



가시광 감응형 광촉매가 코팅처리된 자동차내장재용 Nylon/Polyester 복합섬유의 VOCs 저감

최세영

청주대학교 응용화학과

접수일(2014년 2월 10일), 수정일(2014년 2월 20일), 게재확정일(2014년 2월 25일)

VOCs Reduction of Visible-light Responsive Photocatalyst coated nylon/polyester composite fiber for Vehicle Interior Parts and Materials

Sei-Young Choi

Department of Applied chemistry, Cheongju University, Chungbuk 360-764, Korea

(Received February 10, 2014, Revised February 20, 2014, Accepted February 25, 2014)

요약 : 가시광촉매의 특성 및 가시광촉매가 코팅처리된 자동차내장재 nylon/polyester 복합섬유에 대한 VOCs의 저감에 대해 알아보았다. 가시광촉매 Weltouch의 결정구조는 아나타제상과 루타일상이 복합된 것으로 약 420nm 이상의 파장을 갖는 빛에너지에서도 활성을 나타냈다. 또한 가시광촉매가 처리된 자동차내장재 nylon/polyester 복합섬유에서 발생하는 VOCs 및 포름알데히드는 현저한 저감효과를 나타냈으며, 섬유를 25회 세탁을 행하여도 가시광촉매의 탈락없이 표면에 견고하게 부착되어 가스분해성능을 유지하는 것으로 나타나서 세탁내구성이 우수한 것을 확인하였다.

ABSTRACT : In this study, characteristics of visible-light responsive photocatalyst Weltouch, especially VOCs reduction of visible-light responsive photocatalyst coated nylon/polyester composite fiber for vehicle interior parts and materials were evaluated. Visible-light responsive photocatalyst Weltouch was observed for both anatase phase and rutile phase. It is activated by light longer than 420nm. VOCs and formaldehyde generated from visible-light responsive photocatalyst treated nylon/polyester composite fiber were reduced confirmly. Visible-light responsive photocatalyst was firmly attached to the surface of nylon/polyester composite fiber without elimination even after 25 times repeated washing. And washing durability of nylon/polyester composite fiber confirmed the excellence that reduction effects of VOCs after repeated washing has appeared as much as before washing.

Keywords : Visible-light responsive photocatalyst, Nylon/polyester composite fiber, Vehicle interior parts and materials, VOCs, Washing durability

I. 서론

현대인들이 실내에서 생활하는 시간이 증가하면서 실내공기가 건강을 좌우하는 중요한 요소 중 하나로 인식되고 있다. 특히 새집에서 발생하는 새집증후군 뿐만 아니라 새자동차에서 발생하는 새차증후군에 대한 관심도 높아지고 규제 대상이 되고 있다. 새차증후군은 일반적으로 메스꺼움, 알레르기, 피로, 소화불량, 눈 따가움, 두통 등의 증상을 일으키며 자동차 실내에 존재하는 휘발성유기화합물(volatile organic compounds, VOCs)과 포름알데히드(formaldehyde)가 주원인으로 자동차 실내에서 사용되는 내장재, 내장부품 module 생산을 위한 접착제, 도료, 내장재 고분자에 사용되는 난연제나 가소제 및 자동차

내장재를 구성하는 고분자재료 그 자체 등에서 발생되어 피해를 주고 있다.^{1,3} 이러한 새차증후군 문제를 해결하기 위해서 여러 방법들이 연구되고 있으며 그 중 하나의 방법으로 빛에너지를 이용하여 유해한 물질을 분해·제거하는 광촉매나 가시광촉매를 이용한 연구가 진행되고 있다.⁴

광촉매는 1972년 Nature지에 소개된 혼다-후지시마효과⁵의 연구를 시작으로 본격적으로 학계에 관심을 받게 되었으며, 항균, 소취, 방오, 각종 유기물을 효과적으로 분해하는 등의 장점을 가지고 있어 여러 방면으로 연구가 진행되고 있다. 그러나 이러한 장점에도 불구하고 광촉매는 400nm 이하의 파장을 갖는 자외선이 조사되어야만 활성을 나타내는 단점을 갖고 있어 최근 많은 연구자들이 바나듐, 크롬 및 철과 같은 전이금속을 TiO₂에 도핑하여 가시광영역에서도 활성을 나타내는 가시광촉매 제조기술을 연구하여 상품화도 이루어지고 자동차

* Corresponding Author. E-mail: sychoi@cju.ac.kr

실내에도 적용하여 사용되고 있다.⁶⁻¹¹

본 연구에서는 환경오염 특히 실내공기질, 대기오염 문제 해결에 큰 역할이 기대되고 있는 가시광촉매를 이용하여 그 특성 및 그것을 국내에서 생산된 신차에 사용하고 있는 내장재 시료 중에서 차량내부의 바닥재와 천정재로 사용하고 있는 nylon/polyester 복합섬유에 코팅처리한 다음 새차증후군 유발물질인 VOCs와 포름알데히드에 대한 저감특성을 확인하고자 한다.

II. 실험

1. 실험재료

본 연구에서 사용된 시료는 국내에서 생산되는 자동차내장재 중에서 차량내부의 바닥재와 천정재로 사용되고 있는 I사의 nylon/polyester 복합섬유를 선택하였으며, 시료는 생산직후 바로 밀봉하였고 생산 후 시험실까지 운송기간을 포함하여 5일 이내의 것으로 하여 운송 및 보관 중에는 $23 \pm 2^\circ\text{C}$ 의 온도로 유지하였다. 또한 VOCs 및 포름알데히드 저감을 위해 처리되는 가시광촉매는 넥스캡(Korea)에서 제조, 판매되고 있는 Weltouch를 그대로 사용하였다.

2. 시험편 제작

자동차내장재 nylon/polyester 복합섬유에 가시광촉매 Weltouch를 HVLP(high volume low pressure)방식의 스프레이코팅장비를 이용하여 스프레이코팅($15\text{g}/\text{m}^2$)한 후, 상온에서 2시간 건조시켰으며, 무처리 시험편 또한 동일조건으로 하기 위하여 상온의 청정한 실내공간에 2시간 open시켜 두었다.

3. 가시광촉매의 특성 분석

3.1. UV-visible spectrum 분석

본 연구에서 자동차내장재 nylon/polyester 복합섬유에 처리되는 가시광촉매에 대하여 UV-visible spectrum 분석을 행하고 band gap 에너지를 구하여 가시광활성을 확인하였다. UV-visible spectrum 분석은 UV/visible spectrophotometer(Optizen 2120UV, IM Technology사, Korea)를 사용하였으며, 파장 300~700 nm에서 가시광촉매의 흡광도를 측정하여 다음 아래와 같이 에너지와 파장과의 관계식^{12,13}을 이용하여 band gap 에너지를 구하였다.

$$E_g = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda}$$

여기에서, E_g : band gap 에너지

ν : 진동수

h : 플랑크 상수, $6.6260755 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$

c : 빛의 속도, $2.907925 \times 10^8 \text{m/s}$

3.2. X-ray diffraction 분석

본 연구에서 자동차내장재 nylon/polyester 복합섬유에 처리되는 가시광촉매의 결정구조를 알아보기 위해 X-ray diffraction (XRD)분석을 하였다. X-ray diffractometer(D8 Discover with GADDS, Bruker, Germany)로 분석하였고, 분석조건은 Table 1 과 같다.

4. 자동차내장재 nylon/polyester 복합섬유의 VOCs 저감특성

4.1. 시료 채취

시험조건은 국내 H사의 기술표준 MS-300-55 「부품의 VOC 시험방법」에 준거하여 시험을 진행하였으며 샘플백에 주입하는 가스는 불활성 가스인 질소 대신 청정한 일반공기를 사용하여 비교하였다. 여기서 질소 대신 일반공기를 사용한 이유는 가시광촉매는 가시광영역의 빛에너지를 받아 전자(e^-)-정공(h^+)쌍을 형성하고 공기중의 산소와 수분과 반응하여 superoxide anion과 hydroxy radical을 생성한다. 이렇게 생성된 superoxide anion과 hydroxy radical은 VOCs 및 포름알데히드 등을 분해하여 무해한 이산화탄소(CO_2)와 물(H_2O)로 바꾸어 주는 반응을 하기 때문이다.

시료의 채취는 다음과 같이 실시하였다. 각각의 샘플백 내부에 질소를 가득 충전하고 손으로 눌러 새는 곳이 없는지 확인한 후에 다시 bag내부의 질소를 완전히 빼내는 과정을 3회 반복 실시한 다음, 샘플백에 가시광촉매가 처리된 시험편과 무처리 시험편을 $4\text{cm} \times 9\text{cm}$ 의 크기로 표면적이 36cm^2 가 되도록 절단하여 각각의 샘플백에 넣고 청정한 공기를 2/3 정도 충전한 후 마개를 막는다. 그리고 65°C 의 오븐에서 2시간 동안 가열한 후 꺼내어 상온($23 \pm 2^\circ\text{C}$)에서 30분 방치하고 샘플백 내부온도를 상온까지 식힌 후에 다시 청정한 공기를 완전히 충전시킨 다음 시료를 채취하였다. 또한 시간 경과에 따른 VOCs 저감을 확인하고자 120분간 방치하고 샘플백 내부온도를 상온까지 식힌 후에 다시 청정한 공기를 완전히 충전시킨 다음 시료를 채취하였다. 여기에서 시료의 채취는 샘플백에 DNPH 카트리지를 연결하여 유속 $0.5 \text{ l}/\text{min}$ 으로 1.5 l 의 시료를 채취한 후, 바로 TENAX-TA가 충전된 흡착관을 연결하여 유속 $0.1 \text{ l}/\text{min}$ 으로 1 l 를 채취하였다.

Table 1. Operation condition for XRD analysis.

Scan menu	Range
X-ray source	CuK α
Voltage	40 kV
Start angle	20°
End angle	80°
Scan speed	$35.4 \text{ }^\circ/\text{sec}$

Table 2. Operating conditions for TDS and GC/MSD analysis.

	Item	Condition
TDS	Desorp. temp.	280°C, 15min
	Desorp. flow	50ml/min
	Cold trap	-30°C → 40°C/s → 280°C (5min)
	Transfer line temp.	220°C
GC/MSD	Column	HP5-MS(0.32mm×60m, 1μm)
	Column flow	1.0ml/min
	Oven temp.	
	Initial temp.	35°C(5min)
	Temp. program	0.5°C/min(60°C, 5min)→1°C/min(100°C)→10°C/min(280°C)
	Final temp.	280°C(20min)
	Split rate	20:1
	MS interface temp.	280°C
	Ionization	EI, 70eV
	Ionization source	230°C
Mass range	m/z 29~550	

Table 3. Analytical conditions of formaldehyde with HPLC.

Item	Condition
Analytical column	Symmetry C18 column (150mm×4.6mm)
Mobile phase	Acetonitrile : Water = 60 : 40
UV detector	360nm
Flow rate	1.5ml/min
Injection volume	20μl

4.2. 시료 분석

VOCs 분석은 채취한 흡착관을 열탈착하고, 다시 저온 농축관에서 재농축한 후 2단 열탈착할 수 있는 thermal desorption system(TDS, Gerstel, Germany)을 이용하여 열탈착하였으며 GC/MSD(HP-6890, Agilent 5973, Agilent, USA)를 이용하여 분석하였다. 분석대상물질은 benzene, toluene, ethylbenzene, xylene, styrene이며, TD-GC/MSD의 열탈착 조건 및 분석조건을 Table 2에 나타냈다.

포름알데히드 분석은 HPLC(high performance liquid chromatograph, Agilent 1100, Agilent, USA)를 이용하였으며, 포름알데히드 분석조건을 Table 3에 나타냈다.

5. 가시광촉매가 코팅처리된 자동차내장재 nylon/polyester 복합섬유에 대한 세탁내구성

가시광촉매가 코팅처리된 시험편과 무처리 시험편에 대한 세탁내구성을 알아보기 위하여 각각의 시험편을 100mm×200mm의 크기로 절단하여 ISO 규격 「DIN EN 20105-C01」¹⁴에 따라 세탁한 후에 상온(25°C)에서 건조시킨 다음 세탁 전과 후의 가스분해성능을 포름알데히드를 대상가스로 하여 gastec detector tube method로 비교하였으며, 측정은 Gastec사의 포름알

데히드 검지관(No. 91L)을 사용하였다. 또한 세탁전과 25회 세탁한 시험편의 표면사진을 전자현미경(JEOL사, JSM-6200)으로 비교·분석하여 세탁으로 인한 표면변화를 확인하였다.

III. 실험결과

1. 가시광촉매의 특성 분석

1.1. UV-visible spectrum 분석

본 연구에서 자동차내장재 nylon/polyester 복합섬유에 처리되는 가시광촉매 Weltouch에 대하여 UV-visible spectrum 분석을 행하고 band gap 에너지를 구하여 가시광활성을 확인하였으며, 그 결과를 Figure 1에 나타냈다.

일반적인 광촉매는 3.2eV이상의 band gap 에너지에서 활성화를 나타내는 것으로 알려져 있다.¹⁵ 그러나 본연구에 사용된 Weltouch는 Figure 1에서 보는바와 같이 약 420nm의 파장영

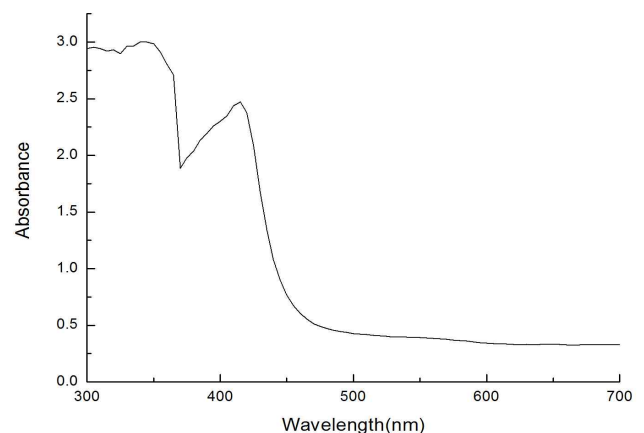


Figure 1. Absorbance pattern of visible-light responsive photocatalyst.

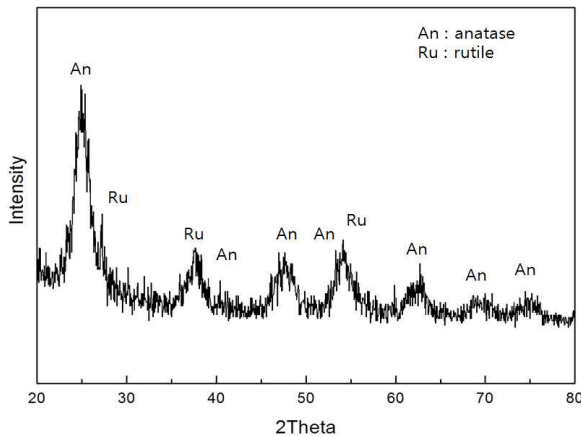


Figure 2. X-ray diffraction pattern of visible-light responsive photocatalyst.

역에서 흡수피크가 나타났으며, 자외선영역에서 가시광영역으로 red shift¹⁶된 것을 확인하였다. Red shift란 본래의 파장에서 장파장, 즉 적외선쪽으로 흡수띠가 이동하는 현상을 말한다. 따라서 Weltouch는 약 420nm의 파장을 갖는 빛이 내는 에너지, 즉 2.8eV의 band gap 에너지를 갖는 가시광영역에서도 효과적으로 광활성을 나타낸다는 것을 확인 할 수 있었다.

1.2. X-ray diffraction 분석

본 연구에서 자동차내장재 nylon/polyester 복합섬유에 처리되는 가시광촉매 Weltouch의 결정구조를 알아보기 위해서 X-ray diffraction 분석을 하였으며, 그 결과를 Figure 2에 나타냈다.

일반적인 TiO₂계 광촉매의 아나타제상 기준 피크는 $2\theta = 25.302$ (101), 38.608 (112), 48.091 (200), 48.103 (200)이며 루타일상은 $2\theta = 27.461$ (110), 36.116 (101), 39.311 (200)으로 알려져 있다.¹⁷ 본 연구에서 사용된 가시광촉매 Weltouch는 Figure 2에서 보는바와 같이 $2\theta = 25.28$ (101), 38.24 (112), 47.64 (200)의 아나타제상과 $2\theta = 27.48$ (110), 37.54 (101), 41.1(200)의 루타일상이 복합되어 있는 것으로 나타났다. 이것은 S. M. Kim et al.의 연구보고에서 결정구조에 따라 루타일상의 분율이 증가할수록 red shift가 나타난다고 한 것과 마찬가지로¹⁸ 본 연구에 사용된 Weltouch 또한 아나타제상과 루타일상이 함께 존재하므로 red shift가 이루어져 가시광영역에서도 활성이 있다는 것을 확인 할 수 있었다.

2. 자동차내장재 nylon/polyester 복합섬유의 VOCs 분석

국내에서 생산되는 자동차내장재 중에서 차량내부의 바닥재와 천정재로 사용되고 있는 nylon/polyester 복합섬유에 가시광촉매를 처리한 시험편에 대하여 국내 H사의 기술표준 MS-300-55 「부품의 VOC 시험방법」으로 VOCs 및 포름알데히드를 분석하

였으며, 그 결과를 Table 4에 나타냈다. 또한 시간경과에 따른 저감효과도 확인하여 그 결과를 Table 5에 나타냈다.

Table 4와 Table 5에서 보는 바와 같이 톨루엔, 에틸벤젠, 자일렌, 포름알데히드는 가시광촉매가 코팅처리된 nylon/polyester 복합섬유에서 현저하게 저감되는 것으로 나타났다. 벤젠과 스티렌의 경우는 발생량이 적거나 검출되지 않아 그 분해·저감효율은 의미가 없는 것으로 사료된다.

Table 4에서 VOCs의 대표물질인 톨루엔은 무처리 시험편이 2,804.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이고, 가시광촉매를 처리한 시험편이 780.7 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 저감되었으며, 포름알데히드는 무처리 시험편 253.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 가시광촉매를 처리한 시험편은 12.4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 저감되어 가시광촉매가 VOCs 및 포름알데히드를 저감시킬수 있다는 것을 확인하였다. 또한 Table 5의 시간경과에 따른 톨루엔의 저감효과를 보면 무처리 시험편이 2,658.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이고, 가시광촉매를 처리한 시험편이 106.6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 으로 저감되었으며, 포름알데히드는 무처리 시험편이 252.9 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이고, 가시광촉매를 처리한 시험편이 비검출로 현저하게 저감되는 것을 확인하였다. 이것으로 볼 때 가시광촉매가 처리된 자동차내장재 nylon/polyester 복합섬유는 시간이 경과할수록 VOCs 및 포름알데히드를 분해·제거하는 효과는 더 좋아진다는 것을 알 수 있었다.

Table 4. VOCs and formaldehyde reduction analysis of visible-light responsive photocatalyst coated nylon/polyester composite fiber.

(Unit : $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Compound	Nylon/polyester composite fiber / 30min	
	Non-treated	Treated
Benzene	8.3	0.6
Toluene	2804.7	780.7
Ethylbenzene	123.8	8.6
Xylene	279.5	19.6
Styrene	1.4	1.1
Formaldehyde	253.9	12.4

Table 5. VOCs and formaldehyde reduction analysis of visible-light responsive photocatalyst coated nylon/polyester composite fiber.

(Unit : $\mu\text{g}/\text{m}^3$)

Compound	Nylon/polyester composite fiber / 120min	
	Non-treated	Treated
Benzene	3.9	Not Detected
Toluene	2658.0	106.6
Ethylbenzene	121.8	6.7
Xylene	275.0	13.8
Styrene	1.2	Not Detected
Formaldehyde	252.9	Not Detected

Table 6. Reduction effect of formaldehyde of visible-light responsive photocatalyst coated nylon/polyester composite fiber with repeated washing times. (Unit : ppm)

Times		30 minutes					
Repeated washing times		Start conc.	0	1	2	5	25
Samples	Non-treated	80	80	56	56	56	56
	Treated	80	0	0	0	0	0

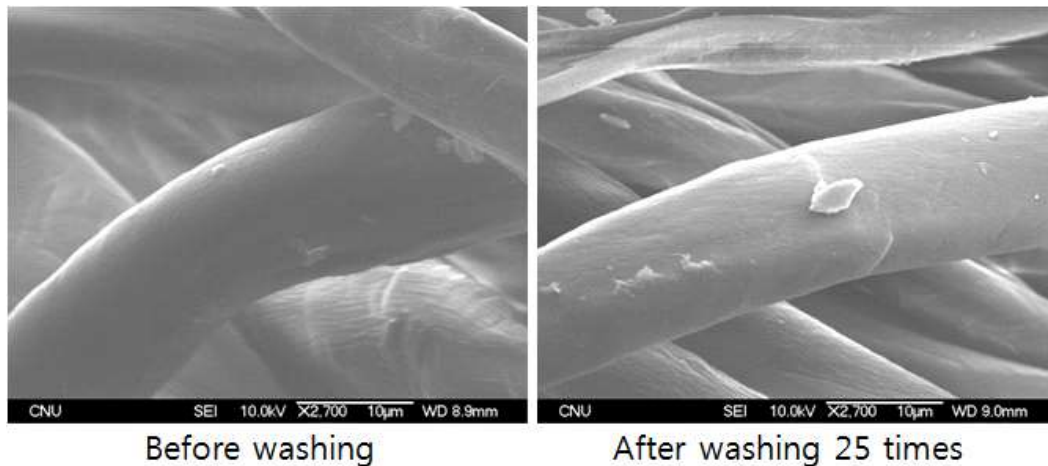


Figure 3. SEM images of nylon/polyester composite fibers before and after repeated washing 25 times.

3. 가시광촉매가 코팅처리된 자동차내장재 nylon/polyester 복합섬유에 대한 세탁내구성

가시광촉매가 코팅처리된 자동차내장재 nylon/polyester 복합섬유에 대한 세탁내구성을 알아보기 위하여 ISO 규격 「DIN EN 20105-C01」에 따라 세탁을 행하고 세탁 전과 후의 가스분해성능으로 확인하였으며, 그 결과를 Table 6에 나타냈다. 또한 가시광촉매가 코팅처리된 nylon/polyester 복합섬유에 대하여 세탁전과 25회 반복 세탁한 시험편에 대하여 전자현미경으로 표면상태를 관찰하였고 그 결과를 Figure 3에 나타냈다. Table 6에서 보는바와 같이 가스분해성능은 가시광촉매가 코팅처리된 nylon/polyester 복합섬유가 무처리시험편보다 현저한 감소효과를 나타냈으며, 25회 반복 세탁한 시험편에서도 가스분해성능이 세탁 전과 동일한 저감효과를 보이고 있다. 그리고 Figure 3에서 보는바와 같이 25회 반복 세탁한 표면상태 또한 찌꺼기가 견고하여 nylon/polyester 복합섬유 표면에 그대로 남아 세탁으로 인한 탈락은 없는 것으로 확인되어 내마모성이 우수하고 세탁내구성이 탁월한 것으로 확인되었다. 이것은 가시광촉매가 코팅처리된 자동차내장재 nylon/polyester 복합섬유가 VOCs 및 포름알데히드를 지속적으로 저감시킬수 있다는 것을 나타내는 것이다.

한편 무처리군에서도 저감효과가 나타났는데 이것은 섬유

에 대상가스가 흡착되어 저감된 것으로 판단된다.

IV. 결론

본 연구에서 가시광촉매가 코팅처리된 자동차내장재 nylon/polyester 복합섬유의 VOCs 저감특성을 알아본 결과, 본 연구에 사용된 가시광촉매는 자외선영역뿐 만아니라 가시광영역에서도 활성이 우수한 것으로 확인되었으며 자동차내장재에 가시광촉매를 처리하면 발생하는 VOCs 및 포름알데히드를 현저하게 저감시킬 수 있을 뿐만아니라 세탁내구성 또한 탁월하여 장기내구성도 우수하기 때문에 새차증후군 문제해결에 큰 도움을 줄 수 있을 것으로 판단된다.

References

1. E. H. Lee, Y. S. Kim, S. H. Chung and G. H. Jang, " Emission characteristics of VOCs and HCHO form test bags for vehicle interiors after pre-heat treatment.", *Korean J. Odor Res. Eng.*, **8**, 40(2009).
2. H. J. Kim, B. H. Lee, D. H. Cho, S. E. Yoo, J. H. Yun, "Development of bio-composites for reducing VOCs as automotive interiors", **33**, 26(2011).
3. S. M. Kim, W. G. Kang, S. J. Lee, "Reduction technology

- of VOC(volatile organic compounds) for interior component of vehicle", KSAE 부문종합 학술대회 논문집, 1385(2012)
4. 박윤철, "자동차 내장재에 적용 가능한 광촉매 코팅", 섬유기술과 산업, 13, 180(2009)
 5. A. Fujishima, K. Honda, "Electro-chemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, **238**, 37(1972).
 6. G. K. Boschloo, A. Goossens, J. Schoonman, *J. Electrochemical Chem.*, **428**, 25 (1997).
 7. W. Y. Choi, "Studies on TiO₂ photocatalytic reactions", *Ind. Eng. Chem.*, **14**, 1011(2003)
 8. Y. C. Park "Photocatalyst coating can be applied to the automobile interior", *Textile Sci. Eng.*, **13**, 180(2009)
 9. S. Martin, C. L. Morrison, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, **98**, 13695 (1994).
 10. L. Palmisano, V. Augugliaro, A. Sclafani, M. Schiavello, *J. Phys. Chem.*, **92**, 6710 (1988).
 11. J. Zhu, W. Zheng, B. He, J. Zhang, M. Anpo, *J. Mol. Catal. A*, **216**, 35 (2004).
 12. Y. B. Lee, J. H. Kwon, "The property of TiO₂ powder made with a 1000rpm MA machine.", *Trans. of the Korean Hydrogen and New Energy Society*, **22**, 349, (2011).
 13. C. R. Yoon, Mohamad Qamar, H. J. Oh, J. S. Hwang, S. J. Kim, "A study the band gap energy measurement of liquid phase photocatalytic sols.", *Proceeding of the KIEEME Annual Autumn Conference 2006*, 23 (2006).
 14. EN ISO DIN EN 20105-C01, 1989.
 15. W. Y. Choi, "Studies on TiO₂ photocatalytic reactions", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 1011(2003)
 16. S. Y. Choi, S. G. Yang, "A Study on the Reduction of VOCs Generated from Vehicle Interior Parts and Materials Using Visible-light Responsive Photocatalyst", *Elastomers and Composites*, **48**, 209(2013).
 17. D. J. Kim, S. H. Hahn, S. H. Oh, E. J. Kim, "Influence of calcination temperature on structural and optical properties of TiO₂ thin films prepared by sol-gel dip coating", *Materials Letters*, **57**, 355(2002).
 18. S. M. Kim, T. K Yun, D. I. Hong, "Effect of Rutile Structure on TiO₂ Photocatalytic Activity", *J. Korean Chem. Soc.*, **49**, 6(2005).