

3. 황변

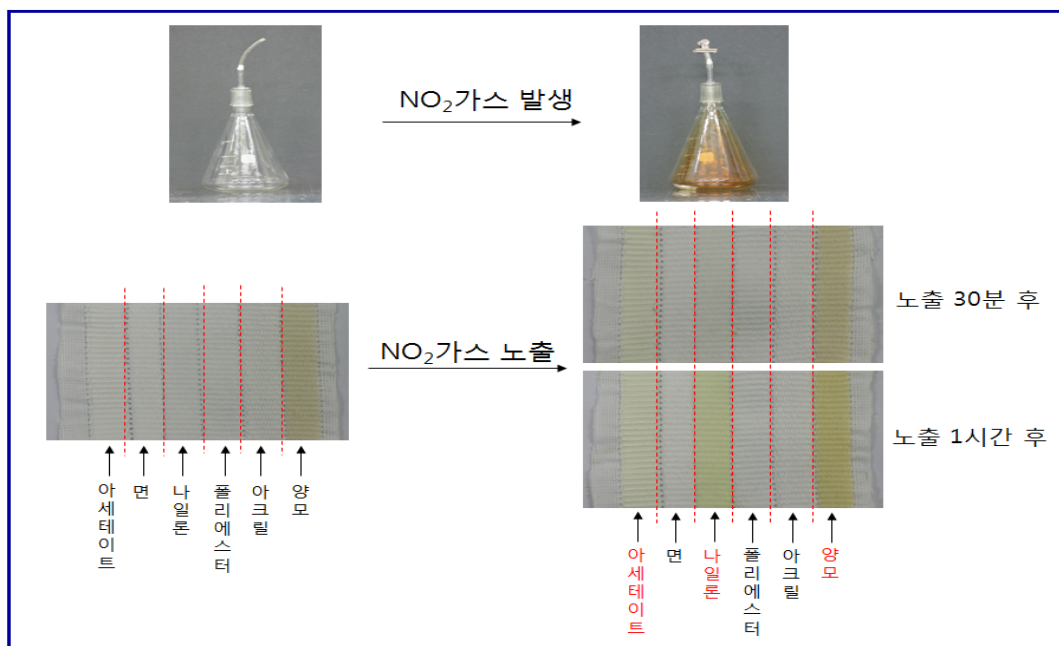
□ 개요

- 대기오염가스 특히, NO_x , SO_x , O_3 등의 증가는 섬유제품 보관중의 황변이나 반응성 염료의 변퇴색, 나일론의 염색성 저하나 염색물의 변퇴색 등 섬유제품에도 큰 영향을 주고 있음.
- 대기오염가스에 의한 황변은 견이나 양모와 같은 섬유기질의 변질, 형광증백제나 가공제의 황변, BHT 황변 등 섬유제품으로의 황변물질의 이염(移染) 등에서 알려져 있는 여러 가지 황변 원인물질의 존재와 함께 흡착매체(gas catcher)에 의한 대기오염가스의 농축이나 산화제 등 반응촉진 촉매의 개입에 의해 발생함.

3.1 섬유기질의 황변

<표 3-1> KS K0710 NO_x 에 의한 염색견뢰도 시험법

양모나 견	저농도에서 황변 발생
나일론	고농도하에서 황변 발생
황변제거	용제세정으로 제거되지 않음



<그림 3-1> NO_x 에 의한 섬유 황변

3.2 형광증백제의 황변

- NO_x가스에 의한 형광증백제 자체의 황변
- 벤조옥사졸계 형광증백제 C.I. FBA 135(fluorescent brightening agent 135)
 - 가역형 황변발생으로 원인은 프로톤(proton)화 반응에 의해 발생함.
 - 실리콘계 발수제 및 불소계 발수발유 가공제가 사용되는 경우, 어느 종류의 반응촉매나 수지가공촉매가 황변 촉진작용을 나타냄.
 - 다습하에서는 저농도라도 이온화 반응에 의한 황변 발생 가능성이 있음.
- 비스-아미노스틸벤-트리아진계 (I형) 셀룰로스용 형광증백제
 - 면용 형광증백제 C.I. FBA 90 가공포의 NO₂ 폭로 결과, 440nm 부근에서 형광에 의한 반사율이 현저히 저하됨. 그 원인은 어떤 반응에 의해 형광증백제의 양자수를 저하로 추정됨.
 - 내산형 증백제의 경우 어느 정도 황변을 방지할 수 있음.

3.3 가공제 자체의 황변

- 면용 가공제 아미노실리콘계 유연제의 경우 NO_x 가스 흡착시 텐터에서 황변이 발생됨.
- 페놀계 화합물, 방향족 아민류를 함유하는 가공제의 경우 NO_x 폭로시 레몬색 발색, 암모니아성 분위기에서 BHT 황변 특징을 보임.
- 변성 아미노실리콘계 유연제의 경우 일반적인 저장조건하에서는 황변발생이 거의 없으나 화학실험실 같은 장소에서 장기간 보관한 경우, 흑자갈색의 침전물이 생기고 따라서 황변사고의 가능성이 있음.
- 기타 황변원인물질 : 편성시 불포화결합을 갖는 광물유계 윤활제 및 불포화지방산계 평활제, 골판지에 함유된 리그닌 분해 생성물인 페놀계 화합물인 바닐린, 방사유제나 가공사 유제 등이 NO_x 가스에 노출될 경우 황변발생 가능성이 있음.

3.4 산화방지제 BHT의 황변

- 산화방지제는 노화방지제 또는 내열제라고도 불리며, 고무, 라텍스, 플라스틱, 접착 테이프를 비롯한 각종 접착제, 봉제용 미싱유, 기계유 등 여러 가지 윤활유 제품에 배합되어 있으며, 열이나 산소작용에 의해 산화되어 강도나 점착력 또는

점도저하가 일어나는 것을 방지할 목적으로 사용되고 있음.

- 섬유제품 포장용 PP 필름에도 제조시에 원료의 용융, 피막 및 가공시의 열산화를 방지하기 위해 사용됨.
- **BHT(4-methyl-2,6-di-tert-butylpheno1) 산화방지제**
 - 비용이 저렴함.
 - 승화성이 좋음.
 - 대기중 NO_x 폭로나 산소 등으로 생성된 BHT 산화생성물이 황변을 일으키는 원인물질인 것으로 알려져 있음.
 - BHT 황변의 산/알칼리에 의한 색상의 가역적 변화는 황변사고품 원인조사의 초기에 정성적으로 BHT 황변 검출에 이용되고 있으며, 보다 자세히는 DBNP의 정색반응에 의한 것임.
 - 2,6-di-tert-butyl-4-nitropheno1(DBNP)
 - 3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-4,4'-diphenquinone(TBPQ)
 - 3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-4,4'-stilbenequinone(TBSQ)
- **사례**
 - 인공피혁과 투습·발수코팅 의류의 경우, 폴리우레탄 수지의 경시적 가수분해에 의한 박리강도 저하를 방지하기 위해 자외선 흡수제와 함께 환원전위가 높은 산화방지제를 사용하는데 이러한 산화방지제는 봉제공장의 난방가스등에 의해 NO_x 가스에 폭로되면서 황변이 용이하게 발생함.
 - 이때 발색은 선명한 핑크색으로 나타남.

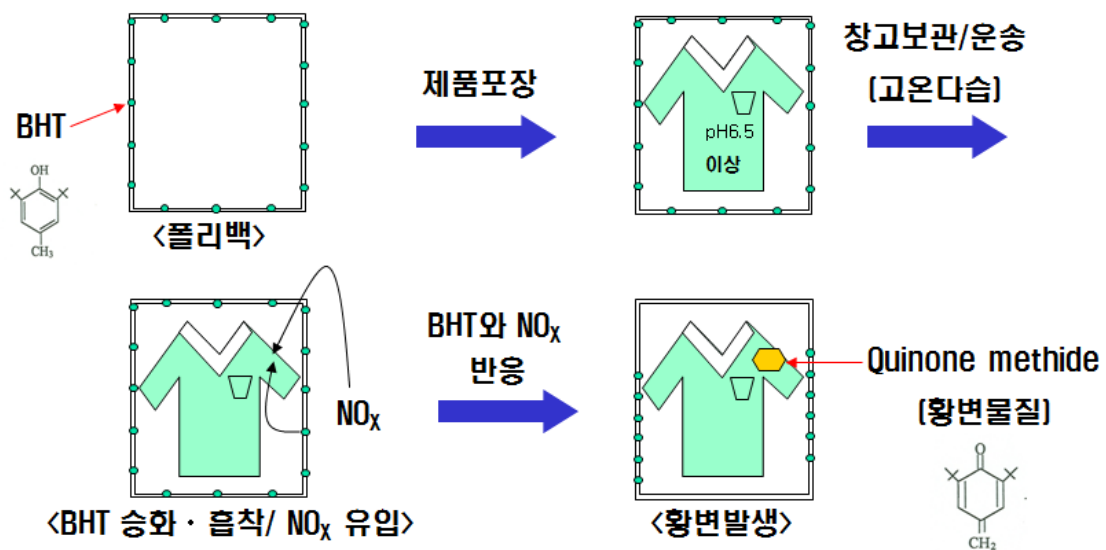
3.5 산화방지제 BHT의 이염에 의한 황변

- **사례**
 - 폴리에스터 운동복 바지의 봉제 중, 미싱의 고속회전 바늘에 순환하는 오일이 봉제선 위에 방울상태로 부착하여 황변이 발생. 미싱오일 안의 BHT가 원인으로 여름철 고온에서 봉제된 제품은 출하까지의 보관기간이 김에도 불구하고 황변은 보이지 않고, 여름이 지나서 봉제된 제품에만 사고가 발생하였음. 고온시에는 보관 중에 BHT가 미싱오일과 함께 확산하였고, 극미량이기 때문에 용이하게 승화하여 황변을 발생시키지 않음.
 - 한편, 면 니트의 경우, 최근 기능성 가공제품의 출하시에는 포장재로 폴리에틸렌(PE)을 입힌 크라프트지를 사용하는데 일반 크라프트지를 사용한 경우, 출하 후, 봉제까지의 단기간에 바닐린이 크라프트지에서 면 니트상의 가공제로 이염되어 황변이 발생함.



<그림 3-2> 포장재의 BHT와 NO_x에 의한 황변

○ 황변 메커니즘



<그림 3-3> 포장재에 의한 황변 메커니즘

○ 방지대책

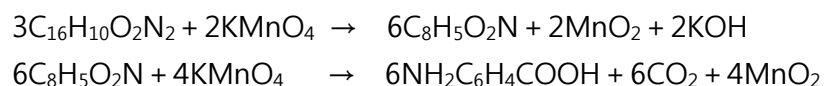
- 황변 초기에 생성하는 DTNP의 산/알칼리에 의한 색상변화를 이용하여, 가공포를 미리 사과산, 구연산 등의 불휘발성 산에 의해 산성화 시키는 방법 응용
- BHT 함유량이 전혀 없거나, 적은 필름을 사용하는 것
- 아미노 변성 실리콘 유연제 대신 지방산 축합계 유연제사용 권장

○ NO_x 가스의 흡착매체

- 섬유제품상에 흡착, 축적
- 황변사고 발생시기 : 보통 기온이 낮은 11월~4월
- 백화점이나 양판점은 예외로 여름철 냉방시기
- 가공제의 흡착매체로서의 작용은 섬유기질 및 수분의 역할이 큼.

3.6 데님진의 황변

- 스톤워싱 및 산(acid)워싱 등으로 불리는 블리치 아웃 진(bleach out jean)의 경우는 황변과 변퇴색이 동시에 발생함.
- 제품 워싱에서 과망간산칼륨(KMnO₄)을 경석에 함침하여 저욕비로 표백가공을 하는데 사용된 과망간산칼륨은 이산화망간(MnO₂)을 생성하고 반응이 완결됨. 이때 잔류한 이산화망간의 중화제로는 아황산나트륨(Na₂S₂O₃), 아황산수소나트륨(NaHSO₃) 및 황산히드록실아민([NH₂OH]₂·Na₂SO₄)과 같은 환원제나 과산화수소/초산의 가용화제가 사용되며, 이산화망간은 불수용성으로, 세정이 불충분한 경우에는 황색 ~ 황갈색의 잔류오염을 나타냄.
- 인디고 데님의 과망간산칼륨에 의한 분해생성물은 주로 이사틴(isatin)과 안트라닐산(anthranyl acid)이고, 그 분해식은 다음과 같음.



- 기타 황변원인물질 : 제품 워싱용 워셔기로부터의 철분, 경석으로부터의 천이원소(遷移元素) 금속, 가공제로는 다수의 지방산 축합계, 변성 아미노실리콘계 유연제, 태 개량제로서 폴리에틸렌 에멀전, 오염가스에 의한 인디고의 분해 촉진, 표백시 차염소산 소다에 의한 분해생성물 등이 있음.