

〈研究論文(學術)〉

수성 폴리우레탄의 합성과 부직포 결합제로의 응용

김 병 규 · 김 상 준

부산대학교 고분자공학과
(1993년 8월 6일 접수)

Synthesis and Binder Application of Aqueous Polyurethanes to Nonwoven Fabrics

B. K. Kim and S. J. Kim

Dept. of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea
(Received August 6, 1993.)

Abstract—Aqueous polyurethanes(APU) were prepared from polypropylene glycol(PPG), dimethylol propionic acid(DMPA), and isophoron diisocyanate(IPDI) following a prepolymer mixing process. APUs were applied as binder for nonwoven fabrics processing. APU treated nonwoven fabrics generally showed better tear and tensile strength as compared with the untreated ones. In addition, depending on the soft segment length and crosslinking density of the PU, tear strength of APU treated fabrics was favorably compared with solvent type treated one. Similar results were obtained with microfiber nonwoven fabrics, however, the effect was less significant.

1. 서 론

부직포의 기계물성은 보통 filament의 기계물성과 filament간의 물리적 결합, 그리고 binder의 물성에 의해 좌우된다.¹⁾ 통상 film 형성이 가능한 고분자는 binder로 사용이 가능하며 emulsion type 및 용액형이 널리 사용되고 있으나 그 중 vinyl계 polymer latex가 가장 널리 사용되고 있다.^{2~4)}

본 연구에서는 최근 급격한 수요의 증가를 보이고 있는 합성피혁용 부직포에 본 연구실에서 제조한 수성 PU의 응용을 시도하였다.^{5,6)} 합성피혁을 크게 분류하면 PVC계, Nylon계, PU계로 나눌수 있으나 통상의 합성피혁은 PU leather라고 할만큼 PU계가 주종을 이루고 있다. 합성피혁의 구조를 살펴보면 흔히 기포지라 불리우는 직포나 부직포를 PU 등의 고분자 binder로 가공한 후 그 표면을 buffing 처리하거나 혹은 다시 PU 등의 고분자 수

지로 얇게 도포한 구조를 가지고 있기 때문에 기포지의 일차가공이 합성피혁의 물성을 좌우한다 해도 과언이 아니다. 통상 부직포의 가공은 습식 공정으로 한다. 즉, 부직포를 유성 binder에 함침시킨후 물을 통과하여 응고시킨 다음 수세조에서 잔류용제를 완전히 제거한 후 건조시키는 비교적 복잡한 공정을 거친다.

이 습식공정에서 사용되는 유성 binder는 사용하는 유기용매의 독성, 수질오염, 그리고 공정의 복잡성 등 많은 문제가 제기되고 있는 실정이다. 따라서 기존의 유성 PU binder 대신 수성 PU를 사용할 경우, 작업환경개선은 물론 응고공정 및 세정공정의 배제로 비용절감 등의 이점이 있다. 본 실험에서는 기존의 유성 PU binder 대신 수성 PU를 사용하여 부직포 가공을 시도하였으며, 가공한 부직포의 기계물성을 유성 binder의 그것과 비교 검토하였다.

2. 실험

2.1 시약

본 실험에 사용한 시약처방은 Table 1과 같다. polypropylene glycol(PPG)은 평균분자량이 750, 1000 및 2000인 3종류를 사용하였으며, 80°C, 0.1mm Hg에서 기포발생이 없을 때까지 충분히 감압, 건조한 후 사용하였다. dimethylol propionic acid (DMPA) 및 isophoron diisocyanate(IPDI)는 시판 특급시약을 그대로 사용하였으며 triethyl amine (TEA) 및 triethylene tetramine(TETA)은 3 Å molecular sieve로 건조하여 사용하였다.

Table 1. Basic Formulations of PU(unit : g)

sample	PPG	DMPA	IPDI	TEA(ml)	TETA
PU-1 ^a	235.8	13.5	151.5	14.03	39.1
PU-2 ^b	272.0	13.5	134.0	14.03	20.4
PU-3 ^c	288.4	13.5	117.4	14.03	20.4
PU-4 ^d	302.1	13.5	110.4	14.03	13.84
PU-5 ^e	332.2	13.5	80.3	14.03	13.84
PU-6 ^f	339.9	13.5	76.0	14.03	10.5

H₂O : 975g, DMF : 75g

- a : Mn, PPG=750, Mn, pre=1500
- b : Mn, PPG=750, Mn, pre=3000
- c : Mn, PPG=1000, Mn, pre=3000
- d : Mn, PPG=1000, Mn, pre=4500
- e : Mn, PPG=2000, Mn, pre=4500
- f : Mn, PPG=2000, Mn, pre=6000

2.2 PU 합성 및 유화⁷⁻¹⁰⁾

500ml 4구 분리형 중합 반응조를 120°C의 건조기에서 충분히 건조시킨 후 건조된 polyol을 평량하여 넣는다. 이어서 반응조를 밀폐 고정시킨 후 80°C를 유지, 교반하면서 N₂가스를 불어 넣고 DBT(고형분 200ppm)와 N,N'-dimethylformamide(DMF)에 녹인 DMPA를 가한 후 30분간 혼합한다. 다음에 빠르게 교반하면서 IPDI를 투입한 후 교반속도를 150rpm으로 고정시키고, 80°C에서 반응시키면서 dibutylamine 역적정법으로 이론 NCO 값에 도달할 때까지 반응을 계속하여 prepolymer를 합성한다. prepolymer가 들어 있는 반응조를 60°C까지 냉각시킨 후 TEA와 DMF를 넣어 DMPA

를 40분간 중화시키고, prepolymer 용액 점도를 낮춘다. 격렬하게 교반시키면서 microtubing pump를 통해 물을 투입하고, 유화가 끝난 후 수상에서 TETA로써 쇠연장시켰다.

2.3 부직포 가공

2.3.1 유성 PU binder의 습식공정

두께 1.2mm을 일반부직포를 PU 용액에 완전히 적신 후 nip roll(간격1.2mm)을 통과시켜 함침량을 조절한 다음, 응고조에서 1시간 응고시킨 후 다시 세정조에서 2시간 동안 잔류용매(DMF)을 완전히 제거한 후 건조시켰다. 이때 PU의 pick-up율((가공후 무게-가공전 무게)/가공전 무게)은 34%였다.

2.3.2 수성 PU binder의 건식공정

두께 1.2mm의 일반부직포를 각각 15, 10, 5 wt%의 수성 PU용액에 완전히 적신후 nip roll(간격 1.2mm)을 통과시켜 함침량을 조절한 후 건조시켰다. 이때 PU의 pick-up율은 각각 고형분 15%에서 68%, 10%에서 54%, 5%에서 32%였으며, binder의 pick-up율은 PU의 농도를 변화시킴으로써 조절이 가능하였다.

2.3.3 물성측정

처리포의 인장시편을 제작, Tinius Olsen 만능시험기를 사용 실온에서 기계물성을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Figure 1에는 수성 PU로 처리한 부직포의 인열강도를 나타내었다. 참고로 유성 PU 처리포 및 미처리 부직포의 물성도 함께 비교하였다. 우선 5% 고형분 수성 PU로 처리한 경우에는 PU의 종류에 무관하게 인열강도의 증가가 거의 나타나지 않고 있다. 그러나 15% 고형분 PU로 처리했을 경우엔 거의 대부분 PU 처리포가 미처리포 보다 높은 인열강도를 보이고, 특히 PU 3 및 PU 4의 경우엔 유성과 대등하거나 유성 이상의 인열강도를 나타낸다. Table 1에 나타낸 바와 같이 grade number가 높을 수록 soft segment인 PPG의 분자량이 크거나, prepolymer 분자량이 증가하여 PU 전체로서

hard segment의 비율이 적어지고 가교밀도도 감소하게 된다. 특히 PU 3과 PU 4는 polyol의 분자량이 공히 1000이고, prepolymer 분자량이 각각 3000과 4500으로서 hard segment의 분율이나 가교 정도가 강도 향상면에서 어느정도 적절한 범위에 들어오는 것으로 보인다.

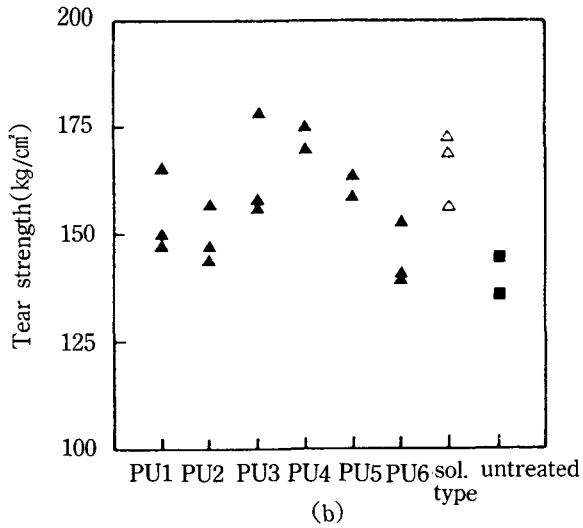
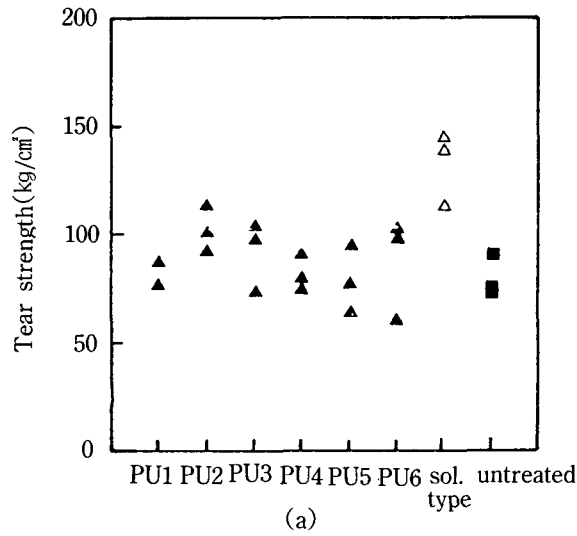


Figure 1. Tear strength of nonwoven fabrics vs. type of PU binder : a) 5% solid APU and b) 15% APU.

Figure 2에는 수성 PU로 처리한 부직포의 인장강도를 나타내었다. 인장강도와는 달리 5% 고형분 PU 처리로서도 부직포의 인장강도 증가를 가져올 수 있다. 고형분 함량이 15%로 증가함에

따라 인장강도가 증가하며 15% 고형분 PU 처리 시에는 PU 1~ PU 4가 유성에 대등한 인장강도를 나타내고 있다.

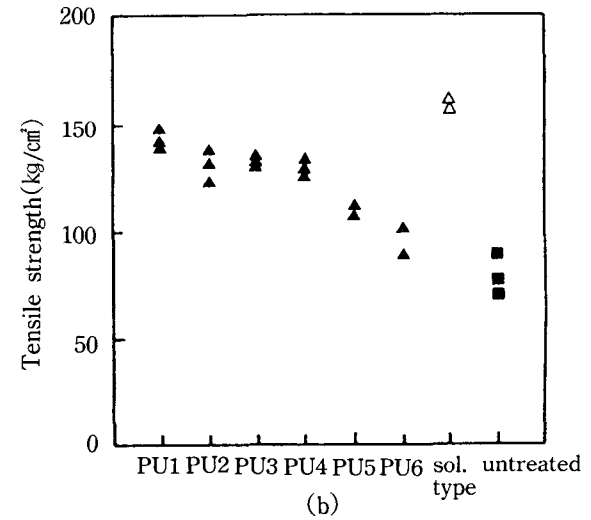
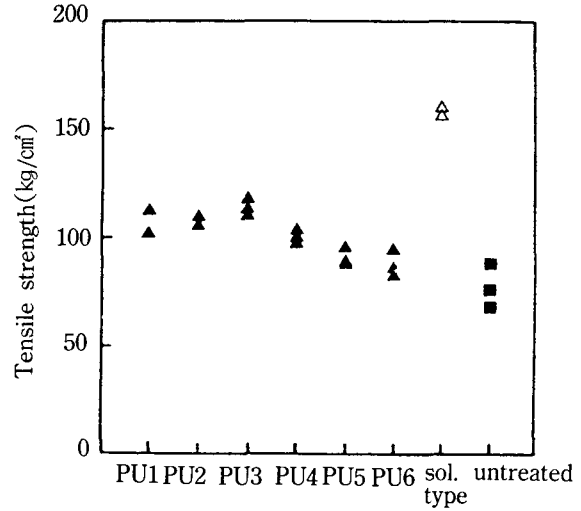


Figure 2. Tensile strength of nonwoven fabrics vs. type of PU binder : a) 5% solid APU and b) 15% APU.

Figure 3에는 수성 PU로 처리한 부직포의 신율을 나타내고 있다. 전고형분 범위에서 수성 PU 처리포의 신율이 유성 PU 처리포 이상임을 볼 수 있다. 수성 PU 처리포 중에서도 고형분 함량이 증가할 수록 파단신율이 다소 감소하는 경향을 보이거나 일률적이지는 않다.

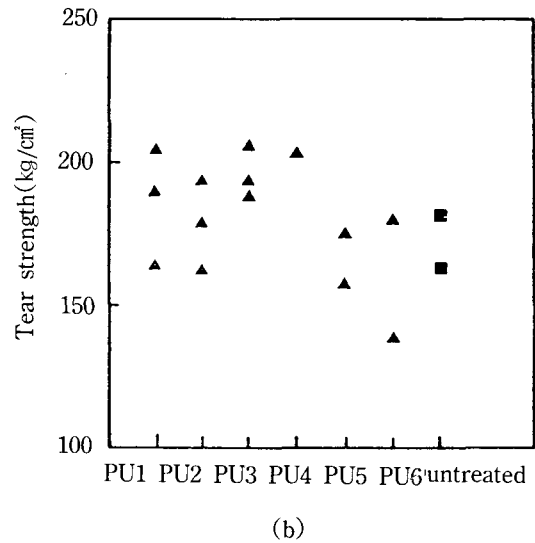
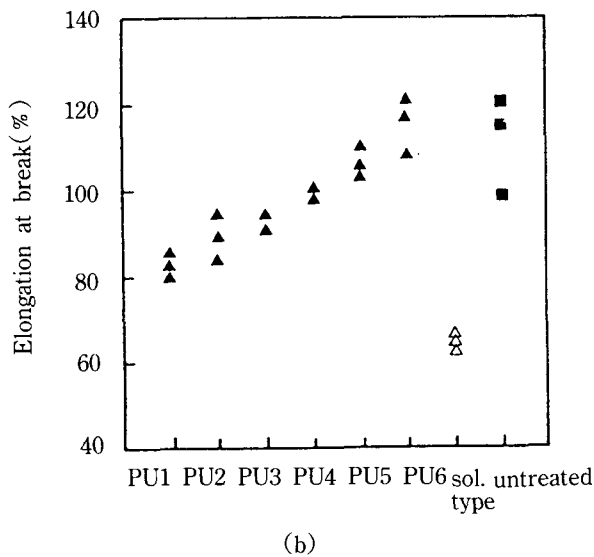
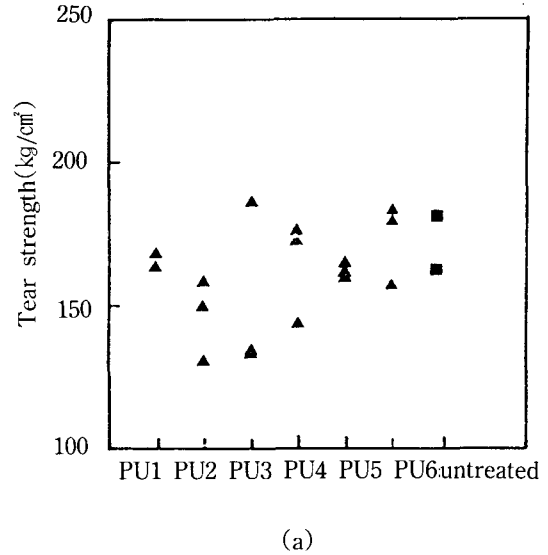
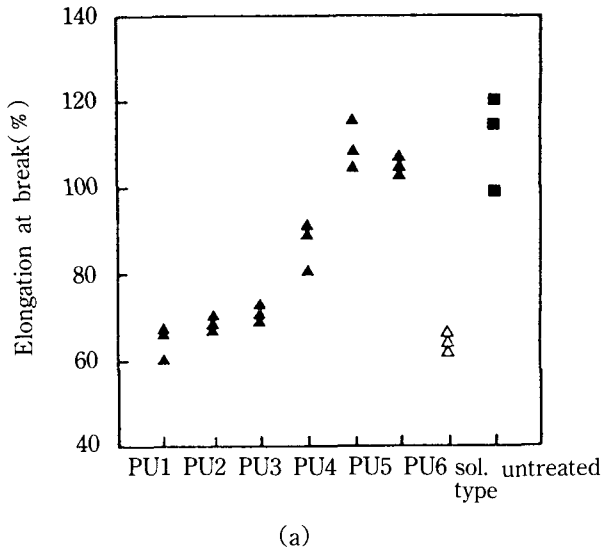


Figure 3. Elongation at break of nonwoven fabrics vs. type of PU binder : a) 5 % solid APU and b) 15% APU.

Figure 4. Tear strength of microfiber nonwoven fabrics vs. type of PU binder : a) 5% solid APU and b) 15% APU.

Figure 4 및 5에는 극세사 부직포에 대한 수성 PU 처리 결과를 나타내고 있다. 인열강도(Figure 4)는 5% 고형분 PU로 처리했을 때는 오히려 미처리포 이하가 되며, 15% 고형분 PU 처리시에는 일부 PU grade(Pu 1~PU 4) 처리포의 인열강도가 미처리포 이상으로 증가함을 볼 수 있다.

인장강도(Figure 5) 역시 인열강도와 유사한 경향을 보이거나 보강효과가 보다 낮은(10%) 고형분 함량에서 나타나고 있다. 특히 PU 1을 15% 고형분으로 처리했을 시의 처리포의 인장강도는 200 (kg/cm²) 정도로서 미처리포(125 kg/cm²)에 비해 현저한 증가를 보이고 있음을 알 수 있다.

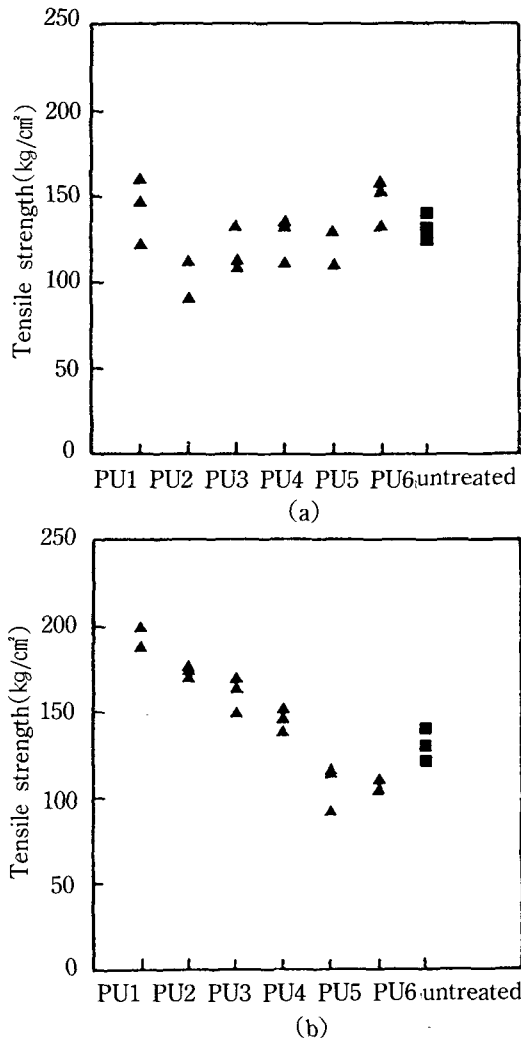


Figure 5. Tensile strength of microfiber nonwoven fabrics vs. type of PU binder : a) 5% solid APU and b) 15% APU.

과단신율(Figure 6)은 전반적으로 PU의 soft segment 함량이 증가할 수록 처리포의 신율이 증가하는 형태로 나타나고 있으며, PU 4~PU 6 grade로 처리한 부직포의 신율이 미처리포 이상이다. 부직포의 인장물성은 일차적으로 섬유소의 인장물성에 의해 좌우되는 것이 보통이다. 높은 tenacity, 낮은 신율이 섬유소로 된 부직포는 인장강도가 작고 신율이 크다. 부직포의 인장물성을 좌우하는 또 다른 인자로서는 섬유소들간의 결합력이 있다. 이 결합력은 부직포 제조시 압축에 의한

물리적인 결합으로서 섬유소들간의 entanglement에 의한 결합력을 말하며 이 entanglement간의 거리가 증가함에 따라 부직포의 유연성과 신율은 증가하는 반면 인장강도는 감소한다. 그리고 binder의 인장물성 역시 부직포의 인장물성에 영향을 미친다. 통상 높은 modulus의 binder는 부직포의 초기 modulus를 증가시키며 인장강도도 증가시킨다. 이는 부직포의 섬유소 사이를 묶어주는 역할을 binder가 수행하고 있음을 생각하면 이해가 가능하다. 그림에서 관찰되는 인장강도의 감소는 같은 맥락에서 해석할 수 있다. 부직포의 인장물성에는 binder의 함량도 영향을 미친다. 높은 binder 함량에서는 binder가 섬유소들을 더욱 단단하게 묶어 인장강도의 증가를 가져온다. 그러나 binder의 함량이 증가함에 따라 부직포는 점점 딱딱해져 유연성을 잃고 gas나 물의 투과성이 낮아진다. 역으로 말해 binder의 함량이 감소함에 따라 부직포는 유연해지며 내마모성이 떨어진다. binder의 인장강도와 함량이 증가하면 부직포의 인장강도와 내마모성은 같이 증가하나 투과성과 유연성은 감소한다고 보고되고 있다. 이들의 상관관계는 아래의 식으로 표현되고 있다.

$$\text{strength} + \text{softness} = K$$

여기서 K는 임의의 상수이다. 이는 Figure 2의

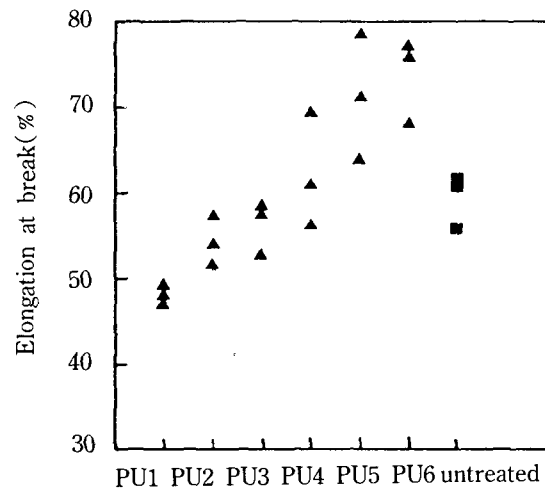


Figure 6. Elongation at break of microfiber nonwoven fabrics vs. type of PU binder(10% solid APU).

인장강도와 Figure 3에 나타난 부직포의 신율이 같이 비교해 보면 알 수 있으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 수성 PU의 경우 K 값이 대략 200 근처이나 유성 binder의 경우 계산 결과 225로 나왔다. 이 차이는 PU의 기본 구조가 다른 것에 기인하는 것으로 생각된다. 일반적으로 K 값의 범위가 클수록 부직포의 물성변화의 폭이 커지므로 binder 개발의 목표치로 활용이 가능하다고 생각되어진다. 본 실험에서 PU 1이 유성 binder와 가장 유사한 물성을 보였으나 유성 binder에 비해 부직포가 너무 hard하며 탄성 및 접합성이 만족스럽

지 못하여 실제 응용에는 다소의 개선이 필요한 것으로 파악되었다. 이는 우선 실험에 사용한 수성 binder들이 유성 binder의 인장물성에 접근하지 못하여 많은 binder 함량이 요구되어 부직포가 hard 해졌으며, 수성 binder의 뛰어난 침투성에 의해 부직포 유연성의 근원이 되는 기공들이 상당히 메워져 부직포의 탄성이 약화된 데 그 원인이 있다고 볼 수 있다. 따라서 우선적으로 유성 binder의 물성에 필적하는 수성 PU의 개발과 부직포내에서 효과적으로 기공들을 형성, 보존하는 가공방법이 지속적으로 연구되어야 할 것이다.

Table 2. Tensile Strength vs. Ultimate Elongation of the APU Treated Fabrics

sample	15 wt %			10 wt %			5 wt %		
	인장강도 (kg/cm ²)	신율 (%)	K	인장강도 (kg/cm ²)	신율 (%)	K	인장강도 (kg/cm ²)	신율 (%)	K
PU-1	145	68	213	124	63	187	114	82	196
PU-2	235	70	205	118	72	180	112	90	202
PU-3	134	72	206	116	80	196	110	95	205
PU-4	128	90	281	114	92	206	105	100	205
PU-5	110	104	214	93	100	193	95	105	200
PU-6	88	108	196	88	115	203	90	115	205

4. 결 론

PPG, DMPA 및 IPDI로부터 수성 폴리우레탄 (APU)를 제조하여 부직포 가공의 결합제로 사용하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

APU 처리 범용 부직포의 인열강도 및 인장강도는 고형분의 함량에 따라서는 미처리 포에 비해 상당히 향상되었다.

또한 soft segment의 길이가 짧고 가교밀도가 높고 APU 처리포의 인장강도는 용매형 PU처리포에 유사하였다. 극세사 부직포에 대해서도 유사한 결과를 얻을 수 있었으나 범용부직포에 비해 보강 효과가 다소 미약하였다.

References

1. R. W. Moncrieff, *Man-Made Fibers*, Newnes-Butterworth, London, 1975.
2. U. S. Patent 4, 211, 683(1980), Bayer A. G.

3. U. S. Patent 4, 201, 803(1980), American Cyanamid.
4. U. S. Patent 4, 421, 826(1983), W. R. Grace & Co.
5. B. K. Kim and Y. M. Lee, *Colloid Polym. Sci.*, **270**, 956(1992).
6. B. K. Kim and Y. M. Lee, *J. Macromol. Sci., Pure and Appl. Chem.*, **A29**(12), 1207(1992).
7. B. K. Kim and T. K. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 393(1991).
8. T. K. Kim and B. K. Kim, *Colloid Polym. Sci.*, **269**, 889(1991).
9. Y. M. Lee, T. K. Kim, and B. K. Kim, *Polymer International*, **28**, 157(1992).
10. C. K. Kim and B. K. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 2295(1991).