

<研究論文(學術)>

셀룰로오스 섬유용 반응형 디클로로트리아진계 음이온화제의 합성 및 응용

김태경 · 윤석한 · 임용진* · ¹손영아**

한국염색기술연구소 염색연구팀
*경북대학교 공과대학 염색공학과
**충남대학교 신소재공학부 섬유공학과
(2003. 6. 4. 접수/2003. 8. 6. 채택)

The Synthesis of Reactive Dichloro-s-triazinyl Anionic Agent for Cellulosic Fibers and its Application

Tae-Kyung Kim, Seok-Han Yoon, Yong-Jin Lim*, and ¹Young-A Son**

Textile Dyeing Research Team, Korea Dyeing Technology Center, Taegu, Korea

*Department of Dyeing and Finishing, College of Engineering, Kyungpook National University, Taegu, Korea

**Department of Textile Engineering, Chungnam National University

(Received June 4, 2003/Accepted August 6, 2003)

Abstract—The anionic agent containing dichloro-s-triazinyl reactive group was synthesized and applied to the cotton fabrics to introduce covalent bonds. This attempt was expected to improve the affinities of cationic compounds, such as cationic dyes, chitosan, quaternary ammonium antimicrobial agents and metal ions, by the electrostatic attractive force.

As expected, the anionic agent was reacted with cotton fabrics at room temperature. In order to examine the adsorptivity of the cationic compounds on to the anionized cotton fabrics, firstly a cationic dye(C. I. Basic Violet 7) was applied. The color strength of the dyeing of anionized cotton fabric was highly increased comparing to that of untreated fabric.

Keywords : Anionic agent, Cotton, Cellulosic fibers, Chemical modification, Cationic dyes

1. 서 론

셀룰로오스는 풍부한 천연의 고분자 물질로서, 해마다 전세계적으로 수십억톤이 생산되고 있으며, 이로부터 제조된 면이나 마섬유와 같은 천연섬유를 비롯하여 화학적인 공정으로 일부 변형을 가한 재생섬유를 포함하면 셀룰로오스 섬유는 전세계 섬유 총생산량의 45%를 차지하고 있다. 이들 셀룰로오스 섬유는 흡습성이나 염색성 등이 우수하고 일상적인 환경에서의 물성과 안정성도 충분

하므로 가장 보편적인 섬유로 사용되고 있다^{1~2)}.

셀룰로오스 섬유중에서도 특히 면섬유의 경우 응용성을 향상시키기 위해 여러 가지 가공이 많이 행해지고 있으며, 대표적인 머어서화 가공을 비롯하여 방추가공이나 방오가공, 방염가공, 발수가공 등도 필요에 따라 선별적으로 실시한다. 이외에 반응성염료나 직접염료, 산성염료 등과 같은 음이온성 염료들의 경우에는 흡착속도와 흡착량을 높이기 위해 면직물을 양이온화하는 연구도 지금까지 많이 이루어졌다^{3~7)}. 이에 비하여 면섬유를 음이온화하기 위한 연구는 상대적으로 적으며^{8~10)}, 또한 면섬유 자체의 화학적 개질이 주를 이루고 있고 그 방법에 있어서도 실용성이 낮으며, 섬유

¹Corresponding author. Tel. : +82-42-821-6620 ; Fax. : +82-42-823-3736 ; e-mail : yason@cnu.ac.kr

의 황변이나 물성저하 등의 문제점도 있다.

본 연구에서는 면섬유의 음이온화를 시도하기 위해 반응성염료의 반응성기로서 많이 사용되고 있는 디클로로트리아진환을 가지는 음이온화제를 합성하였다. 이러한 시도는 면섬유 자체의 화학적 개질에 비해 실용성이 우수하므로 몇몇 연구자들에 의해 시도된 바 있으나^{9,10}, 다양한 응용분야로 확대되기 위한 지속적인 연구결과가 보고되고 있지는 않다. 디클로로트리아진환은 실온에서도 셀룰로오스 섬유와 쉽게 공유결합을 형성하므로 셀룰로오스 섬유에 견고한 음이온기를 부여할 수 있으며, 따라서 양이온성의 물질들을 강하게 흡착할 수 있을 것으로 생각된다. 양이온성의 물질들로는 카티온 염료를 비롯하여 4급 암모늄염계의 항균제 등을 들 수 있으며, 또한 자체가 양이온성은 아니더라도 pH에 따라서 양이온성이 될 수 있는 키토산이나 실크의 정제에서 나오는 세리신과 같은 아미노산 성분들도 잠재적인 양이온성 물질로 고려할 수 있다. 그리고 응용분야에 따라서는 중금속 이온을 흡착할 수 있는 섬유상 또는 직물상의 흡착포로의 사용도 가능할 것으로 생각된다. 본 실험에서는 이러한 저온반응형 음이온화제 응용의 기초연구로서 효율적인 합성공정을 설계하고 음이온화제를 합성한 후, 이를 면직물에 처리함으로써 면직물을 음이온화시키고 카티온 염료를 사용하여 양이온성 화합물의 흡착성을 검토하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

실험에 사용한 면직물은 시험용 표준백포를 사용하였다. 음이온화제의 합성에 사용한 cyanuric chloride, sulfanilic acid를 비롯한 각종 시약들은 1급 시약을 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, 카티온 염료로는 C. I. Basic Violet 7을 정제하여 사용하였다.

2.2 반응형 음이온화제의 합성

0.016mole(1.70g)의 탄산나트륨을 48ml의 증류수에 먼저 용해시키고 여기에 0.03mole(5.20g)의 sulfanilic acid를 용해시킨다. 이 용액(용액 1)을 0~5℃로 냉각시킨다.

0.03mole(5.53g)의 cyanuric chloride를 40ml의 아세톤에 용해시키고, 이 용액을 90g의 분쇄된 얼음이 들어있는 90ml의 증류수에 첨가한다. 2N의 염

산수용액 0.6ml를 첨가하여 pH를 1~2로 조절하고 0~5℃로 냉각, 유지시킨다(용액 2).

교반하면서 용액1을 용액2로 천천히 첨가한 후, 20% 탄산나트륨 수용액을 적하하여 pH를 6으로 조절한다. 반응이 진행되면 백색의 고체가 석출되기 시작하며, 0~5℃로 유지하면서 60분간 교반하여 반응을 종결한다. 얻어진 백색의 고체 생성물을 흡인여과하고 여과지상에 남은 백색 생성물을 소량의 증류수를 사용하여 1차 수세하고, 다시 아세톤으로 수회 세척하여 미반응물을 완전히 제거한다. 여과수세된 생성물을 실온에서 감압 건조하였으며, 이때 얻어진 생성물은 8.11g으로써 수율은 79%였다.

2.3 합성 음이온화제의 LC/MS 분석

음이온화제의 합성여부를 확인하기 위해 LC/MS 분석을 실시하였다. Hewlett Packard사의 HP LC/MS Series 1100을 사용하였으며, 합성 음이온화제 소량을 물에 용해시키고, 이를 reverse phase의 column인 HP Eclipse XDB-C18(4.6×150mm, 3.5 μm)을 사용하여 물과 메탄올을 80 : 20으로 한 이동상으로 0.5ml/min의 속도로 분리하였으며, MS 조건은 API-ES negative mode로 fragmentor voltage를 70V로 하여 분석하였다.

2.4 합성 음이온화제의 면직물에 대한 처리 및 고착량 계산

합성 음이온화제가 저온반응형인지를 확인하기 위한 온도별 처리 실험에서는 1.0g의 면직물에 대해 욕비를 1:20으로 고정하고, 음이온화제는 1% owf, 탄산나트륨과 황산나트륨의 농도는 각각 10g/l와 100g/l를 사용하여 처리온도를 30~80℃로 변화시켜가며 60분간 처리하였다. 음이온화제의 빌드업성을 알아보는 실험에서는 처리온도는 30℃, 음이온화제의 농도는 1~50% owf로 조절하고 다른 조건은 위와 동일하게 하였다. 처리가 끝난 면직물은 80℃의 증류수로 3회 수세하여 미고착 음이온화제를 완전히 제거하였다. 음이온화제의 고착량은 초기사용량으로부터 처리후 잔류에 남은 음이온화제와 섬유상에 단순히 흡착한 음이온화제의 양을 뺀 값으로 계산하였으며, 이때 용액상의 음이온화제의 농도는 최대흡수파장인 278nm에서 미리 작성해 둔 검량선으로부터 계산하였다.

2.5 카티온 염료 염색

합성 음이온화제로 처리된 면직물 1.0g을 욕비 1:100의 조건으로 C. I. Basic Violet 7 0.5%, 1.0%, 3.0%, 5.0% owf를 사용하여 염색하였다. 이때 초산을 사용하여 염욕의 pH를 4로 조절하였으며 80 °C에서 1시간 염색하였다. 염색이 끝난 후 냉수로 3회 수세하여 건조하였다.

2.6 시료의 측색

측색기인 datacolor SF 600 plus를 사용하여 색채와 색차를 측정하였으며, 380~720nm의 파장영역에서 10nm 간격으로 측정된 K/S를 합하여 Total K/S로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 디클로로트리아진계 반응형 음이온화제의 합성경로와 이 합성 음이온화제의 셀룰로오스 섬유에 대한 반응메카니즘을 나타내었다. 같은 물수의 sulfanilic acid와 cyanuric chloride를 저온에서 반응시켜 백색 고체의 음이온화제를 합성하였다.

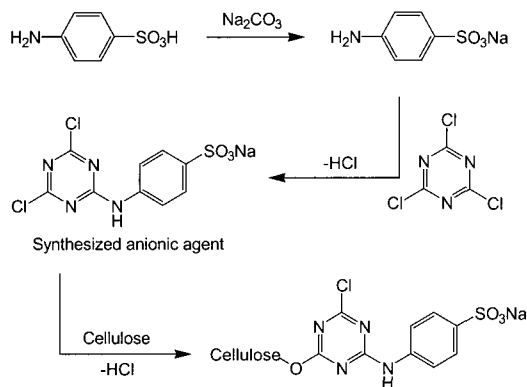


Fig. 1. Synthesis scheme of the anionic agent and its reaction with cellulosic fibers.

음이온화제의 합성여부를 확인하기 위하여 HPLC/MS 분석을 실시하였다. Fig. 2는 합성 음이온화제의 HPLC 분석 결과를 나타낸 것으로 RT 6.2min에서 주피크가 나타나고, RT 2.6min에서 작은 피크가 나타났다. 이들 두 성분은 HPLC를 지나 MS로 주입되면서 각각의 질량분석스펙트럼이 얻어졌다. Fig. 3은 먼저 RT 6.2min에서 나타난 주피크의 질량분석결과를 나타낸 것으로 m/z 318.9, 320.9, 322.9의 세 가지 질량분석 피크가 크게 나

타났다. 합성 음이온화제의 exact mass가 341.9이므로, 이중 가장 큰 피크인 m/z 318.9는 합성 음이온화제에서 sodium 원자(원자량 23)가 빠진 형태로 예상대로 음이온화제가 합성되었음을 확인할 수 있다. 추가적으로 m/z 320.9와 322.9의 두 가지 피크가 더 나타나는데 이는 합성 음이온화제내에 포함되어 있는 두 개의 염소원자의 동위원소에 주로 기인하는 것이다. 자연계의 염소원자는 ³⁵Cl이 100%의 비율로 존재할 때 동위원소인 ³⁷Cl이 32%의 비율로 존재하므로 만약 분자구조내에 염소원자가 두 개 존재한다면 이들의 확률적 존재가능성을 고려할 때 m/z 318.9가 100%로 존재한다면 질량수가 2가 큰 m/z 320.9는 64%, 질량수가 4가 큰 322.9는 10%의 확률로 존재해야 한다. 그러나 정확히는 화학구조내에는 산소원자나 황원자의 동위원소도 함께 고려해야 하므로 이들을 종합하여 확률적으로 계산하면 이론적인 동위원소 피크를 계산할 수 있다. 이렇게 이론적으로 계산한 동위원소 피크의 강도와 실제 MS 분석을 통해 얻은 동위원소 피크의 강도를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서도 알 수 있는 바와 같이 이론적으로 계산한 값과 실제 얻은 결과가 거의 일치함으로써 예상대로 염소원자가 두 개 포함된 디클로로트리아진계의 반응형 음이온화제가 합성되었음을 확인하였다. Fig. 4는 앞의 Fig. 2의 HPLC 분리 성분중 RT 2.6min의 성분이 MS로 도입되면서 분석된 것으로서 m/z 283.0의 피크가 강하게 나타났으며, Fig. 3에서와 같은 동위원소 피크는 보이지 않았다. m/z 283.0은 그림에서도 알 수 있는 바와 같이 합성 음이온화제가 합성과정 중에 소량 가수분해되어 생성된 가수분해물임을 확인할 수 있다. 가수분해물에서는 동위원소 피크에 주로 기여하는 염소원자가 존재하지 않으므로 동위원소 피크는 의미있는 수준으로 나타나지는 않는다. 디클로로트리아진환의 반응기는 셀룰로오스 섬유와 저온에서도 쉽게 공유결합을 형성하지만 한편으로는 물에 의해 가수분해도 일어나기 쉬운 것은 잘 알려

Table 1. MS data of the anionic agent(RT 6.2min) considering isotopic contributions

Peak	m/z	Relative peak intensity(%)	
		calculated	measured
[M-Na] ⁻	318.9	100	100
[M-Na+2] ⁻	320.9	70	71
[M-Na+4] ⁻	322.9	14	16

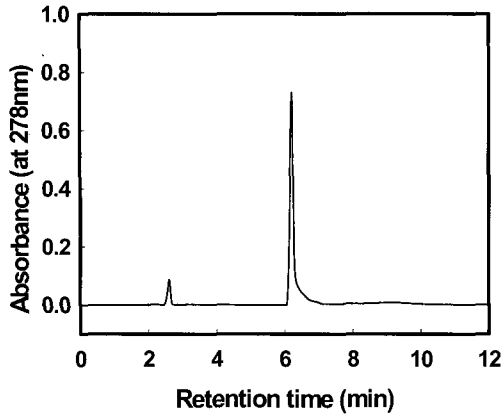


Fig. 2. HPLC analysis of the synthesized anionic agent.

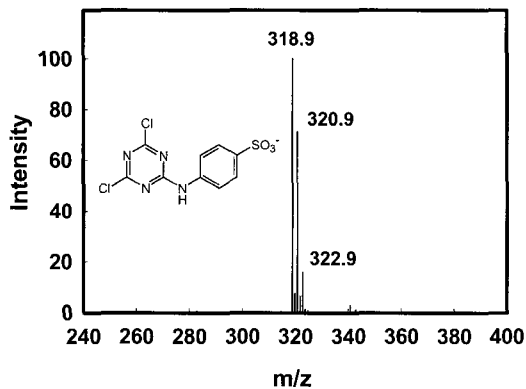


Fig. 3. MS analysis of the anionic agent(RT 6.2min).

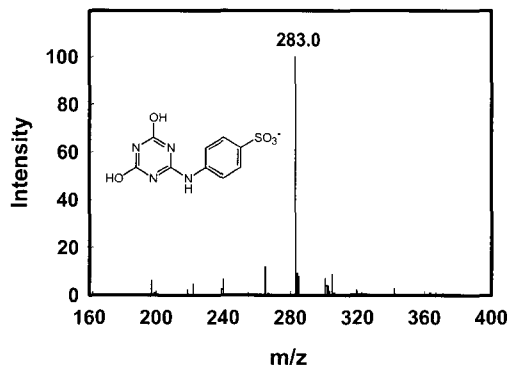


Fig. 4. MS analysis of the hydrolyzed anionic agent(RT 2.6min).

저 있으므로 합성과정중에 소량의 가수분해물이 발생된 것으로 보인다. 그러나 디클로로트리아진계 음이온화제가 절대적으로 많은 양으로 합성되

었음을 Fig. 2에서 확인할 수 있다.

본 연구에서 합성된 음이온화제의 반응기인 디클로로트리아진환은 일반적인 반응성 염료에서도 흔히 사용되고 있는 반응기로서 저온에서도 셀룰로오스 섬유에 반응성을 가지므로¹¹⁻¹⁴⁾, 상온에서 일반적인 반응성 염료에 의한 염색과 동일한 공정으로 쉽게 섬유에 처리가 가능할 것으로 생각된다. 음이온화제가 셀룰로오스 섬유에 결합함으로써 셀룰로오스 섬유는 표면에 견고한 음이온기(-SO₃⁻)를 가지게 되며 이로 인해 양이온성의 물질들을 결합할 수 있을 것이다. 이때 결합된 음이온화제는 반응형으로서 셀룰로오스 섬유와 공유결합을 형성하여 가혹한 수세 등의 조건에서도 탈락되지 않고 셀룰로오스 섬유의 영구적인 음이온화가 가능하게 된다.

본 합성 음이온화제는 디클로로트리아진계의 저온반응형으로 설계되었으므로 이를 확인하기 위해 온도별 고착량을 조사하였다. Fig. 5는 30~80℃의 온도구간에서의 면직물에 대한 고착량을 조사한 것으로 그림에서도 알 수 있는 바와 같이 온도가 낮아질수록 음이온화제의 고착량이 증가하여 실험구간에서는 30℃에서의 고착량이 가장 큰 것으로 나타나 예상대로 저온반응형의 거동을 보임을 확인하였다. 이는 트리아진환에 전기음성도가 큰 염소원자가 두 개 치환되는 경우, 염소원자가 직접 결합되어 있는 각각의 탄소원자의 양성도가 커질 뿐 아니라 이들에 대해 각각 meta 위치에 있는 탄소원자의 양성도도 증가하여 서로가 상승효과를 일으키므로 이 반응기의 반응성이 더욱 커지기 때문으로 이미 잘 알려진 사실이다¹²⁻¹⁵⁾. 따라서 이후의 실험에서는 음이온화제의 처리온도를 30℃로 하였다.

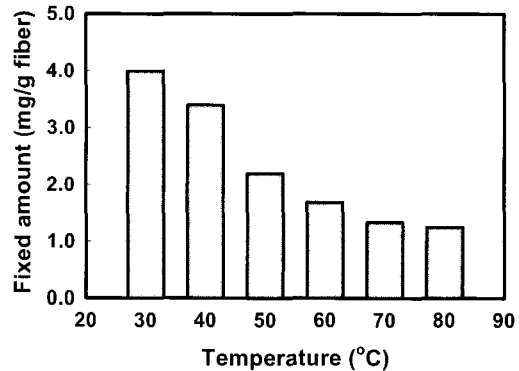


Fig. 5. Effect of temperature on the fixed amount of anionic agent on to the cotton fabrics.

음이온화제의 빌드업성을 알아보기 위해 최대 50% owf까지 사용량을 변화시켜가며 고착량을 조사하였다. 그 결과 Fig. 6에서도 알 수 있는 바와 같이 10~20% owf 정도까지 지속적으로 고착량이 증가하였으나 그 이상의 농도에서는 음이온화제의 농도를 증가시켜도 더 이상 섬유에 고착이 일어나지 않으므로 포화 고착량은 약 15mg/g fiber임을 확인하였다.

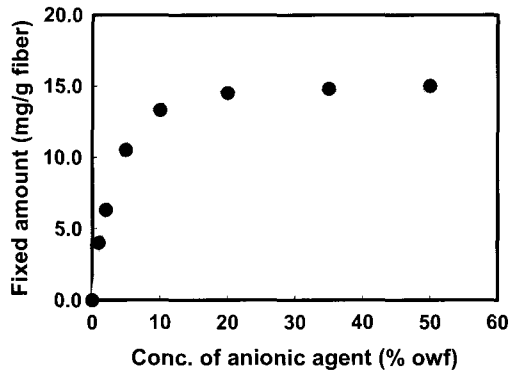


Fig. 6. Build-up of the anionic agent on to the cotton fabrics.

본 연구는 반응형 음이온화제로 섬유를 음이온화시키고 음이온화된 셀룰로오스 섬유에 양이온성의 물질을 결합시키기 위한 것으로 바람직하게는 합성 음이온화제의 색상이 없어야 한다. 기존의 섬유가공제는 무색인 경우도 있으나 많은 경우 유백색이나 담황색등의 색상을 다소 가지는 경우가 많다. 물론 이들이 섬유에 처리되었을 때 실용적인 수준에서 섬유의 변색을 가져오는 것은 아니지만 가공제가 완전 무색이라면 더욱 바람직할 것이다. 따라서 본 연구에서 합성된 음이온화제가 색상을 가지는지를 확인하기 위하여 음이온화제의 UV-Vis. spectrum을 측정하였다. 그 결과 Fig. 7에서와 같이 UV 영역인 278nm에서 최대흡수파장을 가지며 약 350nm 이상의 영역에서는 전혀 흡수를 가지지 않으므로 색상이 전혀 없는 완전 백색의 음이온화제임을 확인하였다. 또한 Table 2에서와 같이 합성 음이온화제 10% owf로 처리한 면직물과 미처리 면직물의 색상을 측정하고 이들간의 색차를 측정해 본 결과에서도 색상은 미처리 면직물의 백색과 거의 동일하며, 색차도 0.2로서 이는 동일 시료에 대해서도 발생할 수 있는 수준으로서 사실상 음이온화제 처리에 의해 섬유의 색상이 전혀 변화하지 않음을 의미한다.

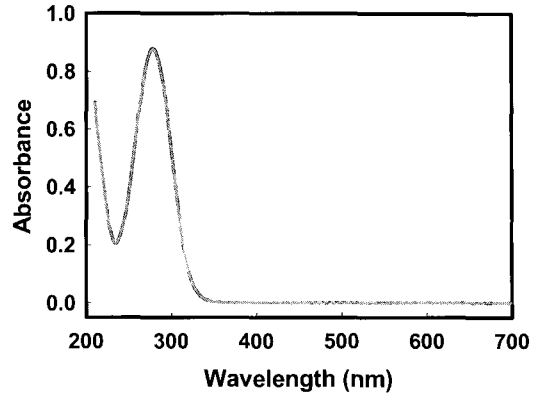


Fig. 7. UV-Vis. spectrum of the anionic agent in water.

Table 2. The colorimetric data of cotton fabrics treated and untreated with the anionic agent

Sample	L*	a*	b*	C	h ⁰	Color difference
Untreated	97.34	-0.57	1.07	1.21	118.14	-
Treated	97.13	-0.51	1.12	1.23	114.96	0.2

음이온화제로 처리된 셀룰로오스 섬유에는 다수의 음이온기(-SO₃)가 부여되었으며 여기에 많은 양이온성의 물질을 결합시킬 수 있다. 양이온성의 물질로는 카티온 염료를 비롯하여 4급 암모늄염계의 항균제 등을 들 수 있으며, 또한 자체가 양이온성은 아니더라도 pH에 따라서 양이온성이 될 수 있는 키토산이나 실크의 정제에서 나오는 세리신과 같은 아미노산 성분들도 잠재적인 양이온성 물질로 볼 수 있다. 그리고 응용분야에 따라서는 중금속이온을 흡착할 수 있는 섬유상 또는 직물상의 흡착포로의 사용도 가능할 것으로 생각된다.

본 실험에서는 음이온화된 면직물에 대한 양이온성 물질의 흡착 가능성을 확인하기 위한 선행연구로서 카티온 염료를 사용하였다. C. I. Basic Violet 7을 사용하여 음이온화 처리 면직물에 대한 흡착성을 미처리 시료와 비교하여 검토하였다. 음이온화제의 사용량은 10% owf로 하였으며, 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 미처리 시료에는 카티온 염료가 아주 소량 흡착하여 Total K/S가 아주 낮게 나타났으나, 합성 음이온화제로 처리한 면직물의 경우에는 미처리 시료에 비해서 Total K/S값이 아주 크게 증가한 것을 알 수 있다. 이로부터 합성 음이온화제로 처리한 면직물에 다수의 강한 음이온

성기가 부여됨으로써 양이온성 물질의 흡착성이 크게 높아졌음을 확인할 수 있다.

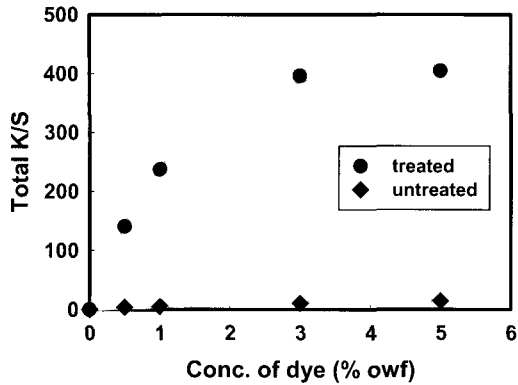


Fig. 8. The color strength of the cotton fabrics dyed with C. I. Basic Violet 7 after treatment with the anionic agent.

4. 결 론

디클로로트리아진계의 반응성 음이온화제를 합성하였으며, 이를 면직물에 처리하여 면직물을 음이온화하였다. 본 연구에서 합성된 음이온화제는 저온반응형으로서 30℃ 정도에서도 면직물에 고착이 가능하여 에너지의 사용을 줄일 수 있을 뿐 아니라 Cold-Pad-Batch 방식으로도 처리가 가능하고, 셀룰로오스 섬유와 공유결합을 형성함으로써 견고하고 영구적인 음이온기를 부여할 수 있다. 또한 본 음이온화제는 가시광선 영역에서 전혀 흡수를 하지 않으므로 색상을 띠지 않아 후공정에서의 양이온성 물질의 흡착시 의도하지 않은 색상의 변화를 일으키지 않는다.

면직물에 부여된 음이온기의 성능을 확인하기 위하여 카티온 염료로 염색한 결과 미처리 직물에 비해 음이온화제 처리면의 경우에 Total K/S값이 아주 크게 증가함으로써 양이온성 물질의 흡착성이 우수함을 확인하였다.

본 연구의 목적은 실용적인 방법으로 면직물을 음이온화하여 여기에 양이온성의 물질을 흡착시키기 위한 것이다. 실험 결과 일반 반응성 염료의 염색과 거의 동일한 방법으로 처리가 가능하여 실용적으로도 충분히 사용이 가능함을 확인하였다. 일반적으로 면직물은 카티온 염료로 염색할 필요성이 있는 것은 아니지만, 카티온 염료의 흡착성이 크게 향상된다는 점을 기초로 앞으로는 다른 양이온성의 기능성 물질들을 면직물에 처리하는 연구

가 진행될 것이다.

참고문헌

1. C. Preston, "The Dyeing of Cellulosic Fibres", Dyers Company Publications Trust, West Yorkshire, p.1(1986).
2. J. Shore, "Cellulosics Dyeing", Society of Dyers and Colourists, West Yorkshire, p.1(1995).
3. L. Segal and F. V. Eggerton, The behavior of ethylenimine with cellulose in the presence of acetic acid, *Text. Res. J.*, **33**, 739~745(1963).
4. S. M. Burkinshaw, X. P. Lei and D. M. Lewis, Modification of cotton to improve its dyeability. Part 1 pretreating cotton with reactive polyamide-epichlorohydrin resin, *J. Soc. Dyers. Colour.*, **105**, 391~398(1989).
5. S. M. Burkinshaw, X. P. Lei, D. M. Lewis, J. R. Easton, B. Parton, and D. A. S. Philips, Modification of cotton to improve its dyeability. Part 2 pretreating cotton with a thiourea derivative of polyamide-epichlorohydrin resins, *J. Soc. Dyers. Colour.*, **106**, 307~315(1990).
6. X. P. Lei and D. M. Lewis, Modification of cotton to improve its dyeability. Part 3 polyamide-epichlorohydrin resins and their ethylenediamine reaction products, *J. Soc. Dyers. Colour.*, **106**, 352~356(1990).
7. D. M. Lewis and X. P. Lei, New methods for improving the dyeability of cellulose fibres with reactive dyes, *J. Soc. Dyers. Colour.*, **107**, 102~109(1991).
8. K. Fukatsu, Dyeing and Mechanical Properties of Cotton Modified for Cationic Dyes with Hydrophobic and Acidic Groups, *Textile Res. J.*, **63**(3), 135~139(1992).
9. J. A. Clipson and G. A. F. Roberts, Differential Dyeing Cotton. 1 - Preparation and Evaluation of Differential Dyeing Cotton Yarn, *J. Soc. Dyers. Colour.*, **105**, 158~162(1989).
10. 조광제, "셀룰로오스의 아니온화", 서울대학교 공학석사학위논문(1997).
11. H. Zollinger, "Color Chemistry, 2nd Ed.", VCH Publishers, Inc., New York, pp.169~171(1991).
12. K. Ventataraman, "The Chemistry of Synthetic Dyes, Vol. VI, Reactive Dyes", Academic Press,

- New York & London, pp.124~127(1974).
13. E. R. Trotman, "*Dyeing and Chemical Technology of Textile Fibres, 6th Ed.*", John Wiley and Sons, Inc., New York, pp.447~454(1984).
 14. J. Shore, "*Colorants and Auxiliaries, Vol. 1, Colorants*", Society of Dyers and Colourists, West Yorkshire, pp.307~311(1990).
 15. 남성우, 서보영, 이대수, "*염료화학*", 보성문화사, pp.246~250(1998).