

<연구논문(학술)>

Silica를 함유하는 Polyurethane dispersion 투습방수 Film의 제조

신현기 · 허만우¹ · 윤남식[†]

경북대학교 섬유시스템공학과, ¹경일대학교 간호학과

Fabrication of Silica-Containing Breathable Waterproof Polyurethane Dispersion Film

Hyun-Ki Shin, Man-Woo Huh¹ and Nam-Sik Yoon[†]

Department of Textile System Engineering, Kyungpook National University, Daegu, Korea

¹Department of Nursing, Kyungil University, Gyeongsan, Korea

(Received: May 16, 2015 / Revised: June 10, 2015 / Accepted: June 16, 2015)

Abstract: Silica-polyurethane hybrid breathable films were prepared and their breathabilities were assessed. Appropriately aggregated silica was prepared through sol-gel reaction of water glass and its particle size ranged 360~500nm. The polyurethane dispersion was prepared by the reaction of isophorone diisocyanate(IPDI) as diisocyanate and polytetramethylene glycol(PTMG) and dimethylol propionic acid(DMPA) as polyol, particle size ranging 30~120nm. The reaction between isocyanate and hydroxyl group to form urethane bonding was checked by the intensity of the stretch peak of isocyanate at 2270cm⁻¹ in the FT-IR. The silica was incorporated into polyurethane dispersion and casted into film. It was shown that the incorporated silica(1~5wt.%) increased water vapour permeability of the films by 30~100%, and decreased the hydrostatic pressure by 10~40%. From the results, it could be concluded that the appropriate hybridization of silica can increase the breathability of polyurethane dispersion film, while minimizing the loss of hydrostatic pressure.

Keywords: *breathable, polyurethane, silica, hybrid membrane, water vapor permeability, hydrostatic pressure*

1. 서 론

최근 아웃도어 시장의 확대에 따라 투습방수가공 직물의 수요가 지속적으로 증가하고 있다. 투습방수 메커니즘은 크게 미세다공형, 친수무공형, 고밀도 직물형 등 세 가지로 분류한다¹⁻⁷⁾. 미세다공형은 수증기의 직경보다는 크고 빗방울의 직경보다는 작은 미세 다공을 부여하는 것으로, 피브릴상 미세 구멍을 가진 PTFE 필름 등을 직물에 접합시키거나, 폴리우레탄 수지용액을 직물에 도포한 다음 곧바로 물에 통과시켜 탈 용매 시키는 습식코팅에 의해 미세다공을 형성시킨다. 다음으로 친수무공형은 친수성 폴리우레탄을 직물에 코팅하거나, 그 필름을 직물에 라

미네이팅 하는 방법으로, 기공은 없지만 폴리우레탄 분자 내에 도입된 친수성 관능기를 통해 물이 확산하여 배출되는 원리를 이용하고 있다. 마지막으로 고밀도 직물은 단사 0.7denier 전후의 극세사를 고밀도로 제직한 후 발수처리 함으로 투습방수성을 구현하는 것으로, 투습성은 높지만 내수압에 한계를 가진다. 여기에서 친수무공형인 경우 폴리우레탄의 친수성 정도와 코팅층의 두께에 의해 투습성이 결정되는데, 폴리머 원료의 가격이 저렴하고 공정이 간단하며 공정속도가 빠르다는 장점을 지니고 있다. 반면에 친수무공형은 기본적으로 친수성 수지를 사용하기 때문에 흡윤시 팽윤하게 되어 형태안정성이 부족하고 코팅 층의 박리가 일어날 수 있다는 것이 단점으로 지적된다⁸⁻¹¹⁾.

본 연구에서는 소수무공형의 필름을 가정하여 소수성 폴리우레탄과 실리카를 이용하여 유무기 hybrid membrane을 제조하고, 폴리우레탄 matrix 내에 복합

[†]Corresponding author: Nam-Sik Yoon (nsyoon@knu.ac.kr)
© 2015 The Korean Society of Dyers and Finishers.
All rights reserved. TCF 27-2/2015-6/126-131

된 실리카의 미세다공이 투습경로로 작용할 수 있는 지를 확인하고자 하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

Polyurethane dispersion 합성 시 isocyanate로는 isophorone diisocyanate(Alfa Aesar, 이하 IPDI)를 사용하였고, polyol로는 polytetramethylene glycol(Sigma aldrich, Mw: 1,000, 이하 PTMG)과 dimethylol propionic acid(Sigma aldrich, 이하 DMPA)를 가스과 수분을 제거하기 위해 60℃, 진공에서 24시간 이상 건조 후 사용하였다.

합성 시 점도조절 및 DMPA를 용해시키기 위해 N-methyl-2-pyrrolidone(Duksan, 이하 NMP)를 사용하였고, NCO활성화 촉매로는 dibutyltin dilaurate(Sigma aldrich, 이하 DBTDL)를 사용하였다. DMPA의 carboxyl기 중화를 위해서는 triethylamine(Duksan, 이하 TEA)을 사용하였으며, chain extender로는 ethylenediamine(Duksan, 이하 EDA)을 사용하였다.

희석제로 사용한 acetone(Duksan)과 수분산에 사용되었던 물은 증류하여 사용하였고, silica제조를 위해 water glass(sodium silicate)(Daejung, SiO₂ 30%)를 사용하였다.

2.2 Water glass sol-gel 반응¹²⁾

3배의 증류수로 희석한 water glass 100mL에 2N HCl 1,000mL를 2시간에 걸쳐 서서히 투입하여 sol-gel 반응을 진행하였다. 이후 25℃에서 900rpm으로 48시간 동안 교반한 후 여과/수세하였다.

2.3 Polyurethane dispersion의 합성

기계식 교반기, 환류 냉각기, 온도계, thermocouple이 설치된 1,000mL의 4구 반응기 내에서 60℃에서 질소를 purging하며 반응을 진행하였다.

먼저 PTMG(0.089mole, 89.2g)와 20g의 NMP에 녹인 DMPA(0.058mole, 7.83g)를 반응기에 투입한다. 90℃까지 승온하여 0.031g의 DBTDL(촉매)를 넣은 후 IPDI(0.221mole, 49.2g)를 5mL/min으로 서서히 적하하였다. 약 2시간의 반응 이후 역적정법(ASTM D 2572-87)을 통해서 NCO-terminated polyurethane prepolymer의 NCO%를 확인하여 이론적 NCO%에 도달한 것을 확인한 후 중화반응을 진행하였다^{13,14)}.

중화반응은 60℃로 온도를 낮춘 후 acetone에 2:1로 희석한 TEA(0.058mole, 5.90g)를 사용하였다. 중화반

응 후 수분산을 위해 280g의 증류수를 주입하고, 앞서 준비한 silica를 polyurethane dispersion 고형분 대비 1wt%, 2.5wt%, 5wt%의 비율로 각각 투입한 후, 40℃에서 고속 교반(1,300rpm 이상)을 하여 수분산을 실시하였다. 이후 사슬연장을 위해 EDA(0.073mole, 4.43g)를 5mL/min속도로 투입하여 polyurethane dispersion (고형분 34.3wt%)을 제조하였다. 이상의 반응을 Figure 1에 요약하였다.

2.4 Film casting

위에서 제조된 polyurethane dispersion은 Dow의 비이온계 urethane rheology modifier인 ACRY SOL RM-825를 증점제로 사용하여 점도를 3,000~3,300cps로 조절하였다.

점도는 Brookfield LVDV-I Prime Viscometer(Brookfield Engineering Laboratories)를 사용하여 25℃에서 측정하였다. 점도조절 후 Baker film applicator(습도막 두께 약 40μm)로 이형지위에 casting하고, Tjeng사의 Lab Tenter TL1000을 사용하여 170℃에서 3분간 건조하여 필름을 제조하였다.

2.5 측정 및 분석

Isocyanate기 등의 분석에 FT-IR(Nicolet 6700)을 사용하였으며, 폴리우레탄 dispersion 및 sol-gel 반응을 통해서 제조한 SiO₂의 입자크기 및 분포를 알아보기 위해 입도분포분석기(ELS-8000, OTSUKA)를 사용하였다.

투습도(g/m²·24h)는 JIS L 1099 : 2006 A-1 방법에 준하여 측정하였으며, 내수압측정기(FX-3000, TEXTTEST)를 사용하여 JIS L 1092 : 2009 방법에 의거하여 내수압을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Polyurethane dispersion의 합성

Prepolymer법을 통해서 polyurethane dispersion을 합성하는 과정에서 IPDI의 isocyanate기와 PTMG 및 DMPA의 hydroxyl기가 반응하여 urethane결합을 형성함을 FT-IR을 통해서 확인하였다. 반응의 진행정도는 2270cm⁻¹ 부근의 -N=C=O stretch peak의 크기로 확인을 하였는데¹⁵⁻¹⁷⁾, 반응이 진행되어 NCO-terminated polyurethane prepolymer가 형성됨에 따라 -N=C=O peak가 감소하는 것을 확인할 수 있었고, chain extension 이후 최종적인 polyurethane dispersion film에서는 -N=C=O peak가 완벽하게 사라진 것을 확인할 수 있었다. 동시에 1730cm⁻¹에서 urethane결합의 >C=O

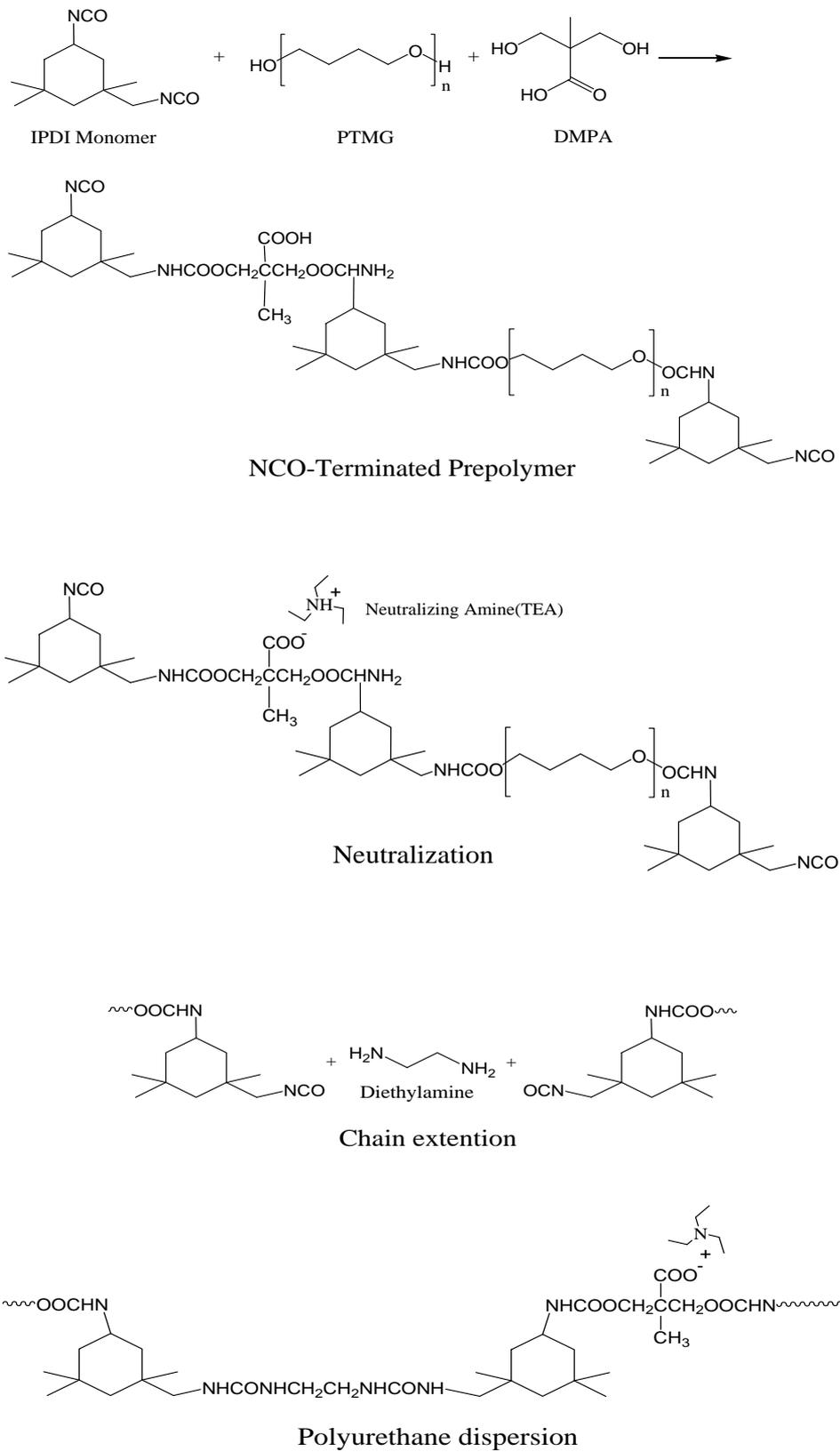


Figure 1. Schematic diagram for the synthesis of polyurethane dispersion.

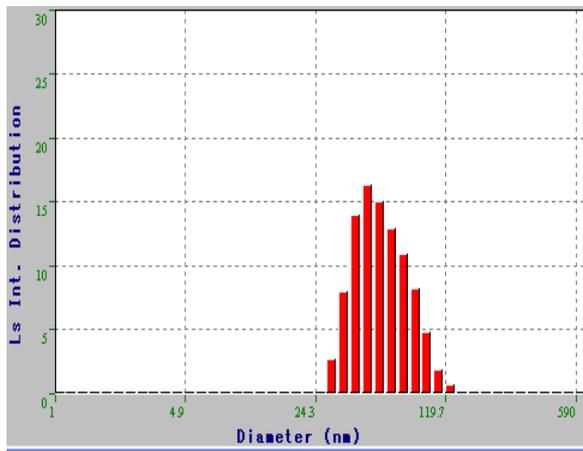


Figure 2. Particle size distribution of polyurethane dispersion.

stretch peak, 1650cm^{-1} 부근에서 urea결합의 $>\text{C}=\text{O}$ stretch peak가 형성되었다.

3.2 입도 분석

입도 분석을 통해서 polyurethane dispersion과 sol-gel법을 통해서 제조한 silica입자의 크기와 분산정도를 확인하였다. Polyurethane dispersion은 이온 간의 정전기적 반발로 안정된 분산상태를 나타내었으며, Figure 2에서와 같이 입도는 30~120nm 수준으로 분산되어 있는 것을 알 수 있었다. 또한 제조된 silica의 평균 입자의 크기는 462nm로 360~500nm의 분포를 가진 것으로 Figure 3에 나타났다.

3.3 투습도 및 내수압

제조된 polyurethane dispersion 필름의 투습도 및 내수압을 Figure 4에 나타내었다. 먼저 silica가 함유되지 않은 polyurethane dispersion 필름의 경우 낮은 투습성과 비교적 높은 내수압을 나타내었다.

Tsai¹⁸⁾ 등에 따르면 polyurethane dispersion 필름의 투습도는 polyethylene glycol(PEG)-PU > polytetramethylene glycol(PTMG)-PU > polypropylene glycol(PPG)-PU > polycaprolactone(PCL)-PU와 같은 경향을 나타내고, 내수압의 경우 PTMG-PU > PCL-PU > PPG-PU > PEG-PU의 순으로 낮아진다.

본 연구에서는 polyurethane dispersion 필름 내에 존재하는 silica의 미세다공을 경로로 투습성을 확보하려 하였다. 이에 따라 응집된 silica로 인해 polyurethane dispersion matrix의 강도가 저하될 것을 예상하여 이것을 보완하고자 PTMEG를 사용했기에, silica를 첨가하지 않은 polyurethane dispersion film에서는 비교적 낮

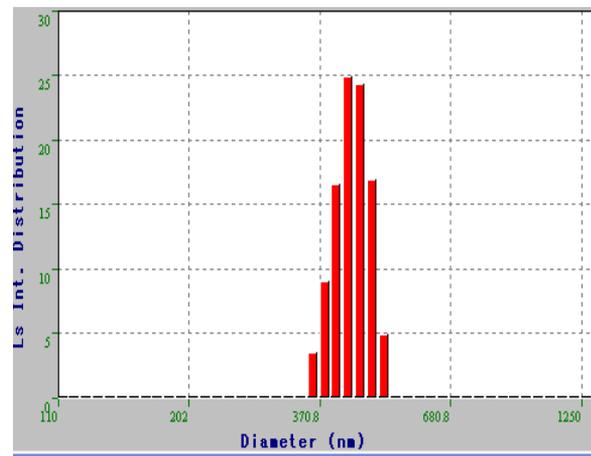


Figure 3. Particle size distribution of silica.

은 투습성을 나타낸 것으로 생각된다. 친수성이 높은 PEG를 사용한다면 투습성을 더욱 확보할 수 있을 것으로 예상하지만 반대로 내수압에 손실을 줄 것으로 예상된다.

Figure에서 알 수 있듯이 필름 내 silica의 함량이 높아질수록 투습도가 높아지는 것을 알 수 있는데, 이는 silica의 미세다공이 수증기 분자의 투과 경로로 작용하기 때문으로 생각된다. 또한 silica의 함량이 높아질수록 내수압은 떨어지는 경향을 보이는데, 포함된 실리카와 polyurethane matrix와의 결합이 충분하지 못하여 계면으로 물이 침투하거나, 실리카의 입자사이즈가 수백 nm 정도로 너무 커서 실리카의 다공을 통해 물이 직접 투과할 수 있을 것으로 생각된다.

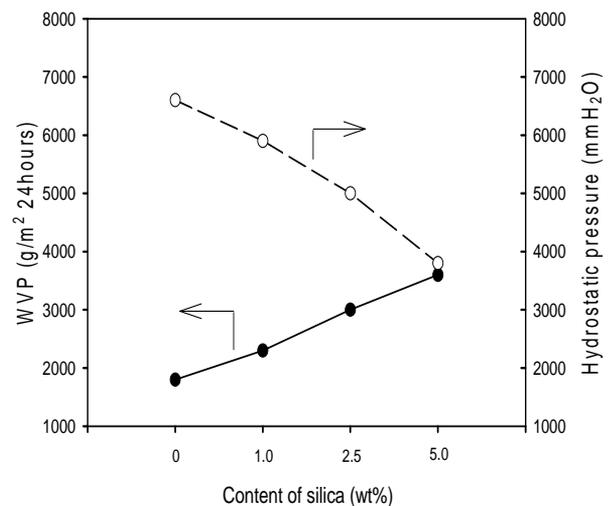


Figure 4. Water vapour permeability and hydrostatic pressure of polyurethane dispersion films.

내수압과 관련된 상세한 메커니즘은 실리카의 입자사이즈를 달리한 이후의 실험을 통해 확인할 수 있을 것으로 생각된다¹⁹⁾.

4. 결 론

소수무공형의 필름을 가정하여 소수성 폴리우레탄과 실리카를 이용하여 유무기 hybrid membrane을 제조하고, 폴리우레탄 matrix내에 복합, 응집된 실리카의 미세 다공이 투습경로로 작용할 수 있는지를 확인하고자 하였다.

Water glass를 출발물질로 sol-gel법을 통해 제조한 silica를 polyurethane dispersion내에 적절히 첨가하여 silica-polyurethane hybrid 필름을 제조한 후 투습도 및 내수압을 측정하였다. 실험으로부터 아래의 결과를 얻었다.

1. FT-IR 측정을 통해 최종적인 반응 종료 이후 2270 cm^{-1} 의 isocyanate기가 완전히 사라지고, 1730 cm^{-1} 의 urethane결합과 1650 cm^{-1} 의 urea결합이 생성됨을 확인하여 반응이 성공적으로 진행 된 것을 확인하였다.
2. 입도분석을 통해서 제조된 silica 입자의 크기는 360~500nm의 분포를 보였으며, polyurethane dispersion은 30~120nm 수준으로 분산되어 있었다.
3. 제조된 silica-polyurethane hybrid 필름은 혼입된 silica의 양에 따라 30~100% 가량 투습도가 증가하는 것을 확인할 수 있었고, 내수압은 10~40% 가량 저하하였다.

이상의 결과로 볼 때 silica를 적절히 혼입함으로써 내수압의 손실을 최소화 하면서 polyurethane dispersion film의 투습도를 향상시킬 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글

이 논문은 2012학년도 경북대학교 학술연구비에 의하여 연구되었음.

References

1. A. Gugliuzza and E. Drioli, A Review on Membrane Engineering for Innovation in Wearable Fabrics and Protective Textiles, *J. of Membrane Science*, **446**, 350(2013).
2. C. J. Painter, Waterproof, Breathable Fabric Laminates: A Perspective from Film to Market Place, *J. of Coated Fabrics*, **26**, 107(1997).
3. N. S. Save, M. Jassal, and A. K. Agrawal, Smart Breathable Fabric, *J. of Industrial Textiles*, **34**(3), 139(2005).
4. J. C. Gretton, D. B. Brook, H. M. Dyson, and S. C. Harlock, Moisture Vapor Transport through Waterproof Breathable Fabrics and Clothing Systems under a Temperature Gradient, *Textile Research J.*, **68**(12), 936(1998).
5. D. L. Green, L. McAmish, and A. V. McCormick, Three-dimensional Pore Connectivity in Bi-axially Stretched Microporous Composite Membranes, *J. of Membrane Science*, **279**, 100(2006).
6. J. H. Yang, N. S. Yoon, I. K. Kim, and J. H. Yeum, Fabrication of Waterproof and Moisture-permeable Polyurethane Nanofiber Multi-Membrane, *Textile Coloration and Finishing*, **23**(2), 107(2011).
7. S. D. Kim and S. S. Kim, Improvement of Serviceability of Waterproof and Moisture-permeable Nylon Fabric, *Textile Coloration and Finishing*, **7**(1), 23(1995).
8. E. Y. Kim, J. H. Lee, D. J. Lee, Y. H. Lee, and H. D. Kim, Synthesis and Properties of Highly Hydrophilic Waterborne Polyurethane-ureas Containing Various Hardener Content for Waterproof Breathable Fabrics, *J. of Applied Polymer Science*, **129**(4), 1745(2013).
9. H. Quan and Z. Gu, Influences of Soft Monomers on the Application Properties of Hydrophilic Polyurethane with Mixed Polyether Segment, *Advanced Materials Research*, **331**, 139(2011).
10. S. Mondal and J. L. Hu, Structural Characterization and Mass Transfer Properties of Nonporous-segmented Polyurethane Membrane: Influence of the Hydrophilic Segment Content and Soft Segment Melting Temperature, *J. of Membrane Science*, **276**, 16(2006).
11. J. H. Hwang, K. S. Oh, and N. S. Yoon, Fluoroalkylation of the Surface of Hydrophilic Polyurethane Breathable Membrane, *Textile Coloration and Finishing*, **25**(1), 30(2013).
12. C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-gel Science the Physics and Chemistry of Sol-gel Processing", Academic Press, Boston, pp.99-107, 1990.
13. Y. M. Evtushenko, B. E. Zaitsev, and V. M. Ivanov, Determination of Phenylurethane and Isocyanate Groups in Isocyanates, *J. of Analytical Chemistry*, **54**(3), 219(1999).

14. H. G. Wissman, L. Rand, and K. C. Frisch, Kinetics of Polyether Polyols-diisocyanate Reactions, *J. of Applied Polymer Science*, **8**(6), 2971(1964).
15. A. M. Usmani, Reactions for Polyurethane Coatings, *Organic Coatings*, **8**, 65(1986).
16. G. Menges, H. Schwesig, and G. Hahn, Quantitative Determination of Reaction in PUR Foam Formation, *Organic Coatings and Plastics Chemistry*, **44**, 229(1981).
17. S. Li, R. Vatanparast, and H. Lemmetyinen, Cross-linking Kinetics and Swelling Behaviour of Aliphatic Polyurethane, *Polymer*, **41**(15), 5571(2000).
18. H. C. Tsai, P. D. Hong, and M. S. Yen, Preparation and Physical Properties of MDEA-based Polyurethane Cationomers and their Application to Textile Coatings, *Textile Research J.*, **77**(9), 710(2007).
19. M. H. Min, C. H. Jeong, S. H. Yoon, J. H. Yang, and T. K. Kim, Application Properties of Ultra Light Weight Silica Aerogel to Polyurethane Membrane, *Textile Coloration and Finishing*, **25**(4), 287(2013).