

고 용해성 heterobifunctional reactive dye의 합성

김 영 주 , 김 재 필

서울대학교 공과대학 재료공학부

1. 서 론

면섬유의 반응 염색의 분야에서 cold pad-batch 염색법이 점점 많이 사용되고있는 것은 이 염법이 에너지 절약의 시대의 요구에 잘 부합되기 때문이다.

면섬유의 cold pad-batch 염색을 위해 사용되는 가장 일반적인 섬유 반응기는 monofluorotriazinyl 기, monochlorotriazinyl 기 및 sulphatoethylsulphone(SES) 기가 있다. 이 반응기에서 SES 기는 지방족과 방향족화합물 모두 이용되고있다. 그리고 잘 알려져있는 방향족 SES 기인 sulfuric acid mono-2-(4-aminobenzenesulfonyl)-ethyl] ester (Fig. 1) 는 저온의 pad-batch 염색에 사용하기에는 낮은 용해도를 갖고있다.

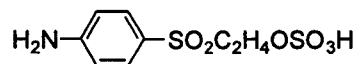


Fig. 1.

따라서 본 실험에서는 반응기의 SES 수용성을 높이기 위해 연결기가 지방족 SES로 치환된 monofluorotriazinyl 기를 갖는 삼원색의 이종이관능 반응염료를 합성하였고 방향족 SES 반응기를 갖는 염료와의 용해도를 비교, 고찰해 보았다.

2. 실험

2-1 시약 및 시료

시약은 Aldrich 사와 Acros 사로부터 구입하였으며 정제없이 사용하였다.

2-2 분석 및 정제

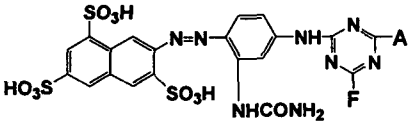
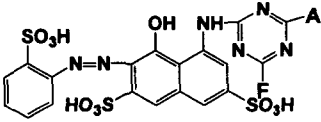
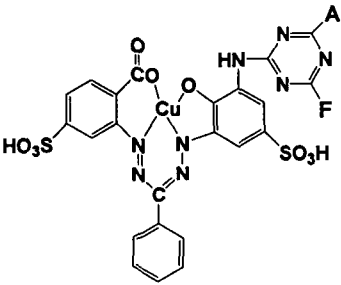
합성한 염료는 ¹H NMR과 IR 분광분석에 의하여 염료의 합성을 확인하였다. 정제는

일반적인 salt out 법인 dimethylformamide에 녹인 후 methylenechloride를 이용하여 침전물을 얻는 방법을 사용하였다. 염료의 순도는 thin layer chromatography법을 이용하여 확인하였다.

2-3 중간체의 합성

사용된 지방족 SES 반응기로는 sulfuric acid mono-[2-(2-amino-ethanesulfonyl)-ethyl] ester를 합성하였다.

2-4 염료의 합성

color	dye	치환체
Red dye		<p>A,</p> <p>aliphatic ;</p> <p>- NH₂C₂H₄SO₂C₂H₄OSO₃H</p> <p>or aromatic ;</p> <p>-NH₂C₆H₄SO₂C₂H₄OSO₃H</p>
Yellow dye		
Blue dye		

Red 반응염료의 합성

H-acid 3.5 mmol 와 aniline-2-sulphonic acid를 coupling시킨 후 trifluorotriazine 5.7 mmol을 pH 4 - 5로 유지하면서 5 °C 이하에서 한 방울씩 첨가하면서 반응시켰다. 이후 실온과 pH 6.5 조건에서 물에 녹인 지방족 SES 중간체를 첨가하여 red 염료를 얻었다. $\lambda_{\max} = 540 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 27,560$.

Yellow 반응염료의 합성

물에 녹인 K-acid 4.34 mmol을 얼음과 산 조건하에서 30 % NaNO_2 를 0 - 5 °C에서 첨가하여 디아조화 반응을 한 시간 동안 시켰다. 물에 녹인 (3-amino-phenyl)-urea 4.36 mmol을 첨가하여 coupling 반응을 2 시간 동안 시켰다. MFT와 지방족 SES 반응기의 도입방법은 red 염료와 같은 방법을 사용하였다. $\lambda_{\max} = 440 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 22,633$.

Blue 반응염료의 합성

물에 녹인 포마잔 5 mmol을 0 - 5 °C에서 red 염료에서와 같은 방법으로 두 반응기를 도입하여 blue 염료를 합성하였다. $\lambda_{\max} = 620 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 25,250$.

3. 결과 및 고찰

3-1 염료의 합성

지방족 SES기와 MFT 반응기를 갖는 삼원색의 이중이관능성 반응염료를 합성하였다. 지방족 SES 기로는 아미노에칠 술파토에칠술폰을 이미 알려져있는 방법에 의해 합성하여 얻은 것을 사용하였다. 삼원색인 red, yellow 및 blue의 발색단으로는 각각 H-산, K-산과 포마잔을 사용하여 얻었다. 이들로부터 coupling하여 얻은 발색단은 trifluorotriazine과 5도 이하, pH 4 - 5에서 반응시켰다.

합성한 1염료들의 R_f 값은 red, yellow, blue 각각 0.7, 0.4, 0.63 으로 얻어졌다. 이 결과로부터 yellow 염료가 가장 극성이 높고 red 염료가 극성이 낮음을 알 수 있었다.

3-2 용해도 실험

지방족 SES 기와 방향족 SES 기의 물에서의 용해도는 각각 0.7288 과 0.1066 mol L^{-1} 로 지방족 SES 기가 훨씬 더 잘 용해되었다.

염료의 방향족 SES 기를 지방족 SES 기로 바꾸었을 경우의 용해도는 방향족(30 - 100 g/L)보다 3 - 6(200 - 300 g/L)배 높은 용해도 값을 얻을 수 있었다. 특히, red

염료보다 yellow와 blue 염료가 훨씬 더 잘 용해되었다(Fig. 2). 이러한 결과로부터 지방족 SES 기의 도입이 용해도 증가에 매우 크게 영향을 미친다고 볼 수 있다.

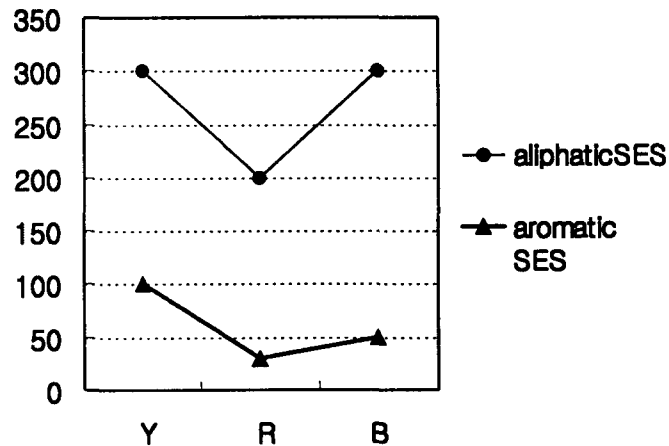


Fig. 2. dye solubility

3-3 유기성 / 무기성치

중간체인 지방족과 방향족 SES의 유기성/무기성 치(IOB)는 각각 2.86과 1.89로 얻어졌다. 지방족이 방향족 보다 0.97이 더 높았다. 이 결과로부터, 지방족 SES 기의 hydrophilicity 와 용해도는 방향족 보다 훨씬 높음을 알 수 있었다.

염료의 유기성/무기성 치(IOB)에서는 yellow, blue 와 red 염료의 IOB 값은 각각 3.45, 3.27, 3.11 이었다. yellow 염료의 IOB값이 가장 높은 것으로 보아 이 염료의 hydrophilicity가 높다고 볼 수 있다. 따라서 발색단의 구조가 염료의 용해성에 상대적으로 크게 영향을 준다고 생각된다.

4. 결 론

지방족 SES와 monofluorotriazine 반응기를 갖는 삼원색의 이중이관능 반응염료를 합성하고 분광학적 특성 및 용해도를 살펴보았다. 이들 염료는 방향족 SES가 치환된 반응염료와 용해도를 비교한 결과 용해도 값이 확실히 높음을 확인할 수 있었다.

이러한 실험 결과로부터 이들 염료는 반응기의 변화에 의한 색상의 변화가 없었으며 저온에서의 충분한 용해도로 cold pad-batch에 이용이 가능하며 또한 염료용해제로 많이 사용하던 요소첨가를 필요로하지 않아 환경친화적인 염료라 볼 수 있다.