

실크의 방염약제(DPBAP) 처리에 관한 연구

이기조 · 이광우

상주대학교 섬유공학과

A Study on Silk Fabrics Treated with Flame Proofing Agent (DPBAP)

Gi-Jo Lee and Kwang-woo Lee*

Dept. of Textile Engineering, Sangju National University, Sangju, Korea

*Dept. of Clothing & Textile Design, Sangju National University, Sangju, Korea

Abstract : The study was conducted to find out suitable flame proofing on silk fabrics and to examine closely the flame retardancy effect and the physical properties changes of the silk, which was dyed by natural dyes and synthetic dyes, treated with agent (Diphenylbutylamidophosphate (DPBAP)). The results of the study were as follows: 1) Silk could be treated with DPBAP easily soluble in water by means of simple Pad-Dry-Cure. 2) The add-on of silk fabrics dyed by natural dyes was more than that of silk fabrics dyed by synthetic dyes. 3) The silk fabrics dyed by india ink among natural dyes has more flame retardancy effect in before treating with flame proofing agent than in after treating with it. 4) The physical properties (stiffness and tensile strength) of the silk fabrics treated with flame retardancy agent were little changed.

Key words : silk fabrics, flame proofing agent, natural dyes, physical properties

1. 서 론

1954년 미국에서 가연성직물에 관한 법률이 시행 된 후 섬유제품의 난연가공에 대한 관심이 높아지고, 그 후 난연가공에 관한 연구도 면 등 셀룰로오스계 섬유 혹은 모 등을 대상으로 진행되었다. 일반적으로 섬유의 난연성은 연소되기 쉬운 순서부터 이연성, 가연성, 난연성, 불연성의 4종류로 분류되고, 견은 가연성 섬유에 포함되고, 이연성의 셀룰로스계 섬유와 비교하면 연소되기 어려운 성질을 가지고 있다(萩原應至, 1985). 우리는 급속한 경제성장과 산업화에 의해 도시에로의 인구 집중화, 고층화 및 밀집화로 인하여 화재발생 원인과 장소 등이 점차 다양화되어 곳곳에서 화재의 위협이 국민의 안전을 위협하고 있다. 특히, 섬유는 인간생활의 기본요소인 의복이나 가정생활용품 및 공공장소에서 항상 밀접한 관련을 맺고 있으며, 그 수요가 급격히 증대되고 있을 뿐만 아니라 성질도 다양해지고 있다. 그 중에서도 특히, 견직물은 한복지, 양장지, 양복지, 인테리어류, 수의, 침구류 등에서 상당한 비중을 차지하고 있다.

또한, 천연섬유인 견직물에 고부가가치 및 환경 친화적 제품을 생산하기 위해서 천연염색 기법이 연구되어 지고 있으나, 합성염료의 사용 편의성, 다양성, 경제성 등으로 인하여 천연염료

는 자취를 감추다시피 하였으나 최근에 들어와서 일부 합성염료 등이 나타내는 공해의 심각성과 인체에 미치는 유해성으로 인하여 천연염료에 대한 관심이 높아지고 있다. 천연염료에 의한 고부가가치 제품을 생산하는 것은 이제 염색 선진국으로 진입하고 전통염색기법의 재연을 위해서도 선행되어야 할 과제이다.

상주 함창 지역에서는 예로부터 견직물의 주산지이며, 현재도 견직물을 생산하여 화학염료와 천연염료로 염색하여 수의 용도로 생산되고 있다. 하지만 인테리어 내장재로 사용되기 위해서는 방염처리를 의무적으로 하여야 하는 것이 현실이다.

우리나라에서는 1999년에 137명의 사상자를 낸 인천의 히트 노래방 화재사건을 비롯하여 총 33,856건의 화재가 발생되어 인명피해 2,370명(545명 사망과 1,825명 부상)과 재산피해는 1664억 2600만원에 달하였다. 그러므로 소방관계 전문가나 연구기관에서 화재예방 및 방염제 개발을 위한 과학적인 연구가 필요하다(행정자치부, 2000).

방염제는 고체상태에서 방염효과가 나타나는 인화합물과 기체상태에서 그 효과가 나타나는 할로겐화합물이 연소반응을 억제시킨다고 알려져 있다. 인계의 난연제는 액상의 것으로부터 고형의 것까지 있지만, 일반적으로 고형의 것이 열 안정성이 높다고 보고되어 있는데, 병용효과를 겨냥하는 경우가 많다. 즉 난연제의 분해온도를 잘 조사하여 적정한 것을 선택하는 것이 중요하다(西澤仁, 1987).

平尾, 小西(1972) 등은 방염약제 처리방법으로, 원사개질에 의한 방법과 후처리 가공에 의한 방법을 보고한 바 있고, 폴리

Corresponding author; Kwang-Woo Lee
Tel. +82-54-530-5282, Fax. +82-54-530-5280
E-mail: kwlee@sangju.ac.kr

에틸렌의 염소화, 폴리우레탄의 합인 polyol의 공중합 등과 같은 첨가물질의 반응에 의해서 방염화가 되는 반응형 방염제와 방염약제를 첨가함으로서 방염화가 되는 첨가형 방염제로 분류하고 있다. 그러나, 현재는 대부분이 방염약제를 첨가하는 방법을 사용하고 있는데, 세탁에 대한 내구성 부족과 제품의 강도 저하 및 촉감의 거칠어짐이 문제점으로 지적되고 있다.

조환(1989)은 방염성 원소로 P, Br, Cl, N, B, As, Sn, Si 등을 추천하고 있으며, 인, 브롬, 염소, 질소에 비해서 다른 원소는 효과가 적고, 인과 할로겐, 인과 질소, 그리고 할로겐과 antimony 등은 상승효과가 있는 것으로 보고하고 있다.

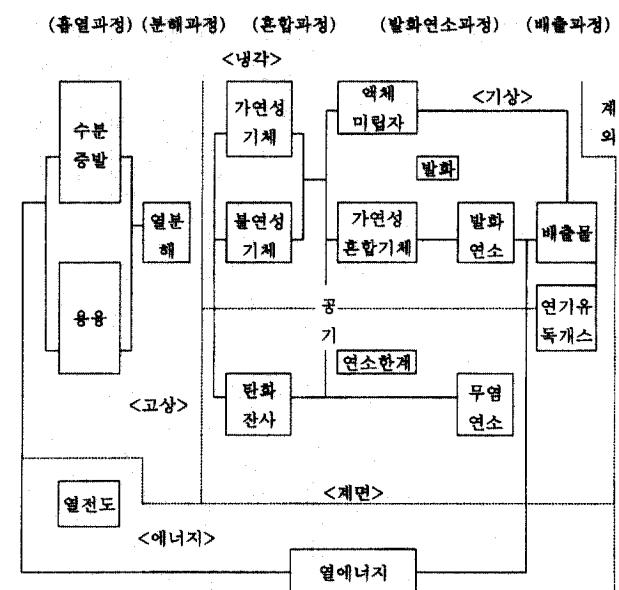
인과 할로겐, 인과 질소의 상승효과는 매우 효과적이고, 고상에서 효과가 있는 인화합물과, 기상에서 효과가 있는 할로겐화합물이 효과적인 작용을 발휘하여 고상으로부터 기상에 이르는 연소반응을 억제한다고 보고하고 있다. 즉 할로겐 원소는 인과는 역으로 기상에서 효과를 발휘하고, 그 작용은 연소반응의 방향을 변화시키거나, 또는 정지시키는 것으로 할로겐화합물인 기체를 발생하여, 고분자를 열과 산소로부터 차단한다고 알려져 있다(岡部龍平, 1983).

연소거동을 Scheme 1에 나타낸 바와 같이 설명하고 있다. 고분자를 가열하면 열 에너지를 받아서 수분의 증발, 용융과 같은 발열반응의 과정을 거쳐서 열분해를 일으킨다. 열분해는 분자의 말단에서 서서히 절단되는 해중합과, 많은 고분자에서 볼 수 있듯이, 분자의 중간 부분부터 무질서하게 절단되고, 분해생성물은 단량체(monomer)와 저분자량의 생성물로 되고, 가연성 기체, 불연성 기체의 생성, 고체 잔사 및 연기 등이 발생된다. 가연성 기체는 공기와 혼합되어서 가연성 혼합기체를 형성하고, 최초의 에너지 또는 다른 화원에 의해서 발화연소를 시작한다. 그러나 고분자의 일반적인 연소거동도 주위의 밀폐상태, 열의 발생, 온도, 압력 등에 따라서 다르며, 분자 구조, 비열, 열전도도, 발화온도, 인화온도, 연소열 등에 따라서 크게 달라진다(西澤仁, 1987).

섬유를 위시한 고분자의 연소는 열의 전파와 화학반응을 수반하는 복잡한 현상으로, 화원으로부터 전파된 열에 의해 온도가 분해점 이상으로 상승되면 섬유가 분해되면서 가연성기체가 생기고, 이것이 공기중의 산소와 반응하여 발열을 하게 되는데, 이렇게 생성된 열은 다시 똑같은 과정을 반복하여 화재를 전파하게 된다. 따라서 가연성기체의 발생을 억제하든지 또는 산소의 공급을 차단시킴으로써, 연소의 연쇄반응을 정지시킬 필요가 있음을 알 수 있다(M. Lewin, S.M. Atlas and E.M. Pearce, 1975).

연소과정중에 불연성중기를 생성시키려면 할로겐화 수소 또는 수증기를 발생하는 난연제를 사용하는 것이 좋다. 할로겐화 난연제는 유기 고분자기질과 반응하여 할로겐화 수소를 발생하고, 수분을 결정수로 하여 carbonate, borate, phosphate 등의 형태로 난연제의 중앙에 흡입하는 것이 가능하다고 보고된 바 있다(西澤仁, 1987).

난연기구는 연소하는 산소의 공급을 회색하고 고분자 표면으로부터 산소를 차단할 수 있는 불연성 기체를 발생시키는 기



Scheme 1. Combustion process of polymer.

체 이론, 난연제의 분해에 의해 생성된 라디칼 또는 분자가 연소물질과 흡열적으로 반응하여 난연제를 흡열적으로 분해시키는 열이론, 난연제가 분해하여 연소에 생성되는 연쇄반응을 방해하는 화학이론, 산소의 확산을 최소로 하여 용융염류의 라이섬유표면을 피복하여 공기중의 산소공급을 차단시켜 방염효과를 나타내는 피복이론, 미세하게 분리된 미립자 또는 연소열을 저하시켜 불의 진행속도를 늦추어서 형성된 물질은 반응성이 낮은 radical로 변화시키는 물리적 상호작용이론 등이 알려져 있다(高橋太, 鶴山明俊, 増田俊郎, 1977).

최근 천연섬유의 수요량과 이용도가 증대됨에 따라 실크직물의 수요량도 증대되고 이에 따라 실크 직물의 용도도 다양화되어 우리나라에서는 주로 한복지나 양장지 등이 주로 사용되어 왔으며, 여성용 의류와 남성용 의류 및 인테리어류, 스포츠용품류, 미술·공예품류 등 다양한 실크 제품이 개발되고 있음에 따라 이에 대한 방염처리의 필요성이 증대되고 있다. 즉 실크 직물의 활용도가 높아지므로 인해 그에 따르는 방염제 개발에도 크게 관심을 기울이고 있는 실정이다(남중희, 1998).

인간의 환경에 대한 관심이 높아지면서 화재의 위험성 뿐만 아니라 급속한 산업화의 발전에 따라 실크 직물의 수요도 급격히 증가하여 화재의 위험성에 직면해 있는 실정이므로 본 연구에서는 실크 직물 본래의 우수한 천연섬유의 특성을 손상시키지 않으면서, 방염 효과를 최대한 높일 수 있는 방염성과 물성을 연구 검토하였다.

2. 실험

2.1. 시료

경북 상주시 함창 명주 특산단지 영농조합에서 생산되는 실

Table 1. Silk fabrics treated with flame proofing agent

Sample					
Dye condition	white fabric A-warp A1-weft	india ink B-warp B1-weft	indigo C-warp C1-weft	onion D-warp D1-weft	synthetic dye E-warp E1-weft
Count	120 × 200D	160 × 360D	120 × 200D	120 × 200D	110 × 220D
Density	warp 90/inch weft 62/inch	warp 90/inch weft 50/inch	warp 90/inch weft 62/inch	warp 90/inch weft 62/inch	warp 90/inch weft 62/inch

2. 실험

2.1. 시료

경북 상주시 함창 명주 특산단지 영농조합에서 생산되는 실크직물(120×200 denier)을 사용하여 평직으로 제작하고 천연염료(여물, 쪽, 양파, 합성염료)를 이용하여 염색한 직물(경사를 수: 90을/inch, 위사율수: 60을/inch,)을 구입하여 100°C에서 1시간 건조한 후 데시케이트에서 48시간 방치하여, 항량이 되게 조정하여 시료로 사용하였다.

2.2. 시약

방염산업에서 생산한 Diphenylamidophosphate을 원료로 한 방염약제인 Pyrochecker을 제공받아서 사용하였다(이광우, 1996).

2.3. 실험장치

padding mangle : 직물에 방염제를 골고루 침투시키기 위하여, padding mangle(Han Won Co., HS 050A)을 사용하였다.

baking tester : 방염제를 처리한 직물을 curing하기 위해서 baking machine(Dongyang Co., Type 1060)을 사용하였다.

강연도 시험기 : 각각 방염제를 처리한 직물의 강연도를 측정하기 위해서 강연도 측정기(Yasuda Seiki Co.)를 사용하였다.

인장강도 시험기 : 방염제를 처리한 실크 직물의 물리적 성질을 측정하기 위해서 인장강도 시험기 Testometric Micro 350(Maywood Co. Ltd., England)을 사용하였다.

방염도 시험기 : 방염제를 처리한 직물의 연소성을 측정하기 위해서 방염도 시험기(Yasuda Seiki Co., No 455)로 측정하였다. 면적측정은 Tamaya Technic 사제의 Super planix B를 이용하여 측정하였다.

2.4. 실험방법

실크 직물의 방염처리 : 실크 직물에 방염제를 처리하기 위하여 물과 일정하게 용해시킨 처리액(육비 1:50)과 시료를 준비한 다음, padding mangle(Han Won Co., HS 050 A)을 압력 2.5 kg·f/cm²으로 2회 padding 한 후, baking machine(Dong Yang Co., type 1060)으로 85±2°C에서 2분간 예비건조한 후, 처리온도

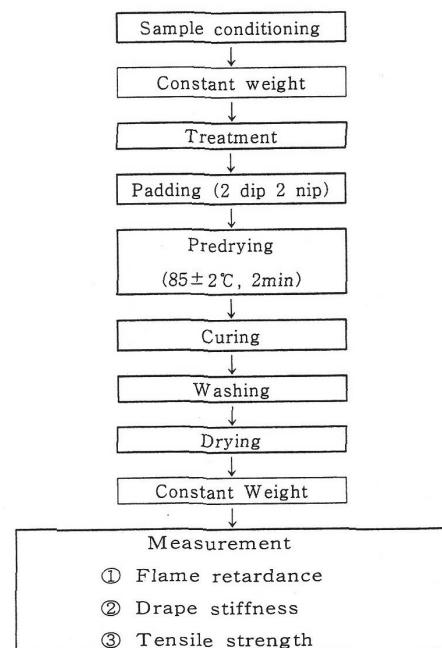
140±2°C, 160±2°C, 180±2°C에서 각각 열처리후 실리카겔이 들어 있는 데시케이트에서 24시간 이상 방치하여 항량이 되게 조절하여, 아래 식에 의해 중량 증가율(add-on %, Q)을 계산하였다.

$$Q = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100$$

여기서 W_1 은 처리전의 무게이며, W_2 는 처리후의 무게이다.

처리직물의 방염성 측정 : 방염도 측정은 직물을 방염약제로 처리하여 측정하였으며, 물성은 20°C, 65% RH로 조정시킨 데시케이트속에서 48시간 동안 조정시킨 후 방염도 시험기(Yasuda Seiki Co., No-455)로 JIS L-1091의 microburner를 이용한 A-1법으로 탄화면적을 측정하였다.

강연도 측정 : cantilever법을 이용하여 KS K 0539에 의해



Scheme 2. Treatment process of flame proofing agent on silk fabric

강연도 측정기(Yasuda Seiki Co. Ltd.)로 측정하였고, 다음과 같이 강연도(Drape stiffness: C)를 계산하였다.

$$C = \frac{D}{2}$$

여기서 C는 강연도(cm)이며, D는 표준 경사면에 늘어진 시험편의 길이(mm)이다.

인장강도 측정 : 인장강도는 Testometric Micro 350(Maywood Co. Ltd., Eng-land)을 사용하여, KS K 0520에 따라 ravelled-strip법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 처리직물의 방염성

방염약제를 처리한 실크 직물의 방염성 : Fig. 1은 방염제를 30% 및 50%의 농도로 처리하였을 때 농도 변화 및 각각의 직물에 따른 add-on을 나타낸 것이다.

Fig. 1에서 방염제의 농도가 증가할수록 add-on이 증가하는 경향을 나타내고 있지만 큰 차이는 나타나지 않고, 직물에 염색된 염료의 종류에 따라서 차이를 나타내고 있다. 이것은 각각의 염료의 특성 때문이라고 추정된다. 방염제 농도가 증가할수록 add-on이 증가하는 경향을 나타내었는데, 이것은 방염제의 농도가 증가할수록 섬유표면에 부착되는 양이 증가하기 때문이라고 생각되며 낮은 농도에서도 add-on이 높은 것은 약제가 소수성이 강하여 섬유의 소수성기와 친화력을 가지고 있고, 합성염료로 염색한 직물에 비하여 천연염료로 염색한 직물에 방염제의 부착율이 증가하는 경향을 나타내고 있으며 이것은 염료의 친화성 및 종류에 따라서 add-on에 큰 영향을 차지하고 있는 것으로 추정된다.

Table 2는 방염제를 각각의 실크직물에 처리후 add-on에 따른 방염성을 JIS L 1091의 microburner에 의한 A-1법에 의하여 측정한 결과를 나타낸 것이다.

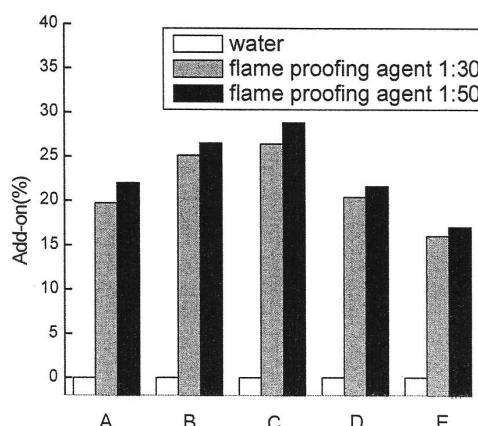


Fig. 1. Relationship between add-on and treating of flame proofing agent on silk fabric at various concentration

Table 2. Fire resistance of silk fabrics treated with flame proofing agent

Add-on(%)	Grade of fire resistance	
	Warp wise	Weft wise
0	2	2
16.00 (synthetic dyes)	3	3
17.00 (synthetic dyes)	3	3
19.70 (white fabric)	3	3
20.40 (onion)	3	3
21.60 (onion)	3	3
22.00 (white fabric)	3	3
25.10 (india ink)	3	3
26.00 (indigo)	3	3
26.50 (india ink)	3	3
28.86 (indigo)	3	3

방염효과에 있어서는 탄화면적이 30cm^2 이하여야 방염성이 있는 것으로 알려져 있는데, Table 1의 방염성의 결과로 부터 방염제 처리와 함께 방염성도 증가되는 것을 알 수 있으며, 실크 직물 본래의 방염성으로 인하여 미처리시에도 약간의 효과는 있으나 기준에 미달하며, 처리시에는 더욱 더 우수한 방염성을 나타내고 있는 것을 알 수 있었다. 그러나 add-on이 증가한다고 하여서 방염성이 더욱 더 효과를 발휘하는 것은 아니고 어느 정도 증가하다가 그 이후부터는 같은 방염성을 유지하는 것으로 추정된다.

Fig. 2는 방염제를 각각의 천연염료 및 합성염료로 염색된 직물에 처리하였을 때의 방염제의 농도 및 직물에 따른 방염성을 나타낸 것이다.

Fig. 2에서 직물 본래의 방염성 때문에 미처리시에도 방염성이 어느정도는 있지만 방염제 처리시 우수한 방염 효과를 나타내고 있다. 하지만 면률로 염색한 직물은 방염제 처리전과 비교하였을

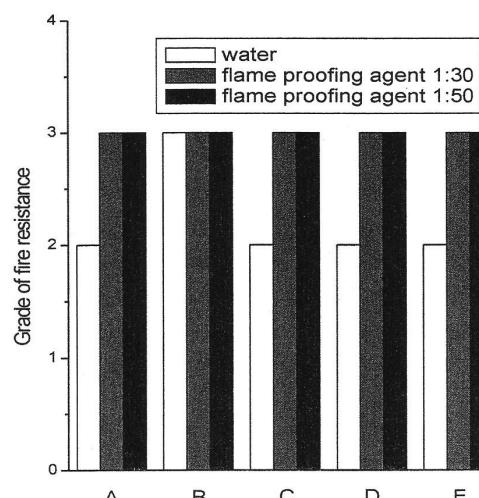


Fig. 2. Relationship between fire resistance and add-on of flame proofing agent on silk fabric treated at various dyes

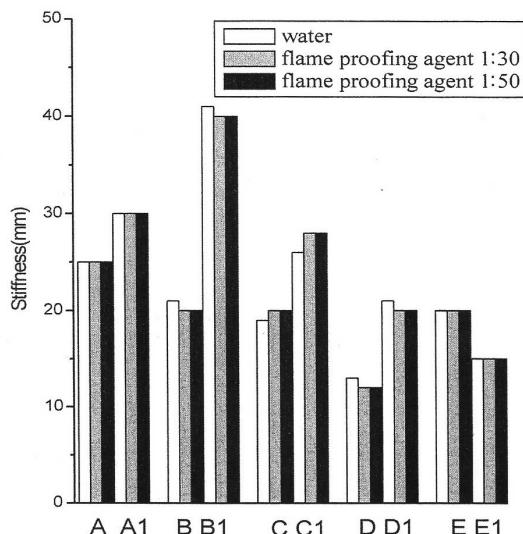


Fig. 3. Relationship between stiffness and treatment of flame proofing agent on silk fabric treated at various dyes

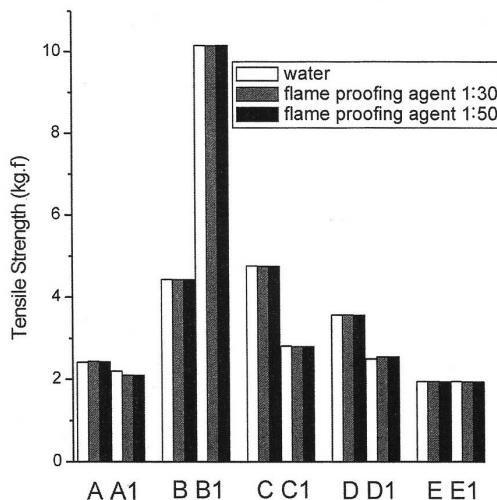


Fig. 4. Relationship between tensile strength and treatment of flame proofing agent on silk fabric treated at various dyes

때 처리전이 더욱 더 우수한 방염효과를 나타내고 있다. 이것은 먹물이 가지고 있는 탄소성분으로 인하여 방염효과를 나타내는 것으로 추정되며 계속적인 연구가 필요할 것으로 판단된다. 방염제의 농도가 증가할수록 add-on이 증가하는 경향을 나타내고 있지만 큰 차이는 나타나지 않고, 약제에 침지시 소수성인 약제가 순식간에 견설유로 이행이 되며, 이행 즉시 add-on은 최대치에 도달하는 것으로 나타났다. 차후의 연구에서는 P-D-C 법에 의한 add-on의 양을 조절하는 방법이 필요할 것으로 판단된다.

3.2. 처리직물의 물성

방염제 처리한 각종 직물에 따른 강연도 변화 : 방염제가 직

물 본래의 우수한 부드러운 촉감 및 물성에 영향을 미치는지에 대하여 처리한 각종 직물에 따른 강연도의 변화를 Fig. 3에 나타내었다.

방염제로 처리한 직물은 처리후에도 강연도는 거의 차이가 없는 것으로 보아 강연도에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다. 즉 약제가 시료의 비결정영역에 함침되어 촉감변화에는 영향을 미치지 않는 것으로 추정되고, 실크 본래의 우수한 촉감을 유지하는 것으로 추정된다.

방염제 처리한 각종 직물에 따른 인장강도 변화 : Fig. 4는 방염제를 처리한 각종 직물의 인장강도를 나타낸 것이다. 방염약제가 강도에 영향을 미치는지를 보기 위해 미처리 시료와 처리후 시료의 강도 변화를 비교하면 강도저하에 약제의 큰 영향은 없고, 처리전 염료의 종류에 따른 염색에 있어서 약간의 차 이를 보이고 있고 방염제 처리에 따른 인장강도의 변화는 보이지 않음을 알 수 있었다.

4. 결 론

직물에 적합한 방염제를 찾고 이를 각각의 천연염료 및 합성염료로 염색한 직물에 처리하고 그 방염효과와 물성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 물에 잘 용해되는 방염제를 이용하여 간편한 Pad-Dry-Cure 법으로 쉽게 방염처리 할 수 있었다.
- 합성염료로 염색한 실크직물에 비하여 천연염료로 염색한 직물에 방염제의 add-on이 증가하였다.
- 천연염료중 먹물에 의해 염색된 실크직물은 방염제 처리 후 보다도 처리 전이 더욱 더 높은 방염효과를 나타냈다.
- 방염제 처리에 따른 처리직물의 강연도와 인장강도는 큰 변화가 없었다.

참고문헌

- 남중희·신봉섭 (1998) “실크과학”. 서울대학교출판부, 서울, pp.100-110.
 이광우 (1996) Diphenylbutylamidophosphate의 합성과 그 防炎性 및 毒性에 關한 研究. 영남대학교 대학원 박사학위논문.
 조 환·이광우·조인술·허만우·조용석·장두상·김수창 (1989) Diphenyl Methylphosphate와 Diphenyl Ethyl phosphate의 합성 및 PET 직물에 대한 방염성. *한국섬유공학회지*, 26(5), 42-50.
 행정자치부 (2000) “소방행정 자료 및 통계”. p.148.
 萩原應至 (1985) 日蠶雜. 日本, 54(6), 476.
 平尾・小西 (1972) “難燃劑”. 莘書房, pp.45-55.
 西澤仁 (1987) “ポリマーの難燃化”. 大成社, 日本, pp.35-49.
 岡部龍平 (1983) “纖維と防炎”. 日本防炎協會, 東京, pp.85-131.
 高橋太, 歸山明俊, 増田俊郎 (1977) ‘高分子材料の難燃加工’. 地人書館(日本), p.14, pp.60-71.
 Lewin M., Atlas S. M. and Pearce E. M. (1975) “Lame retardant polymeric materials”. Vol. I, Plenum press, New York, p.187.
 (2000년 12월 8일 접수)