

셀룰로오스용 반응성염료와 환경영향

모 중 환

1. 서 론

새 천년을 목전에 두고 전세계는 지구의 환경 보존에 커다란 관심을 집중하고 있다. 과학의 발달과 더불어 산업발전이 놀랍게 발달되고 우리의 생활도 아주 편리하게 되어짐에 따라 자연의 아름다움보다 우리생활에 직접적으로 영향을 끼치는 편리함, 경제적인 이익과 미적인 요인을 더 추구하게 되었다. 따라서, 산업사회의 발전은 자연환경보다는 인간 생활의 편리함과 이윤추구를 우선으로 한 결과 우리의 자연은 많이 훼손되었고 우리 생활의 커다란 장애로 다가오고 있다. 자연환경을 보존하려는 움직임이 최근 각 산업 분야에 더욱 높아지고 있는 가운데 환경규제, 안전규제 등 이들과 관련되는 법규제가 염료 및 염색관련 섬유업계에 있어서도 강화되어 안전과 동시에 환경친화력이 있는 제품의 사용과 가공이 권장되고 있다. 그 중에서 환경오염문제와 가장 밀접한 분야가 바로 화학산업인데 그 중에서도 우리에게 가장 많이 거론되어 왔던 산업의 하나가 염료 및 염색폐수처리 관련분야라고 할 수 있다. 수 년 전부터 독일 정부에서는 발암성 염료 중간체 사용 및 이들을 사용한 염료의 사용을 엄격히 규제하고 있다[1-3]. 이들 염료는 대부분 직접염료, 산성염료 및 분산염료 등으로 반응성 염료에 끼친 영향은 실제로 크지는 않다고 볼 수 있으나 일부 분산, 산성, 직접염료의 경우 인체에 유해하다는 결과가 보고되어 이들 염료의 사용을 전면 금지하고 있다(Table 1).

이와 관련하여 환경친화적인 섬유제품을 관리하기 위한 환경마크(Eco-labeling)제도가 독일을 중심으로 한 선진국가에서 강력하게 실시되고

Table 1. 규제아민을 포함하는 염료

Acid Dyes	
Colour	C.I generic number
Red	4,5,26,224,35,73,85,104,114,115,116,119:1,128,148,150,158,167,264,265,420
Violet	12,49
Brown	412
Black	29,94,131,132,209,232
Orange	156,165
Azoic Dyes	
Diazo Component	11,12,20,24,41,48,112,113
Basic Dyes	
Yellow	2,82,103
Red	9,42,76,111,114
Brown	4
Disperse Dyes	
Blue	1,3,7,26,35,102,106,124
Yellow	1,3,7,9,23,39,49,54,64,56,218
Orange	1,3,37,76,60,149
Red	151,221
Direct Dyes	
Yellow	1,24,48
Orange	1,6,7,8,10,108
Red	1,2,7,10,13,17,21,22,24,26,28,37,39,44,46,62,67,72
Violet	1,4,12,13,21,22
Blue	1,2,3,6,8,9,10,14,15,21,22,25,35,53,151,160,173,192,201,215,295,306
Green	1,6,8,8:1,85
Brown	1,1:2,2,6,25,27,31,33,51,59,74,79,95,101,154,222,223
Black	4,29,38,91,154

*짙은색:발암성,알레르기성,급독성염료[3]

Environmental Aspects of Reactive Dyes / Joshua H. Mo

(주)경인양행 연구소 연구소장, (157-040) 서울 강서구 염창동 112-31, Phone: (02)3665-4001, Fax: (02)3664-2725, e-mail: joshua@kyungin.co.kr

있다. 현재는 민간주도의 Oeko-Tex Standard 100(Figure 1, Table 2와 3),(<http://www.oeko-tex.com/home.html>), Toxproof, Ecoproof 등이 섬유업계의 환경마크로 인지되고 있다. 규제 유해발암성 아민의 수가 20여 품목이지만 최근들어 염료를 사용하고 있는 업계에서는 24가지 품

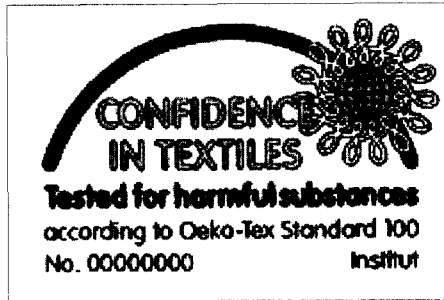


Figure 1. Oeko-Tex Standard 100 마크.

목으로 늘여 이들에 대한 규제를 요구하고 있고, 환경관련 규제, 안전규제, 법관련 규제가 더욱 강화되고 있다.

한편, 전세계적인 환경관련 염료 및 유기안료 제조업자들의 단체인 ETAD(the Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigments Manufacturers)(<http://www.etad.com/index.html>)가 1974년에 설립되어 염료나 안료가 인체나 환경에 미치는 영향을 최소화하기 위해 힘써오고 있는데 국내에서는 경인양행(<http://www.kyungin.co.kr/>)을 비롯하여 일부 염료업계에서 이 단체에 가입하여 아무리 이익이 남는 제품이라 하더라도 인체에 해가 되는 제품생산이나 공정 및 중간체 사용은 일체 중단하는 등 이익보다는 환경보존을 위한 최대의 노력을 기울이고 있으며 환경 친화적인 제품을 개발하고 있다[3-5].

Table 2. Oeko-Tex Standard 100(Arylamines 규제치 : 155 mg/kg)

	Arylamines	CAS No.	
1	4-Aminodiphenyl	92-67-1	
2	Benzidine	92-87-5	
3	4-Chloro- <i>o</i> -toluidine	95-69-2	
4	2-Naphtylamine	91-59-8	
5	<i>o</i> -Aminoazotoluene	97-56-3	
6	2-Aminino-4-nitrotoluene	99-55-8	
7	<i>p</i> -Chloroaniline	106-47-8	
8	2,4-Diaminoanisole	615-05-4	
9	4,4'-Diaminodiphenylmethane	101-77-9	
10	3,3'-Dichlorobenzidine	91-94-1	
11	3,3'-Dimethoxybenzidine	119-90-4	
12	3,3'-Dimethylbenzidine	119-93-7	
13	3,3'-Dimethyl-4,4'-Diaminophenylmethane	838-88-0	
14	<i>p</i> -Cresidine(2-Methoxy-5-Methylaniline)	120-71-8	
15	4,4'-Methylene-bis-(2-Chloroaniline)	101-14-4	
16	4,4'-Oxydianiline	101-80-4	
17	4,4'-Thiodianiline	139-65-1	
18	<i>o</i> -Toluidine	95-53-4	
19	2,4-Toluylenediamine	95-80-7	
20	2,4,5-Trimethylaniline	137-17-7	
21	<i>p</i> -Aminoazobenzol	60-09-3	
22	2-Methoxyaniline(<i>o</i> -Anisidine)	90-04-0	
23	2,4-Xylidin	95-68-1	소비자요구
24	2,6-Xylidin	87-62-1	소비자요구

Table 3. Oeko-Tex Standard 100 한계치(97년 2월 개정)

	I	II	III	IV
	어린이 용품	피부에 닿는 품목	피부에 닿지 않는 품목	장식품
PH	4.0-7.5	4.0-7.5	4.0-9.0	4.0-9.0
중금속(PPM)				
Sb	5.0	10.0	10.0	10.0
As	0.2	1.0	1.0	1.0
Pb	0.2	1.0	1.0	1.0
Cd	0.1	0.1	0.1	0.1
Cr	1.0	2.0	2.0	2.0
Cr(VI)	0.05	0.05	0.05	0.05
Co	1.0	4.0	4.0	4.0
Cu	25.0	50.0	50.0	50.0
Ni	1.0	4.0	4.0	4.0
Hg	0.02	0.02	0.02	0.02
Colour fastness(Staining)				
Water		3	3	3
Acidic perspiration		3-4	3-4	3-4
Alkalic perspiration		3-4	3-4	3-4
Rubbing, dry	4	4	4	4
Rubbing Wet	2-3	2-3	2-3	2-3
Saliva and Perspiration	Resistent			

**Oeko-Tex Standard : 염색가공후의 섬유제품에 있어서 아조염료 혹은 아조안료가 환원분해로 생성되는 유독한 22종류의 방향족 아민을 가지고 있는 발암성 염료, 알레르기 염료, 급성독성 염료, 중금속 염료 등의 염료사용 금지를 하고 이들 발암성아민의 양이나, 중금속의 함량의 기준치를 정하고 기준치 이상이 되는 염료의 사용을 금지하는 규격이다.

2. 반응성염료의 개발 방향

반응성염료가 시판되기 전에는 셀룰로오스용으로 황화염료, 직접염료, 배트염료, 아조익염료 등이 사용되었는데, 지금은 반응성염료가 대부분을 차지하고 있다. 황화염료의 경우, 선명성이나 염색성이 떨어지고 무엇보다 환경오염에 심각한 영향을 주기 때문에, 직접염료의 경우는 염색성

은 우수하지만 견뢰도가 매우 낮기 때문에, 아조익염료는 선명하기는 하지만 염색성이나 견뢰도 면에서 그다지 우수하지 못하고, 배트염료는 견뢰도는 우수하지만 선명성이나 염색성이 우수하지 못하기 때문에 사용량이 크게 줄었다.

반응성염료란 염료중의 반응기와 섬유가 공유 결합을 하여 염착되는 염료를 말한다. 대부분 셀룰로오스 섬유(면, 레이온, 마)에 사용되는데 일부는 양모나 견 등에도 사용되고 있다. 반응성염료는 1970년대 전반기 까지는 각 염료제조사로부터 새로운 염료가 계속 발표될 정도로 활발하게 개발이 진행되어 왔으나 1978년 이후 종래의 반응성염료의 결점을 개량하는 방향으로 연구가 전개되고 있다. 또한, 기존염료의 새로운 포물레이션에 의한 그레이드를 높이는데 주력하고(액상품, 고농도품, 넌다스품, 그레뉴얼타입) 있다. 이것은 염료제조 공장뿐 아니라 염색가공공장의 작업환경개선, 에너지 비용절감 등 수요자의 요구에 의한 것이라고 할 수 있다. 현재로서는 새로운 반응기의 개발로 신물질이 될 경우 인체의 유독성 시험비용을 포함하여 엄청난 등록비용으로 새로운 반응기 개발에 의한 새로운 반응성염료의 개발이 이루어지지 못하고 있으며, 또 다른 측면에서는 가격적인 면에서 도저히 기존의 반응성염료의 벽을 넘을 수 없는 한계성도 있다.

반응성염료는 과거에 질적인 면만을 고려하여 개발하다가 이제는 염료합성 과정부터 염색공정에 있어 발생하는 모든 문제를 고려하고, 생태학적 면과 경제적인 면, 그리고 제품의 질적인 면을 함께 고려하여 개발하지 않으면 그 효용가치를 인정받을 수 없게 되었다.

반응성염료는 침염, 날염, 연속염색에 적용될 수 있으며 염색법에 따라 다른 반응성이 요구되는데 일반적으로 염색 특성상 다음과 같은 관점에서 개발되어 왔다.

- 색상이 선명할 것
- 재현성이 우수하고 타 염료와 상용성이 우수할 것
- 모든 색상을 다양한 염색방법에서도 만족할 것
- 고착률이 우수할 뿐 아니라 저욕비에서도 염

- 색이 가능하여 폐수발생량이 작을 것
- 세정성이 우수하여 미 반응염료 혹은 가수분해된 염료가 쉽게 제거 될 수 있을 것
- 산, 알칼리에 대한 안정성이 우수할 것
- 물에 대한 용해도가 높고, 염에 대한 영향이 작을 것
- 염료와 섬유사이의 결합이 안정하여 외부 환경변화(열, pH, 빛 등)에 대해 영향이 작을 것
- 작은 양으로도 농색의 염색이 가능할 것
- 염색공정이 간단하여 에너지 사용량이 작을 것

위의 조건들은 주로 반응기 부분과 색소모체와 관계되는데 우수한 반응기와 우수한 색소모체의 균형이 잘 이루어져야 좋은 염료가 된다[6-8]. 최근, 분산염료와 함께 반응성염료의 사용이 급속히 확산 되고 있는데 이는 무엇보다 사용법이 간단하고 색상이 밝고 견뢰도가 우수하여 색상의 다양성에 기인한다. 또한 면 소재의 인기, 특히 외출복과, 스포츠웨어 부분의 패션 경향에 힘입어 가속화 되고 있다.

현재, 반응성염료 개발에서 가장 관심의 대상이 되고 있는 것은 염료생산시 폐수 발생량이 작

고 중금속이나 유해화합물이 포함되지 않은 염료이며, 염색할 때 염을 비롯한 조제의 양을 줄이고[9-12], 반응성염료의 고착률을 높이는데 관심을 집중하고 있다. 또한, 염색업체에서도 새로운 염색법, 새로운 염색기 개발 등을 통해서 염착률을 높이는 연구를 통해 폐수를 최소로 하기 위한 노력을 하고 있다[13-19].

3. 반응성염료의 특징

지금까지 많은 반응기가 개발되었지만 현재 사용되고 있는 반응기는 적은 편인데, 그 중에서 비닐술폰계와 트리아진계가 가장 많이 사용되고 있다. 그 이유는 무엇보다 저렴한 가격으로 얻어질 수 있으며, 날염, 침염, 연속염색 등의 각 염법에 적합한 염료가 개발되었고, 섬유와 염료사이의 결합이 비교적 안정하고, 염색물의 경시안정성이 우수하고, 염색 재현성이나 균염성이 좋기 때문이라고 할 수 있다. 현재 상업적으로 이용되고 있는 반응기의 화학구조와 상품명은 Table 4에 그리고 섬유와 반응시 결합의 안정성은 Table 5에 나타내었다.

Table 4. 반응기의 구조 및 상품명

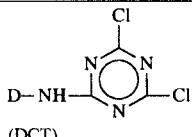
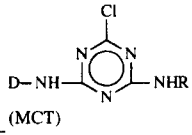
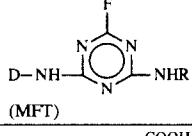
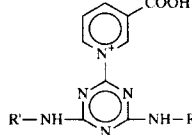
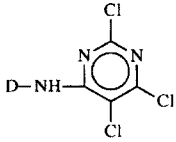
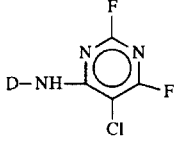
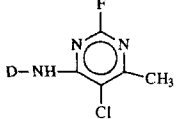
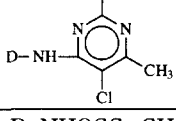

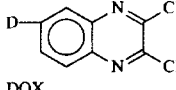
반응기	구조	상품명(메이커)	비고
	 <p>(DCT)</p>	Procion MX(ICI) Mikacion(三菱化成)	
	 <p>(MCT)</p>	Synocron(경인양행) Kayacion(日本化薬) Procion H,A,P(ICI) Cibacron(Ciba) Sumifix H(Sumitomo)	
트리아진계	 <p>(MFT)</p>	Cibacron F(Ciba) Levafix E-N(Dystar)	
		Papizolon HT(경인양행) Kayacelon React(日本化薬)	*Exhaust, One Bath/ One dyeing(neutral, 130(C)*PET/Cotton (혼방용)

Table 4. Continued

반응기	구조	상품명(메이커)	비고
비닐술폰계(VS)	$D-SO_2CH_2CH_2OSO_3H$	Synozol(경인양행) Remazol(Dystar) Sumifix(Sumitomo)	
피리미딘계	 (TCP)	Drimarene X,Z(Sandoz)	
	 (DFCEP)	Levafix E-A(Dystar) Drimalan F(Sandoz)	
		Levafix PN(Dystar)	
		Levafix P(Dystar)	
브로모아크릴 아미드계	$D-NHOCC=CH_2$ 	Lanazol(Ciba)	wool용
이종 이관능	MCT/VS	Synozol HF, SHF(경인양행) Sumifix supra(Sumitomo)	
	MFT/VS	Cibacron C(Ciba)	
	MCT/VS/VS	Cibacron LS(Ciba)	
동종 이관능	MCT/MCT	Synocion H-E(경인양행) Kiscocel HL(경인양행) Procion H-E(ICI) Kayacion E(日本化薬)	
	VS/VS	Cibacron C(Ciba) Basalien FM(BASF)	
	FT/FT	Cibacron LS(Ciba)	
퀴놀살린계	 DQX	Levafix E(Dystar)	

3.1. 비닐술폰계 반응성염료

비닐술폰계 반응성염료는 1949년에 발명된 이래 반응성염료 중 가장 많이 사용되고 있다. 이것은 비닐술폰기($-SO_2CH=CH_2$) 또는 술포토에

칠술폰기($-SO_2CH_2CH_2OSO_3H$)를 가지는 염료로 후자는 알칼리 조건에서 비닐술폰기로 되어 수산기나 아민기를 가지는 섬유와 반응하여 고착하는데 염착성과 세정성이 우수하고, cold batch

Table 5. 각종반응기와 섬유사이의 pH, 열, 표백제에 의한 결합의 안정성[23]

반응기	pH			열	산소계 표백제
	3~4	9~10	13~14	180 °C	
MCT	약간불안정	안정	약간불안정	약간불안정	약간불안정
MFT	안정	안정	약간불안정	약간불안정	약간불안정
DFCT	약간불안정	안정	약간불안정	약간불안정	불안정
TCP	안정	안정	약간불안정	안정	불안정
VS	안정	안정	안정	안정	안정
DQXA	불안정	안정	약간불안정	불안정	불안정

염색법을 비롯하여, 침염, 날염 및 연속염색에 사용할 수 있는 품목이 많기 때문이다.

3.2. 트리아진계 반응성염료

트리아진계 염료는 구핵체로 트리아진환을 가지는 것으로 이탈기는 Cl과 F가 주로 사용되고 있다. 트리아진계 반응성염료는 트리아진환의 평면성 때문에 셀룰로오스에 대한 직접성이 커서 고착률이 높지만 미 고착염료의 수세에 의한 제거가 어려운 점이 있는데, 직접성이 높은 것은 특히 침염에 유리하다. 고착온도는 반응기에 따라 20~80 °C로 주로 알칼리조건에서 염착이 되지만 분산염료와 함께 *고온중성욕에서 일욕일단으로 폴리에스테르/면의 혼방염색을 할 수 있는 것도 있다[20-21].

3.3. 피리미딘계 반응성염료

구핵체로서 피리미딘환을 가지는 반응성염료로 주된 이탈기는 역시 Cl과 F이다. 트리아진계와 유사한 반응성을 보이지만 중간체의 공급이 어렵고, 고가이기 때문에 사용량이 제한되어 있다.

***중성고온 일욕일단 반응성 염료**

천연 섬유와 합성섬유로 된 혼방섬유의 사용량이 많아지고 있기 때문에 이에 적합한 염료가 절실히 요구되고 있다. 혼방품의 염색은 통상적으로 이욕법으로 행해지고 있으나, 약품 사용량, 용수, 에너지 등을 고려할 때 일욕법에 의한 염색법이 바람직하다. 이러한 차원에서 개발된 염료가 중성고온 일욕일단 반응성염료이다. 이 염료는 120~130°C, 중성조건에서 분산염료와 함께 면/폴리에스테르 혼방섬유를 염색할 수 있어, 인력, 용수, 에너지, 약품의 절감이 가능한 염료로서 주목받고 있다. 따라서, 패션의 다양화에 부응하기 위한 다품종 소롯트 염색에 적합한 염료라고 할 수 있다.

(예:Paizolon HT, Kayacelon React type)

3.4. 동종 이관능 반응성염료

반응기를 두개 가지는 염료가 대부분이고 3개 이상의 반응기를 가지는 것은 아직 드물다. 모노크로로트리아진환을 2개 가지는 것이 중요하고 대표적인 예는 Procion H-E 염료인데, 이 염료는 친화력이 높아서 침염용으로 적합하다. 디크로로트리아진환을 2개 가지는 염료도 있지만 극히 소수이다. 술파토에칠술폰기를 2개 가지는 염료의 대표적인 예인 Black 5는 반응성염료 중에서 현재 가장 많이 사용되고 있다. 이처럼 같은 종류의 반응기를 2개 이상 갖는 염료들은 1개의 반응기를 갖는 염료보다 섬유와 반응할 확률이 높아지기 때문에 염료의 고착률을 높일 수 있는 것이 가장 큰 장점이지만, 품질면에 있어서는 일장일단이 있어 종합적으로 우열을 가리기 어렵다. 개별적인 특성의 비교는 염료모체와 반응기와의 조합에 의해 셀룰로오스에 대한 친화력 등이 차이가 나기 때문에 일괄적으로 말할 수 없다. 참고로, 모노크로로트리아진 반응기를 두개 가지는 염료들은 고 친화성으로 알려져 있다.

3.5. 이종 이관능 반응성염료

디크로로트리아진 반응성염료는 반응성이 매우 좋지만 쉽게 분해되므로 거의 사용하지 않고 있으며, 모노크로로트리아진 반응성염료는 반응성은 낮지만 주로 날염, 침염, 연속염색에 많이 사용된다. 서로 다른 종류의 반응기 2개를 여러 방법으로 조합하여 만든 염료 중에서 실용화에 가장 성공한 것은 술파토에칠술폰산기와 할로트리아진기를 조합하여 만든 염료인데, 반응기를 적절한 형태로 배열할 경우 매우 높은 고착률을

얻을 수 있다[22].

Figure 2로부터 이중 이관능 반응성염료가 왜 일관능 반응성염료보다 고착률이 더 높은지 알 수 있다. 이중 이관능 반응성염료 중의 한 개의 반응기(X_1)가 일부는 셀룰로오스와 반응하고 일부는 가수분해되고 나면, 가수분해된 염료에 존재하는 다른 반응기(X_2)가 다시 셀룰로오스와 반응할 수 있다. 하나의 반응기가 70% 정도 셀룰로오스와 반응한다고 하면 전체적으로 91%의 염료가 섬유에 고착되고 9%의 염료만이 가수분해된다. 이는 일관능 반응성염료의 가수분해율인 30%보다 훨씬 작기 때문에 자연히 폐수중의 잔여 염료량도 작아 질 수 밖에 없다. 염료의 구조나 반응기와 색소모체의 조합에 따라 다를 수 있지만, 이중 이관능 반응성염료는 흡착률과 고착률이 높기 때문에 사용이 편리하고, 신뢰성, 재현성 및 효율성이 향상된다고 할 수 있다(Table 6). 이외에도 수세성이 향상되어 미 고착 염료가 용이하게 제거되므로 염색물의 습윤건뢰도가 향상되는 장점도 있지만, 균염성이 약간 떨어지는 단점도 있다.

앞서 언급한 반응기 외에 디크로로퀴녹살린계, 포스폰산계 등이 있지만 지금은 별로 사용되고 있지 않다.

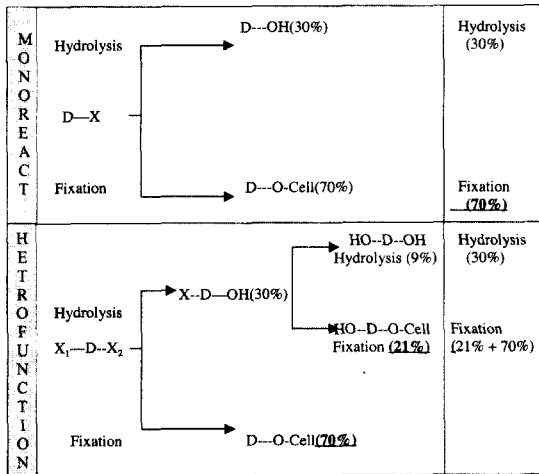
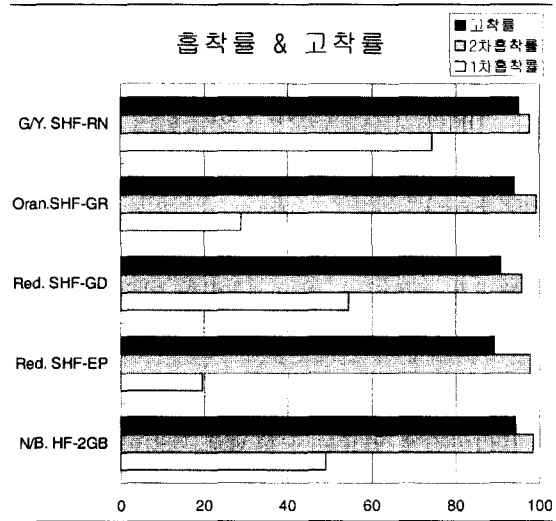


Figure 2. 이중 이관능 반응성염료의 셀룰로오스와의 결합 메커니즘.

섬유기술과 산업, 제 3 권 제 3/4 호 1999년

Table 6. Synozol SHF(이중 이관능 반응성염료)의 흡착률 및 고착률



4. 반응염료와 환경영향

4.1. 반응성염료 염색물에 미치는 외부환경의 영향

반응성염료로 염색한 셀룰로오스계 염색물은 봉제공정을 비롯한 가공과정, 유통과정, 소비자가 직접 사용할 경우 등의 여러 단계에서 문제가 발생할 수 있는데 그 요인으로 일광, 산, 알칼리, 산성가스, 표백제, 열 등으로 문제의 원인은 매우 복잡하고 다양하며 Table 7과 같이 종합할 수 있다[23-26].

4.2. 반응성염료가 환경에 미치는 영향

반응성염료가 환경에 미치는 생태학적인 영향은 폐수 속의 염, 중금속[27], 가수분해된 염료, 고착제를 비롯한 조제 등에서 기인하며, 이는 폐수의 색도, BOD, COD, AOX, TOC 등과 관련이 있다. 이 중에서 무엇보다 염료의 고착률이 환경오염과 가장 깊은 관계가 있다고 할 수 있으며 화학적 탈색으로 인해 독성물질이 생긴다면 생태학적인 문제와 직결되기 때문에 반응염료의 고착률을 높이는 것은 매우 중요하다고 할 수 있다.

염색폐수의 색도 : 셀룰로오스 섬유를 염색한 후, 염색폐수의 색도가 문제가 되는 것은 반응성

Table 7. 반응성염료 염색물에 영향을 주는 화학적 인자

문제의 원인	화학적 인자	비 고
산화질소가스 (NOx)	염료중의 아미노기 등이 니트로소화 반응의 원인이 되어 변색	<ul style="list-style-type: none"> • 수분이 많을수록 NOx에 의한 변색은 심함 • 자동차가스나 연소가스에 의해 변색 • 알칼리조건보다 산성조건에서 변색이 쉬움
일광 및 땀 · 일광	금속착염 염료의 탈 금속화 반응	<ul style="list-style-type: none"> • 땀 성분중의 아미노산 성분과 반응 • 일광견뢰도 저하
동변색	구리나, 구리와 아연의 합금물과 염료와 킬레이트 반응	<ul style="list-style-type: none"> • 소비자가 구리나 구리합금물로 된 보단, 호구 등으로 부착된 제품을 세탁하고 젖은 상태로 방치할 경우 발생
보일러 청결제	청결제의 강한 환원력에 의한 염료 분해	<ul style="list-style-type: none"> • 봉제 공장에서 청결제를 포함한 steam이 닿은 부분에서 발생
활성염소	아조기나 아미노기의 산화 분해	<ul style="list-style-type: none"> • 세탁시나 수영장에서 발생
	염색시 염료화산 불충분	<ul style="list-style-type: none"> • 일광, 마찰견뢰도 저하
	세정시 미고착염료의 잔류 중화용 산의 잔류	<ul style="list-style-type: none"> • 습윤시 오염 • 색 번짐 • 산 가수분해
염색가공공정	고착제 선정 불량	<ul style="list-style-type: none"> • 고착제에 의한 변색 • 일광, 내염소 견뢰도 저하
	가공제 선정 불량	<ul style="list-style-type: none"> • 일광, 습윤견뢰도 저하 • 가공시 변색
	포름알데히드	<ul style="list-style-type: none"> • 아미노기의 메틸올화에 의한 변색
염색후 Silket가공	섬유와 결합하고 있는 반응염료의 알칼리에 대한 안정성이 저하	<ul style="list-style-type: none"> • 산성가스, 열, 표백제의 영향도 크다. • Table 5 참고

염료와 직접염료의 경우이다. 반응성염료는 대체로 쉽게 물에 용해되므로 소량의 미 고착 염료가 남아 있거나 가수분해된 후에 염욕, 수세욕 및 소평욕 등에서 폐수의 색도의 원인이 된다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 색의 농도, 고착률, 수세성 등을 따져서 새로운 염료의 개발 및 염색폐수의 탈색 방법에 관한 연구가 계속 진행 중이다.

TOC : TOC는 Total Organic Carbon의 약어로 욕비가 10:1로 염색되어 젖을 때 측정할 수치로 유기탄소가 폐수 속에 포함되어 정도를 나타내는 척도이다. TOC는 생분해되지 않는 유기화합물도 포함되므로 이들은 흡착이나, 침전, 막분리에 의해 제거되어야 한다.

COD와 BOD : 폐수 속에 있는 분해 가능한 유기화합물의 양으로 미 고착염료, 염료조성시 필요한 유기 희석제, 염색조제 등이 영향을 준다. 고착률이 높은 염료를 사용하고 환경에 무해한 희석제를 최소로 사용함은 물론 염료와 섬유와의 결합이 안정하여 염색조건의 변화에 민감하지 않고, 재염할 필요성이 작은 염료를 선택하는 것이 COD

와 BOD를 낮추는데 필수적이다.

AOX양 : AOX란 Absorbable Organic Halogen의 약어로 반응성염료 중에 유기할로젠을 포함하는 염료가 상당한 부분을 차지하고 있다 [28]. 이들 화합물은 거의 분해가 되지 않기 때문에 체내에 흡수되어 쌓이게 되면 건강에 치명적이 될 수 있다. 할로젠 분자는 반응기나 색소모체에 있기 때문에 폐수 중에 유기 할로겐화물로 존재할 수 있다. 반응기 내에 존재하는 유기할로젠 분자는 염색 중에 식염을 형성한다. 그리고 미 고착염료가 알칼리 존재하에 가수분해되면 할로젠 분자가 떨어져 나가므로 미 고착염료는 알칼리 존재하에 가열하여 완전히 가수분해시켜 줌으로써 할로젠 분자를 제거할 수 있다. 디크로로트리아진, 트리크로로피리미딘, 디플루오로로로피리미딘 등과 같은 반응기를 가지고 있는 반응성염료는 반응기내의 할로젠 분자의 수가 많으므로 가수분해 후에도 염소나 불소유기화합물로 존재할 확률이 높으므로 모노크로로트리아진계 염료에 비해 환경친화성이 떨어진다.

중금속함량 : 프탈로시아닌계나 포르마잔계 반응성염료의 합성에 사용되고 있는 구리, 크롬, 코발트, 아연 등의 중금속에 관해서 논의되고 있지만, 염료의 고착률을 높이면 중금속함량을 최소화할 수 있다. 그리고, 이들 염료는 땀에 의해 탈 금속화가 되기 쉽기 때문에 땀 견뢰도가 우수한 염료의 개발이 요구된다.

무기염분함량 : 망초와 같은 무기염은 염색시 친화력이나 고착률을 높이기 위해 사용되며 염료의 종류나 염색농도에 따라 사용량이 차이가 있지만 일반적으로 농색의 경우 80 g/l가 사용된다. 폐수 속에 포함된 무기염분은 폐수처리시 박테리아의 성장을 방해하고, 부유물의 침전 속도를 떨어뜨린다.

반응성염료에 의한 셀룰로오스계 섬유의 염색 중, 침염에는 망초와 알칼리제가 필요하고 날염과 연속염색에서는 요소 등의 약제가 다량 필요하다. 따라서 지구환경을 보호하는 측면에서 이들 약제의 감소 혹은 사용금지가 절실하다. 반응성염료의 염색에서 소정의 색상을 얻기 위하여 복수의 염료를 조합하여 염색하는 경우가 많고 염색 합리화를 하는 과정에서 배합 사용하는 염료간의 염색성 일치가 꼭 필요하게 된다. 이를 위해 친화력이 일치하는 염료시리즈를 사용해야 한다. 그리고 이들 염료를 사용하여 염색할 때 최적 망초량을 산출함으로써 잉여로 사용되는 망초를 감소시킬 수 있다. 또한, 망초를 적게 사용하여 염색할 수 있는 LS(low salt) 반응성염료가 개발되고 있다. 그러나, 망초의 양이 작으면 균염성이 저하될 수 있기 때문에 현재 개발된 이들 염료는 크게 호평을 받고 있지는 못하지만, 반응성염료의 균염성을 향상시키고 친화력을 높일려는 연구를 계속하고 있다.

5. 반응성염료 합성 및 염색상의 문제해결을 위한 노력

5.1. 염료합성의 신프로세스 개발

염료제조 공장에서는 새로운 염료의 개발은 물론이고 합성공정의 개선으로 염료의 제조원가 저하와 품질개선을 위해 부단히 노력을 하고 있

다. 왜냐하면 염료의 품질개선을 통해서 제조공정시 발생하는 폐수를 줄이고 색상, 견뢰도, 고착률 및 흡착률 등의 염색적인 특성을 높여줌으로써 궁극적으로 환경오염이 작은 환경친화적인 염료가 되기 때문이다. 즉, 프로세스의 개발은 에너지 절약, 제조원가의 감소 및 생산성향상을 가져오고 최종적으로 품질 향상과 환경오염을 줄여야 하는 것이다.

염료의 유해성 및 환경에 미치는 영향은 제품 자체의 제조 공정의 조건과 직접적으로 관련이 많이 있다. 안트라퀴논을 색원체로 하고 비닐술포기를 반응기로 갖는 Blue 19의 합성공정 개선 과정을 예로써 살펴보면 다음과 같다.

이 염료는 안트라퀴논을 히드록시화합물로 먼저 축합한 후 황산에스테르화하고 나트륨염으로 상품화하는데(Figure 3), 과거에는 황산에스테르화는 Figure 4에 나타낸 것과 같이 다량의 진한 황산을 사용하였기 때문에 산의 제거 과정이 필요하고, 이 과정에서 부 반응물로 히드록시체가 남게 되었다. 따라서 다량의 폐산이 발생되며 수율이 떨어지고, 염료 중에 다량의 망초가 포함되어 농도가 떨어지고 염색성능이 저하되었다. 이를 해결하기 위해 강력한 날화(반축)작용을 하는 장치(니더기)를 설치하여 당량에 가까운 황산이나 발연황산을 사용하여 에스테르화를 하였다. 이 방법에서 니더기의 재질과 반응상의 불균일화가 문제가 되므로, 우선 히드록시기를 유기아민 등을 포함하는 유기용매 중에서 탈수를 하고

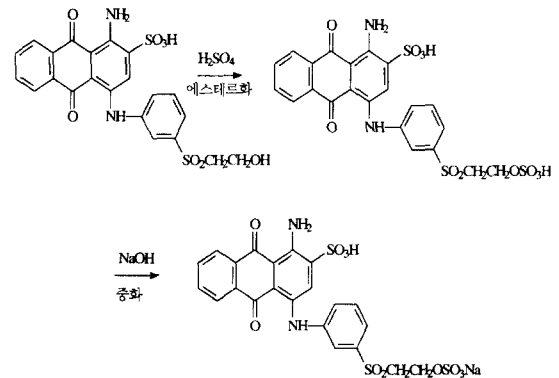


Figure 3. Reactive Blue 19의 황산 에스테르화.

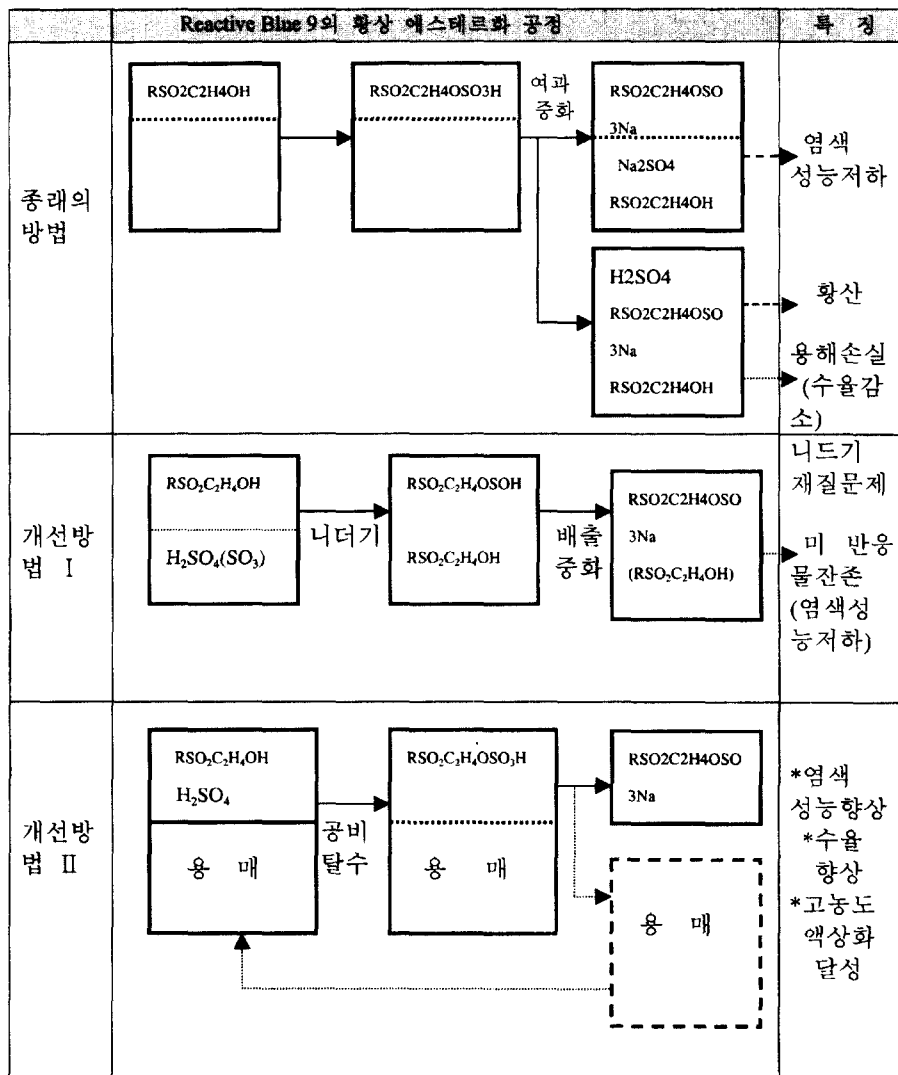


Figure 4. Reactive Blue 19의 황산 에스테르화 공정.

당량의 황산으로 에스테르화를 실시하여 폐황산을 줄이고 염료 중에 무기염이 작을 뿐 아니라 수율의 향상과 궁극적으로 염색성도 대폭 개선할 수 있어 염색후의 발생 폐수를 대량으로 줄일 수 있게 되었다[29].

5.2. 고착률을 높이는 연구

반응성염료의 결점은 가수분해에 민감하여 낮은 저장안정성과 염색과정에서의 비효율적인 면이 있고, 불완전한 고착으로 인해 미 반응염료를

제거하는 데 시간이 많이 소요되고 궁극적으로 염색폐수처리도 문제가 되고 있는 것이다. 또한 염색시 다량의 염을 사용하기 때문에 비용뿐 아니라 환경오염에도 나쁜 영향을 주고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 새로운 반응기를 도입하거나 구조를 변경하여 고 흡착 및 고 고착염료의 개발, 최적염색조건의 확립, 고착제 사용, 미 고착염료의 재사용, 섬유의 가공 등을 고려해 왔다. 면 섬유에의 완전 고착을 위해 염색 후 고착제를 사용하고 있지만 고착온도가 너무 높아 색

상이 변하는 경우가 있다. 미 고착 염료의 재사용에 관해서는 여러 시도가 있었지만 아직까지 이러한 조건을 완전히 만족하는 결과를 얻지 못하였다. 알칼리염색으로 인한 가수분해를 최소화하기 위해 산조건 하에서 염색이 가능하도록 새로운 반응기를 도입하거나 가교결합제를 사용하여 고착률을 높이거나 가수분해된 염료를 염착시켜 줌으로써 폐수 발생량을 줄이려는 연구가 많이 시도되고 있는데 아직도 완전하지 않지만, 대표적인 예를 각각 들어보면 다음과 같다.

첫째로, 폴리에스테르/면 혼방품의 일단염색을 목적으로 산성고착염료의 개발을 몇 차례 시도한 결과 페닐포스폰산을 반응기로 하는 염료가(Procion T type, Figure 5) 시판되기도 했지만 면에 고착시키는 온도가 높아서(200~220 °C) 면이 상하기 쉽고, 이 염료를 만드는데 필요한 중간체의 공급이 제한되어 있어 시판이 중단된 바 있다[30-33].

둘째로, 셀룰로오스는 수산기와 반응할 수 있는 2개 이상의 반응기를 가지는 어떠한 화합물과도 화학적으로 가교결합을 형성할 수 있다. 이와 같은 처리의 일반적인 목적은 면 섬유에 수축방지, 주름방지[34,35], 구겨지지 않고 건조되도록 하는 등의 성질을 부여하여 취급하기 간편하도록 하는 것이다. 이와 관련하여 최근 셀룰로오스에 가교결합제로 폴리카르복시산을 사용하여 세탁견뢰도를 높이는 방법이 관심을 끌고 있다. Figure 6에 나타난 것처럼, 트리azine계 반응성염료와 aspartic acid를 축합하면 시안아미드(cyanamide)의 존재 하에서 약산조건에서 염색이 된다. 이 염료는 날 염호에서 안정하고, 고착률도 높아 환경문제도 줄여주며, 분산염료의 알칼리 가수분해문제를 해

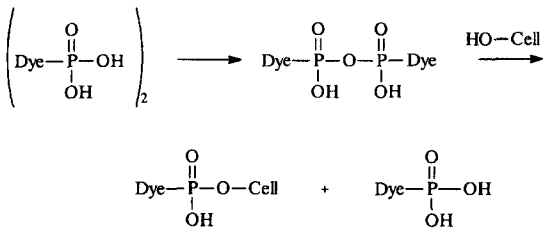


Figure 5. Procion T 반응성염료의 고착 메커니즘.

섬유기술과 산업, 제 3 권 제 3/4 호 1999년

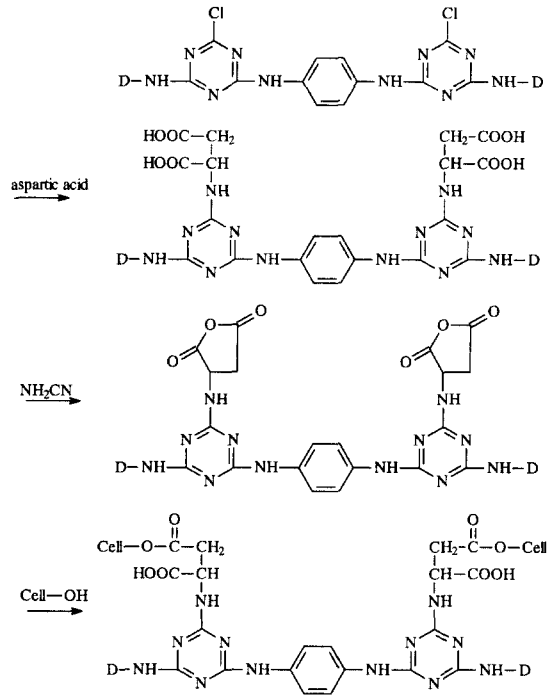


Figure 6. Di-Aspartyl-Triazine Dye의 합성 및 셀룰로오스와의 염착 메커니즘.

결함으로써 폴리에스테르/면 혼방의 연속염색이 가능하다. 폴리카르복시산으로 개조된 염료는 섬유 내로의 확산과 무수형태(anhydride form)의 생성 용이성에 따라 셀룰로오스에 고착되는 정도가 결정된다. 그러나, 무수형태로 변하기 위해서 온도를 높여 주어야 하고, 약산에서 염색이 가능하다고 할지라도 고농도의 시안아미드가 사용되며, 염료가 섬유에 결합된 에스테르 결합이 알칼리조건에서 수세할 경우 가수분해되기 쉽다는 문제가 있다. 따라서, 염색온도를 가능한 낮추어서 염색하여 에너지 절약은 물론 섬유를 손상시키지 않게 되거나, 시안아미드나 이에 준하는 촉매를 잘 선택하는 것이 이러한 문제를 해결할 수 있는 방법이 될 것이다[36].

셋째로, 레마졸 염료의 술포도에칠술포기가 섬유에 고착될 때 비닐술포기로 바뀌면서 활성화가 되어 섬유에 결합하는데, 가수분해가 되면 활성이 떨어지고 오히려 술포기로 인하여 친핵적으로 되기 때문에 가수분해된 염료는 가교결합

제와 결합하여 면에 결합될 수 있다(Figure 7). 예를 들면, 잔류 속에 남아 있는 가수분해된 염료와 가교결합제가 서로 반응하여 고착할 수 있게 된다. 그러나 가교결합제가 셀룰로오스와 결합을 먼저 할 수 있고, 가교결합제 또한 가수분해가 잘 되기 때문에 실용화하는데 문제가 있어 이 또한 아직까지 완전한 고착을 할 수 있는 가교결합제의 연구가 필요하다[37].

5.3. 반응성분산염료의 개발

합성섬유와 천연섬유의 혼방품(면/나일론, 면/폴리에스테르 등)을 일욕으로 염색할 수 있다면 용수, 사용약품, 에너지 등을 절약할 수 있어 자연히 폐수의 발생량도 작아질 수 있다. 이에 부응하기 위한 반응성분산염료의 개발이나 이를 이용한 염색방법도 꾸준히 연구가 계속되고 있다. 반응성염료는 수용성기를 가지고 있어 수용액에서 염색이 되고 있지만, 반응성분산염료는 수용성기를 가지고 있지 않기 때문에 분산상태에서 염색을 한다. 즉, 반응성분산염료는 수용성기를 가지고 있지 않는 반응성염료이고, 분산염료가 반응기를 가지고 있는 것이라고 할 수 있다

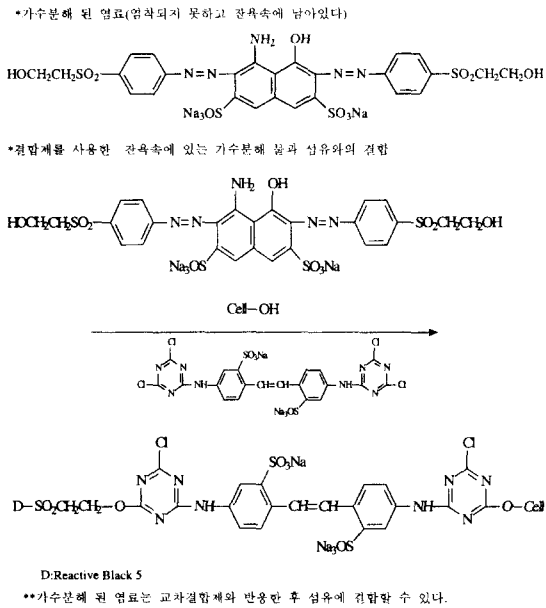


Figure 7. 고착제를 이용한 Reactive Black 5와 셀룰로오스와 결합.

(Figure 8). 지금까지 연구된 염료들은 대부분 아조 또는 안트라퀴논 염료이다. 반응기로서는 모노클로로(플루오로)트리아진형, 디클로로트리아진형 및 술폰에틸술폰형 등의 여러 종류가 있다. 그러나 아직까지 실용화 하기에는 더 많은 연구가 필요하다. 따라서, 환경친화적인 신규 반응성분산염료가 개발되고, 충분히 만족할 만한 염색방법의 개발이 요구되고 있다[38,39].

5.4. 염색폐수처리

염료를 완전하게 고착하고, 사용 조제를 최소화하여 발생폐수를 감소하려는 노력[40] 못지않게 발생 폐수의 효과적인 처리 또한 매우 중요하다[41-43]. 대부분의 반응성염료는 앞에서 언급한 바와 같이 인체에 심각한 영향을 주지는 않지만 물에 매우 잘 녹기 때문에 소량만 있어도 염색폐수의 색도에 큰 영향을 준다. 따라서 이를 효과적으로 처리하려는 노력도 꾸준히 이루어져 왔다. 지금까지의 화학적 방법을 탈피한 새로운 시도가 많은데, 예를 들면 최근 경인양행에서는 기존의 화학처리방법을 탈피하여 막분리 방법[44]에 의해 보다 효율적으로 폐수처리를 하는 방법을 개발하여 폐수처리 효율의 향상은 물론 염색처리 비용을 절감하였다[45]. 이는 폐수처리 시 사용될 수 있는 기존의 분리막의 여러가지 요인을 검토하고, 폐수 발생물질에 적합한 막을 선택하여 막의 수명을 연장하고 보다 효율적인 처리 방법 및 시스템을 개발하였다. 이는 염료 및 염색업계는 물론 화학물질의 폐수처리시의 원가

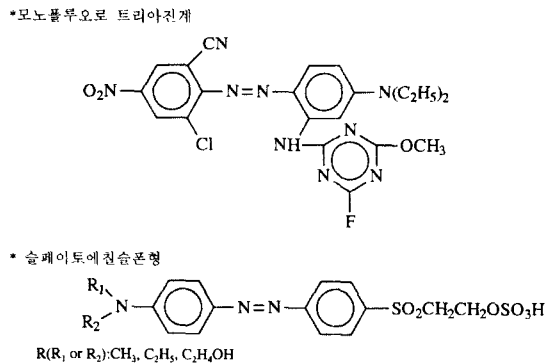


Figure 8. 반응성분산염료의 화학구조.

Table 8. A공장의 '98년도 월별 반응염료의 폐수처리 비용분석

구분 월	제품 총생산량 (kg)	폐수처리량(m ³)			폐수처리 단가 (원/톤)
		처리 총량	막분리총량 (m ³)	%	
01	425,810	4,081	1,388	34	13,286
02	466,440	3,962	1,644	42	12,116
03	440,995	3,572	1,965	55	9,148
04	370,595	3,414	2,322	68	8,400
05	373,750	3,591	2,981	83	7,930
06	374,360	4,470	4,068	91	7,018
07	423,615	4,470	3,889	87	7,611
08	421,660	3,677	3,383	92	6,800
09	462,015	4,471	4,471	100	6,227
10	422,555	3,657	3,657	100	6,319
11	472,915	3,842	3,842	100	7,108
12	385,620	4,104	3,735	91	6,985

* 폐수톤당 폐수처리단가 = 총환경비용/폐수처리총량

* 막분리총량% = 막분리처리량/폐수처리총량

* 막분리법 폐수처리를 34% 했을 때의 '98년 1월의 폐수처리단가는 13,286원이었고, 막분리법을 100%시행 했을 때의(9,10,11월)의 평균 처리비용은 6,551원으로 실제 폐수처리 비용을 52.9% 줄일 수 있었다.

절감은 물론 쾌적한 환경보존에도 상당히 영향을 미치리라고 본다(Table 8).

5.5. 기 타

반응성염료의 발생폐수를 최소화하고 한번에 완전하게 염색을 함으로써 발생하는 폐기물을 최소화하여 에너지절약, 약품처리 비용절감 등을 통한 생산성의 향상과 완벽한 폐수처리는 결국 환경오염의 저하와 직결된다고 할 수 있다[46-51]. 이를 위한 연구는 염료 자체의 합성방법이나 구조개선이나, 고착률을 향상하기 위한 노력 외에도 염색방법의 개선을 통해서도 꾸준히 이루어지고 있다. 최근 개발되는 염색기 개발은 대부분 이러한 문제와 관련되어 있는 것이 많은데 그 대표적인 예가 잉크 제트용 날염기 개발이라고 할 수 있다[52-55].

6. 결 론

인간의 생활수준이 향상됨에 따라 이에 비례해서 의류의 사용량이 증가하고, 자연 친화적인

제품을 선호하는 경향이 늘어나면 이에 필요한 천연섬유의 사용량이 더욱 많아지게 되고 반응성염료의 수요도 이에 발맞추어 앞으로 계속 늘어날 것으로 추정하고 있다. 또한, 소비자의 개성이 뚜렷해지고 다양화됨에 따라 이를 충족시키는 제품들이 개발되리라고 본다. 그리고, 반응성염료는 그 수요를 충족하려는 측면에서만 고려할 것이 아니라 염색적인 면, 경제적인 면, 생태학적인 면을 충분히 검토한 염료의 개발과 새로운 염색방법, 염색기, 폐수처리방법, 기타 관련 연구가 종합되어야 최고의 부가가치가 형성되어진다고 생각한다. 이를 위해서 염료메이커, 염색업체 및 관련 업계의 지속적인 정보교류와 협조가 무엇보다 필요하다.

참고문헌

1. Schluter, *Dyeing & Printing Economy*, 5/6, 70 (1995).
2. Nahr, *Dyeing & Printing Economy*, 7, 61(1995).
3. Textile Industry Newspaper, *Dyeing Vision*, 3, 95(1999).
4. U. Sewekow, *Book of Papers, 1994 AATCC International Conference & Exhibition*, 378(1994).
5. S. K. Bhardwaj, *Book of Papers, 1994 AATCC International Conference & Exhibition*, 472(1994).
6. 今田邦彦, 安部田貞治, "解説染料化學", pp.164-267, 色染社, 1990.
7. 染色工業, 37~44(8)(1988~1995).
8. E. A. Clarke and D. Steinle, *Rev. Prog. Coloration*, 25, 1(1995).
9. J. W. Rucker and D. M. Guthrie, *Book of Papers, 1997 AATCC International Conference & Exhibition*, 329(1997).
10. R. A. Poletti, *Book of Papers, 1994 AATCC International Conference & Exhibition*, 222(1994).
11. Anon. *Inter. Dyer*, Feb., 11(1993).
12. Textile Industry Newspaper, *Dyeing Vision*, 5, 154(1999).
13. R. J. Parhm, *Book of Papers, 1994 AATCC International Conference & Exhibition*, 466(1994).
14. K. Chen, W. S. Perkins, and I. E. Reed, *Textile Chemist & Colorist*, 26(4), (1994).
15. K. V. Wersch, *Melliand Textilber.*, Vol. 55(1974).
16. K. V. Wersch, *International Dyer*, 181, 1(1996).
17. R. F. Hyde, G. Thompsin, and K. A. Stanley, *Textile Chemist & Colorist*, 28(4), (1996).

18. R. J. M. Kool, *Book of Papers, 1994 AATCC International Conference & Exhibition*, 228(1994).
19. C. Wayne, *Book of Papers, 1997 AATCC International Conference & Exhibition*, 263(1997).
20. R. J. Parhm, *Book of Papers, 1994 AATCC International Conference & Exhibition*, 398(1994).
21. Anon. *Inter. Dyer*, Jan. 21(1993).
22. T. Omura, K. Yokokawa, Y. Kayane, and Y. Tezuka, *Dyes and Pigment*, **29**, 1(1995).
23. 住友化學, *Dyeing & Printing Economy*, **12**, 109, 122, 149(1991).
24. Y. Yang and J. H. Hughes, *Book of Papers, 1997 AATCC International Conference & Exhibition*, 365(1997).
25. J. P. Luttringer, *Textile Chemist and Colorist*, **25**, 25(1993).
26. M. J. Bradbury, P. S. Collishaw, and S. Maarhouse, *Book of Papers, 1997 AATCC International Conference & Exhibition*, 163(1997).
27. W. E. Hill and R. D. Anderson, *Book of Papers, 1995 AATCC International Conference & Exhibition*, 390(1995).
28. M. W. Schmitt, *Book of Papers, 1995 AATCC International Conference & Exhibition*, 406(1995).
29. 劍持寛人, 竹下明, 手塚康男, *住友化學 特*, p.25 (1980-II).
30. Ciba, 特公昭36-5192, 37-3936.
31. Ciba, 特公昭 29-4695, 三陵化成, 特公昭36-17429, 36-17430.
32. 三陵化成, 特公昭36-19233, 大東化學, 特公昭36-3134, Ciba, 特公昭 38-7543.
33. ICI, 特公昭51-64084, 52-821, 53-23328, 54-7117 etc.
34. K. J. Baumert, *Book of Papers, 1994 AATCC International Conference & Exhibition*, 140(1994).
35. V. L. Murray, *Book of Papers, 1995 AATCC International Conference & Exhibition*, 26(1995).
36. D. M. Lewis, *Book of Papers, 1995 AATCC International Conference & Exhibition*, 536(1995).
37. D. M. Lewis and J. Yao, *Book of Papers, 1997 AATCC International Conference & Exhibition*, 375(1997).
38. 清水慶昭, 木村光雄, *染料と薬品*, **36**(2), 34(1991).
39. 丹羽, 姫野, 檜原, *染色工業*, **30**, 496(1982).
40. L. D. Powell, *Book of Papers, 1997 AATCC International Conference & Exhibition*, 222(1997).
41. M. B. Bochner, *American Dyestuff Report*, **83** (August), 29(1994).
42. R. V. Shende and V. V. Mahajani, *Am. Dyest. Rep.*, **83**(Jun), 40(1994).
43. A. F. Strickland and W. S. Perkins, *Textile Chemistry & Colorist.*, **27**, 11(1995).
44. C. W. Aurich, *JSDC*, **111**, 179(1995).
45. 경인양행 그린시스템사업부, 막분리처리기술사업 설명회자료, August. KP 021-9854(1999).
46. M. J. Bradbury, *Book of Papers, 1997 AATCC International Conference & Exhibition*, 268(1997).
47. P. S. Collishaw, J. Michael, and R. F. Hyde, *Book of Papers, 1997 AATCC International Conference & Exhibition*, 353(1997).
48. P. S. Collishaw and M. J. Phillips, *JSDC*, **109**, 1(1993).
49. R. F. Hyde and G. Thompson, *Book of Papers, 1997 AATCC International Conference & Exhibition*, 195(1997).
50. M. J. Bradbury and S. Maarhouse, *JSDC*, **111**, 130(1995).
51. M. J. Bradbury and S. Maarhouse, *Am. Dyest. Rep.*, **84**, 73(1995).
52. J. P. Stefanini, *Book of Papers, 1995 AATCC International Conference & Exhibition*, 286(1995).
53. X. Li and W. C. Tincher, *Book of Papers, 1997 AATCC International Conference & Exhibition*, 89(1998).
54. B. Smith and E. Simonson, *Textile Chemists and Colorist*, **23**(8), (1993).
55. S. Aston and J. R. Provost, *JSDC*, **109**(4), 147 (1993).