

제조공정제어에 의한 친환경 고성능 산업용 PET 난연시트 제조기술의 개발

김혜인 · 홍요한 · 박수민[†]

부산대학교 유기소재시스템공학과

Development of PET Flame Retardant Sheets for Industrial Materials by Control of Manufacturing Process

Hea-In Kim, Yo-Han Hong and Soo-Min Park[†]

Dept. of Organic Material Science and Engineering., Pusan National University, Pusan, 609-735, Korea

(Received: May 28, 2009/Revised: June 17, 2009/Accepted: July 24, 2009)

Abstract— In order to establish the standard manufacturing condition of PET flame retardant sheets, physicochemical properties of the samples made by the conventional flame-retardant finishing were systematically investigated, including compatibility among flame retardant agent and finishing auxiliaries, surface property, and wicking property. From this results, the addition of washing and renapping process after the shearing process was required for the more effective in producing PET flame-retardant sheet by the standard finishing. The effect of the modification of the regular flame retardant finishing process was studied by FTIR, TGA, and flame retardancy test.

Keywords: phosphate flame-retardant agent, PDC method, post-finishing, flame retardant finishing, PET automotive sheet

1. 서 론

PET는 엔지니어링 플라스틱과 섬유생산을 위한 합성원료 중 70%를 차지하는 중요한 소재로서 의류용 뿐 아니라 타이어코드, 복합체, 벨트, 섬유 등 산업용으로 활용이 증대되고 있다. 그렇지만 연소과정에 acetaldehyde, carbon monoxide 등 유독성 물질을 발생하며 연소가 쉬운 가연성 물질으로 최근 PET의 난연가공에 대한 많은 연구¹⁻⁵⁾가 이뤄지고 있다.

한편, 고분자물의 난연화에 관한 연구는 새로운 난연성 중합물의 개발⁶⁾과 방사단계에 난연물질을 혼합하여 복합방사하는 것⁷⁻⁹⁾에 관한 연구가 주로 이뤄져 왔다.

이 중 난연성 중합물(예, Kevlar, Nomex 등)에 관한 개발이 세계적으로 이뤄지고 있으나 용도에 제한이 있고 또한 제조과정이 복잡하고 제조경비가 매우 고가이다. 반면에 섬유 형성물, 즉 고분자에 난연제를 혼합하여 방사하는 복합방사에 관한 개발은 특허에 많이 발표되어 있으나 제조공정상 설비

비용이 고가이고 균일한 성능제어가 어려워져 중소기업의 입장에서는 쉽게 접근하기 어려운 방식이다. 이에 중소기업체는 주로 일반원사에 후가공 방식으로 난연가공을 하고 있으나 자동차용 난연시트의 경우 산발적으로 나타나는 비합격품(FE급)에 의한 클레임이 생산업체의 입장에서는 큰 문제가 되고 있다.

PET 섬유에 대한 난연 후가공은 염소나 브롬 같은 할로겐 화합물이 효과적이지만 화재 시 이러한 할로겐 화합물에서 비롯되는 각종 환경오염 및 인체위해성 문제(dioxin, furan 등의 생성)로 인하여 기존 난연제에 대한 각종 규제가 강화되어 환경친화적인 비할로겐계로서 수화금속화합물, 실리콘계, 질소계, 무기화합물 및 안정성과 내구성이 우수한 인계방염제를 중심으로 연구¹⁰⁻¹²⁾가 많이 이뤄지고 있다. 또한 현재 우수한 내열성 전기특성을 요구하는 분야가 증대되면서 축합형, 중합형, 반응형 인계 난연제의 요구가 증대되고 있으며 공업용은 적인(赤燐), 적인(赤燐)-흑연, intumescent계 (APP+질소계화합물)가 난연효율면에서 주목받고 있다^{13,14)}.

[†]Corresponding author. Tel.: +82-51-510-2412; Fax.: +82-51-512-8175; e-mail.: soominpark@pusan.ac.kr

본 연구는 난연성능이 우수한 난연직물의 후가공에 의한 생산표준조건을 확립하기 위한 표준연구로서, 친환경난연제를 이용한 후가공에 의한 자동차용 난연시트 제조과정에 균일한 난연성능 발현을 위한 가공공정 조건확립을 중소기업공업체로부터 의뢰받아 기존 제조공정상의 문제점을 해결해가는 것이다. 생산업체의 기존 처리공정의 문제점을 물리, 화학적인 방법으로 분석하여, 기존공정에 대한 처방과 대책을 도출함으로써 섬유에 대한 친화성이 높고 안정성이 있으며 작업이 용이한 난연시트의 제조기술을 개발하고자 하였다.

Fig. 1은 본 기술개발을 의뢰한 생산업체의 난연시트 제조공정을 나타낸 것이다. 이 제조공정을 바탕으로 보면, 균일가공에 영향을 미칠 수 있는 원인은 첫째 기모에 의한 물리적 구조의 변화, 둘째 기모제와 난연제간의 상호작용력, 셋째 염료와 난연제간의 상호작용력 등으로 생각된다. 따라서 본 연구에서는 기존의 공정에서 얻어진 각 공정시료에 대한 물리적 성질, 표면특성과 젖음성을 조사하였으며 난연제-기모촉진제 및 난연제-염액의 혼화성을 조사

하였고 이들 결과를 바탕으로 가공조건과 공정을 변화시켜 난연가공제의 젖음성을 조사함으로써 기존 제조라인을 그대로 이용하면서 기존 제조공정을 변화시켜 최소한의 경비로 친환경의 인계난연제 후가공에 의한 PET 난연시트 제조의 최적 처리조건을 알아보하고자 하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

이용된 PET 난연시트 제조용 가공생지(PS; PET sheet)는 무게 1.77g/cm², 두께 0.51mm, 밀도 62×70/5cm²의 3축 경편으로 정련된 것을 사용하였다. 기모촉진제(NA)는 실리콘계 에멀전인 Shearlon P-92 (Nicca Korea Co., Ltd.)와 난연제(FRA)는 친환경의 인계난연제(P-FR)의 시판품을 사용하였다.

또한 인함유 난연제 tricrecyl phosphate(TCP)와 triphenyl phosphate(TPP) 및 질소함유 난연제 guanidine dihydrogen phosphate(GDP), ammonium phosphate monobasic(APM)와 di-ammonium hydrogen phosphate

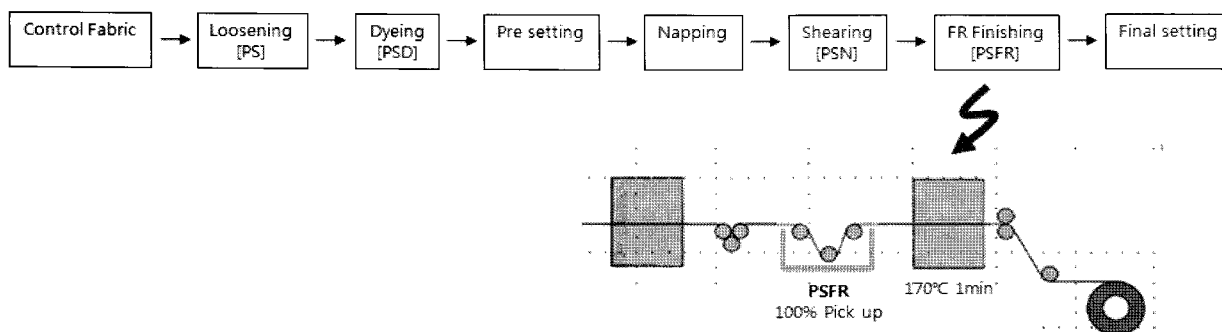


Fig. 1. Manufacturing process of PET FR sheet.

Table 1. Specifications of manufacturing process for frame retardant(FR) sheets

Process	Equipment	Process condition					
		Folding	Quantity	Temperature	Water	Light resistance	R/C
Unrolling	Unrolling machine	12	1,320M				
Dyeing	RAPID-2	130°C x 40'	6400		LPS9900 3%	D/CLR	
Presetting	TENTER	Temp./SPD	Width	Density	Oil	RPM	
		180°25M/min	68"	62	P-92 4%	1100	
Napping	English	Counts					
		4/1					
Shearing	Shearing	Counts					
		1					
FR finishing	TENTER	Temp./SPD	Width	Density	Oil	RPM	
		180°20M/min	56"	62	FR 340 30%	1100	

(AHP)는 chemical pure 등급을 정제없이 그대로 사용하였다.

2.2 난연가공

Table 1은 난연시트제조 공정표준서를 나타낸 것이다. 공정별 처리조건의 변화는 이 공정표준서에 준하였으며, 이후 해포 PET sheet를 PS, 염색 후 건조시료를 PSD, 기모 후 전모시료를 PSN 및 FR 가공시료를 PSFR로 약기하였다.

2.3 특성분석

2.3.1 물리적 특성치

PS, PSD와 PSN의 두께는 KS K 0506, 밀도는 KS K 0511과 중량은 KS K 0514에 준하여 측정하였으며, pore size는 ASTM F 316에 준하여 Capillary Perm Porometer (CFP-1200-AEL, Porous Materials Inc., USA)를 이용하여 측정하였다.

2.3.2 용액 혼화성

FRA-DS와 FRA-NA 사이의 혼화성은 공정조건을 바탕으로 소정온도에서 24시간동안 소정의 시간간격으로 Turbiscan Lab(Formulation, France)을 이용하여 측정, 비교하였다. Turbiscan은 파장 880nm인 근적외선을 광원으로 하며 광센서인 reading head와 transmission detector 및 입사각과 45°각도 뒤쪽에 위치한 backscattering detector로 구성된다.

Reading head는 시료가 담긴 측정셀의 아래쪽에서 위쪽으로 움직이며 분석의 과정에 매 40 μ m 간격으로 주사하여 각 액체 에멀전의 분산상태, 즉 분산상인 입자의 크기와 분산상과 연속상의 부피분율에 따른 transmission(T) 및 backscattering(BS)된 광량(%)을 동시에 측정하여 T 및 BS 신호를 얻을 수 있는 장치이다. 측정된 T 및 BS 신호에서 측정 시작시의 신호를 "0"으로 두고 상대적으로 방치시간에 따른 변화만을 나타낸 것이 delta T 및 delta BS이다¹⁵⁾.

2.3.3 접촉각

소정크기의 공정별 PS를 시료대위에 올려놓고 약 2 μ l의 증류수를 떨어뜨린 후, 시료표면과 물방울이 이루는 접촉각의 변화를 CCD 카메라로 찍어서 연결된 컴퓨터에 내장된 화상처리기를 이용하여 동적 접촉각 GBX (ILMX, France)를 측정하였다.

2.3.4 젖음성

젖음성은 Byleg법에 준하여 SLB시료 (2.5×20cm)를 15, 20, 30, 40℃의 증류수에 한쪽 끝을 증류수

에 닿도록 한 다음, 10분 경과 후 모세관현상에 의해 올라간 물의 높이를 측정하여 증류수 온도 및 공정변화에 따른 시료의 흡수속도를 측정함으로써 시료의 젖음성을 비교하였다.

2.3.5 난연제 도입의 확인

난연가공제 및 난연가공에 의한 직물에 난연제 도입은 FT-IR(Fourier-Transform Infrared Spectroscopy, JASCO, Japan)으로 ATR (Silicon crystal)을 사용하여 확인하였다.

2.3.6 열적특성

난연처리된 PET 직물의 열적성질을 확인하기 위하여 TGA(Q500, TA Instrument)를 사용하여 질소기류 10℃/min으로 상온에서 800℃까지 측정하고 이로부터 열중량 감소곡선과 미분곡선을 얻어 시료의 열적특성을 평가하였다.

2.3.7 방염성능

인합유 및 질소합유 난연제를 소정비율로 혼합하여 제조한 난연제로 처리된 난연시트의 난연특성은 FMVSS 302법으로 방염성능시험을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 공정별 시료의 물리적 특성

Table 2는 PS, PSD 및 PSN의 두께, 밀도, 중량과 pore size 등 4항목의 물리적 특성을 표준계측 조건에서 측정한 결과를 나타낸 것이다.

중량은 가공공정이 진행됨에 따라 증가하였으며 특히 염색 후, 프리세팅과정에 발생한 충분한 수축으로 PSN은 PS에 비하여 54%이상의 무게증가율을 나타낸 것으로 생각된다. 두께는 염색이후 오히려 감소하였는데 이것은 염색이후 수축발생으로 밀도가 증가하고 중량이 증가되었음에도 불구하고, 생지로부터 정련, 호발 과정에 호제의 제거와 잔류응력의 완화작용으로 인하여 직물조직에서 섬유이동성이 양호해짐에 따라 나타난 결과라고 생각된다. 또한 프리세팅에 의한 수축과 기모공정 후에는 생지에 비하여 약 213% 증가한 결과를 나타내었는데 이것은 프리세팅과정에 직물의 수축으로 교차점에서 교차압의 완화에 의한 구성사의 굴곡을 증가와 구성사간 밀도 증가 및 기모사에 의한 직물의 부품성이 증가된 결과로 생각된다. 밀도는 염색, 프레세팅, 기모 등의 공정을 거치면서 충분한 수축이 발생하여 구성사간의 간격이 증가되어 공정진행에 따라 증가하는 결과를 나타내는 것으로 생각된다.

Table 2. Characteristics of PET sheets

Sample	Process	Weight (g/cm ²)	Thickness (mm)	Density (W×C/5cm)	Pore size (mm)
PS	Control	1.77	0.51	62 × 70	128.2
PSD	Dyeing	1.90	0.44	86 × 104	118.7
PSN	Napping	2.73	1.60	112 × 114	81.7

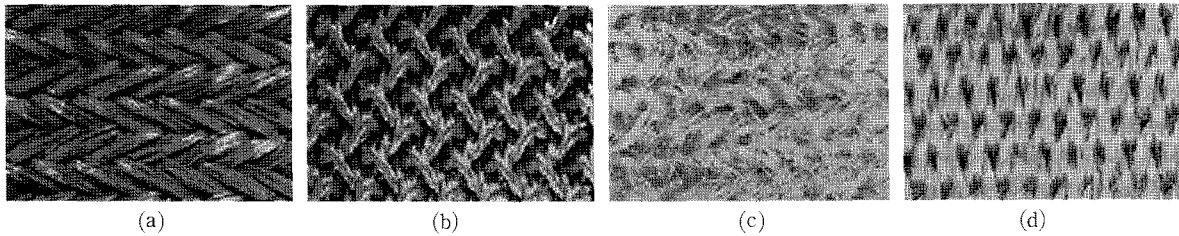


Fig. 2. Chemscope images of (a) front and (b) back of PSD and (c) front and (d) back of PSN.

Pore size는 PS의 경우 128.2 μ m, PSD 118.7 μ m, PSN은 81.7 μ m이었다. 이 결과로부터 pore size는 염색 전 presetting→염색→건조과정을 거치면서 대부분의 감소가 발생함을 알 수 있었다.

Fig. 2는 PSD 및 PSN의 전, 후면의 Chemscope 사진을 나타낸 것이다. PSD와 PSN 각각의 전면사진 (a)와 (c)를 비교해보면, 염색후 기모와 전모공정을 거치면서 구성사간 밀도의 증가와 형성된 모우에 의해 PSD에서 확연하게 볼 수 있던 조직을 확인할 수 없게 되었다. 또한 PSD와 PSN 각각의 이면사진 (b)와 (d)를 보면 공정과정에 직물수축에 의한 밀도증가 및 세공크기의 감소를 확인할 수 있었다. 또한 전모 전과 후 각각의 단면을 비교해 본 결과, 전모전 얽힘 등으로 입모밀도가 불균일하고 상대적으로 낮았던 것이, 전모 후에는 모우간의 얽힘이 적고 기모길이가 균일하며 입모가 미세하게 해리되어 있음을 볼 수 있었다.

이상에서와 같이 침지나 스프레이 등에 의한 난연 후가공에 영향을 미칠 수 있는 가공공정별 시료를 채취하여 표준조건에서 물리적 특성의 변화를 살펴본 결과, 본 실험의 PS는 구성섬유가 PET인 특성상 젖음성에 영향을 미칠 수 있는 모세관 현상에 의한 흡습성이 나타날 정도의 밀도증가와 공극형성은 볼 수 없었고, 특히 전모공정을 거친 PSN 기모면의 소수성 표면모우는 젖음에 영향을 미칠 수 있을 것으로 생각된다.

3.2 기모제, 염액 및 난연제의 혼화성

연속상내에서 분산상의 시간에 따른 변화는 분산 입자의 크기변화와 상의 이동으로 분류되며, 또한

입자의 크기변화는 분산상의 특성에 따라 coalescence와 flocculation이 발생할 수 있고 분산상의 이동에는 침적과 크리밍이 있다. 이들 변화는 분산상과 연속상의 점도, 친수성과 소수성 및 상호작용력, 밀도차에 따라 입자의 크기변화나 상의 이동이 특징적으로 나타나던지 혹은 크기변화에 수반된 상의 이동이 일어날 수 있다¹⁶⁾. 즉, 연속상 중에서 2종류 이상의 분산상 사이의 혼화성과 분산안정성에 관련한 이들 실험결과로부터 분산상간의 상호작용력 및 가공과정에 균일가공이나 흡착형태 등을 추측해 볼 수 있다.

Fig. 3은 염액(DS):난연액(FRA) 부피비 1:1의 혼합용액을 24시간 방치하는 과정에 주변 온도의 변화에 따른 측정 셀의 하층부에서 상층부까지 delta BS의 변화를 나타낸 것이다.

먼저, 20 $^{\circ}$ C에서 난연제의 첨가 유무에 따른 염액의 상안정성을 비교해보면 delta BS의 감소나 증가된 변화량의 크기는 (a)DS보다 (b)DS/FRA(20 $^{\circ}$ C)가 크고 상층부는 감소하고 하층부는 증가하는 경향을 나타내었다. 이로부터 염액 단독의 DS 에멀전이 상대적으로 안정함을 알 수 있었다.

또한 난연제 첨가액의 주변온도에 따른 염액의 상안정성을 비교해보면, 온도에 관계없이 상층부는 delta BS가 감소하고 하층부는 증가하였는데 침전 시작 후 상층부에 불투명한 상이 방치시간의 증가에 따라 점차 아래로 향하는 것으로 보아서 분산 입자들이 각기 독립적으로 침전하는 자유침전(free settling)이 발생하는 것으로 생각된다. 중층부의 경우 20 $^{\circ}$ C는 감소하고 60 $^{\circ}$ C는 반대로 증가하였다.

일반적으로 응집에 의하여 입자의 크기가 증가하면

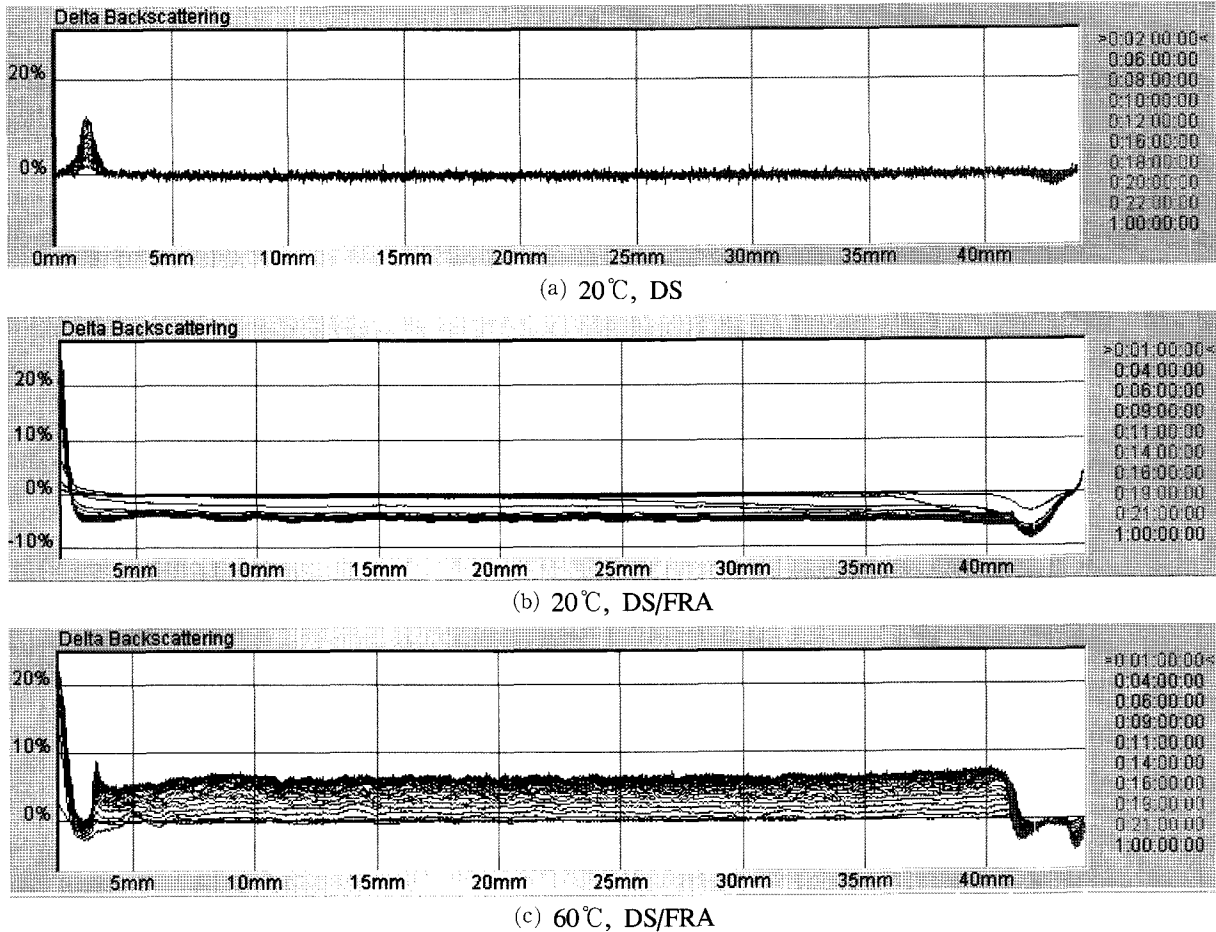


Fig. 3. Delta BS profiles of emulsions with dyeing solution(DS) and frame retardant agent(FRA) at various temperature.

즉, 평균입자간의 거리가 멀어지면, delta BS가 감소하는데 특별한 경우 즉 분산상 입자의 크기가 광원으로 사용되는 빛(적외선)의 파장(880nm)보다 작은 경우, Rayleigh diffusion¹⁷⁾이 발생하며 이때의 확산은 등방성이다. 따라서 에멀전의 방치온도가 높은 60°C에는 0.6 μ m이하의 가역적인 응집¹⁸⁾이 발생함을 알 수 있었다.

Fig. 4는 DS와 FRA 부피비 1:1의 혼합용액을 24시간 방치하는 과정에 주변 온도의 변화에 따른 셀 중층부의 상안정성 변화를 비교하기 위하여 delta T(t)의 절대값을 나타낸 것이다.

그림에서 보면, 실온의 단독 염액 DS가 가장 안정하고 또한 단독의 염액보다는 DS와 FRA의 혼합용액의 delta T(t)의 증가량이 크고 또한 DS와 FRA 혼합용액의 경우 방치온도가 높을수록 delta T(t)의 증가율과 증가량이 크을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 단독의 염액 DS가 DS와 FRA의 혼합용액보다 상안정성이 좋고, 주변온도가 높을수록 상분리가 단시간에 발생됨을 알 수 있었다.

Fig. 4는 중층부의 분석결과만으로 어느 현상에 의해 크기가 증가했는지 그 차이는 구별할 수 없지만, 본 실험에서는 분산안정제가 함유된 분산염료와 인계 난연제의 에멀전으로 분자간 상호작용력 즉,

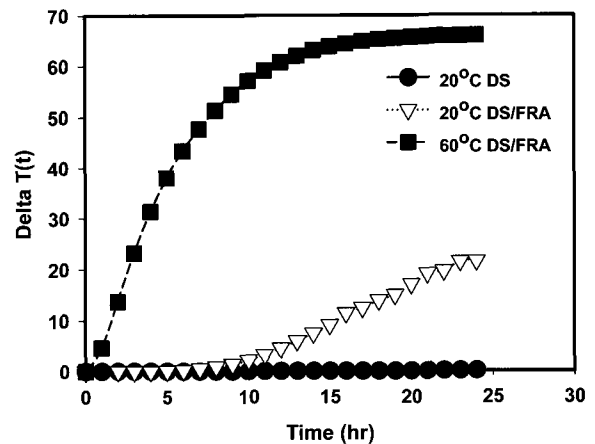
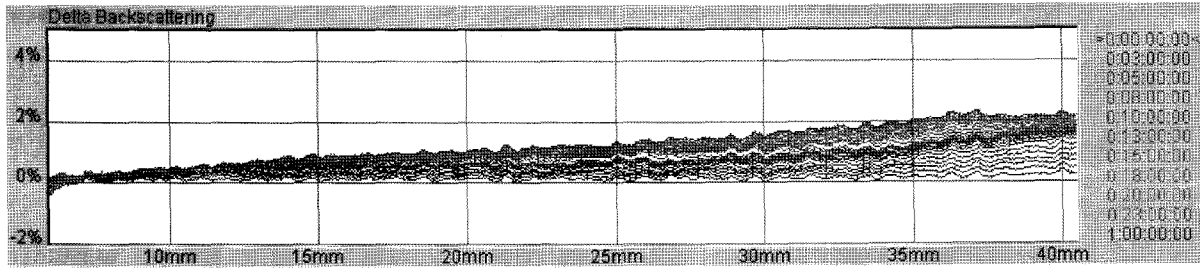
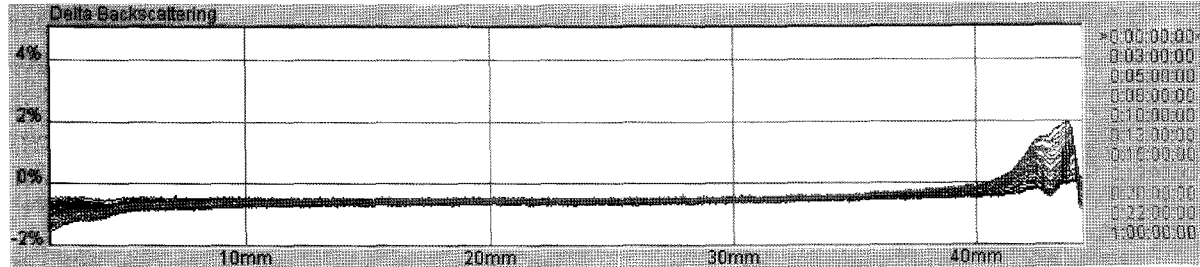


Fig. 4. Variation of the mean value for each delta T profile between 5mm and 35mm of emulsions with DS and FRA.



(a) NA : FRA : water = 1 : 1 : 0



(b) NA : FRA : water = 1 : 1 : 2

Fig. 5. Delta BS profiles for mixture solutions of napping agent(NA), FRA, and water.

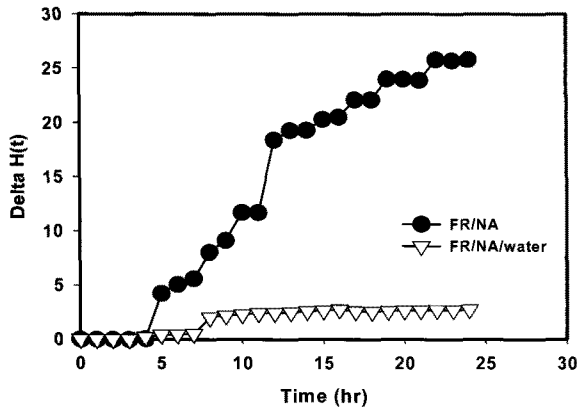


Fig. 6. Variation of the phase thickness for each delta BS profile at creaming layer of emulsions with NA and FRA.

반데르발스힘에 의해 여러 입자들이 약하게 붙어 있는 가역적 응집^{18,19)}에 의한 flocculation이 발생하는 것으로 생각된다. 특히, 난연제 첨가에 의해 입자안정성이 저하하여 delta BS(t)의 감소가 크고, 온도에 따라서는 60°C가 실온에 비해 상안정성이 좋지 않으나 실온에서는 직경 0.6 μ m 이상의 상대적으로 큰 복합입자가 형성되고 60°C에서는 입자간의 자유도가 커서 0.6 μ m 이하의 상대적으로 작은 복합입자가 형성됨을 알 수 있었다.

이상의 결과로부터 DS와 FRA간에는 상호작용력이 존재하고 온도가 높을수록 작은 입자가 형성됨을 알 수 있었다.

Fig. 5는 NA와 FRA 부피비 1:1 혼합용액의 물 첨가유무에 따른 24시간 방치과정에 상층부에서 하

층부까지 delta BS의 변화를 나타낸 것이다.

물 첨가의 유무에 관계없이 측정 셀의 상층부는 delta BS가 증가하고 하층부는 delta BS가 감소하여 혼합용액 입자들의 이동에 의한 크리밍이 발생하고 하층부는 투명화되었으며 방치시간에 따른 delta BS의 변화량은 물이 첨가되지 않은 FRA와 NA의 혼합용액이 물이 첨가된 FRA와 NA의 혼합용액보다 커서 물첨가에 따라 상안정성이 향상됨을 알 수 있었다.

Fig. 6은 Fig. 5의 크리밍층에 대한 상두께의 변화를 나타낸 것이다.

방치시간 경과에 따른 delta H(t)는 증가하였으며 물이 함유된 경우가 FRA와 NA만의 혼합용액에 비하여 변화량도 작고 낮은 값을 나타내는 것을 알 수 있다.

NA와 FRA의 밀도차에 의한 크리밍이 나타나지만 물이 연속상으로 첨가되면 NA와 FRA간에 혼화성이 증가되어 상의 이동속도가 느려지고 발생량이 상대적으로 작음을 알 수 있는데 이것은 연속상이 첨가되면 분산상의 하나인 유상인 NA입자간의 거리가 상대적으로 멀어서 coalescence가 일어나기 어려우므로 크리밍속도가 상대적으로 느려지기 때문에 나타난 결과로 생각된다.

이상의 결과로부터 NA와 FRA간에는 입자간 상호작용력은 볼 수 없었고 입자간 밀도차에 의한 크리밍만이 발생하였으며 물이 연속상으로 첨가되면 혼합용액의 안정성이 향상됨을 알 수 있었다.

3.3 제조 공정제어에 의한 젖음성

Table 3은 제조공정에 따른 PSD, PSN 및 PSD에 기모제 처리한 시료(PSD_{NA})의 증류수에 대한 접촉각을 측정한 결과를 나타낸 것이다.

일반적으로 접촉각은 화학적 구조 및 물리적 구조로부터 기인한 친수성이나 친유성의 정도를 나타내는 것으로, Table 3을 보면 PSD는 전면, 후면에 관계없이 물방울을 떨어뜨린 즉시 물방울 형성없이 표면으로 바로 흡수되었는데, 기모 후 PSN의 전면은 물방울 형성 즉시 135°, 10초 후 130°, 30초 후 134°이었고 후면은 물방울 형성 즉시 130°, 10초 후 130°, 30초 후 129°로 방치시간에 따른 접촉각의 저하는 거의 볼 수 없었다. 동일시간에 PSD와 PSN의 차는 염색 후 프리셋팅에 의한 구성시간 밀도증가에 의한 것으로 생각되며, PSN간의 전, 후면 차이는 형성된 모우의 영향으로 생각된다. 또한 방치시간에 따른 접촉각의 변화는 볼 수 없었다.

또한 PSD_{NA}를 보면, 표면은 물방울 형성 후 135°, 10초 후 126°, 30초 후 119°로 소수성의 표면 접촉각이 시간이 경과됨에 따라 감소되었고, 이면은 물방울 형성 후 114°, 10초 후 73°, 30초 후 34°로 표면에 비하여 상대적으로 낮은 소수성의 표면 접촉각을 나타내었고 또한 시간경과와 함께 표면에 비하여 상대적으로 크게 감소되었다. 기모과정에 기모를 돕기 위한 NA에는 모우간에 정전기 발생이나 구성시간의 얽힘을 방지하기 위한 소량의 유제가 함유되어 있는데 NA처리 후, 건조과정에 표면에너지가 낮은 소수성의 성분이 PS의 공기측 표면에

에 상대적으로 많이 배향²⁰⁾됨으로 PS의 표면을 소수화함으로써 프리셋팅에 의한 편밀도 증가나 기모에 의한 표면요철변화 혹은 표면불균일성, 즉 물리적 구조의 변화보다는 NA처리가 상대적으로 접촉각에 더 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다.

Table 4는 제조공정에 따른 PSD, PSN 및 PSD_{NA}의 증류수에 대한 젖음성 시험결과를 나타낸 것이다.

표에서 보면, PSD는 15°C 0.12mm/min, 20°C 0.29mm/min, 30°C 0.62mm/min, 40°C 1.27mm/min으로 온도가 올라감에 따라 젖음속도가 증가되었다. PSN은 물 온도에 관계없이 전혀 침지되지 않았으며, PSNw는 15°C 0.10mm/min, 20°C 0.21mm/min, 30°C 0.56mm/min, 40°C 1.14mm/min로 PSD에 준한 젖음성을 나타내었다. 일반적으로 흡습성은 친수기 등 화학적 구조에 의한 영향을 받고 흡수성은 화학적 구조 외에 모세관 현상에 의한 물리적 구조에 의해서도 달라진다. 수용액 중에서의 가공은 일단 섬유내부로 물이 침투하여 넓어진 분자사이로 목적의 기능성 물질이 침투하여 가공이 이뤄짐으로 침지가공에서 젖음성은 매우 중요한 성질이다.

이상의 결과로부터 기모 후, 표면에 남아있는 소수성의 기모제를 제거하는 것이 균일가공과 공정 효율을 위해서 필요하다는 결과를 얻게 되어 기모제를 제거하는 세척 및 renapping공정을 첨가한 Fig. 7과 같이 제조공정을 변화시켰다.

3.4 난연가공제 도입의 확인

Fig. 8은 난연제 FR-P(a), 미처리 PSN(b) 및 Fig. 7의 공정으로 FR-P처리된 PSFR(c) 및 난연 처리

Table 3. Contact angles for water

Time (sec)	Contact angle (°)					
	PSD(F)	PSD(B)	PSN(F)	PSN(B)	PSD _{NA} ^{*1} (F)	PSD _{NA} (B)
10	0	0	135	130	135	114
25	0	0	135	130	126	73
60	0	0	134	129	119	34

*1 PSD_{NA} ; PSD treated with napping agent

Table 4. Wicking speed of FR-340 solution

Sample	Wicking speed (mm/min)			
	15°C	20°C	30°C	40°C
PSD	0.12	0.29	0.62	1.27
PSN	No deeping	No deeping	No deeping	No deeping
PSNw ^{*1}	0.10	0.21	0.56	1.14

*1 PSNw ; PSN washed with HP-SAM 0.9g/l at 80°C for 20min

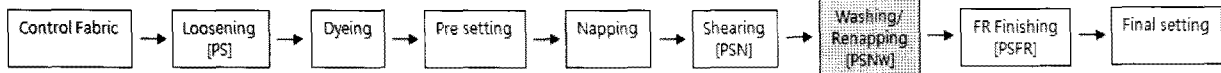


Fig. 7. Change in manufacturing process of PET FR sheet.

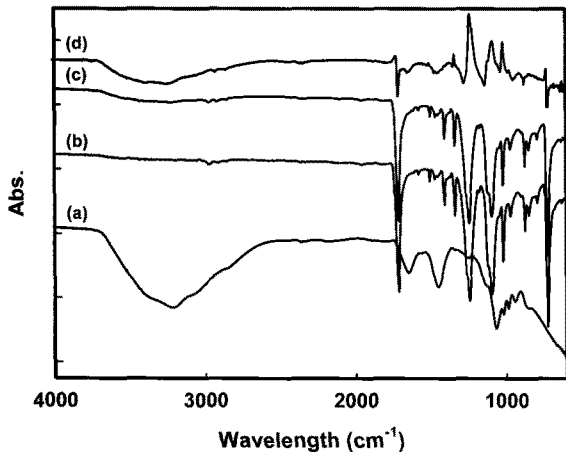


Fig. 8. FT-IR spectra of (a)P-FR, (b)PSN, (c)PSFR, and (d)subtracted spectrum (c-b).

전·후 직물로부터 얻은 스펙트럼의 차감곡선(d) ((c)-(b)의 FT-IR의 흡수스펙트럼을 나타낸 것이다. 먼저 난연제의 흡수스펙트럼(a)을 보면, 1250cm^{-1} 부근에서 P=O 신축진동에 의한 흡수피크, 1080cm^{-1} 와 1015cm^{-1} 부근에서 P-O 신축진동에 의한 흡수피크, 800cm^{-1} 부근에서 P-O-P 신축진동에 의한 흡수피크 및 1456cm^{-1} 부근에서 N-H 굽힘진동에 의한 흡수피크와 $3300\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ 부근에서 NH_4^+ 신축진동에 의한 흡수피크로부터 폴리인산암모늄(Ammonium Polyphosphate, APP)과 질소화합물에 의한 발포성의 인계 난연제임을 확인할 수 있었고, 이들 특징 피크를 차감곡선(d)의 흡수스펙트럼에서도 확인할 수 있는 것으로부터 본 실험에서의 목적으로 하는 친환경의 인계난연제 도입을 확인할 수 있었다.

3.5 제조 공정제어에 의한 난연성

Fig. 9는 PSN 및 Fig. 7의 공정으로 FR-P처리된 PSFR에 대한 TGA 분석결과로부터 얻은 (a)중량손실율(%)과 (b)Deriv. Weight(%)를 나타낸 것이다. Fig. 10에서 볼 수 있는 것과 같이 미처리시료와 난연처리시료는 다른 열적 안정성을 나타내었다.

먼저, 미처리시료의 경우 열분해 시작은 431.5°C 이고 대부분의 중량감소 발생온도는 439.3°C 이었으며 중량감소 열분해의 마지막 온도는 439.3°C 이었다. 이후 중량감소율은 610°C 부근까지 완만하게 감소하다가 이후 감소율이 상대적으로 증가되었다.

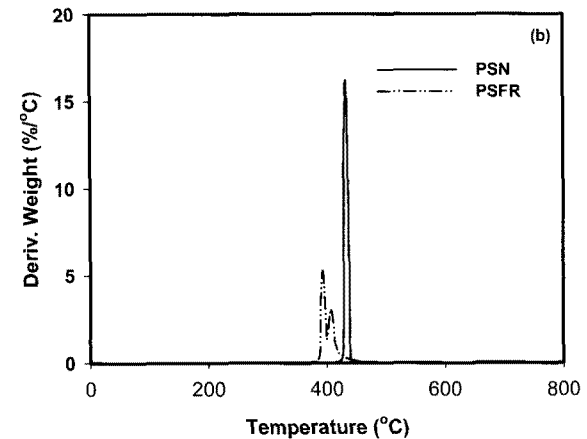
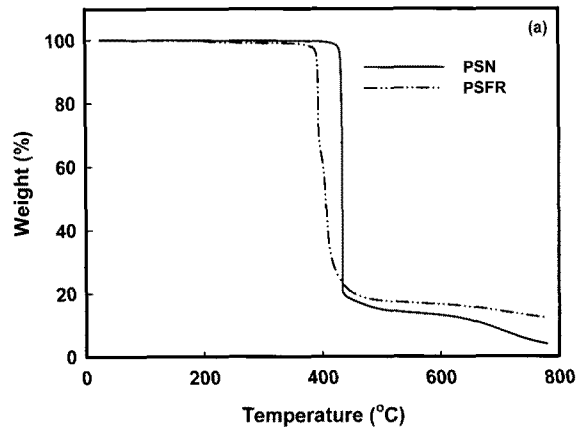


Fig. 9. TGA(a) and differential curves(b) of PSN and PSFR.

난연처리시료의 경우, 열분해 시작은 392.5°C 로 미처리에 비하여 낮아졌고 열분해 시작이후, 대부분의 중량감소율이 상대적으로 느리고 대부분의 중량감소온도 역시 454.2°C 로서 미처리에 비하여 상승하였다. 이후 완만한 중량감소율도 618.5°C 까지 상대적으로 완만하게 감소하다가 이후 감소율이 증가되었다.

이상의 결과로부터 난연처리에 의한 열분해 시작온도의 감소는 처리된 난연제의 특성상 상대적으로 낮은 온도에서 분해되는 난연제의 인이 열분해에 의해서 폴리메타인산을 형성하고 촉매탈수와 열분해에 의해 탄소피막(char)을 형성하여 연소를 지연(방해)^{12-14,21}한 결과라고 생각된다. 또한 열분해 속도를 저하하여 가연성 물질을 적게 배출하고 발열량을 감소시켜 잔류탄화물양이 증가되는 난연메커니즘을 확인할 수 있었다.

Table 5. Composition of the FRs

FRs	Composition	Organic Phosphorus FR		Nitrogen-Containing FR			Surfactants		Water
		TCP	TPP	GDP	APM	AHP	Nonion	Anion	
	FR0	-	-	-	-	-	-	-	-
	FR1	30		10			6	2	52
	FR2	30			10		6	2	52
Comp.	FR3	30				10	6	2	52
	FR4		30	10			6	2	52
	FR5		30		10		6	2	52
	FR6		30			10	6	2	52

Table 6. Burn rate for the sample treated with FRs

Sample	FR0	FR1	FR2	FR3	FR4	FR5	FR6	P-FR
BR (mm/min)	BURN	SE	SE	SE	SE	SE	SENBR	SE

* B : Burn
 SENBR : Self extinguish not burn rate
 SE : Self Extinguished

인함유 및 질소함유 난연제와 계면활성제를 블랜딩하여 Table 5의 조성비에 따라 난연제를 제조하여 Fig. 7의 조건으로 처리한 방염성능을 시험한 결과를 Table 6에 나타내었다.

자동차 내장재 방화도시험 FMVSS 302법으로 방염성능시험한 결과 TCP와 질소함유 난연제를 블랜딩한 FR1, FR2, FR3는 모두 SE급으로 그 기준을 만족하였다. 그러나 TPP는 AHP와 블랜딩한 FR6은 연소거리 30mm, 연소시간 23sec 이었으나 연소속도가 78.3mm/min으로 SENBR급이었고 이외의 FR4와 FR5는 SE급을 나타내었다.

Fig. 10은 실제 D사의 기존 제조공정에 의하여 P-FR처리로 가공된 난연시트 및 Fig. 7의 개선된 공정에 의하여 가공된 난연시트(2008년 11월 - 2009년 5월 생산제품)의 방염시험 결과를 나타낸 것이다. 기존의 제조공정에 의하여 가공하면 기모공정 전에 처리된 기모제가 잔존하여 난연처리과정에 난연제의 흡착을 방해한다. 이에 불균일 흡착이 초래되어 약 18%정도가 SENBR급 이하를 나타내어 이로 인한クレ임이 큰 문제이었다. 그러나 Fig. 10에서 볼 수 있듯이 난연가공 전 세척공정을 첨가하여 잔존 기모제를 제거하는 공정을 첨가하여 난연가공한 결과 산발적으로 나타나던 SENBR급의 제품은 0.1%이하로 거의 볼 수 없게 되었다.

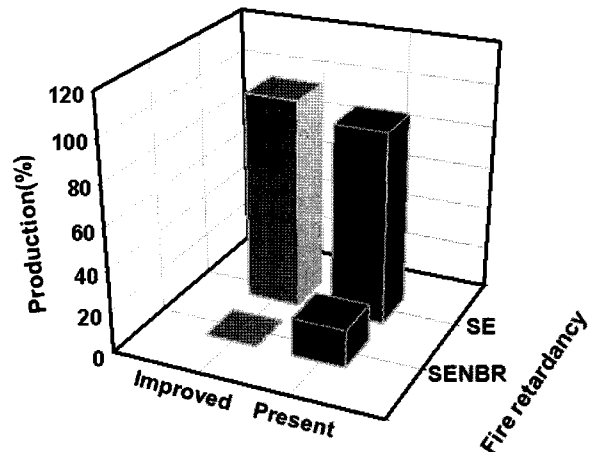


Fig. 10. Fire retardancy of PSFRs produced by present and improved process.

4. 결 론

난연성능이 우수한 후가공 생산표준조건의 확립을 위한 표준연구로서, 기존의 난연가공 공정시료의 물리적, 화학적 특성과 난연제와 가공조제간의 혼화성 및 공정별 시료의 표면특성과 젖음성을 조사하여 제조공정상 문제점을 분석하고 처리조건변화에 따른 시료의 열적특성을 조사한 결과 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

1. PS, PSD, PSN으로 가공공정이 진행됨에 따라 중량, 두께, 밀도는 증가하였으며 세공크기는 감

소되었다.

2. DS과 FRA의 에멀전은 주변온도에 관계없이 방치시간이 증가함에 따라 가역적인 응집이 발생하였으며 60℃는 0.6 μ m이하의 작은 복합입자가 형성되었다. 또한 NA와 FRA의 에멀전은 migration에 의한 creaming이 발생하였고, 물 첨가에 의해 상안정성이 향상되었다.
3. PSD는 전, 후면 모두 물에 대한 접촉각이 0°이며, PSN은 전면이 135°, 후면은 130°이었고 PSD_{NA}의 접촉각은 전면이 135°, 후면은 114°를 나타내었다. 또한 Wicking test에서 PSN은 침지되지 않았고, PSN_R은 PSD에 준한 젖음성을 나타내었다.
4. 난연처리후 세척공정과 기모공정을 첨가한 새로운 공정(Fig. 8)으로 처리된 PSFR의 FT-IR 흡수 스펙트럼으로부터 친환경의 인계난연제인 P-FR의 도입을 확인 할 수 있었고, PSFR은 열분해시 작온도가 낮아졌고, 열분해에 의한 대부분의 중량감소율이 상대적으로 느리고 또한 대부분의 중량감소온도는 역시 미처리에 비하여 상승하였다.
5. 인함유 및 질소함유 난연제와 계면활성제를 블렌딩하여 친환경 난연제를 제조하여 처리후 방염성능을 시험한 결과 TCP와 질소함유 난연제를 블렌딩한 FR1, FR2, FR3는 모두 SE급이었고 TPP는 AHP와 블렌딩한 FR6는 SENBR급이었고 이외의 FR4와 FR5는 SE급을 나타내었다.

감사의 글

본 과제(결과물)는 교육과학기술부 · 지식경제부의 출연금으로 수행한 산학협력중심대학육성사업의 연구결과입니다.

참고문헌

1. F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J. M. Lopez-Cuesta, and Ph. Dubois, New Prospects in Flame Retardant Polymer Materials: From Fundamentals to Nanocomposites, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **63**(3), 100-125(2009).
2. S. Kemmlein, D. Herzke, and R. J. Law, Brominated Flame Retardants in the European Chemicals Policy of REACH—Regulation and Determination in Materials, *Journal of Chromatography A*, **1216**(3), 320-333(2009).
3. Y. Deng, C. S. Zhao, and Y. Z. Wang, Effects of Phosphorus-containing Thermotropic Liquid Crystal Copolyester on Pyrolysis of PET and Its Flame Retardant Mechanism, *Polymer Degradation and Stability*, **93**(11), 2066-2070 (2008).
4. C. S. Zhao, F. L. Huang, W. C. Xiong, and Y. Z. Wang, A Novel Halogen-Free Flame Retardant for Glass-Fiber-Reinforced Poly(ethylene terephthalate), *Polymer Degradation and Stability*, **93**(6), 1188-1193(2008).
5. F. Gao, L. Tong, and Z. Fang, Effect of a Novel Phosphorous-Nitrogen containing Intumescent Flame Retardant on the Fire Retardancy and the Thermal Behaviour of Poly(butylene terephthalate), *Polymer Degradation and Stability*, **91**(6), 1295-1299(2006).
6. C. C. Foo, G. B. Chai, and L. K. Seah, Mechanical Properties of Nomex Material and Nomex Honeycomb Structure, *Composite structures*, **80**(4), 588-594(2007).
7. L. Ye, and B. Qu, Flammability Characteristics and Flame Retardant Mechanism of Phosphate-Intercalated Hydrotalcite in Halogen-Free Flame Retardant EVA Blends, *Polymer Degradation and Stability*, **93**(5), 918-924(2008).
8. M. Fu, and B. Qu, Synergistic Flame Retardant Mechanism of Fumed Silica in Ethylene-Vinyl Acetate/Magnesium Hydroxide Blends, *Polymer Degradation and Stability*, **85**(1), 633-639(2004).
9. Z. Li, and B. Qu, Flammability Characterization and Synergistic Effects of Expandable Graphite with Magnesium Hydroxide in Halogen-Free Flame-Retardant EVA Blends, *Polymer Degradation and Stability*, **81**(3), 401-408(2003).
10. L. Ye, Q. Wu, and B. Qu, Synergistic Effects and Mechanism of Multiwalled Carbon Nanotubes with Magnesium Hydroxide in Halogen-Free Flame Retardant EVA/MH/MWNT Nanocomposites, *Polymer Degradation and Stability*, **94**(5), 751-756(2009).
11. C. S. Chou, S. H. Lin, and C. I. Wang, Preparation and Characterization of the Intumescent Fire Retardant Coating with a New Flame Retardant, *Advanced Powder Technology*, **20**(2), 169-176(2009).
12. S. Gaan, G. Sun, K. Hutches, and M. H.

- Engelhard, Effect of Nitrogen Additives on Flame Retardant Action of Tributyl Phosphate: Phosphorus-Nitrogen Synergism, *Polymer Degradation and Stability*, **93**(1), 99-108(2008).
13. P. Zhang, Y. Hu, L. Song, H. Lu, J. Wang, and Q. Liu, Synergistic Effect of Iron and Intumescent Flame Retardant on Shape-Stabilized Phase Change Material, *Thermochimica Acta*, **487**(2), 74-79(2009).
 14. Z. Huang, and W. Shi, Thermal Degradation Behavior of Hyperbranched Polyphosphate Acrylate /Tri(acryloyloxyethyl) Phosphate as an Intumescent Flame Retardant System, *Polymer Degradation and Stability*, **92**(7), 1193-1198(2007).
 15. C. Lemarchand, P. Couvreur, C. Vauthier, D. Costantini, and R. Gref, Study of Emulsion Stabilization by Graft Copolymers using the Optical Analyzer Turbiscan, *International Journal of Pharmaceutics*, **254**(1), 77-82(2003).
 16. G. G. Palazolo, D. A. Sorgentini, and J. R. Wagner, Coalescence and Flocculation in o/w Emulsions of Native and Denatured Whey Soy Proteins in Comparison with Soy Protein Isolates, *Food Hydrocolloids*, **19**(3), 595-604(2005).
 17. F. Garisto, and P. Mazur, B. Motion Near the Bénard-Rayleigh Instability, *Physica A: Statistical and Theoretical Physics*, **94**(4), 365-384(1978).
 18. M. Balastre, J. F. Argillier, C. Allain, and A. Foissy, Role of Polyelectrolyte Dispersant in the Settling Behavior of Barium Sulphate Suspension, *Colloids and Surfaces A: Physico-chem. Eng. Aspects*, **211**, 145-156(2002).
 19. G. U. Villalba, and M. G. Sucre, Influence of Surfactant Distribution on the Stability of Oil/Water Emulsions towards Flocculation and Coalescence, *Colloids and Surfaces A: Physico-chemical and Engineering Aspects*, **190**(2), 111-116(2001).
 20. S. D. Park, I. K. Kang, Y. M. Lee, and Y. K. Sung, Synthesis and Physical Properties of Biocompatible and Biodegradable Polyetherurethaneurea : I. Synthesis and Physical Properties of Polyetherurethaneurea Containing Polydimethylsiloxane Segment, *Polymer(Korea)*, **17**, 580-587 (1993).
 21. C. Nguyen and J. Kim, Thermal Stabilities and Flame Retardancies of Nitrogen-Phosphorus Flame Retardants Based on Bisphosphoramidates, *Polymer Degradation and Stability*, **93**, 1037-1043(2008).