

α -Bromoacrylamide계 반응성 염료용 양성균염제 개발연구

김갑진, 김택현, 김대기, 오익환*

경희대학교, 환경·응용화학부, 고분자 및 섬유재료공학전공

*풍영화공(주)

Development of Amphoteric Levelling Agent for the Application of Reactive Dyestuffs Having α -Bromoacrylamide Structure to Wool Fibers

Kap Jin Kim, Taeck Hyeun Kim, Dae Ki Kim, Ick Hwan Oh*

Dept. of Polymer & Fiber Materials Engineering, College of Environment and Applied Chemistry, Kyung Hee University, Yongin, Kyonggi-do 449-701, Korea

*Poong Yeong Chemi Ind., Co, Ansan, Kyonggi-do, Korea

1. 서론

양모의 염색에서 특히 fiber dyeing, top dyeing, yarn dyeing이 양모 염색에서 큰 비중을 차지하고 있다. 그런데 이와 같이 섬유나 실 형태로 염색되는 경우에는 후속의 여러 습식 공정 중의 염색건뢰도가 매우 중요하기 때문에 α -bromo acrylamide를 반응기로 갖는 반응성 염료의 사용량이 급격히 증가하고 있다. α -bromo acrylamide계 반응성 염료는 염색 초기에는 산성염료로서 양모에 흡착되며 승온에 따라 양모의 관능기와 염료의 반응기가 결합되나 염료 모체의 분자량이 적고 친수성이 크기 때문에 섬유의 모단 부분에 우선적으로 염착되어 모근에 비해 상대적으로 진하게 염착되는 tippy dyeing의 문제점을 나타내며 동시에 migration이 일어나기 어려우므로 skittery 염착이라는 불균염 사고가 발생하기 쉽다. 따라서 이런 불균염성을 해소하기 위하여 ethylene oxide가 부가된 alkyl amine의 양쪽 이온성계면활성제인 Albigal B(Ciba-Geigy사)가 널리 사용되고 있지만,[1-3] 국산화가 되어있지 않아 이미 국산화에 성공한 α -bromo acrylamide계 반응성 염료의 수출에 어려운 점이 많다. 그래서 본 연구에서는 Albigal B와 동일한 성능을 갖는 양성균염제의 개발 결과를 주로 다루고 있다.

2. 실험

2.1 시약

Tallow amine(TN)에 ethylene oxide(EO)의 부가몰수를 달리한 TN-x 4종(TN-7, TN-10, TN-20, TN-40)을 출발 물질로 하였다. 여기서 x는 TN 1 몰에 부가된 EO 몰수를 의미하며, 이 제품 모두 한농화성에서 판매하는 것으로 정제없이 사용하였다.

기타시약으로 chloroacetamide, sulfamic acid, urea, NaOH 등은 시약급을 사용하였다.

2.2. TN-x의 4급화 반응 (TN-x/Q의 합성)

질소분위기에서 TN-x에 등몰수의 chloroacetamide를 천천히 가입하여 상온에서 30분간 교반한다. 이후 80°C 까지 가열 후에 chloroacetamide의 승화를 최대한 억제하기 위하여 질소 purge를 중단 후 밀봉하여 이 온도에서 24시간 더 반응시켜 4급화 하여 양이온성 균염제를 합성하였다. 이를 TN-x/Q로 명명한다. 염색실험용으로 편리하게 사용하기 위해서 TN-7/Q와 TN-10/Q는 0.75N NaOH수용액에 용해하여 50wt%의 stock solution으로 만들고, TN-20/Q와 TN-40/Q는 0.1N NaOH수용액에 용해하여 50wt%의 stock solution을 만들어 사용하였다.

2.3 TN-x의 sulfation 반응

질소분위기에서 TN-x와 sulfamic acid의 1/0.6의 몰비로 2-neck flask에 투입후 상온에서 80°C까지 가열하였다. 80°C에 도달되면 이 온도에서 8시간 반응을 더 진행시켜 액상의 음이온성 반응물을 얻었다. 이를 TN-x/S로 명명한다. TN-7/S와 TN-10/S는 0.75N NaOH수용액에 용해하여 각각 40wt%와 50wt%의 stock solution을 만들었으며, TN-20/S와 TN-40/S는 0.1N NaOH수용액에 용해하여 50wt%의 stock solution을 만들었다.

2.4 TN-x의 양성화 반응

TN-x/Q 1 몰에 sulfation 반응촉매로 urea를 0.5 몰 가입하고 80°C에서 1시간 유지 후 sulfamic acid 0.6 몰을 이 온도에서 교반하면서 가입 후 8시간 동안 sulfation반응을 진행시켰다. 이를 TN-x/Q/S로 명명하며, 이를 0.75N NaOH 용액에 용해하여 농도 50wt%인 stock solution을 제조하였다. 이 용액의 pH는 상온에서 7.5 였다.

2.5 염색실험 및 흡진을 측정실험

2.5.1 시약 및 시료

염료는 α -bromoacrylamide계 반응성염료중에서 3원색 염료인 Unisol Yellow 4GK, Unisol Red 6GN, Unisol Blue 3GS를 정제없이 그대로 사용하였다. 실험에 쓰인 균염제는 TN-x, TN-X/Q, TN-x/S, TN-x/Q/S의 stock solution을 사용하였다. acetic acid와 ammonium sulfate는 시약 1급을 사용하였으며, 시료로 쓰인 양모는 정련한 양모 serge를 피염체로 사용하였다.

2.5.2 흡진을 측정 실험방법

Unisol Yellow 4GK, Unisol Red 6GN, Unisol Blue 3GS를 각각 0.53%owf, 0.43%owf, 0.50%owf으로 하고, acetic acid와 ammonium sulfate는 각각 0.8%owf, 4%owf로 하고, 균염제는 1%owf로 한 염액 300g을 실린더형 유리 염색용기에 넣고 온도를 40°C로 승온한 후에 염액의 초기 스펙트럼을 얻었다. 이어서 염액속으로 롤 상으로 권취된 양모시료 10g(폭 4-5cm, 길이 80cm)을 넣고 5분간 40°C를 유지한 후에 스펙트럼을 다시 얻었다. 이후에 98°C까지 분당 1°C로 승온하면서 매 5분마다 스

펙트럼을 측정하여 염액내의 잔존 염료량을 계산함으로써 흡진율을 구하였다. 98°C에 도달된 이 후에도 매 5분마다 스펙트럼을 측정하면서 30분간 염색을 더 지속하였다. 이때 각 염료별 검량곡선에 사용된 흡수파장은 Unisol Yellow 4GK는 402nm, Unisol Red 6GN는 503nm, Unisol Blue 3GS는 604nm로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 TN-x를 균염제로 사용시 EO부가몰수가 염착속도에 미치는 영향

Fig.1은 각 염료별 염착 속도 곡선을 TN-x의 EO부가몰수에 대하여 비교하여 나타낸 것이다. 모든 염료에서 EO부가몰수가 증가할수록 염착속도가 느려지는 것으로 나타났다. TN-20에서 염착속도의 지연은 급격하며, TN-20과 TN-40은 큰 차이를 볼 수는 없다. TN-x는 화학구조상으로 볼 때는 비이온성 계면활성제로 볼 수 있다. 그러면 수용액 상에서 TN-x의 소수기와 음이온성 반응성 염료의 소수기와 complex를 형성한 결과 물과의 친화력이 큰 친수성 complex가 형성되어 음이온성 염료의 물과의 친화력의 증가로 지염효과를 준다. 이 mechanism에 의하면 EO부가몰수가 증가할수록 TN-x와 염료와의 complex의 친수성이 더욱더 증가하여 지염효과는 더욱더 증가할 것이므로 TN-x의 부가몰수가 증가함에 따른 지염의 증가를 해석할 수 있다.

3.2 TN-x/Q를 균염제로 사용시 EO부가몰수가 염착속도에 미치는 영향

Fig.2는 각 염료별 염착 속도 곡선을 TN-x/Q의 EO부가몰수에 대하여 비교하여 나타낸 것이다. EO부가 몰수가 20인 경우만 4급화함에 따라 염착속도가 약간 빨라지고 그 이외의 경우는 모두 4급화 됨에 따라 지염효과는 더욱더 큰 것으로 나타났다. 이와 같이 4급화 됨에 따라 지염효과가 더욱 커지는 것은 TN-x/Q의 존재 하에서 anionic reactive dye로 양모를 염색하는 경우에 염료가 TN-x/Q와도 이온결합할 수 있기 때문에 양모로 염색되는 염료 농도의 감소에 기인하여 염색속도가 지연된다고 볼 수 있다. 모든 염료에서 EO부가몰수가 증가할수록 TN-x의 경우에서와 같이 염착속도가 느려지는 것으로 나타났다. 동일한 무게농도의 TN-x/Q를 사용하여 염색하는 경우에 EO부가몰수가 증가할수록 양전하 밀도는 감소하여 지염되는 효과가 TN-7/Q가 가장 크고 TN-40/Q가 가장 작을 것으로 보이나 실제로는 그 반대로 나타났다. 이는 4급화 반응을 통하여 생성된 양전하에 의한 지염증대 효과가 EO부가몰수의 증가에 따른 지염효과의 증대보다 작기 때문으로 해석할 수 있다.

3.3 TN-x/S를 균염제로 사용시 EO부가몰수가 염착속도에 미치는 영향

Fig.3은 각 염료별 염착 속도 곡선을 TN-x/S의 EO부가몰수에 대하여 비교하여 나타낸 것이다. EO부가 몰수가 20인 경우만 sulfation에 따라 염착속도가 약간 빨라지고 그 이외의 경우는 모두 sulfation됨에 따라 지염효과는 약간 증가하는 것으로 나타났다. 이와 같이 sulfation됨에 따라 지염효과가 증가하는 것은 TN-x/S의 존재 하에서 anionic reactive dye로 양모를 염색하는 경우에 양모의 anionic dye의 염착좌석인 W-NH₃'에 염료뿐만 아니라 TN-x/S도 ion결합할 수 있으므로 양모내에 염료가 결합할 수 있는 염착좌석의 감소에 기인하여 염색속도가 지연된다고 볼 수 있다. 그런데

Fig.2와 비교해 보면 동일 EO부가몰수에 대해서 TN-x/S가 염색속도를 지연시키는 효과는 TN-x/Q보다 훨씬 작은 것으로 나타났다. 4급화를 한 경우에는 TN-x와 chloroacetamide가 같은 몰수를 사용하였지만, sulfation을 한 경우에는 TN-x와 sulfamic acid의 몰비가 1/0.6이기 때문에 TN-x/S의 음전하 밀도가 TN-x/Q의 양전하 밀도보다 월등히 낮기 때문에 TN-x/S의 지염효과가 TN-x/Q보다 낮게 나온 것으로 보인다. 모든 염료에서 EO부가몰수가 증가할수록 TN-x와 TN-x/Q의 경우에서와 같이 염착속도가 느려지는 것으로 나타났다. 동일한 무게농도의 TN-x/S를 사용하여 염색하는 경우에 EO부가몰수가 증가할수록 음전하 밀도는 감소하여 지염되는 효과가 TN-7/S가 가장 크고 TN-40/S가 가장 작을 것으로 보이나 실제로는 그 반대로 나타났다. 이는 sulfation 반응을 통하여 생성된 음전하에 의한 지염증대 효과가 EO부가몰수의 증가에 따른 지염효과의 증대보다 작기 때문으로 해석할 수 있다.

3.4 TN-x/Q/S를 균염제로 사용시 EO부가몰수가 염착속도에 미치는 영향

Fig.4는 각 염료별 염착 속도 곡선을 TN-x/Q/S의 EO부가몰수에 대하여 비교하여 나타낸 것이다. 양쪽이온성 균염제가 염착속도에 미치는 영향을 TN-x, TN-x/Q, TN-x/S의 경우와 비교하기 위하여 Fig.5a-d에는 TN-x, TN-x/Q, TN-x/S, TN-x/Q/S 사용시의 염착속도 곡선을 각 TN-x별로 동시에 나타내었다. 4급화와 sulfation화는 모두 염색을 지연시키는 것으로 나타났기 때문에 TN-x를 4급화와 sulfation을 모두 한 TN-x/Q/S인 경우가 가장 지염효과가 크게 나타나야 한다. EO부가몰수가 20인 TN-20을 출발물질로 하는 경우를 제외하고는 모두 TN-x/Q/S의 지염효과가 모든 염료에 대하여 예상대로 가장 큰 것으로 나타났다.

4. 참고문헌

- 1) A. Berger and H. Abel, Ciba-Geigy AG, Switzerland, USP 3,958,931 (1976).
- 2) H. Salathe, H. Flensberg, and H. Schaezter, Ciba-Geigy Corporation, N.Y., USP 4,444,564 (1984).
- 3) J. R. Christoe and A. Datyner, *Appl. Polymer Symp.*, **18**, 447-462 (1971).

본 연구는 1999년도 산업기반기술개발사업의 위탁연구(위탁연구책임자:김갑진)로 이루어졌음을 밝힙니다.

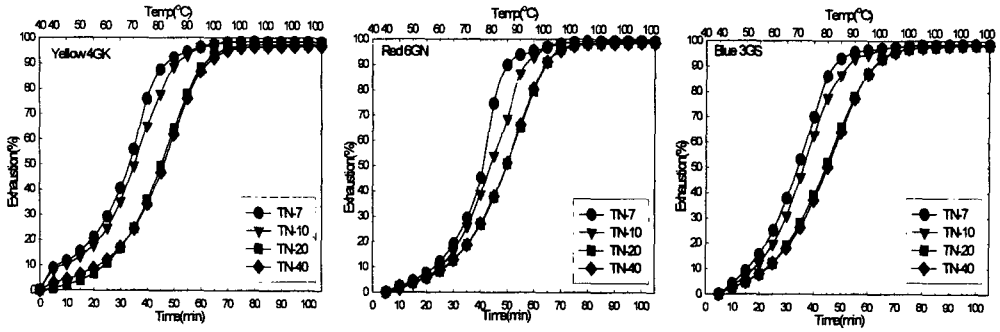


Fig.1. Comparison of exhaustion rate curves for various types of TN-x.

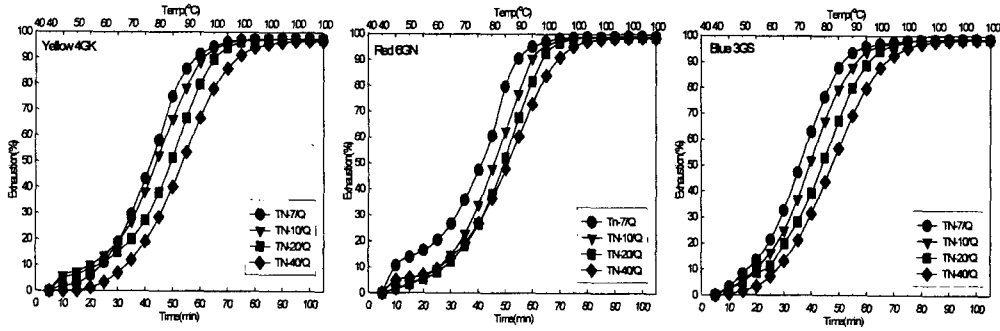


Fig.2. Comparison of exhaustion rate curves for various types of TN-x/Q.

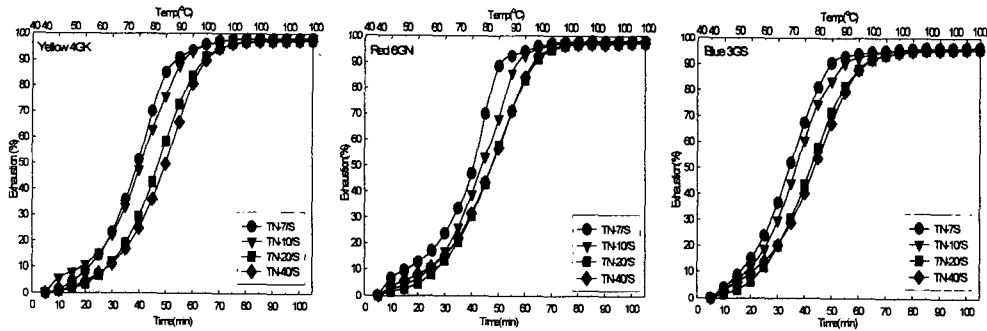


Fig.3. Comparison of exhaustion rate curves for various types of TN-x/S.

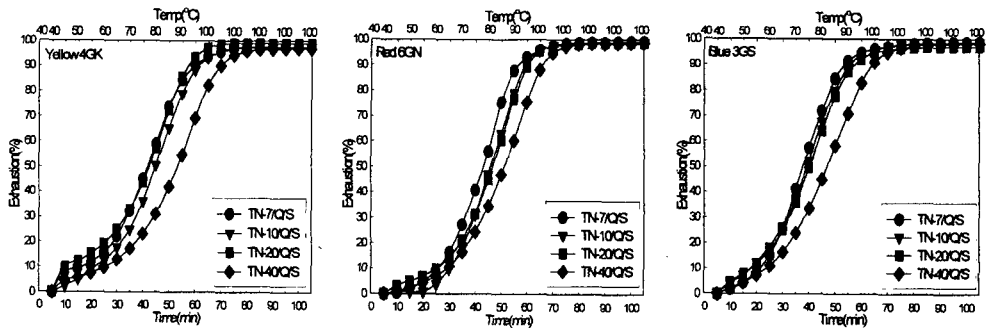


Fig.4. Comparison of exhaustion rate curves for various types of TN-x/Q/S.

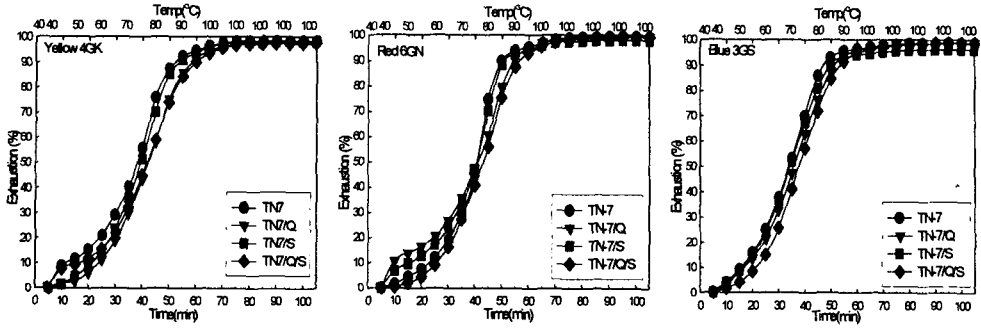


Fig.5a. Comparison of exhaustion rate curves for various derivatives of TN-7.

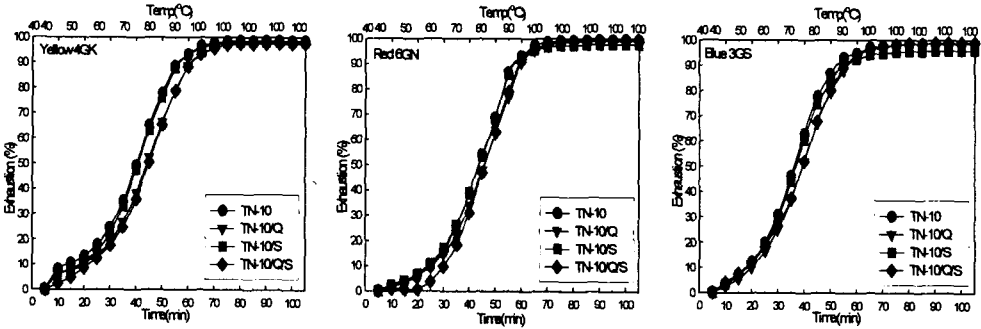


Fig.5b. Comparison of exhaustion rate curves for various derivatives of TN-10.

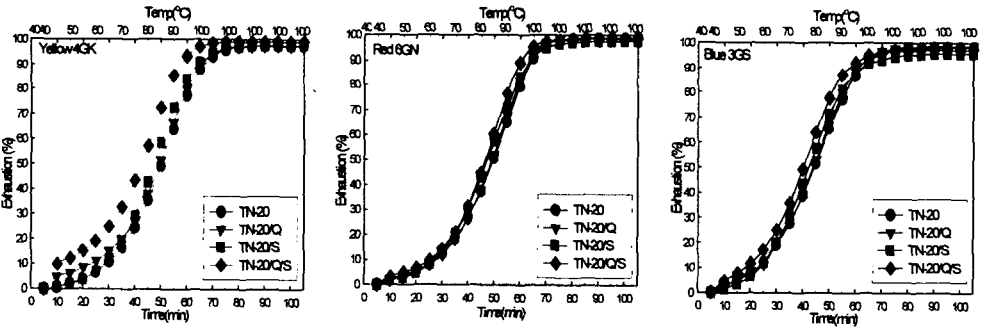


Fig.5c. Comparison of exhaustion rate curves for various derivatives of TN-20.

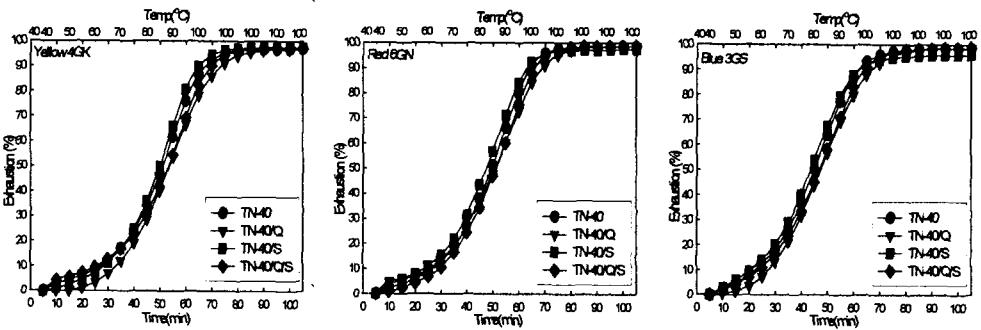


Fig.5d. Comparison of exhaustion rate curves for various derivatives of TN-40.