

## 열 팽창성 Microsphere를 적용한 경량 발포 재생피혁 특성 분석

신은철 · 김원주 · 김영우<sup>†</sup>

한국신발피혁연구원

(2020년 06월 12일 접수, 2020년 08월 28일 수정, 2020년 09월 14일 채택)

### Properties of Light-weight Expanded Bonded Leather Using Thermal Expandable Microspheres

Eun-Chul Shin, Won-Ju Kim and Yeong-Woo Kim<sup>†</sup>

Korea Institute of Footwear & Leather Technology, 152, Danggamseo-ro,  
Busanjin-gu, Busan, 47154, Republic of Korea

(Received June 12, 2020, Revised August 28, 2020; Accepted September 14, 2020)

**요약:** Shaving dust는 천연 피혁 제조 공정 중 두께 조절을 위해 발생하는 피혁 폐기물인 콜라겐 섬유로 크롬을 함유하고 있어 매립 시 환경오염 문제를 야기시킨다. 현재 유럽을 중심으로 다양한 국가에서 피혁 폐기물인 Shaving dust를 활용한 다양한 연구가 진행되고 있으며, 그 중 재생피혁(Bonded leather)은 천연 피혁 대체가능한 소재로 주목받고 있다. 재생 피혁은 바인더로 라텍스를 사용하여 다른 합성 피혁에 비해 내부 조직이 치밀하여 중량감이 높고 통기성이 저하되는 단점이 있어 열팽창성 Microsphere를 도입하여 내부 조직을 완화시켜 통기성 및 경량성 등 기능성을 개선하고자 하였다. 본 연구에서는 Shaving dust를 활용한 경량 재생피혁 제조에 관한 연구로, 열팽창성 Microsphere를 적용한 후 콜라겐 섬유의 내열성을 감안하여 100~120°C에서 발포시켜 그 경량성을 분석한 결과 120°C에서 8분간 처리하였을 때 가장 우수한 발포율을 나타내었고, 재생 피혁 단면의 SEM 분석을 통해 발포에 따른 내부 조직의 변화를 관찰하였다.

**Abstract:** Shaving dust is a collagen fiber that is the leather waste occurred for thickness adjustment during the natural leather manufacturing process, and causes problems such as an environmental contamination because of a chromium (Cr) contained when it comes to reclaiming process. Various studies applying the shaving dust are currently being conducted in many countries across the world with an initiative by the EU. Of those applications, the bonded leather is being highlighted as a substitute for natural leather. Since the bonded leather, however, uses latex as a binder, accordingly it entails a high weight and a poor ventilation, which are deemed as disadvantages due to its dense internal tissues compared to other synthetic leathers. To address such disadvantages, this study employed the thermally expandable micro sphere to improve its air permeability and light weight by alleviating the internal structure. This is a study on the manufacturing of light bonded leather using the shaving dusts. In the study, the shaving dusts were forced to foam under 100~120°C considering the heat resistance of collagen fiber after applying the thermally expandable micro sphere, and then the tendency was analyzed. In the analysis results, the most excellent foaming rate was exhibited when the shaving dusts were treated under 120°C for 8 minutes and the variation of internal structure according to a foaming was observed through SEM analysis for the cross-section of the bonded leather.

**Keywords:** Microsphere, Shaving dust, Bonded leather, Recycle, Light weight

<sup>†</sup> Corresponding author: Yeong-Woo Kim (ywkim@kiflt.re.kr)

### 1. 서론

천연 피혁의 폐기물 중 Shaving dust는 콜라겐 섬유질로서 제혁 공정 중 피혁의 두께를 균일하게 하기 위해 발생하는 산업 폐기물이다 [1,2].

Shaving dust는 제혁 공정 중 크롬 탄닝 처리에 의해 크롬을 2% 이상 함유하고 있으며, 제품 및 폐기물 상태에서는 크게 문제되지 않지만 폐기 처분 시 매립 및 소각 등으로 처리하기 때문에 환경오염을 유발함과 동시에 폐기물 처리 비용 또한 발생하여 산업 폐기물인 Shaving dust 처리 방안이 필요한 실정이다 [3,4]. 국내에서는 과거 ‘저탄소 녹색성장 기본법’을 시작으로 최근에는 ‘그린 뉴딜’ 정책을 통해 녹색 산업에 대한 홍보와 투자가 이루어지고 있다. 본 연구는 친환경 제조업 및 재활용에 대한 정책에 대응가능한 기술이며, 각 기업에서도 녹색기술 R&D에 대한 투자 역시 증가하는 추세이다. 또한, Recycling 소재를 사용함에 따라 기업 이미지의 제고 및 다양한 환경 규제에 대응이 가능하여 수요 기업에서도 Recycling 기술에 대한 선호도가 높은 상황이다 [5].

Recycling 산업은 폐기물이 발생하는 한 존재하며, 국내외적으로 온실가스 감축을 위해 파리협정 등의 다양한 범지구적 규제가 발효됨에 따라 지속적으로 성장할 수 있는 산업이다. 국내의 경우 지정 폐기물이 지속적으로 증대하고 있으며 그와 동시에 지정폐기물의 Recycling 또한 증대하는 추세를 보이고 있다 [6]. 피혁 폐기물의 경우 Recycling 가능한 방안이 한정적이며 이를 해결하는 방안 중 하나로 Shaving dust를 활용한 재생 피혁 제조 기술에 대한 관심이 커지고 있다.

재생 피혁은 폐기되고 있는 콜라겐 섬유질인 Shaving dust를 Recycling한 제품으로 기존 천연피혁 및 인조피혁 등과는 차별화된 특성을 가지고 있어 활용가치가 높은 소재이다 [7]. 현재 국내에서 생산되고 있는 재생 피혁의 적용 분야는 안전화 갑피, 북 바인더 소재로 사용하고 있지만 물성 및 기능성이 천연 피혁에 비해 낮고 천연 피혁 고유의 고급스러운 터치감을 발현하기 힘들어 모든 피혁 분야에 적용하기에는 한계가 있다. 또한, 제조 공정상 바인더가 처리되며 압착 공정 등의 후가공 처리에 의해 내부 조직이 치밀하여 중량감이 높고 Hard한 터치감을 나타내어 천연 피혁과 유사한 특성을 발현하는데 어려움이 있다. 이러한 재생 피혁의 한계점을 극복하고 물성 및 기능성을 보완한다면 안전화뿐 아니라 가방, 지갑, 가구용 소재, 단열재 및 자동차용 시트 등의 용도로 다양하게 응용이 가능할 것으로 보인다 [8,9].

본 연구에서는 재생 피혁 제조 공정 중 열 팽창성 Microsphere를 처리한 후 발포시킴으로써 재생 피혁 내

Table 1. Characteristics of Shaving dust

▪ 수분 50% 이상 함유
▪ Collagen protein 85% 이상 비율 유지
▪ 중금속 성분으로 크롬 2% 이상 존재 : 환경오염 유발
▪ 피혁 업계 평균 처리 비용 : 4~8만원/톤
▪ pH 3.5~4.0 내외
▪ 피혁 공정 폐기물 중 30% 이상 차지
▪ 소각 처리 시 6가 크롬 발생 : 대기 오염 유발

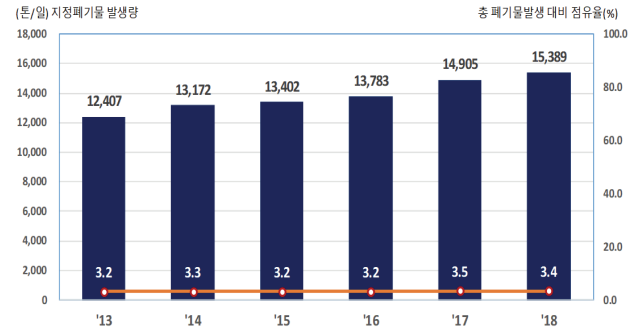


Figure 1. Designated waste generation rate(2013 - 2018).

부 조직을 변화시켜 다양한 기능성을 부여하고자 한다. 열 팽창성 Microsphere는 열에 의해 팽창하는 캡슐 타입의 첨가제로 특정 온도 및 처리 시간에 따른 발포 최적화를 연구하고 재생 피혁에 적합한 가공 조건을 확립하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

본 연구에 사용된 원료는 S사의 크롬 탄닝된 Shaving dust를 사용하였다. 바인더로는 J사의 Natural rubber latex를 사용하였고 분산제와 소포제를 함께 혼합하여 사용하였다. 첨가제로 pH 조절을 위해 Soda ash를 사용하였고, 염색은 Black dyestuff를 사용하였다. Latex의 응집을 위해 응집제로 S사의 Aluminum sulfate를 사용하였다. 유연성 개선을 위해 W사의 bisulfite 계통 가시제를 사용하였다.

열 팽창성 Microsphere는 M사의 Acrylonitrile copolymer 계열의 10 $\mu$ m 및 15 $\mu$ m 크기의 Shell을 가지는 Microsphere를 사용하였으며 Latex와 함께 혼합하여 처리하였다.

### 2.2. 재생 피혁 제조 방법

재생 피혁의 제조는 습식 공정으로 이루어지며 원활한 재생 피혁의 제조를 위해 Shaving dust를 물과 함께

Niagara beater를 이용하여 1시간 동안 분쇄하였다. 미분화된 Shaving dust는 산성을 띠기 때문에 Latex와의 원활한 혼합을 위하여 반응 용기 내에서 Soda ash를 처리하여 중화한 후, 중화된 원료는 염색 및 가지(유연화) 공정을 통해 재생 피혁에 색상 및 유연성을 부여해 준다. 열팽창성 Microsphere는 바인더인 Latex와 함께 혼합하여 반응 용기에 투입한 후 응집제를 처리하여 충분히 응집 반응이 일어나도록 교반시킨다.

반응이 완료된 혼합액을 Sheet forming machine에 진공 탈수시켜 재생 피혁 시트를 제조하여 Vacuum dryer로 잔여 수분 제거 및 평활성을 증진시킨 후 60°C 건조 오븐에서 충분히 건조시킨다. Microsphere 함량 별 제조가 끝난 재생 피혁을 열처리 온도 및 시간에 따른 특성을 분석하였다.

**Table 2.** Properties of microsphere

Sample	Particle size ( $\mu\text{m}$ )	Specific gravity	Shell polymer
M10	10	0.95	AN copolymer
M15	15	0.90	AN copolymer

**2.3. SEM 분석**

본 연구에서 재생 피혁의 단면 Image 분석을 위해 일본 Jeol社의 FE-SEM(모델명: JSM-6701F)를 사용하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. 발포 조건 최적화 연구**

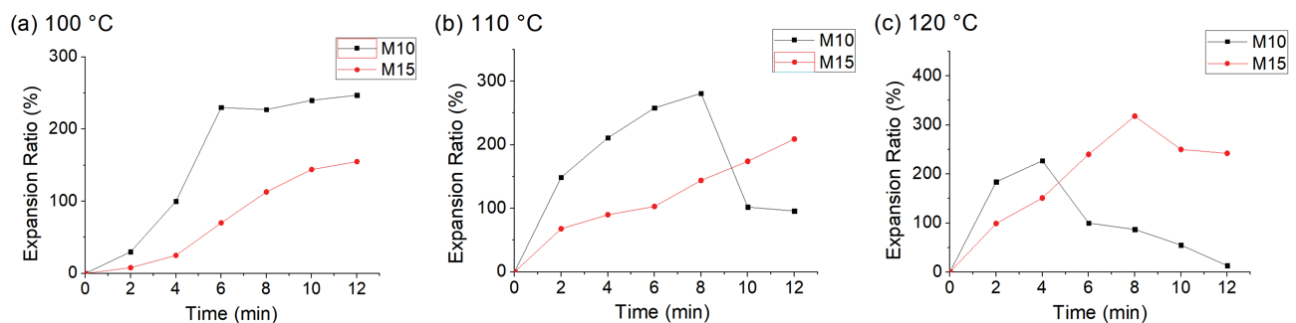
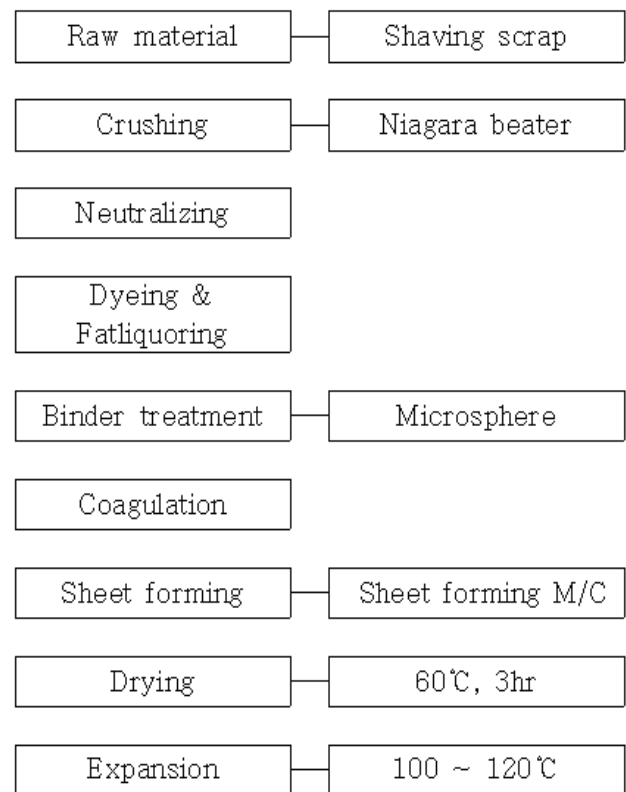
재생 피혁의 온도 및 시간에 따른 발포율을 분석하기 위하여 Microsphere 2종을 각각 20% 처리하여 발포시킨 결과를 그림 2에 나타내었다.

Shaving dust의 경우 110°C 내외의 내열성을 가지며, 이 이상의 고온에 지속적인 노출 시 단백질변성이 발생할 수 있지만 생산성 측면에서 볼 때 단시간 내에 최대 팽창율을 나타내어야 하기 때문에 열처리 조건의 최

적화가 필요하여 본 실험을 진행하였다. M10 및 M15를 처리한 Factor 모두 100°C 열처리를 한 경우에는 12분이 경과하였지만 발포율의 최대점이 나타나지 않고 증가하는 추세를 나타내었으며, 이를 통해 그래프의 최대점이 나타나지 않는 것으로 판단되어 더 높은 온도에서 발포시키는 것이 적합하다고 보인다.

M10의 경우 그림 2(b)에 나타나는 바와 같이 M15에 비해 연화점이 낮아 110°C에서 열처리 시 8분에서 발포 최대점을 나타냈으며, 지속적인 열처리 시에는 Microsphere가 파괴되어 다시 수축하였다. M15의 경우 100°C 및 110°C에서는 최대 팽창지점이 나타나지 않았

**Table 3.** Manufacturing process of bonded leather



**Figure 2.** Thermal expansion of bonded leather.

Image 배율	처리 조건(M15 20% 처리)					
	Control (미발포)	120°C/4min	120°C/6min	120°C/8min	120°C/10min	120°C/12min
x25						
x100						

Figure 3. Sem morphologies of bonded leather.

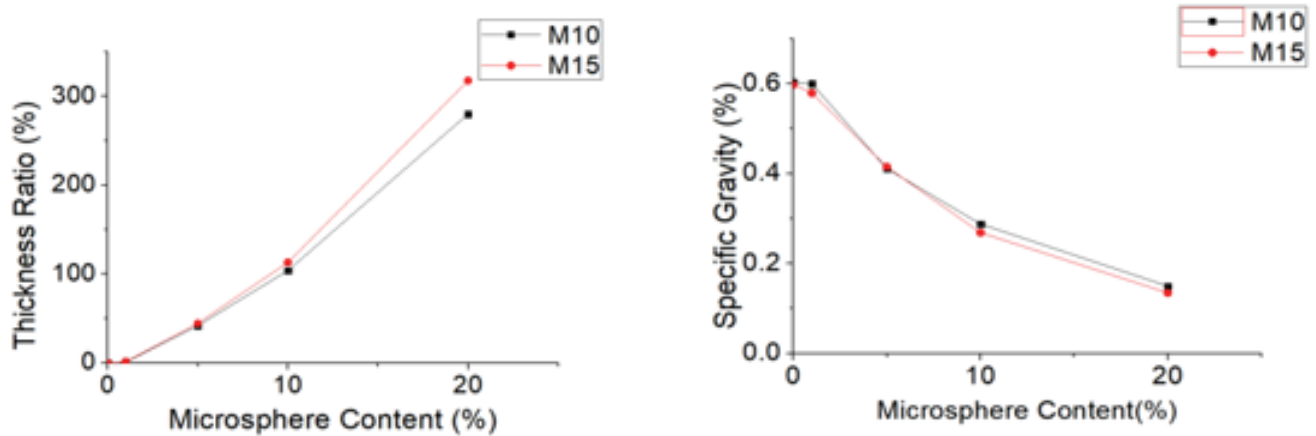


Figure 4. Results of thickness ratio and specific gravity according to microsphere type.

으며, 120°C에서 8분 처리하였을 때 가장 발포율이 우수한 것으로 나타났다.

3.2. SEM을 통한 단면 조직변화 분석

발포 재생 피혁의 단면 조직 변화 관찰을 위해SEM 분석을 진행하였다. 미발포의 경우 단면에 공극이 일부에 한해 극히 미세하게 존재하며, 발포 재생 피혁의 경우 열처리 시간에 따라 점차적으로 내부 조직 구조가 바뀌며 공극이 생겨 두께가 팽창하지만 8분이 지난 시점부터 다시 수축하는 경향을 나타내었다. Microsphere 또한 8분을 최대 팽창지점으로 40µm 내외로 팽창되지만 최대 팽창지점을 지난 10분에서는 Microsphere가 파괴되며 관찰되는 빈도가 낮아지며, 이로 인해 시트가 다시 수축하는 것을 확인하였다.

3.3. SEM을 통한 단면 조직변화 분석

Microsphere의 적용 함량에 따른 발포 특성을 분석하기 위해 발포 효율 최적화 온도인 110°C(M10) 및 120°C(M15)에서 8분간 열처리를 진행한 결과를 그림

4에 나타내었다. Microsphere를 1% 처리하였을 경우에는 발포 효과가 적어 기존 재생피혁에 존재하는 내부 공극으로 인해 발포율이 매우 낮은 경향을 나타내었다. Microsphere의 처리량이 증가함에 따라 조직 내에 고착되는 양이 증진되기 때문에 발포율은 증가하였으며 비중은 감소하는 것으로 나타났다. M10 및 M15를 처리한 재생 피혁은 각각의 최적 발포 조건에 의한 실험에서 유사한 경향을 나타내었으며, 발포율의 경우 M15가 더 우수하게 나타났다. 결론적으로, Microsphere 1%당 약 10~15% 내외의 발포율을 보였다.

4. 결론

본 연구에서는 크롬 탄닝된 Shaving dust를 재활용한 재생 피혁에 다양한 기능성을 부여하고자 열 팽창성 Microsphere를 처리하여 발포 특성을 분석하였다. Microsphere 처리된 재생 피혁의 열처리 온도 및 시간에 따른 발포 최적화를 위해 100, 110, 120°C의 온도 하에서 각각 4, 6, 8, 10, 12분 처리한 결과, M10을 처리

한 재생 피혁의 경우 110°C에서 8분 동안 처리하였을 때 최대 팽창율을 나타내었으며, M15를 처리한 재생 피혁은 열처리 온도가 10°C 더 높은 120°C에서 8분 처리하였을 때 가장 우수한 팽창율을 나타내었다.

SEM image를 통해 발포 재생 피혁의 단면을 분석한 결과 발포가 진행됨에 따라 재생 피혁 내부에 공극이 발생하여 조직 구조가 바뀌며 두께가 팽창하였다. 최대 팽창율을 나타내는 8분 이상 열처리하였을 때 Microsphere가 파괴되며 재생 피혁 또한 다시 수축하는 경향을 나타내었다.

Microsphere의 함량에 따른 경향을 분석한 결과, Microsphere 1%당 약 10% 내외의 발포율을 나타내었다. 팽창율은 M15가 상대적으로 높았지만 발포 경향은 M10 및 M15에서 유사한 경향을 보였다.

결론적으로, M15의 경우 발포율이 높아 경량성 증진에 더 적합한 것으로 보이며, M10의 경우 원료의 내열성내 감안했을 때 발포 최적화 온도가 가능한 것으로 나타났다.

## References

1. H. Ozgunay, S. Colak, M. M. Multa, F. akyuz, *Polish J. of Environ*, 867 (2007).
2. C. Kamaraj, S. Lakshmi, C. Rose, U. Mani, E. Paul, A. B. Mandal, S. Gangopadhyay, *J. of Scientific and Industrial Research*, 378 (2016).
3. L. F. Cabeza, M. M. Taylor, G. L. DiMaio, E. M. Brown, W. N. Marmer, R. Crrio, P. J. Celma, J. Cot, *Waste management*, 211 (1998).
4. C. Ding, M. Zhang, L. Dai, Y. Qi, R. Shi, J. Yang, *J. of American Leather Chemists Association*, 145 (2017).
5. H. Y. Kim, H. K. Bae, *환경과학논집*, 241 (2012).
6. S. M. Lim, J. Y. Ahn, C. S. Jung, J. H. Park, *J. of Climate Change Research*, 57 (2017).
7. A. Teklay, G. Gebeyehu, T. Getachew, T. Yaynshet, T. P. Sastry, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 1285 (2017).
8. R. Senthil, T. Hemalatha, B. S. Kumar, T. S. Uma, B. N. Das, T. P. Sastry, *Clean Technologies and Environmental Policy*, 187 (2015).
9. B. Assamoi, Y. Lawryshyn, *Waste Mag*, 1019 (2012).