

〈研究論文(學術)〉

## 衣類用 皮革의 크롬에 관한 研究

趙升植 · 沈美淑 · 金沄培\*

淑明女子大學校 家政大學 衣類學科  
\*同德女子大學校 自然科學大學 衣類學科  
(1992. 2. 19 접수)

### A Study on the Chrome of Clothing Leathers

Seung Shick Cho, Mi Sook Sim, and Un Bae Kim\*

*Department of Clothing and Textile, College of Home Economics, Sookmyung Women's University*

*\*Department of Clothing and Textile, College of Natural Science, Dongduck Women's University*

(Received February 19, 1992)

**Abstract**—This study was to examine the dry cleaning resistance of chrome bonding in the chrome-tanned garment leathers, and to analyze their chrome content.

The results are as follows:

1. The average percentage of the chrome content (as  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) in the chrome-tanned garment leathers was 2.7%.
2. By the dry cleaning treatment and its numbers, the values of chrome content were little affected.
3. The resistance against dry cleaning with perchloroethylene ( $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$ ) of samples was confirmed.

### 1. 序 論

皮革에 있어서 鞣成處理는 生皮로부터 革으로 전환되는 중요한 공정으로서 保存性を 주고 柔軟성과 腐敗防止를 위해 행해진다.

鞣製에 사용되는 鞣劑와 처리방법에는 여러 가지가 있지만 공정 시간이 짧고 가격이 저렴하고 染色性이 좋으며 耐久性, 耐熱性, 防腐性이 좋고 부드러운 가죽을 만들 수 있는 등의 여러 가지 장점 때문에 최근 대부분의 製革工場에서는 크롬鞣劑를 사용하고 있다.<sup>1-3)</sup>

즉, 크롬鞣革이란 皮革의 주성분인 콜라겐(Collagen)이라고 하는 纖維狀 蛋白質<sup>4,5)</sup>과 크롬錯鹽이 架橋結合을 형성하는 것으로서, 콜라겐과 크롬鞣劑와의 複合體이므로<sup>1,2,6,7)</sup> 크롬은 매우 중요한 성질이다.

크롬은 원자번호 24인 제 4주기, 제 6아족 전이원소인 重金屬으로서, 3, 6價 化合物이 가장 안정하다.<sup>8)</sup>

크롬은 1797年 Vauquelin에 의하여 鑛石 중에서 발견되었는데, 크롬鑛石 중 크롬의 원료로 주로 사용되는 것은 크롬鐵鑛(Chromite)으로서 이것은 산화제 1철( $\text{FeO}$ )와 산화크롬( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )과의 複化合物이다.

크롬鐵鑛에  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  및 생석회를 가하여 反射爐 중에서 融解하면  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  또는  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ 가 되는데, 이와 같이 얻어진 融解物에서 크롬산칼륨을 물로 추출하여, 이 抽出物에 酸을 가하면 6價 크롬인 중크롬산鹽이 생성된다.<sup>9)</sup> 이 6價 크롬은 독성이 매우 강한데 그 자체로는 鞣成力이 없으므로 3價인 鹽基性 크롬鹽으로 환원하여 사용하고 있다.

6價의 크롬을 환원하는 방법에는 glucose 환원(有機환원),  $\text{SO}_2$  gas 환원(無機환원)의 두 가지가 있는데, 이전에는 自家製造의 크롬 鞣液이 사용되었지만, 현재는 대부분 3價로 환원하여 제조된 市販 크롬粉末을 사용하고 있다.

크롬鞣成은 크롬鹽과 皮蛋白質인 콜라겐과의 架

橋結合 → Olation → Oxolation 과 같은 화학반응에 의해 이루어진다.

그러므로 본 연구에서는 配位結合, 架橋結合 등의 견고한 화학반응에 의한 크롬의 결합능력을 고찰하기 위하여 消費科學的 측면으로 드라이클리닝에 대한 耐久性을 검토하였고, 사용한 크롬粉末이 皮革에 어느 정도 결합되어 있는가를 살펴보기 위하여 皮革의 크롬 함유량을 분석하였다.

## 2. 實 驗

### 2.1 試 料

실험에 사용된 皮革은 市販 3價 환원 크롬粉末로 鞣成處理하여 제조된 Nappa 銀面革으로서 그 특성은 Table 1과 같다.

皮革은 그 部位에 따라 성질이 달라지므로,<sup>4)</sup> Fig. 1과 같이 BS 1309(Sampling) 방법<sup>10)</sup>에 준하여 化學分析用 試料를 채취하였다.

### 2.2 크롬 함유량 分析

KS M 6882(皮革의 試驗方法)<sup>11)</sup>에 준하여 실험하였는데, 化學分析用 試料는 표면적이 약 1 mm<sup>2</sup>이 되도록 잘라서 혼합하여 사용한다.

크롬 함유량 分析은 Kjeldahl flask法으로 화학분석용 시료를 1.5~2.0g을 0.1 mg까지 정확히 채취하여 질산 5 ml, 60% 과염소산 10 ml, 황산 10 ml의 비율로 가하여 완전히 산화 분해시킨 후, 10% 요오드화칼륨 용액 10 ml를 가하고 0.1% 전분 용액을 지시약으로 사용하여 0.1 N 티오황산나트륨 용액으로 적정하고 다음 식에 의하여 크롬 함유량(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로서)을 계산한다.

$$C = W \times \frac{0.002533}{S} \times f \times 100$$

여기에서 C : 크롬 함유량(%)

S : 분석용 시료의 무게(g)

W : 0.1 N 티오황산나트륨 용액의 사용량(ml)

f : 0.1 N 티오황산나트륨 용액의 factor

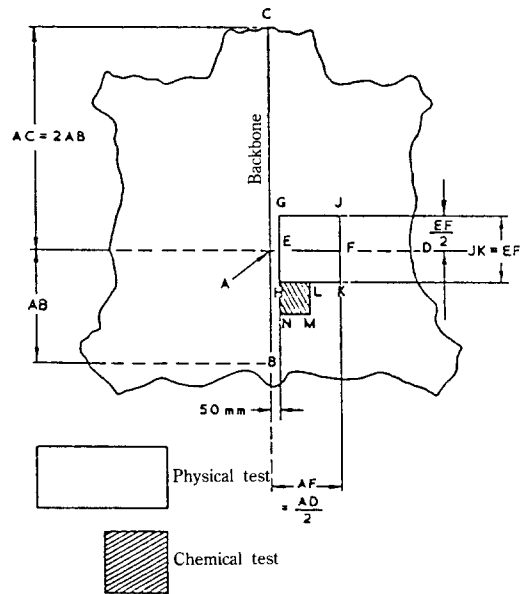


Fig. 1. Sampling location for whole skins, sides, and hides.<sup>10)</sup>

### 2.3 클리닝 試驗

클리닝은 JIS K 6552 (衣料用 革 試驗方法)<sup>12)</sup>에 규정된 乾式洗濯(Dry cleaning)法에 의해 행하였다.

실제적으로 皮革 衣類의 濕式洗濯이 불가능한 것은 아니지만 洗濯 後의 乾燥 문제나 附屬物의 耐水性 때문에 대체로 드라이클리닝을 행한다.

따라서 본 실험에서는 크롬鞣劑의 結合量을 비교해 보기 위하여, 드라이클리닝 처리 전, 처리 후 횟수(1~5회)에 따른 크롬 함유량의 변화를 살펴보았다.

드라이클리닝溶劑로서는 四鹽化에틸렌(perchloroethylene, Cl<sub>2</sub>C=CCl<sub>2</sub>)을 사용하였다.

## 3. 結果 및 考察

Table 2는 衣類用 크롬鞣革의 크롬 함유량 分析 결과이다.

Table 1. Specifications of the samples.

Name	Color	Tanning	Division	Thickness	Use
Nappa	Black	Chrome tan	Grain leather	0.7~0.8 mm	Garment

**Table 2. Results of analysis of chrome content as Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%) on clothing leathers**

Samples No.	Dry cleaning No.			
	0	1	3	5
1	2.17	2.93	3.01	3.22
2	3.22	2.90	2.81	2.90
3	2.92	2.91	2.73	3.00
4	2.73	2.62	2.83	2.91
5	2.54	2.68	2.84	3.02

### 3.1 衣類用 크롬鞣革의 크롬鞣劑 結合量에 관한 고찰

크롬 함유량이란, 試料革에 함유되어 있는 크롬(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로서)의 양(%)을 나타낸다.<sup>2)</sup>

Table 2에 의하면 시료로 사용한 衣類用 크롬鞣革의 크롬 함유량은 2.17, 3.22, 2.92, 2.73, 2.54로서 평균 2.7의 값을 나타내었다.

KS, BS 및 IULC(International Union of Leather Chemists)<sup>2)</sup>의 규격을 검토한 결과 KS, BS에서는 크롬鞣成 처리된 장갑 및 구두용 皮革의 크롬 함유량에 대한 品質 規格은 제시하고 있지만 衣類用 皮革의 기준은 설정되어 있지 않으며, 단지 IULC에서만 그 기준을 살펴볼 수 있었다.

**Table 4. Types of chrome tanning materials.**

Maker	Brand	Ligand	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	Basicity (%)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	Remarks
Nippon chemical Industrial Co. Ltd.(J.C.I)	Neochrome	Sulfate	25-26	32-34		SO <sub>2</sub> reduction
	Neochrome S		25-26	32-34		Glucose reduction
	Hi-Neochrome		25-26	43-45		〃
	Neochrome A		21	66.6		Automatic basification, SO <sub>2</sub> re.
Bayer	Chromosal B	Sulfate	26	33	23-24	
	Chromosal BM	Organic matter	24	33	24	
	Chromosal SF	Sulfate	26	33	3	
	Baychrom A	〃	21	67	20	Automatic basification
	Baychrom D	〃	22	67	20	〃
	Baychrom O	Sulfate Organic matter	21	67	20	〃
BASF	Blancorol AC	Organic matter	7	50		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 14% mixture
	Chromitan B	Sulfate	26	33-35	30	
	Chromitan MS		30	50		Automatic basification
	Chromitan NA		22	50		〃, Fatliquoring agents contain

**Table 3. Quality standard of chrome content by various uses.**

Standard	Use	Chrome content (Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
KS · IULC	Shoes	Above 2.5%
BS · IULC	Industrial glove	Above 3%
IULC	Garment	Minimum 2.5%

Table 3은 KS, BS 및 IULC에 제시되어 있는 各用途別 皮革의 크롬 함유량에 대한 品質 規格이다.

구두 및 장갑에 있어서는 크롬 함량이 耐熱性, 熱收縮溫度에 영향을 미치므로 큰 의의를 갖는다.<sup>3)</sup>

그러나 衣類用 皮革은 다른 用途의 皮革에 비하여, 안전성과 인체에 미치는 영향을 고려해야 하므로 반드시 크롬의 결합량의 多少로 皮革의 품질기준을 삼는 것은 문제가 있으리라 여겨진다.

Table 2에서 시료의 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 환산한 크롬 함유량은 2.7로서 IULC의 크롬 함량 기준에 해당하므로 鞣成이 원만히 이루어져 있음을 알 수 있었다.

크롬鞣成 工程에 있어서, 크롬鐵鑛으로부터 얻어진 6價의 크롬을 鞣成力이 있는 3價의 크롬으로 환원시켜 사용하게 되는데, 관리의 어려움, 6價 크롬의 독성으로 인해, 현재 크롬鞣劑液을 鞣製工場에서 제조하는 곳은 극히 드물고 대부분 市販 크롬粉末 鞣劑를 사용하고 있다.<sup>1)</sup>

최근 국내 皮革工場에서 사용하고 있는 크롬粉末 鞣成劑는 日本化學, Bayer, BASF의 것이 주종을 이루고 있지만, 이태리, 터어키, 특히 최근들어 소련 등의 크롬鞣劑도 사용되고 있다.

Table 4는 국내 製革工場에서 주로 사용하고 있는 크롬粉末의 종류 및 특성이다.<sup>1,2)</sup>

Table 4에 나타난 바와 같이, 사용되고 있는 크롬粉末의 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(%) 함량은 대체로 24~25%인 것에 비하여, 본 연구의 결과로서는 극히 적은 양만이 결합되어 있음을 알 수 있었다.

일반적으로 크롬鞣成에 있어서, 크롬粉末일 경우, 粉末狀 크롬鞣劑를 분말 그대로 또는 농후한 액으로 사용하게 되는데, 皮重量의 5~10%를 사용하지만 크롬의 活性 때문에 鞣成時 사용하고 있는 총크롬 양의 일부만이 가죽에 결합하고 나머지는 廢液이나 슬러지로 형성되어 그대로 배출된다.<sup>1)</sup>

製革工場의 排水處理, 3價 크롬의 안전성 및 환경에 미치는 영향, 크롬 回收方法, 6價 크롬의 독성 등에 관한 많은 연구가<sup>14-18)</sup> 있었고, 3價 크롬의 안전성에 대해서는 어느 정도 규명이 되었다고는 하지만, 크롬의 含有量 規制치가 점차 강화되는 것이 세계적인 추세이다.

따라서 사용된 크롬 중의 결합량을 증대시키고 비교적 적은 양으로도 크롬 鞣製가 이루어질 수 있는 방안이 강구되어야 하며 代替 鞣劑 사용방법, 크롬 回收法에 대한 연구, 活用이 보다 적극적으로 이루어져야 하리라고 본다.

3.2 드라이클리닝에 의한 크롬 含有量의 변화

Fig. 2는 퍼클로로에틸렌을 사용한 드라이클리닝에 의한 크롬 함량의 변화를 제시한 것인데 모두 IULC(International Union of Leather Chemists)의 衣類用 皮革의 크롬 含有量 기준치인 2.5 이상을 나타냄을 알 수 있다.

피와 크롬은 吸着, 이온結合, 配位結合으로 결합되어 있으며 이 중 주로 配位結合이 鞣製 효과를 주는 것으로 알려져 있다.<sup>2)</sup>

즉, 皮 蛋白質인 콜라겐의 電荷상태를 COO<sup>-</sup>, P, NH<sub>3</sub><sup>+</sup>로 간단히 표시할 수 있는데, 陽이온인 크롬이 COO<sup>-</sup>에 끌려서 먼저 이온結合이 일어난 후 配位結合이 생긴다.

크롬은 두 개 이상의 Polypeptide와 架橋의으로

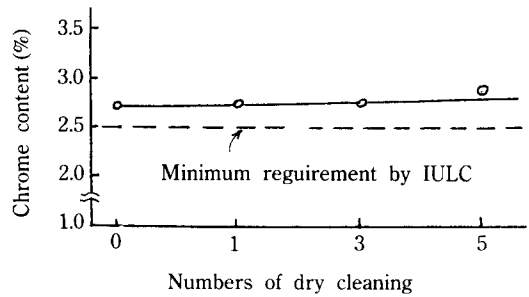
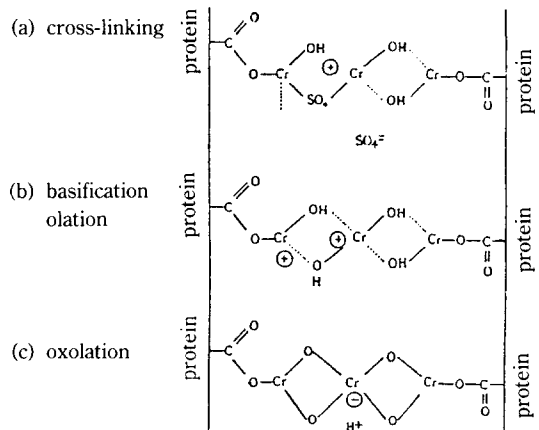


Fig. 2. Changes of chrome content by dry cleaning.



Scheme 1. Chrome tanning reaction.

결합해서 耐熱性이 향상되고 鞣製 효과가 나타나는데, Polypeptide간 서로 架橋하는 양은 皮의 皮質分에 대해서 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로서 1.5%로 충분하며 대체로 3% 내외가 가죽에 결합되어 있으나 1.5% 이상의 결합은 吸着, 이온結合, 架橋가 없는 配位結合으로 간주된다.

크롬鞣製의 架橋단계 즉, 크롬錯鹽과 革의 蛋白質과의 반응인 크롬鞣成은 다음의 Scheme과 같이 이루어진다.<sup>1)</sup>

Fig. 2로써 드라이클리닝에 의한 크롬 含有量을 비교해 보면, 처리 전의 원시료 2.7, dry cleaning 1회 후 2.8, dry cleaning 3회 후 2.8, 5회 후 3.0의 값을 나타냈다.

따라서 드라이클리닝에 의해 크롬 함량이 저하되지 않은 것으로써, 본 실험에서 사용된 皮革의 鞣成처리가 적절히 이루어져 있음을 알 수 있었으며, 크롬과 가죽의 견고하고 안정한 결합으로 인해 드라이클리닝용劑인 퍼클로로에틸렌에 대한 耐久性을

확인할 수 있었다.

그러나 皮革 製造 工程에 있어서, 鞣成 후 洗淨을 충분히 행하지 않으면 荷電이 변화하여 결합이 약해지고<sup>2)</sup> 表面에만 吸着되어 있던 크롬이 그대로 배출될 수가 있다.

그러므로 크롬鞣製에 영향을 미치는 요인인, pH, 鹽基度, 온도, 시간, 농도를 잘 조정하여 鞣成처리해야 하며, 工程 中 완전히 결합될 수 있도록 하는 방법에 대한 연구가 이루어져야 하겠다.

#### 4. 結 論

이상으로써, 衣類用 크롬鞣製에 대하여, 크롬의 結合量을 분석하고 消費科學的 측면으로 드라이클리닝에 대한 耐久性을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 試料로 사용한 衣類用 크롬革의  $Cr_2O_3$ 로서의 크롬 含有量은 평균 2.7의 값을 나타냈다.

2. 드라이클리닝 횟수에 따른 크롬 함량의 값은 처리 전 2.7, 1회 후 2.8, 3회 처리 후 2.8, 5회 후 3.0으로서 클리닝 횟수에 따른 변화가 거의 없음을 알 수 있었다.

3. 피칼로로에틸렌을 사용한 드라이클리닝에 의해 크롬이 溶出되지 않음으로써, 드라이클리닝에 대한 耐久性을 확인할 수 있었다.

#### 參考文獻

1. 韓植洙, 製革技術, (株)東星技術研究所, p. 117-138 (1988).
2. 宋啓源 外, 皮革과 毛皮의 科學, 先進文化社(1991).
3. 倉田彰夫, 消費者のための「革製品の手入れ・保管法」, 皮革技術, Vol. 31, No. 1, p. 45-49 (1989).
4. 祖父江 寛 編, 新しい工業材料の科學(B-3, 皮革・レザー), 金原社, p. 7-13 (1965).
5. 大野泰雄 外 編, 天然高分子(第8卷), 共立出版社, p. 103-115 (1984).
6. Thomas C. Thorstensen, Practical Leather Technology, Robert E. Krieger Publishing Co., p. 118-146 (1985).
7. Krysztof Bienkiewicz, Physical Chemistry of Leather Making, Robert E. Krieger Publishing Co., p. 308-352 (1983).
8. 高光鎬 外 編, 理化學辭典, 成文閣(1983).
9. 權容駿 外, 無機化學, 東明社, p. 238-243 (1978).
10. British Standards Institution, BS.
11. 韓國工業標準協會, 韓國工業規格.
12. 日本規格協會, 日本工業規格.
13. 韓國輸出雜貨試驗檢査所, 國産皮革의 物理 및 化學的 性質과 品質向上에 關한 試驗研究(1980).
14. 皮革産業技術情報센터, 海外 製革工場의 廢棄物 處理動向, 皮革産業技術情報, Vol. 4, No. 7, p. 1-16 (1979).
15. Steven A.J. Shivas, The Environmental Effects of Chromium in Tannery Effluents, *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, Vol. 73, No. 8, p. 370-377 (1978).
16. D.A. Boast, Large Scale Chrome Recovery from Chrome Wash Liguors, *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, Vol. 83, No. 1, p. 17-23 (1988).
17. E.L. Hurlow, An Analytical Method for Determining Formates in Chrome Recycling Liquors, *J. Soc. Leather Technol. Chem.*, Vol. 72, No. 1, p. 19-24 (1988).
18. Edward E. Menden *et al.*, Determination of Cr(VI) in Tannery Waste by the Chelation Extraction Method, *J. Am. Leather Chem. Assoc.*, Vol. 85, No. 10, p. 363-375 (1990).