

<研究論文(學術)>

Corona 방전을 이용한 폴리에스테르 직물의 방염가공

주이정 · 박병기 · 이방원 · 김환철

전북대학교 공과대학 섬유공학과

(1996년 12월 9일 접수)

Flame Retardant Finish of Polyester Fabrics by Corona Discharge

Yi Jung Ju, Pyong Ki Pak, Bang One Lee, and Hwan Chul Kim

Department of Textile Engineering, College of Engineering,

Chonbuk National University, Chonju, Korea

(Received Decemner 9, 1996)

Abstract—Polyester(PET) fabrics were treated by corona discharge equipment with the small amount of flame retardants to enhance flame retardancy. The surface properties of corona discharged fabrics were investigated using water penetration time, SEM, ESCA, and TGA. When corona discharge was applied to PET fabrics, the flame retardants were evenly distributed. As a result, the oxygen-containing functional groups were produced, and the LOI value increased. Thermogravimetric analysis indicated that the flame retardancy was operative by gas-phase mechanism.

1. 서 론

섬유제품의 방염가공은 법적규제를¹⁻²⁾하고 있는 커튼, 카펫 등의 방염물품과 벽지, 행정지도의 대상인 침구·침장품·일부 의류의 방염제품, 자동차·철도·선박 등의 내장재 등에 광범위하게 시행되고 있다. 특히 집합주택의 고층화·밀집화 등에 따라 화재발생 사고로 인한 인적·물적피해가 늘어나는 경향을 보이고 있다. 그 중에서도 섬유제품이 비의류분야에서도 많이 사용됨에 따라 일상생활에서 차지하는 비중이 점차 커지게 되고, 따라서 섬유제품의 방염가공에 대한 요구는 더한층 높아지고 있다. 그래서 국제경쟁력을 가진 섬유제품의 생산을 위해

서는 내구성 방화처리기술의 개발이 절실히 요구된다.

산업전반에 걸쳐 광범위하게 이용되고 있는 PET직물에 방염가공할 때 PET섬유는 분자중에 반응성을 가진 작용기가 적어 내구성이 있도록 견고하게 부착시키기가 어렵다³⁻⁵⁾ 방염효과를 얻으려면 방염제의 부착량은 많아야 하고 이로 인해서 섬유고유의 유연성은 불량하게 된다. 또한 직물표면에 방염제가 불균일하게 처리되는 문제점도 있다. 따라서 작용기가 적은 PET직물에 같은 방염효과를 주면서도 부착량을 줄이고 균일하게 처리하는 것이 연구과제이다.

이러한 문제점을 해결하는 방안으로 섬유 고분자

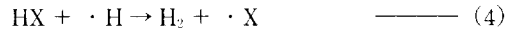
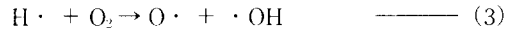
새로 표면에 반응성을 향상시키려는 시도가 오래전 부터 시작되고 있다. 대표적인 처리법에는 강산을 이용한 약품 처리법, 자외선이나 광 조사법, 저온 플라즈마 처리법 등이 있으며 이와 같은 처리법들은 주로 고분자 재료의 표면을 산화시키는 방법이다. 이 중에서도 저온 플라즈마 처리법은 고분자 재료의 벌크적 성질을 변화시키지 않으면서 섬유 표면에만 효율적으로 개질시키기 때문에 관심이 집중되고 있다. 특히 저온 플라즈마 처리법은 저기압하에서 행해지는 글로우 방전(glow discharge)과 대기압하에서 행해지는 코로나 방전(corona discharge)^{10,11)}으로 나눌수 있는데 코로나 방전이 글로우 방전보다 훨씬 간단하고 간편할 뿐 만 아니라 그 작용 대상이 다양해서 주목받는 표면 개질법이다.

Owens¹²⁾는 PE와 PET에 코로나로 방전처리하여 수소결합형성에 의한 집착기구를 발표했는데 코로나 방전 출력의 증가와 더불어 자기 집착성이 향상된다고 주장했다.

Iwata¹³⁾ 등에 의하면 PE 표면에 코로나가 방전되면 hydrocarbon backbone으로부터 carbon radical이 형성되고, carbon radical은 공기중의 산소와 결합해서 peroxide radical을 함유하여 hydroperoxide가 형성된다. 표면에 형성된 peroxide들은 불안정하기 때문에 산소-산소 결합이 분해되면서 다시 공기중의 산소와 여러가지 형태로 결합하여 산소를 함유하는 작용기들(hydroxyl group, ether, ketone, aldehyde, carboxylic acid, etc)이 표면에 형성된다고 보고했다.

폴리에스테르 섬유의 방염제¹⁴⁾에는 할로겐화합물이나 인화합물이 많이 사용되고 있는데 특히 할로겐 화합물이 더 효과적이다.

할로겐화합물의 방염작용에 대한 메카니즘을 살펴보면^{15,16)} 섬유는 열에 의해 저분자의 화합물로 분해되어 높은 에너지의 HO· 라디칼이 발생하고, 이것이 연소계로 들어가 연쇄이동이 촉진된다고 말할 수 있다. 이 현상을 방지시키려면, 즉 연쇄이동을 끊기 위해서는 HO· 라디칼을 빼앗으므로서 달성할 수 있다. 일반적으로 HO· 라디칼의 붕괴작용은 고온에서 해리하여 원자상태로 되는데 반응성이 높은 할로겐 화합물이 유리하다.



할로겐을 함유하는 방염제는 열분해하는 동안 할로겐 라디칼을 생성하며(1), 이것은 다시 반응하여 수소할로겐화물을 생성한다(2). 이 할로겐화물은 기상에서 작용하는 난연제 가운데 하나로 이것은 연소를 일으키는 ·H와 반응하여 (4) 연소시의 주된 발열반응을 방해한다(3).

연소를 일으키는 라디칼 제거제(radical scavenger)로서 할로겐 족의 반응성은 I>Br>Cl>F의 순서이다. 그러나 Iodine은 가격이 비싸고 열 및 광분해가 쉽게 일어나며 Chlorine은 수소 라디칼에 대해 산소와의 경쟁력이 떨어지며 Fluorine은 C-F, H-F와의 결합이 너무 강해서 실질적인 효과가 없다. 현재 세계적으로 가장 많이 쓰이고 있으며 가장 효과적인 방염제는 브롬화합물이다^{14,16)}.

본 연구에서는 수수성인 폴리에스테르 직물에 코로나로 방전처리하여 표면에 산소가 함유된 극성 작용기를 도입하였다. 표면에 형성된 작용기들로 인해 난연제가 폴리에스테르 직물에 균일하게 흡착 되도록 해서 내구성 있는 방염직물을 얻고자 했다. 코로나 방전처리 전후의 표면상태를 SEM으로, 표면의 화학조성을 ESCA로 분석했으며, LOI 값으로 방염효과를 측정할 다음 방염제의 방염기구를 알기 위해서 열중량분석을 행했다.

2. 실험

2.1 시 료

범도 137×88 옴/in², 무게 99.2g/m²인 정련한 폴리에스테르 직물을 실험에 사용했다.

2.2 시 약

방염제는 F-800(브롬화합물, PH 5~7), 분산제는 E-DO 113(음이온계, 동남합성), 기타 약제에는 sodium carbonate, 합성세제를 사용했다.

2.3 코로나 방전 장치

코로나 방전장치는 Fig. 1과 같이 알루미늄 재질의 칼날 형태(knife-type)인 전극과 실리콘 고무로 씌워진 철제 시료대로 구성되어 있다. 칼날형태의 전극은 radio-frequency(RF) generator로 연결되어 코로나 power가 전달되고, 시료대는 횡축을 따라 일정한 속도로 움직일 수 있게 제작했다. 시료대가 10mm/sec의 속도로 이동함과 동시에 전극으로부터 코로나가 방전되고 코로나 출력은 100kHz, 150 watt로 고정시켜 시료에 처리했다.

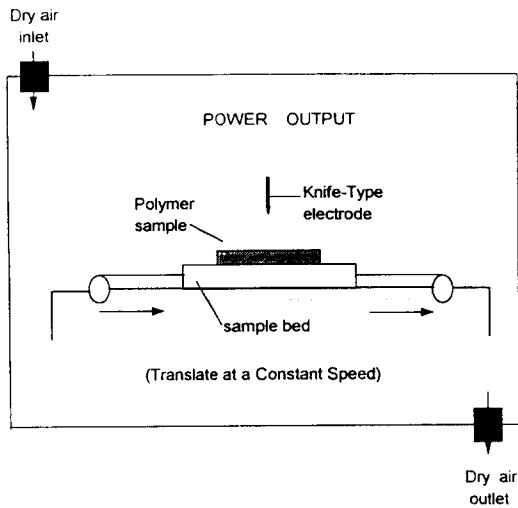


Fig. 1 Corona discharge apparatus.

2.4 실험방법

2.4.1 패딩액의 조제

브롬화합물인 F-800의 농도를 1, 3, 5, 7, 9%로 변화시키면서 각각 분산액 6%를 첨가하여 처리액을 준비했다.

2.4.2 패딩, 건조, 큐어링 및 수세

수용성 분산액을 stirrer로 섞어준 다음 5분간 침지하고 패더(Uenoyama Kiko Co., Ltd)의 로울러 압력(0.8kg/cm)을 이용하여 직물에 패딩했다. 건조기(Mechanical convection oven, 국제 엔지니어링(주))로 110±2℃에서 3분간 건조하고, 180±2℃에서 2분간 큐어링한 후 수세했다.

2.5 시험 및 분석

2.5.1 Water penetration time

코로나 방전처리한 폴리에스테르 직물의 물 젖음성을 조사하기 위해서 약 1.5μl의 증류수를 코로나 방전처리 전후의 직물에 떨어뜨려 물방울이 완전히 침투할 때 까지의 시간을 측정했다.

2.5.2 표면 분석

ESCA(ESCA LAB MK II, V.G.Scientific Co.)를 이용하여 코로나 처리한 직물표면의 화학적 성분을 조사했다. 또, 가공한 섬유의 표면 상태를 주사전자현미경, SEM X-650(Hitachi, Japan)으로 관찰했다

2.5.3 한계산소지수(LOI) 측정¹⁷⁾

Limiting Oxygen Index(LOI)는 산소지수연소성 시험기(일본, YASUDA SEIKI SEISAKU SHO., LTD)를 이용하여 측정하고, ASTM D-2863에 있는 아래 식에 의해 산소지수를 계산했다.

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

O₂ : 최소산소농도에 의한 산소의 유량

N₂ : 산소에 대응한 질소의 유량

LOI : 한계산소지수(%)

2.5.4 Residue Number의 측정¹⁸⁾

Thermogravimetric Analyser(Shimadzu TGA-50)에 질소를 100ml/min로 흘려보내면서 10℃/min으로 600℃까지 승온하여 중량변화를 측정했다. TGA curve로 부터 얻은 자료를 이용하여 Residue Number(Nr)를 계산했다. Residue Number는 다음과 같은 식으로 구했다.

$$Nr = \frac{R_f/F}{Ru} + 100$$

R_f = 방염제 처리한 직물의 잔류 탄화물 무게 백분률(%)

F = 방염제를 처리한 직물의 섬유무게 분율

Ru = 미처리 직물의 잔류 탄화물 무게 백분률(%)

2.5.5 내세탁성 측정

가정용 세탁기를 이용하여 KS K 0114법으로 여러번 세탁하여 세탁후의 방염도를 측정했다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Water penetration time

Table 1은 PET직물의 물방울 침투시간을 측정된 결과인데, corona 처리하지 않는 원직물의 물방울 침투시간이 400초 이상인데 반해서 corona로 처리했을 경우 corona출력의 증가와 더불어 물방울 침투시간이 급격하게 줄어들었다. 이것은 코로나 처리에 의해 PET직물 표면에 친수성 극성기들이 생성되었기 때문이라고 생각된다.

Table 1. Effect of water penetration time on the corona discharged fabrics

corona power (W)	water penetration, time (seconds)
untreated	400 >
100	17
150	7
200	2.6

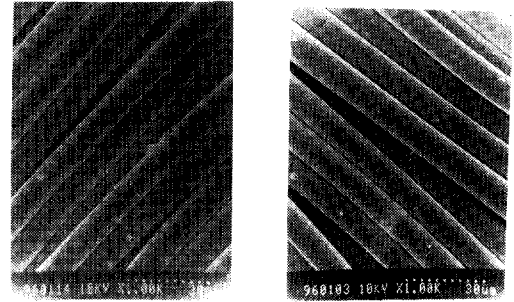
3.2 SEM에 의한 표면 관찰

Fig. 2, 3, 4는 PET직물의 표면 상태를 찍은 SEM 사진이다. Fig. 2는 방염제 농도 1%, Fig. 3은 3%, Fig. 4는 9%로 처리한 시료에 코로나 처리하여 열처리한 직물과 코로나 처리하지 않은 직물의 SEM 사진이다. 코로나 방전처리한 직물이 코로나 방전 처리하지 않은 직물보다 방염제가 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있었다.

3.3 코로나 방전 처리에 따른 방염효과

3.3.1 농도에 따른 방염효과

Fig. 5는 방염제 농도에 따른 LOI값을 측정된 결과이다. 코로나 방전 처리하지 않은 직물의 LOI값을 살펴보면 농도가 1%일 때 21, 3%일 때 23,

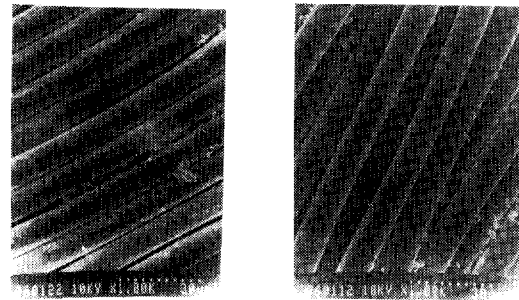


(A)

(B)

Fig. 2 SEM photographs(x1000) of the corona undischarged and discharged PET fabrics treated with flame retardant(F-800 1%)

(A) undischarged (B) discharged



(A)

(B)

Fig. 3 SEM photographs(x1000) of the corona undischarged and discharged PET fabrics treated with flame retardant(F-800 3%)

(A) undischarged

(B) dischargedtreated

5%일 때 25.5, 7%일 때 27, 9%일 때 29이고, 코로나 방전 처리한 직물의 LOI값은 농도가 1%일 때 22, 3%일 때 26, 5%일 때 29, 7%일 때 31, 9%일 때 33 이었다.

Chattopadhyay¹⁹⁾ 등에 의하면 PET는 LOI값이 26이상이면 방염성이 있다고 하였다. 코로나 방전 처리하지 않은 PET는 농도 7% (LOI 27)가 넘어야

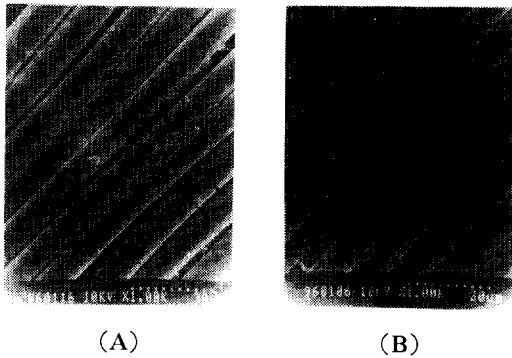


Fig. 4 SEM photographs(x1000) of the corona undischarged and discharged PET fabrics treated with flame retardant(F-800 9%)
(A) undischarged (B) discharged

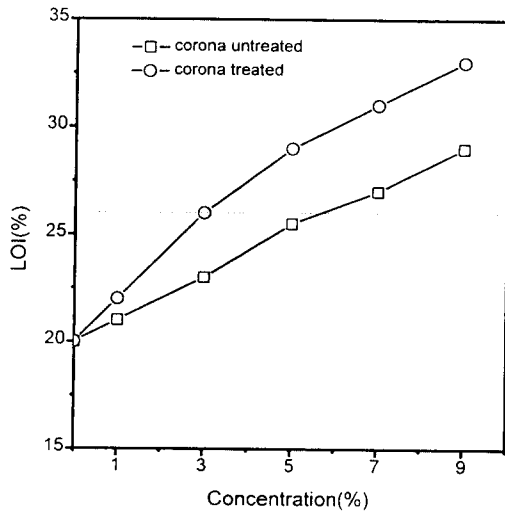


Fig. 5 Relationship between the concentration of the flame retardant and the LOI.

방염효과가 있지만 코로나 방전처리했을 경우에는 농도가 3% (LOI 26)만 되어도 방염효과를 나타냈다. 따라서 코로나로 방전처리하면 적은 양의 방염제라도 좋은 방염효과를 얻을 수 있었다.

3.3.2 Add on 에 따른 방염효과

Fig. 6은 방염제의 add on에 따른 LOI 값을 측정하

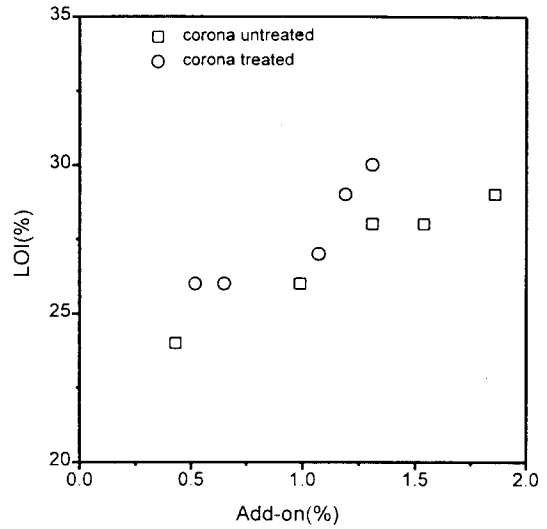


Fig. 6 Variation of LOI value with the add-on of the flame retardant.

결과이다. Add on이 증가함에 따라 LOI값이 증가했으며 코로나 방전 처리한 LOI값이 처리하지 않은 LOI값보다 높음을 알 수 있었다.

3.4 ESCA 분석에 의한 섬유 표면의 화학조성

Fig. 7은 코로나 방전 처리한 직물과 처리하지 않은 직물을 P-D-C 법에 의해 F-800 방염제로 가공하고 ESCA로 관찰한 산소, 탄소의 spectrum이다. 코로나 방전 처리한 직물의 O_{1s} peak가 코로나 방전 처리하지 않은 직물의 O_{1s} peak보다 증가 했음을 알 수 있다. Table 2는 코로나 방전 처리한 직물과 처리하지 않은 직물의 O_{1s}/C_{1s}를 조사한 결과이다. 코로나 방전된 직물의 경우 O_{1s}/C_{1s}가 더 크게 나타났다.

Table 2. Atomic percent of C_{1s}, O_{1s} calculated from the ESCA spectra of the PET fabric treated with the flame retardant

Treatment	Atomic %		
	C _{1s}	O _{1s}	O _{1s} /C _{1s}
Corona untreated	76.89	20.96	27.3
Corona treated	73.76	25.12	34.1

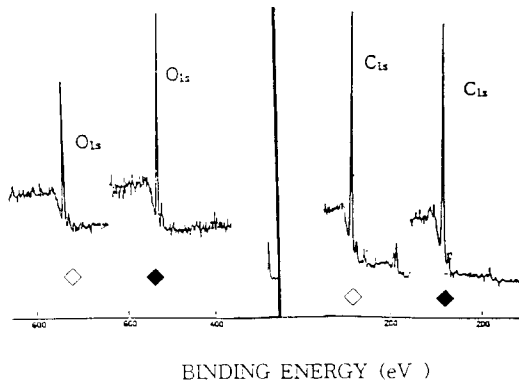


Fig. 7 ESCA O_{1s}, C_{1s} spectra of corona-treated and corona-untreated PET
(◇ : Corona untreated ◆ : Corona treated)

Owen⁹⁾, Iwata¹⁰⁾ 등은 PE, PET 직물에 코로나 방전 처리했을 때 접착력이 향상되고 직물 표면에 작용기들이 형성된다고 보고했다. 이런 보고와 실험결과를 통해 코로나 방전처리한 직물이 처리하지 않은 직물보다 O_{1s} peak가 높고 O_{1s}/C_{1s} 값이 많은 이유가 코로나 방전처리에 의해서 폴리에스테르 표면에 산소를 함유한 여러가지 작용기들이 형성되었기 때문이라고 생각되어진다.

3.5 열중량 분석(Thermogravimetric analysis)

Fig. 8은 폴리에스테르 직물의 방염제에 따른 열분해 거동을 분석한 그림이다.

TGA 곡선으로 부터 F-800(브롬화합물)의 분해 온도와 미처리 직물의 분해 온도가 유사함을 알 수 있었다. 550°C일 때 PET 미처리 직물의 잔류 탄화물량이 10.86으로 가장 적었다. Fig. 8로부터 방염제(1%, 3%, 5%, 7%, 9%)로 처리한 직물의 잔류 탄화물량이 미처리 직물의 잔류 탄화물량보다 많았다. 그러나 방염제 양과 잔류 탄화물량 사이에 어떤 관계성은 발견할 수 없었다.

섬유의 방염 메카니즘은 방염성 원소의 종류와 방염성 원소를 함유한 화합물의 구조, 그리고 부여 방법에 따라 응축상 방염 메카니즘과 가스상 방염

메카니즘으로 작용한다. 방염 메카니즘을 규명하는 방법으로서 Pensa와 Sello는¹⁸⁾ 열중량 분석법을 이용해서 residue number(Nr) 개념을 제안했다.

응축상 메카니즘으로 작용하는 방염제는 방염제 양이 증가함에 따라 LOI값과 residue number가 모두 증가하고, 가스상 메카니즘으로 작용하는 방염제는 방염제 양이 증가함에 따라 LOI값은 증가하지만 residue number는 일정한 값을 갖게된다.

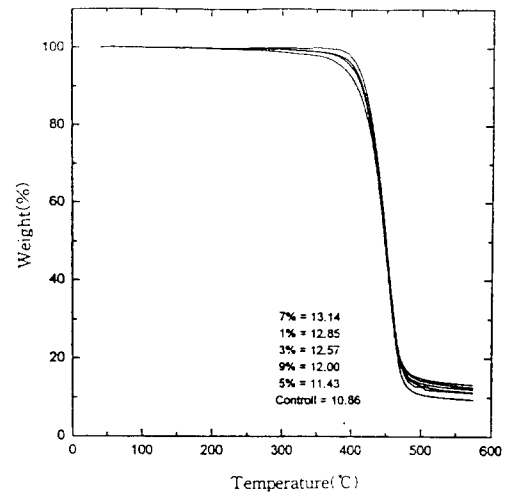


Fig. 8 Thermogravimetric analysis curves of the PET fabrics, treated with the flame retardants.

Table 3은 브롬화합물 F-800으로 처리한 폴리에스테르 직물의 방염 메카니즘을 밝히기 위해 residue number를 측정 한 값이다. 방염제의 농도가 증가함에 따라 LOI값은 증가하지만 Nr값은 거의 일정한 값을 유지했다. 따라서 브롬화합물 F-800으로 처리한 폴리에스테르 직물의 방염 메카니즘은 가스상 메카니즘이라고 추정된다.

할로겐 화합물을 이용한 폴리에스테르의 방염은 가스상 방염기구에 따른다는 연구가 대부분이다^{14~15)}. 할로겐 원소를 함유한 화합물은 분해에 의해 할로겐 라디칼을 생성하여 폴리에스테르의 분해에 의해 발생한 가연성 라디칼과 결합함으로써 가연성 라디칼의 산화에 의한 발열반응을 방해하는 가스상

Table 3. Residue Number and LOI value of PET fabric treated with the flame retardant

Flame retardant	Rf(%)	F	Nr	LOI
1%	12.85	0.9952	1.189	22
3%	12.57	0.995	1.163	26
5%	11.43	0.9948	1.058	29
7%	13.14	0.9908	1.221	31
9%	12.00	0.99	1.116	33

*Ru 10.86

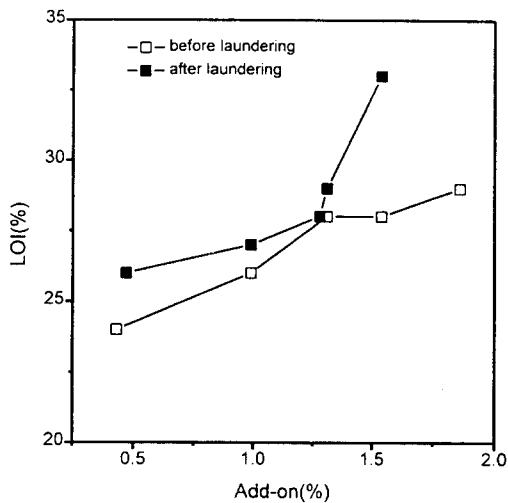


Fig. 9 Variation of LOI value with the add-on of the flame retardant before/after laundering 5 times for the corona untreated PET fabric.

방염기구에 의해 방염작용을 한다고 생각된다.

3.6 방염직물의 내세탁성

Fig. 9는 코로나 방전 처리하지 않은 폴리에스테르 직물을 5번 세탁한 후 add-on에 따른 LOI값의 변화를 나타낸 결과이다. 수세전과 수세후를 비교해 보았을 때 수세후의 LOI값이 수세전보다 증가하였다.

Fig.10은 코로나 방전 처리한 직물을 5회 세탁후

add-on에 따른 LOI값의 변화를 알아본 결과이다. 수세전과 수세후를 비교해 볼때 오히려 LOI값이 증가했다. 수세후의 LOI값이 증가한 것을 볼 때 브롬화합물 F-800으로 처리한 직물은 내구성 있는 방염직물이라고 간주할 수 있다. 여기서 특이한 것은 수세후의 add-on 값이 수세전보다 감소했지만 LOI값은 오히려 증가했는데, 이는 다른 연구결과²⁰⁾에서도 보고된 바로서 앞으로 많은 연구 고찰이 필요하다고 생각된다.

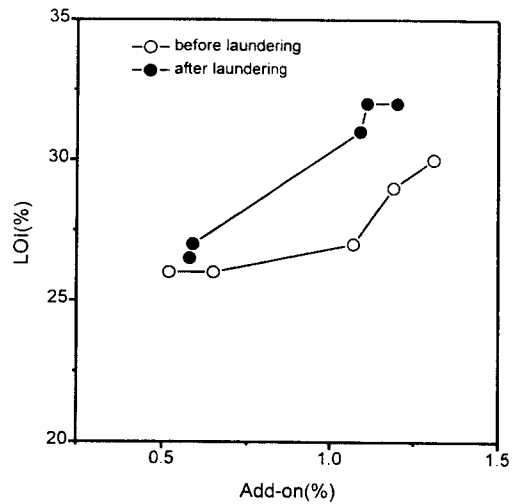


Fig. 10 Variation of LOI value with the add-on of the flame retardant before/after laundering 5 times for the corona treated PET fabric.

4. 결 론

작용기가 적은 폴리에스테르 직물을 코로나 방전 처리하여 표면을 친수화한 다음 이들 직물에 대한 표면특성, 방염효과, 방염 메카니즘 등을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 코로나 출력이 증가함에 따라서 water penetration time이 감소했다.
2. 코로나 방전 처리한 직물은 방염제가 균일하게 분포했으며 코로나 처리하지 않은 직물보다 코로나 처리 직물의 O_{1s} Peak가 높고, O_{1s}/C_{1s} 값도 많이 나타났다. 이를 통해서 코로나 처리에

- 의해서 폴리에스테르 직물 표면에 산소를 함유한 친수성 극성기가 형성됨을 알 수 있었다.
3. 코로나 처리하지 않은 직물은 농도가 7% (LOI 27) 이상 되어야 방염효과를 나타내고, 코로나 처리한 직물은 농도가 3% (LOI 26)만 되어도 방염효과가 있었다. 폴리에스테르 직물은 코로나 방전 처리에 의해서 적은양(농도 3%)으로도 방염효과를 나타낼 수 있었다.
 4. 브롬화합물인 F-800 으로 처리한 폴리에스테르 직물은 LOI값이 증가 하지만 residue number는 비교적 일정하기 때문에 방염메카니즘은 가스상 메카니즘이다.

감사의 글

이 논문은 전북대학교 공업기술 연구소 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. A. Williams, "Flame Resistant Fabrics", Noyes Data Corporation, New Jersey, p. 291, (1974)
2. 西況仁, "ホ リマの 難燃化", 大成, p. 28, 1987.
3. J. H. Exner, E. R. Lorsen, and J. A. Gunsher, *U. S. P.*, 3,779,984(1973).
4. F. A. Bell and M. Wilson, *Brit. Pat.*, 1,281,937 (1972).
5. 小阪義一, 染色工業, 30(1), 11(1982).
6. B. Leclercq and M. Sotton, *Polymer*, 18, 675 (1977).
7. D. J. Carless, and D. M. Wiles, *Can. J. Chem.*, 48, 2397(1970)
8. D. K. Owens, *J. Appl. Polym. Sci.*, 20, 3057 (1976).
9. H. Iwata, A. Kishida, M. Suzuki, Y. Hata and Y. Ikada, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 26, 3309 (1988).
10. 前野 雅之, 番戸 博友, 加工技術, 29, 609(1994).
11. Y. Washino, "Functional Fibers", Toray Research Center, Inc., p. 67, 1993.
12. W. A. Reeves, R. M. Perkins, B. Piccolo, and G. L. Darke, *Text. Res. J.*, 40, 223(1970).
13. I. M. Gottlieb, *Text. Res. J.*, 26, 156(1956).
14. J. McCann, E. Choi, E. Yamasaki, and B. N. Ames, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, U. S. A., 72, 5135 (1972).
15. 이의소 외 2인, 한국섬유공학회지, 27(71), 86 (1990).
16. J. W. Lyons, "The Chemistry and Uses of Fire Retardants", p. 17, Wiley, New York, 1970.
17. P. Rohringer, P. Stensby, and A. Adler, *Text. Res. J.*, 45, 586 (1975).
18. I. E. Pensa and S. B. Sello, *J. Fire Flam.*, 5, 227(1974).
19. S. Chattopadhyay and S. Ravishankar, *Colourage*, 23, 23 (1976).
20. 조환 외 6인, 한국섬유공학회지, 26(5), 48(1989).