

Cyclophosphazene을 이용한 ABS용 난연제의 합성

Synthesis of Flame Retardants for ABS using Cyclophosphazene

신영재¹, 김해영², 신재섭^{2,a}

(Young Jae Shin¹, Hae Young Kim², and Jae Sup Shin^{2,a})

Abstract

Non-halogen flame retardant have been focus of extensive research because of environmental problem. Hexakisphenoxycyclotriphosphazene was synthesized in order to use as the flame retardant of ABS resin. And using bisphenol A, bisphenol S, and resorcinol, the polymers which contained cyclophosphazene structure were synthesized in order to also use as the flame retardants of ABS resin. All of the synthesized polymers themselves got the excellent flame retardancy. And as the molecular weight of the compound were increased, the thermal stability was increased. But when the synthesized compounds were used as the flame retardants for ABS resin, the lower molecular weight compound in these compounds showed the better flame retardancy and the better physical properties of ABS resin. In case of using resorcinol, it showed the best flame retardancy.

Key Words : Flame retardant, Cyclotriphosphazene, ABS

1. 서론

ABS 수지는 acrylonitrile, butadiene, styrene이 공중합을 해서 형성된 수지로, polystyrene의 우수한 광택성, 전기적 성질, 성형성과 polyacrylonitrile의 우수한 내열성, 기계적 강도, 내유성, 내후성, 그리고 polybutadiene의 우수한 내충격성 등이 어우러진 성질을 나타낸다. ABS 수지의 용도는 냉장고, 세탁기, 선풍기, TV 등과 같은 가전제품에 주로 쓰이며, 자동차의 여러 가지 부분과 다른 많은 사무기기에 쓰이고 있다. 이와 같이 널리 쓰이는 ABS 수지는 난연화가 매우 어려운 것으로 알려져 있다.

플라스틱의 사용량이 증가하면 할수록, 화재에 비교적 취약한 플라스틱들을 난연화하는 문제는 점점 더 중요해 지고 있다[1,2]. 따라서 고분자 첨

가제 중에 하나인 난연제의 중요성은 그만큼 더 커지고 있다. 특히 우리의 주위에서 일어나는 대형 화재들이 플라스틱을 난연화하는 문제를 고분자에 대한 연구 중에서 매우 큰 비중을 갖고 다루어지게 하고 있다. 고분자 재료를 난연화하는 방법은 여러 가지가 있지만 그 중에 가장 경제적이며 편리한 방법이 난연제를 첨가하는 방법이다.

그동안 우리가 주로 사용해온 난연제들은 대부분이 할로젠 유도체들이다. 그러나 이러한 할로젠을 기본으로 하는 난연제들은 화재가 발생했을 때 유독 기체가 발생하는 등의 문제 때문에 세계의 많은 환경 단체들의 지적의 대상이 되고 있어, 이것들을 대체할 새로운 난연제의 개발이 필요해 지고 있다.

Phosphazene 고리는 질소 원자와 인 원자로만 이루어진 고리를 갖고 있다. 질소와 인은 난연제를 개발하려는 사람들이 주목하고 있는 원소들이다. 지금까지 보고된 많은 난연성 화합물들이 이러한 hetero 원자들을 갖고 있다. 따라서 phosphazene 구조는 매우 우수한 난연성을 보일 것으로 생각되며, 이러한 구조를 갖는 화합물들의 난연제로서 이용 가능성은 매우 높을 것으로 판단된다[3,4].

1. 한국과학기술원 전자전산학과

2. 충북대학교 화학과

(충북 청주시 흥덕구 개신동)

a. Corresponding Author : jsshin@chungbuk.ac.kr

접수일자 : 2006. 10. 9

1차 심사 : 2007. 1. 10

심사완료 : 2007. 1. 15

Cyclotriphosphazene에 관한 연구는 그 동안의 많은 연구들이 ring opening polymerization에 집중되어 있으며 cyclotriphosphazene 고리 자체를 이용하는 연구는 많지 않았다[5-18].

본 연구에서는 hexachlorocyclotriphosphazene을 phenol, bisphenol A, bisphenol S, resorcinol 등과 반응시켜 cyclotriphosphazene 고리 구조를 갖는 몇 가지 유도체들을 합성하고 이것들을 ABS수지의 난연제로 사용하였다.

2. 실험

2.1 시약

Hexachlorocyclotriphosphazene은 (주)두본에서 얻었으며 이것은 trimer로 구성된 6각형 고리 형태의 화합물이 62 wt%가 포함되어 있으며 나머지 38 wt%는 tetramer로 이루어진 8각형의 고리 형태의 화합물이 들어있는 혼합물이다. 순수한 trimer를 얻기 위해서는 65 °C에서 분별 진공 승화(fractional vacuum sublimation)를 실시한 후에 hexane에서 재결정하였다. 이 때 얻어진 순수한 hexachlorocyclotriphosphazene의 mp는 113-115 °C 이었다.

Phenol, bisphenol A, bisphenol S, resorcinol은 Aldrich 제품을 사용하였으며 그밖에 시약은 1급 시약을 사용하였다. 첨가제가 들어가지 않은 순수한 ABS는 (주)제일로부터 얻었으며 이 ABS의 밀도는 1.04 g/cm³ 이며, 인장강도는 392 kg/cm² 이었다.

2.2 분석기기

Fourier transform infrared (FT-IR) spectra는 FT-IR 680 (Jasco International Co.)을 사용하였으며, UTM은 SFM 10 (United Calibration Co.)을 사용하였고, Thermogravimetry 분석 (TGA)은 TRY 910 (Perkin Elymer)을 사용하였다. 그리고 LOI 시험은 MKM JD-14를 이용하여 실시하였다.

2.3 시편 제작

시편을 제작하기 위한 장치로는 Haake Rheocorder 90과 compression molding용 press인 Fuse Mp-50을 사용하였다. ABS 수지 50 g을 180 °C로 가열된 Rheo-corder 90에 넣고 녹인 후에 이 연구에서 합성한 난연제들을 ABS 수지의 양에 각각 10, 20, 30 %씩 첨가해서 5 min 동안 잘 혼합해 준 다음 이것을 꺼내 위, 아래 판 모두 190 °C로 가열된 compression molding용 press에 넣고 압력

을 가해 판 모양의 시편을 만들었다. 이 때 시편의 평균 두께는 3.0 ± 0.5 mm 이었으며 이것을 UL94 시험이나 Limiting Oxygen Index 시험에 맞게 시편을 잘라서 사용하였다.

2.4 UL94 시험

UL94 시험을 위한 시료는 길이 120 mm, 폭 13.0 ± 0.5 mm, 두께 3.0 ± 0.5 mm로 제작해서 사용하였다.

UL94 시험은 시료에 Bunsen burner를 이용해 10초 동안 불을 시료에 갖다 대어서 시료에 붙이 붙게 한 후에 꺼질 때까지 걸리는 시간을 측정하였다. 그리고 완전히 불이 꺼진 후에 다시 불을 붙이고 이것이 꺼질 때까지의 시간을 또 측정하였다. 같은 재료로 만든 다섯 개의 시료들을 이용해 각각 두 번씩해서 전부 열 번의 시험을 실시한 후에 이들 결과들을 정리해서 V-0, V-1, V-2 세 등급으로 등급을 매겼다.

V-0 등급은 꺼질 때까지 걸리는 시간이 최소한 10초 이내이어야 하며 각각의 시료 당 2번 씩 연속적으로 실시한 결과를 합해서, 즉 5개 시료의 결과인 10번의 꺼질 때까지의 시간을 모두 더해 이것의 합이 50초를 넘지 않아야 한다. 그리고 시험 중에 밑에 놓아 둔 목화솥에 발화가 일어나지 않아야 한다.

V-1 등급은 꺼질 때까지 걸리는 시간이 최소한 30초 이내이어야 하며 각각의 시료 당 2번 씩 실시한 결과를 합해서, 즉 5개 시료의 결과인 10번의 시간을 모두 더해 이것의 합이 250초를 넘지 않아야 한다. 그리고 시험 중에 밑에 놓아 둔 목화솥에 발화가 일어나지 않아야 한다.

V-2 등급은 꺼질 때까지 걸리는 시간이 최소한 30초 이내이어야 하며 각각의 시료 당 2번 씩 실시한 결과를 합해서, 즉 5개 시료의 결과인 10번의 시간을 모두 더해 이것의 합이 250초를 넘지 않아야 한다. 그리고 시험 중에 밑에 놓아 둔 목화솥에 발화가 일어나도 된다.

2.5 Limiting oxygen index (LOI) 시험

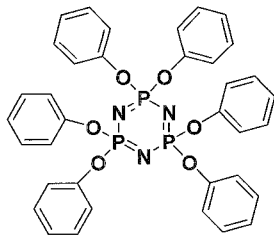
시험 재료는 길이 120 mm, 폭 6.5 ± 0.5 mm, 두께 3.0 ± 0.5 mm로 만들었다. 이 시료에 50 mm 되는 위치에 선을 긋고 이 시료를 LOI 측정 장치의 원통 안에 올려놓았다. 그리고 이 시료에 점화를 시킨 후에 50 mm까지 3분이 걸려 탈 수 있도록 산소와 질소의 농도를 조절하여 살펴보았다. 즉 시료가 50 mm 연소하는데 3분이 초과하면 산소의

농도를 높이고 3분 이내이면 산소의 농도를 낮추어 3분이 걸릴 때의 산소의 농도를 기록하였다. 한 가지 재료에 10개 정도의 시료를 준비해서 여러 번 반복 실험 후에 평균값을 구하였다.

$$LOI/100 = [O_2]/([O_2]+[N_2])$$

2.6 Hexakisphenoxycyclotriphosphazene (HPCT)의 합성

5 L, 4 neck 반응기에 phenol 282.3 g (3.00 mol), sodium hydroxide 120.0 g (3.00 mol), 물 70 g (3.88 mol), toluene 1,400 mL를 넣었다. 그리고 여기에 mechanical stirrer, 온도계, Dean-Stark trap, reflux condenser를 장치하였다. 이 혼합물을 6시간동안 reflux를 하면서 반응시키면서 Dean-Stark trap을 이용해 물을 완전히 제거해 sodium phenolate를 형성시켰다. 그리고 hexachlorocyclotriphosphazene 173.8 g (0.500 mol)을 chlorobenzene 900 mL에 녹인 용액을 준비해서 위의 용액에 첨가하고 110 °C에서 4시간 동안 반응시켰다. 형성된 NaCl을 걸러서 제거한 후에 용매를 rotary evaporator에서 완전히 증발시키고 나서 물로 5번 이상 세척하였다. 그리고 진공 oven에서 완전히 건조하여 HPCT 271.5 g (수율 : 78.5 %)을 얻었다. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ 7.1-7.5 (m, 30 H)



2.7 Bisphenol A를 이용한 cyclotriphosphazene 유도체 (CTA)의 합성

본 연구에서는 bisphenol A의 양을 조절하여 다양한 분자구조와 분자량을 갖는 화합물들을 합성하였다. 아래에 대표적인 합성 방법 한 가지를 서술하였다.

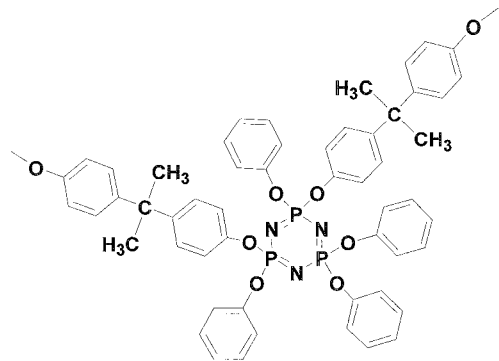
5 L, 4 neck 반응기에 bisphenol A 68.5 g (0.300 mol), sodium hydroxide 24.0 g (0.600 mol), 물 25 g (1.39 mol), toluene 500 mL를 넣었다. 그리고 여기에 mechanical stirrer, 온도계, Dean-Stark trap, reflux condenser를 장치하였다. 이 혼

합물을 12시간동안 reflux하며 반응시키면서 Dean-Stark trap을 이용해 물을 완전히 제거해 bisphenol A의 sodium salt를 형성시켰다.

또 다른 3 L 4 neck 반응기에 phenol 244.6 g (2.60 mol), sodium hydroxide 104.0 g (2.60 mol), 물 80 g (4.44 mol), toluene 1,000 mL를 넣었다. 그리고 여기에 mechanical stirrer, 온도계, Dean-Stark trap, reflux condenser를 장치하였다. 이 혼합물을 12시간동안 reflux하며 반응시키면서 Dean-Stark trap을 이용해 물을 완전히 제거해 sodium phenolate를 형성시켰다.

Bisphenol A의 sodium salt가 들어있는, 위에서 합성한 5 L, 4 neck 반응기에 hexachlorocyclotriphosphazene 173.8 g (0.500 mol)이 chlorobenzene 900 mL에 녹아 있는 용액을 첨가하였다. 이 혼합물을 4 시간 동안 reflux하면서 반응시켰다. 그리고 여기에 위에서 만든 sodium phenolate 용액을 첨가하였다. 그리고 다시 6시간동안 reflux하면서 반응시켰다.

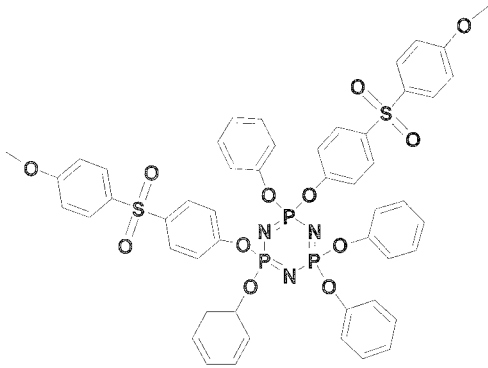
반응을 시킨 후에 물 2 L를 첨가하였더니 형성된 화합물 물질들이 고체화 되었다. 형성된 침전을 거르고 나서 물로 10번 정도 씻어 준 후에 진공 건조기에서 완전히 건조하여 cyclomatrix 형태의 화합물 294.1 g (수율: 82.0 %)를 얻었다.



2.8 Bisphenol S를 이용한 cyclotriphosphazene 유도체 (CTS)의 합성

CTS의 합성은 CTA의 합성과 같은 방법으로 하였다. 여기에서는 bisphenol A 대신에 bisphenol S를 사용하였으며 사용한 몰비는 bisphenol A를 합성할 때와 같이 해서 합성하였다.

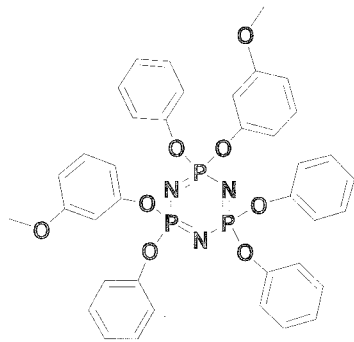
예를 들어 bisphenol S 75.1 g (0.300 mol), phenol 244.6 g (2.60 mol), hexachlorocyclotriphosphazene 173.8 g (0.500 mol)을 사용하였을 때 cyclomatrix 형태의 화합물 293.3 g (수율: 80.3 %)를 얻었다.



2.9 Resorcinol을 이용한 cyclotriphosphazene 유도체 (CTR)의 합성

CTR의 합성도 CTA의 합성과 같은 방법으로 하였다. 여기에서는 bisphenol A 대신에 resorcinol을 사용하였으며 사용한 물 비는 bisphenol A를 합성할 때와 같이 해서 합성하였다.

예를 들어 resorcinol 33.0 g (0.300 mol), phenol 244.6 g (2.60 mol), hexachlorocyclotriphosphazene 173.8 g (0.500 mol)을 사용하였을 때 cyclomatrix 형태의 화합물 271.9 g (수율: 84.2 %)를 얻었다.



3. 결과 및 고찰

3.1 Hexakisphenoxycyclotriphosphazene (HPCT)의 합성

우리가 주로 사용한 hexachlorocyclotriphosphazene은 trimer와 tetramer의 혼합물로 이루어져 있다. 순수한 trimer를 얻기 위해서는 65 °C에서 분별 진공 승화(fractional vacuum sublimation)를 실시한 후에 hexane에서 재결정하였다. 이 때 얻어진 순수한 hexachlorocyclotriphosphazene의 mp는 113-115 °C이었다. Hexachlorocyclotriphosphazene (trimer)의 IR spectrum 중에 -P=N-에 의한 absorption이 1218 cm⁻¹에서 나타나며, octachlorocyclotetraphos-

phazene (tetramer)의 -P=N-에 의한 absorption은 1310 cm⁻¹에서 나타난다. 각각의 IR spectrum을 보면 trimer의 경우에 1310 cm⁻¹에서는 absorption이 거의 없고 반대로 tetramer의 경우에는 1218 cm⁻¹에서 absorption이 거의 없으므로, 이것들의 혼합물의 IR spectrum을 얻어 보면 각각의 상대적인 양이 어떠한지 대략적으로 추정이 가능하였다.

HPCT의 합성에 사용한 방법은 Dean-stark trap을 이용하여 sodium hydroxide와 phenol을 반응시켜 sodium phenoxide를 합성한 다음, 이것을 hexachlorocyclotriphosphazene과 반응시켜 HPCT를 합성하는 것이다.

앞에서 분리한 순수한 hexachlorocyclotriphosphazene을 이용하여 HPCT를 합성하였을 때는 약간 노란 빛을 띠는 고체 가루 형태로 HPCT가 얻어졌다. 이것의 mp는 112 °C이었다. 그러나 난연체로서의 물성을 측정하기 위해서 molding을 하려면 많은 양의 시료가 필요하기 때문에, hexachlorocyclotriphosphazene을 혼합물 형태로 즉 분리하지 않은 채로 HPCT를 합성하는데 사용하였다. 이렇게 합성한 HPCT는 상온에서 노르스름한 액체 상태로 합성되었다.

3.2 Bisphenol A, bisphenol S, resorcinol 각각을 이용한 cyclotriphosphazene 유도체의 합성

본 연구에서는 다양한 분자량을 갖는 cyclotriphosphazene 유도체들을 합성하기 위해서 bisphenol A, bisphenol S, resorcinol 각각의 물 비를 변화시키면서 cyclotriphosphazene 유도체를 합성하였다. 표 1에 합성할 때 사용한 반응물의 물 조성을 나타내었다.

CTA2와 CTA3는 고체 형태로 얻어졌으며 CTA1은 매우 점성이 큰 액체 형태로 형성되었다. CTA1은 분자량이 매우 작게 얻어지게 설정되었으며, CTA3는 큰 분자량을 가질 수 있게 설정되었다. 이들 모두에 대해 용해도 시험을 실시하여보았다. 앞에서 합성한 HPCT는 acetone, benzene, toluene, cyclohexane, chlorobenzene, 1,4-dioxane, THF, DMSO, DMF, dichloromethane 모두에 용해되었으며 CTA3는 위의 모든 용매에 용해되지 않았다. CTA1은 THF, DMSO, chlorobenzene에 용해되었으며 CTA2는 DMSO, chlorobenzene에 용해되었다.

CTA2와 CTA3는 적당한 GPC 용매를 찾기 어려워 GPC를 실시할 수 없었지만 CTA1은 GPC를 이용해 분자량을 측정할 수 있었다. 측정된 평균분자량은 1,800 이었으며 이것은 6각형 고리로 따져 보면 평균 2.5개 정도가 연결되어 있는 것으로 판단된다.

표 1. Cyclotriphosphazene 유도체를 합성하기 위한 반응물의 몰 조성. (단위 : 몰)

Table 1. The formulation for the synthesis of cyclotriphosphazene derivatives.

Product	HCP ¹	A ²	S ³	R ⁴	Phenol
CTA1	0.50	0.25			2.7
CTA2	0.50	0.30			2.6
CTA3	0.50	0.40			2.4
CTS1	0.50		0.25		2.7
CTS2	0.50		0.30		2.6
CTS3	0.50		0.40		2.4
CTR1	0.50			0.25	2.7
CTR2	0.50			0.30	2.6
CTR3	0.50			0.40	2.4

- ¹ Hexachlorocyclotriphosphazene mixture
- ² Bisphenol A
- ³ Bisphenol S
- ⁴ Resorcinol

Bisphenol S를 이용한 cyclotriphosphazene 유도체의 합성도 앞에서 합성한 CTA의 합성의 경우와 같은 방법으로 합성하였으며 몰 비도 표 1에 같이 나타내었다. 합성된 화합물의 물성을 살펴 보면 용매에 대한 용해도의 거동도 CTA의 경우와 거의 비슷한 결과를 보여 주었다.

CTS1의 경우에 GPC로 측정된 평균분자량은 1,850 이었다. CTS1부터 CTS3까지의 모든 IR 스펙트럼은 거의 비슷하였으며 CTS3의 IR 스펙트럼을 그림 2에 나타내었다. 그림 2를 살펴보면 phenyl에 의한 흡수가 1589과 1489 cm⁻¹에서, O-phenyl에 의한 흡수가 1220 cm⁻¹에서, P=N 에 의한 흡수가 1152 cm⁻¹에서 나타났다.

Resorcinol을 이용한 cyclotriphosphazene 유도체의 합성도 앞에서 합성한 CTA의 합성의 경우와 같은 방법으로 합성하였으며 몰 비도 표 1에 같이 나타내었다. 합성된 화합물의 물성을 살펴 보면 용매에 대한 용해도의 거동도 CTA의 경우와 거의 비슷한 결과를 보여 주었다.

CTR1의 경우에 GPC로 측정된 평균분자량은 1,700 이었다. CTR1부터 CTR3까지의 모든 IR 스펙트럼은 거의 비슷하였으며 CTR3의 IR 스펙트럼

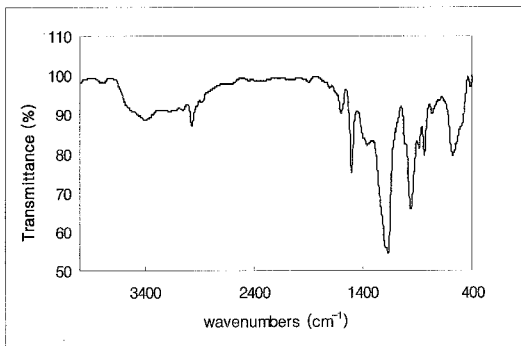


그림 1. CTA3의 IR 스펙트럼.
Fig. 1. IR spectrum of CTA3.

CTA1부터 CTA3까지의 모든 IR 스펙트럼은 거의 비슷하였으며 CTA3의 IR 스펙트럼을 그림 1에 나타내었다. 그림 1을 살펴보면 C-H 에 의한 흡수가 2970 cm⁻¹에서, phenyl에 의한 흡수가 1590과 1504 cm⁻¹에서, O-phenyl에 의한 흡수가 1220 cm⁻¹에서, P=N 에 의한 흡수가 1169 cm⁻¹에서 나타났다.

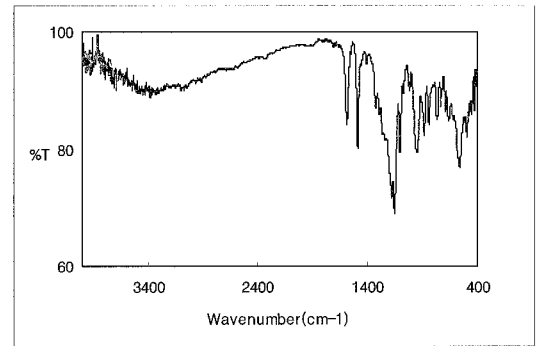


그림 2. CTS3의 IR 스펙트럼.
Fig. 2. IR spectrum of CTS3.

을 그림 3에 나타내었다. 그림 3을 살펴보면 O-H 에 의한 흡수가 3300 cm⁻¹에서 나타났으며 phenyl에 의한 흡수가 1602과 1487 cm⁻¹에서, O-phenyl에 의한 흡수가 1265 cm⁻¹에서, P=N 에 의한 흡수가 1225 cm⁻¹에서 나타났다. 여기서 보여진 O-H에 의한 흡수는 resorcinol 중에 한쪽 만 반응하고 남아 있는 O-H에 의한 것으로 판단된다.

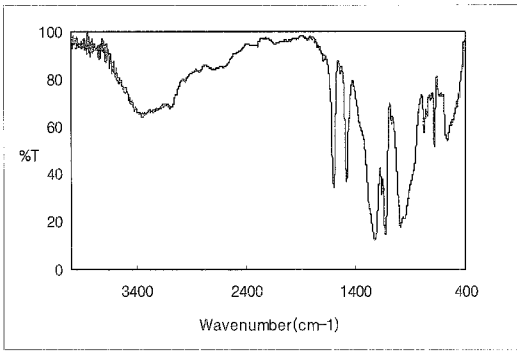


그림 3. CTR3의 IR 스펙트럼.
Fig. 3. IR spectrum of CTR3

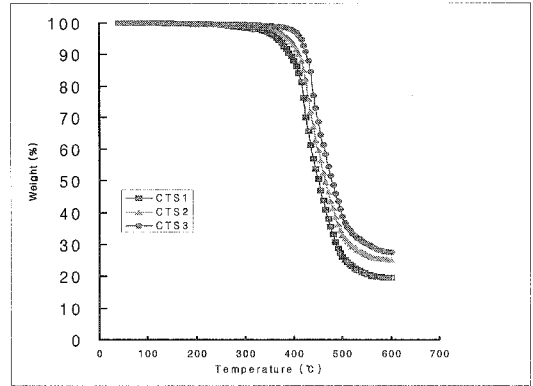


그림 5. CTS1, CTS2, CTS3의 TGA.
Fig. 5. TGA of CTS1, CTS2, and CTS3.

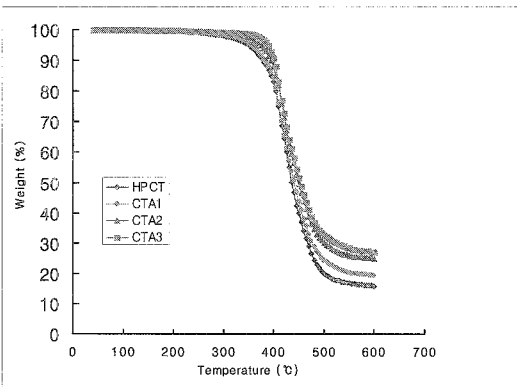


그림 4. HPCT, CTA1, CTA2, CTA3의 TGA.
Fig. 4. TGA of HPCT, CTA1, CTA2, and CTA3.

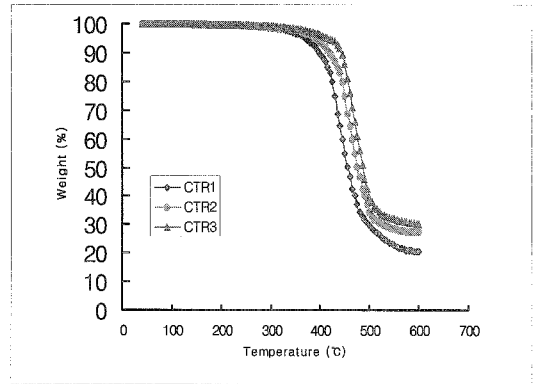


그림 6. CTR1, CTR2, CTR3의 TGA.
Fig. 6. TGA of CTR1, CTR2, and CTR3.

3.3 ABS 수지를 위한 난연제로 cyclotriphosphazene 유도체의 사용

우선 합성한 모든 화합물들의 열적 안정성을 살펴보기 위하여 TGA를 얻어 보았다. 그 결과를 그림 4에서 그림 6까지에 나타내었다.

그림 4의 결과를 살펴보면 HPCT는 300 °C 부근에서 중량이 감소하기 시작하며 CTA1은 310 °C 부근에서, CTA2는 330 °C 부근에서, 그리고 CTA3는 350 °C 부근에서 중량이 감소하기 시작하였다. 합성할 때 작용기를 두 개 가지고 있는 화합물을 첨가하는 양이 증가할수록, 중량이 감소하기 시작하는 온도가 조금씩 올라가고 있음을 알 수 있다. 즉 분자량이 열 안정성에 영향을 주고 있는 것으로 판단된다. 그리고 600 °C에서 남아 있는 양을 비교해 보면 HPCT는 15.9 %, CTA1은 19.3 %,

CTA2는 25.0 % CTA3는 27.2 %이었다. 이 결과를 살펴보면 분자량이 늘어날수록 600 °C에서 남아 있는 양이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이렇게 높은 온도에서 남아 있는 양이 많은 화합물은 난연제로서 사용하는 데 상당히 좋은 조건으로 생각된다. 이것은 난연성을 나타내는 여러 가지 메커니즘 중에 char 형성이 하나의 중요한 메커니즘이기 때문이다.

그림 5의 결과를 살펴보면 CTS1은 320 °C 부근에서 중량이 감소하기 시작하며 CTS2는 360 °C 부근에서, CTS3는 380 °C 부근에서 중량이 감소하기 시작하였다. 이것 역시 앞의 예와 같이 합성할 때 작용기를 두 개 가지고 있는 화합물을 첨가하는 양이 증가할수록, 중량이 감소하기 시작하는 온도가 조금씩 올라가고 있음을 알 수 있었다. 그리

고 600 °C에서 남아 있는 양을 비교해 보면 CTS1은 19.6 %, CTS2는 25.2 % CTS3는 27.7 %이었다. 앞의 CTA의 경우와 마찬가지로 분자량이 늘어날수록 600 °C에서 남아 있는 양이 증가하는 것을 볼 수 있다.

CTA와 CTS를 결과를 비교해 보면 CTS의 경우가 CTA에 비해서 훨씬 좋은 열적 안전성을 보여 주고 있다. 특히 CTA3와 CTS3의 경우와 같이 분자량이 큰 쪽에서 50 °C정도의 큰 차이를 나타내었다. 이것은 CTS가 가지고 있는 sulfonyl기에 의한 것으로 생각된다.

그림 6의 결과를 살펴보면 CTR1은 320 °C 부근에서 중량이 감소하기 시작하며, 중CTR2는 340 °C 부근에서, CTR3는 360 °C 부근에서 중량이 감소하기 시작하였다. 이 결과 역시 앞의 예에서와 같이 합성할 때 작용기를 두 개 가지고 있는 화합물을 첨가하는 양이 증가할수록, 중량이 감소하기 시작하는 온도가 증가하였다. 그리고 600 °C에서 남아 있는 양을 비교해 보면 CTR1은 20.5 %, CTR2는 27.3 % CTA3는 30.2 %이었다. 이 결과 역시 앞의 예들과 같이 분자량이 늘어날수록 600 °C에서 남아 있는 양이 증가하는 것으로 나타났다.

CTA, CTS, CTR 이 세 가지 모두의 결과를 비교해 보면 중량이 감소하기 시작하는 온도는 CTS가 가장 높으며 600 °C에서 남아 있는 양은 CTR이 조금 더 많았다.

보다 실제적인 난연성을 측정하기 위해서 UL94 시험을 시도하였다. 그리고 이와 함께 LOI 시험도 함께 실시하였다. 일단 고체 형태로 얻어진 이들 고분자 자체 (CTA3, CTS3, CTR3)를 가지고 UL94 시험을 실시하여 보았는데 이들 모두는 UL94 시험에서 아주 완전한 V-0 등급을 보여 주었다. 이 결과는 이들 고분자 자신은 매우 우수한 난연성을 가지고 있음을 보여 준다.

본 연구에서 합성한 화합물들을 난연제로 사용할 상대 고분자로는 ABS 수지를 선택하였다. ABS 수지는 매우 다양한 형태로 우리가 사용하는 고분자로서 난연성을 부여하기가 매우 어려운 고분자로 알려져 있다. ABS 수지에 본 연구에서 합성한 난연제 후보들을 ABS 수지의 양에 대해 10, 20, 30 % 씩 각각 혼합하여 Haake Rheo-corder 90을 이용하여 180 °C에서 잘 섞어 준 후에 compress molding용 press를 이용하여 시료를 제조하였다. HPCT, CTA1, CTS1, CTR1을 이용해서 만든 ABS 시료들을 가지고 UL94 시험과 LOI 시험을 한 결과를 아래 Table 2에 정리하였다. UL94

표 2. HPCT, CTA1, CTS1, CTR1을 난연제로 사용하여 만든 ABS 시편의 UL94와 LOI 실험 결과.

Table 2. UL94 and LOI test for ABS flame retarded by HPCT, CTA1, CTS1, and CTR1.

No	Flame retardant	Content (%)	UL94	AFT*	LOI
1	HPCT	10	-	16/Burns	20.6
2	HPCT	20	V-2	14/19	21.9
3	HPCT	30	V-2	10/15	22.8
4	CTA1	10	-	14/Burns	21.5
5	CTA1	20	V-2	11/15	22.4
6	CTA1	30	V-1	8/12	23.6
7	CTS1	10	-	14/Burns	21.8
8	CTS1	20	V-2	10/15	22.9
9	CTS1	30	V-1	7/12	24.2
10	CTR1	10	-	12/19	21.9
11	CTR1	20	V-2	10/13	23.8
12	CTR1	30	V-1	6/9	24.9

* Average flaming time after the first and the second ignition

시험의 경우에는 조금 더 정확한 결과를 비교하기 위해서 처음 불을 가져다 대고 난 후에 불이 꺼질 때까지의 시간과 두 번째 불을 가져다 대고 난 후에 불이 꺼질 때까지의 시간을 기록하였다.

표 2의 결과를 보면 HPCT를 10 % 사용하였을 경우에 UL94 시험에서 등급에 들지 못했지만 20 %를 첨가하였을 때는 V-2 등급을 나타내었다. 그리고 30 %를 첨가하였을 때는 V-2등급을 나타내었고 20 %를 첨가하였을 때와 비교하였을 때 시료에 붙인 불이 꺼지는 시간이 평균 4초 정도 줄어들어, 비록 같은 등급이지만 조금 더 좋은 난연성을 나타내었으며, LOI 값도 0.9 정도의 증가를 나타내었다.

CTA1의 경우도 10 %를 사용하였을 경우에 UL94 시험에서 등급에 들지 못했지만 20 %를 첨가하였을 때는 V-2 등급을 나타내었다. 그리고 30 %를 첨가하였을 때는 V-1 등급을 나타내었으며 20 %를 첨가하였을 때와 비교하였을 때 시료에 붙인 불이 꺼지는 시간이 평균 3-4초 정도 줄어들어 확실하게 더 좋은 난연성을 나타내었으며, LOI 값도 1.3 정도의 증가를 나타내었다.

표 3. CTA2, CTS2, CTR2를 난연제로 사용하여 만든 ABS 시료의 UL94와 LOI 실험 결과.

Table 3. UL94 and LOI test for ABS flame retarded by CTA2, CTS2, and CTR2.

No	Flame retardant	Content (%)	UL94	AFT*	LOI
13	CTA2	10	-	Burns	20.8
14	CTA2	20	-	16/Burns	21.5
15	CTA2	30	V-2	12/16	22.9
16	CTS2	10	-	Burns	20.9
17	CTS2	20	-	15/Burns	21.8
18	CTS2	30	V-2	10/15	23.1
19	CTR2	10	-	Burns	21.2
20	CTR2	20	-	13/Burns	22.2
21	CTR2	30	V-2	10/14	23.4

* Average flaming time after the first and the second ignition

CTS1의 경우도 10 %를 사용하였을 경우에 UL94 시험에서 등급에 들지 못했지만 20 %를 첨가하였을 때는 V-2 등급을 나타내었다. 그리고 30 %를 첨가하였을 때는 V-1 등급을 나타내었으며 20 %를 첨가하였을 때와 비교하였을 때 시료에 붙인 불이 꺼지는 시간이 평균 3초 정도 줄어들었으며, LOI 값도 1.2 정도의 증가를 나타내었다.

CTS1의 경우도 10 %를 사용하였을 경우에 UL94 시험에서 등급에 들지 못했지만 20 %를 첨가하였을 때는 V-2 등급을 나타내었다. 그리고 30 %를 첨가하였을 때는 V-1 등급을 나타내었으며 20 %를 첨가하였을 때와 비교하였을 때 시료에 붙인 불이 꺼지는 시간이 평균 4초 정도 줄어들었으며, LOI 값도 1.1 정도의 증가를 나타내었다.

HPCT, CTA1, CTS1, CTR1의 결과를 종합해보면 CTR1, CTS1, CTA1, HPCT의 순서로 난연성이 우수하였다.

또한 CTA2, CTS2, CTR2를 이용해서 만든 ABS 시료에 대한 난연성 실험 결과를 표 3에 나타내었다.

표3의 결과를 살펴보면 표2의 결과에서와 비슷하게 CTA2, CTS2, CTR2로 갈수록 난연성이 좋아졌다. 그러나 표2의 결과에 비해 전반적으로 난연성에 대한 결과가 나쁘게 나타났다. 표3에서는 모든 경우에 있어서 20 %를 첨가하였을 때 UL94

시험에서 등급에 들지 못했다. 그리고 30 %를 첨가하였을 때는 모두 UL94 등급에서 V-2를 나타내었다.

그리고 CTA3, CTS3, CTR3를 이용해서 만든 ABS 시료를 가지고 UL94 시험과 LOI 시험을 실시해 보았는데 비슷한 경향을 보이기는 했으나 표3의 결과와 비교해 보았을 때 그 결과가 좋지 않았다. 즉 UL94 시험에서는 꺼지는데 걸리는 시간이 더 길어지거나 불이 꺼지지 않았으며 LOI 값도 더 작은 값을 나타내었다. 이들이 보여준 LOI 값들은 순수한 ABS 수지에 대한 LOI 값인 19.3과 비교해 보았을 때 크게 다르지 않았다. 그러므로 이들에 대한 결과는 여기에 나타내지 않았다.

결론적으로 본 실험에서 사용한 HPCT, CTA1, CTS1, CTR1, CTA2, CTS2, CTR2, CTA3, CTS3, CTR3들 중에서 CTR1이 ABS에 대한 난연성 실험에서 가장 우수한 난연성을 나타내었다. CTR1을 난연제로 사용하여 만든 ABS 시료의 난연성은 10 %를 넣었을 때는 UL94 시험에서 등급에 들지 못했으며, 20 %를 넣었을 때는 V-2 등급을 나타내었고 LOI 값은 23.8이었다. 그리고 가장 좋은 결과를 나타낸 30 %를 사용하였을 때는 UL94 시험에서 V-1 등급을 나타냈으며 LOI 값은 24.9를 나타내었다.

어떤 고분자에 대한 첨가제를 사용할 때 첨가제와 그 고분자 물질 간의 서로 잘 섞이는 정도는 첨가제의 성능을 발휘하는데 매우 중요한 요소 중에 하나이다. 본 실험에서는 섞는 과정을 180 °C에서 실시하였는데 CTA3, CTS3, CTR3와 같은 고체 물질의 경우에는 아주 완전하게 섞는 것이 매우 어려웠다. 본 실험에서 이들이 보여준 ABS에 대한 난연성이 별로 좋지 않았는데 이것은 완전하게 섞이지 못한 것과 관련이 있다고 생각한다. 또한 CTA2, CTS2, CTR2들이 각각 CTA1, CTS1, CTR1에 비해 난연성이 떨어지는 이유도 역시 ABS 수지와 잘 섞이느냐와 관계가 있다고 판단된다. 즉 CTA1, CTS1, CTR1들이 CTA2, CTS2, CTR2들에 비해 각각 더 잘 ABS와 섞임으로 해서 난연성이 증가되었다고 판단된다.

본 실험에는 막자사발을 이용하여 아주 미세한 분말을 만들었는데 만일 보다 아주 미세하게 분말을 만들 경우 난연성이 조금 더 나아지리라 예측된다. 또한 이들 고분자 난연제들을 성형 온도가 훨씬 더 높은 수지에 대해 난연제로 사용할 경우 제대로 된 난연성을 보일 수 있을 것으로 생각된다.

표 4. HPCT, CTA1, CTS1, CTR1을 난연제로 사용하여 만든 ABS 시편의 인장강도와 신장.

Table 4. The tensile strength and the elongation of ABS flame retarded by HPCT, CTA1, CTS1, and CTR1.

No	Flame retardant	Content (%)	Tensile strength (kg/cm ²)	Elongation (%)
1	HPCT	10	363	14.0
2	HPCT	20	327	10.0
3	HPCT	30	274	7.2
4	CTA1	10	369	14.1
5	CTA1	20	337	12.0
6	CTA1	30	294	9.1
7	CTS1	10	368	14.1
8	CTS1	20	341	12.5
9	CTS1	30	301	9.3
10	CTR1	10	372	13.9
11	CTR1	20	350	12.7
12	CTR1	30	308	9.5

이러한 난연제들을 사용하였을 때 ABS의 물성은 어떻게 변하는가를 살펴보았다. 난연성 시험을 위해 준비한 시료를 가지고 이것들을 UTM 기기에 걸어서 인장강도와 신장을 측정하였다. 앞의 난연성 실험에서 결과가 좋았던 HPCT, CTA1, CTS1, CTR1에 대해서만 시료를 만들었으며 그 결과를 표 4에 나타내었다.

표 4의 결과를 보면 하나의 난연제를 사용할 경우에 난연제의 첨가량이 증가하면 상대적으로 인장강도가 작아졌다. 전반적으로 인장강도가 우수한 순서는 난연성이 우수한 순서인 CTR1, CTS1, CTA1, HPCT와 같았다. 신장율도 역시 위와 같은 순서로 우수하였다.

4. 결론

Hexakisphenoxy-cyclotriphosphazene을 합성하여 이것을 ABS 수지에 대한 난연제로 사용하여 보았으며 UL94 시험과 LOI 시험을 하였다. 또한

bisphenol A, bisphenol S, resorcinol를 이용하여 cyclotriphosphazene 구조를 갖는 분자량이 큰 화합물들을 합성하였으며, 이들을 역시 ABS 수지의 난연제로 사용하여 보았다. 본 연구에서 합성한 cyclophosphazene 구조를 갖는 고분자들 자신은 매우 높은 난연성을 나타내었으며 특히 분자량이 커질수록 그리고 가교결합이 많아질수록 열적 안정성이 높아졌다. 본 연구에서 합성한 cyclophosphazene 구조를 갖는 화합물들을 ABS resin에 대한 난연제로 사용하였을 때, 합성한 화합물들 중에서는 HPCT를 제외하고 분자량이 작은 화합물이 ABS 수지에 가장 우수한 난연성을 나타내었으며 또한 난연제가 첨가된 ABS 수지의 물리적인 성질도 가장 우수하게 나타내었다. 합성한 화합물 중에 resorcinol을 사용하였을 때 가장 우수한 난연성을 나타내었다. 이 화합물을 ABS에 30%를 첨가하였을 때 UL94 시험에서 V-1등급에 도달할 수 있었고, LOI 시험에서도 가장 좋은 결과를 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 2005년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [1] K. Y. Kim, C. Lee, and B. H. Ryu, "The improvements for fire retardancy and radiation resistance of chloroprene rubber", J. of KIEEME(in Korean), Vol. 17, No. 11, p. 1205, 2004.
- [2] K. Y. Kim, K. Kim, G. B. Kim, and B. H. Ryu, "A study on the irradiation aging of chlorosulfonated polyethylene containing fire retardant additives", J. of KIEEME(in Korean), Vol. 12, No. 10, p. 854, 1999.
- [3] M. Gleria and R. D. Jaeger, "Phosphazene", Nova Science Publishers, New York, p. 485, 2004.
- [4] P. Potinand and R. D. Jaeger, "Polyphosphazenes: Synthesis, structures, properties, applications", Eur. Polym. J., Vol. 27, p. 341,

- 1991.
- [5] J. Y. Chang, C. B. Lee, J. H. Baik, J. R. Yeon, and M. J. Han, "Synthesis and thermal polymerization of phenylbutadiynylphenoxy group substituted 1,3,5-tricarbonylbenzene, cyclotriphosphazene and 1,3,5-triazine", *Korea Polymer J.*, Vol. 4, p. 133, 1996.
- [6] D. Mathew, C. R. Nair, and K. Ninan, "Phosphazene-triazine cyclomatrix network polymers: Some aspects of synthesis, thermal- and flame-retardant characteristics", *Polym. Int.*, Vol. 49, p. 48, 2000.
- [7] P. R. Nair, C. P. R. Nair, and D. J. Francis, "Phosphazene-modified polyurethanes: Synthesis, mechanical and thermal characteristics", *Eur. Polym. J.*, Vol. 32, p. 1415, 1996.
- [8] Y. W. Chen-Yang, J. R. Chuang, Y. C. Yang, C. Y. Li, and Y. S. Chiu, "New UV-curable cyclotriphosphazenes as fire-retardant coating materials for wood", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 69, p. 115, 1998.
- [9] D. Kumar, G. M. Fohlen, and J. A. Parker, "Fire- and heat-resistant laminating resins based on maleimido-substituted aromatic cyclotriphosphazenes", *Macromolecules*, Vol. 16, p. 1250, 1983.
- [10] D. Kumar, G. M. Fohlen, and J. A. Parker, "Fire- and heat-resistant polymer based on maleimido-substituted 2,2-bis(anilino)-4,4,6,6-tertrakis-(4-aminophenoxy)Cyclotriphosphazenes", *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, Vol. 22, p. 1141, 1984.
- [11] D. Kumar, G. M. Fohlen, and J. A. Parker, "The curing of epoxy resins with aminophenoxy cyclotriphosphazenes", *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, Vol. 24, p. 2415, 1986.
- [12] S. V. Levchik, G. F. Levchik, A. I. Balabanovich, E. D. Weil, and M. Klatt, "Thermal decomposition of cyclotriphosphazenes. 1. alkyl aminoaryl ethers", *Angew. Macromol. Chem.*, Vol. 264, p. 48, 1999.
- [13] D. Kumar, G. M. Fohlen, and J. A. Parkkr, "The curing of epoxy resins with aminophenoxy cyclotriphosphazenes", *J. Polymer Sci.*, Vol. 24, p. 2415, 1986.
- [14] D. Kumar, "Polybismaleimide containing tetrakisphenoxy cyclotriphosphazenes", *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, Vol. 23, p. 1661, 1985.
- [15] F. F. Stewart and M. K. Harrup, "Phosphazene monomers from the regiospecific reaction of tert-butylhydroquinone with hexachlorocyclotriphosphazene: A new composite material precursor", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 72, p. 1085, 1999.
- [16] H. R. Allcock and R. L. Kugel, "Phosphonitrilic compounds. V. cyclized products from the reactions of hexachlorocyclotriphosphazene (phosphonitrilic chloride trimer) with aromatic dihydroxy, dithiol, and diamino compounds", *Inorganic Chem.*, Vol. 5, p. 1016, 1966.
- [17] T. A. Luther, F. F. Stewart, R. P. Lash, J. E. Wey, and M. K. Harrup, "Synthesis and characterization of Poly{hexakis[(methyl)(4-hydroxyphenoxy)]cyclophosphazene}", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 82, p. 3439, 2001.
- [18] D. Kumar, M. Khullar, and A. D. Gupta, "Synthesis and characterization of new 3-nitrophthalimidophenoxy- and 4-nitrophthalimidophenoxy cyclophosphazene monomers and intermediates", *Phosphorus, Sulfur, Silicon*, Vol. 68, p. 59, 1992.