

자동차용 시트커버 휘발성유기물 분석에 관한 연구

심재윤 · 박윤철 · 김종윤 · 차희철

한국생산기술연구원

1. 서 론

자동차는 바퀴달린 사무실이자 거실, 쇼핑백으로서 현대인들의 가장 중요한 움직이는 생활공간으로서 자리매김하고 있다. 따라서 새 자동차의 실내 내장재 등에서 배출되는 포름알데히드나 휘발성유기화합물(VOCs)로 인하여 피로, 두통, 눈의 자극 등의 증상이 나타날 수 있는 이른바 '새차증후군'에 대한 관심이 높아지고 있는 추세이다. 이에 따라 국내 최초로 2005년도 말에 국무조정실의 '2005년도 실내공기질관리 세부 추진계획'에 따라 건설교통부가 교통안전공단 자동차성능시험연구소에 의뢰하여 '05. 5 ~ 12월까지 승용차 7종 및 대형승합차 2종 등 총 9종을 대상으로 이른바 '새차증후군'에 대한 1차 실태조사를 완료하였다. 조사결과 승용차의 경우는 포름알데히드와 휘발성 유기화합물 중 벤젠, 톨루엔, 스틸렌 등 대부분의 조사항목이 국내 "신축공동주택 실내공기질 권고기준"을 초과하지 않았으나, 일부차종에서 에틸벤젠이 동 권고기준보다 1.65배, 자일렌이 1.31배로 나타났으며, 대형버스의 경우는 6개 항목 중 2~4개 항목에서 동 권고기준을 초과하는 것으로 나타났다. 앞으로 조사 결과를 토대로 유해물질의 인체에 미치는 영향과 저감대책 등을 추가 연구하여 관리기준을 마련하고 업계의 자구노력을 유도해 나갈 계획이라고 밝혔다. 자동차에 적용되는 내장재들 중 자동차 시트커버는 원사나 폴리우레탄 폼 등과 같은 고분자 물질에서부터 염색가공 시 염료 및 조제류, 후가공 시 유연제, 난연제 등의 케미컬들이 사용된다. 10여개의 제조 공정 중 자동차 시트커버에 불쾌한 냄새를 유발하는 공정을 선별하여 각 공정 샘플에 대한 휘발성 유기물질을 정밀기기를 이용하여 분석해 보았다. 분석 데이터를 토대로 자동차 시트커버에서 발생되는 냄새의 성분, 주요 공정 및 케미컬이 어떤 것인지 알아보고, 또한 새차에서 나는 냄새 중 자동차 시트커버가 어느정도 영향을 미치는지 알아보는데 연구 목적을 두고 있다.

2. 본 론

2.1 분석대상시료

그랜저급 이상의 고급 자동차용 seat cover로 사용되는 더블라셀 파일원단의 제조공정 샘플들인 생지(A), 가공지(난연제 처리, B), 최종제품(난연제 처리+PU foam 합포, C), PU foam(D)들의 유기물 휘발성분을 분석하였다.

2.2. 분석방법

2.2.1 Chamber 법 (25°C 조건)에 의한 VOCs 분석

섬유를 일정수치로 잘라서 25°C, R.H. 50%로 설정되어 있는 스테인리스 재질의 소형챔버(ADPAC System,

Japan)에서 7일 동안 안정화 시키면서 1시간, 3시간, 7시간, 1일, 3일, 7일간 총 6회를 시간대별로 흡착관[DNPH cartridge(HCHO 분석용), Tenax-TA, Carbosieve S-III]에 흡착시킨 후 열탈착 시스템(Gerstel TDS 2, Germany)이 부착된 GC/MSD[Agilent 6890N GC, 5973N MS, USA, 컬럼: VOCOL 60m 1.5um 0.25mm(길이)×필름두께×내경), SUPELCO]를 이용하여 VOCs를 정성 및 정량 분석하였다.

2.2.2 Headspace 법 (80°C 조건)에 의한 VOCs 분석

한여름철 자동차의 실내온도가 80°C 이상 상승함을 감안하여 Chamber법에서 사용한 동일 샘플에 대해 Headspace system(Agilent 7694E)에서 80°C, 120분, 300분 가열 후, 발생한 VOCs를 syringe로 뽑아 곧바로 GC/MSD(Agilent 5973N)로 정성 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Chamber 법 (25°C 조건)에 의한 VOCs 분석

Table 1. 정성 분석 결과

검출된 화합물	A	B	C	D	비고
Methylene chloride	◎	◎	◎	◎	EPA 524.2에 해당
Toluene	◎	◎	◎	◎	
Ethyl benzene	◎	◎	◎	◎	
Xylene	◎	◎	◎	◎	
Styrene	◎	◎	◎	◎	
Benzene	◎	◎	◎		
2-methyl-1,3-dioxolane	◎				
dimethyl formamide	◎	◎			
2-butoxy-ethanol	◎	◎			
Nonanal	◎	◎			
Octanal		◎	◎		EPA 524.2외에 분석된 항목
Heptanal		◎			
2-chloro-ethanol			◎	◎	
Hexanal			◎		
Diethyl phthalate				◎	
Butylated Hydroxytoluene			◎	◎	

Table 2. 정량 분석 결과(분석물질 중 EPA 524.2의 규제 항목에 대해서만 정량화)

단위 : mg/m³

	기준치	A	B	C	D
Methylene chloride	-	ND	ND	ND	ND
Toluene	0.1	0.0377	0.0096	0.0271	0
Ethyl benzene	-	ND	ND	ND	ND
Xylene	-	ND	ND	ND	ND
Styrene	0.005	ND	ND	ND	ND
Benzene	-	ND	ND	ND	ND
Form-aldehyde	0.1	0.0088	0.0120	0.0054	0.0121
Total VOCs	0.5	0.0465	0.0216	0.0325	0.0121

* ND : 검출안됨

정성분석결과 EPA(Environmental Protection Agency) 규제물질에 포함되는 물질이 6종, 포함되지 않는 물질 10종이 분석되었다. EPA 규제대상 물질 6종은 생지에서부터 스폰지 및 최종 가공제품에 까지 골고루 검출되고 있음. 따라서 공정 진행 과정에서 첨가되어지는 각종 조제 등의 케미컬류에 의한 것이 아니라 초기 원자에서부터 포함된 물질들인 것으로 판단된다. 규제 대상물질이기 때문에 검출되어서는 안되지만 정량분석결과 허용 기준치에는 극히 미치지 않는 것으로 나타났다.

EPA규제 대상 외의 물질 10종은 거의 대부분 알데히드류와 알콜류로 분석이 되었으며, 이러한 물질들이 자동차 내장재의 주요 냄새 원인인 것으로 판단되고 정성분석 결과에서도 알 수 있듯이 시료 C(원단+스폰지합포)가 최종가공 제품이고 대부분 분석되는 물질은 스폰지에서 검출되는 물질과 유사하므로 최종가공제품의 냄새에 주요하게 영향을 미치는 것은 스폰지라 판단된다.

3.2 Headspace 법 (80°C조건)에 의한 VOCs 분석

Table 3. 정성 분석 결과(80°C, 300min)

검출된 화합물명	시료1	시료2	시료3	시료4
2-methyl-1,3-dioxolane	◎			
Toluene	◎	◎	◎	
Ethylbenzene	◎	◎	◎	
Xylene	◎	◎	◎	
2-butoxy-ethanol	◎	◎	◎	◎
2,2-azobis(2-methyl)-propanenitrile			◎	◎
Tetrahydrofuran				◎
1,2-dichloroethane	◎		◎	◎
2-butoxyethoxyethanol		◎		◎
1-(2-butoxyethoxy)ethanol			◎	
Butylated hydroxytoluene	◎	◎	◎	◎
2-Chloroethanol			◎	

고온조건인 Headspace법으로 유기물휘발성분을 분석해 본 결과, 초기 25°C에서의 체임버법에서 분석된 유기물휘발성분이 대부분 재검출 되었다. 고온에서 장시간으로 갈수록 알데히드류는 사라지고 알코올류만 대부분 분석이 되었다. 또한 최종가공제품인 시료C의 경우가 가장 많은 종류의 유기물휘발성분이 분석되었으며 이 또한 스폰지의 휘발성분과 동일한 성분이 많은 것으로 보아 체임버법에서의 결과와 유사하게 Headspace법에서도 냄새에 많은 영향을 주는 요인은 스폰지 부분이라 판단된다.

4. 결 과

정밀 분석 장비를 활용한 유기물휘발성분 분석을 진행하는 동시에 공정별 샘플에 대한 관능평가를 실시한 결과 생지에서 난연제 처리 후와 스폰지 합포 후의 샘플에 대한 냄새의 평가 등급이 낮게 나타났다. 이는 정밀분석장비를 활용한 유기물휘발성분 분석결과와 어느정도 유사하게 나타났다. 하지만 자동차 내장재들 중 원단에서의 유기물휘발성분은 Total VOCs를 감안해 볼 때 규제 기준치에 훨씬 미치지 못하며, 관능평가 시에도 새차에서 주로 맡아지는 냄새와는 다른 미미한 냄새가 난다. 따라서 새차에서 발생되는 주된 냄새는 원단이외의 내장재들(플라스틱, 접착제, 도료 등)에서 발생되는 냄새성분으로 생각된다.

자동차 maker에서 자동차 내부 냄새에 대한 규제 기준을 Total VOCs의 기준치로 책정한다면 더블라셀 파일 자동차 시트커버 제품은 기준에 만족하는 제품이라고 말할 수 있다..