

식물 폴리페놀에 의한 천연섬유 강화 플라스틱으로부터 냄새제거 방법

한국과학기술정보연구원
전문연구위원 허태성
(4295@reseat.re.kr)

1. 서론

- 독일과 일본의 자동차산업에서 석유계 플라스틱에 천연섬유를 가한 천연섬유 강화 플라스틱(Natural Fiber Reinforced Plastics, NFRP)을 사용한 내장부품의 실용화가 이루어지고 있다. NFRP를 가열 성형할 때 천연섬유와 플라스틱 모재로부터 화학물질이 분해되고 결합반응을 일으켜 다양한 유기화합물이 생성되어 NFRP 내에 남아있게 된다.
- 이것이 원인이 되어 미량이지만 자동차 내부의 NFRP 부품으로부터 많은 종류의 화학물질이 장기간 방출된다. 그 때문에 자동차 내부에서 발생된 화학물질에 의한 특유한 냄새가 생기는 경우가 있고 이러한 화학물질에 의한 알레르기 증상도 발생할 염려가 생긴다.
- 일본의 자동차는 독일의 자동차에 비해서 NFRP의 사용율이 낮은 실정이다. 그 원인의 하나로 일본인은 대부분 냄새에 민감하여 냄새가 없는 것을 선호하기 때문이다. 독일에서는 NFRP의 탈취방법으로 활성탄을 사용하고 있다. 이 방법으로 완전한 냄새제거 효과를 얻을 수는 없다.
- 이 리뷰는 이제까지 플라스틱의 성형온도에서는 분해되지 않는다고 여겨졌던 대표적인 두 종류, 포도와 녹차에서 얻은 폴리페놀을 NFRP의 냄새 제거제로 사용한 실험방법과 그 효과에 관해서 기술하였다.

2. 식물 폴리페놀에 의한 NFRP의 냄새제거 방법

- 폴리페놀과 NFRP
 - 폴리페놀류는 많은 식물에 포함되어 있어 추출정제에 의해서 얻어진

다. 실험에는 시판되는 포도와 녹차의 추출물을 사용하였다. 포도 폴리페놀의 주성분은 프로안토시아니딘이고 녹차 폴리페놀의 주성분은 갈산 에피갈로카테킨이다. 시판되는 폴리페놀류의 대부분은 수용성 분말이다. 폴리페놀 수용액에 천연섬유를 침적시키거나 그 수용액을 섬유에 직접 분무해서 폴리페놀을 천연섬유에 흡착할 수 있다.

- 유럽산 자동차 내장에서 NFRP로 아마섬유와 폴리프로필렌(PP)을 사용하였다. NFRP의 시험시료는 열 프레스성형과 사출성형 두 가지로 제작해서 평가했다. 프레스성형으로 아마섬유의 부직포 매트와 PP필름이 차례차례 교차해서 겹쳐진다. 사출성형은 아마섬유와 PP섬유를 전용조립기로 균일하게 가공한 펠릿을 사용하였다.

○ 시험시료의 제조

- 프레스성형에서 폴리페놀의 첨가는 우선 롤 모양의 아마섬유 부직포의 한 끝을 적절한 농도의 폴리페놀수용액 용기에 연속 침투해서 흡착시킨다. 폴리페놀수용액으로 젖은 아마부직포는 압축롤러에 넣어 가열로로 보내 두 번의 탈수공정을 거쳐서 소정의 프레스성형 시료로 재단된다. 폴리페놀이 흡착되고 건조한 아마섬유 부직포를 사용해서 프레스성형에 의해 NFRP 시험시료를 제작했다.
- 아마섬유와 PP필름의 중량비량은 1:1로 하고 프레스 온도는 190℃로 했다. 폴리페놀 흡착은 폴리페놀수용액이 들어있는 용기에 NFRP용 펠릿을 침적하고 가열 건조하여 흡착시켰다. 이 NFRP 펠릿을 사용해서 사출성형에 의해 NFRP 시험시료를 제작하였다. 펠릿 중의 아마섬유와 PP섬유의 중량비를 3:7로 하고 사출성형은 180℃와 220℃의 온도 조건에서 성형하였다.

3. NFRP의 냄새와 포깅(Fogging)의 확인

- 독일 자동차기술협회규격(VDA)과 독일 공업품질기준규격(DIN)에 근거해서 성형 및 가공한 시험시료를 사용하였다. 관능시험에 의해 냄새와 포깅 실험을 수행하였다. VDA 270에 준해서 냄새를 평가하였다. 1 l의 유리병 속에 20g의 시료를 봉입해 80±2℃에서 2시간 보온하였다. 이를

꺼내서 바로 그 냄새를 평가하였다. 구체적으로는 4명의 패널이 평가해 그 평균치로 냄새실험의 결과를 얻었다.

- DIN75 201-A에 준해서 성형시료에서 발생된 화학물질을 측정하는 포깅 실험을 실시했다. 재료의 포깅성을 재현하고 평가하는 실험이다. 포깅이란 자동차 내장재에 포함된 유기화합물과 첨가물이 고온의 차내에서 휘발해서 외기로 차가워진 창유리 내면에 응축되어 뿌옇게 되어 시야를 방해하는 현상을 말한다. 독일에서 내장부품에서의 허용한계치는 냄새의 강도는 3 이하이고 포깅치는 2mg 이하이다.
- 위의 제조법에 따라 처리한 NFRP 재료에 3wt% 포도 폴리페놀수용액을 사용하여 침적공정을 거친다. 시험시료는 180℃에서 사출성형하여 제작하였다. 미처리 NFRP의 시료는 폴리페놀을 침적하지 않고 사출성형하여 제조하였다. 두 시험시료를 대략 2.5cm×2.5cm의 정방형으로 잘라 고상 마이크로추출(SPME)법에 의한 기체 크로마토그래피 질량분석기로 분석했다.

4. 폴리페놀에 의한 NFRP의 냄새와 포깅의 감소

- 폴리페놀의 효과
 - NFRP의 사출성형물과 프레스성형물에 대하여 처리에 사용한 폴리페놀수용액 농도에 따라 냄새의 효과를 검토하였다. 미처리한 NFRP의 냄새의 한계치는 4이다. 폴리페놀 농도가 증가하면 냄새가 감소한다는 사실은 확인되었다. 녹차에서 유래된 것보다 포도에서 유래된 폴리페놀이 냄새 효과가 더 크다.
 - 다른 온도에서 사출성형한 각 시험시료의 냄새 효과와 포깅 효과를 검토하였다. 성형온도가 높을수록 냄새와 포깅값이 높아지는 경향을 나타내고 있다. NFRP에서 방출되는 냄새와 포깅의 주성분은 성형시에 천연섬유와 플라스틱 소재의 열분해물이 재결합한 유기화합물이라고 생각된다. 성형온도가 높아질수록 열분해물의 생성이 증가하고 NFRP 속에 남는 분해물의 재결합물도 증가된다.

- 녹차에서 유래된 것보다도 포도에서 유래된 폴리페놀을 사용하였을 때가 유기화합물의 방출이 낮아지고 포깅 억제에 큰 효과를 나타내었다. 포도에서 유래된 폴리페놀을 적용한 NFRP는 어느 시험시료도 냄새 허용한계치 3을 거의 밑돌고 있다. 포깅에 관해서도 허용한계치 2mg의 절반 미만이라는 양호한 결과를 나타내고 있다.

○ 정량적 검토

- 최근 극히 미량의 화학물질로 알레르기 증상이 생기는 사람이 증가하고 있다. 미처리 NFRP와 폴리페놀을 처리한 NFRP로부터 방출된 화학물질의 GC-MS 스펙트럼을 얻을 수 있다. 펠릿에 폴리페놀을 흡착한 경우, 사출성형한 NFRP로부터 방출되는 화학물질의 피크 수와 상대량은 감소하고 냄새와 포깅의 한계값도 저하되었다.
 - 포도에서 유래된 폴리페놀에 의한 시험시료에서 GC-MS 측정에 의해 23종의 물질만이 검출되었다. 미처리의 시험시료에서는 34종의 주성분 피크가 검출되었다. 이러한 피크에 관해서 검토한 결과 34종의 검출물질 중 12종만이 아마와 PP에서 유래한 것이고 나머지 22종의 물질은 NFRP 제조 시에 발생되었다고 추측된다.
 - 34종의 화합물 중 23종이 폴리페놀을 처리한 NFRP에서 확인되었지만 방출량의 현저한 감소가 확인되었다. 이들은 알데하이드, 탄화수소, 나프탈렌, 벤젠 및 방향족 화합물의 구조를 갖는다. 아마섬유와 PP, 각각의 방출물 분석에서 23종의 방출물 중 6종은 아마섬유와 PP에서 유래되었다는 사실을 확인했다. 그 밖의 17종의 방출물은 성형 시에 방출물이 반응해서 생성된 것이라고 생각된다.
- 처리 후의 NFRP에서 23종의 방출물의 감소는 냄새와 포깅 효과의 감소에 기여하는 것이라고 생각된다. 또한 이 실험의 NFRP로부터 생긴 화학물질의 일부는 인체에 유해성인 물질이다. PP에서 유래한 크로톤알데하이드와 아마섬유 유래한 1-옥탄올은 이미 인체에 대한 유해성이 알려져 있다. PP와 아마섬유와의 반응화합물 3-메틸뷰탄알의 유해성은 아직 미확인되었지만 인체에 대한 유해성이 염려되고 있다.

출처 : 佐野慶一郎 木村照夫, “植物ポリフェノールによる天然纖維強化プラスチックの消臭技術”, 「ファインケミカル」40(2), 2011, pp.29~36

◁ 전문가 제언 ▷

- 환경보호의 관점에서 독일과 일본에서는 NFRP(천연섬유 강화 플라스틱)를 자동차의 내장부품으로 사용하는 경우가 증가하고 있다. 그러나 NFRP는 성형 시에 열분해와 중합반응으로 다양한 유기화합물이 불순물로 미량 포함되어 자동차 내부에서 불쾌한 냄새가 발생하는 문제가 생긴다.
- NFRP에서 생기는 냄새를 제거할 수 있는 새로운 탈취기술이 개발되었다. 대량 생산되고 있는 식물폴리페놀을 천연섬유에 흡착시킨 다음 NFRP를 성형하는 방법으로 냄새제거 효과를 얻을 수 있다. NFRP의 냄새와 포깁양은 분자량이 크고 내열성이 높은 식물폴리페놀을 소량 첨가하여 감소시킬 수 있다.
- NFRP의 냄새와 포깁의 주성분은 성형 시에 천연섬유와 플라스틱 모재로부터 생기는 분해물의 재결합된 화학물질이며 성형온도가 높아질수록 증가한다. NFRP의 탈취에는 성형온도의 조절도 중요한 조건인자이다. 유기소재로부터 방출된 화학물질은 미량의 미지물질을 포함하고 있기 때문에 건강피해를 미연에 방지하기 위해서 앞으로 냄새와 포깁양을 조금이라도 감소시키려는 시도가 필요하다.
- 폴리페놀류는 상온에서 알데하이드류와 암모니아 등의 냄새물질을 화학적으로 흡착해서 냄새가 감소된다는 사실이 알려졌다. 식물폴리페놀의 열분해 온도는 110°C 정도이며 그 온도 이상의 고온에서도 분자량이 큰 폴리페놀일수록 냄새의 원인이 되는 유기화합물과 화학결합에 의해 우수한 냄새제거 효과를 나타낸다. 폴리페놀의 새로운 탈취기능을 발견할 수 있었다.
- 플라스틱의 성형온도에서는 분해되지 않는다고 알려진 포도와 녹차에서 얻은 폴리페놀을 NFRP의 탈취 첨가제로 사용하였다. 녹차에서 유래한 것보다 포도에서 유래된 폴리페놀을 사용하는 것이 NFRP로부터 유기화합물의 방출이 낮아지고 포깁 억제에 큰 효과를 나타내었다. 식물폴리페놀 첨가에 의한 NFRP의 기계강도의 저하는 미미한 정도이며 계속 개질제와의 병용에 의해 기계특성의 향상을 확인할 필요가 있다.

이 분석물은 **교육과학기술부 과학기술진흥기금**을 지원받아 작성하였습니다.