

〈研究論文(學術)〉

## 새로운 기능성 고분자의 합성 및 그 특성에 관한 연구 ( I )

—인 함유 고분자의 합성—

문병화 · 손태원 · 임상규 · 정재훈 · 구강

영남대학교 공과대학 섬유공학과  
(1996년 8월 26일 접수)

### Synthesis and Characterization of the New Functional Polymer —Synthesis of Polymer Containing Phosphorus—

Byeong Hwa Moon, Tae Won Son, Sang Kyu Lim, Sang Kyu Lim and Kang Koo

*Dpt. of Textile Engineering, Yeungnam University, Kyeongsan 712-749, Korea*  
(Received August 26, 1996)

**Abstract**—Poly(4-morphonylphosphonate of bisphenol A) (PMPB) was synthesized by the interfacial polymerization of phosphonic dichloride, 4-morphonyl (PDCM) and bisphenol A in an aqueous-organic biphasic system. Synthesized polymer was found to be PMPB by using EA, FT-IR and <sup>1</sup>H-NMR. Prepared PMPB had different values of molecular weight depending on the solubility in the organic phase : the higher the solubility, the higher the molecular weight. PMPB is amorphous and its thermal decomposition temperature is about 350°C. PMPB is congenial to application to polypropylene by blending because of no reaction with polypropylene.

### 1. 서 론

섬유로 사용이 가능한 PET, Nylon, PP 등은 소수성이고 연소가 잘되는 성질이 있다. 이들은 의류용으로 사용되기위해서 여러 가지 방법으로 개질하여 친수성을 부여하는 것과 동시에 방염성을 주는 것이 중요하다. 그 방법으로는 원사를 개질하는 방법<sup>1)</sup>과 후가공처리법<sup>2~7)</sup>이 있다. 가공방법의 용이함 때문에 후처리가공에 의한 방법이 널리 채용되고 있으나, 세탁에 대한 내구성 부족과 제품의 강도 저하 및 촉감의 거칠어짐 등과 가공제의 인체에 대한 독

성이 문제점으로 지적되고 있다.

원사개질을 위하여 브롬, 클로르 등 할로젠 등의 원소를 포함하는 물질을 제조하고 이를 단량체로 사용하여 고분자물질을 합성한다. 그러나 이런 방법은 PET, PP 등 고분자 제조시에 많은 문제점을 야기시킨다. 그러므로 보다 적절한 방법으로 방염성 및 친수성 고분자 물질을 제조하고 이를 PET 또는 PP와 혼합하여 기능을 부여하는 것이 바람직하다. 이를 위하여 본 연구에서는 방염성 및 친수성을 가질수 있는 인과 질소를 함유하는 새로운고분자 물질을 제조하고 그 특성을 조사하고자 한다.

본 연구에서 합성하려는 Poly(4-morphonylphosphonate of bisphenol A) (PMPB)는 phosphorus oxychloride와 morpholine을 반응시켜서 얻은 phosphonic dichlorid, 4-morphonyl (PDCM)과 bisphenol A를 tetrahydrofuran(THF)와 NaOH 수용이상계의 계면에서 반응시켜 중합하였다.

합성된 중합물이 PMPB임을 원소분석기, FT-IR, H-NMR을 이용하여 확인하고 유기용매의 특성에 따른 생성 PMPB의 분자량변화 및 그 특성을 조사하고 DSC, TGA를 이용해서 PMPB의 열적특성을 연구조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1 Poly(4-morphonylphosphonate of bisphenol A) (PMPB)의 합성

#### 2.1.1 Phosphonic dichlorid, 4-morphonyl (PDCM)의 합성

교반기, 온도계, dropping funnel, 질소유입기가 장착된 500ml의 4구 플라스크에 153.35g(5mol)의 phosphorus oxychloride를 넣고 dropping funnel에 17.424g(1mol)의 morpholine를 넣고 1분당 3~4방울의 morpholine을 떨어뜨린다. 이때 반응시 발생하는 HCl gas를 제거하기 위해서 액체질소를 사용하여 HCl(aq)로 만들었다. 반응후 얻어진 화합물을 105~115°C에서 끓는점 차이를 이용해서 과량의 phosphorus oxychloride를 분리해낸후 다시 이 화합물을 감압증류하여 순수한 PDCM을 얻는다.

#### 2.1.2 NaOH 수용액을 매질로 사용한 PMPB의 합성

80g의 증류수와 4.2g의 NaOH를 250ml 3구 플라스크에 넣고 교반기로 충분히 저어서 알칼리 수용액을 만든 후 bisphenol A 11.4g을 용해시켰다. 여기에 PDCM 9.5g을 가하고 상온에서 교반시켰다. 5~6시간동안 반응시킨후에 흰색의 중합물을 얻었다. 얻어진 중합물을 증류수로 수십차례 세척후 남아있는 수분을 없애기위해서 50°C에서 진공건조시켰다.

#### 2.1.3 계면중합에 의한 PMPB의 합성

80g의 증류수와 4.2g의 NaOH를 250ml 3구 플

라스크에 넣고 알칼리 용액을 만든 후 bisphenol A 11.4g을 용해시켰다. 여기에 PDCM 9.5g과 24g의 THF를 가하고 상온에서 교반시켰다. 5~6시간이 지난후 계면에서 흰색의 중합물이 얻어지기 시작했다. 이후로 2~3시간 더 반응시킨후 상등액을 조심스럽게 피펫으로 분리해낸 뒤 남아있는 중합물을 증류수로 수십차례 세척후 THF와 수분을 없애기 위해서 60°C에서 진공건조시켰다.

### 2.2 대수점도

대수점도는 제조된 PMPB를 0.1g/dl 농도로 methanol에 용해시킨 용액의 상대점도를 25°C 항온조에서 ubbelhode 점도계를 이용하여 측정하고 이를 아래식을 이용해서 점도를 구하였다.

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{C} \quad (dl/g)$$

### 2.3 적외선 분광분석

FT-IR spectrophotometer(Shimatzu 사제 DR-801형)를 이용해서 PDCM과 PMPB의 적외선 spectrum을 얻었다.

### 2.4 핵자기공명분광분석법

<sup>1</sup>H Nuclear magnetic resonance spectrometer(Bruker 사제 ARX 300형)를 이용해서 DMSO를 용매로하여 측정하였다.

### 2.5 원소분석

Element analyzer를 사용하여 합성된 중합물의 질소, 탄소, 수소의 함량을 알아보았다. 측정은 시료의 양을 달리하여 2회 측정하였다.

### 2.6 열분석

#### 2.6.1 DSC(differential scanning calorimetry)

제조한 PMPB의 열적 성질을 조사하기 위하여 DSC(Polymer Laboratories 사제, DSC 700)를 사용하여 중합물의 유리전이온도(Tg)와 녹는점(Tm)등을 측정하였다. 시료 7±2mg정도를 취하여 sample pan에 넣고 승온속도 10°C/min으로 상온에서부터 측정하였다.

### 2.6.2 TGA(thermogravimetric analysis)

제조한 PMPB의 열분해온도를 측정하기 위하여 TGA(Polymer Laboratories 사제, TGA 1500)를 사용하여 질소분위기하에서 중합물의 열분해개시온도를 측정하였다. 시료 1~2mg을 취하여 pan에 얹은 다음 이를 승온속도 20°C/min으로 상온(20°C)부터 800°C까지 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 Phosphonic dichloride, 4-morphonyl (PDCM)의 합성

5 mole의 phosphorus oxychloride 와 1mole의 morpholine의 반응을 아래에 나타내었다.

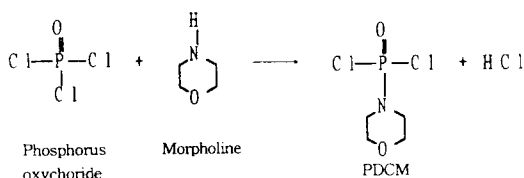


Fig. 1 Reaction scheme of Phosphonic dichloride, 4-morphonyl

Fig. 1에서 얻은 중합물의 FT-IR spectrum과 NMR spectrum을 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이 1450 cm<sup>-1</sup> 부근에 P-N 특성 peak, 1310~1290cm<sup>-1</sup>에 P=O peak, 1350~1000cm<sup>-1</sup>에 C-N 특성 peak가 나타나있으며, 또 NMR spectrum<sup>8)</sup>에서 proton peak의 적분비가

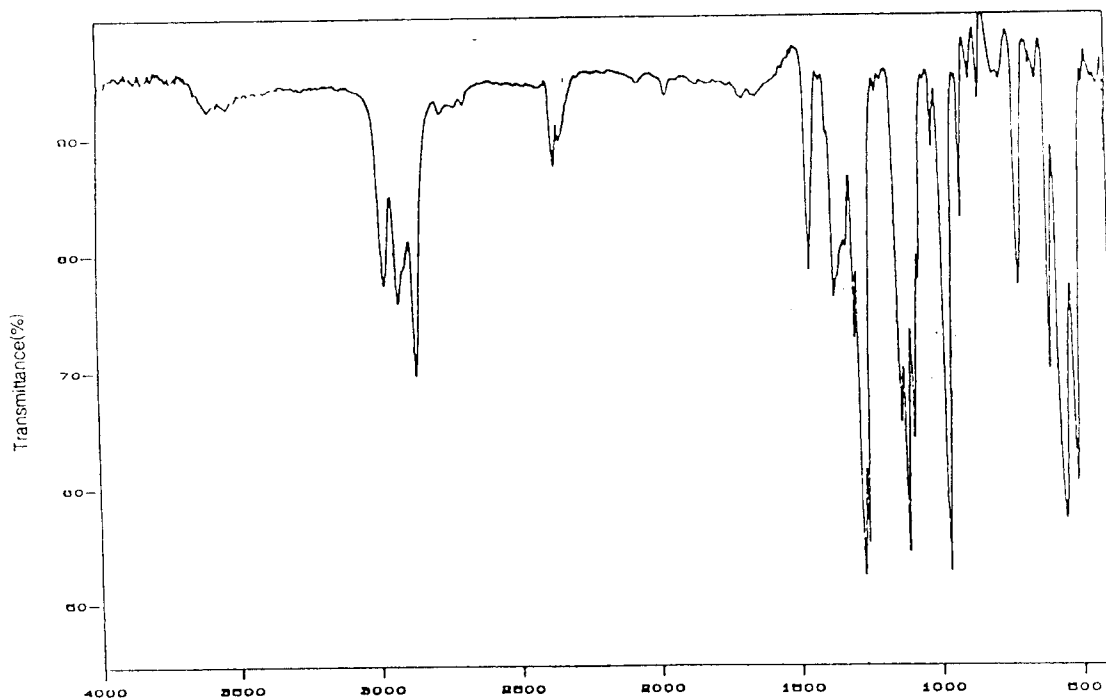


Fig. 2 FT-IR spectrum of Phosphonic dichloride, 4-morphonyl

1 : 1로 일치하므로 이 화합물이 PDCM임을 예상할 수 있다.

### 3.1.2 Poly(4-morphonylphosphonate of bisphenol A) (PMPB)의 합성

0.05mole의 PDCM과 0.05mole의 bisphenol A의

반응을 Fig. 4에 나타내었고 반응으로 얻어진 시료가 PMPB임을 확인하기 위하여 IR spectrum분석, NMR분석, 원소분석을 행하였다.

Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 3000~3100cm<sup>-1</sup> 부근에 aromatic ring 특성 peak가 나타나있고 1450

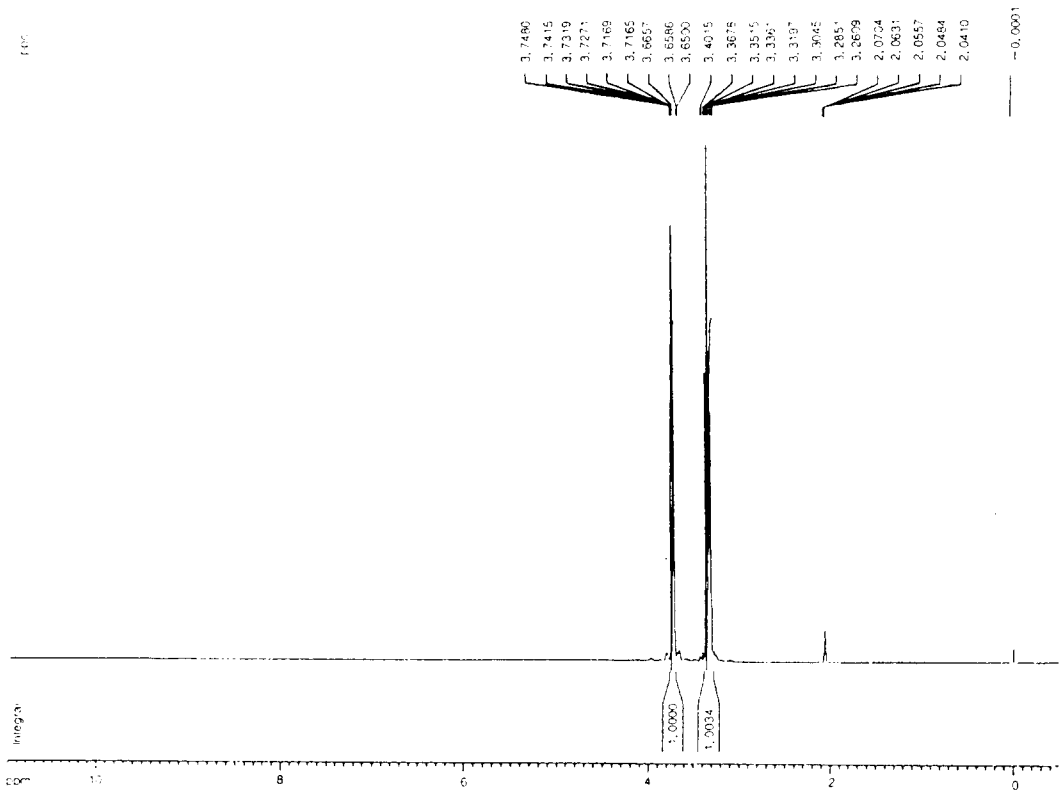


Fig. 3 NMR spectrum of Phosphonic dichloride, 4-morphonyl

$\text{cm}^{-1}$  부근에 P-N 특성 peak,  $1310\sim 1290\text{cm}^{-1}$ 에 P=O peak,  $1350\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 에 C-N 특성 peak,  $1150\text{cm}^{-1}$  부근에 P-O-벤젠고리 특성 peak가 나타나있는 것으로 보아 PMPB임이 예상되고 Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이 bisphenol A의 aromatic proton peak, bisphenol A의 aliphatic proton peak, morpholine의 proton peak가 나타나있으며 용제인 DMSO peak와 겹쳐서있지만 그 적분비가 약 4 : 3 : 4인 것을 예상할 수 있고, 또한 Table 1의 원소분석결과에서 보는 바와 같이 탄소, 수소, 질소 함량비가 이론치와 실제치가 거의 일치하고 있음을 보여준다. 이로써 생성된 반응물은 PMPB임이 확인되었다.

### 3.1.3 계면중합에 의한 Poly(4-morphonylphosphonate of bisphenol A) (PMPB)의 합성

0.05mole의 PDCM과 0.05mole의 bisphenol A를 유기용매의 계면에서 중합시키는 반응을 Fig. 7에

나타내었다.

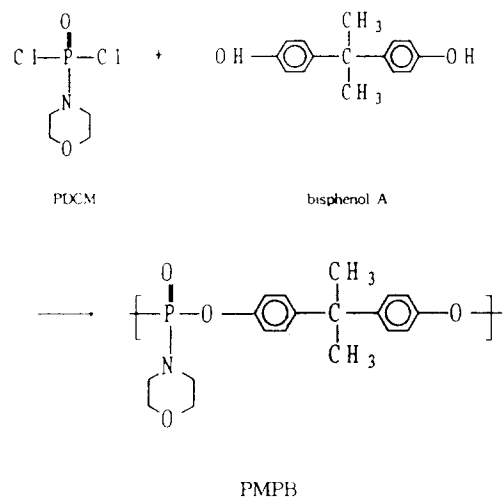


Fig. 4 Reaction scheme of Poly(4-morphonylphosphonate of bisphenol A)

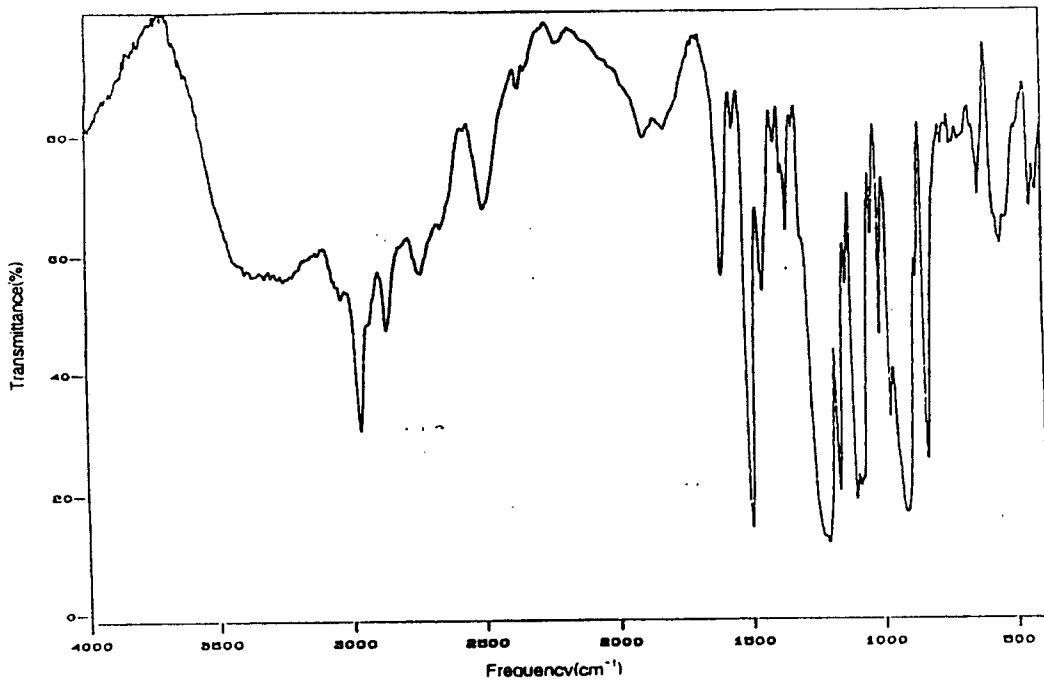


Fig. 5 FT-IR spectrum of Poly(4-morphonylphosphonate of bisphenol A)

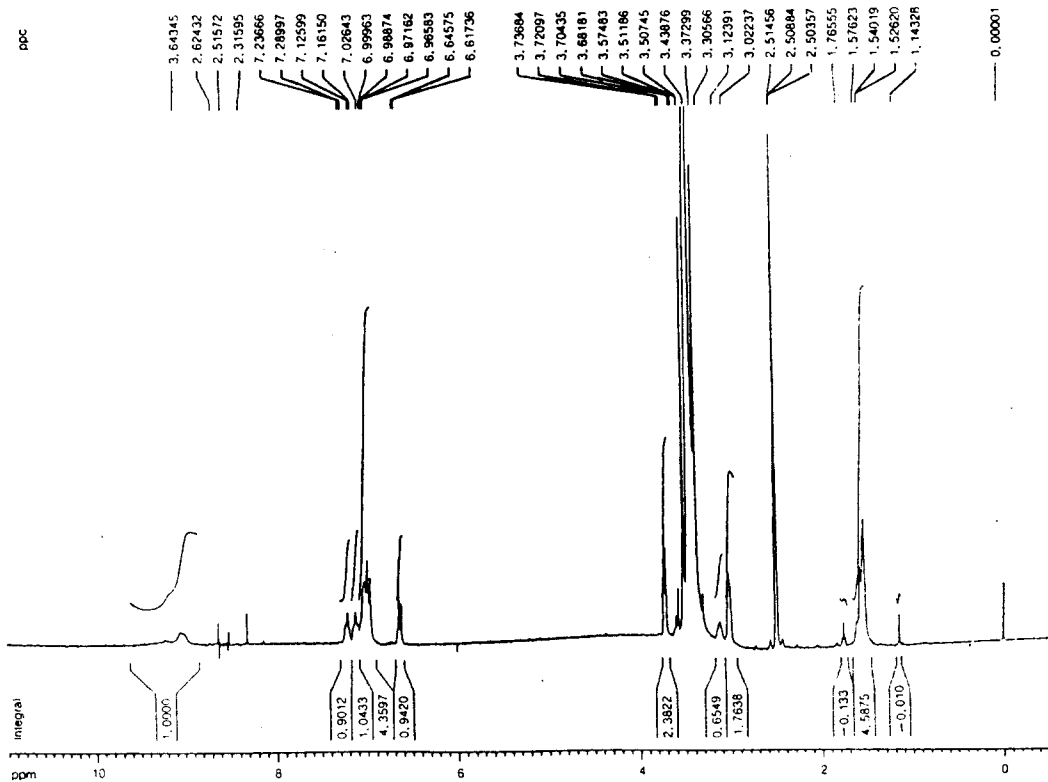


Fig. 6 NMR spectrum of Poly(4-morphonylphosphonate of bisphenol A)

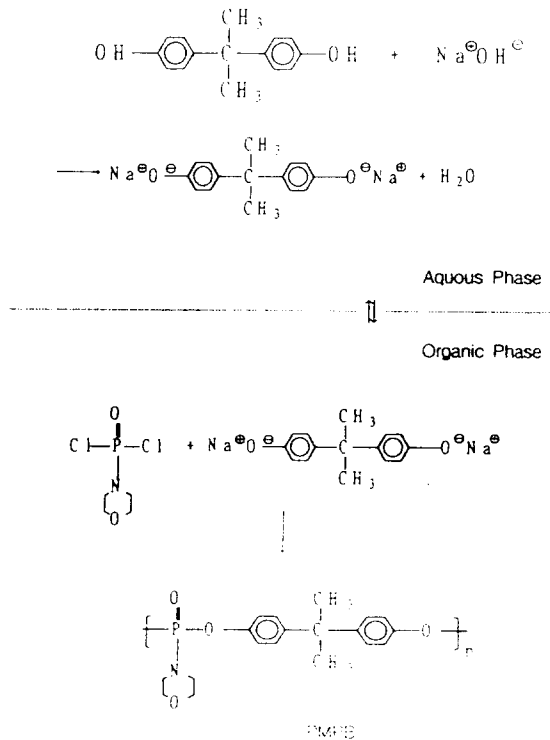


Fig. 7 Biphasic reaction scheme of interfacial synthesis of Poly(4-morphonylphosphonate of bisphenol A)

Fig. 7에서 보듯이 수용액상에 bisphenol A가 소듐염의 상태로 용해되어 있고 유기용매상에 PDCM이 용해되어 있어서 이들 두 상의 계면에서 반응이 일어나게 된다. 수용액상에 용해되어 있는 bisphenol A소듐염이 일부 유기용매 층으로 확산 이동되어서 유기용매 층의 계면에서 이들이 반응하여 PMPB 분자쇄가 생성된다. PMPB는 합성시 사용되는 매질에 따라서 중합도가 다르게 나타난다. Table. 2에 알칼리 수용액만을 중합매질로 사용하였을 경우와 유기용매인 THF와 Dioxane을 중합매질로 사용하였을 경우에 PMPB의 대수점도를 나타내었다.

알칼리 수용액내에서 bisphenol A소듐염과 PDCM을 반응시킬 때 생성된 PMPB는 대수점도가 0.11정도이다. 이에 반하여 PMPB를 유기용매상에서 알칼리염과 반응시키면 중합도가 높은 PMPB

가 얻어진다.

Table 1. Result of Elemental analysis of PMPB

Sample/CHN	구분	시료양 (mg)	N	C	H
PMPB	이론치		3.856%	62.810%	7.162%
	1	2.158	3.566%	61.808%	6.718%
	2	2.891	3.867%	61.286%	6.740%

### 3.2 용매의 영향

계면중합에 있어서 유기용매로 사용한 용제로는 THF와 1,4-dioxane 두 종류의 용매를 사용하여 용매에 의한 영향을 비교하였다. Table 2에서는 유기용매를 사용한 계면중합한 결과를 나타내고 있다. 유기용매를 사용함으로써 알칼리 수용액만을 사용한 중합에서 보다 높은 중합도의 PMPB를 얻을 수 있었다. 이는 THF와 1,4-dioxane이 PMPB를 완전히 용해시킬 수 있는 용제는 아니지만 생성된 PMPB의 분자량을 증가시킬 수 있는 말단반응기에 안정성을 부여하는 데 효과적으로 작용하고 있음을 알 수 있다. 또한 THF를 용매로 사용하였을 경우 보다 1,4-dioxane을 사용하였을 경우가 대수점도가 높은 것으로 미루어 보아 중합도가 보다 높음을 예상할 수 있는데 이는 PMPB가 1,4-dioxane에 좀더 잘 용해되는 차이에 의한 결과라고 추측된다.

Table 2. Inherent viscosity of PMPB

Bisphenol A	H <sub>2</sub> O (NaOH)	PDCM	Organic solvent	$\eta_{inh}$
11.414g	75ml (4.2g)	9.5g	Tetrahydrofuran (24g)	0.15
	75ml (4.2g)			
11.414g	75ml (4.2g)	9.5g	Dioxane (24g)	0.18
	75ml (4.2g)			
11.414g	75ml (4.2g)	9.5g	on solvent	0.11
	75ml (4.2g)			

3.3 용해도 파라미터

PMPB의 용해도 파라미터( $\delta$ )는 PMPB 반복단위의 각 구성기의 기여도(group contribution)를 고려하여 아래 식에 의하여 계산될 수 있다.<sup>9)</sup>

$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2}$$

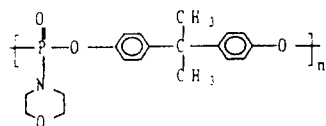
여기서  $\delta_d$ ,  $\delta_p$  및  $\delta_h$ 는 각각 용해도 파라미터의

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V}$$

$$\delta_p = \sqrt{\frac{\sum F_{pi}^2}{V}}$$

$$\delta_h = \sqrt{\frac{\sum E_{hi}}{V}}$$

Table 3. The solubility parameter of Poly(4-morphonylphosphonate of bisphenol A)



Group	$F_d$ ( $J^{1/2} \cdot cm^{3/2}/mol$ )	$F_p^2$ ( $J \cdot cm^3/mol^2$ )	$E_h$ ( $J/mol$ )
2 x -CH <sub>3</sub>	840	0	0
4 x -CH <sub>2</sub> -	1080	0	0
2 x	2540	24200	0
2 x -O-	200	320000	3000
	-70	0	0
-P=O-	740	3572100	13000
	20	640000	5000

molar volume :  $V = \frac{363}{1.24} = 292.74 \text{ cm}^3/\text{mol}$

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} = \frac{5350}{292.7} = 18.278 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$$

$$\delta_p = \sqrt{\frac{\sum F_{pi}^2}{V}} = \sqrt{\frac{4556300}{292.7}} = 7.29 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$$

$$\delta_h = \sqrt{\frac{\sum E_{hi}}{V}} = \sqrt{\frac{21000}{292.7}} = 8.47 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2}$$

Solubility parameter

$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} = \sqrt{334.08 + 53.14 + 71.74}$$

$$= 21.42 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2} \text{ (} 10.5 \text{ cal}^{1/2}/\text{cc}^{1/2} \text{)}$$

분산력 부분, 극성력 부분 및 수소결합 부분을 나타내며 다음과 같은 식으로 주어진다.

여기서  $F_{di}$ ,  $F_{pi}$  및  $E_{hi}$ 는 각각 구성기 기여도의 분산력 부분, 극성력 부분 및 수소결합 부분을 나타내고 V는 몰 부피를 나타낸다. ( $E_{hi}$ : 수소결합에너지,  $F_{di}$ : 분산력부분  $F_d$ 에 대한 구성기 기여도,  $F_{pi}$ : 극성력부분  $F_p$ 에 대한 구성기 기여도)<sup>10)</sup> 위의 식에 의해 PMPB의 용해도 파라미터를 계산하면 Table 3과 같으며 그 값은

$$\delta = 21.42 \text{ J}^{1/2}/\text{cm}^{3/2} \text{ (} 10.5 \text{ cal}^{1/2}/\text{cc}^{1/2} \text{)} \text{이다.}$$

각 종 유기용매에 대한 PMPB의 용해성을 Table 4에 나타내었다.

즉 용해도 파라미터가 PMPB와 유사한 유기용매인 1,4-dioxane이 THF보다 생성 PMPB를 잘 용해시킬 수 있으며 PMPB 말단의 활성을 더욱 오래 유지시킬 수 있다. 즉 계면합성에 있어서 수계와 혼합되지 않은 유기용매계가 생성PMPB를 잘 용해시킬 수 있는 용해력이 클수록 보다 높은 중합도의 PMPB를 얻기에 용이하다.

Table 4. Solubility of Poly(4-morphonylphosphonate of bisphenol A) for organic solvent

Solvent	Solubility Parameter ( $\text{cal}^{1/2}/\text{cc}^{1/2}$ )	Solubility
n-heptane	7.40	×
Carbon tetrachloride	8.62	×
Toluene	8.92	×
Tetrahydrofuran	9.11	△
Benzene	9.21	△
Chloroform	9.31	△
Aceton	9.95	△
Dioxane	10.04	△
Acetic anhydride	10.33	△
Epichlorohydrine	11.02	△
Ethanol	12.78	○
Methanol	14.55	○
Ethylene glycol	14.65	○
Ammonia	16.36	○
Water	23.53	×

○ : soluble △ : swelling × : not soluble

### 3.4 PMPB 의 열적특성

#### 3.4.1 DSC(differential scanning calorimetry)

Fig. 8은 유기용매의 계면에서 중합한 PMPB의 DSC diagram으로서 융점이 약 150°C 부근임을 보여준다. 유기용매 1,4-Dioxane을 이용하였을 경우,

tetrahydrofuran을 사용하였을 경우보다 융점이 약 5°C 정도 증가하였다. 이것은 분자량 증가에 기인한 것이라고 예상된다.

#### 3.4.2 TGA(thergavimetric analysis)

Fig. 9는 반응생성물의 TGA diagram으로서 열 분해 개시온도가 약 350°C이하 부근임을 보여준다.

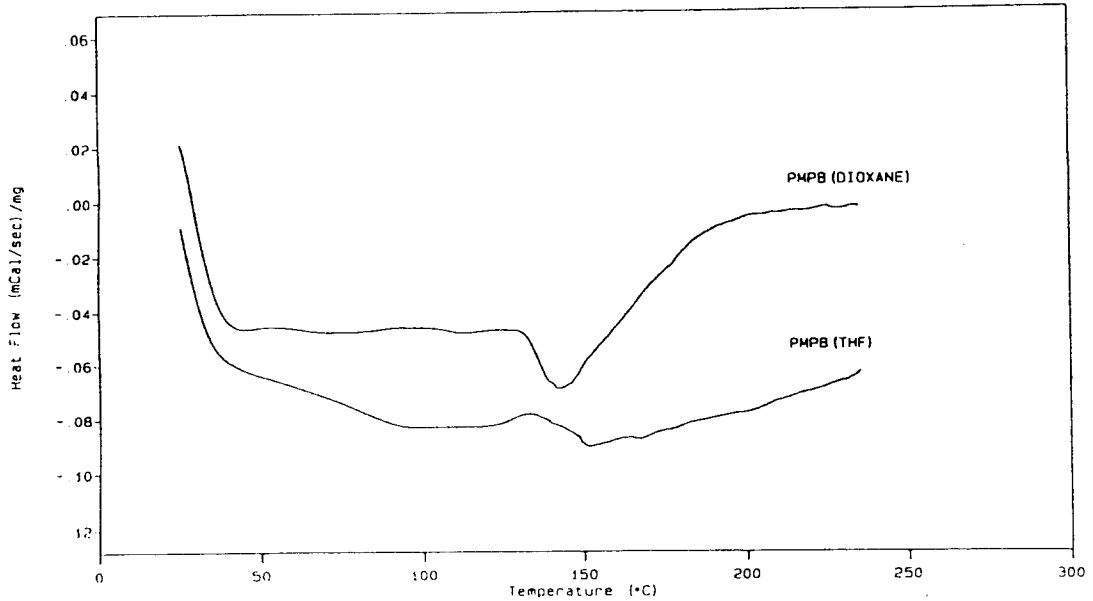


Fig. 8 DSC diagram of Poly(4-morphonylphosphonate of bisphenol A)

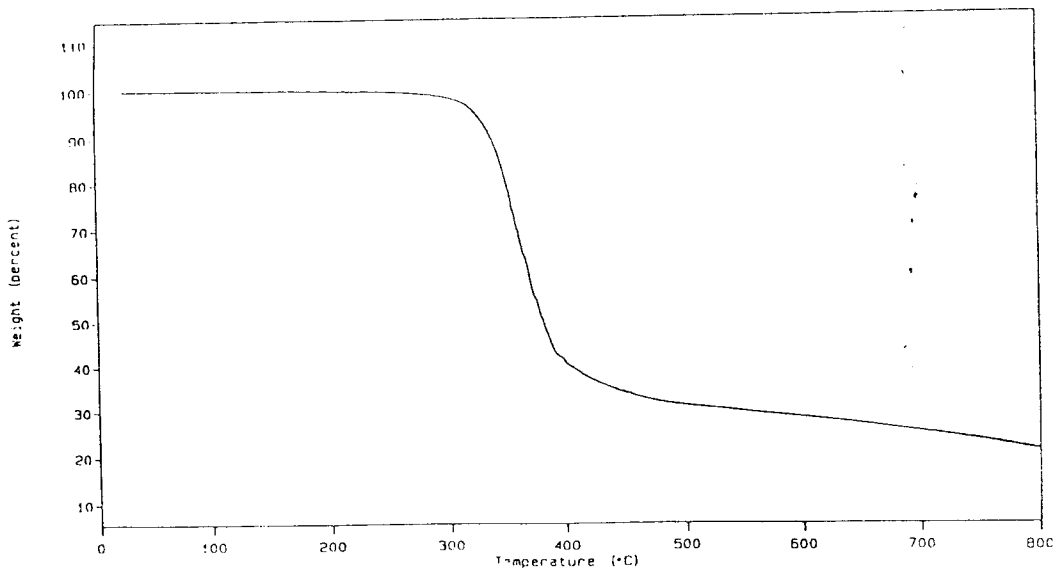


Fig. 9 TGA diagram of Poly(4-morphonylphosphonate of bisphenol A)



따라서 PMPB는 PP 또는 PET와 용융상태에서 혼합하기에 적합것으로 생각된다.

### 3.5 PMPB와 섬유용고분자의 혼합

PMPB의 용도를 알아보기 위해서 일반적으로 섬

유용 고분자로 가장 많이 사용되는 PET, PP, Nylon6 과 5% 중량으로 PMPB를 용융상태에서 혼합하여 DSC로 분석한 결과, Fig. 10, 11, 12에서 보는 것처럼 PET, Nylon에 혼합하였을 경우에는 처리하지 않은 동일한 chip보다 용점이 조금 증가하고 PP의 경우

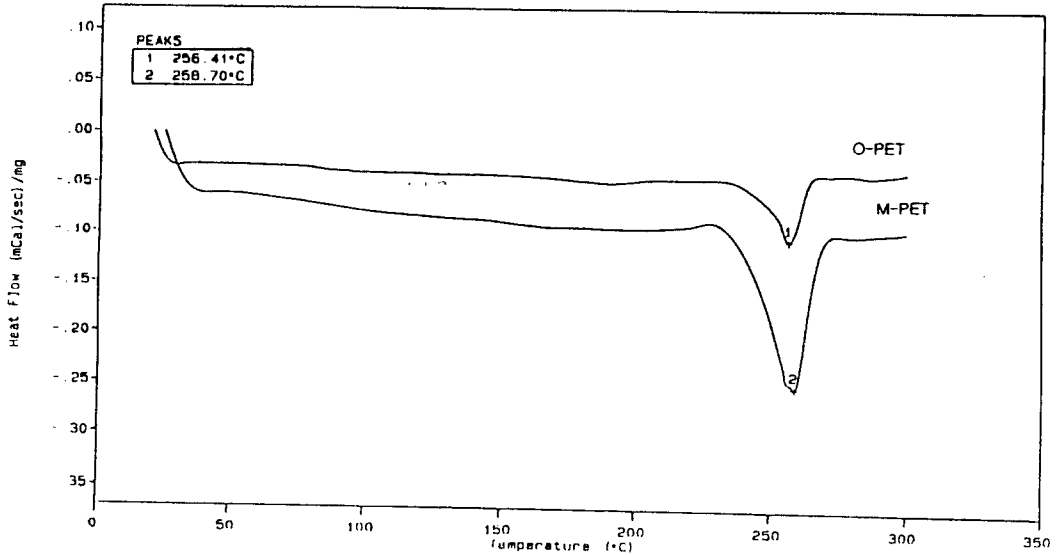


Fig. 10 DSC diagram of PET chip mixed with PMPB and original PET chip  
\*O-PET ; original PET chip, M-PET ; mixed PET chip

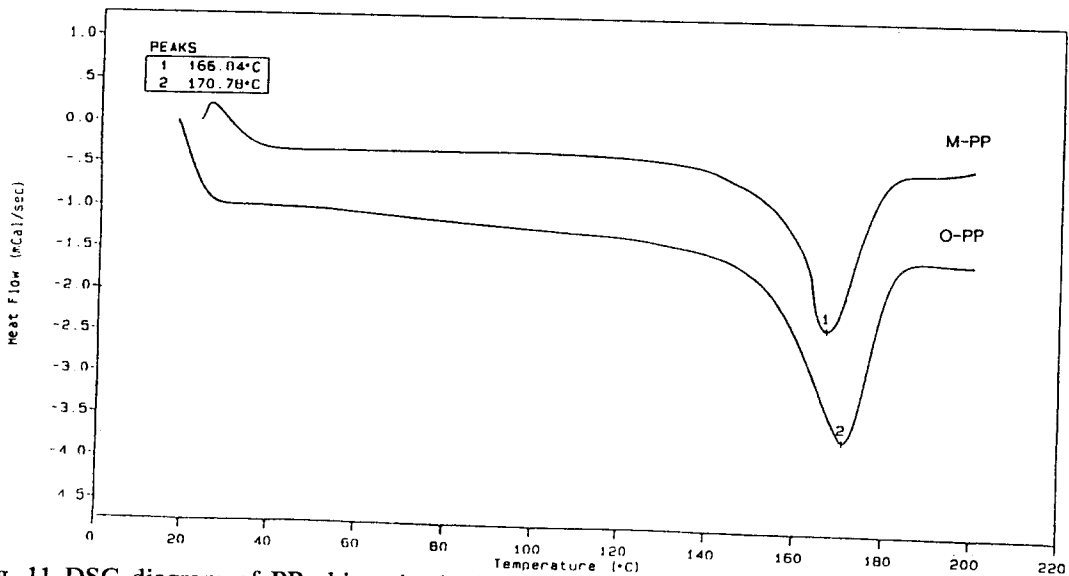


Fig. 11 DSC diagram of PP chip mixed with PMPB and original PP chip  
\*O-PP ; original PP chip, M-PP ; original PP chip

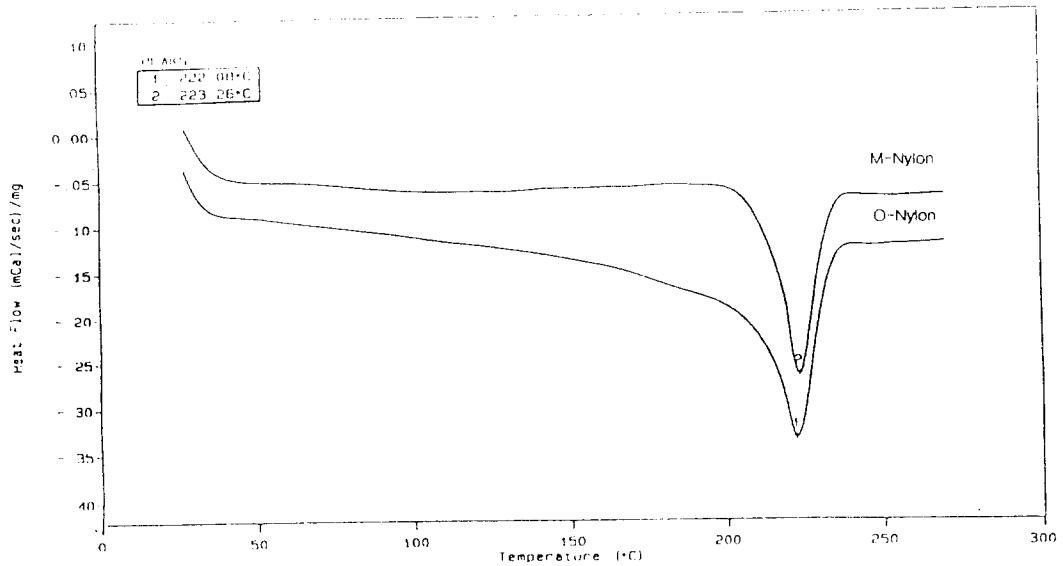


Fig. 12 DSC diagram of Nylon chip mixed with PMPB and original Nylon chip  
\*O-PET ; original Nylon chip, M-PET ; mixed Nylon chip

에는 용점이 4°C정도 감소했다. 용점이 증가하는 것으로 보아 PET, Nylon6와는 화학적으로 상호작용이 있는 것으로 추측되며 PP와는 용점이 저하하는 것으로 보아 물리적인 상호작용이 일어나므로 PP 개질제로서 적합하다고 판단된다.

#### 4. 결 론

합질소 인산계 화합물의 제조에 관한 연구를 한 결과, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, EA 등의 분석을 행하여 본 실험에서 합성한 중합물이 PDCM과 PMPB 임을 확인하였다. 또한, 유기용매를 사용하지 않았을 경우보다 유기용매를 사용해서 계면에서 중합하였을 경우 중합도가 높고 THF보다 solubility parameter 값이 큰 1,4-dioxane을 이용해서 중합했을 때 중합도가 조금 높게 나타났다. 합성된 중합물의 특성으로는 비결정성이고 열분해 개시온도가 약 350°C 부근이고 극성용매에 잘 녹는다. 또한 PP에 있어서는 용점이 저하하는 것으로 보아 물리적인 상호작용이 일어나서 PP물성에 영향을 미치지 않으므로 PP에 첨가하는 것이 적합하다고 판단된다.

#### 참 고 문 헌

1. N. Inagaki and K. Katsura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 249(1979)
2. M. Lewin, S. M. Atlas and E. M. Pearce, "Flame Retardant Polymeric Materials", Vol. I, Plenum Press, New York, p.187(1975)
3. G. J. Leitner and W. L. Coble, *Text. Chem. Color.*, **10**, 79(1978)
4. 福田建詰厚夫, 特公(日本) #44-156399(1969)
5. *U. S. Pat. 3,526613*(1970)
6. J. Dipietro, Stepniczka and R. C. Nametz, *Text. Res. J.*, **41**, 593(1971)
7. J. E. Bostic, K. N. Yen and R. H. Baker, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 471(1973)
8. C. J. Pouchert and J. R. Campbell "The Aldrich Library of NMR Spectra", Aldrich Chemical Co., Inc., Vol. X, p.55(1974)
9. D. W. Van Krevelen, "Properties of Polymers", Elsevier, New York(1976)
10. D. W. Van Krevelen, "Properties of Polymers", 3rd ed., p.212, Elsevier, New York(1990)