

〈研究論文(技術)〉

방염제의 상쇄효과(相殺效果)의 연구현황

영남대학교 방염기술연구회

The Research State for Offset Effect of Flame Retardant

A Flame Retardant Technical Study Meeting of Yeungnam University

섬유공업에서 방염가공의 필요성은 여기서 제언할 필요조차 없고, 방염제와 타종가공약제간의 상승효과에 관한 연구논문은 많으나, 방염제의 상쇄효과에 관한 연구논문은 드물다. 여기에서 소개코저하는 내용은 보기드문 연구내용으로서 현업에 종사하시는 우리 회원들에게는 많은 도움이 되리라 생각하여 소개한다.

1. 방염약제의 상호작용

두 종류 이상의 방염약제를 사용하는 방염가공의 경우에는, 약제사이에 다음과 같은 상호작용을 동반한다.

- ① 부가효과(附加效果), ② 상승효과(相乘效果), ③ 상쇄효과(相殺效果)

이 현상들을 model로 표현하면 그림 1처럼 된다.

그림 1 에서 오른쪽축은, 약제 A가 100%, 즉, 단독으로 사용한 경우이고, (가) 점이 약제 A의 방염성능을 나타내고 있다. 같은 모양의 왼쪽축은, 약제 B가 100%의 경우이고, (나) 점이 약제 B의 방염성능을 나타내고 있다.

약제 A와 약제 B를 혼용한 경우에는, 부가효과는 점선 (다)처럼, 방염성능은 A와 B의 산술평균이 된다.

상승효과(synergism)는 곡선 ②처럼, A와 B를 각각 단독으로 사용한 경우에 기대되는 이상형의 방염성능효과가 발휘되는 것을 말한다.

상쇄효과(antagonism)는 곡선 ③처럼, A와 B를 각각 단독으로 사용한 경우보다 방염성능이 훨씬

저하하는 경우를 일컫는 용어이다. 즉 혼용하지 않은 쪽이 좋다고 하는 결과가 나온다.

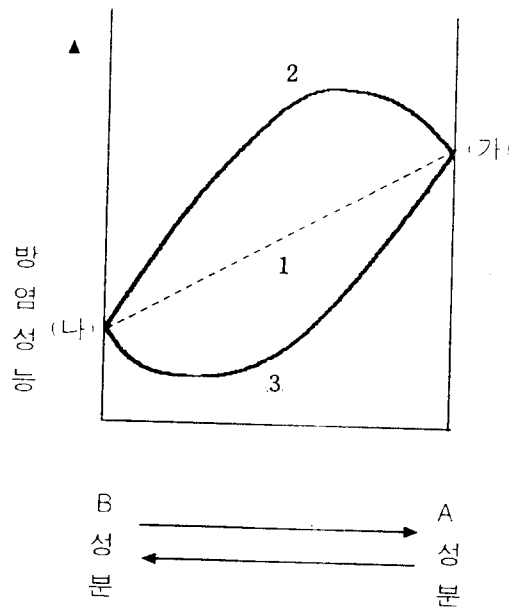


Fig. 1 Model of interaction

- ① addition effect ② synergism effect ③ offset effect

2. 방염제의 상승효과

방염성능을 부여하기 위해 상승효과를 이용하는 잇점은, 대체적으로 다음의 두 효과를 들 수 있다. 첫째, 방염약제의 사용량을 줄일 수 있기 때문에,

제품 본래의 만짐새 등의 일반특성을 손상하지 않는다.

둘째, 방염약제의 사용량이 적기 때문에, 제조 cost가 싸진다.

이러한 상승효과는, 방염약제의 커다란 잇점이기 때문에, 많은 연구·개발이 행해져, 그 발표논문들은 일일이 열거하지 못할 정도임은 주지하시느 바와 같다.

발표된 문헌들이 너무 많으므로 상세한 것은 생략하고, 대표적인 것만을 몇가지 예로 들어보면 다음과 같다.

붕산~붕사(硼砂)계, 인~질소계, 인~halogen 계, antimony~halogen 계.

3. 방염제의 상쇄효과

위에 서술한 바와 같이, 혼용함으로써 minus 결과가 나오는 상쇄효과는, 기업의 연구개발의 투자 대상이 되지 못한다. 또한, 연구실에서도 data 가 엉망이기 때문에, 발표된 문헌도 거의 없다.

또한, 관점을 달리하면, 발표되지 않기 때문에,

똑같은 minus 시행착오를 다른 사람도 반복하고 있다고 생각되고, 그로 인한 시간낭비도 대단히 많을 것이라 생각된다.

또한, 일본방염협회간행의 「방염용어 handbook」에는, 상쇄효과의 항목이 있기는하나, 실례를 나타내지 못한 것은, 유감으로 생각된다. 필자는 겨우 문헌 1편만을 손에 넣었기에, 문헌 지역은 하지 않고, 알기 쉽게 소개한다.

이 내용은 1981년, 유명한 양모의 Zipro 방염가공 발명자인 Dr. L. Benisek(국제 양모사무국, 연구개발 담당 이사)가 속보형식으로 보고한 것이다.

내용인즉, 양모의 Zipro 방염가공에 사용된 anion성 zirconium 또는 titanium과 Hoechst사의 난연 polyester(Trevira 270)에 함유된 유기인화합물과의 사이의 상쇄효과에 대해 보고하고 있다.¹⁾

4. Dr. Benisek 의 보고요점

(1) 시료

공시포지의 명세는 표 1에 나타내었는데, 모두 능직이고 중량 270g/m² 것을 사용했다.

Table 1. 미처리 및 Zipro 처리 양모와 양모/난연 PET의 방염성능

시료	포 지 시 료	미 처 리		Zipro 가공		방 염 처 리
		경사방향		경사방향		
		잔염시간	탄화장	잔염시간	탄화장	
1	100% Wool	> 15 s	전소	0 s	5cm	Zipro, 염산(농도 37%) 10 %
2	100% Wool	> 15 s	전소	> 15 s	전소	Zipro , 염산(90%) 8%/포지
3	100% Wool	> 15 s	전소	0	4	인산(90%) 8%/포지(pad·try 처리)
4	경사 : 70/30% Wool/FR Polyester 위사 : 100% Wool	> 15 s	전소	1	5	Zipro, 염산(37%) 10%/포지
5	70/30% Wool/FR Polyester	> 15 s	전소	> 15 s	전소	Zipro, 염산(37%) 10%/포지
6	70/30% Wool/보통 Polyester	> 15 s	전소	2	5	Zipro, 염산(37%) 10%/포지
7	55/45% FR Polyester/Wool	> 15 s	전소	> 15 s	전소	Zipro, 염산(37%) 10%/포지
8	70/30% FR Polyester/Wool	> 15 s	전소	> 15 s	전소	Zipro, 염산(37%) 10%/포지
9	경사 : 70/30% FR Polyester/Wool 위사 : 100% FR Polyester	4	7.5	> 15 s	전소	Zipro, 염산(37%) 10%/포지

*항공국기준치 : 잔염시간 ≤ 15 s ; 탄화장 ≤ 20.3cm

*FR Polyester = Trevira 270(Hoechst co.)

*방염성능의 위사방향은 생략했음.

(2) Zipro 처리

모든 약제의 농도는, 포지에 대한 중량 %로, 나타내었다. anion성 착염으로서의 zirconium 2.3%/포지, 염산(농도 37%) 10%/포지, 또는 인산(농도 90%) 8%/포지의 조건으로, 60°C, 30분, 욕비 1:30으로 처리한 다음 건조하였다.

인산(농도 90%) 8%/포지의 경우는, pad·dry법에 의한 처리를 행하였다.

(3) 연소성시험

미국항공국기준 25.853b에 규정하는 수직법에 따라 실험하였다.²⁾

요구특성은, 경사, 위사 각각 3분의 평균치가, 잔염시간 15초, 탄화장 20.3cm이다.

(4) 결과

(가) 100% 양모포지(시료 1)는, 염산존재하에 금속착염의 형성으로 적절한 Zipro 가공이 가능하다.

(나) 그러나, 이 경우 염산을 인산으로 바꿔놓으면 불합격으로 나타난다.(시료 2)

(다) 인산만에 의한 일시성 가공은, 금속착염이 존재하지 않는 경우에도, 적절한 방염성능이 얻어진다.(시료 3)

(라) wool/Trevira 270 (난연 polyester) 혼방포지에서는, Trevira 270이 70% 이하의 경우에는, 방염성능의 개선이 인정되지 않는다.(시료 5, 7, 8)

(마) Trevira 270을 70% 이상 혼방한(시료 9) 것은, 미국연방항공국기준에 합격하나, 이포지를 Zipro 가공을 하면 불합격으로 나타난다.

양모 70% 이상을 혼방한(시료 4)만이, 만족스러운 Zipro 가공을 할 수 있다.

(바) 흥미있는 것으로, Wool/미가공 polyester의 70/30 혼방의 것(시료 6)은, 유효한 Zipro 가공을 할 수 있다.

(사) 그러나, Wool/Trevira 270의 70/30 혼방포지(시료 5)에서는, Zipro 가공효과가 없다.

(5) 고찰

인산은, zirconium과 반응하여, 불용성이면서, 비교적 열에 안정한 화합물을 생성한다는 사실이 알려져 있다.³⁾ Zipro 가공에 적용된 zirconium의 유효성분은, 고상(固相)에서 작용하고, 또 양모의 착화온도 이하에서 분해한다는 사실이 알려져 있으나,⁴⁾ ⁵⁾ (시료 2)는 아마도 인산의 존재 때문에 zirconium의 활성이 죽어버린 것으로 생각된다.

이 사실은, 양모의 인산처리(시료 3)와 zirconium 착염처리와의 사이에 상쇄효과가 생긴 것으로 설명된다.⁵⁾

한편, Trevira 270은, 유기인화합물계의 방염약제를 함유하고 있다.⁶⁾ 아마, 이 방염약제는, 산성조건하에 있어서, 가수분해되어 인산을 생성하고, Zipro가공의 zirconium 착염은, 불용성이면서 불활성인산 zirconium으로 변화한다. 이와 같이하여, zirconium과 인화합물이 각각 활성을 죽여버리게 된다.

최근의 실험에서는, 우선, 양모에 Zipro 가공을 처리하고, 이어서 Trevira 270을 혼방하여, Zipro wool/Trevira 270의 70/30의 혼방포지를 제작하여, 미국항공국기준으로 시험하였던바, 불합격되었다. 이 사실은, 두 방염약제의 고상분해에 따르는 방염성의 상쇄효과를 나타내고 있다.

zirconium과 인화합물과의 상호작용에 의한 방염성의 상쇄효과를 설명하기 위해서는, 더 많은 연구가 필요하다.

4. 결 론

Dr. Benisek 의 보고는, 이상의 실험으로부터, 방염약제를 병용할 때나 혹은, 방염섬유소재에 방염약제에 의한 처리를 할 경우의 고찰방법과 주의사항에 대해서 시사하는 바가 많다고 생각된다.

原典: Textile Research Journal: 51, 369 (1981)

5. 인 용 문 헌

- 1) Benisek, L., Improvement of the Natural Flame-Resistance of Wool, Part I: Metal Complex Applications, J. Text. Inst. 65, 102-108 (1974)

- 2) Airworthiness Standards : Fed. Reg. 37, 39 71-3973 (1972)
- 3) Blumental, W. B., "The Chemical Behavior of Zirconium." Van Nostrand, Princeton, 1958, pp. 297-300
- 4) Beck, P. J., Gordon, P. G. and Ingham, P. E., Thermogravimetric Analysis of Flame-Retardant-Treated Wools, Textile Res. J. , 46, 478-783 (1976)
- 5) Gordon, P. G., McMahon, D. T. W., and Stephens, L. J., Investigations into the Mechanisms of Flame Retardation on Wool, Textile Res. J., 47, 699-711 (1977)
- 6) Muller, S., and Zimmerman, H., Flame-Retardant Trevila Types, Their Properties and Fields of Application, Chemiefasem/Textilindustrie 30/82, E 5-E 8 (1980)