

반응성염료를 통한 Cr 함유 금속착염염료의 대체를 위한 연구

박영환,* 김문정, 이해정, 임재호,[†] 류태수[†]

한국생산기술연구원
426-170 경기도 안산시 상록구 사동 1271-18

[†]한양대학교 전략경영학과, [‡]경영학부
426-791 경기도 안산시 상록구 사동 1271

(2009년 4월 30일 접수, 2009년 6월 2일 1차수정본 접수, 2009년 6월 15일 2차수정본 접수, 2009년 6월 19일 3차수정본 접수, 2009년 6월 19일 채택)

A Study on the Substitution of Cr-containing Metal Complex Dyestuff with Reactive Dyestuff

Young-Hwan Park,* Moon-Jung Kim, Hea-Jung Lee, Jae-Ho Lim,[†] and Tae-Soo Ryu[†]

Korea Institute of Industrial Technology
1271-18 Sa-dong, Sangnok-gu, Ansan-si, Gyeonggi-do 426-170, Korea

[†]Department of Strategic Management, [‡]Division of Business Administration, Hanyang University
1271 Sa-dong, Sangnok-gu, Ansan-si, Gyeonggi-do 426-791, Korea

(Received for review April 30, 2009; 1st revision received June 2, 2009; 2nd revision received June 15, 2009; 3rd revision received June 19, 2009; Accepted June 19, 2009)

요 약

아마이드계 섬유를 고농도로 염색할 때 피염물의 우수한 견뢰도를 얻기 위해 사용되는 금속착염(metal complex) 염료의 대부분은 Cr을 함유하고 있는 유독성 염료이어서, 잔류에 남게 되는 염료는 폐수슬러지 등의 환경적인 문제를 일으킬 뿐 아니라, Cr⁶⁺를 함유할 경우 인체에도 심각한 질병을 줄 수 있다. 본 연구에서는 이러한 금속착염 염료를 대체하기 위해 중금속 함유량을 최소화한 반응성 염료를 양모와 나일론 염색에 응용하였다. 각 섬유에 대한 반응성 염료의 염색성을 파악하고, 실제 염색공정에서의 적용을 위해 색상 영역별 흡진률과 견뢰도 수준을 확인하였다. 또한 반응성 염료들에 대한 중금속 함량 및 유해아민분석을 통하여 그 유해성 경향을 수치적으로 검증하며, 기존 사용 염료와의 비교를 통해 미래 지향적인 청정염료로서의 가능성을 보고자 하였다.

주제어: 반응성 염료, 금속착염 염료, 중금속, 크롬, 청정기술

Abstract : The metal complex dyes that are mainly used for good color fastness in dyeing amide fibers with highly concentrated colors usually contain toxic chromium. The remaining dye in the dyebath containing Cr⁶⁺ causes not only environmental problems but also serious damages to human health. In this study, we applied reactive dyestuff for dyeing wool and nylon in order to substitute heavy metal dyestuff. The dyeing properties of reactive dyestuff in fibers as well as their absorption rates and fastness according to color concentration were investigated. By analyzing the quantity of heavy metals and toxic amine of reactive dyestuff, we investigated their harmfulness trends quantitatively. By comparing the reactive dyes with traditional metal complex dyes, we tried to find out the possibility of the reactive dye being a clean dye in the future.

Key words : Reactive dye, Metal complex dye, Heavy metal, Chromium, Clean technology

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: yhpark@kitech.re.kr

1. 서 론

1.1. 폐기물 해양투기와 염색폐수 처리 현황

해양투기(sea dumping)란 육상에서 처분이 곤란한 일반 고체폐기물, 특정 산업폐기물, 그리고 방사성 폐기물 등을 선박 또는 항공기에 적재하여 해양에 인위적으로 투기하는 행위를 말하는 것이다. 전세계적으로 1972년 런던에서 해양투기 금지법(2004년 기준 80개국 가입)이 시행되었고, 해양투기 관련 런던협약 '96 의정서가 발효되어 슬러지의 해양투기가 법적으로 금지되었다. 국내에서도 국제협약에 의하여 중금속을 일정기준 이상 함유하는 폐기물은 해양배출이 전면 금지되고 있다[1,2].

우리나라에서는 과거 1960년대 말과 1970년대 초에 극소량의 방사성폐기물을 해양투기 한 적이 있으며, 1984년부터 본격적으로 폐기물을 공해상에 배출하고 있다. 우리나라 폐기물 해양배출은 연안에서 멀리 떨어진 3개 해역을 배출해역으로 지정, 운영해오고 있다[3]. 아래 Table 1에는 지난 1990년 이후 폐기물의 해양배출량을 표시하였고, 2006년까지 약 8배 증가하였음을 알 수 있다[4].

인간의 활동으로 인해 발생하는 폐기물은 대부분이 유독성 오염물질로서, 그 중에서 특히 해양에 투기되는 오염물질은 해양환경이나 해양생태계에도 치명적인 피해를 입히게 된다. 현재 우리나라는 해양오염방지법에 따라 일정한 요건을 갖추면 합법적으로 해양투기가 가능한 실정이다. 그러나 캐나다, 영국 등 유럽선진국들은 오래전부터 하수슬러지의 해양투기를 전면 금지하였고, 해양투기가 가능한 폐기물이라 할지라도 엄격한 관리를 통해 제한된 투기만을 예외적으로 허용하고 있다[5].

섬유에 색상을 부여하고, 필요한 기능을 갖도록 처리하는 염색가공 공정은 전처리 공정, 염색공정, 후처리 가공공정으로 구분할 수 있으며, 각 공정에서 여러 가지 염료 및 조제를 사용하게 된다. 과거에는 사용 약품의 성능에만 관심을 가지고 있었으나 최근에는 각종 환경규제의 강화로 각 공정에서 사용하는 약품의 인체 및 환경에 미치는 영향뿐만 아니라 최종 제품이 인체나 환경에 미치는 영향 등도 고려되고 있는 실정이다. 현재 염색산업에서는 폐수처리로 인해 한해 수십만 톤의 염색 폐

수와 슬러지가 발생하고 있으며, 발생하는 슬러지는 대부분 해양투기를 통해 처리하고 있다. Table 2에는 반월염색조합의 최근 6년간 발생된 염색폐수 및 슬러지 규모와 처리비용에 대해 나타내었다.

염색폐수 처리공정 시스템은 대부분 물리화학적 처리, 생물학적 처리 방식의 조합에 의해 구성되어 있는데, 세계적인 환경친화적 흐름에 따라 2차 폐기물인 다량의 슬러지의 해양투기의 금지, 매립지의 부족 등으로 복합적인 어려움을 겪고 있는 실정이다. 육상매립 및 소각처리 시 발생 비용은 해양투기 대비 최소 5~10배에 달하기 때문에 염색업체의 가격경쟁력이 떨어진다. 특히 중금속이 함유된 폐수는 산화물로 침전시키는 방법 등으로 중금속 제거는 가능하나 중금속이 농축된 슬러지가 발생한다. 금속착염 염료에 함유되어 있는 크롬의 경우 유독성 중금속으로서, 크롬에 오염된 해양 및 해산물은 피부접촉, 흡입을 통하여 전신증상을 일으키며, 간 장애, 위 장해를 거쳐서 중증의 경우는 죽음에까지 이르게 된다. 현재 미국의 보건복지부는 크롬(VI)과 크롬 화합물을 발암성 물질이라고 규정하고 있다. 따라서 청정생산기술의 개념이 사후처리(end-of-pipe) 기술과는 달리 사전예방적인 개념임을 인식해야 하고, 향후 해양투기 관련 런던협약 '96 의정서가 발효되는 시점부터 국제협약에 의하여 중금속을 일정기준 이상 함유하는 폐기물은 해양배출이 금지되므로, 이에 대비하여 현재 규정되어 있는 슬러지 내 중금속 함유량 이하로 관리하는 것이 절실히 필요하다.

1.2. 금속착염 염료와 반응성 염료

현재 대부분의 양모, 나일론, 실크 업체에서는 염색 시 선명하고 진한 색상을 재현하기 위하여 다량의 금속착염 염료를 사용하고 있다[6]. 금속착염 염료란 염료 분자 중에 술폰산기와 같은 수용성기를 갖지 않고 금속과 착염할 수 있는 수산기를 갖는 염료로, 물에 가용성이고 음이온성을 나타내며 비교적 분자량이 작고 폴리아미드섬유에 대하여 친화력이 있고, 금속원자(주로 크롬)와 배위결합할 수 있는 관능기가 있다. 금속착염 염료의 염색법은 크롬을 착염시키는 방법에 따라 선매염법, 메타크롬법, 크롬후처리법으로 분류되며, 크롬 처리에 의하여, 아

Table 1. Amount of sea-dumped wastes

Year	1990	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006
Amount of waste (1,000m ³)	1,069	7,104	7,671	8,475	8,874	9,749	9,929	8,812

Table 2. Amount of waste water and sludge from Banwol Dyeing Enterprise Co.

Year	2003	2004	2005	2006	2007	2008
Amount of waste water (ton)	22,843,259	22,540,538	20,996,127	22,765,150	23,234,820	22,323,950
Amount of sludge (ton)	64,254	63,533	52,521	53,465	51,395	47,478
Cost of treatment (10 ⁶ ₩)	1,991	1,969	1,680	1,711	1,645	1,709

※ Sludge treatment cost : 31,000 won/ton (2003~2004), 32,000 won/ton (2005~2007), 36,000 won/ton (2008).

Table 3. Metal complex dyestuff used in the experiment

User	Silk Korea Co. (silk)			
Dyestuff	S1	S2	S3	S4
	Yellow CTL320%	Red FRS 200%	N/Blue BLS	Black SLD
Manufacturer	Miju Co. (China)			
User	Nameyung D&F Co. (nylon)			
Dyestuff	N1	N2	N3	N4
	Type	Red F-5B 150%	Blue F-2RFL160%	Black ACE
Manufacturer	Clariant Co. (Switzerland)			
User	Boeun Mulsan Co. (wool)			
Dyestuff	B1	B2	B3	B4
	Type	Red LB	Blue 2G	Black WA
Manufacturer	Hyunjin Co. (China)			

조기 양측의 ortho위치에 수산기를 갖는 1:1형, 1:2형의 금속 착염을 형성하며, 현재 시판되고 있는 금속착염 염료는 대부분 미리 금속착염화 시켜놓은 1:2형의 금속착염 염료이다[7]. 금속착염 염료는 농염 염색이 유리하고 이염성이 좋고 일광 견뢰도가 뛰어난 장점이 있다. 그러나 다량의 크롬사용으로 인한 인체에 대한 유해성 및 염색폐수 및 슬러지 처리와 같은 환경

문제가 대두되면서, 그 사용이 문제시 되고 있다.

이에 본 논문에서는 이를 대체하여 폴리아미드기를 가진 섬유에 친화성을 가지며, 균염성, 높은 흡진율 및 견뢰도를 갖는 반응성 염료를 적용하여, 금속착염 염료를 대체하여 반응성 염료를 이용한 좀 더 환경친화적인 염색에 접근하고자 하였다. 대표적인 1:2형의 금속착염염료와 반응성염료를 아래 Figure 1에 표시하였다.

따라서, 본 논문에서는 실제 염색업체에서 사용하는 중금속이 다량 함유된 금속착염 염료를 대체하기 위하여 최근 국내외 염료업체(Ciba Geigy Co. 및 DKC Co.)에서 개발된 폴리아미드기를 가진 섬유에 친화성을 가지는 반응성 염료의 중금속함량 및 유해아민 검출 여부를 통해 유해성 정도를 확인하였고 양모, 나일론, 실크의 염색에 적용하여, 흡진률, 견뢰도 등과 같은 염료의 기본물성을 평가하여 염색현장에서 사용 시 충분한 작업성 유무를 확인하였다.

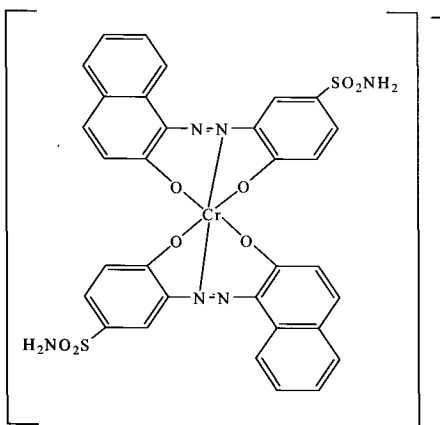
2. 실험

2.1. 염료

본 연구에 적용된 염료는 3개 업체(실크코리아, 남영가공, 보은물산)에서 현재 사용하는 것이다. 금속착염 염료로는 yellow, red, blue, black 등 12종, 반응성 염료로는 외산(Ciba Geigy Co.) 및 국산(DKC Co.)의 yellow, red, blue, black 등 8종으로 총 20종을 사용하였다. 사용된 대부분의 염료는 최적 색상 발현을 위해 혼합된 형태이므로, 염료명은 상품명으로 표기하였으며, Table 3과 4에 표시하였다.

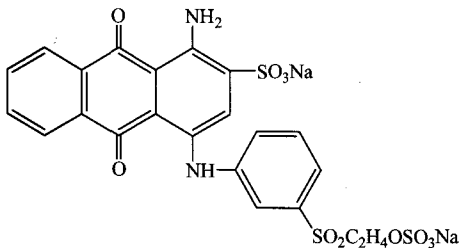
2.2. 중금속 함량 측정

중금속 분석기기는 일반적으로 AAS와 ICP를 주로 사용하는 데, 본 실험에서는 ICP를 이용한 분석법을 이용하였다. 중금속 분석을 위해서는 ICP로 분석이 가능하게끔 acid digesting 법, wet washing 법, microwave digestion 법을 사용하여 유기물이 완전히 분해될 수 있도록 해야 하는데, 본 연구에서는 acid



C. I. Acid Red 296 (C. I. 15675)

(a)



C. I. Reactive Blue 19 (C. I. 61200)

(b)

Figure 1. Molecular structures of (a) 1:2 metal complex dye and (b) reactive dye.

Table 4. Reactive dyestuff used in this experiment

Dyestuff	K1	K2	K3	K4
	Yellow 4GK	Red 6GN	Blue 3GS	Black GR
Manufacturer	DKC Co. (Korea)			
Dyestuff	F1	F2	F3	F4
	Yellow 4G	Red 6G	Blue 3G	Black R
Manufacturer	Ciba Geigy Co. (Switzerland)			

digesting 법을 사용하였다. ETAD 규제에 준하여 질산을 사용하여 산분해한 후 염료 자체의 중금속 함유량을 ICP (ULTIMA II, Jovin Yvon/France)를 이용하여 측정하는 방법으로 Figure 2에 나타내었다.

2.3. 유해아민 검출

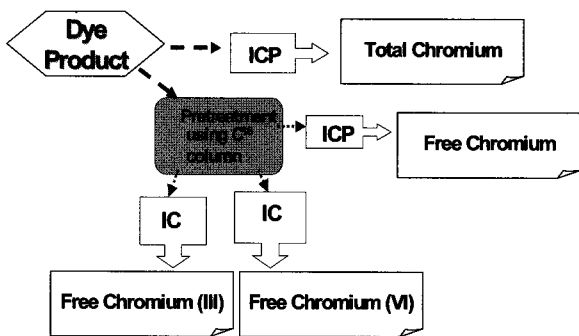
섬유산업에서 사용되는 모든 염료의 20%는 아조계 염료인데, aryl amine으로부터 합성되는 아조계 염료는 대략 140개 정도(color index에 의하면 산성염료 24개, 직접염료 76개, 분산염료 4개, 염기성 염료 2개)가 상품화되어 있다. 현재 사용이 금지된 특정 아조계 염료의 경우 발암성, 알레르기성, 독성이 있는 방향족 아민에서 합성된 경우로, 환원분해에 의해서 아래의 Table 5와 같이 24개의 방향족 아민으로 나누어 질 수 있다. 아민의 분석에 있어서 일단 TLC (thin layer chromatography)로 준비된 시료에 아민의 존재유무를 알아낸 후 아민의 존재가 확인되었을 때 기기분석에 의한 정성·정량분석을 시행하게 된다. 본 실험에서 아민의 검출은 질량분석기로 검출하는 capillary gas chromatography (GC/MSD)로 정성·정량 분석하였다.

2.4. 시료(섬유소재) 및 염색조제

본 연구에 사용된 섬유소재는 양모(wool: 60's 100 g/yd), 나일론(nylon: 230T, 70 de/160 fil.) 및 실크(silk: twill, 63 g/yd)이고, 각각 현장에서 사용하는 조건과 동일한 조건으로 균일한

Table 5. Banned aryl amines

Name of aryl amine	CAS No.
4-aminodiphenyl	92-67-1
Benzidine(4,4-diaminobiphenyl)	92-87-5
4-Chloro-o-toluidine	95-69-2
2-Naphtylamine	91-59-8
O-Aminoazotoluene	97-56-3
2-Amino-4-nitrotoluene	99-55-8
p-Chloroaniline	106-47-8
2,4-Diaminoaniso(2,4-diaminomethoxybenzene)	615-05-4
4,4'-Diaminodiphenylmethane	101-77-9
3,3'-Dichlorobenzidine	91-94-1
3,3'-Dimethoxybenzidine	119-90-4
3,3'-Dimethylbenzidine	119-93-7
3,3'-Dimethy-4,4-diaminodiphenylmethane	838-88-0
p-Cresidine(2-methoxy-5-methylaniline)	120-71-8
4,4'-Methylene-bis-(2-chloroaniline)	101-14-4
4,4'-Oxydianiline	101-80-4
4,4'-Thiodianiline	139-65-1
o-Toluidine(2-methylaniline)	95-53-4
2,4-Diaminotoluene	95-80-7
2,4,5-Trimethylaniline	137-17-7
o-Anisidine(2-methoxyaniline)	90-04-0
2,4-Xylidine(2,4-dimethylaniline)	95-68-1
2,6-Xylidine(2,6-dimethylaniline)	87-62-7
p-Aminoazobenzene(p-aminoazobenzene)	60-09-3



Total Chromium = Free Chromium + Bound Chromium
Free Chromium = Free Cr(III) + Free Cr(VI)

Figure 2. Analytic scheme for measuring total and free chromium in Cr-complex acid dyestuff.

전처리를 거쳐 시험에 사용하였다. 염색에 필요한 균염제는 시판되는 조제를 사용하였으며, pH 조절제인 acetic acid는 1급 시약을 사용하였다.

2.5. 흡진률 측정

염료의 온도와 시간에 따른 염착거동을 파악하기 위해 실시간 염색거동측정 장치를 이용 하였다. 염착곡선 측정시스템은 염액순환형 염색기와 자외선-가시광선분광기가 내부에 장착된 염액 측정장치로 이루어져 있으며, 염색이 진행되는 동안 단계별로 염료의 최대 흡수파장에서 흡광도의 변화를 측정한다.

본 실험에서는 Dye-O-meter (Dye Max-L, Korea)를 이용하여 40℃에서 염액(2.0% o.w.f. 액비 1:20)과 시료를 넣고, 100℃에서 60분간 유지시키면서, 5분 간격으로 100분 동안 측정하여 시료에 대한 염료 각각의 흡진률을 실시간으로 확인하였다.

Table 6. Analysis of heavy metals in the metal complex dyestuff (unit: mg/kg)

	S1	S2	S3	S4	N1	N2	N3	N4	B1	B2	B3	B4
Arsenic (As)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Mercury (Hg)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Selenium (Se)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Antimony (Sb)	-	-	-	30	-	-	-	29	59	40	59	35
Zinc (Zn)	-	-	-	1600	28	-	15	120	-	77	13	40
Lead (Pb)	-	223	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nickel (Ni)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cadmium (Cd)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Cobalt (Co)	-	-	-	-	-	-	-	17	704	-	-	-
Tin (Sn)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Manganese (Mn)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Iron (Fe)	375	173	221	474	27	46	47	492	546	274	326	212
Chromium (Cr)	-	-	-	34316	-	-	-	56139	154665	115077	314410	94132
Copper (Cu)	-	-	-	-	-	-	20	-	-	27	14	-
Silver (Ag)	-	-	107	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Barium (Ba)	14	16	123	177	52	-	-	-	-	186	56	43

- : not detected

2.6. 염색견뢰도 평가

염색한 시료의 염색견뢰도를 확인하기 위하여 세탁, 마찰, 일광견뢰도를 ISO국제규격 기준으로 진행하였다. 시험에 사용된 기기는 세탁견뢰도기(ATLAS LP2, 미국), 마찰견뢰도기(ATLAS CM-5, 미국), 일광견뢰도기(Ci4000, 미국) 등이다. 세탁견뢰도는 ISO 105 C01의 A1법에 따른 규격에 따라 시료를 복합시험포(multi-fiber)와 함께 경사 4 cm 위사 10 cm로 잘라 준비하고, 규정된 standard soap를 5 g/l로 용해한 액에 40°C × 30 min 처리 후 건조한다. 건조된 시료의 색상변화 및 복합시험포의 오염정도를 gray scale을 기준으로 1~5급으로 판정한다. 마찰견뢰도는 가로 5 cm, 세로 13 cm로 준비된 피염물을 마찰견뢰도기의 시험대에 장착하고, 9 N의 하중을 가지는 crocking finger에 표준 백면포를 감싼 후 10 cm의 거리를 10회 왕복하여 면포에 오염된 정도를 gray scale을 기준으로 1~5급 판정한다. 이때 백면포는 건포 및 습포 상태의 두 조건에서 시험한다. 일광견뢰도는 제논램프를 기본 광원으로 하는 ISO 105-B02의 규격에 따라 진행하며, 제논광에 노출된 피염물의 상태를 blue scale을 기준으로 1~8급으로 판정한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 업체에서 사용 중인 금속착염 염료 12종

3.1.1. 중금속분석 및 유해아민 검출유무

Table 6과 7은 업체에서 사용 중인 금속착염 염료 12종에 대한 중금속 및 유해아민 분석의 결과를 정리한 것이다. Table 6에서 보면, 본 실험에 사용된 금속착염 염료 중 모든 black 염

료에서 고농도의 Cr이 검출되었으며, 특히 양모염색업체의 사용염료 4종 모두에서 Cr이 다량 검출되었다. 이것은 양모의 black과 같은 고농도 염색 시에 견뢰도 증진을 위해 중금속 함량이 높은 염료를 사용하기 때문인 것으로 사료된다. 중금속인 Cr 외에 Fe, Zn의 함량도 높게 나타났다. 실제로 염색공장의 현장은 생산 및 소비자와 직접 연결된 곳이므로, 발색과 견뢰도 향상을 위해 중금속 함량이 높은 염료를 계속 사용하고 있을 가능성이 높다는 것을 알 수 있다.

Table 7에서 보면 업체 3곳에서 사용하고 있는 금속착염 염료에서 유해아민 4가지가 고농도로 검출된 것을 알 수 있다. 실크염체인 실크코리아의 blue염료 S3에서 2-naphthylamine 59 mg/kg, 양모염체인 보은물산 사용 yellow염료 B1에서 4-aminodiphenyl 161 mg/kg, benzidine 292 mg/kg, black염료 B4에서 benzidine 123 mg/kg, o-anisidine 605 mg/kg이 다량 검출되었다. 본 연구에서 검출된 위 3종 염료에서는 염색성을 높이기 위해 인위적으로 유해아민을 사용하고 있을 가능성이 있다. 24종의 아릴아민은 1급 발암성 물질로 노출되는 양과 시간에 따라 유해함의 심각성에는 차이가 있을 수 있다. 그러나 염료를 직접 다루는 작업자나, 제품을 착용하는 구매자 모두에게 접촉되어서는 안 되는 물질이므로, 이러한 유해아민을 포함하는 염료는 실제 사용을 제한할 필요가 있다.

3.1.2. 업체사용 금속착염 염료의 흡진을 측정을 통한 염색성 확인 결과

현재 염색업체에서 사용 중인 금속착염 염료 12종에 대한 흡진률 및 염색성을 확인하였다. 염색은 염액 내의 염료가 온도와 시간에 따라 원단으로 이동하여 염착, 확산되는 과정으로 염색 시 대부분의 염료는 Figure 3과 같은 염착거동을 보인다.

Table 7. Analysis of aryl amine on the metal complex dyestuff (unit: mg/kg)

	S1	S2	S3	S4	N1	N2	N3	N4	B1	B2	B3	B4
4-Aminodiphenyl	-	-	-	-	-	-	-	-	161	-	-	-
Benzidine	-	-	-	-	-	-	-	-	292	-	-	123
4-Chloro-o-toluidine	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Naphthylamine	-	-	59	-	-	-	-	-	-	-	-	-
O-Aminoazotoluene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Amino-4-nitrotoluene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
p-Chloroaniline	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4-Diaminoaniline	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4,4'-Diaminodiphenylmethane	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,3'-Dichlorobenzidine	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,3'-Dimethoxybenzidine	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,3'-Dimethylbenzidine	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethane	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
p-Cresidine	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4,4'-Methylene-bis-(2-chloroaniline)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4,4'-Oxidianiline	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4,4'-Thiodianiline	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
o-Toluidine	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4-Toluylenediamine	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4,5-Trimethylaniline	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
p-Aminoazobenzene	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
o-Anisidine	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	605
2,4-Xylidine	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,6-Xylidine	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

- : not detected

Figure 3은 실크코리아에서 사용 중인 S1의 염착거동을 흡진율 및 반염색 시간($T^{1/2}$: 염액 내 염료농도가 반으로 줄어드는 데 걸리는 시간, 즉 염료의 흡진률이 50%가 될 때까지 걸린 시간)으로 표시하였다. S1을 포함한 12종의 업체사용 금속착염

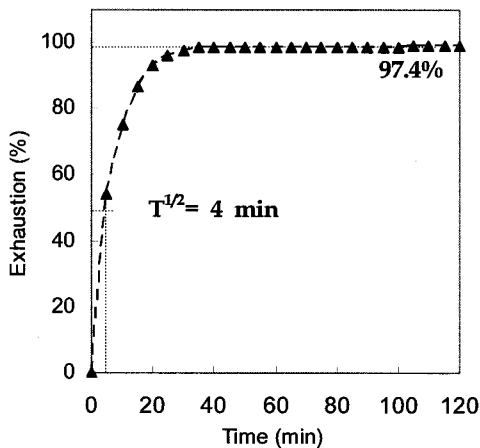


Figure 3. Characterization of absorption rate and half-dyeing time of the metal complex dyestuff S1.

Table 8. Summary of absorption rate and half-dyeing time of the metal complex dyestuff

Dyestuff	$T^{1/2}$ (min)	Exhaustion (%)
S1	4	97.4
S2	11	99.3
S3	16	99.9
S4	9	97.8
N1	11	98.4
N2	12	99.8
N3	13	98.6
N4	26	92.0
B1	38	99.9
B2	56	96.3
B3	36	99.9
B4	39	99.9

염료의 흡진율 및 반염색시간을 Table 8에 나타내었으며, 내용을 보면 나일론용 black 염료 N4의 흡진률이 92%로 다소 떨어질 뿐, 전체적으로 96%이상의 높은 흡진률을 보인다. 또한 반염색 시간을 보면 실크 및 나일론 염색의 경우 대부분의 염료

Table 9. Color fastness of the metal complex dyestuff on various fabrics

Dyestuff	Washing						Rubbing		light
	acetate	cotton	nylon	PET	acryl	wool	dry	wet	
S1	5	5	4-5	5	5	4-5	4-5	4	5
S2	4-5	3	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	5
S3	4-5	3	2	5	5	4-5	4-5	4	5
S4	5	4	3-4	5	4-5	4-5	4-5	4-5	5
N1	4-5	5	4-5	5	5	4-5	4-5	5	5
N2	5	5	4-5	5	5	4-5	4-5	5	5
N3	5	5	4-5	5	5	4-5	4-5	5	5
N4	5	5	4-5	5	5	4-5	4-5	5	5
B1	5	5	5	5	5	5	4-5	4-5	4-5
B2	5	5	5	5	5	5	4-5	4-5	4-5
B3	5	5	5	5	5	4-5	4-5	4-5	4-5
B4	5	5	5	5	5	4-5	4-5	4-5	4-5

가 매우 짧은 경향을 보인다. 이것은 염색 초기에 섬유표면으로의 염료이동과 거의 동시에 염착이 이루어진다는 의미로, 현장 염색 시 불균염 발생의 주요 원인이 될 수 있다.

3.1.3. 업체 사용 염료의 염색견뢰도 평가

Table 9에 표시한 것과 같이 전체적으로 금속착염 염료 12종 중 S3 blue염료를 제외한 11종의 염료가 세탁, 마찰, 일광견뢰도에 대하여 우수한 것으로 보인다. 실크코리아에서 사용하는 blue염료 S3의 세탁견뢰도는 복합섬포(multi-fiber)의 섬유 중 나일론과 면의 오염이 상대적으로 심한데, 이는 염색 시 미염착된 염료가 피염물 표면에 부착되었다가 세탁 시 탈락된 것으로 S3의 흡진율이 99.9%로 높아도 실질적인 염착이 이루어지지 않음을 보여준다. 업체에서는 농색 염색을 위해 무리한 작업을 진행 하는 경우가 있는데 이와 같은 경우라 할 수 있겠다. 일광견뢰도는 12종의 염료 모두 우수하며, 이는 화학적으로 구조가 안정된 금속착염 염료의 대표적인 특성이다. 업체 별로 사용염료를 비교하면, 실크코리아 사용 염료의 견뢰도 수준이 1.0~0.5급 정도 낮은 것으로 나타났다.

3.2. 반응성 염료의 비교

최근 개발되어 시판되는 외산염료(Ciba Geigy Co.) 4종과 국산염료(DKC Co.) 4종의 반응성 염료에 대하여 중금속 분석 및 유해아민 검출유무를 확인하였으며, 흡진율 측정과 염색견뢰도를 통하여 염색성을 비교 분석하였다.

3.2.1. 반응성 염료의 중금속분석 및 유해아민 검출유무

Table 10에서 보면, 반응성 염료 8종 모두 Cr의 함량은 극미량으로 나타났으며, 전체적으로 중금속 함량이 낮게 나타났다. Cr에 비해 상대적으로 Fe의 함량수치가 높게 나타났으나, 업체 사용염료에 비해서는 2~3배정도 낮은 수치이며, 이 결과에서 보이는 극미량의 중금속 성분의 함량은 염료의 제조시 반응기

Table 10. The amount of heavy metals in the reactive dyestuff (unit: mg/kg)

	K1	K2	K3	K4	F1	F2	F3	F4
Arsenic (As)	-	-	-	-	-	-	-	-
Mercury (Hg)	-	-	-	-	-	-	-	-
Selenium (Se)	-	-	-	-	-	-	-	-
Antimony (Sb)	-	-	-	-	-	-	-	-
Zinc (Zn)	13	9	12	12	16	7	39	30
Lead (Pb)	-	-	-	-	-	-	-	-
Nickel (Ni)	-	-	3	-	-	-	-	-
Cadmium (Cd)	-	-	-	-	-	-	-	-
Cobalt (Co)	-	-	3	-	-	-	-	-
Tin (Sn)	158	-	-	61	131	13	6	-
Manganese (Mn)	-	-	-	2	-	5	7	-
Iron (Fe)	43	150	66	181	22	150	64	132
Chromium (Cr)	7	9	22	10	4	4	-	6
Copper (Cu)	40	34	6	52	17	-	15	6
Silver (Ag)	-	-	-	-	-	-	-	-
Barium (Ba)	15	37	3	2	5	2	14	6

- : not detected

또는 분석장비의 칼럼의 불순물에서 기인된 것으로 판단된다.

Table 11에서 보는 바와 같이, 반응성 염료 8종에서는 국산, 외산 모두 유해아민이 전혀 검출되지 않아 금속착염 염료를 대체 할 수 있는 청정염료로서의 가능성을 보였다.

3.2.2. 반응성염료 8종의 흡진율 측정을 통한 염색성 확인 결과

반응성염료 8종에 대하여 양모, 나일론, 실크 3종의 원단을 모두 적용하여 흡진률과 반염색시간을 Table 12에 나타내었다. 국산 4종과 외산 4종의 반응성 염료의 양모에 대한 염착성을 보면, 흡진률이 95~99% 수준으로 대체적으로 우수한 것으

Table 11. The amount of aryl amine in the reactive dyestuff

	K1	K2	K3	K4	F1	F2	F3	F4
4-Aminodiphenyl	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzidine	-	-	-	-	-	-	-	-
4-Chloro-o-toluidine	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Naphthylamine	-	-	-	-	-	-	-	-
O-Aminoazotoluene	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Amino-4-nitrotoluene	-	-	-	-	-	-	-	-
p-Chloroaniline	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4-Diaminoaniline	-	-	-	-	-	-	-	-
4,4'-Diaminodiphenylmethane	-	-	-	-	-	-	-	-
3,3'-Dichlorobenzidine	-	-	-	-	-	-	-	-
3,3'-Dimethoxybenzidine	-	-	-	-	-	-	-	-
3,3'-Dimethylbenzidine	-	-	-	-	-	-	-	-
3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodiphenylmethane	-	-	-	-	-	-	-	-
p-Cresidine	-	-	-	-	-	-	-	-
4,4'-Methylene-bis-(2-chloroaniline)	-	-	-	-	-	-	-	-
4,4'-Oxidianiline	-	-	-	-	-	-	-	-
4,4'-Thiodianiline	-	-	-	-	-	-	-	-
o-Toluidine	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4-Toluylenediamine	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4,5-Trimethylaniline	-	-	-	-	-	-	-	-
p-Aminoazobenzene	-	-	-	-	-	-	-	-
o-Anisidine	-	-	-	-	-	-	-	-
2,4-Xylidine	-	-	-	-	-	-	-	-
2,6-Xylidine	-	-	-	-	-	-	-	-

- : not detected

Table 12. Summary of absorption rate and half-dyeing time of the reactive dyestuffs

Dyestuff	Fabric	T ^{1/2} (min)	Exhaustion (%)
K1	Wool	27	98.5
	Silk	5	88.9
	Nylon	23	92.4
K2	Wool	31	95.6
	Silk	10	84.7
	Nylon	28	93.0
K3	Wool	26	97.8
	Silk	5	91.4
	Nylon	27	87.9
K4	Wool	33	99.1
	Silk	10	75.6
	Nylon	52	63.7
F1	Wool	24	98.1
	Silk	6	98.1
	Nylon	15	92.4
F2	Wool	35	97.4
	Silk	5	92.6
	Nylon	32	92.6
F3	Wool	27	98.7
	Silk	5	89.5
	Nylon	26	86.4
F4	Wool	34	99.7
	Silk	5	95.3
	Nylon	43	94.6

로 나타나 실제 염색업체 현장에서 사용할 때 문제가 없는 것으로 판단된다. Black 염료의 경우 외산 F4가 나일론과 실크에서 모두 높은 흡진률을 나타내어 나일론과 실크에도 반응성 염료의 적용이 가능하다는 것을 보여주고 있다. 외산 black F4를 제외한 나머지 염료의 실크와 나일론에 대한 흡진률은 84~92% 정도로, 염색 후 미염착된 염료로 인해 잔욕의 농도가 높게 나타났다.

양모와 나일론 섬유에 대한 반응성 염료의 염착거동은 비슷하게 나타났는데, 실크의 경우에는 반염색 시간이 2배 이상 짧고 염료의 흡착속도도 빠르나, 최종 흡진률은 오히려 낮게 나타나 실제 실크에서의 적용에는 추가적인 염색시험이 필요할 것으로 보인다. 염색원단에 따른 국산 반응성염료 K1, K2, K3, K4의 흡진율 곡선을 Figure 4의 (a)~(d)에 나타내었다. 양모와 나일론에 대한 K1, K2, K3의 염착곡선이 유사한 모양을 보이면서 염색시간이 약 50분에 이르면 염색평형에 도달 한다. 실크의 경우는 염색평형에 도달하는 시간이 2배정도 빠르며, 초기염착 속도도 커 염색시 불균염을 예상할 수 있다. 국산 black K4의 경우는 나일론과 실크에 대한 흡진율이 현저히 떨어짐을 Figure 4의 (d)를 통해 알 수 있다. 반면 Figure 5의 외산 반응성염료 F4의 흡진율 곡선(d)를 보면 초기 염착속도는 원단에 따라 차이가 나지만, 최종 흡진율은 94%이상으로 높게 나타났다.

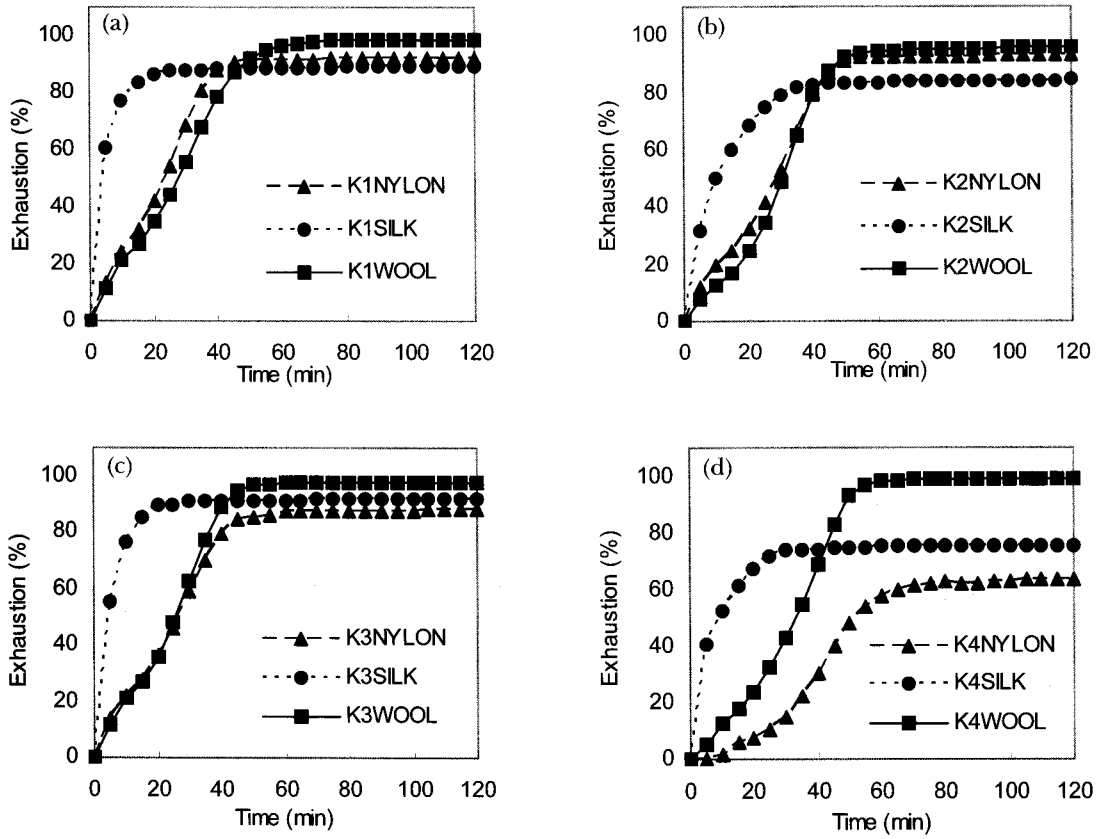


Figure 4. Absorption rate curves of the domestic reactive dyestuff.

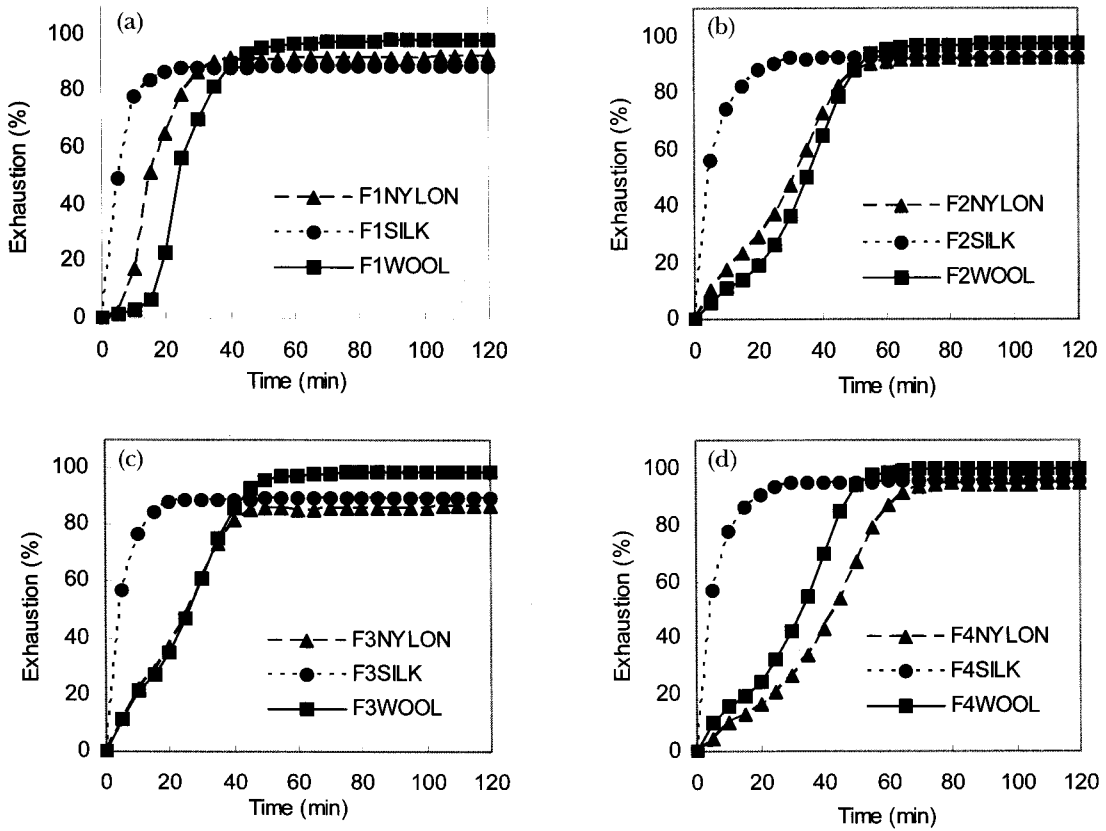


Figure 5. Absorption rate curves of the foreign reactive dyestuff.

Table 13. Color fastness of the reactive dyestuff on various fabrics

Dyestuff	Fabric	Washing						Rubbing		Light
		acetate	cotton	nylon	PET	acryl	wool	dry	wet	
K1	Nylon	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	5
	Silk	4	4-5	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	5
	Wool	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4	4-5
K2	Nylon	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
	Silk	4-5	4	4	4-5	4-5	4-5	4	4	4-5
	Wool	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4	4	3-4	4-5
K3	Nylon	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4
	Silk	4	3-4	4	4	4-5	3-4	4-5	4	4-5
	Wool	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4	3-4	4
K4	Nylon	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4
	Silk	4	3-4	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	3-4	3
	Wool	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4	4	4
F1	Nylon	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	5
	Silk	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	5
	Wool	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4	4-5
F2	Nylon	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5
	Silk	4-5	4	4	4-5	4-5	4	4-5	4	4-5
	Wool	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4	3-4	3-4
F3	Nylon	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4
	Silk	4-5	4	4	4	4-5	4-5	4-5	4-5	4
	Wool	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4	3-4	4
F4	Nylon	4-5	3-4	4-5	4-5	4-5	4	4-5	4-5	3-4
	Silk	4	3	4	4	4-5	4	4-5	4-5	3-4
	Wool	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5	4	3-4	4

3.2.3. 반응성염료의 염색견뢰도 평가

본 실험에 사용한 반응성 염료의 양모와 나일론에 대한 세탁, 마찰, 일광견뢰도는 전반적으로 4급 이상으로 우수하였다. 실크의 경우 견뢰도가 0.5~1.0급 정도로 수준이 낮게 나타났으며, 특히 세탁견뢰도 시 면과 양모의 오염이 상대적으로 심함을 Table 13에서 알 수 있다. 이는 염색 시 미고착된 염료의 탈락으로 인한 오염이 발생한다는 것을 의미하는데, 3.2.2의 흡진률 데이터 Table 12와 비교하여 보면, 실제 실크에 대한 반응성 염료의 반응색 시간이 상당히 빠르고 그 흡진률은 낮은 것을 알 수 있다. 전체적인 견뢰도의 수준이 우수하여 양모와 나일론의 반응성 염료의 적용으로 금속착염 염료를 대체할 수 있을 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 현재 염색업체에서 주로 사용 중인 중금속이 다량 함유된 금속착염(metal complex)염료 대신 반응성 염료의 대체 가능성을 알아보기 위해 반응성 염료의 중금속 함량과

유해아민 검출유무를 측정하여 인간과 환경에 대한 유해성 여부를 확인하고, 양모, 나일론, 실크에 적용하여 흡진률, 견뢰도 등의 염색성을 확인하였다. 현재 업체에서 사용하는 금속착염 염료 12종의 경우, 흡진율은 95% 이상으로 우수하였으며, 견뢰도도 1종을 제외하고 4급 이상으로 높게 나타났으나, 염료 내 중금속 함량이 Cr을 비롯하여 Zn, Fe의 함량이 높았으며, 특히 Cr은 3업체 모두 black염료에 상당량 포함되어 있었다. 또한 실크업체 실크코리아와 양모업체 보은물산의 3종의 염료에서는 4종의 유해 아민도 검출 되었다. 반면에 금속착염 염료를 대체하기 위해 본 연구에서 사용한 반응성 염료 8종은 양모에 대해 우수한 흡진률과 견뢰도를 나타냈으며, 미량의 중금속만 검출되고, 유해아민은 전혀 검출 되지 않아 금속착염 염료에 비해 보다 인체에 무해하고 환경친화적인 염료임을 알 수 있었다.

섬유산업에 대한 환경규제가 1980년 후반에 독일의 유해아민에 대한 규제를 시작으로 Eco-tex standard 100과 같은 섬유환경규제를 받고 있고, 런던협약(96의정서)으로 인한 해양폐기물 처리기준도 강화되고 있는 실정이므로, 본 연구결과는 염색산업의 청정염색기술 향상에 큰 응용이 될 수 있을 것이라

고 판단된다.

감 사

이 논문은 지식경제부 청정생산기술개발사업의 일환으로 추진되었으며, 사업비 지원에 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

1. http://www.imo.org/home.asp?topic_id=1488
2. http://www.oceandumping.re.kr/web/web/?p_name=london_

overview

3. http://www.oceandumping.re.kr/web/web/?p_name=chart
4. http://www.oceandumping.re.kr/web/web/?p_name=ref_view&intnum=17&gotopage=1&keyfield=&skey=
5. Yeo, S.-K., "A Study on the Control of Marine Pollution Caused by Dumping of Wastes at Sea," Master Thesis, Korea Maritime University, 2007.
6. Hunger, K., Industrial Dyes, Wiley-VCH, Verlag GmbH, 2002, pp. 310~330.
7. Venkataraman, K., The Chemistry of Synthetic Dyes, Academic Press, New York, 1974, pp. 35-80.