



## 저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

# 가죽폐기물을 이용한 SBR 복합소재의 물성연구



2021 년 2 월

부 경 대 학 교 대 학 원

고 분 자 공 학 과

김 희 로

# 가죽폐기물을 이용한 SBR 복합소재의 물성연구

지도교수 이 원 기

이 논문을 석사 학위논문으로 제출함.



2021 년 2 월

부 경 대 학 교 대 학 원

고 분 자 공 학 과

김 희 로

김희로의 공학석사 학위논문을 인준함.

2021 년 2 월 19 일



위 원 장 공학박사 이 봉 (인)

위 원 이학박사 김 대 석 (인)

위 원 공학박사 이 원 기 (인)

## Contents

|                                           |     |
|-------------------------------------------|-----|
| Contents.....                             | i   |
| List of Tables .....                      | iii |
| List of Figures .....                     | iv  |
| Abstract .....                            | v   |
| <br>                                      |     |
| 1. 서론.....                                | 1   |
| <br>                                      |     |
| 2. 이론적 배경                                 |     |
| 2.1. 천연 가죽 .....                          | 6   |
| 2.2. Shaving scrap.....                   | 8   |
| 2.3. 충전제 .....                            | 12  |
| 2.4. 탄닝제 .....                            | 13  |
| 2.5. Styrene Butadiene Rubber (SBR) ..... | 15  |
| <br>                                      |     |
| 3. 실험                                     |     |
| 3.1. 시약 및 재료.....                         | 16  |
| 3.2. 복합소재 제조 .....                        | 18  |
| 3.3. 탄닝제 종류에 따른 복합소재 제조 .....             | 19  |
| 3.4. 탄닝제 함량에 따른 복합소재 제조 .....             | 21  |
| 3.5. 물성 분석 .....                          | 23  |

|        |                        |    |
|--------|------------------------|----|
| 4.     | 결과 및 고찰                |    |
| 4.1.   | 탄닌제 종류에 따른 복합소재의 물성 분석 |    |
| 4.1.1. | 경도 .....               | 25 |
| 4.1.2. | 유연성 .....              | 27 |
| 4.1.3. | 인장강도 .....             | 29 |
| 4.1.4. | 인열강도 .....             | 31 |
| 4.1.5. | 신장률 .....              | 33 |
| 4.1.6. | 고찰 .....               | 35 |
| 4.2.   | 탄닌제 함량에 따른 복합소재의 물성 분석 |    |
| 4.2.1. | 경도 .....               | 36 |
| 4.2.2. | 유연성 .....              | 38 |
| 4.2.3. | 인장강도 .....             | 40 |
| 4.2.4. | 인열강도 .....             | 42 |
| 4.2.5. | 신장률 .....              | 44 |
| 4.2.6. | 고찰 .....               | 46 |
| 5.     | 결론 .....               | 47 |
| 6.     | 참고문헌 .....             | 48 |

## List of Tables

Table 1. Shaving scrap 의 특성

Table 2. 실험에 사용된 탄닝제

Table 3. 탄닝제 종류에 따른 복합소재 조성

Table 4. 탄닝제 함량에 따른 복합소재 조성



## List of Figures

- Figure 1. 가죽 제조 중 고체 폐기물 발생 공정
- Figure 2. 크롬으로 가교된 콜라겐 섬유 말단의 구조식
- Figure 3. Shaving scrap 을 현미경으로 촬영한 사진
- Figure 4. 탄닌제 종류에 따른 복합소재의 경도
- Figure 5. 탄닌제 종류에 따른 복합소재의 유연성
- Figure 6. 탄닌제 종류에 따른 복합소재의 인장강도
- Figure 7. 탄닌제 종류에 따른 복합소재의 인열강도
- Figure 8. 탄닌제 종류에 따른 복합소재의 신장률
- Figure 9. 탄닌제 함량에 따른 복합소재의 경도
- Figure 10. 탄닌제 함량에 따른 복합소재의 유연성
- Figure 11. 탄닌제 함량에 따른 복합소재의 인장강도
- Figure 12. 탄닌제 함량에 따른 복합소재의 인열강도
- Figure 13. 탄닌제 함량에 따른 복합소재의 신장률



# Study on properties of SBR composites with leather waste

Hee Ro Kim

Department of Polymer Engineering, The Graduate School,  
Pukyong National University

## Abstract

Shaving scrap, a raw material used in this research, causes environmental pollution and economic loss as leather waste. SBR composites with tanning agent with shaving scrap, were manufactured and characterized. As a result of applying tanning agents for each type, in common, regardless of the type of tanning agent, mechanical properties of SBR composites significantly increased except softness. Among tanning agents, properties of SBR composites added aluminum tanning agent was the best, it was considered suitable for use in SBR composites. As a result of the trend according to the content of the tanning agent, properties of SBR composites increased as the amount of tanning agent increased except softness. At 5%, the properties showed a large increase, but when it exceeded 5%, there was little increase compared with 5%. So, 5% was considered suitable content for use in SBR composites. These results indicated SBR composites could be applied in flooring materials or building interior materials.

# 1.서론

가죽 산업은 인류가 사냥을 시작하면서 더 이상 육류를 소비하지 않을 때까지 존재하는 부산물 산업이다. 가죽은 동물의 사체에서 얻을 수 있는 부산물인 원피(Raw hide)를 가공한 것으로, 인류가 사용해온 가장 오래된 물품 중 하나이다. 현재 전 세계 가죽 및 가죽 용품 시장의 규모는 약 1억 2000만 달러 수준이다. [1]

동물의 원피가 가죽이 되기까지의 공정을 제혁공정이라 부르며, 제혁공정은 크게 준비공정(Beamhouse process), 탄닝공정(Tanning), 염색공정(Dyeing), 가지공정(Fatliquoring), 도장공정(Finishing) 등의 복잡한 공정을 거친다. 또한, 각각의 가공 공정에서 수많은 화학약품이 사용되며, 대부분의 과정이 습식(Wet process)으로 이루어지기 때문에 다량의 물이 사용된다. [2] 이에 따라 가죽 산업의 규모가 커질수록 그와 비례하여 발생하는 폐수, 고형 폐기물 및 악취로 인한 심각한 환경오염 문제를 발생시킨다. [3]

Figure 1에 가죽 공정 중 발생하는 고체 폐기물의 종류를 나타내었다. 이와 같이 가죽 산업에서의 가죽 가공은 동물의 원피로부터 불필요한 성분을 모두 제거하는 것이기 때문에 고체폐기물을 항상 동반하며, 이에 따라 고체폐기물을 친환경적으로 처리하는 방안이 필요한 실정이다. [4]

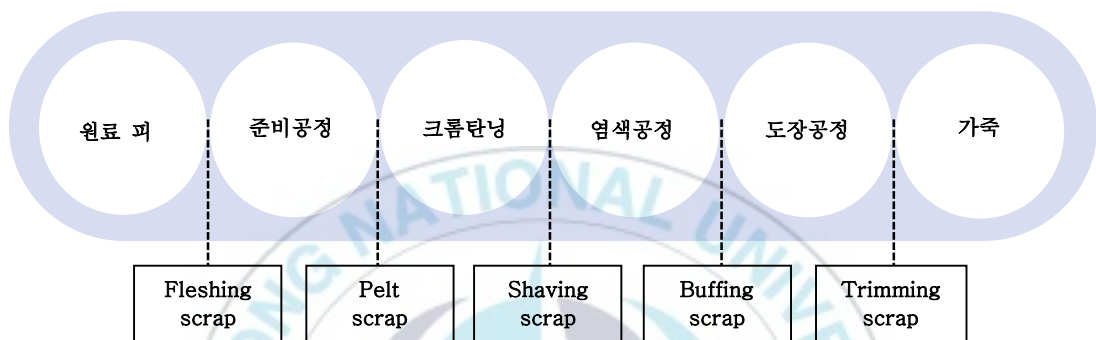


Figure 1. 가죽 제조 중 고체 폐기물 발생 공정.

전 세계 가죽 산업에서 발생하는 폐기물 중 고체 폐기물의 발생량은 연간 600만 톤으로 추정된다. [5] 고체 폐기물의 처리 방안으로는 크게 매립, 소각 및 열분해 세 가지로 분류된다. 여기서 열분해란, 고체 폐기물에 열처리하여 단백질 등 필요한 것을 회수하는 방법을 뜻한다. 매립의 경우 시간이 지남에 따라 가죽 처리제 중 하나인 크롬이 침출되어 오랜 기간 동안 환경오염을 일으킬 수 있다. [6]

가죽의 경우, 탄닝(Tanning) 공정을 거치는데, 탄닝이란, 탄닝제에 의해 동물성 단백질이 광물성 단백질로 변성되는 것으로, 탄닝 후의 동물피는 가죽 즉, Leather로 불린다. [7] 금속 탄닝제로 크롬, 알루미늄, 지르코늄 등이 있으나 크롬의 경우, 단가가 저렴하고 물성 및 Softness 증진에 우수한 효과를 나타내어 사용 비율이 90% 이상을 차지한다.

Cr(III)은 Figure 2에 나타낸 것처럼 가죽의 콜라겐 섬유와 반응하여 ligand를 형성해 가교 결합을 함으로써, 가죽의 부패를 막고 물성과 내열성 등 다양한 성능을 향상시켜 주기 때문에 현재 전 세계에서 90%의 가죽이 크롬 기반 화합물로 탄닝되고 있다. [8] 가죽 산업에서는 공정 별로 많은 양의 크롬 기반 폐기물을 발생시키는데, 그 종류로는 Splitting 폐기물, Shaving Scrap, Trimming Scrap 등이 있다.

그중 Shaving Scrap은 전 세계에서 연간 약 80만 톤가량 배출된다. 지난 수십 년 동안 크롬 기반 폐기물의 대부분이 매립 및 해양 투기 등 자연에 버려져 현재 전 세계적으로 크롬 함유 폐기물의 무분별한 폐기를 제한하기 위해 엄격한 환경규제가 시행되고 있다. [4,9]

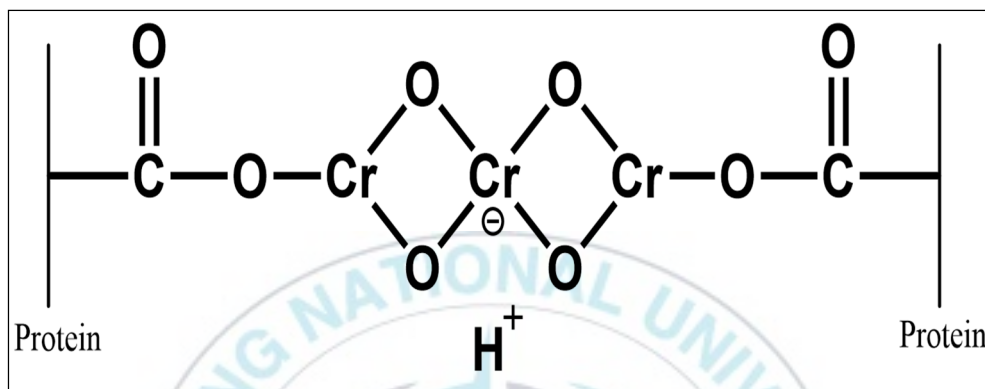


Figure 2. 크롬으로 가교된 콜라겐 섬유 말단의 구조식

Shaving scrap의 무분별한 매립에 의해 약 40-50%의 메탄가스가 방출되어 지구온난화에 영향을 끼친다. 특히 크롭은 지하수나 토양으로 침출되어 수질 악화를 일으키며 토지가 오염되어 경작할 수 없는 토지로 전락하게 된다. 이러한 이유로 환경 규제가 심화됨에 따라 Shaving scrap을 2차 원료로 처리하는 Eco 기술 개발이 필요한 실정이며, 전 세계에서 Shaving scrap 등의 피혁 폐기물의 폐기 및 재활용을 위해 크롭과 단백질의 회수, 안전한 폐기 및 재사용 등의 방안에 대한 다양한 연구가 진행되고 있다. [10,11]

이 방안 중 Shaving scrap의 재사용은 에너지 절약 및 환경친화적 관점에서 이상적인 방법이 될 수 있지만, Shaving scrap의 콜라겐 섬유는 기계적 특성이 좋지 않아 가죽 제조 분야에서는 적용이 제한되어 천연 고분자인 콜라겐 섬유와 합성 고분자로 이루어진 바인더를 혼합하는 것이 천연 고분자에 기계적 특성을 부여하기 위한 효율적이고 실용적인 접근 방법으로 제시되고 있다. [12]

그동안 Shaving scrap으로 합성피혁, 가죽 보드, 섬유시트, 신발용 복합재료, 셀룰로오스 유도체를 사용한 복합시트, 고무용 충진제 등으로 재사용에 관한 연구가 진행되었다. [13-18]

본 논문에서는 피혁 폐기물인 Shaving scrap을 주원료로, Styrene-Butadiene-Rubber Latex를 바인더로 사용하여 Collagen fiber-SBR 복합소재를 제조하였다. 복합소재의 강도 보강을 위해 계통 별 탄닌제를 적용하여 이에 따른 경도, 인장강도, 인열강도 및 물리적 거동을 연구하였다.

## 2. 이론적 배경

### 2.1 천연 가죽

천연 가죽은 오랜 기간 인간의 역사와 함께하며 의류, 신발, 액세서리, 가구 등 다양한 용도로 사용되어왔다.

천연 가죽이란 사전적 의미로는 동물의 피부를 벗겨낸 원피를 무두질하여 가공한 것을 뜻하며, 동물의 피부가 아닌 인공적으로 만들어진 인조가죽과 구별하기 위해 천연가죽이라 칭한다. 가공하지 않은 동물의 가죽(원피)은 부패하거나 굳어져서 사용할 수 없어지므로 여러 가공을 통해 우리가 사용할 수 있는 천연가죽(Leather)으로 제조된다. [19]

일반적으로 원피의 구조는 크게 표피층, 진피층, 피하조직층으로 나누어진다. 그중 표피층은 비교적 얇은 층으로 털을 구성하고 있는 Keratin 단백질과 각질을 포함하는 층이며, 동물의 신체를 보호하는 가장 바깥 부분인 경질층이다. 진피층은 유두층 및 망상층으로 나뉘며, 유두층은 망상층에 비해 구조적으로 치밀하고 Elastin 단백질을 함유하는 바깥층으로 은면(Grain layer)이라 부른다. 은면이란, 동물 가죽의 모생면(毛生面)을 말하며, 피하 조직층은 대부분 지방층으로 구성되어 있다.

구체적으로 원피를 구성하고 있는 성분 조성 중 수분 64%, 지방질 2% 및 기타 1%를 제외한 단백질의 총 함량은 33%이며, 이 단백질을 세분화하면 콜라겐(Collagen) 29%, 케라틴(Keratin) 2%, 결합조직(Cementing material) 1.7%, 엘라스틴(Elastin) 0.3% 순이며 콜라겐 함유를 제외한 나머지 단백질은 가죽 제혁 공정에서 대부분 제거된다. 그중 콜라겐 함유만이 가죽을 형성하는 중요한 부분이 되며, 이 때문에 가죽을 만드는 가공은 순수한 콜라겐의 분리 작업이라고 여겨진다.[20]

가죽은 섬유상 단백질로 흔히 알려져 있는 콜라겐으로 구성되어 있으며, 20가지 넘는 아미노산(amino acid)이 수백만 개로 사슬(polypeptide chain)화 되어있다. 즉, 아미노산들이 복잡한 구조를 만들어 합쳐진 3차원적인 배열 구조인 부직포 형태인 것이 콜라겐이다. [21]



## 2.2 Shaving Scrap

Shaving scrap은 많은 양의 단백질을 함유하는 크롬 가교 단백질 콜라겐이다. 가죽을 원하는 두께로 깎아내는 작업 중에 발생하며, 탄닝 공정에서 발생하는 총 단백질 폐기물의 15~30%를 차지한다. [22] Table 1에는 Shaving scrap의 특성을 나타내었다. Shaving scrap은 약 35%의 수분을 함유하며, 약 3%의 산화크롬을 함유하는 섬유상 물질이다. [23] Figure 3에 Shaving scrap을 현미경으로 찍은 사진을 나타내었다.



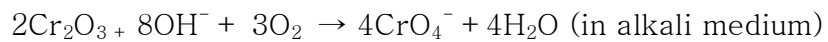
Table 1. Shaving scrap의 특성

| 특성                               | 값         |
|----------------------------------|-----------|
| 수분 함량 %                          | 35.1±0.6  |
| 무기물 %                            | 5.21±0.11 |
| Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % | 3.12±0.12 |
| 지방 %                             | 1.5±0.05  |
| 질소 %                             | 16.4±0.1  |
| pH (10%로 물에 젖은 가죽)               | 3.4±0.2   |
| 겉보기 밀도                           | 0.91 g/mL |

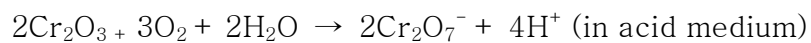


Figure 3. Shaving scrap의 현미경 사진.

Shaving scrap에 결합해 있는 Cr(III)은 공기 중에서 다음의 반응식[24]처럼 독성을 지닌 Cr(VI)로 산화할 수 있다.



(1)



(2)

Cr(VI)은 Cr(III)에 비해 피부로 쉽게 흡수되고 세포막과 반응한다. Cr(VI)은 신장에서 급성 세뇨관 괴사를 일으키며, 장기간 노출 시에 호흡기암, 폐암, 피부암 및 방광암으로 이어지는 심각한 위험 요인으로 작용한다. 1985년부터 2000년 중반까지 발행된 문헌에서 (총 2023개) 발암물질 및 인간에게 알레르기를 유발하는 급성 자극제 역할을 할 수 있는 것으로 보고되고 있어 Shaving scrap의 효율적인 처리 방안 및 재활용 연구가 필요한 실정이다. [24-29]

## 2.3 충전제

고무 기반 재료는 고유연성, 저중량 및 우수한 충격 특성을 가지고 있어 널리 사용된다. 생고무는 대부분 단독으로 사용할 수 없으며, 충전제, 연화제, 항산화제, 활성제 등 많은 첨가제가 고무에 첨가되어야만 사용할 수 있고 이를 고무 화합물이라고 한다. [30]

충진제는 고무의 여러 가지 물성을 개선하고 고무의 용적을 증가시키는 증량제의 목적으로 사용된다. 여기서 말하는 여러 물성은 인장강도, 경도, 탄성, modulus, 마모 저항, 인열강도를 뜻한다. [31] 충전제로 인해 강화된 고무의 분자 특징, 화학적 특징은 충전제의 특성 및 혼합 과정에 따라 달라진다. [30]

일반적으로 고무용 충전제로서 요구되는 조건으로서는 다음과 같다. 첫 번째 고무와 친화성이 있어야 한다. 두 번째 고무 중에 입자가 분산 가능한 범위 내에서 될 수 있는 한 입자 크기가 작아야 한다. 세 번째 입자의 형상은 구형이어야 한다. 네 번째 고무 중에서 응집되어 분산성을 저해해서는 안 된다.

충진제가 고무에 미치는 보강 효과는 입자의 크기, 입자의 형상, 고무에 의한 충전제의 습윤 정도, 입자의 표면구조로 총 네 가지 인자에 따라 결정된다. [31] 입자의 크기는 비표면적과 관계가 있고, 충전제의 입자가 작을수록 비표면적이 커지기 때문에 충전제와 고무가 효과적으로 접촉할 수 있다. 이로 인해 입자의 크기가 작을수록 보강 효과는 증가한다. [30]

## 2.4 탄닝제

원피와 가죽의 가장 큰 차이점은 부패이다. 원피를 젖은 상태로 방치하게 되면 부패하고 건조되면서 굳지만, 탄닝 공정 처리한 가죽은 부패하지 않고 건조되어도 경화되지 않고 유연성을 유지한다. [20]

탄닝 공정은 가죽 가공 공정으로써 가죽의 콜라겐 단백질이 열, 효소, 생분해로부터 반영구적으로 안정되는 과정이다. [32] 탄닝제에 의해서 원피의 섬유상 콜라겐 분자 간의 가교결합이 일어나면 가죽은 부패하지 않게 되며 콜라겐 섬유 간의 밀착이 억제되어 물에 젖어도 유연성을 유지하게 된다. [20]

전통적인 가죽 제조 방법은 나무뿌리나 나무껍질 및 잎에 오랫동안 가죽을 침지 시켜 차츰 가죽을 탄닝 시켰다. 이는 나뭇잎이나 껍질 등이 함유하고 있는 짧은 성분인 탄닌(Tannin, Tannin acid) 때문에 가능한 것인데, 탄닌이라는 성분은 많은 식물들이 함유하고 있고 Polyphenol 계통의 화합물이며 이것이 현대에 사용하는 Vegetable 탄닝제로 발전하였다. Vegetable 탄닝제는 천연 탄닝제이며, 식물의 일부분을 가루로 만든 것이거나 수용성 추출물이다. [21]

Vegetable 탄닝제는 주로 콜라겐과 수소 결합을 형성하며, 주성분인 Polyphenol 은 콜라겐의 carboxylate 와 정전기적으로 결합하거나, carboxyl group 과 수소 결합으로 amino side chain 에 고정되는 것으로 알려져 있다.

금속 화합물을 가죽에 적용하면 탄닝 효과를 나타내는 것으로 밝혀져 다양한 금속 화합물을 피혁에 적용하였으며, 이는 현대의 금속 탄닝제로 이어져왔다. 하지만 독성 때문에 일부 금속만이 사용되고 있으며, 크롬은 가죽의 내열성, 유연성 증가 및 저렴한 가격 때문에 대부분의 천연가죽은 크롬으로 탄닝된다.

대표적인 금속 탄닝제로는 크롬, 알루미늄, 지르코늄 및 티타늄이 있으며, 알루미늄은 낮은 pH 에서도 피혁과 친화력을 가지고 있어 크롬보다 먼저 사용되어 왔고, 금속 자체의 색상이 유백색을 뛰어 백색 가죽에 사용된다. 알루미늄과 티타늄은 크롬과 같이 ligand 를 형성할 수 있지만, 콜라겐과 이온처럼 전정기적 방식으로 결합하기 때문에 크롬에 비해 상대적으로 효과는 떨어진다. [33]

합성 탄닝제(Syntan)는 천연인 Vegetable 탄닝제를 대체하기 위해 개발된 유기 탄닝제로, 단순한 탄닝제를 넘어 가죽에 윤활성, 유연성 등 독특한 특성을 부여하기 위해 개발되었다. 합성 탄닝제가 가죽에 처리되면 콜라겐 분자에 존재하는 다양한 작용기와 반응하여 콜라겐의 가교 결합 반응이나 콜라겐 섬유 간에 처리제의 응집입자가 충전되는 반응으로 작용하는 것으로 알려져 있다. [20]



## 2.5 Styrene Butadiene Rubber(SBR)

Styrene Butadiene Rubber (SBR)는 합성 고무 중 가장 많이 생산되고 소비되는 범용 고무이며, 합성 고무 전체의 80% 정도를 차지한다. 화학 구조상으로 Styrene과 Butadiene의 공중합체이며 대부분 유화 중합으로 제조된다. 공중합체 중 Styrene의 함량이 증가할수록 플라스틱처럼 단단한 고무가 되는데 Styrene의 함량이 23.5% 이상이면 high styrene 고무라고 한다.

SBR latex는 천연고무(Natural Rubber, NR) latex에 비하여 입자경이 작고, 보통 0.01~0.25 $\mu$ m인 완전한 구형이며 주로 발포용, 페인트용, 코팅용 등 사용목적에 따라 다양하게 사용할 수 있다.

SBR은 NR과 비교하여 이물질의 혼입이 없으면서 품질이 균일하고 내노화성, 내열성, 내마모성이 우수하고 NR이나 다른 고무와 블렌드가 용이하다는 장점이 있다. 단점으로는 SBR이 비결정성이라 탄성이 적고 동적 발열이 커서, 보강성 충전제를 다량으로 배합해야 하는 단점이 있다.

[34]



### 3. 실험

#### 3.1. 시약 및 재료

본 연구에서 2-3%의 크롬으로 탄닝된 Shaving Scrap을 Niagara Beater로 미분화하여 사용하였고, 복합소재 바인더로 Styrene-Butadiene Latex를 분산제와 소포제를 혼합하여 사용하였다. Shaving scrap이 산성을 나타내기 때문에 Sodium bicarbonate를 처리하여 중화시킴으로써 라텍스의 과도한 응집을 방지하였다. 응집제로는 Aluminum sulfate로 사용하였다.

탄닝제는 합성 탄닝제(Syntan), 금속 탄닝제, 천연 탄닝제로 구분되며, 합성 탄닝제는 Acryl 계의 Densotan A(BASF), Naphthalene Phenol 계의 Basyntan X(BASF)을 사용하였고, 금속 탄닝제로는 Aluminum 계의 Lutan BN(BASF), Titanium 계의 Titanbit(거성상사)을 사용하였다. 천연 탄닝제로는 Vegetable 계의 Mimosa (SILVA), Quebracho(SILVA), Chestnut(SILVA)을 사용하였다. Table 2에는 실험에 사용된 탄닝제의 특성을 나타내었다.

Table 2. 실험에 사용된 탄닝제

| 구분        | 명칭          | 제조사   | 계통                   |
|-----------|-------------|-------|----------------------|
| 합성<br>탄닝제 | Densotan A  | BASF  | Acryl 계              |
|           | Bansyntan X | BASF  | Naphthalene-Phenol 계 |
| 금속<br>탄닝제 | Lutan BN    | BASF  | Aluminum 계           |
|           | Titanbit    | 거성상사  | Titanium 계           |
| 천연<br>탄닝제 | Mimosa      | SILVA | Vegetable 계          |
|           | Quebracho   | SILVA | Vegetable 계          |
|           | Chestnut    | SILVA | Vegetable 계          |

### 3.2. 복합소재 제조

Shaving scrap을 미분화하기 위해 60분간 분쇄 공정을 거친 후 반응을 위해 Shaving scrap 무게 대비 40배의 물과 교반 시켰다. 그 후 탄닝제 등 첨가제를 첨가해 충분한 시간 동안 교반한 뒤 바인더인 SBR을 추가하고 이후에 응집제를 첨가해 응집시킨다. 응집이 완료된 원료를 진공 탈수와 Sheet 모양으로 제조를 위해 Sheet forming M/C에서 Sheet forming 공정을 거친다. Sheet forming M/C에서 1차 진공 탈수를 거친 시트를 Vacuum dryer를 이용해 70℃에서 20분간 진공 압착과 탈수를 진행하였다. 2차 진공 탈수를 끝낸 시트를 50℃에서 4시간 이상 건조하였다.

### 3.3. 탄닝제 종류에 따른 복합소재 제조

탄닝제 종류에 따른 복합소재의 물리적인 특성을 알아보기 위해 Shaving Scrap 무게 대비 10%의 탄닝제를 적용하여 복합소재를 제조하였다. 복합 소재를 제조하기 위한 조성은 Table 3에 나타내었다. 비교를 위해 탄닝제를 처리하지 않은 복합소재도 함께 제조하여 물리적인 특성을 측정하였다.



**Table 3.** 탄닌제 종류에 따른 복합소재 조성

| Process      | Chemicals                    | phr   | Time(min) | pH  | Remark         |
|--------------|------------------------------|-------|-----------|-----|----------------|
| Beating      | Shaving scrap                | 100   | 60        | 4.0 | Niagara beater |
|              | Water                        | 4,000 |           |     |                |
| Neutralizing | Sodium bicarbonate           | 1.6   | 60        | 7.0 |                |
| Binding      | Filler                       | 10    | 20        |     | Tanning agent  |
|              | Latex                        | 40    |           |     |                |
|              | Stabilizer                   | 8     | 0.5       |     |                |
|              | Antifoamer                   | 0.6   |           |     |                |
| Coagulation  | $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ | 10    | 1         |     |                |
| Drying       |                              |       | 20        |     | Vacuum Dryer   |

※ phr : Shaving scrap 무게 대비

### 3.4. 탄닝제 함량에 따른 복합소재 제조

탄닝제 종류에 따른 실험 결과로부터 따라 가장 우수한 AI 계 탄닝제인 Lutan BN 을 복합소재의 충전제로 적용하였고 적절한 함량을 알아보기 위해 실험을 진행하였다. AI 계통 탄닝제를 Shaving Scrap 무게 대비 1~20%로 적용하여 제조하였고, 복합소재를 제조하기 위한 조성은 Table 4 에 나타내었다.

비교를 위하여 탄닝제를 처리하지 않은 복합소재도 함께 제조하여 물리적인 특성을 함께 분석하였다. 샘플명은 TX 로 하였으며 X 는 탄닝제의 Weight %이다. 예: 5%는 T5 이고, 10%는 T10 이다.

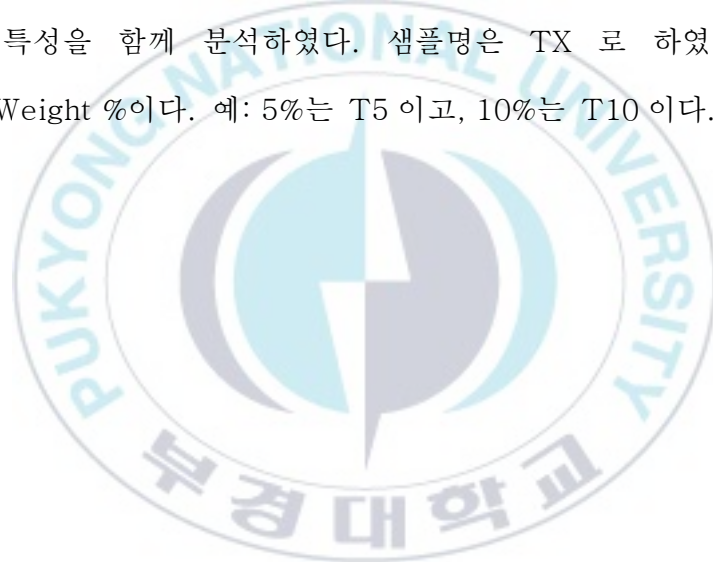


Table 4. 탄닌제 함량에 따른 복합소재 조성

| Process      | Chemicals                    | phr<br>(Sample code) | Time<br>(min) | pH  | Remark            |
|--------------|------------------------------|----------------------|---------------|-----|-------------------|
| Beating      | Shaving<br>scrap             | 100                  | 60            | 4.0 | Niagara<br>beater |
|              | Water                        | 4,000                |               |     |                   |
| Neutralizing | Sodium<br>bicarbonate        | 1.6                  | 60            | 7.0 |                   |
| Binding      | Filler                       | T0                   | 20            |     | Tanning<br>agent  |
|              |                              | T1                   |               |     |                   |
|              |                              | T3                   |               |     |                   |
|              |                              | T5                   |               |     |                   |
|              |                              | T10                  |               |     |                   |
|              |                              | T20                  |               |     |                   |
|              | Latex                        | 40                   | 0.5           |     |                   |
|              | Stabilizer                   | 8                    |               |     |                   |
|              | Antifoamer                   | 0.6                  |               |     |                   |
| Coagulation  | $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ | 10                   | 1             |     |                   |
| Drying       |                              |                      | 20            |     | Vacuum<br>Dryer   |

※ phr : Shaving scrap 무게 대비

### 3.5. 물성 분석

#### 3.5.1. 경도 측정

경도를 측정하기 위하여 TECLOCK社의 GS-706N Shore A를 사용하여 ASTD D 2240 규격에 따라 경도를 측정하고, 10회 반복 측정하여 평균값을 산출하였다.

#### 3.5.2. 유연성 측정

유연성을 측정하기 위해 RWD BRAMLEY社의 BLC ST300D로 IUP 36 규격에 따라 시험을 진행하고, 10회 반복 측정하여 평균값을 산출하였다.

#### 3.5.3. 인장강도 측정

인장강도를 측정하기 위해 HAUNSFLELD社의 UTM 으로 KS M6882 규격에 따라 시험을 진행하고, 5회 반복 측정하여 평균 값을 산출하였다.



#### 3.5.4. 인열강도 측정

인열강도를 측정하기 위해 HAUNSFLELD社의 UTM 으로 KS M6882 규격에 따라 시험을 진행하고, 5회 반복 측정하여 평균 값을 산출하였다

#### 3.5.5. 신장률 측정

신장률을 측정하기 위해 HAUNSFLELD社의 UTM 으로 KS M6882 규격에 따라 시험을 진행하고, 5회 반복 측정하여 평균 값을 산출하였다



## 4. 결과 및 고찰

### 4.1 탄닝제 종류에 따른 복합소재의 물성 분석

#### 4.1.1. 경도

탄닝제 종류에 따른 복합소재의 경도 변화를 알아보기 위해 Shore A 경도계를 이용하여 경도를 측정하였고, 비교를 위해 탄닝제가 처리되지 않은 T0 도 함께 경도를 측정하여 Figure 4 에 나타내었다.

T0 와 비교하였을 때 처리하는 탄닝제 종류에 관계없이 경도가 증가하는 것을 확인하였다. 금속 탄닝제의 경도 값이 비교적 높게 측정이 되었으며, 다음으로는 합성 탄닝제 중 Acryl 계와 천연 탄닝제인 Mimosa 탄닝제가 높은 경도 값을 나타내었다. Naphthalene 계와 Quebracho 탄닝제는 경도 보강 효과가 미미하게 나타났다. 그중 AI 계 탄닝제가 가장 높은 경도 값을 나타내었고, 약 16%의 보강 효과를 나타내었다.

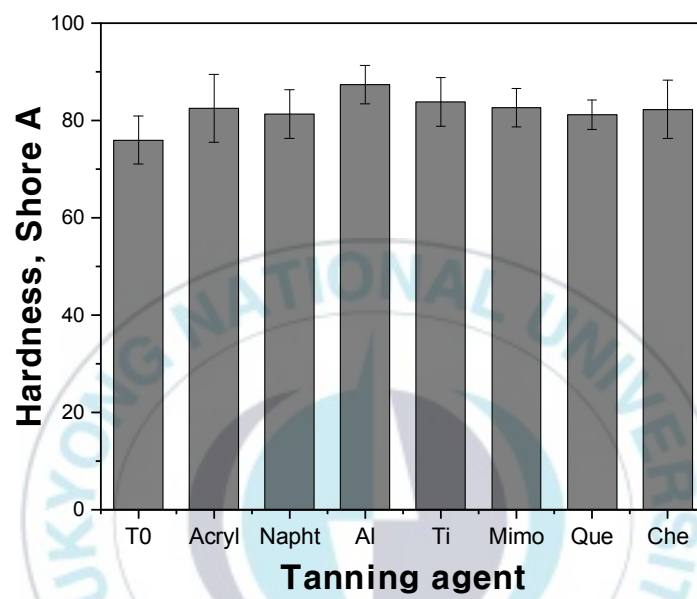


Figure 4. 탄닌제 종류에 따른 복합소재의 경도.

#### 4.1.2. 유연성

탄닝제 종류에 따른 복합소재의 유연성 변화를 확인하기 위하여 유연성을 측정하였고, 비교를 위해 무처리 T0 도 함께 유연성을 측정하여 Figure 5 에 나타내었다.

T0 와 비교하였을 때 처리하는 탄닝제의 종류와 관계없이 유연성이 감소함을 확인하였다. 금속 탄닝제 처리한 복합소재가 가장 유연성이 떨어지는 경향을 나타냈으며, 천연 탄닝제, 합성 탄닝제 순으로 유연성이 낮게 나오는 경향을 확인하였다.

경도가 높을수록 유연성이 감소하는 것을 확인할 수 있었으며 이중 가장 낮은 유연성을 갖는 것은 가장 경도가 높게 나타냈던 AI 계 탄닝제로 확인되었다.

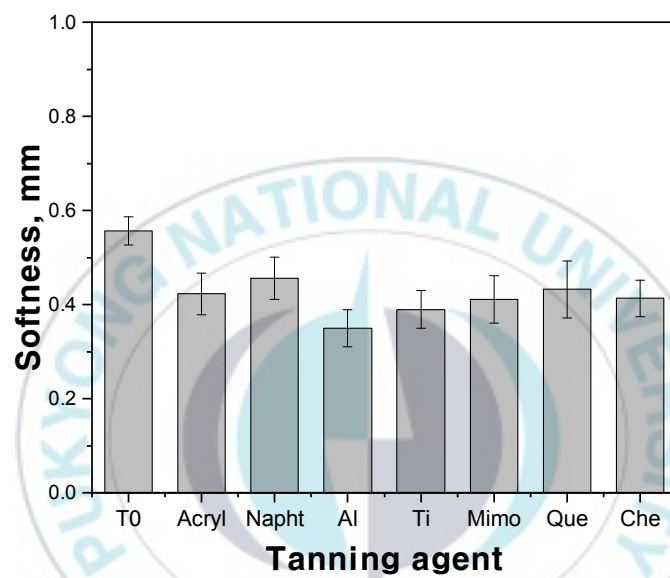
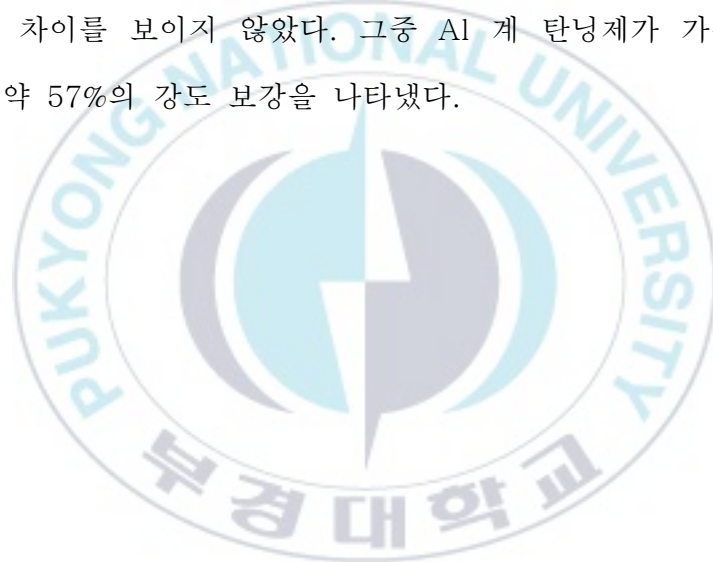


Figure 5. 탄닝제 종류에 따른 복합소재의 유연성.

#### 4.1.3. 인장강도

탄닝제 종류에 따른 복합소재의 인장강도 변화를 확인하기 위하여 인장강도를 측정하였고, 비교를 위해 무처리 T0 도 함께 인장강도를 측정하여 Figure 6 에 나타내었다.

T0 와 비교하였을 때 처리하는 탄닝제 종류와 관계없이 인장강도가 50% 이상 증가하는 경향을 확인하였다. 계통 별로 비교해볼 때 금속 탄닝제, 천연 탄닝제, 합성 탄닝제 순으로 인장강도가 높은 경향을 나타냈지만 수치상 큰 차이를 보이지 않았다. 그중 Al 계 탄닝제가 가장 큰 값을 나타냈고, 약 57%의 강도 보강을 나타냈다.



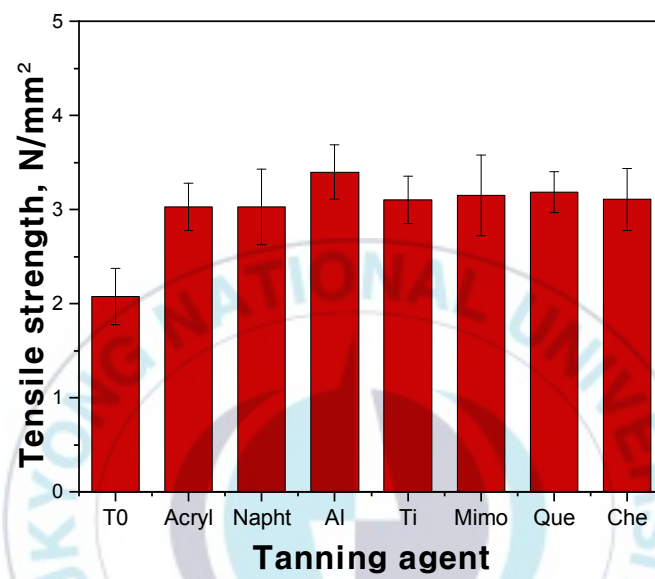


Figure 6. 탄닝제 종류에 따른 복합소재의 인장강도.

#### 4.1.4. 인열강도

탄닝제 종류에 따른 복합소재의 인열강도 변화를 확인하기 위하여 인열강도를 측정하였다. 비교를 위해 무처리 T0 도 함께 인장강도를 측정하여 Figure 7 에 나타내었다.

T0 와 비교하였을 때 처리하는 탄닝제 종류와 관계없이 인열강도가 70% 이상으로 증가하는 것을 확인하였다.

계통 별로 비교해볼 때 금속 탄닝제 계통이 높은 경향을 나타내었고, 합성 탄닝제, 천연 탄닝제 순으로 높은 경향을 나타내었다. 그중 가장 높은 인열강도를 가진 것은 AI 계통의 탄닝제인 것을 확인하였다.





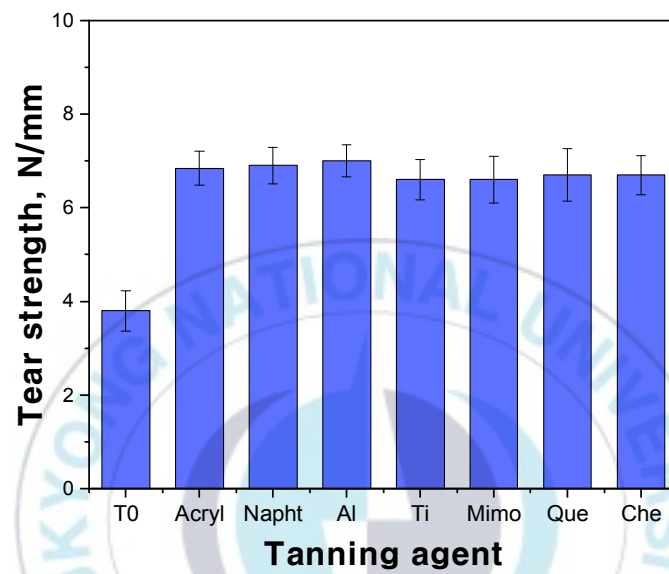


Figure 7. 탄닌제 종류에 따른 복합소재의 인열강도.

#### 4.1.5. 신장률

탄닝제 종류에 따른 복합소재의 신장률 변화를 확인하기 위하여 신장률을 측정하였고, 비교를 위해 무처리 T0 와 인장강도를 측정하여 Figure 8 에 나타내었다.

T0 와 비교 결과 경도 증가로 인해 신장률이 감소할 것으로 예상된 것과 달리 처리한 탄닝제의 종류에 관계없이 모두 신장률이 10% 이상 증가하는 것을 확인하였다.

그중 가장 낮은 것은 Ti 계 탄닝제이고, 가장 높은 것은 Al 계 탄닝제로 확인하였다.



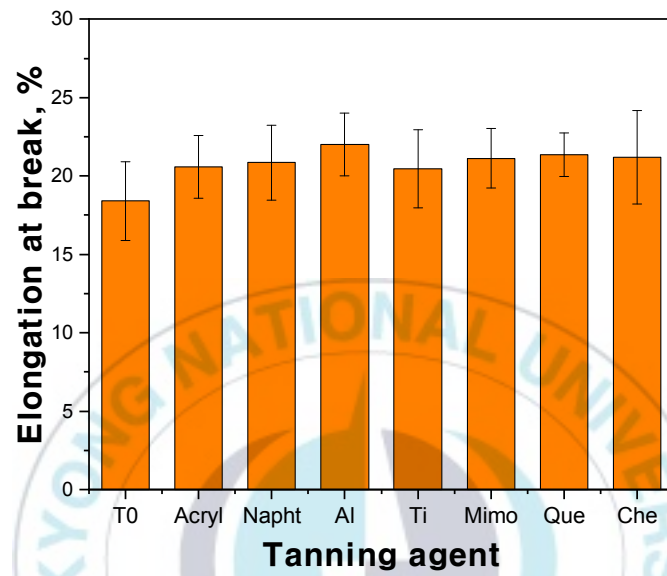


Figure 8. 탄닌제 종류에 따른 복합소재의 신장률.

#### 4.1.6. 고찰

탄닌제 종류에 따른 결과는 무처리에 비하여 모두 일정한 수준 이상으로 물성이 증진되는 것을 확인하였다.

탄닌제 종류와 관계없이 물성이 보강되는 것은 각각의 모든 탄닌제가 콜라겐 섬유와 반응하여서 공유 가교 결합을 일으키거나 콜라겐 말단의 극성기에 추가적인 수소결합을 생성하기 때문에 복합소재의 내부의 콜라겐 섬유 내부 결합력이 증가한 결과로 나타나는 것으로 판단되었다. 그 결과 경도가 증가하여 신장률 또한 감소할 것이라 예상한 것과 달리 증가한 것도 내부 결합력이 증가한 결과로 판단되었다. [33]

전체적으로 Al 탄닌제 처리한 복합소재의 물성이 가장 우수하였는데, 이는 Al 탄닌제의 주 성분인  $Al_2O_3$  은 SBR 보강성 충전제로 사용되기 때문에 SBR의 물리적 성질에 영향을 일으켰을 것이라 예상된다. [35]

이로써 Al 계통의 탄닌제인 Lutan BN 이 Shaving scrap 을 이용한 SBR 복합소재의 보강성 충전제로 사용하기 가장 적합한 것으로 판단된다.

## 4.2 탄닝제 함량에 따른 복합소재 물성 분석

### 4.2.1. 경도

탄닝제의 함량에 따른 복합소재의 경도 변화를 알아보기 위해 Shore A 경도계를 이용하여 경도를 측정하였다. 비교를 위해 무처리 T0 도 함께 경도를 측정하여 Figure 9에 나타내었다.

T0와 비교하였을 때 탄닝제의 함량이 증가할수록 경도의 보강 효과가 있는 것으로 확인하였다. 하지만 T1과 T3에서는 경도의 보강 효과는 10% 이하로 미미하게 나타났다.

T0와 비교하였을 때 T5 이상에서는 T0에 비해 15% 이상의 경도 보강이 일어나는 것을 확인하였지만, T10과 T20에서는 T5에 비해 처리한 탄닝제의 함량이 2배, 4배지만 경도는 큰 차이가 없는 것을 확인하였다.

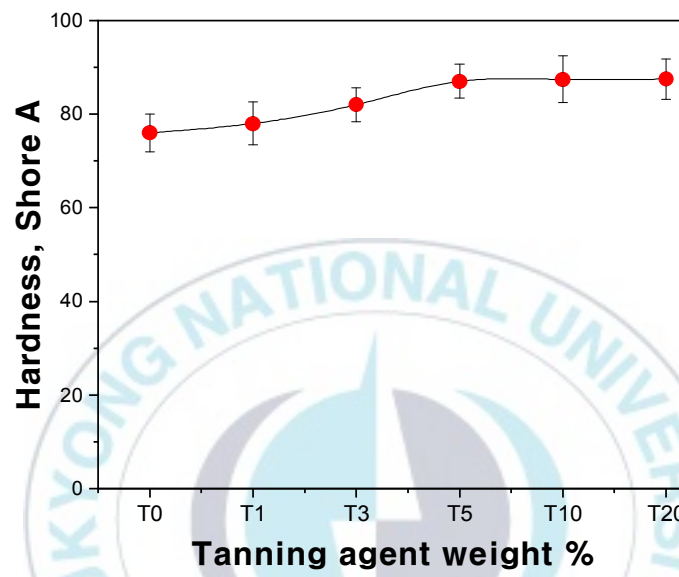


Figure 9. 탄닌제 함량에 따른 복합소재의 경도.

#### 4.2.2. 유연성

탄닌제의 함량에 따른 복합소재의 유연성 변화를 확인하기 위하여 유연성을 측정하였다. 비교를 위해 무처리 T0 도 함께 유연성을 측정하여 Figure 10 에 나타내었다.

탄닌제의 함량이 증가할수록 유연성이 떨어지는 것으로 확인하였다. T0 와 비교하였을 때 T1 과 T3 은 유연성의 감소가 10% 미만으로 나타내었다.

하지만 처리한 탄닌제의 함량이 5% 이상에서는 급격한 유연성의 저하 30% 이상 나타나는 것을 확인하였다. T10 과 T20 은 T5 에 비해 탄닌제의 함량이 2 배, 4 배 증가한 것에 비하여 유연성은 큰 차이 없이 유사한 경향을 나타냈다.

탄닌제의 함량이 증가할수록 복합소재의 경도가 증가하는 것에 대한 영향으로 인하여 반대로 유연성이 감소하는 것을 확인하였다.

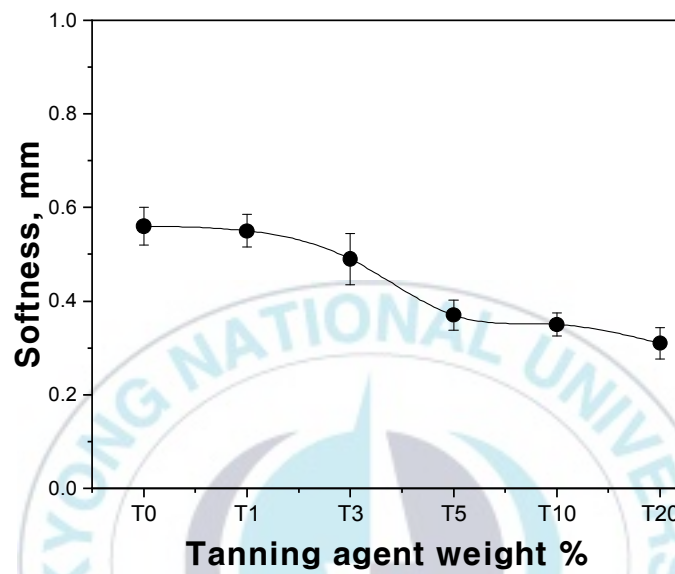


Figure 10. 탄닌제 함량에 따른 복합소재의 유연성.

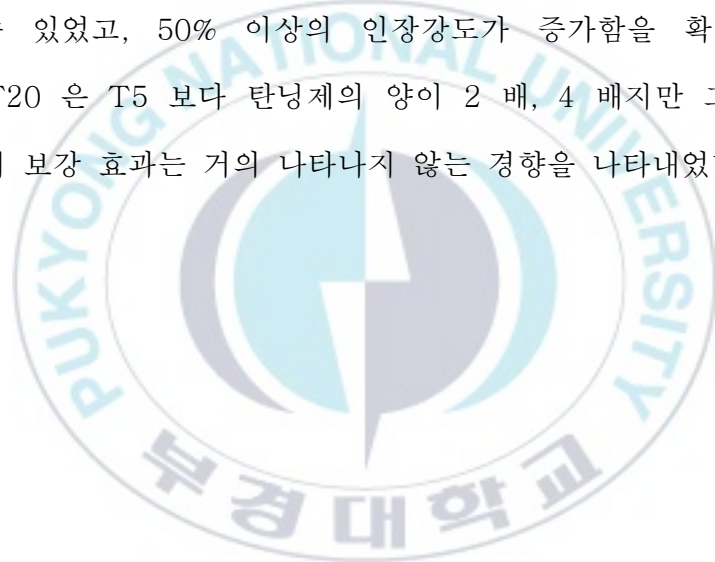


#### 4.2.3. 인장강도

탄닝제의 함량에 따른 복합소재의 인장강도 변화를 확인하기 위하여 인장강도를 측정하였다. 비교를 위해 무처리 T0 도 함께 인장강도를 측정하여 Figure 11 에 나타내었다.

탄닝제의 함량이 증가할수록 인장강도가 증가함을 확인하였지만 T1 과 T3 은 보강 효과는 크게 나타나지 않았다.

T5 이상에서 T0 와 비교하였을 때 인장강도가 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있었고, 50% 이상의 인장강도가 증가함을 확인하였지만, T10 과 T20 은 T5 보다 탄닝제의 양이 2 배, 4 배지만 그에 비하여 인장강도의 보강 효과는 거의 나타나지 않는 경향을 나타내었다.



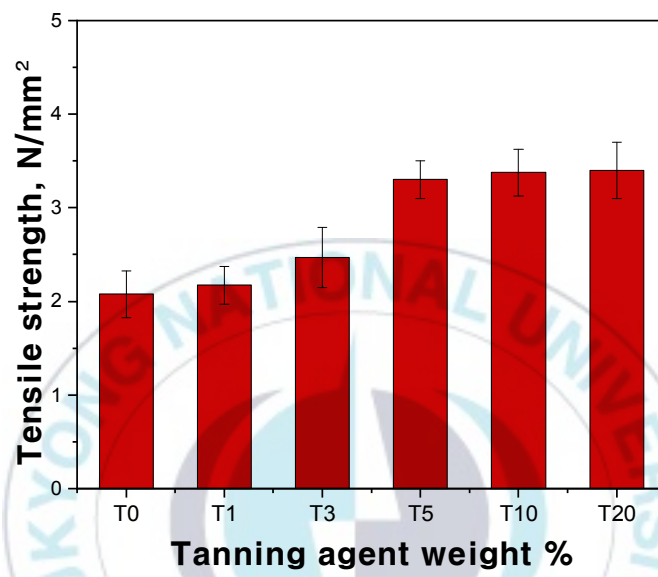


Figure 11. 탄닌제 함량에 따른 복합소재의 인장강도.

#### 4.2.4. 인열강도

탄닝제의 함량에 따른 복합소재의 인열강도 변화를 확인하기 위하여 인열강도를 측정하였다. 비교를 위해 무처리 T0 도 함께 인장강도를 측정하여 Figure 12 에 나타내었다.

탄닝제의 함량이 증가할수록 인열강도가 증가함을 확인하였다. T0 와 비교하였을 때 적용한 탄닝제의 함량이 5% 미만에서의 인열강도는 15% 미만의 강도 보강 효과를 나타내었다.

하지만 5% 이상 처리했을 때는 급격한 증가를 확인하였다. 인열강도 값이 T0 와 비교하였을 때 T5 이상에서는 보다 50% 이상 증가한 것을 확인되었고, T10 과 T20 은 T5 에 비해 탄닝제의 양이 2 배, 4 배 증가하였지만 증가한 양에 비해 인열강도의 보강 효과는 거의 나타나지 않는 경향을 나타내었다.

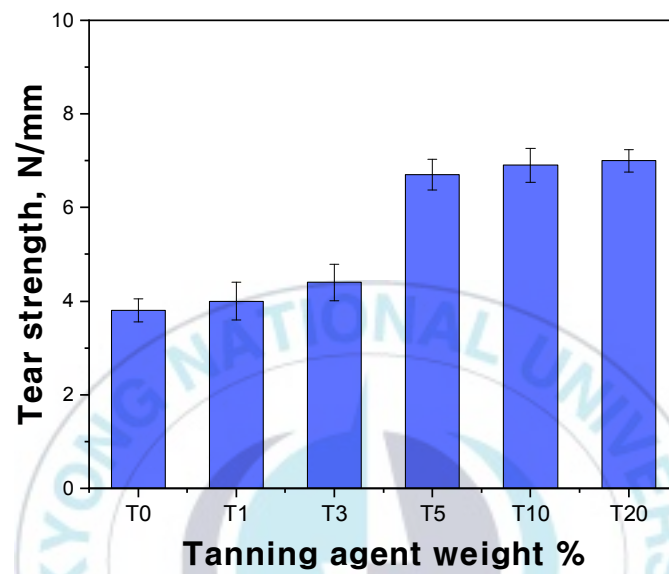


Figure 12. 탄닌제 함량에 따른 복합소재의 인열강도.

#### 4.2.5. 신장률

탄닌제의 함량에 따른 복합소재의 신장률 변화를 확인하기 위하여 신장률을 측정하였다. 비교를 위해 무처리 T0 도 함께 인장강도를 측정하여 Figure 13 에 나타내었다.

T0 와 비교하였을 때 탄닌제의 함량이 증가할수록 신장률이 증가함을 확인하였고, T1 및 T3 에서 신장률의 증가는 3% 미만으로 큰 차이를 나타내지 않았다.

하지만 5% 이상 처리했을 때 급격한 증가를 나타내었고, T5 이상에서 15% 이상 증가하는 것을 확인하였다. T10 과 T20 은 T5 에 비해 탄닌제의 양이 2 배, 4 배인 것에 비해 신장률의 차이가 거의 나타나지 않는 경향을 나타내었다.

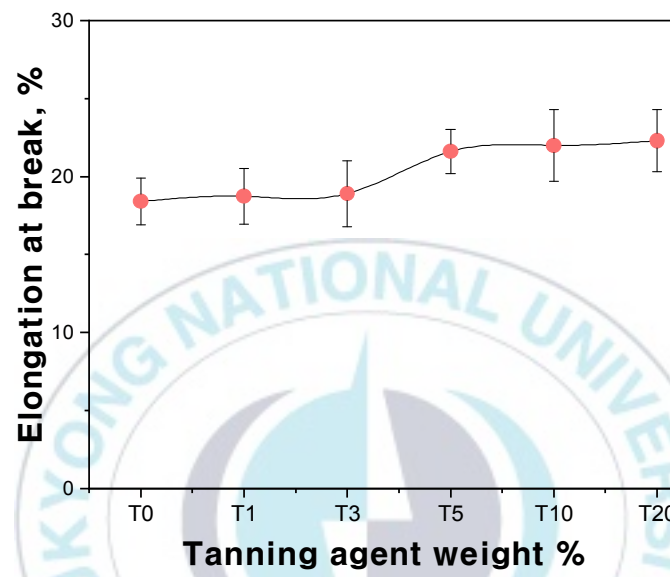


Figure 13. 탄닌제 함량에 따른 복합소재의 신장률.

#### 4.2.6. 고찰

가죽 폐기물을 이용하여 SBR 복합소재를 제조하였다. 다양한 탄닌제를 사용한 결과 알루미늄 탄닌제가 우수한 물성을 나타내었고, 탄닌제 함량에 따른 적용한 결과 첨가한 양이 증가할수록 물성이 증가되는 것을 확인하지만, 탄닌제 함량이 5% 미만에서 물성의 보강 효과는 미미하고 5% 이상에서는 물성의 보강 효과가 급격히 증가하는 경향을 확인하였다. 이것은 탄닌제를 복합소재의 물성 보강용 충전제로 사용하였을 때 유의미한 보강 효과를 나타내기 위해서는 일정량 이상의 탄닌제를 첨가해야 하는 것을 의미하고, 실험에서 나타난 결과 5% 이상인 것으로 판단하였다.

하지만 10~20% 처리한 복합소재에서는 5% 처리한 복합소재와 비교하였을 때 물성의 보강 효과의 차이가 거의 나타나지 않는 경향을 확인하였다. 이는 Shaving scrap 의 말단의 반응기의 수가 한정적이기 때문이라고 판단되며, 5%에서 대부분의 반응기가 탄닌제와 반응하여 가장 큰 물성 보강 효과가 나타나고, 5% 이상에서는 탄닌제 양을 늘려도 더 이상 반응할 반응기가 남아있지 않아 물성의 보강 효과는 미미한 것이라 판단되었다.

종합적으로 탄닌제 함량에 따라 처리하여 복합소재를 제조한 결과 경제성과 효율성을 고려하였을 때 5% 처리하는 것이 가장 알맞다고 판단되었다.

## 5. 결론

본 연구에서는 가죽 폐기물인 Shaving scrap 을 재활용하기 위해 주원료로 사용하고, SBR 에 보강성 충전제로 피혁용 탄닌제를 적용하여 친환경적인 복합소재를 제조하였다. 무처리에 비해 적용한 탄닌제 종류와 관계없이 유연성을 제외한 물성이 향상되는 경향을 나타내었다. 그중 물성이 가장 우수한 피혁용 탄닌제는 AI 계통인 Lutan BN 인 것을 확인하였다. 그리고 복합소재 제조 시에 적합한 탄닌제의 함량은 5%로 확인되었고, 5% 이상의 양을 첨가하여도 물성의 변화는 크게 나타나지 않았다. 탄닌제를 적용한 복합소재는 경도 및 물리적인 특성이 우수하나 유연성이 떨어지지만 유연성이 떨어져도 사용할 수 있는 바닥재나 건축 내장재로 응용이 가능할 것으로 판단된다.



## 6. 참고문헌

1. N. Fathima, R. Rao, B. U. Nair, (2012), Tannery solid waste to treat toxic liquid wastes: a new holistic paradigm. *Environmental Engineering Science*, 29(6), 363-372.
2. Y. M. Yeo, Y. S. Shin, (2018), Eco-friendly Leather Dyeing Using Biomass Wastes(II): Improving the Dye ability of Pig Leather to Onion Skin Colorant by Pre-treatment. *The Korean Society of Dyers and Finishers*, 30(4), 294-303.
3. M. M. Taylor, L. F. Cabeza, G. L. Dimario, W. N. marmer, R. Carrio, P. J. Celma, J. Cot, (1998), Processing of leather waste: pilot scale studies on chrome shavings. Part I Isolation and characterization of protein products and separation of chrome cake. *Journal- American Leather Chemists Association*, 93(3), 61-82.
4. J. R. Rao, P. Thanikaivelan, K. J. Sreeram, B. U. Nair, (2002), Green route for the utilization of chrome shavings (chromium-containing solid waste) in tanning industry. *Environmental Science Technology*, 36(6) 1372-1376.
5. M. G. Sangeeth, M. P. Saravanakumar, P. PorchelVan, (2009), Pollution Potential of Chrome Shaving Generated in Tanning Process. *Journal of Applied Sciences in Environmental*

*Sanitation*, 11, 11-15.

6. R. Ashiqur, R. Hosen, B. Khairul, J. Afroze, H. B. M. Umme, (2016), Extraction of chromium from leather chrome shaving dust. *International Journal of Scientific & Technology Research*, 5(10), 160-163.
7. 한광동, (1999) 피혁공업화학. 선진문화사, 34-36.
8. A. Bacardit, S. Burgh, J. Armengol, L. Ollé, (2014), Evaluation of a new environment friendly tanning process. *Journal of Cleaner Production*, 65, 568-573.
9. P. Kocurek, K. Kolomaznik, M. Bařinová, J. Hendrych, (2017), Total control of chromium in tanneries - thermal decomposition of filtration cake from enzymatic hydrolysis of chrome shavings. *Waste Managemnet and Research*, 35(4), 444-449.
10. G. Sekaran, S. Swarnalatha, T. Srinivasulu, (2007) Solid waste management in leather sector. *International Journal on Design and Manufacturing Technologies*, 1(1), 47-52.
11. A. Pati, R. Chaudhary, S. Subramani, (2014), A review on management of chrome-tanned leather shavings: a holistic paradigm to combat the environmental issues. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(19), 11266-11282.
12. C. Ding, M. Zhang, L. Dai, Y. Qi, R. Shi, J. Yang, (2017), Fabrication and haracterization of regenerated leather using

- chrome shavings as raw materials. *Journal- American Leather Chemists Association* 112(5), 145–152.
13. R. M. Lollar, (1981), Potential uses of tanned collagen. *Journal- American Leather Chemists Association* 76(5), 192–193.
14. F. J. JR Edmund, A. Bohdan, H.F. Stephen, (1981), Polymer-leather composites. *Journal Applied Polymer Science*, 26(2), 463–487.
15. T. P. Sastry, R. K. Sehgal, T. Ramasami, (2005), Value added eco-friendly products from tannery solid wastes. *Journal of Environmental Science & Engineering*, 47(4), 250–254.
16. A. Przepiórkowska, K. Chrońska, M. Zaborski, (2007), Chrome-tanned leather shavings as a filler of butadiene-acrylonitrile rubber. *Journal of Hazardous Materials*, 141(1), 252–257.
17. K. Chrońska, A. Przepiórkowska, (2011), A mixture of buffing dust and chrome shavings as a filler for nitrile rubbers. *Journal of Applied Polymer Science*, 122(5), 2899–2906.
18. M. Ashokkumar, P. Thanikaivelan, K. Krishnaraj, B. Chandrasekaran, (2011), Transforming chromium containing collagen wastes into flexible composite sheets using cellulose derivatives: Structural, thermal, and mechanical investigations. *Polymer Composites*, 32(6), 1009–1017.

19. 박소율, (2017), 인조가죽의 색채 및 재질에 관한 시각적  
촉감연구: 천연가죽으로 인지하는 요인 분석을 중심으로.  
석사학위논문, 이화여자대학교 대학원.
20. W. J. Kim, (2006), Leather & Environment. *Adbooks*, 77-152.
21. W. J. Kim, (2006), The Enjoyable Leather Story. *Adbooks*,  
31-57.
22. S. Saravanabhavan, K. J. Sreeram, J. R. Rao, B. U. Nair, (2004),  
The three pot solution for chromium, tannins and solid wastes:  
recovery and reuse technique for spent semi chrome liquor  
and chrome shaving. *Journal- Society of Leather  
Technologists and Chemists*, 89(5), 111-114.
23. A. Pati, R. Chaudhary, S. Subramani, (2013), Biochemical  
method for extraction and reuse of protein and chromium from  
chrome leather shavings: a waste to wealth approach. *Journal-  
American Leather Chemists Association*, 108(10), 365-372.
24. K. Kolomaznik, K. Adamek, I. Andel, M. Barinova, (2008),  
Leather waste: potential threat to human health, and a new  
technology of its treatment. *Journal of Hazardous Materials*,  
160(2-3), 514-520.
25. A. D. Dayan, A. J. Paine, (2001), Mechanisms of chromium  
toxicity, carcinogenicity and allergenicity: review of the  
literature from 1985 to 2000. *Human & Experimental  
Toxicology*, 20(9), 439-451.

26. F. Stern, J. Beaumont, W. Halperin, L. Murthy, B. Hills, J. Fajen, (1987), Mortality of chrome leather tannery workers and chemical exposures in tanneries. *Scandinavian Journal Work, Environment & Health*, 13(2), 108–117.
27. E. Heidemann, (1991), Disposal and recycling of chrome-tanned materials. *Journal- American Leather Chemists Association*, 86(9), 331–333
28. L. F. Cabeza, A. J. Mcaloon, W. C. Yee, M. M. Taylor, E. Brown, W. N. Marmer, (1998), Process simulation and cost estimation of treatment of chromium-containing leather waste. *Journal- American Leather Chemists Association*, 93(10), 2990–3135.
29. M. Costa, (1997), Toxicity and carcinogenicity of Cr(VI) in animal models and humans. *Critical Reviews in Toxicology*, 27(5), 431–442.
30. S. Şaşmaz, B. Karaagac, N. Uyanik (2018), Utilization of chrome-tanned leather wastes in natural rubber and styrene-butadiene rubber blends. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 21(2).
31. D. Y. Gwon, (1972), Elastomers and Composites. *The Rubber Society Korea*, 7(2), 145–155.
32. P. Thanikaivelan, J. R. Rao, B. U. Nair, T. Ramasami, (2005), Recent trends in leather making: processes, problems, and pathways. *Critical Reviews in Environmental Science and*

*Technology*, 35(1), 37-79.

33.D. C. Antony, (1997), Modern tanning chemistry. *Chemical Society Reviews*, 26(2), 111-126.

34. 한국고무학회, (2008), 고무재료와 가공기술. 40-43.

35.F. M. Helaly, A. S. Badran, A. M. Ramadan, (1991), Effect of Different Inorganic Fillers on the Physical Properties of Styrene-Butadiene Rubber Vulcanizates. *Journal of Elastomers & Plastics*, 23(4), 301-313.

