

<研究論文(學術)>

## 중성욕 고착형 반응성 염료의 제조 및 그의 염색성

최창남 · 이영미\* · 이웅의\*\*

전남대학교 섬유공학과, 동림유화(주)\*, 전남대학교 공업기술연구소\*\*  
(1997년 5월 22일 접수)

### Preparation and Dyeability of Reactive Dyes Fixable at Neutral pH

Chang Nam Choi, Young Mi Lee\*, Woong Eui Lee\*\*

*\*Department of Textile Engineering, Chonnam National University, Kwangju, Korea  
Donglime Chemical Co. Ltd., Incheon, Korea*

*\*\*Engineering Research Institute, Chonnam National University, Kwangju, Korea  
(Received May 22, 1997)*

**Abstract**—In order to study the dyeability of reactive dyes fixable at neutral pH, three reactive dyes(DYE-NC, DYE-PC, and DYE-LC) were prepared by the reaction of Cibacron Brilliant Red 3B-A with nicotinic acid, pyridine, and lutidine, respectively.

FT-IR and UV/Vis spectrophotometry were used to identify the dyes prepared. While the maximum absorption wavelength ( $\lambda_{\max}$ ) of Cibacron Brilliant Red 3B-A was 515nm, the  $\lambda_{\max}$  of DYE-NC, DYE-PC, and DYE-LC were 522nm, 525nm, and 536nm, respectively. The  $\lambda_{\max}$  was shifted to the longer wavelength by introducing the electron donating groups to the pyridine ring of Cibacron Brilliant Red 3B-A.

All of the reactive dyes synthesized showed good exhaustion and fixation property to cotton fabric at higher temperature and neutral pH condition. It was regarded that the quaternary pyridinium ion functionated as the leaving group instead of the chloride ion. Among them, DYE-NC showed the best dyeability at the above condition. It was considered that the electron withdrawing carboxylic acid group in nicotinic acid enhanced the cationic property of nitrogen in pyridine ring, resulting the good reactivity with OH group in cellulose.

### 1. 서 론

폴리에스테르와 면의 혼방품(P/C)은 전세계 섬유 생산물중 10%를 차지하고 있다.<sup>1)</sup> 분산염료와 반응성 염료를 사용하는 P/C혼방염색중 반응성 염료의 염색 조건은 분산염료의 그것과는 매우 다르다.<sup>1,3~8)</sup> 따라서 이 혼방품의 염색시에는 2욕이나 1욕 2단의

염색 시스템이 필요하게 된다. 이에 따라 염색시간이 많이 소요되고 공정이 복잡하여 경제적인 손실이나 다른 문제점들이 발생하게 된다<sup>2~4,9)</sup> 또한 통상의 반응성 염료로 P/C혼방품을 염색할 때는 알칼리욕에서 실시하는데, 잔존하는 알칼리가 분산염료 및 폴리에스테르 섬유를 취화시키는 문제점을 발생시키게 된다.<sup>3,4,10,12)</sup> 이러한 문제점들을 개선하기 위한

방법으로 중성육 고착형 반응성 염료가 개발되었다. 일반적으로 중성육 고착형 염료의 탈리기로는 피리딘, 니코틴 산과 같은 4급 암모늄염기를 탈리기로 가지고 있다. 4급 암모늄염을 반응성 염료의 탈리기로 사용한다면 섬유와 반응하는 동안 산을 발생시키지 않으므로 알칼리를 따로 첨가하지 않아도 된다. 중성육 고착형 반응성 염료는 보통의 반응성 염료보다 낮은 pH, 높은염색 온도에서 염색하는데, 섬유속으로의 쉬운 침투와 높은 균염 효과를 얻을 수 있으며, 낮은 pH(중성)에서 염색함으로써 반응성 염료의 가수분해와 분산염료의 분해를 막을 수 있다. 따라서 폴리에스테르의 염색조건이 약산성이고 고온인 것을 생각할 때 중성육과 고온에서 염색이 가능하여 1욕 동시 염색이 가능하게 된다.<sup>1,12~15)</sup>

이러한 중성육 고착형 염료는 일본의 Nippon Kayaku에서 처음 Kayacelon의 상표명을 사용해서 시장에 내놓았다. 이후로 Croft, Lewis, Taylor 그리고 Renfrew 등에 의해 많이 연구되었다.<sup>1,12~15)</sup> 이들은 각각 4급 S-triazin형 반응성 염료의 합성과 응용 그리고 니코틴 산이 탈리기로 작용하는 반응성 염료의 예상치 못한 가수분해에 대해서 연구하였다.

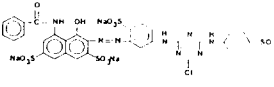
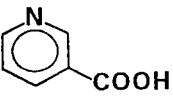

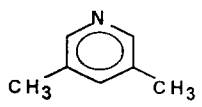
본 연구에서는 시판되고 있는 반응성 염료인 Cibacron Brilliant Red 3B-A에 피리딘(pyridine), 니코틴 산(nicotinic acid-carboxy pyridine), 루티딘(lutidine-3,5-dimethyl pyridine)을 반응시켜 새로운 반응성 염료인 DYE-NC, DYE-PC 및 DYE-LC를 각각 합성하고, 합성된 반응성 염료를 면직물에 염색했을 때 여러조건에 따른 흡진성, 고착성, 수세성 등을 측정하여 중성육 고착형 반응성 염료의 탈리기의 종류에 따른 염색성 변화를 살펴보았다.

## 2. 실험

### 2.1 시약

실험에 사용된 반응성 염료 Cibacron Brilliant Red 3B-A(Aldrich), 피리딘, 니코틴 산, 루티딘은 시판 특급품을 사용하였으며, Table 1에 이들 시약의 특성을 나타내었다. 이 외에 아세톤, 벤젠, 여러 가지 염 등은 시판 1급품을 사용하였다.

Table 1. Characteristics of dye intermediates.

Common Name	Structure	Mol. Wt.
Cibacron Brilliant Red 3B-A		995.23
Nicotinic acid		123.11
Pyridine		79.10
Lutidine		107.16

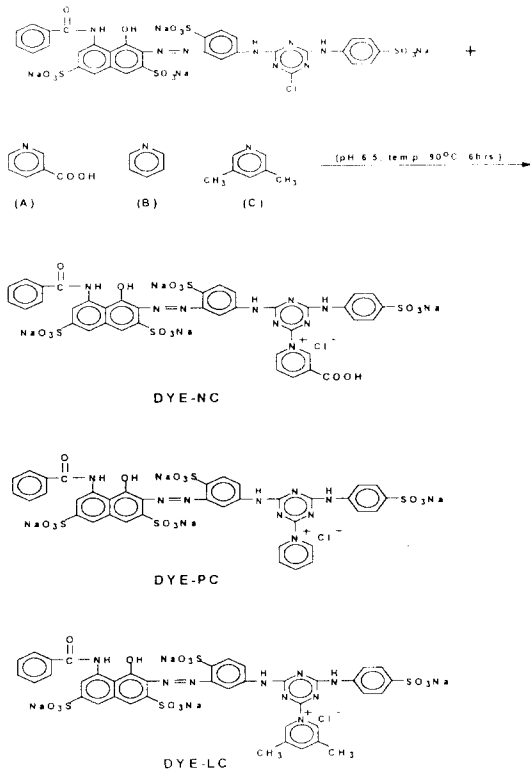
### 2.2 염료의 합성 및 정제<sup>1,13)</sup>

#### 2.2.1 염료의 합성

DYE-NC의 합성은  $1.4 \times 10^{-3}$  mol의 Cibacron Brilliant Red 3B-A(DYE-C)를 20ml 물에 녹인 용액에,  $2.8 \times 10^{-3}$  mol 니코틴산을 50ml 물에 녹이고 묽은 초산이나 묽은 탄산소다를 이용하여 pH를 6.5로 조정하여 니코틴 산 수용액을 가하였다. 그 후 용액을 교반시키면서 90°C에서 pH를 6.5로 하여 6시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 후 소금을 첨가하여 합성된 염료를 염색시켰다. 염색된 염료를 여과한 다음 상온으로 진공건조기에서 건조시켰다. DYE-PC는 니코틴 산 대신 피리딘을 이용하여 동일한 방법으로 합성하였고, 마지막으로 DYE-LC는 루티딘을 사용하여 동일한 방법으로 합성하였는데, 이와같은 합성 진행 경로를 Scheme 1에 나타내었다.

#### 2.2.2 염료의 정제<sup>16,17)</sup>

염료를 아세톤으로 수차례 수세한 후 DMF에 용해시키고, 이 용액을 여과하여 염료내에 존재하는 염 및 불순물을 먼저 제거하였다. 그 후 염료의 DMF 용액을 벤젠에 투입하여 염료를 침전시키고 이를 여과하였다. 여과 후 염료를 상온에서 건조하였으며, 위와 같은 방법으로 정제과정을 2회 반복하였다.



Scheme 1. Preparation routes of the DYE-NC, DYE-PC, and DYE-LC from the Cibacron Brilliant Red 3B-A with (a) nicotinic acid, (b) pyridine, and (c) lutidine, respectively.

2.3 염색

3종의 합성한 염료 및 Cibacron Brilliant Red 3B-A를 사용하여 각각의 조건에 따른 염색성을 알아보기 위해 pH(3~11), 온도(70~130°C), 전해질 농도(30~200g/l), 염료농도(1~5%, o.w.f.) 및 시간을 변경시켜가며 정련 표백된 면포 1g을 염색하고, 염색 후 Triton X-100(1g/l)를 이용하여 100°C에서 30분간 수세하고 건조하였다. 염색시험기로는 실험실용 염색기를 사용하였다. 염색공정도를 Scheme 2에 나타내었다.

2.4 분석

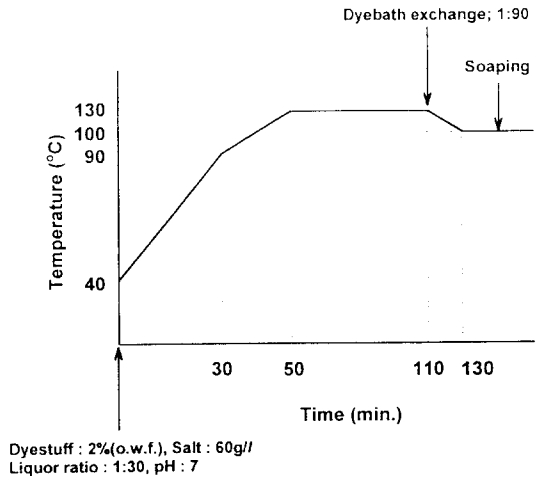
2.4.1 FT-IR 분광분석

염료와 KBr을 혼합하여 펠렛상으로 만든 다음 Ni-

colet 520 FT-IR spectrophotometer(U.S.A)를 이용하여 시험하였다.

2.4.2 UV/Vis 분광분석

UV/Vis spectrophotometer(UV-2101PC, Shimadzu, Japan)를 이용하여 염액의 농도 및 염료의 최대흡수파장(mmax)을 측정하였다.



Scheme 2. Dyeing condition of cotton fabric with the reactive dyes.

3. 결과 및 고찰

3.1 염료구조의 확인<sup>18,19)</sup>

Fig. 1에 니코틴 산, 피리딘 그리고 루티딘의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 피리딘의 스펙트럼을 보면 3000cm<sup>-1</sup> 부근에서 피리딘 환의 CH신축진동에 의한 흡수대를 관찰할 수 있으며 1750cm<sup>-1</sup>에서 피리딘 환의 C=C, C=N의 평면밖 진동에 의한 특성 흡수대가 나타나고 있다. 니코틴 산의 스펙트럼에서는 3500cm<sup>-1</sup>에서 2800cm<sup>-1</sup>에 넓게 걸쳐 피리딘 환에 도입되어 있는 카르복시 산의 수산기 흡수대를 볼 수 있으며 이 위치에 피리딘 환의 CH 신축진동의 흡수대도 겹쳐 있는 것으로 보인다. 또한 약 1700cm<sup>-1</sup>에서 카르복시 산의 C=O에 기인한 흡수대를 관찰할 수 있다 루티딘의 스펙트럼에서도 전술한 피리딘 환의 특성 흡수대가 3000cm<sup>-1</sup>, 그리고 1700cm<sup>-1</sup>에서 보여지고 있으며 3000cm<sup>-1</sup> 부근의 흡수대가 피

리딘의 경우보다 넓게 관찰되는 것은 루티딘에 치환되어 있는 CH<sub>3</sub>의 특성 흡수대가 합쳐져 나타나기 때문으로 생각된다.

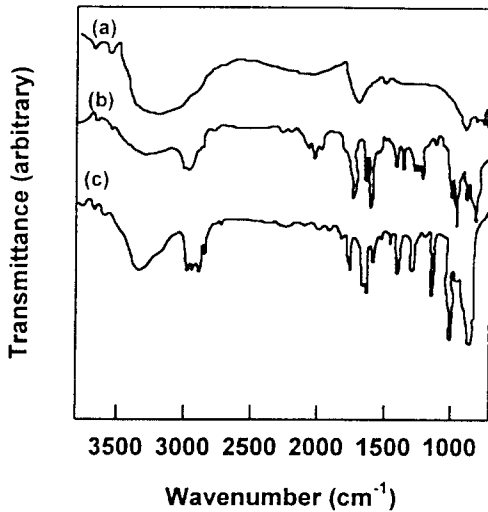


Fig. 1 Comparisons of FT-IR spectra of (a) nicotinic, (b) pyridine, and (c) Iuti-dine.

한편, Fig. 2에는 Cibacron Brilliant Red 3B-A 그리고 본 실험에서 합성한 DYE-NC, DYE-PC, DYE-LC의 스펙트럼을 각각 나타내었다. 4종의 염료 모두 3400cm<sup>-1</sup>부근에서 흡수대를 보이고 있다. Cibacron Brilliant Red 3B-A의 경우는 흡수대의 강도가 적지만, 다른 합성 염료들은 이 위치에서 모두 Cibacron Brilliant Red 3B-A보다 더욱 큰 흡수대를 보이고 있다. 이것은 염료 본체에 피리딘 환이 도입되면서 피리딘 환의 CH 신축진동 흡수대가 겹쳐진 결과라고 생각되어진다. 이 중 DYE-NC의 흡수대가 상대적으로 가장 크게 보이는 것을 알 수 있는데 이는 피리딘 환에 도입된 카르복시 산의 수산기 흡수대의 영향인 것으로 생각된다. 또한 합성한 염료들의 스펙트럼에서 1700cm<sup>-1</sup>근처에서 각각 흡수대가 보이는 것을 알 수 있는데, 이것은 모두 중성옥 고착형 반응성 염료가 탈리기로써 갖추어야 할 4급 암모늄염형인 피리딘 환의 C=N, C=C 평면 밖 진동으로 인해서 관찰되어지는 흡수대로 생각되어진다. 이들 중 DYE-NC의 것이 상대적으로 크게 나타나는 것을

알 수 있는데 이것은 전술하였던 카르복시 산의 C=O의 신축진동에 기인한 흡수가 더해졌기 때문으로 여겨진다. 이와 같이 합성한 염료들의 스펙트럼으로부터 탈리기들의 특성 흡수대가 잘 나타나고 있는 것으로 보아 염료가 모두 잘 합성되었음을 확인할 수 있었다.

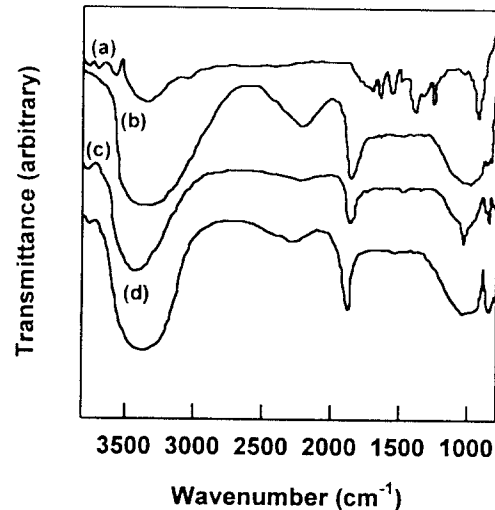


Fig. 2 Comparisons of FT-IR spectra (a) Cibacron Brilliant Red 3B-A, (b) DYE-NC, (c) DYE-PC, and (d) DYE-LC.

Fig. 3에는 각 염료들의 UV/Vis 스펙트럼을 나타내었다. 모든 염료는 적색을 띠고 있었다. Cibacron Brilliant Red 3B-A의 최대 흡수파장은 515nm이었으나, DYE-NC, DYE-PC, DYE-LC는 각각 522nm, 525nm, 그리고 536nm를 나타내고 있는 것으로부터 피리딘 환에 전자공여성의 치환기가 도입됨으로서 최대 흡수파장이 장파장으로 변하는 것을 확인할 수 있었다.

### 3.2 염색성

#### 3.2.1 pH의 영향

Fig. 4에 염료농도 2% (o.w.f.), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>농도 60g/l, 옥비를 1 : 30으로하여 130°C에서 60분간 염색시켰을 때 염욕의 pH변화에 따른 흡진률을 나타내었으며, Fig. 5에는 염색 후 가수분해된 염료 및 미고착 염료를 제거한 고착물을 나타내었다. 흡진률과 고착

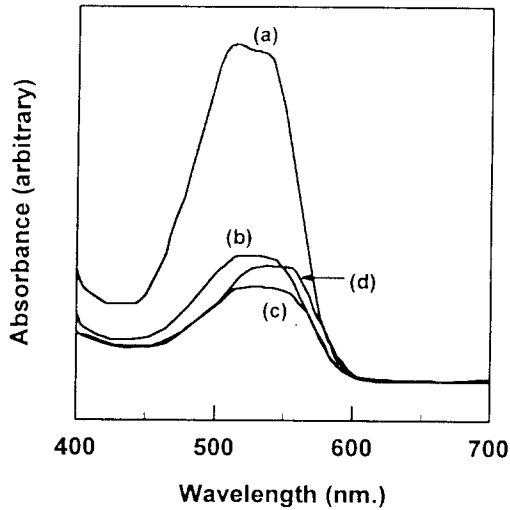


Fig. 3 UV/Vis spectra of dyes : (a) Cibacron Brilliant Red 3B-A, (b) DYE-NC, (c) DYE-PC, and (d) DYE-LC.

를 모두 산성 및 알칼리성 영역 보다도 중성인 pH에서 가장 높게 나타나고 있는 것을 알 수 있었다. 일반적으로 반응성 염료는 중성욕에서 흡진시키고 알칼리욕에서 고착시키는 방법으로 염색한다. Fig. 5에 함께 나타낸 Cibacron Brilliant Red 3B-A의 경우에서도(이 경우 130°C에서는 분해되어 염착이 불량하므로 70°C에서 고착시켰음) 알칼리성 영역에서 고착률이 높아지는 것을 확인할 수 있다. 그러나 중성욕 고착형 반응성 염료의 경우에는 일반 반응성 염료와는 다르게 염료의 흡진과 더불어 섬유 상에서 친핵 치환 반응이 일어나 고착되는 것으로 알려져 있다.<sup>2,5,6,11,12)</sup> Croft<sup>1)</sup> 등은 4급 암모늄염을 탈리기로 가지고 있는 중성욕 고착형 반응성 염료가 이미 양이온의 형태를 취하고 있는 특성 때문에 알칼리욕에서 셀룰로오스와 반응하지 않고 중성욕에서 반응하며, 염액의 온도를 상승시키므로써 셀룰로오스와 염료간의 반응성을 향상시킬 수 있다고 보고하였다. 따라서 본 실험에서 합성한 염료들의 고착률이 중성욕에서 가장 우수한 것도 그 때문으로 생각된다.

한편, 중성욕에서 DYE-NC의 흡진률 및 고착률이 가장 높은 것을 알 수 있었다. 니코틴 산은 피리딘 환의 메타위치에 카르복시 산기가 있는 구조이다. 이 카르복시 산은 전자를 흡인하는 성질을 가지고

있으며, 그 결과 피리딘 환에 있는 질소의 양이온성이 보다 더 높아질 것으로 보인다. DYE-NC의 흡진률 및 고착률이 가장 높은 것은 피리딘 환에 있는 질소의 양이온성 증가로 셀룰로오스와 친핵 치환 반응성이 높아졌기 때문으로 생각된다.

이와는 반대로 피리딘 환에 전자공여성인 메틸기가 도입된 루티딘의 경우에는 흡진성과 고착성이 떨어질 것으로 예상하였으며 Fig. 4와 5의 결과에서 이를 확인할 수 있었다. 한편, Fig. 6에는 15분동안 100°C에서 수세를 했을 때 수세 횟수에 따른 탈착량을 나타내었다. DYE-NC의 경우에 탈착량이 다른 염료에 비해 낮은 것을 알 수 있었으며, 이로부터서도 DYE-NC의 고착성이 크다는 것을 확인할 수 있었다. 즉 다른 염료에 비해 미고착 염료가 적어서 가장 적은 양의 염료가 탈착되어 나오는 것으로 생각하였고, 그와 반대로 고착성이 가장 낮은 DYE-LC는 가장 많은 양의 미고착 염료가 탈리되어 나왔다고 생각하였다.

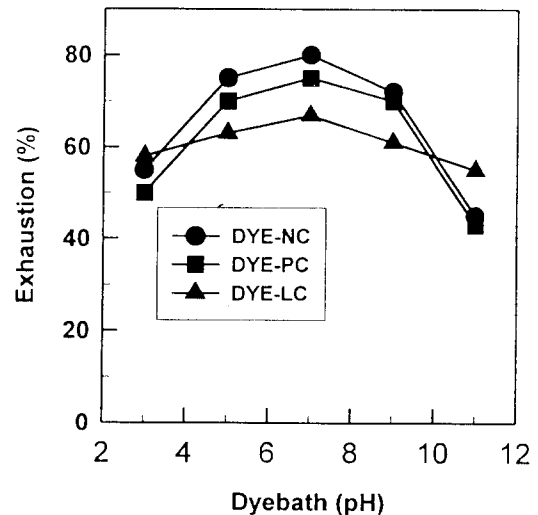


Fig. 4 Effect of dye bath pH on the exhaustion of dyes.

### 3.2.2 온도의 영향

Fig. 7과 Fig. 8에 염료농도 2% (o.w.f.),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  농도 60g/l, 욕비를 1 : 30으로 하여 pH 7에서 60분간 염색시켰을 때 염액의 온도에 따른 흡진률과 고착률을 나타내었다. Cibacron Brilliant Red 3B-A의

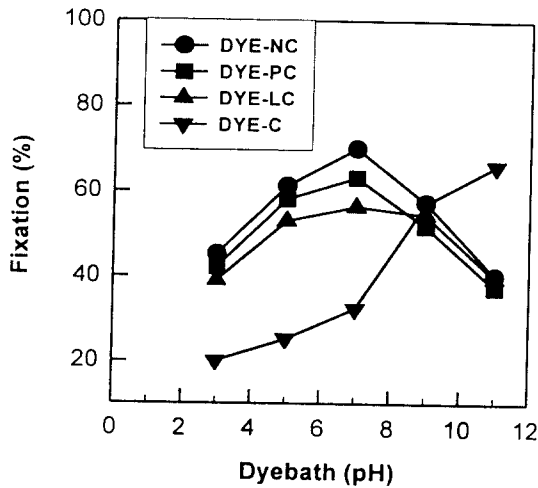


Fig. 5 Effect of dyebath pH on the fixation of dyes.

dyestuff : 2% (o.w.f), salt conc. : 60g/l  
 Liquor ratio : 1 : 30, dyeing time : 60min,  
 dyeing temp. : 130°C(70°C)

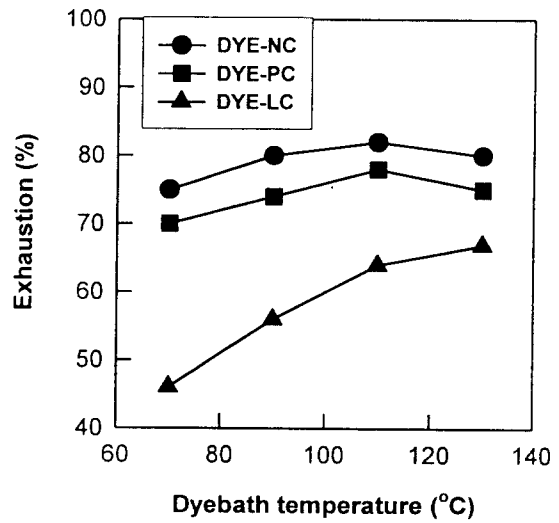


Fig. 7 Effect of dyebath temperature on the exhaustion of dyes.

dyestuff : 2% (o.w.f), salt conc. : 60g/l  
 Liquor ratio : 1 : 30, dyeing time : 60min,  
 dyebath pH : 7

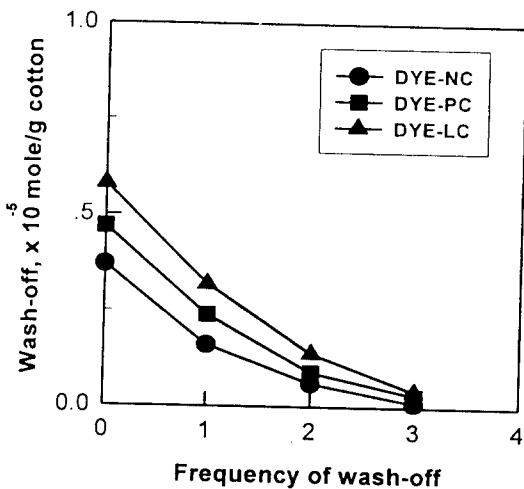


Fig. 6 Wash-off of the dyes from cotton fabrics.

Triton X-100 : 1g/l, Liquor ratio : 1 : 30,  
 washing time : 15min.,  
 washing temp : 100°C

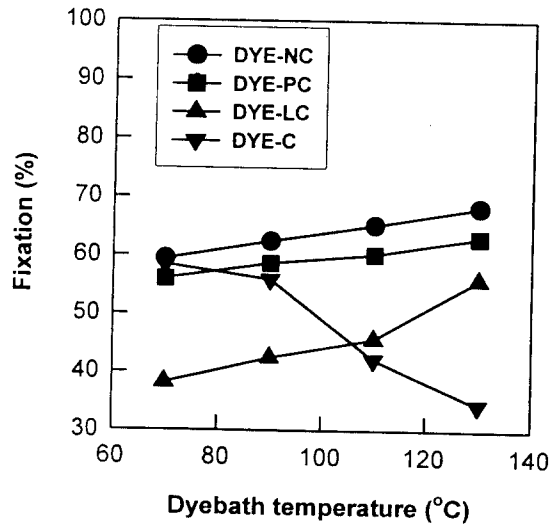


Fig. 8 Effect of dyebath temperature on the fixation of dyes.

dyestuff : 2% (o.w.f), salt conc. : 60g/l  
 Liquor ratio : 1 : 30, dyeing time : 60min,  
 dyebath pH : 7(11)

경우에서는(pH 11에서 고착시켰음) 실험한 온도 범위 중 70°C에서 가장 높은 고착률을 보였으나(Fig. 8) 중성용 고착형 반응성 염료의 경우에는 온도가 상승할수록 고착률이 높아짐을 알 수 있었다. 이것은 염색온도가 높을수록 셀룰로오스와 반응성이 더욱 커지고, 온도가 높아짐에 따라 염료의 확산속도 또한 빨라져 나타난 결과라고 여겨진다. 이들 온도에 따른 그림에서도 DYE-NC가 가장 좋은 염색성을 보이는 것을 알 수 있는데 이 또한 피리딘 환에 도입되어 있는 카르복시산의 전자흡인성 때문이라 생각된다. 일반적으로 폴리에스테르는 약산성 내지는 중성용의 고온에서 분산염료로 염색한다. 따라서 이상과 같은 결과를 종합해 볼 때 본 실험에서 합성한 중성용 고착형 반응성 염료를 사용하여 폴리에스테르와 면의 혼방품을 동일욕에서 1단으로 염색하는 공정이 가능하다고 생각된다.<sup>2)</sup>

3.2.3 전해질의 영향

반응성 염료를 면염색에 사용할 때 보통 직접 염료보다 직접성이 낮기 때문에 많은 양의 전해질을 사용한다. Fig. 9에 전해질의 농도를 30~200g/l로 변화시키며 40°C에서 130°C까지 승온시켜 60분 동안 흡진시킨 후의 결과를 나타내었다. 그림에서 전해질의 농도가 증가할수록 흡진량이 증가하고 있음을 알 수 있다. 이는 전해질의 양이 증가할수록 먼섬유의 제타전위( $\zeta$ -potential)가 감소하였기 때문에 흡진량이 증가한 것으로 보이며, DYE-NC의 경우에는 전해질의 영향을 크게 받지 않으나 DYE-LC의 경우에는 전해질의 영향을 보다 크게 받음을 알 수 있었다.

3.2.4 염욕의 농도에 따른 영향

Fig. 10은 염료의 농도를 1~5% (o.w.f.)로 변화시키며 온도 130°C, pH7에서 욕비 1 : 30으로 60분 동안 흡진시킨 후의 결과를 나타내었다. 모든 합성 염료가 염욕 농도의 증가에 따라 거의 직선적으로 증가하는 형태의 흡진률을 보이고 있다. 이처럼 모든 염료의 경우 그다지 직선의 형태에서 많이 벗어나지는 않는 것을 보아 모두 빌드업(build up)성이 우수할 것으로 생각된다.

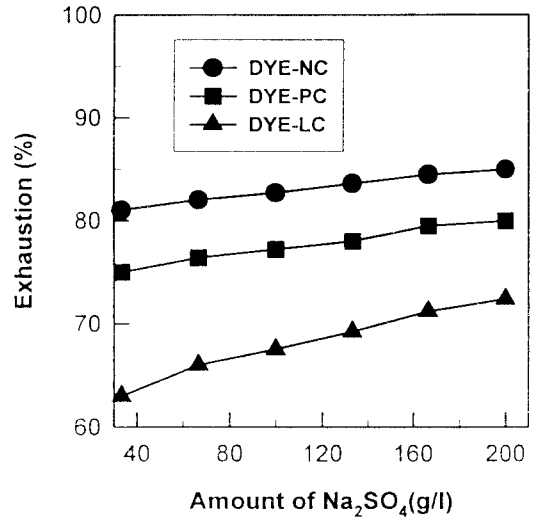


Fig. 9 Effect of salt concentration of the exhaustion of dyes.

dye stuff : 2% (o.w.f), bath ratio : 1 : 30  
 dyeing time : 60min., dyebath pH : 7,  
 dyeing temp. : 130°C.

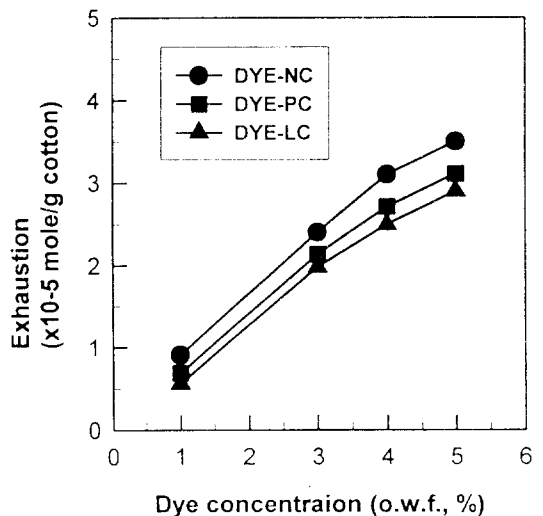


Fig. 10 Effect of dye concentration on the exhaustion of dyes.

salt conc. : 60g/l, Liquor ratio : 1 : 30  
 dyeing time : 60min., dyebath : 7,  
 dyeing temp. : 130°C.

#### 4. 결 론

Cibacron Brilliant Red 3B-A로부터 니코틴 산, 피리딘, 루티딘을 반응시켜 중성육 고착형 반응성 염료인 DYE-NC, DYE-PC, DYE-LC를 합성하고 이의 면섬유에 대한 염색성을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 합성한 모든 중성육 고착형 반응성 염료는 적색계열의 색상을 나타내었으며 피리딘 환에 전자공여성기가 도입될수록 최대 흡수파장이 장파장으로 변화였다.
2. 탈리기인 피리딘 환에 전자 흡인성기가 도입될수록 고온의 중성육에서 염색성이 우수하였다.

#### 5. 참고문헌

1. S. N. Croft, *Journal of The Society Dyers and Colorists*, **108**, 195(1992).
2. N. Norimura, *American Dyestuff Reporter*, Feb., 28(1985).
3. 김노수, 김석홍, *한국섬유공학회지*, **28**(8), 94 (1991).
4. 김노수, 김석홍, *한국섬유공학회지*, **28**(8), 114 (1991).
5. J. P. Luttringer, *Textile Chemist and Colorist*, **25**(5), 25(1993).
6. A. H. M. Renfrew, *Rev. Prog. Coloration*, **20**, 1(1990).
7. H. L. Needles, *Journal of The Society Dyers and Colorists*, **106**, Dec., (1990).
8. E. R. Trotman, "Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibers", 5th ed., p. 508, Charles Griffin & Co. Ltd., London, (1975).
9. C. Preston, "The Dyeing of Cellulosic Fibers", p.320, Dyers' Company Publications Trust, London, (1986).
10. David R. Waring and Geoffery Hallas, "The Chemistry and Application of Dyes", p. 315, Plenum Press, New York, (1990).
11. J. Pashley, *Journal of The Society Dyers and Colorists*, **109**, Dec., 379(1993).
12. T. Sugimoto, *Journal of The Society Dyers and Colorists*, **108**, Nov., 497(1992).
13. J. A. Taylor and A. H. M. Renfrew, *Journal of The Society Dyers and Colorists*, **106**, July/Aug., 230(1990).
14. J. R. Aspland, *Textile Chemist and Colorist*, **25**, Aug., (1993)
15. Geoffery Hallas, "Colorant and Auxiliaries", p. 331, Society of Dyers and Colorist, (1990).
16. Charles H. Giles, *Textile Research Journal*, June, 509(1962).
17. J. C. Brown, *Journal of The Society Dyers and Colorists*, **76**, 536(1960).
18. 박운철, 상지현, 김진우, *한국섬유공학회지*, **31**(5), 401(1994).
19. Socrates, George, "Infrared Characteristic Group Frequencies", p.6, 27, 64, 91, John Wiley & Sons, Ltd., (1980).
20. 홍성학, 최창남, 김상률, *한국섬유공학회지*, **33**(2), 134(1996).
21. T. W. Solomons, "Fundamentals of Organic Chemistry", p. 192, John Wiley & Sons, Ltd., (1986).