

# 일시적 수용성 반응성 분산염료의 합성과 이를 이용한 P/C혼방직물의 염색

한남근, 이정진, 이원재\*, 김재필

서울대학교 재료공학부, \*Dept. of Colour Chemistry, University of Leeds, UK

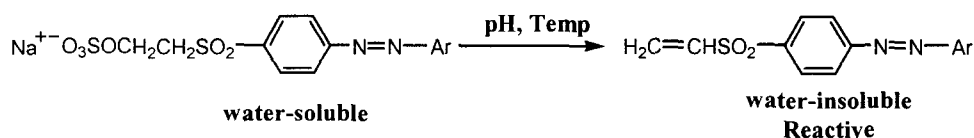
## 1. 서론

폴리에스테르/면 혼방(P/C 혼방)직물은 그 생산량이 세계 의류용 섬유 생산량의 15.2%를 차지하여 면에 이어 두 번째로 큰 비중을 차지하고 있다. 이에 따라 P/C 혼방직물의 염색기술 향상은 산업적으로 중요한 의미를 가진다. 현재 P/C 혼방직물 염색에는 두 섬유 각각의 염색조건에서 다른 염료로 염색하는 이육이단법이 많이 이용되고 있다. 하지만 이 경우에는 시간과 에너지의 낭비가 많기 때문에 이를 줄일 수 있는 일육법의 사용이 요구되어지고 있다. 현재 사용되는 일육법은 동일 염색에서 분산염료/반응염료, 분산염료/직접염료와 같이 폴리에스테르, 면섬유에 개별적인 친화력을 갖는 두 개의 염료를 사용하는 공정이다. 이때, 각기 다른 염색조건을 갖는 두 개의 염료가 동일 염색에서 존재하기 때문에 염료의 고온에서의 불안정성, 습윤건뢰도의 저하, 면섬유의 오염과 같은 많은 문제점이 발생한다<sup>1</sup>.

이를 해결할 수 있는 방안으로 생각할 수 있는 것이 한 종류의 염료로 두 개의 섬유를 동시에 염색할 수 있는 반응성 분산염료를 이용한 일육 염색법이다. 반응성 분산염료는 반응성 염료로서의 특징과 분산염료로서의 특징을 동시에 갖는 염료이므로 동일 염료로 면과 폴리에스테르 섬유를 동시에 염색하는 것이 가능하다.

이러한 반응성 분산염료로 이용 가능한 염료로서 염료 구조내에  $\beta$ -sulfatoethylsulfone기를 갖는 염료를 들 수 있다. 이 반응성 분산염료는 염색 초기에는 염료가 수용성인  $\beta$ -sulfatoethylsulfone의 형태로 존재하므로 수용성을 띠어 분산제의 사용 없이도 염색이 가능하다. 또한  $\beta$ -sulfatoethylsulfone이 염색이 진행됨에 따라 불용성이면서 반응성기인 vinylsulfone으로 전환되어<sup>2</sup> 폴리에스테르 섬유에 대해서는 분산염료로, 면 섬유에 대해서는 반응성 염료로 작용하여 두 섬유 모두에 대한 염색이 가능해진다 (Scheme 1).

이 연구에서는  $\beta$ -sulfatoethylsulfone기를 갖는 피리돈계와 아닐린계, 나프톨 및 나프틸아민 유도체의 염료를 합성하고 이를 P/C 혼방직물의 염색에 적용하여 염색성과 견뢰도를 고찰해 보았다.

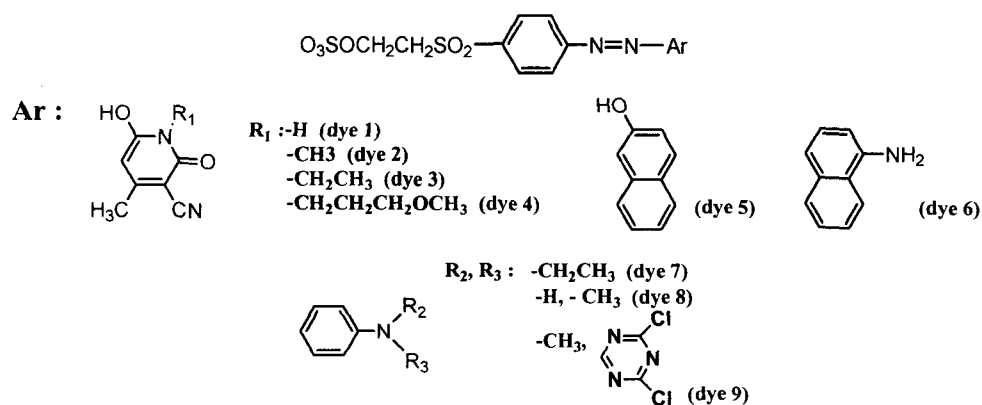


Scheme 1. Conversion of  $\beta$ -sulfatoethylsulfone to vinylsulfone

## 2. 실험

### 2.1 중간체 및 염료의 합성

aminophenyl-4-( $\beta$ -sulfatoethylsulfone)을 디아조화 성분으로 하고 1-substituted-2-hydroxy-4-methyl-5-cyano-6-pyridone(*dye1*~4),  $\beta$ -naphthol(*dye5*), 1-naphthylamine(*dye6*), *N,N*-diethylaniline(*dye7*), *N*-methylaniline(*dye8*)을 커플러로 하여 디아조화, 커플링반응을 거쳐 염료를 합성하였다. Dye 9는 dye 8과 cyanuric chloride를 condensation하여 합성하였다(Scheme 2). Hydroxypyridone 커플러는 ethyl cyanoacetate, amines, ethylacetoacetate의 혼합물을 reflux하에서 반응하여 합성하였다<sup>3,4</sup>. NMR, IR, Mass, 원소분석을 이용하여 염료의 구조를 확인하였고 UV/Vis Spectrophotometer로 염료의 분광학적 특성을 관찰하였다.



Scheme 2. Structures of dyes

## 2.2 염색

염색은 분산제의 첨가 없이 P/C혼방(65:35)직물 4g, salt 12g/l, 1% owf, 액비 20:1의 조건에서 적외선 염색기를 이용하여 시행하였다. 70℃에서 염색을 시작하여 130℃까지 1℃/min의 속도로 승온하여 60분간 유지한 후에 60℃까지 냉각하였다. 이때, 60℃에서 30분간 유지한 후 알칼리(20g/l sodium carbonate)를 투여하고 30분간 유지하였다. 염색이 끝난 직물은 수세한 다음 혼방용 세정제인 ERIOPON OS(Ciba)를 사용하여 95℃, 10분간 세정하였다. 이후 180℃에서 60초간 열처리하였다. 염색은 완충용액을 이용해 pH 4,5,6,7,8,10에서 실시하였으며 이에 따른 염색성을 평가하고 세탁, 일광, 마찰 견뢰도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 염료의 분광학적 특성

합성한 염료의 분광학적 특성을 Table 1에 나타내었다. 염료들의 최대흡수파장은 430~500nm로 yellow와 orange의 색을 띠었다. 피리돈계 염료(dye 1~4)의 경우에는 몰흡광계수가 4만 정도로 매우 선명한 노란색을 나타내었다.

Table 1. Spectral Data for Dyes

Dye	Absorption spectrum in DMF		Dye	Absorption spectrum in DMF	
	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon_{\max}(\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1})$		$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon_{\max}(\text{Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1})$
1	430	36200	5	486	19500
2	430	40200	6	500	18100
3	430	39400	7	464	30000
4	430	42600	8	440	25800

### 3.2 염색성

염료들의 혼방직물에 대한 염색과정을 살펴보기 위해 개별적인 PET와 면섬유를 함께 염색한 경우와 P/C혼방 직물을 염색해 본 결과를 Figure 1에 나타내었다. 여기에서 알 수 있듯이 130℃까지 승온하여 유지한 단계(dyeing time 60~120분)에서는 염

료들이 주로 PET에 흡진되는 것을 알 수 있다. 즉, 염료 구조 내의  $\beta$ -sulfatoethylsulfone기가 온도가 올라감에 따라 vinylsulfone기로 전환되어 염료가 비수용성이 됨으로써 PET에 대해 분산염료로 작용, PET에 대한 염색이 진행되는 것을 알 수 있다. 또한, 60°C로 냉각, 알칼리를 투여한 단계(dyeing time 170분)에서부터는 면에 대한 염색이 이루어짐을 알 수 있다. 즉, 알칼리 투입으로 면섬유의 셀룰로오스가 가수분해되어 염료의 vinylsulfone기와 반응하게 된다. 이러한 경향은 P/C 혼방직물의 염착량 곡선에서도 확인할 수 있다. 결론적으로  $\beta$ -sulfatoethylsulfone기를 갖는 반응성 분산염료가 PET에는 분산염료로, 면섬유에는 반응염료로 작용하여 동일한 염료를 이용한 혼방직물의 염색이 가능한 것을 확인할 수 있었다.

각 염료의 최종 K/S값을 Figure 1에 나타내었다. 이 결과를 보면 피리돈계 염료인 dye 2~4의 K/S값이 특히 높은 것을 알 수 있다. 피리돈계 염료들은 알칼리 조건에서 이온화되는 것으로 알려져 있다<sup>5</sup>. 이러한 성질로 인해 염색과정에서 알칼리 첨가 이후, 염욕과 면섬유 표면에 존재하는 염료의 수용성이 증가하게 된다. 그러므로 면섬유에 대한 염료의 흡착, 고착량의 증대 효과를 얻을 수 있어 P/C 혼방직물에 대해 우수한 염색성을 보이게 된다. 염료의 구조적 특성상 dye 1은 소수성이 떨어지고 dye 9는 크기가 큰 것으로 인해 PET에 대한 흡착이 잘 이루어지지 않아 이들 염료들은 혼방직물에 대해서도 매우 낮은 염색성을 보이는 것을 알 수 있다.

대체적으로 초기의 pH가 5인 경우의 염색성이 가장 좋은 것으로 나타났는데 이는 이 pH에서의 염료의  $\beta$ -sulfatoethylsulfone기로부터 vinylsulfone기로의 전환속도가 가장 안정적이기 때문으로 보인다<sup>6</sup>.

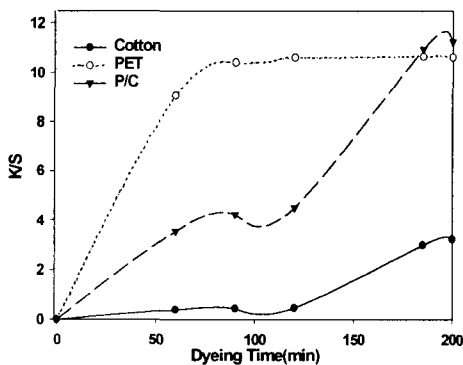


Figure 1. The colour yield on cotton,PET,P/C

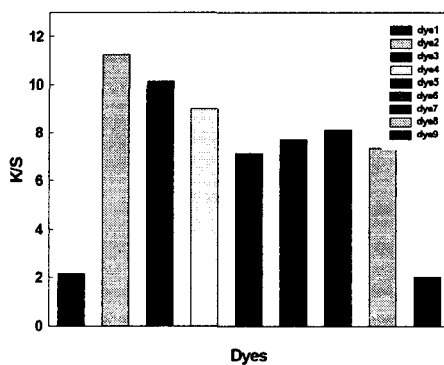


Figure 2. The colour yield of dyes

### 3.3 견뢰도

합성한 염료들로 염색한 P/C혼방직물의 각종 견뢰도를 Table 2에 나타내었다. 대체적으로 높은 견뢰도를 나타내었다.

Table 2. Colour fastness of dyes

Dye	%owf	Wash							Rubbing	
		Change	*WA	*AA	*PA	*NA	*CA	*AcA	Dry	Wet
1	1	5	4/5	5	5	5	5	5	5	5
2	1	4	4	5	5	4/5	5	4/5	5	4/5
3	1	4	4	5	5	4/5	5	4/5	5	4/5
4	1	4	4	5	5	4/5	5	4/5	5	4/5
5	1	5	4	5	5	3/4	5	3/4	5	4/5
6	1	4	3	5	5	3/4	5	3/4	5	4/5
7	1	5	3/4	5	5	3/4	5	3/4	4/5	4
8	1	5	3/4	5	5	3/4	5	3/4	4/5	4
9	1	5	4/5	5	5	4/5	5	4/5	5	5

\*WA, AA, PA, NA, CA, AcA : staining of Wool, Acryl, PET, Nylon, Cotton, and Acetate adjacent

### 4. 결론

$\beta$ -sulfatoethylsulfone기를 갖는 일시적 수용성 반응성 분산염료들을 합성하였으며 이를 P/C혼방직물의 일욕염색에 적용하여 그 염색성과 견뢰도를 조사하였다. 그 결과가 염료들이 PET와 면섬유에 각각 분산염료와 반응성 염료로 작용하여 한 종류의 염료를 이용한 P/C혼방 직물의 일욕 염색이 가능한 것을 확인할 수 있었다.

### 5. 참고문헌

1. John Shore, "Blends Dyeing", SDC(1998)
2. F. Osterloh, *Melliand Textilber.*, **49**, 144(1968)
3. Chen CC, Wang IJ, *Dyes and Pigments*, **15**, 69(1991)
4. Bello KA, *Dyes and Pigments*, **28**, 83(1995)
5. Qinji Peng, *Dyes and Pigments*, **15**, 263(1991)
6. WJ Lee, JP Kim, *J.S.D.C.*, **115**, 270(1999)