

직물의 우레탄처리 가공 - 수분산성 가공제의 합성과 대전방지 및 유연가공에 대하여 -

안 영 무
한성대학교 의류직물학과

A Study on Polyurethane Treatment of Fabric - Synthesis of Water Dispersing Agent, and Anti-static and Softening Finishing -

Young Moo Ahn

Dept. of Clothing and Textiles Hansung University, Seoul, Korea

Abstract : The hardening system of polyurethanes has usually caused by air pollution, bad working condition and fire hazard according to using organic solvents. Therefore there have been researched on emulsion, water soluble and colloid-dispersion based water soluble instead of using organic solvents recently. This study synthesized polyurethane dispersing particle by means of mixing precursor and neutralized emulsion method. In the first step, polyurethane was prepared from isophorone diisocyanate and poly (ethylene-adipate) glycol, and got precursor by introducing dimethyl propionic acid as a hydrophilic group. Synthesized polyurethane was bonded to the surface of fiber and crosslinked as a anti-static agent, and then looked for the change of color and softening property.

Key words : polyurethane, water dispersing agent, anti-static agent, softening agent

1. 서 론

Polyisocyanate의 반응화학이 O. Bayer(Oertel, 1993)에 의해서 처음으로 제시된 1930년대 이후 foam, elastomer 및 coating 개발의 기초가 되었으며, 현재까지 폴리우레탄의 합성 방법은 다양한 형태로 폭넓게 발전하여 왔다. 특히, 폴리우레탄이 고무, 도료, 접착제, 플라스틱, 섬유 등과 같은 다양한 형태의 물성을 가진 재료들을 합성할 수 있다는 장점들로 인해 공업적으로나 상업적으로 그 관심이 점점 높아지고 있다. 폴리우레탄은 $[-NH-C(=O)O-]$ 결합으로 특징지어지며 에스테르, 에테르, 우레아 및 아마이드와 같은 다른 기능성기를 포함할 수도 있다(Pigott, 1969).

일반적으로 폴리우레탄의 경화 시스템은 회석된 유기용제의 증발에 따라 경화가 이루어져 유기용제의 높은 가격에서 오는 경제적인 단점과 용제 사용에 따른 대기오염의 유발 및 작업 조건의 악화, 화재발생의 위험 등의 원인이 되어왔다. 더구나 1980년대 후반부터 지구환경 및 자원의 보존과 절약에 관한 문제가 중요한 관심으로 부각되면서, 환경보호측면에서 VOC(volatile organic compound)사감의 일환으로 산업 전반에 걸쳐 새로운 친환경적 소재 및 공정 체계의 개발에 대한 연구

를 더욱 절실히 요구하게 되었다. 이에 유기용제 사용에 따른 단점을 보완하고 대기를 오염시키지 않는 수계고분자를 사용하기 위한 노력으로 물을 용매로 사용할 수 있는 emulsion, water-soluble, colloid-dispersion 등의 수계 수지를 널리 응용하고 있다. 이에 맞물려 수분산성 폴리우레탄의 제조 및 그 응용에 대한 연구도 1970년대 말까지 각 1,000여종의 특허들이 출허되었으며, 1980년도부터는 산업에 적용되기 시작함으로써 실용화에 한층 다가서고 있다.

본 연구에서는 전구체 혼합법과 중화유화법을 이용하여 폴리우레탄 분산입자를 제조하였다. 첫번째 단계로서 환상지방족 isocyanate인 isophorone diisocyanate(IPDI)와 poly(ethylene-adipate) glycol을 반응시켜 우레탄을 형성하고, 여기에 친수성기로 dimethyl propanoic acid(DMPA)를 도입하여 전구체를 제조하였다. 두번째 단계로 제조한 전구체를 아민으로 중화시켜 폴리우레탄 분산입자를 제조하였다.

또한 제조된 폴리우레탄(PU)을 대전방지제로서 의류에 적용하였는데 이러한 이온성 폴리우레탄을 섬유표면에 부착, 가교 불용화시켰다. 한편 이러한 대전방지제가 의류에 사용될 때 색을 띠거나 염색된 직물을 변색시키지 말아야 하므로 이들에 대한 색상변화를 조사하였다. 그리고 이 수용성 우레탄처리에 의한 직물의 유연가공성을 조사하였다. 일반적으로 대전방지 가공과 유연가공은 서로 다른 약제를 써야 물성이 나타나는데 이 수용성 우레탄은 한번만 처리하여도 대전방지성과 유연성이 함

게 나타나는 복합기능을 가진 가공제임을 확인하였다.

2. 실험

2.1. 수용성 우레탄의 제조원리

수분산성 고분자 emulsion은 일반적으로 단량체의 유화중합에 의하거나 전구체의 유화에 의해 제조된다. 유화중합으로 제조된 고분자 emulsion은 약 0.1~0.3 μm의 작은 크기의 고분자 입자를 형성하게 되며, 수상에서 중합 가능한 단량체에 제한되어 있다. 따라서 수상에서 중합할 수 없는 단량체로부터 고분자 emulsion을 제조하려면 미리 중합된 고분자를 물에 유화시켜야 한다(David and Staley, 1969). 수분산성 폴리우레탄을 제조하기 위해서는 후자의 방법을 이용하여야 하는데, 유화방법으로 알려진 것들로는 직접 유화법, 역상 유화법, 중화 유화법 등이 있다. 그러나 직접 유화법과 역상 유화법은 O/W 혹은 W/O계의 유화제를 사용해야 하는 반면에, 중화 유화법은 유화제를 사용하지 않고 기능성기를 도입하여 유화시키는 장점을 가지고 있다. 이러한 수분산성 폴리우레탄은 폴리머 입자의 표면에 이온성기가 존재하여 분산입자를 안정화시킨다. 특별한 경우에는 분산 안정성을 향상시키기 위하여 비이온성 안정제를 첨가할 때오 있다. 이온성기는 입자 표면에 위치하여 전기적 이중층을 형성함으로써 전기적 상호 척력에 의하여 입자의 안정성을 유지하게 된다. 이온성기는 isocyanate로 종결된 전구체에 화학적으로 결합하거나, 전구체의 사슬 연장에 사용되는 사슬 연장제를 통해 화학적으로 결합하게 된다. 주요 음이온성기는 -COO⁻와 -SO₃⁻ 등이 있으며, 이것은 이온성기의 중화에 의해 형성된다(David and Staley, 1969).

중화된 이온성기는 친수성기로 내부 분산점(internal dispersing site)을 제공하여 유화제의 사용없이 폴리우레탄을 물에 분산하게 하며, 분산된 입자의 크기는 이온성기의 양과 해리 정도에 의존하게 된다. 분산에 있어서의 점도는 폴리우레탄의 분자량과 관계없이 평균 입자크기, 입자 분포, 고형분 함량 등의 영향을 받는다.

또한, 분산된 수성 폴리우레탄의 인장강도, 연신율, 경도, 유연성 등과 같은 물리적 성질은 폴리우레탄 building block의 화학적 구조와 분산상에 따라 좌우된다. 즉, 높은 이온농도에서는 사슬간의 이온 상호작용의 결과로 고분자의 결합강도를 증가시키는 결과를 가져온다. 결론적으로는 이온성기는 분산 안정성 뿐 아니라 흡수율, 접착력, 유연성, 형태안정성 등을 좌우한다(Hepburn, 1991).

2.2. 재료

폴리우레탄 전구체를 합성하기 위해 사용된 polyisocyanate는 IPDI를 사용하였고 폴리올은 분자량이 각각 600, 1000, 1500, 2000, 3000인 poly(ethylene-adipate)glycol과 polyoxyethylene glycol 및 polyoxypropylene glycol을 사용하였다. 친수성기 도입을 위해 DMPA를 사용하였다. 또한 중화반응에는 diamine

및 triamine계를 사용하였다.

2.3. 실험방법

폴리우레탄 전구체를 합성하기 위하여 온도계, 질소가스 주입관, 환류 냉각기, 교반장치 및 진공펌프가 구비된 반응기를 준비하고 polyesterpolyol/polyetherpolyol과 DMPA를 투입하고 질소가스 주입과 함께 교반하면서 온도를 승온시켜 용융시킨 다음 IPDI를 적가하여 혼합한 후 서서히 승온하여 반응시켜 말단 isocyanate기를 갖는 전구체를 제조하였다.

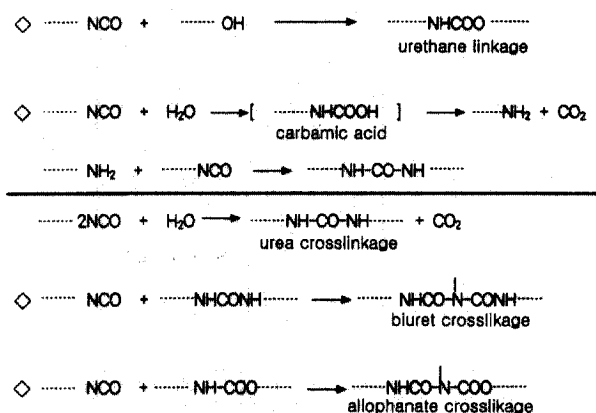
그 다음 전구체가 담겨있는 반응조를 냉각하면서 점도 조절제를 투입하고 중화제인 아민을 넣어 중화시키고 chain extender를 투입하여 감압하에서 점도조절제를 제거하여 폴리우레탄 분산액을 얻었다.

상기방법으로 제조한 수분산성 폴리우레탄의 반응 mechanism을 Fig. 1에서 Fig. 3까지 나타내었다. Fig. 1은 isocyanate반응을 나타내었고, Fig. 2는 PU 전구체의 반응을 나타내었다. PUD는 고분자쇄에 PU-segment(-NH-COO-)와 polyurea segment를 공유하고 있다. Fig. 3은 isocyanate의 반응성을 이용한 anionic PU ionomer의 합성반응을 보여준 것이다.

2.4. 분석방법

수분산성 폴리우레탄 합성확인 : 수분산성 폴리우레탄을 제조한 후에 우레탄결합을 정성적으로 확인하기 위해서 FT-IR (BOMEN사 MS-505)을 이용하였다. 각 spectrum의 resolution은 4 cm⁻¹이고, scanning은 10회로 하여 transmittance mode를 관찰하였다. 폴리우레탄 분산입자의 크기는 입도분석기

○ Isocyanate reaction



◇ Chain extension formation from polyamine

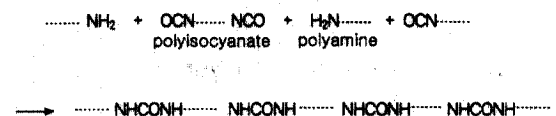


Fig. 1. Reaction mechanism of isocyanate.

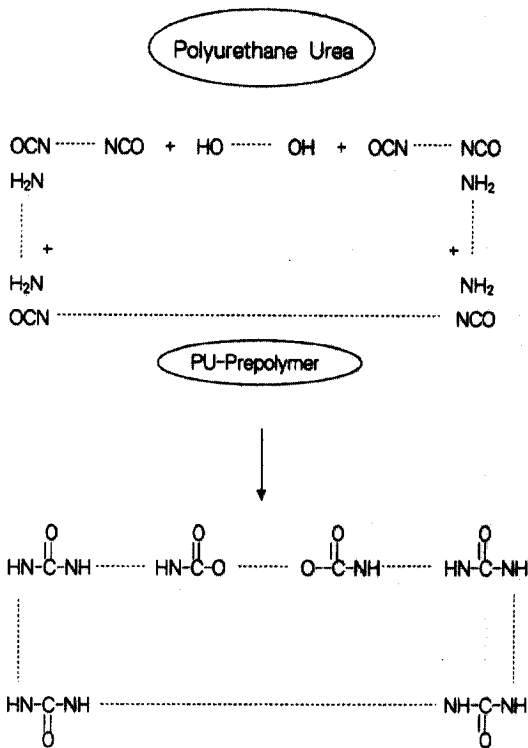


Fig. 2. Reaction of PU-prepolymer.

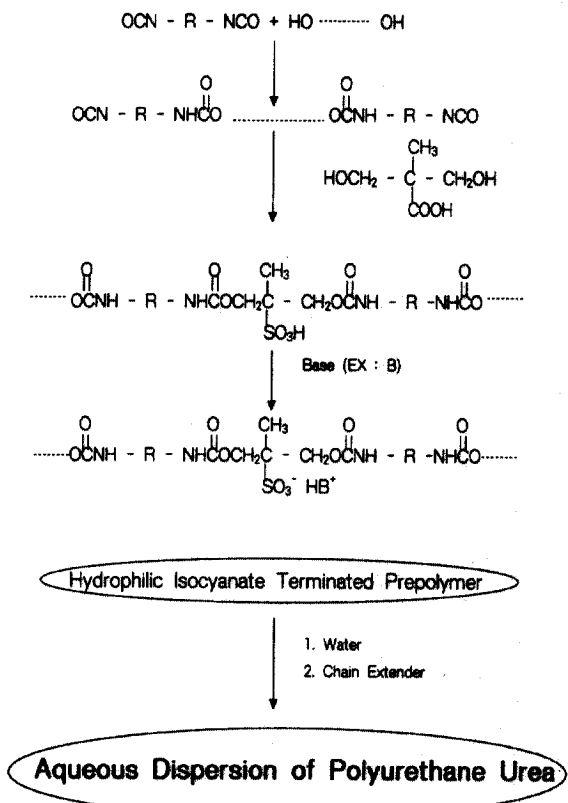


Fig. 3. Synthesis of anionic PU ionomer using reactivity of isocyanate.

(Malvern사)를 사용하여 분석하였다.

대전방지가공: 대전방지가공은 wet pick-up 80%가 되도록 대전방지제를 농도별로 직물에 패딩하였다. Mathis사(Swiss)의 실험실용 padder를 사용하여 패딩하였고, 조건은 1.6 kg/cm², 속도는 2 m/min이었다. 건조는 110°C, 2분, 열처리는 180°C, 1분간 실시하였다. tenter는 labotex사(Taiwan)의 실험실용 mini-tenter를 사용하였다.

제전성의 평가는 KSK 0555의 B법(마찰대전압측정법)에 의해 측정하였고 내구적 제전성 평가를 위한 세탁은 KSK 0432 법에 의했으며, 색 변화측정은 Macbeth사(England)의 가시분광 광도계(M2020PL)를 사용하였다.

유연가공: 유연가공은 유연제를 wet pick-up 80%가 되도록 패딩하였다. 이때의 조건은 압력 1.6 kg/cm², 속도 2 m/min이었다. 패더는 Mathis사(Swiss)의 실험실용 패더를 사용하였다. 건조, 큐어링은 각각 110°C, 2분 및 180°C, 1분간 실시하였고, Labotex(Taiwan)의 실험실용 mini-tenter를 사용하였다.

유연제의 기본 특성평가를 위해 KES-F시스템에 의한 태를 측정하였고, 세탁 전후의 강연도를 KS K0538의 하아트 루우프법에 의해 측정하였다. 이때 세탁은 KS K0432법에 따랐다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성확인

수분산성 폴리우레탄 입자의 FT-IR spectra 분석결과를 Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6에 나타내었다. Fig. 5에서 PUD는 고분자쇄에 PU-segment [-NH-C(=O)O-]와 polyurea segment(-NH-CO-NH-)를 공유하고 있다(Snyder and Richardson, 1969). 폴리아올의 경우 1750~1740 cm⁻¹에서 폴리에스터의 C=O stretch, isocyanate의 경우 2280~2260 cm⁻¹에서 N=C=O stretch를 보였는데, 반응 후에 폴리우레탄 입자의 경우 N=C=O stretch는 사라지고 1610~1560 cm⁻¹에서 COO stretch와 1560~1530 cm⁻¹에서 NH bending을 나타냄으로써 우레탄이 형성되었음을 알 수 있었다.

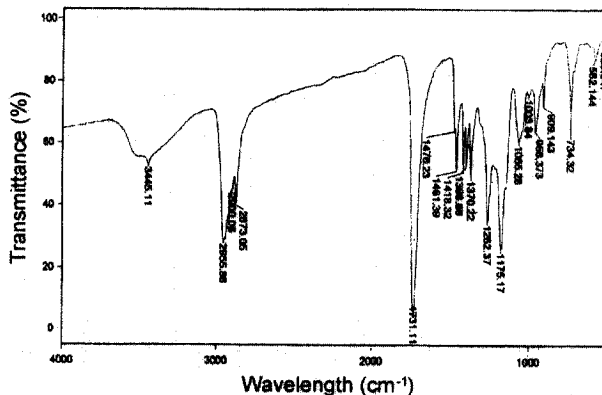


Fig. 4. IR spectrum of polyol.

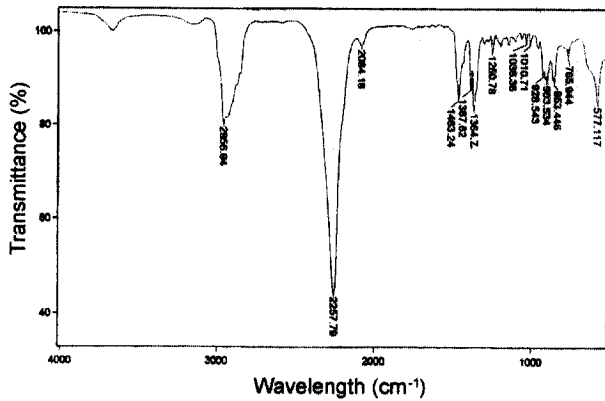


Fig. 5. IR spectrum of IPDI.

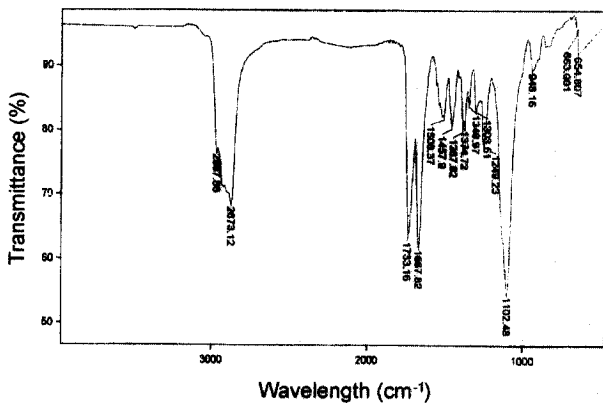


Fig. 6. IR spectrum of water soluble polyurethane.

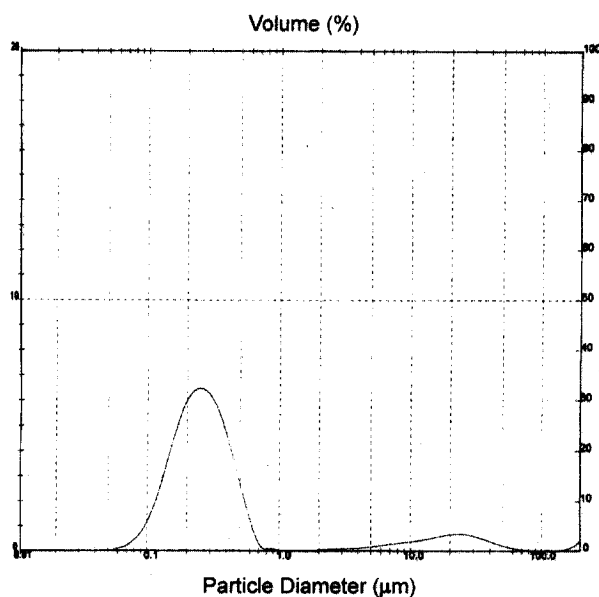


Fig. 7. Particle size of water soluble polyurethane.

3.2. 합성된 수분산성 폴리우레탄 분산입자의 크기

합성된 수분산성 폴리우레탄 분산입자의 크기를 Fig. 7에 나타내었다. Fig에서와 같이 분산입자의 평균크기는 0.49 μm로 거의 일정하게 분포된 것을 알 수 있었다.

3.3. 대전방지 가공

폴리에스터와 같은 소수성 합성섬유는 10 ohm m 정도의 큰 비용적 저항을 갖는 절연체로서 직물로서 착용시 쉽게 정전기를 발생시킨다. 이러한 정전기는 전하의 분산속도를 증가시키거나 정전기 발생을 제거함으로써 제어할 수 있다. 물은 비교적 높은 전도도를 지니고 있기 때문에 비교적 적은 양의 섬유에 흡착되어도 현저하게 섬유의 전도성이 커지게 된다. 따라서 물이나 용해된 이온을 계속 유지시켜 주는 흡수성 화합물을 섬유표면에 부착시켜 주면 대전방지제로 작용하게 된다. 특히 이온성 정전기 방지제를 섬유표면에 부착, 가교 불용화시키면 내구적인 제전성을 갖게 된다. 한편 이러한 대전방지제가 의류용으로 사용될 때의 중요한 조건은 이물질이 색을 띠거나 염색된 직물을 변색시키지 않아야 한다.

폴리에스테르 직물에 대한 내구성 대전방지제는 주로 이온성 또는 흡습성 관능기를 가지는 화합물로서 가교결합에 의하여 섬유표면에 고분자 망상구조를 형성하게 된다. Table 1은 사용된 폴리에스테르 직물을 나타낸 것이다.

Table 1. Polyester fabric used to anti-static finishing

yarn	warp	75/36
	weft	DTY 75/36
fabric	density	135/77, plain
weaving	density	8448/65inch
fabric	weight	113g/yd ²

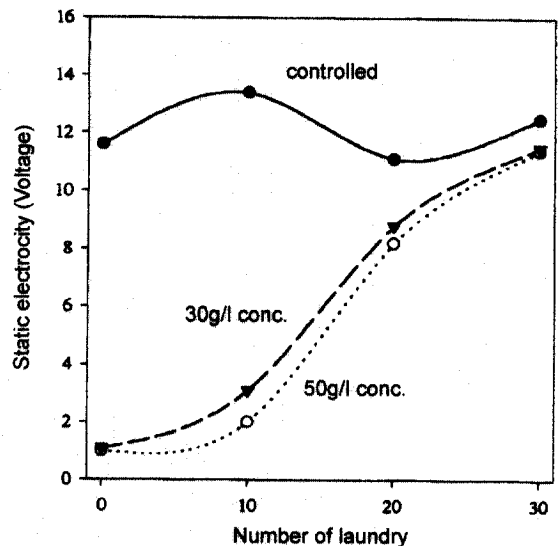


Fig. 8. Polyester fabric used to anti-static finishing.

Table 2. Color change of PU finished fabric

	treated conc.	L*	a*	b*	ΔE	명도차	채도차	색상차
controlled		29.73	-0.81	-26.86	-	-	-	-
PU treated fabric	30 g/l	28.90	-0.65	-26.62	0.88	-0.83	-0.25	0.15(B)
	50 g/l	28.90	-0.69	-26.68	0.93	-0.90	-0.19	0.12(B)

Table 3. Taffeta fabric used to softening finishing

yarn	warp	75/36
	weft	75/36
fabric	density	94/69, plain
weaving	density	6,000/64inch
fabric	weight	82g/yd ²

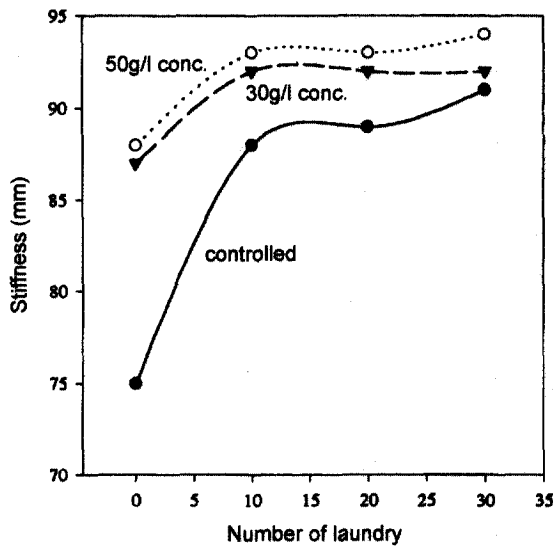


Fig. 9. Stiffness of warp direction of fabric treated softening finishing.

대전방지 가공된 직물의 제전성을 알아보기 위하여 마찰대전압을 측정하였다. Fig. 8은 대전방지가공된 직물의 마찰대전압의 측정결과이다. 일반적으로 2kV의 마찰대전압을 가질 때 제전성이 있다고 하며, 1kV이하이면 우수한 제전성을 갖는다고 한다. 미처리 폴리에스터 직물의 마찰대전압이 11~14kV사이의 값을 갖는데 30g/l농도로 처리한 직물의 경우에도 세탁이전의 마찰대전압은 1kV이하로 우수한 대전방지성을 보여주고 있으며 세탁횟수가 증가함에 따라 직물의 마찰대전압이 증가하여 10회 세탁 후에도 2kV로 제전성이 유지되는 것으로 내구성이 우수한 것으로 나타났다.

대전방지가공제에 의한 변색여부는 대전방지제의 또 다른 실용적인 조건으로서, 이를 알아보기 위해 대전방지가공의 전후의 색차를 측정하였다. Table 2는 대전방지가공 후 색변화가 생기는지 측정한 결과이다. 대전방지제의 농도가 높을 때 색차가 약간 커짐을 볼 수 있었으나, E=2 이상의 색차를 갖는 것은 거의 없었다.

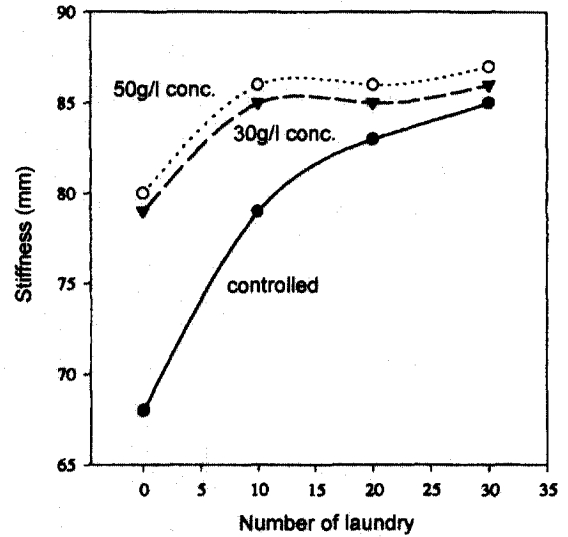


Fig. 10. Stiffness of weft direction of fabric treated softening finishing.

Table 4. Hand value of softening treated fabric

treated conc.	Koshi	Numeri	Fukurami	Total hand value
controlled	8.8	3.0	2.9	0.4
30g/l	7.8	6.0	5.3	3.1
50g/l	7.6	5.8	5.2	3.2

3.4. 유연가공

유연가공에 사용된 직물은 Table 3과 같은 taffeta를 사용하였다.

유연제는 직물을 구성하고 있는 섬유표면에 윤활성을 부여함으로써 직물조직간의 마찰을 감소시킴에 따라 부드러운 촉감을 주게 된다. 따라서 유연가공에 의해 직물의 강연도가 바뀌게 되며, 이를 측정한 결과를 Fig. 9와 Fig. 10에 나타내었다. 미처리 직물에 비해 유연가공처리한 직물의 세탁이전의 강연도 값이 모두 컸으며, 유연가공직물을 세탁함에 따라 강연도값이 증가하였다. 수용성 우레탄은 시일이 지남(ageing time)에 따라 물성이 좋아지는 효과가 나타나서 유연제처리한 직물은 30회 세탁 후에도 물성이 거의 변화되지 않아 세탁내구성이 우수한 것을 알 수 있었다.

한편 KES-F시스템에 의해 세탁이전의 유연가공 직물의 태(hand value)값을 측정하여 Table 4에 나타내었다. 이는 여름용 여성바지에 대한 식을 적용하여 계산한 결과로서 T.H.V.값이 모두 미처리 직물에 비해 증가하여 유연제 처리한 직물의

handle이 개선됨을 알 수 있었다.

4. 결 론

수분산성 폴리우레탄 입자의 FTIR 스펙트럼분석결과 폴리우레탄이 제대로 합성되었음을 확인하였고, 입자의 평균 크기는 0.49 μm 로 그 분포가 거의 일정하다는 것을 알 수 있었다.

합성한 폴리우레탄 대전방지제로 처리한 직물은 저농도로 처리할 때보다 고농도로 처리할 때 더 좋은 제전성을 가졌으며 10회 세탁 시까지 좋은 제전성을 유지하였다. 또한 이 처리제로 인하여 색상의 변화는 거의 일어나지 않았다.

유연제의 성능평가를 위한 실험결과 수용성 우레탄은 30회 세탁이후에도 우수한 물성을 나타내고 있다. 일반적으로 대전방지 가공과 유연가공은 서로 다른 약제를 써야 물성이 나타나는데 수용성 우레탄은 한번만 처리하여도 대전방지성과 유연성

이 함께 나타나는 복합기능을 가진 가공제임을 알 수 있었다.

참고문헌

- David D. J. and Staley H. B. (1969) "Analytical Chemistry of the Polyurethane". Wiley-Interscience, pp.121-134.
- David D. J. and Staley H. B. (1969) "Polyurethane Chemistry and Technology". Wiley-Interscience, pp.33-56.
- Hepburn C. (1991) "Polyurethane Elastomers". Elsevier Science Publishers Ltd., pp.1-72.
- Oertel G. (1993) "Polyurethane Handbook". Gardner Publication Inc., pp.12-92.
- Pigott K. A. (1969) "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" vol. 11, pp.506-563.
- Snider O. E. and Richardson R. J. (1969) "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" vol. 11, pp.464-506.

(2000년 10월 16일 접수)