

2. 흑변 및 광택소실

□ 개요

- 섬유제품에는 단추나 호크, 액세서리 등의 부자재나 금속사등의 금속이 사용되어 있는 것이 많음. 이들은 양모제품에 부속으로 사용되거나 또는 마분지에 직접 접촉된 상태로 보관된 경우, 양모나 마분지에서 발생하는 황화수소와 반응하여 금속 황화물을 생성하므로써 흑변이나 광택이 소실하는 사고가 발생하는 경우가 있음.
- 또한 염색가공 공정 등에서 용수나 응축수를 통하여 섬유가 금속이온을 흡착하고, 이들이 섬유상에서 황화물이나 산화물로 변화하여 흑변하는 것도 있음.

2.1 금속의 황화수소에 의한 흑변

- 섬유의 단추나 호크, 액세서리 등과 같은 부속품의 재료나 도금에 사용되는 금속원소는 철이나 니켈, 구리, 주석, 아연 등이 주로 많이 사용됨.
- 철이나 니켈, 구리는 가스 상태인 황화수소와 접촉하면 흑색의 황화물을 생성함.
- 아연과 금속사에 사용되는 알루미늄의 황화물은 무색임.
- 양모와 같은 동물섬유의 시스틴 결합의 황원소, 마분지, 탈황이 완전히 되지 않은 비스코스레이온 등에 잔류하는 황원소나 가황고무 속의 황원소 등은 환원성 황이라고 불리며, 경시적으로 화학분해되어 환원성의 황화수소를 발생함.
- 황화수소의 발생원과 의복에 접촉하고 있던 금속부속품이 흑변을 일으켜 사고가 발생함.

2.2 부자재의 흑변사고

- 사례
 - 유럽제 면진의 뒷주머니에 있는 금은사의 자수가 놓인 애플리케이션이 유통보관 중에 흑변됨.
 - 금은사에 사용되었던 금속은 은이고, 진이 황화염료로 염색됨, 황화염료에서 발생하는 환원성 황과의 접촉으로 흑색의 황화은이 생성된 것임.

<표 2-1> 금속이 존재하는 장소

	존재하는 제품	금속종류
금속	액세서리	철, 구리, 주석, 도금층(은, 니켈, 구리, 주석, 아연 등)
	금속사	알루미늄
	공예품으로서의 금속사	은 구리 주석
	염화비닐	납, 주석, 아연(열안정제)
	용수나 응축수 (증기나 물관의 금속)	철, 구리, 주석, 아연, 납
	무기계 항균제	은(세라믹과의 고용제)

<표 2-2> 환원성 황이 존재하는 장소

	존재하는 제품	존재하는 장소
환원성 황성분	양모등의 동물의 털	시스틴결합
	가황고무	가황에 의한 가교결합
	마분지	
	비스코스레이온	크산토겐산나트륨 (Sodium Xanthate)
	황화염료	구성원소로서의 황
	온천(유황천)이나 화산성가스	

- 유통보관 중에 양모 니트 가디건에 부착된 금도금의 플라스틱 브로치가 흑변됨.
- 깃털이 들어간 재킷에 부착된 금도금의 플라스틱 단추가 흑변됨.
 - 플라스틱 기판에 화학도금한 액세서리는 구리, 니켈, 금의 적층구조로 되어 있음. 그리고 겉부분 장식용 도금은 부식방지에 충분할 만한 밀도와 두께는 확보되지 않았고, 구멍이 많기 때문에 이 구멍을 통하여 가스가 아래층의 구리나 니켈과 접촉하여 흑색의 황화물을 생성함.
- **상품기획시 주의사항**
 - 상품기획에 있어서 금의 장식도금은 구멍이 많고, 부식방지의 의미가 적다는 사실에 주의하여야 함.
 - 양모에서 황화수소가 발생한다는 사실은 잘 알려져 있지만, 깃털에서도 황화수소가 발생함.

2.3 섬유에 흡착된 금속의 흑변사고

○ 사례

- 날염된 양모 모포의 여러 곳에 반점상으로 갈색의 변색이 발생됨.

○ 해설

- 납제품으로 된 스티밍기의 납제 벽면에서 납 증기관으로부터 들어온 납을 함유한 응축수가 떨어져서 납이온이 양모에서 발생하는 황화수소와 반응하여 흑색의 황화납을 생성하였기 때문에 일어난 사고임.
- 갈색반점에 과산화수소를 떨어뜨려 산화시키면, 이 반점은 없어짐. 이 반응은 황화납 생성에 의한 흑변사고에 특징적임. PbS (흑색) + $4O \rightarrow PbSO_4$ (무색)의 반응에 의한 것임.

2.4 금속의 산에 의한 광택소실

- 금속의 표면이 산화피막으로 피복되어 있는 상태, 즉 고분자 막으로 코팅되어 있는 경우는 화학적으로는 안정함.
- 알루미늄과 같은 양성금속은 알칼리와 산 모두에 용해하고, 그 이외의 전이금속이나, 중금속은 산과 반응하여 황색이나 청색이나 녹색의 유색금속염을 생성함.

○ 사례

- 퍼클로로에틸렌 등의 염소계 용제에 의한 드라이클리닝 후, 금속부분의 부식발생

○ 원인해석

- 염소계의 유기용제는 분해하여 염산을 생성함.
- 이 분해를 방지하기 위하여 디옥산 등의 안정제가 첨가되어 있음.
- 용제 재생을 위한 증류에 의하여 디옥산의 양은 감소하고, 사용되는 세탁액속의 염산이 축적되며, 이 염산이 금속 부식의 원인이 되기도 함.

○ 사고대책

- 금속부품이 부착된 의복의 드라이클리닝은 석유계용제로 세탁함.
- 단추를 제외하고 세탁함.
- 보호주머니를 부착하고 세탁함.

2.5 흑변 및 광택소실관련 원인 분석과정

○ 금속종류의 분석

- 금속종류의 검출 : 형광 X선분석이 가장 신속하고 간편함.
- 금속종류의 분석이 필수적인 것은 아니며 황화물로 변색하는 금속이 포함되어 있음을 검증하는 것이 바람직함.

○ 사례

- 정상적인 부자재의 금속부분을 묶은 염산에 용해 → 용해액을 끓는 중탕욕에서 증발 건조 → 금속의 염산염 수용액을 만듦 → 여과지를 침적하여 건조한 후 → 황화수소 가스에 폭로

○ 흑변부분이 금속 황화합물로 되어있다는 검증

- 흑변금속을 시료로 아지화 나트륨 발포시험 실시
- 산화물이 생성된 경우는 염산이나 질산의 묶은 수용액으로 산의 염을 만들면 흑변은 간단히 제거됨.
- 황화물의 생성에 의한 흑변은 제거되지 않음.
- 단, 납이 관계하는 경우에는 황화납이 과산화수소와의 반응으로 백색결정의 황산납으로 되어 흑색이 없어지는 특이한 거동을 나타냄.

○ 황화수소의 발생원으로 추정되는 곳으로부터 환원성 황의 검출

- 환원성 황의 존재 검출방법 : 아지화 나트륨 발포시험이 효과적임.
- 형광 X선으로 측정, 황검출시 반드시 환원성 황이라고 할 수 없음에 주의

○ 재현실험

- 실제로 황화수소가 발생하는가 하는 것에 대한 검증방법 : 초산납 여과지 시험



<그림 2-1> 금속부자재에 의한 변색