

Non swelling type hydrophilic PU transfer coating 기술

양정환

Cytec Surface Specialties Korea R&D team

1. 서 론

1.1 시장현황

최근 몇 년간을 중심으로 섬유산업 주도 국가들의 침체 분위기가 계속 이어짐에 따라 국내 섬유산업의 활력도 많이 떨어지고 있다. 이는 대만이나 인도네시아 등 저가를 무기로 한 아시아 각국들에 대해 고전을 면치 못하고 있는 상황에다 거대시장 중국의 WTO가입 계기로 중국정부가 현재 정책적인 지원을 통해 기술개발 및 생산성 향상 등 섬유산업 경쟁력강화에 주력하고 있는 실정이기 때문이다. 그러나 이들 중국이나 동남아시아 제품의 품질은 일본이나 미국으로 수출하기에 현재로서는 다소 문제가 있지만 후진국으로의 수출에는 문제가 없다고 보고 있다. 그러나 많은 국내업체들의 중국 투자 진출과 동시에 기술 이전도 이루어져 향후 품질 면에서도 국내기술의 지속적인 진보가 없다면 그 격차가 줄여지는 것은 시간문제일 것이다. 따라서 이런 관점에서 볼 때 향후 국내제품의 수출경쟁력이 가치우위를 확보하기 위해서는 고품질의 차별화 제품개발에 주력하여야 한다.

일본 시작의 섬유산업 상황 역시 현재의 국내상황과 큰 차이가 없으나 세계적으로 그 자존심을 지켜오고 있는 것은 가네보 합섬(주), 데이진(주), 도레이(주) 등과 같은 일본 내 각 회사들의 지속적인 연구 및 제품 개발의 결과를 바탕으로 고부가가치의 주력 상품들을 앞세운 결과라고 볼 수 있다. 선진국으로의 수출용 품목으로 각광을 받았던 coating직물 역시 중국산 제품에 조금씩 점유율을 잃어가고 있으나 이는 바이어들이 봉제품의 경기 침체로 인해 저가의 중국제품으로 전환을 하고 있지만, 품질면에서는 미국이나 일본으로의 수

출에는 문제가 있는 것으로 파악된다. 현재, 생활수준의 향상과 소비패턴의 다양화는 기능성 중시의 의류를 선호하는 시대로 점점 변화가고 있고, 건강관리에 역점을 두고 스포츠와 여가를 즐기고 있는 현대인들에게 착용시 쾌적성과 안정성을 강조하게 되고, 이러한 소비자의 요구를 충족시키는 의류 소재로서 투습방수 소재가 출현하여 크게 각광을 받고 있으며, 스포츠 의류 제조업자들로부터 큰 관심과 개발에 경쟁을 불러일으키고 있다¹⁻⁸⁾.

1.2 코팅 직물 소재의 개발과 현황

최초의 방수포는 16세기경 어부들이 면, 아마에 오일이나 왁스를 처리한 옷을 착용 후 대비용으로 사용한 것이 그 기원으로 착용 후 대비용으로 파라인 왁스, 실리콘, 불소수지 등을 사용하기도 하고 내수압을 높이기 위해서 Rubber나 PVC, PU 등을 주로 사용하였는데, 무겁고 방수성능은 좋으나 투습성이 없기 때문에 착용감이 좋지 않았다. 투습방수 가공 제품은 1976년 Gore-tex(미국, W. L. Gore사)와 1978년 Entrant(일본, Toray사)가 생산 판매된 이래, 각국의 회사가 개발에 참여해서 현재에는 일본에서만 해도 50여종이 넘는 투습방수 직물이 나오고 있고 우리나라에서도 Hipora(코오롱), Aquasel(효성) 등 몇 개의 상품이 나오고 있을 뿐 아니라 투습방수 기능에 추가해서 보온성, 신축성 등이 가미된 제품들도 생산 판매되고 있는 실정이다.

현재 상품화되어 있는 투습방수 소재의 대부분의 것은 미세다공의 수지피막을 이용한 형태로 이의 공통적인 원리는 Fig.1과 같은 물과 수증기의 입자 크기 차이를 응용한 것이라 할 수 있다. 일반적으로 빗방울은 그 종류에 따라 직경이 100~300 μ m 사이의 입자 크기를 가지고 있다. 즉 안개가 100 μ m, 이슬비는 500 μ m, 보통비는 2,000 μ m, 폭우의

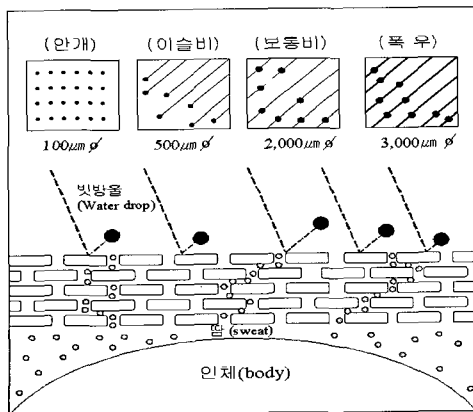


Fig. 1. 투습방수의 모형.

경우 3000 μm 정도의 크기를 가지고 있으며, 인간의 땀으로부터 발생하는 수증기 입자의 직경은 0.0004 μm 정도의 작은 입자이고, 미세다공 피막은 이들의 중간 크기인 0.1~10 μm 의 수만은 미세기공을 가지고 있기 때문에 수증기 체열은 외부로 빠져 나올 수 있으나 비나 물을 내부로 통과시키지 않는다. 여기서 중요한 것은 미세다공의 내막을 소수화시켜 모세관현상에 의한 물의 내부로의 침투를 막아야 한다. 코팅 직물(coated fabric)의 정의는 영국 섬유학회의 'Textile Terms and Definitions'에 다음과 같이 정의하고 있다. 두 가지 이상의 층으로 구성되어 있으며 그 중 적어도 한층은 직물과 같은 섬유 기포지이어야 하며 또한 적어도 하나의 층은 연속적인 고분자 물질로 이루어진 것을 의미하며 그 층들은 접착제 또는 접착물질로 서로의 층들을 밀접하게 결합하고 있어야만 코팅 직물라고 할 수 있다. 있다. 이와 같은 코팅 또는 수천 년 전부터 사용되어져 왔으며 초기의 코팅 직물은 중남미 원주민들이 특정한 나무에서 추출한 우유 빛 천연 고무 라텍스를 사용하여 섬유 위에 코팅을 하고 일광건조에 의해 응고시킨 제품이 처음이었다⁹⁻¹¹⁾.

섬유에 대한 코팅은 넓은 의미에서 어떠한 목적을 갖고 섬유의 표면을 다른 재료 또는 같은 재료의 피막으로 습윤, 침적, 전사, 도포 등의 방법으로 피막을 입히는 것을 의미한다. 따라서 이와 같은 넓은 의미의 코팅에는 과거 아민유 등의 건성유와 금속비누 파라핀 등으로 처리한 면직물의 oil cloth와 방수도 등도 포함된다. 그러나 최근 섬유업계에서 통용되는 코팅가공의 개념은 일반적으로 각종 섬유로 만들어진 직·편물의 표면에 아크릴수지나 우레탄 수지 등의 고분자 폴리머를 이용

해 균일한 피막을 견고하게 형성시켜 직·편물 단독으로는 얻기 힘든 외관과 물성, 성능 등을 부여하는 가공 방법을 말하며 그 외 라미네이팅 가공과 간접적인 코팅방식인 전사 라미네이팅 코팅가공을 포함하기도 한다¹²⁻¹⁴⁾. 이와 같은 종래의 코팅 또는 방수성을 보유하고 있어 물의 침투를 막을 수 있으나 이러한 경우에는 땀이나 수증기를 발산하지 못하는 결점이 있었다. 따라서 외부로부터 물의 침투를 막고 신체로부터 발생하는 수증기를 투과시키는 기능을 동시에 갖는 소재가 필요하게 되었다. 이러한 복합적인 기능을 보유한 코팅 직물을 투습방수포라고 하며 그 제조법을 대략 2가지로 대별하면 코팅수지의 피막형성 과정을 기준으로 하여 건식과 습식으로 분류할 수 있다¹⁵⁻¹⁷⁾.

1.3 코팅기술의 이론과 현황

코팅이란 원단표면을 특정 고분자, 예를 들면 합성이나 천연, 또는 아크릴이나 우레탄, 염화비닐(발암물질 및 공해성 문제로 의심) 등의 수지에 멸전이나 용액을 도포(塗布)하는 가공을 말한다.

가공방법으로는 나이프코팅(knife coating), 롤러 코팅(roller coating), 그라비아 코팅(gravure coating), 압출코팅(extrusion coating) 등 다양한 방법들이 있다. 표면에 수지 층을 만들 경우가 있는데 보통은 뒷면에 도포하는 경우가 많다. 비옷 종류나 책상포 등의 인테리어나 옥외 운동용 패션소재로 많이 사용하고 있다. 다음 표 1은 코팅 공정에 따른 적당한 점도와 코팅 두께를 나타낸 것이다.

Table 1. 코팅 공정에 따른 점도 및 코팅 두께

Process	viscosity (Pas)	wet thickness [μm]
Single layer Rod	0.02-1	5-50
Reverse roll	0.1-50	5-400
Forward roll	0.02-1	10-200
Air knife	0.005-0.5	2-40
knife over roll	0.1-50	25-750
Blade	0.5-40	1-30
Gravure	0.001-5	1-25
Slot	0.005-20	15-250
Extrusion	50-5000	15-750
Multi-layer slide	0.005-0.5	15-250
Curtain. Precision	0.005-5	2-500

우레탄 수지를 사용하는 건식, 습식 코팅에 의한 합성피혁과 인공피혁은 Table 1에 의한 가공방법이 일반적이다. 오늘날 전 세계적으로 사용되는 우레탄 수지는 극동지역이 전체 양의 약 50%를 차지하고 있고 이어서 유럽지역이 약 30%, 북미지역이 12% 그리고 남미지역이 약 8%의 비율을 보이고 있다. 이러한 분포요인은 북, 남미 지역에서는 천연가죽 생산의 비율이 높는데 반해 극동지역은 천연가죽 생산요건이 빈약하기 때문에 인조가죽이 상대적으로 발달한 것으로 지역적 특성이 큰 요인이라 볼 수 있다.

1.3.1 건식코팅기술

건식코팅은 가장 일반적인 코팅방법으로 용제나 물에 용해, 분산시킨 수지나 emulsion, dispersion 등을 기포에 도포하여 열에너지로 용제 또는 물을 기화시켜 연속 고형피막에 의하여 섬유의 표면을 코팅하는 방법을 말한다. 이 방법은 얇은 피막을 형성하는데 용이하며 안료 및 각종 첨가물의 혼합이 용이하여 코팅표면을 다양하게 변화하여 기능을 부여할 수 있다.

그 외에 미리 가열에 의하여 가소화 유동화된 고분자 화합물을 폴리머를 냉각하여 성막을 형성하는 방법도 건식법에 포함한다. 그러므로 대부분의 코팅된 원단은 이들의 방법에 의해서 제조되어진다. 건식 코팅 방법을 적용하여 제조하는 투습방수소재는 친수무공형과 미세다공형의 두 가지 방식이 있다.

가. 친수성 건식무공형 코팅

일반적인 PU가 소수성, 즉 물을 흡수, 확산시키지 못하는 것에 비해, 이것은 PVA(Poly Vinyl Alcohol)와 PEO(Poly Ethylene Oxide)에서 유도된 친수성을 갖는 특수한 PU(폴리우레탄)의 개발에서 시작된 건식 투습방수포의 일종으로 PU분자 사이에 초미세한 간격을 통하여 습기가 확산되는 원리에 의해 투습능력을 갖게 설계되었다.

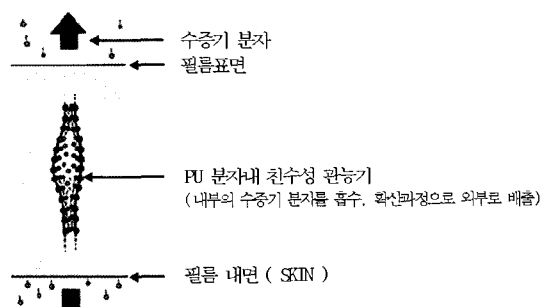


Fig. 2. 친수무공형 투습방수원단의 투습원리.

이러한 방식은 적용된 PU의 친수성 정도와 코팅층의 두께에 의해서 투습성이 결정된다. 이 코팅은 충분한 방수 및 내수압을 보유하나 투습능은 아직 다공형에 미치지 못한다.

미세한 기공을 형성시키지 않고 무공(無孔)의 단면으로 투습성을 나타내는 코팅 방법으로 기존의 습식가공 방법에 의한 투습방수포와 비교하여 제조공정이 매우 간단하면서 내수압, 투습도, 박리강도 등의 물성은 오히려 우수하다고 할 수 있다.

나. 건식 다공형 코팅(Micro Porous코팅)

이것은 PU를 용매에 녹여 건식 응고법(Thermo coagulation)에 의하여 미세 공극을 형성하는 방법이다. 이렇게 형성된 미세공극의 직경(2~20 μ m)은 물방울 직경(100 μ m)이상 보다는 대단히 적고 수증기 분자 직경(0.00004 μ m)보다는 대단히 크기 때문에 투습방수성이 생기는 것이다. 건식 응고법은 PU 코팅액을 제조하여 2단계 내지 3단계 건조처리에 의하여 필요한 크기와 용적을 갖는 porous를 제조하는 방법이다. 먼저 적당한 용제(MEK, Toluene, Ethyl Acetate)에 PU를 녹인 후 특별한 조제 첨가제와 물을 섞어 W/O형의 안전성이 있는 에멀전 코팅액을 조제한다. 이 코팅 paste를 기포지에 나이프로 코팅을 실시하여 60 $^{\circ}$ C~65 $^{\circ}$ C에서 용제를 증발시키면 상대적으로 수분량이 증가하므로 건식 응고가 생기고 2단계 건조(100~120 $^{\circ}$ C)에서 수분이 증발하면 porous코팅막이 형성되는 것으로 이 공정에서의 중요한 조작 변수들은 다음과 같다.

- 코팅수지 제조시 물 섞는 속도를 천천히 하도록 한다. 급히 섞으면 코팅층 형성이 약해진다.
- 물의 양은 최종 기공의 크기와 용적 그리고 코팅수지 액의 점도를 조정하는 중요한 변수이므로 주의를 하여야 한다.
- 건조 조건과 온도의 승온 기울기는 최종 기공의 품질에 큰 영향을 주므로 처음 영역에서 마지막 영역까지 연속적으로 승온이 이루어지도록 한다.
- 최종 수분증발 단계의 온도는 170 $^{\circ}$ C를 넘지 않도록 한다. 이 온도에서는 PU가 녹기 시작하기 때문에 160 $^{\circ}$ C정도가 최고 건조온도이다.

1.3.2 습식코팅기술

가. 습식 가공법의 특징

습식코팅은 물과 친화성이 있으며 완전히 용해할 수 있는 알코올과 DMF(Dimethylformamide)등의 유기용제에 용해한 코팅액을 사용하여 가공한다.

이 코팅액을 섬유 표면에 코팅한 후 다량의 물에 침지함으로써 용제를 용출시켜 균일한 다공질 피막을 형성시키는 방법(물로 침지하여 의해 수지를 용해하고 있는 용제의 용해성을 변화하여 수지를 응고시킨)을 말한다. 이 방법에 의해 가공된 소재로서는 염화칼슘을 메탄올에 용해시켜 나일론 수지를 이용한 것과 DMF에 용해된 우레탄수지를 이용한 다공질 투습코팅이나 합성피혁, 인공피혁 등이 대표적이다. 습식 코팅법에 의해 제조된 투습방수원단은 건식법에서 얻을 수 없는 통기성, Volume감, 부드러운 촉감 등이 부여된다. 다음은 PU 중합체 용액의 습식 가공시 그 성막 과정을 Fig. 3에 나타내었다.

습식 가공에 있어서 중요한 것은 목적으로 하는 용도에 따라 다공성의 형상(Cell의 구조)을 조절하는 것이다. 일반적으로 Cell의 형상은 여러 가지 인자, 조건 등에 의해 민감하게 변화되는데 특히 배합액 중의 수지의 농도, 응고조의 온도, 첨가제(계면활성제)의 종류 등 복합 작용에 의해 크게 좌우된다.

나. 배합액 중의 수지농도

수지의 농도(고형분)가 낮게 되면 DMF가 물에 추출되어지는 공간이 증가되므로 다공성 피막의 밀도는 낮게 되고 Cell의 형상은 커지게 된다. 즉, 수지의 농도와 Cell의 형성간에는 반비례하게 된다.

다. 응고조 온도의 영향

습식으로 피막을 형성시키는 경우, 응고는 수지의 용해 없이 체적을 감소시키면서 이루어지게 된다.

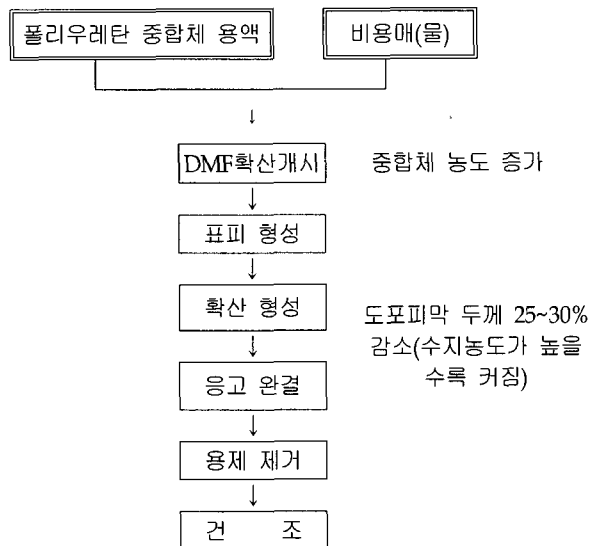


Fig. 3. 습식 가공 시 성막 과정.

일반적으로 응고조의 온도를 높게 하면 DMF의 추출속도가 빨라지는 반면, 수지를 용해하는 정도가 커지게 되어 다공성 피막의 밀도가 낮아지고, Cell의 형상도 작게 된다. 지나치게 응고조의 온도를 낮게 하면 DMF가 추출되는 속도가 늦어지기 때문에 표면과 내부의 응고에 있어서 비틀림을 받아 건조시 수축을 일으키기 쉽게 되고, 다공성 피막의 밀도는 커지고 Cell의 형상은 작아진다. 한편 계면활성제를 첨가하여 수지간의 분자 간 응집력을 변화시켜 cell형상을 조절하기도 한다.

습식코팅에 비해 건식코팅의 최대 장점은 생산설비가 간단하고 생산성이 우수하다는 것이다. 건식코팅은 최근까지 저가, 저기능성의 일반 코팅제품을 주로 생산해 왔으나, 고기능성 원료수지의 개발이 진행됨에 따라 점차 기능성 제품도 생산할 수 있게 되었다. 이에 따라 그동안 습식가공설비를 구비한 몇몇 대형 업체에서만 제조되던 투습방수원단이 중소형 가공업체에서도 제조 가능하여 시장이 확대되고 기술개발이 가속화되고 있다.

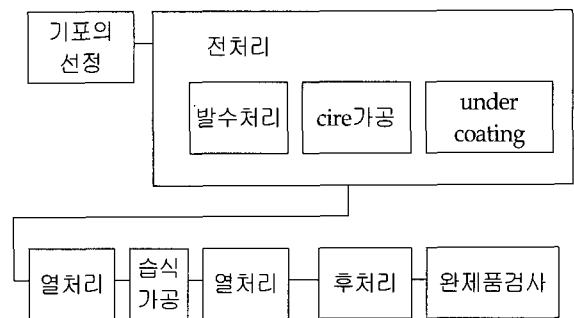


Fig. 4. 습식법의 공정도.

Table 2. 건식과 습식의 피막물성

가공방법	건 식 코팅	습 식 코팅
다공층의 형상	위방향의 연통형 (honeycomb구조)	경방향의 연통형 (finger like구조)
겉보기 밀도 (g/cm ³)	0.6 - 0.7	0.3 - 0.6
투습성 (g/m ² day)	7,000 - 13,000	3,000 - 6,000
통기성 (sec/100cc)	15-20	300이상

(단 후도 30μm의 필름인 경우)

1.3.3 국내·외 관련기술의 현황

가. 국내 건식 코팅 기술의 현황

Table 3에 정리한 유기 용제형 일반 건식 코팅 기술을 위주로 한 제품이 전체 의류용 코팅 물량의 거의 대부분을 차지하고 있으며, 최근 단 분자량의 수계 에멀전형 폴리머를 사용한 박막코팅용 저 내구성 타입의 item이 일부 출시되고 있다.

나. 국내 습식 코팅 및 라미네이팅 기술 현황

최근 유럽에서는 자취를 감추어 버린 습식코팅(의류용, 합성피혁용)이 국내에서는 아직도 많은 부분을 차지하고 있으며, 이로 인한 유기 용제의 작업환경 문제, 대기오염 문제, 화재 위험성, 특히, 가공 시 잔류되는 유기 용제의 심각성이 대두되고 있는 상황이며, 라미네이팅 또한 기술개발의 미흡으로 유럽 선진국 제품에 비해 품질이 떨어지며, 유기 용제를 사용한 필름 formation이나 접착 등으로 인한 습식, 건식코팅과 같은 여러 가지 환경저해 현상이 발생, 방치되고 있다(Table 4).

1.3.4 투습·방수 코팅 제품의 기술 Trend 변화

가. 국내

1980년대 : 습식코팅 전성기
- 82년 (주) 코오롱 Hipora-2000의 개발로 투습방수 소재 국내 첫선 --> 습식코팅 제품 주류
- 아크릴, 우레탄 방수코팅이 일반적
- Taffeta 적용 제품 위주

1990년대 : 기능성 건식 코팅 도입
- 습식코팅 제품 성숙기(물량감소)
- 건식다공, 친수무공형 제품 개발 --> 고기능화, 경량화, DRY한 촉감
- TASLAN, DOBBY 적용 제품 위주
- 라미네이팅 제품 시장 진입기

2000년 이후 : 환경친화제품 도입 시기
- 기능성 건식코팅 성장, 성숙기
- 라미네이팅 제품 성장기
- 환경문제 대두(에콜로지 상품) --> water born type 도입 --> TPE film, Hot melt 접착

나. 해외

1980년대
- 70년대 말 美) 고어-텍스 개발
- 70년대 말 日) 습식 엔트란트 개발
- SYMPATEX(친수성 PU LAMI)
- 아미노산 변성 PU 제품 개발
- 건식다공, 친수무공 첫선

1990년대
- 日) 형상기억 PU 응용 제품 소개
- 축열 보온, 초감성, 쾌적 제품
- SILENT 코팅류
- 라미네이팅 제품 성숙기 --> 고어-텍스, SYMPATEX
- 기능성 건식코팅 성장, 성숙기

2000년 이후
- 용제형 코팅, 라미제품 감소화
- WATERBORNE TYPE 성장기 (네덜란드 Stork社 Foam coating)
- TPE 필름, Hot melt 접착 성장기
- High Solid PU폴리머 코팅 도입

2. Non-swelling 제품 시장 현황

산업의 고도화와 더불어 주 5일제 근무가 점차 일반화되면서 여가 생활과 레저문화에 대한 관심이 증대됨에 따라 섬유산업에 있어서도 신체의 보호, 신분 표현 등의 기본적인 개념을 벗어나 쾌적성을 가지는 기능성 섬유에 대한 요구가 증대되고 있다. 이에 따라 불쾌감 해소, 운동기능성의 향상을 목적으로 고내수압, 고투습의 고기능성 투습방수 소재에 대한 관심이 증대되어 이에 대한 연구 개발이 많이 이루어지고 있다. 또한 최근의 웰빙(well-being) 붐을 타고 여가활동에 대한 욕망이 점점 커져가면서 레저 및 스포츠 인구가 해마다 크게 늘어나고 있는 추세여서 소비자들의 욕구를 충분히 만족시켜줄 수 있는 기능성 섬유제품이라면 국내외의 어려운 위기상황에서도 상당한 경쟁력을 가질 수 있을 것으로 보인다.

레저, 스포츠용 의류의 경우 투습방수 기능이 필수적으로 고내수압, 고투습성, Touch 등의 기능성 증대를 위해 현재까지 많은 코팅 가공법이 연구 개발되고 있는데, 그 중 대표적인 것이 건식, 습식방수와 라미네이팅 방식이다. 건식, 습식에 의

Table 3. 국내의 일반 건식코팅 제품 현황

코팅 종류	제품 특징	기능
WP	방수코팅(아크릴)	내수압 300~500
VS코팅	soft, non-noise 코팅(수용성 PU, 아크릴)	내수압 500~700
PU 300~10,000mm	방수코팅 (USER의 요구에 따른 내수압 조정)	도포량의 조절에 따라 내수압 조정 가능 (500~3000)
PU SILVER	은색안료 첨가형 코팅	
PU SILVER TOP	은색코팅+보호막 (내구성 증진)	
PU VISIBLE	WHITE 안료첨가(약한 비침방지) DUTY FREE	
PU PIG	PU VISIBLE의 고급형(USER의 요구에 따른 내수압 조정)	
PU METALIC	COLOR PIG + PEARL	
PU FOAM	인위적 발포층 형성	
PU COAL	표면이 매끄럽고 고부착형, 고후도(골프채 가방용)	
실리콘 코팅	PU + SILICONE OIL	
BARBOUR 코팅	실리콘 코팅의 일종(고후도 제품)	
OIL 코팅	실리콘 코팅의 일종	
PU PEARL	PU + PEARL PIGMENT	
COLOR PU	PU+COLOR PIG 첨가(다양한 색상)	
유사 HIPORA	습식 H-2000과 유사한 외관, 촉감	NON-BREATH
방오 코팅	PU + 방오제 첨가 (오수 방지용, 앞치마, 작업복)	
HI-GOLSSY코팅	COLOR OR CLEAR TYPE, VINYL과 같은 외관	
파라핀 코팅	PU + 파라핀 ---> 초철한 느낌	

Table 4. 국내 습식, 라미네이팅 제품 현황

가공 방법	코팅 종류	제품 특징	기능성
습식코팅	Hipora - 1000	박막 코팅, 저내수압형 코팅줄 발생 때문에 대부분 안료 첨가	내수압 1000
	- 2000	범용 투습방수가공, 건식base-습식top	내수압 2000이상 투습도 4000
	- 3000	고내수성, Hipora-2000에 건식표면처리 하거나, 습식 base-습식 top 가공	내수압 3000이상 투습도 3000-4000
	1회 코팅형 (Non-base coat)	고내수성, 고투습성 발현 기포지의 제한(고밀도 taslan), 미세공정관리 필요	내수압 3000 이상 투습도 5000 이상
	습식 라미네이팅	taffeta 기포지 위에 습식 필름 형성후 라미네이팅, 공정 복잡, 고감성, 고기능성	내수압 3000이상 투습도 5000이상
	습식 합피	tricot 지지포 및 부적포에 습식으로 은면층 형성	방수성, 신축성
라미네이팅	전면 라미네이팅	범용 라미네이팅, 고내수성, soft touch발현	내수압 5000이상 투습성 3000-4000
	Dot 라미네이팅	고기능성, 고감성 제품 미세 공정 관리 필요	내수압 5000이상 투습도 4000이상
	Z-liner	20D, 40D tricot 기포지에 신축성 필름 전면 라미네이팅	
	건식 합피	다양한 무늬의 이형지상에서 건식필름 형성후 라미네이팅	약간의 방수성
	Bonding	원단- 원단 간의 합포	세탁내구성 필요

한 코팅 방법은 원단 상에 수지를 floating knife 또는 knife over roll 방식에 의해 직접 도포해 건식이나 습식공정에 의해 필름을 응고시켜 미세기공을 발현하여 투습방수성을 가지도록 한다. 그러나 이와 같은 직접코팅 방식에 의한 투습방수포는 수지가 원단 층에 침투하여 촉감이 stiff하고 투습도가 저하되며 저밀도 원단에 코팅을 할 경우 수지가 원단 이면으로 침출하여 불량을 발생 시킬 수 있으며 편물과 같은 형태안정성이 적은 고신축성 원단의 경우 코팅장력에 의해 전폭에 걸친 균일한 코팅층 형성이 불가능하다는 결정적인 단점이 있다.

또한 이러한 직접코팅에 의한 투습방수포 제조방법은 코팅수지에 다량으로 포함되어진 MEK, Toluene, Acetone, IPA 등과 같은 유기용제에 의한 작업환경, 대기오염, 화재 위험성, 가공 후 유기용제의 잔류 또한 심각한 문제점으로 대두되고 있다. 이와 같은 직접코팅에 의한 여러 가지 문제점들을 해결하기 위해 현재 유럽을 중심으로 섬유가공 선진국에서는 수지를 이형지 위에 캐스팅하여 기능성 필름을 형성한 후 이를 원단과 접합시키는 라미네이팅 가공법에 의해 투습방수포를 제조하고 있으며 이에 대한 연구개발이 활발히 진행되고 있다.

현재 투습방수포용 라미네이팅에 사용되고 있는 기능성 필름은 Gore-tex의 PTFE 필름을 제외하고는 거의 모두 친수무공형 필름을 사용하고 있다. 여기에서 친수무공형이란 코팅 수지 내에 미세기공이 아닌 친수기를 함유하고 있어서 신체에서 발생한 땀이 친수기를 통해서 의복 밖으로 배출되는 원리를 이용한 것이다.

그러나 이러한 친수무공형의 경우 수지 층의 구조적인 차이로 인해 미세기공형에 비해서 투습도는 다소 떨어지지만 내수압의 경우 10,000mmH₂O 이상의 고내수압 제품을 얻을 수 있는 장점이 있다. 최근의 의류용 투습방수포의 경우 주로 내수압, 투습도 등의 투습방수 소재의 기본적 기능성을 가장 중요시하는 경향이 있다. 이로 인해 투습성을 높이기 위해 지나치게 친수성기를 도입하다 보니 실제 착용하여 사용할 경우 내수압과 투습능은 뛰어나지만 눈, 비, 과량의 땀 등에 장기간 노출 시 친수성 필름 층이 팽윤하여 아래의 사진에서 나타나는 것과 같이 의복이 뒤틀어져 외관을 크게 훼손하는 문제점이 발생하고 있다. 투습방수 소재의 의류를 구입하여 몇 번의 세탁으로 인해 발수성이 저하되면 이러한 현상은 더욱 심

하게 일어난다. 이렇게 필름 층이 팽윤된 상태의 경우 모든 강도와 물성이 약해지기 때문에 이 상태로 장시간 착용을 하게 되면 필름이 손상을 입게 되어 기능성이 크게 저하된다. 그러나 이러한 의류용 소재에 있어서의 중대한 문제점은 고기능성을 위해서는 어느 정도 감수해야 된다는 것으로 묵과되고 있으며 이에 대한 연구개발도 미흡한 실정이다.

투습방수포도 엄연히 의류용 소재의 한 부분임을 감안할 때 착용 시의 심미적, 외관적인 측면을 무시할 수는 없다. 투습방수포 시장의 경우 완제품인 의류로 판매되는 것 보다 원단의 상태로 거래가 이루어지기 때문에 원단 쪽 면에서 침투되는 물에 대한 non swelling뿐만 아니라 필름 면의 과량의 발한에 대해서도 non swelling이 되도록 하여 소비자와 원단 바이어들의 요구를 모두 충족시킬 수 있는 non swelling형 투습방수포의 제조기술이 절실히 필요하다. 따라서 본 주제에서는 라미네이션 방법 중 semi-dry lamination에 의한 hyper coating법과 micro-porous PU를 접착제로 사용한 wet lamination법을 이용하여 기존의 고 투습, 고 내수압의 기능성을 그대로 유지하면서 촉감이 우수하고 원단 면과 코팅 면 양쪽이 non swelling이 되는 투습방수포에 대해 설명하고자 한다.



Fig. 5. 물에 의해 원단이 Swelling된 모습.

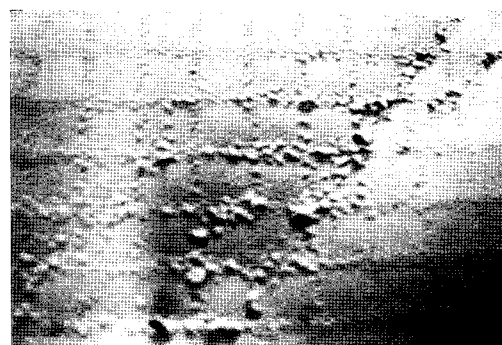


Fig. 6. Swelling된 상태의 Film면의 모습

3. Hydrophilic PU를 이용한 Transfer coating

수지를 이형지 위에 캐스팅하여 원단과 접착 합포하는 라미네이팅형 투습방수포는 공정은 비교적 복잡하나 촉감 및 물성, 기포지 사용에 제한이 없기 때문에 직접코팅에 비해서 절대적으로 유리하다고 할 수 있다.

그러나 지금까지 라미네이팅형 투습방수포에 응용되어진 필름은 친수무공형 필름 또는 PTFE 필름이 대부분으로 친수 무공형 필름의 경우 특성상 내수압은 높은 반면 염화칼슘법이나 BS 7209 등의 방법에 의한 투습성이 낮은 단점을 가지고 있다. 이로 인해 투습성 증가를 목적으로 친수기를 과도하게 도입하다 보니 눈, 비, 과량의 땀 등에 장기간 노출 시 친수성 필름 층이 팽윤하여 의복이 뒤틀어져 외관을 크게 훼손하는 문제점이 발생하고 있다.

또한 이렇게 필름 층이 팽윤된 상태의 경우 모든 강도와 물성이 약해지기 때문에 이 상태로 장시간 착용을 하게 되면 필름 층이 손상을 입게 되어 기능성 저하의 주요 원인이 된다.

따라서, 최근에는 기존의 친수무공형 투습방수포의 팽윤현상을 개선하고자 하는 노력들이 유럽, 일본과 같은 선진국들을 중심으로 활발히 진행되고 있다. 이러한 새로운 공정 기술들을 살펴보면 다음과 같다.

Full hydrophilic PU의 팽윤 현상으로 인한 원단의 뒤틀림 현상을 방지하기 위해 원단 쪽으로부터의 팽윤현상은 원단 면에 소수성 미세다공층을 형성하고, 원단 안쪽 필름 층 내부로부터의 팽윤현상은 non swelling 필름 층을 형성하여 hyper coating을 한다. 원단 양면의 non swelling형 투습방수포를 만들기 위해서는 semi-dry laminating에 의한 hyper coating법과 micro-porous PU를 접착제로 하는 wet laminating에 의한 두 가지 공법이 있다.

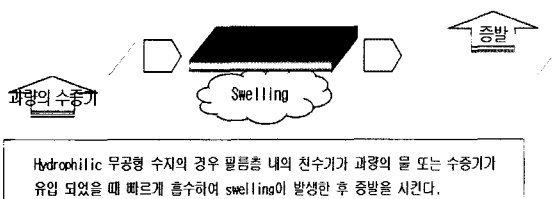


Fig. 7. 친수무공형 필름 투습방수포의 투습원리.

Semi-dry laminating에 의한 hyper coating법을 먼저 살펴보면 우선적으로 원단에 direct coating 방법을 이용 하여 소수성의 미세다공형 수지로 박막 코팅을 한 후 hydrophilic 2액형 접착제를 사용한 semi-dry 라미네이팅 공법으로 친수무공형 필름과 라미네이팅 하는 hyper coating법을 사용하여 외부로부터 유입되는 물로 인한 팽윤현상을 방지하고자 하였다. 미세다공형의 경우 소수성을 가지고 있기 때문에 방수성을 증가시킬 수 있고 팽윤현상을 방지할 수 있다. 또한 아래의 그래프에서 보듯이 일반적으로 미세다공형으로 코팅된 투습방수포가 친수무공형으로 코팅된 것에 비해 대략 실질적으로 10% 정도 투습도가 높으며, 심박수 역시 미세다공형이 친수무공형보다 더 낮은 것을 알 수 있다. 심박수가 낮다는 것은 그만큼 체내에서 발산된 땀과 열이 잘 발산되어 착용자로 하여금 피로감을 덜 느끼게 한다는 것을 의미하는 것으로 친수무공형으로 코팅된 투습방수포보다 코팅 층에 기공을 가지고 있는 미세다공형으로 코팅된 것이 쾌적성에 있어서는 훨씬 더 유리하다는 것을 나타낸다.

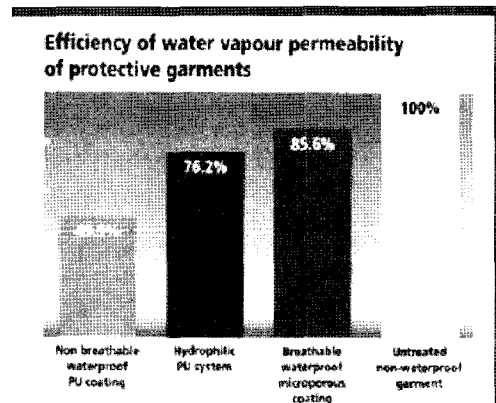


Fig. 8. 코팅종류별 투습성 비교.

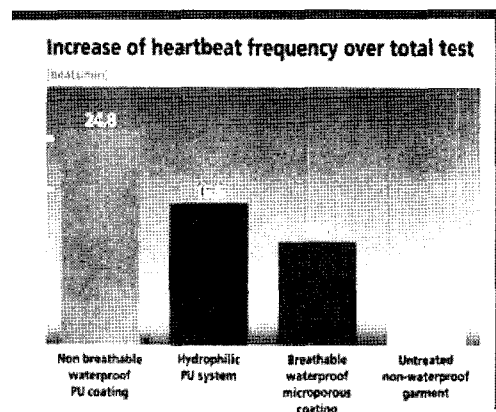


Fig. 9. 코팅종류별 심박수 비교.

또한 투습방수 원단에 있어서 의복 내부 즉, 필름으로부터의 팽윤현상은 과량의 땀에 장시간 노출되었을 때 나타나는 일부 현상이므로 필름 층의 경우는 full hydrophilic을 이용하여도 크게 문제는 없다. 그러나 투습방수포의 경우 의류 완제품보다 원단의 형태로 거래되는 경우가 대부분이기 때문에 non swelling type의 친수무공형을 이용하여 내부로부터의 팽윤현상 또한 방지하고자 하였다.

Wet laminating 공법을 사용하여 non swelling type 투습방수포를 제조하는 기술을 살펴보면 non swelling형 hydrophilic 필름 위에 미세다공형 PU 수지를 접착제 층으로 코팅하여 원단과 합포 시키는 wet lamination 공법을 사용하여 양쪽면 non swelling 복합구조의 라미네이팅 투습방수포를 제조함으로써 공정 및 생산시간의 단축뿐만 아니라 코팅 층의 후도를 줄임으로써 우수한 기능성을 가질 수 있도록 하였다.

4. Semi-dry lamination process

Semi-dry lamination을 이용하여 hyper coating을 통해 dual side non swelling형 투습방수포가 되도록 하는 기술을 좀 더 구체적으로 살펴보면 다음과 같다. 눈, 비와 같은 외부의 물에 대한 원단 면에서의 팽윤을 방지하기위해 원단에 발수가공을 한 후, 소수성의 미세다공형 PU수지를 박막으로 direct coating을 함으로써 원단 상에 미세다공형 박막층을 형성시킨다. 이 미세다공층은 원단과 필름 층 사이에 위치하므로 외부로부터 유입되는 과량의 물이 친수무공형의 필름층까지 투입되지 않게 막아줌으로써 팽윤현상을 방지해준다. 미세다공형 박막 코팅 층의 경우 소수성을 지니기 때문에 방수성을 증가시킬 수 있고 팽윤현상을 방지할 수 있다. 또한 일반적으로 미세다공형 코팅 층의 경우 기공을 가지고 있기 때문에 친수무공형 코팅 층 보다 우수한 투습도를 가지며, 필름 층과 라미네이션을 할 때에도 원단에 바로 필름 층을 붙이는 것보다 접착강도 면에서도 훨씬 유리하다.

이렇게 미세다공의 박막이 형성된 원단에 Semi-dry lamination으로 2액형 친수무공형 PU수지를 접착제로 사용하여 non swelling형 필름 층과 Hyper coating방식의 라미네이팅을 함으로써 내부로부터의 현상도 방지할 수 있는 dual side non swelling형 복합 구조의 라미네이팅 투습방수포를 개발하였다.

이 제품의 제조공정에 대해 간단히 설명하면, 먼저 원단을 발수 처리한 후 float knife를 사용하여 W/O 에멀전형 폴리우레탄수지를 박막 코팅한 후, 다단 건조하여 유기용제와 물을 증발시켜 미세다공형 박막 코팅 층을 원단 위에 형성한다.

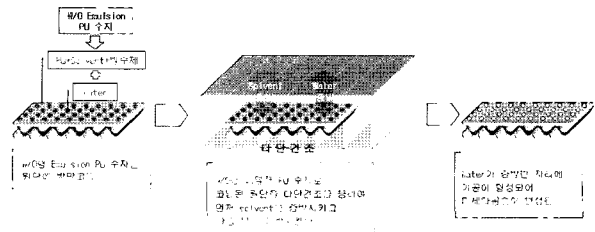


Fig. 10. 원단에 미세다공 박막 코팅층 형성 공정.

라미네이팅용 필름은 knife over roll 방식으로 이형지에 폴리에틸렌 내의 PTMG/PEG의 조성비를 조절하여 만든 non swelling형 수지를 캐스팅하여 pre-skin층을 형성한다. 다음으로 2액형 친수무공형 PU 수지를 접착층으로 이용하여 pre-skin층과 미리 소수성 미세다공형 PU로 박막 코팅을 해 놓은 원단과 hyper coating방식으로 lamination 시킨다. 이 경우 hyper coating에 의하여 필름 층이 수지 층과 접착을 하기 때문에 원단에 접착되는 것보다 접착강도가 더 우수하여 박리강도를 증가시킬 수 있다.

아래의 그림은 semi-dry lamination을 이용한 hyper coating 공정의 모식도이다.

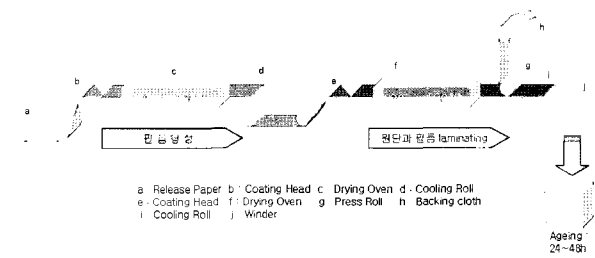


Fig. 11. Semi-dry laminating에 의한 Hyper coating 공정 모식도.

위와 같이 semi-dry 공법을 이용하면 다음과 같은 dual side non swelling형 복합 구조의 laminating투습방수포를 얻을 수 있다.

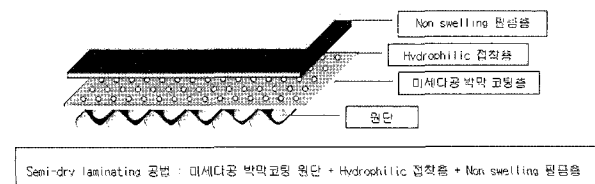


Fig. 12. Non swelling형 투습방수포의 구조 모식도.

5. Wet lamination process

이 공법은 semi-dry lamination 공정과 달리 원단에 direct coating에 의한 미세다공 박막 코팅 층을 형성하는 것이 아니라 접착제 층으로 미세다공형의 PU 수지를 사용함으로써 외부로부터 물의 침투에 의한 swelling 현상을 방지하는 wet laminating 공법을 이용하여 Non swelling형 투습방수포를 제조하는 기술이다.

기존의 공법에서 주로 사용하는 hydrophilic 2액형 접착제를 사용하지 않고 micro-porous형 폴리우레탄 수지를 사용하여 접착제 층에 미세기공을 형성하기 때문에 semi dry lamination공법과 같이 미리 원단에 direct coating으로 미세다공 층을 박막 코팅할 필요가 없어 공정을 간소화 시킬 수 있다. 이 미세다공 접착제 층이 외부로부터의 팽윤현상을 방지할 수 있고, 필름 층의 기공으로 인해 volume감 또한 얻을 수 있다.

필름 층의 경우 semi-dry lamination 공법에서 사용된 것과 같은 동일한 조건으로 non swelling형 필름을 형성하며, laminating 방법은 wet laminating 공법을 이용한다. 이 공법을 이용하여 dual side non swelling 투습방수포를 제조하는 경우 즉 박리가 가능한 이점을 가지고 있지만 semi-dry 공법보다 더 고차원적인 기술을 요한다. 여기에서 접착제 층으로 사용되어지는 micro-porous PU 수지의 경우 1액형으로써 추가적인 경화제의 첨가 없이 열에 의한 단독 경화가 가능하기 때문에 즉 박리가 가능하다.

다음은 wet laminating 공정의 모식도이다.

wet lamination 공법에서는 원단과 필름 층 접착에 소수성 micro-porous PU 수지를 사용함으로써 원단 쪽의 외부로부터 침투되는 물에 의한 팽윤현상을 방지하도록 하고, non swelling형 필름을 사용하여 의복 내의 수증기 증발에 의한 팽윤현상을 방지함으로써 dual side non swelling형 복합 구조의 laminating투습방수포를 완성하였다.

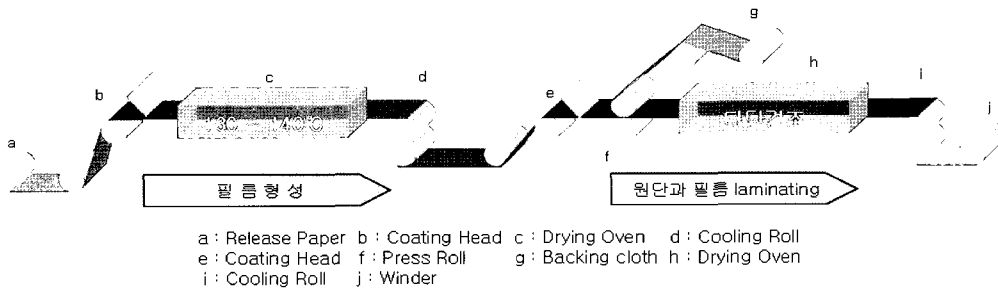


Fig. 13. Wet laminating 공정 모식도.

이러한 wet lamination 공법을 이용하여 제조한 non swelling형 투습방수포의 구조는 다음과 같다.

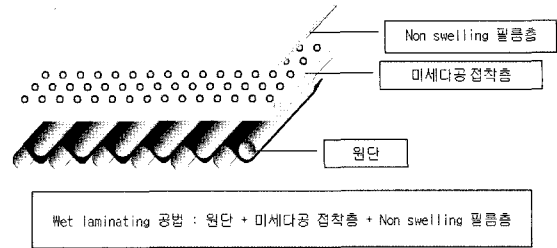


Fig. 14. Non swelling형 투습방수포의 구조 모식도.

6. Non swelling형 투습방수 제품

다음의 전자현미경(SEM) 사진에서 dual side non swelling형 복합구조의 모습을 확인할 수 있다. 사진을 보면 맨 위 층에 non swelling film층이 있고 그 아래에 접착제 층 그리고 원단위에 박막의 건식다공 층을 확인할 수 있다.

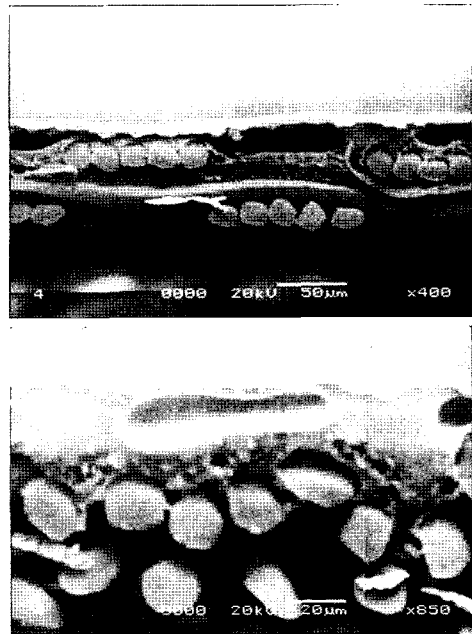


Fig. 15. Dual side non swelling형 라미네이팅 투습방수포 SEM 단면사진.

아래의 사진은 기존 full hydrophilic PU를 사용하여 제조된 swelling type 라미네이팅 투습방수포와 특수한 공법으로 제조된 non swelling type 라미네이팅 투습방수포의 swelling 성을 비교 평가한 결과이다.

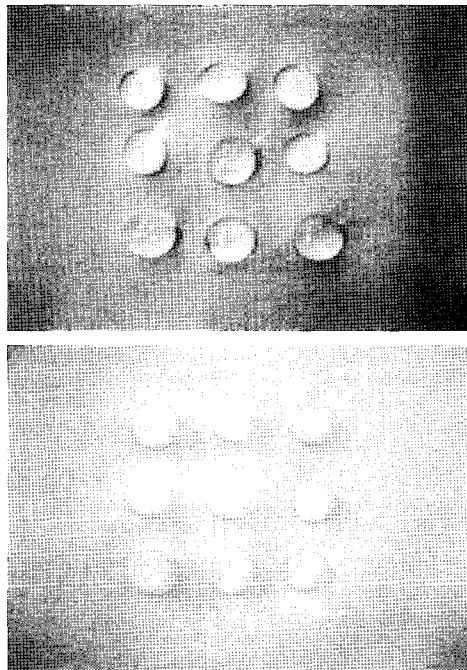


Fig. 16. 원단면(상)과 film면(하)에 각각 40℃의 물을 1cm 간격으로 9군데 적하.

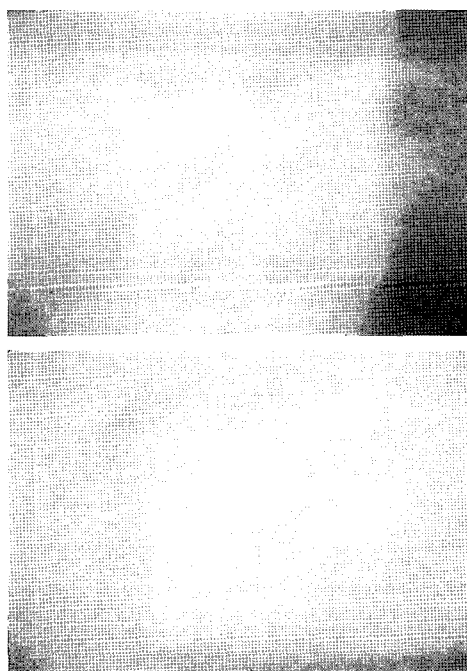


Fig. 17. Non swelling형 라미네이팅 투습방수포: 원단면(상)과 film면(하) 모두에서 non swelling.

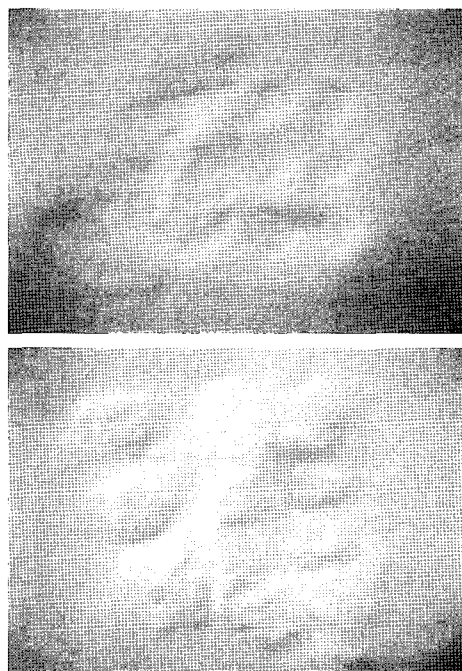


Fig. 18. 일반 Hydrophilic PU를 사용한 기존의 라미네이팅 투습방수포 : 원단면(상)과 film면(하) 모두에서 팽윤현상이 발생.

참고문헌

1. K. J. Kim, *J. Korean Fiber Soc.*, **24**, 153(1987).
2. 安田 式, *纖維機械學會誌(日本)*, **35**(8), 334(1982).
3. 森岡敦美, 内田 昭, *纖維製品消費科學(日本)*, **23**(9), 392(1982).
4. 安田 式, 横山廣太郎, 井屏登美子, *纖維製品消費科學(日本)*, **24**(11), 485(1983).
5. 橋本 勇, *纖維加工(日本)*, **36**(10), 503(1984).
6. J. H. Keighley, *J. Coated Fabrics*, **15**, 11(1985).
7. 善田達地, *加工技術(日本)*, **20**(11), 689(1985).
8. Y. S. Im, H. K. Lee, and S. W. Ko, *J. Korean Fiber Soc.*, **30**(10), 759(1993).
9. McIntyre J. E and Dainels P. N. *Textile Terms & Definitions*, The Textile Institute, Manchester, p.67, 1995.
10. Walter Fung, *Coated & Laminated Textiles*, Woodhead, Cambridge, pp.1-5, 2002.
11. C. M. Carr, *Chemistry of Textiles Industry*, London, pp.210-220 & 236-247, 1995.
12. S. Krishnan., *J. Coated Fabrics*, **22**, 71(1992).
13. Lomax. G. R., *J. Coated Frbrics*, **20**, 88(1990).
14. Walter Fung, *Coated and Laminated Textiles*,

- Woodhead, Cambridge, p.83, 2002.
 15. Lomax. G. R., *J. Coated Fabrics*, **14**, 91(1984).
 16. Lomax. G. R., *J. Coated Fabrics*, **15**, 40(1984).

17. A. K. Sen, *Coated Textiles: Principles & Applications*, Technomic, Pennsylvania, pp.24-39 & pp.148-153, 2001.

저 자 소 개

양 정 한



2007 경북대학교
 섬유시스템공학과(박사과정수료)
 2003-현재 Cytec Surface Specialties
 Korea, 연구개발팀 부장
 Tel. : 053-356-1984, 054-461-7618
 Fax. : 053-356-1984
 e-mail: jimmy.yang@cytec.com