

브롬 및 인을 포함하는 단량체를 이용한 방염성 섬유 신소재 개발

이창익, 고성욱, 김영준, 박연홍
성균관대학교 섬유공학과

1. 서 론

합성재료의 고유한 결함인 인화성 문제를 해결하기 위한 방염성 소재의 개발은 최근 국내외에서 방염제에 대한 규제가 더욱 강화되고 있기 때문에 절실히 요구되고 있는 실정이다. 특히 폴리에스테르 소재는 우수한 기계적 강도, 탄성률, 열적 안정성, 화학적 안정성 등의 장점을 갖고 있어 섬유, 필름, bottle 및 엔지니어링 플라스틱 등으로 다양하게 이용되고 있다. 따라서 방염성 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 섬유 신소재의 개발은 국내 섬유산업의 고부가가치화 및 선진화, 섬유제품의 대외 경쟁력 강화를 위한 중요한 과제로 부각되고 있다.

방염성 폴리에스테르 섬유를 제조하기 위한 기존의 방법으로는 저분자량의 방염제를 단순 첨가하거나 방염성 단량체를 이용해 공중합체를 제조하는 방법이 이용되고 있다 [1-5]. 방염제를 단순히 첨가하는 방법으로는 인계 화합물, 할로겐화합물, 금속산화물(예, Sb_2O_3) 등의 방염제를 방사전에 첨가할 수도 있으나 주로 thermosol process 나 플라즈마에 의해 섬유 혹은 직물에 부착시키는 방법을 사용하였다[6-8]. 이러한 방법에 의해 제조된 방염성 섬유의 경우에는 방염성의 내구성이 약하고 불균일계 성분의 혼합에 의한 염색성의 변화 및 방사상의 문제점을 초래하며 섬유표면에 존재하는 방염제가 피부와 직접 접촉함으로써 건강상의 문제점을 야기할 수 있다. 그 외에도, 할로겐 혹은 인계 공단량체를 이용해 공중합체를 제조함으로써 폴리에스테르에 영구 방염성을 부여할 수 있으나 효과적인 방염성을 부여하기 위해 첨가되는 방염제의 과다한 사용으로 인해 섬유의 기계적 물성저하 및 염색성의 변화를 초래하게 된다. 방염제의 시너지효과(synergy effect)를 극대화 시킴으로써 방염제의 양을 줄여 물성을 개선 하고자하는 노력이 있었으나[9,10] 이때 사용되는 단량체는 그 구조가 bulky해서 공중합 PET 섬유의 결정화도 및 배향도를 저하시켜 섬유의 기계적 물성 저하를 초래하였다.

따라서 본 연구에서는 방염성이 우수한 브롬화 인계단량체를 합성하여 방염성 및 내구성이 뛰어난 방염성 PET를 개발하고자 한다. 문헌에 보고된 바에 의하면, 대부분의 인계단량체의 구조는 bulky하므로 용액상태에서 쉽게 결정화가 되지 않아, 인계 화합물을 이용한 수지는 대부분 아주 낮은 분자량을 가진 것으로 보고되고 있다[11]. 본 연구에서는 브롬을 함유하는 인계 단량체를 사용함으로써 브롬과 인의 상승효과로 최소량의 방염제를 사용해 고분자의 물성의 저하를 막고, 더불어 공중합 폴리에스테르의 결정화도 및 배향도를 저하시키지 아니하며 궁극적으로 섬유의 기계적 물성을 유지해 주기 위해 기존

의 bulky한 단량체와는 달리 인이 주쇄에 포함되어 있으며 테레프탈 산처럼 diacid형태를 가지며 벤젠고리에 브롬이 치환된 인계 단량체를 합성하고자 한다. 이러한 단량체를 사용함으로써 균일계 중합에 의한 고분자량 공중합체의 제조가 가능하고 결정화도 및 배향도의 저하를 막을 수 있어 우수한 물성을 갖는 PET섬유의 제조가 가능할 것이다.

2. 실험

2. 1. Bis(4-methylphenyl)phenyl phosphine oxide(BMPPO)의 제조

질소 기류하의 잘 건조된 4구 flask에 마그네슘과 정제한 THF를 넣은 후, 이 용액을 ice bath에서 0°C로 온도를 유지하면서 교반을 하여준다. 이 교반액을 5°C이하 온도로 유

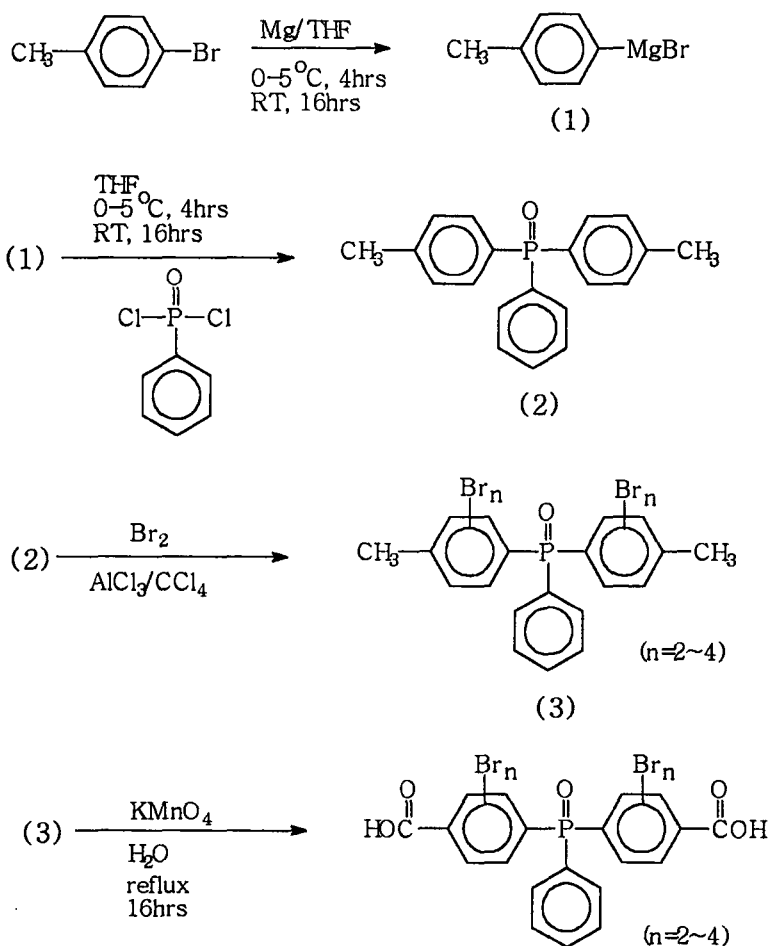


Fig. 1. Overall experimental scheme for monomer synthesis.

지시킴서 p-bromotoluene을 3시간 동안 천천히 적가한 후, 이 혼합물이 열은 회색을 띠 때까지 상온에서 16시간 동안 교반한다. 이 용액에 phenylphosphonic dichloride를 5°C 이하의 온도로 유지시키며 3시간 동안 천천히 적가한 후, 열은 노란색을 나타낼 때까지 상온으로 16시간 동안 반응시켜 bis(4-methylphenyl)phenyl phosphine oxide(BMPPO)를 제조한다.

2. 2. Bis(bromo-4-methylphenyl)phenyl phosphine oxide의 제조

위에서 제조한 BMPPO를 MgSO₄로 건조, 증류한 사염화탄소(CCl₄)에 녹인 후, AlCl₃를 촉매로 하여 1시간 동안 환류시킨 다음 브롬을 서서히 적가하면서 4시간 동안 가열하여 BMPPO에 브롬을 치환하였다. 반응의 확인은 TLC를 이용하여 BMPPO가 사라질 때까지 반응을 진행하였다.

2. 3. Bis(bromo-4-carboxyphenyl)phenyl phosphine oxide의 제조

brominated phosphine oxide에 물과 NaOH를 가하고 교반한 후, potassium permanganate(KMnO₄)를 가하고 가열하며 환류시킨다. 이 반응물이 짙은 갈색 용액이 되면 반응을 종료하고 여과한 후 묽은 염산으로 산화시켜 흰색의 결정을 얻는다.

2. 3. 인과 브롬을 포함하는 방염성 PET의 제조.

이상과 같이 제조한 diacid를 PET의 직접중합법과 유사한 방법으로 중합한다. 또한 이 단량체와 TPA의 함량비에 변화를 주어, 물성이 서로 다른 copolymer를 제조한다.

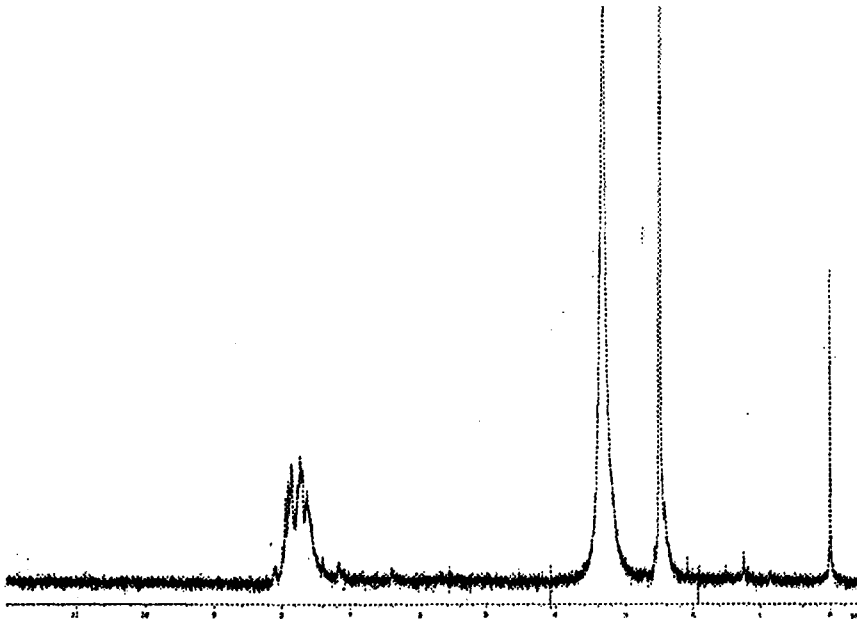


Fig. 2. ¹H-NMR spectra of bis(bromo-4-carboxyphenyl)phenyl phosphine oxide

3. 결과 및 고찰

각각의 단계에서 반응의 확인은 TLC를 이용하였으며, bromination 단계에서 무용매로 반응시켰을 경우 브롬이 치환된 것을 확인 할 수 있었으나 반응조건이 가혹하고 수율이 떨어짐을 알 수 있었다. 산화 단계에서 물과 피리딘을 공용매로 사용하였을 때, 물을 단일 용매로 한 조건보다는 비교적 수율이 좋지만 monoacid compound가 생성되었다.

합성된 bis(bromo-4-carboxyphenyl)phenyl phosphine oxide는 DMSO-d6를 용매로 사용하여 ¹H-NMR을 이용하여 확인하였다(Fig. 2).

이 논문은 1997년 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. J. L. Hechtand and W. E. Garrison, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, 18(1), 109(1982).
2. K. Troev, At. Grozeva and G. Borisov, *Eur. Polym. J.* 17, 27, 1981.
3. K. Troev, At. Grozeva and G. Borisov, *Eur. Polym. J.* 17, 31, 1981.
4. M. Seita, M. Sato and M. Yokoyama, *Kobunshi Ronbunshu* 35, 713, 1978.
5. M. Sato, T. Uchida and M. Yokoyama, *Kobunshi Ronbunshu* 36,743,1979.
6. G. Akovali and F. Takroui, *J. Appl. Polym. Sci.*, 42, 2717(1991).
7. M. Shen and A. T. Bell, "In Plasma Polymerization", ACS Symposium Series No. 108, ACS, Washington, DC, 1979.
8. H. Kobayashi, A. T. Bell, and M. Shen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 17, 885(1973).
9. H. Kondo, M. Sato and M. Yokoyama, *Kobunshi Ronbunshu* 36, 803, 1979.
10. H. Kondo, M. Sato and M. Yokoyama, *Eur. Polym. J.* 17, 583, 1981.
11. C. D. Smith, Ph. D Thesis, "Synthesis and Characterization Of Phosphrous Containing Poly(Arylene Ether) Systems", Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA, USA, 1991.