

## “난연제가 STYRENE의 중합반응에 미치는 영향”

박 종 윤 · 이 상 원 · 안 태 완

서울 대학교 공과대학 공업화학과

(1979년 12월 11일 접수)

## “The Effects of Fire Retardants on the Polymerization of Styrene”

Jong Yoon Park, Sang Won Lee, Tae Oan Ahn

*Department of Chemical Technology, College of Engineering  
Seoul National University, Seoul, Korea*

(Received November 11, 1979)

**요약 :** Polystyrene에 대한 난연효과가 우수한 8종의 bromine계 난연제가 styrene의 중합반응에 미치는 영향을 조사하였다. 그 결과 난연제의 첨가에 의하여 중합반응 속도에는 거의 영향이 없었으나 생성된 중합체의 분자량은 저하되었다. 이는 난연제의 연쇄이동반응에 기인한다고 생각되어 60°C에서 styrene 중합에 대한 각 난연제의 연쇄이동정수를 구하였으며 그 각각의 값들을 분자구조와 연관시켜 서로 비교설명하였다.

**ABSTRACT:** The effects of bromine containing fire retardants on the polymerization of styrene have been studied.

With the addition of fire retardant, rate of polymerization was not affected but molecular weight of polystyrene was decreased considerably. Since these results were considered on account of chain transfer to fire retardant molecules, the chain transfer constant of each fire retardant was determined on the styrene polymerization initiated by 2, 2'-azobisisobutyronitrile at 60°C.

The chain transfer constants obtained are as follows; 4, 4'-isopropylidenebis (2, 6-dibromophenol):  $129.0 \times 10^{-4}$ , hexabromodiphenyl oxide:  $61.3 \times 10^{-4}$ , octabromodiphenyl oxide:  $127.7 \times 10^{-4}$ , 2, 4, 6-tribromophenyl 1, 3-dibromoisobutyl ether:  $55.1 \times 10^{-4}$ , hexabromocyclododecane:  $21.5 \times 10^{-4}$ , bis (2, 3-dibromopropyl) dichloropropyl phosphate:  $18.6 \times 10^{-4}$ , tris(2, 3-dibromopropyl) phosphate:  $11.9 \times 10^{-4}$ .

These values were compared with each other and the reactivity of fire retardants was discussed on the view of their molecular structure.

### 1. 서 론

Polystyrene은 2차대전 이후 그 용도가 다방면으로 개발되어 가구, 전기제품, 건축재료 등

에 널리 사용되고 있으며 날로 그 수요가 증가하고 있다. 그러나 탄화수소로 이루어져 있는 고분자물의 일반적인 결함으로 열에 불안정하며 연소시 가연성 기체를 생성하고 그 자체가 연료

로서 작용하기 때문에 쉽게 불에 타는 결점을 가지고 있다. 따라서 이러한 결점을 보완하기 위하여 난연화의 필요성이 현재 급격히 증가하고 있으며 이에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다.<sup>1</sup>

일반적으로 고분자물의 난연화는 난연제를 사용하며 사용법에 따라 첨가형 난연제와 반응형 난연제로 구분되고 있으며 polystyrene 에 대해서는 현재 첨가형 난연제가 주로 사용되고 있다.<sup>2</sup>

이러한 첨가형 난연제에는 많은 종류가 있으나 이와 같은 목적으로 사용되는 유기난연제는 halogen 이나 인을 포함하고 있는 것이 효과적이며 특히 halogen 화합물 중에서는 bromine 계 난연제가 chlorine 계보다 우수함이 알려져 있다.

Polystyrene 에 첨가형 난연제를 사용하는 방법은 그 최종용도에 따라 달라진다. Solid polystyrene 을 제조하는 경우에 있어서는 polystyrene 과 난연제를 사출기 내에서 혼합시키는 방법과 혼련기를 사용하는 방법 등이 알려져 있고, 발포 polystyrene 에 있어서는 현탁 중합시 미리 난연제를 넣고 중합을 시키는 방법과 중합 후 난연제를 도포하여 발포시키는 방법 등이 있다<sup>3a</sup>. 이와 같이 난연제는 중합 전이나 후에 첨가하게 되는데 중합 전에 난연제를 첨가하면 따로 혼합의 과정이 불필요하며 중합 후에 첨가하는 경우에 비해서 균일한 혼합이 가능하게 된다.

그러나 첨가된 난연제가 중합속도, 중합도 등에 영향을 줄 수 있어 사용에 한계가 있다.

현재까지 polystyrene 의 난연화에 대한 연구는 주로 각종 난연제의 개발과 난연시험에 의한 난연효과의 비교, 무기물 난연조제의 첨가에 의한

상승효과, 가공도중 열에 대한 안정성 및 기포 발생문제 등에 중점이 두어져 왔으며 이에 관한 많은 문헌과 특허가 나와 있다. 그러나 난연제를 중합 전에 첨가할 때 이것이 미치는 영향에 대한 연구는 별로 행해지지 않았다. 따라서 본 연구에서는 난연화의 과정에서 중합 전에 난연제를 첨가할 수 있는 가능성을 검토해 보고자 난연효과가 우수하고 실용적으로 사용되는 몇가지 bromine 계 및 인 bromine 계의 첨가형 난연제를 선택하여 난연제가 중합반응에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시 약

#### 2-1-1. Styrene

시약급 styrene 을 중합억제제를 제거하고 실험 직전에 질소분위기하에서 감압증류하여 사용하였다(b. p. 40~40.5°C, 15mmHg).

#### 2-2-2. 개시제

2, 2'-Azobisisobutyronitrile(AIBN, m. p. 103°C) 은 40~50°C에서 chloroform 에 포화시킨 후 과량의 ether 를 가하여 서서히 냉각하면서 재결정시켜 사용하였다.

#### 2-1-3. 난연제

사용한 난연제의 종류, 물리적 성질, bromine 함량, 제조회사 등을 Table 에 나타내었으며 각 난연제를 Table I 에 표시한 용매에 용해시킨 다음 여과한 모액을 냉각하면서 재결정시켜 정제하였다.

Table I. Fire Retardants

| Fire Retardants                                   | Formula-<br>lar<br>Weight | Melting<br>Range<br>(°C) | Bromine<br>Cont.<br>(%) | Manufacturer         | Recrystal.<br>Solvent |
|---------------------------------------------------|---------------------------|--------------------------|-------------------------|----------------------|-----------------------|
| 4, 4'-Isopropylidene bis(2, 6-dibromophenol)      | 543.9                     | 179~181                  | 58.8                    | Gret Lakes(U. S. A)  | Methanol              |
| Hexabromodiphenyl Oxide                           | 643.6                     | 110~130                  | 74.0                    | Nippo(Japan)         | Benzene               |
| Octabromodiphenyl Oxide                           | 801.4                     | 75~125                   | 79.8                    | Great Lakes(U. S. A) | Benzene               |
| Decabromodiphenyl Oxide                           | 959.2                     | 290~306                  | 83.3                    | Great Lakes(U. S. A) | Benzene               |
| 2, 4, 6-Tribromophenyl 1, 3-dibromoisobutyl Ether | 544.7                     | 178                      | 70                      | Daiichi(Japan)       | Benzene               |
| Hexabromocyclododecane                            | 641.7                     | 170~180                  | 74.7                    | Great Lakes(U. S. A) | Benzene               |
| Bis(2, 3-dibromopropyl) dichloropropyl Phosphate  | 608.7                     | -4                       | 52.6<br>(Cl)            | Daihachi(Japan)      |                       |
| Tris(2, 3-dibromopropyl) Phosphate                | 697.6                     | -3                       | 68.7                    | Daihachi(Japan)      |                       |

## 2-2. 중합속도

중합속도는 dilatometer<sup>4</sup>를 사용하여 측정하였으며 개시제로서는  $5 \times 10^{-3} \text{ mole/l}$ 의 AIBN을 사용하였다. 그리고  $60 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 로 유지된 항온조 내에서 중합하였다.

## 2-3. 봉관중합

개시제인 AIBN  $5 \times 10^{-3} \text{ mole/l}$ 와 정해진 농도의 난연제를 styrene에 용해시킨 후 시험관에 넣고 완전히 산소를 제거한 다음 봉관하여  $60 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 의 항온조 내에서 일정한 시간동안 중합시켰다.

중합된 반응물은 소량의 benzene에 녹여 비용매 methanol에 침전시키고 여과하여 감압건조기에서 건조시킨 후 무게를 칭량하여 중합율을 구하였다. 한편 중합율이 높은 경우는 여과도액중의 잔존 단량체의 양을 gas chromatograph로 분석하여 중합율을 구하였다.

## 2-4. 상대점도

점도는  $30 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 의 항온조 내에서 toluene을 용매로 Ostwald 점도계를 사용하여 측정하였다.

## 2-5. Gas Chromatography

봉관중합에서 중합율이 높은 경우의 중합율을 구하기 위하여 잔존단량체의 양을 gas chromatograph로 분석하였다. 기기는 일본 Yanaco 사 model G80을 사용하였으며 column은 SE30, 그 온도는  $80^\circ\text{C}$ , detector는  $120^\circ\text{C}$ , injection port는  $125^\circ\text{C}$ 로 하고 carrier gas로는 helium을 사용하였으며 유속은  $15 \text{ ml/min}$ 으로 하였고 detector는 thermal conductivity detector를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 중합속도

난연제의 첨가로 인한 styrene의 중합속도 변화를 조사하기 위하여 dilatometry법과 봉관중합법을 써서 시간에 따른 중합율을 측정하였다. 이때 사용된 난연제의 이름, 구조식 및 첨가량과 그의 약호를 Table II에 나타내었다. Table II에서 보는 바와 같이 FR-1부터 FR-6까지는

bromine계 난연제이며, FR-7과 FR-8은 인-bromine계 난연제로서 polystyrene에 대해 난연효과가 우수하다고 알려져 있는 것들이다.

난연제의 첨가량은 문헌에서 각각 ASTM D 635-63, ASTM D-1692-59T, UL-94 등의 특정한 연소시험에 따라 self-extinction point(자소점)를 준다고 알려진 농도를 사용하였다<sup>3b, 5~7</sup>. 이러한 농도는 polystyrene의 형상이나 난연조제의 적절한 사용 등에 따라서 다소 변할 수 있지만 본 실험에서는 난연제 간의 상호비교를 위해서 자소점을 주는 범위내에서 5와 10phm의 농도로 사용하였다.

그런데 난연제 FR-4는 styrene에 대한 용해도가 매우 낮아 거의 용해하지 않고 상이 분리되므로 실험에서 제외하였다. 또한 난연조제로서 가장 널리 사용되고 있으며 효과가 우수하다고 알려진  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 도 마찬가지로 용해되지 않으므로 난연조제의 첨가도 본 실험에서는 생략되었다.

즉 중합속도는  $60^\circ\text{C}$ 에서 두 방법으로 측정하였다. 중합물 10% 미만에서의 연구는 dilatometer를 사용하였으며, 중합물의 환산은 용적수축율( $\Delta V$ )을 측정하여 식 (1)에서 계산하였으며, 이때 상수  $k$ 는 0.1753을 사용하였다<sup>8</sup>.

$$\text{중합율}(\%) = \frac{1}{k} \cdot \frac{\Delta V}{V} \times 100 \dots\dots\dots(1)$$

Fig. 1에 난연제 FR-3  $1.14 \times 10^{-1} \text{ mol/l}$ 을 첨가한 경우, 중합시간에 따른 중합율을 도시하였는데 10% 정도의 중합율까지 좋은 직선성을 보였으며 난연제에 의한 중합억제효과 등은 볼 수 없었다.

Fig. 2에는 난연제를 첨가하지 않은 경우와 7종의 난연제를 Table II에 표시된 phm 단위를 첨가할 경우, 시간에 따른 중합율을 동시에 도시하였는데 각 중합곡선들이 모두 동일 직선상에 놓여 있으므로 난연제의 첨가가 styrene의 중합속도에는 거의 영향을 미치지 않음을 알 수 있다.

고중합율에서의 중합속도를 알아보기 위하여 dilatometer를 사용한 경우와 동일한 조건 하에

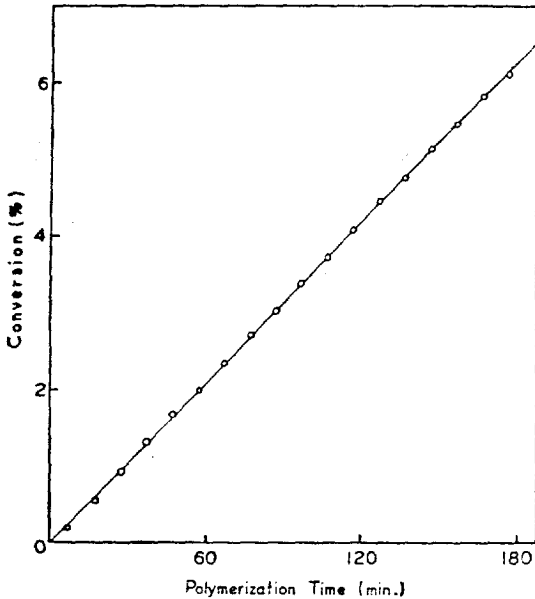
Table II. The Amount of Fire Retardants Added to Polymerization of Styrene.

| Notation | Nomenclature                                       | Structural Formula                                                        | Amount<br>(phm) <sup>*</sup> |
|----------|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|------------------------------|
| FR-1     | 4,4'-isopropylidene<br>bis(2,6-dibromophenol)      |                                                                           | 10                           |
| FR-2     | Hexabromodiphenyl Oxide                            |                                                                           | 10                           |
| FR-3     | Octabromodiphenyl Oxide                            |                                                                           | 10                           |
| FR-4     | Decabromodiphenyl Oxide                            |                                                                           | 10                           |
| FR-5     | 2,4,6-tribromophenyl<br>1,3-dibromoisobutyl Ether  |                                                                           | 5                            |
| FR-6     | Hexabromocyclododecane                             |                                                                           | 5                            |
| FR-7     | Bis(2,3-dibromopropyl)<br>dichloropropyl Phosphate | $O=P \begin{cases} (OCH_2CHBr-CH_2Br)_x \\ (OCH(CH_2Cl)_2)_y \end{cases}$ | 5                            |
| FR-8     | Tris(2,3-dibromopropyl)<br>Phosphate               | $O=P (OCH_2CHBr-CH_2Br)_3$                                                | 5                            |

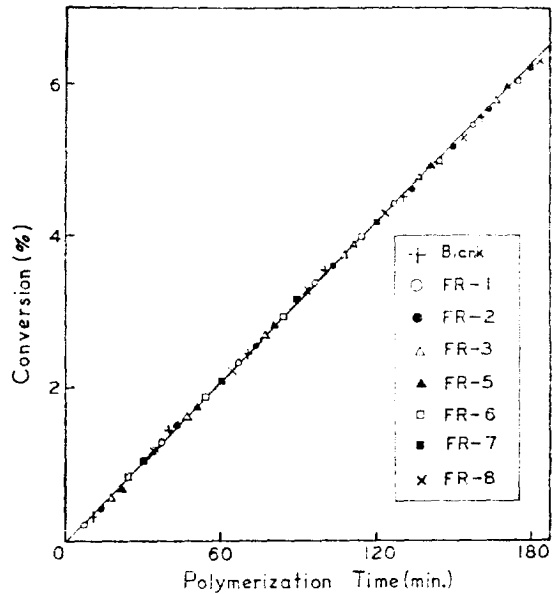
\*phm; parts per hundred monomer by weight.

서 봉관중합을 행하였으며 중합시간에 따른 중합율의 변화를 Fig. 3에 도시하였다. 중합시간 6시간, 12시간의 경우는 생성된 중합체의 무게를 칭량하여 중합율을 구하였고 24시간 이후의 경우는 실험오차를 줄이기 위하여 잔존단량체의 양을 gas chromatograph로 분석하여 구하였다. Fig. 3에서 보면 95% 이상의 중합율까지도 난연제가 중합속도에 미치는 영향은 거의 없음을 알 수 있다.

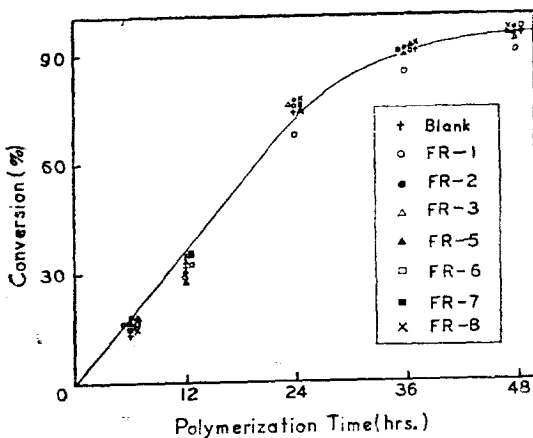
그러나 FR-1(Table II)의 경우만은 경미한 중합 억제효과를 나타냄을 볼 수 있는데 이는 FR-1이 포함하고 있는 phenol형의 OH기로 인한 연쇄 이동반응에 기인하는 것으로 생각된다. M. P. Godsay 등<sup>9</sup>은 phenol 유도체에 있어서 그의 연쇄 이동정수가  $8 \times 10^{-3}$  이하인 경우는 중합억제효과를 나타내지 않으나 그 이상인 경우에는 중합억제효과를 나타냄을 밝혔다. 따라서 FR-1의 경우는 경미한 중합억제효과를 나타내므로 상당히



**Figure 1.** Time-conversion curve for polymerization of styrene initiated by AIBN at 60°C in the presence of FR-3.  
[AIBN];  $5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$   
[FR-3];  $1.14 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$



**Figure 2.** Time-conversion curve for polymerization of styrene at 60°C in the presence of various fire retardants.  
[AIBN];  $5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$   
[FR] ; Table II



**Figure 3.** Time-conversion curve for polymerization of styrene in the presence of fire retardants to high conversion.  
[AIBN];  $5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$  [FR]; Table III  
Temp. ; 60°C

큰 값의 연쇄이동정수를 가질 것으로 유추된다.

### 3-2. 분자량

난연제의 첨가가 중합체의 분자량에 미치는 영향을 조사하기 위하여 dilatometry 실험으로 얻어진 중합체의 상대점도를 측정하여 분자량을 구하였다. 이 때 이상대점도는 Ostwald 점도계를 사용하여 30°C에서 측정하였으며 분자량은 고유점도로부터 Mark-Houwink-Sakurada<sup>10</sup>식을 사용하여 계산하였으며 그 결과를 Table III에 나타내었다. Table III에서 보던 난연제를 첨가한 경우, 전반적으로 분자량이 저하되었음을 알 수 있으며 FR-7과 FR-8 등은 경미한 저하를 일으키나 FR-1과 FR-3은 상당한 저하를 초래함을 볼 수 있다. 이는 난연제에 함유되어 있는 bromine에 의한 연쇄이동반응에 기인하는 것으로

**Table III.** Molecular Weight of Polystyrene Produced in the Presence of Fire Retardant.

[AIBN]:  $5 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ , Temp.:  $60^\circ\text{C}$

| Fire retardant | Added amount (phm) | $[\eta]$ | M. W. $10^{-4}$ |
|----------------|--------------------|----------|-----------------|
| Blank          | 0                  | 0.850    | 23.1            |
| FR-1           | 10                 | 0.653    | 16.0            |
| FR-2           | 10                 | 0.733    | 18.8            |
| FR-3           | 10                 | 0.680    | 17.0            |
| FR-5           | 5                  | 0.802    | 21.3            |
| FR-6           | 5                  | 0.766    | 20.0            |
| FR-7           | 5                  | 0.824    | 22.1            |
| FR-8           | 5                  | 0.832    | 22.4            |

생각되어 각 난연제의 styrene 중합에 대한 연쇄 이동정수를 구해 보기로 하였다.

### 3-3. 연쇄이동정수

앞의 실험 결과로 난연제의 첨가가 styrene 의 중합시 연쇄이동반응을 일으킴을 알 수 있었으므로 각 난연제의 연쇄이동정수를 구하였다.

AIBN 을 개시제로 사용한 styrene 의 radical 중합시 첨가제의 연쇄이동정수는 다음 식 (2)로부터 구할 수 있다<sup>11a</sup>.

$$\frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{k_t \cdot R_p}{2k_p^2[M]^2} + C_M + C_{FR} \frac{[FR]}{[M]} \dots (2)$$

$k_p$ : 연쇄성장반응속도정수

$k_t$ : 연쇄정지반응속도정수

$R_p$ : 중합속도

$C_M$ : 단량체의 연쇄이동정수

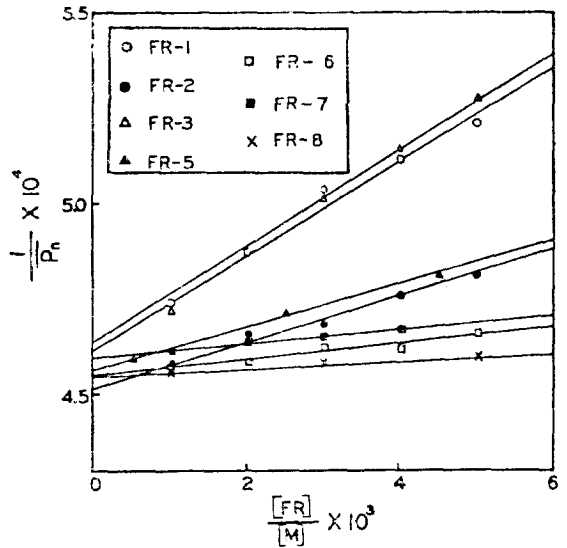
$C_{FR}$ : 난연제의 연쇄이동정수

$[M]$ : 단량체의 농도

$[FR]$ : 난연제의 농도

$\bar{P}_n$ : 수평균중합도

styrene 의 경우,  $C_M$ ,  $k_p$ ,  $k_t$ 는 상수이며 또 앞의 실험 결과에서 저중합율에서는 난연제의 첨가에 관계없이 중합속도가 일정하였다. 따라서 styrene 의 농도를 일정하게 하면 식 (2)의 첫째 항과 둘째 항을 상수로 볼 수 있을 것이다. 여기서 이 상수의 합을  $C_0$ 로 나타내면 다음과 같이 간단히 표시할 수 있다.



**Figure 4.** The effect of various fire retardants on the degree of polymerization of styrene at  $60^\circ\text{C}$ .

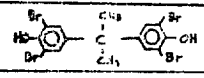
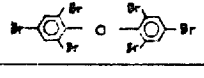
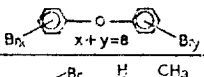
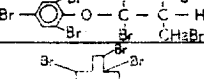
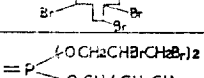
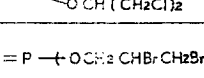
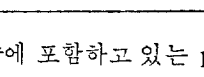
$$\frac{1}{\bar{P}_n} = C_0 + C_{FR} \frac{[FR]}{[M]} \dots (3)$$

식 (3)으로부터 난연제의 연쇄이동정수( $C_{FR}$ )를 구하기 위하여 styrene 과 각 난연제의 mol 비를 변화시키면서  $60^\circ\text{C}$ 에서 AIBN 을 개시제로 불관중합을 행하였다. 그 결과 얻어진 중합체의 점도를 측정하여 분자량을 구하였고 이를 단량체의 분자량으로 나누어 중합도를 구하였다.

Fig. 4는  $1/\bar{P}_n$  과  $[FR]/[M]$ 을 도시한 것인데 사용된 각 난연제의 경우, 예상한 바와 같이 모두 직선을 얻었으며 그 기울기로부터  $C_{FR}$ 을 구하였다. 그런데 직선들의 절편이 한 점에 모이지 않고 2.5% 정도의 편차를 가지는데 이는 실험오차에 기인한 것으로 생각된다. 그러나 절편에서 구해진  $C_0$ 의 평균치는  $4.57 \times 10^{-4}$ 이었으며 이것은  $R_p$ ,  $k_t/k_p^2$ ,  $C_M$  등의 문헌치<sup>12</sup>를 대입하여 계산한 값  $4.84 \times 10^{-4}$ 과 근사한 값을 나타내고 있다.

Fig. 4로부터 구해진 각 난연제의  $C_{FR}$  값을 Table IV에 중합하였는데 사용된 각 난연제의 연쇄이동정수는 FR-8, FR-7, FR-6, FR-5, FR-2, FR-3, FR-1의 순으로 증가함을 볼 수 있었다. 여기서 FR-1이 가장 큰 연쇄이동정수를 가

**Table IV.** Chain Transfer Constants of Various Fire Retardants in Polymerization of Styrene at 60°C.

| Fire Retardant | Formula                                                                           | CFR X 10 <sup>4</sup> |
|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| FR-1           |  | 129.0                 |
| FR-2           |  | 61.3                  |
| FR-3           |  | 127.7                 |
| FR-5           |  | 55.1                  |
| FR-6           |  | 21.5                  |
| FR-7           |  | 18.6                  |
| FR-8           |  | 11.9                  |

지는 것은 분자중에 포함하고 있는 phenol 형 OH 기에 산소와 결합하고 있는 수소가 쉽게 이탈하기 때문인 것으로 생각된다<sup>11d</sup>.

FR-2와 FR-3는 동일한 골격의 분자구조를 가진 aromatic bromine 계 화합물인데 FR-3가 FR-2보다 큰 값을 가지는 것은 benzene ring 중에 존재하는 bromine 원자의 수가 FR-2는 6 개인데 비해 FR-3는 8 개로서 FR-3가 더 많이 치환되어 있기 때문인 것으로 설명할 수 있다.

일반적으로 halogen 화합물의 연쇄이동반응은 연쇄이동반응종의 radical 과 halogen 원자와의 반응에 의한 것이 아니고 수소원자와의 반응에 의한 것으로 알려져 있으며<sup>11c</sup>, 치환된 halogen 원자의 수가 많아지면 인근 수소원자의 반응성을 높여 주어 연쇄이동반응이 더 잘 일어나게 된다고 한다<sup>13</sup>.

FR-5는 FR-2와 비교해 볼 때, ether 결합의 한 쪽에 aromatic 기 대신 aliphatic 기가 결합해 있는 구조를 가지고 있으며 FR-2보다 작은 연쇄이동정수를 보이고 있다. 이는 aliphatic halide 가 aromatic halide 보다 작은 값을 가지기 때문인 것으로 설명할 수 있다.

FR-6는 alicyclic bromine 화합물로서 이러한 경우는 환의 크기에 따라 다양한 값의 연쇄이동정수를 가지는 것으로 알려져 있으나<sup>11b</sup> FR-6는 aromatic 계와 aliphatic 계의 중간치를 나타내고 있다.

FR-7과 FR-8은 인을 포함한 aliphatic halogen 화합물로서 aromatic 화합물(FR-1부터 FR-5까지)에 비해 작은 값을 가지며, 이는 앞서 설명한 일반적인 경우와 같다. 그러나 FR-7과 FR-8을 비교해 보면 FR-7이 chlorine 원자를 포함하고 있으므로 FR-8보다 작은 값을 가질 것으로 예측할 수 있으나, 오히려 더 큰 값을 가짐을 볼 수 있다. 이는 FR-7의 구조내에 iso 형태의 dichloropropyl 기가 존재하여 연쇄이동에 의하여 propyl 기의 중간에 있는 탄소원자에서 수소가 이탈되어 생성되는 radical 의 공명안정도가 크기 때문인 것으로 설명할 수 있다.

이와 같이 난연제들은 분자구조에 따라 다양한 값의 연쇄이동정수를 가지는데 연쇄이동정수가 작은 난연제 FR-7과 FR-8 등은 중합전에 첨가하여도 큰 영향이 없겠으나 연쇄이동정수가 큰 난연제 FR-1, FR-3 등은 중합전에 첨가하면 연쇄이동반응에 의해 중합체의 분자량을 저하시키고 물성의 변화를 초래하게 될 것으로 생각되어 중합후에 혼합하는 편이 유리하다고 사료된다.

#### 4. 결 론

Polystyrene 에 대하여 난연효과가 우수하다고 알려진 8종의 bromine 계 난연제를 선택하여 styrene 의 중합반응에 미치는 영향을 조사하였다.

그 결과 난연제의 첨가에 의하여 styrene 의 중합 속도에는 거의 영향이 없었으나 생성된 중합체의 분자량은 저하됨을 볼 수 있었다. 이는 난연제 분자로의 연쇄이동반응에 기인한다고 생각되어 60°C에서 styrene 중합에 대한 각 난연제의 연쇄이동정수를 구하였고 그 결과를 비교 설명하였다.

연쇄이동정수는 4,4'-isopropylidenebis (2,6-dibromophenol): 129.0×10<sup>-4</sup>, hexabromodiphe-

nyl oxide:  $61.3 \times 10^{-4}$ , octabromodiphenyl oxide:  $127.7 \times 10^{-4}$ , 2, 4, 6-tribromophenyl-1, 3-dibromoisobutyl ether:  $55.1 \times 10^{-4}$ , hexabromocyclododecane:  $21.5 \times 10^{-4}$ , bis (2, 3-dibromopropyl) dichloropropyl phosphate:  $18.6 \times 10^{-4}$ , tris (2, 3-dibromopropyl) phosphate:  $11.9 \times 10^{-4}$  였다.

### 参 考 文 献

1. 工業材料(日本) 18, (2) 28(1970).
2. Modern Plastics, Sept. 67(1971).
3. 小西尧, 平尾正一, “難燃劑”, 幸書房, 東京, 1972, (a) p. 54, (b) p. 62.
4. D. Braun, H. Cherdron, W. Kern, “Techniques of Polymer Synthesis and Characterization,” Interscience Publishers, John-Wiley & Sons, Inc., New York, 1971, p. 122.
5. Product Information, Great Lakes Chemical Corporation, West Lafayette, Indiana, 1974, Great Lakes BA-59<sup>TM</sup>.

6. *ibid*, 1976, Great Lakes DE-83<sup>TM</sup>.
7. W.C. Kuryla, A.J. Papa, “Flame Retardancy of Polymeric Materials,” Marcell Dekker Inc., New York, 1973, p. 28, 33, 34, 53.
8. 大津降行, 木下雅悦, “高分子 合成の 實驗 法”, 化學同人, 京都, 1972, p. 118.
9. M.P. Godsay, G.A. Harpell, K.E. Russel, *J. Polymer Sci.*, 57, 641(1962).
10. F. Danusso, G. Moraglio, *J. Polymer Sci.*, 24, 161(1957).
11. G.E. Ham, “Kinetics and Mechanisms of Polymerization,” Vol. 1, Vinyl Polymerization, Part I, Marcell Dekker Inc., New York, 1967, (a) p. 168, (b) p. 170, (c) p. 172, (d) p. 175
12. M.S. Matheson, E.E. Auer, E.B. Bevilacqua, E.J. Hart, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 1700(1951).
13. F.R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 6133 (1953).