# 1. 변퇴색

### □ 제품공급자의 대응

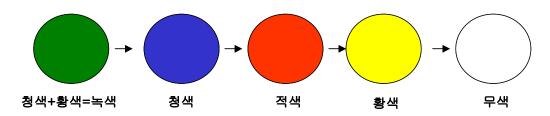
변퇴색은 염색물의 색상이나 농도가 변화하는 현상으로 제품의 사용시에 세탁이나 일광등 일반적인 작용에 의해서 발생할 뿐 아니라 생산과 유통과정에서도 예상할 수 없는 작용이 가해져 사고가 발생하는 경우가 많으므로 가해작용과 사고현상의 인과관계를 화학, 물리화학등의 관점에서 이해하고 적절히 대응하는 것은 매우 중 요함.

### □ 변퇴색의 현상과 발생 메커니즘

**퇴색**: 염료분자의 분해적 화학변화로서 그 원인에는 산화분해와 환원분해가 있음.

## ○ 녹색 염색물의 산화분해에 의한 퇴색과정

- ① 청색과 황색의 혼합염료로 염색한 녹색 염색물
- ② 황색의 염료가 산화분해되어 무색으로 되어 청색만 남음.
- ③ 청색의 염료가 산화분해되기 시작하여 적색으로 퇴색함.
- ④ 산화분해가 계속되면 적색에서 황색으로 그리고 무색으로 변화됨.



<그림 1-1> 염료의 산화분해로 인한 퇴색과정의 예

• 소비자 사용시에 일어나는 퇴색사고는 대부분 산화분해임.

### 1.1 산화분해

○ **산화분해 요인 :** 산화표백제, 일광, 대기 중 NO<sub>2</sub> 등

## ○ 사고현상 분포 관찰과 원인해석 과정

- 대기 접촉부위와의 일치 : NO<sub>2</sub>가스 검출시험 → 그리스 시약
- 일광에 노출된 부위와 일치 : 일광산화(일광에 노출된 부위와 이면에 정도차가

# 큼) → 일광견뢰도 시험

• 세탁시 산화계표백제(차아염소산나트륨 함유) 사용시 : 면, 나일론 등은 섬유 고 분자의 산화흔적을 검출하는 시험 → 하리손, 펠링, 텀블블루, 닌히드린, 로다민 B시험 등이 있음.

<표 1-1> 산화분해 시험법과 결과

섬유	시험방법	정상부	산화된 부분
면	하리손 시험	발색없음	갈색-흑색으로 발색
레이온	턴블블루 시험	발색없음	청색으로 염색
나일론	키톤 레드 G 가열 시험	농색으로 염색	담색으로 염색
	닌히드린 시험	자주색으로 발색	연한 자주색으로 발색 또는 발색하지 않음
양모	키톤 레드 G 상온 시험	염색되지 않음	염색됨

• 리조트 호텔의 수영장과 개방상태로 인접한 복도나 방의 청색계통의 나일론 카

펫이 핑크색의 퇴색 → 수영장물에 함유된 차아염소산에 의해 나일론 카펫의 핑크색 염료가 산화퇴색함.

• 염색공장의 창고에 보관중인 반응성 청색염료 염색 면포가 주름을 따라 공기와 접촉된 부위에서 적색으로 퇴색 → 공장내부의 NO<sub>2</sub>가스에 의한 퇴색

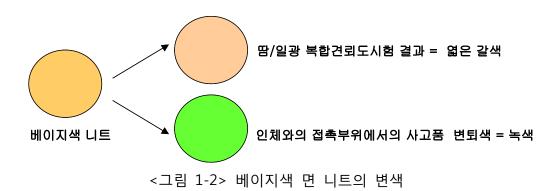
### 1.2 환원분해

#### ○ 환원분해 요인

셀룰로스 산화 및 가수분해로 인한 알데히드기, 골판지, 양모, 우모 등에서 발생하는 황화수소, 환원계표백제 등

### ㅇ 사례

• 사고내용 : 베이지색 면 니트의 염색에 사용된 염료가 적색, 청색, 황색의 직접 염료로 사용중 녹색으로 변색됨.



### • 워인분석

- 땀시험 결과에서는 퇴색 없음.
- 땀/일광 복합견뢰도 시험결과에서의 변퇴색은 엷은 갈색
- 하리손 시험결과 면섬유에서 알데히드기 다량 검출
- 사용된 염료중 적색염료가 환원작용에 의해 무색으로 변퇴됨.

#### • 원인추정

- 염색과정에서 면 니트의 과표백으로 면의 산화작용에 의해 생성된 알데히드 기에 의해 제품단계에서 환원퇴색한 경우
- 과도한 습기가 있는 곳에서 장시간 사용시 면섬유의 가수분해에 의해 생성된 알데히드기에 의해 환원퇴색한 경우

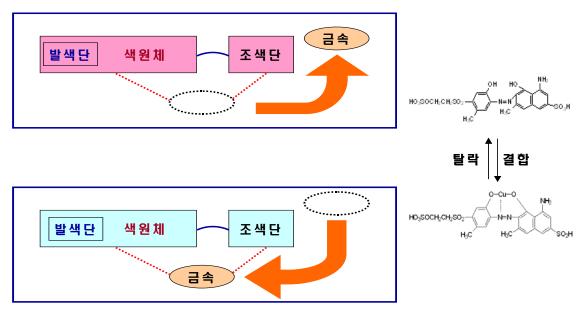
### 1.3 함금 염료에서의 금속탈락 및 금속과의 킬레이트 생성

### ○ 금속탈락 및 금속과의 킬레이트 형성 요인

• 땀에 포함된 히스티딘에 의한 염료내 금속탈락으로 인한 퇴색, 불소계 고착제의 불화수소산 유리로 인한 불화동(銅) 형성 등

## ○ 사고현상 분포 관찰과 원인해석 과정

- 반응염료로 염색된 적색의 티셔츠에 목걸이를 착용하고 있을 때 목걸이와의 접촉부위가 청색으로 퇴색 → 목걸이 금속성분 분석, 변색부위에서 동(銅)검출시험
- 불소계 고착제가 사용된 양모사로 자수된 녹색 면 니트에서 자수와 접촉부분에 서 적갈색으로 퇴색 → 면에 사용된 염료의 타입이 함동타입임을 감안하여 금속 이탈에 따른 변퇴색 확인, 불화수소산 검출시험
- 원인추정 : 양모사에 사용된 불소계 고착제로부터 불화수소산이 유리하여 면 니트의 함동타입 반응성염료의 동과 불화동 형태로 반응하여 금속이 이탈되어 나타난 사고



<그림 1-3> 염료내 금속의 탈락과 킬레이트형성과정

#### 1.4 무기염과 관련된 변색사고

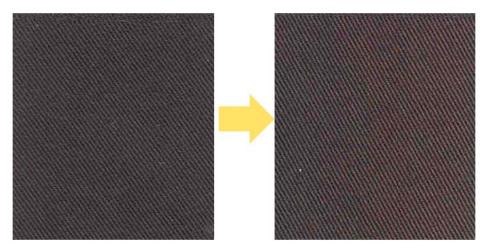
- 지하수를 사용하여 양모색 및 흑색으로 변색됨.
  - → 묽은 염산으로 처리하여 스웨터사를 정련한 경우
  - → 스웨터에 지하수의 철분이 다량 흡착되고 판매중 일광노출에 의해 철분이

산화되어 산화철로 변화되어 감.

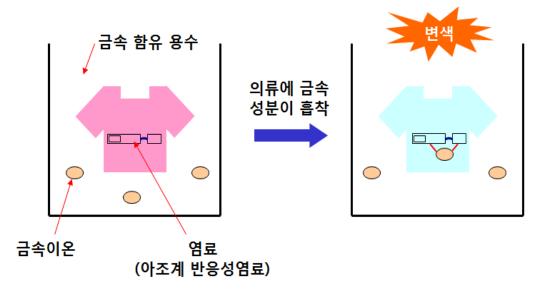
# ○ 사고현상 분포 관찰과 원인해석 과정

- 스웨터 전체에서 다량의 철분 흡착이 인지됨.
- 묽은 염산처리로 용이하게 제거할 수 있음.
- 또한 철분을 제거한 제품에 일광을 쪼여도 변색되지 않음.
- 원인추정 : 양모가 정련공정에서 사용된 수중의 철이온을 흡착하고, 빛에 노출 된 부분에서 흡착된 철이온이 산화철로 되었기 때문으로 추정
- 대책 : 지하수는 겉보기는 아주 깨끗하지만, 다량의 무기물을 포함하고 있는 경 우가 많으므로 가공시에는 수질체크가 중요함.
  - ① 가공공정에서의 철이온 흡착 Wool - COO TH + Fe + Wool - COO Fe + (이 상태에서는 무색)
  - ② 일광에 노출된 부분에서의 반응메커니즘 Wool -  $COO^-Fe^+ + O + H_2O$

➡ Wool - COO H + + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (흑색의 고체)



<그림 1-4> 수돗물에 의한 면직물 퇴색 (좌 : 정상부분, 우 : 이상부분)



<그림 1-5> 용수와 관련된 변색

#### ㅇ 사례

- 산성염료 청색, 회색 및 연두색으로 염색한 여름용 신사복에서 피부와 접촉하는 목덜미와 소매부가 빨갛게 퇴색한 경우
  - → 땀시험에서 4급, 땀/일광 복합견뢰도 시험은 2급, 그러나 사고품의 색상과 상이하였음.
  - → 해수견뢰도 시험결과에서 사고품과 유사한 변퇴색 확인
  - → 원인추정 : 변퇴색이 발견된 부위에서 고농도의 염분이 석출, 세탁 후 어느 정도 복색 되는 것으로 보아 고농도의 염분으로 인한 색상변화로 추정됨.

### 1.5 물리적 작용

염색원단의 직·편물구조, 섬유의 표면상태 변화 등으로 빛의 반사형태가 변화되어 다른 상태로 보이는 변색사고

- 천을 대지 않고 다림질할 경우 희끗거리는 광택
- 기름 묻은 부분이 젖은 효과로 인해 진하게 보이는 현상
- 물방울 얼룩(워터 스폿)
- 수축률이 다른 교편직물인 경우 물방울이 튀거나 부분적으로 젖을 경우 수축차로 인한 표면상태 변화로 빛의 반사가 달라져 이색으로 보임.
- 직 · 편물 표면의 잔류 가공제가 수분의 이동 경로에 따라 물방울 형태로 자국을 형성하여 얼룩형태로 보임.

## 1.6 오염

형광염료가 함유된 가정용 세제를 세탁시 과잉투입하거나 세탁물에 직접 뿌리는 경우 흰색 또는 황색 오염형태로 관찰되는 변색사고

- 베이지색 면바지 세탁 후 흰색 오염발생, 나일론 속옷의 손세탁 후 황색오염 발 생의 경우 블랙라이트 관찰시 오염부위에서 강한 형광이 관찰됨.
- → 형광염료가 함유된 가정용 세제를 세탁시 과잉투입하거나 세탁물에 직접 접 촉하게 투입하여 과잉의 형광염료가 부착되어 발생된 사고로 추정
- → 형광염료는 양이온계이며, 세탁물은 수중에서 표면전위가 대부분 (-)로 하전되 어 형광염료가 흡착되기 쉬움.