수분산 폴리우레탄/소디움 알지네이트 블렌드물을 사용한 투습방수용 코팅 물질의 개발에 관한 연구

유혜진, 천정미, 김한도

부산대학교 섬유공학과

1. 서 론

일반적으로 폴리우레탄(polyurethane, PU)은 탄성, 내마모성 및 내충격성을 비롯한 여러 가지 기계적 특성이 우수하여 섬유, 필름, 접착제, 코팅제 등의 각종 용도에 이용되고 있다. PU의 이러한 특성들은 분자 구조의 조절로 용이하게 얻을 수 있으며, PU가 충분히 높은 함량의 이온기 (salt) 혹은 친수성기를 함유하면 수용성이 된다. 그러나 수용성 PU는 물에 대한 용해성 때문에 특수한 경우를 제외하고는 사용이 제한되고 있다. 따라서 내부 유화제 역할을 하는 이온 및 친수성기의 함량은 가능한 최소가 되게 하여 수분산 PU가 제조된다. 신발소재 직물 코팅용 수지로 지금까지 주로 용매형 PU (solvent-borne PU)가 활용되고 있으나, 이는 휘발성 용제의 방출로 환경오염을 유발하며, 작업자의 건강을 해치고, 발화의 위험성이 높은 점 등의 단점을 지니고 있다. 따라서 직물 코팅용 수지로 용매형 PU 대신에 물을 분산 매질로 사용하는 수분산 PU의 대체가 시급한 실정이다. 연속상 매질인 물에 보통 10~1,000nm의 직경을 가진 고분자 PU가 분산된 것을 수분산 PU라 한다. PU 코팅 직물의 특성 중에서 softness, 태(handle), 투습성 및 기계적 물성은 기본적이면서 가장 중요하다. 일반적으로 ether type의 polyol을 사용한 수분산성 PU는 softness, 투습성, 내가수성 및 태가 보다 우수한 반면, ester type의 polyol을 이용한 수분산성 PU는 접착력, 염색성및 기계적 특성이 보다 우수하다.

알기네이트는 해초로부터 추출한 폴리사카라이드의 일종이다. 이는 에탄올과 물의 혼합액에서 디하이드레이션을 위한 멤브레인 재료로서 우수한 지속성을 가지고 있다. 소디움 알기네이트는 유기수용성 용매를 디하이드레이팅시키는 분야에서 잠재적인 응용성을 가진 멤브레인 재료이다. 알려진 바와 같이 그 지속성은 poly(vinyl alcohol) (PVA), 이온 교환수지와 키토산이나 셀룰로오즈와 같은 화학구조를 가진 폴리사카라이드 등을 능가한다. 이러한 이유로 소디움 알기네이트는 산업, 농업, 의약학, 식품 제조 산업, 그리고 건설등의 분야에서 널리 사용되고 있다. 또한, 소디움 알기네이트(SA)는 천연고분자로서 비독성과 높은 수용성을 띠고 있다. 따라서, 본 연구에서는 수분산 폴리우레탄(WBPU) 과 수용성 고분자인 SA를 블렌드 함으로써 투습방수용 소재로서의 기능성을

향상시키고저 하였다. 먼저, 수분산 폴리우레탄은 H_{12}MDI / DMPA / EDA / Polyols로 제조하였다. 제조 된 WBPU를 SA와 99/1, 95/5, 90/10, 80/20의 비로 solution blending방법으로 블렌드하여 이를 코팅제로 사용하였다. 이후 비상용 polymer blend계에서 용해성 polymer의 용출을 이용한 pore 밀도의 증진방법을 활용하여 블렌드 시 매트릭스역할을 하였던 SA를 녹여냄으로써 미세 pore를 형성함으로써 투습도를 향상시키고자 하였다

2. 실 험

2.1. 수분산 폴리우레탄의 중합

먼저 4구 분리형 둥근바닥 플라스크에 온도계, 질소 주입관, 교반봉, 냉각환류기 등을 장치한 뒤 DMPA를 NMP(50/50 w/w)에서 녹였다. 다음으로 수분이 완전히 제거된 PTMG(Mn=1,000)를 플라스크에 넣고 교반시키면서 H_{12}MDI/MEK (12g/5g)를 천천히 drop하였다. 위의 혼합물이 이론적인 NCO 함량에 도달할 때까지 85℃에서 약 3시간 동안 반응하였다. 이후 40℃로 반응 온도를 낮춘 후 NCO-terminate prepolymer의 중화를 위하여 TEA를 반응물에 첨가하였다. 30min 정도 중화반응을 진행한 뒤 증류수(60w% per polymer)를 첨가하였다. 마지막으로 위의 반응물에 chain extender로 EDA를 40℃에서 1시간 동안 천천히 drop 한 뒤 IR spectrum에서 NCO absorption peak (2270cm^{-1})가 완전히 사라질 때까지 반응을 계속하였다.

2.2. 수분산 폴리우레탄 / SA 블렌드

먼저 SA를 3wt%의 농도로 증류수에 homogeneous하게 녹였다. 이를 고형분이 40w%인 수분산 폴리우레탄과 80℃에서 각각의 비로 블렌드 하였다.

2.3. Nylon 직물에 coating

증점제의 양은 WBPU/SA 블렌드물의 0.5wt% ,경화제의 양은 WBPU/SA 블렌드물의 3wt%로 하여 WBPU와 SA를 solution blending 한 후, glass bar를 사용하여 0.01~0.03의 두께로 코팅하였다. 이후, 이를 tenter기를 사용하여 100℃에서 5~10분간 열처리하여 완전 건조하였다.

2.4. coated Nylon의 용출

90℃에서 4시간동안 스테인레스 금속 프레임으로 고정한 coated Nylon을 용출시킨 후, 이를 60℃에서 20분간 초음파처리를 하여 건조하였다.

3. 결과 및 고찰

고형분 40wt%, soft segment 70wt%로 중합한 수분산 폴리우레탄을 3wt%로 증류수에 녹인 SA와 80℃에서 블렌드 한 후, 증점제의 양은 WBPU/SA 블렌드물의 0.5wt%, 경화제의 양은 WBPU/SA 블렌드물의 3wt%로 하여 WBPU와 SA를 solution blending 한 후, glass bar를 사용하여 0.01~0.03의 두께로 코팅하였다. 이후, 이를 tenter기를 사용하여 100℃에서 5~10분간 열처리하여 완전 건조하였다. 이를 90℃에서 4시간

동안 스테인레스 금속 프레임으로 고정하여 WBPU/SA 블렌드물에서 SA를 용출시킨 후, 이에 대한 물성을 조사해 보았다.

Table 1은 SA함량에 따른 투습도, 내수압 및 pore크기를 각각 나타내었다. 시료는 SA의 함량이 증가함에 따라 투습도가 증가하였으며, 특히 용출 전과 후를 비교한 결과, 함량에 관계없이 SA의 용출후의 투습도가 크게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 각 시료의 내수압은 1,000mmHg이상을 유지하였고 SEM microscophy로 관찰한 미세기공의 크기는 3~10㎛로서 거의 차이가 나타나지 않았다. 그러나 SA 함량이 증가함에 따라서 pore의 밀도는 3.7×10^9 ~31×10^9 으로 증가하는 경향을 나타내었다. 이로써 투습도는 크게 향상시키면서도 내수압을 유지하는 이상적인 결과를 얻었음을 확인할 수 있었다.

Table 1. Sample Designation and WVP*, WR* of SA Blend Coated Nylon Fabrics

Sample designation	Composition		WVP(g/m² day)		WR (mmHg)	Pore size (㎛)	Pore density (number/m²)
	WBPU	SA	Before	After			
WBPU2K70*/SA - 1	99	1	614(19 %)	631(19%)	1,000<	3~10	3.7×10^9
WBPU2K-70/SA - 5	95	5	1067(33 %)	1132(35 %)	1,000<	3~10	6.6×10^9
WBPU2K-70/SA - 10	90	10	1520(47 %)	2393(74%)	1,000<	3~10	31×10^9
WBPU2K-70/SA - 20	80	20	2005(62 %)	3072(95 %)	1,000<	3~10	-

* WVP : water vapor permeability [g/m² day]
* WR: water resilience [mmHg]
* WBPU2K-70 : PTMG Mn=2,000 g/mol (Soft Segment : 70wt%, Solid content : 40wt%)
*WVP(%)=percent of WVP by Nylon Fabric(3234 g/m² day)

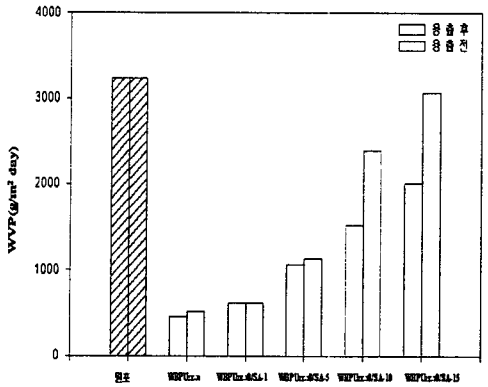

Fig. 1. WVP of WBPU2K-70/SA Blend Coated Fabric with SA Content.

참고문헌

1. Hwang, K. K. S.; Cooper, S. L.; Yang, C. Z. Polym Eng Sci 1981, 21(15), 1027.
2. Hwang, K. K. S.; Cooper, S. L.; Yang, C. Z.; Laupan, W. R.; Aspeckhard, T. A. J Macromol Sci Phys B 1984, 23, 175.
3. Ding, Y. S.; Yang, C. Z.;Cooper, S. L. Polymer 1989, 30, 1204.
4. Dietericj D (1981) Progr Org Coatins 9 :281.
5. Frisch K. C. , Klempner D (1987) In:Advances in urethane science and technology, vol 10, p121.