

〈研究論文(學術)〉

Benzopurpurine 4B와 Congo Red의 화학구조가 색견뢰성에 미치는 영향

이영희 · 성우경* · 김경환

부산대학교 공과대학 섬유공학과
*경북산업대학 섬유공학과
(1991. 11. 10 접수)

The Influence of Chemical Structure of Benzopurpurine 4B and Congo Red on the Color Fastness Properties of Cotton Fabric

Young Hee Lee, Woo Kyung Sung* and Kyung Hwan Kim

Department of Textile Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

*Department of Textile Engineering, Kyungpook Sanup University, Taegu, Korea

(Received November 10, 1991)

Abstract—The influence of chemical structure of Benzopurpurine 4B and Congo Red on the color fastness properties of cotton fabric have been studied at 90°C. Each dyeing carried with 10×10^{-6} M of dye concentration and 0.1 M of NaCl.

The results obtained from this study were as follow;

1. The properties of fastness to washing by Benzopurpurine 4B were superior to those of Congo Red.
2. The properties of fastness to light by Congo Red were superior to those of Benzopurpurine 4B.
3. The color variation appeared more vividly in the case of Benzopurpurine 4B than Congo Red and the color shifted to Red Purple after washing test but to Yellow Red after Fade-O-meter test.

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 인자¹⁻¹¹가 복합적으로 관여하기 때문이다.

Kienle 등¹²은 최초로 양모와 젤라틴에 benzene azo-R-dyes를 사용하여 퇴색속도를 정량적으로 연구한 결과 전자흡인성기($-\text{NO}_2$, $-\text{Cl}$ 등)는 퇴색을 가속시키나, 전자공여성기($-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$ 등)는 퇴색을 감소시킨다고 보고하였다.

그러나 Atherton 등^{13,14}은 cellulose acetate에 유사한 일련의 water-insoluble benzeneazo- α -naphthylamine dye의 경우를 조사하여 반대의 결론을 얻었다; 즉, 전자 수용성기는 퇴색을 지연시킨다는 이는 Desai 등¹⁵의 연구와도 일치하였다.

Chipalkatti 등¹⁶은 위와 같은 거동의 결과는 단백질과 비단백질 즉, 기질의 성질 차이에 기인하는 것으로 보고하였다.

또한 Cumming 등¹⁷에 따르면 비단백기질의 경우 퇴색은 산화에 의하며, 그리고 단백질기질의 경우는 환원에 의해 퇴색되는 것으로 보고하였다.

염료의 화학적인 구조가 광견뢰도에 미치는 영향에 대해서는 Sunthankar 등⁶이 연구한 바 있다. 이

들의 보고에 따르면, disperse azo-dye와 PET 섬유계에서는 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 등¹⁸은 monoazo acid dye로써 nylon 66에 염색한 경우 염료에 위치한 sulphonic acid group의 수가 많을수록 광견뢰도가 향상되었음을 보고하였다.

본 연구에서는 Benzopurpurine 4B와 Congo Red의 화학구조 차이가 색견뢰도에 미치는 영향을 고찰 검토하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 염료

본 실험에 사용된 시료는 정련 표백된 면직물이며 시료의 특성은 Table 1과 같다.

전해질은 NaCl 일급시약을 사용하였다. 사용된 염료의 특성은 Table 2와 같다.

2.2 염색 방법

10×10⁻⁶ M의 염료 농도와 0.1 M의 NaCl 농도로 90℃에서 1시간 염색을 한 후 시료를 상온의 증류수로 충분히 씻었다.

2.3 견뢰도 시험 후의 색상변화

Munsell 표색계 및 CIE 표색계를 기초로하여 전보¹⁹와 동일한 방법으로 측정하였다.

2.4 일광견뢰도 평가

KSK 0700에 의한 일광견뢰도 시험법에 준하여 전보¹⁹와 동일한 방법으로 평가하였다.

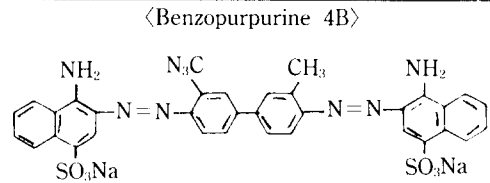
2.5 세탁견뢰도 평가

KSK 0430에 의한 세탁견뢰도 시험법에 준하여 전보¹⁹와 동일한 방법으로 평가하였다.

Table 1. Sample cloth

Cloth	Weaves	Tickness mm	Number of thread/cm	
			warp	weft
cotton	plain	0.175	35	27

Table 2. Characteristics of dyes



(C.I.23500, C.I.Direct Red 2, Merck 1140)

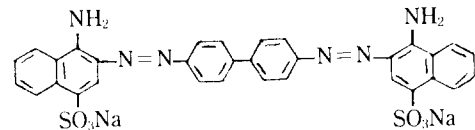
3,3'-[3,3'-Dimethyl]-[1-1'-biphenyl]-4,4'-diyl bis (azo)bis[4-amino-1-naphthalenesulfonic acid] disodium salt.

mole. wt. 724.74

λ_{max} (pyridine) : 511 nm

ϵ (pyridine) : 21705.6

〈Congo Red〉



(C.I.22120, C.I.Direct Red 28, Merck 2465)

3,3'-[1,1'-Biphenyl]-4,4'-diyl bis (azo)bis[4-amino-1-naphthalene sulfonic acid] disodium salt.

mole. wt. 696.67

λ_{max} (pyridine) : 516 nm

ϵ (pyridine) : 40610

2.6 열역학적 파라미터의 계산

전보²⁰와 동일한 방법으로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Benzopurpurine 4B와 Congo Red의 화학구조 차이가 세탁견뢰도에 미치는 영향

Table 3, 4는 Benzopurpurine 4B와 Congo Red 경우 염료 농도의 증가에 따른 세탁견뢰도를 나타낸 것이다.

두 염료 모두 염료 농도가 증가함에 따라 ΔE 와 dye loss(%)가 커짐을 알 수가 있었으며, Benzopurpurine 4B의 경우가 Congo Red보다 세탁견뢰도가 우수한 것도 알 수가 있었다. 이는 Benzopurpurine 4B의 경우가 분자량이 크며, -CH₃기라는 소수성

Table 3. Relation between dye concentration and fastness to washing for Benzopurpurine 4B on cotton fabric at 90°C

Dye concentration	ΔE^a	H V/C ^b				Apparent absorbance ^c (log R_{std}/R_{sample})		Dye loss (%) ^d
		Before washing		After washing		Before washing	After washing	
2×10^{-6} M	2.09	0.9R	5.8/11.8	0.3R	5.8/11.4	0.765	0.745	2.61
4×10^{-6} M	2.71	1.7R	5.5/12.3	1.0R	5.6/12.2	0.855	0.838	2.99
6×10^{-6} M	2.67	2.0R	5.4/12.5	1.3R	5.5/12.3	0.908	0.875	3.64
8×10^{-6} M	2.14	2.4R	5.2/12.5	1.6R	5.4/12.4	0.949	0.910	4.11
10×10^{-6} M	2.40	2.5R	5.2/12.7	1.7R	5.3/12.5	0.956	0.914	4.39

a: ΔE ; color difference, b: color qualities; Hue Value Chroma, c: determined at 520 nm, d: decrease in absorbance.

Table 4. Relation between dye concentration and fastness to washing for Congo Red on cotton fabric at 90°C

Dye concentration	ΔE^a	H V/C ^b				Apparent absorbance ^c (log R_{std}/R_{sample})		Dye loss (%) ^d
		Before washing		After washing		Before washing	After washing	
2×10^{-6} M	2.30	2.6R	5.4/11.7	2.0R	5.6/11.7	0.903	0.878	2.77
4×10^{-6} M	2.84	3.4R	5.0/12.2	3.0R	5.2/12.0	1.007	0.976	3.03
6×10^{-6} M	3.06	3.8R	4.9/12.4	3.2R	5.1/12.0	1.063	1.021	3.95
8×10^{-6} M	3.68	4.0R	4.7/12.6	3.5R	5.0/12.1	1.088	1.043	4.15
10×10^{-6} M	3.94	4.1R	4.6/12.6	3.6R	6.9/12.2	1.124	1.059	5.78

Table 5. Thermodynamic parameters for Benzopurpurine 4B and Congo Red

Dye	$-\Delta\mu^\circ$ (Kcal/mol) temp. (°C)			$-\Delta H^\circ$ (Kcal/mol)	$-\Delta S^\circ$ (cal/mol/deg.)
	90	70	40		
Benzopurpurine 4B	7.25	7.40	7.44	8.92	4.59
Congo Red	6.39	7.29	7.43	11.18	11.68

기가 도입되어 있으므로, 물에 대한 저항성이 크게 되며, 친화력($-\Delta\mu^\circ$)이 크기 때문²¹(Table 5 참조)이라고 생각되어 진다.

3.2 Benzopurpurine 4B와 Congo Red의 화학구조 차이가 일광견뢰도에 미치는 영향

Table 5는 Benzopurpurine 4B와 Congo Red의 경우 열역학적 파라미터 계산값을 나타낸 것이다.

친화력($-\Delta\mu^\circ$)은 Benzopurpurine 4B가 크며, 염색열($-\Delta H^\circ$)와 염색 엔트로피($-\Delta S^\circ$)값은 Congo Red가 큰 것을 알 수 있다. 이 값들로부터 Benzopurpurine 4B의 경우가 우수하며, 염료와 섬유사이 결합의 정도와 결합의 배열이 잘 되어 있는 것은

Congo Red라고 추측되어 진다.

Fig. 1, 2는 Benzopurpurine 4B와 Congo Red의 경우 가로축에 초기 염료농도의 대수값, 세로축에 10% 퇴색되는데 걸리는 시간의 대수값을 나타내는 CF curve이다. 이 기울기로부터 겉보기 반응 차수를 구해보기로 한다.²²

염료는 mass action law에 의해 퇴색되어진다고 가정한다.

$$-dA/dt = kA^r \quad (1)$$

(A는 시간이 t일 때의 전체 염료 농도, k는 반응 상수, r는 겉보기 반응 차수를 나타내는 상수)

t=0, A=A₀에서 시간 t_r까지 적분하여 염료의

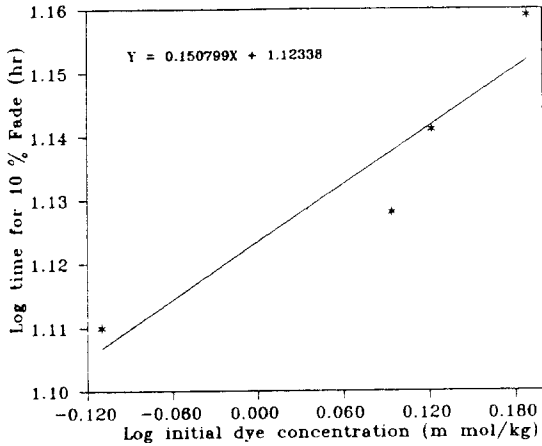


Fig. 1. CF curve for Congo Red on cotton fabric.

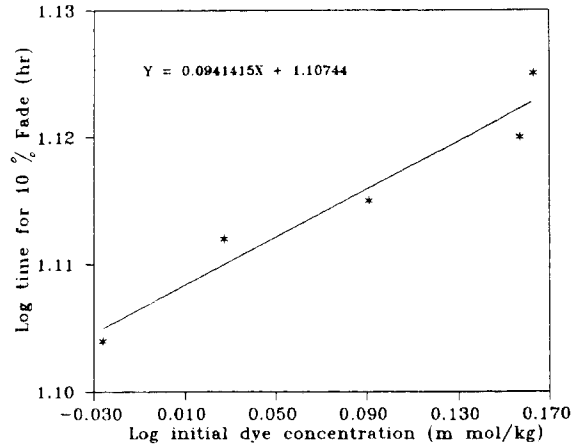


Fig. 2. CF curve for Benzopurpurine 4B on cotton fabric.

Table 6. Relation between dye concentration and fastness to light for Benzopurpurine 4B after 40 hr irradiation

Dye concentration	ΔE^a	H V/C ^b		Apparent absorbance ^c (log R _{std} /R _{sample})		Dye loss (%) ^d
		Before irradiation	After irradiation	Before irradiation	After irradiation	
2 × 10 ⁻⁶ M	26.31	0.9R 5.8/11.8	6.0R 6.7/5.8	0.770	0.439	42.99
4 × 10 ⁻⁶ M	24.85	1.7R 5.0/12.3	5.4R 6.3/6.8	0.853	0.520	39.04
6 × 10 ⁻⁶ M	23.52	2.0R 4.9/12.5	5.0R 6.2/7.2	0.907	0.566	37.60
8 × 10 ⁻⁶ M	22.97	2.4R 4.7/12.5	5.1R 6.0/7.5	0.953	0.604	36.62
10 × 10 ⁻⁶ M	22.10	2.5R 4.6/12.7	5.5R 6.0/7.4	0.961	0.611	36.42

Table 7. Relation between dye concentration and fastness to light for Congo Red after 40 hr irradiation

Dye concentration	ΔE^a	H V/C ^b		Apparent absorbance ^c (log R _{std} /R _{sample})		Dye loss (%) ^d
		Before irradiation	After irradiation	Before irradiation	After irradiation	
2 × 10 ⁻⁶ M	24.59	2.6R 5.4/11.8	6.7R 6.3/6.6	0.912	0.529	42.00
4 × 10 ⁻⁶ M	21.78	3.4R 5.0/12.2	6.2R 5.8/7.4	1.020	0.648	36.47
6 × 10 ⁻⁶ M	21.42	3.8R 4.9/12.4	6.5R 5.6/7.6	1.068	0.710	33.52
8 × 10 ⁻⁶ M	19.54	4.0R 4.7/12.6	6.3R 5.4/7.8	1.093	0.764	30.10
10 × 10 ⁻⁶ M	17.77	4.1R 4.6/12.6	6.2R 5.3/8.2	1.131	0.806	28.74

분율 α (일정 % 퇴색인 경우의 분율)을 없애면,

$$\frac{1 - (1 - \alpha)^{1/r}}{(1 - r)A_0^{1-r}} = kt_f \quad (2)$$

양변에 log를 취하면

$$\log t_f = (1 - r) \log A_0 + \log [1 - (1 - \alpha)^{1/r}] / \log(1 - r) - \log k \quad (3)$$

α, r, k 는 모두 상수이므로

$$\log t_f = a' \log A_0 + b' \quad (4)$$

$a'=1-r$ (a' 는 CF curve의 기울기, r 은 겉보기 반응차수)

Benzopurpurine의 경우 $r=1-0.094=0.906$

Congo Red의 경우 $r=1-0.151=0.849$

Congo Red가 Benzopurpurine 4B보다 겉보기 반응 차수가 작으므로 일광견뢰도가 우수한 것을 알 수 있다. 이는 Table 5에서 알 수 있는 바와 같이 Congo Red가 Benzopurpurine 4B보다 염색열($-\Delta H^\circ$)과 염색엔트로피($-\Delta S^\circ$)값이 크므로 섬유와 염료 사이의 결합이 강하고 결합의 배열이 잘 되어 있는 것보다 잘 일치된다. 또한 Benzopurpurine 4B의 화학구조가 Congo Red의 경우에 비하여 meta 위치에 $-\text{CH}_3$ 기를 2개 가지고 있으므로 Hammett rule의 적용이 가능하며, 비단백기질의 경우, 산화에 의한 퇴색이 주 원인¹⁷이라고 생각하여 볼 때 $-\text{CH}_3$ 기가 전자 공여성이므로 아조니트로 원자에 전자 밀도가 증가되어 산화가 잘 되게 하므로 일광견뢰도가 나빠진다고 생각되어 진다.

Table 6, 7는 Benzopurpurine 4B, Congo Red의 경우 40시간 퇴색시킨 후의 염료농도 증가에 따른 일광견뢰도를 나타낸 것이다.

두 염료는 모두 염료 농도가 증가함에 따라 ΔE , dye loss(%)가 감소하는 정상 퇴색을 함을 알 수가 있다.

이는 염착 농도가 증가하면 염료 입자계의 유효 농도가 감소하므로 퇴색속도는 염료 농도의 증가와 함께 감소하게 된다는 정상 퇴색의 일반적인 현상으로 설명되어질 수 있다. 또한 Congo Red가 Benzopurpurine 4B보다 ΔE , dye loss(%)의 값이 작으므로 일광견뢰도가 우수한 것을 알 수 있었으며 이는 앞의 CF curve와도 잘 일치되었다.

3.3 Benzopurpurine 4B와 Congo Red의 견뢰도 시험 후의 색상 변화

Benzopurpurine 4B가 Congo Red보다 일광견뢰도가 나쁘므로 색생 변화의 정도도 크며, 색상은 세탁견뢰도 시험 후에는 Table 3, 4에서와 같이 Red Purple쪽(Benzopurpurine 4B의 경우 2.5R→1.7R로, Congo Red의 경우 4.1R→3.6R)으로, 일광견뢰도 시험 후에는 Table 6, 7에서와 같이 Yellow Red쪽(Benzopurpurine 4B의 경우 2.5R→5.5R로 Congo

Red의 경우 4.1R→6.2R)으로 변화였다.

이는 퇴색은 섬유 표면에서부터 일어나며 여기 에너지가 작은 장파장 쪽의 색상이 먼저 퇴색되기 때문이라고 생각되어 진다.

4. 결 론

면직물에 Benzopurpurine 4B와 Congo Red로 염색한 경우 두 염료의 화학 구조 차이가 색견뢰성에 미치는 영향을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 세탁견뢰도는 Benzopurpurine 4B가 Congo Red보다 우수하였다.
2. 일광견뢰도는 Congo Red가 Benzopurpurine 4B보다 우수하였다.
3. 색상 변화는 Congo Red가 Benzopurpurine 4B보다 작았으며, 세탁견뢰도 시험 후에는 Red Purple쪽으로 변화하였으나, 일광견뢰도 시험 후에는 Yellow Red쪽으로 변화하였다.

참고문헌

1. C.H. Giles and R.B. McKay, *Text. Res. J.*, **33**, 528-577 (1963).
2. E. Dubini-paglia and P.L. Beltrame, A seres and Prati, *JSDC*, **105**, 107-111 (1989).
3. Leonard Weissbein and Glenn E. Coven, *Text. Res. J.*, **30**, 58-66 (1960).
4. G. Baxter, C.H. Giles and W.J. Lewington, *JSDC*, **73**, 386-392 (1957).
5. C.H. Giles, *JSDC*, **73**, 127-160 (1957).
6. S.V. Sunthakar and V. Thanumoorthy, *Indian J. of Chemistry*, **8**, 598-601 (1970).
7. John Griffiths and Christopher Hawkins, *JSDC*, 173-177 (1973).
8. Ernest Merian, *Text. Res. J.*, 612-618 (1966).
9. Gether Irick, JR and Edie G. Body, *Text. Res. J.*, 238-241 (1973).
10. Eoghan McAlpine and Roy S. Sinclair, *Text. Res. J.*, 283-289 (1977).
11. C.D. Shah and R. Srinivsan, *Text. Res. J.*, 486-487 (1975).
12. R.H. Kienle, E.I. Stearns and Vander Meulan, *J. Phys. Chem.*, **50**, 363-372 (1946).

13. E. Atherton and I. Seltzer, *JSDC*, **65**, 629-638 (1949).
14. E. Atherton and R.H. Peters, *JSDC*, **68**, 64-66 (1952).
15. N.F. Desai and C.H. Giles, *JSDC*, **65**, 639-649 (1949).
16. H.R. Chipalkatti, N.F. Desai, C.H. Giles and N. Macaulay, *JSDC*, **70**, 487-501 (1954).
17. J.W. Cumming, C.H. Giles and A.E. McEachron, *JSDC*, **72**, 373-381 (1956).
18. C.D. Shah and D.K. Jain, *Text. Res. J.*, **54**, 630-634 (1984).
19. 이영희, 김광오, 박준명, 성우경, 김경환, 한국염색가공학회지, 151-158 (1991).
20. 이영희, 박준명, 성우경, 김경환, *ibid*, 96-104 (1991).
21. 新染色加工講座 4, pp. 268, 共立出版株式會社 (1971).
22. Astbury, W.T. and Dawson, J.A.T., *JSDC*, **54**, 6 (1938).