

고견뢰도 및 고흡진율 특성의 금속 착염 염료의 개발

김운태 · 남원우* · 손병청

홍익대학교 화학공학과
* 이화여자대학교 화학과

Development of Metal Complex Dyestuffs with High Fastness and High Adsorption

Kim, Woon-Tai · Nam, Won-Woo* · Sohn, Byoung-Chung

Dept. of Chemical Engineering, Hong-Ik University
* *Dept. of Chemistry, I-Wha University*

(Received Aug., 14, 1995)

ABSTRACTS

Diazotization of 2-Amino-5-nitrophenol was Synthesized by the direct diazotization method.

The diazonium salts are usually stabilized in the from of double salts.

The double salts of zinc chloride are the Commonest, and the double salt method is Specially applicable to the yield-up of coupling.

The azo dye(2-naphthol-1-(2'-diazo-5'-nitrophenol)) is Converted into a chromium Complex by heating(100°C) with chromic formate, and DMF.

Thr removal of inorganic salts from dyestuffs was performed in DMF solvent.

This effect was more pronounced.

From these results, It was obtained to liquid dyestuffs of metal complex with High fastness and high adsorption.

I. 서 론

섬유 산업의 발달로 인하여 다양한 생활양식의 변화를 가져왔고, Color 문명의 발전을 가져왔다.

이러한 변화 및 발전을 계기로 주변 환경의 오염을 파생시켰으며, 그 심각성이 날로 증대되고 있다.

이에 서구 유럽 및 선진 염료 개발국에서는 환경 오염을 최소화하는 염료를 개발코자 많은 연구를 시도하고 있다.

이의 일환으로 고흡진율 및 고견뢰도 특성을 가지는 염료 개발을 시도하고 있으나, 이 염료들의 공정이 수-난용성 상태로 반응공정의 도입이 까다로움은 물론 응용 공정이 복잡하여 새로운 기술을 개발하는데 많은 어려움을 내포하고 있다.

염료가 고흡진율 및 고견뢰도의 특성을 갖기 위해서는 염료 구조내에 핵심 요소 기술인 난용성 Metal Complex의 기술 도입을 필요로 하나 이에 대한 기술 개발 및 응용에 대한 연구는 미진한 수준이므로 이에 대한 연구가 선행되어야 한다.¹⁾

또한 Powder상의 염료는 제조 공정상 및 염색상 분진의 발생으로 인한 취급곤란 및 다양한 염법으로의 응용이 한계가 있었다.

이러한 문제점들을 해결하기 위해서 액상 염료 개발이 시도되고 있다.²⁻⁵⁾

본 연구에서는 2-Amino-5-nitro phenol의 수-난용성 중간체를 Diazo 반응 모체로 하여 2-naphthol에 Coupling 반응을 시도하였다.

이 반응을 근간으로 하여 난용성 Metal Complex 합성을 실시하였다.^{6,7)}

여기에서 얻어진 수-난용성 Metal Complex 염료를 가지고 액상화를 시도해 보았다.

II. 실험방법

1. 시 약

본 연구에 사용된 2-Amino-5-nitro Phenol 및 2-Naphthol은 Bayer사 제품을 사용하였다.

NaNO₂, HCl, NaOH, Na₂CO₃, NH₂SO₃H, HCOOH, Na₂Cr₂O₇, ZnCl₂, Dimethyl-formamide, Sodium Dodecyl benzen Sulfate는 Junsei Chemical사 제품을 사용하였다.

Diethanol amine은 YaKuri Pure Chemical사의 제품을 사용하였다.

2. 분석기기

주 반응 시약인 2-Amino-5-nitro Phenol 및 2-Naphthol의 순도 및 Diazo 반응 수득률을 HPLC Waters 510을 사용 분석하였고, Diazo 반응 구조 확인은 FT-IR Brown MB-100을 사용하였다.

Coupling 진행 공정 및 수득률은 TLC Kieselgel 60 및 HPLC Waters 510을 사용 분석하였다.

액상화 및 완제품 농도는 UV HEWLET PACKARD VECTRA EC 및 TLC를 사용하여 분석하였다.

모든 진행 공정의 pH 분석은 HANA 8520 pH meter를 사용하였다.

3. 합 성

1) 2-Amino-5-nitrophenol Diazotization

140mL의 물에 ANP 14.01g(0.1mole)을 가하여 30분 분산한다.

여기에서 SDS 0.2g을 첨가한다.

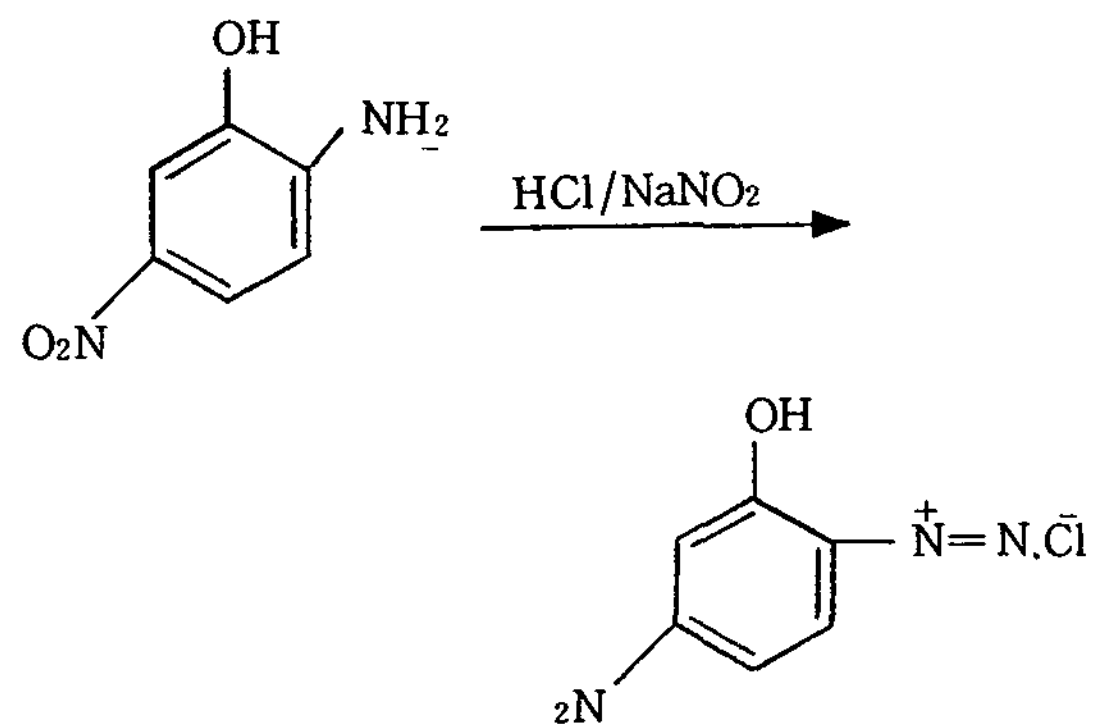
염산 35%, 22mL를 가하여 5시간 교반하여 입자를 미립화 한다.

Ice bath하여 5°C를 유지한다.

NaNO₂ 7.3g 30W/V% 액을 1시간에 dropping 한다.

2시간 교반 후에 과잉의 HNO₂를 NH₂SO₃H로 분해하여 반응 완료한다.

여기에 10mL의 물에 ZnCl₂ 3g을 용해하여 가한다. Schem 1과 같은 구조를 형성한다.



Scheme 1. The structure of diazotization.

2) Coupling

180mL의 물에 80°C 승온한다.

2-Naphthol 16.5g(0.11mole)을 가하여 분산한다.

NaOH 45% 15mL, Na₂CO₃ 15g을 가하여 용해한다.

Ice bath하여 5°C로 한다.

Diazo액에 일시에 투입한다.

이때 pH는 10.5를 유지한다. 이 반응액을 1시간에 35°C까지 승온한다.

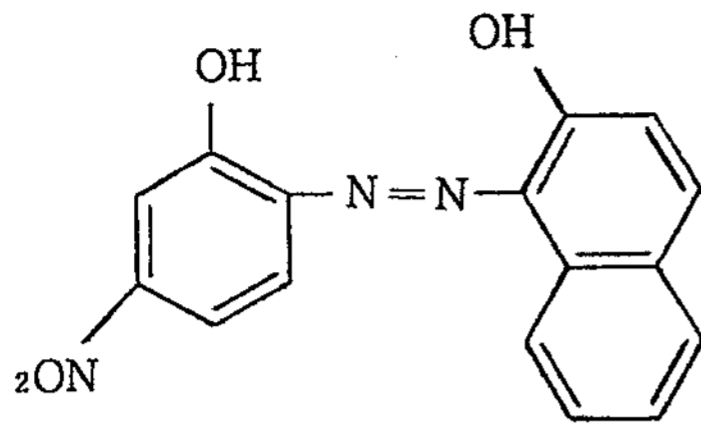
pH=10.5, 온도=35°C 상태에서 3시간 교반 후에 반응 완료한다.

이 반응액을 감압 여과하여 Wet Cake을 얻는다.

Scheme 2와 같은 구조를 갖는다.

3) Metal Complex화 반응⁸⁾

Condenser를 장착한 4구 Flask에 Coupling Wet Cake을 옮긴 후에 DMF 100mL를 가하여 80°C 승온한다.



Scheme 2. The structure of Coupling.

30mL 물에 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 12.57g을 가하여 완전히 용해 후에 HCOOH 20mL를 가하여 Chrome-formate를 형성한다.

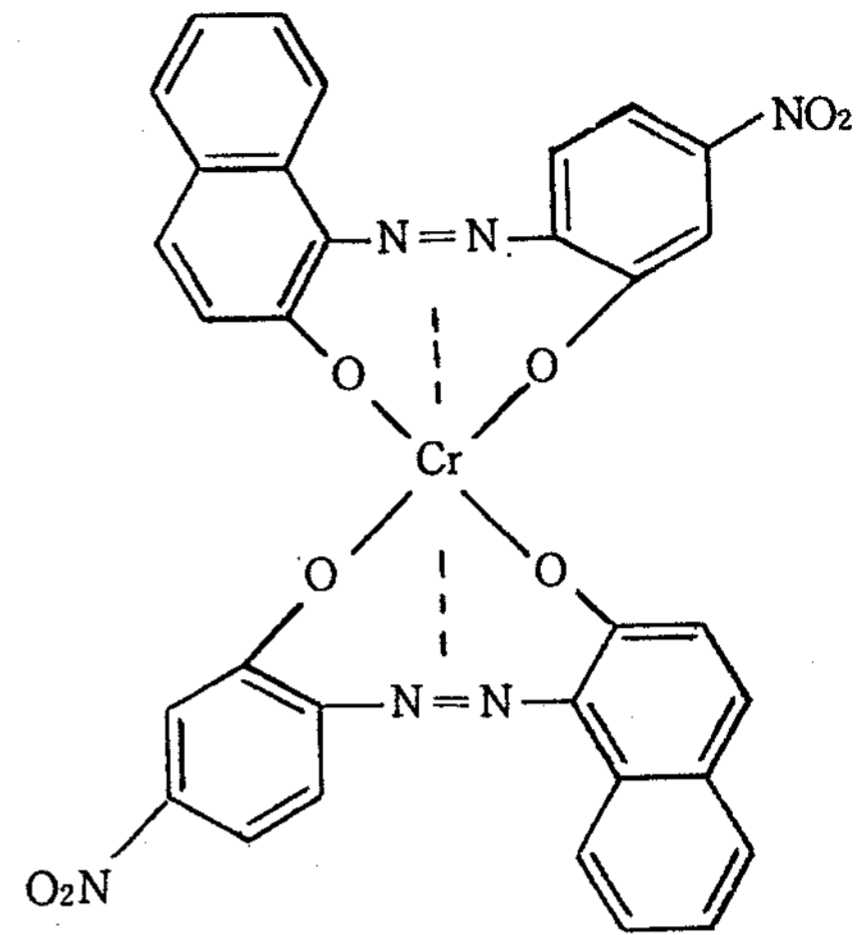
Cr-formate를 coupling 용해액에 가한다.

100°C 승온하여 5시간 교반하여 반응 완료한다.

Scheme 3과 같은 구조를 갖는다.

4) 액상화

DMF 용매내에서 반응완료된 Metal Complex 염료액에 물 200mL를 가한 후에 NaCl 30g을 가하여 염



Scheme 3. The structure of Metal Complex dyestuffs.

석한다. 입자상태가 양호하면 여과한다. 완전 건조 후에, DMF 100mL에 용해한다. 150°C에서 Rotary ev-

BOMEM
MICHELSON SERIES
Description :

5-ANP diazo. TRANSMITTANCE
Res : 4.00cm⁻¹ ≠ Scans : 4

Date : November 3, 1994
Time : 16hr-0min-17sec

≠Peaks = 12

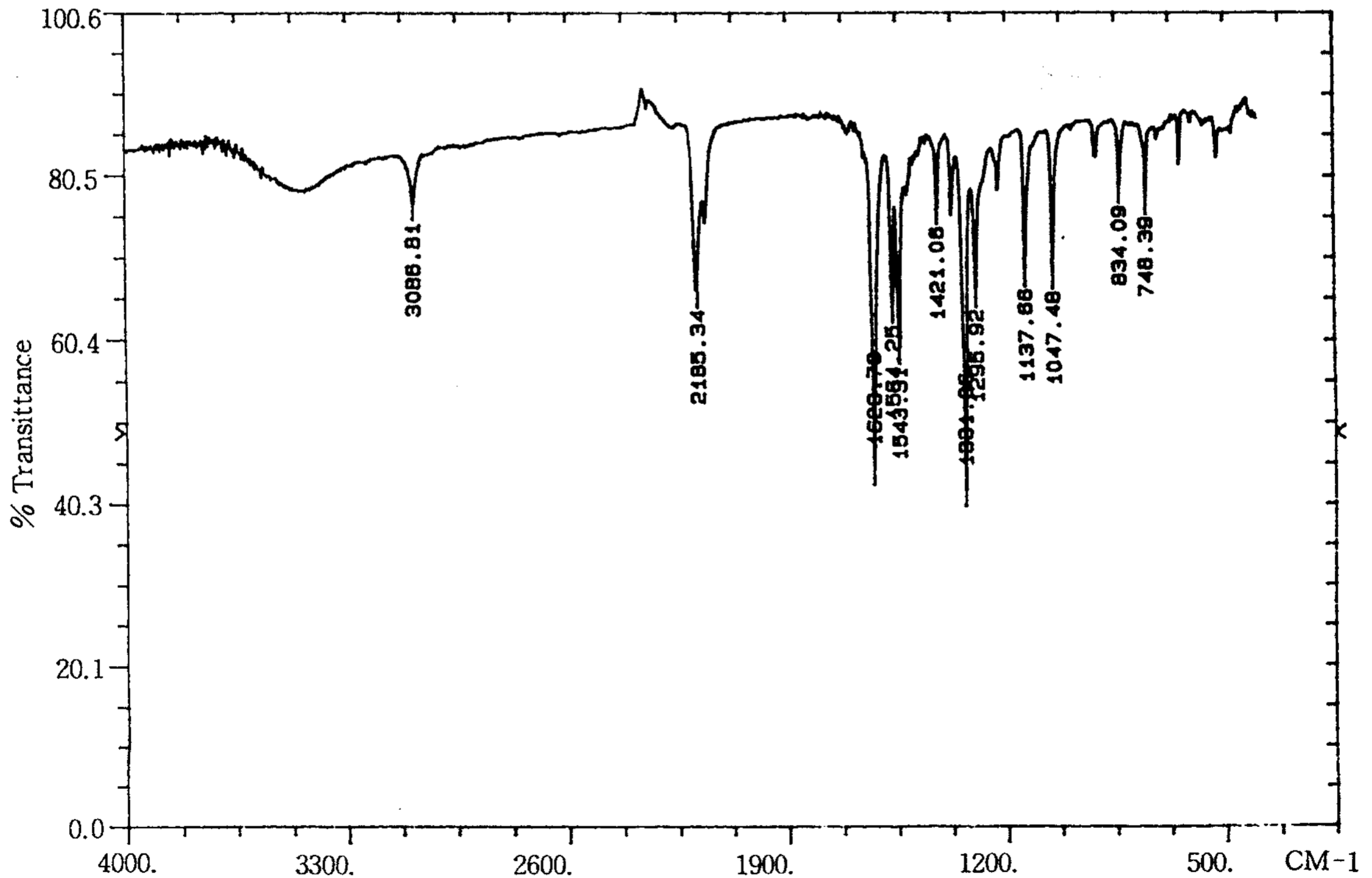


Fig. 1. FT-IR Spectra of the diazotization.

aporator로 gel상태까지 분별 증류 후에 여기에 SDS 1g, 증류수 500mL, Diethanolamine 2mL를 가하여 일야 교반하여 액상 염료를 얻는다.

5) Nylon 염색(o.w.f 1% 염색)^{9, 10)}

200mL 물에 염료 0.2g을 가온 용해한다.

증류수 30mL에 염액 10mL를 취한다.

여기에 Nylon 1g을 넣어 충분히 저어 준다.

CH₃COOH(2%) 1mL를 가한다.

Boiling할 때까지 잘 저어 준다.

30분간 가열한 후에 미고착 염료를 완전히 고착시키기 위해서, HCOOH 0.3mL를 가해 준다. 10분간 고착시킨 후에 수세하여 준다.

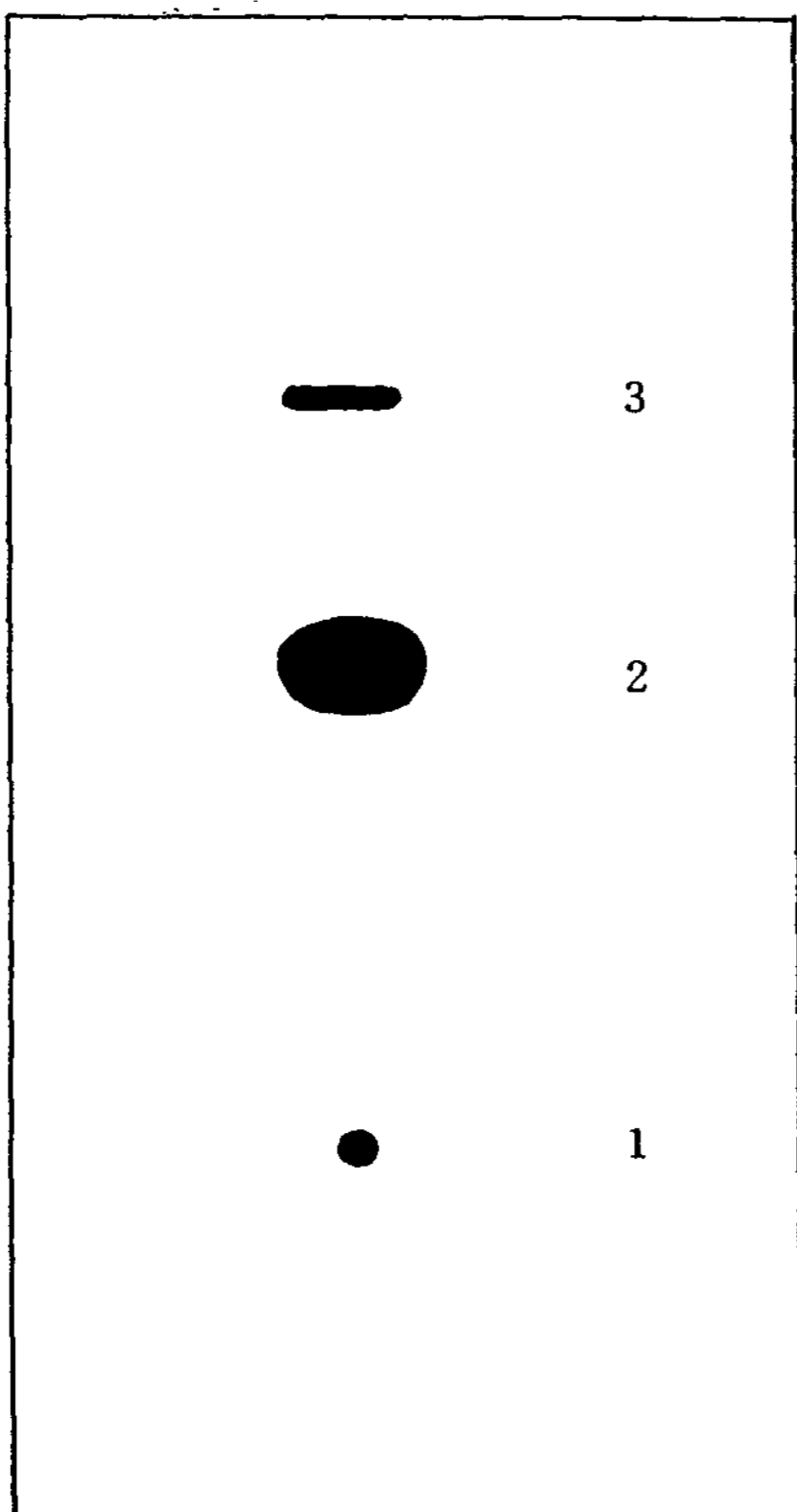
III. 결과 및 고찰

1. 2-Amino-5-nitrophenol Diazotization

Diazo화 이전의 순도 분석을 HPLC로 분석결과 유기 불순물 함량이 1.36%로 양호한 수준이므로 정제 과정없이 Diazo화 반응 진행하였다.

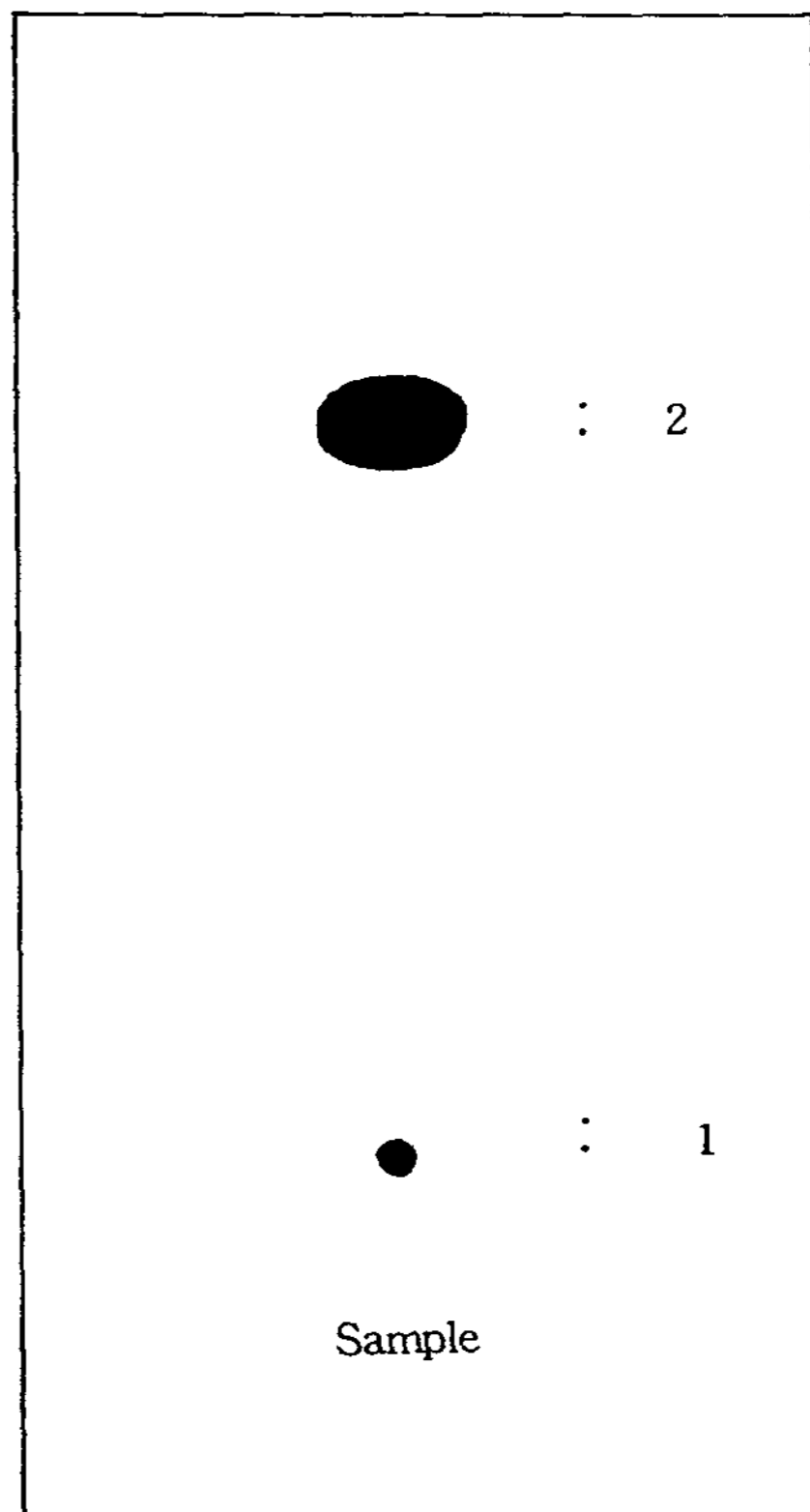
Diazo화반응 HPLC 분석결과 R.T(Retention Time) 2.19에서 2.54%의 부반응 면적비를 나타내었고, R. T 3.48에서 97.46%의 정반응 면적비를 나타내어 양호한 결과를 얻었다.

반응한 Diazonium 구조 생성 확인을 위한 FT-IR 분석결과를 Fig. 1에 나타내었다.



1. : Spot point
 2. : Main component
 3. : Un-reaction reagent
 Expansion solvent: Ethyl acetate:10, 2-Butanol:20
 Water : 30, n-Propyl : 40
 Adsorbent : silicagel G.

Fig. 2. TLC Chromatogram of the Coupling.



1. Spot point
 2. Main component
 Expansion solvent: Ethyl acetate:10, 2-Butanol:20
 Water : 30, n-Propyl : 40
 Adsorbent : silicagel G

Fig. 3. TLC Chromatogram of the chroming.

Diazonium 구조 영역인 2185.34cm^{-1} 에서 Diazonium(-N=N-)의 구조가 확인되었다.

2. Coupling

Coupling의 HPLC 분석 결과는 R. T. 1.8~2.2에서 유기 불순물에 의한 부반응 면적비가 0.86% 나타났고, R. T. 20.67에서는 Diazo화 물 분해에 의한 부반응물의 면적비가 0.34%를 나타내었다.

R. T. 15.76에서 정 반응물의 면적비는 98.8%로 양호한 결과를 얻었다.

TLC(Thin layer chromatography) 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

$R_f = 0.8$ 에서 부반응물이 나타났고, $R_f = 0.75$ 에서 main component의 양호한 면적비의 분리가 나타났다.

3. Metal Complex^{11~14)}

Metal Complex 염료의 TLC Chromatogram을 Fig. 3에 나타내었다.

부반응물 band는 나타나지 않으며 $R_f = 0.8$ 에서 main component가 집중적으로 존재하고 있어 양호한 결과를 얻었다.

여기에서 부반응물은 여과 정제시에 여액으로 빠져나가 양호한 결과를 볼 수 있다.

4. 액상화

제조된 염료의 Color는 Black이며, Fig. 4의 U. V. Spectra에서와 같이 Black 영역인 582nm에서 λ_{max} 값을 나타내고 있다.

액상 염료를 2개월 방치 후에 U. V로 침전 test한 결과 침전이 일어나지 않고, 안정한 상태로 존재하였다.

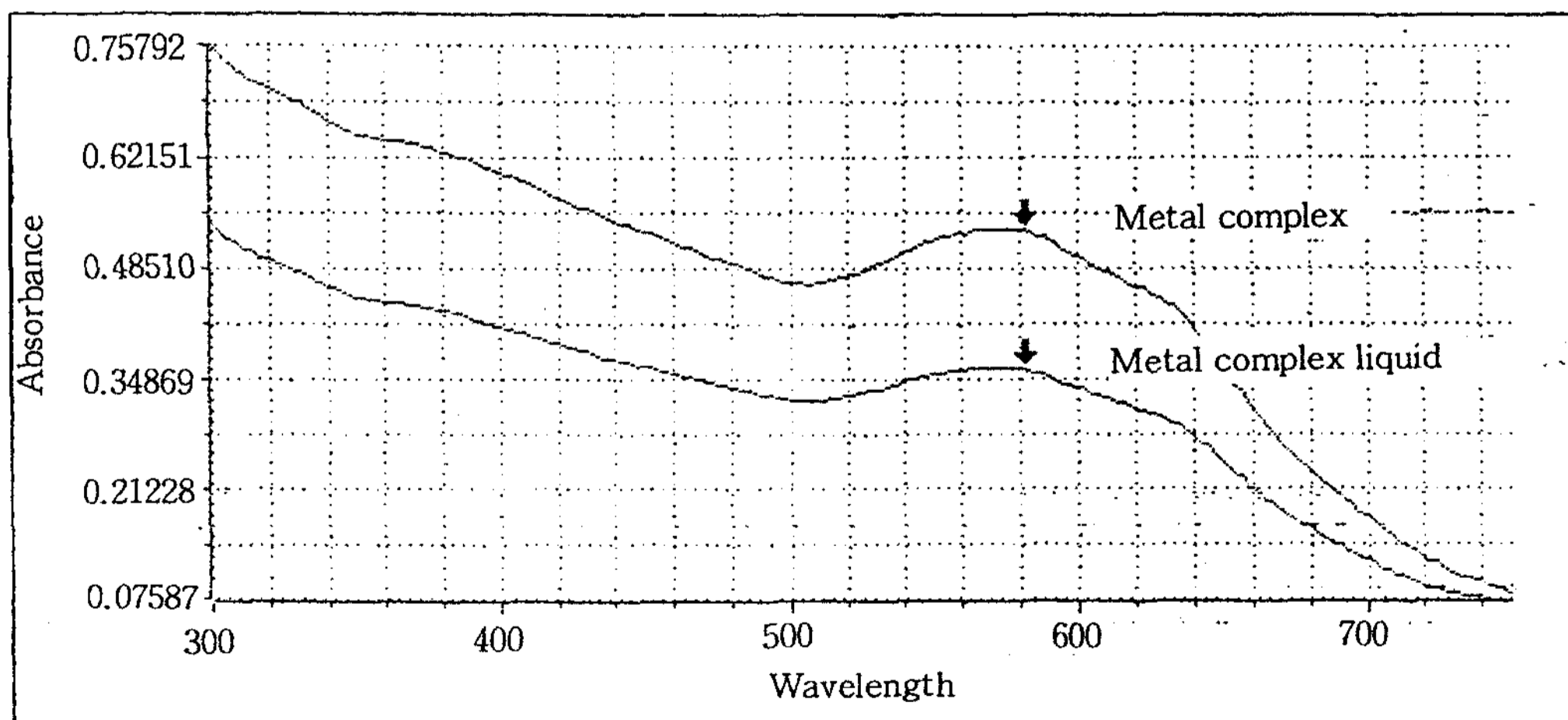
액상화의 농도는 Powder 대비 60%로서 Fig. 4에서와 같이 적정 농도를 유지함을 볼 수 있다.

Date : 08-25-1995
Time : 16:20:16
Operator :

→ WAVELENGTH SCAN REPORT ←

Sample Name : METAL COMPLEX
Solvent Name : WATER
Concentration : 100.0000
Units : %

Function : Absorbance
Wavelength Range : 300 to 750 nanometers
Integration Time : 1 seconds
Std Deviation : OFF



Annotated Wavelengths :

- 1 : Wavelength = 582 Result = 0.533020
- 2 : Wavelength = 582 Result = 0.361130

Fig. 4. U. V. Spectra of the liquid dyestuffs.

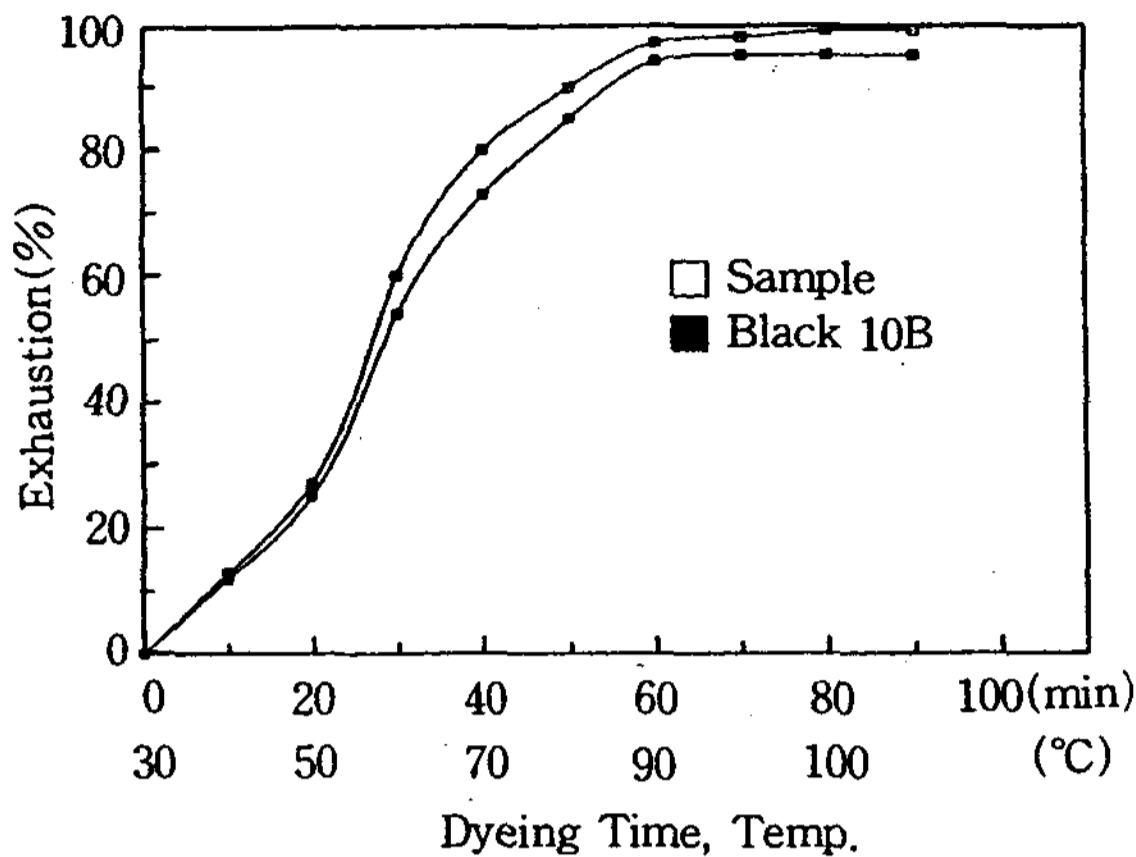


Fig. 5. Exhaustion Curves of the Dyeing(2%).

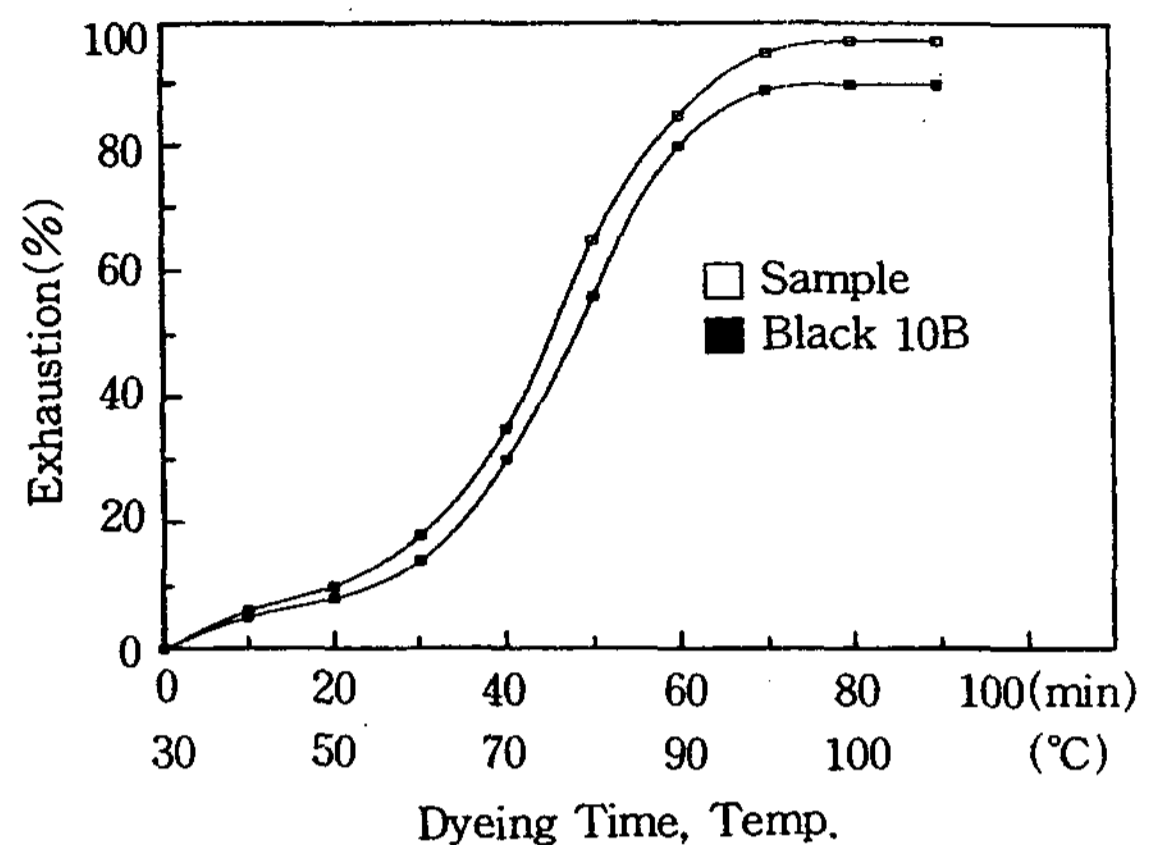


Fig. 6. Exhaustion Curves of the Dyeing(4%).

5. 염 색¹⁵⁾

비교 염료로는 가장 범용으로 사용하고 있는 비합금속 염료 ACID BLACK 10B를 사용하였다.

Fig. 5, 6에서와 같이 합금속 sample이 2%의 염색에서 4%, 4% 염색에서 7%의 흡진을 증가가 있음을 볼 수 있다.

IV. 결 론

본 연구에서는 2-Amino-5-Nitrophenol과 2-Naphthol의 중간체를 가지고 합금속 염료를 합성한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 2-Amino-5-Nitrophenol의 Diazo화는 정 Diazo법에 의해서 합성되었다.¹⁶⁾
- 2) 2-Naphthol의 Coupling은 ZnCl₂의 Diazo 안정화물을 사용하여, 수득을 증진 효과를 얻었다.
- 3) Metal Complex는 Cr-formate를 형성하여 진행한 결과 Cr-formate=1, 염료=2의 비인 합금속 염료가 합성되었다.
- 4) 액상화 공정은 DMF로 염을 효과적으로 제거하였으며, 분산 안정제로 SDS 계면활성제를 사용하였고, 점도 조절제로 Diethanolamine을 사용하여 안정한 액상 염료를 제조하였다.
- 5) 이상의 합금속 염료 제조 결과 가장 범용의 Acid Black 10B에 비교하여 4~7%의 고흡진율을 보였으며, 견뢰도 수준 역시 일광7급, 세탁견뢰도 5급, 산 견뢰도 5급, 알칼리 견뢰도 5급으

로 견뢰한 염료임을 나타내었다.

문 헌

1. P. Gregory, "Dyes and Pigments", p. 45 (1986).
2. W. J. Johnsons, U. K. patent, 279, 429(1928).
3. B. Fortsch, U. S. patent, 4,689,048(1987).
4. J. A. Kemp, U. K. patent, 1,359,898(1978).
5. P. Erzinger, U. S. patent, 4,452,608(1984).
6. C. V. Stead, "Dyes and pigments". p. 161 (1982).
7. A. Venkataraman, "The Chemistry of synthetic dyes" Vol. 2, p. 305(1947).
8. H. A. Labs, "The Chemistry of synthetic dyes and pigments", p. 159(1972).
9. J. A. Rippon, *JSDC*, Vol. 99, p. 64(1983).
10. J. K. Skelly, *JSDC*, Vol 96, p. 618(1980).
11. C. W. Greenhalgh, J. L. Carey, "Dyes and pigments", p. 103(1980).
12. R. Price, "The Chemistry of metal complex dyes and pigments", p. 373(1970).
13. "總說 合成 染料", 三供出版, p. 182(1969).
14. "理論 製造 染料 化學" 技報當, p. 601(1963).
15. J. Bird, "The theory and practice of wool dyeing", 3rd Ed, p. 168(1963).
16. M. Haruata, "The Chemistry of synthetic dyes", p. 305(1974).