

기기분석에 의한 염료 구조 및 무기배합제 조성에 대한 접근

최은경, 이은경, 조영달

섬유환경분석실, 한국생산기술연구원, 천안시

Instrumental Characterization of Dyes and their Inorganic Additives

Eun Kyung Choe, Eun Kyoung Lee, Young Dal Jo

Textile Ecology Laboratory, Korea Institute of Industrial Technology, ChonAn, Korea

1. 서언

Color Index의 염료 분류 방법은 chemical type에 따라 25개 구조 분류(예로, 아조, 안트라퀴논, tryarylmethane 등) 그리고, 염료의 응용 범위에 따라 19개 속명(Acid, Direct, Disperse, Reactive 등)을 사용한다. 상품화되어 있는 수많은 염료는 현재 생산 회사의 상품명과 Color Index generic name을 보편적으로 사용하고 있으나, 체계적인 화학명은 복잡할 뿐 만 아니라, 상업적 이유로 많은 경우 밝히지 않고 있다.

본 연구는 FTIR, NMR, ESCA, XRF, Elemental Analyzer, Mass Spectroscopy, Ion Chromatography 등의 기기분석이 염료의 구조 및 배합제 조성 확인에 기여할 수 있는 가능성과 한계점 등을 논의하고자 한다.

2. 실험

2.1 염료

같은 상품명의 반응성 염료 및 분산 염료 시리즈를 색상별로 모아 아래의 기기분석을 행하였다.

2.2 기기분석

핵자기 공명 분광분석은 DMSO-d₆를 용매로 하여 400 MHz ¹H-NMR 분석기(Bruker)를 사용하였고 XRF data는 ARL 9400 X-선 형광 분석기를 사용하여 염료 powder 상태로 측정하였다. 적외선 분광분석은 KBr pellet을 사용한 투과법 혹은 진한 수용액 상태로 만들어 ZnSe HATR Cell을 사용하여 Perkin-Elmer(1760X) FT-IR spectrophotometer로 행하였다. 원소분석은 CEInstruments EA1100 Elemental Analyzer를 사용하였고 tin capsule에 칭량한 약 2 mg 샘플의 CHNS 각 성분을 sulfanilamide를 표준물질로 사용하여 정량하였다.

Ion Chromatography는 DIONEX사(DX-500 System, ED40, GD40)제품을 사용하였고 써프레스를 겸비한 전도도 검출기를 이용하였다. 양이온은 Ionpac CS12A(4x250mm) 컬럼에 20mM methane sulfonic acid를 전개용매로 하여 유속 1.0 ml/min.조건에서 분석하였으며, 음이온은 Ionpac AS4A-SC (4mm) 컬럼에 1.8mM Na₂CO₃ + 1.7mM NaHCO₃ 용액을 전개용매로 하여 유속 2.0 ml/min.조건에서 분석하였다. 표준용액으로는 양이온 Na⁺ 분석을 위하여 NaCl 수용액(2.5420 g/L)을 제조하여 사용하였고, 음이온 F⁻, Cl⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻ 분석을 위하여는 NaF 수용액 (2.2100 g/L) NaCl 수용액 (1.6485 g/L), KH₂PO₄ 수용액 (1.4330 g/L), Na₂SO₄ 수용액 (1.479 g/L)를 제조하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

고건뢰도의 장점을 지닌 같은 상품명의 분산염료 한 시리즈는 한 색상의 염료를 선택하여 주성분을 TLC로 분리한 후 NMR, Mass Spectra 및 원소 분석을 통하여 완전한 구조 확인까지 가능하여 전체 시리즈의 chemical type을 밝히고 고건뢰도의 원리를 밝힐 수 있었다. 이 과정에서, 분리된 염료 제품군의 전 색상을 FTIR 분석하여 얻어진 C=O 기의 위치가 출발점의 주요한 역할을 하였다.

같은 상품명을 갖는 반응성 염료 시리즈에서는 ESCA((Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)분석에 의해 반응기가 fluoro-triazine기를 확인할 수 있었다 (Figure 1). 반응성 염료의 반응기인 fluoro-triazine기는 보통, 염색 온도로 가능하고 있는데, ESCA 분석에 의하여 F_{1s}(불소 1S 결합에너지 값인 686 eV) 및 F_{KLL}에 기인하는 피크로 확실한 검출이 가능하였다.

Proton NMR 분석으로 -NH-CH₂-CH₂-NH-기를 갖음이 확인되었으며, XRF 측정을 통하여는 함금속 chromophore를 가지는 염료를 쉽게 선별할 수 있었고 또 생산 공정에 대한 정보도 일부 얻을 수 있었다(Table 1).

같은 상품명을 갖는 반응성 염료 시리즈의 여러 색상을 Ion Chromatography 분석한 결과 염료 제품에 존재하는 무기 양이온 및 음이온의 종류 및 그 조성을 계산할 수 있었다(Table 2). 염료 제품에서 sodium fluoride, sodium chloride, sodium phosphate, sodium sulfate 4종의 무기염이 약 19%-32% 가량 들어 있으며 약 10%는 수분이고 염료 유기물질은 58-71%의 범위이며 이 중 3-6%는 solubilizing group(-SO₃⁻)의 counter ion인 sodium임을 알 수 있었다. 염료 배합(formulation)시 희석제(diluent)로는 일반적인 유기물질이 아닌 sodium phosphate, sodium sulfate의 무기염으로 각각 3-6% 및 13-24%의 조성으로 첨가됨을 측정하였다.

4. 결론

염료의 화학 구조 확인은 순수한 염료 성분을 분리할 수 있으면, 기기분석에 의하여 가능하고, 염료 제품 상태로 분석을 행하는 경우도 단편적인 정보이지만 구조나 생산공정, 제품 배합등에 대해 접근할 수 있는 유용한 정보를 제공함을 알 수 있었다.

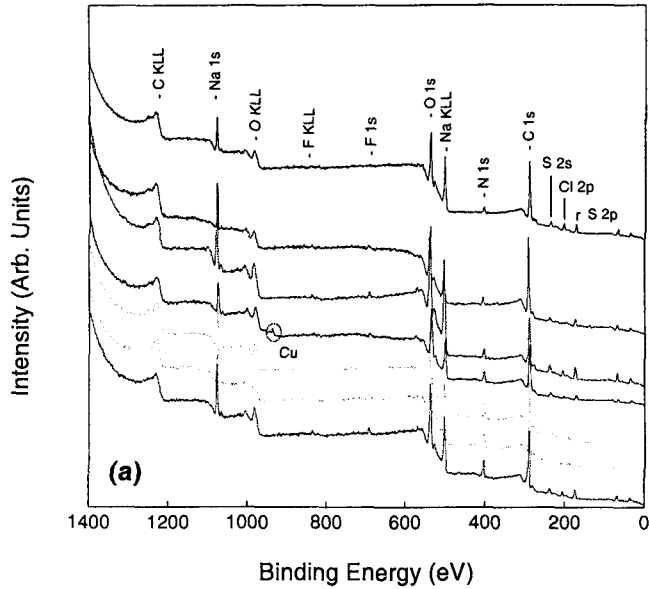


Figure 1. ESCA spectra of reactive dye series with the same commercial name.

Table 1. Comparison of XRF data between two reactive dye series

Reactive Dye Series A						Reactive Dye Series B	
Brilliant		Blue		Black		Blue Metal(Cu)-complex dye	
Z	wt%	Z	wt%	Z	wt%	Z	wt%
11+Na	21.42	11+Na	28.41	11+Na	26.61	11+Na	4.72
16+Sx	50.63	16+Sx	25.79	16+Sx	61.64	16+Sx	16.18
17+Cl	23.67	17+Cl	3.76	17+Cl	7.86	17+Cl	29.77
						19+K	41.69
		29+Cu	39.59			29+Cu	7.06

Table 2. Compositions of Additives in Reactive Dye Formulation

200 ppm solution of	Yellow	Red A	Red B	Blue	Black
DATA					
	concentration (ppm)				
fluoride	1.940	0.287	0.485	1.251	- 0.564
chloride	1.564	3.024	0.880	1.683	1.714
phosphate	5.230	3.385	6.977	3.619	4.103
sulfate	32.095	23.230	22.839	17.225	31.202
sodium* ¹	30.444	26.229	22.969	25.831	25.744
CALCULATIONS					
	concentration (ppm), (): ppm of sodium				
sodium fluoride	4.287 (2.347)	0.634 (0.347)	1.072 (0.587)	2.765 (1.514)	-
sodium chloride	2.578 (1.014)	4.985 (1.961)	1.451 (0.571)	2.774 (1.091)	2.826 (1.112)
sodium phosphate	9.028 (3.798)	5.843 (2.458)	12.044 (5.067)	6.247 (2.628)	7.083 (2.980)
sodium sulfate	47.462 (15.367)	34.353 (11.123)	33.774 (10.935)	25.472 (8.247)	46.142 (14.940)
total sodium* ² as counter ions of F ⁻ , Cl ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻	22.526	15.889	17.160	13.480	19.032
sodium (*1 - *2)	7.918	10.340	5.809	12.351	6.712
CALCULATIONS					
	% of each component				
sodium fluoride	2.14	0.32	0.54	1.38	-
sodium chloride	1.29	2.49	0.73	1.39	1.41
sodium phosphate	4.51	2.92	6.02	3.12	3.54
sodium sulfate	23.73	17.18	16.89	12.74	23.07
total salts	31.67	22.91	24.18	18.63	28.02
total anions	20.41	14.96	15.59	11.89	18.23
total sodium	15.22	13.11	11.48	12.92	12.87
sodium as counter ion of -SO ₃ ⁻ in dye molecule	3.96	5.17	2.90	6.18	3.36