

폴리카보네이트 성분을 포함하는 수분산 폴리우레탄의 제조와 인공피혁 함침가공에의 응용

이경우 · 고재훈 · 심재윤 · 김영호^{*,†}

한국생산기술연구원 디지털가공팀, *충실대학교 유기신소재 · 파이버공학과
(2008년 11월 24일 접수, 2009년 1월 12일 수정, 2009년 1월 14일 채택)

Preparation of Waterborne Polyurethanes Containing Polycarbonate Component and Their Applications to the Impregnation Finishing for Artificial Leathers

Kyoung Woo Lee, Jae Hoon Ko, Jae Yun Shim, and Young Ho Kim^{*,†}

Digital Dyeing Technology Team, Korea Institute of Industrial Technology,
Ansan-si, Gyeonggi-do 426-791, Korea

*Department of Organic Materials and Fiber Engineering,
Soongsil University, Seoul 156-743, Korea

(Received November 24, 2008; Revised January 12, 2009; Accepted January 14, 2009)

초록: Isophorone diisocyanate (IPDI)를 이소시아네이트 화합물로 사용하고, poly(tetramethylene glycol) (PTMG)과 polycarbonate diol(PCD)을 혼합한 폴리올을 사용하여 선형 수분산성 폴리우레탄(WPU)을 합성하고, 이들을 필름으로 캐스팅하여 폴리카보네이트(PC) 함량 변화에 따른 기계적 특성과 염색성, 내알칼리성 변화를 분석하였다. WPU 필름에 PC 성분의 함량이 증가함에 따라 인장강도는 증가하고 파단신도는 감소하였으며, 분산염료에 대한 겔보기 염착량이 감소하였지만, 내알칼리성은 영향이 없었다. 합성한 WPU 용액을 PET 섬유 인공피혁용 함침가공제로 사용한 결과, PTMG 만을 폴리올로 사용한 WPU 수지로 처리한 경우보다 인공피혁의 마찰견뢰도, 일광견뢰도, 내세탁성 등 염색견뢰도를 크게 증가시킬 수 있었다.

Abstract: Waterborne polyurethanes (WPU) based on isophorone diisocyanate and mixed polyols of poly(tetramethylene glycol) (PTMG)/polycarbonate diol (PCD) were synthesized. The variation of mechanical and dyeing properties and alkali resistance of the WPU films were analyzed according to the polycarbonate (PC) content. The tensile strength of the films increased and the elongation at break decreased with the PC content in the WPU film. The incorporation of PC component in the WPU film did not affect the alkaline hydrolysis behavior. The synthesized WPU solutions were used as impregnating resins for the production of PET artificial leathers. The prepared WPU resins showed the good color fastness to washing, rubbing, and light of the artificial leather fabrics. The improvement of the properties became greater with the PC content in the WPU resin.

Keywords: waterborne polyurethane, polycarbonate diol, impregnation, artificial leather, color fastness.

서 론

이소시아네이트와 폴리올 등 활성수소 화합물의 반응으로 형성되는 폴리우레탄(PU)은 폴리올로 이루어진 soft segment(SS)와 이소시아네이트가 주를 이루는 hard segment(HS)의 불친화성으로 인하여 미세 상분리된 구조를 이룬다. 이러한 PU는 이소시아네이트와 폴리올의 종류 및 합성 방법에 따라 다양한 구조와 물성을 나타내 섬유와 엔지니어링 플라스틱 등의 산업 소재뿐만 아니라 코팅제, 접착제, 도료, 방수제 등으로도 광범위하게 사용되고 있다.

여러 가지 용도 중에서 PU는 인공피혁의 함침가공제로도 많이 사용되는데, 이는 천연피혁의 구조를 모방하고자 하는데서 비롯되었다. 천연피혁은 3차원 구조의 섬유속 망상 구조와 비콜라겐 함유량 등의 차이에 의해 서로 다른 감성을 발현하며, 자연스러운 섬유속 밀도 구배로 인해 부피감이 우수하고 부드러운 촉감을 발현한다.¹ 천연피혁은 콜라겐 섬유속 사이를 엘라스틴(elastin) 섬유가 얽혀 있고 그 사이에 지질이 침착되어 있어, 반발탄성 및 신축성과 같은 독특한 특성을 나타내는데,² 합성고분자 중에서 이와 유사한 특성을 나타낼 수 있는 것이 PU 수지이다. 인공피혁은 천연의 감성을 재현하기 위해, 주로 단면 지름이 5 μm급의 극세화시킨 poly(ethylene terephthalate) (PET) 원사를 사용하여 편물, 직물 또는 부직포 형태로 원단을 제조

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ssyhkim@ssu.ac.kr

하고, PU 수지를 사용하여 원단 내부에 망상구조를 형성하여 천연의 부피감과 신축성을 재현한다.³⁻⁵ 때로는 나일론 6 극세사를 사용하여 원단을 제조하고, PU 수지 처리하기도 한다.

이러한 인공피혁 합침가공제용 PU는 폴리올의 강한 소수성으로 인하여 전통적으로 유기용제를 이용하여 제조되어 왔다.⁶ 그러나, 국내외적으로 환경 문제에 대한 관심이 높아지면서 유기용제형 PU에 사용되는 *N,N*-dimethylformamide (DMF) 나 *N,N*-dimethylacetamide (DMAc) 와 같은 유기용제가 환경오염 및 인체에 치명적인 영향을 끼치는 원인이 되어 규제가 강화됨에 따라, 환경 오염을 유발하지 않는 범위 내에서 물을 용매로 사용하는 수분산성 폴리우레탄 (waterborne polyurethane, WPU) 수지로의 대체가 이루어지고 있다.⁷⁻¹⁰

WPU도 용제형 PU와 마찬가지로 HS와 SS의 상분리 현상으로 인해 다양한 모폴로지를 나타내며 주시슬의 화학적 구조에 따라 다양한 물성이 가능하여 유연성과 강인성뿐만 아니라 내화학성, 내용매성, 내마모성과 같은 물성도 비교적 용이하게 제어할 수 있다.^{11,12} 그러나, 인공피혁 합침가공제용 WPU 수지는 용제형 PU 수지에 비해 가공성, 코팅성, 신축성, 반발 탄성 등의 물성이 떨어지며 최종 제품의 마찰내구성, 내수성, 내후성이 좋지 않다는 단점이 있기 때문에 아직까지 제한된 용도로 사용되고 있는 실정이다.

이러한 문제점을 해결하기 위하여 인공피혁 합침가공제용 WPU 수지의 물성을 향상시키기 위한 연구가 꾸준히 진행되고 있다.¹³ PU는 제조할 때 사용되는 성분에 따라 물성이 다양하게 변하지만, 특히 폴리올의 함량과 구성이 물성에 큰 영향을 미친다.^{14,15} 최근에는 WPU에 친수성을 부여하는 이온기를 갖는 성분의 함량을 최소화하거나 다관능성 사슬연장제를 사용하여 PU 구조 내에 가교구조를 도입하는 방법 등이 고려되고 있다.^{17,18} 그러나, 이온기를 갖는 성분의 함량 감소는 제조된 수분산 PU의 분산 입경이 증대되어 수지의 저장안정성이 떨어지며, 코팅 표면이 불균일해지기 쉽다. 또한, 지나친 가교의 도입은 유리전이온도의 상승과 더불어 피막 형성이 어려워지는 문제가 있다.¹⁵ 따라서, 최근에는 이온기를 갖는 성분의 함량 변화나 가교 구조를 도입하는 방법보다 두 가지 이상의 성분으로 이루어진 폴리올을 사용하는 방법이 이용되고 있다. 즉, 주성분인 폴리올 때문에 나타나는 취약점을 보완하고, 물성을 조절하기 위하여 구조가 다른 폴리올을 함께 사용하는 방법이다.¹⁶

인공피혁용 가공제로 사용하는 것은 아니지만, 서로 다른 구조를 갖는 폴리올을 사용하여 WPU의 물성을 개선하고자 하는 연구는 많이 보고되고 있다. 예를 들어 Lee 등은¹⁹ 수산기 말단 폴리부타디엔 (HTPB) 과 폴리(프로필렌 글리콜) (PPG) 을 혼합한 디올을 사용하여 WPU를 제조하였다. 이들은 HTPB를 사용하면 다른 폴리올을 사용한 것에 비해 소수성이 커서 접착력, 산 및 염기 가수분해에 대한 저항력이 있으며, HTPB 함량이 증가함에 따라 입자 크기가 커진다고 보고하였다. 또한, Yang 등은²⁰ 내열성을 증대시키기 위해서 폴리에스터 형인 polycaprolactone (PCL) 과 polyether 형인 poly(tetramethylene glycol) (PTMG) 를 함께 사용해 조성비를 변화시켜 WPU를 합성하였으며, 합성한 WPU의 기계적 물성, 열적 성질 및 사슬연장제의 함량에 따른 입자 크기의 변화 등을 통해 최적의 합성 조건과 물성을 제시하였다.

WPU 수지를 제조할 때는 여러 가지 폴리올이 사용될 수 있지만, 주로 PTMG가 널리 사용되고 있다. 그런데 폴리올로 PTMG를 단독

으로 사용하는 경우, 제조된 WPU가 산화에 대한 저항성이 취약하고 내열성이 낮으며 내마모성이 좋지 않다는 단점이 있다. 이러한 점들을 고려하여 본 연구에서는 기계적 물성이 뛰어난 폴리카보네이트(PC) 계 디올을 폴리올 성분으로 함께 사용하여 인공피혁용 WPU 수지의 몇가지 단점을 개선하고자 하였다. 즉, PTMG와 폴리카보네이트 디올(PCD)을 혼합한 폴리올을 사용하여 WPU를 제조함으로써 PC 성분이 갖는 우수한 기계적 특성과 마찰강도를 이용하고자 하였다.

PU를 제조할 때 PCD를 사용한 다른 연구를 보면, 최근에 Eceiza 등은²¹ 분자량이 다른 두 가지의 PCD와 4,4'-diphenylmethane diisocyanate 및 1,4-butanediol을 사용하여 SS의 분자량이 다른 용제형 PU를 합성하고 이들의 기계적 물성 및 열적 특성을 분석하여 보고하였다. 이 논문에서 저자들은 PCD를 사용한 PU는 상대적으로 높은 인장강도와 모듈러스 및 낮은 탄성을 나타내며, 유기용제 및 가수분해에 대한 저항성이 우수하다고 설명하였다.

용제형 PU를 합성하여 물성 및 열적 특성을 보고한 Eceiza 등의 논문과는 달리, 본 연구에서는 PCD를 사용하면서 이들과는 다른 디올과 이소시아네이트 및 사슬연장제를 사용하여 수분산형 PU를 합성하고 이들을 인공피혁용 가공제에 응용하고자 한 것이다. 본 연구는 이같이 PC 성분을 포함시킨 영향을 알아보기 위한 것이었기 때문에, PTMG와 PCD 폴리올과 함께 사용하는 이소시아네이트 성분으로 isophorone diisocyanate (IPDI) 를 고정하여 사용하였고, 음이온기를 갖는 dimethylol butanoic acid (DMBA) 를 함께 사용하여 음이온성 WPU를 제조하였다.

이렇게 제조된 PC 성분을 포함하는 WPU 수지를 필름으로 만들어 여러 가지 물성을 조사하였고, 이 WPU 수지를 이용하여 실제 인공피혁용 섬유제품에 합침가공을 하여 PC 성분이 포함되지 않은 WPU를 사용한 경우와 비교 검토하였다.

실 험

시약. PCD는 일본 Asahi Kasei사의 공업용 제품인 분자량 2000 g/mol인 poly(hexamethylene carbonate) diol을, PTMG는 분자량 2000 g/mol인 DuPont 제품을, IPDI는 Bayer 제품을 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 이온기 도입을 위한 DMBA는 Nippon Kasei Chemical Co. Ltd. 제품을, 사슬연장제인 ethylene diamine (ED) 과 중화제인 triethylamine (TEA) 은 Dow Chemical 제품을 사용하였다.

WPU의 합성. WPU의 합성은 prepolymer process에 의해 진행하였으며, 합성에 사용한 시약들의 몰비는 Table 1과 같다. 합성시 NCO/OH 몰비는 1.5로 일정하게 고정시켰으며, DMBA, ED 및 TEA도 일정 비율로 고정시켰다. 교반기, 환류 냉각기, 질소 유입구, 온도계, 온도 조절기, 낙하 깔대기가 장착된 4구 플라스크에 PCD, PTMG 및 DMBA를 칭량하여 투입한 후, 질소 기류 하에서 120 °C로 가열, 교반하여 DMBA를 PCD 및 PTMG에 완전히 용해시켰다. DMBA가 완전히 용해되면 온도를 70 °C로 낮추고 미리 계산된 양의 IPDI를 반응기 내부로 투입한 후, 다시 온도를 95 °C로 높여 반응을 진행하였다. 1단계 반응 시간은 계의 점도가 급격히 증가하기 시작하는 70 분으로 하였다. 이때 반응계의 점도에 따른 교반기 모터의 부하전력 변화를 미리 구해 둔 후, 반응시의 부하전력 변화로부터 계의 점도를 구하였다. 1단계 반응(95 °C에서 70분)을 마친 후, 반응기의

Table 1. Recipes for the Synthesis of WPU's Containing PC Component

Sample code	Polyol			IPDI (mol)	ED (mol)	TEA (mol)	NCO/OH (mol ratio)
	PTMG(mol)	PCD(mol)	DMBA(mol)				
WPU-PC0	2	0	1.2	4.9	1.8	1.2	1.5
WPU-PC20	1.6	0.4	1.2	4.9	1.8	1.2	1.5
WPU-PC40	1.2	0.8	1.2	4.9	1.8	1.2	1.5
WPU-PC60	0.8	1.2	1.2	4.9	1.8	1.2	1.5
WPU-PC80	0.4	1.6	1.2	4.9	1.8	1.2	1.5
WPU-PC100	0	2	1.2	4.9	1.8	1.2	1.5

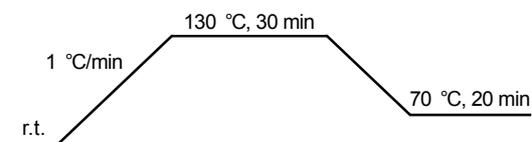
온도를 60 °C로 낮추고 중화제인 TEA를 투입하여 40분 동안 중화시켰다. 중화시킨 프리폴리머에 증류수로 희석시킨 ED를 서서히 분할 투입하면서 1시간 동안 사출연장 반응을 시켰다. 이때 가한 증류수는 최종 고형분 함량이 40%(w/v)가 되도록 하였다. 반응물을 상온으로 냉각하고 24시간 방치하여 최종 WPU 수지를 얻었다.

WPU 필름 제조. 합성된 에멀션 상태의 WPU(고형분 함량 40%)를 일정량 유리판에 캐스팅하고, 상온에서 24시간 건조한 뒤 진공 오븐에서 50 °C에서 70 °C까지 온도를 단계적으로 올리면서 24시간 동안 건조하여 필름으로 만들었다. 건조된 필름은 5시간 동안 증류수에 담가둔 후 유리판에서 분리하고, 다시 60 °C의 진공건조기에서 48시간 건조하여 두께 약 40 μm인 필름을 얻었다.

분석. IR 스펙트럼은 Jasco사의 FT/IR-6300 spectrophotometer를 사용하여 Attenuated Total Reflectance(ATR) 방법으로, 스캔수 512, resolution 4 cm⁻¹로 하여 얻었다. 한편, 필름 시료들을 길이 25 mm, 폭 5 mm의 시편으로 만든 후 universal testing machine(UTM) (Hounsfield, H10KS)을 사용하여 기계적 물성을 측정하였다. UTM 측정 조건은 load cell 100 N, gauge length 10 mm, crosshead speed 500 mm/min로 하였고, 5회 이상 측정하여 평균값을 구하였다.

WPU 필름의 내알칼리성. 필름 시료들을 인공피혁의 함침가공 경화 조건과 일치하도록 160 °C에서 2분간 열처리한 후, 98 °C의 1% (w/v) NaOH 수용액(액량비 1:100)에서 60분간 처리하였다. NaOH 처리 후 필름의 투명도 및 감량률을 구하였고, Datacolor 600 측정기를 사용하여 색차값(ΔE)과 Δb 값을 측정하여 황변 정도를 판단하였다.

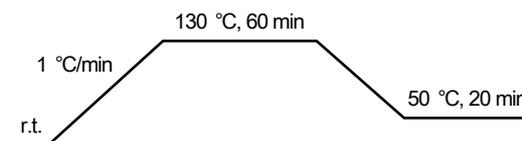
WPU 필름의 염색성. C. I. Disperse Blue 56(Dystar사 제품, Dianix Blue FBL-E)을 사용하여 WPU 필름을 IR 염색기로 염색하였다. 염료 농도는 1% owf, 액비는 1:10으로 하였고, 염색 공정은 아래와 같다. 염색된 시료의 염색성 평가를 위하여 Datacolor 600 측정기를 사용하여 360~700 nm 범위의 반사율(R)을 측정하고, 최대 흡수 파장에서의 R 값을 Kubelka-Munk 식에 대입하여 K/S 값을 구하였다.



WPU 수지를 사용한 함침가공. 합성된 에멀션 상태의 WPU 수용액(고형분 함량 40%)을 그대로 사용하여 인공피혁용 PET 원단에

함침가공하였다. 함침가공용 PET 원단은 바닥조직이 33.4%, 표면조직이 66.6%의 중량비로 구성된 Tricot 편성물이었으며, 중량은 540 g/m²인 것(Daewoo International사 제품)을 사용하였다. 이 원단에서 바닥조직용 원사는 75d/36F 일반 PET 원사를, 표면조직용 원사는 일반 PET 성분이 70%이고 개질 PET(CoPET) 성분이 30%이면서 9분할되는 PET 75d/25F 분할사를 사용하였다. 이 원단에 대한 함침 가공시 픽업률은 80%, 수지부가율은 25%로 하였으며, 함침후 160 °C에서 70초간 경화시켰다. PET 원단에 WPU를 함침가공 처리한 후 98 °C의 1%(w/v) NaOH 용액에서 45분간 감량가공한 후 감량률을 측정하고, 이론적 감량률과 비교하였다.

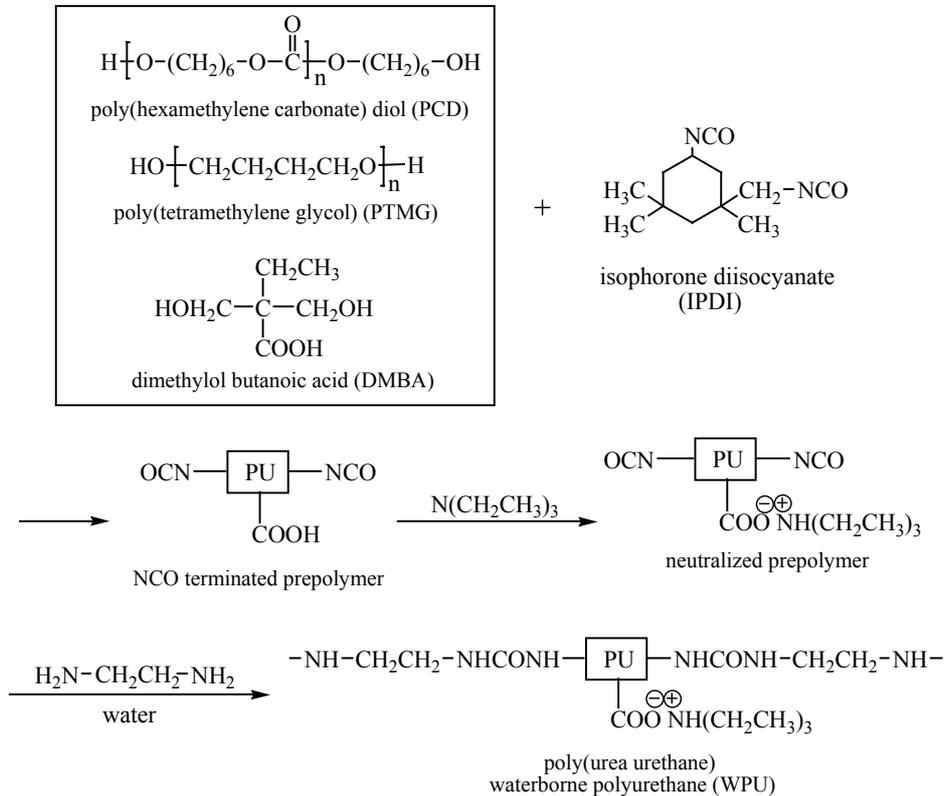
WPU 함침 가공한 PET 원단의 염색성 및 견뢰도 분석. WPU 함침 효과를 검토하기 위하여, 함침 가공한 WPU 원단을 분산염료로 염색하고 염착성과 견뢰도를 비교 검토하였다. 이때 실제 천연피혁을 생산할 때의 공정과 일치시키기 위하여, WPU 수지에 함침가공한 PET 원단을 루프기모기로 14 m/min의 속도로 4연동 2회 기모하고, 이어서 3~4 mm로 쉬어링한 후 190 °C에서 45초간 최종 세팅하였다. 이같이 처리한 PET 원단을 분산염료인 Synolon Black EX-SF(경인양행 제품)를 사용하여 IR 염색기로 염색하였다. 염료 농도는 6% owf, 액비는 1:10으로 하였고, 염색공정은 아래와 같다.



염색한 PET 원단은 수세한 후, sodium hydrosulfite 2 g/L, NaOH 1 g/L, 음이온정련제(풍영케미컬사, Inkanol OL-1) 1 g/L인 수용액을 사용하여 80 °C에서 20분 동안 환원 세정하였다. 염색된 PET 원단의 세탁견뢰도는 AATCC 61, 일광견뢰도는 AATCC 16E, 마찰 착색성은 AATCC 8 방법을 사용하여 여러 가지 견뢰도를 분석하였다.

결과 및 토론

WPU 수지의 합성과 확인. PC 성분을 포함하는 WPU 수지를 합성하기 위하여 예비 실험에서는 dibutyltin dilaurate를 촉매로 하여 중합하였으나, 제조한 WPU 수지를 인공피혁 함침가공용으로 사용할 때 환경 문제 때문에 tin계 촉매를 사용하기 곤란하여, 촉매를 사용하지 않고 합성을 진행하였다. 합성을 무촉매 반응으로 진행하였기 때문에



Scheme 1. Synthesis of WPU using mixed polyols *via* two step process.

통상적인 WPU 중합 온도보다 30~40 °C 정도 높은 95 °C의 고온에서 반응을 진행하였다.

일반적으로 WPU에 친수성을 부여하기 위해서 사용하는 이온성 화합물로는 dimethylol propionic acid(DMPA)가 많이 사용되지만, 본 연구에서는 촉매 없이 반응하였기 때문에 최종 제품의 수분산성을 높이기 위하여 DMPA보다 용해성이 훨씬 우수한 DMBA를 사용하여 반응을 진행하였다. 예비실험 결과 DMBA는 전체 폴리올의 0.375(몰비) 정도일 때 적절한 수분산성을 나타내어 각 시료에서 이 비율을 유지시켰다.

Scheme 1은 이소시아네이트 성분으로 IPDI를, 폴리올 성분으로 PCD, PTMG 및 DMBA를 혼합 사용하고, 사슬연장제로 ED를 사용하여 2단계로 선형 WPU를 중합하는 반응식을 나타낸 것이다. Table 1에 나타낸 바와 같이, 본 연구에서는 이소시아네이트기를 OH기의 1.5배(몰비)로 사용하였기 때문에 1단계에서 말단에 이소시아네이트기를 갖는 프리폴리머가 형성된다. 95 °C에서 3종류의 폴리올 화합물과 IPDI를 반응시키면 용액의 점도가 어느 정도 일정하게 유지되다가 70분 정도 되면 점도가 급격히 상승하기 시작하였는데, 이 시점을 1단계 반응의 종결점으로 하여 온도를 60 °C로 낮추고 TEA를 첨가하여 중화시켰다. 중화된 프리폴리머는 ED에 의해 사슬연장 반응시켜 폴리우레아우레탄 형의 WPU를 합성할 수 있었다.

이러한 반응이 제대로 진행되었는지를 확인하기 위하여 원료 물질과 중간 반응물 및 최종 생성물의 IR 스펙트럼들을 얻어 비교하였다. Figure 1은 출발 물질인 디올 화합물들과 반응 중간체 및 최종 WPU 필름의 ATR-IR 스펙트럼들을 나타낸 것이다. Figure 1(a)는 PCD

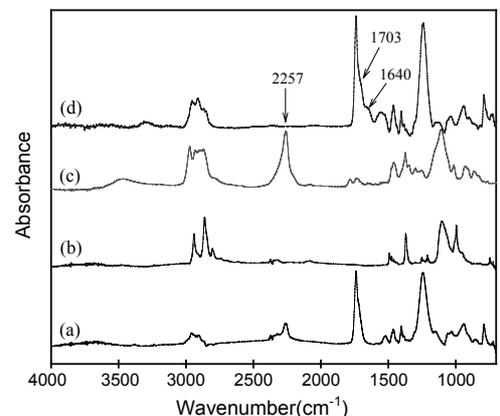


Figure 1. ATR-IR spectra of (a) PCD; (b) PTMG; (c) intermediate reaction mixture of WPU-PC60 reacted at 95 °C for 20 min; (d) WPU-PC60 film.

의 IR 스펙트럼으로, 1780 cm^{-1} 에서 카보닐기 피크와 1260 cm^{-1} 에서 C-O-C stretching에서 기인한 피크가 나타났고, 3300-3500 cm^{-1} 에 히드록시기에 기인한 폭이 넓은 피크가 작게 나타났다. PTMG의 스펙트럼 (b)에서도 여러 가지 피크들과 함께 히드록시기에 기인한 폭이 넓은 피크가 3300-3500 cm^{-1} 에서 나타났다. (c)는 PTMG와 PCD의 비율을 40:60으로 한 반응계(WPU-PC60)를 95 °C에서 20분 반응시킨 후의 내용물을 측정하고 얻은 것으로, (a)와 (b) 피크들 이외에 2257 cm^{-1} 에서 이소시아네이트의 -NCO에 기인한 피크가

나타나고 있어, 20분의 반응 시간에는 미반응 이소시아네이트기가 아직 많이 남아있음을 알 수 있다. (d)는 WPU-PC60의 최종 생성물을 필름으로 캐스팅한 시료의 ATR-IR 스펙트럼들을 나타낸 것이다. 이소시아네이트기에 기인하는 2257 cm⁻¹ 피크가 완전히 사라지고, PCD 및 PTMG의 -OH에 기인하는 3300-3500 cm⁻¹ 피크가 거의 없어진 반면, 우레탄의 카보닐기 피크(1703 cm⁻¹)와 우레아의 카보닐기 피크(1640 cm⁻¹)가 나타나 폴리우레아우레탄이 제대로 합성되었음을 확인할 수 있었다.

WPU 필름 시료들의 특성. PCD를 폴리올 성분으로 하여 제조한 PU는 기계적 물성이 우수하기 때문에 이를 사용하여 섬유 제품에 코팅하거나 가공하면 내구성, 내마찰성, 기계적 물성 등을 향상시킬 수 있다. 그러나, 이러한 PC 함유 PU 수지는 일반적으로 PTMG 만을 사용하여 제조한 PU보다 소프트성이 낮기 때문에, 부드러운 감성을 갖는 재질에 사용할 경우 오히려 불편함을 줄 수도 있다. 따라서, 주사슬이 PCD보다 유연한 PTMG를 사용한 PU와 블렌딩하여 사용하거나, 합성시 PCD와 PTMG를 혼합한 폴리올을 사용하여 공중합체를 제조한다. 이러한 점들을 고려하여 본 연구에서는 PCD와 PTMG의 혼합비율을 여러 가지로 변화시켜(0/100, 20/80, 40/60, 60/40, 80/20, 및 100/0) WPU를 제조하고 이들을 필름으로 만든 후, PCD 함량이 기계적 물성에 미치는 영향을 분석하였다.

Figure 2는 PCD/PTMG 함량이 다른 WPU 필름들의 stress-strain 곡선을 나타낸 것이다. 이 그림을 보면, 전체적으로 PCD 함량이 증가할수록 파단신도는 감소하고 파단 응력은 증가한다는 것을 알 수 있다. 좀더 구체적으로 분석해 보면, SS 성분으로 PTMG 만을 사용한 경우 신장률이 최대 1400%로 신장성이 매우 우수한 반면, 파

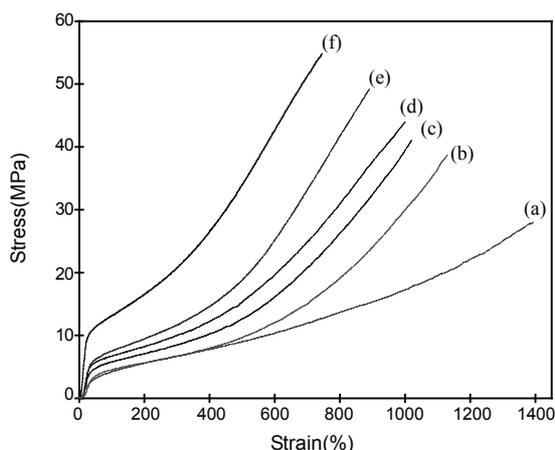


Figure 2. Stress-strain curves of WPU films: (a) WPU-PC0; (b) WPU-PC20; (c) WPU-PC40; (d) WPU-PC60; (e) WPU-PC80; (f) WPU-PC100.

단점에서의 응력은 28.1 MPa로 다른 시료들에 비해 낮게 나타났다. 반면에 SS 성분으로 PCD 만을 단독으로 사용한 경우, 파단응력은 54.8 MPa로 높은 값을 나타내었지만 신장률은 670%로 감소하였다. PCD와 PTMG를 혼합 사용한 경우, PCD 함량이 증가할수록 파단응력은 거의 직선적으로 증가하는 경향을, 신장률은 점차 감소하는 경향이 나타났다.

본 연구에서 사용한 PCD와 PTMG는 모두 지방족 화합물로, 2000 g/mol인 동일한 분자량을 갖는 것들을 사용하였다. PTMG의 반복단위 $[-(CH_2)_4-O-]$ 분자량은 72 g/mol이고, PCD 반복단위 $[-(CH_2)_6-O-CO-O-]$ 분자량은 144 g/mol이다. 따라서, 분자량이 2000 g/mol로 동일한 경우 반복단위 갯수는 PCD가 PTMG에 비해 절반 정도 적지만, PTMG 반복단위 주사슬에는 3개의 C-C 결합과 2개의 C-O 결합이 있는 반면, PCD 반복단위 주사슬에는 5개의 C-C 결합과 4개의 C-O 결합이 있기 때문에, 원료로 사용한 두 종류 폴리올 자체의 길이는 크게 다르지 않다. 즉, 제조된 WPU에서 PCD 성분이 증가함에 따라 강도가 증가하고 신도가 감소하는 것은 SS 성분의 길이 차이 때문이 아니라, 에테르 결합과 카보네이트 결합의 차이에 기인한 것으로 판단해야 한다. 회전이 자유로운 에테르 결합에 비해, 카보네이트기는 카보닐기에 의해 평면 구조를 갖기 때문에 상대적으로 분자사슬이 강직하고 회전이 어렵다. 이러한 PCD의 강직성 때문에 PCD 함량이 늘어날수록 WPU 필름의 파단응력은 증가하지만 파단신도는 감소하는 경향을 나타낸다. 이 같이 PCD 성분에 의해 강도가 증가하는 현상은 다른 논문에서도 보고되고 있다.^{8,21}

PU 수지는 우수한 가공성, 코팅성, 신축성 및 반발탄성을 가지고 있기 때문에 인공피혁의 가공제로 많이 사용되고 있다. 특히 WPU 수지는 용제형 PU 수지의 우수한 특성을 가지면서 환경오염을 줄일 수 있어 인공피혁의 가공제로 사용하기 위한 연구가 많이 진행되고 있다. 인공피혁의 주원료로는 PET 섬유와 나일론 6 섬유가 많이 사용되고 있는데, 이 중에서 PET 섬유로 된 인공피혁 원단의 경우 해도형 PET 원사로 원단을 제조한 후 이를 알칼리 처리하여 감량가공에 의해 분할시킨다. 따라서, WPU 수지를 PET 원단의 합침가공용으로 사용하기 위해서는 알칼리 감량가공시에 영향을 받지 않는 내알칼리성이 필요하다.

본 연구에서 합성한 WPU의 내알칼리성을 확인하기 위하여 PCD 함량이 다른 WPU 필름을 1% 농도의 NaOH 수용액에서 98 °C에서 60분간 처리하여 감량률을 구하고, 처리 전후의 시료를 Datacolor 600 측색기로 색차(ΔE)와 황변 정도(b)를 측정하여 Table 2에 나타내었다.

알칼리 처리하기 전 시료와 알칼리 처리한 후의 두 시료 색차를 나타내는 $\Delta E(=[(\Delta L)^2+(\Delta a)^2+(\Delta b)^2]^{1/2})$ 는 모두 0.53 이하였다. ΔE 가 0.5 이상이면 두 시료 사이에 육안으로 판별할 수 있는 색차 존재한다고 말할 수 있는데, 모든 시료들의 ΔE 가 0.5 정도여서 알칼

Table 2. Color Difference (ΔE), Difference in b Value (Δb), and Weight Loss of WPU Films after NaOH Treatment

Sample code	WPU-PC0	WPU-PC20	WPU-PC40	WPU-PC60	WPU-PC80	WPU-PC100
ΔE	0.53	0.46	0.51	0.32	0.29	0.49
Δb	+0.21	+0.12	+0.18	+0.21	+0.07	+0.32
Weight loss (%)	2.10	2.10	2.12	2.41	2.11	2.20

* $\Delta E=[(\Delta L)^2+(\Delta a)^2+(\Delta b)^2]^{1/2}$, b : yellowness (+) to blueness (-).

리 처리 전후에 색차가 거의 없거나 겨우 판별이 되는 정도였다. 특히 PC 함량이 0인 WPU-PC0 시료가 알칼리 처리에 의해 색차가 0.53을 나타내었는데, PC 성분을 포함하는 나머지 시료들의 값들이 이와 비슷하기 때문에 PC 성분이 첨가됨에 따른 색차 증가는 없다고 판단된다. 두 시료 사이의 황변 정도 차이는 Δb 로 판단할 수 있는데, 알칼리 처리에 의해 이 값이 0.07~0.32 증가하여 약간 더 노란색을 띤다고 할 수 있지만 육안으로 판단할 수 있는 정도는 아니었다. 전체 색의 차이를 나타내는 ΔE 와 마찬가지로 PC 성분을 포함하지 않은 WPU-PC0 시료의 Δb 가 0.21 이었는데, PC 성분이 추가되더라도 PC 함량 80%까지는 오히려 Δb 가 더 작게 나타나고 있으며, PC 성분을 100% 사용한 경우에 Δb 가 +0.32로 약간 증가하였다. 따라서, 알칼리 처리에 의하여 황변 정도가 오히려 약간 감소하거나 비슷한 값을 나타내고 있어 PC 성분이 황변이나 색깔 변화를 야기하지는 않는다는 것을 알 수 있다.

한편, Table 2에서 NaOH 처리한 후의 무게감량률을 보면, PC 성분을 전혀 포함하지 않은 WPU-PC0의 경우 2.1%의 감량률을, PC를 포함하는 나머지 시료들은 2.1~2.4% 범위의 감량률을 나타내었다. 모든 시료에서 전체적으로 약 2% 정도의 무게 감소가 있었지만 이는 필름 시료에 남아있는 미반응 물질 등에 기인한 것으로 판단되었다. PC 성분이 증가하더라도 감량률이 변하지 않아 합성된 PC 성분에 무관하게 WPU 필름의 내알칼리성이 유지된다는 것을 알 수 있다. 따라서, PC 성분이 포함된 WPU를 PET 섬유 인공피혁의 합침가공제로 사용하더라도 나중의 알칼리 처리에 영향을 받지 않으리라는 것을 알 수 있다.

PET나 나일론 6 극세섬유로 된 원단으로부터 제조되는 인공피혁은 PU 합침가공을 거쳐 염색 공정에서 분산염료나 산성염료에 의해 염색시킨다. 합침가공제로 PTMG 만을 폴리올 성분으로 하여 제조한 WPU 수지를 사용하는 경우 원단에 형성된 PU가 분산염료나 산성염료에 친화력이 없어 염색이 되지 않지만, 오염성은 높아 염색 과정에서 이들 염료들이 내구성이 없는 미결합 상태로 PU 수지에 붙어 있게 된다. PU 수지에 미결합 상태로 존재하는 염료는 인공피혁의 염색 및 가공 공정의 최종 열고정 과정에서 인공피혁 원단 표면으로 이행(migration)된다. 이로 인하여 인공피혁 표면에 미결합 잔류 염료들이 다량 존재하게 되고, 이 때문에 WPU로 합침가공한 인공피혁의 각종 염색 견뢰도가 매우 나빠지게 되는 단점이 있다.

PCD로부터 제조된 WPU 수지도 분산염료나 산성염료에 대한 친화력이 없지만, PTMG로부터 제조된 WPU에 비해 오염성이 작아 염색 및 가공공정에서 인공피혁 표면에 잔류하는 미결합 염료들의 양이 줄어들게 된다. 즉, PC 성분을 포함시키면 PTMG 만으로 된 WPU를 사용하였을 때보다 염색 가공공정을 마친 최종 인공피혁 제품의 각종 염색견뢰도가 향상될 것으로 기대되었다.

이러한 염색 및 오염성 변화를 알아보기 위하여, 본 연구에서 합성한 PC 성분을 포함하는 WPU 필름들을 분산염료인 C. I. Disperse Blue 56 염료로 IR 염색기에서 염색하고, 염색된 필름의 겉보기 염착농도(K/S)를 측정하여 Figure 3에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 WPU 필름에서 PC 함량이 많아짐에 따라 K/S 값이 점차 작아지는 경향을 나타내고 있는데, 이는 PC 함량이 증가할수록 PU 필름 시료에 존재하는 염료의 양이 작아진다는 것을 말한다. PU는 분산염료에 대해 친화성이나 결합력이 없기 때문에, 겉보기 염착량(K/S)

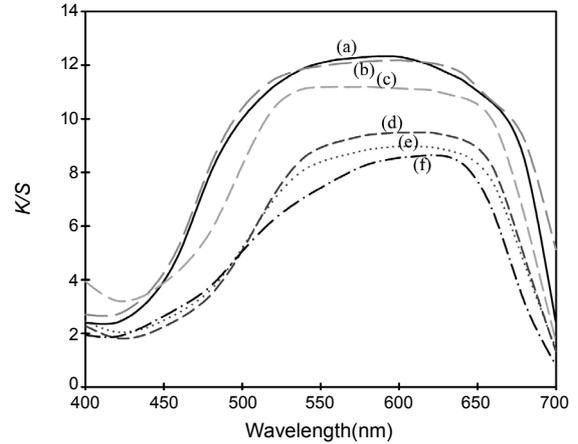


Figure 3. K/S curves of WPU films dyed with C. I. Disperse Blue 56: (a) WPU-PC0; (b) WPU-PC20; (c) WPU-PC40; (d) WPU-PC60; (e) WPU-PC80; (f) WPU-PC100.

이 커진다는 것은 시료에 미결합 염료가 더 많이 존재한다는 것을 의미하고, 이 WPU 수지로 합침가공하면 미결합 염료들이 인공피혁으로 이행하게 되어 오염성이 커진다. Figure 3의 결과에 따르면 PC 성분이 증가될수록 겉보기 염착량이 작아지기 때문에 이 수지로 합침가공하면 인공피혁에의 오염성이 작아지고 염색견뢰도가 향상될 것으로 기대된다. 이들이 실제 염색견뢰도에 미치는 영향은 아래에서 고찰하였다.

인공피혁 PET 원단 합침가공의 응용. PET 섬유로 된 인공피혁 원단의 표면 조직은 알칼리에 의해 분할되는 PET 원사로 되어 있는데, 이 원사는 알칼리에 쉽게 용출되는 CoPET 성분과 일반 PET 성분이 side-by-side 상태로 존재한다. 이 원사를 알칼리 용액에서 처리하면 CoPET 성분이 용해되고 이에 따라 일반 PET 성분만이 남아 극세 분할사를 형성하게 된다. 알칼리 처리 과정에서는 CoPET 성분 뿐만 아니라 일반 PET 성분이 소량 용해되게 되는데, 어떻게 일반 PET 성분의 용출을 최소화하면서 CoPET 성분을 용출시켜 분할사를 제조하는가 하는 것이 기술적으로 중요하게 된다.

본 연구에서는 바닥조직 함량이 33.4%이고, 표면조직 함량이 66.6%로 구성된 PET 원단을 인공피혁용 원단으로 사용하였다. 이 66.6%의 표면 조직용 PET 원사는 다시 일반 PET 성분이 70%, 감량 대상인 CoPET 성분이 30%로 된 것을 사용하였다. 따라서, 이론적으로 알칼리 처리에 의해 용해시켜야 할 CoPET 성분은 출발 원단 무게의 20% ($0.666 \times 0.3 = 0.1998$)이다. 그런데 이 원단에 WPU 수지를 합침가공함에 따라 가공제가 원단에 첨가되어 전체 무게가 증가하였기 때문에, 추가된 WPU 수지 무게를 고려하여야 한다. 수지부가율을 25%로 하였을 때 CoPET 성분 용출을 위한 이론적 감량률은 16.0% ($=0.1998/1.25$)이다.

이 같은 이론적 감량률을 본 연구에서 얻은 실제 감량률과 비교한 결과, 거의 비슷한 결과를 얻을 수 있었다. 예를 들어 PET 원단을 PC 함량이 60%인 WPU-PC60 수지로 합침가공하고, 알칼리 처리한 원단 시료의 감량률은 16.8%로 거의 이론치와 일치하였다. PC 함량이 다른 수지로 처리한 경우도 비슷한 감량률을 나타내어, 감량이 원활하게 이루어졌으며 WPU 수지가 감량 과정에서 거의 손실되지 않았음을 알 수 있었다.

Table 3. Various Color Fastness of the WPU-Impregnated PET Fabrics Dyed with a Black Disperse Dye, Synolon Black K-XNF, Followed by the Finishing Precess for Artificial Leather Production

Impregnating WPU resin	Rubbing fastness		Light fastness	Washing fastness						
	Dry	Wet		Acetate	Cotton	Nylon	PET	Acrylic	Wool	Color change
WPU-PC0	1	2	2	3-4	4	3	4	3	3-4	3
WPU-PC20	1-2	3	2	3-4	4	3-4	4	3-4	4	3-4
WPU-PC40	3	3-4	2-3	4	4	3-4	4-5	4	4	3-4
WPU-PC60	3-4	4	3	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4
WPU-PC80	4	3-4	3	4-5	4-5	4	4-5	4-5	4-5	4-5
WPU-PC100	4	3-4	3-4	4-5	5	4	4-5	4-5	5	5
Non-treated*	2-3	3	3	4-5	5	4-5	4-5	4-5	4-5	4-5

* Without WPU resin impregnation.

인공피혁은 자동차 카시트 및 헤드라이너 등에 널리 사용되는데, 이들 제품에서는 우수한 염색견뢰도가 요구되고 있다. 실제로 Toray, Audi, 현대자동차 등 주요 자동차 업체에서는 차량용 내장표피재로 인공피혁을 사용하고 있으며, 마찰착색성 3-4급 이상, 일광견뢰도 3급 이상, 세탁견뢰도 변퇴색 4급/오염 3-4급 이상의 견뢰도 수준을 요구하고 있다. 자동차용이 아니더라도 인공피혁은 주로 피부와 접촉하는 제품(코트, 소파 등)의 소재로 사용되기 때문에 각종 염색견뢰도가 우수하여야 한다.

그런데, 앞에서 설명한 바와 같이 PTMG 만을 폴리를 성분으로 하여 제조한 WPU 수지에 인공피혁을 함침처리하면 WPU에 있는 미결합 잔류염료들이 인공피혁 표면으로 이행하여 염색제품의 견뢰도 저하 문제가 심각하다. 특히 가장 널리 사용되는 검정 색상은 견뢰도 저하 문제가 다른 색상보다 훨씬 심각하기 때문에 이를 해결하기 위한 방법이 절실히 요구되고 있다. 검정 색상의 인공피혁의 염색 견뢰도 중에서 가장 중요하게 여겨지는 것은 마찰착색성인데 이는 공정에서 제어하기가 가장 까다롭기 때문에, 기존의 PTMG 만을 사용한 WPU로는 이를 개선하는 것이 거의 불가능하다.

본 연구에서 합성한 PC 성분이 포함된 WPU는 내마모성이 우수하여 이를 인공피혁용 가공제로 사용하는 경우 최종 용도에 적합한 내구성 을 갖출 수 있었다. Table 3은 합성한 여러 가지 WPU 수지를 사용하여 PET 원단에 함침가공하고 검정색 분산염료로 염색한 후, 마찰착색성(건포 마찰착색성 및 습포 마찰착색성), 일광견뢰도, 세탁견뢰도(변퇴색 및 타점유에의 오염) 등 각종 견뢰도를 분석한 결과이다. 먼저 마찰견뢰도를 보면, PC 성분이 포함되지 않은 WPU-PC0로 함침가공하여 제조한 시료는 건포 및 습포 마찰견뢰도가 1급과 2급을 나타내어 견뢰도가 매우 좋지 않았다. 그러나, PC 성분이 증가함에 따라 마찰견뢰도가 증가하여 PC 함량이 60% 이상에서는 3-4급 또는 4급을 나타내 우수한 마찰견뢰도를 나타내었다. 특히 검정색 염색 제품에서 이 정도의 마찰견뢰도는 매우 우수하다고 할 수 있다. 일광 견뢰도도 WPU-PC0 처리시의 2급에서, PC 함량이 60% 이상인 WPU 수지로 처리하면 3급 이상을 나타내었다. 세탁견뢰도의 경우에도, PC 성분이 60% 이상이면 색상 변화가 4급 이상으로, 다른 섬유에 대한 오염은 4-5급 이상으로 나타나 모두 WPU-PC0 수지로 처리한 경우보다 견뢰도가 증가하였다.

Table 3에서 Non-treated는 비교를 위하여 WPU 수지 처리를 하지 않고 제조한 인공피혁 시료의 각종 견뢰도를 나타낸 것이다. 이 시료와 비교할 때 WPU-PC0 수지로 처리하여 제조한 시료는 대부분

의 견뢰도가 1~2급 감소한 반면, PC 함량이 60% 이상인 WPU로 처리하여 제조한 시료들의 각종 견뢰도가 미처리 시료와 비슷하거나 오히려 높게 나타나, PU 수지 함침가공 때문에 견뢰도가 감소하는 문제를 해결할 수 있었다. 이상의 결과를 종합하면, WPU에 내마모성이 좋은 PC 성분이 증가할수록 각종 염색 견뢰도들이 모두 향상되었는데, 이는 Figure 3에서 설명한 바와 같이 PC 성분을 포함하는 WPU 수지가 염료에 의해 오염이 작게 되기 때문으로 판단된다.

그런데, PC 성분이 포함된 WPU 수지로 처리한 경우, PC 성분의 함량이 증가하면 함침처리된 PET 원단의 촉감이 약간 뻣뻣한(stiff) 느낌이 나타났다. 이러한 촉감은 주관적인 것이기 때문에 구체적인 수치를 제시하기는 곤란하지만, 여러 가지 WPU 수지로 처리한 원단들을 현장 전문가들이 비교한 결과 PC 함량이 60%일 때 가장 우수한 감성(터치성)을 나타내는 것으로 판단되었다. Table 3에서 보면 PC 함량이 60%인 WPU-PC60으로 처리한 시료들의 각종 염색 견뢰도가 충분히 우수한 값들을 나타내, 감성과 견뢰도를 고려할 때 인공피혁용 함침가공용으로는 WPU-PC60이 적합하다고 판단되었다.

결 론

Poly(tetramethylene) glycol (PTMG) 과 polycarbonate diol (PCD)을 혼합한 폴리를 사용하고 dimethylol butanoic acid (DMBA)와 isophoron diisocyanate (IPDI)를 사용하여 WPU 수지를 제조하였다. 이들 PC 성분의 함량이 다른 여러 가지 WPU 필름들의 특성들을 분석하고, 합성한 WPU 수지를 PET 섬유 인공피혁 원단의 함침가공제로 사용하여 처리 제품의 염색견뢰도 변화를 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

PCD와 PTMG가 혼합된 WPU 필름에서 PC 함량이 증가할수록 카보네이트기의 강직성 때문에 인장강도가 증가하고 신장률은 감소하였다. 그러나, WPU 필름에서 PC 함량이 증가하더라도 내일갈리성 변화는 없었으며, 알칼리 처리에 의한 색상 변화도 거의 없었다.

WPU 필름에서 PC 함량이 증가함에 따라 분산염료에 대한 걸보기 염착성이 감소하였으며, 이에 따라 이들을 인공피혁용 함침가공제로 사용하는 경우 염색 과정에서 PU 수지에 존재하는 미결합 염료가 줄어들어 인공피혁에의 오염이 감소하였다.

합성한 WPU 수지를 직접 사용하여 PET 인공피혁 원단을 함침가공하고 기포·취어린한 후 검정색 분산염료로 염색하고 견뢰도를 분석한 결과, WPU 수지에서 PC 함량이 증가함에 따라 일광견뢰도, 마

찰견뢰도, 세탁견뢰도 등이 모두 증가하였으며, 인공피혁의 감성적인 면을 고려할 때 PC 함량이 60%인 WPU-PC60을 사용하는 것이 가장 적합하다고 판단되었다.

감사의 글: 본 연구는 교육과학기술부/한국과학재단 우수연구센터 육성사업의 지원(R11-2005-065)으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Y. N. Osin, L. Y. Makhotkina, L. N. Abutalipova, and I. S. Abdullin, *Vacuum*, **51**, 221 (1998).
2. S. P. Rao, T. Murugesan, M. Surianarayan, and K. V. Raghavan, *Chem. Eng. Sci.*, **50**, 890 (1995).
3. P. Krol, *Prog. Mater. Sci.*, **52**, 915 (1999).
4. A. K. Bhowmick and H. L. Stephenes, *Handbook of Elastomer*, Marcel Dekker, N.Y., 1998.
5. N. P. Cheremisinoff, *Elastomer Technology Handbook*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1993.
6. C. S. Yoo and J. H. Chun, *Polym. Sci. Tech.*, **10**, 578 (1999).
7. S. L. Cooper and A. V. Tobosky, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 1837 (1966).
8. S. G. Kang, C. J. Jang, and H. I. Ryu, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 902 (2001).
9. Y. W. Tang, J. P. Sanerre, R. S. Labow, and D. G. Taylor, *J. Biomed. Mater. Res.*, **35**, 371 (1997).
10. M. C. Delpech and L. S. Alves, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 566 (2001).
11. S. A. Chen and J. S. Hsu, *Polymer*, **34**, 2769 (1993).
12. W. J. Macknightand and M. Yang, *J. Polym. Sci.*, **31**, 817 (1993).
13. A. Eceiza, M. D. Martin, K. de la Caba, N. Gabilondo, M. A. Cprciera, and I. Mondragon, *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 297 (2008).
14. T. K. Kim, S. J. Kim, and B. K. Kim, *Polymer(Korea)*, **16**, 604 (1992).
15. T. Y. Lee, H. S. Lee, and S. S. Won, *Polym. Sci. Tech.*, **10**, 597 (1999).
16. Marcia C. Delpech and Fernanda M. B. Coutinho, *Polym. Testing*, **19**, 939 (2000).
17. S. K. Kim, K. S. Kim, T. K. Kim, and G. J. Oh, *Elastomer*, **35**, 281 (2000).
18. R. E. Tirpak and P. H. Makusch, *J. Coat. Technol.*, **58**, 738 (1986).
19. J. E. Lee and H. J. Kim, *Polymer(Korea)*, **29**, 172 (2005).
20. Y. K. Yang, N. S. Kwak, and T. S. Hwang, *Polymer(Korea)*, **29**, 81 (2005).
21. A. Eceiza, M. D. Martin, K. de la Caba, G. Kortaberria, N. Gabilondo, M. A. Corcuera, and I. Mondragon, *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 297 (2008).