

환경기능성 염료

강민주, 서운영, 최재홍

경북대학교 염색공학과

1. 서론

20세기 현대 산업문명은 환경을 이용하고 개발해 인간이 삶의 영역을 넓혀온 물량성장 시대였다. 이로 말미암아 지구의 환경을 뒤흔드는 온난화현상, 기후변화, 대규모 삼림 황폐화, 대기오염, 식량부족, 생물 다양성 감소, 내분비계 장애물질(환경호르몬)을 비롯한 유해화학물질 증가등으로 인류의 생존을 위협하는 주요한 환경문제가 부각되었다. 이에 따라 21세기에 들어서 이런 환경문제로부터 지구환경을 보호하려는 움직임과 함께 환경을 축으로 하는 국가 경제 질서가 새롭게 형성되기 시작했다.

전 세계적으로 환경문제가 이슈로 부각되면서 염료·염색업계에서도 환경규제 강화에 편승하여 환경친화적인 염료 및 염색기술의 개발이 요구되고 있다. 섬유의 경우 소비자의 피부에 직접 접촉하기 때문에 섬유제품 생산시 사용하는 화학 물질들은 다른 화학약품에 비하여 매우 엄격한 규제를 받고 있다. 환경규제가 염색 및 염료 관련 업계에까지 강화되면서 인체에 해가 없으면서 환경 친화적인 특성이 있는 제품의 사용과 공정이 요구되고 있다. 21세기에 접어들면서 이러한 환경에 대한 규제가 염료 및 염색산업에서 기술혁신과 신제품 개발의 원동력이 되고 있다.

전 세계적으로 생산되는 염료는 약 50만 톤으로 이 중 염료업체내 생산활동시 유출되는 염료는 2~5%이기 때문에 연간 약 1~2.5만 톤이 그대로 우

리 주변에 버려지고 있으며[1], 또한 염색가공 공정에서는 2~40% 염료가 미염착되어 폐수에 함유되어 배출된다. 이때 미염착된 염료량은 염료의 화학적인 특성에 의하여 큰 차이를 보이는데, Table 1에 정리되어 있듯이 면섬유에 사용하는 반응성염료는 10~40%의 염료가 폐수로 방출된다. 따라서 반응성 염료에 있어서는 가능한 높은 염착율을 갖는 염료 개발이 업계의 과제로 자리잡고 있다. 반면 분산염료와 염기성염료는 상대적으로 낮은 폐수 함유를 가지고 있어서 폐수발생에 의한 환경오염 문제는 약한 편이다.

환경친화적 염료란 좁은 의미로 염료 자체 내에 중금속이나 유해성 유기물질을 포함하지 않는 염료를 지칭하며, 넓은 의미로 높은 고착률 또는 기능적으로 우수하여 폐수발생량이 적거나 염색시 유해물질이 배출되지 않는 염색방법이 적합한 염료를 총칭한다.

본 원고에서는 염료 개발동향을 살펴보고 환경오염 발생 감소 방안으로 개발된 국내외의 친환경 염료를 중심으로 최근 상업화 되었거나 기술개발이 성공적으로 이루어진 사례를 중심으로 정리하였다.

Table 1. 염료 종류별 염착율 및 폐수유입률

염료 종류	주 염색소재	염착률(%)	폐수유입률(%)
반응성염료	셀룰로스	60~90	10~40
분산염료	폴리에스터	90~100	0~10
산성 염료	양모, 나일론	80~9	5~20
합금속 염료	양모	90~98	2~10
염기성 염료	아크릴	95~100	0~5

2. 염료 개발 동향

염료는 염색, 섬유산업의 핵심 원자재로 사용되는데, 국내 섬유산업의 위상을 보면 중국, 이태리, 미국, 독일에 이어 세계 5위의 섬유강국 자리를 확보하고 있으며, 지난 5년간 전체산업중에서 가장 높은 외화획득실적을 올린 우리 나라 경제성장의 견인차 역할을 하고 있다. 또한 섬유산업에는 약 18,000여 개의 기업이 있어서 국내 전체 제조업의 약 14%에 해당하는 인력이 섬유산업에 종사하고 있다. 종래의 단순 감량가공 및 범용 소재의 대량 생산체제에서는 염료의 기능보다는 재현성 및 가격이 더욱 중요하였으나, 이러한 대량생산 방식은 중국 및 기타 동남아시아 국가들로 대폭 이전이 되었으며 이제는 소량 다품종의 까다로운 물성을 필요로 하는 염색산업으로의 변환이 급속하게 진행되고 있다. 따라서 염료의 특수한 기능 및 품질이 최종 섬유제품의 경쟁력을 결정짓는 중요한 요소로 대두되고 있으며, 국내 염색업계에서도 고급 소재를 중심으로 고품질을 요구하는 생산에는 가격보다는 품질이 우수한 유럽의 수입염료를 선호하고 있다.

섬유 소재 중 폴리에스터 및 면이 가장 큰 시장을 가지므로, 분산염료 및 반응성염료의 사용 비중이 가장 높다. 즉, 반응성염료를 사용하는 셀룰로스 섬유(면, 재생 cellulose) 및 wool 섬유는 전체 섬유중에서 45%를 점하고 있어서 셀룰로스 섬유용 반응성염료의 세계시장은 약 14~15 억불로 추정되며, 이는 폴리에스터 염색용 분산염료와 유사한 시장 규모를 가지고 있다. 분산염료는 navy 및 black 염료를 중심으로 한 범용염료는 중국에서 주로 생산되어 major 업체들이 상품 판매 혹은 OEM 판매를 하고 있으며, high-ends 염료는 지속적인 연구개발을 진행하여 유럽 및 일본의 자체공장에서 생산하고 있다. 주요 major 염료업체별 시장점유율 추정치는 Dystar 35%, Ciba 16%, Clariant 6% 및 기타 아시아 지역 업체 43% 이며, 범용 염료를 중심으로 중국 및 인도 등 아시아 지역의 생산량이 차지하는 비중이 급

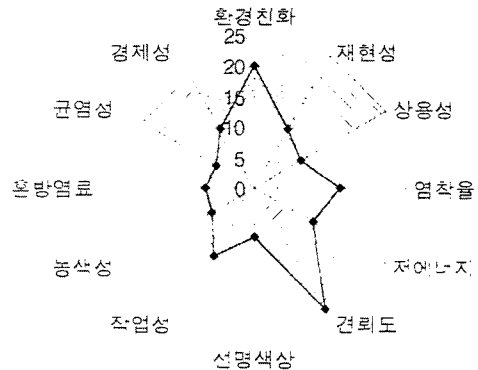


Figure 1. 염료의 기능별 개발동향.

속히 증대하고 있으며, 유럽 및 일본의 major업체들은 고 고착률 및 low salt eco-dyes 등 친환경적이면서 고 견뢰도를 가진 차별화 제품 위주로만 직접 생산을 하고 있다. 하지만, 국내 업체들은 전문 연구인력의 부족 및 채산성 악화에 따른 연구비용 투자 부담으로 인하여, 선진국 기술을 능가하는 새로운 일류제품을 개발하기 보다는 유럽 및 일본 major 염료업체들의 신기술 혹은 신제품의 대응 염료를 (me too 제품) 주로 개발하고 있는 실정이다.

환경 및 인체 친화형 염료는 염색폐수의 COD, BOD 값의 개선 및 폐수발생량 자체를 줄이는 폐수에 관련된 기술, 염색공정에 소비되는 에너지를 절감하는 기술, 견뢰도를 개선시켜 Eco-labels에서 요구하는 품질 수준에 부합하는 기술 및 Eco-labels에서 사용을 금지하는 유해물질을 원천적으로 배제하거나 정제하는 Eco-Text friendly 기술 등을 기반으로 하여 개발되는 것이다. Figure 1에 나타나듯이 최근의 염료개발 방향 중에서 가장 중요한 분야가 전술한 환경 및 인체 친화적 염료이며, 특히 선진국을 중심으로 환경규제가 더욱 강화되면 환경친화형 염료기술은 매우 중요한 연구과제로 부각되고 있다.

2.1. 선진국의 환경관 관련 정책

섬유산업에 대한 환경규제는 특히 유럽 국가들에 의해 전개되고 있는데 소비자들의 환경의식으로 Eco-labels 제도가 생성되고 환경의 선두 주자임을 나서

는 유럽 특히 독일의 섬유·의류업체 및 단체에 의해 촉진되고 있다. 유럽 국가들이 환경규제에 강력히 나서서 가는 것은 섬유산업이 유발하는 현재 및 미래의 환경문제, 섬유제품에 의한 알레르기에 대한 보고의 증가와 유럽 국가들 특히, 독일이 중고 섬유제품의 폐기 문제에 직면한 것 등이 그 이유이다. 하지만 패션 디자이너나 마케팅 담당원들의 아이디어 고갈의 배출구로 섬유류 판매촉진을 위한 새 슬로건이 필요하기 때문이라는 점과 중국, 인도, 브라질 등에서 수입된 값싼 섬유류와의 경쟁으로 본국의 섬유산업이 타격을 입게 되어 환경친화적 섬유제품이라는 개념으로 무역장벽을 세우기를 원하고 있는 점들이 배후에 잠재되어 있다는 의견이 있다[2-6].

섬유제품 환경규제에 대해 가장 강경한 입장을 보이는 국가인 독일은 독일 환경 법규(German regulation, German legislation)의 섬유·의류에 관한 수입제한 규정이 1996년부터 시행되었다. 환원되어 발암성 aryl amine을 생성하는 Azo계 염료와 Azo계 pigment의 염료와 안료 또는 중금속인 납 또는 카드뮴을 포함한 안료를 사용한 섬유 및 의류의 수입 및 판매를 금지하고 있다.

또한 유럽을 중심으로 적용이 확대되고 있는 Eco-Text 규격을 일본에 적용하려는 움직임이 활발히 진행되고 있다. 이같은 움직임은 최근 엔화 가치가 급속도로 떨어짐과 동시에 일본의 섬유업체는 서유럽 선 수출강화에 주력하게 됨에 따라 유럽지역에서 적용이 확대되고 있는 각종 섬유 안전규격에 합격하기를 원하는 업체가 점차 늘어나는 추세에 따른 것으로 분석되고 있다. Eco-Text 규격에 대응하는 신 염료 및 조제개발과 수분산형 우레탄 수지의 개발 및 시판이 이에 해당된다고 하겠다. 선진국으로의 섬유류 수출의 의존도가 높은 우리 나라 섬유업체로서는 EU나 미국 등 선진권의 환경과 무역을 연계시키는 환경규제의 움직임에 상대적으로 많은 영향을 받고 있다. 지금까지 우리의 섬유산업이 향유해 오던 여러 가지 이점들이 교역환경의 변화, 후발개도국들의 국제시장 진출 등으로 우리의 기득권이

점차 상실해 가는 어려운 상황에 직면해 있고, 국제 환경 규제의 수단으로 무역규제가 사용되어 수출 의존도가 높고 개발 위주의 경제성장 및 산업화를 추구해온 섬유업체가 상당한 부담을 갖게 되었다.

특히, 2006년부터 EU에서는 EU REACH시스템을 도입 시행함에 따라 원자재의 합성, 중간체, 염료완제품, 섬유제품의 품질과 사용까지 전반에 걸쳐 환경법이 적용이 된다. 이 REACH (registration, evaluation, authorization of chemicals)에 대응하기 위해서는 청정기술 제품개발을 통한 대응이 절실히 필요하다.

2.2. 반응성염료

전체 섬유 소비량의 40% 이상이 셀룰로스계 섬유이다[7]. 셀룰로스계 섬유에 이용되는 염료는 직접염료, 반응성염료 배트염료 등이 있으나 견뢰도나 색상의 밝기 등의 이유로 반응성염료가 주로 사용되고 있다. 그러나 반응성염료는 염착률이 60~90% 수준으로 다량의 염료가 염색폐수에 유입되며 또한 염색시 과량의 염을 사용하기 때문에 섬유용 염료 중에서 환경오염을 가장 많이 유발하는 염료이다. 따라서 90년대 이후 유럽 및 일본의 major 염료업체들을 중심으로 이러한 반응성염료의 문제점을 해결하기 위한 친환경 신규 반응성염료의 연구개발이 집중적으로 이루어져 많은 신제품들이 출시되었다. 하지만 국내 염색업체에는 높은 가격의 신제품 사용이 매우 제한적으로 이루어지고 있으나 환경규제가 엄격해지는 국내 상황을 감안할 때, 향후 친환경 반응성염료의 국내 도입이 본격화 될 것으로 예상된다.

반응성염료는 환경친화성의 용수 절감형이나 고 염착형 염료개발이 두드러진 것으로 나타났다. 용수 절감형의 경우는 저염형이나 높은 washing off 성을 중시하는 쪽으로 개발이 이루어지고 있으며, 고 염착형 염료의 경우는 섬유에의 친화력 증진의 방법으로 2관능형이나 3관능형의 반응기 도입이 두드러진 것으로 나타났다.

Table 2. 고 고착률 반응성염료 제품

업체명	제품명	반응기	고착률
Sumitomo	Sumifix HF (7품목)		85% 이상
Clariant	Drimarene HF (10품목)	DFP+VS	80~96%
Dystar	Procion XL+ (5품목)	MCT	80% 이상
Ciba	Cibacron FN (8품목)	MCT/VS/MFT	80%

2.2.1. 고 염착형 반응성염료

반응성염료는 알칼리 가수분해에 민감하여 가수 분해된 미반응염료를 제거하는데 시간이 많이 소요 될 뿐 아니라 미염착된 염료에 의한 염색 폐수 다 량 발생으로 환경오염의 주 원인이다. 이러한 문제를 해결하기 위해 새로운 반응기를 도입하거나 색 소구조를 변형시켜 염착률을 90% 수준으로 향상시 킨 2관능형 또는 3관능형 반응성염료들이 90년대 후반이후 출시되고 있다[8-11].

Table 2에서는 최근 출시된 고 고착률 염료 제품을 정리하였다.

Sumitomo의 sumifix HF 염료는 셀룰로스섬유에 대해 높은 친화성을 가지는 고반응성의 반응기를 염료분자의 최적위치에 배치하여 셀룰로스분자에 대한 반응성을 높인 반응성염료로 70~80 °C에서 염 색가능한 고온타입의 반응성염료이다. 또한 무기염 의 사용량을 절감하고 높은 고착률을 가지는 환경 친화적이고 경제적인 반응성염료이다[10].

종래의 반응성염료와 sumifix HF염료의 염농도 에 따른 고착률을 Table 3에 나타내었다. sumifix HF 염료는 적은 양의 무기염으로 높은 고착률을 얻을

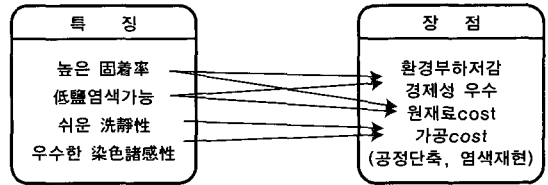


Figure 2. Sumifix HF 염료의 특징 및 장점.

Table 3. Sumifix HF염료의 염농도에 따른 고착률

	염농도(g/l)	고착률(%)
Sumifix HF Yellow 3R	30	85
	50	88
C.I. Reactive Yellow 84	50	63
Sumifix HF Red 2B	30	90
	50	92
C.I. Reactive Red 141	50	63
Sumifix HF Blue 2R	30	85
	50	88
C.I. Reactive Blue 160	50	71

수 있고, 세정공정의 합리화가 가능하기 때문에 폐수중의 착색부하 및 무기염량을 줄이고, 세정시의 에너지 소비량을 최대한 감소시킬 수 있는 환경 친화적인 반응성염료이다.

Table 4에 sumifix HF염료와 종래의 고온타입 반응성염료의 환경부하를 비교하여 나타내었다. sumifix HF염료는 종래의 고온타입 반응성염료에 비해 폐수중의 무기염량을 43%, 착색부하를 57% 삭감할 수 있고, 염색공정에서도 31%의 에너지를 삭감할 수 있는 환경부하가 적은 반응성염료이다.

Dystar의 procion H-EXL염료는 침염용 반응염료로 모노트리아진기를 반응기로 가지는 동종이관능 반응성염료이다. 이 염료는 높은 일발률, 우수한 색 효율을 가지며 환경대응의 면에서도 합금염료를 필

Table 4. Sumifix HF염료와 종래의 고온타입 반응성염료의 환경부하 비교

	염색 폐수		염색 가공			용수 사용량
	무기염	염료 잔존율	사용 에너지량			
			염 색	세 정	전공정	
Sumifix HF (삭감률)	40kg (43%)	20% (57%)	1,013 (22%)	2,290 (35%)	3,303 (31%)	6,000 l (25%)
종래의 고온타입 반응염료	70kg	46%	1,306	3,504	4,806	8,000 l

요최소한으로 높은 고착률, 쉬운 세정 등의 우수한 특징을 가진다[11]. procion XL+는 종래의 모노클로로트리아진이 가지는 build-up성의 문제를 해결한 염료로 높은 colour strength와 우수한 build-up성으로 염료 사용량을 줄일 수 있는 환경친화적인 염료이다[12]. Ciba는 고농도의 고온염색형 (80~90 °C) 염료 cibacron H (11품목)을 상품화 하였고, 고 고착률 염료로서 cibacron orange C-RN을 출시했다. 극 농색 염색시 다량의 반응성염료를 사용함에 따라 염색 폐수에 다량 유입되는 미고착 염료의 문제를 해결하기 위하여 최근 Ciba에서는 cibacron super black을 포함한 cibacron s series를 출시하였고, Dystar는 염색 재현성이 까다로운 색상의 균염성 및 재현성의 개선을 위해 remazol RR series를 개발하였다. 또한, remazol carbon RGB는 높은 색강도를 가지는 반응성 black염료로 높은 build-up성을 나타내므로 적은 양으로 z-black 색상을 발현 할 수 있고 좋은 wash-off성, 습윤건뢰도 및 염소건뢰도를 가진다[13]. 국내업체의 주요 결과는 경인양행에서 중·농색용 반응성염료인 synozol K series를 개발하여 기존 염료사용량의 50% 이상을 절감할 수가 있고 일광 및 세탁건뢰도가 우수하다. 이화학산업은 cotton/PET 혼방섬유의 1-bath-1-stage 염색이 가능한 반응성염료인 rifa reactive H series를 출시하였는데, 염색시 alkali를 사용하지 않는 중성 pH에서 면섬유 염색이 가능하여 염색공정의 시간 단축 및 에너지 절감 효과가 있다. 또한 고 고착률 반응성 염료인 rifazol ED를 개발하였다.

또한, 상업화된 반응성염료 뿐만아니라 뛰어난 고착률을 특징으로 한 연구사례들이 다수 보고되고 있다.

100% 고착을 목적으로 sulfate ethylsulphone기와 dimethyl triazinyl기를 갖는 Dye 1은 흡진법에서는 많은 염색얼룩이 발생하지만, cold pad batch법에서는 거의 100% 고착된다고 보고하였다. 이것은 섬유와 염료가 공유결합에 의해 고착되기 보다는 오히려 염료가 섬유상에서 중합됨으로써 탈락되지 않

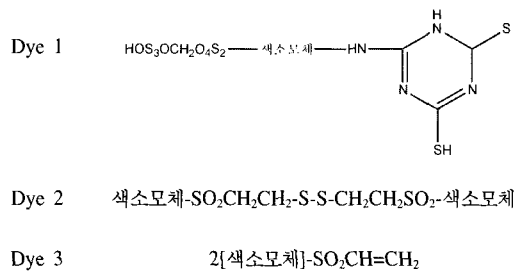
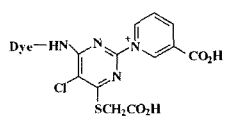
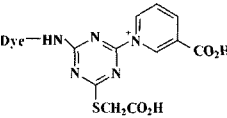
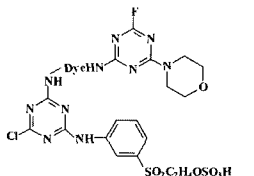


Table 5. 특허 사례

출원 업체	기술 내용
Procter & Gamble [16]	 고착율:99%
	 고착율:95%
Bayer [17]	 3-Functional groups

는다고 여겨지고 있다[14]. 또한 반응성염료의 고착율을 향상시키기 위해 2분자의 색소모체를 S-S로 결합시킨 친화성이 높은 Dye 2와 같은 구조를 합성하고 이것으로부터 면섬유를 염색한 후 알칼리를 첨가하여 두 분자의 vinylsulphone기를 갖는 반응성 Dye 3을 만들어 섬유와 반응시킨 사례가 있다[15].

다음 Table 5는 95% 이상의 높은 고착률을 특성으로 하는 특허 사례이다.

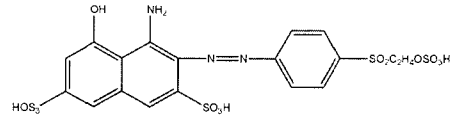
2.2.2. 용수절감형 반응성염료

셀룰로스계 섬유의 반응성염료 염색시 셀룰로스 표면의 (-)charge와 반응성염료의 (-)charge로 인한 반발력으로 친화성이 저하된다. 친화성을 높이기 위해 다량의 염을 사용하여 섬유표면의 반발력을 줄여 직접성을 향상시키는데 이때 사용되는 염이 전

량 폐수에 유입되어 박테리아의 성장을 방해하고, 부유물의 침전 속도를 떨어뜨린다. 이러한 문제를 해결하기 위해, 기존의 염 사용량의 1/3 미만을 사용하여 염색이 가능하도록 개발한 low salt 염료가 cibacron LS, remazol EF, levafix OS 이다.

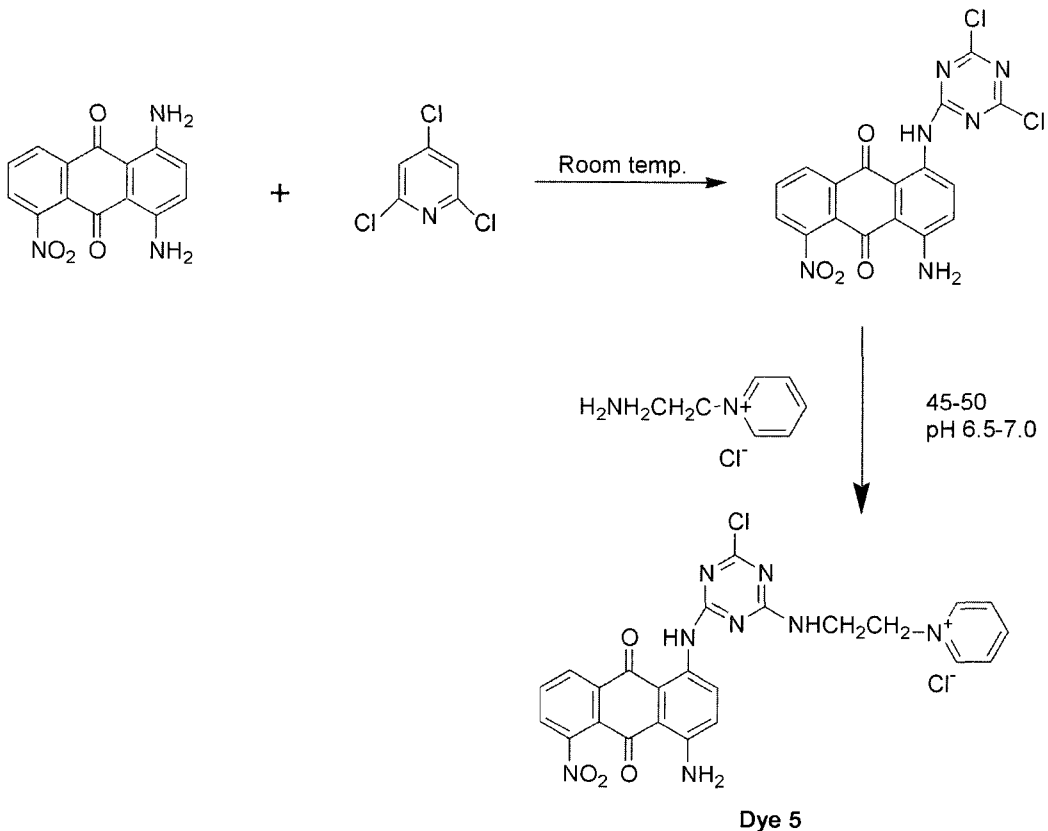
반응성염료의 세척성을 개선하여 염색 후 세정에 쓰이는 용수 소비량을 줄임으로써 환경오염 문제를 해결하기 위해 J. Gruetze 는 반응기를 갖는 커플링 성분을 미리 하지시키고 여기에 디아조화시킨 산을 커플링하여 청색의 Dye 4를 개발하였다. 이 커플링 성분과 디아조 성분 모두가 분자량이 작기 때문에 염색 후 미반응물의 세정성이 매우 우수하다[18].

Dye 4



2.2.3. 기타 반응성염료

Dystar에서 출시한 realan HEF series (13품목)는 금속을 함유하지 않는 DFCP/VS 반응기의 이종 이관능형 염료로서 고객의 요구에 맞는 즉, 최소한의 비용으로 최대한의 품질을 얻기위해 개발한 울염색용 반응성염료이다[19]. 높은 견뢰도와 좋은 build-up성을 나타내고 mild한 조건에서 울염색이 가능하며 금속, AOX를 포함하지 않는 환경친화성 염료이다. 또한 realan HEF염료는 선명한 색상에서 탁한



Scheme 1. Synthesis of model cationic reactive dye.

Table 6. Skin sensitising disperse dyes

C.I. Disperse Blue 1	C.I. Disperse Yellow 1
C.I. Disperse Blue 3	C.I. Disperse Yellow 3
C.I. Disperse Blue 7	C.I. Disperse Yellow 9
C.I. Disperse Blue 26	C.I. Disperse Yellow 39
C.I. Disperse Blue 35	C.I. Disperse Yellow 49
C.I. Disperse Blue 102	C.I. Disperse Orange 1
C.I. Disperse Blue 106	C.I. Disperse Orange 3
C.I. Disperse Red 1	C.I. Disperse Orange 76
C.I. Disperse Red 11	C.I. Disperse Red 17
C.I. Disperse Brown 1	

색상, 담색에서 진색에까지 전영역 색상에서 loose stock, tops, yarn의 염색이 가능하다.

면섬유 염색시 염의 첨가 없이 염색하기 위해 합성한 cationic reactive dye 5는 우수한 고착율과 견뢰도를 나타낸다는 연구사례가 있다. 이 염료는 cationic charge를 띠는 chromophore에 chlorotriazine reactive group을 도입하여 합성한 것으로 염의 사용없이 염료의 양전하와 섬유 표면의 음전하의 인력으로 높은 고착율을 나타낸다[20].

2.3. 분산염료

분산염료는 물에 불용성으로서 milling 공정을 통해 작게 분쇄시켜 수중에 분산된 상태에서 소수성 섬유(아세테이트, 나일론, 폴리에스터)의 염색에 사용되는 염료이다. 아조, 안트라퀴논, 아조메틴, 니트로계 염료가 이에 해당되며, 아조 및 안트라퀴논계 염료가 분산염료의 주류를 이룬다.

분산염료는 반응성염료에 비해 높은 염착율을 가지기 때문에 염색 후 폐수에 유입되는 미고착 염료로 인한 환경오염 문제는 다소 약하다. 하지만 염료가 인체에 미치는 독성 및 생태학적 효과(toxicological and ecological effect)가 더욱 중요하며 이러한 연구가 활발히 진행되고 있다.

1997년 독일 BgVV(the federal health office)에서 섬유용 염료의 인체유해성 여부를 연구한 결과 8종의 분산염료가 인체 접촉시 skin sensitizer로 판명되어 규제가 필요하다는 보고서를 독일정부에 제출한 이후 현재까지 총 21종의 분산염료 (Table 6)가 Oeko-

Tex Standard 100의 규제대상으로 분류되었다. 또한 Adidas, Marks & Spencer 등 세계적인 섬유업체 및 ETAD 와 같은 국제 염안료협회에서도 1999년부터 이들 염료의 사용을 전면 금지하고 있다. 또한 분산 염료의 milling 공정에 사용되는 다량의 분산제나 계면활성제 또한 환경오염을 유발시킨다.

분산염료업계에서는 환경오염문제를 개선하기 위하여 새로운 합성 공정 개발 등을 포함하여 다음과 같은 연구방향을 추구하고 있다.

- ① 밝기가 뛰어나고 제반 견뢰도가 우수하며 염

Table 7. 환경 친화형 분산염료 개발사례

회사	제품명	특성
Ciba SC	Cibaset EL	다이아세테이트용의 8개품목 에코 스탠다드 100대응형
	Terasil black SRLN 200%	Greenish, 연속염색 및 날염용, Oeko-tex standard 100에 적합
	Terasil black P-R	Reddish, 고에너지형, 침염 및 연속염색용, 높은 color yield
BASF	Compact ECO	담색용, 담-중색용, 중-농색용 ECO 등 총 27품목, 동일 아민 규제와 에코 스탠다드 100대응
住友 화학	Sumikalon S-FC	赤味の Black, 면 혼방제품의 연속염색용, 에코스탠다드 100대응, 내세탁성 우수
日本化薬	Kayalon navy RVSF200	7개품목, 고온용, 에코 대응형
엠도흐 멘리아	Lumacell H-EF series	다양한 색상발현, 세탁시 탈색 현상 개선 에코프리 분산염료
코라다이스	Colocet KA series	아세테이트 혼방섬유용 분산 염료, 선명한 색상, 고견뢰도, non allergy분산염료
Dystar	Dianix ECO liquid	15종, 생분해성 좋은 분산제 사용
	Dianix PLUS	7품목, microfiber용, 우수한 재현성, 우수한 pH안정성, Oeco-Tex 100대응
	Dianix Sports r437ed SF	스포츠웨어용 bright Red 염료, 우수한 일광, 세탁 견뢰도, build-up성 우수, 경제성 우수
태흥산업	에코대응형	Apollon Black ECO 6품목, liquid 타입

- 색원가가 저렴한 신규 분산염료 개발
- ② 기존염료 제조시 공해 유발물질을 최소화하는 환경친화적인 공정 개발
- ③ 분산염료를 사용하는 염색공장에서 발생하는 폐수량이 감소되는 염료개발
 - 몰흡광계수가 높은 분산염료:벤조디피라논계 및 thiophen계 분산염료
 - 생분해성 분산제를 사용한 분산염료 개발
 - 염액 혹은 세척액을 회수해서 재사용이 가능한 염료 및 염색공정 개발
- ④ 염료생산시 발생하는 폐수의 청정처리를 위한 시설 투자 및 기술개발

Table 7은 90년대 후반부터 출시된 환경 친화형 분산염료의 개발사례를 정리한 것이다.

BASF의 환경 친화성 분산염료인 compact Eco CC 염료는 SE타입의 분산염료, CC-S는 SF타입, CC-E는 E타입으로 각 타입별 염료를 확실히 구분하여 각 분야에서 우수한 재현성, 염색성을 가능하게 했다. 또한 compact Eco CC염료는 고온습윤건뢰도, 초 선명색, 스판덱스혼방품, 아세테이트분야에서 건뢰도와 동색성, 카 시트용의 초고내광건뢰도를 가지는 등 각 염료의 범위가 넓다는 장점을 가진다[21].

극세사용 염료로서 가장 최근에 개발된 독일 Dystar사의 dianix Plus 염료는 농색이 보다 중요한 극세사 시장의 요구를 반영하여 재현성 및 균염성이 양호한 고농도 염료 series이다[22]. 또한 국내 업체들도 염색 재현성 및 균염성을 개선하기 위하여 주로 염료를 혼합한 series 염료를 개발하여 T/S를 병행한

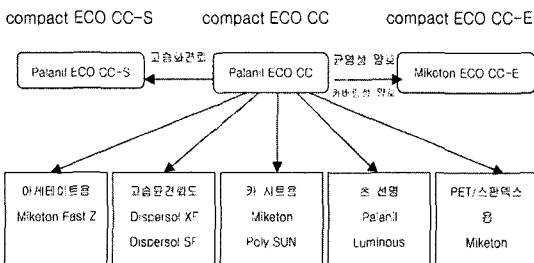


Figure 3. Compact Eco CC염료의 특성.

판매를 하고 있다. solution-dyed 극세사 (원착사)는 초 극세사의 극 농색 염색시 사용되는 원사인데 carbon black 및 solvent dye를 고분자와 혼합하여 방사한 원사이다. 특히 초 극세사 섬유에서 적은 양의 염료를 후 염색공정에서 사용하여도 원하는 농색 색상을 얻게 되어 보다 친환경적인 기술로 평가된다.

2.4. 산성염료

산성염료는 금속을 함유한 함유속 산성염료와 금속을 함유하지 않는 미금속 산성염료로 크게 나눌 수 있다. 함유속 산성 염료는 주로 1:1 금속 착염형과 1:2 금속 착염형으로 생산이 되고 있으며, 함유속 산성 염료의 경우 이온결합, 비극성 반데르발스 결합력 외에 폴리아마이드 섬유의 아미노기 및 카르복시기와 금속원자의 배위결합도 기여하기 때문에 일반적으로 미 금속 산성염료보다 습윤 건뢰도가 높다. 하지만 최근 환경규제가 강화되고 인체친화적인 제품을 요구함에 따라서 금속을 함유하지 않으면서 습윤 및 일광건뢰도가 우수한 염료를 선호하고 있다.

주요 업체별 산성염료 신제품 출시 사례는 다음과 같다(Table 8)[23].

Ciba의 eriofast 염료는, 폴리아마이드와 공유결합을 형성하며 염색이 되는 반응성염료로서 중농색용의 밝은 색상이 특징적이다. 염색온도는 100 °C이며, 일반적인 산성염료 염색시 보다 산성조건인 pH=3을 유지해야 우수한 균염성을 얻을 수가 있다[24].

2.5. 기타 염료

상업적으로 수요는 높지 않지만 셀룰로스에 섬유에 사용되는 배트염료, 황화염료 등도 친환경적이고 경제적인 개발 방향에 맞추어 연구가 진행되고 있다.

황화염료는 1893년에 발명된 이래 고내광 및 고습윤건뢰도 등의 특성으로 사용량이 증가하였으나, 염료 가용화를 위한 고농도의 황화물과 알칼리의 혼합물로 공기산화 및 부식의 위험성, 또한 피부자

Table 8. 환경친화형 산성염료 신제품

업체	상품명	염료 특징
Ciba	Eriofast	반응형 산성염료, 고 세탁/일광견뢰도, 밝은 색상 발현
M.Dohmen	Dorasyn XL	미금속 산성 염료
Clariant	Nylosan Blue S-R Nylosan Red S-B Nylosan Yellow S-L	후 고착처리가 필요없는 미금속 산성염료, 에너지 절감 및 염색 시간 감소, 우수한 세탁견뢰도

극과 황화물 특유의 냄새 및 취급 작업상 문제가 되는 황화수소 발생 등의 문제로 1997년 이후 1000톤 이하로 그 소비량이 떨어졌다. 하지만 navy, black color 등 일부 color에서는 반응성염료로는 그 한계가 있으므로 아직까지 소비량이 반응성염료보다 많은 실정이다. 따라서 황화염료로 염색할 경우가 가장 문제가 되는 황화나트륨 사용을 줄일 수 있는 환경친화적인 염료개발이 세계적으로 수행되고 있으며 클라리언트의 diresul EV가 그 대표적인 예이다[25].

diresul EV는 산화된 분자상태의 분산액상 타입 염료로 그 특징은 다음과 같다.

- 황화물을 함유하지 않아 부식의 위험이 없고 자극적인 냄새가 없다.
- 용제를 포함하지 않은 중성의 액상으로 취급이 용이하다.
- 산화된 상태이므로 공기산화의 위험이 없다.
- 단시간 염색이 가능하여 비용을 절감할 수 있다.
- 최대 망초사용량이 30g/l로 사용량이 적다.
- BOD, COD가 낮은 공해대체 용염료이다.

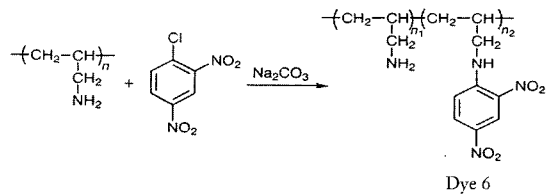
아래의 Table 9는 종래의 반응성염료 reactive black 5와 diresul EV로 염색후 폐수의 BOD, COD 값을 나타낸 것이다

Crosslinking dye: 가교제를 사용함으로써 섬유와 염료가 공유결합을 형성하여 높은 고착율과 우수한 습윤가교제를 가지는 염료이다.

Basazol[26], indosol[27]과 alkylamine crosslinking dye등이 이에 해당되며 간단한 염색공정으로 높은 고착특성을 나타내어 폐수에 유입되는 미고착염료

Table 9. 종래의 반응성염료와 Diresul EV 폐수의 BOD, COD값(단위:ppm)

	BOD(5일)	COD
20% Diresul Black 4 GEV	270	720
9% Reactive Black 5	300	2,150



Scheme 2. Synthesis of crosslinking dye 6.

를 감소하는 친환경 염료라 할 수 있다. Bingtango Tang는 새로운 crosslinking dye 6를 합성하여 면과 실크를 염색하여 99%의 높은 고착율과 우수한 세탁, 마찰 견뢰도를 나타낸다고 보고하였다[28]. 이 염료는 2,4-dinitrochlorobenzene 과 polyallylamine 을 반응시켜 합성한 것으로 polymeric dye의 amino group을 통하여 crosslinking agent와 섬유가 결합을 형성하여 염착이 된다.

제조제용 Marker dyes: 삼림지대의 잡초를 제거하기 위해 다량의 제조제를 사용한다. 제조제를 분사할 때 가능한 한 나무에 닿지 않고 제거할 잡초가 있는 곳에만 분사해야 하고 중복해서 분사하지 않도록 주의해야 한다. 하지만 대부분의 제조제가 무색이므로 제조 작업시에 분사한 부위의 구별이 어려워 잡초가 있는 곳 뿐만 아니라 나무에도 분사하거나 중복해서 분사하는 경우가 많아 삼림 보호차원에서 문제가 된다.

따라서 이러한 문제를 해결하기 위한 노력으로 제조제에 염료를 섞어 출시된 상품이 있다. 이것은 제조제에 염료를 섞어 제조 작업시에 분사된 제조

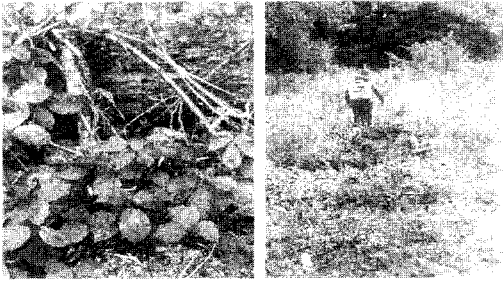


Figure 4. Marker dyes for dilute herbicides.

제를 색상으로 구별하여 작업자가 원하는 곳에 최소의 제초제 양으로 잡초를 제거할 수 있다는 특징이 있어 환경친화적인 기술이다. 이 제초제에 섞이는 염료는 싸고 안전하며 독성이 없어야 하며 피부에 염색성이 없고 물에 수용성이어야 한다. 또한 제초작업 시 분사된 후 빠르게 건조되어 분사된 후 며칠 후면 색상이 퇴색되어야 한다. C.I. Acid Blue 9, C.I. Acid Red 73이 이에 적합한 염료로 제초제와 혼합하여 제조한 상품이 있다. 삼림보호와 최소량의 제초제 사용을 위해, 향후 제초제 marker 염료의 개발이 요망된다[29].

종이필프용 형광염료: 일반적으로 종이, 필프용 염료는 액상으로, 안정성 및 증백성능의 향상을 위하여 수소나 글리콜 등 여러 종류의 용제를 첨가한다. 무용제화 하기 위해서는 염료의 용해도를 높이는 동시에 증백성도 높여야 한다. 그러나 이들은 반대의 성질을 가지므로 안정성 및 증백성을 동시에 얻기란 힘들다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위

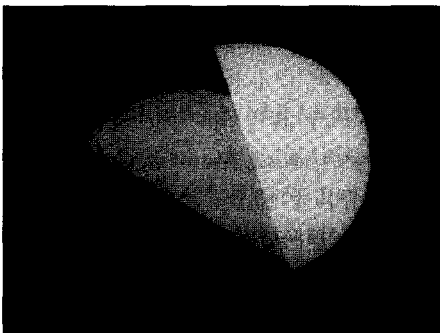


Figure 5. 무용제형 액상형광염료 사용 중이.

해 Nipponkayaku에서 무용제형 액상형광염료 Kayaphor HBC Liq., Kayaphor STC Liq.가 출시되었다. 이들 염료는 용매로 물을 사용하기 때문에 성능은 종래품과 다르지 않으면서 친환경적인 염료이다[30].

Figure 5는 Nipponkayaku의 무용제형 액상형광염료를 사용한 종이이다. 보통의 광에서는 흰종이지만 자외선을 받으면 염색농도가 진한쪽(오른쪽)이 더 밝게 더 희게 보인다.

2.6. 친환경 염색기술을 위한 염료 개발

새로운 염색 방법의 상용화에 따라 이에 적합한 염료 개발이 요구되는데, 주요한 염색 기술로는 초임계 CO₂ 염색, 잉크젯 프린팅 기술, 전기화학 염색기술 등이 친환경형 차세대 기술로서 각광받고 있다.

supercritical CO₂ 염색은 물을 사용하지 않아서 폐수가 발생되지 않는 첨단 염색법인데 고압·고온에 적용 가능한 염색기가 파일럿 규모까지 상용화되어 있으나 아직은 기존의 침염 염색기 대비 경제성이 취약하여 현장에 적용되지는 않는다. 염색 매체인 CO₂는 소수성이므로 폴리에스터 섬유와 같은 소수성 소재에만 적용이 가능하나 계면활성제의 reverse micelle을 이용하여 친수성인 반응성염료 및 산성염료를 용해시켜 천연섬유를 초임계 염색하는 기술이 실험실적으로 연구되고 있다.

전세계 섬유염색가공 물량의 약 15%가 프린팅 방법으로 생산되고 있고 특히, 프린팅 공장의 염료 폐수는 염료 및 조제 등 화학물질의 함유 농도가 가장 높아서 환경오염이 매우 심각하다. 이러한 폐수 발생을 근본적으로 없앨 수 있는 새로운 프린팅법이 텍스타일 잉크젯 프린팅이다. Ink-jet 프린팅의 주요 소재는 면, 폴리에스터 및 실크 등인데 현재 면 및 실크 소재는 반응성염료 잉크를 사용하며, 폴리에스터 소재는 분산염료 잉크를 사용한다.

반응성염료 및 산성염료는 수용성으로 잉크 제조 시 염료에 함유된 불순물 및 무기염 등을 멤브레인

을 이용하여 제거한 다음 헤드타입에 맞춰 최종 조제하는 반면 불용성인 분산염료는 먼저 물에 분산이 가능하도록 미세입자화 공정이 필요하다. 이때, 잉크젯 노즐이 요구하는 염료의 평균입도는 300 nm 미만으로 종래의 침용용 분산염료보다 미세입자화가 필수적이다. 또한 최종 조제시 불용성 염료분자의 입체적, 전기적 안정화를 통하여 침전발생 문제를 방지하는 기술이 잉크의 가장 중요한 품질 중 하나이다. 최근 나노기술을 적용하여 분산염료의 나노 크기 미세입자화 신기술 연구가 진행되고 있다.

하지만, 텍스타일 잉크젯 프린팅이 기존의 rotary printing시장을 대체하기 위해서는 다음과 같은 3가지 장애가 조기에 해결되어야 한다. 첫째, 프린팅 speed가 현재보다 10배 이상 증대(200 m²/hr 이상) 되어야 하며, 둘째 시스템의 신뢰성(재현성, 안정성, 섬유 상용성 등)의 확보, 마지막으로 경제성과 우수한 물성을 가진 염료 및 잉크의 개발 등이다[31-34]. 최근 Ciba에서 프린팅 속도가 기존의 잉크젯 프린팅 속도보다 10배 이상 빠르고 (150 m²/hr), 600 dpi 해상도를 가지는 DreAM을 개발하였고 이 잉크젯 프린팅에 적합한 잉크인 cibacron RAC reactive 잉크 8품목, lanaset RAC acid 잉크, 8품목, terasil RAC disperse 잉크 8품목을 출시하였다[35].

또한 Dystar에서도 디지털 잉크젯 인쇄에 적합한 jettex D disperse 잉크 4품목과 jettex R reactive 잉크 12 품목(압전 인쇄용), jettex A acid 잉크 10품목(압전 인쇄용)을 출시하였다[36].

Dystar는 전기화학 염색기술에 적합한 염료 indanthren blue E-BC를 출시하였는데, 전기화학 염색은 배트염료나 황화염료의 환원, 산화를 위해 화학약품을 쓰는 것을 대체하여 전기화학적으로 환원, 산화시켜 경제적이고 친환경적인 효과를 창출하는 염색법으로 2004년에 파일럿 규모의 설비를 완공했다. indanthren blue E-BC는 염색후 염액 재회수가 가능하며 염색 폐수가 거의 없고 견뢰도가 우수한 환경친화 염료라는 특징이 있다[37].

BASF에서 출시한 mikethren series, indanthren series

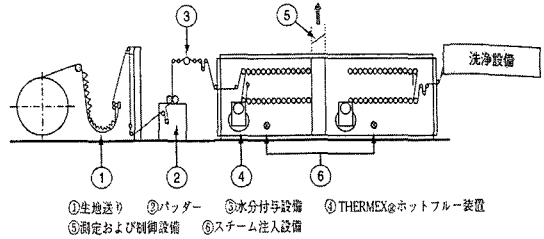


Figure 6. Econtrol process.

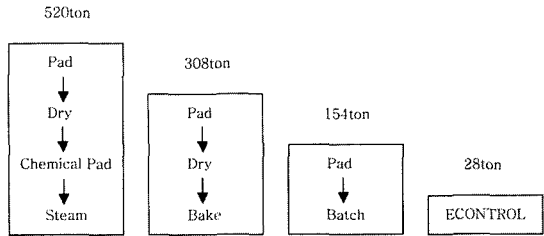


Figure 7. 연속염색법에서의 약품사용량 비교

의 배트염료는 안트라퀴논 도체를 기본으로 한 염료로 전기화학 염색기술에 적합한 염료이다[38].

Dystar에서 출시한 reanova CA 염료는 다관능반응성염료로 econtrol process에 적합한 염료이다. econtrol process는 스팀을 사용하지 않는 발색시스템으로 특징은 다음과 같다[39].

- 종래의 pad-dry-chemical pad-steam법에 비해 pad-dry-세정공정으로 수소가스가 발생하지 않는 환경친화적인 염색기술
- 간단한 가공법, 고 고착률
- 약품사용량의 감소
- 우수한 재현성
- 다양한 소재에 적용 가능

2.7. 염·안료의 친환경적인 Production

염·안료를 제조하는데 있어서 많은 에너지와 화학약품이 사용되고 많은 폐기물이 유발된다. 따라서 강화되는 환경규제에 대응하고 친환경적인 제품의 생산을 위해서 염·안료의 제조공정에서의 폐기물의 최소화(waste minimization)와 자원의 절감 등을 통하여 환경오염을 최소화 해야 한다. 염·안료의 합

성공정 중에 버려지는 폐기물을 최소화하기 위해서는 효과적인 프로세스의 개발이 필요하다. 합성공정의 개선으로 에너지 절약, 제조원가의 감소 및 생산성 향상을 가져오고 최종적으로 품질향상과 환경오염을 줄일 수 있다. 따라서 효과적인 프로세스를 통해 수율을 올림으로써 환경오염을 줄일 수 있다.

염료·염색 산업의 심각한 환경문제 중의 하나는 크롬이나 코발트가 함유된 합금속염료의 생산이나 사용이다. 이런 합금속 염료는 우수한 견뢰도의 장점을 가지고 있지만 생산 후나 염색 가공 후의 폐기되는 합금속염료를 처리하는데 많은 비용과 환경오염을 유발시킨다. 그래서 최근에는 크롬이나 코발트 대신 철(Fe)로 치환하여 염료를 합성하여 생산하고 있다. 철은 인체에 무해하기 때문에 철 함유 염료는 환경친화적인 염료라 할 수 있으며 견뢰도 또한 우수하다는 장점이 있다. acid brown 98, acid red 182, acid blue 171, Formazan dye (C.I. acid black 180) 등의 염료를 철과 complex 시킨 염료는 일광견뢰도가 우수한 친환경 염료라 하겠다. 염색 후 잔욕의 처리 또한 환경문제의 하나인데 hydrolyzed 반응성염료를 면섬유를 염색 후 잔욕으로 wool이나 silk를 염색하는 방법이 해결책으로 이용될 수 있다. C.I. reactive black 5, C.I. reactive blue 19로 면섬유를 염색한 후 그 잔욕으로 나일론을 염색한 결과 기존의 산성염료로 염색한 것과 비슷한 세탁과 일광견뢰도를 나타낸다고 보고되었다.

염료의 합성공정 중에 발생하는 중간체 폐기물, 예를 들어 aniline, phenol, *p*-cresol 등을 폐기하지 않고 전환시켜 염료를 합성하는 방법도 모색하고 있다. 폐기되는 aniline과 phenol을 2단계 공정을 통하여 disperse yellow 23을 합성하는 것이 이에 해당된다[40].

3. 결 언

염료 및 염색현장의 청정생산을 위해서는 환경오염원을 근원적으로 억제하는 생산시스템과 인체 및

환경 친화적인 신기술, 신제품의 개발이 필요하며 이를 위해 역량 있는 연구인력, 기반 기술력 및 연구비용 등 3가지 기반이 적절히 확보되어야 한다. 그러나 국내 업계의 이러한 기반은 유럽과 비교할 때 현저히 취약하여 획기적인 개선방안이 요구된다. 세계적인 환경규제 강화의 흐름에 적극적으로 대응하기 위해서는 중소기업의 염료업체 및 염색업체들의 자체적인 대응책보다는 정부차원의 조직적인 시스템 구축이 매우 중요하다. 예를 들어 정부산하조직 연구소에 전문적인 연구팀이 구성되어 규제 동향에 대한 정보입수 및 대책 마련에 앞장서야 하며, 산업체에는 환경친화적 염료 및 생산공정 개발을 전담할 전문연구인력 양성에 대한 정부의 전폭적인 지원이 시급하다. 정부주도하의 대형 연구 과제를 발굴, 지원하며 염료업체들을 중심으로 한 산학연 컨소시엄 및 클러스터 형태의 기술개발을 독려하여 2012년 우리 나라 섬유산업의 세계 3위 도약이라는 큰 vision을 달성하도록 해야 한다.

참고문헌

1. H. Motshi, "Chemical Safety International Reference Manual", VCH, Weinheim, pp.330(1994).
2. "Eco-Labeling and Other Environmental Quality Requirements in Textiles and Clothing", International Trade Center UNCTAD/WTO, 48, Geneva(1996).
3. "Textile and Clothing: An Introduction to Quality Requirements in Selected Markets", International Trade Center UNCTAD/GATT, Geneva(1994).
4. R. Vossenaar and R. Mollerus, "Eco-Labeling and International Trade: Possible Effects on Developing Countries", UNCTAD (1995).
5. W. B. Achwal, Textiles Tested for Harmful Materials-status Report, Colourage, 4, pp.38(1996).
6. W. B. Achwal, "An Update on Ecotextile Discussion (Part-1)", Colourage, 5, pp.37(1996).
7. *Asian Textile Business*, March, pp.11(2003).
8. J. A. Taylor, *Rev. Prog. Coloration*, 30, pp.93(2000).
9. I. Holme, *International Dyer*, January, pp.7(2003).
10. Sumitomo, 加工技術, 35(12), pp.757(2000).
11. BASF, 加工技術, 37(7), pp.446(2002).
12. Dystar Japan, 加工技術, 39(3), pp.207(2004).

13. www.dystar.com
 14. A. H. M. Renfrew, *J. Soc. Dyers Colour.*, **115**, pp.286(1999).
 15. D. M. Lewis, *AATCC Internat. Conf.&Exhibit.*, **549** (1999).
 16. Procter and Gamble, WO 51686(1999).
 17. Bayer, USP 5459244(1995).
 18. J. Gruetze, Proceeding of IFATCC, 109(1999).
 19. Dystar 기술자료
 20. Kawee Srikulkit, Pornchai Santifuengkul, *J. S. D. C.*, **116**, pp.398(2000).
 21. BASF, 加工技術, **37**(7), pp.446(2002).
 22. www.dystar.com
 23. H. P. Stakelbeck, *International Dyer*, March, pp.27(2003).
 24. Ciba 기술자료 ERIOFAST, (2003).
 25. Clariant Japan, 加工技術, **36**(2), pp.87(2001).
 26. D M Lewis, *J.S.D.C.*, **109**, 357(1993).
 27. D M Lewis, Y N Wang and X P Lei, *J.S.D.C.*, **111**, 12(1995).
 28. Bingtao Tang, Shufen Zhang, *Color. Technol.*, **120**(2004).
 29. *The colorist*, issue 1, spring, pp.6 (2004).
 30. www. nipponkayaku.co.jp
 31. W. C. Tincher, *AATCC Review*, **July**, pp.4(2003).
 32. D. Clark, *AATCC Review*, **January**, pp.14(2003).
 33. J. Barton, *International Dyer*, **October**, pp.13(2002).
 34. Ul Hees, *ITB International Textile Bulletin*, **2**, pp.64(2003).
 35. www.cibasc.com

36. www.dystar.com
 37. *International Dyer*, **September**, pp.4(2003).
 38. BASF, 加工技術, **37**(7), pp.446(2002).
 39. Clariant Japan, 加工技術, **38**(3), pp.196(2003).
 40. Abraham Reife, Harold S. Freeman, *Textile Chem. Col. & Am. Dyest. Rep.*, **32**(1), pp.56(2000).

저자 프로필



최재홍

1978-1982. 서울대 공업화학과 졸업
 1991-1995. Leeds University (영국).
 Department of Colour Chemistry PhD
 1982-1991. LG화학 정밀화학연구소
 선임연구원
 1995-2002. LG화학 열료연구소 책임연구원
 2002-현재. 경북대 염색공학과 교수