

Congo Red 와 Benzopurpurine 4B 의 화학구조가 면직물의 염색성 및 광퇴색성에 미치는 영향

이영희 · 박준명 · 김경환

부산대학교 공과대학 섬유공학과
(1990. 2. 8 접수)

Effect of Chemical Structures of Congo Red and Benzopurpurine 4B on the Dyeing Property and Lightfastness of Cotton Fabric

Young Hee Lee, Joon Myoung Park and Kyoung Hwan Kim

Department of Textile Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea
(Received February 8, 1990)

Abstract—The fading of dyed material by light has long been subject of investigation, yet surprisingly little is known of the fundamental photochemical reactions, because of mainly the complex nature of dye-fibre system. The effect of the chemical structure of dye on lightfastness has been mostly studied when there is substituents on the place satisfied Hammett rule.

Therefore, in this investigation the effectiveness of chemical structures of Congo Red and Benzopurpurine 4B unsatisfied Hammett rule on dyeing property and lightfastness of cotton was studied.

The results obtained from this study were as follows;

1. Highly polar solvents showed hypsochromic shift.
2. Adsorption isotherm curves of the two dyes were Freundlich type. And Congo Red showed good dyeing property in comparison with Benzopurpurine 4B.
3. The type of the FR curve of the two dyes was first-order curve. And the CF curves of the two dyes showed normal fading state during irradiation.
4. During irradiation, the Hue was changed on the part of yellowish. The Value was increasing and the Chroma was decreasing.
5. Benzopurpurine 4B showed good lightfastness in comparison with Congo Red.

1. 서 론

염색물의 광에 의한 퇴색은 오랫동안 연구되어 왔으나, 아직까지 명확하게 규명되어 있지는 않다. 이에 대한 이유로는 염료분자의 광화학, 염료의 물리적 상태, 피염물의 화학적 성질, 피염물의 미세구조, 퇴색분위기, 조명 등의 인자가¹⁻¹¹⁾ 복합적으로 관여하기 때문이다.

Kienle 등¹²⁾은 최초로 wool 과 gelatin 에 benzene azo-R-acid dyes 를 사용하여 퇴색속도를 정량적으로 연구한 결과 전자흡인성기(-NO₂, -Cl 등)는 퇴색을 가속시키나, 전자공여성기

(-CH₃, -OCH₃ 등)는 퇴색을 감소시킨다고 보고하였다.

그러나 Atherton 등^{13,14)} Desai 등¹⁵⁾은 동일한 염료를 사용하여 cellulose acetate 에 염색한 경우에는 반대의 결론을 얻었다.

Chipalkatti 등¹⁶⁾은 위와 같은 거동의 결과는 protein 과 nonprotein 즉, substrate 의 성질차이에 기인하는 것으로 보고하였다.

또한 Cumming 등¹⁷⁾에 따르면 nonprotein substrate 의 경우 퇴색은 산화에 의하며, 그리고 protein substrate 의 경우는 환원에 의해 퇴색되는 것으로 보고하였다.

염료의 화학적인 구조가 광견뢰도에 미치는 영향에 대해서는 Sunthakar 등⁶⁾이 연구한 바 있다. 이들의 보고에 따르면, disperse azo-dye와 PET fibre의 system에서는 치환체가 meta 위치에 있는 것이 광견뢰도상 유리하나, 색상면에서는 조색단과 발색단이 para 위치에 있는 것이 바람직하므로 meta와 para 위치를 잘 조화시키는 것이 중요한 것으로 보고한 바 있다. Shah 등¹⁸⁾은 monoazo acid dye로써 nylon 66에 염색한 경우 염료에 위치한 sulphonic acid group의 수가 많을수록 광견뢰도가 향상되었음을 보고하였다.

이러한 연구들은 대부분 치환체의 Hammett σ 값과 퇴색속도를 관련시켜 연구하였으나, 본 연구에서는 Hammett 법칙이 적용되지 않는 Congo Red와 Benzopurpurine 4B의 화학구조가 면직물의 염색성과 광견뢰성에 미치는 영향에 대해 연구, 검토하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 염료

본 실험에 사용된 시료로는 정련표백된 시판 면직물을 사용하였으며 염료의 특성은 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristics of dyes.

Item	Structure	C.I. Name	C.I. No.	Molecular weight
Dye				
Congo Red		C.I. Direct Red 28	C.I. 22120	696.67
Benzopurpurine 4B		C.I. Direct Red 2	C.I. 23500	724.74

2.2 염색방법

상온에서 시작하여 30분 동안 85°C로 상승시켜 85°C에서 0.1 g/l, 0.2 g/l, 0.3 g/l와 0.4 g/l로 각

각 60분간 염색한 후 상온의 증류수로 충분히 수세하였다.

2.3 퇴색량 측정과 표면색 측정

염색된 시료를 Fade-O-meter (FDA-R Type, Atlas electric devices Co. LTD, U.S.A.)로 일정 시간 조사 후 Color Difference Meter (Simazu, Japan)를 사용하여 Hunter 색차식에 의하여 ΔE 를 측정하고 색의 3축성을 평가하였다.

2.4 직물상의 염료의 정량

60% 피리딘 수용액을 사용하여 85°C에서 직물상의 염료를 완전히 추출하고, UV & VIS Spectrophotometer (UV 220 Hitachi Co., Japan)로써 흡광도를 측정하여 미리 작성된 검량선을 이용하여 염착량을 구하였다. 이 때 표준용액 조제시 피리딘 수용액 중의 각 염료농도와 광학 밀도간에는 직선관계가 성립함을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 용매극성에 따른 최대흡수파장의 변화

Table 2는 Congo Red와 Benzopurpurine 4B의 최대흡수파장 변화를 나타낸 것이다. 극성이 높은 용매에서 단파장 이동(Hypsochromic shift)이 나타난 것으로 보아 이 염료들은 $n \rightarrow \pi^*$ 전이를 하고 있음을 알 수 있다. $n \rightarrow \pi^*$ 전이는 비결합전자쌍의 용매화가 증가하고 n 궤도함수의 에너지전위를 낮추기 때문에 나타나는 현상인데, 이 염료들의 경우 Azo기에 있는 질소의 비결합전자가 여기되는 것이 발색의 주원인임을 의미한다.

Table 2. Solvent effects on the shift of spectra of Congo Red and Benzopurpurine 4B.

Solvent	Formula	Dielectric constant	Congo Red (λ_{max} , nm)	Benzopurpurine 4B (λ_{max} , nm)
Water	H ₂ O	80	498	497
Methanol	CH ₃ OH	33	502	503
Ethanol	CH ₃ CH ₂ OH	24	503	509
Acetone	CH ₃ COCH ₃	21	510	514

3.2 염색성

Fig.1은 면섬유와 Congo Red와 Benzopurpurine 4B 사이에서 일어나는 흡착등온곡선을 나타낸 것이다.

그림에서 알 수 있는 바와 같이 두 염료의 흡착등온곡선은 Freundlich 형을 나타내었다.

Fig.2는 온도에 따른 두 염료의 염색속도를 나타낸 것이다.

Cellulose 섬유에 대한 직접염료의 친화성은 염료의 직접성이 중요한 인자로서 작용한다. 직접성을 갖기 위해서는 Meyer²⁰⁾에 의하면 염료의 화학구조가 직선형이어야 하며, Hodgson,²¹⁾ Lamparsky,²²⁾ Rack²³⁾에 의하면 동일평면구조를 가져야 하고 Schirm,²⁴⁾ Zollinger²⁵⁾는 분자가 직선형인

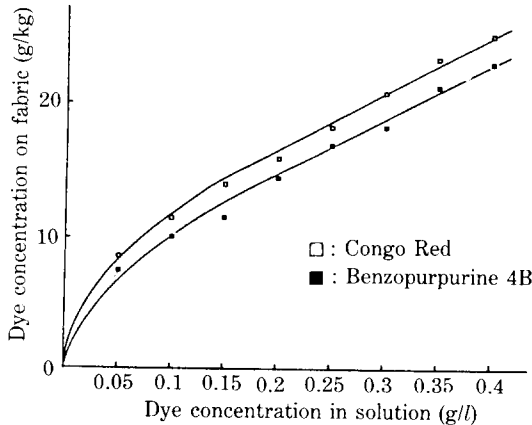


Fig. 1. Adsorption isotherms of Congo Red and Benzopurpurine 4B at 85°C on cotton fabric.

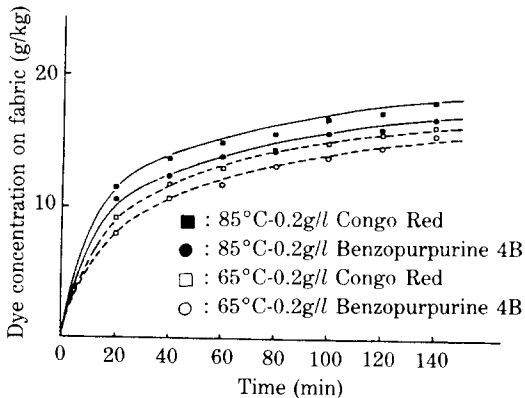


Fig. 2. Rate of dyeing curve of Congo Red and Benzopurpurine 4B at various temperature for various time intervals.

것과 동시에 긴 공역이중결합쇄를 가지는 것이 바람직하다고 하였다. 또한 Van der Waals 반경은 H 원자가 1.2Å에 반하여 methyl 기는 2.0Å이므로 입체장애 때문에 서로 회전하여 비틀림이 생기므로 공명구조가 손실됨을 알 수 있다.

浦畑²⁶⁾에 의하면 coupling 성분이 되는 염료에 있어서는 H>CH₃>OCH₃의 순으로 직접성이 강화된다고 하였다.

이런 점으로 보아 Congo Red가 Benzopurpurine 4B보다 염색성이 좋을 것이 기대되었으며, 본 실험에서도 Fig.1, 2에서 알 수 있는 바와 같이 Congo Red가 Benzopurpurine 4B보다 염색성이 우수하였다.

3.3 퇴색량

Fig.3 및 4는 Congo Red와 Benzopurpurine 4B가 섬유상에서 퇴색되는 정도를 고찰하기 위해 plot 한 Fading Rate Curve이다.

Fig.3, 4에 의하면 조광시간의 증가에 따라 섬유상의 염료농도는 줄어들며, 상당한 퇴색현상을 나타내고 있다.

Giles 등²⁷⁾의 Fading Rate Curve 분류에 의하면 이 curve들은 1차 퇴색을 하고 있으며 염료는 대부분이 단분자상이며 아주 조금 만이 응집되어 있음을 할 수 있다.

퇴색에 관한 일반적인 견해에 의하면 염료농도의 증가와 더불어 퇴색속도는 감소하고 이를 정상 퇴색이라 부르고 있다. Giles 등¹⁾ 및 Baxter

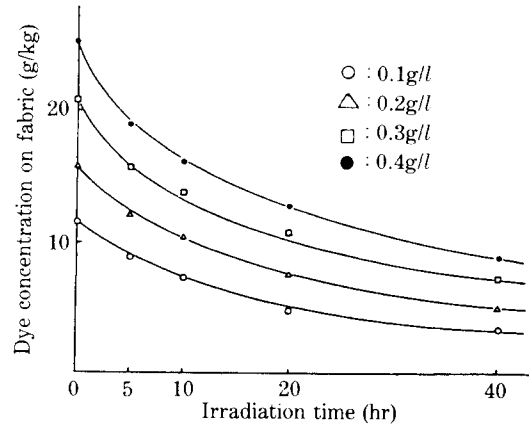


Fig. 3. Fading rate curves of Congo Red on cotton fabric.

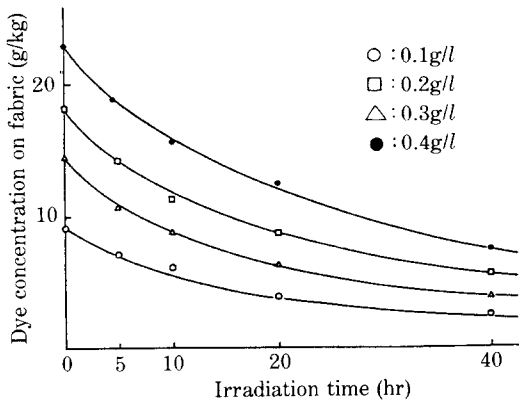


Fig. 4. Fading rate curves of Benzopurpurine 4B on cotton fabric.

등²⁸⁾은 이것을 주로 염료의 집합에 의한 결과로 설명했고, 眞鍋 등²⁹⁾은 이것을 염료분자 및 그 광퇴색 생성물에 의한 radical 탈활로서 고찰하였다.

그러나 어떤 염료에 있어서는 반대의 현상, 즉 염료농도의 증가와 더불어 퇴색속도가 증가하는 이상퇴색(Anomalous Fading)을 한다는 사실이 Giles,^{30,31)} 矢部,³²⁾ 河³³⁾들에 의해 보고되었다.

염착된 염료의 광퇴색현상은 주로 염료분자의 섬유상에서의 염착상태에 따라 정상퇴색 혹은 이상퇴색현상을 보인다고 고찰되고 있다. 즉, 단분자층 흡착을 하느냐, 응집흡착을 하느냐 그리고 그 퇴색의 반응 메카니즘이 0차반응이나, 1차반응이냐에 따라 염착된 염료의 퇴색거동은 달라지게 된다.

이미 몇몇의 염료는 이상퇴색을 하고 있음이 보고되어 있으나 대부분의 퇴색에 대한 고찰은 일정 조광시간에 퇴색되는 염료의 양이 일정하다고 보는, 즉 광분해되는 염료의 양이 동일하기 때문에 염료농도가 높을수록 퇴색도는 저하된다는 견해가 지배적이다. 따라서 정확한 퇴색현상의 메카니즘을 고찰하기 위해서는 CF(Characteristic Fading)곡선을 그려야만 퇴색되는 정도의 양을 정량적으로 고찰할 수 있다고 Giles 등¹⁾에 의해 보고된 바 있다.

Table 3은 섬유상에서 일정량의 염료가 퇴색되는데 요하는 시간을 나타낸 것이다.

Table 3의 값으로부터 초기염료농도를 x 축에, 10% 퇴색되는데 요하는 시간을 y 축에 취하여

Table 3. Require exposing hours for 10% Fade.

Congo Red		Benzopurpurine 4B	
Initial dye conc. (g/kg dry fabric)	Required exposure (min)	Initial dye conc. (g/kg dry fabric)	Required exposure (min)
11.59	346.85	9.25	328.87
15.87	357.35	14.36	329.90
20.77	367.68	18.19	347.00
25.08	371.25	23.01	387.01

plot 한 것이 Fig.5이다. Fig.5에서 알 수 있는 바와 같이 두 염료 모두 정방향의 기울기를 갖고 있으므로 정상퇴색을 하고 있다. 즉, 염착된 염료의 농도가 증가할수록 일정량이 퇴색되는데 요하는 시간도 증가하고 있는 것이다.

Table 4는 40시간을 조사시킨 후에 남아있는 염료의 잔존률(%)을 나타낸 것이다.

Fig.3,4,5와 Table 4를 종합하여 보면 Benzopurpurine 4B가 Congo Red보다 광견뢰성이 우수한 것을 알 수 있다. 이러한 원인은 Benzopurpurine 4B가 Congo Red보다 발색단기에 대한 입체장애구조를 가지고 있기 때문이라고 생각되어진다.

3.4 퇴색에 의한 색차와 3속성 변화

Table 5는 Congo Red와 Benzopurpurine 4B로 염색한 면직물을 퇴색시킨 경우, 퇴색시간

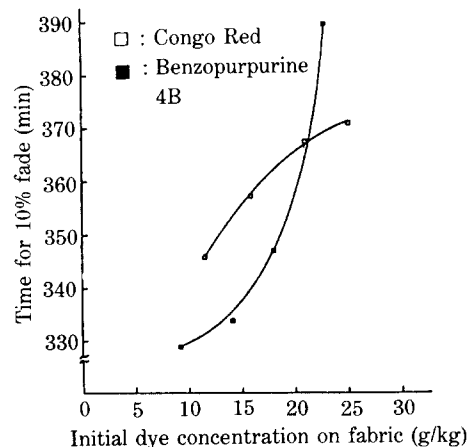


Fig. 5. CF curves of Congo Red and Benzopurpurine 4B on cotton fabric.

Table 4. Estimation of residual dyeing exhaustion when irradiated for 40 hours.

Congo Red		Benzopurpurine 4B	
Initial dye conc. (g/kg dry fabric)	Residual dyeing exhaustion (%)	Initial dye conc. (g/kg dry fabric)	Residual dyeing exhaustion (%)
11.59	32.06	9.25	28.18
15.87	34.11	14.36	34.95
20.77	36.07	18.19	34.00
25.08	36.70	23.01	41.09

에 따른 ΔE 와 3축성의 변화를 나타낸 것이다.

퇴색되지 않은 두 염료는 농도가 증가함에 따라 Value는 감소하였으며 Chroma는 증가한 반면, Hue는 Congo Red에서는 거의 변화가 없었으나 Benzopurpurine 4B에서는 2.36R-3.50R로 약간 변화하였다.

대체적으로 퇴색시간이 경과함에 따라 Hue는 황색기미쪽으로의 변화가 나타났으며 Value는 증가하나 Chroma는 감소되는 경향을 나타내었다.

Fig.6, 7은 Table 5의 ΔE 를 plot한 것이다. 두 염료 모두 정상퇴색을 하였고, Benzopurpurine 4B가 Congo Red보다 광견뢰성이 우수한 것으로 나타났다. 이는 Fading Rate Curve, CF curve와도 일치하며 Benzopurpurine 4B의 입체장에 때문으로 생각되어진다.

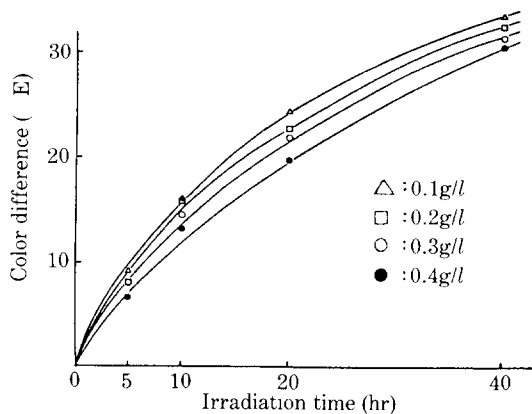


Fig. 6. Plot of color difference vs. irradiation time of Congo Red on cotton fabric.

Table 5. Analysis of color difference after irradiation.

Pattern	Exposure (hr)	E	Hue	Value	Chroma
Congo Red 0.1 g/l	0	-	5.00R	5.27	10.14
	5	9.30	4.37R	5.63	9.26
	10	16.10	6.01R	5.99	6.99
	20	24.27	7.32R	6.36	5.18
	40	33.07	8.50R	6.79	3.79
Congo Red 0.2 g/l	0	-	5.00R	5.06	11.12
	5	8.10	6.00R	5.39	9.59
	10	15.90	6.50R	5.79	7.69
	20	22.73	6.00R	6.17	6.09
	40	32.47	7.50R	6.60	3.40
Congo Red 0.3 g/l	0	-	5.00R	4.94	11.38
	5	8.00	5.25R	5.25	7.75
	10	14.53	6.22R	5.56	7.84
	20	21.90	6.08R	5.92	6.38
	40	31.43	7.50R	6.39	3.61
Congo Red 0.4 g/l	0	-	5.00R	4.86	11.22
	5	6.70	6.44R	5.12	9.24
	10	13.23	6.28R	5.45	7.28
	20	19.73	6.50R	5.77	6.77
	40	30.60	7.20R	6.30	5.15
Benzopurpurine 4B 0.1 g/l	0	-	2.36R	5.82	8.64
	5	7.50	3.32R	6.12	8.18
	10	14.90	3.50R	6.46	5.46
	20	22.20	4.11R	6.78	4.78
	40	30.80	5.00R	7.17	3.09
Benzopurpurine 4B 0.2 g/l	0	-	2.72R	5.57	9.86
	5	6.60	3.58R	5.85	8.28
	10	14.23	3.43R	6.15	7.15
	20	22.23	3.50R	6.55	5.18
	40	31.03	5.00R	6.93	3.93
Benzopurpurine 4B 0.3 g/l	0	-	3.18R	5.32	10.64
	5	5.90	4.13R	5.58	9.16
	10	14.30	3.58R	5.92	7.88
	20	22.47	3.50R	6.30	5.30
	40	31.73	4.12R	6.76	4.38
Benzopurpurine 4B 0.4 g/l	0	-	3.50R	5.18	10.95
	5	6.90	4.00R	5.43	9.36
	10	13.77	4.12R	5.75	8.13
	20	21.33	3.50R	6.13	7.13
	40	31.67	4.00R	6.62	4.81

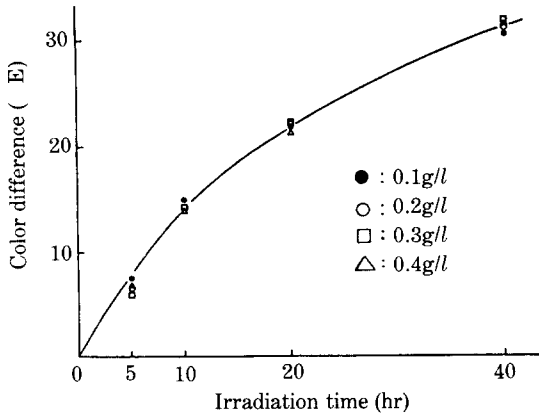


Fig. 7. Plot of color difference vs. irradiation time of Benzopurpurine 4B on cotton fabric.

4. 결 론

Congo Red와 Benzopurpurine 4B의 화학구조가 염색성 및 광퇴색성에 미치는 영향을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 극성이 높은 용매에서는 단파장이동이 나타났다.

2) 두 염료의 흡착등온곡선은 Freundlich 형이었으며 Congo Red가 Benzopurpurine 4B보다 염색성이 우수하였다.

3) 두 염료의 FR 곡선의 형은 1차곡선이었으며 정상퇴색을 나타내었다.

4) 두 염료는 퇴색시간이 경과되어감에 따라 Hue는 황색기미쪽으로 변화가 나타났으며, Value는 증가되나 Chroma는 감소되는 경향을 나타내었다.

5) Benzopurpurine 4B가 Congo Red보다 광견뢰성이 우수하였다.

참고문헌

- C.H. Giles and R.B. McKay, *Text. Res. J.*, **33**, 528-577 (1963).
- E. Dubini-paglia and P.L. Beltrame, A seres and Prati, *JSDC*, **105**, 107-111 (1989).
- Leonard Weissbein and Glenn E. Coven, *Text. Res. J.*, **30**, 58-66 (1960).
- G. Baxter, C.H. Giles and W.J. Lewington, *JSDC*,

- 73**, 386-392 (1957).
- C.H. Giles, *JSDC*, **73**, 127-160 (1957).
- S.V. Sunthakar and V. Thanumoorthy, *Indian J. of Chemistry*, **8**, 598-601 (1970).
- John Griffiths and Christopher Hawkins, *JSDC*, 173-177 (1973).
- Ernest Merian, *Text. Res. J.*, 612-618 (1966).
- Gether Irick, JR and Edie G. Boyd, *Text. Res. J.*, 238-241 (1973).
- Eoghan McAlpine and Roy S. Sinclair, *Text. Res. J.*, 283-289 (1977).
- C.D. Shah and R. Srinivasan, *Text. Res. J.*, 486-487 (1975).
- R.H. Kienle, E.I. Stearns and Vander Meulan, *J. Phys. Chem.*, **50**, 363-372 (1946).
- E. Atherton and I. Seltzer, *JSDC*, **65**, 629-638 (1949).
- E. Atherton and R.H. Peters, *JSDC*, **68**, 64-66 (1952).
- N.F. Desai and C.H. Giles, *JSDC*, **65**, 639-649 (1949).
- H.R. Chipalkatti, N.F. Desai, C.H. Giles and N. Macaulay, *JSDC*, **70**, 487-501 (1954).
- J.W. Cumming, C.H. Giles and A.E. McEachron, *JSDC*, **72**, 373-381 (1956).
- C.D. Shah and D.K. Jain, *Text. Res. J.*, **54**, 630-634 (1984).
- 박황용, 가시광 및 자외선 분광법의 응용, 탐구당, 40-47(1979).
- K.H. Meyer and Melliand Textilber, **9**, 573 (1928).
- H.H. Hodgson, *JSDC*, **49**, 213 (1933).
- D. Lamparsky and E. Rack, *Seifen-oleFette-Wachse*, **21**, 640 (1958).
- E. Rack and D. Lamparsky, *Koll-2*, **160**, 7 (1935).
- E. Schirm, *J. Pr. Chem.*, **144**, 69 (1935).
- H. Zollinger, *Textil-Rundschau*, **14**, 113 (1959).
- 浦畑, 공업화학(일), **59**, 1171(1956).
- C.H. Giles, D.P. Johari and C.D. Shah, *Text. Res. J.*, **38**, 1048-1056 (1968).
- G. Baxter, C.H. Giles and N. Macaulay, *JSDC*, **71**, 218-235 (1955).
- 眞鍋修, 平島恒亮, 檜山八郎, 섬유와 공업(일), **20**, S79-85(1964).
- C.H. Giles, Akihiko, Yabe and C.D. Shah, *Text. Res. J.*, **38**, 467-474 (1968).
- C.H. Giles, D.P. Johari and C.D. Shah, *Text. Res. J.*, **41**, 83-84 (1971).
- 矢部章彦, C.H. Giles, 林雅子, 공업화학(일), **72**, 258-261(1969).
- 하완식, 섬유지(한), **9**, 24-26(1972).