

자외선 흡수제 처리에 의한 면직물의 자외선 차단 효과

서 영 숙 · 김 상 희

경북대학교 생활과학대학 의생활학과

UV-Cut Effects of Cotton Fabrics Treated with UV Absorbents

Young Sook Suh · Sang Hee Kim

Dept. of Clothing and Textiles, Kyungpook National University
(1994. 6. 17 접수)

Abstract

The purpose of this study is to investigate the adsorption rate, adsorption quantities and the UV-Cut effects of cotton fabrics treated with several UV absorbents.

The result of this study were as follows: cotton fabric treated with 2,2'-dihydroxy-4-methoxy-benzophenone shows more efficient than ones treated with 4-aminobenzoic acid and 2-hydroxy-1, 4-naphthoquinone in UV absorption.

This may be due to the absorption of UV light by formation of intra molecular hydrogen bond. The formation of hydrogen bonds between hydrogen atoms of two hydroxy groups and one oxygen atom of carbonyl group in 2, 2'-dihydroxy-4-methoxy-benzophenone would be easier than that of the other absorbents.

The adsorption isotherms of 4-aminobenzoic acid and 2-hydroxy-1, 4-naphthoquinone were similar to Freundlich type, while that of 2, 2'-Dihydroxy-4-methoxy-benzophenone was Henry type.

Cotton fabrics treated with Antifade MC-100 and UV Cut E-2 were just alike in UV absorption, but Antifade 8001 was inferior to the others.

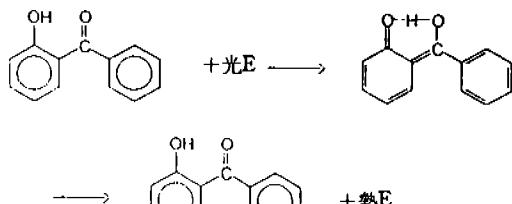
I. 서 론

의복은 환경에 대응하여 피복기후를 조절하고 인체를 보호하여 건강, 안전, 쾌적한 상태를 유지하는 것이 의복의 중요한 기능이다. 지금까지는 의복 소재의 구성에 대해서 기후대응 문제인 보온 및 통기와 같은 열조절 문제와 미적, 감각적 요구 성능의 개발이 주요 과제가 되었지만 대기오염 및 환경문제가 야기된 상황

에서 의복을 통한 구체적인 환경조정의 필요성이 더 커지고 있다. 따라서 최근 직물의 자외선 차단 기공 개발에 관한 연구가 많이 보고되고 있다^{1~8)}.

자외선 흡수제는 높은 에너지의 자외선을 흡수해서 낮은 에너지의 열 형태로 전환시키는 유기화합물로서 방향족환을 갖고 있다. 2-히드록시 벤조페논의 광에너지 흡수과정을 酒井美明²⁾과 松原眞二³⁾는 다음과 같이 밝혔다(scheme 1).

현재 일반적으로 사용되는 자외선 흡수제는 살리실



산계, 벤조페논계, 벤조트리아졸계, 시아노 아크릴레이트계등 네가지 계열이다. 이들 분자구조중 히드록시기의 수소원자가 분자내 산소나 질소원자와 수소결합을 하면서 자외선을 흡수한다.

上田充夫등의 면과 polyester섬유의 자외선 투과율에 대한 보고에서 polyester는 섬유자체가 면에 비해서 상당한 자외선 흡수성능을 나타낸다고 했으며, 방향족 환을 가진 polyester나 방향족계 아미노신을 가진 wool, silk등 단백질계 섬유는 300 nm이하의 자외선을 흡수한다고 했다⁴⁾.

본 연구에서는 의복으로서 자외선에 대한 인체에의 장해를 최소화할 수 있는 방법을 규명하기 위해 여름철 의복 소재로 가장 많이 사용되는 백색 면포를 소재로 하여 여섯가지 자외선 흡수제의 처리조건에 따른 흡수제의 흡착속도, 흡착형, 흡착량등의 흡착특성과 흡수제를 처리한 면포의 투과율을 조사하여 면포의 차단 능력을 알아 보았다.

II. 실험

1. 시료

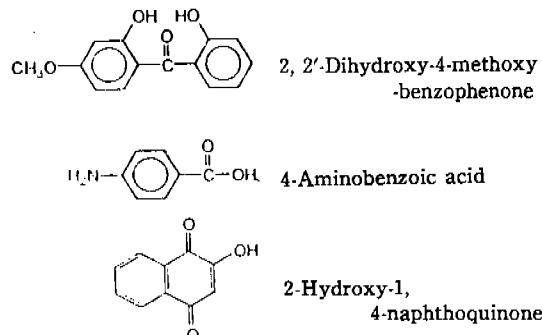
면 백포(평적 100"/2×100"/2, 64×68)

2. 자외선 흡수제 및 시약

자외선 흡수제는 시판품인 2, 2'-dihydroxy-4-methoxy-benzophenone, 4-aminobenzoic acid, 2-hydroxy-1, 4-naphthoquinone을 사용하였다(Aldrich Chemical Company, Inc.).

이들 흡수제의 분자구조는 다음과 같다(scheme 2).

공업용 자외선 흡수제로는 액체상태의 Antifade 8001, Antifade MC-100 (日本, 明成化學), UV Cut E-2(대영화학)를 사용했다.



자외선 흡수제 추출용 용제로는 아세톤을 종류하여 사용하였다. 2, 2'-Dihydroxy-4-methoxy-benzophenone과 2-hydroxy-1, 4-naphthoquinone의 분산제로는 Sorbitan mono alkyl ester를 2 g/l 농도로 사용하였다.

Antifade 8001, Antifade MC-100, UV Cut E-2는 병초산을 0.5 g/l 농도로 사용하였다.

3. 실험방법

3.1. 자외선 흡수제의 흡착속도

면포 0.4 g을 욕비 1 : 100인 흡수제욕에서 95°C에서 처리한 후 수세 진조하였다. 이때 자외선 흡수제욕 농도는 2, 2'-dihydroxy-4-methoxy-benzophenone은 8×10^{-3} mole/l, 4-aminobenzoic acid는 15×10^{-3} mole/l, 2-hydroxy-1, 4-naphthoquinone은 18×10^{-3} mole/l로하고 흡착시간은 각각 15분, 30분, 45분, 60분, 90분, 120분, 150분, 180분으로 했다.

3.2. 자외선 흡수제의 흡착형

면포 1 g을 욕비 1 : 100인 자외선 흡수제욕에서 95°C로 180분간 처리한 후 수세진조하였다. 이때 흡수제욕의 농도는 다음과 같다.

2, 2'-Dihydroxy-4-methoxy-benzophenone은 2, 4, 5, 6, 8, 10, 15, 20×10^{-3} mole/l로, 4-aminobenzoic acid는 2, 5, 8, 10, 12, 15, 20×10^{-3} mole/l로 2-hydroxy-1, 4-naphthoquinone은 2, 5, 8, 12, 15, 20×10^{-3} mole/l로 만들어서 처리했다.

Antifade 8001과 Antifade MC-100은 각각 0.2, 0.5, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 g/l로 UV cut E-2는 0.2, 0.5, 0.8, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 g/l로 만들어서 처리

했다.

3.3. 자외선 흡수제의 흡착량 측정

흡수제 처리후 면포를 수세하고 충분히 건조한 다음 진공 건조기로 다시 건조해서 정확한 무게를 측정한 후 아세톤으로 65°C에서 4시간 이상 추출했다. 추출한 용액을 물과 아세톤의 비율이 1:1이 되도록 물로 회석하여 흡광도를 측정하고 미리 작성한 각 흡수제의 검량선으로부터 면포 kg당 흡착량을 구했다. 흡착량은 2, 2'-dihydroxy-4-methoxy-benzophenone, 4-aminobenzoic acid, 2-hydroxy-1, 4-naphthoquinone은 섬유 kg당 흡수제의 몰수로, Antifade 8001, Antifade MC-100, UV Cut E-2는 섬유 kg당 흡수제의 그램수로 나타내었다. 이때 흡광도를 측정하는 기기는 Shimazu M2100 UV/VIS Spectrophotometer였다.

3.4. 자외선 투과율 측정

흡수제 처리 후 수세 건조한 면포의 자외선 투과율을 측정했다. 측정 방법은 上田充夫 등이 제시한 적분구법에 따랐다⁴⁾. 자외선 흡수제를 처리한 면포의 투과율은 각 흡수제가 자외선 영역에서 최대로 흡수하는 파장에서의 투과율을 5회 측정한 평균값을 투과율로 하였다. 투과율 측정 기기는 shimazu M2100 UV/VIS spectrophotometer이다.

III. 결과 및 고찰

1. 자외선 흡수제의 흡착속도

각 흡수제의 처리 시간에 따른 면포의 흡착량을 측정한 결과, 2, 2'-dihydroxy-4-methoxy-benzophenone의 흡착시간은 130분에서, 4-aminobenzoic acid는 120분에서, 2-hydroxy-1, 4-naphthoquinone은 70분에서 흡착량이 거의 형체에 도달했다. 이는 그 시간 이후부터는 흡착이 더 이상 되지 않는다고 볼 수 있으며 그래서 그 이상의 시간으로는 처리하는 것은 의미가 없다고 볼 수 있다. 이때 흡착량은 섬유 kg당 흡수제의 mole수이다.

[그림 1]은 2, 2'-dihydroxy-4-methoxy-benzophenone, 4-aminobenzoic acid, 2-hydroxy-1, 4-naphthoquinone의 시간에 따른 흡착량을 나타낸 것이다.

그림에 의하면 흡수제의 반이 흡착되는 반흡착시간(half adsorption time, $t_{1/2}$)은 2-hydroxy-1, 4-naphthoquinone ($t_{1/2}=22$ min)이 가장 적고 그 다음이 2,

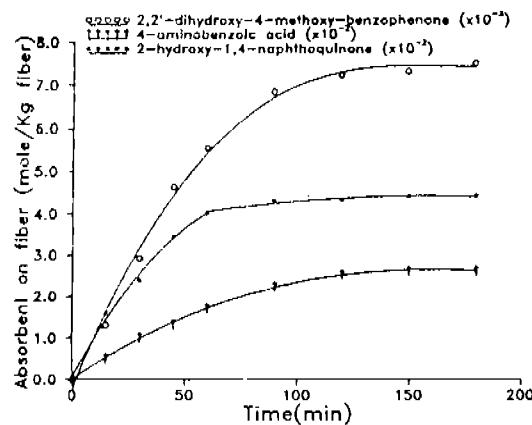


Fig. 1. Adsorption rate of cotton at 95 °C.

2'-dihydroxy-4-methoxy-benzophenone ($t_{1/2}=34$ min), 4-aminobenzoic acid ($t_{1/2}=40$ min) 순이다. 또 최대 흡착량은 2-hydroxy-1, 4-naphthoquinone, 4-aminobenzoic acid, 2, 2'-dihydroxy-4-methoxy-benzophenone순이다.

2. 자외선 흡수제의 흡착량 평형

[그림 2]는 2, 2'-dihydroxy-4-methoxy-benzophenone, 4-aminobenzoic acid, 2-hydroxy-1, 4-naphthoquinone의 면섬유에 대한 흡착 등온선을 나타낸 것으로써 4-aminobenzoic acid는 Langmuir형, 2-hydroxy-1, 4-naphthoquinone는 Freundlich형의 흡착 등온선을 나타내는 반면 2, 2'-dihydroxy-4-methoxy-benzophenone은 반원형 등온선을 나타낸다.

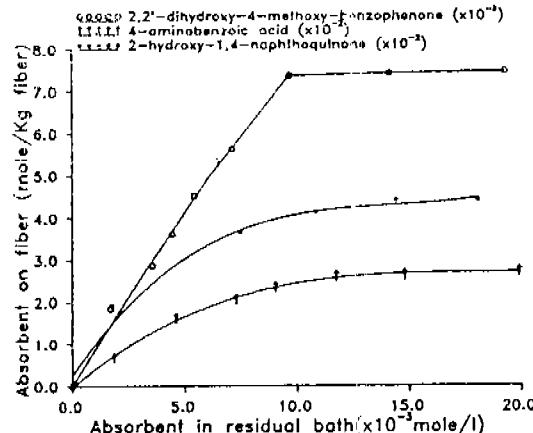


Fig. 2. Adsorption isotherm of 95 °C, 180 min.

zophenone의 경우는 Henry형의 흡착 등온선을 나타내고 있다.

물론 이들 세 종류의 화합물 직접 염료의 구조를 가지지 않기 때문에 전형적인 Freundlich형의 흡착 등온선을 기대하기는 어렵지만 2, 2'-dihydroxy-4-methoxy-benzophenone의 경우 Henry 형의 흡착 등온선을 나타내는 것이 매우 흥미롭다.

3. 자외선 흡수제 처리 면포의 투과율

자외선 흡수제 처리 면포의 최대 흡수파장은 2, 2'-dihydroxy-4-methoxy-benzophenone 처리포는 322 nm, 4-aminobenzoic acid 처리포는 317 nm, 2-hydroxy-1, 4-naphthoquinone 처리포는 326 nm이다. 그리고 Antifade 8001은 336 nm, Antifade MC-100은 347 nm, UV Cut E-2는 313 nm이다. 흡수제 처리를 하지 않았을 때의 각 파장에서 투과율을 순서대로 보면 23.75, 23.02, 25.64, 29.32, 30.75, 26.25%이다. [그림 3]은 2, 2'-dihydroxy-4-methoxy-benzophenone, 4-aminobenzoic acid, 2-hydroxy-1, 4-naphthoquinone의 면포 흡착량에 따른 투과율을 나타낸 것이다.

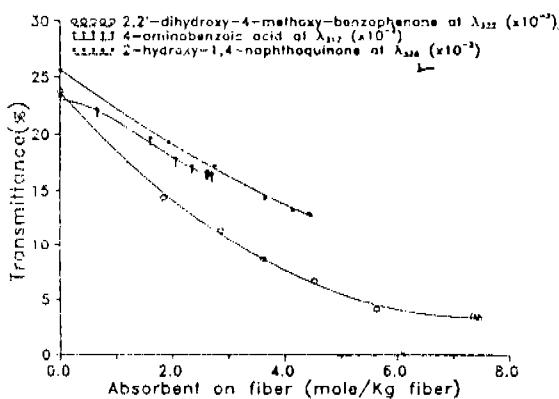
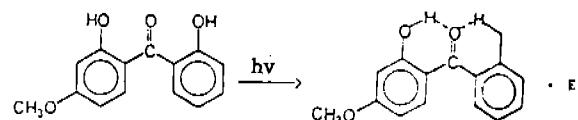


Fig. 3. Trasmittance of treated cotton fabric.

그림에서 보는 바와 같이 섬유상의 이들 흡수제의 양이 증가할수록 자외선 투과율은 감소하고 있다. 2, 2'-dihydroxy-4-methoxy-benzophenone의 경우 최대 흡착량 7.5×10^{-3} mole/kg fiber에서 투과율이 3%로써 미처리 섬유의 자외선 투과량을 88%나 차단한 것을 알 수 있다. 그러나 4-aminobenzoic acid의 경우

는 35%, 2-hydroxy-1, 4-naphthoquinone은 48% 정도 차단하는데 그치고 있다. 2, 2'-dihydroxy-4-methoxy-benzophenone의 경우 섬유상 흡수제의 흡착량이 다른 두 물질에 비하여 월등히 적은 량인에도 이와 같이 큰 차단력을 가지는 것은 이 물질의 화학 구조상 카르보닐기의 좌우로 같은 자리에 히드록시기를 가지고 있어 酒井美明²⁾이 밝힌 수소결합에 의한 자외선에너지 흡수를 다음과 같이 보다 효과적으로 하는데 기인하는 것으로 생각된다(scheme 3).



scheme 3.

2-Hydroxy-1, 4-naphthoquinone은 흡수제 자체가 짙은 황색을 띠고 있어서 흡착처리를 한 후 수세를 해도 시료에 황색이 남아 있어서 백색 직물에는 적당하지 못하다.

4-Aminobenzoic acid는 수용성이 강해서 처리한 후에도 수세를 반복하면 쉽게 용출되어 효과가 좋지 못하다.

[그림 4]는 현재 시판중인 섬유용 자외선 차단제 Antifade 8001, Antifade MC-100, UV Cut E-2의 섬유상 차단제 농도에 대한 자외선 투과율을 나타낸 것으로 Antifade MC-100과 UV Cut E-2는 비슷한 흡착

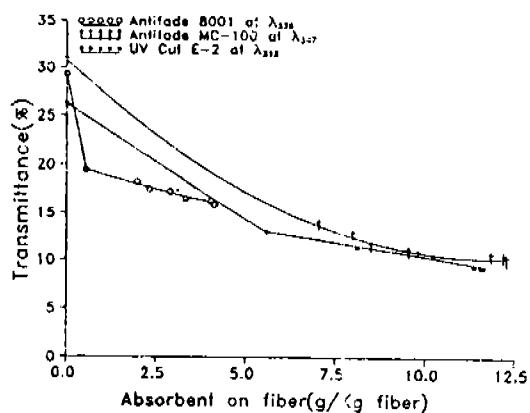


Fig. 4. Transmittance of treated cotton fabric.

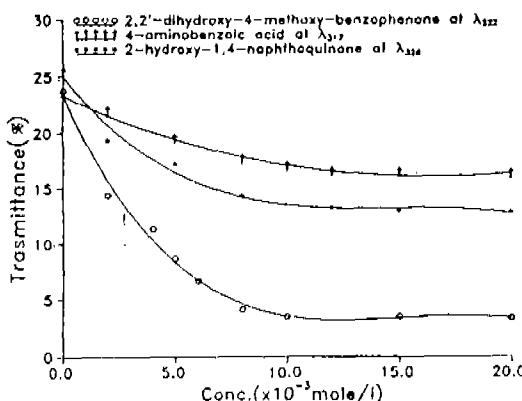


Fig. 5. Transmittance of treated cotton fabric at 95 °C, 180 min.

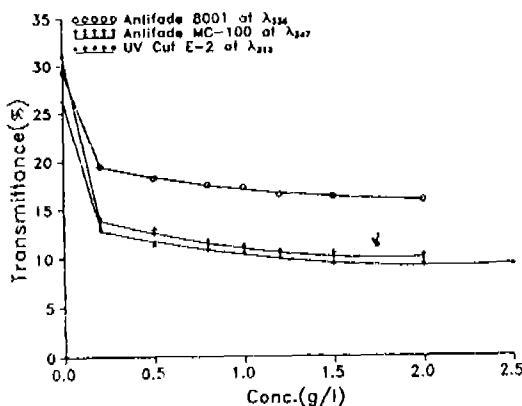


Fig. 6. Transmittance of treated cotton fabric at 95 °C, 180 min.

량과 비슷한 차단력을 가지고 있는데 반하여 Antifade 8001은 이들 두 물질에 비하여 섬유에 대한 흡착량도 적고 이에 따라 자외선 차단 능력도 떨어짐을 알 수 있다.

[그림 5~6]은 직물의 효과적인 자외선 흡수제의 처리를 위하여 실험에 사용한 3종의 화합물과 3종의 공업용 흡수제의 처리욕의 농도에 따른 처리포의 자외선 투과율을 나타낸 것이다.

용비 1:100, 95°C에서 180분간 처리했을 때 2,2'-dihydroxy-4-methoxy-benzophenone의 경우는 8×10^{-3} mole/l에서 최대 차단력을 나타내며 그 이상의 농도로 처리 하여도 자외선 차단력은 더 이상 증가하지 않는다.

Antifade MC-100이나 UV Cut E-2의 경우 2,2'-dihydroxy-4-methoxy-benzophenone에 비하여 흡수제의 최대 흡착에서의 자외선 차단력은 떨어지나 매우 적은 농도에서도 비교적 우수한 차단성을 나타낼 수 있다.

IV. 결 론

자외선 흡수성을 갖고 있는 2,2'-dihydroxy-4-methoxy-benzophenone, 4-aminobenzoic acid, 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone 등 3종의 시약과 현재 시판중인 섬유용 자외선 흡수제 Antifade 8001, Antifade MC-100, UV Cut E-2 등 3종을 사용하여 면 섬유에 대한 흡착 속도, 흡착량 및 흡착량에 따른 자외선 차단 효과를 조사한 결론은 다음과 같이 요약된다.

1. 자외선 흡수제의 흡착속도를 보면 반 흡착시간이 짧은 순서는 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone, 2,2'-dihydroxy-4-methoxy-benzophenone, 4-aminobenzoic acid[고, 평형 도달 시간은 각각 130분, 120분, 70분이다.

2. 자외선 흡수제의 흡착 등온선은 4-aminobenzoic acid는 Langmuir형, 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone은 Freundlich형으로, 2,2'-dihydroxy-4-methoxy-benzophenone은 Henry형으로 나타났다.

3. 자외선 흡수제를 처리한 면포의 투과율을 보면 2,2'-dihydroxy-4-methoxy-benzophenone의 경우 4-aminobenzoic acid 및 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone에 비하여 적은 양으로도 매우 큰 자외선 차단 효과를 나타내었다. 이는 이 물질의 화학 구조상 카르보닐기 양쪽에 존재하는 두 개의 히드록시기의 수소원자와 카르보닐기의 산소 원자와의 수소 결합에 기인하는 것으로 생각된다.

공업용 자외선 흡수제인 Antifade MC-100과 UV Cut E-2는 면 섬유에 대한 흡착력 및 자외선 차단성이 비슷한 반면 Antifade 8001은 위의 두 흡수제에 비하여 그 성능이 떨어짐을 알 수 있었다.

이상의 조사에서 얻은 자외선 흡수제의 최적 처리 조건을 근거로 하여 흡수제 처리포의 조건에 따른 차단 효과 및 내세탁성, 내광성 등에 대한 후속 연구가 필요한 것으로 본다.

참 고 문 헌

- 1) 中西 藤司夫, 丸山尚夫: UV ケア加工について, 染色工業, Vol. 40, No. 2:81-91, 1992.
- 2) 酒井美明: 紫外線防止加工(RICAGUARD)について, 染色工業, Vol. 40, No. 3:128-132, 1992.
- 3) 松員眞二: 東洋紡 UV カット素材(JUMINES-UV & BEMSUADO), 染色工業, Vol. 40, No. 3:120-122, 1992.
- 4) 上田 充夫, 吉村 由利香, 金谷 薫: 紫外線カット加工とその評價法, 染色工業, Vol. 40, No. 2:59-65, 1992.
- 5) Souichiro Nakagawa: 紫外線カット加工について, 染色工業, Vol. 40, No. 2:75-80, 1992.
- 6) 坂本 光: 紫外線, 热線遮へい纖維について, 染色工業, Vol. 40, No. 2:66-74, 1992.
- 7) 伊藤 滋, 山田浙雄: 紫外線, 热線遮へい布帛 (PHYSIOSENSOR), 染色工業, Vol. 40, No. 3:112-119, 1992.
- 8) 村尾武之: 紫外線カット素材 ワラホウ(MIROIR), 染色工業 Vol. 40, No. 3:123-127, 1992.
- 9) Berne, B. & Fischer, T.: Protective effects of various types of cloths against UV radiation, *Acta Dermatovener*, 60:459-460, 1980.
- 10) Olson, R.L., Sayre, R.M. & Everett, M.A.: Effect of anatomic location and time on ultraviolet erythema, *Arch. Dermatol.*, 93:211-215, 1966.
- 11) Willis, I. & Kligman, A. M.: Aminobenzoic acid and its esters, *Arch. Dermatol.*, 102:405-417, 1970.