# 텍스타일용 난연 폴리아마이드 섬유

## 1. 서언

폴리아마이드 6는 오늘날 가장 널리 사용되는 플라스틱 중 하나이다. 우수한 기계적 특성, 높은 열/산화 안정성과 내화학성을 지니어 초소형 전자공학, 운송 및 섬유 분야와 같은 다양한 응용 분야에서 사용되고 있다. 폴리아마이드 6 소재를 활용한 산업용 섬유제품은 난연성이 요구되는 많은 분야에서 사용되고 있으나 그 화학적 구조로 인해 가연성이 높아 각 응용 분야의 화재 방지 등급을 충족하려면 난연제 도입이 필요하다.

일반적으로 섬유에 난연성을 부여하는 방법은 섬유 방사공정에서 난연성분을 첨가하여 생산하거나 코팅 공정에서 난연 성분을 섬유에 처리하는 것이 있다. 그러나 두 가지 방법 모두 단점이 있다. 필요한 난연성을 달성하려면 첨가제 농도가 높아야 한다. 그러나 이러한 경우 섬유제품의 물리적 특성이 현저하게 악화되고 적린(red phosphorus ; 원소번호 15번 인(P)의 동소체로, 붉은 색을 띠는 안정화된 물질이며 성냥 제조 등에 사용)과 같은 바람직하지 않은 부반응이 발생할 수 있다. 또한, 난연제가 입자 형태로 고분자에 도입되면 노화 및 세탁 등에 의해 탈락될 수 있기 때문에 영구적인 난연성 부여가 어렵다. 기존에 사용되었던 할로겐계 난연제는 화재 중에 유해하거나 독성이 있는 2차 제품을 발생시키기 때문에 환경 친화적인 제품으로 대체되고 있으며, 또한 REACH 규정에 의해 점차 시장에서 퇴출되고 있는 상황이다.

고분자 합성 중에 첨가되는 난연성 유기 인 화합물을 첨가하여 영구적인 난연성을 얻는 새로운 방법들이 개발되고 있으나, 섬유제품용으로 생산되는 사례는 거의 찾아보기 힘들다.

DITF(German Institutes of Textile and Fiber Research)는 폴리아마이드 6 고분자의 화학적 구조에 난연 성분을 도입하는데 성공하였다. 이러한 방법은 폴리아마이드 6에 영구적인 난연성을 부여할 수 있다.

난연 화합물은 Ukanol RD와 3-HPP (3-hydroxyphenyl phosphinyl propanoic acid)를 선정하였다. 이 난연 화합물은 중축합 반응 직전에 도입되며 복잡하지 않고 반응 제어가 쉽다. 개발된 난연성 폴리아마이드 6는 용융 방사에 의한 멀티 필라멘트사로 제조될 수 있는 분자량과 점도 조건을 만족한다. 일반적인 필라멘트사로 제조하여 물리적 특성을 검토한 결과, 최대 55 cN/tex의 강도와 260-300 cN/tex 범위의 영률(Young's moduli)을 나타내었다. 이외 다양한 시험절차를 거친 편성물을 제조하여 적용이 가능한 응용 영역을 알아보고자 하였다.

## 2. 염색 거동

염색 거동은 흡진법(exhaust method)으로 다양한 염료 타입을 적용하고 색측 장비에 의한 비색 측정으로 평가하였다. 폴리아마이드 소재의 염색에 일반적으로 사용되는 산성 염료 외에도 분산, 금속착염, 황 및 염기성 염료에 대한 염색 거동도 검토하였다. 염색 후 잔류액의 염료 농도를 측정한 결과, 염료를 거의 완전히 흡수하는 것으로 나타났다. 〈그림 1〉에서 볼 수 있듯이 염색성은 거의 동일하다. 다만 염기성 염료로 염색한 경우 모두 색상이 일반 폴리아마이드보다 진하게 염색되었다. 그 이유는 폴리아

R = 기준, U = Ukanol RD 난연 시료, H = 3-HPP 난연 시료

〈그림 1〉 다양한 염료로 염색한 시료의 색상 변화
(1 : 산성 염색, 2 : 분산 염색, 3 : 금속착염 염색, 4 : 황화 염색, 5 : 염기성 염료)

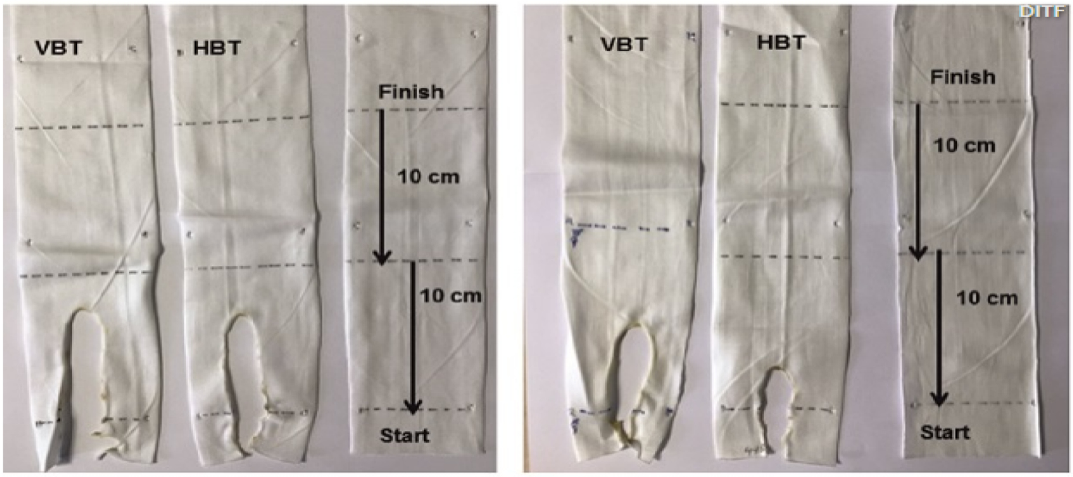
마이드 제조 공정에서 발생하는 과량의 카복실산(carboxylic acids)이 염료 흡수량을 증가시키기 때문이다.

## 3. 연소 거동

시료의 연소 거동을 분석하기 위해 시료를 23 ℃ 및 50 % 상대습도의 조건에서 88시간 동안 방치한 후 LOI(limited oxygen index ; 한계산소지수) 측정을 ASTM 2863-06a 프로토콜에 따라 수행하였다. 수평(HB) 및 수직 연소 시험은 UL94 표준에 해당하는 DIN IEC 60695-11-10(HB) / 20(VB)에 따라 수행하였다. 두 시료 모두 높은 LOI 값을 나타내었으며, 연소 거동이 거의 유사하였다. 섬유를 점화하는 데 필요한 산소 농도에 도달하기 전에 원단이 용융되었지만 몇 번의 점화 시험에도 점화되지 않았다. 따라서 연소 거리에 도달할 수 없었으며 대신 적절한 위치에 탄화된 고분자 방울이 형성되었다. 35 vol.% 이상의 산소($O_2$) 농도에서 시료는 22~28 초 안에 원하는 연소 거리 내에서 점화 및 연소되어 방울이 형성되었다. 반면 일반 폴리아마이드 6 시료(참조 시료)의 경우 2~3 회의 점화 시험 후 점화되고, 용융 방울이 타들어가면서 즉시 연소되어 개발 시료와는 극명한 대조를 이룬다. 두 시료의 수평(HBT; Horizontal Burning Test) 및 수직(VBT; Vertical Burning Test) 연소 시험을 통해 개선된 난연성이 재차 확인되었으며, 이러한 결과는 UL94 시험 사양에 따라 카테고리 V-0로 평가되었다. 여러 번의 점화 시험에도 불구하고 2 종의 난연 시료 모두 타지 않았으며, 분젠 버너 불꽃과 접촉한 지점에서 시료를 제거하여 점화될 수 없었다. 모든 연소 시험에서 고분자 물질의 연소 또는 방울이 관찰되지 않았으며, 대신 각 위치에서 탄화가 발생되었다. 2 종의 시료 모두 소각을 위해서는 분젠 버

〈표 1〉 LOI 및 UL94 분류

| 구분 | | LOI (Vol %) | Clssification/ UL94 |
|---|---|---|---|
| 원 시료 | 일반 폴리아마이드 6 | 22.8 | V-2 |
| | HPP 시료 | 35.4 | V-0 |
| | Ukanol RD 시료 | 35.8 | V-0 |
| 염색 시료 | 일반 폴리아마이드 6 | 23.2 | V-2 |
| | HPP 시료 | 35.8 | V-0 |
| | Ukanol RD 시료 | 35.6 | V-0 |



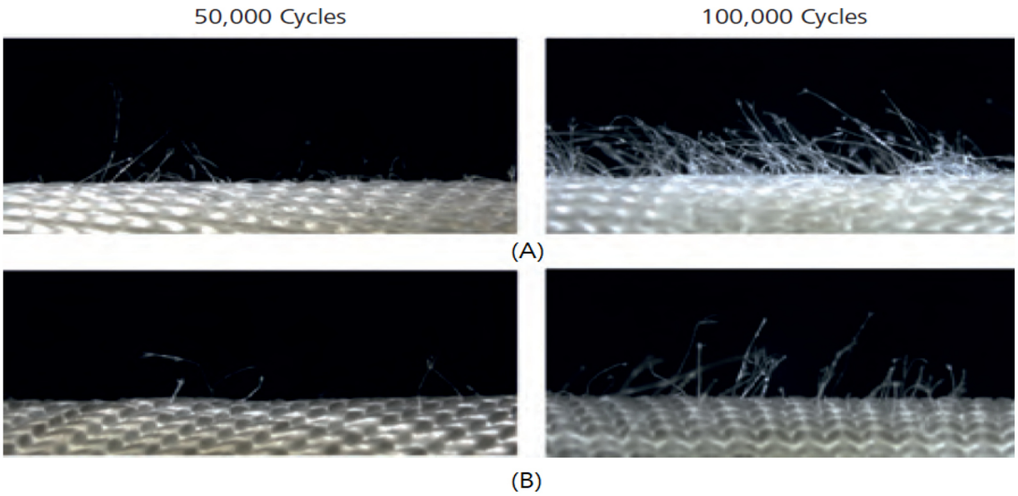

〈그림 2〉 HPP 함유 (왼쪽) 및 Ukanol RD 함유 (오른쪽) 난연성 직물의 연소 이미지

너의 화염이 지속적으로 필요하였다. 분젠 버너를 제거하면 2~3 초 후에 작은 잔광과 함께 화염이 꺼졌다.

## 4. 마모강도

마틴데일 (Martindale) 시험은 섬유 제품의 내마모성을 평가하기 위해 가장 자주 사용되는 방법 중 하나이다. 2 종의 난연성 시료 모두 50,000 및 100,000 회에서 손상을 보이지 않았다 〈그림 3〉. 심지어 100,000 회 후에도 피브릴이 발생되거나 섬유 표면에 큰 손상이 발생되지 않았다. 다양한 섬유제품의 적용에 있어 저항성은 중요한 특성 중 하나이다.

마모에 대한 염색 저항성은 마찰견뢰도에 의




〈그림 3〉 마틴데일 시험 결과 ((A) : 일반 폴리아마이드 시료, (B) : Ukanol RD 난연 폴리아미이드 시료)

해 평가된다. 평가는 1~5 급으로 이루어지는데, 5 급은 매우 높은 마찰 견뢰도를 의미하고 1 급은 매우 낮은 수준을 의미한다. 다양하게 염색된 시료의 건/습마찰 견뢰도를 검토하였다. 모든 염색 견뢰도는 4~5 급으로 나타났다. 황화 염색 시료의 경우 습마찰 견뢰도가 2~3 급으로 나타났다. 텍스타일 제품으로서 피부 근접성 평가를 위해 섬유제품의 인체 적합성(body compatibility)을 검사할 필요가 있다. 인체 적합성에 대한 평가는 난연 성분의 섬유 표면 이동에 대한 간접적인 확인이 될 수 있다. 피부적합성(DIN EN ISO 10993-5 : 2009-10)을 확인하기 위해 MTT 시험(Thiazolyl blue tetrazolium bromide를 이용한 세포독성 및 세포증식 검색법)을 수행하였다. 세포 독성은 시뮬레이션 착용 후 2 종의 샘플 농도에서 평가된다. 만약 세포 생명력이 80 % 이하일 경우 그 실험은 실패로 간주된다. 개발 난연 시료의 세포 생명력은 92~98 %로 나타나 난연성분이 고분자 쇄에 견고하게 결합되어 있음이 증명되었다.

## 5. 결언

DITF에서 개발한 난연 폴리아마이드 6는 섬유제품으로 적용하기에 적합하다. 영구적이면서 높은 수준의 난연성 뿐만 아니라 매우 우수한 물리적 특성을 나타내었다. 높은 염료 흡수성, 내마모/마찰 특성을 볼 때 도입된 난연 성분이 소재 특성에 영향을 미치지 않았다. 또한 난연 성분이 고분자쇄에 단단하게 결합됨에 따라 쉽게 탈락되는 것이 방지되었으며 이는 피부적합성 시험에 의해 입증되었다. 추후, 다양한 원단을 개발하고 그에 따른 연소 거동 변화를 검토할 예정이다.

♠ Man made year book (No. 4, 2020)