,

Method I



Method II

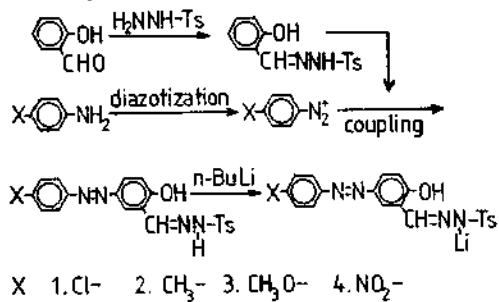
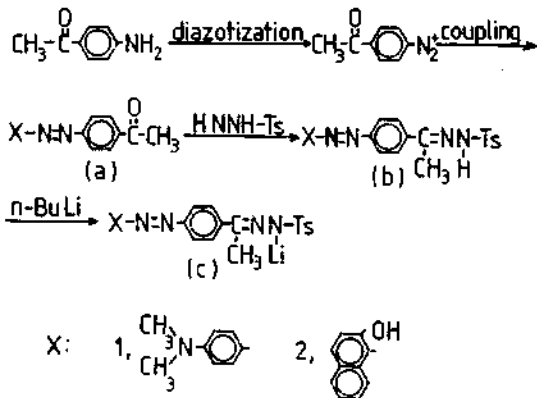


Fig. 2. Synthesis of reactive dyes from aldehydes.

本染料が 分解와 同時 카르벤이 生成될 것이라 생각하여 폴리프로필렌纖維를 染色한후 熱處理 시켰다. 이들 合成染料들의 간단한 物性과 反應 染色된 폴리프로필렌의 性질을 Table 1에 表記 하였다.

分散染料 卽, 알데히드系, 메틸케톤系 및 페닐케톤系의 單純한 分散染料들은 폴리프로필렌에 全然 染着되지 않았으나 最終적으로 合成한 反應性染料들은 熱處理하였을때 폴리프로필렌에 堅固한 染着을 하였다. 染色物의 日光堅牢度¹⁸는 一般的인 아조染料와 같은 程度의 堅牢도를 나타내고 있으나 纖維와 染料間의 結合程度를 나타내는 洗濯堅牢度¹⁸는 매우 우수하였다. 洗濯堅牢도가 매우 우수하다는 事實만으로도 本染料가 폴리프로필렌에 分散方法에 의한 Van der waals 힘만으로 染着되어 있지 않다는 것을 推測할수 있으나 染料가 纖維와 共有結合에 의해서 染着되어 있다는 것을 正確히 確認하기 위하여 染色物을 溶媒에 녹인후 再沈澱시켜 이것을 赤外線分光器로서 分析試驗하였다. 그 結果纖維



Figs. 3. Synthesis of reactive dyes from methyl ketones.

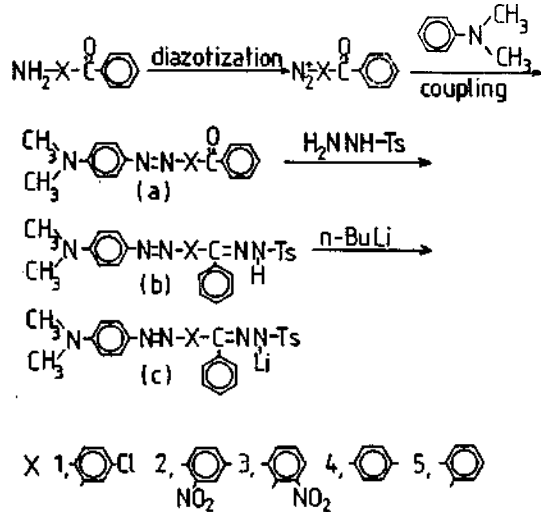


Fig. 4. Synthesis of reactive dyes from phenyl ketones.

自體에서는 볼수 없었던 벤젠環의 1500cm⁻¹, 840cm⁻¹의 吸收를 볼수 있었다¹⁴. 以上の 結果로 보아 合成한 反應性染料들은 폴리프로필렌과 모두 共有結合을 하여 堅固한 洗濯堅牢도를 나타낼수 있다.

또 Table 1에서 알수 있는 바와 같이 各 反應性染料들은 同一한 條件下에서 폴리프로필렌과 反應染着한 染料의 量을 k/s 値를 比較함으로써 半定量的으로 알수 있다.

Table. 1. The properties of synthesized dyes and dyed materials*

Dye	max (nm)	K/S	Shade	L. F.	F. W.
A-1b	344	0.78	Pale Yellow	4	5
A-2b	340	1.15	Pale Yellow	5	5
A-3b	357	4.42	Yellow	4	5
A-4b	377	1.52	Yellow	4	5
B-1b	462	.	Orange	4	5
B-2b	443	.	Reddish orange	4	5
C-1b	432	10.39	Deep Yellow	3	5
C-2b	395	4.99	Yellow	5	5
C-3b	495	3.77	Pale reddish orange	5	5
C-4a	445
C-5a	428

*Dyeing solvent; DMSO, liquor ratio, 50 : 1. Dye amount; 3% w.o.f. Dyeing condition; 60 min. at 100°. Pyrolysis condition; 30 min. at 140°C. K/S, Shade, light fastness and fastness for washing on dyed polypropylene fibers.

알데히드系 反應性染料에 의한 폴리프로필렌의 反應染色을 滿足할만한 結果를 얻지 못했다. 이것은 카르벤 生成部位에 인접해 있는 히드록실기 때문이 아닌가 생각되나 이에 對한 보다 詳細한 研究가 必要할것 같다. 메틸케톤系 反應性染料의 폴리프로필렌에 對한 染色은 그結果가 良好하였다.

한편 페닐케톤系 反應性染料는 C-4a, C-5a와 같이 置換基가 存在하지 않을때는 토실히드라진과 거의 反應하지 않았으나, 니트로기나 클로로기가 存在할때는 토실히드라진과 反應하여 토실히드라진을 合成할수 있었으며 이들 染料의 폴리프로필렌에 對한 反應染色性은 니트로기보다 클로로기가 存在할때 보다 나은 結果를 얻을수 있었다.

以上的 結果로 부터 合成한 反應性 染料는 폴리프로필렌과 反應染色하여 堅固한 共有結合을 함으로써 우수한 洗濯堅牢度를 가지며, 카르벤을 生成할수 있는 部位로서 알데히드, 메틸케톤, 페닐케톤 모두가 카르벤反應性染料의 前驅體로서 使用할수 있음을 알았다. 그리고 特히 페닐케톤系 反應性染料 가운데에서도 클로로기를 가지는 아미노클로로벤조페논이 他에 比해 우수하

였다는 事實은 置換基의 種類, 置換基의 位置等이 이 反應性染料에 重要한 因子로써 作用함을 뜻한다고 할수있다. 따라서 좀더 廣範圍하고 깊이 있는 研究가 必要하다고 생각된다.

結 論

本研究는 폴리프로필렌用 反應性染料의 開發에 그目的을 두어 染料前驅體로서 알데히드, 메틸케톤, 페닐케톤들을 이용하여 各種反應性染料을 合成하고 그 染色性을 調査해 보았다. 그 結果 카르벤이 生成되는 隣接位에 있는 置換基의 種類및 位置가 큰 影響을 주는것을 알았으며 이들중 클로로기를 가진 페닐케톤系 反應性染料의 反應性이 가장 좋았다.

이 反應性카르벤染料가 實用化되기까지는 解決해야 될 問題들이 많다. 그러나 本研究結果는 그 實用化의 可能性을 보여주었다고 생각된다.

本 研究는 1981年度 産學協同財團研究費에 의하여 이루어 졌으며 이에 深甚한 謝意를 表하는 바이다.

인 용 문 헌

1. G. Natta, P. Pino, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77** 1708 (1955). *Brit. P.* 810, 023, 828, 976 (1954).
2. Komatsu, Nagasawa, Konishi, Kuvoki. *Kogyo Kagaku Zasshi Japan*, **73**, 989 (1970).
3. Komatsu, Kaimori, Konishi, and Kuroki, *ibid.*, **73**, 991 (1970).
4. Komatsu, Ando, Konishi, and Kuroki, *ibid.*, **73**, 995 (1970).
5. Komatsu, Kaimori, Konishi and Kuroki, *ibid.*, **73**, 1694 (1970).
6. Komatsu, Katayama, Kuroki, *Sen-i Gakkaishi Japan*, **26**, 369 (1970).
7. *Japan P.*, 34-2, 246.
8. *Japan P.*, 36-21, 818.
9. *Japan P.*, 37-6, 408.
10. *Japan P.*, 35-14, 778.
11. *Japan P.*, 36-4, 836.
12. *Japan P.*, 36-10, 536.
13. Komatsu, Kuroki, *Kogyo Kagaku Zasshi Japan*,

- 74, 2, 503 (1971).
14. 林龍進, 李學沂, 大韓化學會誌, 23, 412 (1979).
 15. E. R. Trotman, "Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibers," 4th Ed., P. 615, Charles Griffin and Company Limited, London, 1970.
 16. G. G. Vander Stouw, A. R. Kraska and H. Shechter, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 1655 (1972).
 17. Hak-ki Lee, L. Rodewald, *J. Amer. Chem. Soc.*, 95, 623 (1973).
 18. E. R. Trotman, "Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibers," 4th Ed., P. 537, Charles Griffin and Company Limited, London, 1970.