

인과 할로겐 성분을 함유하는 난연 고분자 재료 : 1. 제조

설 차 동 · 이 희 연 · 박 인 환*

군산대학 화학과 · *한국화학연구소 고분자 제2연구실

(1990년 12월 15일 접수)

Polymeric Flame Retardants Containing Phosphorus and Halogen Components : 1. Preparation

Cha Dong Seol, Hee Yeon Lee, and In Hwan Park*

Department of Chemistry, Kunsan University, Kunsan 573-360, Jeonbuk, Korea

*Korea Research Institute of Chemical Technology, P. O. Box 9, Daedeog-Dangi, Taejeon 305-606, Korea

(Received December 15, 1991)

요 약 : 할로페놀과 포스포러스 옥시클로라이드를 반응시켜 할로페닐디클로로 포스페이트를 얻고 이들을 가수분해시켜 인과 할로겐 성분을 함유하고 있는 난연 단량체들을 합성하였다. 아울러 이들 난연 단량체와 톨루엔-2,4-디이소시아네이트를 우레탄 반응시켜 난연 고분자 재료를 제조하였다. 그리고 제조된 난연 재료들의 구조들은 IR과 ¹H-NMR 분석에 의해 각각 확인 되었다. 한편 난연제 모두에 대해서는 용해성, 열안정성, 흡습성 등의 물성 평가가 이루어졌는데 그 결과는 다음과 같다. 1. DMF와 DMSO에만 용해하는 난연 고분자 재료는 내용제성이 좋을 것으로 사료되었고, 반면 난연 단량체는 대부분의 유기용매에 용해되어 내용제성이 좋지 않을 것으로 사료되었다. 2. 제조된 모든 난연 재료들은 TGA상의 초기 분해되는 온도가 162°C 이상이었으며, 초기 분해온도 범위에서는 난연 단량체가 난연 고분자 재료보다 좋은 열안정성을 나타냈으나, 난연 원소들의 열분해가 주로 이루어진다고 사료되는 180~540°C 범위에서는 오히려 난연 고분자 재료가 난연 단량체에 비하여 양호한 내열성을 보였다. 또한 700°C 이상에서의 Char의 양도 난연 고분자 재료가 상대적으로 많이 형성되었다. 3. 난연 재료의 내흡습성은 난연 고분자 재료가 난연 단량체보다 양호하였는데, 동일류에서는 할로겐이 보다 많이 치환된 페놀 유도체 구조를 가진 것들이 더욱 좋지 않은 것으로 나타났다.

Abstract : Halophenyldichloro phosphates were obtained from the 1:1 mol reaction of halophenols with phosphorus oxychloride. Hydrolysis of the halophenyldichloro phosphates resulted in flame retardant monomers containing phosphorus and halogen components. Polymeric flame retardants were also prepared by the urethane reaction of the monomers with toluene-2,4-diisocyanate. The structures of the monomers and polymers were characterized by IR and ¹H-NMR spectroscopy. All the prepared flame retardants were evaluated by the physical properties such as solubility, thermal stability, and moisture absorbability, etc. The results were as follows. 1. The polymers which were soluble only in DMF and DMSO were extremely solvent-resistant, whereas the monomers showed good solubili-

ties in most of organic solvents. 2. In TGA, all the prepared flame retardants began its weight loss from decomposition above 162°C. The thermal stabilities of the monomers compared to the polymers in the initial decomposition temperature were relatively good, but those of the monomers compared to the polymers in the critical area of 180~540°C were bad. And the combustion of the polymers brought about great increases in char content. 3. The moisture-resistant properties of the polymers were better than those of the monomers. Also, the moisture absorptions in all of them increased with increasing halogen contents.

서 론

각종 화재사고가 이어지면서 전기·전자·섬유제품, 건축·자동차의 내장재료등에 대한 난연화 규제가 점차 강화되어 가고 있다.^{1~5} 즉 전기·전자 제품의 부속품 발화에 의해 고가의 장비가 소실되고, 의류, 커튼, 카펫트, 담요 및 가구류등에 의한 화재 사고도 많이 발생하며, 그 피해액도 매년 증대되고 있다. 따라서 이들 가연성 재료와 관련된 각종 고분자 재료에 대한 난연화 방법들에 대한 연구가 지속적으로 이루어져왔다.^{6~21}

고분자 재료를 난연화시키는 방법은 2가지로 대별될 수 있는데²² 현재까지 손쉽게 많이 사용되는 방법은 난연제를 해당 고분자 재료에 물리적으로 첨가시키는 쪽이며, 난연 단량체의 공중합 반응이나 고분자에 난연 원소들을 도입하는 쪽도 일부 이용되고 있다.²³

고분자 재료의 난연화는 각종 고분자 재료의 물성이 저하되지 않게 난연 원소들간의 난연 상승 효과를 이용, 가능한 적은양의 난연제를 사용하여 최대의 난연 효과를 얻어야만 한다. 인과 할로젠 화합물, 안티몬과 할로젠 화합물등은 난연 원소간의 난연 상승 효과를 이용한 대표적인 조합이다.²⁴ 최근 인과 할로젠의 난연 원소들을 함유하는 난연 고분자 재료에 관한 연구들이 이루어지고 있는데^{25~27} 이들 연구들의 대부분은 페닐디클로로 포스페이트를 난연 단량체로 사용함으로써 고분자 반응시 염화수소의 유독 가스가 방출되기도 하며, 대기중의 수분에 의해 가수 분해가 일어나 변성이 되어 단량체 구실을 못 하기도 하여 그 단량체 자체 만으로는 난연제 상품

으로써의 의미를 갖지 못하고 있다.

본 연구에서는 난연 고분자 재료를 연구함에 있어 상기 인과 할로젠 등의 난연 원소들을 한 분자내에 도입시켜 할로페닐디하이드로젠 포스페이트의 난연 단량체들^{28~31}을 제조함으로써 난연 상승 효과가 이용되게 했으며 대기중의 수분에 의해 더 이상의 변성이 없도록해서 난연 단량체 만으로도 난연제의 의미를 갖도록 하였다. 또 합성된 이들 단량체들을 톨루엔-2,4-디이소시아네이트(TDI)와 우레탄 반응시켜 난연 고분자 재료를 만들었다. 한편 이들 단량체 및 난연 고분자 재료들은 내용제성을 살피기 위해 극성 및 비극성의 각종 용매들에 대한 용해성을 조사하였으며, 내열성을 살피기위하여 열안정성이 조사되었고, 아울러 극성기를 함유하고 있는 난연 재료들의 친수성에 비추어 내흡습성을 평가하였다.

실 험

시 약

페놀, 4-니트로페놀, 4-클로로페놀, 2,4-디클로로페놀, 2,4,6-트리클로로페놀, 4-브로모페놀, 2,4-디브로모페놀, 2,4,6-트리브로모페놀, 톨루엔-2,4-디이소시아네이트(TDI), 1,8-디아자바이시클로[5.4.0]온텐-7(DBU), 마그네슘 분말등은 Aldrich사의 1급 시약을, 포스포러스 옥시클로라이드, 진한 황산, 진한 질산, 과염소산 칼륨등은 Junsei사의 1급 시약을, 암모늄몰리브데이트, 염화수직, KH_2PO_4 등은 Merck사의 1급 시약을 정제없이 그대로 사용하였고, DMF등 기타 용매들은 건조제 처리후 진공 증류하여 사용하였다.

기 기

난연 단량체 및 난연 고분자 재료의 구조 분석을 위하여서는 Shimadzu사의 적외선 분광계(IR)435 및 Bruker사의 핵자기 공명 분석기($^1\text{H-NMR}$)AM300 (300MHz)등을 이용하였다. 성분 분석을 위해서는 Shimadzu사의 자외선 분광계(UV)240과 Perkin Elmer사의 원소 분석기(EA)240C를 사용하였으며 분자량 측정은 Waters사의 겔투과 크로마토그래피(GPC) 150C를 이용했다. 한편 난연 재료들의 열안정성 시험에는 Du Pont사의 열중량 분석기(TGA) 9900이 쓰여졌다.

난연 단량체(RxP)의 합성

난연 단량체는 질소 기류하 105°C에서, 페놀, 4-니트로페놀, 할로페놀들을 마그네슘 분말 촉매를 이용하여 포스포러스 옥시클로라이드와 4~26시간 교반반응 시킨 후, Table 1의 증류조건으로 진공증류를 하여 할로페닐디클로로 포스페이트를 얻고, 이것을 100ml의 증류수에 적가하면서 100°C 온도를 유지하며 3시간 가수분해 시키고, 여과해서, 60°C에서 48시간 진공 건조함으로써 생성물들(수율 : 9.8~44.5 Wt%)을 얻었다.

난연 고분자 재료(PUT-X)의 합성

상기 항에서 합성된 각 난연 단량체들은 TDI와 1

: 1 몰비로 하고 DBU와 DMF를 촉매 및 용매로 각각 사용, 질소 기류하에서 반응온도를 90°C로 유지해서 12~72시간 동안 교반하면서 우레탄 반응 시킨 다음, 그 반응 용액을 클로로포름에 침전, 여과하고 메탄올로 세척한후, 50°C에서 48시간 진공 건조함으로써 각각의 생성물들(수율 : 11.8~84.5Wt%)을 얻었다.

난연 재료의 인 분석

난연 재료들에 함유된 인 함량을 비색 분석법^{32,33}에 의하여 정량한 후 계산하였다. 즉 10~20mg의 난연 재료 시료를 진한 황산 1ml와 진한 질산 1ml를 가하여 가열 분해하는 조작을 2번 행하고 과염소산 1ml와 과산화수소 1ml를 가하고 가열, 완전히 산화시켜 투명한 용액을 얻었다. 전체 용액을 100 ± 0.1 ml되게 증류수로 희석 후, 0.4g의 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 를 넣고 30분간 끓여 75ml가 되게하고, 식혀, 증류수로 100ml가 되게 채웠다. 시험 용액을 10ml씩 분취, 증류수를 넣어 100ml로 한 다음, 4ml의 몰리브데이트용액과 0.5g의 염화주석 용액을 넣어 흔들면 진청색의 몰리브덴 착물이 형성되었는데 이를 Shimadzu사의 자외선 분광계 240C로 발색된 용액의 흡광도(640 nm)를 측정하였으며, 인 함량은 KH_2PO_4 를 표준 물질로 사용하여 작성한 검정선에 의해 계산하였다.

암모늄몰리브데이트 용액 : 25g의 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{27} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 를 175ml의 증류수에 녹이고 여기에 280ml의 진한 황산을 400ml의 증류수에 희석시킨 후, 전체용액이 1ℓ가 되도록 증류수로 채웠다.

염화주석 용액 : 2.5g의 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 물중탕으로 가열하여 100ml의 글리세롤에 녹였다.

KH_2PO_4 표준 물질 : 0.143g의 KH_2PO_4 를 1ℓ의 증류수에 녹여 100ppm의 PO_4^{3-} 를 만들었다.

난연 재료의 내용제성 시험

난연 재료의 내용제성을 살피기위하여 용해성 파라미터가 9.1~12.1 범위의 극성 및 비극성 용매들에 대한 용해성 유무를 실온에서 관찰하였다.

난연 재료의 흡습성 시험

난연 재료의 흡습성을 살피기 위하여 16~18°C가 유지된 2.5ℓ 공간에 증류수 100ml가 든 비이커와

Table 1. Distillation Condition of Halophenyldichloro Phosphates

Run	Distillate	Distillation Condition
1	Phenyldichloro phosphaste	104°C/2torr
2	4-Nitrophenyldichloro phosphate	149°C/2torr
3	4-Chlorophenyldichloro phosphate	118°C/2torr
4	2,4-Dichlorophenyldichloro phosphate	135°C/2torr
5	2,4,6-Trichlorophenyldichloro phosphate	158°C/2torr
6	4-Bromophenyldichloro phosphate	122°C/2torr
7	2,4-Dibromophenyldichloro phosphate	175°C/2torr
8	2,4,6-Tribromophenyldichloro phosphate	198°C/2torr

함께 넣어 일정시간 포화시킨 다음, 일정량의 각 시료들을 24시간 동안 주변에 넣어 두었다가 각 시료에 흡수된 양을 최초 건조된 시료 무게를 기준으로 하여 각 시료에 흡수된 양을 백분율로 계산하였다.

결과 및 고찰

인과 할로겐의 난연 원소들을 난연화시 병용하면 난연상승 효과가 있어 적은 양을 사용하고도 소기의 성과를 거둘 수가 있다. 최근 이들 난연상승효과를 이용하면서 저분자 보다는 고분자의 안정화된 난연 재료들이 개발되고 있다.²⁵⁻²⁷ 그러나 이들 난연 재료 제조시는 염화 수소의 독성 가스가 발생되며 대부분 촉매 없이 반응이 진행되기 때문에 반응 속도가 느리고 생성물은 물론 생성물의 분자량도 적은 편이다. 그러므로 본 연구에서는 먼저 상기의 난연 상승 효과가 기대되는 인과 할로겐 원소들을 동일 분자에 도입시켜 저분자로서 대기중의 수분과 반응이 없는 디올(Diol) 구조를 갖는 난연 단량체들을 합성하고, 이어서 이들 단량체와 디이소시아네이트를 폴리우레탄 반응시킴으로써 난연 재료 제조시 우려되는 단점들을 개선하였다.

난연 단량체

난연 단량체는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 페놀, 4-니트로페놀, 할로페놀들을 포스포르스 옥시클로라이드와 반응시켜 제조되었으며 그 결과는 Table 2와 같았다. Table 2에서 보는 바와같이 이들 반응은 입체 장애가 큰 할로페놀들을 원료로 쓸 경우에는 반응시간에 따른 생성물의 수율이 떨어졌다. 반면 입체 장애가 적은 페놀, 니트로페놀, 할로페놀들을 원료로 쓰는 경우에는 각종 페놀이 포스포르스 옥시클로라이드에 대해 1:1 몰 이상 반응이 되는 부반응이 많이 형성되었다. 진공 증류를 통해서 정제된 생성물의 각종 페놀에 대한 포스포르스 옥시클로라이드의 몰비는 모두 1:1이었다. 생성물들의 융점(MP)은 모두 90~211°C 범위로 범용 열가소성 수지에 대한 난연 첨가제로써의 적당한 융점을 갖고 있었는데 할로겐 함량이 많을 수록 융점이 높아지는

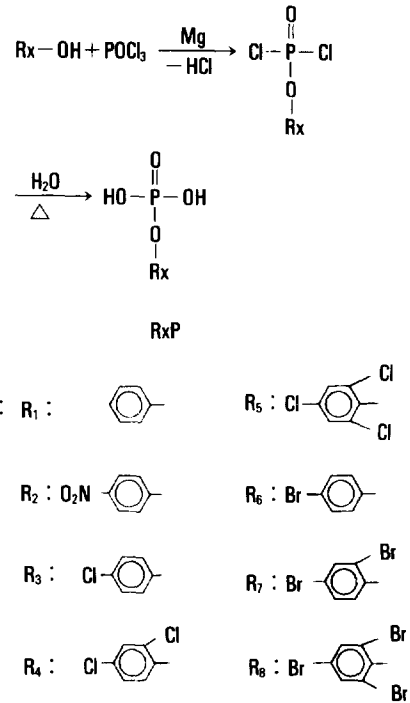


Fig. 1. Preparation scheme of flame retardant monomers.

Table 2. Preparation of Flame Retardant Monomers

Run	Raw Materials		Reaction Time ^a (hr)	Product		
	Rx-OH	[POCl ₃]/[Rx-OH]		Yield (Wt %)	[POCl ₃]/[Rx-OH] ^b	MP ^c (°C)
1	R ₁	1.20/1	4	44.5	1/1	90~93
2	R ₂	1.14/1	4	31.3	1/1	127
3	R ₃	1.10/1	4	40.1	1/1	105~107
4	R ₄	1.15/1	4	36.8	1/1	121~123
5	R ₅	2.0 /1	22	17.7	1/1	198~202
6	R ₆	1.20/1	3	61.1	1/1	126
7	R ₇	2.0 /1	10	28.6	1/1	132~135
8	R ₈	3.07/1	26	9.8	1/1	208~211

^a Reaction was carried out in bulk at 105°C.

^b A ratio was calculated by EA.

^c A value was measured by capillary method.

현상을 나타냈다. 난연 단량체의 구조 확인은 Fig. 2 및 Fig. 3에서 보는 바와같이 IR 및 ¹H-NMR 스

펙트럼들에 의해 이루어졌는데 Fig. 2에서는 1240 cm^{-1} 의 C-O-P 피이크와 1050 cm^{-1} 의 -P(=O)-O- 피이크가 나타났으며, Fig. 3에서는 $\delta 7.2\text{ ppm}$ 과 $\delta 7.6\text{ ppm}$ 에서 방향족 C-H 피이크가, $\delta 6.5\sim\delta 8.0\text{ ppm}$ 에서는 -OH 피이크가 각각 나타났는데 이것들은 별도의 실험으로 원소 분석을 통해 다시 확인되었다.

난연 단량체는 공중합체로 제조될때 전기·기계적 물성 및 방사성등의 물성 저하를 가져오기 때문에 이들 단량체 자체는 각종 수지재료에 직접 첨가하는 난연재료로써 용도를 가질 수 있다. 이와 관련, 내용제성 평가 및 기존 고분자 재료들과 혼합, 사용하는 것을 전제로, 서로간의 상용성^{34~35}에 의미를 두어 각종 용매에 대한 용해성을 실험하였는데 그 결과는 Table 3와 같았다. Table 3에서 보는 바와같이 톨루엔, 벤젠(Bz)등 비극성 용매와 디클로로에탄(DCE)의 극성 용매는 부분적으로만 용해성이 있었

으나 클로로포름에는 전혀 용해성이 없었으며, 메틸 에틸케톤(MEK), THF, 이소프로필알콜(iso-PrOH), 디메틸설폭사이드(DMSO), DMF등과 같은 극성 용매에는 대부분 용해성이 좋았다. 즉 각종 용매들에 대한 양호한 용해성 때문에 내용제성은 좋지 않을 것으로 여겨졌다. 한편 난연 단량체의 용매들은 용해성 파라미터가 9.1~12.1의 범위인데 이러한 난연 단량체들은 에폭시 수지, 페놀수지, 석유수지, 폴리아미드수지, 폴리에스테르수지, 극성 비닐계수지등 대부분의 극성 수지들과는 혼합성이 있을 것으로 사료되었다.

난연 단량체의 초기 및 지구적인 열안정성을 살펴 보기 위하여 열중량 분석을 하였는데 그 결과는 Fig. 4 및 Table 4와 같았다. Fig. 4 및 Table 4에서 보는 바와같이 이들 단량체들의 1% 중량 손실이 있는 초

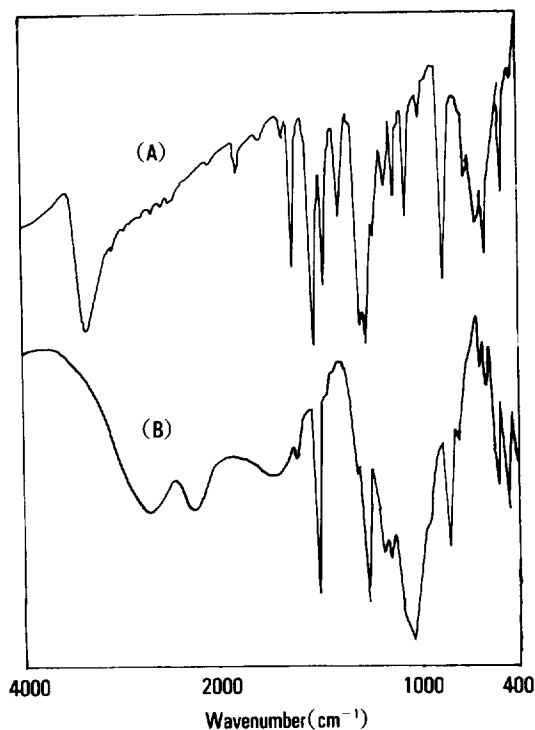


Fig. 2. IR spectrum of flame retardant monomer (B) ; (A) : 4-Bromophenol, (B) : R_6P .

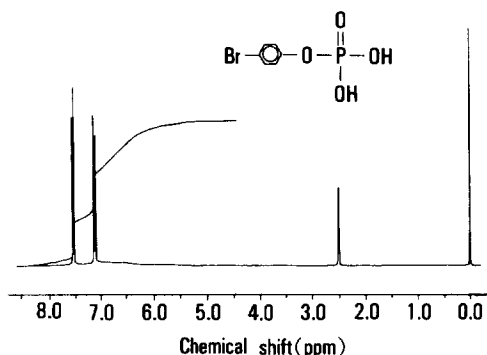


Fig. 3. ^1H -NMR spectrum of R_6P .

Table 3. Solubility Data of Flame Retardant Monomers

RxP	Toluene	DCE	Bz	CHCl_3	MEK	THF	iso-PrOH	DMSO	DMF
1	×	△	×	×	○	○	○	○	○
2	○	△	△	×	○	○	○	○	○
3	△	△	△	×	○	○	○	○	○
4	○	△	△	×	○	○	○	○	○
5	○	△	×	×	○	○	○	○	○
6	△	△	×	×	○	○	○	○	○
7	△	△	△	×	○	○	○	○	○
8	△	△	×	×	○	○	○	○	○

○ : soluble △ : partially soluble × : insoluble

기분해 온도는 165°C 이상이었는데 이중 브롬 함유의 난연 단량체는 염소의 함유 난연단량체에 비해 초기 분해 온도가 10°C 정도 낮게 나타났다. 이는 C-Br의 결합강도(65Kcal/mol)가 C-Cl의 결합강도(81 Kcal/mol)보다 약하기 때문에 쉽게 분해되는 것으로 사료 된다. 또 급작히 열분해가 일어나는 기올기의 절편 온도는 180°C 이상으로 비교적 안정한 편이었고, 50% 중량 손실이 있는 부분에서는 니트로기나 할로젠이 많이 치환될 수록 쉽게 열분해 됨을 나타내었고, 700°C에서 Char의 형성량은 니트로기가 함유된 난연 단량체가 상대적으로 많았다.

난연 고분자 재료

난연 고분자 재료는 Fig. 5에서 보는 바와같이 상

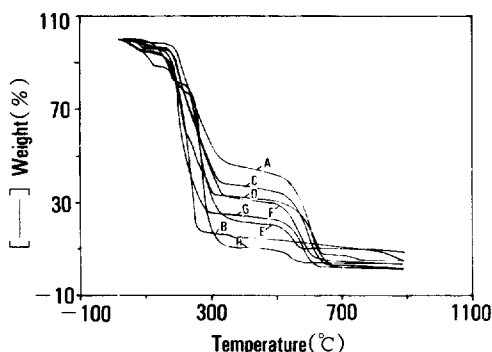


Fig. 4. TGA data of flame retardant monomers in nitrogen; heating rate 10°C/min; A: R₁P, B: R₂P, C: R₃P, D: R₄P, E: R₅P, F: R₆P, G: R₇P and H: R₈P.

Table 4. TGA Data of Flame Retardant Monomers in Nitrogen: Heating Rate 10°C/min

RxP	1% Weight Loss (%)	Interception of Fast Degradation (°C)	50% Weight Loss (°C)	Char % at 700°C
1	171.9	196.9	319.9	1.10
2	151.3	202.6	231.6	5.52
3	174.1	179.8	294.3	1.75
4	174.1	179.8	260.1	1.21
5	174.1	186.0	282.9	1.62
6	165.6	188.4	305.7	1.96
7	168.4	185.5	237.3	1.37
8	166.4	191.2	282.9	1.72

기향에서 합성된 각종 난연 단량체들을 TDI와 반응시켜 제조되었으며 그 결과는 Table 5와 같았다. Table 5에서 보는 바와 같이 반응시간이 길어짐에 따라 수율이 증가되었고, 반응시 입체 장애가 큰 할로페놀 구조를 갖는 유도체들을 원료로 쓸 경우에는 상대적으로 반응시간이 길었다. GPC에 의해서 측정된 수평균 분자량은 4000~9000 범위로 유사 연구 결과의 그것 보다는 비교적 큰 편이었으며,^{20~22} 각종 페놀 유도체 원료들의 입체 장애에 따른 분자량 증감의 경향은 나타나지 않았고, 수평균, 중량 평균 분자량에 의해 계산된 분자량 분포는 1.16~1.49 범위로 비교적 좁고 균일함을 보였다. 난연 고분자 재료의 구조 확인은 Fig. 6 및 Fig. 7에서 보는 바와 같이 IR 및 ¹H-NMR 스펙트럼에 의해 이루어졌는데 Fig. 6에서는 3300cm⁻¹의 N-H 피이크, 1720cm⁻¹의 -C(=O)-O- 피이크, 1240cm⁻¹의 C-O-P와 1050cm⁻¹의 -P(=O)-O- 피이크가 나타났으며, Fig. 7에서는 δ7.0ppm과 δ7.3ppm에서 할로페놀 구조의 C-H 피이크가, δ6.9~δ7.6ppm에서는 TDI의 방향족 성분에 의한 C-H 피이크가, δ2.1 ppm에서는 TDI의 CH₃ 피이크가 각각 나타났으며 이것들은 별도 실험의 원소분석을 통해 다시 한번 확인되었다.

난연 고분자 재료는 상기 향의 난연 단량체들과는 달리 반응성이 없기 때문에 이들 난연재료는 첨가제

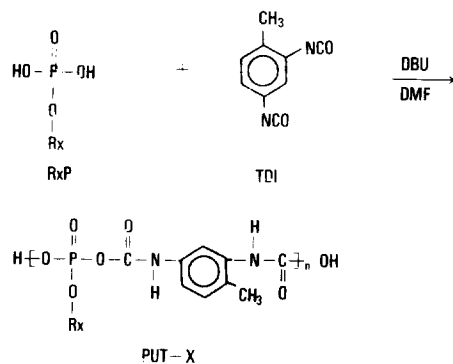


Fig. 5. Preparation scheme of polymeric flame retardants.

Table 5. Preparation of Polymeric Flame Retardants

Run	Raw Materials [RxP]/[TDI]	Reaction Time ^a (hr)	Product									
			Yield (wt %)	[RxP]/ [TDI] ^b	Flame		Retardant		Element (wt %)		$\overline{M}_n^d$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n^c$
					P	Br	Cl					
								theor.	calc. ^c	theor.		
1	1/1	12	11.8	0.89/1	0.90	7.86	—	—	—	—	6300	1.30
2	1/1	48	52.3	0.89/1	7.88	6.97	—	—	—	—	6400	1.31
3	1/1	12	16.4	0.90/1	8.10	7.39	—	—	9.28	8.47	8300	1.31
4	1/1	48	57.5	0.85/1	7.43	6.91	—	—	17.02	15.83	5600	1.15
5	1/1	48	45.4	0.86/1	6.87	6.45	—	—	23.59	22.16	6400	1.34
6	1/1	12	23.7	0.87/1	7.26	6.83	18.74	17.63	—	—	6300	1.30
7	1/1	12	19.7	0.89/1	6.13	5.89	31.62	30.39	—	—	9000	1.49
8	1/1	72	84.5	0.82/1	5.30	4.80	41.02	37.33	—	—	4400	1.16

^a Reaction was carried out in DMF at 90°C.

^b A ratio was calculated by EA.

^c A ratio was calculated by Colorimetry.

^{d,e} Each value was determined by GPC.

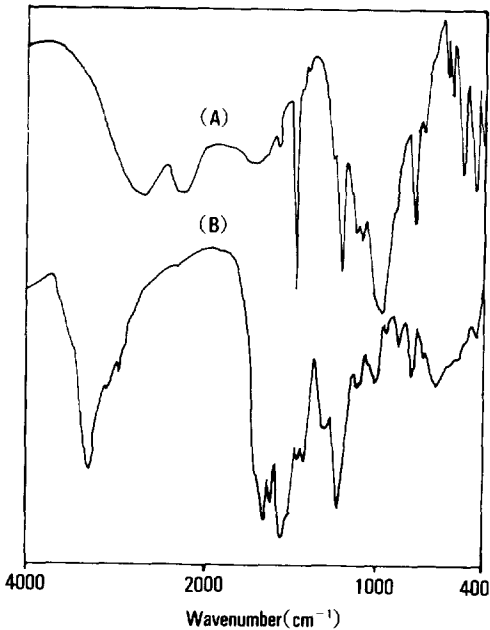


Fig. 6. IR spectrum of polymeric flame retardant (B) : (A) : R,P, (B) : PUT-6.

로써의 용도 뿐이다. 이들은 내용제성 평가 및 난연성이 없는 고분자 재료들과 혼합되어 사용되는 것을 전제로, 서로간의 상용성^{34~35}에 의미를 두고 각종

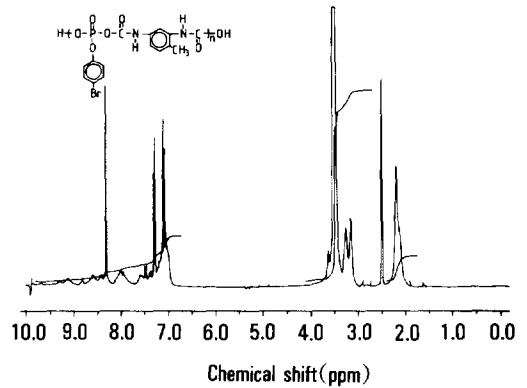


Fig. 7. H¹-NMR spectrum of PUT-6.

용매에 대한 용해성이 실험되었다. 그 결과는 Table 6과 같았는데 여기서는 톨루엔, Bz 등의 비극성 용매와 클로로포름, DCE, MEK, THF, iso-PrOH 등 일부 극성 용매에는 전혀 녹지 않았다. 즉 DMSO, DMF의 극성 용매에만 용해성이 나타나서 내용제성이 좋을 것으로 여겨졌다. 한편 난연 고분자 재료들은 DMSO, DMF 용매의 용해성 파라미터가 12.0~12.1임을 감안할때 페놀수지, 에폭시 수지, 폴리에스테르 및 극성 비닐계수지등의 일부 고분자 재료들과 혼합성이 있을 것으로 사료되었다.

Table 6. Solubility Data of Polymeric Flame Retardants

PUT -X	Toluene	DCE	Bz	CHCl ₃	MEK	THF	iso- PrOH	DMSO	DMF
1	×	×	×	×	×	×	×	○	○
2	×	×	×	×	×	×	×	○	○
3	×	×	×	×	×	×	×	○	○
4	×	×	×	×	×	×	×	○	○
5	×	×	×	×	×	×	×	○	○
6	×	×	×	×	×	×	×	○	○
7	×	×	×	×	×	×	×	○	○
8	×	×	×	×	×	×	×	○	○

○ : soluble × : insoluble

Table 7. TGA Data of Polymeric Flame Retardants in Nitrogen : Heating Rate 10°C/min

PUT -X	1% Weight Loss(%)	Interception of Fast Degradation(°C)	50% Weight Loss(°C)	Char % at 700°C
1	171.4	238.4	745.6	52.2
2	165.8	247.3	824.2	55.7
3	167.3	231.2	495.2	45.7
4	163.2	218.2	477.6	50.4
5	165.2	232.0	376.0	38.9
6	166.4	237.4	536.1	44.5
7	160.9	223.2	453.6	40.9
8	162.4	228.4	398.6	57.5

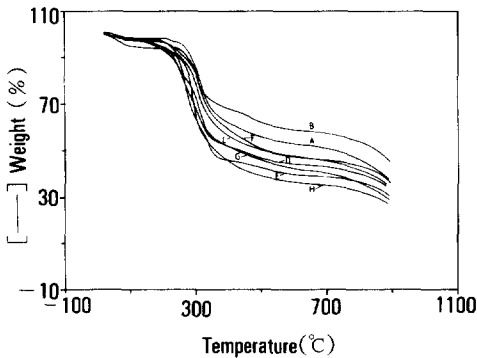


Fig. 8. TGA data of polymeric flame retardants in nitrogen : heating rate 10°C/min : A : PUT-1, B : PUT-2, C : PUT-3, D : PUT-4, E : PUT-5, F : PUT-6, G : PUT-7 and H : PUT-8.

체들에 비해 50°C 이상의 지구적인 내열성을 보였고, 50% 중량손실이 있는 부분에서는 난연 고분자 재료가 니트로기를 가지면 보다 지구적인 내열성을 보이거나 할로젠이 많이 치환되어 있는 구조를 가질수록 쉽게 열분해 됨을 나타내었다. 그러나 전반적으로는 난연 원소들의 열분해가 주로 이루어진다고 사료되는 180~540°C 범위에서 난연 단량체에 비해 양호한 내열성을 보였고, 또한 700°C에서 Char의 양은 난연 단량체들에 비해 모두가 상당히 많이 형성되었으며, 치환기 구조에 따른 차이점은 없는 것으로 보였다.

난연 재료의 흡습성

상기항에서 제조된 난연 단량체, 이를 이용해서 얻은 난연 고분자 재료 모두는 Table 8에서 보는 바와같이 대기중의 수분에 흡습성이 있고, 대기중에서 오래 방치하면 흡습을 계속하는 경향을 보였다. 즉 이들 난연 재료에는 포스포노기, 니트로기, 할로젠, 우레탄 결합등의 친수성 인자가 포함되어 있기 때문이라 사료된다. 일반적으로 난연 재료에 수분이 포함되어 있으면 난연화를 이루려는 기존 고분자 재료들에 대한 전기·기계적인 물성을 떨어뜨리게 된다. Table 8에서는 난연 단량체가 난연 고분자 재료에 비해 더 많은 흡습성을 보이며, 난연 재료의 각종 폐물 구조에 치환된 할로젠 양이 많을수록 흡습성이 큰것으로 나타났다.

난연 고분자 재료의 초기 및 지구적인 열안정성을 살펴보기 위하여 열중량 분석을 하였는데 그 결과는 Fig. 8 및 Table 7과 같았다. Fig. 8 및 Table 7에서 보는 바와같이 이들 단량체들이 1% 중량 손실이 있는 초기 분해 온도는 모두 160°C 이상이었었는데, 이것은 상기의 난연성 폐물 유도체들을 원료로 이용한 난연 단량체들에 비해 5°C이상 낮은 초기 열안정성을 보였고, 상기의 난연 단량체에서와 마찬가지로 브롬 함유의 난연성 고분자 재료는 염소 함유의 난연성 고분자 재료에 비해 초기 분해 온도가 2~3°C 정도 낮게 나타났다. 또 급작히 열분해가 일어나는 기울기의 절편 온도는 230°C 전후로 상기항의 난연 단량

Table 8. Water Absorption Data of Flame Retardant Monomers and Polymeric Flame Retardants

X	Water Absorption ^a (Wt %)	
	RxP	PUT-X
1	3.72	2.73
2	4.34	3.98
3	4.34	3.36
4	4.80	4.18
5	11.69	7.86
6	3.72	3.10
7	7.60	6.60
8	18.29	8.50

^a A value was obtained from weight increase of sample under air condition saturated by water vapor for 24hrs at 16~18°C

결 론

할로페놀 유도체들(할로겐 성분)을 포스포러스 옥시클로라이드(인성분)와 반응시켜 난연 상승 효과를 예상 할 수 있는 난연화 단량체들을 만들고 이들을 톨루엔-2,4-디이소시아네이트와 우레탄 반응을 하여 난연화 고분자 재료를 제조하였다. 여기서 얻어진 난연화 재료들은 내용제성, 열안정성 및 흡습성등의 물성 평가가 뒤따랐다.

1. 난연 단량체는 용점 범위가 90~210°C로 각종 수지재료와 혼합에 적당한 온도였으며, 비극성 및 일부 지방족 극성 용매에는 부분 용해성이, 기타 극성 용매에는 비교적 용해성이 양호하여 내용제성이 좋지 않을 것으로 사료되었다. TGA에 의한 1% 중량 손실이 있는 초기 열안정성은 165°C 이상이었으며, 700°C 이상의 Char량은 대체로 3% 이내로 적은 편이었다.

2. 난연 고분자 재료는 수평균 분자량의 범위가 4000~9000 정도였으며, DMSO 및 DMF 등의 일부 극성 용매에만 용해성이 있어 내용제성은 좋을 것으로 보였다. TGA에 의한 1% 중량 손실이 있는 초기 열안정성은 160°C 이상이나 난연 단량체 보다는 조금 낮은 편이었고, 급작히 분해되는 절편의 온도와 50

% 중량 손실 범위에서의 지구적인 열안정성은 난연 단량체에 비하여 오히려 우수하였다. 또 700°C 이상에서 Char의 형성량은 50% 전후로 난연 단량체에 비해 상대적으로 많은 편이었다.

3. 난연 재료의 내흡습성은 난연 고분자 재료들이 난연 단량체들보다 양호했는데, 동일류에서는 할로겐이 보다 많이 치환된 페놀 유도체 구조를 가진 것들이 더욱 좋지 않은 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. Testing for Public Safety, Underwriters' Laboratories Inc., 1978.
2. UL 94, 2, Sept. 1973 Edition with Supplements of May 1975, July 1976 and May 1978 : Tests for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances.
3. DIN 40802, Part 1, Feb. 1976 : Merallkaschierte Basismaterialien für Gedruckte Schaltungen. Prüfung.
4. VDE 0318, Part la/... 75, Draft 1, and DIN 7735, Part la, Draft Dec. 1975 : VDE-Bestimmung für die Schichtpre β stoff-Erzeugnisse Hartpapier Hartgewebe und Hartmatte. Prüfverfahren.
5. DIN 53459, May 1975 : Prüfung mit Kunststoffen. Beurteilung des Verhaltens Während und nach Berührung mit einem Glühstab.
6. H. J. Sanders, *Chem. Eng. News, plain*, (1978).
7. G. Arend and I. Pascik, *Ger. Offen.*, 2, 653, 768.
8. T. Masai, Y. Kate and N. Fukui, *Japan.* 73-43, 373.
9. Dow Chemical Co., *Neth. Appl.* 78-68, 614.
10. E. Kobayashi and S. Kamagami, *Japan Kokai* 75-92, 995.
11. J. Cerny and G. Vivant, *Fr. Demance* 2, 314, 221.
12. R. Humbrecht, *Swiss.* 598, 316.
13. R. C. Nametz, *U. S. Pat.* 3, 268, 619.
14. S. Taniyama and M. Taniguchi, *Japan Kokai* 77-16, 551.

15. K. Matsuyama and H. Watanabe, Japan Tokyo Koho 78-41, 175.
16. M. L. Honig and E. D. Weil, U. S. Pat. 4, 152, 373.
17. V. Kruth, *Rev. Mod. Plast.*, **34**, 854 (1977).
18. D. W. Fos, Ger. Offen. 2, 757, 557.
19. Dow Chemical Co., Fr. 2, 094, 398.
20. H. Izutu and H. Ishikawa, Ger. Offen. 2, 712, 319.
21. B. H. Johnson and E. F. Johnson, U. S. Pat. 3, 901, 847.
22. R. K. Basle, *Kunststoffe*, **66**, 10 (1976).
23. 小西恩, 平尾正一, 難燃劑, 幸書房 (1972).
24. J. J. Pitts, *J. Fire & Flammability*, **3**, 51 (1972).
25. R. W. Stackman, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **21**, 332 (1982).
26. A. Natansohn, *J. Applied Polym. Sci.*, **32**, 2961 (1986).
27. K. S. Annakutty and K. Klahore, *Polymer*, **29**, 756 (1988).
28. M. M. Maguire and G. Shaw, *J. Chem. Soc.*, 1479 (1953).
29. J. B. Conant and A. D. Macdonald, *J. Amer. Chem. Soc.*, **42**, 2337 (1920).
30. J. B. Conant, A. D. Macdonald and A. McB. Kinney, *J. Amer. Chem. Soc.*, **43**, (1928).
31. R. H. Wiley and W. A. Trinler, *J. Polym. Sci.*, **42**, 113 (1960).
32. Analytical Methods and Equipments, 404 (1970).
33. I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, E. J. Meehan, and Bruckenstein, Quantitive Chemical Analysis, 4th, the Macmillan Co., London, 1126 (1971).
34. M. Gainsly and J. Dow, Fundamentals and Practice in Adhesion and Adhesives, p. 127 (1954).
35. C. W. Hock, *J. Polym. Sci.*, C 139 (1963) ; *Adhesive Age*, 7, 21 (1964).