

## Bis-(p-bromophenyl)phosphate에 의한 PET 織物の 防炎加工

조 환 · 최창호\* · 이광우 · 조인술 · 김수창 · 허만우\*\*

영남대학교 공과대학 섬유공학과

\*(주)삼양사 종합연구소

\*\*경북산업대학 섬유공학과

(1990. 12. 5 접수)

## Flame Retardant Finish of PET Fabrics with Bis-(p-bromophenyl)phosphate

Hwan Cho, Chang Ho Choi\*, Kwang Woo Lee,  
In Sul Cho, Soo Chang Kim, and Man Woo Huh\*\*

Dept. of Textile Eng., College of Eng., Yeungnam Univ., Taegu, Korea

\*R & D Center, Samyangsa Ltd., Chunju, Korea

\*\*Dept. of Textile Eng., Kyungpook Sanup Univ., Taegu, Korea

(Received December 5, 1990)

**Abstract**—Bis-(p-bromophenyl)phosphate(BBPP), which serves as flame retardant for PET fabric, was synthesized from phenol and phosphorus oxychloride, and from bromine. In order to investigate the flame retardancy of BBPP, PET fabrics were steam-cured with diluted BBPP solution.

The following conclusions were drawn :

1. Flame retardancy of PET fabrics treated with BBPP was excellent, and optimal treating condition was 10% concentration of flame retardant at 170°C.
2. Clark softness and tensile strength before and after the laundering of PET fabrics treated with flame retardant remained nearly unchanged.

### 1. 서 론

대부분의 섬유가 가연성이고, 또 연소 후에는 유독기체를 발생<sup>1)</sup>하여 사람의 생명과 재산에 큰 손실을 끼치고 있어, 선진 각국에서는 어린이 잠옷에서, 운송수단의 내장재에 이르기까지, 거의 모든 섬유제품류의 防炎加工을 법률로서 의무화하고 있다.

그런데, 섬유의 연소거동은 섬유 구성성분이나 부피, 다공성, 두께, 표면의 거칠음 등과 같은, 幾何學的 구조와 관계가 있고<sup>2,3)</sup> 연소과정은 가열, 분해, 연소, 전파의 단계를 밟는 복잡한 현상으로서, 먼저 섬유가 열에 의해 열분해반응을 일으켜 可燃性 기체를 발생하면, 이것이 空氣 중에서 불꽃을 내면서 타고, 여기서 생성된 열은 다시 섬유의 열분해반응에 공급되는 것으로 알려져 있다.

한편 섬유제품을 防炎化하는 방법은, 원사개질에 의한 방법<sup>4-6)</sup>과 후처리 가공에 의한 방법<sup>7-11)</sup>으로 나눌 수 있는데, 이 가운데서 가공방법의 용이함 때문에 후처리 가공에 의한 방법이 널리 채용되고 있으나, 세탁에 대한 耐久性 부족과 제품의 강도저하 및 촉감의 거칠어짐 등과 가공제의 인체에 대한 독성이 문제점으로 지적되고 있다.

PET 섬유의 防炎加工에 있어서는 bromostyrene 을 비롯한 여러 종류의 가공제를 사용한 보고들이 있으나, 할로젠화 인산에스테르에 의한 가공이 대표적이며,<sup>12,13)</sup> 할로젠화 cycloalkane류나, triphenyl-phosphate, tricresylphosphate 등의 有機 磷化合物로 처리하는 방법들이 소개<sup>14)</sup>되어 있다.

磷化合物은 연소할 때 열분해과정에서 생성된 磷酸層이 불휘발성의 보호막을 형성하여 산소를 차단

하는 것<sup>2)</sup>과, 분해과정에서 화학반응을 char가 생성하기 쉬운 방향으로 유도하여 防炎劑로서의 역할을 하고 있으며,<sup>15)</sup> 할로겐 원소를 함유한 화합물은 분해에 의해 할로겐 라디칼을 생성하여, PET의 분해에 의해 생긴, 可燃性 라디칼의 산화에 의한 발열반응을 방해하는 것으로 밝혀져 있다.<sup>16)</sup>

따라서, 본 연구에서는 PET 섬유에 대한 防炎加工劑로서의 역할을 할 수 있을 것으로 기대되는, 새로운 할로겐 有機 磷化合物로서 Bis-(p-bromophenyl)phosphate(BBPP)를 합성하고, 이를 PET 직물에 pad-dry-cure법으로 처리한 후, 처리시료에 대한 세탁 전후의 限界酸素指數와 接炎回數를 측정하여, 防炎성과 내세탁성을 조사하였으며, 또 처리포의 물성에 대해서도 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료

고려합섬(주)製 폴리에스테르 300 denier/96 filament를 위사로 사용하고, 제일합섬(주)製 폴리에스테르 150 denier/48 filament를 경사로 사용하여 제작한, 시판 암막 커튼용 2중직(밀도: 132×66본/in., 두께: 0.27 mm, 무게: 240 g/m<sup>2</sup>)을 정련한 후 온수로 세척하고 100°C에서 1시간 건조하여 RH65% desiccator에서 48시간 conditioning시켜 시료로 사용하였다.

### 2.2 시약

phenol은 Duk San Co.製 1급 시약을 증류하여 사용하였고, phosphorus oxychloride는 JANSSEN CHIMICA의 1급 시약을 그대로 사용하였으며, bromine은 純正化學社製 1급 시약을 사용하였고 iso-propyl alcohol과 acetic acid는 Duk San Co.製 1급 시약을 탈수 후 증류하여 사용하였다.

### 2.3 BBPP의 합성

#### 2.3.1 Diphenyl chlorophosphate(DPCP)의 합성

전보<sup>17)</sup> 2.3.1의 방법에 따라 합성하였다.

#### 2.3.2 BBPP의 합성

온도계, 냉각기, addition funnel이 부착된 4구

플라스크를 hot plate에 장치하고, 질소기류를 주입하면서 1 mole의 DPCP를 플라스크에 넣고 2 mole의 브롬수와 400 ml의 아세트산을 섞어 격렬히 교반시킨 혼합액을 addition funnel에 넣어, 한 방울씩 첨가한 뒤 50°C로 승온시켜 24시간 반응시킨다. 이 반응에서 얻은 흰색의 침전물을, 증류수로 여러번 세척하여 미반응물을 제거정제하여, 50°C에서 감압 건조한 다음 실리카겔이 들어 있는 desiccator에서 48시간 防冷하여 순수한 BBPP 345g(수율 75%)을 얻었다.

### 2.4 IR 분광분석

합성한 화합물의 적외선 분광분석에는 Perkin-Elmer사의 IR-Spectrophotometer EM-599를, 그리고 측정용 cell은 KRS-5 window를 사용하였다.

### 2.5 NMR 분광분석

Bruker사의 NMR Spectrometer WP-80-SY(80 MHz)로서 DMSO를 용매로 사용하여 측정하였다.

### 2.6 MS 분광분석

Shimadzu사의 MS Spectrometer QP-100 MS로 측정하였다.

### 2.7 PET 직물에 대한 BBPP의 처리

BBPP를 소정 농도로 공업용 iso-propyl alcohol에 희석시킨 처리액을 준비한 다음, padding mangle-NM450(日本 大榮科學精器製作所製)을 이용하여 PET 직물에 각각 함침시켜 예비건조한 후, H.T. Steamer(日星機械社製)를 이용하여, RH 80%의 조건에서 처리온도를 변화시키며 증열처리하고, 처리 전 후의 무게비로부터 add-on을 계산하였다.

### 2.8 처리포의 물성 측정

#### 2.8.1 限界酸素指數(LOI)측정

酸素指數燃燒性試驗機-M214(日本 Yasuda Seiki 製)를 사용하여, KSM3032의 B-2법으로 측정하였다.

#### 2.8.2 接炎回數 측정

防炎度試驗機-M455(日本 Yasuda Seiki 製)를 사용하여, JIS L-1091의 D법으로 측정하였다.

2.8.3 내세탁성 시험

가정용 세탁기를 이용하여, KSK 0114법으로 5회 세탁하여, 세탁 후의 防炎度 측정시료로 사용하였다.

2.8.4 강연도 측정

Clark Softness Tester(日本 大藥科學精器製作所製)를 사용하여, 강연도를 측정하였다.

2.8.5 인장강력 측정

Toyo Baldwin사의 Tensilon TLB-500L-FB를 사용하여, KSK 0521법으로 측정하였다.

2.8.6 처리포의 열분석

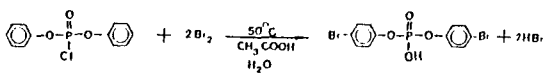
Perkin Elmer사의 Thermogravimetric Analyzer TGS-2를 사용하여, 질소기류 속에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 BBPP의 합성

1 mole의 DPCP와 2 mole의 브롬과의 반응은 Scheme 1과 같이 진행될 것으로 추정되며, Scheme 1의 반응에서 생성된 생성물의 IR, NMR 및 MS spectrum을 Fig. 1, Fig. 2 및 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 1에서 알 수 있는 바와 같이, 1600-1630 cm<sup>-1</sup>에서 ν<sub>O-H</sub>라 추정되는 band<sup>18)</sup>가 약하고 broad하게 나타나 있으며, 1500 cm<sup>-1</sup> 부근에 방향족 특성흡수 band,<sup>18)</sup> 1230 cm<sup>-1</sup>와 950 cm<sup>-1</sup> 부근에 ν<sub>P-O-C</sub>로



Scheme 1. Synthesis of Bis-(p-bromophenyl)phosphate.

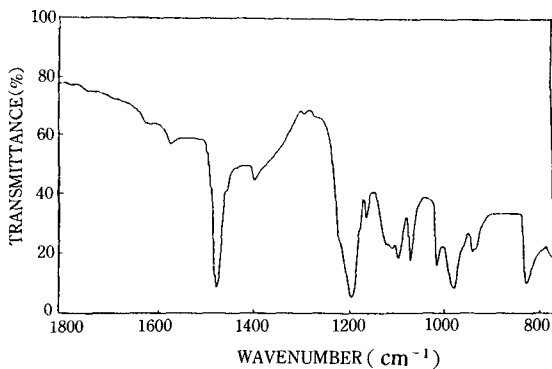


Fig. 1. IR spectrum of product.

추측되는 흡수 band<sup>18)</sup>가 나타나 있고, 800-820 cm<sup>-1</sup> 부근에서 ν<sub>P-O</sub> 특성흡수 band<sup>18)</sup>가 나타나 있으며, Fig. 2에 나타난 생성물의 NMR spectrum은 7-8 ppm에서 aromatic ring의 수소 peak<sup>19)</sup>가 나타나 있는 것으로 보아, 생성물은 BBPP로 추정되며, Fig. 3에 나타난 MS spectrum으로부터 브롬의 동위원소에 따른 BBPP의 분자량이 406, 408, 410으로 나타난 것으로 보아, 생성물은 BBPP인 것이 명백하다.

3.2 처리포의 防炎性

iso-propyl alcohol에 녹인 BBPP의 소정농도 용액으로 padding하고, 3분 동안 증열처리한 시료의 LOI값을 Fig. 4에 나타내었다.

처리액의 농도가 증가할수록 처리포의 LOI값은 증가하는 경향을 보이고 있는데, 이것은 농도가 증가할수록 防炎性을 가진 BBPP가 섬유내부로 흡수되는 양이 많아져 LOI값이 증가하는 것으로 생각된다. 또, 미처리 직물의 LOI값 19.7이나, PET 직물용 방염제로서 널리 사용되고 있는 외국산 방염제

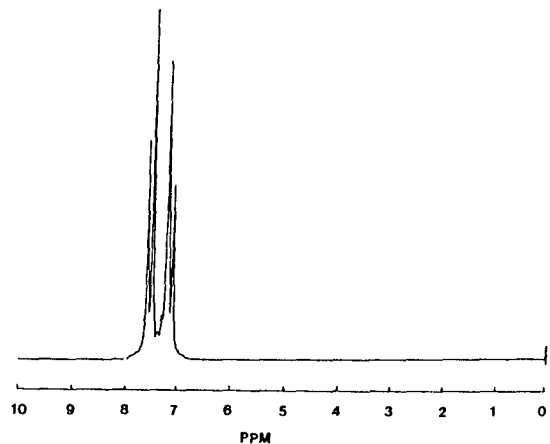


Fig. 2. <sup>1</sup>H NMR spectrum of product.

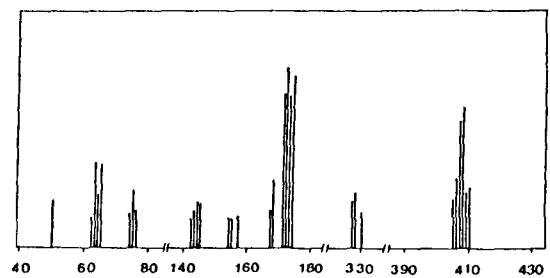


Fig. 3. Mass spectrum of product.

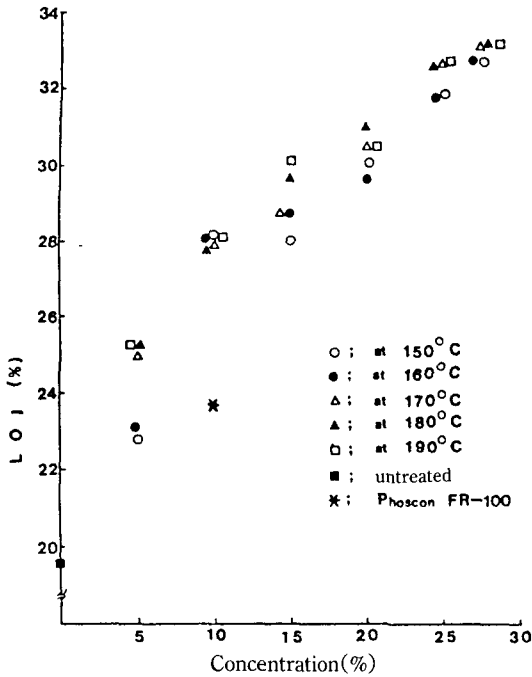


Fig. 4. Relationship between LOI and concentration of BBPP in various temperature for 3 min.

Phoscon FR-100으로 처리한 직물의 LOI값 23.7과 비교해 볼 때, 본 연구에서 합성한 BBPP로 처리한 직물의 LOI값이 대부분 28 이상인 것으로 보아, BBPP가 Phoscon FR-100보다 PET 직물에 우수한 防炎性을 부여한다는 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 BBPP의 소정농도에서 침지처리한 시료를 3분 동안 증열처리했을 때 온도에 따른 LOI값의 변화를 나타낸 것이다.

170°C 이상에서 LOI값의 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 따라서, PET 직물에 대한 BBPP의 최적 증열처리 온도는 170°C일 것으로 생각된다.

Table 1은 BBPP 처리직물의 add-on(%)에 대한 接炎回數를 나타낸 것이다. 미처리시료의 接炎回數는 2회인데 비해, 처리시료의 接炎回數는 4회 이상을 각각 기록하고 있어, BBPP가 PET 직물에 대해, 실용성이 있는 고도의 防炎性을 부여할 수 있음을 알 수 있다.

3.3 처리포의 내세탁성

소정농도의 BBPP용액으로 처리한 시료를 5회 세탁하고, 세탁전후의 add-on에 따른 LOI값을 Fig. 6에 나타내었다.

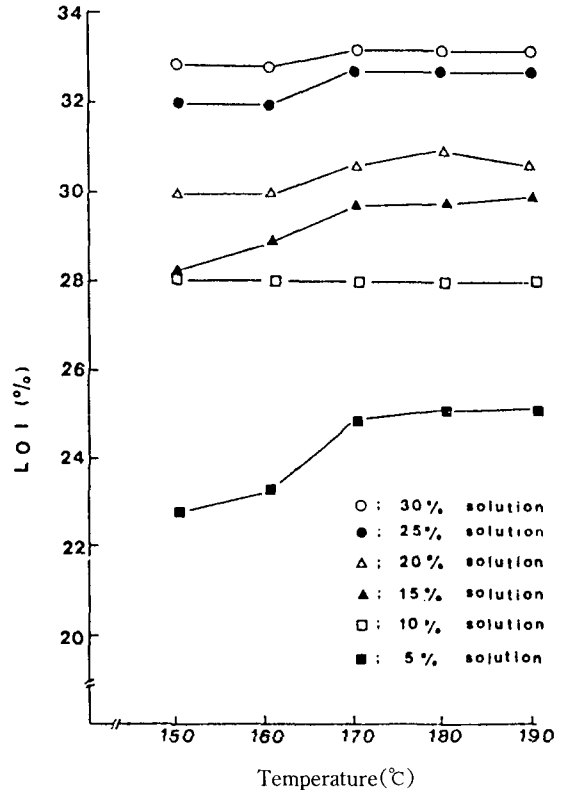


Fig. 5. Relationship between LOI and treating temperature in various BBPP solution for 3 min.

Table 1. Times of flame contact for add-on of BBPP in PET fabrics

Add-on(%)	PET fabrics treated with BBPP	
	Warp	Filling
Untreated	2	2
2.5	4	4
5	4	4
7.5	4	4
10	4	4
12.5	4	4
15	4	4

세탁후의 add-on은 2.5%정도로서, LOI값은 23~26을 나타내는 것으로 보아 내세탁성이 다소 불량함을 알 수 있다. 그러나 Table 2는, BBPP용액 처리후 증열처리한 시료를 5회 세탁한 후의 add-on에 대한 接炎回數를 나타낸 것인데, 세탁후의 接炎回數도 세탁전과 같이 4회이상을 나타내고 있어, 接

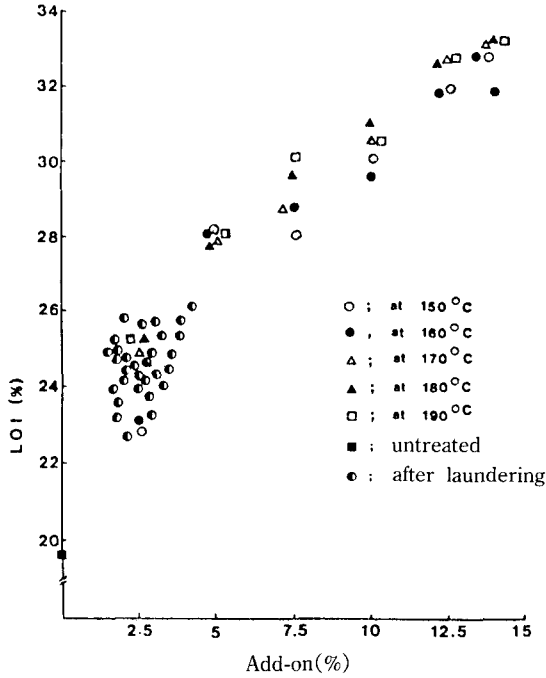


Fig. 6. Relationship between LOI and add-on of BBPP in PET fabrics before/after 5 times laundings.

Table 2. Times of flame contact for add-on of BBPP in PET fabrics after 5 times laundings

Add-on(%)	PET fabrics treated with BBPP	
	Warp	Filling
Untreated	2	2
2.5	4	4

炎回数에 의한 防炎性評價는 세탁전후에 있어 별다른 차이를 보이지 않고 있다. 이 결과만으로 평가한다면, 본 연구에서 합성한 BBPP의 防炎効果는 상당히 우수하다고 볼 수 있다.

### 3.4 처리포의 물리적 성질

Fig. 7은 처리시료에 있어서의 세탁 후의 강연도를 나타낸 그림인데, 가공제의 농도가 증가하여도, 처리시료의 강연도 차는 거의 없음을 알 수 있다.

Fig. 8은, BBPP의 농도에 따른 인장강력을 나타내었는데, 이 그림에서도 알 수 있듯이, 가공제의 농도가 증가하여도, 실용성에 영향을 줄 정도의 인장강력 저하는 보이지 않음을 알 수 있다.

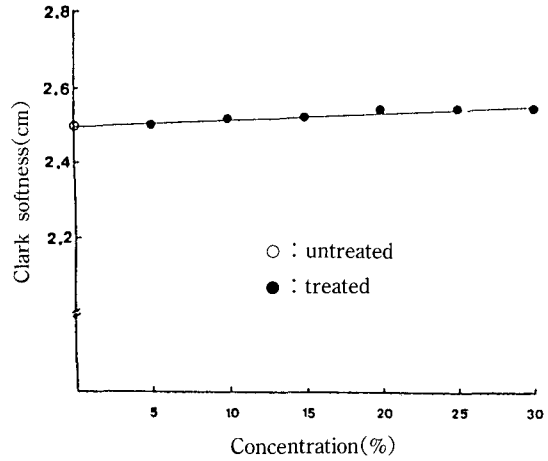


Fig. 7. Relationship between clark softness and treated concentration of BBPP in PET fabrics after 5 times laundings.

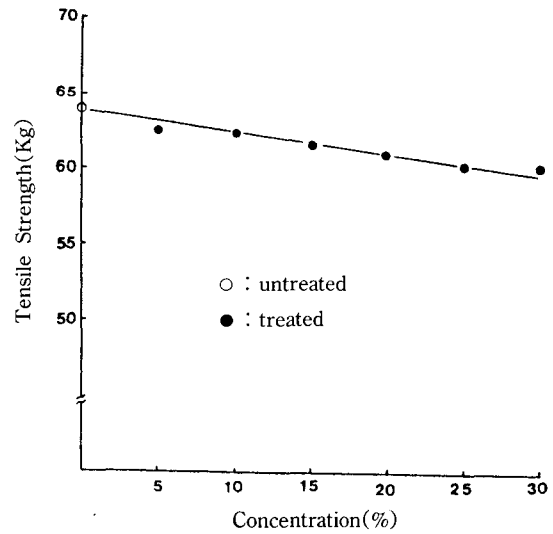


Fig. 8. Relationship between tensile strength and treated concentration of BBPP in PET fabrics.

이와같이 PET시료에 BBPP를 처리했을 때의 물리적 성질이 미처리시료와 그다지 달라지지 않았다.

### 3.5 防炎加工시료의 열적성질

고분자물질의 防炎機構는, 부여되는 원소의 종류와 防炎性원소를 포함한 화합물의 구조 및 그 부여 방법에 따라, 응축상 防炎機構와, 기체상 防炎機構로 나누는데,<sup>20)</sup> 본 연구에서 방염가공제로 합성한 BBPP의 경우는, 화합물 분자구조 중에 P와 Br원

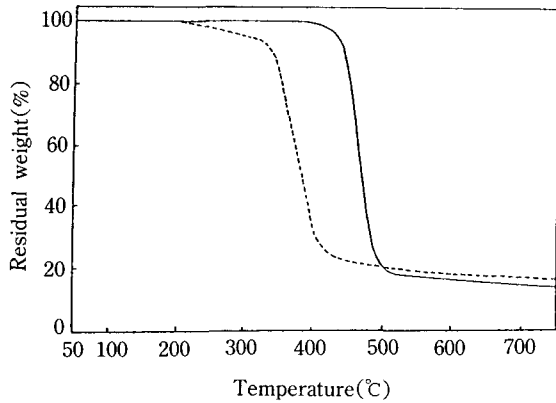


Fig. 9. TGA thermograms of treated and untreated PET fabrics with BBPP.  
(—) untreated PET fabric, (----) treated PET fabric.

소가 포함되어 있어, 두 기구가 동시에 작용할 것으로 생각되어 열분석을 하여 Fig. 9에 나타내었다

Fig. 9에 나타난 TGA 곡선에서 보면, 처리시료는 미처리시료보다 상당히 낮은 온도에서 1차 분해가 시작되어, 무게감소를 일으키는 한편, 미처리시료에 비해 적은량의 잔사를 남겼다. 이러한 결과는 燐化合物이 탄화물의 생성을 촉진시키는 것<sup>21)</sup>과 PET의 용점강화에 기인하는 것<sup>12)</sup>으로, 可燃性 물질인 tar가 줄어드는 대신, 不燃性 물질인 char가 형성되어 PET 시료에 防炎性을 부여하는 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

PET 섬유에 대한 防炎性이 우수할 것으로 기대되는, Bis-(p-bromophenyl)phosphate(BBPP)를 합성한 다음, 이를 PET 직물에 padding하고 증열처리하여, 시험 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 합성한 BBPP는, PET 직물에 대해 우수한 방염성을 발휘하였으며, 처리조건은 가공제농도 10%, 처리온도 170°C가 적당하였다.
2. 방염처리한 PET 직물은, 세탁전후의 강연도와 인장강력에 있어서 거의 변화가 없었다.

#### 참고문헌

1. 黒田大介, 高砂光正, 河野宏彰, 福角京子, 科學と工業, **60**, 370(1986)
2. V. Mischutin, Amer. Dyestuff Reporter, **76**, 33 (1987)
3. E.D. Weil, ibid, **76**, 38(1987)
4. N. Inagaki and K. Katsuura, J. Appl. Polym. Sci., **24**, 249(1979)
5. U.K. Pat. **5**, 281, 937(1972)
6. M. Lewin, S.M. Atlas and E.M. Pearce, "Flame-Retardant Polymeric Materials", Vol.1, pp.187, Plenum Press, New York, 1975.
7. G.J. Leitner and W.L. Coble, Text. Chem. Color., **10**, 79(1978)
8. J.E. Bostic, ph.D. Dissertation, Clemson University, May(1972)
9. U.S. Pat. **3**, 526, 613(1970)
10. J. Dipietro, H. Stepniczka and R.C. Nametz, Textile Res. J., **41**, 593(1971)
11. J.E. Bostic, K.N. Yeh and R.H. Barker, J. Appl. Polym. Sci. **17**, 471(1973)
12. N. Inagaki, H. Onishi, H. Kunisada and K. Katsuura, J. Appl. Polym. Sci., **21**(1977)
13. P. Rohringer, P. Stensby and A. Adler, Textile Res. J., **45**, 586(1975)
14. 白澤清 et al, 公開特許公報(日), 昭 62-78, 261 (1987)
15. M. Day, T. Suprunchuk and D.M. Wiles, Behav. Polym. Mater. Fire, 67(1983) Sci., **33**, 2041(1987)
16. M. Day, T. Suprunchuk, J.D. Cooney and D.M. Wiles, J. Appl. Polym. Sci., **33**, 2041(1987)
17. 曹煥 et al, 한국섬유공학회지, **26**, 428(1989)
18. L.J. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", 3rd Ed., pp.865-875, Chapman and Hall Ltd., London, 1975.
19. C.J. Pouchert and J.R. Campbell "The Aldrich Library of NMR Spectra", Vol.10, pp55-84, Aldrich Chemical Co., Inc., 1974
20. M. Lewin and S.B. Sello "Functional Finishes", vol.2, Part B, pp.37-75, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1984.
21. D. Price, A.R. Horrocks and M. Tunc, Chem. Br., **23**, 235(1987)