

인조스웨드의 견뢰도 향상에 관한 연구 (3)

Enhancement of Dyeing Fastness of Artificial Suede (3)

*Corresponding author

Hea In Kim
hyeinkim@pusan.ac.kr

김경필¹, 김혜인*

¹국방기술품질원 품질경영운영실, 부산대학교 유기소재시스템공학과

Kyung Pil Kim¹ and Hea In Kim*

¹Quality Management Operation Department, Defence Agency for Technology and Quality, Jinju, Korea
Department of Organic Material Science and Engineering, Pusan National University, Busan, Korea

Received_October 10, 2016
Revised_November 18, 2016
Accepted_December 06, 2016

Abstract Silica microgel was prepared by sol-gel process and then functional groups, epoxy group and ethoxy group, were introduced on the particle by coupling treatment with 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane. The functional silica microgel(functional SiGel) formation was identified using FT-IR spectrometry. Phase stability for DMF solution of functional SiGel, PU resin and pigment was evaluated by Turbiscan Lab. And physical properties of artificial suede including hand values, morphology and dyeing fastness were investigated. The mean particle size and the specific surface area of the functional SiGel were $0.77\mu\text{m}$ and $380\text{m}^2/\text{g}$. Mixture containing the functional SiGel, PU resin and pigment was more stable than the functional SiGel-free mixed solution. Artificial suede prepared by the functional SiGel had appearance and feeling close to natural suede. The migration fastness, the solvent wicking fastness and rubbing fastness of the artificial suede were enhanced to 4~5 grades, 4~5 grades and 3~4 grades, respectively.

Textile Coloration and Finishing

TCF 28-4/2016-12/280-289

©2016 The Korean Society of
Dyers and Finishers

Keywords artificial suede, functional silica microgel, phase stability, particle size, dyeing fastness, hand value

1. 서 론

현재 차별화 시장에서 인기를 얻고 있는 극세사는 수익성이 높은 고부가가치 원사로서 화섬산업의 새로운 돌파구를 여는 제품으로 각광을 받고 있다. 특히 1972년 일본 도레이사에서 0.1d 수준의 극세사로 부직포를 생산하고 폴리에탄에 함침하여 인조스웨드를 제조하는 기술이 제안된 이래 50여년간 천연피혁의 대체소재로서 그 위치를 확고히 하고 있다. 그러나 기술의 대부분은 몇몇 기술선진국의 독점전략에 의해 기술에 대한 철저한 노하우 관리와 함께 기술방어적인 측면에서 특허권 확립 등으로 상세한 사항은 기밀로 되어있으며 학술적인 연구는 더욱 찾아보기 힘들다.

인조스웨드는 극세섬유를 제직 또는 제편하여 무지

염색한 다음 기모하던가 또는 기모하고 염색한 다음 그 표면에 반발력과 유연성, 형태안정성 등 태 개량의 목적으로 폴리에탄 수지를 코팅, 버핑가공하여 제조된다. 이 과정에 표면의 표면감을 천연의 스웨드조에 가깝게 나타내기 위하여 기모면을 날염하여 차별화된 외관을 표현한다. 그러나 극세섬유로 제조된 스웨드는 구성사의 넓은 표면적 때문에 안료의 흡착량이 높은 반면에 염색견뢰도가 낮아서 태 개량을 목적으로 처리된 수지에의 이염이 제품화 및 사용과정에 큰 문제가 되고 있다. 또한 기모직물과 수지 양쪽에 친화성이 있는 안료를 사용하더라도 충분한 발색을 위해서는 대량의 안료를 사용하여야 하는데 탈착의 속도가 너무 빨라서 피염물과 용제간에 일정분배가 성립되었다고 하더라도 세탁이나 드라이클리닝의 과정에 안료의 탈착과 이염의

단점이 있다¹⁻³⁾.

이에 구성사의 테니어를 크게 하여 소량의 안료로 충분한 발색이 가능하게 하여 탈착량을 저하시키는 방법이 있지만 이것은 천연피혁에 유사한 태, 터치, 기모형태 및 광택이 얻어지지 않는 단점이 있다. 이외에도 방사 혹은 수지 함침 전에 카본블랙이나 착색안료 등 물이나 용제에 불용성의 안료를 원료착색하는 방법도 있지만 이것은 세탁액과 드라이클리닝액에의 탈착에는 충분한 효과가 있지만 섬유와 함침중합체와의 색을 맞추는 것이 어렵고 특히 색을 변경하는 경우에 생산경로를 완전히 바꿔야 하는 등 어려움이 있다^{2,4)}. 이외에도 폴리우레탄에 실란중합체를 도입⁵⁻⁸⁾하여 열이나 자외선에 대한 안정성과 낮은 표면에너지로 도입하여 여러 분야에 응용되고 있으나 기계적 성질이 낮아서 실용적인 면에서 어려움이 있다⁹⁻¹¹⁾.

한편 유기고분자는 무게가 가볍고 유연성 및 인성(toughness)이 있고 성형성이 우수한 반면에 실리카 겔 등으로부터 유도된 무기재료는 탄성, 표면경도 등의 기계적 물성, 내열성, 투명성 등을 지닌다. 이에 이들 조합으로 가공성이 우수하면서도 탁월한 물성을 나타내는 유기-무기 하이브리드 소재의 창출을 위하여 계면제어에 관한 연구가 진행되고 있다¹²⁻¹⁵⁾.

1~2mm의 1차 입자를 형성하고 이것을 응집시켜 만들어진 3차원 구조의 마이크로겔은 금속 알콕사이드 혹은 금속염이 용액 중에서 가수분해되어 생성된 입자 형태 졸의 중축합에 의한 겔화공정¹⁶⁾으로 형성되며 콜로이드상의 실리카에 비하여 2~2.5배의 넓은 비표면적을 지닌다. 망상의 넓은 비표면적을 가지고 있는 마이크로겔에 유기재료와의 결합좌석을 도입¹⁷⁾하면 고분자결속에 있어서 우수한 효과를 나타낼 수 있을 것으로 생각된다.

따라서 이염견뢰성이 우수한 인조스웨이드 제조를 목적으로 넓은 비표면적을 지닌 기능성 실리카겔(Functional silica microgel, 이후 기능성 SiGel로 약기)을 합성하고 이를 스웨이드의 생산공정에 응용하여 실제 생산라인에 적용하는 과정에 견뢰도 영향을 미치는 공

정을 찾아보고 이를 해결한 결과를 보고하고자 한다.

현재 기능성 SiGel 적용제품이 생산 초기단계로 결과를 제한적으로 보여드리는 것에 대한 양해를 부탁된다. 또한 이 과정에 기능성 SiGel의 특성을 확인하였으며 기능성 SiGel이 첨가된 조제에멸전의 상안정성과 처리과정에 입자크기의 변화를 조사함으로써 실리카/PU수지/안료 사이에 복합체 형성과 이염견뢰도 향상의 메커니즘을 알아보하고자 하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

시료는 PET 트리코트(Hwaseung Co., Ltd., T&C, Korea)를 탄산나트륨 1g/ℓ 수용액에서 80℃ 20분 정련하여 사용하였으며 그 특성은 Table 1과 같다. 또한 폴리우레탄수지는 시판용 820 NBK[®](Kangnam Chemical Co., Ltd., Korea)를 사용하였으며 안료는 C.I. Pigment Red 53을 사용하였다. 그리고 3-glysidoxypropyltrimethoxysilane(Unica Co., Japan), sodium silicate water, NaClO와 DMF 등 시약 1급을 그대로 사용하였다.

2.2 기능성 SiGel의 제조

10wt% sodium silicate water를 batch type의 양이온교환수지를 이용하여 Na⁺를 제거하고 산성화한 후 5μm의 micro-filter에 의해 filtering하여 5wt% 실리카수용액을 제조하였다. 여기에 소정량의 sodium silicate water를 첨가하여 pH를 7-8로 조절한 다음, 80℃에서 30분 동안 방치, 숙성하여 겔화하였다. 형성된 겔은 냉각하여 건조한 후 분쇄함으로써 실리카 마이크로미립자(silica microgel)를 제조하였다. 이후 제조된 실리카 마이크로미립자를 MeOH에 희석한 다음 3-glysidoxypropyltrimethoxysilane을 소정량 첨가하여 65℃에서 2시간 처리하여 다공성의 실리카 마이크로미립자에 반응기로서 에폭시기와 메톡시기를 도입한 기능성 SiGel을 제조하였다.

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

2.3 스웨드 가공 및 염색

스웨드염색 및 처리는 인조스웨드 제조공장에서 실시하였다. 안료농도 3% owf, 욕비 10:1, pH 5의 염욕에서 130℃ 40분간 염색한 다음, 하이드로실파이트 2g/l 수용액에서 80℃ 20분간 환원 세정하였다. 기모는 샌드페이퍼범으로 약한 조건에서 기모의 횡수를 많게 하여 가공하였다.

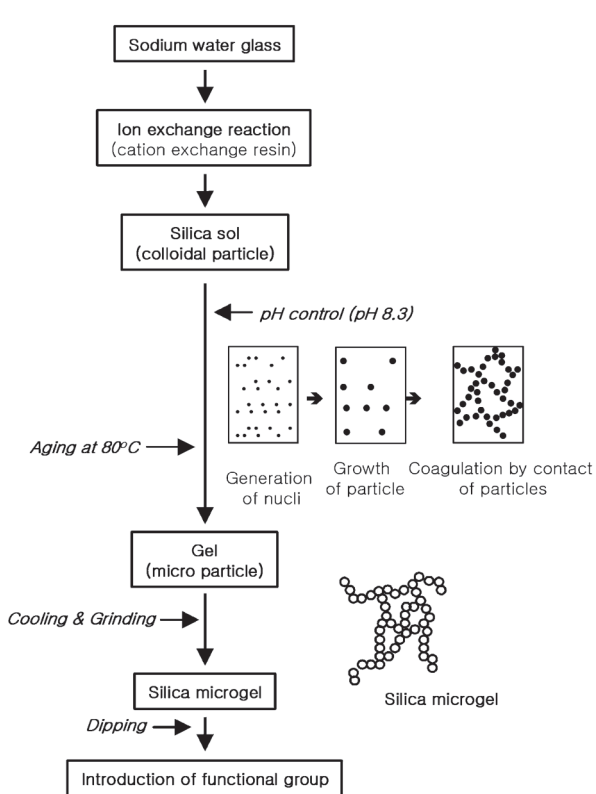
5wt%의 기능성 SiGel과 10wt%의 안료를 첨가한 DMF용액에 폴리우레탄수지와 소량의 분산제를 첨가하여 에멀전상의 가공액을 제조하고 처리조에서 7 m/min의 속도로 기모면에 코팅하였으며 이후 수세는 연속식으로 이뤄졌다. 수세조는 40℃의 18% DMF수용액 수세조를 시작으로 순차적으로 낮은 농도로 이뤄진 4개의 DMF수용액 수세조를 통과하면서 완전세정하여 편면 코팅된 폴리우레탄을 서서히 고화하였다. 이후 85~95℃ 실린더에서 건조하였다.

건조시료는 10wt% NaClO 수용액조를 11m/min의 속도로 통과한 후 95~100℃의 텐터처리로 표면에 잔류하는 색소를 제거하였다. 이후 Buffing 공정은

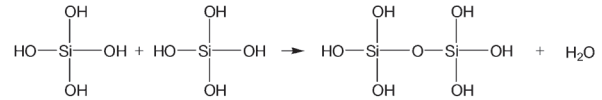
5m/min의 속도로 #120 샌드페이퍼에 의한 에머리기모기(emery raising machine)에 의하였다. 또한 기능성 SiGel을 함유한 MEK(50wt%)와 안료 20wt%의 혼합액으로 프린팅하고 80℃에서 가압처리하여 표면의 두께를 얇게 함으로서 천연소재에 가까운 중량감을 부여하였다.

2.4 특성분석

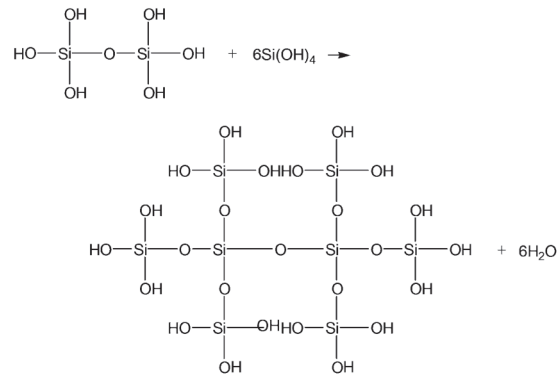
기능성 SiGel의 합성은 FT-IR spectrophotometer(Impact 400D, Nicolet)를 사용하여 확인하였으며 기능성 SiGel 및 복합체의 입도는 입도분석기(CIS-1, particle size analyzer, Israel)를 이용하여 비교하였고 기능성 SiGel의 비표면적은 BET법으로 측정하였다. 또한 기능성 SiGel 및 안료와 PU수지 혼합액의 상안정성은 Turbiscan Lab(Formulation, France)을 이용하여 비교하였다. 그리고 가공된 인조스웨드의 태는 Kabada evaluation system(KESFB series)에 의하여 비교하였으며 인조스웨드의 표면과 형태특성을 전자현미경(SEM, Hitachi, Ltd., S-4200, Japan)을 이



I. Condensation



II. Networking (Formation of Gel)



III. Introduction of functional groups

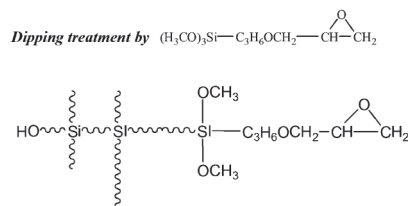


Figure 1. Schematic diagram of preparation of functional SiGel.

용하여 관찰하였고 염색견뢰도는 Addidas test method에 따라서 migration fastness, rubbing fastness 및 solvent wicking fastness 실험을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 제조된 기능성 SiGel의 특성

실리카수용액은 pH와 염의 함유 유무에 따라서 실리카 입자의 성장과 졸의 안정성이 다르다. 따라서 실리카의 폴리머화반응¹⁸⁾은 급속한 엉김과 입자 성장을 목적으로 pH를 7~8로 조정하면서 소정의 염을 첨가하여 전기이중층의 두께를 조절해서 응집, 겔화하였다.

기능성 SiGel은 실라놀기(Si-OH)의 연속적인 축합 중합반응으로 실록산결합(Si-O-Si)을 일으키고 알코올이나 물을 생성, 탈락시킴으로서 네트워크구조의 실리카를 제조하였다. 이렇게 제조된 기능성 SiGel은 넓은 비표면적을 지니고 있어서 안료나 PU수지 등의 흡착에는 효과적이지만 유기물질에 대한 반응좌석이 없으므로 성질이 다른 물질에 대한 반응기를 도입하기 위하여 침적법으로 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane을 마이크로실리카겔에 처리하여 PU수지에 대한 반응기로 메폭시기를 도입하고 안료에 대한 반응기로서 에폭시기를 도입하였다. 제조된 기능성 SiGel입자의 제조공정은 Figure 1로 도식화 할 수 있다.

Figure 2는 제조된 기능성 SiGel의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 먼저 Si-O-Si의 신축에 기인한 1103cm⁻¹ 부근의 흡수피크, 메톡시기의 비틀림에 기인한 469cm⁻¹ 부근의 흡수피크와 에폭시기의 링진동에

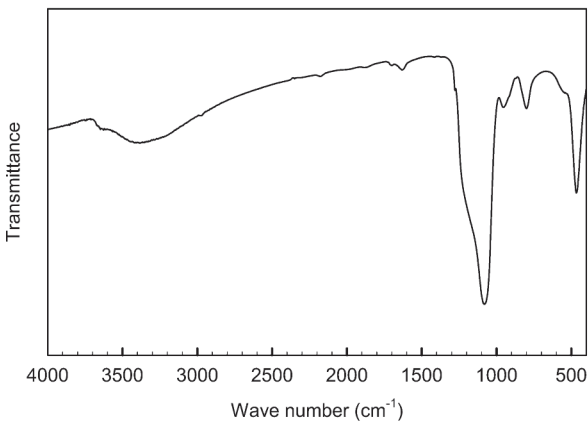
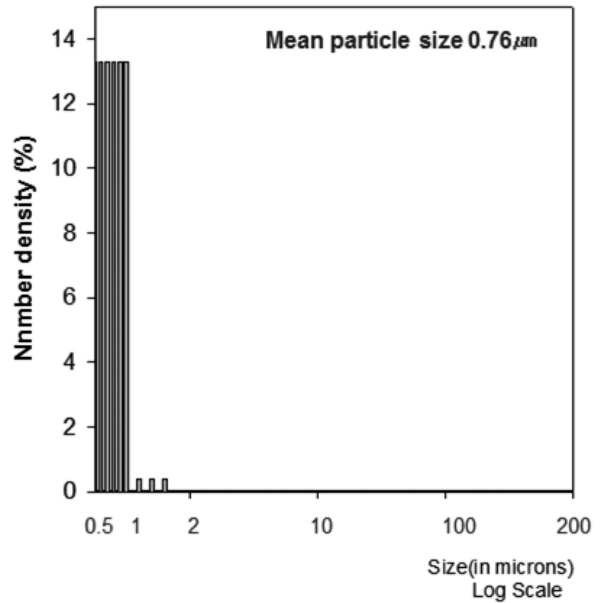


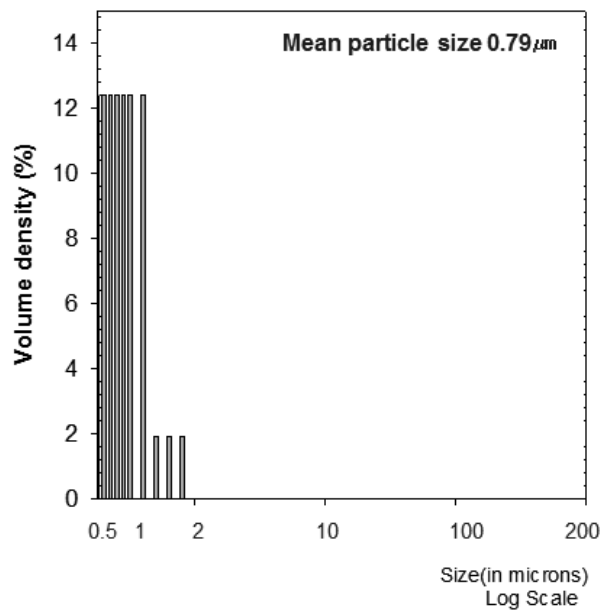
Figure 2. FT-IR spectrum of functional SiGel.

기인한 802cm⁻¹ 부근의 흡수피크로부터 목적으로한 메톡시기와 에폭시기를 함유한 기능성 SiGel의 합성을 확인하였다.

Figure 3는 제조된 기능성 SiGel의 입도분포를 나타낸 것이다. Figure에서 보면 입도분포가 number density와 volume density 모두에서 0~1μm 범위에



(a) Number density



(b) Volume density

Figure 3. Particle size distribution of prepared functional SiGel.

있으며 전체의 95% 이상이 분포하고 있고 평균입경이 number density의 경우 $0.76\mu\text{m}$, volume density의 경우 $0.79\mu\text{m}$ 인 것으로부터 $1\mu\text{m}$ 이하의 균일한 입자형성을 확인할 수 있었다. 또한 제조된 기능성 SiGel의 비표면적은 $380\text{m}^2/\text{g}$ 이었다. 일반적인 섬유가공에서 입자의 크기가 작고 균일할수록 가공이 용이하고 내구성도 좋으므로 본 실험에서 제조된 기능성 SiGel의 경우도 내구성 향상에 효과적일 것으로 생각된다.

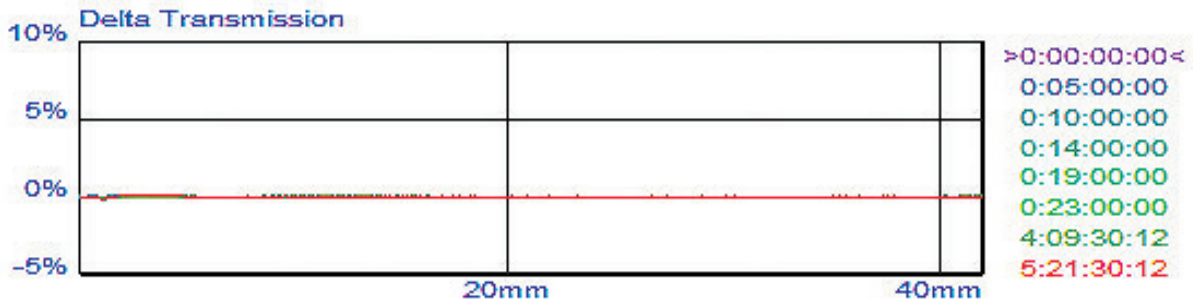
3.2 기능성 SiGel, PU수지와 안료의 compatibility

Figure 4는 기능성 SiGel입자 DMF용액(a)과 기능

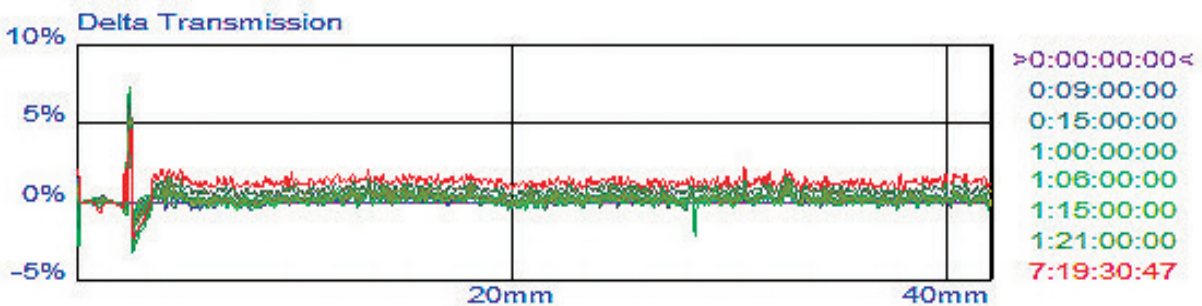
성 SiGel입자/PU수지 DMF용액(b)의 delta Transmission(T) profile 및 기능성 SiGel입자/PU수지/안료 DMF용액(c)의 delta Backscattering(BS) profile을 나타낸 것이다.

먼저 기능성 SiGel DMF용액의 T profile(a)을 보면 시간의 경과에 따른 상의 변화는 볼 수 없었다. 이것으로부터 제조된 기능성 SiGel 입자는 DMF용액 중에서 영김에 의한 크리밍이나 침강과 같은 상의 변화를 나타내지 않고 매우 안정하다는 것을 알 수 있다.

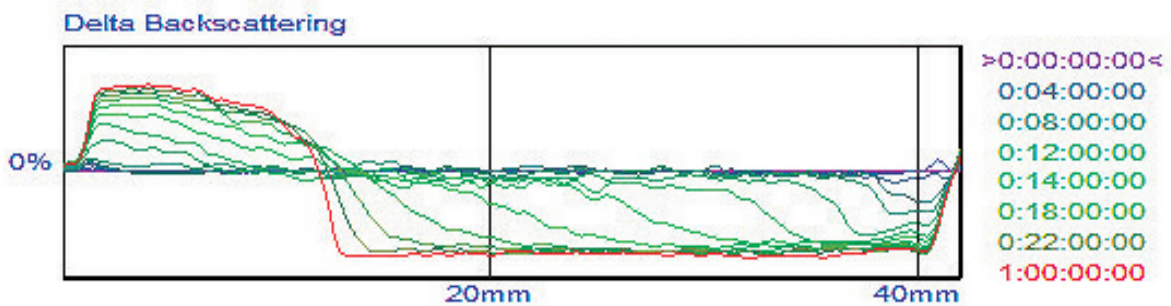
반면에 기능성 SiGel입자/PU수지 용액(b)은 시간이 경과함에 따라 delta T가 전체적으로 점차 증가되는 것



(a) Functional SiGel



(b) Functional SiGel/PU



(c) Functional SiGel/PU/Pigment

Figure 4. Transmission and backscattering of DMF solution containing functional SiGel (a), functional SiGel/PU (b) and functional SiGel/PU/Pigment (c).

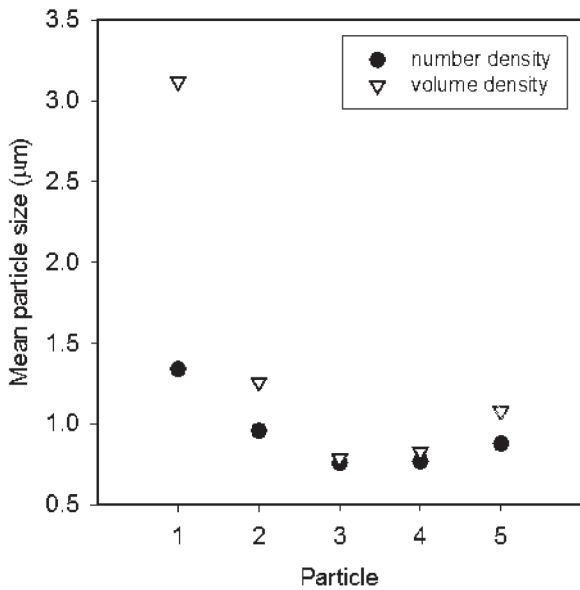


Figure 5. Mean particle size of various DMF solutions after measurement of phase stability. ((1) Pigment, (2) PU/Pigment, (3) functional SiGel, (4) functional SiGel/PU, (5) functional SiGel/PU/Pigment).

으로 보아서 입자의 크기변화가 일어나는 것을 알 수 있고 이러한 변화로부터 기능성 SiGel입자와 PU수지 간에 복합체가 형성된다는 것을 알 수 있다. 또한 형성된 복합체는 입자의 특성상 기능성 SiGel입자와 PU수지 간에 형성된 flocculation일 것으로 생각된다. 반면에 기능성 SiGel입자/PU수지/안료 용액(c)은 시간의 경과에 따라 셀의 아랫부분으로 침강이 나타남을 알 수 있었다.

Figure 5는 안료(1), PU수지/안료(2), 기능성 SiGel입자(3), 기능성 SiGel입자/PU수지(4)와 기능성 SiGel입자/PU수지/안료(5)의 DMF 용액중에서 상안정성변화를 측정한 이후 형성된 복합체의 평균입경을 측정된 결과이다.

일반적으로 number density와 volume density에서 평균입경의 차이가 크다는 것은 입자의 크기가 불균일하다는 것을 나타낸다. Figure에서 보면 안료(1)의 입도가 가장 크고 number density와 volume density에서 평균입경의 차이가 크다는 것을 알 수 있는데 이것은 히드록시기를 지닌 안료가 유기용매 중에서 응집을 일으키기 때문에 나타난 결과라고 생각된다. 그러나 안료와 함께 PU수지를 분산시킨 경우(2)는 단독의 안료 분산에 비해서는 상대적으로 평균입경이 작고

number density와 volume density간에 차이가 상대적으로 작은 것으로 부터 분산상이 안료 단독의 용액보다 상대적으로 안정하며 영김의 형성이 적은 것으로 생각된다.

반면에 기능성 SiGel입자(3)는 DMF중에서 매우 안정하다는 것을 알 수 있었고 또한 혼합용액의 경우((4) 또는 (5))도 기능성 SiGel입자 함유의 경우가 기능성 SiGel입자 미함유의 경우보다 안정하여 그 평균입경이 작음을 알 수 있었다. 또한 입경의 크기는 기능성 SiGel입자 > 기능성 SiGel입자/PU수지 > 기능성 SiGel입자/PU수지/안료의 순으로 증가됨을 알 수 있었고 기능성 SiGel입자 미함유의 경우보다 상대적으로 안정하며 PU수지와 안료가 첨가됨에 따라 입경이 증가하지만 증가량이 적으며 분포도 균일함을 알 수 있었다. 이상의 상안정성 및 입도분석 결과로부터 기능성 SiGel입자/PU수지 및 기능성 SiGel입자/PU수지/안료 간에 복합체가 형성됨을 알 수 있었다.

본 실험의 조건과 같이 기능성 SiGel입자의 가수분해가 일어날 수 없는 즉 실라놀이 생성되지 않는 비수계인 DMF용액 중에서는 알콕시기가 무기재료나 유기재료 표면에 흡착되거나 수소결합 형성에 의해서 기능성 SiGel입자와 PU수지 및 안료 간에 복합체가 형성⁶⁾될 것으로 생각된다. 또한 Figure 5의 (5)에서 균일한 작은 입경임에도 불구하고 Figure 4의 (c)에서 보여지는 침강으로부터 기능성 SiGel/PU수지/안료로 형성된 복합체는 다공성의 기능성 SiGel 내부에 안료가 흡착, 결속되어 부가반응이 이루어지는 것으로 생각된다.

Figure 6은 PU수지/안료 DMF용액과 기능성 SiGel입자/PU수지/안료 DMF용액의 clarification(12~4.2mm)층의 시간의 경과에 따른 delta BS의 변화로부터 침강속도를 비교하여 나타낸 것이다.

Figure 4(c)의 시간의 경과에 따른 delta BS(t)값을 비교해 보면 기능성 SiGel입자/PU수지/안료 용액의 경우가 측정 후 8시간까지는 상대적으로 매우 안정하며 또한 PU수지/안료 용액보다 안정하여 느린 침강을 나타내어 상대적으로 안정하다는 것을 알 수 있었다.

이상의 결과로부터 복합체가 DMF 용액 중에서 전기적 인력으로 만들어진 PU/안료 복합체보다는 상대적으로 안정한 것을 알 수 있었다. 이러한 안료처리액의 상안정성은 스웨드에 대한 코팅의 공정 중이나 코팅면에 각 구성성분의 균일한 분포에 영향을 미침으로서 최

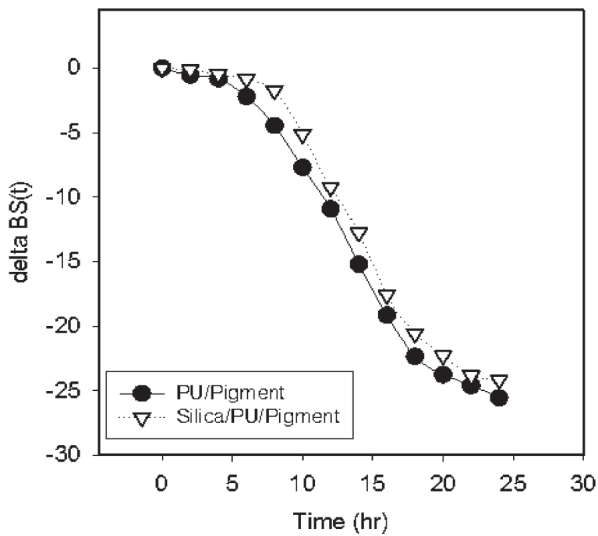


Figure 6. Sedimentation velocity of PU/Pigment and functional SiGel/PU/Pigment DMF solutions.

종 제품의 성능에도 효과적인 영향을 미칠 것으로 생각된다.

3.3 인조스웨이드 가공시료의 특성

Table 2는 기존의 방법으로 제조된 인조스웨이드의 표면색농도(K/S) 및 migration fastness(M), solvent wicking fastness(W)와 rubbing fastness(R)를 나타낸 것이다. Table에서 보면 migration fastness 1~2급, solvent wicking fastness 3급와 rubbing fastness 2급으로 낮은 견뢰도를 나타내었다.

인조스웨이드의 제조과정 중에 migration을 일으키는 공정을 찾기 위하여 backing fabric 제조 → dipping & coating → printing의 공정과정에 pigment를 한 공정에만 첨가하여 스웨이드를 제조하였다.

Table 3은 제조시료의 migration 견뢰도를 나타낸 것이다. Table에서 보면 dipping & coating과 printing 공정 중에 pigment를 첨가한 경우는 4~5급이었고 backing fabric 제조과정에 pigment를 첨가한 경

Table 2. Dyeing fastness of artificial suede according to addidas test method

Samples	Fastness			
	K/S	Migration	Wicking (Nylon/MD)	Rubbing (Canvas)
Control	14.08	1~2	3	2

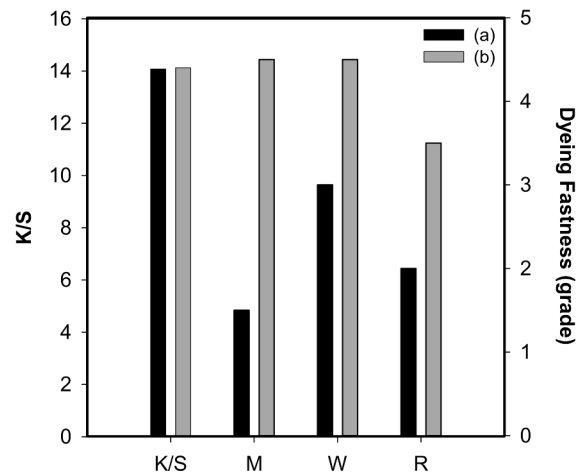


Figure 7. Dyeing fastness of artificial suede prepared with control(a) and functional SiGel(b). (Dyeing fastness: migration fastness(M), solvent wicking fastness(W) and rubbing fastness(R)).

우는 1~2급으로 낮은 견뢰도를 나타내었다.

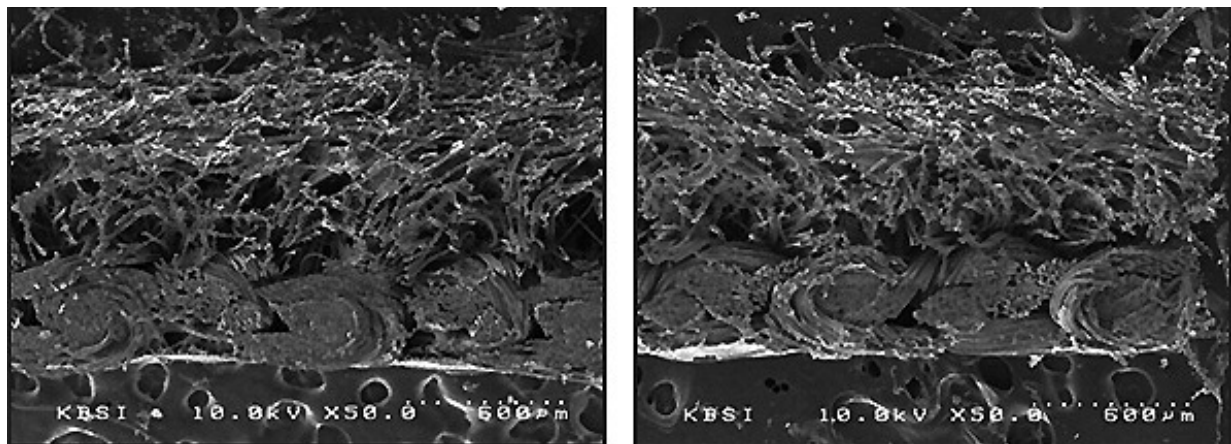
이 결과로부터 인조스웨이드에서 pigment의 migration은 dipping & coating → printing의 공정과정에 고온의 챔버에서 운동성을 지니게 된 backing fabric 표면의 안료가 migration 되는 것을 알 수 있었다. 이에 migration 되는 안료를 포집할 수 있는 기능제로서 다공성의 실리카(기능성 SiGel)를 도입하였다.

Figure 7은 backing fabric으로부터 migration되는 염료의 포집제로서 제조의 과정에 기능성 SiGel입자를 첨가시킨 것과 첨가시키지 않은 시료의 표면색농도 및 각종의 견뢰도를 측정된 결과를 나타낸 것이다.

염색시료의 표면색농도는 실리카 첨가의 유무에 따른 변화는 거의 볼 수 없었으며 염색견뢰도는 실리카를 첨가하지 않은 시료의 경우 migration fastness가 1~2급으로 낮게 나타났으나 실리카 첨가에 의해 4~5급으로 거의 이점이 일어나지 않음을 알 수 있었다. 게다가 solvent wicking fastness는 3급이었던 것이 4~5급으로 향상된 값을 나타내었으며 rubbing fast-

Table 3. Migration fastness of artificial suede prepared by adding pigment in only one process

Process of adding pigment	Backing fabric	Dipping & coating	Printing
Migration fastness (grade)	1~2	4~5	4~5



(a) Control

(b) Functional SiGel

Figure 8. SEM photographs of artificial suede prepared by control(a) and functional SiGel(b).

ness도 2급으로 낮은 값을 나타내던 것이 3~4급으로 실용가능한 정도의 값을 나타내었다. 제조된 기능성 SiGel을 실제 인조스웨드 제조공정에 적용한 결과 최종제품에서 약 15%의 migration fastness가 2급 이하로 나타나 크레임이 문제되었던 것이 기능성 SiGel 적용제품에서는 2급 이하의 migration fastness가 낮은 제품은 0.1% 이하로 거의 볼 수 없게 되었다.

Table 4은 인조스웨드 제조의 과정에 기능성 SiGel 입자를 첨가시킨 것과 첨가시키지 않은 시료의 역학특성치를 구하여 HV로 변화시켜 나타낸 것이다. Table에서 보면 KN-101-Winter에 의해 계산된 HV를 보면 Koshi와 Numeri의 차이는 거의 볼 수 없었으나 Fukurami는 기능성 SiGel입자를 첨가시킨 경우가 높은 값을 나타내어 실리카를 첨가한 경우가 부피감이 있고 부드러움을 알 수 있었다.

Figure 8은 control 및 기능성 SiGel 처리 인조스웨드의 단면 SEM사진을 나타낸 것이다. SEM사진에서 입모근쪽을 비교해보면 control의 경우 입모밀도가

불균일하고 상대적으로 낮다. 그러나 기능성 SiGel의 경우는 상대적으로 모우밀도가 높고 균일하며 얽힘이 적고 벌키하여 기모표면의 엉킴이 적고 기모가 균일하고 미세하게 해리되어 있음을 확인할 수 있다.

실리카와 무기재료인 안료와의 상호작용은 공유결합, 수소결합, 물리흡착, 가교구조, 흡착수의 제거 등 여러 가지 작용에 의한 메커니즘^{12,13}이 알려져 있다. 본 실험의 용제계에서는 수지에 의한 기모면에 코팅처리 후 수세의 과정에 물에 의해서 가수분해되어 실란올이 되고 부분적으로 축합하여 올리고머상태가 될 것으로 생각된다. 이 과정에 가까이 있는 안료가 다공성의 기능성 SiGel에 신속히 흡착되어 수소결합을 형성하고 이후 건조과정에 가열처리하면 안료표면의 히드록시기와 부분적으로 탈수축합하여 화학결합(Si-O-pigment)을 형성하는 것으로 생각된다.

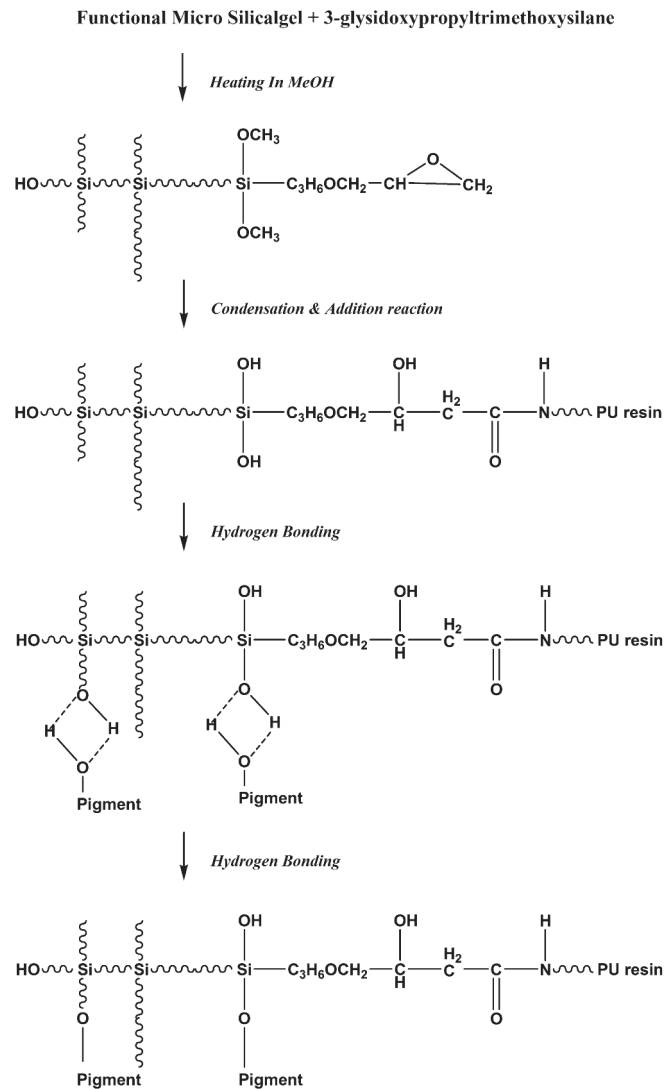
그러나 이 화학결합이 전부가 아니고 부분적으로는 수소결합도 남아 있기 때문에 열적 또는 기계적인 응력에도 유연하게 대응하는 것으로 생각된다. 또한 비교적 극성이 높은 열가소성인 PU수지와와의 상호작용은 에폭시의 개환에 의한 부가반응에 의한 것으로 생각되며 이 과정의 결합기구는 Scheme 1과 같을 것으로 생각된다.

Table 4. Hand value of artificial suede calculated with KN-101-Winter

Samples	Hand value		
	Koshi	Numeri	Fukurami
Control	8.07	0.15	4.01
Functional SiGel	8.14	0.90	5.55

4. 결 론

무기와 유기물질에 반응기인 에폭시기와 에톡시기를 갖는 기능성 SiGel입자를 제조하여 PET 트리코트를 기



Scheme 1. Schematic diagram of reaction among PU, functional SiGel and Pigment.

본 직물로 한 인조스웨드의 염색에 적용하여 그 염색특성을 조사하고, 염액의 상안정성과 처리과정에 입자크기의 변화를 조사한 결과 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

1. 졸-겔법으로 제조된 마이크로실리카겔의 합성을 확인하였으며 제조된 기능성 SiGel은 평균입경 (volume density)이 $0.77\mu\text{m}$ 이고 비표면적은 $380\text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.
2. 제조된 기능성 SiGel은 DMF 용액중에서 상의 변화 없이 안정하며 기능성 SiGel/PU수지/안료 혼합용액은 기능성 SiGel 미함유의 경우보다 상대적으로 안정하며 복합체의 입경 증가도 크지 않으며 입도분포도 균일함을 알 수 있었다.

3. 인조스웨드에서 pigment의 migration은 backing fabric 표면의 안료가 migration 된다는 것을 알 수 있었다.

4. 5wt% 기능성 SiGel 처리로 표면색농도의 변화는 거의 볼 수 없었으며 migration fastness 4~5급, solvent wicking fastness 4~5급, rubbing fastness 3~4급으로 실용가능한 정도의 값을 나타내었다. 또한 fukurami는 기능성 SiGel첨가로 높은 값을 나타내었으며 인조스웨드의 SEM사진을 보면 기능성 SiGel첨가로 모우밀도가 높고 균일하며 얇힘이 적고 벌키하여 기모표면의 영김이 적고 기모가 균일하고 미세하게 해리되어 있음을 확인 할 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었음.

References

1. M. Meiji, S. Sei, Japan Pat., 2003-268680(2003).
2. Y. Hisao, Y. Takeshi, N. Shinji, Japan Pat., 1993-272069(1993).
3. H. S. Moon, "Japan Chemical Fibers Monthly", Japan Chemical Fibers Association, Tokyo, pp.89-105, 1991.
4. K. Mitsuaki, T. Hiroyuki, H. Sumio, Japan Pat., 1998-331051(1998).
5. S. Ioan, G. Grigorescu, and A. Stanciu, Dynamic-mechanical and Differential Scanning Calorimetry Measurements on Crosslinked Poly(ester-siloxane)-urethanes, *Polymer*, **42**, 3633(2001).
6. S. Ioan, G. Grigorescu, and A. Stanciu, Poly(ester-siloxan)urethanes Compositional Parameters on Differential Scanning Calorimetry and Dynamic-mechanical Measurements, *European Polymer J.*, **38**, 2295(2002).
7. 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(2004).
8. S. J. Hinder, C. Lowe, J. T. Maxted, and J. F. Watts, Migration and Segregation Phenomena of a Silicone Additive in a Multilayer Organic Coating, *Progress in Organic Coatings*, **54**, 104(2005).
9. I. Yilgor and J. E. McGrath, 1,3-bis(γ -aminopropyl) tetramethyldisiloxane Modified Epoxy Resins: Curing and Characterization, *Advanced Polymer Science*, **86**, 1(1988).
10. F. Garbassi, M. Morra, and E. Occhiello, "Polymer Surface", John Wiley and Sons, New York, pp.84-97, 1994.
11. P. F. Bruins, "Silicone Technology", John Wiley and Sons, New York, pp.105-123, 1970.
12. K. Ishikawa, "Recent Development of Reactive Polymers", CMC, Tokyo, pp.186-198, 2000.
13. S. Ichinohe, "Research and Development of Polymer Additives", CMC, Tokyo, pp.125-139, 2002.
14. H. K. Shin, M. W. Huh, and N. S. Yoon, Fabrication of Silica-Containing Breathable Waterproof Polyurethane Dispersion Film, *Textile Coloration and Finishing*, **27**(2), 126(2015).
15. G. S. Cho, D. H. Lee, H. M. Lim, D. S. Kim, and S. H. Lee, Relationship between the Adsorption of Dye and the Surface Charge Density of Silica Sol, *Textile Coloration and Finishing*, **26**(4), 297(2014).
16. L. L. Hench and J. K. West, The Sol-gel Process, *Chem. Rev.*, **90**, 33(1990).
17. C. C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-Gel Science", Academic Company Press, London, pp.108-123, 1990.
18. C. C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-Gel Science", Academic Company Press, London, pp.100-112, 1990.