

## 난연제 RDP의 합성과 면천의 난연처리

최충국, 장영만

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《우리는 대담하게 목표를 높이 세우고 최신과학기술을 연구도입하는데 적극 달라붙어 최단기간에 중요분야의 과학기술을 세계적수준에 올려세워야 합니다.》(《김정일선집》 증보판 제22권 23페이지)

편직물을 난연처리하여 높은 내열성과 좋은 연소억제능을 가지도록 하는것은 화재를 미연에 방지하는데서 중요한 의의를 가진다.

제2세대유기린산계난연제인 RDP(레조르신비스(디페닐린산염))는 연소시 강한 탈수작용과 산소를 차폐하는 탄소층의 형성, 발화온도를 높이는 등 난연작용이 우수할뿐만 아니라 작용과정에 유독성기체를 발생시키지 않는 환경보호형난연제로 주목되어 그것에 대한 연구[1-4]가 심화되고있다. 그러나 난연제 RDP에 의한 면천의 난연처리과정을 구체적으로 고찰한 연구자료는 거의 없다.

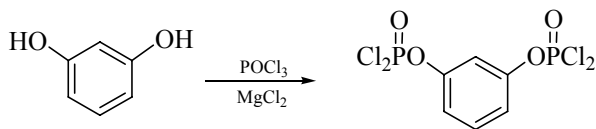
우리는 난연제 RDP를 합성하고 천연섬유들중에서 그 사용량이 가장 많은 면천의 난연처리에 대한 연구를 하였다.

### 실험 방법

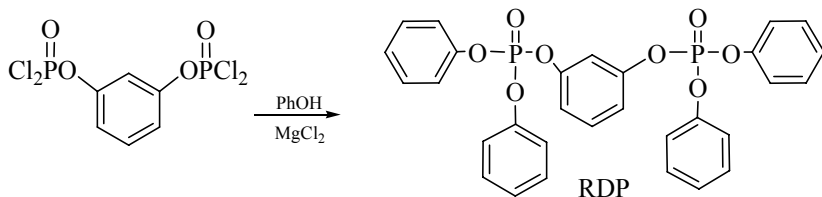
시약으로는 레조르신(99%), 페놀(99%), 옥시염화린(99%), 톨루올(공업순), 가성소다(공업순), 싱아산(98%), 포르말린(25%), 무수염화마그네시움(99.5%)을, 기구로는 각이한 체적을 가진 4구플라스크, 푸리에변환적외선분광기(《Nicolet 6700》), 열무게분석기(《TGA-50》)를 리용하였다.

난연제 RDP의 합성은 두단계로 진행되는데 반응식은 다음과 같다.

1단계



2단계



온도계, 교반기, 팽각기가 설치된 1L 4구플라스크에 무수염화마그네시움 1.5g, 옥시염화린 550.82g, 페조르신 88.05g을 넣고 90℃에서 5h동안 교반하면서 반응시켰다. 반응이 끝난 후 반응생성물을 먼저 상압증류하여 미반응옥시염화린을 증류제거한 다음 계속하여 150℃에서 감압(진공도 0.095MPa)증류하여 연황색액체로 된 생성물 238.60g을 얻었다. 얻어진 1단계반응생성물의 거둬름은 86.7%정도이다.

다음 온도계, 교반기, 팽각기가 설치된 2L 4구플라스크에 1단계반응에서 합성한 페조르신디포스포테트라염화물과 무수염화마그네시움 4.5g, 페놀 596.5g을 첨가하고 120~125℃에서 5h동안 에스테르화반응시켜 연황색조품을 얻었다.

조품을 2배의 톨루올에 용해시킨 다음 1% 싱아산용액으로 세척하고 분액깔때기로 얻은 유기상을 같은 체적의 2% 가성소다용액으로 2회 세척하고 다시 증류수로 세척하여 중성으로 넘긴 후 톨루올을 증류한다. 다음 160~165℃에서 감압(0.095MPa)증류하여 최종생성물인 연황색액체인 RDP 363.10g(거둬름 91.2%)을 얻었다.

면천의 난연처리공정은 다음과 같다.

침지압착→열처리→알카리세척(탄산나트륨)→물세척→건조→제품

침지액은 합성한 난연제와 가교제(포르말린), 용매로 되어있다.

난연성은 수직불길시험표준조작 《GB/T 5455-1997》에 준하여 수직으로 세운 면천시편에 12s동안 알콜불길을 접촉시켰다가 뺐을 때 불길이 지속되다가 꺼질 때까지의 시간(불길지속시간)으로 평가하였다.[2]

## 실험결과 및 고찰

난연제 RDP의 함량에 따르는 면천의 물성변화 가교제(포르말린)농도 10%, 온도 140℃, 시간 2min인 열처리조건에서 난연제함량에 따르는 면천의 물성변화는 표 1과 같다.

표 1. 난연제함량에 따르는 면천의 물성변화

난연제함량/%	면천의 질량증가률/%	불길지속시간/s	색변화	손상길이/cm
15	8.4	6	없음	12.5
20	12.1	3	없음	11.3
25	16.5	0	약간 있음	8.5
30	20.6	0	크게 있음	6.2
35	26.1	0	크게 있음	5.5

표 1에서 보는바와 같이 침지액속의 난연제함량이 증가함에 따라 면천의 불길지속시간(난연성)과 손상길이는 감소되었으나 질량증가률이 증가하고 색변화가 나타났다. 이로부터 난연처리하지 않은 면천은 불길에 휩싸여 순식간에 불타버리지만 난연제함량이 증가할수록 연기가 적어지고 불길의 전파속도가 작아지며 연소될 때 생기는 섬유의 녹음방울이 없어지고 치밀한 탄소차폐층이 형성된다는것을 알수 있다. 따라서 난연성과 색변화, 손상길이를 고려할 때 합리적인 난연제함량은 25%이다.

가교제함량에 따르는 면천의 물성변화 난연제함량 25%, 온도 140℃, 시간 2min인 열처리조건에서 가교제(포르말린)함량에 따르는 면천의 물성변화는 표 2와 같다.

표 2. 가교제함량에 따르는 면천의 물성변화

가교제함량/%	면천의 질량증가률/%	세척전 손상 길이/cm	10회 세척후 손상길이/cm	손맛
5	14.1	9.7	14.9	나쁘다
10	16.5	8.9	12.5	나쁘다
15	18.8	8.4	9.5	좋다
20	21.2	8.1	8.9	나쁘다
25	23.6	8.0	8.4	나쁘다

표 2에서 보는바와 같이 가교제함량이 적을 때에는 면천의 섬유분자와 난연제분자사이의 가교결합이 약하여 알카리세척(탄산나트륨용액)에 의하여 난연제가 풀려나가기때문에 10회 세척후 손상길이가 증가하고 15%이상에서는 난연성은 좋지만 손맛이 나빠진다는것을 알수 있다. 따라서 합리적인 가교제함량은 15%이다.

열처리온도와 시간에 따르는 면천의 물성변화 난연제함량 25%, 가교제함량 15%인 조건에서 열처리온도와 열처리시간에 따르는 면천의 물성변화는 표 3과 같다.

표 3. 열처리온도와 열처리시간에 따르는 면천의 물성변화

열처리 온도/℃	열처리 시간/min	세척전 손상 길이/cm	10회 세척후 손상길이/cm	색변화
140	2	8.4	10.3	없음
140	4	8.3	10.1	없음
160	2	7.7	8.8	없음
160	4	7.5	8.4	없음
180	2	7.6	8.5	약간 있음
180	4	7.1	8.2	크게 있음

표 3에서 보는바와 같이 열처리온도 160℃, 열처리시간 2 또는 4min일 때 면천을 난연처리하면 세척견딜성이 좋아지고 색변화가 없다는것을 알수 있다. 그러나 열처리온도 180℃에서 열처리시간 2 또는 4min일 때 면천을 난연처리하면 색변화가 크게 일어나면서 섬유의 물성이 나빠진다. 따라서 합리적인 열처리온도는 160℃, 열처리시간은 2 또는 4min이다.

난연처리한 면천의 열무게분석 면천의 열무게분석결과는 그림과 같다.

그림에서 보는바와 같이 100℃이하에서는 면천들에서 수분의 증발로 약간의 질량감소가 일어났다. 난연처리하지 않은 면천은 수분증발까지 포함하여 4단계의 질량감소를 일으켰다. 그것의 첫 질량감소는 250.13℃에서 일어났다. 기본질량감소는 353.09~431.83℃구간에서 일어났고 487℃에서 질량감소는 87.1%였다. 이때 에틸렌에 의하여 휘발성기체와 지방족그을음이 생기며 700℃에서 잔여질량은 0.29%였다.

난연처리한 면천은 첫 분해온도가 233.79℃였고 253.91~317.73℃에서 2차열분해가 일어났으며 3차열분해는 487.03℃까지 급격하게 감소되었으며 이때 질량감소는 64.7%였다.

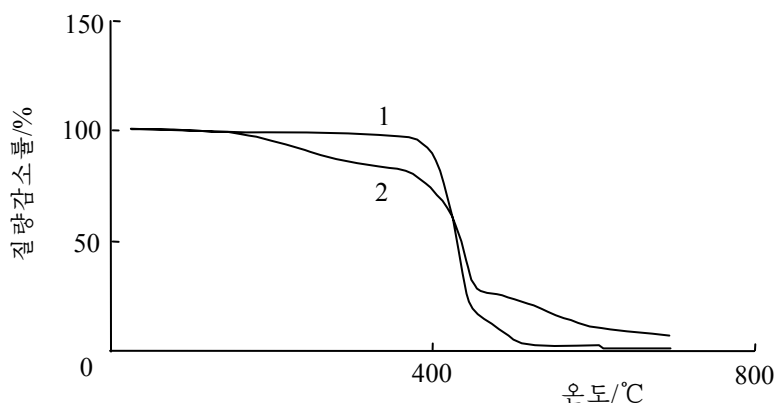


그림. 면천의 TGA곡선  
1-난연처리하지 않은 면천, 2-난연처리한 면천

난연처리한 면천의 분해온도는 난연처리하지 않은 면천의 분해온도보다 낮는데 그 이유는 난연제가 쉽게 분해되면서 생긴 린산에 의해 섬유소가 탈수되기 때문이다. 난연처리한 면천은 잔여질량이 550°C에서 15.4%로서 난연처리하지 않은 면천(4.2%)에 비하여 훨씬 높았다. 그것은 난연제가 섬유소의 분해경로를 변화시켜 휘발성기체보다 그을음이 더 많이 생성되기 때문이다.

## 맺는 말

난연제 RDP로 면천을 난연처리하기 위한 침지액의 조성은 난연제 RDP함량 25%, 가교제인 포르말린함량 15%이다. 일정한 조건에서 열처리하면 면천의 손상길이 7.5cm, 질량증가률은 18.8%이다.

## 참고 문헌

- [1] Shan Shan Chen et al.; J. Amer. Chem. Soc., 9, 4, 141, 2015.
- [2] Li Jin Xu et al.; Carbohydrate Polymers, 172, 275, 2017.
- [3] Vahid Ameri Dehabadi et al.; Fire Mater., 38, 166, 2014.
- [4] 范全保 等; 塑料工业, 57, 12, 37, 2009.

주제109(2020)년 10월 5일 원고접수

## Synthesis of Flame-Retardant RDP and Fire Retardancy Treatment of Cotton

Choe Chung Guk, Jang Yong Man

The compositions of dipping solution for coating cotton with flame-retardant RDP are as follows: the content of flame-retardant is 25% and the content of formaldehyde as the cross-linking agent is 15%. If it is heat-treated under the constant condition, the mass gain rate of cotton is 18.8% and the damaged length is 7.5cm.

Keywords: RDP, cotton