

테레프탈산을 이용한 diester기 함유 분산염료의 합성

서연경, 박종호, 박은진, 김성동
건국대학교 섬유공학과

1. 서론

Diester형 분산염료란 염료 분자 구조 중에 diester기를 함유하고 있어 염색은 일반 분산염료와 동일하게 수행하고, 염색 후 묽은 알칼리 용액으로 처리하면 섬유 표면에 존재하는 미고착 염료들의 ester기가 가수분해되어 sodium carboxylate가 생성되면서 염료가 수용성으로 변하여 쉽게 제거되는 성질을 가진 염료를 말한다.

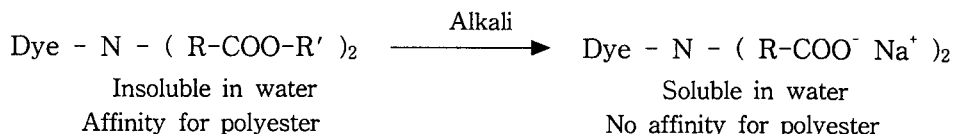


Figure 1. Property of diester disperse dye.

이러한 diester기를 함유하고 있는 분산염료들은 염색 후 알칼리 처리로 쉽게 미고착염료가 제거되기 때문에 환원세정을 할 필요가 없고, 알칼리 방발염이 가능할 뿐만 아니라 폴리에스테르/면 혼방제품의 염색에 있어 분산염료의 면에 대한 오염성을 현저히 줄일 수 있는 장점을 가지고 있다.

현재 이러한 성질을 보유한 분산염료는 영국 ICI사에서 카플링 성분 중의 지방족 쇠에 diester기를 도입한 것들이 상업적으로 생산되고 있다. 본 연구는 지금까지 사용하고 있지 않는 원료물질을 사용하여 새로운 알칼리 수용성 분산염료를 합성하고 그들의 염색성과 수세성 그리고 각종 견뢰도를 평가하고자 한다. 새로운 염료의 원료물질은 방향족 고리에 두 개의 카르복시산이 존재하는 테레프탈산을 선정하였는데, 그 이유는 폴리에스테르 감량폐수 중에 다량으로 방출되는 테레프탈산을 재활용할 수 있는 가능성을 검토하기 위해서이다.

2. 실험

2.1 중간체 합성

테레프탈산을 99.9% 메틸알코올과 97% 황산으로 boiling point에서 24시간 반응시켜 esterification시키고 100% 발연질산과 97% 황산으로 20~25℃에서 20시간 반응시켜 니트로기를 도입하였다. 이를 1% 탄산나트륨 용액과 냉수로 수회 세척하여 중화하고 메탄올에 용해시켜 Pd/C 촉매를 첨가하여 수소 압력 하에서 환원시킨 다음, 메탄올로 재결정하여

2-amino-dimethyl terephthalate의 결정을 얻었다(Figure 2).

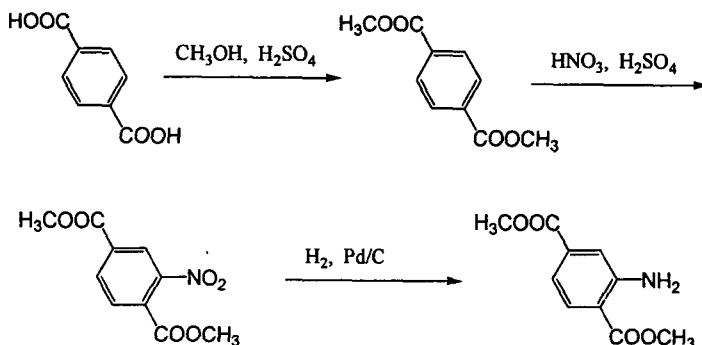


Figure 2 .Synthesis of 2-amino-dimethyl terephthalate.

이렇게 합성한 2-amino-dimethyl terephthalate를 빙초산을 용매로 하여 상온에서 브롬을 첨가하여 bromination시켜 2-amino-3,5-dibromo-dimethyl terephthalate를 얻고, 메탄올로 재결정 했다(Figure 3).

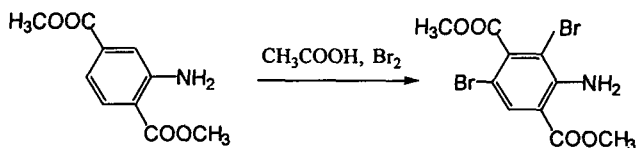


Figure 3. Synthesis of 2-amino-3,5-dibromo-dimethyl terephthalate.

2.2 염료 합성

2-amino-dimethyl terephthalate와 2-amino-3,5-dibromo-dimethyl terephthalate를 염산과 아질산나트륨으로 0~5℃에서 반응시켜 디아조늄염을 생성시키고, 커플링 성분은 에탄올에 용해시킨 후 아세트산 나트륨을 첨가하고, 여기에 앞서 준비한 디아조늄염 용액을 적하하여 0~5℃에서 커플링하여 분산염료를 합성하였다.

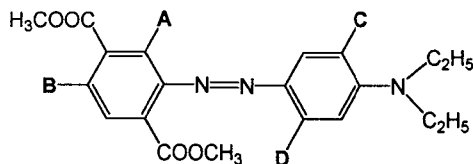
2-amino-3,5-dibromo-dimethyl terephthalate로부터 합성한 염료를 dimethylsulfoxide에 용해시키고 시안화구리와 시안화 나트륨을 첨가하여 브롬을 시아노기로 치환하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 중간체 및 염료의 분석

합성한 중간체와 분산염료들의 화학구조는 적외선 분광분석, 핵자기 공명 분광분석, 원소 분석 등을 통하여 확인하였고, 자외 및 가시선 분광 분석을 통해 염료들의 최대 흡수파장을 측정하고 몰흡광계수를 계산하여 table 1에 나타 내었다.

Table 1. Wavelength at maximum absorption and molar extinction coefficient of dyes



Dye	Substitution				λ_{max} (nm)	molar extinction coefficient (l/mole · cm)
	A	B	C	D		
# 01	-	-	-	-	456	29680.6
# 02	-	-	-	NHCOCH ₃	479	33788.1
# 03	-	-	OCH ₃	NHCOCH ₃	503	29092.8
# 11	Br	Br	-	-	482	32113.5
# 12	Br	Br	-	NHCOCH ₃	503	41970.9
# 13	Br	Br	OCH ₃	NHCOCH ₃	531	36005.2
# 21	Br	CN	-	-	512	38680.3
# 22	Br	CN	-	NHCOCH ₃	527	49443.9
# 23	Br	CN	OCH ₃	NHCOCH ₃	562	40829.3

카플링 성분 중의 전자공여성기의 수가 많아질수록 그리고 디아조 성분 중의 전자수용성기가 수가 증가할수록 전자의 흐름이 용이해져 심색이동이 일어나, 염료의 최대 흡수 파장이 길어지는 것을 알 수 있다. 몰흡광계수도 최대흡수파장과 유사한 경향을 보이고 있으나, 염료 #03, #13, #23의 경우는 염료 분자 내의 치환기의 수가 많아져 입체장애가 발생하여 몰흡광계수가 다소 감소하는 것으로 생각된다.

3.2 염색성

합성한 분산염료들을 폴리에스터 직물에 대하여 농도(% o.w.f)별로 염색하고 염색 포화농도 및 build-up 성을 측정하였다. 두 종류를 제외한 모든 염료가 우수한 build-up성을 나타내는 것을 확인하였다(Figure 4).

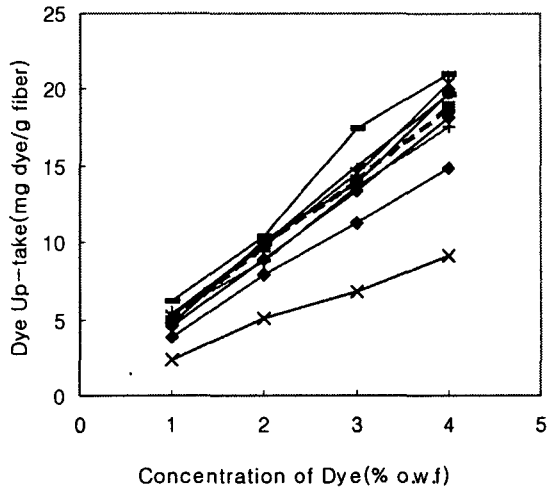


Figure 4. Effect of dye concentration on the dye up-take.

4. 결 론

테레프탈산을 이용하여 2-amino-dimethyl terephthalate와 2-amino-3,5-dibromo-dimethyl terephthalate 두 종류의 디아조 성분을 합성하고, 이들과 세 종류의 카플링 성분을 이용하여 최대 흡수 파장이 424~562 nm 범위의 diester기를 함유한 분산염료 9개를 합성할 수 있었고, 이들의 염색성은 양호하였다.

참고 문헌

1. P.W. Leadbetter and A.T. Leaver, *Rev. Prog. Color.*, **19**, 33(1989).
2. B. Glover and J. Marsden, *Amer. Dyestuff Rep.*, **65**, 48(1976).
3. A.T.Leaver, B.Glover and P.W.Leadbetter, *Textile Chemist and Colorist*, **24**, 18(1992).
4. C.W. Greenhalgh and J.L.Carey, *Dyes and Pigments*, **1**, 103(1980).
5. 남성우, "염료화학", p303, 보성문화사, 1993.