

纖維事故의 原因解析

化 學 試 驗 (1)

1. 서 론

前號에서는 섬유사고 원인해석에 있어서 사고발생 상황조사, 외관관찰 및 이에 기인하는 원인 추정방법에 관하여 서술하였다. 다음 단계로 추정되는 화학물질과 작용흔적을 화학분석을 통해 검출하고 추정에 대해 검증을 해야 한다. 이것은 사고방지대책을 취하기 이전에 관계자가 공통인식을 갖도록 중요한 물적증거를 갖추는데 그 의미를 두고 있다.

2. 화학시험의 특성

1) 사고부분의 화학적 특징

외관관찰은 시각적으로 현상을 포착하는 것이며, 이에 대응하는 화학적인 현상으로 바꾸어 놓는 것을 화학시험이라고 할 수 있다.

제품에 따라 불필요한 화학물질의 부착 및 혼입사고는 잔류해 있는 물질 자체에 특정지워 분석검출한다.

한편, 염색공정중 화학약품의 불균일한 작용으로 생기는 사고 및 세탁시에 생기는 사고에는 작용물질이 이미 존재하지 않는 경우가 많다. 그러나 이와 같은 경우에도, 그 작용에 의해 생긴 화학변화의 결과가 시료상에 잔류해 있는 것이 많다. 예를 들면 過漂白時에 작용한 산화제는 유실되어도 산화작용으로 생기는 고분자의 末端官能基의 화학변화를 定性的으로 파악함으로써 이에 대한 물적증거를 검출할 수 있다.

2) 화학시험에서 유의할 점

섬유사고 원인해석에 대한 화학시험으로는 정상부분과 이상부분의 차이는 무엇인가라는 상대적인 특성을 검출하고, 이 차이점으로 사고원인을 추정하는 경우가 많다.

따라서 시료준비와 분석조작을 할 때 다음과 같은 주의가 필요하다.

① 정상부분과 이상부분의 화학적 특성의 차이를 검출하기 위해서는 각각의 처리 및 조작의 차이가 결과에 영향을 주지 않도록 동일한 조건에서 행한다.

② 동시에 처리하여도 시료 상호간에 영향을 주지 않을 경우는 동시에 처리하는 것이 바람직하다.

이 경우 정상부분과 이상부분이 동일 시료내에 들어가도록 시료를 준비하면, 자연히 같은 조건으로 처리되게 된다. 그리고 이상부분과 정상부분의 분포와 시험결과가 일치하면, 이것은 定性試驗임에도 불구하고 사고현상을 해명하는 데 있어 큰 실마리가 된다.

③ 단 한번의 시험결과로 사고현상을 완전하게 설명할 수 있는 것은 많지 않다. 특히 예비시험에서는 한번의 시험결과로 추정할 수 있는 사고원인은 複數인 것이 많다.

그래서 별도로 시험을 하여 두 개의 시험결과를 비교하면 사고원인을 설명하는 폭이 좁아진다. 다만 한번의 설명으로 귀결되도록 분석절차를 세우는 것이 확증시험이다.

④ 화학시험법에 대해서는 지금까지 상당히 많은 시험법이 제안되고 있으며 책으로도 간행되어 있다. 그러나 사고원인 해석에 사용하는 시약은 사용빈도가 많지 않으므로 공장 실험실에서 구비하고 있는 시약은 여러가지 시험에 응용할 수 있도록 하고, 시약의 종류는 가능한 줄이는 것이 바람직스럽

다.

본 시험실에서도 흔히 사용하는 시약은 10여종에 불과하지만, 이들 시약으로 대부분의 사고원인을 추정하고 있다.

3. 염색시험

염색시험으로 정상부분과 이상부분에 대한 染着性의 차이를 검출함으로써 정상부분과 이상부분의 분포가 시험결과와 일치하는지를 확인하고, 사고에 관여한 요인을 추정하는 중요한 단서를 얻는 경우가 많다. 그래서 本稿에서는 염색시험에 관해서 서술한다.

예를 들면, 사고가 일어난 나일론섬유를 적당한 음이온성 및 양이온성 염료로 정상제품과 함께 염색하면 카복실基 및 아미노基의 양적변화를 定性的으로 검출할 수가 있고, 산화 및 가수분해의 사고원인을 추정할 수가 있다.

또한 가공제 및 잔류이물질에 대해서도 이들을 특정하는 예비시험으로도 유용하다.

염색시험에 사용되는 염료는 매우 많지만, 특정 목적에 사용되는 것이 많다. 본고에서는 예비적인 화학시험에 잘 사용되는 산성염료, 염기성 및 油溶性염료에 의한 염색시험時, 대표적인 염료에 관해 설명하지만, 반드시 여기서 말하는 염료가 아니더라도 응용할 수 있는 것도 있다.

한편 염색시험은 흰색원단에 행하는 것이 이상적이지만 中色 이상의 염색물에는 탈색 등의 전처리가 필요한 경우가 많다. 이 전처리는 시료가 화학적 손상이 가지 않도록 유의해야 한다. 또한 최근의 염색물은 견뢰도가 좋기 때문에 탈색처리가 쉽지 않은 것이 많아서 시험목적은 달성하는데는 여러가지 연구가 필요하다. 이들에 관해서는 冴色試驗에 대한 설명 후에 서술한다.

3.1 염색법

① 일반적인 염색방법과는 달리 염착성의 차이가 현저하게 나타나도록 염료 및 조건(예를 들면, 저온 또는 단시간 염색)을 선택하고 정상부분과 이상부분을 동일한浴에서 염색하는 것이 바람직하다.

② 이물질 부착 및 혼입 등, 관찰대상이 미소한 경우는 현미경으로 관찰해야 할 경우가 많다. 대부분의 경우, 염색액으로 Mount(Praaparar와 커버글래스 사이에 액을 충전하는 것)하여 그대로 관찰할 수가 있다.

한편, 이온염착은 속도가 빠르지만, 유용성 염료에 의한 염색은 고체시료로의 용해염착이기 때문에 착색하는데는 보다 긴 시간이 필요하다.

③ 가열이 필요한 경우는 시료를 염색액으로 마운트시킨 praaparar(현미경 관찰용 표본)상태로 가열시킨다. 加溫은 항온건조기속에 넣거나, 끓인 물을 넣은 삼각플라스크 주둥이에 praparar를 얹어 증기로 가온시키거나 또는 불로 직접 가열한다. 수세는 파스퇴르(pasteur) 피펫으로 한쪽 가장자리로 물을 넣어 다른 한쪽 가장자리에서 여과지로 흡수시킨다.

④ 더욱이 동일 시료를 서로 다른 염색액으로 같은 조작을 반복하면 여러 가지 종류의 혼합계를 관찰할 수 있다.

3.2 산성염료(C. I. acid red 1)에 의한 염색시험

염료에 의한 양모의 損傷度試驗法으로 C. I. acid red 1의 Kiton Red G가 사용되었기 때문에 이 염료名이 시험분야에서 시험법의 이름 및 관용명으로 남아 있지만, 이 염료는 현재 생산되지 않는다. 동일한 구조를 가진 대체품도 제조 중지한 기업이 많으며 점차 구하기가 어렵다.

실제는 Sandolan Rhodine E-2 GL(S)를 사용하지만 본고에서는 관용명으로 Kiton Red G를 사용한다.

Kiton Red G(C. I. acid red 1) 시험은 다음과 같은 유용한 특성이 있다.

- ① 저분자량 디술폰산의 산성염료로 水溶性이 매우 높다.
- ② 산성염료이기 때문에 아미노基 및 양이온성 물질에 염착한다.
- ③ 염색된 Kiton Red G는 25% 피리딘 수용액으로 가열하면 용이하게 추출된다.

따라서 이 시험에서는 양모의 손상 뿐만 아니라 양이온성 물질의 존재를 예비적으로 확인하는데도 사용할 수 있는 등 응용범위가 넓다.

3.2.1 손상된 양모의 검출

(1) 시약-1의 조정

양모의 손상시험에는 Kiton Red G 0.615g과 N/10 HCl 100ml를 물과 혼합하여 2l로 한다고 되어있다.

本稿에서도 Sand-olan Rhodine E-2 GL을 동일한 농도로 하여 사용하고 있으나 상대적인 차이를 관찰하기 위해서는 목적에 따라 적당한 농도로 행하는 것이 좋다. 예를 들면, 鹽素化羊毛 시험에는 2g/l의 염료농도를 사용하기도 한다.

(2) 시험법

양모의 손상시험에는 양모 1g를 봉산 2%액 50ml 中에 10분간 침지 후 수세, 시약-1 100ml 中에 60분간 저은 후 충분히 수세한다고 되어있다.

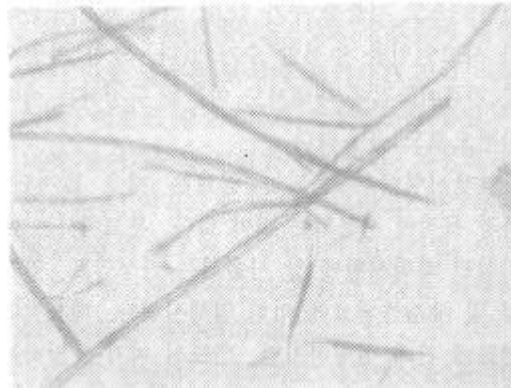
그러나 전술한 것과 같이 2g/l 염료농도로 실온에서 15분간 단시간 처리하여 양모의 손상시험을 행한 예도 있다. 양모는 일반적으로 酸障害 이외의 화학적 및 물리적 손상을 받으면, 진하게 염색된다.

Kiton Red G 염색시험은 원래 양모의 손상정도를 알기 위한 시험법이다. 정상적인 양모는 스케일과 스케일사이(親水性)에서 염색이 이루어지며 스케일 자체는 본래 疎水性이다. 高水溶性인 Kiton Red G는 소수성인 스케일에 의해 섬유로 침투되지 못하도록 방해 받는다. 그러나 스케일이 손상되면 그 부

위는 친수성으로 되며, 그 손상부분부터 염료가 섬유에 침투하여 염착하는 원리를 이용한 것이 이 시험이다.

그러나 정상적인 양모섬유도 섬유의 끝부분은 다른 부분보다 진하게 착색 되는 것이 보통이다. 실제 사고제품에 대한 응용 예는 前號에 나타냈으며 여기서는 박테리아에 의해 손상된 부분의 현미경관찰 사진을 <그림 1>에 나타냈다.

또한 현미경으로 관찰하는 경우는 Kiton Red G 염색액을 그대로 마운트하여 관찰하는 것이 좋으며 수세할 필요는 없다.



<사진 1> 미염색 양모의 박테리아 손상부분의 Kiton Red G염색

(피브릴화된 부분을 시작으로 전체가 진한 적색으로 염색되어 있다.)

3.2.2 素材의 염색성 차이에 의한 염색얼룩발생 검사

타래 염색한 毛糸로 편직한 원단에 실 줄무늬의 濃淡얼룩이 생겼을 경우, 실의 염색성 문제일까 또는 염색얼룩일까는 섬유사고에서 흔히 있는 경우이다.

꼬임을 준 單糸끼리 염색의 濃淡差가 있으면 원인이 실에 있다고 가정하고, 실을 반복해 감아서 외관관찰을 하여 사고원인을 조사하는 방법은 前號에서 설명하였다.

단사끼리 농담차가 없는 경우에는 염색시험을 하여야 한다. 이 시험에는 試料인 染色糸에 화학적 손상을 주지 시험에 영향이 가능한 적은 방법으로 탈색하여 염색성의 차이가 현저하게 나타나도록 하는 조건하에 산성염료로 재염색하여 視覺판정한다.

사고품에서 담색부분은 담색으로, 농색부분은 농색으로 재염색되면 염색성이 서로 다른 실로 편성되었다고 생각되며, 균일하게 염색되면 염색얼룩으로 추정할 수 있다. 또한 색상이 매우 옅은 염색물은 탈색시키지 않고 적당한 산성염료로 염색시험을 하여 시각판정 할 수 있는 경우도 있다.

전에는 양모의 염료는 묽은 피리딘 수용액으로 쉽게 추출하거나, 2% 이내의 하이드로술포이트 중성욕에서 쉽게 환원표백하고 탈색, 재염색하여 시각판정하는 경우가 많았다.

그러나 밀링 및 함금속 타입, 반응성염료의 사용이 당연시되는 요즘에는 거의 모든 경우에 분석시료로서 염색성을 변화시키지 않고 탈색하는 것은 곤란하다. 바탕색이 담색이 아닌 경우는 Kiton Red G와 같은 묽은 피리딘 수용액으로 추출 가능한 산성염료로 추가 염색하여 시각판정하는 대신에, 추가분의 염착량을 비교하여 판정하여야 한다.

그 방법은 다음과 같다.

1) 主操作

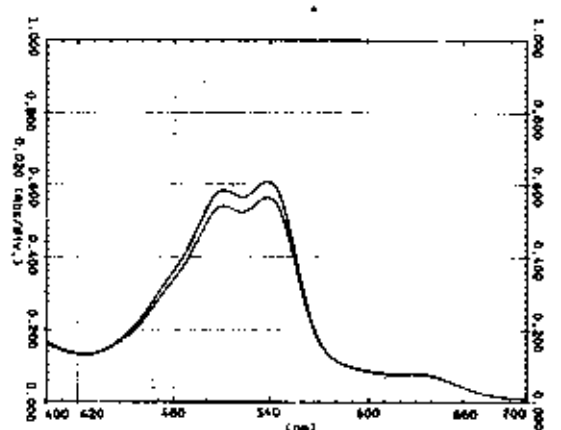
(1) 농색과 담색의 실을 각각 약 0.5g을 정확히 달아서(W1) 타래 형태로 감는다. 타래가 염색처리중에 흐트러지지 않도록 면 또는 폴리에스테르 실로 느슨하게 여러 곳을 묶어준다.

(2) Kiton Red G 염색액으로 욕비 1:100, 30min, 80°C에서 염색한다. 염색완료 후 같은 욕에서 수세하고, 욕비 1:100의 溫湯에서 피리딘 충분히 수세한 다음 탈수후 60°C에서 건조한다.

(3) 염색된 실을 각각 굵은 시험관에 넣어 25% 피리딘 수용액에 충분히 침지하도록 한 다음, 沸騰水浴 중에서 추출한다. 추출이 거의 보이지 않을 때까지 이 조작을 반복하여(보통 5~6회) 추출액 전부를 메스플라스크로 측정하여 담는다.

(4) 분광광도계로 25% 피리딘 수용액을 참조하여 추출액의 스펙트럼을 측정하고, 최대흡수파장($\lambda_{\max}$ 539nm)의 흡광도(Abs 1)를 읽는다.

<그림 1.1>에 실제 예에 대한 추출액의 스펙트럼을 나타냈다. 위쪽의 스펙트럼이 농색부분이고, 아래의 스펙트럼이 담색부분이다.



(上 : 濃色部, 下 : 淡色部 Kition Red G의 스펙트럼을 기준으로 시료의 바탕색 명료의 스펙트럼이 나타나 있다.)

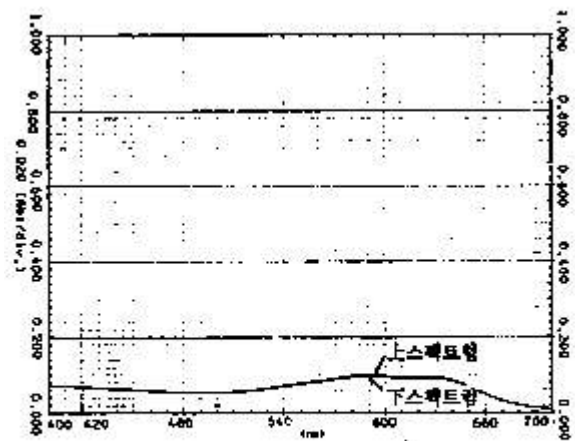
〈그림 1〉 Kition Red G 추가 염색후의 추출액의 스펙트럼

2) Blank 조작

시험시료인 바탕색의 추출분을 補正하기 위해 1)의 조작과 병행하여 다음과 같이 空實驗(blank test)을 한다. 1)의 (1)과 동일하게 무게를 달아(W2) 준비한 시료를 N/10 HCl 100ml를 물에 용해시켜 2)로 한 액(염색액에서 C. I. Acid Red 1을 제외한 수용액)으로 1)의 (2)와 같이 블랭크 염색조작을 행한다.

다음에 (3)과 (4)와 같은 조작을 하여 바탕색의 추출액의 539nm에 대한 흡광도(Abs2)를 읽는다.

<그림 1.1>과 같은 예에 대하여 블랭크 추출액의 스펙트럼을 <그림 1.2>에 나타내었다. 위쪽이 농색부분의 스펙트럼이고 아래쪽이 담색부분의 스펙트럼이다.



(上 : 濃色部, 下 : 淡色部) 시료와 바탕색 추출액의 스펙트럼

<그림 2> Blank 추출액의 스펙트럼

3) 염착량의 계산과 평가

이상에서 구한 Abs1, Abs2, W1, W2로부터 아래의 계산식을 이용하여 추가염착량을 시료 1g에 대한 흡광도로서 얻을 수 있다.

$$\text{추가염착량} : (\text{Abs}/1\text{g} - \text{섬유량}) = \text{Abs1}/\text{W1} - \text{Abs2}/\text{W2}$$

淡色糸의 흡광도에 비하여 濃色糸의 흡광도가 높으면, Wool 자체의 염색성에 기인한 염색얼룩이라고 판단하며, 3% 이상을 有意의 差로 간주한다.

4) 주의사항

① 1), 2)에 대한 흡광도를 측정하기 위한 염료 추출액의 희석정량에서는 모든 시험에 대하여 완전히 동일한 희석배율로 할 것. 그리고 추가염착량 측정에서는 희석배율에 따른 흡광도 補正項은 들어있지 않다.

② 1)의 (2)에 대한 탈수후 건조시에는 온도를 60℃ 이상 올리지 말것. 염색후에 105℃로 絶乾시키면 이 염료는 어느 정도 퇴색되는 경우가 있다.

③ 농색부분과 담색부분에 대한 수분율이 다르기 때문에 補正해야 할 필요가 있는 경우, 絶乾重量을 구하기 위해 가열건조한 것을 염색시료로 사용하지 말것. 절건시킨 시료는 “열에 의한 변질”이라는 인자가 내포하고 있다.

3.2.3 Wool의 防縮加工에 起因한 염색얼룩 확인

염소산화에 의한 스케일의 표면처리와 나일론계 수지가공을 조합하여 방축가공한 일반적인 Wool은 시험시료의 면에서 보면, 가공불균일에 의한 염색성의 차이이고 시험상의 과제로는 손상의 유무보다도 가공수준差의 검출시험으로 생각할 수 있다.

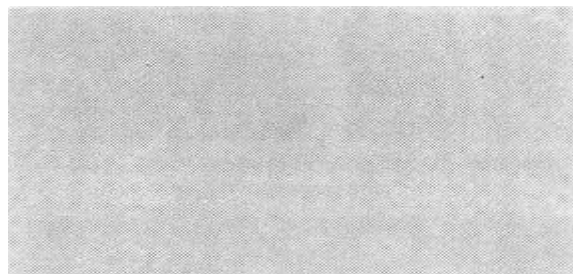
1) 시약

시약-1을 12배로 희석한것.

2) 시험법

욕비 1:1,000, 15분 실온에서 서서히 攪拌染色을 한다.

① 가공얼룩이 白度差로 인지되는 어떤 未染色糸의 경우는, 염색의 경과상태를 관찰하여 차이가 명확한 시점에서 염색을 완료한다. 백도차에 의한 줄무늬 얼룩이 생긴 미염색 기모제품을 염색시험한 것을 <사진 2>에 나타내었다.



<사진 2> 白度差에 의한 줄무늬 얼룩이 있는 미염색 방축가공 양모 기모제품의 Kiton Red G염색 (백도가 낮은 실부분은 보다 농색으로 염색되어 있다.)

② 시료를 파이버가공하는 경우, 파이버 상태에서의 방축얼룩은 산화된 부분과 산화되지 않은 부분이 명확하므로 시약-1에 의한 Wool의 손상시험을 그대로 적용하면 된다. 이 경우도 염색상태를 관찰하여 차이가 명확한 시점에서 염색을 완료한다.

③ 시료가 염색사인 경우는, 한올중에 초기염착 속도의 차로 인한 濃淡 얼룩이 존재하는 경우가 많다.

실을 권취하여 농담별로 분리한 후 추가염색법에 따른다.

3.2.4 양이온계 가공제에 의한 얼룩확인

원단 표면에 양이온가공제가 있는 경우에는, Kiton Red G 염색액은 양이온가공제를 붉게 착색시킨다. 따라서 이 염색액에 침지시킴으로써 가공제에 의한 얼룩발생을 확인할 수 있으며, 또한 시료를 시약-1로 처리하여 현미경으로 관찰하면 섬유상에 붉게 착색된 양이온가공제를 관찰 할 수 있다.

3.2.5 나일론의 산화와 가수분해

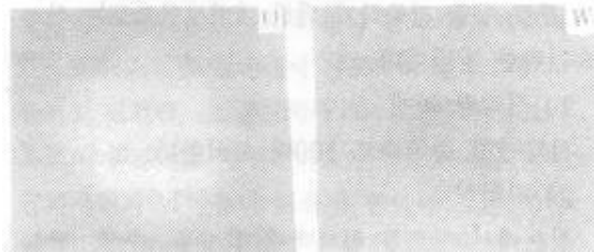
섬유사고 원인해석에 있어서, 나일론은 면에 비해 사고에 대한 작용흔적이 명확해 시험을 진행하기 쉽다. 예를 들면, Wool/nylon 혼방품의 경우 Wool 부분에서 원인을 조사하기가 매우 어려운 경우가 많다. 이런 경우에는 Wool을 제거하고 나일론을 시료로하여 원인해석을 하는 편이 용이하다. Wool 제거법 및 Nylon 탈색법에 대해서는 별도로 설명하기로 하고, 여기서는 원인해석용으로 탈색된 나일론 시료를 전제로하여 설명한다.

나일론은 光酸化 또는 대기중의 산소 및 NO_x와 접촉산화, 산화제와의 접촉으로 인한 산화에 의해 산성염료의 염착좌석인 말단 아미노기가 감소한다는 것은 잘 알려져 있다. 따라서 산화된 부위는 산성염료인 Kiton Red G로는 염색되지 않게 된다.

한편, 酸에 의한 가수분해는 아미드결합이 가수분해됨에 따라 카복실基 뿐

만 아니라 아미노기도 증가하고, 이 아미노기에 Kiton Red G가 염착되며 정상 부분보다도 농색으로 염색된다.

나일론을 부분적으로 산화(유효염소량 약 2%의 차아염소산 소다를 나일론 布에 滴下, 80℃에서 10분간 처리한 후 수세)시킨 것과 가수분해 (50% 초산을 나일론 布에 滴下, 80℃에서 3분간 처리 후 수세)한 것을 Wool 손상시험과 동일한 방법으로 Kiton Red G로 염색한 결과를 <사진 3>에 나타냈다.



<사진 3> 산화(좌)와 가수분해(우)된 나일론의 Kiton Red G염색

(산화부분은 주변의 정상부분에 비해 보다 담색으로,
가수분해 부분은 보다 진하게 염색되어 있다.)

한편, 나일론의 가수분해 검출에는 Rhodamine B의 산성용액으로 염색하며, 아미노기의 차를 검출하기 위해서는 Ninhydrin 시험 및 C. I. Acid Blue 45에 의한 염색 등이 흔히 사용된다.

3.3 염기성 염료(C. I. Basic Blue 9)에 의한 염색시험

3.3.1 Wool의 손상시험

1) 시약-2의 조제법

Methylene Blue(C. I. Basic Blue 9)의 포화용액(약1%) 1l에 대하여 3N 황산을 10ml 비율로 첨가하여 교반후 방치, 여과한다.

2) 시약의 특성

- ① 수용성이 매우 높은 염기성 염료
- ② 카복실기 및 술폰산기, 니트로기 등의 산성기에 이온결합한다.

3) 시험방법

시료를 슬라이드 글래스 위에 놓고 커버글래스로 덮은 후 파스퇴르피펫으로 가장자리부터 시약-2를 주입하여 40℃의 건조기에 3분간 방치후, 커버글래스의 한쪽 끝부터 여과지로 액을 흡수시키면서 다른 한쪽 끝은 물을 넣어 염색액을 완전히 씻어낸다.

염착(小) - 화학손상 없음

염착(大) - 화학손상 있음

3.3.2 섬유가공제 및 잔류부착물 검사

카복실기 및 술폰산기 등의 산성기가 있는 고체물질은 대부분의 경우, 메틸렌블루에 의해 푸른색으로 진하게 염색된다. 이 염색시험에는 官能基의 특성은 불가능하지만, 음이온성 관능기의 분포 등을 검출하기 위한 예비시험으로는 신속 간편한 방법이다.

1) 시약의 조제

시약-2를 증류수로 100배 희석한다.

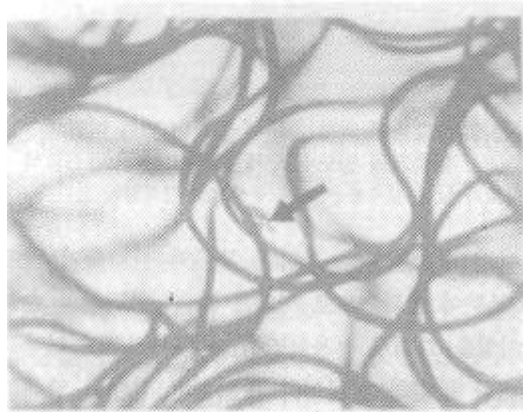
2) 시험법

실온에서 시료를 염색액에 침지후, 수세, 탈수, 건조한다. 현미경관찰의 경우는 시약으로 마운트하여 그대로 관찰한다. 카복실기 및 술폰산기 등 음이온성 관능기를 가진 不溶性의 가공제 및 잔류부착물 부분은 빠르게 염색된다.

예로서, 염색 후 고착처리와 아미노실리콘 처리공정에서 나일론에 응집 부착한 술폰화 페놀계 고착제와 아미노실리콘 복합체의 현미경하에서의 착색

시험결과를 <그림 4>에 나타냈다.

한편, 이 부착물은 강산성물질과 약염기성물질의 복합체이므로 산성물질 단독으로 착색된 것 보다 색이 옅다.



<사진 4> 술폰화 페놀계 고착제와 아미노실리콘 콤플렉스(화살표)의
메틸렌블루염색

3.3.3 면섬유의 산화검출

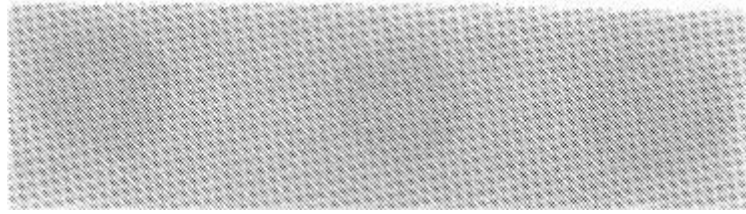
면은 산화가 촉진되면 알데히드기를 거쳐 카복실기가 생성된다. 따라서 면 직물에 메틸렌블루로 염색처리하면 산화된 부분은 정상부분보다 진하게 염색된다.

1) 시약 조제

시약-2를 증류수로 50배 희석한다.

2) 시험법

시약으로 5분간 沸騰染色한 후 충분히 수세, 건조한다. 카복실기가 생성될 때까지 산화가 촉진되는 부분은 정상부분보다 진하게 염색된다. 나일론의 산화와 같은 방법으로 산화한 면에 대한 시험결과를 <사진 5>에 나타냈다.



<사진 5> 카복실기가 생성될 때까지 산화된 면의 메틸렌블루염색

(원형 3곳의 산화부분은 주변의 정상부분보다 진한 청색으로 염색되어 있다.)

3.4 油溶性염료에 의한 염색

유용성염료는 오일 및 왁스용 착색제이며, 섬유상의 油分에 대한 定性試驗用으로 제창된 시험이다. 유용성염료로 염색된 경우, 착색물질을 기름으로 판단하지 말고 유성물질로 판단해야 한다. 예를 들면, 잔류 紡績油 및 편성 오일 이외에 코팅 수지층 및 아미노실리콘 등도 어느 정도 착색된다. 어떠한 유성물질인가는 용제용해성 시험 및 적외분광분석을 통해 조사하여야 한다.

1) 시약조제

Sudan Red 7B, Sudan Red 4, Sudan Black B 중 어느 한가지를 메탄올과 글리세린을 같은 비율로 혼합한 것에 용해 포화시켜 흡인여과한 것, 밀봉하여 냉암소에 보관.

2) 시험법

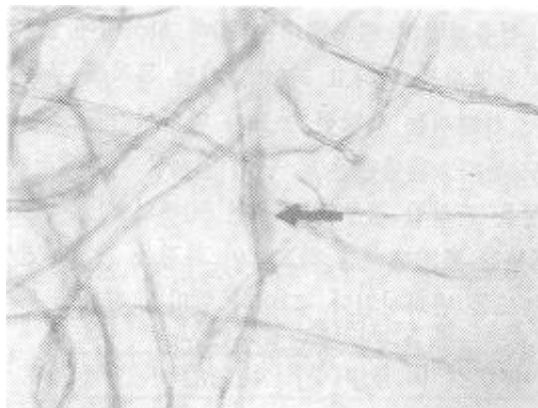
밀봉한 용기안에 시료가 충분히 잠길 수 있는 양의 시약으로 실온에서 30분간, 때때로 가볍게 흔들어 교반하면서 침지하고, 메탄올과 글리세린 혼합액으로 씻은 후, 수세, 건조시킨다. 오일 부착부분은 적색(Suden Black B의 경우는 흑색)으로 염착된다.

현미경 관찰의 경우, 시약으로 마운트하여, 시료가 염착된 후 염색법에서 설명한 현미경 관찰에 대한 洗淨法에 따라 메탄올과 글리세린 혼합액으로 씻은 후 관찰한다.

세정하지 않고 관찰하기 때문에 시야에 흑색의 析出物이 보이지만 析出된 염료와 염착된 염료는 간단히 구별할 수 있다. 즉 석출된 염료는 흑색입자로 관찰되고, 유성물질은 그 부착형태를 유지한 채 투명감이 있는 적색으로 發色된다. 시료가 클 경우는 유용성 염료인 Waxoline Red O(C. I. Solvent Red 24) 분산액으로 처리한 후, 수세, 가열, 발색시켜 油分을 검출하는 방법도 있다.

실제 예로서, 소비자가 반복 사용한 綿타월상에 생성부착된 칼슘비누의 현미경 착색관찰을 <사진 6>에 나타냈다.

한편 금속비누는 왁스 등의 油脂보다도 油性이 약하기 때문에 착색정도가 얇다.



<사진 6> 면섬유에 생성부착된 칼슘금속비누(화살표)의 Sudan Red 4 염색

3) 시약의 특성

1) 시약이 劣化되는 주된 원인은 메탄올이 먼저 증발하여 글리세린과의 비율이 변화하기 때문이다. 보통 시약을 실온에서 제조하여 냉장고에 보관하고 있지만, 그 온도차에 따라 약간의 염료가 흑색의 析出物로 침전된다. 이경우 여과한 다음 글리세린과 메탄올의 비율이 변하는 것을 피하기 위해서 위에 뜨는 깨끗한 액을 사용하고 있다.

3.5 섬유감별용 염료의 응용

일본 방직검사협회가 개발한 섬유감별용 염료를 예로 설명한다. 이 염료는 셀룰로오스계는 靑色으로 나일론은 黃綠色, 폴리에스테르는 黃色, 아크릴은 선명한 赤色으로 염색된다.

염색은 각 섬유의 염착기구에 명확히 반영되기 때문에 청색은 직접성을 가진 음이온염료, 적색은 양이온염료, 황색은 분산염료인 것으로 생각된다. 즉, 이 염료로 염색시험을 하면 산성염료, 염기성염료, 분산염료에 의한 염색 시험을 단 한번에 할 수 있게 된다. 비등염색처리로 가공제 및 부착물질 등의 대상물질이 유실되지 않을 경우에는 예비시험으로서 매우 신속 간편한 방법이다.

1) 시약 조제 및 시험법

섬유감별의 標準書에는 20배 희석액에 2분간 비등염색을 한다고 되어 있지만 목적에 부응하기 위해서는 적당한 농도와 염색시간을 조절해도 된다.

흰색원단 및 담색 염색물의 화학적 손상을 관찰할 경우에는 우선 50배의 희석액으로 5분간 煮沸處理를 하고, 이 과정을 관찰하면서 농도를 변화시킨다.

그러나 현미경 관찰을 위해서는 표준서대로 농도를 맞춘다.

3.5.1 가공제 및 잔류부착물 등의 특성 검사

예를 들면 셀룰로오스섬유 상에 카복실기 등의 음이온성 관능기를 가진 가공제가 부착해 있는 경우, 청색의 셀룰로오스섬유 상에 붉게 염색된 부착물질이 명확히 관찰된다.

즉, 염색색상에 따라 물질을 화학적 특성과 어느 정도 연관시켜 관찰할 수가 있다. 특히 여러 종류의 혼합계 물질을 현미경으로 관찰할 때 뚜렷이 구분할 수 있는 경우가 많다.

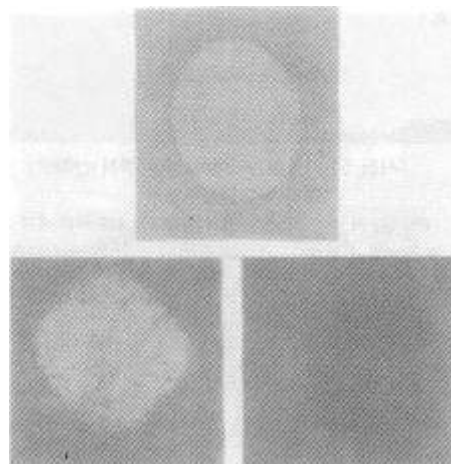
3.5.2 면의 산화 및 나일론의 산화와 가수분해

셀룰로오스계섬유의 산화변질은 산화가 촉진된 부분에는 카복실기가 생성되며 염료에 대한 직접성은 감소한다.

따라서 정상인 셀룰로오스가 청색으로 염색되는 것에 비해 카복실기까지 산화된 부분은 청색으로 염색되지 않고 붉게 물든다.

또한, 나일론의 산화된 부분에는 정상부분에 비해 아미노기가 감소하고 가수분해된 부분에는 아미노기의 수가 증가 한다는 것은 이미 설명하였다. 따라서 정상부분은 붉은색을 띤 황록색으로 염색되는 것에 비해, 산화된 부분은 청색염료 염착은 감소하고 오렌지색으로 염색된다. 한편 가수분해된 부분은 푸른빛을 증가시키고 진한 녹색으로 염색된다.

앞에서 설명한 것과 같은 방법으로 산화된 면, 나일론 및 동일한 형태로 가수분해된 나일론에 대해서 섬유감별염료의 50배 희석액에 5분간 煮沸染色한 결과를 <사진 7>에 나타냈다.



上 : 카복실기가 생성까지 산화된 면섬유(정상부 : 靑, 중앙산화부분 : 赤)
左下 : 산화나일론(정상부 : 붉은 색을 띤 황록색, 중앙산화부분 : 오렌지색)
우下 : 가수분해 나일론(중앙가수분해부분 : 정상부분보다 진한 녹색)

<사진 7> 화학손상을 받은 나일론과 면의 섬유감별용 염료염색