

PEG치환 1-aminoanthraquinone의 PET에의 흡착거동

최영주, 윤남식, 송선혜, 조광호*

경북대학교 염색공학과

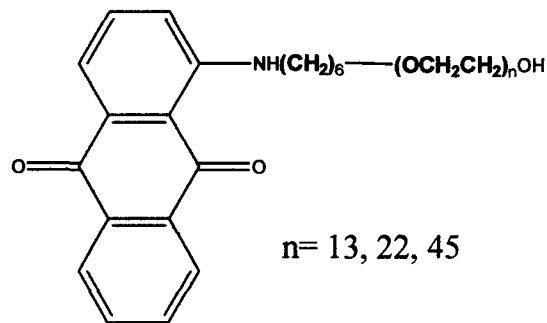
*삼일염직(주)

1. 서 론

일반적으로 폴리에스테르는 약품에 대한 반응성이 부족하여, 용융방사시 가공제를 첨가하거나 염색과 같은 방법으로의 흡진처리, 혹은 수지를 병용하여 가공제를 부여하게 된다. 흡진처리에 의한 가공제의 부여는 염색에서와 마찬가지로 섬유내부에 균일하게 확산할 것으로 예상되나, 섬유의 친수화 등을 목표로 할 경우에는 가공제가 섬유의 표면에 배향하는 것이 효과적인 것으로 생각된다.

본 연구에서는 수분흡착을 위한 친수성기와 폴리에스테르에의 고착을 위한 소수성기를 동시에 가지는 계면활성제형의 모델 화합물을 합성하고, 이들의 폴리에스테르에 대한 흡착에 대해 고찰하였다.

설계한 친수화 가공제 모델은 ethoxylated hexylamino-anthraquinone (AAQ-C₆-(EO)_n)으로 1-aminoanthraquinone의 amino그룹에 알킬 스페이서를 도입한 후 polyethyleneglycol(PEG)과 반응시켜 합성하였다.



λ_{\max} : 506 nm (in DMF),
512 nm (in H₂O)

Scheme 1. Structure of AAQ-C₆-(EO)_n

합성한 모델화합물은 PET필름에 염색처리하여 PET에의 흡착 및 흡진거동에 대해 고찰하였으며, 또한 처리된 PET표면을 분석하여 검토하였다.

2. 실험

2.1 시약, 시료 및 기기

(1) 합성용시약

합성에 사용된 1-aminoanthraquinone(Aldrich, 1급)은 ethanol(덕산, 99.5%, 1급)을 사용하여 재결정한 후 사용하였고, polyethyleneglycol (평균분자량 각각 600, 1000, 2000 g/mole, Aldrich, 1급)은 toluene과 공비증류하여 수분을 완전히 제거한 후 사용하였으며, 1,6-dibromohexane(Aldrich, 1급)은 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 용매로 사용한 tetrahydrofuran(덕산, 1급)은 sodium상에서 건조한 후 증류하여 사용하였다. Sodium hydride (Kanto chemical, 1급)는 hexane을 사용하여 파라핀을 충분히 제거한 후 사용하였다.

(2) 처리용시료

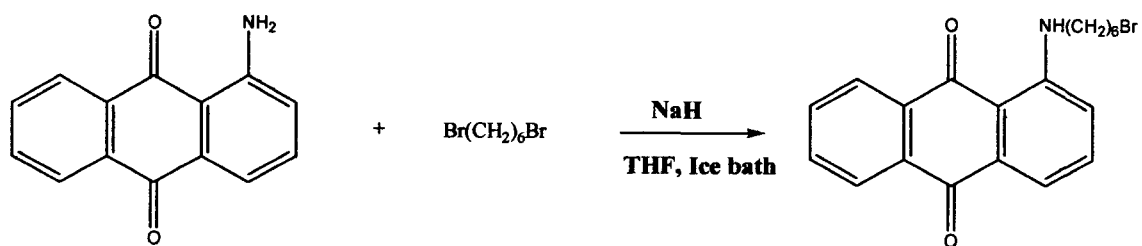
두께 15 μm 의 PET필름(코롱, FV64)을 적당한 크기로 절단하여 이를 5시간 아세톤으로 세척하여 사용하였다.

(3) 기기

$^1\text{H-NMR}$ 은 Bruker Advance Digital 400, UV-Visible spectrophotometer는 Shimadzu UV-2100, 적외분광분석은 Nicolet Magna-IR 500 spectrophotometer를 사용하였다. 염색기는 고압 pot형의 Auto Textile Dyeing Machine(대림, 한국), 접촉각측정기는 Erma Contact Angle Meter(Model G-1)를 사용하였다.

2.2 합성

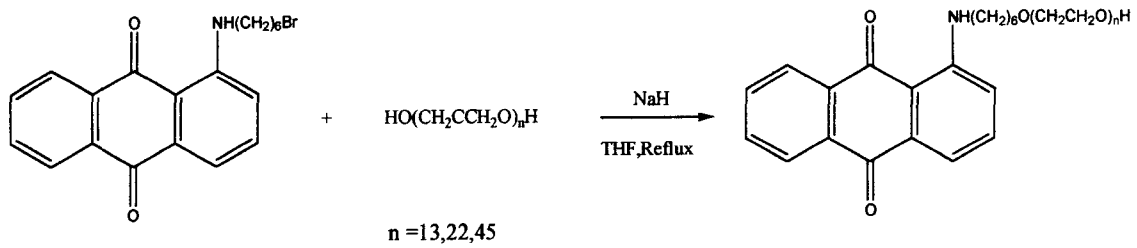
2.2.1 중간체 1-(6-bromohexylamino)-anthraquinone (AAQ-C₆-Br)의 합성



Scheme 2. Synthesis of AAQ-C₆-Br

합성된 생성물은 $^1\text{H-NMR}$ 과 GC-MS로 확인하였다.

2.2.2 AAQ-C₆-(EO)_n의 합성



Scheme 3. Synthesis of AAQ-C₆-(EO)_n

합성된 생성물은 ¹H-NMR과 FT-IR로 확인하였다.

2.3 운점(cloud point) 측정

1% 수용액을 측정관에 넣고 서서히 가온하여 용액이 탁해질 때의 온도와 다시 서서히 냉각하여 투명하게 될 때의 온도를 측정하였다. 3회 측정치의 평균치를 운점으로 하였다.

2.4 HLB값의 계산

$$\text{HLB 값} = \frac{\text{친수기분자량}}{\text{소수기분자량} + \text{친수성분자량}} \times \frac{100}{5}$$

2.5 흡착량의 측정

염착성을 알아보기 위해 PET 필름을 욱비 1:250, 5% o.w.f. 사용량의 조건으로 70℃에서 30분간에 걸쳐 130℃ 까지 승온시키고, 이 온도에서 60분간 염색하였다. 염색이 끝난 PET 필름은 아세톤으로 3회 세척한 후 진공건조시켜 보관하였다.

처리한 PET 필름을 적당량 평량하여 DMF로 90℃ 에서 염료를 완전히 추출하고, 분광광도계를 사용하여 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검량선으로부터 흡착량을 계산하였다.

2.6 흡착등온선

2.5%, 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30% o.w.f.의 농도를 사용하여 욱비 1:5000의 무한염욕 조건으로 130℃에서 평형에 도달할 때까지 처리하였다.

2.7 물접촉각 측정

시료 필름 위에 약 0.6ml의 증류수를 떨균 다음 이 물방울의 접촉각을 측정하였다. 각 시료마다 3개소에서 측정된 값의 평균치를 취했으며 측정오차는 1℃내외였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 중간체 AAQ-C₆-Br의 합성

AAQ-C₆-Br

수율: 68.3 %

¹H-NMR(CDCl₃):

δ (ppm): -NH- (9.75 ppm), -(CH₂)₂- (1.5-1.9ppm), -(CH₂Br)- (3.37 ppm)
-(NHCH₂)- (3.45 ppm), AQ protons (7.04-8.29 ppm)

3.2 AAQ-C₆-(EO)_n의 합성

AAQ-C₆-(EO)₁₃

수율: 52.6 %,

¹H-NMR(CDCl₃):

δ (ppm): -(CH₂O)- (3.47ppm), -(OCH₂CH₂)- (3.64ppm)

AAQ-C₆-(EO)₂₂

수율: 51.9 %,

¹H-NMR(CDCl₃):

δ (ppm): -(CH₂O)- (3.46ppm), -(OCH₂CH₂)- (3.64ppm)

AAQ-C₆-(EO)₄₅

수율: 48.7 %,

¹H-NMR(CDCl₃):

δ (ppm): -(CH₂O)- (3.44ppm), -(OCH₂CH₂)- (3.64ppm)

3.3 운점 및 HLB

Table 1. The cloud point and HLB value of AAQ-C₆-(EO)_n

	cloud point(°C)	HLB
AAQ-C ₆ -(EO) ₁₃	70-75	12.9
AAQ-C ₆ -(EO) ₂₂	90-95	15.1
AAQ-C ₆ -(EO) ₄₅	>100	17.2

3.4 염색온도에 따른 염착량

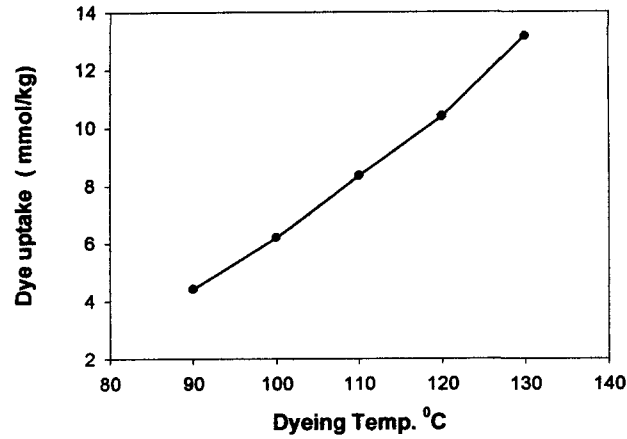


Figure 1. Uptake of AAQ-C₆-(EO)₁₃ on polyester film at various temperature for 1 hour.

3.5 흡착등온선

Figure 2, 3, 4 에서와 같이 흡착등온선은 Freundlich형으로 나타났다. 이것은 AAQ-C₆-(EO)_n의 EO체인의 O와 PET내의 -CH₂-의 H와 약한 수소결합 혹은 PET와의 반데르발스결합으로 작용하여 나타난 결과라고 추정된다.

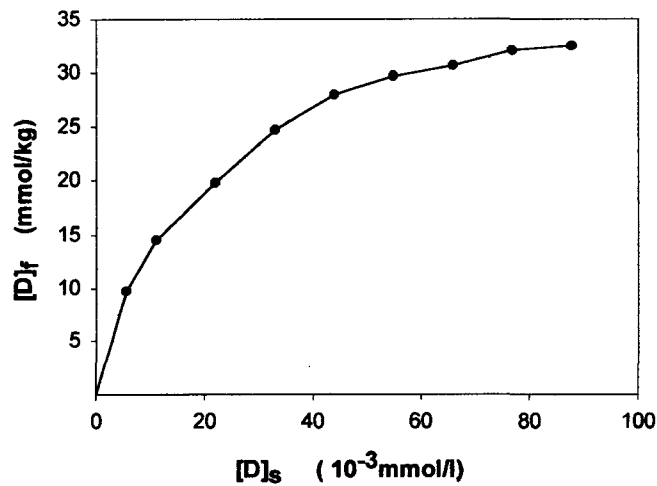


Figure 2. Adsorption isotherms of AAQ-C₆-(EO)₁₃ on polyester film at 130 °C.

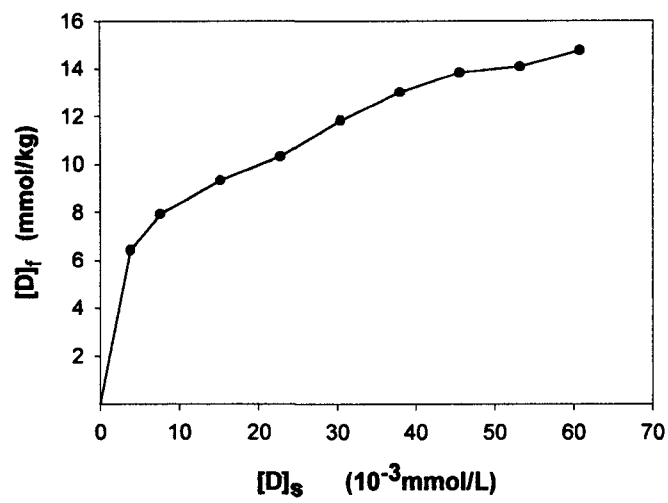


Figure 3. Adsorption isotherms of AAQ-C₆-(EO)₂₂ on polyester film at 130 °C.

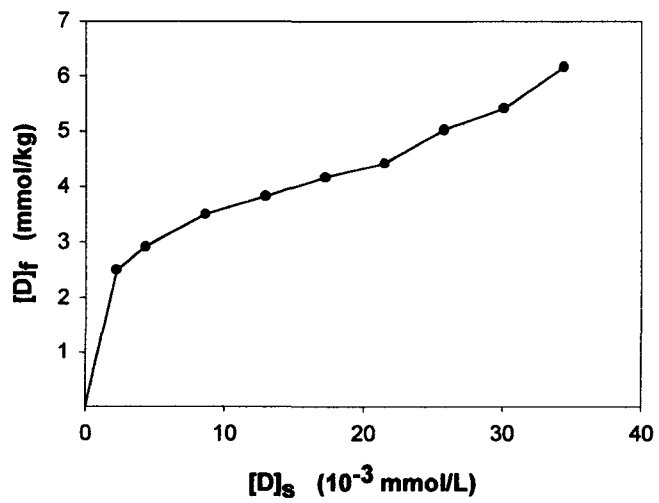


Figure 4. Adsorption isotherms of AAQ-C₆-(EO)₄₅ on polyester film at 130 °C.

3.6 물접촉각

Figure 5 는 AAQ-C₆-(EO)₁₃, AAQ-C₆-(EO)₂₂, AAQ-C₆-(EO)₄₅로 처리한 PET 필름의 물접촉각을 측정한 결과이다. 처리된 시료는 미처리시료에 비해 접촉각이 작아졌고 또한 EO개수의 증가함에 따라 접촉각도 상당히 저하되었다. 이는 친수기 EO기가 PET표면에 배향되어 있는 것으로 의미하고 또한 EO개수의 증가함에 따라 친수성도 증가하여 접촉각을 저하시킨 것으로 추정된다.

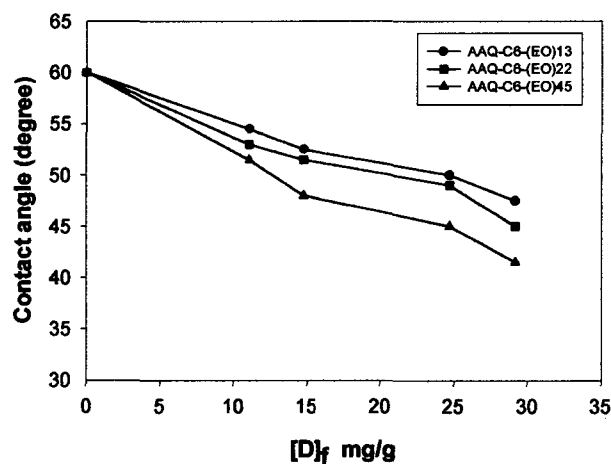


Figure 5. Water contact angle for polyester films treated by AAQ-C₆-(EO)₁₃, AAQ-C₆-(EO)₂₂, AAQ-C₆-(EO)₄₅.

4. 결 론

- (1) 1-aminoanthraquinone과 1,6-dibromohexane을 반응시켜 얻은 AAQ-C₆-Br를 다시 H(OCH₂CH₂)₁₃OH, H(OCH₂CH₂)₂₂OH, H(OCH₂CH₂)₄₅OH와 각각 반응시켜 최종 AAQ-C₆-(EO)₁₃, AAQ-C₆-(EO)₂₂, AAQ-C₆-(EO)₄₅를 합성하였다.
- (2) AAQ-C₆-(EO)₁₃, AAQ-C₆-(EO)₂₂, AAQ-C₆-(EO)₄₅에 의해 처리된 PET필름의 흡착등온선은 Freundlich형으로 나타났다.
- (3) AAQ-C₆-(EO)₁₃, AAQ-C₆-(EO)₂₂, AAQ-C₆-(EO)₄₅에 의해 처리된 PET필름의 물접촉각은 미처리시료에 비해 저하되었으며 또한 EO개수의 증가함에 따라 물접촉각이 점차적으로 저하되었다.