



## 비할로겐형 phosphate계 난연제의 합성 및 특성결정

한영균\* · 민성기 · 박찬영†

\*태광산업(주) 중앙연구소, 부경대학교 공과대학 고분자공학과  
접수일(2014년 10월 30일), 수정일(2014년 11월 19일), 게재확정일(2014년 11월 21일)

### Synthesis and Characterization of Non-halogen Type Phosphorus-Based Flame Retardants

Young Gyun Han\*, Seong Kee Min, and Chan Young Park†

\*Taekwang Ind. Co., Ltd. Research Center, Dept. of Polymer Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

(Received October 30, 2014, Revised November 19, 2014, Accepted November 21, 2014)

**요약** : 난연제 가운데 가장 많이 사용되는 할로겐 함유 난연제는 사용상 환경적인 제한을 받고 있어서 비할로겐타입인 인계에 기초한 난연제가 각광을 받고 있다. 난연제는 수지에 가해지는 경우에 흔히 열분해와 기계적 특성저하를 일으킨다. 물성의 열화를 최소화하고 충분한 난연성을 얻기 위한 시도로 새로운 난연제에 대한 연구를 수행하였다. 본 연구에 있어서는 diaryl alkyl phosphate esters, aromatic phosphate esters 및 phosphonium nitron 난연제 등 세가지 형태의 비할로겐 인계에 기초한 난연제를 합성하여 GC, IR 및 TGA 등으로 합성 및 열적 특성을 확인하였다.

**ABSTRACT** : Among many types of flame retardants, the most available halogen-containing flame retardants were put under environmental restrictions in their use, so non-halogen type phosphorus-based flame retardants have come into the spotlight. When added to resins, flame retardants commonly bring about thermal degradation and decrease in mechanical properties of resins. Studies of new flame retardants were carried out in an attempt to minimize degradation of physical properties and require enough flame retardancy. In this study, three types of non-halogen phosphorus-based flame retardants were synthesized with diaryl alkyl phosphate esters, aromatic phosphate esters and phosphonium nitron flame retardants, which were then identified for the synthesis and thermal properties by gas chromatography (GC), IR and thermal gravimetric analysis (TGA).

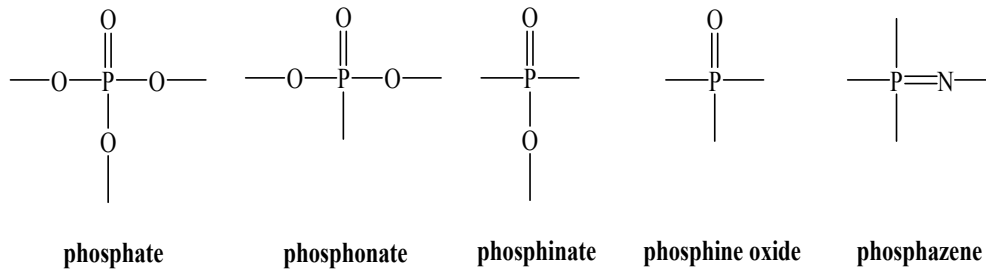
**Keywords** : flame retardant, environmental restriction, degradation, gas chromatography, thermal gravimetric analysis

#### I. 서론

인구 증가에 따라 부족한 택지의 효율화를 위하여 주택의 고층화 및 건물 밀집화 지역이 확대됨에 따라 화재 발생 요인이 증가하여 해마다 수천 건의 화재로 재산 손실과 인명 피해가 발생하므로 난연 성능, 내구성 및 안정성에 관한 엄격한 관리가 시행되고 있다. 일반적으로 범용 유기고분자 수지는 열에 약하고 연소 시 열에 의한 고분자 사슬의 분해 및 다량의 가연성 가스가 발생하며 이 때 생성되는 분해물질이 공기 중의 산소 등과 반응하여 연소를 일으키고 발생하는 열이 다시 고분자 사슬을 분해함으로써 지속적인 연소와 다량의 연기 및 높은 연소열이 발생한다.<sup>12</sup> 화재가 발생하는 경우 유기고분자의 연소가 일어나고 이 때 발생하는 가스는 매우 유독하기 때문에 고분자 수지의 난연화에 관한 중요성이 증대하였다.

따라서 할로겐계 난연제, 인계 난연제, 질소계 난연제 및 금속 수산화물 무기계 난연제 등과 같은 다양한 난연제가 개발되었다.<sup>34</sup> 하지만 난연성을 부여하기 위하여 수지에 다량의 난연제를 첨가하는 경우에는 수지의 열적 및 기계적 물성이 저하되므로 난연성의 확보와 동시에 수지의 물성 저하를 어떠한 방법으로 최소화하느냐가 난연제 연구의 주요 쟁점이다. 유기고분자 수지에 난연성을 부여하기 위하여 브롬을 함유한 난연제가 광범위하게 사용되었는데, 80년대 이후 브롬과 같은 할로겐계 난연제가 함유된 수지를 소각하는 경우 다이옥신(dioxine) 발생 가능성이 제기된 이후 환경 유해성 논란이 지속되고 있다.<sup>5-8</sup> DECA는 2005년 RoHS 규제 물질로부터 배제되었으나, 난연 수지의 가공 공정 중 열분해 탈브롬 반응에 의한 octabromodiphenyl ether (OCTA) 및 nonabromodiphenylether (NONA) 등의 유해한 규제 물질의 발생 가능성으로 논란이 되고 있다.<sup>9,10</sup> 브롬계 난연제는 브롬 함량 및 가공공정 중 화합물의 용융 여부에 따라 선별적으로 사용되는 데 일반적으로

† Corresponding Author. E-mail: parkcy@pknu.ac.kr



**Figure 1.** Various phosphate flame retardant.

기계적 물성을 조절하기 위하여 브롬의 함량이 높고 가공 온도에서 용융되는 난연제를 선호한다.<sup>11,12</sup> 이를 위해서 지방족 브롬계 화합물보다는 열안정성이 우수한 방향족 브롬 화합물을 많이 사용하고 있다. 한편 RoHS, WEEE 등 EU를 중심으로 강화되고 있는 환경규제에 대응하기 위한 난연제 개발의 새로운 경향은 화염의 전이를 차단할 뿐만 아니라 저염, 저독성, 친환경 및 인체에 대한 안정성 확보 등이다. 난연제에서 환경규제의 주요 대상으로는 decabromo diphenylether (DBDPE), decabromo bi-phenyl (DBBP) 등과 같은 할로겐 계열의 난연제

가 거론되고 있으며 그 여파가 할로겐계 전반으로 확대되고 있기 때문에 현재 인계 난연제를 포함하는 비 할로겐계 난연제가 대안으로 떠오르고 있다.<sup>13~16</sup> 대표적인 인계 난연제로는 적인, 인산에스테르 (phosphate), 포스포네이트(phosphonate), 포스피네이트 (phosphinate), 포스핀옥사이드 (phosphine oxide), 포스파젠 (phosphazene) 등이 있으며 Figure 1에 다양한 종류의 인계 난연제의 기본 구조를 나타내었다.<sup>17~19</sup> 적인은 인으로만 이루어진 화합물로서 적갈색을 띄므로 여러 색상을 얻기가 용이하지 않아 용도가 제한적일 뿐만 아니라 가공 중

**Table 1.** The chemicals and reagents used in the experiment

Name	M.W (g/mol)	b.p. (°C)	m.p (°C)	d (g/cm <sup>3</sup> )	chemical structure	product
Phenol	94.11	182	40.5	1.071	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	JUNSEI Chem
Octanol	130.23	190	-15	0.835	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>2</sub> OH	YAKURI PURE Chem
Phosphorus oxycloride	153.33	105.8	1.25	1.645	POCl <sub>3</sub>	DAE JUNG Chem
Resorcinol	110.11	178	110	-	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	SAM CHUN Chem
Triphenyl phosphate	326.29	244	50	-	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O) <sub>3</sub> P(O)	DAE JUNG Chem
Potassium carbonate	138.21	-	891	2.430	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	YAKURI PURE Chem
Ethanol	46.07	78	-	0.790	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	
Phosphorus oxide	141.94	-	340~360	2.390	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SAM CHUN Chem
Triethanol amine	149.19	190	17.9~21	1.124	(OHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> N	DC Chem
28~30% Ammonia solution	17.02	36	-77	0.890	NH <sub>3</sub>	SAM CHUN Chem

에 포스핀( $\text{PH}_3$ )이 발생할 수 있기 때문에 표면을 코팅하여 사용하거나 제한적으로 사용되고 있다.

따라서 본 연구에서는 비할로겐계로서 인을 기초로 한 diaryl alkyl phosphate esters, aromatic phosphate esters 및 phosphonium nitron 등 세 종류의 난연제를 합성하여 GC, IR 및 TGA 등을 이용하여 특성을 검토하였다.

## II. 재료 및 실험방법

### 1. 시약 및 재료

모든 시약은 정제없이 바로 사용하였으며 실험에 사용된 시약 및 약품들의 물성 및 제조사 등을 Table 1에 나타내었다. 합성한 난연제의 특성평가를 위하여 GC, IR, TGA 등의 분석장비를 이용하여 분석하였으며 GC (Japan, Shimadzu, Model 명: GC 2010)를 사용하여 시료내의 휘발성분을 분석하였다. IR 분석은 FT-IR (JASCO, FTIR-6200)을 이용하여 확인하였고 이 때 파장범위는  $4,000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 에서 분석하였다. 그리고 TGA 분석은 TGA Q5000 (TA Instruments Co.)에 의하여 질소 기류하에서  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 가열속도로 행하였다.

### 2. 난연제의 합성

#### 2.1. Diaryl alkyl phosphate ester계 (A) 난연제의 합성

Diaryl monoalkyl phosphate 계열의 인산 에스테르형 난연제인 diphenyl mono-octyl phosphate (DPMOP)를 합성하기 위해서 phosphorus oxychloride를 이용하였다. 온도계, 콘덴서,  $\text{N}_2$  가스 튜브 및 mechanical stirrer를 설치한 1L kettle을 사용하여 질소 기류 하에서 1 mole의 phosphorous oxychloride와 3 mole의 알코올(2 mol phenol, 1 mol octanol)을 통하여 선택적인 인산화 반응 (phosphorylation process)을 진행하였다. 즉, 반응 초기에 반응성이 미흡한 phenol을 1차 투입하고, 일정 시간이 흐른 후 반응성이 우수한 octanol을 투입하였다. phenol 투입 시에는 내부온도를  $100\text{ }^\circ\text{C}$ 로 유지하고, octanol 투입 후  $120\text{ }^\circ\text{C}$ 로 승온시켜 반응을 진행 하였다. 이 반응은 phosphorous oxychloride의 우수한 반응성으로 인하여 반응 속도는 빠르지만, 반응 컨트롤 (Trialkyl 또는 Triphenyl 형태의 side reaction)이 어렵고, 또한 반응 진행시 부산물로 3 당량의 HCl 가스가 다량 발생하는 단점이 있다. 합성의 반응 속도 및 반응 수율은 반응 중 생성되는 염화수소 가스를 원활하게 제거해 주는 것에 의해 결정된다. 본 실험에서는 무용매 조건에서 질소를 지속적으로 버블링하는 방법을 선택하였다.<sup>20</sup> Table 2는 phosphorus

Table 2. The reaction of  $\text{POCl}_3$  with alcohol

No.	$\text{POCl}_3$ (mole)	1st alcohol (mole)	2nd alcohol (mole)	reaction condition	
				1st reaction	2nd reaction
A-1				3hr/ $100\text{ }^\circ\text{C}$	
A-2	1	phenol (1.5)	octanol (1.5)	6hr/ $100\text{ }^\circ\text{C}$	9hrs / $120\text{ }^\circ\text{C}$
A-3				9hr/ $100\text{ }^\circ\text{C}$	
A-4				3hr/ $100\text{ }^\circ\text{C}$	
A-5	1	phenol (1.6)	octanol (1.4)	6hr/ $100\text{ }^\circ\text{C}$	9hrs / $120\text{ }^\circ\text{C}$
A-6				9hr/ $100\text{ }^\circ\text{C}$	
A-7				3hr/ $100\text{ }^\circ\text{C}$	
A-8	1	phenol (1.8)	octanol (1.2)	6hr/ $100\text{ }^\circ\text{C}$	9hrs / $120\text{ }^\circ\text{C}$
A-9				9hr/ $100\text{ }^\circ\text{C}$	
A-10				3hr/ $100\text{ }^\circ\text{C}$	
A-11	1	phenol (2.0)	octanol (1.0)	6hr/ $100\text{ }^\circ\text{C}$	9hrs / $120\text{ }^\circ\text{C}$
A-12				9hr/ $100\text{ }^\circ\text{C}$	
A-13				3hr/ $100\text{ }^\circ\text{C}$	
A-14	1	octanol (1.0)	phenol (2.0)	6hr/ $100\text{ }^\circ\text{C}$	9hrs / $120\text{ }^\circ\text{C}$
A-15				9hr/ $100\text{ }^\circ\text{C}$	
A-16				3hr/ $100\text{ }^\circ\text{C}$	
A-17	1	octanol (1.2)	phenol (1.8)	6hr/ $100\text{ }^\circ\text{C}$	9hrs / $120\text{ }^\circ\text{C}$
A-18				9hr/ $100\text{ }^\circ\text{C}$	

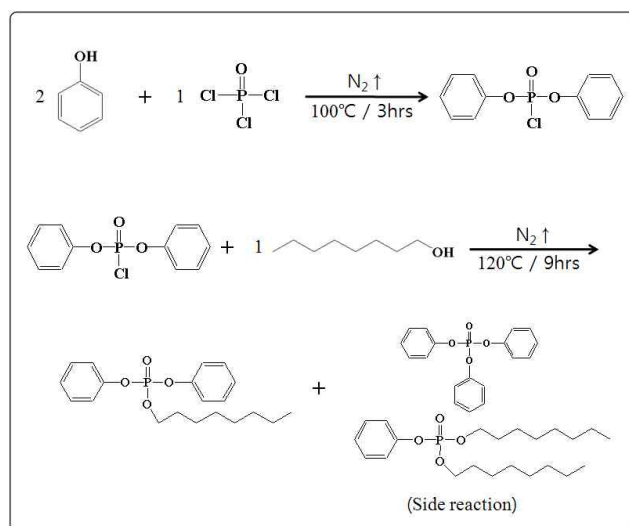
oxycloride와 alcohol의 반응 몰비/시간에 따른 반응 조건을 나타낸 표이고 Table 3은 그에 따른 반응 결과를 나타낸 것이다. 반응 초기 phenol의 반응 몰비가 증가할수록 점차적으로 TPP의 생성이 증가하는 경향을 보였다. 최적의 반응 조건을 확인

하고자 동일한 반응 조건에서의 반응 몰비에 따른 DPMOP(최종생성물)의 반응성을 비교한 결과 A-10 반응조건이 가장 적절할 것이라 생각된다. 이 조건에 따른 개략적인 반응식을 Figure 2에 나타내었다.

**Table 3. The experimental result obtained from reaction of POCl<sub>3</sub> with alcohol**

No.	2nd reaction time (hrs)	reactant(%)				yield (%)
		TPP	<i>DPMOP</i>	DOMPP	TOP	
A-1	3	-	50.2	49.8	-	61.0
	6	-	52.7	47.3	-	
	9	-	52.0	43.8	4.2	
A-2	3	8.5	53.8	37.7	-	65
	6	12.2	56.4	31.4	-	
	9	16.6	55.7	25.2	2.5	
A-3	3	19.0	54.8	26.2	-	63
	6	19.4	58.2	22.4	-	
	9	24.5	57.8	17.7	-	
A-4	3	-	60.5	39.5	-	66
	6	-	63.5	35.3	1.2	
	9	-	59.8	34.9	5.3	
A-5	3	8.8	59.7	31.5	-	71
	6	12.9	58.0	29.1	-	
	9	17.4	56.4	23.5	2.7	
A-6	3	26.0	58.0	16.0	-	73
	6	29.0	57.0	14.0	-	
	9	31	53.0	16.0	-	
A-7	3	19.0	69.0	12.0	-	63
	6	20.6	70.4	20.6	-	
	9	16.8	70.2	13.0	-	
A-8	3	34.2	64.2	1.6	-	68
	6	33.8	63.1	3.1	-	
	9	31.1	61.8	7.1	-	
A-9	3	44.0	60.0	14.0	-	67
	6	45.0	58.4	12.6	-	
	9	45.0	55.0	14.0	-	
A-10	3	<b>10.5</b>	<b>82.6</b>	<b>6.9</b>	-	<b>87</b>
	6	<b>7.1</b>	<b>85.2</b>	<b>7.7</b>	-	
	9	<b>5.2</b>	<b>86.9</b>	<b>7.9</b>	-	
A-11	3	28.5	57.8	13.7	-	65
	6	30.4	63.1	6.5	-	
	9	34.1	62.9	3.0	-	
A-12	3	31.7	62.1	6.2	-	71
	6	34.6	58.3	7.1	-	
	9	47.6	46.7	5.7	-	

A-13	3	20.8	40.2	27.5	11.5	66
	6	20.2	44.3	24.5	11.0	
	9	21.5	47.1	18.8	12.6	
A-14	3	22.4	48.8	20	8.8	69
	6	23.5	50.2	16.2	10.1	
	9	24.1	49.1	17.4	9.4	
A-15	3	23.2	48.2	16.5	12.1	68
	6	24.1	53.5	11.9	10.5	
	9	24.8	55.6	9.3	10.3	
A-16	3	19.8	39.5	23.2	17.5	73
	6	20.4	43.1	21.2	15.3	
	9	20.1	42.7	24.0	13.2	
A-17	3	21.1	40.5	13.0	25.4	69
	6	18.4	41.4	16.7	23.5	
	9	17.9	42.2	18.8	21.1	
A-18	3	18.4	38.5	13.7	29.4	74
	6	19.1	42.6	12.2	26.1	
	9	19.4	40.9	16.9	22.8	



**Figure 2.** Synthesis of diphenyl mono-octyl phosphate.

## 2.2. Aromatic phosphate ester계 (B) 난연제의 합성

Aromatic phosphate ester계 난연제의 합성은 triphenyl phosphate (TPP)와의 에스테르 치환반응을 이용하여 실험을 진행하였다. 내열성을 향상시키기 위해서 aliphatic alcohol이 아닌 resorcinol과 같은 diol의 구조를 갖는 aromatic diol 형태의 치환기를 사용하였다. 온도계, 콘텐서, N<sub>2</sub> 가스튜브 및 mechanical stirrer를 설치한 1L kettle를 사용하여 질소 기류 하에서 반응을 진행하였으며, 촉매로는 에스테르 치환반응에서 사용되는 촉매(K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MgCl<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *p*-TSA)를 비교하여 가장 반

응율이 좋은 potassium carbonate (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)를 사용하였다. 또한 이 실험에서 중요한 점은 반응이 가역반응이기 때문에 감압증류 장치를 준비하여 반응 중간 계속 TPP에서 떨어져 나오는 phenol을 제거해 주어야 한다. 에스테르 치환반응 적정 반응 온도를 선정하고자 반응물 몰비 (TPP : Resorcinol)를 1 : 0.5로 고정하고, 촉매의 양도 0.03mol로 고정하여 다양한 반응 온도 (110 ~ 175 °C)에서 실험을 진행하여 반응 시간에 따른 반응율을 확인하였다. 최적 반응 온도가 130°C임을 확인한 후 반응물 비의 변화를 통하여 최적 반응 조건을 확인하였다. Table 4는 resorcinol과 촉매의 몰 비 변화에 따른 실험 조건이며 실험 결과는 Table 5에 나타내었다. Table 5에 따라 B-1의 반응 조건에서의 합성이 최적의 조건이라 확인되었다. 그에 따른 개략적인 반응식을 Figure 3에 나타내었다.

## 2.3. Phosphonium Nitron계 (C) 난연제의 합성

Ethanol에 phosphorus oxide를 상온에서 적가하고 80°C에서 1시간 30분 동안 반응을 진행시켰다. 한꺼번에 과량의 phosphorus oxide를 투입하였을 경우 높은 발열로 인하여 ethanol의 기화와 부반응으로 수율이 감소하는 결과를 보이므로 주의가 요한다. 이 과정은 mono alkyl phosphate를 합성하는 과정이다. 알킬기의 chain 길이에 따라 다양한 알코올 (ethanol, propanol, hexyl alcohol, octanol, lauryl alcohol, cetyl alcohol, stearyl alcohol)을 이용하여 실험을 진행하였다. 다음으로 60°C 이하로 냉각 후 triethanol amine을 적가 하였다. triethanol amine은 떨어져 있는 phosphonate들과 ammonium alkyl phosphate들을 연

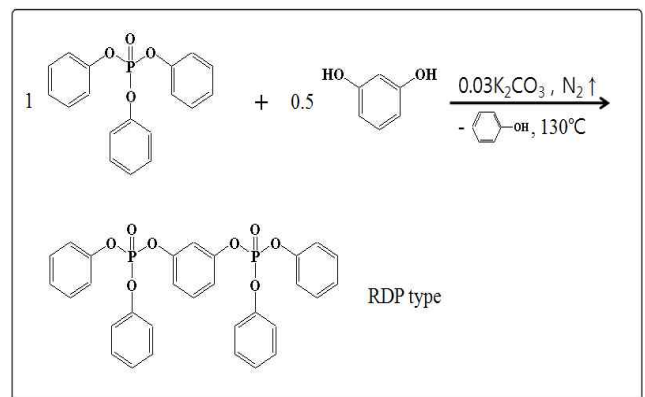
**Table 4. The reaction of TPP with resorcinol**

No.	TPP (mole)	resorcinol (mole)	catalyst (mole)	reaction condition
B-1	1.0	0.5	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 0.03	130 °C / N <sub>2</sub> ↑
B-2			K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 0.06	
B-3			K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 0.09	
B-4			K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 0.03	
B-5	1.0	0.66	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 0.06	130 °C / N <sub>2</sub> ↑
B-6			K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 0.03	
B-7	1.0	0.75	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 0.06	130 °C / N <sub>2</sub> ↑
B-8			K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 0.03	
B-9	1.0	1.0	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 0.06	130 °C / N <sub>2</sub> ↑
B-10			K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 0.09	
B-11	1.0	1.15	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 0.03	130 °C / N <sub>2</sub> ↑
B-12			K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 0.03	
B-13	1.0	1.30	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 0.03	130 °C / N <sub>2</sub> ↑
B-14			K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> / 0.03	

**Table 5. The phenol extraction amount and yield obtained from reaction of TPP with resorcinol**

No.	phenol extract with time (mole)				yield (%)	appearance
	2hr	4hr	6hr	8hr		
<b>B-1</b>	<b>0.453</b>	<b>0.614</b>	<b>0.725</b>	<b>0.982</b>	<b>86.4</b>	<b>high vis. liquid</b>
B-2	0.574	0.713	0.731	0.881	85.3	high vis. liquid
B-3	0.630	0.718	0.817	0.875	84.5	high vis. liquid
B-4	0.688	0.757	0.868	1.115	88.8	high vis. liquid
B-5	0.672	0.748	0.860	1.120	79	high vis. liquid
B-6	0.689	0.874	1.072	1.225	86.6	high vis. liquid
B-7	0.714	0.899	1.221	1.478	72	high vis. liquid
B-8	0.769	1.103	1.202	1.712	83.6	high vis. liquid
B-9	1.238	1.315	1.469	1.781	61.8	high vis. liquid
B-10	1.156	1.279	1.391	1.734	82.8	high vis. liquid
B-11	0.707	1.294	1.383	1.871	74.7	high vis. liquid
B-12	0.986	1.478	1.784	1.912	72.5	solid
B-13	1.365	1.760	1.881	1.924	73.6	solid
B-14	1.382	1.650	1.93	2.01	62.1	solid

결해 주는 연결고리 역할과 불활성 기체 도입부분으로 사용되게 된다. 적가 후 120°C에서 3시간 반응을 진행시키고 다시 90°C로 냉각한 후 phosphorus oxychloride를 적가하였다. 이 과정에서 triethanol amine 말단에 붙어 있는 OH 기와 클로라이드에 의한 반응 부산물로 HCl gas가 발생하게 된다. 적가 후 125~135°C에서 반응을 진행시키는데 반응 종료 시점은 HCl gas의 발생이 멈출 때까지 진행 시킨다. 가스의 발생이 멈추고 완전히 반응이 종결되면 29% 암모니아수를 이용하여 중화를 진행하였다. 중화시 NH<sub>4</sub> 기의 도입으로 인하여 암모늄 알킬 포스페이트가 생성되게 된다. 위 과정까지 모두 완료되면 반응물은 phosphate를 중심으로 하고 N을 연결 고리로 사용하여 ammonium alkyl phosphate가 결합된 P-N 구조 일체형 인계 난

**Figure 3.** Synthesis of resorcinol diphenyl phosphate (RDP).





**Table 6. Characteristics of end products with different alkyl groups**

	Alkyl	end product appearance	fire retardancy
C-1	Ethanol	transparent liquid	excellent
C-2	2-propanol	high vis. transparent liquid	good
C-3	Hexyl	transparent liquid	good
C-4	Octyl	high vis. paste brown, excessive color change	inadequate
C-5	Lauryl	beige solid	inadequate
C-6	Cetyl	pale yellow solid	inadequate
C-7	Stearyl	yellow solid	inadequate

**Table 7. Simple burning test with C-type flame retardant**

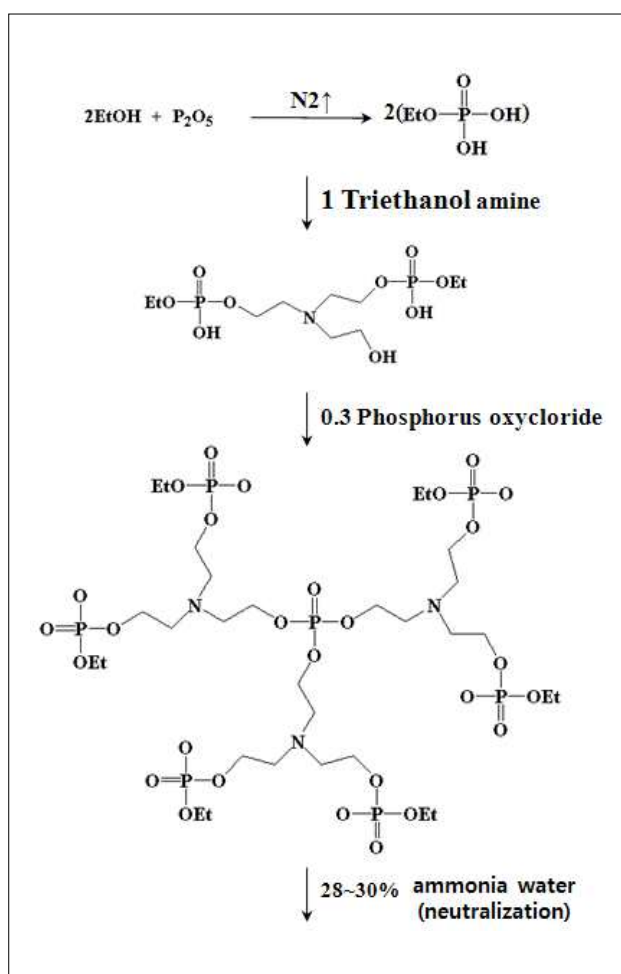
	burning time	burning length
C-1	2.5 sec	excessive char formation
C-2	6.5 sec	excessive char formation
C-3	11 sec	1.6 cm
C-4	3 sec	2.2 cm

	burning characteristic
C-1	
C-2	
C-3	
C-4	

**Figure 4.** Illustration of simple burning test with C-type flame retardant.

연제를 얻을 수 있다. 중화 완료 후 감압 증류를 통하여 물과 미반응물을 제거해주어 순도를 높인다. 이때, 열에 의한 amine 변색이 발생할 수 있으므로 난연제의 황변 현상이 발생할 수 있다. Table 6은 난연제 합성 시 여러 가지의 alkyl기를 사용하였을 때 생성물의 색상과 난연성을 나타낸 것이다. alkyl의 길이가 길어질수록 점도가 더욱 증가함을 알 수 있었고 alkyl의 길이가 길어져도 난연성이 상승하지 않는다는 것을 확인하였다. Table 6에 따라 여러 가지 alkyl을 도입하여 합성을 진행한 후 나무젓가락에 각 난연제를 입혀 간단한 난연성 테스트


**Figure 5.** Synthesis of phosphonium-nitron flame retardant.

를 시행하여 그 결과를 Table 7 및 Figure 4에 나타내었으며 ethanol을 사용한 C-1 합성 난연제가 가장 난연성이 우수함을 알 수 있다. Figure 5에 C-1의 개략적인 반응식을 나타내었다.

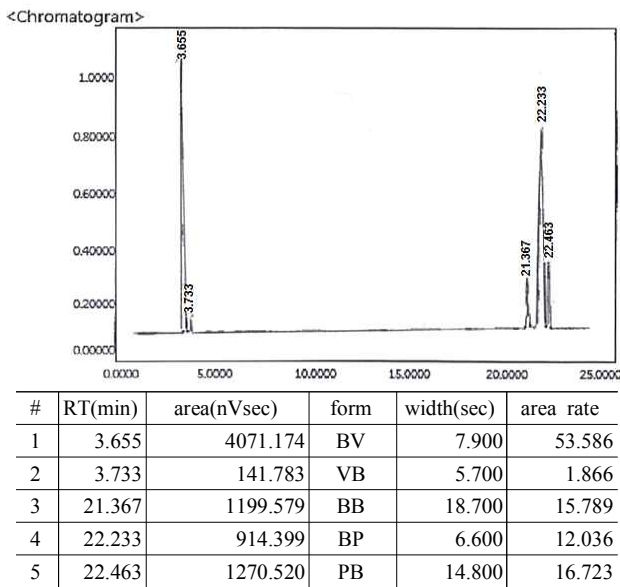


Figure 6. GC data with various diaryl alkyl phosphate ester flame retardants.

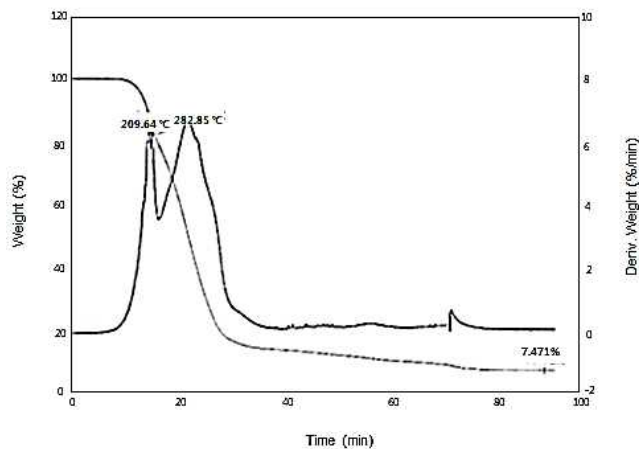


Figure 7. TGA data of diphenyl monoethyl phosphate.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. Diaryl alkyl phosphate ester계 난연제의 분석

난연제의 합성 정도를 알아보기 위하여 GC를 사용하였으며, 열 안정성을 확인하기 위하여 TGA를 측정하였다. A type의 난연제 합성 중 합성 정도를 확인하기 위하여 2차 반응 중 3시간 단위로 monoethyl diphenyl phosphate (MODPP), dioctyl monophenyl phosphate (DOMPP), triphenyl phosphate (TPP), trioctyl phosphate (TOP)의 함량을 측정하였다. Figure 6에서 볼 수 있는 peak 중 21분 대부터 23분 사이에 나오는 peak들은 빠른 peak 부터 DOMPP, MODPP, TPP 순이다. TOP의 경우

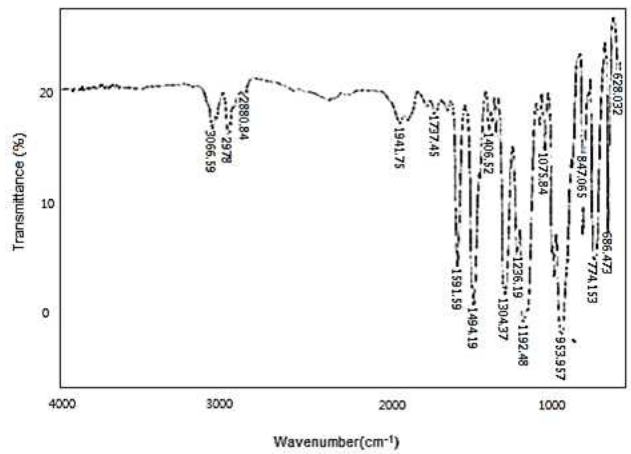


Figure 8. IR spectrum of resorcinol diphenyl phosphate.

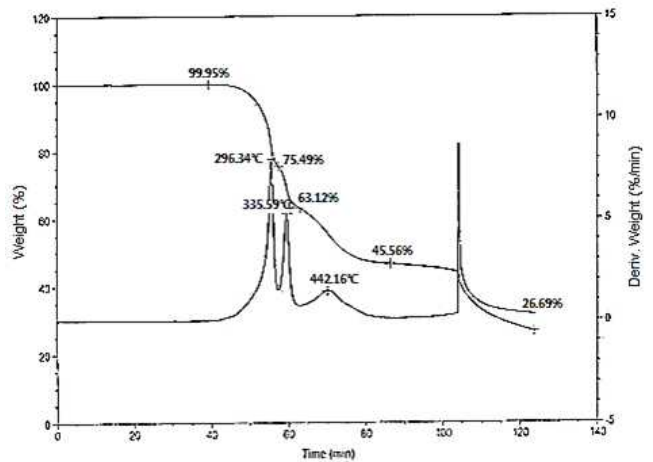


Figure 9. TGA of resorcinol diphenyl phosphate.

17분 내에 peak가 발생하는데 관찰되지 않는 것을 보아 생성되지 않았다고 판단된다. GC 측정 시 초기 4분 내에 나오는 phenol peak 및 7분대의 octanol peak는 반응이 진행됨에 따라 점점 감소함을 확인할 수 있었고 마지막 반응종료 후 GC data에서는 peak가 관찰되지 않았다. 이러한 결과 합성이 성공적으로 진행되었다고 생각된다. Figure 7은 diaryl alkyl phosphate ester계 난연제의 분해온도를 알아보기 위한 TGA 측정 data이다. TPP의 경우 휘발성이 크기 때문에 빨리 열분해가 일어나므로 낮은 열분해 온도를 가진다. 또한 분해되는 양을 살펴 보았을 때 209°C에서 발생하는 열분해는 side reaction에 의해 생성되는 TPP, DOMPP라고 판단된다. 주 생성물은 282°C에서 열분해됨을 확인할 수 있었다. TPP보다 MODPP가 더 열적으로 안정함을 확인할 수 있었다.

#### 2. Aromatic phosphate ester계 난연제의 분석

이 실험은 resorcinol을 이용한 RDP의 합성 실험이다. 반응



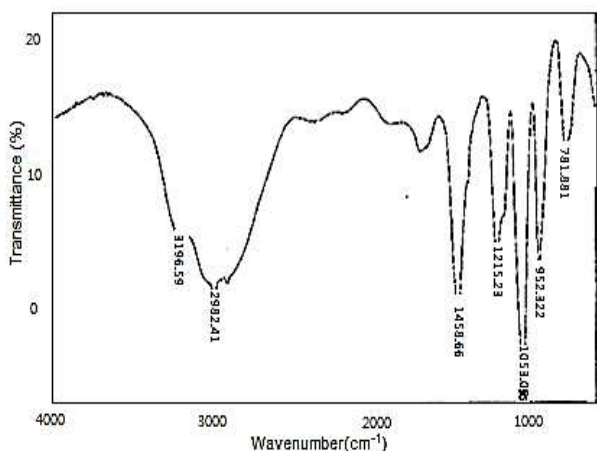


Figure 10. The IR spectrum after P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dropping in ethanol.

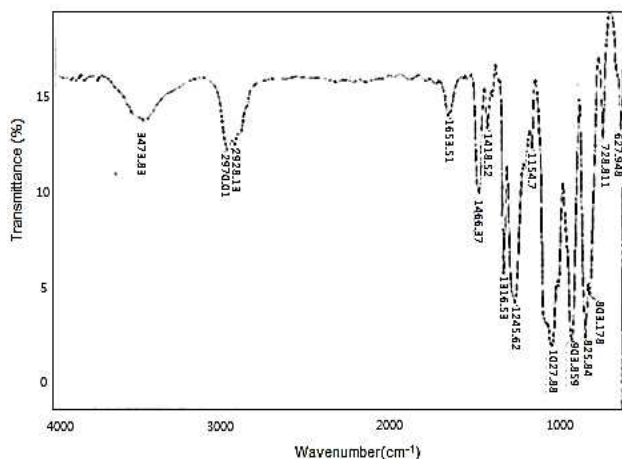


Figure 11. The IR spectrum of phosphonium nitron flame retardant.

의 진행 속도 및 반응율을 Table 5에서 처럼 반응시간이 흐름에 따라 추출되어 나오는 phenol의 양에 의해 확인할 수 있었다. Phenol이 추출되어 나오는 양에 따라 합성의 성공여부를 확인할 수 있는 한 가지 증거라고 생각할 수 있을 것이다. Figure 8은 aromatic phosphate ester계 난연제의 IR spectrum이다. 1475~1600 cm<sup>-1</sup> 방향족 C=C peak를 확인할 수 있었고 725~845 cm<sup>-1</sup> 범위에서 P-O peak, 1240~1300 cm<sup>-1</sup> 사이에서 P=O peak를 확인하였다. 열분해 온도를 확인하기 위하여 TGA를 측정하였으며 그 결과를 Figure 9에 나타내었다. 296°C, 335°C, 442°C에서 순차적으로 분해가 일어남을 확인할 수 있었다. TPP의 경우 209°C 근처에서 분해가 발생하기 때문에 미반응된 TPP는 없다고 판단할 수 있다. 여러 가지의 분해 온도를 가지는 이유는 반응 시 TPP의 연결부위로 들어가는 resorcinol이 하나로 연결되는 것이 아니라 2~3개 또는 그 이상의 수로 연결될 수도 있기 때문에 그에 따른 원인이라고 생각된다.

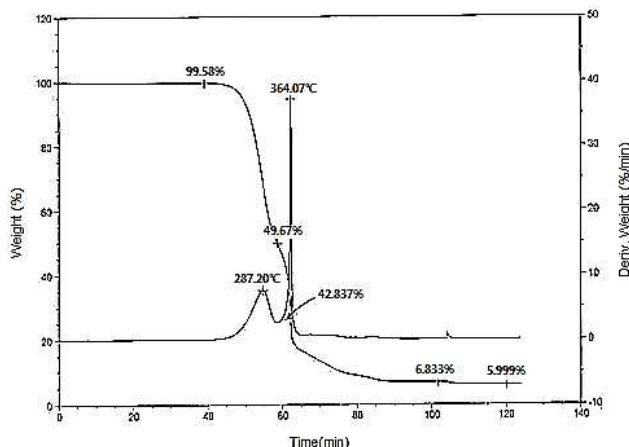


Figure 12. TGA data of phosphonium nitron flame retardant.

### 3. Phosphonium Nitron계 난연제의 분석

Figure 10는 ethanol에 phosphorus oxide 적가 후의 IR spectrum으로 monoalkyl phosphate의 합성 유무를 확인하였다. 725~845 cm<sup>-1</sup> 범위에서는 P-O peak를, 1240~1300 cm<sup>-1</sup> 사이에서는 P=O peak를 확인하였다. Figure 11은 phosphonium nitron계 난연제의 IR spectrum이다. 3400 cm<sup>-1</sup> 부근에서 생긴 peak로 N-H기의 존재 여부를 확인하였다. Phosphorus oxychloride의 투입 후 진행되는 반응에서 다량의 HCl 가스가 발생하게 된다. 반응이 완료 되는 시점도 HCl 가스가 더 이상 발생하지 않을 때이다. Cl의 유무로 합성이 진행되었는가를 확인할 수가 있었다. Figure 12에서 보는 바와 같이 열분해 온도는 두 가지로 나왔으며 분해되는 비율도 비슷한 것을 확인할 수 있었다. 포스페이트 부분이 287°C부분에서 먼저 분해가 일어남을 확인할 수 있었고, ammonium phosphate 부분은 364°C에서 분해됨을 확인하였다. 상대적으로 열안정성이 낮은 포스페이트 부분이 먼저 분해되면서 그림과 같은 결과가 나타난다고 판단된다.

### IV. 결론

할로젠계 난연제의 사용에 대한 각종 환경규제가 심화되면서 할로젠계를 대체할 수 있을만한 난연제를 개발하기 위하여 diaryl alkyl phosphate ester계(A), aromatic phosphate ester계(B), phosphonium nitron계(C) 난연제를 합성하여 물성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Diaryl alkyl phosphate ester계 난연제의 경우 Figure 6에서 보이는 peak 중 GC 측정 시 초기 4분 내에 나오는 phenol peak 및 7분대의 octanol peak는 반응이 진행됨에 따라 점점 감소함을 확인할 수 있었고 마지막 반응종료 후 GC data에서는 peak가 관찰되지 않으므로 합성이 성공적으

로 진행되었다고 생각된다. 휘발성이 큰 TPP의 경우에는 열분해가 신속히 일어나므로 낮은 열분해 온도를 가진다 (Figure 7). 282°C에서 주 생성물의 열분해가 일어나며 TPP보다 MODPP가 열적으로 보다 더 안정함을 알 수 있다.

2. Aromatic phosphate ester계 난연제의 경우는 Table 5에 보여지는 것처럼 반응시간이 흐름에 따라 추출되어 나오는 phenol의 양으로 반응의 진행 속도 및 반응율을 확인할 수 있었다. 열분해 온도를 확인하기 위하여 TGA를 측정하여 Figure 9에 나타내었는데 296°C, 335°C, 442°C에서 순차적으로 분해가 일어남을 확인할 수 있었으며, TPP의 경우 209°C 근처에서 분해가 발생하기 때문에 미반응된 TPP는 없는 것으로 판단된다.
3. Phosphonium nitron계 난연제의 경우 3400 cm<sup>-1</sup> 부근에서 생긴 peak로 N-H기의 존재 여부를 확인하였다. Figure 12에서 보는 바와 같이 열분해 온도는 두 부분으로 나타나는 데 상대적으로 열안정성이 낮은 포스페이트 부분이 287°C에서 먼저 분해가 일어나고 이어서 ammonium phosphate 부분은 364°C에서 분해됨을 확인하였다.

### 감사의 글

“이 논문은 2012학년도 부경대학교의 지원을 받아 수행되었으며(PK-2012-88) 이에 감사드립니다”

### References

1. A. F. Grand, C. A. Wilkie. Fire retardancy of polymeric materials. New York: Marcel Dekker, Inc; (2000).
2. J. Troitzsch, International plastics flammability handbook. 2nd ed. New York: Hanser Publishers; (1990).
3. B. Y. Jo, S. C. Moon, J. K. Choi, “Preparation and Properties of the Flame Retarded NBR Foams with Phosphorus/Nitrogen-Containing Flame Retardants” *Elast. Compos.*, **39**, 105, (2004).
4. H. Horacek, R. Grabner, “Advantages of flame retardants based on nitrogen compounds”, *Polym. Degrad. Stab.*, **54**, 205, (1996).
5. S. Gaan, G. Sun, K. Hutches, M. H. Engelhard, “Effect of nitrogen additives on flame retardant action of tributyl phosphate: Phosphorus-nitrogen synergism”, *Polym. Degrad. Stab.*, **93**, 99 (2008).
6. S. V. Levchik, A. I. Balabanovick, G. F. Levchik, L. Cost, “Effect of melamine and its salts on combustion and thermal decomposition of polyamide 6”, *Fire and Materials*, **21**, 75 (1997).
7. P. Gijisman, R. Steenbakkers, C. Furst, J. Kersjes, “Differences in the flame retardant mechanism of melamine cyanurate in polyamide 6 and polyamide 66”, *Polym. Degrad. Stab.*, **78**, 219, (2002).
8. M. Thirumal, D. Khastgir, N. K. Singha, B. S. Manjunath, Y. P. Naik. “Effect of foam density on the properties of water blown rigid polyurethane foam”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **180**, 1810, (2008).
9. J. Green, in Fire Retardant of Polymeric Materials, A. F. Grand and C. A. Willkie, Editors, New York : Marcel Decker, Chap.5 (2000).
10. G. L. Nelson in Fire and Polymer II, G. L. Nelson, Editor, ACS Symposium Series, 599, 579 (1995).
11. M. Liu, Y. Liu, Q. Wang, “Flame-Retarded Poly(propylene) with Melamine Phosphate and Pentaerythritol/Polyurethane Composite Charring Agent”, *Macromol. Mater. Eng.*, **292**, 206, (2007).
12. M. Modesti, A. Lorenzetti, “Flame retardancy of polyisocyanurate-polyurethane foams: use of different charring agents”, *Polym. Degrad. Stab.*, **78**, 341, (2002).
13. W. Y. Chen, Y. Z. Wang, F. C. Chang, “Thermal and Flame Retardation Properties of Melamine Phosphate-Modified Epoxy Resins”, *J. Polym. Res.*, **11**, 109, (2004).
14. L. Song, Y. Hu, Y. Tang, R. Zhang, Z. Chen, W. Fan, “Study on the properties of flame retardant polyurethane/organoclay nanocomposite”, *Polym. Degrad. Stab.*, **87**, 111, (2005).
15. U. Braun, B. Scharrel, M. A. Fichera, C. Jager, “Flame retardancy mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine polyphosphate and zinc borate in glass-fibre reinforced polyamide 6,6”, *Polym. Degrad. Stab.*, **92**, 1528, (2007).
16. F. Siminoi, M. Chechin, M. Modesti, A. Lorenzetti, “Influence of different flame retardants on fire behaviour of modified PIR/PUR polymers”, *Polym. Degrad. Stab.*, **74**, 475, (2001).
17. M. Thirumal, D. Khastgir, N. K. Singha, B. S. Manjunath, Y. P. Naik, “Effect of expandable graphite on the properties of intumescent flame-retardant polyurethane foam”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 2586, (2008).
18. B. Y. Jo, S. C. Moon, J. K. Choi, “Effect of Waste Ground Tire Rubber on Flame Retardancy and Foaming Properties of the NBR foams”, *Elast. Compos.*, **38**, 251, (2003).
19. Y. Chen, Q. Wang, W. Yan, H. Tang, “Preparation of flame retardant polyamide 6 composite with melamine cyanurate nanoparticles in situ formed in extrusion process”, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 2632, (2006).
20. S. H. Jonathan, Transesterification process, USP, No.6075158, JUN. 13 (2000).