

<研究論文(學術)>

## 반복 세척시 형광증백제에 의한 증백효과와 색상변화

윤혜신 · 정혜원

인하대학교 생활과학대학 의류학과  
(2000년 1월 28일 접수)

### The Effect of Fluorescent Whitening Agents on the Whiteness and the Shade of Fabrics in Repeated Washings

Hae Shin Yoon and Hae Won Chung

*Department of Clothing & Textiles, College of Human Ecology, Inha University*  
(Received January 28, 2000)

**Abstract**—Influence of the fluorescent whitening agent(FWA)'s adsorption on the whiteness of cotton and on the color change of the dyed fabrics was investigated by repeating wash cycles. Cotton 100% and cotton60/polyester40 blended fabrics were dyed pink, blue and yellow, and cyanuric chloride diamino stilbene(CC/DAS) and distyryl bisphenyl(DSBP) were used for the FWA with laundry detergents. Fabrics were washed at 20°C with Terg-o-tometer. The FWA adsorption amount was measured by the absorption intensity for the pyridine-water extracted solution.

The FWA adsorption increased on the cotton fabric with the wash cycles. Though adsorption of CC/DAS continuously increased up to the 20th cycle, that of DSBP increased sharply before the 10th cycle and reached an equilibrium.

The whiteness of the fabrics dried in the shade was greater than that dried under the sunlight through window glass.

The color change of dyed fabrics was increased by the number of wash cycles. Pink changed more greatly than blue, yellow or grey cloth. The color change( $\Delta E$ ) of dyed fabric washed repeatedly up to the 20th cycle with the detergent without FWA was less than 1. It is recommended to wash pale colored fabric with the detergent free of FWA.

## 1. 서 론

우리가 사용하는 세제에는 세탁에 의해 백도를 향상하기 위하여 대부분 형광증백제가 첨가되고 있다. 형광증백제는 자외선을 흡수하여 여기되었다가 에너지의 일부를 열에너지로 내놓고 基底상태로 되돌아가며 가시영역의 청자색을 방사함으로써, 전체의 복사광량을 늘이므로 백도가 증가하게

된다<sup>1,2)</sup>. 중질세제에 첨가하는 형광증백제는 세제의 용도에 맞추어 섬유소 섬유에 염착력을 보이는 직접염료형으로, 이와 같은 세제로 세척시 형광증백제는 일반 세척 조건으로 1회 세척에서 표백한 백면포의 백도는 효과적으로 향상시키나, 열은 색으로 염색된 포의 색상도 변화시키게 된다<sup>3,4)</sup>. 형광증백제의 효과는 형광증백제의 종류에 따라 흡착량이 다르게 되며, 이는 백도 향상에 영향을 미

치게 된다. 또한 의류제품은 1회 세척으로 끝나는 것이 아니고 사용에 따라 반복세탁이 행해지므로, 반복 세탁에 따른 형광증백제의 흡착량에도 변화가 있을 것이며, 이는 백도와 염색포의 색상의 변화를 초래할 것이다.

형광증백제가 첨가된 세제로 반복 세척시 직물에 염착되는 형광증백제의 총흡착량에 관한 연구와<sup>5)</sup>, 또한 반복 세탁에 따라 형광증백제가 직물에 미치는 영향에 관한 보고<sup>6,7)</sup>가 있으나 형광증백제의 종류에 따른 효과는 다를 터인데, 형광증백제의 흡착량과 백도 및 염색포의 색상변화를 직접 관련시켜 보고한 것은 없다. 또한 이들 연구에서는 직물에 흡착한 형광증백제의 흡착량을 형광증백제용액으로 직물을 처리한 후 여액의 형광광을 측정하여 계산하였다. 그러나 여기서 없어진 형광증백제의 전량이 섬유에 흡착되었다고 할 수 없으므로 본 연구에서는 섬유에 흡착한 형광증백제를 추출하여 그 양을 결정하였다. 형광증백제로는 중질세제에 일반적으로 첨가하는 distyryl bisphenyl (DSBP)과 cyanuric chloride diamino stilbene (CC/DAS)을 사용하여, 면과 면/폴리에스테르 혼방직물을 세제에 대한 0.1%의 형광증백제로 20℃에서 반복 세척하였을 때에 형광증백제의 흡착량과 이에 따른 백포의 백도, 담색 염색포의 색상변화를 조사하였다. 형광증백제는 자외선의 노출에 강한 형광을 내는 trans-에서 형광을 내지 않는 cis-로의 부분적인 전환이 일어나는데, 이러한 재배열은 용매나 직물 상에서도 일어날 수 있다<sup>8)</sup>. 그러므로 형광증백제 처리 직물을 일상 건조 조건의 하나인 유리를 통한 태양광 아래서 건조시의 백도의 변화도 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

시험포로 면포는 121g/m<sup>2</sup>의 평직물이며, 면60/폴리에스테르40의 혼방포는 98g/m<sup>2</sup>의 평직물이다. 백도 측정을 위해서는 white, 색상포는 pink, blue, yellow포를 사용하였으며 grey cloth는 190g/m<sup>2</sup>의 능직물로 표백처리되지 않았다. 백색의 면/폴리에스테르 혼방포는 형광증백처리된 것을 사용하였다. 시험포는 사용 전 10%(o.w.f.) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 0.2%

(o.w.f.) sodium lauryl sulfate로 80℃에서 1시간 정련하였다. 그 후에 형광증백제의 흡착량을 측정하기 위한 포는 benzene:ethanol=2:1의 용액으로 추출하였다.

형광증백제는 distyryl bisphenyl(DSBP)과 cyanuric chloride diamino stilbene (CC/DAS)을 사용하였으며 구조식은 Fig. 1과 같다.

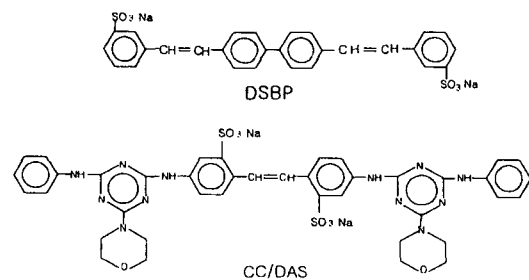


Fig. 1. Molecular structures of FWAs.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 세 탁

세탁시 세제는 LAS, AOS, AE(EO=9)의 계면활성제와 zeolite, sodium silicate, sodium carbonate 성분으로 된 것을 사용하였다. 세탁시 세제 농도는 0.06%(o.w.b.)이며 형광증백제 농도는 세제농도의 0.1%로, 20℃에서 욕비 30:1, 교반속도 80rpm로 Terg-o-tometer를 사용하여 20분 세탁과 3분간 2회 행굼과정을 20회까지 반복하였다. 세탁 후 빛이 없는 어두운 곳에서 건조하였으며, 빛에 노출시 직물에 흡착된 형광증백제의 영향을 비교하기 위해 유리창을 통한 태양광 아래서도 건조하였다.

#### 2.2.2 형광증백제의 흡착량

1, 5, 10, 20회 세척 후 5×10cm의 면포에 흡착한 형광증백제의 양은 Iai<sup>등</sup>의 피리딘 수용액에 의한 추출방법에 따라 53 ± 3℃에서 피리딘과 물의 동량비율 용액 50ml를 3회에 나누어 10분 동안 추출하였다. 추출 용액은 UV Spectrophotometer (2401 PC, Shimadzu)로 350nm에서 흡광도를 측정하였다.

#### 2.2.3 백포의 반사율과 염색포의 색상변화

세척 후 색차계(Color-Eye 2180, Macbeth: xe-

non lamp)를 사용하여 Ganz/Griesser 백도와 CIE  $L^*a^*b^*$  색차를 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 형광증백제의 흡착량

세척이 반복될 때 백면포에 흡착하는 형광증백제의 양은 Fig. 2와 같다.

Fig. 2에 의하면 사용한 모든 형광증백제에서 세척이 반복됨에 따라 직물에 흡착하는 형광증백제의 양이 증가하는데, DSBP는 1회 세척에서 흡착량이 매우 많고 그 후에는 완만하게 증가하다가 10회 이상에서는 거의 흡착량에 변화가 없다. DSBP의 농도 0.1%로 반복 세척시 평형에 도달한 흡착량은 1g의 면직물에 0.055mg으로, 이는 DSBP의 농도 0.2%로 1회 세척시의 흡착량과 비슷하다. DSBP의 농도가 0.5%까지 증가할 때에 1회 세척시 1g의 면직물에 흡착한 DSBP는 계속적으로 증가하여 0.0977mg까지 흡착하였으나<sup>3)</sup>, 낮은 농도로 반복 세탁할 경우에는 최고의 흡착량까지 도달하지 못함을 보여준다.

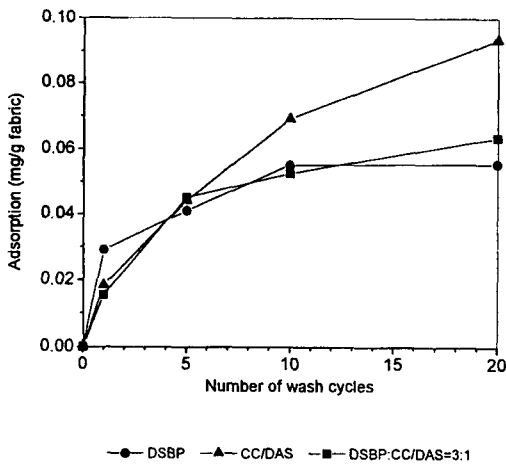


Fig. 2. Adsorption of FWAs on white cotton fabric as a function of wash cycles.

CC/DAS는 반복 세척 횟수가 20회까지 증가하도록 흡착량이 지속적으로 증가하고 있으며, CC/DAS의 첨가 농도 0.1%일 때에 20회 반복 세척시의 흡착량은 0.093mg으로 이는 약 0.7~0.8%

의 농도로 1회 세척할 때와 같은 흡착량<sup>3)</sup>으로 반복세척이 흡착에 효과적임을 알 수 있다. DSBP와 CC/DAS를 3:1로 혼합한 것은 DSBP의 비율이 높아 DSBP의 흡착량 변화와 유사한 경향을 보이거나, 초기 세척에서는 DSBP보다 흡착량이 적지만 20회에서는 DSBP보다 많은 흡착량을 나타낸다. 20회 세척으로 DSBP:CC/DAS=3:1로 혼합한 것은 0.064mg으로 약 0.5% 농도로 1회 세척시의 흡착량과 같다<sup>3)</sup>.

#### 3.2 백도의 변화

세제에 대하여 0.1%의 형광증백제가 첨가된 세제로 20회까지 반복 세척 후 빛이 없는 어두운 곳과 유리창을 통한 태양광 아래서 건조한 백면포의 백도를 측정된 결과는 Fig. 3과 같다.

형광증백제를 첨가하지 않은 세제로 세척하여 어두운 곳에서 건조한 백면포는 1회 세척으로 백도가 약간 증가하나 세척횟수의 증가에 따른 백도의 변화는 보이지 않아, 1회부터 20회 세척까지 거의 비슷한 백도를 나타낸다. 한편 유리창을 통한 태양광 아래에서 건조한 백면포는 1회 세척에서는 백도가 약간 감소하고 그 이후에는 증가하는 경향을 보이지만, 형광증백제가 첨가되지 않았을 때의 백도 변화는 형광증백제가 첨가되었을 때와 비교하여 미미하다고 할 수 있다.

세제에 대하여 0.1%의 형광증백제를 첨가하여 백면포를 세척하였을 때는, 1회 세척에도 백도가 크게 향상하였다. 세척 후 어두운 곳에서 건조한 백면포는 DSBP와 DSBP:CC/DAS=3:1가 CC/DAS를 사용하였을 때보다 일반적으로 높은 백도를 보인다. DSBP와 DSBP:CC/DAS=3:1은 약 10회까지 지속적인 백도의 향상을 보이며 그 이상에서는 평형에 도달하고, CC/DAS는 약 14회 이상의 반복 세척에서 평형에 달한다. 백도가 평형에 도달하였을 때는 증백제 간에 차이가 없으며, 백도는 약 115이다. DSBP:CC/DAS=3:1의 백도는 DSBP와 CC/DAS의 중간적 성질을 보이지 않고 백도가 높은 DSBP와 거의 비슷한 거동을 나타내므로, DSBP:CC/DAS=3:1의 혼합으로 synergy효과를 나타낸다고 할 수 있다.

형광증백제가 첨가된 세제로 세척 후, 유리창을 통한 태양광에서 건조한 백면포의 백도는 어두운 곳

에서 건조한 백도보다 낮은 경향을 보인다. 이것은 형광증백제가 태양광에 의해 trans-가 cis- 형태로 변화하기 때문으로 생각되는데, 이는 형광증백제는 UV 照射로 안정한 trans-에서 불안정한 cis-로 바뀌며, 이로 인하여 최대 흡광도가 350nm에서 270nm로 옮겨가게 되어 형광성이 감소할 뿐 아니라, cis- 형태는 섬유에 대한 흡착량의 감소가 일어나기 때문이다<sup>10)</sup>.

유리를 통한 태양광 아래서 건조시에 백도의 감소는 DSBP는 초기의 세탁부터 나타나나, CC/DAS는 세척횟수가 증가하게 될 때 건조방법에 따른 백도의 차이가 나타난다. DSBP:CC/DAS=3:1의 백도는 DSBP단독과 거의 같은 값을 보인다. 유리를 통한 태양광에서 건조시는 어두운 곳에서 건조하였을 때보다 형광증백제 간의 차이는 적다.

형광증백제 배합 세제로 백면포를 반복 세척할 경우에 어두운 곳에서 건조한 것보다는 태양에 노출하여 건조한 것이 백도가 낮으나, 형광증백제가 첨가되지 않은 세제로 세척한 백면포보다는 백도가 50%이상 높아 형광증백제의 사용은 백도 증진에 효과적이며, 건조시는 그늘에서 건조하는 것이

더욱 효과적인 방법이 된다.

형광증백제를 세제에 대하여 0.1%의 농도로 20℃에서 반복 세척시 백면포에서의 형광증백제의 흡착량과 백도의 관계를 나타낸 것은 Fig. 4와 같다.

DSBP와 DSBP:CC/DAS=3:1은 동일량의 흡착으로 같은 백도를 나타내어 관계곡선이 거의 일치하고 있다. CC/DAS는 DSBP보다 백도효율이 낮으나 농도가 높아지면 흡착량이 증가하여 백도는 동일하여진다. 그러므로 형광증백제의 농도가 낮을 때는 CC/DAS보다 DSBP와 DSBP:CC/DAS=3:1가 효과적임을 알 수 있다.

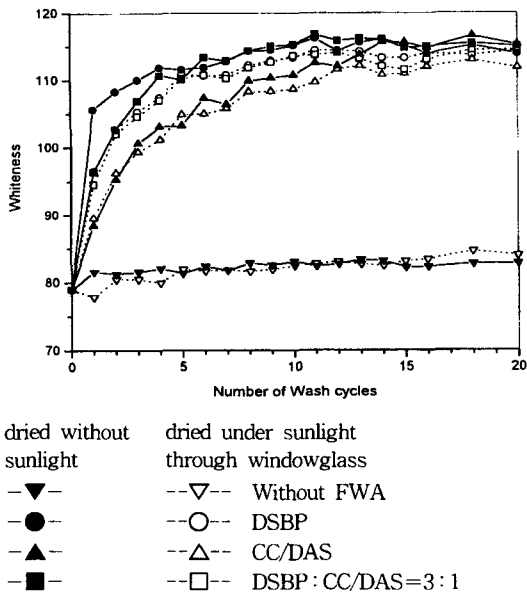


Fig. 3. Whiteness of cotton fabric as a function of wash cycles.

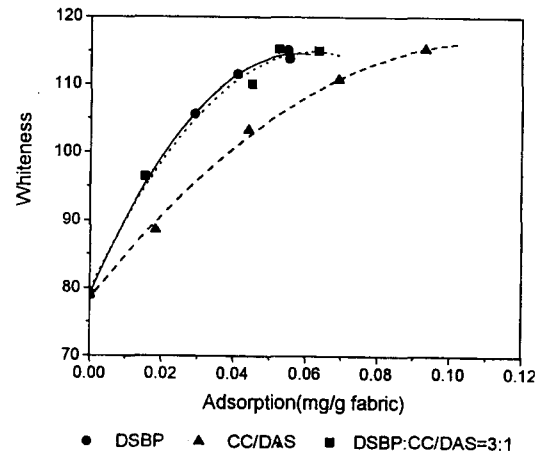


Fig. 4. Relation between whiteness and adsorption of FWAs on white cotton fabric.

일상생활에서 우리가 착용하는 의류제품 중 많은 것이 면/폴리에스테르혼방으로 되어 있으며 이들은 重質세제로 세탁하고 있다. 그러므로 면 60/폴리에스테르40의 혼방 백포를 세제에 대하여 0.1%의 형광증백제를 첨가하여 20℃에서 20회까지 반복 세척할 때에 백도의 변화를 측정된 결과는 Fig. 5와 같다. 그러나 사용한 면/폴리에스테르 혼방 백포는 면백포와는 달리 형광증백제가 이미 처리되어있는 것이다.

어두운 곳에서 건조한 면/폴리에스테르 혼방 백포는 20회 세척까지 백도의 변화는 매우 작다고 할 수 있다. DSBP의 백도 변화가 가장 적으며, CC/DAS와 DSBP:CC/DAS=3:1에서는 형광증

백제를 첨가하지 않았을 때보다 백도가 떨어지고 있다. 이는 구입시 이미 형광증백제가 처리되어, 세탁시에는 더 이상의 형광증백제가 흡착되지 못하고, 폴리에스테르 섬유에서는 세척이 반복됨에 따라 처리되어진 형광증백제의 탈착이 일어나게 되기 때문일 것이다. 또한 구입시 이미 처리된 형광증백제와 CC/DAS 간의 상용성도 영향을 미치는 것으로 보인다.

유리창을 통한 태양광 아래서 건조한 면/폴리에스테르혼방포의 백도는, 어두운 곳에서 건조한 것과는 달리 형광증백제의 종류에 관계없이 횡수를 거듭할수록 감소하고 있다. 형광증백제가 첨가되지 않은 세제로 세척시에 감소율이 가장 크며 형광증백제를 사용하면 백도 감소율이 적어지고 있다. DSBP의 감소율이 가장 적으며 DSBP:CC/DAS=3:1, CC/DAS의 순으로 감소율이 커진다. 이와 같이 태양광 아래서 건조할 때에 백도가 계속적으로 감소하는 것은 백면포에서와 마찬가지로 형광증백제는 자외선에 의해 형광성이 강한 trans-에서 형광을 내지 않는 cis-로의 부분적인 전환이 일어나기 때문으로 보여진다.

나라마다 의류의 세탁과 건조방법이 습관적으

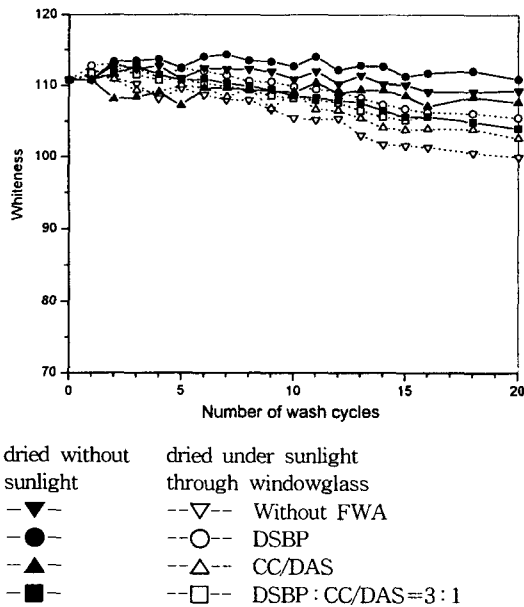


Fig. 5. Whiteness of cotton60/polyester40 fabric as a function of wash cycles.

로 다른데, 우리나라는 대부분 세탁기로 세탁 후에는 건조기를 사용하지 않고 햇볕에 널어 말리는 습관이 있으므로, 세계 제조시 세제에 첨가하는 형광증백제의 종류를 선택할 때 이를 고려하여야 할 것이다.

### 3.3 염색포의 색상 변화

반응성염료로 pink, blue, yellow로 염색한 면, 면/폴리에스테르 염색포와 표백하지 않은 grey fabric을 반복 세척하여 색상의 변화 CIE L\*a\*b\* 색차를 측정 한 결과는 Fig. 6과 같다.

색차는 반복 세척에 의한 백도와 같은 경향으로 변화하여 약 15회까지 DSBP > DSBP:CC/DAS=3:1 > CC/DAS의 순이며, 15회 이후에는 대부분 색차가 더 이상 증가하지 않고 형광증백제의 종류에 따른 차이도 보이지 않는다.

염색한 면직물을 형광증백제가 첨가되지 않은 세제로 반복 세척시에 세척횟수가 증가함에 따라 색차가 증가하나, 20회 세척에서도 CIE L\*a\*b\* 색차가 약 1내외에 그치고 있다. 그러나 DSBP와 DSBP:CC/DAS=3:1은 1회 세척에서도 그 차이를 식별할 수 있으며, CC/DAS는 1회 세척시 색차는 1.0내외로 크지 않으나, 5회 세척에서 CIE L\*a\*b\* 색차가 2.2~4.0으로 색상의 변화가 나타나게 되고, 15회 세척까지 색차가 계속 증가하고 있다. 색상별로 나타내는 색차는 pink > blue > yellow의 순이다. 그러므로 옅은 색의 염색포는 형광증백제가 첨가된 세제로 세척하면 색상의 변화를 피할 수 없다.

Grey fabric은 표백하지 않은 면직물 원래의 색으로, 여름용과 스포츠용 의복재료로 많이 이용되고 있어, 반복 세척시 세제 중의 형광증백제가 미치는 색상의 변화를 조사하였다. 사용한 grey fabric의 특성이 면 염색포의 특성과 다르기 때문에, 색상의 변화에서도 다른 경향을 보인다. 형광증백제가 첨가되지 않은 세제로 세척한 경우에 grey fabric은 다른 염색포보다 색차 변화가 크게 나타나는데 이는 직물에 표백을 하지 않았기 때문에 세제만으로도 누런 색소가 제거되며 전 과정에서 반사율이 증가하기 때문으로 생각된다. 형광증백제가 첨가된 경우에도 반복회수가 증가함에 따라 색차는 점점 증가하며 DSBP는 초기에 색차가 크게 증가하며, 횡수가 증가하면 색차의 증가

율이 감소하나, DSBP:CC/DAS=3:1와 CC/DAS는 20회까지 계속적으로 색차가 증가한다.

면/폴리에스테르 혼방 염색포에서는 면포보다는 색차가 매우 적다. 여기서도 대부분 형광증백제가 첨가되지 않을 때의 색차가 더 적으나, pink와 blue로 염색한 혼방직물은 형광증백제가 첨가되지 않은 세제로 20회 세척 후에도 색차는 0.6~0.8에 그치며, 형광증백제가 첨가되어도 1.5내외의 색차를 보여 색상차이가 뚜렷하지 않다. 그러나 yellow염색포는 DSBP:CC/DAS=3:1와 CC/DAS로 세척이 반복될수록 색차가 증가하고 있지만, 형광증백제가 첨가되지 않은 세제와 DSBP로 세

척할 때는 오히려 초기에 가장 색차가 크고 그후엔 점차 색차가 감소하고 있다. 이는 매우 특이한 현상으로 염색포의 색상적인 특징으로 보이나, 이에 대한 규명은 추가적인 연구가 필요하다.

#### 4. 결 론

세제에 형광증백제를 첨가하여 반복 세척시 면포에 흡착한 형광증백제가 백면포의 백도와 염색포의 색상변화에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 면60/폴리에스테르40의 혼방백포의 백도와 염색포의 색차 변화에 관하여 실험하여 다음과 같은 결

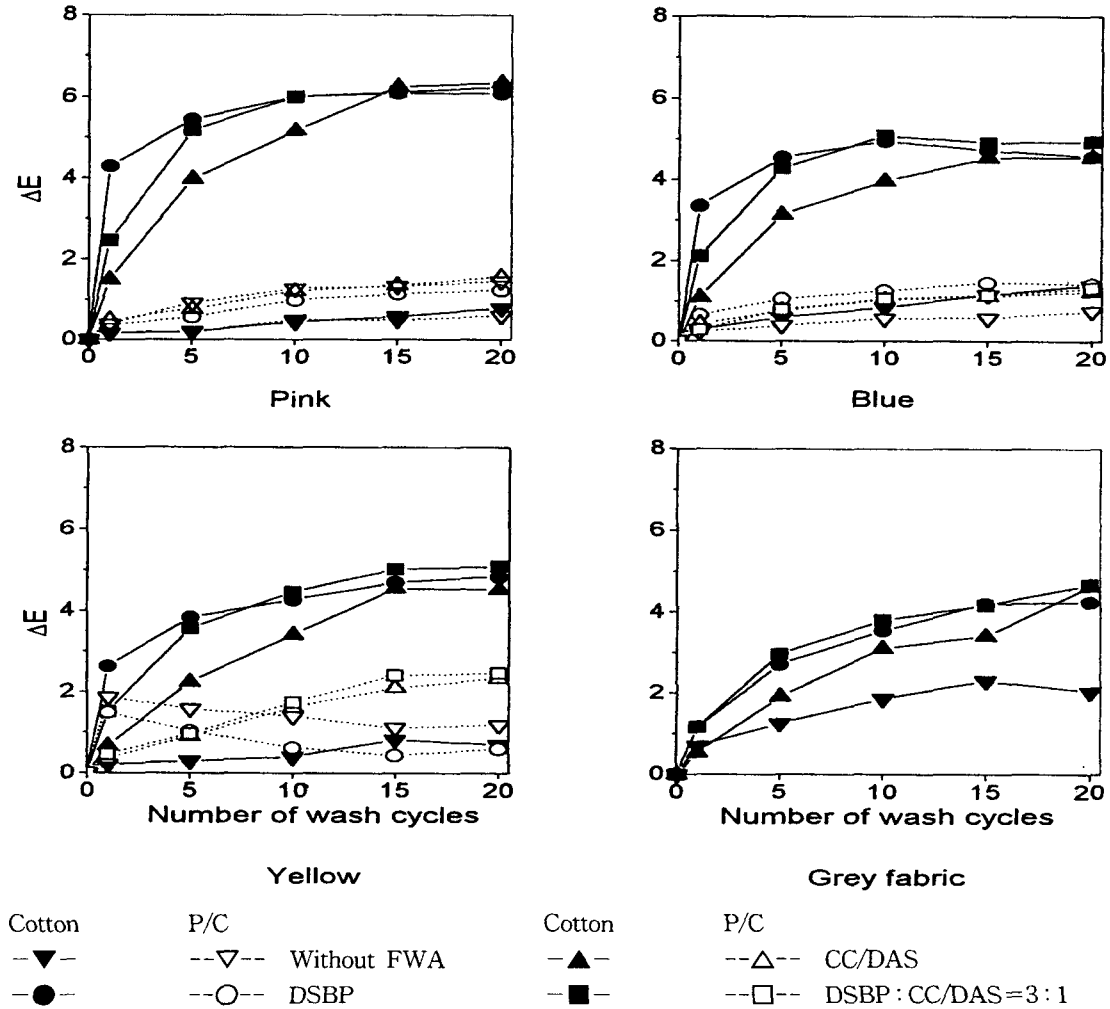


Fig. 6. Color change of dyed fabrics as a function of wash cycles.

론을 얻었다.

1. 세척횟수가 20회까지 반복됨에 따라 세제에 배합된 형광증백제가 직물에 흡착되는 양은 증가하는데, 형광증백제에 따라 차이가 있다. DSBP는 어느 정도 흡착이 된 이후에는 더 이상 흡착이 증가하지 않으나 CC/DAS는 지속적으로 흡착량이 증가하였다.
2. 반복 세척한 후 어두운 곳에서 건조한 백면포는 세척 회수의 증가에 따라 백도가 계속 증가하다가 14회 이후에는 모든 증백제가 비슷한 백도를 나타내며 평형을 이룬다. 백도는  $DSBP > DSBP : CC/DAS = 3 : 1 > CC/DAS$ 의 순이다.
3. 반복 세척한 후 태양광에 노출하여 건조한 백면포는 초기 반복 세척시, DSBP가 태양광에 노출시 반사율의 저하가 크며, CC/DAS는 오히려 반사율이 상승하는 경향을 보인다. 그러나 5회 이상이 되면 모든 형광증백제가 태양광에 의해 반사율이 저하한다.
4. 형광증백제를 첨가한 세제로 반복세척을 행하면, 염색포의 색차가 세척회수가 증가할수록 증가하지만, 형광증백제가 첨가되지 않은 세제로 반복 세척을 행하면 세척회수가 증가해도 색차가 1내외에 머무르므로, 담색 면포의 반복 세척시 형광증백제가 첨가되지 않은 세제로 세척하는 것이 바람직하다.

## 참고문헌

1. R. Levene, and M. Lewin, "Handbook of Fiber Science and Technology" Vol. 1, Part B: Fundamentals and Preparation, Marcel Dekker, p.258~267(1993).
2. J. Lanter, *J. Soc. of Dyers Colorists*, **82**, 125(1966).
3. S. H. Yoon and H. W. Chung, *J. Kor. Fiber Soc.*, **35**, 370(1998).
4. S. H. Yoon and H. W. Chung, *J. Kor. Fiber Soc.*, **35**, 427(1998).
5. I. Ogawa, T. Oguchi, M. Hayashi and A. Yabe, *J. Home Economics, Jpn.*, **31**, 493 (1980).
6. Yukie Kato and Fujiko Sugiyama, *Jpn. Res. Assn. Textile End-Uses*, **20**, 141(1979).
7. E. Saito, M. Takahashi, and M. Hayashi, *Jpn. Res. Assn. Test. End-Uses*, **29**, 391 (1988).
8. 矢部章彦, 林 雅子, *工業化學雜誌(日)*, **58**, 345(1955).
9. K. Iai, M. Hayashi and A. Yabe, *Japan Soc. Home Economics*, **28**, 417(1977).
10. P. S. Stensby, "Detergency, Theory and Test methods, Part III"(W. G. Cutler, and R. C. Davis, Ed) Marcel Dekker, New York, p.739(1981).