

<研究論文(學術)>

자동차 내장용 직물의 난연 및 발수가공

박병기 · 이방원 · 김환철 · 김학용

전북대학교 공과대학 섬유공학과
(1999년 7월 13일 접수)

Flame-Retardant and Water-Repellent Finishing of Automobile Indoor Fabrics

Pyong Ki Pak, Bang One Lee, Hwan Chul Kim, and Hak Yong Kim

Dept. of Textile Engineering, Chonbuk National University, Chonju 561-756, Korea
(Received July 13, 1999)

Abstract—The objective of this study is to apply water repellent and flame retardant finishes simultaneously to the fabric used for automobile. Both two step and one step methods were tried to apply the finishing agent to the fabric. In the two step method, water repellent agent was treated first, and flame retardant agent was applied next. The reverse finishing process was also attempted. In the one step method, flame retardant agent and water repellent agent treated to the fabric in one bath. The results of two step method revealed that the finishing effect was better when the water repellent agent was treated first than when flame retardant agent was treated first. In one step method, fluoro water repellent agent was superior to silicon water repellent agent.

1. 서 론

자동차 내장재 섬유가 갖추어야 할 특성은 난연성, 대전성, 발수성, 위생성, 및 관리의 편의성 등인데, 이러한 기능을 동시에 얻으려면 복합 소재의 개발이 필요하다. 전기누전이나 충돌 혹은 충격 등에 의한 화재 발생시 피해를 최소화하려면 내장재의 난연 가공이 필요하고, 차내에서 음식물을 먹을 때 오염피해를 방지하려면 발수 가공도 필요하다.

현재 자동차 내장재용 주요 섬유소재로는 내구성이 우수한 폴리에스테르가 많이 쓰이고 있다¹⁻³⁾.

난연화 섬유제품은 원사제조 단계의 개발과 후처리에 의한 개발법이 있는데 후처리 가공용 난연제에 대해서는 처리기법과 함께 개량, 개발을 계속할 필요가 있다. 장래 천연섬유와 합성섬유의 복합소재에 대한 방염·대전방지, 방염·발수 등 복합기능성 부여 가공법 확립이 중요한 과제가 될 것이다. 폴리에스테르 섬유의 난연제로는 할로젠 화합물^{4,5)}이나 인 화합물⁶⁻¹⁰⁾이 많이 사용되고 있다.

인 화합물은 섬유가 분해(dehydration과 carbonization)할 때 촉매로 작용하고, 열분해할 때 가연성가스의 생성을 억제하며, polyphosphonic acid를 만들어 섬유를 코팅하기 때문에 산소와 접촉하는 현

상을 차단하여 방염작용을 하게 되는데 일반적으로 인 화합물의 난연 메카니즘은 응축상(condensed phase)으로 작용한다고 알려져 있다^{11,12)}.

발수성 재료는 많은 분야에 응용되어 왔다¹³⁻¹⁵⁾. 발수성은 물 접촉각이 110° 이상되면 우수한 것으로 인식할 수 있으며, 접촉각 측정은 표면처리에 의해 변화된 고분자의 표면조성을 연구하거나 개질된 표면의 친수성 기능기나 소수성 기능기의 이행(migration)등을 연구하는데 사용된다. 또한 접촉각 측정법은 화학조성에 민감하면서 매우 간단하고 고분자 표면의 특성을 알아낼 수 있기 때문에 접촉각 측정을 통해서 표면장력을 구하고 있다.

섬유용 발수가공제로 사용되는 약제에 silicone 계와 fluoro계 가공제가 있다. 섬유제품의 발수제에는 발수, 발유성이 동시에 요구되고 불소계 발수제가 많이 쓰이고 있지만 실리콘계 발수제의 경우 불소계에서 얻을 수 없는 독특한 부드러운 촉감과 유연성을 부여할 수 있다.

자동차 내장용 소재로 이용되는 재료에는 여러 가지 성질이 요구되고 있는데 아직까지 복합기능화에 대한 연구는 많이 이루어지고 있지 않은 상태이다. 그 중에서도 난연과 발수가공에 대한 복합기능화는 상당히 까다롭고 어려운 문제로서 알려져 있으며 이에 대한 연구는 아직 부족한 상태이다.

Ramaswamy¹⁶⁾ 등은 kenaf/면 혼방직물에 대해 난연과 발수가공을 1욕법과 2욕법을 사용하여 난연 및 발수효과를 부여한 바가 있고, 폴리에스테르에 난연 및 발수효과를 부여한 경우는 난연성에 있어 많은 문제점이 있는 것으로 알려져 있다.

본 연구는 복합기능화에 의한 고부가가치 및 고급화, 개성화에 부응하는 자동차 내장재를 개발하려는 것이다. 현재 자동차 내장재로 사용되고 있는 직물을 이용하여 복합기능화 가공을 수행했으며, 코로나 처리에 의한 효과도 살펴보았다.

난연제, 발수제 처리에 따른 최적 처리 조건을 확립하고, 각 처리에 의한 특성변화를 검토하여, 각 가공제의 상호효과 및 효율성을 검토함으로써 최적 복합기능화 가공공정을 개발했다.

2. 실험

2.1 시료

무게 306g/yd², 밀도 22.2course/in², 폴리에스테

르 100%인 자동차 내장용 tricot 직물을 이용했다.

2.2 가공약제

합성섬유의 난연제로 alkyl 혼합 인산 에스테르계의 유기·무기 화합물인 JA 6034(신영화성(주)), 가교제로 Unicross 900(신영화성(주))와 Helizarin Binder ET(프로텍스코리아(주))를 사용했고, 발수제로 실리콘계와 불소계를 사용했는데 실리콘계 발수제로는 methylhydrogen-polysiloxane과 dimethyl polysiloxane이 혼합되어 있는 Dryol S(프로텍스코리아(주))와 촉매는 주성분이 zinc acetate인 Dryofix 146을 사용했고 불소계 발수제로는 Oleophobol S(Dupont, 미국)를 사용했다. 실험에 사용한 수지는 직선형인 불소수지를 사용했다. 발수제와 섬유가 견고하게 결합할 수 있도록 urethane계 수지인 Elastron BN-11(제일공업제약(주), 일본)을 가교제로 사용했다.

2.3 수지처리

준비된 시료를 가공용액에 10분간 침지시킨 후 0.2kg/cm²의 압력으로 패딩하여 pick-up율을 68±5%로 되게 했다. 패딩한 다음 110℃에서 3분간 건조하고 160℃에서 5분동안 열처리했다.

2.4 코로나 방전처리

코로나 방전 장치는 전극에 radio-frequency (RF) generator(SCP-300, Corona & Plasma CVD System, Korea)를 연결하여 코로나 power가 전달되고 시료대는 횡축을 따라 일정한 속도로 이동할 수 있도록 만들었다. 시료대가 10mm/sec의 속도로 이동함과 동시에 전극으로부터 코로나를 방전하여 시료에 처리했다.

2.5 한계산소지수(LOI)의 측정

Limiting Oxygen Index(LOI)는 산소지수연소성 시험기(YASUDA SEIKI SEISAKU SHO., LTD, Japan)를 이용하여 측정하고 다음 ASTM D-2863 식에 의해서 산소지수를 계산했다.

$$LOI(\%) = \frac{O_2}{O_2 + N_2} \times 100$$

2.6 발수도 시험

KS K 0590에 있는 발수도 시험기(H SO45, Spray Rating Tester, Korea)를 이용해서 스프레이 법으로 발수도를 측정했으며, 시료 표면의 접촉각은 주사기로 물방울을 각각 다른 부위에 3방울씩 떨어뜨린 후 Rame-Hart goniometer(G-1, Surface Tension Meter, Japan)를 사용하여 sessile drop 방법으로 평형접촉각을 측정했다.

3. 결과 및 고찰

3.1 난연가공제에 의한 효과

PET tricot 직물을 난연제로 처리하여 난연효과를 비교했다.

난연효과를 알아보기 위하여 난연제 농도를 10, 20, 30, 40%로 조절하고 가교제는 Unicross 900을 사용했는데, 난연제 농도에 대하여 각각 2%씩 첨가하여 처리한 결과 Fig. 1과 같은 결과를 얻었는데, 난연제의 농도가 10%일 때 add-on은 2.1%, LOI값은 27, 20%일 때 add-on은 2.4%, LOI값은 29, 30%일 때 add-on은 3.5%, LOI값은 30, 40%일 때 add-on은 5.2%, LOI값은 31을 나타냈다. 난연제의 농도가 증가할수록 add-on과 LOI값이 증가함을 알 수 있다. 일반적으로 인 화합물의 난연효과는 열분해할 때 polyphosphonic acid를 생성

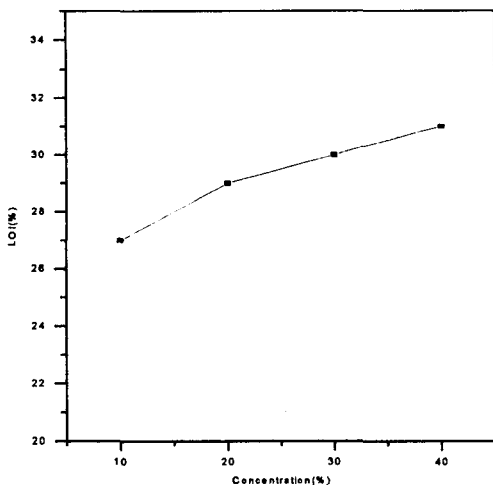


Fig. 1 Change of LOI value with the concentration of flame retardant.

하여 인산층의 보호피막에 의해 산소를 차단하고 polyphosphonic acid에 의한 탈수 작용에 의해 유기물의 탄화와 탄화피막의 형성 때문인 것으로 알려져 있다^{11,12)}. 이러한 결과로 add-on 증가에 따라 LOI값도 증가함을 알 수 있었으며, 미처리의 경우 LOI값이 22를 나타내는데 반해서, 난연제의 농도가 10% 이상 되면 난연성 26이상의 우수한 LOI값을 나타내서 난연제로 우수한 성능을 갖고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 2는 난연제 농도에 따른 drape stiffness를 측정한 것인데, 농도가 증가할수록 촉감이 나빠짐을 알 수 있다. 미처리의 경우 1.6cm의 drape stiffness를 나타내는데 반해서 농도가 40%일 경우 2.06cm를 나타내서 촉감이 많이 나빠졌음을 알 수 있다. 난연제 농도 30%까지 drape stiffness가 일정하게 상승하다가 40%에서 상당히 많이 증가함을 알 수 있는데, 이러한 현상은 add-on과 비교하여 볼 때 어느 정도 일치함을 알 수 있는데 난연제 부착량이 많을수록 촉감은 나빠짐을 알 수 있다.

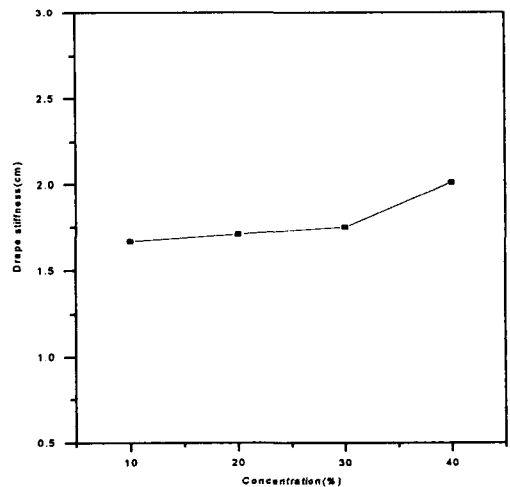


Fig. 2 Relationship between the drape stiffness and the concentration of flame retardant.

3.2 발수가공제의 효과

발수제의 효과를 알아보기 위하여 실리콘계와 불소계 수지로 처리한 다음 발수도를 측정했다.

Table 1은 실리콘계 발수제 농도를 3%로 고정

시키고 촉매의 농도를 0.5, 1, 2, 3%로 조절하여 add-on과 발수도를 비교한 내용이다. 실리콘계 발수제는 불소계에 비해 성능이 떨어지기 때문에 발수제의 농도를 3%로 고정하고 가교제의 농도를 변화시켜 발수도를 평가했다. Table 1에서 보는 바와 같이 가교제 농도가 증가함에 따라 add-on이 증가했으며 spray rating에 의해 발수도를 측정된 결과 가교제 농도와 상관없이 아주 우수한 발수도를 나타냈다. 보다 정량적으로 섬유 표면 상태를 비교하기 위하여 접촉각을 측정한 결과 가교제의 농도가 증가함에 따라 접촉각도 증가함을 알 수 있다. Table 2는 불소계 발수제 단독 농도를 0.5, 1, 2, 3%로 변화시키면서 발수도를 측정 비교한 내용인데 발수제 농도가 증가함에 따라 add-on이 증가하고 실리콘과 마찬가지로 농도에 상관없이 아주 우수한 발수도를 나타냈으며, 발수제 농도가 증가함에 따라 접촉각이 증가함을 알 수 있다. 실리콘계와 불소계의 접촉각을 비교해보면 불소계 발수제의 접촉각이 크기 때문에 발수가공시 실리콘계 보다 불소계의 효과가 우수함을 보여주었다. 이러한 결과는 임계표면장력으로부터 유추할 수 있는데, 불소발수제의 경우가 실리콘발수제보다 더 작은 임계표면장력을 갖고 있기 때문인 것으로 생각되며 spray rating에 의해서는 정확한 구분이 어렵기 때문에 일정한 발수성을 불소 및 실리콘화합물 모두 갖고 있으나 실질적인 발수도의 크기에 있어서는 접촉각 측정의 결과 불소계의 경우가 더 우수한 발수성을 갖고 있음을 나타냈다.

3.3 복합기능화 가공의 효과

최적 복합기능화 가공공정을 찾기 위해 가공공

Table 1. Effect of catalyst concentration on the water repellency(Dryol S 3%)

conc. of catalyst(%)	add-on	water repellency	contact angle (degree)
0.5	0.2	100	114.7
1	1.9	100	123
2	2.1	100	126.3
3	2.7	100	129.7

Table 2. Effect of flame-retardant concentration on the water repellency (Oleophobol S)

concentration	add-on	water repellency	contact angle(degree)
0.5	0.5	100	143.7
1	1.9	100	144.3
2	3.1	100	149.3
3	4.4	100	149.8

정을 1욕법과 2욕법으로 처리했다. 가공제의 상용성과 효과를 비교하기 위해 여러 가지 가공제와 가교제, 유연제를 첨가하여 최상의 효과를 나타내는 가공제를 찾았다.

가공공정은 pad-dry-cure법에 의해 처리했으며, 난연제와 발수제를 혼합하여 처리한 1욕법과 난연제와 발수제를 각각 분리하여 처리한 2욕법으로 진행했다. 2욕법의 경우에는 난연제를 먼저 처리한 경우와 발수제를 먼저 처리한 경우로 나누어 실험을 진행했으며, 처리상의 순서에 따라 나타나는 가공제의 효과를 알아 보기 위해서 가공공정 1과 2로 나누어 처리했는데, 가공공정 1은 난연제와 발수제 처리를 pre-drying 후 다시 padding하여 처리했으며, 가공공정 2는 pre-drying 후 열처리한 후 다시 가공제를 처리하는 방식을 채택하여 처리했다.

Table 3과 4는 불소계 발수제와 인계 난연제를 선택하여 발수도와 LOI값을 각각 측정한 결과인데, 불소계 발수제의 경우에는 Oleophobol-S 0.5%와 softner 1%를 사용했고, 난연제의 경우에는 JA 6034 30%, Helizarin Binder ET 1%와 JA 6034 30%, Unicross 900 1%를 사용했다. 2욕법에 의해서 가공공정 1과 2의 방법으로 처리했으며 처리 순서는 각각 난연제와 발수제를 바꿔가며 처리했다. 난연제의 경우 아크릴바인더와 기존 가교제를 비교하기 위하여 두가지 가교제를 선택했다.

발수도를 보면 처리순서나 가교제의 종류와 상관없이 우수한 발수도를 나타냈다. 그러나, LOI값을 보면 Helizarin Binder ET를 사용했을 경우 처리순서나 열처리 유무와 관계없이 LOI값이 23이하 값을 나타냈다. 이러한 가교제로서 Helizarin Binder ET가 난연제와의 상용성이 우수하다고 생각되었으나 실제 실험결과에서는 효과가 없었다.

가교제로 Unicross 900을 사용해서 가공공정 1로 처리했을 경우 먼저 발수제를 처리하고 뒤에 난연제로 처리하면 LOI값 22가 나타난 반면 난연제로 먼저 처리하고 발수제를 나중에 처리한 경우 LOI값이 26을 나타내기 때문에 2욕법에 의한 가공공정은 난연제로 먼저 처리한 후 발수제로 처리해야 발수성이나 난연성 모두 우수함을 알 수 있다. 발수제를 먼저 처리할 경우 발수제의 반발력에 의해 난연제의 침투가 용이하지 않기 때문에 발생한 현상이라고 생각된다. 2욕에 의한 방법보다는 1욕에 의한 방법이 더욱 효과적으로 나타나는 데, 이것은 Ramaswamy¹⁶⁾에 의하면 1욕의 경우 균일한 처리가 일어나는 반면 2욕의 경우는 표면이 불균일하게 나타나는 현상에 의한 것으로 보고된 것과 일치하게 되는 것을 알 수 있다.

Table 3. Measurement of water repellency with the change of 2-bath treatment condition

treatment condition	finishing process 1	finishing process 2
A→B	100	100
A→C	100	100
B→A	100	100
C→A	100	100

* A : Oleophobol S 0.5%, softner 1%
 B : JA 6034 30%, Helizarin Binder ET 1%
 C : JA 6034 30%, Unicross 900 1%

Table 4. Measurement of LOI with the change of 2-bath treatment condition

treatment condition	finishing process 1	finishing process 2
A→B	22	23
B→A	23	22
A→C	22	21
C→A	26	26

* A : Oleophobol S 0.5%, softner 1%
 B : JA 6034 30%, Helizarin Binder ET 1%
 C : JA 6034 30%, Unicross 900 1%

가공공정을 간단하게 만들기 위하여 1욕법으로

처리할 경우에는 난연제로 인계를 사용했고, 발수제로 불소계와 실리콘계를 사용하여 각각의 효과를 비교검토 했으며, 코로나 처리에 의한 가공효과를 살펴보기 위하여 코로나 출력을 150W로 조절하여 시료의 양면을 코로나로 처리한 후 합침하여 각각의 결과를 비교했다.

Table 5는 1욕법에 의해서 처리한 경우의 코로나 처리와 불소계와 실리콘계 발수제의 효과를 비교한 것이다. Table 5에서 불소계 발수제와 난연제를 혼합하여 처리했을 경우 우수한 발수도를 나타내고 있는 반면 실리콘 발수제와 혼합하여 처리했을 경우 발수도가 심하게 떨어지는 것을 볼 수 있었다. 실리콘계 발수제의 경우 물방울을 떨어뜨리면 시간이 경과함에 따라 물방울이 직물에 흡수되어 측정할 수 없었다. 난연성 결과를 비교해 보면 불소계나 실리콘계 모두 LOI값이 26을 나타냈다. 코로나 처리에 의한 효과를 비교해 보면 불소계의 경우에는 접촉각이 141°에서 120°로 약 21° 정도 감소했다. 난연성에 대한 LOI값은 불소계가 모두 26을 나타냈지만 실리콘계는 코로나로 처리했을 경우 25의 값을 나타냈다. 이상의 결과로 볼 때 난연 및 발수가공의 복합기능화가공의 경우 코로나 처리에 의한 활성화된 친수기의 영향 때문에 발수제의 흡착이 방해받는다고 판단할 수 있으며, 또한 난연제 및 발수가공제와의 상용성에 있어서 인계인 난연가공제를 사용할 경우 실리콘보다는 불소계와의 상용성이 더 우수한 것으로 생각된다.

Table 5. Water repellency and LOI of the fabrics treated with water repellent and flame-retardant agents

treatment condition	add-on	water repellency	contact angle (degree)	LOI
M1	7.2	100	141	26
M1C	7	100	120	26
M2	16.8	50	-	26
M2C	14.9	50	-	25

M1 : JA 6034 40%, Unicross 0.8%, Oleophobol S 0.5%, Elastron BN-11 0.5%
 M2 : JA 6034 40%, Unicross 0.8%, Dryol S 5%, Dryolfix 140 5%
 M1C, M2C : Corona treated

이상의 실험 결과로부터, 또한 코로나의 효과가 거의 나타나지 않음을 알 수 있는데, 이것은 코로나의 영향보다는 가공제의 상용성에 의한 효과가 표면에서 지배적으로 작용하기 때문인 것으로 생각된다.

4. 결 론

자동차 내장용 직물을 이용하여 난연가공과 발수가공을 실시한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 난연제의 농도가 10%일 때 LOI값은 27, 20%일 때 29, 30%일 때 30, 40%일 때 31을 나타내서 난연제의 농도가 증가할수록 LOI 값이 증가했다.
2. 실리콘계 발수제와 불소계 발수제 모두 농도와 상관없이 우수한 발수성을 나타냈으며, 섬유표면 상태를 정량화하기 위해 접촉각을 측정한 결과 실리콘계보다 불소계의 효과가 우수함을 알 수 있었다.
3. 2욕법에 의한 가공공정일 경우 난연제를 먼저 처리한 후 발수제로 처리하면 발수성이나 난연성이 모두 우수하고, 1욕법의 경우 불소계 발수제가 우수하게 나타났다.

감사의 글

본 연구는 전북대학교 자동차 신기술 연구소의 지원을 받아 수행하였으며 이에 감사드립니다(연구과제번호 : AR 9702)

참고문헌

1. H. Harata, Y. Kai, and K. Akiyama, *自動車技術*, **51(5)**, 41(1997).
2. M. Hattori and O. Araki, *自動車技術*, **50(7)**, 23(1996).
3. T. Hihara, *染色工業*, **44(11)**, 523(1996).
4. M. Nagata, N. Tsutsumi, and T. Kiyotsukuri, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **28**, 871(1990).
5. C. P. Yang and S. H. Hsiao, *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **28**, 871(1990).
6. M. Banks, J. R. Ebdon, and M. Johnson, *Polymer*, **34**, 4547(1993).
7. M. Banks, J. R. Ebdon, and M. Johnson, *Polymer*, **35**, 3470(1994).
8. T. S. Wang, J. F. Yeh, and M. D. Shau, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 215(1996).
9. J. Green, *J. Fire Sci.*, **10**, 471(1992).
10. T. C. Chang, W. Y. Shen, Y. S. Chiu, H. B. Chen, and S. Y. Ho, *J. Polym. Res.*, **1**, 353(1994).
11. M. E. Martinez, V. N. Sekhariphram, and J. E. McGrath, *Polym. Prepr.*, **35**, 709(1994).
12. Y. L. Liu, G. H. Hsiue, Y. S. Chiu, R. J. Jeng, and C. Ma, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 1619(1996).
13. N. Watanabe and Y. Tei, *Nikkei Mater. Technol.*, **60**, 125(1993).
14. Y. Takada, M. Soga, K. Ogawa, and S. Ozaki, *Polym. Prepr. Jpn.*, **42**, 1719(1993).
15. T. Onda, S. Shibuichi, N. Satoh, and K. Tsujii, *American Chemical Society*, **12(9)**, (1996).
16. Gita N. Ramaswamy etc., "Proc. Inter. Conf. & Exhib., USA", p.11(1997).