

# (2, 3-Dibromopropyl)Phenyl Lauroyl Phosphate 합성과 유화난연제로서의 응용

박 홍 수 · 편 무 실

명지대학교 공과대학 화학공학과

## Synthesis of (2,3-Dibromopropyl)Phenyl Lauroyl Phosphate and Its Application as Emulsified Flame Retardant

Park, Hong-Soo · Pyoun, Moo-Sil

Dept. of Chemical Engineering, Myong Ji University

(Received Sept. 29, 1990)

### ABSTRACT

(2,3-Dibromopropyl) phenyl lauroyl phosphate[DPPL] was synthesized by adding lauric acid to (2,3-dibromopropyl)chloro phenyl phosphate [DPP], which prepared from phenyl phosphoric acid dichloride with 2,3-dibromo propyl alcohol. Flame retardants of DPPF and DPPLF were prepared respectively. DPPF was a water soluble flame retardant, and DPPLF was o/w type emulsion flame retardant. After flame retardant treating two kinds of flame retardants to the various synthetic fabrics respectively, the flame retardancy and tear strength were measured. As the results of the measurement, DPPF had only flame retardancy, but DPPLF had both of flame retardancy and softness.

### I. 서 론

거의 대부분의 섬유는 유기고분자 물질로서 300°C 부근에서 분해되어 가연성 기체 생성물을 발생시킨다. 따라서 대부분의 섬유는 화재의 위험성을 다분히 내포하고 있다. 직물인 경우는 그 면적 대 용적의 비가 커질수록 인화성이 커진다."

따라서 의류, 가옥, 사무실 및 건물 내부장식, 양탄자 그리고 자동차나 항공기의 내부 등에 방화섬유나

직물의 필요가 고조되고 있다.

난연제 중 천연섬유용 난연제<sup>2-6)</sup>의 개발은 비교적 많은데 비하여 합성섬유용 난연제<sup>7-9)</sup>의 종류는 그다지 많지 않다. 따라서 합성섬유를 중심으로 한 난연제 개발은 시급한 실정이다.

근간에 phosphonitrilic chlorides의 alkoxy 유도체들이 비교적 좋은 방염성을 갖는 것으로 알려져 이를 섬유에 처리하여 방염효과를 얻고자 하는 목적으로 그에 알맞는 유도체들을 합성한 연구보고<sup>10-12)</sup>가 있다. 특히 좋은 방염효과를 갖으리라고 기대되는 2,3-dib-

romopropoxy group의 치환유도체의 합성과 그의 방염효과에 관한 보고<sup>13)</sup>가 있지만 그 합성과정과 유도체의 확인 및 물성 등이 확연치 못하고 처리 후 직물이 유연성의 결여로 뻣뻣해지는 결함을 지니고 있다. 따라서 본 연구에서는 합성섬유용의 유연성을 지닌 유화형 난연제 제조에 목적을 두고서 저급알킬기에 비해 가연성은 다소 저하되지만 고도의 유연성을 보유한 lauryl group을 도입하고, 유기할로젠 중 난연효과가 가장 큰 브롬<sup>14)</sup>과 연소물질 표면에 탄화막을 형성하여 산소의 접근을 저지함으로써 탄소의 기화를 억제시키는 인 화합물을 도입하여 인-브롬의 시너지증 효과<sup>15-17)</sup>에 따른 (2,3-dibromopropyl)phenyl lauroyl phosphate 난연제를 합성하고 각종 합성직물에 대한 난연성을 검토하였다

## II. 재료 및 방법

### 1. 시 약

2,3-Dibromopropyl alcohol과 lauric acid는 Wako Pure Chemical Ind. Ltd.의 1급시약을, phenyl phosphoric acid dichloride는 Tokyo Kasei Kogyo Co. Ltd.의 1급시약을 각각 그대로 사용하였다.

### 2. (2,3-Dibromopropyl)chloro phenyl phosphate의 합성

교반기, 환류냉각기, 적하용 여두 및 온도계를 붙인 4구 플라스크에 phenyl phosphoric acid dichloride 42.2g(0.2mole)과 벤젠 40ml를 넣은 후 플라스크를 얼음중탕에서 0℃~1℃를 유지하도록 해놓고, 별도로 벤젠 150ml과 피리딘 30ml의 혼합용액에 2,3-dibromopropyl alcohol 43.6g(0.2 mole)을 용해시킨 용액을 적하용 여두를 통하여 30분간 적하시켰다. 적하 후 온도를 점차적으로 25℃로 올린 다음 동 온도에서 5시간 계속하여 반응시켰다. 생성된 pyridine hydrochloride를 분리시키고 여과된 벤젠층을 500ml의 물, 600ml의 탄산소오다 용액 및 500ml의 물의 순서로 계속하여 세척하였다.

벤젠층은 무수황산나트륨으로서 건조시켜 벤젠을 제거하고 잔사물을 120℃/0.03~0.05mmHg에서 처리, 정제하여 투명한 무색 액상의 (2,3-dibromopropyl)chloro phenyl phosphate[DPP]를 합성하였다.

수율: 63.6g(81.0%)

IR (neat) : 1480 cm<sup>-1</sup>(Ar. band), 1020 cm<sup>-1</sup>(P-O-alkyl str.),  
1190 cm<sup>-1</sup>(P-O-aryl str.), 1270 cm<sup>-1</sup>(P=O str.)

할로젠 함량 : Anal. Calcd for : Cl, 9.05% ; Br, 40.76% Found : Cl, 8.74% ; Br, 39.85%.

### 3. (2,3-Dibromopropyl)phenyl lauroyl phosphate의 합성

교반기, 환류냉각기, 질소가스 도입관 및 온도계를 붙인 200ml 4구 플라스크에 DPP 39.3g (0.1 mole), 톨루엔 50ml 및 lauric acid 20.0g(0.1 mole)을 넣고 질소 기류하 40℃/30 mmHg 에서 8시간 반응을 시켜 담황색 점상의 (2,3-dibromopropyl)phenyl lauroyl phosphate[DPPL]를 합성하였다.

정제는 II-2와 동일한 방법으로 하였다.

수율 : 41.8g(75.2%)

IR(KBr pellet) : 1190 cm<sup>-1</sup>(P-O-aryl str.), 1030 cm<sup>-1</sup>(P-O-alkyl str.),  
1270 cm<sup>-1</sup>(P=O str.), 1750 cm<sup>-1</sup>(C=O str.)

브롬의 함량 : Anal. Calcd : 28.78%, Found : 28.02%.

### 4. 할로젠 함량측정 방법

개량 연소 플라스크 법<sup>18)</sup>으로 Cl과 Br을 동시에 측정하였다. DPP와 DPPL 각 시료 6mg을 정확히 취하여 28% 과산화수소수 0.5ml와 물 5ml를 넣고 산소기체를 가득 채운 플라스크 내의 백금망에서 태운 후 연소 생성가스를 완전히 과산화수소수에 용해하여 30분간 방치한 후 diphenyl carbazone을 지시약으로 하여 0.005N Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>액으로 적정하였다.

$$\text{Cl}(\%) = \frac{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \text{ 소비 ml} \times \text{factor} \times 0.1773}{\text{시료량(mg)}} \times 100$$

$$\text{Br}(\%) = \frac{\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \text{ 소비 ml} \times \text{factor} \times 0.3995}{\text{시료량(mg)}} \times 100$$

### 5. 난연제의 제조

II-2에서 합성한 DPP 30g에 물 70ml를 가하여 난연제 DPPF를 제조하였다. II-3의 DPPL경우는 유화제를 선정하여 유화형 난연제를 제조하였는데, 배합은 DPPL 30g에, 유화제 polyoxyethylene(20) sorbitan monolaurate(Nikko Chemical Co., Nikkol TL-10, HLB 16.9) 2g, PEG-400 tall oil ester(Ipposha Oil Co., HP-400, HLB 11.4) 1g 및 glyceryl mono stearate(Nikko Chemical Co., Nikkol MGS-ASE, HLB 6.5) 1g을 각각 가하고 물 70ml를 가하여 50℃에서 1시간 blending 시켜 난연제 DPPLF를 제조하였다.

### 6. 난연가공 시험

#### (1) 아크릴 섬유 배합 및 처리조건

II-5에서 제조된 DPPF와 DPPLF 10, 20, 30% (wt)의 각각의 수용액을 취하고, 시료는 아크릴 직물(무게 80g/m<sup>2</sup>)을 택하여 30℃의 처리욕에서 1 dip, 1 nip padder 로 2회 padding 하여 2분간 침적시킨 후 wet pick-up<sup>10)</sup>은 80%(wt)로 하였다. 이들 처리시료는 100℃에서 5분간 건조시켜서 물성측정용 시료로 사용하였다.

#### (2) 폴리아미드계 섬유 배합 및 처리조건

DPPF와 DPPLF를 Nylon taffeta(무게 90g/m<sup>2</sup>) 직물에 다음과 같이 처리하여 그 성능을 시험하였다. 단독처리시의 난연제 용액의 조성은 II-6-1과 같이 취하였다. 수지병용시의 용액의 조성은 II-6-1과 같이 취하고 수지로서 Sumitex resin 901(sumitomo Chemical Co., ethylene-urea계) 10%와 촉매인 Sumitex accelerator ACX(Sumitomo Chemical Co., amine salt계) 0.5%를 각각 택하였다. 처리조건은 II-6-1과 같은 방법으로 하여 wet pick-up이 60%가 되도록 하였다. 예비조건은 90℃에서 5분간 하였으며, 열처리는 150℃에서 2분간 하여 경화시켰다.

#### (3) 폴리에스테르 섬유 배합 및 처리조건

난연제를 Tetron taffeta(무게 80g/m<sup>2</sup>) 직물에 다음과 같이 처리하였다. 난연제량은 단독처리시나 수지병용 처리시 모두 II-6-1과 같이 취하고 수지병용시는 수지로서 Sumitex resin M-3(Sumitomo Chemical Co., 멜라민계) 1%와 Sumitex accelerator ACX(Sumitomo Chemical Co., amine salt계) 0.2%를 각

각 택하였다. 처리조건은 II-6-2와 동일한 조건으로 하였다.

### 7. 물성측정용 시료의 측정기기

Padding은 Pneumatic heavy padeler(Uenoyama Kiko Co., 공기압착형), 건조는 열풍식 순환건조기(Lewis Corporation Co.)를 사용하였으며, 열경화는 Flat bed press (Toyo Seiki Seisaku-sho Ltd.)로서 하였다.

난연성 시험은 45° Meckel burner법(JIS Z-2150)과 Coil법(Kenmeyer Kishuzu Co.)을 각각 사용하였으며, 인열강도는 Elemendorf textile tearing tester(Daiei Kagaku Seiki Co.)로서 측정하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. DPPLF의 유화안정성

DPP는 물에 용해되어 수용성 난연제 DPPF를 쉽게 제조할 수 있었으나 DPPL의 경우는 구조내 긴 사슬의 알킬기를 도입했으므로 물에 불용되어 유화제를 선정하여 유화형 난연제를 제조하였다. 유화제의 혼합 HLB값은 12.93이었으며 다음의 식<sup>11)</sup>에 의하여 그 값을 구하였다.

$$HLB_o = \frac{(W_a \times HLB_a) + (W_b \times HLB_b)}{W_a + W_b}$$

W<sub>a</sub>: 유화제 A의 중량 %

W<sub>b</sub>: 유화제 B의 중량 %

HLB<sub>a</sub>: 유화제 A의 HLB 값

HLB<sub>b</sub>: 유화제 B의 HLB 값

HLB<sub>o</sub>: oil에 필요한 HLB 값

또한 난연제의 유화안정성 반복 시험결과 DPPL의 적정 o/w 형 유화의 범위는 HLB 값은 10~14였다.

### 2. 아크릴 섬유의 난연성

앞에서 제조된 난연제 DPPF와 DPPLF의 난연성 측정결과를 Table 1에 표시하였다. 난연제 모두 사용농도 20%와 30%에서는 탄화길이가 5.0이하이고 잔염과 잔진<sup>12)</sup>이 1초 이하로 나타나 난연 1급에 해당되어 아크릴 직물에 양호한 난연성을 나타내었다.

그러나 농도 10%에서는 부적합한 난연효과를 나타내어 적정 사용량은 난연제 모두 농도 20%선임을 알





Table 2. Flame retardancy of Nylon taffeta fabrics treated by synthesized flame retardant

Exp.no.	Concentration (%)	45° Meckel burner method			Coil method
		Char length (cm)	Afterflaming (sec)	Afterglow (sec)	
B-1 <sup>a)</sup>	—	8.8	0	0	completely burn
B-2 <sup>b)</sup>	—	BEL	—	—	completely burn
DPPF <sup>c)</sup>	10	3.7	0	0	partially burn
	20	3.3	0	0	non-burn
	30	3.2	0	0	non-burn
DPPLF <sup>c)</sup>	10	4.5	0	0	partially burn
	20	4.2	0	0	non-burn
	30	4.0	0	0	non-burn
DPPF + Resin <sup>d)</sup>	10	4.6	2	0	completely burn
	20	4.2	0	0	partially burn
	30	3.9	0	0	non-burn
DPPLF + Resin <sup>d)</sup>	10	5.1	2	0	completely burn
	20	4.3	0	0	partially burn
	30	3.9	0	0	non-burn

a) Original fiber not treated with flame retardant and resin.

b) Fiber treated with resin only.

c) Fiber treated with flame retardant only.

d) Fiber treated with flame retardant and resin.

Table 3. Flame retardancy of Tetron taffeta treated by synthesized flame retardant

Exp.no.	Concentration (%)	45° Meckel burner method			Coil method
		Char length (cm)	Afterflaming (sec)	Afterglow (sec)	
B-1	—	7.5	2	0	completely burn
B-2	—	BEL	—	—	completely burn
DPPF	10	3.5	0	0	non-burn
	20	3.1	0	0	non-burn
	30	2.9	0	0	non-burn
DPPF	10	4.1	0	0	non-burn
	20	3.6	0	0	non-burn
	30	3.5	0	0	non-burn
DPPF + Resin	10	4.7	1	0	partially burn
	20	4.3	0	0	non-burn
	30	3.9	0	0	non-burn
DPPLF + Resin	10	5.0	2	0	partially burn
	20	4.5	0	0	non-burn
	30	4.2	0	0	non-burn

므로 그 공업적 응용이 기대된다.

## 문 헌

1. H. R. Richard, *Can. Text. J.*, **80**, 41 (1963).
2. G. C. Tesoro, *Text. Res. J.*, **39**, 180 (1969).
3. D. J. Donaldson, et al., *J. Coated Fabrics*, **3**, 250 (1974).
4. J. P. Moreau, et al., *Amer. Dyest. Repr.*, **62**, 31 (1973).
5. A. Alder, et al., *text. Chem. and Colour.*, **7**, 76 (1975).
6. T. T. Marl, *Kunststoffe*, **69**, 9 (1979).
7. H. Robinette, *Mod. Text. Mag.*, **38**(6), 46 (1957).
8. D. O. Douglas, *J. Soc. Dyers. Colour.*, **73**, 258 (1957).
9. G. Palethorpe, U.S. Patent 3,318,978 (1967).
10. E. O. Hook, G. R. Berbeco, C. Hill and A. S. Obermeyer, U.S. Patent 3,711,542 (1975).
11. H. G. Braxton and U.A. Lehtikoinen, U.S. Patent 3,891,448 (1975).
12. H. Nishizawa, *Sen-I, Gakkaishi*, **44**(9), 342 (1988).
13. R. M. Murch, U.S. Patent 3,920,616 (1978).
14. R. Arie and O. Arie, *J. Appl. Poly. Sci.*, **23**, 797 (1979).
15. J. J. Willard and C. H. Meisen, *Text. Res. J.*, **40**, 203 (1970).
16. B. Miller and C. H. Meisen, *Text. Chem. Colour.*, **2**(12), 35 (1970).
17. T. E. Hendrix, et al., *Text. Res. J.*, **41**, 954 (1971).
18. M. Kinoshita and K. Hozumi, *Jap. Analyst*, **14**, 352 (1965).
19. H. Rath, E. Herbolsheimer and S. Stapt, *Text. Res. J.*, **30**, 201 (1960).
20. I. Nishi, et al., "Surfactant Handbook", 18th ed., 307, Sankyo Tosho Co., Tokyo (1979).
21. J. W. Lyons, "The Chemistry and Uses of Fire Retardants", 1st ed., 169, John Willey and Sons Inc., New York (1970).
22. Y. I. Mok, *Hwahak Konghak*, **15**(4), 211 (1977).