

## 환경친화형 가공제 및 조제

### 조 수 북

#### 1. 서 론

산업활동의 결과로 환경오염이 날로 심각해지자 지속 가능한 발전을 위해서는 특단의 조치가 필요하다는 인식들을 하게 되었다. 그런데 환경문제는 지구라는 하나의 커다란 우주선 내부의 문제로 국제적인 공동협조 없이는 해결이 어렵기 때문에 다양한 국제협약을 통한 규제가 시작되었다. 따라서 경제성과 환경성이 상충되어 자칫 환경을 소홀히 해 왔던 과거와는 달리 이제는 환경경영이 기업성장을 위한 인프라로서 결국은 기업경쟁력 확보의 요체가 되는 상황에 이르렀다.

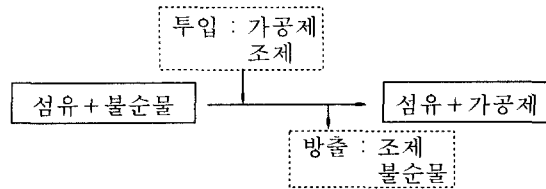
섬유산업중 염색가공분야는 특히 많은 약품, 물 및 에너지를 소비하면서 동시에 다량의 오염물질을 배출하고 있으며 이로 인해 사회적인 이미지도 안 좋은 편이다. 그렇지만 염색가공은 완제품을 생산하는데 있어 어느 단계보다 제품의 부가가치를 높일 수 있는 잠재성이 많은 분야이고 전체 섬유산업의 균형 잡힌 성장 측면에서나 섬유산업에 활력을 불어넣는 의미에서도 매우 중요해 이의 지속적인 성장이 요망된다. 이런 상황에서 염색가공산업을 하루 빨리 환경친화형 산업으로 전환할 필요가 있다.

염색가공산업은 용수다량소비(제품 1 kg 생산에 100~150 kg의 물 사용), 에너지 사용에 따른 CO<sub>2</sub> 배출, 수질오염원 배출 및 염색가공된 섬유제품으로부터 유해물질 방출 등의 양상으로 환경적 문제를 일으키는데 용수나 에너지 문제에 있어서는 저욕비 및 에너지절감형 기계등 설비 분야에서 많은 개선이 이루어지고 있다. 그러나 염색가공공정의 청정화를 위해 무엇보다도 중요

한 요소는 약품이다. 염색가공시 사용되는 가공제 및 조제는 수질오염이라는 환경문제 뿐만 아니라 산업현장에서 일하는 작업자의 안전과 보건, 제품의 제조원가 및 품질 그리고 소비자가 입는 옷의 안전성과 이에 관련한 마케팅 등 여러 측면에서 결정적인 영향을 미치기 때문에 약품의 제조로부터 폐기에 이르기까지 관련되는 모든 사람들은 약품의 환경성에 많은 관심을 가져야 한다.

#### 2. 섬유산업용 약품

섬유제품 제조공정에서 일어나는 물질수지 관계는 다음과 같다. 여기에서 조제는 불순물 제거, 가공제 부착 및 원활한 공정진행을 위해 매개적으로 쓰이는 물질이고 가공제는 섬유에 잔존하여 기능을 발휘하는 것을 전제로 한 것들인데 구체적인 예는 Table 1과 같다.



#### 3. 가공제 및 조제의 환경성 평가

어떤 물질의 환경성은 제조로부터 폐기에 이르기까지 단계별로 관련되는 모든 요소물질들의 영향을 고려하는 전과정평가(LCA)를 하는 것이 옳다. LCA를 근거로 환경친화형 약품이 설계

**Table 1.** 섬유산업에서 쓰이는 주요 가공제 및 조제

공 정	가공제	조제
방사(dope additive)	소광제, 안료, 방염제, 도전성 물질, 자외선 차단제, 원적외선 방사체	유제
방직 제직(sizing formulation)		wax 호제, 유제, wax, 방부제
제편 전처리		유제 산, 알칼리, 소, sequestrant, 계면활성제, 산화제, 환원제
염색	염료, 안료	계면활성제, 산, 알칼리, 염
날염	염료, 안료	호제, 산, 알칼리, 요소
후가공	가교화제, 난연제, 향균제, 유연제, 발수제, 대전방지제	계면활성제, 산, 알칼리, 촉매
코팅	PVC 등 고분자물질(방수제), 안료, ceramics, 마이크로캡슐	유기용제
라미네이팅 기타	고분자막(투습방수필름), 접착제	유기용제 물

(life-cycle design) 및 제조되어야 한다. 그러나 이에에는 아래에 약품의 인체에 대한 위해성을 관념적으로 나타낸 바와 같이 상당한 양의 지식과 자료를 필요로 한다.

$$\text{위해성} = \sum_{k=1}^n \left[ \sum_{j=1}^m (\text{독성} \times \text{노출도}) \right]$$

- i: 단계별로 input 및 output 되는 각 요소물질
- j: 제조부터 폐기에 이르는 각 단계
- k: 사람에게 간접적인 영향을 미치는 생태계 내의 각 대상

LCA를 위한 기초자료들로는 여러 가지가 있으나 그 중 MSDS (material safety data sheets)가 널리 활용된다. MSDS를 통해 다음의 것들을 알 수 있다. 기본 물질에 대한 것은 인터넷이나 CD-ROM 검색이 가능하고, 특정 제품들에 대한 것은 공급업자를 통해 입수할 수 있다.

- ① 성분(조성)
- ② 안전 및 독성과 관련된 물리, 화학 및 생물학적 특성 데이터
- ③ 저장, 운반 등 취급과 폭로시 주의 및 조치 사항
- ④ 화재 및 폭발위험성
- ⑤ 환경에 미치는 영향

한편, 환경성을 평가하기 위해서는 독성과 수질오염성을 조사하며 이들은 다음과 같이 평가된다.

**3.1. 독 성**

다양한 경로로 약품에 노출시 나타나는 위해성으로 여러 측면에서 평가한다.

**경구독성 :** 경구적 투여가 보이는 독성으로 급성, 아급성 및 만성으로 구분한다. 급성독성이란 수일 내에 나타나는 것을 전제로 한 독성으로서 쥐에 대한 LD<sub>50</sub>이 50 mg/kg 이하인 경우 독물의 범주에 든다. LD<sub>50</sub>이란 통계적으로 처리되는 반수치사농도로서 죽음에 이르는 속도는 개체 차가 있으나 죽음의 순간은 상당히 객관적인 판단이 가능하므로 독성은 치사작용으로 처리한다. 독성은 1/LD<sub>50</sub>로 나타낸다. 아급성 및 만성독성은 급성독성을 일으키지 않는 범위의 적은 양을 지속적으로 장기 투여 했을 때 보이는 독성을 의미한다.

**변이원성 :** 화학물질이 생물의 유전자에 작용하여 선택적인 화학반응이나 분자구조의 변형을 일으키는 성질의 유무를 조사하는 것으로 발암성 물질의 예비검색에 이용된다. 히스티딘 요구성의 살모넬라균의 복귀돌연변이 현상을 확인하는 Ames 시험이 널리 이용된다.

**어독성** : 수계로 유입된 화학물질의 물고기에 대한 독성으로서 시험 어종에 대한 TLm(Median Tolerance Limit, LD<sub>50</sub>과 유사한 개념)값으로 나타낸다. TLm은 폐수 내에서 어류를 일정시간 기를 때 반수치사를 일으키는 폐수중 농도(mg/l, ppm)인데 시간은 보통 24 또는 48시간을 채택하고 있는 급성독성에 대한 것이다. 필요시藻類의 성장상태를 평가기준으로 삼기도 한다.

**용혈성** : 혈액내로 침투한 약제가 적혈구의 표면을 이루는 단백질 막에 흡착하여 단백질의 변질과 그로 인한 막기능의 상실을 일으키는 상태를 의미한다.

**눈·피부자극성** : 취급중이나 처리된 의복의 착용시 눈이나 피부 접촉이 보이는 반응 정도로 눈에 대한 자극성은 피검체(보통 토끼)의 한쪽 눈에 일정 농도의 시료 용액을 투입 후, 그 상태를 자극시키지 않은 쪽의 눈과 비교하며, 피부자극성은 도포된 patch를 일정 조건에서 피검자의 팔이나 등에 부착시킨 후의 피부상태를 관찰하는 방법이 널리 쓰인다.

### 3.2. 수질오염성

수질오염정도 및 자연정화능 등을 확인하는 것으로 산소요구량이란 물속의 피산화물질(주로 유기물)에 의해 소비되는 산소의 양을 말하는데 다음과 같은 항목들이 통용된다.

**COD** : 물에 산화제를 넣고 반응시켰을 때 소비되는 산화제의 양을 구한 후 이에 상당하는 산소소비량(mg O/l)으로 표시한다. 산화제 종류 및 반응(산화)조건에 따라 수치가 다르게 나타나는 여러 방법이 있으며 화학적으로 산화될 수 있는 불순물 함량의 지표가 된다.

**TOC** : 총유기탄소량으로 수중에 함유된 유기물 내의 탄소량을 말한다. 시료를 강하게 태워 발생한 CO<sub>2</sub>의 양으로부터 TOC(mg C/l)를 구한다.

**BOD** : 생물화학적 산소소비량으로서 물속의 호기성 미생물에 의한 불순물의 분해과정에서 소비되는 산소의 양을 5일 배양 전·후의 용존산소량 차이로부터 구한다(mg O/l). 미생물에 의한 분해가 가능한 불순물 함량 및 물질의 생분해성을 측정하는 수단으로 쓰인다.

**TOD** : 총산소소비량으로 시료를 연소시킬 때 소비되는 산소의 양(mg O/l)을 구한다. 유기물 중의 탄소, 수소, 질소, 황, 인 등이 모두 산화되므로 COD 또는 BOD에 비해 높은 값을 나타내며 거의 이론적인 유기불순물의 함량을 나타낸다.

**생분해도** : 어떤 물질의 호기성균에 의한 생물학적 분해도(분해의 용이성)를 의미하는데 여러 평가방법 중 일반적으로 그 물질이 나타내는 TOD에 대한 BOD값의 비로 표시한다.

**n-Hexane** : n-hexane에 의해 추출되는 성분의 함량(mg/l)을 나타낸다. 증발되기 어려운 광물유(petroleum hydrocarbons)와 동식물유지류 등이 주 대상물질인데 hexane에는 추출되나 증발되지 않는 성분도 모두 함께 검출되는 문제점이 있다. 이들은 생화학적 폐수처리효율을 크게 떨어뜨린다.

### 4. 환경친화형 가공제 및 조제의 구비조건

환경친화형 물질이 되기 위해서는 상대적으로,

- ① 독성이 적을 것(인체는 물론 동·식물 등 환경적으로 인류에게 유익을 제공하는 모든 대상에 대해)
- ② 노출도가 적을 것(낮은 휘발성)
- ③ 배출량이 적을 것(소량 사용이 가능한 고성능 제품, 고효율, 높은 반응률 등)
- ④ wash-off성이 좋을 것
- ⑤ 폐수처리 과정에서 효율적으로 제거되고 공정을 방해하지 않을 것
- ⑥ 생분해성이 클 것
- ⑦ 약품이 처리된 제품의 사용 및 폐기과정에서 유해성 물질의 방출이 적을 것
- ⑧ 저기포성, 비용제계 또는 고농도 제품일 것
- ⑨ 제조단계가 단순하고 수율이 높을 것
- ⑩ 제조된 약품품질의 신뢰도(품질 일관성)가 높을 것
- ⑪ 재사용이나 회수 등이 용이할 것(높은 회수 및 재활용율)
- ⑫ 공정의 통합을 가능케 하는 것
- ⑬ 제품의 안정성이 좋을 것
- ⑭ 非환경성의 제품을 대체할 수 있는 것

⑮ 본질적으로 C, H 및 O 원소만으로 이루어진 화합물일 것 등의 조건에 맞아야 한다.

이러한 조건은 ① 제조시 천연 원료의 사용, ② 제품자체를 천연추출물로 대체, ③ 새로운 화학구조를 갖는 제품개발, ④ formulation의 개선(복합화에 의한 시너지효과 이용) 등의 방법을 통해 달성한다.

## 5. 가공제 및 조제의 일반적인 환경 특성

섬유가공제 및 조제를 화합물별로 분류하면 다음과 같은 것들이 주로 포함된다.

① 계면활성제, ② 고분자물질, ③ 산, 알칼리, ④ 효소, ⑤ 염, ⑥ 산화제, 환원제, ⑦ 유기용제, ⑧ 금속, 금속산화물, ⑨ 색소, ⑩ 각종 기능성 유기화합물, ⑪ 왁스, 유제류

이들 화합물별로 환경 특성을 나타내면 다음과 같다.

### 5.1. 계면활성제

계면활성제는 ① 상당수의 조제 및 일부 가공제 자체와 ② 일부 가공제 중 주요 구성성분(분산염료내 분산제, 에멀전제품 중의 유화제 등)을 이루는 화합물이다. 계면활성제는 물에 용해시 해리 여부 및 친수기가 띠는 이온성에 따라 음이온성, 양이온성, 양성 및 비이온성 등으로 나뉘고, 친수기 및 소수기의 종류에 따라 다시 다양한 형태로 나뉜다. 계면활성제가 갖는 일반적인 환경특성은 계면활성을 지니므로 발포성이 심하고 그로 인한 생화학적 분해의 방해 그리고 높은 어독성을 나타내는 점 등이다.

음이온성 물질중 지방산염(비누)은 생분해성이 좋다. 알코올에 클로로술포산 등을 반응시켜 만드는 황산ester염에서 직쇄상의 일급 알코올 대신 分枝된 알코올 사용시 차별화된 성능은 얻을 수 있으나 생분해도가 나쁘다. ABS(alkylbenzene sulfonate)는 벤젠핵에 술포기(-SO<sub>3</sub>Na)가 직접 붙어 있어 산에 대해 매우 안정한데 이들 중 알킬기가 직쇄상인 것을 특히 LAS라 부르며 分枝狀의 것보다 생분해성이 좋다. 탄소수

가 같다면 친수기가 소수기의 중앙쪽 보다는 한 쪽 끝으로 위치하는 것이 잘 분해된다. AOS는 우수한 세정력을 가지며, 특히 경수 중에서도 세정력을 유지하고 생분해도가 높아 LAS를 대체할 수 있을 것으로 보인다. 인산ester염은 정련조제로 뿐만 아니라 합섬용 대전방지제 및 유연성 대전방지제 등의 가공제로도 널리 쓰인다.

양이온성 물질은 분자중에 항상 질소를 함유하고 있으며 살균작용을 보여 가공제로 많이 쓰인다.

비이온성 물질은 고급 알코올이나 알킬페놀에 EO를 부가시킨 것이 널리 쓰이는데 EO 부가에 따라 손쉽게 다양한 용도의 제품 제조가 가능하다. APE 뿔에서 소수기로 많이 쓰이는 NP 및 알킬나프탈렌술포산염 제조시 때때로 쓰이는 비스페놀 A 등은 WWF에서 내분비 교란 성질이 있거나 의심되는 물질목록으로 제시되어 있어 대책이 요구된다.

계면활성제는 제조과정에서 강산이나 강염기, 유해가스 등이 쓰이나, 계면활성제 자체는 피부 자극성이 적고 LD<sub>50</sub>=1000 mg/kg 이상의 값을 갖는 비교적 안전한 그룹에 속한다. 여러 문헌상에 나타난 계면활성제의 각종 환경특성들을 아래에 요약하였으며, 그중에서 급성 경구독성은 Table 2와 같다. 이를 보면 일부 계면활성제는 정제된 소금보다도 훨씬 안전함을 알 수 있다.

한편, 토끼를 대상으로 한 실험에서 나타난 눈에 대한 자극성을 분류하면 다음과 같다.

- ① 자극이 심한 것 : 양이온 계면활성제, alkylbenzene sulfonate
- ② 보통인 것 : lauryl sulfate, sulfate of EO adduct of lauryl alcohol, fatty acid alkanolamide, EO adduct of higher alcohol
- ③ 자극성이 아주 약한 것 : imidazoline betaine type amphoteric surfactants, fatty acid ester of polyhydric alcohol, EO adduct of fatty acid ester of polyhydric alcohol, polyethyleneglycol ester of fatty acid

피부자극성을 보면 자극이 주로 친수기에 기

**Table 2.** 계면활성제의 급성 경구독성

구 분	Type	LD <sub>50</sub> (mg/kg)	피검체
음이온성	Alkylbenzenesulfonate(branched)	1,220	Rat
	Alkylbenzenesulfonate(linear)	1,260	Rat
	Lauryl sulfate	1,300	Rat
	Diocetyl sodium sulfosuccinate	1,900	Rat
	Turkey red oil	25,000	Rat
	Lauryl ether sulfate	1,820	Rat
	Stearic acid soap	4,090	Mouse
비이온성	9-mole EO adduct of NP	2,600	Rat
	20-mole EO adduct of NP	15,900	Rat
	7-mole EO adduct of lauryl alcohol	4,150	Rat
	PEG-600 monolaurate	25,000	Mouse
	Sorbitan monostearate	31,000	Rat
	Pluronic F-68	15,000	Mouse
양이온성	Cetyl pyridinium chloride	200	Rat
	Lauryldimethylbenzylammonium chloride	660	Mouse
	Stearyltrimethylammonium chloride	1,000	Rat
양쪽성	Alkyl-di(aminoethyl)-glycine	15,000	Rat
대조 물질	정제 소금	4,570	Mouse
	설탕	35,400	Rat
	Parathion(농약)	6	Mouse

인하며, 침투력이 크면 피부자극도 큰 경향이 보인다. 소수기로 라우릴 또는 알킬벤젠을 가진 것은 피부자극성을 보인다 소수기가 길거나 분자량이 클 때 자극이 적다. 이런 경향은 양이온성 물질에서도 비슷하다. 비이온성 물질 중에서 다가알코올의 지방산 ester 및 이의 EO부가물, PEG의 지방산 ester 등은 피부자극이 미미하나 침투력이 강한 PEG ether형은 피부자극성을 보인다.

용혈작용(hemolysis)에 있어서는 일반적으로 소수기의 부피가 커 단백질흡착성이 큰 것이 심

하다. 강한 친수기를 지녀 HLB값이 큰 것은 용혈성이 약하다. 물질별로 용혈성을 일으키는 최저 농도(%)는 Table 3과 같이 보고되고 있다.

계면활성제의 어독성은 특히 중요하고 심하다. 물질 자체의 독성보다는 계면활성제가 갖는 계면활성 효과로 아가미를 통한 산소섭취기능의 장애가 더 큰 요인인 것으로 추정한다. 문헌에 소개된 어독성은 Table 4 및 5와 같다. 이들 Table들을 보면 구조의 영향을 알 수 있는데,

**Table 3.** 계면활성제의 용혈성

계면활성제	Conc. at 100% hemolysis(%)
Dodecylbenzalkonium chloride(항균제)	0.003~0.0007
10% soln. of Dodecylpoly(aminoethyl)	0.02
10-mole EO adduct of palmitic acid	0.05
20-mole EO adduct of sorbitan laurate	>0.1
PEG monostearate	>0.1
수소화 castor oil의 EO 부가물	>5

**Table 4.** 계면활성제의 어독성

계면활성제	TLm(24hr) (ppm)
Sodium alkylbenzenesulfonate	30~10
NP의 EO 부가물(HLB=17.8)	>300
NP의 EO 부가물(HLB=13.1)	30~10
NP의 EO 부가물(HLB=10.9)	10~3
Octylphenol의 EO 부가물(HLB=13.2)	30~10
Lauryl alcohol의 EO 부가물	30~10
Alkylamine의 EO 부가물	3~1
Coco fatty acid diethanolamide	10~3

NP계 비이온성 물질에서 EO 부가 물수가 감소함에 따라 어독성은 증가하고 있다. ABS계 음이온성 물질의 경우에도 소수성 알킬기의 탄소수가 8~16으로 증가함에 따라 어독성(TLm, ppm)은 125에서 0.7까지 일관성 있게 증가한다는 보고가 있다. 두 경우 모두 HLB의 증가와 함께 어독성은 감소하고 있다.

계면활성제의 COD 및 BOD값은 폐수부하량을 나타내는데 수중에서 분해 가능한 유기물 만을 간접적으로 표시하기 때문에 난분해성 물질인 경우 적게 나타난다. 예를 들어 분자구조 중에 벤젠핵이 있는 것은 BOD 값이 대개 낮게 측정되는데 이것은 완전한 분해에 필요한 산소량이 적다는 것이 아니라 분해가 더디게 진행되기 때문이다. COD 및 BOD값을 나타내면 각각 Table 6 및 7과 같다.

계면활성제의 생분해성은 특히 중요하다. 계면활성제가 가지고 있는 고유의 강한 계면활성 때문에 분해되지 않으면 기포 및 어독성 문제가 지속된다. 계면활성제는 대개 다른 유기물질과 함께 배출되는데 기포가 산소를 차단, 정상적인 생화학적 분해작용을 방해한다. 분자구조 중에 분지상 알킬기, 벤젠핵, alkylene oxide 등이 있으면 생분해성이 나쁘다. 합성고분자, 폴리아크릴산, PVA 등이 이에 속하며 계면활성제 중에는 ABS(tetrapropyl benzene sulfonate)가 있다. 직쇄의 알킬기, 황산에스테르, 에스테르 또는 아미드기 등을 지닌 비누, AOS, Lauryl sulfate, Lauric acid diethanolamide 등은 생분해가 매우 빠르게 진행된다. 당, 단백질, 유지 등 천연물질류도 분해가 잘 된다.

**5.2. Sequestrant**

계면활성제의 경우와는 달리, 유용하게 쓰이고 있는 만큼 생분해성은 나쁘다. 용도에 따라 여러 이름으로 불리우고 있는데, 물 속에 있는 다가

**Table 6.** 계면활성제의 COD 값

구분	물 질 명	COD(Cr) of 100 ppm solution(ppm)
계면활성제	ABS	20
	고급알코올 EO 3몰의 황산에스테르염	120
	NP-10몰	113
	고급알코올 EO 11몰	90
	합성 고급알코올의 EO 9몰	80
	Pluronic型 비이온 계면활성제	95
	PEG-600 monooleate	115
	Coco fatty acid diethanolamide	51
	라우릴 디메틸벤질암모늄 클로라이드	80
	대조물질	메탄올
PEG-400		100
톨루엔		10

**Table 7.** 계면활성제의 BOD 값

계면활성제	BOD of 100 ppm solution (ppm)
스테아린 산 비누	155
Lauryl sulfate	100~120
Turkey red oil	80
ABS	15
Pluronic F-68	0~10
PEG-600 monooleate	40
알킬페놀의 EO 부가물	2~4
Coco fatty acid diethanolamide	50
라우릴 디메틸벤질암모늄 클로라이드	5

양이온과 complex를 형성함으로써, 이온상태에서 보일 여러 부정적인 작용들을 미연에 봉쇄시킨다.

금속이온들에 대한 장애는 ① 불용성 boiler scale의 침착(열효율 저하), ② 아크릴호제의 불용화(불균염), ③ 과수표백시 tendering(섬유손상), ④ 음이온 염료의 용해성 저하 등이 있다.

과거에는 금속이온을 충분히 봉쇄하는 것으로

**Table 5.** 금붕어에 대한 ABS의 어독성

ABS 분자내 알킬기의 길이	C-8	C-9	C-10	C-11	C-12	C-13	C-14	C-15	C-16
TLm (ppm)	125	88	17	6	3	0.6	0.3	0.25	0.7

만족했으나 최근에는 complexing 작용 외에도 계면활성제가 주로 담당하는 분산작용을 돕는 dispersing 효과도 지닐 것이 요구된다. 형태별 종류 및 환경특성은 다음과 같다.

① 축합된 형태의 인산염(폴리인산염)

TPP는 급성독성이 낮고 폐수처리시 침전물로 대부분 제거된다. 그러나 강이나 호수로 유입시에는 부영양화로 물속의 용존산소가 고갈된다.

② 아미노 폴리카본산염

EDTA는 생분해성 및 폐수처리시 제거율이 매우 낮다. 급성독성은 약한 편이나 낮은 농도에서도 藻類의 성장을 방해한다. NTA는 폐수처리시 분해가 잘 안 된다. 독성이 심하지는 않으나 강한 chelating력으로 인한 잠재적 위험 때문에 미국에서는 70년부터 세제에는 사용이 금지되어 있다.

③ phosphonates

근본적으로 생분해가 안되거나 생물학적이 아닌 방법으로 분해된다. 독성은 낮다. 분산능이 있는 이온봉쇄제로 쓰인다.

④ 폴리카르복실레이트

침전이 쉽고 현탁물질상에 침착되려는 경향이 강해 제거율이 좋다. 어독성은 매우 낮다.

⑤ 폴리히드록시카보네이트

비교적 쉽게 생분해되고 중화된 상태의 것은 독성이 낮다.

⑥ 폴리아크릴레이트

이온교환체 및 분산제로 작용하며 널리 쓰이는 반면 생분해성이 나쁘다.

5.3. DP 가공제

면직물류가 갖는 결점중의 하나는 형태안정성이 낮다는 점이다. 따라서 세탁 후 수축 및 주름, 의복 착용시 구김 등이 생긴다. 형태안정성을 높이기 위해 처음에는 다관능성의 단량체를 섬유 내부에서 중합시켜 수지고분자와 섬유고분자가 서로 엉키게끔 함으로서 변형에 대한 저항력 및 탄성회복성을 증가시키고자 하였으나 목적달성에는 상당히 비효율적이었다. 최근에는 가공제가 간단히 섬유소 분자간을 가교로 이어주는 다리 역할만을 함으로써 소량으로도 내구성 있는 높은 방축 및 방추성을 효과적으로 나타낼 수 있으

므로 가교제(crosslinker)라고도 불리운다.

현재 가장 널리 쓰이는 것은 DMDHEU이다. 이것은 요소와 글리옥살이 반응한 환상의 분자에 포름알데히드를 부가시킨 것으로서 반응성 및 가공제 본체의 크기 및 형상 측면에서 매우 실용적이고 우수하다.  $=N-H + CH_2O \rightarrow =N-CH_2OH$ 와 같이 생성되는 N-메칠올기가 주된 반응기로 작용하는데 이 반응은 가역적이므로 가공제 및 처리제품으로부터 포름알데히드가 유리, 방출될 수 있다. 이의 대책으로는 ① scavenger의 병용, ② 촉매계의 개선, ③ 처리방식이나 조건의 개선, ④ 저 포름알데히드형 crosslinker 사용, ⑤ non-포름알데히드형 crosslinker 사용 등이 있다.

low-type 중에는 DMDHEU의 N-메칠올기 일부를 acetal화 또는 메칠화(DMeDHEU)시킨 제품이 있다. 상대적으로 반응성은 낮아진다. non-type으로는 비닐술폰, epoxy 등의 다양한 반응기를 가진 것들이 가능하다. 구연산(카르복실산)이나 BTCA(anhydride)도 유망하다. 말레인산을 함유하는 공중합체로 면직물에 에스테르가교반응을 시키는 방법도 소개되어 있다. 더욱 최근에는 액체 암모니아 처리후 氣相의 포름알데히드로 직접 가교를 만들기도 한다.

5.4. 효 소

효소는 생체에서 만들어지는 단백질로서 반응할 부위의 공간적 위치를 인식하는 고도의 기질 및 반응선택성 촉매이다. 효소가 관여하는 화학반응으로는 분해, 합성, 산화환원, 이성화 등이 있는데 섬유가공에서는 Table 8과 같이 가수분해효소가 널리 활용된다. 효소는 상온 및 중성 부근의 pH에서 단독으로 사용되기 때문에 적절히 활용하면 여러 공정에서 환경친화적일 수 있다.

5.5. 캐리어

PET의 고온염색이 여의치 않을 경우 상압염색시 사용하는 조제로 PET의 분자구조를 느슨하게 하고 염액내 분산염료의 분산상태를 향상시킨다. 균염제 역할도 하며 불균염 수정시 사용하기도 한다. 제품은 대개가 방향족 화합물(유기

Table 8. 섬유산업에서 활용되는 효소

효 소	기질 및 기능	응 용 분 야
아밀라아제	전분분해	발효
	PVA 분해	발효
셀룰라아제	섬유소 분해	가먼트 워싱(인디고로 염색된 면감량 에 의한 탈색 및 촉감개선) 면, 마, 레이온의 표면개질(외관개선) 면의 감량 리오셀직물의 defibrillation
프로테아제	단백질 분해	양모의 방축가공(scale의 선택적 제거) 양모의 촉감 개선 견 정련
리파아제	지방 분해	양모 원모의 세정 견의 정련(수반되는 황변방지) 나일론 올리고머 제거
펙티나아제	pectin 분해	마의 발효정련
헤미셀룰라아제	헤미셀룰로오스 분해	날염(소평시 날염호 제거)
산화환원효소	염료 분해	폐수의 탈색
카타라제	과산화수소 분해	과수표백후 잔류과수 제거

솔벤트)이 주성분으로 유화제가 혼입되어 있어 수계 염욕에서 자체유화가 가능한 상태로 되어 있다.

널리 쓰이는 성분은 ① dichlorobenzene(1,2-, 1,4-, 2,4-, 2,6-), ② 1,2,4-trichlorobenzene, ③ dichlorotoluene, ④ diphenyl, ⑤ methyl naphthalene, ⑥ chloronaphthalene, ⑦ alkyl benzenes 등이다.

이들은 두 가지 측면의 환경성을 지닌다. 염욕에서 80~90%는 섬유에 흡착되었다가 이후의 건조공정에서 배기된다. 개방상태의 설비에서는 일부가 작업 현장으로 방출되어 취기의 요인이 된다. 독일의 경우 캐리어의 환경성은 3 class로 분류되고 있는데 급별 최대허용농도 및 배출한계치는 다음과 같다.

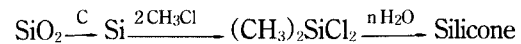
- Class I: 20 mg/m<sup>3</sup>, 0.1 kg/h
- Class II: 100 mg/m<sup>3</sup>, 2.0 kg/h
- Class III: 150 mg/m<sup>3</sup>, 3.0 kg/h

각 성분별 급수 및 TLV(Threshold Limit Value)는 Table 9와 같다. N-alkylphthalimide와 방향족 카르복산(Salicylic acid 등)이 차세대 환경친화형 캐리어로서 유망하다. 잔액 방류시엔 AOX(adsorbable organic halogens, 염소

화 방향족 탄화수소류) 배출규제를 받게된다.

## 5.6. 실리콘

polysiloxane 화합물을 총칭하며 암회색의 금속성 silicon(Si)과는 구분된다. 이들은 아래와 같이 제조하는 합성고분자로서 환경문제를 거의 유발하지 않는 화합물에 속한다. 섬유산업에서는 oil상의 silicone을 O/W형의 에멀전으로 한 소포제 및 유연가공제가 널리 쓰인다, 생물학적으로는 분해되기 어려우나 다른 방법으로 가수분해 및 산화된다. 유화제의 생분해로 인해 유리되는 silicone은 n-hexane 성분으로 검출되기도 하는데, 별다른 폐수처리작용에 장애를 일으키지 않고 쉽게 제거되는 것으로 알려져 있다.



유연제로 널리 쓰이는 것 중에 아미노 실리콘이 있다. 이것은 Si에 붙은 메틸기의 일부가  $-(\text{CH}_2)_3\text{-NH-(CH}_2)_2\text{-NH}_2$ ,  $-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ , 또는  $-(\text{CH}_2)_3\text{-NH-(CH}_2)_2\text{-NH-OOC-CH}_3$  등으로 치환된 것들인데 폐수 내 질소분 유입의 원인이 된다. 그러나 지방산과 아민화합물의 축합체인 양이온 유연제와 비교하면 훨씬 더 환경친화적이



**Table 9.** 캐리어의 환경성

캐리어	분류	TLV(mg/m <sup>3</sup> )
Diphenyl	I	1
Methyl Naphthalene	II	50
1.2.4-trichlorobenzene	I	40
1.2-dichlorobenzene	I	300
1.4-dichlorobenzene	II	450
2.4- 및 2.6-dichlorotoluene	II	-
N-alkylphthalimide	III	-
방향족 carboxylic acid ester	III	-

다. 게다가 최근에는 마이크로 에멀전 제품이 개발되어 안정성 및 성능이 더욱 향상되었다.

**6. 환경친화형 가공제 및 조제의 동향**

**6.1. Biosurfactant**

이것은 생체나 미생물 유래의 계면활성제로서 미생물로는 세균, 이스트 및 진균류 등이 있는데 일반적으로 탄화수소류에 대한 분해능이 있는 미생물 중에서 많이 발견되는데 이는 대사경로에 있어 기질의 일부를 합성할 물질의 소수기로 이용하기 때문인 듯 하다.

합성물질에 비해 화학구조가 특이하고 분포가 없는 단일 쇄장의 알킬기 만으로 된 것등 독특한 것이 많다. 분자량에 비해 부피가 크며, 표면활성이 우수하다. cmc가 낮기 때문에 효율이 좋다. 당지질계 중 독특한 조합의 친수기를 가진 것은 pH에 따라 HLB가 미묘하게 변화하고 이 때문에 미셀 ↔ 지질입자 ↔ lamella ↔ 소구체 와 같은 다양한 고차구조의 분자집합체가 가능하고 pH에 상관없이 계면활성을 발휘하기도 한다. 지방산계 biosurfactant 중에는 pH에 따라 HLB가 변해 금속이온 포착이나 방청작용을 보이는 것도 있다.

biosurfactant는 당연히 생체친화성으로 안전성이 높은 편이다. 이러한 환경친화성 요소를 기반으로 균 및 배양조건의 선택에 따른 차별화된 물질 생산, 경제성 있는 대량 생산기술, 인공합성 및 유도체 생산기술 그리고 이들의 응용기술 등을 발전시킨다면 이들이 지니는 우수한 계면장력저하능력은 섬유산업에서도 분산, 대전방지,

습윤, 침투, 유화, 항균 등 여러 용도의 환경친화성 조제 및 가공제로 사용할 수가 있다.

**6.2. 폐수에 미치는 영향을 근거로 한 섬유조제의 분류**

독일에서는 TVI(全독일 섬유가공업체 조합)의 협조 아래 TEGEWA(섬유조제 제조업체 조합)가 수질보호를 위해 그들의 회원업체들이 자발적으로 이행하고 책임져 주기를 촉구하는 내용의 조제 분류제도를 마련하였다. 이에 따르면 섬유조제는 다음과 같이 3가지로 분류된다.

- Class I. 폐수에 미치는 영향이 미미한 것
- Class II. 폐수에 미치는 영향이 보통인 것
- Class III. 폐수에 미치는 영향이 심각한 것

본 제도의 목적은 폐수부하가 적은 환경친화형 조제의 개발과 사용을 유도함으로써 조제로 인한 수질오염을 줄이고자 함인데 실제로 환경적으로 건전한 섬유조제의 개발이 촉진되고 염색가공업체들도 환경보전 관점에서 조제를 선택, 사용하게 될 것으로 기대된다.

분류작업은 계통적으로 진행되는데 다음 사항들을 확인한다.

- ① 독성 물질의 포함 여부(성분의 일부로서 존재하여 폐수방출로까지 이어지는 경우)
- ② 수계 중에 축적되면 나쁜 환경적 부작용을 일으키는 물질의 5% 이상 함유여부
- ③ 위와 같은 물질의 생분해성/제거성
- ④ 어독성(물벼룩에 대한 LC<sub>50</sub>이 1 mg/l 이상인가의 여부)
- ⑤ 생분해성의 용이성
- ⑤' 생분해성의 용이성
- ⑥ 어독성이 10 mg/l 이상인가의 여부

분류에 대한 책임은 제조업자에게 있으며 사용자에게 제공하는 MSDS상에 분류에 필요한 정보가 포함되어 있어야 한다. 따라서 기본적인 분류방식만 알면 누구든지 MSDS상의 데이터 만으로도 계통적인 분류가 가능하다. 분류절차는 다음과 같으며, 각 절차에 따른 지침 및 판정기준은 별도의 자료를 참조하기 바란다.

- ①번 확인시 Y: III급                    N: ②번 확인 요망  
 ②번 확인시 Y: ③번 확인 요망 N: ④번 확인 요망  
 ③번 확인시 Y: ④번 확인 요망 N: III급  
 ④번 확인시 Y: ⑤번 확인 요망 N: ⑤번 확인 요망  
 ⑤번 확인시 Y: I급                        N: ⑥번 확인 요망  
 ⑤'번 확인시 Y: II급                      N: III급  
 ⑥번 확인시 Y: ③번 확인 요망 N: II급  
 ③번 확인시 Y: I급                        N: II급

### 6.3. 소구체의 응용

계면활성제는 cmc 이상에서 미셀을 형성하여, 분산, 유화, 가용화 등 여러 가지 유용한 기능을 나타낸다. 미셀은 봉상이나 판상으로 되는 경우도 있으나 보통으로는 미세한 구의 형태를 취한다. 그런데 미셀을 형성하는 계면활성제 분자중 어떤 것은 정확히 두 겹의 분자막으로만 이루어진 공과 같은 소구체를 만든다. 대표적인 것으로 phosphatidylcholine(PC, 생체막을 형성하는 인지질의 일종인 兩性 계면활성제. 생체막은 물질 및 정보의 전달에 있어 아주 독특한 기능을 담당)이 있으며 PC가 만드는 이분자막의 소구체를 리포솜이라 부른다. PC 이외에도 소구체를 형성하는 계면활성제가 있는데 이런 계면활성제가 만드는 소구체를 리포솜과 구분하여 vesicle이라 부른다.

소구체는 미셀에 비해 훨씬 낮은 농도영역에서부터 형성되며 일단 만들어진 것은 매우 안정하다. 여러 형태의 소구체중 특히 다중층 소구체(multilamella vesicle, MLV)는 만들기가 쉽고 안정성이 높다. 또한 친수 및 소수성의 다양한 용질을 층간에 봉입(trapping)시키면 유용한 작용을 나타낸다. 예를 들면 폴리에스테르의 분산염색시 기존의 분산제 대신 소구체를 활용하면 흡진율 및 균염성이 향상되고 특히 염소계 용제를 봉입시킨 경우에는 20~40°C의 저온에서도 균일하고 견뢰한 염색이 가능하다는 보고가 있다. 소구체를 만드는 계면활성제는 일반적으로 두 개의 긴 소수기를 가지고 있다. 아직 보편화 되지는 않았으나 다양한 소구체의 제조 및 응용기술은 환경친화적 염색가공에 기여할 것이다.

### 6.4. 1욕 수세/염색용 조제

면 염색시 혁신적인 기능을 발휘하는 약제로서 적용 범위는 미정련 면이나 이의 혼방소재로 된 knit 및 絲의 ① 직접염색, ② 반응염색, ③ vat 염색, ④ sulphur 염색, ⑤ 산성이나 1:2 금속착염/직접 염색(나일론/면), ⑥ 산성이나 1:2 금속착염/반응 염색(나일론/면), ⑦ 분산/직접 염색(PET/면), ⑧ 분산/반응 염색(PET/면) 등 매우 넓다. 특히 직접이나 반응염료를 사용해 중~농색으로 배치 염색할 경우 유용한데 품질 및 환경보호 측면에서 이점이 많다.

약제의 구체적인 특징을 소개하면 ① 정련공정 생략, ② 기존의 정련제, 습윤제, sequestering/분산제 등 사용 불필요, ③ 특별한 경우 주름 방지 및 균염제 사용할 필요 있으나 사용량 절감 가능, ④ 사염시 염료침투성 증진, ⑤ 사염후 해사성 향상, ⑥ 비 실리콘 계통으로서 jet식 설비 사용 가능, ⑦ 염색기 내부 염료오염 방지, ⑧ 편리한 조제 사용(저점도, 냉육회석 가능), ⑨ 저기포성, ⑩ 까다로운 염료와도 상용성이 좋고 반응염료 색상에 나쁜 영향을 끼치지 않음, ⑪ 생물학적 폐수처리 과정에서 90% 이상 제거 등이다.

혁신적인 공정을 가능케 하는 요점은 음이온계 조제의 다기능성에 있다. 이것은 sequestering/dispersing(50%), 습윤/유화/수세작용(30%) 및 crease preventing(20%) 기능을 모두 발휘하고 있다. Table 10은 다기능 조제 처리후의 성능 시험결과를 나타내고 있는데 특히, 직접염색시 유용함을 알 수 있다.

### 6.5. 반응염색물의 aftersoaping 조제

반응염색의 마지막 단계인 soaping 공정을 크게 개선할 수 있다. 음이온계의 본 조제를 사용하면 연속수세를 배치방식(overflow하면 더욱 효과적)으로 대체하는 것이 가능하고 또한 첫 당부터 hot rinsing을 할 수 있기 때문에 ① 소평시간 30%, ② 에너지 40%, ③ 용수(폐수방출) 25%, ④ 조제(약품) 25%의 절감이 기대된다. 또한 본 조제는 AOX, APEO, 포름알데히드, 황, 질소 및 기타 생태독성학적으로 의심이 가는 물질들을 함유하고 있지 않은 안전한 물질이며 동일

**Table 10.** 다기능 조제 처리후의 침투 및 wicking성

시 료	wicking성 (침투높이, cm)	침투성 (침강시간, 초)
미처리면	1.0	300
직접염색물(약제 미사용)	2.2	125
직접염색물(약제 사용)	4.9	7
반응염색물(약제 미사용)	1.3	300
반응염색물(약제 사용)	4.0	40

성능기준 적정사용량이 종래보다 적은 환경친화형 제품이다.

**6.6. 생분해성 아크릴 공중합체**

섬유산업에서 폴리아크릴레이트는 다양하게 쓰이고 있는데 지금까지와는 달리 아크릴산에 saccharides를 공중합시킨 것은 본질적인 성능은

유지하면서도 아주 쉽게 생분해 된다. 일반적으로 폴리아크릴산은 아크릴산(CH<sub>2</sub>=CH-COOH)을 부가중합한 호모폴리머이다. 때때로 말레산이나 아크릴아미드 등의 공단량체가 사용되기도 하는데 이들은 모두 C=C 결합을 갖고 있어 공중합이 가능하다. 글루코스의 경우 보통은 環狀의 hemiacetal 형태를 취하나 알데히드형의 open-chain이 가능하고 이것은 다시 enediol형이 되며 분자내에 C=C 결합을 갖게 되어 공중합에 이용될 수 있다. sugar acrylate 공중합체는 sequestrant로서의 성능이 우수해 효소 및 산화발효, 산세, 알칼리정련, 산화 및 환원표백, 각종 염료를 사용한 염색, 수세 등 여러 공정에서 유용하게 사용될 수 있으며 생분해성도 우수한 것으로 알려져 있다.