

알킬포스페이트 - 티오우레아 축합물의 합성과 난연제로서의 응용

박홍수 · 김영근 · 배장순*

명지대학교 공과대학 화학공학과

*단국대학교 공과대학 공업화학과

Synthesis of Alkylphosphate-Thiourea Condensation Product and Its Application as Flame Retardant

Park, Hong-Soo · Kim, Young-Geun · Bea, Jang-Soon*

Dept. of Chemical Engineering, Myong Ji University

* *Dept. of Industrial Chemistry, Dan Kook University*

(Received June 5, 1990)

ABSTRACT

Synthesizing octylphosphate(OTP) from phosphorus pentoxide with n-octyl alcohol, octylphosphate-thiourea(OTPU) was prepared from OTP with thiourea. After flame retardant finishing OTPU to acrylic fabrics, nylon taffeta and tetron taffeta, the physical properties, such as tear strength and flame retardancy were measured. As the results of the measurement, OTPU was found to be a good flame retardant having softness using to synthetic fibers.

I. 서 론

최근 화재의 피해가 늘어나 큰 사회적 문제로 대두되고 있다. 특히 고층 건물이나 지하건물의 건설이 활성화되어 소화가 곤란함과 동시에 가연성 소재를 사용한 의복, 실내 장식 등의 재료가 화재의 위험성을 고조시키고 있다. 방염의 법적 규제는 1953년 미국의회가 연방가연성 직물법을 입법화시킨 이후, 각

선진국에서도 위험한 가연성직물 사용금지 법안이 제정되었으며 화재예방에 대한 인식이 더욱 높아져서 난연가공이 크게 주목받고 있다.

거의 대부분의 직물은 300℃ 부근에서 분해되어 가연성 기체생성물을 발생시킨다.¹⁾ 따라서 섬유의 난연가공은 현재 사용되고 있는 천연 및 합성섬유의 화학반응이나 흡착 및 부착에 속하는 주로 고분자 가공처리를 행하는 것이다.

지금까지 개발된 난연제 중 천연섬유용 난연제²⁻⁶⁾

에 관한 연구는 비교적 많은데 비하여 합성섬유용 난연제의 종류는 극히 적다. 합성섬유용 폴리에스테르 섬유용의 난연제는 AATCC의 Piedmont section⁷⁾이 개발한 난연가공법 이후 활기를 띄어 이 계통의 난연제⁸⁻⁹⁾가 다소 등장하고 있으며 또한 아크릴섬유용의 난연제¹⁰⁻¹¹⁾도 적지 않은데 비하여 나일론 섬유에 대한 난연제는 거의 찾아 볼 수가 없다. 보통의 난연제들이 나일론이나 나일론 혼방직물에 대해 거의 난연제 역할을 하지 못하는 것이 알려졌다. 즉 나일론은 전혀 다른 메카니즘으로 연소하기 때문에 나일론의 난연제는 아주 다른 의미에서 개발되어야만 한다. 문헌상에 나타난 나일론의 난연제 가공법은 티오요소와 포름알데히드 축합물의 후가공 방법이 알려져 있으나 이것 역시 만족할 만한 효과를 얻지 못하고 있다.¹²⁻¹³⁾

또한 종래의 난연제들은 난연가공후에 유연성과 내구성의 저하, 황변현상¹⁴⁾ 및 염소에 의한 섬유의 상해¹⁵⁾ 등 여러가지 단점들이 아직까지 해결되지 못하고 있는데 이 중에서 특히 난연처리 후 직물이 뻣뻣해지는 유연성 저하와 난연제 자체의 습윤 침투력의 결여에 따른 내구성 저하가 큰 문제점으로써 이를 보완하기 위하여 흔히 난연가공시에 유연제, 습윤침투제 등을 병용처리하고 있다.

따라서 본 연구에서는 유연성과 습윤침투성을 겸비하고 나일론 섬유를 중심으로한 합성섬유용 난연제 제조에 목적을 두고서 저급알킬기에 비해 가연성은 다소 저하되지만 침투 및 유연성을 겸비한 octyl group을 도입하고, 나일론 섬유와 고착을 잘하는 티오요소와 그 밖에 인 화합물을 도입하여 인-질소의 시너지효과¹⁶⁾에 맞춘 알킬 인산염-티오요소 축합물의 난연제를 합성하고 난연제로서의 공업적 응용을 살펴보았다.

II. 재료 및 방법

1. 시 약

Thio urea는 Wako Pure Chemical사의 1급시약을 물-메탄올, 물-아세톤 혼합용매로 재결정해서 상온에서 감압건조하여 사용하였으며, n-octyl alcohol은 Kanto Chemical사의 1급 시약을 Ueno 등¹⁷⁾의 방법으로 재증류하여 사용하였다. Phosphorus

pentoxide는 Wako Pure Chemical사의 1급 시약을 그대로 사용하였다.

2. Octyl phosphate의 합성

교반기, 환류냉각기 및 온도계를 붙인 200ml 4구 플라스크에 phosphorus pentoxide 28.4g(0.2mole)과 n-octyl alcohol 78.0g(0.6mole)을 넣고 온도 60°C에서 5시간 반응시켜 수용성 점상의 octyl phosphate(OTP)를 합성하였다.

3. Octyl phosphate-Thiourea 축합물의 합성

2에서와 같은 장치를 한 200ml 4구 플라스크에 OTP 80.5g(0.25mole)을 가한 후 질소기류하에서 5°C/5min로 온도를 서서히 올려 160°C에서 thiourea 20.5g(0.27mole)을 30분에 걸쳐 서서히 첨가하였다. 이때 암모니아 가스가 발생하기 시작하였으며 160°C에서 4시간 반응을 계속하여 암모니아 가스의 발생이 중지되는 때를 반응의 종말점으로 하여 octyl phosphate-thiourea 축합물(OTPU)을 얻었다.

수율 64%, $C_{17}H_{36}N_1O_4P_1S_1$: Anal. Calcd. for: C, 53.54; H, 9.45; N, 3.67; O, 16.80; P, 8.14; S, 8.40, Found: C, 52.44; H, 10.08; N, 3.51; O, 17.04; P, 8.20; S, 8.42

4. 난연 가공 시험

(1) 아크릴 섬유의 배합 및 처리조건

앞에서 합성된 OTPU 10, 20, 30%(wt)의 각각의 수용액을 취하고, 시료는 아크릴 직물 80g/m²을 택하여 30°C의 처리욕에서 1 dip, 1 nip padder로 2회 padding하여 2분간 침적시킨 후 wet pick-up¹⁸⁾은 80%(wt)로 하였다. 이들 처리 시료는 100°C에서 5분간 건조시켜서 물성 측정용 시료로 사용하였다.

(2) 폴리아미드계 섬유의 배합 및 처리조건

난연제(OTPU)를 nylon taffeta 90g/m² 직물에 다음과 같이 처리하여 그 성능을 시험하였다.

단독처리시의 난연제 용액의 조성은 OTPU를 (1)과 같이 취하였다. 수지 병용시의 용액의 조성은 난연제 량은 (1)과 같게 취하고 수지로서 Sumitex resin 901(Sumitomo Chemical Co., ethylene-urea

계) 10%(wt)와 촉매인 Sumitex accelerator ACX (Sumitomo Chemical Co., amine salt계) 0.5%(wt)를 각각 택하였다. 처리 조건은 (1)과 같은 방법으로 하여 wet pick-up이 60%(wt)가 되도록 하였다. 예비건조는 90°C에서 5분간 하였으며, 열처리는 150°C에서 2분간하여 경화시켰다.

(3) 폴리에스테르 섬유 배합 및 처리조건

OTPU를 tetron taffeta 80g/m² 직물에 다음과 같이 처리하였다. OTPU량은 단독 처리시나 수지병용처리시 모두 (1)과 같이 취하고 수지병용시는 별도로 수지로서 Sumitex resin M-3 (Sumitomo Chemical Co., 멜라민계) 1%(wt)와 Sumitex accelerator ACX (Sumitomo Chemical Co., amine salt계) 0.2%(wt)를 각각 택하였다. 처리 조건은 (2)와 동일한 조건으로 하였다.

5. 물성측정용 시료의 측정기기

Padding은 Pneumatic heavy padeler (Uenoyama Kiko Co., 공기압착형), 건조는 열풍식 순환건조기 (Lewis Corporation Co.)를 사용하였으며, 열경화는 Flat bed press (Toyo Seiki Seisaku-sho Ltd.)로서 하였다.

방염성 시험은 45° Meckel burner 법 (JIS Z-2150)과 Coil 법 (Kenmeyer Kishuzu Co.)을 각각 사용하였으며, 인열강도는 Elemendorf textile tearing tester (Daiei Kagaku Seiki Co.)로서 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 아크릴섬유의 방염성

Table 1에 난연처리된 아크릴 직물의 방염성 결과를 나타내었다.

난연제 사용농도 10%처리시는 난연효과가 좋지 않았으나 농도 20%와 30%에서는 탄화길이가 각각 4.8cm, 4.0cm이고 잔염¹⁹⁾이나 잔진¹⁹⁾이 1초 이하인 것으로 보아 농도 20% 이상에서는 방염 1급에 해당되었다. 그러나 10%농도에서는 난연효과가 저하되는 것으로 보아 아크릴섬유용 난연제로서는 부적합함을 알았다.

Fig. 1은 난연처리된 아크릴 직물의 농도에 따른 인열강도의 변화량을 plot 한 것인데 직물의 경사와 위사의 인열강도 값이 농도증가에 따라 거의 직선적으로 감소하였다. 그러나 난연처리시 유연제 첨가없이 농도 10%, 20%, 30%에서 각각 94.5%, 87.3%, 80.8%의 인열강도 유지율을 보이는 점으로 미루어 알킬기의 유연효과가 일부 작용하고 있음을 예측할 수 있었다. 단 인열강도의 유지율은 각 농도에 따른 경사와 위사의 평균 인열강도 값을 미처리 때의 평균 인열강도 값으로 나눈 백분율이다.

2. 폴리아미드계 섬유의 방염성

Nylon taffeta에 난연처리한 후 방염성 측정 결과를 Table 2에 표시하였다. 45° Meckel burner 법

Table 1. Flame retardancy of acrylic fabrics treated by synthesized flame retardant

Concentration (%)	45° Meckel burner method			Coil method
	Char length (cm)	Afterflaming ^{a)} (sec)	Afterglow ^{b)} (sec)	
untreated	BEL ^{c)}			completely burn
12	21.8	25.0	0	partially burn
20	4.8	0	0	non-burn
30	4.0	0	0	non-burn

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

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

c) Burned entire length

의 수치를 살펴보면 섬유가공용 수지와 난연제를 병용 처리한 것과 난연제 단독 처리한 것을 비교해 볼 때 난연제만을 처리했을 때가 더 양호하게 나타났다. Coil 법에서는 수지와 난연제를 병용시 난연제 사용농도 20%에서는 완전 연소되었고, 농도 30%에서는 연소가 전혀 안되었으며, 난연제만을 처리시 20%에서 부분연소, 30%에서는 연소가 전혀 되지 않았다.

이상과 같은 결과를 미루어 볼때 섬유 가공용 수지와 난연제와의 상용성은 대체로 무난한 것으로 사료되며 nylon taffeta에 난연제 단독 처리시의 적정사용농도는 20%선임을 알았다.

또한 난연처리된 nylon taffeta의 농도에 따른 인열강도 변화를 Fig. 2에 plot 하였는데 난연제와 수지를 병용처리시 보다 난연제 단독 처리했을 때가 경사와 위사 모두의 인열강도 값이 양호하게 나타남점으로 보아 제조된 난연제는 습윤 침투력으로 일부 내구성을 지니고 다소의 유연성도 보유하고 있다고 판단된다.

3. 폴리에스테르 섬유의 방염성

Table 3은 tetron taffeta를 난연처리한 후의 방염성 결과를 표시한 것인데 대체로 Table 2와 비슷

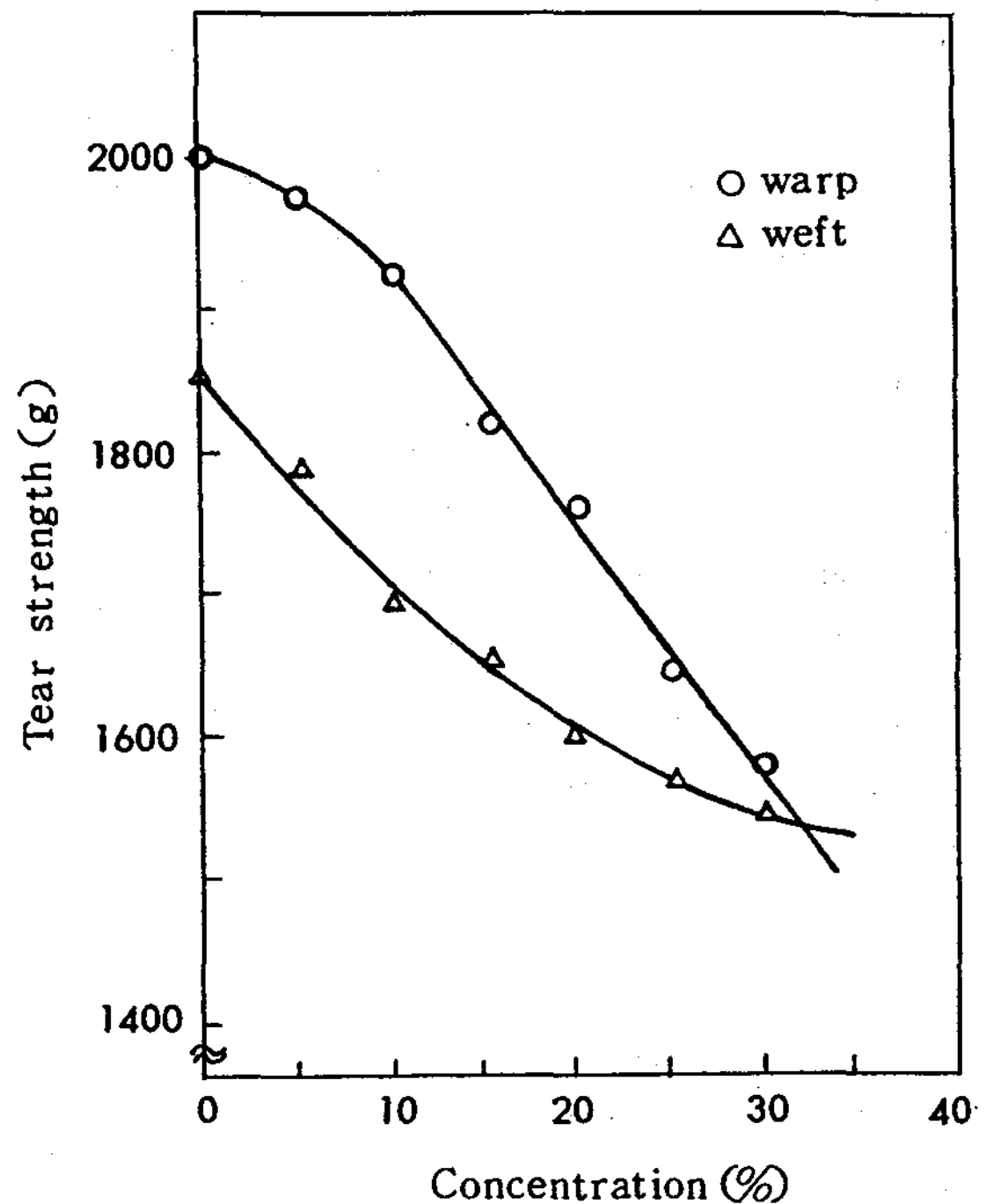


Fig. 1. Relation between treating concentration and tear strength of flame retardant finished acrylic fabrics

Table 2. Flame retardancy of nylon taffeta fabrics treated by synthesized flame retardant

Exp. no.	45° Meckel burner method				Coil method
	Concentration (%)	Char length (cm)	Afterflaming (sec)	Afterglow (sec)	
N-1 ^{a)}	—	8.8	0	0	completely burn
N-2 ^{b)}	—	SEL	—	—	completely burn
N-3 ^{c)}	10	3.9	0	0	completely burn
	20	3.8	0	0	partially burn
	30	3.6	0	0	none-burn
N-4 ^{d)}	10	4.5	0	0	completely burn
	20	4.1	0	0	completely burn
	30	4.1	0	0	none-burn

- a) original fiber not treated with flame retardant and resin
- b) fiber treated with resin only
- c) fiber treated with flame retardant only
- d) fiber treated with flame retardant and resin

Table 3. Flame retardancy of tetron taffeta treated by synthesized retardant

Exp. No.	45° Meckel burner method				Coil method
	Concentration (%)	Char length (cm)	Afterflaming (sec)	Afterglow (sec)	
N-1	—	7.5	2	0	completely burn
N-2	—	BEL	—	—	completely burn
N-3	10	3.8	0	0	none - burn
	20	3.6	0	0	none - burn
	30	3.5	0	0	none - burn
N-4	10	4.9	0	0	none - burn
	20	4.2	0	0	none - burn
	30	4.0	0	0	none - burn

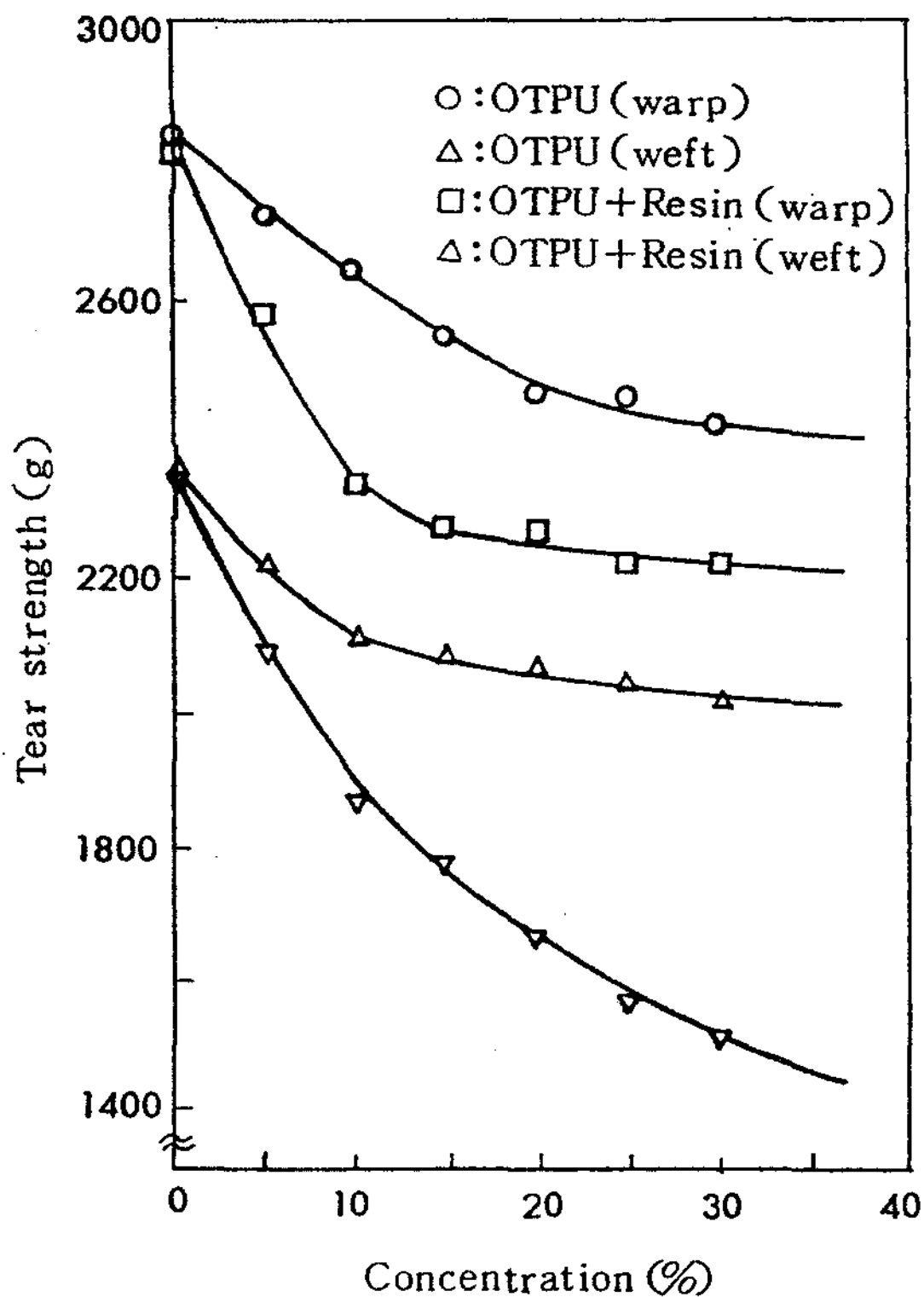


Fig. 2. Relation between treating concentration and tear strength of flame retardant finished nylon taffeta

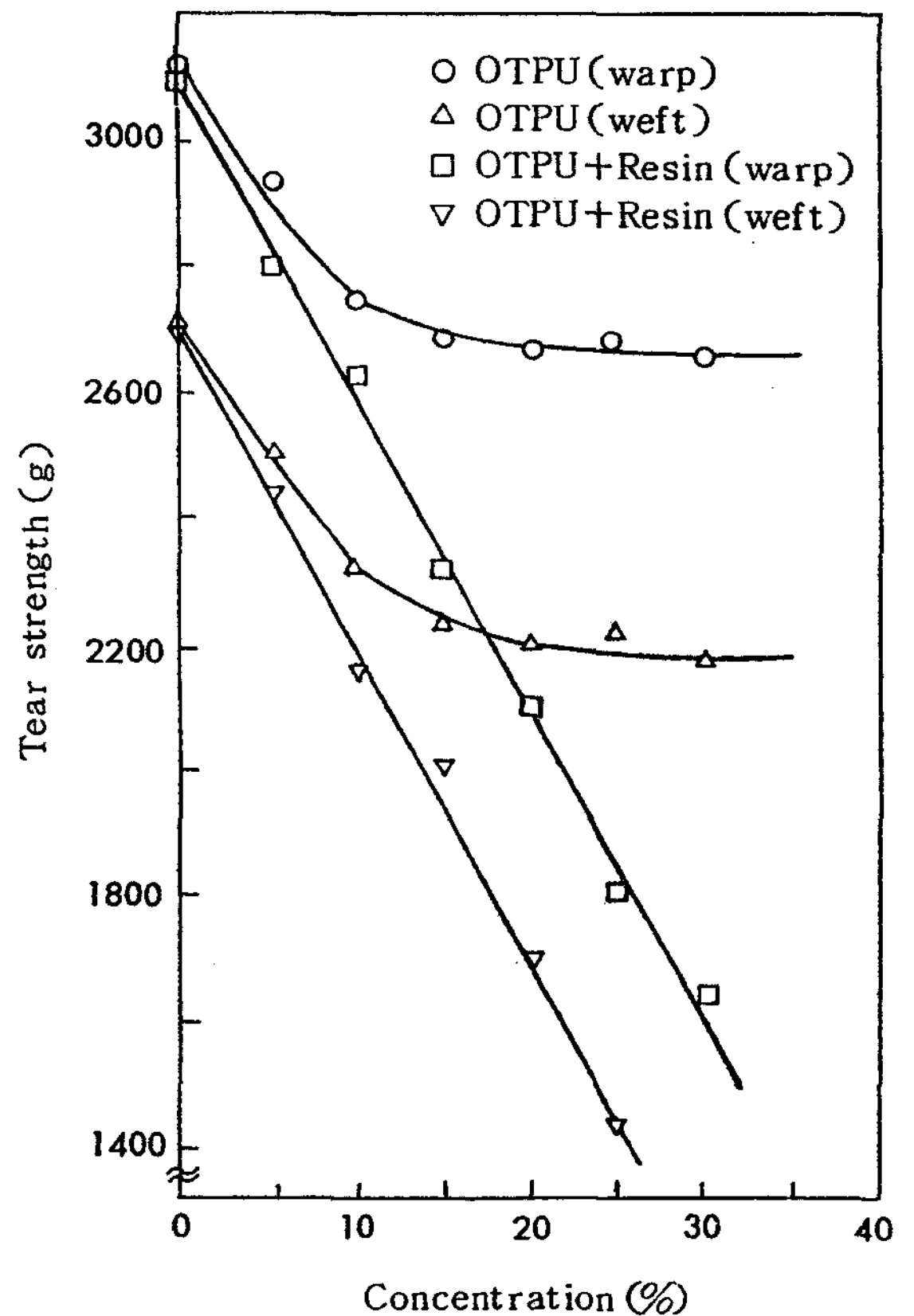


Fig. 3. Relation between treating concentration and tear strength of flame retardant finished tetron taffeta

한 결과를 나타내었으나 적정 사용농도는 10%임을 알 수 있었다.

또한 Fig. 3은 난연처리된 tetron taffeta의 농도에 따른 인열강도를 plot한 것인데 Fig. 2와 대체로 비슷한 양상을 나타내었으나 난연제와 수지병용시는 농도에 따른 인열강도가 급격히 저하되는 점으로 보아 난연제와 수지간의 상용성이 결여됨을 알 수 있었다.

이상 각종 합성섬유에 대한 난연처리를 하여 방염성을 비교 검토하였는데 합성섬유와 난연제간의 반응 메카니즘 혹은 난연제와 습윤 침투성과의 관계등의 이론정립이 앞으로 규명되어야 할 과제이다.

IV. 결 론

Octyl phosphate-thiourea 축합물(OTPU)을 합성하여 각종 합성직물에 난연처리한 후 방염성을 측정해 본 결과는 다음과 같다.

1. 아크릴 직물, nylon taffeta 및 tetron taffeta에 대한 OTPU의 난연가공 결과 적정 사용농도는 각각 20%, 20%, 10%(wt)였다.

2. 합성직물의 난연가공시 수지병용처리 때보다 단독처리시 높은 인열강도 유지율을 보이므로 유연성이 양호함을 알 수 있었다.

3. 각종 합성직물에 대한 방염성이 대체로 양호한 점을 미루어 그 공업적 응용이 기대된다.

문 헌

1. L.W. Sayers, *Text, Inst. Ind.*, 3, 168(1965)
2. J.R. W. Perfect, *J. Soc. Dyers. Colour.*, 74,

- 829 (1958)
3. G.C. Tessoro, *Textilveredlung*, 1, 208(1966)
4. W.S. Tolgyesi and J.F. Krasny, *Text. Res. J.*, 37, 298(1967)
5. T.D. Miles and A.C. Delasanta, *Text. Res. J.*, 38, 273(1968)
6. R.H. Barker, *Cellul. Chem. Its Appl.*, 423 (1985)
7. Piedmont Section, *Amer. Dyest. Rept.*, 57, 373(1968)
8. V. Mischutin, *J. Ind. Fabr.*, 2(3),36(1984)
9. E.D. Weil, *Proc. Int. Conf. Fire Saf.*, 12, 210 (1987)
10. H.W. Coover and J.B. dickey, U.S. Patent 2,763, 631(1956)
11. G. Palethorpe, U.S. Patent 3,318,978(1967)
12. H.Robinette, *Mod. Text. Mag.*, 38(6), 46(1957)
13. D.O. Douglas, *J. Soc. Dyers. Colour.*, 73, 258 (1957).
14. H. Enders and G. Pusch, *Amer. Dyest. Rept.*, 49, 25(1960)
15. A.C. Nuessle, *Amer. Dyest. Rept.*, 47, 465(1958)
16. J.J. Willard and R.E. Wondra, *Text. Res. J.*, 40, 203(1970)
17. S. Ueno and S. Komori, *Jpn. J. Soc. Chem. Ind.*, 49, 161(1946)
18. H. Rath, E. Herbolsheimer and S. Stapt, *Text. Res. J.*, 30, 201(1960)
19. J.W. Lyons, "The Chemistry and Uses of Fire Retardants", 1st ed., p. 169, John Wiley and Sons Inc., New York(1970)