

〈研究論文(學術)〉

아미노아조벤젠계 분산염료의 치환기와 염색성과의 관계

김성동 · 곽태수 · 이인열

건국대학교 공과대학 섬유공학과

(1997년 8월 7일 접수)

Relationship between Substituents of Aminoazobenzene Disperse Dyes and Dyeing Properties

Sung Dong Kim, Tae Soo Kwak and In Yeol Lee

Dept. of Textile Engineering, Kon Kuk Univ., Seoul, Korea

(Received August 7, 1997)

Abstract— Four aminoazobenzene disperse dyes derived from different N-ethyl-N-substitutedalkylanilines and 2-chloro-4-nitroaniline, were synthesized and their chemical structure were analyzed by 500 MHz NMR spectroscopy. The wavelength of maximum absorption of the synthesized dyes, which was dependent on the electron withdrawing ability of the substituent, was in the range of 499.5~526.0nm. As terminal substituent became polar, the dyeing rate of disperse dye increased, and the exhaustion rate of dyes having cyano or hydroxy group became lower, that of the dye having acetoxy group higher. The wash fastness of polyester fabric dyed with disperse dyes possessing the polar group improved probably due to the increased dye-fiber interaction.

1. 서 론

여러 가지 좋은 물성을 가진 폴리에스테르 섬유는 현재 가장 중요한 의류용 소재이고, 이 섬유는 소수성이 높고 구조가 치밀하기 때문에 염색을 하기 위하여는 역시 소수성이면서 분자의 크기가 비교적 작은 분산염료가 사용되고 있다. 분산염료의 70% 이상을 차지하고 있는 아조염료의 대표적인 화학구조는 4-아미노아조벤젠인데, 이러한 염료들은 구성하는 치환기의 종류, 수 그리고 위치에 따라 색상과 염색성 및 견뢰도가 많이 달라지게 된다.

최근들어 공해가 사회문제로 대두되면서 염색후

미고착염료를 줄이는 것이 염료업계의 주된 연구 방향이다¹⁻²⁾. 이를 위하여는 염료의 염착률을 높이는 것이 가장 중요하다. 염료의 염착률에 영향을 주는 인자로는 직물의 조직이나 밀도, 섬유의 미세구조, 염료 고유의 친화력, 염색설비, 승온속도와 염색온도, 염색조제와 액비 등을 들 수 있는데, 이 중에서 염료의 섬유에 대한 고유 친화력은 염료의 화학구조 변화와 밀접한 관련이 있다³⁾. 분산염료 중의 각종 치환기가 색상과 견뢰도에 미치는 영향에 관한 보고는 많이 있는 반면⁴⁻⁸⁾, 치환기가 염색속도와 염착률에 미치는 영향에 관한 연구는 의외로 드물다⁹⁾. 아미노아조벤젠형 분산염료의 말단에 메틸기부터

핵심기까지 탄소수가 다른 알킬기를 치환기로 도입시키고, 이러한 분산염료들의 폴리에스테르 직물에 대한 염색성을 비교해 본 결과, 비극성인 알킬 치환기의 길이가 길어질수록 염료의 부피가 증가하게 됨으로써 일반적으로 분산염료의 염색속도는 떨어지고 염착률도 저하하였고, N-ethyl기를 갖는 분산염료가 염착률도 높고 염색속도도 비교적 빠른 것을 보고하였다¹⁰⁾. 본 연구는 아미노아조벤젠형 분산염료의 치환말단기로 2개의 N-ethyl기를 갖는 염료를 기준으로 하고, 하나의 N-ethyl기 대신에 시아노에틸기, 하이드록시에틸기, 아세톡시에틸기를 각각 도입한 염료를 합성하고, 이들 염료 구조 중에 존재하는 시아노기, 수산기, 에스테르기 등의 극성기가 분산염료의 염색성에 미치는 영향을 비교 검토하고자 한다.

2. 실험

2.1 중간체 및 염료의 합성

합성시 출발물질은 모두 시판되고 있는 1급시약을 사용하였고, 본 연구에서 커플링 화합물로 사용한 중간체는 N-ethylaniline과 적절한 시약을 반응시켜 얻었고, 분산염료들의 합성방법은 유사하므로, 2-chloro-4-nitro-4'-(N,N-diethyl)-amino-1,1'-azobenzene의 합성방법만을 아래에 기술하였다. 합성한 중간체 및 염료의 화학구조는 주로 500MHz NMR (AMX-500, Bruker)를 사용하여 확인하였고, 염료의 최대흡수파장(wavelength of maximum absorption, λ_{max})과 몰흡광계수(molar extinction coefficient, ϵ_{max})를 측정하기 위하여 UV/Vis spectrophotometer (Shimadzu UV-160A)를 이용하였다.

2.1.1 N-ethyl-N-cyanoethyl-aniline의 합성

N-ethylaniline 12.65ml(0.1mol)를 물 0.5ml, acrylonitrile 13.2ml(0.2mol)와 혼합하고 $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 0.5g을 촉매로 하여 하룻밤 동안 reflux시켰다. 생성물을 소량의 메탄올에 녹여 여과시킨 후 여과된 액체를 증류시켜 3.13g의 crude product를 얻었고, 이를 column chromatography(chloroform과 hexane의 1 : 1 혼합물을 용리액으로 사용)하여 원하는 물질 1.37g(yield 79.7%)을 얻었다.

2.1.2 N-ethyl-N-hydroxyethyl-aniline의 합성

물 15ml에 $NaHCO_3$ 10.92g(0.1mol)과 N-ethylaniline 12.64ml(0.1mol)를 혼합하여 가열하고, 90°C에서 bromoethanol 12.31ml(0.2mol)를 서서히 첨가시키고 하룻밤 동안 reflux시켰다. 실온으로 냉각시키고 여과한 후 유기액체층을 분리했다. 얻어진 유기액체는 16.50g(yield 100%)으로 분석 결과 순수한 물질임이 판명되어 더 이상의 정제를 하지 않았다.

2.1.3 N-ethyl-N-acetoxyethyl-aniline의 합성

N-ethyl-N-hydroxyethyl-aniline 31.43g(0.19mol)과 acetic acid 43.62ml(0.76mol)과 촉매로 진한 황산 1.90ml를 투입한 후 2시간 동안 반응시키고 실온으로 냉각시켰다. 생성물에 다량의 물을 가해서 잘 흔들어진 후 유기액체층을 분리하였다. 분리된 유기액체에 5%의 $NaHCO_3$ 를 가해 수세하면, 이산화탄소가 발생하면서 잔류한 초산이 제거된다. 액체의 pH가 약알칼리가 될 때까지 수세를 반복한 뒤 유기액체층을 다시 분리했다. 분리된 유기액체 18.73g을 column chromatography (chloroform과 hexane의 1 : 1 혼합물을 용리액으로 사용)하여 순수한 물질 12.07g(yield 29%)을 얻었다.

2.1.4 2-chloro-4-nitro-4'-(N,N-diethyl)-amino-1,1'-azobenzene의 합성

Sodium nitrite 1.45g(0.02mol)을 잘게 부취 건조시킨 뒤, 5°C의 ice bath에서 진한 황산 10ml에 투입시키고 60°C로 온도를 상승시켜 nitrosylsulfuric acid를 만든 후 10°C 이하로 냉각시켰다. 디아조 화합물인 2-chloro-4-nitroaniline 3.45g(0.02mol)을 비극성 초산 40ml에 녹인 후 실온으로 냉각시키고, 15°C를 유지하면서 이 용액에 nitrosylsulfuric acid를 서서히 첨가한 후 1시간 동안 반응시켜 디아조화시켰다. 25ml의 초산에 N,N-diethylaniline 3.20g(0.02mol)을 녹여 만든 용액을 15°C를 유지하면서 디아조화염 용액을 서서히 첨가하고 1시간 동안 반응시켰다. 합성된 염료 용액에 5배 가량의 물을 부어 염료를 침전시키고 여과한 후, 이것을 Na_2CO_3 수용액에 분산시켜 초산을 제거하고 메탄올로 재결정하여 순수한 염료 5.64g(yield 95%)을 얻었다.

2.2 염색성 실험

피염물로 경/위사 모두 75D/36F이고, 210/5cm×191/5cm의 밀도를 가진 폴리에스테르 필라멘트 직물을 사용하였다.

2.2.1 염색 실험

염색은 액비 1 : 60, pH 4.0~4.5, 분산제(Disper N-700, 명성화학) 1g/l의 조건으로, 염색개시온도 50℃, 승온온도 1℃/min, 그리고 130℃에서 60분동안 유지하는 일반적인 고온 염색법으로 행하였으며 염색기는 Polymat(Ahiba) 시험염색기를 이용하였다. 염색후 80℃에서 20분간 NaOH 2g/l, Na₂S₂O₄ 2g/l, soaping agent 2g/l 조건에서 환원세정하였다.

2.2.2 승온염착곡선의 작성

2% o.w.f.의 농도로 염색하면서 염색시간 10분마다 염색물을 채취하고 환원세정을 거친 뒤 적당량의 N,N-dimethylformamide(DMF)로 150℃에서 염료를 추출한 다음, 염색 시간별로 염착된 염료의 양을 Lambert-Beer 법칙에 의거하여 미리 작성한 검량선을 이용하여 구하였다.

2.2.3 빌드업성 측정

염색시 사용한 염료의 양과 직물에 염착된 염료의 양과의 관계를 파악하기 위해 1, 2, 3, 4% o.w.f.의 4가지 농도로 130℃에서 60분간 염색한 후, 실험 2.2.2와 같은 방법으로 염착된 염료의 양을 구하였다.

2.2.4 세탁견뢰도 실험

분산염료의 세탁견뢰도를 비교하기 위하여 염색된 폴리에스테르 직물(10cm×5cm)에 5cm×5cm 크기의 폴리에스테르 백포와 면 백포를 각각 1장씩 나란히 봉합시켜, 세정제 5g/l, Na₂CO₃ 2g/l로 만든 세정액 100ml에 금속구슬 10개와 함께 넣고 70℃에서 45분간 세탁하는 KS K 0430법으로 세탁견뢰도를 측정했다. 봉합포의 오염정도는 CIELAB 색차 표계를 이용하여 $\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$ 식으로 구하였는데, 측색기는 Color-Eye 3100(Macbeth)를 사용하였고, 광원은 D65, 시야는 10°의 조건에서 측정하였다.

2.2.5 염료의 밀도 및 용해도 상수의 측정

염료의 밀도는 pycnometer를 사용하여 비중법

(specific gravity method)¹¹⁾으로 구했으며, 이렇게 구한 밀도와 Hoy's data¹²⁾를 이용해 분산 염료의 용해도 상수를 계산했다.

3. 결과 및 고찰

3.1 커플링 화합물 및 염료의 합성과 구조 분석

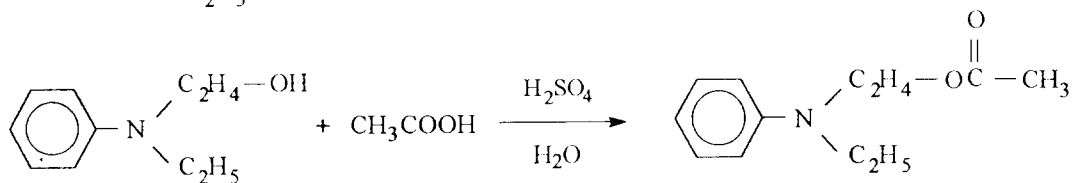
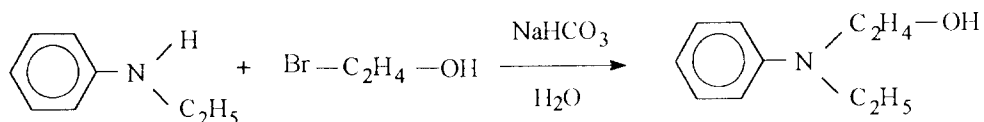
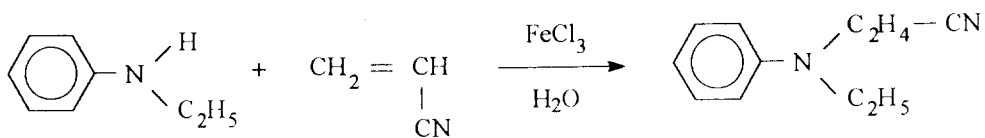
3.1.1 커플링 화합물 및 염료의 합성

아조 염료는 대부분 디아조 화합물과 커플링 화합물을 결합시켜 얻을 수 있으며, 본 연구에서 사용한 분산염료의 합성경로를 Scheme 1에 나타내었다. 커플링 화합물로 N,N-diethylaniline은 시판되는 시약을 구입하여 사용하였고, N-ethyl-N-cyanoethyl-aniline은 N-ethylaniline과 acrylonitrile과의 친핵성 첨가반응, N-ethyl-N-hydroxyethylaniline은 N-ethylaniline과 bromoethanol과의 친핵성 치환반응, N-ethyl-N-acetoxyethylaniline은 N-ethyl-N-hydroxyethylaniline과 초산과의 에스테르화 반응을 통하여 합성할 수 있었다. 디아조 화합물로는 2-chloro-4-nitroaniline을 공통적으로 사용하였는데, 이 화합물은 염소와 니트로기 등의 2개의 전자끄는기로 인하여 아미노기의 염기성이 낮기 때문에 nitrosylsulfuric acid법에 의하여 디아조화시켰고, 이렇게 만든 diazonium salt를 커플링 화합물의 초산 용액에 첨가하여 분산염료를 만들었고, 순서대로 D1부터 D4라 명명하였다.

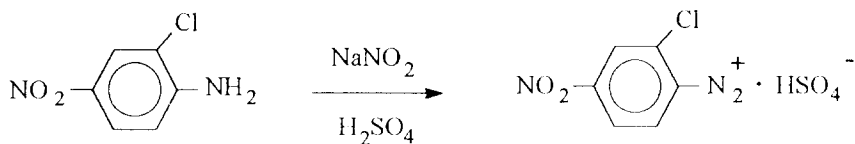
3.1.2 커플링 화합물 및 염료의 구조분석

합성한 커플링 화합물과 분산염료들의 NMR 스펙트럼은 유사하기 때문에 대표적으로 아래의 두 화합물에 대한 구조 분석만을 기술하였다. Fig. 1은 N-ethyl-N-acetoxyethylaniline의 NMR 스펙트럼인데, 여기서 7.21ppm(triplet, 2H), 6.71ppm(doublet, 2H), 6.69ppm(triplet, 1H)의 피크들은 각각 아미노기의 meta-, ortho-, para- 위치에 존재하는 방향족 수소에 기인한다. 3.40ppm(quartet, 3H)과 1.16ppm(triplet, 2H)의 두 피크는 질소원자에 결합한 ethyl기에 기인한다. 2.03ppm의 singlet peak는 카르보닐기에 연결된 methyl기, 4.21ppm(triplet, 3H)의 피크는 산소 원자에 연결된 methylene기, 그리고 3.54ppm(triplet, 3H)의 피크는 질소 원자에 연결

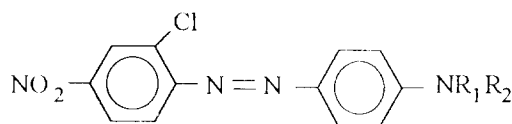
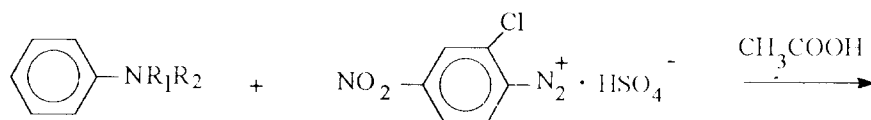
1. Synthesis of coupling component



2. Diazotization



3. Coupling reaction



Disperse dye	R1	R2
D1	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
D2	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ CN
D3	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ OH
D4	C ₂ H ₅	C ₂ H ₄ OCOCH ₃

Scheme 1. Formation of disperse dyes from 2-chloro-4-nitroaniline and N-ethyl-N-substituted-alkylaniline.

된 methylene기에 해당되므로, 원하는 화학구조를 갖는 물질이 합성되었음을 알 수 있었다.

Fig. 2는 2-chloro-4-nitro-4'-(N-ethyl-N-acetoxyethyl)amino-azobenzene의 NMR 스펙트럼을 나타

낸 것으로 8.38ppm(singlet, 1H), 8.15ppm(doublet, 1H), 7.76ppm(doublet, 1H)의 세 피크는 염료구조 중에서 디아조 화합물의 벤젠고리에 위치한 수소들에 각각 해당하고, 7.93ppm(doublet, 2H), 6.81ppm

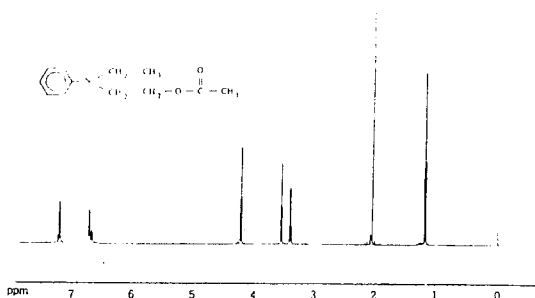


Fig. 1 ¹H NMR spectrum of N-ethyl-N-acetoxyethylamine.

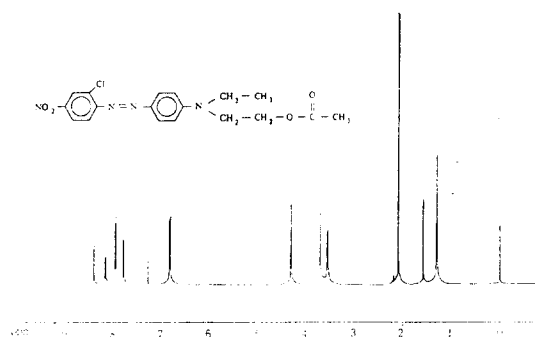


Fig. 2 ¹H NMR spectrum of 2-chloro-4-nitro-4'-(N-ethyl-N-acetoxyethyl)amino-1,1'-azobenzene.

(doublet, 2H)의 두 피크들은 커플링 화합물의 벤젠고리에 존재하는 수소에 기인한다. 1.28ppm(triplet, 3H)의 피크는 methyl기의 피크이고, 2.06ppm(singlet, 3H)의 피크는 카르보닐기에 연결된 methyl기에 존재하는 수소에 해당한다. 나머지 3개의 피크들은 인접하고 있는 원자들에 따라 각각 4.29ppm(triplet, 2H), 3.69ppm(triplet, 2H), 3.55ppm(quartet, 2H)에서 나타나고 있으므로 원하는 화합물이 정확하게 합성되었음을 확인할 수 있었다.

3.2 합성한 분산염료의 λ_{max}

합성한 4가지 분산염료의 색상은 모두 적색계통이었고, 이들의 λ_{max}과 ε_{max}를 Table 1에 나타 내었다. 두 개의 ethyl기가 치환된 염료 D1의 λ_{max}이 526nm로 제일 길고, 하나의 ethyl기와 하나의 cyanoethyl가 치환된 염료 D2의 λ_{max}은 499.5nm로 제일 짧았다.

염료 분자 중의 치환기의 종류와 위치 및 수가 염료의 최대흡수파장에 영향을 미치는 것은 잘 알려진 사실이다. 일반적으로 분자내 전하 이동(intramolecular charge transfer)이 용이하도록 치환기가 배치되어 있으면 염료 분자의 dipole moment가 증가하게 되어 극성 용매 중에서 염료의 들뜬상태가 안정화하므로 심색 이동이 일어나게 되고, 그렇지 않은 경우 천색이동이 일어난다⁶⁾. 두 개의 N-ethyl기를 가지고 있는 D1 염료를 기준으로 비교하면, 강한 전자끄는 기인 시아노기는 N-ethylene기의 전자제공을 억제함으로써 분자내 전하이동을 저해하기 때문에 D2 염료는 D1 염료보다 26nm 정도의 천색이동을 하고, 시아노기보다는 약하지만 역시 전자를 잡아 당기는 에스테르기를 갖는 D4 염료도 같은 이유로 16nm의 천색 이동하는 것을 알 수 있다. 수산기가 벤젠고리에 직접 치환되어 있는 경우 공명에 의하여 수산기는 전자공여성을 띠게 되나, D3 염료에서와 같이 수산기가 지방족 사슬에 연결되어 있으면 산소 원자의 전기음성도가 높기 때문에 수산기는 전자끄는 성질을 나타내게 된다¹³⁾. 측정된 D3염료의 λ_{max}은 525nm로 D1 염료와 거의 차이가 없는 것으로 나타났는데, 이는 D3 염료 중의 수산기의 수소와 용매인 DMF의 카르보닐기의 산소 사이에 수소결합이 형성되어, 염료 중의 수산기가 염료 분자의 극성의 증가에 그다지 영향을 미치지 못하기 때문이라 생각된다.

Table 1. λ_{max} and max of disperse dyes in DMF

Disperse dye	λ _{max} (nm)	ε _{max} (l/molcm)
D1	526.0	36,200
D2	499.5	32,000
D3	525.0	30,300
D4	510.0	37,100

3.3 염색성의 비교

Fig. 3은 4가지 분산염료의 승온염착곡선을 나타낸 것이다. 50°C에서 염색을 개시하고 분당 1°C씩 상승시키는 염색공정이므로 10분이 경과한 60°C부터 10분마다 염색물을 채취하고 그때의 염착률을 구하여

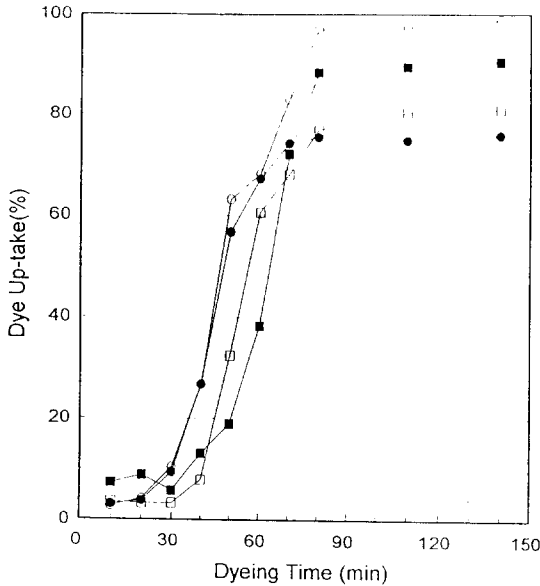


Fig. 3 Variation of the exhaustion rate of disperse dyes as a function of dyeing time ; D1(■), D2(□), D3(●), D4(○).

나타낸 것이다. 염색은 염욕 중의 염료가 섬유표면으로 확산되어 섬유표면에 흡착된 다음, 섬유 내부의 비결정 영역으로 확산되면서 섬유 내부로 침투하는 3단계 과정인데, 이러한 승온염착곡선은 위의 3단계 과정이 종합된 전체적인 염료의 염색속도를 파악할 수 있어 실용적으로 많이 사용되고 있다¹⁴⁻¹⁶⁾. 그림에서 보면 염료별로 조금씩 다르기는 하지만, 대체적으로 염색시간 30분이 경과된 80°C까지는 염료가 거의 염착이 되지 않고, 40~50분이 지난 90~100°C 부터는 염착속도가 빨라지고 120~130°C에 이르르면 완만한 염착을 보이면서 염착 평형에 가깝게 됨을 알 수 있다. 이는 폴리에스테르 섬유가 결정성과 배향성이 높고 구조가 치밀하기 때문에 섬유를 구성하는 고분자사슬의 세그먼트 운동이 시작되는 유리전이 온도(80°C) 이상의 온도에서 비로소 염료가 침투할 만한 공간이 형성되는 사실과 잘 일치한다.

승온염착곡선으로 부터 염색속도를 결정하는 방법은 V값이나 반염색시간 등 여러 가지가 있지만, 본 연구에서는 염착이 급격히 일어나는 즉, 곡선의 기울기가 제일 큰 온도 영역을 염색속도를 비교하는 기준으로 삼았다. Fig. 3의 승온염착곡선을 살펴 보

면, 곡선의 기울기가 가장 급격하게 나타나는 온도 영역이 수산기와 아세톡시기를 가진 D3, D4 염료가 가장 낮고, 그 다음이 시아노기를 가진 D2, 그리고 에틸기만을 갖는 D1 염료가 제일 높은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 분산염료의 아미노기에 치환된 알킬기에 극성기가 도입되어 염료분자의 극성이 증가하면 염료의 염색속도는 빨라진다고 해석할 수 있다. Fig. 4는 네 염료의 염색농도에 따른 염착률을 나타낸 것으로 모든 염료들은 염색 농도가 증가할수록 염착률이 낮아지는 일반적인 경향을 보여주고 있다. D4 염료가 모든 염색농도에 걸쳐 염착률이 가장 높았고, 그 다음이 D1 염료이며, 시아노기를 가진 D4 염료와 수산기를 가진 D3 염료의 염착률은 비슷비슷하게 낮지만 4% owf 염색시에는 D2 염료가 64% 정도의 염착률을 가지는 것을 보아, 염료에 시아노기가 존재하면 염욕 중의 염료의 농도가 높은 경우 염착성이 좋지 않음을 알 수 있다.

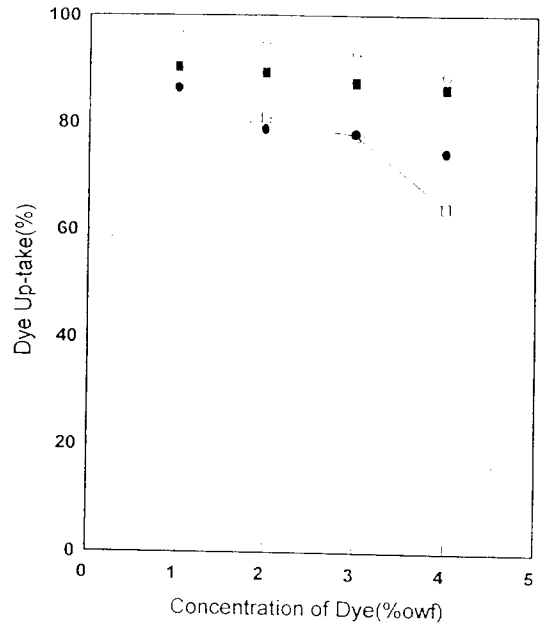


Fig. 4 Variation of the exhaustion rate of disperse dyes as a function of concentration of dye ; D1(■), D2(□), D3(●), D4(○).

앞에서 살펴본 결과들을 각 염료별로 정리하면, 에스테르기를 갖는 D4 염료가 염색속도와 염착률이 높

게 나타났다. 그 이유로는, 첫째가 염료 구조 중의 에스테르기의 존재로 역시 에스테르기를 갖는 폴리 에스테르 섬유와의 친화력이 높아 졌기 때문이고, 둘째는 에스테르기에 연결된 메틸기의 수소도 폴리 에스테르 섬유 중의 에스테르기와 수소 결합이 가능할 정도로 편극화¹⁶⁾되어 있기 때문이라고 생각된다. 수산기를 갖는 D3 염료의 경우 염색속도는 빠른 편인데 염착률은 낮게 나타났다. 말단 치환기로 수 산기를 갖는 분산염료는 수용성이 비교적 높아 아 세테이트 섬유용 분산염료로 주로 사용되고, 아세 테이트 섬유보다 소수성이 더 큰 폴리 에스테르 섬유의 염색에는, 수용성이 높아 염착률이 나쁘고 또한 염색물의 일광 및 세탁 견뢰도가 나쁘기 때문에 잘 사용하지 않는 사실과 일치하고 있다⁷⁾. 시아노기를 갖는 D2 염료는 극성기를 갖는 염료 중에서는 염 색속도가 느린 편이지만 에틸기만을 갖는 D1 염료 보다는 염색속도가 빠르나 염착률이 낮다. 이는 시 아노기의 존재로 인한 염료 분자내의 dipole moment의 증가가 염색성에 영향을 미친 것으로 생각 된다. 폴리 에스테르 섬유는 이온성기를 포함하고 있지 않기 때문에 분산염료와의 인력은 수소결합, 쌍극자-쌍극자 상호작용, 분산력에 기인하는 것으로 알려져 있다. 그래서 염료에 극성기들이 존재하면 섬유-염료간의 인력이 증가하기 때문에 염료 분산 액 혹은 염료 포화용액으로부터 섬유로 흡착하는 것이 더욱 용이해지리라 생각된다. 이는 시아노기, 수산기 혹은 아세톡시기를 갖는 염료 D2, D3, D4들이 D1에 비해 염색속도가 빨라지는 것으로부터 확인할 수 있다. 그렇지만 염료에 수산기나 시아노기의 존 재는 최종염착량을 저하시키고 비교적 부피가 큰 치환기인 아세톡시기의 존재가 염착량을 증진시키는 것으로 보아, 염료-섬유간의 인력의 증가가 그 분 산염료의 최종염착량의 증가와는 비례적인 관련이 없는 것으로 생각된다.

문헌조사와 본 연구의 결과를 종합해 보면, 폴리 에스테르 섬유를 분산염료로 염색할 때에 염색속도와 염착량에 영향을 미치는 인자는 크게 섬유의 미세구조, 염료분자의 크기, 염료-섬유와의 인력 등의 세가지로 요약할 수 있다. 먼저, 비결정영역의 비율이 높고 배향이 제대로 되지 않은 상태로 만들어진 폴리 에스테르 섬유와 결정영역의 비율이 높고 비교적

배향이 잘 되어 있는 섬유간의 염색성을 비교하면 전자가 염색속도도 훨씬 빠르고 염착량도 많아진다¹⁷⁾. 다음으로 동일한 폴리 에스테르 섬유를 염색하는 경우, 일정온도에서 폴리 에스테르 고분자사슬의 세그먼트의 운동에 의하여 형성되는 공극(channel)이 일정할 것이기 때문에 결과적으로 크기가 작은 염 료가 섬유의 비결정영역에 빠르게 많은 양이 들어갈 수 있을 것이다¹⁸⁾. 그리고 염료분자의 부피가 어느 정도 비슷한 염료들로 동일한 폴리 에스테르 섬유를 염색하는 경우에는 섬유-염료간의 인력이 염색속 도를 증가시키지만, 염착량은 섬유-염료간의 인력의 세기보다 치환기의 종류에 따른 인력의 종류에 영 향을 받는 것으로 여겨진다.

분산염료의 화학구조와 염착률과의 관계를 설명 하기 위하여 분산염료의 용해도 상수가 사용되기도 한다^{18~19)}. 폴리 에스테르 섬유에 대한 분산염료의 염착을 섬유 중의 비결정 영역에 있는 불특정 좌석에 흡착되는 것이라고 생각하면, 염료분자가 섬유내에 용해된 것이라고 볼 수 있다. 그래서 폴리 에스테르 섬유의 용해도 상수인 10.8과 비슷한 용해도 상수 값을 갖는 분산염료가 섬유와의 인력이 제일 크기 때문에 가장 많이 염착될 것이라고 예상할 수 있다. 그러나 Table 2에 나타난 염료들의 용해도 상수 값은 예상대로라면 D4 염료의 용해도 상수값이 폴리 에스테르 섬유와 가장 유사한 값을 가져야 하지만, 실측치는 13.7로 폴리 에스테르 섬유와 차이가 많이 났으며, 오히려 D1과 D3 염료가 10.7과 11.9로 폴 리 에스테르의 용해도 상수와 더 비슷한 값을 가짐을 알 수 있다. 본 연구에서 pycnometer로 분산염료의 밀도를 측정시 극성이 비교적 낮은 염료(D1)의 경우에는 displacement liquid로 hexan을, 극성이 비교적 큰 염료(D2, D3, D4)의 경우에는 물과 에탄올

Table 2. Properties of disperse dyes

Disperse Dyes	Molecular Weight	Density	Solubility Parameter
D1	332.5	1.3770	10.7372
D2	357.5	1.8833	15.4365
D3	348.5	1.4877	11.9497
D4	390.5	1.7572	13.7268

의 혼합액을 사용하였다. Displacement liquid의 변경에 동반하는 실험 오차를 감안하더라도, 본 연구의 결과는 분산염료의 용해도상수와 그 염료의 폴리에스테르 섬유에의 흡진물과는 완벽한 상관관계가 성립하지 않는 것으로 나타났다. 이 점에 있어서는 차후 더욱 많은 분산염료에 대한 실험을 통하여 규명할 필요가 있다고 생각한다.

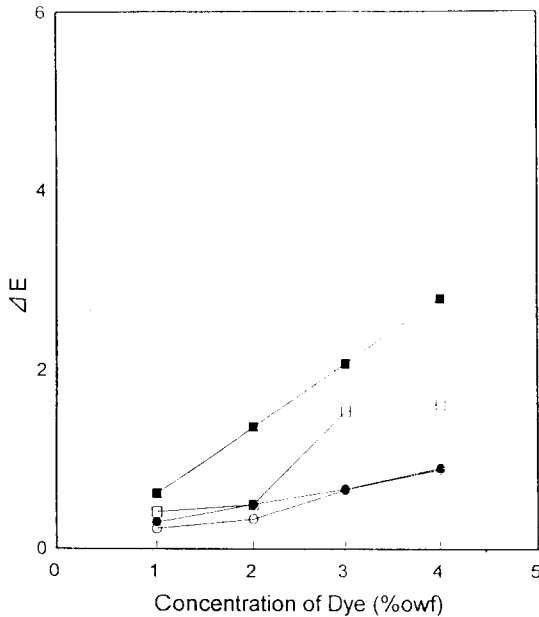


Fig. 5 ΔE values of the stained polyester fabric ; D1(■), D2(□), D3(●), D4(○).

3.4 세탁견뢰도의 비교

말단 치환기가 서로 다른 네가지 분산염료로 염색한 직물을 세탁한 후, 봉합한 폴리에스테르 포의 오염정도를 Fig. 5에 나타내었다. 여기서 ΔE 는 봉합 폴리에스테르 포의 오염정도를 정량적으로 나타내기 위하여 세탁 후 오염된 폴리에스테르 포와 백색 폴리에스테르 포간의 색차를 의미한다. 세탁견뢰도가 나쁜 염료일수록 오염이 심해지므로 ΔE 값이 커지게 된다. 염료 농도에 따른 봉합 폴리에스테르 포의 오염정도를 보면, 염료 모두 염색물의 색상이 진할수록 ΔE 값이 커지는데, 이는 염착된 염료의 양이 많을수록 세탁에 의하여 직물에서 빠져나오는 염료의 양이 많아지는 것을 의미한다. 각 염료별로 살펴

보면, 수소결합이 가능한 D3 염료와 에스테르기와와 상호작용과 수소결합이 가능할 것으로 추정되는 D4 염료의 세탁견뢰도가 가장 우수하고, 그 다음으로 극성기인 시아노기를 가진 D2 염료, 그리고 두 개의 에틸기를 갖는 D1 염료가 세탁에 의하여 염착된 염료가 다시 세정욕으로 빠져 나오기가 쉽다는 것을 알 수 있다. 즉, 알킬기의 말단에 극성기가 치환된 염료들은 단순히 비극성기인 에틸기만을 보유하고 있는 D1 염료보다 좋은 세탁견뢰도를 가진다는 것이다. 네 염료의 부피가 어느 정도 유사하다고 가정하면, 이러한 실험 결과로부터 염료가 섬유에 염착된 후에는 염료-섬유간의 인력이 셀수록 세정욕으로 다시 빠져 나오기가 어려워 진다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

폴리에스테르 섬유의 염색에 사용되는 아미노아조벤젠계 분산염료의 화학구조를 변형시켜 합성하고, 각 염료들의 염색성과 세탁견뢰도를 측정하고 비교하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. N-ethyl-N-cyanoethyl-aniline은 N-ethylaniline과 acrylonitrile, N-ethyl-N-hydroxyethyl-aniline은 N-ethylaniline과 bromoethanol, N-ethyl-N-acetoxyethyl-aniline은 N-ethyl-N-hydroxyethyl-aniline과 초산과의 반응을 통하여 합성할 수 있었고, 이러한 커플링 화합물들과 2-chloro-4-nitroaniline을 커플링반응시킴으로써 적색 분산염료들을 합성할 수 있었다.
2. 아미노아조벤젠계 분산염료에 있어, N-ethylene기에 전자를 끄는 성질이 있는 원자단을 도입시키면 염료의 최대흡수파장은 짧아졌다.
3. 아미노아조벤젠계 분산염료의 말단치환기에 극성 원자단이 도입되면 염료의 염색속도는 빨라지고, 수산기와 시아노기는 염료의 염착률을 저하시키나 아세톡시기는 염착률을 증가시켰고, 그리고 염색물의 세탁견뢰도는 극성 원자단이 도입된 염료들이 우수하였다.

감사의 글

이 논문은 1995년도 한국과학재단의 핵심전문

연구 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 驚見武志, *加工技術*, **29**, 66(1994).
2. 堀宏之, 原田尚樹, *加工技術*, **30**, 256(1995).
3. Ciba-Geigy, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **2**, 44(1990).
4. J.F.Dawson, *J. Soc. Dyers & Colourists*, **99**, 183 (1983).
5. B.V.Rao, A.A.Vaidya, V.Choudhary and I.K.Varma, *J. Soc. Dyers & Colourists*, **104**, 288(1988).
6. A.T.Peters, *J. Soc. Dyers & Colourists*, **101**, 361 (1985).
7. J.F.Dawson, *Rev. Prog. Coloration*, **14**, 90(1984).
8. C.H.Giles, D.G.Duff and R.S.Sinclair, *Rev. Prog. Coloration*, **12**, 58(1982).
9. J.F.Dawson, *J. Soc. Dyers & Colourists*, **107**, 395 (1991).
10. S.D.Kim, T.S.Kwak and I.Y.Lee, *J. Kor. Fiber Soc.*, submitted.
11. C.H.Giles, A.Yabe and C.D. Shah, *Textile Research J.*, **38**, 467(1968).
12. K.L.Hoy, *J. Paint Technol.*, **42**, 77(1970).
13. G.Y.Park and J.W.Kim, *J. Kor. Fiber Soc.*, **28**, 873(1991).
14. D.Blackburn and V.C.Gallagher, *J. Soc. Dyers & Colourists*, **96**, 237(1980).
15. T.M.Baldwinson, *Rev. Prog. Coloration*, **15**, 6 (1985).
16. J.Shore, "Colorants and auxiliaries", p.105, SDC, (1990).
17. J.Radhakrishnan, U.P.Kanitkar and V.B.Gupta, *J. Soc. Dyers & Colourists*, **113**, 59(1997).
18. A.Urbanik, *Textile Chemist & Colorist*, **15**, 36 (1983).
19. S.M.Burkinshaw, "Chemical Principles of Synthetic Fiber Dyeing", pp.13-19, Chapman & Hall, (1995).