

섬유용 난연제 현황

남인모 · 니카코리아 주식회사 부설연구소

1. 서론

인류가 의식주를 해결하기 위하여 사용하기 시작한 불은 처음에는 인간에게 축복의 선물이었으나 문명이 발전하면서 주택의 고층화, 건물 밀집화 지역의 확대에 따른 화재 발생 요인이 증가로 인간사회에 하나의 재앙으로 그 피해는 물적, 인적으로도 더욱 더 확대되는 경향에 있다.

우리나라에서도 매년 수천 건의 화재가 발생하며, 그중 대형 참사로 기록된 1971년 대원각 호텔 화재와 2003년 대구 지하철 화재등은 난연처리가 되어 있지 않은 섬유제품 또는 고분자물질로 실내 장식이 되어 있어 수많은 인명과 재산의 피해가 발생된 사례이다.

그러나 일상생활 중에서 섬유제품이 차지하는 비율은 점점 더 증대되고 있어 섬유제품의 난연(방염)화 필요성이 높아지고 있다.

일부 산업 자체용 섬유제품을 제외한 대부분의 섬유는 불타기 쉬운 성질을 가지고 있다.

이와 같이 방염가공은, 인명과 관련된 만큼 성능, 내구성, 안전성을 엄격히 관리하고 있다.

미국에서는 1954년 7월에 가연성 직물법 개정이 있었고, 일본에서는 소방법 개정이 발표된 이래 화재예방에 대한 인식이 더욱 높아져서 섬유제품뿐만 아니라 고분자화합물 전반에 걸친 난연 가공이 크게 주목되고 있으며 연구면에서나 응용면에서도 큰 발전을 보이고 있다.

난연가공의 용어를 보면 미국에서도 flame proofing, fire proofing, flame resistance 등으로 혼용하고 있으므로 여기에서는 flame proofing이라 용어로 표기하기로 한다.

지구상에 존재하는 물질 중에서 난연 효과를 나타낼 수 있는 원소는 B, N, P, As, Sb, Bi, Cl, Br, I 등이 있는데 이 중에서 P, Br, Cl 등이 특히 유효하게 이용되어지고 있는데 난연가공의 한부분인 방염가공의 정의를 보면 섬유에 불꽃을 댈 때는 타지만, 일단 불꽃을 제거하면 스스로 타지 않고 직접 불꽃을 받아 탄화된 면적 이상으로 화제를 전파, 확대하

지 않도록 하는 기능을 섬유에 부여하는 방법이다. 여기에 사용되는 방염제로는 Br, Cl 등의 할로젠 화합물과 P, N 등의 화합물이 일반적으로 많이 사용되고 있다.

2. 섬유의 연소 과정

섬유의 연소 과정을 보면 가열, 분해, 연소, 전파의 4단계를 거치면서 이루어 지는데 Figure 1과 같이 나타낼 수 있다.

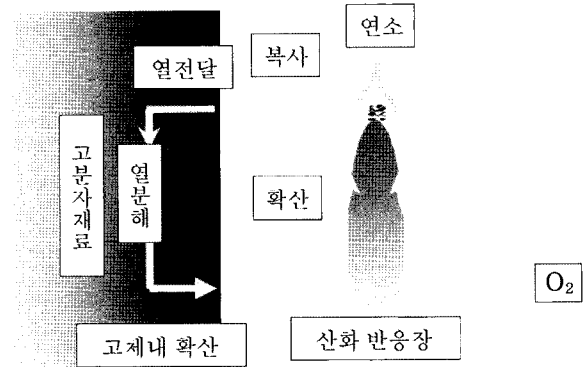


Figure 1. 연소 과정.

첫째, 단계인 가열(heating)과정은 흡열반응으로 분해를 일으킬 때 까지 섬유의 온도를 높여주는 과정으로서 섬유의 온도 상승 속도는 비열, 열전도도, 용융, 승화 등의 영향을 받는다.

둘째, 단계인 분해(decomposition)는 흡열반응으로서 충분한 열이 섬유에 가해지는 과정으로 중합체의 구조중 열적으로 가장 불안정한 결합에서 초기의 분해 현상이 일어날 때는 tar와 액체가 생성되고, 열이 더 공급되어 분해가 본격적으로 일어나면 섬유는 대개 고상(固相)과 기상(氣相; 가연성 gas와 비가연성 gas가 동시에 생성)으로 분해되고, 이 gas들의 상대적 양은 섬유의 종류, 분해 조건(공기, 질소, 산소기류 등), 첨가된 약제에 따라 달라진다.

셋째, 단계인 연소(combustion)는 발열반응으로 물질과 산소와의 결합에 따라 빛과 열을 수반하는 화학반응 과정으로



5. 난연 가공 이론 및 난연 Mechanism

섬유를 포함한 고분자 물질의 난연 가공의 이론을 보면 크게 4가지로 분류할수 있다.

첫째, 피복이론(coation theory)으로 불꽃에 의하여 쉽게 용융하는 무기염류를 난연제로 사용하였을 경우 이 용융 염류의 피막이 섬유표면을 피복하여 연소에 필요한 공기중의 산소 공급을 차단시킴으로써 난연 효과가 발휘된다는 이론으로 여기에 사용되는 난연제로는 붕사(Na₂B₄O₇ · 10H₂O)나 붕산(H₃BO₃)의 혼합물 등이 있다.

둘째, gas 이론(gas theory)으로 섬유소의 열분해 생성물인 가연성 gas를 난연제의 열분해에 의해 발생하는 불연성 gas로 희석하여 가연성 gas의 연소를 방지한다는 이론으로 여기에 해당되는 난연제로는 탄산염, 할로겐화합물, Sb₂O₃ + halogen 화합물 등이 있다.

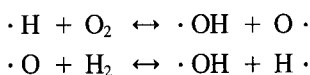
셋째, 열적이론(thermal theory)으로 가공제가 용융이나 승화 시에 흡열적인 상변화(phase change)를 일으킬 경우 연소에 필요한 에너지가 가공제의 이러한 상변화에 소비됨으로써 섬유를 열분해점에 도달하기에는 열에너지가 부족해지도록 한다는 이론으로 여기에 사용되는 난연제로는 붕사(Na₂B₄O₇ · 10H₂O)나 수산화알루미늄{Al(OH)₃} 등이 있다.

넷째, 화학적(chemical theory)이론으로 난연제로 처리된 섬유는 보다 낮은 온도에서 분해가 일어나 발화점에 도달하기 전에 가연성 gas를 발생하고 많은 잔사(charred residue)를 남기도록 하는 것으로 즉, 가교결합, 수소결합 등에 의해서 난연성 생성물과 결정성 탄소의 생성을 증가시켜 난연성을 나타낸다는 이론이다.

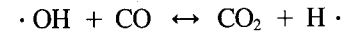
그러나 섬유에 있어서 방염 효과는 단독으로 일어나는 경우는 드물고 적어도 2개 이상의 복수요인에 의해 일어난다.

합성섬유의 난연 mechanism은 응축상 기구(condensed-phase mechanim)로서 기질의 열분해 경로에 영향을 주어 물리적으로 gas 가연성물질을 줄이는 것과 gas 가연성을 감소시키는 방법으로는 기질의 연소물질을 줄이는 효과가 있는 가수분해, 탄소-탄소의 결합에 의한 char 생성, 고분자 구조를 안정화 시키는 가교결합 등이 있다. 그리고 천연섬유의 경우 gas 상 기구(gas-phase mechanim)로서 공기 중의 산소를 희석하여 ΔH₁/ΔH₂의 비율을 감소시켜 연소를 지연시켜 난연성을 부여하는 것으로 machanism은 다음과 같다.

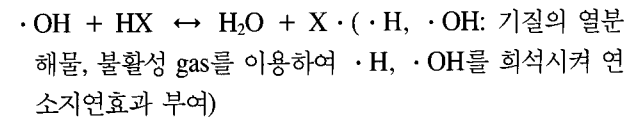
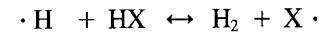
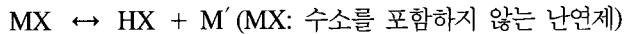
연소반응(H₂ - O₂ 반응)



발열반응



연소반응을 차단하기 위한 할로겐 화합물의 난연 작용



즉, 첫째, 난연 가공제는 carbonium ion 기구를 거쳐서 난연제와 cellulose와 반응하여 접촉 탈수 분해를 일으키고, 둘째, 난연성을 가진 물질은 cellulose의 연소점 가까운 온도에서 난연물질을 발생시켜야 하며 셋째, 난연제는 300~500 °C에서 증발하지 않아야 하며 넷째, 난연제나 그 precursor는 자신이 쉽게 타서는 안 되며, 다섯째, 난연성을 가진 물질은 cellulose의 연소 온도 내에서 lewis acid이든지 lewis acid를 생성하는 것이어야 한다는 것이다.

Table 3. 난연성이 필요한 분야별 예

분야	대상품	구체적인 예	규격
섬유 분야	방염 물품	curtain carpet	소방법
	방염 제품	침구, 깃발	
운송 분야	자동차		FMVSS-302
	철도차량		
전기 전자	항공기		
	가전제품	TV 등	
	OA 기기	복사기 등	
건축 분야	전선 cable		
		벽지 등	

6. 섬유가공용 난연제의 구비 조건 및 난연 가공 방법

섬유용 난연제가 갖추어야 할 조건은 다음과 같다.

첫째, 가공 조건을 만족시킬 수 있어야 한다.

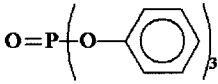
①용융성 보다는 수용성 쪽이 좋고, ②기존 장비로 가공이 가능하고, ③내세탁성을 가지고, ④인체에 무해하고, ⑤handle, abrasive resistance, strength 등의 저하가 없고, 염색 견뢰도 등 가공 성능 저하가 없어야 한다.

둘째, condensed-phase mechanism, gas-phase mechanism에 의한 난연성을 부여할 수 있는 원소를 함유하여야 한다.

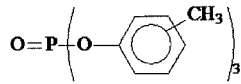
가장 많이 사용되는 방염성 처리법으로는 cellulose 섬유의 경우 THPC & APO process 및 phosphoroal-kylamide process



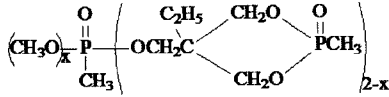
TPP (TriPhenyl Phosphate)



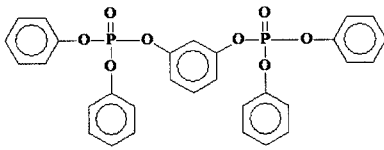
TCP (TriCresyl Phosphate)



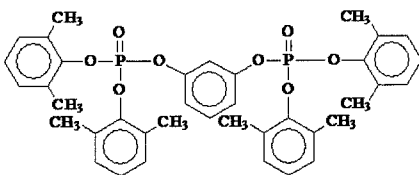
Trimethylolpropane cyclic methylphosphonate
(1:1) methyl methanephosphonate



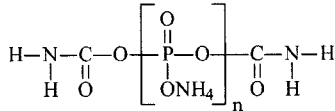
Resorcinol bis(diphenyl phosphate)



Resorcinol bis(dixylenyl phosphate)



Poly인산 Carbamate



인산구아니딘

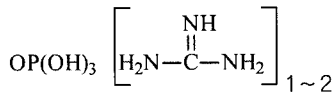


Figure 4. 대표적 인계 난연제 화합물 구조.

인계 방염제를 조합하고, 효과적인 처리방법 및 복합 기능 가공을 연구하는 것이다.

가공 공정은 padding 또는 spray 법, coating 법 등으로 나눌 수 있고, 사용 목적에 따라 필요한 요구 성능이 달라지는데, 이때 복합 기능화 가공이 요구되고 있으며 복합 기능화 가공을 위해 병용되는 기능성 가공 약제와의 상용성에 의해 성능 변화가 크게 발생된다.

복합기능을 가진 난연 가공의 예를 들면 방염 발수, 방오 방염, 유연 방염, 소취 방염, 항균 방염 등이 있는데, 복합 기능 가공 약제는 일반적으로 연소성이 뛰어나 방염성을 저하시키는 경향이 있다. 이러한 것들에 가장 효과적으로 작용할 수 있는 인계 방염제를 사용하는 처리 조건을 개발하면서 아울러 개발된 인계 방염제와 최적으로 조합될 수 있는 복합 가공제 연구도 함께 진행하여 우리나라의 섬유 산업의 고부가가치 달성에 노력하면서 수출에도 일익을 담당할 수 있도록 연구 개발에 집중해야 할 것으로 보인다.



남 인 모

니카코리아 주식회사 부설연구소

니카코리아(주) 부설연구소 선임연구원
대구시 달서구 대천동 700
전화: 053-720-2252