

초임계 유체 염색용 아조계 분산염료 합성 및 PET 섬유에 대한 염색 특성 연구

Synthesis of Azo based Disperse Dyes for Dyeing Polyester Fiber in Supercritical Carbon Dioxide

*Corresponding author

Kun Jun
(kjun@kricr.re.kr)

신승림, 안경룡, 이선혜, 이승은, 고은희¹, 김창일², 전근*

한국화학연구원 계면재료화학공정연구센터, ¹한국섬유소재연구원 스마트&에코소재연구팀,
²아크로마코리아 염료연구소

Seung-Rim Shin, Kyoung-Lyong An, Sunhye Lee, Seung Eun Lee, Eunhee Ko¹, Changil Kim² and Kun Jun*

Interface Materials and Chemical Engineering Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon, Korea

¹Smart&ECO Textile R&D Team, Korea High Tech Textile Research Institute, Yangju, Korea

²R&D Center, Archroma(Korea) LTD, Ulsan, Korea

Received_September 03, 2019

Revised_September 09, 2019

Accepted_September 16, 2019

Textile Coloration and Finishing

TCF 31-3/2019-09/135-146

©2019 The Korean Society of Dyers and Finishers

Abstract A series of azo based disperse dyes were synthesized and applied to polyester(PET) fiber in supercritical carbon dioxide(ScCO₂). Various aniline derivatives were used as diazo component and coupled with glycine ethylester or carbonic acid ethylester derivatives to give azo based disperse dyes. Depending on the various diazo substituents, absorption maxima varied from 415 to 529nm in acetone. Dyeing in ScCO₂ was carried out at 120°C and 250bar pressure for 2hrs. with 0.5% o.w.f. of dye concentration. Dyed PET fiber had excellent brightness and good light, washing and perspiration(acid/alkali) fastness properties.

Keywords azo based disperse dyes, supercritical carbon dioxide, polyester, dyeing, fastness

1. 서 론

환경오염에 대한 인식의 향상과 규제가 강화되고 있는 추세로 인해 섬유 염색 산업에서 발생하는 염색 후 폐수 처리에 대한 기업의 부담이 가중되고 있다. 기존의 수계 염색방법은 과량의 물과 염료의 분산 및 균염을 위해 사용되는 계면활성제, 분산제 등의 다양한 염색 첨가제가 포함된 폐수가 발생하게 되어 이를 근본적으로 감소시킬 수 있는 새로운 염색공정 기술의 개발이 요구되고 있으며 이를 해결하기 위한 방안으로 물을 사용하지 않는 초임계 유체 염색기술이 주목 받고 있다.

초임계 유체 염색은 초임계 유체를 용매로 사용하는 염색 기술로서, 1990년 Schollmeyer 등은 초임계 이산화탄소에 염료를 용해한 후 섬유를 염색하는 초임계 유체 염색 공정을 발표하였고¹⁻³⁾, 2009년에 네덜란드에서 기술 상용화가 시작되면서 염색기술의 변화가 가능하게 되었다. 초임계 유체 염색은 물을 전혀 사용하지 않는 비수계 염색방법으로 물을 용매로 사용하는 기존 습식공정의 염색법에서 물 대신에 초임계 유체인 이산화탄소를 용매로 사용하는 일종의 건식 염색법으로 염색 후 섬유의 건조 공정이 필요하지 않으며, 염색에 소비되는 에너지를 크게 절약할 수 있는 새로운 개념의

획기적인 염색기술로서 염색 시 염료 이외의 분산제나 계면활성제와 같은 어떠한 첨가제도 필요 없을 뿐만 아니라, 미착색 염료는 분말상태로 회수 할 수 있고, 용매로 사용하는 이산화탄소도 90~95% 이상 회수가 가능하기 때문에 지금까지의 염색공정에서의 문제점인 폐수를 전혀 발생시키지 않고 염색할 수 있는 친환경적인 청정 염색법이다^{4,5)}.

2012년 초임계 유체 염색기 상용화에 성공한 네덜란드의 DyeCoo사와 염료 메이커인 독일의 Huntsman은 업무 제휴를 통해 초임계 유체를 이용한 섬유 염색용 염료 개발을 추진하여 100% PET 및 Spandex 혼방 섬유소재 염색이 가능한 계면활성제가 전혀 포함되지 않은 순수한 염료만으로 되어 있는 상업용 분산염료를 개발하였으며, 최근 나이키, 아디다스와 같은 글로벌 브랜드들이 초임계 유체 염색을 이용한 의류 제품을 출시하면서 전 세계적으로 초임계 유체 염색에 대한 관심이 고조되고 있으나⁶⁻¹⁰⁾, 상용화된 초임계유체 염색물은 폴리에스테르 소재에 극소수의 전용 분산염료만으로 염색된 것으로 초임계 유체의 특성에 적합한 염료가 한정적이다. 현재 초임계 유체 염색용 염료는 Huntsman과 인도의 Colourtext사에서 일부 개발이 되어 제한적으로 공급되고 있으나, 국내에서는 초임계 유체 염색용 염료에 대한 개발이 전혀 이루어지고 있지 않아 새로운 염료의 개발이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 폴리에스테르 섬유, 합성 섬유 및 폴리에스테르 혼방 섬유 등의 소수성 섬유에 초임계 유체 염색이 가능하고, 높은 색상강도와 우수한 내구성을 가지는 염료 합성을 위하여 다양한 치환기를 함유하는 아닐린 유도체를 디아조화물로 그리고 글리신 에틸 에스테르와 탄산 에틸에스테르 유도체를 커플러로 사용하여 황색, 오렌지색 및 적색의 아조계 분산염료를 합성하였으며, 합성한 염료들을 폴리에스테르 섬유에 초임계 유체 염색을 하여 얻어진 염색물들의 견뢰도 특

성에 관하여 연구하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

염료의 합성에 사용된 중간체를 비롯한 모든 시약은 순도 95% 이상의 1급 시약을 사용하였다.

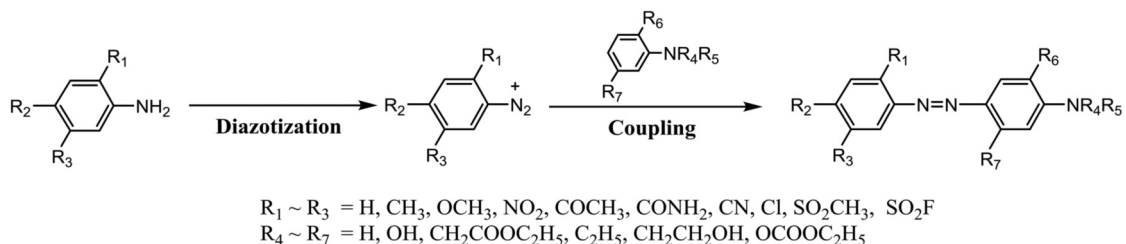
염색 소재는 정련이 된 Polyester Double Knit 시료를 사용하였다.

2.2 염료 합성

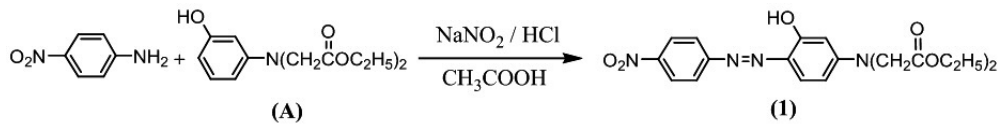
신규 아조계 분산염료는 Scheme 1과 같이 합성하였다. 1개 이상의 치환기가 도입된 아닐린 유도체를 초산 또는 초산과 프로피온산의 혼합용액에 분산시켜 교반한 다음 염산, 아질산나트륨(NaNO_2) 또는 니트로실 황산(HO_3SONO)을 첨가하여 디아조화한 용액과 글리신 에틸에스테르 또는 탄산 에틸에스테르 유도체를 알콜에 용해시켜 준비한 커플러 용액을 혼합하여 커플링 반응을 완결하였다. 반응 혼합물에 물을 첨가하여 석출한 고체 상태의 염료를 여과하여 분리한 다음 메탄올로 씻어주어 미반응 커플러 및 기타 불순물을 제거하고 건조하여 60~99%의 수율로 다양한 색상의 아조계 분산 염료를 얻을 수 있었다.

2.2.1 염료 1의 합성

염료 1은 Scheme 2와 같이 합성하였다. 4-니트로 아닐린 0.69g(5mmol)을 초산 10ml에 분산시키고 실온에서 30분 동안 교반 후, 진한 염산 1.5ml을 천천히 가해주고 반응물을 0~5°C로 냉각하였다. 그런 다음 3N 아질산나트륨(NaNO_2) 1.8ml(5.4mmol)를 반응물의 온도가 5°C를 넘지 않도록 주의하면서 20분 동안 천천히 가해주고 반응물을 0~5°C에서 1 시간동안 교반 후, 설파믹산 0.05g을 가해주어 과량의 아질산을 제거



Scheme 1. Preparation of azo disperse dyes.



Scheme 2. Synthesis of Dye 1

하고 디아조화 반응을 완결하였다.

N-(2-에톡시-2-옥소에틸)-*N*-(3-하이드록시페닐)-글리신 에틸에스테르(A) 1.4g(5 mmol)을 MeOH 10ml에 완전히 용해한 다음, 상기 디아조화액에 반응물의 온도가 승온되지 않도록 주의하면서 10분 동안 천천히 첨가하고 0~5℃에서 1.5시간 동안 교반하였다.

반응용액에 아세트산나트륨(NaOAc) 1.5g을 가해주고 실온에서 30분 동안 교반 후, 반응용액을 증류수 50ml에 붓고 1시간 동안 교반하여 얻어진 고체 생성물을 여과하고 증류수로 충분히 씻어준 다음 소량의 메탄올로 씻어주고 건조하여 *N*-[3-하이드록시-4-[2-(4-니트로페닐)-디아젠일]페닐]-*N*-(2-에톡시-2-옥소에틸)-글리신 에틸에스테르(1)를 1.87g(87%) 얻었다.

2.2.2 염료 2~10, 12~21, 23~32의 합성

다양한 아닐린 유도체를 사용하고 화합물 1과 동일한 방법으로 합성하여 Table 1의 염료 2~10을 얻었다.

N-에틸-*N*-(3-하이드록시페닐)-글리신 에틸에스테르(B)를 다양한 아닐린 유도체와 커플링 반응하여 Table 2의 염료 12~21을 얻었다.

3-[비스(2-하이드록시에틸)아미노]페닐-에틸에스테르 탄산(C)을 다양한 아닐린 유도체와 커플링 반응하여 Table 3의 염료 23~34을 얻었다.

2.2.3 염료 11, 22, 33의 합성

2,5-디클로로-4-(플루오르술포닐)아닐린 1.22g(5mmol)를 초산(6ml)과 프로피온산(4ml)에 분산시키고 반응물을 -5~0℃로 냉각한 다음, 40% 니트로실황산(HO₃SONO) 0.95ml(5.5mmol)을 가해주고 같은 온도에서 디아조화 반응을 완료한 후 염료 1과 같은 방법으로 화합물 A, B 또는 C와 커플링 반응을 진행하여 Table 1 내지 3의 염료 11, 22 및 33을 얻었다.

2.3 염료 분석

신규 합성한 아조계 분산염료의 구조 확인을 위하여 질량분석(MS/EI, JOEL JMS-700) 및 핵자기공명분

석(¹H NMR, Bruker Avance II 500MHz)을 이용하였으며 핵자기공명분석은 CDCl₃, DMSO-*d*₆를 용매로 사용하였다. 분광흡수스펙트럼 분석을 위해서는 UV-Visible 분광광도계 (SHIMADZU-UV-3600 plus UV-VIS-NIR scanning spectrophotometer)가 사용되었다.

2.4 초임계 염색장치

본 연구에서는 Figure 1과 같이 150ml의 Lab Scale 초임계 염색 장치를 기존 연구자들의 설비를 토대로 직접 제작하여 사용하였다¹¹⁾.

2.5 초임계 염색 방법^{10,12,13)}

본 연구에서 수행한 초임계 염색 실험은 이산화탄소(99.9% 순도) 용매와 정련이 된 100% 폴리에스테르 터블리트 원단(After scouring, 30inch, 22G, Wale 30/inch×Course 45/inch) 10g을 사용하여 염료 농도 0.5% o.w.f.로 DyeCoo사의 염색 조건을 적용하여 120℃, 250bar에서 2시간 동안 염색하였다.

2.6 견뢰도 측정

염색한 시료의 일광, 세탁, 땀(산, 염기)에 대한 견뢰도 측정은 각각 KS K ISO 105-B08 : 제논 아크법, KS K ISO 105-C06 A1S, KS K ISO 105-E04 방법에 의해 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 염료의 합성 및 분석

Scheme 1과 같이 다양한 치환기를 함유하는 신규 아조계 분산염료 33종을 합성하였다. 합성한 염료의 구조 확인을 위하여 질량분석과 핵자기공명분석을 실시하였다.

Table 1~Table 3은 질량분석 결과를 Table 4는 핵자기공명분석 결과를 나타내고 있으며, 합성 염료의 구조식이 분석결과와 일치함을 확인하였다.



Figure 1. Supercritical CO₂ Dyeing equipment.

다양한 색상의 분산염료를 얻기 위하여 디아조화물의 아닐린 유도체에 1개 이상의 치환기를 도입하여 합성한 염료의 분광학적 특성 결과는 Table 1~Table 3에 나타내었으며, 염료의 디아조화물에 도입한 치환기에 따라서 430~530nm에서 최대흡수를 보여주었고,

28,000~54,000의 몰흡광계수가 높은 황색, 오렌지색 및 적색의 다양한 색상을 갖는 염료를 얻을 수 있었다.

Figure 2는 *N*-(2-에톡시-2-옥소에틸)-*N*-(3-하이드록시페닐)-글리신 에틸에스테르(A)를 커플러로 사용하여 합성한 염료 중 1, 2, 6, 10 및 11의 UV-

Table 1. Yield, MS, and UV-Vis absorption spectra(λ_{max}/ϵ) of Dye 1~11

Run	Dye	R ₁	R ₂	R ₃	Yield (%)	MS (m/e)	λ_{max}^* (nm)	ϵ (x10 ⁻⁴) (Lmol ⁻¹ cm ⁻¹)
1-1	1	H	NO ₂	H	87	430	474	4.54
1-2	2	H	CH ₃	H	79	399	430	3.38
1-3	3	H	COCH ₃	H	85	427	455	4.03
1-4	4	H	CONH ₂	H	79	428	445	3.59
1-5	5	NO ₂	OCH ₃	H	80	460	464	3.36
1-6	6	CN	NO ₂	H	80	455	511	4.96
1-7	7	Cl	NO ₂	H	84	464.5	492	4.13
1-8	8	NO ₂	Cl	H	77	464.5	471	3.39
1-9	9	H	SO ₂ CH ₃	H	61	463	451	4.05
1-10	10	H	SO ₂ F	H	80	467	463	4.19
1-11	11	Cl	SO ₂ F	Cl	91	536	497	4.57

* : All the UV-Vis spectra were recorded in acetone

Vis 스펙트럼으로 염료의 디아조화물에 도입한 치환기에 따라 최대흡수파장이 변화하는 결과를 보여주었다. 염료 1, 12, 23의 디아조화물의 2번 위치에 전자 끌

기인 시아노기가 치환된 염료 6, 17, 28의 최대흡수 파장은 40~50nm 장파장 이동하였고 염료의 색상은 오렌지색에서 적색으로 변화하였다. 염료의 디아조화

Table 2. Yield, MS, and UV-Vis absorption spectra(λ_{max}/ϵ) of Dye 12~22

(B)

Run	Dye	R ₁	R ₂	R ₃	Yield (%)	MS (m/e)	λ_{max}^* (nm)	ϵ ($\times 10^{-4}$) (Lmol ⁻¹ cm ⁻¹)
2-1	12	H	NO ₂	H	93	372	486	4.94
2-2	13	H	CH ₃	H	97	341	442	4.05
2-3	14	H	COCH ₃	H	90	369	466	4.85
2-4	15	H	CONH ₂	H	90	370	457	4.46
2-5	16	NO ₂	OCH ₃	H	84	402	476	4.06
2-6	17	CN	NO ₂	H	90	397	526	5.43
2-7	18	Cl	NO ₂	H	94	406.5	508	4.32
2-8	19	NO ₂	Cl	H	99	406.5	479	3.82
2-9	20	H	SO ₂ CH ₃	H	87	405	463	4.08
2-10	21	H	SO ₂ F	H	96	409	474	4.48
2-11	22	Cl	SO ₂ F	Cl	88	478	519	4.47

* : All the UV-Vis spectra were recorded in acetone

Table 3. Yield, MS, and UV-Vis absorption spectra(λ_{max}/ϵ) of Dye 23~33

(C)

Run	Dye	R ₁	R ₂	R ₃	Yield (%)	MS (m/e)	λ_{max}^* (nm)	ϵ ($\times 10^{-4}$) (Lmol ⁻¹ cm ⁻¹)
3-1	23	H	NO ₂	H	76	418	482	4.70
3-2	24	H	CH ₃	H	60	387	415	3.08
3-3	25	H	COCH ₃	H	73	415	449	3.69
3-4	26	H	CONH ₂	H	73	416	436	2.85
3-5	27	NO ₂	OCH ₃	H	77	448	457	3.70
3-6	28	CN	NO ₂	H	82	443	529	4.29
3-7	29	Cl	NO ₂	H	94	452.5	505	3.27
3-8	30	NO ₂	Cl	H	93	452.5	471	3.15
3-9	31	H	SO ₂ CH ₃	H	64	451	447	3.06
3-10	32	H	SO ₂ F	H	86	455	468	3.49
3-11	33	Cl	SO ₂ F	Cl	86	524	514	3.94

* : All the UV-Vis spectra were recorded in acetone

Table 4. ^1H NMR data of Dye 1~33

Dye	^1H NMR (500MHz, CDCl_3)*
1	1.31(t, 6H, J=7.0 Hz), 4.22(s, 4H), 4.26(q, 4H, J=7.0 Hz), 6.03(d, 1H, J=3.0 Hz), 6.38(dd, 1H, J=9.3, 2.8 Hz), 7.60(d, 1H, J=9.0 Hz), 7.82(d, 2H, J=9.5 Hz), 8.31(d, 2H, J=9.0 Hz), 14.39(s, 1H)
2	1.30(t, 6H, J=7.0 Hz), 2.41(s, 3H), 4.20(s, 4H), 4.25(q, 4H, J=7.0 Hz), 6.10(d, 1H, J=3.0 Hz), 6.31(dd, 1H, J=9.0, 3.0 Hz), 7.26–7.27(m, 3H), 7.67(dd, 2H, J=9.0, 3.0 Hz), 14.02(s, 1H)
3	1.31(t, 6H, J=7.0 Hz), 2.64(s, 3H), 4.22(s, 4H), 4.26(q, 4H, J=7.0 Hz), 6.05(d, 1H, J=3.0 Hz), 6.35(dd, 1H, J=9.3, 2.8 Hz), 7.63(d, 1H, J=9.0 Hz), 7.79(d, 2H, J=8.5 Hz), 8.05(d, 2H, J=8.5 Hz), 14.39(s, 1H)
4*	1.22(t, 6H, J=7.0 Hz), 4.16(q, 4H, J=7.0 Hz), 4.37(s, 4H), 6.08(d, 1H, J=2.5 Hz), 6.42(dd, 1H, J=9.3, 2.8 Hz), 7.46(s, 1H), 7.64(d, 1H, J=9.0 Hz), 7.86(d, 2H, J=8.5 Hz), 8.01(d, 2H, J=9.0 Hz), 8.08(s, 1H) 13.05(s, 1H)
5	1.31(t, 6H, J=7.0 Hz), 3.93(s, 3H), 4.21(s, 4H), 4.25(q, 4H, J=7.0 Hz), 6.06(d, 1H, J=2.5 Hz), 6.35(dd, 1H, J=9.3, 2.8 Hz), 7.21(dd, 1H, J=9.3, 2.8 Hz), 7.53(d, 1H, J=2.5 Hz), 7.59(d, 1H, J=9.0 Hz), 8.02(d, 1H, J=9.5 Hz), 14.00(s, 1H)
6	1.33(t, 6H, J=7.0 Hz), 4.26(s, 4H), 4.28(q, 4H, J=7.0 Hz), 6.10(d, 1H, J=2.5 Hz), 6.45(dd, 1H, J=9.3, 2.8 Hz), 7.64(d, 1H, J=9.5 Hz), 8.09(d, 1H, J=9.0 Hz), 8.44(dd, 1H, J=9.5, 2.5 Hz), 8.58(d, 1H, J=2.5 Hz), 14.07(s, 1H)
7	1.32(t, 6H, J=7.0 Hz), 4.24(s, 4H), 4.27(q, 4H, J=7.5 Hz), 6.01(d, 1H, J=2.5 Hz), 6.42(dd, 1H, J=9.5, 3.0 Hz), 7.55(d, 1H, J=9.0 Hz), 8.01(d, 1H, J=9.0 Hz), 8.19(dd, 1H, J=9.3, 2.3 Hz), 8.38(d, 1H, J=2.5 Hz), 15.00(s, 1H)
8	1.31(t, 6H, J=7.0 Hz), 4.22(s, 4H), 4.26(q, 4H, J=7.0 Hz), 5.96(d, 1H, J=3.0 Hz), 6.39(dd, 1H, J=9.5, 2.5 Hz), 7.44(d, 1H, J=9.0 Hz), 7.61(dd, 1H, J=9.0, 2.0 Hz), 8.07(d, 1H, J=9.0), 8.10(d, 1H, J=2.5 Hz), 14.86(s, 1H)
9	1.31(t, 6H, J=7.0 Hz), 3.09(s, 3H), 4.22(s, 4H) 4.26(q, 4H, J=7.0 Hz), 6.05(d, 1H, J=2.5 Hz), 6.37(dd, 1H, J=9.3, 2.8 Hz), 7.62(d, 1H, J=9.5 Hz), 7.87(d, 2H, J=8.5 Hz), 8.02(d, 2H, J=9.0 Hz), 14.24(s, 1H)
10	1.32(t, 6H, J=7.0 Hz), 4.23(s, 4H), 4.27(q, 4H, J=7.0 Hz), 6.02(d, 1H, J=2.5 Hz), 6.39(dd, 1H, J=9.3, 2.8 Hz), 7.58(d, 1H, J=9.0 Hz), 7.89(d, 2H, J=9.0 Hz), 8.07(d, 2H, J=9.0 Hz), 14.47(s, 1H)
11	1.32(t, 6H, J=7.0 Hz), 4.25(s, 4H), 4.27(q, 4H, J=7.0 Hz), 5.98(d, 1H, J=2.8 Hz), 6.45(dd, 1H, J=9.1, 2.8 Hz), 7.52(d, 1H, J=9.1 Hz), 8.08(s, 1H), 8.19(s, 1H), 15.05(s, 1H)
12	1.29–1.32(m, 6H), 3.57(q, 2H, J=7.4 Hz), 4.13(s, 2H), 4.25(q, 2H, J=7.0 Hz), 5.99(d, 1H, J=2.1 Hz), 6.42(dd, 1H, J=9.5, 2.5 Hz), 7.49(d, 1H, J=9.8 Hz), 7.76(d, 2H, J=9.1 Hz), 8.30(d, 2H, J=9.1 Hz), 14.96(s, 1H)
13	1.26–1.30(m, 6H), 2.40(s, 3H), 3.54(q, 2H, J=7.4 Hz), 4.09(s, 2H), 4.23(q, 2H, J=7.0 Hz), 6.09(d, 1H, J=2.8 Hz), 6.33(dd, 1H, J=9.1, 2.8 Hz), 7.24(d, 2H, J=7.7 Hz), 7.61(d, 1H, J=9.1 Hz), 7.64(d, 2H, J=7.7 Hz), 14.31(s, 1H)
14	1.28–1.31(m, 6H), 2.63(s, 3H), 3.56(q, 2H, J=7.7 Hz), 4.12(s, 2H), 4.24(q, 2H, J=7.7 Hz), 6.01(d, 1H, J=2.8 Hz), 6.39(dd, 1H, J=9.5, 2.5 Hz), 7.52(d, 1H, J=9.1 Hz), 7.74(d, 2H, J=8.4 Hz), 8.03(d, 2H, J=8.4 Hz), 14.89(s, 1H)
15*	1.14(t, 3H, J=7.4 Hz), 1.20(t, 3H, J=7.4 Hz), 3.51(q, 2H, J=7.0 Hz), 4.14(q, 2H, J=7.0 Hz), 4.31(s, 2H), 6.03(d, 1H, J=2.8 Hz), 6.46(dd, 1H, J=9.1, 2.1 Hz), 7.40(s, 1H), 7.56(d, 1H, J=9.1 Hz), 7.78(d, 2H, J=7.0 Hz), 7.98(d, 2H, J=7.0 Hz), 8.03(s, 1H), 13.55(s, 1H)
16	1.27–1.30(m, 6H), 3.56(q, 2H, J=7.0 Hz), 3.91(s, 3H), 4.11(s, 2H), 4.24(q, 2H, J=7.0 Hz), 6.03(s, 1H), 6.39(dd, 1H, J=9.1, 2.1 Hz), 7.21(dd, 1H, J=9.1, 2.1 Hz), 7.48(d, 1H, J=9.8 Hz), 7.55(d, 1H, J=2.1 Hz), 8.05(d, 1H, J=9.1 Hz), 14.59(s, 1H)
17	1.30–1.34(m, 6H), 3.61(q, 2H, J=7.3 Hz), 4.17(s, 2H), 4.27(q, 2H, J=7.3 Hz), 6.07(s, 1H), 6.48(d, 1H, J=8.0 Hz), 7.54(d, 1H, J=9.5 Hz), 8.05(d, 1H, J=9.5 Hz), 8.41(dd, 1H, J=9.0, 2.5 Hz), 8.54(d, 1H, J=2.0 Hz), 14.49(s, 1H)

Dye	¹ H NMR (500MHz, CDCl ₃)*
18	1.29–1.35(m, 6H), 3.59(q, 2H, J=7.0 Hz), 4.15(s, 2H), 4.25(q, 2H, J=7.0 Hz), 5.94(d, 1H, J=2.0 Hz), 6.47(dd, 1H, J=9.3, 2.8 Hz), 7.41(d, 1H, J=9.5 Hz), 7.99(d, 1H, J=9.0 Hz), 8.17(dd, 1H, J=9.0 2.5 Hz), 8.35(d, 1H, J=2.5 Hz), 15.58(s, 1H)
19	1.29–1.33(m, 6H), 3.57(q, 2H, J=7.3 Hz), 4.12(s, 2H), 4.24(q, 2H, J=7.3 Hz), 5.90(d, 1H, J=2.5 Hz), 6.45(dd, 1H, J=9.5, 2.5 Hz), 7.31(d, 1H, J=9.5 Hz), 7.59(dd, 1H, J=9.0, 2.5 Hz), 8.10(d, 1H, J=9.0 Hz), 8.13(d, 1H, J=2.5 Hz), 15.56(s, 1H)
20	1.28–1.32(m, 6H), 3.08(s, 3H), 3.57(q, 2H, J=7.3 Hz), 4.13(s, 2H), 4.25(q, 2H, J=7.3 Hz), 6.00(d, 1H, J=2.5 Hz), 6.41(dd, 1H, J=9.3, 2.8 Hz), 7.51(d, 1H, J=9.5 Hz), 7.82(d, 2H, J=8.5 Hz), 7.99(d, 2H, J=9.0 Hz), 14.81(s, 1H)
21	1.29–1.32(m, 6H), 3.58(q, 2H, J=7.5 Hz), 4.14(s, 2H), 4.25(q, 2H, J=7.3 Hz), 5.97(d, 1H, J=2.5 Hz), 6.43(dd, 1H, J=9.3, 2.8 Hz), 7.46(d, 1H, J=9.5 Hz), 7.82(d, 2H, J=8.5 Hz), 8.04(d, 2H, J=9.0 Hz), 15.07(s, 1H)
22	1.30–1.33(m, 6H), 3.60(q, 2H, J=7.0 Hz), 4.16(s, 2H), 4.26(q, 2H, J=7.3 Hz), 5.92(s, 1H), 6.51(d, 1H, J=8.5 Hz), 7.39(d, 1H, J=9.5 Hz), 8.07(s, 1H), 8.16(s, 1H), 15.66(s, 1H)
23	1.39(t, 3H, J=7.3 Hz), 3.72(t, 4H, J=4.9 Hz), 3.94(t, 4H, J=4.9 Hz), 4.34(q, 2H, J=7.0 Hz), 6.56(d, 1H, J=2.8 Hz), 6.65(dd, 1H, J=9.8, 2.8 Hz), 7.84(d, 1H, J=9.1 Hz), 7.88(d, 2H, J=9.1 Hz), 8.31(d, 2H, J=9.1 Hz)
24	1.39(t, 3H, J=7.0 Hz), 2.65(s, 3H), 3.69(t, 4H, J=4.8 Hz), 3.91(t, 4H, J=5.0 Hz), 4.33(q, 2H, J=7.0 Hz), 6.54(d, 1H, J=3.0 Hz), 6.63(dd, 1H, J=9.3, 2.8 Hz), 7.82(d, 1H, J=9.5 Hz), 7.84(d, 2H, J=8.5 Hz), 8.04(d, 2H, J=8.5 Hz)
25	1.38(t, 3H, J=7.0 Hz), 2.41(s, 3H), 3.64(t, 4H, J=4.8 Hz), 3.86(t, 4H, J=4.8 Hz), 4.32(q, 2H, J=7.0 Hz), 6.51(d, 1H, J=2.5 Hz), 6.59(dd, 1H, J=9.3, 2.8 Hz), 7.25(d, 2H, J=8.5 Hz), 7.71(d, 2H, J=8.0 Hz), 7.78(d, 1H, J=9.5 Hz)
26	1.28(t, 3H, J=7.0 Hz), 3.56–3.60(m, 8H), 4.25(q, 2H, J=7.0 Hz), 4.87(t, 2H, J=5.5 Hz), 6.73(d, 1H, J=2.5 Hz), 6.78(dd, 1H, J=9.3, 2.8 Hz), 7.47(br. s, 1H), 7.70(d, 1H, J=8.5 Hz), 7.71(d, 2H, J=9.0 Hz), 8.00(d, 2H, J=9.0 Hz), 8.07(br. s, 1H)
27*	1.26(t, 3H, J=7.3 Hz), 3.54–3.58(m, 8H), 3.88(s, 3H), 4.23(q, 2H, J=7.3 Hz), 4.85(t, 2H, J=5.3 Hz), 6.70(d, 1H, J=2.5 Hz), 6.76(dd, 1H, J=9.5, 3.0 Hz), 7.31(dd, 1H, J=9.0, 3.0 Hz), 7.49(d, 1H, J=9.0 Hz), 7.55(d, 1H, J=9.5 Hz), 7.57(d, 1H, J=2.5 Hz)
28*	1.29(t, 3H, J=7.0 Hz), 3.66(s, 8H), 4.28(q, 2H, J=7.3 Hz), 4.93(s, 2H), 6.87(d, 1H, J=2.5 Hz), 6.95(dd, 1H, J=9.8, 2.8 Hz), 7.71(d, 1H, J=9.0 Hz), 7.80(d, 1H, J=9.5 Hz), 8.58(dd, 1H, J=9.0, 2.5 Hz), 8.84(d, 1H, J=2.5 Hz)
29*	1.28(t, 3H, J=7.0 Hz), 3.63(s, 8H), 4.27(q, 2H, J=7.3 Hz), 4.91(s, 2H), 6.82(d, 1H, J=2.5 Hz), 6.87(dd, 1H, J=9.5, 2.5 Hz), 7.57(d, 1H, J=9.0 Hz), 7.77(d, 1H, J=9.5 Hz), 8.29(dd, 1H, J=9.0, 2.5 Hz), 8.45(d, 1H, J=2.5 Hz)
30	1.38(t, 3H, J=7.0 Hz), 3.50(s, 2H), 3.68(t, 4H, J=4.8 Hz), 3.89(t, 4H, J=4.8 Hz), 4.32(q, 2H, J=7.3 Hz), 6.52(d, 1H, J=2.5 Hz), 6.60(dd, 1H, J=9.3, 2.8 Hz), 7.54(dd, 1H, J=8.8, 2.3 Hz), 7.60(d, 1H, J=8.5 Hz), 7.75(d, 1H, J=9.0 Hz), 7.81(d, 1H, J=2.0 Hz)
31	1.39(t, 3H, J=7.3 Hz), 3.09(s, 3H), 3.31(s, 2H), 3.70(t, 4H, J=4.8 Hz), 3.91(t, 4H, J=4.8 Hz), 4.33(q, 2H, J=7.3 Hz), 6.55(d, 1H, J=3.0 Hz), 6.64(dd, 1H, J=9.0, 2.5 Hz), 7.82(d, 1H, J=9.5 Hz), 7.91(d, 2H, J=8.5 Hz), 8.01(d, 2H, J=9.0 Hz)
32	1.39(t, 3H, J=7.0 Hz), 3.35(s, 2H), 3.71(t, 4H, J=5.0 Hz), 3.92(t, 4H, J=5.0 Hz), 4.33(q, 2H, J=7.0 Hz), 6.56(d, 1H, J=3.0 Hz), 6.65(dd, 1H, J=9.3, 2.8 Hz), 7.84(d, 1H, J=9.5 Hz), 7.94(d, 2H, J=8.5 Hz), 8.08(d, 2H, J=9.0 Hz)
33*	1.31(t, 3H, J=7.0 Hz), 3.64–3.66(m, 8H), 4.28(q, 2H, J=7.0 Hz), 4.94(s, 2H), 6.87(d, 1H, J=2.5 Hz), 6.92(dd, 1H, J=9.8, 2.8 Hz), 7.63(s, 1H), 7.79(d, 1H, J=9.5 Hz), 8.35(s, 1H)

* : DMSO-d₆

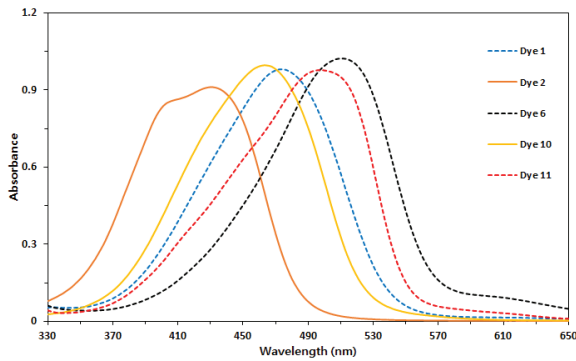


Figure 2. UV-Vis spectra of the dyes using various diazo compounds with coupler A.

물의 4번 위치에 전자 끌기기인 니트로기가 도입된 염료 1, 12, 23은 전자 주개기인 메틸기가 도입된 염료 2, 13, 24와 비교하여 최대흡수파장이 40~70nm 장파장 이동하였으며, 염료의 커플러로 3-[비스(2-하이드록시에틸)아미노]페닐-에틸에스테르 탄산(C)이 사용되었을 때 가장 많이 장파장 이동을 알 수 있었다.

디아조화물의 4번 위치에 플루오르술포닐기가 도입된 염료 10, 21, 32의 2번과 5번 위치에 전자 끌기기인 클로린기가 치환된 염료 11, 22, 33의 최대흡수파장은 30~50nm 장파장 이동하였으며, 메틸술포닐기가 디아조화물의 4번 위치에 도입된 염료 9, 20, 31은 플루오르술포닐기가 치환된 염료 10, 21, 32보다 10~20nm 단파장 이동하는 것으로 나타났다.

본 연구에서 커플러의 극성 및 에스테르 치환기에 따른 염료의 특성을 연구하기 위하여 *N*-(2-에톡시-2-옥소에틸)-*N*-(3-하이드록시페닐)-글리신 에틸에스테르(A), *N*-에틸-*N*-(3-하이드록시페닐)-글리신 에틸에스테르(B) 또는 3-[비스(2-하이드록시에틸)아미노]페닐-에틸에스테르 탄산(C) 3종의 커플러를 사용하여 다양한 염료를 합성하였다. 동일한 디아조화물을 사용하였을 때 커플러의 변화에 따른 최대흡수파장 변화는 10~20nm 정도였으며, 염료의 색상도 모두 유사한 결과를 보였다.

Figure 3은 디아조화물로 4-메틸술포닐아닐린과 커플러 A, B, C를 사용하여 합성한 염료 9, 20, 31의 UV-Vis 스펙트럼을 나타내었다.

3.2 염색 특성

본 연구에서 합성한 신규 아조계 분산염료 33종을

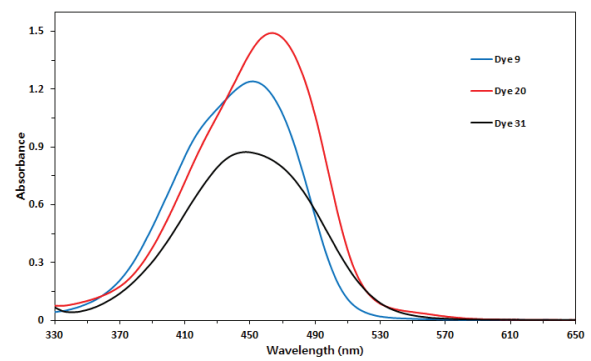


Figure 3. UV-Vis spectra of the dyes using various couplers with 4-methylsulfonylaniline as diazo component.

Figure 1의 초임계 유체 염색기를 이용하여, 수계염색에서 사용되는 분산염료와 달리 계면활성제 및 분산제를 포함하지 않는 순수한 고체상태의 합성 염료를 사용하여 정련이 된 100% 폴리에스테르 더블니트 원단 10g을 염료 농도 0.5% o.w.f.로 120℃, 250bar에서 2시간 동안 염색을 진행하여 황색, 오렌지색 및 적색의 염색물을 얻을 수 있었으며, Table 5에 염색된 폴리에스테르 섬유를 나타내었다.

염료의 폴리에스테르 섬유에 대한 염착 특성을 확인하기 위하여 반응기에 남아있는 미고착 염료를 아세톤에 용해시키고 아세톤을 감압 증류한 다음, 미고착된 염료의 무게를 측정하여 얻은 흡진율을 Table 6에 나타내었다. 합성 염료의 대부분은 폴리에스테르 섬유에 염색이 균일하게 잘 되는 것을 확인하였으며 60~90%의 흡진율을 나타내어 폴리에스테르 섬유에 염착이 잘 되는 것으로 판단되었다.

3.3 견뢰도 특성

신규 아조계 분산염료 33종을 0.5% o.w.f.로 초임계 유체 염색한 폴리에스테르 섬유를 환원 세정 등의 수세 과정 없이 일광, 세탁, 땀(산성/알칼리성) 견뢰도를 측정하였으며, 이들 중에서 일광 견뢰도가 3급 이상인 염색물 17종의 견뢰도 측정 결과를 Table 6에 나타내었다.

세탁견뢰도의 변퇴색 및 오염은 일부 염색물의 나일론 오염을 제외하고 대부분 4급 이상으로 측정되어 합성 염료가 폴리에스테르 섬유에 잘 고착 되었으며 세탁 내구성도 우수함을 확인하였다. 땀 견뢰도는 산성 조건과 알칼리성 조건에서 측정하였으며 일부 염색물에서

Table 5. PET fibers dyed in ScCO₂(0.5% o.w.f.)

Dye	Dyed color	Dye	Dyed color	Dye	Dyed color
1		12		23	
2		13		24	
3		14		25	
4		15		26	
5		16		27	
6		17		28	
7		18		29	
8		19		30	
9		20		31	
10		21		32	
11		22		33	

Table 6. Color fastness and exhaustion(%) of PET fibers dyed with 0.5% o.w.f.

Color fastness		Dye									
		1	2	5	6	8	9	10	11	20	
Light	Change in color	4	4-5	3-4	4	3-4	4-5	4-5	4	4-5	
	Change in color	4	3	4	4-5	4	4-5	4-5	4	4-5	
Washing	Staining	Acetate	4	3	4	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4
		Cotton	4-5	3-4	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4-5
		Nylon	4	3	4	4-5	4	4	4-5	4	4
		PET	4-5	3-4	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4-5
		Acrylic	4-5	3-4	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4-5
		Wool	4-5	3-4	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4-5
		Change in color	4-5	3	4-5	3-4	4	4-5	4-5	3-4	4-5
Acid	Staining	Cotton	4-5	3-4	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4	4-5
		Nylon	4-5	3	4-5	3-4	4	3-4	4-5	3-4	3-4
		PET	4-5	3-4	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4	4-5
Perspiration	Alkali	Change in color	4	3	4-5	3-4	3-4	4-5	4	4-5	4-5
		Cotton	4-5	4	4-5	4	4	4-5	4-5	4-5	4-5
		Nylon	4	3	4-5	3-4	3-4	3-4	4	4-5	3-4
		PET	4-5	4	4-5	4	4	4-5	4-5	4-5	
Exhaustion(%)		82	78	66	88	84	88	70	92	82	

Color fastness		Dye								
		21	24	25	27	30	31	32	33	
Light	Change in color	4	5	3-4	3-4	3-4	4-5	3	4	
	Change in color	4	3-4	4	4	4	4-5	4-5	4	
Washing	Staining	Acetate	4-5	4	4	4-5	4-5	4	4-5	4-5
		Cotton	4-5	4	4	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
		Nylon	4	3-4	3-4	4	4	4	4-5	4
		PET	4-5	4	4	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
		Acrylic	4-5	4	4	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
		Wool	4-5	4	4	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
		Change in color	2-3	2-3	2-3	3-4	3	4-5	4-5	3
Acid	Staining	Cotton	3	3	4	4-5	3-4	4-5	4-5	4
		Nylon	2-3	2-3	2-3	3-4	3	3-4	4-5	3
		PET	3	3	3-4	4-5	3-4	4-5	4-5	4
Perspiration	Alkali	Change in color	2-3	2-3	3	3	2-3	4-5	4-5	3
		Cotton	3	3	4	4	3-4	4-5	4-5	4
		Nylon	2-3	2-3	3	3	2-3	4	4-5	3
		PET	3	3	3-4	4	3-4	4-5	4-5	4
Exhaustion(%)		80	78	85	60	90	66	90	86	

나일론 오염이 2~3급으로 비교적 낮게 나타났으나 대부분 염색물의 변퇴색 및 면과 폴리에스테르 오염은 4급 이상으로 양호한 수준이었다. 일광 견뢰도는 11종의 염색물이 4급 이상으로 우수한 결과를 보였으며, 일부 땀 견뢰도를 제외하고 견뢰도 전반에 걸쳐 우수한 특성을 나타내었다.

견뢰도 특성 결과를 보면 디아조화물에 아미드기가 치환된 염료 4, 15, 26은 극성인 아미드기가 소수성 섬유인 폴리에스테르 섬유와 친화도가 낮아 섬유 내부로 잘 침투하지 못하여 염색물의 흡진율 및 견뢰도가 낮아 초임계 유체 염색용 염료로 적합하지 않음을 알 수 있었다. 4-메틸술폰닐아닐린과 4-플루오르술폰닐아닐린을 디아조화물로 사용한 염료 9, 10, 20, 21, 31, 32의 염색물이 우수한 견뢰도 특성을 나타내었으며 이는 메틸술폰닐기와 플루오르술폰닐기가 도입된 염료가 폴리에스테르 섬유와의 친화성이 우수하여 섬유 내부로 균일하게 확산 되어 우수한 견뢰도 특성을 나타내는 것으로 판단되었다.

커플러의 아미노기에 2개의 $\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ 기가 도입된 염료 1~11은 에틸기와 $\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ 가 치환된 염료 12~22와 유사한 화학구조를 가지고 있다. 그러나 2개의 $\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ 기가 도입된 대부분 염료의 염색물은 양호한 견뢰도를 보여주었으나, 1개의 $\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ 기가 도입된 염료의 염색물은 염료 20과 21을 제외하고 1~2 등급의 낮은 일광 견뢰도를 나타내어 견뢰도 면에서 매우 큰 차이를 나타내었다.

따라서 커플러에 2개의 $\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ 기를 도입하여 견뢰도 특성이 개선되는 것을 확인 할 수 있었다^{14,15)}.

염료 1~11의 $\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ 기 보다 극성이 높은 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 기가 도입된 염료 23~33의 대부분 염색물은 양호한 견뢰도 특성을 나타내었다. 이는 도입한 2개의 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 기가 분자 내 또는 분자 간 수소결합으로 염료 분자의 극성이 완화되면서 소수성인 폴리에스테르 섬유에 대한 친화성이 향상되어 섬유와 염료의 결합력이 좋아지는 것으로 판단되었다¹⁶⁾.

4. 결 론

폴리에스테르 섬유에 초임계 유체 염색 기술의 적용이 가능하고, 높은 색상강도와 우수한 내구성을 가지는

초임계 유체 염색용 분산염료 합성을 위하여 디아조화물의 아닐린 유도체에 1개 이상의 치환기를 도입하고 *N*-(2-에톡시-2-옥소에틸)-*N*-(3-하이드록시페닐)-글리신 에틸에스테르, *N*-에틸-*N*-(3-하이드록시페닐)-글리신 에틸에스테르 또는 3-[비스(2-하이드록시에틸)아미노]페닐-에틸에스테르 탄산의 커플러를 사용하여 430~530nm에서 최대흡수를 보여주고 28,000~54,000의 몰흡광계수가 높은 황색, 오렌지색 및 적색의 다양한 색상을 갖는 신규 아조계 분산염료 33종을 합성하였다. 합성한 33종의 염료를 폴리에스테르 섬유에 초임계 유체 염색하여 대부분의 염료가 만족할 만한 흡진율로 염착이 잘 되는 것을 확인하였다.

염색물의 일광, 세탁, 땀(산성/알칼리성) 견뢰도 측정 결과 11종의 염색물이 일광 견뢰도 4급 이상의 우수한 일광 견뢰도를 보여주었으며, 세탁견뢰도는 대부분 4급 이상으로 측정되어 합성 염료가 폴리에스테르 섬유에 잘 고착되었음을 확인할 수 있었다. 땀 견뢰도는 나일론의 오염 정도가 비교적 낮게 나타났으나 대부분 염색물의 변퇴색 및 면과 폴리에스테르 오염은 4급 이상으로 양호한 수준을 보여주었다.

흡진율 및 견뢰도 결과에 의하면 4-메틸술폰닐아닐린과 4-플루오르술폰닐아닐린을 디아조화물로 사용한 염료들의 염색물이 우수한 견뢰도 특성을 보여주었고, *N*-(2-에톡시-2-옥소에틸)-*N*-(3-하이드록시페닐)-글리신 에틸에스테르를 커플러로 사용한 대부분 염료들의 염색물이 양호한 견뢰도 특성을 나타내는 것을 확인하였다.

따라서 본 연구에서 합성한 신규 아조계 분산 염료가 폴리에스테르 섬유의 초임계 유체 염색에 적합한 것으로 판단된다.

감사의 글

본 논문은 산업통상자원부 물 없는 컬러산업 육성사업으로 수행된 연구결과입니다(과제번호 : 10078329, 과제명 : 초임계 유체 염색용 염료 및 최적공정기술 개발).

References

1. E. Schollmeyer, D. Knittel, H. J. Buschmann, et al., DE3906724(1990).

2. W. Saus, D. Knittel, and E. Schollmeyer, Voltammetric Determination of Reducing Agents and Dyestuffs in Textile Printing Pastes, *J. of Analytical Chemistry*, **338**(8), 912(1990).
3. D. Knittel, W. Saus, and E. Schollmeyer, Voltammetrische Untersuchungen zur Stabilität von Reduktionssmitteln in Druckpasten, *Melliand Textilber*, **71**, 629 (1990).
4. H. Zheng, J. Zhang, J. Yan, and L. Zheng, An Industrial Scale Multiple Supercritical Carbon Dioxide Apparatus and Its Eco-friendly Dyeing Production, *J. of CO₂ Utilization*, **16**(3), 272(2016).
5. E. Bach, E. Cleve, and E. Schollmeyer, Past, Present and Future of Supercritical Fluid Dyeing Technology, *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, **32**(1), 88(2002).
6. A. Hou, B. Chen, J. Dai, and K. Zhang, Using Supercritical Carbon Dioxide as Solvent to Replace Water in Polyethylene Terephthalate(PET) Fabric Dyeing Procedures, *J. of Cleaner Production*, **18**(10), 1009(2010).
7. M. Bancharo, S. Sicardi, A. Ferri, and L. Manna, Supercritical Dyeing of Textiles -From the Laboratory Apparatus to the Pilot Plant, *Textile Research J.*, **78**(3), 217(2008).
8. M. V. D. Kraan, Process and Equipment Development for Textile Dyeing in Supercritical Carbon Dioxide, Ph.D. Thesis, Delft University of Technology, 2005.
9. J. Long, Y. Ma, and J. Zhao, Investigations on the Level Dyeing of Fabrics in Supercritical Carbon Dioxide, *The J. of Supercritical Fluids*, **57**(1), 80(2011).
10. K. H. Chang, H. K. Bae, and J. J. Shim, Dyeing of PET Textile Fibers and Films in Supercritical Carbon Dioxide, *Korean J. of Chemical Engineering*, **13**(3), 310 (1996).
11. S. M. Cho, S. C. Choi, J. H. Lyu, and T. Hori, Dyeing of Polypropylene Fibers in Supercritical Carbon Dioxide, *J. of the Korean Fiber Society*, **38**(11), 564(2001).
12. I. I. Jung, S. Y. Lee, G. B. Lim, and J. H. Ryu, Supercritical Fluid Dyeing of Polyester Fiber with Two Different Dispersion Dyes, *Clean Technology*, **17**(2), 110(2011).
13. H. Choi, S. Park, T. Kim, and T. Song, A Study of Dyeing Properties of PET Fabrics under Supercritical CO₂ Depending on Test Condition: by Temperature, Pressure, Leveling Time, *Textile Coloration and Finishing*, **31**(1), 14(2019).
14. P. Desai, K. Himeno, N. Desai, WO077461(2011).
15. P. Desai, K. Himeno, N. Desai, J. Patel, WO077462 (2011).
16. S. L. Draper, G. A. Montero, B. Smith, and K. Beck, Solubility Relationships for Disperse Dyes in Supercritical Carbon Dioxide, *Dyes and Pigments*, **45**(3), 177(2000).

Authors

신승림	한국화학연구원 계면재료화학공정연구센터 책임연구원
안경룡	한국화학연구원 계면재료화학공정연구센터 선임연구원
이선혜	한국화학연구원 계면재료화학공정연구센터 석사과정 학생
이승은	한국화학연구원 계면재료화학공정연구센터 연구원
고은희	한국섬유소재연구원 스마트&에코소재연구팀 선임연구원
김창일	(주)아크로마코리아 염료연구소 연구소장
전 근	한국화학연구원 계면재료화학공정연구센터 책임연구원