

<연구논문>

One-step형 친수무공형 폴리우레탄 수지 합성과 코팅 처리한 의류용 직물의 물성

양성용 · 김현아¹ · 김승진[†]

영남대학교 섬유패션학부, ¹한국니트산업연구원

The Synthesis of One-step Type Hydrophilic Non-porous Polyurethane Resin and the Physical Property of its Coated Fabric for the Garment

Sung Yong Yang, Hyun-Ah Kim¹ and Seung Jin Kim[†]

School of Textiles, Yeungnam University, Gyeongsan 712-749, Korea

¹Korea Institute for Knit Industry, Iksan 570-330, Korea

(Received: February 11, 2011/Revised: March 18, 2011/Accepted: April 15, 2011)

Abstract— This study surveyed on the synthesis of one-step type hydrophilic non-porous PU resin and the physical property of the coated fabric for the garment. Three kinds of chain extender such as MEG, 1,4-BD and NPG were used for the preparation of one-step type hydrophilic non-porous PU resin in order to examine the effect of chain extender on the physical properties of PU-coated fabric. And the effects of isocyanate on the physical properties of PU coated fabric were surveyed by mixing with various TDI and MDI ratios. In addition, the physical properties of the coated fabric treated with one-step type hydrophilic non-porous PU resin were examined according to the pre-treatment conditions such as cure finishing. Finally, the washing durability of the coated fabrics was assessed. The coated fabrics treated with PU resin synthesized with PEG1000, MEG and TDI/MDI (6/4) showed the best physical properties. Considering the pre-treatment conditions, best performance of hydraulic pressure, water vapor permeability, and water repellency were obtained with top roller rotation ratio of 150% under 50 ton pressure at 170°C.

Keywords: polyurethane resin, hydrophilic, hydraulic pressure, water vapor permeability, water repellency

1. 서 론

여가 생활과 레저문화에 대한 관심이 증대됨에 따라 의복은 신체의 보호, 신분 표현 등의 기본적인 개념에서 벗어나 쾌적성 등의 기능성에 대한 요구가 점차 증가하고 있다. 기능성 섬유 시장은 지속적인 성장을 거듭하고 있으며 불쾌감 해소, 운동 능력의 향상을 목적으로 하는 고내수압, 고투습의 고기능성 투습방수 소재에 대한 연구가 증가하고 있는 추세이다. 일반적으로 고내수압, 고투습의 고기능성 투습방수 소재의 경우 원단에 기능성 수지를 코팅하거나 기능성 필름을 라미네이팅 하는 방식으로 제조한다. 수지를 원단에 직접 코팅하는 습식코팅 및 건식코팅 방식과 비교하여 라미네이팅법에

의해 제조한 원단은 우수한 성능을 나타내지만 높은 제조단가와 제조 공정의 복잡성 등의 문제를 내포하고 있어 국내에서는 90년대 후반부터 건식코팅공정 중 제조공정이 비교적 단순하고 제조비용의 부담이 적으며 생산 속도가 빠른 친수성 폴리우레탄 수지를 사용한 무공형 투습방수포 제조가 점차 확대되고 있다¹⁻⁶⁾. 친수 무공형 투습방수포는 습식코팅을 통해 제조하는 다공질형의 투습방수포와 달리 연속적인 비다공질의 solid한 코팅층으로 이루어진다⁷⁾. 이러한 비다공질 막구조는 투습능력을 좌우하는 swelling성은 크지만, 흡수된 수분을 배출하는데 오랜 시간이 걸린다는 단점이 있다⁸⁾. 따라서 투습도 측정방법 중 접촉식 역위터법(inverted cup method)인 ASTM E96-00 BW법에서는 우수한

[†]Corresponding author. Tel.: +82-53-810-2771; Fax.: +82-53-812-5702; e-mail: sjkim@ynu.ac.kr

수치를 가지지만 비접촉 방식의 JIS L 1099-99 A-2(Water Up-right)법과 염화칼슘법 등의 측정 방법으로는 높은 수치를 가지지 못한다⁹⁾.

코팅용 폴리우레탄에 대한 연구를 살펴보면 Yang⁸⁾은 base 코팅용으로 사용되는 친수무공형 투습방수포용 폴리우레탄 수지를 합성하고 경화제 종류별, 함량별 조건의 변화가 최종 코팅 제품의 내구성 및 물성에 미치는 영향을 연구하였다. MF계 경화제를 사용한 경우 투습도가 가장 우수하였으며, NCO계 가교제를 사용한 경우 투습도가 급격하게 감소하였다고 보고하였다. Li¹⁰⁾ 등은 poly caprolactone diol(PCL), methylene diphenyl diisocyanate(MDI)와 1,4-butanediol(BD)의 조성비를 달리하여 형상기억능을 가지는 segmented 폴리우레탄을 합성하였으며, 연질부분의 길이가 길수록 경질부분의 함량이 증가할수록 93~98%의 높은 회복률을 나타내었다. Huh¹¹⁾ 등은 polypropylene glycol(PPG)에 isophorone diisocyanate(IPDI)와 1,4-butanediol(BD)의 조성비를 달리하여 열가소성 폴리우레탄 탄성체를 합성하였으며, 경질부분의 함량이 증가할수록 T_g는 증가하였고 인장탄성률과 인장강도도 증가하였다고 보고하였다. 한편, Choi¹²⁾ 등은 toluene diisocyanate(TDI)에 PPG 3000을 기재로 사용하여 PPG 1000, PPG 2000을 0~50% 혼합 사용하여 프리폴리머형 폴리우레탄수지를 합성하여 합성물의 물성을 조사하였다. 촉매를 합성초기에 넣었을 때에는 글리콜이 TDI 적하시에 대부분 반응되어 점도의 급상승이 일어나 불안하였지만 40℃에서 무촉매 상태로 TDI를 적하시킨 후 60℃ 승온 후에 촉매를 넣었을 때에는 매우 안정하였고 인산을 사용하였을 경우 40℃에서 부반응이 억제되어 점도는 낮아지지만 경화반응이 입체적으로 가교되지 못해 가교 속도는 느리게 나타났다고 보고하였다.

그러나 지금까지의 연구는 폴리우레탄의 합성과 물성에 관한 것이 대부분이며 합성한 폴리우레탄 수지를 이용하여 코팅한 코팅포의 물성 연구는 저조한 실정이다. 또한, base 코팅과 top 코팅의 2회로 진행하던 코팅 공정을 1회 코팅만으로 제조한 기능성 투습방수포의 물성에 관한 논문은 아직 발표되지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 1회 코팅용 수지를 합성하고 이를 처리한 의류용 직물의 물성을 확인함으로써 현장적용이 가능한 one-step형 코팅처리기술에 관한 연구를 수행하였다. 이를 위해서 친수무공형 폴리우레탄 수지의 합성에 주로 이용되는 조제를 선정하고 폴리우레탄을 형성하는 soft segment와 hard segment 및 chain extender

의 종류 및 배합 조건을 달리하여 1회 코팅(one-coating)이 가능한 1.5액형 친수무공형 폴리우레탄 수지를 합성하였다. 그리고 합성한 수지를 현장에 적용하기 위해서 현장실험을 통해 최적 전처리 조건을 결정하였으며 이 조건에서 만들어진 의류용 직물의 세탁내구성과 내가수분해성 등의 기능적인 물성을 측정하였다. 또한, 실제 제품으로의 적용 가능성을 확인하기 위해 접착력, 터치, tacky성 등을 확인하였다.

2. 실험

2.1 시약

폴리우레탄 제조에 이용되는 polyol로는 hydrophilic 성의 polyethylene glycol(PEG)을 사용하였다. 덕산약품공업(주)에서 생산되는 분자량(molecular weight, MW) 1,000 PEG와 YAKURI PURE CHEMICAL Co., LTD에서 생산되는 PEG 2,000을 이용하여 실험 하였다. Chain extender로는 덕산약품공업(주)에서 생산되는 monoethylene glycol(MEG)과 Sigma Aldrich 社의 neopentyl glycol(NPG) 및 TCI 社의 1,4-BD를 이용하였다. Isocyanate 기로는 base용 수지와 같은 접착력을 지니면서도 top용 수지의 물성을 나타내는 one-coating용 수지를 제조하기 위하여 동양제철화학(주)에서 생산되는 TDI와 (2,4-TDI/2,6-TDI(8/2))와 JUNSEI 社에서 생산되는 MDI를 이용하였다. 합성에 사용한 용제는 덕산약품공업(주)의 dimethyl formamide(DMF), toluene (TOL) 및 methylethylketon (MEK)(4:3:1)을 공용매로 이용하였으며 종결 반응에는 isopropyl alcohol (IPA)를 사용하였다. 촉매는 TCI 社의 dibutyltin dilaurate (DBTDL)를 사용하였다.

2.2 폴리우레탄 수지 설계

일회 코팅이 가능한 친수무공형 폴리우레탄 수지를 제조하기 위하여 기존의 폴리우레탄 제조에 널리 이용되는 시약을 사용하였으며, 폴리우레탄을 구성하는 polyol과 isocyanate기 및 chain extender의 원료 및 조성에 따른 코팅포의 특성 변화를 관찰하였다. Chain extender의 영향을 알아보기 위해 MEG, 1,4-BD, NPG를 이용하여 수지를 합성하였다. Table 1에 이들 합성 재료를 보인다. 그리고 isocyanate기에 따른 물성 변화를 관찰하기 위하여 TDI와 MDI의 배합 비율을 달리하여 합성을 진행하였다. Table 2에 이들 합성 조건을 나타낸다.

Table 1. Chain extenders for polyurethane resins

No	Polyol	Chain extender	Isocyanate
A-1		MEG	TDI/MDI (6/4)
A-2	PEG 1,000	1,4-BD	
A-3		NPG	

Table 2. Mixing ratios of isocyanates for polyurethane resins

No	Polyol	Chain extender	Isocyanate
B-1			TDI
B-2			TDI/MDI (8/2)
B-3	PEG 1,000	MEG	TDI/MDI (7/3)
B-4			TDI/MDI (6/4)
B-5			MDI
C-1			TDI
C-2			TDI/MDI (8/2)
C-3	PEG 2,000	MEG	TDI/MDI (7/3)
C-4			TDI/MDI (6/4)
C-5			MDI

실험에서 사용한 polyol, chain extender 및 isocyanate기의 mol비는 1 : 0.44 : 1.44이며, 40%의 고형분이 되도록 용제를 조절하였다.

2.3 폴리우레탄 수지 합성

폴리우레탄 수지 합성은 Fig. 1과 같은 4구 반응조를 이용하여 70℃에서 약 6시간 동안 질소 분위기에서 진행하였다. 합성한 수지의 최종 점도는 Brookfield 점도계 spindle #64를 이용하여 측정하였으며 합성 공정은 다음과 같다. 먼저 polyol과 chain extender를 당량비로 투입하고 용제 DMF를 투입하였다. 그리고 70℃로 승온시켜 용해시켰다. 전체 isocyanate기의 85%를 투입하고 촉매를 투입하여 반응을 진행시킨 후 반응이 진행되면 TOL을 투입하여 점도를 낮추었다. FT-IR을 이용하여 잔류 -NCO기를 정성적으로 분석하여 반응이 진행되는 것을 확인하였다. 이 때 isocyanate기를 5%, 4%, 3%, 2%, 1%씩 투입하여 폴리우레탄 반응을 진행시켰으며 TOL, MEK를 넣어 점도를 조절하였다. 적정 점도에 이르면 IPA를 isocyanate 대비 0.2wt% 투입하여 반응을 종결시켰다.

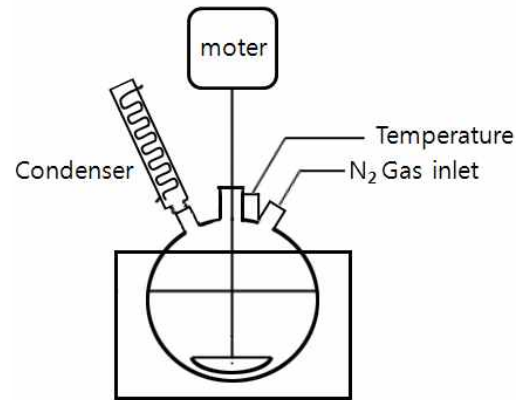


Fig. 1. Schematic diagram of synthetic apparatus.

2.4 시험포의 전처리 조건 설정

본 연구에서는 nylon 205T 타스란(taslan) 원단을 시험포로 이용하였다. Table 3에 시험포로 사용한 직물의 사양을 보인다.

발수는 NICCA KOREA의 불소계 발수제(KF Guard 770W)를 이용하여 처리를 하였으며 그 조건은 Table 4에 나타낸다.

발수 처리한 시험포는 캘린더(Calender) 가공을 실시하였다. 일반 캘린더 가공은 150℃ 및 170℃에

Table 3. Specification of base fabrics for polyurethane coating

Product	Weaving spec.	Comp.	Fabric Density (ends/in × picks/in) (Wp × Wf)	weight (g/m ²)	width (inch)
N 205T	Wp - N/F 70d	N			
Taslan	FD				
Wf - N/F 160d	100%		128 × 68	99	62/63
ATY	FD				

Table 4. The recipes of water-repellent treatment conditions

W/R agent condition	1dip-1nip Padding
W/R agent concentration	3%, 5%
Padding conditions	Lab. Padder, pressure 4bar, speed 4m/min.
Heat treatment	170℃ × 1min.

서 50 Ton의 압력을 가하여 top roller와 base roller의 속도비를 동일하게 처리하였으며, 특수 캘린더 가공의 경우 특수 캘린더 가공기를 이용하여 170°C에서 50 Ton의 압력 하에서 top roller에 50%의 마찰을 주어 실시하였다. 코팅 전처리 조건은 Table 5에 나타낸다.

Table 5. The recipes of calendering conditions

W/R treatment		Cire conditions (temp., pressure, friction)
RB-1		Special Calender (170°C×50ton×150%)
RB-2	3% (o.w.s)	Regular Calender (170°C×50ton×100%)
RB-3		Regular Calender (150°C×50ton×100%)
RB-4	Fluoro repellent	Non Calender
RB-5		Special Calender (170°C×50ton×150%)
RB-6	5% (o.w.s)	Regular Calender (170°C×50ton×100%)
RB-7		Regular Calender (150°C×50ton×100%)
RB-8		w/c Calender

2.5 코팅 수지 배합 및 코팅 조건 설정

Table 1과 2의 조건으로 합성한 폴리우레탄 수지는 코팅 전 Table 6의 조건으로 수지 배합을 실시하였다. 멜라민 경화제(Ucecoat 523)와 촉매(T202B)는 Vix社의 조제를 사용하였으며, Evonic社의 Acematt® OK 412를 소광제로 사용하였다. one-step 코팅이 가능한 20,000cps의 점도를 맞추기 위해 TOL을 이용하였다. 코팅은 Mathis Lab. Tenter에서 실시하였다. Table 7에 코팅 가공한 조건을 나타낸다.

Table 6. Coating formulation

Ingredient	Mixing ratio [PHR]
PU resin	100
Melamine hardener (Ucecoat 523)	3
Catalyst (T202B)	1
Matting agent (OK 412)	7
Solvent (Toluene)	15

2.6 물성 측정

폴리우레탄 합성 시기별 점도를 측정하기 위해 Brookfield社의 회전형 점도계 LVDV-1+ viscometer를 이용하였다. FT-IR (Spectrum GX(Perkin Elmer))을 이용하여 폴리우레탄 수지의 합성 시기별 스펙트럼을 측정하여 작용기의 변화를 조사하였다. 이를 통해서 합성된 폴리우레탄의 생성 여부와 반응 종료의 시점, 단량체 작용기의 존재 유무를 확인하였다. 제조한 코팅 수지는 수지 배합 후 base 코팅 및 top 코팅의 두 공정 없이 one-step 만으로 코팅을 실시하였다. 코팅포의 투습도는 JIS L 1099-99 A-2(Water Up-right법)를 이용하여 측정하였다. 내수압은 JIS L 1092법을 이용하여 측정하였다. 코팅된 원단의 세탁내구성을 알아보기 위해 ISO 6330(6A법)을 이용하여 10회 세탁을 한 후 내수압과 투습도 및 발수도 등 각종 물성을 측정하였으며, Nike 57 method를 이용하여 내가수분해성을 측정하였다. 전처리 조건에 따른 코팅포의 표면 상태를 SEM (5800LV, ISI3000)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 수지 합성 시간에 따른 점도 변화

Fig. 2는 Mw 1000 PEG와 MEG 및 TDI/MDI(6/4)를 이용하여 제조한 폴리우레탄 수지의 합성 시기별 점도 측정 결과이다. 이소시아네이트기의 투입으로 점도가 점차 증가하는 것을 확인하였으며 이소시아네이트기의 투입으로 합성이 진행되었다고 판단된다. 중합이 종료된 이후 상온에서 하루 보관 후 점도를 측정한 결과 약 45,000cP의 점도를 나타내었다.

FT-IR을 이용하여 PU 수지의 합성 시기별로 변화를 검토하였다. Fig. 3은 Isocyanate기 투입 후 15분 간격으로 sample을 채취하여 FT-IR을 측정하여 폴리우레탄의 생성 여부와 반응 종료의 시점, 단량

Table 7. Coating condition

Coating type	Over roll type
Knife type	0.8mm
Knife gap	100 μ m
Heat treatment	150°C × 2min 30sec.

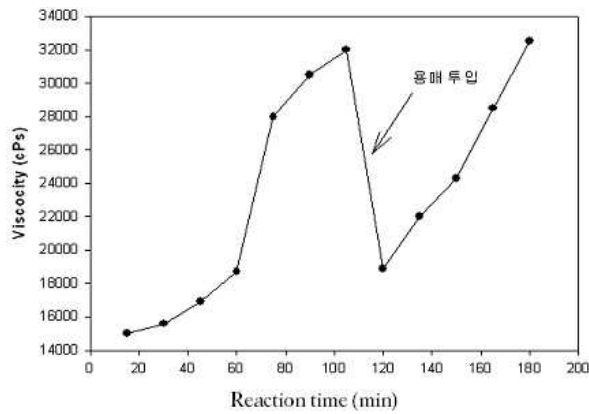


Fig. 2. The viscosity of polyurethane resin according to reaction time.

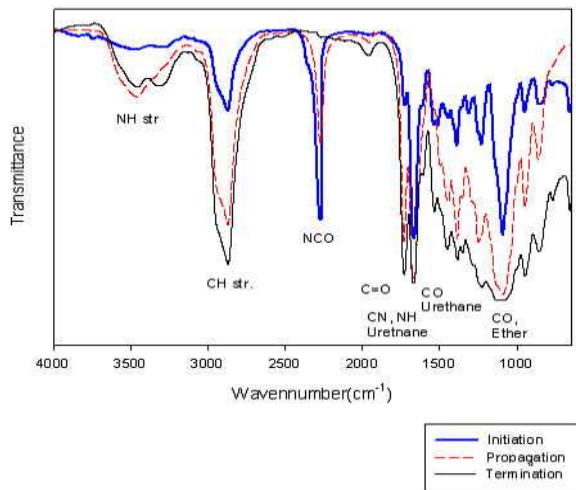


Fig. 3. FT-IR spectra of hydrophilic polyurethane resin during synthesis.

체 작용기의 존재를 관찰한 결과이다. 본 실험에서 최종 생성물인 우레탄이 형성될수록 수산기(-OH)에 기인한 $3,400\text{cm}^{-1}$ 의 흡수피크는 사라지고 우레탄의 아미드기의 생성에 의한 이민기(-NH-)로 인한 흡수피크인 $3,340\text{cm}^{-1}$ 가 새롭게 나타났다. -NCO기가 존재하는 프리폴리머가 사슬연장제와 반응하여 최종적으로 생성된 생산물에는 $2,270\text{cm}^{-1}$ 부근의 -NCO 흡수 피크가 사라지고 우레탄의 아미드의 카르보닐기에 기인한 C=O 피크 ($1,740\text{cm}^{-1}$), C-O-C 피크($1,097\text{cm}^{-1}$)가 새롭게 형성되었다는 것을 확인할 수 있었다. 즉, FT-IR의 스펙트럼으로부터 최종생산물이 우레탄 구조를 가진 화합물임을 확인할 수 있다.

3.2 전처리 조건에 따른 코팅 직물의 물성

Mw 1000 PEG와 MEG 및 TDI/MDI(6/4) 조건으로 합성한 코팅 수지의 전처리 조건에 따른 코팅

Table 8. The physical properties of the coated fabrics according to the pre-treatment conditions

	Dry add on [g/m ²]	H.P [mmH ₂ O]	W.V.P [g/m ² day]	Touch	Adhesion
RB-1	35	2,980	1,105	Soft	Normal
RB-2	40	2,381	1,012	Normal	Normal
RB-3	41	2,569	1,396	Normal	Normal
RB-4	44	1,689	1,891	Hard	Normal
RB-5	32	3,890	1,850	Soft	Normal
RB-6	37	3,320	1,690	Soft	Normal
RB-7	39	3,150	1,628	Normal	Normal
RB-8	45	1,880	1,860	Hard	Normal

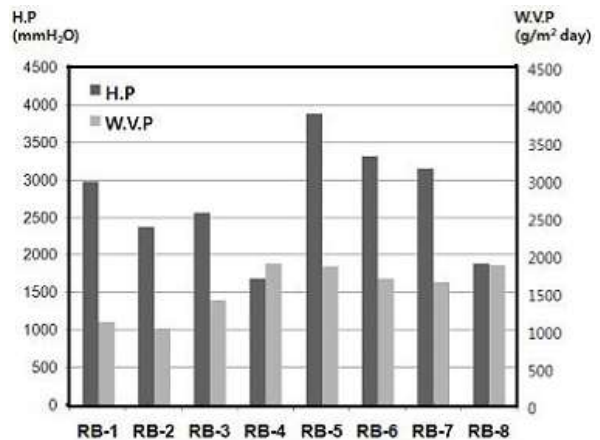


Fig. 4. WVP and HP according to calendaring conditions.

포의 투습도 및 내수압, 표면 터치, 표면 접착성 측정 결과를 Table 8에 나타내었다. 그리고 카렌더 전처리 조건에 따른 내수압과 투습도를 Fig. 4에 도시하였다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 불소계 발수제 3%를 사용한 경우(RB-1, 2, 3, 4)와 비교하여 5%를 사용한 경우(RB-5, 6, 7, 8) 내수압 및 투습도가 우수하였으며 카렌더 가공을 하지 않은 경우 투습도는 높게 측정되었으나 내수압이 상대적으로 낮았다. 특수 카렌더 가공을 한 경우 일반 카렌더 가공에 비해 높은 내수압의 결과를 나타내었다. 이러한 현상은 불소계 발수제 5%를 사용하였을 때 발수 성능이 3%를 처리한 시료보다 상대적으로 발수 성능이 뛰어나기 때문에 코팅 수지 도포시 침투가 적게 일어나 내수압, 투습도 수치가 우수한 것으로 보이며, 카렌더 가공을 거치지 않은

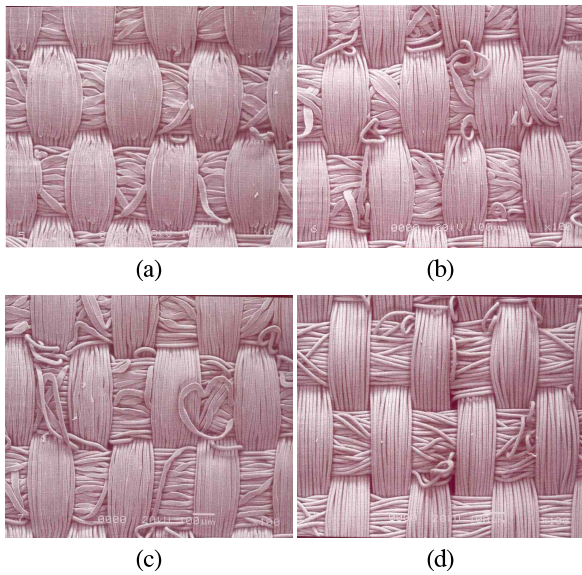


Fig. 5. SEM photographs of calendared fabrics : (a) RB-5, (b) RB-6, (c) RB-7, and (d) RB-8.

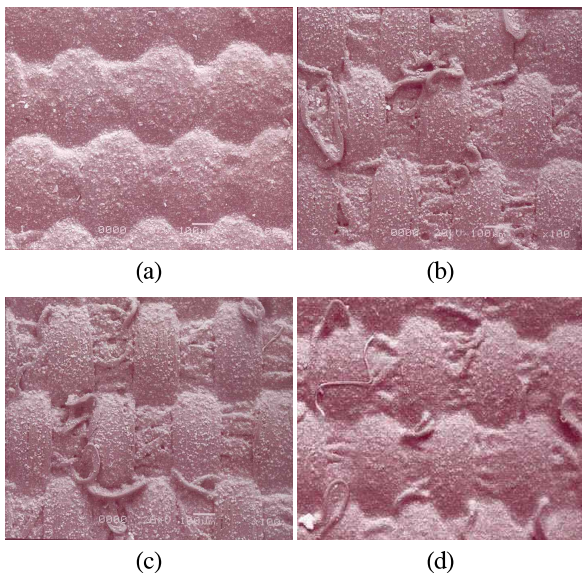


Fig. 6. SEM photographs of polyurethane-coated fabrics : (a) RB-5, (b) RB-6, (c) RB-7, and (d) RB-8.

원단은 표면이 평활하지 않아 내수압 수치가 낮은 것으로 보인다.

Fig. 5는 불소계 발수제 5%로 전처리한 원단의 카렌더 가공 조건별(Table 5의 RB-5, 6, 7, 8) 단면 SEM 사진이다. (b)와 (c)에서 보인 150℃ 및 170℃로 일반 카렌더 가공을 진행한 원단과 비교하여 (a)에 보인 특수 카렌더 가공을 실시한 경우 표면 평활성이 더 우수하다는 것을 확인할 수 있다. Fig. 6은 각 전처리 조건별 원단에 코팅을 실시한 포의 표면 SEM 사진이다. 일반 카렌더 가공 원단과 카

렌더 가공을 거치지 않은 원단의 경우(그림 (b), (c), (d)) 코팅시 열처리에 의해 위사 방향으로 루프가 형성되어 코팅면이 고르지 못하다는 것을 알 수 있다. 이에 반해 특수 카렌더 처리 원단의 경우(그림 (a)) 열처리 및 코팅에 의해 표면의 변화가 없이 평활하다. 또한 표면 평활성은 내수압 및 투습도에 영향을 미친 것으로 판단되며 가장 평활한 표면 특성을 나타낸 특수 카렌더 가공 원단의 경우 가장 우수한 내수압이 나타난 것이라 판단된다. 카렌더 가공을 실시하지 않은 원단은 카렌더 가공을 진행한 원단에 비해 비교적 딱딱한 표면 터치를 나타내었으며 특수 카렌더 가공을 진행한 경우 좀 더 높은 부드러운 표면 촉감이 나타났다. 이러한 현상은 특수 카렌더 가공의 경우 실제 열과 압력을 부여하는 top 롤러가 middle 롤러 보다 빠른 속도를 부여하는 것이 가능하기 때문이다. 일반 카렌더의 경우 top 롤러와 middle 롤러의 속도가 동일하기 때문에 원단과 두 롤러의 접점에서는 마찰 없이 원단을 눌러주는 효과 부여만 가능하지만 특수 카렌더의 경우 top 롤러를 빠르게 설정하는 것이 가능하기 때문에 원단 표면에 열과 압력을 부여하면서 동시에 마찰을 부여하여 밀어주기 때문에 평활성의 내구성이 훨씬 뛰어난 것으로 보인다. 또한, 내수압 기능성 발현에 taslan 원단의 모우가물이 통하는 경로 역할을 하여 내수압을 떨어뜨리는 가장 큰 요인이 되기 때문에 이를 제어하는데 뛰어난 기능을 하는 특수 카렌더 처리 공정을 거친 원단이 높은 기능성을 나타내는 것으로 판단된다.

3.3 코팅 조건이 코팅 직물의 물성에 미치는 영향

가장 우수한 표면 특성을 나타낸 전처리 조건인 불소계 발수제 5%로 발수처리하고 특수 카렌더 가공으로 전처리한 원단을 사용하여 chain extender에 따른 코팅포 A-1, 2, 3 가지 포의 물성을 Table 9에 나타내었다. 그리고 chain extender에 따른 내수압과 투습도를 Fig. 7에 도시하였다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 MEG를 chain extender로 이용한 A-1의 경우 투습도가 가장 우수하였으며 1,4-BD를 이용한 A-2의 경우 내수압은 우수하나 MEG에 비해 낮은 투습능력을 나타내었다. MEG 및 1,4-BD와 비교하여 NPG를 이용하여 제조한 코팅직물의 경우(A-3) 특히, 투습도가 상대적으로 낮았으며 표면에 tacky가 나타났다. 이는 NPG가 갖는 formulation의 영향으로 분자사슬이 coil 형태를 하기 때문이

Table 9. The effects of chain extender on the physical properties of the coated fabrics

No	Chain extender	Dry add on [g/m ²]	H.P [mmH ₂ O]	W.V.P [g/m ² day]	Touch	Adhesion
A-1	MEG	32	3,890	1,850	Soft	Normal
A-2	1,4-BD	46	7,110	1,454	Soft	Normal
A-3	NPG	44	4,102	984	Normal	Tacky

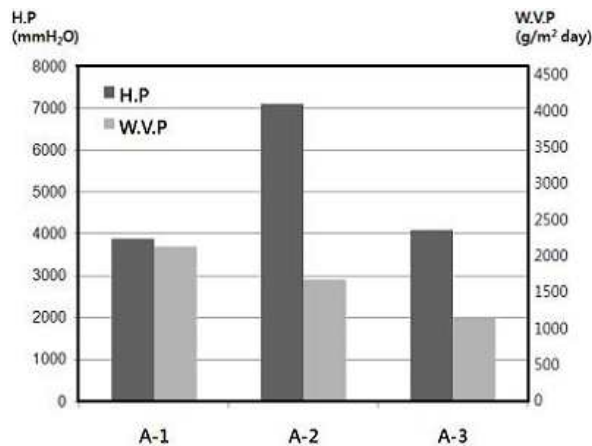


Fig. 7. WVP and HP according to the chain extender.

라고 판단된다.

코팅포의 물성을 좌우하는 isocyanate기에 따른 특성을 확인하기 위하여 Table 2의 조건으로 제조한 수지를 이용하여 코팅을 진행하였다. 시험포는 chain extender 테스트 때와 동일한 원단을 사용하였다. Table 10에 이들 코팅포의 물성을 나타내었다. 그리고 이소시아네이트기에 따른 내수압과 투습도를 Fig. 8에 도시하였다. Table 10에서 볼 수 있듯이 TDI를 단독으로 사용한 경우(B-1, C-1) tacky가 높아 one-coating 수지로 이용하기에는 적합하지 않았으며, MDI를 단독으로 이용하여 제조한 PU 수지의 경우(B-5, C-5) 접착력이 좋지 못하였다. TDI/MDI(8:2) 및 TDI/MDI(7:3) 비율로 혼합하여 제조한 코팅포의 경우(B-2, B-3) tacky가 많이 나타났으며 TDI/MDI(6/4)로 제조한 PU 수지가 가장 부드러운 촉감을 나타내었다. 그리고 Fig. 8에서 볼 수 있듯이 Polyol로는 PEG 1,000을 이용하고 chain extender로 MEG를 그리고 isocyanate 기로 TDI/MDI(6/4)로 혼합한 B-4 시료가 가장 우수한

내수압을 보이며 PEG 2000을 사용한 C-2, 3, 4 시료들 보다 더 높은 투습도 및 표면 특성을 나타낸다는 것을 알 수 있다. 이러한 사실은 적정한 tacky와 촉감을 구현하기 위해서는 접착제로 주로 쓰이는 TDI와 물성을 좌우하는 MDI의 비율이 6:4로 혼합되었을 때 가장 이상적인 것을 나타내며, PEG 1,000이 PEG 2,000에 비해 분자사슬의 길이가 짧아 투습경로가 단순하기 때문에 더욱 뛰어난 투습 성능을 보인 것으로 판단된다.

Table 10. The effects of isocyanate on the physical properties of the coated fabrics

No	Isocyanate blend ratio	Dry add on [g/m ²]	H.P [mmH ₂ O]	W.V.P [g/m ² day]	Touch	Adhesion
B-1	TDI	-	-	-	Hard	Tacky
B-2	TDI/MDI (8/2)	35	2,850	2,414	Normal	Tacky
B-3	TDI/MDI (7/3)	41	3,047	2,252	Soft	Tacky
B-4	TDI/MDI (6/4)	32	3,390	2,250	Soft	Normal
B-5	MDI	-	-	-	Soft	Normal
C-1	TDI	-	-	-	Normal	Tacky
C-2	TDI/MDI (8/2)	34	3,410	1,901	Normal	Tacky
C-3	TDI/MDI (7/3)	34	3,105	1,680	Soft	Normal
C-4	TDI/MDI (6/4)	32	3,890	1,850	Soft	Normal
C-5	MDI	-	-	-	Soft	Normal

* W.V.P and H.P. : mean value of two measurements (PEG2,000)

* B-1~5(PEG2,000), C-1~5(PEG1,000)

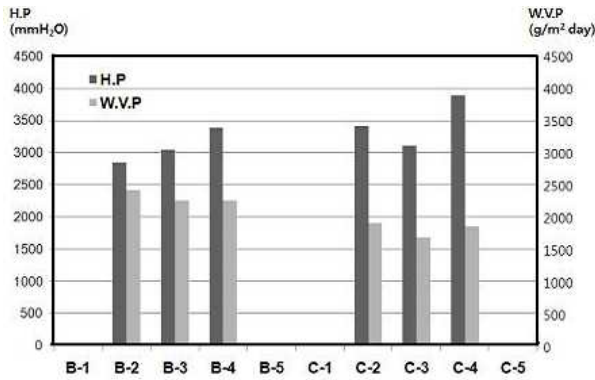


Fig. 8. WVP and HP according to the isocyanate.

3.4 코팅 직물의 세탁내구성

코팅포의 세탁내구성을 알아보기 위해 가장 우수한 물성을 나타낸 RB-5 조건으로 전처리한 원단에 C-4 수지를 코팅한 후 10회 세탁 후의 내수압과 투습도 및 발수도를 측정하였다. 세탁 내구성의 결과를 Table 11에 나타내었다. Table 11에서 볼 수 있듯이 10회 세탁 후 원단의 세탁내구성 테스트 결과 투습도는 증가 하였지만, 내수압, 발수도 등 다른 물성은 세탁 전 대비 낮은 성능을 보이는 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 사실은 세탁이 진행됨에 따라 마찰에 의해 코팅층에 손상이 일어나고, 발수도가 저하되는 것을 보여준다. 단지, 투습도의 경우에는 코팅층의 균열 또는 탈락에 의해 투습경로가 단순해짐에 따라 성능이 높아지는 것으로 판단된다.

코팅포의 내가수분해성 측정은 10%의 가성소다 용액에 코팅포를 24시간 침지 후 표면의 변화를 육안으로 관찰하였다. 시험포는 세탁내구성 실험에 사용한 것과 동일한 것을 사용하였다. Fig. 9는 침지 전 후의 코팅포로 우수한 내가수분해성이 나타남을 확인할 수 있었다. 이러한 사실은 기존 코팅 소재의 내가수분해성과 비교하였을 때, 경시 변

Table 11. The wash durability of the coated fabrics

	H.P [mmH ₂ O]	W.V.P [g/m ² day]	Water repellence	Dry add on [g/m ²]
Before washing	3,890	1,850	100	
After washing	3,025	2,380	90 <	32

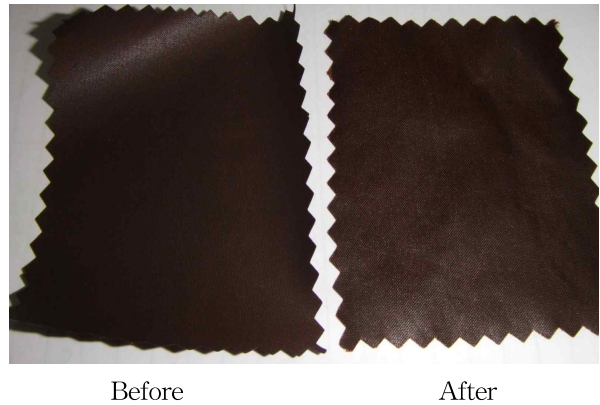


Fig. 9. Polyurethane-coated fabrics before and after dipping in 10% NaOH solution.

화가 제한적이기 때문에 의류용 소재로 적용에 무리가 없다는 것을 보여준다.

4. 결 론

비접촉식 투습능력을 나타내면서 one-step으로 코팅이 가능한 투습방수포의 물성변화에 대한 연구를 수행하기 위해 기존의 폴리우레탄 수지의 구조 및 구성 그리고 물성을 분석하여 선형 구조를 가지는 친수무공형 폴리우레탄 수지를 제조하였으며 base 코팅을 하지 않고 한 번의 코팅만으로 우수한 물성을 나타내는 투습방수포를 제조하여 이들의 물성 분석을 통해 최적화 된 코팅 전처리 조건을 설정하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PEG와 MEG를 polyol 및 chain extender로 사용하고 TDI/MDI를 isocyanate로 이용하여 합성을 진행한 결과 isocyanate기의 투입에 따라 NCO 잔류량은 감소하고 urethane bond가 형성되는 것을 확인하였다. 점도를 측정한 결과 isocyanate기를 투입하여 반응시킨 30분 후 16,000cP, 반응 1시간 후 18,000cP, 반응 100분 후 32,000cP의 수치를 보였다. 용매를 투입하여 점도를 낮춘 후 isocyanate를 추가 투입하여 최종적으로 45,000cP의 점도를 갖는 폴리우레탄 수지를 합성하였다.
2. 기존 base 코팅 및 top 코팅의 two-step으로 생산되던 폴리우레탄 코팅포의 수지를 분석하고 조성과 비율을 달리하여 base 코팅 수지의 물성과 top 코팅 수지의 물성을 가지는 폴리우레탄 코팅 수지를 합성하였다. 그 결과 polyol로는 PEG 1,000, chain extender로는 MEG, isocyanate로는 TDI/MDI를 6/4 비율로 blend하여 제조한 폴리우

- 레탄이 가장 우수한 물성을 나타내었다.
3. 특수 카렌더 가공기를 이용한 전처리 조건은 불소계 발수제 5%, 온도 170℃, 압력 50ton, top roller의 회전비 150%에서 전처리한 원단의 표면 변형이 가장 적고 표면 터치가 우수하고 고품분 중량이 상대적으로 적으면서도 물성 측정에도 우수한 내수압과 투습도를 나타내었다.
 4. 본 연구를 통해 제조한 코팅포의 내수압, 투습도, 발수도에 관한 세탁내구성 테스트한 결과 우수한 내구성능이 나타났으며 내가수분해성 측정에서 물성의 저하를 보이지 않았다. 기능적인 측면과 내구성을 보았을 때 스포츠 의류용 투습방수포로 적용이 가능한 것으로 판단되었다.

참고문헌

1. S. Krishnan, Thermoplastic Polyurethane for Coated Fabrics, *J. of Coated Fabrics*, **22**, 150-160(1992).
2. G. R. Lomax, Coated Fabrics: part 1—Lightweight Breathable Fabrics, *J. of Coated Fabrics*, **14**, 2-8(1985).
3. Walter Fung, “Coated and Laminated Textiles”, Woodhead, Cambridge, pp.83-106, 2002.
4. G. R. Lomax, Recent Developments in Coated Apparel, *J. of Coated Fabrics*, **14**, 91-99(1984).
5. G. R. Lomax, Coated Fabrics: Part 2—Industrial Uses, *J. of Industrial Textile*, **15**, 127-144(1985).
6. A. K. Sen, “Coated Textiles: Principles & Applications”, Technomic, Pennsylvania, pp.24-39, 148-153, 2001.
7. J. H. Keighley, Performance of Protective Clothing, *J. of Coated Fabrics*, **15**, 89-104(1985).
8. J. H. Yang, The Effect of Changing Curing System of Hydrophilic PU resin on the Durability and Performance of Breathable Fabric, Kyungpook University MEng Thesis, 2004.
9. The Japanese Society of Fiber Science and Technology, Fiber Handbook(Japan), Vol. II, pp. 523-525, 1994.
10. F. Li, X. Zhang, J. Hou, M. Xu, X. Luo, D. Ma, and B. K. Kim, Studies on Thermally Stimulated Shape-Memory Effect of Segmented Polyurethanes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 1511(1997).
11. J. H. Huh, T. W. Kim, E. Y. Kim, and H. D. Kim, Preparation and Properties of Thermoplastic Polyurethane Copolymers, *J. Res. Ind. Tech.*, **51**, 199(1996).
12. S. G. Choi and K. S. Yoo, A Study on the Synthesis and Properties of Polyurethane Resin Based on PPG as a Glycol, *Elastomer*, **35**(3), 205-214(2000).