

〈研究論文(學術)〉

## 카치온화제의 개발과 응용 ( I )

(4급화 폴리에피크로로히드린)

김문식 · 정영진 · 박수민

부산대학교 공과대학 섬유공학과  
(1995년 5월 18일 접수)

## Development and Application of Cationic Agent ( I )

(Quaternized Polyepichlorohydrine)

Moon Sik Kim, Young Jin Jung, and Soo Min Park

*Dept. of Textile Eng., College of Eng., Pusan National Univ., Pusan, Korea*  
(Received May 18, 1995)

**Abstract**—The polyepichlorohydrine(poly(ECH)) was prepared by the condensation polymerization of epichlorohydrine. The cationic agent was prepared from poly(ECH) by amination of poly(ECH) with dimethyleneamine. Pretreatment of cellulosic fabric with the poly(ECH)-amine produced a modified fabrics that could be dyed under neutral condition with reactive dye using small amount of the salt. Colour yield of cellulosic fabric were increased by increasing salt concentration. cationic agent concentration. The optimum condition for colour yield was the concentration of cationic agent 5% (o.w.f), that of NaCl 4g/l, and that of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 5g/l. The dyeing of treated fabrics exhibits improved colour yield and high wash fastness.

### 1. 서 론

섬유의 개질을 통한 기능화는 다양한 천연 및 합성 섬유를 대상으로 연구되어 왔고, 특히 면섬유에 대한 흡습성, 형태안정성 및 염착성을 증가시키기 위한 연구가 많이 진행되고 있다. 지난 80년대의 합성섬유의 호황에 따라 천연섬유의 소비는 거의 제자리에 멈추어 있었으나, 최근 소비자의 생활수준 향상에 따라 정신적인 편안함이나 상쾌함 등의 요구가 높아짐에 의해서 제품의 고급화, 천연지향성 등등의 요구도 높아지고 있다. 이에 대하여 대량 생산에서의 고급화, 차별화 기능가공이 더욱 요구되고 있다. 그중 하나로 면섬유를 개질하여 이온기를 도입함<sup>1)</sup>으로써 염색성과 가공성이 향상된 새로운

제품의 개발에 관심이 집중되고 있다.

면섬유에 (+)하전을 도입하여 아니온성 염료에 대한 치환도를 증가<sup>2)</sup>시키는 방법은 직접염료와 반응성염료의 대부분이 아니온성 염료로서 면섬유에 가장 많이 이용되고 있다는 점에서 관심을 끌고 있다. 직접염료는 견뢰성은 나쁘지만 쉬운 적용성과 값이 싸다는 이유로 널리 이용되고 있으나 고농도의 전해질이 필요하고 염욕에서의 흡착율이 매우 적기 때문에 공해를 야기시키는 문제점이 있고, 반응성염료는 염착성과 견뢰성은 뛰어나지만 고착을 위한 고농도의 전해질이 필요하고 섬유와의 인력이 비효율적이기 때문에 기질에 부착하는 염료는 50~60% 정도일 뿐이다. 또 미고착된 염료를 제거하기 위하여 시간과 에너지, 세척제 등을 적

용해야 하고 이 때문에 제거된 염료로 인한 공해의 문제를 발생하는 등 많은 문제점이 있다.

이에 대하여 카치온화 조제의 연구는 면섬유에 새로운 카치온성 좌석의 도입에 의하여 아나온성 염료에 대한 중성치환도를 증가시켜서 공해를 야기하지 않는 높은 고착율과 중성에서의 염색이 가능하기 때문에 폴리에스테르/면의 일욕염색의 가능화도 달성할 수 있을 것이다.

이들 조제에 대한 많은 연구들은 면섬유에 아민 또는 반응성 카치온화제를 적용시켜 다량의 전해질의 첨가를 감소 또는 제거한 것이다. 반응성 카치온화제는 에폭시, 활성할로젠, 에톡시레이트, 아미노기 등의 다양한 반응성 그룹을 가진 4가의 카치온화제가 많이 이용되었다<sup>3-4)</sup>.

반응성 카치온화제는 에피클로로히드린에 아미노화합물을 반응시켜 합성할 수 있고, 글리시딜 메틸아모니움(Glytac A)와 에피클로로히드린을 알칼리 조건하에서 반응성 에폭시그룹을 거쳐 면섬유의 에테르화가 가능하고, Glytac 처리된 면섬유는 직접염료와 반응성염료에 대하여 colour yield를 향상시킬 수 있었다<sup>5)</sup>. 또 최근에 Lewis 등은 폴리아마이드-에피클로로히드린 수지(PAE)와 에칠렌디아민을 이용하여 반응성 염료에 대하여 중성에서 염의 첨가없이 면직물의 pad-dry 방법<sup>6-8)</sup>에 적용하였다. 염색물은 높은 고착효율과 좋은 광택성, 수세견뢰도를 나타냈으나 일광견뢰도는 좋지 않았다.

본 연구에서는 에피클로로히드린과 디메칠아민을 기본물질로 하는, 카치온화 효율이 높은 새로운 카치온화제로서 에피클로로히드린을 중합한 폴리에피클로로히드린(이하 Poly(ECH))에 디메칠아민을 반응시켜 생성된 폴리에피클로로히드린-아민(이하 Poly(ECH)-amine)를 이용하여 면섬유에의 화학적 개질을 행하고 염색성을 검토하였다.

## 2. 실 험

### 2.1 재료

실험에 사용된 섬유로는 면직물은 편직물을 이용하였고, 기타 셀룰로오스계의 직물로 레이온, 마, 모시를 사용하였다. 실험에 사용된 시약은 에피클

로로히드린, 디메칠아민, 사염화탄소, boron trifluoride etherate, NaOH, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 아세톤, 에탄올을 특급시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

염료는 C. I. Reactive Blue 198을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

### 2.2 Poly(ECH)의 합성

Polg(ECH)는 사염화탄소(100 ml)와 boron trifluoride etherate(8 ml)를 500 ml 삼각플라스크에 넣은 후 에피클로로히드린 200g을 드롭핑 편셀을 이용하여 32°C에서 6시간동안 적하하여 합성하였다<sup>9)</sup>. 반응이 끝난 후 아세톤/에탄올(50/50)의 용액을 가하여 미반응 물질과 저분자량의 중합물을 제거한 후 불용인 폴리머를 60°C에서 rotary evaporator로 건조하였다.

### 2.3 Poly(ECH)-amine의 합성

Poly(ECH)(20g)을 플라스크에 넣고 95°C에서 디메칠아민을 1시간 동안 적하하고, 첨가가 완료된 후 95°C를 유지하며 9시간동안 반응을 계속하였다. 아민화 반응이 끝난 후 100ml의 물을 첨가하여 미반응 아민을 제거하고 불용인 폴리머를 80°C에서 rotary evaporator로 건조하였다.

### 2.4 화학구조의 분석

카치온 화제의 NMR spectra는 UNITY plus 300 spectrometer를 이용하여 측정하였다.

<sup>1</sup>H NMR은 25°C, DMSO-d<sub>6</sub> solution, frequency 300MHz, spectral width 4000Hz, repetition No. 16으로 측정하였다.

<sup>13</sup>C NMR은 25°C, DMSO-d<sub>6</sub> solution, frequency 75MHz, spectral width 16500Hz, repetition No. 928로 측정하였다.

### 2.5 섬유의 전처리

섬유의 전처리는 침염법으로 행했다. NaOH 농도 1~4g/l, 카치온화제 농도 1~10% (o.w.f), 욕비 1 : 25로 아이바염색기를 이용하여 초기온도 45°C, 2°C/min으로 95°C까지 승온시키고 같은 온도에서 50분간 처리를 행하였다. 처리된 직물은 수세후

상온에서 건조하였다.

2.6 염색

미처리 직물과 카치온화 직물을 용비 20 : 1, 염료농도 3% (o.w.f), NaCl 0~5g/l 로 행하고, 최적농도에서 45°C, 60°C, 80°C, 95°C에서 5, 10, 20, 30, 60분 동안 염색을 행하고, pH의 영향을 살펴보기 위하여 아세트산과 가성소다를 이용하여 pH 4, 5, 6.8, 9, 10에서 각각 60분간 염색을 행하였다.

2.7 염색성의 평가

염료 흡착에 대해서는 C.C.M을 이용하여 각 파장대의 반사율을 측정하여 최대흡수파장인 640 nm에서 반사율을 측정하여 K/S 값을 이용하여 평가하였다.

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

R ; 각파장에서의 반사율

세탁견뢰도는 KSK 0430, A4 방법에 준하여 아 이바염색기로 세탁시험을 한 후, 일광견뢰도는 KSK 0700에 의하여 40시간 광조사후 C.C.M 을 이용

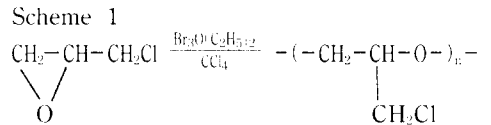
하여 Hunter 식으로 부터 색차를 산출하였다.

$$\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$$

3. 결과 및 고찰

3.1 Poly(ECH)와 Poly(ECH)-amine의 합성과 구조분석

사염화탄소와 보론트리플루오라이드에테레이트 촉매하에서 에피클로로하이드린을 첨가하여 중합에 의하여 poly(ECH)를 합성하면 Scheme 1과 같은 구조가 예상되고,



Poly(ECH)에 디메칠아민을 첨가하면 Scheme 2와 같은 구조가 예상된다.

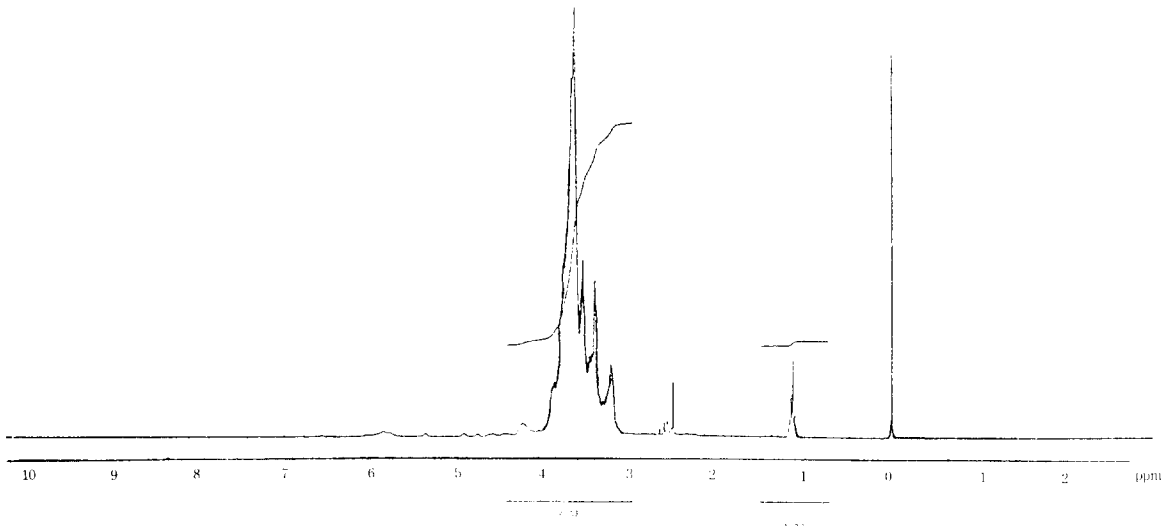
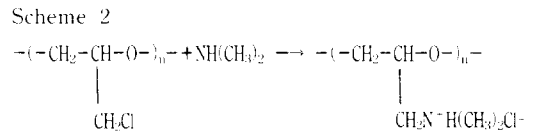


Fig. 1. 300 MHz <sup>1</sup>H NMR spectra in DMSO-d<sub>6</sub> solution at 25°C.

$^1\text{H}$  NMR의 poly(ECH)-amine의 spectra는 3.40 ppm에서 branched methylene group의 chemical shift가, 2.8ppm에서 amine proton의 chemical shift가 보여진다(Fig. 1).

$^{13}\text{C}$  NMR의 poly(ECH)-amine의 spectra는 78.22ppm에서 반복단위의 methine carbon 의 chemical shift가, 43.50ppm에서 branched chloromethyl carbon의 chemical shift가, 68.68~70.58ppm에서 methylene carbon의 chemical shift가 보여진다(Fig. 2).

### 3.2 카치온화제 처리조건과 염색성

#### 3.2.1 중성염의 효과

염을 첨가하는 경우에는 NaCl 약 4g/l까지는 염료의 흡착량이 증가하였으나 그 이상의 농도에서는 흡착량이 거의 증가하지 않았으므로 이 농도를 최적의 농도로 결정하고 실험을 행하였다. Fig. 3은 염착량에 미치는 중성염의 영향을 시간에 대하여 나타낸 것이다. 염의 첨가에 의하여 면섬유에의 염료의 흡착량은 증가하였다. 이것은 염의 첨가에 의해서 염료의 용해도를 감소시킴에 의하여 면섬

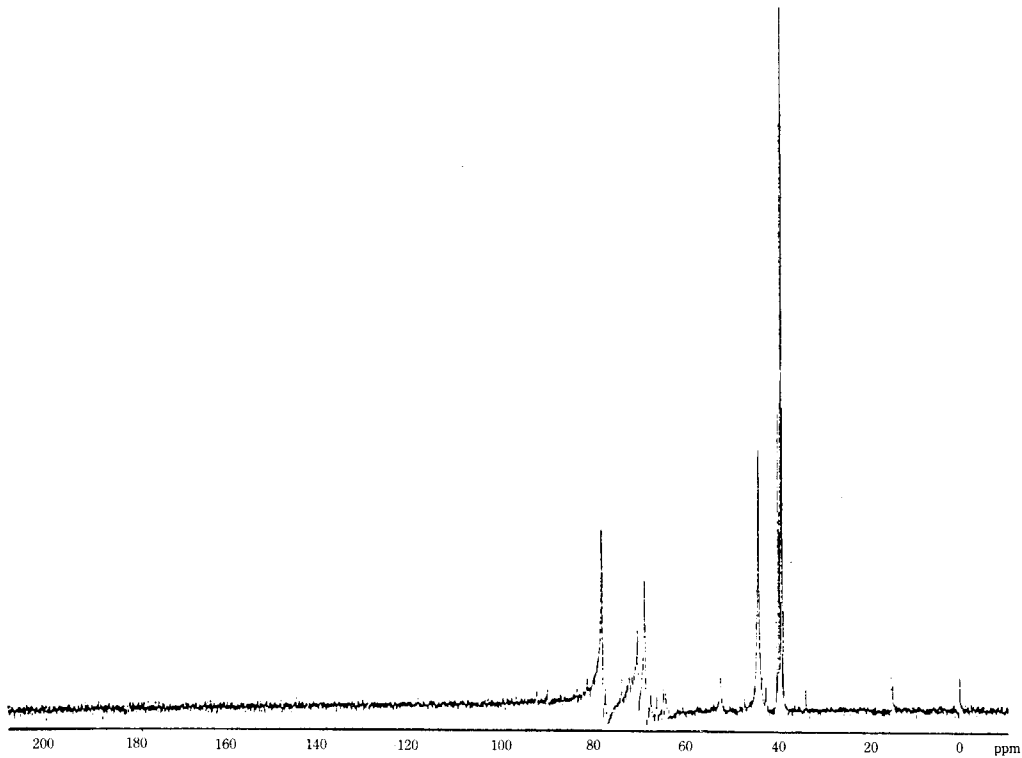
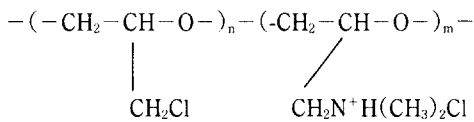


Fig. 2. 75 MHz  $^{13}\text{C}$  NMR spectra in DMSO- $d_6$  solution at 25°C.

이상의 결과로 부터 Poly(ECH)-amine의 구조는 다음과 같이 추정된다.



유에 대한 아ни온성 염료의 치환도를 효과적으로 증가시키는 것으로 생각된다. 카치온화제로 전처리한 직물의 표면은 전기적으로 (+)성을 띠기 때문에 아ни온 염료의 흡착은 van der Waals force와 전기적 인력이 함께 기여한다. 그래서 카치온화 직물은 미처리 직물에 비하여 염착량이 증가하는 것으로 생각된다.

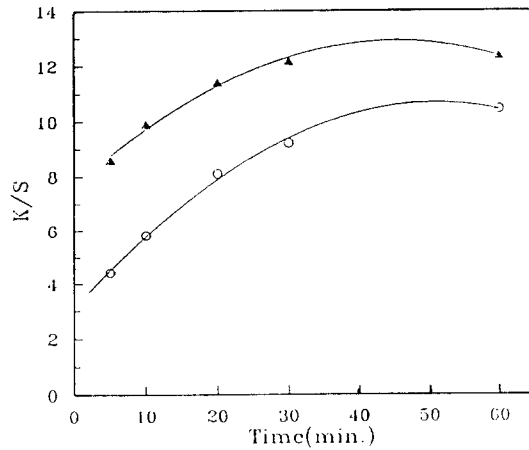


Fig. 3. Effects of electrolyte on the colour yield of C.I. Reactive Blue 198 on treated cotton at 80°C and pH 6.8. ○ : control, ▲ : NaCl 4g/l

3. 2. 2 온도의 효과

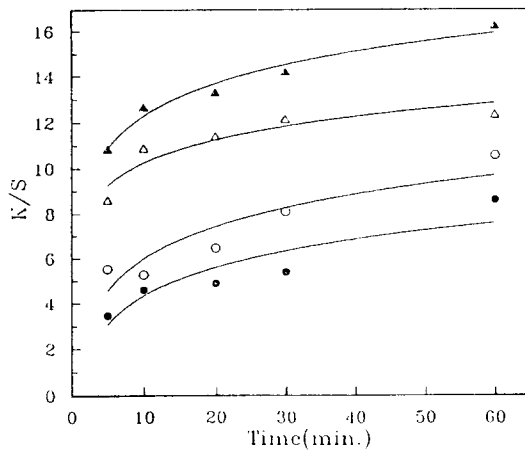


Fig. 4. Effects of temperature on colour yield of C.I. Reactive Blue 198 on treated cotton at pH 6.8. ● 45°C, ○ 60°C, △ 80°C, ▲ 95°C

Fig. 4는 염착량에 미치는 온도의 영향을 시간에 대하여 나타낸 것이다. 온도가 증가할 수록 염착량은 증가하였고, 80°C에서 30분이상 염색한 경우에 염착

농도가 거의 일정한 값을 보이고 있다. 상업적인 공정에서와 거의 비슷한 염착량을 보이고 있어 염착에 필요한 시간을 줄일 수 있기 때문에 짧은 시간에 염색이 가능하다. 또 저온(60°C)에서 1시간 동안 염색한 염색물도 고농도의 전해질과 고착제를 첨가한 일반적인 염색 조건과 같은 정도의 염착이 가능하므로 셀룰로오스계 직물의 저온염색도 가능할 것으로 생각된다.

3. 2. 3 pH의 효과

셀룰로오스계 직물의 염색에 이용되는 반응성염료는 다른 염료들과는 달리 공유결합에 의하여 염착이 되므로 첨가하는 알카리의 작용이 염착에 큰 영향을 미친다. 따라서 알카리 첨가에 의하여 염료가 활성을 잃을 수도 있으므로 염욕의 pH는 염착량에 큰 영향을 미치게 된다. 일반적인 방법으로 염색을 행한 경우에는 산성욕 및 중성욕에서는

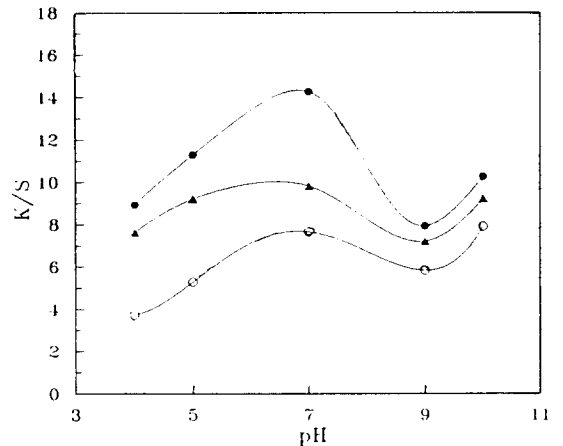


Fig. 5. Effects of pH on colour yield of C.I. Reactive Blue 198 on treated cotton by cationic agent at 45°C, 60°C, and 80°C, for 60min. ○ 45°C, ▲ 60°C, ● 80°C

흡착된 염료가 고착이 되지않아 수세과정에서 탈락하여 고착율이 떨어지나 카치온화제를 전처리한 경우에는 산성욕이나 중성욕에서도 염착이 가능하고, 특히 중성인 pH 7 부근에서 흡착량이 급격히 증가하는 것을 볼 수 있다.

Fig. 5는 염착성에 미치는 pH의 영향에 대하여 나타낸 것이다. 산성측에서는 pH가 증가함에 따라 흡착량은 증가하였고, 중성에서 높은 흡착량을 보이고, 알카리측에서 흡착량이 감소하였다가 pH 증가와 함께 다시 증가하였고, NaOH 농도 1g/l에서 최대 흡착량을 보였다. 이것은 알카리의 첨가에 따라서 염료에서의 고착 효율의 증가 보다는 염료의 가수분해를 촉진시켜 미부착 염료가 활성을 잃게 되어 염착효율이 감소하나, NaOH 1g/l(pH 약12)에서 부터는 염료의 고착효율이 높아져서 세정 후에도 더 높은 흡착량을 나타내는 것으로 생각된다.

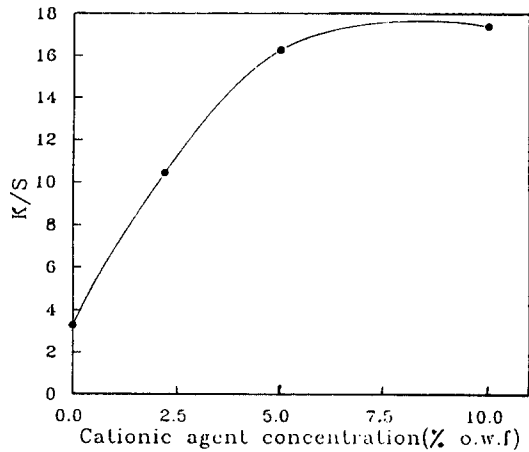
Table 1은 셀룰로오스계 섬유 염착량에 미치는 고착제의 영향에 대하여 나타낸 것이다. 카치온화한 직물은 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 5g/l에서 카치온화의 경우에도 염착량이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

**Table 1. Effect of alkali addition on colour yield of C.I.Reactive Blue 198 on cotton fabric**

	controlled fabric		cationized fabric	
	NaCl 4g/l	NaCl 4g/l Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 5g/l	NaCl 4g/l	NaCl 4g/l Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 5g/l
Rayon	2.89	20.53	23.50	28.90
Hemp	3.83	12.03	8.03	14.40
Ramie	2.48	6.22	20.55	21.21
Cotton	1.73	5.73	10.21	14.93

**3. 2. 4 카치온화제 농도의 영향**

Fig. 6은 카치온화제 농도를 변화시켜 처리한 시료를 3% (o.w.f)로 염색한 시료의 염착량을 나타낸 것이다. 카치온화제 농도 5%까지 급격한 증가를 보이다가 그 이상의 농도에서는 거의 평형에 도달하였다. 염착량의 증가는 셀룰로오스 분자에 친핵성기의 도입으로 인해 섬유표면이 (+)전하를 띠게 되어 음이온성인 염료에 전기적인 인력이 작용했기 때문이다. 따라서 이 결과로 볼 때 조제의 첨가량에 대한 염착효율을 고려하면 카치온화제의 전처리 농도는 5% (o.w.f)가 가장 좋을 것으로 생각된다.



**Fig. 6. Effect of cationic agent concentration on colour yield of C.I.Reactive Blue 198 on cotton fabric at 95°C.**

**3. 2. 5 염색견뢰도**

**Table 2. Effect of cationic agent concentration on colour difference(ΔE) of cotton fabric dyed with C.I. Reactive Blue 198**

Dye conc.	cationic agent conc.	ΔE <sup>a)</sup>	ΔE <sup>b)</sup>
3%	untreated	16.4	3.3
	2.5%	3.8	7.2
	5%	4.5	12.4
	10%	3.4	11.6
	untreated <sup>c)</sup>	5.0	1.3

- a) washing fastness
- b) light fastness
- c) commercial process

반응성염료로 염색한 시료에 대한 카치온화 전처리 직물의 일광견뢰도와 세탁견뢰도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 세탁전후의 색차값과 일광견뢰도의 영향을 조광시간 40hr로 하였을 때 색차값을 Table 2에 나타내었다. 세탁시험의 경우에는 카치온화제 처리 농도에 따라서 색차값은 거의 변화가 없고, 일광 견뢰도의 경우에는 카치온화제의 처리 농도가 높을 수록 색차값은 높게 나타났다.

#### 4. 결 론

사염화탄소와 보론트리플루오라이드에테레이트를 이용하여 에피클로로히드린을 중합하여 폴리에피클로로히드린을 합성하고, 합성된 폴리에피클로로히드린을 디메칠아민으로 아민화 반응을 행하여 카치온화제인 poly(ECH)-amine을 합성하였다.

Poly(ECH)-amine으로 전처리한 셀룰로오스계 직물의 염착성을 검토하여 다음의 결론을 얻었다.

1. 중성염에서 염색할 경우에 중성염의 첨가에 의하여 염착량이 증가하였으며, NaCl의 최적 농도는 4g/l였다.

2. 반응성염료로 염색할 경우 처리된 직물은 저온에서도 염색이 가능하였고, 최적 조건인 80°C에서 30분이상 처리하면 흡착농도가 거의 일정하게 되었다.

3. 산성염에서는 pH가 증가할 수록 흡착량은 증가하였고, 중성에서 높은 흡착량을 보였으며, 알칼리측에서 흡착량이 감소하나 pH 10 부근에서 다시 흡착량이 증가하였다.

4. 카치온화제의 전처리에 의하여 첨가되는 염의 양과 고착제의 양을 현저히 줄일 수 있었다. 전해질(NaCl)의 첨가 농도는 4g/l, 고착제(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 농도 5g/l가 가장 효과적이라 생각되고, 중성에서 전해질의 첨가만으로도 충분한 염착량을 얻을수

있었다.

5. 수세건뢰도 경우 색차값은 상업적인 공정에 서와 비슷한 값을 나타내고 있으나 일광건뢰도의 경우 카치온화제 전처리 농도가 증가할 수록 색차값은 증가하는 경향을 보이고 있다.

#### 참 고 문 헌

1. G E Evans, J Shore, and C V Stead, *J. Soc. Dyers Colour.*, **100**, 304(1984)
2. H H Summer, *J. Soc. Dyers Colour.*, **102**, 301(1986).
3. H M Hamza and H M Ei-Nabas, *J. Soc. Dyers Colour.*, **107**, 144(1991).
4. D Soignet, G Berni, and R Benerito, *Text. Research J.*, **36**, 978(1966).
5. M Rupin, *Text. Chem. Colorist.*, **21**, 23(1976).
6. S M Burkinshaw, X P Lei, and D M Lewis, *J. Soc. Dyers Colour.*, **105**, 391(1989).
7. S M Burkinshaw, X P Lei, and D M Lewis, *J. Soc. Dyers Colour.*, **106**, 307(1990).
8. X P Lei and D M Lewis, *J. Soc. Dyers Colour.*, **106**, 352(1990).
9. Harold Wittcoff *et al.*, USP 2 483 749(1949).