

# 실리카 입자를 활용한 친환경 인조스웨이드의 견뢰도 향상에 관한 연구

## Study on the Improvement of the Fastness of Dyeing for Environmentally Synthetic Suede Using Silica Particles

### \*Corresponding author

Dae Geun Kim  
(dgkim0119@dyetec.or.kr)

이혜미, 김아롱, 김대근\*

다이텍연구원 부산분원

**Hye Mi Lee, Ah Rong Kim and Dae Geun Kim\***

*Korea Dyeing and Finishing Technology Institute(DYETEC), Busan, Korea*

Received\_November 14, 2018

Revised\_December 07, 2018

Accepted\_December 12, 2018

### Textile Coloration and Finishing

TCF 30-4/2018-12/275-287

©2018 The Korean Society of  
Dyers and Finishers

**Abstract** In recent years, research on the development of eco-friendly synthetic suede based on water-dispersed polyurethane resin and non-fluorine water repellent has been conducted. Synthetic suede has a problem that the fastness to dyeing is greatly lowered after the water-repellent processing at a high temperature of 160°C because the polyester is dyed with a disperse dye. Therefore, in this study, silica was added to water-dispersed polyurethane resin to improve dye fastness. To distribute the PUD-SiO<sub>2</sub> mixture evenly in the water-dispersed polyurethane resin, sufficient stirring was done for a period of time. When the PUD-SiO<sub>2</sub> mixture(PUD 1-5%) is applied to the substrate, it is confirmed through SEM that the mixture is uniformly applied without particle condensation. The results showed that silica with a diameter of 4~12nm and BET of 200~380g/m<sup>2</sup> had the ability to improve dispersibility and fastness.

**Keywords** *environmentally synthetic suede, polyurethane dispersion, dip-coating, non-fluorinated water repellent, silica*

## 1. 서 론

유기용제를 기반으로 하는 인조스웨이드는 폴리우레탄의 제조 공정에서 사용되는 디메틸포름아미드(N,N-Dimethylformamide, DMF)와 같은 휘발성 유기용매<sup>1-4)</sup>와 불소계 발수제의 생체 독성 가능성이 제기되면서 인체 유해에 대한 위험성이 꾸준히 제기되고 있다<sup>5,6)</sup>. 따라서 물을 용매로 하여 유기용제를 대체할 수 있는 수분산형 폴리우레탄(water-dispersed polyurethane resin)과 비불소계 발수제(non-fluorinated water repellent)를 이용하는 친환경 인조스웨이드 요구가 증가하고 있는 실정이다<sup>7-9)</sup>.

비불소발수 인조스웨이드 제품의 경우, 발수력을 나타내는 water wicking성 구현을 위해서는 160°C 이

상 고온의 경화 공정이 필요한데 인조스웨이드는 폴리에스테르 트리코트 기모원단에 분산염료로 염색을 하므로 고온의 열이 가해질 시에는 승화성으로 인한 이염 견뢰도 저하가 문제 되고 있다<sup>10)</sup>. 이염견뢰도 저하 문제를 해결하기 위하여 양이온 개질 폴리에스테르 원사(Cationic dyeable polyester)로 염색된 원단을 사용하기도 하나, 일반 폴리에스테르 원단 대비 가격이 높고, 물성이 약하다는 단점이 있다.

하지만 일반 폴리에스테르 섬유를 활용한 트리코트 경편성물의 경우, 가공 공정 단계에서 견뢰도 특성을 향상시키는 것에 대한 공정연구가 일부 있기는 하나 세탁견뢰도, 마찰견뢰도, 땀견뢰도 등을 향상시키는 것이 목적으로 이염견뢰도 향상에 대한 연구는 전무하다.

한편, 실리카는 화학적으로 안정하고 강도, 흡착 등

의 물리화학적 특성이 우수하여 코팅제, 흡착 담체, 단열재, 잉크 및 도료, 접착제 등 다양한 용도로 널리 사용되는데 수분산 폴리우레탄(PUD) 용액 중에 분자가 물리적 혹은 화학적 결합력에 의해 물질을 흡착할 수 있는 흡착제에 특히 많이 이용되고 있다<sup>11-13)</sup>.

실리카의 물질 흡착력이 우수하다는 특성으로 인해 실리카와 염료흡착의 상관관계에 대한 연구가 진행된 사례는 많이 있으며, Krysztalkiewicz 등은 아민 계열 실란 커플링제를 사용하여 표면개질한 실리카에 유기염료 종류별 흡착특성을 관찰하기도 하였다. 하지만 염료 흡착 특성이 우수한 실리카를 섬유에 적용하여 견뢰도 등의 물성 향상을 목적으로 하는 연구는 미미한 실정이다<sup>14)</sup>.

따라서 본 연구에서는 친환경 인조 스웨이드의 함침 가공 공정에서 수분산 폴리우레탄(PUD) 수지에 실리카( $\text{SiO}_2$ )를 첨가하여 발수가공 시, 고온 건조 과정에서 문제가 되는 이염견뢰도를 향상시키고자 하였다.  $\text{SiO}_2$  종류에 따른 분산안정성과 표면 이미지 관찰을 통하여 PUD에 가장 적합한 입자를 확인하였고, 제조한 PUD- $\text{SiO}_2$  혼합액으로 가공한 후에도 water wicking성은 발현되면서 기계적 물성에도 변화가 없는 인조 스웨이드 제조에 대한 기초자료를 확보하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 시약 및 시료

#### 2.1.1 시약

실리카는 Table 1에 보는 바와 같이 EVONIC社의 분말(powder)상태로 된 입자(AE200/AE380/OK412, AEROSIL® fumed silica, EVONIC, Germany)를 사용하였다. PUD- $\text{SiO}_2$ 제조에 사용된 폴리머는 수분산 폴리우레탄(S2A3, VIX Corp., Korea)을 베이스로 하였다.

Table 1. Properties of silica( $\text{SiO}_2$ )

Product name	BET-surface area( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Average primary particle size
AE200	200±25	12nm
AE380	380±30	7nm
OK412	130	6.3 $\mu\text{m}$

Table 2. Specimen of PET tricot fabric

Material	Structure	Warp/Weft Thickness	
Polyester 100%	Tricot warp knitted fabric(3-bar)	75d/72f	1.0mm

#### 2.1.2 시료

본 연구에 사용된 시료는 인조스웨이드용 제조에 많이 쓰이는 Polyester 100%로 구성된 두께 1.0mm 트리코트 기모 원단을 기재로 하여 분산염료(Disperse Red F3BS, Dimacolor Industry Group Co., Ltd, China)로 염색 후, 사용하였다(Table 2).

전처리하는 2g/L의 정련제와 1.5g/L의 NaOH를 조제로 하고, 80℃에서 약 30분간 처리하였으며, 이때 욕비는 1:30으로 설정하였고, 수세 및 탈수 후에 70℃에서 30분간 건조하였다. 전처리한 시료를 분산제 농도 0.3%(o.w.f), 염료 농도 2%(o.w.f)로 하고, IR염색기(DL-6000Plus, Daelim Starlet, Korea) 염색 온도를 130℃의 조건으로 약 45분간 수행하였고, 탈수 후 70℃에서 60분간 환원세정을 실시하였다.

## 2.2 실험방법

### 2.2.1 PUD- $\text{SiO}_2$ 혼합액 제조

PUD- $\text{SiO}_2$ 의 혼합액 제조에 있어서 혼합액 조성은 수분산 폴리우레탄 수지와 증류수, 실리카로 하였고, 조성은 Table 3에 나타내었다.

배합의 순서는 Scheme 1에서 보는 바와 같이 증류수 50g을 기준으로 하여  $\text{SiO}_2$ 를 0.02~0.1g을 넣고 1시간동안 1차적으로 교반하여 실리카 파우더 입자가 물에 충분히 분산되도록 하였다. 액상으로 상변화가 된 실리카 용액에 다음으로 폴리우레탄 수지 20g을 투입하여 30분 동안 2차 교반을 통해 실리카가 폴리우레탄 수지에 골고루 분포되도록 하였다. 추가적으로 함침가공에 적합한 점도 부여를 위하여 물 50g을 추가적으로 투입하고 30분간 3차 교반을 진행하였다. 이때, 교반기는 homogenizer(RW20 digital, IKA, Germany)을 이용하여 100rpm 조건에서 수행하였다.

### 2.2.2 인조스웨이드 가공

상기에서 제조한 PUD- $\text{SiO}_2$  혼합액을 폴리에스테르 트리코트 기모원단에 pad-dry 법으로 처리하였다.

**Table 3.** Specimen of PET tricot fabric

	SiO <sub>2</sub> (g)	PUD(g)	H <sub>2</sub> O(g)
AE200	0.02(1wt% of PUD)	20	100
	0.04(2wt% of PUD)	20	100
	0.06(3wt% of PUD)	20	100
	0.08(4wt% of PUD)	20	100
	0.10(5wt% of PUD)	20	100
AE380	0.02(1wt% of PUD)	20	100
	0.04(2wt% of PUD)	20	100
	0.06(3wt% of PUD)	20	100
	0.08(4wt% of PUD)	20	100
	0.10(5wt% of PUD)	20	100
OK412	0.02(1wt% of PUD)	20	100
	0.04(2wt% of PUD)	20	100
	0.06(3wt% of PUD)	20	100
	0.08(4wt% of PUD)	20	100
	0.10(5wt% of PUD)	20	100

패딩은 padder(DCTH-A100DU, Daelim Starlet, Korea)로 속도 20rpm, 압력 0.4MPa 조건하에서 wet pick-up율은 70~75%로 조절하였고, 건조는 mini-tenter(DL-2015, Daelim Starlet, Korea)로 110℃에서 5분간 실시하였다.

**2.2.3 PUD-SiO<sub>2</sub> 분산안정성 평가**

SiO<sub>2</sub> 종류별, PUD-SiO<sub>2</sub> 농도별에 따른 혼합액의 분산안정성을 확인하기 위하여 분산안정성 분석기(Turbiscan Tower, Formulaction, France)를 이용하여 시간경과(24h)에 따라 분산된 입자가 침전 혹은 부유 등 용매에 분산된 정도 및 분산액의 탁도 변화를 측정하였다.

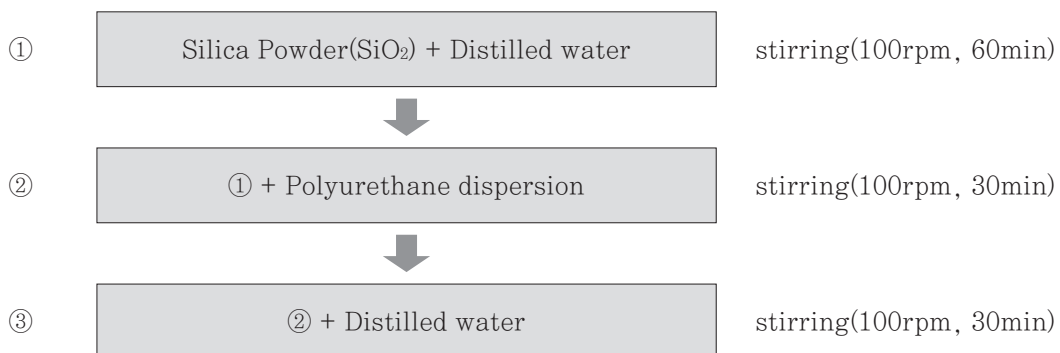
를 측정하였다.

**2.2.4 PUD-SiO<sub>2</sub> FT-IR 분석**

수분산 폴리우레탄(PUD)과 수분산 폴리우레탄에 SiO<sub>2</sub>가 첨가된 혼합액의 구조를 비교 확인하기 위해서 FT-IR spectrometer(Nicolet6700, Thermo Scientific, USA)를 이용하여 PUD-SiO<sub>2</sub> 혼합액의 형성 유무를 측정하였다.

**2.2.5 PUD-SiO<sub>2</sub> 적용 인조스웨이드의 표면분석**

SiO<sub>2</sub> 종류별, PUD-SiO<sub>2</sub> 농도별에 따라 가공된 인조스웨이드를 FE-SEM(Field Emission Scanning



**Scheme 1.** Stirring conditions of preparing stock solution.

Electron Microscope, Jeol, Japan)을 이용하여 인조스웨이드의 표면을 400배로 확대하여 모폴로지를 관찰하였다.

### 2.2.6 PUD-SiO<sub>2</sub> 적용 인조스웨이드의 기계적 물성 평가

SiO<sub>2</sub> 종류별, PUD-SiO<sub>2</sub> 농도별에 따라 가공된 인조스웨이드의 기계적 물성 변화를 확인하기 위해 인장강도 및 인열강도를 측정하였다. 이때, 만능재료시험기(LLOYD, LLOYD LRX, USA)을 이용하여 기계적 물성을 평가하였다.

### 2.2.7 비불소발수 인조스웨이드의 가공 및 견뢰도 특성 분석

비불소발수 인조스웨이드의 구현을 위하여 PUD-SiO<sub>2</sub> 가공이 된 시료에 비불소발수제(K18I-351, Nicca Korea, Korea)를 pad-dry 법으로 가공 처리하였다. 패딩 조건은 위의 PUD-SiO<sub>2</sub> 가공 조건과 동일하며, 발수제의 경화를 위해서 건조는 160℃에서 1분간 실시하였다.

고온 건조를 거친 PFCs-Free 인조스웨이드의 견뢰도 특성 분석을 위해서 PVC 필름에 시료를 놓고, 온도 50±2℃에서 16시간동안 무게 4.5kg 추를 올려 Migration Fastness(이염견뢰도)를 측정하였다. 견뢰도 판별은 측색기(Datacolor 800, datacolor, USA)을 사용하여 Gray Scale for Color Change로 평가하였다.

### 2.2.8 비불소발수 인조스웨이드의 water-wicking 특성 분석

Bally Penetrometer 테스트를 거친 시편을 증류수 1,000ml에 염료 파우더 1.5g을 혼합용액이 들어있는 욕조에 높이 10mm로 2시간동안 침지하여 시편을 꺼낸 후, 염액이 확산된 최대 높이 값을 읽어 water-wicking 특성을 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 혼합액 분석

#### 3.1.1 SiO<sub>2</sub> 종류에 따른 PUD-SiO<sub>2</sub> 혼합액 분산 안정성 분석

친수성 다공성 실리카 파우더 종류에 따른 PUD-SiO<sub>2</sub> 혼합액에 대한 분산안정성 특성을 평가하기 위해

세 종류의 다공성 실리카 파우더 AE200, AE380 및 OK412를 수분산폴리우레탄 대비 첨가량을 1wt%, 2wt%, 3wt%, 4wt%, 5wt%로 달리하여 혼합액을 제조한 후 이를 일정 시간동안 방치하여 시간 경과에 따라 분산된 SiO<sub>2</sub> 입자가 침전 혹은 부유 등 용매에 분산된 정도 및 분산액의 탁도 변화를 관찰하여 데이터화하였다. 분산 입자 크기변화는 입자의 응집(coalescence)이 발생할 수 있고, 분산상의 이동에는 침적(sedimentation)과 크리밍(creaming) 현상이 있으며, 이들 변화는 분산상과 연속상의 점도, 친수성과 소수성 및 상호작용력, 밀도차에 따라 입자의 크기 변화에 수반된 상의 이동이 일어날 수 있다. 따라서 물을 용매로 하는 수분산 폴리우레탄내에 분산되어 있는 SiO<sub>2</sub>의 분산안정성 결과로부터 입자간의 상호작용력 및 가공공정에서 균일한 정도 혹은 흡착 형태 등을 유추할 수 있다.

Figure 1, Figure 2, Figure 3에서는 각각의 농도별로 제조된 PUD-SiO<sub>2</sub> 혼합액을 24시간동안 방치하여 시간 경과에 따른 측정 셀의 하층부에서 상층부까지 ΔBS의 변화를 나타낸 그래프이다. 평균입자간의 거리가 멀어지면 ΔBS가 감소하는데, 전체적으로 세가지 시료 모두 중간층에서는 상의 분산이 안정적으로 나타났고, 상층부에서는 ΔBS가 증가하는 형태이다. 이는 수분산 폴리우레탄 수지가 H<sub>2</sub>O보다 밀도가 낮아 입자가 부유하여 creaming 됨에 따라 상대적으로 농도가 증가했기 때문인 것으로 사료된다.

Figure 1은 혼합액이 전체적으로 최상층부는 ΔBS가 증가하고, 최하층부는 감소하는 형태를 보여준다. 수분산 폴리우레탄 수지 입자는 상층부로 부유되었으나, 농도증가에 따른 전체 상의 변화 폭은 미미하므로 세가지 시료 중 분산안정성이 가장 우수하다.

Figure 2는 혼합액이 전체적으로 최상층부와 최하층부의 ΔBS가 모두 증가하는 형태로 상층부의 증가는 수분산 폴리우레탄 수지 입자가 부유한 것으로, 하층부에서는 농도 증가에 따라 SiO<sub>2</sub> 침전이 발생해 Sedimentation의 형태를 보이는 것으로 예상된다.

Figure 3의 혼합액에서는 최상층부가 ΔBS가 증가하고, 최하층부는 감소하는 형태로 Figure 1의 PUD-SiO<sub>2</sub>(AE 200)혼합액과 유사한 거동을 나타내고 있다. 하지만 PUD-SiO<sub>2</sub>(AE 200)혼합액에 비하여 농도가 증가함에 따라 최하층부 ΔBS의 X축(높이) 폭이 더 커

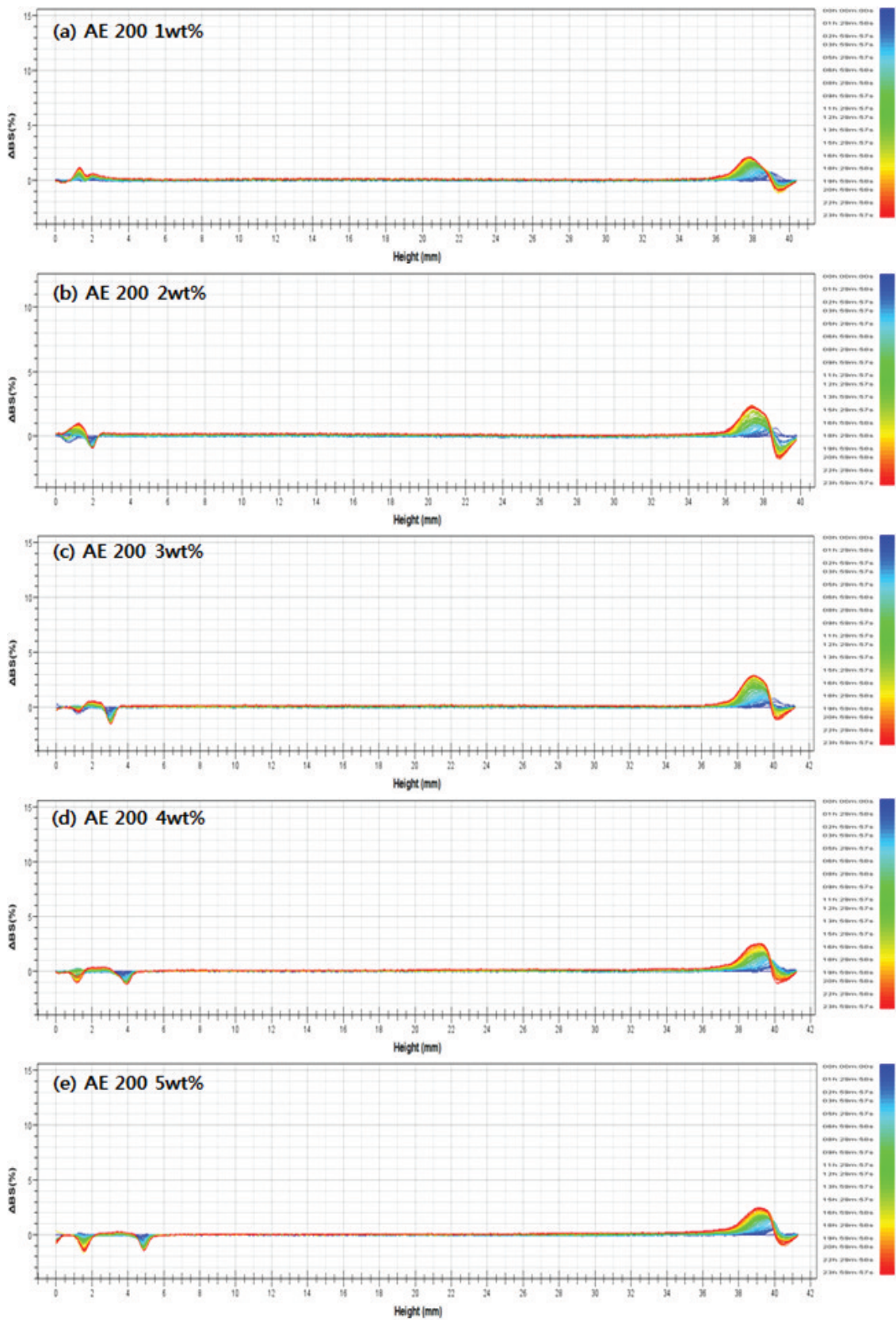


Figure 1. Variance stability( $\Delta$ BS) graph on concentration of PUD-SiO<sub>2</sub>(AE 200) 1~5%.

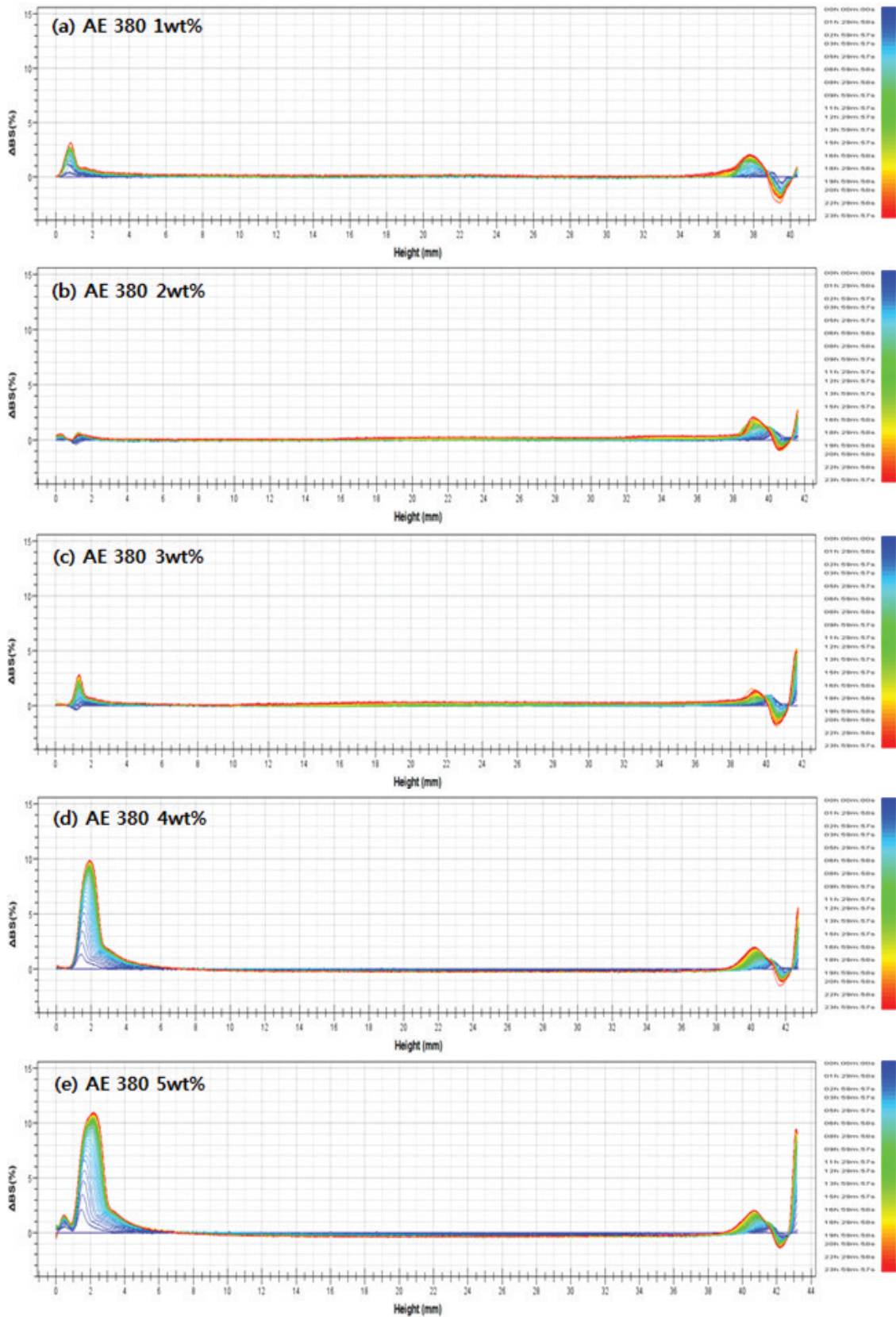


Figure 2. Variance stability( $\Delta$ BS) graph on concentration of PUD-SiO<sub>2</sub>(AE 380) 1~5%.

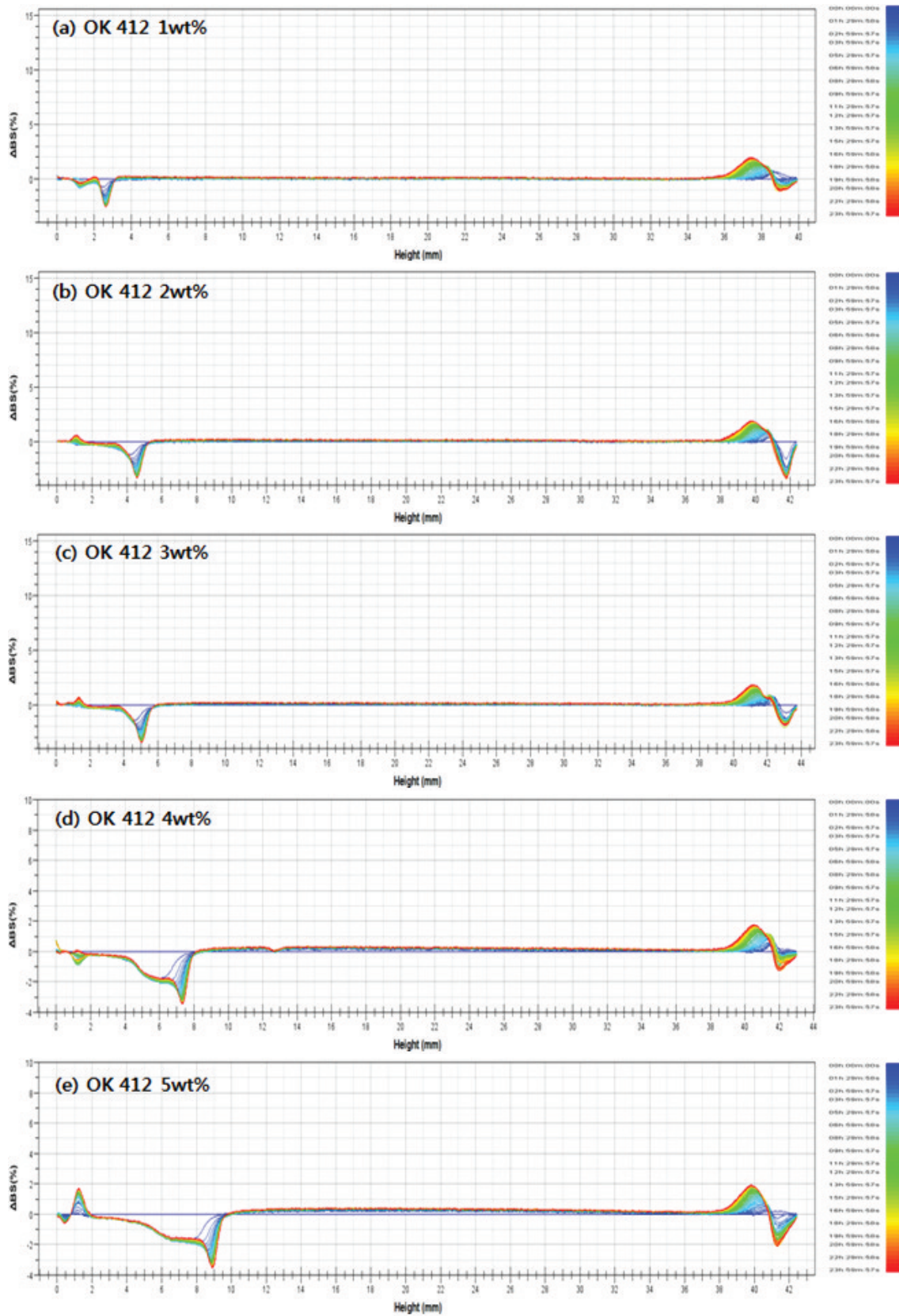
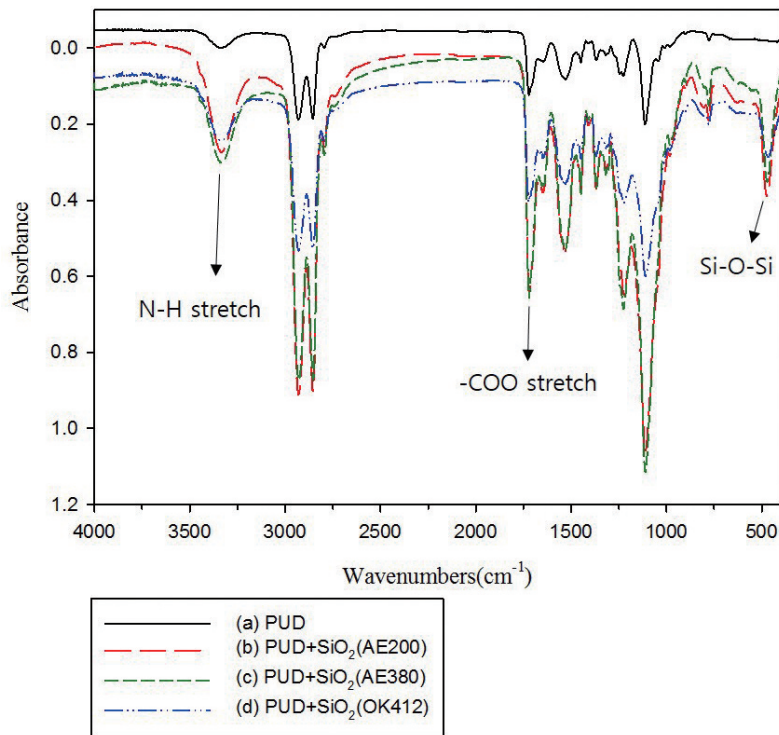


Figure 3. Variance stability( $\Delta BS$ ) graph on concentration of PUD-SiO<sub>2</sub>(OK 412) 1~5%.



**Figure 4.** FT-IR spectra of PUD-SiO<sub>2</sub>; (a) PUD, (b) PUD+SiO<sub>2</sub>(AE200), (c) PUD+SiO<sub>2</sub>(AE380), (d) PUD+SiO<sub>2</sub>(OK412).

지는 경향을 보이는데, 이는 용액 내 입자가 상층부로 부유함을 의미한다.

세가지 타입의 PUD-SiO<sub>2</sub> 혼합액의 분산안정성을 측정된 결과, PUD-SiO<sub>2</sub>(AE 200)혼합액이 농도가 증가함에 따라 분산안정성의 변화 폭이 거의 없고 가장 안정한 시료인 것으로 확인되었다.

### 3.1.2 SiO<sub>2</sub> 종류에 따른 PUD-SiO<sub>2</sub> 혼합액 FT-IR 분석

친수성 다공성 실리카 파우더 종류에 따른 PUD-SiO<sub>2</sub> 혼합액에 사용된 수분산 폴리우레탄의 구조와 비교하여 최종적으로 제조한 혼합액의 구조를 확인하기 위해 FT-IR 스펙트럼 분석을 하였으며, 그 결과를 Figure 4에 나타냈다.

3300~3500cm<sup>-1</sup> 영역 부근에서 폴리우레탄의 특성 피크인 신축진동에 의한 피크 N-H stretch peak를 확인하였고, 약 1700cm<sup>-1</sup> 부근에서 -COO peak가 나타난 것으로 보아 Figure 4(a)는 폴리우레탄임을 확인할 수 있었다. 그리고 Figure 4 (a), (b), (c)의 세 그래프에서는 모두 기존의 폴리우레탄구조에는 없었던 약 470cm<sup>-1</sup> 부근에서 Si-O-Si peak가 확인되었으며, 이는 폴리우레탄과 SiO<sub>2</sub>가 반응하여 PUD-SiO<sub>2</sub>

복합물이 생성된 것을 확인 할 수 있었다.

## 3.2 PUD-SiO<sub>2</sub>가공 스웨이드 제품 분석

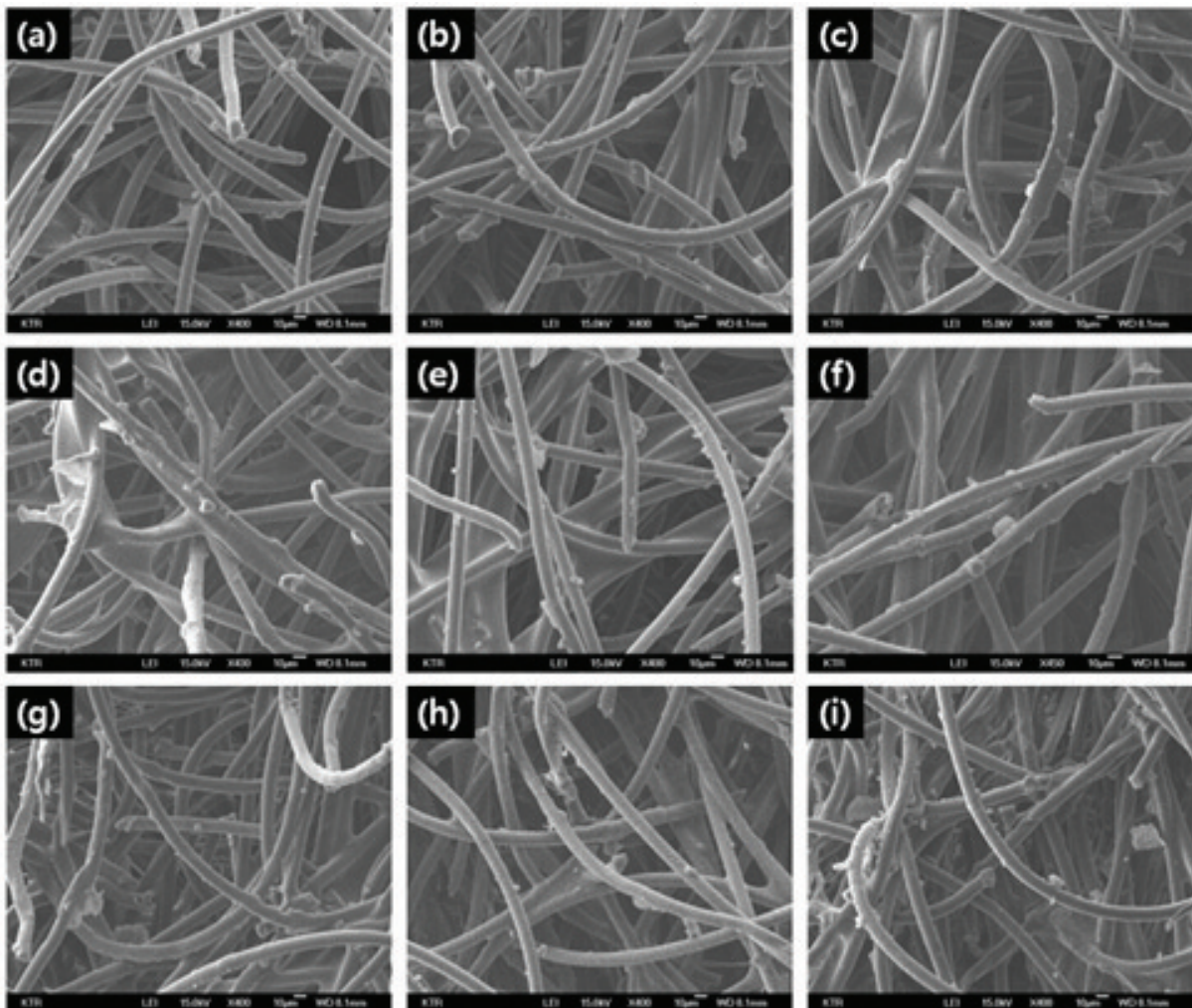
### 3.2.1 표면 SEM 분석

다공성 실리카 파우더의 종류를 달리하여 PUD-SiO<sub>2</sub>로 가공한 인조스웨이드 제품 sheet상에 함침되어 있는 PUD 매트릭스내의 분산된 SiO<sub>2</sub>의 표면 모폴로지 형상을 확인하기 위해 FE-SEM으로 관찰하였는데, 그 결과를 Figure 5에 나타냈다.

Figure 5에서 PUD-SiO<sub>2</sub> 혼합액으로 함침된 스웨이드 표면은 PUD매트릭스 내에 종류별 SiO<sub>2</sub> 입자가 분산 및 도포되어 있는 것을 관찰 할 수 있었다.

Figure 5 (a), (b), (d), (e)의 경우 1, 3% 농도에서 SiO<sub>2</sub>입자가 PUD내 고루 분산되어 섬유 표면상 균일하게 도포되어 있는 것을 확인할 수 있었고, Figure 5 (c), (f) 5%에서는 일부 불안정하게 분산되어 뭉쳐진 입자가 섬유 표면상에 도포되어 있으나, Figure 5 (g), (h), (i)에 비해 비교적 균일하게 도포되어 있음을 확인할 수 있었다. OK 412 SiO<sub>2</sub>의 경우 첨가량 1%에서부터 입자가 섬유 표면상 고루 도포되어 있지 않고 섬유 부분적으로 뭉쳐있는 것을 확인 할 수 있었는데, 이는





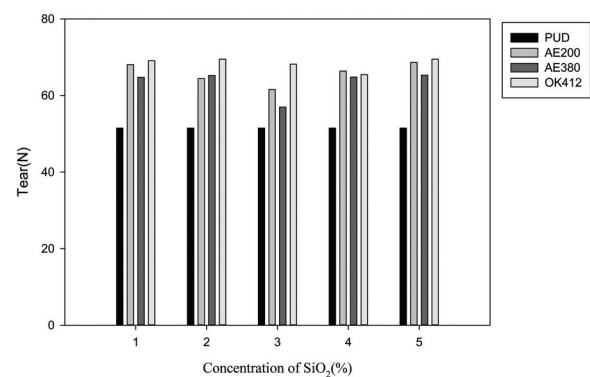
**Figure 5.** SEM image of impregnated PET synthetic suede by PUD-SiO<sub>2</sub> concentration; (a) 1% AE200, (b) 3% AE200, (c) 5% AE200, (d) 1% AE380, (e) 3% AE380, (f) 5% AE380, (g) 1% OK412, (h) 3% OK412, (i) 5% OK412.

낮은 비표면적과 입자 크기가 비교적 크기 때문에 PUD 혼합액에서 고루 분산되지 않고 섬유상에 도포되어 뭉침 현상이 확인된 것으로 생각된다. 이러한 뭉침 현상은 이전 분산안정성 분석 결과에서 농도가 증가함에 따라 용액 내 입자가 상층부로 부유하여 PUD내에서 입자의 분산성이 불안정하다는 결과와 연계할 수 있었다.

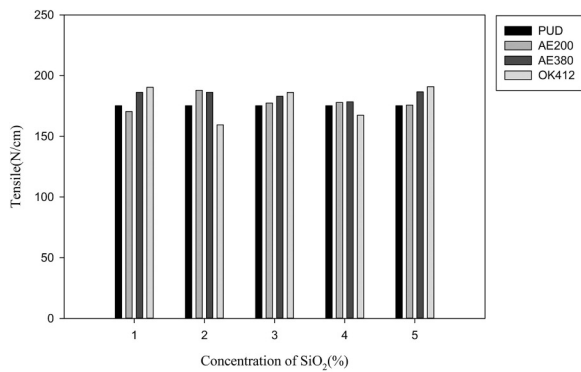
### 3.2.2 기계적 물성 분석

Yang 등<sup>15)</sup>은 수분산 폴리우레탄에 colloidal silica를 첨가함에 의해 열적안정성과 기계적 물성이 향상된다고 보고하였다. 또한 Lai와 Liu<sup>16)</sup>는 폴리우레탄 엘라스토머에 polysilicic acid를 첨가함에 의해 얻어진 PU/silica hybrid가 우수한 기계적 물성을 보이는 것을 밝혀낸 바 있다. 따라서 우리는 수분산 폴리우레탄

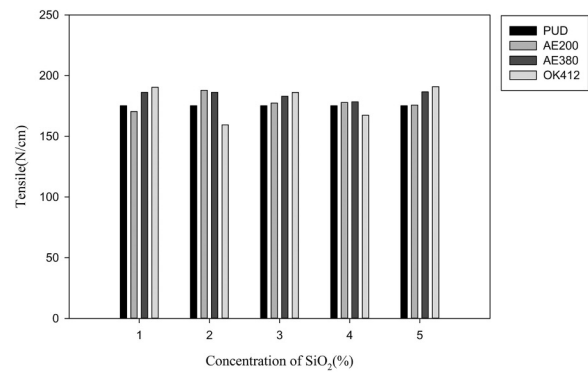
수지에 미세 다공 실리카 파우더를 첨가하여 제조한 PUD-SiO<sub>2</sub> 혼합액으로 가공한 스웨이드의 기계적 물성 변화를 알아보기 위해, PUD-SiO<sub>2</sub>가공 제품의 인



**Figure 6.** Effect of SiO<sub>2</sub> contents on the tear strength.



**Figure 7.** Effect of SiO<sub>2</sub> contents on the tensile strength.



**Figure 8.** Effect of SiO<sub>2</sub> contents on the elongation.

열강도, 인장강도, 신도 등 물리적 특성변화를 확인하였다.

인열강도의 경우 찢어짐에 대한 저항으로 일반적으로 밀도가 증가할수록 인열강도는 증가하는데, Figure 6에서 일반 PUD가공 제품보다 PUD-SiO<sub>2</sub>가공 제품에서 인열강도가 전반적으로 약 20~35%정도 증가하였고, 이는 미세다공실리카(SiO<sub>2</sub>)가 스웨이드 기모 사이로 충전됨에 따라 밀도 증가에 기인하여 기존제품 대비 높은 인열강도 값으로 측정됨을 확인하였다.

Figure 7, Figure 8의 인장강도와 신도는 그래프에

서도 PUD가공 제품보다 미세다공실리카를 첨가한 원단에서의 값이 비교적 증가하였으며, AE200과 AE380으로 함침한 제품의 경우 안정적인 물성을 보이나 OK412의 경우는 농도에 따라 불균일한 결과를 보여준다. 이는 다른 미세다공실리카 보다 낮은 기계적 물성에 영향을 미치는 입자 분산특성 또는 입자크기, 낮은 비표면적 특성 때문으로 유추할 수 있다.

기계적 물성 측정 결과 미세다공실리카 첨가한 제품에서 인장강도나 신도의 경우는 기존 PUD제품보다 약간 증가하였으나 강도 값의 차이는 미미하였고, 인열강

**Table 4.** Colorimetric result of fastness by each type and concentration of SiO<sub>2</sub>

Sample	SiO <sub>2</sub> (%)	CIE L*a*b*			CMC DE	Gray scale for color change
		L*	a*	b*		
Standard	0	88.82	-1.01	1.09	4.20	1.90
AE200	1	94.38	0.49	2.90	1.96	3.94
	2	93.99	1.28	3.19	2.89	3.47
	3	94.38	0.58	3.60	1.95	3.95
	4	93.96	1.53	3.11	3.22	3.80
	5	94.11	0.27	2.59	1.88	3.86
AE380	1	93.64	1.87	3.48	3.62	3.61
	2	94.20	0.74	2.95	2.25	3.78
	3	94.39	0.61	3.31	1.99	3.94
	4	92.95	3.38	2.37	5.77	3.30
	5	94.30	0.52	3.70	1.89	3.95
OK412	1	93.70	1.63	3.12	3.36	3.20
	2	94.15	0.84	3.61	2.30	3.75
	3	94.51	0.13	3.68	1.40	4.20
	4	93.68	1.72	3.44	3.44	3.17
	5	94.01	0.79	3.33	2.25	3.72

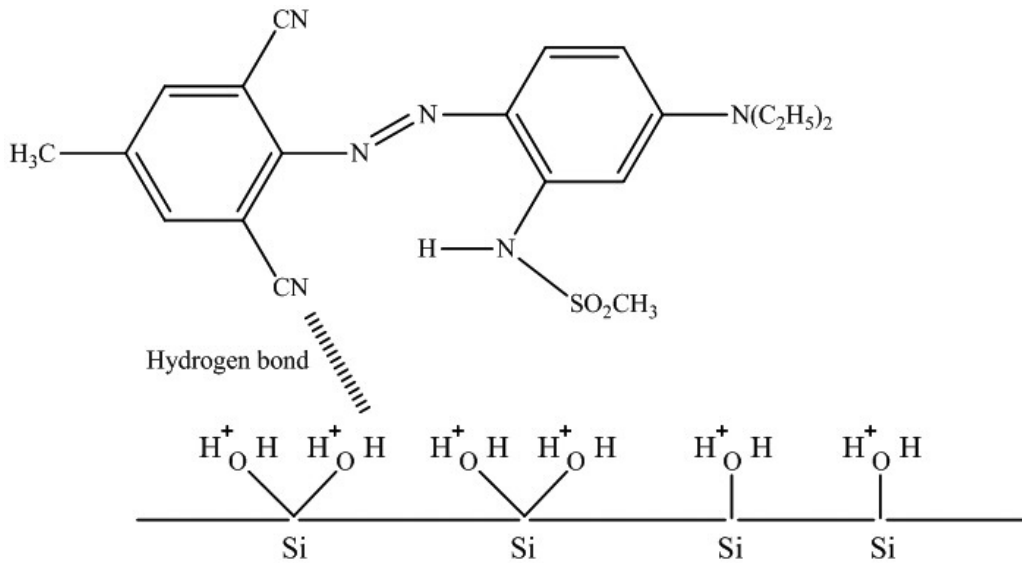


Figure 9. Schematic drawing on the adsorption of dyeing over the surface of PUD-SiO<sub>2</sub>.

도는 PUD가공 제품에 비해 강도가 크게 증가하였으나 미세다공실리카 입자의 종류나 농도에 따라서 강도의 차이는 크게 없음을 확인하였다.

### 3.2.3 이염견뢰도 분석

종류별 PUD-SiO<sub>2</sub> 혼합액으로 함침 후 비불소발수제로 가공한 PET 트리코트 기모원단 제품의 이염견뢰도 확인을 위해 ISO 105-X10:1993 규격에 준하여 측정된 제품의 이염견뢰도 결과를 Table 4과 Figure 9에서 보여주고 있다. 일반적으로 발수 스웨이드 제품의 경우, 기모 사이사이에 발수기가 형성되어야 하는데 이를 위해 160℃ 이상의 경화 공정을 거치게 되고, 최종 제품의 이염견뢰도가 저하되는 문제점이 발생한다.

따라서 승화성이 높은 분산염료가 고온의 가공 공정을 거친 후에도 흡착할 수 있는 표면을 제공하는 물질을 첨가하여 급격히 저하되는 이염견뢰도를 향상하고자 표면전하 특성에 의한 염료 흡착 특성이 우수한 초다공성 구조를 가지고 있는 실리카를 첨가하여 가공한 제품의 이염견뢰도 테스트 결과를 확인하였다. 이염견뢰도 측정 결과 일반 PUD 가공 제품보다 전체적으로 약 2급 상향되었음을 확인할 수 있었다. 이는 분산염료 입자가 상대적으로 비표면적이 큰 친수성 다공성 실리카와 흡착하여 PUD-SiO<sub>2</sub>와 분산염료 간 상호 인력에 의한 계면 결합력이 발생된 것으로 유추할 수 있다.

Figure 9는 수분산폴리우레탄 수지에 실리카를 첨

가한 PUD-SiO<sub>2</sub> 표면에 노출되어 있는 Si-OH기와 염료가 결합되는 메커니즘을 도식화한 것으로 PUD-SiO<sub>2</sub>의 수소가 염료 말단에 있는 전기음성도가 큰 질소와 수소결합(Hydrogen bonding)을 하는 형태이다. 즉, PUD-SiO<sub>2</sub>가 염료와 결합하면 분자량이 더 커지게 되고, 염료와 흡착력이 더 우수해지기 때문에 염료 입자가 승화되지 못하도록 방해(barrier)하는 역할을 하게 된다. 만약 실리카가 첨가되지 않는다면 수분산 폴리우레탄 수지의 -NCO기가 염료 내 산소, 수소와 결합을 하지만 염료 입자에 비해 분자량이 적기 때문에 승화성이 더 높아지게 된다. 따라서 PUD-SiO<sub>2</sub>와 분산염료 간 흡착력과 분자량 증가로 인해 이염 견뢰도가 높게 나타난 것으로 보인다.

### 3.2.4 발수성능 분석

Table 5은 PUD-SiO<sub>2</sub>로 가공한 PET 트리코트 기모원단 제품의 wicking 발수성능을 확인하기 위해 adidas GE-56 규격에 준하여 측정된 제품의 wicking test 결과이다. 발수성능의 경우, 일반 PUD가공 제품은 1/3.5mm로 나타났으나, PUD-SiO<sub>2</sub> 가공한 제품의 경우 가장 우수하게는 0/0mm로 발수성능이 향상되었음을 확인하였다.

AE200과 AE380 다공성 실리카로 가공한 제품 같은 경우, 발수성능이 특히 우수하게 나타났는데 이는 PUD함침 가공 시 비표면적이 큰 나노 크기의 미세다

**Table 5.** Water repellency by each type and concentration of SiO<sub>2</sub>

Sample	SiO <sub>2</sub> (%)	Height(mm)	
		A	B
Standard	0	3.5	1
	1	1.5	0.5
	2	0	0.5
	3	0	0
	4	0	0
AE200	5	1.5	1
	1	1.5	0
	2	1.5	1
	3	0	0
	4	0	0
AE380	5	0	0.5
	1	0.5	0
	2	0.5	2
	3	3.5	0
	4	2	1
OK412	5	0.5	1

공성실리카 입자가 섬유 표면에 고착되어 구형의 돌기를 형성시켰고, 이후 발수제 가공 시 섬유 표면에 형성된 미세 구형의 돌기사이로 발수제가 균일하게 도막을 형성하였기 때문에 발수성능이 향상된 것으로 판단된다. 반면, OK412 다공성 실리카 처리 제품 같은 경우는 AE200 및 AE380제품보다 발수성능이 낮게 나타났는데, 이는 두 제품에 비해 실리카 입자크기가 크고 비표면적도 상대적으로 작기 때문에 기모사이에 불균일한 도포로 인해 발수제가 섬유 표면에서 불균일하게 코팅되어 발수성능이 낮게 나타난 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 승화성이 높은 분산염료가 고온의 가공 공정을 거친 후에도 흡착할 수 있는 표면을 제공하는 물질을 첨가하여 급격히 저하되는 이염건뢰도를 향상하고자 알루미나, 마이카, 아나타제, 페라이트 등 다양한 흡착제 중, 실리카(SiO<sub>2</sub>)가 초다공성 구조를 가지고 있고, 표면전하 특성에 의한 염료 흡착 특성이 우수하다는 연구를 기반으로 PET 인조 스웨이드로의 적용을 위한 세가지 타입의 PUD-SiO<sub>2</sub>혼합액과 혼합액 함침 제품 특성을 연구하였다. 수분산 폴리우레탄 수지

내 다공성실리카 파우더 입자가 균일하게 분산된 혼합액은 단계적으로 일정 시간동안 충분한 교반을 통해 PUD-SiO<sub>2</sub>혼합액을 제조할 수 있었다. 이렇게 제조된 세가지 타입의 PUD-SiO<sub>2</sub>혼합액의 분산안정성을 평가한 결과, PUD-SiO<sub>2</sub>(AE 200)혼합액이 농도가 증가함에 따라 분산안정성의 변화 폭이 거의 없고 가장 안정한 시료인 것으로 확인하였다.

FT-IR 결과에서도 약 470cm<sup>-1</sup> 부근에서 Si-O-Si peak가 확인되었으며, 이는 폴리우레탄과 SiO<sub>2</sub>가 반응하여 PUD-SiO<sub>2</sub> 복합물이 생성된 것을 확인 할 수 있었다. PUD-SiO<sub>2</sub>혼합액 적용 인조스웨이드의 표면 분석을 통해서도 5%이하의 PUD-SiO<sub>2</sub>(AE 200, AE380)혼합액을 적용한 시편에서 섬유상 뭉침 없이 균일하게 도포된 것을 확인하였다. 또한 기계적 물성 평가에서는 미세다공실리카가 스웨이드 기모 사이로 충전됨에 따라 밀도 증가에 기인하여 기존제품 대비 높은 인열강도 값으로 측정됨을 확인하였지만 타입별 다공성 실리카의 첨가 조건에 따른 시료의 인장 강도 및 신도의 물성에는 크게 영향 받지 않는 것으로 사료된다. 마지막으로 PUD-SiO<sub>2</sub> 혼합액 함침 후 비불소발수제 가공 인조스웨이드 제품의 이염건뢰도와 발수성능 평가 결과, PUD-SiO<sub>2</sub> 혼합액을 적용한 시편 모두

에서 물성이 크게 향상되었다.

결과적으로, 전체적인 물성을 확인한 결과 다공성 실리카의 세가지 타입 중 평균 입자 사이즈가 12nm, 표면적이 200g/m<sup>2</sup> 인 실리카를 적용한 스웨이드 제품의 견뢰도 특성이 가장 우수한 것으로 사료된다.

## 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 경제협력권산업육성사업(R0006244)의 지원으로 수행되었습니다.

## References

1. D. Dieterich, Aqueous Emulsions, Dispersions and Solution of Polyurethanes; Synthesis and Properties, *Progress in Organic Coatings*, **9**(3), 281(1981).
2. C. Hepburn, "Polyurethane Elastomer", 2nd Ed., Elsevier, London, p.17, 1982.
3. S. L. Cooper and A. V. Tobosky, Properties of Linear Elastomer Polyurethane, *J. of Applied Polymer Science*, **10**(12), 1837(1966).
4. J. S. Yoo and H. J. Chun, Application of Polyurethane Adhesives, *Polymer Science Technology*, **10**(5), 578(1999).
5. E. K. Choe, J. S. Ra, Y. D. Cho, K. B. Song, S. Y. Lee, and G. S. Seok, Chemical Structural Approach to Understand Global Prohibited on Perfluorinated Compounds and their Uses, *Textile Coloration and Finishing*, **23**(3), 134(2016).
6. M. M. Schultz, D. F. Barofsky, and J. A. Field, Fluorinated Alkyl Surfactants, *Environmental Engineering Science*, **20**(5), 487(2004).
7. J. S. Yoo and H. J. Chun, Application of Polyurethane Adhesives, *Polym. Sci. Technol.*, **10**(5), 578(1999).
8. D. Dieterich, Aqueous Emulsions, Dispersions and Solution of Polyurethanes; Synthesis and Properties I, *Angew. Makromol. Chem.*, **98**, 281(1981).
9. S. L. Cooper and A. V. Tobosky, Properties of Linear Elastomer Polyurethane, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 1837(1966).
10. S. Yabushita and Y. Yamamoto, A Study of the Wet-fastness of Disperse Dyes, *Dyeing Ind. Jpn.*, **41**, 5187(1997).
11. T. Kashiwagi, J. W. Gilman, K. M. Butler, R. H. Harris, J. R. Shields, and A. Asano, Flame Retardant Mechanism of Silica Fe/silica, *Fire Mater*, **24**, 277(2000).
12. Y. M. Ahn, J. Y. Yoon, C. W. Baek, and Y. K. Kim, Chemical Mechanical Polishing by Colloidal Silica-based Slurry for Micro-scratch Reduction, *Wear*, **257**, 785(2004).
13. H. Barthel, M. Dreyer, T. G. Gaudig, V. Litvinov, and E. Nikitina, Fumed Silica-rheological Additive for Adhesives, Resins and Paints, *Macromol. Symp.*, **187**, 573(2002).
14. A. Krysztafkiewicz, S. Binkowski, and T. Jesionowski, Absorption of Dyes on a Silica Surface, *Applied Surface Science*, **199**(1), 31(2002).
15. C. H. Yang, F. J. Liu, Y. P. Liu, and W. T. Liao, Hybrids of Colloidal Silica and Waterborne Polyurethane, *J. Colloid Interface Sci.*, **302**, 123(2006).
16. S. M. Lai and S. D. Liu, Properties and Preparation of Thermoplastic Polyurethane/Silica Hybrids Using a Modified Sol-Gel Process, *Polym. Eng. Sci.*, **47**(2), 77(2007).

## Authors

- 이혜미    다이텍연구원 부산분원 전임연구원  
 김아롱    다이텍연구원 부산분원 연구원  
 김대근    다이텍연구원 부산분원 단장