

<연구논문>

투습방수성 Polyurethane 나노섬유 Multi-Membrane의 제조

양정한 · 윤남식 · 김인교¹ · 염정현^{1,*}

경북대학교 섬유시스템공학과

¹경북대학교 기능물질공학과

Fabrication of Waterproof and Moisture-permeable Polyurethane Nanofiber Multi-Membrane

Jeong Han Yang, Nam-Sik Yoon, In Kyo Kim¹ and Jeong Hyun Yeum^{1,*}

Department of Textile System Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

¹Department of Advanced Organic Materials Science & Engineering, Kyungpook National University,
Daegu 702-701, Korea

(Received: March 25, 2011/Revised: May 24, 2011/Accepted: May 25, 2011)

Abstract— Polyurethane (PU) was synthesized by one-shot process and the PU nanofiber was prepared by electrospinning. In this study, electrospun PU multi-membranes were prepared with various coating thickness ratio of base resin to top resin, where the base resin contains melamine curing agent and acid catalyst and the top resin contains water-repellent agent of fluoro-carbon compounds. The PU nanofiber multi-membranes were analyzed by field-emission scanning electron microscopy, differential scanning calorimeter, breathability, tensile strength, air permeability and water resistance. The results showed that the PU multi-membrane provided excellent waterproof and moisture permeability.

Keywords: polyurethane, electrospinning, multi-membrane, breathability, air permeability, water resistance

1. 서 론

투습방수 원단은 바람, 강우와 같은 기상 변화와 체내의 열 손실을 막기 위한 보호 의류의 용도로 설계 및 고안되었다. 이러한 기상 변화에 대한 보호복의 사용과 관련한 역사는 수 천 년 전으로 거슬러 올라간다. 이러한 목적에 부합되는 소재로는 동물의 가죽을 사용하거나 식물의 줄기나 잎, 나무의 섬유질을 엮어서 만든 직물들을 오랫동안 보호 의류의 용도로 사용하고 있다. 방수포란 물의 침투를 지연시키는 shower resistant 또는 발수의 개념과는 반대로 물의 흡수와 침투를 완벽하게 차단하는 원단을 일컫는다. 전통적으로 코팅(coating)된 방수 직물은 신축성이 좋으며 물이나 공기를 통과시키지 않는 코팅 재료를 사용하여 연속적인 층을 만들어 사용 하였다. 처음으로 사용되어진 재료는 동물의 지방이나 밀랍, 경화된 식물성 기름 등이 사용되었으나 오늘날에는 폴리염화비닐(polyvinyl

chloride), 폴리우레탄(polyurethane)과 같은 합성 고분자 수지 종류를 사용하여 코팅하는 것이 일반적이다. 이와 같은 종래의 코팅 또는 방수성을 보유하고 있어 물의 침투를 막는 장점이 있으나 한편으로는 땀이나 수증기를 발산하지 못하는 단점이 있었다. 따라서 외부로부터 물의 침투를 막고 신체로부터 발생하는 수증기를 투과시키는 기능을 동시에 갖는 소재가 필요하게 되었다. 이러한 복합적인 기능을 보유한 코팅 포를 투습방수 원단이라고 한다¹⁾. 투습방수 원단을 제조하는 방법에는 여러 가지가 있으나 코팅의 층의 기공 유무에 따라 크게 두 가지로 구분하여 설명할 수 있다.

그 첫째는 미세 다공형(micro-porous)의 투습방수포의 제조기술로 주로 폴리우레탄 수지를 사용하여 direct coating 방법으로 제조한다. 이는 건식 다공형과 습식 다공형 투습방수포로 나눌 수 있으며 또한 Gore-tex와 같이 polytetrafluoroethylene membrane을 이용한 lamination type의 투습방수포

*Corresponding author. Tel.: +82-53-950-5739; Fax.: +82-53-950-6744; e-mail: jhyeum@knu.ac.kr

로 분류할 수 있다²⁾. 건식코팅과 습식코팅의 가공 방법을 간단히 설명하면 건식코팅은 유기용제와 물을 사용하여 용해, 분산시킨 수지, 예멀전, 분산제 등을 섬유표면에 도포하여 열, 바람으로 그 용매를 기화시키거나 또는 더욱 가열하여 연속적인 고형피막으로 섬유표면을 도포하는 방법을 말한다. 이에 비하여 습식코팅은 물과 친화성이 있으며 완전히 용해되는 알코올이나 디메틸포름아미드 등의 유기용제로 용해시킨 코팅 액을 사용하여 코팅한다. 이 코팅 액을 섬유표면에 코팅한 다음 다량의 물에 침지하는 방법으로 용제를 용출시켜 균일한 다공성 피막을 형성한다³⁾. 이러한 다공형 투습방수포는 높은 수준의 공기투과도와 투습도를 쉽게 얻을 수 있으나 이에 반해 별도의 친수 무공형 수지를 이용한 표면처리 코팅이 없이는 높은 내수압을 유지할 수 없다는 단점이 있다. 또한 친수 무공형 코팅에 비해 제조 공정이 복잡하고 비용이 많이 든다는 단점이 있다.

투습방수포 제조의 두 번째 방법은 친수무공형 투습방수포의 제조기술로 hydrophilic 폴리우레탄을 사용하여 원단에 direct coating 하거나 이형지를 이용하여 casting film을 제조한 후 transfer coating 공정을 통해 laminated 투습방수포를 만드는 방법이 가장 일반적인 기술이다⁴⁾. 이외에도 열가소성 폴리우레탄인 TPU(thermoplastic polyurethane), PEE(thermoplastic copolyether-ester) 필름을 사용하여 hot-melt 접착제로 원단과 lamination 하여 제조한 투습방수포가 있다. 친수무공형 투습방수포는 다공질형의 투습방수포와는 달리 연속적인 비다공질의 solid한 코팅 층으로 구성되어진다. 이러한 비다공질 막은 물에 대하여 내수압이 뛰어나며 투습도는 친수성 피막의 두께에 반비례하는 특징을 가지고 있다. 그러나 이 제품에 대해 가장 문제가 되는 단점은 공기 투과도가 거의 없다는 것과 코팅 층이 수분이나 물과 접촉 시 심하게 swelling 되는 문제를 내포하고 있다는 것이다. 최근 투습방수 의복에서 요구하는 경향은 소비자에게 쾌적한 의복 착용성을 부여하기 위해 매우 높은 투습도의 성능뿐만 아니라 높은 공기투과도가 요구되어지며 심미적으로나 세탁 내구성의 측면에서도 친수무공형 투습방수포의 swelling 효과는 더 이상 장점이 될 수 없다.

최근의 전기 방사와 같은 새로운 섬유나노화 기술의 출현은 투습방수포의 고 방수성 수준을 유지함과 동시에 도달 할 수 있는 쾌적성의 수준을 최대화 할 수 있을 가능성을 충분히 만들어 주었다.

전기방사는 직경이 수십 나노미터에서 수백 나노미터의 피브릴화 된 고분자 섬유뿐만 아니라 부직포 web과 같은 membrane의 제조 기술에도 널리 사용되어지고 있다⁵⁻⁹⁾. 전기방사는 고분자용액을 모세관 팁(capillary tip)이 달린 주사기에 담아 (+) 또는 (-) 전하를 가하고 집적판(collector)에 반대 전하를 가하여 형성된 전기장에 의해 섬유를 제조하는 방법으로 나노섬유를 제조할 수 있는 가장 간단한 방법이다. 표면장력에 의해 모세관 팁에 반구모양으로 형성된 고분자용액에 표면장력과 같은 세기 이상의 전기장이 가해질 경우 반구모양의 고분자용액은 집적판 방향으로 서서히 원추형의 테일러 콘(taylor cone)이 형성되어 단일 제트(single jet) 형태로 분사된다. 분사된 단일 제트는 전하반발력에 의해서 굽힘과 신장을 반복하여 많은 필라멘트로 나누어지는 스플레이(splaying) 현상이 일어나게 되고, 이로 인해 나노 직경을 가지는 섬유 제조가 제조된다¹⁰⁻¹⁹⁾.

이러한 전기방사 공정을 통해 제조 되어진 전기방사 web의 nanometer 또는 micrometer 크기의 미세 다공 구조는 우수한 수분과 수증기 투과력을 지님과 동시에²⁰⁾ 방풍, 방수의 기능도 유지 할 수 있어 투습방수 원단의 제조에 응용하기에 매우 적합한 환경 친화적인 방법이다²¹⁾. 하지만 최근 개발 중이거나 일부 상용화된 전기방사법에 의해 제조된 투습방수포는 실용화하기에는 아직까지 다음과 같은 여러 문제들이 해결되어지지 않고 있다.

첫째, 나노 web의 solvent resistance와 내열성이 약하여 hot-melt 접착제 또는 유기 용제형 접착제와 dot lamination 작업 공정 중 web의 손상으로 인한 물성의 저하를 가져올 수 있다. 둘째, 기존의 용제형 폴리우레탄 수지를 사용한 일반적인 membrane과 비교하여 나노 web의 기계적인 강도, 세탁내구성, 내가수분해성 등이 저하되는 경향을 보인다. 셋째, 방수성의 측면에서 비록 소수성의 고분자를 이용하여 전기방사 web을 제조하더라도 web 표면층 미세 공극의 발달로 인하여 외부 압력에 의해 물이 코팅 층으로 흡수되는 경향이 있다.

본 연구에서는 이와 같은 일반적인 PU 나노 web의 문제점을 개선하고 물성을 향상하기 위하여 전기방사 시 분자량이 크고 내구성이 뛰어난 용제형 폴리우레탄을 합성하여 사용하였으며, top 코팅 수지에는 내수압 향상 위하여 용제형 fluorocarbon type 발수제를 소량 첨가하였고 base 코팅 수지에는 PU 나노 web의 내열성, 내구성 및 기계적인 특성의 향상을 위하여 온도 의존형 경화 type의 멜라

민계 경화제와 산 촉매 등을 첨가하였다. 이와 같은 두 가지의 서로 다른 recipe로 배합된 PU 수지를 base와 top의 수지 함량 비를 달리하여 two layer의 형태로 이형지 위에 방사하고 별도의 열 건조기에서 경화 시켜 내구성이 우수하면서 탄력성이 뛰어나고 견고한 나노 web을 제조하여 그 제반 물성을 비교 평가하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

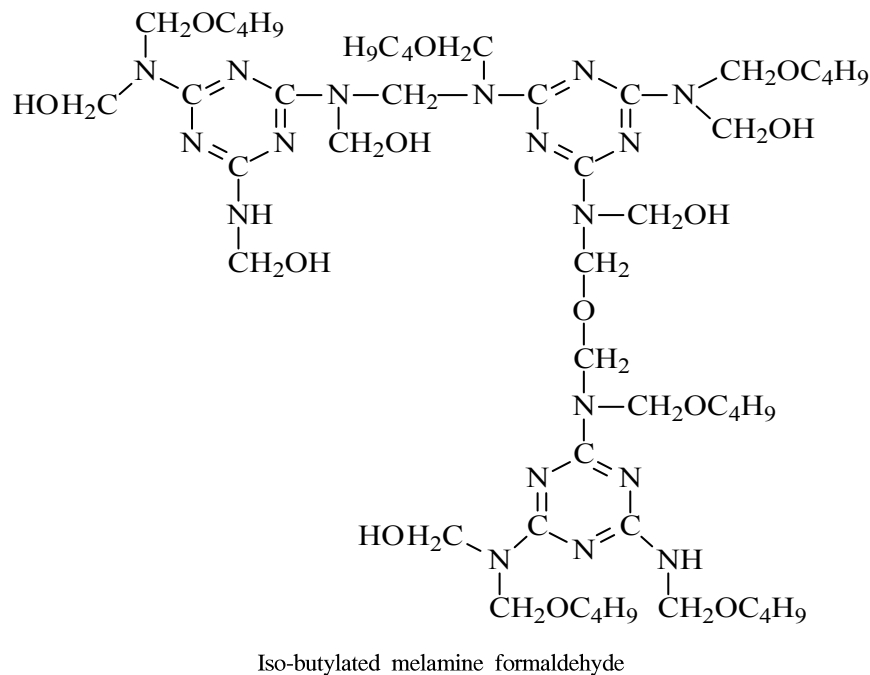
전기방사에 사용된 폴리우레탄 수지의 합성에 사용된 원료는 4,4-diphenylmethane diisocyanate (Dow chemicals, 이하 MDI)와 폴리에틸렌아디페이트 (poly ethyleneadipate, Mw=1,000g/mol, 이하 PEA), polypropylneglycol(한국폴리올, Mw=2,000g/mol, 이하 PPG), mono-ethylene glycol(호남석유화학, 이하

MEG)을 사용하였다. 전기방사용 수지 배합에 사용된 발수제는 3M사의 solvent based fluoro carbon계 발수제를 사용하였으며 폴리우레탄수지의 경화제로는 미국 Cytec에서 생산되는 iso-butylated melamine formaldehyde 경화제와 이 멜라민 경화제의 촉매로는 (주)빅스에서 생산되는 4-methyl benzene sulfonic acid을 사용하였다. 경화제의 화학 구조식은 Scheme 1에 나타내었고 멜라민계 경화제와 폴리우레탄의 경화 mechanism은 Scheme 2에 나타내었다.

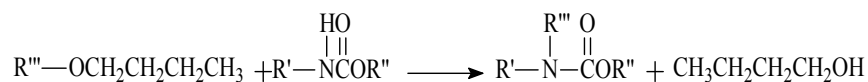
2.2 실험방법

2.2.1 친수성 폴리우레탄 수지의 합성

본 실험에서 사용한 폴리우레탄 수지는 hard segment 부분과 soft segment 부분으로 구성되어 있다. hard segment는 MDI와 MEG로 구성되어 있으며 soft segment는 PPG과 PEA로 이루어져 있다.

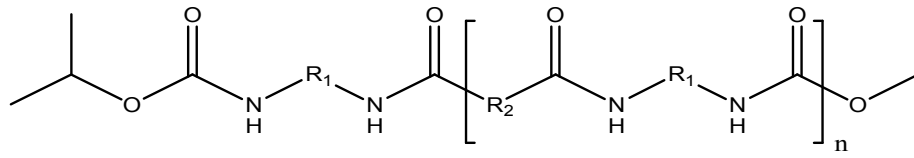


Scheme 1. Chemical structure of melamine formaldehyde curing agent.

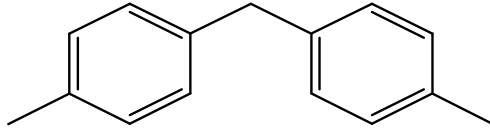


The cross linking reaction of melamine formaldehyde curing agent

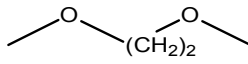
Scheme 2. The crosslinking reaction of curing agent in Polyurethane.



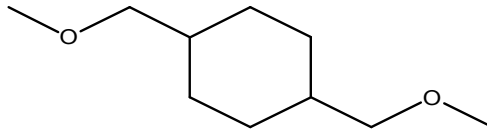
with R₁=



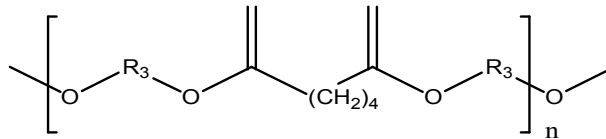
with R₂=



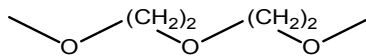
or



or



with R₃=



Scheme 3. Chemical structure of synthesized polyurethane resin.

폴리우레탄 수지의 합성방법은 one-shot process 방법을 사용하였다. 먼저 monomer의 당량비를 MDI/PPG/ PEA/MEG = 3.2/0.04/1.0/2.15로 정하고 유기용제로 DMF(dimethylformamide)를 사용하였다. 일차 단계(1st step)로 PPG, AA/DEG 및 MEG를 적당량의 유기용제에 당량비로 혼합하고 촉매를 첨가 한 후 40°C로 반응기의 온도를 승온하고 MDI를 전체 당량비의 70%를 투입하여 반응을 시작하였다. 반응기의 온도를 서서히 70°C 까지 승온하면서 중합반응을 진행하고 15분 간격으로 % NCO값을 측정하여 일정한 미 반응 NCO는 2차 단계(2nd step)로 반응을 계속 진행하였다. 2차 단계는 나머

지 MDI 30%를 약 1시간 간격으로 15%, 10%, 5%씩 투입하고 이때마다 반응 시간별 점도를 check 하였다.

또한 FT-IR를 이용하여 잔류 NCO를 정성적으로 확인하였다. 마지막으로 5%를 투입한 후에 반응점도가 20,000cps가 되었을 때 추가 DMF를 투입한 후 3차 단계(3rd step)로 반응을 진행하였다. 3차 단계는 chain-stopping을 위하여 IPA(Isopropyl alcohol) 용액을 투입하여 적절한 점도와 고형분 함량이 되도록 하여 중합반응을 종결하였다. 합성된 폴리우레탄 수지의 분자량 측정 결과는 Table 1에 나타내었으며 Scheme 3에는 합성된 폴리우레탄 수지의

화학 구조식을 나타내었다. 본 실험에 사용한 폴리우레탄수지의 합성은 전기방사 나노 web의 투습·방수 특성을 최대로 발현하기 위하여 isocyanate와 polyol의 종류 및 당량비를 임의로 결정하여 사용하였다. 이 수지를 기본으로 하여 발수제와 경화제, 촉매를 첨가하여 전기방사 실험을 진행하였다.

Table 1. Molecular weight of synthesized polyurethane resin(GPC)

Mn	Mw	P/D
117,411	202,885	1.728

2.2.2 전기방사를 이용한 폴리우레탄 membrane 제조

(1) 경화제(curing agent): 폴리우레탄 수지의 경화제로는 Cytec社에서 생산되는 melamine formaldehyde계 경화제를 사용하였다[Iso-butylated melamine formaldehyde 경화제(이하 MF): Cymel 325].

(2) 촉매(catalyst) 및 발수제: melamine formaldehyde 경화제에 부가적으로 사용한 촉매로는 (주)빅스에서 생산되는 다음의 제품을 사용하였다 [멜라민계 경화제용 촉매 : Vcoat T202B (4-methylbenzenesulfonic acid)].

(3) 용액 배합: 전기방사 실험에 사용된 수지 용액의 배합비는 Table 2와 같이 base와 top 용으로 구분하였으며, 조액용 고속믹서를 사용하여 전기방사용 PU 배합액을 준비하였다.

Table 2. The recipe of PU compound for electrospinning test

Chemicals name	Pbw (Part by weight)	Component
PU Resin	100	Polyurethane
DMF (Base)		Solvent
Cymel 325 : T202B	3/1	MF curing agent/catalyst
(Top)		Water repellent agent
UM651	2	

전기방사 조건: bead가 없는 균일한 섬유 나노 web을 얻기 위하여 여러 번의 기초 실험과 타 논문 인용을 통하여 최적화된 전기방사 조건을 선택하였으며, Figs. 1, 2와 같은 전기방사 장치 및 공정을 사용하여 나노 섬유를 제조하였다. PU 용액의 농도는 15wt.%, 방사 전압은 15kV, tip과

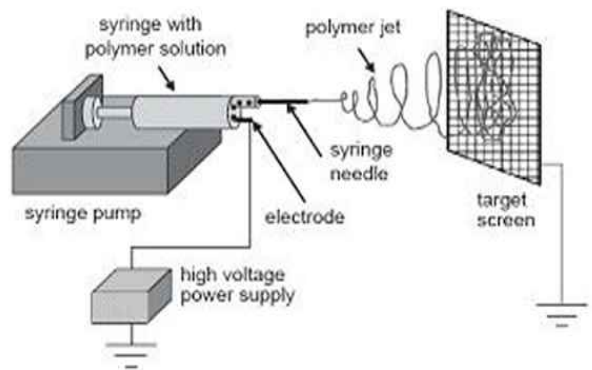


Fig. 1. Schematic drawing of electrospinning.

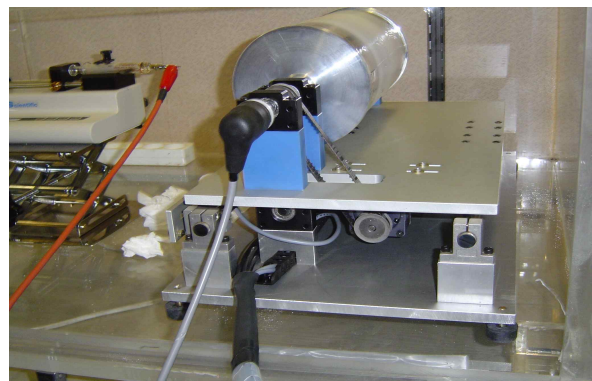


Fig. 2. Photograph of electrospinning equipment.

collector와의 거리는 15cm, 실린지 펌프 속도는 0.06 mL/h, collector drum의 회전속도는 110m/sec로 전기방사를 실시하였다. 이 실험에서 사용된 전기방사 방법은 일반적인 one shot 방법과는 달리 용액 조성이 다른 2가지의 PU 용액 base 수지와 top 수지를 각각 다른 두께 비율인 10/0, 7/3, 5/5, 3/7, 0/10으로 조정하여 50 μ m의 일정한 두께로 방사하여 2층의 다른 조성을 가진 PU 전기방사 나노 web을 제조하였다. 이와 같이 전기방사를 통해 얻어진 PU 나노 web은 이미 멜라민 가교제와 산 촉매를 일정량 포함하고 있으므로 이의 경화를 시키기 위하여 Mathis 건조기를 사용하여 150 $^{\circ}$ C의 온도에서 1분 30초 동안 처리하였다.

2.2.3 측정 및 분석

(1) 전계방사형 주사전자현미경: 전기방사 된 PU membrane의 fiber 직경 및 형태, 구조 등을 관측하기 위하여 gold 코팅 후 JSM-6380 전계방사형 주사전자현미경(field emission-scanning electron microscope, FE-SEM, JEOL)를 사용하였다.

(2) 시차주사열량계: 시차주사열량계(differential scanning calorimetry, DSC, SHIMAZDU DSC-50)를 사용하여 측정하였으며 heating rate는 5°C/min로 온도 범위는 -100°C~40°C로 하여 시료의 thermogram을 얻었다. soft segment의 유리전이온도 측정을 통하여 고분자의 형태(morphology)를 확인하였다.

(3) 열중량분석기: 열중량분석기(thermogravimetric analysis, TGA, TA Instruments Q-50)를 사용하여 600°C까지 분해 온도, 무게 비율 변화를 분석하였다.

(4) 투습도: 투습도(water vapor permeability)는 JIS L1099 A-1법(염화칼슘법)으로 측정하였다. 염화칼슘법은 일정한 크기의 투습도 컵에 무수 염화칼슘을 33g 넣은 후 직경 6.0cm 크기로 코팅시료를 절단하여 코팅 면이 위로 향하도록 투습도컵 상단에 위치시키고 나사와 sealing rubber로 봉하여 항온·항습기에 컵의 윗면이 위로 향하도록 upright-cup 방식으로 방치하여 둔다. 항온·항습기의 온도는 40°C, 상대습도는 90% RH로 조정하며 시료는 이 조건의 항온·항습기에서 1시간 conditioning을 실시하고 무게를 측정한다.

이때의 중량을 W1이라고 표시하며 다시 같은 조건의 항온 항습기 조건에서 1 시간 방치 한 후 무게를 측정하게 되면 중량이 증가하게 되고 이때의 중량을 W2라고 표시하며 이 중량의 차이를 아래와 같은 식(1)에 대입하여 계산하게 되면 코팅

포의 투습도를 측정할 수 있다.

$$WVP(g/m^2\ 24hr) = 24h\ r \times (W_2 - W_1)/S \quad (1)$$

WVP: water vapor permeability

W₁: initial weight after conditioning

W₂: measuring weight for 1 hour after conditioning

S: dimension of sample (= 0.002826m²)

(5) 인장강도: 인장 강도의 측정은 ZWICK Z505 (Zwick GmbH., Germany) 인장강도 시험기를 사용하여 ASTM D882 방법으로 측정하였다.

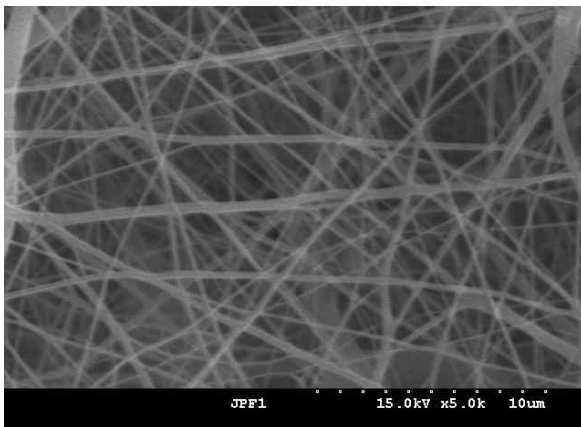
(6) 공기투과도: 전기방사 된 나노 web의 공기투과도는 FX3300III 공기투과도 시험기(Textest Co., Swiss)를 사용하여 JIS L 1096-A 방법으로 측정하였다.

(7) 내수압: 전기방사 된 나노 web의 방수성 측정을 위하여 내수압 측정기(Textest Co., Swiss)를 사용하여 ISO 811방법으로 측정하였다.

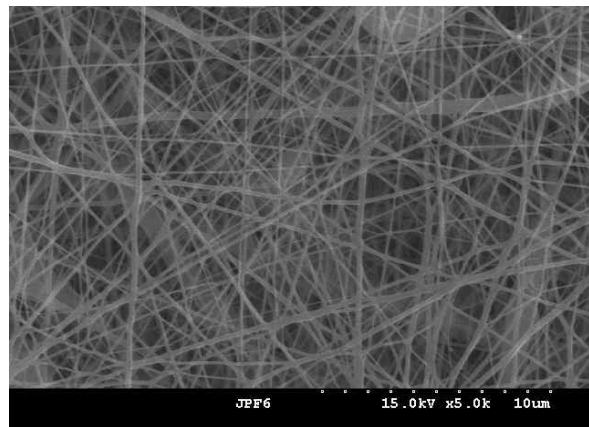
3. 결과 및 고찰

3.1 PU web의 전기방사

Base와 top 코팅용 PU 수지를 서로 다른 중량비로 혼합하여 전기방사 한 PU web의 표면과 단면을 FE-SEM을 이용하여 관찰한 결과 중량비에 따라 섬유 형태가 다르게 관찰되었다. Fig. 3(a)는 base 코팅용 PU 수지만 전기방사한 결과로 섬유의 직경이 약 0.7~0.16µm 정도로 편차가 심하게 나타났으며 방사량에 비하여 섬유의 퇴적량이 비교적 적었다. Fig. 3(b)는 top 코팅용 PU 수지만 전기방사를 실시하였으며 Fig. 3(a)와 비교하였을 때 전체적으로 섬유의 직경이 가늘고 일정하며 섬유의 퇴



(a) base/top = 10/0



(b) base/top = 0/10

Fig. 3. SEM photographs of electronspun PU web depending on changing base/top resin ratio: (a) base PU resin (10/0), (b) top PU resin (0/10).

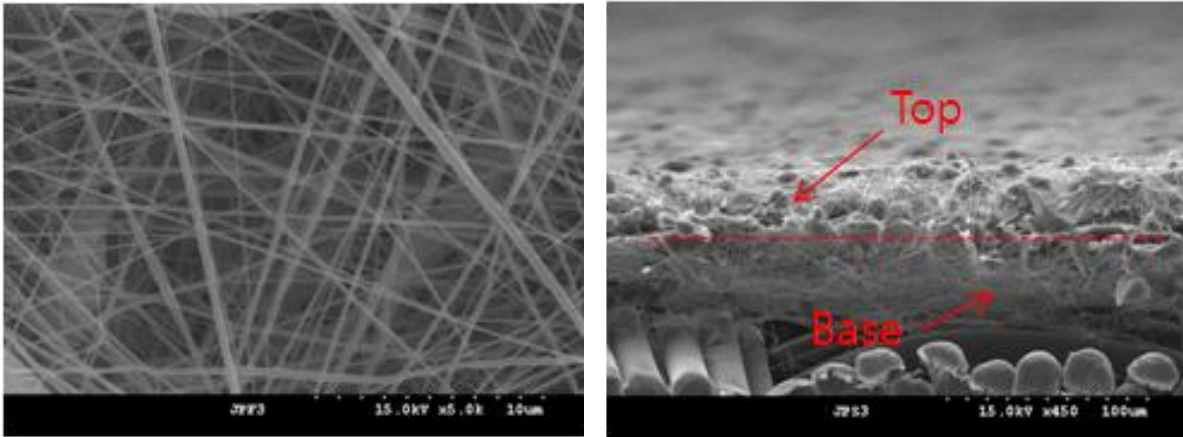


Fig. 4. SEM photographs of electrospun PU web(base/top resin = 5/5).

적량이 비교적 많았다. 그 이유는 base 코팅용 수지에는 top 코팅용 수지와는 달리 PU용 멜라민계 가교제와 이에 필요한 pH 값 2의 강산 촉매가 소량 존재하므로 이러한 산도의 변화가 전기방사에 영향을 미치는 것으로 추측된다. 그러나 이에 대한 이론적인 배경을 밝히기 위해서는 추후 추가적인 실험이 필요하다. FE-SEM을 통해 측정된 PU web 내 섬유의 평균 직경은 base/top = 10/0의 경우(Fig. 3a) 약 160~700nm 범위이며 base/top = 0/10의 경우 (Fig. 3b) 140~500nm 범위로 측정되었다. base와 top의 비율을 달리 하여 방사한 base/top = 7/3, 5/5, 3/7 시료들의 표면 사진은 10/0과 같이 top 수지가 외부에 위치하기 때문에 모두 유사한 외관을 보이므로 이 논문에서는 base/top = 10/0 시료만 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 4에는 base와 top 코팅용 수지의 중량비가 5/5인 전기방사 PU web의 단면 사진을 나타낸 것으로 base와 top 코팅 층의 경계면을 확인할 수 있다. 코팅 층의 후도는 약 40~50 μm 수준으로 일반적인 knife 코팅에 의한 습식다공형 투습방수포나 건식다공형 투습방수포의 후도와 유사하다고 할 수 있다.

3.2 열분석

Base/top 수지 비율이 각각 10/0, 7/3, 5/5, 3/7, 0/10로 제조된 PU web의 열적 거동을 알아보기 위하여 DSC와 TGA 측정 결과를 Fig. 5에 나타내었다. DSC 측정 결과 (Fig. 5a)에서 base 코팅용 수지의 함량이 증가함에 따라서 제조된 PU web의 Tg가 점점 높아짐을 볼 수 있다. Base 수지가 상대적으로 많을 때 Tg가 높은 이유는 멜라민 가교제와 촉매에 의해 PU 내부의 hard domain의 크기가 증가하여 강도가 증가됨에 따른 현상 때문인 것으로

생각된다. TGA 측정 결과(Fig. 5b)에서 base/top 수지 비율에 따른 그래프의 변화는 base 수지의 함량이 증가함에 따라서 최종 무게 비율이 증가함을 볼 수 있다. 250 $^{\circ}\text{C}$ 에서부터 분해가 일어나기 시작하며 300 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서 20%의 무게 감소를 관찰할 수 있었다. base/top 수지의 최종 무게 비율은 앞에서 언급했듯이 PU 내부의 hard domain의 크기가

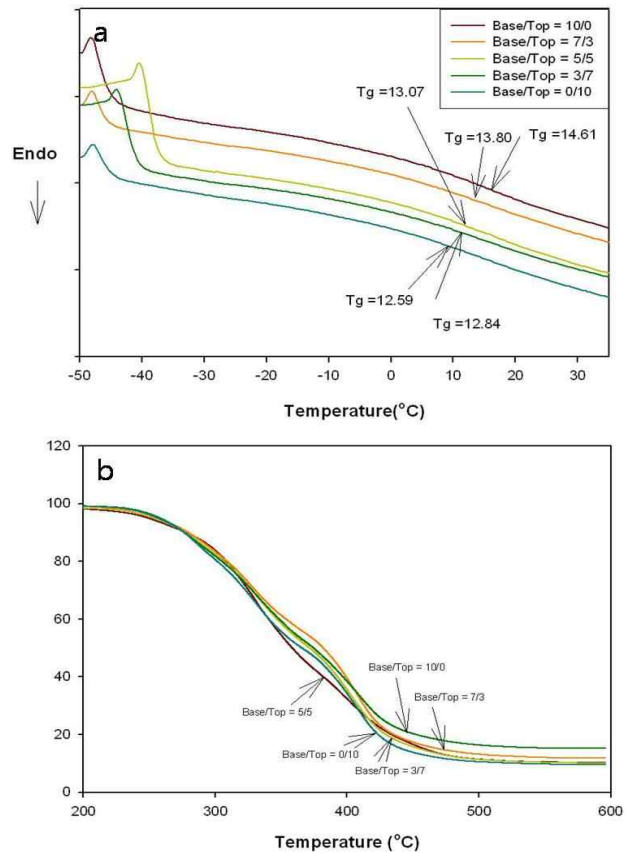


Fig. 5. DSC data (a) and TGA curves (b) of electrospun PU nano webs with various coating weight ratio of base/top resin.

증가와 관련될 것이라 생각되며 이와 관련하여 추가 실험이 필요할 것으로 생각된다.

3.3 투습도

Base와 top 코팅용 PU 수지를 다른 중량비로 각각 전기 방사한 PU web의 투습도를 측정된 결과는 Fig. 6에 나타내었다. 나노 web의 투습도는 필름의 공기 투과도와 깊은 연관을 가지고 있으며 단위시간 당, 단위 면적 당 통과 시킬 수 있는 수증기의 투과량을 의미하기 때문에 나노 web의 용도인 medical patch나 투습방수포, 방호복 등에서 이 평가 항목은 인체의 쾌적성을 결정하는 가장 중요한 요소라고 말할 수 있다. 투습도를 측정하는 방법은 지금까지 십여 개의 방법이 국제적으로 통용되고 있으나 이를 크게 나누어 보면 upright cup method와 inverted cup method 그리고 좀 더 현대화되고 과학적인 방법인 ISO 11092법 등 세 가지로 구분할 수 있다²²⁻²³⁾. 본 연구에서는 위의 방법 중 투습도 측정 시 미세다공 구조의 투습도 측정에 가장 적합한 up-right cup 법의 일종인 JIS L1099 A-1법(염화칼슘법)을 사용하였다. 나노 web의 미세다공구조(micro-porous structure)의 발달은 멜라민 가교제와 산 촉매를 포함한 base 코팅 함량이 top 코팅 함량에 비하여 상대적으로 낮을 수록 전기방사성이 개선되어 유리하다고 볼 수 있으나 기계적인 물성을 고려 해 볼 때는 무조건 top coating 층의 비율이 높다고 최적의 상태로 볼 수는 없다.

순수한 PU의 경우는 어떠한 첨가제도 함유하고 있지 않아서 전기방사성이 우수하여 최고의 투습

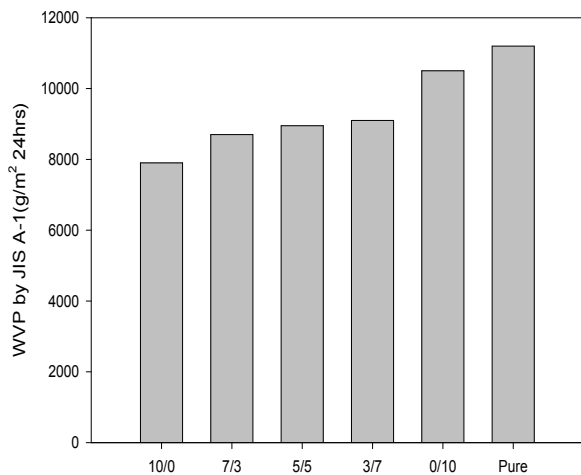


Fig. 6. Breathability of PU nano web with various coating weight ratio of base/top resin.

도가 발견되었고 이를 나노 web의 미세다공구조와 연관 지어 볼 때 투습도의 결과가 의미하는 것과 같이 나노 web상의 미세다공이 양호하게 발달되었으며 web 내부에 bead가 거의 없고 yarn의 섬도가 규칙적이고 일정한 가는 섬도를 유지하며 web 필름 내부의 밀도가 낮음을 예측할 수 있다. 그러나 base 코팅용 수지만 방사한 base/top 코팅 비율 10/0인 시료의 경우는 상대적으로 타 시료에 비해 현저히 낮은 투습도를 나타냈으며 이는 필름 내부에 밀도가 높고 미세다공 구조가 잘 발달 되지 않고 bead가 있을 가능성이 많으며 방사되어 적층된 섬유의 섬도가 굵고 일정하지 않음을 의미한다.

3.4 인장강도

Base와 top 코팅용 PU 수지를 다른 중량비로 각각 다르게 전기 방사한 PU web의 stress-strain curve 측정 결과는 Fig. 7에 나타내었다. 일반적으로 인장강도, 신도와 같은 나노 web의 물리적인 물성은 결과 3.2에 언급한 열적 특성과 밀접한 관계를 가짐으로 web내 base 수지의 함량이 top 수지의 함량보다 상대적으로 증가 할수록 강도는 증가하며 신도는 감소하는 뚜렷한 경향을 보이고 있다. 이와 반대로 top 수지의 함량이 증가하면 신도는 증가하나 강도가 감소하는 경향을 보인다. 따라서 투습방수포에 응용될 최적의 나노 web을 제조하기 위해서는 적절한 강도와 신도를 보유하여 세탁내구성, 내수압, 내열성, 내한성 등을 유지하고 이와 동시에 감성적으로 촉감이 부드러워야 하므로 base와 top의 비율이 7/3, 5/5일 때 가장 최적의 전기방사 나노 web이 발견됨을 확인할 수 있었다.

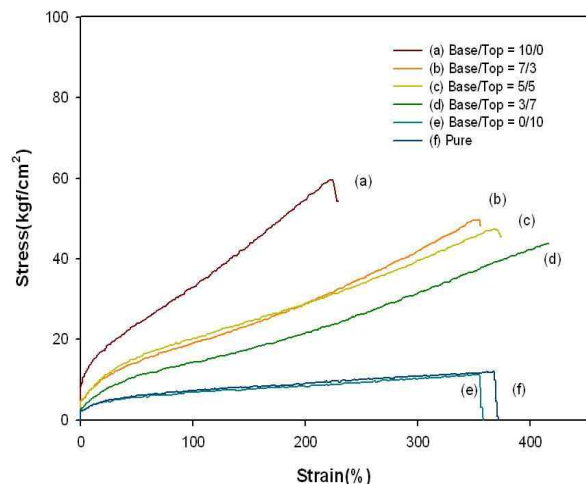


Fig. 7. Stress-Strain curve of PU nano web with various coating weight ratio of base/top resin.

3.5 공기 투과도

공기 투과도는 실험결과 3.3의 투습도 측정 결과와 상관관계가 밀접하므로 투습도 측정결과를 확인하기 위하여 공기 투과도를 측정하였다. 공기 투과도의 증가는 전기방사 나노 web으로 제조된 투습방수포의 쾌적성을 평가하는 제일의 척도로 중요한 의미를 가진다. 그 실험 결과는 Fig. 8에 나타내었다. 투습도와 마찬가지로 base 수지의 함량이 높을 수록 공기 투과도가 저하됨을 알 수 있었다. 이는 web 내부의 미세 기공의 숫자 및 분포, 밀도와 관계가 있으며 전기방사 시 섬유형성 능력과도 밀접한 관계가 있음을 시사한다.

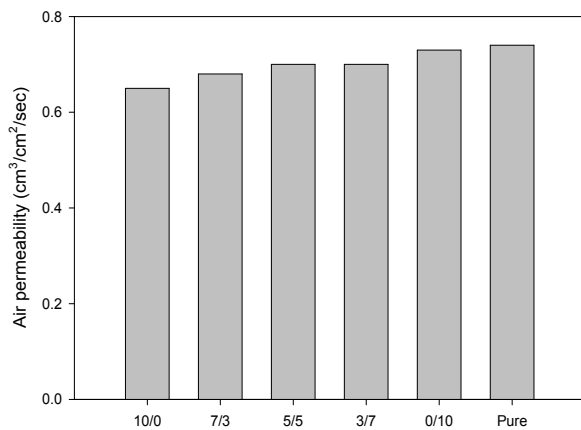


Fig. 8. Air permeability PU nano web with various coating weight ratio of base/top resin.

3.6 내수압

Base와 top 코팅용 PU 수지를 다른 중량비로 각각 다르게 전기 방사한 PU web의 내수압 측정 결과는 Fig. 9에 나타내었다. 내수압 (water resistance) 측정은 나노 web의 기공 크기 및 필름 강도와 깊은 연관을 가지고 있으며 전기방사가 얼마나 compact하고 조밀하게 형성되었는가 하는 것을 의미한다. 아무리 투습도가 우수하다고 하여도 내수압이 최소 2,000mmH₂O 이상의 적정 수준을 유지하지 않는다면 투습방수 기능성 membrane으로는 사용이 어렵다고 할 수 있다. 나노 web의 멜라민 가교제와 산 촉매를 첨가하여 방사한 base 코팅 비율이 top 코팅 비율보다 상대적으로 높을수록 PU 내 hard domain 증가로 전기 방사성 필름의 강도가 따라서 증가하게 되고 이를 통하여 내수압이 증가하게 되며 또한 PU 수지내의 첨가제의 영향으로 전기방사성이 저하하여 기공의 발달을 저하 시키므로 이를 통한 web 밀도의 증가로 내수압이 상승

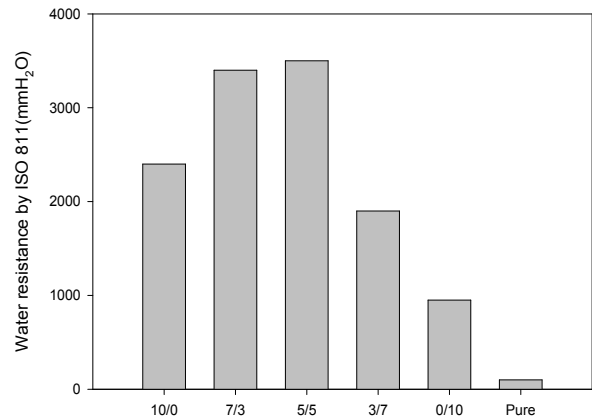


Fig. 9. Water resistance of PU nano web with various coating weight ratio of base/top resin.

하게 된다. 그러나 base 수지 만 코팅 시 강도는 증가하나 신도가 저하되어 고수압 하에서 나노 web의 파손이 발생되어 최적의 고내수압 발현에 어려움이 있으며 방사성이 현저히 저하되어 나노 web 표면의 불규칙하고 큰 기공 크기로 인한 내수압 저하가 일부 발생 하였다.

순수한 PU의 경우 내수압 측정 시 빠르게 물을 흡수하여 최저의 내수압을 나타내었다. 그러나 top 코팅의 경우 수지내의 발수제 첨가를 통하여 web 표면의 발수도가 향상되고 web이 소수화 됨으로 인하여 내수압의 향상에 도움을 준다는 것을 확인 하였다. Base/top의 코팅 비율이 7/3과 5/5일 때 최적의 고내수압을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

서로 다른 base/top 수지 비율로 제조된 PU 나노 web의 물성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. SEM 관찰 결과 top 수지 비율이 높을수록 섬유의 직경이 가늘어지고 퇴적량이 증가하며 첨가된 발수제는 전기방사에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 보이나 base 수지에 첨가된 멜라민 가교제와 산 촉매는 전기방사에 영향을 미친다.
2. 열분석 결과 base 코팅용 수지의 함량이 증가함에 따라서 base 수지 속 멜라민 가교제와 산 촉매에 의해 PU의 경화가 이루어지고 이로 인해 PU 내부의 hard domain의 크기가 증가하여 유리전이점인 Tg가 증가하는 현상이 발생한다.
3. 인장강도 측정결과 base 수지의 함량이 높으면 강도가 증가하고 신도가 감소하며 이와 반대로 top 수지의 함량이 증가하면 강도는 감소하고

신도가 증가함을 알 수 있었다. Base와 top 비율이 5/5 일 때 이상적인 flexibility를 지닌 membrane을 제조 할 수 있었다.

4. Base 수지의 함량이 높을수록 투습도와 공기투과도가 저하되는 경향을 보이며 이는 top 수지 또는 순수 PU의 전기방사 섬유 형성 능력차와 관계가 있음을 알 수 있었다. 순수 PU의 투습도가 가장 우수하나 기능적인 측면을 고려할 때 base 수지가 지닌 내구성, 내열성, 강도 등과 top 수지가 지닌 부드러운 촉감, 발수성 등의 서로 다른 기능의 조합이 필요하다.
5. 내수압의 경우 base 수지의 경화도 증가와 top 수지 내 발수제 효과에 의해 base와 top 수지의 비율이 7/3, 5/5 일 때 더욱 좋아지는 상승효과를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술진흥원의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과입니다.

참고문헌

1. A. R. Horrocks and S. C. Anand, "Handbook of Technical Textiles", Wood Head Publishing, pp.283, 286-287, 290-291, 2000.
2. W. O. Lotens, What Breathability Do you need, Symposium, Breathe, Stratford-upon-Avon, June, 1991.
3. Lomax. G., Design of Waterproof, Water-vapor Permeable Fabrics, *J. Coated Fabrics*, **15**, 115-125(1985).
4. Lomax. G., Hydrophilic Polyurethane Coating, *J. Coated Fabrics*, **20**, 88-107(1990).
5. Y. K. Kang, C. H. Park, J. Kim and T. J. Kang, Application of Electrospun Polyurethane Web to Breathable Water-proof Fabrics, *Fibers and Polymers*, **8**(5), 564-570(2007).
6. K. W. Kim, K. H. Lee, M. S. Khil, Y. S. Ho, and H. Y. Kim, The Effect of Molecular Weight and the Linear Velocity of Drum Surface on the Properties of Electrospun Poly(ethylene terephthalate) Nonwovens, *Fibers and Polymers*, **5**(2), 122(2004).
7. H. W. Lee, M. R. Karim, J. H. Park, D. G. Bae, W. Oh, I. W. Cheong, and J. H. Yeum, Electrospinning and Characterisation of Poly(vinyl alcohol) Blend Submicron Fibres in Aqueous Solutions, *Polym & Polym Compos.*, **17**, 47-54(2009).
8. H. M. Ji, H. W. Lee, M. R. Karim, I. W. Cheong, E. A. Bae, T. H. Kim, Md. S. Islam, B. C. Ji, and J. H. Yeum, Electrospinning and Characterization of Mediummolecular-Weight Poly(vinyl alcohol)/High-Molecular-Weight Poly(vinyl alcohol)/Montmorillonite Nanofibers, *Colloid Polym. Sci.*, **287**, 751-758(2009).
9. I. H. Lee, M. S. Seol, J. Y. Park, and S. J. Yoon, Preparation of Ultrafine Fiber Web from Cellulose Acetate by Electrospinning, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **17**, 255-259(2006).
10. D. K. Oh, H. Kim, J. Oh, and M. H. Seo, Effect of Electric Conductivity on the Spinline Behavior of Single Nozzle Electrospinning, *Textile Science and Engineering*, **46**(2), 98-105(2009).
11. I. H. Lee, M. S. Seol, J. Y. Park, and S. J. Yoon, Preparation of Ultrafine Fiber Web from Cellulose Acetate by Electrospinning, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **17**(3), 255-259(2006).
12. A. L. Yarin, S. Koombhongse, and D. H. Reneker, Taylor Cone and Jetting from Liquid Droplets in Electrospinning of Nanofibers, *J. Appl. Phys.*, **90**, 4836-4846(2001).
13. J. M. Deitzel, J. Kleinmeyer, D. Harrks, and N. C. B. Tan, The Effect of Processing Variables on the Morphology of Electrospun Nanofibers and Textiles, *Polymer*, **24**, 261-272(2001).
14. H. Fong, I. Chun, and D. H. Reneker, Beaded Nanofibers Formed during Electrospinning, *Polymer*, **40**, 4585-4592(1999).
15. Y. S. Kang, H. Y. Kim, Y. J. Ryu, D. R. Lee, and S. J. Park, The Effect of Processing Parameters on the Diameter of Electrospun Polyacrylonitrile Nano Fibers, *Polymer*, **26**, 360-366(2002).
16. J. S. Choi, S. W. Lee, L. Jeong, S. Bae, B. C. Min, J. H. Youk, and W. H. Park, Effect of Organosoluble Salts on the Nanofibrous Structure of Electrospun Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate), *Biological Macromol.*, **34**, 249-256(2004).
17. T. Uyar and F. Besenbacher, Electrospinning of Uniform Polystyrene Fibers: The Effect of

- Solvent Conductivity, *Polymer*, **49**, 5336-5343 (2008).
18. J. W. Kim and K. G. Song, Preparation of S-Keratose/Nylon 6 Nonwoven Webs by Electrospinning, *Textile Coloration & Finishing*, **17**, 38-44(2005).
 19. H. S. Park and K. G. Song, Preparation of S-Keratose/PVA Nonwoven Webs by Electrospinning, *Textile Coloration & Finishing*, **17**, 45-51(2005).
 20. S. J. Kim, Y. S. Nam, D. M. Rhee, H. Park, and W. H. Park, Preparation and Characterization of Antimicrobial Polycarbonate Nanofibrous Membrane, *Polymer*, **43**, 3146-3152(2007).
 21. X. Zong, K. Kim, D. Fang, S. Ran, B. S. Hsiao, and B. Chu, Structure and Process Relationship of Electrospun Bioabsorbable Nanofiber Membranes, *Polymer*, **43**, 4403-4412(2002).
 22. A. K. Oh and J. W. Park, Water Vapor Transfer through Fabrics for Outdoor Activities, *Textile Coloration & Finishing*, **15**, 192-196(2003).
 23. G. H. Koo and J. H. Jang, Breathable Waterproof Finish of PET Fabrics via Microporous UV Coating of Polyurethane Diacrylate, *Textile Coloration & Finishing*, **22**, 239-245(2010).