

섬유 제품에서

금은사 · 평박(平箔)의 변색에 대한 고찰

1. 서 언

일본 교토시에 있는 산업 기술 연구소의 섬유 기술 센터에서는 교토시 지역의 염색 업계를 대상으로 하여 기술 상담을 해주고 있다. 여기에는 제조 공정 중에 발생한 트러블에 대하여 대처법이나 섬유 제품에 발생한 변색 사고 등의 원인 규명 등 여러 가지 상담이 들어오고 있다. 이러한 상담은 주로 기술 개발실에서 하고 있으며, 상담 건수는 연간 약 2,000건에 이르고 있다.

그 중에서 금은사나 평박(平箔)이 변색한다는 상담이 많아지고 있다. 의류에 금은사나 평박의 사용이 늘어나고 있으나, 의류뿐만 아니고 가방이나 샌들 같은 여러 가지 제품에서도 변색 때문에 원인 규명의 조사 대상이 되고 있다. 연간 2,000건 정도인 기술 상담 중에서 금은사나 평박의 변색은 연 평균 74건(최근 6년간)이나 되어 전혀 감소하는 경향을 보이지 않고 있다.

이러한 변색 사고의 발생 상황은 금은사나 평박에 사용되고 있는 금속 소재가 검게 변하는 것, 금속 소재는 검게 변하지 않지만 광택이 감소한 것, 금속 자신의 존재를 확인할 수 없는 것 등으로 분류된다.

이러한 것으로부터 금은사나 평박의 변색 사고 방지를 위하여 변색이 발생한 과정의 규명, 변색 원인 혹은 변색이 생기도록 유인하는 물질을 특정 짓기 위한 여러 가지 실험을 수행하였는바 그 내용을 소개한다.

2. 실험방법의 검토

2.1 실험대상의 선정

금은사나 평박에 사용되는 금속 소재로는 금, 은, 백금, 황동 등이 있으나, 주로 사용되고 있는 것은 은과 알루미늄이다. 알루미늄에 대해서는 산이나 알칼리에 화학적으로 반응하여 광택의 감소나 알루미늄 탈락 사고가 발생하는 것은 이미 알려져 있다. 그러나 은에 대해서는 알루미늄처럼 약품에 대한 높은 반응성뿐만 아니라 생활 환경에 있는 산이나 알칼리에 그다지 영향을 받는다고 생각되지 않는다. 그렇기는 하지만 실제로는 알루미늄을 사용한 제품뿐만 아니라 은을 사용한 제품에서도 많은 이상이 발생하고 있기 때문에 취급 방법이나 보관환경 등 무언가 주변에 감춰져있는 원인이 있을 것으로 생각된다.

이러한 이유 때문에 실험 대상으로서 금속 소재를 은으로 한정 하여, 은에 대한 화학 반응을 조사하도록 하였다.

2.2 상담 사례의 해석

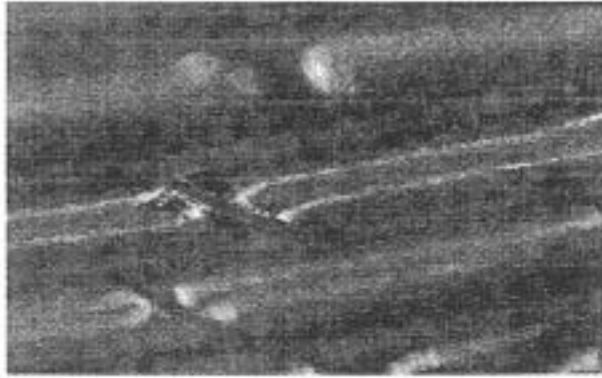
본 센터에서는 제품에 이상이 발생하여 상담을 받는 경우, 의뢰자로부터의 정보, 현재 상태에 이르기까지의 경과와 기간, 색, 이상 발생 부위, 정도, 주기성, 제품의 그림, 현미경 그림과 분석 데이터 등 기술 상담에 관한 내용을 전용 서버/클라이언트 시스템의 데이터베이스로 기록·보관하고 있다. 병 기 운이 생겼을 때 병원에서 문진을 하는 것과 동일한 것이다. 이 시스템에는 제품의 상황이 상세하게 기록되어 있기 때문에 그 중에서 금은사나 평박에 관한 변색사례를 검색하여 사고 발생상황에 대한 조사 분석을 하였다.

변색의 상태에 대해서는 다음과 같이 분석하였다.

2.2.1 광택의 감소나 은의 소실

금은사나 평박에 사용되고 있는 금속광택이 감소됨에 따라서 변색부분이

이미 검게 보이는 상태. 금속의 표면은 매끈매끈하지 않고 거칠거칠한 상태가 되어 있다<그림 1>.



<그림 1> 광택이 감소한 부분

변색이 발생한 형상이나 얻은 정보 등으로부터 손이나 몸으로부터 발생한 땀이 관계하고 있다고 추측되지만 명확한 원인 규명은 되어 있지 않다.

2.2.2 필름이나 상자의 박리

금은사나 평박에는 필름(소재는 폴리에스테르나 나일론)이 사용되고 있으나, 이 필름이나 금속박이 박리됨으로써 주위와 다르게 보여 변색된 것으로 취급하는 경우가 있다.

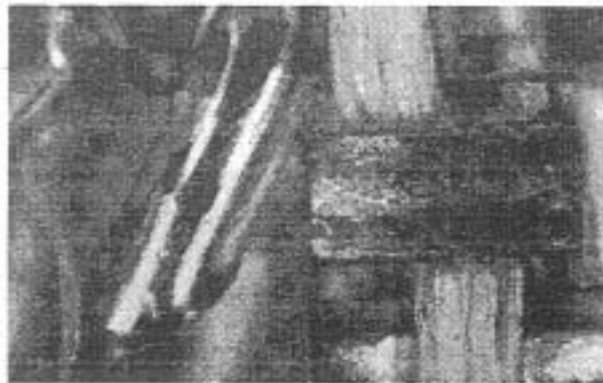
마모 등 외력의 영향을 받아 박리된 경우는 가해진 힘의 방향이 나타나는 경우가 많아 원인 규명이 쉽지만, 외력의 영향을 받은 흔적이 없는 경우도 있어, 이와 같은 형태의 필름 박리에 대해서는 열이나 약품에 의한 것이라고 말하고 있지만 현재 상태에서 상세한 이유는 밝혀져 있지 않다. <그림 2>는 보호 필름이 박리한 평박이다. 위아래의 평박과 박리한 평박과는 눈에 비치는 색이 다르다.



<그림 2> 보호 필름이 박리한 부분

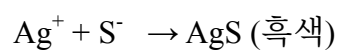
2.2.3 은이 다갈색, 홍갈색, 흑색 등으로 변색

금은사나 평박에 사용되고 있는 금속의 색이 실제로 변색하고 있는 경우가 있다. 이 현상은 박소(箔燒)라고 하는데, 박의 금속 소재인 은에 한정되어 발생하는 것이다<그림 3>.



<그림 3> 변색한 금은사와 평박

원인은 주위에 존재하는 유황분과 은이 화학 반응한 것으로 은의 황화변색이라고 생각된다.



이러한 화학반응의 결과, 흑색의 황화은이 생기고 있지만 황화분이 어디에 존재하는가가 문제가 된다.

2.3 실험 개요

2.3.1 광택 감소에 관한 실험

(1) 사고 발생 상황과 실험 방법의 검토

사고 발생 상황에 대한 조사 분석 결과로부터 은에 작용하는 원인 물질은 땀일 가능성이 높다. 땀의 성분은 대부분 수분으로 물 이외의 성분은 아래와 같다.

NaCl	약 0.65%
요소	0.08%
유산	0.03%

작업이나 운동에서 많은 땀을 흘렸을 때 NaCl은 0.9%에 가깝다. 땀에 포함된 성분에서 은과 반응하는 것은 염소(Cl)이기 때문에, 이것으로부터 NaCl과 KCl을 실험에 사용하는 용액으로 선택하였다.

(2) 시료

꼬인 은사(은 증착 필름을 분할하여 심사에 감은 것)와 평박(화지에 은 증착 필름을 접착)을 시료로 준비하였다.

시료:

- 꼬인 은사(은증착 필름사용)
- 평박(은증착 필름접합)

용액

- NaCl 5% 용액

- KCl 5% 용액

(3) 실험방법

비커에 다음과 같이 용액과 시료를 넣고 관찰하였다.

- NaCl + 꼬인 은사

- KCl + 꼬인 은사

- NaCl + 평박

- KCl + 평박

보존환경과 유사한 실내에서 35℃~40℃의 환경 하에 놓고 경과를 관찰하였다.

2.3.2 변색에 관한 실험

(1) 사고 발생상황의 분석과 실험방법의 검토

은의 변색에 대해서는, 박소처럼 황화분이 원인이라고 생각되어지기는 하지만, 변색이 발생하는 범위는 아래의 사례 1~3의 형태로 크게 다르다.

<사례 1>

금은사나 평박이 사용된 부위 전체에 변색이 발생하였는데, 겹쳐진 가운데까지 전범위에서 검게 되어 있다. 외부만이 아니고 가운데까지 변색하는 상황이라서 황화분이 주위뿐만 아니라 금은사나 평박의 바로 가까이에 있다고 생각된다. 경사나 위사, 심지 등에 잔류한 유황분이 있다고 추측할 수 있다.

다른 것으로는 대기 중에 포함된 황화분도 원인이라고 생각되지만, 대기 중의 황화분에는 전체를 균일하게 변색시킬 만큼의 농도가 아니기 때문에

이것은 제외할 수 있다.

해당하는 것에 대하여 황화분의 검출시험을 하면 원인물질을 특정 지을 수 있다.

<사례 2>

금은사나 평박이 사용된 부위 가운데 일부 또는 한쪽 면이 흑색으로 되어 있다. 변색된 범위가 부분적이기 때문에 해당하는 부분에 접하여 있던 것으로부터의 영향도 있을 것으로 생각된다. 고무제품이나 종이류 등에 황화분이 포함되어 있었을 가능성이 높다. 이러한 해당물질에 대하여 황화분의 검출시험을 하게 되면 원인물질을 특정 지을 수 있다.

<사례 3>

작고 둥그런 모양이나 타원형으로 검게 변색되어 있다. 여러 군데에서 발생한 경우가 많다. 크기는 직경이 1~5mm 정도의 크기로서 물방울이 떨어진 것과 같은 형태로 검게 변색되어 있다. 또 타원 형태는 손가락 끝이 접촉한 것과 같은 크기로 되어 있다. 물방울이나 손가락 끝에 황화분이 있을 것으로 생각되기는 어려워 원인이 특정되어 있지 않다.

이 사례 1~3 중에서 사례 3만이 사고 발생의 과정이 특정지어 있지 않다. 따라서, 이 경우에 대해서 실험을 하여 원인을 규명하는 것으로 하였다.

변색이 발생하고 있는 형상을 검토해 보면, 물방울이 떨어진 것과 같은 형태는 하고 있지만 항상 물방울이 있었다고 단정지을 수는 없다. 염색 현장과 달리 제품이 유통되고 있는 상점 앞이나 창고 등의 아주 가까이에는 물이 없다. 이러한 이유로 비상한 수분이 아니라 땀 등이 떨어진 것으로 가정하였다. 또한, 손가락 끝 모양 등에 대해서는 직접 손가락 끝으로부터 땀 등이

부착된 것이라고도 생각되지만, 손가락 끝에서의 땀의 발생량이 아주 적어서 땀만이 원인이라고 생각하기는 어렵다. 핸드 크림이나 화장품 같은 또 다른 물질이 관계하고 있다고 추측하여 거기에 유황분이 포함되어 있는가를 조사하였다.

조사 결과, 의약품(여드름 치료약)에 유황분이 포함되어 있는 것이 판명되었다. 여드름 치료에 사용되는 약품이 땀에 용해되어 금속 소재에 떨어지거나, 손가락 끝을 매개로 부착되거나 하여 변색에 이른다고 한다면 사례 3과 같은 상황이 된다.

현재 판매되고 있는 가정용 여드름 치료약과 JIS 시험에 사용되는 땀액을 이용하여 평박에 작용시켜 변색하는지 여부를 실험하였다.

(2) 시료

· 평박 (4종)

- (1) 바탕이 코팅된 화지 + 은박 + 마무리가공
- (2) 바탕이 코팅된 화지 + 은박
- (3) 바탕이 코팅되지 않은 화지 + 은박 + 마무리가공
- (4) 바탕이 코팅되지 않은 화지 + 은박

※ 마무리가공은 박표면의 보호막부여 가공임

· 시료약품 (7종)

- A 시료약품 1
- B 시료약품 2
- C 시료약품 3
- D 시료약품 4
- E 시료약품 5

F 시료약품 6

G 시료약품 7

· 땀액

JIS 산성 땀액

JIS 알칼리성 땀액

(3) 실험방법

평박 4종과 시료약품 7종, JIS 땀액 2종을 조합하여 은박이 어떻게 변색하는지 실험하였다.

수지 랩 필름 상에 평박을 놓은 상태에서 평박에 시료약품을 바르고, 땀액 약 2cc를 떨어뜨려서 면봉으로 약품을 얇게 편다. 이 상태로 랩 필름을 덮어 40~45°C의 환경 하에서 72시간 방치한 후 관찰한다.

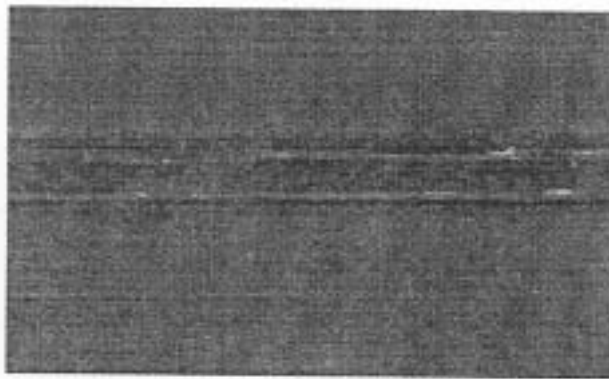
시료약품 7종 중에 6종은 튜브에 들어있는 크림 형태이지만 모두 물과 친화성이 좋아서 간단하게 물과 섞인다. 나머지 1종은 액상이지만 이것도 다른 것과 동일하게 JIS 땀액과 섞어서 실험하였다.

참고로, 땀액을 사용하지 않은 약품을 직접 평박에 도포하는 실험도 하였다.(실내에 방치)

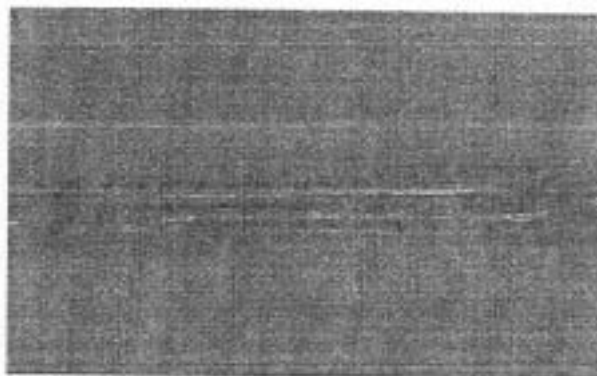
3. 실험 결과

3.1 광택 감소에 관한 실험

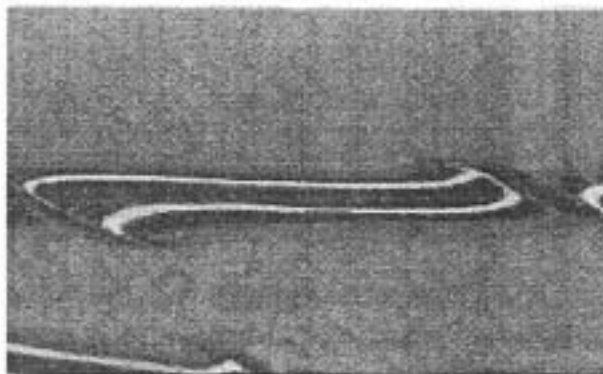
실험한 결과를 <그림 4>~<그림 8>에 나타냈다. 정상적으로 꼬인 은사의 광택이 소실되어 <그림 4>~<그림 5>와 같이 변화하였다. NaCl과 KCl 모두 같은 형태의 결과가 되었으나, 증류수만 가지고 실험한 경우는 아무런 변화가 없었다<그림 6>.



<그림 4> NaCl+꼬인은사



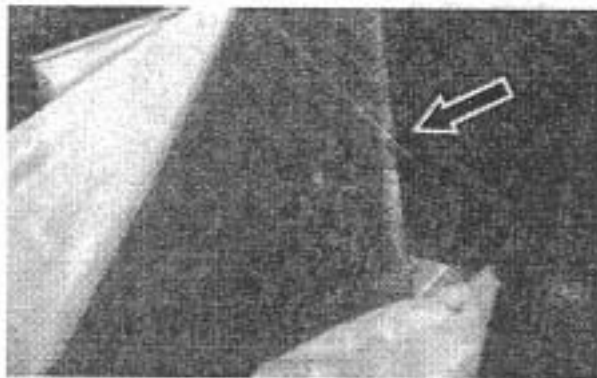
<그림 5> KCL+꼬인은사



<그림 6> 증류수 + 꼬인은사



<그림 7> NaCl+평박



<그림 8>박리한 필름과 은박

<그림 7>은 비커에서 시험하고 있던 것을 사례로 옮긴 것이지만, 화지, 은 (박막의 상태), 필름이 각각 나뉘지는 것이 확인되었다. 침 끝에서 가볍게 흔들리는 정도로서, 그 3종을 용이하게 분리할 수 있는 상태로 되어 있다.

온도에 관한 의존성도 보여져, 실온(10~25°C)에서는 진행하기 어려운 반응이지만, 35~40°C라는 환경 하에 놓으면 빠르게 반응이 된다고 하는 것이 확인되었다. 상담 사례를 검토해 보면, 이 결과를 뒷받침하듯이 기온이 높을 때 이러한 상담이 집중되어 있었다.

3.2 변색에 관한 실험

실험한 결과를 <그림 9>~<그림 15>에 나타내었다.



<그림 9> JIS 산성 땀액 + 평박(1) + 약품A



<그림 10> JIS 산성 땀액 + 평박(1) + 약품B



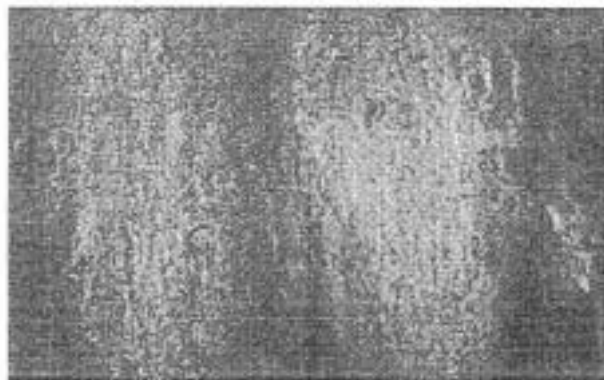
<그림 11> JIS 산성 땀액 + 평박(1) + 약품C



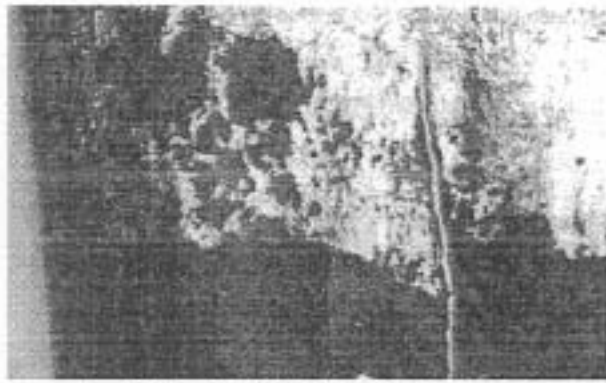
<그림 12> JIS 산성 땀액 + 평박(1) + 약품D



<그림 13> JIS 산성 땀액 + 평박(1) + 약품E



<그림 14> JIS 산성 땀액 + 평박(1) + 약품F



<그림 15> JIS 산성 땀액 + 평박(1) + 약품G

JIS 알칼리성 땀액과 평박 (2)~(4)에서도 같은 경향을 나타냈다 <표 1>.

<표 1> 변색의 상태

약 품	산성 땀액	알칼리성 땀액
A	흑변	흑변
B	흑변	흑변
C	흑변	흑변
D	흑변	흑변
E	변화없음 *	변화없음 *
F	변화없음 *	변화없음 *
G	흑변	흑변

* 평박 (1)~(4) 모두 결과는 동일함

* 표에 대해서는 보고서 작성 시에는 변화는 보이지 않았으나,
그 후 1년을 경과하여 변색이 발생하고 있는 것이 확인되었다.

4. 결 언

광택의 감소에 관한 실험으로부터 땀에 함유된 염소(Cl)가 은(Ag)과 반응하여 광택의 감소나 필름의 박리를 발생시키는 것이 확인되었다.

$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$ 이라고 하는 화학반응에 의해 이 상태가 생기는 것으로 생각된다.

지금까지는 땀이 금은사 또는 평박을 변색시킨다고 하는 것에 관하여 “변색시킴” “영향이 없음”등의 애매한 취급을 받아 왔다. 그러나 본 연구에 의해 땀이 어떠한 형태로 영향을 미치는 것인가에 대해 구체적으로 확인되었다.

변색에 관한 실험으로부터는 여드름 치료약이 박소의 한 원인이 되고 있다는 것이 규명되었다. 박소(은의 황화변색)는 금속 부분이 검게 되는 것으로서 용이하게 판별할 수 있지만, 그 요인이 되는 유황분이 어디에 존재하는가라는 것이 해명되지 않고 문제로 남아있는 경우가 많았다. 특히 손가락의 형태와 일치하도록 한 것은 주위에 있는 유황분으로는 설명할 수가 없고, 유황의 소재를 특정지을 수 없었다. 이러한 형태의 변색 원인이 전부 여드름 치료약이라고는 생각하기 어렵고, 그 가운데 하나의 원인 물질로 생각하는 것은 가능하다.

또한, 이러한 두 가지의 실험에 공통적인 요인으로서 보관 온도라고 하는 요인이 눈에 띈다. 보관 온도가 낮으면 반응이 진행되기 어렵고, 30°C를 넘는 부근에서 진행 상태가 활성화한다고 생각된다.

금은사나 평박에는 이와 같은 외적인 요인 때문에 생기는 변색이나 흠집을 방지하기 위하여 표면에 보호막(필름이나 가공) 처리가 실시되고 있다. 이 보호막이 외부의 영향으로부터 금속(박)을 보호하지만 땀+유황분 등 복합적인 작용에는 약하다. 그리고 보관중 방충제에 의해 보호막이 영향을 받아 기능이 없어지는 경우도 있어, 이 경우에는 더욱 용이하게 변색이 발생하기 쉽다.

더욱 조사해야 할 점이 남아있는, 온도 조건 등으로부터 얻어지는 결과는 매우 의미가 있는 것이어서, 제조 공정, 유통 판매 과정, 소비자 등 관련하는 모두가 이를 계발하여 변색 사고를 낮추는데 힘써야 할 것이다. ♣