

<연구논문(학술)>

Diphenylbutylamidophosphate의 합성과 PET 섬유에 대한 방염성에 관한 연구

이광우·허만우*·강병우*·윤증호**·이창섭***
조용석****·김삼수*****·조 환*****

상주산업대학교 의상디자인학과 *경북산업대학교 섬유공학과
경북산업대학교 공업화학과 *계명대학교 화학과
****효성여자대학교 의류학과 *****영남대학교 섬유공학과
(1994년 5월 3일 접수)

Studies on Synthesis of Diphenyl Butylamidophosphate and Flame Retardancy Effects of DPBAP on PET Fabric (I)

Kwang Woo Lee · Man Woo Huh* · Byung Woo Kang* · Jong Ho Yoon**,
Chang Seop Ri*** · Yong Suk Cho**** · Sam Soo Kim***** and Hwan Cho*****

Department of Clothing and Design, Sangju national polytechnic University

**Department of Textile and Engineering, Kyungpook Sanup University*

***Department of Industrial Chemistry, Kyungpook Sanup University*

****Department of Chemistry, Keimyung University*

*****Department of Textile and Clothing, Hyosung Woman's University*

******Department of Textile Engineering Yeungnam University*

(Received May 3, 1994)

Abstract—A new flame retardant diphenyl butylamidophosphate (DPBAP) for PET fabric was synthesized and its flame retardancy was examined. The results have shown that PET fabrics treated by DPBAP (with DPBAP and on 4-10%) show excellent flame retardancy.

Since the DPBAP treated PET fabric show essentially no change in the drape stiffness and the tensile strength, it is believed that DPBAP is chemically stable in PET fabric. In addition to this, the washing fastness of DPBAP on PET fabric tested by the 5 times of water washing method also appeared to be excellent.

Judging from the fact that DPBAP was synthesized from relatively cheap material as well as the above cited DPBAP properties as a good flame retardant, the potential of DPBAP to be developed as a commercial flame retardant for PET fabric seems to be high.

1. 서 론

오늘날 인구의 증가와 더불어 복잡한 생활환경, 주택의 과밀화와 고층화, 각종 interior 제품에 의한 장식 등에 의해 섬유제품의 수요 또는 급격히 증대되고 있는 추세이다. 그러나 대부분의 섬유가 가연성이고, 또 연소 후에는 유독기체를 발생하여

¹⁾ 사람의 생명과 재산에 큰 손실을 끼치고 있다.

미국을 비롯한 구미각국에서는 화재의 발생을 방지하고, 화재로 부터 인명과 재산을 보호하기 위해 공통적으로 어린이 잠옷, 완구류, 건물 내장 재료, 무대장치, 카펫, 가구덮개, 커튼, 침구류 및 자동차 내장재에 이르기까지 거의 모든 섬유제품의 방염가공을 법률로서 의무화하고 있다.^{2, 3)}

Lewin 등에 의하면 섬유류의 연소는 열흐름 및 화학작용을 포함하는 복잡한 현상이며 불꽃 또는 열에 의해 섬유가 열분해되어 가연성 기체를 발생하고 이것이 산소와 결합하여 연소하는 것으로 보고된 바 있다. 따라서 연소를 저지 시키려면 우선 섬유의 열분해를 단절시키든지 또는 가연성 기체 발생을 극도로 억제하거나 산소공급을 단절시켜 연소의 연쇄반응을 차단시켜 줌으로서 방지할 수 있음을 알 수 있다.

방염가공법으로서는 대상 섬유인 가연섬유 혹은 이연성 섬유는 열적 성질, 연소거동이 각각 다른 관계로 모든 섬유에 대하여 일률적인 방염가공은 불가능하기 때문에 섬유에 따라 방염가공이 다르며, 일반적으로 원사개질에 의한 방법^{4,5)}과 후처리 가공에 의한 방법^{6,10)}으로 나눌 수 있는데, 이 가운데서 가공방법의 용이함 때문에 후처리 가공에 의한 방법이 널리 채용되고 있으나, 세탁에 대한 내구성 부족과 제품의 강도 저하 및 촉감의 거칠어짐 등과 가공제의 인체에 대한 독성이 문제점으로 지적되고 있다.

따라서 본 연구에서는 방염효과가 우수할 것으로 예상되는 합질소 인산 ester계인 방염제를 경제적이면서 능률적으로 합성할 수 있는 방법을 개발하여, 이 방법으로 합성한 물질의 구조를 추정하였으며, 또 이 합성물을 PET포에 실험실적으로 처리하여 처리포에 대한 방염효과 및 물성의 변화를 검토하였다.

2. 실험

2.1 시료

동양nylon(株) 製 150denier/48 filament, 경사 3700本/58inch, 위사 48本/inch, 중량 8.39g/m²로 제직한 PET포를 정련표백 한 후 온수로 세탁하고 100°C에서 1시간 건조하여 다시 desiccator에서 48시간 방치하여 항량시킨 후 시료로 사용하였다.

2.2 시약

Phenol은 Duk San Co. 제 시약 1급을 상법에 따라 증류해서 사용하였고, Phosphorus oxychloride, Butylamine은 純正化學(株) (日本)제 시약 1

급을 사용하였다.

2.3 실험방법

2.3.1 Diphenyl chlorophosphate (DPCP)의 합성

Fig. 1에 나타낸 바와 같이 온도계와 냉각기가 부착되어 있는 4구 flask에 N₂를 주입하면서 2 mole의 phenol을 넣고 phosphorus oxychloride 1 mole이 들어 있는 addition funnel의 cock을 열어 phosphorus oxychloride를 점적하고, 점적이 끝나면 140°C로 승온시켜 24시간 동안 반응시켰다. 반응 후 얻어진 화합물을 감압증류하여 170-174°C(6 mmHg)에서 무색액체인 diphenyl chlorophosphate (이하 DPCP라 칭함)을 얻었다. 이 때, 반응 시 발생하는 HCl을 제거하기 위하여 N₂ gas를 사용하였으며 제거된 HCl gas는 포집하여 HCl (aq)로 만들었다.

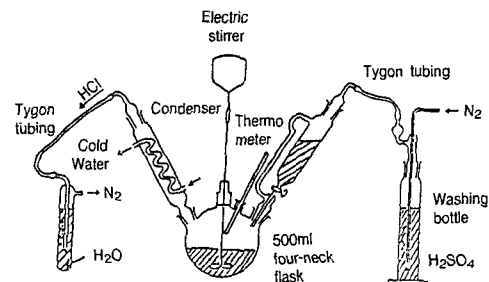


Fig. 1. Apparatus for a synthesis.

2.3.2 Diphenyl butylamidophosphate (DPCP)의 합성

온도계와 냉각기가 부착 되어 있는 4구 flask에 N₂ 기류하에서 1 mole의 DPCP를 넣고 교반하면서 1mole의 butylamine을 서서히 점적하였다. 반응이 끝나면 gel 상의 고체가 된다. 이 화합물은 HCl염 형태로 존재하므로 묽은 NaOH용액으로 중화되어 HCl을 제거하고 백색분말 형태의 고체인 Diphenyl butylamidophosphate (이하 DPBAP라 칭함)를 얻었다.

2.3.3 합성물의 구조 및 물성분석

2.3.3.1 적외선분광분석

FT-IR spectrometer(Mattson, POLARISTM)로 다음과 같은 조건에서 KBr법으로 측정하였다.

scans : 16, signal gain : 1, resolution : 4

2.3.3.2 핵자기공명분광분석

¹H NMR spectrometer (BRUKER사제 AM-300)를 사용하여 CDCI³를 용매로 하여 측정하였다.

2.3.3.3 질량분석

JNS-DX300 double focusing mass spectrometer로 측정하였다.

2.3.3.4 시차주사열량측정

DSC(Shimadzu 사제 DSC-50)를 사용하여 m.p.를 측정하였다.

2.4 PET포의 DPBAP처리

DPBAP를 소정의 농도로 ethulalcohol/H₂O의 혼합용액에 완전히 분산시켜 처리액에 시료포를 침지한 후, mangle(HAN WON Co., HS 050A)압력 4kg · f/cm²으로 2회 padding하고, Baking Machine (DONG YANG Co., Type 1060)으로 100±2°C에서 3분간 예비건조한 후, 처리온도 160±2°C에서 3분간 열처리하였다. 열처리한 가공포는 0.2%의 합성 세제액(무한욕비)에서 2분간 수세하고, 다시 증류수로 3회 냉수세하였으며, 수세 후 100±2°C에서 1시간 열풍건조시키고, 다시 silica gel이 들어있는 desiccator 속에서 24시간 방치하여 향량이 되게 하여 아래의 식에 의해 무게 증가율(add on)을 계산하였다. 또 방염성 측정은 절건상태에서 측정하였으며, 그외 여러가지 물성은 65% RH, 20°C로 조정된 인공기후실 속에서 48시간 동안 conditioning시켜서 측정하였다.

$$\text{Add on}(\%) = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100$$

여기서 W₁: 처리 전의 시료무게

W₂: 처리 후의 시료무게

2.5 방염성 측정

방염도 시험기(YASUDA SEIKI Co. M-455)로 JIS L-1091의 'D(coil)' 법으로 측정하였다.

2.6 내세탁성 측정

방염도 세탁규정인 KS K 0114의 가정세탁법 중 기계세탁(II)과 빨래줄 건조에 의한 방법으로 세탁하였다.

2.7 강연도 측정

KS K 0593법에 의해 강연도 측정기(YASUDA SEIKI Co.)로 측정하였고, 다음과 같이 강연도를 계산하였다.

$$C = \frac{D}{2}$$

여기서 C : Drape stiffness(cm)

D : Roller면에 늘어진 시험편의 길이(cm)

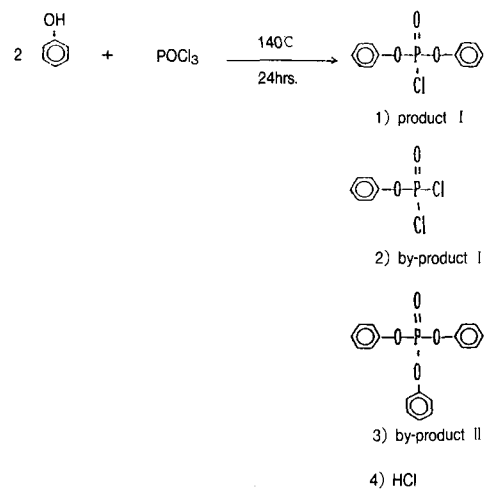
2.8 인장강도 측정

Autograph (Schimadzu Co. IM-100)를 사용하여 KS K 0520법에 따라 Grab method법을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 DPCP의 합성

2 mole의 phenol과 1mole의 phosphorus oxychloride의 반응을 Scheme I에 나타내었다.



Scheme I. Synthesis of diphenyl chlorophosphate.

Scheme I의 반응에서 얻은 product I의 FT-IR spectrum 및 NMR spectrum을 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이 3000~3100 cm⁻¹ 부근에 aromatic ring의 ν_{C-H} 특성 흡수 band, 1600~1580cm⁻¹와 1490~1460cm⁻¹ 부근에 방향족의 특성 흡수 band가 나타나 있고, 1310~1290cm⁻¹에 ν_{P-O-Ar} 특성 흡수 band, 1230~1160cm⁻¹ 부근에 ν_{P-O-C} 특성 흡수 band, 1150 cm⁻¹ 부근과 950 cm⁻¹ 부근에 ν_{P-O-C} 특성 흡수 band가 나타나 있는 바와 같이 7.3ppm에 aromatic ring에 기인하는 proton peak가 나타나 있으며, 또 이 NMR spectrum은 문헌에 나와 있는 spectrum¹²⁾과 일치하며, b.p.역시 문헌치¹³⁾와 일치하므로 이 화합물은 DPCP임을 확인¹⁴⁾하였다.

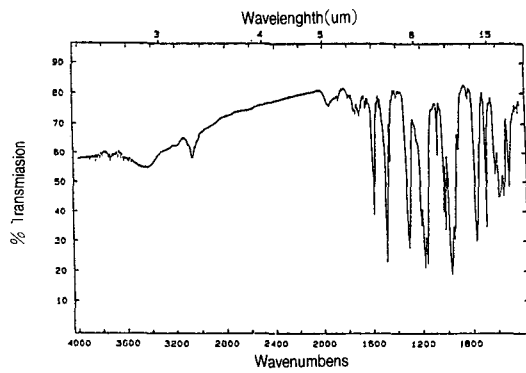


Fig. 2. FT-IR spectrum of diphenyl chlorophosphate.

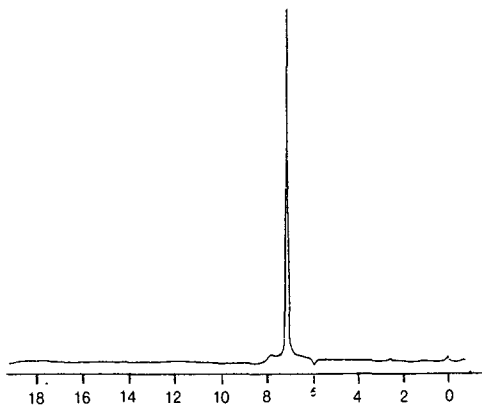
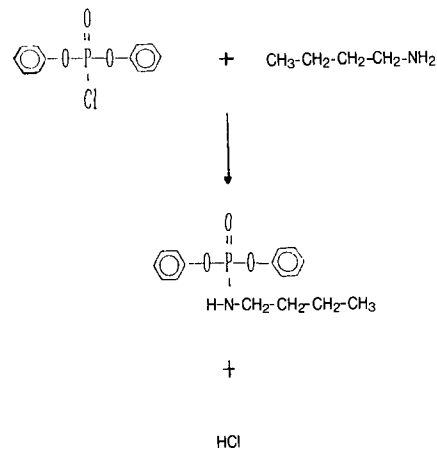


Fig. 3. ¹H NMR spectrum of diphenyl chlorophosphate

3.2 Diphenyl butylamidophosphate (DPBAP)의 합성

1 mole의 DPCP와 1 mole의 butylamine의 반응을 Scheme II에 나타내었다.

Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 3300cm⁻¹ 부근에 ν_{N-H} 특성 흡수 band, 3000~3100 cm⁻¹ 부근에 aromatic ring의 ν_{C-H} 특성 흡수 band가 나타나 있고, 1450~1420 cm⁻¹ 부근에 ν_{P-C}(P-Phenly)의 특성 흡수 band, 1170cm⁻¹ 부근에 ν_{N-H}¹³⁾ 특성 흡수 band, 1240~1190 cm⁻¹과 950cm⁻¹ 부근에 ν_{P-O-C}(ar) 특성 흡수 band¹⁸⁾가 나타나 있는 것으로 보아 DPBAP인 것으로 추정되며, Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 7.3~7.5 ppm 부근에 aromatic ring의 proton peak, 3.1 ppm 부근에 -NH-에 기인한 proton peak 및 1.3ppm, 1.5ppm, 2.5ppm 부근에 -CH₂-CH₂-CH₂-에 기인한 CH₂의 proton peak, 0.8ppm 부근에 -CH₃에 기인한 proton peak가 나타나 있으며, 그 적분비가 약 10 : 1 : 2 : 2 : 2 : 3인 것을 알 수 있고, 또한 Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이 m/e=77peak는 C₆H₅⁺ fragment ion, base peak 인 m/e=262는 (C₆H₅-O)₂PONHCH₂⁺ fragment ion, parent ion인 m/e=305의 peak가 나타나 있는 것으로 보아, DPCP와 butylamine과의 반응은 scheme II와 같이 진행되어 그 반응 생성물은 DPBAP인 것을 확인하였다.



Scheme II. Synthesis of diphenyl butylamidophosphate.

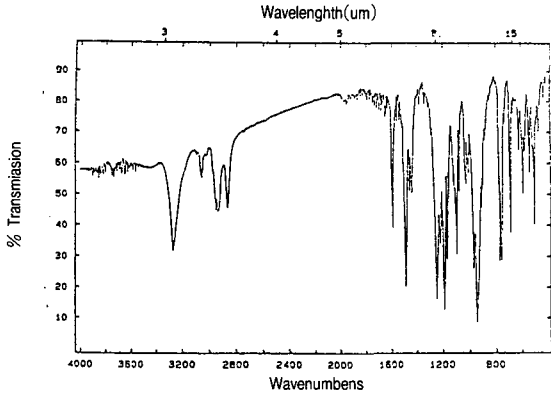


Fig. 4. FT-IR spectrum of diphenyl butylamidophosphate.

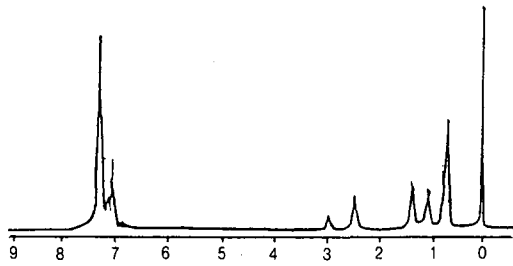


Fig. 5. ¹H NMR spectrum of diphenyl butylamidophosphate.

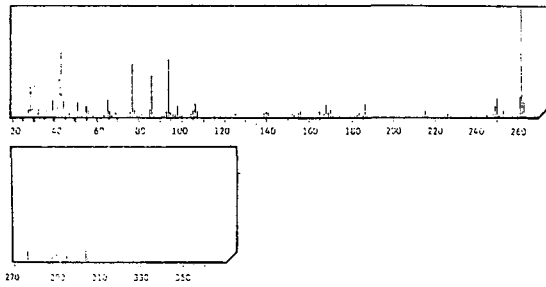


Fig. 6. MS spectrum of diphenyl butylamidophosphate.

Fig. 7은 반응생성물 DPBAP의 시차열량측정 결과를 나타낸 것으로 DPBAP의 m.p.는 57.7°C인 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 생성물의 인화합물이 혼합되어 있는가

를 분석하기 위하여 ³¹P NMR을 분석한 것으로 순수한 하나의 peak가 있는 것으로 보아서 순수한 물질임이 확인되었다.

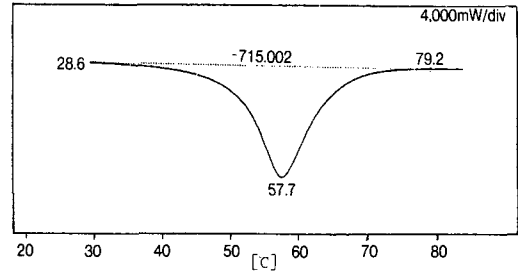


Fig. 7. DSC of diphenyl butylamidophosphate.

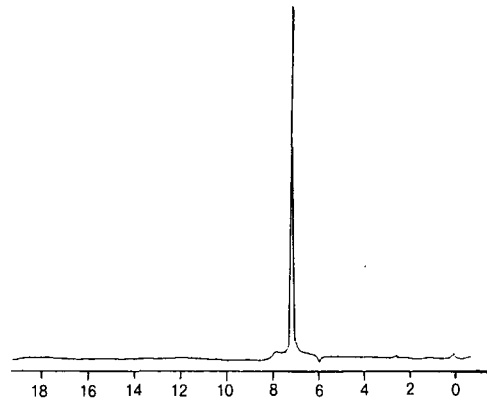


Fig. 8. ³¹P NMR spectrum of diphenyl chlorophosphate

3.3 처리포의 방염성

Table 1은 열처리 온도 160°C에서 DPBAP의 농도를 변화시켜 가면서 시료포를 처리했을 때 처리된 시료포의 add on(%)에 따른 접염회수를 나타낸 것이다. JIS L-1091의 D법에 의하면 접염회수 3회 이상이어야 실용성이 있는 것으로 평가된다.

Table 1에서 알 수 있는 바와 같이 add on(%) 3% 이상에서는 3회 이상을 나타내고 있으므로 DPBAP은 방염성이 우수함을 알 수 있다.

Table 1. The number of flame contact with respect to add on

Add on (%)	PET fabrics treated with DPBAP	
	Warp	Weft
0	1	1
1.0	2	3
3.1	3	4
4.3	3	3
5.6	3	5
7.4	5	5
9.1	4	4
11.1	5	5
13.5	5	5
16.4	6	6

3.4 처리포의 내세탁성

Table 2는 세탁후 처리포의 방염성을 검토하기 위하여 DPBAP 처리한 시료포를 KS K 0114의 세탁법에 의거 5회 세탁전후의 add on 변화 및 접염회수를 나타낸 것이다.

Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 세탁전보다 세탁 후의 add on은 다소 감소하나 이것은 섬유의 표면에 과량의 방염약제가 탈락된 것이라 추정되고, 세탁 후의 add on이 3% 이상일 경우에는 접염회수는 모두 3회 이상을 나타내고 있으며, 이것은 물에 의해서 표면에 부착되었던 방염약제가 비결정영역에 잘 침투된 것으로 추정된다. 이것은 방염약제가 소수성이므로 세탁시 방염약제는 섬유 내부로 침투되어 DPBAP으로 처리한 PET포는 내구성이 있는 것으로 추정된다. 또한 세탁전의 add on이 적어도 5% 이상이면 5회 세탁 후에도 우수

한 방염성을 나타내고 있는 것으로 보아 DPBAP의 우수함을 증명해 주는 실험적인 사실이라 생각된다.

3.5 처리포의 강연도

Fig. 8은 DPBAP 처리한 처리포의 add on에 따른 강연도를 나타낸 것이다. Fig. 8에서 알 수 있는 바와 같이 처리포의 add on이 증가하여도 강연도는 거의 변화가 없음을 알 수 있다. 그러므로 DPBAP 처리한 포의 촉감변화는 크지 않을 것으로 추정된다.

3.6 처리포의 인장강도

Fig. 9는 DPBAP 처리한 처리포의 add on에 따른 인장강도를 나타낸 것이다. Fig. 9에서 알 수 있는 바와 같이 add on이 증가하여도 인장강도의 변화는 거의 없음을 알 수 있다.

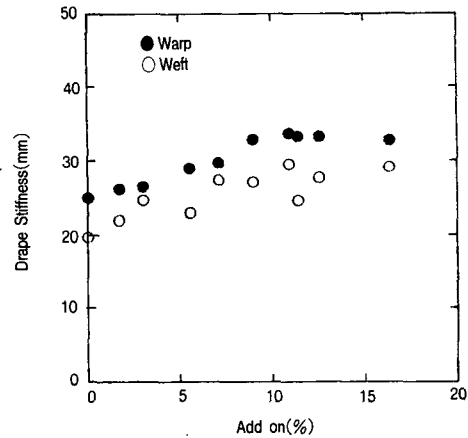


Fig. 9. The change of drape stiffness with respect to add on.

Table 2. The variation of add on before and after laundering and the number of flame contact after laundering

Add on(%) before laundering	Add on(%) after laundering	Number of flame contact	
		Warp	Weft
0	0	1	1
2.0	1.1	2	3
4.3	2.6	3	3
6.3	2.8	3	3
8.5	4.4	4	4
11.8	5.2	4	4

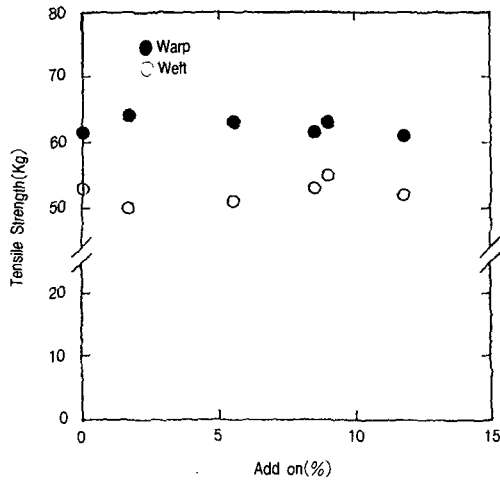


Fig. 10. The change of tensile strength with respect to add on.

4. 결 론

PET 직물에 방염효과가 우수하리라 기대되는 방염제를 합성하고, 합성한 방염제를 PET포에 가공, 처리하였을 때의 처리포의 방염효과 및 물성을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) PET직물용 방염제는 기대되는 인산 에스테르계인 Diphenyl butylamido phosphate (DPBAP)를 경제적인 방법으로 합성하였다.
- 2) DPBAP로 방염처리한 PET포는 방염성이 우수하였다.
- 3) DPBAP로 방염처리했을 때 add on 5% 정도가 경제적인 것으로 생각된다.
- 4) DPBAP로 방염처리한 PET포는 5회 세탁 후의 방염성이 유지되므로 내세탁성이 있는 것으로 생각된다.
- 5) DPBAP로 방염처리한 PET의 강연도 및 인장강도는 거의 변화가 없었다.

감사의 글

이 논문은 신학협동재단과 포산화학의 개발비로

수행된 연구 결과의 일부를 논문으로 간추린 것임을 밝히며, 관계기관에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. 黒田大介, 高砂光正, 河野宏彰, 福角京子, 科學と工業, 60, 370(1986).
2. A. Williams, "Flame Resistant Fabrics", Noyes Data Corporation Park Ridge, New Jersey, p. 75(1974).
3. 次郎丸誠男, "纖維と防災", 日本防災協會, p.44 (1983).
4. N. Inagaki and K. Katusura, *J. Appl. Polym. Sci.*, 24, 249(1979).
5. M. Lewin, S. M. Atlas and E. M. Pearce, "Flame Retardant Polymeric Materials", Vol. I, Plenum Press, New York, p.187(1975).
6. G. J. Leitner and W. L. Coble, *Text. Chem. Color.*, 10, 79 (1978).
7. 福田健詰厚夫, 特公(日本) 昭44-156399 (1969)
8. U. S. Pat.3, 526613 (1970)
9. J. Dipietro, Stepniczka and R. C. Nametz, *Text. Res. J.*, 41, 593(1971)
10. J. E. Bostic, K. N. Yen and R. H. Baker, *J. Appl. Polym. Sci.*, 17, 471(1973)
11. L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", Chapman and Hall, London, p.348(1975).
12. C. J. Pouchert and J. R. Campbell "The Aldrich Library of NMR Spectra", Aldrich Chemical Co., Inc., Vol. X, p.55(1974)
13. 社團法人 有機合成化學, "有機化合物辭典", p. 299(1985)
14. 李光祐 嶺南大學校 碩士取得論文, "Diphenyl ethyl phosphate의 합성과 PET織物에 대한 防炎性에 관한 研究" p.9,(1988)