

인과 염소 함유 변성폴리에스테르와 APT-Trimer에 의한 PU 난연도료의 제조 및 도막물성

조혜진 · 심일우 · 함현식 · 박홍수[†] · 김승진* · 성기천**

명지대학교 공과대학 화학공학과

*한국건설자재시험연구원

**대진대학교 공과대학 화학공학과

(2005년 5월 23일 접수 ; 2005년 7월 12일 채택)

Preparation and Physical Properties of PU Flame-Retardant Coatings Using Modified Polyester Containing Phosphorus/Chlorine and APT-Trimer

Hye-Jin Jo · Il-Woo Shim · Hyun-Sik Hahm · Hong-Soo Park[†]
Seung-Jin Kim* · Ki-Chun Sung**

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

*Korea Institute of Construction Materials, Kunpo 435-010, Korea

**Department of Chemical Engineering, Dae-Jin University, Pochon 487-711, Korea

(Received May 23, 2005 ; Accepted July 12, 2005)

Abstract : To maximize a synergy effect in flame-retardancy of flame-retardant coatings, phosphorus and chlorine were introduced in polymer chains. Two-components PU flame-retardant modified polyesters (ABTTC-10C, -20C, -30C) were prepared by curing, at room temperature, of isocyanate (allophanate-trimer) and prepared modified polyesters which contain phosphorus and chlorine. To examine the film properties of the prepared flame-retardant coatings, film specimens were prepared with the prepared coatings. The film properties of ABTTC, ABTTC-10C and ABTTC-20C, which contain 0, 10 and 20wt%, 2,4-dichlorobenzoic acid (2,4-DCBA), respectively, were proved to be good, whereas the film properties of ABTTC-30C, which contains 30wt% 2,4-DCBA, were proved to be a little bit poor. Two kinds of flame retardancy tests, 45°Meckel burner method and LOI method, were performed. With the 45°Meckel burner method, three flame-retardant coatings except ABTTC showed less than 3.4 cm of char length, and showed less than 2 seconds of afterflaming and afterglow. From this result, the prepared flame-retardant coatings were proved to have the 1st grade flame retardancy. With the LOI method, the LOI values of the coatings containing more than 10wt% 2,4-DCBA were higher than 30wt%, which means that the coatings possess good flame-retardancy. From these results, it was found that synergistic effect in flame-retardancy was taken place by the introduced phosphorus and chlorine.

Keywords : phosphorus/chlorine, APT-trimer, PU flame-retardant coatings.

[†] 주저자 (e-mail : hongsu@mju.ac.kr)

1. 서론

최근 정보화 시대에 진입하여 도시는 점점 밤 모스화되고 빌딩은 보다 기능성을 높이기 위해 고층화 내지는 집중화되고 있는데, 이에 수반하여 내장건재 및 인테리어의 재료로서 합판, 합성섬유 및 플라스틱 등의 사용량이 급증하고 있다. 이에 따라 화재가 발생시에는 대형화재로 변질될 가능성이 많아졌다.

그러므로 정부의 소방법에서는 이러한 화재 피해를 최소화하기 위하여 각종의 예방규제 조치를 강구하고 있고 내장품의 난연화와 불연화의 요청이 높아지고 있으며, 방염에 대한 난연도료의 중요성도 더욱 가중되고 있다[1]. 난연도료는 발포성 난연도료[2,3]와 비발포성 난연도료[4,5]로 구분되고 있고, 이것은 다시 수성형과 유성형으로 세분화되고 있다.

한편 난연도료의 도막물성 주요소에는 난연수지, 유지, 안료 및 기타 첨가제가 포함되는데, 이들 중 도막물성의 모체가 되는 난연수지 선택이 가장 중요시 된다. 난연수지의 도료에는 열경화성수지 난연도료로서 알키드계, 폴리아미드계, 폴리에스테르계, 실리콘계 및 폴리우레탄(PU)계 등이 있고, 열가소성수지 난연도료에는 폴리비닐계와 아크릴계가 알려져 있다[6,7]. 그 중에서 PU계 도료가 최근 가장 각광 받고 있다. 이는 PU계 도료가 상온 경화형 도료로서 접착성, 내마모성, 내후성 및 내약품성 등의 도막물성이 우수할 뿐만 아니라, 최근 도막의 건조시간이 짧고 가사시간이 긴 도료를 선호하는 경향을 참작해 볼 때, PU 도료만큼 이상적인 장점을 지닌 도료가 없기 때문이다[8].

PU 난연도료의 최근 연구는 2성분계 폴리올 경화형 쪽을 많이 선택하고 있다. 이러한 현상은 이 부류의 도료가 타의 PU 도료에 비해 상온에서 폴리올과 이소시아네이트가 쉽게 반응하여 강인한 3차원 망상구조를 형성함으로써 우수한 물성을 보여주기 때문이다[9]. 또한 이 타입의 도료에서 폴리올계는 폴리에스테르와 폴리아크릴레이트가 있고, 이소시아네이트계는 toluene diisocyanate (TDI), diphenylmethane-4,4'-diisocyanate (MDI), isophorone diisocyanate (IDI) 및 hexamethylene diisocyanate (HDI)가 도입되는 경향이 많다[10].

최근 10여년 동안 PU계 난연도료의 연구 중 할로겐 성분으로 이루어진 연구사례들[11,12]과,

인 성분만으로 구성된 연구사례들[13,14]에 관한 활발한 연구가 많이 진행되어 왔다. 그러나 할로겐이나 인 성분 단독만의 난연성분에 의한 PU계 난연도료는 난연효과가 탁월치 못한 결점을 갖고 있다. 따라서 최근에는 할로겐과 인 성분을 블렌드하여 난연성의 시너지 효과를 극대화시킨 도료들이 일부 등장하고 있다. 이 부류의 난연도료에 관한 연구로서, Valinski 등[15]은 bis (2-chloroethyl)vinyl phosphonate의 난연성분을 브롬화 아크릴 에폭시 올리고머에 도입하여 난연화 광학필름을 제조하는데 성공하였으며, Aslin[16]은 폴리스티렌, 레졸 페놀수지, 저점성도의 인 및 염소화 난연제를 혼합하여 난연성의 폴리스티렌 폼(foam) 재료를 만들어 난연성을 시험한 결과를 보고하였다. 그러나 이 부류의 난연도료들은 단순 블렌드나 혼련 또는 완전 반응형 타입이 아닌 반쪽 반응에 의해 제조됨으로써 도막제착후 도막표면의 상분리 현상, 도막물성의 저하 및 장시간 경과후의 난연성 물질의 침출현상 등의 결함이 발생하고 있다[17].

따라서 저자들은 제1보[18]에서 인과 염소 함유 PU계 난연도료를 제조할 목적으로 난연도료용 모체수지인 인과 염소 함유 변성폴리에스테르를 합성하여 적정 반응조건 규명, 구조확인 및 각종 물성값들을 얻은 바 있다.

본 연구에서는 전보에서 합성한 인과 염소 함유 변성폴리에스테르에 이소시아네이트인 allophanate-trimer를 상온경화시켜 2성분계 PU 난연도료를 제조하였다. 제조된 도료로서 도막을 제작하여 각종 물성시험을 행하여 난연도료와 비난연도료와의 물성변화 여부를 비교 검토하였으며, 또한 난연성 시험을 실시하여 제조된 난연도료의 난연성능을 알아보았다.

2. 실험

실험에 사용한 약품중 경화제는 allophanate-trimer (Leverkusen사, Desmodur VP LS2102, 고형분 함량 100%, NCO 함량 20.0%, 점성도 (23°C) 300mPa·s, APT), 백색안료는 TiO₂ (British Titan Product사), UV흡수제는 Tinuvin-384 (Ciba-Geigy사), UV안정제는 Tinuvin-292 (Ciba-Geigy사), 분산제는 Byk-320 (Byk-Chemie사), 소포제는 Byk-065

(Byk-Chemie사), 플로우개량제는 Dow Corning-11 (Dow Chemical사), 경화촉진제는 dibutyltindilaurate (송원산업)를 각각 사용하였다.

2.1. 난연도료의 제조

본 실험에서 제조된 난연화 PU 도료는 전보 [18]에서 합성한 인과 염소 함유 변성폴리에스테르 성분(part A)과 경화제인 APT-trimer 성분(part B)에 의해 이루어진 2성분계이다.

Part A 성분으로는 전보에서 합성한 변성폴리에스테르인 ABTT(AA/1,4-BD/TMBO/TD-adduct) 100.0g에 셀로솔브아세테이트, 에틸아세테이트 및 에틸셀로솔브를 각각 29.5g 씩 가하여 충분히 희석시킨 후, 백색안료인 티타늄옥사이드 83.5g, 플로우 개량제인 Dow Corning-11 1.2g, UV흡수제인 Tinuvin-384 1.0g, UV안정제인 Tinuvin-292 0.5g, 소포제인 Byk-065 0.6g, 경화촉진제인 DBTDL 1.0g 및 분산제인 Byk-320 3.6g을 블렌드하고 균일하게 배합하여 폴리에스테르 수지 용액을 조제하였다. 다음 이소시아네이트 수지경화 용액의 조제(part B)는 이소시아네이트인 APT 97.8g을 취한 후 여기에 유기용매인 셀로솔브아세테이트와 *p*-크실렌 각각 17.0g씩을 가하여 충분히 희석하여 제조하였다.

한편 2성분계 PU 난연도료의 제조는 도막을 만들고자 할 시간에 맞추어 위에서 각각 조제된 폴리에스테르 수지 용액 279.9g과 이소시아네이트 수지경화 용액 131.8g을 블렌드하여 만들었는데 ABTT-10C/APT, ABTT-20C/APT, ABTT-30C/APT로 제조된 2성분계 PU 난연도료를 ABTTC-10C, ABTTC-20C, ABTTC-30C로 각각 명칭을 정하였고, 공시험인 ABTT/APT인 경우는 명칭을 ABTTC로 명명하였다.

참고로 전보[18]에서 합성한 인과 염소 함유 변성폴리에스테르인 ABTT류의 합성에 있어서의 조성값과 물성값들을 Table 1에 표시했는데, 표에서 ABTT-10, -20, -30은 염소성분인 2,4-dichlorobenzoic acid (2,4-DCBA) 함량을 10, 20, 30wt% 취한 명칭이고, 적정 반응조건은 ABTT-10C, -20C, -30C이었으며, ABTT는 공시험의 명칭이었다.

2.2. 난연도료의 물성시험

PU계 난연도료의 물성시험은 먼저 시편을 제

작한 후, 시편 도막으로서 물성을 측정하였다. 시편은 3종을 채택하였는데, 냉간압연강판(KS D 3512)을 사용할 때는 KS M 5000-1111의 도료 시험용 철판의 제작방법에 의거하여, 주석판(KS D 3516)을 사용할 때는 KS M 5000-1112의 도료 시험용 주석판 조제방법에 따라서, 또한 유리판을 사용할 때는 규격을 200×150×5mm로 맞추고 도포와 건조방법은 주석판과 냉간압연강판 조건시와[19] 동일하게 하였다.

물성시험 방법중 점성도 측정은 Krebs-Stormer viscometer (Pacific Scientific사, serial 80328형)로서, 60°경면광택도 측정은 KS M 5000-3312의 도료의 60°경면광택도 시험법으로서, 연필경도는 Pencil hardness tester (Yasuda Seiki Seisakusho, serial 4664형)로서, 접착력은 시편을 주석판(KS D 3516)으로 제작하여 도료의 접착력 시험법으로서 각각 측정하였다. 굴곡성은 KS M 5000-3331의 도료의 굴곡성 시험방법에 따라, 내충격성은 JIS K 5400의 도료의 충격강도 시험방법에 의거하여, 건조시간은 고화건조법으로서, 가사시간 측정은 앞의 점성도 측정시와 같은 방법으로 하여 점성도가 최고값인 140 KU에 도달하면 경화가 완성된 것으로 판정하였다. 또한 촉진내후성은 Sunshine weather-Ometer (SWO, Atlas Electric Devices사, Ci 65A)로서 측정하였는데 내후성 시간을 초기값, 150시간후, 300시간후로 구분하여 실시하였다.

2.3. 도료의 난연성 시험

2.3.1. 45°Meckel burner법

난연성 시험인 45°Meckel burner법은 JIS Z-2150에 의거하여 측정하였는데[20], 3종의 합성직물에 대한 난연가공 실험조건은 다음과 같다.

아크릴 직물의 난연가공 순서는 먼저 경화전의 도료인 ABTTC-10C, -20C, -30C를 용매인 메탄올에 용해시켜 각각 20wt%의 유용액을 만들어 처리용액으로 하였다. 직물시료는 정련한 아크릴 직물[100%, 한일합섬(주)의 Ne 2/36으로 제작]을 선택하여 1 dip, 1 nip padding하여 wet pick-up[21]을 80%로 맞추었다. 이들 처리시료는 100℃에서 5분간 경화시켜서 물성측정용 시료로 사용하였다. 나일론 직물의 난연가공은 정련한 나일론 태피터[동양나일론(주)의 70D/

Table 1. Polycondensation Conditions and Yields for ABTT and ABTTs

Products	Materials				Reactions			Dehydration (mL)	Yield (%)	
	AA ^a (g)	1,4-BD ^b (g)	TMBO ^c (g)	TMP ^d (g)	TD-adduct ^e (g)	Toluene (g)	Temp (°C)			Time (hr)
ABTT	225.0	191.4	74.1	86.2	-	20	100~165	6	74.9	87
ABTT-10A	179.4	223.8	74.1	-	88.2	20	100~170	7	65.2	-
ABTT-10B	179.4	223.8	74.1	-	88.2	20	100~160	4	57.5	79
ABTT-10C	179.4	223.8	74.1	-	88.2	20	100~160	5	64.1	86
ABTT-10D	179.4	223.8	74.1	-	88.2	20	100~160	6	64.3	86
ABTT-20A	133.8	169.9	74.1	-	176.5	20	100~170	7	54.0	-
ABTT-20B	133.8	169.9	74.1	-	176.5	20	100~160	4	50.6	75
ABTT-20C	133.8	169.9	74.1	-	176.5	20	100~160	5	53.8	86
ABTT-20D	133.8	169.9	74.1	-	176.5	20	100~160	6	53.7	87
ABTT-30A	88.2	116.0	74.1	-	264.7	20	100~170	6	42.6	-
ABTT-30B	88.2	116.0	74.1	-	264.7	20	100~160	3	40.2	73
ABTT-30C	88.2	116.0	74.1	-	264.7	20	100~160	4	42.1	85
ABTT-30D	88.2	116.0	74.1	-	264.7	20	100~160	5	42.1	84

^aAA : Adipic acid, ^b1,4-BD : 1,4-Butanediol, ^cTMBO : Tetramethylene bis(orthophosphate),

^dTMP : Trimethylolpropane, ^eTD-adduct : TMP/2,4-DCBA intermediate.

24F]에 처리하였는데, 용액의 조성 과 처리조건은 앞의 아크릴 직물시와 같게 하여 wet pick-up이 60%가 되도록 하였으며 경화조건도 아크릴 직물시와 같은 조건으로 하였다. 폴리에스테르 직물의 난연가공은 정련한 폴리에스테르 태피터[삼영직물(주)의 75D/24F]에 처리하였는데, 용액의 조성, wet pick-up 및 경화조건을 나일론 직물시와 동일한 조건으로 하였다.

2.3.2. 산소지수법

산소지수(limiting oxygen index : LOI) 법에 의한 난연성 평가는 ISO 4589의 시험방법[22]에 따라 측정하였는데, 투명한 통 안에 산소와 질소의 혼합가스를 일정하게 유지하고 수직으로 시편(시편 크기 6.5×145×3 mm)을 장착하여 위쪽을 점화시켜 불이 타들어 가는 산소의 최저농도를 구하는 방법으로 일본 SUGA시험기(주)의 연소성 시험기(ON-1형)를 사용하여 시험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 2성분계 난연도료의 배합조건

2성분계 PU 난연도료는 수지용액과 수지경화 용액으로 구성된다. 수지용액은 인과 염소 함유 변성폴리에스테르, UV흡수제, UV안정제, 희석제, 백색안료, 소포제, 분산제 및 플로우개량제로서, 수지경화 용액은 APT 경화제와 희석제로서 각각 구성되어졌으며, 2성분을 앞의 2.1절의 조건으로 배합하였다.

2성분계의 PU 난연도료의 제조에 있어서 2성분의 배합조성 비율을 살펴보면, 수지용액 : 수지경화 용액의 블렌드 비율을 2.1 : 1.0, 안료 : 수지 비율 29.7 : 70.3, NCO/OH의 당량비 1.2의 조건으로 하였다. NCO/OH의 당량비를 1.2로 정한 것은 도막의 경도, 유연성, 내약품성, 내수성 및 가교밀도 등의 물성을 고려한 것이다.

3.2. 도막물성 비교검토

인과 염소 함유 변성폴리에스테르에 이소시아네이트계 경화제인 APT를 블렌드하고 2.1절의 기타 약제를 배합하여 도막시편을 제작한 다음, 공시험의 난연도막인 ABTTC와 2,4-DCBA의 염소성분 함량을 변화시킨 난연도막인 ABTTC-10C, -20C, -30C의 물성측정을 통하여

도막물성을 비교검토해 보았다. 단 공시험의 난연도막인 ABTTC는 난연성분으로서 인 만 함유된 것이고, ABTTC-10C, -20C, -30C는 인과 염소의 난연성분을 공존한 도막시편인 것이다.

Table 2는 이들 도막시편으로서 물성시험을 수행한 결과인데, 점성도(적정선 70KU)는 염소 성분인 2,4-DCBA의 함량이 증가함에 따라 점차 묽어지는 경향을 보였고, 60°경면광택도(90 이상 양호)도 염소함량이 많아질수록 점차 불량하게 나타났으며, 연필경도(H이상 양호)는 등급이 3B~5B로 나타나 모두가 극히 묽은(softness) 연질임을 알았다. 접착력(90이상 양호)은 시편 모두가 우수한 결과를 보여주었고, 굴곡성은 전부 양호하게, 충격강도는 ABTTC-30C를 제외하고는 대체로 양호한 결과를 나타내었다. 가사시간(4시간 이상 양호)은 4~17시간으로서 전부 양호하게 나타났고, 건조시간(4시간 이내 양호)은 ABTTC-30C를 제외하고는 모두가 4시간 이내로 나타나 최근 선호도가 아주 높은 소위 "속건성 도료"의 범주에 들을 알 수 있었다. 한편 촉진 내후성 시험에 속하는 SWO 시험에서 모든 시편의 gloss retention (40%이상 양호)은 다소 불량하게 나타났고, 색차(3이하 양호)는 ABTTC-30C를 제외하고는 양호하게 나타났으며, 황변도 값(3이하 양호)은 모두가 양호하게 나타났고, 명도지수차(±2이하 양호)는 ABTTC와 ABTTC-10C만이 좋게 나타났으며, 수치 중 음의 부호는 명암이 밝아짐을 뜻하는 것이다.

이상의 결과를 비교 검토한 결과, 인 만을 함유한 ABTTC와 2,4-DCBA 염소 성분을 10, 20wt% 함유한 ABTTC-10C와 ABTTC-20C의 도막물성은 대체로 양호하게 나타났으나, 염소 함량 30wt%인 ABTTC-30C의 물성은 현저히 떨어짐을 알 수 있었다.

3.3. 난연도료의 난연성 검토

난연성 도료는 폭발적인 연소를 하지 않고 불꽃을 제거하면 도막의 연소가 자연히 정지되는 즉, 자기소화성 도료이다. 난연성 도료의 난연성분으로는 할로젠계와 인계가 가장 많이 사용되고 있다. 난연성 도료에서 할로젠 성분은 분해가스가 연소되는 유염연소 과정[23]을 억제시켜 방화작용을 하며[24], 무독성인 인 성분은 가연성 물질이 열분해 될 때에 발생하는 분해가스와 분해잔유물 중에서 분해잔유물과 무염연소 과정

Table 2. Physical Properties of Two-Component PU Flame-Retardant Coatings

Physical property	ABTTC ^a	ABTTC-10C ^b	ABTTC-20C ^c	ABTTC-30C ^d
Viscosity (KU)	72	69	65	61
60°Specular gloss	85	82	79	77
Pencil hardness	3B	4B	4B	5B
Cross-hatch adhesion (%)	100/100	100/100	100/100	100/100
Flexibility (1/8 inch)	good	good	good	good
Impact resistance				
(30cm/500g) direct	good	good	good	poor
reverse	good	good	good	poor
Pot-life (hr)	4	7	11	17
Drying time (hr)	1.5	2.0	3.5	4.5
Accelerated weathering resistance, SWO (300hr)				
gloss retention (%)	35.8	32.1	29.9	28.6
color difference (ΔE)	2.48	2.57	2.96	3.02
yellowness index (ΔN)	2.07	2.53	2.45	2.88
lightness index difference (ΔL)	-1.87	-1.97	-2.07	-2.25

^aABTTC : ABTT/APT, ^bABTTC-10 : ABTT-10C/APT, ^cABTTC-20C : ABTT-20C/APT,

^dABTTC-30C : ABTT-30C/APT.

[23]을 억제하는 것으로 알려져 있다[25].

지금까지 알려진 할로젠과 인 화합물의 난연 메카니즘에 대하여 열거하면 다음과 같다. 할로젠 화합물은 기체상태에서 난연효과가 가장 좋기 때문에 연소시에 기체를 발생시켜 산소의 접근과 열전달을 방지한다[26]. 이에 반하여 인 화합물은 연소시에 도막으로부터 산소와 수소를 탈취하여 인산, 메타인산, 폴리메타인산의 생성 과정을 거쳐 도막 표면에 산피막을 형성하여 탄화와 함께 열과 산소를 차단하는 역할을 하는 것이다[27]. 따라서 인 화합물은 방염과 잔잔의 2가지 효능을 동시에 발휘함으로써 낮은 농도로서 탁월한 난연효과를 얻게 되는 것이다. 그러나 본 연구에서는 변성폴리에스테르 구조의 사

슬내에 염소와 인 기를 함께 공유함으로써 인과 염소의 시너지 효과에 의한 난연성을 극대화시켜 좀 더 강력한 난연효과를 얻고자 하였다.

난연성 시험을 위한 45°Meckel burner법에서는 탄화장의 시험법을 선택하였는데, 각종 합성 직물에 대한 난연가공 실험조건은 다음과 같다. 아크릴 직물의 난연가공은 경화전의 도료인 ABTTC-10C, -20C, -30C와 Yang[28]이 인 함유 벤조산 변성폴리에스테르와 HDI-trimer에 의해 합성한 PU 난연도료인 APHD-20C 각각을 메탄올 용매에 용해시켜 각각 20wt%의 유용액을 처리용액으로 하였다. 시료는 정련된 아크릴 직물을 택하여 1 dip, 1 nip padding하여 wet pick-up을 80%로 조절하였으며, 처리시료

는 100°C에서 5분간 경화시켜 물성측정용 시료로 사용하였다. 폴리에스테르 직물의 난연가공은 정련된 폴리에스테르 태피터에 처리하였는데, 용액의 조성과 처리조건은 앞의 아크릴 직물일 때와 같게 하여 wet pick-up이 60%가 되도록 하였으며, 경화조건도 아크릴 직물시와 동일한 조건으로 하였다. 나일론 직물의 난연가공은 정련된 나일론 태피터에 처리하였는데, 용액의 조성, wet pick-up 및 경화조건을 폴리에스테르 직물시와 같은 조건으로 하였다.

Table 3~5는 위의 3종의 합성직물로 이루어진 난연화 시료로서 탄화장을 측정된 결과를 나타낸 것이다. 탄화장 시험 중 아크릴 직물의 난연성에서는 본 연구에서 제조한 난연도료 3종 모두가 탄화길이 3.4cm이하로 나타났고 잔염과 잔진이 2초 이하로서 소위 난연 1급의 등급에 속하므로써 괄목할만한 난연효과를 발휘하였다.

폴리에스테르 태피터와 나일론 태피터에서도 난연수치가 아크릴 직물일 때와 거의 비슷한 경향을 보임으로써 우수한 난연효과를 나타내었다. 그러나 Yang[28]이 합성한 APHD-20C의 경우는 3종의 직물에서 탄화길이가 5.3~6.2cm를 나타냄으로써 난연 1급에 미달되었으며, 본

연구에서 제조한 난연도료보다 난연성이 훨씬 저하됨을 알 수 있었다.

Fig. 1은 LOI법에 의해 난연성을 측정된 결과인데, 난연성분인 2,4-DCBA 함량 변화에 따른 난연도막의 LOI값을 도표로서 나타낸 것이다. Fig. 1에서 2,4-DCBA의 함량이 0~30wt%로 증가함에 따라 LOI값은 25~34%의 높은 값을 나타내었으며, 2,4-DCBA의 함량 10wt% 이상부터 LOI값이 30%를 상회하는 우수한 수치를 보여줌으로써 인과 염소 화합물에 의한 시너지 효과가 나타남을 인지할 수 있었다. 2,4-DCBA가 미함유된 ABTT 경우에도 LOI값이 25%로서 상당히 높게 나타났는데, 이는 ABTT속에 이미인 화합물의 P 함량이 2wt%가 들어있기 때문인 것으로 해석되었다. 또한 Yang[28]이 합성한 APHD-20C의 경우는 28%의 LOI값을 나타냄으로써 본 연구에서의 2,4-DCBA의 함량 5wt%의 LOI값과 거의 비슷한 수치를 보여주었다.

한편 전보[18]의 열적성질 결과와 본 실험의 연소성 시험 결과와의 연관성을 서로 비교하여 인과 할로젠화물과의 시너지 효과에 대하여 언급하면 다음과 같다. 1995년에 Green[29]은 인과 브롬에 의한 난연성 시험에서 시너지 효과를

Table 3. Flame Retardancy of Acrylic Fabrics Treated with Synthesized Flame-Retardant Coatings

Products	Concentration (wt%)	45°Meckel burner method		
		Char length (cm)	Afterflaming ^a (sec)	Afterglow ^b (sec)
Untreated	0	BEL ^c	0	0
ABTTC-10C	20	3.4	2.0	1.0
ABTTC-20C	20	2.7	0	0
ABTTC-30C	20	2.5	0	0
APHD-20C ^d	20	6.2	3.0	2.0

^aBurning time of sample with spark was measured from end time of heating flame.

^bIndicates combusting state without spark from end time of heating ; it was determined by observation, 1 min after from the end of heating.

^cBurned entire length.

^dAPHD-20C : PU flame-retardant coatings using benzoic acid modified polyester containing phosphorus and HDI-trimer.

Table 4. Flame Retardancy of Polyester Taffeta Treated with Synthesized Flame-Retardant Coatings

Products	Concentration (wt%)	45°Meckel burner method		
		Char length (cm)	Afterflaming (sec)	Afterglow (sec)
B-1 ^a	0	7.7	2	0
B-2 ^b	0	BEL	0	0
ABTTC-10C	20	3.0	0	0
ABTTC-20C	20	2.6	0	0
ABTTC-30C	20	2.4	0	0
APHD-20C	20	5.3	1	0

^aOriginal fiber not treated with flame-retardant coating and textile finishing resin.

^bFiber treated with textile finishing resin only.

Table 5. Flame Retardancy of Nylon Taffeta Treated with Synthesized Flame-Retardant Coatings

Products	Concentration (wt%)	45°Meckel burner method		
		Char length (cm)	Afterflaming (sec)	Afterglow (sec)
B-3 ^a	0	8.9	0	0
B-4 ^b	0	BEL	0	0
ABTTC-10C	20	3.3	0	0
ABTTC-20C	20	2.9	0	0
ABTTC-30C	20	2.6	0	0
APHD-20C	20	5.9	0	0

^aOriginal fiber not treated with flame-retardant coating and textile finishing resin.

^bFiber treated with textile finishing resin

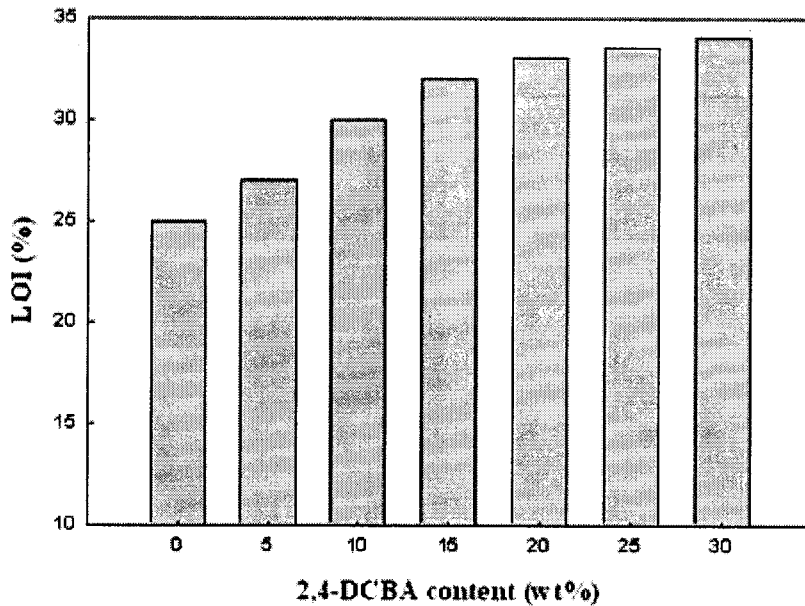


Fig. 1. Relationship between LOI and 2,4-dichlorobenzoic acid contents of modified polyester in the two-component PU flame-retardant coatings.

아래와 같이 설명하고 있다. 즉, 할로겐화물은 기상 난연 금지작용을 하고 인 화물은 응축상 난연 금지작용을 행하는데, 이들 두 시스템이 합쳐질때는 더욱 강한 난연화 시스템을 갖게 되는 것이다. 그 이유는 기상부분은 화재의 낮은 에너지 수준의 초기단계를, 응축부분은 높은 에너지 수준의 나중단계를 각각 보호함으로써 더욱 더 난연효과를 발휘하는 것이다 라고 그는 부언하였다.

이상과 같은 언급에 대하여 전보[18]의 열적 성질에서 염소 함량이 증가할 수록 고온에서의 열적안정성이 좋아지는 점과 3.3절에서의 시너지 효과에 의한 우수한 난연효과를 얻은 점으로 보아 Green의 이론에 일부 근접함을 알 수 있었다. 즉 Fig. 1에서 염소성분인 2,4-DCBA 함량 10wt%인 저농도에서 이미 LOI값이 30%를 상회하는 우수한 난연효과로 인하여 인과 염소에 의한 시너지 효과가 감지되었고, 또한 낮은 에너지 수준의 초기단계를 보호하는 할로겐화물의 특성으로 인하여 전보[18]의 열적성질에서

염소 함량이 많아짐에 따라 고온에서의 열적 안정성이 향상되었다고 해석되었기 때문이다.

4. 결론

전보에서 합성한 인과 염소 함유 변성폴리에스테르(ABTT)와 이소시아네이트인 allophanate-trimer를 상온경화시켜 2성분계 PU 난연도료(ABTTC-10C, -20C, -30C)를 제조하였다. 제조된 ABTTC로서 도막을 제작한 후 물성시험과 난연성시험을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 도막물성을 측정된 결과, 인 만을 함유한 ABTTC와 염소 성분인 2,4-dichlorobenzoic acid를 10, 20wt% 함유한 ABTTC-10C와 ABTTC-20C의 도막물성은 대체로 양호하게 나타났으나, 염소 함량이 30wt%인 ABTTC-30C의 도막물성 중 60°경면광택도, 충격성 및 내후성 등은 현저히 저하되었다.

2. 45°Meckel burner법에서 제조된 3종의 난연 도료 모두가 탄화 길이 3.4cm이하로 나타나 난연 1급에 해당되었고, LOI법에서는 3종의 난연도료가 30~34%의 LOI값을 나타내어 아주 높은 난연효과를 보여줌으로써, 이로부터 인과 염소화합물에 의한 시너지 효과가 나타남을 인지할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 지정 명지대학교 천연 신기능성 소재 연구센터(RRC) 및 기술표준원의 도료의 KS개정 연구과제의 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

1. A. R. Horrocks and D. Price, "Fire Retardant Materials", pp. 1-30, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, England (2001).
2. J. D. Green and W. Allen, "Intumescent Coating Compositions for Protecting Steel Structures from Fire", PCT Int. Appl., WO 000975A1 (2005).
3. N. Yoshihara, E. Ono, A. Fujii, and M. Inoue, "Intumescent Coatings with Good Crack or Peel Resistance for Heat-Insulating Layer Formation", Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 002145A2 (2005).
4. T. Ohlemiller, T. Cleary, and J. Shields, Effect of Ignition Conditions on Upward Flame Spread on a Composite Material in a Corner Configuration, *Fire Safety J.*, 31(4), 331-344 (1998).
5. J. B. Rowen, "Aqueous Fire-Resistant and Smoke-Suppressing Surface Coatings", U. S. Pat. Appl. Publ., 0009966A1 (2005).
6. W. Fibiger and A. C. Boyce, "Coatings Technology", ITE Co., Ontario, Canada (1994).
7. T. Brock, M. Groteklaes, and P. Mischke, "European Coatings Handbook", Vincentz Verlag, Hannover, Germany (2000).
8. V. D. Athawale and K. R. Joshi, Structure-Property Relationship in Polyurethane Coatings Synthesized from Chemoenzymatically Modified Castor Oil, *J. Polymer Materials*, 21(2), 165-174 (2004).
9. J. Probst, M. Melchioris, G. Ruttman, T. Stingl, and H. Ottensmann, "Aqueous Two-Component Polyurethane Coating Systems", PCT Int. Appl., WO 080752A1 (2003).
10. J. Qu, Y. Li, and H. Chen, Development Progress of Aqueous Two Components Polyurethane Coatings, *Tuliao Gongye*, 32(11), 34-37 (2002).
11. S. Levchik, New Developments in Flame Retardant Polyurethanes, *Proceedings of the Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials*, 14, 44-60 (2003).
12. S. V. Levchik and E. D. Weil, Thermal Decomposition, Combustion and Fire-Retardancy of Polyurethanes -A Review of the Recent Literature, *Polymer International*, 53(11), 1585-1610 (2004).
13. Th. Randoux, J. C. Vanovervelt, H. Vanden Bergen, and G. Camino, Halogen-Free Flame Retardant Radiation Curable Coatings, *Progress in Organic Coatings*, 45(2-3), 281-289 (2002).
14. F. Celebi, L. Aras, G. Guenduez, and I. M. Akhmedov, Synthesis and Characterization of Waterborne and Phosphorus-Containing Flame Retardant Polyurethane Coatings, *J. Coat. Technol.*, 75(944), 65-71 (2003).
15. P. T. Valinski and S. J. Porter, "Flame Retardant Optical Films", WO Patent 068360A1 (2001).
16. D. C. Aslin, "Fire Stable Expanded Polystyrene Foam Materials Treated with Liq. Resol. Phenolic Resin, Low Viscosity Phosphorus and Chlorinated Flame Retardants", Brit. UK Patent 2362586A1 (2001).
17. H. J. Reese and H. Forster, "Flame-

- Resistant Polyurethane Prepolymers with Isocyanate Groups, and Multistage Procedure for Their Manufacture”, Ger. Offen., 0329A1 (2001).
18. I. W. Shim, H. J. Jo, H. J. You, H. S. Park, and Y. C. Kim, Synthesis of Modified Polyester Containing Phosphorus and Chlorine for Flame-Retardant Coatings, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, 22(3), *in press* (2005).
 19. G. Rocchini, A Computer Code for Detecting Deterioration of Organic Coatings through Impedance Measurements, *Materials and Corrosion*, 50(9), 527 (1999).
 20. E. Devaux, M. Rochery, and S. Bourbigot, Polyurethane / Clay and Polyurethane / POSS Nanocomposites as Flame Retarded Coating for Polyester and Cotton Fabrics, *Fire and Materials*, 26(4-5), 149 (2002).
 21. A. H. Lambert and R. J. Harper, Jr., The Influence of Wet Pickup on Lateral Migration During Drying, *J. Coated Fabrics*, 21(July), 9 (1991).
 22. J. T. Lutz, Jr. and R. F. Grossman, “Polymer Modifiers and Additives”, pp. 179-180, Marcel Dekker, Inc., New York (2001).
 23. J. H. Keun, “Syntheses and Physical Properties of Two-Component Polyurethane Flame-Retardant Coatings Using Chlorine-Containing Modified Polyesters”, Ph. D. Dissertation, Myongji University, Yongin, Korea (1995).
 24. A. F. Grand and C. A. Wilkie, “Fire Retardancy of Polymeric Materials”, pp. 245-284, Marcel Dekker, Inc., New York (2000).
 25. *ibid.*, pp. 147-170, Marcel Dekker, Inc., New York (2000).
 26. P. A. Atkinson, P. J. Haines, and G. A. Skinner, The Mechanism of Action of Tin Compounds as Flame Retardants and Smoke Suppressants for Polyester Thermoset, *Polymer Degradation and Stability*, 71(3), 351 (2001).
 27. W. C. Kuryla and A. J. Papa, “Flame Retardancy of Polymeric Materials”, vol. 3, pp. 1-61, Marcel Dekker, Inc., New York (1980).
 28. I. M. Yang, “Preparation and Characterization of Polyurethane Flame-Retardant Coatings Using Benzoic Acid Modified Polyester Containing Phosphorus and HDI-Trimer”, M. S. Dissertation, Myongji Univ., Yongin, Korea (2002).
 29. J. Green, “Phosphorus-Bromine Flame Retardant Synergy in Polycarbonate Blends”, 6th Annual BCC Conference on Flame Retardancy, Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials, Stanford, CT (1995).