

반응형 인계 난연도료의 제조 I. 피로포스포릭 변성폴리에스테르의 합성

정동진 · 정충호 · 박홍수[†] · 김태옥 · 박신자*

명지대학교 공과대학 화학공학과

*(주)알앤씨 기술연구소

(2003년 1월 24일 접수 ; 2003년 3월 12일 채택)

Preparation of Reactive Flame Retardant Coatings Containing Phosphorus I. Synthesis of Pyrophosphoric Modified Polyesters

Dong-Jin Chung · Choong-Ho Jung · Hong-Soo Park[†] · Tae-Ok Kim · Shin-Ja Park*

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

*R&D Center, R&C Co. Ltd., Kwangju, Kyonggi-Do 464-860, Korea

[†]e-mail : hongsu@mju.ac.kr

(Received January 24, 2003 ; Accepted March 12, 2003)

Abstract : An intermediate, tetramethylene bis (orthophosphate), was prepared by the esterification of pyrophosphoric acid and 1,4-butanediol. Then pyrophosphoric-containing modified polyesters (ATTBs) were synthesized by polycondensation of tetramethylene bis(orthophosphate), trimethylolpropane, adipic acid, and 1,4-butanediol. The content of 1,4-butanediol was varied from 10 to 20wt% for the reaction. The increase of the amount of 1,4-butanediol in the synthesis of ATTBs resulted in increase in average molecular weight and decrease in kinematic viscosity owing to the excellent flowability and reactivity of 1,4-butanediol.

Keywords : pyrophosphoric modified polyester, esterification, kinematic viscosity.

1. 서론

난연제는 플라스틱, 섬유, 코팅제, 목재 및 종이 분야에 응용되고, 난연제 시장의 90%는 플라스틱용으로 주로 사용되고 있으며, 크게 할로젠화 난연제[1,2]와 인계 난연제[3,4]로 구분되고 있다. 서구 유럽에서는 할로젠화 난연제에 대하여 발생하는 연소가스의 유독성 문제가 제기되어 논란 중에 있으며, 미국에서는 아직까지 규

제나 제한은 없으나 CPSC(the consumer products safety commission)에서 시험하고 있어서 앞으로 내장재용 난연제에 대한 새로운 기준이 마련될 것으로 보인다. 인계 난연제는 엄격한 화재기준이 요구되는 건축, 가구, 섬유 부문에 널리 응용되고 있고, 국내에서도 무독성 인계 난연제를 2곳에서 생산중에 있다.

그러나 난연도료 부문에서는 물론 무독성의 인계 난연도료가 시판중에 있으나 반응형 도료

가 아닌 단순블렌드나 혼련 등에 의해 생산되고 있다. 이러한 단순블렌드에 의해 제조된 난연도료는 반응형 도료와는 달리 흔히 도막표면의 상분리 현상, 도막물성의 저하 및 장시간 후의 난연성 물질의 침출현상 등의 부작용이 발생하는 것으로 알려져 있다[5]. 따라서 본 연구에서는 무독성인 인계의 반응형 난연도료 제조에 중점을 두었다.

한편 난연도료의 도막물성 주요소에는 난연수지, 안료 및 첨가제 등이 속하는데, 이들 중 도료의 난연수지 선택이 가장 중요시 된다. 본 연구에서는 난연수지로서 변성폴리에스테르를 선정하였다. 즉, 인계의 반응형 난연도료를 제조하기 위한 모체수지로서 인 변성폴리에스테르를 선택하여 이를 이소시아네이트계 toluene diisocyanate(TDI)-adduct와 상온경화시켜 최근 가장 각광을 받고 있는 폴리우레탄 난연도료를 제조할 일련의 연구목표를 설정하였다.

따라서 제1보인 본 연구에서는 인계 난연도료를 제조에 앞서 인계 변성폴리에스테르의 합성에 주력하였다. 인계 변성폴리에스테르에 관한 연구로는 최근 저자들[6,7]의 연구결과가 있었으나 1개의 구조단위속에 인기가 1개 들어있어 난연성이 극대화되지는 못하였다.

본 연구에서는 좀 더 많은 인 함량의 증가를 위하여 1개의 구조단위속에 2개의 인기를 가진 tetramethylene bis(orthophosphate) 중간체(TBOP)를 pyrophosphoric acid와 1,4-butanediol로부터 합성하였다. 합성된 TBOP와 2염기산으로 adipic acid, 트리올로서 trimethylolpropane을 선정하고 디올로서 적당한 유연성과 경도를 지닌 1,4-butanediol 모노머 양을 변화시키면서 축중합하여 pyrophosphoric함유 변성폴리에스테르를 합성하였다. 합성된 변성폴리에스테르의 구조확인을 IR, NMR로, 분자량을 GPC로, 동적점성도를 Gardner tube법으로 각각 측정하였고, 동 합성의 적정 반응조건과 그 물성값들을 비교검토해 보았다.

2. 실험

2.1. 시약

Pyrophosphoric acid(PYPA)는 Aldrich Chemical사, 1,4-부탄디올(1,4-BD)은 Sigma Chemical사, 아디프산(AA)과 트리메틸올프로판

(TMP)은 Junsei Chemical사의 1급시약을 그대로 사용하였다.

2.2. Tetramethylene bis(orthophosphate)의 합성

온도계, 교반기, 환류냉각기 및 적하깔대기가 부착된 500mL 4구 플라스크에 PYPA 230g(1.29 mol)을 넣고서 혼합교반하에 1,4-BD 90g(0.65 mol)을 서서히 첨가하였다. 적하 시작 온도는 35℃ 였으며, 35℃에서 65℃까지 60분간 적하시켰다. 5℃/10분의 반응조건으로 승온시 격렬한 발열반응이 일어났으며, 내용물의 색상은 탁한 노랑색에서 점차 검정색으로 변하였다. 이어서 65℃에서 120분간 액상의 내용물을 숙성시킨 다음 반응을 중지하였다.

합성과정에서 생성된 다량의 인산을 5배량의 에틸에테르 용액 속에 맹렬히 교반하에 침전시켰다. 이 조작을 24시간 동안 7회 반복하여 부산물인 인산을 전부 제거한 후 40℃, 5mmHg 하에서 감압건조하여 정제하였으며, 진한 녹색의 저점도 액상인 tetramethylene bis(orthophosphate) 중간생성물(TBOP)[수득율 54%]을 얻었다.

2.3. 피로포스포릭 변성폴리에스테르의 합성

1L 4구 플라스크에 톨루엔 20g을 먼저 넣은 다음, 모노머 AA 150.4g(1.03 mol), TMP 254.4g(1.88mol), TBOP 122.3g(0.47 mol)의 순서로 가하였다. 80℃부터 질소가스를 통과시켰으며, 완전 용융온도는 93℃였다. 100℃에서 150℃까지는 10℃/hr의 속도로 서서히 승온시켰는데, 이 때 탈수반응이 진행되면서 축중합이 이루어졌다. 150℃에서 180분간 내용물을 숙성시켜 중합반응을 종결하였다.

반응생성물을 다량의 에틸에테르와 증류수에 침전시켜 정제하였으며, 40℃, 5mmHg하에서 감압건조하여 연한 갈색의 고점성도 투명액상인 AA/TMP/TBOP의 프리폴리머(ATT)를 얻었다.

2.4. 1,4-BD 함량에 따른 피로포스포릭 변성 폴리에스테르의 합성

반응기에 톨루엔 20g, 모노머로서 AA 191.2g(1.31 mol), TMP 229.9g(1.70 mol), TBOP 106.5g(0.43 mol), 1,4-BD 50.0g(0.56 mol)을 각각 가하고, 기타 반응조작과 정제과정을 2.3절과 같게 하여 연한 갈색의 고점성도 투명액상인 1,4-BD 10wt% 함유 피로포스포릭 변

성폴리에스테르(ATTB-10)를 얻었다.

한편 1,4-BD 15 wt%인 경우의 반응물의 조성은 톨루엔 20 g, AA 203.7 g(1.39 mol), TMP 204.1 g(1.51 mol), TBOP 94.5 g(0.38 mol), 1,4-BD 75.0 g(0.83 mol)의 조건으로 하였고, 1,4-BD 20 wt%의 조성은 톨루엔 20 g, AA 216.2 g(1.48 mol), TMP 178.2 g(1.32 mol), TBOP 82.5 g(0.33 mol), 1,4-BD 100.0 g(1.11mol)의 조건으로 각각 시행하였다. 기타 반응조작과 정제과정 등은 2.3절과 동일한 방법으로 하여 연한 갈색의 고점성도 투명액상인 1,4-BD 15 wt% 함유 피로포스포릭 변성폴리에스테르(ATTB-15)와 1,4-BD 20 wt% 함유 피로포스포릭 변성폴리에스테르(ATTB-20)를 각각 합성하였다.

2.5. 기기분석 및 동적점성도 측정

IR 분광분석은 Bio-Rad사의 FT-IR(Digilab FTS-40형)로서, NMR 분광분석은 Varian (Unity Plus 300형, 용매 : CDCl_3) $^1\text{H-NMR}$ 로서, 분자량 및 분자량 분포곡선은 Waters사의 GPC(R-410형)를 사용하였고, 또한 열분석법은 Setaram사의 TG-DTA(92형)를 사용하여 질소 기류하에서 측정하였다. 동적점성도는 KS M 5000-2121의 투명액체의 점성도 시험방법 즉, Gardner tube법에 따라서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

PYPA와 1,4-BD와의 반응에 의한 알콕시 축합물인 tetramethylene bis(orthophosphate) 즉, TBOP의 합성은 Zech와 Ford[8]에 의해 이미 알려져 있기에 구조확인은 생략하였다.

3.1. 피로포스포릭 변성폴리에스테르의 합성확인

피로포스포릭 변성폴리에스테르인 ATT의 합성은 Park 등[9]의 합성이론을 토대로 하여 이루어졌는데, 반응물은 2염기산인 AA, 트리올인 TMP 및 난연성분인 인 기를 2개를 갖고 있는 4염기산인 TBOP 모노머로서 구성되었다. 이러한 반응물의 몰수는 도료의 도막물성 범위로 적합한 OH 함량 6.5 혹은 OH 값 215선에 맞춘 도료의 3대 공식에 대입하여 산출하였다.

Table 1에 ATT의 중합조건과 수득율을, Scheme 1에 ATT의 합성구조식을 각각 표시하

였다. Fig. 1(a)는 ATT의 FT-IR 스펙트럼, Fig. 2(a)는 ATT의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼인데, 각각의 피크해석을 Table 2에 나타내었다. 그림과 표에서 피크가 잘 일치되는 경향을 보임으로써 Scheme 1의 구조를 확인할 수 있었다. 또한 ATT의 GPC 측정에서 M_n 2260, M_w 5400, M_z 11500으로 각각 나타났고 다분산도 값은 2.39 이었다.

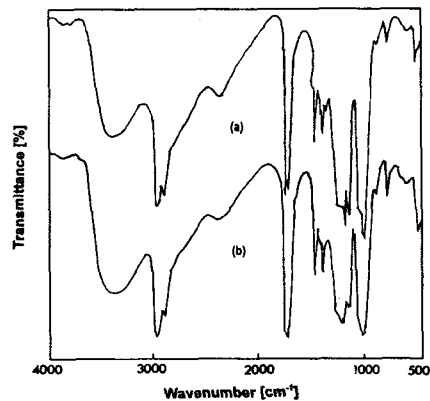


Fig. 1. FT-IR spectra of (a) ATT and (b) ATTB-10C.

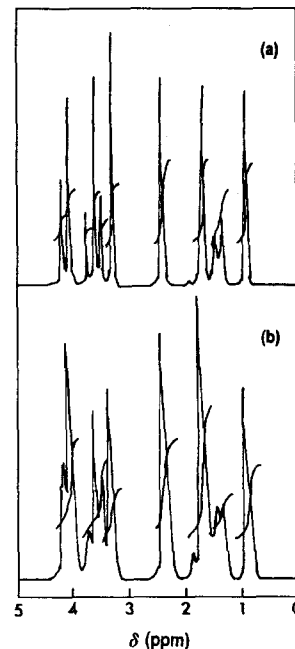
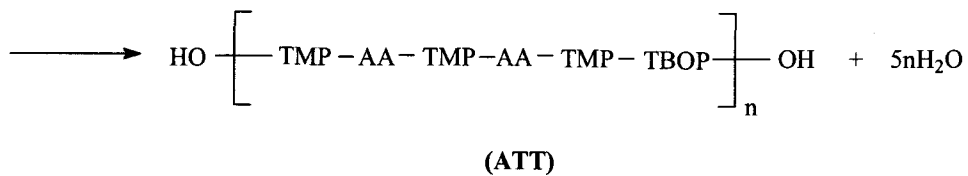
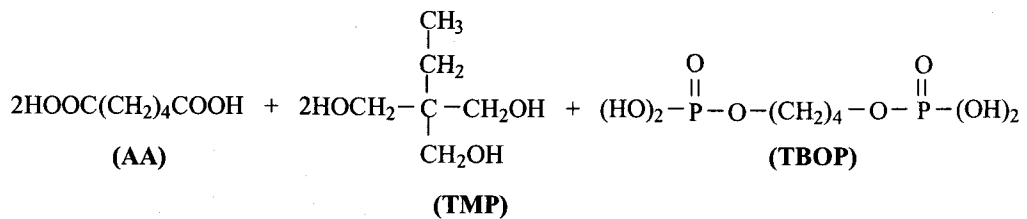


Fig. 2. $^1\text{H-NMR}$ spectra of (a) ATT and (b) ATTB-10C.

Table 1. Polycondensation Condition and Yield for ATT and ATTBs

Products	Materials					Reactions		Dehyd-r ation (mL)	Yield (%)
	AA ^a (g)	TMP ^b (g)	TBOP ^c (g)	1,4-BD ^d (g)	toluene (g)	Temp (°C)	Time (hrs)		
ATT	150.4	254.4	122.3	-	20	100~150	8	77.5	81
ATTB-10A	191.2	229.9	106.5	50.0	20	100~190	12	80.0	-
ATTB-10B	191.2	229.9	106.5	50.0	20	100~160	8	76.8	85
ATTB-10C	191.2	229.9	106.5	50.0	20	100~150	8	77.0	84
ATTB-15A	203.7	204.1	94.5	75.0	20	100~200	13	79.9	-
ATTB-15B	203.7	204.1	94.5	75.0	20	100~170	11	76.5	86
ATTB-15C	203.7	204.1	94.5	75.0	20	100~150	9	76.5	86
ATTB-20A	216.2	178.2	82.5	100.0	20	100~200	13	81.3	-
ATTB-20B	216.2	178.2	82.5	100.0	20	100~160	10	76.2	88
ATTB-20C	216.2	178.2	82.5	100.0	20	100~150	10	76.0	87

^aAA : Adipic acid^bTMP : Trimethylolpropane^cTBOP : Tetramethylene bis(orthophosphate)^d1,4-BD : 1,4-Butanediol

Scheme 1. Synthesis of ATT.

3.2. 1,4-BD 함량에 따른 피로포스포릭 변성 폴리에스테르의 합성확인

본 실험에서 피로포스포릭 변성폴리에스테르에 1,4-BD를 도입한 것(ATTB)은 1,4-BD의 고유한 물성인 적절한 유연성과 강도를 부여하는 성질[10]을 부여하기 위함이고, 이에 따른 실제의 생성물인 점성도 및 물성변화 등을 알아보기 위한 것이다.

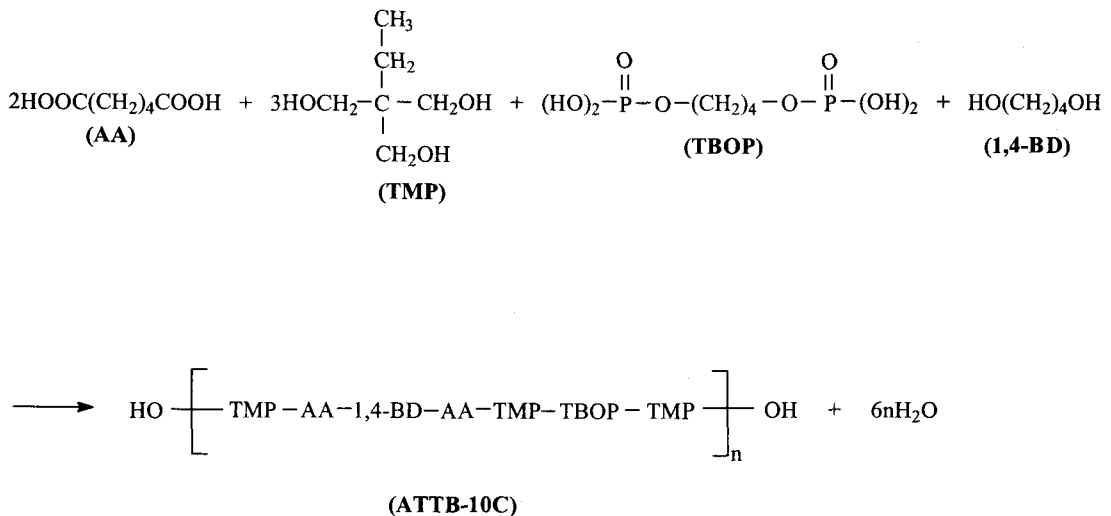
Scheme 2에 ATTB-10C의 반응구조식을 표시하였고, 앞의 Table 1에 ATTB의 중합조건과 수득율 등을 나열하였다. ATTB-10의 경우 ATTB-10A는 190°C의 고온에서 일부 물질이 분해되면서 겔화가 일어났고, ATTB-10B는 160°C 부근에서 연한 갈색에서 짙은 갈색으로 색상이 급격히 짙어짐을 알 수 있었으며, 반응 조건은 대체로 ATTB-10C와 비슷한 양상을 나타내었다. ATTB-10C는 10회 실험한 것 중 가장 이상적인 반응조건을 보였고, 탈수량도 이론 탈수량에 근접하는 경향을 나타냈으며, 생성물의 점성도가 아주 높게 나타났다. ATTB-15와 ATTB-20의 경우도 대체적으로 ATTB-10과 같은 경향을 나타냈는데, 다만 생성물의 점성도는 1,4-BD가 많이 들어갈수록 즉, ATTB<ATTB-10<ATTB-15<ATTB-20의 순서로 감소함을 알았다. 이러한 현상은 낮은 T_g 값과 1,4-BD가 분기가 없는 직쇄의 사슬구조로

되어 있어 유연성 증가로 내용물이 묽어진 때문인 것으로 해석되었다.

Fig. 1(b)는 ATTB-10C의 FT-IR 스펙트럼이고, 그의 피크해석을 앞의 Table 2의 ATTB-10C항에 나타냈는데, 피크가 잘 일치됨으로써 중합이 제대로 이루어졌음을 알 수 있었다. 기타 ATTB-15C와 ATTB-20C의 FT-IR 스펙트럼도 측정을 하였으나 대체로 ATTB-10C와 비슷한 결과를 나타내어 피크해석을 생략하였다.

Fig 2(b)는 ATTB-10C의 ¹H-NMR 스펙트럼이고, 그의 피크해석을 역시 Table 2에 나타냈는데, 피크와 피크 해석간에 일치된 경향을 보임으로서 ATTB-10C의 구조확인이 가능하였다. ATTB-15C와 ATTB-20C의 경우는 ATTB-10C의 피크와 거의 비슷한 결과를 나타내어 해석을 생략하였다.

ATTB류의 GPC 측정에서 ATTB-10C는 M_n 2620, M_w 6980, M_z 16800, 다분산도 2.67을, ATTB-15C는 M_n 2840, M_w 10200, M_z 34800, 다분산도 3.59를, 또한 ATTB-20C는 M_n 3000, M_w 11100, M_z 34300, 다분산도 3.70을 각각 나타내었다. 이상과 같이 평균분자량 값이 ATTB-20C>ATTB-15C>ATTB-10C의 순서로 조금씩 증가되었는데, 이는 1,4-BD가 타의 모노머에 비해 특히 유동성과 반응성이 좋아서[11] 이러한 결과가 이루어졌다고 사료되었다.



Scheme 2. Synthesis of ATTB-10C.

Table 2. FT-IR and ¹H-NMR Chemical Shifts of ATT and ATTB-10C

Products	FT-IR(NaCl, cm ⁻¹)	¹ H-NMR(300MHz, CDCl ₃ , δ in ppm)
ATT	2970 : CH ₃	0.9 (CH ₃ -C)
	1470 : -CH ₂ -	1.4 (CH ₂ -C)
	780 : -(CH ₂) ₄ -O-	1.6 (C-CH ₂ -C)
	1730 : C=O	2.4 (C-CH ₂ -CO-)
	1180 : C-O-	3.5 (C-CH ₂ -OCO-) and
	1150 : P=O	(C-CH ₂ -OPO-)
	1000 : P-O-C	4.0 (C-CH ₂ -O-)
ATTB-10C	2960 : CH ₃	0.9 (CH ₃ -C)
	1460 : -CH ₂ -	1.4 (CH ₂ -C)
	780 : -(CH ₂) ₄ -O-	1.6 (C-CH ₂ -C)
	1730 : C=O	2.4 (C-CH ₂ -CO-)
	1180 : C-O-	3.5 (C-CH ₂ -OCO-) and
	1150 : P=O	(C-CH ₂ -OPO-)
	1000 : P-O-C	4.0 (C-CH ₂ -O-)

3.3. ATTB의 1,4-BD 함량에 따른 동적점성도 변화

도료의 점성도 성질은 결과적으로 도료물성 중 주도(consistency), 연화도, 은폐율, 저장안정성, 작업성 및 건조도막상태 등에 큰 영향을 끼치게 된다[12]. 따라서 2성분계 폴리우레탄 도료 중 폴리이소시아네이트쪽 보다는 변성폴리에스테르를 제조시에 미리 점성도 조절을 하여 고품분 증가 내지는 감소가 덜 되도록 하여야 한다[13]. 물론 본 실험에서는 ATTB의 점성도 조절을 위하여 이미 TBOP와 TMP를 무게비 1 : 4로 고정시켜 반응물의 양을 산출하였으나, 1,4-BD를 도입하였기 때문에 그에 따른 유동성 조사를 위하여 점성도 측정을 하였다.

Fig. 3은 피로포스포릭 변성폴리에스테르, 즉 ATTB의 1,4-BD 함량변화에 대한 동적점성도를 나타낸 것인데, 공시험인 ATT는 1560 stoke인데 대하여 1,4-BD의 함량증가에 따라 점성도가 점차 저하되어 1,4-BD 함량 20 wt%에서는 270 stoke를 나타내었다. 이러한 현상은 3.2절에서 거론한 반응성과 유동성이 좋은 물성 특성을 지닌 1,4-BD 함량이 많아짐에 따라 이로 인하여 상대적으로 유동성이 커져 점성도가 감소되

었다고 해석되었다.

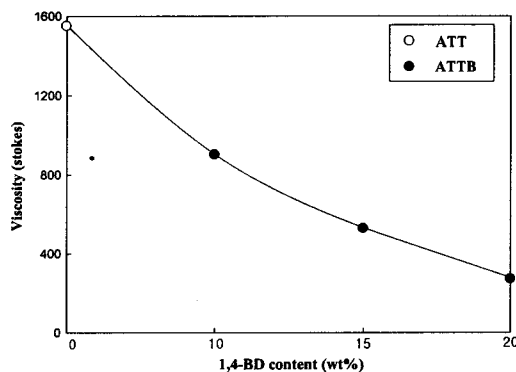


Fig. 3. Relationship between viscosity and 1,4-BD contents of pyrophosphoric modified polyester.

4. 결론

1개의 구조단위속에 2개의 인기를 가진 tetramethylene bis(orthophosphate) 중간체

(TBOP)를 제조하고, TBOP와 adipic acid, trimethylolpropane 및 1,4-butanediol을 축중합시켜 pyrophosphoric 변성폴리에스테르(ATTB)를 합성하였다. ATTB 합성에 있어서의 적정 반응조건을 알아보고, 그에 따른 물성값들을 측정하여 결과 다음을 결론을 얻었다.

1. 피로포스포릭 변성폴리에스테르인 ATTB류의 합성에서 축중합의 적정 반응조건은 100~150°C에서 8~10시간 이었고, M_n 2620~3000, M_w 6980~11110, 다분산도 2.66~3.70 및 수득율 84~87%를 얻었다.
2. ATTB류에서 1,4-butanediol 함량이 많아짐에 따라 평균분자량이 증가되었고, 유동성과 반응성이 좋은 1,4-butanediol 특유의 물성으로 인하여 동적점성도가 감소되었다.

감사의 글

본 연구는 2002년도 산업자원부의 청정생산기술사업(10006812)과 과학기술부, 한국과학재단 지정 명지대학교 천연신기능성소재연구센터(RRC)의 지원에 의한 것으로서 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. H. S. Park and M. S. Pyoun, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **7**(2), 63 (1990).
2. N. R. Bertoniere and S. P. Rowland, *Textile Res. J.*, **48**, 385 (1978).
3. W. Qin and F. Li, *Fire Mater*, **17**, 201 (1993).
4. Y. H. Kim, K. J. Kim, and S. R. Kim, *J. Kor. Fiber Soc.*, **33**, 967 (1996).
5. P. I. Kordomenos, K. C. Frisch, H. X. Xiao, and N. Sabbah, *J. Coat. Technol.*, **57**(723), 23 (1985).
6. H. S. Park, S. Y. Kwon, K. J. Seo, W. B. Im, J. P. Wu, and S. K. Kim, *J. Coat. Technol.*, **71**(899), 59 (1999).
7. H. S. Park, *J. Kor. Fiber Soc.*, **34**, 386 (1997).
8. J. D. Zech and E. C. Ford, Jr., U. S. Patent, 3,309,427 (1967).
9. H. S. Park, J. H. Keun, and K. S. Lee, *J. Polym. Sci.(Part A)*, **34**, 1455 (1996).
10. J. Kochanowski and A. D. Wambach, U. S. Patent, 4,104,242 (1978).
11. C. P. Smith and M. K. Thompson, U. S. Patent, 4,000,109 (1976).
12. P. G. de Lange, *J. Coat. Technol.*, **56**(717), 23 (1984).
13. T. Antonelli, *Am. Paint Coatings J.*, **59**, 31 (1975).