

衣類品 事故事例 - 纖維製品の黃變事故

(대기오염가스의 섬유제품에 미치는 영향)

1. 서 언

난방용 연소가스에 의한 아세테이트의 변퇴색은 옛부터 알려져 왔지만, 근래의 대기오염가스 특히 NO_x, SO_x, O₃ 등의 증가는 섬유제품 보관중의 황변이나 반응성염료의 변퇴색, 나일론의 염색성 저하나 염색물의 변퇴색 등 섬유제품에도 큰 영향을 주고 있다. 그 중에서도 보관중의 황변은 봉제공장 및 유통과정의 보관중에 대량으로 발생하기 때문에 중대한 문제로 되는 경우가 많다. 그 현상은 보통 선명한 레몬색상의 着色사고로, 단지 "黃變"이라고 부르고 있지만 그 원인은 여러 가지이다.

대기오염가스에 의한 황변은 견이나 양모와 같은 섬유기질의 변질, 형광증백제나 가공제의 황변, BHT 황변 등 섬유제품으로의 황변물질의 移染 등에서 알려져 있는 여러 가지 황변 원인물질의 존재와 함께 흡착매체(gas catcher)에 의한 대기오염가스의 농축이나 산화제 등 반응촉진 촉매의 개입에 의해 처음으로 발생한다. 실제 황변사고에서는 황변원인이 되는 물질(可黃變物質)의 복합적 존재 및 오염가스를 포함한 원인물질이 극미량인 점에서 그 원인조사에는 풍부한 사고경험이나 지식, 고도의 분석기술이 요구되지만, 재현시험에 의한 원인의 特定이나 단지 방지기술만을 성급히 요구하는 경우가 많다.

본고에서는 주로 산화방지제의 NO_x 황변에 대한 발생과정에서의 생성물질과 그 착색성, 폴리에스터용 형광증백제의 황변에 대해 소개하고, NO_x에 의한 환경오염, 폭로시험 및 검출방법 등에 관해서 기술하고자 한다. 당시 가장 문제가 많았던 나일론제품의 황변사고나 면제품의 가공제에 의한 황변에 대해서도 언급할 예

정이다.

2. 황변의 원인물질로서의 섬유기질

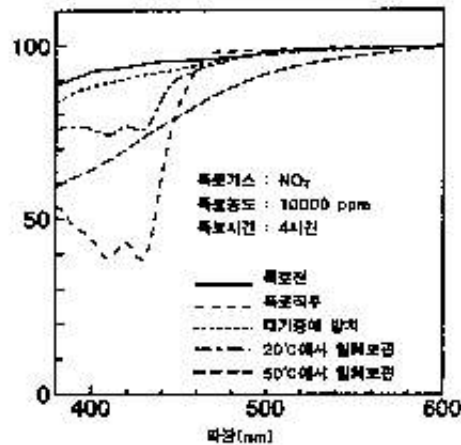
실제 섬유제품 황변사고의 각종 사례에서 보이는 섬유의 종류는 다양하다. 섬유기질은 가황변물질이 그밖의 원인물질과 중복적으로 황변에 관계하기 때문에, 기질자체의 대기중의 오염가스 특히 NO_x 에 의한 황변의 유무가 문제로 된다. KS K0710 산화질소가스(NO_x)에 의한 염색견뢰도시험법에 의하면, 양모나 견은 低농도에서, 나일론은 高농도하에서 황변이 발생한다. 또한 실험적으로 재현한 이들 황변은 BHT, 바닐린(vanillin)의 이염 및 가공제의 황변처럼 용제세정으로 간단히 용해제거할 수 없는 섬유기질의 변질이라고 생각할 수 있다. 면이나 레이온, 폴리에스터나 아크릴섬유는 조성적 또는 구조적으로 섬유기질 자체가 대기오염가스의 영향을 받는 경우는 적다.

문제는 나일론섬유이다. 이산화질소(NO_2)가스에 폭로한 직후 및 20°C 에서 밀폐 보관한 시료는 반사율을 측정하면 410 및 430nm 부근에서 가스흡착에 의한 특성흡수를 보이지만, 대기중에 방치하면 흡수는 소실한다. 또한 50°C 에서 밀폐 보관한 시료에서는 특성흡수의 소실과 동시에 흡수가 장파장 쪽에까지 완만하게 미치는 황변을 보인다.<그림 1>

NO_2 가스는 氣相에서의 분광스펙트럼 측정에서 400 ~ 440nm 부근에 몇개의 피크를 갖는 스펙트럼이 나타나는 점에서 나일론상의 특성흡수는 NO_2 의 흡착을 나타낸다고 말할 수 있다. 上田氏는 나일론에 대한 NO_2 의 흡착과 반응에 관해서 검토하고, 상기의 관찰에 추가해서 X線 전자분광법과 푸리에(Fourier)변환 적외선분광법에 의해 나일론에 니트로소아민이 생성한다는 결과를 얻었다.

즉, 나일론은 NO_x 가스를 흡착하고, 고농도 고온하에서 반응하여 항구적인 황변을 보이지만, 상온에서는 최종적으로 탈착하며, 그 황변도 可逆的이다. 저농도

에서는 황변이 보이지 않지만, 가스의 흡착매체로서 수분이 존재하면 문제는 다르다. 수분의 영향에 관해서는 다음에 언급하기로 한다.

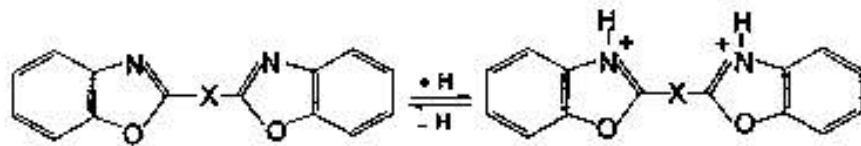


〈그림 1〉 NO₂가스의 흡착과 탈착(나일론)

3. 형광증백제의 황변

NO_x가스에 의한 형광증백제 자체의 황변성이 문제이다. Reinehr氏는 형광증백포를 NO_x가스에 36,000mg/l의 농도로 폭로하고, 14일간 방치 전후의 형광백도를 반사율로부터 측정한 결과, 형광증백제를 無黃變型, 不可逆的 黃變型, 可逆的 黃變型으로 분류하여 구조식을 나타내었다. 실험에 사용한 가스농도는 McEvan氏의 재봉사용 형광증백제의 스크리닝(screening) 시험(폭로시간 10분)에 준한 것이지만, 대기오염가스 농도와 크게 괴리(乖離)하고 있는 점을 지적하였다.

또한 불가역형, 가역형 황변의 발생기구에 관해서도 언급하고, 높은 酸性度下에서는 벤조옥사졸계 형광증백제 C.I. FBA 135(fluorescent brightening agent 135)의 가역형 황변은 프로톤(proton)化 반응에 의해 발생할 가능성이 있음을 지적하였다.<그림 2>



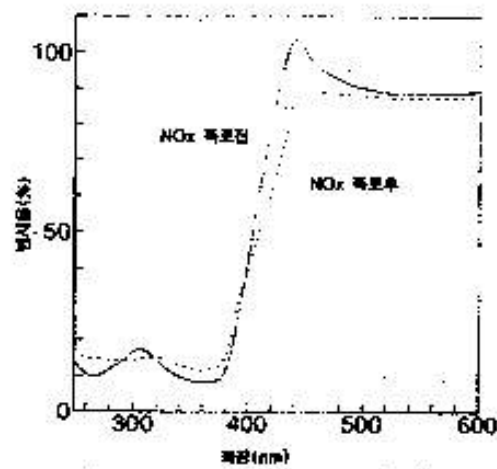
〈그림 2〉 벤조옥사졸의 프로톤化 반응(가역형 황변의 발생기구)

C.I. FBA 135는 저농도 시험에서 황변성이 크다. 또한 실제 사고발생 경험에서도 황변이 많이 발생하였다. 실리콘계 발수제 및 불소계 발수발유 가공제가 많이 사용되었고, 어느 종류의 반응축매나 수지가공축매도 황변 촉진작용을 나타냈다. 실제 황변사고품에서 증백제에 기인한 분해생성물의 검출은 해명되지 않았지만 多濕下에서는 저농도라도 프로톤化 반응에 의한 황변의 발생을 생각할 수 있다. 스크리닝 시험조건에서는 가능한 한 저농도에서의 시험이 바람직하고, 前記의 시험방법에는 검토의 여지가 있다. 다만 폴리에스터섬유는 고농도 NO_x가스라도 전혀 황변을 보이지 않으나, 불만사고의 재현시험에는 충분히 사용할 수 있다. 참고로 위에 기재한 무황변형 증백제는 상업적으로는 전부 低白度이다.

셀룰로스用 형광증백제는 대부분이 비스-아미노스틸벤-트리아진계(I형)이다. <그림 3>에 綿用 형광증백제 C.I. FBA 90 가공포를 NO₂에 폭로한 결과를 나타냈다. 紫外部의 흡수가 약간 변화함과 동시에 440nm 부근에서 형광에 의한 반사율이 현저히 저하하였다. 이 저하는 자외부 흡수변화의 크기가 적은 점에서 NO₂에 의한 증백제의 분해가 아니라, 어떤 반응에 의해 형광증백제의 量子收率이 저하한 것으로 생각된다.

이같은 황변은 형광증백포에 酸을 적하(滴下)해도 관찰된다. C.I. FBA 135와 마찬가지로 산성도가 증백제의 프로톤化 반응에 관여한 것으로 생각된다. 셀룰로스用 형광증백제는 종래부터 수지가공에서의 백도저하가 문제이며, 통상 pH=4 전후에서의 백도 내구성을 목표로 하고있다. <表 1>에 pH측정용 표준완충액

(pH=4.01) 적하시험에 의한 황변성에 대한 시험결과를 나타냈다. 表중의 형광증백제는 전부 耐酸型 증백제를 선택하고 있으며, 육안판정에서는 pH=4.0에서의 황변은 보이지 않고 백도저하도 거의 없다. 다만, 자외선 형광등 照射에서는 형광강도의 저하가 심한 경우가 있다.



〈그림 3〉 NO_x 폭로 전후의 본광반사율
(C.I. FBA 90)

이들 셀룰로스用 형광증백제는 나일론用에도 사용되고 있다. IV34형, 기타 38형은 나일론용 형광증백제로서도 일광견뢰성이 우수하고, 나일론/면 혼방용으로도 사용할 수 있다. 특히 38형 증백제는 아염소산소다 표백과 병용할 수 있고, 내산성도 양호하다. NO_x가스 폭로시험에서 황변을 나타낸 나일론 란제리에서 하루 밤 방치 후 황변이 소실된 경험이 있다. 사용한 형광증백제는 명확하지 않았으나, 이러한 경험에서도 이들 내산성도가 양호한 형광증백제는 나일론에 사용하더라도 NO_x가스 황변에 대한 방지효과를 기대할 수 있다.

<表 1> 酸 적하에 의한 형광증백제의 황변

C.I. FBA No.	화학구조 분류	염색농도 (%)	완충액 적하 pH=4.0(視覺白度)		반사율 ** 440nm
			可視光	紫外光	
90	I	0.45	○	△ ×	104.2
223	I	0.50	△ ○	△	106.5
357	I	*0.50	○	△	106.8
216	I	*0.50	○	△ ×	107.7
271	I	*0.50	○	△	100.8
113	I	0.20	△ ○	×	103.1
191	기타 38	1.00	○	○	105.8
224	I	0.20	○	△ ×	103.3
169	I	*0.60	△ ○	×	106.2
134	I	1.00	○	×	105.8
351	IV34	*0.70	○	○	107.3

註) : I 형 : sodium salt of bis-(amino stilbene triazine sulphuric acid)

IV형 34 : sodium salt of bis-(phenyl stilbene sulphuric acid)

기타 38 : sodium salt of bis-(phenyl triazol stilbene sulphuric acid)

* : 염색시에 20% owf. 망초를 병용

** : 미놀타 분광측색계 CM-1000

4. 가공제 자체의 황변

綿용 가공제로 아미노실리콘계 유연제의 판매초기에는 염색포에서도 NO_x가 스 흡착에 의한 황변사고가 많았다. 수지가공 촉매와의 관련성도 있으며, 레몬색에서 단시일에 다갈색으로까지 변색할 정도의 황변사고이다. 이들 가공제는 동시에 텐터機에서도 熱황변을 나타내며, 담색이나 형광표백 제품에서는 변색이나 백도저하가 큰 점에서 개량이 추진되었다. NO_x가스가 아미노基에 흡착되어 니트로

소화나 니트로화 등의 반응이 일어난 경우로 생각되지만, 이런 면에서의 연구보고는 눈에 띄지 않는다.

Wilfling氏는 薄層 실리카겔板 위에서 여러 가지 섬유 가공제를 농도가 다른 NO_x가스에 폭로하여 황변성을 조사한 결과, 대부분이 색상변화를 나타낸 것은 아니었다. 그중에는 레몬색으로 발색하고, 암모니아성 분위기에서 황변이 증강하는 BHT황변 특징을 보인 가공제도 있지만, 성분분석에서 방부제, 산화방지제, 캐리어효과가 있는 물질 등 페놀계 화합물이 검출되었다. 더욱이 다수의 방향족 화합물을 NO_x 농도 2,000ppm으로 폭로하여 치환이 불완전한 거의 모든 페놀 유도체와 극히 일부의 방향족 아민류가 황변하여 BHT황변과 같은 특징을 보인 것을 발견했다.

유연제로서의 성능 및 태의 관점에서 아미노基가 전부 치환되어 완전히 봉쇄된 이유만은 아니지만, 현재의 소위 변성 아미노실리콘계 유연제는 극단적인 보관조건의 경우를 제외하고는 저장중의 황변사고는 그다지 눈에 띄지 않는다. 다만 가공제 샘플을 화학실험실 같은 장소에서 장기간 보관한 경우, 흑자갈색의 침전물이 생기고 있어 황변사고의 가능성이 없어진 것은 아니다. 또한 가공제 메이커는 경험적으로 유연제의 열황변과 NO_x 황변은 일반적으로 상관성이 있고, 열황변이 양호한 변성 아미노실리콘은 NO_x 황변도 양호하다고 한다. 다만 NO_x 황변에 대해 반드시 시험법이나 평가방법을 확립하고 있다고는 할 수 없다.

면니트의 경우, 사용하는 가공제의 NO_x 황변성을 아는 것은 용이하다. 셀룰로스섬유는 폴리에스터와 같이 기질자체는 NO_x를 收着하더라도 황변하지 않고, 가공포에 NO_x가스를 고농도로 폭로하여 폴리에틸렌 봉지 등으로 밀봉 보관한 후에 평가하는 것이 가능하다. 장기간 폭로에서 면니트가 최종적으로 취화(脆化)하더라도 황변이 보이지 않으면, 사용한 가공제의 황변성은 없고 양호하다고 할 수 있다. 다만, 형광표백 제품에 고농도의 NO_x가스 사용은 피해야 한다.

가공제와 마찬가지로 종래 나일론 스토킹 편성공장에서 겨울철에 편성중인 원사에 NOx 황변이 발생한 적이 있다. 원인의 가능성으로 불포화결합을 갖는 광물 유계 윤활제 및 불포화지방산계 평활제를 지적한 오래된 문헌도 있다.

목판에 감은 스토킹用 원사를 포장한 골판지상자 안에서 상자에 근접한 列의 원사가 골판지상자에 外接한 부분만이 황변이 생긴 점에서, 일반적으로 골판지 종이에 함유된 리그닌(lignin) 분해생성물인 페놀계 화합물 바닐린의 이염이 원인이라고 설명하였다. 바닐린도 황변원인 물질로, 현상론적으로는 그러한 설명도 가능하다. 실제로 이들 사고품에 사용된 방사 油劑나 가공사 유제 등 섬유유제에 대해서 NOx 황변에 대한 평가를 하였는데, 재현시험에서는 이들 섬유유제도 NOx 황변을 일으킨 결과를 얻었다. 변성 아미노실리콘의 개량과 함께 유제에 대한 적극적인 개선을 해온 결과, 현재 황변사고는 거의 보이지 않고 있어 섬유유제가 원인일 가능성이 높다고 생각된다. 다만, 조성분은 비밀로 되어있기 때문에 그 상세한 것은 알 수 없다.

이들 변성 아미노실리콘계 가공제 및 합섬용 윤활제, 평활제 등의 가공제는 그 사용목적에서 섬유표면에 다량으로 존재하게 된다. NOx 황변은 섬유표면에서 일어나기 때문에 황변은 사용한 섬유조제를 섬유표면에서 제거하면 소실된다.

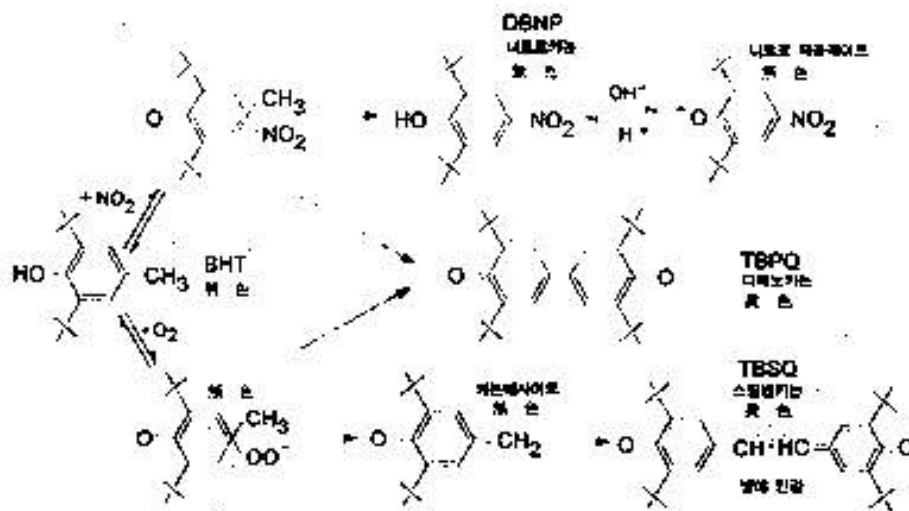
5. 산화방지제 BHT의 황변

산화방지제는 노화방지제 또는 耐熱劑라고도 불리우며, 고무, 라텍스, 플라스틱, 접착 테이프를 비롯한 각종 접착제, 봉제용 미싱유, 기계유 등 여러 가지 윤활 유 제품에 배합되어 있다. 이들 제품이 가공단계 및 사용시, 공기 폭로중에 열이나 산소작용에 의해 산화되어 강도나 점착력 또는 점도저하가 일어나는 것을 방지할 목적으로 사용되고 있다.

또 섬유제품 포장용 폴리프로필렌 필름에도 제조시에 원료의 용융, 피막 및 가

공시의 열산화를 방지하기 위해 배합한다. 그 중에서도 BHT(4-methyl-2,6-di-tert-butylpheno1)는 가격이 싼 고성능 산화방지제로서 널리 사용된다. 현재 대부분의 황변사고는 폴리프로필렌 필름으로부터 섬유제품으로 BHT가 이염되었다는 것이 상식화 되어있다. 대기중의 NO_x 폭로나 산소 등으로 생성된 BHT 산화생성물이 황변을 일으키는 원인물질이다.

최근에도 섬유제품의 황변을 취급한 보고가 있지만, 그 황변機構나 산화생성물에 대한 연구는 거의가 종전의 것을 인용하고 있고, 그에 대한 기초연구도 BHT의 화학반응의 결과를 섬유제품상의 황변에 적용한 것이다. 각종 산화제에 의한 BHT의 산화로부터 다수의 산화생성물을 분리, 확인하고 있지만, 섬유제품이나 포장재료인 폴리에틸렌 필름으로부터 실제로 BHT를 추출, 황변물질을 분류한 보고에는 다음 3종류의 황변물질을 검출하고 있다. BHT 황변의 산/알칼리에 의한 색상의 가역적변화는 황변사고품 원인조사의 초기에 定性的으로 BHT 황변 검출에 이용되고 있지만, DBNP의 물색반응에 의한 것이다.<그림 4>



<그림 4> 페놀계 산화방지제의 화학변화 과정

O 2,6-di-tert-butyl-4-nitrophenol(DBNP)

O 3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-4,4'-diphenoquinone(TBPQ)

O 3,3',5,5'-tetra-tert-butyl-4,4'-stybenequinone(TBSQ)

섬유제품의 포장재료로는 투명도가 높은 PP필름이 주로 사용된다. 사고품 및 PP필름에서 황변물질을 추출, 분석한 보고 예는 매우 적다. BHT에 흡착한 원단을 KS K0710에 따라 NO_x에 폭로한 强시험에서 황변한 시료에서는 上記 3種의 화합물이 검출되는 데 비해, 실제 사고품의 분석에서는 TBSQ가 검출되지 않는다. 이것은 TBSQ가 빛에 민감한 것과 관련이 있을 가능성이 있다. 실제의 대기오염가스 폭로에 의한 황변은 더욱 복잡한 반응을 나타낼 것으로 생각된다.

산화방지제는 소위 힌다드 페놀류를 시작으로 다양한 상품이 나와있고, 산화환원 電位에 따라 그 용도가 개발되고 있다. 섬유용도라도 단지 BHT 뿐만 아니라 산화환원 전위가 높은 산화방지제도 사용된다. 인공피혁과 투습성 발수코팅 의류가 그 예이다. 양쪽 모두 폴리우레탄수지를 사용하기 때문에 經時的 가수분해에 의한 剝離강도의 저하를 방지할 목적으로 자외선흡수제와 함께 사용한다. 코팅의 경우는 박층으로 통풍성도 양호하고, 산화환원 전위가 BHT보다 높은 산화방지제라도 조건이 맞으면 봉제공장의 난방가스에서도 NO_x 황변은 용이하게 발생한다. 일반 NO_x 폭로에 의한 사고품의 재현시험에서는 황변을 나타냈지만, 실제 발색은 선명한 핑크색이었다. 사고품의 발색은 산화방지제의 종류에 따라 다르며 황변만으로 국한되지 않는다. 색상관계도 있다고 생각되지만, 인공피혁제품의 NO_x 황변은 거의 경험하고 있지 않다. 이것은 원단중량 및 함침 패딩과 단면코팅 등 가공제의 부여방법 차이로 우레탄수지의 積層度가 크게 다르고, 환원제인 산화방지제의 겉보기 단위면적당 농도가 높은 점에 기인한다고 생각된다.

6. 산화방지제 BHT의 移染에 의한 황변

BHT황변은 일반적으로 섬유제품으로의 이염이 문제이다. BHT는 승화하기 쉽고 이염도 쉽게 일어나는데, 이것이 섬유제품상에 흡착되고, 더욱이 대기중의 NO_x가스에 폭로 및 산화에 의해 처음으로 황변이 일어난다.

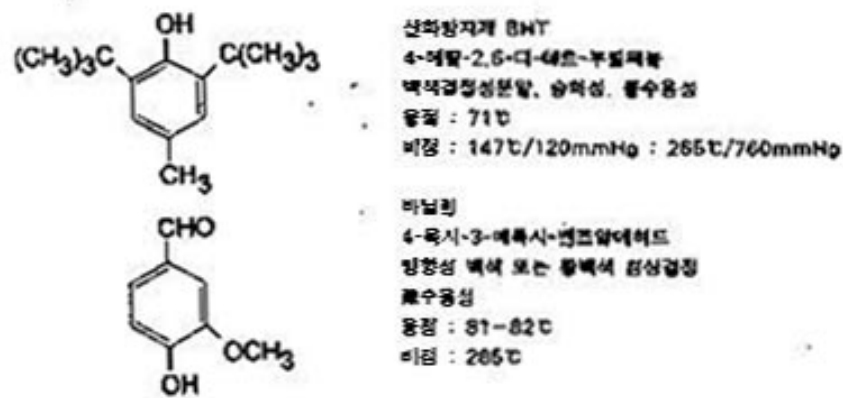
폴리에스터 운동복 바지의 봉제중, 미싱의 고속회전 바늘에 순환하는 오일이 봉제선 위에 방울상태로 부착하여 황변한 사고가 있다. 미싱기름 안의 BHT가 원인이다. 여름철 고온에서 봉제된 제품은 출하까지의 보관기간이 김에도 불구하고 황변은 보이지 않고, 여름이 지나서 봉제된 제품에만 사고가 발생하였다. 고온시에는 보관중에 BHT가 미싱기름과 함께 확산하고, 극미량이기 때문에 용이하게 승화하였다고 생각한다. 이 고도의 승화성이 이염과 관계하고 있다.

환편 면니트의 경우, 최근 기능성 가공제품의 출하시에는 포장재로 폴리에틸렌을 입힌 크라프트紙를 사용한다. 이를 잘못하여 일반 크라프트지를 사용하였기 때문에, 출하 후 봉제까지의 단기간에 바닐린이 크라프트지에서 면니트상의 가공제에 이염하여 황변이 발생하였다. BHT도 바닐린처럼 승화성이 높아 섬유제품 보관중에 섬유 및 가공제에 대해 흡착이 일어난다. 이때문에 가공제와 BHT 및 바닐린과의 친화성이 문제가 된다. 가공제와 관련한 황변사고에서는 가공제 자체의 NO_x 황변성과 BHT의 흡착매체로서의 역할 등 양쪽에서의 검토가 필요하다.<그림 5>

BHT의 이염성은 간단한 방법으로 가공제를 塗布한 원단 및 실리카겔 박층판 위에 BHT 용액을 직접적하하는 시험방법이 행해진다. 일정시간 방치 후, 공기산화 및 NO_x 폭로에 의한 발색도를 BHT에 대한 가공제의 친화력의 크기로 평가한다. 그러나 未가공포에도 BHT가 잔존하여 황변하므로 평가가 곤란하다.

0.5% DTBP(2,6-di-tert-butylphenol) 알코올용액을 함침 패딩한 여과지 또는 시료와 같은 원단을 통풍건조 후에 시료를 중심으로 샌드위치형태로 포개고, KS 따시

험기로 하중을 주어 땀시험과 같은 방법으로 移染試驗(60°C×4시간)을 하였다. 이어서 발색을 위해 NO_x가스를 2,000ppm×30분간 폭로한 후, 암모니아 중에 매달아 황변을 증강시켜 폴리에틸렌 봉지에 밀폐보관했다. BHT의 이염성평가를 위한 Wilfling방법을 간편하게 한 개량법이다. 표준시료로서 과거에 BHT 황변을 경험한 가공제를 동시에 사용하고, 미가공포에는 황변이 보이지 않고 표준포에 황변이 발현하는 조건을 선택하면 평가가 용이하다. 아미노실리콘계 유연제의 경우는 모두 친화성을 보이지만, 가공제의 아미노 殘基量에 의해 有意差는 충분히 인지된다. DTBP의 부착량 및 사용하는 건조기 등 시험조건에 따라 오염은 상대적이지만, 上記에 근접한 조건설정으로 평가를 할 수 있다. DTBP 함침포는 시험시마다 작성하는 편이 취급에 편리하다.



〈그림 5〉 BHT와 바닐린

가공제의 선택과 동시에 필요에 따라 황변방지책을 별도로 강구해 두는 것이 필요하다. 황변 초기에 생성하는 DTNP의 산/알칼리에 의한 색상변화를 이용하여, 가공포를 미리 사과산, 구연산 등의 불휘발성 산에 의해 산성으로 하는 방법을 응용한다.

BHT황변 사고품인 각종 원단의 실측치는 pH=6.4 ~ 8.4이다. pH 측정용 평판 전극위에 시료를 밀착하여 얹고, 증류수를 떨어뜨려 측정한다. 공정중의 측정오차를 고려하면 상한은 최대 pH=6.0이고, 하한은 형광증백제의 산에 의한 황변한계 pH=4.0이다. 처리포의 상기 샌드위치시험에서는 이 pH범위에서의 황변은 보이지 않는다. 황변방지제로 불리우는 불휘발성 산중에는 강산성의 약제가 있어 가공제 처리욕은 pH=5.0±0.5 ~ 1.0범위에서 엄밀히 조제할 필요가 있다.

7. BHT 황변의 발생원과 포장재료

BHT황변의 오염원은 통상 섬유제품의 포장재료인 폴리프로필렌이다. 산화방지제는 필름제조시 및 가공시 품질유지 및 조업성 개선을 목적으로 첨가하지만, PP와의 상용성이 나쁘고, 상온에서도 승화, 휘발하여 포대안의 섬유제품에 이염한다. 황변은 통상 PP포대의 꺾인선을 따라 포대의 끝부분과 접하는 섬유제품의 특정부분에서만 관찰되는 경우가 많은데, 위치적으로 포대내 기류의 유통경로, 즉 NO_x가스와의 접촉부에 닿기 때문이다.

필름의 가스 배리어(gas barrier)性は 일반적으로 산소투과율로 나타내는데, 大洞氏는 바닐린 및 BHT를 포함해 검토하고, 각종 필름 포장재 및 황변대책에 관해서 언급하였다. BHT황변에서는 BHT 함유량이 전혀 없거나, 적은 필름을 사용하는 것이 방지책이 된다. 문제가 많은 나일론 란제리 및 면니트 내의제품에서는 일반적으로 후자의 2軸 연신 PP필름(OPP)을 사용하며, 경험적으로도 효과가 있다.

8. NO_x가스의 흡착매체

실제 대기중의 NO_x 농도와 사고품의 재현시험에서 황변이 발현하는 농도는 크게 다르다. 이것은 NO_x 황변을 생각하는 데 있어서 매우 중요하다. 사고품 황변부분의 Saltzman시약에 의한 정량에서는 잔류 NO₂량은 10 ~ 50μg/g을 중심으로 최대

127 μ g/g의 NO₂가 검출되었다. 대기오염 농도에 비해 10² 次數(order) 이상의 격차가 있어 섬유제품상에 흡착, 축적되었다고 생각하지 않을 수 없다.

보관창고에서의 황변사고 발생시기는 계절성이 보이는데, 보통 기온이 낮은 11~4월이다. 봉제공장에서는 난방가스가 NO_x 발생원이 되지만, 백화점이나 양판점은 예외로 여름철 냉방시기에도 황변이 발생한다. 室溫의 寒暖差가 큰 것이 조건이 되며, 보관·진열실내의 실온에 따라 대기중의 수분이 섬유에 흡수, 발산된다. 동시에 수착된 NO_x는 수분에 용해하고, 수분의 증발 후에도 섬유중에 잔류한다. 이런 반복의 결과, 섬유상에 NO_x가 축적한다고 생각할 수 있다. 골판지상자도 같은 역할을 한다.

그러나 실제로 수분과 NO_x 흡착량의 관계는 그만큼 단순하지는 않다. 면과 나일론에 아미노 잔기량이 다른 변성 아미노실리콘계 유연제를 부여하고, 높은 습도하에서 NO_x 가스에 폭로후 수분과 NO₂ 흡착량을 측정한 결과를 <表 2>에 나타냈다.

황변은 나타나지 않았지만, 실제 NO_x는 어떠한 형태로 소비되고 있으므로 단지 잔류된 NO₂량으로 추정하는 것은 위험하지만, 다음과 같이 말할 수 있다.

- ① 면의 수분흡착량은 나일론보다 높지만, 잔류 NO₂ 收着量은 반대로 낮다.
- ② 면에서의 NO₂ 수착량은 미가공 면포가 가공포보다 높고, 가공포간의 差는 적다.
- ③ 나일론에서의 NO₂ 수착량은 반대로 가공포가 미가공포보다 크고, 아미노 잔기량이 많을수록 높다.
- ④ NO₂ 잔류량을 수분중의 농도로 가정한 경우, NO₂ 농도는 면보다 나일론쪽이 높다.

즉, 수분은 NO_x 흡착매체로서의 중요한 역할을 다하고 있지만, 가공제의 공존하에서는 NO_x 수착량은 섬유기질, 가공제와도 관계한다. 동일한 변성 아미노실

리콘이라도 섬유기질에 따라 NOx 수착량은 변화를 보이므로 기질의 가스흡착에 대한 영향을 고려하는 것이 필요하다. 단지 수분량의 증가만으로 가스흡착이 비례적으로 증대한다고는 말할 수 없다. 변성 아미노실리콘을 예로 들었지만, 염료를 비롯하여 섬유가공제로서 아미노화합물은 많이 사용되고 있다. 섬유상에서의 NOx 농축기구를 생각하는 데 있어서 가공제의 흡착매체로서의 작용은 섬유기질 및 수분의 역할과 함께 더욱 검토가 필요하다.

<表 2> 변성 아미노실리콘계 유연제 가공포의 NO₂ 폭로

		면			나일론		
		미가공포	아미노 殘基量		미가공포	아미노 殘基量	
			大	小		大	小
수분율(%)	NOx 폭로전	5.26	5.15	5.32	3.61	3.58	3.48
	NOx 폭로후	11.15	9.68	9.73	6.43	6.27	6.31
흡습수분량(%)		5.89	4.53	4.41	2.82	2.69	2.83
잔존 NO ₂ 량(ppm)		10.43	4.21	3.50	13.57	18.86	14.57
잔존 NO ₂ 량/수분량		0.94	0.44	0.36	2.11	3.01	2.31

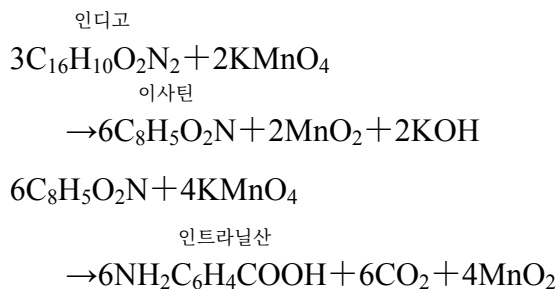
9. 데님 진의 황변

NOx가스는 분산염료(아세테이트) 및 반응성염료(면)의 경우와 같이 염색물에 대해 변퇴색을 일으키는 것이 잘 알려져 있지만, stone워싱 및 acid워싱 등으로 불리는 블리치 아웃 진(bleach out jean)의 경우는 황변과 변퇴색이 동시에 발생하는 특이한 경우이다.

미국에서는 제품워싱에서 과망간산칼륨을 輕石에 함침하여 저욕비로 표백가공을 한다. 데님은 경사에 인디고 선염사를 사용하고, 위사에는 미정련 원사로 제작하는데, 제품워싱 중에 인디고는 부분탈색, 위사는 순백색으로 표백된다. 과망간산칼륨은 보라색이지만, 등갈색의 이산화망간을 생성하고 반응이 완결된다. 잔

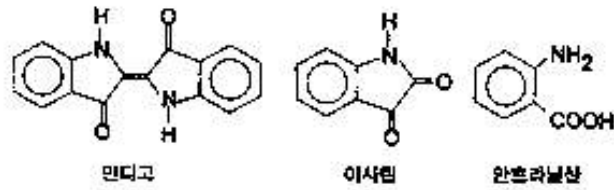
류한 이산화망간의 중화제거로는 아황산나트륨($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), 아황산수소나트륨(NaHSO_3) 및 황산히드록실아민($[\text{NH}_2\text{OH}]_2 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$)과 같은 환원제나 과산화수소/초산의 可溶化劑가 사용된다. 이산화망간은 불수용성으로, 세정이 불충분한 경우에는 황색 황갈색의 잔류오염을 나타낸다. 수입품에서 피부장해가 일어난 경우가 있었는데, 제품은 위사가 황색 황갈색으로 변색하였고, 분석에서는 이산화망간이 검출된 점에서 이것이 피부장해의 원인물질로 되어 있다.

진 의 황변은 제품워싱공장, 봉제공장, 판매점 창고에서 주로 여름철에 발견되지만, 제조후 약 6週 사이에 발생한다. 인디고 데님의 과망간산칼륨에 의한 분해 생성물은 주로 이사틴(isatin)과 안트라닐산(anthranyl acid)이다. 그 분해식은 다음과 같다.



Reidies의 시험에서 이사틴은 진제품 모든 시료에서 검출되고 있지만, 안트라닐산은 물추출로는 검출되지 않고, 메타놀추출로 황변 유무에 관계없이 시료의 일부에서만 검출되었다. 이사틴은 등황색, 안트라닐산은 무색으로 모두 수용성이 다.

진을 직접 대기오염가스에 노출하여 생성된 황변물질에 관해 검토한 결과, 이사틴과 안트라닐산의 생성을 확인하였다. NO_x 와의 반응에서 이사틴이, O_3 과의 반응에서 미량의 황변물질과 안트라닐산이라고 생각되는 무색의 물질이 생성하였다. 황변은 어느정도 진행하면 그 이상의 진척은 없지만, 퇴색은 經時변화적으로 진행된다. O_3 은 황변이 아닌 퇴색의 원인이 된다.<그림 6>



〈그림 6〉 인디고와 황변원인이 되는 분해생성물

이밖에 황변의 원인으로는 앞에 언급한 망간 외에도 제품위상용 워셔기로부터의 철분, 경석으로부터의 遷移元素 금속이 다량으로 검출되며, 철분은 갈색이다. 알루미늄과 안트라닐산은 錯化合物을 형성하고, 면과도 견고히 염착하여 황변의 제거를 곤란하게 한다.

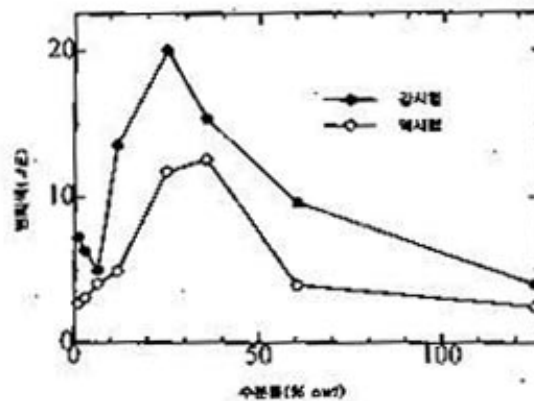
또한, 가공제로는 다수의 지방산축합계, 변성 아미노실리콘계 유연제, 태 개량제로서 폴리에틸렌 에멀전 등을 시험한 결과, 가공제 자체의 황변성은 나타나지 않았지만, 변성 아미노실리콘은 오염가스에 의한 인디고의 분해를 촉진한다. 반대로 어떤 종류의 지방산축합계 유연제는 진의 황변 방지효과가 있음을 인정하고 있다.

황변과 변퇴색이 동시에 발생하는 원인은 인디고의 제품위상에 의한 산화분해 생성물이 NO_x, O₃에, 인디고가 NO_x, O₃ 및 자외선에 황변하기 때문이다. 퇴색은 데님이 인디고 링염색에서 실의 표층부만이 염착되어 있는 점, 더욱이 산화탈색으로 담색화되어 색소성분이 微少하기 때문에 자외선 및 O₃에 대한 견뢰성이 저하하여 퇴색이 용이하다는 점에 의한 것이다.

일본에서는 제품위상에 의한 블리치 아웃 진을 케미칼 워싱 또는 페이드 블리치라고 부르며, 차염소산소다를 사용한다. 이 점에서는 미국과 다르지만, 산화분해로 이사틴과 안트라닐산이 생성하여 황변의 원인물질로 되는 점은 동일하다. 다만 차염소산소다는 더욱 이들 생성물을 분해한다. 세정이 불충분한 경우는 이

들 분해생성물이 잔류하며, 안트라닐산은 자외선에 의해 더욱 분해되어 미지의 황변물질을 생성한다.

그 밖의 NO_x 황변과 달리, 인디고의 황변이 여름철에 많이 발생하는 것은 경험으로 알고 있다. 여름철은 오존발생량이 많고, 자외선의 존재하에서 NO가 NO₂로 산화되는 것도 한가지 원인이지만, 장마가 없는 해는 인디고 황변은 급감한다. 이 점에 착안하여 인디고의 황변과 NO_x 폭로시 데님에 대한 수분부여율과의 관계를 검토하였다. 폭로는 KS K에 준하였고, 1유닛의 NO₂ 농도는 67ppm, 시간은 15 ~ 30분이었다. 황변과 동시에 퇴색도 진행하는데, 수분률 15 ~ 40%에서 色差는 최대로 되고, 그 이상의 수분보유율의 경우는 황변을 포함한 변퇴색은 감소하였다. 그 이유는 불명확하다. 황변의 계절성도 다습한 분위기를 의미하고 있어, NO_x 흡착량과 원단의 수분율과는 관계가 있다.<그림 7>



〈그림 7〉 NO_x가스에 의한 진의 변퇴색

10. 대기오염가스의 섬유제품에 대한 영향

대기오염이나 광화학 스모그 등에 의한 NO_x, SO_x, O₃가스의 증대는 황변 및 변퇴색 등 염색견뢰성에 관여할 뿐만아니라, 나일론의 염색성 沮害 등에 관계한다.

해외에서는 나일론 카펫의 O₃산화에 의한 변퇴색사고도 발견된다.

나일론의 염착저해는 에이징(aging)으로 알려져 있는데, 카펫원사 치즈 및 가공사 교직 태피터 등 벌키성 직물에 많은 사고이다. 최근에는 나일론F/綿 교편 니트에서도 경험하고 있다. 나일론의 염착좌석인 말단 아미노基가 NO_x, SO_x, O₃ 등 산성가스의 흡착으로 인해 음이온성基로 봉쇄되어 산성염료 등 이온성염료의 염착저해를 나타낸 사고이다. 분산염료로는 염색이 가능하다. 대기중에 장기간 보관하여 발생한 물로 감긴 원단에서는 변부분의 황변이나 염착률 저하부분에 형광 발광이 관찰되었다.

면과의 교편 인터록의 경우, 과산화수소에 의한 1욕 정련표백 후 산성염료에 의한 염색에서 접친줄이 환편니트 편성시에 접힌자국대로인 H字型으로, 또한 코오스방향으로는 표리가 번갈아서 담색으로 염색되었다. 단기간의 보관에서 발생하였으나, 양쪽 염색에서는 눈에 띄지 않을 정도의 염색성 저하이다. 보관장소에 의한 원인은 염소계 표백에서 발생한 산성 염소가스의 흡착에 의한 것으로 추정하였다. 벌키성 직물과 교직 니트의 공통점은 통기성이 좋다는 점이다.

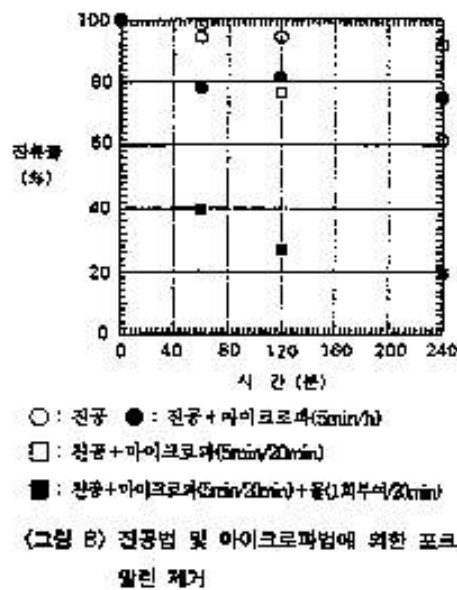
NO_x, SO_x, O₃과 말단 아미노基의 이온결합은 알칼리세정 등으로 解離, 재염색에 의해 수정이 가능하다. 폭로가 장기간에 걸치면, O₃의 경우는 단지 아미노基의 봉쇄에 멈추지 않고 어떠한 형태로 아미노기의 산화를 일으키기 때문에 수정이 곤란하다. 이 경우의 NO_x의 작용은 특정되어 있지 않다. 이들 나일론의 가스흡착은 엄밀하게는 나일론의 제조 직후부터 일어난다. 일반적으로 원사 및 원단을 폴리에틸렌 필름으로 밀봉 보관하여 방지한다.

11. NO_x가스 폭로시험

시험용 NO_x가스의 공급원으로는 가스 철제용기가 적합하지만, 저농도 가스의 경우는 철제용기로 인해 용기 내에서 경시적으로 가스농도가 저하한다는 문제가

있다. 고농도 가스로부터 희석가스를 공급하려면 표준가스 조제용인 permeation tube방식을 응용할 수 있다. 장치비용이 문제가 되지만, 희석도를 자유롭게 설정할 수 있고, 정량의 가스를 연속적으로 공급할 수 있는 이점이 있다.

NO_x 가스전뢰도 시험용기의 뚜껑부분에는 밀폐를 위해 실리콘 고무가 사용된다. 공기시험에서도 시험용기 내의 가스농도는 경시적으로 감소하기 때문에 가스가 이 고무에 흡착된다고 생각할 수 있다. <그림 8>에 그 양상을 나타냈다. 가스발생기로부터 시린지(syringe) 주입방식으로 NO_x가스 폭로를 하는 경우는 이 점에 대한 주의가 필요하다.



NO_x가스 폭로에 의한 재현시험에서는 사용하는 가스농도 및 수분의 존재 유무가 문제가 된다. 자동차의 배기가스 중에는 60~150ppm 정도의 NO₂가 함유되어 있지만, 이 배기가스를 밀봉하면 그대로 황변시험의 가스폭로(6시간)에 사용할 수 있다. 이 경우 수분의 공존이 특징이지만, 결점은 여름철 고온시에는 사용할 수 없다는 점이다. 배기가스 중의 수분이 시험용기 내면에 응축하여 섬유쪽에는 거의

흡수되지 않고, 섬유와 응축수간 NO_x 분배比가 응축수 쪽으로 치중해 버리기 때문이다. 기온은 20℃ 이하가 적당하다. 시료는 용기와의 직접 접촉으로 젖지 않도록 한다. 배기가스 성분은 단지 NO_x 뿐만 있는 것이 아니므로 엄밀한 시험방법이라고는 할 수 없지만, 사고품의 재현시험용으로 많은 실험을 하여 발군의 실적이 있는 방법이다.