

알킬렌디아미노알킬-비스-포스폰산 유도체의 합성

정영진[†] · 진 의^{*}

[†]강원대학교 소방방재공학과, *강원대학교 소방방재연구센터
(2012년 12월 14일 접수; 2013년 3월 21일 수정; 2013년 3월 22일 채택)

Synthesis of Alkylenediaminoalkyl-bis-Phosphonic Acid Derivatives

Yeong-Jin Chung[†] · Eui Jin^{*}

[†]*Department of Fire Protection Engineering, Kangwon National University,
Gangwon-do 245-710, Korea*

^{*}*Fire & Disaster Prevention Research Center, Kangwon National University,
Gangwon-do 245-711, Korea*

(Received December 14, 2012 ; Revised March 21, 2013 ; Accepted March 22, 2013)

요약 : 알킬렌디아미노 기능기를 분자 내에 갖는 4종의 새로운 알킬렌디아미노알킬-비스-포스폰산 유도체들을 합성하고, 그들의 연기밀도를 측정하였다. 이 화합물들은 알킬렌디아민 및 알데히드에 인산을 첨가하여 한 단계로 반응시켜 2개의 인산에 2개의 아미노기를 갖는 화합물로서 76~97.3%의 수율을 얻었다. 이들의 연기밀도 시험은 ASTM E 662의 방법으로 측정하였으며, 시험결과 연기밀도(Ds)값이 234.7~437.9으로 측정되었고, 2개의 인산을 갖는 화합물이 1개의 인산구조를 갖는 화합물보다 연기밀도가 증가되었다. 따라서 하나 또는 두 개의 인산에 결합된 아미노기의 질소수와 연기밀도 사이에는 관련이 있었다.

주제어 : 알킬렌디아미노알킬-비스-포스포닉산, 인산, 연기밀도, 아민, 알데하이드

Abstract : Four kinds of new alkylenediaminoalkyl-bis-phosphonic acid derivatives with alkylenediaminoalkyl functional groups in the molecule were synthesized and their smoke density(Ds) were tested. These alkylenediaminoalkyl-bis-phosphonic acid derivatives were prepared in yields(76~97.3%) by one step reaction of the phosphorus acid with amine and aldehyde. Smoke density was measured by the method of ASTM E 662. The values of smoke density were obtained from 234.7 to 437.9. The smoke density of compounds with two phosphonic acid structures were increased more than that of compounds with one phosphonic acid structure. In addition, there was correlation between the smoke density and the number of nitrogen atoms in amino group attached to mono- or di-phosphonic acids group.

Keywords : *alkylenediaminoalkyl-bis-phosphonic acid, phosphorus acid, smoke density, amine, aldehyde*

[†]주저자 (E-mail : yjchung@kangwon.ac.kr)

1. 서론

건축 내장재로 사용되는 목재나 플라스틱 제품에 의한 화재는 화염에 의한 피해보다는 맹독성 가스에 의한 인명 피해가 주를 이루고 있다. 이러한 내장재의 연소는 고분자 자체의 개질을 통해 내열성을 향상시키거나 또는 난연제를 첨가하여 가연성 고분자에 난연성을 부여하는 방법 등 여러 가지 방법들이 있다[1-4]. 이러한 난연제는 원재료가 첨가물과의 혼화성이 좋아야 하고, 제품의 기계적인 성질에 영향을 주지 않아야 하며, 연소 시 발연 및 독성 가스의 발생이 적어야 한다.

최근 난연제에 대한 관심은 단순히 난연 효과뿐만 아니라 저유해성, 저발연성, 저부식성, 그리고 내열성을 모두 만족시키는 쪽으로 관심이 모아지고 있으며, 이 같은 이유로 인해 그 동안 주로 사용되어오던 할로겐 계통의 난연제 중 특히 브롬 계통의 난연제가 유해성 문제로 인해 규제를 받고 있는 실정이다[5,6].

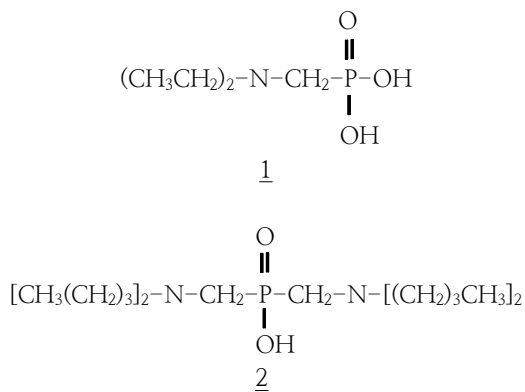
종래에 비할로겐계 환경친화성 난연제로서 연소시 환경오염이 없으며 우수한 난연성을 갖는 난연성 열가소성 수지 조성물인 1,3-페닐렌-N,N'-비스(포스포아미데이트)을 제안된 바 있고 [7], 또 시아노기를 갖는 포스포네이트계 화합물을 합성한 바 있다[8]. 그러나 이 경우는 열안정성이 충분하지 못하고 내구성도 부족한 문제를 여전히 안고 있다.

또한 유기-질소계 구조를 갖는 화합물이 제안된 바 있다[9]. 이 경우는 인계 화합물에 질소를 도입한 점에서 진일보한 것으로 평가될 수는 있으나, P(인)-A-P(인)의 구조에서 A에 대한 -N=N-의 2중 결합 및 NX₁-NX₂의 X₁ 및 X₂에 대하여 열안정성이나 내구성 면에서 아직 개선의 여지가 많다.

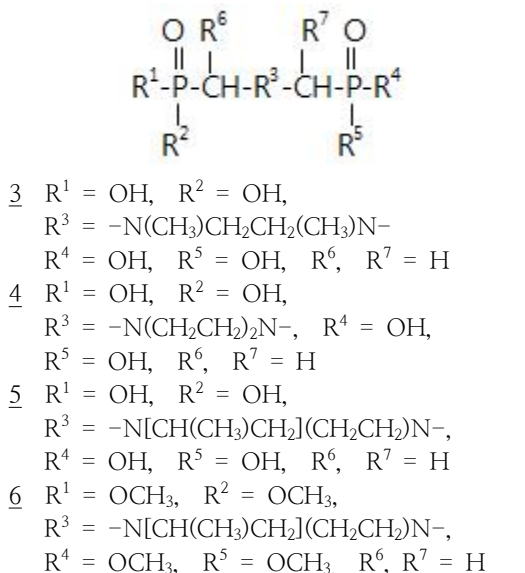
이와 같이, 종래의 인 화합물을 포함하는 난연성 수지 조성물들은 여러 조성을 결합하여 난연성을 개선하는 것으로 인 화합물에 특정 치환기를 도입하여 방염 특성을 부여할 경우의 내구성과 열안정성, 소재에 대한 친화성을 동시에 구현하는 기술로서는 아직 미흡한 점이 있어 개선의 여지가 많았다.

이러한 문제점을 해결하기 위하여, 내열성, 소재와의 친화성이 뛰어난 형태의 효율 높은 감연성을 제공하기 위해, 인 화합물에 질소 화합물과 수산기를 도입하여 그들의 시너지 효과를 통해 이러한 문제점을 해결할 수 있다고 판단하였다.

저자는 Scheme 1과 같이 디알킬아미노알킬 포스폰산과 비스-디알킬아미노알킬 포스핀산을 합성하여 보고한 바 있다[10]. 여기에서 1개의 인산구조에 2개의 아미노기를 갖는 화합물이 1개의 아미노기를 갖는 화합물에 비하여 연기밀도의 감소 효과가 있음을 확인하였다.



Scheme 1. The structure of dialkylaminoalkyl phosphonic acid and bis-(dialkylaminoalkyl) phosphinic acid.



Scheme 2. The structure of alkylenediaminoalkyl-bis-phosphonic acid derivatives.

이어서 본 연구에서는 2개의 인산구조에 2개의 아미노기를 갖는 새로운 알킬렌디아미노알킬-비스-포스포산 유도체들을 합성하고, ASTM E 662[11]의 시험을 통해 이들의 연기밀도를 평가하였다(Scheme 2).

2. 실험

2.1 시약 및 재료

Formaldehyde(36~38%)는 Showa, HCl은 Junsei 제품을 정제 없이 사용하였으며 2-methylpiperazine(95%), N,N-dimethylethylenediamine(95%), dimethylphosphite(98%)는 Aldrich, H₃PO₂(50%) 용액, piperazine(99.5%), H₃PO₃(98%) 시약들은 Dae Jung사의 제품을 사용하였다. 모든 시약은 특급 또는 1급 시약을 사용하였다.

2.2 화합물의 합성

2.2.1 N,N-dimethylethylenediaminomethyl-bis-phosphonic acid(DMEDAP), 3의 합성

250 mL 3구 둥근바닥 플라스크에 formaldehyde 8.0 g(0.26 mol)을 넣고 교반하면서, 적가 깔대기를 이용하여 N,N-dimethylethylenediamine 0.705 g(0.008 mol)을 첨가시킨다. 그 후 c-HCl 1.0 g을 넣고 H₂O 3.2 g에 H₃PO₃ 2.6 g(0.032 mol)을 녹여 상기 혼합물에 첨가한 다음 120 °C에서 3h 반응시켜서 얻어진 시료를 분리하여 DMEDAP를 얻었다(수득률 97.3%).

2.2.2 Piperazinomethyl-bis-phosphonic acid(PIPEABP), 4의 합성

250 mL 3구 둥근바닥 플라스크에 formaldehyde 8.0 g(0.26 mol)을 넣고 적가 깔대기를 이용하여 piperazine 0.69 g(0.008 mol)을 첨가시킨 후 c-HCl 1.0 g을 넣는다. H₂O 3.2 g에 H₃PO₃ 2.6 g(0.032 mol)을 녹여 상기 혼합물에 첨가한 다음 120 °C에서 3h 반응시켜서 얻어진 시료를 분리하여 PIPEABP를 얻었다(수득률 91.3%).

2.2.3 Methylpiperazinomethyl-bis-phosphonic acid(MPIPEABP), 5의 합성

250 mL 3구 둥근바닥 플라스크에 formaldehyde 8.0 g(0.26 mol)을 넣고, 여기에 적가 깔대기를 이용하여 2-methylpiperazine 0.793 g(0.008 mol)을 첨가시킨 후 c-HCl 1.0 g을 넣는다. H₂O 3.2 g에 H₃PO₃ 2.6 g(0.032 mol)을 녹여 상기 혼합물에 첨가한 다음 120 °C에서 3h 반응시켜서 얻어진 시료를 분리하여 MPIPEABP를 얻었다(수득률 95.0%).

2.2.4 Methylpiperazinomethyl-bis-dimethylphosphate(MPIPEDMP), 6의 합성

250 mL 3구 둥근바닥 플라스크에 formaldehyde 8.0 g(0.26 mol)을 넣고 여기에 적가 깔대기를 이용하여 2-methylpiperazine 0.793 g(0.008 mol)을 첨가시킨 후 c-HCl 1.0 g을 넣는다. H₂O 3.2 g에 dimethylphosphite 3.52 g(0.032 mol)을 녹여 상기 혼합물에 첨가한 다음 120 °C에서 3h 반응시켜서 얻어진 시료를 분리하여 MPIPEDMP를 얻었다(수득률 76.0%).

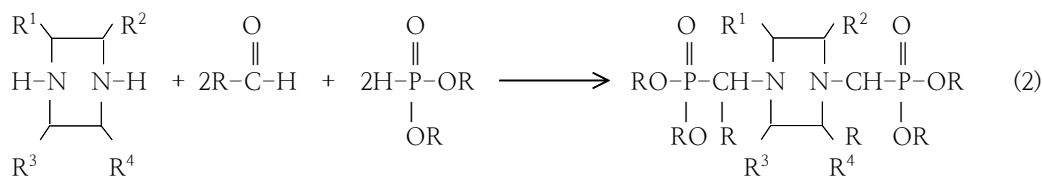
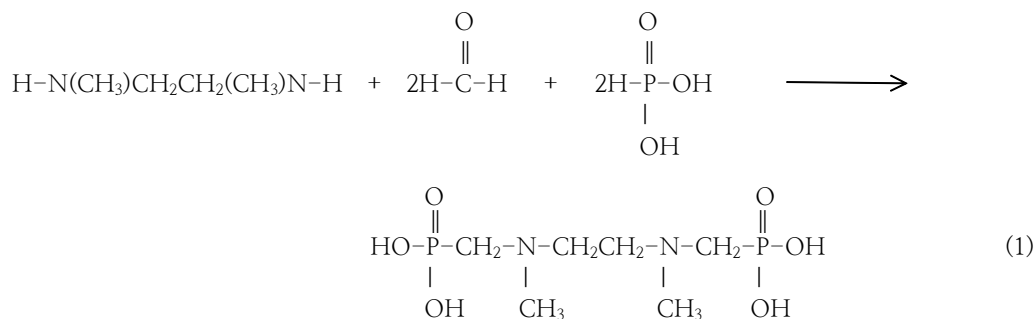
합성 방법을 Scheme 3에 나타내었다.

2.3 구조 분석

생성물의 화학적 구조를 확인하기 위하여 적외선 흡수분광분석기(Bruker FT-IR (Vertex 70))를 이용하여 흡수파수(cm⁻¹)를 측정하였고, ¹H 핵자기공명분광분석은 JEOL FT-NMR 300 M을 사용하여 TMS에 대한 델타(δ) 값으로 보고하였다.

2.4 연기밀도 시험 및 평가

연기밀도 특성을 평가하는 방법으로는 강제 또는 자율배기 상태에서 연기밀도를 평가하는 동적(dynamic) 측정 방법[9]과 챔버 내에서 연소가스를 평가하는 정적(static) 측정 방법[11]으로 구분할 수 있다. 동적측정 방법은 공기의 흐름이 있는 상태로써 대부분 시편을 실제 화재와 유사한 특성을 조사할 수 있다는 장점이 있으며 정적 측정 방법은 공기의 흐름이 없는 일정한 부피의 공간에서 발생하는 측정방법으로 주로 소형시편에 적용되며 시험의 재현성 등에 유리한 장점이 있다[12]. 본 연구에서는 정적 연기측정에 의하여 연기밀도를 측정하였다. 정적 연기 측정법은 열유속 가열방식에 따라 수직시험 방법인 ASTM E



Scheme 3. Synthesis of alkylenediaminoalkyl-bis-phosphonic acids and piperazinomethyl-bis-phosphonic acid derivatives

662[11]에 의하여 실시하였다.

연기밀도 실험은 광원과 광량감지기 사이에 연기가 통과하는 공간을 두어 연기에 의해서 차단되는 광투과율을 측정하는 것으로서 평가에 사용된 시료는 본 연구에서 합성된 시료 4종으로서 이를 75 x 75 x 5 mm의 중밀도 섬유판(MDF) 목재에 도포하여 40±2 °C 의 챔버에서 24 h 동안 건조시킨 후 시험을 실시하였다. 시험방식은 가열방식(flaming mode)으로써 밀봉된 챔버안에 시편을 수직으로 세워 가열로를 점화하여 25 kW/m²의 복사열이 되도록 조정된 후, 수직으로 설치된 광학장치에 통과된 빛의 강도를 측정하여 연기농도로 환산된다.

최대연기밀도는 다음 계산식으로 산출하며 최대연기밀도는 보정값을 3회 이상 측정하여 중위수 값으로 하였다.

$$D_s = G [\log_{10} (100/T) + F] \quad (3)$$

여기에서 D_s : 연기밀도, G : 연소챔버의 형상 (V/AL), V : 연소챔버의 부피(m³), A : 시편의 노출면적(m²), L : 광선투과 길이(m), T : 광선투과율(%), F : 광선투과때 필터를 사용하면 "0"

필터를 사용하지 않으면 "1".

3. 결과 및 고찰

감연성 향상을 위해 인계화합물에 헤테로원자인 질소를 도입함으로써 목표물질의 구조를 설계하였다. 본 실험에서 얻어진 각 화합물 3~6의 분광학적 데이터를 Table 1에 나타내었다.

본 연구에서는 인산에 질소를 도입하여 합성하였으며, 플라스틱과 및 유기 화합물 등과의 친화성을 위하여 지방족 사슬을 도입하여 친유성을 부여하였고, 친수성 물질과의 친화성 확보를 위하여 OH기를 함유하고 질소를 도입하여, 인-질소계 화합물로 합성함으로써 내구성과 발연성을 동시에 크게 개선할 수 있을 것으로 예측하였다. 이러한 화합물은 목조, 플라스틱, 섬유 등에 대한 저발연제 또는 난연제, 열안정제 등으로 사용하는 경우 열안정성이 우수하고 친환경적 특성을 나타내므로 상용화가 가능할 수 있다.

Table 1에 분광학적 실험 결과를 나타내었으며 Fig. 1에는 유도체 4의 ^1H NMR 스펙트럼을, Fig. 2에는 적외선 스펙트럼을 나타내었다. 적외선 스펙트럼의 결과 $2335\text{--}2365\text{ cm}^{-1}$ 의 P-H, 1725 cm^{-1} 의 C=O 신축진동, 그리고 1680 cm^{-1} 근처의 N-H 가위질 진동 봉우리가 소멸되었고 1465 cm^{-1} 근처에서 새로운 P-C 결합이 생성됨으로써 반응이 진행되었음을 확인 할 수 있었으며, ^1H -NMR 스펙트럼을 이용하여 생성물의 구조를 각각 확인하였다. Aminoalkyl phosphonic acid를 얻는 방법은 Mannich 반응에서와 유사하게 aldehyde를 2차 amine과 alkyl phosphinate의 혼합물에 부가하는 1단계 합성법[13], 외에 1) alkyl phosphinate와 치환된 alkylene diamine의 혼합물을 가열하는 방법[13], 2) 1차 아민과 aldehyde를 반응시켜 생성된 imine과 alkyl phosphinate를 반응시키는 방법들[14]이 있다. 2)의 경우, 수율은 거의 정량적으로 얻을 수 있으나 저분자량 imine의 polymerization 경향이 있으므로 부적당하고, 1)의 경우는 수율이 좋으나 미리 alkylendiamine을 합성해야 하는 단점이 있다. 이 반응의 초기 반응 메카니즘으로서 aldehyde에 대한 P(O)H 혹은 amine 그룹의 친핵공격이 있을 수 있다.

전자의 경우 카르보닐 화합물에 P(O)H 그룹의 친핵공격으로 중간 생성물인 α -hydroxymethylphosphonic ester가 얻어진 다음, 이것이 다시 amine과 반응하는 경로를 거치게 된다. 이러한 반응은 반응시간이 길어야 하며 고온 조건이 필요하다는 보고가 있고[14], 또한 강력한 염기의 촉매가 필요하므로[14], 본 반응에서의 반응 메카니즘은 Scheme 4에 제시하였다.

중성이나 산성인 매개체 속에서 작용하는 한 메카니즘은 2차 아민과 포름알데히드의 초기 반응이 관여하여 iminium을 만들고, 그리고 뒤이어 이미늄이온이 phosphorus acid의 친핵체와 반응을 한다. 포스포르스에 대한 치환체의 유도효과는

carboxylic acid를 가지고 관찰된 것과 비슷한 해리상수에 있어서의 변화를 가져온다. Acid strength는 $\text{H} > \text{RO} > \text{HO} > \text{R}$ 의 순서로 치환체와 함께 일반적으로 감소한다[15].

3.2. 연기밀도(발연성능) 실험

Table 2는 제조된 화합물에 대한 발연성능을 평가하기 위하여 최대연기밀도 실험을 실시하였다. 소방방재청 고시 제2009-31호에 의하면 합판과 목재에 대한 방염성능 기준인 소방시설 설치 유지 및 안전관리에 관한 법률 제12조 동시행령 제20조 ②항은 최대연기밀도가 400이하 이어야 한다. Table 2의 실험결과에 의하면 모든 시험한 화합물의 연기밀도는 DMEDAP, 3을 제외하고 소방방재청 고시의 방염성능 기준에 부합되는 것으로 나타났다. 따라서 이 화합물들은 감연제로서 사용 가능함을 알 수 있었다. 여기에서 화합물 1은 한 개의 아미노기를 갖는 화합물로서 연기밀도가 254.6이며, 화합물 2는 2개의 아미노기를 갖는 화합물로서 연기밀도가 224.5이었다. 두 개의 인산구조에 두 개의 아미노기를 갖는 화합물로서 화합물 4(Ds = 234.7)를 제외하고, 화합물 3, 5는 각각 437.9, 340.3으로서 화합물 1, 2보다 연기밀도가 높았다. 화합물 4의 연기밀도가 낮은 것은 인 : 질소의 갯수비가 2 : 2로서 전체 분자량 대비 질소 함량이 큰 것이기 때문으로 생각된다. 또한 화합물 2가 화합물 4보다 적은 것은 인 : 질소의 갯수비가 1 : 2인 화합물이 2 : 2의 비율보다 연기억제 효과가 우수한 비율임을 알 수 있었다. 인과 아미노기가 2 : 2의 동수로 결합된 화합물은 4를 제외하고 오히려 감연 효과가 감소되는 것으로 판단된다.

또한 Fig. 6, 7에 시간에 따른 연기밀도를 나타내었다. 두 개의 아미노기를 가진 화합물 3은 연기밀도가 대략 100 s에서 상승하여 500 s(최대 Ds = 500)까지 상승하였다. 그러나 화합물 4는 대략 100 s에서 400 s(최대 Ds = 305) 사이까지

Table 2. Smoke density of alkylendiaminoalkyl bis-phosphonic acids and piperazinomethyl bis-phosphonic acid derivatives

Compound	DEAP, 1[10]	DBDAP, 2[10]	DMEDAP, 3	PIPEABP, 4	MPIPEABP, 5	MPIPEDMP, 6
Smoke density	254.6	224.5	437.9	234.7	340.3	-

상승하는 것으로 나타났다. 이것은 발연성에 대하여 인을 포함한 화합물에 디아미노기가 열린 사슬로 결합되어 포함되어 있는 경우, 발연량이 큰 것으로 생각된다. 그러나 디아미노기가 닫힌 사슬로 결합된 경우, 발연량이 적으며 더욱이 디아미노기가 단순한 분자구조인 4의 경우, 감연효과가 우수하였다.

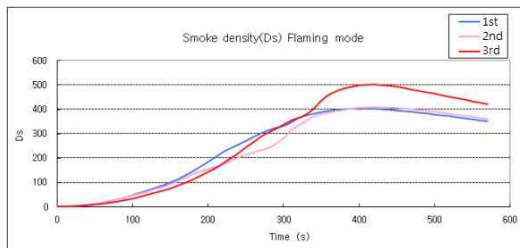


Fig. 3. Smoke density of N,N-dimethylethylenediaminomethyl-bis-phosphonic acid, 3.

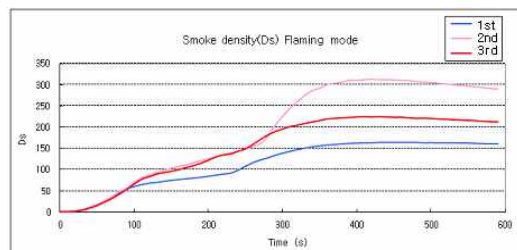


Fig. 4. Smoke density of piperazinomethyl-bis-phosphonic acid, 4

4. 결 론

알킬렌디아미노 기능을 분자내에 갖는 새로운 알킬렌디아미노알킬-비스-포스폰산 유도체들을 알킬렌디아민 및 알데히드에 인산을 첨가하여 한 단계로 반응시켜 합성하였다. 그리고 이들의 연기밀도를 측정하였다. 이 화합물들은 2개의 인산에 2개의 아미노기를 갖는 화합물로서 76~97.3%의 수율을 얻었다. 이들의 연기밀도 시험은 ASTM E 662로 측정하였으며, 시험결과 연기밀도(Ds)값이 224.5~437.9로서, 이것은 인산에 결합된 아미노기의 함량이 감연성에 영향을 미치기 때문에 판단된다. 또한 하나 또는 두 개의 인

산기에 결합된 아미노기의 질소수는 연기밀도와 관련이 있었다.

감사의 글

이 연구는 소방방재청 차세대핵심 소방안전기술개발사업(kfi2010-차세대-011) 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. G. L. Nelson, "Fire and Polymers", American Chemical Society, Washington DC.(1990).
2. M. Lewis, S. M. Atlas, and E. M. Pearce, "Flame-Retardant Polymer Materials", Plenum Press, New York(1975).
3. S. J. Park, S. W. Song, J. R. Lee, B. G. Min, and J. S. Shin, Cure Kinetics and Rheological Properties of Epoxy Resins Containing Low Toxicity Flame Retardant, *J. Korean, Ind. Eng. Chem.*, **15**(1), 41(2004).
4. M. L. Hardy, Regulatory Status and Environmental Properties of Brominated Flame Retardants Undergoing Risk Assessment in the EU: DBPO, OBDPO, PeBDPO and HBCD, *Polym. Degrad. Stab.*, **64**, 545(1999).
5. Y. Tanaka, "Epoxy Resin chemistry and Technology", Marcel Dekker, New York(1988).
6. Korean Patent 2010-0128046(2010).
7. Haiyun Ma, Zhengping Fang, Synthesis and carbonization Chemistry of Phosphorus-nitrogen Based Intrumescent Flame Retardant, *Thermochimica Acta* **543**, 130(2012),
8. Korean Patent 2011-34978(2011).
9. ISO 5660-2, Reaction-to-Fire Tests-Heat Release, Smoke Production and Mass Loss Rate-Part 2: Smoke Production Rate (Dynamic measurement)(2002).

10. Y. J. Chung and E. Jin, Synthesis of Dialkylaminoalkyl Phosphonic Acid and Bis(dialkylaminoalkyl) Phosphinic Acid Derivatives, *Appl. Chem. Eng.*, **23**(6), 583(2012).
11. ASTM E 662, "Test method for Specific Optical Density of Smoke Generated by Solid Materials"(2009)
12. D. H. Lee, W. S. Jung, D. S. Park, and S. O. Kim, "Smoke Density Characteristics of the FRP Composite Panel for Railcars", *Proceeding of 2012 Spring Annual Conference*, KIFSE, 505(2002).
13. E. K. Fields, The Synthesis of Esters of Substituted Amino Phosphonic Acids, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1528(1952).
14. A. J. Kirby and S. G. Warren, "The Organic Chemistry of Phosphorus", pp. 59-60, American Elsevier Publishing Co., Inc., New York(1967).
15. A. J. Kirby and S. G. Warren, "The Organic Chemistry of Phosphorus", pp. 23-25, American Elsevier Publishing Co., Inc., New York(1967).