

합성섬유용 인산염계 유화방염제의 제조 및 방염거동에 관한 연구

근 장 현 · 박 홍 수

명지대학교 공과대학 화학공학과

A Study on Preparation and Fire-retardant Behavior of Phosphate Type Emulsified Fire Proofing Agent for Synthetic Fibers

Keun, Jang-Hyoun · Park, Hong-Soo

Dept. of Chemical Engineering, Myong Ji University, Seoul, Korea

(Received May. 25, 1994)

ABSTRACT

For the purpose of producing emulsified fire proofing agent for synthetic fibers, 2,3-dibromopropyl-monoamido orthophosphate[DP-AOP] and bis(2,3-dibromopropyl)monoamidoorthophosphate[(DP)₂-AOP] were synthesized, and their structures were identified by instrumental analysis, respectively. Using three kinds of emulsifiers, O/W emulsified fire proofing agents, DPF and DPDPF, were obtained corresponding to DP-AOP and (DP)₂-AOP, respectively. Various synthetic textiles were fire-retardant treated by prepared DPF and DPDPF, and fire retardancy and tearing strength of the resulting products were tested. The results showed that as the concentration of fire proofing agents increased, fire retardancy increased, but the tearing strength much decreased, where the tendencies of DPDPF were deeper than those of DPF. But, since the fire retardancy appeared favorable in the range of 10~20 wt% of DPDPF, DPDPF is proven to be a fire proofing agent useful for various synthetic textiles.

I. 서 론

고도의 밀집된 산업사회 구조로 인하여 크고 작은 화재가 자주 발생하는데, 그 중에서도 섬유에의 점화로 인한 화재가 큰 비중을 차지하고 있다. 따라서 의류, 가옥, 사무실 및 건물 내부장식, 양탄자 그리고 자동차나 항공기의 내부 등에 방화섬유와 방화직물의 필요가 고조되고 있다.

섬유용 방염제는 셀룰로오스 섬유용^{1~4)}과 합성섬유용^{5~7)}으로 크게 대별되는데, 셀룰로오스 섬유에 관한 방염가공 방법과 연소거동에 대해서는 많은 이

론이 전개되어 있으나,⁸⁾ 합성섬유의 방염이론 등은 거의 알려져 있지 않으며 또한 폴리에스테르, 나일론 및 아크릴 섬유등의 합성섬유에 두루 쓰일수 있는 범용난연제의 개발이 시급한 실정이다.

합성섬유용 방염제의 주성분은 인, 질소 및 할로젠 등이고, 가장 중요한 난연제는 유기할로젠 인 화합물⁹⁾인데, 할로젠 중에서는 브롬과 염소가 방염효과가 좋은 것으로 알려져 있다.¹⁰⁾

최근 합성섬유용 방염제로서 Vorster¹¹⁾의 ammonium polyphosphate계와, Nishizawa⁹⁾의 유기할로젠 인 화합물의 방염제가 등장하였으나 그 합성과정과 유도체의 확인 및 물성 등이 확연치 못하고 범용

난연제로서 충분치 못한 결함을 지니고 있다.

본 연구에서는 유기할로젠 중 난연효과가 가장 큰 브롬¹²⁾과 연소물질 표면에 탄화막을 형성하여 산소의 접근을 저지함으로써 탄소의 기화를 억제시키는 인 화합물을 도입하고,¹³⁾ 인-질소의 시너지증(synergism)효과¹⁴⁾를 고려하여 질소기를 도입한 2,3-dibromopropylmonoamido orthophosphate와 bis(2,3-dibromopropyl)monoamido orthophosphate 난연제를 합성하고 각종 합성직물에 대한 난연성을 비교검토하였다.

II. 재료 및 방법

1. 약품 및 기기

2,3-Dibromopropanol(Tokyo Kasei사제), 인산(85%, Ishizu Pharmaceutical사제) 및 우레아(Junsei Chemical사제)는 1급시약을 각각 그대로 사용하였다.

유화제는 polyoxyethylene(POE)(20) sorbitan monolaurate(Nikko Chemical사제, Nikkol TL-10, HLB 16.9), POE(7) cetyl ether(한국포리올사제, HLB 11.2) 및 glyceryl monostearate(Nikko Chemical사제, Nikkol MGS-ASE, HLB 6.5)의 3종류를 그대로 사용하였다.

섬유가공용 수지로서는 Sumitex resin 901(에틸렌-우레아계, Sumitomo Chemical사제)과 Sumitex resin M-3(멜라민계)를 선정하였고, 이에 따른 촉매는 Sumitex accelerator ACX(아민염계)를 사용하였다.

IR 분광분석은 Jasco A-100형, 직물의 padding은 Pneumatic heavy padder(Uenoyama Kiko사제, 공기압착형) 및 건조는 순환건조기(Lewis사제, 열풍식)를 각각 사용하였으며, 열처리 Flat bed press(Toyo Seiki Seisakusho제)에서 하였다.

방염성 시험은 45° Meckel burner법(JIS Z-2150), Coil법(Kenmeyer Kishuzu사제) 및 한계산소지수(LOI)법(Toyo Rika사제, 연소시험기 ON-1형)을 각각 사용하여 측정하였다.

2. 2,3-Dibromopropylmonoamido orthophosphate의 합성

교반기, 환류냉각기, 수분정량기 및 온도계를 붙인 200ml의 4구 플라스크에 인산(85%) 34.5g(0.3mol)을 넣고 2,3-dibromopropanol 65.4g(0.3mol)을 60°C에서 30분간 서서히 적하시킨 후 질소분위기하에 80°C에서 1시간 부가반응을 시켜 투명의 연한갈색 액상물을 얻었다. 다음 같은 온도에서 우레아 18g(0.3mol)을 서서히 가한 후 137°C에서 발열반응과 동시에 NH₃ 가스가 발생하고 탈수가 시작되었는데 140°C에서 60분간 축합반응을 진행시켜 흑갈색 점조 액상물을 얻었다.

생성된 내용물을 다량의 아세톤으로 침전시켜 미반응의 인산과 2,3-dibromopropanol을 제거한 후 다시 다량의 증류수에 침전시켜 우레아 미반응 물질을 제거한 다음 40°C, 5mmHg하에서 감압건조시켜 2,3-dibromopropylmonoamido orthophosphate(DP-AOP)를 얻었다.

수득량: 72.3g(70.7%)

브롬함량: Anal. calcd.: 46.92%

Found: 46.85%(II-4 참조)

3. Bis(2,3-dibromopropyl)monoamido orthophosphate의 합성

200ml의 4구 플라스크에 인산(85%) 11.5g(0.1mol), 2,3-dibromopropanol 43.6g(0.2mol) 및 우레아 6g(0.1mol)을 넣고서 부가 및 축합반응을 시켰는데, 반응조작 및 정제방법은 II-2와 같게하여 bis(2,3-dibromopropyl)monoamido orthophosphate [(DP)₂-AOP]를 얻었다.

수득량: 34.8g(64.4%)

브롬함량: Anal. calcd.: 59.15%

Found: 58.43%(II-4 참조)

4. 브롬 함량 측정법

개량 연소 플라스크법¹⁵⁾으로 시료인 DP-AOP와 (DP)₂-AOP내의 브롬 함량을 측정하였다. 각 시료 6mg을 정확히 취하여 28% 과산화수소 0.5ml와 증류수 5ml를 넣고 산소기체를 가득 채운 플라스크 내의 백금망에서 태운 후 연소 생성가스를 완전히 과산화수소에 용해시켜 30분간 방치한 후 diphenylcarbazone을 지시약으로 하여 0.005N Hg(NO₃)₂액으로 적정하였다.

$$\text{Br}(\%) = \frac{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \text{ 소비}(\text{ml}) \times \text{factor} \times 0.3995}{\text{시료량}(\text{mg})} \times 100$$

5. 방염제액의 조제

앞에서 합성된 DP-AOP와 (DP)₂-AOP를 물에 유화시켜 각각의 방염제를 조제하였는데, DP-AOP경우 DP-AOP 30g에 유화제로서 POE(20) sorbitan monolaurate 2g, glyceryl monostearate 1g 및 POE(7) cetyl ether 1g씩을 각각 가하고 물 70ml를 첨가하여 60℃에서 1시간 혼합교반시켜 O/W(oil in water)유화형 방염제액(DPF)을 조제하였고, (DP)₂-AOP도 위와같은 조건과 방법으로 하여 유화형 방염제액(DPDPF)을 조제하였다.

6. 방염가공 시험

1) 아크릴 직물의 가공실험

II-5에서 조제된 DPF와 DPDPF 10, 20, 30wt%의 각각의 수용액을 취하고 시료는 정련한 아크릴 직물(중량 80g/m²)을 택하여 1dip, 1nip padding하여 wet pick-up을 80%로 조절하였다. 이들 처리시료는 100℃에서 5분간 건조시켜서 물성측정용 시료로 사용하였다.

2) 나일론 직물의 가공실험

방염제를 정련한 나일론 태피터(중량 90g/m²)에 다음과 같이 처리하여 그 성능을 시험하였다. 단독처리시의 방염제 용액의 조성은 II-6-1과 같이 취하

였다. 수지병용시의 용액의 조성은 II-6-1과 같이 취하고 수지로서 Sumitex resin 901 10wt%와 촉매인 Sumitex accelerator ACX 0.5wt%를 첨가하였다. 처리조건은 II-6-1과 같은 방법으로 하여 wet pick-up이 60%가 되도록 하였다. 예비건조 조건은 90℃에서 5분간 하였으며, 수지첨가 경우는 150℃에서 2분간 열처리하였다.

3) 폴리에스테르 직물의 가공실험

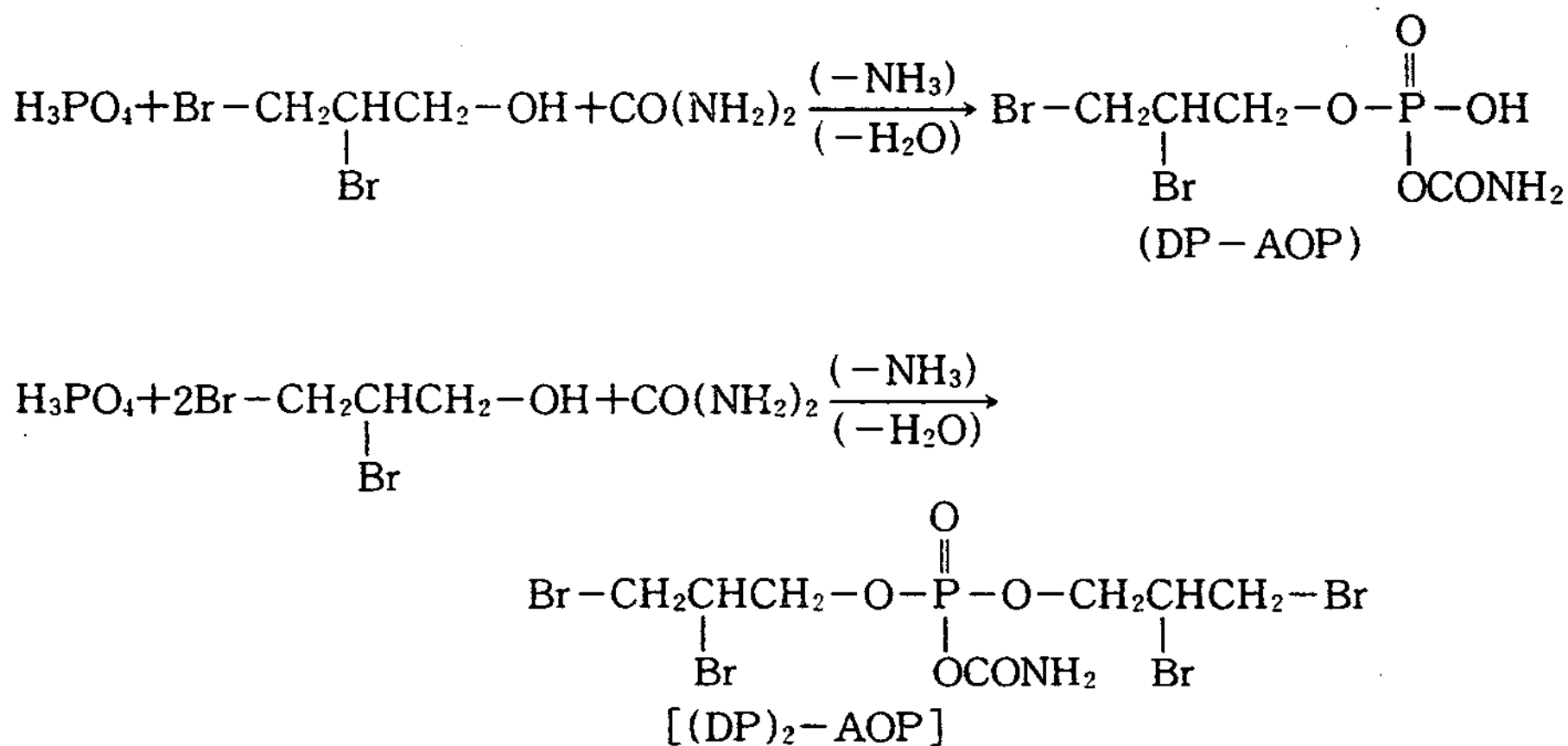
방염제를 정련한 폴리에스테르 태피터(중량 80g/m²)에 다음과 같이 처리하였다. 방염제 양은 단독처리시나 수지병용처리시 모두 II-6-2와 같이 취하고, 수지병용시는 수지로서 Sumitex resin M-3 1wt%와 Sumitex accelerator ACX 0.2wt%를 각각 택하였다. 처리조건은 II-6-2와 같은 조건으로 하였다.

III. 결과 및 고찰

1. DP-AOP와 (DP)₂-AOP의 합성확인

DP-AOP와 (DP)₂-AOP의 합성은 Scheme 1의 식으로 표시되며, Fig. 1에 위의 2종류 화합물의 IR 스펙트럼을 각각 나타내었다.

DP-AOP의 IR 스펙트럼^{16, 17)}에서는 990cm⁻¹에 지방족의 P-O-C 신축진동, 1260cm⁻¹와 1310cm⁻¹에 P=O의 신축진동 및 1660cm⁻¹, 2220cm⁻¹, 2630cm⁻¹에 P-OH의 변각진동 밴드가 나타나 인산염기



Scheme 1. Syntheses of DP-AOP and (DP)₂-AOP

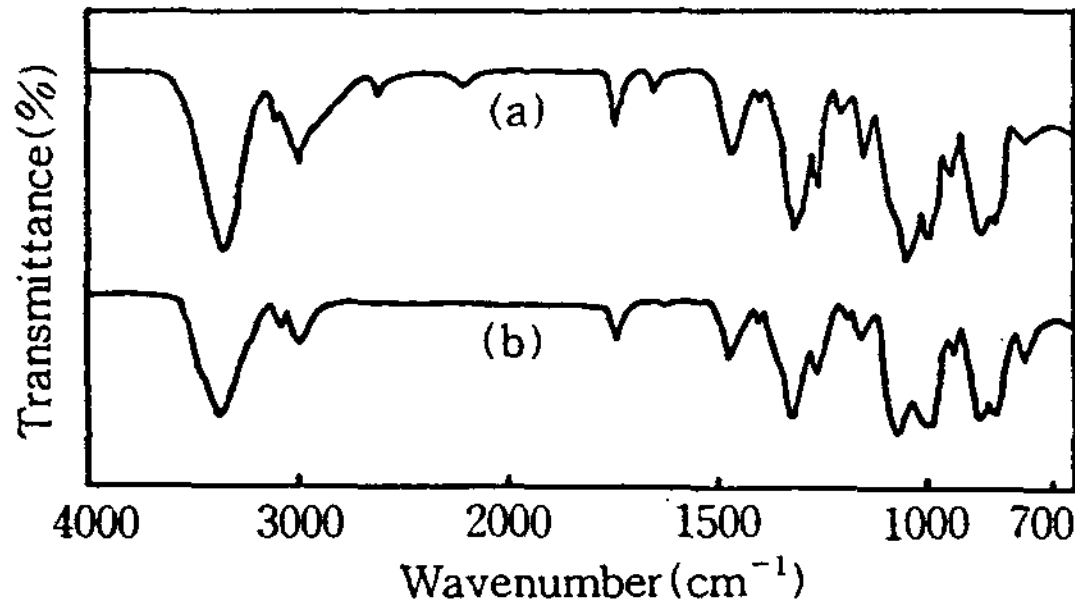


Fig. 1. IR spectra of (a) DP-AOP and (b) (DP)₂-AOP.

가 존재함을 알았고, 1740cm⁻¹와 1150cm⁻¹에 C=O와 C-O-의 신축진동 흡수가 각각 나타나 에스테르기도 확인되었으며, 3350cm⁻¹에 제1급 아미드의 N-H 신축진동 흡수로 아미드기도 존재함을 알았다. 또한 앞의 II-2에서의 브롬 함량 측정치가 이론치와 비슷한 점을 미루어 DP-AOP의 구조를 확인할 수가 있었다.

한편 (DP)₂-AOP^{16,17)} 경우는 DP-AOP와 비교하여 1660cm⁻¹, 2220cm⁻¹, 2630cm⁻¹에서의 P-OH의 변각진동 밴드가 소멸되어 자유 히드록시기 대신에 2,3-dibromopropyl기가 도입되었음을 확인하였고, 또한 II-3의 브롬 함량치가 이론치와 거의 비슷하게 측정됨을 미루어 (DP)₂-AOP가 제대로 합성되었음을 알 수 있었다.

2. 방염제의 유화안정성

합성된 DP-AOP와 (DP)₂-AOP가 물에 잘 용해되지 않기 때문에 II-5에서와 같이 3종류의 유화제를 선정하여 물에 유화분산시켜 유화형 방염제인 DPF와 DPDPF를 조제하였다.

DPF와 DPDPF를 유화시킬때의 유화제 혼합 HLB 값은 12.88이었으며, Griffin 식¹⁸⁾에 의하여 그 값을 구하였다. 또한 방염제의 유화안정성 반복 시험 결과 DPF와 DPDPF의 적정 O/W형 유화안정 범위의 HLB값은 11~14 이었다.

3. 가공된 아크릴 직물의 방염성

제조된 방염제 DPF와 DPDPF의 방염성 측정결과를 Table 1에 표시하였다.

2종류의 방염제 모두 사용농도 20wt%와 30wt%에서는 탄화길이가 5.0이하이고 잔염과 잔진¹⁰⁾이 1초 이하로 나타나 방염1급에 해당되어 아크릴 직물에 양호한 방염성을 나타내었다. 그러나 농도 10wt%에서는 방염효과가 좋지 않아서 결국 적정 사용량은 방염제 모두 농도 20wt%선임을 알았다. 또한 방염효과를 비교하면 DPF보다 DPDPF가 더 좋게 나타났는데, 이는 DPDPF의 방염성분인 브롬 함량이 DPF에서 보다 거의 2배 정도 증가한 때문인 것으로 생각된다.

Table 1. Fire retardancy of acrylic fabrics treated with synthesized fire proofing agents

Exp. no.	Concentration (wt%)	45° Meckel burner method			Coil method
		Char length(cm)	After flaming ^{a)} (sec)	After glow ^{b)} (sec)	
Untreated	—	BEL ^{c)}	—	—	completely burn
DPF	10	15.7	17.2	2.0	partially burn
	20	4.0	0	0	not burn
	30	3.5	0	0	not burn
DPDPF	10	10.3	11.8	1.0	partially burn
	20	3.3	0	0	not burn
	30	3.1	0	0	not burn

a) Burning time of sample with spark was measured from end time of heating flame

b) Indicates combusting state without spark from end time of heating ; it was determined by observation after 1 min from the end time of heating

c) Burned entire length

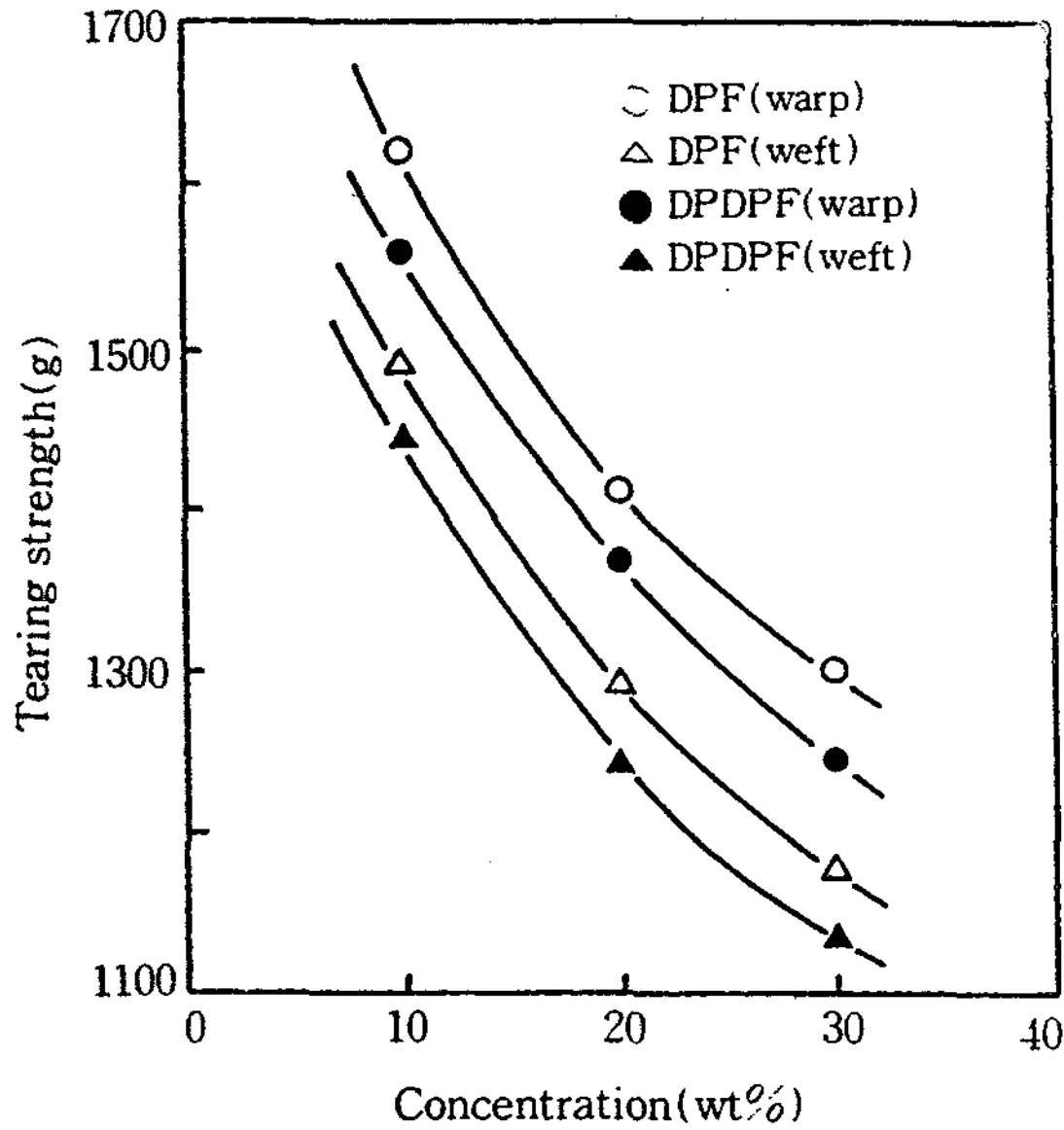


Fig. 2. Relationship between the concentration of treating solution and the tearing strength of treated acrylic fabrics.

Fig. 2는 DPF와 DPDPF의 농도에 따른 인열강도를 플롯한 결과인데, 방염제의 농도 즉, 브롬 함량이 증가할수록 인열강도가 급격히 떨어짐을 알 수 있었고, 더욱이 브롬 함량이 많은 DPDPF 경우는 인열강도의 저하가 훨씬 더 심하게 나타나 결국 브롬의 양이 많아지면 방염효과도 증가하나 브롬의 첨가에 따라 그 고분자 물질의 유연성 및 기계적 성질이 감소한다는 이론¹⁹⁾과 잘 일치함을 보였다. 그러나 방염제 농도 20wt%에서의 DPF와 DPDPF의 인열강도 값은 경·위사의 경우 1250~1410g을 나타내어, 방염제 사용농도 20wt%선 이내에서는 섬유물성에 큰 나쁜 영향을 끼치지 않음을 알 수 있었다.

4. 가공된 나일론 직물의 방염성

나일론 태피터에 방염제 단독 혹은 수지병용 처리한 결과를 Table 2에 나타내었다.

45° Meckel burner법에서는 Table 1과 같이 DPDPF쪽이 DPF보다 방염성이 좋았고, 수지병용

Table 2. Fire retardancy of nylon taffeta treated with synthesized fire proofing agents

Exp. no.	Concentration (wt%)	45° Meckel burner method			Coil method
		Char length(cm)	After Flamming(sec)	After glow(sec)	
B-1 ^{a)}	-	9.0	0	0	completely burn
B-2 ^{b)}	-	BEL	-	-	completely burn
DPF ^{c)}	10	4.0	0	0	partially burn
	20	3.7	0	0	not burn
	30	3.4	0	0	not burn
DPDPF ^{c)}	10	3.8	0	0	not burn
	20	3.3	0	0	not burn
	30	3.0	0	0	not burn
DPF+ Resin ^{d)}	10	5.3	2	0	completely burn
	20	4.6	1	0	partially burn
	30	4.1	0	0	not burn
DPDPF+ Resin ^{d)}	10	5.1	2	0	completely burn
	20	4.2	1	0	partially burn
	30	3.8	0	0	not burn

a) Original fiber not treated with fire proofing agent and resin
 b) Fiber treated with resin only
 c) Fiber treated fire proofing agent only
 d) Fiber treated with fire proofing agent and resin

처리시에는 단독처리시 보다 방염효과가 다소 저하되었으나 대체로 섬유용 가공수지와와의 상용성은 좋은 편이었다.

Coil법에서는 단독처리시 DPF경우 10wt% 농도에서 부분 연소되었고 20wt%에서는 불에 타지 않았으나, DPDPF 경우는 10wt% 농도에서 불에 연소되지 않았으며, 수지병용시는 20wt% 농도에서도 모두 일부 연소가 진행되었다.

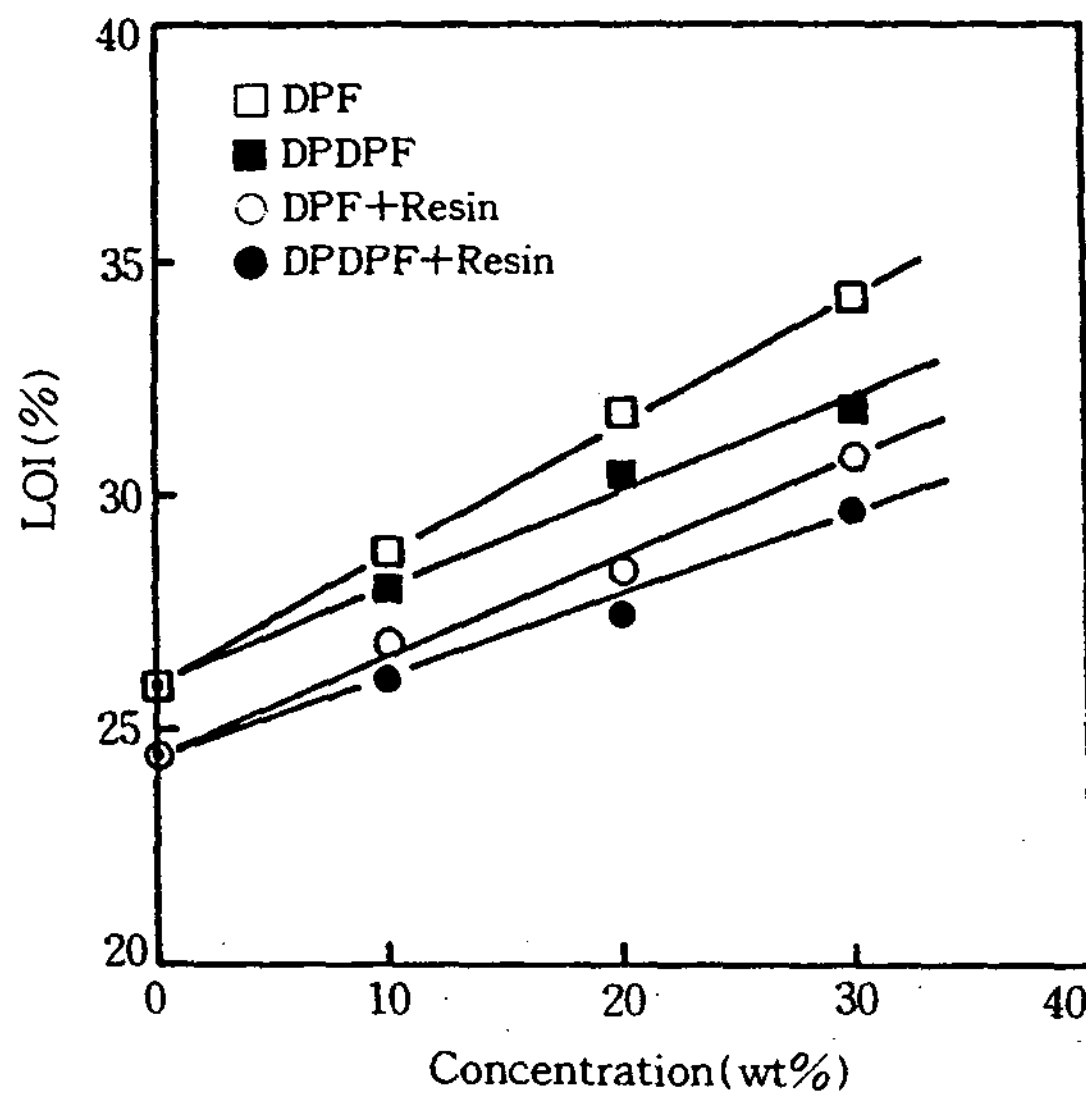


Fig. 3. Relationship between the concentration of treating solution and the LOI of treated nylon taffeta.

Fig. 3은 방염제 처리농도에 따른 LOI 값을 플롯한 것인데, 방염제 미처리시의 나일론 태피터 자체와 직물에 수지가공 처리만 했을때의 LOI 값은 각각 26.0%와 24.5% 였는데 반하여, 난연제 처리시에는 농도에 따른 LOI 값이 거의 직선적인 신장율을 나타내었다. 또한 DPF의 LOI 값은 20wt% 농도에서 30% 이하로 방염성이 다소 저하되었으나, DPDPF 경우는 단독처리시나 수지병용시 모두 30% 이상의 높은 LOI 값을 나타내어 상당한 방염성을 보유한 것으로 해석되었다.

한편 수지병용 처리시는 단독처리시와 비교하여 방염효과가 떨어지는 것으로 보아 섬유가공용 수지가 방염효과를 저하시킴을 알 수 있었다.

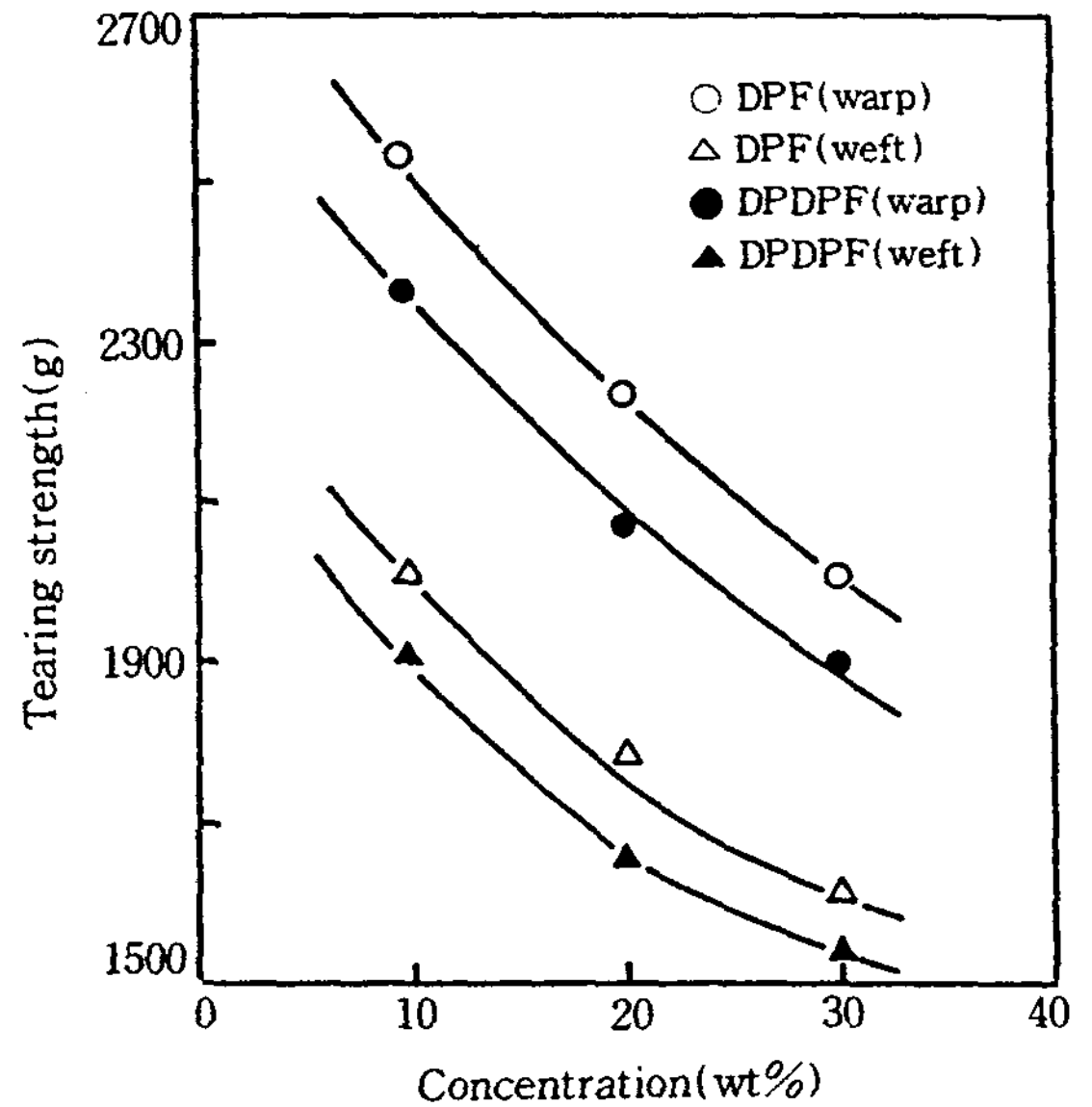


Fig. 4. Relationship between the concentration of treating solution and the tearing strength of treated nylon taffeta.

Fig. 4는 단독처리시의 방염제 농도에 따른 인열강도 변화를 플롯한 것인데, 대체로 Fig. 2와 비슷한 결과를 얻었다.

따라서 위의 결과를 종합하여 불매 제조된 방염제의 적정 사용농도는 약 20wt%선 임을 알았다.

5. 가공된 폴리에스테르 직물의 방염성

Table 3은 폴리에스테르 태피터에 방염제를 단독 혹은 수지병용 처리한 결과인데, 대체로 Table 2와 같은 경향을 나타내었고 단독처리시 적정 사용농도는 10~20wt% 이었다.

Fig. 5는 방염제 농도에 따른 LOI 값을 플롯한 것인데, 대체로 Fig. 3과 비슷하였으나 전반적으로 Fig. 3보다 LOI수치가 조금씩 저하되었다.

Fig. 6은 방염처리된 폴리에스테르 태피터의 농도에 따른 인열강도 변화를 플롯한 것인데, Fig. 2, Fig. 4와는 달리 거의 직선관계를 나타내었다. 즉, 제조된 방염제는 폴리에스테르 태피터에 처리시 방염성분의 도입으로 고농도에서 폴리에스테르 태피터의 유연효과가 급격히 떨어져 이에 대응하여 인열강도가 저하되었다고 추정되어진다.

Table 3. Fire retardancy of polyester taffeta treated with synthesized fire proofing agents

Exp. no.	Concentration (wt%)	45° Meckel burner method			Coil method
		Char length(cm)	After Flamming(sec)	After glow(sec)	
B-1 ^{a)}	—	7.5	2	0	completely burn
B-2 ^{b)}	—	BEL	—	—	completely burn
DPF	10	3.5	0	0	not burn
	20	3.3	0	0	not burn
	30	3.0	0	0	not burn
DPDPF	10	3.2	0	0	not burn
	20	3.0	0	0	not burn
	30	2.7	0	0	not burn
DPF+ Resin	10	4.7	2	0	partially burn
	20	4.2	1	0	not burn
	30	4.0	0	0	not burn
DPDPF+ Resin	10	4.5	2	0	partially burn
	20	4.1	1	0	not burn
	30	3.8	0	0	not burn

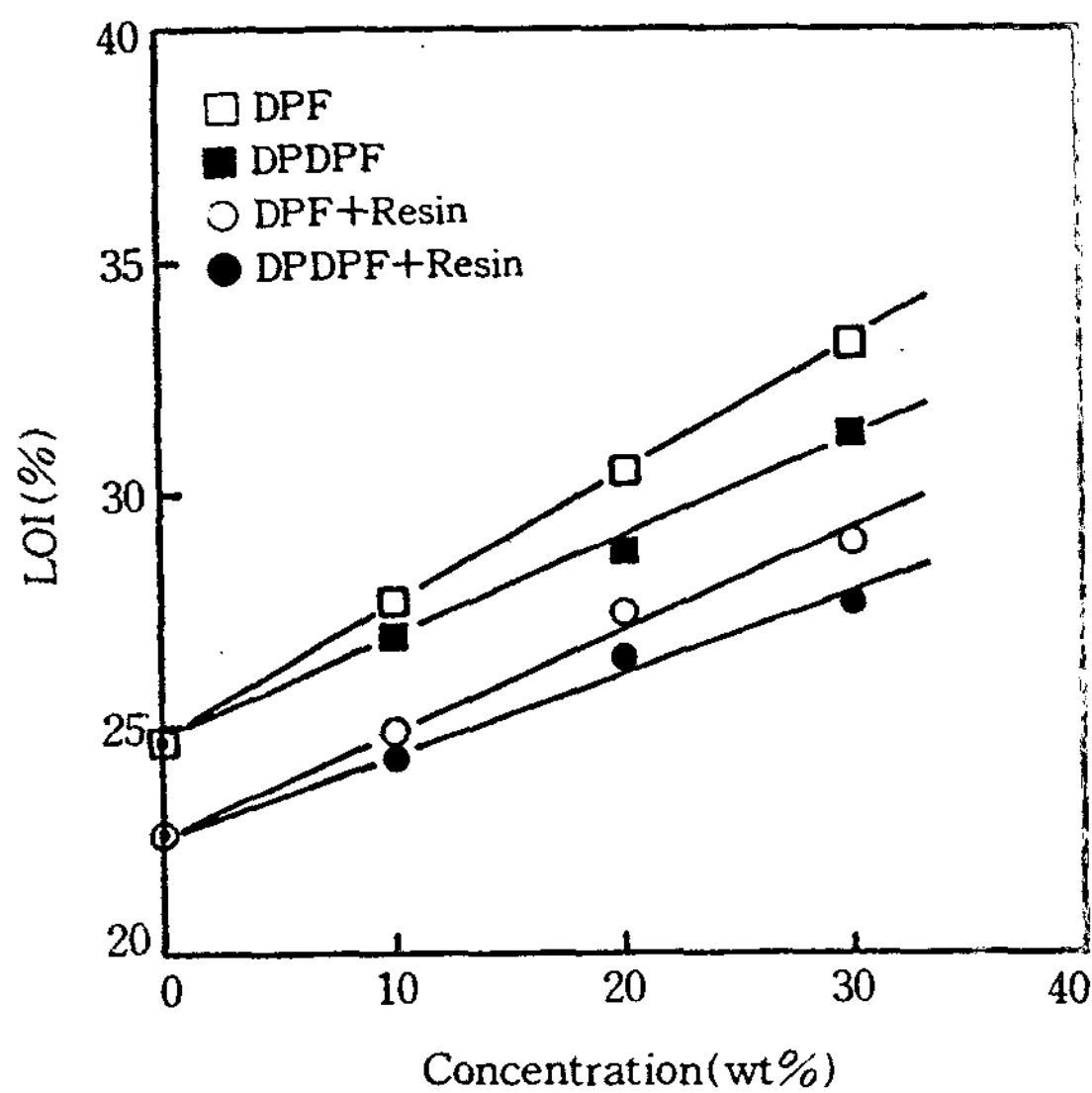


Fig. 5. Relationship between the concentration of treating solution and the LOI of treated polyester taffeta.

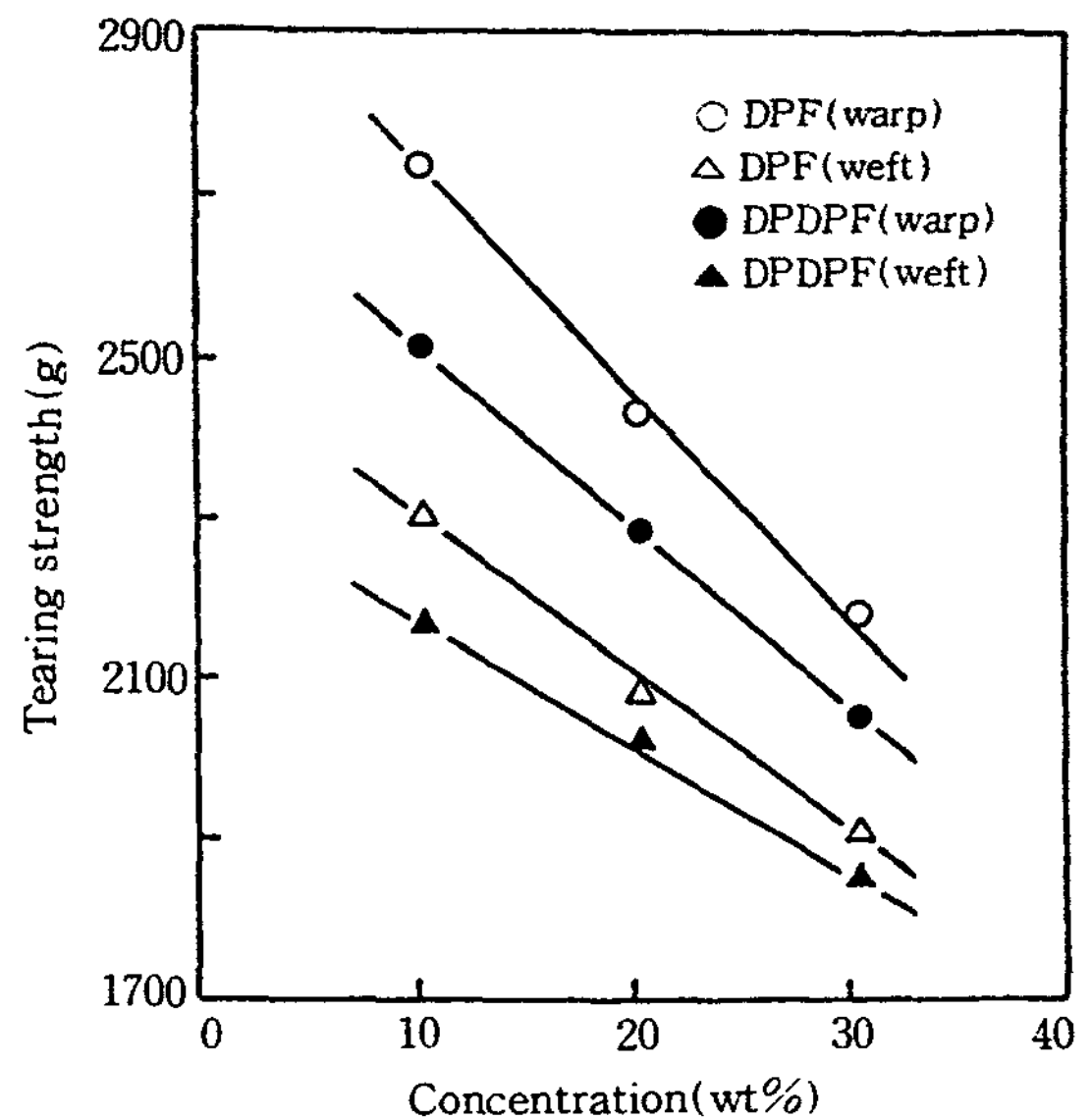


Fig. 6. Relationship between the concentration of treating solution and the tearing strength of treated polyester taffeta

IV. 결 론

인과 브롬기를 함께 공유한 2,3-dibromopropyl-monoamido orthophosphate와 bis(2,3-dibromopropyl)monoamido orthophosphate를 각각 합성한 다음, 생성물 각각에 대응하여 방염제액 DPF와 DPDPF를 조제한 후, 각종 합성직물에 방염처리하여 방염성을 측정해 본 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. DPF와 DPDPF는 혼합 HLB 값이 12.88인 O/W 유화형 방염제 이었다.
2. 방염가공시 각종 합성직물에 대한 적정 사용농도는 아크릴 직물과 나일론 태피터는 20wt%, 폴리에스테르 태피터는 10~20wt%선 이었다.
3. DPF와 DPDPF는 모두 방염성을 지닌 유화방염제임이 입증되었고, 특히 DPDPF는 양호한 방염효과를 지녀 그 공업적 응용이 기대된다.

문 헌

1. T. D. Miles and A. C. Delasanta, *Text. Res. J.*, **38**, 273(1968).
2. R. H. Barker, *Cellulose Chem. Its Appl.*, **35**, 423(1985).
3. Y. S. Hong and S. W. Ko, *J. Korean Fiber Soc.*, **29**, 901(1992).
4. C. W. Nam, K. G. Song, and S. W. Ko, *J. Korean Fiber Soc.*, **30**, 669(1993).
5. L. Holme and S. R. Patel, *J. Soc. Dyers Color.*, **96**, 224(1980).
6. E. S. Lee, K. G. Song, and S. W. Ko, *J. Korean Fiber Soc.*, **28**, 431(1991).
7. H. S. Park, Y. G. Kim, and J. S. Bea, *J. Korean Oil Chem.*, **7**, 31(1990).
8. Y. W. Huh, S. K. Song, and K. S. Kim, *J. Korean Soc. Text. Eng. Chem.*, **11**, 192(1974).
9. H. Nishizawa, *Seni Gakkaishi*, **44**, 342(1988).
10. W. L. John, "The Chemistry and Uses of Fire Retardants", pp. 88~169, John Wiley & Sons, Inc., New York(1970).
11. M. Vorster, *Spec. Chem.*, **4**, 20(1984).
12. R. Arie and O. Arie, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 797(1979).
13. R. C. Nametz, *Ind. Eng. Chem.*, **59**, 99(1967).
14. J. J. Willard and R. E. Wondra, *Text. Res. J.*, **40**, 203(1970).
15. M. Kinoshita and K. Hozumi, *Jap. Analyst.*, **14**, 352(1965).
16. L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", 4th ed., pp. 311~329, Methuen and Co. Ltd., London(1966).
17. *Ibid.*, p. 179.
18. W. C. Griffin, *J. Soc. Cosmetic Chemists*, **1**, 311(1949).
19. Y. I. Mok, *HWAHAK KONGHAK*, **15**, 211(1977).