

신발제조업체에서 사용되는 접착제에 관한 연구

인제대학교 의과대학 예방의학교실 및 산업의학연구소

박대희 · 문덕환 · 이채언

—Abstract—

Study on Bond Used in Shoes Manufacturing Industry

D.H. Park, D.H. Moon, C.U. Lee

Dept. of Prev. Med, Coll. of Med, and Inst. of Ind. Med, Inje University

In order to acquire the fundamental data for the organic solvents in bond and to contribute the health improvement of workers in department of organic solvents in shoes manufacturing industries.

The authors surveyed the contents of organic solvent in adhesive and determined the amount of volatilization of organic solvent by time and temperature with gaschromatography from March to September 1990.

The results were as follows ;

1) The kinds for organic solvents in bond were 9 that was Toluene, C-Hexane, N-Hexane, C-Hexanon, Aceton, Methyl Ethyl Keton, Dimethyl Formamide, Etyly Acetate.

2) Toluene and Methyl Ethyl Keton among the organic solvents in adhesive were over 80.18%.

3) The amount of volatilization of Methyl Cyclohexanone and Aceton by time and temperature were the most level than other compounds.

Key words : Shoes Manufactruing, Bond, Organic Solvents.

I. 서 론

산업의 고도화 및 다양화로 인하여 화학물질의 사용이 급격히 증가하고 있으며 이들 화학물질이 인간에 직·간접적으로 노출되어 산업장 근로자

*본 연구논문은 1990년 인제연구장학재단 연구비 보조에 의한것임

들의 건강에 나쁜 영향을 초래하고 있는 실정이다^{1,2)}(박희련;1989, Winchester R;1986).

세계보건기구(WHO), 유엔환경기구(UNBP) 및 국제노동기구(ILO)가 공동조사한 바에 따르면 오늘날 전세계에서 널리 사용되고 있는 화학물질은 5만여종에 이르고 있으며, 매년 수백종류의 신제품이 개발되고 있다고 한다³⁾(한국산업안전공단;1989). 이와 같은 화학물질들에 대한 작

업환경 관리 소홀 등에 의해 근로자의 건강 장애, 작업능률의 저하 및 산업재해가 발생되고 있는 것이 현실이다.

이들 화학물질중 건강장애를 초래하거나 유발할 수 있는 물질에 대하여 미국정부의 산업위생 전문가협회(ACGIH)에서 1985년 작업환경 허용농도(TLV: Threshold Limit Values)를 설정한 유래 물질만 650여종에 이르며⁴⁾(ACGIH;1989), 우리나라에서도 300여종의 화학물질을 대상으로 작업환경의 허용농도를 설정하고 있다⁵⁾(노동부; 1989).

대체로 이들 화학 물질은 생산 또는 취급하는 과정에서 발생하여 작업환경을 오염시키거나 근로자에게 장시간 폭로되어 직업성 질환 또는 만성중독을 유발하게 된다^{6,7)}(대한산업보건협회; 1989, 노동부; 1989).

그래서 1981년도에 제정 공포된 산업안전 보건법에서는 직업병 예방과 조기 발견을 위하여 작업환경 실태를 파악하고 작업환경을 개선토록 하였다^{8,9,10)}(노동부; 1990, 이상택; 1977, 김준연; 1978).

이들 화학 물질을 제조 또는 취급하는 업종은 다양하지만, 특히 유기용제는 인화성, 폭발성이 높고 인체에 중독 기전을 일으킬 뿐만 아니라, 산업장내에서 각종 유기용제가 복합적으로 존재하여 상승또는 상가작용을 일으켜 더욱 작업환경을 열악하게 만든다^{11,12)}(이정열; 1989, 김정만; 1983).

이에 본 연구는 신발 제조업체에서 사용되는 접착제에 함유된 유기용제의 성분과 함량을 보다 정밀하게 조사하고자 접착제를 Gaschromatogra-

phy로 분석하였고¹³⁾(MK# Adhesives;1990), 이들 유기용제를 시간별 온도별로 비산시켜 그 잔류량을 정량하여 기중에 산재한 복합유기용제의 농도와 종류를 파악함으로써 작업환경 관리를 위한 개선방향과¹⁴⁾(김광중 1989) 유기용제에 대한 관리대책 수립 및 작업환경 측정의 기초자료로 제공함은 물론 이를 취급하는 근로자들의 건강관리에 일조가 되고자 본 조사 연구를 시행하였다.

II. 조사 대상 및 방법

A. 조사대상 및 조사기간

신발 제조업체에서 사용되는 접착제를 생산하므로 산업안전 보건법에 의거 작업환경 측정을 실시해야 하는 산업장중 2개 업체를 선정하여 작업공정에 따라 용도를 달리하고 있는 접착제를 공정별로 구분하고, 여기에 경화제로 사용되고 있는 유기용제의 성분을 분석하여 그 성분들의 비산 정도를 시간 및 온도별로 정량하였다(Table 1). 조사기간은 1990년 3월부터 9월까지 약 7개월 간이었다.

B. 조사항목

신발제조업체에서 사용되는 접착제중 2개업체에서 생산되는 접착제 55개 품목을 Gaschromatography로 조사하여 얻어진 유기용제 Toluene, Methyl Ethyl Ketone(이하 MEK로 약함), C-Hexane, N-Hexane, C-Hexanon, Ethyl Acetate(이하 EA로 약함), Methyl Cyclohexanone Peroxide(이하 MCP로 약함), Dimethyl Formamide(이하

Table 1. The organic solvents as working process

working process	kinds of bond	organic solvents
primer process	16 kinds	Toluene, MEK, DMF, EA C-H-exane, C-Hexanon.
parts process	11 kinds	Toluene, MCP, EA
shoes process (C.R system)	17 kinds	Toluene, C-Hexane, MEK N-Hexan.
shoes process (P.U system)	11 kinds	Toluene, N-Hexane, MEK Actton

* C.R: Chloprene P.U: Polyurethane MEK: Methyl Ethyl Ketone
DMF: Dimethyl Formamide: Ethyl Acetate

DMP로 약함), Acetone의 9종류와 신발제조업체에서 공업용 Toluene과 MEK를 사용함으로써 붙손물로 함유되어지는 유기용제 Xylene, Methyl Isobutyl Ketone(이하 MIBK로 약함)와 부품세정으로 사용되는 Methyl Cyclohexanone(이하 MC로 약함)의 3종류를 조사항목으로 선정하였다.

C. 조사방법

1. 가스크로마토그래프 분석법

작업공정에 따라 용도를 달리하고 있는 접착제 들중 이들 제품을 생산하는 산업체의 반응조에서 작업 종류별로 100g씩 poly ethylene 용기에 담아 밀봉한 후 이용기의 중앙 부분에 있는 시료 1g을 CS₂ 용액 10ml와 함께 용기에 넣어 20분간 교반하여 얻은 시료 2ul를 Gaschromatography(Model 540, Tracer, USA)를 이용하여 분석하였다¹⁵⁾(노동부; 1988). 측정 및 분석방법은 노동과학 연구소에서 제시된 방법에 의하였다(Table 2)¹⁶⁾(노동과학연구소; 1986).

2. 무게분석법

접착제에서 가스크로마토그래프 분석법으로 확인된 유기용제 Toluene, MEK, C-Hexane, N-Hexane, C-Hexanon, MCP, EA, DMF, Aceton과 Xylene, MIBK, MC를 100g씩 용기에 담아 전기

Table 2. Gaschromatography operating condition for determination of organic solvents

Detector	FID (Flame Ionization Detector)	
Column	1/8" × 2m, sus 15% FFAP+Chromosorb WA/W80/100mesh	
Temperature(°C)	Injection	100
	Column	50
	Detector	200
Flow Rate	Nitrogen	50
	Hydrogen	33
	Air	350

물중탕기를 이용하여 시간별, 온도별로 유기용제를 증발시키고 용기에 남았는 양을 chemical balance로 무게를 정량하였다.

D. 유기용제의 허용농도

본 조사에서 사용되는 유기용제의 산업장 허용농도는 우리나라 노동부(동부고시 제88-69호, 1989)와 미국의 산업위생전문가협회(ACGIH, 188~1989)¹⁷⁾(ACGIH; 1986) 및 일본산업위생학회(1988)¹⁸⁾에서는 다음과 같이 설정하고 있다 (Table 3).

Table 3. Threshold Limit Value-Time Weighted Average (TLV-TWA) for 11 organic solvents in the work environment.

Solvents	Unit : ppm		
	Ministry of Labour, Korea(1988)	ACGIH (1986-1987)	Japanese Association of Industrial Hygienist 1988
Toluene	100	100	100
Xylene	100	100	100
MIBK	50	50	50
MEK	200	200	200
C-Hexane	300	300	150
N-Hexane	50	50	40
C-Hexanon	50	50	40
Acetone	750	750	750
DMF	10	10	10
MCP	—	—	—
EA	400	400	400
MC	50	50	50

Ⅲ. 조사성적

1. 공정별 사용접착제에 함유된 유기용제의 분포

신발제조업체의 산업장에서 사용되는 접착제중 조사 항목에 함유된 유기용제 Toluene, MEK, C-Hexane, N-Hexane, C-Hexanon(예명 : Anone), DMF, EA, Aceton, ACP 중 조사대상 부서인 선처리 공정은 Toluene, MEK C-Hexanon, DMF, EA가 사용되고 있으며, 부품작업공정(준비, 재봉, 합포)에서는 Toluene, EA, MCP가 사용되고, 제화공정중 C.R system은 Toluene, MEK, C-Hexane, N-Hexane, P.U system은 Toluene, MEK, N-Hexane, Aceton이 사용되고 있는 것으

로 나타났다(Table 4).

또한 본 조사에서 사용되는 유기용제를 각 작업공정별로 전개할 때 Toluene이 선처리공정에서 57.73%, 부품작업(재봉, 합포, 준비) 공정에서 72.14%, C.R system에 74.56%, P.U system에 72.00%를 함유하고 있으며 Toluene의 평균 함유량은 69.11%로 나타났으며, MEK는 선처리 공정에서 29.74%, 제화공정중 C.R system에 4.07%, P.U system에 13.42%로 MEK의 평균 함유량은 15.74%이었다. C-Hexane은 선처리에서 0.86%, C.R system에 15.79%가 사용되고 있으며, N-Hexane과 Aceton은 제화공정 C-Hexane과 DMF는 선처리공정, MCP는 부품작업 공정에만 사용되고 있었다. EA는 선처리 공정에서 4.79%, 부품작업 공정에 7.32%가 함유되어 있는데 신발제조업체의 접착제에 가장 많이 사용되

Table 4. Comporion of organic solvents by working process

Work Process Organic Solvent	primer	parts	Unit : %	
			shoes (C.R system)	shoes (P.U system)
Toluene	57.74	72.14	74.53	72.00
MEK	29.27	0.00	4.07	13.42
C-Hexane	0.86	0.00	15.79	0.00
N-Hexane	0.00	0.00	5.64	3.17
C-Hexanon	1.28	0.00	0.00	0.00
DMF	6.06	0.00	0.00	0.00
Aecetone	0.00	0.00	0.00	0.00
EA	4.78	7.32	0.00	0.00
MCP	0.00	21.14	0.00	0.00

Table 5a. The evaporative weight of Toluene age evaporation by temperature and time

Temperature Time	Unit : G				
	N-Temp.	50℃	60℃	70℃	80℃
initial weight	100	100	100	100	100
1 hour	99.61	98.80	97.51	96.71	96.13
2 hour	99.23	97.62	94.92	94.30	92.12
3 hour	98.91	96.34	92.44	91.43	88.14
4 hour	98.62	94.97	89.83	88.62	84.60
5 hour	98.27	93.43	87.25	85.75	78.85
6 hour	97.84	91.84	84.56	82.74	74.77
7 hour	97.33	90.25	81.97	79.87	70.51
8 hour	93.27	80.61	70.74	68.42	61.52
A-day	76.81	11.83	00.00	00.00	00.00

고 있는 유기용제는 Toluene과 MEK로서^{19,20)} (Julian B, Olishifski;1982, Andrews LS, Lee EW;1977) 전체적으로 80.18% 이상을 차지하고 있었다.

2. 시간과 온도에 따라 비산된 후 유기용제의 무게

접착제에 경화제로 사용되는 유기용제 Toluen, MEK, C-Hexane, Aceton, N-Hexane, DMF, MCP, EA, C-Hexanone, Xylene, MIBK, MC를 시간과 온도의 변화를 주어 비산된 후 유기용제의 무게를 정량한 결과 Toluene과 MEK, C-Hexane, EA는 60°C에서 현저하게 비산되었으며, Xylene과 MIBK, DMF, C-Hexanon는 온도에 따라 크게 변하지 않았으나 대체로 50°C~60°C에서

시간이 지나면서 가장 많이 비산되었다. 특히 MC와 Aceton은 시간과 온도에 따라 매우 큰 폭으로 비산되었다(Table 5A~5L)(Fig. 1~12).

3. 시간과 무게 변화에 따른 기율기

접착제에 함유된 유기용제를 시간과 온도에 따라 비산시킨 후 Fig. 1~12의 그래프를 이용하여 (비산된 유기용제량/소요된 시간=기율기) 기율기를 구함으로써 유기용제가 비산되는 변화를 비교할 수 있다.

기율기를 구한 결과 Table 6에서 나타난 것처럼 이들 유기용제는 표준온도에서 Aceton, MC, MCP, C-Hexane, EA, Toluene, MIBK, MEK, DMF, N-Hexane, Xylene, C-Hexanon의 순으로 많이 비산되고 있으며, 온도가 높아지면서 특히

Table 5b. The evaporative weight of MEK by temperature and time

Temperature	N-Temp.	50°C	60°C	70°C	Unit : g
					80°C
Time					
initial weight	100	100	100	100	100
1 hour	99.30	98.31	94.62	93.47	91.42
2 hour	98.71	96.52	89.13	86.71	82.74
3 hour	98.02	94.74	83.60	79.71	73.95
4 hour	97.41	93.04	78.02	72.90	65.03
5 hour	96.84	91.21	72.34	61.83	56.07
6 hour	96.13	89.35	66.71	58.62	46.91
7 hour	95.45	87.33	61.02	51.31	37.42
8 hour	94.77	85.27	55.34	44.05	28.34
A-day	84.10	55.60	00.00	00.00	00.00

Table 5c. The evaporative weight of C-Hexane by temperature and time

Temperature	N-Temp.	50°C	60°C	70°C	Unit : g
					80°C
Time					
initial weight	100	100	100	100	100
1 hour	98.21	96.21	93.82	92.83	89.92
2 hour	96.51	92.43	87.72	85.75	79.70
3 hour	94.72	88.54	81.43	78.61	69.61
4 hour	92.84	84.66	75.14	71.40	59.43
5 hour	91.04	80.87	68.77	64.14	49.14
6 hour	89.15	76.99	62.34	56.83	38.76
7 hour	87.37	73.02	56.01	49.41	28.25
8 hour	85.42	69.21	49.61	42.12	17.74
A-day	56.21	07.61	00.00	00.00	00.00

Table 5d. The evaporative weight of Toluene age evaporation by temperature and time Unit : g

Temperature	N-Temp.	50°C	60°C	70°C	80°C
initial weight	100	100	100	100	100
1 hour	97.12	93.06	89.42	86.81	84.70
2 hour	94.69	85.91	78.31	72.99	68.73
3 hour	91.68	78.31	67.11	59.29	52.85
4 hour	88.42	72.41	55.67	44.99	36.63
5 hour	85.45	63.93	44.99	30.74	20.79
6 hour	82.07	56.78	33.75	16.90	4.53
7 hour	78.85	49.21	22.51	3.07	00.00
8 hour	75.97	41.56	10.76	00.00	
A-day	27.35	00.00	00.00		

Table 5e. The evaporative weight of C-Haxanone by temperature and time

Temperature	N-Temp.	50°C	60°C	70°C	80°C
initial weight	100	100	100	100	100
1 hour	99.94	99.80	99.38	99.18	98.68
2 hour	99.89	99.59	98.75	98.36	97.45
3 hour	99.83	99.37	98.15	97.53	96.14
4 hour	99.77	99.07	97.54	96.71	94.82
5 hour	99.71	98.72	96.95	95.88	93.49
6 hour	99.65	98.38	96.35	95.06	92.17
7 hour	99.62	98.07	95.74	94.23	90.86
8 hour	99.54	97.77	95.15	93.41	86.60
A-day	97.06	93.31	85.45	80.23	68.80

Table 5f. The evaporative weight of DMF by temperature and time

Temperature	N-Temp.	50°C	60°C	70°C	80°C
initial weight	100	100	100	100	100
1 hour	99.55	99.44	99.32	99.18	99.09
2 hour	99.09	98.87	98.63	98.35	98.17
3 hour	98.63	98.31	97.95	97.53	97.24
4 hour	98.16	97.74	97.26	96.70	96.31
5 hour	97.70	97.16	96.58	95.86	95.37
6 hour	97.25	96.60	95.91	95.03	94.44
7 hour	96.97	96.03	95.24	94.21	93.52
8 hour	96.34	95.47	94.56	93.39	92.59
A-day	89.02	86.41	83.67	80.16	74.77

Table 5g. The evaporative weight of MCP by temperature and time

Unit : g					
Temperature	N-Temp.	50°C	60°C	70°C	80°C
Time					
initial weight	100	100	100	100	100
1 hour	98.81	97.49	96.10	92.51	86.14
2 hour	96.83	94.88	92.59	85.00	69.27
3 hour	94.82	92.29	89.07	77.48	55.39
4 hour	92.80	87.71	85.46	69.93	41.50
5 hour	90.82	87.12	81.87	62.35	27.64
6 hour	88.71	84.52	78.29	54.76	13.79
7 hour	86.68	81.93	74.72	47.16	00.53
8 hour	84.67	79.43	71.13	39.55	00.00
A-day	54.01	30.29	13.39	00.00	

Table 5h. The evaporative weight of EA by temperature and time

Unit : g					
Temperature	N-Temp.	50°C	60°C	70°C	80°C
Time					
initial weight	100	100	100	100	100
1 hour	99.08	98.04	95.10	93.02	86.35
2 hour	98.15	96.07	90.30	86.03	72.72
3 hour	94.08	85.39	79.02	79.02	59.06
4 hour	96.31	92.09	80.38	71.92	45.38
5 hour	95.38	90.10	75.26	64.44	31.69
6 hour	94.45	88.00	70.13	57.94	17.99
7 hour	93.54	85.90	66.11	50.91	04.30
8 hour	92.61	83.92	61.00	43.92	00.00
A-day	77.73	51.76	00.00	00.00	

Table 5i. The evaporative weight of N-Hexane by temperature and time

Unit : g					
Temperature	N-Temp.	50°C	60°C	70°C	80°C
Time					
initial weight	100	100	100	100	100
1 hour	99.92	99.75	99.49	99.32	99.20
2 hour	99.84	99.51	98.95	98.83	98.38
3 hour	99.78	99.25	98.44	98.23	97.56
4 hour	99.72	98.96	97.90	97.66	96.83
5 hour	99.64	98.65	97.37	97.06	95.64
6 hour	99.56	98.32	96.82	96.44	94.80
7 hour	99.45	97.99	96.29	95.85	93.93
8 hour	98.41	96.00	93.97	93.49	92.07
A-day	95.22	88.01	81.91	80.47	76.21

Table 5j. The evaporative weight of Xyleneby temperature and time

	Unit : g				
Temperature	N-Temp.	50°C	60°C	70°C	80°C
Time					
initial weight	100	100	100	100	100
1 hour	99.82	99.73	99.12	98.21	98.01
2 hour	99.65	99.56	98.34	96.53	95.92
3 hour	99.49	99.20	97.48	94.73	93.73
4 hour	99.32	98.93	96.46	92.82	91.55
5 hour	99.14	98.75	95.51	90.90	89.21
6 hour	98.97	98.47	94.72	89.82	86.90
7 hour	98.80	98.06	93.83	87.91	84.70
8 hour	98.63	97.64	92.84	86.03	82.42
A-day	95.89	92.92	78.53	58.02	41.85

Table 5k. The evaporative weight of MIBK by temperature and time

	Unit : g				
Temperature	N-Temp.	50°C	60°C	70°C	80°C
Time					
initial weight	100	100	100	100	100
1 hour	99.31	98.34	97.42	96.81	96.34
2 hour	98.73	96.63	94.81	93.54	92.53
3 hour	98.01	94.81	92.13	90.26	88.72
4 hour	97.23	93.40	89.42	86.84	84.84
5 hour	96.52	91.37	86.84	83.43	81.05
6 hour	95.71	89.66	84.15	80.12	77.16
7 hour	94.94	87.85	81.46	76.81	73.21
8 hour	94.25	86.02	78.65	73.63	69.44
A-day	82.62	58.01	35.87	20.85	08.23

Table 5L. The evaporative weight of MC by temperature and time

	Unit : g				
Temperature	N-Temp.	50°C	60°C	70°C	80°C
Time					
initial weight	100	100	100	100	100
1 hour	97.49	84.80	78.02	70.02	59.88
2 hour	94.92	69.59	56.03	40.03	19.76
3 hour	92.36	54.36	34.05	10.12	00.00
4 hour	89.74	39.04	12.04	00.00	
5 hour	87.21	23.76	00.00		
6 hour	84.63	08.51			
7 hour	82.06	00.00			
8 hour	79.48				
A-day	38.55				

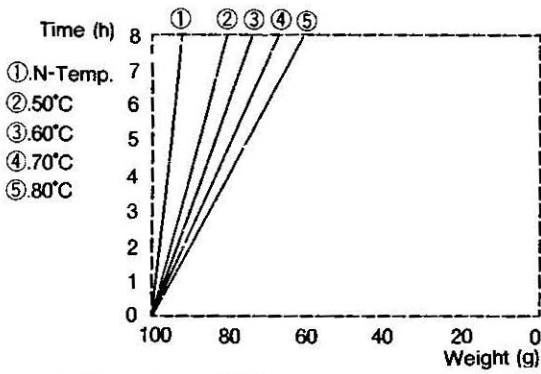


Fig. 1. The solpe of Toluene by evaporative weight and time

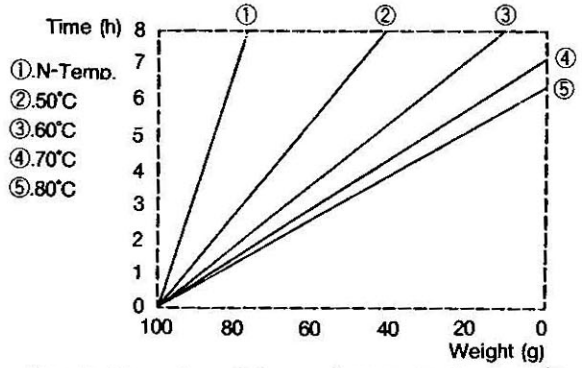


Fig. 4. The solpe of Aceton by evaporative weight and time

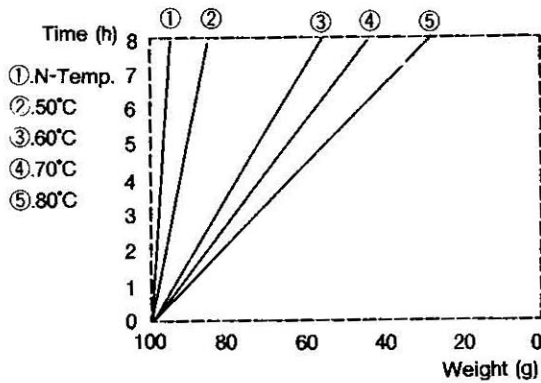


Fig. 2. The solpe of MEK by evaporative weight and time

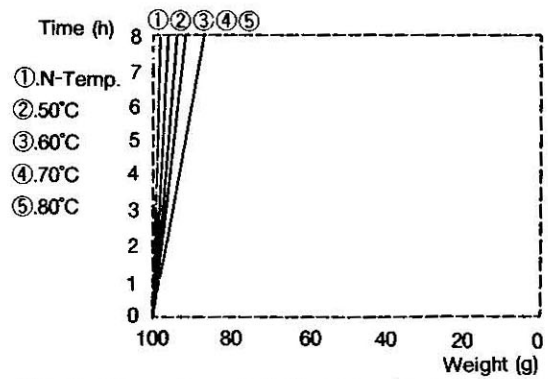


Fig. 5. The solpe of C-Hexanon by evaporative weight and time

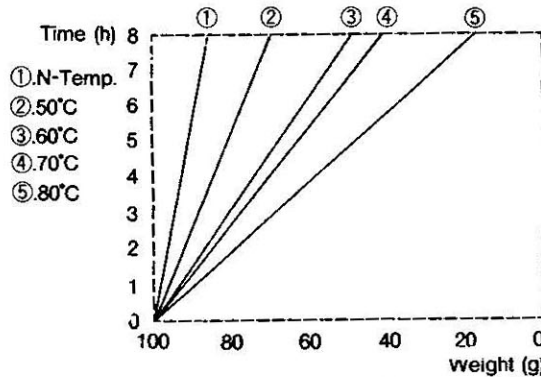


Fig. 3. The solpe of C-Hexane by evaporative weight and time

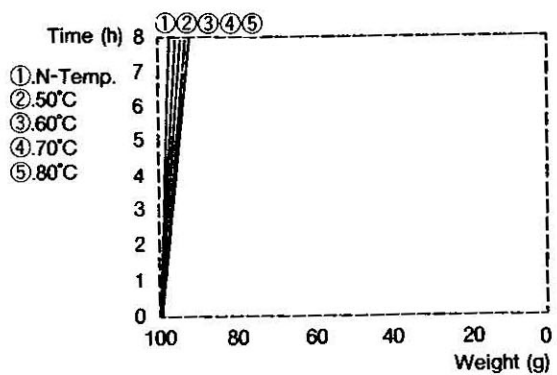


Fig. 6. The solpe of DMF by evaporative weight and time

80°C에서는 MC와 Aceton이 가장 많이 비산되고 DMF와 N-Hexane이 가장 적게 비산되었다.

IV. 고 찰

신발제조업체의 산업장에서 사용되는 접착제는 합성고무에 경화제 즉 유기용제를 사용하여 만들

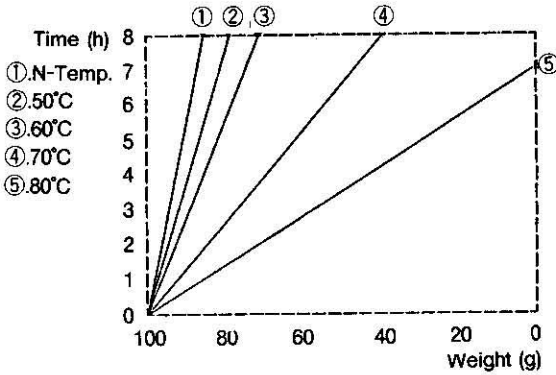


Fig. 7. The solpe of MCP by evaporative weight and time

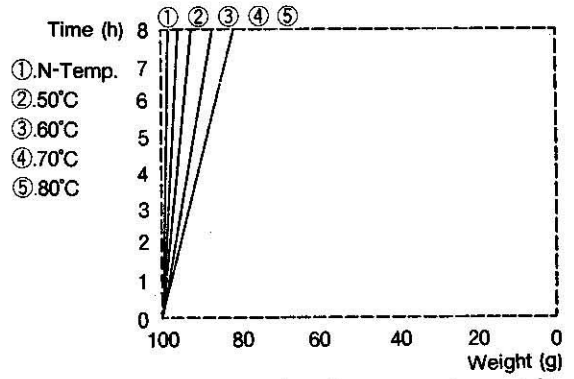


Fig. 10. The solpe of Xylene by evaporative weight and time

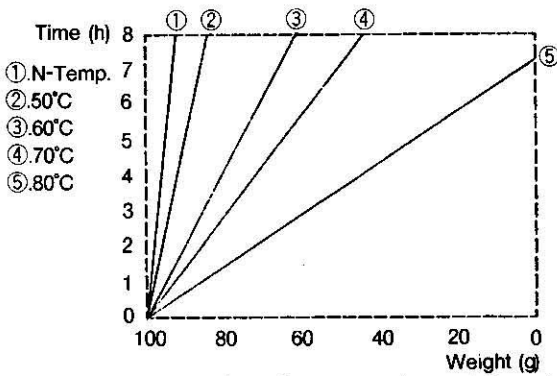


Fig. 8. The solpe of EA by evaporative weight and time

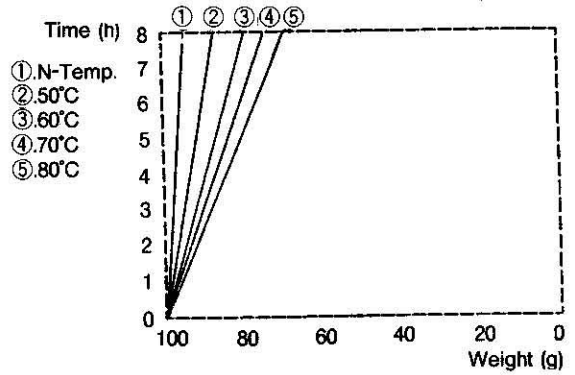


Fig. 11. The solpe of MIBK by evaporative weight and time

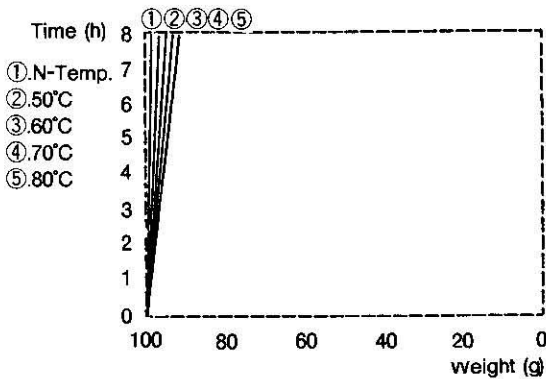


Fig. 9. The solpe of N-Hexane by evaporative weight and time

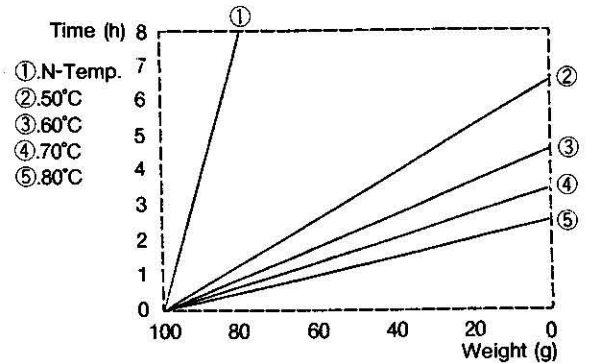


Fig. 12. The solpe of MC by evaporative weight and time

게 되는데 여기에 단일성분의 유기용제는 거의 없고 상당히 많은 종류의 복합유기용제가 포함되어 있다²¹⁾(노동부;1096).

접착제를 크게 나누어 보면 합성접착제와 천연 접착제로 분류되며, 작용별로 구분하면 화학반응

형 접착제, 에폭수지 접착제, 용제증발형 접착제, 솔벤트 시멘트접착제, 열용제형 접착제 등이 있으며, 에폭수지 접착제에는 열용제형 내지 반응성 경화제가 함유된 것을 사용하고 있다

본 보사의 신발제조업체에서 사용되는 접착제

Table 6. The solpe value of solvents as evaporitive weight and time

Solvents	Tem	N.Temp.	Unit : g			
			50°C	60°C	70°C	80°C
Toluene		0.84	2.42	3.66	3.98	4.81
MEK		0.65	1.84	5.58	6.99	8.96
C-Hexane		1.82	3.85	6.30	7.24	10.36
N-Hexane		0.20	0.5	0.75	0.81	0.99
Aceton		3.0	7.31	11.16	13.85	15.91
C-Hexanon		0.06	0.28	0.60	0.82	1.68
DMF		0.46	0.57	0.68	0.83	0.93
MCP		1.92	2.57	3.61	7.56	41.21
EA		0.92	2.01	4.88	7.01	11.97
Xylene		0.17	0.30	0.90	1.75	2.20
MIBK		0.72	1.75	2.67	3.30	3.82
MC		2.57	15.23	21.99	29.96	40.12

의 경우 합성고무에 Toluene, MEK, N-Hexane, C-Hexane, C-Hexanon, DMF, MCP, EA; Aceton 등의 유기용제로 용해시켜 만든 용제증발형 접착제를 사용하고 있으며²¹⁾(정규철;1966), 이와 같은 접착제를 사용할 때 접착제의 경화제에 불순물이 많이 함유된 유기용제는 용제 증발 속도가 느려 작업시간이 지연되고 접착력이 떨어지므로 이것을 방지하기 위하여 제화공정에는 반드시 건조라인에 50~60°C의 열을 가하므로서 증발속도가 느린 Xylene이나 MIBK, DMF와 같은 유기용제가 함유되어도 쉽게 증발이 되어 작업시간을 단축시키고 접착력을 강하게 만드는 것을 알 수 있다.

그러나 신발 제조업체에서 사용되는 접착제에 실제로 표 3과 같이 Xylene과 MIBK가 사용되지 않은 것으로 확인되었으나 작업공정상 접착제의 용도를 뚫게하여 작업이 용이하게 될 수 있도록 신발제조 산업장에서 공업용 Toluene나 MBK를 사용함으로써 불순물도 이들 용제가 함유될 수 있지만 그 비산농도는 매우 미량인 것으로 사료된다²²⁾(이세훈;1986).

신발제조 산업장의 제화공정에는 접착제에 사용되는 고무 성질에 따라 P.U System과 C.R. System으로 구분하고 있는데 P.U System은 폴리에스테르 또는 폴리에트르와 이소시아네트와의 반응에 의해 얻어지는 고무상 탄성체를 총칭하여

우레탄고무라 하며²⁴⁾(고무학회;1988), 우레탄고무는 원료로 사용되는 폴리에스테르 또는 폴리에트르의 종류, 디이소시아네이트의 종류 더우기 반응조건과 가교방법에 의해 변화를 일으키는 고무인바 제품의 종류와 물성도 종류별로 다양하다.

우레탄고무는 종류가 다양하므로 대별하여 폴리에스테르형(A.U)과 폴리에트르형(E.U)으로 분류되기도 하나 제조법에 의한 Prepolymer형과 One-sheet형으로 가공면에서는 주입성형과 Milla-ble형 및 열가역 성형으로 구분된다.

또한 P.U System의 특성이 기계적 성질, 내마모성, 인장강도 등이 우수하며, 고무상탄성을 잃지 않고도 고경도를 유지하는 특수한 탄성체로서 내노화성, 내오존성, 내유성, 내용제성도 좋은 효과를 보이나 내열성은 그렇게 좋지 않다. 고하중을 받을 경우 90°C~130°C에서 곧 소성유동 상태이며, 150°C~200°C에서는 용융된다.

이 고무의 단점은 내수성, 내현성이 나빠 특히 폴리에스테르형은 가수분해를 잘 일으키는 것으로 알려져 있다. C.R System은 제조 역사가 상당히 오래되어 1931년에는 이미 미국의 듀폰사가 듀프렌이라는 상품명으로 발매되었으나, 그후 다시 네오프렌으로 명칭을 바꾸었다. C.R은 일반 합성 고무가 아니고 특수성질을 발휘하는 합성고무이다.

용도도 전선용, 접착제용, 건설용 등으로 구분되며, 종류도 22종류의 고형탄성체와 약 13종류의 라텍스가 시판되고 있다.

C.R의 특성은 내후성, 내오존성 내열노화성이 우수하며, 내유성과 내약품성도 좋고 난연성이 특수하며 접착력이 강력하다. 한편 결점으로는 원료와 탄성체 특히 G형은 저장 안전성이 좋지 않으며, 가항물은 햇빛에 변색하기 때문에 명색 배합물을 얻기가 곤란하다. 또 분자중에 염소가 발생하므로 전기절연성이 떨어지는 것으로 알려져 있다.

본 조사에서 신발제조업체의 접착제에 사용되는 유기용제는 표 2와 같이 Tolune과 MEK가 80.18% 이상을 차지하는 것으로 나타나고 있으나 작업 공정별로 제품의 특성을 보완하기 위하여 3~6종류의 용기용제를 사용함으로써 복합유기용제에 의한 상승작용 또는 상가작용이 고려되고 있다.

유기용제의 허용농도는 단일물질로 작업장이 오염되어 있을 때에는 단일 물질의 허용농도로 폭로정도를 평가할 수 있으나 2개 이상의 유사한 피해를 주는 유기용제가 작업환경내에서 비산될 경우 인체의 피해는 복합유기용제에 의한 상가작용이 나타날 수 있어 복합유기용제의 평가방법에 의한 Cn/Tn이 1을 초과한 경우 근로자에게 피해를 가중시키는 것으로 평가된다.

1985년 국립노동과학연구소 조사보고에 의하면 신발제조업 사업장의 경우 Cn/Tn의 값이 허용기준치 1을 초과하는 것으로 나타났으며²⁵⁾(노동부; 1985), 1984년 노동부 조사에 의하면 Cn/Tn의 값이 허용기준치 1을 초과하는 사업장과 허용기준치에 미달되는 산업장에서 작업하는 근로자들의 혈액조건은 허용기준치를 초과하는 사업장 근로자들에 비하여 유의한 차이를 보이는 것으로 보고하였다²⁶⁾(노동부; 1984). 1977년 Funes등은²⁷⁾(Funes Cravioto F, et al.; 1977) 여러 종류의 유기용제가 혼합된 환경에 폭로되면 말초혈액 임파구에 SCE가 증가되었음을 보고하였고, 1990년 김돈균 등의²⁸⁾(김돈균; 1990) 조사에서도 신발제조업 산업장의 유기용제 취급 근로자들이 대조군에 비하여 SCE의 발현빈도가 높았다.

이는 Toluene, MEK, C-Hexane, C-Hexanon, N-Hexane, MCP, DMF, Aceton, EA 등 여러 종류의 유기용제가 동시에 사용되고 있기 때문에 인체유해 영향도움을 알 수 있다^{29,30,31,32,33,34)}(Gerarde HW; 1967, Benignus VA; 1981, Ikeda M; 1969, Santran R, Dodson VN; 1966, Wilson RH; 1943, 한국산업안전공단; 1989).

한편 접착제에 의한 작업환경 오염 실태를 비교해 볼 때 산업체의 보건관리 규모에 따라 상이한 차이를 보이고 있으나, 대체로 환경오염방지에 대하여 미흡한 실정이다. 이는 신발제조업체에 있어 제화공정이나 준비부서의 일부만 국소배기 장치를 설치하여 유기용제의 증발 확산을 억제하고 있지만, 그 포집효율은 미흡한 실정이므로 유기용제가 발생하는 단위작업 장소보다는 작업공간전체에 산재한 복합유기용제는 여러 종류가 혼합되어 있어 상가작용 또는 상승작용에 의하여 작업환경을 더욱 열악하게 만들거나 작업자들의 건강에 유해한 영향을 미칠 수 있으므로 신발제조업체의 작업환경 관리는 국소배기장치에 의존하는 것보다 전체환기를 병행함으로써 쾌적한 작업환경이 유지될 것으로 사료되며³⁵⁾(한국산업안전공단; 1989), Table 5에서 나타난 것처럼 온도가 높을수록 비산량도 비례적으로 비산되고 있으며, 인제대학교 산업의학연구소에서 실시한 작업환경 측정 결과표를 인용하더라도 동절기보다 온도가 높은 하절기에 유기용제의 발생농도가 높은 것으로 나타났다.

그리고 접착제에 함유된 복합유기용제중 MCP는 허용농도가 산정되어 있지 않아 작업환경 관리 및 건강장해를 예방하기 위한 관리 기준이 미흡한 실정이므로 MCP에 대한 허용농도가 정해져야 될 것으로 사료되며, 또한 신발제조업 산업장은 단일물질에 의한 폭로 보다는 복합유기용제에 의한 상승 또는 상가 작용을 고려하여 쾌적한 작업환경 관리 및 근로자 건강 관리가 이루어져야 될 것으로 사료된다.

V. 결 론

저자는 신발제조업체의 산업장에서 사용되는

접착제에 함유된 유기용제의 성분을 조사하여 작업환경 관리에 일조가 되게 함은 물론 이에 중사하는 근로자들의 건강증진에 기여할 기초자료를 제공하고자 1990년 3월부터 9월까지 약 7개월간 접착제 55품목을 대상으로 가스크로마트그래프 분석법으로 조사한 결과 선처리공정 부품작업공정(재봉, 합포, 준비) 제화공정(C.R System, P.U System)에 유기용제 Toluene, MEK, C-Hexane, N-Hexane, C-Hexanone, MCP, DMF, EA, Acetone이 함유되어 있었으며, 이중 Toluene, MBK가 전체작업 공정중 89.18% 이상을 차지하는 것으로 나타났다.

또한 무게분석법에 의하여 9종류의 유기용제와 Xylene, MIBK, MC를 시간과 온도에 따라 비산시켜 그 잔류량을 정량한 결과 표준온도에서 Acetone, MC, MCP, C-Hexane, EA, Toluene, MIBK, MEK, DMF, N-Hexane, Xylene, C-Hexanone 순으로 비산되었으며, Acetone과 C-Hexane, MCP는 접착제에 함유된 유기용제의 양만으로 인체에 대한 영향의 중요도를 판단하는 것은 바람직하지 못할 것으로 사료된다.

따라서 신발제조업체의 산업장에 있어서 유기용제 폭로는 단일 물질에 의한 것 보다는 복합유기용제 폭로에 의한 상승 또는 상가작용을 고려하여 각 공정마다 이들 유기용제에 대한 전반적인 작업환경 측정이 실시되어야 하며, 발산원을 중심으로 설치된 국소배기 장치보다 전체환기와 국소배기 장치를 병행하여 시설을 설치해야 될 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. ACGIH.: *American conferance of governmentall industrial hygienists documentation of the threshold limit values and biological exposure indices. 5th ed, cincinnati ohio, ACGIH, 1989.*
2. ACGIH.: *Threshold limit values for chemical substance in the work environment adopted by ACGIH 1986-1987. cincinnate. 1986.*
3. Andrews LS, Lee EW.: *Effect of toluene on the metabolism, dispositio and hematopoietic toxicity of 14C-benzene, Biochem. Pharm. 1977; 26: pp 293-300.*

4. Benignus VA.: *Health effects of toluene. Review Neurotoxicology 1981; 2: pp 567-588.*
5. Funeus Cravioto F, et al.: *chromosome aberrations and sister chromatid exchange in workers in chemical laboratories and arototyping factory and in children of women laboratory workers. Lancet 1977; 11: pp 322-325.*
6. Gerarde HW.: *The aromatic hydrocarbon cited from industrial hygiune and toxicology. Patty FA, 1967.*
7. Julian B, Olishifski.: *Fundamenatals of industrial hygiene. antional safety conucil, 1982.*
8. "MK # adhesives" catalogue of Myung Kwang Chemical Co. 1990.
9. Santran R, Dodson VN.: *p 275, Eng J Med 1966.*
10. Wilson RH.: *Toluene poisoning. JAMA 1943; 123: pp 1106-1108.*
11. Winchester R.: *Solvent effects on workers in the paint adhesive and painting industries. Ann occup Hyg 1986; 30 (2): 307-371.*
12. Ikeda M, Ohtsujii H.: *Hippuric acid, phenol and trichloroacetio acid levels in urine of japaneses subjects with no known expose to organic solvents. Brit J Ind Med 1969; 26: pp 162-164.* 13. 고무학회: *고무의 기술. 고무학회지 198, pp 44-45, pp 55-56.*
14. 김광종: *산업위생관리. pp 507-514, 신광출판사, 1989.* 15. 김돈균: *유기용제 취급근로자들의, 요증대사물질과 말초임파구 자매염색체 교환 발현빈도에 관한 조사연구. 대한산업의학학회지 1990, 2(1): pp 75-83.*
16. 김정만: *유기용제 작업장의 환경관리. 한국의 산업의학 1983, 22(1): pp 2-18.*
17. 김준연: *부산지역 제조업부문 산업장의 작업환경 실태에 관한 조사연구. 예방의학회지 1978, 14(1): pp 97-110.*
18. 노동과학연구소: *유해물질 측정방법 및 분석연구. pp 3-22, 노동과학연구소, 1986.*
19. 노동부: *근로자 특수건강진단 방법 및 인정기준 설정에 관한 연구. 노동부, 1989.*
20. 노동부: *복합유기용제의 작업환경 공기중 농도와 건강장해에 관한 조사연구. 연보-20호(84-9호), 국립노동 과학연구소, 1984.*
21. 노동부: *사업장유해환경 실태조사-접착제 사용사업장. 연보-36호(85-6호), 국립노동과학연구소, 1985.*
22. 노동부: *산업안전보건법. 노동부, 1990.*
22. 노동부: *유해물질의 허용농도 및 작업환경측정 방법. 노동부고시 제88-69호, 제88-70호, 노동부, 1989.*
24. 노동부: *유해화학물질, 작업환경 표준측정과*

- 분석 자료 44(89-3호), pp 143-306, 국립노동과학연구소, 1988.
24. 노동부 : 유해작업환경세미나. pp 58-60, 국립노동과학연구소, 1986.
 26. 대한산업보건협회 : 특수건강진단연보. 대한산업보건협회, 1989.
 27. 박희련 : 실내 작업장에서 유기용제 증기가 생리적 인자들에 미치는 영향. 부산대학교 환경대학원 석사학위청구논문, 1989.
 28. 이정열 : 신발제조업 사업장의 복합유기용제 농도. 인제대학교 보건대학원 석사학위청구논문, 1989.
 29. 이상택 : 일부 공업단지내 산업장의 작업환경 실태조사. 고려의대지 1977, 14(1) : pp 160-170.
 30. 이세훈 : 톨루엔의 독성과 생물학적 모니터링. 한국의 산업의학 1986, 25(4) : pp 115-119.
 31. 일본산업위생학회 : 환리농도. 산업의학 1988, 30 : pp 311-317.
 32. 정규철 : 유기용제의 독성. 한국의 산업의학 1966, 5(3) : pp 2-4.
 33. 한국산업안전공단. 유기용제의 유해성과 직업병 예방대책. 보건 89-111-2, p 17, 한국산업안전공단, 1989.
 34. 한국산업안전공단 : 유기용제 중독의 발생기전과 건강장해. pp. 5-15, 한국산업안전공단, 1989.
 35. 한국산업안전공단 : 유기용제 취급작업장의 작업환경 개선대책. pp. 19-34, 한국산업안전공단, 1989.