

PET섬유용 Phthalimide 염료의 합성 및 염색특성

최재홍, 전정민, 박준수, 김미현

경북대학교 섬유시스템공학과 디지털 Colorant 연구실

1. 서 론

최근 분산염료의 세탁견뢰도, 습윤견뢰도 등이 섬유제품의 품질을 좌우하는 중요한 요소로 떠오르고 있으며 견뢰도에 대한 국제적 시험규격이 까다로워짐에 따라 고 습윤견뢰도, 고 세탁견뢰도 등 견뢰도가 우수한 염료의 개발이 지속적으로 이루어지고 있다. 또한 독일을 시작으로 유럽, 일본, 중국 등 여러 나라에서 섬유관련 환경규격을 적용하고 있고 이러한 환경규제가 더욱 강화될 전망이어서 친환경 염료의 개발 또한 불가피한 상황이다.^{1),2)}

본 연구에서는 최근 변화된 시장 요구에 부합할 수 있는 향상된 성능의 분산 염료로서 Phthalimide azo염료 및 중간체를 합성하였으며, 합성된 염료를 이용한 염색 및 견뢰도 테스트를 하였다.

2. 실험방법

2.1 시약

Phthalimide(ALDRICH, 98%), 1-Bromobutane(ALDRICH, 99%), 2-Bromopropane(ALDRICH, 99%), *N,N*-Diethylaniline(ALDRICH, 99%), 3-(*N,N*-Diethylamino)acetanilide(ALDRICH, 97%), Hydrobromic acid(ALDRICH, 48%), Hydrogen peroxide(동양, 30%), Copper(/) Cyanide, Zinc cyanide 그 외 황산(덕산, 95%), 염산(덕산, 35%)등을 사용하였다.

2.2 중간체 및 염료의 합성

진한 황산과 발연 질산, phthalimide를 반응시켜 4-nitrophthalimide를 합성하였다.³⁾ 이것으로부터 DMF와 Triethylamine 혼합액에서 alkylation시켜 *N*-Butyl-4-nitrophthalimide를 합성하였고, DMF와 K_2CO_3 혼합액에서 alkylation시켜 *N*-Isopropyl-4-nitrophthalimide를 합성하였다.⁴⁾ 그 후 염산과 증류수, $SnCl_2$ 를 첨가한 용액에서 반응시켜 *N*-Butyl-4-aminophthalimide, *N*-Isopropyl-4-aminophthalimide로 reduction 시키고,³⁾ 이를 각각 3-(*N,N*-Diethylamino) acetanilide와 coupling시켜 염료2와 염료3을 합성하였다.⁵⁾ 또한 *N*-Butyl-4-aminophthalimide를 Bromination시키고 *N,N*-Diethylaniline와 coupling시켜 염료1을 합성하였으며, Bromination 후 3-(*N,N*-Diethylamino) acetanilide과 coupling한후 Cyanation 반응을 거쳐 염료 4를 합성하였다. 합성한 염료 및 중간체는 MASS, 1H -NMR 및 EA를 사용하여 화학 구조를 확인하였다.

2.3 염색 및 환원세정

합성한 염료 4종으로 일반PET 섬유와 해도사PET 섬유를 염색하였으며, 이때 염료는 일반PET 섬유의 경우 1%, 2%, 3%, 4% o.w.f로, 해도사PET 섬유의 경우는 4%, 6% o.w.f로 사용하고 욕비 1:10, pH 4.5, 분산제(HB-300) 1g/l 조건에서 시작온도 50°C에서 승온(1°C/min)하여 130°C에서 40분간 염색후, 70°C까지 (2°C/min) 냉각하였다. 수세 후 NaOH 1g/l, Na₂S₂O₄ 1g/l 조건으로 80°C에서 20분간 환원 세정하였다. 환원 세정 후 160°C에서 1분간 heat setting 을 하였다.

2.4 염색성 평가

모든 시료는 염색 전후 염액의 UV-VIS absorbance값을 측정하여 염료 흡착량을 계산하였고, CCM(X-rite 8200)을 사용하여 최대흡수파장에서의 K/S값을 측정하였다.

2.5 세탁, 마찰 및 일광견뢰도 평가

세탁견뢰도는 M&S C4A 법에 의거하여 ECE detergent 4g/l, sodium perborate 1g/l를 사용하여 steel ball 10개를 넣고, 60°C에서 30분간 실험하여 multifiber의 오염도를 평가 하였으며, 마찰견뢰도는 AATCC CROCKMETER를 사용하여 건 백포와 습 백포를 각 10회 마찰시켰을 때 백포의 오염도를 평가하였다. 일광견뢰도는 AATCC 16에 의거하여 Xenon-arc lamp를 사용하여 63°C 20시간 동안 광 조사 한 후 Grey Scale에 의해 오염도를 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 염료의 Absorption spectra

염료 합성 결과 염료 1의 최대 흡수 파장은 430nm로 Orange 색을 나타내고 염료 2와 염료3 은 동일하게 510nm로 Red 색상을 나타내며, 염료 4는 최대 흡수 파장이 600nm로 Blue 색상을 나타낸다.

Table 1. 합성한 염료 4종의 구조 및 λ_{max}, ε_{max} values

name	structure	λ _{max} (DMF)	ε _{max} (DMF)
Dye1		430	76,410
Dye2		510	45,510
Dye3		510	49,100
Dye4		600	65,620

3.2 염색성

4% o.w.f로 일반 PET 섬유와 해도사 PET 섬유를 염색한 후 염색 전과 후의 염액을 DMF에 희석하여 UV-VIS spectrometer로 측정하여 염착률을 계산한 결과 염료 1은 66%~68%의 염착률을 나타내었고, 염료 2와 염료3 그리고 염료 4는 88%~95%의 높은 염착률을 나타내었다.

염료 4종으로 일반 PET 섬유와 해도사 PET 섬유를 염색한 후 K/S 값을 측정한 결과, 일반 PET 섬유의 경우는 4종 모두 4% o.w.f, 해도사 PET 섬유의 경우는 염료 1과 염료 4는 6%, 염료 2와 염료 3은 4% o.w.f로 사용한 경우에 비슷한 값을 가진다.

3.3 견뢰도

일반 PET 섬유에서 세탁 견뢰도의 경우 염료 1과 염료 4는 5급 및 4.5급의 아주 좋은 견뢰도를 보여 주었고 염료 2와 염료 3의 Red 염료의 경우도 4급으로 우수하였다. 습마찰 견뢰도는 모두 4.5급으로 우수하였고, 일광 견뢰도는 염료 2와 염료 3은 4.5급으로 우수하나 염료 1과 염료 4는 그에 미치지 못한 결과를 보였다. 해도사 PET 섬유의 경우 일반 PET에 비해 세탁, 습마찰 견뢰도 모두 약간 떨어지나 일반 PET와 비슷한 경향을 보인다.

Table 2. 합성된 염료로 염색한 일반 PET 섬유 및 해도사 PET 섬유의 견뢰도 결과

견뢰도	염료	일반 PET 섬유	해도사 PET 섬유
세탁 견뢰도 (nylon 오염기준)	염료 1	5 급	4.5 급
	염료 2	4 급	3 급
	염료 3	4 급	3.4 급
	염료 4	4.5 급	4.5 급
습마찰 견뢰도	염료 1	4.5 급	4.5 급
	염료 2	4.5 급	4 급
	염료 3	4.5 급	4 급
	염료 4	4.5 급	3.4 급
일광 견뢰도 (Grey scale)	염료 1	2.3 급	-
	염료 2	4.5 급	-
	염료 3	4.5 급	-
	염료 4	3 급	-

4. 결 론

고 세탁견뢰도를 갖는 PET 섬유용 분산염료로서 Phthalimide azo dyes를 합성하고, 일반PET와 해도사PET에 각각 염색한 결과 68%~95%의 염착률을 보였다. 또한 세탁 및 마찰 견뢰도를 테스트한 결과 4급 이상의 우수한 견뢰도를 가진다. 일광 견뢰도의 경우 특히 Red 염료(염료 2,3)에서 염료 1 및 염료 4 대비 우수한 견뢰도를 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 출연금 등으로 수행한 지역 전략산업 석박사 연구인력 양성사업의 연구 결과입니다.

참고 문헌

1. 강박광, 친환경 염료기술 및 특허동향.
2. 노인숙, 친환경적 염료제조기술 (2004).
3. J.S. Koh, J.P. Kim, *Dyes and Pigments*, **37**, No.3, p.265-272 (1998).
4. X. Collin, J.M. Robert, *Eur. J. Med. Chem*, **36**, p.639-649 (2001).
5. J.H. Choi, Dept. of Colour Chemistry and Dyeing, Leeds University, Ph.D. Thesis (1995).