피혁용 크롬 대체 친환경 유제 공정 처리제 제조 및 응용

박재형, 백인규, 윤종국, 조도광, 조남수*

한국신발피혁연구소 피혁약품연구팀, 한국피혁공업협동조합*

(접수일자 : 2005. 4. 1 / 채택일자 : 2005. 5. 19)

Preparation and application of Environment friendly Organic tanning agent for Replacement of Cr in Clean leather tanning process

*Jae Hyung park, Jong Kuk Yun, In Kyu Paik, Do Kwang Cho, Nam Soo Cho**

Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Leather Chemical Research Team

786-50 DangKam-Dong, Pusanjin-Ku, Pusan 614-100, Korea

*Korea Tanners' Association, 101-7, Shindang-Dong, Jung-Gu, Seoul 100-819, Korea**

요 약

본 연구에서는 크롬 탄닝을 대체할 수 있는 환경친화적인 유제 공정 처리제 (폴리머계, 폴리 페놀계, 폴리 레진계)를 개발하고, 이를 제혁 공정에 적용하여 혁의 물리적 특성에 미치는 영향 및 Cr, total nitrogen, COD, SS 등의 환경영향평가로 제혁 공정의 청정화를 위한 기초 연구를 진행하였다.

주제어 : 합성 탄닝제, 백색혁, 레진계, 페놀계

ABSTRACT : This paper is about a new method of synthesis organic tanning agent (polymer, polyphenol, polyresin) and discusses their tanning property. It was found that properties of the leather manufactured with application of organic tanning agent were similar to those applied with conventional chrome tanning agent and reducing effects of Cr, T-N, COD, SS concentrations in the effluent.

Key words : Synthetic tanning agent, Wet white leather, Polyresin, Polyphenol

1. 서 론

동물 생피 (hide & skin)를 원료로 탈모, 유제, 염색, 도장 등 20여 가지의 다양한 제혁 공정을 거쳐 최종 원단 (leather)이 만들어지는 피혁 산업은 원피 가공업 형태로 신발, 가방, 의류 및 소파용 혁 제품 등으로 활용되는 경공업 제품의 핵심 소재 산업이지만, 제조 과정에서 다량의 폐수 및 고형 폐기물의 발생으로 수질 오염 및 토양 오염을 유발시키기 때문에 대표적인 공해 산업으로 알려져 있다.

† Corresponding author : park1360@hanmail.net

피혁 산업은 동물의 생피를 원료로 탈모, 탄닝, 염색, 도장 등 여러 단계의 가공 공정을 거쳐 신발, 의류, 가방 등 혁 제품의 소재인 피혁 원단을 제조하는 제혁 산업으로 일반적인 피혁 가공 방법은 Fig. 1과 같다[1,2].

Fig. 1. 주요 피혁 제조 공정.

유제 물질인 크롬 (chrome sulfate)은 탄닝 공정 중에 원피 단백질과 결합하지 않은 미반응 상태에서 피혁 폐수로 유출되어 폐수 처리 과정에서 방류수나 슬러지 (sludge)에 의해 환경 오염 문제를 야기 시킬 우려가 있다.

< 제혁 공정별 폐수 물질 배출 내용 >

구 분	세부 공정	오염 배출 내용
Beamhouse	Soaking	NaCl, Na_2SO_4, Protein(Albumin, Glubulin)
	Liming	$Ca(OH)_2$, Na_2S, NaSH, Na_2S_2, Na_2CO_3, Keratin(Sludge)
	Reliming	$CaCO_3$, NaOH
Tanning	Deliming	NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$
	Bating	$CaCl_2$, NH_3
	Pickling	$CaCO_4$, Lactic acid, HCOOH, H_2SO_4
	Tanning	NaCl, H_2SO_4, $Cr_2O_3(Cr^{3+})$, HCOOH, $NaHCO_3$, Syntan (방향족, 지방족 합성 수지)
	Shaving	Shaving scrap (Cr^{3+} 함유)

크롬은 그 자체가 지닌 독성이나 연소, 산화 등의 2차 변형에 의한 환경 오염이 심해 탄닝 폐액이나 크롬 함유 고형 폐기물 같은 오염원을 제거하는 것이 제혁업계에 있어서 중대한 과제로 남아 있다.

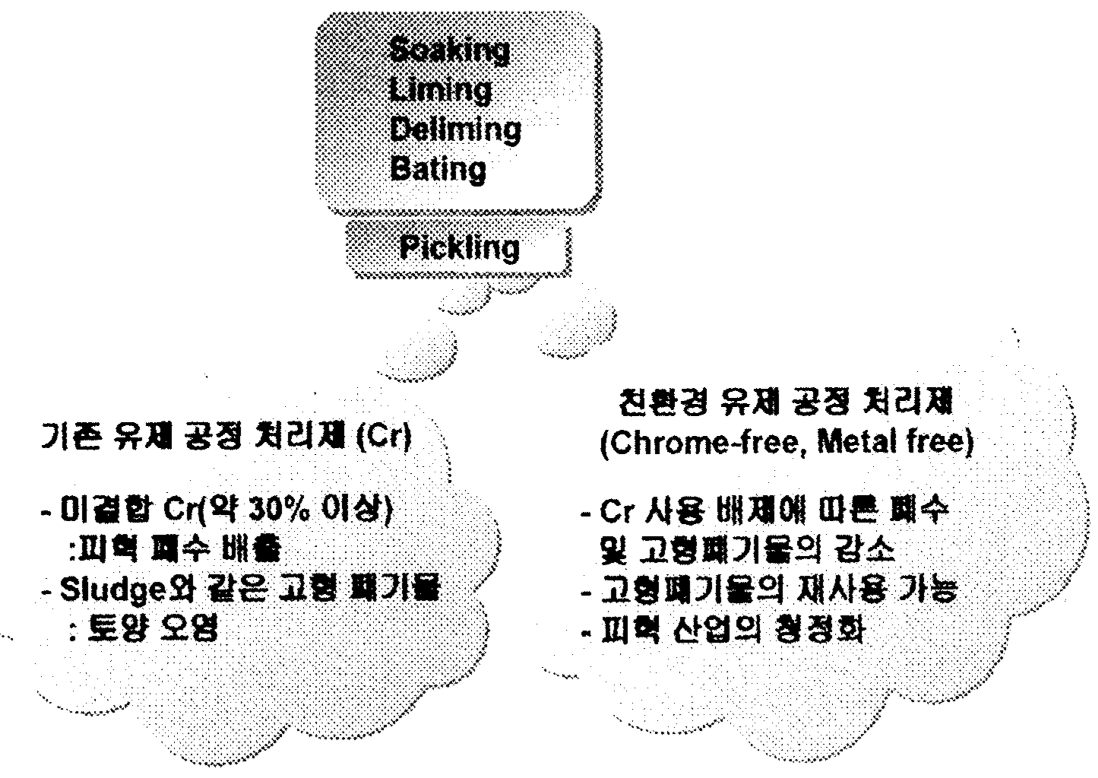

Fig. 2. 친환경 유제공정의 특성.

이러한 문제점을 해결하기 위해서 친환경 유제 공정 기술의 하나로서 크롬염 이외의 탄닝제로서 예비 탄닝을 행하고 분할 (splitting) 및 세빙 (shaving) 이후에 비크롬 유제로서 본유성 또는 재유성을 행하는 시스템이 도입되어 활용되고 있다. 대표적으로 폴리머를 이용한 제조 기술로서 열수축 온도, 물성 등에서 크롬 탄닝된 가죽과 비교해 크게 뒤지지 않는 물성을 유지하고 있으며, 향후 비금속 유제 공정에 의해 생산된 제품의 점유율이 점차 증대될 것으로 예상된다.

이에 본 연구에서는 크롬 탄닝을 대체할 수 있는 환경친화적인 유제 공정 처리제를 개발하고, 이를 제혁 공정에 적용하여 혁의 물리적 특성에 미치는 영향 및 환경영향평가 (Cr, total nitrogen, COD, SS 등)를 통한 제혁 공정의 청정화를 위한 기초 연구를 진행하였다[3-5].

2. 실 험

본 연구에서는 3가지 유형의 유제 공정 처리제 (폴리머계와 폴리 페놀계 그리고 폴리 레진계)를 제조하였다.

우선 폴리머계 유제는 가죽 적용시 내열성 향상의 효과를 얻기 위해서 아크릴 모노머를 선택하였고, 제품의 안정성의 개선과 최적의 분자량 분포를 보여 균일한 침투로 혁의 유연성과 충진성의 향상에 목적을 두고 제조 실험을 진행하였으며, 폴리 페놀계 유제 공정 처리제는 탄닝 효과와 물에 대한 용해도를 향상시키기 위해서 페놀에 친수기를 도입한 후 pH를 조절하면서 포름알데하이드로 축합하여 제조하였다.

그리고, 우레아와 멜라민과 같은 아미노 화합물과 포름알데하이드 축합물인 폴리 레진계 유제는 물에 대한 용해도가 낮아 혁에 대한 침투가 용이하지 않고 보관 안정성이 미흡한 결과를 보여 $NaHSO_3$를 이용하여 $-SO_3$기를 도입하고 반응중 pH를 적절히 조절하여 제품의 분자량을 조절하여 안정성 및 침투성을 개선하였다.

페놀 및 아미노 화합물과 포름알데하이드를 산성 또는 알칼리성 촉매를 가하면 pH 변화에 따른 경쟁적인 부가와 축합 반응에 의한 페놀 및 아미노

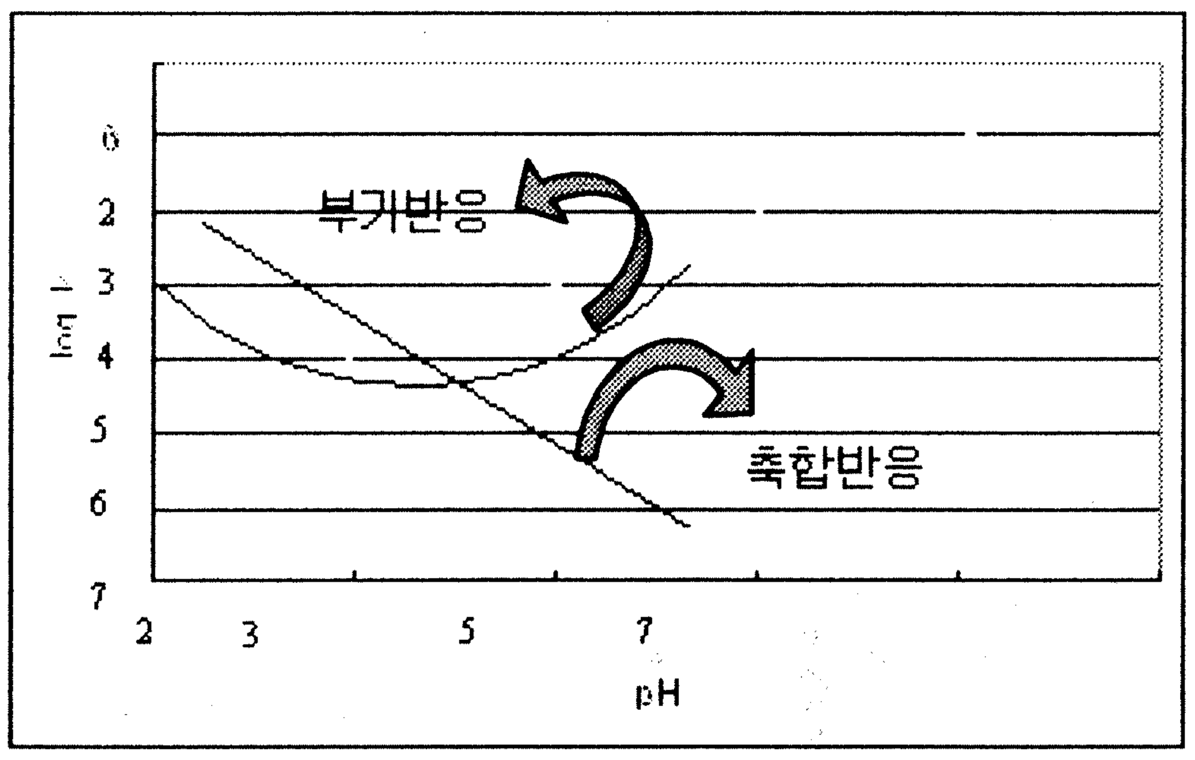

Fig. 3. pH에 따른 페놀 및 아미노 화합물의 경쟁 반응.

수지를 얻을 수 있다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 일반적으로 산성 촉매하에서는 축합 반응이 일어나기 쉽고, 알칼리성 촉매하에서는 부가 반응이 우선적으로 진행된다. 따라서 산성 촉매를 사용해서 얻은 고분자는 메틸올(methylol)기의 함량이 적은 반면에 알칼리성 촉매를 사용할 때에는 methylol기의 함량이 많아지므로 이러한 수지 제조시 반응 pH 및 온도 조절이 필수적이다[6].

2-1. 폴리머계 탄닝제

일부의 반응 개시제와 계면활성제를 고형분 30%를 유지하도록 용매 (물) 양을 조절 후 65-75 ℃를 유지하면서 혼합 아크릴 모노머와 개시제를 3-4 시간에 걸쳐 동시 적가하는 방법을 실시하였다. 적가가 완료 후 80 ℃로 승온한 후 2-3 시간의 숙성을 실시하고, 반응 종료를 확인 후 60 ℃ 이하로 냉각시켜 30% NaOH 수용액을 사용하여 pH 5로 중화하여 최종 제품을 제조하였다.

Table 1. 실험에 사용한 아크릴 모노머의 종류 및 특성

Momomer	Tg (℃)	Functional group
Butyl acrylate	-54	Vinyl, Ester
Ethyl acrylate	-22	Vinyl, Ester
Methyl methacrylate	105	Vinyl, Ester
Acrylic acid	103	Vinyl, Carboxylic acid
Methacrylic acid	230	Vinyl, Carboxylic acid

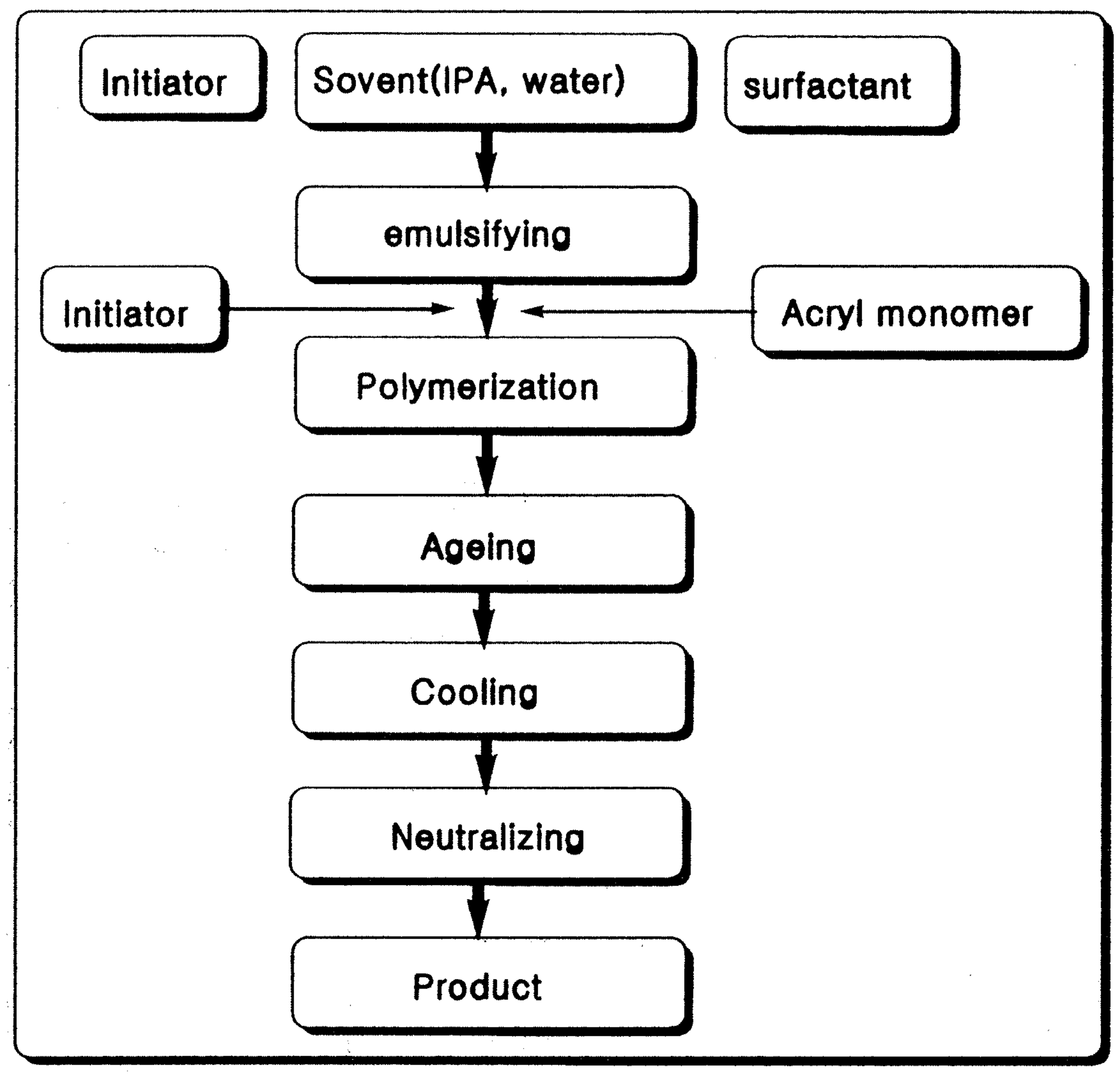

Fig. 4. 폴리머계 탄닝제 제조 공정도.

2-2. 폴리 페놀계 탄닝제

1 단계: 황산화 반응 (sulfonation)

일정량의 페놀을 넣고 실온에서 c-H_2SO_4을 1 시간에 걸쳐서 천천히 적가한다. 이는 격렬한 발열 반응이므로 냉각수를 순환하여 실온 이하로 냉각시킨다. 적가를 완료한 후 30분 동안 교반 후 반응기 내부 온도를 100 ℃를 유지하면서 약 3 시간을 숙성을 시킨다. 반응이 완료된 후 60 ℃ 이하로 냉각시켜 30% NaOH로 천천히 pH 8로 중화한다. 충분한 양의 물을 넣어서 녹인다.

2단계: 축합 반응 (condensation)

1단계에서 얻은 pH 의 황산화 반응물에 적당량의 포름알데하이드를 30 분에 걸쳐 천천히 적가한다. 이때 반응기 내부 온도는 90 ℃를 유지한다. 충분히 반응할 수 있도록 3 시간을 숙성시킨 후 유기산을 이용하여 pH 7로 조절한다.

위와 동일한 방법으로 포름알데하이드를 적가한 후 4 시간을 숙성시킨다. 다시 유기산 (lactic acid)을 이용하여 pH를 4로 조절한 후 적당량의 포름알데하이드를 적가 한다. 적가 후 미반응물이 없도록 6 시간 동안 충분히 숙성 시킨 후 스프레이 건조 (spray dry)하여 제품을 얻었다. 위와 같이 pH에 따른 3 단계 축합 반응을 거치지 않고 pH 조절 없

이 1단계 반응을 진행시 지나친 고분자화로의 진행이나 타르화 가능성이 높아서 제품의 안정성이 떨어진다.

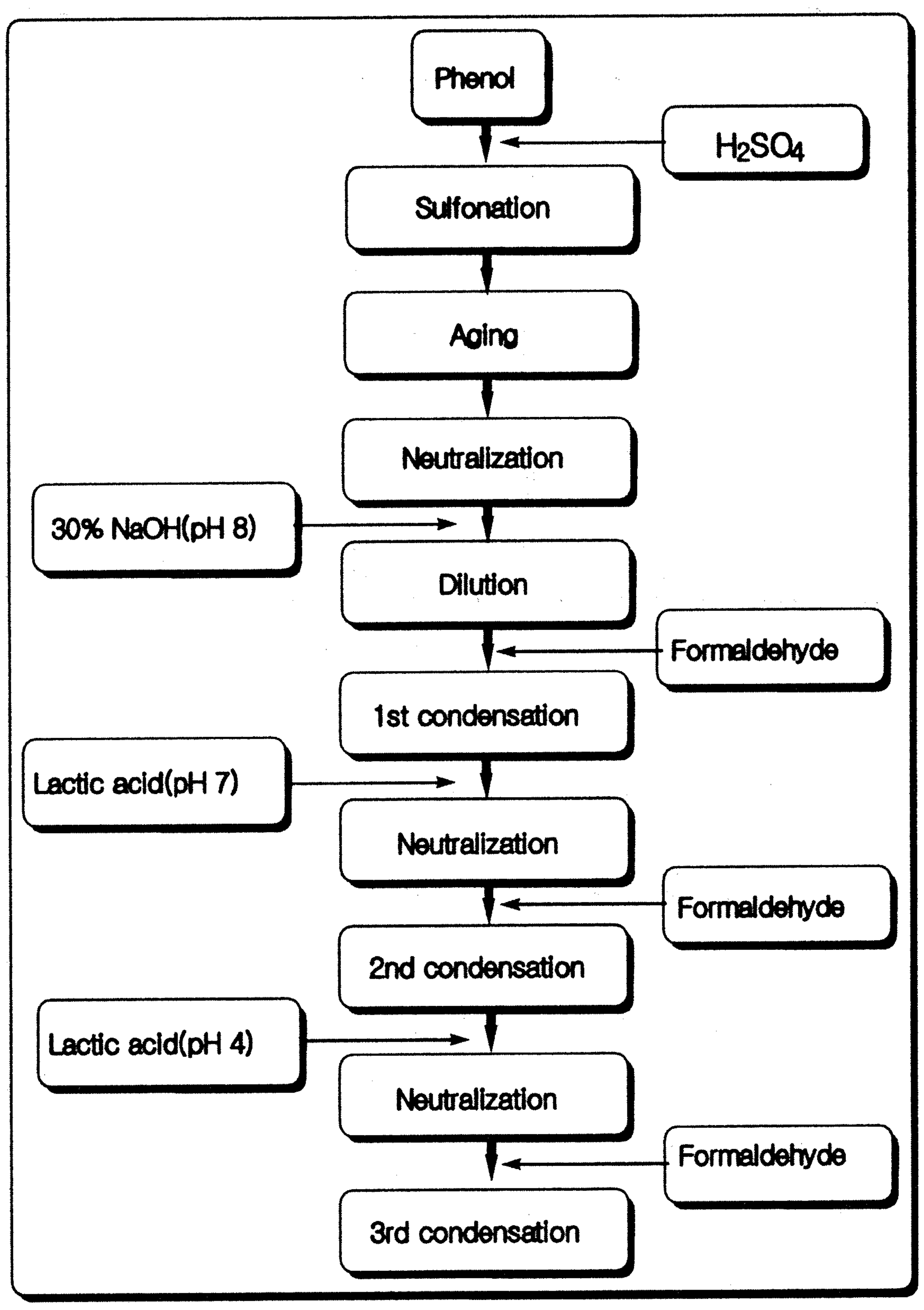

Fig. 5. 폴리 페놀계 탄닝제 제조 공정도.

2-3. 폴리 레진계 탄닝제

합성에 사용한 아미노 화합물 (melamine, urea)는 삼성 정밀 화학의 공업용 제품을 정제 없이 그대로 사용하였다. 제조에 사용한 원료의 특성을 아래 Table 2에 수록하였다.

Table 2. 폴리 레진계 탄닝제 제조시 사용한 원료의 종류 및 특성

원료	분자식	Mw	특 성
Melamine	$C_3H_6N_6$	126.12	-
Uea	H_2NCONH_2	60.03	mp. 134 ℃
Formaldehyde	HCOH	30.03	37 wt.% solution in water, bp. 96℃
Sodium bisulfite	$NaHSO_3$	104.07	White crystalline powder

아미노기를 가진 우레아나 멜라민은 포름알데하이드의 반응에 의한 수지의 합성 반응에서도 폴리 페놀계 탄닝제의 제조시와 동일하게 부가 반응과 축합 반응의 속도가 pH에 따라 변화한다.

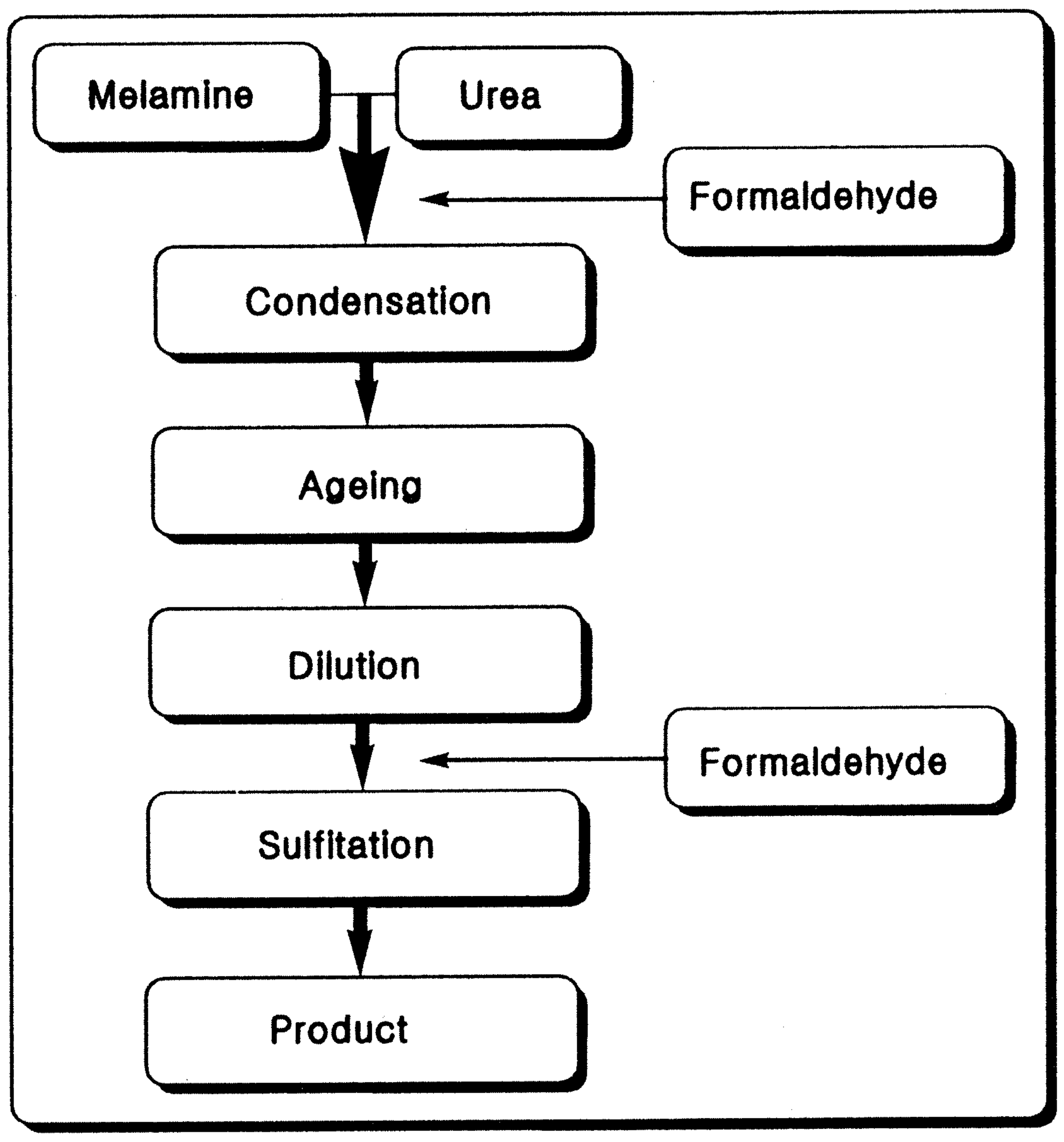

Fig. 6. 폴리레진계 탄닝제 제조 공정도.

1 단계: 축합 반응 (condensation)

우선 중합전 공정은 약알칼리 조건인 8.0-8.5 이하에서 일부의 포름알데하이드와 아미노 화합물 (melamine, urea)를 부가 반응시켜 메틸올 아민을 생성시키는 단계이다.

이 단계에서는 50 ℃ 이하의 온도를 유지하면서 아미노 화합물/포름알데하이드의 반응 몰 비를 1.6-2.0 범위를 유지하면서 멜라민 30-40 중량%를 투입한 후 30 분 동안 반응시킨 후 여분의 포름알데하이드를 천천히 적가한 후 중합 온도를 85 ℃까지 승온하여 3-4 시간을 숙성시킨다.

2 단계: 아황산화 반응 (sulfitation)

일정량의 $NaHSO_3$ (sulfitation agent)를 저온에서 여러 번에 나누어 천천히 첨가하고 충분히 교반한 후 반응 온도를 70-80 ℃로 승온하고, 2-3 시간 이상 충분히 숙성시키고 50 ℃ 이하로 냉각후 pH 8로 조절하여 최종 생성물을 제조하였다.

3. 제조 실험 결과

3-1. 개발 폴리머계 탄닝제의 특성

앞선 아크릴의 공중합에 의해 제조한 친환경 유제는 음이온성 수용성 폴리머계 탄닝제로서 탄닝 효과 (self-tanning activity)를 갖으며, 저점도의 유동성 있는 옅은 액상이다. 가죽 적용시 내황변성과 같은 기능성을 부여함과 동시에 부드럽고 가벼운 경량화 가죽 제조시 사용 가능한 친환경적인 제품이다.

Table 3. 폴리머계 유제의 특성

Property	폴리머계 유제 특성
성상	저점도 액상
고형분 (%)	30-35%
이온성	음이온
pH	5-6
Basis	Methacrylic acid & ester derivatives polymer
보관 안정성	6 months (5 ℃~40 ℃)

▶ 열적 특성

TGA 분석 결과 230 ℃에서 첫 번째 열분해가 일어나고 나머지 50% 이상의 물질이 405.7 ℃와 430 ℃의 높은 열분해 온도를 보여, 열 안정성을 확인하였다.

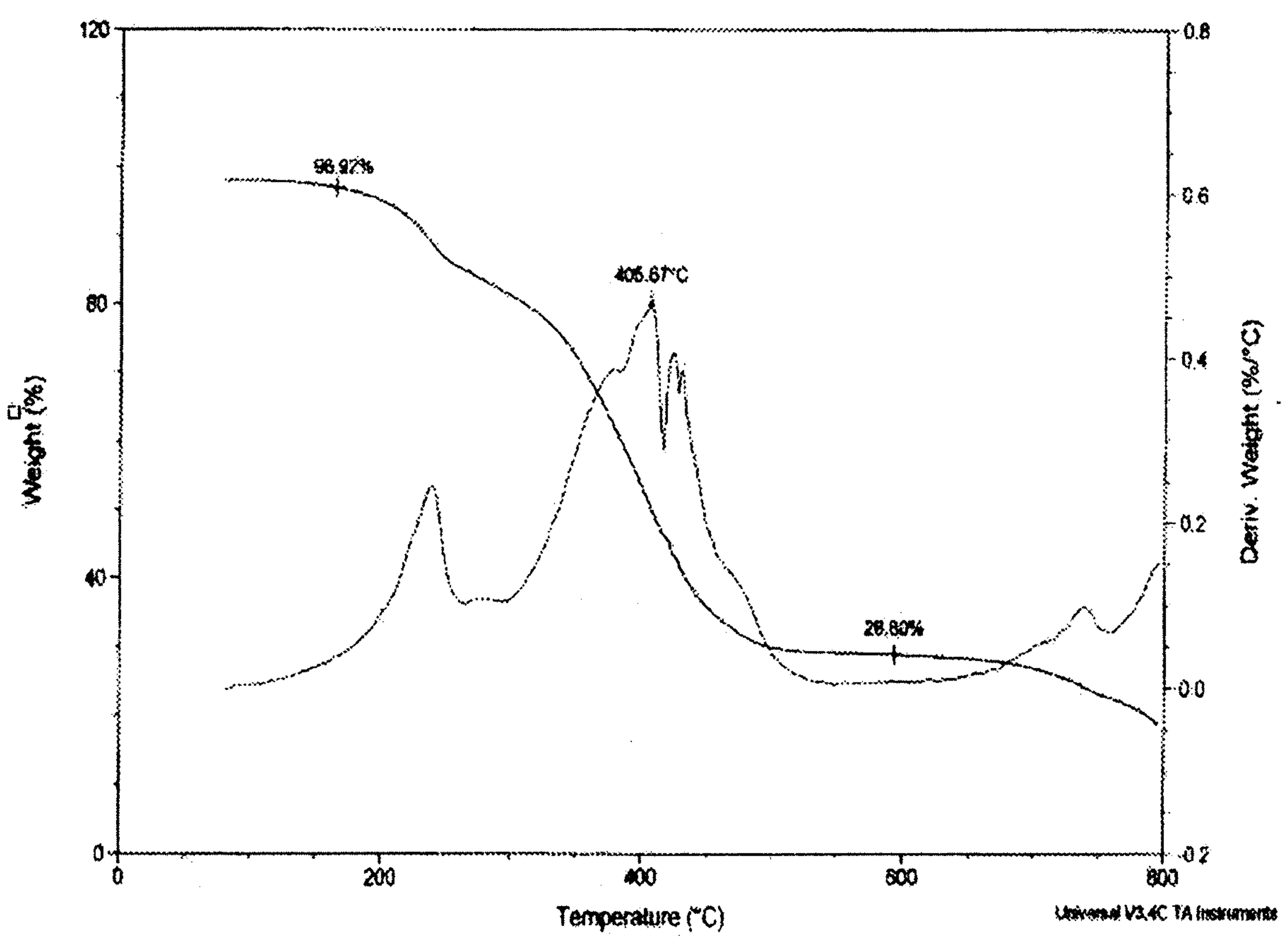

Fig. 7. 폴리머계 유제의 열적 특성.

▶ 평균 분자량 분포

제품의 GPC 분석 결과 평균 분자량 (Mw)이 1574로 1000에서 2000 미만의 균일한 분자량 분포를 보였다.

<분 석 결 과>

피크	Mn	Mp	Mw	Mz	Mz+1	Mv	PD	IV
Peak01	1,556	1,566	1,574	1,694	1,612	N/A	1.01179	N/A

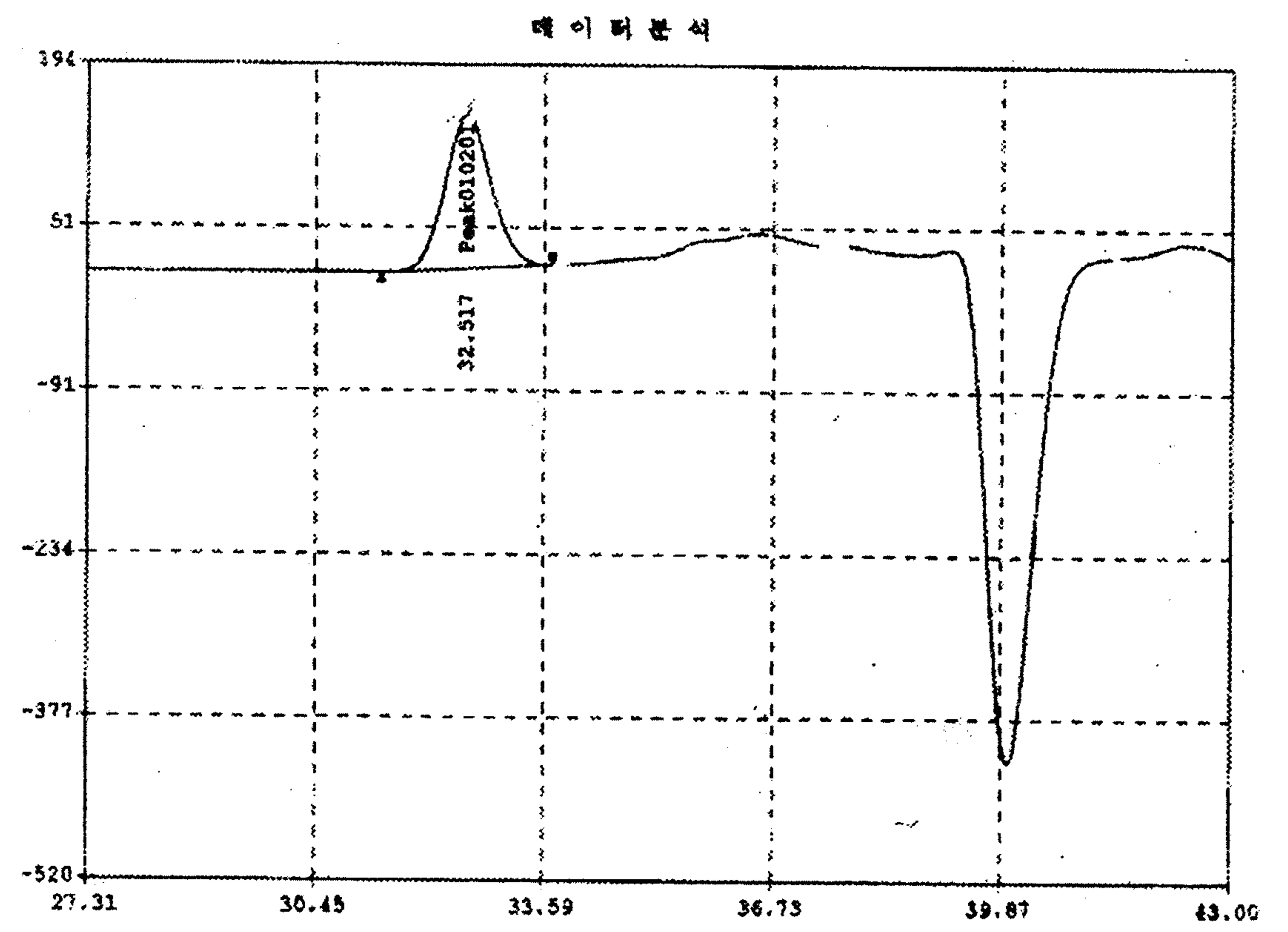

Fig. 8. 폴리머계 친환경 유제의 평균 분자량 분포도.

3-2. 폴리페놀계 탄닝제의 특성

페놀과 포름알데하이드의 부가-축합 반응으로 제조한 폴리 페놀계 탄닝제는 크롬 탄닝한 다양한 종류의 혁에 충진감, 내광성과 같은 기능을 부여하고 부드러운 가죽을 얻기 위해서 리탄닝 공정에 사용 가능하고 크롬 대체 친환경 유제로도 사용 가능하다.

Table 4. 폴리 페놀계 탄닝제의 특성

Property	폴리 페놀계 탄닝제
성상	연노랑색 분말
고형분(%)	93-95%
이온성	음이온
일광견뢰도	Good
충진감	Good
pH	3.6~4.0
Basis	Phenol condensation product
적용 범위	Shoe upper, suede, belt, 핸드백지 등의 다양한 item에 적용 가능

▶ 반응 조건 (pH, 시간, 온도)에 따른 영향

pH 8.3에서 1/3의 포름알데하이드 (condensation

agent)을 부가하여 반응시키고 pH 7에서 1/3의 포름알데하이드를 첨가하여 부가 반응을 진행하고 마지막으로 pH 6이하에서 나머지 반응을 진행하는 3 단계의 부가 및 축합 반응을 거쳐 반응성을 조절하였다.

▶ 반응물 (condensation & sulfonation agent)에 따른 영향

황산 (sulfonation agent)의 양을 늘릴수록 물에 대한 용해도가 증가하여 중합물의 안정성을 높일 수 있고 혁 내부로의 침투를 도와서 타약품의 용해 및 분산을 시키는 역할을 하지만, 지나치게 많을 경우 미반응물로 인하여 축합 반응시에 부반응을 일으킬 수 있다.

황산화 반응은 실온 이상의 반응 온도에서 격렬한 발열 반응이므로, 경우에 따라서는 반응 초기에 냉각수를 순환하여 반응기 내부를 적정 온도 이하로 냉각하였다.

또한 포름알데하이드와는 페놀 화합물의 반응 몰비는 0.33-0.66 일때 가장 적절하였다.

3-3. 폴리 레진계 탄닝제의 특성

멜라민과 포름알데하이드의 축합 반응으로 레진계 탄닝제는 식물성 탄닝제와 조합하여 탄닝제로 적용하거나 중화후 리탄닝 공정에 사용이 가능하며 이는 가죽에 충진감과 내광성 같은 기능을 부여하고 부드러운 가죽 제조시 사용 가능하다.

Table 5. 폴리 레진계 탄닝제의 특성

Property	폴리 레진계 탄닝제
성상	무색 투명 액상
고형분 (%)	50 - 60%
pH	7.0 - 8.0
Basis	Melamine condensation product
보관 안정성	6 months (10-40 ℃)

▶ 무기물 조성

레진계 탄닝제를 회분화하여 EPMA (shimadzu)를 사용하여 무기물 조성을 살펴보면, 44%의 Na와 54%의 S로 나타났으며, 이는 축합 공정 후 용해도의 개선을 위한 아황산화 반응 (sulfitation)에 의한 결과이다.

▶ 평균 분자량 분포

GPC 스펙트럼을 아래 Fig.9에 수록하였으며, 그 분자량은 1000에서 2000사이의 균일한 분포 곡선을 보였다.

피크	Mn	Mp	Mw	Mz	M_{Z+1}	Mv	PD	IV
Peak01	2,177	2,189	2,201	2,225	2,250	N/A	1.01099	N/A
Peak02	1,056	1,054	1,057	1,054	1,058	N/A	1.00059	N/A

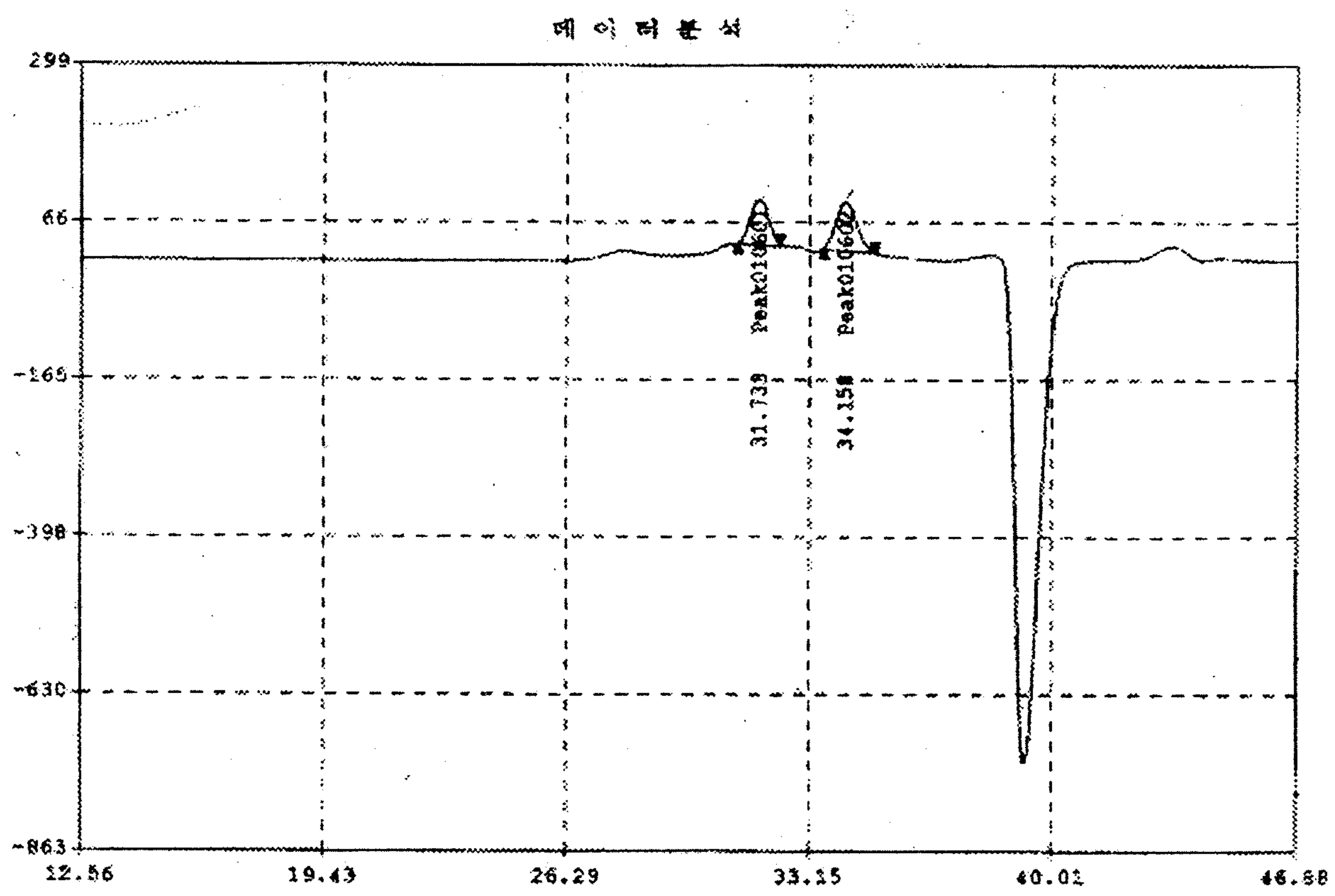

Fig. 9. 폴리 레진계 탄닝제의 평균 분자량 분포.

▶ 반응 몰비 (condensation agent)에 따른 영향

아미노 화합물 (urea & melamine)에 대한 포름알데하이드의 반응 몰비가 1.6-2.0 일때 가장 안정한 수지를 얻을 수 있다. 과량의 포름알데하이드를 사용할 경우에는 미반응 물질이 최종 생성물에 잔존하게 된다. 상대적으로 멜라민의 반응성이 크기 때문에 아미노 화합물의 무게비에서 멜라민의 양을 상대적으로 증가시킬 경우에는 점도 상승이나 고형화로 진행할 수 있다.

멜라민의 투입량이 우레아 중량의 50%를 초과할 경우 멜라민 함량 증가에 따른 수지의 안정성이 감소한다. 메라민과 우레아의 적용 함량비는 4 : 6 일때 가장 적절하였다.

▶ 반응 조건 (반응 온도 및 시간)에 대한 영향

축합 반응시에 60 ℃ 이상에서 포름알데하이드를 적가할 시에는 백색 고형화로 진행될 수 있으므

로 온도와 반응 시간의 조절이 중요하다. 또한 $NaHSO_3$ (sulfitation) 첨가시 급격한 발열 반응을 보이므로 초기에 반응 온도 조절이 요구되며, 미반응시에는 침전물이 발생 등의 안정성이 미흡한 결과 보였다.

4. 적용 시험

각 각의 친환경 유제 (폴리머계, 폴리 페놀계, 폴리 레진계)의 탄닝 효과 (self-tanning activity)를 확인하기 위해 일반적인 가죽 제조 공정 (Table 6)으로 실험용 태고에서 탈회 (deliming)와 피클 (pickling)후 단독으로 적용 시험을 진행하였고, 이후 중화 및 리탄닝-염색 공정과 가지 공정을 실시하였다.

5. 적용 시험 결과

친환경 유제를 가죽에 피클 공정후 단독 처리시 폴리머계와 폴리 레진계는 68-72 ℃ 정도의 열수축 온도를 보이고, 폴리페놀계는 74-76 ℃의 열수축 온도 (shrinkage temperature)를 보였다. 제품의 최대 탄닝 효과를 얻기 위해서는 알데하이드 탄닝제를 이용하여 예비 탄닝을 행한 후 본 친환경 유제를 탄닝이나 리탄닝 공정에 적용해야 한다.

Table 6. 친환경 유제 공정 처리제 적용 공정

Process	Chemicals	Time	Remark
Pretanning	100% Water 6.0% NaCl 0.4% Formic acid (1:10) 0.6% Sulfuric acid (1:10) 1.0% Relugan GT 50 1.0% Polyphenol계 0.5% Sodium bicarbonate	Run 10 Run 30′ 1/3×15′+90′ Run 60′ Run 1/3×15′+90′	pH 2.8-3.2 pH 4.1
Drain & Rinse 이후 sammying & shaving			
Tanning	100% Water(40 ℃) 1.5% Novaltan PF **5% Tanning agent** 1% 유제간 가지제 **5% Tanning agent** 0.7% Formic acid	Run 60′ Run 60′ Run 60′ overnight Run 15′	pH 4.6 pH 3.9

그 결과를 Fig. 10, 11과 12, 13에 수록하였다.

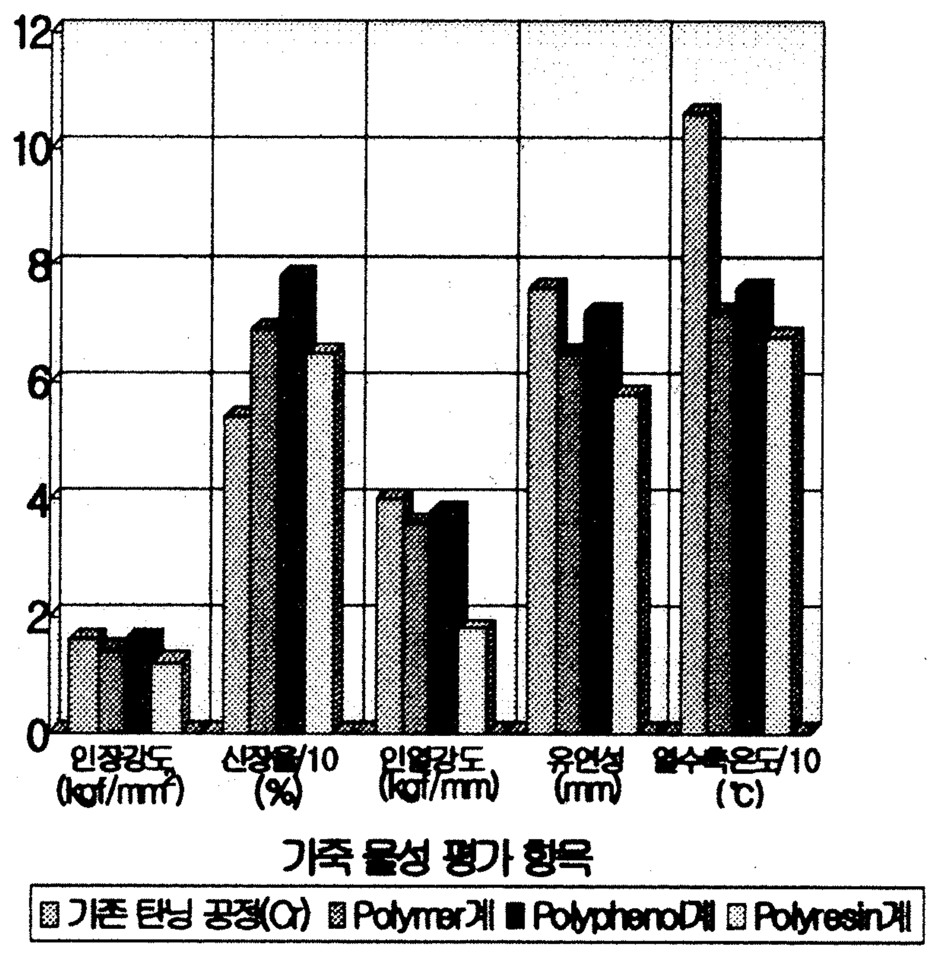

Fig. 10. 친환경 유제의 우피 적용시 가죽 물성 비교.

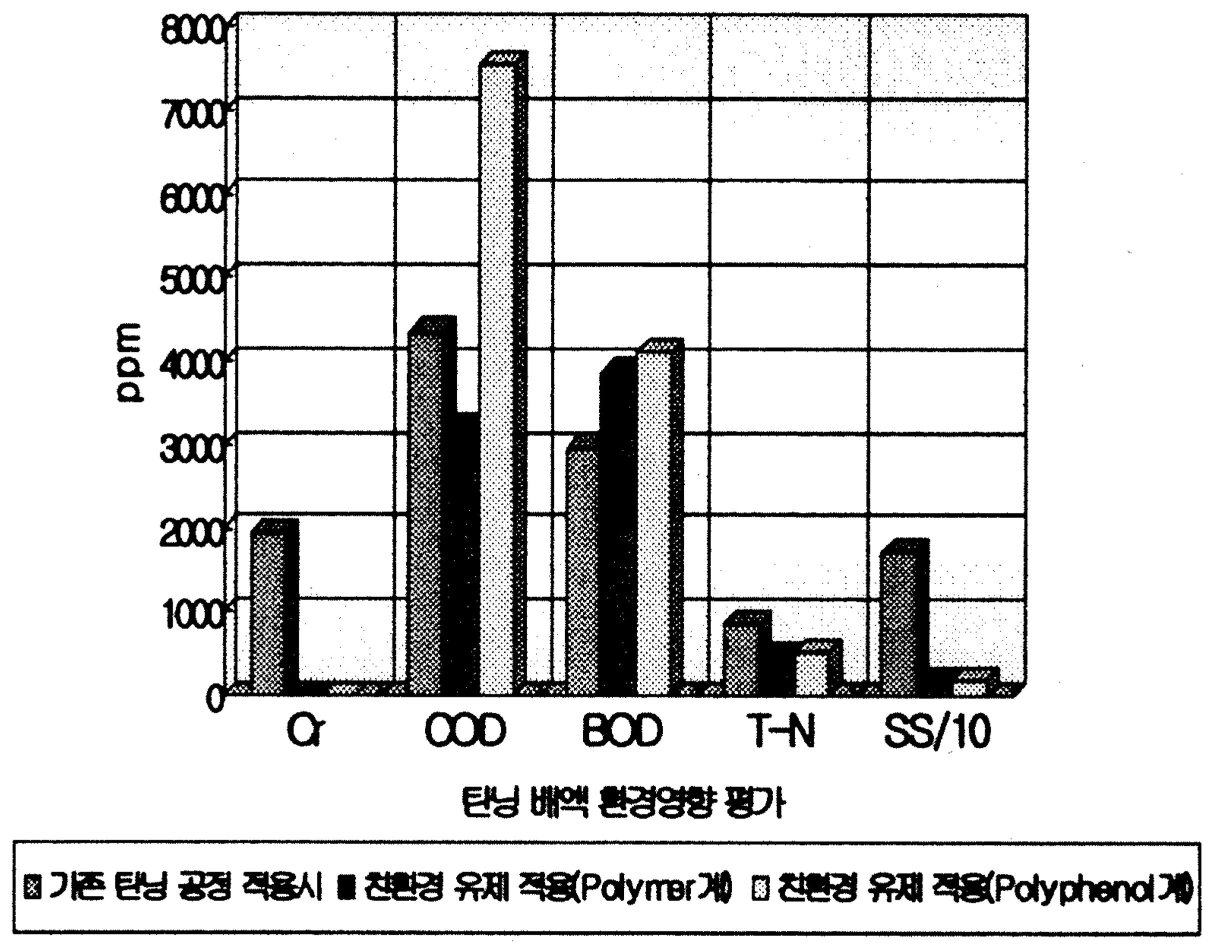

Fig. 11. 친환경 유제의 우피 적용시 배액 환경영향 평가 비교.

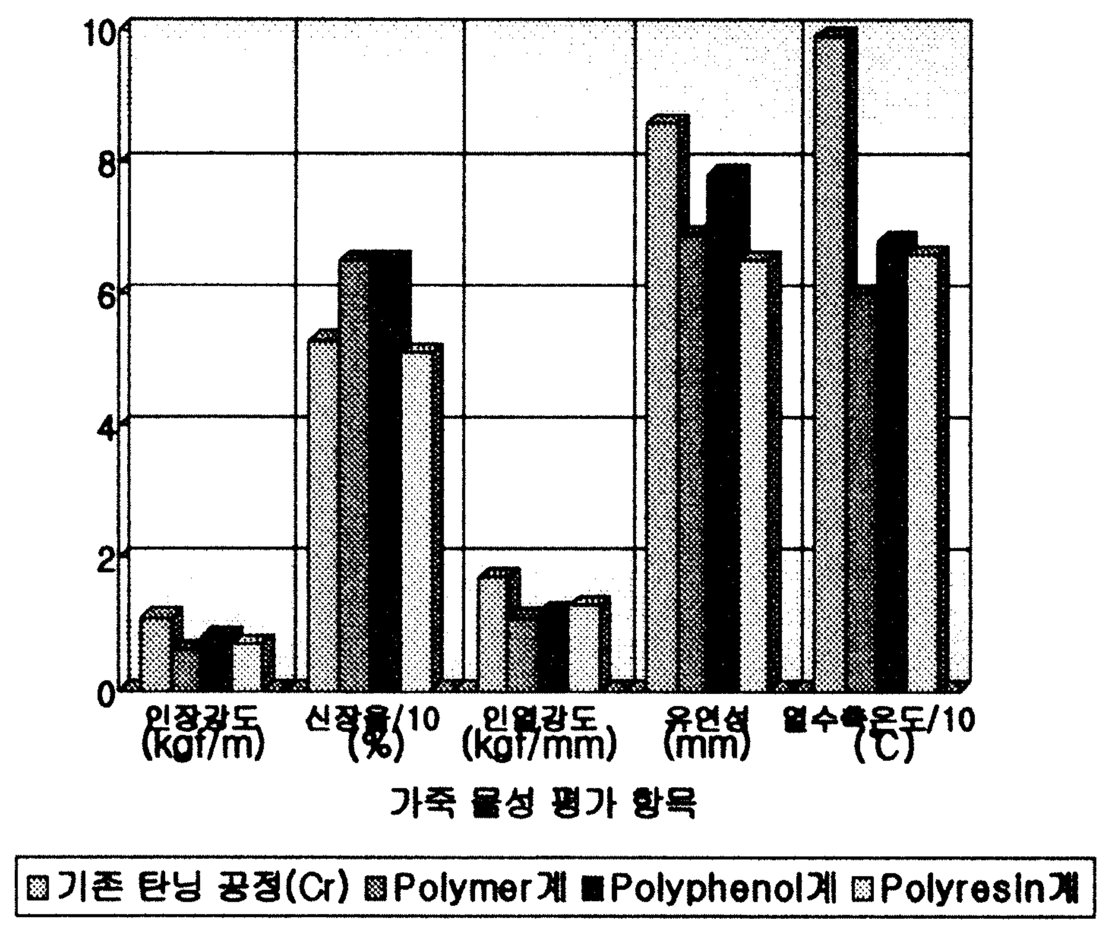

Fig. 12. 친환경 유제의 양피 적용시 가죽 물성 및 배액 환경영향 평가 비교.

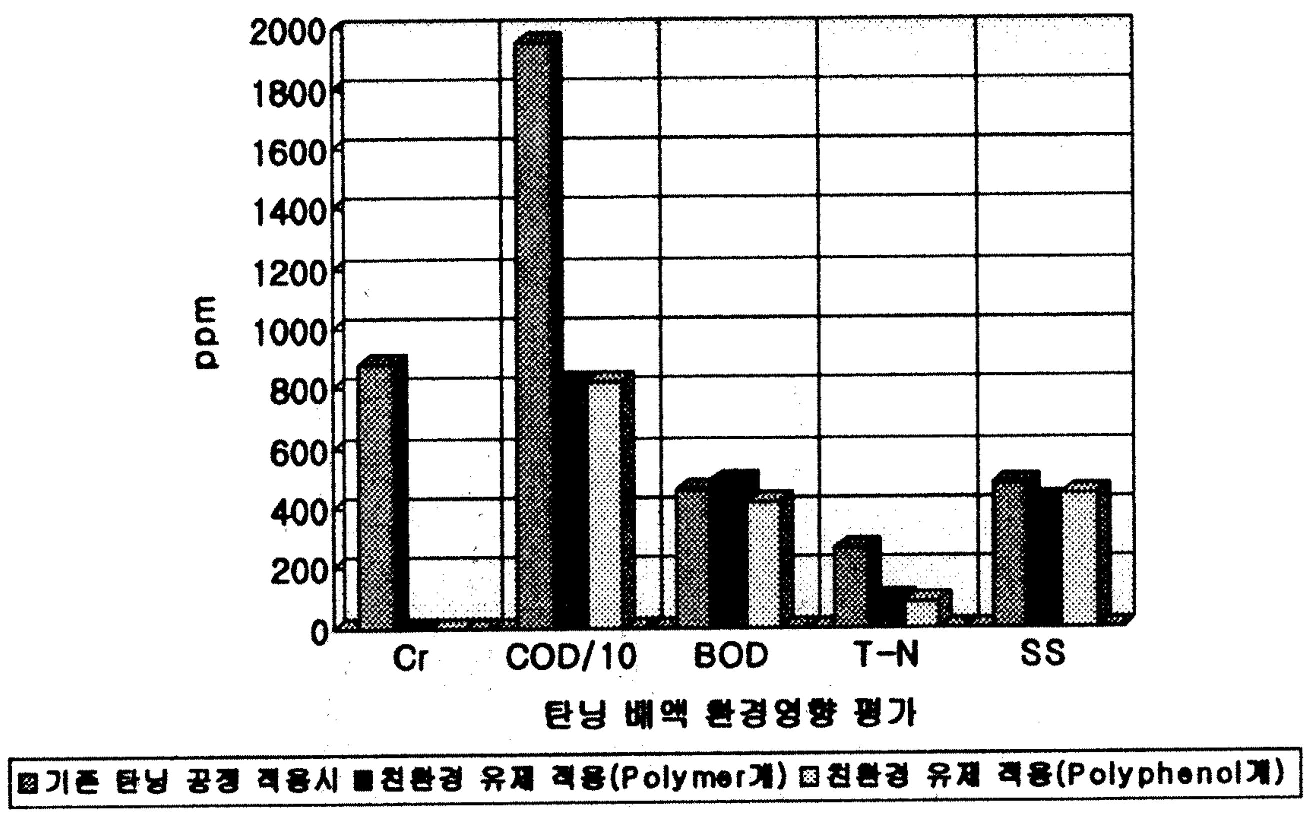

Fig. 13. 친환경 유제의 양피 적용시 가죽 물성 및 배액 환경영향 평가 비교.

6. 결 론

유제 공정 처리제의 제조는 라디칼 중합, 부가 축합 등의 정밀한 반응을 요구하며 아울러 포름알데하이드 등 휘발 물질의 반응기 내부로의 기밀성이 요구되는 안정한 반응 시스템에서 반응하여야 한다. 즉, 아미노 수지와 페놀계 수지의 중합 공정에 있어서 원료 화합물은 상호간의 반응에 의해 수소 이온이 발생하여 산성화시키는 경향이 있으므로 제조시 반응 pH 조절이 제품의 안정성 및 효과를 절대적으로 좌우한다.

친환경 유제 공정 처리제의 적용시 기존 크롬 탄닝에 의해 제조된 가죽에 비해 가죽의 내열성이 상대적으로 미흡하여 용도가 다소 제한적이지만, 가죽의 기본 물성 및 특성은 유사한 결과를 보여 크롬이 완전히 배제된 천연 피혁 원단 제조가 가능함을 확인하였고, 제혁 공정상의 크롬을 완전히 배제할 수 있어 환경 문제로부터 다소 벗어날 수 있는 환경친화적인 제혁 공정이라 사료된다.

감 사

본 사업은 산업자원부 한국생산기술연구원 국가청정지원센터에서 시행하는 국가 사업의 일환으로 수행되고 있으며 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

[1] 한광동 외 2인 공저, 피혁공업화학, pp. 385 (1999)
[2] 안태완, 고분자 화학 (1996)
[3] Huaxiang Yang, JALCA, vol. 96, pp. 46-51 (2001)
[4] Song Ma and Authony D. Covington, The 4th Asian International Conference of Leather Science and Technology, pp. 46 (2000)
[5] K. Venkataboopathy, R. Prabhu, Suman Meenakshi and V. S. Sundara Rao, Journal of the Science of Leather and Chemists, vol. 85, pp. 175-178 (2001)
[6] In Kyu Baik, The 5th Asian International Conference of Leather Science and Technology, pp. 209 (2002)