전처리 및 코팅가공 조건의 변화가 Hydrophilic Breathable fabric 내구성 및 물성에 미치는 영향에 관한 연구

* 양정한 · 윤남식
* UCB Chemicals Korea · 경북대학교 염색공학과

1. 서 론

국내에서는 90년대 후반 이후부터 건식코팅 중 제조공정이 단순하고 제조비용의 부담이 적으며 생산속도가 빠른 친수성 폴리우레탄 수지를 사용한 비다공질 투습방수포가 점차 확대되어 일반적으로 많이 제조되어지고 있다. 친수무공형 투습방수포는 다공질형의 투습방수포와는 달리 연속적인 비다공질의 solid한 코팅 층으로 구성되어진다. 이러한 비다공질 막은 물에 대하여 내수압이 뛰어나며 투습도는 친수성 피막의 두께에 반비례하는 특징을 가지고 있다. Solid 필름를 통과하는 수증기의 확산은 폴리우레탄 수지 전체 분자쇄에 걸쳐 분포하는 친수성 작용기(-O-, -CO, -OH, 또는 $-NH_2$)의 결합에 의해 이루어지며 이러한 작용기는 물분자와 가역적인 수소결합을 한다. 이들 결합은 비교적 약하고 열적인 운동에 깨지기 쉽다. 필름을 통과하는 물분자의 확산은 분자쇄를 따라서 점차적으로 이루어지며, 그 확산 process는 인접한 chain의 close-packing을 제한하는 도입된 pendant side group에 의해 도움을 받는다. 또한 solid 필름을 통과하는 물분자의 이동은 Fick의 확산 법칙에 의해 결정되며, 확산속도는 필름의 양쪽 면 사이의 수증기 농도구배에 비례한다. 이를 수학적으로 표현하면 다음과 같다.

$$\frac{ds}{dt} = -DA(C_1-C_2)$$

where) ds/dt 확산속도, A: 필름의 면적,

(C_1-C_2):필름의 양쪽 면 사이의 수증기 농도구배, D:확산계수

친수무공형 투습방수포는 solid 한 구조로 인해 단순한 도포량 조정으로 쉽게 5,000mmH_2O 이상의 세탁 전 고내수압이 가능하고 투습도 또한 Water 법(ASTM E96-00 BW)으로 측정 시 5,000g/m^2 24hr 이상의 고투습이 가능하다. 그러나 친수성 폴리우레탄 수지를 사용함으로 지속적인 물에 대한 저항성과 내구성적 측면에서는 매우 불리한 것이 사실이다.
기능성 의복의 경우 초기의 코팅 물성뿐만 아니라 사용 후 세탁과 습윤상태에서의 장기 보관 등 내구성의 문제가 제품의 품질을 결정하는 중요한 요소이다.

따라서 본 연구에서는 지금까지 현장에서 실제 제품 생산 시 등한시 되어온 친수무공형 투습방수포의 여러 가지 제조 조건 및 공정 조건의 변화가 최종제품의 내구성 및 물성의 변화에 어떠한 영향을 미치는가하는 상관관계를 검증, 검토하여 최적화된 물성을 지닌 고내구성의 건식 친수무공형 투습방수 원단 제조 조건을 확립하고자 하였다.

2. 실 험

2.1 실험용 기포지

코팅용 기포지는 나일론 Taffeta 210T, 나일론 330 Denier Taslan 등 정련 및 염색이 완료된 원단을 사용하였음.

2.2 실험용 코팅 수지

원단과 skin 코팅 층을 접착시켜주는 base 코팅용(접착층) 수지는 온도 40℃에서 디메틸포름아미드와 메틸에틸케톤 용매의 존재하에 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol)과 폴리카프로락톤 글리콜(polycprolactone glycol) 그리고 chain extender 로 사용되는 네오펜틸글리콜(neopentylglycol)을 투입하여 온도를 70℃로 승온 시킨 후 MDI(4,4-diphenylmethane diisocyanate) 화합물 등을 투입하여 75~85℃에서 반응시켜 제조한 것을 사용하였음.

표면처리 코팅용 수지는 온도 50℃, 디메틸 포름아미드와 톨루엔 용매의 존재하에서 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol) 그리고 chain extender 로 사용되는 에틸렌 글리콜(ethylene glycol)을 투입하여 온도를 70℃로 승온 시킨 후 TDI(toluene diisocyanate) 화합물과 실리카(OK412:독일 대구사제품) 등을 투입하여 75~85℃에서 반응시켜 제조한 것을 사용하였음.

2.3 경화제 및 촉매

2.3.1 경화제

Base 코팅용 이액형 친수성 폴리우레탄 수지의 경화제로는 벨기에 UCB chemicals에서 생산되는 Melamine formaldehyde 경화제와 Isocyanate계 경화제를 사용함.

- Methylated melamine계 경화제: T376B
- Iso-Butylated melamine계 경화제: POL/M
- TDI계 Isocyanate 경화제: ucecoat T81
- HDI계 Isocyanate 경화제: ucecoat CRL

2.3.2 촉 매

멜라민계 경화제와 NCO계 경화제의 촉매로는 벨기에 UCB chemicals 에서 생산되는 제품을 사용함.

- 멜라민계 경화제용 촉매 : ucecoat T202B(4-methylbenzenesulfonic acid)
- 이소시아네이트계 경화제용 촉매: ucecoat UDC(siloxanes and silicones)

2.4 발수제

테프론계 발수제인 일본 ASAHI GUARD, AG-713 발수제를 사용함.

2.5 물성평가 항목 및 시험설비

2.5.1 평가항목

- 투습도: ASTM E96-00 BW법, JISL1099A-1법, ISO11092법)

- 발수도: AATCC 22-1977, - 내수압: ISO 811, - 세탁내구성: ISO6330
- 인장강도,신도: ASTM D-1775, 박리강도: ISO 2411, SEM 사진

2.5.2 실험설비

- 코팅 시험기: Mathis Lab Coater, 드럼 세탁기, Instron, 배합용 Mixer
- 발수도 측정기, 항온항습기, 투습도 측정기, 내수압 측정기: FX-3000(Textest 社)

2.6 전처리 조건 변화 실험

2.6.1 발수제 처리 농도에 따른 코팅 포의 내구성 및 물성 비교 실험

실험 조건: 2, 5, 7,10,13%의 농도로 구분하여 발수.

2.6.2 Cire 가공조건 변화에 따른 물성 및 내구성 변화 실험

- Cire roll 온도 변화에 따른 물성 및 내구성 변화 확인.
- Cire roll 압력 변화에 따른 물성 및 내구성 변화 확인.

2.7 PEG 분자량 변화에 따른 물성변화 실험

- base용 수지의 PEG 분자량: 500, 1000, 2000, 3000 별로 중합. 코팅 후 물성확인.
- skin용 수지의 PEG 분자량: 2000, 3000, 4000, 5000 별로 중합. 코팅 후 물성확인.

2.8 PEG 함량 변화에 따른 물성변화 실험

- Base 수지의 PEG 함량을 20, 40, 60, 80%로 변화시켜 중합 후 코팅 실험하여 물성 및 내구성 확인.
- Skin 수지의 PEG 함량을 20, 40, 60, 80%로 변화시켜 중합 후 코팅 실험하여 물성 및 내구성 확인.

2.9 경화제 및 촉매의 종류에 따른 물성변화 실험

- Methylated melamine계 경화제: T376B, Iso-Butylated melamine계 경화제: POL/M
- TDI계 Isocyanate 경화제: ucecoat T81, HDI계 Isocyanate 경화제: ucecoat CRL
- 멜라민계 경화제용 촉매 : ucecoat T202B(4-methylbenzenesulfonic acid)
- 이소시아네이트계 경화제용 촉매: ucecoat UDC(siloxanes and silicones)

2.10 경화제 첨가량 변화에 따른 물성변화 실험

- Methylated melamine계 경화제: T376B, Iso-Butylated melamine계 경화제: POL/M -> 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 Phr로 변화 시켜 실험
- MDI계 Isocyanate 경화제: ucecoat T81 -> 2, 4, 6, 8, 10 Phr로 변화 시켜 실험
- HDI계 Isocyanate 경화제: ucecoat CRL -> 1, 2, 3, 4, 5 Phr로 변화 시켜 실험

2.11 촉매의 첨가량 변화에 따른 물성변화 실험

- 2-10 실험에서 선정된 POL/M(Iso-Butylated melamine계)경화제를 5 Phr 첨가하였을 때 촉매의 첨가량 변화에 따른 물성 변화 확인. -> 0, 0.5, 1, 1.5, 2.0 Phr로 변화하여 실험.

- 2-10 실험에서 선정된 T81(MDI계 Isocyanate)경화제를 8Phr 첨가하였을 때 촉매의 첨가량 변화에 따른 물성 변화 확인. -> 0, 0.5, 1, 1.5, 2.0 Phr로 변화하여 실험.

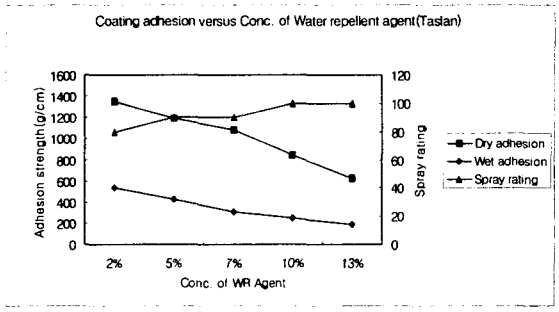
2.12 복합 경화 시스템에 의한 물성 변화 실험

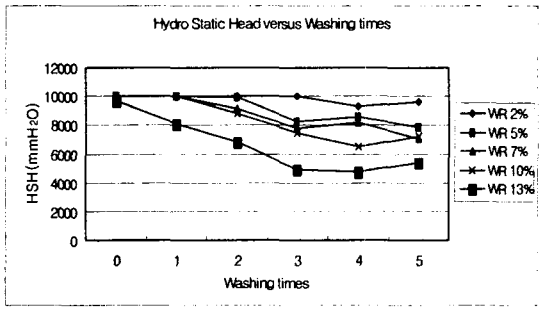
온도 의존형이며 열 경화성인 Iso-Butylated melamine계 경화제와 시간 의존형이며 습기 경화형 이나 그 내부 구조가 block 된 형태의 Hexamethylene-Diisocyanate 경화제를 복합적으로 사용하여 코팅 후 내구성 및 물성변화를 확인함. Iso-Butylated melamine계 경화제 5 phr에 4-methylbenzenesulfonic acid 촉매 1 phr를 기본적으로 첨가하고 이에 Hexamethylene-Diisocyanate 경화제를 부가적으로 0~5 Phr 첨가하여 실험.

3 실험결과 및 고찰

3.1 전처리 조건 변화 실험 결과

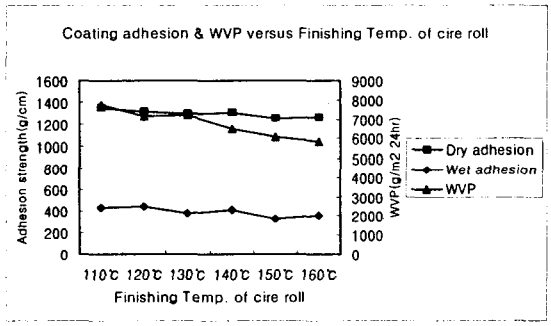
3.1.1 발수제 처리 농도에 따른 코팅포의 내구성 및 물성 비교 실험

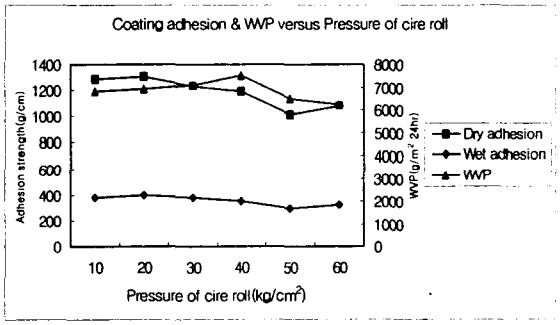




- 전처리시 발수제의 농도가 높을수록 Dry, wet adhesion 모두가 감소되는 경향을 보임.
- 발수처리 농도가 높을수록 세탁 내구성도 저하되는 경향을 보임.
- 적정한 발수 처리 농도는 5~7 % 임.

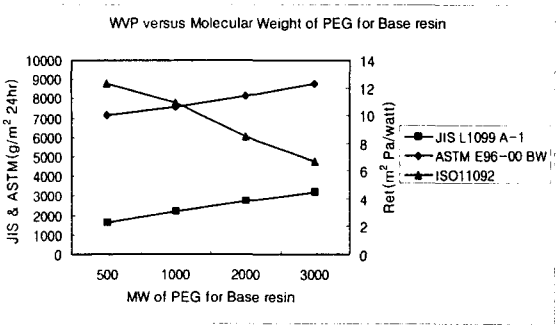
3.1.2 cire 가공조건 변화에 따른 물성 및 내구성 변화 실험

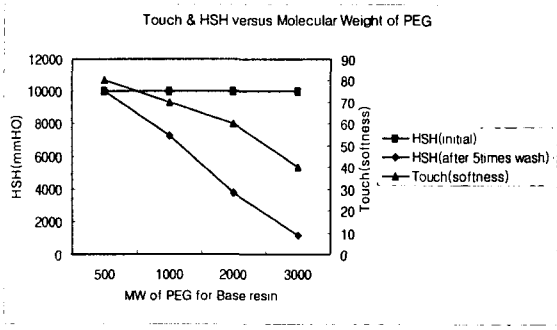




- cire roll의 온도가 높을수록 투습도 감소 경향을 보이나 접착력과는 상관관계 없음.
- cire roll의 압력이 높을수록 접착력 감소 경향을 보이나 투습도와는 상관관계 없음.

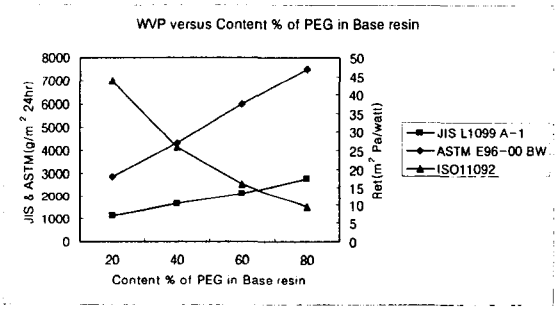
3.2 PEG 분자량 변화에 따른 물성 변화 실험

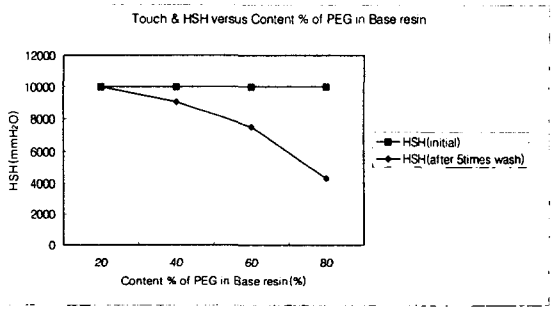




- PEG 분자량의 증가는 투습도의 증가를 가져오나 세탁내구성은 저하됨.
- PEG 분자량의 증가는 코팅포의 촉감을 유연하게 함.

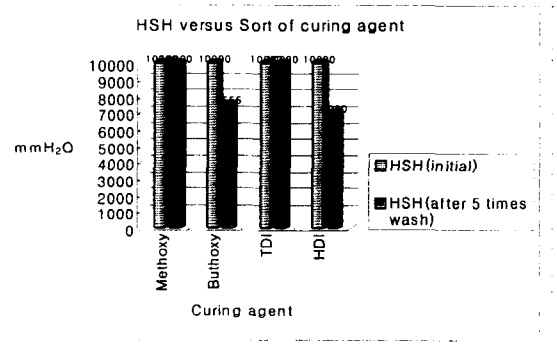
3.3 PEG 함량 변화에 따른 물성 변화 실험

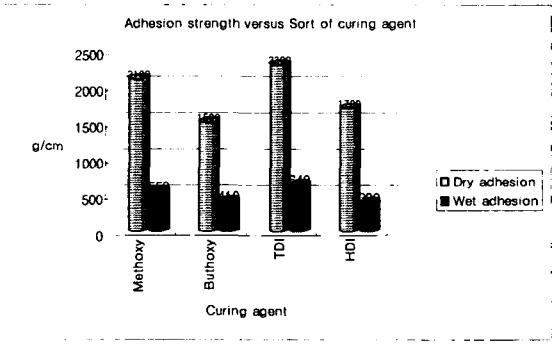




- PEG 함량의 증가는 투습도의 증가를 가져오나 세탁내구성은 저하됨.

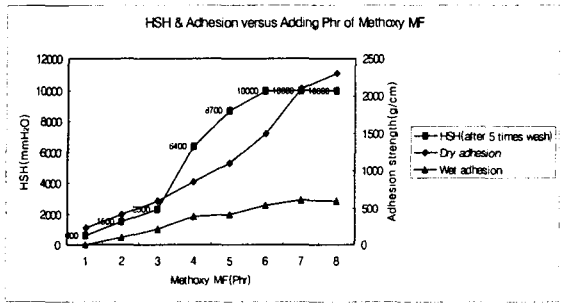
3.4 경화제 및 촉매의 종류에 따른 물성 변화 실험

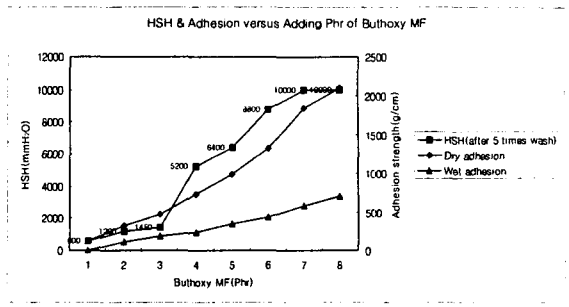


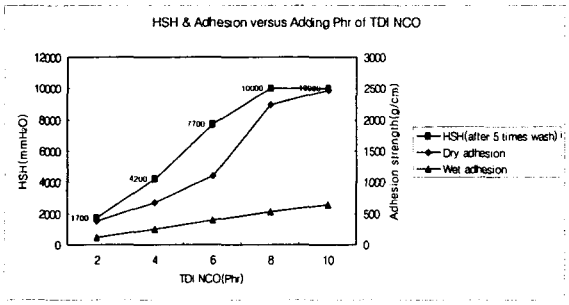


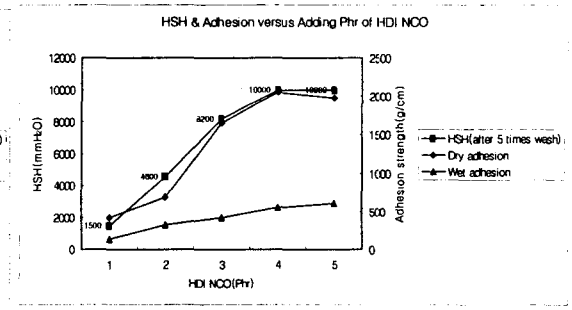
- Methoxy계의 멜라민 경화제와 TDI계의 이소시아네이트 경화제가 가장 우수한 접착력과 세탁내구성을 발현함.
- Methoxy계의 멜라민 경화제는 경화온도가 높고 촉감이 stiff 하며 curling이 발생됨.
- TDI계의 이소시아네이트 경화제는 pot life가 짧고 경화 시간이 길어 작업성이 나쁨.

3.5 경화제 첨가량 변화에 따른 물성 변화 실험

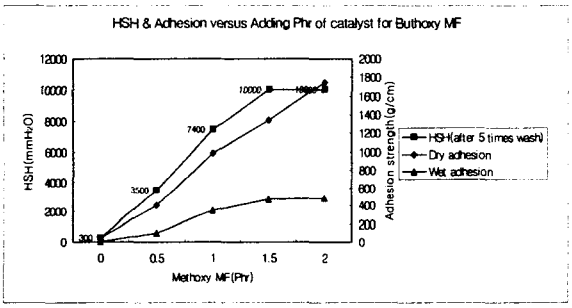


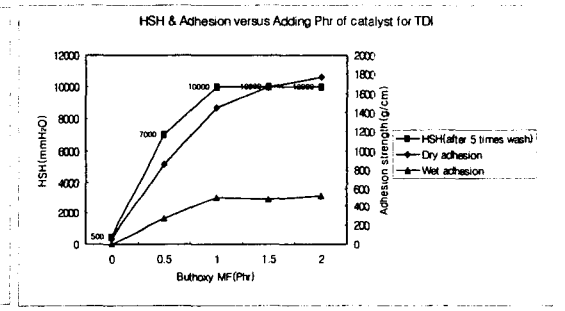




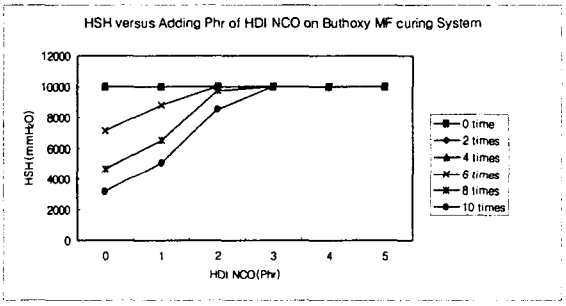


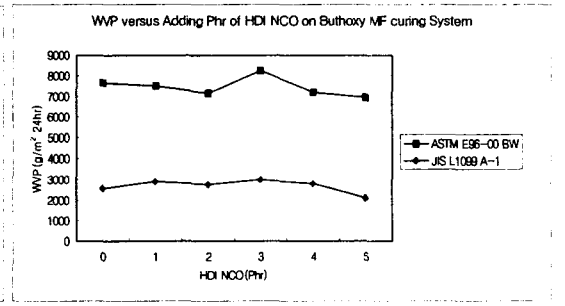
3.6 촉매 첨가량 변화에 따른 물성 변화 실험





3.7 복합 경화 시스템에 의한 물성 변화 실험





- Hydrolysis test 결과(70℃, 95%RH): UCB Jungle Test method

실험 시간	Buthoxy MF	TDI NCO	Buthoxy MF + HDI
1주 경과후	+++	+++	+++
2주	++	++	+++
3주	+	++	+++
4주	--	+	++

4. 결 론

Hydrophilic 폴리우레탄 수지를 이용한 직물의 투습·방수 코팅 가공 시 최적의 물성과 내구성을 얻기 위해 필요한 기본적인 조건 중 하나인 기포지의 선발수 및 cire 가공 처리 조건을 변화시켜 적합한 처리조건을 찾아내고 이 조건으로 가공된 기포지를 가지고 여러 조건에서 중합된 배합 수지와 경화제 종류별, 첨가량별 그리고 촉매 종류별, 첨가량별 코팅을 실시하여 시료를 제조하고 초기내수압, 세탁후 내수압, 투습도, 내가수분해성, 박리강도 등의 물성 및 내구성을 측정하여 다음과 같은 사실을 확인하고 여러 가지의 가공 조건 변화에 따른 내구성과 물성의 상관관계를 알 수 있었다.

- Base용 코팅 수지의 PEG 분자량은 500~1,000 일 때 기능성 및 내구성이 안정적이었으며 최적의 PEG 함량은 폴리우레탄 Solid Content 중 60~80% 이었다.
- Skin용 코팅 수지의 PEG 분자량은 1,000~2,000 일 때 기능성 및 내구성이 안정적이었으며 최적의 PEG 함량은 폴리우레탄 Solid Content 중 40~50% 이었다.
- 경화제가 열 경화형인 경우 Buthoxy계 멜라민 수지 6~7 phr, 4-methylbenzene sulfonic acid 촉매가 1.5~2 phr 일 때 최적의 물성 및 내구성이 발현됨.
- 경화제가 습기 경화형인 경우 TDI계 이소시아네이트가 7~8 phr, Siloxanes and silicones 촉매가 1~1.5 phr 일 때 최적의 물성 및 내구성이 발현됨.
- 10회 이상의 세탁과 정글테스트에 의한 4주 후의 내가수분해성 측면에서 초 고내구성의 친수무공형 투습·방수포를 얻기 위해서 경화제를 Buthoxy계 멜라민 수지와 HDI계 이소시아네이트를 각각 5~6 phr, 2~3 phr 첨가했을 때 가장 최적의 접착력 및 물과 마찰에 대한 내구성이 발현됨.