

<연구논문(학술)>

PET 직물용 심색성 분산염료의 합성과 Black 염색

김혜진¹ · 김재호² · 김동욱³ · 홍승표⁴ · 김상진⁵ · 김희동⁶ · 김현아⁷ · 허만우[†]

¹(주)경인양행, ²성안합섬(주), ³신화섬유공업(주), ⁴국제염직(주), ⁵삼성화학,
⁶한국섬유개발연구원, ⁷한국패션산업연구원, 경일대학교

Synthesis and Application of Color Depth Black Disperse Dyes for PET Fabric

Hye-jin Kim¹, Jae-ho Kim², Dong-uk Kim³, Seung-pyo Hong⁴, Sang-jin Kim⁵,
Hee-dong Kim⁶, Hyun-ah Kim⁷ and Man-woo Huh[†]

¹Kyungin Synthetic Corporation, Seoul, Korea, ²Seong An Synthetics Co., Ltd., Gumi, Korea
³Shinhwa Textile Industry Co., Ltd., Daegu, Korea, ⁴Kukjetec Co., Ltd., Daegu, Korea
⁵Samsung Chemical, Daegu, Korea, ⁶Korea Textile Developpe Institute, Daegu, Korea
⁷Korea Research Institute for Fashion Industry, Daegu, Korea
Department of Liberal Arts in Engineering, Kyungil University, Gyeongsan, Korea

(Received: July 7, 2014 / Revised: August 1, 2014 / Accepted: December 3, 2014)

Abstract: In order to produce black disperse dye which has high heat resistance and depth color for polyester(PET), an orange disperse dye was designed and synthesized with pyridine based derivatives to get high heat resistance. Disperse blue dye adopts heterocycles structure for high molar extinction coefficient and long wavelength absorption. Synthesized disperse dye is micronized to a particle size of 0.7 μ m. The mixing condition for black color using commercial disperse violet 93 is blue dye 30%, red dye 21%, and orange dye 21%, respectively. Dyed PET fabric with synthesized dye has quiet good color fastness to sublimation(grade 3-4) and has excellent rubbing, washing and light fastness grade 4-5.

Keywords: color depth, black disperse dye, PET fabrics, pyridine derivatives, heterocycles structure

1. 서 론

최근 의류용 섬유소재의 개발동향은 고기능성과 고감성을 추구하는 방향으로 진행됨에 따라 물리적·화학적 특성이 우수한 PET 섬유가 기능성과 더불어 패션성을 강조하는 고급 차별화 소재로서 수요를 넓혀가고 있다. 특히 중동지역에서 소비되는 차도르와 Abaya 및 Veil용 직물은 차별화된 심색 소재의 개발이 더욱 요구되고 있다. 그러나 PET 섬유는 섬유구조가 치밀하여 염색이 어려울 뿐만 아니라 염색에 사용되는 분산염료의 흡광성이 다른 염료에 비해 낮고 섬유자체의 표면에서의 반사가 많은 것으로 알려져 있다¹⁾. 또한 PET 섬유의 굴절률(1.725)이 Kevlar 섬유(2.267)를 제외한 다른 섬유

들의 굴절률(1.47-1.60)에 비해 크므로²⁾ 색의 깊이나 선명성이 낮다. 섬유 표면은 빛의 정반사가 많이 일어나므로 동일한 양의 염료가 염착된 다른 섬유에 비하여 담색으로 보이게 된다. 이러한 문제점을 개발하기 위해 다양한 분산염료들이 개발되었다^{4,11)}. 뿐만 아니라 Tg와 결정화도가 높은 메타아라미드섬유와 극소수성과 높은 결정성을 가진 초고분자량 폴리에틸렌 섬유 등과 같이 일반 공정으로 염색이 어려운 산업용섬유에도 염색이 가능한 염료들도 개발되고 있다¹²⁻¹⁴⁾.

심색화는 주로 Black 색상을 더욱 검게 보이게 만드는 것이 주를 이루고 있으며, 그 기술은 크게 섬유 표면 개질에 의한 방법, 수지 등을 이용한 후처리 가공에 의한 방법, 염료와 염색법의 개선에 의한 방법으로 나눌 수 있다. 이들 방법 중 염료와 염색성의 개선에 의한 방법으로 성능이 우수한 염료를 사용하여 염색할 경우 섬유에 보다 많은 염료

[†]Corresponding author: Man-woo Huh (mwhuh@kiu.kr)
Tel.: +82-53-600-5488 Fax.: +82-53-600-5499
©2014 KSDF 1229-0033/2014-12/290-296

를 염착시키는 방법이다³⁾.

일반적으로 PET 직물을 Black 색상으로 염색할 때는 3원색의 분산염료를 혼합 사용하거나 이미 혼합되어 있는 Black 분산염료를 사용하여 염색하는데 짙은 Black 색상을 얻기 위해서는 고농도의 염료가 필요하다. 그러나 많은 양의 염료를 사용할 경우에는 흡진율이 낮아져서 염색 폐수에 방출되는 염료가 많아지게 되어 환경문제를 야기시킬 수도 있다.

이 연구에서는 PET 섬유에 심색 Black 염색을 위한 연구의 일환으로 pyridone을 골격으로 한 Orange Color의 분산염료와 헤테로 사이클 구조를 도입한 Blue Color의 분산염료를 합성하였다. 또 최적의 심색 Black 색상의 분산염료를 조제하기 위하여 3원색 중 Red Color의 분산염료를 Disperse Violet 93을 사용하였고, 최적의 3원색 농도 조합비를 조사하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

염료 합성에 사용된 N-ethylaniline, Sodium bicarbonate, 1-bromo-2-cyanoethane, 2,6-dibromo-4-nitro aniline, Nitrosyl sulfuric acid, Sodium hydroxide, N-(3-amino-4-methoxy phenyl), Acetamide, Allyl bromide, 5-Nitro-2,1-benzisothiazol-3-amine, Methanol 등은 1급 시약을 사용하였다.

피염물로는 정련 표백된 100% Polyester 직물(plain 75d/36f 100×89/inch)을 사용하였다.

2.2 염료의 합성

2.2.1 Orange 분산염료

디아조 성분인 4-chloro-2-nitro aniline 0.01mole을 황산 30.0g에 넣고 교반한다. 30분 정도 교반 후 반응기 온도를 5℃로 냉각 시킨 후 온도를 유지하며 nitrosylsulfuric acid 30.1g을 적가하며 디아조화를 진행하여 디아조늄염을 만들고, 1-ethyl-2-hydroxy-4-methyl-6-oxo-1,6-dihydropyridine-3-carbonitrile과 반응시켜 목적한 Orange Color의 염료를 합성하였다.

2.2.2 Blue 분산염료

N-(3-amino-4-methoxyphenyl) acetamide 0.01mole과 sodium bicarbonate 0.25mole을 4구 플라스크에 넣고 methanol 80ml를 첨가한다. 여기에 allyl bromide 0.021mole을 첨가한 후 15hr reflux 반응시킨다. 반응 종료 후 냉각하여 여과, 불용분을 제거하여 coupler를 제조

하였다. 또 디아조 성분인 5-nitro-2,1-benzisothiazol-3-amine 0.01mole을 황산 30.0g에 넣고 교반한다. 30분 정도 교반 후 반응기 온도를 10℃로 냉각 시킨 후 온도를 유지하며 nitrosylsulfuric acid 30.1g을 적가하며 디아조화를 진행하여 디아조늄염을 만들고, 먼저 제조한 coupler와 반응시켜 목적한 Blue Color의 염료를 합성하였다.

2.3 염색

염색은 IR염색기를 사용하여 염료농도 5%(owf), 욕비 1:30, pH 4.5-5, 염색개시온도 50℃에서 80℃까지는 승온속도 2℃/min, 80℃에서 10min 유지 후 80℃에서 130℃까지는 2℃/min, 그리고 130℃에서는 50분간 유지하고 2℃/min의 속도로 80℃까지 낮추는 고온고압 염색법으로 행하였다.

염색 후 염색물은 NaOH 2g/l와 Na₂S₂O₄ 1g/l와 분산제 1g/l를 사용하여 80℃에서 10분간 환원 세정하였다.

2.4 염료의 분석

합성된 염료의 구조를 확인하기 위하여 LC/MS(Quattro Premier XE)와 ¹H-NMR(Advance-500, Bruker)를 이용하였다.

2.5 염료의 미립자화

합성한 Orange 염료는 평균 입자 크기가 0.8μm, 합성한 Blue 염료는 평균 입자 크기가 0.7μm정도가 되도록 밀링하여 미립자화 하였다.

2.6 Black 염료 배합

Black 염료의 배합은 합성한 Orange 염료와 합성한 Blue 염료를 사용하였고 Red 염료의 경우는 Disperse Violet 93을 이용하여 소정의 조건으로 배합하였다.

2.7 Lightness(L) 측정

Computer Color Matching System(Spectra Flash 600 Plus, DataColor Co. USA)을 이용하여 L값을 측정하였다.

2.8 견뢰도 조사

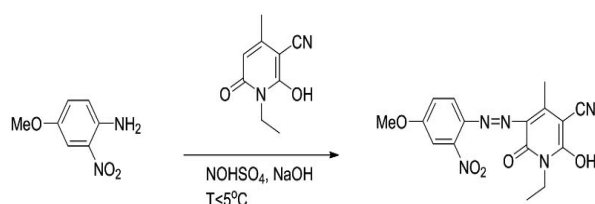
염색한 시료의 견뢰도는 마찰견뢰도(wet/dry)는 ISO 105×12법으로 측정하였고, 승화견뢰도는 ISO 105 P01법, 세탁견뢰도는 ISO 105-C06, C25법, 일광견뢰도는 ISO 105-B02법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Orange 분산염료의 합성 및 분석

Orange 분산염료는 고내열성을 갖게 하기 위해서 Pyridine 계열을 기본 구조로 하여 염료를 설계하여 Scheme 1과 같은 구조를 가진 염료를 합성하였다.

Scheme 1에 나타낸 바와 같이 디아조 화합물을 디아조화 한 후 coupler와 반응하여 Orange 염료를 합성하였다. 합성한 Orange 분산염료의 구조를 분석하기 위하여 LC/MS 및 $^1\text{H-NMR}$ 로 분석한



Scheme 1. Synthetic route of Orange disperse dye

Spectrum을 Figure 1과 Figure 2에 나타내었다.

Figure 1의 LC/MS Spectrum에서 parent ion peak가 355.3m/z이고 356.5m/z는 isotope ion peak를 나타내고 있다. 또한 $^1\text{H-NMR}$ Spectrum에서 δ (shielding constant) 및 J(coupling constant)를 분석한 결과, 합성한 Orange 분산염료는 Scheme 1에 나타낸 바와 같은 구조로 합성됨을 알 수 있다.

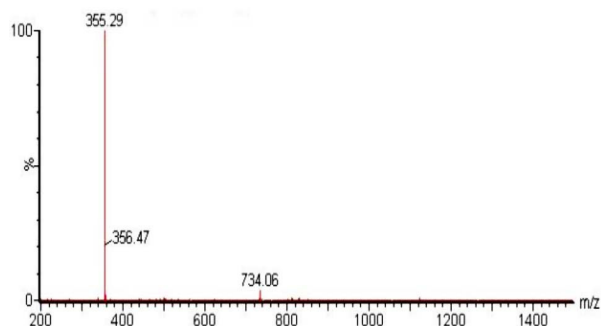


Figure 1. LC/MS spectrum of synthesized Orange disperse dye.

orange / 1H

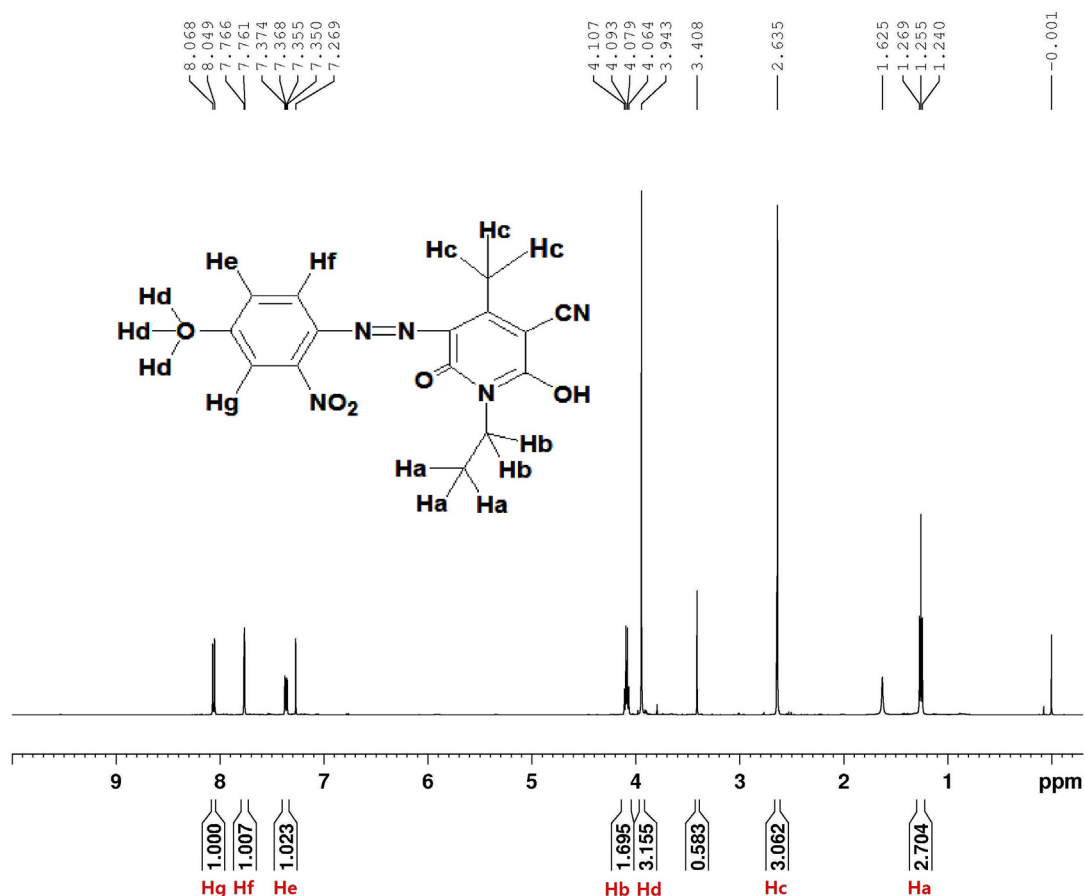


Figure 2. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of synthesized Orange disperse dye.

3.2 Blue 분산염료의 합성 및 분석

Blue 분산염료는 일반적으로 많이 사용되는 Benzene 구조보다는 탄소가 질소, 황들의 원자로 치환된 헤테로 사이클 구조가 물 흡광계수가 높기 때문에 Figure 3에 나타낸 바와 같이 헤테로 사이클 구조를 도입하고, 또 심색성 향상을 위해 장파장 흡수가 가능하도록 설계하였다. 이렇게 설계된 Blue 분산염료의 합성은 먼저 coupler를 합성하고 디아조성분의 compound를 황산법에 의해 디아조화를 진행시켜 디아조늄염을 생성시켜 앞서 합성한 coupler

와 반응시켜 Blue 분산염료를 합성하였다. 이와 같이 합성된 Blue 분산염료의 구조를 분석하기 위하여 LC/MS 및 ¹H-NMR로 분석한 Spectrum을 Figure 3 과 Figure 4에 나타내었다.

Figure 3에서 알 수 있는 바와 같이 parent ion peak 가 466.6m/z이고 467.7m/z는 isotope ion peak를 나타내고 있다. 또한 Figure 4의 ¹H-NMR Spectrum에서 δ(shielding constant) 및 J(coupling constant)를 분석한 결과, 합성된 Blue 분산염료는 Scheme 2에 나타낸 바와 같은 구조로 합성됨을 알 수 있다.

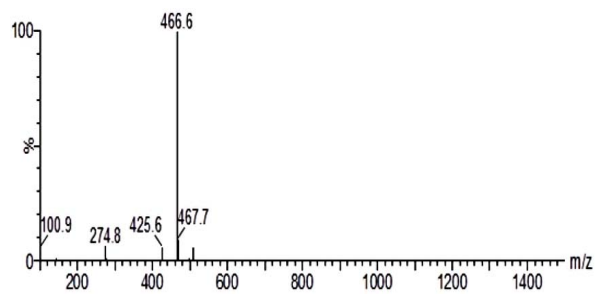
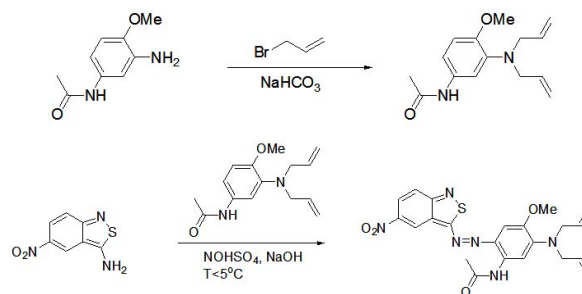


Figure 3. LC/MS spectrum of synthesized Blue disperse dye.



Scheme 2. Synthetic route of Blue disperse dye

blue / 1H

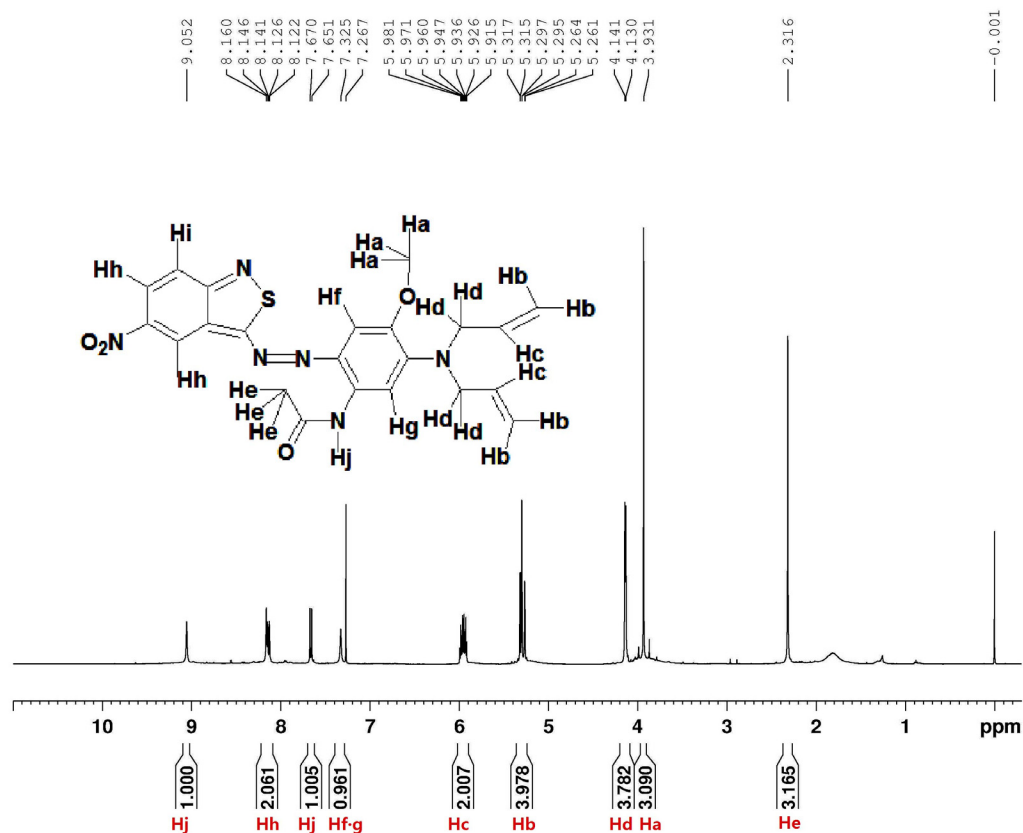


Figure 4. ¹H-NMR spectrum of synthesized Blue disperse dye.

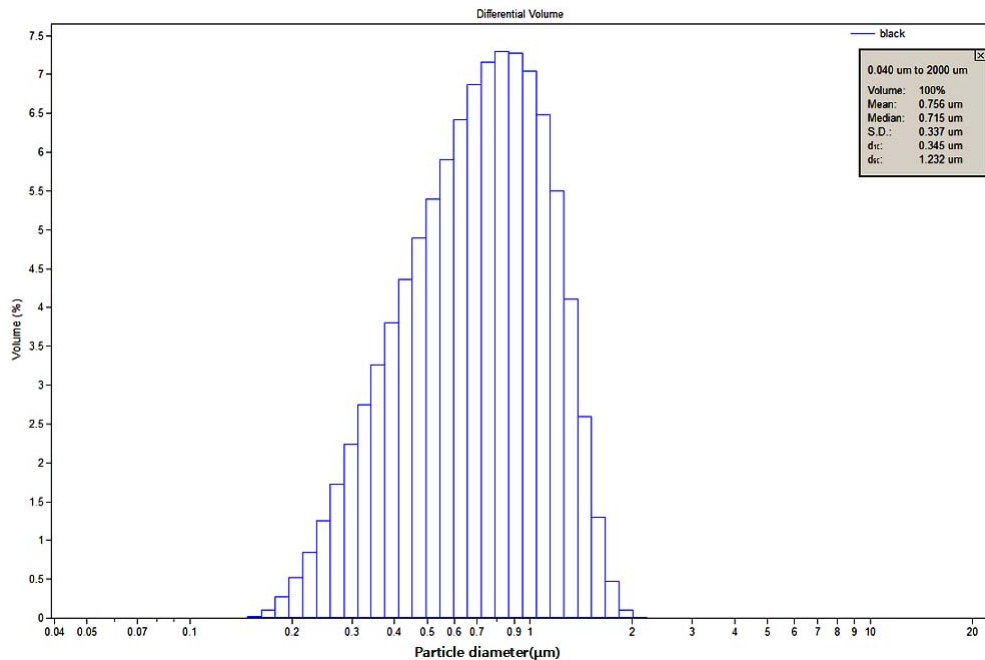


Figure 5. Particle size distribution of synthesized Blue disperse dye.

3.3 염료의 미립자화

합성한 Orange 분산염료와 Blue 분산염료에 분자체를 첨가한 후, 평균입도가 0.7µm가 되도록 밀링하였다(Figure 5).

3.4 Black 염료 제조를 위한 염료의 배합

합성한 Orange 분산염료와 Blue 분산염료를 이용하여 Black 염료를 제조함에 있어서 Red 염료의 경우는 Black 염료 제조 시에 Build up 및 염색성이 우수한 Disperse Violet 93을 이용하였다.

최적의 Black 염료의 배합 조건을 선정하기 위해서 가능한 전 파장의 가시광선 영역을 흡수하여 color rendering 현상이 최소화되는 조건이 되도록 Table 1과 같은 다양한 조건으로 배합하였다.

Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 recipe 3의 조

건이 color rendering 및 심색도에서 가장 우수한 것으로 나타났다. 3원색의 분산염료 중 어느 두 염료의 농도를 고정하고 나머지 염료의 농도를 변화시킨 연구에서는 Yellow 염료의 경우는 농도 변화가 Black 색상을 얻는 데는 크게 영향을 미치지 않았고, Red 염료 역시 나머지 두 가지 염료의 농도가 충분할 경우 소량만 넣어도 Black 색상을 얻을 수 있었으나, Blue 염료의 경우는 일정 농도 이상을 사용하여야 어두운 Black 염료를 얻을 수 있었다³⁾.

본 실험에서도 Blue 염료는 30% 이상 되는 recipe 3 정도에서 충분한 심색성을 나타낼 수 있을 것으로 생각된다. 또한 일반적으로 산업현장에서 가장 많이 사용되는 기존염료와 같은 조건으로 염색하여 비교하여도 color rendering 및 심색성이 우수함을 확인하였다.

Table 1. Recipe of black combination and their dyeability

	Commercial black dye	Recipe 1	Recipe 2	Recipe 3
Orange dye	-	53%	52%	49%
Red dye	-	22%	20%	21%
Blue dye	-	25%	28%	30%
Color rendering	2.35	1.85	1.68	1.43
L*	13.4	13.04	12.81	12.5

Table 2. Color fastness of PET fabrics dyed with synthesized Black disperse dye

Fastness	Method	Color change	Staining
Rubbing(wet/dry)	ISO 105-X12	-	4-5/4-5
Sublimation	ISO 105 P01	4	3-4
Washing	ISO 105-C05, A1S	4-5	4
Light	ISO 105-B02	4-5	-

3.5 견뢰도 분석

Table 1의 recipe 3의 조건으로 배합한 Black 염료를 사용하여 PET 직물에 염색하고 그 견뢰도를 조사한 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 승화견뢰도는 3-4등급으로 대체로 우수하였고, 마찰, 세탁, 일광견뢰도는 4-5등급으로 대단히 우수하였다.

4. 결 론

내열성과 심색성이 증진된 PET용 Black 분산염료를 제조하기 위하여 Orange 분산염료는 고내열성을 가지기 위하여 pyridone 계열을 기본 구조로 하여 설계하고 합성하였다.

Blue 분산염료는 최대흡광계수가 높은 헥테로사이클 구조를 도입하였고 장파장흡수가 가능하도록 설계하고 합성하였다. 합성한 분산염료의 입자 크기는 0.7 μ m로 미립자화 하였다.

시판 Disperse Violet 93을 이용한 Black 염료의 배합조건은 Blue 염료 30%, Red 염료 21%, Orange 염료 21% 일 때가 가장 color rendering 및 심색도에서 우수하였다. 합성한 염료로 염색한 PET직물의 승화견뢰도 3-4등급으로 대체로 우수하였고, 마찰, 세탁, 일광견뢰도는 4-5등급으로 대단히 우수하였다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부가 지원하는 글로벌 전문기술개발사업(과제번호 10042013)으로 수행하였으며, 이에 감사드립니다.

References

1. T. K. Kim, Y. J. Lim, J. D. Seok, and K. H. Cho, Increase in Color Depth of Polyester Fiber by Alkali Treatment and Analysis of the Surface

Structure, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **11**(5), 22(1999).

2. S. B. Warner, "Fiber Science", Prentice-Hall, INC, USA, p.217, 1995.
3. H. R. Kim, H. K. Jang, and J. J. Lee, Black Dyeing of PET with Disperse Dyes of Three Primary Color, *Textile Science and Engineering*, **45**(6), 331(2008).
4. S. D. Kim, M. J. Kim, and Y. S. Lee, Synthesis and Application of New Disperse Dyes for Micropolyester Fabric, *J. of Korean Fiber Society*, **37**(3), 180(2000).
5. K. H. Sunwoo and S. M. Burkinshaw, Synthesis and Characterization of Azo Disperse Dyes Containing Terminal Aziridinyl Group, *J. of Korean Fiber Society*, **34**(1), 28(1997).
6. J. H. Yang, T. S. Kwak, I. Y. Lee, and S. D. Kim, Synthesis of Benzodifuranone Disperse Dyes Having High Wet-fastness, *J. of Korean Fiber Society*, **33**(7), 641(1996).
7. N. S. Cho, M. J. Oh, and J. P. Kim, Synthesis of Some Aminoazo Disperse Dyes, *J. of Korean Fiber Society*, **31**(5), 369(1994).
8. S. D. Kim, J. H. Park, and E. J. Park, Synthesis and Dyeing Properties of Azo Disperse Dyes Using Pyridine Derivatives as Coupling Components, *J. of Korean Fiber Society*, **37**(5), 293(2000).
9. S. D. Kim, Y. S. Lee, B. S. Lee, and J. Y. Jaung, Synthesis and Dyeing Properties of Reactive Disperse Dye Having Acetoxyethylsulfone Group, *J. of Korean Fiber Society*, **39**(6), 723(2002).
10. M. K. Kang, B. H. Lee, and J. Y. Jaung, Synthesis and Application of Alkali Clearable Dispersive Dyes Derived from 4-amino-3-nitroalkylbenzonate Derivative,

- J. of Korean Fiber Society*, **38**(8), 403(2001).
11. D. S. Park, J. H. Park, and J. Y. Jaung, Synthesis and Dyeing Properties of Reactive Disperse Dye Having Acryloxyethyl Group, *J. of Korean Fiber Society*, **42**(1), 35(2005).
 12. Y. J. Lee and J. J. Lee, Dyeing of *meta*-Aramid Fabric with Temporarily Solubilized Reactive Disperse Dyes, *Textile Coloration and Finishing (J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **25**(4), 262(2013).
 13. T. K. Kim and C. W. Lee, Synthesis of Super Hydrophobic Violet Dye for Pure Polyolefin (PP/UHMWPE) Fibers, *Textile Coloration and Finishing (J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **25**(3), 165(2013).
 14. T. K. Kim and Y. Chae, Synthesis of Application of Anthraquinoid Magenta Dyes for Pure Polypropylene Fibers, *Textile Coloration and Finishing (J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **25**(2), 102(2013).