

Cyclotriphosphazene을 이용한 난연제의 합성

김혜영·신영재*·지영준·신재섭†

충북대학교 자연과학대학 화학과, *한국과학기술원 전자전산학과
(2005년 10월 11일 접수, 2006년 1월 19일 채택)

Synthesis of Cyclotriphosphazene Derivatives for Flame Retardants

Hae Young Kim, Young Jae Shin*, Young Jon Ji, and Jae Sup Shin†

Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

*Department of Electrical Engineering and Computer Science, KAIST, Daejeon 305-701, Korea

(Received October 11, 2005; accepted January 19, 2006)

환경적인 문제로 인하여 할로겐 원소를 갖지 않는 난연제에 대한 연구가 매우 활발하다. 본 연구에서는 hexakisphenoxycyclotriphosphazene을 합성하였으며, 이것을 ABS 수지의 난연제로 사용하여 보았다. 그리고 bisphenol A를 이용하여 cyclotriphosphazene 구조를 갖는 분자량이 큰 화합물들을 합성하여 이들을 역시 ABS 수지의 난연제로 사용하여 보았다. 합성한 고분자들 자신은 매우 우수한 난연성을 보여주었으며 분자량이 커지고 가교구조가 많아 질수록 열적 안정성은 더 높아졌다. 그러나 이러한 화합물들을 ABS 수지의 난연제로 사용하였을 때 이들 화합물들 중에서 비교적 분자량이 낮은 화합물이 ABS 수지에 더 우수한 난연성을 나타내게 하였으며 ABS 수지의 물리적인 성질도 더 우수하게 하였다.

Non-halogen flame retardants have been the focus of extensive research because of environmental problems. Hexakisphenoxycyclotriphosphazene was synthesized in order to use as the flame retardant of ABS resin. And using bisphenol A, the polymers containing a cyclotriphosphazene structure were synthesized in order to also use as the flame retardant of ABS resin. All of the synthesized polymers themselves had the excellent flame retardancy. And as their molecular weight and crosslinking density were increased, the thermal stability was increased. But when the synthesized compounds were used as the flame retardant for ABS resin, the lower molecular weight compound in these compounds showed the better flame retardancy and the better physical properties of ABS resin.

Keywords: flame retardant, cyclotriphosphazene

1. 서 론

현재 우리는 매우 많은 양의 플라스틱을 사용하고 있으며 이 양은 매년 매우 빠른 속도로 증가하고 있다. 대부분의 플라스틱들은 화재에 매우 취약한 것으로 알려져 있으므로, 이렇게 우리가 사용하는 플라스틱의 양이 증가하면 할수록 고분자 첨가제 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 경제적이면서 편리한 방법이 난연제를 첨가하는 방법이다.

그동안 우리가 주로 사용해온 난연제들은 대부분이 할로겐 유도체들이다. 그러나 이러한 할로겐을 기본으로 하는 난연제들은 화재가 발생했을 때 유독 기체가 발생하는 등의 문제로 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[1]. Cyclotriphosphazene에 관한 연구는 그 동안의 많은 연구들이 ring opening polymerization에 집중되어 있으며 cyclotriphosphazene 고리 자체를 이용하는 연구는 많지 않았다[2-15].

ABS수지는 acrylonitrile, butadiene, styrene으로 구성된 공중합체로서 각종 전기 기기의 cabinet, 장난감, 인조 목재 등 매우 많은 제품에 사용되고 있다. 이러한 ABS 수지는 난연화시키기가 다른 고분자에 비해 어려운 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 hexachlorocyclotriphosphazene을 phenol, bisphenol A 등과 반응시켜 cyclotriphosphazene 고리 구조를 갖는 몇 가지 유도

† 주 저자 (e-mail: jsshin@chungbuk.ac.kr)

체들을 합성하고 이것을 ABS수지의 난연제로 사용하는 것을 시도해 보았다.

2. 실험

2.1. 시약

Hexachlorocyclotriphosphazene은 (주)두본에서 기부 받았으며, 이것은 trimer로 구성된 6각형 고리 형태의 화합물이 62 wt%가 포함되어 있으며, 나머지 38 wt%는 tetramer로 이루어진 8각형의 고리 형태의 화합물이다. 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.

Phenol과 bisphenol A는 Aldrich 제품을 사용하였으며 그밖에 시약은 1급 시약을 사용하였다. 첨가제가 들어가지 않은 순수한 ABS는 (주)제일로부터 얻었으며 이 ABS의 밀도는 1.04 g/cm³이며, 인장강도는 392 kg/cm²이었다.

2.2. 분석기기

Fourier transform infrared (FT-IR) spectra는 FT-IR 680 (Jasco International Co.)을 사용하였으며, Universal Testing Machine (UTM)은 SFM 10 (United Calibration Co.)과 LR10K (Lloyd Instruments)를 사용하였고, Thermogravimetry 분석 (TGA)은 TRY 910 (Perkin Elmer)을 사용하였다. 그리고 LOI 시험은 MKM JD-14를 이용하였으며, 원소 분석은 EA1110 (CE Instrument)를 사용하였다.

2.3. 시편 제작

시편을 제작하기 위한 장치로는 Haake Rheo-corder 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 압력을 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.

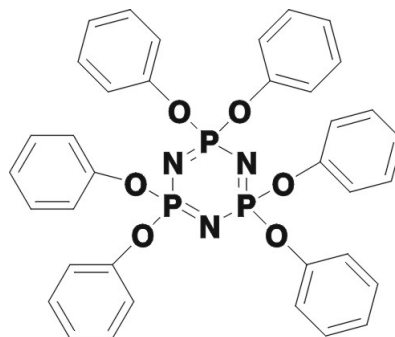
2.4. UL94 시험

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

UL94 시험은 시편에 Bunsen burner를 이용해 10 s 동안 불을 시료에 갖다 대어서 시편에 불이 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 시편들을 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 10 s 이내이어야 하며 각각의 시편 당 2번 씩 연속적으로 실시한 결과를 합해서, 즉 5개 시편의 결과인 10번의 꺼질 때까지의 시간을 모두 더해 이것의 합이 50 s를 넘지 않아야 한다. 그리고 시험 중에 밑에 놓아 둔 목화솥에 발화가 일어나지 않아야 한다.

V-1 등급은 꺼질 때까지 걸리는 시간이 최소한 30 s 이내이어야 하



Scheme 1. Molecular structure of CT1.

며 각각의 시편 당 2번 씩 실시한 결과를 합해서, 즉 5개 시편의 결과인 10번의 시간을 모두 더해 이것의 합이 250 s를 넘지 않아야 한다. 그리고 시험 중에 밑에 놓아 둔 목화솥에 발화가 일어나지 않아야 한다.

V-2 등급은 꺼질 때까지 걸리는 시간이 최소한 30 s 이내이어야 하며 각각의 시편 당 2번 씩 실시한 결과를 합해서, 즉 5개 시편의 결과인 10번의 시간을 모두 더해 이것의 합이 250 s를 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 시편에 50 mm되는 위치에 선을 긋고 이 시편을 LOI 측정 장치의 원통 안에 올려놓았다. 그리고 이 시편에 점화를 시킨 후에 50 mm까지 3 min이 걸려 탈 수 있도록 산소와 질소의 농도를 조절하여 흘려보냈다. 즉 시편이 50 mm 연소하는데 3 min이 초과하면 산소의 농도를 높이고 3 min 이내이면 산소의 농도를 낮추어 3 min이 걸릴 때의 산소의 농도를 기록하였다. 한 가지 재료에 10개 정도의 시편을 준비해서 여러 번 반복 실험 후에 평균값을 구하였다.

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

2.6. Hexakisphenoxycyclotriphosphazene (CT1)의 합성

CT1은 문헌에 소개된 방법을 응용하여 합성하였다[16]. (수율: 78.5%, mp: 112 °C)

$$^1H\ NMR\ (300\ MHz,\ DMSO-d_6)\ \delta\ 7.1-7.5\ (m,\ 30\ H)$$

2.7. Bisphenol A를 이용한 Cyclotriphosphazene 고분자의 합성

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

5 L, 4 구 반응플라스크에 bisphenol A 228.3 g (1.00 mol), sodium hydroxide 80.0 g (2.00 mol), 물 70 g (3.88 mol), toluene 1000 mL를 넣었다. 그리고 여기에 mechanical stirrer, 온도계, Dean-Stark trap, 환류 냉각기를 장치하였다. 이 혼합물을 12 h 동안 환류시키면서 Dean-Stark trap을 이용해 물을 완전히 제거해 bisphenol A의 sodium salt를 형성시켰다.

또 다른 3 L 4 구 반응플라스크에 phenol 103.5 g (1.10 mol), sodium hydroxide 44.0 g (1.10 mol), 물 40 g (2.22 mol), toluene 700 mL를 넣었다. 그리고 여기에 mechanical stirrer, 온도계, Dean-Stark trap, 환류 냉각기를 장치하였다. 이 혼합물을 12 h 동안 환류 시키면서

Table 1. The Formulation for the Synthesis of Cyclotriphosphazene Polymer (unit: mol)

product	phosphazene*	bisphenol A	phenol
CT2	0.50	0.25	2.7
CT3	0.50	0.40	2.4
CT4	0.50	0.50	2.2
CT5	0.50	0.75	1.7
CT6	0.50	1.00	1.1

* hexachlorocyclotriphosphazene mixture

Table 2. Elemental Analysis of Cyclotriphosphazene Derivatives Synthesized

product	calculated			found		
	C	H	N	C	H	N
CT2	63.12	4.52	5.89	62.84	4.59	5.58
CT3	63.56	4.61	5.79	63.23	4.78	5.64
CT4	63.67	4.66	5.71	62.97	4.72	5.67
CT5	64.54	4.82	5.58	64.10	4.91	5.44
CT6	65.20	4.95	5.43	64.17	5.03	5.39

Dean-Stark trap을 이용해 물을 완전히 제거해 sodium phenolate를 형성시켰다.

Bisphenol A의 sodium salt가 들어있는, 위에서 합성한 5 L, 4 구 반응플라스크에 hexachlorocyclotriphosphazene 173.8 g (0.500 mol)이 chlorobenzene 900 mL에 녹아 있는 용액을 첨가하였다. 이 혼합물을 4 h 동안 환류시켰다. 그리고 여기에 위에서 만든 sodium phenolate 용액을 첨가하였다. 그리고 다시 6 h 동안 환류시켰다.

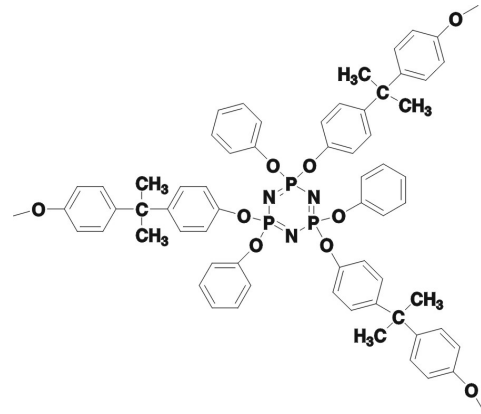
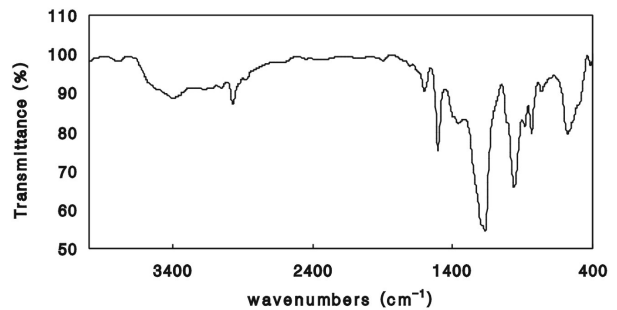
반응을 시킨 후에 물 2 L를 첨가하였더니 형성된 고분자 물질들이 고체화 되었다. 형성된 침전을 거르고 나서 물로 10번 정도 씻어 준 후에 진공 oven에서 완전히 건조 하여 cyclomatrix 고분자 329.5 g (수율: 85.0%)을 얻었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Hexakisphenoxy cyclotriphosphazene (CT1)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, octachlorocyclotetraphosphazene (tetramer)의 -P=N-에 의한 absorption은 1310 cm⁻¹에서 나타났다. 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.

앞에서 분리한 순수한 hexachlorocyclotriphosphazene을 이용하여 CT1을 합성하였을 때는 약간 노란 빛을 띠는 고체 가루 형태로 CT1이 얻어졌다. 이것의 mp는 112 °C이었다. 그러나 난연제로서의 물성

**Scheme 2. Molecular structure of cyclomatrix polymer containing cyclotriphosphazene.****Figure 1. IR spectrum of CT6.**

을 측정하기 위해서 molding을 하려면 많은 양의 시료가 필요하기 때문에, hexachlorocyclotriphosphazene을 혼합물 형태로 즉 분리하지 않은 채로 CT1을 합성하는데 사용하였다. 이렇게 합성한 CT1은 상온에서 노르스름한 액체 상태로 얻어졌다.

3.2. Bisphenol A를 이용한 Cyclotriphosphazene 고분자의 합성

본 연구에서는 다양한 분자량을 갖는 cyclotriphosphazene 고분자를 합성하기 위해서 bisphenol A의 몰 비를 변화시키면서 합성하였다. Table 1에 합성할 때 사용한 반응물의 몰 비를 나타내었다.

그리고 합성 후 얻어진 화합물들의 원소 분석 자료를 Table 2에 표시하였다.

CT3부터 CT6까지는 고체로 얻어졌으며 CT2는 매우 점성이 큰 액체 형태로 얻어졌다. CT2는 분자량이 매우 작게 얻어지게 설정되었으며, CT3는 사슬형 고분자를 예상해 설정되었고, 그 다음으로는 CT6로 내려 갈수록 망상구조를 많이 가진 고분자가 형성될 수 있도록 설정되었다. 이들 모두에 대해 용해도 시험을 실시하여 보았다. CT5와 CT6는 acetone, benzene, toluene, cyclohexane, chlorobenzene, 1,4-dioxane, THF, DMSO, DMF, dichloromethane 모두에 용해되지 않았으며, CT1은 위에서 언급한 모든 용매에 용해되었다. CT2는 THF, DMSO, chlorobenzene에 용해되었다.

CT3, CT4, CT5, CT6 각각은 적당한 용매를 찾기 어려워 GPC를 실시할 수 없었지만 CT2의 경우에 GPC를 이용해 측정된 분자량은 대략 1800 이었다. 이것은 6각형 고리로 따져보면 평균 2.5개 정도가 연결되어 있는 것으로 판단된다.

CT6으로부터 얻은 IR spectrum을 Figure 1에 나타내었다.

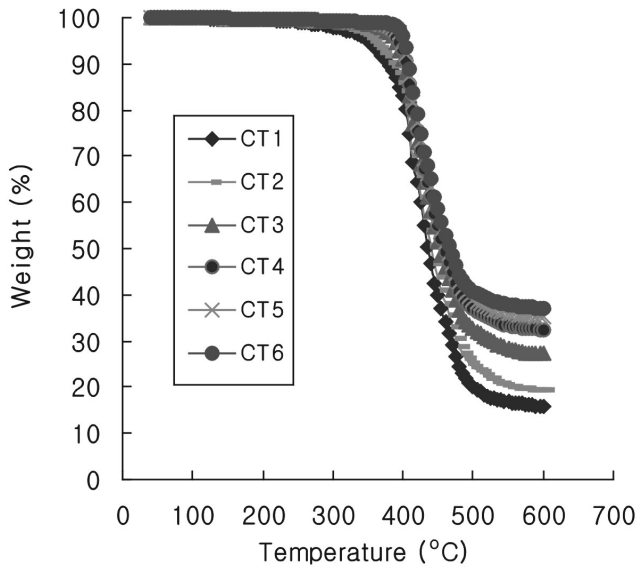


Figure 2. TGA of CT1, CT2, CT3, CT4, CT5, and CT6.

CT2부터 CT6까지의 모든 IR spectrum은 거의 비슷하였으며 C-H에 의한 흡수가 2970 cm^{-1} 에서, phenyl에 의한 흡수가 1590 과 1504 cm^{-1} 에서, O-phenyl에 의한 흡수가 1220 cm^{-1} 에서, P=N에 의한 흡수가 1169 cm^{-1} 에서 나타났다.

합성한 모든 화합물들의 TGA를 얻어 보았다. 그 결과를 Figure 2에 나타내었다.

Figure 2를 보면 CT1이나 CT2의 경우에 중량이 감소하기 시작하는 온도는 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 부근이며, 고분자인 CT3부터 CT6까지는 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 근처에서 중량 감소가 시작되었다. 분자량이 열 안정성에 영향을 주고 있는 것으로 판단된다. 또한 가교결합이 많이 되어있는 CT6의 경우에 다소 높은 열 안정성을 보여 주었다. 따라서 가교결합도 어느 정도 열 안정성에 기여를 한다고 판단된다. 그리고 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 남아 있는 양을 비교해 보면 CT1은 15.9%, CT2는 19.3%, CT3는 27.2%, CT4는 32.5%, CT5는 35.3%, CT6는 37.1%이었다. 이 결과를 살펴보면 가교결합이 늘어날수록 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 남아 있는 양이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이렇게 높은 온도에서 남은 양이 많은 화합물은 난연제로서 사용하는 데 상당히 좋은 조건으로 생각된다. 이것은 난연성을 나타내는 여러 가지 메커니즘 중에 char 형성이 하나의 중요한 메커니즘이기 때문이다.

3.3. 난연성 실험

실제적인 난연성을 측정하기 위해서 UL94 시험을 시도하였다. 그리고 이와 함께 LOI 시험도 함께 실시하였다. 일단 고체 형태로 얻어진 이들 고분자 자체(CT3, CT4, CT5, CT6)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 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 잘 섞어 준 후에 compress molding용 press를 이

Table 3. UL94 and LOI Test for ABS Flame Retarded by Cyclotriphosphazene Derivatives

No	Flame Retardant	Content (%)	UL94	AFT*	LOI
1	CT1	10	-	16/Burns	20.6
2	CT1	20	V-2	14/19	21.9
3	CT1	30	V-2	10/15	22.8
4	CT2	10	-	14/Burns	21.5
5	CT2	20	V-2	11/15	22.4
6	CT2	30	V-1	8/12	23.7
7	CT3	10	-	Burns	19.7
8	CT3	30	-	18/Burns	20.2
9	CT4	10	-	Burns	19.3
10	CT4	30	-	22/Burns	20.2
11	CT5	10	-	Burns	19.3
12	CT5	30	-	23/Burns	19.7
13	CT6	10	-	Burns	19.3
14	CT6	30	-	25/Burns	19.7

* Average flaming time after the first and the second ignition

용하여 시편을 제조하였다. 이들 시편들을 가지고 UL94 시험과 LOI 시험을 한 결과를 Table 3에 정리하였다. UL94 시험의 경우에는 조금 더 정확한 비교를 하기 위해서 처음 불을 가져다 대고 난 후에 불이 꺼질 때까지의 시간과 두 번째 불을 가져다 대고 난 후에 불이 꺼질 때까지의 시간을 기록하였다.

Table 3의 결과를 보면 CT1의 경우는 10%를 사용하였을 경우에 UL94 시험에서 등급에 들지 못했지만 20%를 첨가하였을 때는 V-2 등급을 나타내었다. 그리고 30%를 첨가하였을 때는 V-2 등급을 나타내었고 20%를 첨가하였을 때와 비교하였을 때 시편에 붙인 불이 꺼지는 시간이 평균 2~4 s 정도 줄어들어, 비록 같은 등급이지만 조금 더 좋은 난연성을 나타내었으며, LOI 값도 0.9 정도의 증가를 나타내었다. CT2의 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 시편에 붙인 불이 꺼지는 시간이 평균 2~4 s 정도 줄어들어 확실하게 더 좋은 난연성을 나타내었으며, LOI 값도 1.3 정도의 증가를 나타내었다. 종합적으로 CT1과 CT2를 비교해 보면 CT2가 CT1보다 확실히 좋은 난연성을 나타내었다. 특히 CT2를 30% 사용하였을 때 V-1 등급을 나타내 실제 난연제로 사용가능성을 보여 주었다. CT3, CT4, CT5, CT6의 경우에는 거의 비슷한 결과를 나타내었다. 이들 모두는 UL94 등급에 들지 못했으며 30%를 첨가하였을 때 처음 불을 갖다 대었을 때만 불이 꺼졌으며 두 번째에는 불이 꺼지지 않았다. 그리고 LOI 시험에서도 순수한 ABS 수지에 대한 LOI 값이 19.3이므로 이들 모두의 LOI 값이 순수한 ABS 수지의 LOI 값과 크게 다르지 않았다.

이러한 모든 결과를 종합해 볼 때 CT3, CT4, CT5, CT6의 경우에 이들 고분자 난연제가 ABS 수지와 섞이는데 문제가 있는 것으로 판단된다. 이것을 섞는 과정은 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 실시하였는데 이 온도에서 이들 고분자는 전혀 어떤 형태의 변형도 나타내지 않았으므로 이러한 화합물을 난연제로 사용하기 위해서는 아주 미세한 분말로 만들

Table 4. The Tensile Strength and the Elongation of ABS Flame Retarded by Cyclotriphosphazene Derivatives

No	Flame Retardant	Content (%)	Tensile Strength (kg/cm ²)	Elongation (%)
1	-	0	392	15
2	CT1	10	363	14
3	CT1	20	327	10
4	CT1	30	274	7.2
5	CT2	10	369	14
6	CT2	20	337	12
7	CT2	30	294	9.1
8	CT3	10	356	11
9	CT3	30	245	4.4
10	CT4	10	349	12
11	CT4	30	244	5.2
12	CT5	10	346	11
13	CT5	30	240	5.0
14	CT6	10	348	12
15	CT6	30	239	4.5

필요가 있다고 판단된다. 본 실험에는 막자사발을 이용하여 아주 미세한 분말을 만들었는데 만일 보다 아주 미세하게 분말을 만들 경우 난연성이 조금 더 나아지리라 판단된다. 또한 이들 고분자 난연제들을 성형 온도가 훨씬 더 높은 수지에 대해 난연제로 사용할 경우 제대로 된 난연성을 보일 수 있을 것으로 생각된다. 본 연구에서는 CT2의 경우가 가장 좋은 결과를 나타내었는데 실제 시편을 만드는 과정에서도 CT2의 시료가 가장 표면이 깨끗하였다. 그만큼 CT2가 ABS 수지와와의 혼화성에서 뛰어났기 때문으로 판단된다.

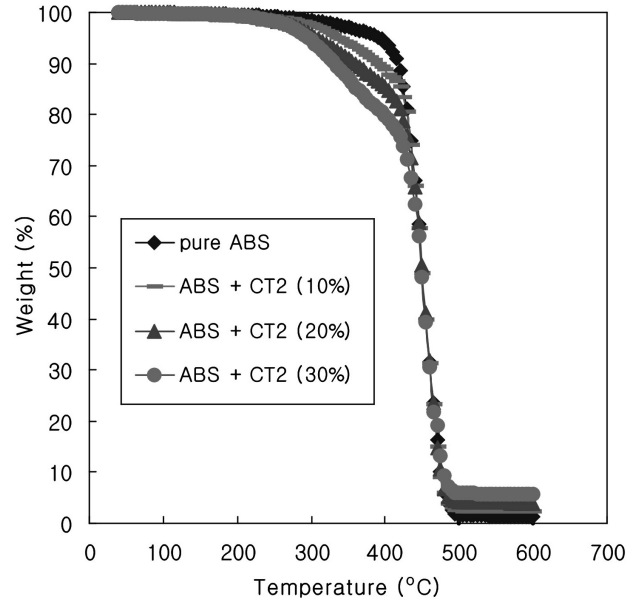
이러한 난연제들을 사용하였을 때 ABS의 물성은 어떻게 변하는가를 살펴보았다. 난연성 시험을 위해 준비한 시편을 가지고 이것들을 UTM 기기에 걸어서 tensile strength와 elongation을 측정하였다. 그 결과를 Table 4에 나타내었다.

Table 4에서 CT1과 CT2에 대한 결과를 비교해 보면 tensile strength와 elongation의 감소가 CT2의 경우가 더 작은 것을 볼 수 있다. CT2의 경우가 난연성 시험에서도 CT1에 비해 우수하였는데 물성 역시 우수한 것을 보면 ABS 수지에 대한 호환성이 CT1보다 CT2가 더 우수한 것으로 판단된다. CT3, CT4, CT5, CT6의 경우에 물성에 대한 감소의 폭이 CT1과 CT2의 경우와 비교하였을 때 매우 크게 나타났다. 난연성시험에서의 결과에서도 보여 주었듯이 이들 모두의 ABS 수지에 대한 호환성이 좋지 않음을 보여 준다.

결론적으로 CT3, CT4, CT5, CT6의 경우에 이들 모두는 그 자신 스스로는 매우 우수한 난연성을 가지고 있지만 ABS 수지에 난연성을 부여하는 데는 적당하지 않았으며 분자량이 비교적 작은 CT2의 경우가 가장 우수한 난연성을 나타내었다.

위 실험에서 가장 우수한 결과를 보여준 CT2를 ABS 수지에 첨가하였을 때의 TGA의 변화를 살펴보았다. ABS 수지에 CT2를 각각 10%, 20%, 30%를 넣어서 형성한 시편들을 가지고 얻은 TGA의 결과를 Figure 3에 나타내었다.

Figure 3의 결과를 보면 난연제가 첨가될 경우, 순수한 ABS에 비해

**Figure 3. TGA of pure ABS resin and ABS flame retarded by CT2.**

열 안정성이 약간 낮아졌다. 이것은 열 안정성이 떨어지는 난연제를 사용하였을 경우에 일반적으로 나타나는 현상이다. 그리고 이러한 현상은 300~400 °C 사이에서만 나타났으며 그 뒤로는 거의 같은 거동을 보였다. 500 °C 이상에서 남아있는 양은 첨가된 난연제의 양이 증가 할수록 약간씩 증가하였다. 이것은 Figure 2의 결과로 미루어 볼 때 첨가된 난연제에 의해 형성된 것으로 추정된다.

4. 결 론

Hexakisphenoxy-cyclotriphosphazene을 합성하여 이것을 ABS 수지에 대한 난연제로 사용하여 보았으며 UL94 시험과 LOI 시험을 하였다. 또한 bisphenol A를 이용하여 cyclotriphosphazene 구조를 갖는 고분자들을 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, 이들 중에 분자량이 1800 정도인 화합물이 ABS 수지에 가장 우수한 난연성을 나타내게 해주었으며 ABS 수지의 물리적인 성질도 가장 우수하게 해주었다. 이 화합물을 ABS에 30%를 첨가하였을 때 UL94 시험에서 V-1등급에 도달할 수 있었고, LOI 시험에서도 가장 좋은 결과를 나타내었다. 이 화합물이 합성한 다른 화합물들과 비교하였을 때 ABS 수지와 가장 혼화성이 우수하였다. 결론적으로 난연제가 우수한 난연성을 나타내기 위해서는 그 자신 자체의 난연성도 중요하지만 사용하려는 고분자와의 호환성이 더욱 중요하다고 판단된다.

감 사

이 논문은 2004년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. P. Potin and R. D. Jaeger, *Eur. Polym. J.*, **27**, 341 (1991).
2. D. Kumar, A. D. Gupta, and M. Khullar, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **31**, 707 (1993).
3. H. Horacek and S. Pieh, *Polym. Int.*, **49**, 1106 (2000).
4. Q. Wu, J. Lu, and B. Qu, *Polym. Int.*, **52**, 1326 (2003).
5. D. Kumar, G. M. Fohlen, and J. A. Parker, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 3155 (1983).
6. D. Kumar, G. M. Fohlen, and J. A. Parker, *Macromolecules*, **16**, 1250 (1983).
7. D. Kumar, G. M. Fohlen, and J. A. Parker, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **22**, 927 (1984).
8. D. Kumar, G. M. Fohlen, and J. A. Parker, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **24**, 2415 (1986).
9. H. R. Allcock, *Chem Mater.*, **6**, 1476 (1994).
10. S. V. Levchik, G. Camino, M. P. Luda, L. Costa, A. Lindsay, and D. Stevenson, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 461 (1998).
11. E. D. Weil and N. G. Patel, *Fire Mater.*, **18**, 1 (1994).
12. S. V. Levchik, G. F. Levchik, A. I. Balabanovich, E. D. Weil, and M. Klatt, *Angew. Macromol. Chem.*, **264**, 48 (1999).
13. H. R. Allcock, *Phosphorus-Nitrogen Compounds*, Academic Press, New York (1972).
14. W. Zhu, E. D. Weil, and S. Mukhopadhyay, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 2267 (1996).
15. S. V. Levchik, G. F. Levchik, G. Camino, L. Costa, and A. I. Lesnikovich, *Fire Mater.*, **20**, 183 (1996).
16. H. R. Allcock and E. J. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 4538 (1972).