

〈연구논문(학술)〉

PET 말단에 대한 인계난연제의 라디칼계 부가반응 (1)
- 비스페놀에이비스다이페닐포스페이트의 반응 -

김민관 · 김한도[†]

경북대학교 기능물질공학과

**Radical Addition Reaction of Phosphorous based Flame Retardant
with End Groups of PET (1)
- Reaction of Bisphenol A bis(diphenyl phosphate) -**

Minkwan Kim and Han Do Ghim[†]

Department of Advanced Organic Materials Science and Engineering, Kyungpook National University,
Daegu 702-701, Korea

(Received: December 23, 2011/Revised: February 17, 2012/Accepted: February 27, 2012)

Abstract: In this study, to increase flame retardation of poly(ethylene terephthalate) (PET) in burning, bisphenol A bis(diphenyl phosphate) (BDP), a well known flame retardant containing phosphorous, was reacted on end groups of PET by radical pathway. End-capping mechanism of PET with BDP was suggested and confirmed by spectroscopic and thermal analysis. From 400 MHz ³¹P solid state FT-NMR spectrum of end-capped PET (PET-BDP), phosphorus spectra peak in BDP was found at ca. -20 ppm. Furthermore, P-C bond stretching vibration peaks were found ca. 600 cm⁻¹ in FT-IR spectrums of PET-BDP. These results showed that BDP can be chemically added on end groups of PET by our method. Thermal characteristics of pure PET (pPET) and PET-BDP were measured and evaluated by TGA analysis. There was not significant changes in thermal characteristics of PET-BDP compared to that of pPET.

Keywords: poly(ethylene terephthalate), bisphenol A bis(diphenyl phosphate), radical graft reaction, flame retardant, ³¹P solid state FT-NMR, TGA analysis

1. 서 론

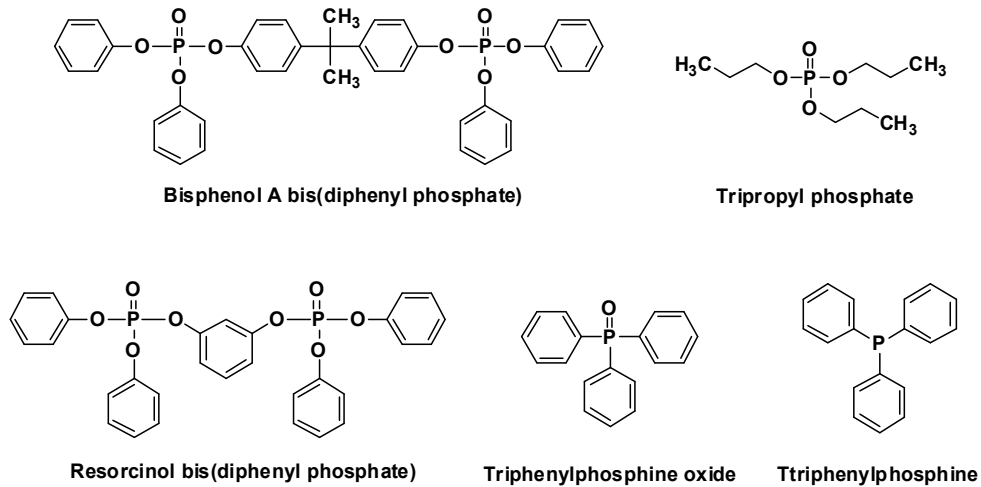
지방족 글리콜과 방향족 디카르복실산 혹은 에스테르로부터 얻어지는 부분적으로 방향고리를 갖는 열가소성 폴리에스터는 상업적으로 매우 중요하다¹⁻³⁾. 상업적으로 중요한 의미를 갖는 이러한 열가소성 폴리에스터 고분자로는 폴리알킬렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (poly(ethylene terephthalate), PET) 등이 대표적이다. 이 중 PET는 고강성, 유연성, 찢김 및 늘림에 대한 저항성, 열안정성 및 내화학성을 가지는 고성능 재료이다. 이러한 PET의 우수한 물성 때문에 PET 섬유는 외투, 자켓, 레저 및 스포츠웨어, 방호복 등의 의복산업 뿐만 아니라 가구커버용 직물, 커튼 원단 등과 같은 홈 인테리어 부문에

도 널리 사용되고 있다. 그러나 연소 시 PET 섬유가 가지는 고연소성과 심각한 드립현상은 PET 섬유의 적용성을 제한하는 결점으로 지목되고 있다⁴⁾.

또한 PET 섬유가 연소할 때 발생하는 독성가스 와 매연은 화재사망사고의 주요한 요인으로 평가되고 있다⁵⁾. 이러한 PET 섬유의 결점을 극복하고자 PET 섬유 고분자의 난연화에 대한 연구가 진행되었고 다양한 종류의 물질들이 난연첨가제로 사용되었다. 초기에는 주로 브롬계와 염소계로 대표되는 할로젠계 난연제인 폴리테트라브로모 비스페놀에이 카보네이트, 데카브로모 다이페닐에테르, 데카브로모 다이페닐옥사이드, 염소화 파라핀과 같은 물질들이 난연보조제인 삼산화 안티몬과 함께 PET의 난연화를 위해 사용되었다¹⁾. 그러나 할로젠계 난연제는 가스상 난연 메커니즘에 의한 난연효과는 뛰어나지만 연소

[†]Corresponding author. Tel.: +82-53-950-7581; Fax.: +82-53-950-6617; e-mail: hdghim@knu.ac.kr

©2012 The Korean Society of Dyers and Finishers 1229-0033/2012-03/33-38



Scheme 1. Phosphorus based flame retardants.

시 방출되는 유독한 할로젠가스에 의한 환경오염 문제 및 안전성문제가 대두됨과 동시에 할로젠계 난연제의 사용에 대한 국제적 사용규제가 늘어나면서 Scheme 1에 보인 바와 같이 트리프로필포스페이트, 트리페닐 포스핀, 트리페닐 포스핀옥사이드, 리소시놀 비스트리페닐 포스페이트 및 비스페놀에이 비스다이페닐 포스페이트 (Bisphenol A bis(diphenyl phosphate), BDP)와 같이 분자구조 내에 인을 포함하는 인계난연제로 관심이 돌려지게 되었다.^{5,6)} 인계난연제는 연소 시 난연제에서 휘발하여 발생한 PO· 라디칼이 연소 중인 PET로 부터 발생하는 연료가스의 H· 라디칼과 결합하는 라디칼 스카벤저 역할을 수행하는 가스상 난연메카니즘과 char 탄소보호막 층 형성을 촉진하는 고상 난연메카니즘에 의한 난연작용을 한다¹⁻⁵⁾. 이와 같은 인계난연제를 PET에 적용하는 방법으로는 PET와 인계난연제를 단순 블렌딩하는 첨가형 방식 혹은 인계난연제를 화학적으로 PET 주쇄에 결합하거나 공중합하는 반응형 난연기구를 활용한 방법이 대표적이다^{7,8)}.

본 연구에서는 높은 열안정성, 산화저항성 및 뛰어난 내수성을 갖는 인계난연제인 BDP를 PET 분자사슬 말단에 부가시킴으로써 성형과정에서의 난연제의 휘발과 난연제에 의한 가소작용을 최소화하면서 PET의 난연화를 구현하고자 하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

실험에 사용된 pure PET (pPET: $M_v \sim 18,000$)는 Aldrich (USA)에서 구입한 chip 형태의 것으로 별도의 정제과정 없이 사용하였으며, BDP는 Akzo Nobel Functional Chemicals (USA)의 상업용 제품을 사용하

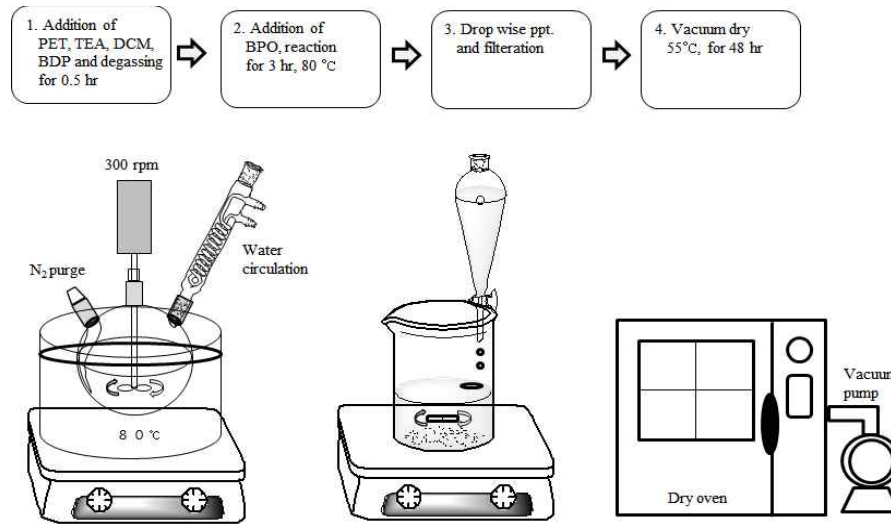
였다. 시약급의 트리플루오르아세트산 (Trifluoro acetic acid, TFA) (Dae Jung Chemical & Materials, Korea) 과 디클로로메탄 (Dichloromethane, DCM) (Sigma-Aldrich, USA)은 용매로 사용되었으며, 라디칼계 부가반응을 위한 개시제로는 벤조일퍼옥사이드 (Benzoyl peroxide, BPO)를 이용하였다. 기타 실험에 사용된 시약은 모두 시약급의 제품을 추가 정제없이 사용하였다.

2.2 라디칼계 부가반응

PET 말단에 대한 라디칼계 부가반응은 Liu 등⁷⁾의 방법을 개선하여 진행하였으며, 상세한 방법은 다음과 같으며 이에 대한 모식도를 Scheme 2에 나타내었다. 기계식 교반기와 질소주입관이 장치된 삼구 플라스크에 Table 1에서 보인 바와 같은 조건으로 PET와 BDP를 첨가한 후 DCM과 TFA 4:1의 공용매를 150 ml 투입한다. 이후 30분간 질소 분위기의 상온에서 용해시킨 뒤, 300 rpm의 교반속도를 유지하면서 개시제인 BPO를 첨가한 후 80 °C까지 승온하여 3시간동안 반응을 진행한다. 반응이 완료된 후 1시간동안 서서히 상온으로 냉각시키면서 반응을 종료하였다. 반응물은 냉각된 메탄올에 적가하여 2시간동안 교반 후 감압정제하였다. 상기의 용해 및 정제 과정을 3번 반복하였다. 정제된 반응물은 55 °C에서 2일간 진공 건조하였다.

2.3 특성해석

PET 말단에 대한 BDP의 라디칼계 부가반응 및 이를 통한 PET-BDP의 생성을 확인하기 위하여 400 MHz ³¹P 고상 FT-NMR (Bruker Analytische GmbH, Germany) 분석을 통해 반응물에 대한 인의 도입 여부를 확인하였다. 또한 Spectrum GX & Auto Image FT-IR (Perkin Elmer, Germany)를 이용한 구조분석도



Scheme 2. Schematic diagrams of PET-BDP radical addition reaction.

Table 1. Preparation conditions of pPET and PET-BDP

	Materials		
	PET	BDP	BPO
pPET		-	-
PET-BDP 1		3.334×10^{-4} mol	
PET-BDP 2	1.667×10^{-4} mol	1.667×10^{-3} mol	2.0×10^{-3} mol
PET-BDP 3		3.334×10^{-3} mol	
PET-BDP 4		5.001×10^{-3} mol	

병행하였다. pPET 및 PET-BDP의 열특성 분석을 위하여 Q50 TGA (TA Instrument, USA)를 이용하여 열분해거동 및 잔존 char yield를 평가하였다. TGA 열분석은 질소분위기 하 (60 ml/min)에서 분당 10 °C의 승온 속도로 800 °C까지 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 FT-IR 분광분석

pPET 말단에 대한 BDP의 라디칼계 부가반응과 PET-BDP의 확인하기 위하여 FT-IR 분광분석을 시행하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 보였다. 모든 FT-IR 스펙트럼에서 PET에서 나타나는 $\sim 1740 \text{ cm}^{-1}$ 의 C=O stretching, $\sim 1270 \text{ cm}^{-1}$ 의 C(O)-O stretching, $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 의 C(O)-CH stretching 피크와 $\sim 740 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 C=O와 aromatic ring CH의 out of plane bending 피크가 관찰되었다⁹⁾.

그러나 pPET와는 달리 PET-BDP에서는 $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ 에서 특성 피크가 관찰되었으며, 이는 $795\text{-}650 \text{ cm}^{-1}$ 에서 발견되는 P-C bond stretching 피크가 shift된 것

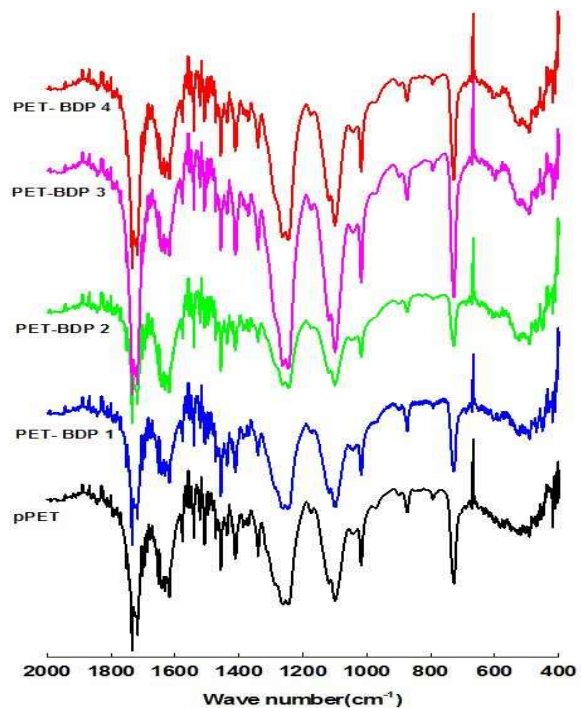


Fig. 1. FT-IR spectra of pPET and PET-BDP.

으로 판단된다¹⁰⁾. 이는 PET의 말단에 BDP가 부가되면서 탄소에 결합한 원자의 질량이 증가하고, 이로 인해 BDP가 부가된 주변의 환산질량이 증가함으로써 진동주파수가 감소되기 때문인 것으로 생각되었다. 그러나 BDP의 FT-IR 특성 피크 중의 하나인 P-O-C stretching 피크 (960~940 cm^{-1})는 PET의 고유 피크와 중복되어 판별하는 것이 불가능하였다^{11,12)}.

3.2 400 MHz ^{31}P 고상 FT-NMR 분광분석

pPET 말단에 대한 BDP의 라디칼계 부가반응과 PET-BDP의 확인하기 위한 또 다른 방법으로 400 MHz ^{31}P 고상 FT-NMR 분광분석을 시행하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 보였다. 분자구조 내에 인이 존재하지 않는 pPET에서는 특성 피크가 관찰되지 않았으나, PET-BDP 4에서는 -20 ppm 근처에서 인의 특성 피크가 나타나고 있다. 이와 같은 결과는 인계난연제가 블랜딩된 난연 고분자 시스템에서 보고된 결과^{13,14)}와 일치하는 것이다. 미반응된 잔존 BDP에 의해 피크가 나타날 수 있다는 가능성은 본 연구의 정제과정을 통해 배제하는 것이 가능하였으며, 이후의 열분석을 통해 확인할 수 있었다. 따라서 ^{31}P 고상 FT-NMR 분광분석 결과는 pPET에 대한 라디칼계 부가반응 및 이를 통해 PET-BDP가 얻어질 수 있음을 확인해 준다.

3.3 TGA 열분석

PET-BDP의 열특성 해석을 위하여 질소 하에서의 TGA 분석을 시행하여 그 결과를 Fig. 3에 보였다.

PET-BDP 시료 모두 단일 열감소 곡선을 나타내고 있으며, 이는 본 연구의 PET-BDP가 BDP의 화학적 부가반응에 의해 생성되었음을 확인해 준다. PET-BDP의 열안정성을 확인하기 위한 인자인 5 wt% 중량감소온도 (T_5), 30 wt% 중량감소온도 (T_{30}) 및 연소 후 잔존 char yield를 Table 2에 보인다. pPET의 T_5 가 398 $^{\circ}\text{C}$ 인 것과 비교할 때 PET-BDP의 T_5 는 366~388 $^{\circ}\text{C}$ 의 값을 보여 pPET의 초기 열안정성이 BDP의 부가반응에 의해 저하되는 것을 확인하였다. 이는 T_{30} 의 경우에도 같은 경향을 보였는데, 이를 통해 PET-BDP의 열분해가 pPET에 비해 일찍 시작된다는 것을 확인하였다. 질소분위기에서 800 $^{\circ}\text{C}$ 까지의 연소 후 잔존 char yield는 pPET가 가장 높은 yield (9.79 wt%)를 나타내었다. 일반적으로 알려진 PET의 열분해 메커니즘은 intramolecular back-biting 과정에서 cyclic oligomer를 유도하면 이후의 $\beta\text{-C-H}$ hydrogen transfer 과정에서 단량체의 손실을 유도해 열분해가 일어나는 것으로 알려져 있다¹⁵⁾.

또한 9 wt%의 인을 함유한 BDP의 경우, 열에 의해

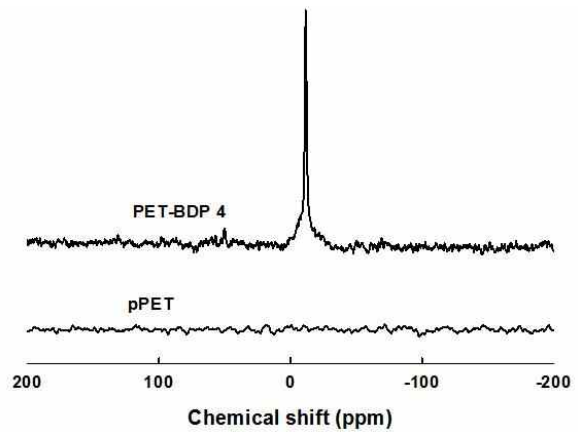


Fig. 2. 400MHz ^{31}P solid state FT-NMR spectra of pPET and PET-BDP 4.

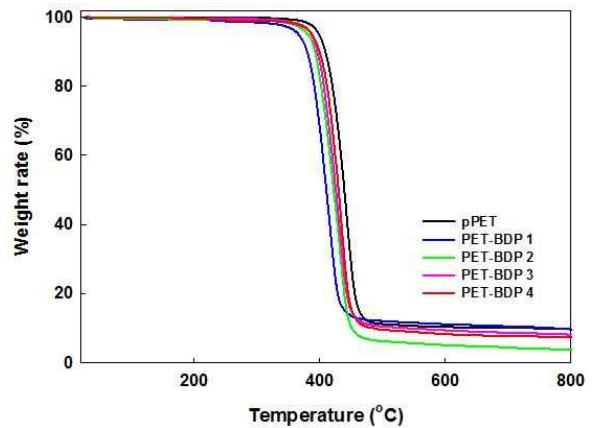


Fig. 3. TGA thermograms of pPET and PET-BDP.

hydrolysis가 일어나면서 arylphosphate의 인성분이 PO 라디칼로 유출되고, 유출된 PO 라디칼이 연료 가스상의 수소 라디칼과 결합하는 라디칼 스캐벤저 역할을 수행하는 기상 난연메카니즘과 arylphosphate와 고분자와의 transesterification 및 crosslinking 상호작용에 의한 char층 형성촉진에 의한 고상 난연메카니즘이 경쟁적으로 일어나는 것으로 알려져 있다¹⁶⁻¹⁸⁾.

따라서 본 연구의 PET-BDP는 PET의 열분해에 의해 발생된 단량체와 BDP의 transesterification 및 crosslinking 상호작용으로 인한 BDP의 고상 난연메카니즘의 강화로 인해 char 형성 촉진효과에 의한 난연성 강화가 예상되었다.

그러나 분석결과 BDP의 부가로 인해 잔존 char yield가 감소하는 것이 관찰되었으며, 이는 BDP의 존재로 인한 고분자 매트릭스의 열안정성이 약화되어 BDP가 고분자 내에 있을 경우, 질소상에서는 잔존 char yield가 오히려 순수 고분자보다 낮지만 공기중에서의 열분해 시에는 더 많아진다는 He 등¹⁹⁾의 결과와 일치하는 것으로, BDP의 첨가량이 높을

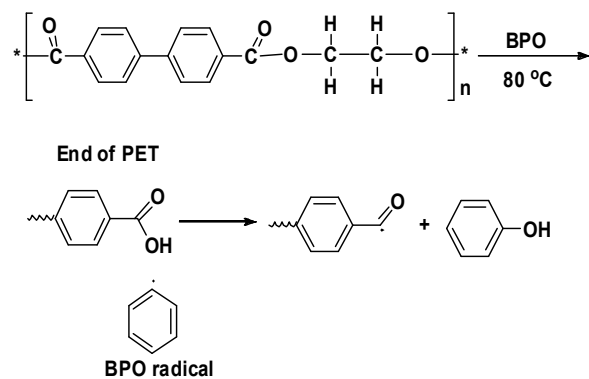
Table 2. Thermal properties of pPET and PET-BDP

	pPET	PET-BDP 1	PET-BDP 2	PET-BDP 3	PET-BDP 4
T_5 (°C)	398	366	381	386	388
T_{30} (°C)	427	399	410	413	419
Char residue (wt%)	9.79	9.58	3.66	8.06	7.3

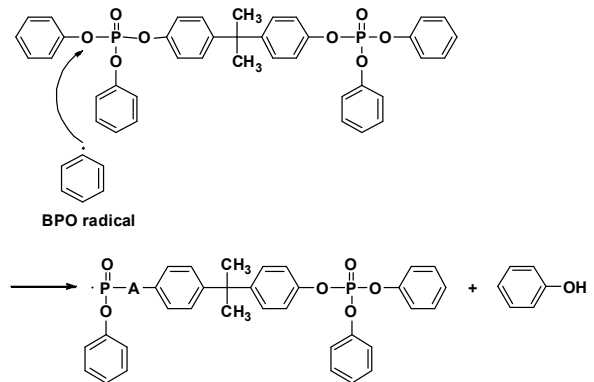
수록 더 낮은 잔존 char yield를 나타내는 본 실험의 경향과도 일치한다. 또한 PET-BDP 2 조건에서 가장 낮은 char yield를 보였는데 이것은 최적의 BDP 첨가 조건이 3.334×10^{-4} mol 과 1.667×10^{-3} mol 사이에 존재한다는 것으로 판단된다. 본 연구의 PET-BDP 역시 그래프트된 BDP의 존재로 인해 PET-BDP의 열안정성이 약화되었기 때문으로 판단된다.

3.4 라디칼계 부가반응 메카니즘

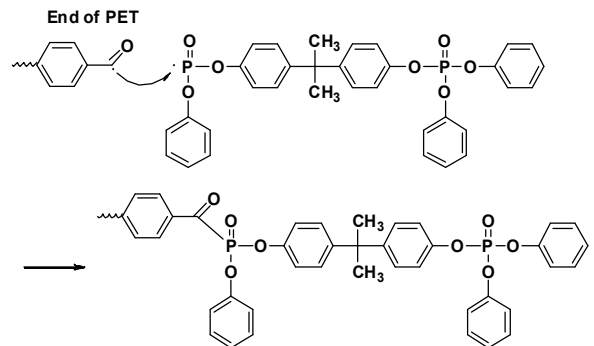
Liu 등⁷⁾은 BPO를 개시제로 이용하여 PET 말단에 대해 라디칼을 형성하고 아릴계 단량체의 그래프트 공중합을 진행한 바 있다. 본 연구에서는 Liu 등이 제시한 바와 같이 라디칼계 개시제인 BPO에 의해 PET의 말단이 활성을 갖게 되는 것을 다음의 Scheme 3에서 보였다. 또한 Scheme 4에서 BPO에 의한 BDP의 phosphorus 부분의 활성화를 제시하였다. 이전 연구자들의 연구보고에 따르면, 인계난연제의 경우, P-O 나 P=O 공유결합은 반응에 참여하지 않고 P-O와 결합된 분자의 단일공유결합이 주로 해리되는 특성을 보이며 P-O-C 구조에 의한 결합이 주를 이루고 있다. 하지만 PET-BDP의 FT-IR 분석 결과 $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ 에서의 P-C 결합의 특성 피크가 확인됨에 따라 BPO 라디칼에 의해 BDP의 벤조일 파트의 결합이 해리되는 것으로 판단되었으며, 이를 바탕으로 BDP의 인 부분에 직접 결합되는 메카니즘을 제시하였다⁸⁾.



Scheme 3. Activation of PET end moiety by BPO radical⁵⁾.



Scheme 4. Activation of phosphorus moiety in BDP by BPO radical⁶⁾.



Scheme 5. Suggested mechanism for radical addition reaction of BDP on PET end moiety.

Scheme 5에서는 FT-IR과 ³¹P 고상 NMR, TGA 분석으로 밝혀진 BDP의 부가반응결과를 바탕으로 BDP에 의해서 활성화된 PET 말단과 BDP가 라디칼계 부가반응에 의해 결합되는 메카니즘을 제시하였다.

4. 결 론

인계난연제인 BDP를 라디칼계 부가반응을 통하여 PET 말단에 도입함으로써 PET의 열특성을 향상시키고자 하였다. FT-IR 분광분석, ³¹P 고상 NMR 및 TGA 분석을 시행하여 PET-BDP의 생성 여부 및 열특성을 고찰하였다. FT-IR 분광분석 스펙트럼에서 확인되는 P-C bond의 stretching 피크 ($\sim 600 \text{ cm}^{-1}$) 및 ³¹P 고상 NMR의 인 고유 피크 ($\sim 20 \text{ ppm}$)를 통해

PET-BDP가 라디칼계 부가반응에 의해 얻어짐을 확인하였으며, TGA 분석 결과 PET-BDP 시료 모두 단일 열감소 곡선을 나타냄으로써 PET-BDP가 BDP의 화학적 부가반응에 의해 생성되었음을 확인하였다. 이를 바탕으로 PET 말단에 대한 BDP의 라디칼계 부가반응의 메카니즘을 제시하였다. 그러나 T_3 , T_{30} 및 잔존 char yield는 BDP의 적용에 의해 감소하는 경향을 나타내었으며, 이는 PET 말단에 부가된 BDP의 존재로 인해 PET-BDP의 열안정성이 약화되었기 때문으로 판단되었다.

참고문헌

1. S. V. Levchik and E. D. Weil, Review Flame Retardancy of Thermoplastic Polyesters-a Review of the Recent Literature, *Polym. Int.*, **54**, 11-35(2005).
2. Y. Choi, K. Bae, Y. Kim, E. Park, and Y. Hong, Application of Deep Black Color on Polyester Fabrics by Color Matching, *Textile Coloration and Finishing (J. of Korean Soc. Dyers & Finishers)*, **22**, 28-36(2010).
3. Y. Kim, S. Lee, and Y. Son, Dyeing Properties of Acid and Reactive Dye for Super Soft Angora /PET, Nylon Blended Fabric, *Textile Coloration and Finishing(J. of Korean Soc. Dyers & Finishers)*, **22**, 332-340(2010).
4. L. Yu, S. Zhang, W. Liu, X. Zhu, X. Chen, and X. Chen, Improving the Flame Retardancy of PET Fabric by Photo-induced Grafting, *Polym. Deg. Stab.*, **95**, 1934-1942(2010).
5. H. A. Lecomte and J. J. Liggat, Commercial Fire-Retarded PET Formulation- Relationship Between Thermal Degradation Behaviour and Fire-retardant Action, *Polym. Deg. Stab.*, **93**, 498-506(2008).
6. K. H. Pawlowski and B. Scharrel, Flame Retardancy Mechanisms of Triphenyl Phosphate, Resorcinol Bis(Diphenyl Phosphate) and Bisphenol A bis (Diphenyl Phosphate) in Polycarbonate/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene blends, *Polym. Int.*, **56**, 1404-1414(2007).
7. S. Liu and G. Sun, Functional Modification of Poly (Ethylene Terephthalate) With an Allyl Monomer: Chemistry and Structure Characterization, *Polymer*, **49**, 5225-5232(2008).
8. S. Y. Lu and I. Hamerton, Recent Developments in the Chemistry of Halogen-Free Flame Retardant Polymers, *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 1661-1712(2002).
9. G. Xue, Orientation Studies of Poly(Ethylene Terephthalate) Film and Fiber Surfaces Using FT-IR Diffuse Reflectance Optics, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **6**, 811-814(1985).
10. G. Socrates, "Infrared and Raman Characteristic Group Frequencie, 3rd ed.", John Wiley & Sons, NY, pp.229-240, 2001.
11. A. I. Balabanovich, Poly(butylene terephthalate) Fire Retarded by Bisphenol A bis(diphenyl phosphate), *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **72**, 229-233(2004).
12. U. Braun, V. Wachtendorf, A. Geburtig, H. Bahr, and B. Scharrel, Weathering Resistance of Halogen-Free Flame Retardance in Thermoplastics, *Polym. Deg. Stab.*, **95**, 2421-2429(2010).
13. A. Karrasch, E. Wawrzyn, B. Scharrel, and C. Jager, Solid-state NMR on Thermal and Fire Residues of Bisphenol A Polycarbonate/Silicone Acrylate Rubber/Bisphenol A Bis(Diphenyl-Phosphate)/(PC/SiR/BDP) and PC/SiR/BDP/zinc Borate (PC/SiR/BDP/ZnB) -Part 1: PC Charring and the Impact of BDP and ZnB, *Polym. Deg. Stab.*, **95**, 2525-2533(2010).
14. K. H. Pawlowski, B. Scharrel, M. A. Fichera, and C. Jager, Flame Retardancy Mechanisms of Bisphenol A bis(diphenyl phosphate) in Combination with Zinc Borate in Bisphenol A polycarbonate/acrylonitrile-butadiene-styrene Blends, *Thermochemica Acta*, **498**, 92-99(2010).
15. B. J. Holland and J. N. Hay, The Thermal Degradation of PET and Analogous Polyesters Measured by Thermal Analysis-Fourier Transform Infrared Spectroscopy, *Polymer*, **43**, 1835-1847(2001).
16. S. V. Levchik, D. A. Bright, P. Moy, and S. Dashevsky, New Developments in Fire Retardant Non-Halogen Aromatic Phosphates, *J. Vin. Add. Technol.*, **6**, 123-128(2000).
17. B. Perret, K. H. Pawlowski, and B. Scharrel, Fire Retardancy Mechanisms of Arylphosphates in Polycarbonate(PC) and PC/Acrylonitrile-Butadiene-Styrene, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **97**, 949-958(2009).
18. B. N. Jang, I. Jung, and J. Choi, Study of a Novel Halogen-Free Flame Retardant System through TGA and Structure Analysis of Polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**, 2669-2675(2009).
19. Q. He, L. Song, Y. Hu, and S. Zhou, Synergistic Effects of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) and Oligomeric Bisphenyl A Bis(Diphenyl Phosphate) (BDP) on Thermal and Flame Retardant Properties of Polycarbonate, *J. Mater. Sci.*, **44**, 1308-1316(2009).