ISSN(Print) 1229-0033
ISSN(Online) 2234-036X
http://dx.doi.org/10.5764/TCF.2012.24.2.106
Textile Coloration and Finishing Vol.24,No.2

〈연구논문(학술)〉

헥실기 이상의 알킬치환기를 가지는 디아미노안트라퀴논계 청색 분산염료의 합성과 순수폴리프로필렌 섬유에 대한 염색성

곽동섭[1] · 김태경†

[1]한국염색기술연구소, 경북대학교 섬유시스템공학과

Synthesis of Diamino-anthraquinonoid Blue Disperse Dyes having Alkyl Substituents Longer than Pentyl Group and their Dyeability toward Pure Polypropylene Fibers

Dongsup Kwak[1] and Taekyeong Kim†

[1]Korea Dyeing Technology Center, Daegu, Korea
Department of Textile System Engineering, Kyungpook National University, Daegu, Korea

(Received: May 16, 2012/Revised: June 4, 2012/Accepted: June 7, 2012)

Abstract: As a subsequent research of the previously reported[9], a series of diaminoanthraquinoid blue dyes having hexyl, heptyl and octyl substituents were newly synthesized in order to investigate dyeability toward polypropylene fibers. As the length of alkyl groups introduced to the chromophore increased, the dyeability of the dyes toward polypropylene fibers also increased and then gradually decreased. From the result of dyeing, the hexyl-substituted dye showed the highest color strength and deep shade on pure polypropylene fibers. The good fastness rates to wash, rubbing and light were also obtained for all of the synthesized dyes.

Keywords: *polypropylene, disperse dyes, dyeing, hydrophobicity, fastness*

1. 서 론

폴리프로필렌 섬유는 강도(4.5~9.0g/d)와 신도(25~60%)가 폴리에스테르 섬유나 나일론 섬유와 대등한 특성을 가지며 내약품성도 우수한 섬유소재이다. 또한 비중이 0.90~0.93 정도로서 모든 섬유 중에서 가장 비중이 낮으며 물의 비중인 1.0보다 작기 때문에 물에 뜨는 섬유소재로도 알려져 있고[1-3], 수분율의 경우 0.05% 이하로 땀을 신속하게 건조시키는 속건성을 가지고 있어 최근 경량 및 흡한속건 소재를 요구하는 스포츠 또는 아웃도어 의류시장에서 그 용도가 크게 높아지고 있다. 이외에도 열전도율이 0.12W/mk로서 이는 일반 합성섬유소재에 비해 낮은 값이며 보온성 소재로의 전개도 가능하다[2-5].

이러한 장점에도 불구하고 탄소와 수소로만 이루어진 분자구조에 의한 극단적인 소수성 성질은 상용화되어 있는 염료와 후염에 의한 염색방법으로는 염색이 거의 불가능한 것으로 알려져 왔다[6-8].

따라서 현재 폴리프로필렌 섬유의 착색에는 방사공정 전에 용융된 고분자에 색소를 첨가하는 원착법과 염색 가능한 고분자의 블랜딩 또는 플라즈마 처리와 같은 물리·화학적 개질 방법이 가능하다. 하지만 원착법의 경우 방사 시에 섬유 필라멘트의 색상이 정해지므로 용도전개에 있어서 제한적이며 물리·화학적 개질 또한 색상의 다양성은 확보할 수 있지만 폴리프로필렌 고유의 물성을 변화시킬 뿐만 아니라 견뢰도에 있어서도 만족할 만한 수준은 아닌 것으로 알려져 있다[6-8].

이에 본 연구팀은 선행연구에서 펜틸기 이하의 알킬치환기를 가지는 디아미노안트라퀴논계 청색염료(Figure 1)가 물리·화학적 개질을 하지 않은 순수 폴리프로필렌 섬유에 우수한 친화력을 가지는 것을 확인하여 이를 보고하였으며, 그 결과 알킬치환기의 길이가 메틸기에서 펜틸기까지 길어질수록 순수 폴리프로필렌 섬유에 대한 염착성이 기하급수적으로 증가함을 확인하였다(Figure 2)[9].

본 연구에서는 알킬 치환기가 펜틸기 이상으로 길어질 경우 위와 같은 염착성의 증가가 지속될 수 있는지

†Corresponding author: Taekyeong Kim (taekyeong@knu.ac.kr)
Tel.: +82-53-950-5639 Fax.: +82-53-950-6617
ⓒ2012 KSDF 1229-0033/2012-06/106-112

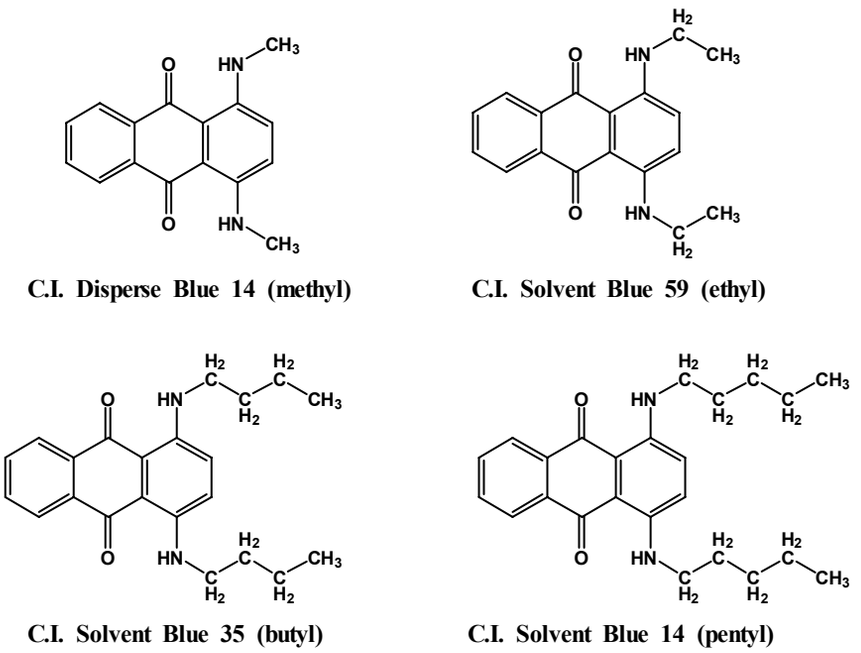


Figure 1. Dyes used in the previous study[9].

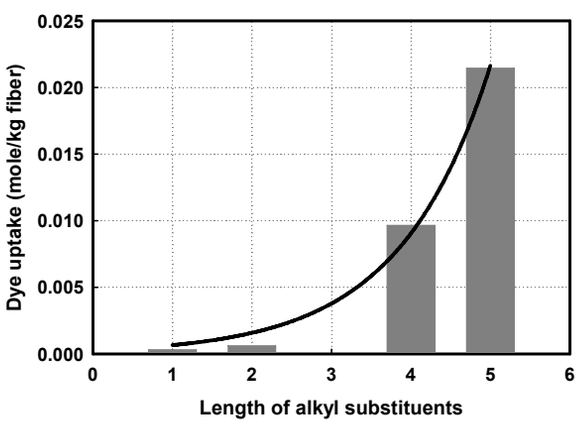


Figure 2. Relationship between the length of alkyl substituents of diaminoanthraquinoid blue dyes and the dye uptake on pure polypropylene fibers[9].

를 검토하기 위해 헥실기에서 옥틸기까지의 치환기를 가지는 염료를 신규로 합성하여 순수 폴리프로필렌 섬유에 대한 염착성의 변화거동을 조사하고 동시에 다양한 견뢰도를 조사하였다.

2. 실 험

2.1 시료 및 시약

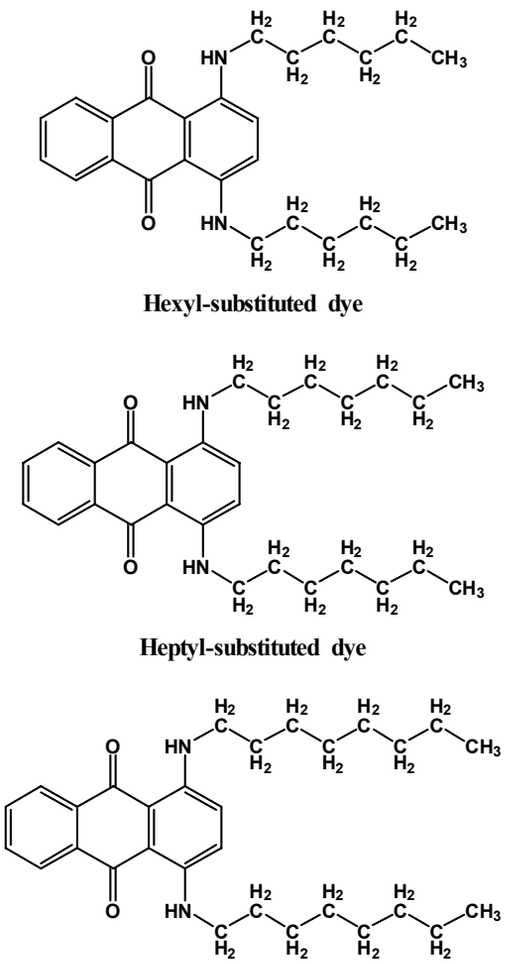
실험에 사용된 소재는 개질하지 않은 순수 폴리프로필렌 섬유로서 편직물(130g/m^2)의 형태로 사용하였으며, 염색전 아세톤으로 3회 세척하였다.

메틸기에서 펜틸기가 치환된 염료는 선행연구에서 사용했던 염료와 동일한 C.I. Disperse Blue 14 (methyl), C.I. Solvent Blue 59(ethyl), C.I. Solvent Blue 35 (butyl), C.I. Solvent Blue 14(pentyl)였으며, 이들 염료는 Aldrich사로부터 구매하여 사용하였다. 헥실기 이상의 알킬기를 가지는 염료는 신규로 합성하여 사용하였으며 그 구조는 Figure 3과 같다. 염료의 합성에는 leucoquinizarin과 hexylamine, heptylamine, octylamine을 이용하였고 기타 시약은 1급 시약 형태의 제품을 그대로 사용하였다. 염료 분산에는 Didodecyldimethyl ammoniumbromide(DDDMAB)를 사용하였다.

2.2 염료합성

헥실기 이상의 알킬 치환기를 가지는 염료의 합성은 Figure 4에 따라 진행되었다. Leucoquinizarin 0.01mole을 methanol 65ml에 용해시킨 후, alkylamine 0.03mole을 첨가한다. 전체 반응은 leucoquinizarin과 alkylamine의 1:2 mole ratio 반응이지만 반응을 용이하게 진행하기 위하여 alkylamine을 1 mole ratio 더 첨가하여 전체적으로 1:3 mole ratio 조건으로 진행하였다. 이 용액을 12시간 동안 reflux하며 반응시켰다. 반응이 완료되면 실온까지 온도를 낮추고 합성된 염료의 소수성을 이용하여 석출될 때 까지 물을 첨가한다. 또한 합성된 염료의 경우 소수성이 강하여 methanol에 쉽게 용해되지 않지만 과량 투입되어 미반응한 alkylamine은 methanol에 대한 적당한 용해성을 가지고 있다. 이러한 성질을 이용하여 석출된 염료를 흡인 여과시키면서 methanol로 세척하여 잔존하는

alkylamine과 기타 불순물을 제거시키고 건조 후 고상의 염료를 얻었다. 이때 반응수율을 알킬치환기의 길이에 따라 다소 차이가 있으나 약 60~70%의 수율을 나타내었다.



Hexyl-substituted dye

Heptyl-substituted dye

Octyl-substituted dye

Figure 3. Dyes synthesized in this study.

2.3 염료의 분석

합성된 염료의 구조를 분석하기 위하여 질량분석(GC/MS, Agilent 7890A-5975C GC/MS), 핵자기공명분석(^{1}H-NMR, Bruker WIN-NMR) 및 원소분석(EA, Thermo-Fisher Flash 2000)을 이용하였다. 핵자기공명분석에는 TMS가 0.03% 포함된 $CDCl_3$를 용매로 사용하였다. 분광흡수스펙트럼분석을 위해서는 UV-Visible spectrophotometer가 사용되었다.

2.4 염료의 분산

염료를 염색에 사용하기 위해 염료를 분산시키는 과정이 필요하며, 그 과정은 아래와 같이 간이분산법을 사용하였다. 일정량의 염료를 50ml의 tetrahydrofuran(THF)에 완전히 용해시킨다. 또한 일정량의 DDDMAB를 별도의 50ml의 THF에 완전히 용해시킨 후 두 용액을 혼합한다. 혼압액을 회전증발농축기를 사용하여 THF를 제거한 후에 추가로 24시간 동안 진공건조시켜 용매로 사용된 THF를 완전히 제거시킨다. 이 과정에서 염료와 분산제 DDDMAB의 균일한 복합체가 형성된다. 이때 일반적으로 염료와 DDDMAB는 1:2 weight ratio가 가장 적절함을 선행연구를 통해 확인하였으며, 본 실험에서도 이와 같은 비율로 분산되었다. 이 염료-분산제 복합체에 일정량의 물을 첨가한 후 초음파 조사장치를 사용하여 1~2시간 조사하면 DDDMAB의 분산작용에 의한 염료의 균일하고 안정한 염료분산액이 형성된다. 이 염료분산액을 염색에 사용하였으며, 욕비에 따라 필요한 양의 물이 첨가되었다.

2.5 염색

기본적으로 폴리프로필렌 섬유 1.0g을 앞서 제조한 염료 분산액을 사용하여 순수 염료 5% owf를

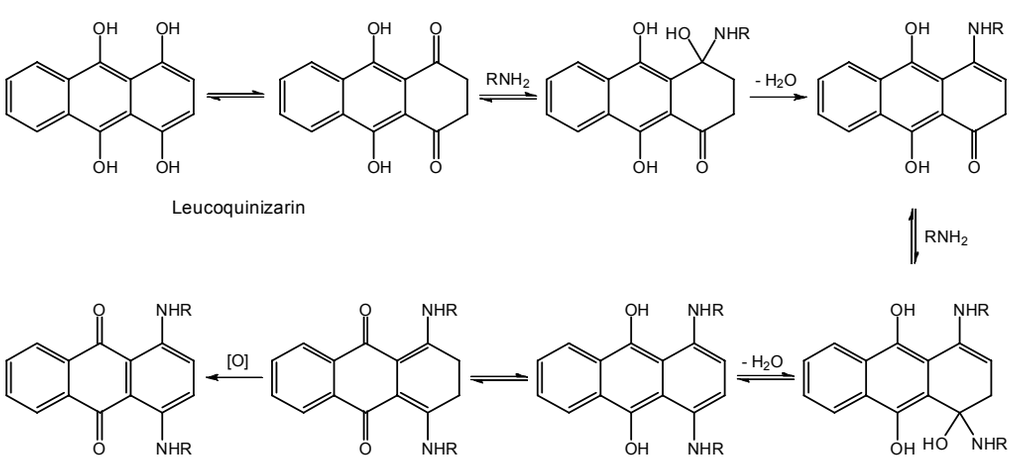


Figure 4. Synthesis scheme of alkyl-substituted diaminoanthraquinoid blue dyes.

기준으로 욕비 1:50의 조건으로 130℃에서 1시간 동안 염색하였다. 필요에 따라 염색조건은 변화되었으며, 염색이 끝난 후 sodium hydrosulfite 2g/l와 sodium hydroxide 2g/l, 그리고 비이온계면활성제 5g/l를 사용하여 70℃에서 10분간 환원 세정하였다.

2.6 염색물의 색상강도 측정

측색기를 이용하여 가시광선 파장범위(400~700nm)에서 10nm 간격의 단파장 표면반사율을 측정한 후 Kubelka-Munk식(식1)을 이용하여 겉보기 농도 값을 나타내는 K/S값을 산출하고, 이 K/S값에 시감분포에 따른 색상별 자극치를 각 파장별로 적용하여 합산한 f_k value(식2)를 본 연구에서는 색상강도로 나타내었다[10-12]. 염색물의 반사율을 얻기 위해 측색기 Konica-Minolta CM-3600d spectrophotometer를 사용하여 D65 광원 10° 관찰자 시야각의 조건으로 측정하였다[13,14].

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

K : Absorption coefficient
S : Scattering coefficient
R : Reflectance

$$f_k = \sum_{\lambda=400}^{700} (K/S)_\lambda (\overline{x_\lambda} + \overline{y_\lambda} + \overline{z_\lambda}) \quad \cdots\cdots\cdots (2)$$

$\overline{x}$: Tristimulus value of blue
$\overline{y}$: Tristimulus value of green
$\overline{z}$: Tristimulus value of red
λ : Wavelength

2.7 견뢰도 조사

염착성이 우수한 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸기가 치환된 염료 4종을 폴리프로필렌 섬유에 염료농도 5% owf, 염색시간 1시간, 염색온도 130℃의 염색조건으로 염색 및 환원세정한 후, 염색된 시료에 대해 세탁(KS K ISO 105-C06 A1S), 마찰(KS K 0650), 일광(KS K ISO 105-B02)견뢰도 테스트를 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 염료의 합성 및 분석

Figure 4에 따라 leucoquinizarin과 hexylamine, heptylamine, octylamine을 각각 반응시켜 hexyl기가 치환된 염료(blue-hexyl), heptyl기가 치환된 염료(blue-heptyl), 그리고 octyl기가 치환된 염료(blue-octyl)를 각각 합성하였다. 합성된 염료의 구조분석을 위해 질량분석, 원소분석 및 핵자기공명분석이 실시되었다. Figure 5는 가장 긴 알킬 치환기를 가지는 blue-octyl 염료의 ^{1}H-NMR을 나타낸 것으로, 예상한 바와 같이 δ 1~4 ppm의 upfield 영역에서 aliphatic hydrogen의 피크가 관찰되며, δ 7~9 ppm의 deshielding 영역인 downfield에서 aromatic hydrogen의 전형적인 피크가 관찰되었다. Blue-hexyl과 blue-heptyl의 염료도 blue-octyl 염료와 동일한 치환기를 가지므로 blue-octyl의 피크와 거의 동일하게 나타나고 단지 피크의 상대면적비만 달라지므로 여기서는 생략하기로 한다.

Table 1은 합성된 염료 3종의 질량분석결과이다. Blue-hexyl의 경우 406, blue-heptyl의 경우 434, 그리고 blue-octyl의 경우 462의 m/z를 보이는데 이는 예상되는 결과(calculated)와 정확하게 일치하는 것으로 염료의 합성이 예상대로 이루어졌음을 확인할 수 있다.

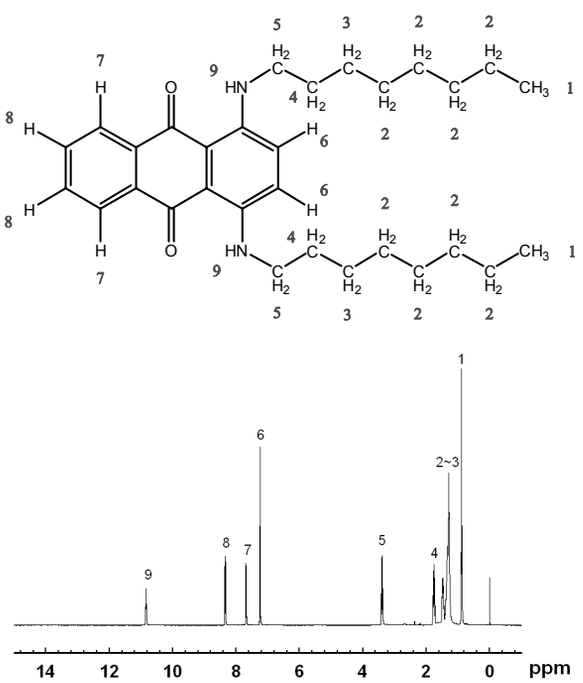


Figure 5. ^{1}H-NMR spectrum of octyl-substituted diaminoanthraquinoid blue dye.

Table 1. Mass analysis of the synthesized blue dyes

Substituent	Molecular formula	Mass(m/z)	
		calculated	found
Hexyl	$C_{26}H_{34}N_2O_2$	406.26	406
Heptyl	$C_{28}H_{38}N_2O_2$	434.29	434
Octyl	$C_{30}H_{42}N_2O_2$	462.32	462

원소 분석의 결과를 Table 2에 제시하였으며, 여기서도 예측된 결과와 실제 얻어진 결과가 유사하게 일치하고 있는 것을 알 수 있다. 이상의 분석 결과로부터 hexyl 및 heptyl, octyl 치환기를 가지는 디아미노안트라퀴논계 염료가 예상대로 합성이 이루어졌음을 확인하였다.

기본적인 디아미노안트라퀴논의 색소모체에 길이별로 치환된 알킬기가 염료의 색상에 미치는 영향을 관찰하기 위해 선행연구에서 선정된 4종의 염료와 새롭게 합성된 염료 3종 모두를 대상으로 분광흡수스펙트럼을 조사하였다. 그 결과 Figure 6과 같이 모든 염료에서 동일한 분광흡수패턴이 관찰되었으며, 이러한 결과는 알킬기의 길이가 색소모체의 분광흡수패턴에는 영향을 미치지 않기 때문인 것으로 생각된다. 이러한 점은 본 연구의 염료들이 가지는 장점중의 하나로서, 알킬치환기의 길이변화에 의해 소수성의 변화만을 야기하여 순수 폴리프로필렌 섬유에 대한 염착성에는 변화를 줄 수 있으나 염료의 색상자체는 변화시키지 않는다는 점을 의미한다고 볼 수 있다. 참고로 Figure 6의 염료별 흡수강도의 변화는 염료의 몰흡광계수의 차이가 아니라 동일한 분광스펙트럼을 시각적으로 부각시키기 위해 약간 농도를 달리해서 측정한 결과임을 밝힌다.

3.2 알킬치환기의 길이에 따른 염착성

본 연구에서 새롭게 합성된 3종(blue-hexyl, blue-heptyl, blue-octyl)과 선행연구에서 선정된 4종 염료, C.I. Disperse Blue 14(methyl), C.I. Solvent Blue 59 (ethyl), C.I. Solvent Blue 35(butyl), C.I. Solvent Blue 14(pentyl)의 알킬기 길이에 따른 순수 폴리프로필렌 섬유에 대한 염색성을 조사하였다. 실험에는 순수염료 5% owf에 대해 DDDMAB를 1:2 weight ratio로 사용하여 염료 분산액을 제조하고 욕비 1:50의 조건으로 130℃에서 1시간 동안 염색하였다. 그 결과를 Figure 7에 나타내었다. Figure 7에서 알 수 있듯이 hexyl기까지 염착량이 증가하다가 heptyl, octyl기에서는 다시 감소하는 경향을 보였다. 탄소와 수소로만 이루어진 폴리프로필렌 섬유는 극소수성의 성질을 보이므로 염색에 이용된 염료의 알킬기가 길어질수록 염료의 소수성이 증가하여 섬유-염료간의 친화성이 높아지므로 염착량이 증가한다. 하지만 폴리프로필렌 섬유의 치밀한 구조적 특성으로 인해 heptyl, octyl기를 가지는 염료의 경우 소수성은 증가하지만 염료의 분자크기가 커지므로 섬유내부로의 확산이 상대적으로 어려워지므로 hexyl기를 가지는 염료에 비하여 다소 염착량이 감소한 것으로 판단된다. 앞서 언급한 바와 같이 pentyl기까지 치환된 염료를 사용한 선행연구에서 알킬기의 치환기가 길어짐에 따라 폴리프로필렌 섬유에 대한 염착성이 기하급수적으로 증가하던 경향이 hexyl기에서

Table 2. Elemental analysis of the synthesized blue dyes

Substituents	Elemental analysis	
	calculated	found
Hexyl	C 76.81 H 8.43 N 6.89	C 75.05 H 8.26 N 6.96
Heptyl	C 77.38 H 8.81 N 6.45	C 76.28 H 8.60 N 6.43
Octyl	C 77.88 H 9.15 N 6.05	C 75.07 H 9.21 N 6.20

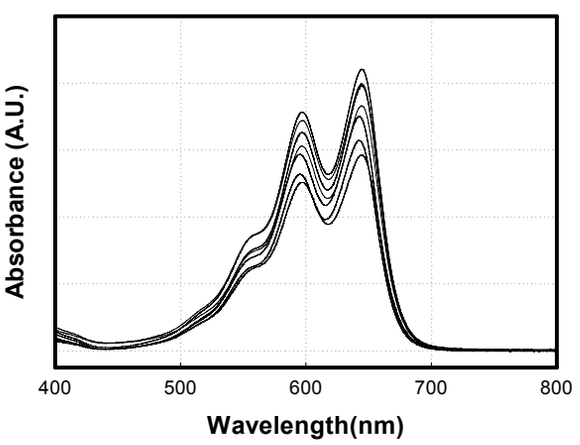


Figure 6. UV-Visible spectra of alkyl-substituted diamino-anthraquinoid blue dyes.

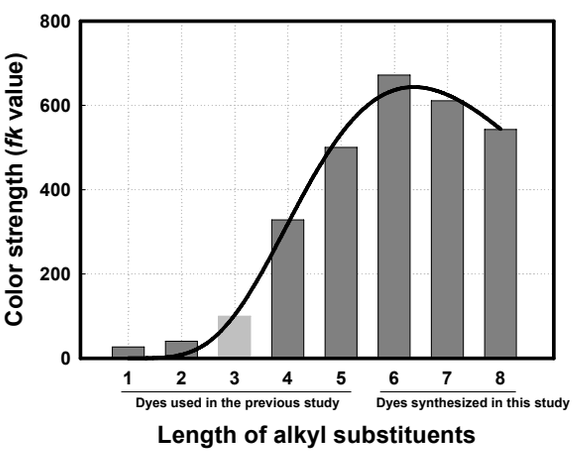


Figure 7. Effect of the length of alkyl substituents of dyes on the color strength toward polypropylene fibers.

최고치를 보인 후 heptyl, octyl기로 감에 따라 다시 감소하는 경향을 보이는 것을 확인하였다.

3.3 염색조건별 염색특성

염색온도, 염료농도 및 염색시간에 따른 염색특성을 알아보기 위하여 가장 긴 알킬기인 octyl기가 치환된 염료를 이용하여 염색실험을 실시하였다.

Figure 8은 온도별 염착성 변화를 나타낸 것으로 100~130℃의 범위에서 조사하였다. 온도가 상승함에 따라 색상강도가 일정하게 증가하는 경향을 확인할 수 있었고, 온도가 더욱 상승하면 색상강도의 증가가 예상되지만 융점이 낮은 폴리프로필렌 섬유의 물성저하를 고려하여 130℃ 이상의 고온은 적용하지 않았다.

Figure 9는 염료의 build-up 특성을 조사한 것으로 염료농도에 따른 색상강도로 나타내었다. 최대 색상강도가 순수염료기준 약 3% owf 정도에서 얻어졌으며,

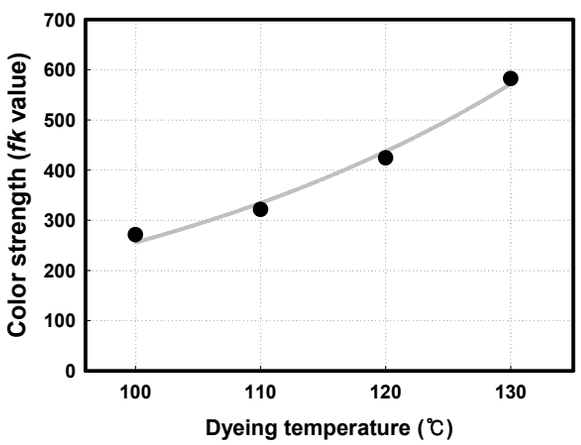


Figure 8. Effect of dyeing temperature on color strength of the octyl-substituted diaminoanthraquioid blue dye toward polypropylene fibers for 1 hour.

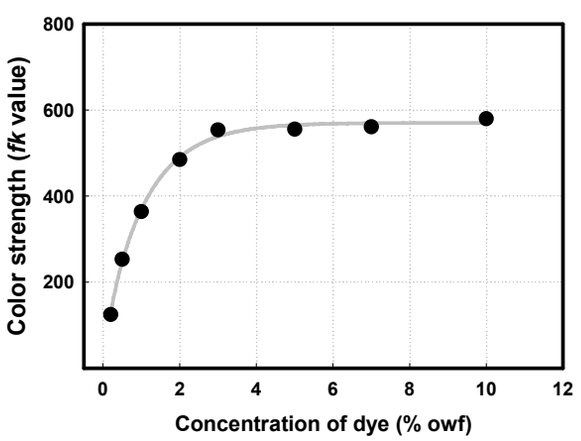


Figure 9. Build-up properties of the octyl-substituted diaminoanthraquioid blue dye toward polypropylene fibers at 130℃ for 1 hour.

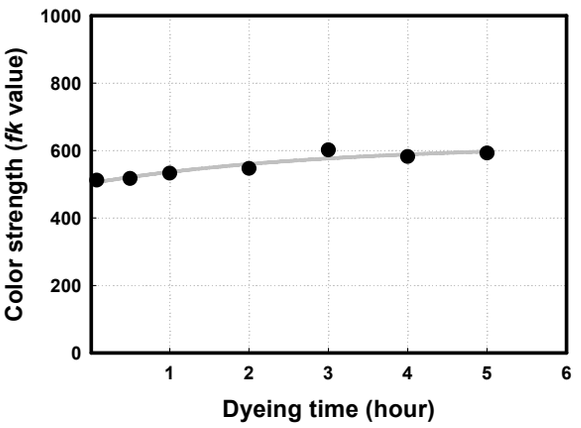


Figure 10. Dyeing rate of the octyl-substituted diaminoanthraquioid blue dye toward polypropylene fibers at 130℃.

이는 분산제가 다량 포함되어 있는 분산염료와 비교한다면 약 5~10% owf 정도까지 염착성이 증가하는 것으로서 양호한 build-up 특성을 보이는 것으로 생각된다. 130℃에서의 염색속도를 나타내는 Figure 10의 경우, 130℃로 승온하는 과정 중에 이미 상당한 양의 염료가 염착되므로써 130℃에 도달한 후에는 사실상 거의 최대염착에 도달하였으며, 이후의 시간은 균염에 필요한 시간으로 볼 수 있다.

3.4 견뢰도 분석

선행연구에서 사용된 염료 중 가장 긴 알킬기를 가지고 가장 우수한 견뢰도를 가졌던 pentyl 치환 염료와 본 연구에서 새롭게 합성된 염료 3종(hexyl, heptyl, octyl 치환 염료)에 대해 5% owf로 염색된 폴리프로필렌 섬유를 대상으로 세탁, 마찰, 일광 견뢰도 조사를 실시하였으며, 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 선행연구의 pentyl 치환 염료의 경우 나일론 섬유에 대한 오염과 폴리에스터 섬유에 대한 오염이 각각 2~3급, 3~4급 정도로 약간 낮은 등급을 보이는 것에 비해 새롭게 합성된 염료의 경우 hexyl 치환 염료의 나일론 오염 4급을 제외하면 모두 4~5급을 보임으로써 아주 우수한 견뢰도를 가지는 염료임을 확인하였다.

4. 결 론

순수 폴리프로필렌 섬유의 염색을 위하여 선행연구에서 선정한 염료와 동일한 색소모체에 서로 다른 알킬치환기를 가지는 디아미노안트라퀴논계 청색염료를 새롭게 합성하였다. 선정된 염료 4종(methyl, ethyl, butyl, pentyl)과 합성된 염료 3종(hexyl, heptyl, octyl)의 알킬기 길이별 염색에서는 염료의 알킬기가 길어짐에 따라 염착량이 증가하다가 hexyl기를

Table 3. Color fastnesses of polypropylene fibers dyed with 5% owf of alkyl-substituted diaminoanthraquioid blue dyes at 130℃ for 1 hour

Color fastness			Alkyl substituents			
			pentyl	hexyl	heptyl	octyl
Washing	Change in color		4~5	4~5	4~5	4~5
	Staining	Acetate	3~4	4~5	4~5	4~5
		Cotton	4	4~5	4~5	4~5
		Nylon	2~3	4	4~5	4~5
		PET	3~4	4~5	4~5	4~5
		Acrylic	4~5	4~5	4~5	4~5
		Wool	3	4~5	4~5	4~5
Rubbing	Staining	Dry	4~5	4~5	4~5	4~5
		Wet	4~5	4~5	4~5	4~5
Light	Change in color		4	4~5	4~5	4~5

넘어서면서 다시 감소하는 경향을 보였으나 pentyl기 이상의 알킬기가 치환된 염료부터는 모두 농색의 색상농도가 얻어졌다. 견뢰도의 경우 세탁, 마찰, 일광 모두의 경우에 선행연구에서 선정된 염료보다 새롭게 합성된 염료 3종 모두 우수한 특성을 보이는 것으로 나타났다. 이를 통해 본 연구에서 새롭게 합성된 청색염료가 후염에 의한 염색이 되지 않는 폴리프로필렌 섬유의 염색에 이용가능하며 선행연구에서 선정된 염료들 보다 우수한 염색성을 보이는 것으로 나타났다.

참고문헌

1. S. B. Warner, “Fiber Science”, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, pp.123-143, 1995.
2. R. W. Moncrieff, “Man-Made Fibres”, The White-friars Press Ltd., London, pp.609-627, 1975.
3. I. S. Cho, D. S. Jang, B. Y. Seo, S. J. Park, K. M. Cho, and Y. B. Shim, “Practical Dyeing”, Hyungseul Publish Co., pp.451-458, 2000.
4. R. Shishoo, “Textiles in Sport”, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, pp.1-11, 2005.
5. S. B. Warner, “Fiber Science”, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, pp.230-244, 1995.
6. I. S. Cho, D. S. Jang, B. Y. Seo, S. J. Park, K. M. Cho, and Y. B. Shim, “Practical Dyeing”, Hyungseul Publish Co., pp.397-399, 2000.
7. M. Ahmed, “Polypropylene Fibers - Science and Technology”, Elsevier Scientific Publishing Co., New York, pp.462-501, 1982.
8. E. R. Trotman, “Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres”, Wiley-Interscience, New York, pp.497-498, 1984.
9. T. K. Kim, S. H. Yoon, J. P. Hong, H. J. Kim, and J. S. Bae, Coloration of Pure Polypropylene Fiber with Super Hydrophobic Dyes, *Textile Coloration and Finishing*(*J. Korean Soc. Dyers & Finishers)*, **18**(5), 30(2006).
10. H. G. Völz, “Industrial Color Testing, Fundamentals and Techniques” VCH, New York, pp.93-98, 1995.
11. E. R. Trotman, “Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres”, Wiley-Interscience, New York, pp.566-569, 1984.
12. W. Baumann, B. T. Groebel, M. Krayer, H. P. Oesch, R. Brossman, N. Kleinmeier and A. T. Leaver, Determination of Relative Colour Strength and Residual Colour Difference by Means of Reflectance Measurements, *JSDC*, **103**, 100(1987).
13. T. K. Kim, K. J. Jang, and S. H. Jeon, Synthesis of Red Disperse Dyes with Various Diazo Components and Coloration of Unmodified Pure Polypropylene Fibers, *Textile Coloration and Finishing*(*J. Korean Soc. Dyers & Finishers)*, **22**(1), 1(2010).
14. J. P. Hong, M. K. Kim, S. H. Yoon, and W. H. Choi, Dyeing and Printing on Aramid Materials, *Textile Coloration and Finishing*(*J. Korean Soc. Dyers & Finishers)*, **23**(4), 298(2011).