

# 의류밴드용 Thermoplastic Polyurethane 필름의 물성분석

박준호, 전병대

한국생산기술연구원

## 1. 서 론

탄성체는 크게 열경화성 탄성체(thermosetting elastomer)와 열가소성 탄성체(thermoplastic elastomer)로 분류할 수 있다. 이러한 탄성체들 가운데 대표적인 소재로 반복하여 재사용이 가능하여 경제적인 소재이며 환경친화적인 소재인 열가소성 폴리우레탄에 대한 관심이 높아져 왔고 그에 따른 연구도 활발히 진행되어 왔다. 이러한 열가소성 폴리우레탄(TPU)은 가공의 용이성과 양호한 물리적·화학적 성질 때문에 섬유용 소재에서 엔지니어링 플라스틱에 이르기까지 광범위한 산업용 소재로의 개발을 통하여 사용량이 지속적으로 증가를 보이고 있다.

한편, 의류용 소재의 고급화 추세에 따라 각종 부자재들에 대해 외관의 화려함을 추구하고 동시에 각종 기능성과 우수한 물성을 부여하는 제품들이 많이 개발되고 있다. 이러한 소재들 가운데 의류용 밴드로 쓰이는 재료는 우리들이 흔히 알고 있는 고무밴드에서 고무와 섬유를 상호보완하게 만든 밴드를 거쳐 최근에는 TPU를 이용한 아주 얇으면서도 우수한 물성, 특히 뛰어난 탄성과 반영구적인 탄성회복률을 가진 밴드가 제품화되어 시판되고 있다. 본 연구에서는 의류부자재로 쓰이는 밴드를 TPU를 이용하여 개발하는 초기 단계로서 물성을 분석하여 기존의 밴드에 비하여 두께부분에서 훨씬 더 얇으면서도 우수한 탄성을 발현하고 작업성의 향상도 기대하고자 한다.

## 2. 실 험

### 2.1 시약 및 재료

필름제조를 위한 원료칩은 이미 TPU로 합성된 원료를 사용하였으며 제조회사로는 SK Chemical의 Skythane이라는 상품명을 가진 수지중 필름성형용 X 585를 사용하였으며 다른 하나로는 JXTE 270(275-10MS)를 사용하였다. 첨가제로는 PC M/B를 첨가하였으며 마지막 권취과정을 원활하게 하고 필름이 서로 달라붙는 현상을 방지하기 위하여 윤활제를 첨가하였다.

## 2.2 필름의 제조

원료칩을 170 ~ 180 °C로 가열하여 용융체를 만들고 압출기를 통하여 압출된 용융체는 Filter를 거쳐 Gear Pump로 보낸후 계량에 의해 T-die로 보내어 졌다. T-die 압출기에서 성형된 Sheet상으로 압출된 용융체는 Casting 공정에서 냉각 고화되어 미연신 Sheet로 되었다. 이를 종방향(MD)으로 Roller 간의 속도차를 조절하여 170 ~ 180 °C에서 3배 내외로 연신을 한 후 다시 냉각시키고 횡방향(TD)으로 양끝을 Clip에 물려 Tenter로 보내어 145 ~ 150 °C에서 3.5배 내외의 연신비로 연신하여 필름을 제조하였다.

## 2.3 열적성질

제조된 필름의 열적성질을 알아보기 위해 DSC(DSC 2010, TA Instruments Inc. USA)를 이용한 열분석을 실시하였다. 질소기류하에 -60 °C에서 승온속도는 10 °C/min으로 하여 200 °C까지 승온하였다.

## 2.4 기계적성질

제조된 필름의 기계적성질을 알아보기 위하여 UTM(Instron 4400 series, INSTRON, USA)이용하여 인장강도, 연신율을 측정하였다. 시편의 크기는 기존의 필름과 비교하기 위하여 동일한 size인 6.4×50 mm로 하였으며 정속신장법에 의해 50mm/min의 속도로 측정하였다.

## 2.5 <sup>1</sup>H-NMR 분석

필름의 탄성에 중요한 역할을 하는 soft domain의 함량을 알아보기 위하여 <sup>1</sup>H-NMR(ARX300, BRUKER, Germany)를 이용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

T-die 압출기를 통하여 두께가 0.1 ~ 0.25 mm이고 폭은 1500 mm인 필름을 roll 상태로 권취하여 생산하였다. 생산된 필름의 기초물성을 측정하고 이 중에서 기존 수입밴드의 물성과 비교한 후 가장 가까운 물성을 지닌 샘플을 선택하였다. 먼저 밴드로서 요구되는 기초물성으로는 신장율에 따른 인장강도와 탄성회복률을 들 수 있다. TPU 밴드가 기존의 의류용 밴드와 가장 뚜렷한 차이를 보이는 것은 얇은 두께에서도 우수한 탄성회복률을 보인다는 것

이다.

현재 수입되어 사용되고 있는 밴드는 기존의 밴드류를 대체하여 의류의 수명이 끝날 때까지 변치 않는 탄력성과 안정성 그리고 제조의 편의성을 지녀 제조기업이나 사용자 모두에게 상당한 이점을 가져다 줄 수 있다. 특히 밴드의 두께는 기존의 밴드와는 비교가 되지않는 이점을 가져 각종 패션의 소재로 다양하게 사용되고 있으며 그 사용량이 해마다 증가하고 있는 추세이다.

Fig 1.은 수입밴드의 인장강도를 Fig 2.은 개발샘플의 인장강도를 측정한 결과를 나타낸 그래프이다. 그래프에서 보는 바와 같이 Soft Segment(SS)로 이루어진 Soft Domain이 응력 방향으로 무배향상태에서 펼쳐진 사슬형태로 배향하면서 변형이 일어나는 것을 볼 수 있는데 이는 외부에서 작용하는 힘에 의해 바로 인장강도가 증가하지 않고 이를 탄성에너지로 저장하면서 신장되는 것을 뜻하며 외부의 힘이 제거될 때 엔트로피 효과에 의해 다시 복원되는 성질을 지니게 된다. 300 % 신장시 수입샘플은  $1.10 \text{ kgf/mm}^2$ 의 인장강도를 가졌으나 개발샘플은  $1.08 \text{ kgf/mm}^2$ 의 다소 약한 인장강도를 가진 것으로 나타났다.

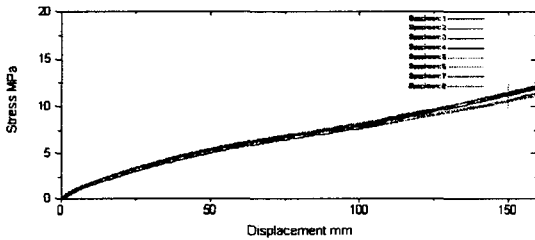


Fig 1. Tensile strength of imported band

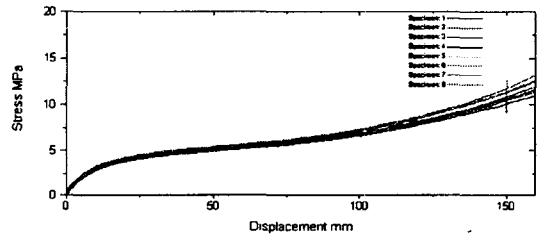


Fig 2. Tensile strength of developed band

의류용 밴드로서 중요시되는 탄성회복률은 수입샘플이 더 우수한 것으로 나타났으며 그 비교한 결과, 300% 신장시 수입샘플의 경우 영구변형률이 5%, 즉 탄성회복률이 95%에 이르렀으나 개발샘플은 탄성회복률이 88%정도로 나타났다. 이는 TPU 분자내에 형성되는 Hard Segment(HS)와 Soft Segment(SS)의 형성과 관련하여 설명할 수 있을 것이다.

수입샘플과 제조샘플의 열적거동은 DSC를 이용하여 측정하였으며 이들의 DSC thermograms을 Fig 3.에 나타내었다. 통상 TPU의 유리전이온도는  $-70 \sim -20 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 나타난다고 보고되었으나 이들의 DSC scans에 있어 유리전이온도  $T_g$ 의 측정은 기기상의 한계로 명확하게 측정하기는 어려웠다. 그러나 양쪽 샘플 모두에서 브로드한 흡열 피크를 확인할 수 있었다. 일반적으로 SS의 분자량이 클수록 SS의  $T_g$ 는 낮아지며 Hard Segment(HD)의 상대적 함량이 낮아져 이상적인 상분리 구조를 이루지 못하는 혼합된 구조를 나타내게

되며 이러한 이유로 Soft Domain 내에 Hard Segment가 불규칙적으로 분포하며 브로드한 흡열피크를 나타내게 되는 것이다.

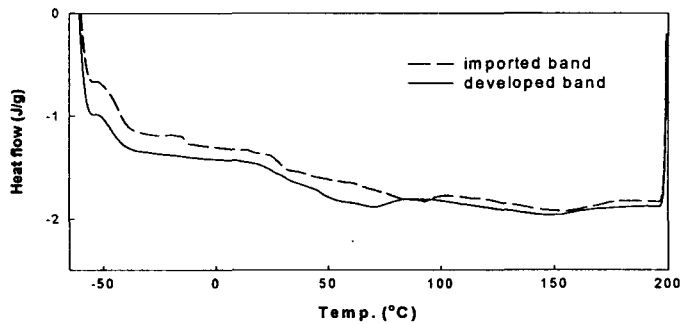


Fig 3. DSC thermograms for imported band and developed band

일반적으로 폴리우레탄은 HS를 형성하는 isocyanate 및 활성수소를 갖는 저분자 diol(또는 diamine)과 SS로는 hydroxy terminated ether 또는 ester polyol이 사용된다. 각 샘플이 어떠한 원료를 사용하여 제조되었는지를 알아보기 위하여  $^1\text{H-NMR}$  분석을 실시하여 그 결과를 Fig 4.와 Fig 5.에 나타내었다. 분석결과 두 샘플 모두 isocyanate로는 Methylene bis(4,4'-diphenyl diisocyanate)를 사용하였고 사슬연장제로는 1,4-butanediol를 사용하였으며 양쪽샘플에 있어서 isocyanate와 diol의 몰비는 같다는 것을 알 수 있었다. 사용된 polyol이 ester type의 polyol인 것을 확인할 수 있었지만 정확하게 어떠한 polyol인지는 본 분석만으로는 알아내는데 다소 어려운 점이 있었다.

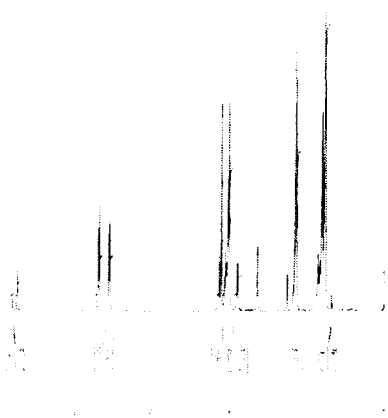


Fig 4.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of imported band

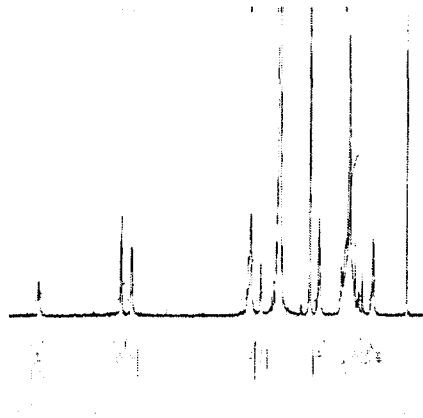


Fig 5.  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of developed band

#### 4. 결 론

탄성과 탄성회복률이 뛰어나면서도 얇은 TPU 밴드를 개발하여 수입품을 대체하고자 실험한 결과, 대략 0.1 mm 정도의 얇은 두께를 가진 필름을 제조하고 이를 slitter를 이용하여 원하는 폭으로 절단한 후 밴드형태로 만들 수 있었다.

제조된 필름의 물성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다. 필름을 밴드형태로 만들어 인장강도를 측정하였으며 수입품과 비슷한 수치의 인장강도를 가지는 것을 알 수 있었다. 또 DSC 열분석을 실시한 결과  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이하의 SS  $T_g$ 와 사용온도보다 높은 HS  $T_m$ 를 확인할 수 있어 탄성체로서의 역할을 충분히 기대할 수 있었다. 다만 사용된 polyol의 종류를 아직까지 명확하게 밝혀내지 못하여 탄성회복률이 수입품에 미치지 못하였다. 이는 추후 계속되는 연구를 통해 개선해 나가면 가능하리라 생각된다.

#### 참고문헌

1. 이태연, 이한섭, 서승원, 폴리우레탄 열가소성 탄성체의 내부구조 이해, *고분자과학과 기술*, **10**, 597-611(1999).
2. P.N. Lan, S. Corneillie, E. Schacht, M. Davies and A. Shard, Synthesis and characterization of segmented polyurethanes based on amphiphilic polyether diols, *Biomaterials*, **17**, 2275-2279(1996).
3. Tzong-Liu Wang and Fang-Jung Huang, Preparation and characterization of novel thermoplastic elastomers by step/chain transformation polymerization, *Polymer*, **41**, 5222, 5226(2000)
4. Tsai-Fa Hsu and Yu-Der Lee, Properties of thermoplastic polyurethane elastomers containing liquid crystalline chain extender (I) synthesis and properties of hard segments, *Polymer*, **40**, 580(1999)