

〈研究論文(學術)〉

고 일광견뢰도 Solvent 염료의 폴리에스터 염색에 관한 연구

최재홍

경북대학교 염색공학과
(2003. 4. 7. 접수/2003. 6. 2. 채택)

Dyeing of High Light Fastness Solvent Dyes on Polyester Fiber

Jae Hong Choi

Department of Dyeing and Finishing, Kyungpook National University
(Received April 7, 2003/Accepted June 2, 2003)

Abstract—This research aimed at scrutinizing the dyeability of some solvent dyes on polyester and their light fastness to be exploited as a breakthrough in light fastness where utmost fastness is required such as ultramicrofibers and industrial markets. Dyeability on polyester was mainly evaluated by HT exhaust dyeing according to the general procedure. Light fastness has been tested by a preliminary UV test followed by HT xenon test in compliance with standard SAE J1885, 224 KJ. Fading has been determined quantitatively by evaluating the shade deviation and the strength difference between unexposed and exposed samples by means of CIELab values.

Keywords : solvent dyes, light fastness, HT xenon test, dyeability, uv test

1. 서 론

폴리에스테르 섬유는 분산염료를 사용하여 염색을 하는데, 최종 제품의 용도에 따라서 우수한 염색성뿐만 아니라 우수한 견뢰도를 요구한다. 예를 들어 스포츠, 레저웨어는 뛰어난 세탁 및 땀 견뢰도를 필요로 하며 카시트용 seating fabrics에서는 on-tone fading 성이 양호한 고 일광견뢰도가 가장 중요하다. 지금까지 의류용으로 주로 사용되어 온 폴리에스테르는, 해도형 초극세사의 상업화가 진행되면서 비의류 산자용으로의 용도 확대가 급속도로 이루어지고 있는데, 산자용 폴리에스테르 제품은 세탁견뢰도보다는 높은 일광견뢰도가 더욱 중요하다. 따라서 이러한 산자용 초극세사 폴리에스테르 제품을 중심으로 기존의 분산염료가 가진

일광견뢰도보다 더욱 우수한 일광견뢰도를 가진 염료개발이 매우 시급하게 요구되고 있다. 분산염료가 폴리에스테르 섬유에 염색된 다음, 일광에 의하여 fading 이 발생하는 것은 분산염료의 화학구조에 따라 상이한데, 이때 가장 중요한 메카니즘은 singlet oxygen에 의한 photo-oxidative degradation¹⁻³⁾이다. 분산염료의 대표적인 photo-oxidative degradation 사례로는, *N*-alkylaminobenzene 염료 및 *N*-alkylaminoanthraquinone 염료의 alkyl group이 oxidative degradation⁴⁾ 되거나, 2-naphthol 염료의 아조기가 분해되어 카르보닐기로 변하는 것⁵⁾ 등이 있다. 따라서 전술한 일광에 약한 치환기를 가지고 있지 않는 염료의 일광견뢰도가 일반적으로 높은 견뢰도를 나타내므로 카시트 등의 산자용 분야에서 주로 사용되고 있다. 하지만, 현재 현장에서 주로 사용되고 있는 이러한 고 일광견뢰도 분산염료는 anthraquinone 계 염료가 대부분이므로, 염색시 중요한 물성인 색상강도가 상대적으로

¹Corresponding author. Tel. : +82-53-950-5644; Fax.: +82-53-950-6617; e-mail: Jaehong@knu.ac.kr

낮아서 특히 초극세사와 같이 짙은 색상을 요구하는 소재에서는 적용하기가 어렵다.

일반적인 염료는 수용액상태로 섬유를 염색하지만, solvent 염료는 용매를 사용하여 내열성을 요구하는 플라스틱(PS, PMMA, PVC, ABS 등)을 착색하는 용도로 주로 사용되며, 일부 solvent 염료는 분산염료와 동일한 화학구조를 가진다. 대표적인 사례로서, Solvent Yellow 114는 Disperse Yellow 54, Solvent Red 111은 Disperse Red 9, Solvent Violet 59는 Disperse Violet 26와 동일한 명칭으로 사용되고 있다. 분산염료는 azo계 및 anthraquinone계 염료가 90% 이상을 점하고 있으나, solvent 염료는 azo, anthraquinone, perylene, phenazine 및 methine계 등 상대적으로 다양한 화학구조를 가지고 있다. 현재까지 solvent 염료의 화학구조와 섬유에 적용시 일광견뢰도와와의 명확한 연관성을 규명한 기존의 연구결과는 보고 된 바가 없다. 따라서 본 연구에서는 분산염료가 아닌 solvent 염료의 화학구조에 따른 폴리에스테르 염색성 및 일광견뢰도에 관한 거동을 고찰하고, 기존 고 일광견뢰도 분산염료와의 견뢰도를 비교, 분석하여 산자용 폴리에스테르 소재의 solvent 염료에 의한 고 일광견뢰도 염색 가능성을 검토하였다.

2. 실험

2.1 사용 염료

상업화된 solvent 염료 46종(Fig. 1) 및 화학구조를 변형하여 합성한 염료 3종을 사용하여 폴리에스테르 염색성, UV test에 의한 일광견뢰도의 예비 평가 및 카시트용 일광견뢰도를 평가하였다. 염료 press cake은 동일한 무게의 분산제 REAX 85A (Westvaco계) 및 UL-NA (Borregaard계)를 사용하여 sand-mill에서 평균입도 1,000nm 미만인 필 때까지 밀링한 다음 Mini-spray dryer로 건조하여 원하는 최종 염료를 파우더 상태로 얻었다.

2.2 염색

전술 얻어진 49종의 염료 파우더를 regular 폴리에스테르에 각각 염색하였는데, 침염은 IR 염색기(AHIBA)를 사용하여 욕비 10:1, pH 4.0(초산으로 조정)에서 원단을 염색 pot에 투입하여 130℃, 60분 동안 염색하였다. 염색된 원단을 NaOH 1g/l 및 sodium hydrosulfite 2g/l를 사용하여 70~80℃ 20분 동안 환원세정 하였다. 2종 염료(Solvent Red 135

및 Solvent Green 28)는 패더(Mathis계)에서 염색을 패딩한 다음 스티머(Mathis계)에서 180℃, 1분 동안 fixation 후, NaOH 1g/l 및 sodium hydrosulfite 2g/l를 사용하여 70~80℃, 20분 동안 환원세정 하였다.

2.3 UV test (Quick test)

카시트 기준의 일광견뢰도 시험은 소요시간이(200시간 이상) 길기 때문에 실험의 효율성을 위하여 예비시험으로 quick UV test를 수행하였다. 시험조건은 83℃, 1시간동안 UV를 조사한 다음, 미 조사된 부분을 standard로 하여 조사된 부분의 변퇴 및 변색 정도를 color computer를 사용하여 평가하였다.

2.4 일광견뢰도 시험(Xenon test ; SAE J1885, 224KJ)

카시트용 일광견뢰도의 국제적인 시험방법 중에서 가장 보편적인 방법인 미국 standard SAE J1885 test법을 사용하였다. 일광견뢰도 시험기는 Atlas Ci 4000을 사용하였고, 시험 조건은 black panel 온도 89℃(light phase), 38℃(Dark phase), chamber 온도 63℃, 상대습도 50%(light phase)이며, light phase와 dark phase가 번갈아가며 조사량이 총 224KJ이 될 때까지 시험하였다. 시험 완료후 Xenon light가 미 조사된 부분을 standard로 하여 조사된 부분의

List of commercial solvent dyes evaluated in this study

| | | |
|--------------|-----------|----------|
| Yellow 21 | Red 8 | |
| Yellow 82 | Red 24 | |
| Yellow 90 | Red 52 | |
| Yellow 93 | Red 91 | |
| Yellow 98 | Red 111 | Blue 35 |
| Yellow 114 | Red 119 | Blue 36 |
| Yellow 160:1 | Red 122 | Blue 48 |
| Yellow 163 | Red 127 | Blue 97 |
| Yellow 179 | Red 132 | Blue 138 |
| Yellow 188 | Red 135 | Brown 43 |
| Orange 45 | Red 146 | Green 28 |
| Orange 56 | Red 149 | Black 7 |
| Orange 58 | Red 150 | Black 27 |
| Orange 60 | Red 169 | Black 37 |
| Orange 62 | Red 179 | |
| Orange 99 | Violet 13 | |
| Orange 106 | Violet 50 | |
| Orange 111 | Violet 59 | |

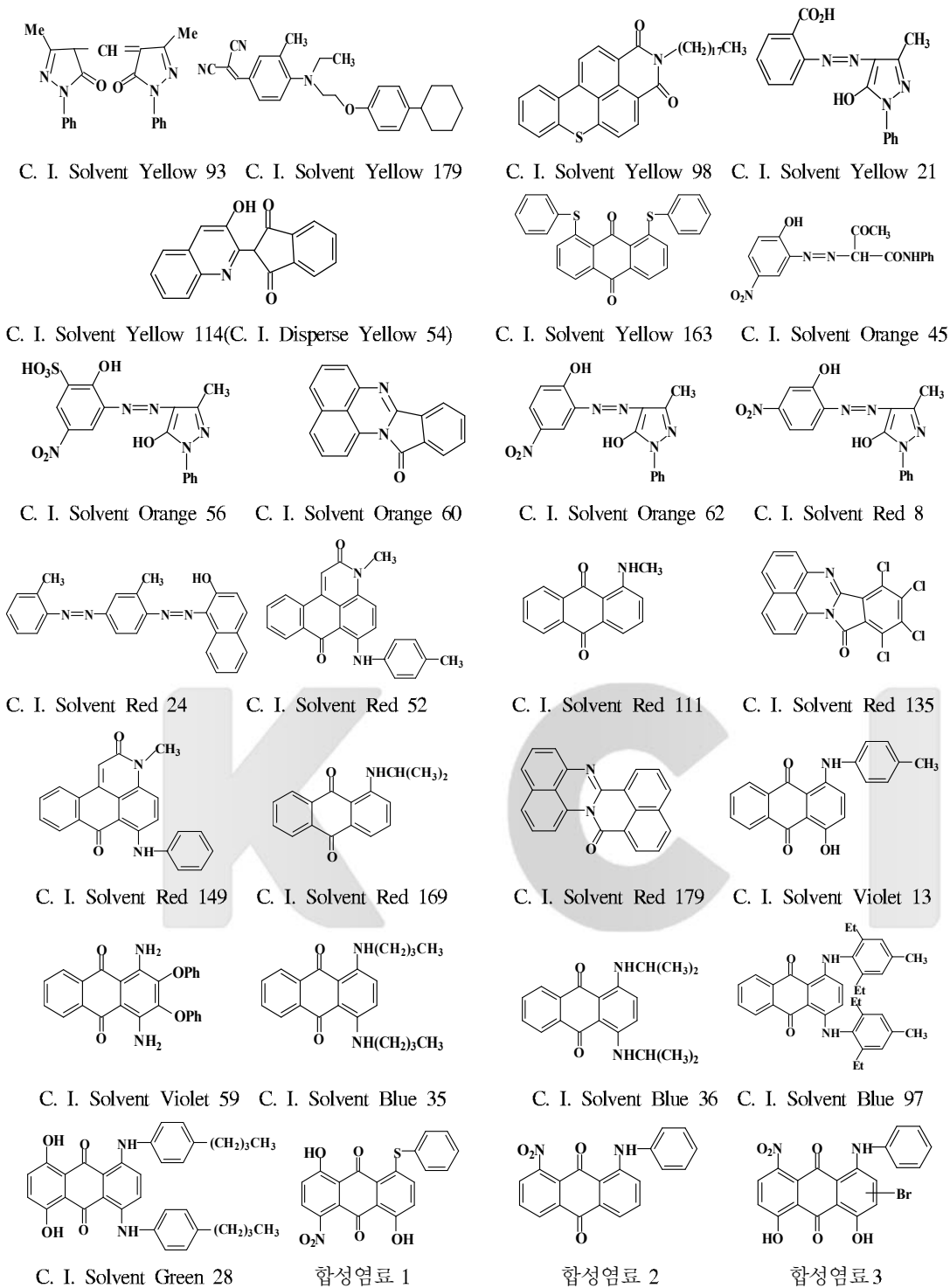


Fig. 1. Chemical structure of some solvent dyes studied

변퇴 및 변색 정도를 color computer를 사용하여 평가하였다.

2.5 염색 색상 및 변퇴, 변색성 측정 (CCM 평가)

염색 색상은 염색된 폴리에스테르 시료를 Data-color(SF 600 PLUS)를 사용하여 최대흡수파장에서의 표면반사율을 측정하여 Kubelka-Munk 공식에 따라 K/S값을 산출하고, CIE Lab system으로 L, a, b 값을 측정하였다.

$$K/S = (1 - R)^2 / 2R$$

K : Absorption coefficient

S : Scattering coefficient

R : Reflectance of the light

UV 및 일광견뢰도 시험후, 조사전 및 조사후의 최대흡수파장에서의 K/S값을 측정하여 변퇴정도를 평가하였으며, ΔE 값을 측정하여 변색정도를 평가하였다.

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

광원은 D65, 10°에서 측정하였다

3. 결과 및 고찰

3.1 폴리에스테르 염색성

Solvent 염료 총 49종의 침염에 의한 폴리에스테르 섬유 염색성을 평가한 결과(Table 1), C. I. Solvent Blue 36 등 23종의 염료는 양호한 염색성을 나타낸 반면에 나머지 26종의 염료는 매우 낮은 염착성을 보였다. C. I. Solvent Yellow 21, C. I. Solvent Orange 45 및 C. I. Solvent Orange 56은 폴리에스테르 섬유와의 친화성(affinity)이 약한 친수성기를 보유하기 때문에 낮은 염착성을 나타내며, 별키한 방향족 고리를 가지고 있는 염료들 중에서

C. I. Solvent Orange 60은 다소 떨어지는 염색성을 보인 반면에 C. I. Solvent Red 135, C. I. Solvent Blue 97 등은 침염에 의한 염색성이 매우 낮았다. 하지만, C. I. Solvent Red 52, C. I. Solvent Red 149, C. I. Solvent Red 179는 유사한 aromatic rings을 가지나 상대적으로 우수한 염색성을 보였다. 반면에 pyrazole계 아조염료인 C. I. Solvent Orange 62, C. I. Solvent Red 8은 모두 낮은 염착성을 나타내었다. 일반적인 분산염료와 유사한 화학구조인 C. I. Solvent Yellow 163, C. I. Solvent Yellow 179, C. I. Solvent Red 111, C. I. Solvent Red 169, C. I. Solvent Violet 13, C. I. Solvent Blue 36, C. I. Solvent Green 28 및 합성염료 3종은 만족할만한 염색성을 가진 것으로 평가되었다. 이러한 결과를 고찰해보면, solvent 염료인 경우에도 분산염료와 유사하게 소수성 폴리에스테르 섬유와의 염착성을 가지기 위하여서는 적절한 hydrophobic interaction과 분자량을 가져야 하는 것⁹⁾으로 판단된다. 이들 염료 중에서, 침염성이 약한 C. I. Solvent Red 135와 침염성이 양호한 Solvent Green 28은 패딩 및 증열법으로 염색을 시도하였으며 이때 양호한 염색성을 나타냈다.

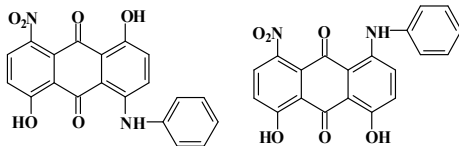
3.2 폴리에스테르 염색 색상

23종 염료의 폴리에스테르에 염색된 색상을 Table 2에 정리하였다. 특히 Yellow 160 (L값 100.39), Yellow 98(L값 97.79), Red 149(L값 58.50) 및 Red 150(L값 59.35)은 폴리에스테르용 형광염료와 유사한 수준의 밝은 색상을 나타내므로, 이러한 염료들은 2가지 이상의 색상을 color matching 시 밝은 색상이 부족한 기존 상품화된 분산염료의 문제를 보완할 수 있을 것으로 기대된다. 또한 Yellow 179(L값 87.03), Yellow 93(L값 84.96), Red 169(L값 47.18), Red 24(L값 42.76), Blue 36(L값 44.61) 등은 카시트용 기존 분산염료와 유사한 밝은 색상을 가

Table 1. Dyeability of some solvent dyes on regular polyester fiber

| Solvent dyes with high dyeability | Solvent dyes with low dyeability |
|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Yellow 93, Yellow 98, Yellow 114 | Yellow 21, Yellow 82, Yellow 90 |
| Yellow 160:1, Yellow 163, Yellow 179 | Yellow 188, Orange 45, Orange 56 |
| Red 24, Red 52, Red 111, Red 146 | Orange 58, Orange 62, Orange 99 |
| Red 149, Red 150, Red 169, Red 179 | Orange 106, Orange 111 |
| Violet 13, Violet 59, Orange 60 | Red 8, Red 91, Red 119, Red 122 |
| Blue 35, Blue 36, Green 28 | Red 127, Red 132, Red 135, Violet 50 |
| Synthesized dye 1, Synthesized dye 2, | Blue 48, Blue 97, Blue 138 |
| Synthesized dye 3 | Brown 43, Black 7, Black 27, Black 37 |

지고 있어서 색상 다양화 측면에서 매우 유망한 것으로 평가된다. 고 일광견뢰도를 특징으로 자동 차용 직물에 사용되고 있는 blue 염료 중에서 가장 중요한 염료인 C. I. Disperse Blue 62:1의 화학구조를 변형하여 합성된 합성염료 1의 λ_{max} 는 hypsochromic shift하여 염색색상은 Rubine이다. 이는 good electron donor 인 -NHPh 기 대신에 상대적으로 친핵성이 약한 -SPh기가 도입된 것이 주요 원인이다. 또한 C. I. Solvent Yellow 163의 구조를 변형한 합성염료 2의 λ_{max} 는 bathochromic shift하여 Rubine 색상을 가지는데, 이는 친핵성이 강한 -NHPh 기가 보다 강하게 전자를 제공하기 때문이다. 합성염료 3은 C. I. Disperse Blue 62를 bromination 하였는데 전자 수용성기인 브롬 원자의 도입에 의하여 색상이 royal blue에서 reddish blue로 hypsochromic shift하였다.



C. I. Disperse Blue 62:1 C. I. Disperse Blue 62
Fig. 2. Chemical structure of disperse dyes used for automotive fabrics

3.3 Quick UV test 에 의한 일광견뢰도 예비 평가

침염에 의하여 우수한 염색성을 보이는 22종 염료를 대상으로 UV test로 예비 일광견뢰도를 평가하였다. 실험대상 염료와의 효율적인 비교 평가를 위하여 카시트용 분산염료로 사용되고 있는 C. I. Disperse Yellow 42, C. I. Disperse Orange 29, C. I.

Disperse Red 86, C. I. Disperse Violet 57 및 C. I. Disperse Blue 54를 동일한 조건에서 일광견뢰도를 측정하였다. UV에 의한 변색도는 UV 조사전 시료를 standard로 하여 조사후 시료의 ΔE 를 측정하여 평가하였으며, 또한 K/S 값을 측정하여 변퇴 정도를 비교하였다.(Table 3) 전술한 5종의 상품화된 고 일광견뢰도 분산염료의 ΔE 는 1.56(C. I. Disperse Red 86)~4.95(C. I. Disperse Violet 57)이며, 이때 변퇴도는 86.3%(C. I. Disperse Orange 29)~95.5%(C. I. Disperse Yellow 42) 이다. 하지만 Yellow 42의 변퇴도가 우수하게 나타난 것은, 다른 염료와 상이하게 fading후 shade가 orange 계열로 변하면서 K/S값의 감소가 적게 측정된 탓으로 판단되며, 따라서 Yellow 42의 ΔE 는 3.12로서 Violet 57을 제외한 다른 3종의 염료보다 떨어진다는 본 연구에서 평가된 22종 solvent 염료의 UV test 결과 먼저 변색성 측면에서 볼 때 8품목의 염료가 ΔE 5.0 미만으로, 상품화된 고 일광견뢰도의 분산염료와 대등한 일광견뢰도를 가질 것으로 예상되었다. 8품목 중에서 C. I. Solvent Yellow 163의 ΔE 는 0.66, 합성염료 1의 ΔE 1.23, C. I. Solvent Yellow 114의 ΔE 1.45, C. I. Solvent Orange 60의 ΔE 는 1.70으로 상당히 우수한 변색성을 보였다. 그리고 변퇴도 측면에서는 7품목의 solvent 염료가 88.1%~104.2%의 우수한 변퇴도를 나타내었다. 특히, 합성염료 1은 104.2%, Solvent Orange 60은 98.7%, 합성염료 2는 98.1%, Solvent Yellow 163은 97.8%의 변퇴도를 보여 UV에 의한 depth의 감소가 거의 없었다. 분산염료는 폴리에스테르 섬유에서 singlet oxygen(1O_2)에 의한 photo-oxidative degradation이 가장 일반적으로 발생되는데, 특히 본 연구에서 많이 사

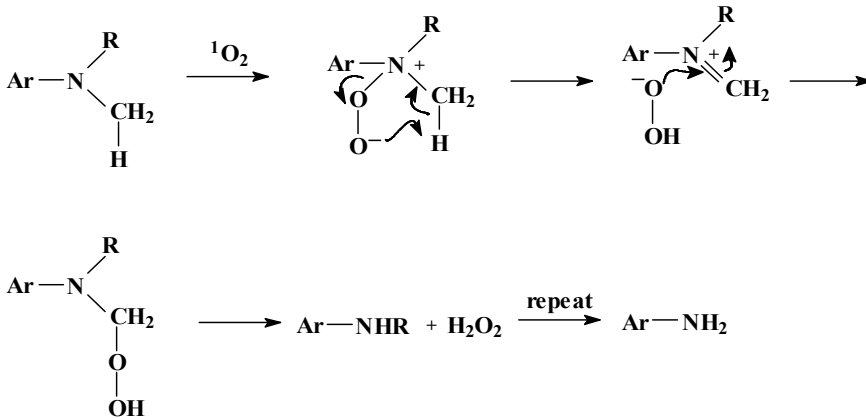


Fig. 3. Photooxidative degradation of N-alkylaminoanthraquinone dyes.

Table 2. Colorimetric data of solvent dyes evaluated on polyester

| C. I. Solvent dyes | L* | a* | b* | C* | h |
|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Yellow 93 | 84.96 | -3.64 | 81.25 | 81.33 | 92.57 |
| Yellow 98 | 97.79 | -13.88 | 107.20 | 108.09 | 97.38 |
| Yellow 114 | 83.18 | 2.52 | 88.38 | 88.42 | 88.37 |
| Yellow 160:1 | 100.39 | -36.79 | 111.47 | 117.39 | 108.27 |
| Yellow 163 | 75.71 | 17.04 | 76.35 | 78.23 | 77.42 |
| Yellow 179 | 87.03 | -10.89 | 94.70 | 95.33 | 96.56 |
| Orange 60 | 71.38 | 35.60 | 64.45 | 73.63 | 61.08 |
| Red 24 | 42.76 | 59.01 | 17.23 | 61.47 | 16.27 |
| Red 52 | 37.60 | 51.71 | -24.13 | 57.06 | 334.98 |
| Red 111 | 48.11 | 56.92 | 17.48 | 59.54 | 17.07 |
| Red 146 | 49.92 | 65.75 | 5.52 | 65.98 | 4.80 |
| Red 149 | 58.50 | 70.27 | 4.48 | 70.41 | 3.65 |
| Red 150 | 59.35 | 71.06 | 24.41 | 75.14 | 18.96 |
| Red 169 | 47.18 | 60.31 | 16.28 | 62.47 | 15.10 |
| Red 179 | 50.79 | 52.16 | 32.26 | 61.33 | 31.74 |
| Violet 13 | 34.52 | 18.62 | -46.26 | 49.87 | 291.92 |
| Violet 59 | 37.60 | 52.64 | -32.20 | 61.71 | 328.55 |
| Blue 35 | 35.51 | -3.37 | -40.80 | 40.94 | 265.28 |
| Blue 36 | 44.61 | -7.00 | -41.01 | 41.60 | 260.32 |
| Green 28 | 65.10 | -29.00 | 5.56 | 29.53 | 169.15 |
| synthesized dye 1 | 31.82 | 40.11 | -14.48 | 42.64 | 340.15 |
| synthesized dye 2 | 31.75 | 34.75 | -20.60 | 40.40 | 329.34 |
| synthesized dye 3 | 36.92 | 6.23 | -34.53 | 35.09 | 280.23 |
| Disperse Blue 62 | 41.35 | -7.42 | -32.94 | 33.77 | 257.31 |
| Disperse Blue 62:1 | 42.67 | -4.26 | -36.56 | 36.80 | 261.82 |

Table 3. Result of UV test for solvent dyes and some disperse dyes

| Dyes | depth difference | | | hue difference | | |
|--------------------|------------------|---------------|----------------------|----------------|--------|--------|
| | unexposed (K/S) | exposed (K/S) | depth reduction* (%) | ΔE | Δa | Δb |
| Yellow 93 | 12.86 | 11.04 | 85.8 | 2.90 | 0.89 | -2.76 |
| Yellow 98 | 8.91 | 7.47 | 83.8 | 4.40 | 2.12 | -3.80 |
| Yellow 114 | 16.82 | 15.66 | 93.1 | 1.45 | 0.39 | -1.40 |
| Yellow 160:1 | 18.06 | 6.37 | 35.3 | 24.38 | 10.18 | -21.53 |
| Yellow 163 | 8.10 | 7.92 | 97.8 | 0.66 | 0.07 | -0.65 |
| Yellow 179 | 18.56 | 14.42 | 77.7 | 5.38 | 0.74 | -5.32 |
| Orange 60 | 6.12 | 6.04 | 98.7 | 1.70 | -0.60 | -1.43 |
| Red 24 | 14.72 | 2.48 | 16.8 | 25.75 | -20.64 | -6.81 |
| Red 52 | 11.77 | 5.96 | 50.6 | 21.04 | -16.94 | 11.87 |
| Red 111 | 11.71 | 9.82 | 83.8 | 5.08 | -4.44 | 2.46 |
| Red 146 | 10.76 | 9.48 | 88.1 | 2.68 | -2.68 | 0.14 |
| Red 149 | 7.56 | 3.23 | 42.7 | 20.47 | -20.45 | -0.61 |
| Red 150 | 12.01 | 4.08 | 34.0 | 22.23 | -22.19 | 1.04 |
| Red 169 | 13.47 | 12.41 | 92.1 | 3.65 | -3.48 | -0.14 |
| Red 179 | 8.99 | 4.58 | 50.9 | 10.92 | -9.82 | -3.30 |
| Violet 13 | 10.40 | 8.34 | 80.2 | 10.96 | -5.31 | 9.56 |
| Violet 59 | 11.89 | 9.74 | 81.9 | 5.97 | -4.64 | 3.50 |
| Blue 35 | 19.30 | 7.78 | 40.3 | 12.35 | 6.54 | 10.33 |
| Blue 36 | 11.38 | 4.18 | 36.7 | 10.81 | 5.02 | 9.47 |
| Green 28 | 45.60** | 33.83** | 74.2 | 10.02 | 9.83 | -1.59 |
| synthesized dye 1 | 14.33 | 14.93 | 104.2 | 1.23 | -0.79 | -0.40 |
| synthesized dye 2 | 11.51 | 11.29 | 98.1 | 5.77 | -3.18 | 4.81 |
| Disperse Red 86 | 10.60 | 9.63 | 90.8 | 1.56 | -1.44 | -0.57 |
| Disperse Violet 57 | 6.06 | 5.45 | 90.0 | 4.95 | -2.60 | 4.14 |
| Disperse Yellow 42 | 9.51 | 9.08 | 95.5 | 3.12 | 1.39 | -2.44 |
| Disperse Blue 54 | 10.01 | 8.77 | 87.6 | 2.43 | -0.05 | 2.34 |
| Disperse Orange 29 | 7.59 | 6.55 | 86.3 | 2.76 | -1.56 | -2.15 |

*depth reduction (%) = (exposed K/S ÷ unexposed K/S) × 100 **checksum of K/S

용된 *N*-alkylaminoanthraquinone계 염료인 경우는 다음과 같은 5가지 형태의 메카니즘이^{7,8)} 가능하다.

1) *N*-dealkylation 2) Hydroxylation 3) OH 그룹에 의한 아미노기의 치환 4) 아미노기의 α 탄소의 산화 5) 1차 아미노기의 formylation 등이다. 이 중에서 dealkylation에 의한 photofading은 Figure 3⁴⁾과 같다. 또한 1- 및 4- 위치에 있는 아미노기의 염기도가 증가할수록 일광견뢰도는 떨어지며, 1-arylamino기를 가진 염료가 alkylamino기와 비교시 일광견뢰도가 우수하다.

UV test결과(Table 3)로부터 solvent염료의 화학구조와 UV fading성과의 상관관계를 고찰해 보면, 먼저 anthraquinone계 염료 중에서 *N*-alkyl기를 치환기로 보유한 C. I. Solvent Blue 35, Blue 36의 변색도 및 변퇴도가 심하였고 1-*N*-methyl기를 가진 Red 111은 상대적으로 fading이 적게 발생하였다. 하지만 유사한 치환기를 가진 Red 169인 경우 우수한 일광견뢰도를 나타내었다. *N*-arylamino기를 가진 Green 28과 합성염료 2는 변색성은 떨어지나 중간정도의 변퇴성을 보였다. 2-Naphthol 아조 염료인 Solvent Red 24의 fading이 심하게 발생된 것으로 불매 hydrazone tautomer에 의한 아조기와 나프탈렌 고리간의 C-N 결합이 쉽게 분해된 것으로 판단된다. 그러나 유사한 fused ring을 가진 Solvent Yellow 98과 Red 149, 그리고 Orange 60과 Red 179 등은 화학구조와 일광견뢰도 간의 상관관계가 존재하지 않았다. 22종 염료 중 가장 우수한 일광견뢰도를 보인 Solvent Yellow 163, Yellow 93,

Yellow 98, Orange 60 및 합성염료 1은 UV fading에 약한 치환기를 보유하지 않는 특성을 가지고 있다.

3.4 카시트용 시험법에 의한 일광견뢰도 평가

UV test를 통한 일광견뢰도 예비 평가 결과 및 폴리에스터 섬유에의 침염 염색성을 감안하여 C. I. Solvent Yellow 163, C. I. Solvent Yellow 93, C. I. Solvent Yellow 179, 합성염료 1, 합성염료 3 등 solvent염료 5품목 및 패딩 및 증열 방법으로 염색된 C. I. Solvent Red 135, Solvent Green 28를 카시트용 Xenon test(SAE J1885, 224KJ)를 사용하여 일광견뢰도를 측정하였다. 이때 카시트용 분산염료로서 가장 많이 사용 중인 C. I. Disperse Blue 27, C. I. Disperse Blue 62, C. I. Disperse Red 86 및 C. I. Disperse Yellow 42 등 4품목과 비교 평가하였다. 상업화된 분산염료 4종의 변색성(ΔE)은 5.93(C. I. Disperse Blue 27)~14.40(C. I. Disperse Yellow 42)이며, 변퇴성은 80.6%(C. I. Disperse Blue 62)~55.0%(C. I. Disperse Yellow 42)이므로, 변색성 측면에서는 Disperse Blue 27, Blue 62, Red 86이 유사한 견뢰도를 가졌으나 변퇴성은 Disperse Blue 62가 가장 우수하였다. 본 연구에서 평가된 7종의 solvent염료들의 ΔE 는 합성염료 1이 3.12, Solvent Yellow 163이 3.44로 카시트용 고 일광견뢰도 분산염료보다 훨씬 우수한 변색성을 나타내었다. 이는 2종의 염료가 공통으로 가지고 있는 dithiol 그룹이 아닐린그룹보다 일광에 대하여 뛰어

Table 4. Lightfastness of some solvent dyes and disperse dyes tested by SAE J1885

| Dyes | depth difference | | | hue difference | | |
|--------------------|------------------|---------------|----------------------|----------------|------------|------------|
| | unexposed (K/S) | exposed (K/S) | depth reduction* (%) | ΔE | Δa | Δb |
| Solvent Yellow 93 | 13.85 | 9.37 | 67.6 | 4.09 | -0.37 | -3.28 |
| Solvent Yellow 163 | 7.36 | 6.11 | 83.0 | 3.44 | 0.73 | -3.35 |
| Solvent Yellow 179 | 10.79 | 1.58 | 14.6 | 30.80 | 2.37 | -30.69 |
| Solvent Red 135 | 6.71 | 4.07 | 60.6 | 6.02 | -3.14 | -2.86 |
| Solvent Green 28 | 20.10 | 5.79 | 28.8 | 18.68 | 17.10 | -6.96 |
| synthesized dye 1 | 7.01 | 5.65 | 80.6 | 3.12 | -2.14 | 1.12 |
| synthesized dye 3 | 8.27 | 7.44 | 90.0 | 6.72 | -4.28 | 4.99 |
| Disperse Yellow 42 | 12.88 | 7.09 | 55.0 | 14.40 | 3.09 | -13.91 |
| Disperse Red 86 | 6.32 | 3.75 | 59.3 | 6.96 | -5.96 | -1.20 |
| Disperse Blue 27 | 8.31 | 5.61 | 67.5 | 5.93 | 3.69 | 4.34 |
| Disperse Blue 62 | 8.46 | 6.82 | 80.6 | 6.37 | 0.48 | 6.35 |

*depth reduction (%) = (exposed K/S \div unexposed K/S) \times 100

난 안정성을 보이기 때문이다. 기타 solvent 염료 중에서, Yellow 93의 ΔE 4.09, Red 135 ΔE 6.02 및 합성염료 3의 ΔE 6.72은 상품화된 분산염료와 대등한 수준이다. 반면에 Solvent Yellow 179의 ΔE 는 30.80으로 UV test 시 양호한 변색성과는 상이하게 매우 떨어지는 결과를 얻었다. 변퇴성은, 합성염료 3이 가장 우수하여 90.0%이며, Solvent Yellow 163 (83%) 및 합성염료 1(80.6%)의 변퇴성은 카시트용 분산염료보다 우수하여 신규 고 일광견뢰도용 염료로서 상품화 가능성을 매우 높게 제시하고 있다. 하지만, Solvent Yellow 179 및 Solvent Green 28은 Xenon light 에 의한 변퇴가 매우 심하게 발생하였다. 기타 Solvent Yellow 93 및 Solvent Red 135는 카시트용 분산염료와 유사한 수준의 변퇴성을 보였다. 독일규격인 DIN 75202(FAKRA test)의 규정⁹⁾ 의하면, CCM 측정시 ΔE 값 4.3 은 blue scale에 의한 일광견뢰도 6급 혹은 grey scale에서의 3급에 해당한다. Table 4에 Xenon test 의 주요결과를 정리하였다.

유사구조를 가진 합성염료 1과 C. I. Disperse Blue 62, 그리고 합성염료3과 C. I. Disperse Blue 62와의 일광견뢰도와 염료 화학구조간의 상관관계를 고찰해보면, 먼저 Disperse Blue 62의 아닐린그룹 대신에 thiol기가 도입된 합성염료 1의 일광견뢰도는 변퇴도는 유사하나 변색성이 훨씬 개선되었으며, 또한 dithiol기가 도입된 Solvent Yellow 163 역시 뛰어난 일광견뢰도를 보인다. 이는 thio기가 일광에 강하다는 결론을 얻을 수가 있다. 즉, thiol기가 아닐린그룹 대비 염기도가 약하며 또한 강한 전자수용성기인 니트로기가 없어서 photo-oxidative fading이 적게 일어난 것으로 추정된다.

Disperse Blue 62의 구조에 브롬 원자를 첨가한 합성염료 3은 변퇴도에서 Disperse Blue 62보다 약간 우수하였다. 따라서 anthraquinone계 염료의 화학구조에서 브롬 원자는 변색성에 미치는 영향은 거의 없었고 변퇴에 대한 안정성에 다소 기여한다는 사실을 발견하였다.

4. 결 론

총 49종의 solvent 염료의 폴리에스터 염색성을 평가하였고, 염색성이 양호한 염료를 대상으로 하여 UV test 및 카시트용 일광견뢰도 시험방법(SAE J1885)을 사용하여 현재 카시트용 직물 시장에서 가장 많이 사용 중인 분산염료들과 일광견뢰도를 비교 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 폴리에스터 침염염색성은 총 49종 solvent 염료 중에서, 23종의 염료는 양호한 염색성을 가진 반면 26종의 염료는 매우 낮은 염착성을 보였다. 이는 종래의 분산염료로 폴리에스터 섬유 염색시 요구 특성과 동일하게 solvent 염료의 화학 구조상 폴리에스터와의 소수성 interaction 이 가능해야 하며 또한 적절한 분자량을 가져야 염착이 가능하다.
- 2) C. I. Solvent Yellow 160:1, Yellow 98, Red 149 및 Red 150의 염색색상은 매우 밝아서 폴리에스터용 형광염료로서 적용가능성이 대단히 높다.
- 3) UV test에 의한 fading성은 총22종의 solvent 염료 중에서 Solvent Yellow 163 및 C. I. Solvent Orange 60의 ΔE 가 각각 0.66 및 1.70으로 종래의 카시트용 분산염료보다 우수한 변색성을 보였고, 변퇴성 측면에서는 합성염료 1(104.2%), Solvent Orange 60 (98.7%), 합성염료 2 (98.1%), Solvent Yellow 163 (97.8%) 등이 뛰어난 견뢰도를 나타내었다. N-alkylaminoanthraquinone 염료 및 2-naphthol 아조 염료의 fading이 상대적으로 심하게 발생되었다.
- 4) 7종 solvent 염료에 대한 Xenon test 결과 Solvent Yellow 163, C. I. Solvent Yellow 93, 합성염료 1 및 합성염료 3의 일광견뢰도가 카시트용 분산염료보다 대등하거나 우수하여 향후 고 일광견뢰도 신규염료로 상품화 가능성이 대단히 유망하다. Thiol기가 도입된 Solvent Yellow 163 및 합성염료 1은 아닐린과 니트로기를 가진 분산염료보다 우수한 일광견뢰도를 나타내는데, 이는 thiol기가 아닐린 그룹 보다 염기도가 약하며, 또한 강한 전자수용기인 니트로기가 없어서 photo-oxidative fading이 적게 일어난 것으로 추정된다.

감사의 글

이 논문은 2002년도 한국학술진흥재단의 신진교수연구과제(KRF-2002-003-D00465) 지원에 의하여 연구되었음. 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. H. Zollinger, "Color Chemistry", VCH, Weinheim, Germany, pp.23(1987).
2. C. H. Giles, B. J. Hojiwala, and C. D. Shah,

- Quantum Efficiency Measurements of Fading of some Disperse Dyes in Nylon and Polyester Films and in Solution, *J. Soc. Dyers and Colourists*, **88**, 403~406(1972).
3. N. Kuramoto, "*Physico-Chemical Principles of Color Chemistry*", ed. by A. T. Peters and H. S. Freeman, Blackie Academic & Professional, London, U. K., pp.205 ~211(1996).
 4. ref. 1, pp.249.
 5. J. Griffiths, "*Developments in the Chemistry and Technology of Organic Dyes*", Blackwell Scientific Publications, Oxford, U. K., pp.20(1984).
 6. S. M. Burkinshaw, "*Chemical Principles of Synthetic Fibre Dyeing*", Blackie Academic & Professional, London, U. K., pp.13(1995).
 7. ref. 3, pp.212.
 8. ref. 5, pp.22.
 9. DIN/FAKRA leaflet(1991).

K C I