

면의 염색성 향상을 위한 카티온화제의 합성과 그 응용

이용완, 김진우
한양대학교 섬유공학과

1. 서론

반응염료는 그 선명한 색상과 우수한 견뢰도, 그리고 응용의 용이성 등의 장점으로 인해 면섬유의 염색에 많이 이용되고 있다. 그러나 농염효과와 고착률 증진을 위해서는 전해질 및 알칼리를 다량으로 사용하여야 하며, 염료의 고착률도 그다지 높지 않다는 단점을 가지고 있다. 특히 알칼리는 염료의 가수분해를 촉진시켜 가수분해된 염료가 폐수중에 버려짐으로써 심각한 공해문제를 야기할 뿐만 아니라 염색물에 부착될 경우 견뢰도가 저하되는 단점을 가진다¹.

셀룰로오스에 염색성 향상 등의 새로운 기능을 부여하기 위해 셀룰로오스가 가지고 있는 히드록시기를 기능성기를 가지고 있는 물질과 반응시켜 새로운 기능성기를 도입하려는 많은 연구가 진행되어 왔다. 그 중 셀룰로오스 분자에 아민류나 4급암모늄기를 도입하여 셀룰로오스를 카티온화시키는 방법은 1940년대 후반부터 계속 꾸준히 연구되고 있으며 최근에 개발된 glycidyl trimethyl ammoniumchloride (Glytac A)², dimethylene-bis (3-chloro-2-hydroxypropyl dimethyl ammoniumchloride)³ 등은 카티온화제로서의 우수한 성능을 가지고 있다고 보고된 바 있다.

면섬유에 4급암모늄기를 도입하여 카티온화하면 염료 음이온과 처리된 섬유간의 친화성이 높아지고 셀룰로오스의 히드록시기보다 낮은 폐하에서 이온화가 가능한 이급 히드록시기를 도입하게 되면 약산성 또는 중성하의 조건에서도 반응염료로 염색이 가능해지게 된다⁴. 또, 4급암모늄의 양이온 좌석과 가수분해된 염료간의 정전기적 인력으로 인해 농염의 염색 결과를 얻을 수 있게 된다⁵.

본 연구에서는 반응염료로의 면염색성 향상을 목적으로 epichlorohydrin과 ethylenediamine을 염산의 존재하에서 반응시켜 새로운 카티온화제인 N-(3-chloro-2-hydroxypropyl)ethylenediamine hydrochloride를 합성하고 이 합성물을 사용하여 셀룰로오스 직물에 4급 암모늄기를 도입하여 셀룰로오스 직물을 카티온화시켰다. 각종 농도로 카티온화처리된 면직물을 알칼리 및 전해질을 사용하지 않고 여러 종류의 반응염료로 염색하여 그 염색성상법에 의한 염색결과와 비교하여 보았다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

시료는 정련표백된 경위사 Ne40의 면직물(충남방적)을 사용하였다. Ethylenediamine, epichlorohydrin, 염산등 합성용 시약과 황산, 과산화수소 등의 분석용 시약은 1급을 사용하였다. 염료는 비닐술폰계인 C. I. Reactive Blue 19, monochlorotriazine계인 C. I. Reactive

Blue 21, dichlorotriazine계인 C. I. Reactive Orange 4와 작용기가 두개인 C. I. Reactive Red 120을 사용하였다.

2.2 카티온화제의 합성

4구 플라스크에 ethylenediamine, 1mol을 넣고 염산 1mol을 천천히 적가하면서 50~60℃에서 1시간 교반하면서 반응시켰다. 이 중화물을 50℃로 보온하면서 1.1mol의 epichlorohydrin을 1시간에 걸쳐 서서히 첨가하면서 교반 반응시키고 2시간동안 열숙성 하여 반응을 완결시켰다. 이 생성물중 미반응 ethylenediamine과 epichlorohydrin을 제거 하기 위해, 결정이 석출될 때까지 40℃에서 진공증류하고 아세톤으로 2회 세정하여 수율 약 85%의 새로운 카티온화제를 얻었다.

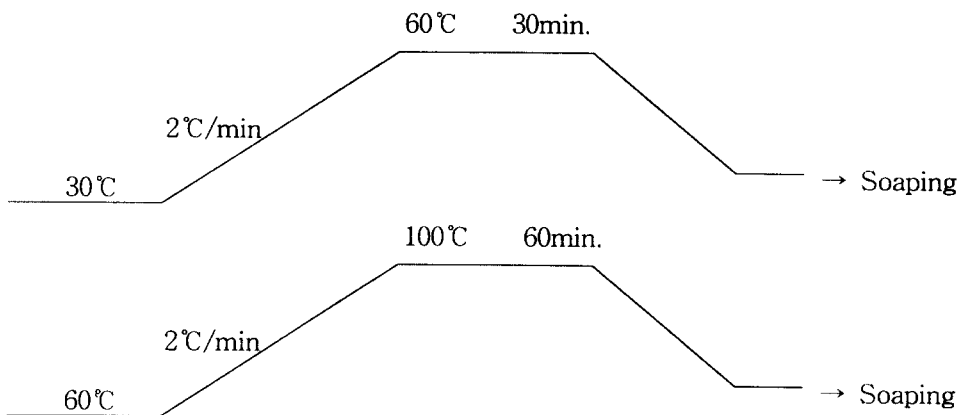
적외선 분광분석, 핵자기 공명 분광 분석, 원소 분석 등을 통해 합성된 카티온화제의 구조를 분석하였다.

2.3 카티온화제 처리

합성된 카티온화제를 NaOH 촉매하에서 80% pick-up으로 하여 면직물에 패딩하고 100℃에서 1분간 건조시킨 다음 150℃에서 3분간 열처리하였다. 그리고 충분한 양의 물로 수세한 후, 2% 아세트산용액으로 40℃에서 5분간 중화시켰다. 그 후 다시 충분한 양의 물로 수세, 건조시키고 연소플라스크법으로 처리직물내의 염소함량을 정량하였다.

2.4 염색

다음 Scheme 1의 염색 및 염색공정에 의해 염색하였으며 C. I. Reactive Orange 4의 경우는 60℃에서 30분간, 그리고 나머지 염료의 경우는 100℃에서 1시간동안 염색하였다. 염색 후 2g/l의 비이온성 계면활성제를 첨가한 액비 50:1의 용액에서 60℃로 15분간 soaping하였다.



*Dye: 2%(o.w.f.) Liquor ratio: 50:1 Soaping agent :Triton X-100

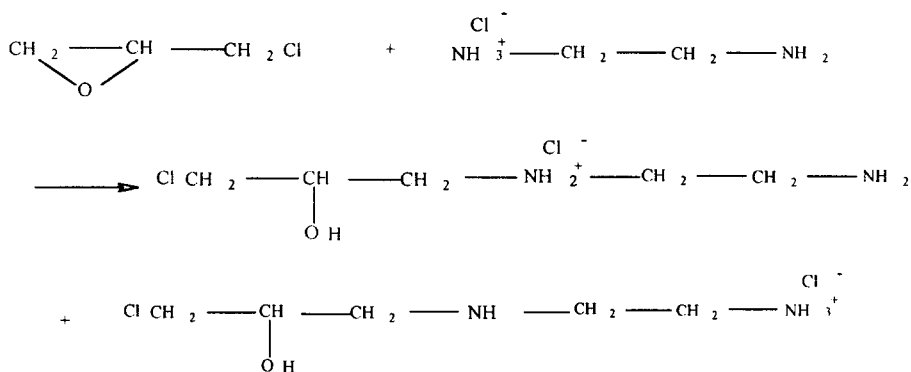
Scheme 1. Dye cycle diagram of reactive dyeing.

Visible spectrophotometer(Color-Eye 3000, ICS-Texicon Ltd, UK)를 사용하여 염색된 직물의 반사율을 측정, Kubelka-Munk의 식에 의한 K/S값으로 염착량을 평가하고, Launder-o-meter(Asia Testing Machine Co.)를 사용하여 KS K0430에 의거 세탁견뢰도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Epichlorohydrin과 ethylenediamine을 염산 존재하에서 반응시켜 N-(3-chloro-2-hydroxy-propyl)ethylenediamine hydrochloride를 얻었다(Scheme 2).

Fig. 1은 Scheme 2의 반응으로 생성된 카티온화제의 IR 스펙트럼으로 epichlorohydrin과 ethylenediamine에서는 볼 수 없었던 O-H의 신축진동 피크가 3400cm⁻¹에서 나타나고 암모늄염의 흡수띠가 2900cm⁻¹에서 나타나고 있다. 핵자기 공명 분광분석의 결과로 이를 확인하였다. 또, 원소 분석결과 염소의 양은 34.9%로 이론적인 염소의 양과도 잘 일치하였다.



Scheme 2. Reaction of epichlorohydrin and ethylenediamine.

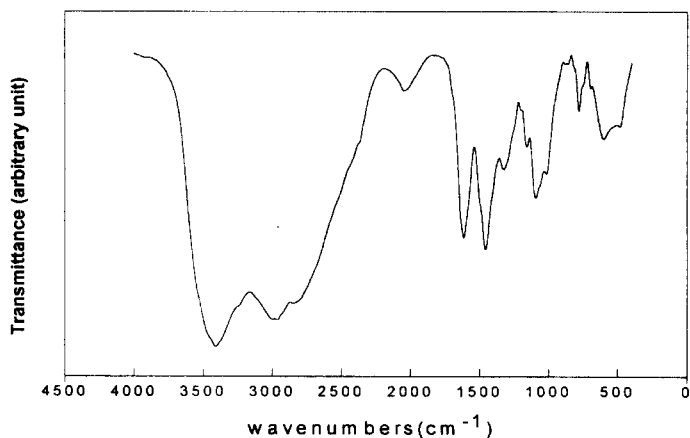


Fig. 1. IR spectrum of cationizer.

Table 1에 합성된 카티온화제의 원소분석결과를 나타내었다.

Table 1. Result of element analysis

Element	%weight
C	31.6
H	7.7
N	13.7
Cl	34.9

Fig. 2는 카티온화 처리한 면직물과 미처리 직물의 IR 스펙트럼을 비교한 것으로 810cm^{-1} 에서 C-Cl 신축진동 피크가 증가한 것으로 직물이 합성된 물질에 의해 카티온화되었음을 알 수 있고 연소 플라스크법에 의해 처리직물의 염소함량을 측정해 본 결과 카티온화제 처리농도를 증가시킬수록 직물내의 염소량이 증가하였다. 이로써 카티온화제의 처리농도를 증가시킬수록 직물의 카티온화도가 증가함을 알 수 있었다.

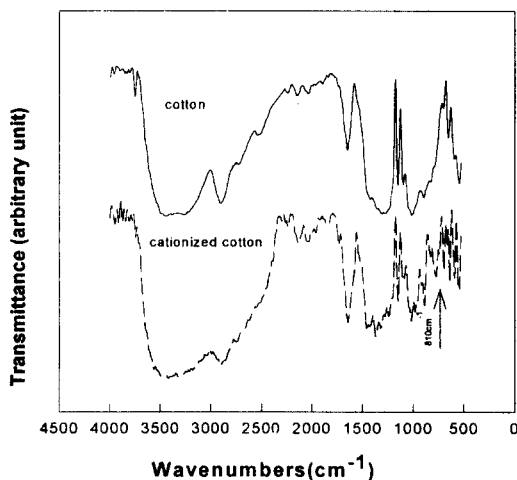


Fig. 2 . IR spectra of cotton and cationized cotton.

Fig. 3은 카티온화도에 따른 면직물의 염색성의 차이를 비교하기 위해 카티온화제의 농도를 달리하여 면직물에 처리한 후, 각각의 처리직물을 비닐 술폰계 염료인 Reactive Blue 19, monochlorotriazine계인 C. I. Reactive Blue 21, dichlorotriazine계인 C. I. Reactive Orange 4와 작용기가 두개인 C. I. Reactive Red 120으로 각각 염색했을 때의 K/S값을 나타낸 것이다.

면직물에 대한 카티온화제의 처리농도가 증가할수록 농색의 염색결과가 나타났으며 각각의 세탁견뢰도도 4-5등급으로 우수하였다. 새로 합성된 카티온화제로 면직물을 카티온화시킬 경우 섬유에 도입된 양이온의 좌석으로 인해 섬유와 염료와의 친화성 및 반응성이 증가하여 염료의 염착량이 증가함을 알 수 있었다.

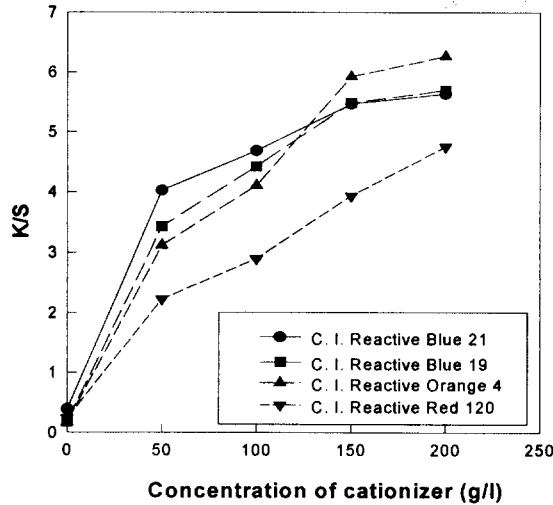


Fig. 3. Effect of concentration of cationizer on K/S.

4. 결론

Epichlorohydrin과 ethylenediamine을 염산 존재하에서 반응시켜 합성한 N-(3-chloro-2-hydroxypropyl) ethylenediamine hydrochloride를 사용하여 셀룰로오스 직물에 4급암모늄기를 도입하여 셀룰로오스 직물을 카티온화시켰다.

카티온화된 직물을 전해질 및 알칼리를 첨가하지 않고 반응염료로 염색하고 상법으로 염색된 시료와 염색성을 비교하여 보았다. 카티온화된 직물은 알칼리 및 전해질의 첨가 없이도 염료의 염착량이 상법으로 염색했을 경우보다 우수하게 나타났으며 세탁견뢰도도 4-5등급으로 우수하였다.

참고 문헌

1. D.M. Lewis and X.P. Lei, *Text. Chem. Colorist*, **21**, 23(1989).
2. M. Rupin, *Text. Chem. Colorist*, **8**, 139(1976).
3. Japanese Pat. 公開 60-9980.
4. D.M. Lewis and X.P. Lei, *J. Soc. Dyer. Col.*, **107**, 102(1991).
5. G.E. Evans, J. Shore and C.V. Stead, *J. Soc. Dyer. Col.*, **100**, 304(1984).