

<연구논문(학술)>

위장 날염된 선택 투과성 화생방 직물의 제조 공정연구 및 성능평가

정용균 · 문상현[†] · 강재성¹ · 서현관¹ · 박현배²

코오롱패션머티리얼(주) Fabric연구팀, ¹삼양화학공업(주), ²국방과학연구소

A Study on Processes and Performance Evaluation for IR Camouflage Printed Selectively Permeable Membrane Fabrics

Yong-Kyun Jeong, Sang-Hyun Moon[†], Jae Sung Kang¹, Hyeon Kwan Seo¹ and Hyen Bae Park²

Fabric R&D team, Kolon Fashion Material, Inc., Daegu, Korea

¹Samyang Chemical Co., Ltd., Yangsan, Korea

²Agency for Defense Development, Daejeon, Korea

(Received: February 18, 2014 / Revised: March 14, 2014 / Accepted: March 21, 2014)

Abstract: The object of this research is to perform the basic research for the development of selectively permeable membrane fabrics which is suitable for Korean military in sense of embattlement. As a key factor of selectively permeable membrane fabrics which is suitable for Korean military, this study selected the best PVA thickness and membrane selection for DMMP protection, pre-treatment method for conformational stability of face fabric and water/oil repellent process condition. Especially as the PVA coating thickness of the fabrics increase, permeation of DMMP decrease including water vapor permeation is lower. This study shows how physical features and permeability of chemical agents can be influenced by pre-treatment methods, the selection of selectively permeable membrane, the thickness of PVA etc. Results showed that outer shell / PVA / e-PTFE materials possessed performance with superior water vapor permeation (Over 3,000 g/m²/day) and protective capability against DMMP vapor (0.6 μg/cm² · 16hr).

Keywords: SPM, PVA, e-PTFE, DMMP, camouflage

1. 서 론

1-2차 세계대전의 발발은 화생방 무기체계에 급진적인 발전을 가져왔으며 근래 정치, 군사적 마찰로 인해 전쟁과 테러위협이 증가하는 추세에서 이에 대응하기 위한 방어기술의 진보가 절실히 요구되기에 화생방 보호의 소재에 대한 연구가 시급한 상황이다. 화생방 전쟁과 같은 특수 환경에서 생명을 보존하기 위한 보호의는 장병 개개인의 착용자에게 화생방 작용제에 대한 위협으로부터 생명을 보존해야 하기에 피부를 보호하는 보호의, 장갑, 신발덮개로 구성되고 있다. 하지만 보호의는 전투복위에 착용하므로 보호의 내부온도가 급격히 상승하고 장기간 활동 시 육체적, 정신적 피로도가 증가하여 임무 수행에 차질을 유발하게 된다.

근래의 화생방 보호의들은 작용제가 인체로 전달되는 것을 차단하는 방호력과 내구성¹⁾은 물론 제품 자체중량 감소를 통한 착용감 개선²⁾, 활동성이 확보된 보호의 디자인³⁾ 등에 연구를 집중하고 있으나 소재에 대한 혁신적인 기술 출현은 미미한 상태이며, 주로 제품의 경량화와 착용감 개선에 대한 성능 개선이 주로 보고되고 있다.

최초 화생방 보호의는 전투복에 염소계 약품을 처리하여 사용하였으나 방호성능이 부족함과 동시에 염소에 의한 피부자극을 초래하였다. 별도의 화생방 보호의 개념을 가지는 제품은 나일론 직물에 부틸계 고무를 도포하여 사용되었고 우수한 방호성능을 보유했지만 공기와 수증기도 함께 차단하는 문제점을 가진 불침투성 보호의가 소개되었고, 1980년대 흡착제인 활성탄을 원단에 함침하거나, 1990년대 구슬형 활성탄을 원단에 라미네이팅하여 제조된 침투성 보호의가 등장해서 현재 전세계 약

[†]Corresponding author: Sang-Hyun Moon (shmoon@kolon.com)

Tel.: +82-53-350-5571 Fax.: +82-53-350-5588

©2014 KSDF 1229-0033/2014-3/13-21

37국에서 군사용 화생방 보호의로 널리 운용되고 있다. 하지만 활성탄을 이용한 보호의 제품은 자체 중량이 높고, 개봉 시점부터 활성탄이 흡착을 진행하여 흡착용량을 초과되면 기능을 상실하므로 에어로졸에 의한 침투는 방호하기가 어렵다는 단점을 가지고 있다. 이런 문제를 해결하고자 근래에는 선택 투과성 멤브레인을 사용하여 인체에서 발한되는 수증기를 외부로 배출하고 외부의 화학적/생물학적 작용제는 내부로의 투과와 확산을 저지하여 열피로도를 저감시킨 제품이 개발되고 있으며 미군에서는 전차병과 특수 임무용 병사들에게 운용 중이다.

화생방 보호의 소재를 형태로 구분하면 기체와 수증기의 배출 형태에 따라 불침투성, 침투성/반침투성, 선택투과성으로 분류되는데 불침투성은 섬유로 제직된 직물에 수지를 함침하거나 부직포 형태의 소재에 단층~수층의 필름을 부착하여 한점으로 보호의 외부와 내부가 차단된다. 침투성/반침투성 보호의 소재는 분리된 두 층의 섬유소재로 직물 외피와 직물 내지 부직포 형태의 내피로 나누어지며 외피는 발수발유처리가 되고 내피에는 활성탄이 처리되어 작용제를 흡착한다. 선택 투과성은 직물 외피에 한층 이상의 멤브레인이 적층되고 최하층에 멤브레인을 보호하기 위한 내피로 구성되어 한점으로 구성되어있으며 작용제 방호를 위한 코팅 물질로는 Cellulose Acetate, Polyvinyl Alcohol⁴⁾, Chitosan, Poly(allyamine)⁵⁾ 등이 소개되었다. 또한 불침투성을 제외한 나머지 형태들은 직물에 발수발유가공을 적용하는데 GA(Tabun), GB(Sarin), GD(Soman), VX 등의 액체형태의 신경 작용제(Nerve agent)에 대해 일차적으로 방호성능을 구현하게 되고 추가적으로 위장날염, 항균, 방오가공 등이 적용될 수 있다.

한국의 경우 1980년대에 개발된 활성탄을 함침한 침투성 보호의가 현재까지 사용되고 있으며 중요 소재인 활성탄이 수입에 의존하는 상황이기에 차세대 화생방 보호의 개념인 선택 투과성 화생방 보호의에 대한 개념연구가 시급한 상황이다.

본 연구에서는 위장날염된 직물의 전처리 조건과 선택 투과성을 가지는 expanded-PTFE와 PET, PU 등의 범용 멤브레인 중에서 지지막을 선정하고 작용제 방호력이 우수하다고 알려진 폴리비닐알콜계 공중합체를 코팅하여 제조된 원단의 물리적 특성과 모의 화학작용제 DMMP(dimethyl methyl phosphonate)에 대한 투과 저항성을 분석, 고찰하여 한국군

전투 상황에 적합한 선택 투과성 화생방 보호의 소재를 개발하는데 필요한 응용연구를 수행하는데 목적이 있다.

2. 실 험

2.1 시료 및 시약

본 연구에서 사용된 시료는 대한방직(주)에서 5도 디지털로 위장날염된 Nylon과 PET직물을 각각 30cm × 40cm로 재단하여 사용하였고 Spec.은 Table 1과 같다. 발수발유가공제는 Daikin사의 Unidyne TG-582A를 사용하였다. 화생방 물질을 방호하기 위한 PVA는 Sekisui사의 Intermediate Hydrolyed Selvol 425이며, 가교제로 Ashlaed사의 Polycup 172, 배합시 기포 제거를 위한 탈포 용도로 Air products사의 Surfynol 104H를 각각 구매해서 사용하였다. 모의 화학작용제인 DMMP는 Fluka에서 시약급으로 구매하여 사용하였다.

Table 1. Characteristics of fabrics used in this study

Fabric	Thickness (mm)	Fabric count (threads/inch)		Weight (g/m ²)
		Warp	Weft	
Nylon 66	0.2	87	73	136
T/C(6:4)	0.4	97	61	310

2.2 실험방법

2.2.1 위장날염 직물의 수세공정

위장날염된 시료의 수세(축소)는 IR(Daelim)염색기를 이용하여 20℃에서 분당 1℃씩 승온하여 40℃에서 40분간 처리하였다. 수세된 시료는 고온 경화기(Daelim) 160℃에서 1분간 건조하였다.

2.2.2 폴리비닐알코올 코팅공정

4구 플라스크에 폴리비닐알코올(PVA)과 물을 넣은 후 95℃에서 2시간동안 교반 후 60℃로 냉각하여 이소프로필알코올(IPA)을 첨가하여 다시 1시간동안 교반 후 48시간 숙성 시켰다. 이후 가교제를 넣고 상온에서 2시간동안 교반 후에 필터링하여 직물과 지지막에 코팅하였다(Table 2).

코팅 시 나이프는 Baker applicator(Yosimitsu YBA 6형)를 사용하였으며 도포 후 150℃에서 3분 동안 경화하여 제조하였다.

Table 2. The recipe of PVA compound for film casting

Chemical	Recipe(g)	Component
PVA	11	Polyvinylalcohol
Diwater	70	Solvent
IPA	17	Solvent
Polycup 172	10	Crosslinking
Surfynol 104H	2	Wetting

2.2.3 선택투과성 지지막 라미네이팅 공정

e-PTFE 지지막은 미국 GE사의 eVENT[®] 제품을 구매하여 사용하였고 PET 지지막은 자체 생산하였다. 라미네이팅은 (주)빅스의 친수성 폴리우레탄 접착제 V-coat 9450을 20~25g/m²로 사용하여 90℃에 2시간 숙성하였고 보강천은 도포중량을 15~20g/m²로 조절하여 80℃에서 5시간동안 숙성하여 제조하였다.

2.2.4 측정 및 분석

(1) 발수도 평가

발수 가공된 직물의 발수도 및 세탁에 의한 내구성 판정은 AATCC spray test와 AATCC home laundering test⁶⁾를 사용하였다.

(2) 발유도 평가

액체 발유도는 KDS 8305-1044에 의거해 색상 부분을 위로하여 각 위장 무늬의 색상 표면에 n-dodecane을 1방울씩을 적하하고 30초 후 45°에서 각 색상을 검사했을 때 직물의 계면에서 빛 반사가 없는 것은 젖은 것으로 간주한다.

Triethyl phosphate, Diethyl methyl phosphonate 및 Bis(2-ethylhexyl) hydrogen phosphite에 대해서는 시험을 8시간 동안 유지하였다. 8시간 후 3가지 액체에 대한 직물-액체 계면에서 빛 반사가 없는 것은 젖은 것으로 간주하였다.

(3) DMMP의 M8 탐지지 평가

모의 화학 작용제인 Dimethyl methyl phosphate (DMMP)를 사용하여 472g의 중량을 가지는 원형 유리판 위에 작용제 M8탐지지를 올려놓고 제품을 덮은 후 DMMP를 20μg을 떨어뜨린다. 다시 유리판을 놓고 3.6kg의 SUS bar로 하중을 전달하고 DMMP가 탐지지와 반응하여 변색된 시간을 확인하였다.

Figure 1은 평가 방법에 대한 모식도이다.

(4) 전자주사현미경

주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM,

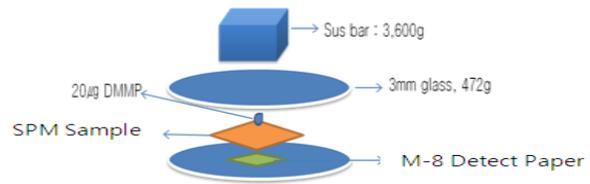


Figure 1. Diagram of DMMP penetration test.

JEOL, model JSM-6010LA)을 사용하여 선택투과성 화생방 보호의 소재에 사용된 지지막들의 표면을 관찰하였다.

(5) 자외선-근적외선 반사율 측정

전처리 및 발수발유가공에 의한 적외선 반사율 수치 변화를 KDS 8305-1044에 의거하여 자외선-근적외선 반사율측정장치(Ultraviolet-Visible Near IR Spectroscopy, Aglient, model cary 5000)를 이용하여 600~1,040nm까지 20nm 간격으로 측정하여 평가하였다.

(6) 투습도 측정

선택 투과성 보호의 소재의 투습도는 ASTM E96-00 BW법에 의거하여 진행하였고 항온항습기의 온도는 32℃, 상대습도는 50% RH로 1시간 conditioning을 실시하고 무게를 측정하였다. 이때의 중량을 W₁이라고 표시하며 다시 같은 조건의 항온항습기 조건에서 1시간 방치한 후 무게를 측정하게 되면, 시료의 중량이 감소하게 되고 이때의 중량을 W₂라고 표시하며, 이 중량의 차이를 아래와 같은 식(1)에 대입하여 측정시료의 투습도를 측정하였다.

$$WVP(g/m^2 \cdot 24hr) = \frac{(W_1 - W_2)}{S} \times 24(hr) \dots\dots\dots (1)$$

WVP=Water vapor permeability

W₁=Initial weight after conditioning

W₂=Measureing weight for a certain fixed time

S=Aera of permeability cup (Water cup=0.003846m²)

(7) 내수압 측정

코팅된 시료의 방수성 측정을 위하여 내수압 측정기(Textest FX-3000, Swiss)를 사용하여, ISO-811방법으로 측정하였다.

(8) DMMP의 투과율 측정

선택 투과성 보호의 소재의 모의 화학 작용제인 DMMP 투과량 측정은 미군 운용 규격 TOP 8-2-501에 의거하여 Static Diffusion Cell에서 DMMP 적

정농도를 10g/m²로 설정하여 32°C, 80% RH하에서 16 시간동안 처리 후 GC(FPD)로 투과량을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 위장날염 직물의 전처리

위장날염된 직물은 날염호에 의해서 흡수성이 저하되고 긴장된 상태에서 날염되기에 후가공시 가공제가 직물에 적절히 흡수되지 않거나 불균일하게 처리되어 기능성 불량을 유발할 수 있다. 따라서 수세 및 축소 공정을 통해 흡수성을 개선하고 발수발유가공 및 코팅 공정을 거치기 전에 형태변형을 최소화해야 한다⁷⁻⁹⁾.

Table 3은 수세 전후의 수축률 변화로 처리 전 경, 위사 방향의 수축률이 각각 약 -5%와 약 -3%대에서 처리 후 -1.5%와 -1%대로 감소함에 형태 안정성이 개선되었고 직물에 미고착된 날염호가 제거하여 후가공시 유효약제가 섬유로의 침투가 원활히 이루어질 수 있도록 조건을 확립하였다.

3.2 불소계 발수발유가공 성능평가

선택 투과성 화생방 보호의는 투습방수 성능을 부여하기 위해서 폴리우레탄 수지로 코팅하거나 필름을 라미네이팅하는데^{10,11)}, 이때 원단은 수지와 접

착제가 원단에 흡수되는 것을 적절하게 제어해야하며, 화생방 작용제 중 액체상 작용제에 대한 1차 방어벽 역할을 수행해야 작용제가 인체의 부교감 신경에 작용하는 것을 최소화 할 수 있다. 섬유상으로 제조된 직물에 액체에 대한 반발성을 부여하는 방법은 낮은 임계 표면장력을 가지는 과불소화기를 주성분으로하는 아크릴레이트 공중합체를 고온에서 경화하여 섬유표면에 고착시킴으로써 섬유제품에 5~10×10⁻³N/m 범위의 표면에너지 부여하여 수성 및 유성 액체에 대한 반발성을 주게 된다.

Table 4와 같이 불소계 발수제를 사용한 발수발유가공조건은 발수제 농도를 달리하여 3.5kgf/cm²의 망글 압력으로 squeezing하여 180°C에서 1분간 열처리하여 가공한 결과로 농도가 증가할수록 발수도가 증가하여 3% 이상에서는 발수도가 5급을 가지고, 세탁 5회 후 발수도는 가교제가 들어간 조건이 약 2급 정도 높은 것을 확인하였는데 이것은 가교제의 주성분인 블록 이소시아네이트가 경화 시 불소계 발수제의 관능기 그룹과 반응하여 내구성을 증진하였기 때문이다. 따라서 선택 투과성 화생방 보호의 직물원단의 발수발유가공에 있어서 우수한 발수도와 내구성을 확보하기 위해서는 발수제는 3% 이상 사용해야 하고 가교제를 함께 처리하는 것이 적합한 것을 확인하였다. 액체발유도에 있어서는 발수제와 가교제 농도가 각각 4%인 조건에서 위장날염 직물의 차콜(charcoal), 다크 우드(dark wood), 다크 올리브 그린(dark olive green), 포레스트 그린(forest green), 랜드(land color) 색상별로 평가 기준을 통과하였다.

Table 5와 6은 위장날염된 직물의 전처리 전후의 반사율 수치를 비교한 것으로 한국군 5도 위장무늬에서 규정하는 파장별 범위 내에 두 직물 모두 존재하는 것을 통해 앞서 시행한 전처리 조건과 발수발

Table 3. Contraction percentage via pre-treatment

%	Nylon 66		T/C	
	Untreated	Treated	Untreated	Treated
Warp direction	-4.5	-1.5	-5.2	-1.5
Weft direction	-2.4	-0.5	-3.0	-1.0

Table 4. Effect of fluorochemical concentration on water and oil repellency rating

Fluoro-chemical	Concentration(%)		Water repellency		Oil repellency			
		Crosslinking agent	0 Wash	5 Wash	N-Decane	TEP	DMMP	BHP
1	0	0	3(80)	1(50)	Fail	Fail	Fail	Fail
2	0	0	4(90)	2(70)	Fail	Fail	Fail	Fail
3	0	0	5(100)	2(70)	Pass	Fail	Fail	Pass
3	1	1	5(100)	4(90)	Pass	Fail	Fail	Pass
4	0	0	5(100)	3(80)	Pass	Pass	Pass	Pass
4	1	1	5(100)	5(100)	Pass	Pass	Pass	Pass

Table 5. Reflectance of IR camouflage printed Nylon 66 fabrics

Wavelength (nm)	Charcoal			Dark wood			Dark olive green			Forest green			Land color		
	Range	IR	WR	Range	IR	WR	Range	IR	WR	Range	IR	WR	Range	IR	WR
600	3-18	4.1	3.9	4-18	6.3	6.3	4-18	8.7	8.4	6-18	7.4	7.3	18-32	17.4	17.0
620	3-18	4.2	4.1	4-18	6.8	6.8	4-18	8.8	8.5	6-18	7.7	7.6	18-32	19.0	18.6
640	3-18	4.5	4.4	4-18	7.3	7.2	4-18	9.2	8.9	6-20	8.1	8.0	18-32	20.8	20.3
660	3-22	5.4	5.3	6-18	7.8	7.8	4-18	9.8	9.5	8-22	8.7	8.6	20-40	23.9	23.2
680	4-28	8.5	8.3	12-24	11.4	11.3	6-22	13.4	13.0	12-30	12.5	12.4	28-48	34.1	33.1
700	12-28	15.9	15.8	12-24	20.7	20.6	8-22	20.3	19.8	14-32	22.1	21.9	38-58	49.9	48.5
720	18-36	22.7	22.5	16-36	29.1	29.0	10-28	23.9	23.3	22-46	30.1	30.1	38-58	59.0	57.5
740	18-36	26.2	26.1	16-36	33.8	33.8	16-28	26.2	25.7	28-52	34.4	34.5	46-72	61.6	60.2
760	24-40	30.3	30.2	24-44	39.0	39.0	18-34	30.8	30.3	28-56	39.4	39.6	46-72	62.5	61.3
780	24-40	31.5	31.3	24-44	40.8	40.7	22-40	32.1	31.5	34-64	40.9	41.0	46-72	62.9	61.7
800	28-46	34.2	34.9	30-52	45.2	45.1	22-46	36.5	37.0	34-64	44.7	45.5	52-76	63.4	61.9
820	28-46	38.1	38.6	30-52	49.8	49.6	24-52	43.3	43.6	34-64	49.6	50.3	52-76	63.3	61.9
840	32-48	42.1	42.5	34-58	53.8	53.4	24-54	50.0	50.0	40-70	53.9	54.4	52-76	63.6	62.3
860	32-48	45.5	45.8	34-58	56.4	55.9	24-58	54.5	54.5	40-70	56.7	57.2	52-76	63.9	62.8
880	36-56	47.0	47.2	38-64	57.7	57.1	34-64	56.9	56.8	40-70	58.2	58.5	52-76	63.8	62.6
900	36-56	46.6	46.8	38-64	57.7	57.2	34-64	57.7	57.5	46-72	58.2	58.6	52-76	63.0	61.9
920	40-66	46.6	46.8	44-66	57.8	57.1	38-72	58.0	57.8	46-72	58.2	58.6	52-76	62.7	61.7
940	40-66	48.3	48.4	44-66	58.3	57.7	40-74	58.7	58.4	50-80	58.8	59.2	52-80	63.2	62.3
960	40-66	51.4	51.5	44-66	59.4	58.7	40-74	59.7	59.3	50-80	59.8	60.2	52-80	64.0	63.1
980	44-68	54.9	54.8	44-68	60.4	59.6	46-76	60.5	60.2	50-80	60.9	61.2	52-80	64.6	63.7
1000	44-68	56.3	56.3	44-68	60.9	60.1	46-76	61.0	60.6	50-80	61.4	61.8	52-80	64.7	63.8
1020	46-70	56.0	55.8	44-68	60.9	60.1	50-80	61.0	60.5	50-80	61.4	61.7	52-80	64.4	63.5
1040	46-70	56.0	55.8	44-68	60.8	60.0	50-80	60.9	60.4	50-80	61.3	61.5	52-80	64.2	63.3

Table 6. Reflectance of IR camouflage printed T/C fabrics

Wavelength (nm)	Charcoal			Dark wood			Dark olive green			Forest green			Land color		
	Range	IR	WR	Range	IR	WR	Range	IR	WR	Range	IR	WR	Range	IR	WR
600	3-18	4.1	4.2	4-18	3.2	3.3	4-18	5.3	5.3	6-18	6.7	6.5	18-32	18.4	18.0
620	3-18	4.3	4.5	4-18	3.6	3.4	4-18	4.7	4.9	6-18	6.7	6.7	18-32	19.0	18.7
640	3-18	5.5	5.6	4-18	3.4	3.5	4-18	4.7	4.8	6-20	7.7	7.5	18-32	20.4	20.0
660	3-22	7.3	7.2	6-18	4.0	4.1	4-18	5.4	5.3	8-22	8.8	8.9	20-40	24.2	24.2
680	4-28	10.1	10.2	12-24	6.8	7.0	6-22	6.2	6.3	12-30	12.4	12.2	28-48	32.1	32.0
700	12-28	15.0	15.2	12-24	12.7	12.8	8-22	7.8	7.9	14-32	18.4	18.6	38-58	40.0	39.9
720	18-36	21.7	21.9	16-36	18.3	18.4	10-28	10.5	10.3	22-46	27.1	27.2	38-58	45.8	46.0
740	18-36	27.4	28.0	16-36	22.1	22.3	16-28	13.2	13.9	28-52	34.5	34.6	46-72	49.1	49.3
760	24-40	31.9	32.7	24-44	25.3	25.1	18-34	19.1	19.3	28-56	39.8	40.2	46-72	51.4	51.6
780	24-40	35.5	35.9	24-44	27.1	27.0	22-40	25.4	25.6	34-64	43.4	43.7	46-72	52.9	53.3
800	28-46	38.6	38.7	30-52	28.9	29.1	22-46	31.5	31.8	34-64	46.4	46.1	52-76	55.4	55.0
820	28-46	40.9	41.5	30-52	31.4	31.6	24-52	37.4	37.5	34-64	48.7	48.9	52-76	57.8	57.4
840	32-48	43.1	44.1	34-58	34.1	34.0	24-54	42.0	41.9	40-70	51.4	51.2	52-76	59.6	59.3
860	32-48	41.5	41.6	34-58	33.4	33.6	24-58	42.3	42.8	40-70	50.6	50.7	52-76	58.1	57.9
880	36-56	47.0	46.9	38-64	37.6	37.8	34-64	47.2	47.4	40-70	53.1	52.9	52-76	61.7	60.7
900	36-56	50.6	50.4	38-64	42.4	42.2	34-64	50.7	50.5	46-72	57.2	57.5	52-76	63.9	64.6
920	40-66	51.4	51.8	44-66	45.3	45.2	38-72	51.3	51.9	46-72	58.3	58.6	52-76	64.6	65.3
940	40-66	52.4	52.9	44-66	47.1	47.2	40-74	53.3	53.2	50-80	59.2	59.4	52-80	64.7	65.7
960	40-66	53.3	53.9	44-66	49.1	49.3	40-74	54.0	53.6	50-80	59.8	59.7	52-80	63.0	65.8
980	44-68	55.3	55.3	44-68	51.0	51.3	46-76	55.1	54.7	50-80	60.8	60.7	52-80	65.4	66.7
1000	44-68	56.1	56.2	44-68	52.7	52.9	46-76	55.1	55.3	50-80	61.2	61.4	52-80	66.3	67.0
1020	46-70	56.7	56.9	44-68	53.8	54.1	50-80	56.0	55.7	50-80	61.2	61.7	52-80	66.9	67.2
1040	46-70	56.7	57.9	44-68	55.2	55.4	50-80	56.3	56.5	50-80	62.3	62.5	52-80	67.2	67.9

유가공에 의한 반사율 변화는 미미하였고 이로써 전처리 및 발수발유가공 공정을 확립하였다.

3.3 선택 투과성 지지막 선정

선택적 투과성을 보유하기 위해서는 최적의 투습 방수성을 보유한 멤브레인 선정이 우선적이기에 멤브레인 자체 물성과 유사 작용제인 DMMP의 방호시험을 진행하였다. Figure 2와 Table 7은 각각 본 연구에서 사용된 선택 투과성 지지막들의 특성으로 Single-과 Treated e-PTFE는 미세다공이 존재하는 형태이며 Bi-component e-PTFE는 기공이 별도의 폴리우레탄층에 의해 기공이 막혀있으며 PET 멤브레인은 무공형이다. 투습성은 모두 유사한 수치를 보유하고 내수압은 e-PTFE류의 멤브레인들이 PET 멤브레인 대비 우수하였다.

Table 8은 DMMP 방호 시험결과로 Single e-PTFE의 경우 1.5시간 후 M8 탐지지의 색상이 변화하였고 Bi-component와 Treated PTFE는 2.0시간 후 색상이 변화하였다. 변색의 경향은 Single e-PTFE와 Treated e-PTFE는 변색이 탐지지 전체에 발생하였으나 Bi-component e-PTFE는 큰 원형을 유지하면서 변색이 되었는데 이는 PTFE 위에 처리된 박막의 폴리우레탄이 팽윤되어 DMMP가 전체적으로 퍼지지 못하고 일정부위에만 집중되었기 때문으로 사료된다. 특히 팽윤 후 폴리우레탄이 용해되는 현상에 의해서 지지체막으로 선정하기에는 적합하지 않는 것으로 평가 되었다.

이외에 PET 필름의 경우, 높은 팽윤성에 의해 30분 만에 탐지지가 변색되었으며, Bi-component e-PTFE 경우 변색시간은 2시간이었으나 PET와 유사한 팽윤 거동을 보였으며 두 지지막 모두 기공이 완전히 막힌 형태로 상대적인 투습성이 부족하기에 지지막으로 사용하기에는 적합하지 않다는 것을 확

Table 7. Characteristics of electively permeable membranes

Membrane	Thickness (μm)	Breathability (g/m ² · 24hr)	Water resistance (mmH ₂ O)
Single e-PTFE	15	11,000	20,000↑
Treated e-PTFE	22	9,500	20,000↑
Bi-component e-PTFE	22	7,300	20,000↑
PET	40	8,500	10,000↑

Table 8. DMMP defense testing of selectively permeable membranes

Membrane	Structure	Defense time[hr]
Single e-PTFE	Pores	1.5
Treated e-PTFE	Pores	2.0
Bi-component e-PTFE	Non-Pores	2.0
PET	Non-Pores	0.5

인하였기에 본 연구에서는 Single e-PTFE와 Treated e-PTFE를 선택 투과성 보호의 지지막으로 선정하여 시료를 제조하였다.

3.4 PVA 두께에 따른 DMMP 저항성

친수성 PVA고분자액을 코팅하여 일정 이상의 DMMP 방호력과 내수압, 투습도를 보유할 수 있는 시료 형태를 확인하기 위해서 위장날염된 Nylon 66직물에 Single e-PTFE와 Treated e-PTFE가 라미네이팅된 각각의 시료에 친수성 PVA 수지의 두께를 조절하여 물성을 평가하였다.

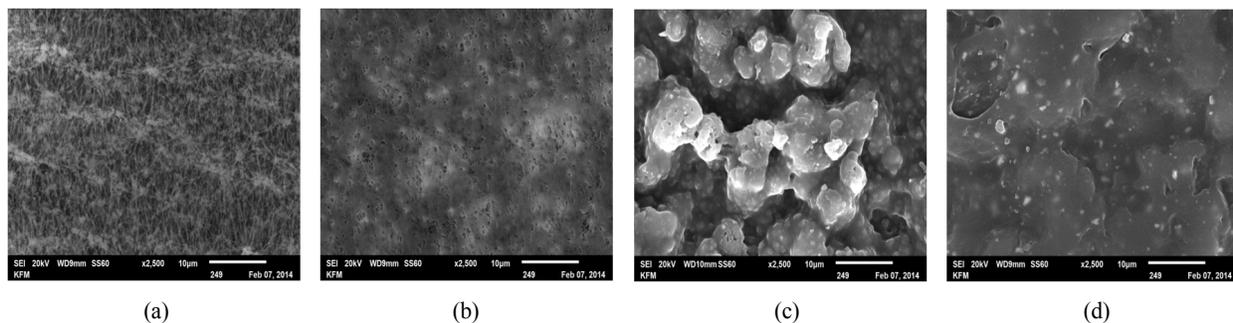


Figure 2. SEM photographs of selectively permeable membranes: (a) Single e-PTFE, (b) Treated e-PTFE, (c) Bi-component e-PTFE, (d) PET.

Table 9에서 친수성 PVA가 처리되지 않은 시료의 DMMP 저항시간은 지지막에 상관없이 유사하게 2시간이었지만 DMMP 저항시간은 친수성 PVA의 두께가 증가할수록 저항 시간도 같이 증가하였지만 Single e-PTFE가 30 μ m일 때 5시간인 것에 비해 Treated e-PTFE에 PVA가 10 μ m일 때 방호시간이 2시간에서 30 μ m일 때 10시간으로 증가하였고 50 μ m에서는 single e-PTFE와 같이 12시간 이상 탐지되지 않았다. PVA 코팅 두께가 낮은 상태에서의 M8 탐지지의 변색시간이 Treated e-PTFE와 Bi-component e-PTFE가 느린 이유는 지지막 자체의 두께 차이와 e-PTFE 표면에 처리된 폴리우레탄이 DMMP에 의해 팽윤되어 접촉 면적은 넓히고 확산 속도는 줄여주는 역할을 수행하였기 때문으로 사료된다. 또한 작용제 방호가 용이하기 위해서는 PVA 코팅 두께가 일정 수준이 되어야한다는 것을 확인하였다.

Figure 3은 투습도 결과로 PVA가 코팅되지 않은 Nylon 66 / Single e-PTFE는 5,010g/m²·24hrs에서 도입된 PVA 두께가 증가할수록 투습도는 저하되어 PVA 두께 50 μ m에서 투습도가 4,300g/m²·24hrs까지 감소하였는데, 이것은 도입된 무공형 PVA 필름의 팽윤거동을 통해 수증기가 이동해야 하므로 투습도가 감소되는 것이라 사료된다.

한국군 투습도 요구도가 1,800g/m²·24hrs이기에 유사 작용제인 DMMP 방호력 향상은 PVA 두께 증가와 선택 투과막의 다층 구조화를 통해 실현할 수 있을 것이라 여겨지나 이로 인한 소재 중량이 증가하게 되므로 한국군 소재 중량 요구도인 450g/m² 이하에서 선택 투과성 보호의 소재를 확립되어야 한다.

3.5 선택 투과성 화생방 보호의 소재평가

선택 투과성 화생방 보호의 소재에 대한 방호성을 보다 명확한 수치로 제공하기 위해 미군 시험규격인 TOP 8-2-501기준으로 DMMP 투과량 측정하여 한국군 요구도인 1.25 μ g/cm²·16hr 이하를 충족하는 다층 선택 투과성 보호의 소재 형태를 평가하였다. Table 10은 시험결과로 M8 탐지지 변색시험에서

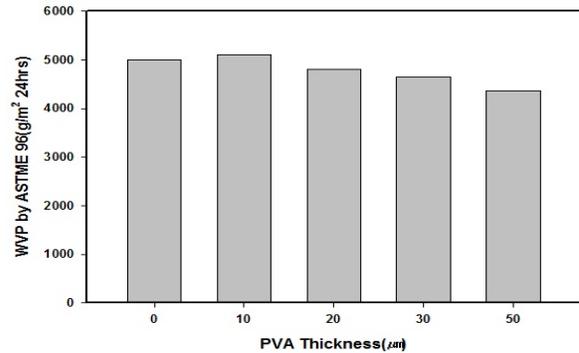


Figure 3. Breathability of selectively permeable membranes with various PVA coating thickness.

Table 9. DMMP defense testing of selectively permeable membranes with PVA thickness

PVA thickness (µm)	DMMP defense time[hr]	
	Single e-PTFE	Treated e-PTFE
0	2	2
10	2	3
20	3	4
30	4	10
50	12 Over	12 Over

Table 10. Evaluation of selectively permeable muti-layer fabrics

Note	1	2	3	4
Total weight(g/m ²)	212	419	421	443
Outer Shell	Nylon	T/C	T/C	T/C
Layer 1	Single e-PTFE	PVA (20 μ m)	PVA (20 μ m)	PVA (50 μ m)
Layer 2	PVA (50 μ m)	Single e-PTFE	Treated e-PTFE	Treated e-PTFE
Layer 3	-	PVA (10 μ m)	PVA (10 μ m)	-
liner	-	Nylon (100 μ m)	Nylon (100 μ m)	Nylon (100 μ m)
DMMP Transmissivity (μ g/cm ² ·16hr)	186.6	70.9	60.0	0.6

*Outer shell weight(g/m²): Nylon(150g/m²), T/C(320g/m²)

12시간 이상 방호력을 보인 Nylon 0.2mm / Single e-PTFE / PVA 50 μ m 조합이 186.6 μ g/cm²·16hr으로 타 조건 대비 방호력이 현저히 떨어졌으며 T/C 0.4mm를 외피로 사용하여 진행한 조건에서 외피 조성에 차이가 있으나 친수성 PVA가 e-PTFE를 양면으로 30 μ m 처리한 시료에서 DMMP 투과량이 60~70 μ g/cm²·16hr 정도를 보였고, PVA 50 μ m를 외피에 직접 코팅한 후 Treated e-PTFE를 라미네이팅한 제품은 0.6 μ g/cm²·16hr으로 현용 활성탄 보호의와 유사한 수준을 보였다. 이것으로 외피 종류와 PVA 코팅 순서와 두께, 지지막의 형태에 따라서 작용제 방호성능이 크게 변화한다는 것을 확인하였다.

Figure 4는 투습도 결과로 1번 시료인 Nylon 66 / Single e-PTFE / PVA 50 μ m의 4,300g/m²·24hrs을 기준으로 외피와 PVA 적층 순서와 두께, 보강천의 부착 시료들에서도 3,000g/m²·24hr 이상의 투습도를 보유하므로 한국군에서 요구하는 1,800g/m²·24hr 이상을 충족시키는데 문제가 없는 것을 확인하였다. 또한 현용 한국군 침투성 보호의 중량이 576g/m²인 것과 본 연구에서 목표하는 450g/m² 이하의 중량 내에 모든 시료가 부합되었고 각 시료별 중량은 선택 투과막과 PVA 두께 보다는 사용된 외피 자체 중량에 의해서 변화 폭이 큰 것을 확인할 수 있다.

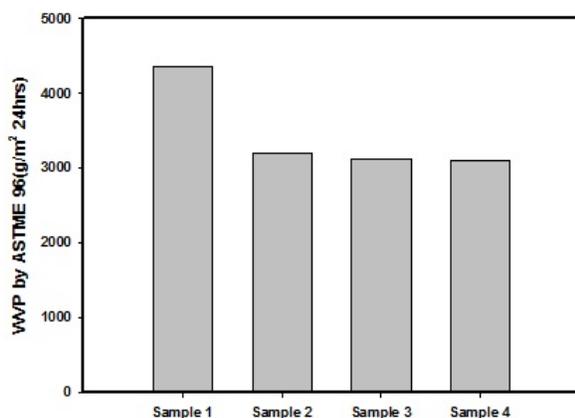


Figure 4. Breathability of SPMs according to multilayer design.

4. 결 론

선택 투과성 화생방 보호의 소재에 사용되는 위장날염된 직물과 발수발유가공, 선택 투과성 지지막, 작용제 방호용 PVA적층 방법에 대한 제조 공정을 연구하여 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

1. 한국군 5도 디지털 위장날염은 수세공정을 통해 형태 안정성을 가지며 액체 작용제에 대한 일차 방호를 위한 발수발유가공 처리를 거침에도 반사율 변화가 미미하였다.
2. 선택 투과성 지지막의 DMMP 투과 저항성은 기공의 유무 보다는 지지막을 구성하고 있는 물질에 의해 변화되며 e-PTFE를 지지막으로 선정하는 것이 적합하였고, Bi-component와 Treated e-PTFE가 M8탐지지 시험에서 변색이 가장 늦었지만 전자의 경우, 표면처리된 폴리우레탄이 심하게 팽윤된 후 파괴되는 현상을 보여 지지막 선정에서 제외하였다.
3. PVA 코팅시험에서 두께가 증가할수록 DMMP 탐지 시간이 증가하였고 투습도는 반대로 감소하는 경향을 보였으나 그 감소 폭이 크지 않은 것을 통해 보호의 소재로 열적 피로도를 저감할 수 있는 시스템임을 확인하였다.
4. 다양한 다층 선택투과성 화생방 보호의 소재를 제조한 후 DMMP 투과량을 측정한 결과 외피의 두께, PVA 두께와 적층 순서, e-PTFE 형태에 의해 결정되었고 연구된 최적 조건에서 DMMP 투과량이 0.6 μ g/cm²·16hr인 구조를 확인하였다. 또한 투습도와 제품 중량에 있어 현재 한국군용 선택 투과성 화생방 보호의 개발에 요구되는 기준인 1,800g/m²·24hrs 이상과 450g/m² 이하를 모두 만족하였다.

감사의 글

본 연구는 방위사업청에서 연구비를 지원받아 연구를 수행되었으며, 특히 연구개발에 적극적인 도움을 주신 국방과학연구소에 감사드립니다.

References

1. E. Wilusz, "Material Technology for Chemical/biological Protective Clothing", Natick Soldier Center, Massachusetts, 2002.
2. E. Wilusz, "Advanced Material Technologies for Lightweight Chemical/biological Protective Clothing", Natick Soldier Center, Massachusetts, 1998.
3. J. S. Kang, H. K. Seo, H. B. Park, S. G. Ryu, and S. H. Park, A Study on the Design Concept for NBC Clothing, *J. Korea Institute of Science and Technology*, **16**(2), 193(2012).

4. H. M. Doung, H. Zhou, R. Koeniger, D. J. Brunelle, D. R. Olson, K. L. Olson, US Pat. 7,381,311 B2 (2008).
5. E. G. Howard, R. B. Lloyd, R. J. McKinney, B. B. Sauer, M. G. Weinberg, US Pat. 8,163,350 B2(2012).
6. AATCC Test method 22-2010 & 135-2010, AATCC.
7. A. Alamdar-Yazdi, Behaviour of the Twill Weave Woven Fabrics during Relaxation, *Fibers and Polymers*, **6**(4), 306(2005).
8. I. R. Kim, Change in Properties of PTT and PET Filament Yarns Due to Heat Treatment, *Textile Scienc and Engineering*, **43**(4), 196(2006).
9. S. M. Park, I. J. Kwon, R. Kim, J. H. Yeum, N. S. Yoon, and K. N. Lee, A Study on the Self-cleaning Surface Finishing Using PFOA Free Fluoric Polymer and Silica Nano-sol, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **21**(6), 1(2009).
10. J. H. Yang, J. W. Jeon, J. H. Yeum, D. H. Kim, K. S. Oh, and N. S. Yoon, Sythesis and Application for Hydrophilic Polyurethane of Non-swelling Type, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **23**(2), 118(2011).
11. J. H. Yang, N. S. Yoon, I. K. Kim, and J. H. Yeum, Fabrication of Waterproof and Moisture-permeable Polyurethane Nanofiber Mutil-Membrane, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korea Soc. Dyers and Finishers)*, **23**(2), 107(2011).