

최종보고서

신발용 고기능성 피혁소재의 제조기술개발

A Study on the Development of High Performance
Leather for Footwear Uppers

연구기관

한국신발연구소

과학기술처

이 해리서는

약백 임니다

제 출 문

과학기술처 장관 귀하

본 보고서를 "신발용 고기능성 피혁소재의 제조기술개발" 과제
의 최종 보고서로 제출합니다.

1994. 9.

주관연구기관명 : 한국신발연구소

총괄연구책임자 : 민 병 욱

연구 원 : 김 원 주

백 인 규

김 상 철

박 찬 현

신 수 범

협동연구기관명 : (주) 남 청

협동연구책임자 : 전 성 권

요 약 문

I. 제목

신발용 고기능성 피혁소재의 제조기술개발

II. 연구 개발의 목적 및 중요성

우리나라의 피혁산업은 연간 약 10억불 이상의 원피를 수입하여 신발, 의류, 가방 및 가구등 혁제품의 원재료가 되는 피혁원단을 제조하고 있으며 또한 이들 혁제품의 수출액이 연간 약 60억불에 달할 정도로 대규모 수출산업으로 위치해 있다. 따라서 피혁은 우리나라의 수출 증진에 기여하는 바가 매우 큰 소재라고 할 수 있으나 소위 피혁 공업 선진국이라고 일컫는 이태리, 일본, 미국 등에서 생산되는 피혁소재와 비교해 볼 때 품질면에서 열위를 면치 못하고 있는 실정이다.

최근들어 수출 경기 악화로 우리나라에서 생산되는 각종 피혁제품의 수출이 급격히 줄어들고 있으며 개발도상국들의 강력한 추격속에 피혁 제조업계와 혁제품 제조업계는 불황을 헤쳐나가기 위해 다각도로 자구책을 강구하고 있으나 무엇보다 우선적으로 해결해야 할 과제는 기술개발을 통한 품질 고급화가 아닐 수 없다.

특히 혁제품운동화 및 혁제품 의류등 각종 피혁제품의 품질은 원재료인 피혁의 품질에 의해 크게 좌우되기 때문에 피혁 가공 기술의 개발로 피혁소재의 품질을 선진국 수준으로 향상시킬 필요성이 강력하게 요청되고 있다.

최근 피혁 공업 선진국에서는 섬유 가공 분야에서 적용되어온 방수 처리 기술을 도입하여 방수효과가 뛰어난 피혁 소재를 개발함으로써 다양한 혁제품에 이용하고 있는 것으로 알려져 있다.

이에 따라 본 과제의 2차년도 연구는 1차년도에 실시한 내세탁성 피혁소재의 제조 기술 개발 결과를 바탕으로 피혁 제조 공정중에 방수용 Chemical 의 적절한 활용을 통해 물에 대한 내성이 뛰어난 신발용 고기능성 피혁소재의 제조기술개발을 목표로 하여 실시하였다.

III. 연구 개발의 내용 및 범위

본 연구에서는 피혁에 우수한 방수 효과를 부여하기 위해 제혁 공정중 주로 염색공정 및 완성공정에서 여러 종류의 방수 Chemical 에 대한 적용 실험을 실시하였으며 또한 피혁소재의 다양화를 위해 Crust leather, Nubuck leather 및 Full grain leather 등 3종류의 피혁소재에 대해서 방수 처리 실험을 하였다.

공 정	연구 개발 내용 및 범위
염색 공정	<ul style="list-style-type: none"> ○ 방수 Chemical 의 종류별 적용 실험 <ul style="list-style-type: none"> - Hydrophobic acrylic syntan - Waterproofing fatliquor - Alkenyl succinic acid - Capping agent - Silicone emulsion - Fluorocarbon chemical ○ 피혁 종류별 최적 처리 조건 확립 <ul style="list-style-type: none"> - Crust leather - Nubuck leather - Full grain leather
완성 공정	<ul style="list-style-type: none"> ○ 표면의 방수 효과를 위한 처리 방법 <ul style="list-style-type: none"> - Silicone 계 약품의 처리 - Fluorocarbon 계 약품의 처리 ○ Film 의 물성 증대를 위한 도장 방법 <ul style="list-style-type: none"> - Spray method - Pad method - Roll coat method ○ 피혁 종류별 최적 처리 조건 확립 <ul style="list-style-type: none"> - Crust leather - Nubuck leather - Full grain leather

IV. 연구 개발 결과 및 활용에 대한 건의

1. 연구 개발 결과

가. 염색공정에서 일반 Acrylic syntan 과 Sulfated fatliquor 대신 Hydrophobic acrylic syntan 및 Phosphated fatliquor 를 처리함으로써 방수효과가 크게 향상되는 것으로 나타났다.

나. 염색공정에서 Hydrophobic acrylic syntan 및 Phosphated fatliquor 를 처리한 다음 Capping agent 와 함께 Silicone emulsion 또는 Fluorocarbon chemical 을 처리한 결과 동적 방수도 (Dynamic waterproofness)는 16,000회 이상, 물흡수도 (Water absorption rate)는 40% 이하로 나타났다.

다. 염색공정에서 Hydrophobic acrylic syntan, Phosphated fatliquor, Capping agent 또는 Silicone emulsion 을 처리한 다음 완성공정에서 Silicone 또는 Fluorocarbon chemical 을 처리한 결과 동적방수도는 16,000 - 18,000회, 물흡수도는 35% 내외로 나타났다.

라. 완성공정에서 Aziridine 계 Crosslinker 를 처리한 결과 동적방수도가 50,000회 이상, 물흡수도가 40% 이하로 나타났으며 또한 내굴곡성, 내마모성등 Finish film 의 물성이 향상됨을 알 수 있었다.

다. Finish film 의 물성 증대를 위해 염색 공정에서 Hydrophobic acrylic syntan 과 함께 Phosphated fatliquor 의 사용량을 감소시켜 처리한 다음 완성공정을 실시한 결과 Finish film 의 물성이 증대되었다.

2. 활용에 대한 건의

본 연구에 의해 개발된 물에 대한 내성이 뛰어난 Waterproofing leather 는 1차년도에서 개발된 Washable leather 와 함께 앞으로 혁제 운동화의 원재료로서 활용할 경우 이들 피혁의 기능적인 특성으로 인해 품질 고급화가 가능할 것으로 판단된다.

또한 Washable leather 및 Waterproofing leather 의 용도를 넓혀 타 혁 제품에 적용할 경우 더욱 고부가가치의 제품을 생산할 수 있을 것으로 여겨진다.

다만 본 연구 결과는 실험실 내에서 얻어진 결과이므로 생산현장에 적용하기 위해서는 Field test 등을 거쳐 대량 생산 체제에 적합한 기술로 발전시켜 나가는 것이 필요하며 이를 위해서는 생산 기술개발을 위한 지속적인 연구 지원이 요구된다.

SUMMARY

I. Subject

A study on the development of high performance leather for footwear uppers.

II. Object and Importance

From the early stages of Korea's economic growth the leather and its goods industries have contributed significantly to the nation's export figures, employment levels and the improvement of balance of payments. The export value of the whole industries had once reached to US\$6 billion in 1990.

However, the industries have been suffering from substantial decline in export and deteriorated profitability because of sharply rising labour costs, keen competition posed by newly emerging competitors including China and other Asian countries, and raw material price instability. The industry circles are, thus, endeavoring to weather these adverse environments from various angles. The solution should be, therefore, found in elevating the level of leather quality to that of advanced countries such as Italy, Japan and so on in a country like Korea where the wages are already highly paid.

The quality of finished leathers (or leather fabrics) is certainly a critical factor influencing the quality of final goods such as athletic shoes, garments and etc.. For this reason our Institute is recently being strongly requested by the industries to develop the processing technology to the level of developed countries.

Recently, it is known that qualified waterproofing leather were developed in advanced countries and used as raw materials for various leather goods.

Accordingly the object of this study is to develop high performance leather for shoe by endowing with excellent waterproofing effect.

III. Methods and Scope

Development was conducted on applying various waterproofing chemicals to hide mainly in the process of dyeing and finishing to endow the leather with excellent waterproofing effect.

Three kinds of leather, crust leather, nubuck leather and full grain leather were used as the materials for the experiment of waterproofing treatment

Process	Method and Scope
Dyeing process	<ul style="list-style-type: none"> ○ Applying various kinds of waterproofing chemicals to hide <ul style="list-style-type: none"> - Hydrophobic acrylic syntan - Waterproofing fatliquor - Alkenyl succinic acid - Capping agent - Silicone emulsion - Fluorocarbon chemical ○ Establishing the optimum process according to the leather kind <ul style="list-style-type: none"> - Crust leather - Nubuck leather - Full grain leather
Finishing process	<ul style="list-style-type: none"> ○ Treating method for endowing the leather surface with waterproofing effect <ul style="list-style-type: none"> - Silicone - Fluorocarbon chemical ○ Coating method for improving the physical properties of finish film <ul style="list-style-type: none"> - Spray method - Pad method - Roll coat method ○ Establishing the optimum process according to the leather kind <ul style="list-style-type: none"> - Crust leather - Nubuck leather - Full grain leather

IV. Results

- Waterproofness of leather was greatly improved by applying hydrophobic acrylic syntan and phosphated fatliquor instead of conventional acrylic syntan and sulfated fatliquor in the dyeing process.
- It was shown that applying capping agent, silicone emulsion and fluorocarbon in the dyeing process resulted in excellent waterproofness, that is, over 16,000 cycles at maeser flexes and less 40% at water absorption rate.
- It was also shown that applying hydrophobic acrylic syntan, phosphated fatliquor, capping agent or silicone emulsion in the dyeing process and applying silicone or fluorocarbon in the finishing process resulted in excellent waterproofness, that is, 16,000 to 18,000 cycles at maeser flexes and about 35% at water absorption rate.
- It was found out that applying aziridine as a crosslinker in the finishing proces improved not only waterproofness but also physical properties of finish film such as flex endurance and abrasion endurance etc..

- Physical properties of finish film was greatly improved by decreasing the amount of hydrophobic acrylic syntan and phosphated fatliquor applied in the dyeing process and running the proper finishing process.

CONTENTS

Chapt. 1. Introduction	19
Chapt. 2. Definition of waterproof	24
Part 1. Concept of waterproof	24
Part 2. Waterproofing chemicals	28
Chapt. 3. Development of waterproofing leather	33
Part 1. Dyeing process	33
1. Raw materials	33
2. Experimental chemicals and equipments	34
A. Experimental chemicals	34
B. Experimental equipments	35
3. Measurement of physical properties	36
A. Dynamic waterproofness	36
B. Water absorption test	37
C. Oil test	38
D. Water / IPA test	39
E. Physical strength test	40
F. Water vapour permeability test	41

4. Methods and Results	43
A. Treatment of Hydrophobic acrylic syntan	43
B. Treatment of Waterproofing fatliquor	56
C. Treatment of Alkenyl succinic acid	77
D. Treatment of Capping agent	85
E. Treatment of Silicone emulsion	94
F. Treatment of Fluorocarbon chemical	118
 Part 2. Finishing process	 139
1. Raw materials	139
2. Experimental chemicals and equipments	140
A. Experimental chemicals	140
B. Experimental equipments	141
3. Measurement of physical properties	143
A. Flexibility test	143
B. Abrasion rate test	145
4. Methods and Results	146
A. Nubuck leather	146
a. Treatment of Silicone	148
b. Treatment of Fluorocarbon chemical	165
B. Full grain leather	179
a. Experiment of Finishing methods	180
b. Increment of Film strength	203

Parts 3. Summary	218
Chapt 4. Conclusions	220
Part 1. Preparations of Waterproofing full grain leather	221
1. Dyeing process	221
2. Finishing process	226
Part 2. Preparations of Waterproofing nubuck leather	232
1. Dyeing process	232
2. Finishing process	233
Part 3. Conclusions	237
Chapt 5. References	239

목 차

제 1 장 서론	19
제 2 장 방수의 정의	24
제 1 절 방수의 개념	24
제 2 절 방수 Chemicals	28
제 3 장 방수 피혁 제조기술개발	33
제 1 절 염색공정	33
1. 시료 채취	33
2. 실험 약품 및 실험 기기	34
가. 실험 약품	34
나. 실험 기기	35
3. 물성 측정	36
가. 동적방수도	36
나. 물흡수도	37
다. Oil test	38
라. Water / IPA test	39
마. 물리적 강도	40
바. 투습도	41

4. 실험 방법 및 결과	43
가. Hydrophobic acrylic syntan 의 적용	43
나. Waterproofing fatliquor 의 적용	56
다. Alkenyl succinic acid 의 적용	77
라. Capping agent 의 적용	85
마. Silicone emulsion 의 적용	44
바. Fluorocarbon chemical 의 적용	118
제 2 절 완성공정	139
1. 시료 채취	139
2. 실험 약품 및 실험 기기	140
가. 실험 약품	140
나. 실험 기기	141
3. 물성측정	143
가. 내굴곡성	143
나. 내마모성	145
4. 실험 방법 및 결과	146
가. Nubuck leather	146
(1) Silicone 의 처리	148
(2) Fluorocarbon chemical 의 처리	165
나. Full grain leather	179
(1) Finishing 기법에 따른 실험	180
(2) Film 의 물성 증대 실험	203

제 3 절	결과 요약	218
제 4 장	결 론	220
제 1 절	Waterproofing full grain leather 의 제조	221
1.	염색공정	221
2.	완성공정	226
제 2 절	Waterproofing nubuck leather 의 제조	232
1.	염색공정	232
2.	완성공정	233
제 3 절	결 론	237
제 5 장	참고문헌	239

제 1 장 서 론

국내 신발 산업은 1960년대에 처음 수출을 시작한 이래 저임금과 풍부한 노동력을 바탕으로 1990년도까지 꾸준히 급성장하여 1990년에는 생산량에 있어서 연간 6억족의 Capacity 를 보유하고 있었고 수출 금액도 43억불에 달하여 수출 규모면에서 세계 제 3위를 차지하였다.

그러나 신발 산업은 1990년을 기점으로 하여 생산성 증가를 넘어서는 높은 임금 상승으로 원가 상승 압력이 가중되었고, OEM 수출 방식의 한계성, 대외적으로는 세계 경기의 침체와 함께 국내 신발산업의 주시장인 미국 경기 회복의 지연, 인도네시아·태국·중국등 저임금을 무기로 하는 후발 개발 도상국의 추격으로 인해 수출 물량이 조금씩 줄어들기 시작하였다.

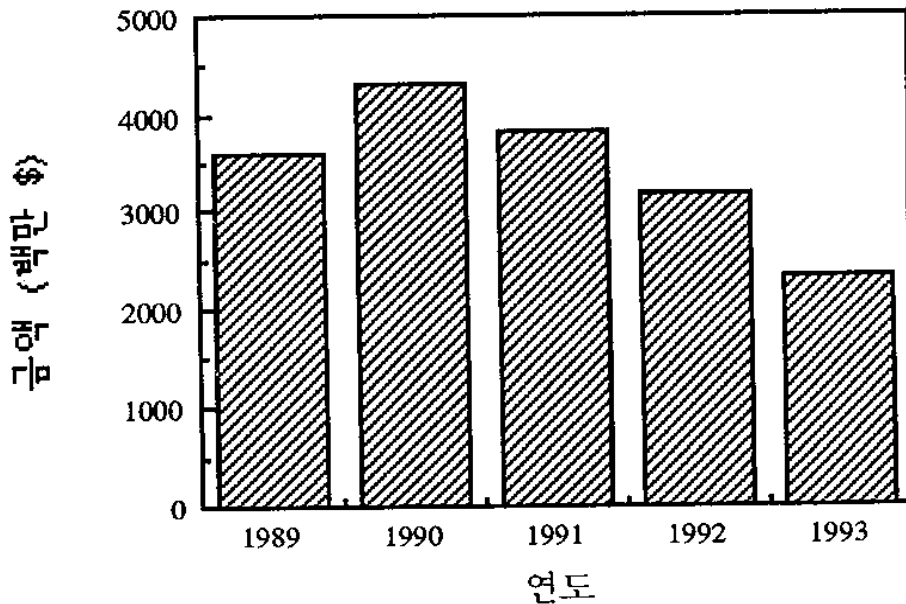


Fig. 1. 연도별 신발 수출 현황
자료 : 한국무역 협회

또한 이와같은 상황속에서 1991년 이후부터는 국내 대규모 신발 업체등 신발 관련 휴폐업 업체수가 점차 늘어나 신발 업계 사정이 날로 악화되는 실정에 있다.

따라서 이러한 신발 산업이 당면해 있는 어려움을 극복하기 위해서는 수출 시장 및 수출 구조의 다변화, OEM 수출 방식에서 탈피하여 자체 상표를 개발하여야 할 것으로 보이며 이와 아울러 끊임없는 연구 및 기술 개발 투자가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

한편 국내에서 수출하고 있는 여러가지 신발 품목중 가장 큰 비중을 차지하는 것이 혁제 운동화로서 앞으로 국내 신발산업이 더욱 활성화 되기 위해서는 혁제 운동화의 고급화를 위해 새로운 신소재 개발이 이루어져야 할 것으로 보인다.

혁제 운동화에 이용되는 재료로는 피혁, 합성수지, 플라스틱, 고무등 여러가지가 있으나 이중 재료비의 50-60%를 차지하는 것이 피혁으로써 피혁의 품질이 제품의 품질에 있어서 결정적인 요소로 작용하고 있다.

국내 피혁산업은 1960년대 혁화용 피혁 생산을 위주로 한 내수 산업 형태로 발전하여 1970년대에는 선진국에서 공해 문제 및 노동력 확보의 어려움등으로 사양화 되면서 점차 국내 피혁산업은 내수 산업에서 수출 산업으로 변환됨으로써 크게 발전하였다.

이후 1980년대에는 피혁 제품의 수출이 증가되면서 연간 20%의 고도성장으로 수출 유망 산업으로 부상하였으며 또한 연간 원피 수입량 및 피혁 생산량에 있어서도 세계 선두 대열에 위치하였다.

Table 1. 연도별 원료피 수입 통계

연 도	원 료 피	
	금 액 (백만 \$)	수 량 (천매)
1985	310	13,301
1986	528	21,001
1987	807	34,805
1988	976	28,208
1989	1,052	30,308
1990	1,192	30,609
1991	1,004	34,640
1992	903	30,069
1993	881	39,100

자료 : 한국피혁공업협동조합

그러나 1990년대 이후 국내 피혁산업은 단기업주의 소극적 경영, 기술개발에 대한 투자의 부족, 임금 상승등의 요인으로 인해 점차 침체 산업으로 전락하였다.

특히 국내에서 생산되는 피혁은 이태리, 미국, 일본등 피혁 공업 선진국들의 피혁에 비해 품질, 디자인, 기술적인면등에서 뒤떨어지는 것으로 나타나 침체 국면인 국내 피혁산업의 활성화와 함께 피혁을 주요 재료로 하여 제조되는 혁제 운동화의 국제 경쟁력 강화를 위해서는 무엇보다 피혁선진국에서 제조되는 피혁과 동등한 수준의 고급 피혁 제조 기술 개발이 시급한 실정이다.

최근 피혁 선진국에서는 첨단 피혁소재로서 방수용 피혁, 내세탁성 피혁, 항균 방취 피혁, 난연성 피혁 등 여러가지 기능을 지닌 피혁 원단을 개발하여 혁제운동화에 이용함으로써 신발 제품을 더욱 고급화 시켜가는 추세에 있다. 그러나 국내에서는 피혁 가공기술의 낙후, R & D 투자의 미흡등으로 인해 이러한 고기능성 피혁소재의 생산이 이루어 지지 않음으로서 혁제 운동화의 고급화 역시 어려운 실정에 있다.

혁제 운동화의 주재료로 이용되고 있는 피혁은 발의 상태에 따른 순응성, 염·수분을 바깥으로 배출 시키는 호흡성, 원래의 모양을 유지하는 형태 안정성, 그리고 탄력성이 있어 쉽게 굴곡되는 유연성, 물에 쉽게 Wetting 되는 성질을 지닌 것으로 알려져 있다.

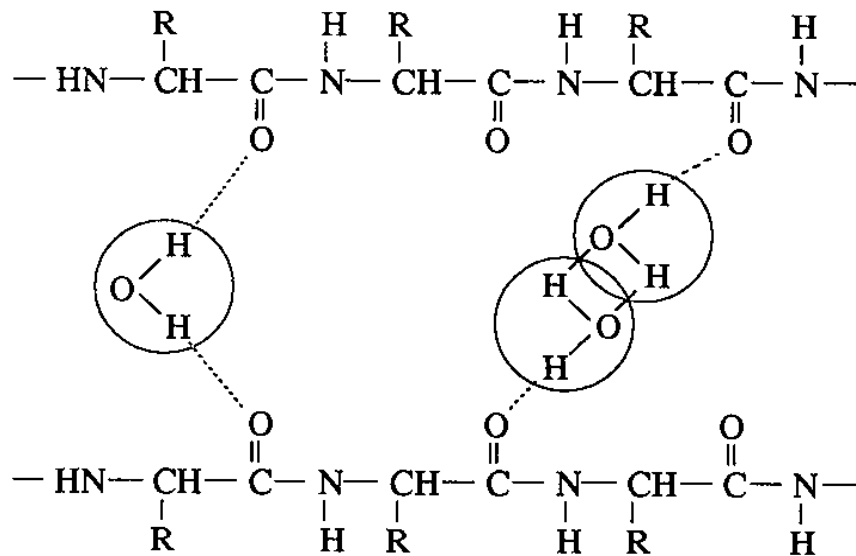


Fig. 2. Wettability of collagen

최근 피혁 선진국에서는 섬유 가공 분야에서만 적용되어 왔던 방수 처리 기술을 이용해 외부의 물이 피혁의 단백질 섬유 사이로 스며들지 않게 내수성을 부여하고 또한 내부에서 발생하는 땀성분은 쉽게 배출이 이루어지게 하는 새로운 방수성 피혁소재를 개발하여 고급 혁제 운동화에 적용하는 것으로 나타나 향후 이러한 피혁소재의 수요가 크게 늘어날 것으로 보인다.

따라서 본 연구에서는 섬유 가공 분야에서 적용되어온 여러가지 방수용 Chemical 및 기타 피혁용 방수 처리제등을 이용하여 피혁 제조 공정중에 적용함으로써 물에 대한 내성이 뛰어난 혁제 운동화용 방수성 피혁소재의 제조 기술 개발에 그 목적을 두었다.

Table 2. 기술 개발 목표

구 분	동 적 방 수 도		물 흡 수 도	
	국 내	외 국	국 내	외 국
현재 수준	5,000회 미만	15,000회 이상	70% 이상	50% 이상
개발 목표	15,000회 이상		50% 미만	

제 2 장 방수의 정의

제 1 절 방수의 개념

방수의 기법은 1900년도 초부터 섬유, 종이, 건축등에 다양하게 적용되기 시작하였으며 피혁에는 2차 대전 중 Combat boots에 이용되면서 점차 활성화되기 시작하였다.

최근에 와서는 소비자의 생활 수준 향상과 소비 형태의 다변화로 인해 Combat boots 뿐만 아니라 의류용 혁 및 Boat shoes, 등산화, 골프화용 피혁 등에도 방수성을 지닌 피혁이 요구되고 있다.

일반적으로 방수의 개념은 Water repellency, Water resistance, Waterproof 등으로 크게 3가지로 분류된다.

Table 3. 방수의 개념

Concept	Definition
Water repellency	The ability of a leather surface to resist wetting
Water resistance	The ability of a leather to resist absorption and transmission of Water
Waterproof	Leather will not transmit water through its cross section under any conditions

이들 3가지의 방수 개념중 Water repellency는 주로 가죽 표면에만 방수 효과가 부여된 것이며 Water resistance 및 Waterproof는 가죽 내부까지 방수성을 부여한 것으로 Water repellency 보다는 Water resistance, Waterproof 개념이 보다 큰 방수력을 나타낸다.

특히 현재 Shoe upper leather 에 있어서는 Water resistance 가 많이 요구되고 있는데 이때 Water resistance 를 부여할 경우 3가지 중요한 요소는 다음과 같다.

1. The water absorption characteristics under dynamic conditions
2. The water transmission characteristics under dynamic conditions - consideration being taken of both rate of penetration and time of first penetration
3. The durability of the property of resistance to water absorption and water transmisson

일반적으로 방수의 의미는 물이나 빗방울을 배척하고 인체에서 생성되는 땀은 배출하는 것이라 할 수 있다.

Fig. 3 에서 보는바와 같이 물이나 빗방울은 대부분 직경이 100-3000 μ 사이의 입자 크기를 나타내며 인체의 땀으로 부터 발생하는 수증기 입자의 직경은 약 0.0004 μ 정도로 작은 입자이다.

방수 처리된 피혁은 직경이 약 0.1 - 10 μ 인 수없이 많은 기공을 가지고 있기 때문에 직경이 큰 물이나 빗방울은 혁 내부로 침투가 어려우며 수증기 직경은 상대적으로 작기 때문에 쉽게 배출됨으로써 방수의 성질을 지니게 된다.

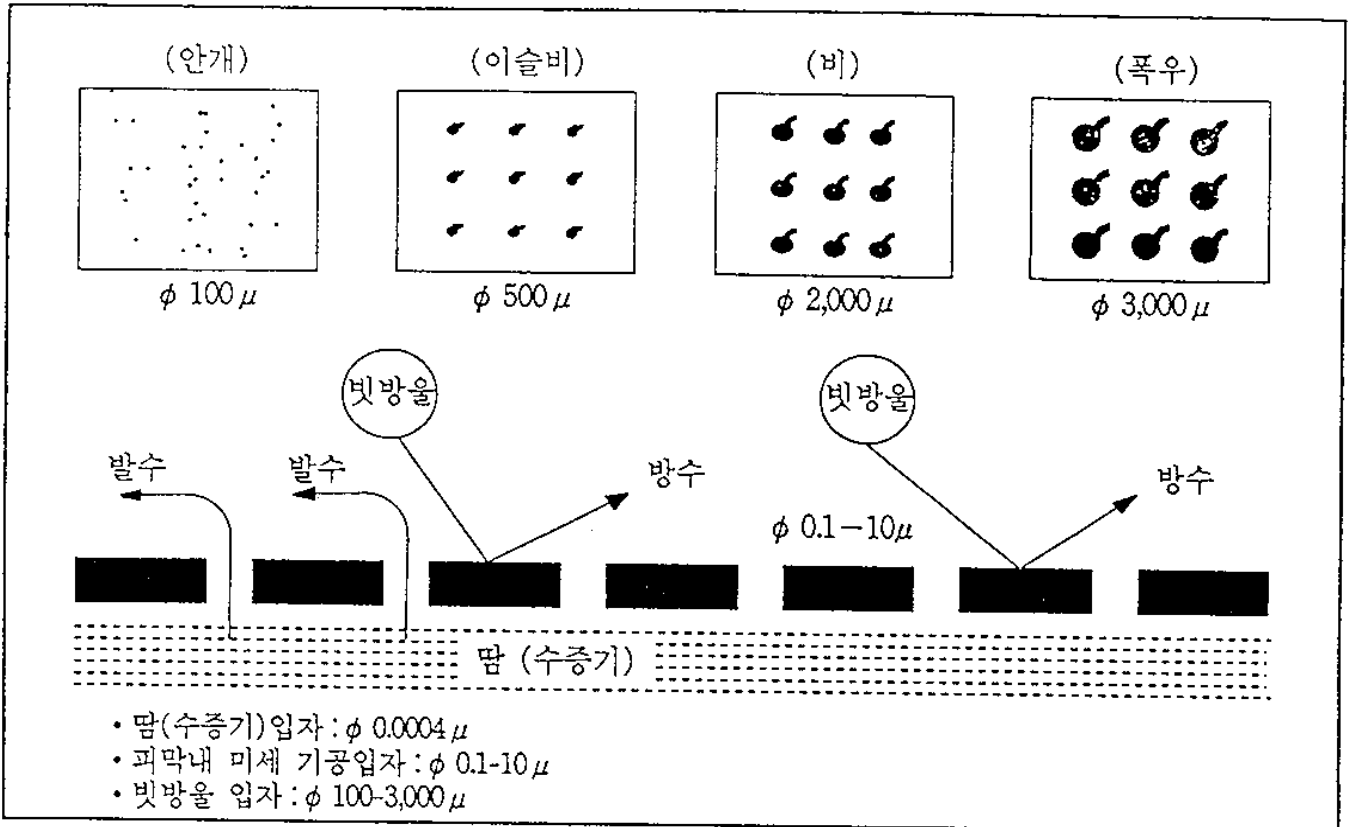
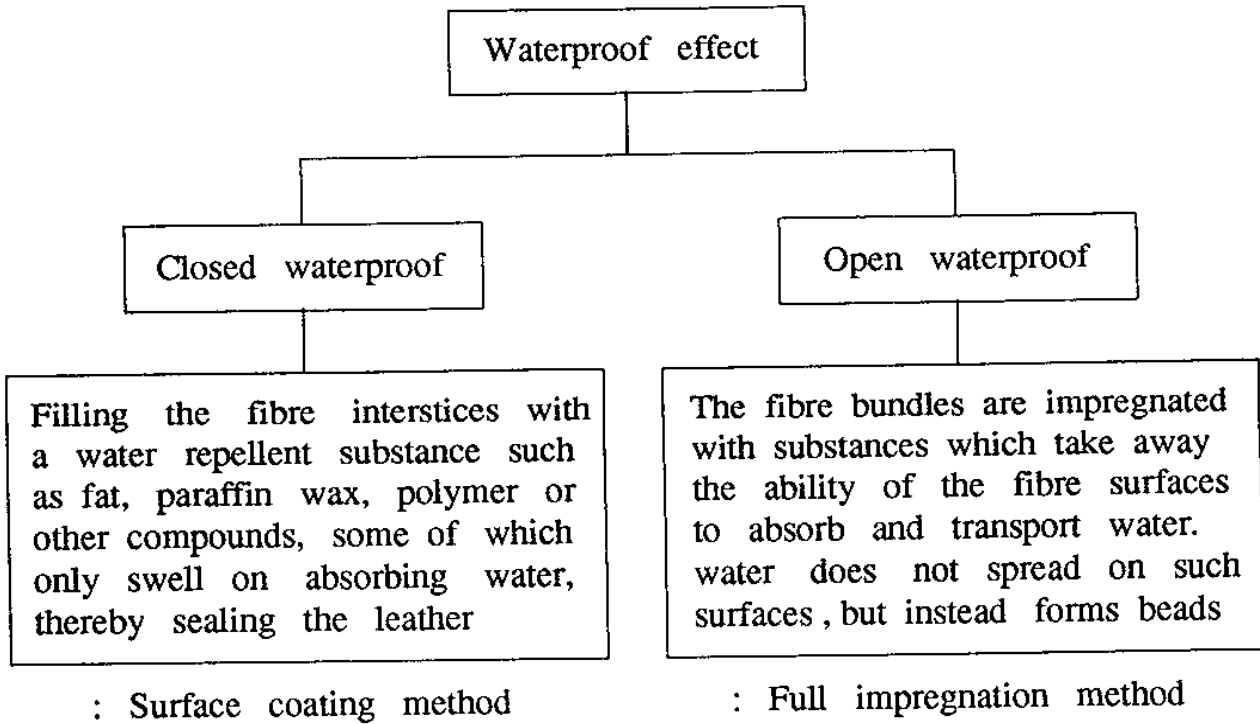


Fig. 3. 방수 이론의 기본 모식도

방수의 효과 측면에서는 통기성의 유무에 따라 Closed waterproof 와 Open waterproof 로 크게 두가지로 나눌 수 있다.



Closed waterproof 는 가죽 표면이나 섬유 내부 사이로 방수 처리제를 채워 도막을 형성시킴으로인해 방수가 가능한 방식으로 표면의 도막 처리로 방수력은 뛰어난 반면 피혁의 특성인 순응성, 호흡성등이 상실되어버리는 문제점을 지니고 있다. Open waterproof 는 가죽 섬유 내부 전체에 깊숙히 방수 처리제를 침투 또는 결합시킴으로써 투기, 투습, 방수가 가능한 방식이라 할 수 있다.

제 2 절 방수 Chemicals

피혁의 물에 대한 내성은 섬유 가공 분야의 방·발수 처리제를 일부 도입함으로써 가능하게 되었다.

섬유 분야에서 소수성 성질을 부여하는 Chemical 은 크게 두가지 형태로 구분되는데 첫째는 공유결합 또는 배위 결합등의 화학적인 결합에 의해 방수성을 부여하는 형태가 있으며 둘째는 표면에 기계적인 접착력을 부여함으로써 방수성을 가능케하는 형태로 나누어진다.

섬유 가공 분야에 사용되고 있는 방수제의 화학 구조 및 방수 기작을 Table 4 에서 Table 7 까지 나타내었다.

Table 4. Ester 형의 방수제

구 분	방 수 제	화 학 구 조	방 수 기 작
Acid chloride	Stearic acid chloride	$C_{17}H_{35}COCl$	방수제가 섬유소와 반응하여 Cell - O - CO - R 형태로 되어 방수성을 부여
	Octadecyl calcium chloride ester	$O=C \begin{cases} Cl \\ OC_{18}H_{37} \end{cases}$	
	P-Toluene sulfonyl chloride	$CH_3 - \text{C}_6\text{H}_4 - SO_2Cl$	
Cyanide	Isocyanide	$R - N = C = O$	
	Isothiocyanide	$R - N = C = S$	

Table 5. Ether 형의 방수제

구분	방수제	화학구조	방수기작
Pyridine condensation	Octadecyl-oxymethyl pyridium chloride	$C_{18}H_{37}OCH_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{N}C_5H_5}$	방수제가 섬유소와 반응하여 Cell-O-R 형태로 되어 방수성 부여
	Stearamide-methyl pyridinium chloride	$C_{18}H_{37}NHCH_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{N}C_5H_5}$	
	Stearic acid amide-methyl pyridinium chloride	$C_{17}H_{35}CONHCH_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{N}C_5H_5}$	
Ethylene urea	N-Octadecyl N,N ethylene urea	$C_{18}H_{37}NHCON \begin{cases} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{cases}$	
	Diphenyl methane-bis ethylene urea	$\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \rangle NCONH - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2$ $\text{C}_6\text{H}_4 - NHCON \begin{cases} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{cases}$	
Methylol compound	Stearine methyl amide	$C_{17}H_{35}CONHCH_2OH$	
	Triazine fatty derivative	$\begin{matrix} & & \text{NHCH}_2\text{OR} \\ & & \diagdown \quad \diagup \\ & \text{N} & \text{C} & \text{N} \\ & \diagup \quad \diagdown & & \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}'\text{CH}_2\text{NH} & \text{C} & \text{N} & \text{C} \\ & \diagdown \quad \diagup & & \diagdown \quad \diagup \\ & & \text{R}''\text{CH}_2\text{NH} \end{matrix}$	
Ethylene oxide	Hexadecyl ethylene oxide	$C_{16}H_{33} - \begin{matrix} \text{CH} - \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$	
Silicone compound	$\begin{matrix} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & & & \\ -\text{Si}- & \text{Si}- & \text{Si}- & \text{Si}- \\ & & & \\ \text{CH}_3 & \text{Cl} & \text{CH}_3 & \text{Cl} \end{matrix}$ or $\begin{matrix} \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 \\ & & & \\ -\text{Si}- & \text{Si}- & \text{Si}- & \text{Si}- \\ & & & \\ \text{CH}_3 & \text{H} & \text{CH}_3 & \text{H} \end{matrix}$		

Table 6. 배위 결합형의 발수제

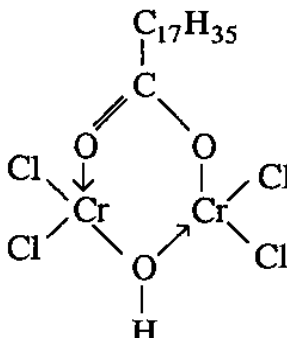
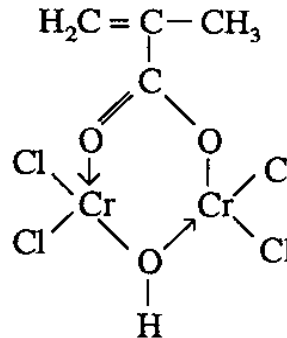
구분	방수제	화학구조	방수기작
Chrome compound	Stearato chromic chloride		Chrome, Titanium, Zirconium 등의 금속과 섬유간의 배위 결합을 통해 방수력을 부여
	Metal acrylate chromic chloride		
Titanium compound	n-Butyl titanate	$Ti (C_4H_9)_4$	
	2-Ethyl hexyl titanate	$Ti (C_6H_{10}C_2H_5)_4$	
Zirconium compound	2-Ethyl hexyl zirconate	$Zr (C_6H_{10}C_2H_5)_4$	

Table 7. 고분자형의 방수제

구 분	화 학 구 조	방 수 기 작
Fluorocarbon compound	$ \begin{array}{c} \text{CF}_3 \quad \text{CF}_3 \quad \text{CF}_3 \\ \quad \quad \\ (\text{CF}_2)_6 \quad (\text{CH}_2)_6 \quad (\text{CH}_2)_6 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{O} \quad \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{C}=\text{O} \quad \text{C}=\text{O} \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \\ / \quad \backslash \quad / \quad \backslash \quad / \quad \backslash \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \end{array} $	고분자의 소수성 섬유 표면에 접착시켜서 방수 성을 부여
Silicone compound	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ -\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{O}- \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} $	
Hydrocarbon compound	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ -\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}- \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array} , \quad \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} $	

피혁용 방수 처리제로는 이러한 여러가지 섬유 가공 분야에서 이용되어온 Chemical 을 바탕으로 피혁의 특성을 고려하여 Table 8 에서 나타낸 바와 같은 다양한 Chemical 들이 적용되고 있다.

Table 8. 피혁용 방수 Chemicals

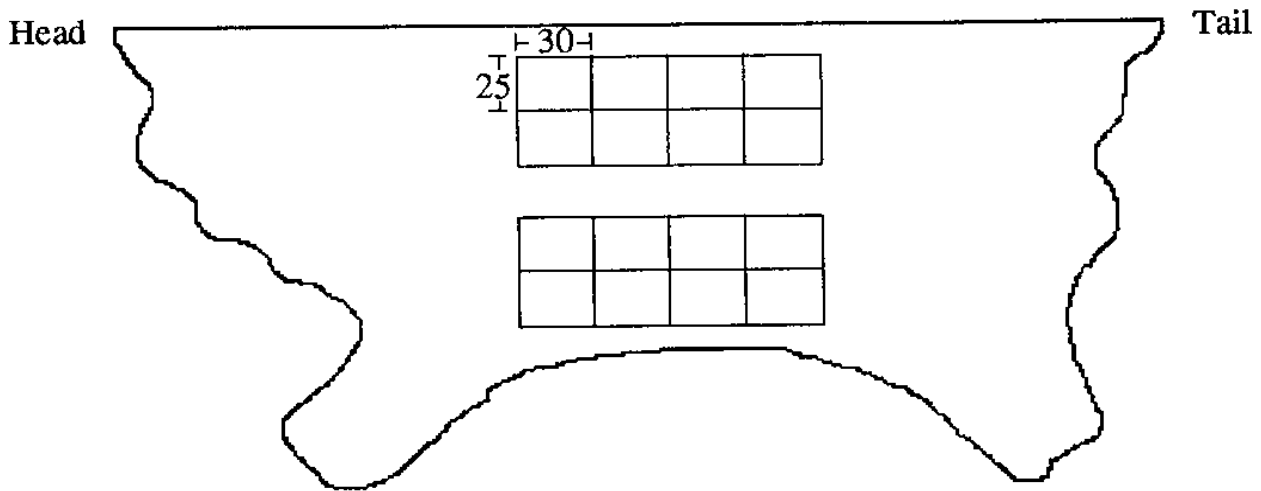
Division	Compound	Application
Silicone emulsion	Polydimethyl siloxane	Open or closed waterproof
Succinic acid	Alkenyl derivative of succinic acid	Open waterproof
Reactive fatty substances	Wax like chlorinated hydrocarbon	Open waterproof
Fluoride compound	Fluorocarbon chemical	Open or closed waterproof
Polymers	Hydrophobic polymer	Open or closed waterproof
Metallic soaps	Chrome soaps, Aluminium soaps	Open waterproof
Metal complexes	Stearate chromic chloride complex, Fluorinated acid chromium complex	Open waterproof
Phosphoric ester	Phosphated fatliquor	Open waterproof

제 3 장 방수 피혁 제조기술개발

제 1 절 염색공정

1. 시료 채취

시료는 Beamhouse 단계를 거쳐 Chrome tanning 이 이루어진 Wet blue (두께 1.4 - 1.6 mm)를 가지고 Belly 및 Center 부위에서 크기 30 x 25cm² (등선 x 직선)로 동일하게 Cutting 하여 실험에 사용하였다.



(단위 : cm)

Fig. . 실험에 사용된 시료의 채취 부위

2. 실험 약품 및 실험 기기

가. 실험 약품

- (1) Pretanning agent : Relugan GTW (BASF)
- (2) Neutralizing agent : HCOONa (Tech.)
NaHCO₃ (Tech.)
- (3) Acrylic synthetic tanning materials : Lubritan WP (Rohm & Haas)
Icatan 300 (Icap)
Ombrellon WD (Munzing)
Paramel PA (Yorkshire)
- (4) Levelling agent : Parvol BS (Yorkshire)
- (5) Acid dyestuff : Apollo leather series (Tai heung)
- (6) Fixing agent : HCOOH (Tech.)
- (7) Waterproofing agent : Alkenyl succinic acid (Tech.)
- (8) Synthetic fatliquor : Perfectol WX (Shill & Seilacher)
Pluvion L 90 (Dr. Th. Bohme)
Resistol UF (Trumpler)
Ombrellon WR (Munzing)
Eupilon WAS - 1 (Stockhausen)
Repelan WR 10 (Cromogenia)
Paradol HP (Yorkshire)
Bavonol El (Hodgson)
Polyol AK (Smit & Zoon)

- (9) Capping agent : Chromium sulfate (Tech.)
 Zirconium sulfate (Tech.)
 Aluminium sulfate (Tech.)
- (10) Hydrophobic chemical : DC 478 (Lucky DC)
 FX 3564 (3M)
 FX 3560 (3M)
 Nuva LB (Hoechst)

나. 실험 기기

(1) 피혁 가공 기기

- (가) Testing drum (Sandoz)
 (나) Vibration staking M/C (국내제작)
 (다) Toggle dryer (국내제작)
 (라) Buffing M/C (국내제작)

(2) 실험 기기 및 장치

- (가) Maeser flex tester (Koehler, Model No. K 55004)
 (나) Water bath (국내제작)
 (다) Video scope (Micro tech., Model No. Zoom 3000)
 (라) Universal testing M/C (Zwick, Model No. 1435)
 (마) Constant temp. humid. chamber (Advantec, Model No. AGX 325)
 (바) Oil test apparatus (3M)
 (사) Water / IPA test apparatus (3M)
 (아) Water vapor permeability test apparatus (Yasuda seiki)

3. 물성 측정

방수도에 있어서는 동적방수도, 물흡수도, Oil test, Water/IPA test 등을 측정하였으며 기본 물성으로는 인장강도, 인열강도, 신장률등의 물리적 강도와 투습도등을 측정하여 살펴보았다.

가. 동적방수도 (Dynamic waterproofness)

동적방수도 시험은 Maeser flex tester를 이용하여 ASTM D2099 규격에 따라 실시하였으며 시험조건은 Table 와 같다.

시험후 판정은 굴곡 시험중 물이 관통될 때의 굴곡횟수로 판정하였다.

Table 9. 동적방수도 시험 조건

Division	Test condition
Stainless steel ball	135 ± 5g
Water	0.1% NaCl solution, 500g
Sample size	11 x 11cm ² (Length x Width)
Running time	100 times / min

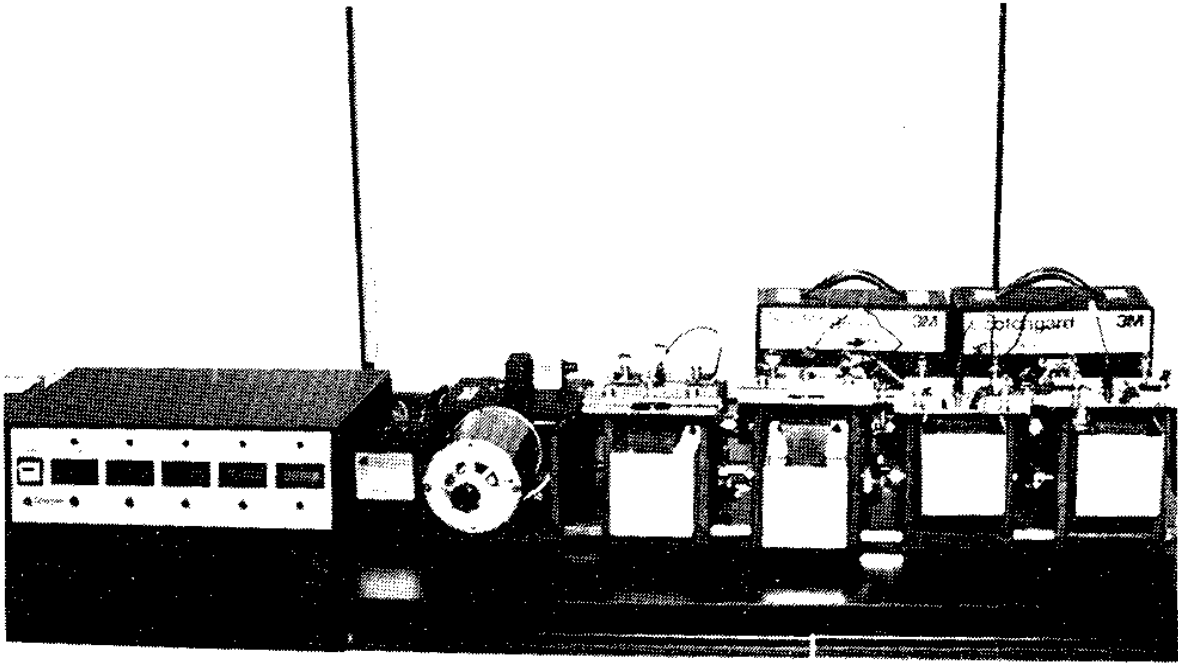


Fig. 5. 동적방수도 시험에 이용한 Maeser flex tester

나. 물흡수도 (Water absorption test)

물흡수도의 측정은 ASTM D 1815 규격에 준하여 $23 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 의 물에 가죽을 120분간 침적 시킨후 아래 공식에 따라 산출하였다.

$$\text{Water absorption rate (\%)} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100$$

W_1 : 물에 침적전의 시료 무게 (g)

W_2 : 물에 침적후의 시료 무게 (g)

다. Oil test

Oil test의 측정은 3M method에 따라 Oil test apparatus를 이용하여 실시하였으며 test 방법은 다음과 같다.

1. 시료를 편편한 수평면위에 펼쳐 놓는다.
2. Table에 나타낸 1-8 번의 Oil 중 Oil 번호가 낮은 것 부터 실험 하며, Dropper로 Test oil을 시편위에 서서히 떨어뜨린다.
Dropper로 Oil을 떨어뜨릴때 시료와 Dropper 끝부분이 닿지 않도록 주의한다.
3. Oil을 떨어뜨린후 30초동안 관찰한다.
4. 여러 위치에 Oil을 떨어 뜨린후 30초동안 젖거나 스며들지 않으면 다음의 Test oil로 시험한다.
5. Test oil이 스며들때 까지 Oil의 번호를 높여가며 실험을 계속한다. 이때 스며들기전의 Oil 번호가 Oil test의 등급이 된다.

Table 10. Test oil의 성분

Oil number	Composition
1	White mineral oil
2	White mineral oil / n - Hexadecane
3	n - Hexadecane
4	n - Tetradecane
5	n - Dodecane
6	n - Decane
7	n - Octane
8	n - Heptane

라. Water / IPA test

Water / IPA test 는 3M method 에 따라 Water / IPA test apparatus를 이용하여 실시하였으며 Test 방법은 다음과 같다.

1. 시료를 편평한 수평면에 놓는다.
2. Table 에 나타난 1 - 10 번의 용액중 용액 번호가 낮은 것 부터 실험하여 Dropper 로 서서히 세군데 나누어 떨어뜨린다.
3. 용액을 떨어뜨린후 10초동안 관찰한다.
4. 여러 위치에 용액을 떨어뜨린후 10초동안 스며들지 않고 구형 또는 반 구형을 유지하면 다음의 Test 용액으로 시험한다.
5. 용액이 스며들때 까지 용액의 번호를 높여가며 실험을 계속한다. 이때 스며들기 전의 용액 번호가 Water / IPA test 등급이 된다.

Table 11. Test 용액의 성분

Solution number	Composition
1	90% H ₂ O / 10% IPA
2	80 / 20
3	70 / 30
4	60 / 40
5	50 / 50
6	40 / 60
7	30 / 70
8	20 / 80
9	10 / 90
10	100% IPA

마. 물리적 강도 (Physical strength test)

물리적 강도로는 KS M 6882 규격에 따라 시료를 항온항습기에서 온도 $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$, 상대 습도 $65 \pm 5\%$ 의 조건으로 48시간 이상 정치시킨후 Universal testing M/C을 이용하여 인장강도, 인열강도, 신장률 등을 측정하였다.

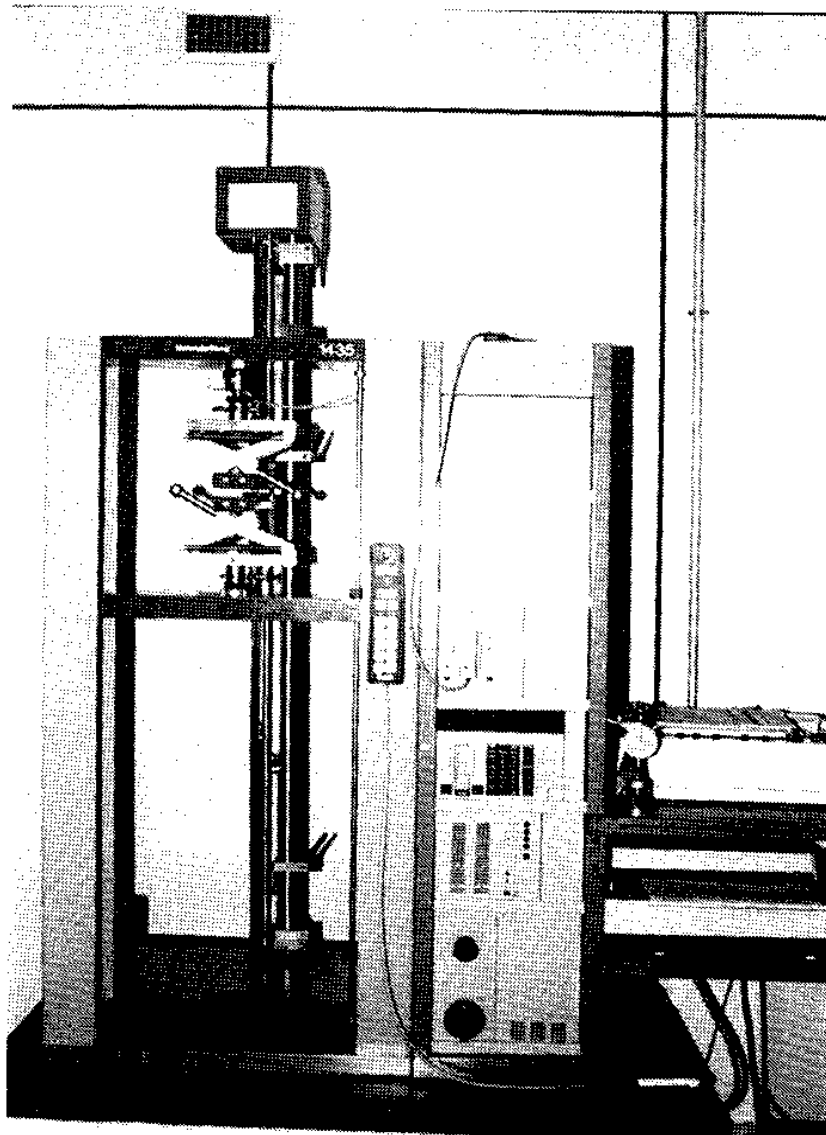


Fig. 6. 실험에 이용된 Universal testing M/C

바. 투습도 (Water vapour permeability test)

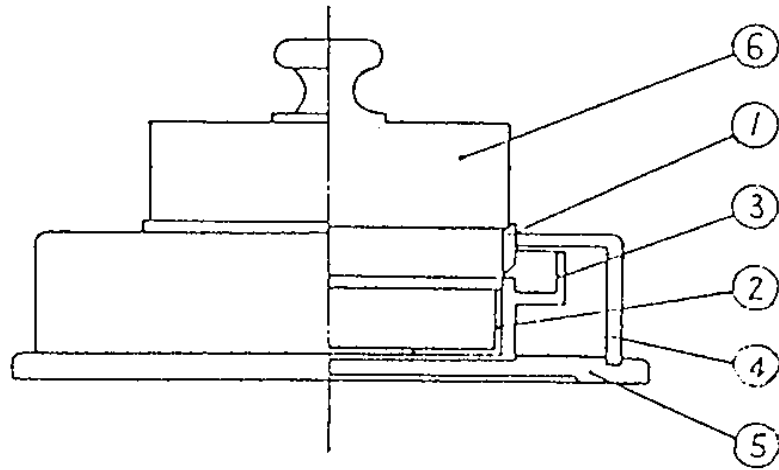
투습도의 측정은 KS M 6886 규격에 따라 Water vapour permeability test apparatus 를 이용하여 실시하였으며 Test 방법은 아래와 같다.

1. 시료를 먼저 온도 $30 \pm 1^\circ\text{C}$, 상대 습도 $80 \pm 5\%$ 의 항온항습기에 48시간 정치해 둔다.
2. 흡습제 (CaCl_2) 20g 이 든 Dish 를 Cap 안에 넣고 수평으로 된 Cap stand에 올려놓는다.
3. 시료는 표면이 흡습제 쪽으로 보이게 하고 Cap에 대해 동심원이 되도록 놓는다.
4. Guide 를 Cap stand 의 홈에 맞도록 덮는다.
5. 시료가 Cap 위의 변두리에 밀착될 때 까지 Ring 을 올려 놓고 그위에 Weight를 놓는다.
6. Weight 를 누르면서 Guide를 제거한다.
7. 봉합제 (Paraffin wax) 를 이용하여 시험편의 변두리를 봉합한다.
8. 봉합제가 굳어진 다음 Weight 및 Cap stand 를 제거하고 시험을 실시한다.
9. 시험편 접합 Cap은 온도 $30 \pm 1^\circ\text{C}$, 상대습도 $80 \pm 5\%$ 의 항온항습기에 1시간 넣어둔다.
10. 1시간후 시험편 접합 Cap을 들어내어 저울로 무게를 1mg 까지 달고 이것을 a_0 (mg) 로 한다.
11. 다시 시험편 접합 Cap을 항온 항습기에 넣고 1시간 마다 들어내어 무게를 세번달고, 그 값을 각각 a_1 , a_2 및 a_3 (mg) 로 한다.

시험이 끝난후 투습도는 다음 공식에 따라 산출하였다.

$$P = \frac{A}{S} \quad , \quad A = \frac{(a_1 - a_0) + (a_2 - a_1) + (a_3 - a_2)}{3}$$

- ※ P : 투습도 (mg/cm²/h)
- A : 한시간의 평균 증가량 (mg)
- S : 시험편의 투습면적 (cm²) ; 28 - 30cm²



Number	Name	Material	Remark
①	Ring	Aluminium	
②	Dish	Glass	
③	Cap	Aluminium	
④	Guide	Brass casting	
⑤	Cap stand	Brass casting	
⑥	Weight	Brass casting	App. 500g

Fig. 7. 투습도 시험 장치

4. 실험 방법 및 결과

가. Hydrophobic acrylic syntan의 적용

일반적으로 Syntan (Synthetic tanning materials)은 이전부터 사용되어온 Vegetable tan의 대체용으로 개발된 것으로서 실제 Tanning 효과가 없는 보조 Tanning agent (Auxiliary tanning materials)와 실제 Tanning 효과가 있는 대체 Tanning agent (Replacement tanning materials)로 크게 두가지 종류로 구분할 수 있다.

또한 이들 Syntan을 화학적인 구조상으로 분류했을 때는 Aromatic tanning agents, Aliphatic tanning agents 및 Mineral tanning agents 등으로 구분된다.

Table 12. Syntan의 종류별 특성

Division	Characteristics	Syntans
Auxiliary tanning materials	<ul style="list-style-type: none"> - Vegetable tanning materials 분산제 - 염색 보조제, 균염제 - Tanning effect 촉진 	Naphthalene syntan, Acrylic syntan 등
Replacement tanning materials	<ul style="list-style-type: none"> - Vegetable tannin 대체 적용 - Collagen protein 과 수소 결합 - Low molecular weight (M.W. : 300 ~ 700) - Phenolic hydroxyl group 소유 (Phenol syntan) 	Phenol syntan, Resin syntan, Acrylic syntan 등

Syntan의 역할은 가죽의 밝은 색상 유도 및 염료의 균염 역할, 조직의 유연성 부여, 가죽의 충전감 증진, 가죽의 물성 증대등 매우 다양하여 여러가지 Type의 가죽 제조시 적용에 따라 그 효과가 큰 것으로 알려져 있다

이러한 여러가지 종류의 Syntan 중 Acrylic syntan 은 주로 Auxiliary retanning agent 또는 제품에 따라서는 Replacement retanning agent 로서 Retanning공정에 적용되어 가죽에 Fullness, Fineness 및 Tightness 를 부여해 준다.

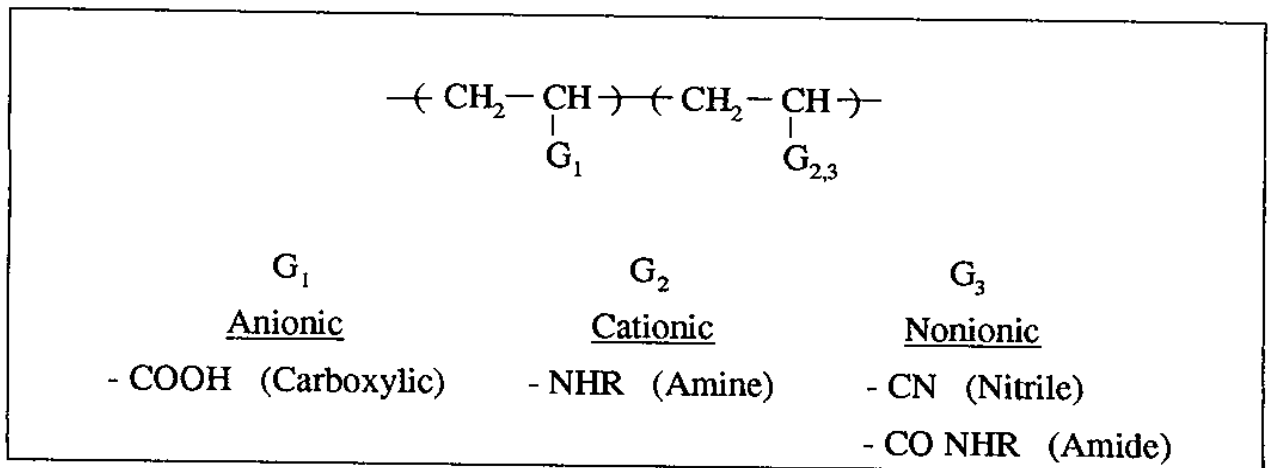


Fig. 8. 일반적인 Polymeric acrylic syntan 의 구조

최근에는 이러한 Acrylic syntan 의 기본적인 특성과 함께 가죽에 Water repellency, Softness 및 Strength 등을 부여할 수 있는 독특한 특성을 지닌 새로운 Lubricating acrylic syntan 이 개발되어 적용되고 있다.

이에 따라 본 실험에서는 방수효과를 부여하기 위해 Hydrophobic 효과를 지닌 여러가지 Polymeric acrylic syntan 들을 사용하여 실험을 실시하였다.

실험에 사용한 Polymeric acrylic syntan 은 Table 13 에 나타내었다.

Table 13. 실험에 사용한 Polymeric acrylic syntan

Trade mark	Maker	Description
Lubritan WP	Rohm & Haas	<ul style="list-style-type: none"> - Hydrophobic polymeric acrylic syntan - Production of high performance waterproof leather - Garments, Light weight, Casual or Sport shoes - Good water vapor permeability - Very good strength
Icatan 300	Icap	<ul style="list-style-type: none"> - Polymeric acrylic retanning agent - Water repellence & Oil repellence - Gives the leather a natural softness
Ombrellon WD	Munzing	<ul style="list-style-type: none"> - Polymeric acrylic aqueous emulsion - Production of waterproofing leather - Very good water vapour uptake - Excellent light and heat fastness - Grain firmness

(1) 실험 방법

(가) 기본 염색공정

Hydrophobic acrylic syntan의 적용에 따른 방수도를 살펴보기 위해 Table 14에서 보는 바와 같이 기본 염색공정을 설정하여 실험을 실시하였다.

Table 14. 기본 염색공정

Process	Content (%)	Chemicals	Running time	Check
Neutralizing	100	H ₂ O (40°C)		
	1.0	Relugan GTW (Glutaraldehyde tanning agent)	10'	
	1.0	HCOONa	10'	
	0.5	NaHCO ₃	60' ($\frac{1}{2} \times 30'$)	pH 5.2-5.4
		Drain & Rinse		
Retanning & Dyeing	100	H ₂ O (50°C)		
		Acrylic syntan	60'	
	2.0	Parvol BS (Levelling agent)	20'	
	3.0	Acid dyestuff	40' + α	
	0.5	HCOOH (1:10)	10'	pH 4.0-4.2
	Drain & Rinse			
Fatliquoring	100	H ₂ O (50°C)		
	6.0	Polyol AK (Sulfated fatliquor)	60'	
	0.5	HCOOH (1:10)	10'	pH 3.6-3.8
	Drain & Rinse			

(나) 기본 염색공정 후 실험공정

염색공정이 끝난 시료는 Fig. 9 와 같이 여러가지 공정을 거쳐 Crust leather 로 만든후 방수도를 측정하였다.

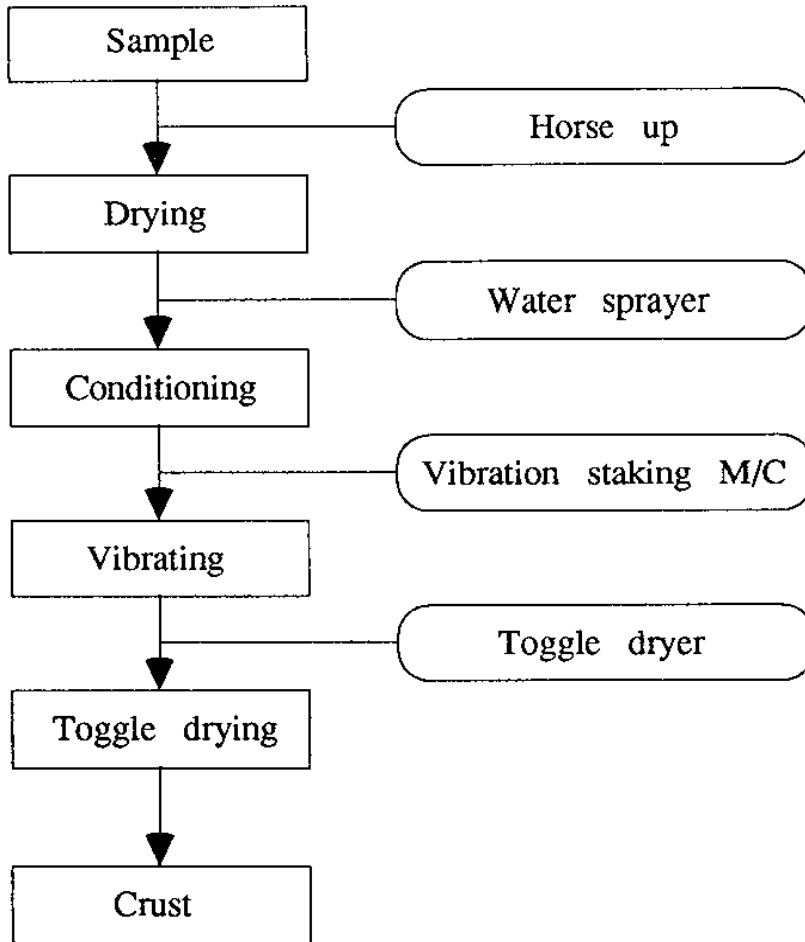


Fig. 9. 기본 염색공정 후 처리공정

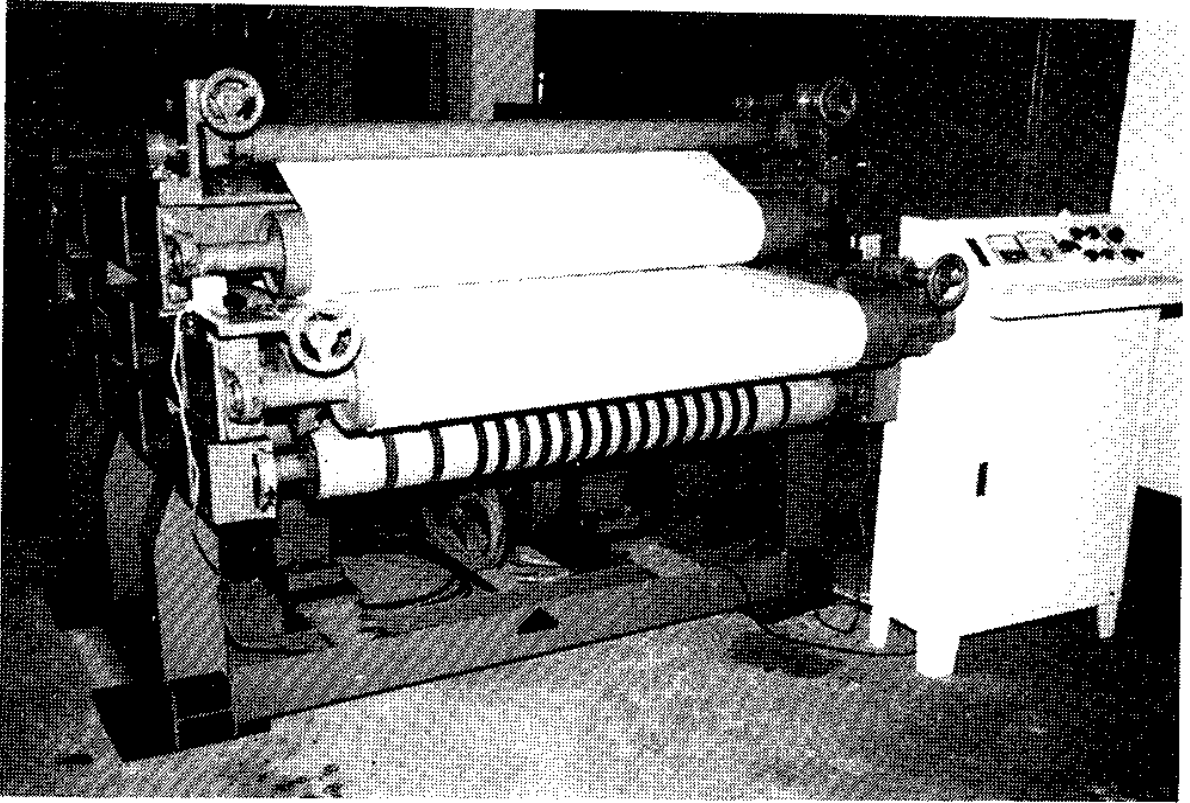


Fig. 10. 실험에 이용한 Vibration staking M/C

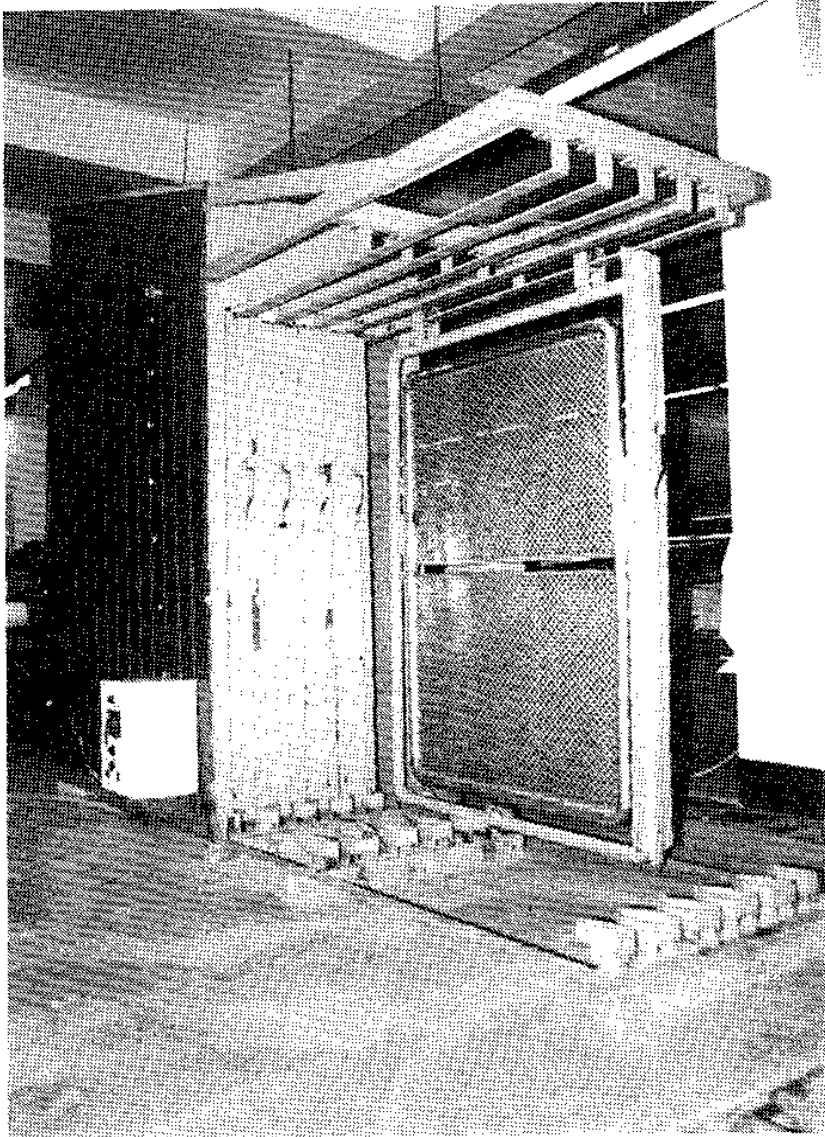


Fig. 11. 실험에 이용한 Toggle dryer

(2) 실험 내용 및 결과

(가) Hydrophobic acrylic syntan의 종류별 처리에 따른 방수도

① 처리 조건

Hydrophobic acrylic syntan인 Lubritan WP, Icatan 300 및 Ombrellon WD 등의 처리에 따른 방수도의 차이를 알아보기 위해 기본 염색 공정중 Retanning 공정에서 Acrylic syntan 종류별로 각각 3.0% 처리하여 방수도를 비교하여 보았다.

Table 15. Acrylic syntan의 종류별 실험 조건

Exp. No. Process	①	②	③	④
Retanning	3.0 Paramel PA	3.0 Lubritan WP	3.0 Icatan 300	3.0 Ombrellon WD

② 실험 결과

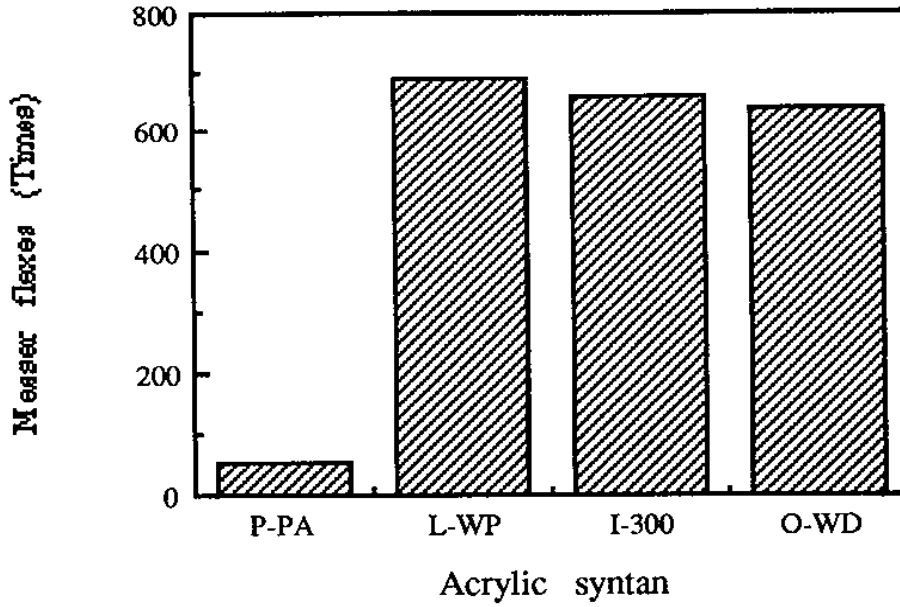


Fig. 12. Acrylic syntan 종류별 처리에 의한 동적방수도 비교

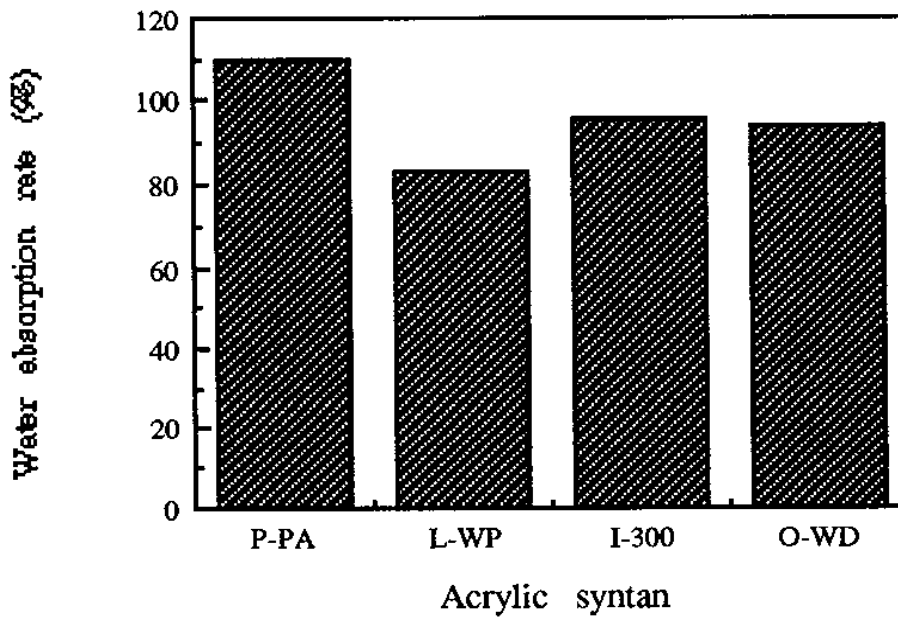
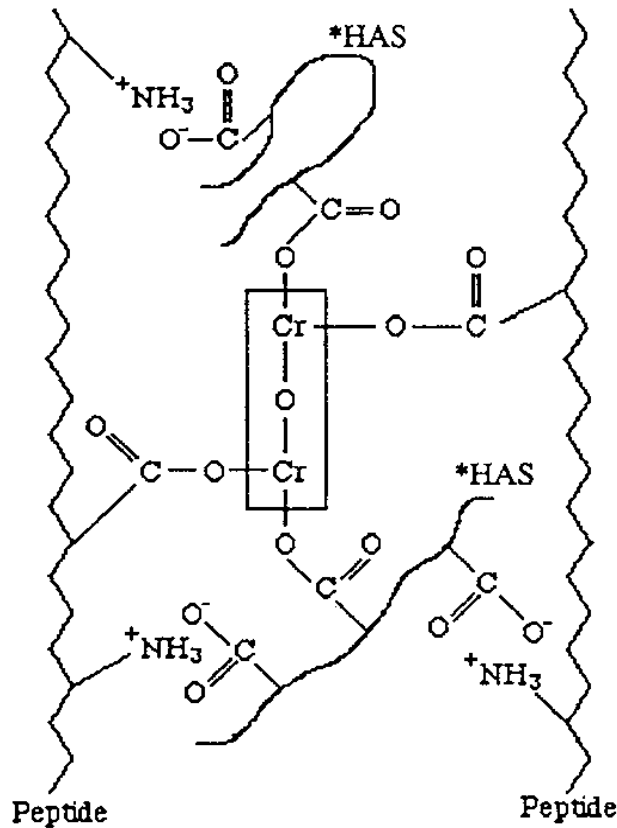


Fig. 13. Acrylic syntan 종류별 처리에 의한 물흡수도 비교

Fig. 12, Fig. 13 에서 나타난 실험 결과에서 보면 일반적인 Acrylic syntan 인 Paramel PA 보다 Hydrophobic acrylic syntan인 Lubritan WP, Icatan 300, Ombrellon WD 를 처리한 경우 높은 동적방수도와 함께 물흡수도도 낮게 나타나 Hydrophobic 한 특성을 지닌 Acrylic syntan 의 처리에 따라서 Fig. 14 와 같은 효과의 결합을 통해 방수효과가 향상됨을 알 수 있었다.



*HAS : Hydrophobic acrylic sytan

Fig. 14. Hydrophobic acrylic sytan 과 혁과의 결합 형태

특히 Hydrophobic 한 특성을 지닌 Acrylic sytan 가운데 Lubritan WP 를 처리한 경우에 등적방수도는 다른 두가지 Acrylic sytan 과 거의 비슷한 결과를 나타내었으나 물흡수도는 다른 두가지 Acrylic sytan 을 처리하였을 때 보다 비교적 낮은 수치를 보였다.

이러한 결과는 Lubritan WP가 가죽 내부로의 침투성 및 Collagen 과의 결합력이 더욱 우수하기 때문인 것으로 추측된다.

(나) Acrylic syntan 의 처리량에 따른 방수도

① 처리 조건

Hydrophobic acrylic syntan 중 방수효과가 우수한 것으로 나타난 Lubritan WP 의 처리량에 따른 방수 효과를 살펴보기 위해 Table 16 과 같이 처리량을 3.0%에서 12.0%까지 증대시켜 실험을 실시하였다.

Table 16. Lubritan WP 의 처리량별 실험 조건

Exp. No. / Process	①	②	③	④
Retanning	3.0 Lubritan WP	6.0 Lubritan WP	9.0 Lubritan WP	12.0 Lubritan WP

② 실험 결과

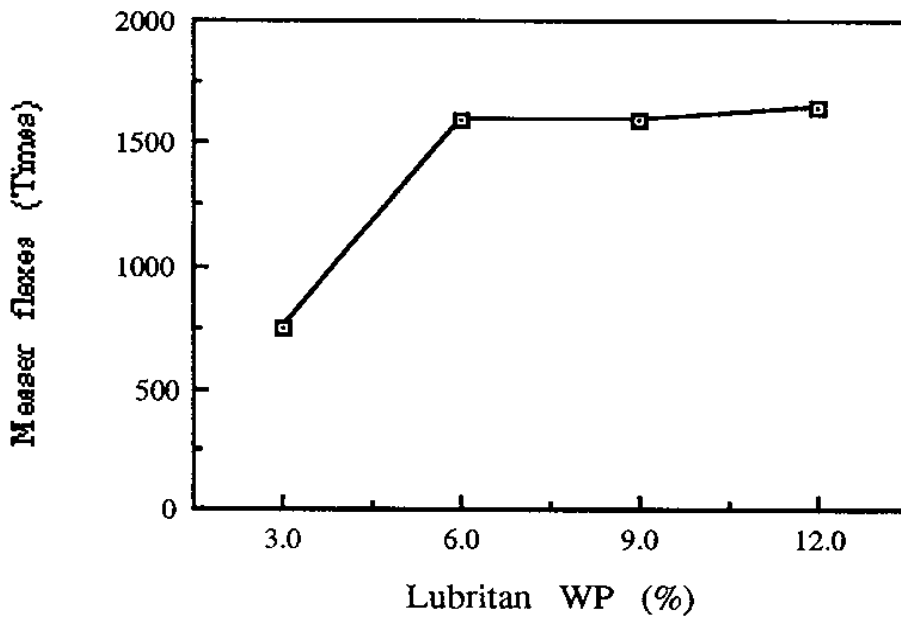


Fig. 15. Lubritan WP 처리량이 등적방수도에 미치는 영향

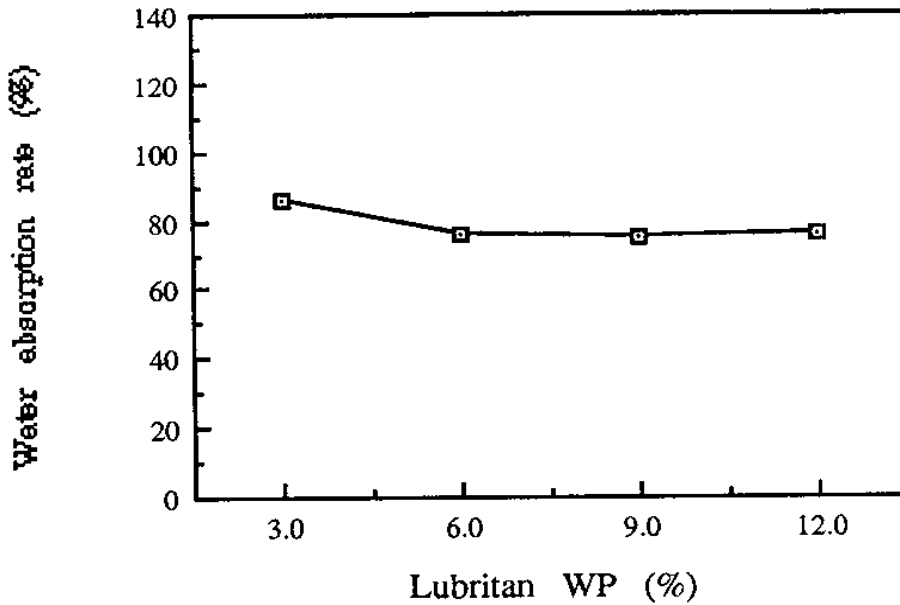


Fig. 16. Lubritan WP 처리량이 물흡수도에 미치는 영향

Fig. 15 와 Fig. 16 의 실험 결과에서 보면 처리량을 3.0%에서 12.0% 까지 증대시킨 결과에서는 3.0% 처리하였을 때보다 6.0% 처리한 경우 더욱 방수도가 증대되었다. 그러나 처리량을 6.0% 이상 12.0% 까지 증대하여도 더 이상 방수도는 향상되지 않는 것으로 나타나 처리량과 방수도와는 계속적인 비례관계가 성립되지 않음을 알 수 있었으며 처리량을 9.0% 이상 처리한 경우 면뜸현상(Loose grain)의 발생 및 가죽의 촉감이 Tacky 한 것으로 나타났다.

이상 Hydrophobic acrylic syntan 인 Lubritan WP 처리량을 3.0%에서 12.0%까지 처리하여 방수도를 살펴본 결과 동적방수도는 1,650회, 물흡수도는 75% 내외로서 목표 기준치 (동적방수도 : 15,000회 이상, 물흡수도 : 50% 미만) 에는 미치지 못하는 것으로 나타나 다른 방수처리제의 처리가 필요한 것으로 판단되었다.

나. Waterproofing fatliquor 의 적용

일반적으로 가지제는 혁 섬유의 윤활 및 가지 작용과 보호 작용 뿐만 아니라 혁의 촉감등을 조절하기 위해 처리하고 있으며 특수한 경우에는 내세탁성 및 내수성, 발유성, 난연성등을 부여할 목적으로도 많이 이용되고 있다.

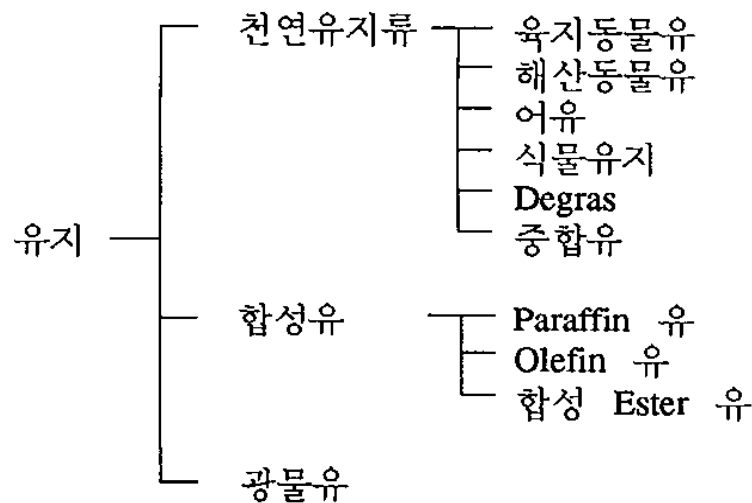


Fig. 17. 유지의 종류

최근에는 가죽에 내수성을 부여하기 위해 Waterproofing 효과를 지닌 가지제가 다양하게 생산되고 있으며 이러한 가지제로는 Paraffin fatliquor, Sulfonated fatliquor, Phosphated fatliquor, Fluorinated fatliquor 등이 있다.

Table 17. Waterproofing fatliquor 의 유형별 특성

Fatliquor type	Characteristics
Paraffin fatliquor	<ul style="list-style-type: none"> - High molecular weight hydrocarbon oil - Distillation of crude petroleum - Good wearing properties - Water repellent - Reduce the slippiness
Sulfonated fatliquor	<ul style="list-style-type: none"> - High molecular weight with fatty acids, fatty alcohols or alkyl phenols (molecular weight : 500 ~ 700) - Water resistant - General formula : $R(SO_3M)_n$ *R : Hydrocarbon radical, M : Metal, Ammonium - Hydrocarbons having 30 ~ 40 carbon atoms
Phosphated fatliquor	<ul style="list-style-type: none"> - Good water resistance - Softness, Fullness, Flexibility, Elasticity - Basis of mono alkyl phosphate (MAP) - Dry silky feeling - The most effective MAPS had 16 carbon atoms (C_{16}) in alkyl chain
Fluorinated fatliquor	<ul style="list-style-type: none"> - Good water repellency - Good oil repellency - Soil resistance - Dry cleanability - Basis of chlorofluorocarbons

본 실험에서는 피혁의 방수도를 증대시키기 위해 현재 생산되고 있는 여러가지 유형의 Waterproofing fatliquor 중 물에 대한 내성이 뛰어난 Fatliquor 를 선택하여 실험에 사용하였다.

Table 18. 실험에 사용한 Waterproofing fatliquor

Fatliquor	Trade mark	Maker	Description
Paraffin fatliquor	Perfectol WX	Schill & Seilacher	<ul style="list-style-type: none"> - High molecular weight paraffines - Excellent water repellency - Lightfastness - Used in the retanning & Fatliquoring process
Sulfonated fatliquor	Pluvion L 90	Dr. Th. Bohme	<ul style="list-style-type: none"> - High molecular ester sulphonates - Hydrophobic properties - Excellent dyeability - Good lightfastness - Softness
Fluorinated fatliquor	Resistol UF	Trumpler	<ul style="list-style-type: none"> - Ammonium salt of a fluorinated urethane - Water repellent - Oil & Soil resistant - Sensitive to cationic metals & hard water
Phosphated fatliquor	Ombrellon WR	Munzing	<ul style="list-style-type: none"> - Waterproofing natural & Synthetic fatting materials - High water resistance - Reduce the water uptake - Solid con. : App. 50% - Lightly greasy feeling
	Eupilon WAS-1	Stockhausen	<ul style="list-style-type: none"> - Synthetic fatty substances - Waterproofing agent - Fixation with mineral tanning salts - Solid con. : App. 55%

Fatliquor	Trade mark	Maker	Description
Phosphated Fatliquor	Repelan WR 10	Cromogenia	<ul style="list-style-type: none"> - Fatty composition of phosphoric esters and special synthetic oils - High waterproofing effect - Improves the tear & grain bursting resistance - Improve the surface feel
	Paradol HP	Yorkshire	<ul style="list-style-type: none"> - Blend of neutral oil & complexing emulsifiers - Highly waterproofing effect - Solid con. : App. 60% - Water vapor transmission properties
	Bavonol EI	Hodgson	<ul style="list-style-type: none"> - Synthetic fatliquor - High degree of surface water repellency - Bleaching effect - Solid con. : App. 55%

(1) 실험 방법

(가) 기본 염색공정

Waterproofing fatliquor 의 처리에 따른 방수도를 알아보기 위해 Table 19 와 같은 기본 염색공정에 따라 실험을 실시하였다.

Table 19. 기본 염색공정

Process	Content (%)	Chemicals	Running time	Check
Neutralizing	100	H ₂ O (40℃)		
	1.0	Relugan GTW (Glutaraldehyde tanning agent)	10'	
	1.0	HCOONa	10'	
	0.5	NaHCO ₃	60' ($\frac{1}{2}$ x 30')	pH 5.2-5.4
		Drain & Rinse		
Retanning & Dyeing	100	H ₂ O (50℃)		
	6.0	Paramel PA (Acrylic syntan)	60'	
	2.0	Parvol BS (Levelling agent)	20'	
	3.0	Acid dyestuff	40' + α	
	0.5	HCOOH (1:10)	10'	pH 4.0-4.2
	Drain & Rinse			
Fatliquoring	100	H ₂ O (50℃)		
		Fatliquor	60'	
	0.5	HCOOH (1:10)	10'	pH 3.6-3.8
	Drain & Rinse			

(나) 기본 염색공정 후 실험공정

염색공정이 끝난 시료는 Fig. 9 에서와 같이 Drying, Conditioning, Vibrating, Toggle drying 을 거쳐 Crust leather 로 만든 다음 방수도 시험을 실시하였다.

(2) 실험 내용 및 결과

(가) Waterproofing fatliquor 유형별 처리에 따른 방수도

① 처리 조건

Waterproofing fatliquor 인 Phosphated fatliquor, Paraffin fatliquor, Sulfonated fatliquor 및 Fluorinated fatliquor 등의 Fatliquor 유형별 처리에 따른 방수도 차이를 살펴보기 위해 Table 19 의 기본 염색공정 중 Fatliquoring 공정에서 Fatliquor 를 각각 3.0% 적용한 다음 방수도를 비교해 보았다.

Table 20. Waterproofing fatliquor 유형별 실험 조건

	①	②	③	④	⑤
Retanning	6.0 Paramel PA				
Fatliquoring	3.0 *Polyol AK	3.0 Ombrellon WR	3.0 Perfectol WX	3.0 Pluvion L90	3.0 Resistol UF

*Polyol AK (Sulfated fatliquor)

② 실험 결과

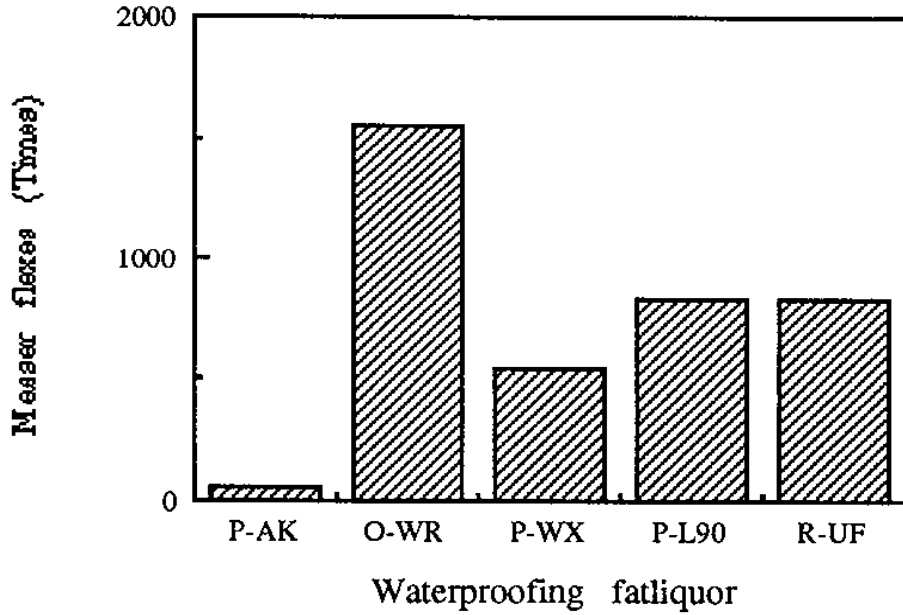


Fig. 18. Waterproofing fatliquor 유형별 처리에 의한 동적방수도 비교

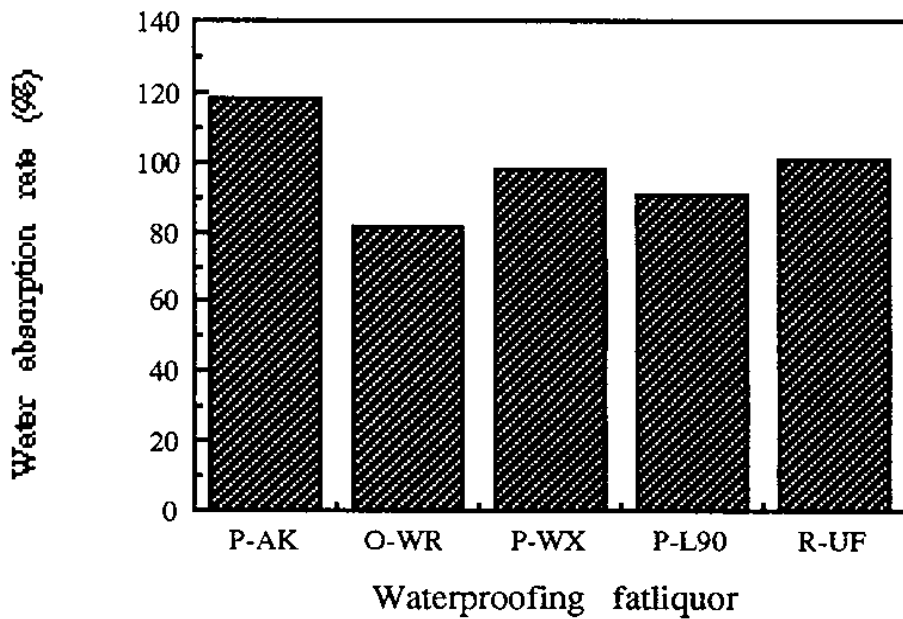


Fig. 19. Waterproofing fatliquor 유형별 처리에 의한 물흡수도 비교

Waterproofing fatliquor의 유형별 처리에 따른 실험 결과는 방수 효과가 없는 황산화 가지제인 Polyol AK를 처리하였을 때 보다 방수성을 지닌 여러가지 Waterproofing fatliquor를 처리하였을 때 동적방수도의 상승과 아울러 물흡수도가 감소되는 것으로 나타나 더욱 방수도가 향상됨을 알 수 있었다.

또한 Waterproofing fatliquor의 유형별로 살펴 볼 때 Phosphated fatliquor인 Ombrellon WR을 처리 하였을 때가 다른 유형의 Waterproofing fatliquor를 처리하였을 때 보다 방수도가 우수한 것으로 나타났다.

이러한 결과는 Phosphated fatliquor의 경우 다른 Waterproofing fatliquor와는 달리 아래 Fig. 20과 같이 MAP 및 DAP 구조를 이루고 있어 가죽에 처리시 이들 인산염과 Chrome과의 배위 결합성이 강하며 또한 인산기의 경우 핵에 대해 침투성이 적은 관계로 선택적으로 Hydrophobic group이 표면에 많이 존재하게 됨에 따라 표면 방수도를 더욱 증대시켰기 때문인 것으로 판단된다.



MAP (Monoalkyl phosphate) : DAP (Dialkyl phosphate)

R = C₈ - C₂₂, M = K, Na

Fig. 20. Phosphoric ester type fatliquor의 구조

(나) Phosphated fatliquor 의 종류별 처리에 따른 방수도

① 처리 조건

Phosphated fatliquor 의 종류에 따른 방수 정도를 비교해 보기 위해 Table 21 의 기본 염색공정중 Fatliquoring 공정에 각각 적용한 다음 방수 정도를 살펴보았다.

Table 21. Waterproofing fatliquor 종류별 실험 조건

Exp. No. Process	①	②	③	④	⑤
Retanning	6.0 Paramel PA				
Fatliquoring	3.0 Ombrellon WR	3.0 Eupilon WAS-1	3.0 Repellan WR 10	3.0 Paradol HP	3.0 Bavonol EI

② 실험 결과

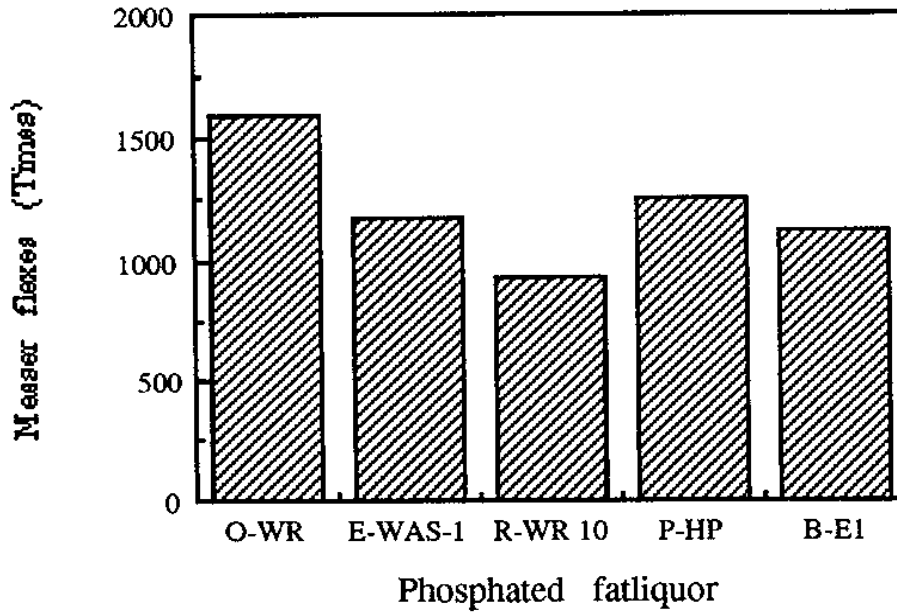


Fig. 21. Phosphated fatliquor 종류별 처리에 의한 동적방수도 비교

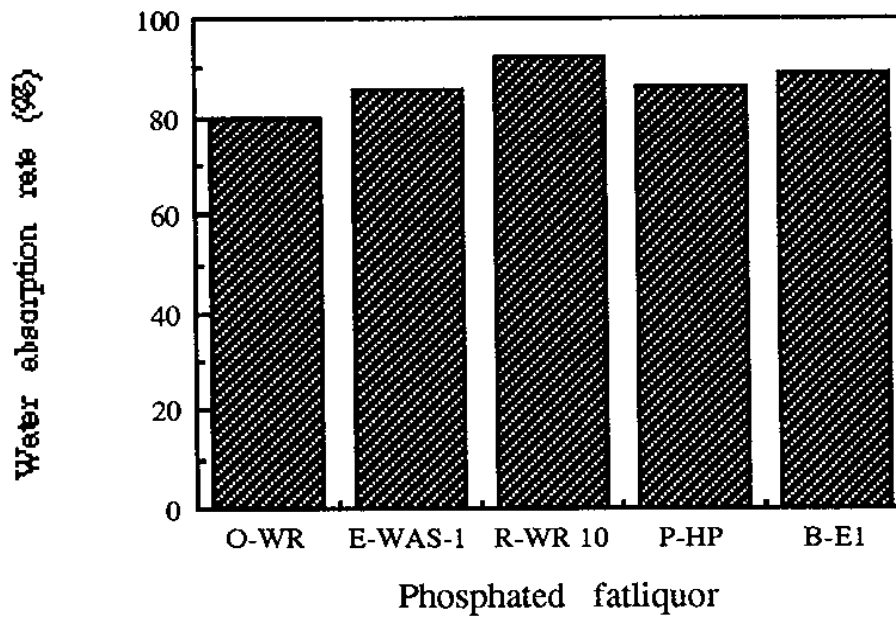


Fig. 22. Phosphated fatliquor의 종류별 처리에 의한 물흡수도 비교

Fig. 21 및 Fig. 22의 실험 결과에서 보면 Ombrellon WR을 처리하였을 때가 다른 Phosphated fatliquor를 처리한 경우보다 방수도가 뛰어난 것을 알 수 있었다.

이것은 다른 Phosphated fatliquor에 비해 Ombrellon WR이 고형분 함량중 방수성에 영향을 미치는 결합 인산기의 함량이 높고 또한 유화 조성물의 비율이 적절하기 때문인 것으로 판단된다.

(다) Phosphated fatliquor 의 처리량에 다른 방수도

① 처리 조건

Phosphated fatliquor 가운데 가장 방수도가 뛰어난 Ombrellon WR 의 처리량에 따른 방수 정도를 알아보기 위해 Table 19의 기본 염색공정중 Fatliquoring 공정에 있어서 각각 3.0%에서 12.0%까지 처리량을 증대시켜 실험을 실시하였다.

Table 22. Ombrellon WR 의 처리량별 실험 조건

Exp. No. / Process	①	②	③	④
Retanning	6.0 Paramel PA			
Fatliquoring	3.0 Ombrellon WR	6.0 Ombrellon WR	9.0 Ombrellon WR	12.0 Ombrellon WR

② 실험 결과

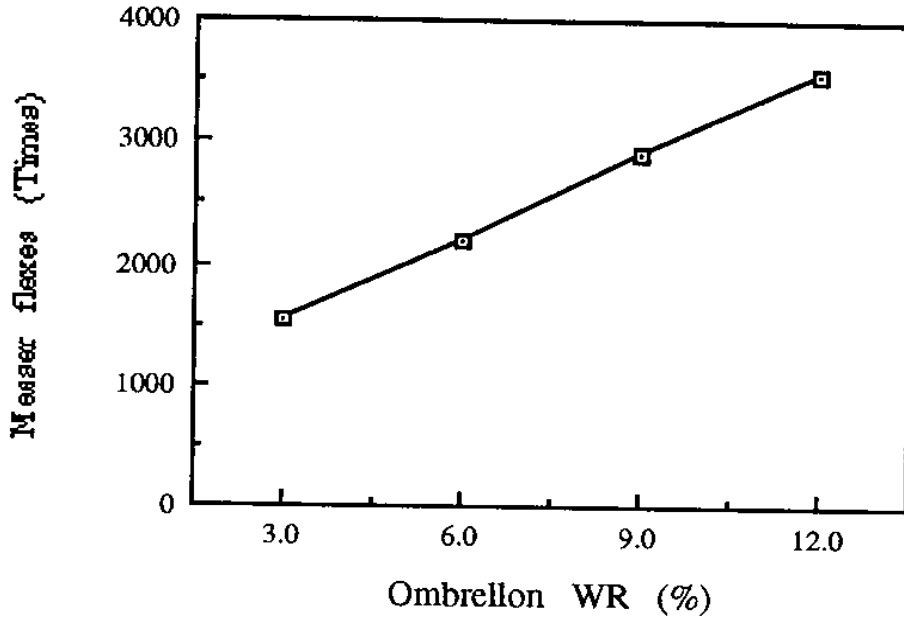


Fig. 23. Ombrellon WR 처리량이 동적방수도에 미치는 영향

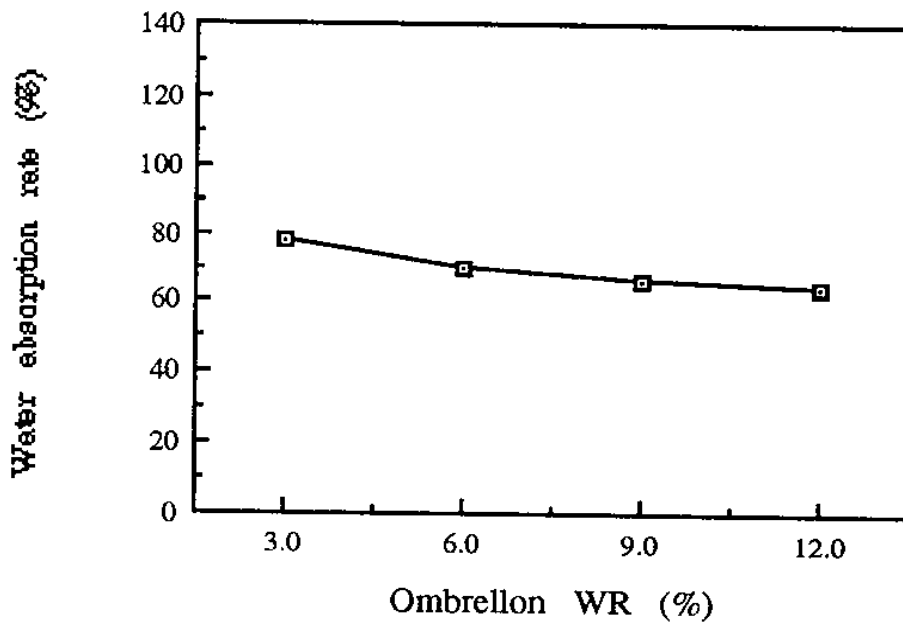


Fig. 24. Ombrellon WR 처리량이 물흡수도에 미치는 영향

Fig. 23, Fig. 24 의 방수도 시험 결과에서 보면 Ombrellon WR 의 처리량을 3.0%에서 12.0% 까지 증대 시킴에 따라 동적방수도의 상승 및 물흡수도의 감소를 나타내어 처리량이 방수도에 미친 영향이 큼을 알 수 있었다.

그러나 Phosphated fatliquor 인 Ombrellon WR 의 처리량을 증대시킴에 따라 가죽 표면에 존재하는 인산화기가 증대되어 표면 Touch 가 매우 Silky 해 지며 White leather 에 있어서는 인산화기가 Chrome 과의 배위 결합을 이룸으로써 표면 색상이 다소 푸르게 되는 것으로 나타나 처리량의 조절이 필요하였으며 또한 처리량이 많을수록 유화 안정성이 떨어져 사용상에 다소 어려움이 있었다.

(라) Phosphated fatliquor 의 복합 처리에 따른 방수도

① 처리 조건

Phosphated fatliquor 의 복합처리에 따른 방수도를 살펴보기 위해 Table 23 에 나타낸 바와 같이 두가지 종류의 Phosphated fatliquor 를 복합처리하여 실험을 실시하였다.

Table 23. Phosphated fatliquor 의 복합 처리별 실험 조건

Exp. No. Process	①	②	③	④
Retanning	6.0 Paramel PA			
Fatliquoring	3.0 Ombrellon WR 3.0 Eupilon WAS-1	3.0 Ombrellon WR 3.0 Repellan WR 10	3.0 Ombrellon WR 3.0 Paradol HP	3.0 Ombrellon WR 3.0 Bavonol EI

② 실험 결과

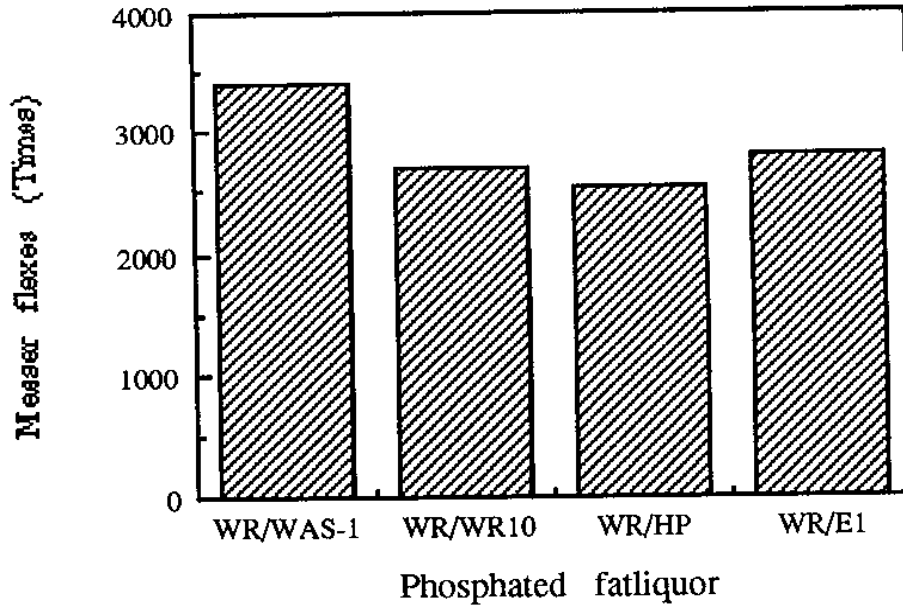


Fig. 25. Phosphated fatliquor 의 복합 처리에 의한 동적방수도 비교

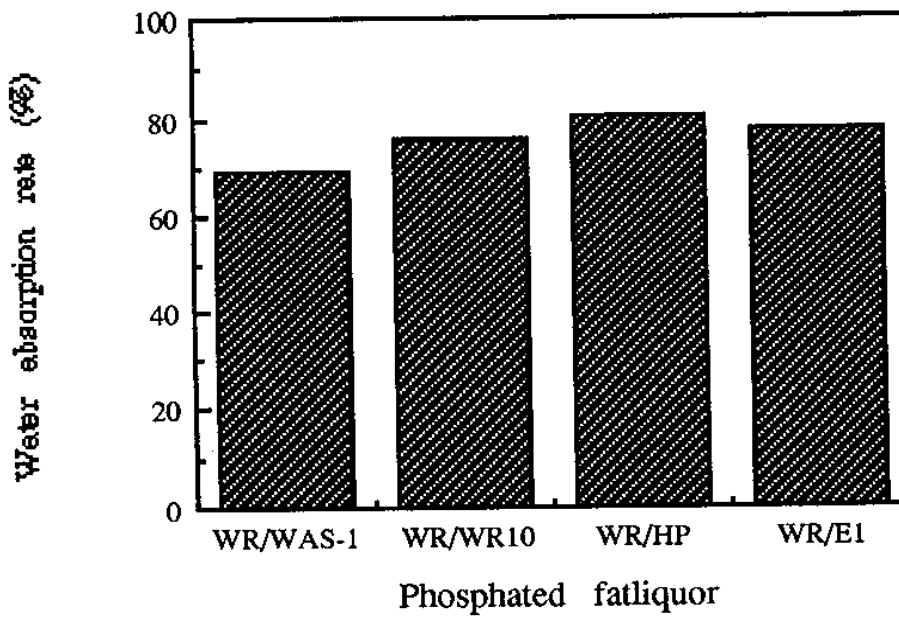


Fig. 26. Phosphated fatliquor 복합 처리에 의한 물흡수도 비교

Fig. 25, Fig. 26 에 나타난 동적방수도 및 물흡수도 시험 결과에서 보면 Ombrellon WR 과 함께 Eupilon WAS - 1 을 복합 처리한 경우 다른 Phosphated fatliquor 를 복합 처리한 방수도 결과보다 우수한 것으로 나타났다.

이것은 Phosphated fatliquor 인 Eupilon WAS - 1 의 성분에 있어 인산기와 함께 Fatty 조성물이 일부 포함된 것으로 나타나 이러한 Fatty 조성물이 방수도에 많은 영향을 미친 것으로 판단된다.

이러한 결과는 앞 실험에서 Ombrellon WR 한가지를 동량 (6.0%) 처리하였을 때 보다는 방수도가 나은 것으로 나타났으며 이와 아울러 표면 Touch 에서도 향상된 것으로 나타나 방수성의 증대를 위해서는 Phosphated fatliquor 를 복합 처리하는 것이 효과적임을 알 수 있었다.

그러나 Ombrellon WR 과 Eupilon WAS - 1 을 복합 처리한 결과 동적방수도는 3,400회, 물흡수도는 69% 정도로서 목표 기준치에는 미치지 못하는 것으로 나타나 다른 방수처리제의 처리가 있어야 할 것으로 판단되었다.

(마) Phosphated fatliquor 처리시 중화 pH에 따른 방수도

① 처리 조건

Phosphated fatliquor 처리시 중화 pH에 따른 방수도를 비교해 보기 위해 Table 24와 같이 Neutralizing 공정시 중화 pH를 달리하여 실험을 실시하였다.

Table 24. Phosphated fatliquor 처리시 중화 pH에 따른 실험 조건

Exp. No. Process	①	②	③	④
Neutralizing	pH 4.0	pH 5.0	pH 5.5	pH 6.5
Retanning	6.0 Paramel PA			
Fatliquoring	3.0 Ombrellon WR 3.0 Eupilon WAS - 1			

② 실험 결과

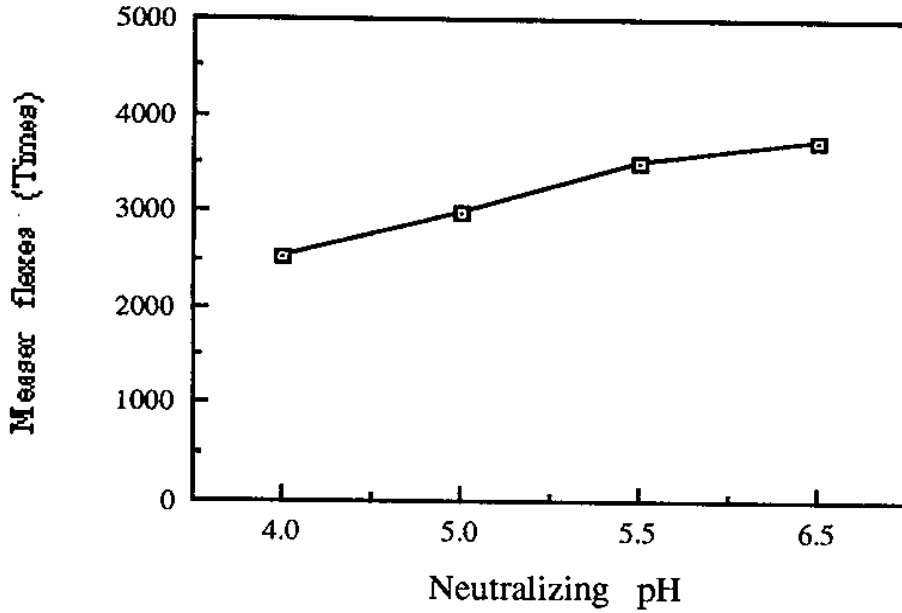


Fig. 27. Phosphated fatliquor 처리시 중화 pH가 동적방수도에 미치는 영향

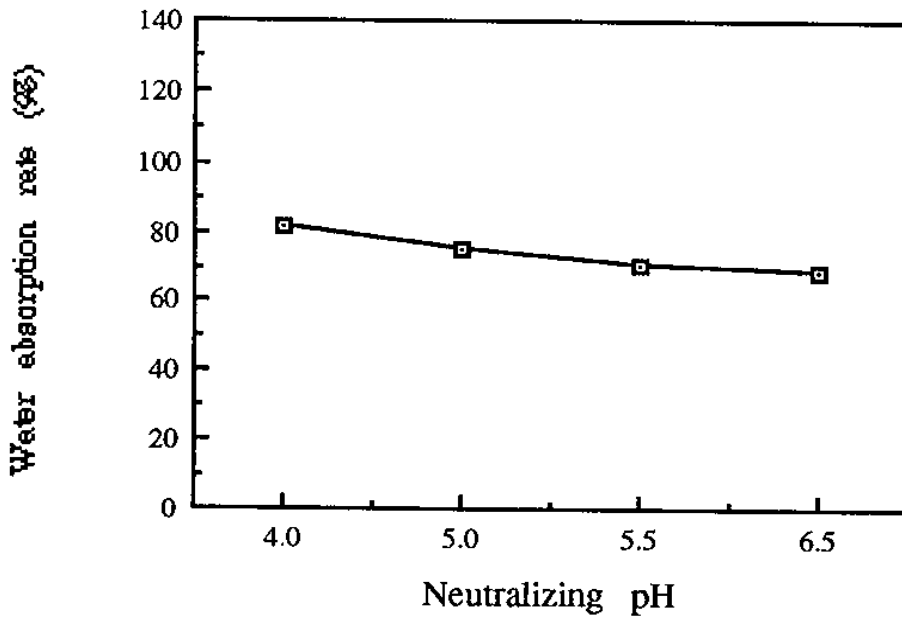


Fig. 28. Phosphated fatliquor 처리시 중화 pH가 물흡수도에 미치는 영향

중화 pH를 달리함에 따른 실험 결과에서 보면 중화 pH가 상승될수록 동적방수도가 상승되며 또한 물흡수도가 감소되는 것으로 나타나 Phosphated fatliquor의 처리시 중화 pH가 높을 수록 전반적으로 방수도가 상승됨을 알 수 있었다.

이러한 결과는 중화 pH의 상승에 따라 Phosphated fatliquor가 혁 내부로의 침투가 증대되어 혁표면 뿐만 아니라 혁 내부의 방수성을 증대시켰기 때문인 것으로 판단된다.

그러나 중화 pH가 6.5인 경우 방수도는 향상되었으나 면뜸현상이 발생되며 또한 표면 Touch가 거친 것으로 나타나 중화 pH는 5.2 - 5.5 사이가 적절하다고 판단된다.

(바) Phosphated fatliquor 및 Hydrophobic acrylic syntan 의 처리에 따른 방수도

① 처리 조건

Phosphated fatliquor 및 Hydrophobic acrylic syntan 의 처리에 따른 방수효과를 살펴보기 위해 Retanning 공정에서 6.0% Lubritan WP 를 처리한 다음 Fatliquoring 공정에서 3.0% Ombrellon WR, 3.0% Eupilon WAS - 1 을 처리하였다.

② 실험 결과

Phosphated fatliquor 인 Ombrellon WR 과 Eupilon WAS - 1 과 함께 Lubritan WP 를 처리한 결과 동적방수도는 4,800회, 물흡수도는 48% 로 나타나 Phosphated fatliquor, Lubritan WP 를 각각 단독 처리한 경우에 비해 방수도가 상승됨을 알 수 있었다.

그러나 이러한 결과는 목표 기준치인 동적방수도 15,000회 이상, 물흡수도 50% 이하에 있어서 볼때 물흡수도는 기준치에 도달하였지만 동적방수도에 있어서는 뒤떨어지는 것으로 나타났다.

다. Alkenyl succinic acid 의 적용

Alkenyl succinic acid 는 1949년 Dr. George H. Von Fochs 에 의해 개발되어 가죽의 Water resistant 를 부여하기 위해 적용되어 왔다.

피혁에 있어 Waterproofing agents로서 Alkyenyl succinic acid 의 적용에 관한 연구 결과 다음과 같은 사항이 관찰되었다.

- 1) Only liquid A.S.A.'s are effective
- 2) Leather treated with A.S.A. is not water repellent ; rather it absorbs water readily
- 3) The water resistance of leather treated with A.S.A. is affected less by surfactants than leather treated with silicones
- 4) A.S.A. does not react strongly with leather
- 5) A.S.A.'s are water in oil emulsifiers (W/O type)

이러한 Alkenyl succinic acid (A.S. A.)는 Fig. 29 에 나타낸 바와 같이 분자구조상으로 보면 Polar group 인 2개의 Carboxyl group 과 Hydrophobic hydrocarbon tail 로 되어있다.

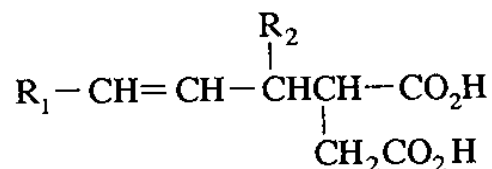


Fig. 29. Alkenyl succinic acid 의 일반적인 분자 구조

이러한 분자구조를 지닌 A.S.A.는 2개의 Carboxyl group이 Collagen 단백질의 아미노 Group과 결합을 하게 되며 이때 Hydrophobic hydrocarbon tail에 의해 소수성을 띄게 된다.

A.S.A.가 Leather waterproofing agents로 이용되기 위해서는 Hydrophobic hydrocarbon tail에서 Carbon 수가 최소 13개 이상이어야 하며 Carbon atom 수가 20-24개 일 때 가장 방수성이 우수한 것으로 알려져 있다.

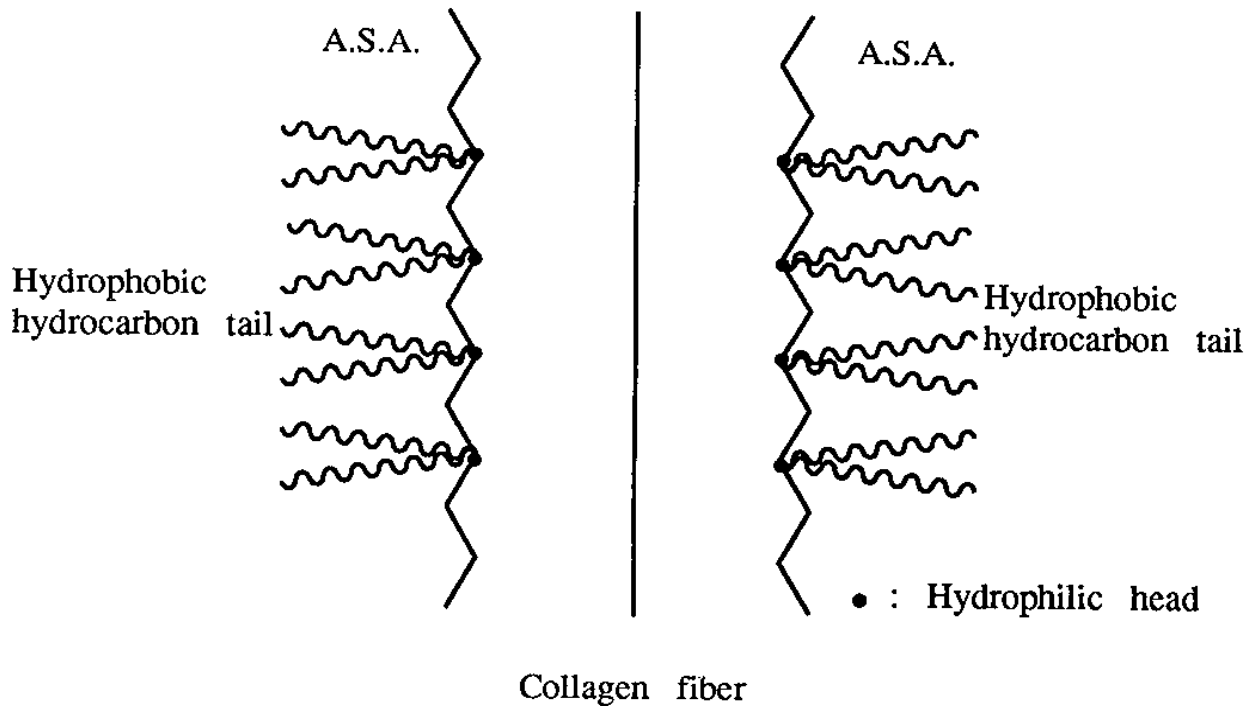


Fig. 30. A.S.A.와 Collagen fiber와의 결합 형태

이에 따라 본 실험에서는 혁의 방수성 증대를 위해 Carbon 수가 22개인 Liquid type의 A.S.A.를 선택하여 실험에 사용하였다.

Table 25. 실험에 사용한 Alkenyl succinic acid

Chemical	Reagent	Structure	Properties
Alkenyl succinic acid	Bis (2-ethyl hexyl) adipate	$C_{22}H_{42}O_4$	<ul style="list-style-type: none"> - Soluble in tetrahydrofurfuryl alcohol or butyl carbitol - Oil in water emulsions at 50°C - High boiling polar compounds - Lubricating or Hydrophobic effect

(1) 실험 방법

(가) 기본 염색공정

Alkenyl succinic acid의 적용에 따른 방수도를 살펴보기 위해 아래 Table 26과 같은 기본 염색공정에 따라 실험을 실시하였다.

Table 26. 기본 염색공정

Process	Content (%)	Chemicals	Running time	Check
Neutralizing	100	H ₂ O (40°C)		
	1.0	Relugan GTW (Glutaraldehyde tanning agent)	10'	
	1.0	HCOONa	10'	
	0.5	NaHCO ₃	60' ($\frac{1}{2} \times 30'$)	pH 5.2-5.4
		Drain & Rinse		
Retanning & Dyeing	100	H ₂ O (50°C)		
	6.0	Paramel PA (Acrylic syntan)	60'	
	2.0	Parvol BS (Levelling agent)	20'	
	3.0	Acid dyestuff	40' + α	
	0.5	HCOOH (1:10)	10'	pH 4.0-4.2
	Drain & Rinse			
Fatliquoring	100	H ₂ O (50°C)		
		Alkenyl succinic acid	60'	
	0.5	HCOOH (1:10)	10'	pH 3.6-3.8
	Drain & Rinse			

(나) 기본 염색공정 후 실험공정

염색공정에 따라 제조된 시료는 Fig. 9 에서와 같이 Drying, Conditioning, Vibrating, Toggle drying 을 거쳐 Crust leather 로 만든 다음 방수도 Test 를 실시하였다.

(2) 실험 내용 및 결과

(가) A.S.A. 의 처리량에 따른 방수도

① 처리 조건

A.S.A. 의 처리량에 따른 방수도를 살펴보기 위해 Table 27 에서와 같이 처리량을 1.0%에서 4.0%까지 증대시켜 실험을 실시하였다.

Table 27. A.S.A. 의 처리량별 실험 조건

Exp. No. Process	①	②	③	④
Retanning	6.0 Paramel PA			
Fatliquoring	1.0 A.S.A. 5.0 *T.H.F.A.	2.0 A.S.A. 5.0 T.H.F.A.	3.0 A.S.A. 5.0 T.H.F.A.	4.0 A.S.A. 5.0 T.H.F.A.

*T.H.F.A. : Tetrahydrofurfuryl alcohol (A.S.A. 의 Emulsifier)

② 실험 결과

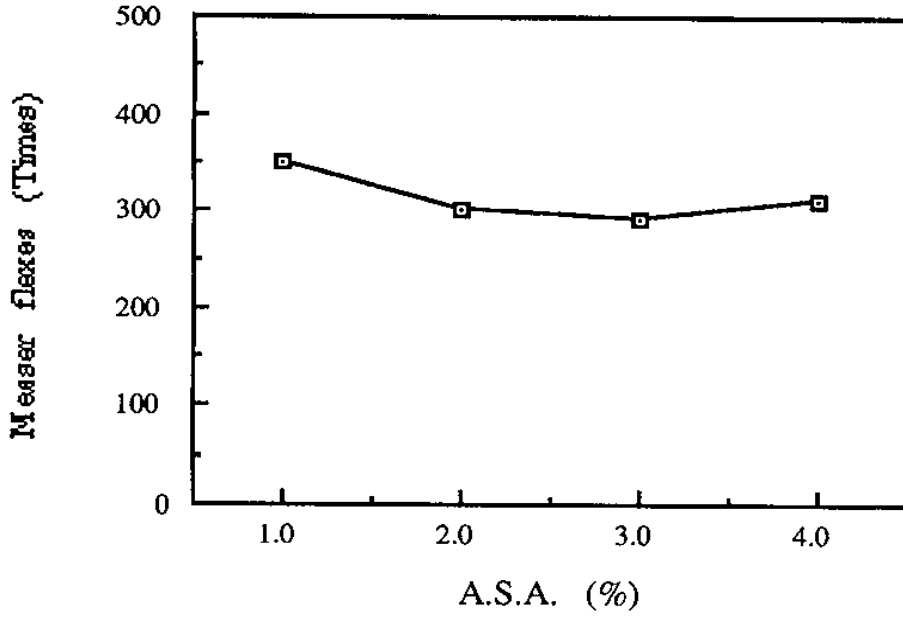


Fig. 31. A.S.A. 의 처리량이 동적방수도에 미치는 영향

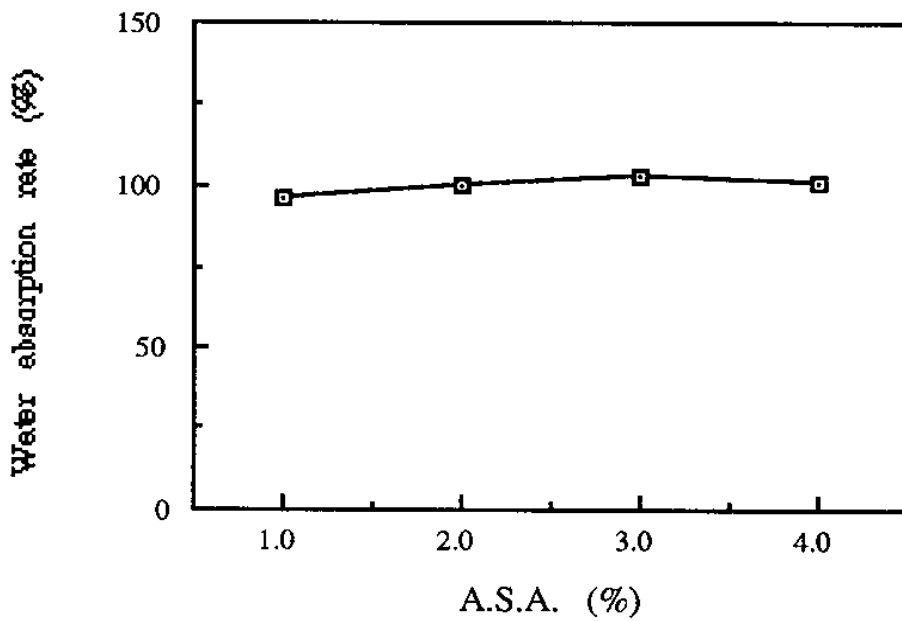


Fig. 32. A.S.A. 의 처리량이 물흡수도에 미치는 영향

동적방수도 및 물흡수도 Test 결과에서 보면 A.S.A.의 처리에 따라서 동적방수도는 300회 내외, 물흡수도는 95% 이상 나타나 Hydrophobic acrylic syntan, Phosphated fatiquor 처리시에 비해 방수 효과는 거의 없는 것으로 나타났다.

A.S.A.에 있어 Hydrophobic hydrocarbon tail의 존재로 인해 Collagen과의 결합을 통하여 어느 정도의 방수도를 나타낼 것으로 판단되었으나 실험 결과로 볼 때 물에 대한 내성은 미흡한 것을 알 수 있었다.

(나) A.S.A. 및 여러가지 방수처리제의 처리에 따른 방수도

① 처리 조건

A.S.A. 및 Hydrophobic acrylic syntan (Lubritan WP), Phosphated fatliquor (Ombrellon WR, Eupilon WAS - 1) 등의 복합처리에 따른 방수도를 살펴보기 위해 Table 28 에서 보는 바와 같은 처리조건으로 실험을 실시하였다.

Table 28. A.S.A 및 여러가지 방수처리제의 처리에 따른 실험 조건

Process	Chemical treatment
Retanning	6.0 Lubritan WP
Fatliquoring	3.0 Ombrellon WR 3.0 Eupilon WAS - 1 1.0 A.S.A. 5.0 T.H.F.A.

② 실험 결과

A.S.A. 과 함께 Lubritan WP, Ombrellon WR, Eupilon WAS - 1 등의 방수성을 지닌 Chemical을 복합처리한 결과 동적방수도는 4,950회, 물흡수도는 47%로 나타나 Lubritan WP, Ombrellon WR, Eupilon WAS - 1 만을 처리한 경우와 비슷한 결과를 나타내었다.

따라서 이러한 결과로 볼때 A.S.A. 를 처리할 경우 다른 방수처리제를 함께 복합처리하여도 A.S.A. 의 Hydrophobic 한 특성이 방수도에 미치는 영향은 적은 것을 알 수 있었다.

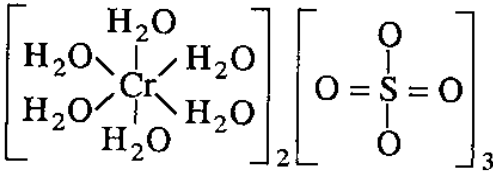
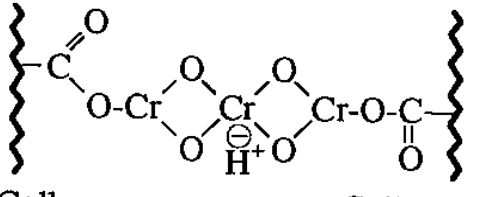
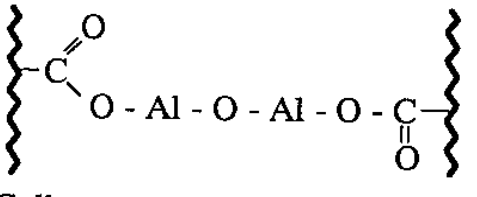
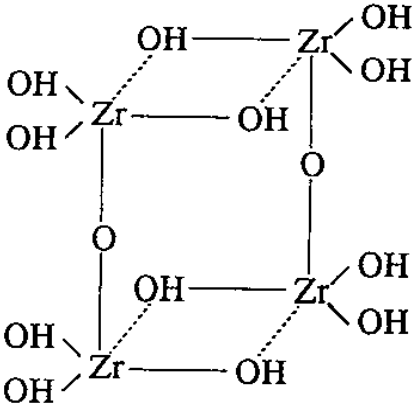
라. Capping agent 의 적용

Capping agent 로는 현재 Chrome 뿐만 아니라 Zirconium, Aluminium 등의 금속염이 많이 이용되고 있다.

이러한 여러가지 종류의 Capping agent 를 가죽에 처리할 경우 금속염이 혁의 Collagen 과 배위 결합을 형성하여 혁조직을 안정화 시킴으로써 가죽의 형태 안정성, 물에 대한 내성이 향상되는 것으로 알려져 있다.

따라서 최근 내세탁성 피혁, 내수성 피혁의 제조시 방수효과의 상승을 위해서 방수성 Chemical 을 Retanning 또는 Fatliquoring 공정에서 처리한 다음 Capping agent 를 적용하는 것으로 보고 되고 있다.

Table 29. 여러가지 금속염의 Structure 및 Collagen 과의 결합

Metal salt	Structure	Binding mechanism
Chromium sulfate		
Aluminium sulfate	$\left[\begin{array}{ccc} & (\text{OH})_2 & \\ & \text{Al}_2 & (\text{SO}_4) \\ & (\text{H}_2\text{O})_8 & \end{array} \right]^{2+} \text{SO}_4^{2-}$	
Zirconium Sulfate		<p>Type I : Polar binding of anionic sites of the zirconium complexes to amino groups</p> <p>Type II : Polar binding of cationic sites of the complexes to carboxyl groups</p> <p>Type III : Covalent bonding of neutral sites and the oxygen atoms of nonpolar carboxyl groups of collagen</p>

따라서 본 실험에서는 가죽의 물에 대한 내성을 향상시키기 위해 Technical grade 인 Chromium sulfate 및 Aluminium sulfate, Zirconium sulfate 등을 사용하여 Capping 실험을 실시하였다.

(1) 실험 방법

(가) 기본 염색공정

Capping agent 의 처리에 따른 방수도를 살펴보기 위해 Table 30 의 기본 염색공정에 따라서 실험을 실시하였다.

Table 30. 기본 염색공정

Process	Content (%)	Chemicals	Running time	Check
Neutralizing	100	H ₂ O (40℃)		
	1.0	Relugan GTW (Glutaraldehyde tanning agent)	10'	
	1.0	HCOONa	10'	
	0.5	NaHCO ₃	60' ($\frac{1}{2}$ x 30')	pH 5.2-5.4
Drain & Rinse				
Retanning & Dyeing	100	H ₂ O (50℃)		
	6.0	Lubritan WP (Hydrophobic acrylic syntan)	60'	
Dyeing	2.0	Parvol BS (Levelling agent)	20'	
	3.0	Acid dyestuff	40' + α	
	0.5	HCOOH (1:10)	10'	pH 4.0-4.2
	Drain & Rinse			
Fatliquoring	100	H ₂ O (50℃)		
	3.0	Ombrellon WR	60'	
	3.0	Eupilon WAS - 1		
	(Phosphated fatliquor)			
Fatliquoring	0.5	HCOOH (1:10)	10'	pH 3.6-3.8
	Drain & Rinse			
Capping	100	H ₂ O (40℃)		
		Capping agent	30'	pH 3.4-3.5
Drain & Rinse				

(나) 기본 염색공정 후 실험공정

기본 염색공정이 끝난 시료는 Drying, Conditioning, Vibrating, Toggle drying 을 거쳐 Crust leather 로 만들어 방수도 시험을 실시하였다.

(2) 실험 내용 및 결과

(가) Capping agent 의 종류별 처리에 따른 방수도

① 처리 조건

Capping agent 의 종류에 따른 방수 정도를 살펴보기 위해 Table 30 의 기본 염색공정중 Capping공정에 각각 2.0% 처리하여 방수도를 알아보았다.

Table 31. Capping agent 종류별 실험 조건

Exp. No. Process	①	②	③	④
Retanning	6.0 Lubritan WP			
Fatliquoring	3.0 Ombrellon WR 3.0 Eupilon WAS - 1			
Capping	-	2.0 Chromium sulfate	2.0 Aluminium sulfate	2.0 Zirconium sulfate

② 실험 결과

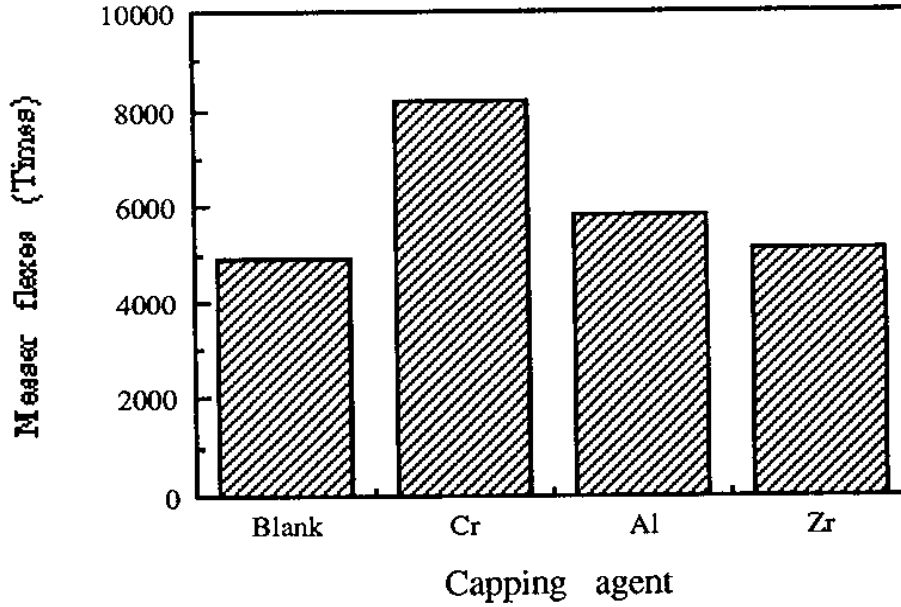


Fig. 33. Capping agent 종류별 처리에 의한 등적방수도 비교

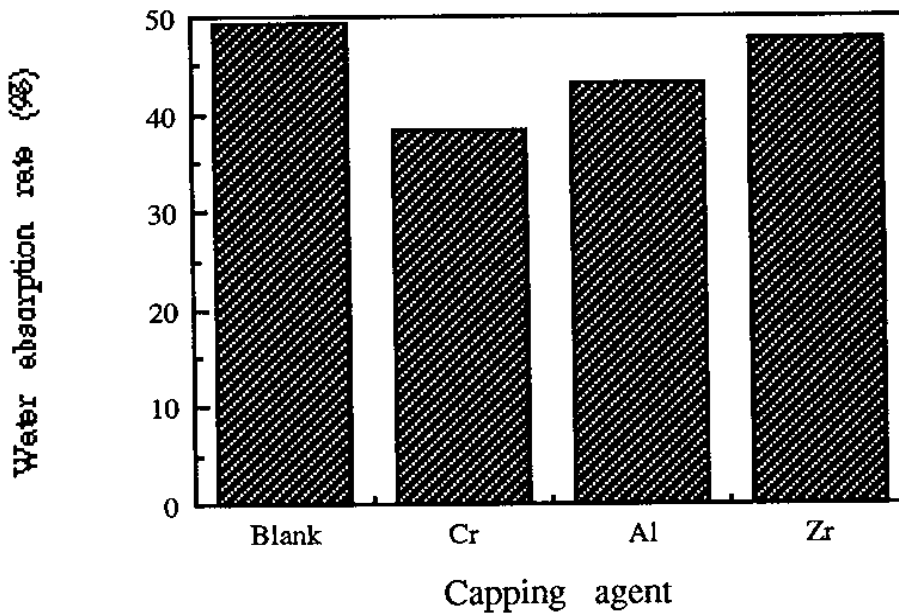


Fig. 34. Capping agent 종류별 처리에 의한 물흡수도 비교

Capping agent 종류별 처리에 따른 실험결과에서 보면 Capping agent 를 처리한 경우 대체로 처리하지 않았을 때 보다 방수도가 증대되는 것으로 나타났다.

또한 Capping agent 종류에 따라서는 Chromium sulfate 를 처리하였을 때 동적방수도 8,200회, 물흡수도 38%로 나타나 다른 Capping agent 를 처리한 경우에 비해 방수 효과가 우수함을 알 수 있었다.

이러한 결과는 Chromium sulfate 의 경우 Collagen 에 대한 배위 결합 능력이 Alumium sulfate 나 Zirconium sulfate 보다 큼으로써 피혁에 대한 고착 및 결합이 더욱 원활히 진행되었기 때문인 것으로 사료된다.

그러나 White leather 를 제조할 경우 Chromium sulfate 의 처리에 따라 가죽이 다소 푸른색을 띠므로써 Chromium sulfate 대신 Aluminium sulfate 를 처리하여야 할 것으로 판단 되었다.

(나) Capping agent 의 처리량에 따른 방수도

① 처리 조건

Capping agent 중 가장 방수도가 우수한 것으로 나타난 Chromium sulfate 의 처리량에 따른 방수도를 살펴보기 위해 Table 32 와 같이 처리량을 2.0%에서 8.0%까지 증대시켜 실험을 실시하였다.

Table 32. Chromium sulfate 의 처리량별 실험 조건

Exp. No. Process	①	②	③	④
Retanning	6.0 Lubritan WP			
Fatliquoring	3.0 Ombrell WR 3.0 Eupilon WAS - 1			
Capping	2.0 Chromium sulfate	4.0 Chromium sulfate	6.0 Chromium sulfate	8.0 Chromium sulfate

② 실험 결과

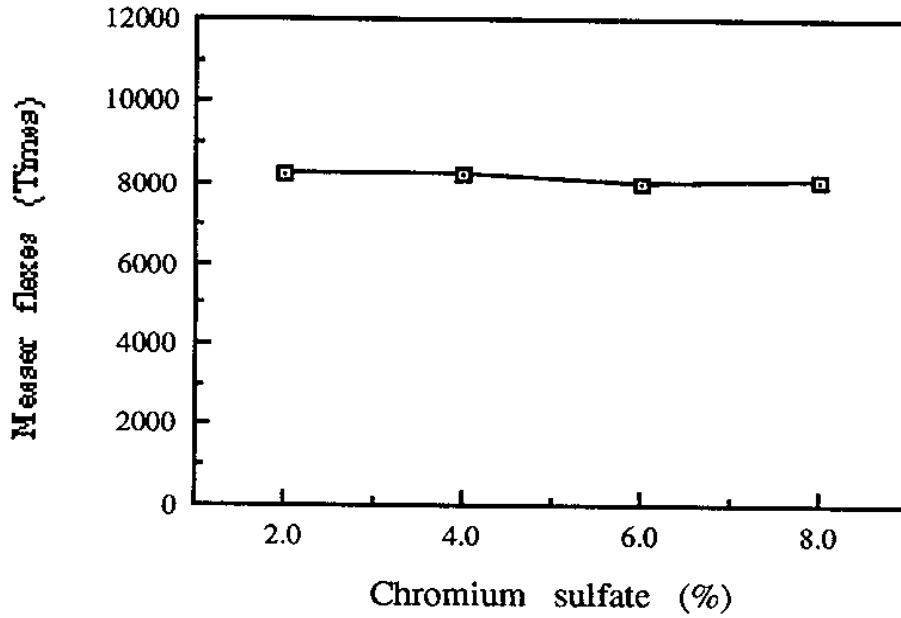


Fig. 35. Chromium sulfate 의 처리량이 동적방수도에 미치는 영향

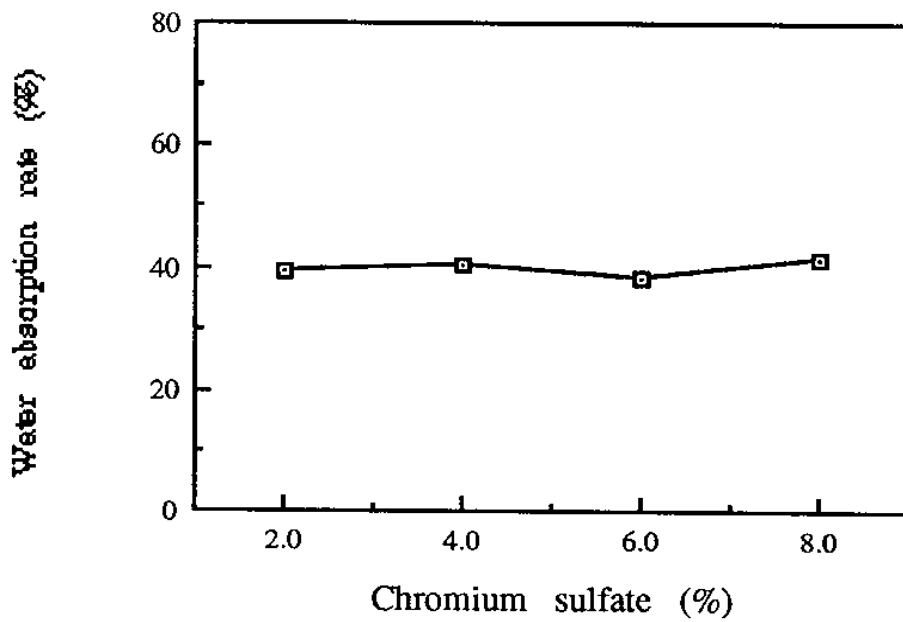


Fig. 36. Chromium sulfate 의 처리량이 물흡수도에 미치는 영향

Fig. 35, Fig. 36 의 실험 결과에서 보면 Chromium sulfate 의 처리량을 늘렸음에도 불구하고 동적방수도 및 물흡수도는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다.

이러한 결과로 볼 때 Chromium sulfate 의 일정한 양이 Collagen 과 배위 결합을 형성하면 더이상 Chromium sulfate 양을 늘여도 Collagen 과의 결합을 이루지 않고 빠져나옴으로써 방수도는 더이상 증대되지 않은것으로 판단되었다.

이상 Capping agent로서 Chromium sulfate 를 처리해 본 결과 동적방수도는 8,000회 내외, 물흡수도는 39%로 나타나서 물흡수도는 50% 미만으로 목표 기준치내에 들었으나 동적방수도는 목표 기준치에 비해 떨어지는 것으로 나타났다.

마. Silicone emulsion 의 적용

Silicone 은 처음 Nottingham university 의 F.S. Kipping 교수에 의해 개발되어 사용되기 시작하였다. Silicone 은 규소(Si) - 산소(O) - 규소(Si) 의 연결을 갖는 화합물을 의미하며 때로는 규소를 포함하고 있는 모든 단량체나 중합체를 통틀어 의미하기도 한다.

이러한 Silicone 은 특정 물질에 처리시 광택성, 방수성, 열안정성, 내마모성, 윤활성 등의 독특한 성질을 부여하는 것으로 알려져 있다.

Table 33. Silicone 의 적용

Applications		Product types
Fluid type	Plastic additives Hydraulic fluids Vibration damping Release agents Antifoamers Dielectric media Water repellency Surfactants	Greases Coagulants Particle and fiber treatments Cosmetic and health - product additives Heat - transfer media Polishes Lubricants
Resin type	Varnishes Paints Molding compounds Protective coatings Encapsulants Junction coatings	Electrical insulation Pressure - sensitive adhesives Laminates Release coatings Adhesives

또한 Silicone 의 제조 과정은 규소추출, Silane 의 제조, Siloxane 의 제조 단계를 거쳐 제조되며 제조된 일반적인 Silicone 의 구조는 Fig. 37 과 같다.

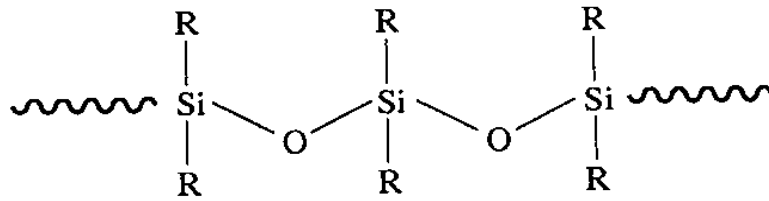
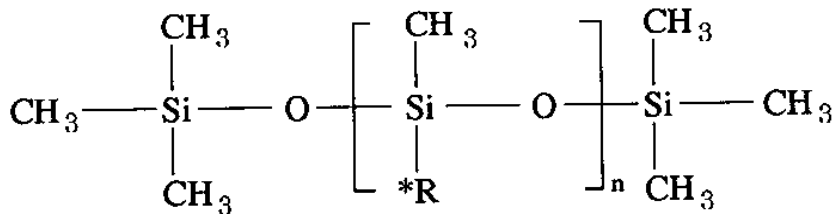


Fig. 37. 일반적인 Silicone 의 구조식

Silicone 이 상업적으로 유통되면서 여러가지 형태로 분류되었는데 용도별로 보면 크게 Silicone oil, Silicone emulsion, Silicone compound, silicone grease 등으로 분류된다.

이 가운데 Silicone emulsion 은 Fig. 38 과 같은 구조를 가진 Silicone oil 입자를 물에 골고루 분산시켜 안정하게 만든 Type 이라 할 수 있다.



*R : Methyl, Hydrogen, Phenyl, Fluoro.

Fig. 38. Silicone oil 의 구조식

Silicone emulsion 의 형태는 보통 유백색의 액체이며 특정 물질에 있어 주로 이형제, 소포제, 윤활제, 유연제, 발수제 등으로 이용되고 있다.

Table 34. Silicone emulsion 의 응용

응용 분야	응용 예
이형제	플라스틱, 고무등의 성형시 금형 이형제
윤활제	콘베이어, 고무마개, 가스켓, 재봉시 윤활제
유연제	섬유의 유연성 부여
발수제	표면처리로 발수성 부여
소포제	생산공정, 포장물 세척, 폐수 처리
기타	광택제, 응집방지제, 소화액, 화장품

이러한 다양한 용도를 지닌 Silicone emulsion 은 최근에 와서 고무, 플라스틱, 섬유 뿐만 아니라 피혁의 제조에 있어서도 방·발수제, 유연제 및 Touch 제로 다각도로 적용되고 있는 것으로 보고되고 있다.

피혁에 있어 Silicone emulsion 을 적용할 경우 Fig. 39 와 같이 피혁 표면에 Linear polymers 의 형태로 Collagen 의 Carboxyl 기, Amide 기, Hydrogen 기 등과 결합하는 것으로 알려져 있다.

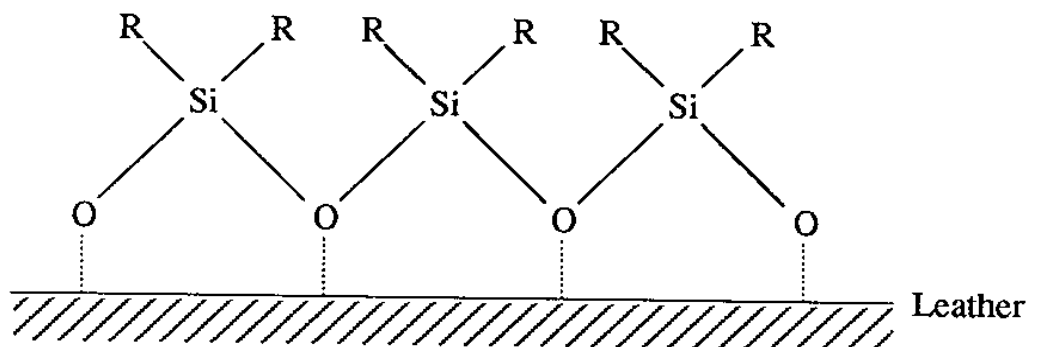


Fig. 39. Silicone emulsion 과 혁과의 결합 형태

이에 따라 본 실험에서는 피혁의 방수성을 향상시키기 위해 Silicone emulsion 을 사용하여 실험을 실시하였다.

Table 35. 실험에 사용한 Silicone emulsion

Trade mark	Maker	Characteristics
DC 478	Dow Coming	<ul style="list-style-type: none"> - Water dispersible - Primary & Secondary amine/methoxy - Good water resistance - Solid content : App. 50% - Improves softness
SM 2163	General Electric	<ul style="list-style-type: none"> - Water dispersible - High temp. stability - Good lubricity - Polydimethyl siloxane fluid - Solid content : App. 60% - Nonionic

(1) 실험 방법

(가) 기본 염색공정

Silicone emulsion 의 적용에 따른 방수도를 살펴보기 위해 Table 36 과 같은 기본 염색공정에 따라 실험을 실시하였다.

Table 36. 기본 염색공정

Process	Content (%)	Chemicals	Running time	Check
Neutralizing	100	H ₂ O (40℃)		
	1.0	Relugan GTW (Glutaraldehyde tanning agent)	10'	
	1.0	HCOONa	10'	
	0.5	NaHCO ₃	60' ($\frac{1}{2}$ x 30')	pH 5.2-5.4
		Drain & Rinse		
Retanning & Dyeing	100	H ₂ O (50℃)		
	6.0	*Acrylic syntan	60'	
	2.0	Parvol BS (Levelling agent)	20'	
	3.0	Acid dyestuff	40' + α	
	0.5	HCOOH (1:10)	10'	pH 4.0-4.2
	Drain & Rinse			
Fatliquoring	100	H ₂ O (50℃)		
	6.0	**Fatliquor	60'	
	0.5	HCOOH (1:10)	10'	pH 3.6-3.8
		Drain & Rinse		
Capping	100	H ₂ O (40℃)		
		Silicone emulsion	30'	
	2.0	Chromium sulfate	30'	pH 3.4-3.5
	Drain & Rinse			

* Acrylic syntan

- Lubritan WP (Waterproofing effect)
- Paramel PA

** Fatliquor

- Polyol AK (Sulfated fatliquor)
- Ombrellon WR (Phosphated fatliquor, Waterproofing effect)
- Eupilon WAS - 1 (Phosphated fatliquor, Waterproofing effect)

(나) 기본 염색공정 후 실험공정

염색공정이 끝난 시료는 Fig. 40에 나타낸 바와 같이 실험공정을 거쳐 Crust leather 및 Nubuck leather로 만든 후 방수도와 함께 여러 가지 물성을 측정하였다.

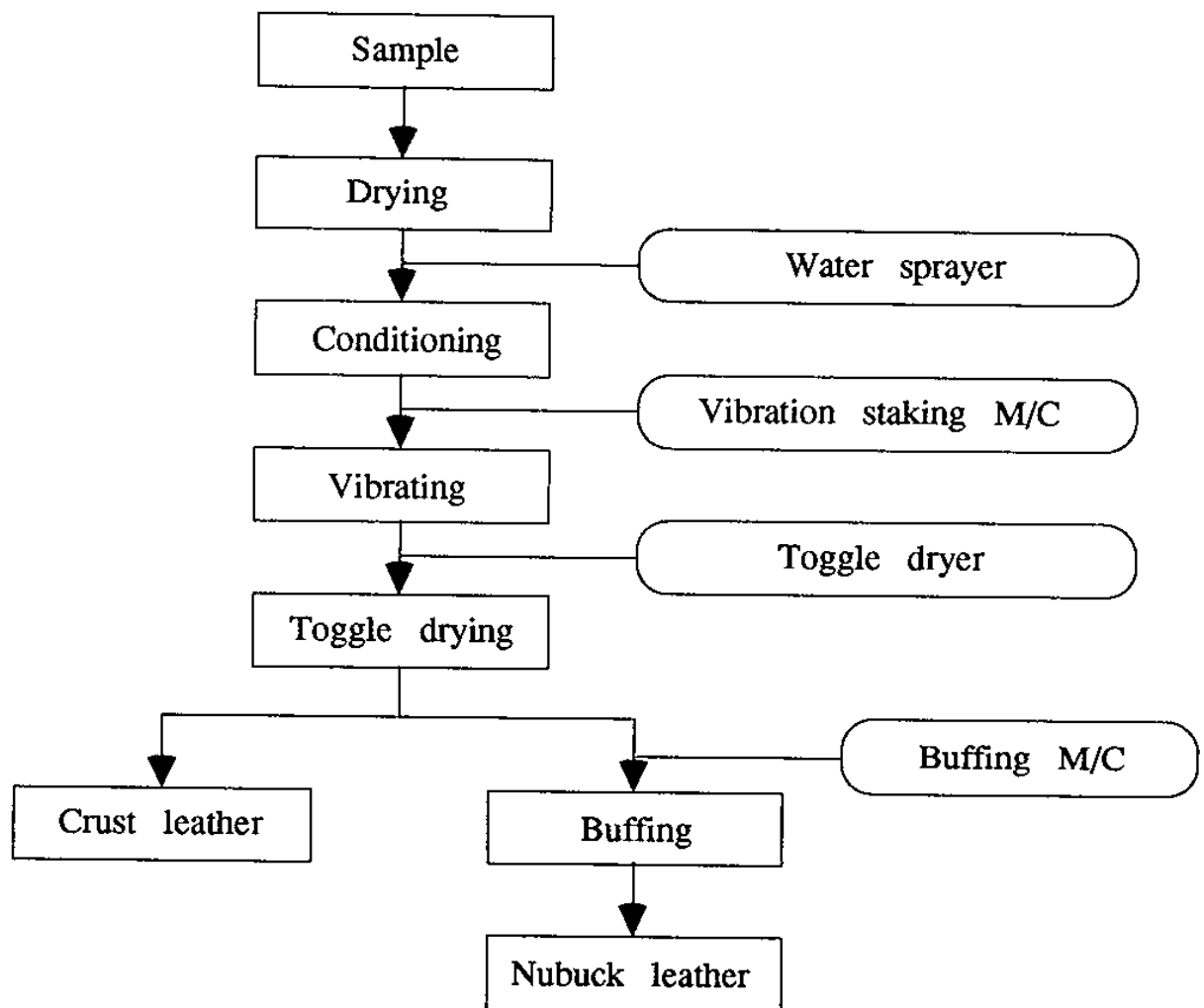


Fig. 40. 기본 염색공정 후 실험공정

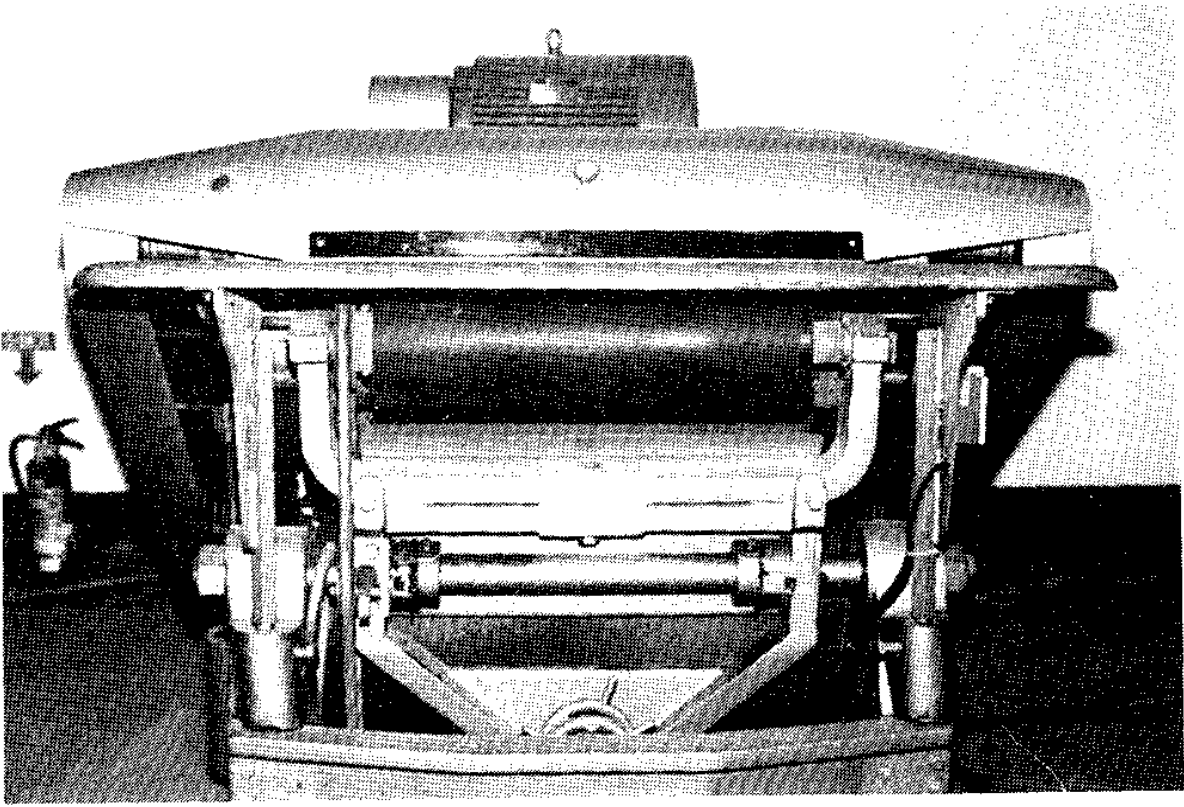


Fig. 41. 실험에 이용한 Buffing M/C

(2) 실험 내용 및 결과

(가) Silicone emulsion의 종류별 처리에 따른 방수도

① 처리 조건

Silicone emulsion의 종류에 따른 Crust leather의 방수도 차이를 살펴보기 위해 Fatliquoring process를 실시한 다음 Hydrophobic chemical로서 Silicone emulsion을 종류별로 각각 3.0% 처리하여 방수도를 비교하여 보았다.

Table 37. Silicone emulsion의 종류별 실험 조건

Process \ Exp. No.	①	②	③
Retanning	6.0 Paramel PA		
Fatliquoring	6.0 Polyol AK		
	-	3.0 *DC 478	3.0 SM 2163

* DC 478의 처리 조건

12.0% H₂O ———— Mix ———— Mix
 0.3% Acetic acid ———— Mix ———— Mix
 3.0% DC 478 ———— Mix ———— Mix

② 실험 결과

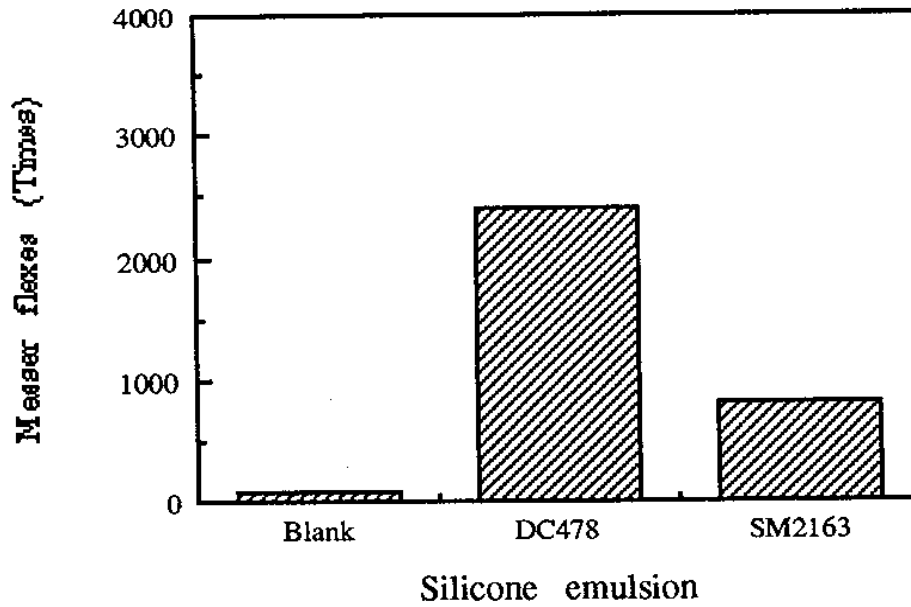


Fig. 42. Silicone emulsion 종류별 처리에 의한 동적방수도 비교

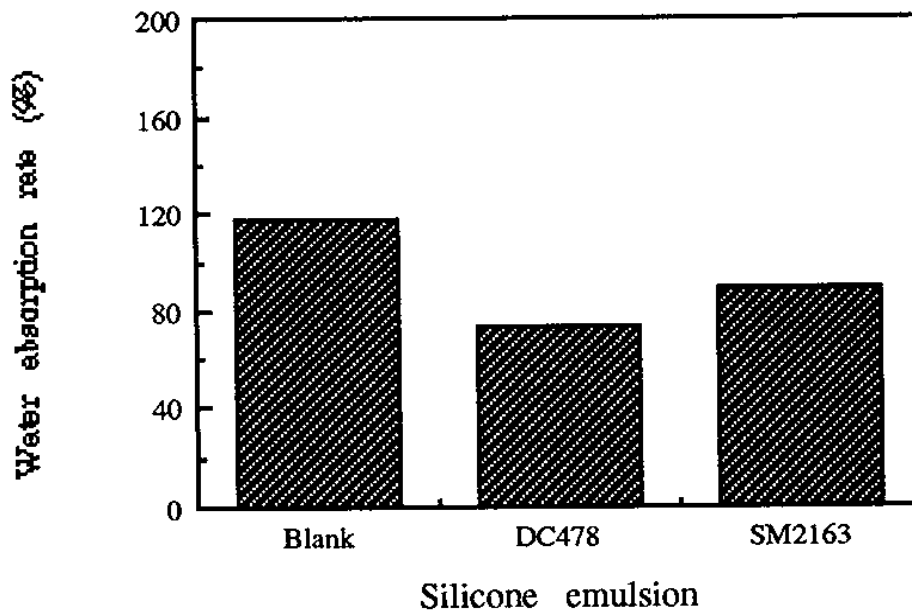


Fig. 43. Silicone emulsion 종류별 처리에 의한 물흡수도 비교

Fig. 42 및 Fig. 43의 실험 결과에서 보면 Silicone emulsion를 처리하지 않았을 때 보다 처리함으로써 방수도가 향상되는 것으로 나타났으며 또한 Silicone emulsion 종류별로 보면 SM 2163을 처리하였을 때 보다 DC 478을 처리한 경우 방수도가 우수한 것으로 나타났다.

이러한 방수성 향상의 원인은 DC 478의 성분인 Amine 및 Methoxy기를 지닌 Silicone 입자들이 미세한 혁사이의 간극에 침투하여 보호막 생성이 촉진되었기 때문인 것으로 여겨진다.

그러나 DC 478, SM 2163 등의 Silicone emulsion을 처리할 경우 혁의 Touch는 다소 미끄러운 것으로 나타나 보완이 필요한 것으로 볼 수 있었다.

또한 DC 478을 처리한 결과에 있어서 볼 때 동적방수도는 2,400회, 물흡수도는 73%로 나타나 방수도가 목표기준치에는 미치지 못하였다.

(나) Silicone emulsion 의 처리량에 따른 방수도

① 처리 조건

Silicone emulsion 중 방수효과가 우수한 것으로 나타난 DC 478의 처리량에 따른 Crust leather 의 방수도를 알아보기 위해 Table 38 과 같이 처리량을 3.0%에서 12.0%까지 증대시켜 실험을 실시하였다.

Table 38. Silicone emulsion 의 종류별 실험 조건

	①	②	③	④
Retanning	6.0 Paramel PA			
Fatliquoring	6.0 Polyol AK			
	3.0 DC 478	6.0 DC 478	9.0 DC 478	12.0 DC 478

② 실험 결과

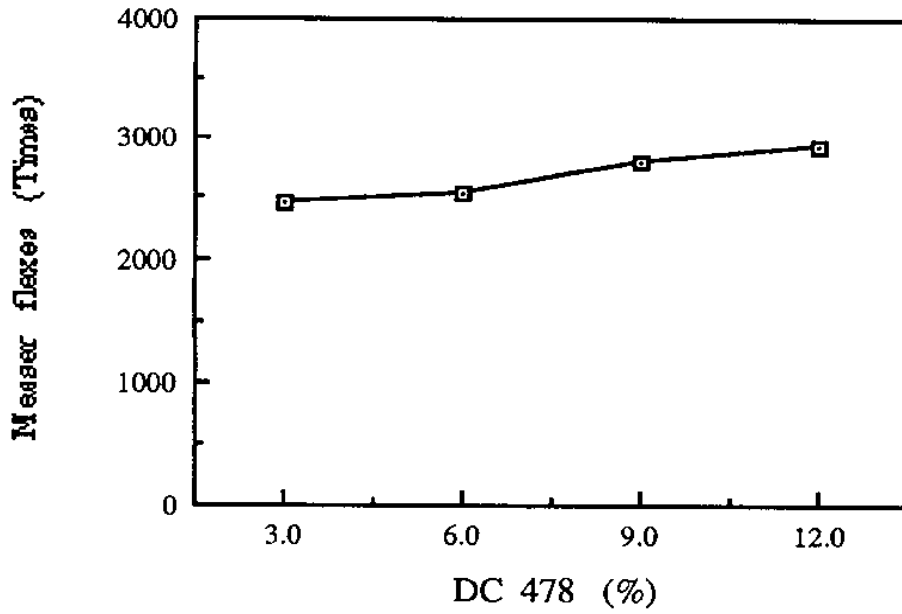


Fig. 44. DC 478 의 처리량이 동적방수도에 미치는 영향

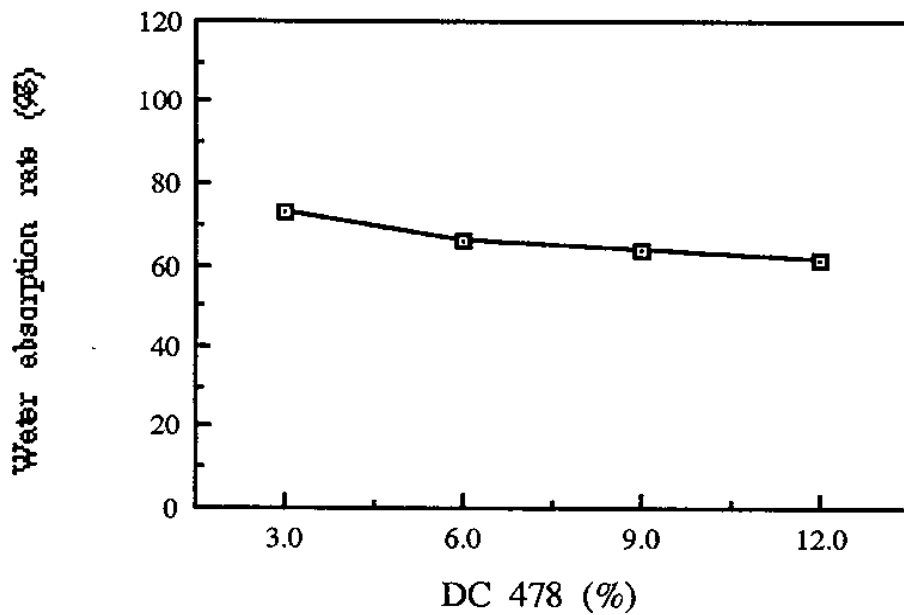


Fig. 45. DC 478 의 처리량이 물흡수도에 미치는 영향

Silicone emulsion 인 DC 478 의 처리량별 실험 결과에서 보면 처리량을 증대시킴에 따라 동적방수도는 상승되며 또한 물흡수도는 감소되는 것으로 나타나 방수도는 DC 478의 처리량과 비례하여 향상되는 것으로 나타났다.

그러나 혁의 Touch 면에서 볼때 6.0% 이상 처리시 표면의 미끈거리는 느낌이 강하게 나타남에 따라 Buffing 또는 타 물질에 접촉시 다소 어려움이 있을 것으로 판단되었다.

(다) Silicone emulsion 및 여러가지 방수 처리제의 처리에 따른 방수도

① 처리 조건

Silicone emulsion인 DC 478 및 Hydrophobic acrylic syntan인 Lubritan WP, Ombrellon WR, Eupilon WAS - 1 등의 Phosphated fatliquor, Capping agent로서 Chromium sulfate를 함께 처리한 다음 Crust leather 및 Nubuck leather의 방수도를 살펴보았다.

Table 39. DC 478 및 여러가지 방수 처리제의 처리별 실험 조건

Process	Chemical treatment
Retanning	6.0 Lubritan WP
Fatliquoring	3.0 Ombrellon WR 3.0 Eupilon WAS - 1
-	3.0 DC 478
Capping	2.0 Chromium sulfate

② 실험 결과

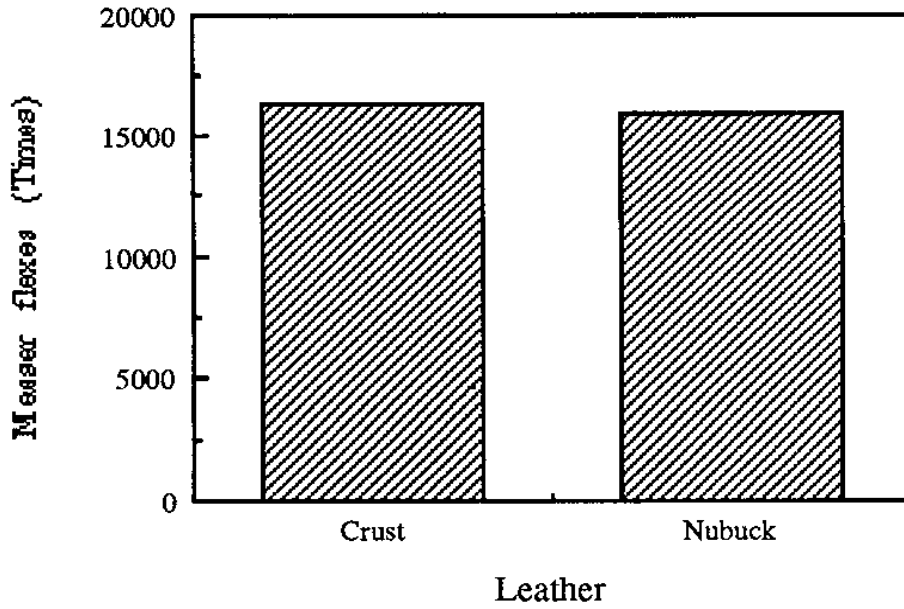


Fig. 46. DC 478 및 여러가지 방수처리제의 처리에 의한 동적방수도 비교

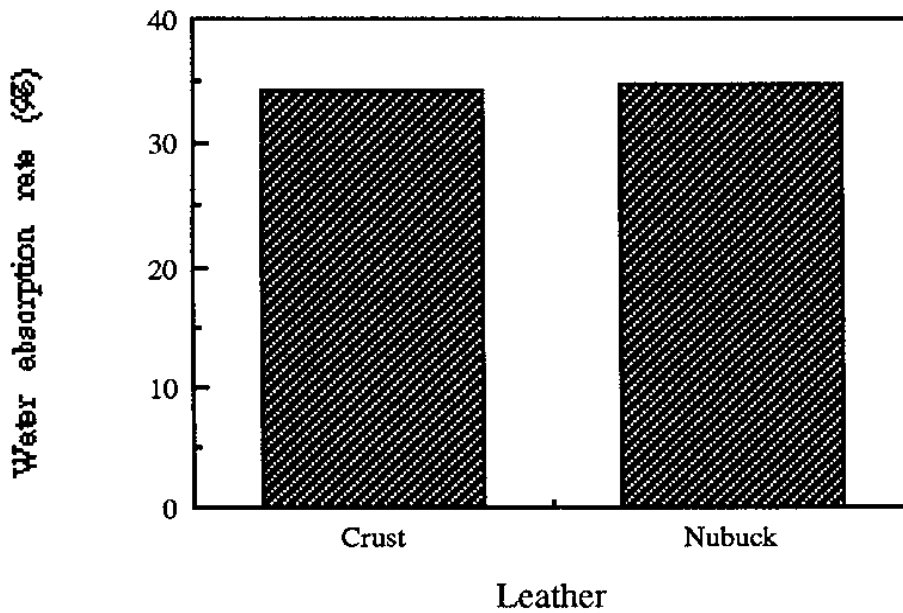


Fig. 47. DC 478 및 여러가지 방수처리제의 처리에 의한 물흡수도 비교

Fig. 46 및 Fig. 47의 실험 결과에서 보면 Crust leather 및 Nubuck leather에 있어 동적방수도는 16,000회 이상, 물흡수도는 35% 이하로서 방수 효과가 뛰어난 것으로 나타났다. 이러한 결과는 목표 기준치인 동적방수도 15,000회 이상, 물흡수도 50% 이하에 도달하는 것으로 볼 수 있었다.

따라서 이상의 결과로 미루어 볼때 방수도가 목표 기준치에 도달하기 위해서는 Hydrophobic acrylic syntan 및 Phosphated fatliquor, Capping agent, Silicone emulsion 등의 여러가지 방수 처리제를 복합 처리하여 혁 내부 및 표면에 있어 방수 효과를 부여하여야 할 것으로 판단되었다.

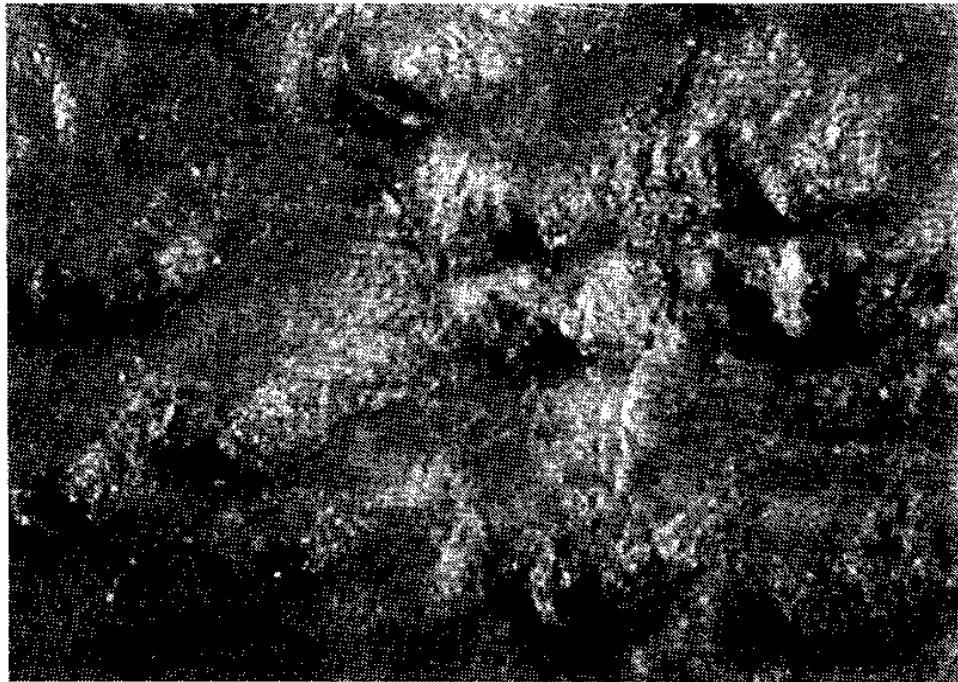


Fig. 48. Crust leather의 표면 (x 200)

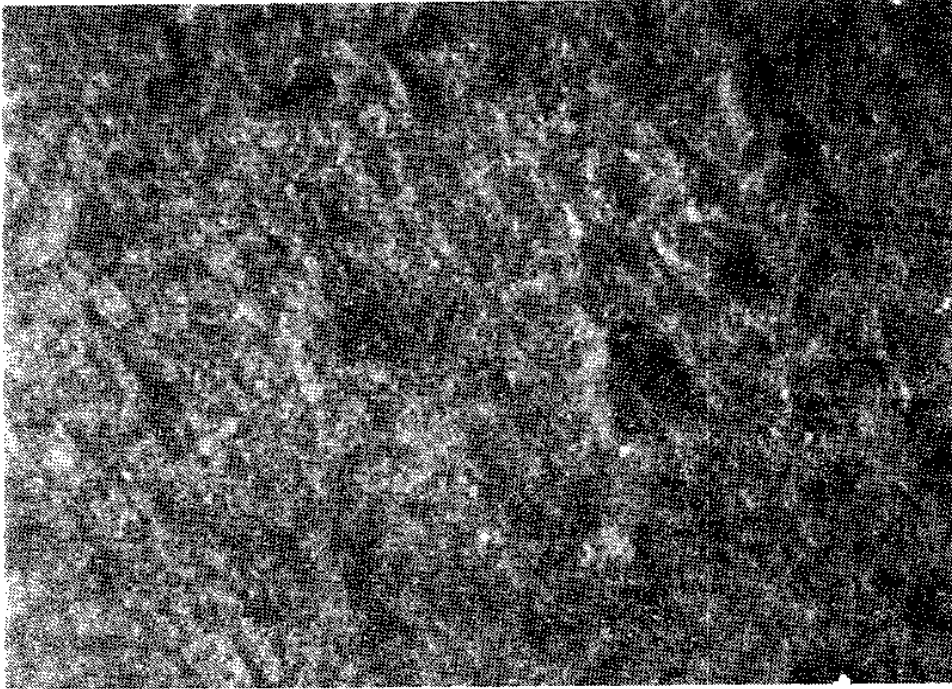


Fig. 49. Nubuck leather 의 표면 (x 200)

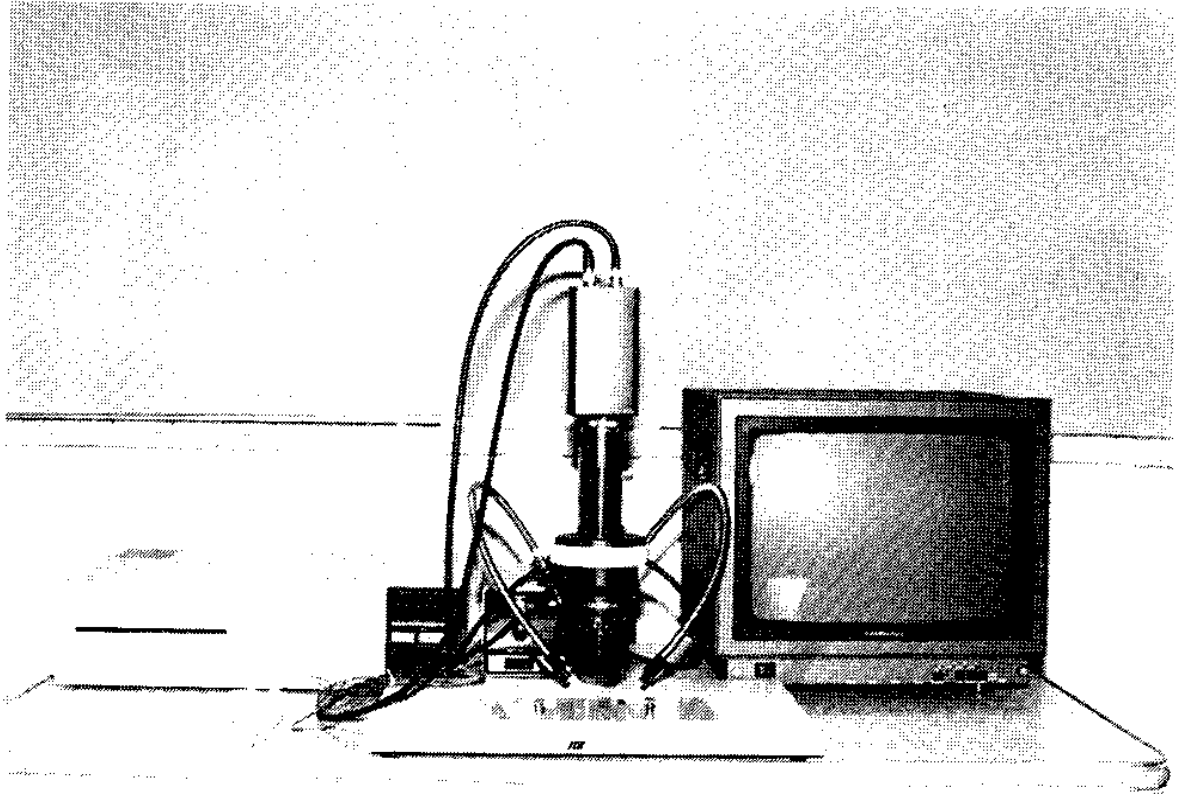


Fig. 50. 실험에 이용한 Video scope

(라) Waterproofing crust leather 의 물성 및 방수도 비교

Hydrophobic acrylic syntan (Lubritan WP) 및 Phosphated fatliquor (Ombrellon WR, Eupilon WAS-1), Silicone emulsion (DC 478), Capping agent (Chromium sulfate) 등의 복합처리에 의해 Crust leather 의 동적방수도 및 물흡수도가 목표 기준치에 도달함에 따라 국내에 서 제조된 Normal crust leather (N.C.L.) 및 Waterproofing crust leather (W.C.L.) 와 동적방수도 및 물흡수도, 물리적 강도, 투습도, Oil test, Water / IPA test 등을 종합적으로 비교하여 보았다.

① 물리적 강도

Table 40. Waterproofing crust leather 의 종류별 물리적 강도

Test Sample	Tensile strength (kg/mm ²)		Tear strength (kg/mm)		Elongation rate (%)	
	Length	Width	Length	Width	Length	Width
N.C.L.	1.56	1.68	3.45	3.81	41.7	53.2
W.C.L.	0.90	1.64	3.04	2.98	60.3	42.9
*E.W.C.	1.55	1.49	4.49	4.24	50.3	42.7

* E.W.C. : 자체 실험에 의해 제조된 Waterproofing crust leather

② 투습도

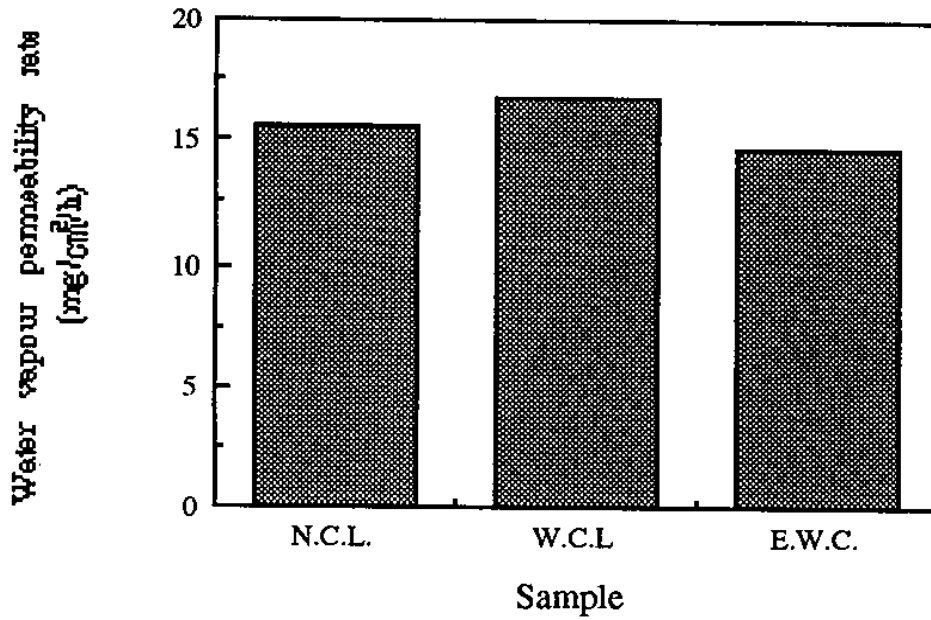


Fig. 51. Waterproofing crust leather의 종류별 투습도

③ Oil test 및 Water/IPA test

Table 41. Waterproofing crust leather의 종류별 Oil test 및 Water/IPA test

Test \ Sample	N.C.L.	W.C.L.	E.W.C.
Oil test (Grade)	0	0	1
Water/IPA test (Grade)	0	1	2

* Oil test 및 Water/IPA test의 경우 등급이 높을수록 방수도 우수

④ 동적방수도

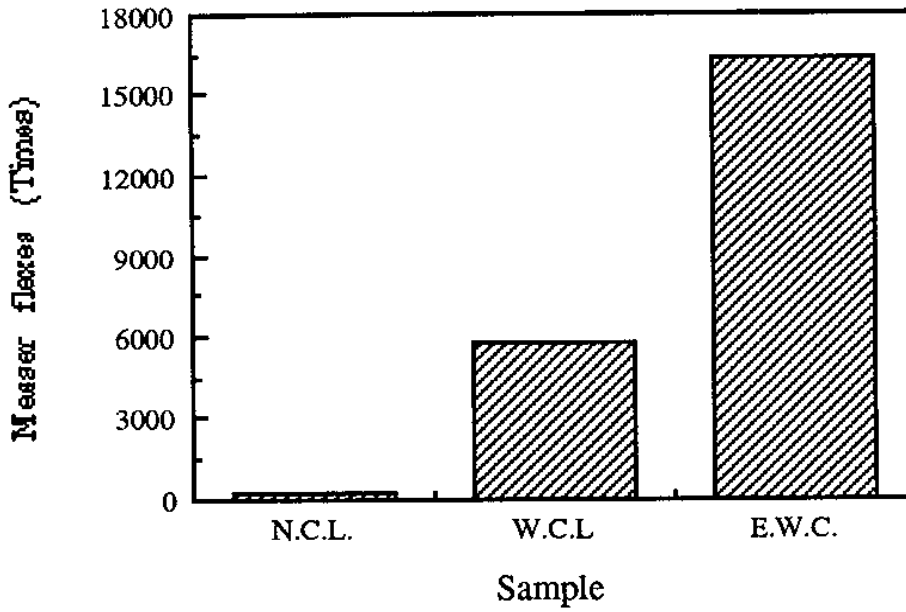


Fig. 52. Waterproofing crust leather의 종류별 동적방수도

⑤ 물흡수도

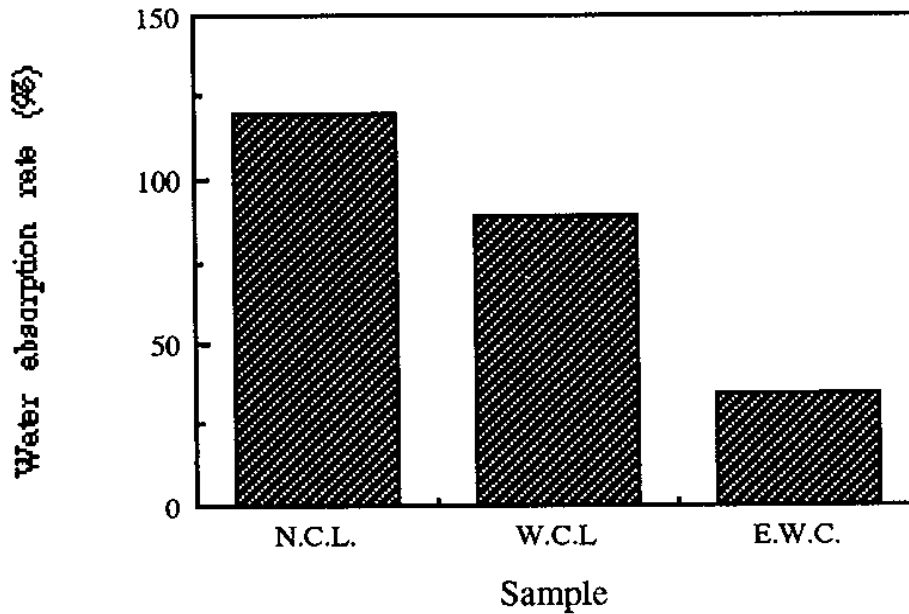


Fig. 53. Waterproofing crust leather의 종류별 물흡수도

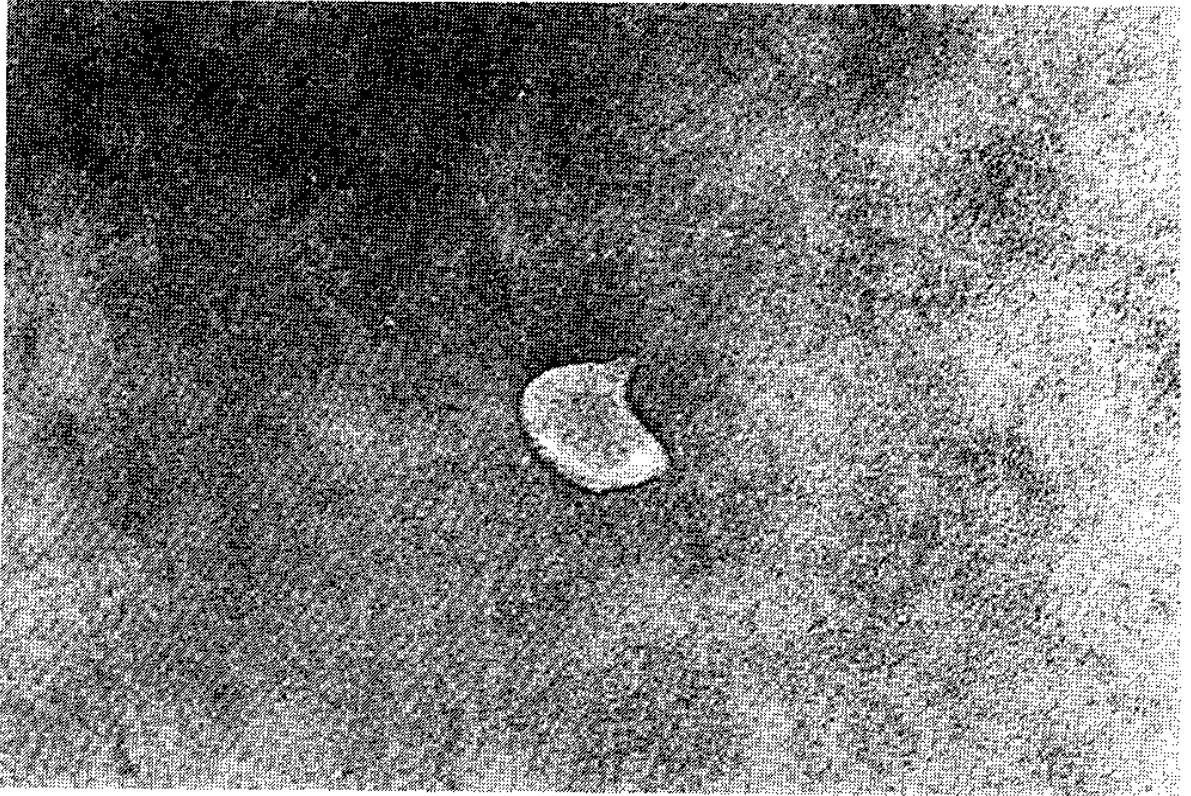


Fig. 54. 혁 표면의 Water drop test

물성 및 방수도 시험 결과를 보면 물리적 강도에서는 인장강도, 신장률은 3가지 Sample 모두 비슷한 결과를 나타내었으나 인열강도에서는 자체 실험에 의해 제조된 Waterproofing crust leather의 경우 특히 높은 수치를 나타내었다.

또한 피혁의 호흡성을 알아보기 위해 투습도를 측정한 결과 3가지 Sample의 시험 결과가 비슷한 것으로 나타나 자체 실험에 의해 제조된 Waterproofing crust leather도 Normal crust leather와 같이 혁 내부의 땀이나 습기가 쉽게 배출이 가능한 것으로 볼 수 있었다.

한편 방수도에 있어서는 Oil test, Water / IPA test, 동적방수도, 물 흡수도등을 측정한 결과 자체 실험에 의해 제조된 Waterproofing crust leather가 국내에서 제조된 Waterproofing crust leather보다 우수한 것으로 나타났다.

바. Fluorocarbon chemical 의 적용

Fluorocarbon chemical 은 불소 (F) 기를 가지고 있는 Chemical로서 주로 의류용 섬유에 많이 이용되어 왔으며 최근에는 Rainwear 및 Upholstery, Drapery, Automotive roofing material, Carpet 등의 제조시에도 적용되고 있다.

Fig. 55 에서 보는 바와 같이 Fluorocarbon chemical 의 일반적 구조는 Polymeric type 의 Product로서 Perfluoroalkyl chain 을 지닌 형태로 구성 된다.

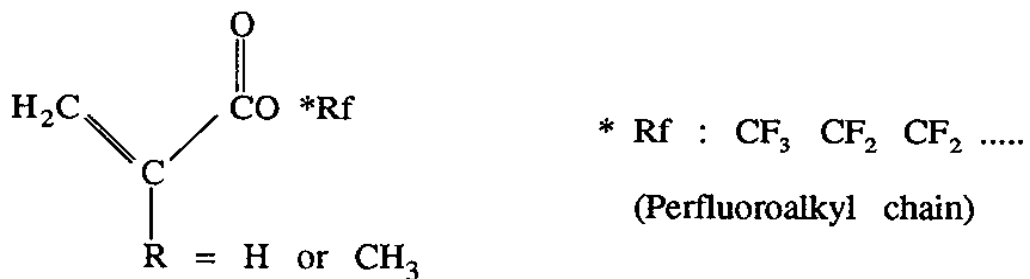


Fig. 55. Fluorocarbon chemical 의 일반적 구조

Fluorocarbon chemical 은 Perfluoroalkyl chain 에 있어 Carbon 수에 따라 방·발수력에 차이가 있으며 Carbon 수가 8개일때 최대의 방·발수력을 지니는 것으로 알려져 있다.

이러한 Fluorocarbon chemical 은 Fig. 56 에서와 같이 여러개의 Perfluoroalkyl chain 이 연결된 화합물 형태를 이루어 방·발수력을 부여하는 것으로 볼 수 있다.

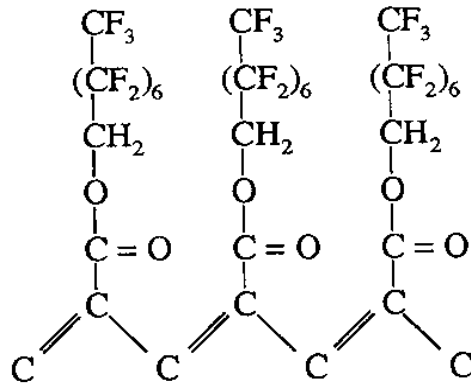


Fig. 56. Fluorocarbon chemical의 Perfluoroalkyl chain 연결 형태

한편 Fluorocarbon chemical은 피혁에 적용할 경우 표면의 임계 표면 장력을 증대시켜 방·발수성 및 방오성, 내한성, 산·알칼리에 대한 안정성 등을 부여하는 것으로 보고되고 있으며 또한 양이온성의 금속 이온인 Cr, Ti, Al, Fe 등과의 결합에 의해서는 방수 효과가 단독 처리하였을 때 보다 더욱 향상되는 것으로 알려져 있다.

Table 42. Fluorocarbon Chemical 처리시 표면 조성에 따른 임계 표면 장력

표면 조성	임계 표면 장력 (dyn/cm)
- CF ₃	6
- CF ₃ H	15
- CF ₃ - CF ₂ -	17
- CF ₂ -	18
- CH ₂ - CF ₃	20
- CF ₂ - CH ₂ -	25
- CFN - CH ₂ -	28

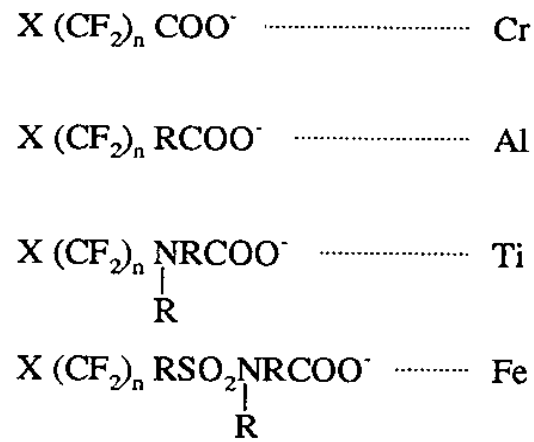


Fig. 57. Fluorocarbon chemical 과 Metal 과의 결합 형태

따라서 본 실험에서는 혁의 방수성 증대를 도모하기 위해 방·발수성이 뛰어난 것으로 알려진 Emulsion type 의 Fluorocarbon chemical 을 선택하여 실험에 사용하였다.

Table 43. 실험에 사용한 Fluorocarbon chemical

Trade mark	Maker	Characteristics
Nuva LB	Hoechst	<ul style="list-style-type: none"> - Oil repellency & Water repellency - Solid content : App. 22% - Soluble in water - Frost resistance - Nubuck, Clothing nappa, Gloving leather
FX 3564	3M	<ul style="list-style-type: none"> - Oil repellency & Water repellency - Solid content : App. 40% - Shoe upper, Garment, Upholstery - Soluble in water - Anionic type
FX 3560	3M	<ul style="list-style-type: none"> - Chrome complex fluorocarbon chemical - Oil, Water, Perspiration resistance - Dry silky & Filling effect - Solid content : App. 30% - Soluble in water - Cationic type

(1) 실험 방법

(가) 기본 염색공정

Fluorocarbon chemical 의 적용에 따른 방수도를 살펴보기 위해 Table 44 와 같은 기본 염색공정에 따라 실험을 실시하였다.

Table 44. 기본 염색공정

Process	Content (%)	Chemicals	Running time	Check
Neutralizing	100	H ₂ O (40℃)		
	1.0	Relugan GTW (Glutaraldehyde tanning agent)	10'	
	1.0	HCOONa	10'	
	0.5	NaHCO ₃	60' ($\frac{1}{2} \times 30'$)	pH 5.2-5.4
		Drain & Rinse		
Retanning & Dyeing	100	H ₂ O (50℃)		
	6.0	*Acrylic syntan	60'	
	2.0	Parvol BS (Levelling agent)	20'	
	3.0	Acid dyestuff	40' + α	
	0.5	HCOOH (1:10)	10'	pH 4.0-4.2
	Drain & Rinse			
Fatliquoring	100	H ₂ O (50℃)		
	6.0	**Fatliquor	60'	
	0.5	HCOOH (1:10)	10'	pH 3.6-3.8
		Drain & Rinse		
Capping	100	H ₂ O (40℃)		
		Fluorocarbon chemical	30'	
	2.0	Chromium sulfate	30'	pH 3.4-3.5
	Drain & Rinse			

* Acrylic syntan

- Lubritan WP (Waterproofing effect)
- Paramel PA

** Fatliquor

- Polyol AK (Sulfated fatliquor)
- Ombrellon WR (Phosphated fatliquor, Waterproofing effect)
- Eupilon WAS - 1 (Phosphated fatliquor, Waterproofing effect)

(나) 기본 염색공정 후 실험공정

염색공정이 끝난 시료는 Fig. 40 과 같이 실험공정을 거쳐 Crust leather 및 Nubuck leather 로 만든 후 방수도 및 물성을 측정하였다.

(2) 실험 내용 및 결과

(가) Fluorocarbon chemical 의 종류별 처리에 따른 방수도

① 처리 조건

Fluorocarbon chemical 의 종류에 따른 Crust leather 의 방수도 차이를 알아보기 위해 Fatliquoring 공정을 끝낸 다음 Fluorocarbon chemical 을 종류별로 3.0% 처리하여 방수도를 비교하여 보았다.

Table 45. Fluorocarbon chemical 의 종류별 실험 조건

Exp. No. Process	①	②	③	④
Retanning	6.0 Paramel PA			
Fatliquoring	3.0 Polyol AK			
-	-	3.0 Nuva LB	3.0 FX 3564	3.0 FX 3560

② 실험 결과

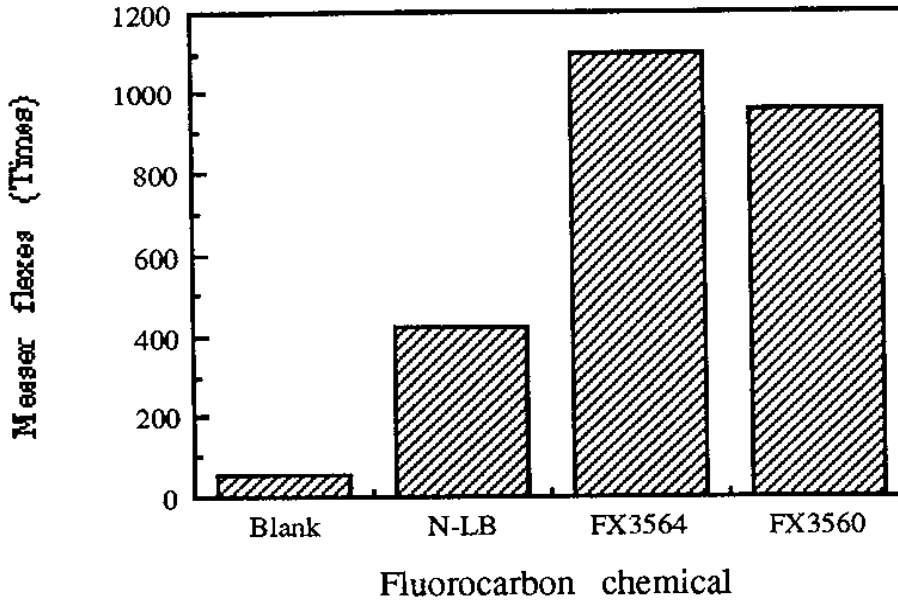


Fig. 58. Fluorocarbon chemical의 종류별 처리에 의한 동적방수도 비교

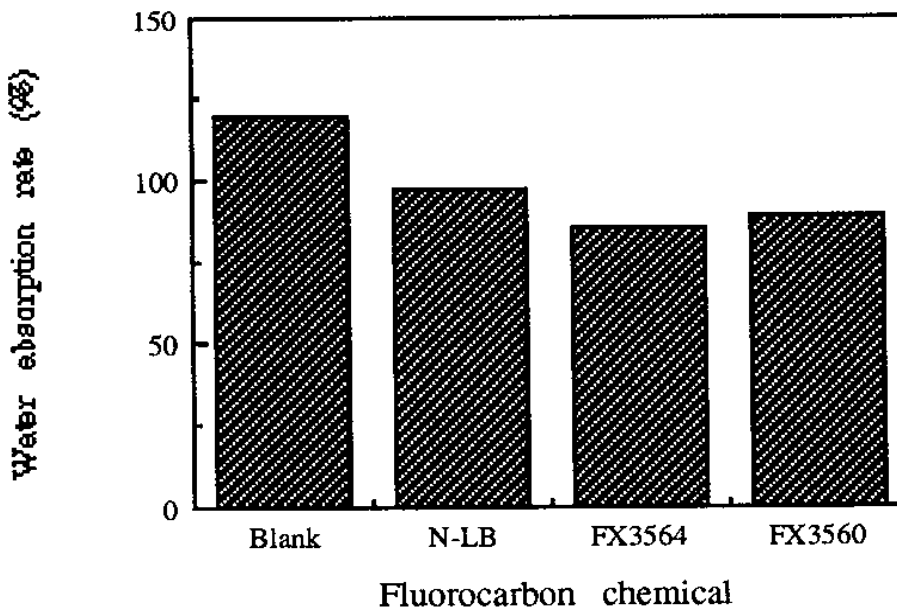


Fig. 59. Fluorocarbon chemical의 종류별 처리에 의한 물흡수도 비교

Fluorocarbon chemical 의 종류별 처리에 따른 실험 결과를 보면 Fluorocarbon chemical 의 처리에 따라서 방수도가 향상된 것으로 나타났다으며 또한 Fluorocarbon chemical로서 Nuba LB 를 처리한 경우 보다는 FX 3564 또는 FX 3560 을 처리하였을 때 우수한 방수도를 볼 수 있었다.

이러한 결과는 Fluorocarbon chemical 인 FX 3564, FX 3560 등이 핵에 결합함에 따라 C-F 화합물로 인해 임계 표면 장력의 상승과 함께 표면이 저에너지화 되었기 때문인 것으로 판단되었다.

그러나 Fluorocarbon chemical로서 FX 3564 또는 FX 3560 을 처리한 결과 동적방수도 1,000회 내외, 물흡수도는 85% 이상 나타나 목표 기준치보다는 떨어지는 것을 알 수 있었다.

(나) Fluorocarbon chemical 의 처리량에 따른 방수도

① 처리 조건

Fluorocarbon chemical 중 방수도가 높은 것으로 나타난 FX 3564, FX 3560의 처리량에 따른 Crust leather 의 방수도를 알아보기 위해 Table 46 에 나타낸 바와 같이 FX 3564 및 FX 3560 의 처리량을 1.0%에서 4.0%까지 증대시켜 실험을 실시하였다.

Table 46. FX 3564 및 FX 3560 의 처리량별 실험 조건

Exp. No. Process	①	②	③	④
Retanning	6.0 Paramel PA			
Fatliquoring	3.0 Polyol AK			
-	1.0 FX 3564	2.0 FX 3564	3.0 FX 3564	4.0 FX 3564
	0.3 HCOOH (1 : 10) 0.3 HCOOH (1 : 10) Drain & Rinse			
	1.0 FX 3560	2.0 FX 3560	3.0 FX 3560	4.0 FX 3560

② 실험 결과

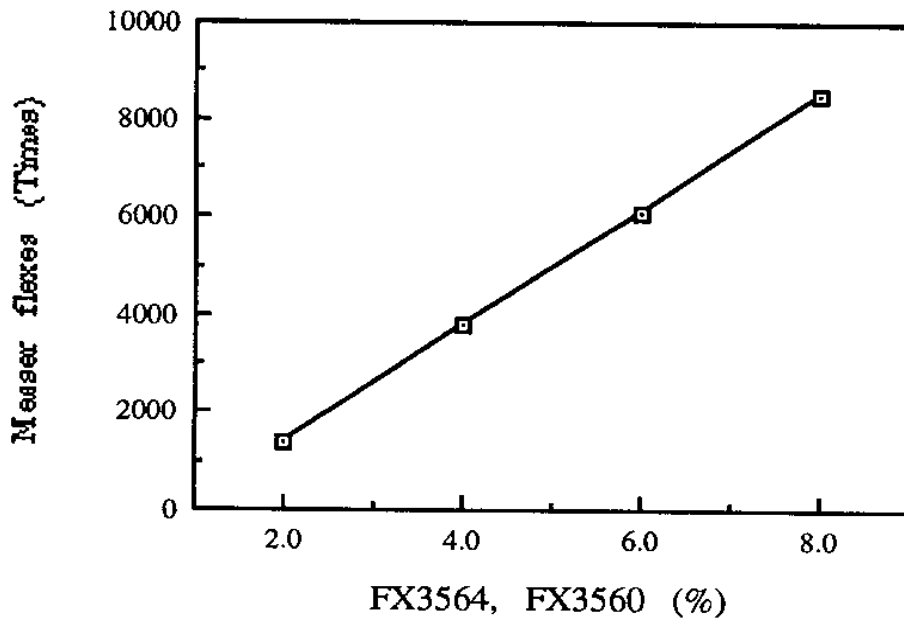


Fig. 60. FX 3564 및 FX 3560 의 처리량이 동적방수도에 미치는 영향

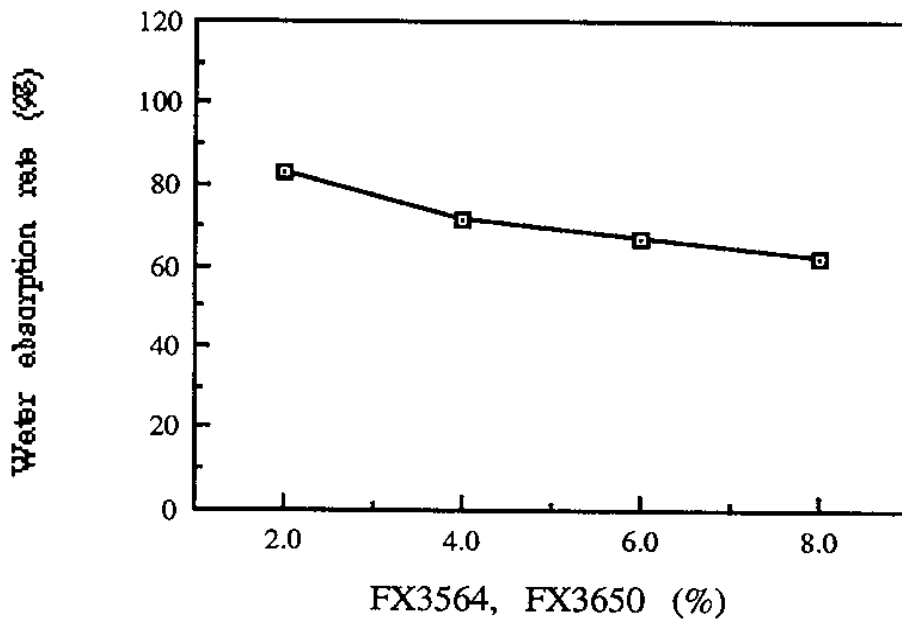


Fig. 61. FX 3564 및 FX 3560 의 처리량이 물흡수도에 미치는 영향

Fig. 60, Fig. 61에 나타난 실험 결과에서 보면 FX 3564, FX 3560을 단독 처리하였을 때보다 복합처리함으로써 방수도가 증대되었으며 또한 FX 3564 및 FX 3560의 처리량을 늘임에 따라 동적 방수도는 8,000회 이상, 물흡수도는 60%로 감소됨으로써 방수도는 큰폭으로 상승하였다.

그러나 FX 3564 및 FX 3560의 처리량을 6.0% 이상 증대시킴에 따라 방수도는 향상되었으나 혁의 색도가 짙어지며 표면이 다소 거칠어지는 현상이 나타남에 따라 처리량을 4.0% 이내로 조절하여야 할 것으로 판단되었다.

(다) Fluorocarbon chemical 및 여러가지 방수처리제의 처리에 따른 방수도

① 처리 조건

Fluorocarbon chemical로서 FX 3564, FX 3560 및 Lubritan WP, Ombrellon WR, Eupilon WAS - 1, Chromium sulfate 등의 방수처리제를 Table 47에 나타낸 바와 같이 처리한 다음 Crust leather 및 Nubuck leather의 방수도를 비교해 보았다.

Table 47. FX 3564, FX 3560 및 여러가지 방수처리제의 처리별 실험 조건

Process	Chemical treatment
Retanning	6.0 Lubritan WP
Fatliquoring	3.0 Ombrellon WR 3.0 Eupilon WAS - 1
-	2.0 FX 3564 0.3 HCOOH (1 : 10) 0.3 HCOOH (1 : 10) Drain & Rinse 2.0 FX 3560
Capping	2.0 Aluminium sulfate

② 실험 결과

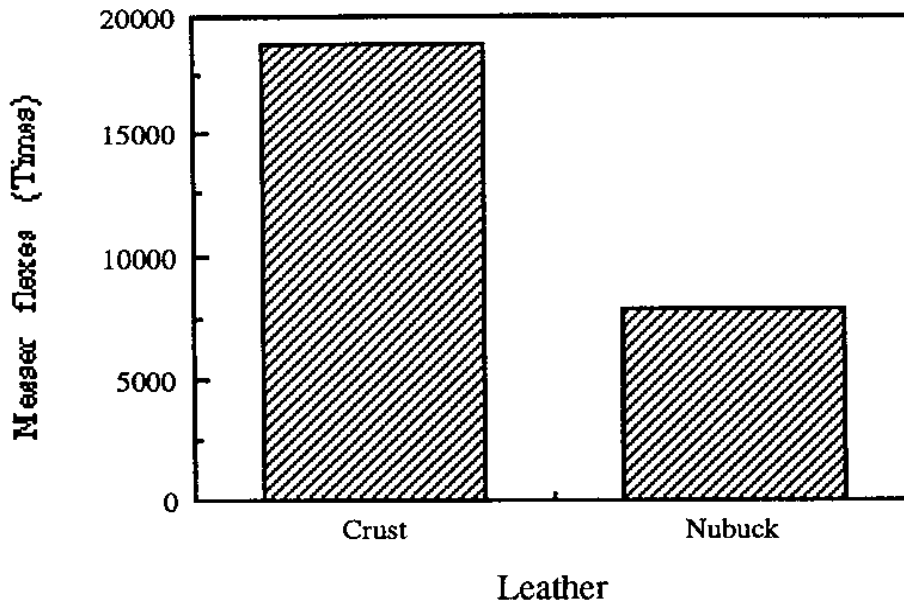


Fig. 62. FX 3564, FX 3560 및 여러가지 방수처리제의 처리에 의한 동적방수도 비교

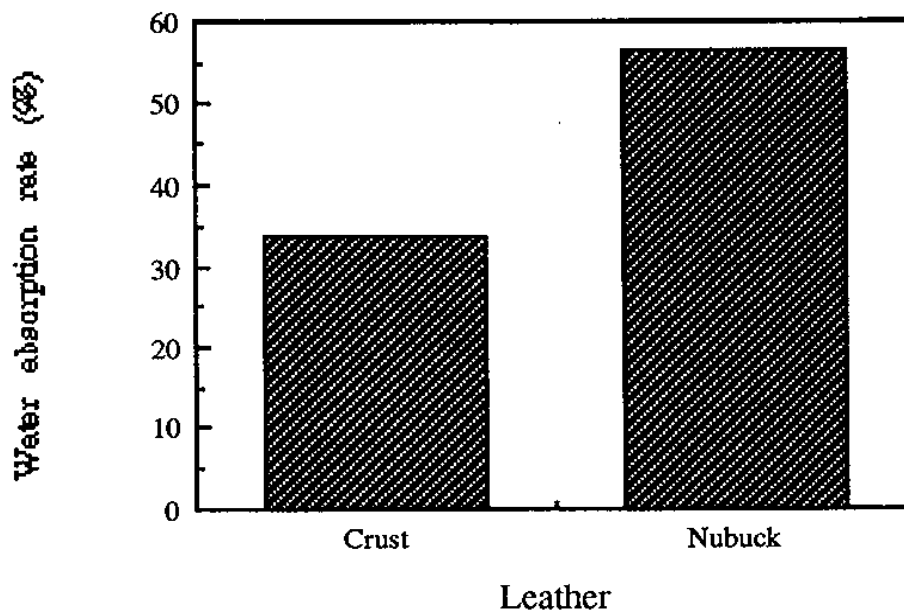


Fig. 63. FX 3564, FX 3560 및 여러가지 방수처리제의 처리에 의한 물흡수도 비교

Fig. 62 및 Fig. 63 의 방수도 Test 결과에서 보면 Crust leather 에 있어서는 동적방수도 18,800회, 물흡수도 33%로 나타나 목표 기준치 (동적방수도 15,000회 이상, 물흡수도 50% 미만) 이상인 것으로 나타났다. 그러나 Buffing 처리를 거친 Nubuck leather 의 경우에는 동적방수도 7800회, 물흡수도 56%로서 목표 기준치에 비해 떨어지는 수치를 보였다.

이러한 결과는 Fluorocarbon chemical 의 방수처리 효과가 가죽 표면에 국한되어 나타남으로 인해 Buffing 시 표면이 벗겨짐에 따라 내수성이 약화되었기 때문인 것으로 사료된다.

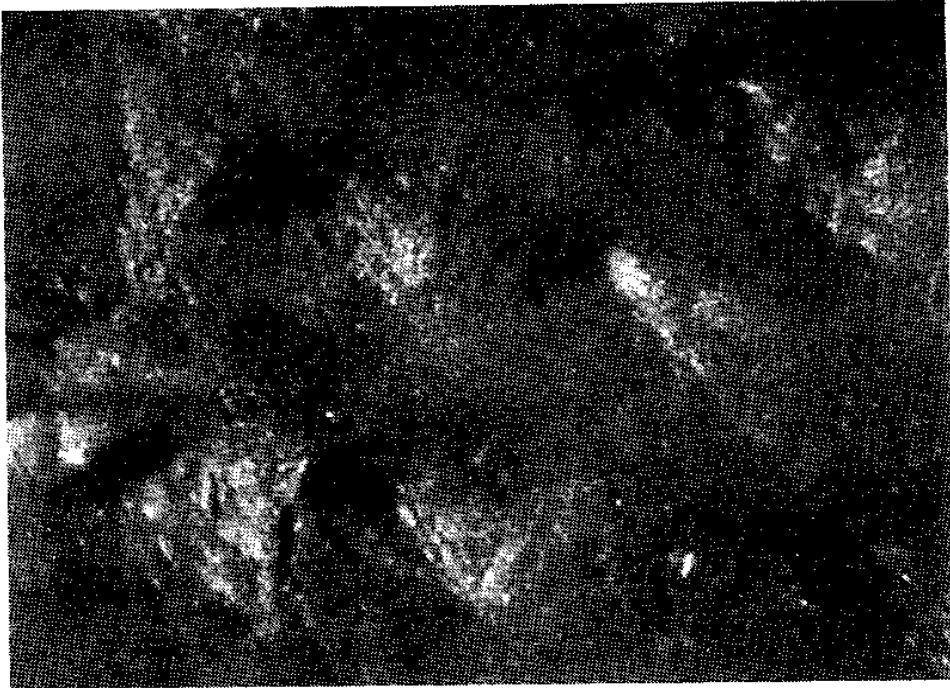


Fig. 64. Grain leather 의 표면 (x 300)

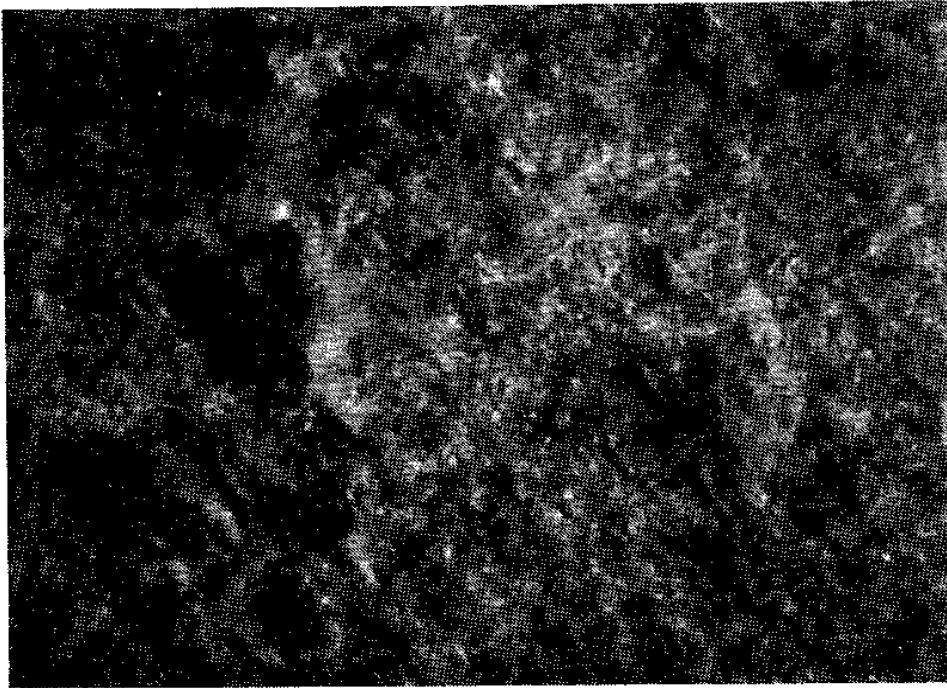


Fig. 65. Nubuck leather 의 표면 (x 300)

(라) Waterproofing crust leather의 물성 및 방수도 비교

Fluorocarbon chemical인 FX 3564, FX 3560의 처리와 함께 타 방수 처리제를 공동 처리함에 따라 Crust leather 상태에서 동적방수도 및 물흡수도의 수치가 목표 기준치 이상으로 나타나 국내에서 제조된 Normal crust leather (N.C.L.) 및 Waterproofing crust leather (W.C.L.)와 동적방수도 및 물흡수도, 물리적 강도, 투습도, Oil test, Water/IPA test 등을 종합적으로 비교하여 보았다.

① 물리적 강도

Table 48. Waterproofing crust leather의 종류별 물리적 강도

Test Sample	Tensile strength (kg/mm ²)		Tear strength (kg/mm)		Elongation rate (%)	
	Length	Width	Length	Width	Length	Width
N.C.L.	1.61	1.77	4.66	4.29	41.1	70.0
W.C.L.	1.81	1.91	3.83	3.93	68.3	53.9
*E.W.C.	1.42	1.72	5.20	6.52	76.1	40.5

* E.W.C. : 자체 실험에 의해 제조된 Waterproofing crust leather

② 투습도

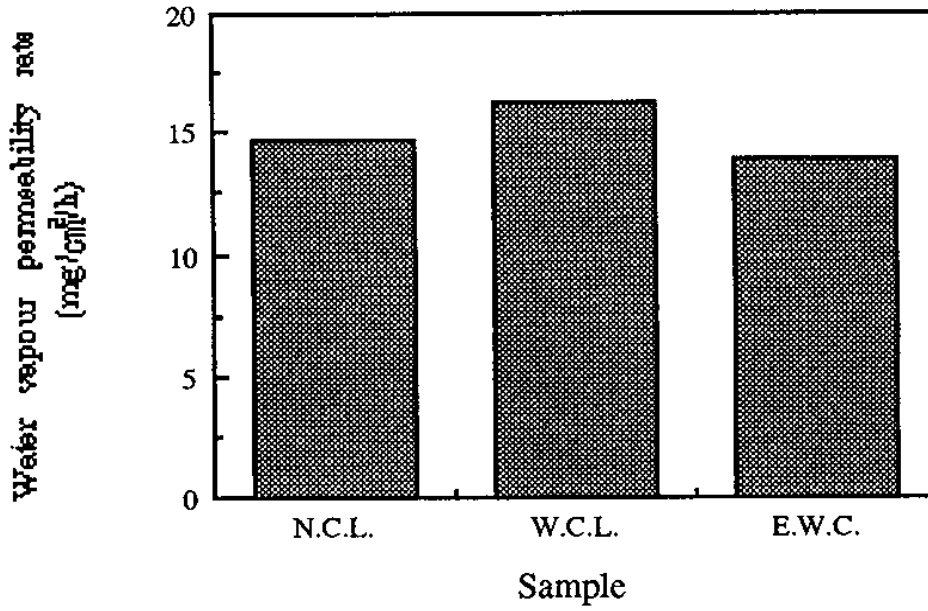


Fig. 66. Waterproofing crust leather의 종류별 투습도

③ Oil test 및 Water/IPA test

Table 49. Waterproofing crust leather의 종류별 Oil test 및 Water/IPA test

Test \ Sample	N.C.L.	W.C.L.	W.C.L.
Oil test (Grade)	0	0	2
Water/IPA test (Grade)	0	1	3

④ 동적방수도

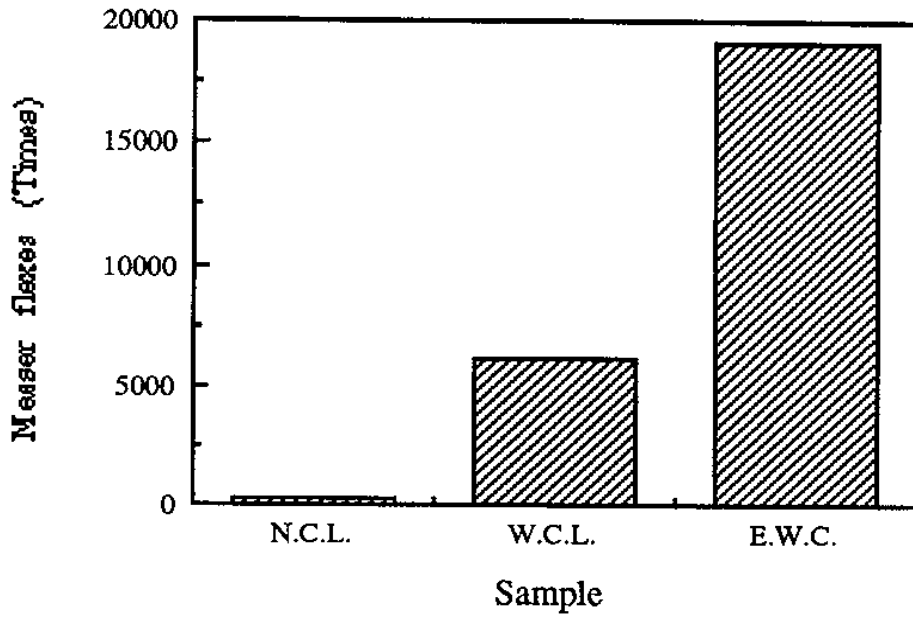


Fig. 67. Waterproofing crust leather의 종류별 동적방수도

⑤ 물흡수도

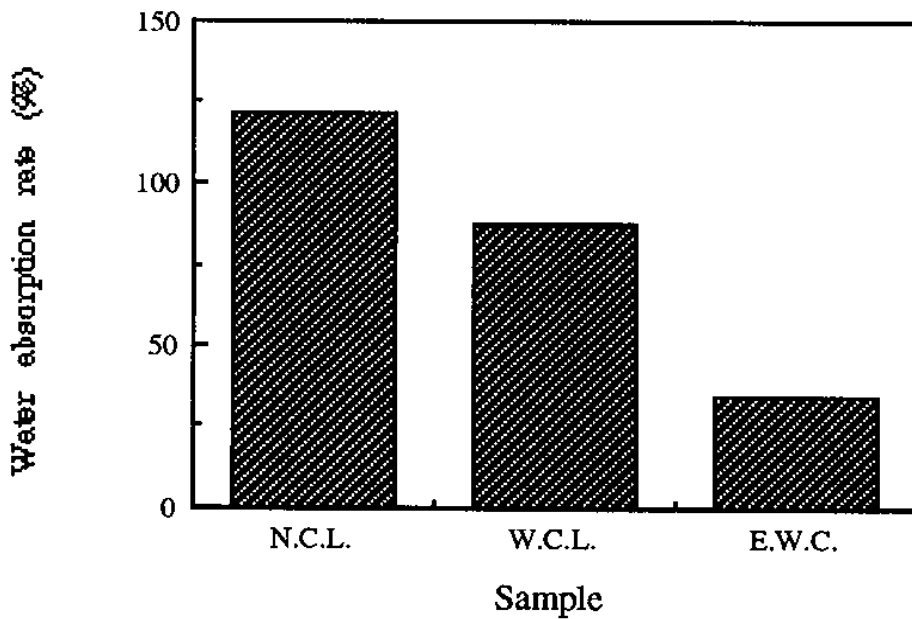


Fig. 68. Waterproofing crust leather의 종류별 물흡수도

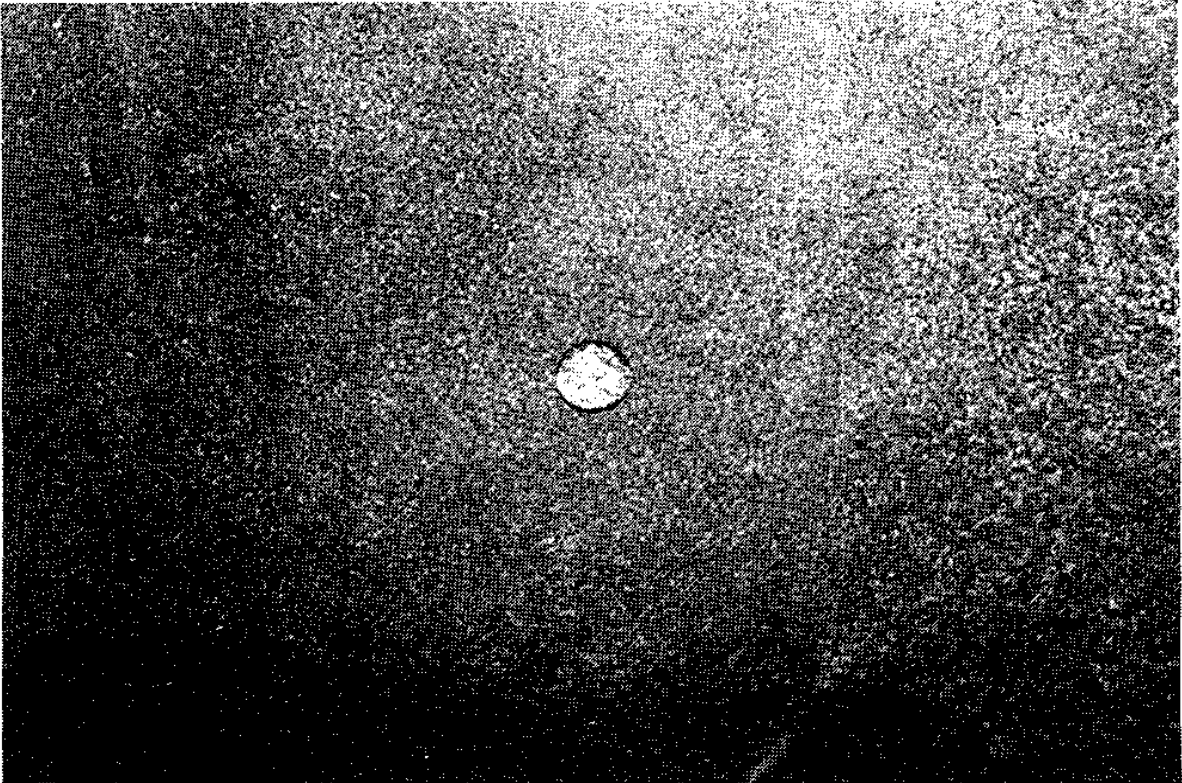


Fig. .69 혁 표면의 Water drop test

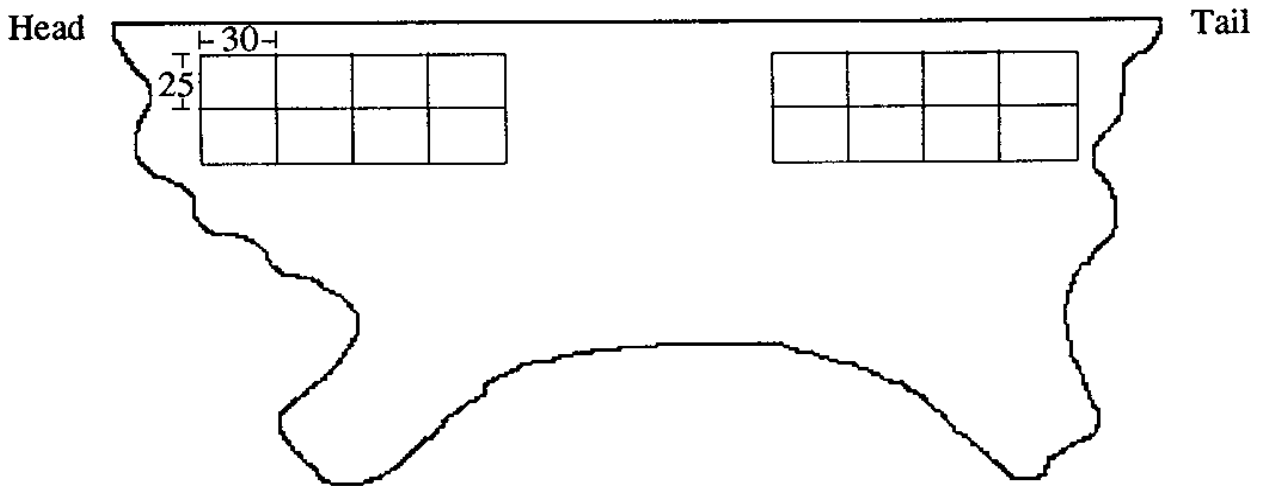
물성 및 방수도 시험 결과에서 보면 물리적 강도 측정 결과에서는 자체 실험에 의해 제조된 Waterproofing crust leather 에 있어 인열강도가 매우 높은 수치를 보였다. 투습도에서는 3가지 종류의 Crust leather 모두 비슷한 결과를 나타내어 자체 실험에 의해 제조된 Waterproofing crust leather 역시 Normal crust leather 와 같이 땀이나 수증기 등에 대한 호흡성이 있는 것으로 나타났다.

방수도의 측정 결과에서는 자체 실험에 의해 제조된 Waterproofing crust leather 가 다른 두가지의 Crust leather 에 비해 우수한 것으로 나타났으며 특히 Oil test 및 Water/ IPA test 결과는 두가지 Crust leather 에 비해 더욱 뛰어남을 알 수 있었다.

제 2 절 완성공정

1. 시료 채취

시료는 Chrome tanning 이 완성된 Wet blue (두께 1.4 - 1.6mm) 를 가지고 Fig. 70 에 나타낸 바와 같이 Shoulder 및 Butt 부위에서 크기 30 x 25cm² (등선 x 직선) 로 일정하게 Cutting 하여 실험에 사용하였다.



(단위 : cm)

Fig. 70. 실험에 사용된 시료의 채취 부위

2. 실험 약품 및 실험 기기

가. 실험 약품

- (1) Pretanning agent : Relugan GTW (BASF)
- (2) Neutralizing agent : HCOONa (Tech.)
NaHCO₃ (Tech.)
- (3) Acrylic synthetic tanning agents : Lubritan WP (Rohm & Haas)
Paramel PA (Yorkshire)
- (4) Levelling agent : Parvol BS (Yorkshire)
- (5) Acid dyestuff : Apollo leather series (Tai heung)
- (6) Fixing agent : HCOOH (Tech.)
- (7) Synthetic fatliquor : Ombrellon WR (Munzing)
Eupilon WAS - 1 (Stockhausen)
Polyol AK (Smit & Zoon)
- (8) Capping agent : Chromium sulfate (Tech.)
- (9) Hydrophobic chemical : DC 478 (Lucky DC)
FX 3564 (3M)
FX 3560 (3M)
DC 477 (Lucky DC)
FX 327 (3M)
- (10) Pigment : SEP White N (삼성화학)
- (11) Binder : Binder 18 (Rohm & Haas)
Astacin ground UH (BASF)
Melio resin A 754 (Sandoz)

Lab 3025 (삼성화학)

Lab 3045 (삼성화학)

SUT 303 (삼성화학)

TAN S - 1 (벽산특수화학)

Primal SB 100 (Rohm & Haas)

HPB 980 (Rohm & Haas)

(12) Top lacquer : ES HR - G (삼성화학)

ES HR - M (삼성화학)

HR - G (삼성화학)

HR - M (삼성화학)

(13) Penetrating agent : MX - P (삼성화학)

(14) Crosslinker : Aqualene AKU (Sandoz)

나. 실험 기기

(1) 피혁 가공 기기

(가) Testing drum (Sandoz)

(나) Vibration staking M/C (국내 제작)

(다) Toggle dryer (국내제작)

(라) Buffing M/C (국내제작)

(마) Hand spray M/C (국내제작)

(2) 시험기기 및 장치

(가) Maeser flex tester (Koehler, Model No. K 55004)

(나) Water bath (국내제작)

(다) Constant temp. humi. chamber (Advantec, Model No. AGX 325)

(라) Oil test apparatus (3M)

(마) Water / IPA test apparatus (3M)

(바) Water vapour permeability test apparatus (Yasuda seiki)

(사) Flexometer (Gotech, Model No. KT - 7071A)

(야) Rotary abrasion tester (Toyoseiki, Model No. A - 211301304)

3. 물성 측정

방수도 및 기본적 물성은 동적방수도, 물흡수도, Oil test, Water / IPA test 및 투습도 등을 측정하여 살펴보았으며 또한 완성공정에 따른 Film 의 물성은 내굴곡성 및 내마모성 등을 측정하여 살펴보았다.

내굴곡성 및 내마모성 측정 방법은 다음과 같다.

가. 내굴곡성 (Flexibility test)

Fig. 71 에 나타낸 Flexometer 를 이용하여 ASTM D 2097 규격에 따라 상온에서 100,000회의 굴곡시험을 한 후의 피막 상태는 5명의 Panel 요원이 관능 검사를 하여 그 결과를 1 - 5등급으로 구분하여 나타내었다.

Table 50. 내굴곡성 시험 판정 기준

Classification	Definition
Grade 1	일부분이 절단되거나 균열이 매우 심하여 사용불능의 상태로 된 것
Grade 2	균열이 심한 것 (은면에 도료로 수정하기 곤란한 것)
Grade 3	균열이 약간 심한것 (은면에 도료로 수정할 수 있는 것)
Grade 4	균열이 적은 것 (은면에 도료로 쉽게 수정할 수 있는 것)
Grade 5	균열이 생기지 아니한 것

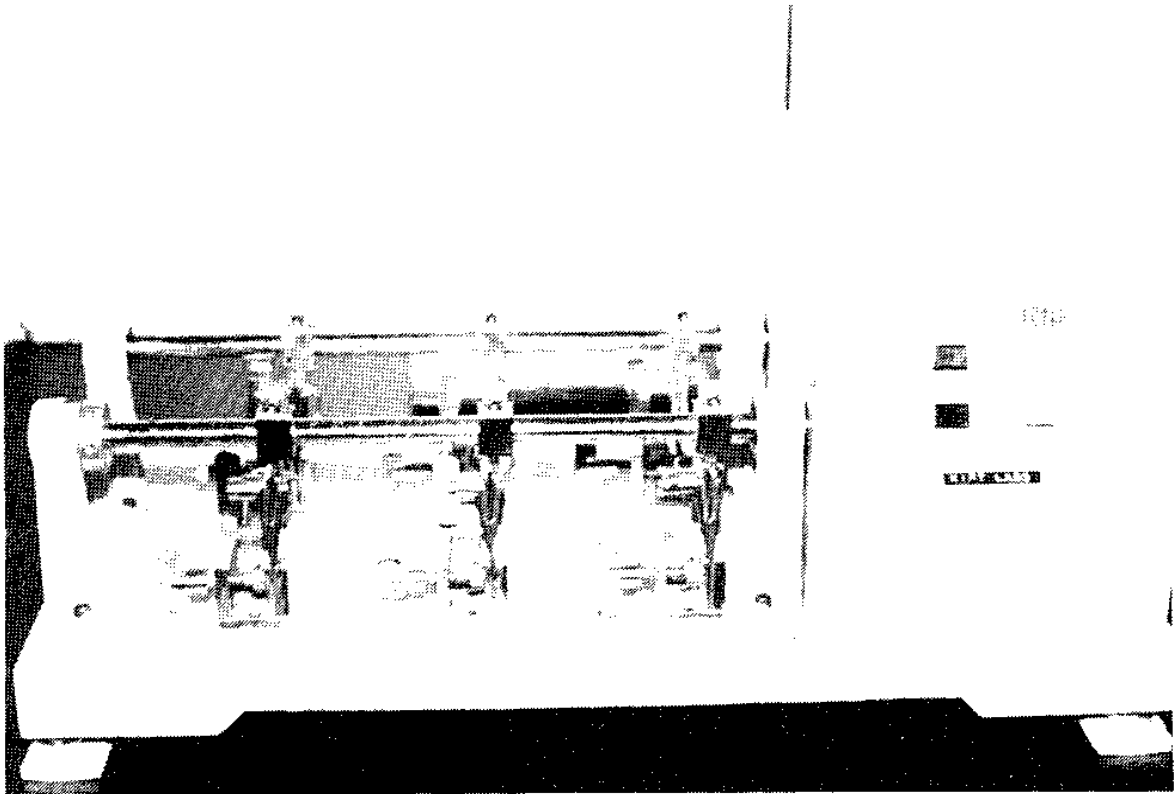


Fig. 71. 내굴곡성 시험에 이용한 Flexometer

나. 내마모성 (Abrasion rate test)

Rotary abrasion tester를 이용하여 ASTM D 3884 규격에 따라 마모 른 (Wheel No. : H-22), 하중 500g 의 조건으로 1,000회 실시한 다음 아래 공식에 따라 산출하였다.

$$\text{Abrasion rate (mg loss)} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 1000$$

W_1 : 시험전의 Sample 무게 (g)

W_2 : 시험후의 Sample 무게 (g)

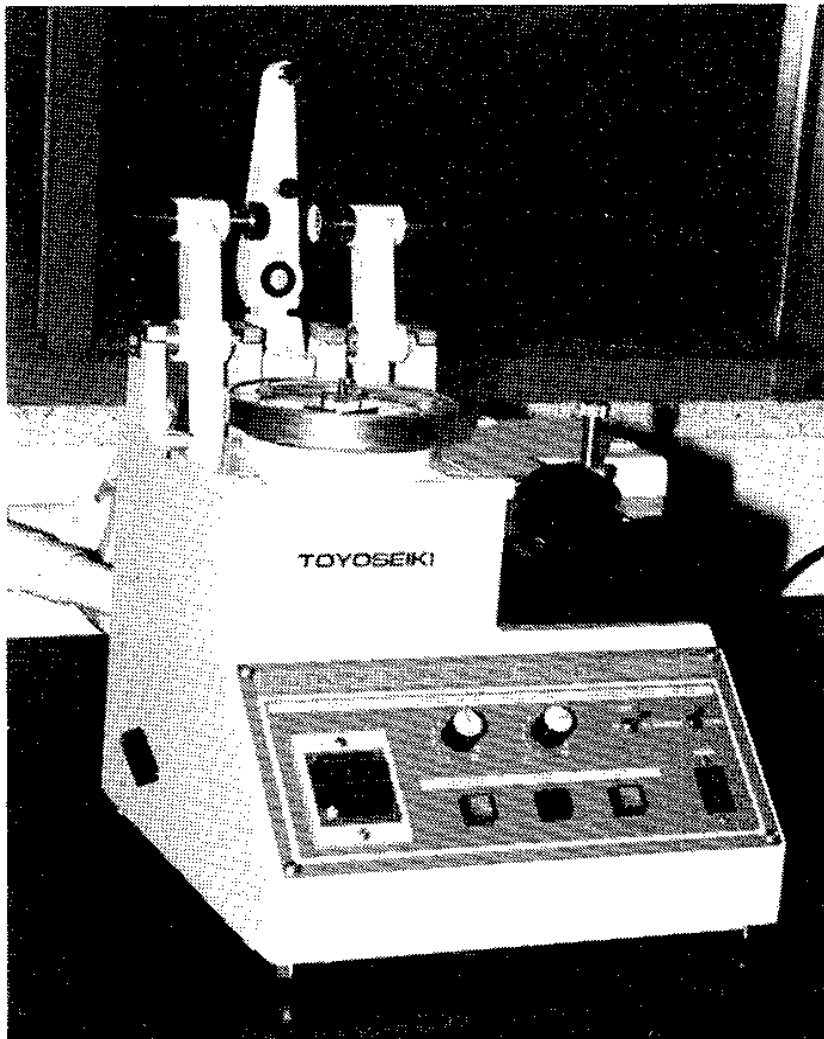


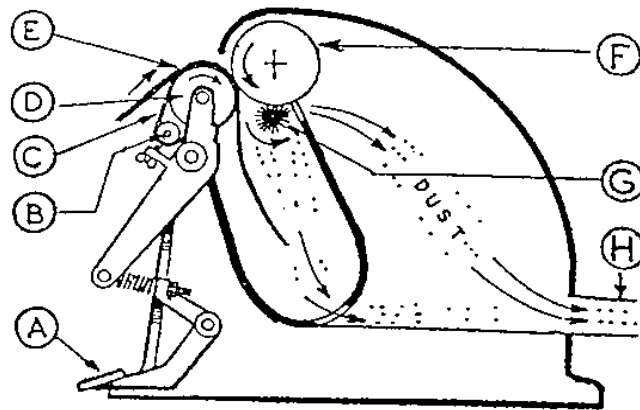
Fig. 72. 내마모성 시험에 이용한 Rotary abrasion tester

4. 실험 방법 및 결과

가. Nubuck leather

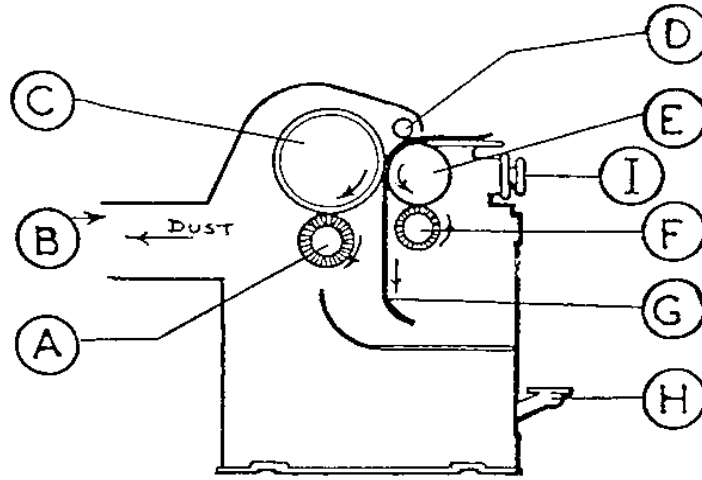
Nubuck leather는 Corrected grain leather의 일종으로서 Fig. 73 과 Fig. 74 와 같은 Buffing machine을 이용한 Buffing 작업을 통해 Grain 표면의 흠을 제거함과 동시에 표면 섬유를 세워 일정한 길이로 마모시켜 짧고 촘촘하고 균일한 보풀(nap)을 만들어 탄력성이 좋게 만든 Leather라 할 수 있다.

이러한 Nubuck leather와 비슷한 Type의 Leather로는 Normal suede leather, Velvet suede leather 등으로서 Normal suede leather는 가죽의 Flesh side(육면)를 거친 Sand paper를 이용하여 Buffing (Fluffing)한 Leather이며 Nubuck leather 및 Velvet suede leather는 고운 Sand paper를 이용하여 Grain side를 Buffing (Snuffing)한 Leather이다.



- A Treadle for applying pressure to roller D to press leather against buffing cylinder
- B Jockey cylinder tightening endless felt band round roller D
- C Endless leather or felt band
- D Feed roller
- E Leather
- F Buffing cylinder covered with abrasive paper
- G Brush to prevent leather being carried round cylinder F
- H Dust extraction duct

Fig. 73. Throat type buffing machine



- A Cylinder brush to prevent leather being carried round cylinder C
- B Dust extracting trunking
- C Metal cylinder wound with abrasive paper
- D Nip roller
- E Rubber-clad feed roller
- F Cylinder brush to prevent skin lapping round roller E
- G Leather
- H Feed treadle which advances roller E to cylinder C
- I Adjustment allowing accurate control of the pressure and the limit to which the feed roller may be advanced

Fig. 74. Lightening type buffing machine

Waterproofing crust leather의 제조를 위해 염색공정에서 여러가지 방수 Chemical을 사용하여 실험한 결과 동적방수도는 16,000회 이상, 물흡수도는 40% 이하로 나타나 목표 기준치 이상의 방수도를 보였다. 이에 따라 본 실험에서는 Waterproofing crust leather 제조 실험 결과를 토대로 하여 Nubuck leather의 방수 효과 증진을 위해 다양한 실험을 실시하였다.

(1) Silicone 의 처리

Silicone 제품은 통상 Silicone oil 및 Silicone emulsion, Silicone compound 등으로 세분화되며 이중 Silicone oil 은 대부분 Silicone 제품의 기본이 되는 물질로서 Table 51에 나타낸 바와 같이 다양한 용도로 이용되고 있으며 특히 섬유에 있어서는 발수제 및 유연제 등으로써 많이 적용되고 있다.

Table 51. Silicone oil 의 응용

응 용	응 용 분 야	특 성
피막 형성	금형 이형제 자동차, 가구용 광택제 건축용, 섬유용 발수제	이형성, 내열성, 분산성, 미끄럼성 광택성, 미끄럼성 발수성, 내후성, 광택성, 유연성
첨 가	도료 첨가제 고무, 플라스틱, 합성수지 폴리우레탄 첨가제	부유방지, 흐름성, 광택성, 도료 접착증진, Antiblocking 내부 윤활성, 가소성 정포성
기 타	소포제 충전액 및 윤활제	소포성 유전성, 열안정성, 내약품성, 내압축성

또한 Silicone oil 은 유기물의 종류에 따라 Dimethyl silicone oil, Fluoro silicone oil, Phenyl silicone oil 등으로 구분된다.

본 실험에서는 Nubuck leather 의 방수성 향상을 위해 방수효과를 지닌 Silicone 을 사용하여 완성공정 실험을 실시하였다.

Table 52. 실험에 사용한 Silicone

Trade mark	Maker	Characteristics
DC 477	Dow Coming	<ul style="list-style-type: none"> - Solvent dilutable silicone resin - Water repellent treatment - Dipping, Roller coating, Curtain coating, Padding or Spraying the leather - Solid content : App. 90% - Good softness, flexibility

(가) 실험 방법

① 기본 염색공정

Table 53 에 나타낸 바와 같은 기본 염색공정에 따라 실험을 실시한 다음 완성공정에서 Silicone 의 처리 실험을 실시하였다.

Table 53. 기본 염색공정

Process	Content (%)	Chemicals	Running time	Check
Neutralizing	100	H ₂ O (40°C)		
	1.0	Relugan GTW (Glutaraldehyde tanning agent)	10'	
	1.0	HCOONa	10'	
	0.5	NaHCO ₃	60' ($\frac{1}{2}$ x 30')	pH 5.2-5.4
		Drain & Rinse		
Retanning & Dyeing	100	H ₂ O (50°C)		
		*Acrylic syntan	60'	
	2.0	Parvol BS (Levelling agent)	20'	
	3.0	Acid dyestuff	40' + α	
	0.5	HCOOH (1:10)	10'	pH 4.0-4.2
		Drain & Rinse		
Fatliquoring	100	H ₂ O (50°C)		
	6.0	**Fatliquor	60'	
	0.5	HCOOH (1:10)	10'	pH 3.6-3.8
		Drain & Rinse		
Capping	100	H ₂ O (40°C)		
	3.0	***Silicone	30'	
	2.0	Chromium sulfate	30'	pH 3.4-3.6
		Drain & Rinse		

* Acrylic syntan

- Lubritan WP (Waterproofing effect)
- Paramel PA

** Fatliquor

- Polyol AK (Sulfated fatliquor)
- Ombrellon WR (Phosphated fatliquor, Waterproofing effect)
- Eupilon WAS - 1 (Phosphated fatliquor, Waterproofing effect)

*** Silicone

- DC 478 (Silicone emulsion)

② 기본 염색공정후 실험 공정

염색공정이 끝난 시료는 Fig. 75 에 나타낸 바와 같은 실험 공정을 거쳐 Nubuck leather 로 만든 다음 완성공정에서 Spray 를 실시한 후 방수도를 측정하였다.

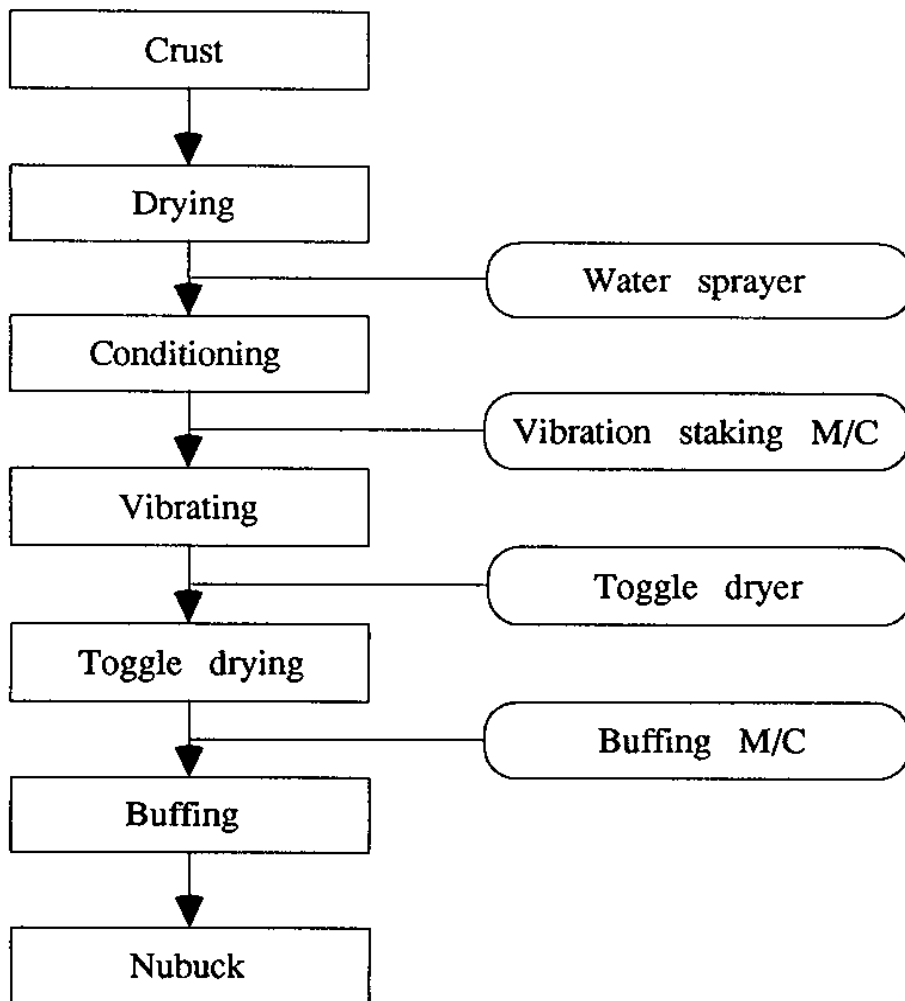


Fig. 75. 기본 염색공정후 실험 공정

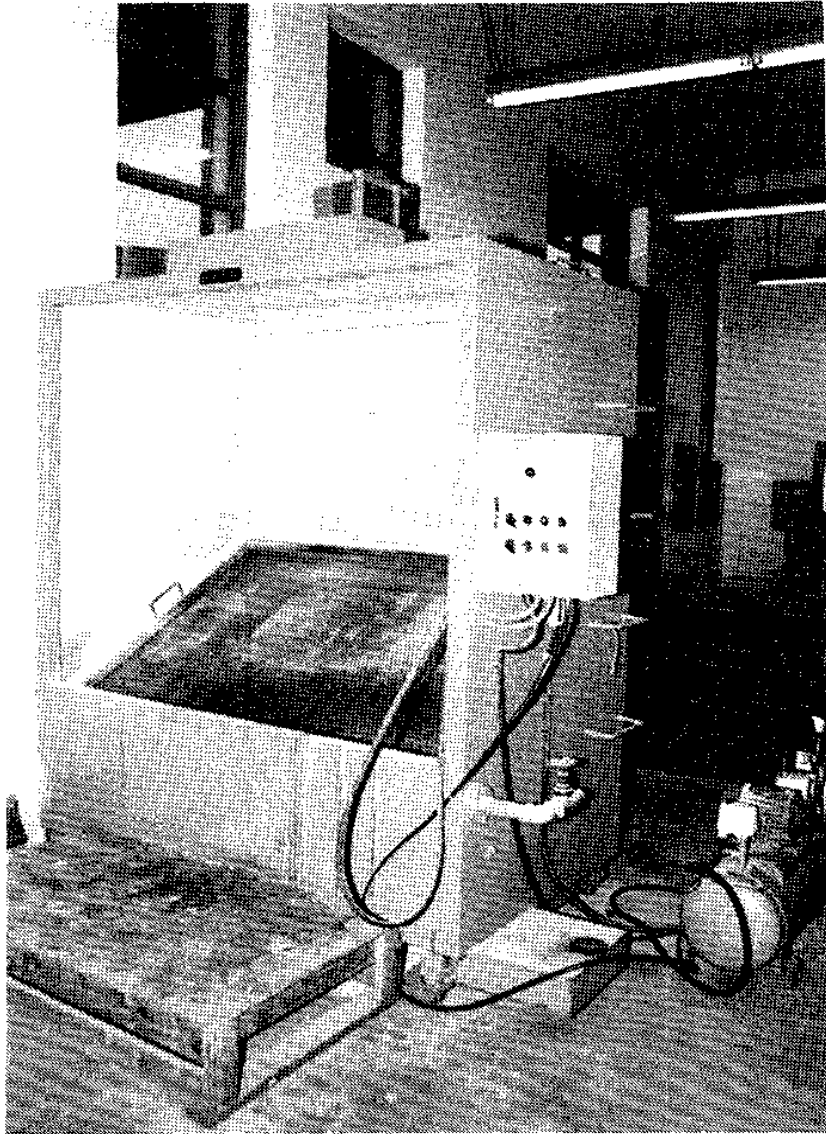


Fig. 76. 실험에 이용한 Hand spray M/C

(나) 실험 내용 및 결과

① Silicone 의 처리량에 따른 방수도

㉞ 처리 조건

Silicone (DC 477) 의 처리량에 따른 방수도를 알아 보기 위해 Table 54 의 조건에 따라 염색공정을 실시한 다음 완성공정에서 Table 55 에 나타낸 바와 같이 DC 477 처리량을 달리하여 Spray 실험을 실시하였다.

i) 염색공정

Table 54. 염색공정 실험 조건

Process	Chemical treatment
Retanning	6.0 Paramel PA
Fatliquoring	6.0 Polyol AK

ii) 완성공정

Table 65. DC 477 의 처리량별 실험 조건

		(단위 : Part)			
Exp. No.	①	②	③	④	
Method					
Spray	* 0/1,000	20/980	40/960	60/940	
	1회 Spray				

* DC 477 / Butyl cellosolve (B.C.)

㉔ 실험 결과

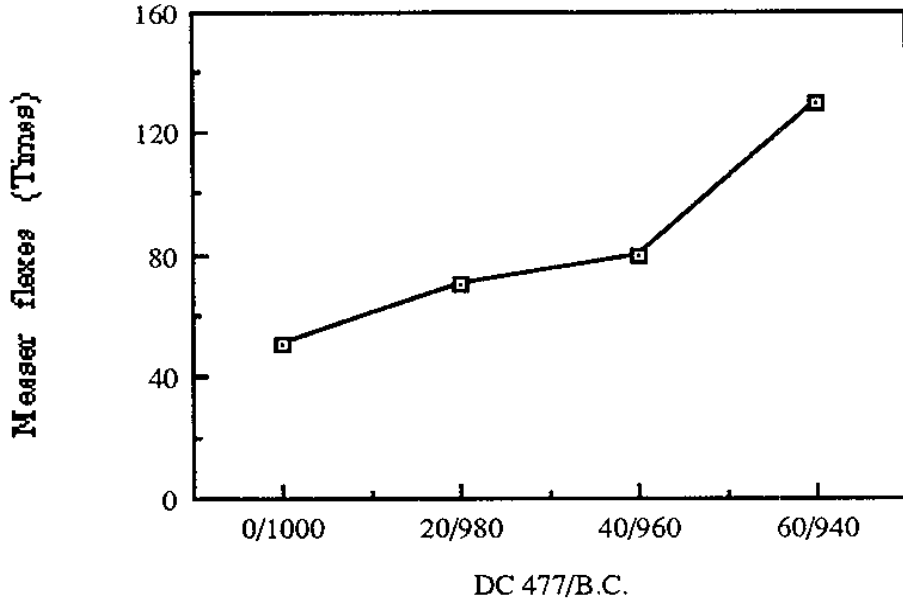


Fig. 77. DC 477 의 처리량이 동적방수도에 미치는 영향

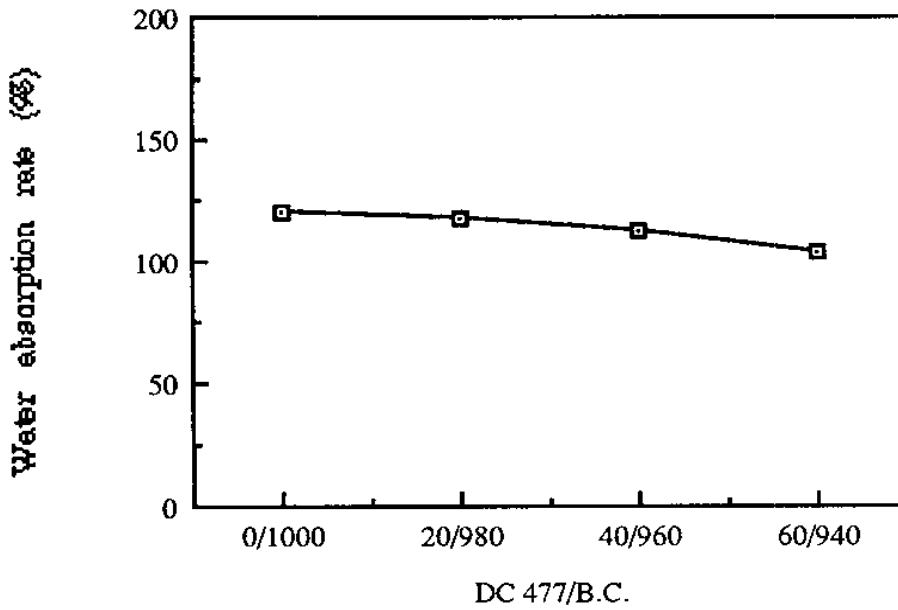


Fig. 78. DC 477 의 처리량이 물흡수도에 미치는 영향

Silicone 인 DC 477 처리량에 따른 실험 결과에서 보면 DC 477 의 처리량을 20 Part 에서 60 Part 로 증대시킴에 따라서 동적방수도는 150회, 물흡수도 103%로 나타나 염색공정에서 방수 처리제의 처리없이 DC 477의 단독 Spray 에 의한 방수효과의 향상은 없는 것으로 나타났다.

이러한 결과로 볼때 염색공정에서 방수 처리 없이도 완성공정에서 방수효과를 지닌 Silicone 의 처리에 따라서 방수도가 증대될 것으로 추측되었으나 결과적으로 완성공정에서의 처리에 따른 방수도는 매우 낮은 것으로 알 수 있었다.

② Silicone 의 Spray 횟수에 따른 방수도

㉞ 처리 조건

Silicone (DC 477) 의 Spray 횟수에 따른 방수도를 알아보기 위해 Table 56 의 조건에 따라 염색공정을 실시한 다음 Table 57 과 같이 Spray 횟수를 달리하여 완성공정을 실시하였다.

i) 염색공정

Table 56. 염색공정 실험 조건

Process	Chemical treatment
Retanning	6.0 Paramel PA
Fatliquoring	6.0 Polyol AK

ii) 완성공정

Table 57. DC 477 의 Spray 횟수별 실험 조건

(단위 : Part)

Exp. No. Method	①	②	③	④
Spray	* 60/940			
	Blank	1회 Spray	2회 Spray	3회 Spray

* DC 477 / Butyl cellosolve (B.C.)

㉔ 실험 결과

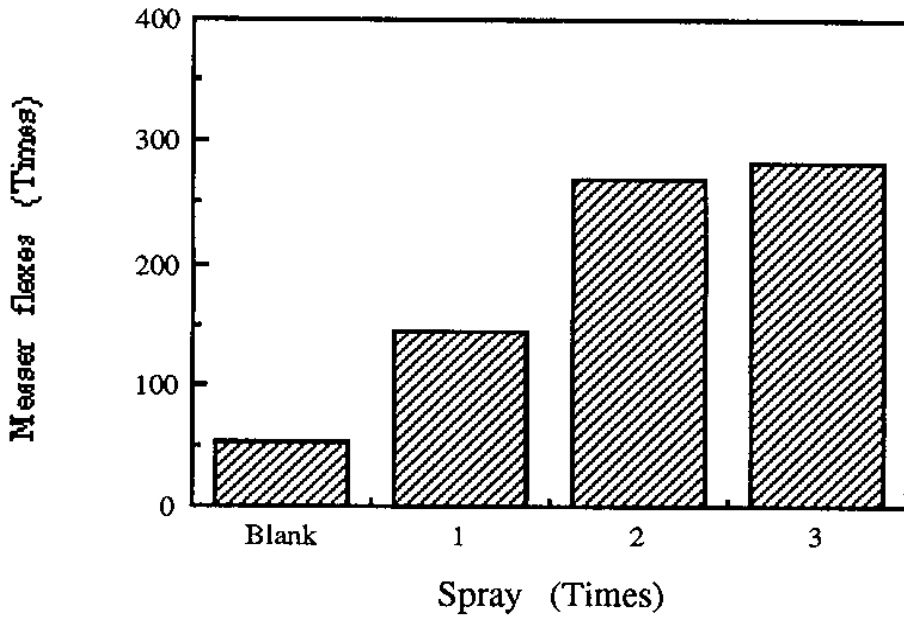


Fig. 79. DC 477 의 Spray 횟수별 처리에 의한 동적방수도 비교

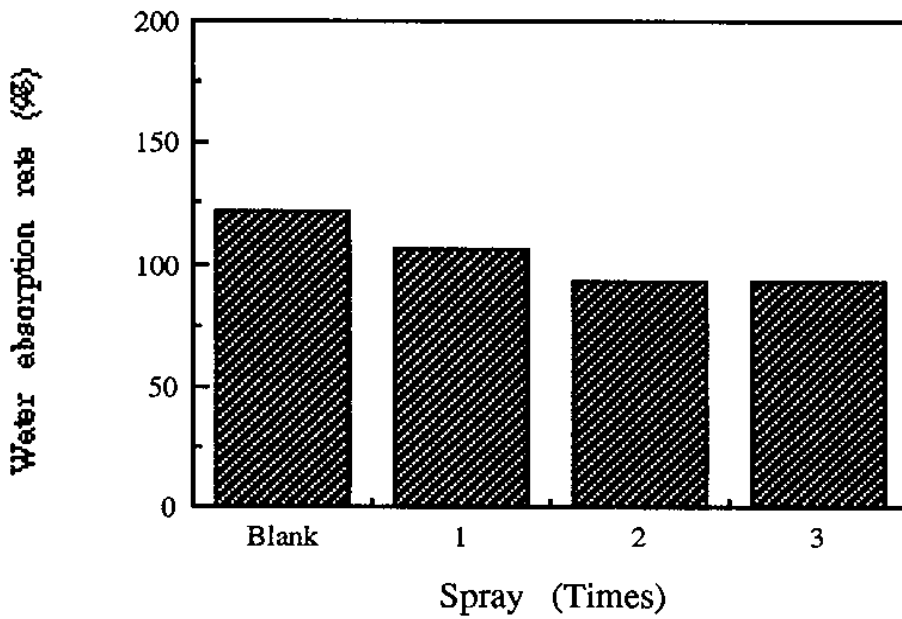


Fig. 80. DC 477 의 Spray 횟수별 처리에 의한 물흡수도 비교

Fig. 79 와 Fig. 80 의 DC 477 Spray 횟수에 따른 실험 결과에서 보면 1회 Spray 하였을 때 보다 2회 이상 Spray 한 경우 방수도가 향상되는 것으로 나타났다. 그러나 2회 이상 Spray 한 결과에 있어서도 동적방수도는 280회, 물흡수도는 92%로서 방수 효과는 미흡한 것을 볼 수 있었다.

이러한 결과로 볼때 Nubuck leather의 방수도를 증대시키기 위해 완성공정에서만 방수 효과를 지닌 Silicone 을 처리해 주는 것만으로는 방수성의 증대가 없는 것으로 나타나 염색공정에서 방수 효과를 부여하여야 할 것으로 판단되었다.

③ 염색공정에서 방수처리제 처리후 Silicone 의 Spray 에 따른 방수도

㉞ 처리조건

염색공정에 있어 Lubritan WP (Acrylic syntan) 및 Ombrellon WR, Eupilon WAS (Phosphated fatliquor), DC 478 (Silicone emulsion), FX 3564 및 FX 3560 (Fluorocarbon chemical) 등의 방수처리제를 Table 58 과 같이 처리한 다음 완성공정에서 Table 59 에 나타낸 바와 같이 DC 477 (Silicone) 을 처리하여 방수 효과를 살펴보았다.

i) 염색공정

Table 58. 염색공정에 있어 방수처리제의 처리별 실험 조건

Exp. No. Process	①	②	③	④
Retanning	6.0 Paramel PA	6.0 Lubritan WP	6.0 Paramel PA	6.0 Paramel PA
Fatliquoring	6.0 Polyol AK	3.0 Ombrellon WR 3.0 Eupilon WAS-1	6.0 Polyol AK	6.0 Polyol AK
-	-	-	3.0 DC 478	2.0 FX 3564 2.0 FX 3560

ii) 완성공정

Table 59. 완성공정의 실험 조건

Method	Treat condition
Spray	* 60 / 940, 2회 Spray

* DC 477 / Butyl cellosolve (B.C.)

㉠ 실험 결과

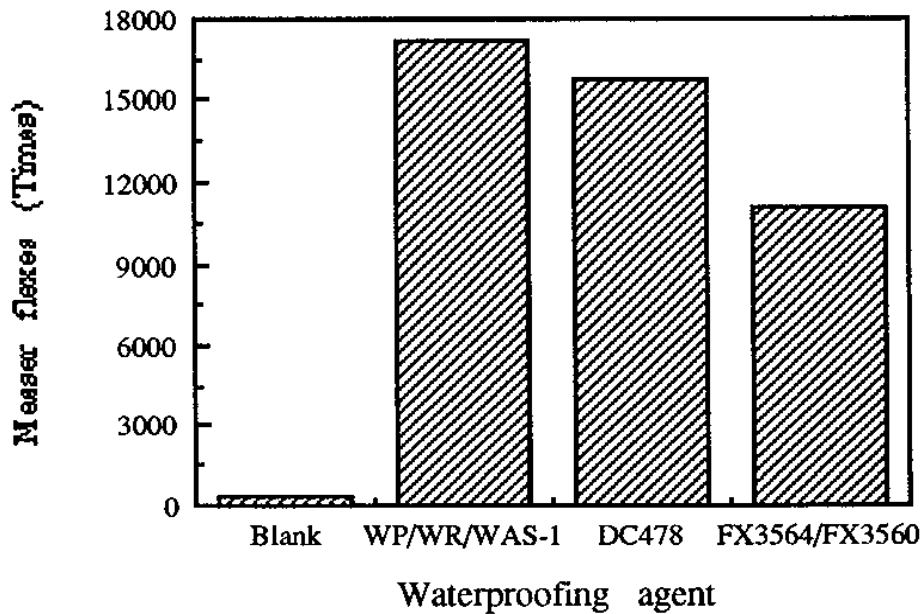


Fig. 81. 염색공정에서 방수 처리후 DC 477 처리에 의한 동적방수도 비교

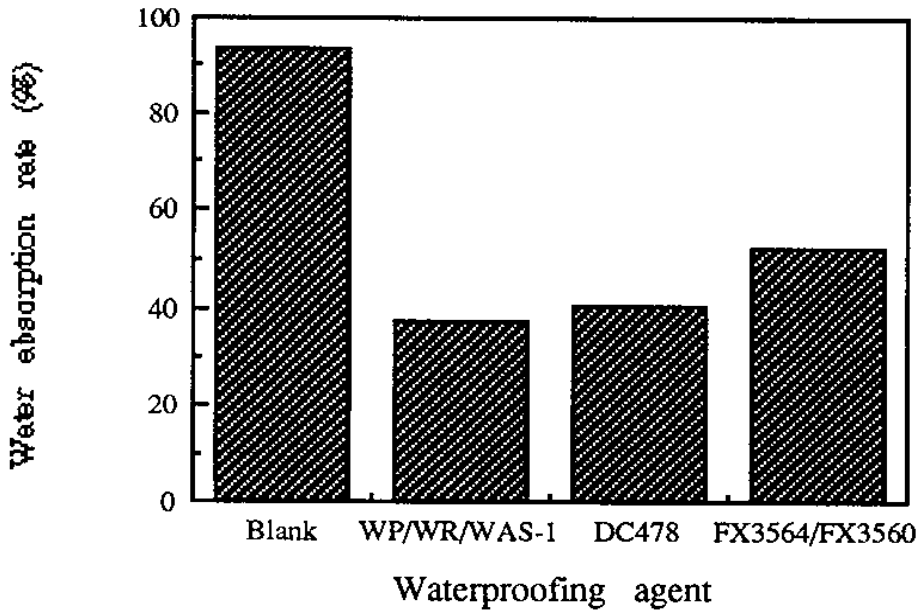


Fig. 82. 염색공정에서 방수 처리후 DC 477의 처리에 의한 물흡수도 비교

Fig. 81 및 Fig. 82의 실험 결과에서 보면 완성공정에서 DC 477로 Spray 만 하였을 때 보다 염색공정에서 방수 처리한 다음 DC 477로 Spray 하였을 때 방수도가 큰 폭으로 증대된 것으로 나타났다.

또한 염색공정에서의 방수처리제 처리 조건에 따라서 보면 FX 3564, FX 3560을 처리하였을때보다는 Lubritan WP, Ombrellon WR, Eupilon WAS - 1 또는 DC 478을 처리한 후 DC 477을 Spray 하였을 때 동적방수도 15000회 이상, 물흡수도 40% 이하의 우수한 방수도를 볼 수 있었다.

이러한 결과는 FX 3564, FX 3560 을 처리한 경우 표면 결합이 강하여 Buffing 에 의해 방수 처리된 표면 가죽의 일부가 떨어져 나갔기 때문에 DC 477을 Spray 하여도 타 처리 조건에 비해 방수도가 낮게 나타난 것으로 판단되었다.

한편 염색공정에서 여러가지 방수처리제의 처리후 DC 477로 Spray 함에 따라 동적방수도의 상승 및 물흡수도가 목표기준치에 도달함으로써 이에 따라 Oil test 및 Water / IPA test, 투습도등을 측정하여 방수 처리 정도가 피혁의 물성에 미치는 영향을 살펴 보았다.

Table 60. Oil test 및 Water / IPA test 비교

Test \ Chemicals	Blank	WP, WR, WAS - 1	DC 478	FX 3564 FX 3560
Oil test (Grade)	3	7	7	6
Water/IPA test (Grade)	5	7	8	7

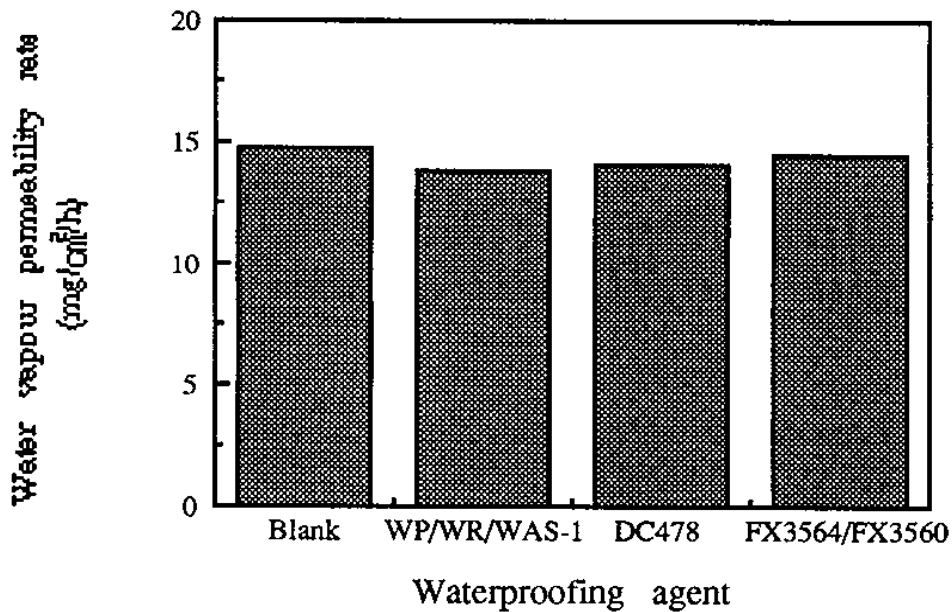


Fig. 83. 투습도 비교

시험 결과에서 보면 염색공정에서 방수처리제를 처리한 다음 DC 477로 Spray 한 경우 Oil test 및 Water / IPA test 에서 대부분 6-7 등급 이상으로 나타나 Oil 및 용제에 대한 안정성이 뛰어난 것으로 나타났다. 또한 투습도에 있어서는 염색공정에서 방수처리제를 처리하지 않고 DC 477로 Spray 한 Sample 과 염색공정에서 방수처리제를 처리한 후 DC 477로 Spray 한 Sample 이 비슷한 수치를 나타내었다. 따라서 염색공정 및 완성공정에 있어 방수처리제를 처리한 경우에도 땀이나 습기에 대한 투과성을 지님으로써 피혁의 고유한 특성인 호흡성이 유지된다고 볼 수 있었다.

(2) Fluorocarbon chemical 의 처리

Fluorocarbon chemical 은 염색공정에서 이용될 수 있는 Emulsion type 과 완성공정에서 이용될 수 있는 Solvent type 으로 나누어 진다.

일반적으로 Emulsion type 은 Fabrics 및 Carpets, Golf shoe, Climbing boots 에 있어 광범위하게 이용되고 있으며 Solvent type 은 Upholstery, Oil pull up, Nubuck, White shoe 등에 적용되고 있다.

Solvent type 의 Fluorocarbon chemical 은 특히 피혁의 표면에 처리시 임계 표면 장력을 증대시켜 Fig. 84 와 같이 물, Oil 및 오염 물질의 차단, 내부의 땀 및 습기등을 배출하는 Highpore 기능을 지니게 하는 것으로 알려져 있다.

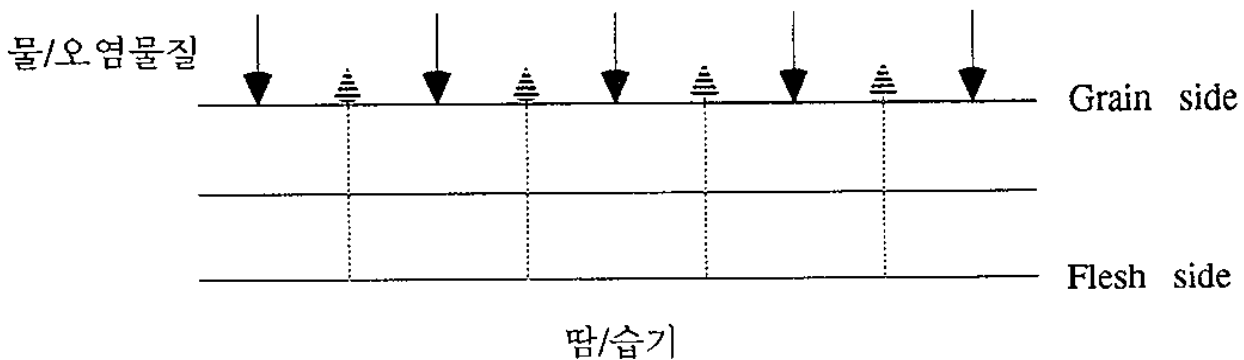


Fig. 84. 피혁에 있어서의 Highpore 기능

이에 따라 본 실험에서는 Nubuck leather의 방수효과 증진을 위해 발수·발유 성능을 지닌 Solvent type의 Fluorocarbon chemical을 선택하여 완성공정에 적용하였다.

Table 61. 실험에 이용한 Fluorocarbon chemical

Trade mark	Maker	Characteristics
FX 327	3M	<ul style="list-style-type: none"> - Water & Oil repellency - Soluble in M.E.K. or trichloro ethane - Solid content : App. 30% - Application : Spray method - Used in suede, split, paper, textiles

(가) 실험 방법

① 기본 염색공정

Table 62 와 같은 기본 염색공정에 따라 실험을 실시한 다음 완성 공정에 있어 Solvent type 의 Fluorocarbon chemical 처리 실험을 실시 하였다.

Table 62. 기본 염색공정

Process	Content (%)	Chemicals	Running time	Check
Neutralizing	100	H ₂ O (40℃)		
	1.0	Relugan GTW (Glutaraldehyde tanning agent)	10'	
	1.0	HCOONa	10'	
	0.5	NaHCO ₃	60' ($\frac{1}{2}$ x 30')	pH 5.2-5.4
		Drain & Rinse		
Retanning & Dyeing	100	H ₂ O (50℃)		
	6.0	*Acrylic syntan	60'	
	2.0	Parvol BS (Levelling agent)	20'	
	3.0	Acid dyestuff	40' + α	
	0.5	HCOOH (1:10)	10'	pH 4.0-4.2
		Drain & Rinse		
Fatliquoring	100	H ₂ O (50℃)		
	6.0	**Fatliquor	60'	
	0.5	HCOOH (1:10)	10'	pH 3.6-3.8
		Drain & Rinse		
Capping	100	H ₂ O (40℃)		
	3.0	***Fluorocarbon chemicals	30'	
	2.0	Chromium sulfat Drain & Rinse	30'	pH 3.4-3.6

* Acrylic syntan

- Lubritan WP (Waterproofing effect)
- Paramel PA

** Fatliquor

- Polyol AK (Sulfated fatliquor)
- Ombrellon WR (Phosphated fatliquor, Waterproofing effect)
- Eupilon WAS - 1 (Phosphated fatliquor, Waterproofing effect)

*** Fluorocarbon chemicals

- FX 3564, FX 3560

② 기본 염색공정 후 실험공정

염색공정이 끝난 시료는 앞서 Fig. 에 나타낸 바와 같이 Drying, Conditioning, Vibrating, Toggle drying, Buffing 공정을 거쳐 Nubuck leather 로 만든 다음 완성공정에서 Spray 를 실시한 후 방수도를 살펴 보았다.

(나) 실험 내용 및 결과

① Fluorocarbon chemical 의 처리량에 따른 방수도

㉞ 처리 조건

Fluorocarbon chemical (FX 327) 의 처리량에 따른 방수도를 살펴보기 위해 Table 63 의 조건에 따라서 염색공정을 실시한 후 Table 64 에 나타낸 바와 같이 처리량을 달리하여 Spray 실험을 실시하였다.

i) 염색공정

Table 63. 염색공정 실험 조건

Process	Chemical treatment
Retanning	6.0 Paramel PA
Fatliquoring	6.0 Polyol AK

ii) 완성공정

Table 64. FX 327 의 처리량별 실험 조건

Exp. No.	①	②	③	④
Method				
Spray	* 0/1,000	20/980	40/960	60/940
	1회 Spray			

* FX 327 / Methylethylketone (M.E.K.)

㉔ 실험 결과

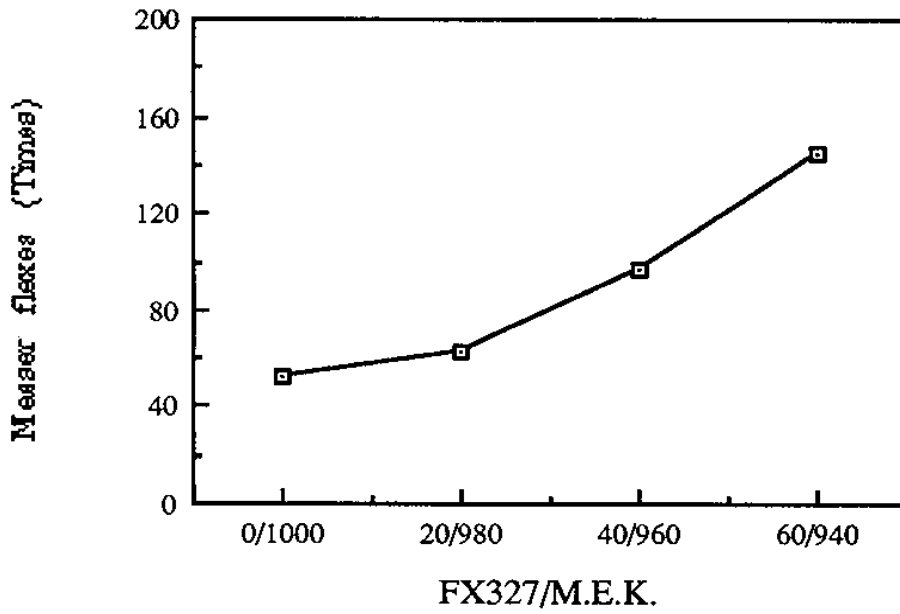


Fig. 85. FX 327 의 처리량이 동적방수도에 미치는 영향

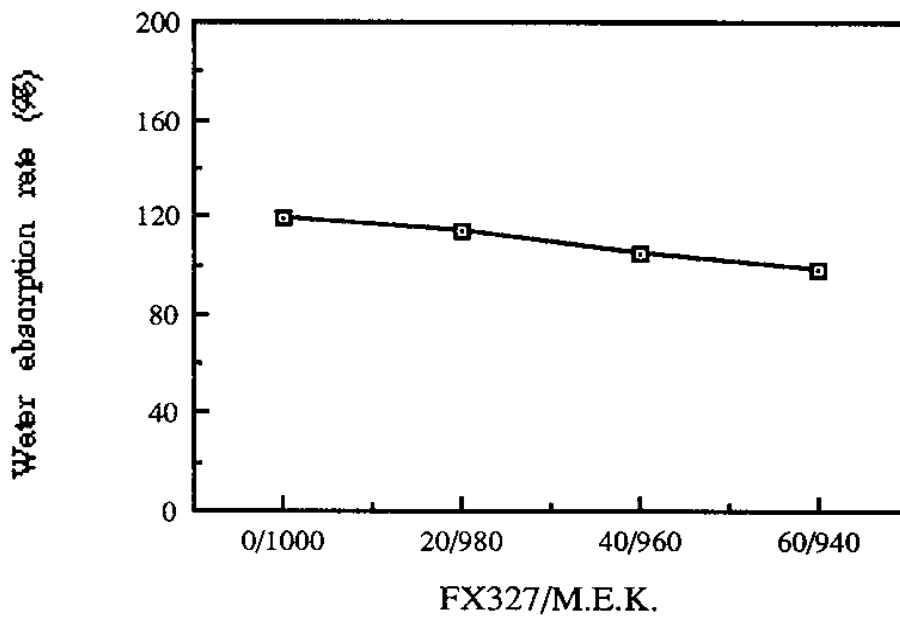


Fig. 86. FX 327 의 처리량이 물흡수도에 미치는 영향

Fig. 85 및 Fig 86 의 실험 결과를 보면 FX 327 의 처리량을 60part 로 증대킴에 따라 처리하지 않았을 때의 동적방수도 및 물 흡수도 등의 방수도 차이는 없는 것으로 나타났다.

이러한 결과로 볼 때 FX 327의 처리에 따라서 혁 표면의 임계 표면장력 증대로 인해 전반적으로 방수도가 증대될 것으로 추측되었으나 결과적으로 염색공정에서 방수처리제를 처리하지 않은 상태에서 완성공정에서의 처리에 따른 방수 효과는 없는 것을 알 수 있었다.

② Fluorocarbon chemical 의 Spray 횟수에 따른 방수도

㉞ 처리 조건

Fluorocarbon chemical (FX 327) 의 Spray 횟수에 따른 방수도를 살펴보기 위해 Table 65 의 조건에 따라서 염색공정을 실시한 후 Table 66 에 나타낸 바와 같이 Spray 횟수별 완성공정 실험을 실시하였다.

i) 염색공정

Table 65. 염색공정 실험 조건

Process	Chemical treatment
Retanning	6.0 Paramel PA
Fatliquoring	6.0 Polyol AK

ii) 완성공정

Table 66. FX 327 의 Spray 횟수별 실험 조건

Exp. No.	①	②	③	④
Method				
Spray	* 60 / 940			
	Blank	1회 Spray	2회 Spray	3회 Spray

* FX 327 / Methyl ethyl ketone (M.E.K.)

㉠ 실험 결과

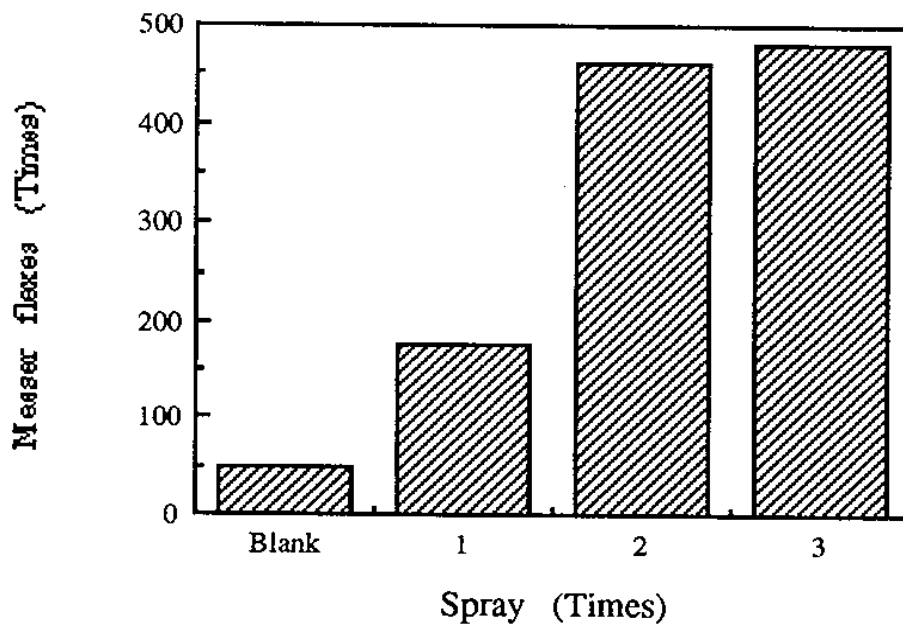


Fig. 87. FX 327 의 Spray 횟수별 처리에 의한 동적방수도 비교

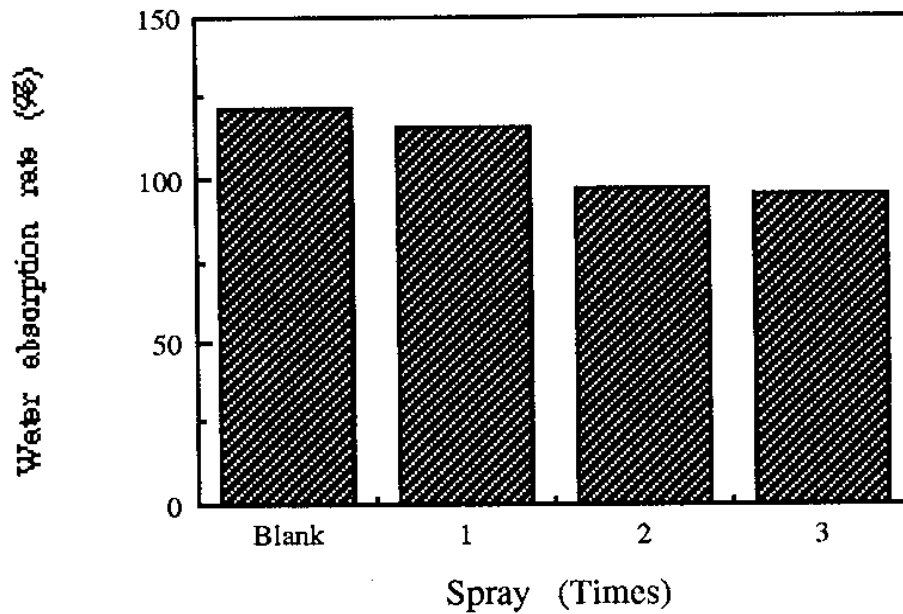


Fig. 88. FX 327 의 Spray 횟수별 처리에 의한 물흡수도 비교

Spray 횟수에 따른 실험 결과에서 보면 2회 이상 Spray 한 경우가 1회 Spray 하였을 때 보다 다소 방수 효과가 있는 것으로 나타났다.

그러나 2회 이상 Spray 한 결과 동적방수도는 480회, 물흡수도는 94%로 나타나 목표 기준치에 비교해 볼때 방수도는 크게 떨어지는 것으로 확인되었다.

또한 FX 327을 3회 처리한 경우에는 혁 표면의 색상이 짙어지는 현상이 나타났으며 아울러 표면 Touch가 거칠어 지는 것을 볼 수 있었다.

③ 염색 공정에서 방수처리후 Fluoro. chemical의 spray 에 따른 방수도

㉞ 처리 조건

염색공정에 있어 Lubritan WP 및 Ombrellon WR, Eupilon WAS-1, DC 478, FX 3564 및 FX 3560 등의 방수 효과를 지닌 Chemical 을 Table 67 에 나타낸 바와 같이 처리한 다음 완성공정에서 Table 68 과 같이 FX 327을 처리하여 방수 효과를 알아보았다.

i) 염색공정

Table 67. 염색공정에 있어 방수처리제의 처리별 실험 조건

Exp. No. Method	①	②	③	④
Retanning	6.0 Paramel PA	6.0 Lubritan WP	6.0 Paramel PA	6.0 Paramel PA
Fatliquoring	6.0 Polyol AK	3.0 Ombrellon WR 3.0 Eupilon WAS-1	6.0 Polyol AK	6.0 Polyol AK
-	-	-	3.0 DC 478	2.0 FX 3564 2.0 FX 3560

ii) 완성공정

Table 68. 완성공정의 실험 조건

Method	Treat condition
Spray	* 60 / 940, 2회 Spray

* FX 327 / Methyl ethyl ketone (M.E.K.)

㊤ 실험 결과

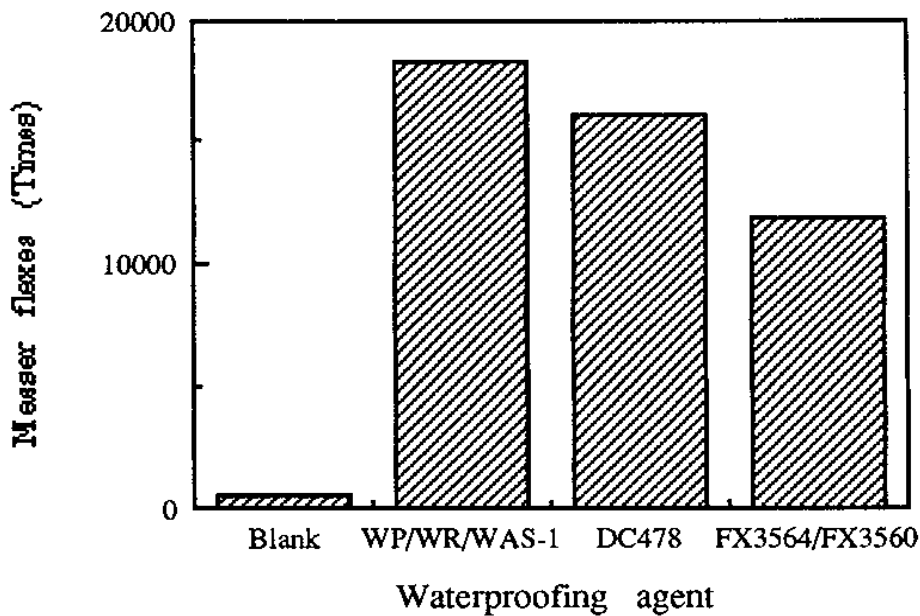


Fig. 89. 염색공정에서 방수처리후 FX 327 처리에 의한 동적방수도 비교

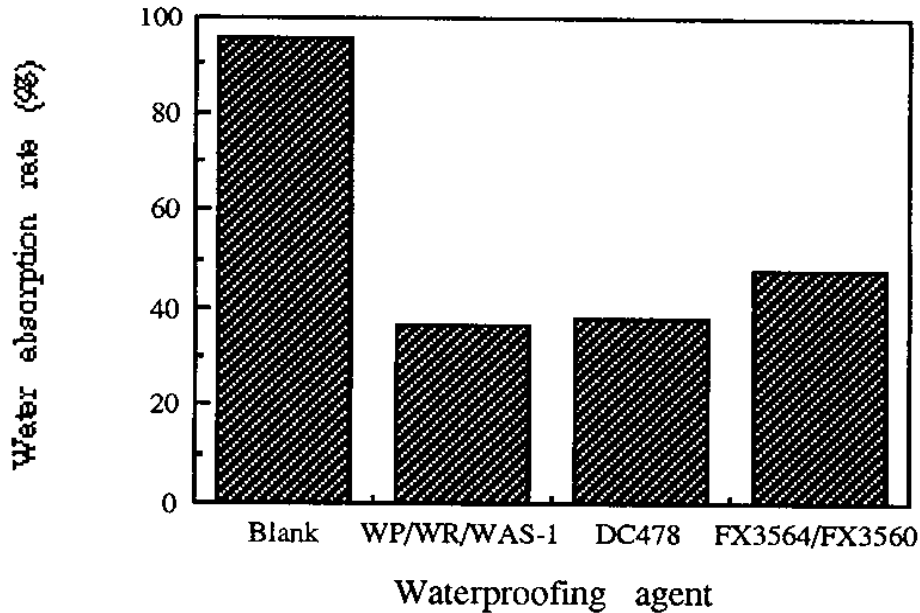


Fig. 90. 염색공정에서 방수처리후 FX 327의 처리에 의한 물흡수도 비교

동적방수도 및 물흡수도 측정결과에서 보면 염색공정에서 방수처리제를 처리하지 않고 FX 327을 처리한 경우에 비해 염색공정에서 방수처리제를 처리한 다음 FX 327을 처리함으로써 방수도가 크게 증대되었다. 특히 염색공정에서 방수처리제로서 Lubritan WP, Ombrellon WR, Eupilon WAS - 1 또는 DC 478을 처리한 후 FX 327로 Spray 한 경우 동적방수도는 16,000회 - 18,000회, 물흡수도는 35 - 40% 사이로 나타나 목표 기준치 (동적방수도 15,000회 이상, 물흡수도 50% 미만) 이상의 뛰어난 방수도를 볼 수 있었다.

이러한 결과는 Lubritan WP, Ombrellon WR, Eupilon WAS - 1 및 DC 478은 혁 내부에서 FX 327은 표면에서 방수 효과를 증대시킴에 따라 혁 내부와 표면에서 이중으로 방수성이 부여되었기 때문인 것으로 판단된다.

한편 염색공정에서 방수처리제의 처리 후 완성공정에서 FX 327로 Spray 한 경우 대체로 방수 효과가 우수한 것으로 나타나 Oil test 및 Water/IPA test, 투습도등을 측정하여 비교해 보았다.

Table 69. Oil test 및 Water/IPA test 비교

Test \ Chemicals	Blank	WP, WR, WAS - 1	DC 478	FX 3564 FX 3560
Oil test (Grade)	3	6	7	5
Water/IPA test (Grade)	5	8	8	7

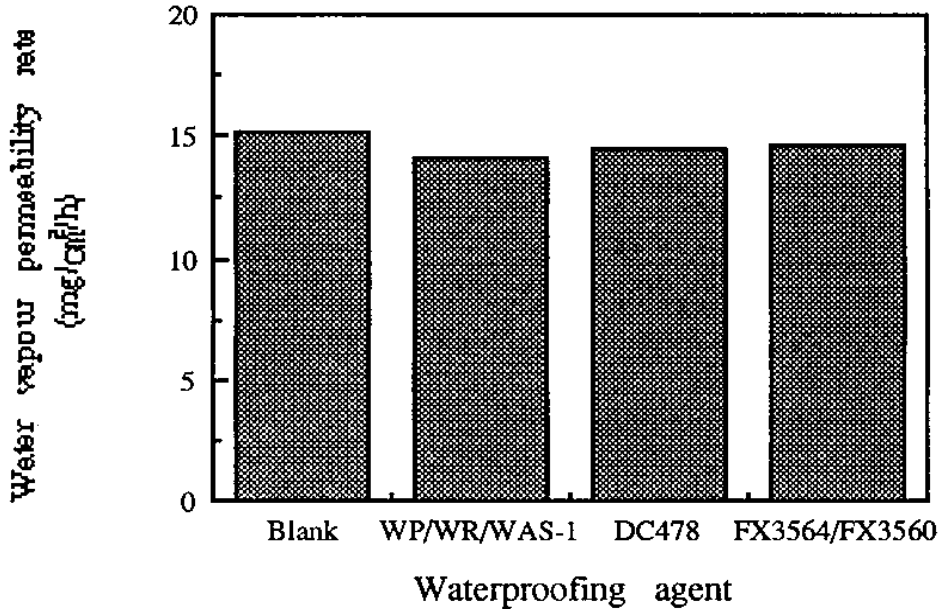


Fig. 91. 투습도 비교

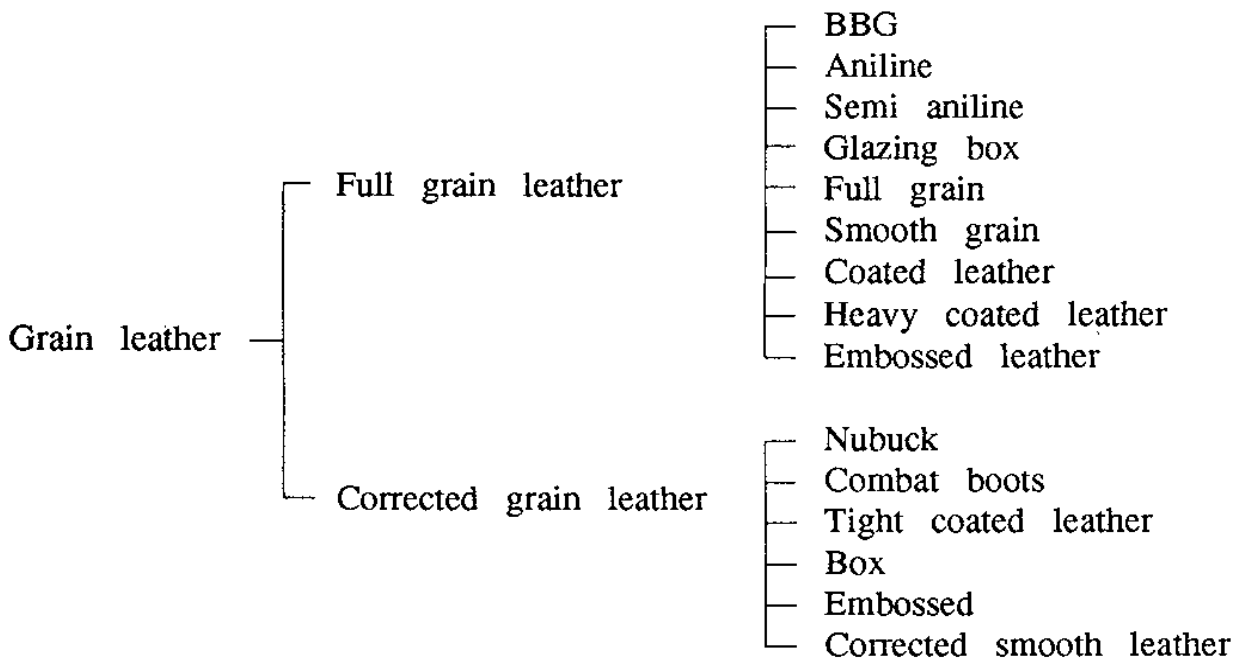
Table 69의 시험 결과에서 보면 염색공정에서 방수처리제를 처리한 다음 FX 327로 처리한 경우 염색공정에서 방수처리제를 처리하지 않고 FX 327을 처리하였을 때 보다 Oil test 및 Water/IPA test에서 높은 등급을 보여 표면의 발유성 및 내용제성이 우수한 것을 볼 수 있었다.

또한 투습도에 있어서는 염색공정에서 방수처리제를 처리한 다음 완성공정에서 FX 327을 Spray한 경우에 있어서는 염색공정에서 방수처리제를 처리하지 않고 완성공정에서 FX 327을 Spray하였을 때와 수치가 비슷하게 나타나 염색공정에서 방수처리제의 처리후 완성공정에 있어 FX 327을 처리하여도 땀, 수증기등의 투습 효과는 있는 것으로 확인되었다.

나. Full grain leather

Grain leather 는 Table 70 에서 보는 바와 같이 도장방법에 따라서 크게 Full grain leather 와 Corrected grain leather 로 나누어 진다.

Table 70. 도장 방법에 따른 Grain leather 의 분류



일반적으로 Corrected grain leather 는 은면에 흠이 있는 Leather 의 경우 은면을 Buffing 한 다음 은면의 흠을 은폐하기 위해 도장하기도 하며 때로는 Tight coating 방법으로 도장을 하여 제품화 한다.

이에 비해 Full grain leather 는 Buffing 을 하지 않고 은면을 그대로 보존하여 가공한 leather 로서 고급 혁제품에 많이 이용되고 있다.

(1) Finishing 기법에 따른 실험

완성공정은 일반적으로 Base coat, Medium coat, Top coat 등 크게 세가지 공정으로 분류되며 이중 Base coat, Medium coat는 접착성을 부여할 목적으로 Table 71 과 같은 구조로 이루어진 Acrylic binder, Polyurethane binder, Butadiene binder 등을 복합하여 처리한다.

그러나 Butadiene binder 를 처리할 경우 Chemical 구조에서 볼때 중합후에도 이중 결합이 존재하여 황변 현상을 유발하는 경우도 있어 Shoe 용 White leather 에는 거의 적용되지 않고 있다.

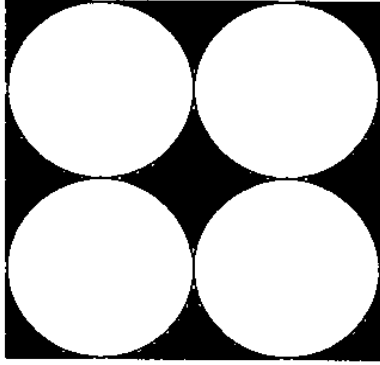
Table 71. Binder 의 종류별 일반적인 화학 구조

Binder	Chemical structure
Acrylic binder	$\left[\text{--- CH}_2 \text{---} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C} \text{---} \\ \\ \text{COOX} \end{array} \right]_n$
Butadiene binder	$\text{--- CH}_2 \text{--- CH} = \text{CH} \text{--- CH}_2 \text{--- CH}_2 \text{--- CH} = \text{CH} \text{--- CH}_2 \text{---}$ <p style="text-align: center;">or</p> $\text{--- CH}_2 \text{---} \begin{array}{c} \text{CH} \text{---} \\ \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array} \text{--- CH}_2 \text{---} \begin{array}{c} \text{CH} \text{---} \\ \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array} \text{---}$
Polyurethane binder	$\text{O} = \text{C} = \text{N} \text{--- R} \text{---} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{N} \end{array} \text{---} \begin{array}{c} \text{C} \text{---} \\ \\ \text{O} \end{array} \text{--- O} \text{--- R}' \text{--- OH}$

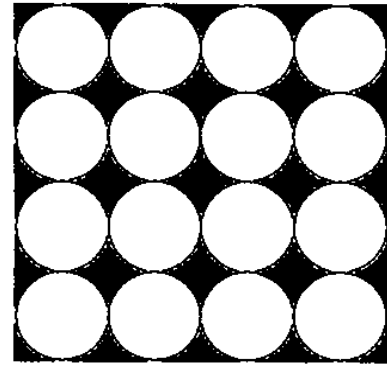
또한 Top coat 는 최종 Covering 을 목적으로 Nitrocellulose, Cellulose acetobutyrate, Polyurethane 등의 Top lacquer 를 도포함으로써 최종 마무리 되어진다. 통상 완성공정에 있어 요구되는 도막의 물성은 다음과 같다.

1. Adhesion under dry and wet conditions
2. Flexibility
3. Water resistance to rub and crock
4. Cold crack resistance
5. Scuff and abrasion resistance
6. Nonblocking at any temperature
7. Perspiration resistance
8. Lightfastness
9. Heat resistance - nonyellowing
10. Chemical resistance
11. Resistance to home and body care products
12. Good feel and excellent appearance

최근에는 방수피혁에 있어서 완성공정시 Binder의 침투성 및 부착성을 향상시키기 위해 Fig. 92와 같은 Fine particle로 이루어진 Acrylic 및 Polyurethane binder를 이용하는 것으로 알려져 있다.



Normal binder



Fine particle binder

Fig. 92. Normal binder 및 Fine particle binder 의 일반적 형성 구조

이에 따라 본 실험에서는 Waterproofing full grain leather 의 제조를 위해 완성공정에서 Table 72 와 같은 Fine particle binder 를 이용하여 Spray, Pad, Roll coat 등의 방법에 따른 실험을 실시하였다.

Table 72. 실험에 이용한 Fine particle binder

Trade mark	Maker	characteristics
Binder 18	Rohm & Haas	<ul style="list-style-type: none"> - Ultrafine particle acrylic binder - Adhesion promoter - Solid content : App. 22% - Mellowness
Astacin ground UH	BASF	<ul style="list-style-type: none"> - Ultrafine particle polyurethane binder - Excellent flow out and surface wetting properties - Improve the adhesion - Solid content : App. 20% - Polyether type polyurethane
Melio resin A 754	Sandoz	<ul style="list-style-type: none"> - Fine particle size polyacrylate emulsion - Good adhesion - High penetration - Solid content : App. 20%

(가) 실험 방법

① 기본 염색공정

Table 73 에 나타낸 바와 같이 기본 염색공정을 실시하여 Waterproofing effect 를 지닌 Crust leather 를 제조하였다.

Table 73. 기본 염색공정

Process	Content (%)	Chemicals	Running time	Check
Neutralizing	100	H ₂ O (40°C)		
	1.0	Relugan GTW (Glutaraldehyde tanning agent)	10'	
	1.0	HCOONa	10'	
	0.5	NaHCO ₃	60' ($\frac{1}{2}$ x 30')	pH 5.2-5.4
		Drain & Rinse		
Retanning & Dyeing	100	H ₂ O (50°C)		
	6.0	*Acrylic syntan	60'	
	2.0	Parvol BS (Levelling agent)	20'	
	3.0	Acid dyestuff	40' + α	
	0.5	HCOOH (1:10)	10'	pH 4.0-4.2
	Drain & Rinse			
Fatliquoring	100	H ₂ O (50°C)		
	6.0	**Fatliquor	60'	
	0.5	HCOOH (1:10)	10'	pH 3.6-3.8
		Drin & Rinse		
	100	H ₂ O (40°C)		
	3.0 ***Silicone or Fluorocarbon chemicals	30'		
Capping	2.0	Chromium sulfate	30'	pH 3.4-3.6
		Drain & Rinse		

* Acrylic syntan

- Lubritan WP (Waterproofing effect)

** Fatliquor

- Ombrellon WR (Phosphated fatliquor, Waterproofing effect)
- Eupilon WAS - 1 (Phosphated fatliquor, Waterproofing effect)

*** Silicone or Fluorocarbon chemicals

- DC 478 (Silicone emulsion)
- FX 3564, FX 3560 (Fluorocarbon chemicals)

② 기본 염색공정 후 실험공정

염색공정이 끝난 시료는 아래 Fig. 93 과 같은 실험공정을 거쳐 완성공정 실험을 실시하였다.

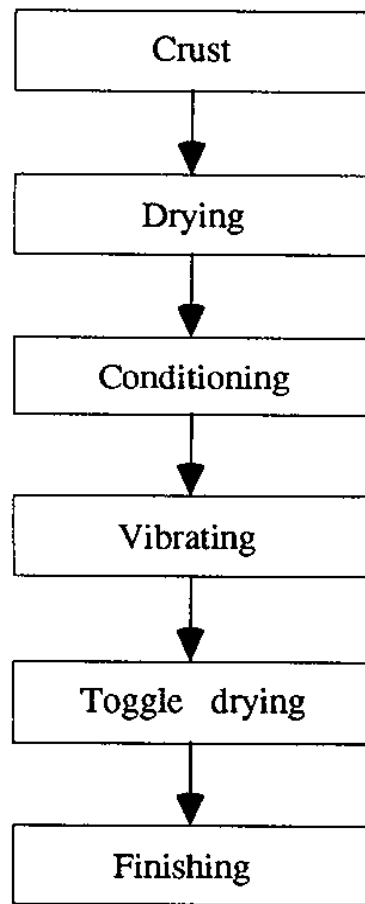


Fig. 93. 기본 염색공정 후 실험공정

③ 기본 완성공정

Table 74 와 같이 자체적으로 반복 실험 후 설정된 기본 완성공정에 따라서 실험을 실시하여 Full grain leather 를 만든 다음 방수도 및 Film 의 물성을 측정해 보았다.

Table 74. 기본 완성공정

Process	Chemicals	Part	Characteristics
Base coat	SEP White N	200	Casein free type pigment
	H ₂ O	400	-
	Lab 3025	150	Acrylic binder
	Lab 3045	100	Acrylic binder
	SUT 303	100	Polyurethane binder
	TAN S - 1	50	Polyurethane binder
	MX - P	50	Penetrating agent
1회 Spray → Roll embossing			
Medium coat	SEP White N	250	Casein free type pigment
	H ₂ O	400	-
	Primal SB 100	100	Acrylic binder
	HPB 980	50	Acrylic binder
	SUT 303	150	Polyurethane binder
	TAN S - 1	100	Polyurethane binder
2회 Spray → Roll embossing → 2회 Spray			
Aqueous Top coat	ES HR - G	250	*C.A.B. Top lacquer
	ES HR - M	250	C.A.B. Top lacquer
	H ₂ O	500	-
1회 Spray			
Solvent Top coat	HR - G	150	C.A.B. Top lacquer
	HR - M	150	C.A.B. Top lacquer
	Lacquer thinner	700	-
1회 Spray → Roll ironing			

*C.A.B : Cellulose acetobutyrate

(나) 실험 내용 및 결과

① 염색공정에서 Silicone 처리후 완성공정에 따른 방수도 및 물성

㉞ 처리 조건

염색공정에서 Hydrophobic acrylic syntan, Phosphated fatliquor, chromium sulfate 및 Silicone emulsion 등의 방수처리제를 처리하여 방수도를 부여한 다음 완성공정 중 Base coat 에서 Spray, Pad, Roll coat 등의 처리 방법을 이용하여 실험을 실시한 다음 방수도 및 Film 의 물성을 살펴보았다.

i) 염색공정

Table 75. 염색공정 실험 조건

Process	Chemical treatment
Retanning	6.0 Lubritan WP
Fatliquoring	3.0 Ombrellon WR 3.0 Eupilon WAS - 1
-	3.0 DC 478
Capping	2.0 Chromium sulfate

ii) 완성공정

- Spray method

Table 76. Spray 방법에 따른 완성공정 실험 조건

Exp. No. Division Process	①		②	
	Chemicals	Part	Chemicals	Part
Base coat	SEP White N H ₂ O Lab 3025 Lab 3045 SUT 303 TAN S - 1 MX - P	200 400 150 100 100 50 50	SEP White N H ₂ O Binder 18 Lab 3045 SUT 303 Astacin ground UH MX - P	200 400 150 100 100 50 50
1회 Spray → Roll embossing				
Medium, Top coat 는 기본 완성공정과 동일				

• Pad method

Table 77. Pad 방법에 따른 완성공정 실험 조건

Exp. No. Division Process	①		②	
	Chemicals	Part	Chemicals	Part
Base coat	SEP White N H ₂ O Lab 3025 Lab 3045 SUT 303 TAN S - 1 MX - P	200 400 200 150 100 50 50	SEP White N H ₂ O Binder 18 Lab 3045 SUT 303 Astacin ground UH MX - P	200 400 200 150 100 50 50
1회 Pad				
Base coat	SEP White N H ₂ O Lab 3025 Lab 3045 SUT 303 TAN S - 1 MX - P	200 400 150 100 100 50 50	SEP White N H ₂ O Binder 18 Lab 3045 SUT 303 Astacin ground UH MX - P	200 400 150 100 100 50 50
1회 Spray → Roll embossing				
Medium, Top coat 는 기본 완성공정과 동일				

• Roll coat method

Table 78. Roll coat 방법에 따른 완성공정 실험 조건

Process	Chemicals		Part	
Impregnation	Melio resin A 754		700	
	MX - P		100	
	H ₂ O		200	
2회 Roll coat				
Exp. No. Division Process	①		②	
	Chemicals	Part	Chemicals	Part
Base coat	SEP White N	200	SEP White N	200
	H ₂ O	400	H ₂ O	400
	Lab 3025	150	Binder 18	150
	Lab 3045	100	Lab 3045	100
	SUT 303	100	SUT 303	100
	TAN S - 1	50	Astacin ground UH	50
	MX - P	50	MX - P	50
1회 Spray → Roll embossing				
Medium, Top coat 는 기본 완성공정과 동일				

*Roll coat 방법의 처리 조건

1. Roll direction : Reverse type
2. Viscosity : Ford cup No. 4 ; 21sec
3. Iron roll speed : 2.5m/min
4. Rubber roll speed : 0.2m/min
5. Rollers interval : 0.7mm

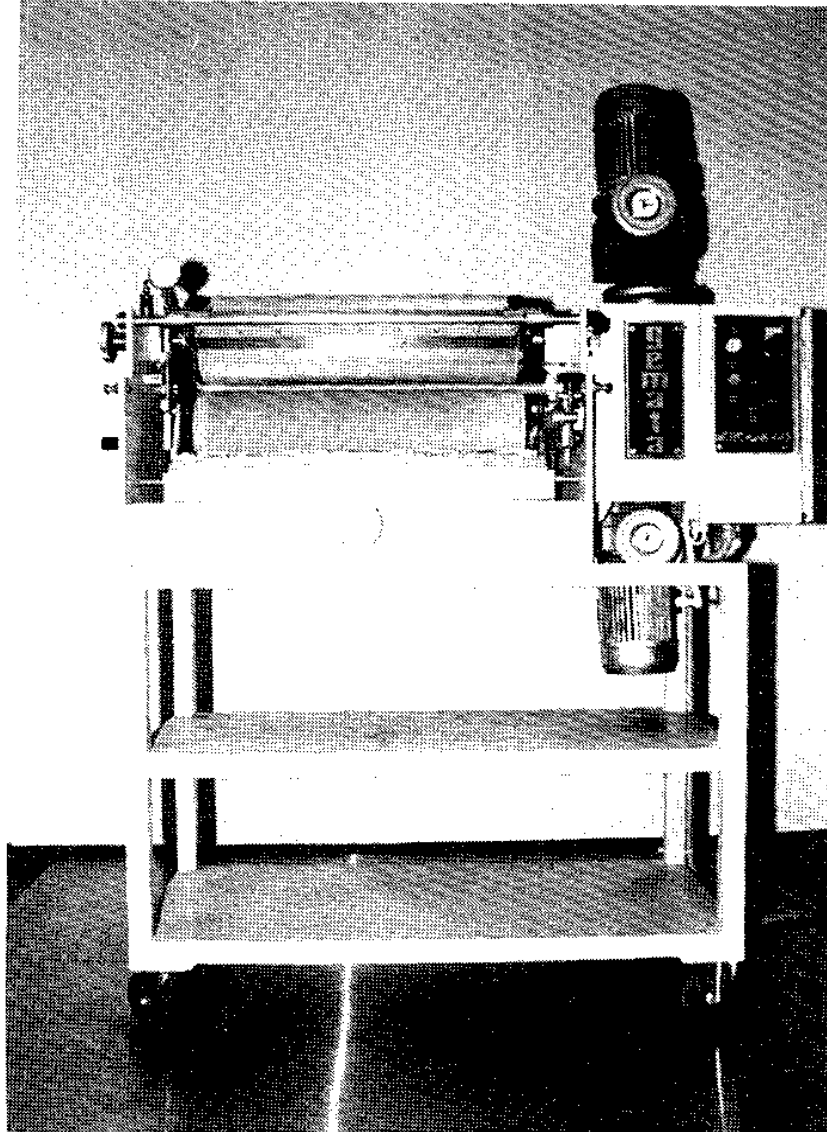


Fig. 94. 실험에 이용한 Roller coating M/C

㉔ 실험 결과

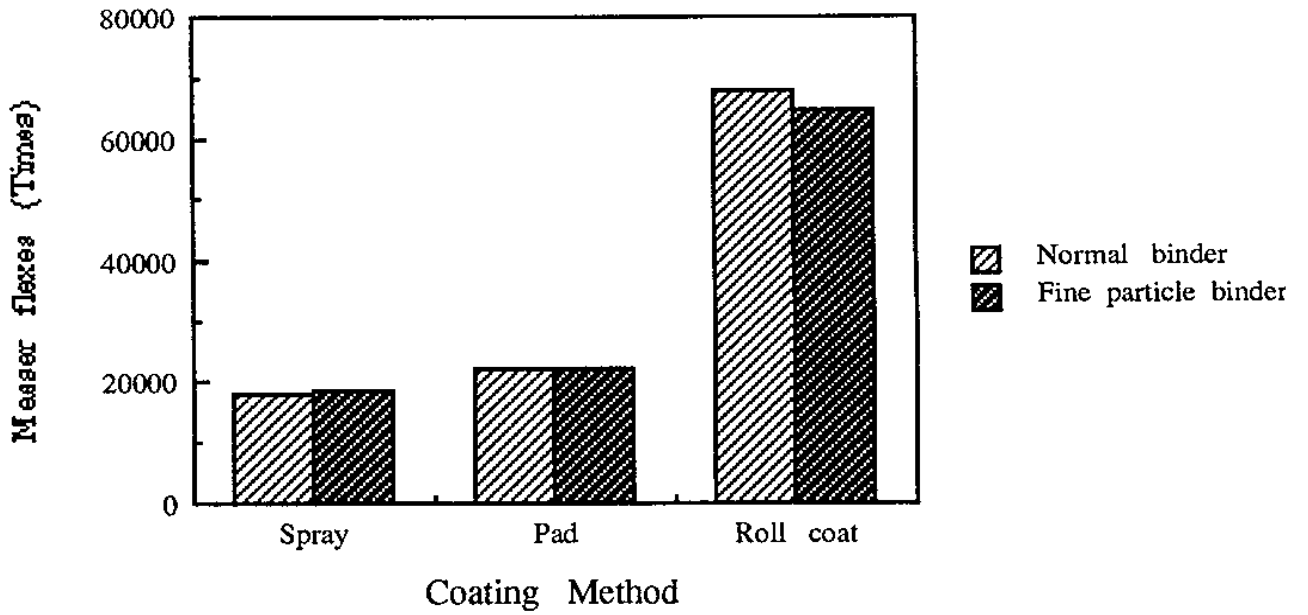


Fig. 95. 염색공정에서 방수처리후 완성공정 실험에 의한 동적방수도 비교

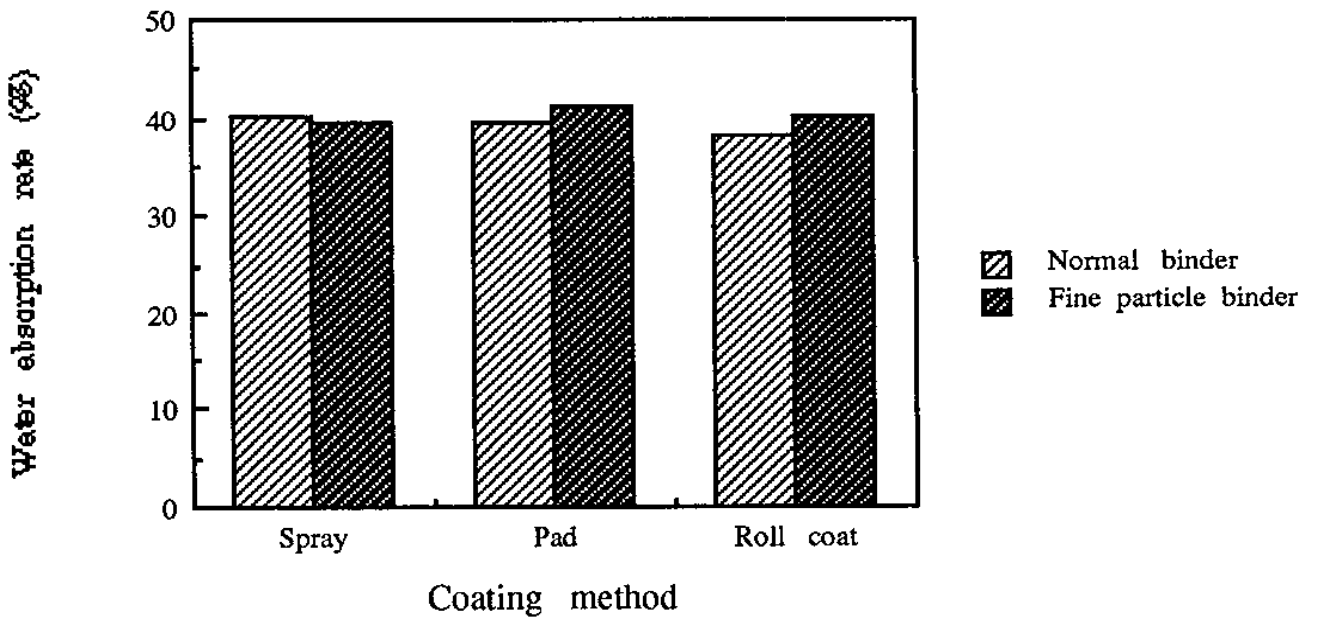


Fig. 96. 염색공정에서 방수 처리후 완성공정 실험에 의한 물흡수도 비교

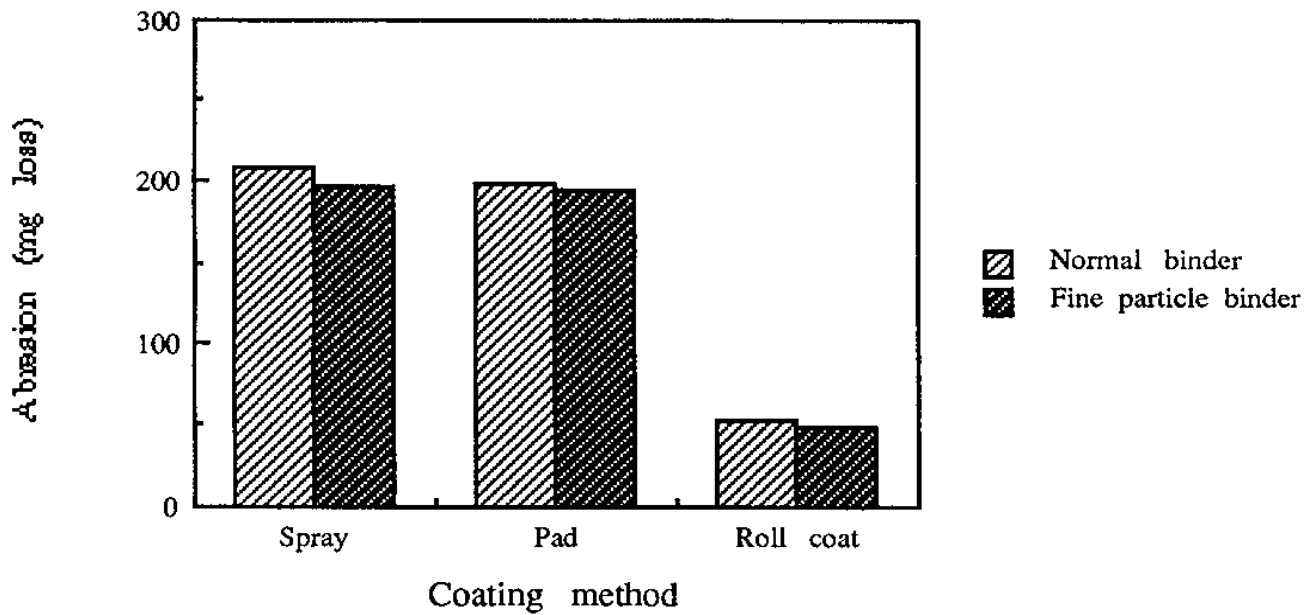


Fig. 97. 염색공정에서 방수처리후 완성공정 실험에 의한 내마모성 비교

※ 염색공정에서 방수처리하지 않은 Full grain leather 는 50mg 이하임

Table 79. 염색공정에서 방수 처리후 완성공정 실험에 의한 내굴곡성 비교

Method \ Test	Spray		Pad		Roll coat	
	Normal binder	Fine particle binder	Normal binder	Fine particle binder	Normal binder	Fine particle binder
Flexibility (Grade)	1	1	1	1 - 2	3	3 - 4

※ 염색공정에서 방수 처리하지 않은 Full grain leather 는 5등급임.

Fig. 95 및 Fig. 96의 동적방수도 및 물흡수도 측정결과에서 보면 Full grain leather에 있어 동적방수도는 20,000회 이상, 물흡수도는 40% 내외로 나타나 방수도는 전반적으로 매우 우수한 것으로 나타났다.

특히 Roll coat 방법에 따라 완성공정을 실시한 경우 동적방수도가 60,000회 이상으로 나타나 Finishing film이 방수도에 미치는 영향이 큰 것을 볼 수 있었다.

또한 내마모성 및 내굴곡성의 측정 결과에서는 Finishing 방법에 관계없이 염색공정에서 방수 처리를 하지 않은 Normal full grain leather에 비해 낮은 수치를 보여 대체로 Film의 물성이 떨어지는 것으로 나타났다.

그러나 Roll coat 방법으로 완성공정을 실시한 경우에는 Spray 방법, Pad 방법으로 완성공정을 실시하였을 때 보다 Film의 물성이 다소 향상된 것으로 나타났다.

이러한 결과는 Roll coat 방법에 따라 처리시 Roll에 의한 압착에 의해 Binder의 핵에 대한 침투성 및 부착성이 향상되었기 때문인 것으로 판단되었다.

한편 Normal binder 대신 침투성이 우수한 Fine particle binder를 처리해 본 결과 Spray시 흐름성, 침투성은 Normal binder 처리시에 비해 향상되었으나 내굴곡성 및 내마모성등의 Film 물성은 뚜렷한 개선점이 없었다.

② 염색공정에서 Fluorocarbon chemical 처리후 완성공정에 따른 방수도 및 물성

㉞ 처리 조건

염색공정에 있어서 Hydrophobic acrylic syntan, Phosphated fatliquor, Capping agent 및 Fluorocarbon chemical 등의 방수처리제를 Table 80 과 같이 처리하여 방수성을 부여한 후 완성공정 중 Base coat 에서 Spray, Pad, Roll coat 등의 처리 방법을 이용하여 실험을 실시한 다음 방수도 및 Film의 물성을 살펴보았다.

i) 염색공정

Table 80. 염색공정 실험 조건

Process	Chemical treatment
Retanning	6.0 Lubritan WP
Fatliquoring	3.0 Ombrellon WR 3.0 Eupilon WAS - 1
-	2.0 FX 3564 2.0 FX 3560

ii) 완성공정

- Spray method

Table 81. Spray 방법에 따른 완성공정 실험 조건

Exp. No. Process Division	①		②	
	Chemicals	Part	Chemicals	Part
Base coat	SEP White N H ₂ O Lab 3025 Lab 3045 SUT 303 TAN S - 1 MX - P	200 400 150 100 100 50 50	SEP White N H ₂ O Binder 18 Lab 3045 SUT 303 Astacin ground UH MX - P	200 400 150 100 100 50 50
1회 Spray → Roll embossing				
Medium, Top coat 는 기본 완성공정과 동일				

• Pad method

Table 82. Pad 방법에 따른 완성공정 실험 조건

Exp. No. Process Division	①		②	
	Chemicals	Part	Chemicals	Part
Base coat	SEP White N H ₂ O Lab 3025 Lab 3045 SUT 303 TAN S - 1 MX - P	200 400 200 150 100 50 50	SEP White N H ₂ O Binder 18 Lab 3045 SUT 303 Astacin ground UH MX - P	200 400 200 150 100 50 50
1회 Pad				
Base coat	SEP White N H ₂ O Lab 3025 Lab 3045 SUT 303 TAN S - 1 MX - P	200 400 150 100 100 50 50	SEP White N H ₂ O Binder 18 Lab 3045 SUT 303 Astacin ground UH MX - P	200 400 150 100 100 50 50
1회 Spray → Roll embossing				
Medium, Top coat 는 기본 완성공정과 동일				

• Roll coat method

Table 83. Roll coat 방법에 따른 완성공정 실험 조건

Process	Chemicals		Part		
Impregnation	Melio resin A 754		700		
	MX - P		100		
	H ₂ O		200		
2회 Roll coat					
Exp. No.	①		②		
	Process	Division	Chemical	Part	Chemicals
Base coat		SEP White N	200	SEP White N	200
		H ₂ O	400	H ₂ O	400
		Lab 3025	150	Binder 18	150
		Lab 3045	100	Lab 3045	100
		SUT 303	100	SUT 303	100
		TAN S - 1	50	Astacin ground UH	50
		MX - P	50	MX - P	50
1회 Spray → Roll embossing					
Medium, Top coat 는 기본 완성공정과 동일					

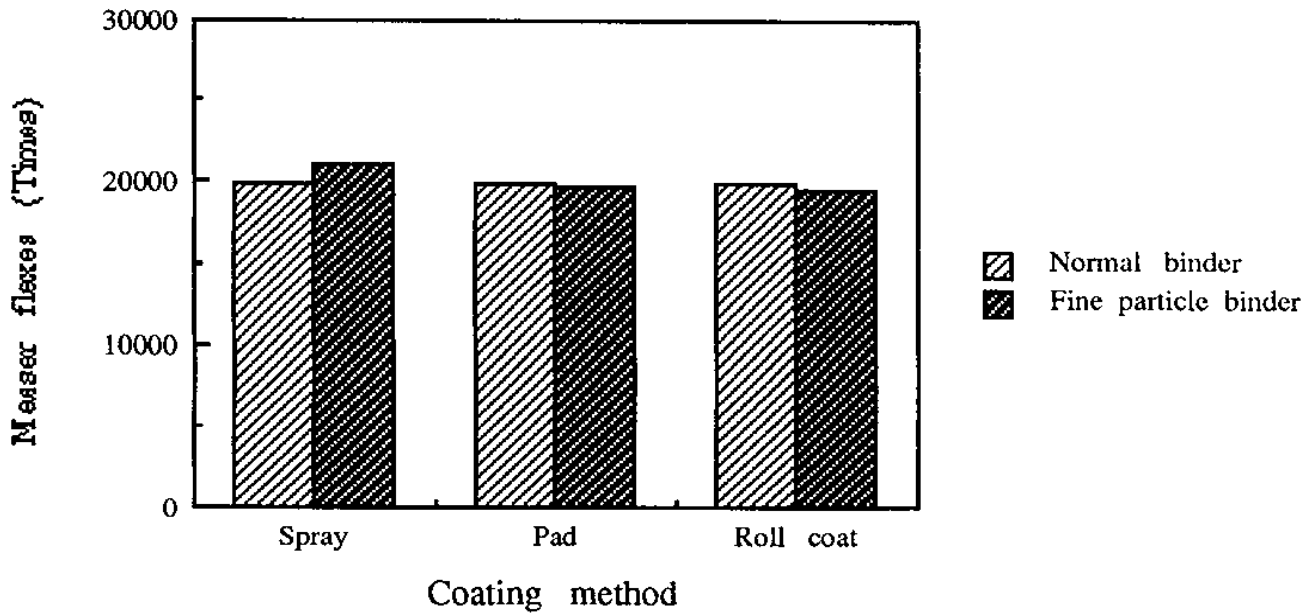


Fig. 98. 염색공정에서 방수 처리후 완성공정 실험에 의한 동적방수도 비교

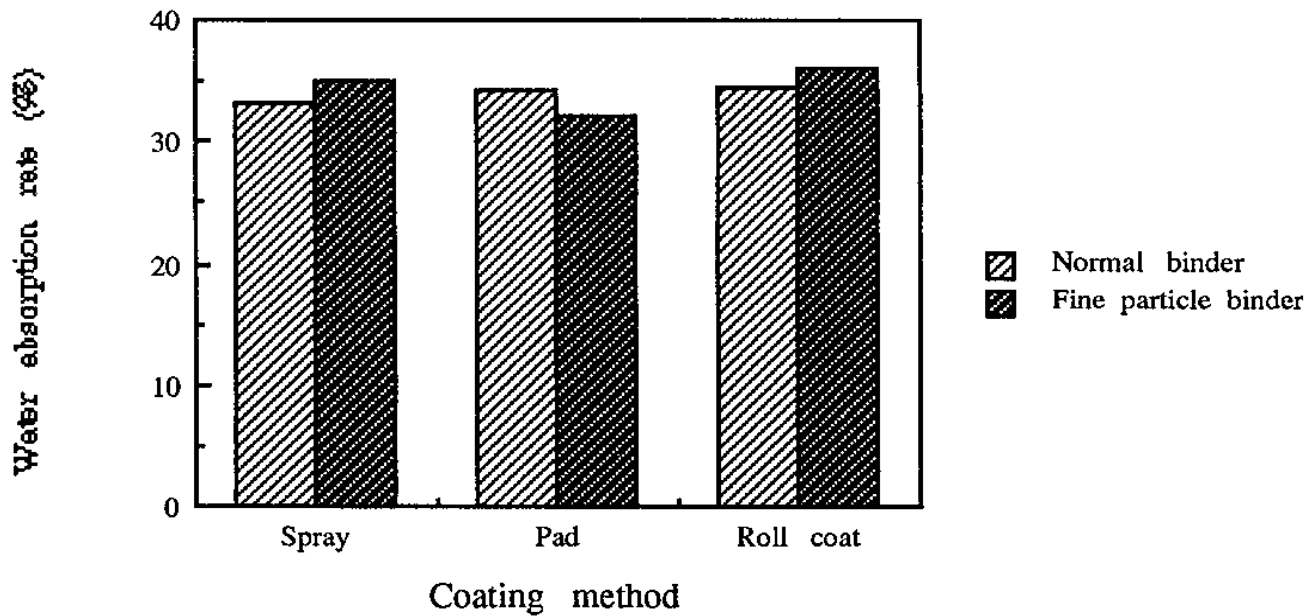


Fig. 99. 염색공정에서 방수 처리후 완성공정 실험에 의한 물흡수도 비교

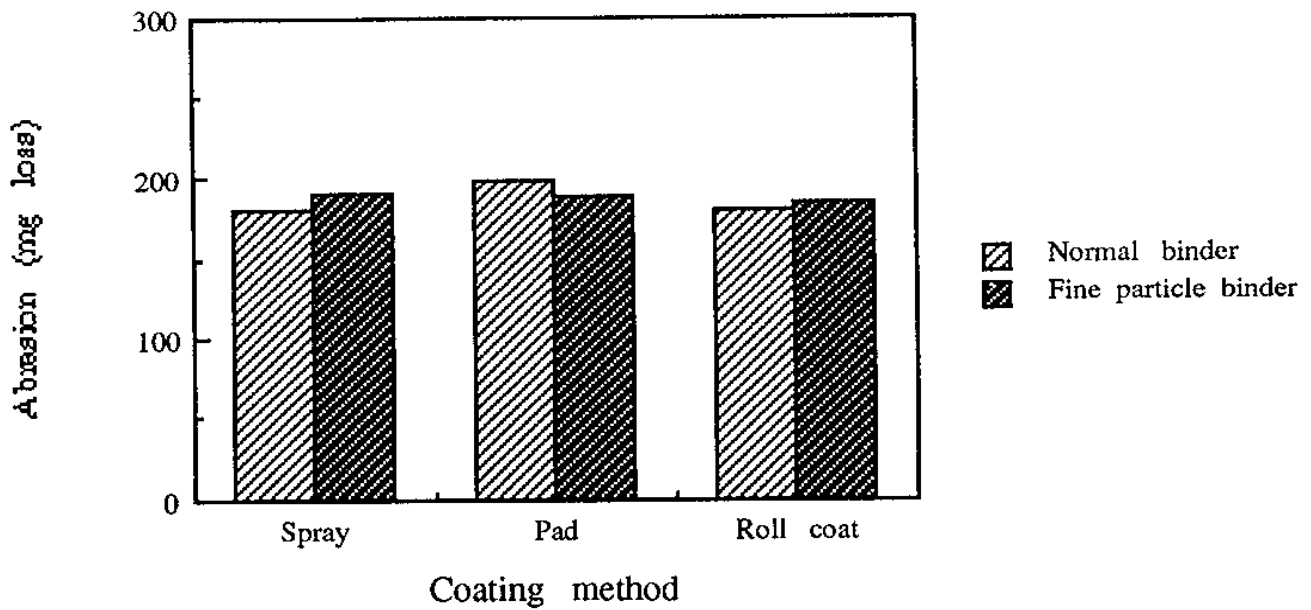


Fig. 100. 염색공정에서 방수 처리후 완성공정 실험에 의한 내마모성 비교

Table 84. 염색공정에서 방수 처리후 완성공정 실험에 의한 내굴곡성 비교

Method \ Test	Spray		Pad		Roll coat	
	Normal binder	Fine particle binder	Normal binder	Fine particle binder	Normal binder	Fine particle binder
Flexibility (Grade)	1	2	1 - 2	1 - 2	1	1 - 2

동적방수도 및 물흡수도 측정 결과에서 보면 Full grain leather 에 있어 대부분 동적방수도 25,000회 이상, 물흡수도 40% 이하로 나타나 방수도는 우수한 것으로 나타났다.

그러나 내마모성 및 내굴성등의 Film 물성 Test 결과에서는 Binder 종류에 관계없이 염색공정에서 방수 처리하지 않은 Normal full grain leather 보다 대체적으로 떨어지는 결과를 보였다.

이러한 결과는 염색공정에서 처리된 Fluorocarbon chemical 이 혁표면과의 결합이 강하여 Film 의 부착력에 나쁜 영향을 미쳤기 때문인 것으로 볼 수 있었다.

이상 Waterproofing full grain leather 제조 실험 결과 동적방수도 및 물흡수도등의 방수성은 우수한 것으로 나타났으나 내굴곡성, 내마모성등의 Film 물성은 매우 미흡한 것으로 나타나 보완실험이 필요하였다.

(2) Film의 물성 증대 실험

일반적으로 Crosslinker는 보조제로서 완성공정중에 적용시 Collagen 단백질의 Carboxyl기 및 Amide기와 결합하여 Film 형성시 핵 및 Binder와의 Bridge 역할을 함으로써 Film의 물성을 증대시키는 것으로 알려져 있다.

Crosslinker의 종류로는 Carbodiimides type 및 Epoxy compounds type, Multivalent metal ions (Zr, Zn) type, Polyfunctional aziridines type, Isocyanates type 등이 있다.

여러가지 Type의 Crosslinker는 Table 85에서 보는 바와 같이 각각 반응 온도 및 반응 속도가 달라 용도에 따라 적절하게 선택하여야 한다.

Table 85. Crosslinker 종류별 반응 온도 및 반응 속도

Crosslinker	Reaction time	Reaction temperature
Carbodiimides	Medium / Slow	25℃ - 70℃
Multivalent metal ions (Zr, Zn)	Medium	25℃
Epoxy compounds	Slow	25℃ - 80℃
Polyfunctional	Very fast	25℃
Isocyanates	Very fast	25℃

이들 Crosslinker 가운데 피혁에는 Isocyanate type 및 Polyfunctional aziridine type 의 Crosslinker 가 많이 적용되고 있으나 이중 Polyfunctional aziridine type crosslinker 는 완성공정에 적용시 Fig. 101 에 나타낸 바와 같이 Collagen 과의 결합을 통해 Finishing film 의 Wet rubfastness 및 Wet soak resistance, Wet flex resistance 등의 Water resistance 를 향상시키는 것으로 알려져 있다.

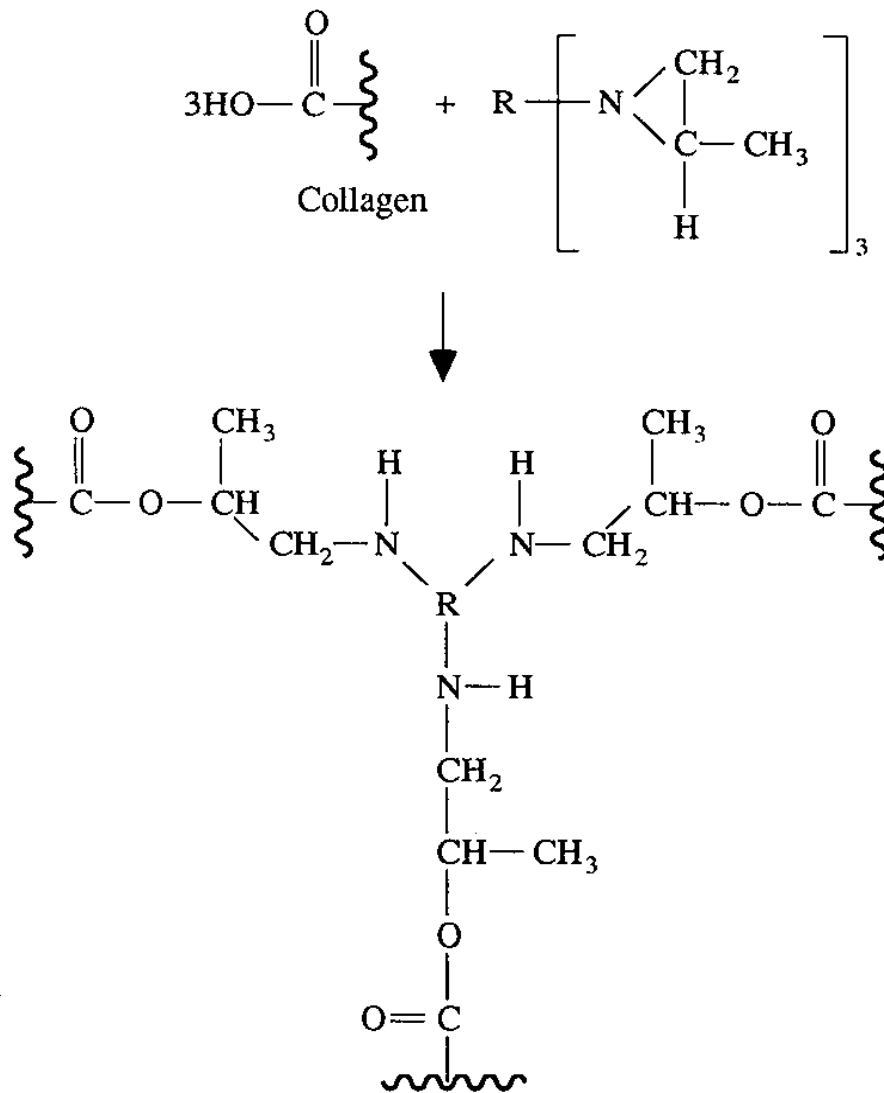


Fig. 101. Polyfunctional aziridine 계의 Crosslinker 와 Collagen 단백질의 결합형태

이에 따라 본 실험에서는 방수성이 부여된 Full grain leather 의 제조시 완성공정에서 Film 의 물성증대를 위해 Polyfunctional aziridine 계의 Crosslinker 로서 Aqualene AKU (Sandoz) 를 사용하여 실험을 실시하였다.

(가) 실험 방법

① 기본 염색공정

Table 86 과 같이 기본 염색공정에 따라 실험을 실시하여 방수성을 지닌 Crust leather 를 제조하였다.

Table 86. 기본 염색공정

Process	Content (%)	Chemicals	Running time	Check
Neutralizing	100	H ₂ O (40°C)		
	1.0	Relugan GTW (Glutaraldehyde tanning agent)	10'	
	1.0	HCOONa	10'	
	0.5	NaHCO ₃	60' ($\frac{1}{2}$ x 30')	pH 5.2-5.4
		Drain & Rinse		
Retanning & Dyeing	100	H ₂ O (50°C)		
	6.0	*Acrylic syntan	60'	
	2.0	Parvol BS (Levelling agent)	20'	
	3.0	Acid dyestuff	40' + α	
	0.5	HCOOH (1:10)	10'	pH 4.0-4.2
	Drain & Rinse			
Fatliquoring	100	H ₂ O (50°C)		
	6.0	**Fatliquor	60'	
	0.5	HCOOH (1:10)	10'	pH 3.6-3.8
		Drain & Rinse		
	100	H ₂ O (40°C)		
	3.0 ***Silicone or Fluorocarbon chemicals	30'		
Capping	2.0	Chromium sulfate	30'	pH 3.4-3.6
		Drain & Rinse		

* Acrylic syntan

- Lubritan WP (Waterproofing effect)

** Fatliquor

- Ombrellon WK (Phosphated fatliquor, Waterproofing effect)
- Eupilon WAS - 1 (Phosphated fatliquor, Waterproofing effect)

*** Silicone or Fluorocarbon chemicals

- DC 478 (Silicone emulsion)
- FX 3564, FX 3560 (Fluorocarbon chemicals)

② 기본 염색공정 후 실험공정

기본 염색공정이 끝난 시료는 Drying, Conditioning, Vibrating, Toggle drying 등의 실험공정을 거친 다음 완성공정을 실시하였다.

③ 기본 완성공정

Table 87 에 나타낸 바와 같이 Fine particle binder 를 이용한 기본 완성공정에 따라 실험을 실시하여 Full grain leather 를 만든 다음 방수도 및 Film 의 물성을 살펴보았다.

Table 87. 기본 완성공정

Process	Chemicals	Part	Characteristics
Base coat	SEP White N	200	Casein free type pigment
	H ₂ O	400	-
	Binder 18	150	Fine particle acrylic binder
	Lab 3045	100	Acrylic binder
	SUT 303	100	Polyurethane binder
	Astacin ground UH	50	Fine particle PU binder
	MX - P	50	Penetrating agent
1회 Spray → Roll embossing			
Medium coat	SEP White N	250	Casein free type pigment
	H ₂ O	400	-
	SB 100	100	Acrylic binder
	HPB 980	50	Acrylic binder
	SUT 303	150	Polyurethane binder
	TAN S - 1	100	Polyurethane binder
2회 Spray → Roll embossing → 2회 Spray			
Aqueous Top coat	ES HR - G	250	C.A.B. Top lacquer
	ES HR - M	250	C.A.B. Top lacquer
	H ₂ O	500	-
1회 Spray			
Solvent Top coat	HR - G	150	C.A.B. Top lacquer
	HR - M	150	C.A.B. Top lacquer
	Lacquer thinner	700	-
1회 Spray → Roll ironing			

(나) 실험 내용 및 결과

① Crosslinker 의 적용에 따른 방수도 및 물성

㉞ 처리 조건

염색공정에서 Lubritan WP 및 Ombrellon WR, Eupilon WAS - 1, Chromium sulfate, DC 478 또는 FX 3564, FX 3560 등의 방수처리제를 처리하여 방수성을 부여한 다음 완성공정중 Base coat, Medium coat 에서 Crosslinker 의 처리량을 달리하여 적용한 후 방수도 및 Film 의 물성을 살펴보았다.

i) 염색공정

Table 88. 염색공정 실험 조건

Process	I	II
Retanning	6.0 Lubritan WP	
Fatliquoring	3.0 Ombrellon WR 3.0 Eupilon WAS - 1	
-	3.0 DC 478	2.0 FX 3564 2.0 FX 3560
Capping	2.0 Chromium sulfate	-

ii) 완성공정

Table 89. 완성공정의 실험 조건

Process	Chemicals	①	②	③	④
Base coat	SEP White N	200			
	H ₂ O	400			
	Binder 18	150			
	Lab 3045	100			
	SUT 303	100			
	Astacin ground UH	50			
	MX - P	50			
	*Aqualene AKU	-	1	2	3
1회 Spray → Roll embossing					
Medium coat	SEP White N	250			
	H ₂	400			
	SB 100	100			
	HPB 980	50			
	SUT 303	150			
	TAN S - 1	100			
	Aqualene AKU	-	1	2	3
2회 Spray → Roll embossing → 2회 Spray					
Top coat 는 기본 완성공정과 동일					

* Aqualene AKU : Polyfunctional aziridine 계 Crosslinker

㉔ 실험 결과

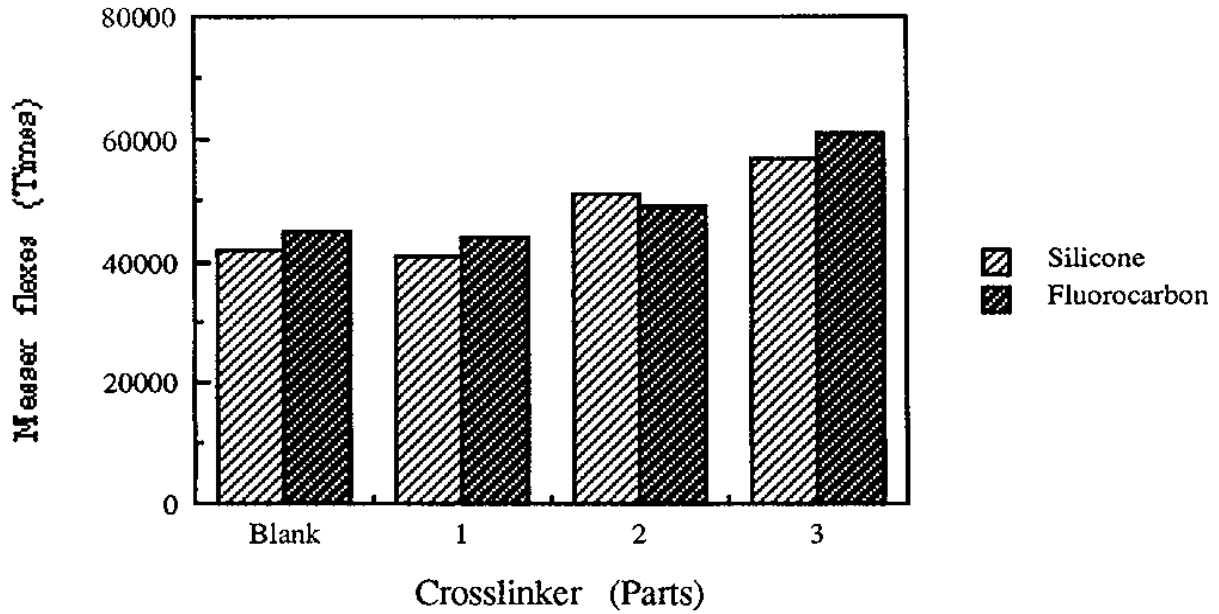


Fig. 102. 염색공정에서 방수 처리후 완성공정에서 Crosslinker 처리량이 동적방수도에 미치는 영향

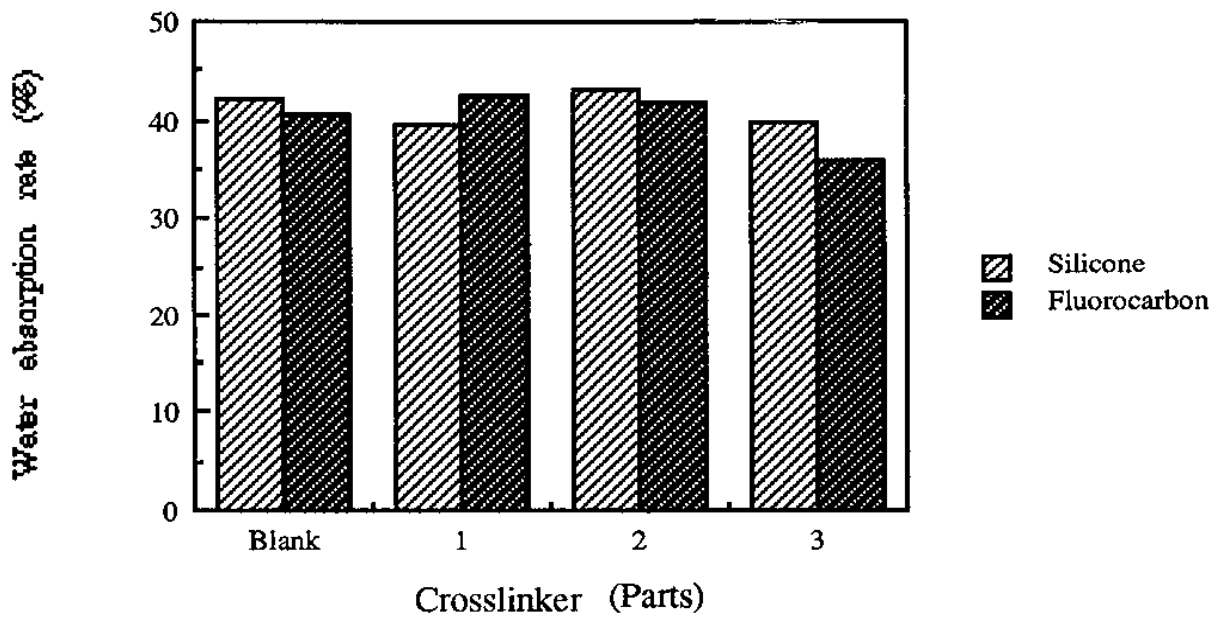


Fig. 103. 염색공정에서 방수처리후 완성공정에서 Crosslinker 처리량이 물흡수도에 미치는 영향

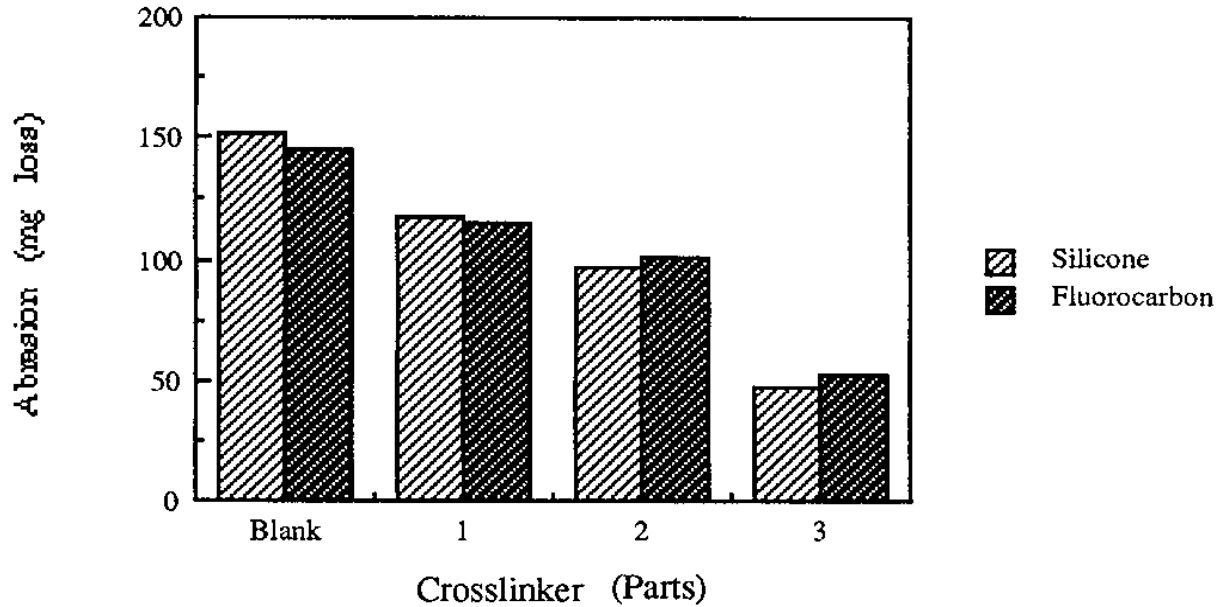


Fig. 104. 염색공정에서 방수처리후 완성공정에서 Crosslinker 처리량이 내마모성에 미치는 영향

※ 염색공정에서 방수처리하지 않은 Full grain leather : 50mg 이하

Table 90. 염색공정에서 방수 처리후 완성공정에서 Crosslinker 처리량이 내굴곡성에 미치는 영향

Test	Crosslinker		1		2		3	
	Silicone	Fluoro.	Silicone	Fluoro.	Silicone	Fluoro.	Silicone	Fluoro.
Flexibility (Grade)	2	1 - 2	3 - 4	2 - 3	4	4	5	4 - 5

※ 염색공정에서 방수 처리하지 않은 Full grain leather : 5등급

동적방수도 및 물흡수도등의 방수도 측정 결과 동적방수도는 40,000회 이상, 물흡수도는 40% 이하로 나타나 방수도는 뛰어난 것으로 볼 수 있었다.

또한 내마모성 및 내굴곡성등의 Film 물성 측정 결과에서 보면 Crosslinker 를 처리함에 따라 물성이 향상되는 것으로 나타났으며 특히 처리량을 3part 로 늘임에 따라서 Film의 물성이 증대되는 것을 알 수 있었다.

이러한 결과는 Crosslinker 가 Collagen 과의 결합을 통해 Film 층과 핵과의 가교 역할을 함으로써 Film 의 접착력을 향상시켰기 때문인 것으로 판단되었다.

그러나 Crosslinker 처리에 따른 작업성에서 볼때 Crosslinker 특성 상 일정 시간 이상 작업시 응고되는 특성이 있어 실제 작업 현장에서 적용하기에는 다소 어려움이 따를 것으로 판단된다.

② 염색공정의 방수처리제 처리조건에 따른 방수도 및 Film 의 물성

㉞ 처리 조건

본 실험에서는 Crosslinker 를 사용하지 않은 상태에서 Film 의 물성을 향상시키기 위해 염색공정에서 Lubritan WP 및 Ombrellon WR, Eupilon WAS - 1, Chromium sulfate 등의 방수처리제를 이용하여 Table 91 에 나타낸 바와 같이 처리한 다음 기본 완성공정을 실시하여 Full grain leather 를 만들어 방수도 및 Film 의 물성을 알아보았다.

Table 91. 염색공정의 처리 조건

Exp. No. Process	①	②	③
Retanning	6.0 Lubritan WP	3.0 Lubritan WP	6.0 Lubritan WP
Fatliquoring	3.0 Ombrellon WR 3.0 Eupilon WAS-1	3.0 Ombrellon WR 3.0 Eupilon WAS-1	1.5 Ombrellon WR 1.5 Eupilon WAS-1
Capping	2.0 Chromium sulfate		

㉔ 실험 결과

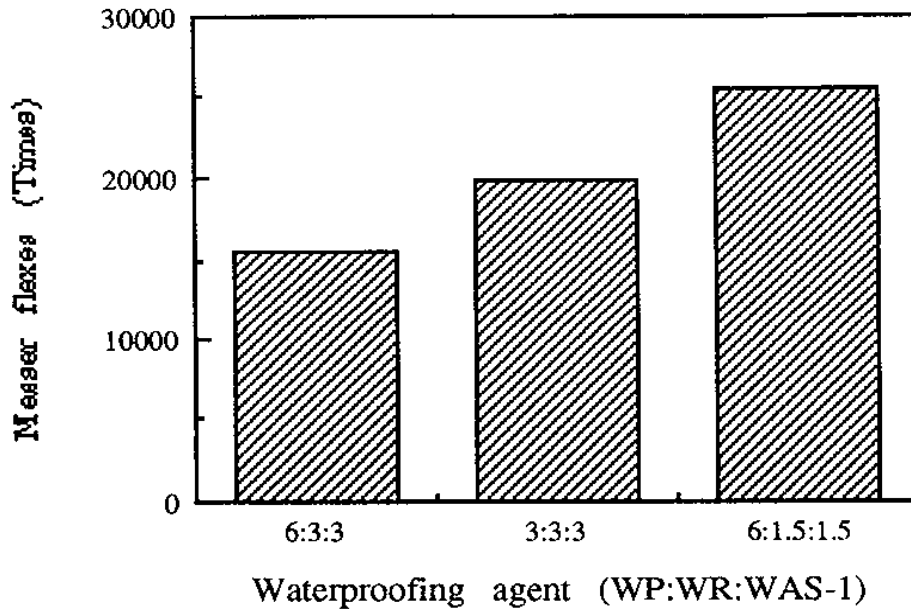


Fig. 105. 염색공정의 방수처리제 처리에 의한 완성공정 후의 동적방수도 비교

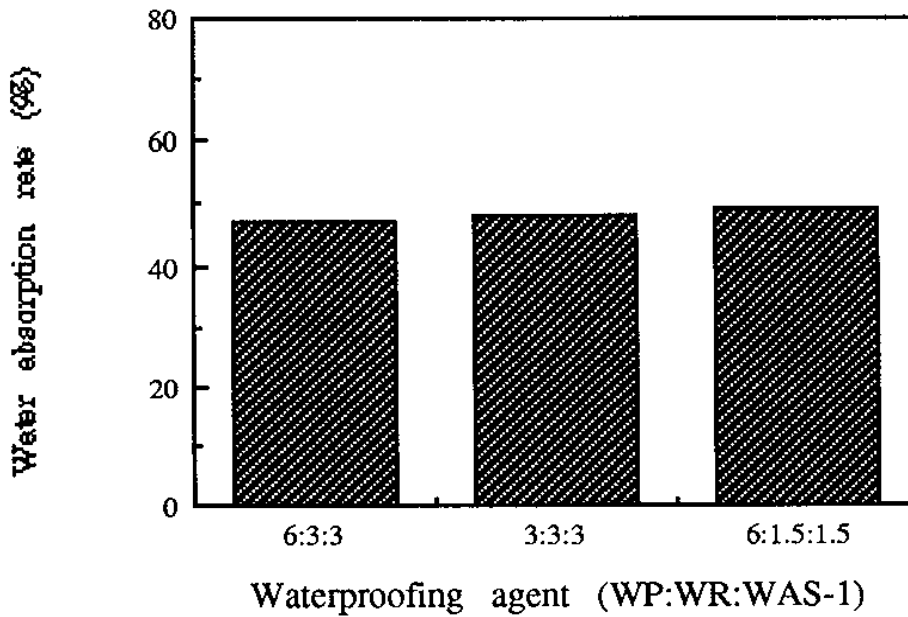


Fig. 196. 염색공정의 방수처리제 처리에 의한 완성공정 후의 물흡수도 비교

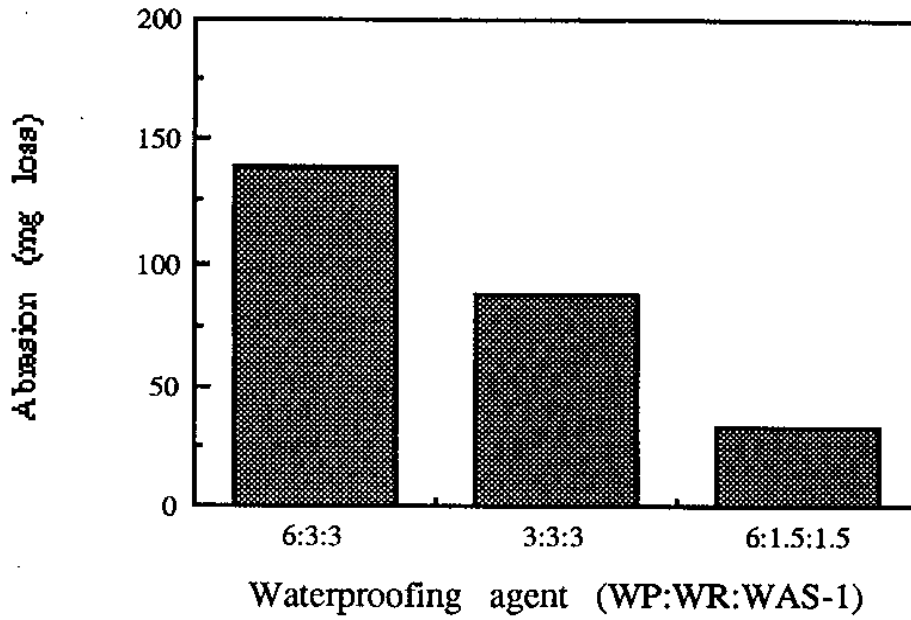


Fig. 107. 염색공정의 방수처리제 처리에 의한 완성공정 후의 내마모성 비교

Table 92. 염색공정의 방수처리제 처리에 의한 완성공정 후의 내굴곡성 비교

Test	WP:WR:WAS-1		
	6 : 3 : 3	3 : 3 : 3	6 : 1.5 : 1.5
Flexibility (Grade)	1 - 2	2	4 - 5

Fig. 105 및 Fig. 106의 동적방수도 및 물흡수도 측정 결과에서 보면 염색공정의 처리조건에 따른 완성공정 실험 결과 동적방수도는 19,000회 이상, 물흡수도는 50% 미만으로 나타나 방수도는 매우 뛰어난 것으로 나타났다.

또한 내마모성 및 내굴곡성등의 Film 물성 측정 결과에서는 염색공정에서 6.0% Lubritan WP, 1.5% Ombrellon WR, 1.5% Eupilon WAS-1 을 처리한 Full grain leather의 경우 방수 처리 하지 않은 Full grain leather 와 비슷한 물성을 나타내어 Film 의 물성이 우수함을 알 수 있었다.

이러한 결과로 볼 때 Phosphated fatliquor 처리량을 줄임에 따라 완성공정 후 내마모성, 내굴곡성등의 Film 물성이 증대되는 것으로 나타나 염색공정에 있어 Silicone 및 Fluorocarbon chemical 의 처리를 배제하고 Phosphated fatliquor 처리량을 동적방수도 및 물흡수도에 크게 영향을 미치지 않는 범위에서 조절하여 처리할 경우 완성공정 후 Film 의 물성이 향상되는 것으로 확인되었다.

제 3 절 결과 요약

Waterproofing leather의 제조를 위해 여러가지 방수용 Chemical을 이용하여 염색공정 및 완성공정에 있어 방수도 및 물성 증진 실험을 실시하였으며 그 결과는 다음과 같다.

1. 염색공정에서 Hydrophobic acrylic syntan인 Lubritan WP와 함께 Phosphated fatliquor인 Ombrellon WR 및 Eupilon WAS-1을 처리한 결과 동적방수도의 상승과 아울러 물흡수도가 감소되는 것으로 나타나 방수 효과가 큰 것으로 볼 수 있었다.
2. Alkenyl succinic acid를 가지공정에 처리해 본 결과 방수 효과는 미흡한 것으로 나타났다.
3. 가지공정 후 여러가지 Mineral로서 Capping 실험을 실시한 다음 방수도 측정 결과 Capping agent로서 Chromium sulfate를 처리하는 것이 방수성 증대에 가장 효과적임을 알 수 있었다.
4. 염색공정에서 Lubritan WP, Ombrellon WR 및 Eupilon WAS-1, Chromium sulfate 등의 방수처리제와 함께 Silicone emulsion인 DC 478 또는 Fluorocarbon chemical인 FX 3564, FX 3560 등을 복합처리함으로써 동적방수도는 16000회 이상, 물흡수도는 40% 이하로 나타나 목표기준치 이상의 결과를 얻을 수 있었으며 또한 투습도 시험 결과도 우수한 것으로 나타나 땀, 수증기등에 대한 호흡성도 지닌것을 알 수 있었다.

5. Nubuck leather 에 있어 방수효과를 부여하기 위해 염색공정에서 방수처리제를 처리하지 않고 Buffing공정 후 완성공정에서 Solvent type 의 Silicone 인 DC 477 또는 Solvent type 의 Fluorocarbon chemical 인 FX 327을 처리한 결과 방수 효과는 거의 없는 것으로 나타났다.
6. Nubuck leather 의 방수성 증대를 위해 염색공정에서 Lubritan WP 및 Ombrellon WR, Eupilon WAS -1 또는 DC 478 등의 방수처리제를 처리한 다음 완성공정에서 DC 477 또는 FX 327을 처리함에 따라 동적방수도는 16,000 - 18,000회, 물흡수도는 35%내외의 결과를 나타내어 방수도가 목표 기준치에 도달하였다.
7. 염색공정에서 방수효과를 지닌 여러가지 방수처리제를 복합 처리한 후 Spray, Pad, Roll coat 등의 방법을 이용하여 완성공정을 실시한 다음 Full grain leather 의 방수도 및 Film 의 물성을 살펴본 결과 방수도는 우수한 것으로 나타났으나 내마모성 및 내굴곡성등의 Film 물성은 떨어지는 것으로 확인되었다.
8. Waterproofing full grain leather 의 제조시 염색공정에서 방수 처리후 완성공정에 있어 Aziridine계 Crosslinker 를 적용한 결과 동적방수도는 50,000회 이상, 물흡수도는 40% 이하로 나타났으며 또한 Film 의 물성도 향상되는 것으로 나타났다.
9. Waterproofing full grain leather 의 Film 물성 증대를 위해 염색공정에서 Lubritan WP와 함께 Phosphated fatliquor인 Ombrellon WR 및 Eupilon WAS -1 의 처리량을 감소시켜 적용한 다음 완성공정 실시 후 내굴곡성, 내마모성등의 Film 물성 시험 결과 물성이 증대됨을 알 수 있었다.

제 4 장 결 론

현재 국내에서 생산되고 있는 방수성 피혁은 동적방수도 5,000회 미만, 물흡수도는 70% 이상으로 외국에서 생산된 방수성 피혁에 비해 크게 방수성이 떨어지는 것으로 나타나 본 연구에서는 동적방수도 및 물흡수도등의 방수도가 뛰어난 방수 피혁의 제조기술개발에 그 목적을 두고 실험을 실시하였다.

Table 93. 연구 개발의 최종 목표

구 분	동 적 방 수 도		물 흡 수 도	
	국 내	외 국	국 내	외 국
현 재 수 준	5,000회 미만	15,000회 이상	70% 이상	50% 이상
개 발 목 표	15,000회 이상		50% 미만	

제 1 절 Waterproofing full grain leather 의 제조

1. 염색공정

Waterproofing full grain leather 의 염색공정 개발을 위해 여러가지 방수성을 지닌 Chemical을 이용하여 실험한 결과 Table 94 와 같은 최종적인 염색공정을 확정하였다.

Table 94. 최종적인 염색공정

Process	Content (%)	Chemicals	Running time	Check
Neutralizing	100	H ₂ O (40℃)		
	1.0	Relugan GTW (Glutaraldehyde tanning agent)	10'	
	1.0	HCOONa	10'	
	0.5	NaHCO ₃	60' ($\frac{1}{2}$ x 30')	pH 5.2-5.4
		Drain & Rinse		
Retanning & Dyeing	100	H ₂ O (50℃)		
	6.0	Lubritan WP (Acrylic syntan)	60'	
	2.0	Parvol BS (Levelling agent)	20'	
	3.0	Acid dyestuff	40' + α	
	0.5	HCOOH (1:10)	10'	pH 4.0-4.2
	Drain & Rinse			
Fatliquoring	100	H ₂ O (50℃)		
	3.0	Ombrellon WR (Phosphated fatliquor)	60'	
	3.0	Eupilon WAS-1 (Phosphated fatliquor)		

	0.5	HCOOH (1:10)	10'	pH 3.6-3.8
		Drain & Rinse		
	100	H ₂ O (40°C)		
		*Silicone or Fluorocarbon chemicals	30'	
Capping		Chromium sulfate	30'	pH 3.4-3.6
		Drain & Rinse		

- * Silicone or Fluorocarbon chemicals
- 3.0% DC 478 (Silicone emulsion)
 - Mixing method

12.0% H ₂ O] Mix
0.3% Acetic acid	
3.0% DC 478	
 - 2.0% FX 3564 (Fluorocarbon chemicals)
 - 0.3% HCOOH (1:10)
 - 0.3% HCOOH (1:10)
 - Drain & Rinse
 - 2.0% FX 3560

최종적인 염색공정에 따른 실험후 Crust leather 상태에서 물성 및 방수도를 측정 한 결과는 다음과 같다.

(1) 물리적 강도

Table 95. Waterproofing crust leather의 종류별 물리적 강도

Test Sample	Tensile strength (kg/mm ²)		Tear strength (kg/mm)		Elongation rate (%)	
	Length	Width	Length	Width	Length	Width
Waterproofing Crust leather	1.60	1.48	4.49	4.64	51.4	43.7

(2) 투습도

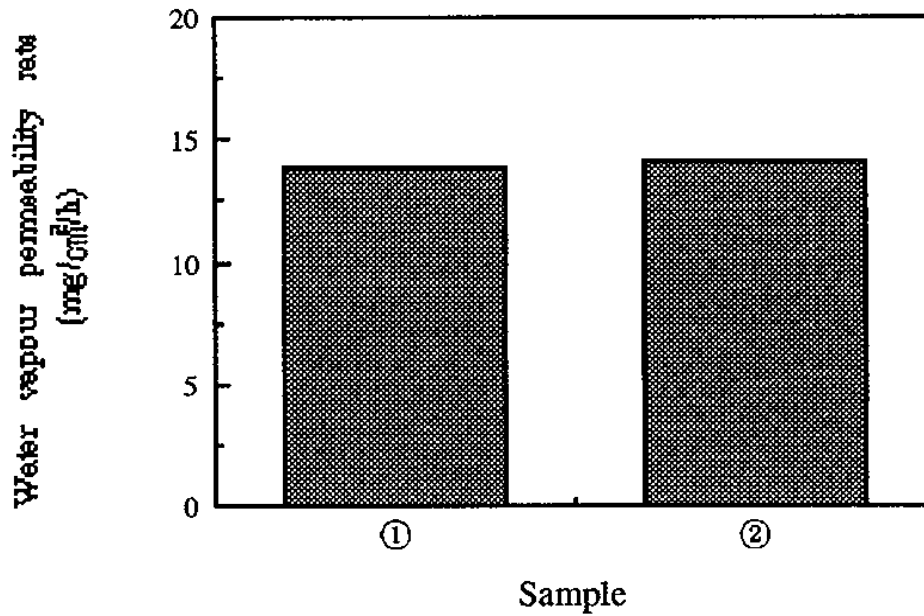


Fig. 68. Waterproofing crust leather 의 투습도

(3) Oil test 및 Water / IPA test

Table . Waterproofing crust leather 의 Oil test 및 Water / IPA test

Test \ Sample	①	②
Oil test (Grade)	1	2
Water / IPA test (Grade)	2	3

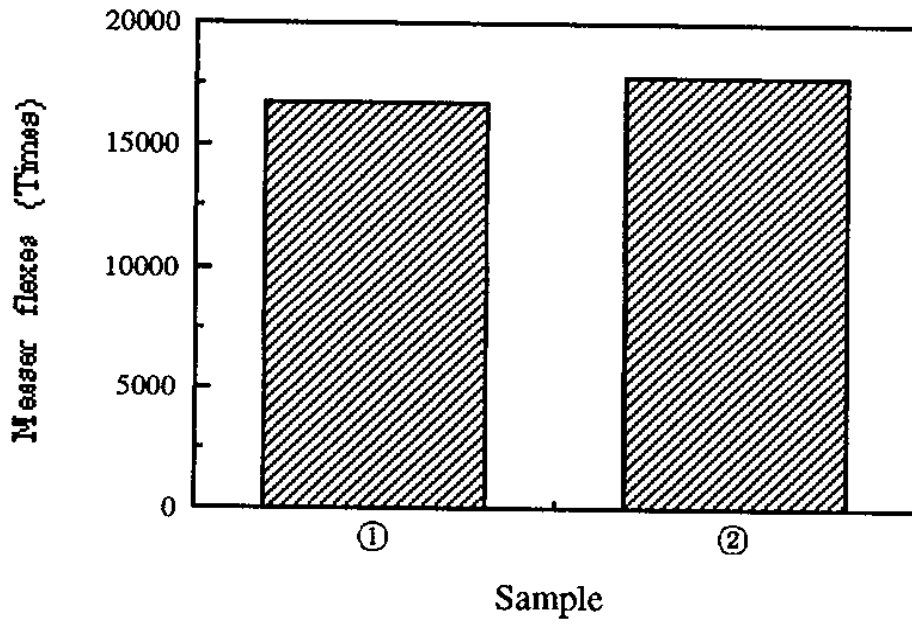


Fig. 109. Waterproofing crust leather 의 동적방수도

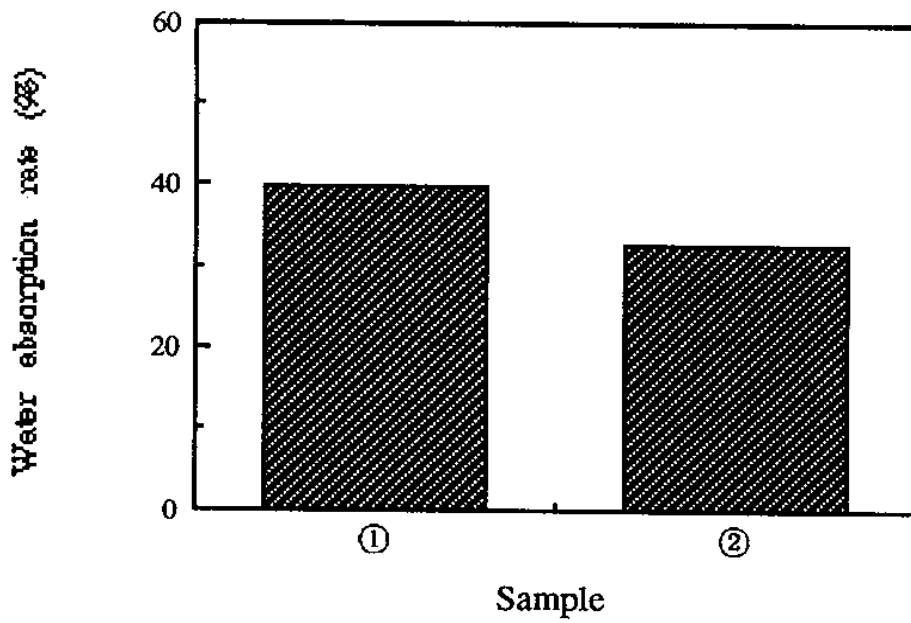


Fig. 110. Waterproofing crust leather 의 물흡수도

Waterproofing crust leather 의 물성 시험 결과 물리적 강도 및 투습도, Oil test, Water / IPA test 등에 있어 대부분 우수한 결과를 보였으며 또한 동적방수도는 16,000회 이상, 물흡수도는 40% 이하로 나타나 목표 기준치 이상의 방수도를 나타내었다.

2. 완성공정

Waterproofing full grain leather의 완성공정 개발을 위해 여러가지 조건에 따른 실험 결과 Table 97, Table 98 과 같은 최종적인 완성공정을 확정하였다.

Table 97. 최종적인 완성공정

Process	Chemicals	Part	Characteristics
Base coat	SEP white N	200	Casein free type pigment
	H ₂ O	400	-
	Binder 18	150	Fine particle acrylic binder
	Lab 3045	100	Acrylic binder
	SUT 303	100	Polyurethane binder
	Astacin ground UH	50	Fine particle PU binder
	MS - P	50	Penetrating agent
	Aqualene AKU	3	Polyfunctional aziridine crosslinker
1회 Spray → Roll embossing			
Medium coat	SEP White N	250	Casein free type pigment
	H ₂ O	400	-
	Primal SB 100	100	Acrylic binder
	HPB 980	50	Acrylic binder
	SUT 303	150	Polyurethane binder
	TAN S - 1	100	Polyurethane binder
	Aqualene AKU	3	Polyfunctional aziridine crosslinker
	2회 Spray → Roll embossing → 2회 Spray		
Aqueous top coat	ES HR - M	250	Cellulose acetobutyrate top lacquer
	ES HR - G	250	Cellulose acetobutyrate top lacquer
	H ₂ O	500	-
1회 Spray			
Solvent top coat	HR - G	150	Cellulose acetobutyrate top lacquer
	HR - M	150	Cellulose acetobutyrate top lacquer
	Lacquer thinner	700	-
1회 Spray → Roll ironing			

Table 98. 염색공정 처리 조건에 따른 최종적인 완성공정

<염색공정 처리 조건>

Process	Chemical treatment
Retanning	6.0% Lubritan WP (Acrylic syntan)
Fatliquoring	1.5% Ombrellon WR (Phosphated fatliquor) 1.5% Eupilon WAS - 1 (Phosphated fatliquor)
Capping	2.0% Chromium sulfate

Process	Chemicals	Part
Base coat	SEP White N	200
	H ₂ O	400
	Binder 18	150
	Lab 3045	100
	SUT 303	100
	Astacin ground UH	50
	MX - P	50
1회 Spray → Roll embossing		
Medium coat	SEP White N	250
	H ₂ O	400
	Primal SB 100	100
	HPB 980	50
	SUT 303	150
	TAN S - 1	100
2회 Spray → Roll embossing → 2회 Spray		
Aqueous top coat	ES HR - G	250
	ES HR - M	250
	H ₂ O	500
1회 Spray		
Solvent top coat	HR - G	150
	HR - M	150
	Lacquer thinner	700
1회 Spray → Roll ironing		

최종적인 완성공정에 따른 실험후 방수도 및 물성 측정결과는 다음과 같다.

(1) 등적방수도

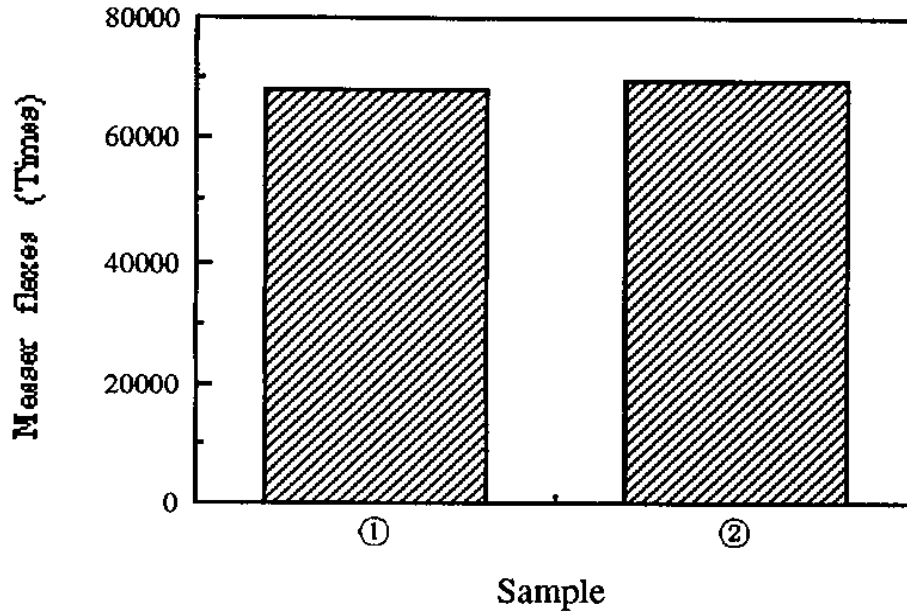


Fig. 111. Waterproofing full grain leather 의 등적방수도

(2) 물흡수도

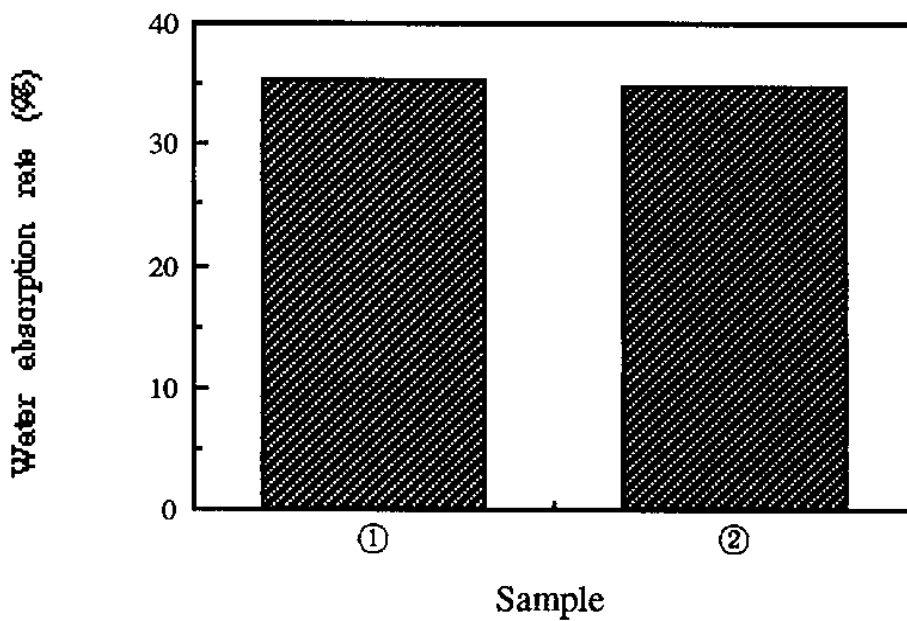


Fig. 112. Waterproofing full grain leather 의 물흡수도

(3) 내마모성

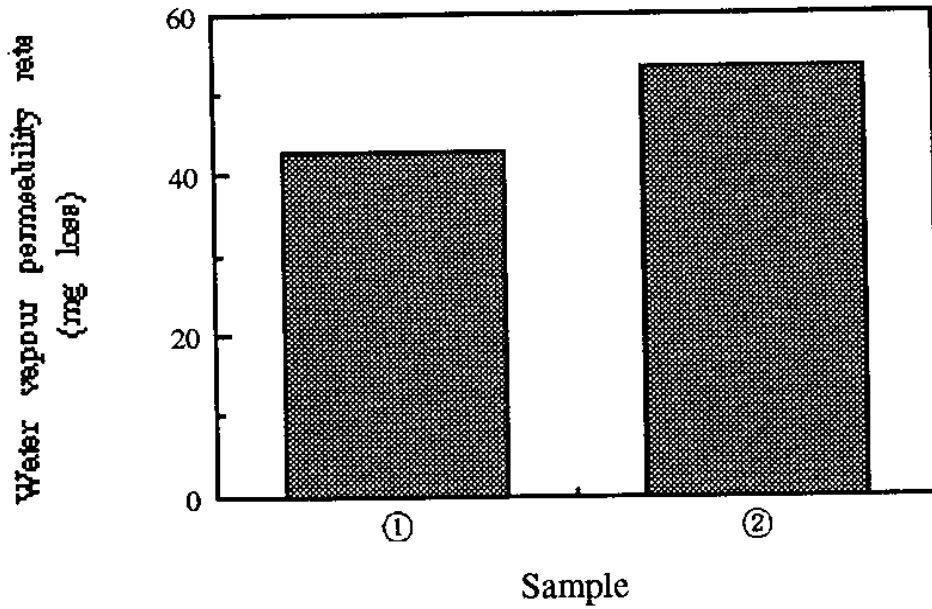


Fig. 113. Waterproofing full grain leather의 내마모성

(4) 내굴곡성

Table 99. Waterproofing full grain leather의 내굴곡성

Test	Sample	①	②
Flexibility (Grade)		5	4 - 5

Waterproofing full grain leather의 물성측정결과 동적방수도는 60,000회 이상, 물흡수도는 40% 이하로서 매우 뛰어난 방수도를 보였으며 또한 내마모성 및 내굴곡성등의 Film 물성 측정 결과도 우수하였다.

제 2 절 Waterproofing nubuck leather 의 제조

1. 염색공정

Waterproofing nubuck leather 을 제조하기 위해 여러가지 실험 결과 최종적인 염색공정 처리 실험은 Table 100 과 같이 확정하였다.

Table 100. 최종적인 염색공정 처리 실험

Process	Content (%)	Chemicals	Running time	Check
Neutralizing	100	H ₂ O (40°C)		
	1.0	Relugan GTW (Glutaraldehyde tanning agent)	10'	
	1.0	HCOONa	10'	
	0.5	NaHCO ₃	60' ($\frac{1}{2} \times 30'$)	pH 5.2-5.4
		Drain & Rinse		
Retanning & Dyeing	100	H ₂ O (50°C)		
	6.0	Lubritan WP (Acrylic syntan)	60'	
	2.0	Parvol BS (Levelling agent)	20'	
	3.0	Acid dyestuff	40' + α	
	0.5	HCOOH (1:10)	10'	pH 4.0-4.2
	Drain & Rinse			
Fatliquoring	100	H ₂ O (50°C)		
	3.0	Ombrellon WR (Phosphated fatliquor)	60'	
	3.0	Eupilon WAS-1 (Phosphated fatliquor)		
	0.5	HCOOH (1:10)	10'	pH 3.6-3.8
		Drain & Rinse		

2. 완성공정

Waterproofing nubuck leather 를 제조하기 위한 최종적인 완성공정 처리 실험은 Table 101 에 나타내었다.

Table 101. 최종적인 완성공정 처리 실험

(단위 : Part)

Chemicals Method	DC 477 (Silicone)	FX 327 (Fluorocarbon chemical)
Spraying	*60/940, 2회 Spray	**60/940, 2회 Spray

* DC 477 / Butyl cellosolve (B.C.)

** FX 327 / Methyl ethyl ketone (M.E.K.)

최종적인 염색공정 및 완성공정에 따른 실험후 방수도 및 물성의 측정 결과는 Fig. 114 - 116 및 Table 102에 나타내었다.

(1) 동적방수도

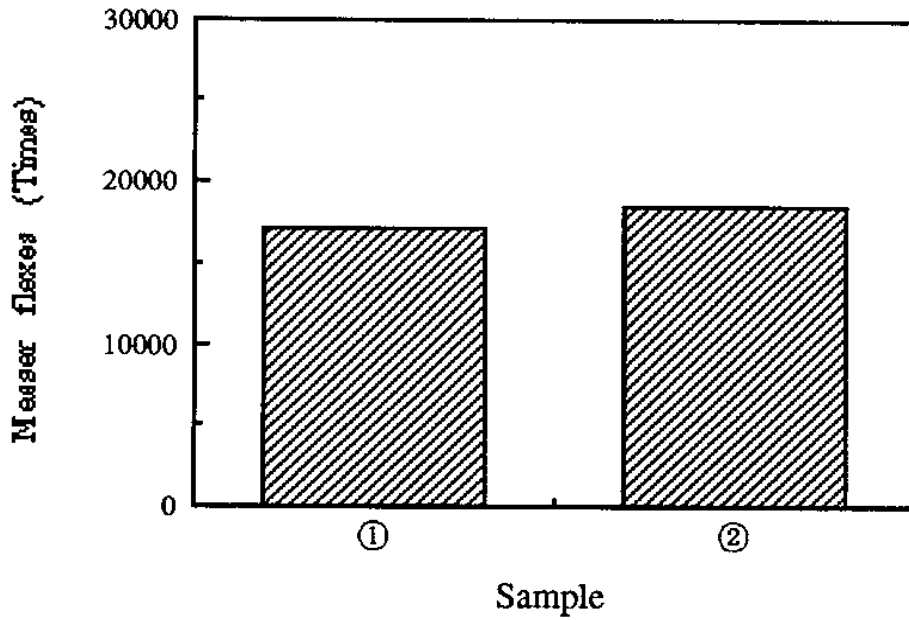


Fig. 114. Waterproofing nubuck leather 의 동적방수도

(2) 물흡수도

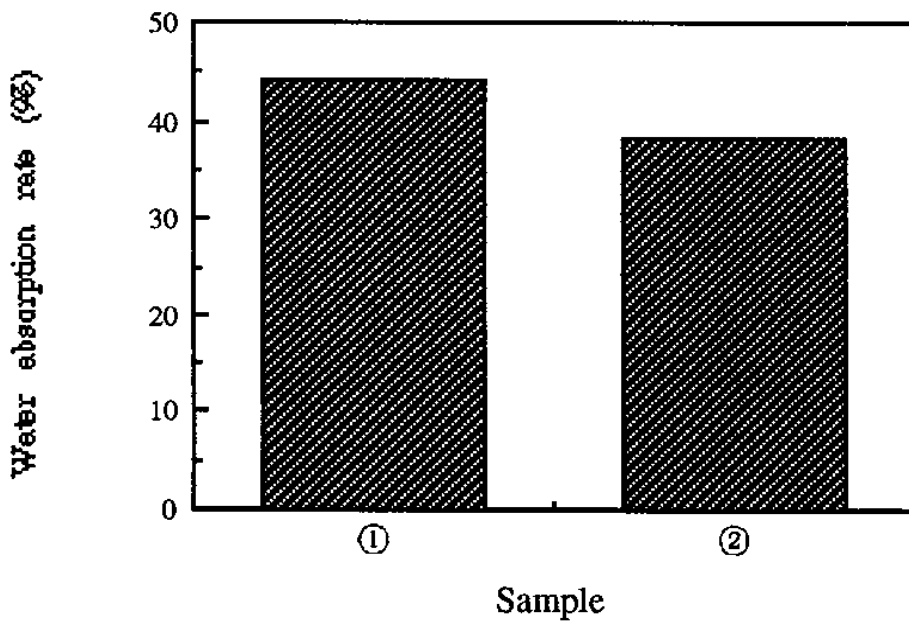


Fig. 115. Waterproofing nubuck leather 의 물흡수도

(3) Oil test 및 Water / IPA test

Table 102. Waterproofing nubuck leather 의 Oil test 및 Water / IPA test

Test \ Sample	①	②
Oil test (Grade)	7	6
Water / IPA test (Grade)	8	7

(4) 투습도

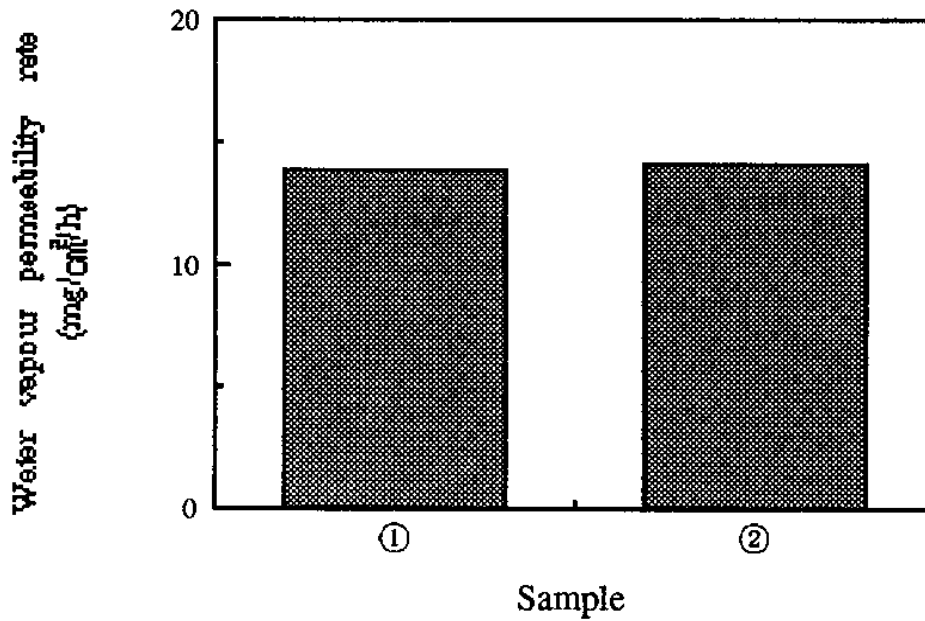


Fig. 116. Waterproofing nubuck leather 의 투습도

Waterproofing nubuck leather 의 물성 시험 결과 동적방수도 및 물흡수도에 있어 각각 17,000회 이상, 45% 이하로 나타나 매우 우수한 방수도를 보였으며 또한 Oil test 및 Water / IPA test, 투습도등의 시험 결과도 양호하였다.

제 3 절 결 론

혁제 운동화의 주재료로 이용되는 피혁에 방수 기능을 부여함으로써 혁제 운동화의 고급화를 이루고자 방수성을 지닌 여러가지 Chemical 을 이용하여 방수성 피혁소재의 제조 기술 개발을 위한 실험을 실시 하였다.

최종적으로 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Crust leather 에 있어 염색공정에서 Hydrophobic acrylic syntan, Phosphated fatliquor, Capping agent 의 적용 후 Silicone emulsion 또 는 Fluorocarbon chemical 을 처리한 결과 동적방수도는 16,000회 이 상, 물흡수도 40% 이하로 목표 기준치를 상회하는 방수도를 나타 내었다.
2. Nubuck leather 에 있어 염색공정에서 Hydrophobic acrylic syntan 및 Phosphated fatliquor 또는 Silicone emulsion을 처리한 후 완성공정에 서 Silicone 또는 Fluorocarbon chemical 을 처리함에 따라 동적방수도 는 16,000-18,000회, 물흡수도는 35% 내외로 나타났다.
3. Waterproofing crust leather 및 Waterproofing nubuck leather의 경우 투습도 측정 결과에 있어서도 우수한 것으로 나타나 땀, 습기 등에 대한 호흡성도 지닌 것을 알 수 있었다.

4. Waterproofing full grain leather 의 제조시 염색공정에서 방수처리후 완성공정에서 Aziridine계 Crosslinker 를 적용함으로써 동적방수도 50,000회 이상, 물흡수도 40% 이하의 방수도와 함께 내굴곡성 및 내마모성등의 Finish film 물성도 상승됨을 알 수 있었다.

5. Waterproofing full grain leather 의 Film 물성 증대를 위해 염색공정에서 Hydrophobic acrylic syntan 및 Phosphated fatliquor 의 처리량을 감소시켜 처리한 후 완성공정을 실시한 결과 Finish film 의 물성이 증대되었다.

제 5 장 참 고 문 헌

1. Fred, O'F., The Chem. & Tech. of Leather, 3, 108 (1978)
2. Imokawa, G., Journal of the Amer. Oil Chem. Soci., 55, 839 (1978)
3. 佐藤恭司, 皮革化學, 33, 4 (1988)
4. EL A'mma, A., J. Am. Leather Chem. Ass., 86, 1 (1991)
5. Prentiss, W. C., J. Am. Leather Chem. Ass., 82, 96 (1987)
6. Sheng, L., J. Am. Leather Chem. Ass., 84, 79 (1989)
7. Luvisi, F. P., J. Am. Leather chem. Ass., 61, 384 (1966)
8. Hopkins, W. J., J. Am. Leather chem. Ass., 62, 162 (1967)
9. Viola, S. J., J. Am. Leather chem. Ass., 61, 661 (1966)
10. ASTM Designation : D 2096 ; ASTM Stand., Part 15, 697 (1971)
11. ASTM Designation : D 1815 ; ASTM Stand., Part 15, 629 (1970)
12. 中川和治, 皮革化學, 34, 3. 137 (1988)
13. 傑谷哲也, 皮革科學, 39, 1. 23 (1993)
14. Lee, J. S., J. Soc. Leather Tech. Chem., 56, 215 (1972)
15. Gallagher, N. D., J. Am. Leather Chem. Ass., 47, 392 (1962)
16. Margan, F. R., J. Soc. Leather Trades Chem., 46, 290 (1962)
17. Von Fuchs, G. H., The Leather Manufacturer, 12, 24 (1958)
18. Wofgang, W., J. Am. Leather Chem. Ass., 88, 320 (1993)
19. Helmut, W., J. Am. Leather Chem. Ass., 86, 49 (1991)
20. Christopher, J. G., J. Am. Leather Chem. Ass., 86, 42 (1991)

21. Wenzel, W., J. G., J. Am. Leather Chem. Ass., 86, 442 (1991)
22. Jim, B., J. Am. Leather Chem. Ass., 85, 163 (1990)
23. Jon, B., J. Am. Leather Chem. Ass., 82, 323 (1987)
24. Mani, V. A., Leather Science 20, 35 (1973)
25. 中川和治, 皮革科學, 39, 4, 226 (1994)
26. US Patent 2,827,432 (1958)
27. 中川和治, 皮革化學, 35, 4, 201 (1990)
28. Traubel, H., J. Am. Leather Chem. Ass., 86, 107 (1994)
29. Christopher, J. G., J. Am. Leather Chem. Ass., 87, 82 (1992)
30. Ivo, K., J. Am. Leather Chem. Ass., 85, 150 (1990)