

일반논문

Cyclophosphazene 고리를 갖는 ABS용 난연제

신영재* · 신연록 · 박수진** · 신재섭†

충북대학교 화학과, *한국과학기술원 전자전산학과, **인하대학교 화학과
(2006년 11월 17일 접수, 2007년 6월 29일 채택)

Flame Retardants Containing Cyclophosphazene Ring for ABS

Young Jae Shin*, Youn Rok Shin, Soo Jin Park**, and Jae Sup Shin†

Department of Chemistry, Chungbuk National University,
Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

*Department of Electrical Engineering and Computer Science,
KAIST, Daejeon 305-701, Korea

**Department of Chemistry, Inha University,
253 Namgu, Incheon 402-751, Korea

(Received November 17, 2006; Accepted June 29, 2007)

초록 : 할로젠을 포함하지 않은 난연제를 개발하기 위하여 cyclophosphazene 유도체들을 합성하여 이들을 ABS를 위한 난연제로 사용하여 보았다. Chlorocyclophosphazene에 phenol, catechol, aniline, 1,2-diaminobenzene 등을 반응시켜 각각의 유도체들을 합성하였으며 이들이 ABS에 얼마나 잘 난연성을 나타내는지를 UL94, LOI 등으로 살펴보았다. 이들 난연제를 함유하는 ABS 시료의 물성도 알아보았다. Catechol로부터 합성된 유도체가 가장 우수한 난연 결과를 보여주었으며 phenol로부터 합성된 유도체의 경우에는 novolac과 같은 고분자와 혼합한 다음에 첨가하면, 같은 양의 첨가로 더 우수한 난연성을 보여 주었다.

Abstract : Cyclophosphazene derivatives were synthesized in order to use as a non-halogen flame retardant for ABS. Chlorocyclophosphazene was reacted with phenol, catechol, aniline, 1,2-diaminobenzene respectively, and each product was characterized by UL94 and LOI test for ABS resin. The physical properties of the sample containing these flame retardants were also characterized. The derivative synthesized from catechol showed best flame retardancy, and the derivative from phenol exhibited the flame retardancy in which the synergic effect was shown with novolac.

Keywords : flame retardant, cyclophosphazene, ABS.

서론

플라스틱의 사용량이 증가하면 할수록, 화재에 비교적 취약한 플라스틱들을 난연화하는 문제는 점점 더 중요해 지고 있다. 따라서 고분자 첨가제 중에 하나인 난연제의 중요성은 그만큼 더 커지고 있다. 특히 우리의 주위에서 일어나는 대형 화재들이 플라스틱을 난연화하는 문제를 고분자에 대한 연구 중에서 매우 큰 비중을 갖고 다루어지게 하고 있다. 고분자 재료를 난연화하는 방법은 여러 가지가 있지만 그 중에 가장 경제적이고 편리한 방법이 난연제를 첨가하는 방법이다.

그동안 우리가 주로 사용해온 난연제들은 대부분이 할로젠 유도체들이다. 그러나 이러한 할로젠을 기본으로 하는 난연제들은 화재가 발생했을 때 유독 기체가 발생하는 등의 문제 때문에 세계의 많

은 환경 단체들의 지적의 대상이 되고 있어, 이것들을 대체할 새로운 난연제의 개발이 필요해 지고 있다.

ABS 수지는 acrylonitrile, butadiene, styrene이 공중합을 해서 형성된 수지로, polystyrene의 우수한 광택성, 전기적 성질, 성형성과 polyacrylonitrile의 우수한 내열성, 기계적 강도, 내유성, 내후성, 그리고 polybutadiene의 우수한 내충격성 등이 어우러진 성질을 나타낸다. ABS 수지의 용도는 냉장고, 세탁기, 선풍기, TV 등과 같은 가전제품에 주로 쓰이며, 자동차의 여러 가지 부분과 다른 많은 사무 기기에도 쓰이고 있다. 이와 같이 널리 쓰이는 ABS 수지는 난연화가 매우 어려운 플라스틱으로 알려져 있다.

Phosphazene 고리는 질소 원자와 인 원자로만 이루어진 고리를 갖고 있다. 질소와 인은 난연제를 개발하려는 사람들이 주목하고 있는 원소들이다. 지금까지 보고된 많은 난연성 화합물들이 이러한 hetero 원자들을 갖고 있다. 따라서 phosphazene 구조는 매우 우수한 난연성을 보일 것으로 생각되며, 이러한 구조를 갖는 화합물들의

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jsshin@chungbuk.ac.kr

난연제로서 이용 가능성은 매우 높을 것으로 판단된다.¹⁻³

Cyclotriphosphazene에 관한 연구는 그 동안의 많은 연구들이 ring opening polymerization에 집중되어 있으며 cyclotriphosphazene 고리 자체를 이용하는 연구는 많지 않았다.⁴⁻¹⁷

본 연구에서는 chlorocyclophosphazene을 phenol, catechol, aniline, 1,2-diaminobenzene 등과 반응시켜 cyclophosphazene 고리 구조를 갖는 몇 가지 유도체들을 합성하고 이것들을 ABS수지의 난연제로 사용하여 보았다.

실 험

시약. Chlorocyclophosphazene은 (주)두본에서 얻었으며 이것은 trimer로 구성된 6각형 고리 형태의 화합물이 62 wt% 포함되어 있으며 나머지 38 wt%는 tetramer로 이루어진 8각형의 고리 형태의 화합물이 들어있는 혼합물이다. 순수한 trimer를 얻기 위해서는 65 °C에서 분별 진공 승화(fractional vacuum sublimation)를 실시한 후에 hexane에서 재결정하였다. 이 때 얻어진 순수한 hexachlorocyclotriphosphazene의 mp는 113~115 °C 이었다.

Phenol, catechol, aniline, 1,2-diaminobenzene, antimony(V) oxide, oxalic acid dihydrate는 Aldrich 제품을 사용하였으며 그 밖에 시약은 1급 시약을 사용하였다. 첨가제가 들어가지 않은 순수한 ABS는 (주)제일로부터 얻었으며 이 ABS의 밀도는 1.04 g/cm³이며, 인장강도는 392 kg/cm² 이었다.

분석기기. Fourier transform infrared(FT-IR) spectra는 FT-IR 680(Jasco International)을 사용하였으며, universal test machine(UTM)은 SFM 10(United Calibration)을 사용하였고, thermogravimetry 분석(TGA)은 TRY 910(Perkin Elymer)을 사용하였다. 그리고 LOI 시험은 MKM JD-14를 이용하여 실시하였다.

Phenol을 이용한 Cyclophosphazene 유도체(PNCP)의 합성. 문헌에 이미 보고된 방법을¹⁸ 응용하여 합성하였다. Phenol과 NaOH를 Dean-Stark trap을 달고 반응시켜 sodium phenolate를 만들고, 여기에 chlorocyclophosphazene을 반응시켜 PNCP를 합성하였다.

수율 : 75.2%, ¹H-NMR(300 MHz, DMSO-d₆) δ 7.1-7.5 (m, 30 H)

Catechol을 이용한 Cyclophosphazene 유도체(CTCP)의 합성. 문헌에 이미 보고된 방법을¹⁹ 응용하여 합성하였다.

수율 : 53.9%, ¹H-NMR(300 MHz, DMSO-d₆) δ 6.7-7.2(m, 12 H)

Aniline을 이용한 Cyclophosphazene 유도체(ANCP)의 합성. 문헌에 이미 보고된 방법을¹⁴ 응용하여 합성하였다.

수율 : 64.7%, ¹H-NMR(300 MHz, DMSO-d₆) δ 6.8-7.1(m, 30 H)

1,2-Diaminobenzene을 이용한 Cyclophosphazene 유도체(DACP)의 합성. 문헌에 이미 보고된 방법을¹⁴ 응용하여 합성하였다.

수율 : 49.1%, ¹H-NMR(300 MHz, DMSO-d₆) δ 6.5-6.8(m, 12 H)

Novolac Resin의 합성. 문헌에 이미 보고된 방법을²⁰ 이용하여 합성하였는데 phenol, 37% formaldehyde, oxalic acid dihydrate,

water 등을 사용하였다.

시편 제작. 시편을 제작하기 위한 장치로는 Haake Rheo-corder 90과 compression molding용 press인 Fuse Mp-50을 사용하였다. ABS 수지 50 g을 180 °C로 가열된 Rheo-corder 90에 넣고 가열한 후에 이 연구에서 합성한 난연체들을 ABS 수지와 함께 각각 9.1, 16.7, 23.1 wt%로 첨가해서 10 min 동안 잘 혼합해 준 다음 이것을 꺼내 위, 아래 판 모두 190 °C로 가열된 compression molding용 press에 넣고 압력을 가해 판 모양의 시편을 만들었다. 이 때 시편의 평균 두께는 3.0±0.5 mm 이었으며 이것을 UL94 시험이나 Limiting Oxygen Index 시험에 맞게 시편을 잘라서 사용하였다.

UL94 시험. UL94 시험을 위한 시료는 길이 120 mm, 폭 13.0±0.5 mm, 두께 3.0±0.5 mm로 제작해서 사용하였다.

UL94 시험은 시료에 Bunsen burner를 이용해 10초 동안 불을 시료에 갖다 대어서 시료에 불이 붙게 한 후에 꺼질 때까지 걸리는 시간을 측정하였다. 그리고 완전히 불이 꺼진 후에 다시 불을 붙이고 이것이 꺼질 때까지의 시간을 또 측정하였다. 같은 재료로 만든 다섯 개의 시료들을 이용해 각각 두 번씩해서 전부 열 번의 시험을 실시한 후에 이들 결과들을 정리해서 V-0, V-1, V-2 세 등급으로 등급을 매겼다.

V-0 등급은 꺼질 때까지 걸리는 시간이 최소한 10초 이내이어야 하며 각각의 시료 당 2번씩 연속적으로 실시한 결과를 합해서, 즉 5개 시료의 결과인 10번의 꺼질 때까지의 시간을 모두 더해 이것의 합이 50초를 넘지 않아야 한다. 그리고 시험 중에 밑에 놓아 둔 목화숨에 발화가 일어나지 않아야 한다.

V-1 등급은 꺼질 때까지 걸리는 시간이 최소한 30초 이내이어야 하며 각각의 시료 당 2번 씩 실시한 결과를 합해서, 즉 5개 시료의 결과인 10번의 시간을 모두 더해 이것의 합이 250초를 넘지 않아야 한다. 그리고 시험 중에 밑에 놓아 둔 목화숨에 발화가 일어나지 않아야 한다.

V-2 등급은 꺼질 때까지 걸리는 시간이 최소한 30초 이내이어야 하며 각각의 시료 당 2번 씩 실시한 결과를 합해서, 즉 5개 시료의 결과인 10번의 시간을 모두 더해 이것의 합이 250초를 넘지 않아야 한다. 그리고 시험 중에 밑에 놓아 둔 목화숨에 발화가 일어나도 된다.

Limiting Oxygen Index(LOI) 시험. 시험 재료는 길이 120 mm, 폭 6.5±0.5 mm, 두께 3.0±0.5 mm로 만들었다. 이 시료에 50 mm되는 위치에 선을 긋고 이 시료를 LOI 측정 장치의 원통 안에 올려놓았다. 그리고 이 시료에 점화를 시킨 후에 50 mm까지 3분이 걸려 탈 수 있도록 산소와 질소의 농도를 조절하여 흘려보냈다. 즉 시료가 50 mm 연소하는데 3분이 초과하면 산소의 농도를 높이고 3분 이내이면 산소의 농도를 낮추어 3분이 걸릴 때의 산소의 농도를 기록하였다. 한 가지 재료에 10개 정도의 시료를 준비해서 여러번 반복 실험 후에 평균값을 구하였다.

$$LOI/100 = [O_2]/([O_2] + [N_2])$$

결과 및 토론

Cyclophosphazene 유도체의 합성. 우리가 주로 사용한 chlorocy-

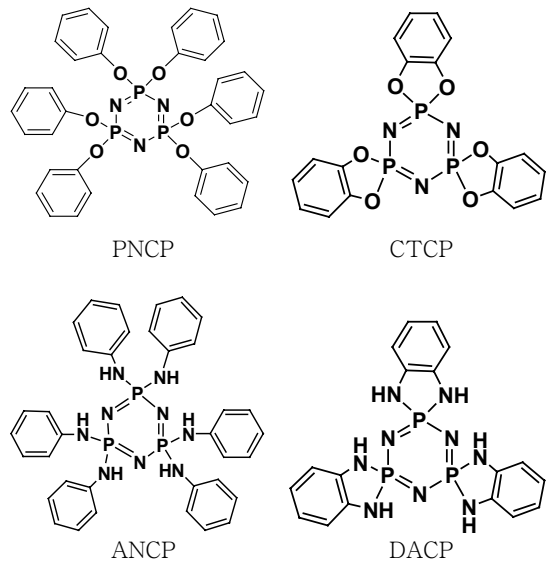
cyclophosphazene은 trimer와 tetramer의 혼합물로 이루어져 있다. 순수한 trimer를 얻기 위해서는 65 °C에서 분별 진공 승화(fractional vacuum sublimation)를 실시한 후에 hexane에서 재결정하였다. 이 때 얻어진 순수한 hexachlorocyclotriphosphazene의 mp는 113~115 °C이었다. Hexachlorocyclotriphosphazene(trimer)의 IR spectrum 중에 $-P=N-$ 에 의한 absorption이 1218 cm^{-1} 에서 나타나며, octachlorocyclotetraphosphazene(tetramer)의 $-P=N-$ 에 의한 absorption은 1310 cm^{-1} 에서 나타난다. 각각의 IR spectrum을 보면 trimer의 경우에 1310 cm^{-1} 에서는 absorption이 거의 없고 반대로 tetramer의 경우에는 1218 cm^{-1} 에서 absorption이 거의 없으므로, 이것들의 혼합물의 IR spectrum을 얻어 보면 각각의 상대적인 양이 어떠한지 대략적으로 추정할 수 있었다.

난연제로서의 물성을 측정하기 위해서 molding을 해서 시료를 제작하려면 많은 양의 chlorocyclophosphazene이 필요하기 때문에, 그 양을 모두 진공 분별 승화로 얻기 어려우므로 chlorocyclophosphazene을 혼합물 형태로 즉 분리하지 않은 채로 PNCP, CTCP, ANCP, DACP를 합성하는데 사용하였다. 이렇게 합성한 PNCP는 상온에서 노르스름한 액체 상태로 합성되었다. 그러나 앞에서 분리한 순수한 hexachlorocyclotriphosphazene을 이용하여 소량의 PNCP를 합성하였을 때는 약간 노란 빛을 띠는 고체 가루 형태로 PNCP가 얻어졌다. 이것의 mp는 112 °C이었다. Chlorocyclophosphazene 혼합물로부터 합성된 CTCP, ANCP, DACP는 모두 고체 형태로 얻어졌다. 합성한 화합물들은 모두 혼합물들이지만 이들의 구조를 cyclotriphosphazene 만을 기본으로 하여 Scheme 1에 나타내었다.

ABS 수지를 위한 난연제로 Cyclophosphazene 유도체의 사용. 합성한 모든 화합물들의 열적 안정성을 살펴보기 위하여 질소 기체 하에서 TGA를 얻어 보았다. 그 결과를 Figure 1에 나타내었다.

Figure 1의 결과를 살펴보면 CTCP가 가장 열적 안정성이 낮았다. CTCP는 350 °C 부근에서 급격한 중량 감소를 나타내며 600 °C에서 남아있는 양은 5%에 불과하였다. DACP는 600 °C에서 남아있는 양은 79%로 매우 많아 열적 안정성이 우수한 듯 보이나 중량 감소가 200 °C 부근에서부터 시작되었으며 계속적으로 감소가 일어났다. 이렇게 600 °C와 같이 높은 온도에서도 많은 양이 남는 화합물은 난연제로서 사용하는 것을 검토할 가치가 있다고 생각한다. 그 이유는 난연성을 나타내는 여러 가지 메커니즘 중 char 형성이 하나의 중요한 메커니즘이기 때문이다. ANCP는 350 °C 부근에서부터 중량 감소가 시작되었으며 600 °C에서 남아있는 양은 53%이었다. PNCP는 400 °C까지 중량 감소가 거의 없어 실질적인 열적 안정성은 가장 높았다. 그리고 600 °C에서 남아있는 양은 16%이었다.

본 연구에서 합성한 화합물들을 난연제로 사용할 상대 고분자로는 ABS 수지를 선택하였다. ABS 수지는 주로 전자부품에 널리 사용되는 고분자로서 난연성을 부여하기가 매우 어려운 고분자로 알려져 있다. ABS 수지에 본 연구에서 합성한 난연제 후보들을 각각 9.1, 16.7, 23.1 wt%가 되도록 혼합하여 Haake Rheo-corder 90을 이용하여 180 °C에서 잘 섞어 준 후에 compress molding press를 이용하여 시료를 제조하였다. PNCP, CTCP, ANCP, DACP를 이용해서 만든 ABS 시료들을 가지고 UL94 시험과 LOI



Scheme 1. Molecular structure of the flame retardants.

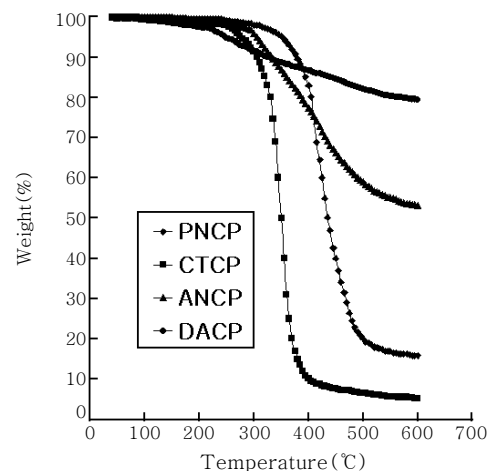


Figure 1. TGA of PNCP, CTCP, ANCP, and DACP under nitrogen gas.

시험을 한 결과를 Table 1에 정리하였다. UL94 시험의 경우에는 조금 더 정확한 결과를 비교하기 위해서 처음 불을 가져다 대고 난 후에 불이 꺼질 때까지의 시간과 두 번째 불을 가져다 대고 난 후에 불이 꺼질 때까지의 시간을 기록하였다.

Table 1의 결과를 보면 PNCP를 9.1 wt% 사용하였을 경우에 UL94 시험에서 등급에 들지 못했지만 16.7 wt%로 첨가하였을 때는 V-2 등급을 나타내었다. 그리고 23.1 wt%로 첨가하였을 때는 V-2등급을 나타내었고 16.7 wt%로 첨가하였을 때와 비교하였을 때 시료에 붙인 불이 꺼지는 시간이 평균 4초 정도 줄어들어, 비록 같은 등급이지만 조금 더 좋은 난연성을 나타내었으며, LOI 값도 0.9 정도의 증가를 나타내었다.

CTCP의 경우에도 9.1 wt%로 사용하였을 때는 UL94 시험에서 등급에 들지 못했지만 16.7 wt%로 첨가하였을 때는 V-2 등급을 나타내었다. 그리고 23.1 wt%로 첨가하였을 때는 V-1 등급을 나

Table 1. UL94 and LOI Test for ABS Flame-Retarded by PNCP, CTCP, ANCP, and DACP

No	Flame retardant	Content (wt%)	UL94	AFT*	LOI
1	PNCP	9.1	—	16/Burns	20.6
2	PNCP	16.7	V-2	14/19	21.9
3	PNCP	23.1	V-2	10/15	22.8
4	CTCP	9.1	—	14/Burns	21.8
5	CTCP	16.7	V-2	11/15	23.0
6	CTCP	23.1	V-1	7/11	24.3
7	ANCP	9.1	—	17/Burns	20.1
8	ANCP	16.7	—	14/Burns	21.4
9	ANCP	23.1	V-2	11/17	22.2
10	DACP	9.1	—	15/Burns	20.3
11	DACP	16.7	V-2	12/19	21.8
12	DACP	23.1	V-2	9/16	22.2

*Average flaming time after the first and the second ignition.

타내었으며 16.7 wt%로 첨가하였을 때와 비교하였을 때 시료에 붙인 불이 꺼지는 시간이 평균 4초 정도 줄어들어 더 좋은 난연성을 나타내었으며, LOI 값도 1.3 정도의 증가를 나타내었다. 앞의 HPCP의 결과와 비교해 보면 전반적으로 점화된 불이 꺼지는 시간이 빨라졌으며 특히 주목할 점은 CTCP를 23.1 wt%로 첨가하였을 때 UL94 시험에서 V-1 등급이 얻어졌다는 것이다.

ANCP를 사용하였을 때는 16.7 wt%로 첨가해서도 UL94 시험에서 등급에 들지 못했으며 23.1 wt%를 첨가했을 때 V-2 등급을 나타내었다. 점화한 불이 꺼지는 시간도 앞의 PNCP와 CTCP를 사용하였을 경우와 비교해 보면 많이 증가되었다.

DACP를 사용하였을 때의 UL94 시험 결과를 PNCP나 CTCP를 사용하였을 때의 결과와 비교해 보면 PNCP의 경우 보다는 더 좋은 결과가 얻어졌지만 CTCP의 경우보다는 조금 못한 결과를 나타내었다. 그러나 LOI 시험 결과는 PNCP의 경우와 비슷한 값이 얻어졌으며 CTCP의 결과보다는 조금 못한 값들이 얻어졌다.

결론적으로 CTCP를 사용하였을 때가 본 연구 결과 중에서는 가장 우수한 결과를 나타내었으며 DACP와 PNCP는 거의 비슷한 난연성을 보여 주었는데 DACP가 약간 우수하였다. 그리고 ANCP는 본 연구 결과 중에 가장 좋지 않은 난연성 결과를 보여 주었다.

ANCP의 경우에 이것의 TGA 결과에서 600 °C에서 남아있는 양이 79%로 매우 많기 때문에, 우수한 난연성을 기대하였지만 UL94나 LOI와 같은 실질적인 난연성 실험 결과는 그렇지 않았다. 그리고 이와는 반대로 TGA의 결과에서 가장 빠르게 중량 감소가 나타난 CTCP가 가장 우수한 난연성을 보여 주었다. 이러한 결과는 난연성을 나타내는 메커니즘이 매우 다양하기 때문에 나타난 결과로 어느 한 가지 장점만으로 난연제를 평가하기 어렵다는 사실을 잘 말해준다. 난연제가 난연성을 나타내는 메커니즘은 첫째는 연소 하려는 물질로부터 열을 빼앗는 방법이 있으며 둘째는 연소로부터 접근을 방해하는 방법이 있다. 연소로부터 접근을 방해하는 방법에는 근본적으로 대상 물질 사이에 자리를 잡고 있는 방법과 char를 형성하는 방법 그리고 난연성을 갖는 기체를 발생시켜 연소를 방해하는 방법 등이 있다. 그러므로 난연제의 후보 물질이 열적으로 안

Table 2. UL94 and LOI Test for ABS Flame-Retarded by PNCP and CTCP with Antimony(V) Oxide and Novolac

No	Flame Retardant	Additive*	Ratio**	Total content (wt%)	UL94	AFT***	LOI
13	PNCP	AO	4 : 1	16.7	V-2	13/18	21.9
14	PNCP	AO	5 : 1	16.7	V-2	12/17	22.0
15	PNCP	NO	3 : 1	16.7	V-2	8/13	22.8
16	PNCP	NO	4 : 1	16.7	V-1	7/11	23.9
17	PNCP	NO	5 : 1	16.7	V-1	8/12	23.0
18	CTCP	AO	4 : 1	16.7	V-2	10/15	23.0
19	CTCP	AO	5 : 1	16.7	V-2	9/13	23.3
20	CTCP	NO	3 : 1	16.7	V-1	9/10	23.1
21	CTCP	NO	4 : 1	16.7	V-1	8/10	23.5
22	PNCP	AO	5 : 1	23.1	V-2	9/14	22.9
23	PNCP	NO	4 : 1	23.1	V-1	5/7	25.6
24	CTCP	AO	5 : 1	23.1	V-1	7/10	23.3
25	CTCP	NO	4 : 1	23.1	V-1	6/8	25.1

*Antimony (V) oxide (AO), Novolac (NO). **Flame retardant : Additive.

***Average flaming time after the first and the second ignition.

정한 것이 좋기는 하겠지만 꼭 열적으로 높은 안전성을 가져야만 되는 것은 아니며 비록 열적으로는 안정하지는 않지만 char 형성이나 난연성을 갖는 기체를 발생시켜 열원의 전달을 방해하면서 우수한 난연성을 나타낼 수도 있다. CTCP의 경우가 이와 같은 경우로 판단된다.

다른 첨가제의 첨가에 의한 효과. 몇몇 난연제의 경우에 다른 첨가제를 같이 사용하면 상승효과가 나타나는 경우가 종종 있다. 그래서 우리가 이번 연구에서 검토한 난연제에 대해서도 첨가제에 의한 효과를 시험하여 보았다. 첨가할 첨가제로는 무기계로 antimony (V) oxide를 선택하였으며, 유기계로는 novolac을 합성하여 사용하였다. 이들 첨가제들을 난연제와 혼합한 후에 다시 이것을 ABS resin에 혼합해서 시료들을 만들었다. 그리고 이 시료들의 난연성을 UL94와 LOI 방법으로 측정하여 PNCP와 CTCP를 사용하였을 때의 결과를 Table 2에 나타내었다.

Table 2의 결과를 보면 antimony (V) oxide를 사용하였을 때는 난연성이 약간 좋아졌지만 그렇게 큰 증가를 보이지 못했다. 그러나 novolac을 사용하였을 때는 상당한 난연성의 증가를 보여주었다. 이것은 첨가한 novolac resin이 char 형성에 도움을 주어 난연성을 증가시켰기 때문으로 생각된다. Char 형성은 난연성 메커니즘에 중요한 한 부분을 차지하고 있다. Novolac의 첨가는 PNCP의 경우에 그 효과가 매우 크게 나타났으며, CTCP의 경우에도 효과는 있었지만 PNCP의 경우에 상승효과가 상대적으로 더 컸다. 특히 PNCP를 16.7 wt%나 23.1 wt%로 사용하였을 때 novolac을 첨가하기 전에는 UL94 시험에서 V-2 등급이었지만 novolac의 첨가에 의해 V-1 등급으로 되었다는 점이 크게 주목할 만하다. ANCP나 DACP를 사용하였을 때는 antimony (V) oxide나 novolac 둘 다 상승효과가 매우 작게 나타났으므로 Table 2에 그 결과를 나타내지 않았다. PNCP를 사용하였을 때 novolac의 혼합비율은 3 : 1보다는 4 : 1일 때 더 좋은 결과를 나타내었으며, 총 난연성 첨가제량이 16.7 wt%인 경우에 5 : 1로도 실시하여 보았는데 4 : 1일 때와 비교해서 조금 낮은 난연성을 나타내었다. 그러므로 4 : 1 비율의 첨가가 가장

Table 3. The Tensile Strength and the Elongation of ABS Flame-Retarded by PNCP, CTCP, ANCP, and DACP

No	Flame retardant	Content (%)	Tensile strength (kg/cm ²)	Elongation (%)
1	PNCP	9.1	363	14.0
2	PNCP	16.7	327	10.0
3	PNCP	23.1	274	7.2
4	CTCP	9.1	370	14.6
5	CTCP	16.7	341	12.1
6	CTCP	23.1	299	9.6
7	ANCP	9.1	350	11.7
8	ANCP	16.7	318	9.3
9	ANCP	23.1	269	6.9
10	DACP	9.1	360	13.9
11	DACP	16.7	321	10.7
12	DACP	23.1	272	8.8
20	PNCP*	16.7**	339	10.5
25	PNCP*	23.1**	280	8.0

*Novolac was used as an additive. PNCP : novolac = 4 : 1. **Total amount (PNCP+novolac).

최적의 비율로 생각할 수 있다. 특히 PNCP를 novolac과 4 : 1의 비율로 혼합하여 23.1 wt% 첨가하였을 때 UL94 시험에서 V-1 등급을 나타냈지만 거의 V-0에 가까운 값이 얻어졌으며 LOI 값은 25.6으로 상당히 큰 값이 얻어졌다.

난연제가 첨가된 ABS의 물성. 이러한 난연제들을 사용하였을 때 ABS의 물성은 어떻게 변하는가를 살펴보았다. 난연성 시험을 위해 준비한 시료들을 가지고 이것들을 UTM 기기를 이용해서 인장강도와 신장률을 측정하였다. PNCP, CTCP, ANCP, DACP로부터 준비된 시료들에 대한 시험 결과를 Table 3에 나타내었다. PNCP를 사용하는 경우에 novolac에 의해 난연성에 대한 상승효과가 크게 나타났으므로 이것들의 물성도 함께 측정하여 Table 3에 모두 나타내었다.

Table 3의 결과를 살펴보면 이번 연구에서 사용한 4가지 난연제가 모두 비슷한 경향을 보이고 있지만 CTCP을 사용하였을 때가 다른 난연제들에 비해 인장강도나 신장률 값이 조금 더 컸다. 특히 novolac이 첨가된 PNCP를 사용한 시료의 경우에 novolac이 첨가되지 않은 각각의 시료와 비교해 보면 이 경우에도 아주 조금 증가된 수치를 나타내었다. 이 결과로부터 novolac이 난연성만을 증가시키는 것이 아니라 ABS와 PNCP의 사이도 더 잘 혼합될 수 있게 도와주고 있는 것으로 판단된다.

결 론

Chlorocyclophosphazene으로부터 phenol, catechol, aniline, 1,2-diaminobenzene을 반응시켜 각각의 cyclophosphazene 유

도체들을 합성하여 이것을 ABS 수지에 대한 난연제로 사용하여 보았다. 난연성 시험은 UL94와 LOI 시험 방법으로 하였다. 그 결과 catechol에서 유도된 화합물이 가장 우수한 난연성을 보여 주었다. Novolac의 첨가가 cyclophosphazene 유도체의 난연성을 증가시키는 것으로 판명되었는데 특히 PNCP를 사용하였을 때 이러한 상승효과가 매우 컸다.

감사의 글 : 이 논문은 2005년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. P. Potin and R. D. Jaeger, *Eur. Polym. J.*, **27**, 341 (1991).
2. D. Kumar, A. D. Gupta, and M. Khullar, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **31**, 707 (1993).
3. J. Ding and W. Shi, *Polym. Degrad. Stabil.*, **84**, 159 (2004).
4. H. Horacek and S. Pieh, *Polym. Int.*, **49**, 1106 (2000).
5. Q. Wu, J. Lu, and B. Qu, *Polym. Int.*, **52**, 1326 (2003).
6. D. Kumar, G. M. Fohlen, and J. A. Parker, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 3155 (1983).
7. D. Kumar, G. M. Fohlen, and J. A. Parker, *Macromolecules*, **16**, 1250 (1983).
8. D. Kumar, G. M. Fohlen, and J. A. Parker, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **22**, 927 (1984).
9. D. Kumar, G. M. Fohlen, and J. A. Parker, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **24**, 2415 (1986).
10. H. R. Allcock, *Chem. Mater.*, **6**, 1476 (1994).
11. S. V. Levchik, G. Camino, M. P. Luda, L. Costa, A. Lindsay, and D. Stevenson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 461 (1998).
12. E. D. Weil and N. G. Patel, *Fire Mater.*, **18**, 1 (1994).
13. S. V. Levchik, G. F. Levchik, A. I. Balabanovich, E. D. Weil, and M. Klatt, *Angew. Macromol. Chem.*, **264**, 48 (1999).
14. H. R. Allcock, *Phosphorus-Nitrogen Compounds*, Academic Press, New York, 1972.
15. W. Zhu, E. D. Weil, and S. Mukhopadhyay, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 2267 (1996).
16. S. V. Levchik, G. F. Levchik, G. Camino, L. Costa, and A. I. Lesnikovich, *Fire Mater.*, **20**, 183 (1996).
17. H. R. Allcock and E. J. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4538 (1972).
18. H. Y. Kim, Y. J. Shin, Y. J. Ji, and J. S. Shin, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **17**, 141 (2006).
19. H. R. Allcock, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 2591 (1964).
20. W. R. Sorenson and T. W. Campbell, *Preparative Methods of Polymer Chemistry*, Wiley, New York, 2001.