〔보 문〕

Journal of the Korean Society
of Clothing and Textiles
Vol. 23, No. 6 (1999) p.909~918

인디고 염색제품에 대한 자외선흡수제의 응용효과

차 옥 선 · 양 진 숙*

한양대학교 생활과학대학 의류학과, *한양대학교 디자인대학 조형디자인학부

An Aplication Effect of UV-Absorbent on The Indigo Dyed Products

Ok Sun Cha · Jin Sook Yang*

Dept. of Clothing and Textile, Hanyang University
*Dept. of Textile Design, Hanyang University
(1999. 5. 14 접수)

Abstract

The indigo-dyed blue denim garments are favored not only by young people but also by almost everyone of life. In the early years they were casually worn on most occasions, but became universal recently. Such denim garments are treated with various process to give it optimal softness and color contrast of blue and white. The processes can generate photoyellowing, and thus the yellowing may damage their appearance and quality.

So, this study is to find the solutions to reduce the photoyellowing problem. For this purpose, sample denim were treated with cellulase, fluorescent brightener, UV absorbent etc.. The results were as follows;

The yellowing would be more accelerated by fluorescent brightening. Since the yellowing was caused by daylight, several UV absorbents were applied to prevent the yellowing caused by daylight. As a result, the yellowing was reduced by 90%. In particular, the application of the UV absorbent before using of the fluorescent brightener was most effective. The optimal concentration was 0.5%(o.w.f), and the benzophenone compounds were found most effective for the indigo denim. And reduction effect of yellowing by UV absorbent was lowered with repeated laundering, but metal compound treatment on fabric made a removal of UV absorbent by laundering prevented.

Key word : indigo denim, UV-absorbent, Photoyellowing, fluorescent agent;
인디고 데님, UV-흡수제, 광황변, 형광증백제

I. 서 론

오늘날 전세계적으로 환경에 대한 관심이 고조되면서 인류에 의하여 파괴된 지구환경에 대한 보호가 심각한 문제로 등장하고 있다. 1982년 10월 남극에서 성층권의 오존농도의 감소 현상이 관측되어, 우리들의 건강생활에 관계되는 자외선에 대한 관심 또한 점차 커지고 있다. 따라서 예전과는 달리 자외선이 몸에 해로운 존재라는 인식이 증대하면서 자외선을 차단하여 건강을 보호하기 위한 여러 상품들이 개발

※이 논문은 1998년도 한양대학교 교내연구비에 의하여 연구되었음"

되고 있다. 자외선 차단 상품이 가장 먼저 개발된 분야는 화장품계이지만 이를 응용하여 최근에는 섬유제품에도 자외선을 효과적으로 차단할 수 있는 건강, 쾌적소재의 개발이 활발히 진행되고 있다.

자외선에 의한 의류의 변퇴색에 관한 연구와 더불어 자외선 차단제의 응용에 관한 연구가 최근 많이 보고되고 있는데[1~5] 특히 형광증백제를 사용한 의류제품의 경우 변퇴색이 더욱 심한 것으로 알려져 있다. 이에 따라 형광증백제의 광퇴색과 관련된 연구가 주로 행해져 여러 형광증백제 가운데서도 의류에 가장 많이 사용되는 스틸벤 유도체가 광퇴색을 많이 발생시키는 것으로 밝혀졌다. 이러한 연구에 의하면, 스틸벤 형광증백제에 의한 광황변은 주로 이성화반응(isomerization), 2량화반응(dimerization), 산화등에 의하여 발생하는 것으로 알려졌다[6~8].

이와 관련하여 Seiber등[9~11]은 여러 염료의 광퇴색에 singlelet oxygen 및 일광이 상당부분 관여한다고 보고하였다. 또한 McEwan과 Murdock[12]은 자동차의 증가로 인해 대기중에 많아진 산화질소가스에 의한 광퇴색에 대하여 연구하면서, 의류 제품에 형광증백제가 존재하지 않을때 보다는 존재할 때 산화질소가스에 의한 황변이 더 잘 일어난다고 밝히고 그때의 황변물질의 양을 정량화하여 이들의 관계를 규명하였다.

이외에도 Lawson[13]은 흰색과 파스텔로 염색된 폴리에스테르 재봉사가 산화질소가스에 의하여 황색으로 변색됨을 보고하면서 이때 형광증백제가 처리된 경우 변퇴색이 더 쉽게 발생된다고 하였고, 上田[14]도 보관중인 직물이 산화질소가스에 의해 황변될 때 산화방지제나 형광증백제 존재시 더욱 촉진된다고 보고하였다. 이러한 연구결과는 형광증백제를 사용한 경우 염색제품이 일광에 의하여 쉽게 변퇴색을 일으킬 수 있다는 것을 의미한다.

그런데 요즈음은 인디고로 염색한 진의류가 남녀, 연령, 계층에 관계없이 선호되고 있는데, 인디고로 염색한 진의류는 효소워싱 가공을 행할 때 거의 형광증백제로 마무리가공을 행하고 있다. 인디고로 염색한 진의류를 워싱후 형광증백제로 처리하는 이유는 이것이 높은 에너지의 자외선을 흡수하여 가시광선 영역에 푸른색의 낮은 에너지를 발산함으로써 인디고 염색제품의 청, 백 대비효과를 크게하고 워싱가공시 빈번하게 발생하는 재오염을 잘 보이지 않게 하기 위해서이다[15, 16]. 그러나 이 때 사용한 형광증백제가 염색 직물의 색조에 변화를 일으키고[17~19] 백색직물의 백도를 오히려 더 저하시킬 수 있으며[20] 무엇보다도 일광에 의하여 황변 등의 광퇴색 문제를 야기시킬 수 있는 것으로 보고되고 있다.

그러므로 자외선을 차단시켜 이러한 의류의 손상을 막아줄 경우 진의류의 외관 유지에 의한 부가가치가 향상되고, 섬유의 취화에 기인하는 강도의 저하도 방지할 수 있을 뿐 아니라, 더욱이 자외선의 인체로의 투과를 방지할 수 있어 최근 관심이 고조되고 있는 건강, 쾌적섬유의 생산에 부합할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 인디고로 염색한 후 스톤 및 효소로 워싱가공한 진의류가 자외선에 의하여 얼마나 광퇴색을 일으키는지 알아보고, 광퇴색을 일으킬 경우 그 원인을 밝히며, 무엇보다도 이를 방지하기 위한 한 수단으로서 자외선차단제의 응용에 관하여 살펴보고자 한다.

Ⅱ. 재료 및 실험방법

Ⅱ-1. 시료

면 100%인 정련 표백한 데님(태창기업(주)) 및 이들을 인디고로 염색하여 사용하였으며 사용한 데님의 특성은 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristics of fabric

Material	Cotton 100%
Density(ends & picks/5cm)	62×39
Weight(g/m^2)	414
Thickness(mm)	1.02
Weaves	Mountains, 3/1 Twill

Ⅱ-2. 시약

염료－Indigo(C.I. Vat Blue 1, BASF Co.)

효소－산성 셀룰라제(Trichoderma viride 생산균주, Genenco(미국))

시약—초산 완충용액, 인산염 완충용액, hydrosulfite($Na_2S_2O_4$), 비이온계면활성제, 알파아밀라제, 질산알루미늄, 형광증백제(C.I. Fluorescent Brightener 113, 삼원산업), 자외선흡수제(Benzophynone系, Octyltriazone系, P—aminobenzoic acid系 등), 기본세제(LAS—Na:AOS—Na:AE:Zeolite:Na_2Co_3의 구성비가 23:15:5:20:20:10, LG화학(주)) 등

Ⅱ-3. 실험방법

1. 직물의 拔糊

백색데님을 상온수에 5분간 침지한 후 알파아밀라제(0.5% o.w.f.) 와 비이온 계면활성제를 약 2:1의 비율로 혼합한 용액으로 온도 60℃에서 액비 1:50으로 20분간 처리하여 발호하였다.

2. 염색

데님의 인디고 염색은 하이드로설파이트建法에 의거하였다. 즉, 인디고를 소량의 로드유를 함유한 온탕으로 paste로 만든 것에 수산화 나트륨을 가하고 열탕을 가해 교반하면서 온도를 60~70℃에 이르게 한 다음 하이드로설파이트를 첨가하여 염액을 조제한다. 환원된 염액에 다시 하이드로설파이트를 넣어 염액속의 산소를 제거시키고 수산화나트륨액을 넣은 후 여기에 온탕으로 잘 습윤시킨 데님을 넣고 10분 침지후 소형맹글을 사용해 1분 30초간 탈수, 공기중에서 약 5분간 산화시킨다. 이때 pick up은 80%로 행하고 이 모든 과정을 5회 반복한 후 묽은 초산수에 2~3분간 침지하여 중화시켜 수세하고 3~4%의 비누용액에서 10분간 끓인후 수세 건조하였다.

3. 워싱가공

30cm×30cm의 염색포를 제작한후 드럼워셔(sample용기계, 용량 1Kg, 유일기계)에서 셀룰라제 효소로 워싱을 수행하였다. 효소워싱은 산성형 셀룰라제를 효소농도 4%(o.w.f.), pH 4.5, 온도 50℃의 조건으로 액비는 1:100에서 40분간 처리한후 효소를 변성시키기 위하여 온도 80℃에서 10분간 열탕세척한 후 상온수로 3분간 2회 헹군후 탈수, 건조하였다.

4. 형광증백처리

0.5%(o.w.f.)의 형광증백제 용액으로 온도 40℃에서 액비 1:50으로 20분간 처리하고 수세, 건조하였다.

5. 일광 및 UV의 照射시험

일광의 照射는 Fade—O—meter(Atlas Electric Device Co. Model No. 18WR)를 사용하였으며 光照射 조건은 arc전압 125V, 온도는 블랙패널온도계로 63±3℃, 습도는 40% RH, 조사시간은 조건에 따라 0~160시간까지 조절하여 照射하였고 광원은 carbon arc lamp를 사용하였다. UV의 조사장치는 mercury tungsten phosphor lamp(Phillips G74 500watt MBTF, 240~250V)를 사용하였고, 조사시 광원으로부터 시험편까지의 거리는 18cm였으며 온도는 70±10℃였다.

6. 황변의 평가

처리전, 후의 시험편에 대하여 색차계(Color Eye, Macbeth Co., CE 3000)를 사용하여 황변지수(Yellowness Index, ASTM D 1925)를 측정하여 황변을 평가하였으며 결과는 각각의 시험편에 대하여 3군데씩 채취하고 한 시험편 당 3회 측정한후 그 평균치로 나타내었다.

$$\text{Yellowness Index} = \frac{128X - 106Z}{Y}$$

X, Y, Z : tristimulus values

7. 자외선흡수제의 일광에 대한 안정성 시험

자외선 흡수제가 인디고염료의 일광견뢰도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 0.2% 인디고 용액에 0.1% 자외선 흡수제를 각각 첨가하여 UV에 0~20시간 노출시킨후 인디고 용액의 농도변화를 알아보고자, 흡광도를 측정하여 상대 %농도로서 평가하였다. 여기서 상대 %농도는 표준 용액을 100%농도로 보았을 때 변화되는 양을 수치로 나타내었다.

또한 자외선 흡수제의 UV에 대한 광안정성은 0.1% 자외선 흡수제 용액을 0~20시간 UV에 조사시킨후, 위와 동일한 방법으로 상대 %농도로서 평가하였고, 자외선 흡수제의 UV—A, B, C에 대한 흡수효과를 알아보기 위하여, 0.1% 자외선 흡수제용액에 대한 파장별 흡광도를 측정하여 이를 평가하였다. 흡광도는 UV/VIS 자외흡광 분광계(Hewlett packard 8452A, Diode Array Spectrophotometer)를 사용하였고 250~410nm 파장별 흡광도를 측정한후

스펙트럼으로 나타내었다. 이 실험에서 사용한 자외선 흡수제는 benzophenone계 화합물은 메틸알코올, octyl triazone계 화합물은 에틸알코올, ρ-aminobenzoic acid계 화합물은 증류수에 각각 용해시켜 사용하였다.

8. 세탁시험

자외선흡수제를 처리한 시험편이 세탁에 의하여 얼마나 그 효과가 지속되는지 알아보기 위하여 세탁회수를 달리하여 terg-o-tometer에서 세탁시간 10분, 세제농도 0.2% 액으로 세탁시험하였다.

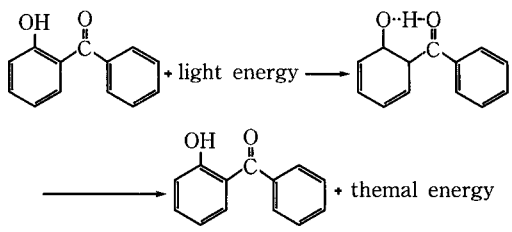
Ⅲ. 결과 및 고찰

자외선차단제를 인디고데님에 후처리하기 위해서는 적당한 것을 선택하여 사용해야 한다. 자외선 차단제에는 먼저 자외선을 흡수하여 화학적으로 바꾼 후 그 효과를 없애는 자외선흡수제와 자외선을 산란시켜 직물에 영향을 미치지 않게 하는 자외선 산란제의 두 가지가 있다. 그러나 이러한 모든 것을 사용할 수는 없는데 그 이유는 먼저 본 연구를 위하여 사용한 인디고 염료에 안정해야 하기 때문이다. 또한 일광에 대하여 견뢰성이 있어야 하고, UV-A, B에 대한 흡수성이 있어야 한다.

따라서 본 연구에서는 먼저 자외선 차단제의 종류를 알아보고, 이들 중에서 적합할 것으로 예상되는 자외선차단제를 선정하여 염료 및 일광에 대한 안정성과 더불어 UV-A, B에 대한 흡수성을 살펴보았다.

1. 자외선흡수제의 특성 및 인디고 염료에 대한 안정성 검토

자외선 차단제로는 자외선흡수제와 산란제를 들 수 있는데 먼저 자외선흡수제에 대하여 알아보았다. 흡수제 기능을 갖는 자외선 차단제의 메카니즘을 살펴 보면, 자외선 조사로 光여기된 proton이 이동하여 공명이 생김으로 흡수한 자외선 에너지를 진동에너지 같은 저에너지의 熱형태로 변환시키거나, 에너지가 약한, 긴 파장의 빛으로 변화시키는 것이다. 이에 대하여 松原[1]은 2-hydroxy benzophenone의 광에너지 흡수과정을 Scheme 1과 같이 밝혔다.



Scheme 1. Absorption of light energy by benzophenone compound.

자외선흡수제의 종류로는 벤조피논계, 살리식엑시드계, 벤조트리아졸계, 시아노아크릴레이트계 화합물 및 금속착화합물 등이 있다. 여기서 벤조피논계 화합물은 가격이 비싼 단점이 있으나 -OH 반응기 조절이 가능하다. 벤조트리아졸계 화합물은 UV-A,B의 전 영역에 걸쳐 흡수성이 좋아 많이 이용되지만, 금속착화합물은 각 금속이온마다 다른 색을 띄기 때문에 사용에 어려움이 있다.

자외선 산란제는 빛의 산란에 있어 분체(粉體)의 입경(粒徑)이 빛 파장의 1/2일 때 가장 크다는 성질을 이용한 것으로서 산화티탄, 산화아연, red iron oxide등이 있는데 이들은 인조섬유의 방사단계에서 혼입하여 사용하므로 천연섬유의 후처리제로서의 적용은 곤란하다[21].

따라서 본연구에서는 자외선흡수제 중 벤조피논계 화합물 및 적당하다고 생각되는 옥틸트리아존계와 PABA ester 화합물을 선택하여 이들중 인디고 염료에도 안정하고 후처리용으로서 가능하며 일광에도 안정성이 있는 것을 찾아내기 위하여 먼저 몇가지 선행실험을 행하였다.

우선 적당한 자외선흡수제를 선택하기 위하여, 인디고 염료에 대한 안정성을 알아보고자 인디고 염료용액에 자외선흡수제용액을 첨가하여 자외선흡수제가 인디고염료의 일광견뢰도에 미치는 영향을 알아보았다. 그 결과는 Fig. 1과 같다.

Fig. 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 인디고 용액에 자외선차단제를 첨가하여 20시간까지 일광을 조사시켰을 때, 자외선흡수제를 전혀 첨가하지 않은 경우에는 인디고염료가 약 40%이상 탈색되었으나 벤조피논계 화합물을 첨가시킨 경우에는 일광에 20시간 조사시킨 경우 최대 약 10% 정도의 염료 탈색성

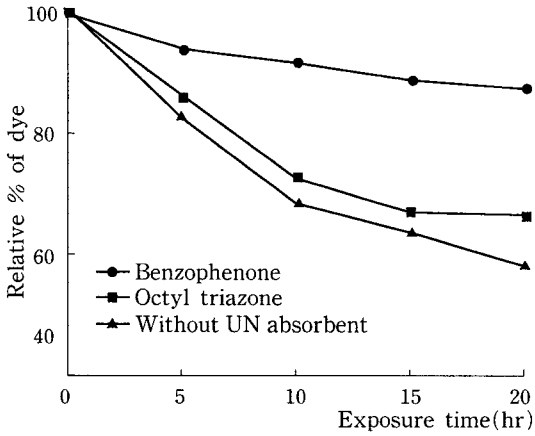


Fig. 1. Influence of UV absorbents on the lightfastness of indigo dye.
Treatments : UV absorbents conc. 0.1% solution
Dye conc. 0.2% solution
Lamp Carbon Arc.

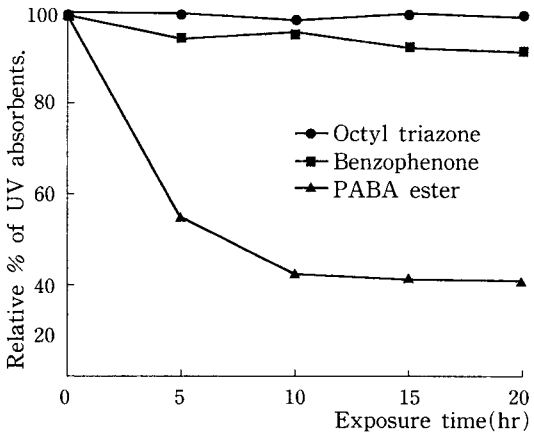


Fig. 2. Photostability of UV absorbents.
Treatments : UV absorbents conc. 0.1% solution
Lamp Carbon Arc.

을 보였다. 반면에 옥틸 트리아존계 화합물이 첨가된 경우에는 약 35% 정도 인디고 염료가 탈색됨을 보여 자외선흡수제를 첨가하지 않은 것보다는 자외선흡수제가 첨가된 경우에 일광에 의한 염료의 탈색성이 감소됨을 알 수 있다. 이상의 결과, 두가지 흡수제중에서는 벤조피논계 화합물이 인디고염료에 더 안정함을 알 수 있었다.

또한 자외선흡수제 자체가 UV에 대하여 안정성이 없는 경우에는 후처리제로 사용할 수 없기 때문에 이들의 광에 대한 안정성을 살펴보았다. 몇가지 자외선흡수제를 0.1% 용액으로 조제하여 시간별로 UV에 조사시킨후 그때의 흡광도를 측정하여 자외선흡수제 용액의 상대 %농도 감소율을 알아보았다. 그 결과는 Fig. 2와 같다.

Fig. 2에서 보면, 옥틸 트리아존계 화합물은 용액의 상대 %농도가 전혀 감소하지 않아 광에 대하여 안정함을 보였다. 그러나 벤조피논계 화합물은 시간이 경과함에 따라 자외선흡수제의 농도가 약간 감소하였고 파라 아미노벤조익에시드계(PABA ester) 화합물은 현저하게 상대 %농도가 감소하여 5시간 경과시 거의 50%로 감소하였고, 10시간까지 농도가 계속 저하하였다.

이러한 결과로부터 벤조피논계 화합물이 일광에

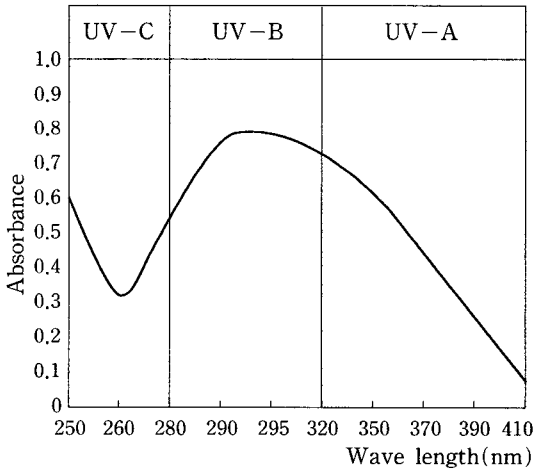


Fig. 3. Absorbance of ultraviolet by UV absorbent.
UV absorbent conc. 1g/l in CH_3OH

도 안정하고 인디고염료에도 크게 영향을 미치지 않기 때문에 본 연구를 위한 후처리제로 적합한 것으로 생각되었다.

한편, 인디고데님의 처리를 위하여 벤조피논계 화합물이 다른 화합물보다 우수하게 나타났으므로, 이것의 UV−A, B, C에 대한 흡수효과를 알아보았다. 그 결과는 Fig. 3으로서, 주로 일상생활에 영향을 미치는 UV−A, B의 영역에 대한 흡수대가 넓고 흡수폭이 크게 나타나 인디고데님의 후처리용 자외선흡

수제로서 적합한 것으로 평가되었다.

2. 자외선흡수제를 처리한 직물의 자외선 흡수효과

인디고로 염색한 후 효소로 워싱가공한 데님에 자외선흡수제를 처리할 경우 자외선을 흡수하여 차단효과를 얼마나 나타내는지 알아보기 위하여 자외선차단제로써 위 실험에서 가장 우수하게 나타난 벤조피논계 화합물을 선택하여 직물에 후처리하였다. 자외선흡수제를 처리하지 않은 직물과 자외선흡수제를 농도별로 처리한 직물에 대하여 일광을 조사시켜 그 때의 황변정도를 황변지수로 살펴본 결과는 Table 2와 같다.

Table 2에서 보이는 바와 같이 표준포로 사용될 인디고데님을 효소로 워싱한 후 일광에 조사시키지 않은 경우 황변지수가 −68.4로서 짙은 청색으로 보이는데, 일광에 조사시키면 −41.8로 청색이 상당히 줄고 황색 쪽으로 기우는 것을 볼 수 있다(여기서 마이너스 수치가 클수록 청색기미가 더 많고 마이너스 수치가 작을수록 청색기미가 적어 황변이 발생한 것으로 본다). 그런데 자외선흡수제를 처리한 경우에는 농도에 따라 황변지수가 달라짐을 보인다. 이 결과로서 자외선흡수제의 최적 농도는 0.5~1.0%(o.w.f.)로서 황변지수가 −62.7에서 −58.8 정도로 나타나 직물이 황변되는 것을 상당히 방지시켜 줌을 알 수 있다. 그러나 농도가 많아질수록 황변이 더 방지되지는 않았다. 이는 자외선흡수제의 분자구조중 히드록시기의 수소원자가 섬유 분자내 산소나 질소원자와 수소결합으로 이루어지는데 결합할 수 있는 한계이상의 농도는 받아들일 수 없기 때문인 것으로 생각된다.

이러한 결과로부터 자외선흡수제를 염색직물에 후처리하면 자외선을 차단시켜 염료가 황변되는 것을 방지할 수 있음을 확인할 수 있었다.

3. 형광증백제 처리한 직물에 대한 자외선 흡수제의 효과

특히 형광증백제로 처리된 인디고데님은 더욱 자외선을 흡수하여 광화학 반응을 일으키기 쉬우므로, 형광증백 처리된 인디고데님도 자외선 차단제를 사용하여 후처리해 주는 경우 황변을 방지 또는 저하시킬 수 있는지 알아보고자 자외선흡수제의 응용가능 여부를 검토하였다.

Table 2. Influence of UV absorbent on yellowness index of enzymewashed indigo denim irradiated with daylight for 100 hrs

Samples	UV−absorbent Conc.(%)	Daylight Irradiation	Yellowness Index
Cellulase washed Indigo Denim	0.0	×	−68.4
	0.0	○	−41.8
	0.1	○	−49.8
	0.5	○	−62.7
	1.0	○	−58.8
	5.0	○	−57.1
	10.0	○	−53.9

효소로 워싱후 형광증백 가공한 시험편에 대하여 자외선흡수제의 농도를 0.0~10.0%로 변화시켜 농도별로 처리하고 일광에 조사시킨후 황변지수 변화를 알아보았다. 그 결과는 Table 3과 같다.

Table 3에서 보면, 효소 워싱후 형광증백제로 처리한 시험편을 자외선흡수제를 처리하지 않은 것은 황변지수가 −35.5로 나타나 청색기미가 많이 없어져 황변이 높게 나타난 반면, 자외선흡수제를 처리한 것은 −43.9~−59.2로 나타나 청색기미가 많아져 황변지수가 그보다 낮게 나타났다. 위의 Table 2에서 보면 인디고데님 표준포에 자외선을 조사한 경우엔 황변지수가 −41.8이었는데, 여기서 형광증백가공한 인디고 데님을 자외선에 조사시킨 경우에는 황변지수가 −35.5로 나타나 형광증백가공한 경우 황변이 더 잘 일어남을 알 수 있다.

이는, 타 선행연구[22]에서 밝힌 바와 같이, 스틸벤 형광증백제가 singlet oxygen의 공격으로 −(CH=CH)−의 이중결합이 개열되어 불안정한 dioxetan을 거쳐 알데히드기를 갖는 ρ−acetamidobenzaldehyde로 전환된후 다시 카르복실기를 갖는 ρ−acetamidobenzoic acid로 전환되어 황변을 유발시킬 수 있는 물질이 되었기 때문으로 생각된다. 농도에 한 변화를 보면, 처리농도 0.5%(o.w.f.)에서 황변지수가 가장 낮고 처리농도가 그 이상 많거나 적으면 약간

Table 3. Influence of UV absorbent on yellowness index of fluorescent brightened indigo denim irradiated with daylight for 100 hrs

Samples	UV-absorbent Conc.(%)	Yellowness Index
Cellulase washed indigo denim, control	0.0	-68.4
Cellulase washed & fluorescent bright-ened indigo denims	0.1	-35.5
	0.1	-46.8
	0.5	-59.2
	1.0	-55.1
	5.0	-44.3
	10.0	-43.9

Table 4. Effect of UV absorbent treatment order on yellowness index of indigo denim irradiated by daylight for 100 hrs

Samples	Daylight Irradiation	Yellowness Index
Original indigo denim, control	×	-69.2
FB treatment	×	-84.9
FB treatment	○	-37.6
UV absorbent treatment before FB	○	-62.2
UV absorbent treatment after FB	○	-60.7
FB and UV absorbent treatment in one bath	○	-51.5

Treatments : FB conc. 0.5 %(o.w.f.)
UV absorbent conc. 0.5 %(o.w.f)

높아져 0.5%의 농도에서 가장 효과적임을 알 수 있었다.

자외선흡수제 처리 농도가 많아질수록 황변 방지 효과가 줄어들었음을 보이는데, 이는 앞에서 말한 바와 같이 자외선흡수제는 분자구조중 히드록시기의 수소원자가 분자내 산소나 질소원자와 수소결합을 하면서 자외선을 흡수하는데 어느정도의 적정농도에서는 직물표면에서 형광증백제와 경쟁적으로 자외선을 흡수하게 되므로 형광증백제의 자외선 흡수량이 줄어 황변에 대한 형광증백제의 영향이 줄어들 것으로 생각된다. 하지만 자외선흡수제의 사용량이 필요이상으로 많아지면 자외선을 과도하게 흡수하여 흡수된 光에너지가 미처 熱에너지로 변환되지 못하고 남은 잔여분이 스톤워싱 데님의 황변에 영향을 미치기 때문으로 생각된다. 자외선을 흡수하여 발색 효과를 나타내는 형광증백제의 경우도 처리시의 최적농도가 0.1~0.5%로서 그 이상의 농도에서는 오히려 백도가 감소하므로 이를 같은 맥락으로 이해할 수 있다.

한편, 자외선흡수제의 적용은 어떤 처리단계에서 가장 효과적인지 알아보기 위하여 형광증백제 처리 전, 후 및 동시욕으로 나누어 처리하였고, 처리후 일광에 조사시켜 그때의 황변 정도를 비교하였다.

Table 4에서, 형광증백제만으로 처리한 데님을 일광에 조사시키면 청색기미가 많이 없어지고 황변지수가 높아지는데(-37.6) 반하여 형광증백처리 전, 후로 자외선흡수제를 처리해 준 데님은 다시 청색기미가 많아져 황변지수(-62.2~-60.7)가 낮아짐을 보였다. 그러나 형광증백제와 동시욕으로 처리한 경우는 다시 황변지수가 -51.5로 약간 높아지는 것으로 나타났다.

즉, 형광증백처리 하기전에 먼저 자외선흡수제를 처리하는 경우 황변도는 자외선흡수제 미처리포에 비하여 약 75% 감소하였고(여기서 감소율은 비교되는 대조용포의 황변지수를 100%로 보았을 때 비교포의 황변지수 감소율임) 형광증백 처리를 한후에 처리하는 경우는 약 65%정도 저하하여 이 두가지 처리과정에 큰 차이는 보이지 않았다. 그러나 형광증백제와 자외선흡수제를 동시욕으로 처리한 데님의 경우 황변도 감소율이 단지 20%에 그쳐 자외선흡수제 응용시기는 동시욕보다는 별개로, 그중에서는 형광증백 처리하기 전에 먼저 해주는 것이 조금더 효과적임을 알 수 있다.

형광증백제나 자외선흡수제는 섬유의 표면에 흡착되어 있으므로 격렬한 힘에 의해 쉽게 떨어져 나오기 쉽다. 따라서 형광증백제나 자외선흡수제의 어느것이든지 먼저 섬유나 잔류된 금속에 부착되어 있으면 다음에 첨가된 것은 또 가서 부착하기 어렵기 때문에, 황변을 방지함에 있어 자외선흡수제를 먼저 처리해 주는 것이 더 효과적이며, 동일한 이유로 형광증백제 처리후 자외선흡수제를 응용한 경우에는 자외선흡수제의 흡착량이 줄어 황변 방지 효

Table 5. Influence of laundering method on indigo denim treated with UV absorbent

Samples	Laundering Cycles					
	0	1	5	10	15	20
Indigo Denim without UV absorbent	−64.4	−58.2	−47.3	−46.1	−44.8	−42.7
Indigo Denim treated with UV absorbent	−62.7	−61.9	−50.4	−46.2	−45.8	−41.3

Treatments : Laundering time 10 min.
Detergency conc. 0.2 % sol.
UV absorbent conc. 0.5 %(o.w.f.)
Daylight irradiation 100 hrs

과가 떨어진 것으로 해석할 수 있다.

4. 자외선흡수제의 후처리가공과 세탁견뢰도

자외선흡수제를 인디고데님에 후처리하면 자외선을 차단하는 효과를 보였는데 이들이 반복세탁후에도 효과가 지속되는지의 여부를 알아보기 위하여 자외선흡수제를 처리한 직물을 일광에 조사시켜 세탁한 후 그 때의 황변지수를 알아보았다. 그 결과는 Table 5와 같다.

Table 5에서, 동일시료를 자외선흡수제를 처리안한 것과 처리한 것을 각각 세탁하고 자외선에 조사시켜 비교해보면, 전반적으로 자외선흡수제를 처리한 편이 황변지수가 더 낮게 나타났다.

자외선흡수제를 처리한 경우, 세탁없이 일광에 조사시킨 시험편은 −62.7인데 비하여 1회 세탁한 것은 −61.9로 약간 황색쪽으로 기울어 자외선흡수제가 세탁에 의해 빠져 나가 자외선을 그만큼 차단하지 못하는 것으로 생각된다. 더욱이 5회 이상 20회까지 세탁한 것은 세탁횟수가 증가함에 따라 황변지수가 높아져 자외선 차단효과가 상당히 없어졌음을 알 수 있다. 이는 자외선흡수제가 반복세탁에 의해 많이 탈락되었기 때문이 아닌가 생각된다.

따라서 이러한 문제점을 해결하기 위한 한 방법으로서 금속이온으로 미리 처리한 후에 자외선차단제를 다시 처리하여 세탁에 의한 견뢰도의 변화를 살펴보았다. Table 6은 그 결과이다.

Table 6. Influence of metal complex treatment on lightfastness of indigo denim treated with UV absorbent

Samples	Laundering Cycles					
	0	1	5	10	15	20
Indigo Denim treated with metal complex and UV absorbent	−62.8	−62.9	−58.4	−56.2	−47.8	−44.3

Treatments : Laundering time 10 min.
Detergency conc. 0.2 % sol.
UV absorbent conc. 0.5 %(o.w.f.)
Metal complex treatment
0.1 Mol Aluminium.
Daylight irradiation 100 hrs

Table 6에서 보면, 자외선흡수제를 처리하기 전에 금속이온(알루미늄)으로 먼저 처리해 준 경우는 그렇지 않은 경우(Table 5)와 비교할 때 전반적으로 황변지수가 낮게 나타났는데, 1회의 세탁에서는 황변이 거의 없어 자외선 차단효과가 그대로 유지되었고 10회까지도 그런대로 자외선 차단효과가 유지되었다. 따라서 금속이온을 미리 처리하면 세탁에 의한 자외선흡수제의 탈락율이 저하되는 것으로 해석할 수 있는데, 이는 금속이온이 섬유와 결합하고 다시 자외선흡수제가 이들 금속성분과 배위결합으로 착화합물을 형성하여 섬유에 부착하게 됨으로서 세탁에 의한 탈락율이 저하된 것이 아닌가 생각된다. 그러나 15회이상의 세탁에서는 황변지수가 다시 높아져 세탁횟수가 증가함에 따라 자외선흡수제가 탈락됨을 알 수 있다.

IV. 결 론

최근에는 섬유제품에도 자외선을 효과적으로 차단할 수 있는 건강, 쾌적소재의 개발이 활발히 진행되고 있으므로 본 연구에서는 인디고로 염색한 데님의류의 황변을 저하시키고자 자외선흡수제를 후처리제로 사용하는 방법을 연구하였다.

즉, 인디고로 염색한 데님을 효소로 워싱가공한 진의류가 자외선에 의하여 얼마나 광퇴색을 일으키

는지 알아보고, 워싱한 의류가 황변이 잘 되는 원인을 알아보며, 무엇보다도 이를 방지하기 위한 한 수단으로서 자외선차단제의 응용에 관하여 살펴보았다. 그 결과는 다음과 같다.

후처리용으로 사용할 자외선차단제를 선택하기 위하여 먼저 여러 자외선흡수제의 특성을 알아본 결과 벤조피논계 화합물이 인디고 염료 및 일광에 안정하며, UV-A, B의 영역에 대한 흡수대가 넓고 흡수폭이 크게 나타나 인디고데님의 후처리용 자외선흡수제로 적합한 것으로 평가되었다.

자외선흡수제를 염색직물에 후처리하면 자외선을 차단시켜 직물 및 염료의 황변을 저하시킬 수 있었는데 자외선흡수제의 최적 처리농도는 0.5~1.0%인 것으로 나타났다.

셀룰라제 워싱의 한 공정으로 수행되는 형광증백 처리한 것은 황변지수가 상당히 높게 나타나 형광증백 처리가 황변 발생에 영향을 미침을 알 수 있었고 자외선흡수제를 처리하면 황변이 저하되는 것으로 나타났다. 그런데 형광증백 처리할 경우의 자외선흡수제 처리시기는 형광증백 처리하기 전에 먼저 해주는 것이 더 효과적인 것으로 나타났다.

자외선흡수제를 후처리제로 사용하므로 반복세탁에 의한 견뢰도를 알아본 결과 반복세탁 후 자외선차단효과가 감소하는 것으로 나타났다. 따라서 자외선흡수제의 견뢰도를 높이기 위한 한 방법으로 금속이온을 처리하여 자외선흡수제의 차단효과를 비교하였다. 그 결과 금속이온을 직물에 먼저 처리하고 자외선흡수제를 처리하면 전반적으로 황변지수가 낮아 효과적인 것으로 나타났는데 이는 금속이온이 자외선흡수제와 결합해 착화합물을 이루어 자외선흡수제가 세탁에 의해 탈락하는 것이 저하되는 것으로 생각된다. 따라서 이러한 실험 결과 자외선흡수제를 염색한 직물에 후처리하면 자외선에 의한 직물 및 염료의 황변을 방지 혹은 저하시킬 수 있을 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. 松原眞二, 染色工業(日), "東洋紡 UV ガット素材 (JUMINES-UV & BEMSUADO)", **40**(3), 120 (1992).
2. 村尾武之, 染色工業(日), **40**(3), 123(1992). 紫外線 カット소재 クラボウ ミルワ-ル」
3. 酒井美明, 자외선방지가공「リカガ-ド」について, 염색공업 **40**(3), 128(1992).
4. 市川通夫, 加工技術(日), **26**, 637(1991).
5. 鈴木時英, 加工技術(日), **26**, 649(1991).
6. L. A. Holt and B. Milligan,"Fluorescent Whitening Agents", *Text.. Res. J.*, **44**, 181(1974).
7. B. Milligan and L. A. Holt, "Fluorescent Whitening Agents : Its Photodecomposition in Solution and on Wool", *Aust. J. Chem.*, **27**, 195(1974).
8. M. Matsuo and T. Sakaguchi, "Photodegradation of Disodium, 4,4′-Bis(1,3,5-triazin-2-ylamino) stilbene-2,2′-disulfonate Derivatives", *Nippon Kagaku Kaishi*, 1994(1972).
9. R. P. Seiber and H. L. Needles,"Photo-oxidation of disodium 4,4′-diacetamide stilbene-2,2′-disulfonate", *Chem. Commun.*, 209(1972).
10. R. P. Seiber and H. L. Needles,"The effect of wool on the photolysis of a model stilbene fluorescent brightener", *Text. Res. J.*, **42**, 261(1972).
11. W. H. Laarhaven,"The photochromism of 4,4′-diacetamide stilbene-2,2′-disulfonicacid" , *Terahedron Letters*, **14**, 1533(1966).
12. J. McEwan and W. Murdock, "A Screening Test for Substances that can Cause Yellowing of White Textiles During Storage", *J. Soc. Dyers. Color.* **97**(6), 279(1981).
13. D. R. Lawson, "Yellow discoloration of white and pastel coloured PE sewing threads-an experience". *Text. Progress*, **15**(4), 40(1987).
14. 上田充夫, "衣類品の環境のガスによる黃變について", 染色工業, **43**(7), 318(1987)
15. 차옥선 · 양진숙, "셀룰라제 처리조건이 인디고데님의 재오염에 미치는 영향", 한국의류학회지, **20**(5), 841 (1996).
16. S. Klahorst, A. Kumar and M. M. Mullins, "Optimizing the use of Cellulase for Denim finishing", *Amer. Ase. Text. Chem. Color*, **26**,

243(1994).

17. R. Anliker and G. M ller, Fluorescent Whitening Agents, George Thieme Publishers, Stuttgart, 59, 1975.
18. 加藤雪枝 外, "螢光增白劑の色物への影響", 纖消誌, **20**(4), 141(1979).
19. 高橋睦子, 林雅子,"螢光增白劑(FBA)を 含む 洗劑を用いた洗たくによる 色物の色調變化の檢討", 家政學雜誌, **37**(6), 475-480(1986).
20. 重弘文子 外,"家庭洗たくにおける白度維持の研究(第5報)", 纖消誌, **2**(3), 122(1980).
21. H. K. Mark et al, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Wiley Interscience, New York, 3, 636, 1985.
22. H. Oda, N. Kuramoto and T. Kotao,"Mechanism of the Photofading of Stilbenefluorescent Dyes", *J. Soc. Dyers. Color.*, **97**, 462(1981).