

## 특 별 강 연

# 섬유제품의 황변 원인 분석과 대책 (Textile Yellowing in Consumer's Affairs)

Akira Iwata

(Technical Consultant, Japan)



# 섬유제품의 황변 원인 분석과 대책

第一紡績(株)인더스트리 공장, 岩田 彬  
기술사(섬유부문) · 소비생활 고문

## 1. 서론

소비자의 불만사고는 일상생활에 있어서 안전 · 위생 · 품질 · 기능 · 법규(표시) · 기준 · 판매 방법 · 계약 등의 여러 가지 문제점을 다루고 있으며, 소비자의 이익 보호 및 증진을 주목적으로 하고 있다. 섬유 제품의 품질기능에 대한 불만은 소비자의 제의에 의해 현상별로 구분하면 「색의 변화」 및 「손상」 · 「형태 변화」 · 「표면 변화」 등의 「외관 · 태의 변화」와 「봉제」 · 「기타」로 분류된다.

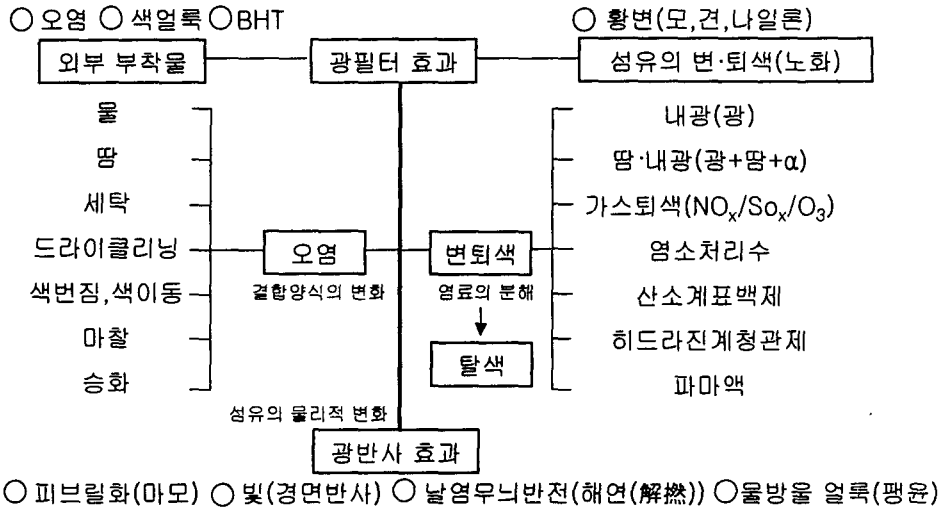
「색의 변화」는 주로 섬유상의 염료 분해에 의해 발생하는 변퇴색이나 탈색 등으로 나타나는 염료색소의 화학적 변화, 또는 섬유와 염료간의 흡 · 탈착 반응으로 일어나는 이염이나 오염 등 염료의 결합방식 변화에 대한 문제이다. 이렇듯 「색의 변화」에는 다양한 현상이 존재하지만 일반적으로 염색견뢰도의 문제로 생각할 수 있다. 이들은 빛이나 열에 의한 산화, 각종 처리제의 화학적 작용, 또는 수분이나 용제 등의 물리적 습윤 작용에 의해 발생한다.

한편 「색의 변화」는 외부에서 오염이나 「얼룩」 또는 산화 방지제 BHT 등의 탈색물질이나 이염물질이 섬유상에 부착되어 발생하는 광필터 효과나, 섬유의 피브릴화 등의 백화 현상, 물방울에 의해 섬유가 팽창하여 빛반사가 변화되어 발생하는 변색 등 염색견뢰도 이외의 「색의 변화」에 관계하는 물리적 현상도 포함되어 있다.

또한 「색의 변화」에는 빛이나 열과 함께 대기중의 산소나 수분, 유황이나 질소 산화물, 오존이 기인한 섬유기질(가공제)의 황변 · 황갈변의 문제도 있다. 이러한 섬유 기질의 경시변화와 노화 현상까지 포함하여 현상면에서 본 「색의 변화」문제는 한층 복잡해진다.

1970년대 중반부터 1980년대 전반까지 환경 오염 가스의 급증에 의해 선진국을 중심으로 산화 방지제에 의한 「저장중 황변」이 많이 발생하였다. 예전부터 잘 알려져 있는 천연 단백질 섬유의 황변이나 아세테이트의 가스퇴색과는 달리, 대기오염 가스에 의한 황변, NOx 황변은 섬유 종류나 제품 형태에 관계없이 발생하고 있

그림 1. 「색의 변화」와 염색 건뢰도의 개념<sup>1)</sup>



다. 이러한 이유때문에 다양한 연구나 보고가 이루어지고 있어 그 개략적인 내용이 명백하게 밝혀지고 있다. 그러나 현재에도 각종 섬유제품에 대한 많은 불만 사고는 여전히 발생하고 있다. 이에 여기서는 환경오염가스에 의해 발생하는 황변에 대한 개요와 함께 최근 발생하는 황변, 황갈변 사고에 대해 기술하고자 한다.

## 2. 섬유제품의 황변과 원인 물질

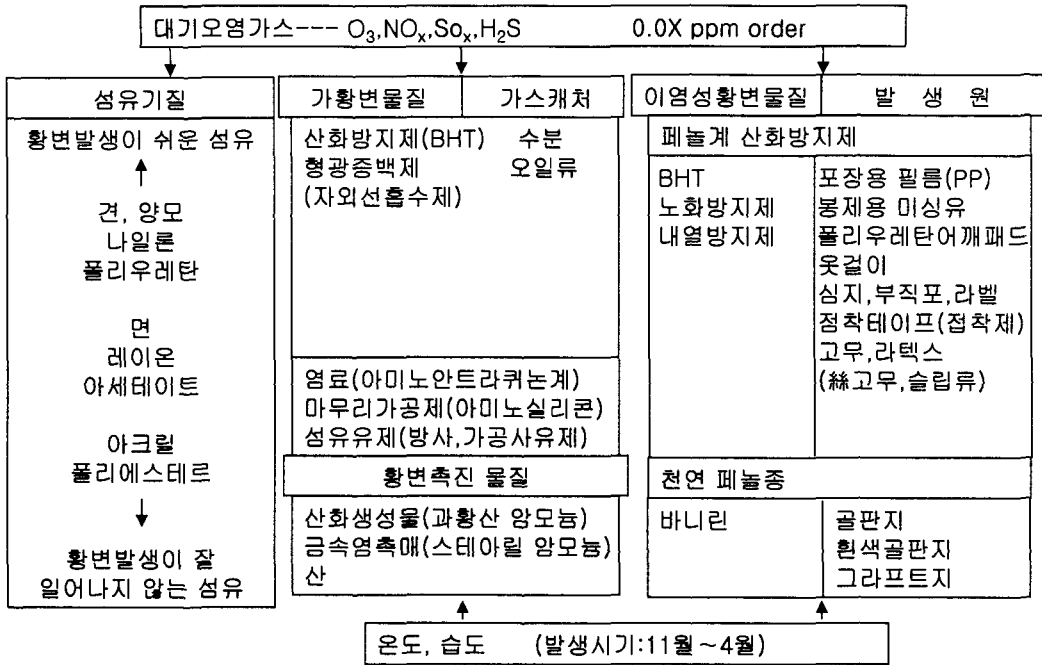
대기오염가스에 의한 섬유제품의 황변과 원인 물질과의 관계는 다음과 같이 생각할 수 있다.

- ① 섬유기질의 황변(노화)
- ② 외부에서의 황변성 물질(BHT)의 이염
- ③ 가공제 - 섬유 유제·유연제나 형광증백제의 황변
- ④ 착용·취급시 황변 물질의 부착

그림 2에 나타난 바와 같이, 섬유상에서 수분과 더불어 황변 원인 물질 및 흡착매체(gas catcher)가 농축된 곳과 대기오염가스가 만나면 황변이 발생한다. 또한 산화제 등의 촉진 물질이 존재하면 황변 현상은 더욱 가속된다.

대기오염가스에 의한 섬유제품의 황변은 일찍이 Salvin 등에 의해 보고<sup>3~4)</sup>되어져 왔다. 그러나 황변의 재현이 곤란하기 때문에 그 원인구명은 그후 빈발하고 있는 대기 오염에 의한 문제가 증가되고 있고 정밀 기기분석이 발전됨과 더불어 처음으로 명확하게 밝혀지게 되었다. 실제 황변사례중 원인 물질이나 황변을 야기시키는 대기 오염 가스 중 질소산화물 등의 성분이 극소량인 경우 섬유 기질 자체가 황변

그림 2. NOx 황변발생의 메카니즘<sup>2)</sup>



원인 물질인 경우도 있었다. 이 경우의 원인분석에는 고도의 기기분석기술과 풍부한 경험, 그리고 지식이 필요하다. 따라서 실제 사례의 해석은 거의가 정성적인 시험을 중심으로 보고되고 있으며 진정한 원인구명은 아직 이루어지지 않은 실정이다.

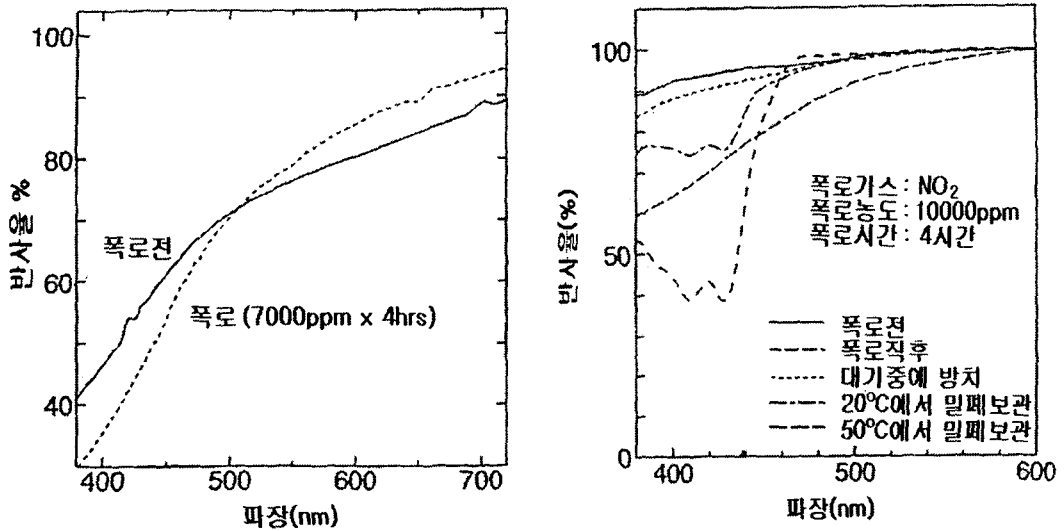
### 3. 섬유기질의 황변-노화(Ageing)

섬유의 황변은 섬유 자체의 노화 과정에서 나타나는 현상의 하나이다. 자외선과 수분, 그리고 일중항산소(Singlet oxygen)의 복합작용에 의한 고분자의 광열화를 시작으로 대기오염 가스나 오존에 의한 경시열화, 방사나 열연신 등의 제조과정이나 염색가공 중의 알칼리나 염소, 열, 또는 미생물의 번식에 의한 황변이 잘 알려져 있다.

불만사고인 황변에는 섬유기질도 황변물질로 작용할 수 있으며 다른 원인물질과 중복하여 황변에 관련되기 때문에 기질자체의 대기중의 오염가스 흡착, 그리고 기질 내부의 NOx 흡착 유무가 문제가 된다.

JIS L 0855법에 따라 산화질소가스에 의한 염색견뢰도 시험용 폭로 용기를 사용하여 건조 NO<sub>2</sub> 가스를 봄베로부터 공급하여 실시한 황변 실험에서는 양모나 견은 저농도의 가스에서, 나일론은 고농도의 가스 하에서 황변이 발생하였다. 셀룰로오즈, 아크릴, 폴리에스테르 등의 섬유는 조성상 또는 구조적으로 섬유 기질 자체가 받는 영향은 적다.

그림 3. NO<sub>2</sub> 가스의 흡착과 탈착(건:左/나일론:右)



NO<sub>2</sub> 가스는 기체상에서 분광 스펙트럼 측정시 400~440nm의 범위에서 몇개의 특성 흡수가 나타난다. 가스에 폭로한 나일론에서도 파장 410 및 430nm 부근에서 같은 특성 흡수가 나타났으며, 이는 나일론이 NO<sub>2</sub> 가스를 수착하고 있기 때문으로 생각할 수 있다. 이때 수착된 NO<sub>2</sub> 가스는 상온 대기 중에서 개방하여 방치하였을 경우 최종적으로 탈착되어 소실되며, 황변 현상도 가역적이다. 또한 50°C에서 밀폐보관하면 NO<sub>2</sub> 가스의 특성 흡수는 보이지 않으며, 흡수가 장파장쪽까지 미치게 되어 영구적인 황변이 된다. 다만 저농도, 건조 조건 하에서는 황변이 일어나지 않는다.

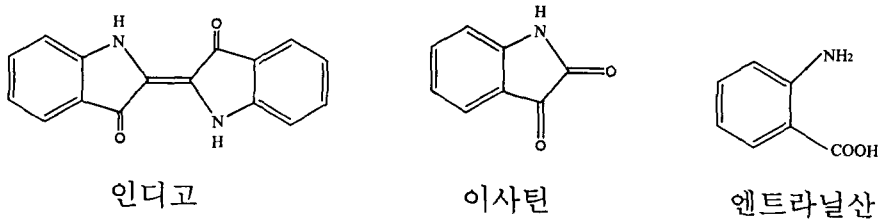
上田 등<sup>5,6)</sup>은 나일론의 NO<sub>2</sub> 수착과 반응에 대하여 검토하고, X선 광전자분광법(XPS)과 푸리에 변환적외분광법(FTIR)에 의한 분석으로부터 나일론 기질의 아미노기가 니트론화되고, 동시에 그 일부가 탈질소하여 非아마이드계의 카르보닐기를 생성하고 있다는 것을 시사하는 결과를 보고하였다.

#### 4. NO<sub>x</sub> 가스의 흡착 매체

실제 대기중의 오염가스 농도와 사고품의 재현 실험에서 황변이 발현되는 NO<sub>x</sub>의 농도는 큰 차이가 있다. 이것은 NO<sub>x</sub>에 의한 황변을 고려할때 극히 중요하다. 사고품의 황변부분의 살츠만(Saltzman)시약에 의한 정량 분석에서는 평균 10~50μg/g, 최대 127.4μg/g의 잔류 NO<sub>2</sub> 량이 검출되었다. 대기 오염 농도에 따라서는 10<sup>3</sup> 오더 이상의 차이가 나타나는 것으로 보아 섬유제품상에 흡착, 축적된 결과라고 생각하지 않을 수 없다.

보관창고 등에서의 황변사고의 발생 시기는 계절성을 보이고 있다. 보통은 기온

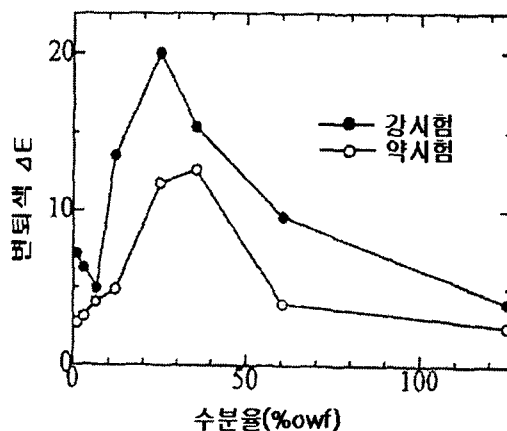
그림 4. 인디고의 분해생성물(황변물질)<sup>8~10)</sup>



이 낮은 11월~4월에 발생한다. NOx 발생원은 봉제공장에서 난방 가스에 있지만, 의외로 여름 냉방시기에도 백화점이나 양판점에서 황변이 발생한다. 이는 밤낮의 큰 일교차로 인한 결과로서 보관·진열실내의 대기중 수분은 응축하는 대신에 섬유 제품에 흡수, 증산(蒸散)된다. 수분과 동시에 흡착된 NOx는 물에 용해되고 수분이 증발된 후에도 섬유중에 잔류한다. 이러한 현상이 반복적으로 나타난 결과, 섬유상에 NOx가 축적되어진다고 생각할 수 있다. 그리고 골판지 상자도 대량의 수분을 내부에 함유하고 있다는 점에서 섬유와 같은 역할을 한다고 추정되어진다.

NOx 가스는 염색물에 대해서 분산염료(아세테이트 용)나 반응성 염료(면섬유 용)와 같이 변퇴색을 일으킨다는 것은 잘 알려져 있다. 일반적으로 아민 구조를 가지고 있는 염료의 NH<sub>2</sub> 기에 NO<sub>2</sub> 가스가 수착되어 반응이 일어난다. 그러나 「Bleach out」 「Chemical bleach out」 이라고 불리는 제품을 세탁한 워시아웃 진(washout jean)에서도 염료의 분해·탈색과 분해생성물에 의한 황변이 동시에 발생한다는 점이 특이하다고 할 수 있다.

그림 5. 면직물의 NOx 변퇴색과 수분율



인디고의 황변이 다른 NOx 황변과는 달리 하절기에 많이 발생한다는 사실은 경험적으로 잘 알려져 있다. 그리고 마른 장마철인 때에는 인디고 진의 황변발생이 급감한다. 이는 하절기에는 이온의 발생량이 많고, 자외선의 존재하에서 NO로부터 NO<sub>2</sub>로의 산화가 진행되는 것도 한 원인이다. 이러한 점에 착안하여 本行 등<sup>7)</sup>은 인디고의 황변과 NOx 폭로시의 면직물의 함유 수분율과의 관계를 검토하였다. NOx의 폭로는 JISL 0866 법에 따라서 1 unit의 NOx농도는 67ppm, 폭로시간은 15분으로 하였다. 실험결과 황변과 동시에 탈색도 진행되어지지만 수분율 15~35%에서 색차는 최대가 되며, 수분 보유율 이상의 경우에는 황변을 비롯한 변퇴색이 감소하였다. 이러한 현상에 대한 이유는 불분명하지만, 하절기에 나타나는 황변의 계절성은 다습 분위기가 그 원인이라는 사실을 의미하며, NOx 흡착량과 생지의 수분율에는 밀접한 관계가 있고, 수분이 NOx 가스의 농축에 큰 역할을 하고 있기 때문임을 미루어 짐작할 수 있다.

## 5. 산화방지제 BHT의 황변

산화방지제는 소위 헥서드 페놀류를 비롯하여 산화환원전위가 다른 다양한 제품이 개발되어 시판되고 있다. 산화방지제는 노화방지제 또는 내열제라 불리며 고무, 라텍스, 플라스틱, 점착테이프를 비롯한 각종 접착제, 봉제용 미싱유, 기계유와 다양한 윤활유류 등의 제품에 배합되어 있다. 이들 산화방지제는 제품의 제조나 가공단계에서 열산화에 의한 강도열화나 사용시의 열이나 공기산화에 의해 점착력, 점도저하를 방지하기 위한 목적으로 사용되고 있다. 산화방지제 중에서도 BHT(4-methyl-2,6-*tert*-butyl-phenol)는 가격이 싸고 고기능성을 지니고 있으므로, 섬유제품의 포장재에 널리 사용되고 있는 폴리프로필렌(PP)이나 폴리에틸렌(PE) 필름에도 배합되어 있다. 그러나 섬유제품의 보관·저장중에 PP나 PE로부터 산화방지제가 섬유상으로 이염되고, 대기중의 NOx의 작용에 의해 변색하는 NOx 황변은 잘 알려져 있어, 이련류의 사고에 대한 사례 해석시에는 거의 상식화되어 있다.

산화방지제의 기초적 연구에서는 BHT의 각종 산화제에 의한 산화에서부터 다수의 산화생성물이 분석, 확인<sup>11)</sup>되어 있다. 그리고 섬유상에서의 산화생성물이나 황변구조에 관해서는 Wagner<sup>12)</sup>, Schmidt<sup>13)</sup>, Smeltz<sup>14)</sup> 등에 의해 명확하게 밝혀져 있다. Wagner는 섬유제품이나 PE포장 필름 재료에서부터 실제로 BHT를 추출, 분류하여 다음의 3종류의 황변 물질을 검출하였다.

- 2,6-di-*tert*-butyl-4-nitrophenol(DBNP)
- 3,3',5,5'-tetra-*tert*-butyl-4,4'-diphenoquinone(TBDPQ)
- 3,3',5,5'-tetra-*tert*-butyl-4,4'-di-stylbenequinone(TBSQ)

또한 BHT 황변이 산이나 알칼리에 의한 색상의 가역적 변화는 DBNP의 정색반응에 의한 것도 있음을 지적하고 있다.

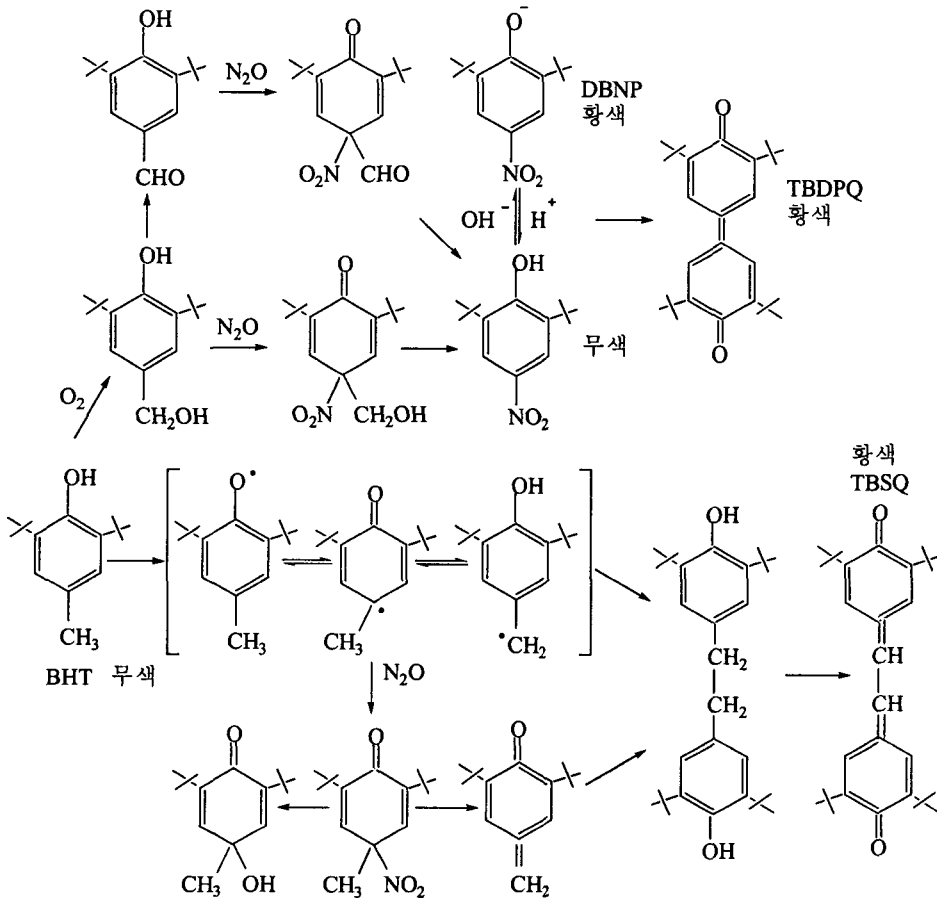


일본에서는 섬유제품의 포장재료에 주로 투명도가 높은 PP 필름이 사용되고 있지만, 사고품이나 필름으로부터 실제로 황변 물질을 추출, 분석한 보고에는 매우 적다.

BHT에 함침시킨 포를 JIS L 0855 방법에 따라 NOx 강시험으로 폭로시켜 황변을 발생시킨 시료에서는 상기의 3종류의 화합물이 검출되었다는 사실과 달리, 실제 사고품을 분석한 예<sup>15,16)</sup>에서는 TBSQ가 검출되지 않았다. 이는 TBSQ가 대단히 빛에 민감하다는 것과 관련이 있다고 생각되어진다.

최근 보고에서는 Bangee등<sup>17)</sup>이 PET/면 혼방 셔츠를 개봉하자마자 PE 주머니에 넣고 가스 난방중인 창고에 보관하는 모의 실험을 하여 그림 6에 나타난 바와같은 BHT 황변 반응 구조를 제안하였다. 그림 중에는 황변 물질 이외에도 약간의 황색이 착색되어 있거나 무색의 화합물이 다수 검출되어 있으며, 실제 대기오염 가스 폭로에 의한 황변은 더욱더 복잡한 반응을 보인다고 생각된다.

그림 6. 페놀계 산화방지제 BHT 황변의 반응구조



## 6. BHT 황변의 특징

소위 BHT 황변은 정성적으로는 다음과 같은 특징을 갖고 있는 것은 잘 알려져 있다. 황변 사고의 해석에서는 이러한 특징을 파악하여 원인물질을 BHT 황변이라고 특정하는 정성적인 판단재료에 사용하고 있다.

1. 황변은 선명한 레몬 옐로우 색이다.
2. 산, 알칼리에 대한 가역변화를 나타낸다. 황변은 일반적으로 산성 가스에서 감소되거나 감퇴되고 알칼리성 분위기(예를들면, 암모니아 가스)중에서 복색(複色)을 나타내거나 색이 증강한다. 즉, pH에 의해 가역적인 변화를 나타낸다. 이는 그림 6에 나타낸 바와같이 황변 초기에 생성하는 니트로 페놀이 바로 그런 특성에 해당한다.
3. 일광 폭로나 신선한 공기중에 방치시키면 소실된다.
4. 유기 용제에 쉽게 용해된다. 헥산, 시클로헥산, 스티렌 모노머, 메탄올, 아세톤, 퍼클로로에틸렌(perchloro ethylene), 백등유 등에도 용해한다.
5. 황변의 발생이 부분적이다. 포장재로부터 이염된 황변은 포장재내에 기류 이동이 용이한 곳에서 발생한다. 밀폐시킨 포장재의 봉한 부분에서는 황변이 적은 반면, 포장재의 접힌 부분(측면)을 따라서 보통은 U자형으로 황변이 보이며 포장재 바닥 부분과 가까울수록 황변은 감소한다.
6. 황변부분 근처에서는 살츠만 시약<sup>18)</sup>(술포닐산 또는 술포닐 아마이드, N-1-나프틸 에틸렌 디아민 · 2염산염 및 빙초산 산성혼합액)에 의한 NO<sub>2</sub>의 흡착을 나타내는 자외선의 정색반응이 관찰되어진다. 이는 대기오염의 자동측정 장치에서도 사용되고 있는 민감한 디아졸화 반응으로서, 정확성을 얻기 위해서는 흡착농도의 비색정량이 필요하다.

## 7. 산화방지제 BHT 황변의 사고 사례

BHT는 승화가 잘 일어나고 이염되어 섬유 제품에 쉽게 수착되고, 다시 대기중의 NO<sub>x</sub> 가스 폭로나 산화로 인해 최초로 황변이 일어난다. PET 트레이닝복의 봉제도 중 통풍 미싱의 고속회전침 순환 오일이 흰색선과 같이 점액상으로 부착되어 BHT 황변이 발생한 사례가 있다. 제품으로 출하할 때까지의 비축 기간에는 무관하며 하절기 고온시에도 봉제품에 황변이 일어나지 않았으나, 추 · 동절기 이후 봉제품에 황변이 발견되었다. 이는 부착된 BHT가 극소량이어서 보관중 하절기의 고온에서 미싱유와 함께 확산되고, 쉽게 승화 · 휘발되었기 때문인 것으로 생각된다.

BHT가 발포 우레탄이나 스판덱스 섬유에도 함유되어 있다는 사실은 잘 알려져 있다. 스판덱스(PU)는 여성용 속옷의 소폭 레이스나 마이크로 스트레치 테이프로서 옷단이나 끈 등에 많이 사용되고 있다. 따라서 PU 나일론 커버와 나일론 또는 레이온 교직물에서 자주 부분적인 황변 사고의 원인이 되고 있다. 소폭직물을 실험실 규모의 연속 염색장치나 소형 분무식 사염색기를 사용하여 가공기술적으로 극히 간

단히 염색할 수 있다고 하여, 공정 관리 또한 반드시 간단하다고 할 수는 없다. 원 인물질로서는 방사유제나 섬유에의 배합 BHT의 부생성물 2,6-di-*tert*-butyl-4-phenol(DTBP) 및 황변 물질 DBNP, TBDPQ가 분석시 검출<sup>19)</sup>되고 있다. PU 의 정련 부족으로 인한 결과로 생각할 수 있지만, 봉제전에 황변이 발견된 사례도 있으므로 봉제나 관리·유통단계에서 황변이 표면화되었다고 생각되어진다.

셀로테이프 등의 감압점착제에는 BHT 2량체(2,2'-methylene-bis-(4-methyl-6-*tert*-butyl)-phenol)가 사용되고 있다. 사고품을 자외선 형광등 조사하에서 관찰하면 사고품의 표면에 PP 포장제를 셀로테이프로 고정시킨 흔적이 명확히 검출되어진다. 셀로테이프의 점착제도포에 사용된 용제 톨루엔이 잔류하여 점착제중의 산화방지제가 용해됨과 동시에 PP 필름을 투과, 이염되었기 때문이라는 사실이 재현실험에서 확인되었다.

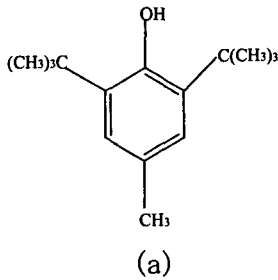
인공피혁이나 투습성발수 코팅이 된 의류에는 고전위의 산화방지제가 사용되고 있다. 이들 양자 모두 PU 수지를 사용하고 있으므로 경시적인 가수분해에 의한 박리 강도의 저하를 방지하기 위한 목적으로 자외선 흡수제도 같이 사용한다. 코팅층은 통기성 박막으로 표면적이 넓고 전위가 높은 산화방지제를 사용하였다 하더라도 조건만 성립된다면 황변은 발생한다. 봉제공장의 난방 가스에 의해 발생한 사례로는, 통상의 NO<sub>x</sub> 폭로에 의한 재현시험에서는 황변을 나타내었음에도 불구하고, 실제의 정색 시험에서는 선명한 분홍색이었다. 사용 산화방지제는 BHT계 4량체 (Tetrakis-methylene-3-[(3,5-di-*tert*-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionate]-methane)이었다. 분홍 변색은 최종적으로는 재현한 것이지만, 이외에도 면 100%티셔츠의 전사날염에서 반대면의 뒷쪽 표면 부분에 변색이 발생한 사례도 있다. 프린트 PU 필름의 가압 전사시, 열판의 형적힘을 방지하기 위해 전사대위에 둔 PU 수지 쿠션판에 접촉한 T셔츠의 뒤쪽 표면 부분에 이염이 발생한 것이다. 산화방지제의 정색은 종류나 반응과정이 상이하며 황변만으로는 한정되어 있지 않다.

값이 싼 골프 장갑은 예외이지만, 인공피혁제품의 NO<sub>x</sub> 황변이 거의 발생하지 않는다. 함침 패딩법에서 우레탄 수지를 첨가하였기 때문에, 생지두께에 대한 우레탄 수지의 적층도가 크게 다르고, 겉보기 단위표면적당 농도로 환산하면 산화방지제의 함유량이 높기 때문이라고 생각되어진다.

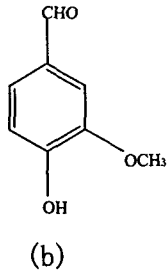
## 8. BHT 황변의 발생원-포장재료

BHT 황변의 오염원은 섬유 제품의 PP 포장재에 있는 경우가 많다. 산화방지제는 PP 수지와 상용성이 좋지 않고 상온에서도 승화, 휘발하여 포장재 내의 섬유제품으로 이염한다. 필름의 가스 차단성은 일반적으로 산소투과율로 나타내지만 大洞<sup>20)</sup>은 바니린이나 BHT를 포함시켜 검토하였으며 각종 필름 포장재나 황변 대책에 관하여 기술하였다. BHT 황변에서는 BHT 함유량이 전무하거나 적은 필름을 사용하는 것이 방지책이다. 문제가 많은 나일론 속옷이나 면 니트 속옷제품에는 연신에

그림 7. a)산화방지제 BHT와 b)바니린



a)4-methyl-2,6-di-*t*-buthylphenol  
 2,6-di-*t*-buthyl-1-hydroxytoluene  
 백색결정성 분말, 승화성, 불수용성, 헥산,  
 시클로헥산, 아세톤, 메탄올, 퍼클로로에틸렌,  
 백등유에 가용  
 융점:71℃ 비점:147℃/120mmHg,  
 265℃/760mmHg



b)4-hydroxy-3-methoxy-benzaldehyde  
 미방향성 백색 또는 침상결정, 미수용성  
 융점:81~82℃ 비점:285℃

의해 함유량을 반감시킨 2축연신 PP 필름(OPP)을 사용하고 있어서, 경험적으로는 실제 효과가 있다고 알려져 있다. 또한 최근 시판되고 있는 BHT 프리타입으로 일컬어지는 PP 필름에는 실제로는 BHT계 4량체형 산화방지제가 사용되고 있다.

곤포(裯包)재료의 골판지나 공예지에 함유되어 있는 리그닌의 분해 생성 물질 바니린도 천연 폐늘게 황변 물질이다. 한편 면 니트 생지의 포장재료로는 최근의 기능성 가공품은 통상 PE 라미네이트 크라프트지를 포장용으로 사용하고 있다. 이러한 크라프트지의 잘못된 사용으로 인하여 출하에서 봉제까지의 단기간 내에 바니린이 크라프트지로부터 면 니트로 이염되어 황변이 발생한 사례가 있다. 바니린도 승화성이 높고 BHT와 같이 황변 거동을 나타낸다는 사실은 잘 알려져 있지만 섬유제품의 보관중에 섬유나 마무리 가공제에 수착이나 흡착되어 황변이 일어난다.

## 9. 산화방지제 BHT의 이염성 평가

BHT의 이염성 시험에는 간편법으로서 가공제를 도포시킨 포 및 실리카겔 박층판상에 BHT 용액을 직접 적하하는 방법이 사용되고 있다. 적하시킨 시료를 일정시간 방치 후 공기산화나 NO<sub>x</sub> 폭로에 의한 발색을 가공제의 BHT에 대한 친화력으로 하여 평가한다. 단 미가공포에 잔류한 BHT 또한 황변을 일으키므로 평가가 곤란하다.

BHT의 이염성 평가를 위한 Wifling<sup>21)</sup>의 방법이 있다. 0.5% DTBP(2,6-di-*tert*-butyl-phenol) 알코올 용액에 함침, 건조시킨 여과지 또는 백포에 시험포를 중심에

샌드위치 형태로 끼우고 알루미늄막으로 감싼후 JIS 땀시험기에서 하중을 주고 이염시험(40℃×5시간)을 시행한다. 그리고 NOx 가스폭로(200ppm×5시간)후 암모니아 분위기중에 매달아 황변을 증강시키고, PE 포장재에 밀폐보관한다. 동시에 BHT 황변이 발생한 가공제처리포를 대조포로 사용하여 황변이 발현하는 조건하에서 시험포의 황변과 비교하면 평가가 용이하다. DTBP의 부착량이나 사용하는 건조기 등의 시험조건에 따라 이염은 상대적이다. 대조포를 사용하여 일정조건하에서 시험하여야 평가가 가능하다. DTBP 여지나 함침포는 시험시 매번 작성하는 방법이 보관상 편리하다.

최근에는 0.01% DBNP에 함침, 건조한 여과지로 시험포와 표준포를 개별로 샌드위치 형태로 끼워넣고 5kg 하중하에서 50℃±3℃×16시간 방치하는 간이 키트<sup>22)</sup>가 판매되고 있다. DBNP가 시료에 이염되면 가열에 의해 정색, 황변이 발생한다. 표준포가 황변을 일으키면 유효한 실험이며, 그레이 스케일을 대조시켜 황변을 평가한다.

## 10. BHT의 이염방지책

황변방지책에 대해서는 많은 특허가 공고되어있다. 다음과 같이 섬유 종류에 따라 다양한 방법이나 약제를 사용하거나 또는 이들을 조합한 특허가 많다.

### ① 섬유의 NOx 흡착좌석의 봉쇄

特公昭 55-47150호공보(도레이)는 잘 알려져 있다. 알킬황산 에스테르염 또는 술폰산 나트륨염에 의해 나일론의 말단 아미노기를 봉쇄한다.

### ② BHT 황변의 초기생성물 DBNP의 발색방지

불휘발성산이나 그 암모늄염 등을 사용하여 DBNP의 발색을 방지한다.

③ 황변성을 나타내거나 이염이 쉬운 매체가 되는 섬유유제 및 유연제등의 가공제 사용을 피한다.

④ BHT를 대체하는 비휘발성 산화방지제나 산화환원전위가 다른 각종의 산화방지제를 조합하여 사용한다.

DBNP의 발색방지에는 섬유의 산성화가 효과가 있다. 각종 BHT 황변 사고품의 실측 데이터에서는 변색 pH 범위가 6.4~8.4 이다. 소량의 증류수로 처리된 평판의 pH 전극상에 시료를 올려놓고 측정한다. 공정중의 오차를 고려하면 최적의 pH 범위는 최대 6.0≥pH≥4.0 이다. 전술의 샌드위치 시험에서는 이러한 pH 범위에서 처리포의 황변은 발견되지 않았다.

다만 황변방지제라 불리워지는 불휘발성산 중에는 강산성의 약제가 포함되어 있어, 가공제 처리욕은 pH=5.0±0.5~1.0 범위에서 주의하여 조제할 필요가 있다.

## 11. 형광증백제의 황변

Reinher<sup>23)</sup>는 폴리에스테르 형광증백포를 농도 36,000mg/L의 NOx 가스에 폭로시키고, 14일간 방치한 후 방치전·후의 형광백도를 반사율로서 측정하여 FBA를 무황변형, 가역적 황변형, 불가역 황변형의 3종류로 분류하였다. 사용한 가스 농도는 McEvan 등<sup>24)</sup>의 봉제용 FBA의 스크리닝 시험(폭로시간 10분)에 따라 사용하였으나, 실험 조건이 대기오염 가스 농도와는 극히 큰 차이가 있음을 지적하고 있다. 또한 불가역형, 가역형 황변의 발생 기구에 대해서도 문헌을 들어 언급하고 있다.

불가역형 황변에서 FBA는 스틸벤(stilbene)구조와 같이 탄소 2중결합을 가지고 있으며, NO<sub>2</sub>의 공격으로 2중결합부분에 부가화합물을 형성하지만, 다시 반응하여 부가 혹은 치환화합물이 된다는 것을 주장하고 있다. 반응은 NO<sub>2</sub> ≥ 2,000 ppm 농도, 경우에 따라서는 10,000 ppm 이상에서 일어난다.

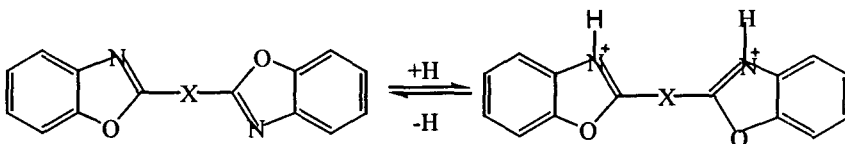
또한 고도의 산성하에서 가역 황변을 나타내는 벤조옥사졸계 C.I.FBA 135의 가역형 황변은 proton화 반응에 의해 발생할 가능성이 있다고 하였다.

C.I.FBA 135는 실제 불만사례의 경험을 미루어보아도 황변이 많이 발생하지만 실리콘계 발수제나 불소계 발수발유 가공제가 많이 사용되고 있어, 사용된 반응촉매나 수지가공촉매도 황변 촉진작용을 하기도 한다. 필자 등이 102 ppm 오더의 저농도시험을 한 결과 형광 강도의 저하-발광 저해와 황변이 발견되었지만 황변성은 낮았다.

Martini<sup>26)</sup>도 각종 PET 및 아크릴용 FBA에 대하여 같은 실험을 하였다. NOx 가스 농도 36,000 mg/L에 폭로하여 FBA의 황변은 가역적이라는 사실을 확인하였으나, 실제의 황변에 대해서 고농도의 NOx 폭로시험의 결과를 적용하는 것은 위험하다고 주장하였다. 염소표백에 대한 내구성을 가지는 아크릴 섬유용 FBA는 NOx 폭로시 거의 영향을 받지 않는다. 고농도 SOx 가스에 대한 영향은 FBA에 따라서 다양하게 나타났다.

폴리에스테르 섬유자체는 고농도 가스 폭로시에도 전혀 황변을 일으키지 않으며, 섬유상의 가공제 황변성의 검토나 사고의 재현실험에 대한 사용에 있어서 문제가 되지 않는다. 다만 스크리닝 실험에서는 될 수 있으면 저농도의 가스를 사용하는 것이 바람직하다. 참고로 상술한 무황변형 증백제는 상업적으로는 모두 저백도이다.

그림 8. 벤조옥사졸의 proton화 반응(가역형황변의 발생구조)



## 12. 셀룰로오스용 형광증백제의 황변

과거부터 수지가공 시에는 셀룰로오스용 FBA는 백도저하가 문제시 되어왔으며 통상 pH=4 전후에서의 백도 내구성을 목표로 하고 있다. NOx 폭로 시험과 같이 형광증백포에 산을 적하하여 황변을 관찰할 수 있다. C.I.FBA 135와 같이 산성도가 FBA의 proton반응과 관련이 있다고 추정되어진다. 표 1은 pH 측정용 산성표준액 (pH=4.01) 적하에 의한 황변시험 결과를 나타낸 것이다. 표를 보면 FBA는 모두 내산형을 선택하고 있고, 시각관정에서 pH=4.0 에서의 황변은 나타나고 있지 않으며 백도저하 또한 거의 나타나지 않는다. 다만 UV 조사하에서 형광강도의 저하가 현저하게 나타나는 FBA가 있다.

셀룰로오스용 FBA는 거의 Bis-amino stilbene-triazine계(I형)이다. 면섬유용 C.I.FBA 90 가공포를 NO<sub>2</sub>에 폭로한 결과를 그림 9에 나타내었다. 그림을 보면 자외부 흡수가 약간 변화되는 것과 함께, 가시부 440nm 부근에서 형광에 의한 반사율이 현저히 저하하고 있다. 이러한 저하는 자외부 흡수 변화의 크기가 적은 것으로 미루어보아 NO<sub>2</sub>에 의한 FBA의 분해가 아니라 NO<sub>2</sub>와의 어떠한 반응에 의해 FBA의 양자수율이 저하<sup>5)</sup>했기 때문이라고 생각되어진다.

표 1. 셀룰로오스 섬유용 형광증백제의 산적하에 의한 황변

C.I.FBA No.	관보고시 관리No.	CAS No.	화학구조 분류	염색농도	완충액적하 pH=4.0 시 감백도		반사율** 440nm
					(가시광)	(자외광)	
90	5-2703	72413-95-7	I	0.45%	○	△~×	104.2
223	5-2729		I	0.50%	△~○	△	106.5
357	5-4884		I	* 0.50%	○	△	106.8
216	5-2725		I	* 0.50%	○	△~×	107.7
271	5-4870		I	* 0.50%	○	△	100.8
113	5-2706		I	0.20%	△~○	×	103.1
191	5-2722		그외 38	1.00%	○	○	105.8
224	5-2730		I	0.20%	○	△~×	103.3
169	2-2718		I	* 0.60%	△~○	×	106.2
134	5-2709		3426-43-5	I	1.00%	○	×
351	5-4880	54351-85-8	VI34	* 0.70%	○	○	107.3

I형 : Sodium salt of Bis-(Amino Stilbene Triazine Sulphuric Acid)

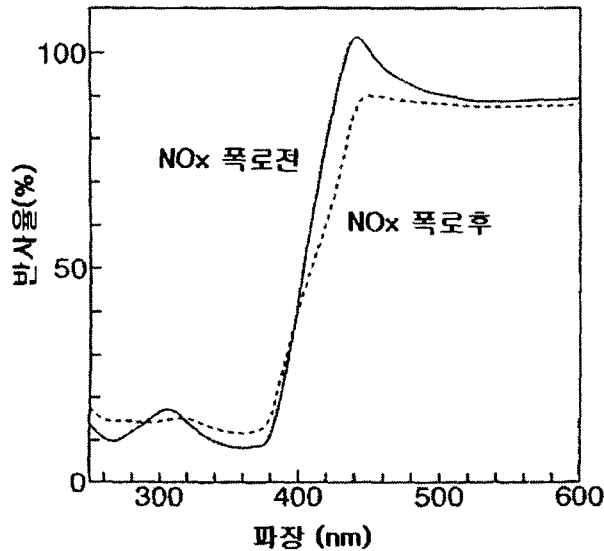
VI형 34 : Sodium salt of Bis-(Phenyl Stilbene Sulphuric Acid)

그 외 38 : Sodium salt of Bis-(Phenyl Triazol Stilbene Sulphuric Acid)

\* : 염색시에 20%o.w.f.망초 병용

\*\* : Shimadzu형광분광광도계 RF-5000

그림 9. FBA 90의 분광반사율( $\text{NO}_2$  폭로전후)



이러한 셀룰로오스용 FBA는 나일론에도 사용되고 있다. IV 34형·그 외 38형은 나일론/면 혼방품에도 사용이 가능하다. 특히 기타 38형 증백제는 아염소산 소다 표백과 병용이 가능하고 내산성 또한 양호하다.<sup>26)</sup>

$\text{NO}_x$  가스 폭로 시험에서 황변을 나타낸 나일론 속옷을 하루밤 방치시킨 후 황변이 소실된 경험이 있다. 사용된 FBA는 불분명하지만 이러한 경험에서부터 내산성도가 양호한 형광증백제는 나일론에 사용하여도  $\text{NO}_x$  가스황변에 대하여 방지효과가 있다고 기대되어진다.

### 13. 섬유 유제와 마무리 가공제의 황변

나일론 스타킹의 제편공장에서 동절기에 편기상에 편입되어있는 원사의  $\text{NO}_x$  황변이 발견되었다. 편 권취한 스타킹 원사를 포장한 골판지 상자내에서 상자에 접촉한 열(列)의 편에서 골판지 상자에 접촉한 면에서만 황변을 발견하였다. 원인으로는 불포화결합을 가지는 광물유계나 지방산계 윤활·평활제, 바니린 등으로 생각되어진다. 실제로 이들 사고품에 사용된 방사 유제나 가공사 유제 등의 섬유 유제에 대해서  $\text{NO}_x$  황변 평가를 시행했지만, 재현시험 결과에서는 이들 섬유 유제도  $\text{NO}_x$  황변을 나타내었다. 조성성분은 기밀인 관계로 자세한 내용을 알 수는 없지만 섬유 유제가 원인일 가능성이 매우 높다고 생각되어진다. 현재로서는 유제를 적극적으로 개선한 결과 황변 사고가 거의 나타나지 않고 있다.

면섬유용 마무리 가공제로서 아미노실리콘계 유연제가 판매개시 초기에는 염색포에서도  $\text{NO}_x$  가스 흡착하여 황변사고가 계속적으로 발생하였다. 수지 가공 촉매와



의 관련성도 있었으며 단시일내에 레몬 옐로우에서부터 다갈색변까지 변색하는 황변 사고였다. 이러한 가공제는 가공시 텐터 상에서도 열황변을 나타내었으며, 담색이나 형광제품에서는 변색이나 백도저하가 큰 결점이었다. 아미노기에 NOx 가스가 수착되어 니트론화나 니트로화 등의 반응이 일어났기 때문이라고 생각할 수 있으나, 이러한 내용에 관한 연구는 아직 보고되어있지 않다. 현재는 아미노기를 봉쇄한 다종의 변성 아미노실리콘을 사용하므로써 개선되고 있다. 그러나 현재의 소위 변성 아미노실리콘계 유연제의 경우에도 가공제 샘플을 화학실험실과 같은 장소에서 장기간 보관할 경우 흑다갈색의 침전물이 생성시키고 있어 황변사고의 가능성이 완전히 없어졌다고 할 수 없다.

한편 아미노실리콘계 유연제의 변성도와 유연성은 상반관계에 있으며 유화 또한 어려우므로 다른 유연제나 각종 타입의 유화제 등이 병용되고 있다. 이러한 이유 때문에 이들의 배합·병용제에 대해서도 황변성을 확인하는 것이 중요하다. 그러나 배합성분이 미량이기 때문에 충분한 황변시험을 거치지 않은 채 시판되고 있는 사례도 있다.

또한 가공제 제조회사는 경험적으로 유연제의 NOx 황변과 열황변은 상관성이 있으므로 NOx 황변과 열황변이 양호한 변성 아미노실리콘계 유연제는 내성이 있다고 한다. 그러나 제조사들이 NOx 황변에 대한 적당한 시험방법이나 평가법을 확립하고 있다고는 말할 수 없다.

Wilfling<sup>21)</sup>는 박층 실리카겔 판상에서 각종 섬유 가공제 및 다수의 방향족 화합물을 NOx 가스에 폭로하는 황변 시험을 한 결과, 거의가 색상변화를 보이지 않았다고 보고하였다. 그 중에서는 레몬 옐로우로 발색하거나 암모니아성 분위기에서 황변이 증강하는 BHT 황변의 특징을 나타내는 방부제, 산화방지제, 캐리어 효과를 나타내는 페놀계 화합물, 또는 치환이 불완전한 거의 대부분의 페놀 유도체와 일부의 방향족 아민류가 황변하고, BHT 황변과 같은 특징을 나타내는 것이 발견되었다.

셀룰로오스 섬유는 NOx를 수착하더라도 폴리에스테르와 같이 기질 자체는 황변이 발생하지 않아서 먼 니트용 마무리 가공제의 NOx 황변성을 알아보는 것은 비교적 용이하다. 마무리 가공포를 고농도 NOx 가스에 폭로시켜 PE 주머니 등에서 밀폐보관하면 먼은 장기폭로로 인하여 최종적으로 취화된다. 취화하더라도 황변이 보이지 않는다면 시험한 가공제의 황변성은 문제가 없다고 말할 수 있다. 단 형광제품에의 고농도 NOx 가스의 사용은 피하는 것이 좋다.

이러한 변성 아미노실리콘계 가공제나 합섬 섬유용 윤활제·평활제등의 가공제는 그 사용 목적에서부터 섬유 표면에 다량으로 존재하는 것이 요구되고 있다. NOx 황변은 그러한 섬유표면에서 발생하므로, 황변은 사용한 섬유조제류를 섬유표면에서 제거하면 소실되어진다.

#### 14. 대기 오염 가스의 섬유 제품에 대한 영향

대기오염에 의한 NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> 가스의 증대는 황변 및 변퇴색 등 염색 견뢰성에만 관계하는 것이 아니라, 나일론의 염색성 저해 등과 같은 현상의 발현에도 관계된다. 해외 문헌에서는 나일론 카펫의 O<sub>3</sub> 산화에 의한 변퇴색 사고에 대한 사례가 가끔씩 보이고 있다.

나일론의 염착저해는 숙성(aging)<sup>27)</sup>으로 잘 알려져 있지만 카펫 원사 치즈나 가공사 교직 트럼타후타 등 부푼(嵩高)직물에 사고가 많이 발생하고 있다. 나일론 염착좌석의 말단 아미노기가 NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> 등의 산성가스의 흡착에 의해 음이온성기로 봉쇄되어 산성 염색등의 이온성 염료의 염착저해가 나타난다. 단 분산염료로서는 염색이 가능하다. 개방 대기중에서 장기간 보관시 발생한 롤 권취 원반에서는 직물 변부의 황변이나 염착률 저하부분에 형광발광이 관찰되어진다.

최근에는 면/PU 커버 나일론 가공사 교편 스무드에서 발생되어지고 있다. 과산화수소일욕 정련표백후 산성합금속착염료에 의한 염색에서 환편니트의 접힌 부분이 편입, 통과할시 H자형 및 코스방향으로 표리부분이 교호적으로 담색으로 염색되어진다. 이는 단기간의 보관중 발생한 것이지만, 동색 염색에서는 눈에 띠지않을 정도의 염색성 저하가 일어난다. 부푼직물과 면교편 니트의 공통점은 통기성이 좋다는 점이다.

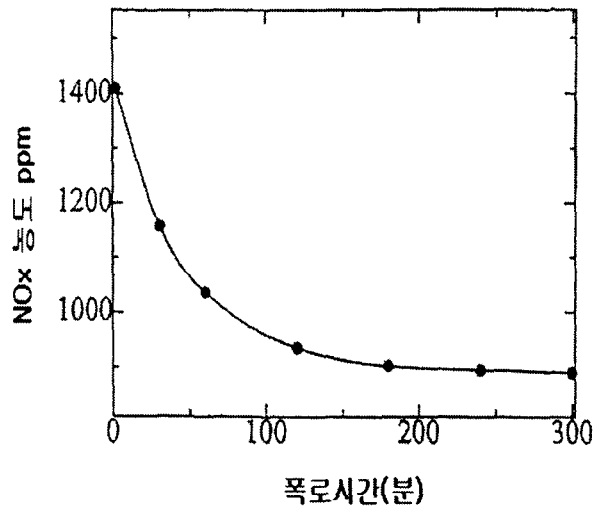
NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, O<sub>3</sub> 와 말단 아미노기의 이온 결합은 알칼리 세정 등에서 해리되고, 재염색에 의해 수정이 가능하다. 폭로가 장기간 계속되면 O<sub>3</sub> 의 경우에는 단순히 아미노기의 봉쇄에 끝나지 않고 어떠한 형태로 아미노기의 산화가 일어나므로 수정이 곤란하게 된다. 이러한 나일론의 가스 흡착은 엄밀히 말하면 나일론의 제조직후부터 발생하기 시작한다. 보통은 원사나 원반을 PE 필름으로 밀착보관시켜 방지하고 있다.

#### 15. NO<sub>x</sub> 가스 폭로 시험

시험용의 NO<sub>x</sub> 가스의 공급원은 가스 분배가 적당하다. 저농도 가스의 경우에는 용기가 철제이므로 분배내부에서의 경시적인 가스 농도의 저하가 문제가 있다. 고농도 가스로부터의 희석 가스 공급은 표준 가스 조절용 보급 튜브(Permeation tube) 방식<sup>28)</sup>을 사용하면 된다. 장치의 가격이 문제가 되지만 희석도를 자유롭게 설정할 수 있으며 정량적으로 가스를 연속 공급할 수 있다는 이점이 있다.

JIS NO<sub>x</sub> 가스 견뢰도 시험용기는 밀폐를 위하여 덮개 부분에 실리콘 고무를 사용하고 있다. 시험을 행하지 않을 시에도 시험 용기내의 가스 농도는 경시적으로 감쇠하며 이는 가스가 고무에 흡착되기 때문이라고 생각되어진다. 이에 대한 결과는 그림 10에 나타내었다. 가스 발생기에 실린저를 주입시키는 방식으로 NO<sub>x</sub> 가스 폭로를 실시한 경우에는 이점에 대한 주의가 필요하다.

그림 10. JIS L 0855 시험용기의 NOx 농도변화

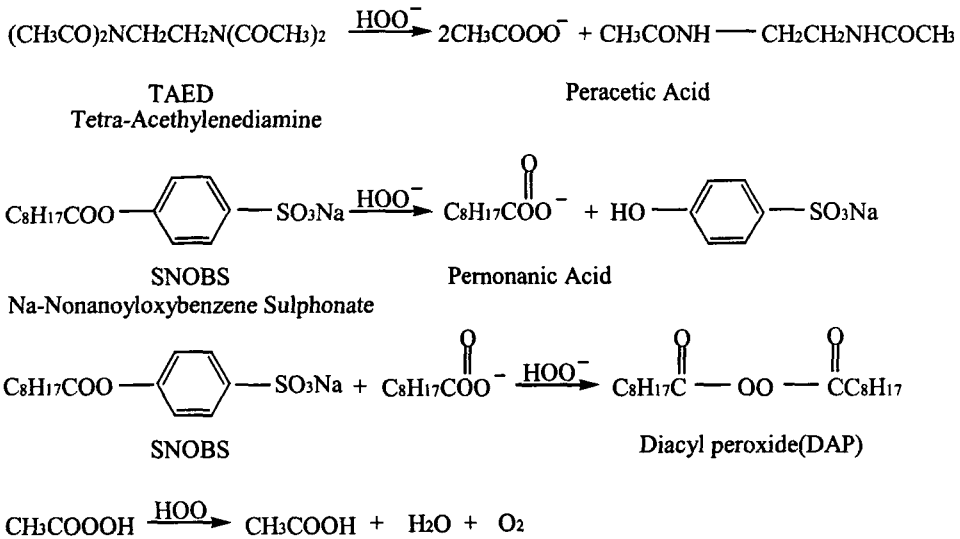


또한 NOx 가스 폭로에 의한 재현시험에서는 사용하는 가스 농도나 수분 존재 유무가 문제가 된다. 자동차의 배기가스 중에는 60~150 ppm 정도의 NO<sub>2</sub>가 함유되어 있지만, 이 배기가스를 밀폐하면 이대로 황변 시험 가스 폭로(1~6시간)에 사용할 수 있다. 이 경우 수분의 공존이 특징이지만, 하절기의 고습도일때 주의가 요구되어 진다는 점이 난점이다. 배기가스 중의 수분이 시험용기내면에 응축되기 때문에 섬유측에는 가스가 거의 흡수되어지지 않으며, 이는 섬유와 응축수 간의 NOx 분배비가 응축수 측에 치우쳐버리기 때문이다. 기온은 20℃ 이하가 적당하며 시료가 용기와 직접 접촉하여 젖지않도록 한다. 배기 가스는 복합가스이므로 NOx 만의 문제는 아니기 때문에, 엄밀한 시험 방법이라고 말할 수는 없지만 사고품의 재현 시험용에 다수 이용된 실적이 있는 방법이다.

## 16. 과산화수소표백에 의한 황변사례

최근 합성세제에는 구미(歐米)형의 세제와 같은 과탄산 나트륨이 더하여져 과산화수소의 활성화제 TAED 및 SNOBS를 배합한 세제가 시판되고 있다. 또 산소계 표백제로서 과산화수소에 이들 활성화제를 배합시킨 새로운 타입의 산소계 표백제도 출현하고 있다. 과산화수소가 합금속반응염료나 무쇠, 녹청 등 금속촉매의 작용으로 급격히 반응하고, 셀룰로오스 섬유의 취화 문제를 발생시킨다는 사실은 잘 알려져 있다. 구미(歐美)에서도 가정의 생에너지화에 따라서 세탁온도가 저하하고 있다. 표백효과의 면에서도 종래의 산소계표백제 배합세제에 대해 재인식화되어 과산화수소와 반응하여 상온에서도 표백 효과가 높은 유기 과산을 발생시키는 활성화제가 새롭게 배합되었다. 이에 따라 구미에서는 셀룰로오스 섬유의 취화 사고가 많이

그림 11. 산소계 표백활성화제 : TAED와 SNOBS



발생하여 문제<sup>29)</sup>시 되었다. 일본에서는 십수년전에 산소계 표백제 배합세제에 의한 취화 사고가 다발하여 오랫동안의 행정지도를 통하여 표백제와 세제를 별개로 판매하도록 한 경험이 있다.

그러나 2, 3년전부터 이러한 산소계 표백제와 활성화제를 배합한 구미형 합성세제가 시판되고 있는 실정이다.

표백제를 병용한 가정세탁에서 T셔츠 신제품에서 전체적으로 백도가 저하하였으며 부분적으로는 선황색의 NOx 황변과 같은 황변 사고가 발생하였다. 황변 사고는 과탄산소다나 표백제를 배합한 시판 합성세제 또는 과산화수소표백제에서 재현되어졌으며 실제로는 새롭게 배합된 활성화제와는 무관하며 과산화수소계 UV 조사에 의한 FBA의 분해로 인한 황변이다. 오래되었으면서도 새로운 문제로서 과거 문헌에도 아크릴 스커트의 황변 사례가 기술<sup>30)</sup>되어 있다.

활성화제는 공업용 과산화수소의 저온표백을 목적으로 보고<sup>31,32)</sup> 및 발표되어지고 있다.

## 17. 최근의 황변사례-PP 옷걸이

클리닝용 옷걸이에서 흑색의 발포 우레탄 쿠션재의 커버로부터 PU의 BHT 이염에 의한 선명한 색상의 황변 사고가 발생한다는 사실은 비교적 잘 알려져 있다. 최근에는 재활용 PP 에코 옷걸이에 의한 황갈색의 이염사고가 발생하고 있다. 에코 옷걸이는 각종의 회수 PP를 배합시켜 제조하기 때문에 대부분이 흑색이다. 일본제의 옷걸이를 수출 후, 봉제품에 부착하여 수입한다. 그리고 고객에게 판매시에는 다

표 2. 과산화수소에 의한 황변 재현 시험

시판표백제 세제	산소계표백제		세제+과산화수소표백제
	분말산소계표백제+ 과탄산나트륨 2Na2CO3 · 3H2O2	액상표백제+ 과산화수소(B) H2O2	산소계표백제+배합세제+ (B)혼합비 2Na2CO3 · 3H2O2+H2O2
pH	15%액 pH=10.05	1:3 부액 pH=6.65	7.5%액+(B)1:4부액 pH=9.85
황변도	황변	황변대(大)	황변대(大)
백도	백도저하	백도저하	백도저하

직사일광 하에서 상온 240분 침지방치. 욕비=12:1, 액면부터 노출시킨 부분이나 액이 남아있는 부분에서 황변이 발생한다.

표백비:TAED=tetra-acetythylenediamine(歐州型),SNOBS=Na-nonanoyloxybenzene(米國型)의 배합을 표시

시 회수하여, 차아염소산소다액으로 소독하고 수출 재사용을 반복하고 있다. 에코 옷걸이는 환경에 좋은 재활용의 일환으로서 물론 국내에서도 사용되고 있다.

사고품은 면/PU 혼방(95:5) 형광신제품이나 PET/면/PU 혼방(60:35:5) 신제품으로 베이지색의 블라우스이다. PU 쿠션커버의 유무와는 관계없이 옷걸이와 접촉한 어깨 부분이나 옷깃의 부분이 황갈색으로 변색하였다. 옷걸이에 걸린 PET/면 혼방 블라우스에 걸어놓은 투명 PP 포장재 커버에 옷걸이가 걸린 형태 그대로 FBA가 이염되었으며 또한 옷걸이와 직접적으로 접촉되지 않은 옷깃부분부터 두겹으로 접은 외부 옷깃부분까지 짙은 황갈색의 이염이 발견되었다. 이러한 사고는 옷걸이에 함유되어 있던 황갈변물질이 승화하여 포장재내 기류에 의해 블라우스에 이염되었기 때문에 발생되었다고 확신되어진다. 면 95% 블라우스(內地봉제)의 황변에는 유연제가 흡착제로서 작용하고 있다는 사실은 쉽게 추측가능하다. PET 혼방 수입품의 사고는 해외에서 수출할때 컨테이너 수송과 관계가 있다고 생각되지만, 국내봉제품의 경우에도 옷걸이에 걸어서 운송할때 운송차에 의한 운반이나 저장중의 사고라고 추측되어진다.

에코 옷걸이 및 순정 PP 옷걸이에서는 BHT가 각각 51.83, 27.99 ppm 검출되었다. 저장중 승화건뢰도 시험에서는 면 95% 블라우스에서는 황색, 다른 옷걸이 제조사로부터 수입한 옷걸이에서는 감색의 승화성 물질이 이염되었지만, 수입사고품의 옷걸이에서는 착색물질이 검출되지 않아 그 원인은 밝혀지지 않고 있다. 원착 PET의 제조에서는 안료 이외에 심색화를 위해 분산염료를 착색에 사용하는 경우가 있

으므로 안료 레이크나 분산염료의 승화이염에 따른 결과로 생각할 수 있다. 그러나 PET/면 혼방 블라우스의 황갈색 부분의 DMF 추출이 실패로 끝났기 때문에 원인 물질은 현재 불명으로 남아있다.

## 18. 결론

섬유제품에 대한 소비자의 착용, 취급이나 보관중 발생하는 불만 사고는 현상면에서 연구한 결과, 사고의 분석예를 제조 회사의 입장에서 보면 상식적인 제품상의 공정내용이나 품질관리상의 중점 포인트를 간과하는 경우가 많다. 이러한 이유 때문에 원인의 가능성 파악이 복잡하여 사고를 더욱더 해결하기 어렵게 만드는 사례도 자주 눈에 띈다. 다양한 황변 사례를 소개하였지만 제조면에 관련시켜 기술한 것이 많았던 점은 사고의 원인을 명확하게 밝힌 후 그 배경을 아는 것이 중요하다고 생각하였기 때문이다.

BHT 황변에만 제한되지 않는 섬유제품의 황변 사고는 원인이나 발생기구가 명확하게 해명되었다고는 말할 수 없으며 이후에도 계속하여 연구되어야 할 필요가 있다고 여겨진다. 이러한 구명에는 고도의 정밀분석기술 전문가의 도움이 필요하지만, 그전에 개개의 현상에 대한 사고품 시료의 정확한 데이터의 수집이 중요하다는 사실은 말할 필요도 없다. 이 자료가 황변 사고에 대한 실제적인 지식을 넓히고 불만사고의 정확한 원인 추적에 도움이 되었으면 한다.

## 참고문헌

1. 岩田 彬:色の変化と染色堅牢度, 染色工業 48 (2000 No.10) p.122~132
2. 岩田 彬:纖維製品の苦情處理技術ガイド(7), (8)黃變苦事故の原因と對策, 染色工業, 36(No.2 1988) p.92~104,(No.3) p.126~138
3. Salvin, V.S., The Effects of Air Polutants on Textiles:Whose Problems ?, Text.Chem.&Colorist, 4(1972 No.10) p.225~228
4. Salvin, V.S., Yellowing of White Fabrics due to Air Pollutions, Book of Paper of 1974 National Technical Conference(AATCC), p.40~51
5. 上田充夫, 小林弘明, 岩田 彬, 脇田登美司:酸化窒素ガスのナイロン纖維への吸着へのと反應, 纖維學會誌, 50(1994 No.10) p.464~469
6. 上田充夫, 梶原宗爾, 岩田 彬, 脇田登美司:衣料品の環境中のガスによる黃變に関する研究, デサントスポーツ, 16(1995) p.20~34
7. 本行節暉, 森脇紘輝:窒素酸化物による綿用各種染色藥劑の変退色, 岡山県工業技術センター:平成4年度技術指導施設費補助事業成果普及講習會テキスト, (1993/3) p.16~27
8. Malik, E.P.:The Yellowing of Indigo dyed Acid Washed Denim, Paper presented AATCC Symposium on Garment Processingm Nashville, Tenn.,

Nov.1990, (Advance in Wet Processing Technology, Text. Chem. & Colorist, 23(1991 No.1)) p.23~29

9. Reidies, A.H., D.Jensen, M.Guisti:How Oxidation of Indigo Contributes to the Yellowing of Acid Washed Denim, Text.Chem.&Colorist, 24(1992 No.5) p.26~30

10. Rucker, J.W., H.S.Freeman, W.H.Su:Evaulation of Factors Contributing to the Light-Induced Yellowing of Whitewashed Denim, Part I :Identification of Extractable Organics and Metal Ions, Text.Chem&Colorist, 24(1992 No.9) p.66~71

11. Henmann, T.J.:Melt Stabilisation of Polypropylene Dev., Polymer Stab.1(ed. Scott, G) Applied Science Pub., London, Chapter. 2(1979) p.39~99

12. Wagner, H.:Cause of Yellowing of Pure White and Pastel Coloured Textiles in Storage, Melliand Textilber, 63(1982 No.6) p.291~293, E283~285

13. Schmidt, E., Gelbe Flecken auf Gelagerten Weissen Textilien, Textilber., 63(1982 No.6) p.254~257

Ciba-Geigy, Yellow Stains on White Textiles in Storage, 6286E(1982)

日本チバガイギ-(株)社内資料：黄山吉徳訳編，酸化防止剤に起因する繊維製品の黄變について，(1993/12)

14. Smeltz, K.C.:Why Do White Fabrics and Garment Turn Yellow during Storage in Polyethylene Bags and Wrappings?, Text.Chem&Colorist, 15(1993 No.4) p.52~56

15. 佐々木和実：高速液体クロマトグラフィ-及びガスクロマトグラフィ-/質量分析法による繊維製品中の黄變物質の分析，分析化学，45 No.12 p.1121~1126 (1996)

16. 倉原俊次：樹脂中，環境中の溶剤，添加剤分析，日本分析工業(株)策 11~14回 JAI セミナ-テキスト p.90~108 (1991)

17. Bangee, O.D., V.H.Wilson, G.C.East, I.Holme:Antioxidant-induced Yellowing of Textiles, Polymer Degradation & Stability, 50(1995) p.317~317

18. JIS K104 排ガス中の窒素酸化物測定方法

19. 佐々木和実：未発表，個人的コミュニケーション (2001.3)

20. 大洞正樹 包装材料から見た繊維製品の黄變対策，織消誌，33(1992 No.10) p. 533~539

21. Wilfiling, A.:Yellowing of Textiles during Storage-Investigation of the Yellowing Tendency of Textile Goods, Textile Finishing Chemicals and

Packing Material, Int. Textile Bull., During/Printing/Finishing, (1987-2) p.83~93

22. Yellowing Test Kit, James H. Heal & Co. Ltd., Richmond Works, Hlifax, W. Yorkshire HX36EP, England, Fax:01422 352440

代理店:(株)グロツツ・ベッケルと ジャパン

E-Mail:sales-3@groz-becket.co.jp

23. Reinehr, D., E.Schmidt:Performance of Fluorescent Whitening Agent for Polyester in a Yellowing Test with an Unrealistically High Concentration of Nitrogen Oxides, JSDC, 102(1986 Sept.) p.258~263

24. MacEvan, J., W.Murdoch:A Screening Test for Substances that can cause Yellowing of White Textiles during Storage, JSDC, 97(1981 June) p.279~282

25. Martini, T., Reflectance Curves of Optically Brightened Synthetic Fiber materials after-treatment with Nitrogen Dioxide and Sulphur Dioxide, "Update of Yellowing" , Textile Progress, 15(1987 No.4) p.16

26. Mercer, A.V.:Fluorescent Brightening Agents;Colourants and auxiliaries, Organic chemistry and application properties, (ed. Shore, J) SDC, 2 Auxiliaries (1990) p.471~511

27. Makansi, M.:Effect of Ageing on Dyeability of Nylon Yarn, Text.Chem.&Colorist, 8(1986 No.1) p.27~35

28. 日本工業規格:JIS K 0225 希釈ガス及びゼロガス中の微量分析測定方法

29. Bevan, G.:Colour-It ll all come out in the Wash!, JSDC 115(May/June 1999) p.151~153

30. ライオン(株)家庭科学研究所刊:洗濯失敗事例集, 「酸素系漂白剤と日光による黄変」(1980/06) p.15

31. Cai, J.Y., D.J.Evans & S.M.Smith:Bleaching of Natural Fibers with TAED and NOBS Activated Peroxide System, (Dec. 2001) p.31~34

32. Wang, J., N.M.Washington:Hyrohobic Bleach System and Textile Preparation:A Discontinuity in Fabric Care, AATCC Reviw, (June 2002) p.21~25