

염색물의 변퇴색사고

1. 서 언

염색물의 색상이나 농도가 변화하는 변색사고는 시각적으로 명확한 변화를 인식할 수 있기 때문에 발견이 용이하지만, 생산공정으로부터 소비자의 사용에 걸쳐 변색을 초래하는 작용은 다종다양하다. 그런데 소비자가 사용시에 세탁, 일광 등 일반적인 작용에 대해서는 생산과 유통과정에서의 염색견뢰도에 대한 품질시험이 널리 행해지고 있다. 그러나 생산과 유통과정에서의 품질체크에서는 예상할 수 없는 작용이 가해짐으로써 실제 소비자단계에서 각종 사고가 발생하는 경우도 많다.

이러한 품질체크에서 예상할 수 없었던 사고의 원인을 추적하고, 재발방지 및 소비성능 개선에 효과적인 정보를 창출하여 생산과 기획에 환원(feed back)하는 것이 소비자 상담 및 사고원인 해석의 중요한 목적의 하나이다. 소비자가 사용시에 이와 같은 사고가 재발하지 않도록 개선하기 위해서는 제품공급자는 加害작용과 사고현상의 인과관계를 화학, 물리화학 등의 관점에서 이해하고 대응하는 것이 중요하다. 여기서는 변퇴색의 현상과 발생 메커니즘의 관계를 기초로, 사고사례를 알아보기로 한다.

2. 퇴 색(염료분자의 분해적 화학변화)

예를 들어 청색과 황색의 혼합염료로 녹색으로 염색한 원단을 일반적인 조건으로 산화표백을 해 보면, 먼저 황색의 염료가 무색으로 되고 원단상에는 청색의 염료가 남는다. 더 표백을 계속하면, 이 청색의 염료는 붉은 빛을 띠었다가 곧 노랗게 되어 무색으로 된다. 이러한 현상을 비커실험에서 체험한 사람이 많을 것이다. 이와 같이 염색물 중에 있는 한가지 염료의 색상이 시각적으로 「청색→적색→황

색→무색(자외)」으로 변화하는 현상을 퇴색이라고 부른다. 즉, 퇴색은 염료의 화학구조가 분해해가는 과정을 색상으로 관찰할 뿐이다. 이 염료분해에 미치는 작용으로는 크게 나누어 산화분해와 환원분해가 있는데, 소비자 사용시에 일어나는 퇴색사고는 산화분해가 대부분이다.

2.1 산화분해

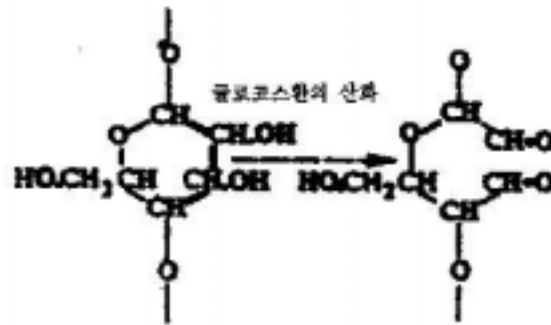
염료의 산화분해를 초래하는 작용으로는 산화표백제, 일광, 대기중의 2산화질소(NO_2)등이 대표적이다.

이들 작용은 원단상의 사고현상 분포의 관찰로 많은 것을 판명할 수 있다. 예컨대 NO_2 와 관련된 퇴색사고의 경우, 퇴색부분은 대기와의 접촉부분과 일치한다. 또한 섬유에 흡착된 NO_2 는 그리스(griess)시약으로 검출하는 것도 가능하다. 일광 산화에 의한 것이라면, 일광에 노출된 부위와 일치하는데, 더욱 명확한 특징은 염색물이 일광에 노출된 표면과 이면의 퇴색 정도가 크게 다르다는 것이다.

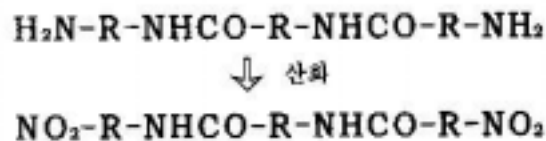
세탁시에 차아염소산소다와 같은 산화계 표백제를 사용하여 퇴색사고가 일어난 경우, 물적 증거로서 사고품에 잔류해 있는 차아염소산을 otoluidine로 검출하는 것은 바람직하지 않다. 이것은 분석시점에서 분해하여 염화나트륨으로 되고, 더욱이 대부분은 헹굴 때 유실돼 버리는 경우가 많기 때문이다.

이 경우는 일광 산화의 경우와 마찬가지로 산화한 물질을 검증하기보다는 산화된 것을 보는 쪽이 확실하다. 산화된 것으로는 염료가 있지만, 그 산화분해한 화학구조는 복잡하여 보통의 분석법으로는 해석이 불가능하다. 그러나 면 등의 셀룰로오스계 섬유와 나일론에 대해서는 <그림 1>에 나타낸 것과 같이 섬유고분자 官能基의 화학변화로서 산화흔적이 남아 있는 경우가 많다. 셀룰로스에 대해서는 harrison시험, fehling시험 및 turnbull's blue시험으로, 나일론에 대해서는 ninhydrin 시험과 rhodamineB 염색시험의 조합으로 확인할 수가 있다.

●면의 산화에 의한 알데히드기의 생성



●나일론의 산화에 의한 관능기 변화의 개요



〈그림 1〉 면과 나일론의 산화에 의한 관능기 변화의 개요

<사례 1>

직접염료로 염색된 농연두색 厚地の綿 나이트가운(night gown)을 5회 가정세탁을 하였던 바, 전체적으로 신품의 색상보다 갈색으로 퇴색하였다. 이 나이트가운은 고급상품으로 판매되고 있고, 생산자쪽에서는 염료선택에 신중을 기하였고 고착처리도 완전히 하였으므로 세탁견뢰도에는 전혀 문제가 없었다.

<사고발생 메커니즘과 대응상의 유의점>

사고품과 같은 제품의 신품을 흐르는 수도물에 3시간 정도 방치하였더니, 사고와 같은 색상으로 변화하기 시작하여 5시간후에는 사고품과 같은 퇴색을 나타냈다. 즉, 이 퇴색은 수도물에 포함된 차아염소산 이온의 산화작용에 의한 것으로 볼 수 있는데, 이 상품은 1회 세탁으로 약 1시간 행구기를 한 것이 된다. 또 이 상품은 세트상품으로써 2벌 동시에 세탁하는 점과 또한 후지이므로 소비자가 세탁시 거품을 완전히 제거하기 위해 보통보다 장시간 물로 행굴 가능성이 있는 점이 이 사

례에서 소비자 동향으로 나타났다.

터키블루 색상으로 반응성염료로 염색한 면이나 수영복에 대해서는 염소수에 의한 건뢰도시험은 흔히 실시하지만, 이 제품에 대한 염소건뢰도는 전혀 고려하지 않았다.

<사례 2>

반응성염료 염색의 베이지색 면니트 내의를 소비자 가정의 장롱에 보관하고 있던 중, 붉은 빛을 띠며 퇴색하였다.

<사고발생 메커니즘과 대응상의 유의점>

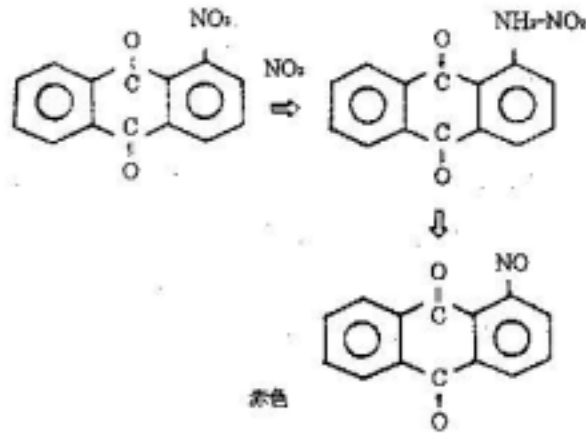
일반적으로는 베이지색은 적색, 청색, 황색 3가지 색의 염료혼합으로 염색된다. 이 사고에서는 청색의 염료가 빨갱게 퇴색되었다. 또한 이 사고품에는 일반 가정의 보관에서는 생각할 수 없는 1,000ppm 이상의 흡착 NO_2 가 검출되었다. 이것은 면니트를 세탁한 후에 직접연소형 석유스토브나 가스스토브로 건조하고, 그 연소 가스중의 NO_2 가 흡착된채 장롱에 보관하였기 때문이라고 추정하였다.

NO_2 는 연료의 산화연소시 고온에 의해 공기중의 산소와 질소가 반응함으로써 생기는 산화성의 산성가스이다. 자동차의 배기가스 및 직접연소형의 석유나 가스스토브의 가스와 접촉시, 이 가스가 섬유에 흡착되어 염료를 분해시킨다.

특히 안트라키논을 모체로 하는 염료가 퇴색하기 쉬운 것으로 알려져 있다. 그 퇴색기구를 <그림 2>에 나타냈다. 현재는 면의 안트라키논계 반응성염료에는 이런 퇴색을 방지하기 위해 $-\text{NH}_2$ 를 메틸올화한 것으로 치환해 놓고 있어, 이로 인한 사고건수는 감소하고 있다.

일반적으로 NO_2 에 의해 퇴색사고가 일어난 면섬유에서 검출되는 흡착 NO_2 는 70 ~ 90ppm 이다. 또한 양이온 유연제 등으로 가공된 면이나 양모의 경우는 NO_2 퇴색이 일어나기 어렵다. 이것은 양모중의 양이온성 아미노基나 양이온계 가공제가 양이온성의 NO_2 를 이온 고정화시켜 염료로의 공격 기회를 감소시키기 때문이

라고 생각한다.



〈그림 2〉 안트라키논계 NO_2 에 의한 퇴색기구

2.2 환원분해

염료를 환원분해하여 퇴색현상을 야기시키는 요인으로는 셀룰로오스의 산화와 가수분해로 생긴 알데히드基, 골판지나 양모, 우모에서 발생하는 황화수소, 환원제 표백제 등이 있다. 최근에는 염색물을 반드시 PP필름으로 포장하기 때문에 골판지에서 발생하는 황화수소에 의해 그 접촉부위에서 염색물이 퇴색하는 사고는 눈에 띄지 않게 되었다. 그러나 골판지나 양모, 우모로부터 발생하는 황화수소는 악세서리에 사용되는 니켈이나 크롬,銅 등의 금속과 황화물을 생성해 흑색화하거나, 금속사의 알루미늄 광택을 소실시키는 사고가 일어나고 있다. 여기서는 셀룰로오스의 산화나 가수분해로 생긴 알데히드基에 의해 염료가 환원분해된 퇴색사고의 사례에 대해서 언급한다.

<사례 1>

어느 사무소에서 사용되었던 짙은 베이지색 의자가 인체와의 접촉부위에서 선명한 녹색으로 퇴색되었다. 빛이 닿지않는 장소에서 사용하던 의자도 똑같이 퇴

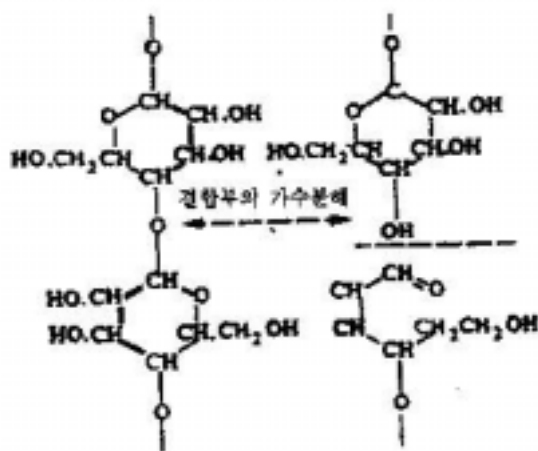
색하였다. 또한 의자의 천은 면이고, 염색은 빨강, 파랑, 노랑 3색의 직접염료로 염색되어 있었다. 생산자는 제품의 품질검사결과 땀시험에서 퇴색은 나타나지 않았고, 땀·일광 복합시험에서 옅은 갈색으로 퇴색된 것이 파악되었지만, 사용에 의해 녹색으로 변한다는 것은 예상하지 못하였다.

<사고발생 메커니즘과 대응상의 유의점>

해리슨시험 결과, 인체와의 접촉부에는 정상부와 비교해 다량의 알데히드基의 생성이 인지되었다. 알데히드基는 강한 환원성이 있어, 셀룰로오스계 섬유에 산화뿐만아니라 가수분해에 의해서도 생긴다. 그 생성과정을 <그림 3>에 나타냈다. 이 알데히드基의 환원작용에 의해 적색 염료만이 선택적으로 퇴색하고, 황색과 청색 염료는 분해되지 않고 남았기 때문에 녹색으로 된 사고이다. 이 알데히드基는 인체와의 접촉에 의한 高습도로 인해, 면이 가수분해를 일으켜 생긴 것이다. 또한 사용되었던 적색 염료만이 특히 환원에 약한 염료였다.

이밖에 면니트 표백공정에서 과표백에 의한 산화때문에 생긴 알데히드基에 의해, 반응염색된 원단이 제품단계에서 환원퇴색한 사례도 있다.

이들 사고는 일반 품질체크로는 예측이 어렵다. 습기가 있는 곳에서 장시간 사용하는 면염색물에는 환원에 약한 염료를 피해야 된다.



<그림 3> 면의 가수분해에 의한 알데히드基의 생성

3. 鎔金 킬레이트염료에서의 금속 추출과 킬레이트 형성

산성함금염료나 함금타입 반응성염료에서 동이나 크롬과 같은 금속은 그 염료 모체와 킬레이트결합을 하고 있다. 이 킬레이트결합에서 금속을 추출하면 퇴색현상을 나타낸다. 땀에 포함된 아미노산의 히스티딘은 이 킬레이트 금속을 추출하는 작용을 갖고 있다는 것이 잘 알려져 있으며, 땀시험액에 히스티딘을 넣는 이유도 여기에 있다. 여기서는 땀이외의 요인에 의한 킬레이트 금속의 추출과 킬레이트 형성에 의한 사고에 대해 언급한다.

<사례 1>

여러 가지 색상의 양모사로 자수한 녹색의 면니트 셔츠가 유통보관중에 그 자수와의 접촉부와 주변에 적갈색의 퇴색현상을 나타냈다.

<사고발생 메커니즘과 대응상의 유의점>

양모사에는 불소계 고착제가 사용된다. 또한 면에는 鎔銅 타입 반응성염료가 사용되었다. 면니트의 퇴색부분과 자수 양모사로부터는 불소이온이 검출되었다.

즉, 이 퇴색은 양모사에 사용된 불소계 고착제로부터 불화수소산이 유리하고, 면에 사용된 鎔銅 타입 반응성염료(청색)에서 동을 불화동 형태로 추출하였기 때문에 일어난 것으로 생각되었다. 가공제의 화학적인 조합에 예상치 못한 함정이 있었던 경우이다. 이 자수사와 면니트의 가공은 다른 공장에서 행해졌다고 생각된다. 이러한 분업체제에서 재발방지의 기술적인 협의가 가공 현장에서 행해지는 경우는 적다. 이와 같이 다른 기업의 제품을 조합하는 경우는 제품기획에서 과거의 사고사례를 어떻게 해결할까가 중요하게 된다.

또한 <그림 4>의 (上)에 나타난 구조를 모체로 하는 염료는 어떤 조건하에서 금속이온과 접촉하면, (下)에 나타난 것처럼 킬레이트가 생겨 색상이 현저히 변화한다. 이때 시각적인 색상변화는 적색의 염료이면 보라색이나 청색으로 변색하는 합성적인 화학구조의 변화이고, 지금까지 언급해 온 퇴색의 색상변화는 반응의

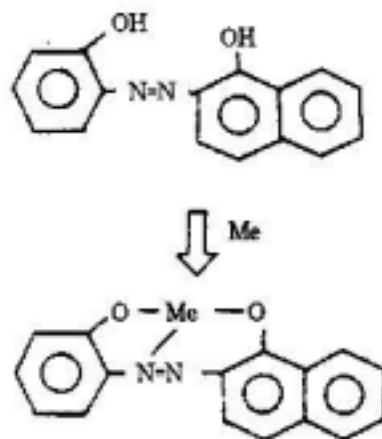
방향으로 변화한 경우이다.

<사례 2>

반응성염료로 염색된 적색의 T셔츠에 목걸이를 하고 착용한 바, 목걸이와의 접촉부가 청색으로 퇴색하였다.

<사고발생 메카니즘과 대응상의 유의점>

청색부분에서는 동이 검출되었다. 즉 땀으로 목걸이의銅이 이온으로 용출하여 적색의 염료와 킬레이트를 생성하였기 때문이다. 이밖에 동전을 넣은 주머니부분에서의 변색사례도 있다.



〈그림 4〉 염료와 금속이온의 킬레이트 생성

4. 무기염과 관련된 변색사고

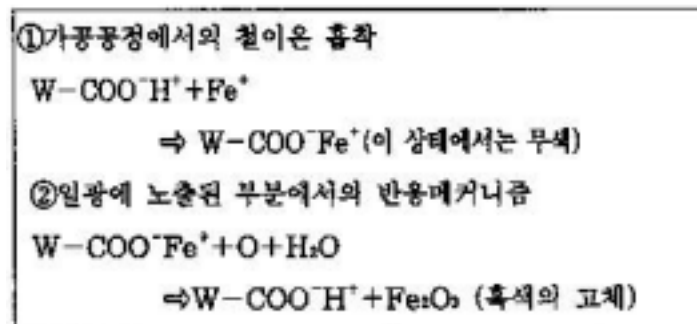
<사례 1>

정련만 행한 양모사의 스웨터가 판매중에 빛이 닿은 부분이 갈색 및 흑색으로 변색하였다. 모두 해외에서 가공한 것이다.

<사고발생 메커니즘과 대응상의 유의점>

스웨터 전체에서 다량의 철분 흡착이 인지되었다. 또 이 변색은 묽은 염산처리

로 용이하게 제거할 수 있었다. 또한 철분을 제거한 제품에 일광을 쬘여도 변색은 하지 않았다. 이 결과로부터 <그림 5>에 사고원인과 발생 메커니즘을 나타낸 것과 같이 양모가 정련공정에서 사용된 수중의 철이온을 흡착하고, 빛에 노출된 부분에서 흡착된 철이온이 산화철로 되었기 때문이라고 생각된다. 지하수는 겉보기는 아주 깨끗하지만, 다량의 무기물을 포함하고 있는 경우가 많다. 따라서 가공에서는 물처리와 수질체크가 중요하다.



〈그림 5〉 양모의 철이온 흡착과 일광노출에 의한 산화철 생성

<사례 2>

균염형 타입의 산성염료로 염색한 청색, 회색 및 연두색의 여름용 신사복을 여름철에 1개월동안 착용하여 피부와 접촉하는 목덜미와 소매부가 빨갛게 되는 퇴색사고를 일으켰다.

<사고발생 메커니즘과 대응상의 유의점>

담시험에서는 4급이고, 땀·일광 복합견뢰도는 2급이었으나, 그 퇴색된 색상은 사고품의 그것과는 동떨어져 있었다. 사고품에는 빛이 닿지 않은 목이나 소매의 안쪽에도 거의 같은 퇴색이 인지되었다. 더구나 사고품의 퇴색부분을 물로 씻으니, 꽤 復色되었다. 따라서 해수견뢰도를 시험한 결과, 사고품과 같은 색상을 얻을

수 있었다. 발한과 건조의 반복으로 소매와 목덜미에 고농도의 염분이 석출 부착되었고, 그 이온환경에서 색상이 변화하여 보였기 때문이라고 생각되었다.

대기가 건조하고, 여름에도 시원한 나라에서 기획된 상품의 품질에 대한 생각은 고온다습한 나라에서 사용되는 품질기준과는 다른 경우도 있다고 생각된다. 이것이 예상할 수 없는 사고로 이어진 경우이다.

5. 물리적 작용

염색원단의 織、編구조 및 섬유의 표면상태가 변화하고, 빛의 반사상태가 변화함으로써 그 부분이 다른 상태로 보이는 변색사고로서 염료의 화학구조 변화는 전혀 동반하지 않았다. 천을 대지않고 다림질을 하여 히끗거리는 광택이 생기거나, 기름물은 부분이 젖은 효과에 의해 농색으로 보이는 등이 전형적인 예이다. 여기서는 최근 주목되고 있는 물방울얼룩(water spot)의 일예를 기술한다.

<사례 1>

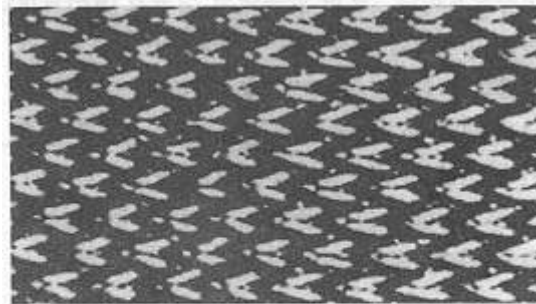
레이온 필라멘트(白)와 아크릴 필라멘트(黑)로 交編한 부인용 니트슈츠를 착용하고 비에 젖어 건조한 바, 빗방울로 젖은 부분이 반점상태로 검게 변색하였다.

<사고발생 메커니즘과 대응상의 유의점>

이 검은 반점부와 정상부 루프(loop)의 변화를 <사진 1>에 나타냈다. 검고 농색으로 보이는 곳은 백색 레이온 필라멘트 루프의 각도가 작게 되어 있다. 즉, 비에 젖은 부분은 레이온만이 수축하고 루프형상이 변화하였다. 그 결과 원단표면에서의 빛의 반사상태가 달라 농색으로 보인 것이다. 또 전체를 다시 물로 적시고 건조하니, 전체가 워터스팟부의 루프형상과 같은 상태로 되고, 사고의 반점은 관찰되지 않았다.

물에 의한 수축률이 현저하게 다른 실을 조합한 경우는 이러한 사고를 초래하기 쉽다고 할 수 있다. 이 경우 물에 침지하고 건조시키면 워터스팟은 발생하지 않

지만, 제품단계에서 수축이 문제가 되므로 원단단계에서 행해야 한다고 생각한다.



오른쪽 반은 정상루프이고,
왼쪽 반에서는 레이온(白)의 루프가 수축되어 있다.

〈사진 1〉 워터스폿에서의 루프의 변화

6. 오염

세탁시 염색물로부터 염료 탈락에 의한 퇴색과 백포로의 오염은 세탁시험으로 사전에 체크되고 있다. 여기서는 염색물의 염색건뢰도로 인한 오염이 아닌 경우에 대해서 언급한다.

<사례 1>

- ① 엷은 베이지색의 여름용 면바지가 가정세탁에서 부분적으로 희게 되었다.
- ② 나일론 속옷을 세면기에서 손세탁을 하였더니 노랗게 되었다.
- ③ 나일론 속옷을 외국제 저욕비 세탁기로 세탁하였더니 노랗게 되었다.

<사고발생 메커니즘과 대응상의 유의점>

①,②,③ 모두 블랙 라이트관찰에서 형광이 관찰되고, 메탄올 및 비누액에 의한 끓는 세정으로 제거할 수 있었다. 더욱 그들 세정액도 블랙 라이트하에서 강한 형광을 발하였다. 따라서 이들 변색사고는 세제의 형광염료가 국부적으로 고농도로 부착되었기 때문이라고 생각되었다. 또 형광염료의 분말색상은 노란 색이었다.

일반적으로 가정세제의 형광염료는 양이온계의 형광염료이다. 또한 물속에서

섬유의 표면電位는 마이너스이기 때문에 형광염료는 섬유표면에 흡착되기 쉽다. 세제 자체를 세탁물에 직접 넣거나 손세탁 등, 물에 비해 많은 양의 세제를 넣으면 이러한 사고가 일어난다. 상기 어느쪽의 경우에도 비누를 녹인 더운물로 씻으면, 이 과잉부착된 형광염료를 제거할 수 있는 경우가 많다.

<사례 2>

유아를 안고 있는 주부가 섬유와의 접촉에서 합성세제가 유아의 입으로 들어가는 것을 막기 위해 사용하는 고오즈손수건의 손세탁에서 폐유를 이용한 비누를 사용하고 있었다. 그러나 세탁회수가 많아지면서 핑크색으로 변색하였다.

<사고발생 메커니즘과 대응상의 유의점>

흰 고오즈손수건이 핑크색으로 변색된다. 즉 퇴색과는 반대방향의 색상변화이지만, 이것을 고오즈 안에 있는 화학물질의 합성적 변화로 생각하는 것은 무리이다.

분석결과, 고오즈의 섬유간에는 물에 불용인 칼슘비누가 다량으로 부착되어 있었다. 즉, 세탁중에 비누와 물의 硬度성분인 칼슘이온이 결합하여 고오즈에 부착되었기 때문이다. 더구나 그 부착된 칼슘비누 부분에는 다량의 미생물이 번식하고 있었다. 미생물은 신진대사 노폐물의 하나로, 자외선 照射에서 선명한 형광을 나타내며, 색상이 pH 의존성의 색소를 갖고 있는 것은 알려져 있지만, 사고품의 핑크색이 미생물에 의한 색소라는 확증은 얻을 수 없었다. 이 주부가 손수건의 핑크색 변색에서 위생상 어떤 위험성을 느끼는 것은 지극히 자연스럽지만, 그 뒤에 숨어 있는 미생물까지는 누구라도 예측 불가능할 것이다. 소비자의 위생에 대한 사고방식의 위험성을 보여주는 일례라고 생각한다.

7. 결 언

석유스토브 등으로 의복을 건조해 NO₂퇴색이 일어나거나 세제의 형광염료가

과잉 부착하는 등 소비자 취급에 크게 의존하는 변색사고의 경우는 소비자에 대한 계몽도 가능할 것이다. 그러나 소비자의 통상용도에서의 변색사고는 일반적으로 원인이 기획이나 생산에 있는 경우가 많고, 소비자가 할 수 있는 방지책은 적다. 따라서 이들에 대해서는 생산자나 제품기획 단계에서 과거 사고의 사례를 참고하여 방지책을 강구해야 할 것이다. 여기서 언급한 변색사례의 대부분은 일반적인 품질체크로는 예측이 불가능한 것이다. 그러나 이와 같은 사례에서 얻어진 식견이 분업체제나 기업간 과당한 경쟁을 뛰어 넘어 재발방지 정보로서 차기 상품기획 및 생산에 적용해 나가는 것이야말로 섬유사고 원인해석의 목적을 달성하는 것이다. 클레임을 클레임으로 끝나게 해서는 소비자가 바라는 품질향상은 바랄 수 없는 것이다.