

〈研究論文(學術)〉

## 아미노 아조벤젠계 분산염료의 염색성 및 내광성( I )

최창남 · 임승희 · 류희석 · 박형인 · 홍성학\*

전남대학교 섬유공학과

한국섬유개발연구원\*

(1996년 5월 17일 접수)

### The dyeability and light fastness of amino azobenzene derivatives disperse dye( I )

Chang Nam Choi, Seung Hee Lim, Hee Seok Ryu, Hyung In Park,  
and Sung Hak Hong\*

*Dept. of Textile Engineering, Chonnam National University, Kwangju, Korea*

*\*Korea Textile Development Institute, Taegu, Korea*

(Received Jun 17, 1996)

**Abstract** : In order to investigate the light fastness of amino azo disperse dyes, some kinds of disperse dyes were prepared and dyed to polyester fabric under the different conditions, such as single or mixture state. After the dyed fabric was irradiated with carbon arc light for several hours, the color differences and K/S values of fabric were measured. The light fastness of amino azo disperse dye was decreased by the introduction of OH group to the dye molecule. But when the amino azo dye was mixed with the anthraquinone disperse dye, the light fastness was increased. It was considered that the dye molecules were aggregated on account of hydrogen bonding via OH groups, resulting the decrease of surface area of dye molecule which might be irradiated by the light.

### 1. 서 론

분산염료는 물에 불용성인 염료로써 셀룰로오스 아세테이트 섬유를 염색하기 위하여 개발되었다. 1950년대에 들어서면서 부터 결정성이 크고 소수성인 폴리에스테르 직물을 염색하는데 사용하기 시작하였으며, 점차 폴리에스테르 직물의 소비가 계속

증가하게 되자 분산염료의 수요 또한 증가하게 되었다. 분산염료는 크게 아조계, 안트라퀴논계, 기타 계로 분류할 수 있는데, 이중 아조계 염료의 제조가 비교적 용이하고 값이 저렴하기 때문에 분산염료 생산량의 반 이상을 차지하고 있다.

아조계 분산염료는 전자를 수용하는 전자 수용체 환과 전자를 공여하는 전자 공여체 환으로 이루어

진 구조로서 이들이 서로 공액 연결기를 이루고 있는 분자계 전자이동형 발색계를 이루고 있으며, 전자 공여체 환에 아미노기가 결합된 아미노 아조벤젠계 분산염료가 주종을 이루고 있다. 전자 수용체 환에 있는 전자흡인성기로는 시안기와 니트로기 등을 들 수 있고 전자 공여성기로는 메틸기와 메톡시기, 디에틸아민기, 아실아민기 등을 들 수 있다.<sup>1-2)</sup>

이와같은 아조계 분산염료로 염색된 염색물은 염료의 분자량이 작기 때문에 승화가 일어나기 쉽고, 상대적으로 낮은 내광성을 나타낸다. 특히 열대지방 또는 하절기에는 온도가 대단히 높기 때문에 가혹한 조건에 노출되기 쉬운 스포츠 의류 및 자동차의 내장재 등의 경우에는 그 정도가 더욱 심하고 따라서 높은 수준의 내광성이 요구된다. 피염물의 내광성에 영향을 주는 인자로는 1) 발색단의 광안정성, 2) 염색물의 농도, 3) 염색조제(자외선 흡수제 등)의 사용 여부, 4) 입사광의 파장분포, 5) 섬유 특성, 6) 주위 환경의 영향 등이라고 알려져 있으며,<sup>3)</sup> 이들의 영향에 대해서는 많은 연구 결과가 있으나, 주로 단일 염료분자의 구조적 측면에서 치환기의 변화에 따른 내광성의 변화가 주로 연구되어 왔다.

그러나 실제로 섬유제품을 염색하는데 있어서 1종의 염료를 사용하는 경우보다는 색맞춤(color matching)을 위하여 몇종의 염료를 혼합하여 염색시키는 것이 일반적이다. 현재 내광성이 우수한 피염물을 얻기 위한 방법으로는 일광에 견뢰한 염료로 염색하거나, 자외선 흡수제를 병용하여 염색시키는 방법이 일반적이다. 최근에 일본에서는 상업적으로 특정의 염료를 혼합했을 때, 혼합염료가 원래 염료가 가지는 내광성보다 높은 내광성을 나타낸다고 알려져 있으나 그 이유는 아직까지 이론적으로 명확히 밝혀지지 않고 있다.

이 연구에서는 폴리에스테르 직물의 염색에 사용되는 몇종의 아미노 아조벤젠계 분산염료를 직접 합성하고, 이들을 단독, 혼합 또는 안트라퀴논계 분산염료와 혼합한 혼합염료로 폴리에스테르 직물을 염색한 후, 광조사에 따른 피염물의 내광성을 측정하여 염료들 사이에 작용하는 상호작용력이 내광성에 어떤 영향을 주는지를 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

염색용 시료로써 폴리에스테르 직물(S사, 평직)

을 사용하였으며, 염료 합성에 사용한 4-nitroaniline, N,N'-diethylaniline, N,N'-β-dihydroxyethylaniline, N-ethyl-N'-β-hydroxyethylaniline 등의 시약은 시판되는 1급 시약을 사용하였다.

### 2.2 염료의 합성<sup>9)</sup>

4-nitroaniline 6.9g을 25% HCl 용액 60ml에 승온시켜 용해시키고 냉수 100ml로 희석한 용액에, NaNO<sub>2</sub> 3.5g을 물 20ml에 용해한 용액을 가하여 온도를 0~5°C로 유지하면서 1시간 정도 교반하여 디아조화 시켰다.

N,N'-diethylaniline과 같은 액체상 커플링 성분은 그 상태로 직접 디아조염염 용액에 가하고 20분 정도 교반하여 커플링 반응을 완결시켰으며, N, N'-β-dihydroxyethylaniline, N-ethyl-N'-β-hydroxyethylaniline과 같은 고체상의 커플링 성분은 에탄올 50ml로 가열하면서 용해시키고 냉각한 후, 디아조염염 용액에 가하고 20분 정도 교반하여 커플링 시켰다.

반응후 생성물은 여과지를 사용하여 침전물을 흡인 여과하고, 물로 수회 수세하여 진공 건조기에서 70°C로 4시간 동안 건조하였다.

### 2.3 염료의 정제

#### 2.3.1 아조계 분산염료

염료 5g을 300ml의 에탄올에 넣고 가열하여 용해시키고, 100ml 정도로 농축시킨 후 여과하였다. 여과액을 냉각하여 석출된 결정을 분리한 후, 세척하여 부착된 모액을 제거한 다음 3시간 동안 진공 건조시켰다. 이와같은 재결정법을 4회 반복하였다.

#### 2.3.2 안트라퀴논계 분산염료

시판되는 염료 8g을 물 200ml에 분산시키고 80°C로 가열하여 수용성 불순물을 물에 용해시켰다. 40~60°C로 가열된 벤젠 200ml를 가하고 15분간 심하게 진탕하여, 물 층속의 염료를 벤젠층으로 추출시키고 물층과 분리하였다. 이러한 조작을 4회 반복하였다. 분리된 벤젠-염료용액 800ml를 150ml로 농축하고 냉각시켜 석출된 염료를 분리한 후 진공 건조하여 1차 정제염료를 얻고, 이러한 과정을 2회 반복하였다.

Table. 1에 실험에 사용한 아조 및 안트라퀴논계 분산염료의 화학구조를 나타내었다.

Table. 1 Disperse dyes used in this experiment.

No.	C.I. Disperse	Mol. weight	Chem. class	Chemical Structure
Dye 1	Red	298	azo	
Dye 2	Red 1	314	azo	
Dye 3	Red 19	330	azo	
Dye 4	Blue 7	358	anthraquinone	

2.4 폴리에스테르 직물에서의 염색

정제된 염료를 단독 또는 혼합하여 2% (o.w.f.)의 농도로 맞춘 다음 비이온성 분산제 10g/l, pH 5.0~5.5(초산), 욕비 1 : 30의 조건으로 70℃에서 10분간 처리한 다음, 1~2℃/min의 속도로 승온시켜 130℃에서 30분간 염색하였다. 염색후 hydrosulfite 1.5g/l, NaOH 1.5g/l, 비이온 계면활성제 1.5g/l, 욕비 1 : 50의 조건으로 환원 세정한 후 건조하였다.

2.5 내광성

내광시험기(Fade-o-meter)를 사용하여 카본 아크 전류 15~17A, 아크 전압 125~140V, 기계내 온도는 블랙패널(black panel) 온도계로 측정하여 63±3℃가 되게 하여, 기내 습도는 50% 이내, 시료의 회전속도는 5~6회/분의 조건에서 각각의 염료로 염색된 폴리에스테르 직물을 각각 5, 10, 20, 40, 80시간 조사한 후 색차를 측정하여 내광성을 평가하였다.<sup>4)</sup>

2.6 FT-IR, UV-Vis, 색차 및 K/S값의 측정

FT-IR Spectrum은 시료를 KBr pellet으로 만들어 측정하였으며, UV-Vis Spectrum은 염료의 아세트 용액을 측정하였다. 또한 색차는 Color Difference Meter를 사용하여 식(1)의 Hunter 색차식에 의하여 각 시료들의 색차(ΔE)를 구하였으며,

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

K/S값은 적분구로 염색포의 분광반사율(R)을 측정하여 식(2)의 Kubelka-Munk 식을 이용하여 구하였다.

$$K/S = (1-R)^2/2R \dots \dots \dots (2)$$

3. 결과 및 고찰

3.1 염료 합성의 확인

Fig. 1에 4-nitroaniline을 디아조화 반응시킨 후, N,N'-diethylaniline, N-ethyl- N'-β-hydroxyethyl aniline, 및 N,N'-β-dihydroxyethylaniline을 각각 커플링시켜 합성한 Dye 1, Dye 2 및 Dye 3과 출발물질인 4-nitroaniline의 FT-IR 스펙트라를 나타내었다. 4-nitroaniline에서는 3478 cm<sup>-1</sup>와 3360 cm<sup>-1</sup>에 아민의 신축 진동에 기인한 중간 정도의 흡수대가 나타나 있다. 그러나 Dye 1에서는 아민의 흡수대는 사라지고 2900 cm<sup>-1</sup> 부근에 지방족 CH의 신축진동으로 보이는 흡수대가 나타나고 있으며, 또한, Dye 2 및 Dye 3에서는 각각 2900 cm<sup>-1</sup> 부근의 지방족 CH의 흡수대 이외에, 3267 cm<sup>-1</sup>에서 분자간 수소 결합을 하고 있는 OH기에 기인한 흡수대가 나타나고 있다. 이로 부터 디아조화에 의해 아민기가 아조기로 바뀌고 ethyl기 및 hydroxyl기가 각각 4-nitroaniline

에 도입된 것을 알 수 있었으며, 염료가 바르게 합성되었음을 확인할 수 있었다. Fig. 2는 합성한 염료들의 UV-Vis 스펙트라이다. Dye1, Dye2, Dye3의 최대흡수파장( $\lambda_{max}$ )이 각각 490nm, 489nm, 485nm로서 OH기 도입으로  $\lambda_{max}$ 이 약간 단파장으로 변했지만 거의 변하지 않았음을 확인할 수 있었으며, 합성한 염료는 적색계열의 색상을 나타내었다.

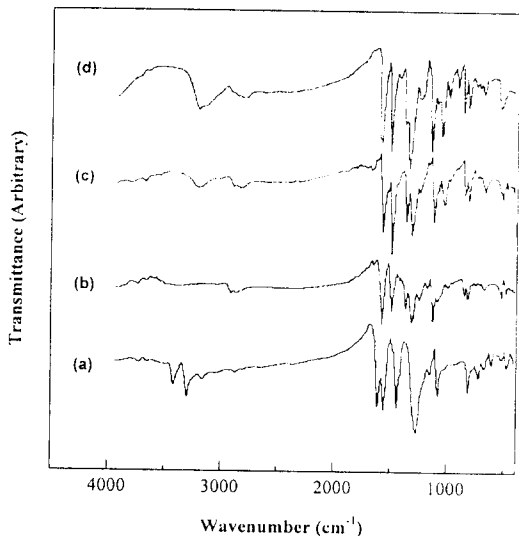


Fig. 1. FT-IR spectra of 4-nitroaniline and azo disperse dyes synthesized ; (a)4-nitroaniline, (b)dye 1, (c)dye 2, (d)dye 3.

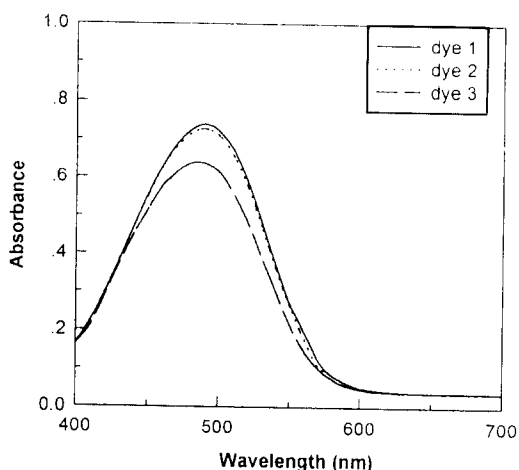


Fig. 2. UV-vis spectra of azo disperse dyes synthesized.

3.2 내광성

3.2.1 단일 염료계

염료의 일광에 의한 퇴색은 광화학, 염료의 물리적 상태, 피염물의 화학적 성질 및 미세구조, 퇴색분위기, 조명 등의 인자가 복합적으로 작용한다. 이와같은 각각의 인자가 퇴색에 기여하는 정도, 다시 말해 어느 반응인자가 특히 우선하는가? 하는 문제는 그 상태에서의 제반 조건에 따라 다르고, 우선하는 인자가 광퇴색 기구를 결정한다.<sup>5)</sup> 다른 인자들이 동일하다면 염료가 광에 의해 퇴색되는 현상은 광에너지를 흡수한 염료 분자(D)가 여기(D\*)한 후, 여기된 분자의 분해반응에 기인한다. 이들 광화학 반응과 색차 발생 메커니즘은 다음과 같다.<sup>6)</sup>

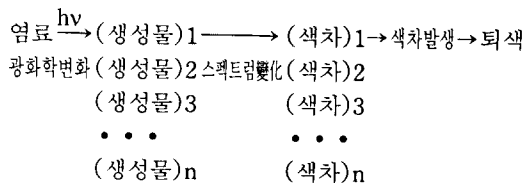
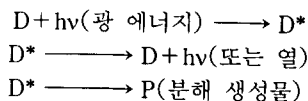


Fig. 3에 합성한 아조계 분산염료로 염색한 폴리에스테르 직물의 광조사 시간에 따른 색차( $\Delta E$ )의 변화를, Fig. 4에는 K/S값의 변화를 나타내었다. 모든 시료의 경우 광조사 시간이 길어질수록 색차가 커지고 있으며, 염료의 퇴색시간에 따른 색차( $\Delta E$ )는 Dye 3 > Dye 2 > Dye 1의 순으로 커져, 내광성이 Dye 1 > Dye2 > Dye 3의 순서로 됨을 알 수 있었으며, 또한 K/S값의 변화로부터 이와같은 색차는 주로 염료 농도의 변화에 기인하는 것을 알 수 있었다. 염료의 화학적 구조와 내광성과의 관계에 대해 알아보면, 기질이 폴리에스테르인 경우에 광퇴색은 일반적으로 산화반응에 기인하여 일어난다고 알려져 있다. 단지, 기질이 염료에 의해 산화되기 쉬운 경우에는 환원반응에 기초하여 진행된다고 한다. 산화반응과 관련하여 일중항 산소와 염료의 광퇴색과의 관계는 여기된 염료 분자가 산소기체와 반응하여 매우 활성이 큰 일중항 산소를 생성시키면, 생성된 일중항 산소가 다른 염료분자를 산화시키는 에너지 전달효과를 유발하여 퇴색이 진행된다고 한다.<sup>7)</sup> 또한 분산염료의 말단 아미노기의 광퇴색은 친전자체인 산소에 의한 산화반응으로 염료말단의 C-N결합이 분리되고, 이때 유리된 과산화수소가 아조발색단을

공격하여 퇴색하는 복잡한 메카니즘으로 진행된다고 보고되어 있다.<sup>10)</sup> 따라서 이 경우에 Dye 3의 내광성이 가장 열악한 것은 아조염료의 아미노기에 전자 공여체인 OH기의 치환으로 아미노기 질소의 전자 밀도가 증가되어 산화반응에 기인한 염료의 분해가 증가되었기 때문으로 생각되었다.

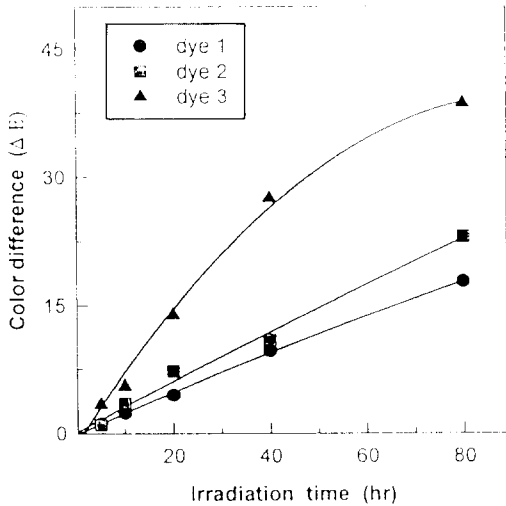


Fig. 3. Variation of color difference of polyester fabric dyed with azo disperse dyes on irradiation time.

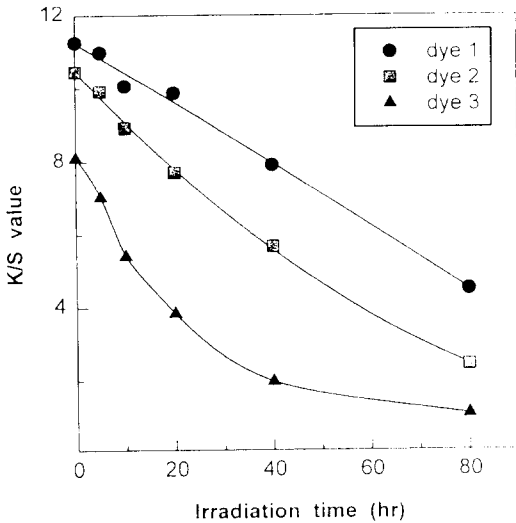


Fig. 4. Plots of irradiation time vs. K/S value of polyester fabric dyed with azo disperse dyes.

### 3.2.2 혼합 염료계

#### 3.2.2.1 아조계 혼합염료

Fig. 5에 혼합한 아조계 염료를 혼합하여 폴리에스테르 직물을 염색시키고, 이를 광조사 했을 때 색차를 나타내었다. Dye-M1은 Dye 1과 Dye 2의 혼합염료이고, Dye-M2는 Dye 1과 Dye 3, Dye-M3는 Dye 2와 Dye 3의 1:1혼합염료를 의미한다. 그림에서 보면  $\text{Dye-M1} > \text{Dye-M2} > \text{Dye-M3}$ 의 순서로 색차가 작고 따라서 내광성이 크다는 것을 알 수 있었다. 이는 단일염료로만 염색한 경우에 내광성이  $\text{Dye 1} > \text{Dye 2} > \text{Dye3}$ 의 순서로 크기 때문에 광화학적으로 가장 안정한 염료인 Dye 1이 혼합된 염료가 좋은 내광성을 보인다고 생각되며, 이로부터 아조계 염료를 혼합했을때 혼합에 사용된 단독 염료들의 내광성이 혼합염료의 내광성에 가장 유효하게 영향을 준다고 할 수 있다.

그러나 Fig. 5에 함께 점선으로 나타낸 색차의 예상치(각각의 단독염료  $\Delta E$ 값을 합하여 2로 나눈 값)는 실제의 색차와 많은 차이를 나타내었다. 일 예로 Dye 1과 Dye 2를 혼합한 Dye-M1이 80시간 퇴색한 후 색차가 15.8로써, 색차가 17.75인 Dye 1과 23.02인 Dye 2보다도 훨씬 낮은 색차를 나타내었다. 따라서 혼합염료의 내광성에는 상술한 단독염료의 내광성이외에 다른 인자도 크게 작용하는 것으로 보인다.

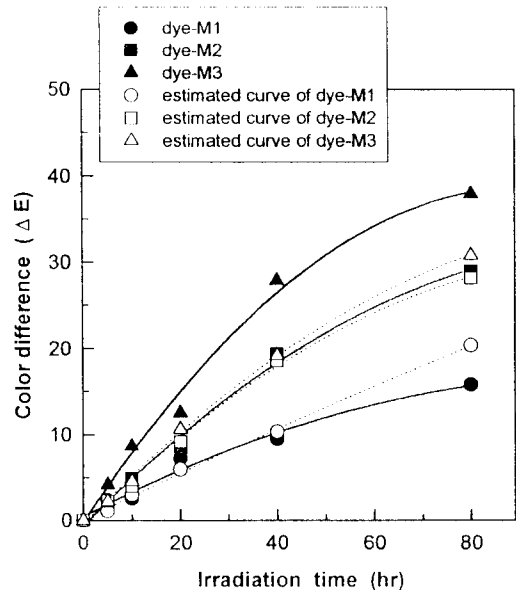


Fig. 5. Variation of color difference of polyester fabric dyed with the mixture of azo disperse dyes on irradiation time.

## 3.2.2.2 안트라퀴논계 염료와의 혼합염료

안트라퀴논계 분산염료와 아조계 분산염료로 이루어진 혼합염료의 내광성에 대하여 알아보기 위하여, 먼저 안트라퀴논계 단독염료에 대한 내광성을 측정해 보았다. Fig. 6은 안트라퀴논계 분산염료인 Dye 4로 염색한 폴리에스테르 직물의 광조사 시간에 따른 색차 변화이다. Fig. 3에 나타난 아조계 염료에 비하여 상당히 우수한 내광성을 보이는 것을 알 수 있으며, 아미노 아조계와는 다르게 염료구조중에 OH기가 많이 도입되어도 발색단의 분해에는 커다란 영향을 주지 않는 것을 알 수 있었다. Fig. 7은 아조계 및 안트라퀴논계 혼합 분산염료인 Dye-M4(Dye 2와 Dye 4의 혼합), Dye-M5(Dye 3과 Dye 4의 혼합)로 염색한 폴리에스테르 직물의 광조사에 따른 색차변화이다. 안트라퀴논계 염료인 Dye 4와 배합된 Dye 2, Dye 3중에서 단독염색에서 우수한 내광성을 보인 Dye 2가 배합된 Dye-M4로 염색한 경우 좋은 내광성을 보일 것으로 예상되었으나, 결과는 Dye-M5로 염색된 직물이 거의 비슷하거나 약간 우수한 일광 견뢰도를 나타내었다. 또한, 색차의 예상 곡선 보다도 Dye-M4 및 Dye-M5는 보다 낮은  $\Delta E$ 값을 나타내어 혼합염료로 염색한 폴리에스테르 직물의 내광성이 상승하였음을 알 수 있었으며, 이 경우 내광성은 단독염료 자체의 내광성보다 다른 인자에 의해 크게 영향을 받는 것으로 생각되었다.

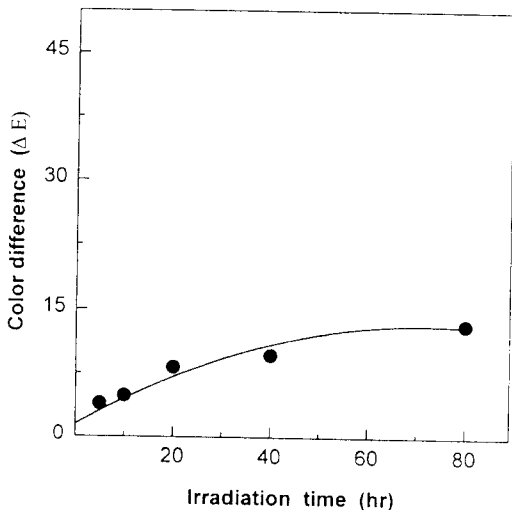


Fig. 6. Variation of color difference of polyester fabric dyed with anthraquinone dye on irradiation time.

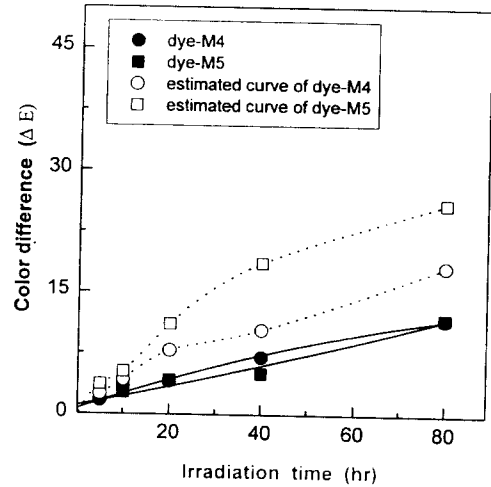


Fig. 7. Plots of irradiation time vs. color difference of polyester fabric dyed with dye-M4 and dye-M5.

일반적으로 염료가 섬유에 흡착될 때 염료간에는 회합하려는 경향이 있으며, 염료 입자의 크기는 회합으로 성장하게 되고, 섬유 표면과 접촉하면서 보호수막(water shell)을 상실할 때 발생하는 다양한 종류의 분자간 상호작용력에 기인한 회합 또는 응집이 발생한다.<sup>8)</sup>

만약, 퇴색이 단지 일광에 노출된 염료입자의 표면에서만 발생한다고 하면 퇴색 속도는 이들 노출된 표면의 범위와 염료 입자의 크기 분포에 의존하게 되므로 염료의 농도가 증가함에 따라 내광성은 증가하며, 동일 농도라 하더라도 염료 입자가 섬유상에서 단분자로 존재할 때 보다 회합하여 큰 입자를 형성하는 염료가 광에 노출되는 표면적이 적어지게 되므로 염료 입자의 분해로 인한 퇴색은 정량적으로 적어지게 되어 내광성이 상승한다고 말할 수 있다.

혼합 염료의 경우에 내광성이 염료 입자의 회합도에 따라 영향을 받을 수 있다고 생각하고 실험에 사용한 분산염료로 염욕에서의 회합성을 측정해 보았다. 염욕에서의 염료 입자의 회합성과 섬유상에서의 거동은 유사하다고 생각하였다. 염료가 회합하여 일정한 크기 이상으로 되면 염욕에서 침전으로 석출되므로 염욕의 흡광도가 감소한다. 따라서 회합성은 초기염욕의 흡광도와 염욕을 30시간 방치한 후 측정된 흡광도를 비교하여 결정하였다.

염욕내 염료입자의 회합 형성과 이러한 회합 거동이 혼합염료의 내광성에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 2g/l의 분산제가 가해진, 각각 0.001mol/l의 Dye-M4과 Dye-M5 염액의 초기 흡광도와 이를 30시간 방치하여 염료를 침전시킨 후 흡광도 및 최대 흡수파장에서의 흡광도 차이를 Fig. 8에 나타내었다.

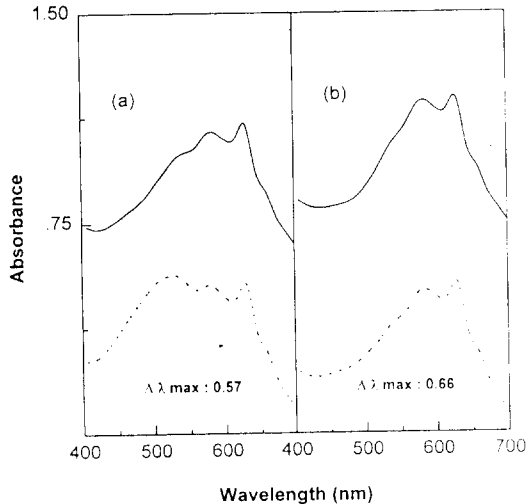


Fig. 8. Absorption spectra of aqueous solutions of dye mixture(a : dye-M4, b : dye-M5)  $1 \times 10^{-3}$  mol/l at room temperature.

— : dye bath at initial state, --- : dye bath after 30hrs.

흡광도의 차가 크면 클수록 그만큼 염욕에서 염료입자들이 회합 혹은 응집되어 침전되는 양이 크다는 것을 의미하므로, 회합성은 Dye-M4 < Dye-M5의 순서임을 알 수 있다. 이러한 회합성의 차이는 Dye-M5에 존재하는 아조계에 치환된 2개의 OH기와 안트라퀴논계에 치환된 4개의 OH기와의 수소결합에 의하여 염료 입자간의 회합성이 증가 하였다고 생각된다.

따라서 실험에 사용한 아조계와 안트라퀴논계 분산염료를 배합한 혼합염료의 경우에 발생하는 내광성의 증가는 섬유내 염료 입자가 분자간 수소결합에 의해 회합성이 증가되기 때문으로 생각된다.

#### 4. 결 론

합성한 3종의 아조계 분산염료와 1종의 안트라퀴논계 분산염료를 사용하여 단독 및 혼합한 상태로 폴리에스테르 직물을 염색하고, 피염물의 내광성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

폴리에스테르 직물에 대한 아조계 분산염료의 내광성은 염료 자체의 내광성에 의해 영향을 크게 받았으며 도입된 OH기의 수가 증가할수록 광퇴색은 빠르게 진행되었다.

한편, 아조계 및 안트라퀴논계 혼합염료의 내광성은 염료자체의 내광성보다 회합성에 크게 영향을 받았으며 이러한 회합은 염료 사이의 입자의 분자간 수소결합에 의해 형성되었다고 생각된다.

#### 5. 참고 문헌

1. 박건용, 김진우, *한국섬유공학회지*, 28, 951 (1991)
2. 박건용, 이창환, 김진우, *한국섬유공학회지*, 30, 459 (1993)
3. C.H.Giles and R.B.Mckay, *Text. Res. J.*, 33, 527 (1963)
4. 今田邦彦, *染色工業*: 1993 Annual Review, 42, 393 (1994)
5. 김석홍, 김노수, *한국섬유공학회지*, 28, 94 (1991)
6. K.Venkatraman, "The Chemistry of Synthetic Dyes ; Vol. III", pp 245~246, Academic press, New York, 1974
7. K.Venkatraman, "The Chemistry of Synthetic Dyes ; Vol. I", pp 210~239, Academic press, New York, 1974
8. K.Venkatraman, "The Chemistry of Synthetic Dyes ; Vol. VI", p 259, Academic press, New York, 1974
9. D.R.Waring and G.Hallas, "The Chemistry and Application of Dyes", p 315, plenum press, NewYork, 1990.
10. D.F.Gordon and Gregory, "Organic Chemistry in Color", pp 285~290, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, 1987.

#### 감사의 글

이 논문은 1994년도 전남대학교 학술연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사를 드립니다.