

# 방염스티로폴 약제 개발과 방염판넬 생산시 물성에 관한 연구 Studies on the Synthesis of Diphenylphenylamidophosphate for Flame retardant agents of EPS and It's the effect of Flame Retardancy and properties in panel production

이 광 우\*  
Kwang-Woo, Lee\*

## <Abstract>

Diphenylpropylamidophosphate(DPPAP) was synthesized as flame retardant for Expanded Polystyrene(EPS). Structure of DPPAP was investigated by the IR, NMR, DSC. We make FR panels with EPS beads which treated with DPPAP and expanded by expand machines. FR panels were used in this study after formation by form machines and then cutting by cutting machines. The following conclusions were obtained : 1. The new synthetic agent was developed without the use of solvent such as pyridine or tertiary amine in the synthesis of DPPAP which served as flame retardant for EPS. 2. The flame retardancy effect of EPS treated with DPPAP was found excellent in LOI tests. 3. The properties of FR EPS panels treated with DPPAP did not difference .

**Key words** : *Flame retardancy, Diphenylphenylamidophosphate, LOI index*

## 1. 서 론

요즈음 시설 설치의 편리성과 저렴한 비용 관계로 인하여 조립식 주택과 건물이 많이 들어서고 있다. 그러나 여기에는 방염처리가 전혀 되지 않는 인화성이 강한 스티로폴을 내장재로 대단히 많이 사용하고 있는 실정이다. 따라서 이것으로 인한 화재 발생시 화원으로부터의 빠른 전파로 인하여 순식간에 건물이 전소되어

피해가 큰 것이 현실이다. 이러한 현실에 비추어볼 때 조립식 건축물의 지속적인 설치는 화재로부터의 완전한 무방비 상태임을 예고하고 있다. 그러므로 조립식 건물의 방염처리는 긴급하고도 반드시 필요하다는 사실이 조립식 건축물을 생산하는 업체나 혹은 설치하는 업체의 종사자 모두에게 절대적인 관심사로 떠오르고 있다. 그러나 현실적으로 스티로폴의 방염처리는 전무한 실정이다.

\* 정회원, 상주대학교 의상디자인학과 부교수 / 工博  
영남대학교 대학원졸  
(054) 530-5312 / Fax: (054) 530-1800  
742-711 / 경북 상주시 가장동 386

\* Associate Professor, Dept. of Clothing and Design  
Sangju National University, 386 Gajang-dong, Sangju-si,  
Kyeongbuk, 742-711, Korea  
E-mail: kwlee@sangju.ac.kr

Hirao, Konichi<sup>1)</sup> 등은 방염약제 처리방법으로는 폴리에틸렌의 염소화, 폴리우레탄의 합인 폴리올의 공중합 등과 같은 첨가물질의 반응에 의해서 방염화가 되는 반응형 방염제와 방염약제를 첨가함으로써 방염화가 되는 첨가형 방염제로 분류되고 있으나, 현재는 대부분이 방염약제를 첨가하는 방법을 사용되고 있다.

Kubota Sizuo<sup>2)</sup> 는 첨가형 방염제는 인(P), 할로젠(Br,Cl), 질소(N), 붕소(B), 비소(As), 주석(Sn), 규소(Si) 등이 있으며, 인, 브롬, 염소, 질소에 비해서 다른 원소는 효과가 적다. Nisizaya Hidosi<sup>3)</sup> 는 인과 할로젠, 인과 질소, 그리고 할로젠과 안티몬 등은 상승효과가 있는 것으로 보고하고 있다.

D.M.Wiles<sup>4)</sup>, Okabaruhei<sup>5)</sup> 등은 이들 중에서 인산 ester 화합물은 내가수분해성과 열안정성이 양호하여 각종 섬유류에 양호한 방염제로 사용되고 있으며, 연소시에 인산, 메타인산, 폴리메타인산으로 열분해되며, 이때 생성된 인산층에 의해서 고분자의 표면에서 보호막을 형성하여 산소를 차단하고, 폴리메타인산은 탈수제로 작용하여 탄화물의 생성을 촉진시키므로써 방염효과를 나타내는 것으로 알려져 있으며<sup>6-7)</sup>, J.W.Lyons<sup>8)</sup> 는 인이 분해과정에서 화학반응을 Char 가 생성하기 쉬운 방향으로 유도하여 방염효과를 나타내며, 또한 Yamada Mamoru<sup>9)</sup>, Nisizaya Hitosi<sup>10)</sup> 등은 인화합물이 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)섬유의 분해를 촉진하여 분해물의 용융낙하를 가속화시킴으로써 화원으로부터 멀어지게 하는 dropping 효과가 방염성을 나타낸다고 하는 보고도 있다. 이와 같이 인화합물은 주로 화재의 초기단계인 분해단계에서 방염효과를 나타내기 때문에 화재발생시에 조기에 소화시키는 작용이 있음을 알 수 있다.

Lewin<sup>11)</sup> 등에 의하면, 고분자의 연소는 열의 전파와 화학반응을 수반하는 복잡한 현상으로, 화원으로부터 전파된 열에 의해 온도가 분해점 이상으로 상승하면 섬유가 분해되어 가연성 기체를 발생하고, 이것이 공기와 작용하여 발화되며, 이때 생성된 열은 계속해서 가연성 기체를 발생시켜서 연소가 계속 된다고 한다.<sup>12)</sup> 따라서, 연소를 중지시키기 위해서는 섬유의 열분해를 저지하든지, 가연성 기체의 발생

을 억제하든지 또는 산소의 공급을 차단시킴으로써 연소의 연쇄반응을 정지시킬 필요가 있음을 알 수 있다.

화재시에 대한 방염처리가 전혀없는 폴리스틸렌 스티로폴의 문제점을 해결하기 위하여 금번 연구에서는 조립식 판넬의 내장재로 사용되고 있는 스티로폴의 방염처리 약제를 개발하고, 적절한 처리방법을 개발함으로써 화재시에 건물이 빠르게 전소되는 것을 막고, 화원으로부터 건물 전체에 전파되는 것을 지연함하여 화재로 인한 피해를 최대한 줄이기 위한 내장재용 스티로폴이나 섬유를 개발하고 인함유 방염약제를 합성하기 위한 목적이다.

## 2. 실험

### 2.1 시약

페놀은 Dokuyama Co. 製1급 시약, trichlorophosphate, phenylamine은 Junsei Co. 製 1급 시약을 상법에 따라 증류해서 사용하였으며, 아세톤, 에탄올, 수산화나트륨은 공업용을 그대로 사용하였다.

### 2.2 방염제의 합성<sup>13)</sup>

#### 2.2.1 Diphenylchlorophosphate 의 합성

Fig. 1에 나타낸 바와 같이 온도계와 냉각기가 부착되어 있는 4구 플라스크에 진한 황산을 통과시켜 건조시킨 N<sub>2</sub>를 주입하면서 2몰의 페놀을 넣고 trichlorophosphate 1몰을 addition funnel로 적가(滴加)하고, 점적이 끝나면 140℃로 온도를 높여 24시간 동안 반응시켰다. 반응후 얻어진 화합물을 감압증류하여 Fig. 2와 같이 170-174℃ (6mmHg)에서 무색액체인 diphenylchloro phosphate(이하 DPCP라 칭함)를 얻었다. 이때, 반응시 발생하는 염화수소를 제거하기 위하여 N<sub>2</sub>가스를 사용하였으며 제거된 염화수소 가스를 포집하여 염산으로 회수하였다.

#### 2.2.2 Diphenylphenylamidophosphate 의 합성

Fig. 1의 장치를 사용하여 N<sub>2</sub>기류하에서 1몰의 phenylamine를 300cc의 아세톤이나 에탄올과 혼합하여 넣고, 상온에서 DPCP를 점적하면

서 반응을 시키면 고체의 반응물이 생성된다. Fig. 3과 같이 반응하여 얻어진 생성물은 염산염의 형태이므로 묽은 수산화나트륨 용액으로 중화하여 염화수소를 제거하고 백색 분말상태의 diphenylphenylamidophosphate(이하 DPPAP 라 칭함) 를 얻었다.

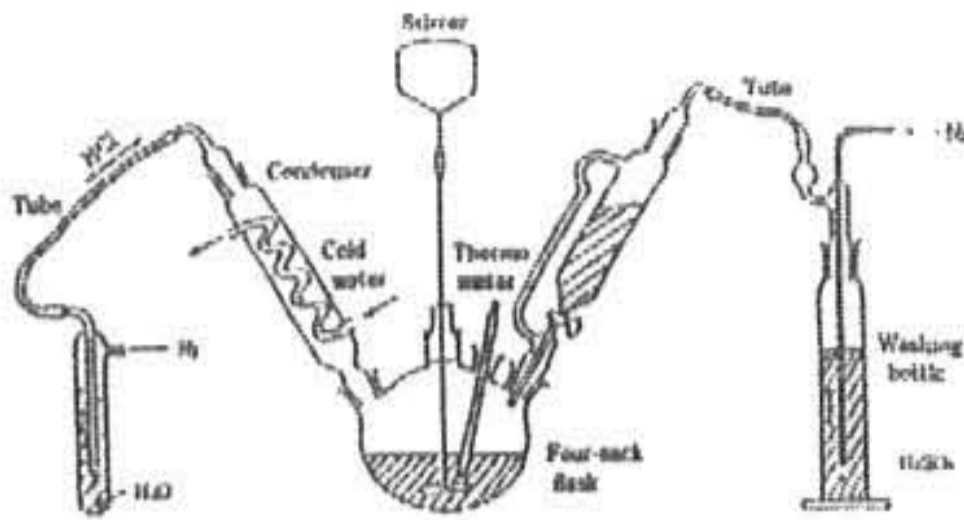


Fig. 3. Apparatus for Synthesis of Flame Retardants.

Fig.1 Apparatus for Synthesis of Flame Retardants

### 2.2.3 합성물의 구조확인

적외선분광분석은 FT-IR spectrometer(Mattson, POLARIS™)를 사용하여 KBr 법으로 측정하고, 핵자기공명분광분석은 <sup>1</sup>H NMR spectrometer (BRUKER 사제 AM-300)를 사용하여 CDCl<sub>3</sub>를 용매로 하여 측정하였다. DSC(Shimadzu 사제 DSC-50)를 사용하여 용점을 측정하였다.

### 2.3 스티로폴의 물성 측정

방염성 관련규격 KS M 3808, L 9016 시험으로 각 시험횟수는 평균 5회, 방염성은 10회 평균, 시험기는 INSTRON-4202, LAMBDA 2000 기기로서, 속도로는 굴곡강도 20mm/min, 압축강도 5 mm/min 압축변형은 10%로 하여 실험하였으며, 비교실험을 위하여 기존 생산된 방염합격품과 비교실험을 하였다.

### 2.4 판넬의 방화성 시험 및 물성시험

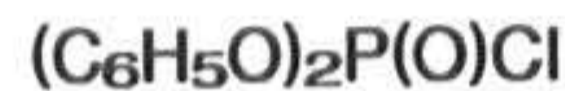
방화성 시험은 (주) 창일 자재 시험연구소에서 건축용 철강제 벽판의 방화성능시험기준에 의하여 시험하였다. 철강제 벽판 시험체에 대하여 KS F 4724(건축용 철강제 벽판)에서 규정한 방화성능기준 및 KS F 2256(건축물의 불연구조부분의 방화시험방법)의 시험방법에 따라 가열시험 및 충격시험, 주수시험을 실시하여 철강

제 벽판의 방화성능을 시험하였으며, 기존 스티로폴 판넬의 합격품과 비교실험도 실시하였다. 시험체의 규격은 2400×2400×75mm 의 시험포를 점화하는 2곳( 좌측 상단과 우측 하단)에서 하고 센서는 5곳에 부착하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. DPCP 합성물의 구조확인

trichlorophosphate 와 페놀을 출발 물질로 하여 DPCP를 합성하였고, 이들의 반응경로는 Scheme 1 과 같다.



- 1) DPCP (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O)-P(O)Cl<sub>2</sub>
- 2) PDCP (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>P(O)
- 3) TPP
- 4) 2 HCl ↑

Scheme 1. Synthesis of Diphenylchlorophosphate.

Scheme 1 의 반응에서 얻어진 반응생성물의 구조를 확인하기 위해서 그 반응생성물의 FT-IR 과 NMR 은 Fig. 4, Fig. 5 와 같다.

Fig. 4 의 IR 스펙트럼에서 3100-3000 cm<sup>-1</sup> 부근에 방향족환의 ν<sub>C-H</sub>, 1600-1580 cm<sup>-1</sup> 와 1490-1460 cm<sup>-1</sup> 부근에 방향족의 특성흡수 band 가 있고, 1310-1290 cm<sup>-1</sup> 에 ν<sub>P=O</sub>, 1230-1160 cm<sup>-1</sup> 부근에 ν<sub>P-O-C(ar)</sub>, 1150 cm<sup>-1</sup> 부근과 950 cm<sup>-1</sup> 부근에 ν<sub>P-O-C</sub>의 특성흡수 band 가 있으므로 반응생성물은 DPCP 인 것으로 확인되며, 문헌<sup>14)</sup>에 나타난 스펙트럼과 일치한다.

또 Fig. 5 의 NMR 스펙트럼에서 7.3 ppm 에 방향족환에 기인하는 proton peak 가 나타나 있으며, 이 NMR 스펙트럼도 문헌의 스펙트럼<sup>15)</sup>과 일치하는 것으로 보아 이 합성물이 DPCP 임을 알 수 있다. 따라서, Scheme 1 과 같은 반응경로에 의해 DPCP 가 합성되었음이

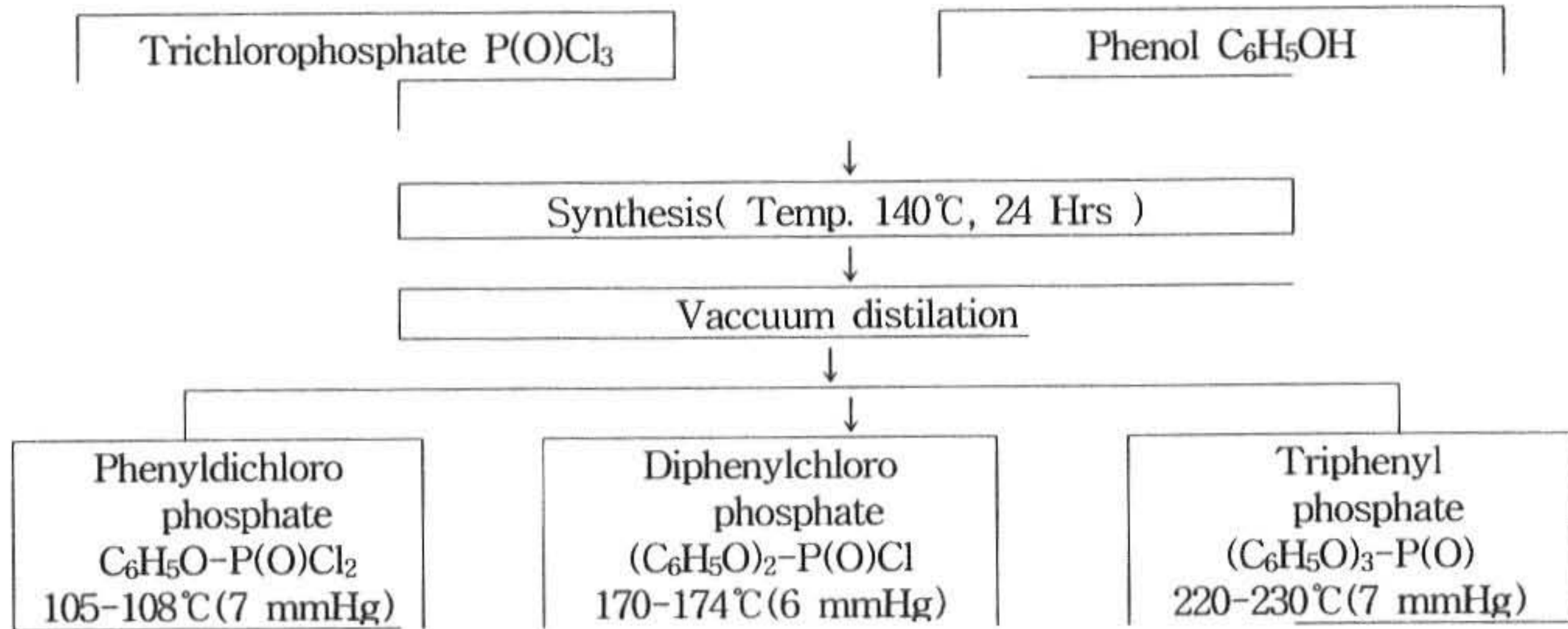


Fig. 2. Procedure of Synthesis of DPCP

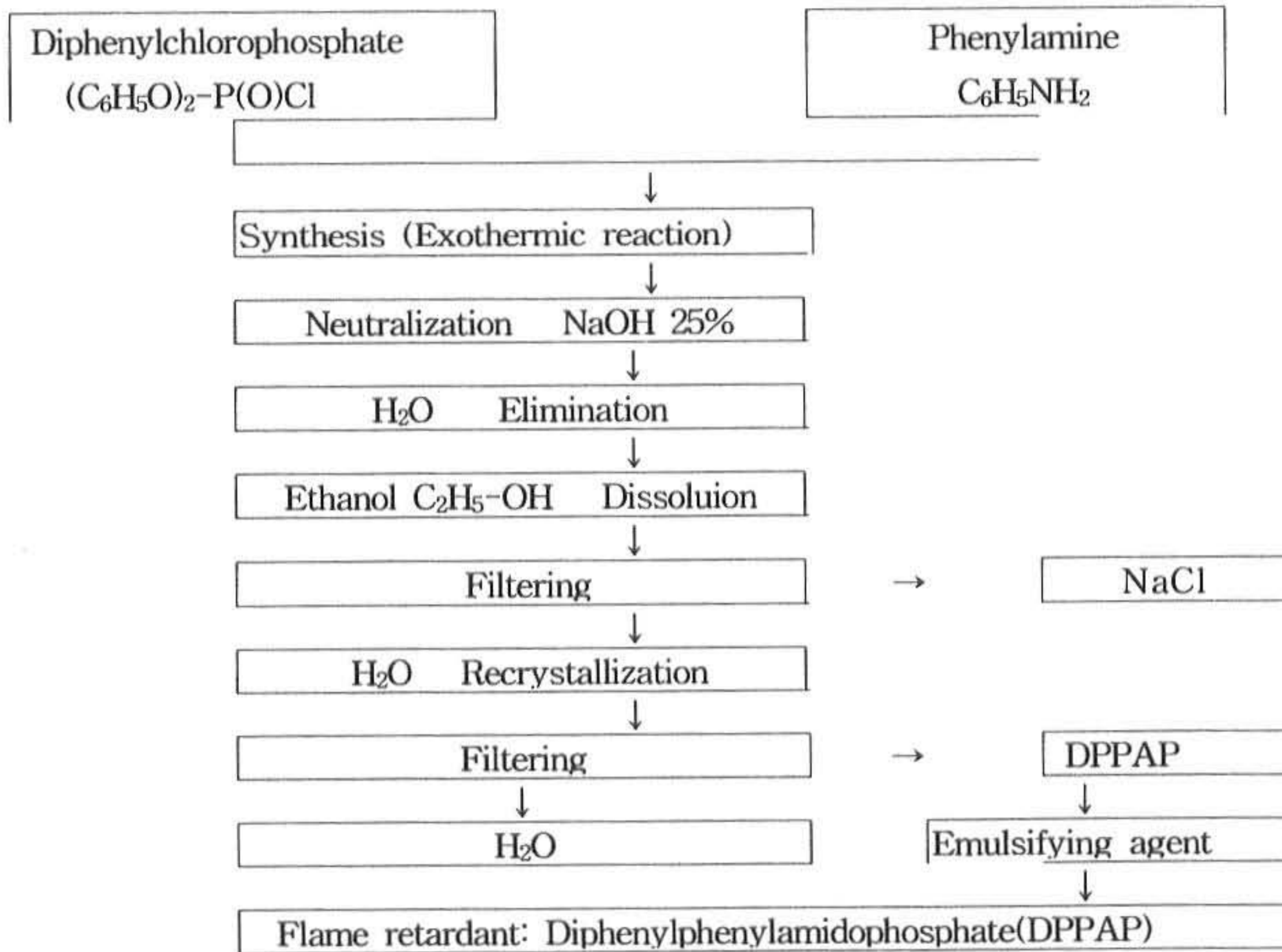


Fig. 3. Procedure of Synthesis of DPPAP

확인된다.

이 결과로 생성된 DPCP는 종래의 피리딘이나 3 급 아민을 사용하여<sup>16)</sup> 염산을 제거하는 반응과 비교하여 3 급아민을 제거하는 불편함을 줄일수 있고 제거된 염산은 물로서 포집하여 공업용염산으로 사용이 가능함으로 간편하고 경제적인 방법이라고 판단된다.<sup>17-18)</sup>

Table 1. Yield of DPCP in Reaction Conditions

Temp.(°C)	Yield (%)			
	100	120	140	160 (Hr)
12	33.9	37.2	55.8	48.4
18	36.5	44.7	56.9	44.7
24	42.4	46.5	72.5	37.2
30	40.9	48.4	63.6	34.1

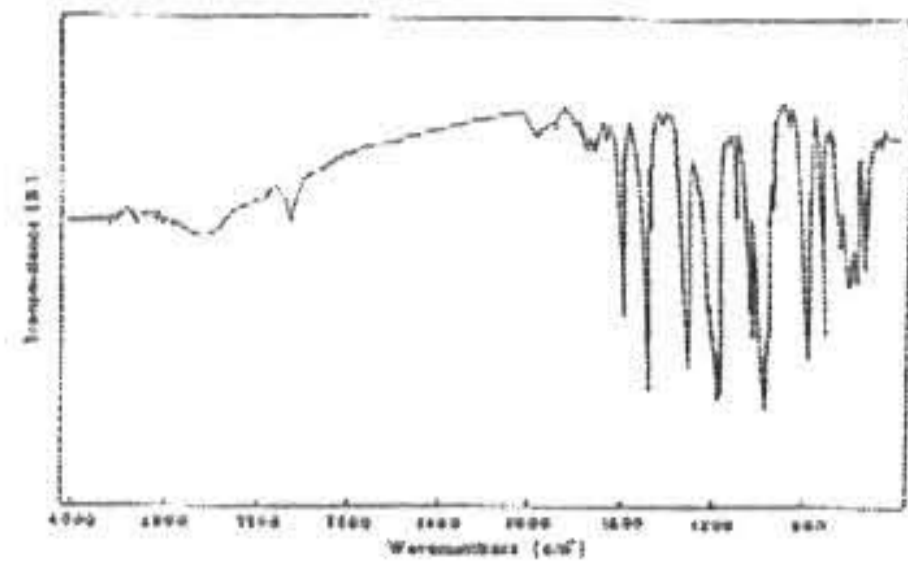


Fig. 4 FT-IR spectrum of diphenylchlorophosphate

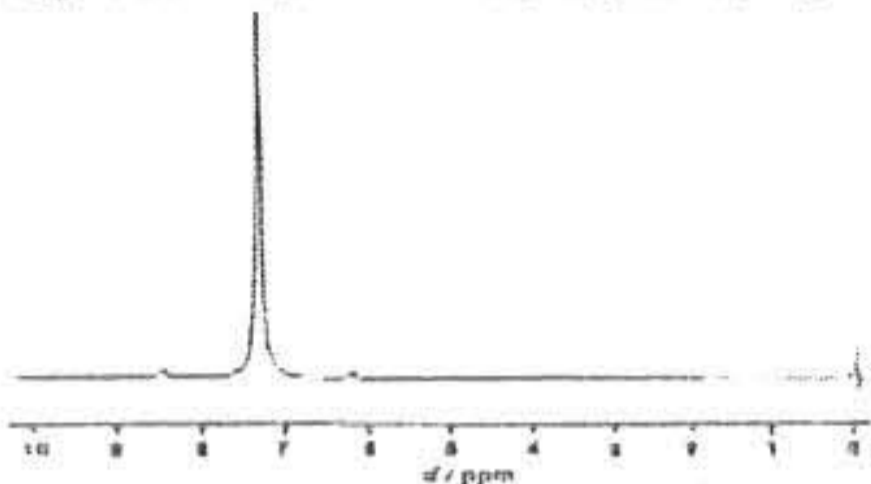


Fig. 5 ¹H-NMR spectrum of diphenylchlorophosphate

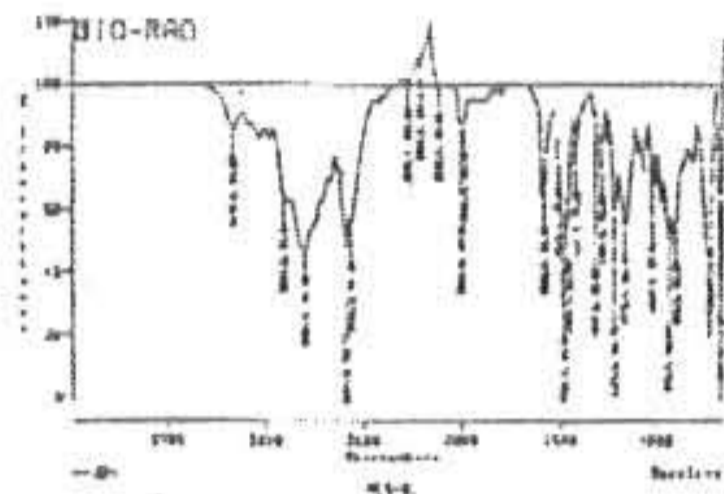


Fig. 6 FT-IR spectrum of diphenylphenylamidophosphate

Fig4 FT-IR spectrum of diphenylchlorophosphate  
Fig5 ¹H-NMR spectrum of diphenylchlorophosphate  
Fig6 FT-IR spectrum of diphenylchlorophosphate

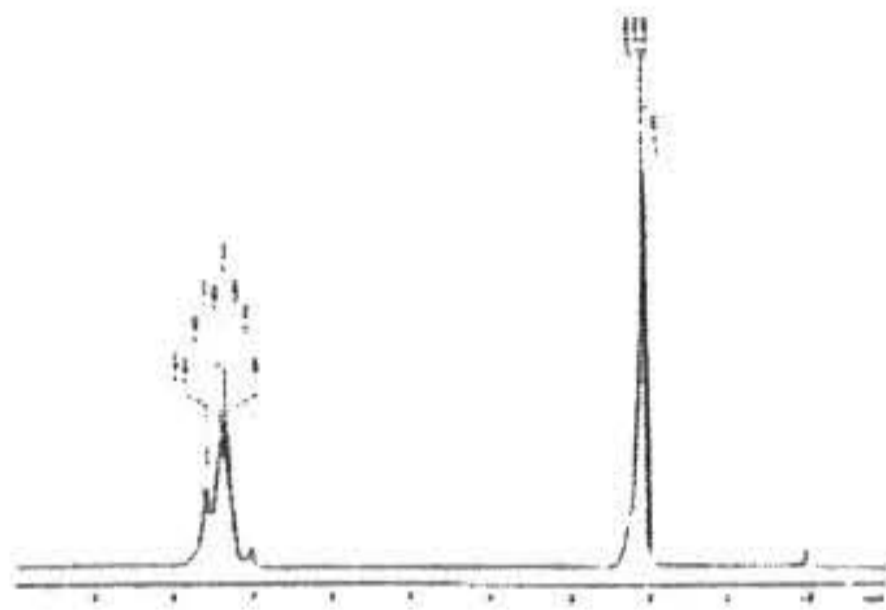


Fig. 7 ¹H-NMR spectrum of diphenylphenylamidophosphate

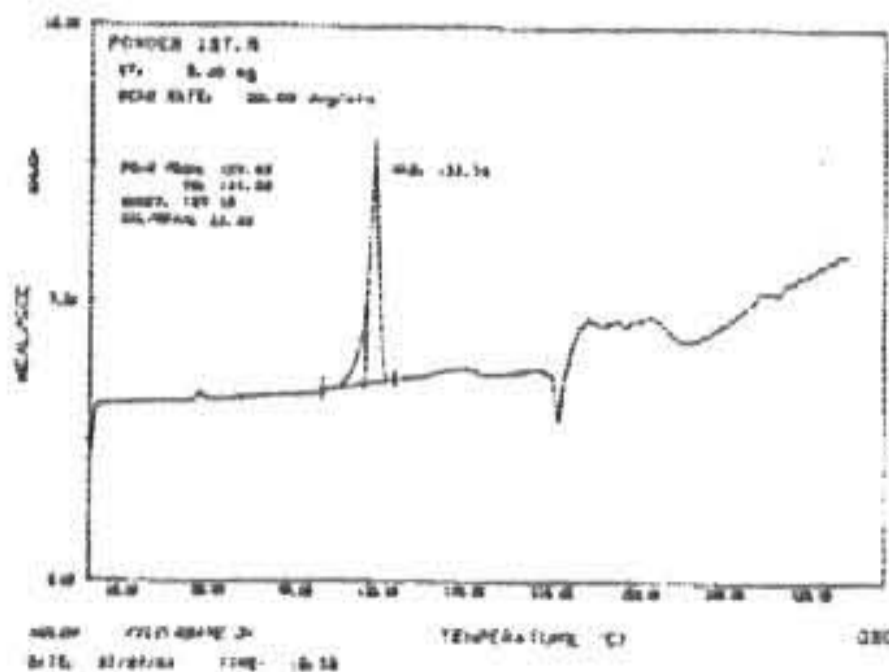


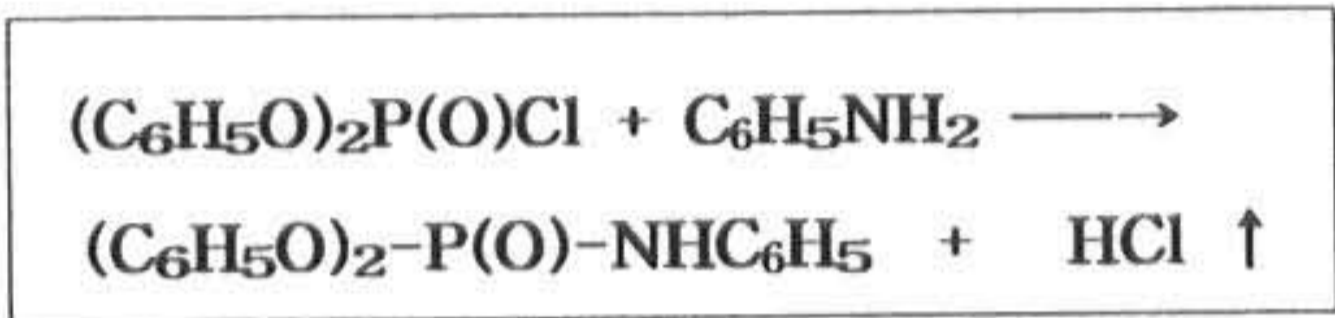
Fig. 8 DSC Thermogram of diphenylphenylamidophosphate

Fig7 ¹H-NMR spectrum of diphenylchlorophosphate  
Fig8 DSC Thermogram of diphenylchlorophosphate

Table 1 은 DPCP 의 합성시의 반응온도와 반응시간에 따른 수율이다. 온도가 높아질수록 수율은 높아지고 있으나 160 °C 에서는 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이것은 반응이 진행중에 trichlorophosphate 가 염산 가스와 같이 휘발된 것으로 추정되며 시간이 길어질수록 일반적으로 증가하지만 경제적인 반응조건은 140 °C 에서 24 시간인 것을 알 수 있다.

### 3.2. DPPAP 합성물의 구조확인

합성한 DPCP 를 propylamine 과 반응시켜서 최종생성물인 DPPAP 를 합성하였는데, 반응경로를 Scheme 2 에 나타내었다.



Scheme 2. Synthesis of DPPAP (Diphenylphenylamidophosphate).

반응에서 얻어진 생성물의 구조를 확인하기 위한 FT-IR과 NMR 를 Fig. 6, Fig. 7 에 나타내었다.

Fig. 6의 IR 스펙트럼에서 3200 cm<sup>-1</sup> 부근에 ν<sub>N-H</sub>, 2800-3000 cm<sup>-1</sup> 부근에 방향족환의 ν<sub>C-H</sub>, 2300-2400 cm<sup>-1</sup> 부근에 방향족 탄화수소의 ν<sub>C-H</sub> 특성흡수 band 가 있고, 1600-1580 cm<sup>-1</sup> 부근에 방향족환의 특성흡수 band, 1170 cm<sup>-1</sup> 부근에 ν<sub>P=O</sub>, 1240-1190 cm<sup>-1</sup>와 950 cm<sup>-1</sup> 부근에 ν<sub>P-O-C(ar)</sub> 특성흡수 band가 있는 것으로 보아 이 화합물은 DPPAP 인 것으로 확인된다. Fig. 7 의 NMR 스펙트럼에서도 7.3-7.5 ppm 부근에 방향족환의 proton peak, 1.9-2.5 ppm 부근에 -NH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>- 에 기인한 proton peak 가 나타난 것으로 보아 최종 합성물인 DPPAP 의 화학구조와 일치함을 알 수 있다.

이상의 각 스펙트럼에서 DPCP 와 phenylamine 과의 반응은 Scheme 2 와 같이 진행되어 DPPAP 가 합성되었음을 확인하였다.<sup>14-15)</sup>

Fig. 8은 DPPAP 의 DSC 측정 결과를 나타낸 것으로 DPPAP 의 융점이 131.76 °C 인 것을 확인하였다.

3. 방염스티로폴과 일반스티로폴의 물성비교

방염스티로폴과 일반스티로폴의 물성을 측정하기 위해서 시험한 결과 Table 2와 같다. 방염스티로폴이 일반스티로폴과 비교시에 물성적인 성질의 변화는 볼 수 없었다. 방염시험을 위한 접촉시간 1.2인 것에 비하여 0.9로서 효과가 우수하며, 밀도는 EPS가 13인것에 비하여 12이며, bending 강도는 1.8 과 1.6 으로 큰 차이는 없고, 압축강도와 흡습성 측정은 동일한 값을 나타내었고, 열전도율은 0.0398과 0.0387로서 낮게 나타났다.

Table 2. Properties of EPS and FR EPS

material	EPS	FR EPS
Density(g/ l )	13	12
Bending tensity (kg · f/cm <sup>2</sup> )	1.8	1.6
Compression tenacity (kg · f/cm <sup>2</sup> )	0.8	0.8
Fire Resistance (sec)	1.2	0.9
Absorption test (g/100cm <sup>2</sup> )	0.5	0.5
Conduction of heat (W/m.K)	0.0398	0.0387

Table 3. Properties of EPS and FR EPS Pannel

	Tansity <sup>*1)</sup> (kg · f)	Comp. <sup>*2)</sup> (kg · f)	Shear <sup>*3)</sup> (kg · f)
EPS	822	2078	712
FR EPS	778	2362	750
FR EPS/ EPS	-6%	12%	5%

\*1)Tansity of distribution pression (kg · f)

\*2)Compression tensity in vertical axis(kg · f)

\*3) Shear Tansity (kg · f)

Table 3에서는 일반 판넬(EPS)과 방염판넬 (FR EPS)의 제품을 시험한 결과 방염스티로폴을 사용했을 경우 판넬의 강도에는 문제가 없

는 것으로 판단되며, 일반 판넬과 방염판넬의 강도차이는 스티로폴의 차이로 인한 것이 아니라 판넬의 접착차이에 의해서 발생된 것으로 판단된다.

Table 4에는 (주)창일 자재 시험 연구소에서

Table 4. The results of flame retardancy test in panels

	EPS	FR EPS
Heating grade	3	3
Test time(min)	30	30
Number of test times	1	1
Highest temp. (standing temp.:550℃)	554	552
Back highest temp. (allowable temp. : below 350℃)	215	201
Heat source of heater	LPG	LPG
Transformation, Defaction, Crack	not exist	not exist
Back flame	not exist	not exist
Observation items	The lapse of 3 min. after heating was appeared same smoke in all section of back finishing cap. The lapse of 7 min. after heating was changed color in a section in back of test sample, and appeared bend phenomenon. However, The except two phenomenon was not appeared a special change	
Result of impact test	The result of impact test was not discovered extraordinary difference except some crease.	
Result of water injection (test Pressure: 1.4 (Kg/cm <sup>2</sup> ))	The result of water injection test was not discovered extraordinary difference	

시험한 결과를 나타내었다. 방화 3급으로 30분 간 실험한 결과 합격기준인 최고온도 550 ℃ 이상에서 합격하고, 뒷면의 최고 전달온도 허용한계인 350℃ 이하인 EPS 판넬이 215℃인 것에 비하여, FR EPS 판넬은 201℃로서 훨씬 낮은 전달을 나타내고 있으며, 이것은 방염약제에 의하여 조기에 분해하는 것에 기인하는 것으로 판단된다. 또한 다른 관찰사항이나 충격강도와 누수시험에서는 시험결과 특이한 사항은 발견되지 않았고, 건축용 철강제 벽판의 방화성능시

험 기준에 합격한 것으로 나타났다. 여기서 최고온도와 이면최고온도가 낮은 것은 조기에 탈물질을 분해한다는 인화합물의 방염이론에 기인한 것으로 추정된다.

#### 4. 결론

폴리스틸렌의 방염약제로서 사용가능한 합질소 인산에스테르계의 DPPAP 를 합성하여, IR, NMR, DSC 등으로 분석한 결과 합성한 물질이 DPPAP임을 확인하였고, 이 약제를 이용하여 폴리스틸렌의 방염성을 검토한 결과 방염성이 우수하며, 물성에도 변화가 없는 것을 확인하였고, 방염판넬을 제작하여 시험한 결과도 물성에는 변화가 없었다.

#### 참고문헌

- 1) 平尾, 小西 : 難燃劑, 幸書房 (1972)
- 2) 久保田 靜男 : 纖維加工, 37, 2 (1985)
- 3) 西澤 仁 : ポリマー-의難燃化, 大成社, p.52 (1987)
- 4) M.Day, T.Suprunchuk, J.D.Cooney and D.M. Wiles, J.Appl.Polym.Sci., 33, 2041 (1987)
- 5) 岡部龍平 : 纖維と防炎, 日本防炎協會, p.69 (1983)
- 6) R. C. Nametz, Ind. Eng. Chem., 62, 41 (1970)
- 7) J. W. Lyons : The Chemistry and Uses of Fire Retardants, pp.370, John Wiley & Sons, New York, (1970)
- 8) J. W. Lyons : The Chemistry and Uses of Fire Retardants, Wiley Interscience, New York, p.29 (1970)
- 9) 山田 衛 : 纖維加工, 43, 89 (1991)
- 10) 西澤 仁 : ポリマー-의難燃化, 大成社, p.49 (1987)
- 11) M.Lewin, S.B.Sello : Functional Finishes, Vol.II, Part B, Marcel Dekker, New York, p.38 (1984)
- 12) Menachem Lewin,S.M.Atlas,Eli M.Pearce : 高分子材料의 難燃加工, p.60-71, 株式會社 地人書館 (1977)
- 13) 有機合成化學協會編 : 有機リン化合物, Vol.5, Chap.2, 技報堂, (1971)

- 14) L.J.Bellamy : The Infrared Spectra of Complex Molecules, John Wiley and Sons Inc., New York, p.865-875, (1975)
- 15) Charles, J.Pouchert : The Aldrich Library of NMR Spectra, Aldrich Chemical Co., (1970)
- 16) 李 光祐 : Diphenylethyl- phosphate 의 合成과 PET織物에 관한 研究, 嶺南大學校碩士學位論文, (1988).
- 17) 李 光祐 : Diphenylbutyl amidophosphate 의 合成과 그 防炎性 및 毒性에 關한 研究, 嶺南大學校博士學位論文, (1996)
- 18) 이광우외 4명 : 폴리에틸렌테레프탈산에스테르계섬유포직물의 방염제 및 그의 제조 방법,특허 제 084656호, (1995)

(2000년 11월 14일 접수, 2001년 5월 15일 채택)