

프탈이미드 유도체를 이용한 알칼리 세정성 분산염료의 합성 및 염색성에 관한 연구(I)

- 염료합성 및 알칼리 세정에 의한 분해 메카니즘 고찰 -

고준석, 오명준, 김재필
서울대학교 섬유고분자공학과

1. 서론

Gabriel phthalimide Synthesis¹ (Fig. 1)는 2 차 또는 3 차 아민의 생성이 없는 순수한 1 차아민의 합성을 위하여 이용되는 반응으로서 일반적으로 N-Alkylphthalimide 를 알칼리에 의해 분해시켜 phthalate 와 1 차 아민을 생성시킨다.

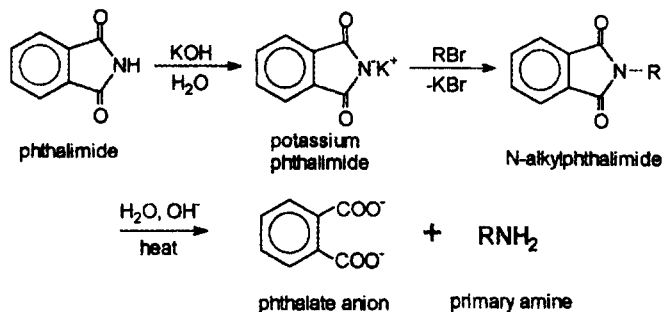


Fig. 1. Gabriel Phthalimide Synthesis.

이러한 알칼리 분해성을 갖는 프탈이미드 유도체를 중간체로 하여 분산염료를 합성한다면 알칼리 처리에 의해 수용성을 갖게 될 것이므로 염색후 강한 환원제를 사용하는 기존의 환원세정을 대체하는 알칼리세정이 가능할 것이라고 생각된다.

이번 연구에서는 프탈이미드 유도체를 중간체로 하여 분산염료를 합성하고 이 염료로 폴리에스터 직물을 염색한 후 환원 세정 대신 알칼리 세정을 하였을 경우에도 훌륭한 세탁 견뢰도를 보이는지 알아보고 염료의 알칼리에 의한 분해 경로가 예상대로 되었는지 분석하고자 한다.

2. 실험

2.1 중간체 합성

프탈이미드를 90% 발연질산과 95% 황산으로 10~15 °C에서 16 시간 반응시켜 니트로화한

후 얼음으로 냉각시켜 4-Nitrophthalimide 결정을 얻었고² 이를 냉수로 다시 3~4 회 수세하여 건조한 후 에탄올로 재결정하였다.

이렇게 합성한 4-Nitrophthalimide 를 35% 염산과 염화 제 1 주석으로 환원시킨 후 얼음으로 냉각하여 4-Aminophthalimide 염산 염의 결정으로 회수하였으며 이를 뜨거운 물로 충분히 수세하여 가수분해시킴으로써 4-Aminophthalimide base 를 얻었고 이를 빙초산으로 재결정하였다³ (Fig.2).

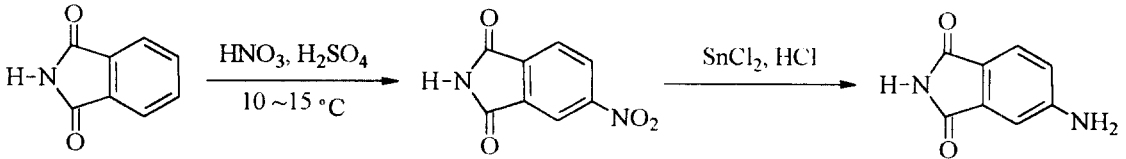


Fig. 2. Synthesis of 4-Aminophthalimide.

2.2 염료 합성⁴

4-Aminophthalimide 를 염산과 아질산나트륨으로 0~5 °C에서 반응시켜 디아조늄염을 생성시킨 후 활성탄을 첨가하고 여과하여 불순물을 제거하였다.

한편 커플링 컴포넌트를 염산 용액에 용해시킨 후 여기에 앞에서 준비한 디아조늄염 용액을 적하하여 0~5 °C에서 커플링함으로써 염료를 합성하였다(Fig.3). 합성된 염료는 물로 3~4 회 수세한 후 메탄올로 재결정하였다.

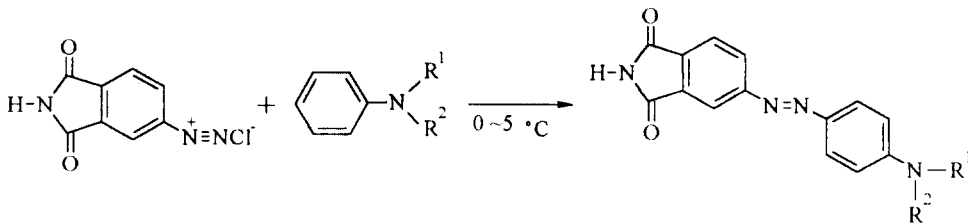


Fig. 3. Coupling Reaction.

2.3 염색

염색은 적외선 염색기(Ahiba Nuance Top Speed, Ahiba 社., Swiss)를 사용하여 액비 50:1, pH4.5~5.0, 분산제(VGT,明成化學) 1.0g/l 의 조건으로 폴리에스터 직물을 농도(%o.w.f)별로 130 °C에서 60 분동안 염색하였다.

2.4 세탁견뢰도 측정

염색후 직물을 각각 환원세정과 알칼리 세정(10, 20, 30, 40g/l Na₂CO₃) 조건으로 세정한

후 이들의 세탁견뢰도를 KS K 0930 A-1 법에 의해 평가하여 비교하였다.

2.5 염료의 알칼리 분해 메카니즘 분석

2.5.1 적외선 분광분석

알칼리 세정에 의한 염료의 분해 경로를 알아보기 위해 소량의 염료를 Na_2CO_3 로 80°C 에서 20 분간 반응시키고 분해되지 않은 불용분은 여과한 후 DMF 로 처리하여 Na_2CO_3 를 제거하였다. 그리고 이를 감압증류하고 완전히 건조한 후 적외선 분광분석(Prospect-IR, MIDAC, KBr pellet, 16 회 주사, 분해능 4 cm^{-1})을 이용하여 특성 피크를 관찰하였다.

2.5.2 자외-가시광선 분광분석

염료를 자동염색기에서 알칼리(Na_2CO_3)로 80°C 에서 20 분간 처리하면서 염색기와 연결된 UV-Visible Spectrophotometer(Perkin-Elmer Lambda series, UVCSS)를 이용하여 스펙트럼을 각 5 분마다 측정하여 알칼리 조건에서의 염료의 분해 거동을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 중간체의 합성과 구조분석

합성된 중간체는 적외선 분광분석, 핵자기 공명 분광분석, 원소분석 등을 통하여 구조를 확인하였다.

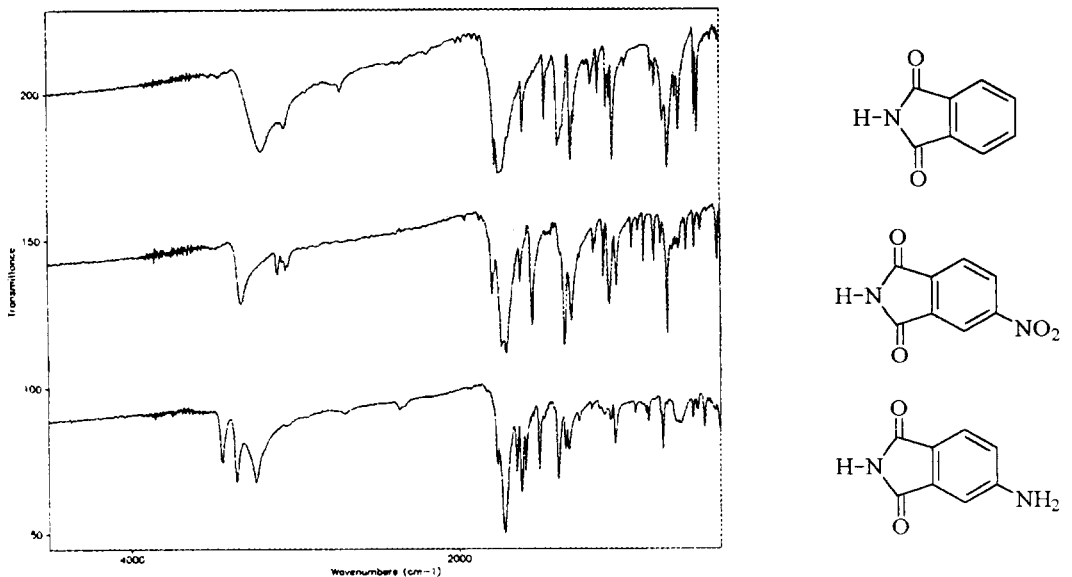
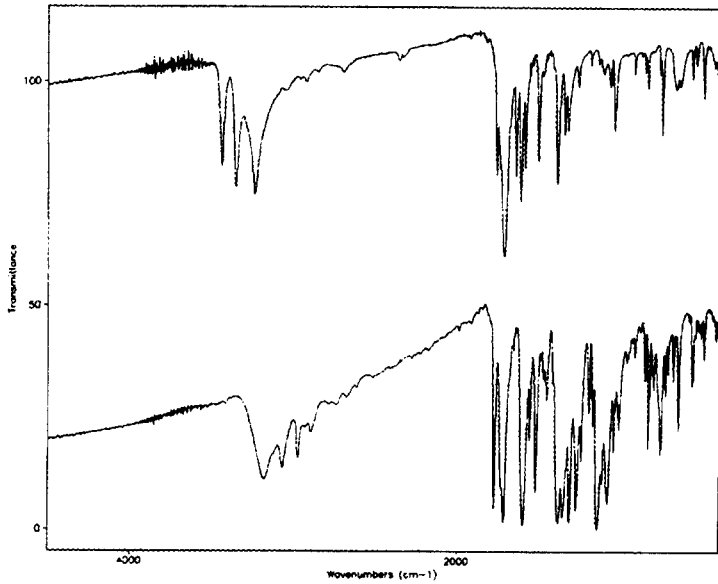


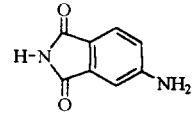
Fig. 4. I.R. Spectra of dye intermediates.

3.2 염료의 합성과 구조분석

합성된 염료는 적외선 분광분석, 핵자기 공명 분광분석 등을 통하여 구조를 확인하였다.



(a) 4-Aminophthalimide



(b) Synthesized Dye

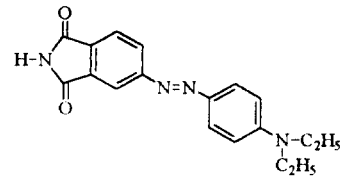


Fig. 5. I.R. Spectra of (a) 4-Aminophthalimide and (b) Synthesized dye.

3.3 염색 및 견뢰도 시험

합성된 분산염료를 폴리에스터 직물에 대하여 농도(% o.w.f)별로 염색하여 염색 포화농도 및 build-up 성을 관찰하였다.

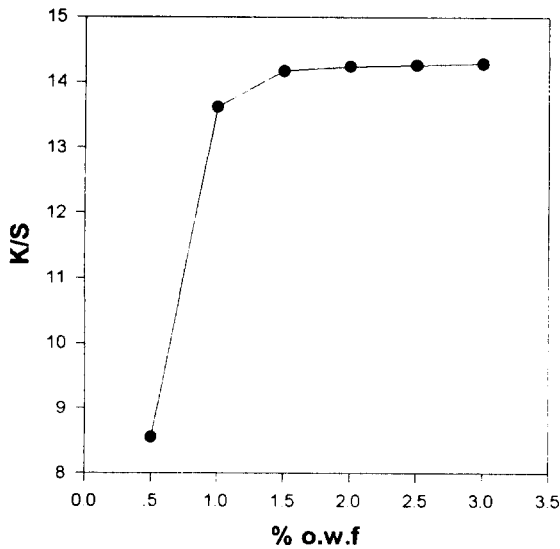


Fig. 6. K/S values of dyed fabrics at various dye conc.

한편 염색 후 직물을 각각 환원 세정 및 알칼리 세정 조건으로 세정한 후 이들의 세탁 견뢰도를 비교 평가한 결과 알칼리 세정을 한 경우에도 훌륭한 견뢰도를 보임을 알 수 있었다.

3.4 염료의 알칼리 분해 메카니즘 분석

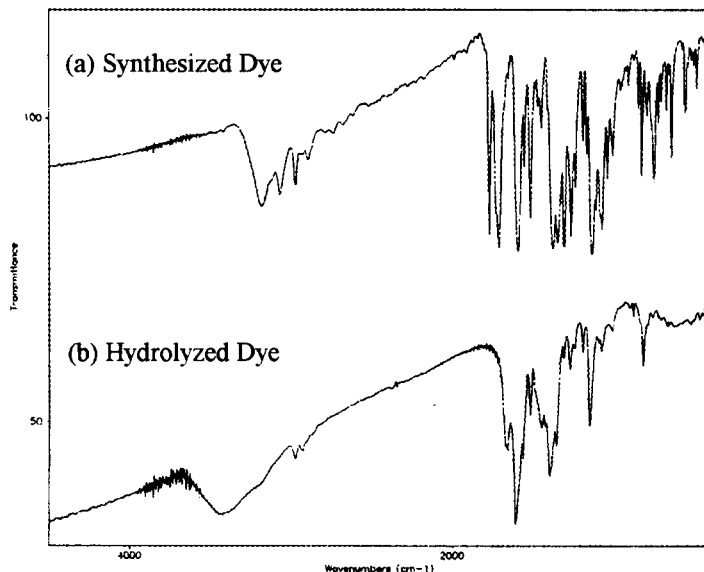


Fig. 7. I.R. Spectra of (a) synthesized dye and (b) alkali-hydrolyzed dye.

적외선 분광분석 결과 염료를 알칼리로 처리한 후 1604.9 cm^{-1} 와 1396.6 cm^{-1} 에서 각각 Carboxylates Salt 의 C=O 비대칭 신축진동(Asymmetric stretching vibration)과 대칭 신축진동(Symmetric stretching vibration) 피크를 관찰할 수 있었다⁵ 이는 분산염료의 프탈이미드환이 알칼리에 의하여 분해되어 개환되면서 수용성의 Carboxylate salt 형태로 변환된다는 증거라고 생각된다.

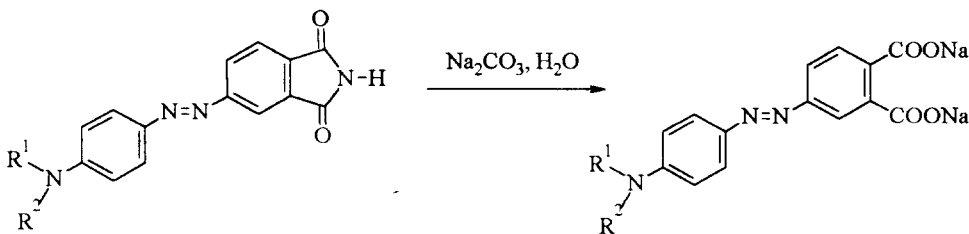


Fig. 8. Mechanism of dye hydrolysis by alkali(Na_2CO_3).

Fig. 9 은 알칼리 세정과 환원 세정중 염료의 분해 거동을 살펴보기 위하여 자동염색기와

연결된 UV-Visible spectrophotometer 를 이용하여 5 분 간격으로 흡광도를 관측한 결과이다. 환원 세정을 하게되면 환원제($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 2g/l) 및 알칼리(NaOH 2g/l)에 의해 염료의 아조 결합이 절단되면서 점차로 색상이 없어지므로 Fig 9 (a)에서 보이는 것처럼 최대흡수파장의 흡광도가 점점 감소하는 경향을 보이는데 반하여 알칼리 세정시에는 오히려 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이는 처리한 알칼리(Na_2CO_3 20g/l)에 대해 염료의 아조 결합은 비교적 안정하며 앞에서 예측했던 바와 같이 프탈이미드환이 분해되면서 수용성의 Phthalate salt 형태를 갖게 됨으로써 단분자 상태로 변환되는 염료의 양이 증가하기 때문이라고 생각된다.

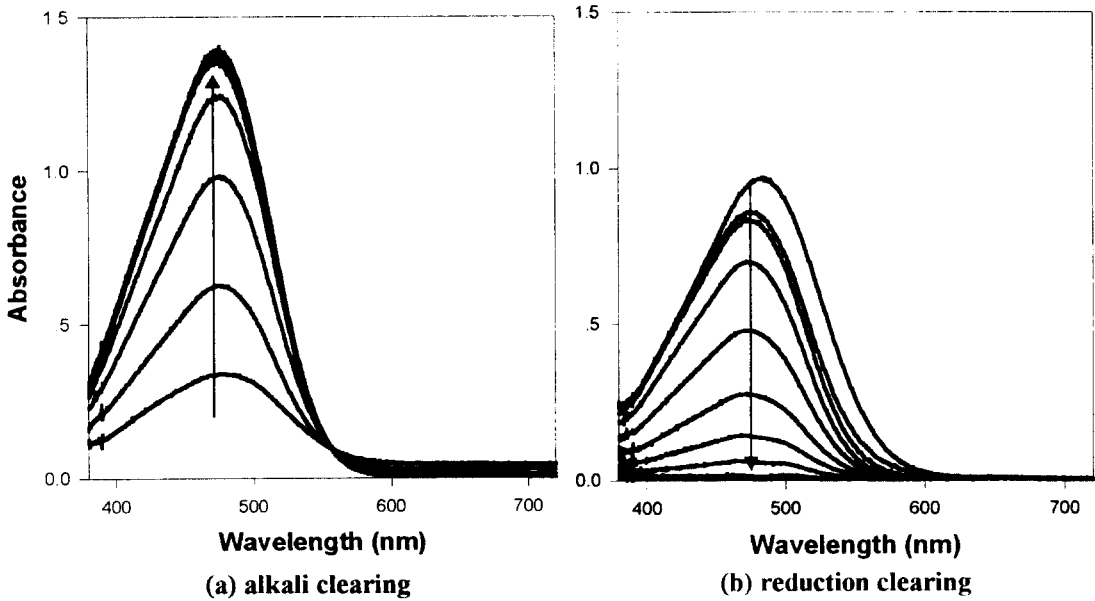


Fig. 9. UV-Visible spectra of dye at alkali clearing (a) and reduction clearing(b) condition

4. 결론

프탈이미드 유도체를 분산염료의 중간체로 사용하여 합성한 분산염료로 폴리에스터를 염색할 경우 기존의 환원세정 대신에 비교적 약한 알칼리 조건에 의한 세정으로도 훌륭한 세탁견뢰도를 얻을 수 있었다. 이는 염료구조중의 프탈이미드환이 알칼리 세정을 하는 동안 폴리에스터 표면의 미고착 염료가 알칼리에 의해 분해되면서 수용성의 Phthalate salt 형태를 갖게 되어 쉽게 제거되기 때문이라고 생각되며 이를 적외선 분광분석 및 자외-가시광선 분광분석을 통해 확인하였다. 또한 이러한 실험결과로 보아 프탈이미드 유도체를 중간체로 하는 분산염료가 P/C 혼방직물의 분산/반응성 염료에 의한 1 옥 염색법의 적용에 있어서도

좋은 결과를 보여줄 것으로 생각되므로 이에 관한 연구도 앞으로 계속 진행할 계획이다.

5. 참고 문헌

1. Ralph J. Fessenden and Joan S. Fessenden, "Organic Chemistry", 4th Ed., Ch 17, pp. 746-747, Brooks/cole Publishing Company (1990).
2. E. H. Huntress and R. L. Shriner, "Organic Syntheses", p. 459, Wiley, New York, 1943, vol 2.
3. Levy and Stephen, J. Chem. Soc., 79(1931).
4. Jerzy Szadowski and Wlodzimierz Malinowski, J. Soc. Dyers Colorists, 97, 72(1981).