

〈研究論文(學術)〉

## 디아미노피리딘아조계 Red 분산염료들의 합성과 염색성

박종호 · 고준석 · 배진석\* · 김성동<sup>1</sup>

건국대학교 공과대학 차세대혁신기술연구원 섬유공학과, \*한국염색기술연구소 DTP 센터

### Synthesis and Dyeing Properties of Red Disperse Dyes Derived from Diaminopyridines

Jong Ho Park, Joonseok Koh, Jin Seok Bae\*, and Sung Dong Kim<sup>1</sup>

Department of Textile Engineering, NITRI, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea  
\*Korea Dyeing Technology Center, Daegu 703-834, Korea

(Received July 25, 2005/Accepted December 1, 2005)

**Abstract**—Disperse dyes derived from heterocyclic compounds such as phenylindole, pyridone, diaminopyridine, and carbazole have been known to exhibit high light fastness and bathochromic shift compared to the corresponding aminoazobenzene. The synthetic method to obtain diaminopyridine derivatives, which can be used as coupling components, was chlorination of pyridone with phosphorous oxychloride, followed by substitution with various primary amines. Four azo disperse dyes were synthesized by coupling four diaminopyridines with 2-cyano-4-nitroaniline as a diazo component. Structures of these dyes were confirmed by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. The wavelengths of maximum absorption of the synthesized disperse dyes were in the range of 517 ~528nm, and molar extinction coefficients were 45,700 ~50,100. The dyeability of four disperse dyes toward PET fiber was generally good. Wash and rubbing fastnesses were excellent, while light and dry heat fastness were good.

**Keywords** : diaminopyridine, coupler, disperse dye, dyeing, PET, colorfastness

#### 1. 서 론

합성섬유 특히, PET 섬유의 소비 증가와 더불어 분산염료의 생산량도 세계적으로 꾸준히 증가하고 있다. 분산염료의 최근 개발 방향은 염색견뢰도와 환경친화성의 향상으로 요약할 수 있다. 그 중 일광견뢰도의 향상은 햇빛에 노출되는 용도에 사용되는 제품 특히 자동차 시트로 사용되는 PET 직물이나 편성물에 강하게 요구되고 있다<sup>1)</sup>. 이는 자동차의 창문을 닫은 상태에서 햇빛에 노출되면 자동차의 내부 온도가 많이

상승하게 되는데, 온도가 높은 조건에서 햇빛이 조사되면 염료가 분해되어 탈색하는 현상이 가속화되기 때문이다. 그래서 각 자동차 메이커에서는 80~90℃의 고온에서 300~600 시간의 빛의 조사에 견디는 시험조건 등과 같이 엄격한 내광견뢰도 시험 방법을 채택하고 있다<sup>2)</sup>.

염료는 비교적 긴 공액이중결합을 가지고 있고 염료의 화학구조에 따라 흡수하는 주된 파장의 빛이 달라지고 그에 따라 색상이 결정되지만, 염료는 주된 흡수파장이외의 자외선과 가시광선 영역의 빛을 어느 정도 흡수할 수 있다. 즉, 염료는 빛 중의 가시광선의 일부 파장의 빛을 주로 흡수함으로써 색상을 나타내

<sup>1</sup>Corresponding author. Tel. : +82-2-450-3511; Fax: +82-2-457-8895 ; e-mail : ssdokim@konkuk.ac.kr

게 되며, 비교적 높은 에너지를 가지고 있는 자외선을 흡수함으로써 염료분자가 여기 상태로 되고, 이어서 산화 혹은 환원 과정을 거치면서 염료의 화학구조가 변하기 때문에 탈색이 일어나게 된다. 그래서 염료가 빛에 의하여 퇴색되는 메커니즘<sup>3)</sup>, 아미노아조염료의 구조와 일광견뢰도와와의 관계<sup>4,6)</sup>, 섬유고분자가 염료의 퇴색에 미치는 영향<sup>7)</sup> 등에 대한 많은 연구들이 수행되었고 현재도 일광견뢰도를 증진시키려는 노력이 염료업체들을 중심으로 진행되고 있으며, 유명 염료메이커에서는 카시트용 염료라 불리우는 일련의 염료들을 출시하고 있다.

분산염료로 염색한 PET 직편물의 일광견뢰도를 증진시키기 위해서는 내광성이 우수한 염료를 사용하여 염색하는 것이 가장 좋고, 염욕에 자외선흡수제를 첨가하는 것에 의해 일광견뢰도가 0.5등급 정도 향상하는 것으로 알려져 있으나 염료의 종류나 공정조건에 따라 효과는 달라질 수 있다<sup>8)</sup>. 분산염료의 경우 안트라퀴논계 염료가 내광성이 우수한 것으로 알려져 있지만, 시아노기를 가지거나 헤테로환 화합물을 포함하는 아조염료도 내광성이 좋은 것으로 알려지고 있다. 최근 커플링 성분으로 시아노기를 가지는 *N,N*-디알킬아닐린, 피리돈, 2-페닐인돌, 디아미노피리딘, 카바졸, 벤조트리아졸 유도체 등이 일광견뢰도가 우수한 염료를 제조하는데 사용되고 있다<sup>9,10)</sup>.

이처럼 일광견뢰도가 우수한 아조계 분산염료를 합성하는데 이용되는 중간체들은 헤테로환 화합물들이 많다. 일반적으로 헤테로환 화합물을 디아조 성분이나 커플링 성분을 사용하여 만든 분산염료는 심색이 나타나고 색상이 선명한 장점이 있다<sup>11)</sup>. 본 실험실에서는 15 종류의 피리딘계 분산염료를 합성하고 그들의 염색성과 견뢰도를 측정해 바 있다<sup>12)</sup>.

본 연구는 다양한 디아미노기를 갖는 피리딘 유도체들을 피리돈으로부터 합성하고, 이들을 커플링성분으로 하여 네 종류의 디아미노피리딘계 분산염료들을 합성하여 그들의 염색성과 제반견뢰도를 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시약 및 시료

염료 합성, 염색 및 구조분석에 필요한 5-cyano-6-hydroxy-4-methyl-2-pyridone, 아닐린, 에탄올 아민, POCl<sub>3</sub>, 벤질아민, β-메톡시에틸아민, 메탄올, 염산, 아질산나트륨, 초산, 초산나트륨, DMSO-d<sub>6</sub> 및 CDCl<sub>3</sub>은 1급 시약을 사용하였고, 정제와 추출에 필요한 아세톤, 클로로포름, 에탄올, 헥산 및 DMF 등은 공업용을 합성한 염료의 밀링시 분산제는 Lignosol SD-60(Lignotech, Sweden)를, 자외선흡수제로는 Cibatex APS(Ciba)를 사용하였다.

피염물로는 정련 표백된 100% PET 직물(평직, 75d/36f, 100×89/inch)을 사용하였다.

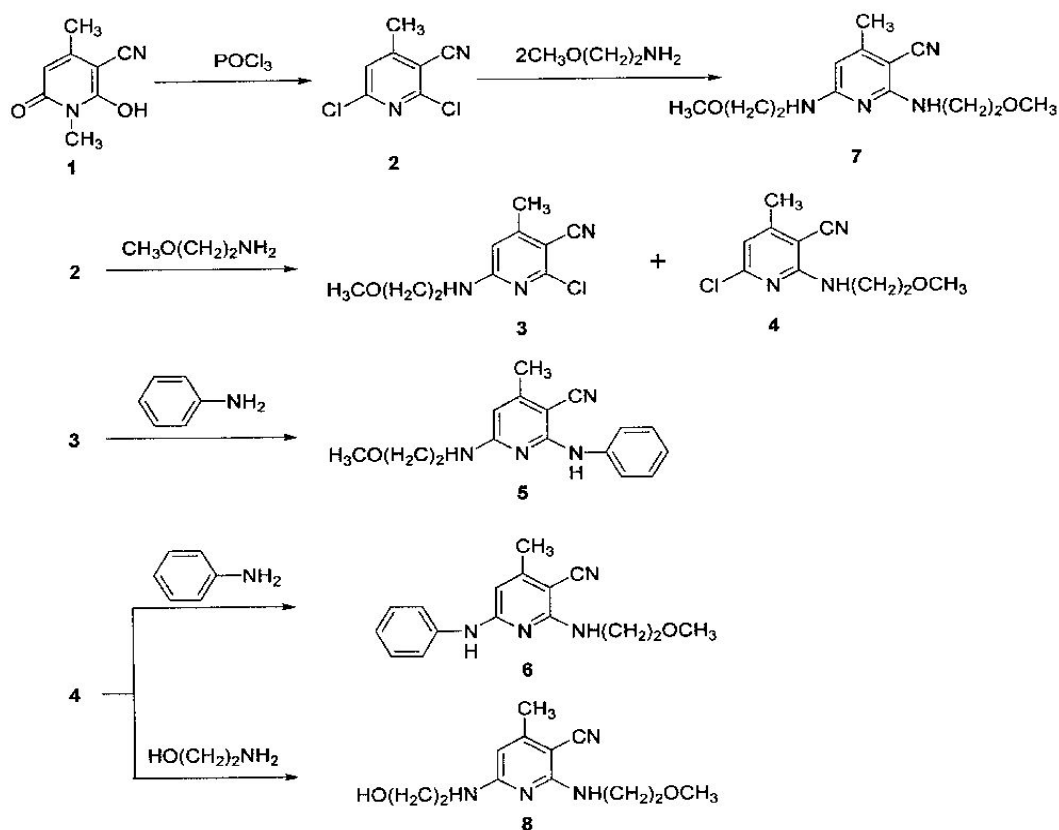
### 2.2 중간체 합성

5-Cyano-6-hydroxy-4-methyl-2-pyridone(화합물 1)으로부터 피리딘 유도체를 합성하는 과정을 Scheme 1에 나타내었다.

**Chlorination** : 16.4g(0.1mole)의 화합물 1을 상온에서 POCl<sub>3</sub> 45.5ml에 넣고 환류하면서 110℃로 승온하여 2시간 반응시킨다. 100℃에 가까워지면 분산상태의 반응혼합물은 검붉은 색의 용액이 된다. 반응이 완결된 후 얼음물에 부어 석출시키고 3시간 교반한 후 여액의 pH가 중성에 가까워질 때까지 여과, 수세한 후 건조하여 2,6-dichloro-3-cyano-4-methyl pyridine(화합물 2) 15.5g을 얻었다<sup>12)</sup>.

**Monoamination** : 10g(0.054mole)의 화합물 2를 메탄올 200ml에 넣고 교반시킨 후 20~30℃사이의 온도에서 β-메톡시에틸아민 18.6g(0.216mole)을 조금씩 첨가한 후 40℃로 승온하여 4시간 반응시킨다. 반응 후 얼음물 1000ml에 넣고 5% HCl로 pH를 4~5 사이로 조절하여 여과시켜 9.65g의 6-(β-methoxy)ethylamino-3-cyano-4-methyl-2-chloropyridine(화합물 3)과 2-(β-methoxy)ethylamino-3-cyano-4-methyl-6-chloropyridine(화합물 4)의 혼합물을 얻었고 컬럼(column chromatography)을 이용하여 분리하였다.

**Diamination** : 2g(0.008mole)의 화합물 3을 아닐린 10ml에 첨가하여 120℃로 승온시켜



Scheme 1. Reaction route for diaminopyridine derivatives from pyridone.

강하게 교반하면서 4시간 반응한다. 반응이 끝난 후 300ml의 2% HCl에 넣어 교반하고 클로로포름을 사용하여 추출한다. 추출된 액체반응물로부터 용매를 제거하고 클로로포름과 헥산 10:1 혼합용매를 전개액으로 한 컬럼에 의하여 2-phenylamino-3-cyano-4-methyl-6-(β-methoxy)ethylaminopyridine(화합물 5) 2.15g을 얻었다.

2g(0.008mole)의 화합물 4와 아닐린 10ml(0.11mole)을 반응시켜 1.98g(0.007mole)의 2-(β-methoxy)ethylamino-3-cyano-4-methyl-6-phenylaminopyridine(화합물 6)를 얻었고, 2g의 화합물 2를 β-메톡시에틸아민 8ml(0.092mole)와 반응시켜 2.45g(0.009mole)의 2,6-di(β-methoxy)ethylamino-3-cyano-4-methylpyridine(화합물 7)을 얻었으며, 2g(0.008mole)의 화합물 4를 β-히드록시에틸아민 6ml(0.096mole)와 반응을 시켜 1.7g(0.006mole)의 2-(β-methoxy)ethylamino-3-cyano-4-methyl-6-(β-hydroxy)ethylaminopyridine(화합물 8)을 합성하였다.

### 2.3 염료 합성

디아조 성분인 2-시아노-4-니트로아닐린 0.62g(0.004mole)을 5ml 황산에 첨가, 교반하여 용해시키고, 이 용액을 얼음 중탕을 이용하여 0℃이하로 냉각시킨다. 미리 2ml 황산에 아질산나트륨 0.255g(0.004mole)을 용해시켜 0℃이하로 냉각시킨 nitrosylsulfuric acid를 천천히 가입하여 0℃이하에서 2시간 동안 디아조화 시킨다.

1g(0.004mole)의 화합물 5를 프로피온산과 아세트산의 혼합액(1:5 acid) 20ml에 용해시킨 후 0℃이하로 냉각시킨 후 디아조화 용액을 천천히 첨가한 후 1시간 동안 반응한다. 반응 완료 후 1000ml 얼음물에 넣고 교반하여 석출된 고체를 감압여과하여 얻고, 수 회 증류수로 세척하고 건조하여 Dye 1을 얻었다. 같은 방법으로 2-시아노-4-니트로아닐린과 화합물 6, 7 및 8을 각각 반응시켜 얻은 염료를 각각 Dye 2, 3 및 4라 명명하였고, 그 화학구조를 Fig. 1에 나타내었다.

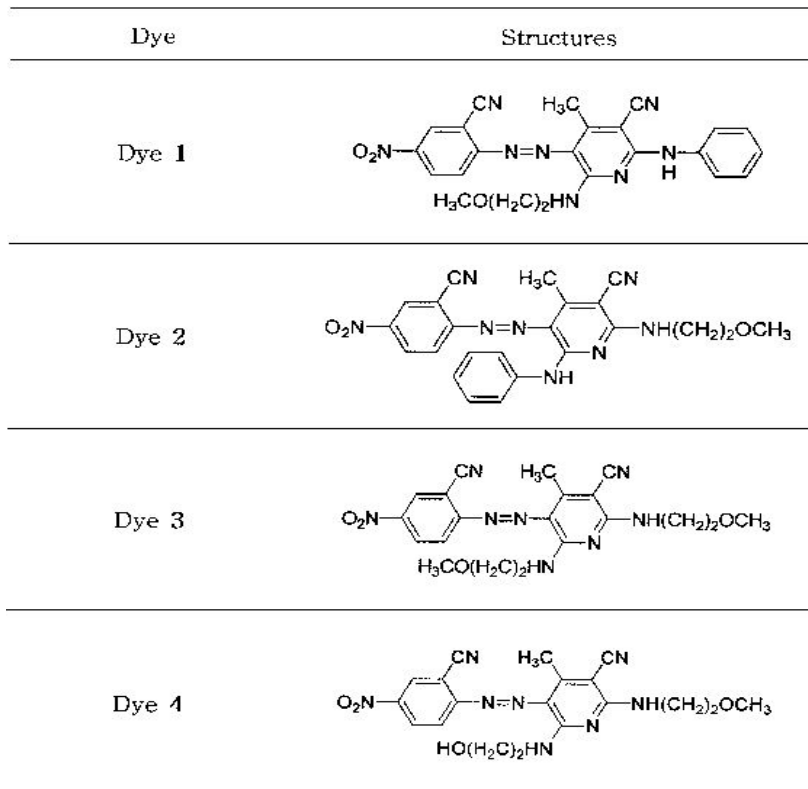


Fig. 1. Chemical structure of azo disperse dyes used in this study.

## 2.4 구조 분석

합성한 중간체와 분산염료들의 화학구조는 주로  $^1\text{H}$  NMR(400MHz, Bruker)을 사용하여 확인하였으며 이때의 측정온도는 298K, proton pulse length는 9.7 $\mu\text{sec}$ , 용매는  $\text{CDCl}_3$ 와  $\text{DMSO-d}_6$ , 기준물질로는 TMS를 사용하였다.

염료의 최대흡수파장은 자외-가시광선 분광분석기(UV-160A, Shimadzu)로 DMF를 용매로 사용하여 측정하였고, 몰흡광계수는 측정된 최대흡수파장에서의 흡광도를 이용하여 Lambert-Beer의 법칙을 이용하여 계산하였다.

## 2.5 염색 및 염색건뢰도

염색시 염료입자 크기의 차이에 의한 염색성의 차이를 배제하기 위해 염료를 일정한 크기의 범위로 분산시켰다. 염료와 분산제와 물을 1:1:7의 비율로 넣고 glass bead를 25g 첨가한 뒤 염료의 평균입도가 0.3~0.45  $\mu\text{m}$ 범위가

될 때까지 24~48시간 동안 300rpm의 속도로 교반하였다.

염색은 IR 염색기(Labomat, Mathis)를 사용하여, 욕비 1:30, pH 4~4.5, 염색개시 온도는 50 $^\circ\text{C}$ , 80 $^\circ\text{C}$ 까지는 승온속도 2 $^\circ\text{C}/\text{min}$ , 80 $^\circ\text{C}$ 에서 130 $^\circ\text{C}$ 까지는 승온속도 1 $^\circ\text{C}/\text{min}$ , 그리고 130 $^\circ\text{C}$ 에서 60분간 유지하고, 2 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 80 $^\circ\text{C}$ 까지 낮추는 일반적인 고온고압 염색법으로 행하였다. 염색 후 80 $^\circ\text{C}$ 에서 20분간 NaOH 2g/l 과  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  2g/l을 사용하여 욕비 1:50으로 환원 세정하였다. 염색된 직물은 승화건뢰도 시험을 제외하고 실험실용 텐터 (Rapid, Labotex Corp.)를 사용하여 모두 180 $^\circ\text{C}$ 에서 30초간 열처리하였다.

염색시 사용한 염료의 양과 직물에 염착된 염료의 양과의 관계를 파악하기 위해 0.25, 0.5, 1, 2% o.w.f.의 네 가지 농도로 염색하였다. 염색된 직물을 DMF로 120 $^\circ\text{C}$ 에서 3회 추출하고 검량선을 이용하여 염착된 염료의 양을 구하였다.

세탁견뢰도는 AATCC 61 1A법, 일광견뢰도는 AATCC 16E법(Black Panel 온도  $63 \pm 1^\circ\text{C}$ , RH  $30 \pm 5\%$ , 제는 아크광 80시간 조사), 승화견뢰도는 AATCC 117 III법, 마찰견뢰도는 AATCC 8법을 이용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 중간체 및 염료의 합성

3-Cyano-4-methyl-6-hydroxy-N-methylpridone (화합물 1)로부터 피리딘 유도체를 합성하기 위해 2,6-위치의 탄소를  $\text{POCl}_3$ 로 염소화시켜 화합물 2를 합성하고, 이것을  $\beta$ -메톡시에틸아민으로  $40^\circ\text{C}$ 에서 monoamination 시키면 2- 위치에 아민화된 것(화합물 3)과 6번 위치에 아민화된 것(화합물 4)이 대략 2 : 3의 비율로 생성된다 이것을 컬럼으로 정제하고 각각을 아닐린으로 diamination 시켜 커플링 성분인 화합물 5와 6을 합성하였다. 화합물 5의 합성시 화합물 3과 아닐린과의 반응온도는  $120^\circ\text{C}$ 이었고, 화합물 6을 얻기 위한 화합물 4와 아닐린과의 반응온도는  $160^\circ\text{C}$ 였다.

친핵성 치환반응에 있어 친핵체가 동일할 때 공격받는 탄소의 양전하가 크면 반응이 보다 용이하게 일어나게 된다. Monoamination 시의 친핵체는 아닐린, diamination 시 친핵체는  $\beta$ -메톡시에틸아민으로 동일하다. Monoamination 시 화합물 4가 화합물 3보다 더 많이 생성되고, 화합물 3의 아닐린과의 반응온도는  $120^\circ\text{C}$ 로 화합물 4와 아닐린과의 반응온도  $160^\circ\text{C}$ 보다 낮다. 이를 바탕으로 해석하면 고리구조중의 2번 탄소의 부분 양전하가 6번 탄소의 부분 양전하보다 크음을 의미한다. 즉, 전자흡인성(electron withdrawing)인 시아노기가 인접한 2번 탄소상의 전자를 과라 위치의 6번 탄소보다 더 강하게 끌어당기므로 2번 탄소상의 전자밀도가 6번 탄소상의 전자밀도보다 낮아지게 되어, 친핵성 치환반응이 2번 탄소에 보다 원활하게 일어나기 때문이다. 화합물 5와 6의 반응수율은 각각 87.8%, 81.3% 였다

화합물 7은 화합물 2를  $\beta$ -메톡시에틸아민의 끓는점에서 반응시켜 2,6-위치의 염소를  $\beta$  메톡시에틸아민기로 모두 치환하여 얻었고 수율은 82%였다. 화합물 8은 화합물 3의 6-위치의 염소를  $\beta$ -히드록시에틸아민과 반응시켜 diamination

시켰고, 반응수율은 78.5% 였다

98% 황산에 디아조 성분인 2-시아노-4-니트로아닐린을 용해시키고, nitrosylsulfuric acid를  $0^\circ\text{C}$  이하에서 첨가시키는 황산법으로 디아조화 하였으며, 커플링 성분인 화합물 5~8은 1:5 acid 혼합액에 용해시켰다. 이중 화합물 5는 1:5 acid에 쉽게 용해되지 않아, 30분간 교반하여 완전히 용해시켰다. 제조된 디아조니움염 용액을 커플링 용액에 서서히 첨가하면서 커플링 반응시켰다. 커플링 반응시 Dye 1과 2는 붉은색, Dye 3과 4는 다홍색을 띠는 액체였다. 커플링 반응이 종료되고 추출 및 여과하면, Dye 1과 2의 경우 염료 속에 노란색 불순물이 존재하였고, 반면 Dye 3과 4는 비교적 순수한 염료를 얻을 수 있었다. Dye 1~4의 반응수율은 각각 72.3%, 75.1%, 80.6%, 79.5% 이었다.

#### 3.2 중간체 및 염료의 구조분석

합성한 커플링 성분인 화합물 5~8의 화학구조를  $^1\text{H}$  NMR 스펙트럼 분석을 통하여 확인하였는데, 그중 화합물 5와 6에 대해서 분석한 결과는 다음과 같다.

화합물 5의 NMR 스펙트럼(Fig. 2)을 분석해보면, 피리딘 고리의 4- 위치에 결합한 메틸기는 2.31ppm(3H, singlet) 피크이며, 5.18ppm(1H, singlet), 6.88ppm(1H, singlet)은 피크의 모양이 약간 broad 하여 2와 6번 위치의 2차 아민의 수소에 해당한다. 2- 위치의 아미노페닐기의 벤젠 고리에 있는 수소는 7.58ppm(2H, doublet, ortho), 7.32ppm(2H, triplet, meta), 7.05ppm(1H, triplet, para)에 각각 나타난다. 6- 위치의 메톡시에틸아민기 중의 메톡시기의 3개의 수소는 3.37ppm(3H, singlet)에 해당되며, 에틸기의 4개의 수소는 각 탄소와 결합하고 있는 원자단의 chemical environment가 유사한  $A_2B_2$  system으로 splitting이 일어나지 않아 3.55ppm(4H, singlet)에 같이 나타난다<sup>13)</sup>. 마지막으로 피리딘의 5- 위치에 있는 하나의 수소는 5.76ppm(1H, singlet) 피크에 해당된다.

화합물 6의 NMR 스펙트럼(Fig. 3)을 분석하면, 2.28ppm(3H, singlet)은 피리딘 고리 4- 위치의 메틸기의 수소이며, 3.39ppm(3H, singlet)은 2- 위치의 메톡시기의 수소에 기인한다. 에틸기의 수소들이 화합물 5와는 달리 splitting 이 일어나

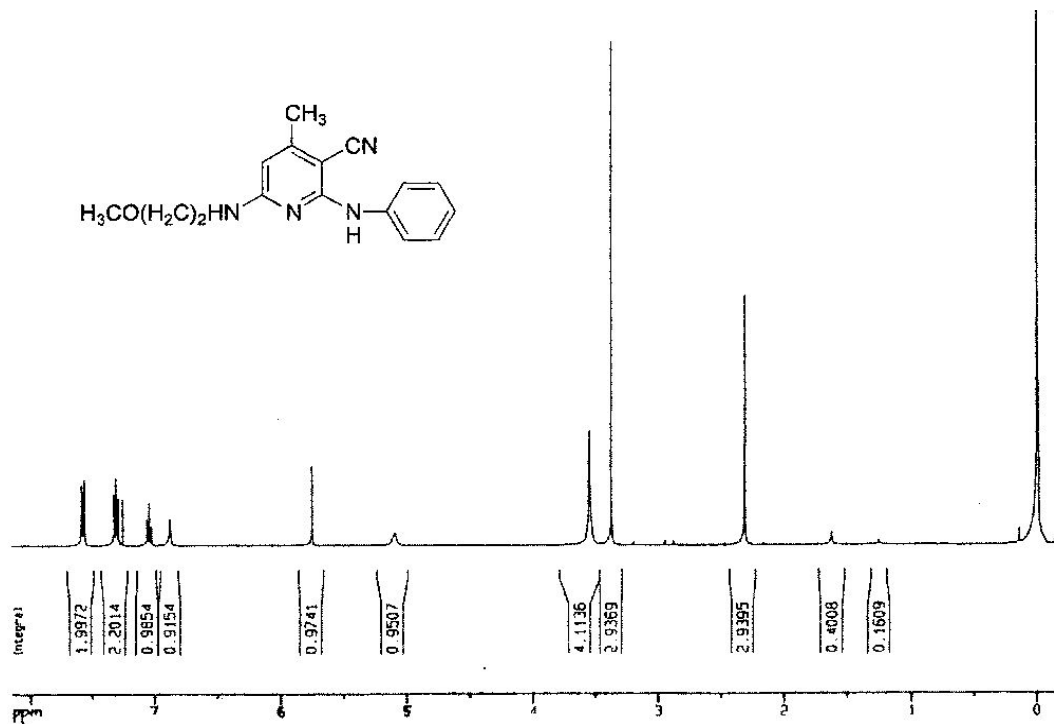


Fig. 2. <sup>1</sup>H NMR spectrum of the compound 5(2-phenylamino-3-cyano-4-methyl-6-(β-methoxy)ethylaminopyridine).

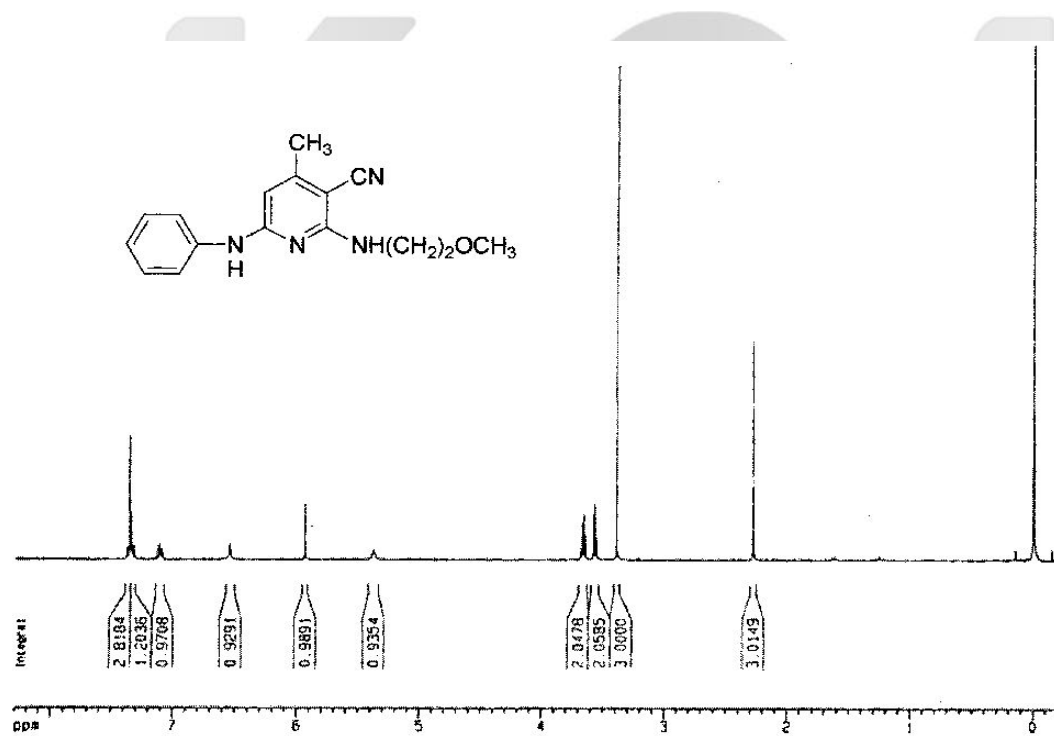


Fig. 3. <sup>1</sup>H NMR spectrum of the compound 6(2-(β-methoxy)ethylamino-3-cyano-4-methyl-6-phenylaminopyridine).

3.65ppm(2H, triplet, 2차아민과 결합), 3.56ppm (2H, triplet, 메톡시기와 결합)에 각각 나타난다. 2, 6-위치의 2차아민의 수소는 5.38ppm (1H, singlet), 6.54ppm(1H, singlet)에 해당되며, 7.36ppm(2H, doublet), 7.34ppm(2H, triplet), 7.11ppm(1H, triplet)은 벤젠 고리의 오르소, 메타, 파라 위치의 수소에 기인한다. 오르소와 메타 위치의 수소에 기인하는 피크의 위치차이는 0.02ppm으로 아주 작기 때문에 스펙트럼에서 서로 겹쳐져 보인다. 5-위치의 1개의 수소는 화합물 5의 5-위치의 수소보다 페닐기에 의하여 더 shielding 되어 피크가 왼쪽으로 약 1.7ppm 정도 이동되어 5.93ppm(1H, singlet)에 나타난다.

합성한 염료 중 Dye 2의 NMR 스펙트럼만을 Fig. 4에서 분석하면, 디아조 성분의 벤젠 고리의 수소는 8.63ppm(1H, singlet, 2-위치), 8.45ppm(1H, doublet, 4-위치), 7.98ppm(1H, doublet, 5- 위치)에 나타나고, 7.84ppm(2H, doublet, ortho), 7.40ppm (2H, triplet, meta), 7.21ppm(2H, triplet, para)은 페닐기의 벤젠 고리에 있는 수소에 기인한다. 피리딘의 2, 6-위치의 2차 아민의 수소는 6.27ppm(1H, singlet), 7.25ppm(1H, singlet)에 나타하고, 2-위치의 에틸기의 4개의 수소는 3.76ppm(2H, triplet, 2

차 아민에 결합), 3.59ppm(2H, triplet, 메톡시기에 결합)에 나타나고, 메톡시의 수소는 3.40ppm(3H, singlet)피크에 해당한다. 2.82ppm(3H, singlet)의 피크는 피리딘의 4-위치의 메틸기에 기인한다

Fig. 3에 보이던 5.93ppm 피크가 없어진 것으로 보아 피리딘의 5-위치에서 커플링이 일어나 아조염료가 합성되었음을 확인할 수 있다.

### 3.3 최대흡수파장과 몰흡광계수

합성한 분산염료들을 DMF에 용해시키고 측정된 최대흡수파장과 몰흡광계수를 Table 1에 나타내었다.

**Table 1.** Wavelengths of maximum absorption and molar extinction coefficients of synthesized disperse dyes

Dye	$\lambda_{max}$ (nm)	$\epsilon$ (l/mole · cm)
1	528	49,320
2	525	47,740
3	517	47,320
4	519	50,120

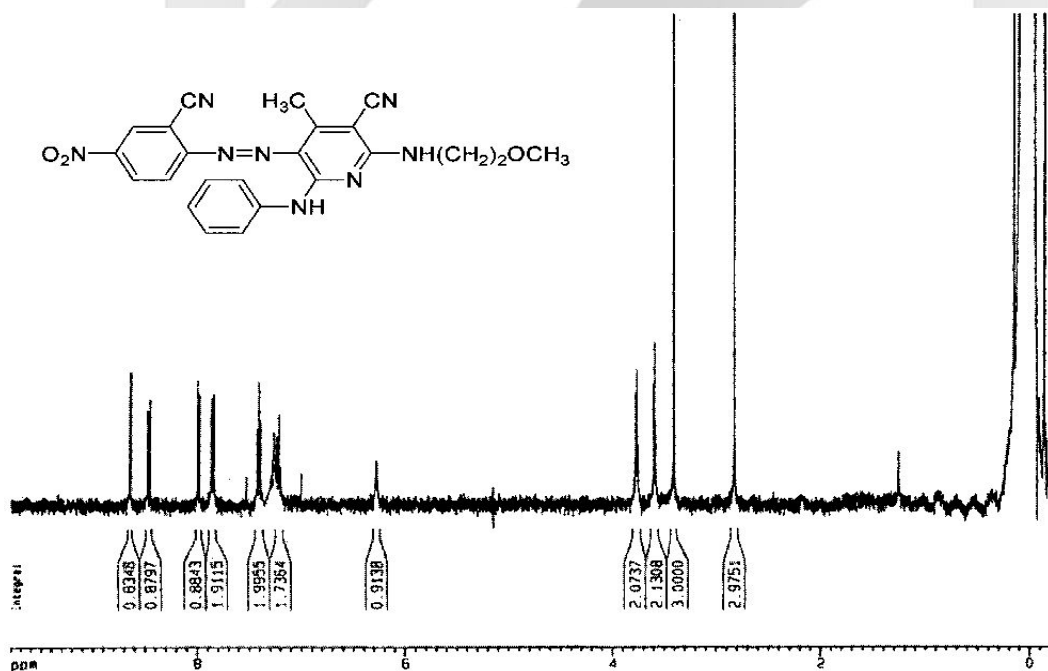


Fig. 4. <sup>1</sup>H NMR spectrum of the Dye 2.

합성한 분산염료들의 최대흡수파장의 범위가 517nm에서 528nm이다. 염료들의 디아조 성분은 모두 2-시아노-4-니트로아닐린이므로 염료의 최대흡수파장의 차이는 커플링 성분의 화학구조에 기인한다. Dye 1과 2의 최대흡수파장의 차이는 3nm로, 피리딘 고리의 2, 6번 위치의 치환기가 서로 반대로 존재함에 따른 최대흡수파장의 변화는 거의 없지만 공명구조를 형성하는 아미노페닐기가 아조기의 파라 위치에 있는 Dye 1이 염료 전체의 전자 이동성이 조금 더 우수함을 알 수 있다. 피리딘 고리의 6번 위치의  $\beta$ -메톡시에틸아민기와  $\beta$ -히드록시에틸아민기가 치환된 Dye 3과 4는 Dye 2에 비하여 6~8nm 정도 천색이동한다. 이는 Dye 2의 경우 아미노페닐기 중의 벤젠고리의 파이전자가 질소원자의 비공유 전자쌍을 통하여 피리딘 고리와 interaction 할 수 있으므로 커플링 성분의 전자제공능력이, 벤젠고리를 포함하지 않고 있는 Dye 3과 4보다 높기 때문으로 판단된다.

염료의 몰흡광계수의 차이는 염료분자의 극성과 평면성이 주된 이유로 알려지고 있다. 합성한 피리딘계 분산염료들의 몰흡광계수는 45,700~50,100으로 red 색상을 갖는 아미노아조벤젠계 염료들의 몰흡광계수인 35,000 보다 상당히 높아 헤테로환 아조계 분산염료들의 color strength 가 높음을 확인할 수 있다. Dye 1보다 Dye 2의 몰흡광계수가 낮은 이유는 아조기와 페닐기 사이에 입체 장애가 일어나 염료가 완전한 평면구조를 유지하기 어렵기 때문인 것으로 생각된다.

### 3.4 염색성의 비교

합성한 염료들을 PET 직물에 0.25, 0.5, 1, 2% o.w.f.의 네 가지 농도로 염색한 후 DMF로 추출하여 섬유에 염착된 염료의 양을 측정하고, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

전반적으로 염색시 염료의 농도가 증가할수록 많은 양의 염료가 섬유 속으로 들어가 농색으로 염색되는 것을 알 수 있다. 합성한 염료 중 Dye 3은 네 가지 염색농도에서 염착량이 가장 많은 것으로부터 Dye 3의 빌드업성이 매우 우수함을 알 수 있다. 반면, Dye 1과 4는 0.5% o.w.f. 이상의 농도에서 염착량이 상당히 감소하므로 빌드업성이 좋지 않았다.

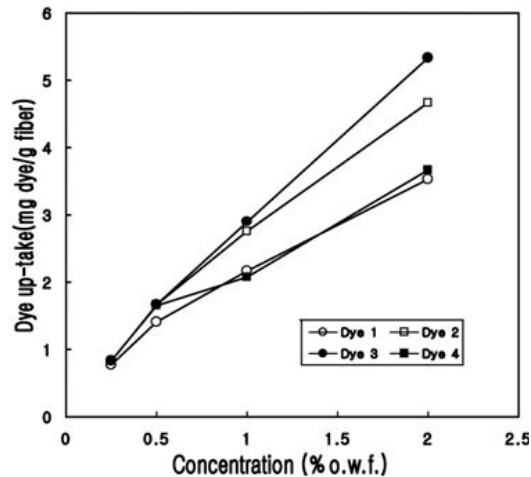


Fig. 5. Variation of dye uptake as a function of the concentration of dyeing bath.

염료들의 염착량 차이를 염료의 화학구조에 의하여 다음과 같이 설명할 수 있다. Dye 2가 Dye 3보다 염색농도가 증가할수록 염착량이 약간 감소하는 것은 아조기의 오르소 위치의 페닐기의 존재에 기인한다. 페닐기는 방향족 고리화합물로 지방족인 메톡시에틸기보다 rigid하고 bulky 하므로 염료가 섬유내로 확산하는 것을 방해하기 때문인 것으로 판단된다. Dye 4는 분자구조 중에 존재하는 수산기로 인하여 친수성이 증가한다. 분산염료의 친수성이 커지게 되면, 소수성인 PET 섬유와의 친화력이 감소하므로 염착량이 많이 낮아지게 된다<sup>12)</sup>. 한편, Dye 1은 페닐기가 아조기의 파라 위치에 있으므로 상대적으로 입체장애를 적게 받으므로, 피리딘 고리와 벤젠 고리가 평면성을 유지할 수 있지만, Dye 2는 페닐기가 아조기의 오르소 위치에 있으므로 큰 입체장애로 인하여 피리딘 고리와 벤젠 고리가 평면성을 이루지 못하고, 벤젠 고리가 상당히 비틀린 입체구조를 가지게 되므로 염착량이 감소할 것으로 예상하였지만<sup>14)</sup>, 실제 염색데이터는 Dye 1의 염착량이 낮았다.

Dye 1의 염착량이 낮은 원인은 Dye 1의 평면성이 지나치게 크기 때문에 염색시 이완된 PET 섬유 내부로 쉽게 확산할 수 없으므로 PET 섬유에의 염착량이 저하하는 것으로 생각되지만, 이에 대해서는 좀 더 연구를 해보아야 할 것으로 판단된다.



**Table 2.** Color fastness of PET fabric dyed with several disperse dyes

Dye	Washing		Light		Dry Heat		Rubbing	
	staining		color change		staining		staining	
	PET	Nylon	none	UVA	PET	cotton	dry	wet
1	5	4-5	4-5	5	5	5	5	5
2	5	4	4-5	4-5	5	5	5	5
3	5	4	4-5	5	4	5	5	5
4	5	2-3	4-5	5	4-5	5	5	5

**3.5 염색견뢰도 및 내광성 비교**

합성한 분산염료들로 1% o.w.f. 의 농도로 염색한 PET 직물의 세탁, 일광, 승화, 마찰 견뢰도를 측정하고, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 먼저 세탁 견뢰도 시험결과를 살펴보면, PET 백포의 오염면에서 모든 염료들이 5급으로 아주 우수한 것을 알 수 있다. 나일론 백포에 대한 오염은 Dye 1, 2, 3은 4~5급으로 우수하나 Dye 4는 2~3급으로 다른 피리딘계 염료보다 낮았다. 이는 분자구조중의 수산기에 의한 영향으로 판단된다.

승화견뢰도는 피리딘계 염료 모두가 4급 이상으로 아주 우수하였고, 마찰 견뢰도 시험결과도 건마찰과 습마찰 견뢰도가 5급으로 모든 염료들이 우수한 견뢰도 등급을 나타내었다.

피리딘계 염료로 염색한 PET 직물의 일광견뢰도는 4~5급, 그리고 2% o.w.f. 의 자외선 흡수제를 첨가한 직물의 5급으로 매우 우수하였다.

내광성의 차이를 좀 더 자세히 검토하기 위하여 1% o.w.f.로 염색된 PET 직물, 그리고 자외선 흡수제의 내광성 향상시킬 목적으로 자외선 흡수제를 첨가하여 염색한 직물을 제논 아크광으로 일정시간 조사한 후, 조사 전과의 색차(ΔE)를 측정하여 Table 3에 나타내었다. 광조사 시간이 40시간에서 80시간으로 증가함에 따라 색차가 모든 염료에 대하여 증가하였고, 색차는 작게는 0.39에서 크게는 1.30까지 차이가 났다. 광조사 시간이 80시간인 경우에도 모든 염료들의 색차가 1.5이하였으며, 특히 Dye 3은 색차가 0.85로 내광성이 가장 우수한 염료임을 알 수 있었다. 자외선 흡수제를 첨가했을 때에도 광조사 시간이 증가할수록 색차가 증가하였지만, 자외선 흡수제를 첨가하지 않은 염색물에 비하여 광조사 시간에 따른 색차가 상당히 적었다. 광조사 시간이 80시간일 경우 모든 염료들에 대하여

**Table 3.** Color difference( ΔE) of PET fabric dyed with synthesized disperse dyes with and without UVA, on irradiation time

Dye	Time(hrs)		Time(hrs)	
	40	80	40	80
	non UVA	UVA	non UVA	UVA
1	1.12	0.50	1.37	0.69
2	1.3	0.76	1.49	0.85
3	0.39	0.22	0.85	0.44
4	0.68	0.24	1.05	0.61

자외선 흡수제를 첨가하면 그렇지 않은 경우에 비하여 색차가 반으로 감소하였다.

**4. 결 론**

피리딘으로부터 새로운 커플링 성분 네 종류를 합성하고, 이들과 기존 디아조 성분과 커플링시켜, 피리딘계 red 분산염료들을 합성하고 염색성과 견뢰도를 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 5-Cyano-6-hydroxy-4-methyl-2-pyridone을 POCl<sub>3</sub>로 염소화한 후 일차아민 화합물과 친핵성 치환 반응시켜 디아미노피리딘 유도체 네 종류를 얻었고, 이들을 커플링 성분으로 사용하여 디아조 성분인 2-시아노-4-니트로아닐린과 커플링시켜 red 색상을 갖는 디아미노피리딘계 분산염료들을 합성할 수 있었다.
2. 합성한 염료들의 최대흡수파장은 517~528nm의 범위에 있었다. 피리딘 고리에 치환된 아미노기의 종류에 따라서는 최대흡수파장의 차이가 크게 나지는 않았지만, 아조기의 파라 위치에 아미노페닐기를 가지는 Dye 1의 최대흡수파장이 가장 길게 나타났다.
3. 합성한 디아미노피리딘계 분산염료들의 PET

섬유에의 염착량은 피리딘 고리의 2, 6-위치에  $\beta$ -메톡시에틸아민기를 가지고 있는 Dye 3가 제일 높았다. 그리고 분산염료들의 세탁, 일광, 마찰 및 승화 견뢰도는 우수하였고, 자외선흡수제를 첨가하면 일광견뢰도가 0.5등급 정도 향상되었다. 염색성과 견뢰도를 고려할 때, Dye 3이 모든 면에서 가장 우수하였다.

#### 참고문헌

1. B. Miligan, The Degradation of Automotive Upholstery Fabrics by Light and Heat, *Rev. prog. Coloration*, **16**, 1-10(1986).
2. R. D. Wagner, Standard Reference Fabrics for Automotive Lightfastness Test Methods, *Text. Chem. & Colorist*, **19**, 27-30(1987).
3. P. F. Gordon and P. Gregory, "Organic Chemistry in Colour", Springer-Verlag, New York, USA, pp.284-292,1983.
4. K. Himeno, Y. Okada and Z. Morita, Photo-fading of Monoazo Disperse Dyes on Polyester and Polyamide Substrates, *Dyes and Pigments*, **45**, 109-123(2000).
5. S. Abeta, *Dyes, Dyeing Industry*, **47**, 371-385(1999).
6. H. S. Freeman and J. C. Posey, An approach to the design of lightfast disperse dyes, *Dyes and Pigments*, **20**, 171-195(1992).
7. N. S. Allen, "Developments in Polymer Photochemistry", Applied Science Publisher LTD, pp.145-190, 1980.
8. A. H. Kehayoglou, E. G. Tsatsaroni, I. C. Eleftheriadis, K. C. Loufakis, and L. E. Kyriazis, Effectiveness of various UV-absorbers in dyeing of polyester with disperse dyes, *Dyes and Pigments*, **34**, 207-218(1997).
9. T. Omura, *Dyes, Dyeing Industry*, **44**, 365-381(1996).
10. S. D. Kim and E. J. Park, Relation between Chemical Structure of Yellow Disperse Dyes and Their Lightfastness, *Fibers and Polymers*, **2**, 159-163(2001).
11. M. A. Weaver and L. Shuttleworth, Heterocyclic diazo components, *Dyes and Pigments*, **3**, 81-121(1982).
12. S. D. Kim, J. H. Park and E. J. Park, Synthesis and Dyeing Properties of Azo Disperse Dyes Using Pyridine Derivatives as Coupling Components. *J. Kor. Fiber Soc.*, **37**, 293-300(2000).
13. R. M. Silverstein, G. C. Basler and T. C. Morrill, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", John Wiley & Sons, New York, USA, pp.192-194, 1981.
14. D. M. Lewis, Dyestuff-fiber interactions, *Review of Progress in Coloration*, **28**, 12-17(1998).