

Collagen 단백질을 첨가한 합성피혁의 물성에 관한 연구(제 1 보)

백 천 의

숙명여자대학교 의류학과

A study on Physical Properties of Synthetic Leather added Collagen protein(Part I)

Chun Eui Baik

Dept. of Clothing and Textiles, Sookmyung University

(1997. 4. 15 접수)

Abstract

Synthetic leather added collagen protein was coagulated in DMF solution. With increasing collagen concentration, thickness of synthetic leather increased. In addition, water vapor permeability and water vapor absorption increased with increasing collagen protein concentration. But MIU and SMD value of surface properties decreased with increasing collagen protein concentration.

As a result, synthetic leather added collagen protein showed comfort and dry touch.

I. 서 론

합성피혁은 제 2 차 세계대전을 전후로 코팅용 합성수지인 PVC, polyamide, polyurethane 수지의 개발이 이루어지면서 함께 발전된 것으로, 그 응용분야는 의류용, 구두용 및 잡화에 이르기까지 광범위하다. 특히 최근들어 스포츠 및 레저 분야의 활성화로 용도도 무척 다양해지고 있다.

합성피혁은 1963년 Du Pont사에서 종래의 합성피혁과는 다른 다공성 고분자재료(Porous Polymeric Material)로 튼튼한 피혁상 물질의 구두나 장신구재료(Coriaceous Footware and Accessories Material)라는 의미의 corfam이 개발되면서 본격화되었다. Corfam은 지금까지의 imitation leather(PVC leather)와

는 달리 가소제를 사용하지 않기 때문에 계절에 따른 변화가 적고, 미세기공들이 서로 연결되어 있어 표면에서 이면까지 관통하기 때문에 통기성과 투습성이 우수하여 종래의 피혁과는 다른 특성을 가졌다¹⁾. Corfam이 합성피혁의 새로운 기점이 되어 현재까지 다양한 천연피혁의 대체제가 제조되게 되었다.

PU수지를 이용한 합성피혁은 건식법과 습식법에 의해 제조되고 있다. 건식법에 의한 PU coated leather 제조는 back cloth로 직포, 부직포, 편성물 등의 소재를 사용하며, 起毛 또는 添毛한 生地의 pile(側)에 폴리우레탄 수지용액을 여러 번 塗布하고 용제를 증발시켜 폴리우레탄 필름을 형성시킨다. 원가절감을 위하여 폴리우레탄 대신 PVC 필름을 이용하기도 한다. 또한 특유의 물성을 부여하기 위하여 이 필름 위에 표면 완성용 수지를 coating하기도 한다. 따라서 합성 피혁의 물성

은 표면 완성용 수지에 의하여 결정되므로 물성이 우수한 폴리우레탄 수지를 통상적으로 이용하며 이외에도 폴리아미드 수지 등을 이용하고 있다²⁾.

습식법에 의한 폴리우레탄 합성 피혁은 기포로 적·편성물을 사용한 경우와 부직포를 사용한 경우의 제조공정이 다소 상이하으나 기본 기구는 coating된 폴리우레탄 수지층을 DMF 수용액에 응고시키는 과정에서 미세다공성 구조(micro-porous structure)를 형성한다. 부직포를 이용한 습식법에 의한 합성 피혁의 제조법은 다음과 같다. 폴리우레탄, 폴리우레아 등의 용액을 삼차원구조의 부직포에 습浸시킨 후 DMF-water bath에서 응고 시킨다. 이 응고 과정에서 용매가 제거되면서 생긴 다공성 구조는 부직포에 굴곡성을 부여하면서 내한성, 강인성, 내마모성 및 탄성을 부여한다. 다공성 구조는 폴리우레탄의 농도, 응고욕의 물과 DMF의 비율, 온도 등의 여러가지 요인에 의해 결정된다.

이 합침된 부직포 위에 원하는 물성에 따른 고분자를 선정하여 coating하고, 응고시켜 micro porous sponge layer를 갖는 합성 피혁을 제조한다. 주로 사용되는 고분자는 linear polyesterurethane, polyetherurethane, linear poly-urethaneurea, 말단기에 -OH를 갖는 prepolymer와 경화제 polyisocyanate, 말단에 -NCO를 갖는 prepolymer와 다관능 활성수소화합물 및 linear polyurethane과 가교제 조합 등이 있다³⁾.

기포위에 skin layer의 성막이 이루어지면, 제품의 특수 기능을 부여하기 위하여 후처리로 표면처리를 실시한다. 표면가공처리 방법은 buffing 처리, embo 처리 및 oil printing 등이 있다. buffing 등의 가공 처리에 의해 suede type 합성피혁을 제조하거나, 표면의 광택을 내기 위하여 우레탄계나 아코릴계 수지를 이용한 embo 처리나 oil printing 처리를 하면, 투습성, 통기성, 기계적 성질 등의 여러 가지 물성을 저하시킬 수 있으므로 이점을 고려하여야 한다.

합성피혁의 특성을 천연피혁과 비교해 보면 다음과 같다⁴⁾.

1. 장 점

- 가. 수요와 공급의 조절이 용이하다
- 나. 量産에 의해 가격을 조절할 수 있다.
- 다. 품질이 균일하고 규격에 맞쳐서 제조를 할 수 있다.

라. 중합재단이 가능하므로 작업능률이 좋다.

마. 큰면적의 제품도 만들 수 있다.

바. 내약품, 방미성이 좋고 부식이 어렵기 때문에 보관이 용이하다.

사. 훼손이 잘 나지않고 내구성이 좋다.

아. 자투리가 적다.

자. 내수성이 좋고 젖어도 중량증가가 적다.

차. 외관의 아름다움이 영구적이다.

2. 단 점

가. 흡습성, 투습성이 나쁘고 구두의 경우 발이축축해진다.

나. 가소성이 적고 면적 변화도 없기 때문에 착용감(적합성)이 떨어진다.

다. 탄성이 나쁘고 굴곡이 나쁘다.

라. 온도에 따라 유연성이 변한다.

마. 플라스틱감이 강하고, 가죽과 같은 매력 없다.

바. 정전기에 의해 오염이 달라붙기 쉽다.

사. 온감이 없고, 방서, 보온성이 떨어진다.

아. 충격에 의해 피막이 벗겨진다.

등의 단점을 가지고 있어 내한성이 우수한 고분자를 이용하여 경화현상을 개선하고, 내가수분해성 수지를 이용한 표면의 클랙의 개선, 대전방지 기능의 부여, 투습·통기성을 강화시키기 위한 연구가 진행중이다.

본 연구에서는 합성피혁의 큰 결점인 tacky한 촉감(근적근적 달라붙은 촉감)을 없애주고 부족한 투습성 및 흡습성을 개선하기 위해 천연피혁을 구성하고 있는 콜라겐 단백질을 첨가하면 콜라겐의 친수성과 dry touch감을 부여해 줄 수 있을 것으로 기대된다. 따라서 본 연구에서는 collagen 단백질을 첨가하여 습식법으로 제조한 합성피혁의 두께, morphology, 인장강도, 흡습도, 투습도 및 표면특성 등을 관찰하였다.

II. 실험 및 방법

1. 시료 및 시약

1액형 PU수지(열가소성 수지)는 PU 812 NB(강남화성), black 97-1(일삼주식회사), 비이온계면활성제 SD-7, SD-8(건설화학)를 사용하였다.

2. 실험방법

1) 습식법에 의한 합성피혁 제조

Collagen 단백질을 DMF에 분산시키고 PU 812 NB, 충전제, 안료, 비이온 계면 활성제를 Table 1에서 제시한 조건으로 혼합하여 분산시킨 후, 배합액을 여과·탈포시킨다.

Table 1. The recipe to produce synthetic leather in wet process.

collagen conc (%)	0	5	10	15	20
PU resin	100	100	100	100	100
black 97-1	5	5	5	5	5
DMF	140	140	140	140	140
SD-7	2	2	2	2	2
SD-8i	1	1	1	1	1
점 도	1,880	4,880	10,760	11,250	13,250

*collagen conc.: o.w.r.% (on the weight of resin)

준비된 BC위에 배합액을 부은 후, stainless guage 을 이용하여 용도에 따른 두께의 피막을 형성시킨다. 코팅한 시료는 상온의 수욕 finger test로 피막층에 충분한 회복성이 부여될 때까지 응고시킨다. 제거되지 않은 DMF가 건조시 형성되는 cell을 용해시키지 않도록 로울러를 이용하여 DMF를 제거한 후 100~120°C에서 10분간 건조한다.

PU를 이용한 습식제조법은 습식용 PU수지용액에 존재하는 폴리머간의 강력한 분자간 응집력과 용매로 사용된 DMF의 수용해성을 이용하여, 우레탄수지용액을 물속에 침지시킨 후 삼투압의 원리에 의해 DMF를 추출시키면서 polymer의 강력한 분자간응집력에 의해 피막이 형성된다.

습식법에 의해 제조된 합성피혁은 DMF가 물로 치환된 부분에 연속적인 미세기공(micro porous structure)이 형성되어 투습성, 통기성이 있는 피막이 형성되는데 용도에 따라 다공성의 형상을 조정하게 된다. 이러한 cell과 porous structure의 형태나 크기는 PU수지의 종류, 농도 혹은 응고육의 용제농도, 온도 등에 따라 미묘하게 영향을 받는다⁴⁻⁵⁾.

2) 물성측정

가. 두께

KS M 6882의 규격에 준하여, 100분의 1의 눈금을

가진 압하중이 393±10 g의 측정기를 사용하여 표면을 위로 하여 시험편을 측정기 판위에 놓고 가압면을 살며시 시험편에 밀착시킨다. 가압 후 5초 경과시킨 다음 그 두께를 측정하였다.

나. 형태적 특성

SEM(Scanning Electron Microscope JSM-35-CF, JEOL Co.)을 이용하여 시료의 단면을 측정하였다.

다. 인장강도

인장 시험기에 의해서 인장 속도 100±20mm/min으로 인장하여 절단될 때의 최대하중을 측정하고 다음 식으로 부터 인장강도를 결정하였다.

$$T=W/S$$

T : 인장 강도(kgf/mm²)

W : 절단시의 최대 하중(kgf)

S : 시험편의 단면적(mm²)

라. 투습도

투습도란 일정 시간에 단위 면적의 막상 물질을 통과하는 수증기의 양으로 KS M 6886에 준하여, 온도 30±1°C에서 피혁을 경계면으로 하여 한쪽의 공기를 상대습도 80±5%, 반대쪽의 공기를 건조 상태로 유지하였을 때, 1시간에 이 경계면을 통과하는 수증기의 무게(mg)를 그 피혁 1cm² 당으로 환산하여 계산하였다.

마. 흡습도

흡습도는 피혁의 단위 면적당에 흡수되는 수증기의 무게로 KS M 6892 규격에 준하여, 지름이 약 64mm인 원형의 시험편을 20±1°C, 상대습도 65±2%의 표준 상태에서 72시간 방치한 후 실험한다. 각 시험편을 온도 20±1°C, 상대습도 52±2%의 항온·항습 장치 속에 72시간 방치하여 무게를 달고, 이 시험편을 다시 온도 20±1°C, 상대습도 79±2%의 항온 항습 장치 속에 72시간 방치한 후 무게를 단다. 흡습도는 다음 식에 따라 계산하였다.

$$A = [(W_1 - V) - (W_2 - V)] / 0.7854 \times d^2$$

A : 단위 면적당의 흡습도(mg/cm²)

W₁ : 온도 20±1°C, 상대습도 79±2%일 때의 무게(mg)

W₂ : 온도 20±1°C, 상대습도 52±2%일 때의 무게(mg)

V : 무게다는 용기의 무게(mg)

d : 시험편의 지름(cm)

바. 표면특성 측정

KES-FB4(KATO TECH. CO. Ltd)를 이용하여⁶⁾ MIU(마찰계수의 평균치)와 SMD(표면거칠기의 평균편차; 두께 평균편차) 값을 구하였으며, 이때의 시료의 크기는 20×20cm였다.

III. 결과 및 고찰

1. Collagen leather의 형태

천연피혁은 콜라겐 단백질이 polypeptide 형태의 분자구조를 갖고 이것이 섬유화되어 서로 3차원으로 교락되어 있는 망상층을 형성하며, skin층에 해당하는 은면층은 비콜라겐 단백질인 elastin, reticulin을 다량 함유하고 있다. 이것은 탄성을 가지는 혈관이나 분비샘벽 등을 구성하는 단백질로 합성피혁의 back cloth는 망상층, PU코팅층은 은면층에 해당된다. 따라서 천연피혁의 은면층은 통기성, 투습성 등의 기능적인 성능은 살아있지만 합성피혁에서는 합성수지코팅막에 의해 공기, 수분의 통과가 차단되기 때문에 cell형상과 micro-pore구조에 의해 그 특성이 크게 영향을 받는다.

습식법에 의해 제조된 합성피혁에서는 미세다공성 피막을 형성하여 건식 합성피혁에서는 볼 수 없는 통기성, Volume감 있는 촉감 등이 부여되어 부가가치가 증대된다. 따라서 습식가공에 있어 중요한 목적의 하나는 용도에 따라 다공성의 cell을 조정하는 것이다. 예를 들면 smooth type의 경우는 치밀한 미세다공 피막이 suede type에서는 비교적 cell이 큰 다공성 피막이 바람직하다. 그러므로 치밀한 미세다공성이 요구되는 smooth의 경우에는 수지농도, 용고조의 온도를 수지농도, 용고조

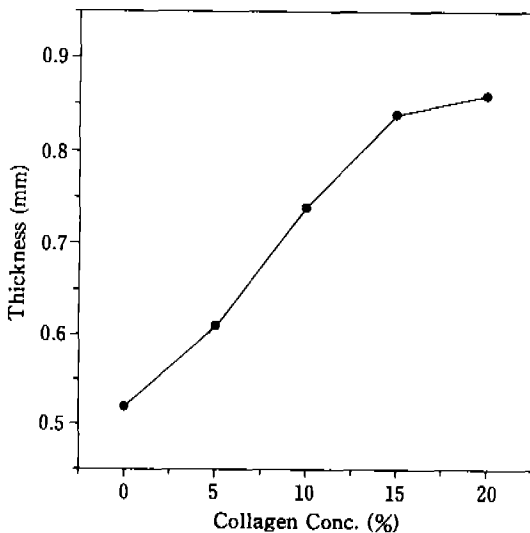
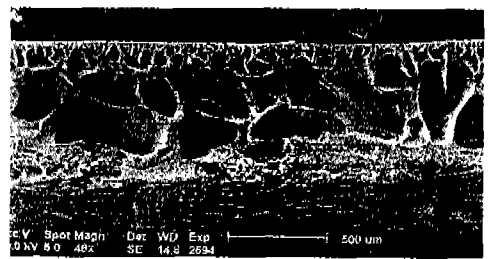


Fig. 1. Effect of collagen concentration on the thickness of synthetic leather.

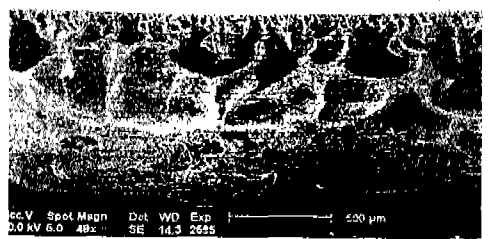
온도를 낮게 선택한다⁴⁻⁵⁾.

Fig. 1은 collagen의 농도에 따른 두께의 변화를 나타낸 것으로 농도가 증가됨에 따라 두께가 두꺼워지는 것을 알 수 있는데 이것은 수지배합액의 점도가 Table 1에 보여진 것처럼 증가하기 때문에 back cloth로의 수지액의 침투가 적어지기 때문이라고 할 수 있다.

Fig. 2는 전자현미경을 이용하여 폴리우레탄층의 단면을 관찰한 것이다. cell의 형상은 콜라겐의 농도가 증가할수록 縱長型으로 길고 균일한 형상을 하고 있음



(a)



(b)



(c)

Fig. 2. Scanning electron micrograph of the cross-section of polyurethane layer.
 (a) collagen conc. 0% (o.w.r.)
 (b) collagen conc. 10%
 (c) collagen conc. 20% (o.w.r.)

알 수 있다. 이것은 콜라겐의 함량이 증가할수록 처리액의 점도가 크게 증가하므로 처리용액내의 DMF가 응고육내로 급격한 유출을 억제하기 때문이다⁷⁻⁹⁾. Cell의 형상이 길쭉한 종장형으로 형성되었다는것은 외부의 응력을 받더라도 서로 지지대를 형성하여 즉시 회복될 수 있어 좋은 압축특성을 가질 수 있다. 또한 종장형의 cell 구조는 표면과 이면을 직접 연결시켜 줌으로써 공기, 수분의 통과를 원활하게 해줌으로써 투습도의 향상을 가져오는 결과를 준다. 수지에 콜라겐의 농도가 증가함에 따라 cell은 균일한 형태를 이루면서 밀도가 커지는데 콜라겐이 과다하게 첨가되어 수지농도가 지나치게 커지면 수분이나 공기가 통과하는 기공면적이 오히려 감소하기 때문에 콜라겐이 20% 이상 첨가시에는 투습도가 저하되는 것으로 나타난다고 보여진다.

2. 인장강도

합성피혁의 인장강도는 폴리우레탄 수지의 물성, 피혁의 morphology, 첨가제의 역할보다 back cloth의 인장강도가 크게 영향을 미친다. 콜라겐이 코팅층에 균일하게 분산되면 천연피혁의 물성을 부여할 수 있지만 콜라겐 첨가량이 많아지거나 또는 코팅층에 균일하게 분산시키지 않으면 코팅층의 인장강도가 저하되어 내구성성이 떨어져 실용가치가 없어진다¹⁰⁾.

Fig. 3은 콜라겐의 농도에 따른 시료의 인장강도를 나타낸 것이다. 그림을 보면 인장강도는 콜라겐이 첨가되어도 큰 변화가 없음을 알 수 있다. 이것은 본 연구에서 첨가된 콜라겐의 particle size가 5~10 μ m 정도로 미세하여 코팅층에 균일하게 분산되었기 때문이며 또한 cell의 형상이 종장형으로 균일하게 형성되어 있기 때문에 응력을 받을 경우, 서로 지지대를 형성하여 응력이 일정부분에 집중되는 현상을 막아주기 때문이라고 사료된다. 따라서 폴리우레탄 수지층에 입도 5~10 μ m 정도로 미세한 powder상태를 이루고 있다면 콜라겐의 농도 20% 정도까지는 합성피혁의 인장특성에 그다지 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있다.

3. 투습도

합성피혁의 투습도는 쾌적성 평가면에서 매우 중요한 인자중의 하나이다. 인체에서 발산되는 수분전달의 메카니즘은 기상의 수분전달(moisture vapor transfer)과 액상의 수분전달(liquid water transfer)의 두가지

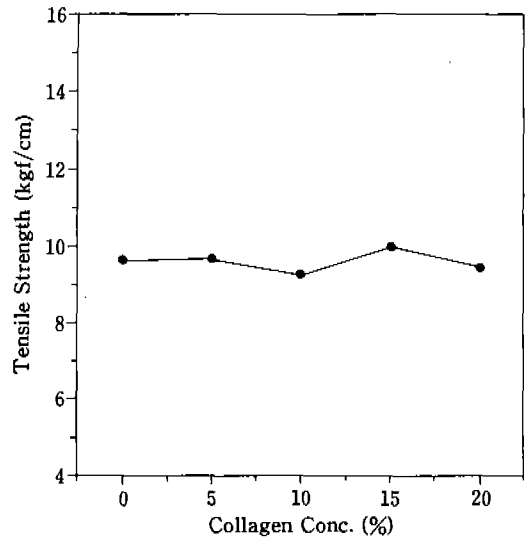


Fig. 3. Effect of collagen concentration on tensile strength of synthetic leather.

로 크게 구분할 수 있다. 수증기 전달은 포의 간극 (fabric interstice)과 섬유자체를 통한 수증기 확산에 의해 일어난다고 알려져 있다¹¹⁻¹⁹⁾. 합성피혁의 투습도를 좌우하는 인자는 수분 전달의 통로가 되는 미세기공, 수지의 특성, 충전제 등을 들 수 있다.

Fig. 4은 콜라겐의 농도에 따른 시료의 투습도를 나타낸 것으로 15%까지는 증가하다가 콜라겐농도가 15% 이상이 되면 콜라겐 자체의 투습효과보다 cell과 micro-pore의 기공도의 역할이 더 커지므로써 투습도는 저하된다. 이것은 3-1의 전자현미경사진에 나타난 바와 같이 종장형의 연속적인 cell구조는 표면과 이면을 직접 연결시켜줌으로써 수분의 통과를 원활하게 해 주고, 미세기공 내벽에 남아있는 콜라겐이 수분의 통과를 촉진시키기 때문이다. 그리고 콜라겐 농도가 20% 이상일 때는 투습도가 감소되기 시작하는 것은 콜라겐의 농도가 증가됨에 따라 cell과 micro-pore의 기공도가 오히려 작아졌기 때문이다. 이것으로 보아 투습도의 향상면에서 볼 때 콜라겐의 농도 15% 정도에서의 처리가 가장 적합하다고 볼 수 있다.

4. 흡습도

합성피혁의 수분에 대한 특성을 좌우하는 요인은 물과 친화할 수 있는 absorption site(흡수좌석)와 수분이

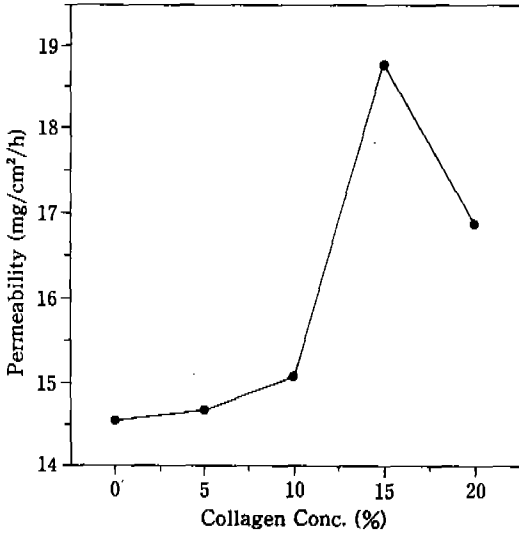


Fig. 4. Effect of collagen concentration on the vapor permeability of synthetic leather

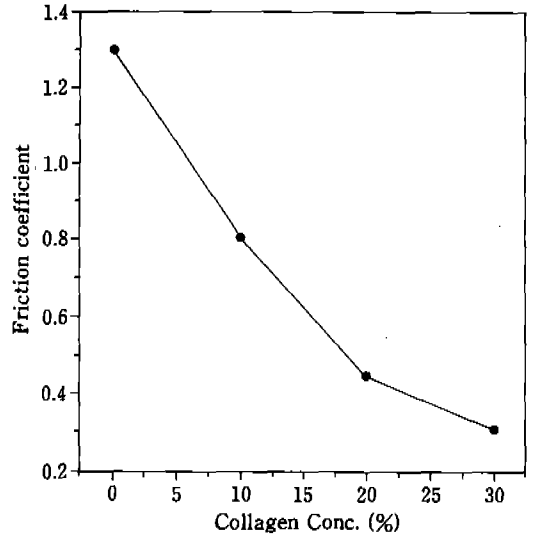


Fig. 6. Effect of collagen concentration on friction coefficient of synthetic leather

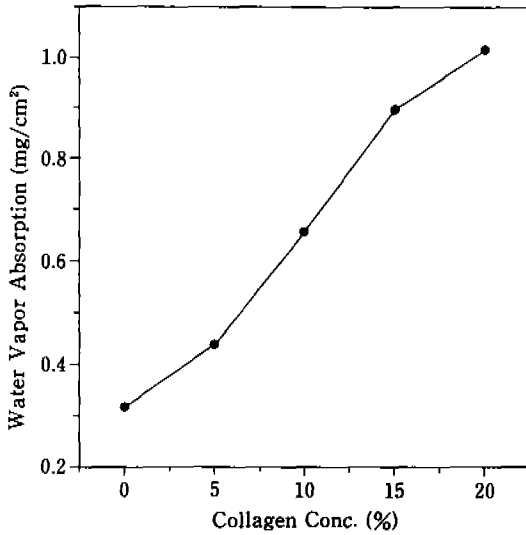


Fig. 5. Effect of collagen concentration on the water vapor absorption of synthetic leather

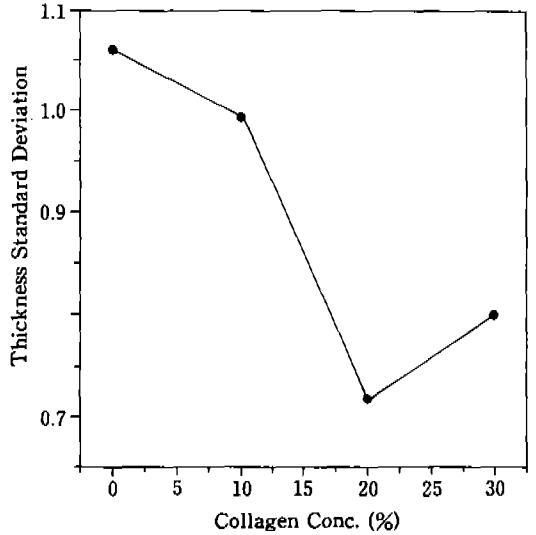


Fig. 7. Effect of collagen concentration on the thickness standard deviation of synthetic leather.

침투할 수 있는 微細孔隔이다.

콜라겐을 첨가한 합성피혁의 흡습도는 콜라겐의 함량과 micro-porous structure에 의해서 결정된다고 할 수 있다. Fig. 5는 콜라겐의 농도증가에 따른 흡습도의 변화를 나타낸 것으로 콜라겐의 농도가 증가됨에 따라 흡습도도 함께 증가되고 있다. 이것은 콜라겐 자

체의 물과의 친화력 즉 콜라겐의 화학구조상 친수기인 $-NH_2$ 와 $-COOH$ 기가 많이 함유되어 있어 물과의 결합이 쉽게 일어나기 때문이며, 또한 콜라겐이 첨가됨으로써 수분이 침투할 수 있는 micro-porous한 구조가 잘 발달되기 때문이라고 할 수 있다.

5. 표면특성

KES-FB4의 표면특성에 의해 측정된 콜라겐의 농도에 따른 MIU, SMD값을 Fig. 6~7에 나타내었다. 콜라겐의 농도가 증가됨에 따라 그 값이 각각 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 콜라겐이 첨가됨으로써 콜라겐이 본래 가지고 있는 soft하고 dry한 감각적 특성 때문에 외부물체와의 접촉에서 서로 waxy하게 달라 붙는 현상을 없애줘 마찰을 덜 받는 것이며, 또한 콜라겐이 첨가됨으로써 포피층의 균일한 cell이 형성됨으로써 표면이 매끈하여 지는 것으로 사료된다. 마찰계수가 감소한다는 것은 합성피혁의 단점인 표면의 tacky감이 사라지고 dry-touch를 부여해주는 것으로 콜라겐을 첨가함으로써 기존 합성피혁의 “끈적끈적 달라붙는 불쾌감”을 없애준다고 할 수 있다. 또한 이러한 tacky감은 마찰계수를 증가시켜 이들 제품의 봉제시 쉽게 미끄러지지 않아 봉제작업성을 좋지 않게 한다. 따라서 합성피혁에의 콜라겐 첨가는 봉제시 작업효율성도 높여줄 것으로 기대된다.

IV. 결 론

콜라겐 단백질을 첨가하여 합성피혁을 습식법으로 제조하여 콜라겐 농도의 변화에 따른 피혁의 형태변화, 인장강도, 투습도, 흡습도 및 표면특성을 관찰하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. Collagen의 농도가 증가됨에 따라 두께가 두꺼워졌으며, 강도저하 없이 폴리우레탄층의 cell형상은 縱長型으로 균일하게 형성되었으며, micro-pore도 잘 발달되었다.

2. Collagen의 농도가 증가됨에 따라 합성피혁의 투습도와 흡습도가 향상되었는데 이것은 콜라겐 자체의 친수성과 잘 발달된 micro-porous structure에 기인한 것이다.

3. KES-FB4에 의해 관찰된 MIU, SMD값은 콜라겐의 농도가 증가됨에 따라 감소되어 콜라겐의 첨가는

합성피혁의 tacky감을 없애주고 부드럽고 dry한 촉감을 부여하는데 효과적이라는 사실이 확인되었다.

참 고 문 헌

- 1) 水野淳, 不織布 および 合成皮革, 地人書館, p. 160-172, 1979.
- 2) Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol 8, John Wiley and Sons, 1985.
- 3) 김홍재 역, 폴리우레탄수지, 대광서림, p. 274-280, 1995.
- 4) 士林貞雄, 合成皮革講演會, 1969.
- 5) 덕성화학주식회사, PU코팅기술 세미나, 1990.
- 6) Kawabata, S. the Standization and Analysis of Hand Evaluation (Second Edition), The Hand Evaluation and Standization Committee. The Textile Machinery Society, p. 28-50.
- 7) 덕성화학주식회사, PU코팅가공 세미나, 1990.
- 8) 赤般 一人外 二人, ぬばぐ調 皮革sheet, 公開平 3-287879
- 9) 김동수, “폴리우레탄 코팅가공기술”, 한국섬유공학회지, Vol 25, No. 5, 1988.
- 10) Robert, 紙の均一性と強度の改良 方法, 特公昭 42-16328(日)
- 11) 中野利文, Polyurethane 纖維加工の應用, 染色工業, vol 35, No. 12, 1969.
- 12) 助父剛 觀編, あたらしい 工業材料の科學, 金遠出版株式會社, p. 59-67, 1982.
- 13) 정성균, 습식합피의 이론과 실제, 덕성화학공업주식회사, 1990.
- 14) 임용상, Polyurethane 수지에 의한 면직물의 투습방수가공, 서울대학교 대학원 석사학위 논문, 1992.
- 15) 안태화, 쾌적성 기능원단의 개발동향, 화섬월보, 49-57, 1995.
- 16) 유해영의 4명, 투습방수코팅 나일론 직물의 보온성향상, 섬유공학회지 Vol 30, No 3, 1993.
- 17) 森内昭夫, 纖維學會誌, Vol. 45, No. 3, 41, 1989.
- 18) 前田喜郎, 加工技術, Vol. 22, No. 11, 29, 1987.
- 19) 락인규, Polyurethane수지에 의한 나일론 태피터의 투습방수가공, 숭실대학교 대학원 석사학위논문, 1991.