

수분산 PU막의 염색 오염성에 관한 연구

정동석, 손채현, 이문철

부산대학교 섬유공학과

1. 서론

부직포나 Tricot 편직물의 가공에는 Polyurethane 수지를 표면에 처리하는데 그 목적은 반발탄성이 있는 촉감의 부여와 부직포 등에 대한 바인더 효과이다. 이러한 작업의 공정에서 종래에는 용매로서 DMF를 사용한 습식 우레탄으로 행하였다. 그러나 최근 특정 용제인 DMF의 규제, 작업환경의 개선, 비수처리의 문제점 등에 의해 수계우레탄(이하 수분산 PU) 대체 사용에 대한 움직임이 세계각국을 중심으로 활발히 진행되고 있다. 그러나 가공 공장은 기존에 용제계 우레탄 수지 처리를 위한 대단위 설비투자를 하였고, 이러한 기존의 설비에 대해 당분간은 용제형 우레탄 수지가 중심으로 되어져 있는 가공이 행해지리라 생각되지만 환경 요구와 함께 수계의 전이가 진행되리라 생각된다¹⁾. 용제계 우레탄 수지의 약점은 불필요한 DMF의 처분에 비용소모와 가공비용이 크고, 전체비용이나 설비투자에 비용이 많이 들며, 작업환경이 나쁘다는 것이고, 수계 우레탄 수지의 이점으로는 설비는 종래의 가공기기가 사용되며, 가공비용이 낮고, 공해면, 작업시의 위험성이 작고, 통상의 수계의 마무리 가공제와 같은 여러 가지 용도에 사용 가능하다는 것이다. 일반적으로 용제계 우레탄 수지는 매우 양호한 물성을 나타내지만 수계에서는 이러한 물성면이 열등하게 나타난다. 그러나 합성기술, 유화기술, 유화기기, 인공피혁이나 소재에 사용되는 편직물 등의 진보에 의해 용제계 우레탄수지에 필적하는 수분산 PU가 개발되어지고 있다²⁻⁴⁾.

국내와 일본 등의 계면활성제 업계에서 수분산 PU의 제조에 대한 여러 가지 시도와 물성향상에 노력하며, 향후 전개될 친환경적 요인에 대비하고 있다. 따라서 이러한 수분산 PU제조막의 염색오염성과 물성에 대한 연구는 필수 불가결하다고 생각되어진다. 따라서 본 연구에서는 수분산 PU의 막을 Casting하여 막의 염색오염성과 막의 물성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시료

국내외에서 제조된 Evapanol APC-55(Nicca제, 일본), A(Kochem사제, 한국), S-1 및 S-2(S사제, 한국)의 4종류의 수분산 PU 4종류를 사용하였다. 일정량의 수분산 PU 수용액을

페트리쉬에 부어 무풍 건조기에서 40℃, 48시간 수분을 증발하여 막을 형성하였다.

2.2 염료

실험에 사용한 염료는 분산염료로는 C.I. Disperse Red 60(Dianix Red FB-E, 분자량 331)과 C.I. Disperse Blue 56(Dianix Blue 56 FBL-E, 분자량 349)의 공업용 시판품을 그대로 사용하였으며, 산성염료로는 Acid Red 13, Red 18, Red 27, Red 87, Red 112, Yellow 23, Blue 83은 특급시약(Tokyo kasei, Japan)을 Yellow 17은 공업용 시판품을 그대로 사용하였다.

2.3 측색

염색 오염된 막의 겉보기 표면 색농도(K/S)값은 분광측색계(Machbath Color Eye 3100, USA)를 사용하여 D65 광원, 10° 시야의 조건에서 측정된 최대흡수파장의 반사율(λ_{max} : Disperse Red 60, 520nm, Disperse Blue 56, 620nm, Acid Blue 83, 560nm, Acid Red 83, 500nm)로 부터 다음의 Kubelka-Munk 식을 이용하여 K/S를 구하였고, 또한 CIELAB 표색계인 L^* 값과 먼셀표색계 HV/C를 구하여 오염도를 측정하였다.

2.4 인장 시험

인장시험기를 이용하여 시료길이 10mm, 인장속도 10mm/min의 조건으로 인장강신도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1에서는 본 연구에서 사용된 수분산 PU의 고형분과 원액의 pH 및 Casting시의 막의 두께를 나타내었다. 고형분은 제조회사에 따라 차이점을 보여주고 있으며, 대체적으로 20~40%를 보여주고 있으며, 제조된 막은 제품별로 고형분을 고려하여, 막의 두께를 제조하였으며 대체적으로 균일하게 제조하였다. 원액의 pH값은 중성부근에서 일정하게 나타났다.

Table 2에서는 산성염료로 염색시 수분산 PU막의 오염성의 유무를 판정하여 그 결과를 나타낸 것이다. 산성염료는 일반적으로 Azo계의 구조를 가진 염료는 오염이 되지 않으나, 아조계가 아닌 안트라퀴논계를 가지는 Acid Red 87과 Triphenylmethane계를 지닌 Blue 83에서는 염색오염성이 열등함을 알 수 있다. 또한 분산염료는 사용한 염료에서는 오염성이 전체적으로 열등한 것을 알 수 있었다.

Table 3는 물성의 변화를 보기 위하여 Casting 막의 열처리에 따른 S-S curve를 나타낸 것으로 열처리의 온도가 증가함에 따라 신도와 강도 및 초기 탄성율이 증가함을 알 수 있다. 즉 열처리에 따른 물성의 변화는 대체적으로 증가함을 알 수 있다.

Table 1. Characteristics of waterborne PU used in this study

	Solid content(%)	Membrane thickness(mm)	pH
APC-55	38.0	0.69±0.02	7.16
A	31.0	0.67±0.02	7.96
S-1	27.5	0.65±0.02	7.58
S-2	19.5	0.67±0.02	6.47

Table 2. The staining of waterborne PU membranes of Acid dyes.

Dyes	PU membranes			Dyes	PU membranes		
	APC-55	A	S-1		APC-55	A	S-1
Acid Red 13	◎	◎	◎	Acid Red 112	◎	◎	◎
Acid Red 18	◎	◎	◎	Acid Blue 83	×	×	×
Acid Red 27	◎	◎	◎	Acid Yellow 17	◎	◎	◎
Acid Red 87	×	×	×	Acid Yellow 23	△	△	△

우수◎ 약간 오염△ 열등×

Table 3. Mechanical properties of annealed waterborne PU membranes.

	Stress(gf/mm ²)			Strain (%)		
	untreated	160℃×3min	180℃×3min	untreated	160℃×3min	180℃×3min
APC-55	200	450	850	40	75	100
A	500	940	950	200	250	210
S-1	310	360	430	170	180	185
S-2	65	120	200	13	37	70

Table 4은 분산염료 Disperse Red 60으로 100℃에서 염색한 4종류로 Casting된 막의 염색시간에 따른 먼셀의 3속성 및 L*, K/S의 변화를 나타낸 것이다. 표에서 알 수 있는 것과 같이 염색시간에 따른 명도와 채도의 변화를 보여지지 않고, 그의 단시간에 겉보기 색농도인 K/S도 일정한 값에 도달하는 것을 알 수 있다. 막에 따른 염색성의 차이점은 동일하게 보여지는 것을 알 수 있다.

Table 4. Change of color of waterborne PU membranes dyed with Disperse Red 60 at 100°C.

Time	Munsell color system			L*	K/S (520nm)
	Hue	Value	Chroma		
<u>APC-55</u>					
5	5.05RP	3.13	3.89	32.49	9.4
10	6.76RP	2.98	4.14	30.97	11.0
30	1.98R	2.82	4.17	29.24	12.1
60	4.36R	2.83	3.68	29.25	11.2
<u>A</u>					
5	4.30RP	3.15	3.51	32.65	9.1
10	6.48RP	2.95	4.20	30.63	11.5
30	9.24RP	2.87	4.42	29.82	12.1
60	4.27R	2.80	3.81	29.07	11.6
<u>S-1</u>					
5	3.91RP	3.48	2.37	36.11	6.1
10	5.45RP	3.17	3.49	32.87	8.9
30	8.76RP	3.07	4.51	31.88	10.5
60	2.25R	2.87	3.91	29.82	11.3
<u>S-2</u>					
5	5.15RP	3.04	3.76	31.50	10.4
10	6.52RP	2.96	4.16	30.75	11.4
30	1.63R	2.96	4.16	28.94	12.3
60	4.05R	2.69	3.71	27.97	12.5

Dyeing condition : weight : 0.25g, 1:250, dyeing temperature : 100°C

Table 5. Change of color of waterborne PU membranes dyed with Acid Red 87.

Dyeing time (min)	Munsell color system			L*	K/S (520nm)
	Hue	Value	Chroma		
<u>APC-55</u>					
5	6.32R	3.56	4.16	36.95	11.2
10	6.23R	3.56	4.19	36.91	11.3
30	0.16YR	3.42	4.76	35.53	11.5
60	0.41YR	3.36	4.77	34.88	11.4
<u>A</u>					
5	10.00R	3.67	4.43	38.07	11.5
10	2.89YR	3.73	5.13	38.74	12.1
30	2.36YR	3.44	4.79	35.70	12.1
60	3.22YR	3.61	4.69	37.44	10.3
<u>S-1</u>					
5	1.26YR	3.87	4.01	40.10	10.3
10	4.20YR	3.85	4.51	38.90	10.0
30	2.29YR	4.15	6.14	43.00	10.4
60	9.72R	4.64	9.43	48.06	10.2
<u>S-2</u>					
5	1.62YR	4.05	5.21	42.05	12.7
10	3.27YR	4.00	6.19	41.48	13.1
30	3.28YR	3.86	6.01	39.76	12.8
60	4.19YR	3.85	5.99	39.98	13.0

Dyeing condition : weight : 0.25g, dyeing ratio : 1:250, dyeing temperature : 80°C

Table 5는 4종류의 캐스팅 막을 산성염료 Acid Red 87로 80℃에서 염색한 경우의 염색시간에 따른 색의 3속성 변화와 L* 및 K/S의 변화를 나타낸 것이다. 분산염료와 동일하게 염색시간에 따른 명도와 채도의 변화를 보여지지 않고, 그의 단시간에 겉보기 색농도인 K/S도 일정한 값에 도달하는 것을 알 수 있다. 막에 따른 염색성의 차이점은 거의 동일하게 보여지는 것을 알 수 있지만, S-1의 경우는 다른 3 종류의 막과 비교할 때 채도에서 약간의 차이점을 보여주고 있다.

4. 참고문헌

1. B. K. Kim and S. J. Kim, *J. Korean Soc. of Dyers and Finishers*, 5, 188(1993)
2. T. Nakano, *Dyeing Industry(Jpn)*, 35, 523(1987)
3. A. Watanabe, *Dyeing Industry(Jpn)*, 35, 534(1987)
4. T. Nakano, *Dyeing Industry(Jpn)*, 35, 570(1987)