

<연구논문(학술)>

재활용 메타 아라미드와 TPP 복합용액의 제조 및 면섬유 코팅 후 특성분석

김삼수¹ · 이지민¹ · 조호현² · 류규열[†]

¹영남대학교 융합섬유공학과, ²서정대학교 섬유패션디자인과, (주)앤디아이

Characteristics of Recycled *m*-Aramid and TPP Complex Solutions in Preparation and Cotton Fibers after Coating

Sam Soo Kim¹, Ji Min Lee¹, Ho Hyun Cho² and Kyu Yul Ryo[†]

¹Department of Textile Engineering and Technology, Yeungnam University, Gyeongsan, Korea

²Department of Textile and Fashion Design, Seojeong College, Yangju, Korea
New Dyeing Industry Co., Ltd, Daegu, Korea

(Received: September 3, 2013 / Revised: October 1, 2013 / Accepted: October 14, 2013)

Abstract: Cotton fabrics treated with hybrid materials were developed and prepared. A halogen-free flame retardant and an aromatic amide were blended and applied to cotton fabrics. Thermal and physical properties of the treated cotton fabrics were investigated. The surface of the pure and coated cotton fabrics was characterized by Fourier transform infrared spectroscopy. The elemental composition of the coated surface of the cotton fabric was measured using X-ray photoelectron spectroscopy and compared with that of pure cotton fabric. After being solved in *N,N*-dimethylacetamide, *m*-aramid and triphenylphosphine oxide (TPP) were applied to cotton fabrics through a dip-pad-coagulation process. The treated cotton fabrics with recycled *m*-aramid/TPP resulted in increased limited oxygen index values and thermal resistance.

Keywords: recycling, *m*-aramid, hybrid composite, halogen-free, heat-resistant

1. 서 론

현재 상업화되고 기술적으로 가장 발전한 고성능을 갖는 산업용섬유는 고강도(high strength), 고탄성(high elasticity)을 갖는 섬유와 고내열성(high thermal resistance)을 갖는 섬유로 대별할 수 있다. 고강도, 고탄성 섬유는 3GPa 이상의 인장강도와 100GPa 이상의 탄성률을 가지는 섬유를 의미하고, 고내열성 섬유는 일반적으로 200°C 이상의 고온에서 장시간 견디는 섬유를 의미한다¹⁻³⁾. 대표적인 고내열 산업용섬유인 메타 아라미드 섬유는 방향족 고리들이 아미드결합(-CONH-)에 의해 연결된, 즉 두 개의 방향족 고리 사이에 직접 붙은 아미드 결합이 85% 이상인 합성고분자를 말한다⁴⁻⁶⁾. 인장강도 5g/d 이상, 인장탄성률 85~160g/d 정도의 고강력을 갖고 있을 뿐만 아니라, 분해온도 400°C 이상의 고내열성과 -160°C에서도 섬유의 특성을 유지하는 우수한 내한

성 및 절연성, 그리고 내약품성을 나타내는 첨단소재로서 다른 고성능 섬유에 비해 신도(elongation)가 높고 방직성이 좋아 의류용으로 적합하다는 장점을 가지고 있으며, 이러한 특성으로 메타 아라미드 섬유는 산업자재와 의류, 침장, 인테리어 용도로 활용되는데 내열성, 방염성, 열차단성을 특징으로 소방복과 같은 방화, 내열복이나 생물, 화학 보호복, 작업복, 군복 등의 군용품 소재로 사용되고 있으며 우주복이나 미래형 군복 등으로 그 응용범위가 확대되고 있다⁷⁻⁹⁾. 또한, 생분해성 섬유와 함께 섬유 소재 분야의 친환경 사례로 각광을 받고 있는 재생 섬유는 사용 완료된 제품 및 제조 공정의 쓰레기(waste)를 원재료로 재(再)이용 하는 것으로 기존의 섬유 생산단계를 현격히 줄일 수 있기 때문에 비용 절감의 효과가 크고, 자원의 낭비와 환경오염을 감소할 수 있는 방법이기도 하며, 산업용 고성능, 고기능 섬유의 사용량이 급격하게 증가하는 상황에서 적절한 재활용 기술이 없는 산업용섬유의 사용량 증가는 폐기물량의 증대로 직결되기 때문에 재활용

[†]Corresponding author: Kyu Yul Ryo (kyryoo9102@naver.com)
Tel.: +82-53-353-9600 Fax.: +82-53-351-7744
©2013 KSDF 1229-0033/2013-12/292-302

기술의 개발이 불가결한 상황이다. 산업용섬유는 비교적 고가의 재료로 이를 사용 후 회수하여 재사용하는 것은 자원 절약뿐만 아니라 산업용섬유 비용의 감소에도 크게 기여할 것이다.

따라서 본 연구에서는 고내열성 고분자 재료인 메타 아라미드를 재활용한 재활용 메타 아라미드를 제조하고, 비할로겐 난연제(halogen-free flame retardant)와 함께 다양한 조건으로 복합 제조하여 각 제조 조건에 따른 복합용액의 난연성 등의 열적 특성과 천연섬유의 방염가공에서 보장 할 수 없었던 방염에 대한 세탁내구성 등의 물리적 특성을 확인하여 산불 진화복 등 개인 안전 특수 작업복에 대한 접목 가능성과 함께 이를 응용한 다양한 용도로의 전개 또한 검토하고자 한다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

재활용 메타 아라미드 용액을 제조하기 위해 원재료인 메타 아라미드는 Yantai Spandex(China)의 제품을, 용해성 확인을 위한 용매로는 Daejung Reagent Chemicals사의 NMP(*N*-methylpyrrolidone), DMAc(*N,N*-dimethylacetamide), DMF(*N,N'*-demethylformamide), DMSO(dimethyl sulfoxide)를 사용하였으며, 촉매제로 Daejung Reagent Chemicals사의 lithium chloride anhydrous(LiCl) 또는 calcium chloride anhydrous(CaCl₂)를 사용하였다. 인계난연제(halogen-free flame retardant)는 Aldrich Chemistry사의 triphenylphosphine oxide(TPP, C₁₈H₁₅OP)를 사용하였으며, 실험에 사용한 모든 시약은 추가 정제 없이 그대로 사용하였다.

2.2 재활용 메타 아라미드의 용해성

방향족 폴리아미드(aromatic polyamide)의 용해를 위한 용매로 가장 효과적이라고 알려진 DMAc 등

대표적인 4종의 용매와 용매의 용해력을 높이기 위하여 무기금속염인 CaCl₂와 LiCl를 이용하여 각 용매에 무기금속염의 함량에 따른 메타 아라미드의 용해성을 확인하였다. 용매는 추가정제 없이, 그리고 CaCl₂와 LiCl는 원만한 용해를 위하여 사용 전 분말 형태로 분쇄 후 110°C에서 2시간 건조하여 사용하였으며, 각 용매 100mL에 메타 아라미드 15g을 첨가하고, 촉매의 함량에 따른 메타 아라미드의 용해성을 Table 1에 나타내었다. DMAc에서의 CaCl₂ 최대 용해량은 약 6%, 나머지 용매에 대한 촉매의 최대 용해량은 8~12%였으며, 메타 아라미드가 용해 후 맑고 균일한 상태가 될 때까지 90°C의 온도를 유지하였다.

2.3 재활용 메타 아라미드 제조

재활용 메타 아라미드 용액을 제조하기 위한 용매로는 Daejung Reagent Chemicals사의 DMAc를 사용하였으며, 메타아라미드 용해를 위한 촉매제로 Daejung Reagent Chemicals사의 LiCl 또는 CaCl₂를 사용하였다.

60°C의 증류수에 2회 수세 후 상온에서 에탄올과 아세톤에 각각 2회씩 충분히 수세하여 24시간 동안 상온 건조하는 과정을 거쳐 정련된 메타 아라미드 15g을 DMAc 100mL에 넣은 후 CaCl₂ 6g을 첨가하여 130°C에서 4시간 동안 교반하고, 이렇게 제조한 재활용 메타 아라미드를 유리판에 고르게 부어 증류수에 60분간 침지, 고화한 후 자연 건조하여 사용하였다.

2.4 메타 아라미드/TPP 용액 및 코팅 면섬유 제조

정련된 Yantai Spandex(China)의 메타 아라미드를 이용한 재활용 용액 제조시 메타 아라미드는 1.5, 3, 4.5, 7.5, 9, 10.5, 12, 13.5, 15g/100mL의 범위로 투입하고 촉매제로는 CaCl₂를 6g 첨가, 130°C에서 4시간 동안 교반하여 재활용 메타 아라미드/TPP 용액

Table 1. The solubility of *m*-aramid in different solvent systems

	DMAc	DMSO	DMF	NMP
LiCl (wt%)	2, 4, 8 (○),(○),(○)	2, 4, 8 (△),(○),(○)	2, 4, 8 (△),(○),(○)	2, 4, 8 (○),(○),(○)
CaCl ₂ (wt%)	2, 4, 6 (△),(○),(○)	2, 4, 8 (×),(△),(△)	2, 4, 8 (×),(△),(○)	2, 4, 8 (○),(○),(○)

○ : soluble, × : insoluble, and △ : swelling

을 제조하였다. 메타 아라미드가 용액 상태가 되었을 때는 용액상에 어떠한 고체의 불순물이 없는 균일한 상태의 용액이 되도록 제조하였으며, 제조된 메타 아라미드 용액에 TPP를 각 1.5, 3, 4.5, 6, 7.5, 9, 10.5, 12, 13.5, 15g/100mL의 범위로 첨가하여 재활용 메타 아라미드/TPP 복합용액을 제조하였다. 농도별로 제조한 재활용 메타 아라미드/TPP 용액에 면섬유 시료를 각각 5분간 침지한 뒤 2-Roll padder(Mathis, HVF 500MM, Swiss)를 사용하여 2bar, 1.5m/min, 2Dip의 조건으로 면섬유 표면에 처리한 후 증류수에 12시간 침지하여 고화시키고, AATCC 세제로 1분간 세척하여 미부착 성분을 제거하고 24시간 상온 건조하였다.

Table 2에 재활용 메타 아라미드/TPP 브랜드 비율을 표로 정리하였다.

2.5 분석

원재료인 메타 아라미드와 이를 재사용한 재활용 메타 아라미드의 표면원소 조성 확인을 위해 EDS (6853-H, Horiba, Japan)를 이용하여 각 시료의 원소를 분석하였고, XRD(D/Max, Rigaku Co., Japan)를 사용하여 제조된 재활용 메타 아라미드의 표면에 X선을 조사하여 나타나는 회절현상을 이용하여 결정구조를 분석하였다.

제조된 재활용 메타 아라미드와 재활용 메타 아라미드/TPP 복합용액의 구조분석 및 화학적 변화를 확인하기 위하여 FT-IR(Spectrum 100, Perkin-Elmer Co., Waltham, MA, USA)분석을, 열적특성을 알아보기 위하여 TGA(Q500, TA Instruments, USA)를 사용하여 상온에서 600°C까지는 질소기류 하에서, 600°C~800°C까지는 산소기류 하에서 승온 속도를 30°C/min으로 800°C까지 올려 측정하였고, 난연성 측정은 한계산소지수측정기(Yasuda Seiki Seisakusho, Japan)를 사용하여 LOI 수치를 측정하였다. 그리고 면섬유 표면에 코팅 유무를 확인하기 위하여 X선 광전자분광기(Theta Probe AR-XPS

System, Thermo Fisher Scientific, UK)를 사용하여 시료 표면의 화학적 조성변화를 분석하였으며, 난연제 부착 유무를 확인하기 위하여 TPP의 특정 원소인 인(P)의 함량 분석을 XRF(ZSX Primus II, Rigaku, Japan)를 이용하였고, 표면 형태를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, S-4300, Hitachi Co., Japan) 분석을 1.0kV의 가속전압하에서 $\times 3.50K$ 의 배율로 형태학적으로 관찰하였다.

인장강도 시험기(INSTRON, Model 3345, Instron Co., USA)를 이용하여 KS K 0521 : 2006의 시험방법으로 각 시료의 인장강도와 신도를 측정하였으며, KS K ISO 105-C01 : 2007의 세탁견뢰도 시험 방법으로 시료를 반복 세탁하여 TPP의 인(P)성분의 감소 여부를 판단함으로써 세탁 내구성을 간접 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 재활용 메타 아라미드

3.1.1 적외선 분광분석

재활용 메타 아라미드의 구조분석과 성분 확인을 위하여 적외선 분광분석을 실시하였다. 분석 전 105°C에서 2시간 건조하여 수분을 완전히 제거한 후 적외선 분광분석을 통하여 확인한 결과를 Figure 1에 나타내었다.

재활용 메타 아라미드 섬유는 amide기를 함유하고 있기 때문에 원 재료인 아라미드의 특징적인 흡수부인 1651cm^{-1} 에서 amide C=O peak와 amine peak가 $1530\text{-}1540\text{cm}^{-1}$ 범위에서 나타나고 있으며, 3253cm^{-1} 에서는 N-H(-NH₂) peak 등이 강하게 나타나고 있음을 알 수 있었다¹⁰⁾.

3.1.2 분산형 X선 분광분석

EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 분석을 이용하여 원재료인 메타 아라미드 섬유와 재활용

Table 2. Abbreviation of recycled *m*-aramid/TPP blend ratios

	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
<i>m</i> -aramid	15	13.5	12	10.5	9	7.5	6	4.5	3	1.5	0
TPP	0	1.5	3	4.5	6	7.5	9	10.5	12	13.5	15

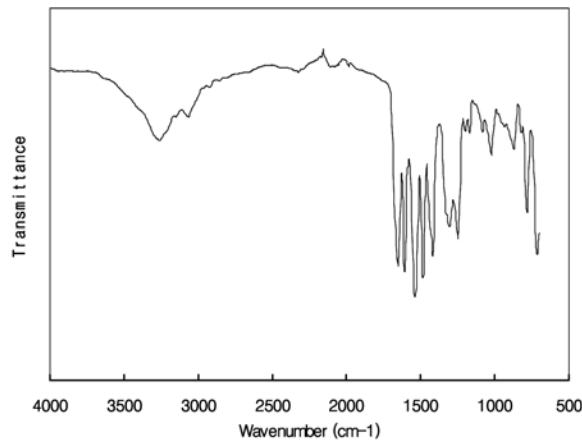


Figure 1. FR-IR spectrum of recycled *m*-aramid.

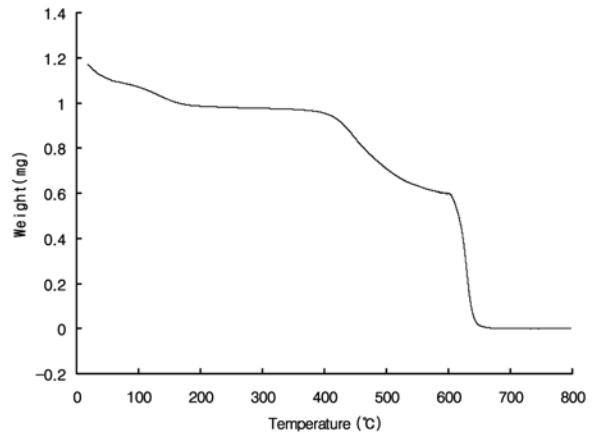


Figure 2. TGA curve of recycled *m*-aramid.

메타 아라미드의 표면 성분을 조사하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 메타 아라미드 섬유와 재활용 메타 아라미드의 원소분석 결과 원재료와 재활용 메타 아라미드의 성분에서는 특이한 점을 찾을 수 없으며, 메타 아라미드 섬유 용해시 용매로 사용된 LiCl의 성분에 의한 chloride(Cl) 성분의 존재가 확인 되었다.

3.1.3 열중량분석

Figure 2는 제조한 재활용 메타 아라미드의 열분해 거동을 확인하기 위하여 Thermogravimetric analysis (TGA) 커브를 나타낸 것이다.

재활용 메타 아라미드의 열분해 온도(decomposition temperature, T_d)가 447°C, 인화온도(flash point tem-

perature, T_f)가 약 629°C인 것을 알 수 있었다.

Figure 3의 DTA(Differential Thermal Analysis) 결과를 살펴보면 제조된 재활용 메타 아라미드 시료는 447°C 부근에서 분해온도(T_d)를 거치며 629°C에서 잔류탄화물(char)을 형성함을 알 수 있었다.

이는 메타 아라미드의 분해온도(T_d) 400°C와 인화온도(T_f) 615°C를 상회하는 열적 안정성을 나타내는 것으로 보아 재활용 메타 아라미드의 열적 특성이 기존의 사용되기 전 상태인 메타 아라미드의 생산제품과 동일한 열적특성을 가진다고 판단된다.

3.1.4 X선 회절분석

Figure 4에는 재활용 메타 아라미드의 X선 회절 패턴을 나타내었다.

Table 3. EDS analysis results of *m*-aramid fiber and recycled *m*-aramid

Elements	<i>m</i> -aramid fiber		recycled <i>m</i> -aramid	
	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %
Na K	0.63	4.68	0.62	4.43
Cl K	0	0	1.84	8.47
Si K	0.31	1.90	0	0
Ca K	0.52	2.22	0.79	3.22
Cu K	1.32	3.54	0	0
Zr L	3.89	7.24	3.87	6.92
Au M	93.31	80.43	92.88	76.96
Total	100.00	-	100.00	-

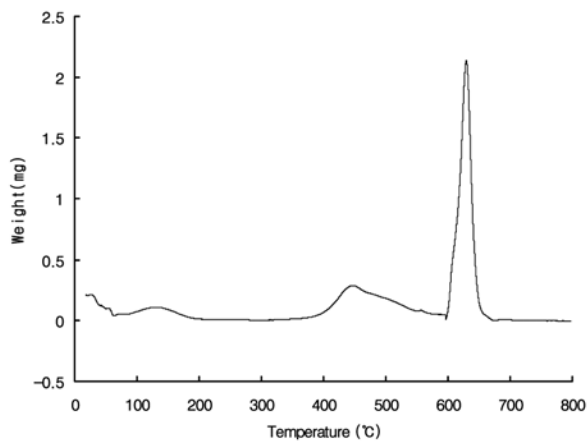


Figure 3. DTA curve of recycled *m*-aramid.

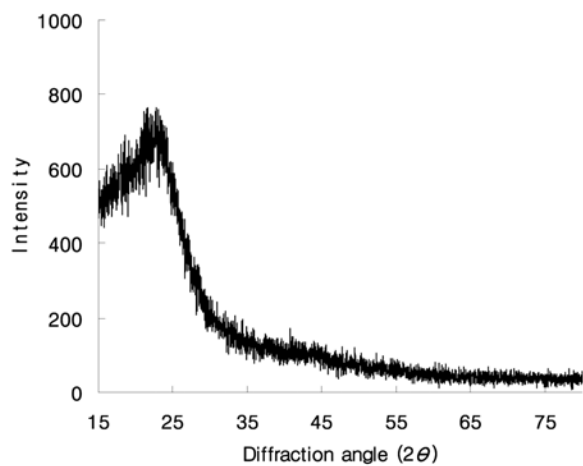


Figure 4. XRD diffraction pattern of recycled *m*-aramid film.

메타 아라미드의 경우 $2\theta=23^\circ$ 부근에서 피크가 나타나는 것이 이미 잘 알려져 있다^{11,12)}.

일반적으로 본 연구에서처럼 필름형태의 재활용 메타 아라미드는 뚜렷한 결정구조가 나타나지 않고 넓은 곡선이 나타나는 특성이 있다. 이는 재활용 메타 아라미드가 연신 공정을 거치는 섬유 형태일 경우 선명한 피크를 나타낼 수 있으나 용해 후 필름화 할 경우에는 결정성이 약하여 $2\theta=23^\circ$ 부근에서 넓은 곡선이 나타나는 것으로 여겨진다.

3.2 메타 아라미드/TPP 복합용액 코팅 면섬유

3.2.1 난연성

재활용 메타 아라미드와 TPP 복합용액으로 처리한 면섬유와 순수한 면섬유의 한계산소지수 변화 추이를 살펴보기 위하여 LOI 지수를 측정하여 Figure

5에 나타내었다. 순수한 면섬유(sample name; s)의 LOI 지수는 17.3으로 측정되었다. 이에 반하여 재활용 메타 아라미드/TPP(10.5/4.5 wt%) 복합용액으로 처리한 면섬유 (d)와 재활용 메타 아라미드/TPP (3/12 wt%) 용액으로 처리한 면섬유(i)의 경우 LOI 지수가 각각 19.9, 20.3으로 순수한 면섬유에 비해 각각 10.8%와 14.8% 증가되어 재활용 메타 아라미드/TPP 복합용액으로 처리한 면섬유의 난연성은 증가되었음을 알 수 있었다.

메타 아라미드와 TPP를 소량만 함유하더라도 난연성이 증가하는 경향이 나타나는데 이는 메타 아라미드와 TPP 성분이 순수한 면섬유의 난연성 증가에는 뚜렷한 영향을 미치지만 메타 아라미드/TPP 복합용액 함량에 따른 난연성의 기능적인 측면에서는 큰 차이가 없는 것을 알 수 있다. LOI 지수 결과로만 보았을 때 TPP의 단독 사용 혹은 소량의 메타 아라미드 함유 복합용액을 사용하여 처리 하였을 때 면섬유의 난연성이 더 증가하게 되는 것을 알 수 있으며, 또한 triphenylphosphine oxide(MP, 150~157 °C)와 함께 휘발성이 낮은 난연제를 혼용하여 사용하거나 char 형성제 및 anti-dripping agent 등을 사용하여 char가 더욱 치밀하게 형성하도록 유도할 수 있다면 보다 향상된 난연성을 나타낼 것으로 기대할 수 있다.

3.2.2 열중량분석

Figure 6에서는 순수한 면섬유와 재활용 메타 아라미드/TPP hybrid composite의 조성별(15/0, 10.5/4.5, 7.5/7.5, 4.5/10.5, 0/15 wt%) TGA 커브를, Figure 7에서는 DTA 커브를 종합하여 나타내었다.

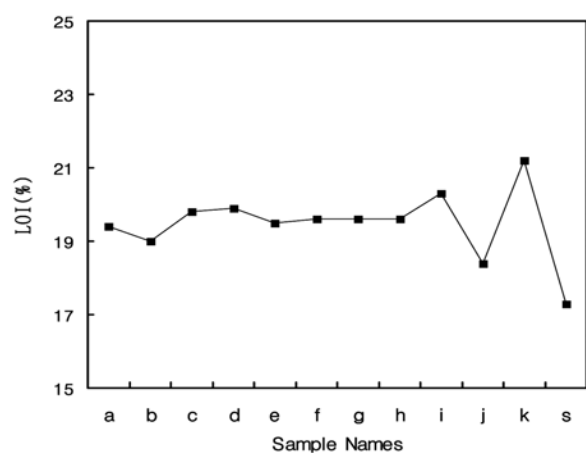


Figure 5. LOI values variation of pure cotton and recycled *m*-aramid/TPP complex solutions.

100°C 부근에서 대부분의 고분자 물질에서 일어나는 탈수과정에 의한 1차 무게감소가 일어나고 있다. 그리고 약 300°C~350°C에서 급속한 무게 변화가 일어나는 것으로 보아 순수한 면섬유의 열분해(T_d)가 일어남을 확인할 수 있으며, 인화점(T_i)의 경우 재활용 메타 아라미드의 함량이 증가할수록 560°C ~ 611°C에서의 피크가 커지고, 인화점(T_i) 또한 증가됨을 알 수 있다. 그리고 재활용 메타 아라미드의 인화온도(T_i)는 약 611°C 이상이였다.

Figure 8에서는 각 시료별 열분해온도와 인화온도를 나타내었다. 열분해온도는 약 350°C로 순수한 면섬유의 열분해온도로 판단되며, 인화점의 경우 순수한 면섬유는 539°C를 시작으로 612°C까지 재활용 메타 아라미드의 함량이 증가할수록 인화온도 또한 증가함을 확인 할 수 있었다.

각 시료는 탈수과정, 분해온도, 각 시료의 열분해온도가 유사함을 알 수 있었고, 고분자의 난연성에 큰 영향을 미치는 탄화물(char)의 생성과 온도 변화에 따른 무게감소 거동을 나타낸 Figure 9의 결과를 보면 순수 면섬유의 인화점(T_i)인 539°C에서 잔류 무게가 순수 면섬유의 경우 2.96% 내외인 반면, 재활용 메타 아라미드/TPP 복합용액 15/0 wt%의 경우 16.42%, 10.5/4.5 wt%의 시료는 12.77%, 그리고 4.5/10.5 wt% 시료는 6.26% 수준으로 메타 아라미드의 함량이 감소할수록 잔류 무게가 상대적으로 감소됨을 알 수 있다.

반대로 순수한 면섬유의 열분해 온도인 350°C 부근에서의 무게변화는 재활용 메타 아라미드의 함량이 증가할수록 열분해 중량이 작아짐을 확인 할 수 있다. 이는 면섬유 표면에 코팅된 재활용 메타 아라미드/TPP 복합용액이 섬유의 분해가 시작되는 온도를 높이는 단열 피막(thermal barrier coating)으로 작용하였다고 여겨지며, TPP가 첨가되면서 560°C ~ 610°C로 더욱 높아지게 되는데, 이는 TPP가 가지는 발연억제 특성 때문에 실제 적용에서는 그 효과가 우수할 것으로 기대된다. 따라서 이들 결과로부터 순수한 면섬유와 비교하면 재활용 메타 아라미드/TPP 복합용액 코팅 처리된 면섬유의 열 저항성은 크게 향상됨을 확인할 수 있다.

3.2.3 적외선 분광분석

순수한 면섬유에 난연성을 부여하기 위하여 재활용 메타 아라미드와 TPP 복합용액을 처리한 후 적외

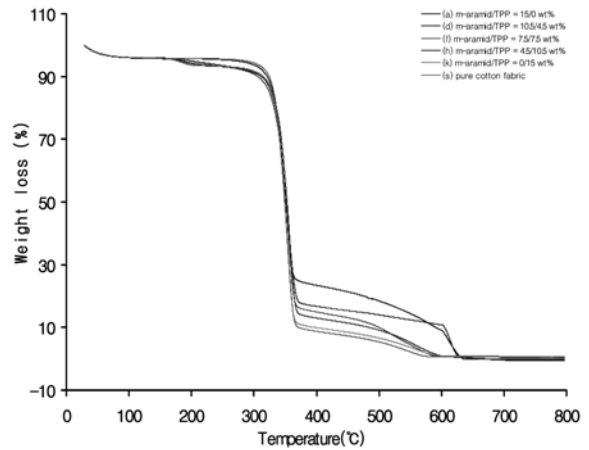


Figure 6. TGA curves of pure cotton fabric and recycled m-aramid/TPP complex solutions.

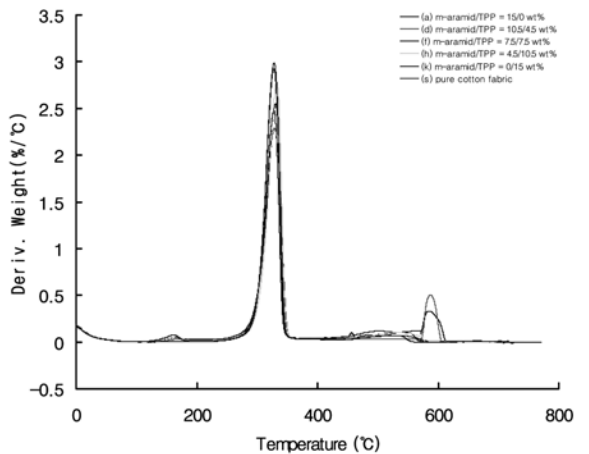


Figure 7. DTA curves of pure cotton fabric and recycled m-aramid/TPP complex solutions.

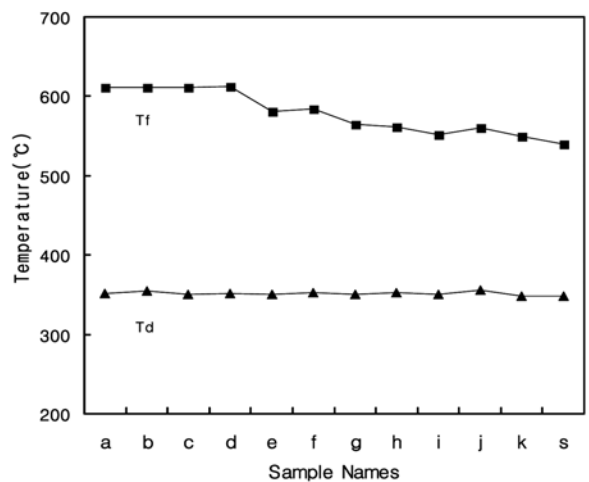


Figure 8. Thermal analysis data of pure cotton fabric and cotton fabric treated with recycled m-aramid/TPP complex solutions.

선 분광분석(Fourier Transform Infrared Spectrometer)을 통하여 순수 면섬유에 메타 아라미드/TPP가 부착되어 있음을 확인하고자 하였다.

미처리된 순수한 면섬유와 재활용 메타 아라미드/TPP(15/0, 10.5/4.5, 7.5/7.5, 4.5/10.5, 0/15 wt%) 복합용액으로 코팅 처리한 면섬유를 각각 적외선 분광분석을 측정하여 비교한 결과를 Figure 10에 나타내었다.

재활용 메타 아라미드/TPP(15/0 wt%)용액으로 처리한 면섬유는 메타 아라미드의 특징적인 흡수부인 1655cm⁻¹ 범위에서 amide C=O stretching과 1530-1560cm⁻¹ 범위에서 amine N-H(-NH) stretching이, 그리고 3296cm⁻¹ 범위에서 N-H(-NH₂) stretching이 강하게 나타나 있음을 알 수가 있었다¹²⁾.

C=O와 N-H(-NH) peak의 경우 메타 아라미드의 함량이 증가할수록 peak의 크기가 증가하고 강해지며, N-H(-NH₂) peak는 메타 아라미드의 함량이 감소할수록 더 높은 파장인 3296cm⁻¹에서 3344cm⁻¹로 이동하는 것을 확인할 수 있고, 2900-2930cm⁻¹ 범위에서의 C-H peak는 TPP의 함량이 증가할수록 peak의 크기가 증가함을 알 수 있다.

미처리한 순수한 면섬유의 경우 3344cm⁻¹에서 OH, 2930cm⁻¹ 범위에서 C=O stretching이 아주 약하게 나타나 있었고, 인제난연제를 함유한 면섬유 표면에 TPP의 P=O peak가 1246-1247cm⁻¹ 사이에 약하게 존재함을 확인할 수 있는데, 각각의 재료(recycled *m*-aramid, TPP)에서 나타나는 peak들이 재활용 메타 아라미드/TPP 복합용액의 처리 과정을 통하여 제조된 면직물에서와 같이 존재하는 것을 볼 때 재활용 메타 아라미드와 함께 TPP 또한 면섬유 표면에 부착되어 있음을 분명히 알 수 있었다.

3.2.4 X선 광전자 분광분석

순수한 면섬유 표면에 재활용 메타 아라미드와 TPP 복합용액이 부착되었는지의 여부를 확인하기 위하여 표면의 화학결합 상태를 확인하고자 광전자 분광분석(XPS, X-ray Photoelectron Spectroscopy)을 측정하였다.

재활용 메타 아라미드/TPP(15/0 wt%) 복합용액으로 처리한 면섬유와 순수 면섬유의 XPS 스펙트럼을 Figure 11과 Figure 12에 각각 나타내었다.

Figure 11의 재활용 메타 아라미드/TPP(15/0 wt%)

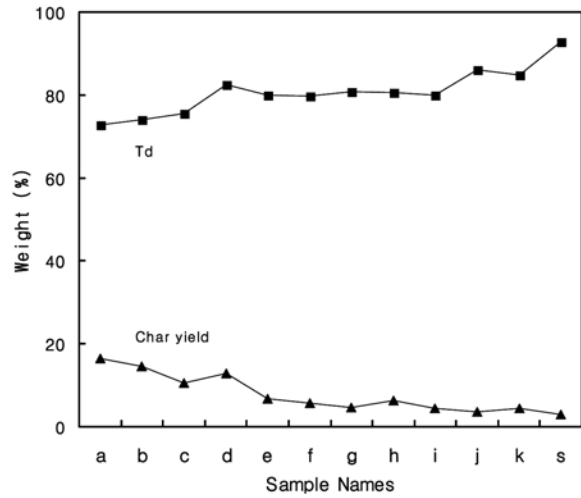


Figure 9. Thermal analysis data of pure cotton fabric and cotton fabric treated with recycled *m*-aramid/TPP complex solutions.

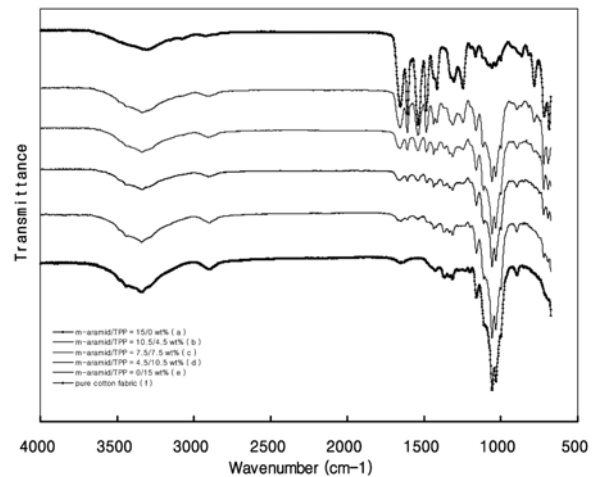


Figure 10. FR-IR spectra of pure cotton fabric and cotton fabric treated with recycled *m*-aramid/TPP(15/0, 10.5/4.5, 7.5/7.5, 4.5/10.5, 0/15 wt%).

복합용액으로 처리한 면섬유의 분석결과를 보면 XPS 스펙트럼은 binding energy 396.8eV에서 peak가 나타나지만, Figure 12에서처럼 순수한 면섬유에서는 확인하기 어려운 약한 peak가 나타나는 것을 알 수 있다. 여기서 나타난 396.8eV에서의 peak는 질소원소의 존재를 나타내는 peak로 알려져 있다^{13,14)}.

면섬유의 화학구조에는 질소원소가 존재하지 않으며, 메타 아라미드의 경우 화학구조의 반복 단위마다 하나의 질소가 포함되어 있으므로, 이들의 결과로부터 면섬유의 표면에는 재활용 메타 아라미드/TPP 복합용액이 존재함을 알 수 있다.

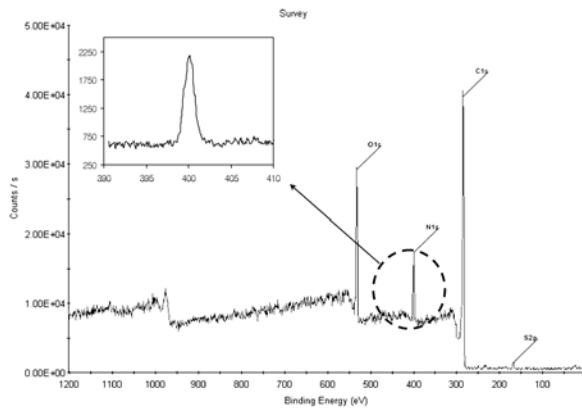


Figure 11. XPS spectrum of cotton fabric treated with recycled *m*-aramid/TPP(15/0 wt%) complex solutions.

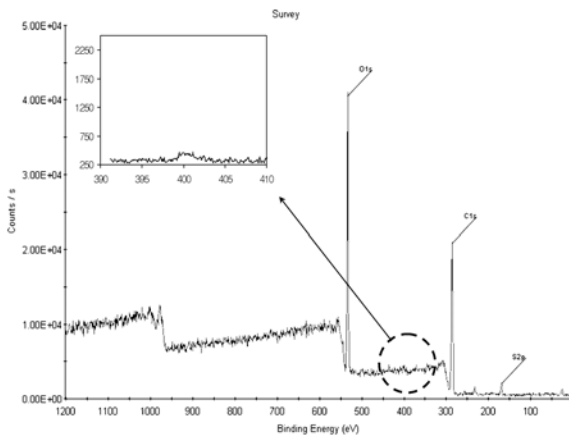


Figure 12. XPS spectrum of pure cotton fabric.

Table 4에는 질소 원소와 함께 각 원소별 binding energy를 나타내었다.

3.2.5 X선 형광분석

제조된 재활용 메타 아라미드와 TPP 복합용액으로 처리한 면섬유에 난연제 부착 유무를 확인하기 위하여 인계난연제 TPP의 특정 원소인 인(P)의 함량 분석을 X선 형광분석기(XRF, X-ray Fluorescence Spectrometer)를 이용하여 분석하고 그 결과를 Figure 13에 나타내었다.

TPP를 함유하지 않은 (a) 메타 아라미드/TPP(15/0 wt%)와 (s) 순수한 면섬유 시료의 경우 인(P)의 성분이 각각 6.24%, 1.52%의 함유량을 나타내었다.

한편 TPP 함유 복합용액으로 처리한 면섬유의 경우는 25~40%의 값을 나타내었으며, TPP의 농도가 증가함에 따라 인(P)의 성분 또한 점차 증가하는 경향을 나타내고 있었다. 따라서 이와 같은 결과로부터 면섬유의 표면에 재활용 메타 아라미드/TPP 복

Table 4. Comparison in binding energy of various elements

Elements	Binding energy(eV)	Elements	Binding energy(eV)
Al (2p)	73.7	Si (2p)	102.8
Cl (2p)	199.1	C (1s)	285
N (1s)	396.8	O (1s)	530.9
F (1s)	684	Na (1s)	1071

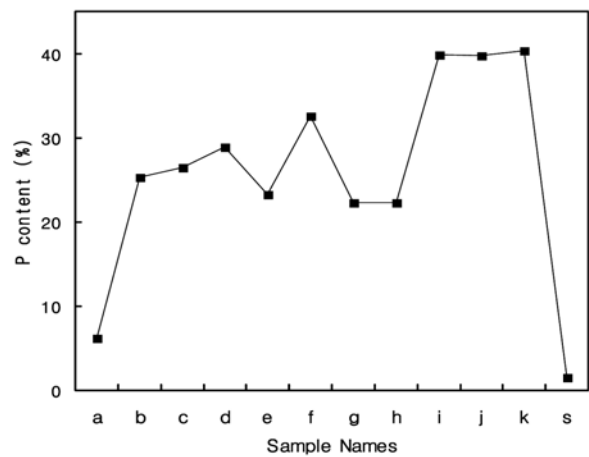


Figure 13. Phosphorus content of pure cotton fabric and cotton fabric treated with recycled *m*-aramid/TPP complex solution ratios.

합용액이 부착되어 있음을 확인할 수 있었다.

3.2.6 표면분석

Figure 14의 (a)는 재활용 메타 아라미드/TPP(15/0 wt%), (b)는 12/3 wt% 복합용액로 처리한 면섬유 표면을 나타낸 것이고, (c)는 1.5/13.5 wt%, (d)는 순수한 상태의 면섬유 표면 형상을 나타낸 것으로 면섬유 표면에서 특징적으로 볼 수 있는 cellulose 성분의 큐티클(cuticle)을 확인할 수 있다.

반면 메타 아라미드/TPP(15/0, 12/3, 1.5/13.5 wt%) 복합용액으로 처리된 면섬유인 (a), (b) 및 (c)의 표면은 큐티클이 재활용 메타 아라미드/TPP 복합용액 층이 코팅되어 면섬유의 큐티클 확인이 어렵고 상대적으로 두껍고 평탄해진 표면을 확인할 수 있다. 따라서 Figure 14의 표면형상 관찰을 통해서 면섬유 표면에 재활용 메타 아라미드/TPP 복합용액이 부착되었음을 간접적으로 확인할 수 있게 되었다.

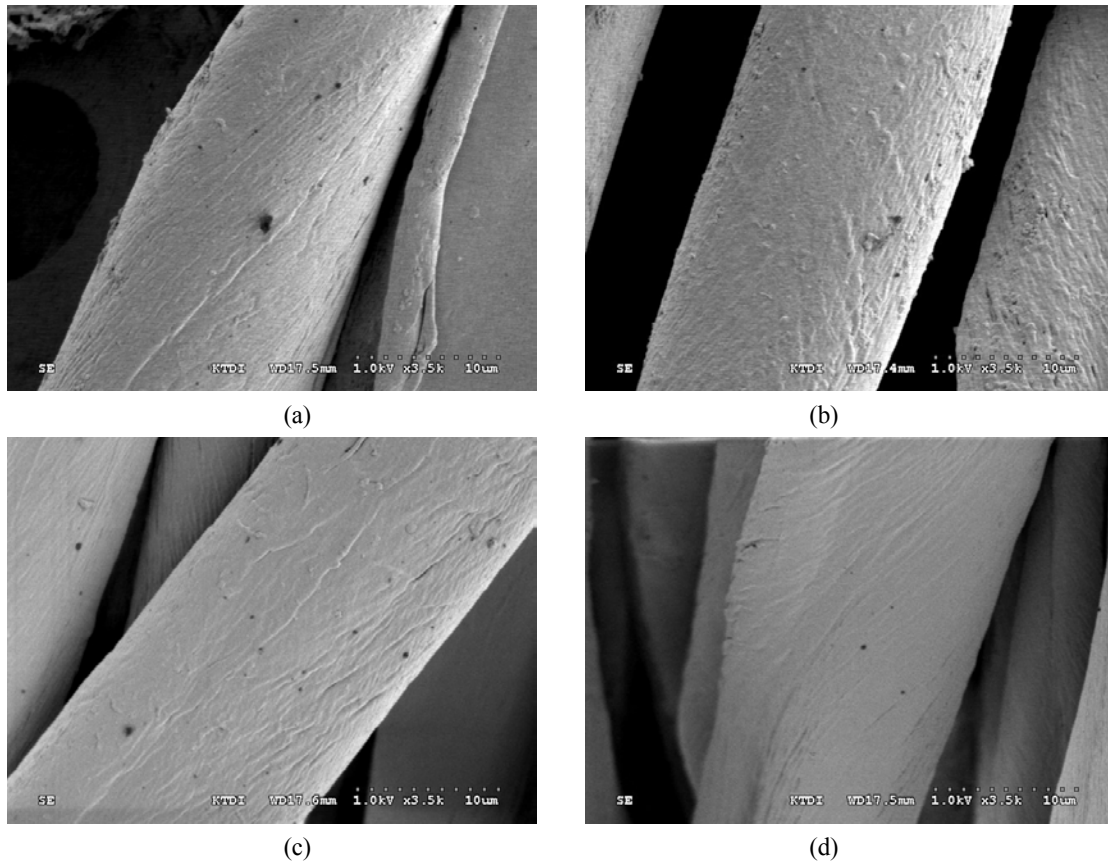


Figure 14. SEM traces of (a) cotton fabric treated with recycled *m*-aramid/TPP(15/0 wt%), (b) *m*-aramid/TPP(12/3 wt%), (c) *m*-aramid/TPP(1.5/13.5 wt%), and (d) untreated pure cotton fabric.

3.2.7 인장강신도

순수한 면섬유와 재활용 메타 아라미드/TPP 복합 용액으로 처리한 면섬유의 인장강도와 신도를 Figure 15와 Figure 16에 나타내었다. (s) 순수 면섬유의 인장강도와 신도는 428N과 7.8%인 반면, 재활용 메타 아라미드/TPP(15/0, 10.5/4.5, 6/9, 0/15 wt%) 복합 용액으로 처리한 면섬유의 경우 순수 면섬유 보다 인장강도는 40.6%, 신도는 22%가 증가되었음을 확인할 수 있다. 이는 면섬유에 부착된 재활용 메타 아라미드와 TPP가 순수 면섬유의 내부에서 섬유 간 네트워크를 형성하고, 형성된 네트워크가 미세한 힘으로 서로 지지함으로써 이와 같은 결과가 얻어진 것으로 여겨진다.

또한 메타 아라미드와 TPP를 단독으로 사용한 면섬유가 복합용액으로 처리한 면섬유보다 그 값이 작음을 알 수 있다. 이러한 거동은 메타 아라미드와 TPP를 단독으로 사용할 때의 네트워크간의 힘 보다 메타 아라미드/TPP 복합용액의 네트워크가 더 강한

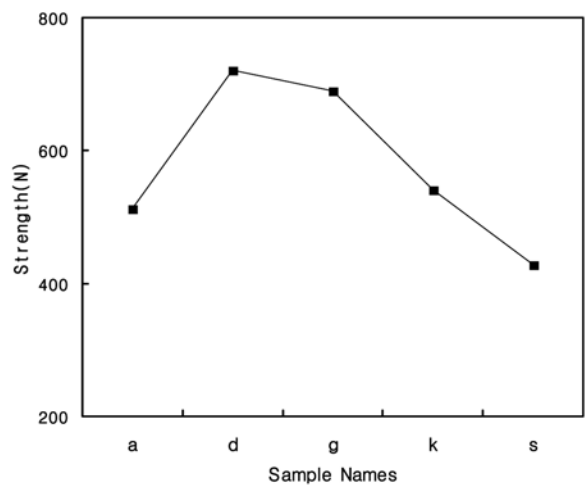


Figure 15. Tensile strength of pure cotton fabric and cotton fabric treated with recycled *m*-aramid/TPP complex solutions; (a) 15/0, (d) 10.5/4.5, (g) 6/9, (k) 0/15 wt%, and (s) pure cotton.

힘으로 섬유를 지지하고 있기 때문에 면섬유의 강도와 신도에 영향을 미친것으로 판단된다.

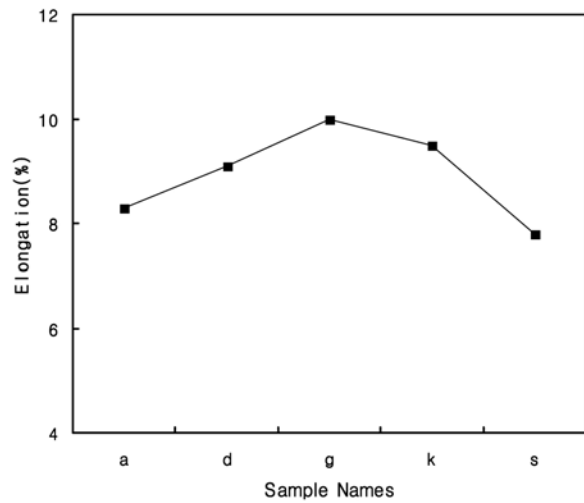


Figure 16. Elongation of pure cotton fabric and cotton fabric treated with recycled *m*-aramid/TPP complex solutions; (a) 15/0, (d) 10.5/4.5, (g) 6/9, (k) 0/15 wt%, and (s) pure cotton.

3.2.8 세탁견뢰도

Figure 17은 재활용 메타 아라미드/TPP(10.5/4.5 wt%) 복합용액으로 처리한 면섬유를 동일한 조건으로 1회에서 5회에 걸쳐 KS K ISO 105-C01 : 2007의 방법으로 각각 세탁을 한 후 인(P)의 함량 분석을 X 선 형광분석기를 이용하여 처리된 기준 시료의 인(P) 성분 함량을 100으로 가정하여 그 결과 값을 세탁에 대한 난연 내구성을 간접적으로 확인하였다. 1회(d1), 2회(d2) 세탁시 세탁 내구성은 크게 저하되었으나, 5회(d5) 세탁 시 인(P) 성분의 함량이 미세탁 시료(10.5/4.5 wt%) 대비 60.6%로 나타나 5회 세탁에도

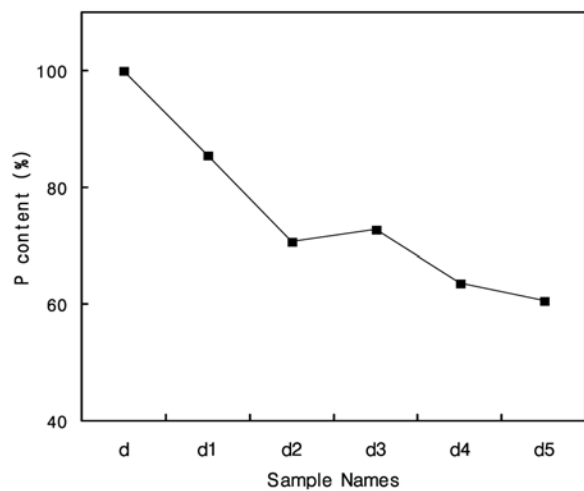


Figure 17. Phosphorus contents of cotton fabric treated with recycled *m*-aramid/TPP complex solutions(10.5/4.5 wt%) after repeat washing.

완만하게 감소됨을 확인 할 수 있다. 이는 재활용 메타 아라미드/TPP 복합용액의 코팅 공정이 열처리 아닌 패딩공정에 의한 처리를 하였기 때문에 미부착 성분의 복합용액이 세탁견뢰도 저하에 큰 영향을 미쳤다고 볼 수 있다. 그리고 재활용 메타 아라미드가 난연제에 대한 일종의 binder 역할을 함으로써 다른 binder를 사용하지 않은 제품과 비교하였을 때 면섬유에 난연성을 발현하기 위한 내구성은 제한적이지만 어느 정도 가지고 있다고 볼 수 있었다.

4. 결 론

면섬유에 내열성을 부여하고 세탁내구성 등 물리적 성질을 개선하기 위하여 대표적인 내열성 섬유인 메타 아라미드를 재활용하여, 재활용 메타 아라미드 용액을 제조하고, 인계난연제를 이용하여 각 함량에 따른 복합용액을 제조한 후 면섬유에 코팅 처리하여 복합용액 함량에 따른 면섬유의 열적, 물리적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 메타 아라미드의 용해성은 각각의 용매에 대해 무기금속염의 함유량 (6~12%)에 따라 용해성에 차이가 있었으며, 제조된 재활용 메타 아라미드의 FT-IR과 원소 분석(EDS) 분석 결과 원재료인 메타 아라미드 섬유와 동일한 구조와 성분임을 확인하였고, 인화온도(T_i)가 629°C로 사용되기 전 상태인 메타 아라미드와 동일한 열적특성임을 확인하였다.
2. 재활용 메타 아라미드와 TPP 복합용액으로 처리한 면섬유의 LOI지수는 처리 전 17.3에서 처리 후 21.2로 내열성은 18.4% 증가하였고, 인화온도(T_i)는 처리 전 539°C에서 처리 후 612°C로 증가하였다.
3. 표면형상 관찰(SEM) 결과 cellulose의 큐티클층이 코팅층으로 인해 평탄해짐을 확인하였으며, binding energy 396.8eV에서의 XPS peak로 면섬유 표면에 재활용 메타 아라미드/TPP 복합용액의 부착을 확인하였다.
4. 면섬유의 인(P) 성분 함량분석(XRF) 결과, 처리 전 1.52%에서 처리 후 40.3%로 TPP의 함량에 비례하여 증가하였으며, 그 성분은 5회 세탁 후에도 세탁 전 대비 60.6% 유지됨을 확인하였다.

따라서 본 연구에서 재사용된 재활용 메타 아라미드와 인계난연제 복합용액을 이용하여 면섬유에 난연성 및 내구성을 함께 부여하는 제품의 출현이 가능할 것으로 기대된다.

References

1. S. S. Park, The Definition Technical Textiles and Current Trends, *J. of FITI*, **34**(1), 27(2006).
2. M. H. Seo, J. W. Lee, and J. Y. Yoo, "Technical Textiles", Korea Institute of Science and Technology Information, Korea, pp.1-43, 2004.
3. J. P. Hong, M. K. Kim, S. H. Yoon, and W. H. Choi, Dyeing and Printing on Aramid Materials, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **23**(4), 298(2011).
4. S. M. Park, I. J. Kwon, M. S. Kim, S. S. Kim, J. Y. Choi, and J. H. Yeum, Surface Modification Effect and Mechanical Property of *para*-Aramid Fiber by Low-temperature Plasma Treatment, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **24**(2), 131(2012).
5. H. H. Yang, "Kevlar Aramid Fiber", John Wiley & Sons, New York, 1993.
6. W. K. Kim, Heat-resistant Aramid Fibers, *Fiber Technology and Industry*, **11**(4), 205(2007).
7. S. S. Kim, J. E. Park, D. Jung, B. J. Seol, M. W. Huh, and J. W. Lee, Improved Antimicrobial Efficacy of *m*-Aramid, *Textile Coloration and finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **21**(5), 58(2009).
8. T. Hongu and G. O. Phillips, "New Fibers", Wothead Publishing, UK, p.14, 1997.
9. Y. Washino, "Functional Fiber, Trend in Technology and Product Development in Japan", Toray Research Center Inc., Japan, pp.105-106, 1993.
10. D. L. Pavia, G. S. Kriz, G. M. Lampman, "Introduction to Spectroscopy", pp.26-47, pp.50-75, 1979.
11. S. M. Kang, C. H. Noh, D. Y. Hwang, Y. J. Jung, H. W. Choi, E. P. Lee, and J. H. Lee, Fine Structure and Physical Properties of Chitosan/Sericin Blend Film, *Textile Science and Engineering*, **49**(1), 66(2012).
12. J. Y. Kim, J. W. Jung, S. S. Kim, and J. W. Lee, *m*-Aramid Films in Diverse Coagulants, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **21**(4), 63(2009).
13. S. S. Kim, J. Y. Kim, T. S. Huang, H. S. Whang, and J. W. Lee, Antimicrobial Polyethylene Terephthalate(PET) Treated with an Aromatic *N*-halamine Precursor, *m*-Aramid, *J. of Applied Polymer Science*, **114**(6), 3835(2009).
14. P. Jain and T. Pradeep, "Potential of Silver Nanoparticle-Coated Polyurethane Foam As an Antibacterial Water Filter", Wiley Periodicals Inc., USA, pp.59-63, 2005.