

<연구논문>

## Non-swelling type의 Hydrophilic polyurethane 합성 및 응용에 관한 연구

양정한 · 전재우<sup>1</sup> · 염정현<sup>2</sup> · 김덕한<sup>3</sup> · 오경석<sup>3</sup> · 윤남식<sup>†</sup>

경북대학교 섬유시스템공학과

<sup>1</sup>한국염색기술연구소

<sup>2</sup>경북대학교 기능물질공학과

<sup>3</sup>(주)빅스

### Synthesis and Application for Hydrophilic Polyurethane of Non-swelling Type

Jeong-Han Yang, Jae-Woo Jeon<sup>1</sup>, Jeong-Hyun Yeum<sup>2</sup>, Duck-Han Kim<sup>3</sup>,  
Kyoung-Suk Oh<sup>3</sup> and Nam-Sik Yoon<sup>†</sup>

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

<sup>1</sup>Korea Dyeing Technology Center, Daegu 703-834, Korea

<sup>2</sup>Department of Advanced Organic Materials Science & Engineering, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

<sup>3</sup>VIX Co. Ltd, Daegu 703-834, Korea

(Received: May 19, 2011/Revised: June 14, 2011/Accepted: June 15, 2011)

**Abstract**— In this study, hydrophilic polyurethane (PU) was synthesized by one shot process to get good non-swelling effect and to keep high breathability using reactive silicone oil of mono terminal and bi-terminal types. We also blended non reactive silicone oil with pure hydrophilic PU to compare non-swelling effect and breathability with hydrophilic PU synthesized by the two types of reactive silicone oils. The hydrophilic films were analyzed by nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, scanning electron microscope (SEM), Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, X-ray photo electron (XPS) spectroscopy, energy dispersive spectrometry (EDS), breathability, waterproofness, tensile strength, contact angle and swelling effect. The results showed that the film made by hydrophilic PU which was synthesized with mono terminal type silicone oil provided good non-swelling effect and acceptable moisture permeability due to the modified surface properties.

**Keywords:** *hydrophilic polyurethane, non-swelling, breathability, water resistance, reactive silicone oil*

## 1. 서 론

투습방수 소재는 말 그대로 수분은 통과시키고, 물은 스며들지 않게 하여, 비나 눈에 젖지 않고 (waterproof) 땀은 배출시켜(breathable) 착용자의 체온 조절을 돕고, 쾌적감을 유지하도록 하는 원단을 말한다<sup>1)</sup>. 이러한 투습방수 소재를 만드는 방법은 크게 3가지로, 극세사를 이용한 고밀도 직물과 미세다공막을 코팅 또는 라미네이팅한 소재, 친수성을 갖는 무공막을 코팅이나 라미네이팅한 것으로 구분할 수 있다<sup>2)</sup>. 일반적으로 고밀도 직물은 비코팅형으로 초극세사를 이용하여 고밀도 직물화하

고, 주로 표면에 발수 가공 처리하여 소재를 만든다. 고밀도 직물은 다른 방법에 비해 방수성은 좋지 못하나 투습성은 가장 우수하다. 미세 다공형 (micro-porous)의 투습방수포의 제조기술로 주로 폴리우레탄 수지를 사용하여 direct coating방법으로 제조한다. 이는 건식 다공형과 습식 다공형 투습방수포로 나눌 수 있으며 또한 Gore-tex와 같이 polytetrafluoroethylene membrane을 이용한 lamination type의 투습방수포로 분류 할 수 있다<sup>3)</sup>. 건식코팅과 습식코팅의 가공방법을 간단히 설명하면 건식코팅은 유기용제와 물을 사용하여 용해, 분산시킨 수지, 에멀전, 분산제 등을 섬유표면에

<sup>†</sup>Corresponding author. Tel.: +82-53-950-5642; Fax.: +82-53-950-6617; e-mail: nsyoon@knu.ac.kr



Fig. 1. Photograph of coat swelling on a fabric.



Fig. 2. Photograph of coat swelling on a film.

도포하여 열, 바람으로 그 용매를 기화시키거나 또는 더욱 가열하여 연속적인 고형피막으로 섬유표면을 도포 하는 방법을 말한다. 이에 비하여 습식 코팅은 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 형성한다<sup>4)</sup>. 이러한 다공형 투습방수포는 높은 수준의 공기투과도와 투습도를 쉽게 얻을 수 있으나 이에 반해 별도의 친수 무공형 수지를 이용한 표면처리 코팅이 없이는 높은 내수압을 유지 할 수 없다는 단점이 있다. 또한 친수 무공형 코팅에 비해 제조 공정이 복잡하고 비용이 많이 든다는 단점이 있다. 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 기술이다<sup>5)</sup>. 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 코팅층으로 구성되어진다. 이러한 비다공질 막은 물에 대하여 내수압이 뛰어나며 투습도는 친수성 피막의 두께에 반비례하는 특징을 가지고 있다. 이러한 제품은 수지 층의 구조적인 차이로 인해 미세기공형에 비해서 투습도는 다소 떨어지지만 내수압의 경우 10,000mmH<sub>2</sub>O 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 swelling하여 Fig. 1과 2에서 나타나는 것과 같이 의복이 뒤틀어져 외관을 크게 훼손하는 문제점이 발생하고 있다. 투습방수 소재의 의류를 구입하여 몇 번의 세탁으로 인해 발수성이 저하되면 이러한 현상은 더욱 심하게 일어난다. 이렇게 필름 층이 swelling된 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<sup>6)</sup>.

그러나, 지금까지 투습방수 소재에 관한 국내외 연구는 직물의 제조<sup>7,8)</sup>나 가공에 따른 물성과 역학적 특성변화<sup>9,10)</sup>, 성능 측정방법 비교에 관한 연구<sup>11,12)</sup> 등 기능성과 성능 측정 방법에 대해서 주로 진행되었다.

따라서, 본 연구에서는 투습방수포 제조용으로 사용되고 있는 친수성 폴리우레탄 필름의 기본적인 물성은 유지하면서 non-swelling 현상을 극대화 시킨 친수성 폴리우레탄 수지를 연구하고자 하였다. 친수성 폴리우레탄 수지를 합성하는데 있어서, 반응성 실리콘 오일(monofunctional type, bifunctional type)을 사용하여 합성한 후 필름을 제조하여 기존의 hydrophilic 폴리우레탄 수지와 물성을 비교 평가하였다. 또한 코팅액 배합시에 순수 친수성 폴리우레탄 수지에 비반응성 실리콘 오일을 blending하여 물성을 비교 평가하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

Hydrophilic 폴리우레탄 수지의 합성에 사용된 원료는 4,4-diphenyl methane diisocyanate (Dow chemicals, 이하 MDI)와 polyethylene glycol (한국폴리올, Mw=2,000g/mol, 이하 PEG), mono-ethylene glycol (호남석유화학, 이하 MEG)을 사용 하였다. 수지합성에 사용된 실리콘 오일은 mono terminal type (Chisso, FM-DA21, MW=5,000) 반응성 실리콘 오일과 bi-terminal type (Chisso, FM-4421, MW=5,000) 반응성 실리콘 오일을 사용하였다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 Non-swelling 폴리우레탄 수지의 합성

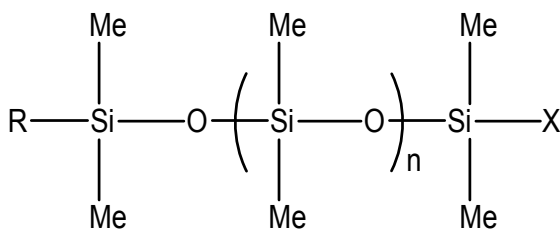
본 실험에서는 mono-terminal type과 bi-terminal type의 반응성 실리콘 오일을 병용하여 폴리우레탄을 합성하였다. 합성을 진행한 폴리우레탄 수지는 hard segment 부분과 soft segment 부분으로 구성되어 있으며, hard segment는 MDI와 MEG로 구성되어 있고 soft segment는 PEG(polyethylene glycol MW=2,000g/mol)와 reactive silicone(MW=5,000)으로 이루어져 있다. 폴리우레탄 수지의 합성방법은 one-shot process법을 사용하였다. 먼저 monomer의 당량비는 PEG/SILICONE - MEG - MDI = 0.84/0.02 -4.33 -5.19로 정하고 유기용제로 DMF (dimethylformamide)를 사용하였다(Table 1). 1단계는 PEG와

MEG를 유기 용제 DMF를 전체 60%를 투입한 후 40°C에서 약 10분간 충분히 혼합 후 MDI를 전체 당량비의 70%를 투입 후 약 50~55°C에서 약 30분 반응 후 반응성 실리콘을 당량비 전체를 투입하였다. 반응기의 온도를 서서히 70~80°C까지 승온 하면서 중합반응을 진행하고 나머지 MDI 30%를 약 1시간 간격으로 분할하여(15%, 10%, 3%, 2%)투입 하고 이때마다 반응 시간별 점도를 측정하였다. 또한 FT-IR을 이용하여 잔류 NCO를 정성적으로 확인하면서 중합 반응을 진행 하였다. 마지막으로 2%를 투입한 후 반응점도가 50,000cps가 되었을 때 나머지 유기 용제 DMF를 투입하고 masking 용제로 IPA(isopropyl alcohol)를 MDI 전체 몰비에 약 0.5%를 투입하여 적정한 점도와 고형분 함량이 되도록 하여 중합 반응을 종결하였다. 또한, 본 연구에서는 상기 방법으로 합성한 PU수지의 물성을 상대적인 평가를 하기 위해서 동일한 방법으로 기존의 친수성 폴리우레탄 수지를 합성하였다.

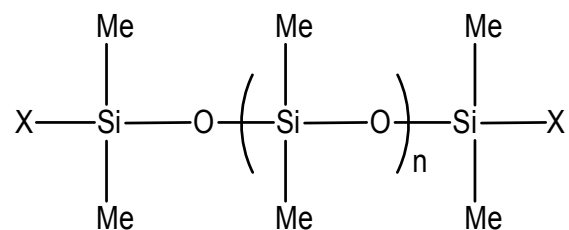
#### 2.2.2 폴리우레탄 membrane의 제조

(1) 용액 배합 : 필름 casting에 사용된 수지 용액의 배합비는 Table 2와 같이 조액용 고속 믹서를 사용하여 배합액을 준비하고 진공 탈포를 거친 후 200 $\mu$ m mesh를 사용하여 여과를 하였다. 또한, 순수 hydrophilic PU 수지에 비 반응형 실리콘 오일을 0.02 몰비로 첨가하여 blending 배합액을 제조하였다. (시료명: non-reactive silicone oil blending PU (이하 NRS-PU))

(2) 필름 casting : 상기와 같이 준비한 배합액을



Scheme 1. Monofunctional reactive silicone oil.



Scheme 2. Bifunctional reactive silicone oil.

Table 1. Equivalent ratio for polyurethane synthesis

bi-terminal type reactive silicone oil-PU (BTRS-PU)	PEG/SILICONE	MEG	MDI
	0.84/0.02	4.33	5.19
monofunctional reactive silicone oil-PU (MTRS-PU)	PEG/SILICONE	MEG	MDI
	0.84/0.02	4.33	5.19
hydrophilic PU	PEG	MEG	MDI
	0.86	4.33	5.19

knife over roll 방식으로 이형지 위에 필름을 casting 하였다. Casting 조건은 Table 3과 같이 실시하였다.

### 2.2.3 측정 및 분석

#### (1) 전계방사형 주사전자현미경

주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM, JEOL, model 5800LV)을 사용하여 casting된 필름의 표면 및 단면을 관찰하였다.

#### (2) FT-IR 측정

합성된 수지에 실리콘 존재 유·무를 확인하기 위해서 FT-IR(Perkin Elmer, spectrum GX)을 측정하였다.

#### (3) NMR 측정

Bruker 400 분광기를 사용하여 합성된 수지의 H-NMR spectrum을 얻었다. 시료 농도를 0.5% CDCl<sub>3</sub>/DMSO-d<sub>6</sub>(v/v, 1/1)용액으로 하고 scan수를 64회로 하여 측정하였다. 기 조성을 확인하고, 실리콘의 함유량을 판단하였다.

#### (4) 투습도 측정(ASTM E96-00 BW법)

일정한 크기의 투습도 컵에 증류수를 40g 넣은 후 직경 8.0cm크기로 코팅시료를 절단하여 코팅 면이 아래로 향하도록 투습도컵 상단에 위치시키고 나사와 sealing rubber로 봉하여 항온·항습기에 컵을 뒤집어 코팅면과 증류수가 접촉되도록 inverted cup방식으로 방치하여 둔다. 항온·항습기의 온도는 23℃, 상대습도는 50% RH로 조정하며, 이 조건의 항온·항습기에서 1시간 conditioning을 실시하고 무게를 측정한다. 이때의 중량을 W1이라고 표시하며 다시 같은 조건의 항온·항습기 조건에서 4~6시간 정도 방치한 후 무게를 측정하게 되면 중량이 감소하게 되고 이때의 중량을 W2라고 표시하며, 이 중량의 차이를 아래와 같은 식(1)에 대입하

여 계산하면 코팅포의 투습도를 측정할 수 있다.  
 $WVP(g/m^2 \cdot 24hr) = (W_1 - W_2) \times C \times (24hr/T)$  (1)

WVP: water vapor permeability

W<sub>1</sub>: initial weight after conditioning

W<sub>2</sub>: measuring weight for a certain fixed time

C: conversion factor(= 259.977)

T: measuring time

#### (5) 내수압 측정

Casting된 필름의 방수성 측정을 위하여 내수압 측정기(Textest Co., Swiss)를 사용하여 ISO 811방법으로 측정 하였다.

#### (6) 인장강도 측정

Casting된 필름의 인장강도를 상대 비교하기 위해서 인장강도 시험기(Zwick GmbH., Germany)를 사용하여 ASTM D882 방법으로 측정 하였다.

(7) XPS(X-ray photoelectron spectroscopy), EDS (energy dispersive spectrometry)의 측정

Casting된 필름의 표면에 silicone의 함량을 확인하기 위해서 XPS(ULVAC-PHI, Quantera SXM) 및 EDS(JEOL, ISIS-3000)를 측정하였다.

#### (8) 접촉각(contact angle) 측정

Casting된 필름의 swelling성을 정량적으로 평가하고자 접촉각 측정기(Kruss, DSA100)를 사용하였다. 증류수(20±2℃)를 마이크로 뷰렛으로 5μl씩 필름위에 떨어뜨린 후 측면에서 물방울의 접촉각을 측정하였다.

#### (9) Swelling성 test

Swelling성을 육안으로 상대 비교하기 위해서 casting된 필름위에 스포이드로 물을 한 방울씩 적하하여 30초 경화 후 표면을 육안으로 관찰하였다.

Table 2. The recipe of PU compound for film casting

Chemicals name	Pbw (Part by weight)	Component
PU	100	Resin
MEK	10	Solvent
TOL	20	Solvent
DMF	10	Solvent

Table 3. Process of film casting

Coating method	Knife shape	1st dry condition	2nd dry condition	rpm of dryer
knife over roll	J-knife	120℃× 1.5 min	140℃× 0.5 min	1,200~1,500

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 Non-swelling 친수성 폴리우레탄 수지 합성

본 연구에서는 mono-terminal type과 bi-terminal type의 반응성 실리콘 오일을 사용하여 non-swelling의 친수성 폴리우레탄 수지를 합성하였으며, Scheme 3, 4와 같이 구조가 형성될 것으로 추정된다.

Fig. 3은 합성된 수지에서 실리콘의 존재를 확인하기 위한 FT-IR의 결과이다. MTRS-PU와 BTRS-

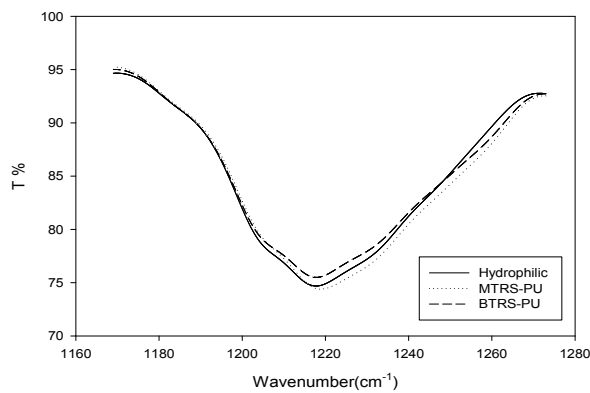
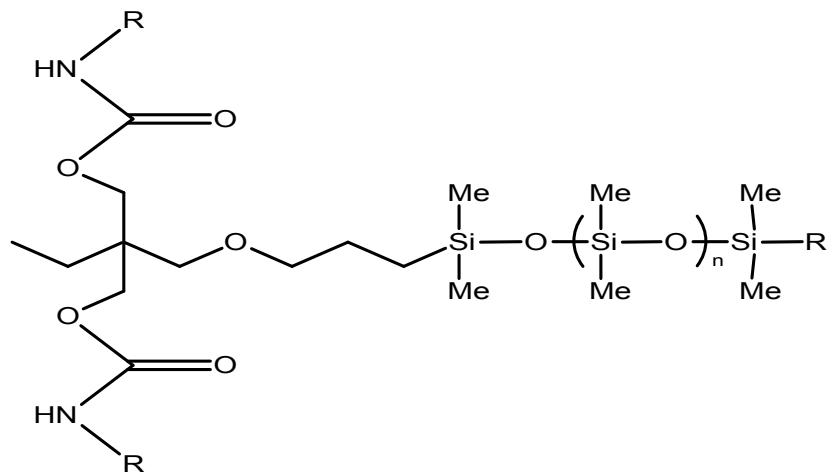
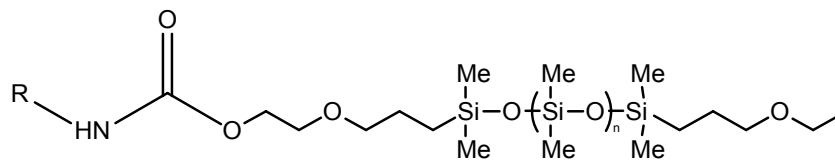


Fig. 3. FT-IR analysis of hydrophilic PU, MTRS-PU, and BTRS-PU.

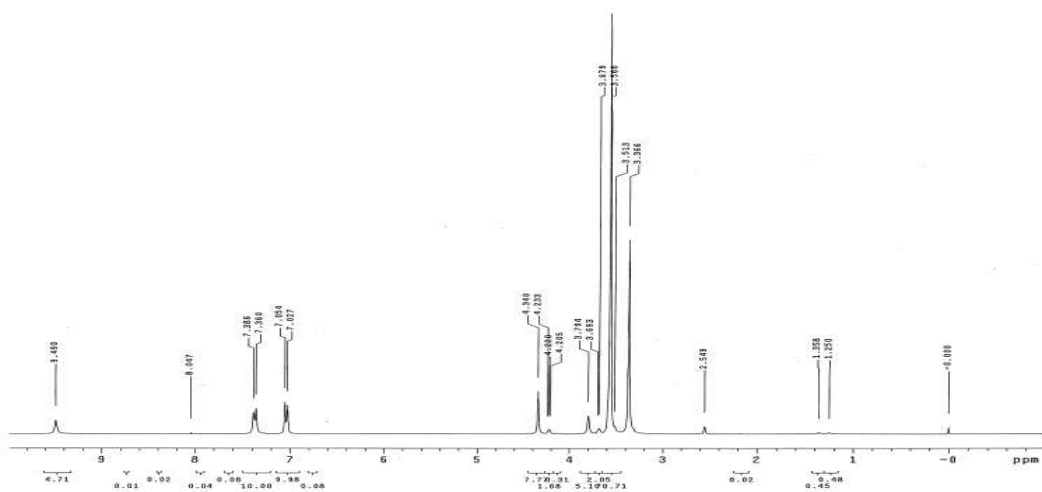


Scheme 3. Chemical structure of MTRS-PU.

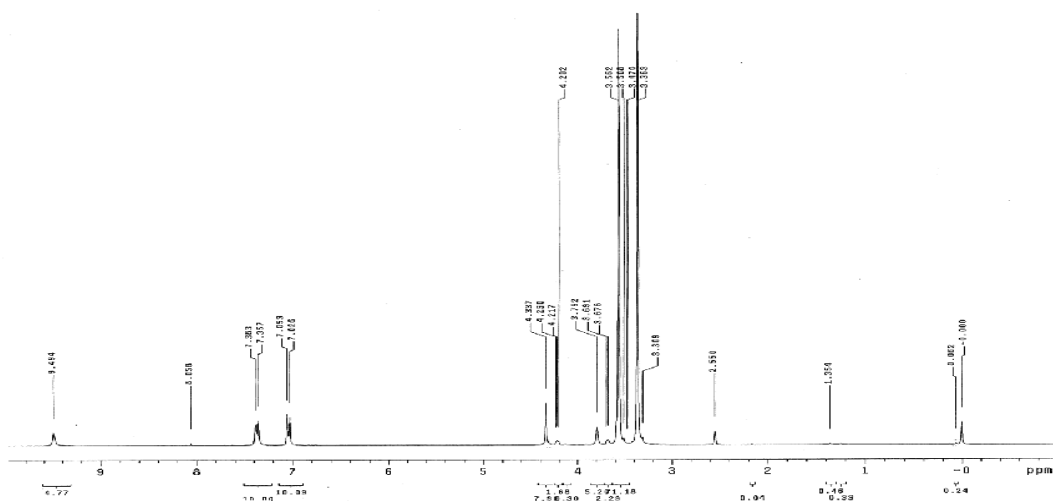


Scheme 4. Chemical structure of BTRS-PU.

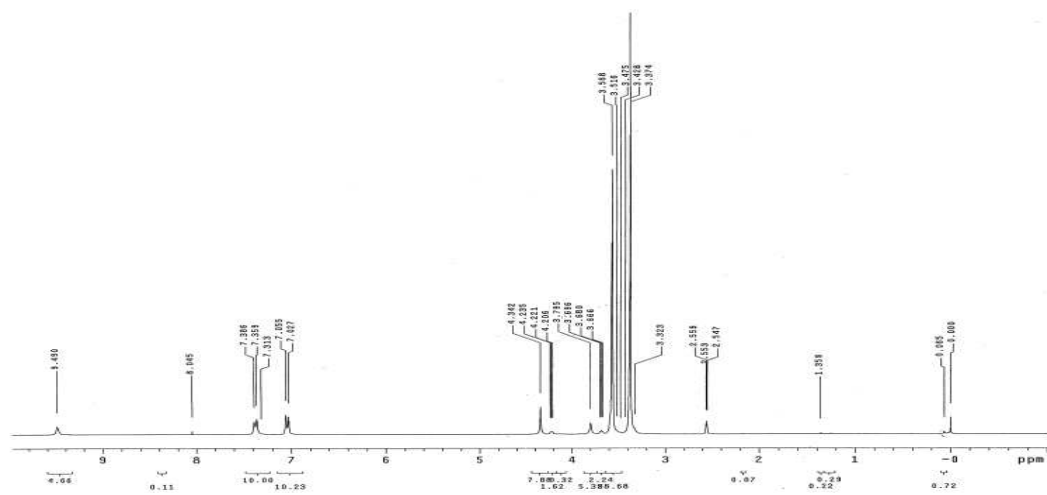
PU의 경우 1,260~1,270cm<sup>-1</sup> 부근에서 band를 확인할 수 있는데, 이것은 DMS (dimethylsiloxane, 이하 DMS)의 -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, CH<sub>3</sub> peak를 나타내는 것으로 시료 중에 DMS가 함유되어 있음을 확인할 수 있다. 그러나 실제 PU 합성 시 실리콘 오일의 첨가량이 0.02몰로 매우 적어 FT-IR 분석 결과만으로는 그 차이를 확실히 할 수 없었다. 따라서 NMR 분석을 병용 하였다. Fig. 4는 각각의 NMR 분석 결과이다. DMS[-OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-]의 CH<sub>3</sub> peak는 0.062~0.065ppm 위치에서 나타나고, MDI(4,4-diphenylmethane diisocyanate)의 CH peak는 7.357~7.383ppm 위치에서 나타난다. 이 결과를 분석해보면 (a)에서는 MDI(4,4-diphenylmethane diisocyanate)의 CH peak만 확인할 수 있지만, (b), (c)에서는 MDI(4,4-diphenylmethane diisocyanate)의 CH peak뿐만 아니라 DMS[-OSi(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-]의 CH<sub>3</sub> peak도 확인할 수 있다. 따라서, (b), (c)에서는 실리콘이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 또한 이 수지들을 이용하여 casting한 필름의 단면 및 표면 SEM사진을 검토해보면 3종 모두 무공형의 필름이 형성된 것을 확인할 수 있었다. Fig. 5와 7에 이들 SEM 사진을 보인다.



(a) Hydrophilic-PU



(b) MTRS-PU



(c) BTRS-PU

Fig. 4. NMR analysis of hydrophilic PU, MTRS-PU, and BTRS-PU.

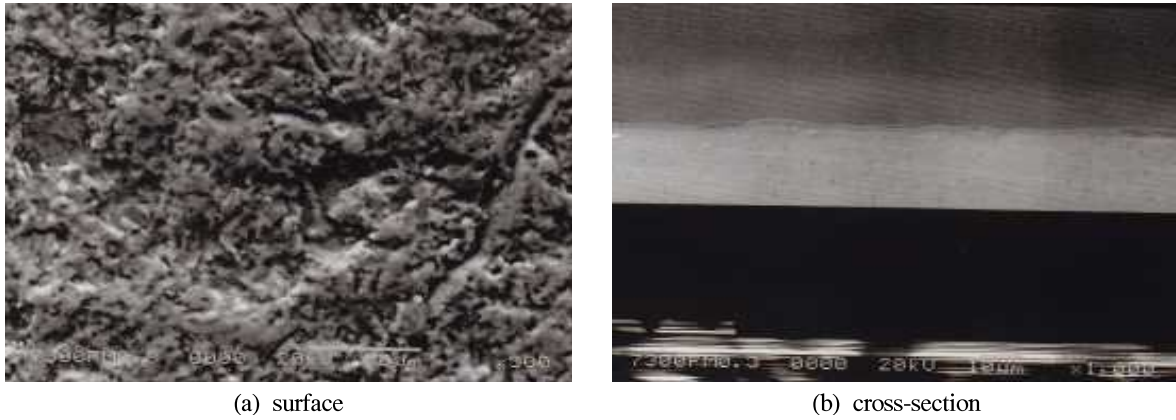


Fig. 5. SEM photographs of hydrophilic PU.

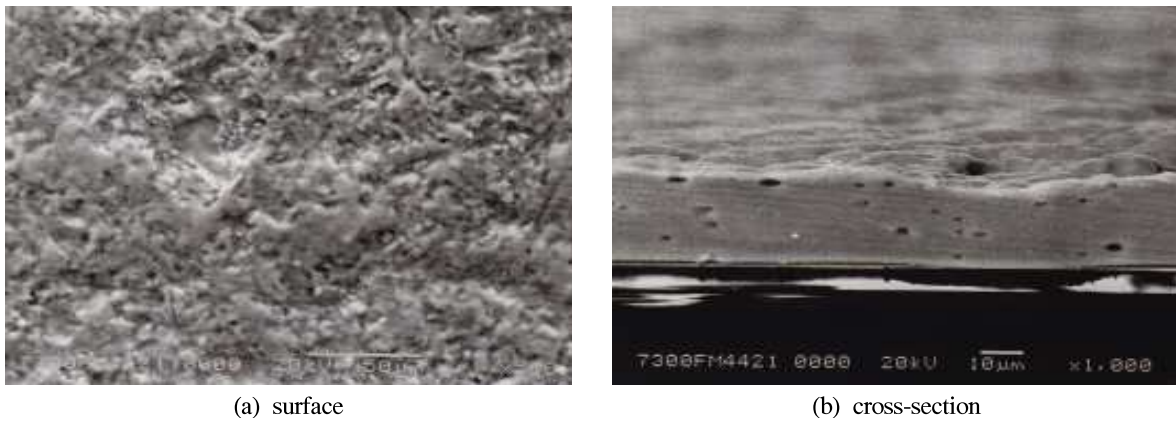


Fig. 6. SEM photographs of MTRS-PU.

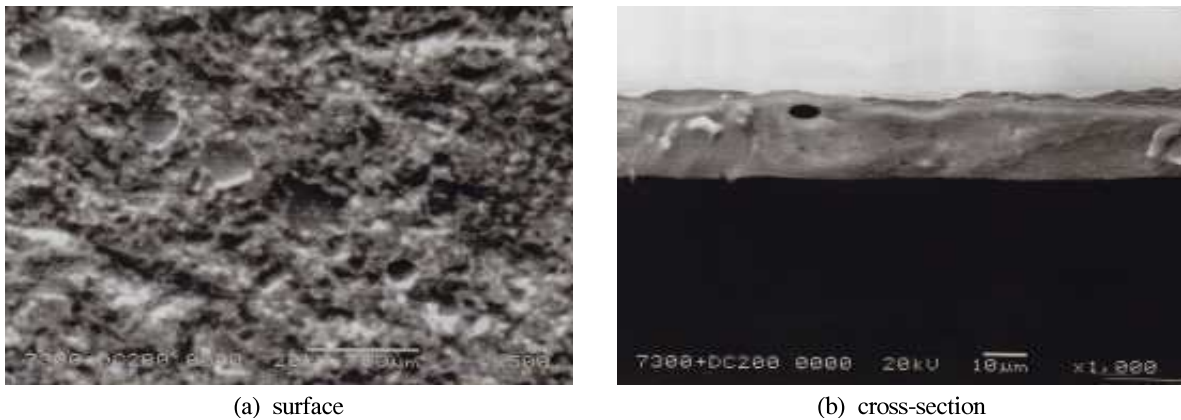


Fig. 7. SEM photographs of BTRS-PU.

### 3.2 표면층 분석 결과

Mono-terminal type 및 bi-terminal type의 반응성 실리콘 오일을 사용하여 합성한 수지를 이용하여 casting한 필름과 반응성 실리콘 오일을 사용하지 않고 합성한 수지를 사용하여 casting한 필름, 그리고 이 수지를 코팅액 배합 시에 비반응성 실리콘

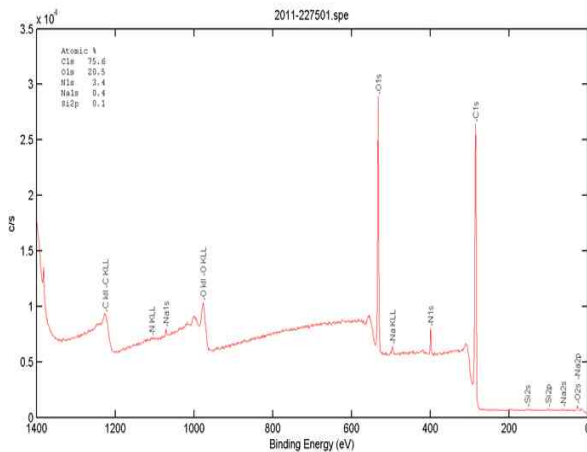
오일을 첨가하여 casting한 필름, 각각에 대한 XPS 분석 결과를 Table 4와 Fig. 8에 나타내었다. 결과를 검토해보면, 수지 합성시 반응성 실리콘을 사용하지 않은 hydrophilic PU수지의 경우 실리콘이 극소량 검출되었다. 이것은 필름 casting시 사용되었던 이형지의 실리콘 코팅 층이 유기용제에 일부 녹아서 검출된 것으로 생각된다. 비반응성 실리콘

오일을 코팅액 배합 시 blending한 NRS-PU의 경우 타 시료에 비해 실리콘의 분포가 표면에 가장 많이 나타났다. 그 이유를 유추하여 보면 PU와 비반응성 실리콘과의 단순 blending에 따른 상용성 (compatibility)의 문제로 첨가된 실리콘오일의 대부분이 PU 필름 표면층에 이동(migration) 하였기 때문으로 보인다. 실질적으로 NRS-PU의 경우 MTRS-PU, BTRS-PU 보다 필름 표면층에 분포된 실리콘 오일의 양이 많아 non-swelling 성에는 매우 긍정적인 결과를 보일 것으로 생각되나 PU와 결합을 유지하지 못하기에 세탁내구성적인 측면에서는 단점이 될 것이며 투습도 측면에서도 좋지 않은 영향을 줄 것으로 생각된다. MTRS-PU와 BTRS-PU는 PU 합성 시 같은 몰수의 실리콘 오일을 첨가하였으나 Si/N계수 (PU를 대변하는 N함량에 대한 Si함량의 비율)에서 보여지 듯이 실질적으로 MTRS-PU로 casting한 필름 표면에서 더 많은 양의 실리콘이 검출되었다.

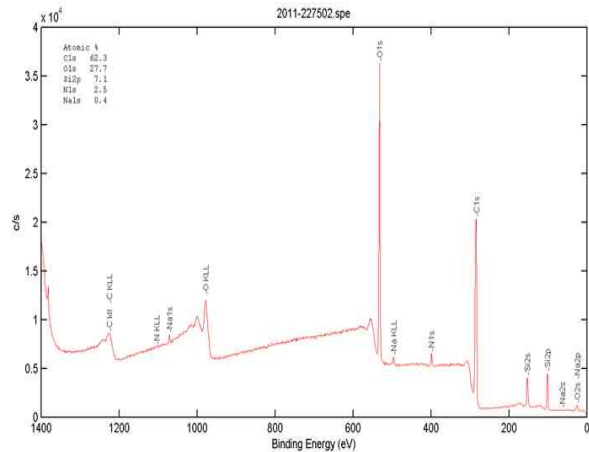
**Table 4.** XPS analysis result

	Hydrophilic PU	MTRS-PU	BTRS-PU	NRS-PU
C (%)	75.6	62.3	71.2	51.9
O (%)	20.5	27.7	22.3	28.1
Si (%)	0.1	7.1	2.5	17.8
N (%)	3.4	2.5	2.6	2.2
Si/N	0.03	2.84	0.96	8.09

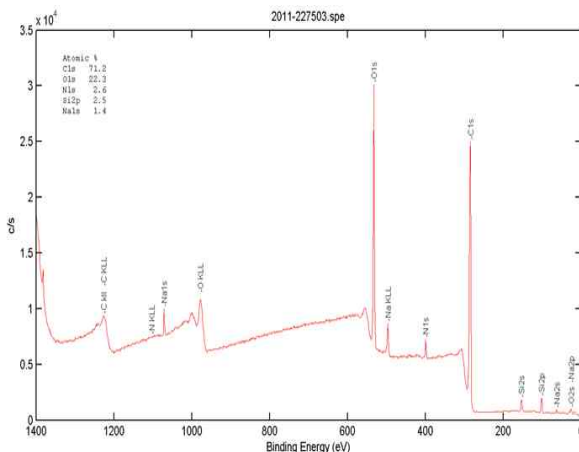
또한 EDS 분석결과인 Table 5와 Fig. 9와 10에서도 NRS-PU 필름 표면에서 가장 많은 양의 실리콘이 검출되었으며, BTRS-PU보다 MTRS-PU 필름 표면에서 더 많은 양의 실리콘이 검출된 것을 확인할 수 있다. 그러나 XPS 결과와 비교하여 보면 그 data의 경향은 일치하나 시료별 PU 필름 표면



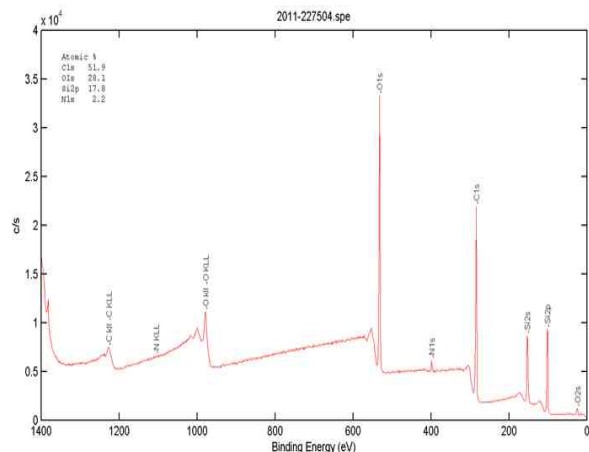
(a) Hydrophilic PU



(b) MTRS-PU



(c) BTRS-PU



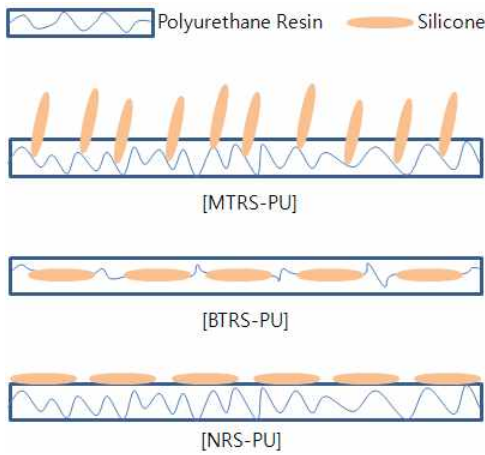
(d) NRS-PU

**Fig. 8.** XPS of hydrophilic PU, MTRS-PU, BTRS-PU, and NRS-PU.



의 실리콘 측정량 결과의 차이가 적었다. 이는 EDS 분석의 경우 XPS와 비교하여 필름 표면층 분석 뿐만 아니라 어느 정도 필름 내부까지도 영향을 미치므로 그 측정치 편차가 적게 나왔을 것으로 예측된다. 따라서 이와 같은 분석의 오차를 줄이기 위해 필름 표면층 정량 분석에 용이한 XPS 분석을 실시하였다.

이러한 XPS, EDS 분석 결과들은 Scheme 5와 같이 MTRS-PU의 경우 PU와 branch 된 실리콘이 표면층으로 배열된 것으로 추정되며 BTRS-PU의 경우는 실리콘 오일이 PU back bone에 결합되는 것으로 추정할 수 있고 NRS-PU는 표면에만 실리콘이 분포하는 것으로 추정할 수 있다.



Scheme 5. Silicone addition in polyurethane resin.

Table 5. Element(%) of EDS

	Hydrophilic PU	MTRS-PU	BTRS-PU	NRS-PU
Si(%)	0	1.76	1.63	2.22
C(%)	65.67	65.91	65.96	65.37
O(%)	34.33	32.32	32.41	32.41

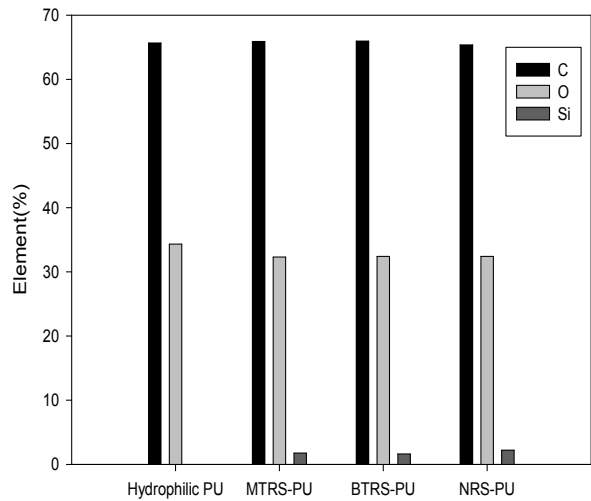
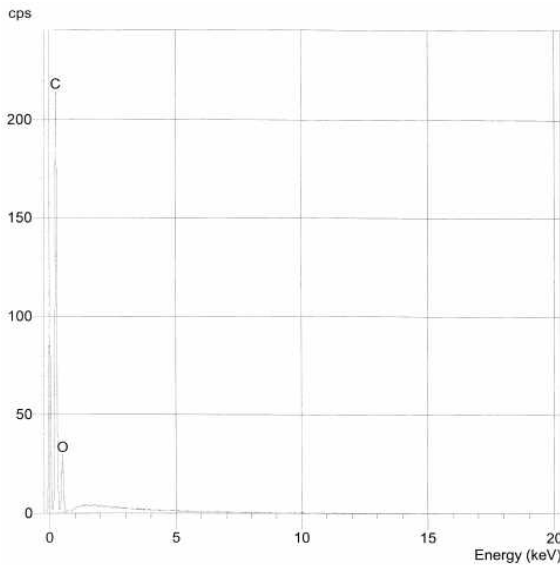
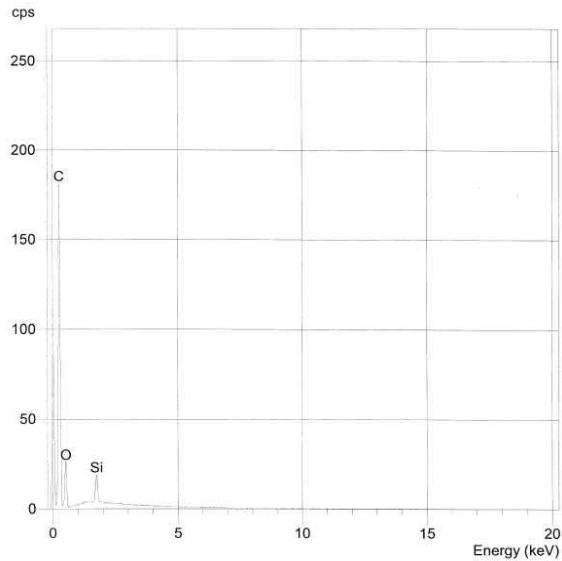


Fig. 9. Elemental ratio of EDS.



(a) Hydrophilic PU



(b) MTRS-PU

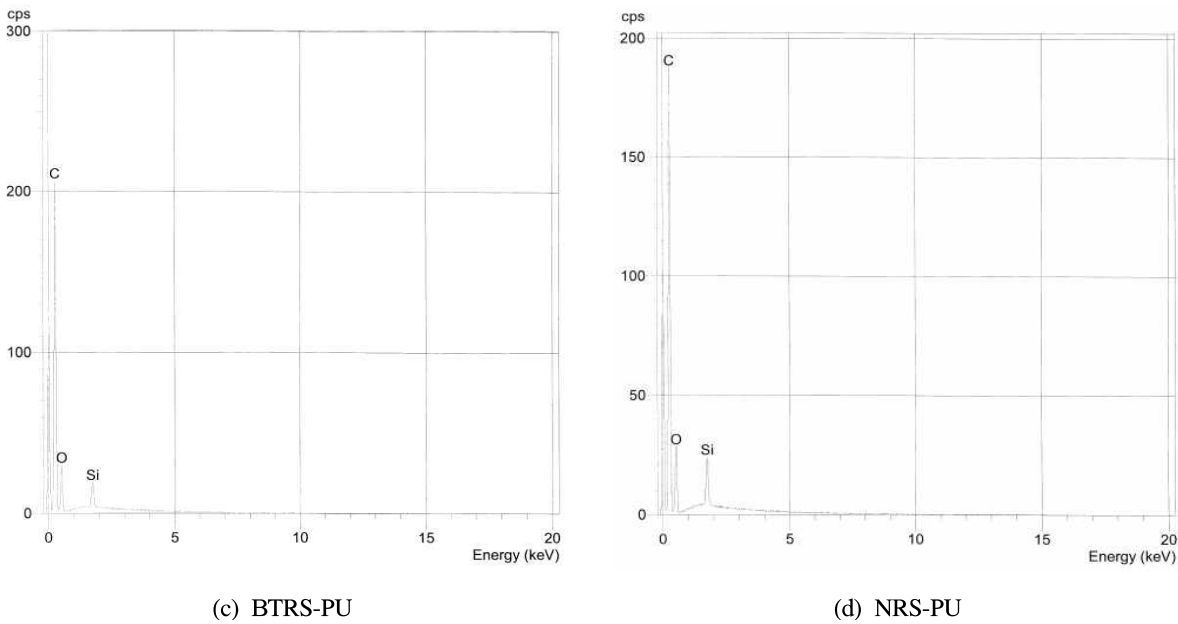


Fig. 10. Elemental ratio obtained by EDS.

### 3.3 투습도

Hydrophilic PU, MTRS-PU, BTRS-PU 및 NRS-PU 수지를 이용하여 각각 이형지 위에 20 $\mu$ m 두께로 필름을 casting한 후 투습도를 측정된 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 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 있다. 본 연구에서는 위의 방법 중 투습도 측정 시 친수무공형 구조의 투습도 측정에 가장 적합한 inverted cup method 법의 일종인 ASTM E96-00 BW법(23 $^{\circ}$ C $\times$ 50%RH)을 사용하였으며, 친수성 폴리머를 사용한 투습방수 소재의 경우 특히 직물 양쪽의 수증기 농도가 큰 경우에 수증기 투과성이 크게 측정이 된다<sup>13)</sup>. 결과를 검토해보면 예상대로 hydrophilic PU 필름이 투습도가 탁월한 것을 확인할 수 있다.

Hydrophilic PU는 다른 3종의 필름에 비해서 분자구조 내에 많은 친수기를 가지고 있기 때문에 Fig. 12의 친수 무공형 필름의 투습원리<sup>14)</sup>상 가장 투습도가 우수한 것으로 보인다.

또한 Fig. 11에서 볼 수 있듯이 MTRS-PU 필름은 hydrophilic PU 필름보다는 투습도가 낮으나 다른 2종의 필름보다는 우수한 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 3.2에서 언급한 것과 같이 실리콘 오일의 결합 상태에 기인하는 것으로 보여 진다. MTRS-

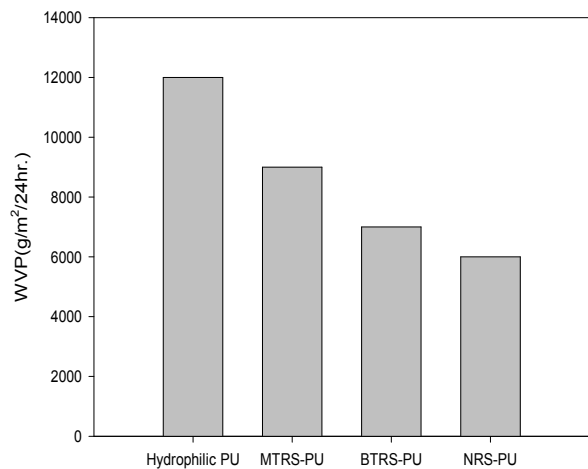


Fig. 11. Water vapor permeability of hydrophilic PU, MTRS-PU, BTRS-PU, and NRS-PU films.

PU 필름의 경우 초기 non-swelling성이 우수하여 hydrophilic PU보다는 투습이 낮으나, 시간이 지남에 따라 내부에 길게 배열된 PU back bone의 영향으로 swelling성이 증대되어 투습이 BTRS-PU 필름보다 우수한 결과를 보인 것으로 판단된다. NRS-PU 필름의 경우 앞서 설명한 바와 같이 PU와의 단순 blending에 따른 비반응성 실리콘 오일의 migration 문제로 필름 표면에 실리콘이 다량 분포하고 있어서 물과의 표면 접촉각을 상당히 크게 만들기 때문에 PU 필름의 친수성에 영향을 주어 water 법을 이용한 투습도 측정 시 투습도가 가장 적게 나온 것으로 보인다.

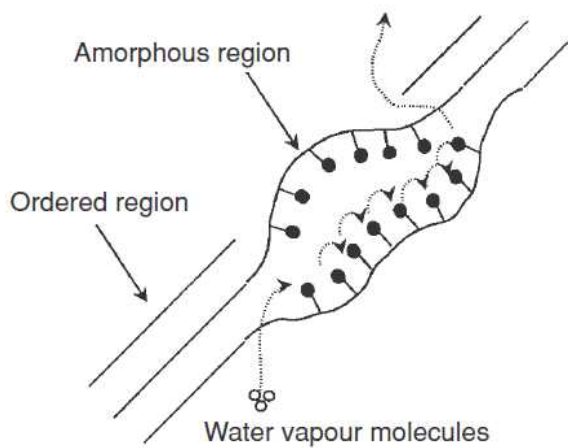


Fig. 12. Schematic diagram of hydrophilic polymer mechanism<sup>14)</sup>.

### 3.4 인장강도

4종의 필름에 대한 인장강도를 Fig. 13에 나타내었다. 이 결과를 검토해보면 기존의 친수무공형 필름에 비해서 실리콘 오일을 사용한 필름이 전체적으로 강도가 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 또한 BTRS-PU 필름의 경우 다른 필름에 비해서 신도가 크게 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 이 결과는 3.2에서 Scheme 5를 통해 언급된 것과 같이 bifunctional type의 실리콘 오일이 PU backbone에 결합함으로써 PU 고유의 신도가 떨어진 것으로 추정된다.

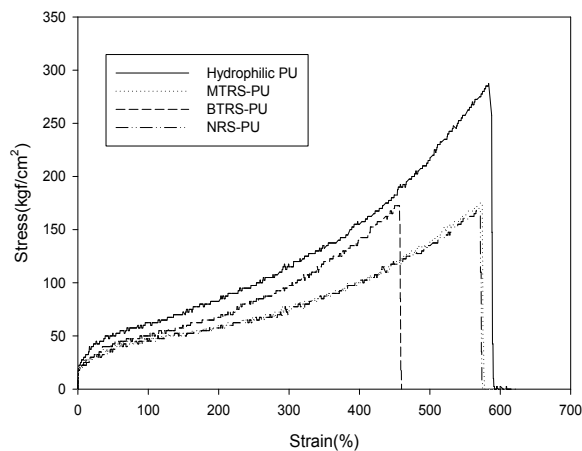


Fig. 13. Stress-strain curve of hydrophilic PU, MTRS-PU, BTRS-PU, and NRS-PU films.

### 3.5 내수압

Hydrophilic PU, MTRS-PU, BTRS-PU 및 NRS-PU 수지를 이용하여 각각 이형지 위에 20 $\mu$ m 두께로 필름을 casting한 후 내수압을 측정하였다. 친수무

공형 필름의 경우 필름 casting 과정에서 핀홀이 발생하지 않으면 내수압(water resistance)이 기본적으로 10,000mmH<sub>2</sub>O 이상을 유지한다. 본 연구에 사용되어진 4종의 필름도 모두 내수압이 10,000mmH<sub>2</sub>O를 유지할 하였다. 3.4의 인장강도 실험 결과에서 실리콘 오일을 사용한 경우 강도가 떨어지는 경향을 보였지만, 내수압이 10,000mmH<sub>2</sub>O를 유지하는 것으로 보아 기능성 투습방수포용으로 사용하기에 는 문제가 없을 것으로 판단된다.

### 3.6 Swelling성 평가

Swelling성 평가는 본 연구에서 가장 중요한 부분으로써 통상적으로 swelling성을 평가하는 방법인 물방울 적하 실험을 통해서 육안 관찰하였다. Fig. 14는 4종의 필름에 물방울을 적하하여 30초 경과 후를 나타내었다. 결과를 살펴보면 실리콘 오일을 사용하지 않은 hydrophilic PU (a)의 경우 swelling이 급격하게 발생하는 것을 확인할 수 있었으며, 나머지 필름에서는 swelling현상이 거의 발생하지 않았다. 특히 monofunctional type의 반응성 실리콘 오일을 사용한 MTRS-PU의 경우 초기에는 swelling이 거의 발생하지 않다가 30초 경과 후 물방울 주위로 swelling이 발생하였다. 이러한 결과는 앞서 3.2에서 언급한 것처럼 MTRS-PU의 경우 backbone에 친수기를 그대로 유지하면서 실리콘 오일이 표면에 균일하게 분포를 함으로써 초

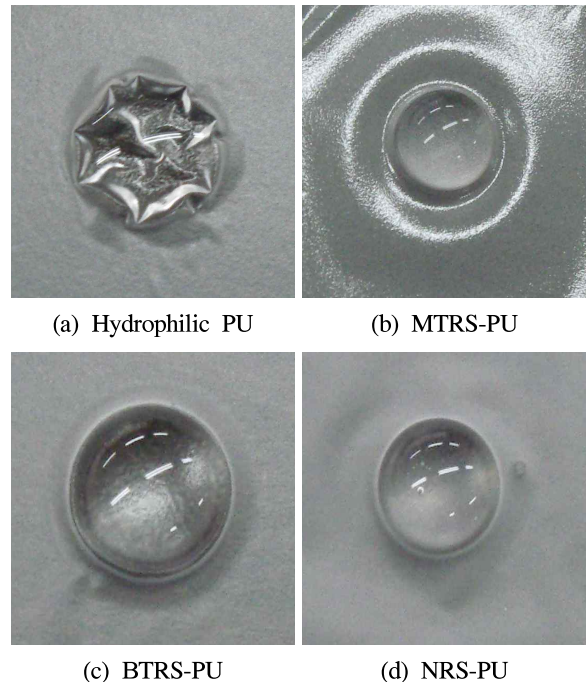


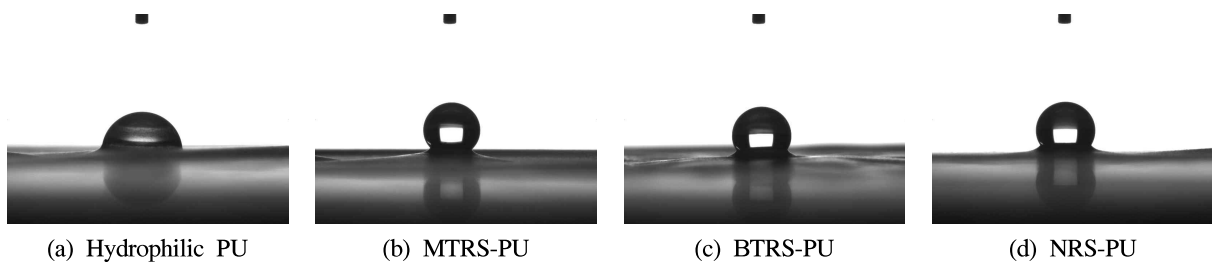
Fig. 14. Photographs of swelling effect.

기에는 swelling이 발생하지 않다가, 시간이 경과 후 swelling 현상이 나타나는 것으로 보인다. NRS-PU의 경우는 4개의 시료 중 가장 우수한 non-swelling 성을 나타내었다. 초기의 swelling성 뿐만 아니라 시간이 경과한 후에도 타 시료에 비해 거의 물방울이 필름 쪽으로 흡수되지 않고 non-swelling 성을 유지 하였다. 이는 PU에 blending 된 실리콘 오일이 PU 필름 표면층에서 발수제와 같은 역할을 하여 물 접촉을 최소화시킴에 따른 결과로 생각된다.

또한, 본 연구에서는 swelling성을 정량적으로 평가하기 위해서 각각의 필름에 대해서 접촉각을 측정하였다. Table 6 및 Fig. 15 를 보면 NRS-PU가 가장 큰 접촉각을 가지는 것을 확인할 수 있으며, 이 결과는 육안 평가와 일치하는 것을 알 수 있다. 육안 평가와 접촉각 측정을 통한 결과를 종합해 보면, 실리콘 오일이 전혀 포함되지 않은 순수 hydrophilic PU 필름의 경우 물과의 접촉각이 적어 swelling이 급격하게 발생하면서 외관이 크게 변형 되는 것을 볼 수 있었으며, 반응성 실리콘 오일을 PU 합성 시 병용한 경우는 PU back bone에 실리콘 오일이 결합되어 있어 친수성을 조절함에 따라 swelling 현상을 부분적으로 방지할 수 있는 것으로 판단되며, 비반응성 실리콘 오일을 단순 blending 한 NRS-PU의 경우는 PU 필름 표면에 실리콘 함유량이 절대적으로 많아서, 초기 swelling 성을 판단할 수 있는 접촉각이 타 시료에 비해 우수하였을 뿐만 아니라 시간이 30초 경과한 후에도 우수한 non-swelling 효과를 얻을 수 있었다.

**Table 6.** Contact angles of hydrophilic PU, MTRS-PU, BTRS-PU, and NRS-PU films

	Hydrophilic PU	MTRS-PU	BTRS-PU	NRS-PU
Contact angle(°)	91.2	130.9	122.1	142.8



**Fig. 15.** Contact angles of hydrophilic PU, MTRS-PU, BTRS-PU, and NRS-PU films.

## 4. 결 론

투습도를 최대한 유지하면서 non-swelling 효과를 극대화할 수 있는 폴리우레탄 수지를 연구하고자 mono-terminal type과 bi-terminal type의 반응성 실리콘 오일을 사용하여 hydrophilic PU 합성을 진행하였으며, 또한 합성한 두 가지 modified hydrophilic PU 수지와 물성을 비교하기 위해서 순수 hydrophilic PU 수지와 비반응성 실리콘 오일을 blending하였다.

상기 3종의 수지와 순수한 hydrophilic PU 수지를 사용하여 필름을 casting한 후 물성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. FT-IR 및 NMR 분석결과 반응성 실리콘 오일을 사용하여 합성한 MTRS-PU와 BTRS-PU에서 실리콘의 존재를 확인할 수 있었다.
2. EDS 분석결과 BTRS-PU보다 MTRS-PU로 casting한 필름 표면에서 더 많은 양의 실리콘이 검출되었으나 그 차이가 크지 않아 좀더 명확한 분석 결과를 얻기 위해 XPS를 측정하여 그 결과를 바탕으로 Si/N계수를 산출하고 비교한 결과 MTRS-PU수지로 casting한 필름 표면에서 BTRS-PU 보다 상대적으로 많은 양의 실리콘이 검출되었다.
3. 투습도 측정결과 hydrophilic PU 필름의 경우 다른 3종의 필름에 비해서 투습도가 확연히 높은 것을 확인할 수 있었으며 실리콘 오일을 사용한 나머지 3종의 필름 중에서는 MTRS-PU 필름의 경우 hydrophilic PU 보다는 투습도가 상대적으로 저하되는 결과를 보였으나 BTRS-PU, NRS-PU 보다는 우수하였고 실용적인 측면에서 볼 때 투습방수포용으로 사용하기에 충분한 결과를 나타내었다.
4. 내수압은 4종의 필름 모두가 10,000mmH<sub>2</sub>O 이상의 결과를 유지함으로써 기능성 투습방수포용으로 사용하기에는 문제가 없었다.
5. 인장강도 측정결과 실리콘 오일을 사용한 필름

의 경우 순수한 hydrophilic PU 필름 보다 전반적으로 강도가 떨어지는 경향을 보였으며 BTRS-PU의 경우는 타 시료와 비교하여 신도가 크게 떨어지는 경향을 보였다. 이러한 결과는 반응성 실리콘 오일과 PU의 결합 상태에 밀접한 관계가 있다고 생각할 수 있다.

6. Swelling성의 육안 평가 방법을 통하여 필름의 non-swelling성을 상대 평가한 결과 NRS-PU의 경우 non-swelling성이 가장 우수한 결과를 보였다. 또한 MTRS-PU의 경우에는 물방울 적하 후 초기에는 BTRS-PU 보다 non-swelling성이 우수해 보였으나, 30초경과 후에는 오히려 BTRS-PU가 우수한 결과를 보였다. 이는 MTRS-PU의 경우 구조적으로 내부보다 표면에 실리콘오일의 분포율이 BTRS-PU 보다 상대적으로 높아 그런 현상이 나타난 것으로 생각된다.
7. Non-swelling성을 정량적으로 평가하기 위해서 접촉각을 측정할 결과 육안평가와 유사한 결과를 보였으나 접촉각 측정 시는 swelling성 육안평가와 달리 실험 소요 시간이 짧은 관계로 친수성 필름과 물과의 접촉시간의 영향을 미치며 상대적으로 필름 표면의 실리콘 오일 함량이 많은 MTRS-PU 필름이 BTRS-PU 필름 보다 높은 접촉각 측정치를 나타내었다.
8. 상기 결과들을 종합하여 볼 때 MTRS-PU가 순수한 hydrophilic PU와 비교하여 투습도의 감소를 최소화 시키면서도 우수한 non-swelling 개선 효과를 나타내었다.

### 참고문헌

1. E. A. Kim and S. J. Yu, Breathable Fabrics and Evaluation Technology, *Fiber Technology and Industry*, **8**(3), 271(2004).
2. A. Mukhopadhyay and V. K. Midha, A Review on Designing the Breathable Waterproof Fabrics part I : Fundamental Principles and Designing Aspects of Breathable Fabrics, *J. Industrial Textiles*, **37**(3), 224-262(2008).
3. W. O. Lotens, What Breathability Do you need, Symposium, Breathe, Stratford-upon-Avon, June, 1991.
4. G. Lomax, Design of Water Proof, Water Vapor Permeable Fabrics, *J. Coated Fabrics*, **15**, 115(1985).
5. G. Lomax, Hydrophilic Polyurethane Coating, *J. Coated Fabrics*, **20**, 88(1990).
6. J. H. Yang, Transfer Coating Technology with Non-swelling Type Hydrophilic PU, *Dyeing and Finishing*, **2**, 39-50(2007).
7. Y. C. Jung, J. W. Cho, and B. C. Chun, Preparation and Characteristics of Smart Water Vapor Permeable Fabrics, *J. Korean Fiber Society*, **34**(2), 462-465(2001).
8. H. J. Chung and G. S. Cho, Manufacture of Water-proof & Vapor-permeable Fabric Treated with Octadecane Containing Microcapsules, and its Properties, *J. Korean Fiber Society*, **36**(2), 92-95(2003).
9. J. H. Yang and N. S. Yun, The Effect of the Changing Curing System of Hydrophilic PU Resin on the Durability and Performance of Breathable Fabric, *KSDF Spring Seminar*, pp.101-107, 2003.
10. W. Y. Jeong and S. K. An, A Study on Physical and Mechanical Properties of Breathable Waterproof Fabrics Manufactured with PTFE Membrane-fabric Composite, *J. Korean Society Clothing and Textiles*, **26**(12), 1685-1693(2002).
11. P. A. Dolhan, A Comparison of Apparatus used to Measure Water Vapor Resistance, *J. Coated Fabrics*, **17**(10), 96-109(1987).
12. B. Farnworth and P. A. Dolhan, Apparatus to Measure the Water-vapor Resistance of Textiles, *J. Textile Institute*, **76**(2), 142-145(1984).
13. B. Farnworth, W. A. Lotens and P. P. Wittgen, Variation of Water Vapor Resistance of Microphorous and Hydrophilic Films with Relative Humidity, *Text. Res. J.*, **61**, 50-53(1993).
14. A. R. Horrocks and S. C. Anand, "Handbook of Technical Textiles", Woodhead Publishing Ltd, pp.287-288, 2000.