

<研究論文(學術)>

## Bisphenol sulfone산계 고분자의 합성 및 나일론 오염방지성에 관한 연구 ( I )

최영주 · 송승종\* · 윤남식

경북대학교 염색공학과, \*한국정밀화학(주)

(2000년 5월 10일 접수)

## Studies on the Synthesis of Bisphenol Sulfonate Polymers and Their Staining Resist Effect in the Dyeing of Nylon/Cotton Union ( I )

Cui Yong Zhu, Seung Jong Song\*, and Nam Sik Yoon

Department of Dyeing and Finishing, Kyungpook National University, Taegu, 702-701 Korea

\*Korea Fine Chemical Co.Ltd., 56-2 3ga, rowon dong, Taegu, Korea

(Received May 10, 2000)

**Abstract**—A series of poly[3-methylene-3'-methylenesodiumbisulfite-bis(4-hydroxyphenyl) sulfone] (PMSBPS) was synthesized by the reaction of bis-(4-hydroxyphenyl)sulfone(BPS), formalin, and formaldehyde sodium bisulfite(FSB), and their effect on the staining of direct dye on nylon in the dyeing of nylon/cotton union fabric was investigated. PMSBPSes have good staining resist effect on nylon in the dyeing of nylon/cotton union. Prolonged reacting time between BPS and formalin is effective in improving the staining resist of final PMSBPS. Too many sulfonic acid groups than necessary in the PMSBPS increase the staining of nylon, presumably by increasing the solubility of PMSBPS. Staining resist effect of PMSBPS was evident in the measurement of color difference of dyed goods.

### 1. 서 론

의류용 섬유소재의 고급화, 차별화, 고부가가치화에 따라 최근 혼방, 교직, 교편등 복합소재가 많이 증가하고 있다<sup>1)</sup>. 이러한 복합소재의 염색은 단독섬유염색과는 달리 타 염료에 의한 오염으로 인해 여러 가지 문제가 발생하게 되며 나일론 교직물의 염색에 있어서도 이종의 섬유에 사용되는 이종의 염료가 상호간을 오염시켜 최종 섬유제품의

색상이나 견뢰도에 많은 악영향을 주게 된다.

특히, 나일론/면(N/C) 교직물이나 혼방품의 경우, 면의 염색에 사용되는 직접, 배트 등의 염료는 나일론에도 상당한 염착력을 가지기 때문에 이를 억제 혹은 방지하기 위한 조제, 즉 나일론의 오염 방지제를 병용하게 된다.

최초에 개발된 오염방지제는 완염작용을 이용한 완염제로서 이는 슬폰산기가 적은 오염방지제가 슬폰기가 많은 산성염료의 흡수를 억제하는 원리

를 이용한 것이다. 그 후 양모나 견의 오염방지제로 사용되는 탄닌산 등이 개발되었으며 이 외에 알킬아릴술포산, 1,2-나프톨술포산, 페놀황축합물, 음이온성 다가페놀화합물등이 효과가 있는 것으로 알려져 현재 나일론용 오염방지제로 시판되고 있다<sup>2)</sup>.

나일론오염방지제의 오염방지 메커니즘을 살펴보면 대부분의 경우 오염방지제가 나일론의 말단 아미노기에 작용하여 염료 음이온과 말단 아미노기와 이온결합을 억제함으로써 오염방지효과를 나타낸다<sup>3)</sup>. 따라서 나일론오염방지제의 섬유에 대한 친화력이 아주 중요하다. 나일론오염방지제의 섬유에 대한 친화력은 그의 구조, 분자량 및 술포산기의 수 등에 따라서 다르다. 나일론섬유는 그 자체가 산성 염색에서 +전하를 가지게 되므로 오염방지제로서는 음이온성 화합물이 적합하다. 일반적으로 완염제로 개발된 오염방지제는 분자량이 작으므로 섬유내에 침입하여 직접염료의 오염을 억제하지만 고분자형 오염방지제는 분자량이 비교적 크므로 나일론섬유표면에 부착되어 있을 뿐 섬유내에는 침입하지 않는다. 또한 고분자형오염방지제는 적은 사용량으로도 높은 오염방지효과를 나타내는 것으로 알려져 있다<sup>4)</sup>.

본 연구에서는 음이온성 다가페놀화합물계 오염방지제를 합성하고 합성된 화합물이 N/C 교직물의 염색에 있어서 나일론의 오염에 미치는 영향에 대해 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

#### (1) 시약

합성에 사용한 bis-(4-hydroxyphenyl) sulfone (BPS) 및 formaldehyde sodium bisulfite(FSB)는 日華化學(日本)의 고순도품을 사용하였으며 기타 시약은 시약 1급을 사용하였다.

#### (2) 염료

염료는 시판되는 염료 중에서 build-up성과 균염성이 우수한 염료를 선정하여 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

산성염료 : Telon Orange AGT (DyStar, half

milling type)

직접염료 : Direct Black ED (DyStar)

#### (3) 조제

조제는 한국정밀화학(주)의 Lipotol SK(soaping제), Newbon TS-400S(분산균염제)를 사용하였다.

#### (4) 시료

오염량 및 견뢰도측정용 염색시에는 N/C 평직 정련포를 사용하였고 색차 $\Delta E$  측정시에는 100% 나일론필라멘트사 평직물(경위사 : 70D, 밀도 : 214 × 150 울/5cm)을 사용하였다.

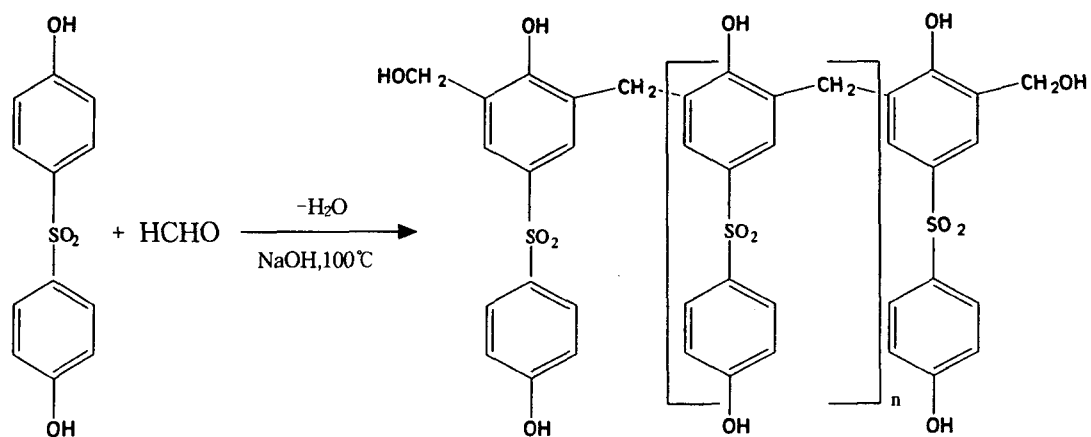
## 2.2 오염방지제의 합성

### 2.2.1 BPS와 formalin과의 중축합

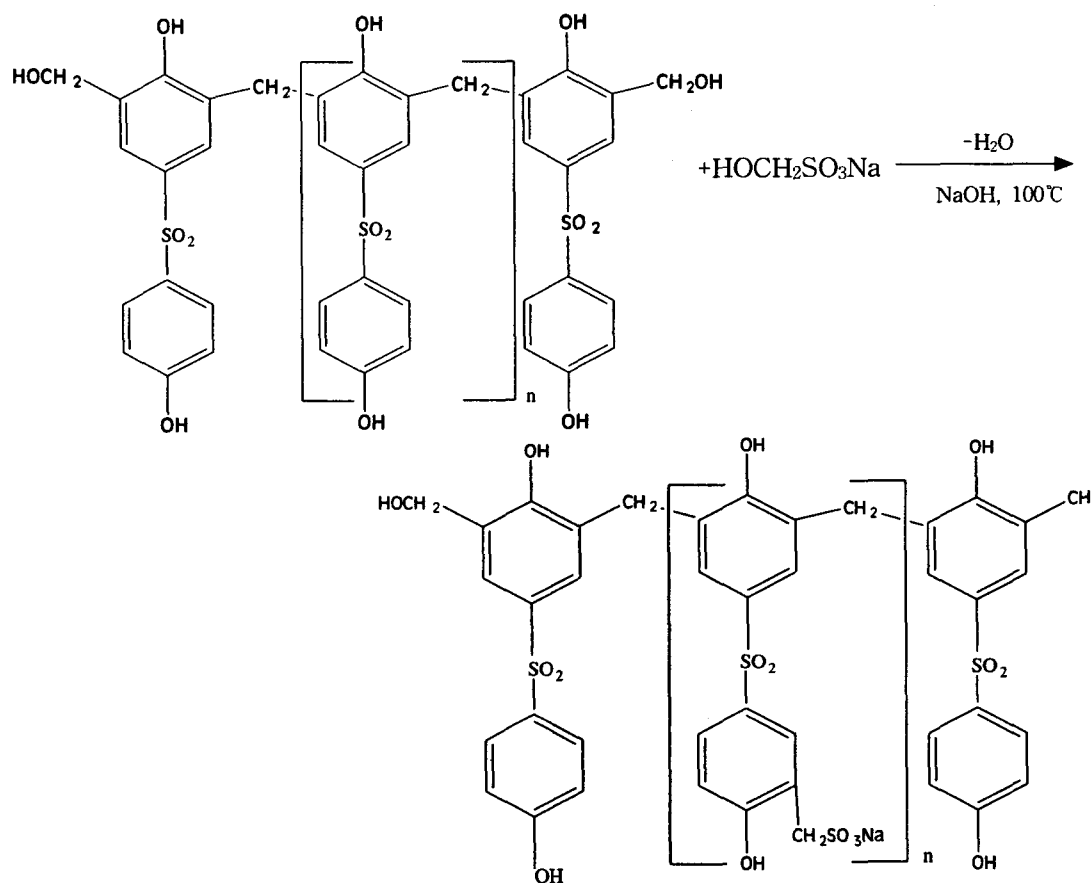
BPS와 formalin을 alkali 수용액중에서 축합하여 poly[3-methylene-bis(4-hydroxyphenyl)sulfone] (PMBPS)를 합성하는 과정을 Scheme 1에 나타내었다. 반응온도는 100°C로 하였으며, 반응시간을 각각 4, 6, 7, 8시간으로 달리하여 PMSBPS-4, PMSBPS-6, PMSBPS-7, PMSBPS-8을 얻었다. 그리고 축합과정에서 시간경과에 따른 생성물의 색상 및 점도의 변화에 대해 관찰하였다. 합성된 생성물은 5%의 HCl수용액으로 중화시켜 침전시킨 후 진공건조시켜 백색된 고체를 얻었다. 합성된 생성물은 FT-IR로 확인하였다.

### 2.2.2 PMBPS의 슬폰화

위에서 합성한 각각의 PMBPS를 formaldehyde sodium bisulfite(FSB)와 반응시켜 poly[3-methylene-3'-methylenesodiumbisulfite-bis(4-hydroxyphenyl)sulfone] (PMSBPS)을 합성하는 과정을 Scheme 2에 나타내었다. 각각의 PMBPS와 FSB와의 몰비를 1 : 0.5 비율로 20시간 반응시켜 PMSBPS-4-0.5, PMSBPS-6-0.5, PMSBPS-7-0.5, PMSBPS-8-0.5를 얻었다. 또한 PMBPS 중에서 PMBPS-6을 선정하여 FSB와 각각 1 : 0.3, 1 : 0.5, 1 : 0.7, 1 : 0.9비율로 교반반응시켜 PMSBPS-6-0.3, PMSBPS-6-0.5, PMSBPS-6-0.7, PMSBPS-6-0.9를 얻었다. Scheme 2에서 얻은 합성물은 FT-IR로 구조를 확인하였다. 이상에서 합성한 생성물을 총괄하면 Table 1과 같다.



Scheme 1. Synthesis of poly[3-methylene-bis(4-hydroxy phenyl)sulfone].



Scheme 2. Synthesis of poly[3-methylene-3'-methylene sodiumsulfonate-bis(4-hydroxyphenyl)sulfone].

Table 1. Abbreviation of PMSBPSes

Products	Reaction time between BPS and formalin (hr)	Mole ratio (PMBPS: FSB)	Products	Reaction time between BPS and formalin (hr)	Mole ratio (PMBPS: FSB)
PMSBPS-4-0.5	4	1 : 0.5	PMSBPS-6-0.3	6	1 : 0.3
PMSBPS-6-0.5	6		PMSBPS-6-0.5		1 : 0.5
PMSBPS-7-0.5	7		PMSBPS-6-0.7		1 : 0.7
PMSBPS-8-0.5	8		PMSBPS-6-0.9		1 : 0.9

### 2.3 오염방지성능 평가

PMSBPS의 오염방지성능에 대해서는 PMSBPS 사용 전후의 직접염료의 나일론섬유에의 오염량, 염색포의 색차( $\Delta E$ )를 측정하여 비교하는 방법으로 평가하였고, 또한 PMSBPS의 사용량에 따른 오염방지성도 검토해보았다.

#### 2.3.1 직접염료의 나일론섬유에의 오염량 측정

##### (1) 염색

N/C 교직물의 염색에 있어서 직접염료의 나일론섬유에의 오염량을 알아보기 위하여 정련처리한 N/C 교직물을 직접염료만 들어있는 염욕에서 염색하였다. 직접염료는 시판되고 있는 DyStar사의 Direct Black ED와 Sandoz사의 Indosol Yellow SF-GL 160%, Indosol Rubie SF-B 220%, Indosol Brown SF-BR, Indosol Vilet SF-B 20%, Indosol Navy SF-GLE를 사용하였다.

##### · 염색 recipe

직접염료 1% o.w.f., 황산나트륨 20% o.w.f.,  
욕비 1 : 30

##### · 염색 process

염색 (80°C × 30분) → 온수세 (60°C × 5분) → 냉수세

##### (2) 염착량의 측정

염색된 직물은 위사인 나일론사만 분리·채취하여 50%피리딘수용액에서 90°C에서 반복 추출하였으며 미리 작성한 검량선으로부터 염착량을 구하였다.

#### 2.3.2 PMSBPS의 직접염료에 대한 오염방지성 측정

##### (1) 염색

N/C 교직물의 염색에 있어서 PMSBPS의 직접염료에 대한 오염방지성을 알아보기 위하여 직접염료만 들어있는 염욕에 PMSBPS를 넣어 N/C 평직 정련포를 염색하였다. 사용한 직접염료는 위의 실험에서 나일론에의 오염이 가장 심한 직접염료 Direct Black ED를 선정하였고, 오염방지제로서는 위에서 합성한 PMSBPS-6-0.5를 사용하였으며 사용량은 2%, 4%, 6%, 8% o.w.f.로 하였다.

##### · 염색 recipe

직접염료 Direct Black ED 1% o.w.f., 황산나트륨 20% o.w.f., 오염방지제 PMSBPS-6-0.5, 욕비 1 : 30

##### · 염색 process

염색(90°C × 60분) → 온수세 (60°C × 5분) → 냉수세

##### (2) 염착량의 측정

PMSBPS의 타입 및 사용량에 따라 염색된 직물로부터 위사인 나일론사만 분리·채취하여 2.3.1에서와 같은 방법으로 pyridine 수용액에서 추출한 후 미리 작성한 검량선으로부터 염착량을 구하였다.

#### 2.3.3 색차( $\Delta E$ )의 측정

나일론교직물 혹은 혼방품의 염색에 있어서 면용염료에 의한 나일론의 오염이 가장 큰 문제가 된다. 따라서 본연구에서는 100% 나일론 필라멘트사 평직 정련포를 산성염료와 직접염료를 이용

한 N/C 교직물의 2욕2단염색과 동일한 조건에서 염색하여 PMSBPS의 첨가에 따른 나일론직물의 색차를 측정하였다.

#### 1st Step 산성염료에 의한 염색

##### · 염색 recipe

산성염료 Telon Orange AGT(half milling type) 1% o.w.f., 초산 1 ml/l, 균염제 0.3 g/l, 욕비 1 : 40

##### · 염색 process

염색(98℃×60분)→온수세(60℃×5분)→냉수세

#### 2nd Step 직접염료에 의한 염색

##### · 염색 recipe

직접염료 Direct Black ED 0.3% o.w.f., 황산 암모늄 3% o.w.f., 오염방지제 PMSBPS-0.5-D 4% o.w.f., 욕비 1 : 40

##### · 염색 process

염색(80℃×60분)→온수세(60℃×5분)→냉수세

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 BPS와 Formalin의 축합 및 생성물 확인

반응시간이 진행됨에 따라 반응물의 색상이 백색으로부터 점차 황갈색으로 변화되었고 그 점도도 점점 높아졌다. 이는 축합에 의한 반응이 진행됨에 따라 고분자가 생성되었기 때문으로 생각된다. 생성물은 물에 용해되지 않았으며, FT-IR Spectrum은 Fig. 1과 같았다.

그림에서와 같이 2949.35cm<sup>-1</sup>에서 aromatic ring에 치환된 -CH<sub>2</sub>- stretching 특성 peak가 나타났으며 또한 1450.23cm<sup>-1</sup>에서 -CH<sub>2</sub>- bending 특성 peak가 나타나 BPS와 formalin이 축합하여 PMBPS를 생성했다는 것을 확인할 수 있다.

#### 3.2 PMBPS와 FSB와의 반응 및 생성물 확인

이 반응에서는 시간의 경과에 따라 색상은 큰 변화가 없었으나 생성물은 더욱 투명하게 되었고 그 점도는 점차 떨어졌다. 또한 반응물의 수용성이 크게 증가하여 FSB의 -SO<sub>3</sub>Na기가 PMBPS에 도입되었음을 알 수 있었다. FT-IR Spectrum을 Fig. 2에 나타내었다.

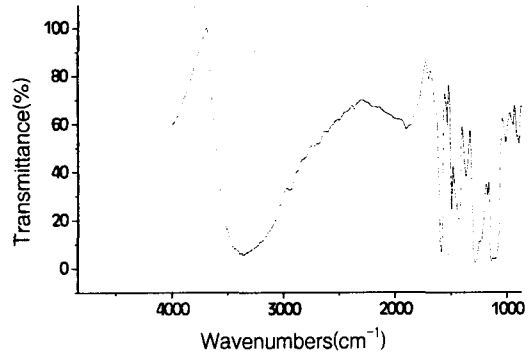


Fig. 1. FT-IR spectrum of PMBPS.

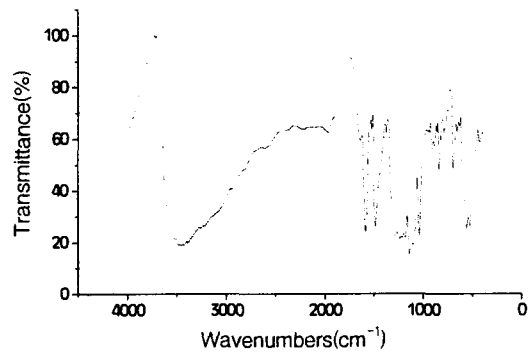


Fig. 2. FT-IR spectrum of PMSBPS.

그림에서와 같이 1047cm<sup>-1</sup>, 1138cm<sup>-1</sup>에서 -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>기의 특성 peak가 나타나 PMBPS와 FSB가 반응하여 PMSBPS를 생성했다는 것을 확인할 수 있었다.

#### 3.3 직접염료의 나일론섬유에의 오염량

직접염료의 나일론섬유에의 오염량을 알아 보기 위하여 시판되고 있는 직접염료를 선정하여 N/C 교직물에 염색한 결과 Fig. 3에서와 같이 직접염료도 나일론에 대해 상당한 친화력을 가짐을 알 수 있다. 사용한 염료중 Direct Black ED가 Indosol 염료에 비해 가장 많이 오염되었고 또한 Indosol 염료에서는 colour별로 볼 때 violet가 가장 많이 오염되었으며, 그 다음으로는 yellow, brown, rubine, navy 순으로 나타났다.

#### 3.4 PMSBPS의 nylon 오염방지성

합성한 PMSBPS가 직접염료에 의한 나일론의

오염에 미치는 영향을 알아보기 위하여 N/C 교직물을 직접염료만 들어 있는 염욕에서 PMSBPS를 농도별로 사용하여 염색하였다. Fig. 4는 PMSBPS-6-0.5의 농도에 따른 직접염료의 nylon 섬유에의 오염량으로서 PMSBPS-6-0.5를 사용한 것이 사용하지 않은것에 비해 오염량이 감소하였다. 그리고 PMSBPS-6-0.5의 사용량이 증가함에 따라 오염량이 점차 감소하고 있는 경향을 보여 주고 있다. 이는 직접염료만 있는 염욕에 있어서 PMSBPS-6-0.5의 사용량이 증가함에 따라 음이온기인 PMSBPS-6-0.5의  $-SO_3^-$ 가 nylon 섬유의 말단 아미노기에 작용하는 양도 점차 많아지기 때문에 음이온성을 띤 직접염료와 nylon 섬유의 말단아미노기와 이온결합을 그만큼 억제 혹은 방지하였기 때문이라고 생각된다. 즉, 나일론섬유와의 결합에서 PMSBPS는 음이온성을 띤 수지성고분자화합물로서 분자량이 비교적 크기 때문에 나일론섬유표면에 필름을 형성하여 음이온인 직접염료가 nylon에 침입하는 것을 억제 혹은 방지하는 것으로 생각된다.

### 3.5 BPS/formalin의 반응시간별에 따른 PMSBPS의 나일론오염방지성

Fig. 5는 BPS와 formalin의 반응시간별에 따른 PMSBPS를 사용하였을 때 직접염료의 나일론에의 오염량이다. 반응시간이 증가함에 따라 직접염료의 나일론에의 오염량은 약간 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이는 반응시간이 길수록 고분자의 분자량이 커지게 되어 이온결합 및 수소결합에 의한 나일론과의 친화력이 커지게 되며, 따라서 직접염료의 나일론섬유에로의 흡착을 줄이는 것으로 추정된다.

### 3.6 FSB/PMSBPS의 몰비에 따른 PMSBPS의 나일론오염방지성

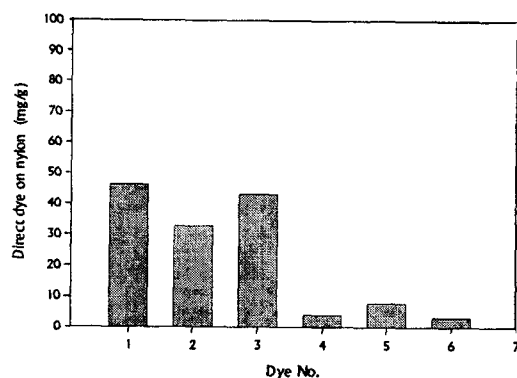
Fig. 6은 FSB/PMSBPS의 몰비가 다른 PMSBPS를 사용하였을 때 직접염료의 나일론섬유에의 오염량을 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 FSB/PMSBPS의 몰비가 0.5까지는 오염방지능에 큰 변화가 없으나 그 이상에서는 오히려 오염량이 점차 증가하는 경향을 볼 수 있다. 이는  $-SO_3Na$ 기가 나일론과의 친화력 및 PMSBPS의 수용성을 위해 꼭 필요하지만 과도하게 도입되면 PMSBPS의 수

용성을 증가시켜 나일론에의 부착이 어렵고, 따라서 직접염료의 오염을 억제하기 어려워져 그 오염량이 증가된 것으로 추정된다<sup>5)</sup>.

### 3.7 염색온도별에 따른 PMSBPS의 나일론오염방지성

Fig. 7은 염색온도 50℃, 60℃, 70℃, 80℃, 90℃ 하에서 PMSBPS의 사용량을 달리하여 염색하였을 때의 직접염료의 나일론섬유에의 오염량이다. 온도가 증가함에 따라 오염량은 증가하고, PMSBPS의 사용량이 증가함에 따라 오염량은 감소하는 경향이다. 이는 온도의 상승에 따라 섬유 내부로의 염료의 확산속도가 증가하고, PMSBPS의 사용량이 증가함에 따라 나일론섬유에의 부착량도 증가하게 되므로 직접염료에 대한 오염방지성도 그만큼 증가되어 오염량이 감소된 것으로 생각된다.

Table 2는 100% 나일론직물을 산성염료와 직접염료를 이용한 N/C 교직물의 2욕2단염색과 동일한 조건에서 염색하여 PMSBPS의 사용량에 따른 색차를 나타낸것이다. 여기서 standard는 산성염료로만 염색한 포이다. 표에서 알 수 있는 바와 같이 PMSBPS를 사용하지 않은 것이 standard와의 색차가 가장 크며 PMSBPS의 사용량이 증가함에 따라 색차가 점차 작아지는 경향을 볼 수 있다. 이는 PMSBPS의 사용에 따라 직접염료에 의한 나



- 1 Direct Black ED      2 Indosol Yellow SF-2RL  
 3 Indosol Violet SF-B      4 Indosol Rubine SF-RG  
 5 Indosol Brown SF-BR      6 Indosol Navy SF-GLE

Fig. 3. Staining of nylon in direct dye bath.

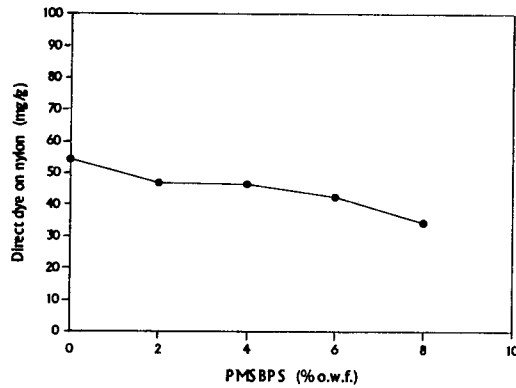


Fig. 4. Effect of PMSBPS on staining of nylon in Direct Black ED dye bath.

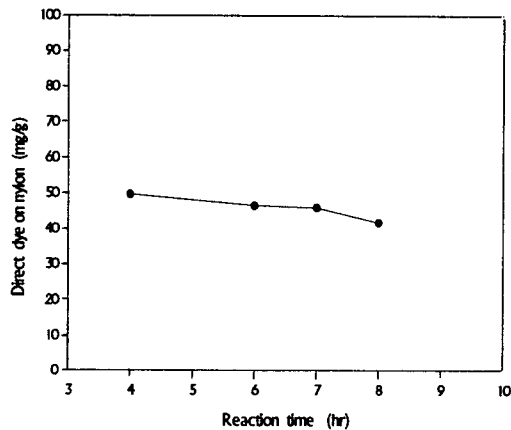


Fig. 5. Effect of reaction time between BPS and formalin on staining of nylon dyed with Direct Black ED.

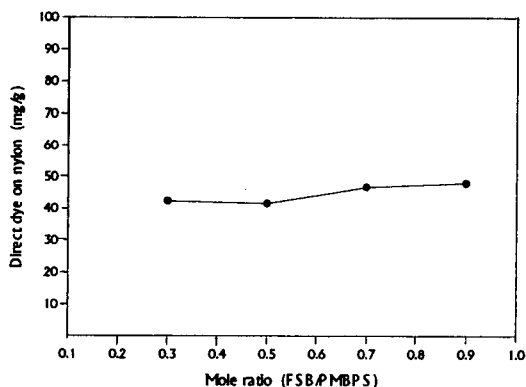


Fig. 6. Effect of mole ratio(FSB/PMBPS) on the staining of nylon dyed with Direct Black ED.

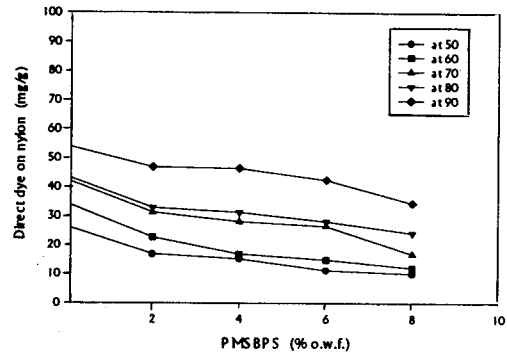


Fig. 7. Effect of the concentration of PMSBPS -6-0.5 on the staining of nylon dyed with Direct Black ED.

Table 2. Effect of PMSBPS on colordepth of nylon fabric dyed with Telon Orange AGT and Direct Black ED

PMSBPS (% o.w.f.)	$\Delta E$	L	a	b
Standard*		50.23	41.76	49.18
0	71.71	20.52	-0.24	0.37
2	69.71	21.35	0.27	2.35
4	64.48	24.17	2.41	5.26
6	59.74	27.13	4.19	8.88
8	51.53	30.54	8.82	14.79

\* Dyed by Telon Orange AGT only without PMSBPS.

일론의 오염이 억제되었고, 상대적으로 나일론섬유에 산성염료 염착량이 증가하였기때문으로 생각된다. 그리고 PMSBPS의 사용량이 증가함에 따라 직접염료의 나일론에의 오염량도 그만큼 억제되므로 그 색차도 점차 감소한것으로 생각된다. 이로부터 N/C 교직물염색시 PMSBPS를 병용함으로써 직접염료에 의한 나일론의 오염을 방지하여 표준색과의 색차를 크게 줄일 수 있을것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

BPS와 formalin을 축합시켜 얻은 PMBPS를 다시 FSB와 반응시켜 최종 수용성고분자 PMSBPS를 합성하였다. 그리고 나일론/면(N/C) 교직물의 염색에서 PMSBPS의 종류 및 사용량에 따른 직접염료의 나일론에의 오염량 및 색차를 측정함으로써 PMSBPS의 nylon오염방지성을 평가하여 다음의 결과를 얻었다.

1. BPS를 formalin과 축합시켜 PMBPS 고분자를 얻었으며, 또한 PMBPS를 FSB와 반응시켜 sulfone화합으로서 최종 수용성 고분자 PMSBPS를 합성하였다.
2. PMSBPS 사용에 따라 직접염료의 나일론에의 오염량은 감소하였다. 그리고 BPS와 formalin과의 반응시간에 따른 PMSBPS의 오염방지 성능은 반응시간이 증가함에 따라 오염방지성이 좋아졌으며, PMSBPS의 오염방

지성은 술폰산기수가 증가함에 따라 저하하였다.

3. N/C 교직물 염색시 PMSBPS의 사용량이 증가함에 따라 직접염료에 의한 나일론의 오염이 방지되어 산성염료로만 염색한 나일론 기준포와의 색차가 점차 감소하였다.

#### 참고문헌

1. 코타니化學工業(株), 加工技術(日本), **34**, 50 (1999).
2. 金魯洙, “염색화학”, 敎文社, p. 510(1991).
3. 장선기, 김광수, 한국염색가공학회, **3**, 175 (1991)
4. 北原文雄 外 3名, “界面活性劑 - 物性, 應用. 化學生態學”, 講談社, p. 310(1986).
5. 黒木宣顔, “染色の化學”, 積書店, p. 131~141(1984).