

# 폴리우레탄 기반 소비자 제품의 디메틸포름아미드 잔류량과 이의 저감화를 위한 조사 및 연구

박용기\* · 지원하\*\* · 한경석\* · 지민호\*\*\*†

\*송실대학교 경영학부

\*\*FITI 시험연구원 물리시험팀

\*\*\*국가기술표준원 생활제품안전과

## A Survey and Studies on the Residual Content of Dimethylformamide and its Reduction in Polyurethane-Based Consumer Products

Yong Gi Park\* · Wonha Ji\*\* · Kyeong Seok Han\* · Min Ho Jee\*\*\*†

\*School of Business Administration, Soongsil University

\*\*Physical Testing Team, FITI Testing & Research Institute

\*\*\*Consumer Product Safety Division, Korean Agency for Technology and Standards

### ABSTRACT

**Purpose:** The aim of this study is to conduct a survey of dimethylformamide(DMF) content in polyurethane(PU)-based consumer products and provide the information for the PU manufacturer and company to prepare a countermeasure for improving the quality competitiveness.

**Methods:** This study selected PU-based consumer products(toddler shoes, children's bag, children's play mat, safety gloves), which is closely used in everyday life, and analyzed the residual DMF content in the consumer products.

**Results:** In this study, it was confirmed that the average DMF content of toddler shoes, children's bag, children's play mat and safety gloves are 38 ppm, 119 ppm, 396 ppm and 826 ppm, respectively. In addition, most of the samples were found to meet the internationally accepted standard of 1,000 ppm and the DMF contents were reduced from at least 63 % to 85 % with a single washing process.

**Conclusion:** The domestic PU manufacturers should seek ways to reduce the DMF through their production facility applications and introducing new materials such as water-soluble PU, and preparing the process development for their quality competitiveness.

**Key Words :** Chemical Risk, Consumer Products, Dimethylformamide, Polyurethane, Quality Management

● Received 7 November 2017, 1st revised 13 December, accepted 14 December 2017

† Corresponding Author(mhjee@korea.kr)

© 2017, The Korean Society for Quality Management

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-Commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

## 1. 서론

국내 제조업의 발전은 1960년대 정부의 수출주도형 경제성장정책 수립 및 품질경영에 대한 기업의 전사적인 노력을 바탕으로 지속적인 성장세를 이뤘으며, 국내의 많은 제조업체가 경영성과 향상과 경쟁력 제고를 위해 ISO와 같은 품질인증, 품질경영시스템을 도입하여 끊임없는 품질경영 및 품질혁신 노력을 지속하고 있는 실정이다(Kim et al., 2016). 이러한 기업의 품질경영활동은 경제성장 시기 정부 주도의 품질관리정책과 무관하지 않다고 볼 수 있는데, 1967년 「공산품 품질관리법」 제정에 따른 공산품의 품질표시, 품질검사 및 관리에 대한 등급제 도입과 1974년 「전기용품 형식승인제도」에 따른 전기용품 제조업의 허가·형식승인제도 시행이 국내 기업의 품질경영 확산에 일부 기여를 했다고 볼 수 있다(Han et al., 2014).

한편, 기업의 지속적인 품질경영과 품질혁신에도 불구하고 최근에는 제품안전에 대한 국민적 관심 증가와 함께 제품과 관련된 안전사고, 안전성조사 결과 공표 및 유해물질 논란 등이 기업 경영에 큰 리스크로 작용하고 있다. 그 중에서도 최종 제품에 함유된 유해물질의 검출이라는 잠재적 리스크가 기업에 미치는 영향은 제품 브랜드 이미지 손상 및 소비자의 불매운동 전개로 인한 유·무형의 막대한 손해를 이어질 수 있을 것으로 예상되며, 사안에 따라 소비자의 집단소송으로 확산될 경우 기업에게는 돌이킬 수 없는 리스크를 안겨줄 수 있을 것으로 판단된다. 실제로 최근 여성용 위생용품의 휘발성유기화합물 검출 논란이 사회적 이슈로 부각되면서 해당 기업은 제품의 회수 및 판매중지 등의 조치를 취해야 했으며, 소비자가 집단행동에 나서는 등 결과적으로는 기업의 이미지가 크게 손상되며 경영 전반에 걸쳐 큰 어려움을 겪게 된 사례도 있었다. 물론, 제품에서 검출된 휘발성유기화합물의 양이 인체 위해성에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 정부의 조사 결과가 발표되었지만 한 번 추락한 제품 브랜드 이미지와 기업의 신뢰도를 다시 회복하기 위해서는 많은 시간과 노력이 필요하다는 것은 자명한 사실이다. 흥미롭게도 최근에 발생하고 있는 기업의 리스크 유형은 과거 「제조물책임법」의 도입에 따라 제품안전관리를 종합품질경영(Total Quality Management, TQM)에 접목하여 품질경영을 유지해 온 국내 기업 입장에서는 전혀 예측 가능하지 않고(Ree, 1997; Byun, 1998; Hong, 1999), 대응이 쉽지 않기 때문에 신유형의 잠재적 리스크로 봐야 하는 것이 타당하다.

따라서, 국내 기업이 소비자로부터 신뢰받는 브랜드 이미지를 구축하고 시장경쟁력을 확보하기 위해서는 기존의 품질경영으로부터 관리가 가능했던 예상된 리스크 뿐만 아니라 새로운 유형의 잠재적 리스크를 선제적으로 파악하고 사전에 이를 제거하거나 유해물질을 저감할 수 있는 보완책을 마련하는 것이 시급하다고 할 수 있다. 물론 과거부터 국내 유수의 기업들이 제조물책임에 대한 대비를 통해 자체적인 안전관리규정을 만들고 이를 품질경영 프로세스와 통합하여 운영하고 있는 실정이지만 상대적으로 규모가 작은 중소기업의 경우 유해물질에 대한 잠재적 리스크의 대응이 현실적으로 쉽지 않을 것으로 판단된다. 결과적으로는 국내 제조업의 근간을 이루고 있는 중소기업을 비롯한 대부분의 기업들이 이러한 잠재적 리스크의 근본적인 문제를 해결하기 위해서는 ① 유해물질에 대한 최신 정보를 지속적으로 모니터링하고, ② 국내 제조업계의 실태조사 등에 대한 정보가 신속하게 공유되어야 하며, ③ 이를 바탕으로 기업이 공정 단계 개선을 통해 유해물질의 관리를 품질경영 프로세스로 적시에 접목하는 것이 잠재적 리스크로부터 피해를 최소화 할 수 있는 가장 바람직한 모델이 될 수 있다고 판단된다.

본 연구에서는 유해물질의 잠재적 리스크 예방을 위한 상기 3단계 모델을 이용하여, 최근 환경단체를 중심으로 국제적 관심과 안전관리 중요성이 증대되고 있는 화학물질인 디메틸포름아미드(Dimethylformamide, DMF)에 대한 국내외 규제 동향 정보를 제공하고, DMF를 이용하여 완제품을 제조하는 국내 폴리우레탄(Polyurethane, PU) 제조업체의 신속한 대응방안 마련을 위해 일상생활에서 밀접하게 사용되는 PU기반 소비자제품(생활제품, 어린이제품)의

DMF 함량에 대한 실태조사를 진행하였다. 또한, PU 공정에 대한 전반적인 고찰 및 수세 공정에 따른 DMF 함량 분석을 진행하였으며, 궁극적으로는 본 연구의 결과와 고찰을 바탕으로 국내 PU 제조업체가 글로벌 트렌드인 DMF의 저감화에 대한 필요성을 인지하고 신속한 대응방안을 마련하여 시장경쟁력을 확보할 수 있도록 다양한 정보를 제공하고자 한다.

## 2. 이론적 배경

대표적인 고탄성 소재로 알려져 있는 PU는 고유의 물리적 특성에 기인하여 탄성사, 인조피혁, 방수의류, 신발과 같은 합성섬유 분야뿐만 아니라 건축자재, 자동차 용품 및 가구에 이르기까지 매우 다양한 분야에 사용되고 있으며 (Lee et al., 2014), 2016년 수출 270백만불(거래량 76,228톤), 수입 110백만불(거래량 24,094톤)을 기록하고 있는 국내 소재분야의 핵심부품소재이다(K-stat, 2017).

최근에는 PU의 합성단계에서 단량체의 종류 변화, 분자량 제어, 가교 반응, 나노입자 도입 등의 분자단위 미세구조 제어를 통해 다양한 방법으로 물성 제어가 가능해지면서 PU의 고기능, 고성능화와 함께 적용범위 역시 지속적으로 확대되고 있는 추세이다(Drobny, 2014). 이러한 미세구조 제어를 통해 최종 용도가 결정된 PU를 제품 단위로 제조하기 위한 방법으로는 크게 건식(Dry-process)과 습식(Wet-process)의 두 가지 공정으로 구분할 수 있는데, 일반적으로는 고체상태의 PU를 DMF와 같은 용매(Solvent)에 용해시킨 후, ①응고(Coagulation), ②수세(Washing), ③건조(Drying) 단계를 통해 원단 또는 부속품의 형태로 제조하는 습식 공정이 대표적인 PU공정이라 할 수 있다. 이 과정에서 용매로 사용된 DMF는 응고욕(Coagulation Bath) 내부로 확산이 되며, 별도의 처리 시설을 통해 회수하는 것이 일반적인 처리 방식이다. 특히, 습식 공정에서 DMF의 회수율을 향상시키거나 균일 제어하는 것은 공정성, 최종 완제품의 품질관리 측면에서 매우 중요한 공정요소로 볼 수 있는데, 이는 역설적으로 미회수된 DMF 일부가 여전히 PU 완제품 내부에 잔류하고 있을 가능성이 있다는 사실을 의미하기도 한다. 즉, 일상생활에서 사용하는 PU 기반 소비자제품에는 용매로 사용된 DMF가 극미량의 수준으로 잔류하고 있을 가능성이 있으며, 실제 시중에 유통 중인 제품에 대한 DMF의 실태조사가 반드시 필요하다고 볼 수 있다.

한편, DMF는 눈, 피부, 점막을 약하게 자극하여 피부와 접촉시 수포와 접촉성 피부염을 유발하는 것으로 알려져 있으며, 대표적인 간독성 물질로도 알려져 있다(Joo et al., 2006). 미국 환경청(Environmental Protection Agency)은 DMF의 독성기준치(Reference Dose) 0.1 mg/kg/day를 랫드에 적용한 결과, DMF가 간에 일부 영향을 미치는 것을 확인하였으며, 국내에서도 작업장 내에서의 DMF 노출에 따른 독성간염 및 전격성간염 등으로 인한 사고 사례가 다수 보고된 바 있다(Jung et al., 2001; Kim et al., 1995). 특히, 한국산업안전공단의 2007년 연구보고서에 따르면 1993년~2007년 사이 작업현장에서의 DMF 노출에 의해 6명의 작업자가 사망하였으며, 주로 공기중 호흡을 통한 DMF의 노출에 따른 독성간염이 원인이었던 것으로 확인되었다(OSHRI, 2007). 다만, DMF를 취급하는 작업현장에서 작업자 노출 사고사례와는 달리 전 세계적으로 완제품에 잔류하고 있는 DMF의 인체피부접촉에 의한 사고사례는 아직 보고된 바 없는데, 이는 ①제품에 함유된 DMF의 양이 매우 극미량이거나, ②우려할 만한 수준의 양이 제품에 함유되어 있더라도 피부로의 전이율이 크지 않고, ③공기중 호흡을 통해 지속적으로 흡입을 하는 경우와 다르게 일시적인 DMF의 피부접촉은 인체위해성 측면에서 무시할 정도로 작을 것이라는 추론을 가능하게 한다. 물론 현재까지 PU제품 사용에 따른 DMF의 노출경로와 전이율, 흡수율 등에 대한 체계적인 고찰이 학계를 통해 보고되지 않고 있다는 사실도 이를 뒷받침한다고 볼 수 있다. 다만, 화학소재 기반 제품 사용과 이에 따른 인체위해성 또는 위해가능성을 낮추거나 없애기 위한 노력이 전 세계 부품소재 업계의 글로벌 트렌드이며 소비자는 화학물질로부터

보다 안전한 제품의 사용을 선호하게 될 것이므로, 결국 국내·외 PU 마켓 시장이 중·장기적으로 국내의 PU제품 제조사로 하여금 DMF의 저감화 대책마련을 요구할 것은 자명하다 할 수 있다.

### 3. PU기반 소비자제품의 국내·외 규제현황

#### 3.1 국내 규제현황

국내의 DMF 관리는 일반적으로 완제품보다는 작업환경에서의 근로자 보호 및 물질 자체에 대한 관리 방식으로 운영되고 있다. DMF의 물질 관리는 환경부의 「화학물질의 등록 및 평가 등에 관한 법률」에서 DMF 및 이를 0.3% 이상 함유한 혼합물질에 대해 유독물질로 규정하고 있으며, 작업환경 노출 기준은 고용노동부가 「산업안전보건법」으로 작업환경에서 근로자 보호를 위한 대기 노출기준을 10 ppm으로 규정하고 있다. 다만, 완제품 단계에서의 DMF 함량에 대한 국내 규제는 없는 실정이며, 이는 완제품에 잔류하고 있는 DMF의 노출경로, 전이량 및 이에 따른 인체 위해성이 확실하게 규명되지 않았고, 이러한 이유로 미국, 일본 등 다수의 국가에서도 섬유, 가죽 등의 완제품에 대한 DMF 규제를 실시하고 있지 않는 것으로 판단된다.

#### 3.2 해외 규제현황

해외의 완제품 내 DMF 관리 규정 역시 국내와 크게 다르지 않으나, EU의 경우 강제규정인 화학물질관리제도 (Registration, Evaluation, Authorization and Restriction of Chemicals, REACH)에 따라 완제품 대비 DMF 기준을 1,000 ppm으로 설정하여 관리하고 있다. 이 경우 완제품에 포함된 DMF가 ① 중량기준으로 1,000 ppm을 초과하고, ② 해당 완제품의 제조 또는 수입량이 연간 1톤을 초과하면 EU내 생산/수입자가 유럽화학물질청에 신고하도록 하는 제도이며, 제조 또는 수입량이 연간 1톤 미만인 경우에도 완제품에 1,000 ppm 이상 초과할 경우 정보전달 의무 부여하도록 하고 있다. 즉, 완제품 내에 DMF의 함량을 반드시 1,000 ppm 이하로 유지해야 하는 것이 아닌, 초과할 경우에 신고 등의 의무를 부여하는 것으로 볼 수 있다. 아울러, EU의 경우 정부의 강제규정이 아닌 민간 친환경인증제도가 활성화 되어 있는데, 전 세계적으로 섬유 분야에서 가장 공신력을 인정받고 있는 Oeko-Tex Standard 100에서는 완제품 내 DMF의 함량을 1,000 ppm으로 규정하고, 업계가 이를 자발적으로 준수할 것을 권장하고 있다 (OEKO-TEX, 2017). 그 외에도 나이키, 아디다스, 버버리와 같은 다수의 글로벌 기업이 완제품 내 DMF의 함량을 500~1,000 ppm 수준으로 규정하여 자체 관리시스템을 운영하고 있으며(Nike, 2017; Adidas, 2017; Burberry, 2017; H&M, 2017) 업체별 상세 적용범위 등은 Table 1에 정리하였다.

**Table 1.** Global regulatory trends of the residual DMF content on PU-based consumer products

Operating country (or company)	Management	Reference value (ppm)	Notes
REACH in EU	Mandatory	1,000	▶ DMF is regarded as a substance of very high concern (SVHC)
Oeko-Tex Standard 100	Voluntary	1,000	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ Products for babies</li> <li>▶ Products with direct contact to skin</li> <li>▶ Products without direct contact to skin</li> <li>▶ Decoration materials</li> </ul>
Adidas Group	Voluntary	500	▶ All applied polyurethane materials are covered
Burberry	Voluntary	1,000	▶ Less than 1,000 ppm
H&M Group	Voluntary	1,000	<ul style="list-style-type: none"> <li>▶ Toy</li> <li>▶ All chemical product</li> <li>▶ All medical devices</li> <li>▶ Apparel, accessories, footwear</li> <li>▶ Home Interior Textile Products</li> </ul>
Nike	Voluntary	500	▶ Supplemental for synthetic leather

## 4. PU기반 소비자제품의 DMF 실태조사

본 연구에 사용된 시료의 상세 내역과 대표적인 DMF 분석 결과는 Table 2에 정리하여 나타내었다. 분석대상으로 PU 합성가죽이 많이 사용되는 어린이용 가방 16종, 유아용 신발 29종, 어린이용 바닥매트 16종 및 일상생활에서 많이 사용되는 안전장갑 24종을 선정하여 DMF 함량에 대한 실태조사를 진행하였다. 분석대상에 어린이제품이 많이 포함된 이유는 동일한 양의 화학물질 노출에 따른 인체위해성이 성인보다는 영·유아가 훨씬 더 취약하므로 다양한 제품군의 조사가 필요했기 때문이며, 각 품목별 시료준비는 온라인 사이트 판매 우선순위를 바탕으로 구매하여 준비하였다. 또한, 모든 분석대상 품목은 현행 국가기술표준원 「전기용품 및 생활용품 안전관리법」 및 「어린이제품 안전 특별법」상 안전관리 대상 품목에 해당되나, 앞서 언급한 바와 같이 국내의 DMF 함량에 대한 별도의 안전기준이 규정되어 있지 않은 관계로 실태조사에 인용된 기준은 EU REACH의 1,000 ppm을 적용하였다. 완제품에 함유된 DMF의 분석은 PU재료, PU코팅재료, PU폼 등 대부분의 인조가죽용 PU재료의 DMF 함량 평가에 적합한 것으로 알려진 표준 분석 방식(EN 16778:2016, ISO TS 16189:2013)에 따라 진행하였다.

Table 2. Sample details and representative results used in this study

Consumer product	Number of test samples	Average DMF content (ppm)	Total number of samples exceeding 1,000 ppm
Toddler Shoes	29	38	-
Children' s Bag	16	119	-
Children' s Play Mat	16	396	3
Safety Gloves	24	826	8

Figure 1은 본 연구의 분석 결과와 EU 및 글로벌 기업의 DMF 관리 기준에 대한 이해를 돕기 위해 분석에 사용된 모든 시료의 결과를 하나의 분포도로 나타낸 그림이다. Figure 1(A)에서 볼 수 있듯이, 어린이용 바닥매트와 안전장갑의 일부 시료를 제외하고 대부분의 시료가 EU의 REACH 규정 및 민간 친환경인증 제도인 Oeko-Text Standard 100을 비롯한 다수의 글로벌 기업에서 규정한 500~1,000 ppm 기준범위보다 낮은 수치를 나타내는 것을 관찰할 수 있다. 또한, Figure 1(B)의 확대 분포도를 살펴보면, 유아용 신발은 분석대상 중 90%에 해당하는 26개 시료가 100 ppm 이하의 DMF 수치를 나타내었으며, 그 외 3개 시료 역시 300 ppm을 넘지 않는 것을 알 수 있다. 어린이용 가방 역시 분석대상 16개 시료 모두 REACH 기준 1,000 ppm 보다 크게 낮은 수치를 보였으며, 이 중 50%인 8개 시료는 100 ppm 이하의 결과를 나타내었다. 반면, 어린이용 바닥매트는 분석대상 16개 시료 중 11개 시료가 300 ppm을 넘지 않는 결과를 나타내었으나, 2개 시료는 500 ppm을, 3개 시료는 1,000 ppm을 초과하였다(Fig. 1(A)). 마지막으로 안전장갑은 분석대상 24개 시료 중 33%에 해당하는 8개 시료가 1,000 ppm을 초과하였는데(Fig. 1(A)), 전반적으로 어린이 대상 제품과 비교하여 비교적 높은 DMF 함량을 나타내는 것을 관찰할 수 있다.

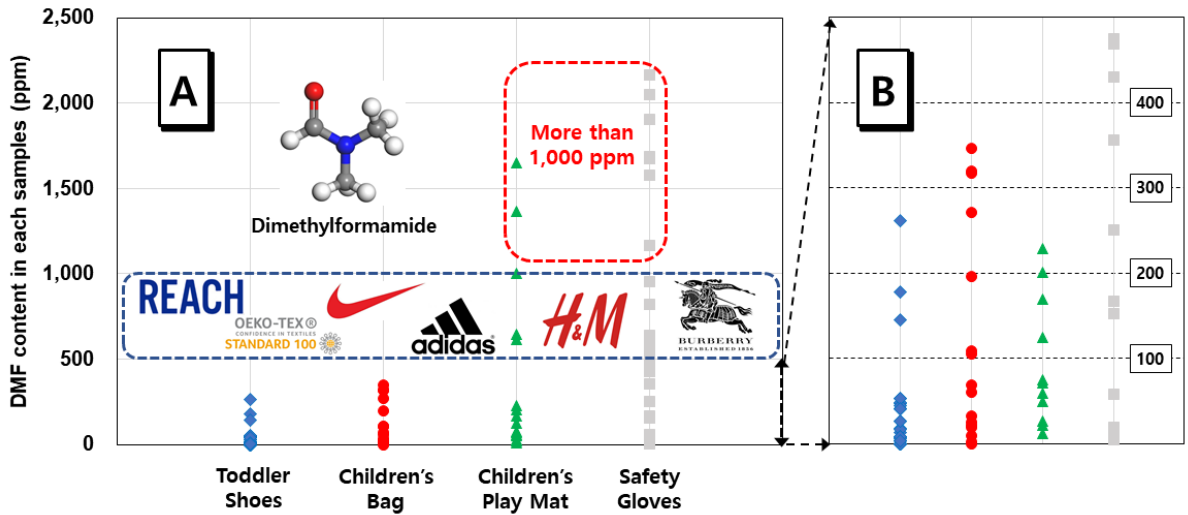


Figure 1. Results of the DMF content in PU-based consumer products (A) and its expanded image (B) in the range of 0~500 ppm.

Figure 2는 각 품목군의 평균 DMF 함량을 나타내고 있으며, 그림에서 볼 수 있듯이 유아용 신발과 어린이용 가방의 평균 DMF 함량은 각각 38 ppm, 119 ppm, 어린이용 바닥매트와 안전장갑은 각각 396 ppm, 826 ppm의 평균 DMF 함량을 나타내는 것을 알 수 있다. 이러한 분석결과는 국내의 DMF 함량에 대한 관리 규정이 없음에도 불구하고, 어린이제품 제조업체를 중심으로 DMF 함량을 줄이기 위한 기술적 조치가 선행되고 있는 것으로 해석 가능하며, 본 연구에서는 업체의 매출규모를 바탕으로 DMF 평균 함량을 추가로 분석하여 이들 사이의 상관관계를 확인하였다. 업체의 매출규모는 금융감독원 전자공시시스템(www.dart.fss.or.kr)을 통해 개별 업체의 매출액으로 평가하였으며, 전자공시시스템에 등록되어 있지 않은 중소·영세 업체의 매출규모는 모두 100억 미만으로 일괄 처리하였다. 그 결과, 품목별로 중복업체를 모두 포함한 전자공시시스템 분석에 따라 매출액 100억 미만은 28개 업체로 집계되었으며, 100~500억 사이는 15개 업체, 500억 이상은 42개 업체로 분류가 되었다.

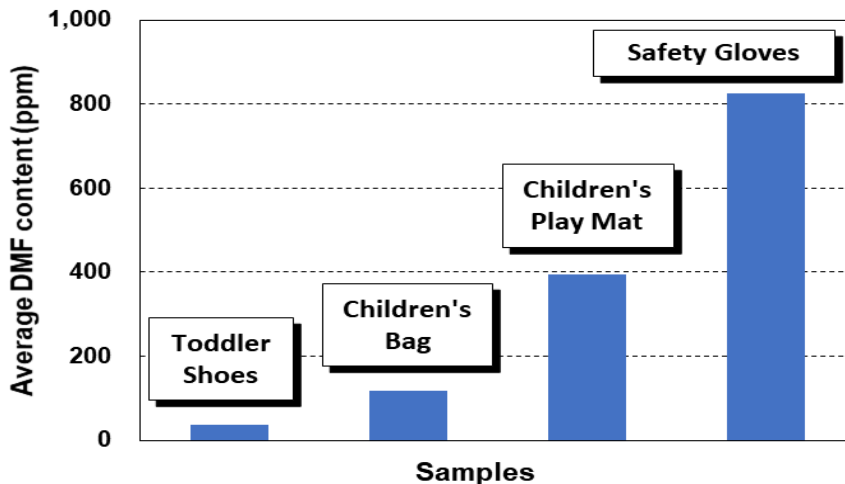


Figure 2. Results of the average DMF content of PU-based consumer products.

Figure 3은 업체의 매출규모에 따른 완제품의 평균 DMF 함량을 보여주고 있으며, 업체의 매출액이 100억 미만인 경우 평균 DMF 함량은 621 ppm, 100억 이상 500억 미만인 경우 431 ppm, 업체의 매출액이 500억 이상인 경우 평균 DMF 함량은 92 ppm을 나타내는 것을 관찰할 수 있다. 즉, Figure 2와 Figure 3의 결과는 제품 제조사의 규모 및 브랜드 인지도가 높을수록 평균 DMF 함량이 감소한다는 것을 직·간접적으로 반영하는 결과로 볼 수 있으며, 이는 중소·영세 업체일수록 평균 DMF 함량이 높고, 궁극적으로는 DMF 저감화에 대한 대응방안 마련이 반드시 필요하다는 것을 의미한다.

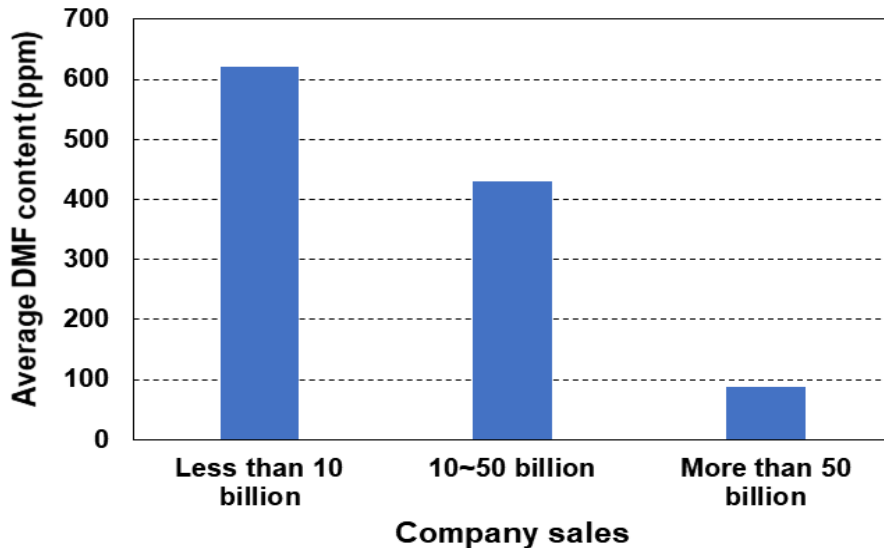


Figure 3. Results of the average DMF content of PU-based consumer products according to the amount of company sales.

## 5. PU기반 소비자제품의 DMF 저감화 대응방안 고찰

앞서 언급한 바와 같이, 업체의 매출액 규모가 작을수록 평균 DMF 함량이 증가하였으며, 국내의 PU 마켓에서의 경쟁력 제고를 위해서 업체 스스로 DMF 저감화에 대한 대응방안 마련이 필요함을 알 수 있었다. 다만, 규모가 작은 업체가 DMF의 저감화를 추진하는 것은 현실적으로 많은 어려움이 예상되는 바, 본 장에서는 습식 PU 공정에 대한 전반적인 고찰을 통하여 DMF 저감화에 대한 다양한 의견을 제시하고자 한다.

Figure 4에서 볼 수 있듯이, 제품 내 DMF의 함량을 제어할 수 있는 단계는 크게 PU/DMF 용액을 사용하는 코팅 단계, 응고 및 수세, 건조를 진행하는 단계로 구분할 수 있으며, 코팅단계에 사용되는 PU/DMF 용액의 혼합 특성(배합비율, 용액 점성 등)이 전체 공정의 공정조건 및 최종 완제품의 물성에 큰 영향을 미치게 된다. 단계별 DMF 저감화 방안을 고찰해보면, 코팅단계에서는 기존에 용매로 사용되는 DMF 자체를 줄일 수 있는 방안을 모색해 볼 수 있다. 이 경우 일반적인 PU 대신 수성 PU, 친환경 바이오 PU와 같은 대체물질의 사용을 권장할 수 있지만 재료의 원가 상승에 대한 부담 및 최종 제품의 물성을 담보할 수 있는 공정 설계 등의 기술적 조치를 강구하는 것이 가장 큰 관건이라고 볼 수 있다. 다시 말하면, 현실적으로 연구개발 여건이 부족한 국내의 중소·영세 업체가 코팅단계에서의 기술적 도입을 시도하기에는 상대적으로 위험부담이 클 수 있으므로 보다 면밀한 검토가 필요할 것으로 사료된다.



응고, 수세, 건조로 구성된 공정을 살펴보면, 사실상 제품으로부터의 DMF 분리와 제거는 대부분 응고 과정에서 발생한다고 볼 수 있다. 이 과정을 통해 PU는 고화가 진행이 되면서 소비자가 사용하게 되는 제품의 형태를 갖추게 되며, 수세 및 건조 단계에서는 고화가 진행된 PU 제품의 표면 등에 잔류하고 있는 미량의 DMF를 추가적으로 제거하게 된다. 다만, 수세 과정이 충분하지 않은 경우에는 잔류하고 있는 DMF 함량이 높을 수 밖에 없다는 것은 주지의 사실이므로, DMF의 저감화를 위해서 국내 업체가 손쉽게 접근할 수 있는 가장 현실적인 방법도 수세 공정이라고 볼 수 있다.

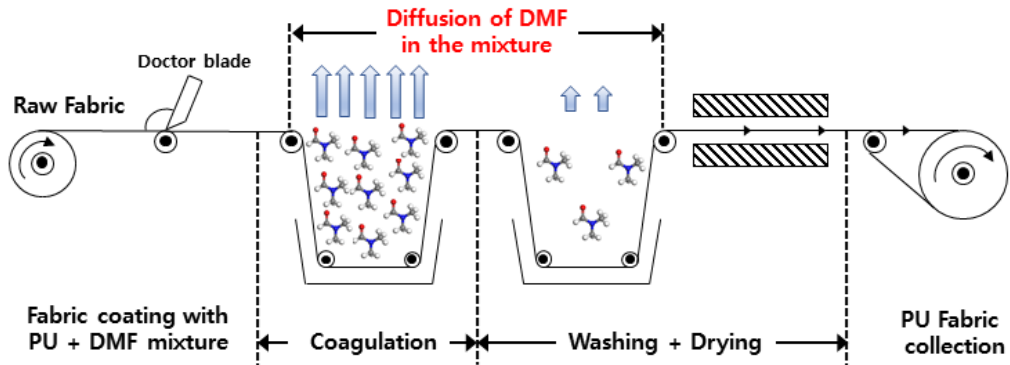


Figure 4. Scheme of the procedure for manufacturing PU products based on wet-process.

Figure 5는 본 연구의 실태조사 결과를 바탕으로 DMF 1,000 ppm을 초과한 일부 시료의 반복 수세에 따른 DMF 함량 변화를 나타내었으며, 상세 결과는 Table 3에 정리하여 기재하였다. 반복 수세에 사용된 시험방법은 KS K ISO 6330에 따라 수세와 건조 절차를 진행하였다. Figure 5에서 볼 수 있듯이 1회 수세에 따른 DMF 함량은 시료별로 최소 63%에서 최대 85%까지 감소하는 것을 관찰할 수 있으며, 초기 469 ppm의 DMF 함량을 지닌 A시료의 경우 1회 수세 이후 68 ppm으로 DMF 함량이 크게 감소하였다. 흥미롭게도 1회 수세 이후 3회, 5회 반복 수세에 따른 DMF 함량 감소 효과는 거의 나타나지 않았는데, 이는 수세 공정만으로 DMF를 완벽하게 제거하는 것이 매우 어렵다는 것을 의미한다.

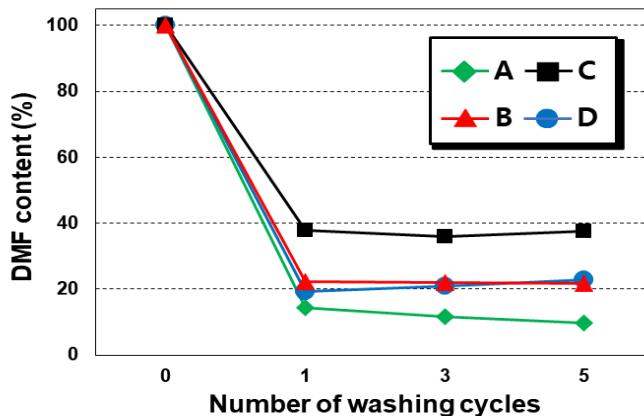


Figure 5. Changes of the DMF content of PU-based consumer products according to the washing cycles.

**Table 3.** Results of the DMF content of PU-based consumer products according to the washing cycles

Washing cycles	DMF content in each samples (ppm)			
	A	B	C	D
0	469	1,680	1,167	2,047
1	68	323	443	454
3	55	352	420	453
5	46	383	438	445

반복 수세에 따른 DMF의 함량 제어에 한계가 있는 것은 일반적으로 고분자 재료의 미세구조 관점에서의 접근이 필요하다. 고분자/용매 혼합시스템에서 용매의 제거는 고분자의 고화를 촉진하게 되고, 이 결과에 따라 고분자는 결정, 비결정 영역 등의 복잡한 미세구조를 형성하게 된다고 볼 수 있다. 이 때, 용매의 확산 속도와 고분자 미세구조 형성 조건에 따라서, 고화가 진행된 고분자의 미세구조 안에 갇혀버린 용매 분자 즉, 고분자 밖으로 확산되지 못한 용매는 고분자/용매 상호작용 및 미세구조 상의 물리적 장벽 효과 등에 따라 고분자 내부로부터의 제거가 어렵게 되고, 이로 인하여 최종 제품에 잔류하게 될 확률이 높아진다고 볼 수 있다. 따라서, 상기 1회 수세에 따른 DMF의 감소 효과는 제품의 표면에 잔류하고 있는 DMF가 우선적으로 제거된 것으로 볼 수 있으며, 궁극적으로 제품 내부의 깊은 곳에 위치한 DMF까지는 완벽한 제거가 어렵다는 것을 의미한다. 그럼에도 불구하고 1회 수세만으로 최대 85%까지 DMF의 함량을 감소시킬 수 있다는 것은 매우 고무적인 결과로 볼 수 있으며, 국내 업체가 기존의 공정 설비를 통해서 충분히 시도해 볼 만한 가치가 있다고 판단된다.

## 6. 결론 및 향후 대응방안

본 연구에서는 제품 내 함유되어 있는 유해물질의 잠재적 리스크에 대한 문제점을 발굴하고, 이에 대한 사례 연구의 개념에서 최근 국제 환경단체를 중심으로 이슈가 되고 있는 PU기반 소비자제품의 DMF 함량에 대한 실태조사를 진행하였으며 분석 결과는 다음과 같다.

분석에 사용된 샘플은 최종 제품 내에 DMF가 잔류하고 있을 확률이 높은 PU기반 소재로 제작된 유아용 신발과 어린이용 가방, 어린이용 바닥매트 및 일상생활에서 다양한 용도로 사용되는 안전장갑 등 총 4개의 품목군을 선정하였으며, 분석 결과 유아용 신발과 어린이용 가방은 각각 38 ppm, 119 ppm, 어린이용 바닥매트와 안전장갑은 각각 396 ppm, 826 ppm의 평균 DMF 함량을 나타내는 것을 확인하였다. 결과적으로 대부분의 분석 대상이 국제적으로 인용되고 있는 기준인 1,000 ppm을 충족하는 것으로 확인되었으나, ① 일부 제품이 기준치를 초과하고, ② 업체의 규모가 작을수록 DMF의 평균 함량이 증가하는 것으로 보아 국내 PU 제조업체의 대응방안 마련이 반드시 필요하다고 판단된다. 아울러, DMF 저감화를 위한 효과적인 정보를 제공하기 위해 본 연구에서는 반복 수세 공정에 따른 평균 DMF 함량 변화를 관찰하였으며, 1회 수세 공정만으로 최소 63%에서 최대 85%까지 DMF 함량이 감소되는 것을 확인하였다.

종합하면, 국내 PU 제조업체가 제품 내 함유되어 있는 DMF의 잠재적 리스크에 대비하기 위해서 ① 단기적으로는 기존 PU공정의 생산설비 응용을 통해 DMF를 저감할 수 있는 방안을 모색하고 이를 품질경영 프로세스에 접목하는 것이 시급하며, ② 중·장기적으로는 DMF를 적게 사용할 수 있는 수성PU와 같은 신소재 도입 및 이에 따른 공정기술

개발이 반드시 수반되어 DMF에 대한 잠재적 리스크를 제거해야 할 것으로 사료된다. 물론 국내의 모든 제조업체가 소비자로부터 신뢰받는 브랜드 이미지를 구축하고 보다 안전한 제품을 소비자에게 제공하기 위해서 품질경영과 유해물질에 대한 잠재적 리스크 관리의 중요성을 인지하고 시장 변화에 신속하게 대응하는 것이 가장 중요한 핵심 요소임을 다시 한 번 강조하는 바이다.

## REFERENCES

- Adidas 2017. "Adidas Policy for the Control and Monitoring of Hazardous Substances." Accessed November 2, <https://www.adidas-group.com/media>.
- Byun, Seong Nam and Lee, Dong Hoon. 1998. "Implementation of Quality Management Policy and ISO 9000 Series under Product Liability Law." *Journal of the Korean Society for Quality Management* 26(1):027-047.
- BURBERRY. 2017. "Product RESTRICTED SUBSTANCES LIST." Accessed November 2, <https://www.burberrypc.com/content/dam/burberry/corporate/Responsibility>.
- Drobny, Jiri George. 2014. *Handbook of Thermoplastic Elastomers*. Elsevier.
- EN 16778:2016. 2016. "Protective gloves. The determination of Dimethylformamide in gloves"
- Han, Sang-Hoon, Chung, Kyu-Suk, and Hong, Seung-pyo. 2014. "Effect of Quality Management on the Performance: Focusing Manufacturing Companies Awarding Korean National Quality Awards." *Journal of the Korean Society for Quality Management* 42(4):729-746.
- Hong, Han-Kuk, and Park, Sang-Chan. 1999. "A Study of PL Prevention System in the USA and Japanese Leading Enterprises." *Journal of the Korean Society for Quality Management* 27(3):189-201.
- H&M. 2017. "H&M Chemical Restrictions : Manufacturing Restricted Substance List." Accessed November 5, <http://sustainability.hm.com>.
- ISO TS 16189:2013. 2013. "Footwear-Critical substances potentially present in footwear and footwear components-Test method to quantitatively determine dimethylformamide in footwear materials."
- Joo, Myeong Don, Sohn, You Dong, and Choi, Woo Ik. 2006. "A Case of Toxic Hepatitis after the Exposure of Dimethylformamide." *Journal of The Korean Society of Emergency Medicine* 17(5):515-518.
- Jung, In Sung, Lee, Choong Won. 2001. "A Case of Dimethylformamide-induced Toxic Hepatitis." *Keimyung Medical Journal* 20(2):211~216.
- Kim, Chongman, Jung, Uk, Seo, Jun-Hyeok, and Bae, SungMin. 2016. "Literature Review on the Quality Innovation in KSQM for 50 years." *Journal of the Korean Society for Quality Management* 44(1):017-028.
- Kim, Soo-Keun, Lee, Soo-Jin, and Chung, Kyou-Chull. 1995. "A Suspicious Case of Dimethylformamide Induced Fulminant Hepatitis in Synthetic Leather Workers." *Korean Journal of Occupational and Environmental Medicine* 7(1):186-190.
- Korea International Trade Association. 2017. "K-stat." Accessed October 30, <http://stat.kita.net/stat/kts/pum/ItemImpExpList.screen>.
- KS K ISO 6330. "Textiles-Domestic washing and drying procedures for textile testing."
- Lee, Jong Cheol, Kim, Jong Hee, Kim, Byung Kyu, and Jeong, Han Mo 2001. "Functional Polyurethanes." *Polymer Science and Technology* 12(5):724-733.
- Nike, Inc. 2017. "Restricted Substances List & Sustainable Chemistry Guidance." Accessed October 27, <https://news.nike.com/pages/chemistry-restricted-substances-list>.
- Occupational Safety and Health Research Institute. 2007. "Study on the management and prevention of rapid poisoning of DMF handling workers." Technical Report.
- OEKO-TEX Association. 2017. "Oeko-Tex Standard 100." Accessed October 25, [https://www.oeko-tex.com/media/init\\_data/downloads](https://www.oeko-tex.com/media/init_data/downloads).
- Ree, Sangbok. 1997. "Protection and Defence of Manufacturing Company for Production Liability Law." *Journal of the Korean Society for Quality Management* 25(4):140-153.

