

수분산 PU막의 염색 오염성

정동석,¹이문철

부산대학교 섬유공학과
(2003. 4. 1. 접수/2003. 9. 3. 채택)

Staining Properties of Waterborne PU Membranes

Dong Seok Jeong and ¹Mun Cheul Lee

Department of Textile Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea
(Received April 1, 2003/Accepted September 3, 2003)

Abstract—Waterborne PU membrane was prepared from waterborne PU dispersion solution to investigate physical and staining properties. The staining properties of waterborne PU membrane with acid dyes and disperse dyes were observed. The physical properties of the PU membrane were investigated by X-ray diffraction and IR spectroscopy. The staining property of waterborne PU membrane for azo acid dyes is better than that of disperse dyes. X-ray diffraction peaks sharpened and tensile strain and stress increased with heat setting temperature.

Keywords : waterborne PU, membrane, disperse dyes, acid dyes, dispersion

1. 서 론

최근 지구온난화, 오존층파괴, 대기오염, 산성비, 다이옥신, 그리고 환경호르몬 등의 지구를 둘러싼 환경을 보존하려는 노력들이 세계적으로 강화되어 왔다. 이 중에서 환경보호, 노동안전위생, 자원의 생력화라는 개념이 상품개발에 대해서도 중요하게 인식되었다^{1,2)}.

폴리우레탄(PU) 수지를 응용한 섬유의 고차가공은 인공피혁, 의류, 인테리어 소재 잡화 산업자재 분야 등을 중심으로 급격히 확대되고 있다. 이들 중에서도 다량의 수지를 부직포나 편직물에 함침시켜 가공하는 인공피혁분야는 용제계가 주류를 이루고 있다^{3,4)}. 최근 용제인 DMF의 규제, 작업환경의 개선, 비수처리 문제점 등에 의해 수분산계 폴리우레탄 수지(이하 수분산 PU) 대체 사용에

대한 움직임이 세계 각국을 중심으로 활발히 진행되고 있다. 용제계 PU의 약점은 불필요한 DMF의 폐기 비용이 크고, 설비투자비가 높으며 또한 작업환경이 나쁘다. 수분산 PU의 이점으로는 설비는 종래의 가공기기가 사용되며, 가공비용이 낮고, 공해문제, 작업시의 위험성이 작고, 통상의 수계의 마무리 가공제와 같은 여러 가지 용도에 사용 가능하다는 것이다. 일반적으로 용제계 PU는 매우 양호한 물성을 나타내지만 수계에서는 이러한 물성들이 열등하게 나타난다⁵⁾. 이들 수분산PU의 합성에는 각각의 요소가 필요하다. 즉 일반적으로 목표로 하는 성능을 내기 위해서는 이소시아네이트, 폴리올,쇄신장제 등의 선택이 중요하다. 동시에 유화기술, 반응제어기술, 유화기기 등의 개발의 검토가 필요하여 종래의 용제계 PU와 같이 간단히 제조하는 것은 간단하지 않았다. 합성기술, 유화기술, 유화기기, 인공피혁이나 소재에 사용되는 편직물 등의 진보에 의해 용제계 우레탄수지에 필적하는 수분산 PU가 개발되어지고 있다⁶⁻⁹⁾. 국내와 일본

¹Corresponding author. Tel. : +82-51-510-2408; Fax.: +82-51-512-8175; e-mail: leemc@pusan.ac.kr

등의 계면활성제 업계에서 수분산 PU의 제조에 대한 여러 가지 시도와 물성 향상에 노력하며, 향후 전개될 친환경적 요인에 대비하고 있다.

따라서 이러한 수분산 PU 제조 막의 염색오염 성과 물성에 대한 연구는 필수 불가결하다고 생각되어진다. 본 연구에서는 수분산 PU 막을 캐스팅하여 막의 염색오염성과 막의 물성을 조사하였다.

2. 실험

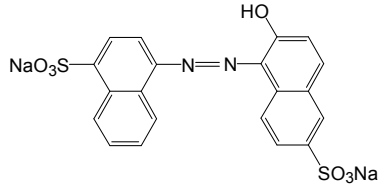
2.1 시료

국내외에서 제조된 Evapanol APC-55(카보네이트계, Nicca Chemical Co., Japan), A(Kochem사제, 한국), S-1 및 S-2(S사제, 한국)의 4 종류의 수분산 PU를 사용하였다. 일정량의 수분산 PU 수용액을

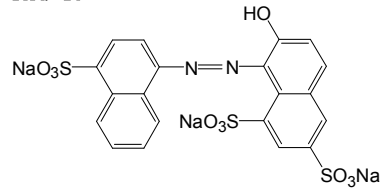
Table 1. Chemical structure of dyes used in this study

Acid dye

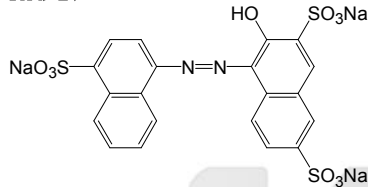
Red 13



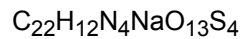
Red 18



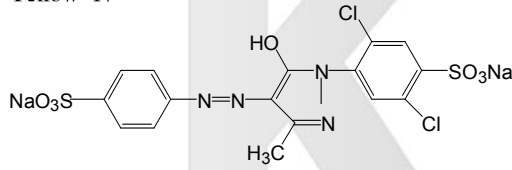
Red 27



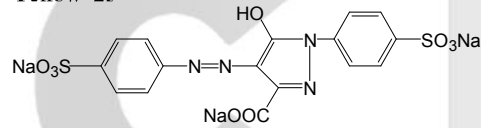
Red 112(Disazo type)



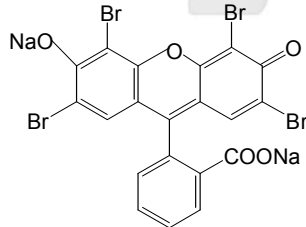
Yellow 17



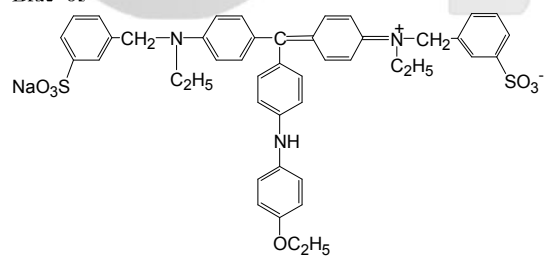
Yellow 23



Red 87

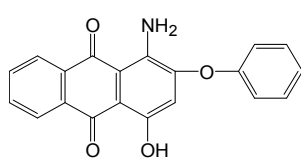


Blue 83

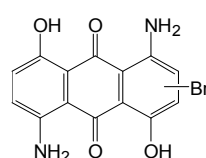


Disperse dye

Red 60



Blue 56



Petri dish에 부어 무풍 건조기에서 40℃, 48시간 수분을 증발하여 막을 형성하였다.

2.2 염료

실험에 사용한 염료는 2종의 분산염료 Disperse Red 60(Dianix Red FB-E, 분자량 331), Disperse Blue 56(Dianix Blue 56 FBL-E, 분자량 349) 과 8종의 산성염료 Acid Red 13, Red 18, Red 27, Red 87, Red 112, Yellow 23, Blue 83 및 Yellow 17을 사용하였다. 산성염료는 특급시약(Tokyo kasei, Japan)을 그대로 사용하였다. 염색오염성에 사용한 산성염료와 분산염료의 염료 구조식을 Table 1에 나타내었다.

2.3 승온속도 실험

염색의 승온과정은 Fig. 1에 나타냈다 산성염료와 분산염료 모두 그림 중 시료는 온도와 시간이 지나는 Black Point점에 도달하였을 때 꺼낸 후, 막 표면의 염료를 제거하고 분광측색계(Machbath Color Eye 3100, USA)로 측정하였다.

2.4 측색

염색 오염된 막의 겉보기 표면 색농도(K/S) 값은 분광측색계(Machbath Color Eye 3100, USA)를 사용하여 D_{65} 광원, 10° 시야의 조건에서 측정된 최대흡수파장의 반사율(λ_{max} : Disperse Red 60, 520nm; Disperse Blue 56, 620nm; Acid Blue 83, 560nm; Acid Red 83, 500nm)로 부터 다음의 Kubelka-Munk 식을 이용하여 K/S를 구하였고, 또한 CIELAB 표색계인 L^* 값과 먼셀표색계 HV/C를 구하여 오염도를 측정하였다.

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{min})^2}{2R_{min}}$$

여기서, K : 흡수 계수, S : 산란 계수
 R_{min} : 표면 반사율

2.5 X-선 회절분석

섬유내부의 결정의 변화를 평가하기 위하여 광각 X-선 회절장치(Rigaku Denki, IIID-Max, Japan)를 사용하여 PU막의 광각 X-선 회절강도 곡선을 구하였다.

2.6 IR 분석

IR 분광광도계(IMP Act 4000, Nicolet Instrument Co., USA)를 이용하여 PU막을 잘게 잘라 KBr법으로 pellet을 만들어 IR 스펙트럼을 측정하였다.

2.7 인장 시험

인장시험기를 이용하여 시료길이 10mm, 인장속도 10mm/min의 조건으로 인장강신도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 2는 본 연구에서 사용된 수분산PU의 고형분과 원액의 pH 및 캐스팅시의 막의 두께를 나타내었다. 고형분은 제조회사에 따라 차이점을 보여주고 있으며, 대체적으로 20~40%를 보여주고 있으며, 제조된 막은 제품별로 고형분을 고려하여, 막의 두께를 제조하였으며 대체적으로 균일하게 제조하였다. 원액의 pH 값은 중성부근에서 일정하게 나타났다.

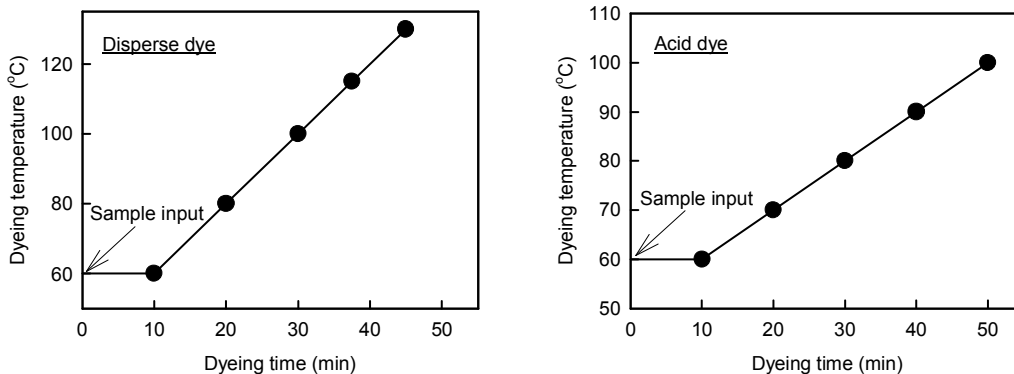


Fig. 1. Time vs temperature curve of dyeing process; points on line indicate the time at which samples were taken from the bath.

Table 2. Characteristics of waterborne PU used in this study

PU	Solid content(%)	Membrane thickness(mm)	pH
APC-55	38.0	0.69±0.02	7.16
A	31.0	0.67±0.02	7.96
S-1	27.5	0.65±0.02	7.58
S-2	19.5	0.67±0.02	6.47

Table 3에서는 산성염료로 염색시 수분산 PU막의 오염성의 유무를 판정하여 그 결과를 나타낸 것이다. 산성염료는 일반적으로 azo계의 구조를 가진 염료는 오염이 되지 않으나, 아조계가 아닌 xanthene계 염료인 Acid Red 87과 triphenylmethane계 염료인 Blue 83에서는 염색오염도가 심하게 나타났다. 또한 분산염료의 염색오염정도 전체적으로 열등하게 나타났다.

Table 4에서는 Disperse Red 60의 염색오염성을,

Table 5에서는 Acid Blue 83의 염색오염성을 나타낸 것이다. Red 60의 경우 염색온도에 따른 염색시간이 증가함에 따라 저온인 80℃와 100℃에서는 염색오염성이 증가하지만, 130℃에서는 단시간에서 오염 후 거의 일정하게 변화하고 있으며, Blue 83은 염색시간이 증가함에 따라 염색오염성이 증가하였다. Fig. 2에서는 Red 60의 100℃에서의 염색오염성의 전 파장에 대하여 K/S변화와 Blue 83의 80℃에서 색오염성의 전 파장에 대하여 K/S변화를 나타내었다. 산성염료와 분산염료 모두 염색의 오염성은 시간이 지남에 따라 색상이 전파장영역으로 짙어지며, 색상의 변화인 H, V, C의 변화 또한 알 수 있다.

Table 6은 분산염료 Disperse Red 60과 Blue 56으로 100℃에서 염색한 4종류로 캐스팅 한 막의 염색시간에 따른 먼셀의 3속성 L* 및 K/S의 변화를 나타낸 것이다. Red 60의 경우 염색시간이 증가함에 따라 명도와 채도의 변화를 완만한 변화가 보여지며, 색상은 RP에서 R로 색상이 변화하고

Table 3. Staining of waterborne PU membranes by some acid dyes and disperse dyes

Dyes	PU membranes			Dyes	PU membranes		
	APC-55	A	S-1		APC-55	A	S-1
Acid Red 13	◎	◎	◎	Acid Red 112	◎	◎	◎
Acid Red 18	◎	◎	◎	Acid Blue 83	×	×	×
Acid Red 27	◎	◎	◎	Acid Yellow 17	◎	◎	◎
Acid Red 87	×	×	×	Acid Yellow 23	△	△	△
Disperse Blue 56	×	×	×	Disperse Red 60	×	×	×

Excellent ◎; Not good △; Poor ×

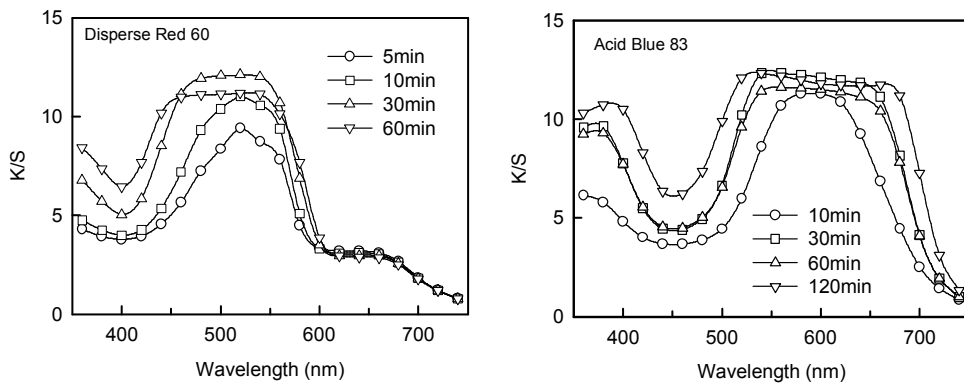
**Fig. 2.** K/S curve of waterborne PU membrane dyed with Disperse Red 60 and Acid Blue 83.

Table 4. Color change of waterborne APC-55 PU membranes dyed with Disperse Red 60

Dyeing temp.(°C)/time(min)		L*	K/S	H	V	C
80	10	35.7	6.3	3.58RP	3.44	2.41
	30	32.2	9.9	5.60RP	3.10	4.00
	60	30.6	11.6	7.67RP	2.94	4.33
	120	29.8	11.6	0.49R	2.87	4.15
100	5	32.5	9.4	5.05RP	3.13	3.89
	10	31.0	11.0	6.76RP	2.98	4.14
	30	29.2	12.1	1.98R	2.82	4.17
	60	28.3	11.2	4.36R	2.83	3.68
130	2	31.1	11.1	5.34RP	3.00	3.92
	5	29.5	11.7	1.36R	2.84	4.05
	10	28.7	12.2	4.04R	2.76	4.00
	20	28.7	11.7	5.06R	2.76	3.67
	30	28.9	11.0	5.27R	2.78	3.38

Table 5. Color change of waterborne APC-55 PU membranes dyed with Acid Blue 83

Dyeing Temp.(°C)/Time(min)		L*	K/S	H	V	C
40	10	33.0	8.5	9.97B	3.18	2.79
	30	28.9	11.7	1.57PB	2.79	3.50
	60	26.7	12.6	3.50PB	2.56	3.69
	120	26.2	11.7	5.14PB	2.52	3.32
60	10	28.5	11.6	2.46PB	2.74	3.70
	30	26.8	11.7	4.39PB	2.58	3.56
	60	26.8	11.6	4.78PB	2.58	3.69
	120	25.2	11.2	6.61PB	2.42	2.61
80	10	29.0	10.7	2.41PB	2.79	3.73
	30	25.5	12.4	5.94PB	2.45	3.76
	60	25.1	11.6	6.73PB	2.39	3.44
	120	24.1	12.2	7.06PB	2.31	2.26

30분이면 겉보기 색농도인 K/S 값도 일정한 값에 도달하였으며, S-2의 경우 오염성이 다른 3종류보다는 다소 높게 나타나지만, 그외의 3종의 막의 염색오염성은 차이가 거의 드러나지 않았다. Blue 56의 경우, 염색시간에 따른 색상의 변화는 거의 보이지 않지만, 채도는 순색에 가깝게 변화하였으며, 30분까지는 색농도가 깊어졌다.

Table 7은 4종류의 캐스팅 막을 Acid Red 87와 Blue 83로 80°C에서 염색한 경우의 염색시간에 따른 색의 3속성 변화와 L* 및 K/S의 변화를 나타낸 것이다. Red 87의 경우 Disperse Red 60과 동일하게 염색시간에 따른 명도와 채도의 변화를 보이지 않고, 단시간에 겉보기 색농도인 K/S도 일정한

값에 도달하였다. 막에 따른 염색성의 차이점은 거의 동일하게 보여지지만, S-1의 경우는 다른 3종류의 막과 비교할 때 염색시간이 증가함에 따라 채도가 커졌다.

Fig. 3은 2종의 산성염료와 2종의 분산염료의 온도증가에 따른 Lightness(L*)와의 관계를 나타낸 것이다. 염색속도와 동일하게 분산염료의 경우에는 승온온도가 증가함에 따라 염색오염성이 증가함을 나타내고, 산성염료는 온도 증가에 따라 염색오염성이 증가하지 않음을 알 수 있다. 이것은 온도증가보다는 시간에 의한 오염도에 의한 것으로 보여진다. 또한 S-1의 경우는 3종류의 수분산 PU 막보다는 염색오염성이 낮게 나타났다.

Table 6. Color change of waterborne PU membranes dyed with some disperse dyes at 100 °C

Dyeing time (min)	Disperse Red 60					Disperse Blue 56				
	Munsell color system			L*	K/S (520nm)	Munsell color system			L*	K/S (620nm)
	H	V	C			H	V	C		
<u>APC-55</u>										
5	5.05RP	3.13	3.89	32.5	9.4	5.83PB	2.54	3.59	26.4	11.7
10	6.76RP	2.98	4.14	31.0	11.0	7.14PB	2.23	3.12	25.4	11.4
30	1.98R	2.82	4.17	29.2	12.1	9.10PB	2.27	1.38	23.7	11.8
60	4.36R	2.83	3.68	29.3	11.2	9.61PB	2.23	0.88	23.4	12.1
<u>A</u>										
5	4.30RP	3.15	3.51	32.7	9.1	2.40PB	2.73	3.52	28.4	12.1
10	6.48RP	2.95	4.20	30.6	11.5	6.63PB	2.42	3.52	25.3	12.3
30	9.24RP	2.87	4.42	29.8	12.1	7.77PB	2.34	2.81	24.4	12.0
60	4.27R	2.80	3.81	29.1	11.6	9.49PB	2.30	1.00	24.0	11.5
<u>S-1</u>										
5	3.91RP	3.48	2.37	36.1	6.1	1.74PB	2.97	2.82	30.8	9.6
10	5.45RP	3.17	3.49	32.9	8.9	5.50PB	2.68	3.45	27.8	10.7
30	8.76RP	3.07	4.51	31.9	10.5	7.65PB	2.44	2.70	25.4	11.0
60	2.25R	2.87	3.91	29.8	11.3	8.75PB	2.41	1.56	25.2	10.7
<u>S-2</u>										
5	5.15RP	3.04	3.76	31.5	10.4	5.81PB	2.46	3.55	25.7	12.5
10	6.52RP	2.96	4.16	30.8	11.4	6.15PB	2.44	3.35	25.4	12.4
30	1.63R	2.96	4.16	28.9	12.3	8.47PB	2.23	2.07	23.3	12.7
60	4.05R	2.69	3.71	28.0	12.5	10.00PB	2.17	0.78	22.7	12.7

Dyeing condition: liquor ratio 1:250, dyeing temperature 100 °C.

Table 7. Color change of waterborne PU membranes dyed with some acid dyes

Dyeing time (min)	Acid Red 87					Acid Blue 83				
	Munsell color system			L*	K/S (500nm)	Munsell color system			L*	K/S (560nm)
	H	V	C			H	V	C		
<u>APC-55</u>										
5	6.32R	3.56	4.16	36.95	11.2	2.41PB	2.79	3.73	29.0	10.7
10	6.23R	3.56	4.19	36.91	11.3	5.94PB	2.45	3.76	25.5	12.4
30	0.16YR	3.42	4.76	35.53	11.5	6.73PB	2.39	3.44	25.1	12.0
60	0.41YR	3.36	4.77	34.88	11.4	7.03PB	2.31	2.26	24.1	12.2
<u>A</u>										
5	10.00R	3.67	4.43	38.07	11.5	1.56PB	3.02	1.94	31.4	8.0
10	2.89YR	3.73	5.13	38.74	12.1	2.29PB	2.80	2.27	29.0	9.8
30	2.36YR	3.44	4.79	35.70	12.1	3.38PB	2.73	1.97	28.4	9.6
60	3.22YR	3.61	4.69	37.44	10.3	4.15PB	2.65	2.06	27.5	10.0
<u>S-1</u>										
5	1.26YR	3.87	4.01	40.10	10.3	2.54PB	3.32	1.46	34.5	6.3
10	4.20YR	3.85	4.51	38.90	10.0	2.62PB	3.08	2.00	31.9	7.9
30	2.29YR	4.15	6.14	43.00	10.4	2.95PB	2.85	2.48	29.6	9.8
60	9.72R	4.64	9.43	48.06	10.2	3.92PB	2.83	2.38	29.4	9.2
<u>S-2</u>										
5	1.62YR	4.05	5.21	42.05	12.7	0.63PB	2.81	2.66	29.1	4.8
10	3.27YR	4.00	6.19	41.48	13.1	1.33PB	2.55	2.37	26.6	5.9
30	3.28YR	3.86	6.01	39.76	12.8	1.32PB	2.37	1.46	24.8	7.7
60	4.19YR	3.85	5.99	39.98	13.0	2.96PB	2.25	1.13	23.5	9.3

Dyeing condition: liquor ratio 1:250, dyeing temperature 80 °C.

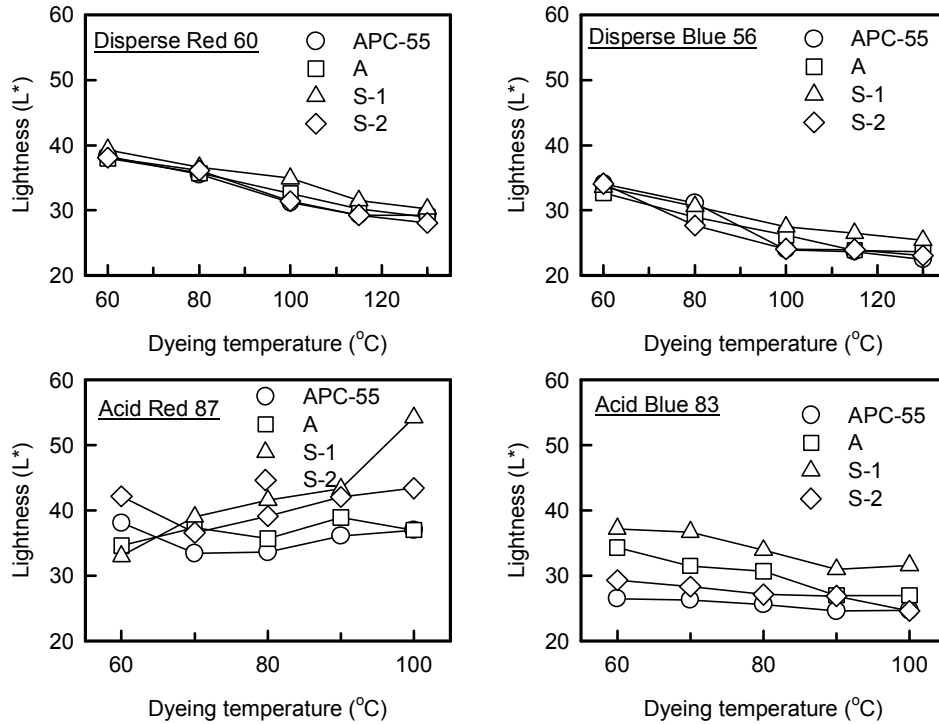


Fig. 3. Relationship between dyeing temperature and lightness for waterborne PU membranes.

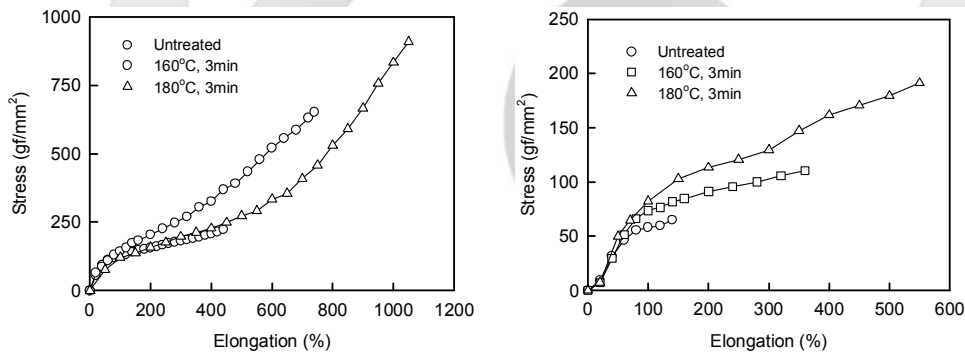


Fig. 4. Stress-strain curves for waterborne PU membranes at treated temperatures.

Table 8 은 물성의 변화를 보기 위하여 캐스팅 막의 열처리에 따른 S-S curve 를 나타낸 것으로 열처리의 온도가 증가함에 따라 신도와 강도 및 초기 탄성율이 증가하였다. 즉 열처리에 따른 PU 막에서 중요하게 요구되는 막의 인장력이 증가하였다. Fig. 4 에서는 두 종류의 막에 대해서 이러한 S-S곡선을 나타낸 것이다. 즉 열처리에 따라 막의 종류에 따른 차이는 보여지지만, 강도의 경우 APC 55와 S-2의 경우 2배 이상 증가하였고,

신도의 경우도 2배 정도 증가하였다. 그러나 S-1의 경우는 다른 막과 비교하여 크게 변화하지 않았다.

Fig. 5는 수분산 PU 막의 3종류와 APC-55의 시간과 온도에 대한 열처리에 대한 X-선 회절곡선을 나타낸 것이다. 3종의 수분산 PU 막은 동일한 격자 구조를 가지는 것으로 보여지며, 2θ가 약간의 차이를 나타내는 것으로 보아 면간격이 다소 차이가 남을 유추할 수 있다. 또한 열처리 온도와 시간에

Table 8. Mechanical properties of annealed waterborne PU membranes

PU	Stress(gf/mm ²)			Strain(%)		
	Untreated	160°C/3min	180°C/3min	Untreated	160°C/3min	180°C/3min
APC-55	200	450	850	40	75	100
A	500	940	950	200	250	210
S-1	310	360	430	170	180	185
S-2	65	120	200	13	37	70

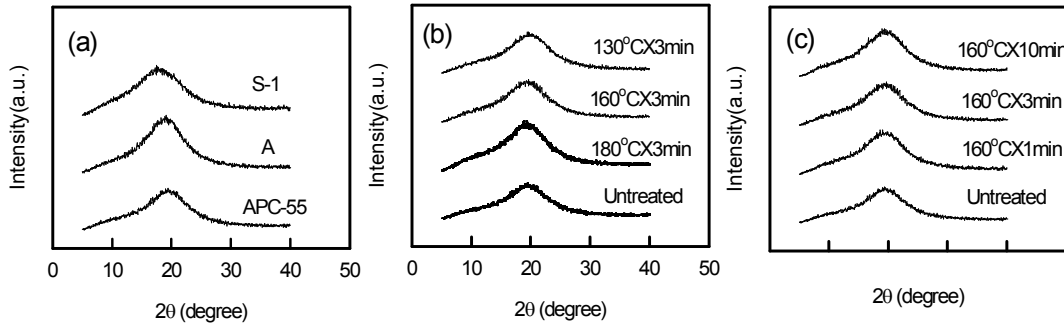


Fig. 5. X-ray diffraction of waterborne PU(a) and APC-55(b, c) according to heat treatment.

다른 영향에서 곡선의 변화는 보여지지 않지만, 회절면이 예리하게 되고, 결정면의 결정화가 명확하게 나타난다.

Fig. 6에서는 3종의 수분산 막의 IR곡선을 나타낸 것이다. 대체적으로 수분산 PU는 폴리올을 주 성분으로 한 폴리카보네이트계의 폴리올을 이용한 수분산형의 폴리우레탄계의 수지이다. 이들제품은 백색의 액상상태로 폴리우레탄수지와 비이온계면활성제와 물로서 이루어져있다. Fig. 6에서 알 수

있듯이 이들의 3종류 모두 수분산막은 (a)부분에서 -NH- 피크와 (b)부분에서 =CO 피크, (c)부분에서 -CONH- 피크를 가지는 폴리우레탄계의 전형적인 피크를 나타냄으로써 PU막은 유사한 성분을 지니는 것으로 추측된다.

이상과 같은 연구에서 수분산 PU수용액을 제작하여 염색오염성과 기초적인 물성을 조사하였다. 향후 용제형 PU에 대한 대체제품으로서 인조피혁과 트리코트 편직물에 대한 기초연구에 도움이 되리라 생각된다.

4. 결 론

수분산 PU를 캐스팅한 막에 대한 산성염료와 분산염료에 대한 염색오염성과 열처리 조건에 따른 막의 물성을 조사하여 다음의 결론을 얻었다.

1. 수분산 PU막의 산성염료에 대한 염색 오염성은 대체적으로 azo계에서는 양호하며, xanthene계와 triphenylphenol계의 경우 열등하게 나타났다. 분산염료는 모두 오염성이 심하였다.
2. 오염성을 가지는 산성염료와 분산염료의 시간과 온도에 대한 PU막의 오염성은 모두 일정한 경향을 지니고 있으며, 산성염료보다는 분산염료에서 오염성의 정도가 높게 나타났다.
3. 3종의 수분산 PU의 화학구조식은 대체로 비

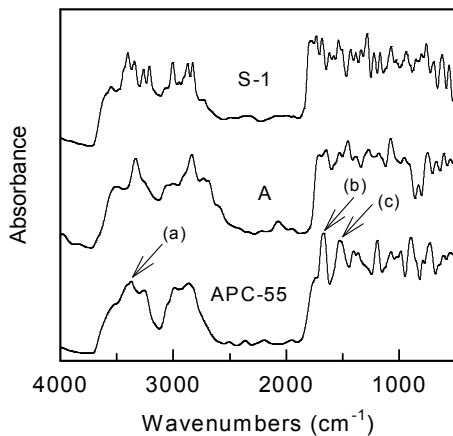


Fig. 6. IR spectra of waterborne PU.

솟하였다.

4. 수분산 PU막의 열처리에 의한 결정구조는 변화가 없으나, 회절면이 예리하게 되고, 결정면의 결정화가 명확히 나타났으며, 인장강도와 신도가 증가하였다.

참고문헌

1. 内田 重二, 翠 浩二, 梅谷 慎一, 環境問題に對應した纖維加工劑, *加工技術*, **34**, 108~111 (1999).
2. 渡辺 昭夫 水系ウレタン樹脂の化學と纖維加工への應用, *染色工業*, **35**, 534~552(1987).
3. 竹内 秀行 人工皮革・合成皮革用ポリウレタン樹脂, *加工技術*, **36**, 350~354(2001).
4. 中野 利文, ポリウレタンの纖維加工への應用, *染色工業*, **35**, 570~578(1987).
5. 中野 利文, ポリウレタン<纖維加工>の化學, *染色工業*, **35**, 523~533(1987).
6. 鍵政 俊夫, 人工皮革用水系ポリウレタン樹脂, *加工技術*, **36**, 355~357(2001).
7. 梅谷 慎一, 水系ウレタンによる人工・合成皮革の加工, *加工技術*, **36**, 358~361(2001).
8. B. K. Kim and J. C. Lee, Waterborne Polyurethane and Their Properties, *J. Polym. Sci.*, **34**, 1095~1104(1995).
9. B. K. Kim and S. J. Kim, Synthesis and Binder Application of Aqueous Polyurethanes to Nonwoven Fabrics, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **5**, 188~193(1993).

K C I