

〈연구논문(학술)〉

PET 말단에 대한 인계난연제의 라디칼계 부가반응 (2)  
- 리소시놀비스다이페닐포스페이트의 반응 -

김민관 · 손광호<sup>1</sup> · 김한도<sup>†</sup>

경북대학교 기능물질공학과, <sup>1</sup>김천대학교 소방학과

**Radical Addition Reaction of Phosphorous based Flame Retardant  
with End Groups of PET (2)  
- Reaction of Resorcinol bis(diphenyl phosphate) -**

**Minkwan Kim, Kwang Ho Sohn<sup>1</sup> and Han Do Ghim<sup>†</sup>**

*Department of Advanced Organic Materials Science and Engineering, Kyungpook National University,  
Daegu 702-701, Korea*

*<sup>1</sup>Department of Fire Protection Engineering, Gimcheon University, Gimcheon 740-704, Korea*

(Received: January 12, 2012/Revised: February 28, 2012/Accepted: March 12, 2012)

Abstract: To improve flame retardation of poly(ethylene terephthalate) (PET) against burning, resorcinol bis(diphenyl phosphate) (RDP), phosphorous containing flame retardant, was incorporated into PET backbone by radical reaction pathway. Radical endcapping of PET with RDP was confirmed by spectroscopic and thermal analysis. From 400 MHz <sup>31</sup>P solid state FT-NMR spectrum of PET with RDP (PET-RDP), phosphorus spectra peak in RDP was found at ca. -10 ppm. Furthermore, P-C bond stretching vibration peaks were found ca. 530 cm<sup>-1</sup> in FT-IR spectrums of PET-RDP. These results indicated that RDP can be chemically bound at the ends of PET by radical addition method. Thermal characteristics of pure PET (pPET) and PET-RDP were measured and evaluated by TGA thermal analysis. There was not significant changes in thermal characteristics of PET-RDP compared to that of pPET.

Keywords: *poly(ethylene terephthalate), resorcinol bis(diphenyl phosphate), radical addition reaction, flame retardant, <sup>31</sup>P solid state FT-NMR, TGA analysis*

## 1. 서 론

필름, 섬유, 몰딩수지 등에 사용되어 상업적으로 중요한 방향족 폴리에스터로는 폴리에틸렌테레프탈레이트 (poly(ethylene terephthalate), PET) 및 폴리부틸렌테레프탈레이트 등이 대표적이다<sup>1)</sup>. 이들 중 PET는 고강성, 유연성, 찢김 및 늘림에 대한 우수한 저항성, 열안정성 및 내화학성을 갖는 고성능 재료이다. 이러한 우수한 물성 때문에 PET는 생활복, 레저 및 스포츠 웨어, 방호 및 특수복 등의 의복산업뿐만 아니라 홈 인테리어 산업 및 전자, 전기재료 산업에도 활용되어지고 있다. 그러나 PET가 연소 시 가지는 연소 용이성 및 심각한 드립현상 등은 PET의 다양한 방면으로의 활용을 제한하

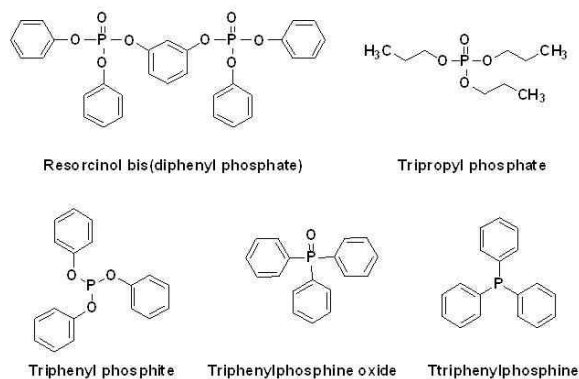
는 약점으로 작용하고 있다<sup>2,4)</sup>. 또한 PET의 연소 시 발생하는 독성가스와 매연은 화재사망사고의 주요한 요인으로 평가되고 있다<sup>3)</sup>.

이러한 PET의 단점을 해결하기 위해 PET의 압출 공정 중 난연제를 첨가하여 블렌딩하는 방법, PET 단량체와 난연제 단량체를 공중합하는 방법, 그리고 플라즈마나 고에너지 방사선을 조사해 PET의 표면에 난연제를 그래프트하는 방법 등의 여러 가지 난연화 방법이 연구되어 왔다<sup>4)</sup>. 또한 이러한 PET의 난연화 가공방법과 더불어 다양한 종류의 난연제도 지속적으로 연구되어 왔다. 초기에는 주로 브롬계열의 테트라브로모비스페놀에이, 데카브로모다이페닐에테르, 및 헥사브로모싸이클로로데케인 데카브로모다이페닐옥사이드와 같은 할로겐계 난연제가 PET

<sup>†</sup>Corresponding author. Tel.: +82-53-950-7581; Fax.: +82-53-950-6617; e-mail: hdghim@knu.ac.kr

의 난연화를 위한 난연제로 사용되었다<sup>5)</sup>. 그러나 브롬계통으로 대표되는 할로겐계 난연제는 가스상 난연 메커니즘에 의한 난연효과는 뛰어나지만 연소 시 방출되는 독성 할로젠가스에 의한 안전성 문제와 브롬 누출에 의한 환경오염문제 때문에 국제환경협정 등에 의한 사용규제가 가해지고 있다. 이에 Scheme 1에 보인 트리프로필포스페이트, 트리페닐포스파이트, 트리페닐포스핀, 프리페닐포스핀옥사이드, 트리페닐포스페이트 그리고 높은 열 안정성, 낮은 휘발성, 다른 인계 난연제에 비해 상대적으로 높은 10.8 wt%의 인 함유량을 가진 리소시놀비스다이페닐포스페이트 (resorcinol bis(diphenyl phosphate), RDP)와 같이 분자구조 내에 인을 포함하는 인계 난연제에 대한 관심이 커지고 있다<sup>5,13)</sup>. 이러한 인계 난연제는 연소 시 휘발하면서 발생한 PO· 라디칼이 PET로부터 만들어지는 연료가스의 H· 라디칼과 결합하여 라디칼 스카벤저역할을 함으로써 연료가스의 연소를 억제하는 기체상 난연 메커니즘과 char 탄소보호막 층의 형성을 촉진하여 수지의 열분해와 연료가스화 및 연료가스누출을 억제하여 난연효과를 발휘하는 고체상 난연 메커니즘에 의한 난연작용을 한다<sup>5,7,16)</sup>. 이 중 RDP는 char 탄소보호막층 형성을 촉진해 열에 의한 수지의 열분해 및 연료가스 누출을 억제하는 고상 난연 메커니즘을 가지는 인계 난연제이다<sup>7,16)</sup>. 인계 난연제를 PET에 적용하는 방법에는 대표적으로 저렴한 생산비용과 공정의 간단함이 장점인 폴리머와 인계 난연제를 압출공정을 통해 블렌딩하는 첨가형 난연화와 인계 난연제의 가스제 성질로 인해 나타나는 기계적 물성저하 및 가공중의 열에 의한 휘발손실을 줄이는 장점이 있는 인계 난연제를 PET에 그래프트하거나 공중합하는 반응형 난연화가 있다.

본 연구에서는 위에서 서술한 PET의 인계 난연제 도입방법 중 반응형 난연화를 통한 PET의 난연화를 연구하였다. 이를 위해 벤조일퍼옥사이드(BPO)



Scheme 1. Phosphorus based flame retardants.

를 개시제로 사용한 라디칼 부가반응을 이용하여 RDP가 말단에 부착된 PET (PET-RDP)를 합성하였고, 그 특성을 분석하였다<sup>6)</sup>. 본 연구에서 제조된 PET-RDP는 순수한 PET (pPET)와 비교했을 때 연소시의 탄소잔여물량 생성이 촉진 및 증가되고 이것은 char 탄소방어막층의 형성촉진에 의한 고상 난연메커니즘의 강화로 이어질 것으로 기대되었다<sup>7)</sup>.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

실험에 사용된 pPET ( $M_n \sim 18,000$ )는 Aldrich (USA)에서 구입하여 별도의 정제과정 없이 사용하였다. 그리고 난연제로 사용된 RDP는 Chempia Co., Ltd의 상업용 제품 (X-GUARD-FR<sup>®</sup>)을 사용하였다. 시약급의 트리플루오르아세트산 (Trifluoro acetic acid, TFA) (Dae Jung Chemical & Materials, Korea)과 디클로로메탄 (Dichloromethane, DCM) (Sigma-Aldrich, USA)은 용매로 사용되었으며, pPET 말단에서의 라디칼 반응을 위한 개시제로는 벤조일퍼옥사이드 (Benzoyl peroxide, BPO)를 Aldrich (USA)에서 구입하여 사용하였다. 기타 실험에 사용된 시약은 모두 시약급의 제품을 추가 정제없이 사용하였다.

### 2.2 라디칼 부가 반응

PET에 대한 라디칼 부가반응은 Liu 등<sup>6)</sup>의 방법을 참조하여 진행하였으며, 상세한 방법은 다음과 같다. 기계식 교반기와 질소주입관이 장치된 삼구 플라스크에 Table 1에서 보인 바와 같은 조건으로 PET와 RDP를 첨가한 후 DCM과 TFA 4:1의 공용매를 150 ml 투입한다. 이후 30분간 질소 분위기의 상온에서 용해시킨 뒤, 300 rpm의 교반속도를 유지하면서 개시제인 BPO를 첨가한 후 80 °C까지 승온하여 3 시간동안 부가반응을 진행한다. 반응이 완료된 후 1 시간동안 서서히 상온으로 냉각시키면서 반응을 종료하였다.

Table 1. Preparation conditions of pPET and PET-RDP

	Materials(mol)		
	PET	RDP	BPO
pPET	-	-	-
PET-BDP 1	-	$3.334 \times 10^{-4}$	-
PET-BDP 2	$1.667 \times 10^{-4}$	$1.667 \times 10^{-3}$	$2.0 \times 10^{-3}$
PET-BDP 3	-	$3.334 \times 10^{-3}$	-
PET-BDP 4	-	$5.001 \times 10^{-3}$	-

반응물은 냉각된 메탄올에 적가하여 2 시간동안 교반 후 감압정제 하였다. 상기의 용해 및 정제 과정을 3번 반복하였다. 정제된 반응물은 55 °C에서 2일간 진공 건조하였다.

### 2.3 특성해석

PET에 대한 RDP의 라디칼 부가반응과 PET-RDP의 합성여부를 확인하기위해 Spectrum GX & Auto Image FT-IR (Perkin Elmer, Germany)를 이용하여 순수 pPET와 PET-RDP의 구조분석을 비교 수행하였다. 그리고 또한 PET-RDP 반응물 내의 인의 존재를 확인하기 위해 400MHz <sup>31</sup>P 고상 FT-NMR (Bruker Analytische GmbH, Germany)를 사용하여 인의 도입 여부를 확인하였다. pPET와 PET-RDP의 열특성을 비교하기 위해 TGA 열분석을 실시하였다. TGA 열분석에는 Q50 TGA (TA instrument, USA)가 사용되었고 열분해 거동, char yield 및 화학적 결합유무가 분석되었다. TGA 열분석은 질소분위기에서 (60ml/min) 분당 10 °C의 승온조건으로 800 °C까지 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 FT-IR 분광분석

pPET에 대한 RDP의 라디칼계 부가반응과 PET-RDP의 생성 여부를 확인하기 위하여 FT-IR 분광분석을 시행하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 보인다. 모든 FT-IR 스펙트럼에서 PET의 고유스펙트럼에서 나타나는 1740 cm<sup>-1</sup>부근의 C=O stretching, 1270 cm<sup>-1</sup> 부근의 C(O)-O stretching, 1100 cm<sup>-1</sup>부근의 C(O)-CH stretching, 그리고 740 cm<sup>-1</sup>부근에서 나타나는 C=O와 aromatic ring의 CH의 out of plane bending이 잘 나타나 있다<sup>9)</sup>. 그리고 Fig. 2의 pPET와 PET-RDP의 비교 시 PET-RDP의 스펙트럼에서 pPET와 RDP에는 없는 530 cm<sup>-1</sup> 부근의 피크가 관찰되었으며, 이는 주로 795-650 cm<sup>-1</sup>에서 발견되는 P-C bond stretching 피크가 shift되어 나타난 것으로 생각되었는데<sup>10)</sup>, 이는 PET에 RDP가 라디칼계 부가반응에 의해 결합되면서 나타나는 현상으로 탄소에 다른 원자가 결합하면 결합부분의 환산질량이 증가하면서 더 많은 적외선을 흡수하는 경향을 나타내게 되고 이 때문에 진동주파수가 감소하게 되는 적외선 흡수경향 때문으로 판단된다. 그러나 RDP를 포함하는 인계난연제의 공통된 FT-IR 진단 스펙트럼 특징 중 하나인 960~950 cm<sup>-1</sup>부근에서 나타나는 P-O-C stretching vibration과 1200-960 cm<sup>-1</sup>에서 발견되는 P=O double bond stretching 및 1150-1300 cm<sup>-1</sup>에서

발견되는 P-O single bond stretching 피크 등은 PET의 고유피크와 중복되어 판별이 불가능하였다<sup>11-13)</sup>.

### 3.2 400 MHz <sup>31</sup>P 고상 FT-NMR 분광분석

pPET와 RDP의 라디칼계 부가반응과 PET-RDP의 확인을 위한 또 다른 분석방법으로 <sup>31</sup>P-400MHz solid state FT-NMR 분광분석을 시행하였다. Fig. 2의 PET-RDP 3에서 보는 것과 같이 -10 ppm 근처에서 인의 특성 피크가 나타났다. 이 피크는 RDP 분자 내에 존재하는 인에 의해 나타나는 고유 특성피크로 PET에 RDP가 존재하는 것을 확인시켜 준다. 미 반응된 잔존 RDP에 의해 피크가 나타날 수 있다는 가능성은 본 연구의 정제과정을 통해 배제하는 것이 가능하였고 이후의 열분석을 통해 확인하였다.

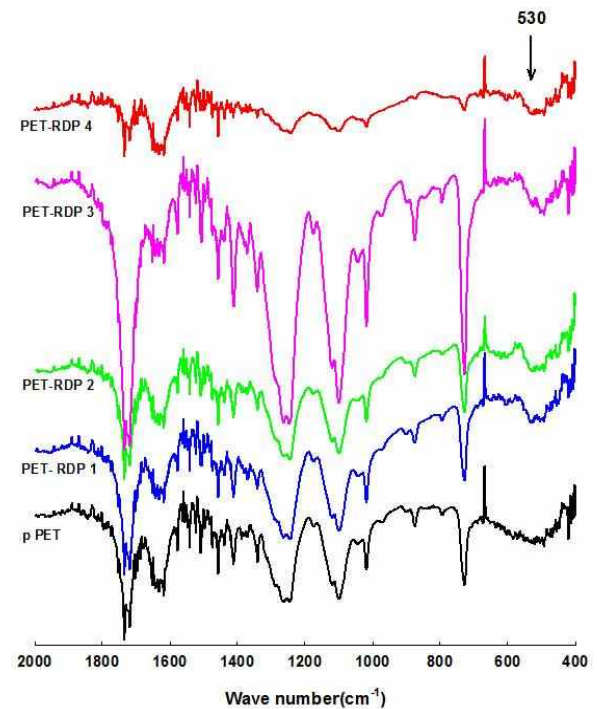


Fig. 1. FT-IR spectrums of pPET and PET-RDP.

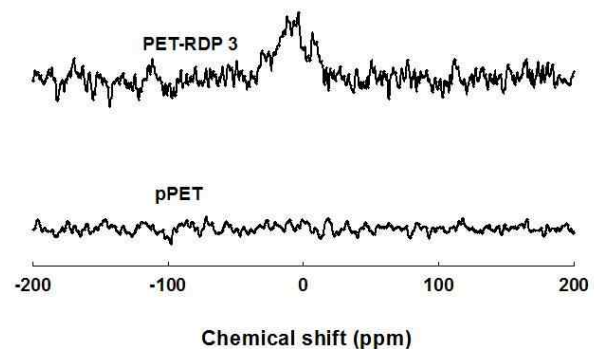


Fig. 2. 400MHz <sup>31</sup>P solid state FT-NMR spectrums of pPET and PET-RDP 3.

그러나 고분자 내에 RDP가 함께 존재하기 때문에 일어나는 chemical shift와 고상 NMR의 특성 때문에 CDCl<sub>3</sub>를 사용한 액상 <sup>31</sup>P-NMR에서 나타나는 -1.9 ppm에서 나타나는 RDP의 고유피크와는 차이가 있었다<sup>7,8)</sup>. 따라서 본 연구의 <sup>31</sup>P 고상 FT-NMR 분광분석 결과는 pPET에 대한 라디칼계 부가반응을 통해 PET-RDP가 얻어질 수 있음을 확인해 준다.

### 3.3 TGA 열분석

화학적 결합에 의해 얻어지는 것이 확인된 PET-RDP의 열특성 해석을 위해 TGA 열분석을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 3과 Table 2에 보였다. 5 wt% 질량감소 온도를 살펴보면, RDP를 추가시킨 PET-RDP의 5 wt% 질량감소 온도가 대조군으로 사용된 pPET의 경우에 비해 비슷하거나 약간 낮은 온도를 나타내고 있음을 확인하였다. 또한 30 wt% 질량감소 온도 역시 RDP가 추가된 PET-RDP가 pPET의 경우와 비슷하거나 약간 낮은 온도를 보이고 있으며, PET-RDP의 열분해는 RDP의 함량 증가에 따라 상대적으로 낮은 온도에서 일어나는 경향을 보였다. 이것은 문헌상에 보고된 것과 같이 인계 난연제가 고분자 매트릭스에 존재할 경우 고분자의 열적 안정성을 떨어뜨린다는 보고와도 잘 부합되며 RDP의 존재로 인해 PET의 열특성이 낮은 온도에서 일찍 분해가 시작되어 char의 형성이 빠르게 진행되는 것으로 판단된다<sup>14)</sup>. 질소분위기에서 800 °C까지의 분석이 끝난 후 최종적으로 남은 탄소잔여물량을 비교하면, pPET는 9.79 wt%의 탄소잔여물을

남기는데 반하여, 모든 PET-RDP 시료에서 pPET 보다 탄소잔여물량이 높게 나타나고 있다. 또한 PET-RDP의 탄소잔여물은 RDP의 함량이 가장 적은 PET-RDP 1에서 가장 높게 나타나며, RDP의 함량이 증가함에 따라 도리어 탄소잔여물의 생성량은 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 RDP 함량이 증가함에 따라 빠른 열분해가 일어나지만, 열분해물이 char를 형성하기 이전에 휘발이 되기 때문으로 생각되어 PET-RDP의 탄소잔여물 향상을 위한 최적 조건이 존재함을 확인하였다. 이러한 경향은 PET의 열분해 메커니즘과 RDP의 난연 메커니즘의 통합된 결과로 해석할 수 있었다. 먼저 pPET의 경우 intramolecular back-biting과 β-C-H hydrogen transfer로 구성된 2가지 단계의 열분해 메커니즘을 가지며 1단계의 intramolecular back-biting 과정에서 cyclic oligomer를 유도하면 이후의 2단계 β-C-H hydrogen transfer 과정에서 단량체의 손실을 유도해 열분해가 일어나는 메커니즘이다<sup>15)</sup>. 그리고 10.8 wt%의 인을 함유한 RDP의 경우 열에 의해 인과 고분자와의 transesterification 및 crosslinking 상호작용에 의한 char층 형성촉진에 의해 일어나는 고상 난연 메커니즘을 가진다<sup>15-17)</sup>.

따라서 RDP와 PET가 라디칼계 부가반응으로 제조된 PET-RDP는 PET의 열분해에 의해 발생된 고리형 단량체와 RDP의 transesterification 및 crosslinking 상호작용으로 인해 나타나는 RDP의 고상 난연 메커니즘의 강화로 PET의 char 형성촉진 효과가 나타나 고상 난연메커니즘에 의한 난연효과가 작용할 것으로 판단된다<sup>15-17)</sup>. 이 때문에 PET-RDP는 고상 난연메커니즘의 강화로 인한 char 형성촉진 및 탄소잔여물량이 pPET보다 많을 것으로 판단되었으며 실제 결과도 이와 잘 부합되는 결과를 나타내었다. 이러한 결과로부터 PET-RDP에 RDP가 존재함을 확인할 수 있었으며 PET-RDP의 TGA 그래프 모두가 단일 열중량 감소 패턴을 보임에 따라 RDP가 PET에 화학적으로 결합한 상태로 존재한다는 사실을 확인하였다. 실험 조건에서 RDP를 가장 적게 첨가한 PET-RDP 1의 조건이 가장 높은 탄소잔여물량을 나타내는 것으로 보아 RDP의 다량첨가가 오히려 char 잔여물량을 낮추는 결과를 가져올 수 있음을 확인할 수 있었고 이것은 RDP의 다량 첨가

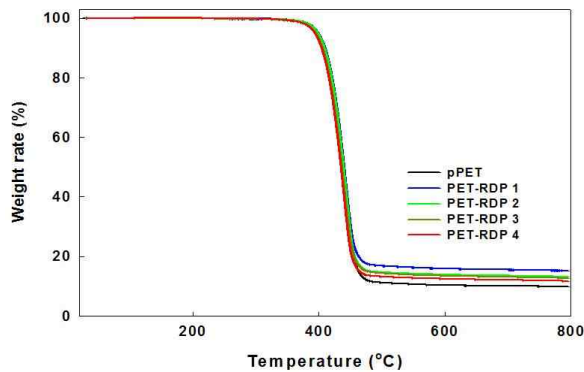


Fig. 3. TGA thermograms of pPET and PET-RDP.

Table 2. Thermal properties of pPET and PET-RDP

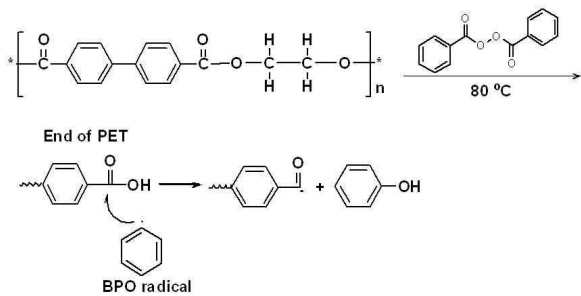
	pPET	PET-RDP 1	PET-RDP 2	PET-RDP 3	PET-RDP 4
<i>T<sub>5</sub></i> (°C)	398	399	398	395	393
<i>T<sub>30</sub></i> (°C)	427	429	428	425	423
Char residue (wt%)	9.79	15.18	13.10	12.66	11.65

량에 따른 라디칼 부가율의 변화에 따른 것으로 판단된다. 열분해된 RDP 분해물의 휘발을 억제하여 탄소잔유량을 증대시킬 수 있는 방법에 대한 연구가 진행되고 있으며, 이에 대해서는 추후에 보고하고자 한다.

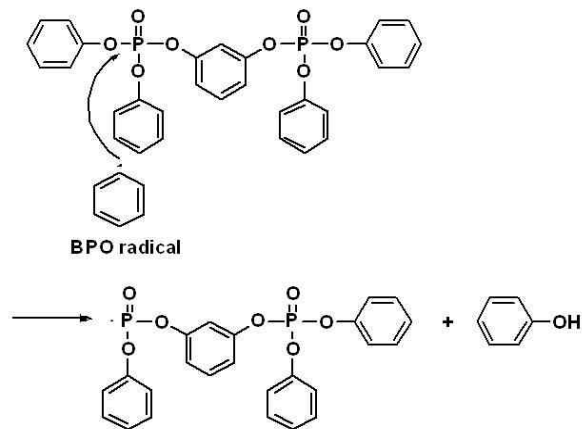
### 3.4 라디칼계 부가반응 메커니즘

Liu 등<sup>9)</sup>은 BPO를 개시제로 이용하여 PET 말단에 대해 라디칼을 형성하고 아릴계 단량체의 그래프트 공중합 연구를 진행하였다. 이에 본 연구에선 이 라디칼 반응을 RDP에 적용하였고 PET의 말단에 대한 RDP의 라디칼계 부가반응 메커니즘을 제시하였다. Scheme 2에서는 열분해된 BPO라디칼에 의해 PET 말단이 활성화되는 것을 보인 Liu 등<sup>9)</sup>의 결과를 보인 것이다.

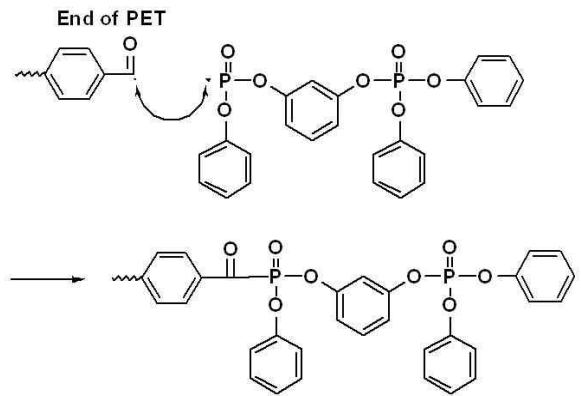
또한 Scheme 3은 Lu와 Hamerton<sup>18)</sup>의 보고에서 유추된 BPO에 의한 RDP의 phosphorus 부분의 활성화를 보인 것이다<sup>18)</sup>. 문헌상에 보고된 포스페이트와 다른 분자의 결합은 주로 P-O와 결합된 분자의 단일공유결합이 해리되면서 다른 분자와 공유결합을 하는 특성을 보이며 P-O-C 구조에 의한 결합이 주를 이루고 있다. 하지만 PET-RDP의 FT-IR 분석에서



Scheme 2. Activation of PET end moiety by BPO radical<sup>4)</sup>.



Scheme 3. Activation of phosphorus moiety in RDP by BPO radical<sup>16)</sup>.



Scheme 4. Suggested mechanism for radical addition reaction of RDP on PET end moiety.

나타난 바와 같이 530  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 P-C 결합의 특성 피크가 확인됨에 따라 BPO 라디칼에 의해 RDP 벤조일 파트의 결합이 해리되는 것으로 생각되어 이를 적용하여 RDP의 인 부분에 직접 결합되는 메커니즘을 Scheme 4와 같이 제안하였다<sup>18)</sup>. Scheme 4에서는 FT-IR,  $^{31}\text{P}$  고상 NMR 및 TGA 분석으로 밝혀진 RDP의 부가반응결과를 바탕으로, RDP에 의해 활성화된 PET 말단과 RDP가 라디칼계 부가반응에 의해 결합되는 메커니즘을 보이고 있다.

## 4. 결 론

고상 난연 메커니즘을 가지는 인계 난연제인 RDP를 라디칼계 부가반응을 통하여 PET 말단에 도입하였으며, 이를 통하여 PET의 char yield를 향상시킴으로써 고상 난연 메커니즘의 효율을 향상시키고자 하였다. 또한 제조된 PET-RDP에 대해 FT-IR,  $^{31}\text{P}$  고상 NMR 분광분석 및 TGA 열분석을 시행하여 PET-RDP의 생성 여부 및 열특성을 고찰하였다. FT-IR 분광분석 스펙트럼에서 확인되는 530  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 P-C bond의 stretching 피크와  $^{31}\text{P}$ -400MHz solid state FT-NMR 스펙트럼의 -10 ppm에서 나타나는 인의 고유특성피크를 통하여 RDP의 존재 및 화학적 결합을 확인할 수 있었다. 또한 TGA 열분석을 통해 PET-BDP 시료 모두 단일 열중량 감소 곡선을 나타냄으로써 PET-RDP가 RDP의 화학적 부가반응에 의해 생성되었음을 확인하였다. 그리고 TGA 열분석 결과로부터 RDP의 다량 첨가가 오히려 char 잔여물량을 감소시키게 된다는 것을 확인하였으며, 이는 RDP의 첨가량이 증가함에 따른 빠른 분해물의 생성이 char 형성에 참여하기 이전에 휘발되기 때문인 것으로 판단되었다. 이러한 경향은 RDP의 다량 첨가에 따른 RDP 부가율의 변화에 따른 것으로 판단된다. 이와 같은 분석결과를 바탕

으로 PET 말단에 대한 RDP의 라디칼계 부가반응의 메커니즘을 제시하였다.

### 참고문헌

1. R. W. Stackman, Phosphorus Based Additives for Flame Retardant Polyester. 1. Low Molecular Weight Additives, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **21**, 328-331(1982).
2. G. Koo and J. Jang, Breathable Water Proof Finish of PET Fabrics via Microporous UV Coating of Polyurethane Diacrylate, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korean Soc. Dyers & Finishers)*, **22**, 239-245(2010).
3. Y. S. Kim, S. J. Lee and Y. A. Son, Dyeing Properties of Acid and Reactive Dye for Super Soft Angora/PET, Nylon Blended Fabric, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korean Soc. Dyers & Finishers)*, **22**, 332-340(2010).
4. L. Yu, S. Zhang, W. Liu, X. Zhu, X. Chen and X. Chen, Improving the Flame Retardancy of PET Fabric by Photo-induced Grafting, *Polym. Deg. Stab.*, **95**, 1934-1942(2010).
5. H. A. Lecomte and J. J. Liggat, Commercial Fire-retarded PET Formulations-Relationship between Thermal Degradation Behaviour and Fire-retardant Action, *Polym. Deg. Stab.*, **93**, 498-506(2008).
6. S. Liu and G. Sun, Functional Modification of Poly(ethylene terephthalate) with an Allyl Monomer: Chemistry and Structure Characterization, *Polymer*, **49**, 5225-5232(2008).
7. C. Nguyen and J. Kim, Thermal Stabilities and Flame Retardancies of Nitrogen-Phosphorus Flame Retardants Based on Bisphosphoramidates, *Polym. Deg. Stab.*, **93**, 1037-1043(2008).
8. H. Vothi, C. Nguyen, K. Lee and J. Kim, Thermal Stability and Flame Retardancy of Novel Phloroglucinol Based Organo Phosphorus Compound, *Polym. Deg. Stab.*, **95**, 1092-1098(2010).
9. G. Xue, Orientation Studies of Poly(ethylene terephthalate) Film and Fiber Surfaces Using FT-IR Diffuse Reflectance Optics, *Makromol. Chem. Rapid. Commun.*, **6**, 811-814(1985).
10. G. Socrates, "Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, 3<sup>rd</sup> ed.", John Wiley & Sons, NY, pp.229-240, 2001.
11. S. Liu, L. Jiang, Z. Jiang, J. Zhao, and Y. Fu, The Impact of Resorcinol bis(diphenyl phosphate) and Poly(phenylene ether) on Flame Retardancy of PC/PBT Blends, *Polym. Adv. Technol.*, **22**, 2392-2402(2011).
12. B. N. Jang and C. A. Wilkie, The Effects of Triphenylphosphate and Resorcinol bis(diphenylphosphate) on The Thermal Degradation of Polycarbonate in Air, *Thermochimica Acta*, **433**, 1-12(2005).
13. E. A. Murashko, G. F. Levchik, S. V. Levchik, D. A. Bright, and S. Dashevsky, Fire-Retardant Action of Resorcinol Bis(diphenyl Phosphate) in PC-ABS Blend. II. Reactions in the Condensed Phase, *J. App. Polym. Sci.*, **71**, 1863-1872(1999).
14. Q. He, L. Song, Y. Hu and S. Zhou, Synergistic Effects of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) and Oligomeric Bisphenyl A bis(diphenyl phosphate) (BDP) on Thermal and Flame Retardant Properties of Polycarbonate, *J. Mater. Sci.*, **44**, 1308-1316(2009).
15. B. J. Holland and J. N. Hay, The Thermal Degradation of PET and Analogous Polyesters Measured by Thermal Analysis-Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *Polymer*, **43**, 1835-1847(2001).
16. B. Perret, K. H. Pawlowski and B. Schartel, Fire Retardancy Mechanisms of Arylphosphates in Polycarbonate(PC) and PC/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **97**, 949-958(2009).
17. K. H. Pawlowski and B. Schartel, Flame Retardancy Mechanisms of Triphenyl Phosphate, Resorcinol bis(diphenyl phosphate) and Bisphenol A bis(diphenyl phosphate) in Polycarbonate/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Blends, *Polym. Int.*, **56**, 1404-1414(2007).
18. S. Y. Lu and I. Hamerton, Recent Developments in The Chemistry of Halogen-Free Flame Retardant Polymers, *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 1661-1712(2002).