

9. 섬유제품의 일광견뢰도

9.1 서언

- 염색물이 일광 등에 노출되었을 때 퇴색되지 않고 견디는 성질(저항성)을 일광 견뢰도(colorfastness to light)라고 함.
(예, 햇빛에 의해 바래지거나 매장에서 전시해 놓은 제품이 스포트라이트 빛 등에 의해 변색되는 현상)
- 평가법의 효시 : 1939년 프랑스의 Dufay에 의해 처음으로 실시
 - 태양광시험법 : 맑은 날 오전 9시부터 오후 3시까지 태양광에 직접 노출시켜 퇴색 정도를 판정
 - 주광시험법 : 시험편을 24시간 동안 실외에 노출시켜 퇴색 정도를 판정
- 최근에는 짧은 시간내 정확하게 시험할 수 있고, 태양광과 유사한 스펙트럼을 갖는 인공광원을 사용하는 방법이 일반적으로 사용되고 있음.
- 일광견뢰도 시험의 일반적인 방법
 - 시험편과 표준청색염포* 또는 시험편만을 적당한 광원하에서 눈에 떨 수 있는 정도의 퇴색(표준퇴색**)에 이르기까지 퇴색시켜 시험편과 표준청색염포의 시험전후의 퇴색 정도를 비교
 - 시험편이 표준퇴색될 때까지 소요되는 표준퇴색시간을 측정하여 등급을 결정하는 방법

[참고]

*표준청색염포 : 일광견뢰도시험에서 광을 조사하는 시간을 결정하기 위해 사용하는 표준물질로서 1급부터 8급까지 있으며, 수치가 클수록 광에 대한 저항성이 강하고, 표준퇴색에 필요한 시간이 오래 걸린다.

**표준퇴색 : 조광된 시험편과 조광되지 않은 시험편을 비교하여 변퇴색용 표준회색색표 4급과 동일하거나 표준청색염포를 20 표준퇴색시간 조광하였을 때의 L4와 같은 정도를 말한다.

9.2 염료의 퇴색 메커니즘

염색물에 빛이 도달하면 굴절, 반사 및 흡수 등이 일어나는데, 흡수된 빛은 염료에 여러 반응을 일으켜 염료를 퇴색시킨다. 빛에 의한 염료의 퇴색은 광이성화, 광산화 및 광환원 반응으로 분류됨.

○ 광이성화

염료의 분자구조는 안정적인 트랜스형으로 존재하지만, 빛을 흡수하면 시스형으로 변한다. 시스형 염료는 트랜스형 염료에 비해 흡수가 단파장쪽으로 이동할수록 흡수에너지가 커져 이성화에 의한 변색이 발생한다. (예, 스틸벤형 형광증백제)

○ 광산화

광퇴색의 많은 부분은 대기중 산화에 의한 것으로, 빛을 흡수하여 여기된 염료분자의 에너지가 산소분자로 이동하여 활성산소 및 과산화수소를 생성하며, 이것에 의해 염료가 산화퇴색한다. (예, 아조염료)

○ 광환원

빛을 흡수하여 여기된 염료분자가 다른 물질과의 반응으로 환원되어 퇴색됨.

9.3 일광견뢰도에 영향을 미치는 요인

○ 섬유 내에서 염료의 존재 상태

- 일광견뢰도는 염료의 집합상태와 밀접한 관계가 있음.
- 섬유내부에 염료집합체가 형성될 경우 일반적으로 일광견뢰도는 우수함.
- 일광견뢰도의 증진은 염료집합체의 형성으로 빛의 흡수, 에너지분산 등이 일어나서 광화학 반응에 영향을 주기 때문임.
- 섬유 내부에 염료집합체가 크게 형성되면, 집합체 안쪽에 위치한 염료분자는 직접 빛에 노출되지 않음.

○ 염료농도

- 염료농도가 증가하면, 일광견뢰도가 향상되는 것은 염료가 섬유 내에서 집합체를 형성하기 때문임.

- 퇴색이 빛, 공기 및 수분에 노출되는 염료입자의 표면부분에서만 일어난다고 가정하면, 퇴색속도는 이들과 접하는 표면적에 좌우됨.
 - 염료농도가 한계농도 이상이 되면, 섬유집합체 표면에 존재하는 염료에 비해 안쪽에 존재하는 염료의 농도가 높아짐.
 - 퇴색되는 염료 비율이 감소하게 되면 일광견뢰도가 향상됨.
 - 염료농도가 증가하더라도 일광견뢰도가 나빠지는 경우는 소수성 섬유에 적용되는 분산염료, 분산성 형광증백제 등에서 나타남.
- 염료의 물리적인 상태
 - 염료의 흡수스펙트럼은 단분자형태 염료(장파장 쪽)와 집합형태의 염료(단파장 쪽)의 2개의 파장대가 나타남.
 - 수용성 염료의 경우 장파장 쪽에서 빛을 흡수하는 단분자상 염료가 집합체 염료보다 빨리 퇴색한다면, 장파장 쪽의 광학밀도는 단파장 쪽보다 빨리 감소하게 됨.
 - 비수용성 나프톨염료에서는 정반대 효과를 나타내는 경우가 있는데 이는 램프의 열로 인해 집합형태의 염료가 붕괴됨으로써, 단분자 형태의 염료비율이 증가하기 때문임.
- 염료의 화학구조
 - 산화에 대한 저항력이 강한 치환기를 가진 염료는 일광견뢰도가 높음.
 - 동일한 치환기를 갖는 염료일지라도 단백질계 섬유에서는 이와 반대로 산화 저항도가 증가함에 따라 일광견뢰도가 감소함 <표 1>.
 - 수용성 염료의 경우 짧은 알킬기로 치환하여 계면활성을 약간 증가시키면, 일광견뢰도를 개선시킬 수 있으나, 계면활성이 현저히 증가되면, 오히려 낮아질 수도 있음.
 - 술폰기의 위치도 일광견뢰도에 영향을 미치는데, 염료분자의 술폰화도가 증가하거나 술폰기의 위치가 대칭적으로 위치할수록 견뢰도는 향상됨.
 - 직접염료의 경우에는 염료 중에 아미노기나 수산기가 존재하면, 견뢰도가 저하됨.
 - 아조기가 3개 이상인 아조염료는 비교적 일광견뢰도가 높음.

<표 1> 염료분자의 치환기가 일광견뢰도에 미치는 영향

기 질	염료의 종류	치 환 기	견뢰도에 미치는 영향
셀룰로스 및 셀룰로스 유도체 섬유	음이온성 및 비이온성 monoazo계 염료	-Cl, -NO ₂ 등	향상
		-CH ₃ , -OCH ₃ 등	저하
젤라틴, 실크, 양모	음이온성 monoazo계 염료	-Cl, -NO ₂ 등	저하
		-CH ₃ , -OCH ₃ 등	향상
아크릴섬유	양이온성 triphenylmethane계 염료 등	-NR ₁ R ₂	저하
젤라틴, 양모	음이온성 monoazo계 염료	-SO ₃ Na	향상
셀룰로스 섬유	직접 염료	(유리)-OH, -NH ₂	저하
		>3(-N ₂ -) 또는 불연속 공유결합	향상

○ 염료와 섬유간 결합력

- 공유결합은 강한 결합력을 갖지만, 오히려 공유결합 비율이 많을수록 일광견뢰도가 저하됨.
- 공유결합한 염료는 단량체인데 반하여, 이온결합한 염료는 미셀상태로 존재하여 염료집합체를 형성함.
- 섬유에 이온상태로 고착된 염료는 고착비율이 감소할수록 견뢰도가 떨어지며, 공유결합을 형성하는 염료는 공유결합 비율이 증가할수록 견뢰도가 떨어짐.

○ 아크릴 섬유의 염기성 염료 염색

- 염기성 염료의 일광견뢰도는 섬유와 이온결합을 형성하려는 경향이 커질수록 향상됨.
- 비단백질성 기질에서는 염료분자의 산화에 대한 저항도가 증가할수록 일광견뢰도는 향상됨.

○ 셀룰로스 섬유의 직접염료 염색

- 양이온성 계면활성제로 후처리할 경우, 일광견뢰도가 저하되는 이유는 반데르발스힘에 의해 셀룰로스 분자쇄에 정상적으로 부착된 염료분자는 양이온성 계면활성제와 착염을 형성함으로써 섬유분자와 밀접한 결합을 잃게 됨. 착염을 형성한 염료 분자는 흡수된 광에너지를 열의 형태로 셀룰로스 섬유에 전달할 수 없기 때문에 광분해되기 쉽게 됨.

- 단백질계 섬유의 산성염료 염색
 - 양모섬유의 경우, 일반적으로 산성염료 분자의 술폰기 수가 증가하면 일광견뢰도가 향상되는데, 이는 염료의 대부분이 섬유와 직접적으로 결합하는 것이 아니라 집합상태로 존재하여 산란을 일으키기 때문에 염료의 계면활성이 감소하여 물리적 상태에 변화가 생기기 때문임.

9.4 기질 구조

- 공정수분율이 큰 섬유
 - 친수성 섬유의 일광견뢰도를 비교해보면 비결정영역이 큰 섬유, 즉 공정수분율이 큰 섬유일수록 높은 일광견뢰도를 나타냄.
 - 이는 섬유의 비결정영역이 크면, 염료입자가 큰 미셀을 형성할 수 있기 때문이다. 또한 섬유의 다공성이 일광견뢰도에 미치는 영향을 관찰한 결과, 작은 미셀을 형성하는 염료라도 섬유의 비결정영역이 크면 평균적으로 큰 입자로 성장할 수 있음.
- 공정수분율이 작은 섬유
 - 대부분의 염료는 섬유의 공정수분율이 크면, 일반적으로 일광견뢰도가 개선된다. 그러나 공정수분율이 아주 작은 섬유에서는 염료에 따라서 서로 상이한 현상을 나타내는 경우도 있는데, 분산 염료의 경우 아세테이트 섬유보다 폴리에스터 섬유와 아크릴 섬유에 대해 일광견뢰도가 더 좋고, 염기성 염료는 면이나 양모보다 아크릴 섬유에 대해 일광견뢰도가 더 우수함.

9.5 첨가제

- 섬유 내에 염료 이외의 첨가제가 존재하는 경우
 - 대다수 염료의 일광견뢰도는 일반적으로 저하되는 경향이 있음.
 - 이는 섬유의 비결정 영역에 염료 이외의 물질이 존재함으로써 염료집합체의 성장이 제한을 받기 때문인 것으로 추정됨.

- 이산화티타늄
 - 이산화티타늄이 일광견뢰도를 저하시키는 것은 과산화수소 발생으로 인한 촉매효과 등에 의한 것으로 추정됨.
- 방추가공용 수지
 - 방추가공용 수지가 일광견뢰도에 역효과를 가져오는 것으로 알려져 있는데, 그 원인에 대해서는 아직 정확한 메커니즘이 밝혀지지 않았고, 수지와 염료 간의 반응에 기인되는 것이 아니라, 광산란과 같은 물리적인 요인에 의한 것으로 보고된 연구결과가 있음.
- 양이온성 후처리제
 - 직접 염료로 염색된 셀룰로스 섬유의 습윤견뢰도를 증진시키기 위한 약제 중 일부는 일광견뢰도를 저하시킴.
 - 이는 색상이 담색일 때는 처리제에 의해 염료집합이 촉진되며, 색상이 짙어짐에 따라 염료와 양이온 활성제 집합이 촉진되어 염료입자보다 빛에 불안정한 혼합 미셀이 형성되기 때문임.
- 수소결합 형성제
 - 페놀은 염료와 함께 존재할 때 일광견뢰도를 저하시킨.
 - 이러한 효과는 분산염료로 염색된 폴리에스터 섬유의 경우, 수소결합 형성제인 4-hydroxydiphenyl을 캐리어로 사용할 때, 견뢰도가 저하되나 수소결합 형성력이 없는 diphenyl을 사용할 경우에는 저하되지 않음.
- 자외선 흡수제
 - 일광견뢰도에서 대부분 퇴색은 자외선에 기인하는 것이므로 무색의 자외선 흡수물질을 섬유내부에 또는 투명한 피막상태로 사용하면 퇴색이 지연되는 것으로 알려져 있음.
 - 자외선 흡수제는 비수용성이므로 친수성 섬유에 응용할 수가 없고, 폴리에스터 섬유와 같은 소수성 섬유에는 응용할 수 있음.
 - 자외선 흡수제는 광화학 반응의 발단이 되는 자외선(300~400nm)을 흡수하

여 자외선 차단효과에 의해 일광견뢰도를 향상시킴

- 자외선흡수제: benzophenone, salicylate, benzotriazole, benzotriazine

9.6 기타 요인

- 퇴색의 진행 속도를 결정하는 요인
 - 대기의 조성, 온도 및 상대습도
 - 대기 중의 산성 불순물 : 가스퇴색
 - 대기중의 오존농도
 - 온도 변화 : 친수성 섬유의 수분 함유량에 영향을 미치며, 수분함유량의 증가는 염료의 퇴색속도를 크게 증가시키는 원인이 됨.

9.7 일광견뢰도 저하 원인과 대책

<표 2> 일광견뢰도 저하에 영향을 미치는 원인과 대책 방안

구 분	일광견뢰도 저하 원인	대책
원단	·천연 협잡물 : 내광성 저하 ·원단 자신의 내광성이 나쁜 경우 내광성이 우수한 염료를 사용해도 일광견뢰도는 저하됨.	·정련, 표백
염료	·배합된 염료중 하나라도 내광성이 나쁘면 일광견뢰도는 저하됨. 특히 자주색(purple) 및 남색(blue)에서 구조적으로 약한 염료가 있음.	·일광견뢰도가 좋은 염료를 배합하여 사용한다.
조제	·태를 개선시키기 위해 양이온계 유연제 등을 다량 사용하면 일광견뢰도를 저하시키는 경향이 있음.	·비이온, 음이온계 유연제는 상대적으로 일광견뢰도 저하가 적다.
염색 및 가공	·염색법의 부적합 또는 소핑 불량으로 표면염착, 미고착 및 가수분해염료가 발생할 수 있음. ·수지가공제가 영향을 미칠 수 있다.	·충분히 소핑을 하여 미고착 염료를 제거함. ·락트산 등을 이용하여 수지를 탈락시킴. (변색이 발생할 수 있으므로 예비시험 필요) ·산업 자재에서 높은 일광견뢰도가 요구되는 제품에는 자외선 흡수제 등을 사용함. (면, 폴리에스터, 아세테이트 등). ·무기금속염을 사용하여 섬유상에 콤플렉스를 생성시키거나 합금속염료를 사용하면 향상됨. (단, 처리농도를 높게 하면 변색을 일으킬 수 있음).

9.8. 시험 방법

○ 인공 광원의 종류

① 카본 아크

- 카본 아크는 공기의 결합이 제한되어 탄소의 연소속도가 느리고, 사용 중에 거의 주의를 요하지 않기 때문에 보편적으로 사용되고 있음.
- 일반적으로 상하로 위치한 음양의 2개의 탄소봉에 고전압을 걸을 때 전기에너지를 빛에너지로 바뀌는데, 이 때 발하는 빛(365nm)이 태양 광선의 자외선과 거의 같은 효과를 나타냄.

② 제논 아크

- 한 쌍의 전극을 봉입한 발광관내에 제논가스를 넣은 후, 방전시키면 백색광을 방사함.
- 1 기압 가스를 넣은 (장)아크방전등과 20~30기압 가스를 봉입한 고압(단)아크 방전등의 2 종류가 있는데, 후자가 표준광으로 특성이 우수함.
- 제논광원은 단아크용 제논램프를 적당한 필터와 조합시킨 인공광원으로 자연광과 유사한 분광 분포를 가짐.
- 복사계로 측정한 추천 조사량(단위면적당 조사량)은 공냉식의 경우 파장범위 300~400nm에서 $42\text{W}/\text{m}^2 \times \text{파장}(\text{nm})$ 이고, 수냉식의 경우 420nm에서 $1.1\text{W}/\text{m}^2 \times \text{파장}(\text{nm})$ 임.

○ 시험법

- ① 시험 장치는 Fade-O-meter를 사용한다<그림 1>. 내부에는 시험편을 끼우는 홀더와 2~4 rpm으로 회전하는 원통형 샘플 랙이 있으며 중앙에는 광원이 있다. 온도 조절을 위한 통풍 장치가 있으며 습도 조절을 위해 챔버의 바닥에는 물이 채워져 있다. 이 시험 장치는 주기적으로 점검을 실시하여 빛의 강도, 습도 및 기계 성능을 확인해야 함..

- ② 시험편은 약 6.9cm×12cm 또는 3cm×6.9cm 정도의 크기로 준비하고, 시험기 내부에 있는 샘플 랙에 시험편을 걸고 작동시켜 빛에 노출시킨다. 이때 블랙

패널의 온도는 $63\pm 3^{\circ}\text{C}$, 상대습도는 $30\pm 5\%$ 를 유지함.

③ 시험이 끝난 시료는 검은색 표지를 씌운 채로 컨디셔닝룸에서 최소 2~4시간 동안 방치한 후 판정함.



(a) Xenon-arc type



(b) Carbon-arc type

<그림 1> Fade-O-meter

○ 판정방법

① 표준시료를 사용하는 경우

구매자가 제시한 표준시료와 생산자가 생산한 시료를 동일한 조건에서 노광시킨 후, 생산자 시료가 표준시료보다 일광에 견디려면 합격, 그렇지 못하면 불합격으로 판정함.

② 일정 일광견뢰도 급수를 갖는 L1~L8의 표준청색염포를 사용하는 경우

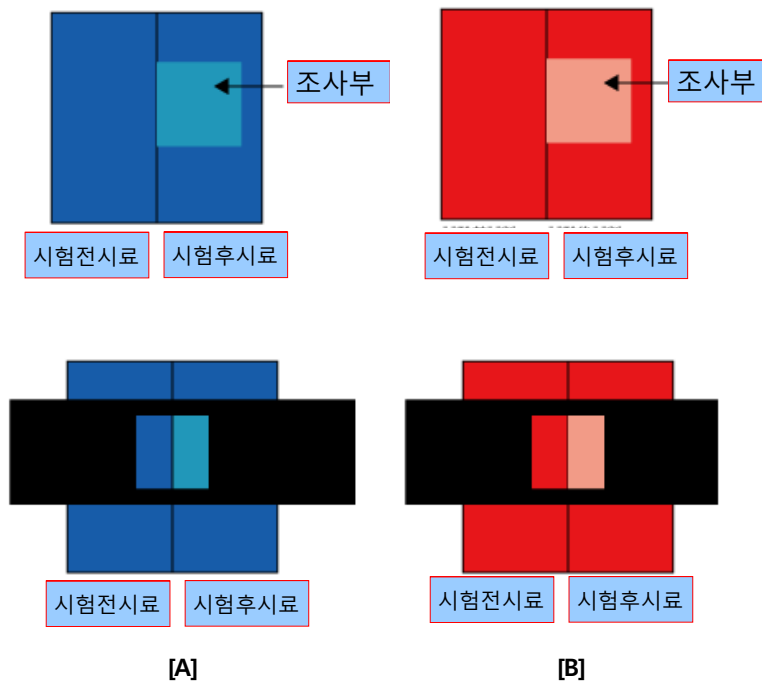
시험편과 L1~L8의 8종류의 표준청색염포를 준비하여 일광시험기에 규정된 조건에서 조사시킨 후 시험편이 표준퇴색에 도달될 때 표준청색염포와 비교하여 일광급수를 판정하는 방법임.

③ 표준퇴색시간(S.F.H : Standard Fading Hour)에 의한 방법

시험편이 표준퇴색 되는데 걸리는 표준퇴색시간(5, 10, 20, 40, 80, 160, 320시간)을 확인하여 일광급수를 판정하는 방법임.

④ 제품 용도나 특성에 따라 규정시간 동안 시험편을 노광시킨 후 변퇴색을 판정하는 방법

- 최근에 많은 구매자가 채택하고 있는데, 이 방법은 시험장치의 조건을 정확하게 유지, 작동시키는 것이 무엇보다 우선되어야 함.
- 일반적으로 미국, 유럽 및 국내 바이어의 경우 20 AFU(AATCC Fading Unit)와 10 AFU 만큼 조사한 후 각각의 시료에 대해 변퇴 정도를 변퇴색용 그레이 스케일로 판정하며, 일본 바이어의 경우 4급과 3급 조사 시료를 각각의 표준청색염포와 비교 판정함.



A : 광 조사에 의한 표준청색염포의 색상 변화 정도, B : 광 조사에 의한 시료의 색상 변화 정도

<그림 2> 시험 시료의 급수판정 개념도

- 표준청색염포(AATCC : L2, JIS : 3급)와 생지를 비교한 경우 ,바이어별 시험 결과 판정<그림 2>.

1) 미국 및 국내 바이어의 경우(예 : 3급(10 AFU))

시료(B)의 색상 변화 정도를 변퇴색용 그레이스케일로 판정한다

2) 일본 바이어의 경우(예 : 3급(10 AFU))

A보다 B가 색상변화 정도가 작은 경우, "3급 이상", A와 B가 색상변화 정도가 동일한 경우, "3급", A보다 B가 색상변화 정도가 큰 경우, "3급 미만"으로 판정함.

○ 바이어별 일광견뢰도 품질 기준

① GAP

구 분	품 질 기 준	시 험 법
@10AFU - Colors	3.5	AATCC 16 (Option 3)
- White & Neon	3.0	
@20AFU - Colors	3.5	
- White & Neon	3.0	
- Leather	3.5	
- Suede	3.0	
@40AFU - Indigo	4.0	
- Swimwear	2.0	

*Neon : 형광염료를 사용한 염색물의 총칭

② TARGET

구 분	5 AFU	10 AFU	20 AFU	시 험 법	
Woven Non-Garment washed Bulk & Early Reads	Silk	3.0	3.0	AATCC 16 (Option 3)	
	Neon Brights				2.5
	Ultimates		4.0		
Woven Garment washed Bulk & Early Reads	Silk	3.0	3.0		
	Neon Brights				2.5
	Ultimates		4.0		
Knit Non-Garment washed Bulk & Early Reads	Silk	3.0	3.0		
	Neon Brights				2.5
	Ultimates		4.0		
Knit Garment washed Bulk & Early Reads	Silk	3.0	3.0		
	Neon Brights				2.5
	Ultimates		4.0		
Outer wear Bulk & Early Reads	Standard Colors	3.5	3.0		
	Neon Brights				2.5
Sweater Bulk & Early Reads	Sweater (Except for Neons)	3.5	3.0		
	Neon Brights			2.5	
Swim wear Bulk & Early Reads	Swim wear		3.5	3.0	
	Neon Brights			2.5	

③ KAKEN

[시험법 : JIS L 0842]

구분	재킷, 코트류	Bottom류	직물 셔츠류	니트 셔츠류	스웨터류	속옷류	모자류	피혁 모피제품	안감류
급수	4(3)	4(3)	3	3	3	3	4(3)	4(3)	3

() : 담색 등에 적용

④ 국내 바이어 A사

[시험법 : KS K 0700]

구분	드레스 셔츠류	바지류	스웨터류 T-셔츠류	재킷, 코트류	수영복	모자, 스카프	장갑류	양말	가방류
급수	3-4(3)	3-4(3)	3-4(3)	3-4(3)	3-4(3)	3-4(3)	3-4(3)	3-4(3)	3

*After 20 AFU, () : 담색 등에 적용