

### 3가 크롬 흡착 증진용 과불소 알킬유도체 제조 및 적용공정 개발

신종섭, 금창현, 윤종국\*, 박일규†

한국신발피혁연구소 기능재료연구부 특수사업팀  
614-100 부산광역시 부산진구 당감동 786-50

†(주)다락 449-831 경기도 용인시 처인구 이동면 시리미 398-1

(2008년 6월 03일 접수; 2008년 8월 29일 1차 수정본 접수; 2008년 9월 11일 2차 수정본 접수; 2008년 9월 11일 채택)

### Development of Perfluoroalkyl Derivative for Cr<sup>3+</sup> Adsorbent Promotion Process

Jong-Sub Shin, Chang Hun Kum, Jong-Kuk Yun,\* and Il-Kyu Park †

Special Project Team, Functional Material Research Division,  
Korea Institute of Footwear & Leather Technology,  
786-50 Danggam-dong, Busanjin-gu, Busan 614-100, Korea

†Darack Co., Ltd, 398-1 Simi-ri, Idong-myun, Cheoin-gu,  
Yongin City, Kyunggi-do 449-831, Korea

(Received for review June 03, 2008; 1st Revision received August 29, 2008;  
2nd Revision received September 11, 2008; Accepted September 11, 2008)

### 요 약

피혁 제조 공정에서 계면활성제는 세정목적, 분산성 그리고 고착성 등을 부여하기 위해 사용되고 있다. 그러나 기존의 피혁 공정에서 사용되고 있는 계면활성제는 친수성기가 다량 포함되어 있어 향후 피혁 시장에서 요구될 것으로 기대되는 내오염성, 내수성, 내구성 등의 고기능성 특성을 재현하는데 문제점이 있다. 본 연구에서는 기존의 탄화수소 계열의 계면활성제의 문제점을 보완하기 위해서, 탄소-불소의 강한 결합에너지로 인한 표면장력 감소, 분산력 증대, 세정효과, 크롬 흡착력 증대 등의 특성을 나타내는 불소계 계면활성제를 제조하였다. 불소계 계면활성제의 사용으로 피혁 제조 공정의 분산성 증대, 침투력 상승 및 결합력을 향상시켜 크롬 흡착률 증가, 탄닌 폐수 배액의 크롬 함량 감소, 생물학적 산소 요구량, 화학적 산소 요구량의 함량 감소 및 물리적 특성이 향상되는 것을 확인하였다.

**주제어** : 과불소 알킬 유도체, 불소계 양이온 계면활성제, 기능성 천연 피혁, 크롬흡착력

**Abstract** : A surfactant is used to assist the effect of cleaning, dispersibility and adhesion during leather manufacturing process. Existing surfactant for that process includes many hydrophilic groups that may cause problem such as stain, bad water resistance and poor durability, etc. It is potential problem to make high-performance property for future leather market. In this study, we have synthesized the fluorinated surfactant of which property decreases surface tension, increases dispersion, cleaning effect and the better chrome absorption by the high bond energy of C-F to complement weakness that the present alkyl derivative surfactants have. Using fluorinated surfactant, we can confirm that dispersion is increased, chrome absorption ratio is augmented with high osmosis and coherence, chrome content in the tanning waste water is reduced, BOD and COD contents are diminished and physical characteristics are improved.

**Key words** : Perfluoro alkyl derivatives, Functional natural leather, Unstainability, Dynamic waterproof, Fluoro process chemical

\* To whom correspondence should be addressed  
E-mail : jkyun@kiflt.re.kr

### 1. 서 론

피혁 선진국의 경우 범용 소재 이외에도 다양한 고성능 피혁소재기술을 보유하고 있으나 국내의 경우에는 일부 품종을 제외하면 고성능 피혁소재의 생산이 미약한 실정으로 향후 관련 산업의 발달과 함께 기능성 소재의 용도가 크게 늘어나고 있다. 우리나라 피혁산업의 경우 생산설비의 이전으로 완제품 수출은 크게 줄어든 반면 관련 소재와 부품 수출은 크게 늘어나는 양상을 보이고 있으며, 부품소재산업은 상황에 따라 적절히 선택하여 활용하는 유연성과 고분자, 화공 등의 발달된 시스템의 영향이 지대하며, 특히 피혁소재의 품질 특성은 처리되는 가공 화학약품의 성능에 크게 좌우됨으로 연관 분야로의 기술 파급이 기대된다.

피혁 산업은 타 산업에 비해 용수 사용량이 많으며 이에 따른 환경적 요소의 개입이 많음에 따라 공정별 약품 사용 절감 및 처리시간의 단축으로부터 공정 개선 및 제품의 품질향상에 물성에 미치는 영향이 크다. 한편, 불소원자는 모든 원소 중에서 전기음성도가 높고, 불소-탄소 간에 결합거리가 짧기 때문에 C-F결합에너지는 다른 것에 비해 상당히 높아서 불소를 포함하는 화합물은 탄화수소계에서는 볼 수 없는 좋은 내열성, 결합성, 내화학약품성, 내용제성, 저독성을 나타내게 된다. 또한 불소원자는 분극율이 작은 원자이므로 불소화합물의 분극 에너지가 작아 저마찰성, 비접착성, 발수 발유 저굴절률의 성질이 부여 가능한 고유 특성을 지니고 있다. 기존의 탄화수소 계열의 계면활성제 이용 시 물성특성 한계를 나타내 이러한 문제점을 해결하기 위하여 다양한 화학약품과의 접목으로 제조된 불소계 공정처리제는 혁조직과의 결합력을 높임으로써 피혁 제조시 크롬탄닌공정에서 발생하는 크롬3가 함유 탄닌폐수 및 염색, 가지 공정에서 사용되는 피혁용 약품과 피혁과의 결합력 향상으로 배출되는 각종 오염부하를 감소시킬 수 있는 다중 효과(생산적 측면, 경제적 측면, 상품적 측면, 환경적 측면)를 이끌어 낼 수 있으며, 과불소 알킬유도체를 응용한 불소계 공정처리제의 실용화 합성기술 및 개발제품을 응용한 방오성과 내오염성이 요구되는 기능성 천연 피혁소재의 개발이 필요한 시점으로 판단된다.

천연 피혁은 신발, 의류, 가방 장갑 등의 일반 소비제품의 재료로 사용되며 천, 직물, 비닐 등에 비해 우수한 감각적 성질과 물성을 지니고 있으나 외부로부터 기름, 먼지, 흙, 산, 알칼리 등의 화학물질에 의해 오염되는 큰 단점으로 지적되고 있다. 특히 일반 혁제 운동화를 비롯한 등산화, 안전화, 작업화 등의 특수 신발의 경우에는 혁제품들 가운데 가장 쉽게 오염이 쉽게 되는 조건에 노출되어 있으며, 오염된 신발은 세척을 하더라도 오염물질에 의한 손상 및 얼룩이 남거나 색상의 바램 현상 등으로 신발의 편안함(comfortability)이 상실된다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 피혁이 외부의 이물질에 의해 오염이 되지 않아야 하며 피혁의 표면에 일부 오염물질이 부착된 경우라도 세척을 하지 않고 이를 쉽게 제거 할 수 있는 특성을 지녀야 한다.

피혁 소재에 다양한 방오성(unstainability)을 부여하기 위해서는 발수 및 발유 효과를 목적으로 주로 섬유 가공 분야에 광범

위하게 활용되고 있는 불소화합물이 가장 효과적으로 사용되고 있다. 이러한 불소화합물은 chlorofluoro carbon을 기본으로 한 fluoro carbon 계열의 탄소-불소 결합물질로서 탄화수소의 수소기를 가지므로 임계표면장력(critical surface tension)이 대부분 낮아 물이나 오일에 대해서 표면이 젖지 않는 저항능력이 있어 방오성의 가공에는 가장 적합한 공정처리제로 판단된다.

### 2. 본 론

본 연구에서는 기존의 탄화수소 계열의 계면활성제의 문제점을 보완하기 위해서 탄소-불소의 강한 결합에너지로 인한 표면장력 감소, 분산력 증대, 세정효과, 크롬 흡착력 증대 등의 특성을 나타내는 과불소 알킬기를 수소기로 가진 양이온, 음이온, 비이온 불소계 계면활성제를 제조하였다. 제조된 불소계 계면활성제의 사용으로 피혁 제조 공정시 분산성 증대, 침투력 상승 및 결합력을 향상시켜 크롬 흡착률 증가, 탄닌 폐수 배액의 크롬 함량 감소, 생물학적 산소요구량, 화학적 산소요구량의 함량 감소 및 물리적 특성변화에 대해서도 연구를 진행하였다.

#### 2.1. 과불소 알킬유도체의 합성

##### 2.1.1. 비이온성 계면활성제의 합성

비이온성 계면활성제의 합성은 Figure 1의 scheme에 따라 Table 1의 조건하에서 각각의 process에서 변화를 주어 반응을 진행하였다[1]. 250ml 4구 플라스크에 불소화 알킬알코올(BA-N: Dupont), 2-부톡시 에탄올, 촉매를 주입 후 약 50℃로 올려 30분 동안 완전히 혼합, 용해시킨 후 상온으로 냉각하였다. 이때 불소화 알킬알코올의 반응성을 유지시키기 위하여 N<sub>2</sub> 가스 주입 하에서 반응을 진행하였다. 다음 N<sub>2</sub>가스 주입 하에서 불소화 알킬알코올 몰비 대비 15배의 산화에틸렌을 투입하여 130℃, 150℃에서 4-6시간 동안 반응시킨 후, 비이온성 계면활성제를 제조하였다. 반응이 끝난 후 플라스크를 상온으로 식힌 후, 생성물 40%, IPA 30%, 물 30%의 비로 혼합하여 고형분 함량 40%인 최종 생성물을 제조하였다[2].

제조된 비이온성 계면활성제는 Table 2에 나타낸 이온특성 시험(ionic character test), HLB, pH, 순도, 수율 그리고 FT-IR 스펙트럼 등의 테스트를 통해 합성 여부를 확인하였으며, 제조된 계면활성제를 피혁공정에 적용하였다.

**Table 1. Process of nonionic type surfactant synthesis**

	Type 1	Type 2	Type 3
Solvent	2-Butoxyethanol	2-Butoxyethanol	2-Butoxyethanol
Catalyst	NaOH	Dibutyl tin dilaurate(DBTDL)	Dibutyl tin diacetate(DBTDA)
Process 1	130℃, 6 hrs	150℃, 4 hrs	150℃, 4 hrs
Process 2	Product 40% IPA 30% Water 30%	Product 40% IPA 30% Water 30%	Product 40% IPA 30% Water 30%

Table 2. Analysis data of nonionic type surfactant

	Type 1	Type 2	Type 3
Appearance	Opaque beige liquid	Opaque reddish brown liquid	Opaque reddish brown liquid
Ionic character test	Nonionic type	Nonionic type	Nonionic type
Yield	98%	98%	98%
Purity	95%	96%	96%
pH	6.5	6.5	6.6
HLB	12.3	12.1	12.6

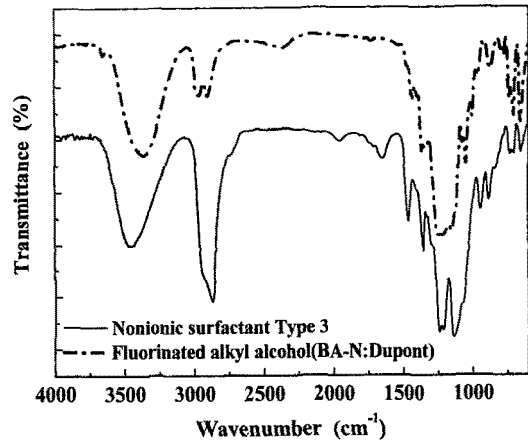


Figure 2. FT-IR spectra of nonionic surfactant type 3.

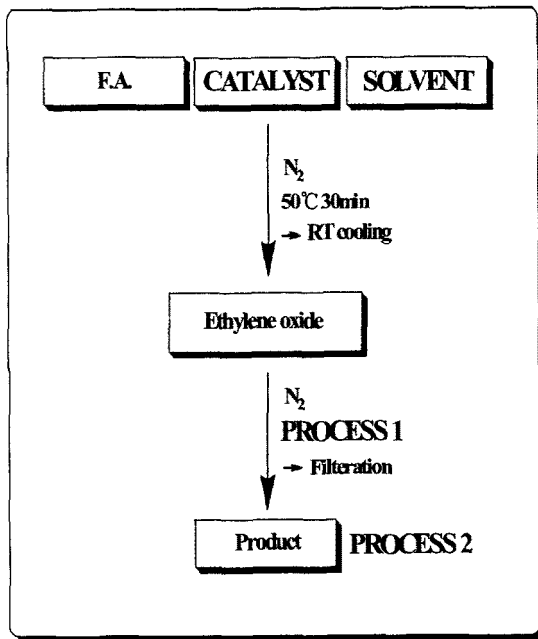
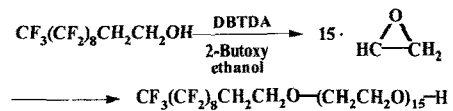


Figure 1. Simplified concepts of the synthesis of nonionic type surfactant.

합성된 비이온 계면활성제의 구조 확인을 위해 FT-IR 스펙트럼 분석 결과를 Figure 2에 나타냈다. Scheme 1은 nonionic surfactant type 3이 합성되는 과정을 도식화 한 것이다.

Figure 2를 보면 nonionic surfactant type 3에서 산화에틸렌이 부가됨에 따라 나타나는 1245cm<sup>-1</sup>, 1050cm<sup>-1</sup>의 C-O-C에 의한 특성 피크는 BA-N과 중첩되어 확인할 수 없었다. 그러나 C-H bending peak인 1350cm<sup>-1</sup>, 1450cm<sup>-1</sup>이 증가하는 것으로 보아 산화에틸렌이 합성된 것을 추정할 수 있었다.



Scheme 1. Synthesis of the type 3 nonionic surfactant.

2.1.2. 양이온성 계면활성제의 합성

양이온성 계면활성제의 합성은 Figure 3의 scheme에 따라 Table 3의 조건 하에서 각각의 과정에서 변화를 주어 반응을

Table 3. Process of cationic-type surfactant synthesis

	Type 1	Type 2	Type 3	Type 4	Type 5	Type 6
Solvent	1,1,2-TCTFE	1,1,2-TCTFE	1,1,2-TCTFE	1,1,2-TCTFE	THF	THF
Amines agent	Diethyl-ethylene amine	Diethyl-ethylene amine	Diethyl-ethylene amine	Iso-phorone diamine	Diethyl-ethylene amine	Dimethyl-amine solution
Process 1	RT 30 min → -80°C 4hr	RT 2 hrs → -80°C 2hr	RT 30 min → -80°C 4hr	RT 30 min → -80°C 4hr	RT 30 min → -80°C 6hr	RT 30 min → -80°C 4hr
Process 2	One shot RT 2hrs → -80°C, 4hr	One shot	30 min dropping → RT 30min	30 min dropping → RT 30min	30 min dropping → RT 1hr	30 min dropping → RT 1hr
Process 3	Product 50% IPA 33% Water 17%	Product 50% IPA 33% Water 17%	Product 50% IPA 33% Water 17%	Product 50% IPA 33% Water 17%	Product 30% IPA 30% Water 30% 2-Methyl-1,3-Propanediol 10%	Product 30% IPA 30% Water 30% 2-Methyl-1,3-Propanediol 10%

Table 4. Analysis data of cationic-type surfactant

	Type 1	Type 2	Type 3	Type 4	Type 5	Type 6
Appearance	Semi-transparent reddish brown liquid	Semi-transparent reddish brown liquid	Semi-transparent reddish brown liquid	Transparent reddish brown liquid	Semi-transparent yellow liquid	Semi-transparent reddish brown liquid
Ionic character test	Cationic type	Cationic type	Cationic type	Cationic type	Cationic type	Cationic type
Yield	98%	98%	97%	98%	98%	97%
Purity	96%	95%	96%	96%	96%	96%
pH	4.1	4.2	4.1	3.9	4.1	4.2
HLB	11.1	11.3	11.8	11.5	11.8	11.8

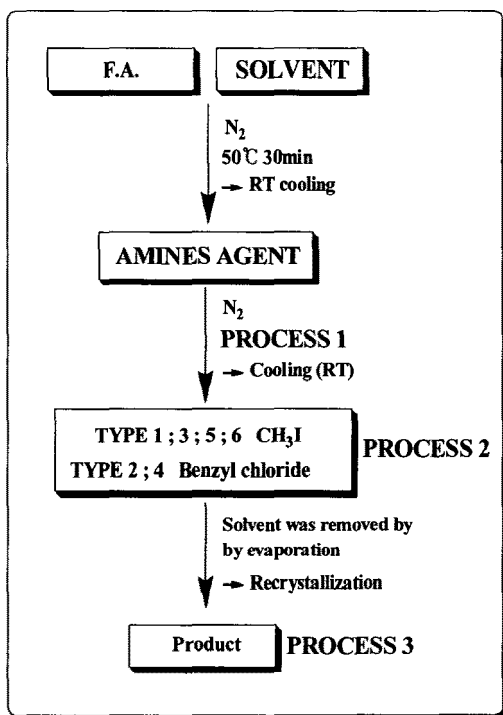


Figure 3. Simplified concepts of the synthesis of cationic-type surfactant.

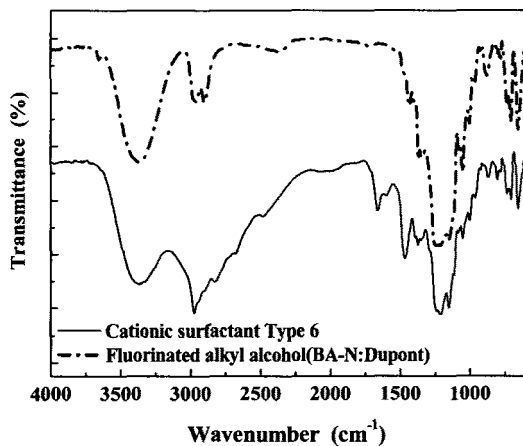


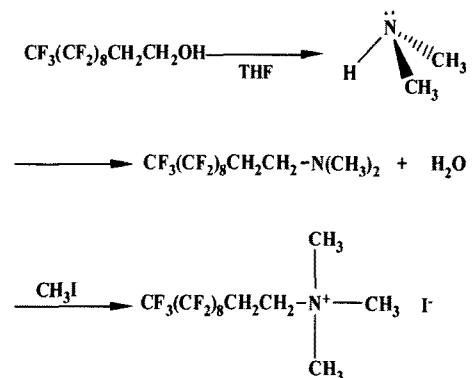
Figure 4. FT-IR spectra of type 6 cationic surfactant.

진행하였다[3,4]. 250ml 4구 플라스크에 불소화 알킬알코올 (BA-N: Dupont)과 용매를 주입 후 약 50°C로 올려 30분 동안 완전히 혼합 용해시킨 후 상온으로 냉각하였다. 이때 불소화 알킬알코올의 반응성을 유지시키기 위하여 N<sub>2</sub>가스 주입 하에서 반응을 진행하였다. 다음 N<sub>2</sub>가스 주입 하에서 아민류인 디에틸에틸렌 아민, 이소포론 디아민, 디메틸아민 용액을 각각 주입하여 상온에서 30분~2시간, 80°C에서 2~6시간 동안 반응시킨 후 상온으로 냉각시켰다. 플라스크를 상온으로 식힌 후 CH<sub>3</sub>I, 벤질클로라이드를 주입하여 Table 3의 process 2의 조건으로 반응시켰다. 다음 evaporator를 사용하여 용매 제거, 재결정 후 process 3의 비율로 혼합하여 고형분 함량 30%, 50%인 최종 생성물을 제조하였다[5,6].

제조된 양이온성 계면활성제는 Table 4에 나타낸 이온특성 시험, HLB, pH, 순도, 수율 그리고 FT-IR 스펙트럼 등의 테스트를 통해 합성 여부를 확인하였으며, 제조된 계면활성제를 피혁공정에 적용하였다.

합성된 양이온계면활성제의 구조 확인을 위해 FT-IR 스펙트럼 분석결과를 Figure 4에 나타냈다. Scheme 2는 cationic surfactant type 6이 합성되는 과정을 도식화 한 것이다.

Figure 4를 보면 3000~2200cm<sup>-1</sup> 부근에서 폭이 넓은 피크의 특성을 나타내는 NH<sub>3</sub><sup>+</sup>의 특성피크가 관찰되었고, 1650cm<sup>-1</sup>에서 NH에 의한 특성피크가 나타나는 것으로 보아 양이온성 계면활성제가 합성된 것을 추정할 수 있었다.



Scheme 2. Synthesis of the type 6 cationic surfactant.

**Table 5. Process of anionic-type surfactant synthesis**

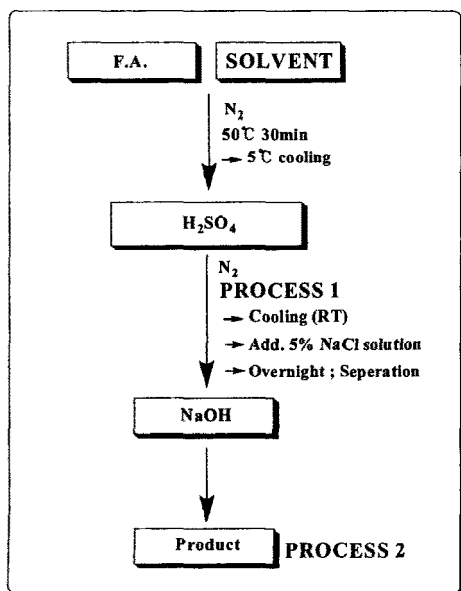
	Type 1	Type 2	Type 3
Solvent	2-Butoxyethanol	2-Butoxyethanol	2-Butoxyethanol
Process 1	RT 6hrs	60°C 6hrs	130°C 6hrs
Process 2	Product 30%	Product 30%	Product 30%
	IPA 35%	IPA 35%	IPA 35%
	Water 35%	Water 35%	Water 35%

2.1.3. 음이온성 계면활성제의 합성

음이온성 계면활성제의 합성은 Figure 5의 scheme에 따라 Table 5의 조건하에서 각각의 process에서 변화를 주어 반응을 진행하였다[7]. 250ml 4구 플라스크에 불소화 알킬알코올 (BA-N: Dupont), 2-부톡시에탄올을 주입 후 약 50°C로 올려 30분 동안 완전히 혼합, 용해시킨 후 5°C로 냉각시켰다. 이때, 불소화 알킬알코올의 반응성을 유지시키기 위하여 N<sub>2</sub>가스 주입 하에서 반응을 진행하였다.

다음 N<sub>2</sub>가스 주입 하에서 황산을 1시간 동안 주입하여 상온, 60°C, 130°C에서 6 hr 동안 반응시킨 후, 5% 염화나트륨 용액을 첨가하여 미반응 황산 및 SO<sub>3</sub>를 제거하기 위해 overnight시킨 후 분리하였다. 상온에서 수산화나트륨을 첨가하여 pH 조절 후, 생성물 30%, IPA 35%, 물 35%의 비로 혼합하여 고품분 함량 30%인 최종 생성물을 제조하였다. 제조된 음이온성 계면활성제는 Table 6에 나타난 이온특성시험, HLB, pH, 순도, 수율 등의 테스트를 통해 합성 여부를 확인하였으며, 제조된 계면활성제를 피혁공정에 적용하였다.

합성된 음이온 계면활성제의 구조 확인을 위해 FT-IR 스펙트럼 분석 결과를 Figure 6에 나타냈다. Scheme 3은 음이온 계면활성제 type 1이 합성되는 과정을 도식화 한 것이다. 이



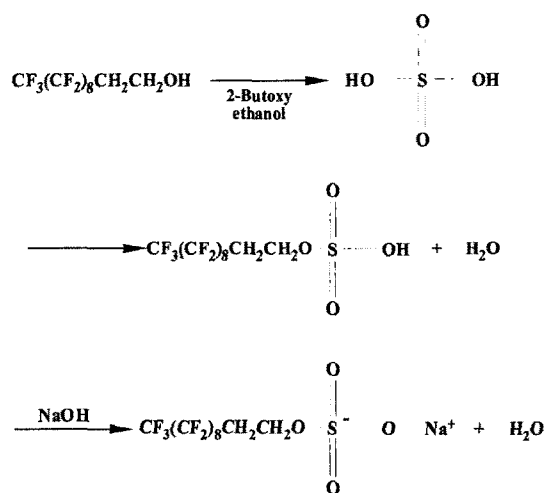
**Figure 5. Simplified concepts of the synthesis of anionic type surfactant.**

**Table 6. Analysis data of anionic-type surfactant**

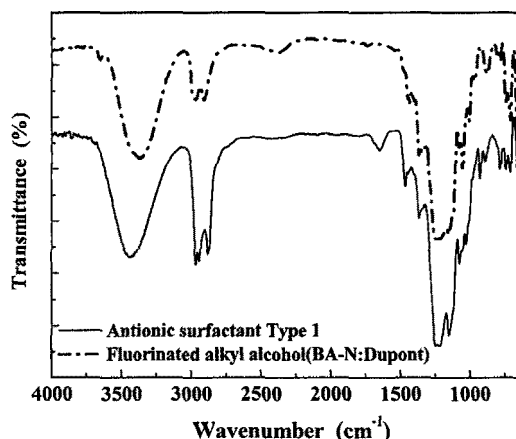
	Type 1	Type 2	Type 3
Appearance	Opaque beige liquid	Opaque beige liquid	Opaque dark brown liquid
Ionic character test	Anionic type	Anionic type	Anionic type
Yield	99%	98%	98%
Purity	96%	96%	95%
pH	7.1	7.2	7.1
HLB	12	11.9	11.7

그림에서는 음이온 계면활성제 type 1에서 sulfonate 염의 특성 피크인 1175cm<sup>-1</sup>, 1055cm<sup>-1</sup>는 BA-N과 중첩되어 확인할 수 없었다. 그러나 S-O-C의 특성 피크인 940cm<sup>-1</sup>, 780cm<sup>-1</sup> 피크가 나타나는 것으로 보아 계면활성제가 합성된 것을 추정할 수 있었다.

합성된 계면활성제의 생성물은 Table 7에 나타난 고품분, pH, 이온특성시험, HLB, 순도, 수율 등의 테스트를 통해 합



**Scheme 3. Synthesis of type 1 anionic surfactant.**



**Figure 6. FT-IR spectra of type 1 anionic surfactant.**

Table 7. Analysis data of synthesized surfactant

Surfactant	Cationic Surfactant (Type 6)	Nonionic Surfactant (Type 3)	Anionic Surfactant (Type 1)
S.C. (%)	30 %	40 %	30 %
Appearance	Reddish brown liquid	Reddish brown liquid	Beige liquid
pH (2% solid in aqueous solution)	4.2	6.6	7.1
Ionic Character Test	Cationic type	Nonionic type	Anionic type
HLB	11.8	12.6	12.0
Purity	96%	96%	96%
Yield	97%	98%	98%
Composition	Active solids 30% 2-Methyl-1,3-propanediol 10% Isopropyl alcohol 30% Water 30%	Active solids 40% Isopropyl alcohol 30% Water 30%	Active solids 30% Isopropyl alcohol 35% Water 35%

성 여부를 결정하였으며 용매 테스트를 통해 최적의 최종 생물을 합성하였다.

2.2. 과불소 알킬 유도체의 피혁 적용 공정

2.2.1. 적용 시험 공정 개략도

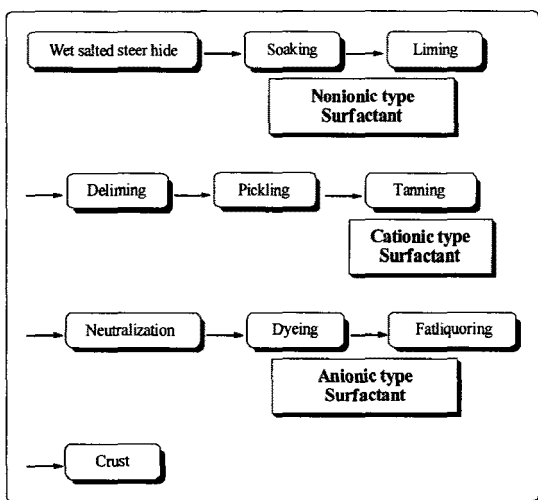
현재 피혁가공 공정에서 범용적으로 적용되고 있는 원료피(steer hide)를 이용하여 내수성의 특성을 가지는 가죽 제품을 제조하기 위하여 피클 공정 이전에 개발된 불소계 비이온성 계면활성제를 적용 실험한 후, 제조된 lime pelt의 지방함량 및 칼슘 함량을 분석하였다. 탄닝 공정에 개발된 불소계 양이온성 계면활성제를 적용 실험한 후, 제조된 wet blue의 지방함량, 크롬함량, 열수축온도 그리고 물흡수율을 분석하고 아울러 가죽의 물성실험으로서 인장강도, 신장률, 인열강도, 파열강도, 내굴곡성, 그리고 유연도를 측정하여 불소계 양이온성 계면활성제가 탄닝 공정에서 미치는 영향을 검토하였다. 또한

개발된 음이온성 계면활성제를 탄닝 공정 후 염색, 가지 공정에 함량별 처리 실험 후 내수성 가죽제품의 제조시 나타낼 수 있는 효과를 확인하였다. 그리고 피혁가공 전 공정에 불소계 계면활성제를 적용하여 각 공정에서의 크롬 절감효과 및 BOD, COD의 감소 효과를 확인하였다.

2.2.2. 합성된 계면활성제의 피혁 적용 공정

개발된 비이온성 계면활성제 (nonionic surfactant) type 3이 pickle 이전 공정에서 미치는 영향을 확인하기 위하여 Table 8에 나타난 범용적으로 사용되는 합리적인 recipe로 적용시험을 실시하였다.

개발된 양이온성 계면활성제(cationic surfactant) type 6이 tanning 공정에 미치는 영향을 확인하기 위하여 Table 9에 나타내어진 범용적으로 사용되고 있으며 합리적인 recipe로 적용시험을 실시하였다.



Scheme 4. Application of the synthesized surfactant.

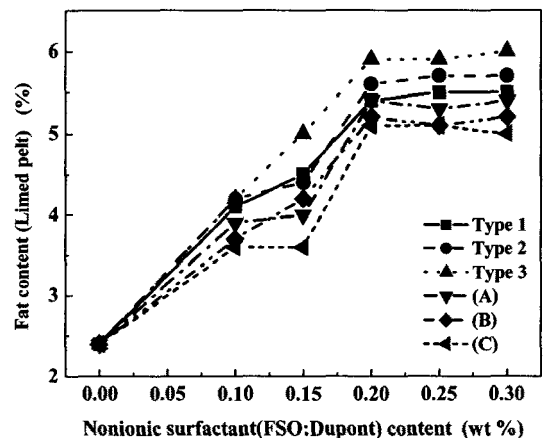


Figure 7. Fat content of limed pelt. (A) Nonionic surfactant (FSO, Dupont) - NaHS (liming process), (B) Nonionic surfactant (FSO, Dupont) - Ca(OH)<sub>2</sub> (liming process), (C) Ca(OH)<sub>2</sub> - Nonionic surfactant (FSO, Dupont) (liming process).

**Table 8. Application of synthesized nonionic-type surfactant**

Process	%	Chemicals	Temp.	pH	Time
Presoaking	300	Water	20~30°C	-	-
	0.2	Nonionic type 3	-	-	-
	0.3	Wetting agent	-	7~8	Rest 60 min/ Run 60 min
<i>Drain and Rinse</i>					
Main soaking	300	Water	20~30°C	-	-
	0.3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	-	-
	0.2	Nonionic type 3	-	-	-
	0.1	Bactericide	-	7~8	Run 30 min/ Rest 30 min, x3
<i>Drain</i>					
Liming	250	Water	20~30°C	-	-
	0.2	Nonionic type 3	-	-	-
	0.9	NaHS	-	10.5~1 1.5	Run 30 min/ Rest 30 min
	0.8	Na <sub>2</sub> S	-	-	10 min
	0.3	Unhairing assistant agent	-	-	Run 20 min/ Rest 20 min, x2
	1	Ca(OH) <sub>2</sub>	-	-	Run 20 min/ Rest 20 min, x2
	0.6	Na <sub>2</sub> S	-	-	-
	2	Ca(OH) <sub>2</sub>	-	12~13	Run 20 min/ Rest 20 min, x2
<i>Drain</i>					
Reliming	250	Water	20~30°C	-	Run 20 min/ Rest 20 min, x4
	2	Ca(OH) <sub>2</sub>	-	-	"
	0.1	Slip agent	-	-	"
Deliming	200	Water	30~35°C	-	-
	2	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-	-	-
Bating	0.3	Lactic acid	-	-	Run 20 min
	0.8	Bating agent	-	7.5~8.5	Run 60 min
<i>Drain and Rinse</i>					
Pickling	150	Water	18~20°C	-	-
	7	NaCl	-	-	Run 10 min
	0.4	HCOOH (1:10)	-	3.0~4.4	Run 20 min
	0.5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:10)	-	2.8~3.2	Run 120 min
<i>Overnight</i>					

**Table 9. Application of synthesized cationic-type surfactant**

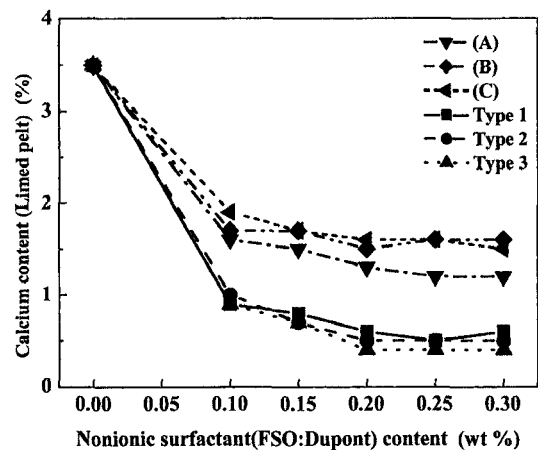
Process	%	Chemicals	Temp.	pH	Time
Tanning	0.15	Cationic type 6	20°C	2.2~2.3	60 min
	3	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	60 min
	4	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	60 min
	0.3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	30°C	-	20 min
	0.3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	-	20 min
	0.3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	-	-	20 min
	0.4	NaHCO <sub>3</sub>	-	-	60 min
				3.7~3.8	8 hr

개발된 음이온성 계면활성제 (anionic surfactant) type 1이 tanning 이후 공정에서 미치는 영향을 확인하기 위하여 Table 10에 나타내어진 범용적으로 사용되고 있으며 합리적인 recipe로 적용시험을 실시하였다.

2.2.3. 비이온성 계면활성제의 투입 순서에 따른 영향 및 적용

비이온성 계면활성제의 투입순서에 따른 영향 및 제조된 계면활성제의 피혁공정 제조시 지방 함량과 칼슘 함량의 결과를 Figure 7과 Figure 8에 나타내었다.

Types 1-3은 개발된 각 type의 비이온성 계면활성제를 피혁공정에 적용한 것이다. FSO(Dupont)를 liming 과정에 적용한 후 지방함량, Ca 함량의 측정결과에서 liming 과정의 NaHS 투입 이전에 비이온성 계면활성제인 FSO를 0.2% 적용한 경우가 가장 높은 지방함량과 칼슘 함량을 나타내었다. 이는 liming 공정 초반에 계면활성제가 투입되어 결합력 증가의 환경을 조성하기 때문인 것으로 추정된다. 개발된 비이온성 계면활성제를 적용해 본 결과 type 3의 계면활성제 0.2%의 적용시 지방



**Figure 8. Calcium content of limed pelt. (A) Nonionic surfactant (FSO, Dupont) - NaHS (liming process), (B) Nonionic surfactant (FSO, Dupont) - Ca(OH)<sub>2</sub> (liming process), (C) Ca(OH)<sub>2</sub> - Nonionic surfactant (FSO, Dupont) (liming process). (B) H<sub>2</sub> onic**

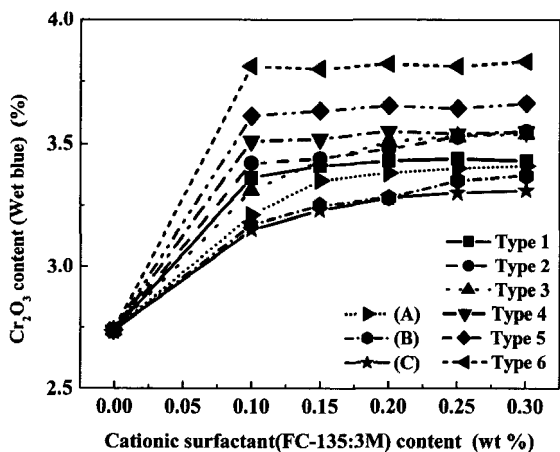
**Table 10. Application of synthesized anionic-type surfactant**

Process	%	Chemicals	Temp.	pH	Time
Pre-tanning	100	Water	40°C		
	1	Glutaraldehyde tanning agent			20 min
Neutralizing	1	HCOONa			10 min
	0.5	NaHCO <sub>3</sub>		5.0~5.5	1/2 x 20 min
<i>Drain and Rinse</i>					
Re-tanning	100	Water	50°C		
	6	Water-proofing acrylic syntan			60 min
Dyeing	0.2	Anionic type 1			20 min
	4	Dyestuff			60 min
	0.5	HCOOH (1:10)		3.6~3.8	20 min
<i>Drain and Rinse</i>					
Fat liquoring	100	Water	50°C		
	10	Water-proofing fat liquor			60 min
	0.5	HCOOH (1:10)		3.6~4.0	10 min
<i>Drain and Rinse</i>					
Capping	100	Water	50°C		
	2	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			30 min
<i>Drain and Rinse</i>					

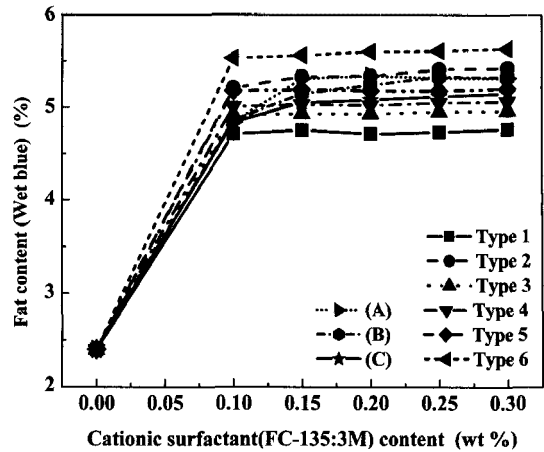
함량과 칼슘 함량에서 최적의 결과를 나타내었다.

2.2.4. 양이온성 계면활성제의 투입 순서에 따른 영향 및 적용

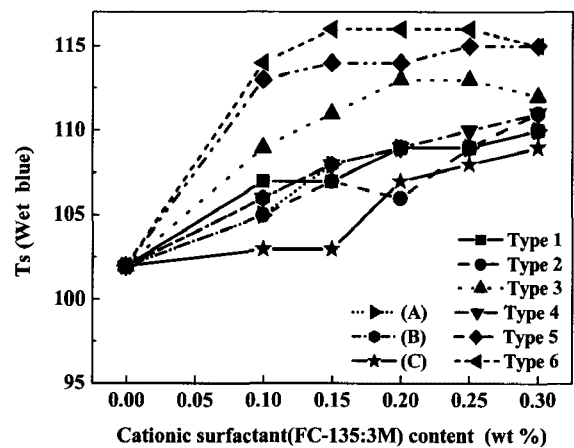
양이온 계면활성제의 투입순서에 따른 영향 및 제조된 계면활성제의 피혁공정 제조시 지방 함량, 크롬 함량, 열수축온도 그리고 물흡수율의 결과를 Figures 9~12에 나타내었다. Type



**Figure 9. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content of wet blue. (A) Cationic surfactant (FC-135, 3M) - Cr powder - Cr powder, (B) Cr powder - Cationic surfactant (FC-135, 3M) - Cr powder, (C) Cr powder - Cr powder - Cationic surfactant (FC-135, 3M).**



**Figure 10. Fat content of wet blue. (A) Cationic surfactant(FC-135, 3M) - Cr powder - Cr powder, (B) Cr powder - Cationic surfactant (FC-135, 3M) - Cr powder, (C) Cr powder - Cr powder - Cationic surfactant(FC-135, 3M).**



**Figure 11. Ts(shrinkage temperature) of wet blue. (A) Cationic surfactant (FC-135, 3M) - Cr powder - Cr powder, (B) Cr powder - Cationic surfactant (FC-135, 3M) - Cr powder, (C) Cr powder - Cr powder - Cationic surfactant (FC-135, 3M).**

1~6은 개발된 양이온성 계면활성제 각각의 type을 피혁 공정에 적용한 것이다. FC-135(3M)를 탄닝 공정에 적용 후 화학분석의 측정 결과에서 탄닝 과정의 크롬 파우더 투입 이전에 양이온 계면활성제인 FC-135 0.15%를 적용한 경우가 가장 높은 결과를 나타내었다. 개발된 양이온성 계면활성제를 적용해 본 결과 type 6의 계면활성제가 0.1% 적용된 결과가 wet blue의 화학 분석결과에서 가장 높게 나타내었다. 불소계 계면활성제의 분산, 침투 정도는 wet blue의 크롬함량과 분포도에 영향을 미치므로 계면활성제의 침투 및 결합이 좋아 유지분 함량이 낮은 wet blue의 경우에 크롬 함량이 높게 나타났으며, 이는 열수축온도의 경우와도 일치한다.

2.2.5. 음이온성 계면활성제 투입 순서에 따른 영향 및 적용

음이온 계면활성제의 투입순서에 따른 영향 및 제조된 계면



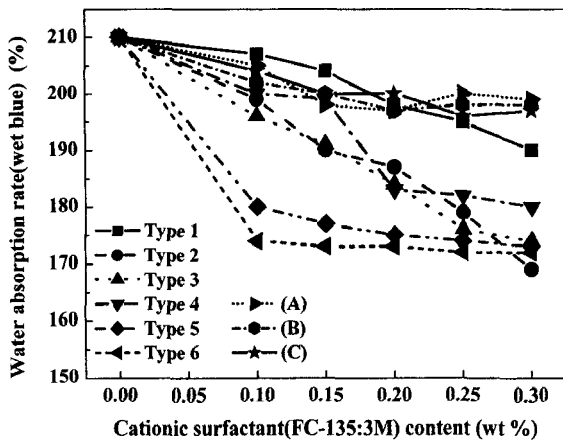


Figure 12. Water absorption rate of wet blue. (A) Cationic surfactant (FC-135, 3M) - Cr powder - Cr powder, (B) Cr powder - Cationic surfactant (FC-135, 3M) - Cr powder, (C) Cr powder - Cr powder - Cationic surfactant (FC-135, 3M).

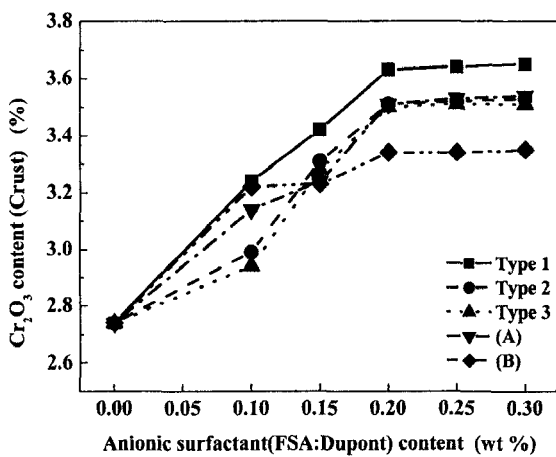


Figure 13. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content of crust. (A) Anionic surfactant (FSA, Dupont) - Dyeing, (B) Dyeing - Anionic surfactant (FSA, Dupont).

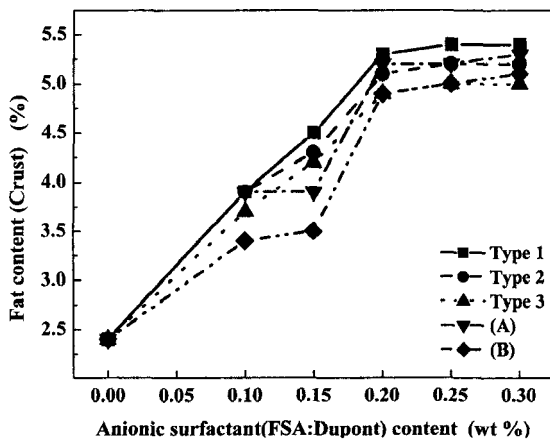


Figure 14. Fat content of crust. (A) Anionic surfactant (FSA, Dupont) - Dyeing, (B) Dyeing - Anionic surfactant (FSA, Dupont).

Table 11. Chemical analysis data with and without surfactants

	Heat Shrinkage Temperature (°C)	Fat Content (%)	Water Absorption (%)	Chrome Content (%)
No surfactant applied	102	2.40	210	2.74
Surfactant applied				
Nonionic type	116	5.64	168	3.94
Cationic type				
Anionic type				
Improvement (%)	13.7	135	20	43.8

활성제의 피혁공정 제조 시 지방 함량, 크롬 함량 그리고 열수 축온도 결과를 Figures 13~15에 나타내었다. Types 1-3은 개발된 음이온 계면활성제 각각의 type을 피혁 공정에 적용한 것이다. FSA(Dupont)를 탄닝 이후 공정에 적용 후 화학분석의 측정 결과에서 dyeing 공정 이전에 FSA를 0.2% 적용한 경우가 열수축온도, 지방함량, 그리고 크롬 함량에서 가장 높은 결과를 나타냈다. 이는 dyeing 공정 이전에 계면활성제가 투입되어 염료의 결합력을 증가시키는 환경을 조성하기 때문인 것으로 추정된다. 개발된 음이온성 계면활성제를 적용해 본 결과 type 1의 surfactant가 0.2% 적용시 결과가 crust의 화학 분석결과에서 가장 높게 나타났다.

### 2.3. 제조된 계면활성제 적용에 따른 개선 효과

#### 2.3.1. 화학분석

제조된 비이온, 양이온 그리고 음이온 계면활성제의 비적용 시와 적용 시의 화학분석결과 계면활성제를 적용한 경우에는 열수축온도 13.7%, 지방함량 135%, 물흡수율 20% 그리고 크롬 함량 43.8%의 개선 효과가 나타났다. 이는 각각의 공정 단계에서 사용된 계면활성제가 흡착력, 분산력 및 결합력을 증가시켜 계면활성제의 비적용 시와 비교 시 화학분석 결과가 향상되기

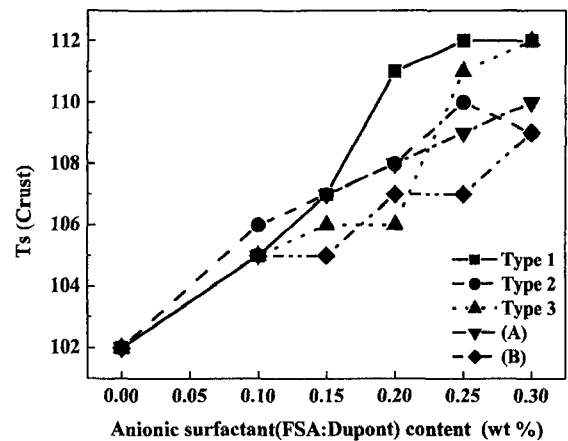


Figure 15. Ts of crust. (A) Anionic surfactant (FSA, Dupont) - Dyeing, (B) Dyeing - Anionic surfactant (FSA, Dupont).

**Table 12. Physical properties with and without surfactants**

	Tensile Strength (Kg/mm <sup>2</sup> )	Elongation Rate (%)	Tear Strength (Kg/mm)	Bursting Strength (Kg)	Flexibility Test (Flex)	Softness Test (mgf)
No surfactant applied	0.7	15	0.80	9	75,000	2,500
Surfactant applied Nonionic type Cationic type Anionic type	1.6	47	1.12	13	85,000	1,900
Improvement (%)	129	213	40	44.4	13.3	24

**Table 13. Environment improvement effect with and without surfactants**

	Chrome Content of Wastewater (mg/l)	BOD (ppm)	COD (ppm)
No surfactant applied	7,200	7,500	2,20
Surfactant applied Nonionic type Cationic type Anionic type	5,880	5,959	1,81
Improvement (%)	22.4	21	21.5

때문인 것으로 생각된다.

**2.3.2. 물성시험**

제조된 비이온, 양이온, 그리고 음이온 계면활성제의 비적용 시와 적용 시의 crust 물성시험 결과 인장강도 129%, 신장률 213%, 인열강도 40%, 파괴강도 44.4%, 내굴곡성 13.3%, 그리고 유연도 24%의 개선효과가 나타났다. 합성된 계면활성제가 적용된 crust는 화학적인 물성뿐만 아니라 물리적인 성질도 향상됨을 확인할 수 있었다. 이는 불소계 계면활성제의 낮은 표면장력에 기인하는 결합력의 증가로 인해 혁섬유들이 치밀한 결합을 이루고 있기 때문으로 판단된다.

**2.3.3. 폐수의 크롬함량 및 BOD, COD**

화학분석, 물성시험 결과의 향상뿐만 아니라 계면활성제의 적용 후에는 폐수의 크롬함량 22.4%, BOD 21%, 그리고 COD 21.5%의 개선효과가 나타났다. 이는 합성된 계면활성제가 crust에 적용된 피혁약품들의 흡착률을 향상시켜 폐수의 크롬함량, BOD, 그리고 COD의 개선효과가 나타나는 것으로 판단된다. 이로써 피혁 적용 공정에서의 원가절감, crust의 내오염성, 내구성 그리고 내수성 등이 개선될 수 있다.

**3. 결 론**

과불소 하이드록시 알킬유도체를 응용하여 피혁 원단 가공 시 침투 및 결합력 향상으로 견뢰도를 증진시켜 배액의 오염 부하를 감소시킴과 동시에 기름, 흙, 먼지, 화공약품 등에 의해

쉽게 더럽혀지지 않으며, 또한 표면에 일부 오염물질을 제거 할 수 있는 특성을 갖춘 불소계 공정처리제의 실용화 합성기술 및 적용 공정개발을 목표로 불소화 알킬알코올(F.A.)을 원료로 하여 피혁의 각 공정에서 사용되어 크롬절감 효과 및 BOD, COD 함량을 줄일 수 있는 비이온성, 양이온성 그리고 음이온성 계면활성제를 개발하였다.

각각의 계면활성제에서 pH, HLB, 이온특성시험, 수율 그리고 순도 등을 조사하여 최적조건의 불소계 계면활성제를 개발하여 이를 피혁공정에 적용하였다. 크롬 함량, 지방 함량, 열수 축온도(Ts), 물흡수율, 그리고 물성시험인 인장강도, 신장률, 인열강도 파괴강도, 내굴곡성, 유연도 테스트를 거쳐 불소계 계면활성제가 적용될 수 있는 최적의 합성법을 적용한 결과 20% 이상의 배액 크롬 절감효과를 확인할 수 있었으며, BOD, COD 테스트에서는 20% 이상의 함량이 줄어드는 것을 확인할 수 있었다. 또한 계면활성제 적용 시 생산원가의 증가가 나타나지만, 폐수처리비용 및 BOD, COD 처리비용의 절감효과 및 화학분석, 물리시험에서 향상된 결과가 나타나므로 피혁공정에 적용이 가능함을 확인하였다. 또한 유기 불소화합물 및 함불소수지를 응용한 피혁소재는 제조공정에서 오염부하를 저감시키는 청정공정의 진행뿐만 아니라 기능적 측면에서도 차세대의 천연 피혁소재로서 원단의 고급화 및 고기능화로의 경향에 부합하는 신소재로 활용 가능함을 예상할 수 있다.

**감 사**

본 논문은 지식경제부 한국생산기술연구원에서 시행한 청정생산기술개발사업의 일환으로 수행되고 있으며 이에 감사드립니다.

**참고문헌**

1. Chernik, G. G., "Phase Studies of Surfactant-Water Systems," *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.*, **4**, 381-390 (2000).
2. Abe, M., "Synthesis and Applications of Surfactants Containing Fluorine," *Curr. Opin. Colloid Interf. Sci.*, **4**, 354-356 (1999).
3. Cha, C. S., and Zu, Y. B., "Behavior of Perfluorinated Surfactants at the Electrode/Solution Interface," *Langmuir*,

- 14, 6280-6282 (1998).
4. Fujimoto, T., *New Introduction to Surface Active Agents*, 1st ed., Sanyo Chemical Industries, Ltd., Kyoto, 1985, pp. 65-75.
  5. Laschewsky, A., Wattebled, L., and Arotcarena, M., "Synthesis and Properties of Cationic Oligomeric Surfactants," *Langmuir*, **21**, 7170-7179 (2005).
  6. Banno, T., Toshima, K., Kawada, K., and Matsumura, S. "Synthesis and Properties of Biodegradable and Chemically Recyclable Cationic Surfactants Containing Carbonate Linkages," *J. Oleo Sci.*, **56**(9), 93-499 (2007).
  7. Fujimoto, T., *New Introduction to Surface Active Agents*, 1st ed., Sanyo Chemical Industries, Ltd., Kyoto, 1985, pp.36-59.