

인조스웨드의 견뢰도 향상에 관한 연구(2)

김혜인 · 박수민*

부산대학교 섬유공학과

Enhancement of Dyeing Fastness of Artificial Suedes

Hea-In Kim and Soo-Min Park*

Department of Textile Engineering, Pusan National University, Pusan, Korea

(Received June 19, 2006/Accepted August 4, 2006)

Abstract — The polyurethane prepolymers, which were previously synthesized from 2,4-toluene diisocyanate(2,4-TDI) and polypropylene glycol(PPG), were chain extended by ethylene diamine or hydroxyl terminated polydimethylsiloxane(HTPMS) having hydroxy group at both ends of the chain, giving polyurethaneurea(PU) and polyurethane containing HTPMS segment(SiPU), respectively. In thermal gravimetric analysis, PU was almost completely degraded at 500 °C but SiPU showed about 11% residue at the same temperature. Suspension of SiPU and pigment showed more good compatibility than that of PU and pigment. The crocking fastness, migration fastness and solvent wicking were enhanced to 4.5 grades, 4 grades and 4 grades, respectively.

Keywords: Artificial suede, Rubbing fastness, Crocking fastness, Solvent wicking, Migration

1. 서 론

현재 부품신소재로서 인기를 얻고 있는 극세사가 화섬산업의 새로운 돌파구를 여는 제품으로 각광을 받고 있다. 극세사는 일반 원사에 비해 수직성이 월등히 높은 고부가가치 원사로서, 범용제품으로 한계에 직면해 있는 국내 화섬업체가 새로 창출해 낸 대표적인 고수익 모델로 자리를 잡아 나가고 있다. 특히 0.1d 수준의 극세사로 부직포를 형성하고 이후 폴리우레탄에 함침하여 인조스웨드를 제조하는 기술이 제안된 이래 천연피혁의 대체소재로서 그 위치를 확고히 하여 왔다. 이러한 인조스웨드는 호화로운 표면품위와 이지케어성 때문에 시장확대가 계속 되어 신발이나 가구용, 카시트이외에도 최근에는 극장, 영화관, 호텔이나 공공시설에 광범위하게 이용되면서 특히 내마모성이 우수한 시장분야에도 적극적으로 시장개척이 이뤄지고 있다. 그러나 기술의

대부분은 기술선진국의 기술독점전략에 의해 기술에 대한 철저한 know-how 관리와 함께 지속적인 연구개발을 통한 기술확보 및 방어적인 측면에서 특허권 확립 등으로 상세한 사항은 기밀로 되어있고 게다가 학술적인 연구는 찾아보기 힘들다.

스웨드는 극세섬유로 제직 또는 제편하여 무지염색한 후 기모하던가 또는 기모한 후 염색하고 이후 그 표면에 반발력과 유연성, 형태안정성 등 태 개량의 목적으로 폴리우레탄 수지를 코팅하고 버핑가공하여 제조된다. 여기에 표면의 표면감을 보다 천연의 스웨드조에 보다 가깝게 하기 위해서 기모면에 날염을 하여 차별화 외관을 표현하고 있다.

그러나 폴리우레탄을 함침하여 제조된 인조스웨드는 일반적인 섬유제품에 비하여 분산염료의 염색 견뢰도가 낮고 또한 이들 직물의 태 개량을 목적으로 부여된 수지에 분산염료 오염이 발생하거나 또는 기모직물과 폴리우레탄수지 양자 모두에 친화성이 거의 없고, 있다고 하더라도 대량의 염료를 사용하지 않으면 충분한 발색이 어렵다. 게다가 탈착속도

*Corresponding author. Tel.: +82-51-510-2412; Fax: +82-51-512-8175; e-mail: soominpark@pusan.ac.kr

가 매우 빨라서 피염물과 용제간에 일정한 분배가 성립되었다더라도 마찰, 세탁이나 드라이클리닝의 과정에 염료의 탈착이 크던지 또는 이염이 쉬운 등의 단점이 있다. 이에 대한 해결법으로 계면활성제를 함유한 온수처리와 환원세정이 행해지고 있지만 충분한 효과를 얻지는 못하고 있으며¹²⁾ 또한 계면활성제와 하전을 띤 폴리머를 이용하여 수중에 분산된 수성안료를 염료에 의한 염색과 유사한 공정으로 염색기에 의한 섬유에의 흡착법이 알려져 있으나 극세 섬유로 구성되어 표면에 기모를 가지는 인조스웨드에 있어서는 바인더에 의한 이러한 안료고착공정은 처리과정에 바인더에 의한 기모의 집모를 일으켜 결과적으로는 극세섬유 종래의 고급스러운 터치나 라이팅성을 잃게 되기 쉽고 아니면 이들 단점을 막기 위하여 바인더를 적게 사용하면 안료의 고착성이 충분하지 않게 되어 마찰견뢰성이 악화된다³⁾. 이들 단점의 해결을 위하여 인조스웨드에 바탕염색(地染色), 기모, 폴리우레탄수지가공, 승화전사염을 순차적으로 실시한 다음 용제세탁처리를 하여 미고착 염료를 용제세탁으로 제거함으로써 염색견뢰도가 우수한 스웨드염색법⁴⁾이나, 염료분산액을 60℃ 이상으로 승온하여 환원제를 첨가한 후 염료를 환원시키면서 피혁상에서 염착 시킨 후 산화처리를 하는 방법으로 염색함으로써 안정한 발색성을 나타내고 게다가 염색열룩의 단점이 거의 없는 표면감과 함께 마찰, 세탁 및 드라이클리닝견뢰도가 우수한 인조스웨드의 염색법⁵⁾, 이외에도 바탕부직포를 수성안료에 의하여 착색하고 이후에 저분자량 폴리우레탄수지와 실리콘수지로 처리함으로써 일광견뢰도 4급 이상, 습식 및 건식 마찰견뢰도 모두 4급 이상의 우수한 인조스웨드의 제조법⁶⁾ 등이 제안되고 있으나 이들 방법으로 염색견뢰도 전반에 걸친 충분한 효과는 얻지 못하고 있다.

한편, 폴리우레탄은 hard segment와 soft segment의 분자량, 화학특성, 쇄연장제의 종류에 따라 물리, 화학적 성질이 변화하고 또한 우수한 충격강도, UV광에 대한 저항성, 마모저항, 항미생물 특성 및 천연에 가까운 촉감 등의 이유로 직물의 코팅제로서 많이 이용되고 있다. 그러나 최근에는 내후저항성, 열적 안정성, 젖음성의 향상, 필름형성성 저온 분자운동성에 의한 유연성 향상 등의 이유로 개질 폴리우레탄에 단일구조 혹은 실란중합체의 도입에 관한 연구⁷⁻¹⁰⁾가 다양한 목적하에서 활발히 이뤄지고 있다. 특히 실록산블록이 함유된 공중합체 및 공중합체/고분자 블랜드에 관한 연구가 이들의 표면물성과 연

관되어 관심의 대상이 되고 있는데^{11,12)}, 이것은 다성분계 고분자에서 이중의 고분자 수지와 낮은 상용성을 가지며 표면에너지가 매우 낮은 실록산블록이 상 분리되어 표면으로 배향됨으로서 생체적합성, 소수성, 이형작용 등 실록산만이 가진 독특한 표면특성을 나타낼 수 있기 때문이다¹³⁾. 이러한 실록산은 열 및 자외선에 대한 안정성과 높은 기체투과성, 낮은 Tg 및 낮은 표면에너지 등과 같은 특성을 지녀서 많은 분야에 응용되고 있으나 기계적 성질이 좋지 않아서 실제 응용에 있어서는 공중합체를 제조하여 응용한다.

따라서 본 연구에서는 폴리우레탄합성의 과정에 HTPMS를 diol에 대한 몰비를 변화시켜 첨가함으로써, Si를 함유한 폴리우레탄(SiPU)을 합성하였다. 제조된 SiPU를 극세섬유에 의해 제조된 편직물로부터의 인조스웨드 제조과정의 최종 프린팅공정에 적용함으로써 안정된 기모상태의 유지와 동시에 높은 마찰견뢰도 등을 가진 인조스웨드를 제조하고 그 특성을 알아보려고 하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

시료는 PET 트리코트((주)화승 T&C)를 탄산나트륨 1g/l 수용액에서 80℃ 20분 정련하여 사용하였으며 그 특성은 Table 1과 같다. 또한 함침용 폴리우레탄수지는 시판용 820 NBK[®] (강남화학)를 사용하였으며 안료는 무기안료를 사용하였다.

그리고 2,4-TDI, PPG, hydroxyl terminated polydimethylsiloxane(HTPDMS, Mw=18,000), dibutyltin-dilaurate(DBTDL)과 DMF 등은 시약 1급을 사용하였다.

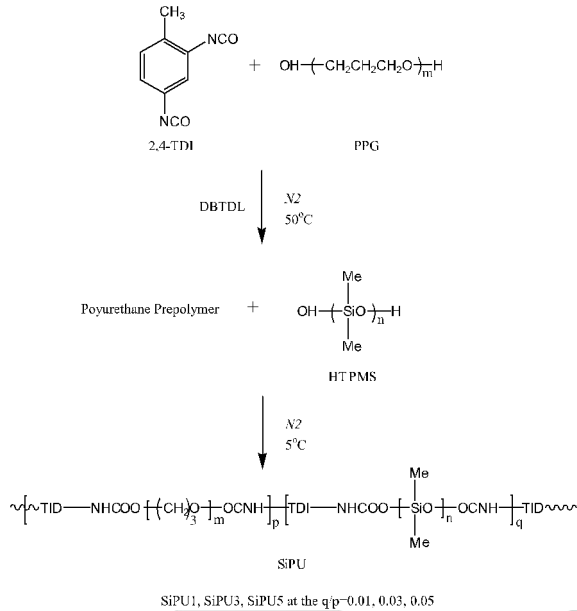
Table 1. Characteristics of PET tricot

Knitting	Yarn counts	Weight ratio of knitting ($L_1/L_2/L_3$)	Thickness (mm)	Weight (g/m ²)
Warp knitting	PET 75d/72f	28/20/52	0.8	70.14

2.2 SiPU 수지의 합성

N₂가스를 도입한 삼구플라스크에 MDI 1.2몰과 PEG 1몰의 혼합용액을 25℃에서 승온속도 1℃/min으로 50℃까지 승온하여 45분간 교반하면서 톨루엔에 희석한 촉매를 첨가하여 반응을 시켰다. 얻어진

폴리우레탄 프레폴리머를 급냉한 다음, diol에 대한 1, 3, 5%의 HTPMS를 톨루엔에 희석하여 쇠연장반응을 진행하였고 얻어진 수지를 각각 SiPU1, SiPU3, SiPU5라고 하였다. 반응의 과정에 FT-IR을 이용하여 2240 cm^{-1} 부근에서 free-NCO의 소멸을 확인하여 반응을 증명하였다.



SIPU1, SIPU3, SIPU5 at the qip-0.01, 0.03, 0.05

Scheme 1. Formation of synthetic SiPU.

2.3 스웨드 가공 및 염색

스웨드염색 및 처리 공정은 실제 공장의 line을 이용하여 실시되었다. 먼저 분산염료(C. I. Pigment Blue)를 사용하여 PET 트리코트를 염색한 다음, 환원세정제수용액에서 환원 세정하였다. 기모방법은 샌드페이퍼법으로서 구성 폴리에스테르가 극세섬유이므로 약한 기모조건에서 기모의 횟수를 많게 조건을 설정하여 기모하였다.

폴리우레탄수지 함침은 소정농도의 안료를 첨가한 DMF 용액에 폴리우레탄수지와 소량의 분산제를 첨가하여 에멀전상의 수지가공액을 제조하여 기모면에 코팅을 하였으며 이후 수세는 연속식으로 이뤄졌다. 수세조는 DMF 수용액 수세조를 시작으로 순차적으로 낮은 농도로 이뤄진 4개의 DMF 수용액 수세조를 통과하면서 완전세정하여 편면 코팅된 폴리우레탄을 서서히 고화하였다. 이후 실린더에서 건조하였다. 건조시료는 NaClO 수용액조에서 수세 후 텐터처리로 표면에 잔류하는 색소를 제거하였다.

이후 Buffing 공정은 샌드페이퍼에 의한 에머리기모기(emery raising machine)에 의하였고 이후 분

실험에서 제조한 SiPU, MEK와 안료의 혼합액으로 프린팅하고 소정온도에서 가압처리하여 포면의 두께를 조절함으로써 천연소재에 가까운 중량감을 부여하였다.

2.4 특성분석

2.4.1 합성 SiPU의 확인 및 특성분석

SiPU합성의 확인은 FT-IR spectrophotometer (Impact 400D, Nicolet)를 사용하여 KBr 법에 의해 측정하였으며 SiPU의 열적특성은 TGA(Q500, TA Instruments)를 이용하여 승온속도 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 20~500 $^{\circ}\text{C}$ 까지 측정하여 조사하였다.

2.4.2 SiPU수지와 안료의 compatibility

안료와 PU수지 및 SiPU수지 분산액의 상안정성은 Turbiscan Lab(Formulation, France)을 이용하여 측정하였다.

2.4.3 표면특성

각 조건에서 제조된 인조스웨드의 접촉각은 GBX (ILMX, France), 표면색농도(K/S value)는 분광광도계(Macbeth Color-Eye, 700A, USA)에 의해서 λ_{max} 에서 측정하였으며 인조스웨드의 표면과 형태의 특성을 전자현미경(SEM, Hitachi S-4200, Japan)을 이용하여 관찰하였고 또한 Kawabata Hand Elvauation System(KESFB series)을 사용하여 표면특성을 비교 분석하였다.

2.4.4 인조스웨드의 물성

인조스웨드의 강연도는 슬라이드법에 의하여 시험편의 자유단이 처진거리 $\delta(\text{cm})$ 와 시료무게 $W(\text{g}/\text{cm}^2)$ 를 측정하여 다음의 식에 준하여 강연도 $G(\text{g} \cdot \text{cm})$ 를 구하였다.

$$G = \frac{W \cdot l^4}{8\delta}$$

또한 통기도는 Automated Perm Porometer(PMI, USA)를 이용하여 공기투과도를 측정하였다

2.4.5 견뢰도 측정

일광견뢰도는 KSK 0698 일광견뢰도 시험방법에 준하여 Weathering Tester(ATLAS, USA)에 의하여 시험하였으며, 세탁견뢰도는 KSK 0640에 준하여 시험한 다음 KSKISO 105-A05에 준하여 측색계(Macbeth Color-Eye, 700A, USA)를 사용하여 변퇴등급 측정하였고, 마찰견뢰도는 adidas 시험규정에 준하여 시험하였다. 땀견뢰도는 KSMISO11641 가죽-염색 견뢰도 시험(땀에 대한 염색 견뢰도)에 준하여 시험하

였다. 또한 이염견뢰도는 KSMISO15701 가죽 염색 견뢰도 시험법 (가소성 폴리염화비닐의 이염 견뢰도)에 준하여 시험하였으며 solvent wicking test는 addidas법에 준하여 시험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 합성 SiPU의 확인 및 특성

Fig. 1은 본 실험에서 합성된 PU 및 SiPU의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 먼저 PU(a)의 흡수 스펙트럼을 보면, 우레탄의 C=O에 기인한 1700cm^{-1} 부근의 흡수피크, 2250cm^{-1} 부근의 free-NCO 피크의 소멸, 우레탄의 -NH에 기인한 3300cm^{-1} 부근의 흡수피크로부터 우레탄의 합성을 확인하였다. 또한 SiPU (b)의 경우는 PU(a)에서 보이는 흡수영역이외에 Si-CH₃ rocking에 기인하는 768cm^{-1} 부근의 흡수피크, Si-O-Si 에 기인한 $1000\text{-}1100\text{cm}^{-1}$ 부근의 broad 한 흡수피크와 Si-CH₃ stretching에 기인한 1263cm^{-1} 부근의 흡수피크로부터 본 실험에서 목적으로 한 Si-PU의 합성을 확인 할 수 있었다.

Fig. 2는 질소기류하에서 승온속도 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 측정된 PU와 SiPU5의 TG curve 와 DTA curve 를 나타낸 것이다. 일반적으로 순수 PU는 열적안정성이 낮아서 그 구성성분 즉 소프트와 하드세그먼트의 비율이나 이소시아네이트와 알콜의 구조에 따라서 차이는 있으나 약 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 부근에서 열분해가 시작되어 $420\text{ }^\circ\text{C}$ 부근에서 분해반응이 종결된다¹⁴⁾. PU의 TG curve는 Fig.2(a)에서와 같이 T_{1on} 과 T_{2on} 이 220 과 $389\text{ }^\circ\text{C}$ 이었다. PU의 열분해는 우레탄세그먼트의 분해에 의한 해중합반응이다¹⁵⁾. 이와같이 PU의 TG curve는 두개의 영역임을 알 수 있었고(Fig.2(a)), 이것은 DTA curve(Fig.2(a'))의 344 와 $404\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 두개의 흡열피크로 확인할 수 있었다.

실리콘은 고온, 오존, 코로나, 기후에 대한 저항성이 크고 또한 비할로겐이며 부식성이 없고 연소의 과정에 연소가스의 발생이 거의 없다. 이러한 실리콘을 분자내에 함유한 SiPU는 순수 PU에 비해서 내산성/염기성, 내약품성, 우수한 열적안정성과 함께 우수한 기계적 성질이 보고되고 있다¹⁵⁾. SiPU의 TG curve (Fig. 2(b))는 순수PU와 동일한 2개의 열분해 영역을 나타내었으며 T_{1on} 과 T_{2on} 은 220 과 $392\text{ }^\circ\text{C}$ 이었고 이것은 DTA curve(Fig. 2(b')) 345 와 $426\text{ }^\circ\text{C}$ 의 두개 흡열피크로부터 확인할 수 있었다. 이러한 SiPU T2피크의 상승은 PU의 합성과정에 도입된 HTPDMS에 의하여 열안정성이 증대하였기 때문으

로 생각된다. 또한 PU의 경우 $500\text{ }^\circ\text{C}$ 이후 중량감소율이 97% 이고 SiPU는 89% 이므로 SiPU가 PU에 비하여 분해잔류물의 함량이 많음을 알 수 있었다.

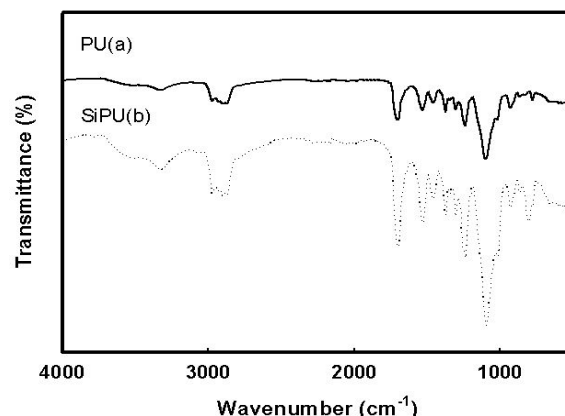


Fig. 1. FT-IR spectra of PU and SiPU.

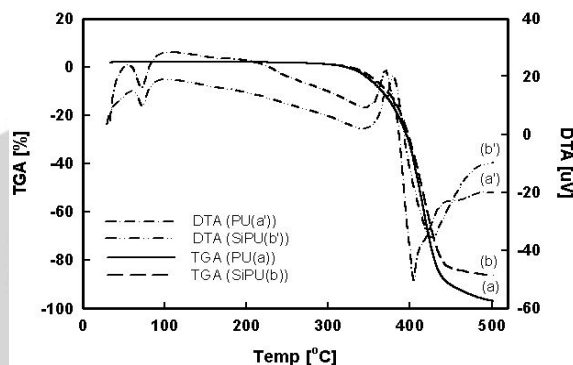


Fig. 2. TGA curves of PU and SiPU.

3.2 SiPU수지와 안료의 compatibility

Turbiscan에 의한 상안정성의 측정원리는 파장 880nm 인 근적외선을 광원으로한 optical sensor인 reading head를 사용하여 광원의 반대편 각도에 위치한 Transmission detector 및 입사각과 45 ° 각도 뒤쪽에 위치한 Backscattering detector로 구성된다.

Reading head는 시료가 담긴 measurement cell의 아래쪽에서 위쪽으로 움직이며 분석의 과정에 매 $40\text{ }\mu\text{m}$ 간격으로 scanning하여 각 liquid dispersion의 분산상태, 즉 분산상인 입자의 크기와 분산상과 연속상의 부피분율에 따른 Transmission 및 Backscattering 된 빛의 flux(%)를 동시에 측정하여 T 및 BS signal을 얻을 수 있는 장치이다. 이렇게 얻어진 T 및 BS signal에서 측정시작에 얻어진 signal을 '0'로 두어서 상대적으로 방치시간에 따른 변화만을 나타낸 것이 delta T 및 delta BS signal이다¹⁶⁾.

Fig. 3은 PU:pigment와 SiPU:pigment 부피비 100:5의 혼합용액을 4일 동안 실온방치하는 과정에

셀의 bottom에서 top까지의 delta BS signal의 변화를 나타낸 것이다. 셀의 높이에 관계없이 PU/pigment와 SiPU/pigment 혼합용액은 안정함을 확인할 수 있었고 일정시간 방치후 약간의 sedimentation이 발생하였으며 발생량은 PU/pigment의 경우가 합성한 SiPU/pigment보다 상대적으로 많음을 확인할 수 있었다.

일반적으로 연속상내에서 분산상의 시간에 따른 변화는 크게 분산입자 크기의 변화와 분산상의 migration으로 분류할 수 있으며 입자 크기의 변화는 분산상의 종류에 따라 coalescence와 flocculation으로 나타날 수 있는데 분산상이 본 실험의 경우와 같이 고체인 경우는 입자의 특성에 따라 flocculation만이 나타날 수 있다. 또한 migration의 경우는 sedimentation과 creaming으로 구분할 수 있으며 분산상과 연속상의 점도, 비중, 친수성과 소수성 및 상호작용력 등에 따라서 분산입자 크기의 변화나 migration이 특징적으로 나타내든지 혹은 입자 크기의 변화를 수반한 migration이 나타날 수 있다¹⁷⁾. 본 실험의 경우와 같이 인조스웨드의 제조과정에 태개량 및 기모의 압축특성 향상을 위하여 도입하는 PU수지와 pigment 사이의 compatibility와 분산상의 안정성은 인조스웨드의 최종 물성이나 제조과정에 매우 중요한 요인이다.

Fig 4는 PU:pigment와 SiPU:pigment 부피비 100:5의 혼합용액을 4일 동안 실온방치하는 과정에 pigment 입자의 migration에 의하여 형성된 sedimentation층의 변화를 방치시간에 따라 나타낸 것이다. 분산매의 종류, 즉 PU와 SiPU에 관계없이 방치 약 1일까지는 sedimentation이 발생하지 않았으며 PU는 20시간 이후, SiPU는 24시간 이후 발생하였고 초기 sedimentation층의 발생속도는 거의 같지만 36시간 이후 SiPU를 분산상으로 한 경우가 sedimentation 형성속도도 느리고 발생량이 PU를 분산상으로 한 경우보다 상대적으로 적음을 알 수 있었다. 또한 4일 방치 후 형성된 sedimentation층의 높이(H)는 PU의 경우 0.8180mm, SiPU의 경우는 0.6310mm로 상대적으로 낮은 값을 나타낸 것으로 보아서 SiPU/pigment 혼합용액이 PU/pigment 혼합용액에 비하여 상대적으로 분산상의 안정성이 좋음을 확인할 수 있었다.

3.3 표면특성

고체의 표면특성은 접촉각을 측정함으로써 확인할 수 있다. Fig 5는 인조스웨드 표면의 젖음성을 조

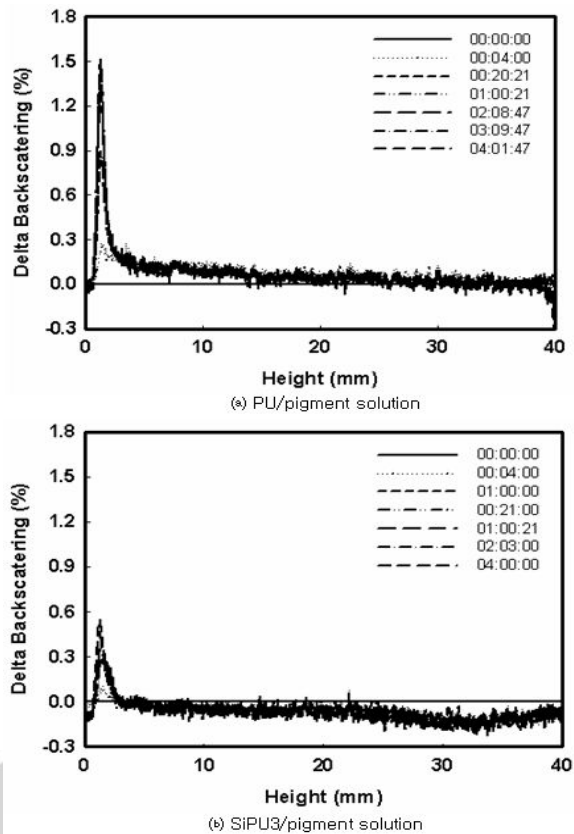


Fig. 3. Delta BS signals of PU/pigment (a) and SiPU3/pigment solutions (b) at leaving time (day:hr:min.).

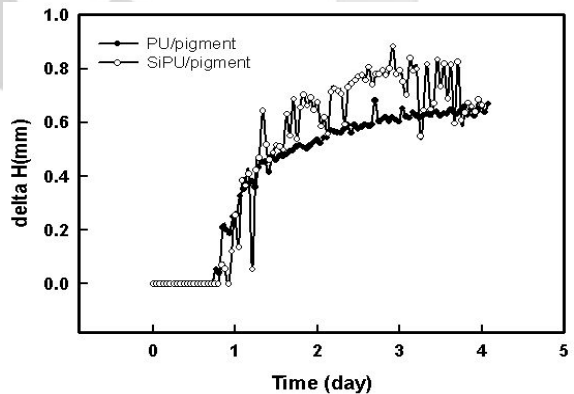


Fig. 4. Sedimentation heights of PU/pigment and SiPU/pigment DMF solutions.

사하기 위하여 GBX(ILMX, France)을 사용하여 증류수에 대한 접촉각 사진을 나타낸 것이다. 소정 크기의 시료를 접촉각 시료대위에 올려놓고 약 2 μ l의 증류수 한방울을 떨어뜨린 후 스웨드표면과 물방울이 이루는 접촉각의 변화를 시간변화에 따라 5회 측정하여 가장 접촉각의 평균에 가까운 결과의 사진을 제시하였다.

PU 프린팅의 경우 접촉각은 0으로 증류수의 drop 형성 없이 바로 인조스웨드의 표면으로 흡수되었는

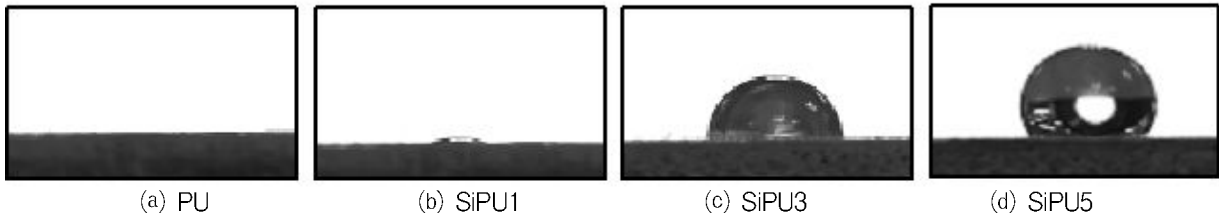


Fig. 5. Contact angle images of artificial suedes printed with PU and SiPU at t=0.23 sec.

데 이것은 인조스웨드의 기모면이 바닥지(backing fabric)인 PET 트리코트지에 PU 코팅한 후 버핑(buffing)하여 형성되어 있으므로 그 표면의 특성상, 친수성이나 소수성 등의 표면성질과는 관계없이 접촉각의 측정에서 drop 형성 후 단시간에 스웨드층으로 형성된 증류수의 drop이 흡수되는 것으로 생각된다. 그러나 SiPU 프린팅의 경우는 증류수의 drop이 스웨드표면에 형성되었으며 SiPU 합성의 과정에 Si의 함량이 높을수록 접촉각은 커서 그 크기는 SiPU5 > SiPU3 > SiPU1의 순이었고 drop 형성 후 0.23초에 SiPU5는 113°, SiPU3은 87°이었다. 이것은 SiPU의 건조과정에 표면에너지가 낮은 Si segment가 PU segment보다 공기 측 표면에 상대적으로 많이 배향됨으로서 나타난 결과¹⁸⁾라고 생각되며 또한 HTPMS의 함량이 클수록 표면개질효과가 더욱 현저하게 나타나는 것은 SiPU내에 Si의 함량이 클수록 Si segment의 상분리가 더 쉽게 일어나기 때문¹⁹⁾으로 생각된다. 이상의 결과로부터 SiPU 합성의 과정에 Si의 함량이 높을수록 인조스웨드 표면의 소수화가 크다는 것을 알 수 있었다.

인조스웨드의 외관과 품위를 최종적으로 결정하는 기모공정에 있어서 무엇보다 중요한 것은 입모의 밀도, 입모길이 및 입모의 균일성이다. 입모밀도가 낮으면 최종제품의 품질을 저하시키게 된다. Fig 6은 PU 및 SiPU 프린팅 인조스웨드의 단면SEM 사진을 나타낸 것이다. PU처리의 경우 특히 입모근쪽에 비해하면 입모밀도가 불균일하고 상대적으로 낮음을 알 수 있다. 그러나 SiPU의 경우는 Si의 함량이 증가함에 따라 모우의 밀도가 상대적으로 높고 엷힘이 없이 균일하며 벌키하게 형성되어 기모표면의 영감이 적고 기모의 길이가 균일하며 입모간에 좀 더 미세하게 해리되어 있음을 확인 할 수 있다. 이것은 SiPU처리의 경우, Si-O-Si 결합과 메틸기의 낮은 결합에너지로 자유회전을 하는 주쇄와 친유성 메틸기에 의한 유연한 필름코팅을 형성함으로 기모 표면과 내부에서 윤택작용을 하여 유연성이 증대한 때문으로 생각된다.

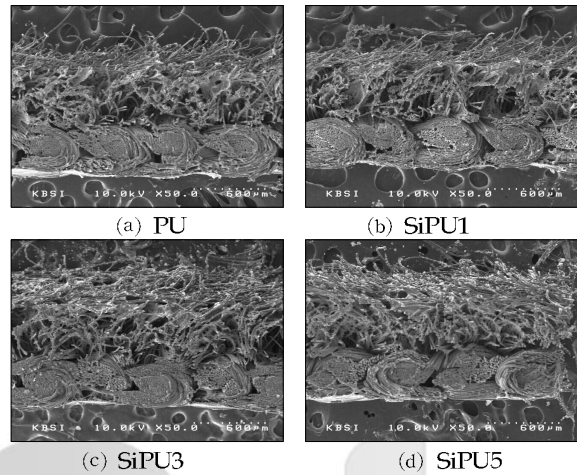


Fig. 6. SEM Photographs of artificial suedes printed with PU and SiPU.

Fig 7은 KES의 FB 4 surface tester를 이용하여 얻은 PU 및 SiPU 프린팅 인조스웨드의 경, 위사방향 MIU 및 SMD를 나타낸 것이다. MIU는 마찰계수의 평균치를 나타낸 것으로서 SiPU의 경우가PU에 비하여 낮은 값을 나타내었으며 그 차이는 작으나 SiPU의 함량이 높을 수록 작은 값을 나타내었다. 이것은 소수성의 Si의 도입으로 섬유표면 기모간의 마찰에 대한 저항력이 약화되었기 때문에 나타난 결과로 생각된다. 반면에 표면거칠기의 평균편차를 나타내는 SMD의 경우는 SiPU의 경우가 PU에 비하여 높은 값을 나타내었는데 이것은 PU의 경우는 스웨드표면에 프린팅과정에 압착되어 평활해지지만, 소수성의 Si가 도입된 SiPU의 경우는 표면 기모형태와 양이 상대적으로 입모되고 많아지기 때문에 나타난 결과²⁰⁾로 생각된다.

3.4 인조스웨드의 물성

Fig 8은 PU 및 SiPU 프린팅 인조스웨드의 공기투과도를 나타낸 것이다. 공기투과도는 인조스웨드표면에 형성된 모우의 입모상태나 균일성에 관련된 것으로서 SiPU의 경우가PU보다도 큰 값을 나타내었으며 그 차이는 미미하지만 Si의 함량이 높을수록

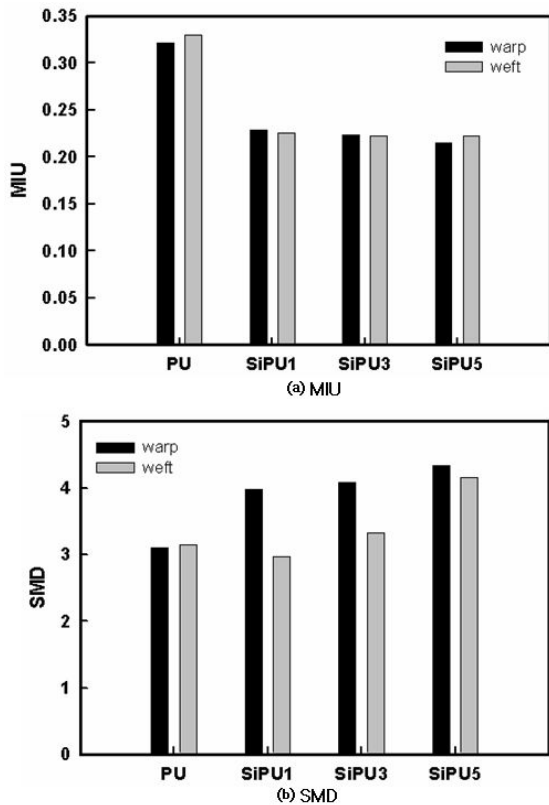


Fig. 7. Surface properties of artificial suedes printed with PU, SiPU1, SiPU3 and SiPU5.

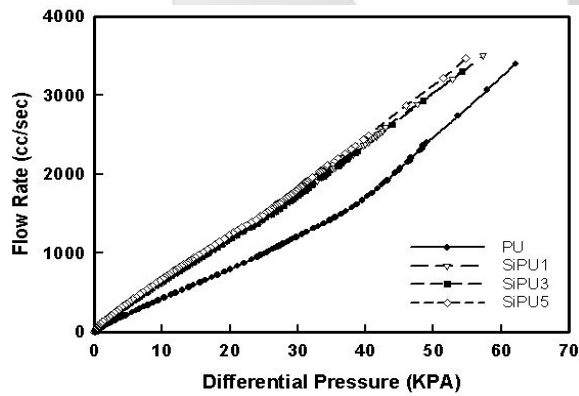


Fig. 8. Air permeability of artificial suedes printed with PU, SiPU1, SiPU3 and SiPU5.

공기투과도가 상대적으로 많다는 것을 알 수 있었다. 이것은 인조스웨드 제조의 마지막 공정인 printing 과정에 PU의 경우는 압착되어 평활해지지만 SiPU의 경우는 도입된 소수성에 의해 입모가 균일하여 벌키하게 형성되었으며 또한 기모표면의 엉김이 적고 입모간에 좀 더 미세하게 해리되어 있기 때문에 나타난 결과라고 생각된다.

표 2는 PU 및 SiPU의 슬라이드법에 의해 측정된 강연도를 나타낸 것이다. 강연도는 PU printing 시료보다 SiPU printing에 의한 경우가 낮은 값을 나타내었으며, 또한 SiPU의 경우 Si의 함량이 증가함에 따라 대체로 감소하여 SiPU 처리가 상대적으로 인조스웨드에 유연성을 부여함을 알 수 있다. 이것은 SiPU내에 Si-O-Si 결합과 메틸기의 낮은 결합에너지로 인하여 자유회전을 하는 주쇄와 친유성의 메틸기를 함유함으로써 PU에 비하여 SiPU의 유연성이 큰 때문으로 생각된다.

Table 2. Stiffness of artificial suedes printed with PU, SiPU1, SiPU3 and SiPU5

Stiffness (g · cm)	PU	SiPU1	SiPU3	SiPU5
Warp	6.93	4.88	4.78	4.65
Weft	7.1	6.18	6.50	6.00

3.5 견뢰도 측정

표 3은 PU 및 SiPU 프린팅 인조스웨드의 표면색 농도 및 일광견뢰도, 세탁견뢰도, 마찰견뢰도, 땀견뢰도, 이염견뢰도 등의 연색견뢰도를 나타낸 것이다. SiPU에 의한 프린팅시료의 표면색농도가 PU의 경우보다 약간 높은 것으로 보아 상대적으로 농색임을 알 수 있었고 일광이나 세탁견뢰도의 저하없이 각종의 염색견뢰도는 증가되었음을 알 수 있었다. 목적으로한 마찰견뢰도의 경우는 crocking 에서 건마찰의 경우 PU가 2.5급이었던 것이 SiPU 처리로 4.5

Table 3. Dyeing fastness and K/S values of artificial suedes printed with PU, SiPU1, SiPU3 and SiPU5

Sample	K/S	Dyeing fastness						
		Light	Washing (ΔE)	Crocking		Perspiration	Migration	Solvent Wicking
				Dry	Wet			
PU	12.108	4.5	5(0.092)	2.5	1	2	3.5	3.5
SiPU1	13.810	4.5	4.5(0.704)	4.5	4	4.5	4.0	4
SiPU3	13.942	4.5	4.5(0.598)	4.5	4.5	4.5	4.5	4
SiPU5	13.944	4.5	4.5(0.479)	4.5	4.5	4.5	4	3.5

급으로 크게 향상되었으며 습마찰의 경우는 PU가 1급이었던 것이 SiPU 처리로 4 - 4.5급으로 크게 향상된 결과를 나타내었다. 또한 rubbing의 경우는 2.5급이었던 것이 Si의 함량에 관계없이 4.5급으로 크게 향상되었으며 migration이나 solvent wicking의 경우 PU의 경우 각각 3.5급이었던 것이 SiPU의 처리로 부분적으로 향상된 결과를 나타내었다. 이러한 마찰건뢰도의 향상은 SiPU의 건조과정에 표면에너지가 낮은 Si segment가 PU segment보다 공기 측 표면에 상대적으로 많이 배향됨으로서 스웨드표면에 상대적으로 많이 도입된 소수성의 Si에 의해 마찰에 대한 저항력이 작아져서 나타난 결과라고 생각된다.

4. 결 론

폴리우레탄합성의 과정에 HTPMS를 diol에 대한 물비를 변화시켜 첨가함으로써, Si-O-Si를 함유한 폴리우레탄(SiPU)을 합성하였다. 제조된 SiPU를 극세 섬유에 의해 제조된 편직물로부터 인조스웨드 제조과정의 최종 프린팅공정에 적용함으로써 안정된 기포상태의 유지와 동시에 높은 마찰건뢰도 등을 지닌 인조스웨드의 제조가능성을 알아본 결과는 다음과 같다.

1. PU의 경우 500℃ 이후 중량감소율이 97%인데 비해 SiPU는 89%로 SiPU가 PU에 비하여 분해 잔류물의 함량이 많음을 알 수 있었다.
2. PU/pigment 혼합용액에 비하여 SiPU/pigment 혼합용액이 상대적으로 분산상의 안정성이 좋을 수 있었다.
3. SiPU프린팅 인조스웨드의 Si의 함량이 높을수록 물에 대한 접촉각은 커서 SiPU5 > SiPU3 > SiPU1의 순이었으며, SiPU프린팅 인조스웨드의 모우밀도가 상대적으로 높고 얽힘이 없이 균일하며 벌키하게 형성되었고, SiPU프린팅 인조스웨드의 MIU는 PU프린팅 인조스웨드보다 상대적으로 낮고 SMD는 높은 값을 나타내었다
4. 공기투과도는 SiPU 프린팅 인조스웨드의 경우가 PU 프린팅 인조스웨드보다도 컸으며 강연도는 PU 프린팅시료보다 SiPU 프린팅에 의한 경우가 낮은 값을 나타내었다.
5. crocking에서 건마찰의 경우 PU 프린팅 인조스웨드가 2.5급이었던 것이 SiPU 프린팅 처리로 4.5급으로 크게 향상되었으며 습마찰의 경우는 PU 프린팅 인조스웨드가 1급이었던 것이 SiPU 프린팅 처리로 4 - 4.5급으로 크게 향상된 결과를 나타내었다. 또한 rubbing의 경우는 2.5급이었던 것이 Si

의 함량에 관계없이 4.5급으로 크게 향상되었다.

감사의 글

본 연구는 교육인적자원부·산업자원부·노동부의 출연금으로 수행한 산학협력중심대학 육성사업의 연구결과입니다.

참고문헌

1. F. Tsunekatsu, M. Hideki, S. Mutsuo, Jp. Pat. 051877(1993).
2. N. Hitoshi, Y. Hisao, Jp. Pat. 241980(1997).
3. Y. Yoshiaki, T. Yoshishiro, Jp. Pat. 315986(2004).
4. M. Meiji, S. Sei, Jp. Pat. 268680(2003).
5. N. Hlitoshi, Y. Hisao, Jp. Pat. 241980(1997).
6. Y. Yoshiaki, T. Yoshihiro, Jp. Pat. 2004-315986(2004).
7. S. Ioan, G. Grigorescu, and A. Stanciu, Dynamic-mechanical and differential scanning calorimetry measurements on crosslinked poly-(ester-siloxane)-urethanes, *Polymer*, **42**, 3633-3639(2001).
8. S. Ioan, G. Grigorescu, and A. Stanciu, poly-(ester-siloxan)urethanes compositional parameters on differential scanning calorimetry and dynamic-mechanical measurements, *European Polymer Journal*, **38**, 2295-2303(2002).
9. J. P. Sheth, A. Aneja, G. L. Wilkes, E. Yilgor, G. E. Atilla, I. Yilgor, and F. L. Beyer, Influence of system variables on the morphological and dynamic mechanical behavior of polydimethylsiloxane based segmented polyurethane and polyurea copolymers: a comparative perspective, *Polymer*, **45**, 6919-6932(2004).
10. S. J. Hinder, C. Lowe, J. T. Maxted, and John F. Watts, Migration and segregation phenomena of a silicone additive in a multilayer organic coating, *Progress in Organic Coatings*, **54**, 104-112(2005).
11. I. Yilgor, and J. E. McGrath, 1,3-bis(γ -amino-propyl)tetramethyldisiloxane modified epoxy resins: curing and characterization, *Advanced Polymer Science*, **86**, 1-17(1988).
12. F. Garbassi, M. Morra, and E. Occhiello, "Polymer Surface", John Wiley & Sons, New York, pp.84-97, 1994.
13. P. F. Bruins, "Silicone Technology", Wiley &

- New York, pp.105-123, 1970.
14. N. Asahi, K. Sakai, N. Kumagai, T. Nakanishi, K. Hata, S. Katoh, and T. Moriyoshi, Methanolysis investigation of commercially available polyurethane foam, *Polymer Degradation and Stability*, **86**, 147-151(2004).
 15. M. F. Lin, W. C. Tsen, Y. C. Shu, and F. S. Chuang, Effect of silicone and phosphorus on the degradation of polyurethanes, *Journal of Applied Polymer Science*, **79**, 881-889(2001).
 16. O. Mengual, G. Meunier, I. Cayre, K. Puech, and P. Snabre, TURBISCAN MA 2000: Multiple light scattering measurement for concentrated emulsion and suspension instability analysis, *Talanta*, **50**, 443-456(1999).
 17. I. K. Kang, Y. Ito, M. Sisido, and Y. Imanishi, Adsorption of plasma proteins and platelet adhesion on to polydimethylsiloxane/poly(γ -benzyl L-glutamate) block copolymer films, *Biomaterials*, **9**, 138-144(1988).
 18. S. D. Park, I. K. Kang, Y. M. Lee, and Y. K. Sung, Synthesis and Physical Properties of Biocompatible and Biodegradable Polyetherurethaneurea : I . Synthesis and Physical Properties of Polyetherurethaneurea Containing Polydimethyl - siloxane Segment, *Polymer(Korea)*, **17**, 580-587(1993).
 19. Y. W. Chang, S. S. Im, Y. S. Choi, and D. K. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, Swelling Behavior of Polyurethane Hydrogels Based on Poly(ethylene oxide) glycol(PEG) or Poly(ethylene oxide-co-propylene oxide) glycol(PEPG), **11**, 19-23(2000).
 20. S. Y. Lee and K. G. Hong, Effect of Silicone / Polyurethane Treatment on Physical Properties of Suede-like PET/cotton Fabrics, *J. Korean Fiber Soc.*, **36**, 624-631(1999).

K C I