

〈研究論文(學術)〉

## N,N'-Bis(diphenyl phosphoro)diaminohexane의 합성과 PET 직물에 대한 방염성에 관한 연구

이광우·허만우\*·윤종호\*\*·이창섭\*\*\*  
조용석\*\*\*\*·김삼수\*\*\*\*\*·조 환\*\*\*\*\*

상주산업대학교 의상디자인학과 \*경북산업대학교 섬유공학과  
\*\*경북산업대학교 공업화학과 \*\*\*계명대학교 화학과  
\*\*\*\*효성여자대학교 의류학과 \*\*\*\*\*영남대학교 섬유공학과  
(1994년 5월 3일 접수)

## Studies on Synthesis of N,N'-Bis(diphenyl phosphoro)diaminohexane and Flame Retardancy Effects of BDPDH on PET Fabrics.

Kwang Woo Lee, Man Woo Huh\*, Jang Ho Yoon\*\*, Chang Seop Ri\*\*\*,  
Yong Suk Cho\*\*\*\*, Sam Soo Kim\*\*\*\*\*, Hwan Cho\*\*\*\*\*

*Department of Clothing and Design, Sangju national polytechnic University*

*\*Department of Textile Engineering, Kyungbook Sanup University*

*\*\* Department of Industrial Chemistry, Kyungbook Sanup University*

*\*\*\* Department of Chemisty, Keimyung University*

*\*\*\*\* Department of Textile and Clothing, Hyosung Woman's University*

*\*\*\*\*\* Department of Textile Engineering Yeungnam University*

(Received May 3, 1994)

**Abstract**—The mend for fabric products has been increased remarkably with increasing population, housings, mutistory buildings,...and etc. during the last two decades. However, since fabrics are highly combustible and can produce toxic gases during the combustion, fabric products can result in serious human injury as well as financial damage.

Acknowledged by this, a new phosphorus based flame retardant suitable for PET fabric has been synthesized by making use of the reaction of diphenyl chloro phosphate and hexamethylenediamine. Since the starting materials are relatively cheap and the yield of this reaction is high (more than 90%), this reaction seems to be very effective as well as very economic.

By analyzing various spectrophotometric analysis data such as NMR, FT-IR, and Mass, this new flame retardant is identified to be N,N'-Bis(diphenyl chlorophosphoro)diamino hexane. In the mean time, DSC measurement has shown that the melting point and the boiling point of this material are around 115°C and around 400°C, respectively.

The flame retardancy test done on the PET fabric processed by this flame retardant have shown excellent in times of flame contact, times of flame contact for washable. The most economical finishing condition estimated 10% in concentration of BDPDH,

Moreover, it has been also found that the drape stiffness of the PET fiber processed by the flame retardant is changed very little compared to the unprocessed original PET fabrics. Judging from this, the potential of this new phosphorus based compound as a flame retardant for PET fabric seems to be high.

## 1. 서 론

불은 人間生活에 있어서 필수불가결의 것이지만, 管理가 소홀하게될 경우에는 人命과 財産을 앗아가는 것이기도 하다. 火災로부터 人命과 財産을 보호할려고하는 노력은 예나 지금이나 꾸준히 계속되고 있으나, 이것으로 人間 被害는 점차 增加一路에 있다는 것은 부인할 수 없는 사실이다. 火災로 인한 피해 사항에 대하여 원인별로 분석한 統計的인 數値는 아직까지 발표된 바 없으나 의류 또는 기타 織物을 매개로한 火災로 인하여 人間은 시간당 1명의 比率로 지구의 어느 곳에서 화상을 입고 있다고 推算되며, 가까운 日本의 경우 전 火災件數의 약 16%가 纖維製品을 着火 媒介로 일어나고 있다고 알려져 있다.<sup>1,2)</sup>

이러한 原因을 생각해볼때 人口의 都市 集中에 의한 高層 빌딩과 住宅의 密集化, 生活水準의 向上에 의한 주류 및 개스를 이용하는 裝置의 실내 사용과 카텐 소파등 可燃物의 양적 增加를 들수 있겠다.

따라서 纖維製品의 可燃性問題는 社會的 問題로 등장하게 되었고, 미국에서는 1940년대에 法的規制를 서두르고 있었다. 이러한 立法措置의 필요성에 대한 직접적인 동기는 1942. 11. 28. Boston의 night club "cocoanut Grove"의 대 火災로 인한 悲劇이 계기가 되었고, 이 火災는 432명의 사망자와 214명의 부상자를 냈으며, 火災의 原因은 실내 장식용 織物에 담배불의 전파로 일어났던 것이다.

우리나라의 防災規制는 1973년 2월 8일 公布된 消防法에 의해 施行되고 있으며, 주로 公共場所, 高層建物 등에 사용하는 케텐, carpet등 내장제를 對象으로 하고 있는 실정이며, 法的 規制에 合格하기 위한 手段으로 防災化를 실시하고 있는 실정 이므로 火災의 대형화 등에 비추어 불때 防災의 중요성은 더욱 더 強調되어야 되겠다. 그러나 國內에서 纖維用 防災劑의 開發은 아주 미약한 실정에 있으며, 그 효능도 외국산 防災劑보다 특별히 優秀하다고 자부할 수 있는 실정은 아니다.

따라서 본 研究에서는 PET織物에 외국산 防災劑보다 효능이 우수할 것이라 생각<sup>4)</sup>되는 N,N'-Bis-(diphenyl phosphoro)diaminehexane을 合成하는데 있어서 간단하고도 새로운 方法으로 合成하였으며, 이를 PET직물에 처리했을 때의 방염성과 섬유에 물성에 대해서 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시 료

동양nylon(株)製 150denier/48filament 경사 3700本/58inch, 위사 48本/inch로 평직한 PET포를 정련표백한 후 항량이 되게하여 시료로 사용하였다.

### 2.2 시 약

- 1) phenol은 Duk San Co.製 시약 1급을 상법에 따라 증류해서 사용
- 2) phosphorus oxychloride는 純正化學(株) (日本)製 시약1급을 사용
- 3) hexamethylenediamine는 純正化學(株) 시약1급을 그대로 사용

### 2.3 실험방법

#### 2.3.1 화합물의 합성

1) Diphenyl chlorophosphate(DPCP)의 합성  
Fig.1과 같이 온도계와 냉각기가 부착되어 있는 4구 flask에 N<sub>2</sub>를 주입하면서 phenol을 넣고 phosphorus oxychloride가 들어 있는 addition funnel의 cock을 열어 phosphorus oxychloride를 점적하고, 점적이 끝나면 140℃로 승온시켜 24시간 동안 반응시켰다. 반응후 얻어진 화합물을 감압증류하여 170-174℃(6mmHg)에서 무색액체인 diphenyl chlorophosphate(이하 DPCP라 칭함)을 얻었다.<sup>9)</sup>

2) N,N'-bis(diphenyl phosphoro) diaminohexane의 합성

hexamethyldiamine을 4구 flask에 넣고, DPCP를 점적한 후 온도를 120℃까지 교반하면서 승온하며 반응을 진행한다. 120℃이상에서는 급격하게 반응하는 관계로 반응 속도를 줄이기 위하여 교반속도를 서서히 한다. 반응이 진행됨에 따라 고체의 N,N'-bis(diphenyl phosphoro) diaminohexane(이하 BDPDH라 칭한다.)의 결정이 생성된다. 반응이 완전히 종료된 후 물로서 세척하여 미반응의 hexamethyldiamine을 제거한 후 ethyl alcohol로 녹인 후 물로서 재결정한다.

#### 3) PET포에 BDPDH의 처리

PET직물을 농도 5%, 10%, 15%, 20%, 25%로 만든 용액에 침지한후 mangle(日本, YASUDA

SEIKI Co. NM-450)로 압력 2.5Kg/cm<sup>2</sup>으로 padding하여, 열풍 건조기에서 95℃에서 3분간 pre-dry한 후 Baking Machine(日本, YASUDA SEIKI Co., DK-1M)으로 각각의 처리 온도, 처리 시간에서 curing하였다. 한편 습열처리는 건열처리와 같은 방법으로 pre-drying한 후 HT-steamer(일성기계(株)製)를 RH 95%로 하여 각각의 처리 온도와 처리 시간에 따라 curing 하였다.

2.3.2 화합물의 분석

- 1) 적외선 분광분석(FT IR-spectrophotometer)
- 2) 핵자기 공명분석분광분석(NMR spectrometer)
- 3) 질량분석(mass spectrometer)
- 4) DSC 측정
- 5) 처리시료의 열분석(TGA측정)

2.3.3 처리포의 물성 측정

- 1) 방염성 평가: 접염횟수 측정
- 2) 강연도 측정

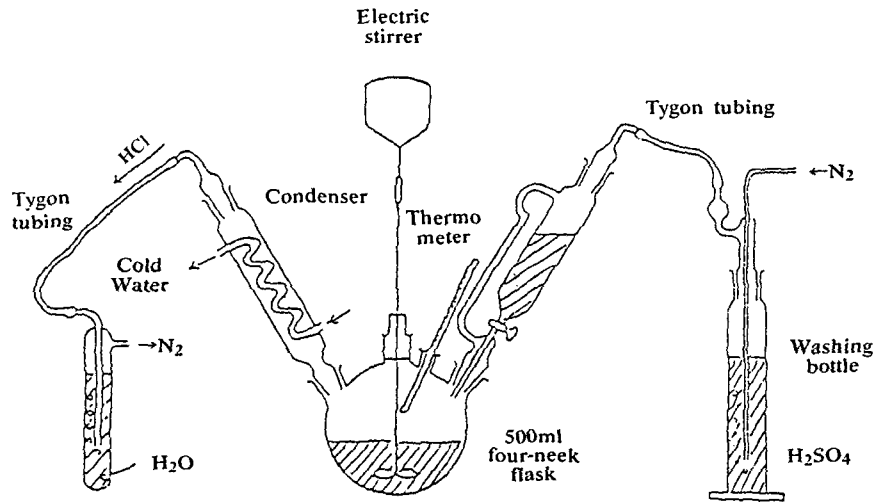


Fig. 1. Apparatus for a synthesis.

3. 결과 및 고찰

3.1 DPCP의 구조확인

Fig.2에서 볼 수 있는 바와 같이 1600와 1490-1460에 방향족의 특성 Peak가 나타나 있고, 1310-1290에  $\nu_{p-o}$  peak, 1230-1160에  $\nu_{p-o-Ar}$  특성 peak, 1150부근과 950 부근에  $\nu_{P-O-R}$  특성 흡수 band가 나타나 있는 것으로 보아 DPCP가 합성된 것으로 추정되었고, Fig.3의 NMR spectrophotometer도 정확히 Aromatic의 peak가 나타나며 IR과 NMR의 값은 문헌치와 잘 일치함으로 이 화합물은 Diphenyl chlorphosphate(이하 DPCP라 칭한다)인 것이다<sup>9)</sup>.

Fig.4에서 보는 바와 같이 3230의 NH에 기인하는 흡수 peak, 2925의 aromatic의  $CH_2$  peak와 2860부근에 aliphatic 특성 band와 1180, 970cm<sup>-1</sup>부근의 P-Clpeak가 없어지고, 1450, 1320부근의 P-N의 특성 peak 등으로 보아 결합한 것으로 추정되며, Fig.5의 NMR의 peak에서 7 PPM부근의  $CH_2-NH$ -, 1.2 PPM부근의  $-(CH_2)_4$ -peak가 있으며, 그 비가 3 : 1 : 1.2이므로 H의 갯수인 20 : 6 : 8이 잘 맞는 것을 알 수 있고, 또한 Fig.6의 MS측정 결과도 580에서 정확히 나타나고, 487에서 phenyl기가 탈락된 것과 423에서 phenyl 2개가 탈락되었고, 384에서의 peak는  $-PO-(O-Ar)_2$ 의 탈락이고, 318에서  $-CH_2-NH-PO-(O-Ar)_2$ 의 탈락기가 나타나는 것을 볼 수

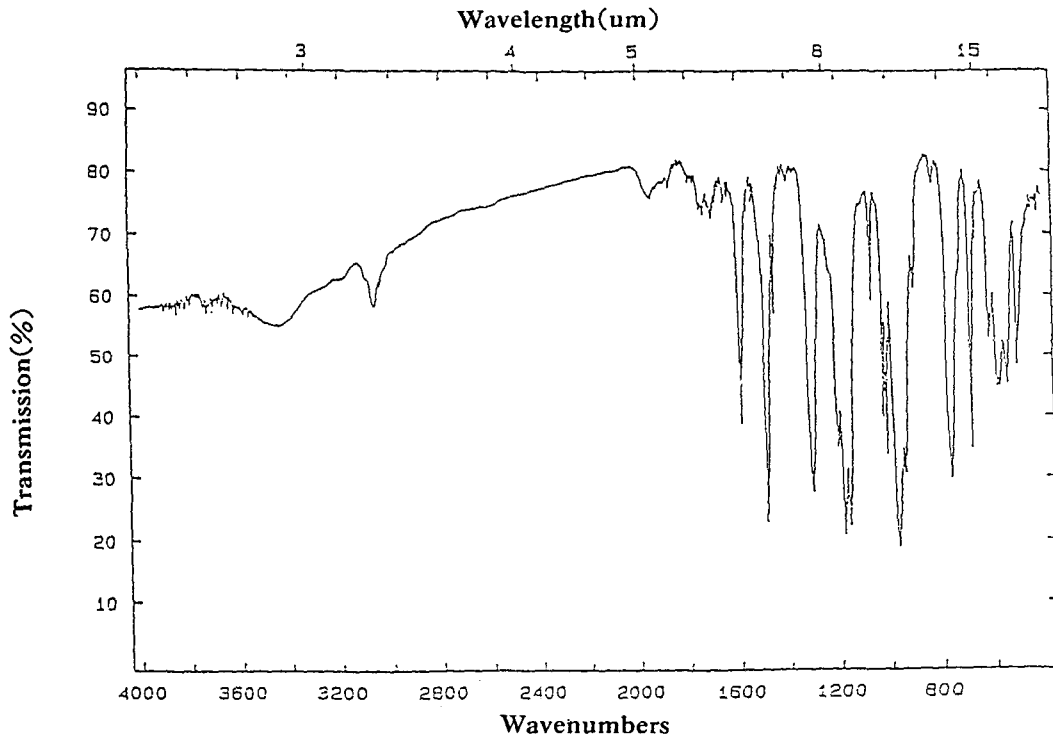


Fig. 2. FT-IR spectrum of diphenyl chlorophosphate.

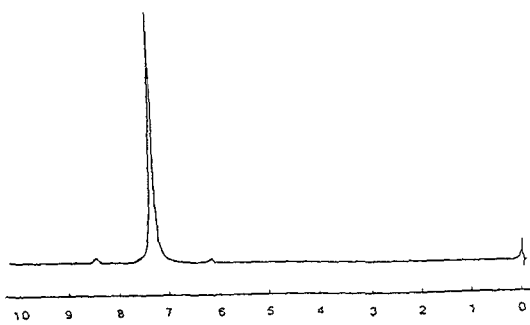
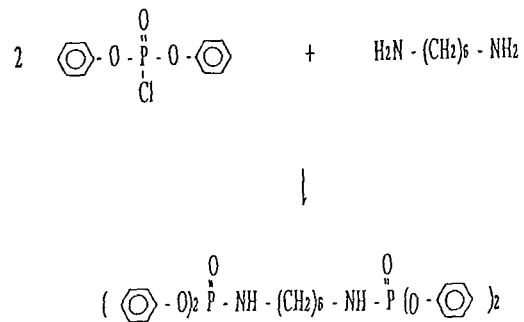
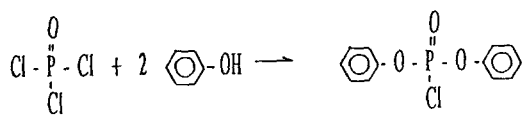


Fig. 3. <sup>1</sup>H NMR spectrum of diphenyl chlorophosphate.



Scheme II. Synthesis of N,N'-bis(diphenyl phosphoro)diaminohexane.



Scheme I. Synthesis of diphenyl chlorophosphate.

있으며, 330에 -NH-PO-(O-Ar)<sub>2</sub>, 262에서 기본인 (Ar-O)<sub>2</sub>-PO-NH-CH<sub>2</sub>, 258에서 phenyl 3개의 탈락이 나타나고 있다. 이것으로 보아 이 화합물의 합성은 정확히 된 것을 확인할 수 있었다<sup>10, 11)</sup>.

3.2 N,N'-bis(diphenyl phosphoro)diaminohexane의 구조확인

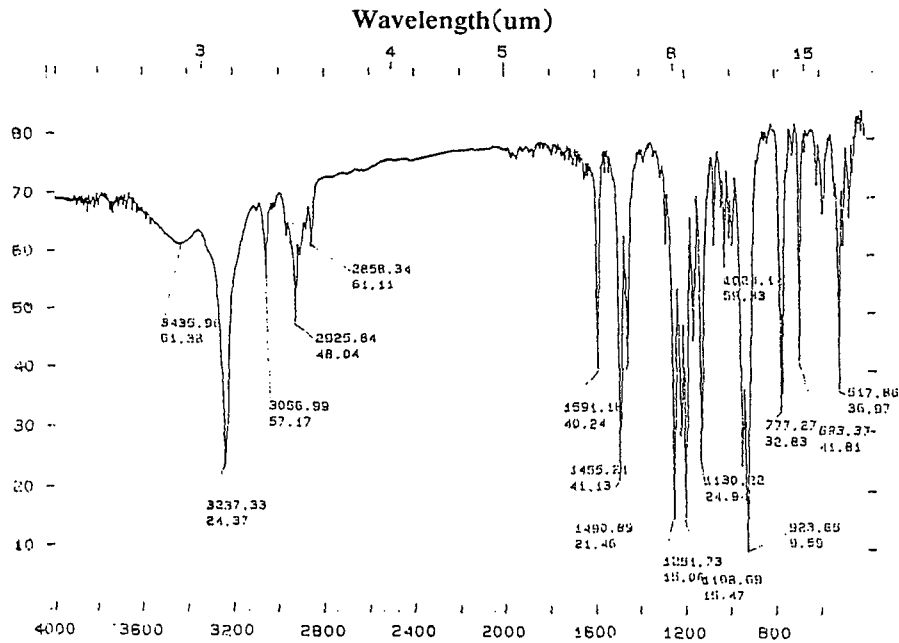


Fig. 4. IR-spectrum of N,N'-bis(diphenyl phosphoro)diaminohexane.

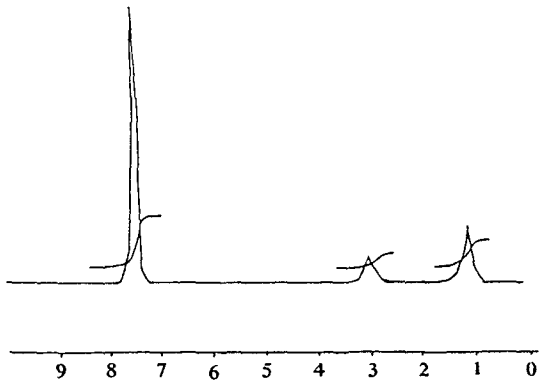


Fig. 5. 1H NMR spectrum of N,N'-bis(diphenyl phosphoro)diaminohexane.

Fig.7는 합성 화합물의 DSC를 나타내는 것으로 이 화합물의 melting point는 116.2°C인 것으로 나타나 있고 분해온도는 397°C인 것을 알 수 있다.

table 1는 처리농도 및 온도에 따른 접염회수를 나타낸 것으로 5% 농도를 제외하고는 모두가 방염 기준인 3회 이상에 합격한 것으로 나타났으며, 원

시료의 접염회수 경사 위사 모두 1회인 것과 비교하면 대단히 우수한 방염성을 나타내고 있으며 습열처리한 직물이 건열 처리한 직물보다는 다소 방염성이 우수한 것으로 나타났다. 이것은 습열처리 시 수증기가 소수성인 방염약제를 섬유에 비결정 영역에 잘들어가도록 만드는 것으로 생각된다.

table 2에는 처리조건에 따른 부착량과 강연도를 나타내었다. 처리농도가 증가하면 부착량은 증가하고, 부착량이 많으면 강연도는 일반적으로 증가하나, 방염약제로 처리시 거의 영향이 없는 것으로 나타났고, 습열처리한 직물이 건열처리한 직물보다 약간 좋은 것으로 나타났다.

Fig.8는 미처리포와 처리포의 TGA를 나타낸 것으로 미처리포의 것은 400°C 부근에서 중량감소가 시작되나 처리한 시료의 TGA는 380°C에서 분해가 시작되어 중량 감소를 나타내고 있다. 처리후의 잔유물의 양은 처리한 것이 많으나 온도가 올라가면 결국 같아지는 것으로 보아 이 물질도 완전히 분해하는 것으로 나타났다.

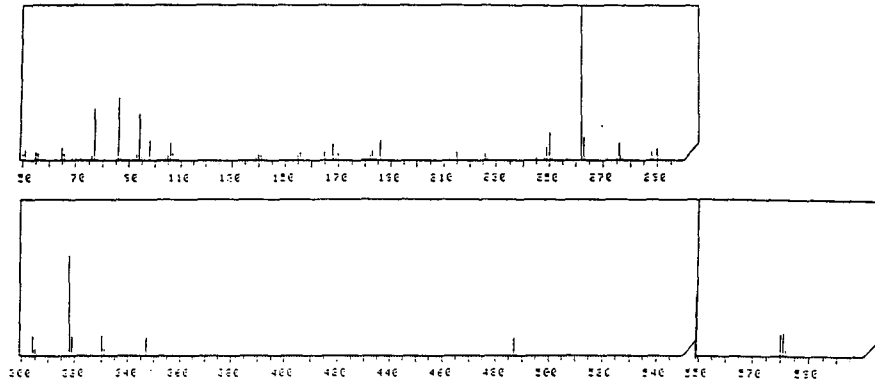


Fig. 6. MS spectra of N,N'-bis(diphenyl phosphoro)diaminohexane.

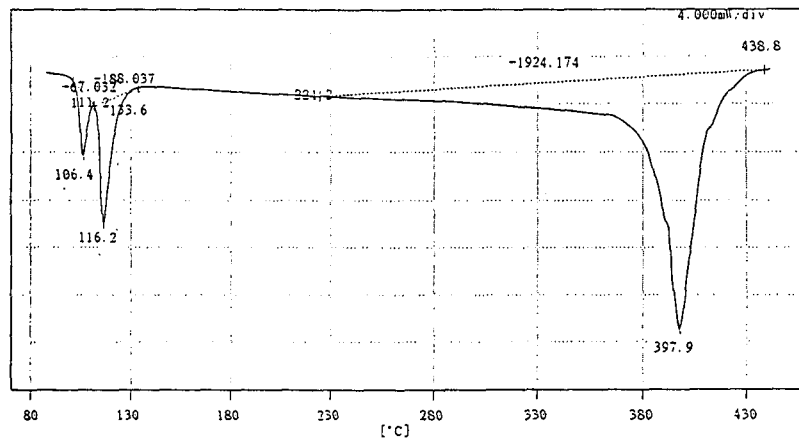


Fig. 7. DSC of N,N'-bis(diphenyl phosphoro)diaminohexane.

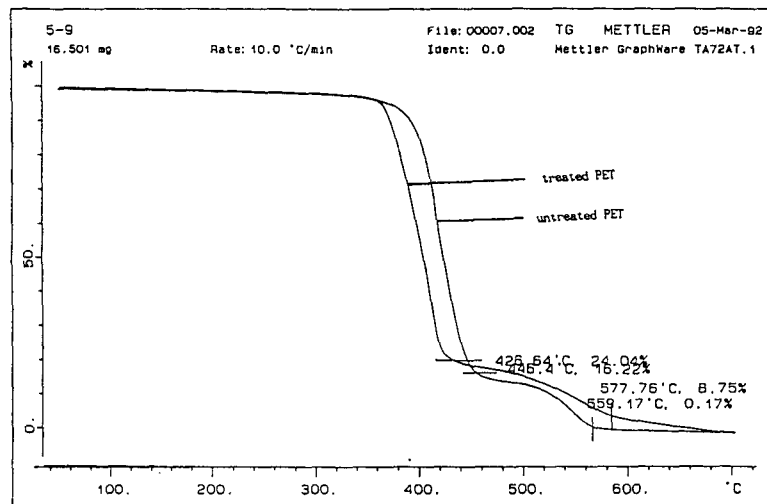


Fig. 8. TGA of N,N'-bis(diphenyl phosphoro)diaminohexane.

Table 1 Number of contacts and add-on with respect to the treating condition

Method	Treating condition		Add-on (%)	Number of contacts	
	conc. (%)	Temp. (°C)		Wp	Wf
D	5	160	3.15	3	2
D	10	160	4.79	4	4
D	15	160	7.39	4	4
D	20	160	8.98	5	5
D	25	160	9.04	5	5
D	5	180	2.88	2	3
D	10	180	4.49	3	3
D	15	180	6.49	4	4
D	20	180	10.39	5	5
D	25	180	10.04	4	5
W	5	160	2.23	2	2
W	10	160	4.49	3	3
W	15	160	7.46	4	4
W	20	160	10.56	5	5
W	25	160	7.12	4	5
W	5	180	2.91	1	2
W	10	180	4.44	4	3
W	15	180	7.96	3	4
W	20	180	9.24	4	4
W	25	180	8.03	4	4

Table 2 Stiffness of PET fabric and add-on with respect to the treating condition

Method	Treating condition		Add-on (%)	Stiffness(mm)	
	conc. (%)	Temp. (°C)		Wp	Wf
W	5	160	2.23	24.3	19.0
W	5	180	2.91	25.3	21.2
D	5	160	3.15	24.2	18.8
D	5	180	2.88	25.2	20.5
W	10	160	4.49	24.7	21.3
W	10	180	4.44	23.7	19.8
D	10	160	4.79	23.3	18.2
D	10	180	4.49	25.2	18.2
W	15	160	7.46	24.8	19.7
W	15	180	7.96	26.5	20.8
D	15	160	7.39	23.0	18.8
D	15	180	6.47	24.5	19.0
W	20	160	10.56	27.0	19.8
W	20	180	9.24	26.2	21.7
D	20	160	8.89	29.2	25.0
D	20	180	10.39	32.3	26.5
W	25	160	7.12	26.8	21.0
W	25	180	8.03	31.0	23.8
D	25	160	9.04	26.5	24.5
D	25	180	10.04	24.8	18.7
Controlled				25.0	18.7

#### 4. 결 론

1) PET직물에 방염효과가 우수한 함질소 인산에스테르계 방염제인 N,N'-bis(diphenyl phosphoro) diaminohexane을 경제적인 방법으로 합성할 수 있었다.

2) BDPDH로 방염처리시 처리농도 10%가 가장 경제적인 것으로 판단되었다.

3) BDPDH로 방염처리시 Add-on이 4% 이상에서 접염횟수 3회 이상으로 좋은 방염성이 나타났다.

4) 처리포와 미처리포의 강연도는 거의 차이가 없었으며, 습열처리한 직물이 건열 처리한 직물보다 유연성이 약간 좋아지는 것을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

이 논문은 산학협동재단과 포산화학의 개발비로 수행된 연구 결과의 일부를 논문으로 간추린 것임을 밝히며, 관계기간에 깊은 감사를 드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. 西澤 仁, “ポリマの難燃化”, 大成社, (1987).
2. 財團法人 韓國原絲織物檢査所, “纖維製品의 防炎基準 및 試驗方法”, p.6, (1989).

3. 岡部龍平, “纖維と 防炎”, p.69, 日本防炎協會, (1983).
4. 社團法人 有機合成化學, “有機化合物辭典” p. 299, (1985).
5. 有機合成化學協會 “有機リン化合物”, p.112, (1971).
6. J.W.Lyons, “The Chemistry and Uses of Fire Retardant”, (1971).
7. Menachem Lewin, S.M.Atlas, Eli M.Pearce, “Flame-Retardant Polymeric Materials” “高分子材料の難燃加工”, p.60-71, 株式會社 地人書館(昭和52年 12月20日).
8. John W.Lyons, “The chemistry and uses of fire retardants”, WILEY-INTERSCIENCE p. 29-67, (1970).
9. 李 光祐 嶺南大學校 碩士學位取得論文, “Diphenyl ethyl phosphate의 合成과 PET織物에 대한 防炎性에 관한 研究” p.9, (1988. 12).
10. L.J.Bellamy, “The Infrared Spectra of Complex Molecules”, John Wiley and sons Inc., New York, p.865-875, (1975).
11. Charles, J.Pouchert, “The Aldrich Library of NMR Spectra”, Aldrich Chemical Co.,(1970).