

## 트리클로로 락톤 변성폴리에스테르/IPDI-Isocyanurate를 사용한 폴리우레탄 난연도료의 제조 및 특성

조혜진 · 심일우 · 박홍수<sup>†</sup> · 양인모\* · 김승진\*

명지대학교 공과대학 화학공학과

\*한국건설자재시험연구원

(2006년 4월 12일 접수 ; 2006년 9월 5일 채택)

### Preparation and Characterization of Polyurethane Flame Retardant Coatings Using Trichloro Lactone Modified Polyesters/IPDI-Isocyanurate

Hye-Jin Jo · Il-Woo Shim · Hong-Soo Park<sup>†</sup> · In-Mo Yang\* · Seung-Jin Kim\*

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

\*Korea Institute of Construction Materials, Gunpo 435-010, Korea

(Received Apr. 12, 2006 ; Accepted Sept. 5, 2006)

**Abstract** : It is attempted to develop flame retardant polyurethane coatings, which have received significant attention in recent years. It is the purpose of this study to synthesize new reactive polyurethane coatings containing halogen. Lactone based modified polyester polyols, using trichlorobenzoic acid as chlorine moiety (TBAOs) were synthesized. These polyesters were cured with isophorone diisocyanate (IPDI)-isocyanurate at room temperature (TBAPUs). Physical properties of these flame retardant coatings were similar with those of non-flame retardant coatings. The flammability of coatings was strongly dependent on the chlorine contents. We found that the increasing chlorine contents showed better flame retarding properties and that, however, they also resulted in more smog generation during combustion. The detailed results of flammability test using various methods indicated 24~26% in LOI, and 3.7~5.3 cm char length in 45° Meckel burner method.

**Keywords** : trichloro aromatic modified polyester, IPDI-isocyanurate, flame retardant coatings, cone calorimeter.

### 1. 서론

최근 고분자 재료가 공업제품 및 일상 생활용품 등에 널리 이용됨에 따라 세계 각국에서는

안전성을 확보한 제품에 대한 규격표시가 속속 정해지고 있다. 특히 화재로 인한 피해는 심각한 상태에 처해 있기 때문에 이 피해를 최소화하여 줄이기 위하여 건축분야, 전기·전자제품, 차량, 항공기, 선박 및 섬유제품 등에 대해서는 UL, CSA, IEC, BS, JIS에 이미 규격화되어 있

<sup>†</sup>주저자 (e-mail : hongsu@mju.ac.kr)

으며, 난연도료 부문에 관해서는 국내의 소방법에 따라 KS F 2257, KS M 5328 및 KS F 2271에 용도에 따른 내화도료, 방화도료 및 난연도료(방염도료)로 구분하여 인증획득제로 사용하게 규정되어 있다. 특히 도료는 건축용 내·외장재 부문에의 코팅재료로 사용되기 때문에 화재로 인한 위험성이 타의 어떤 산업부문보다 큰 편이다.

한편 최근에 개발된 합성도료 중 가장 대중적으로 선호도가 높은 것은 2성분계의 폴리우레탄 도료이다[1-3]. 따라서 이 계통 도료의 난연화는 현시대의 당면과제인 것이다. 폴리우레탄 난연도료는 일반적으로 비발포성의 난연도료에 속하는데, 이는 유기질계의 반응형 난연제 성분을 도입하기 때문이다[4]. 폴리우레탄의 연소성은 폴리올 또는 이소시아네이트의 구조가 큰 영향을 미치는데, 폴리우레탄 도료에 난연성을 부여하기 위하여 폴리올 쪽에는 할로겐 함유 또는 인 함유 폴리올의 저분자량 폴리올 자체를 이소시아네이트와 반응시켜 우레탄 결합을 형성하게 되는 것이다[5].

폴리우레탄 난연도료에 관한 연구사례로서, Bhandai와 Chandra[6]는 castor oil alkyd에 염소기를 도입하여 폴리우레탄 난연도료를 제조하였고, Levchik[7]은 미국 Akzo Nobel Functional Chem. Co.의 할로겐 함유 폴리우레탄 난연도료들을 용도별로 상세히 소개하였으며, Matsumura 등[8]은 할로겐 함유 폴리카보네이트-폴리우레탄 및 폴리테르-폴리우레탄계 난연도료를 제조하여 나일론 66 섬유직물에 코팅처리를 행하여 유연성과 내광성이 저하되지 않는 양호한 난연효과를 얻었다. 또한 저자 등[9-11]은 지방족의 브롬 또는 염소 함유 1염기산을 사용하여 변성폴리에스테르를 합성하고 이소시아네이트와 경화시켜 폴리우레탄 난연도료를 제조하여 도막물성을 비교 검토하였으며, 연소성의 난연성 시험결과 할로겐 함유 1염기산을 30wt% 함유한 변성폴리에스테르들은 난연효과가 아주 좋음을 보고하였다.

본 연구에서는 폴리에스테르 폴리올과 이소시아네이트에 의한 2성분계 폴리우레탄 난연도료의 제조와 그의 난연물성 비교검토에 그 목적을 두었는데, 폴리올 성분으로는 폴리카프로락톤 폴리올을, 이소시아네이트 성분으로는 isophorone diisocyanate (IPDI) 3량체를 각각 사용하였다. 그러나 지금까지 알려진 각종의 연

구보고에서 반응형인 2성분계 폴리우레탄 난연도료의 제조시에 위의 성분을 사용한 예가 드물고, 할로겐 난연성분의 1염기산으로서 트리클로로벤조산을 사용한 것이 알려져 있지 않다.

따라서 본 연구에서는 난연성분으로서 방향족 1염기산인 트리클로로벤조산과 디올로서 1,4-부탄디올, 트리올로서 트리메틸올프로판 및 2염기산으로서 폴리카프로락톤을 축중합하여 트리클로로 락톤 변성폴리에스테르를 합성하고, 이어서 이소시아네이트인 IPDI-isocyanurate와 가교시켜 3차원 망상구조의 난연도료를 제조하였다. 제조된 2성분계 폴리우레탄 도료로서 도막처리 후, 도료용으로서의 적합성 여부를 판정하기 위하여 각종 도막물성 시험을 행하였고, 또한 도료의 난연성 시험법인 45° Meckel burner 법, LOI (limiting oxygen index)법 및 산소연소법으로서 각각 고유한 난연성을 측정함으로써 난연도료로서의 응용가능성을 타진해 보았다.

## 2. 실험

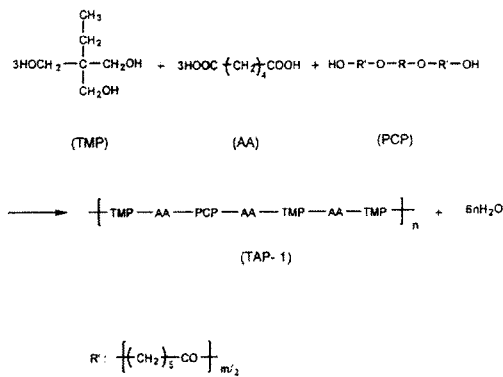
### 2.1. 시약

1급시약으로서 트리클로로벤조산(TBA : Tokyo Kasei Kogyo사), 아디프산(AA : Sigma Chemical사), 트리메틸올프로판(TMP : Tokyo Kasei Kogyo사) 및 1,4-부탄디올(BD : Junsei Chemical사)을, 특수정제품으로서 폴리카프로락톤 0201(PCP : MW 530, OH No. 212, 점성도(55°C) 65cP, Union Carbide 사)을 각각 그대로 사용하였다. 또한 이소시아네이트는 Desmodur Z-4470 [Z-4470 : IPDI-Isocyanurate형, 고형분 70.5wt%, NCO 함량 11.8%, 점성도(23°C) 1600±700 mPa·S, Bayer Leverkusen사], 백색 안료는 TiO<sub>2</sub> (DuPont사), 플로우개량제는 Dow Corning-11 (silicone glycol copolymer, Dow Chemical사), 습윤분산제는 Byk-320 (Byk-Chemie GmbH사), UV 흡수제는 Tinuvin-384 (benzotriazole 유도체, Ciba-Geigy사) 및 UV 안정제는 Tinuvin-292 (HALS : Ciba-Geigy사)를 각각 사용하였으며, di-*n*-butyltindilaurate (DBTDL : Wako Pure Chemical사) 1급시약을 경화촉매로 사용하였다.

### 2.2. 락톤 변성폴리에스테르의 합성

1L의 4구플라스크에 Table 1의 TAP-1 조성

비율로 반응물을 가한후 N<sub>2</sub> 기류하 상온에서 150℃까지 150℃/hr의 승온속도로 가열교반하여 반응시켰는데 교반속도는 250rpm, 가스 주입속도는 30mL/min을 유지하였다. 에스테르화 반응을 위하여 10℃/hr의 속도로 190℃까지 승온한 결과 149~190℃ 범위에서 탈수가 진행되었고, 190℃에서 5시간, 200℃에서 7시간을 각각 지속시킨 후 반응을 종결시켰으며, 반응의 종말점은 산가를 측정하여 결정하였다. 반응생성물을 다량의 크실렌에 침전시켜 미반응 물질을 용해 제거한 후 40℃, 5mmHg하에서 감압건조하여 연한 갈색의 투명 점조액상인 락톤 변성폴리에스테르인 AA/PCP/TMP 프리폴리머(TAP-1)를 얻었다.



Scheme 1. Synthesis of TAP-1.

### 2.3. 트리클로로 락톤 변성폴리에스테르의 합성

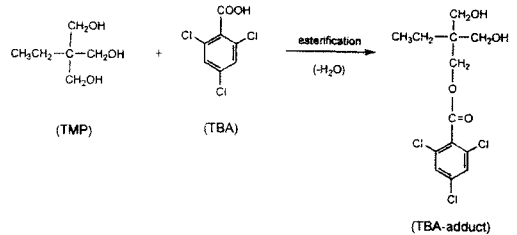
#### 2.3.1. TBA/TMP 중간체

Table 1의 TBA-adduct-4 조성비율에 따라 반응물을 취한 후 반응조작을 앞의 락톤 변성폴리에스테르 합성시와 같은 조건으로 하여 반응시켰다. 반응생성물을 다량의 증류수와 노르말헥산에 침전시켜 미반응 물질을 제거한 후 감압건조하여 암갈색의 투명 점조액상인 TBA/TMP 중간체 neohexanediol trichlorobenzoate (TBA-adduct-4)를 얻었다.

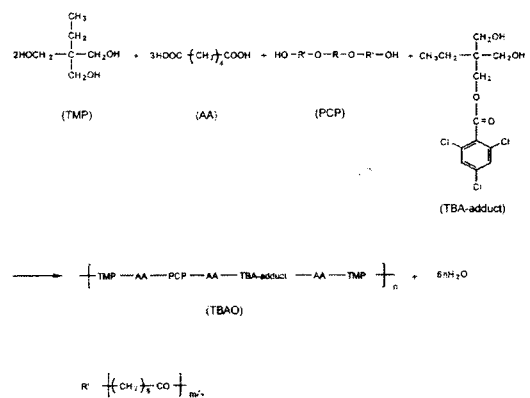
#### 2.3.2. TBA 함량에 따른 트리클로로 락톤 변성폴리에스테르

TBA 함량 10wt%인 트리클로로락톤 변성폴리에스테르의 합성은 Table 1의 TBAO-10C의 조건을 택하였으며, 기타 반응조작 등은 앞의

TAP-1 합성때와 동일한 방법으로 하였다. 반응 생성물을 다량의 증류수와 에틸에테르에 각각 침전시켜 미반응 물질을 제거하여 정제하였으며, 흑갈색의 투명 점조액상의 TBA 함량 10wt%인 트리클로로 락톤 변성폴리에스테르 프리폴리머(TBAO-10C)를 얻었다.



Scheme 2. Synthesis of TBA-adduct.



Scheme 3. Synthesis of TBAO.

또한 TBA 20wt%와 30wt%인 락톤 변성폴리에스테르의 합성은 역시 Table 1의 TBAO-20C와 TBAO-30C의 조건으로 하였고, 이외의 모든 합성방법과 정제과정을 TBAO-10C 경우와 같게 하여 TBA 20wt%와 30wt%인 트리클로로 락톤 변성폴리에스테르 프리폴리머 (TBAO-20C, TBAO-30C)를 각각 얻었다.

#### 2.3.3. 염소 함량 및 동적점성도 측정

트리클로로 락톤 변성폴리에스테르 속의 염소 함량은 개량연소플라스크 법[12]으로, 동적점성도는 KS M 5000-2121 투명액체의 점성도 시험방법 즉, Gardner-tube법[13]에 따라서 각각 측정하였다.

Table 1. Molar Ratios of the Reactants and Reaction Conditions for Lactone Modified Polyester, TBA/TMP Intermediate, and Trichloro Lactone Modified Polyesters

Products	Reactants					Toluene g	Reactions		Acid value	Dehyd- ration (mL)	Yield (%)
	AA <sup>a</sup> g(mol)	PCP <sup>b</sup> g(mol)	TMP <sup>c</sup> g(mol)	TBA -adduct-4 <sup>d</sup> g	TBA <sup>e</sup> g(mol)		Temp (°C)	Time (h)			
TAP-1	157.3 (1.08)	139.4 (0.26)	142.1 (1.05)	—	—	16	150~200	12	4.8	38.1	85
TBA-adduct-4	—	—	201.0 (1.50)	—	338.3 (1.50)	20	140~220	13	5.0	26.8	89
TBAO-10C	156.1 (1.07)	173.7 (0.33)	132.7 (0.98)	75.9	—	20	130~200	10	4.4	37.8	87
TBAO-20C	136.0 (0.93)	139.3 (0.26)	106.4 (0.79)	151.9	—	20	130~200	11	3.7	33.4	87
TBAO-30C	115.8 (0.79)	104.8 (0.20)	80.1 (0.59)	227.8	—	20	130~200	14	4.6	28.3	88

<sup>a</sup>AA : Adipic acid<sup>b</sup>PCP : Polycaprolactone 0201<sup>c</sup>TMP : Trimethylolpropane<sup>d</sup>TBA-adduct-4 : TBA/TMP intermediate<sup>e</sup>TBA : Trichlorobenzoic acid

## 2.4. 기기분석

IR 분광분석은 미국 Bio-Red사의 FT-IR (FTS-40형)을 사용하였는데, 시료를 아세톤 5wt%로 희석하여 KRS-5 셀에 얇게 도포 후 진공건조기내에서 20분간 건조시켜 분석하였다. NMR 분광분석은 용매로서 CDCl<sub>3</sub>/TMS를 사용하여 Varian사(Unity-300형) <sup>1</sup>H-NMR spectrometer로 분석하였다. 분자량 및 분자량 분포곡선은 미국 Waters사의 GPC (R-410형)를 사용하였는데, 시료농도 1.0% 시료중량 10mg으로 하여 Shodex KF-802, KF-803, KF-804, KF-805의 4개 칼럼을 연결하여 분석하였다. 열중량분석은 일본 Shimadzu사 TGA-50H를 사용하여 공기중에서 측정하였다.

## 2.5. 난연도료의 제조

변성폴리에스테르수지 용액은 앞에서 합성한 TBAO 100g에 에틸셀로솔프, 부틸아세테이트 및 에틸아세테이트를 각각 25.4g씩 가하여 충분히 희석시킨 후, TiO<sub>2</sub> 90g, Byk-320 3.0g, Dow Corning-11 1.0g, Tinuvin-384 1.0g, Tinuvin-292 0.5g 및 DBTDL 0.5g을 균일하게 블렌드하여 조제하였다. 이소시아네이트 경화용액은 Desmodur Z-4470 136.1g을 취한 후 에틸셀로솔프와 크실렌을 각각 15.0g씩을 가하여 희석시켜 조제하였다.

한편 2성분계 폴리우레탄 난연도료의 제조는 위에서 각각 조제된 변성폴리에스테르수지 용액 272.7g과 이소시아네이트 경화용액 166.1g을 블렌드하여 얻었는데 TBAO-10C/Z-4470, TBAO-20C/Z-4470, TBAO-30C/Z-4470으로 제조된 2성분계 폴리우레탄 난연도료를 TBAPU-10C, TBAPU-20C, TBAPU-30C로, 또한 공시험인 TAP-1/Z-4470은 TAPU-1로 각각의 명칭을 정하였다.

## 2.6. 도료 물성시험

### 2.6.1. 시편 제작

시편은 3종류의 재질을 택하였고, 아래와 같은 규격으로 도료시편을 제작하였다. 냉간압연 강판(KS D 3512)을 사용시에는 KS M 5000-1111의 규격에 따라, 주석판(KS D 3516)을 사용할 때에는 KS M 5000-1112의 규격에 의거하여, 또한 유리판을 사용시는 KS M 5000-1121의 규격에 각각 맞추었으며, 도막 두께는 0.076mm가 되도록 Doctor film applicator를 사용하여 코팅하였다.

### 2.6.2. 물성 시험방법

도료의 점성도는 Krebs-Stormer viscometer (Pacific Scientific사, Serial No. 80328형)로서, 연화도(fineness of grind)는 연화도 측정기

(Braive Instruments사, 2020형)로서, 건조시간은 지촉건조(set-to-touch), 고화건조(dry-hard) 및 경화건조(dry-through)법의 3종류로서, 가사시간(pot-life)은 JIS K 5400(4.9)에 의거하여 앞의 점성도 측정때와 같은 방법으로서, 경도는 연필경도 시험기(Yasuda Seiki Seisakusho, Serial No. 4664)로서, 굴곡성은 지름 3.18mm의 굴림대(Mandrel : Pacific Scientific사, Conical형)를 사용하여 각각 측정하였다. 내충격강도는 DuPont impact tester (Ureshima Seisakusho 552형)로서, 60°경면광택도는 Glossmeter (Pacific Scientific사, Glossgard II형)로서, 접착력은 도료의 접착력 시험법(cross-cut) test에 따라, 내마모성은 Abrasion tester (Toyo Seiki Seisakusho, Taber형)로서, 은폐율은 은폐율 시험용지(KS M 5000-3111)로서 측정하였다. 또한 내열성 시험은 전기로[해동계측설비(주) HD-010형]에서 450°F/hr의 조건으로 광택보존값, 황변도차, 색상차 및 명도지수차를 측정하여 평가하였다. 광택보존값은 Glossmeter (Pacific Scientific사, Glossgard II형)로서, 황변도차, 색상차 및 명도지수차는 Spectro color meter (Data Color Ind.사, ACS-5형)로서 각각 측정하였다.

### 2.7. 난연성 시험

난연도료의 난연성 여부를 조사하기 위하여 3종류의 난연성 시험을 실시하였다. 45° Meckel burner법[14]은 JIS Z-2150에 따라 측정하였는데 각종 직물에 대한 난연가공 실험조건은 다음과 같다. 시료는 정련한 아크릴 직물[100%, 한일합섬(주)의 Ne 2/36으로 제작], 나일론 태피터(taffeta)[동양나일론(주)의 70D/24F] 및 폴리에스테르 태피터(taffeta)[삼영직물(주)의 75D/24F]를 사용하였고, wet pick-up은 아크릴 직물 80%, 나일론 태피터와 폴리에스테르 태피터는 60%가 되도록 하였으며, 각각의 경화조건은 100°C에서 5분간으로 하였다. LOI법[15]은 연소성 시험기[일본 Suga 시험기(주), ON-1형]로서, 산소연소법[16]은 Cone calorimeter (영국 Fire Testing Technology사)로써 각각 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

폴리우레탄 도료에서 사용되는 폴리올 경화형

은 폴리올과 이소시아네이트의 분자구조 및 관능성기 함량 등에 의해서 도막의 물성이 달라지게 된다[17]. 본 연구에서 사용한 폴리올은 기계적 강도가 우수하고 난연성 효과가 좋은 할로겐을 이용하였고, 이소시아네이트는 열 안정성, 저독성 및 증기압이 낮아 비교적 안정성이 높은 IPDI 3량체[18]를 선정하여 폴리우레탄 난연도료를 제조하였다.

### 3.1. 락톤 변성폴리에스테르의 합성확인

본 합성에서는 Shin 등[19]의 AA/BD/TMP에 의한 히드록시기 함유 변성폴리에스테르의 합성법을 기초로 하여 디올로서 PCP, 트리올로서 TMP 및 2염기산으로서 AA를 택하여 히드록시기 함유 락톤 변성폴리에스테르를 합성하였다. 또한 히드록시기 함량 6.5%를 유지하면서 폴리에스테르 합성식[20]을 이용하여 역으로 반응물의 몰수를 계산하고 Scheme 1과 같은 일반구조식의 락톤 변성폴리에스테르인 TAP-1을 합성하였다.

Fig. 1(a)에 TAP-1의 FT-IR 스펙트럼을 나타냈는데, 1740cm<sup>-1</sup>에 C=O 신축진동, 1170cm<sup>-1</sup>에 C-O- 신축진동 흡수로 에스테르가 존재함을 알았고, 3500cm<sup>-1</sup>에 OH 신축진동, 1060cm<sup>-1</sup>에 제1급 알코올의 신축진동 흡수가 각각 나타남을 미루어 히드록시기를 확인할 수 있었다.

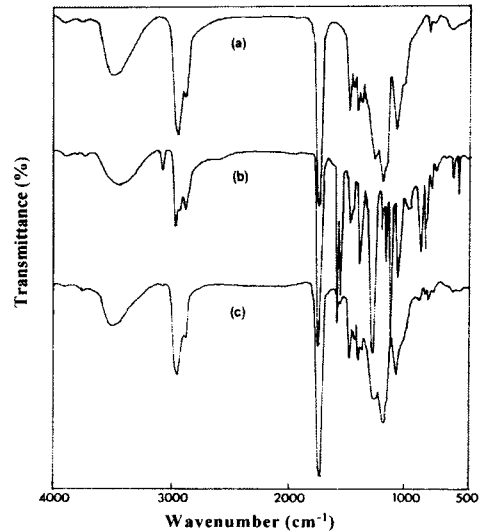


Fig. 1. FT-IR spectra of (a) TAP-1, (b) TBA-adduct-4, and (c) TBAO-10C.

Fig. 2(a)에 TAP-1의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼을 나타냈는데, 화학적 이동과 적분비로부터  $\delta$  0.9ppm에서  $\text{CH}_3\text{-C}$ 의 메틸,  $\delta$  1.4ppm에서  $\text{-CH}_2\text{-C}$ 의 메틸렌,  $\delta$  1.7ppm에서  $\text{C-CH}_2\text{-C}$ 의 메틸렌,  $\delta$  2.4ppm에서  $\text{C-CH}_2\text{-CO-}$ 의 메틸렌,  $\delta$  3.6ppm에서  $\text{C-CH}_2\text{-O-}$  및  $\delta$  4.1ppm에서  $\text{C-CH}_2\text{-OCO-}$ 에 기인된 넓은분포의 메틸렌 양성자 피크가 각각 나타나 있는 것으로 보아 TAP-1을 확인할 수 있었다.

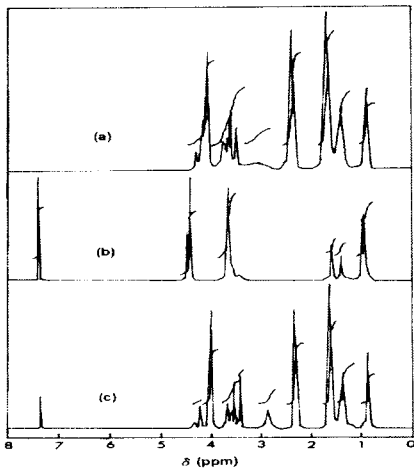


Fig. 2.  $^1\text{H-NMR}$  spectra of (a) TAP-1, (b) TBA-adduct-4, and (c) TBAO-10C.

Table 2에 TAP-1의 GPC 측정결과를 표시했는데, 다분산도 값이 6.37로서 일반적인 다분산도 값보다 크게 나타났다. 이러한 현상은 합성에 사용된 폴리올 모노머로 3관능성인 TMP를 사용함으로써 일부 분기고분자를 형성한 것으로 추측되었다.

Table 2. Molecular Weight Distribution Data for TAP-1 and TBAOs Determined by GPC

Type	$M_n$	$M_w$	$M_z$	$M_w/M_n$
TAP-1	2700	17200	81200	6.37
TBAO-10C	2200	3900	5800	1.77
TBAO-30C	1500	3200	6000	2.13

### 3.2. 트리클로로 락톤 변성 폴리에스테르의 합성확인

먼저 TBA/TMP 중간체, 즉 TBA-adduct-4의 합성확인을 거론하면 다음과 같다. TBA-adduct-4의 구조식을 Scheme 2에, Fig. 1(b)에 그의 FT-IR스펙트럼을 각각 나타내었다. Fig. 1(b)에서  $1740\text{cm}^{-1}$ 에  $\text{C=O}$  신축진동,  $3430\text{cm}^{-1}$ 에  $\text{OH}$  신축진동,  $1270\text{cm}^{-1}$ 와  $1060\text{cm}^{-1}$ 에 제1급 알코올의 신축진동으로서 에스테르기와 히드록시기를 각각 확인하였으며, 더욱이  $1580\text{cm}^{-1}$ 에 방향족 이중결합 고리의  $\text{C=C}$  신축진동 흡수대가 나타남으로써 TBA의 방향족기가 들어 있음을 알 수 있었다. Fig. 2(b)에 TBA-adduct-4의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼을 나타냈는데,  $\delta$  0.9ppm에  $\text{CH}_3\text{-C}$ ,  $\delta$  1.5ppm에  $\text{C-CH}_2\text{-C}$ ,  $\delta$  3.6ppm에  $\text{C-CH}_2\text{-O-}$ ,  $\delta$  4.4ppm에  $\text{C-CH}_2\text{-OCO-}$ 의 양성자 흡수피크와  $\delta$  7.4ppm에 방향족기의 큰 흡수피크로서 Scheme 2에서와 같은 TBA-adduct-4의 구조 확인이 가능하였다.

또한 염소함량 측정방법에 따른 TBA-adduct-4의 염소함량 측정결과 이론치가 31.19이고 측정치는 31.07로 나타나 TBA-adduct-4의 합성이 잘 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

한편 트리클로로 락톤 변성폴리에스테르, 즉 TBAO의 합성은 TBA 함량 10, 20, 30 wt%에 대하여 TBAO-10C, TBAO-20C, TBAO-30C를 제조했는데, 합성의 반응조건을 일괄하여 Table 1에, 추정되는 반응일반식을 Scheme 3에 각각 나타내었다. TBAO 합성할 때에 촉매를 사용하지 않았는데, 이는 촉매를 사용할 경우 뒤의 이소시아네이트와 블렌드해서 도막처리 할 때에 촉매의 영향으로 가사시간이 짧아지는 단점이 생기는 것을 고려한 때문이다.

Fig. 1(c)에 TBAO-10C의 FT-IR 스펙트럼을 표시했는데,  $1590\text{cm}^{-1}$ 에서 방향족 공액 이중결합 고리를 나타내는 흡수피크가 TAP-1 일때 보다는 크게, TBA-adduct-4 일때 보다는 작게 나타남으로써, TBAO-10C의 구조확인이 가능하였으며, TBA 함량이 증가할수록 거기에 비례하여 흡수피크가 커짐을 알았다. 또한 TBAO-30C의 FT-IR 측정은 하였으나 피크가 TBAO-10C의 경우와 거의 같게 나타나 구조해석을 생략하였다.

Fig. 2(c)에 TBAO-10C의  $^1\text{H-NMR}$  스펙트럼을 표시했는데,  $\delta$  0.9ppm에  $\text{CH}_3\text{-C}$ ,  $\delta$  1.5ppm에

C-CH<sub>2</sub>-C, δ2.3ppm에 C-CH<sub>2</sub>-CO-, δ2.9ppm에 R-OH, δ3.6ppm에 C-CH<sub>2</sub>-O- 및 δ4.1ppm에 C-CH<sub>2</sub>-OCO-의 양성자 흡수 피크와 δ7.4ppm에서 벤젠고리의 -CH=CH-의 양성자 흡수피크로서 TBAO-10C의 구조를 확인할 수 있었다. TBAO-30C의 <sup>1</sup>H-NMR 해석은 TBAO-10C와 유사하여 피크 해석을 생략하였다.

TBAO-10C와 TBAO-30C의 GPC 측정결과를 앞의 Table 2에 표시했는데, TBA의 함량이 많아질수록 반응성을 약화시키는 OH기가 점점 많아져[21], 평균분자량 값이 감소하는 추세를 보여주었다.

### 3.3. 동적점성도

Fig. 3은 트리클로로 락톤 변성폴리에스테르의 TBA 함량에 따른 동적점성도와의 관계를 나타낸 것인데, TAP-1은 1310 stoke인데 반하여 TBAO는 염소 함량이 증가함에 따라 동적점성도가 점차 저하되어 TBA 30wt%에서는 160 stoke의 동적점성도를 나타내었다. 이러한 경향은 TBA, 즉 1염기산의 함량이 증가함에 따라 폴리머 주사슬이 선형을 유지할 가능성이 많아져, 결국 분기구조를 갖지 않으므로 점성도가 감소하는 것으로 해석되었다.

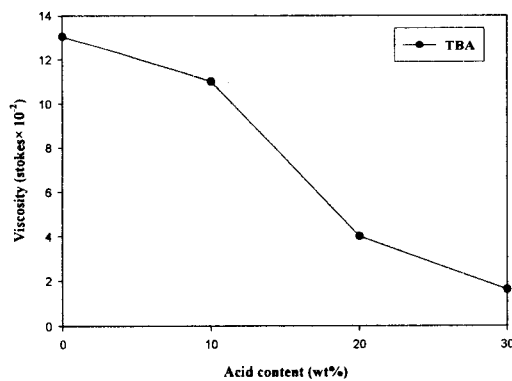


Fig. 3. Effect of acid content on viscosity in lactone modified polyester.

### 3.4. 열안정성

난연도료의 열적성질에 관해서 Park 등[22]은 브롬기가 도입된 지방족계 변성폴리에스테르의 열적거동을 TGA를 통하여 분석하였는데, 그들에 의하면 브롬기 도입 전후의 열안정성에 큰 차이를 나타내어, 브롬함량이 많아질수록 변성

폴리에스테르가 고온에서의 분해속도가 빨라져 열안정성이 저하됨을 밝혔다.

Fig. 4는 염소함유 수지의 TGA 분석결과인데, 염소를 함유하지 않은 TAP-1의 경우 400°C에서 28.6%의 중량감소를 보이고, 600°C에서는 약 1.7%의 탄화(char)가 생성되었다. 그러나 염소를 10, 30wt% 함유한 TBAO-10C와 TBAO-30C는 400°C에서 32.5%와 44.2%의 중량감소를 보였고 600°C에서의 잔유물은 각각 2.2%와 3.5%였다. 따라서 염소의 함유량이 많아질수록 분해속도가 빨라지고 탄화물의 생성량도 증가되는 경향을 나타냈는데, 탄화물의 생성량이 적은 것으로 보아 염소의 분해속도가 난연효과에 큰 영향을 미칠것으로 생각되었다.

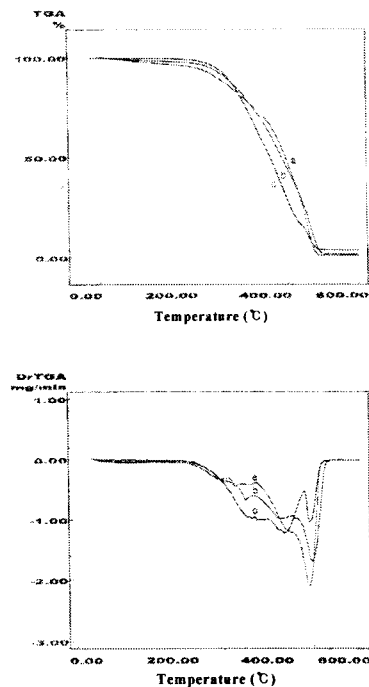


Fig. 4. Thermal analysis data of (a) TAP-1, (b) TBAO-10C, and (c) TBAO-30C.

### 3.5. 난연도료의 물성

난연도료의 물성측정 결과를 Table 3에 표시하였다. 일반적으로 도료의 점도는 60~80 KU에서 좋은 작업성을 나타내는데 도료 고형분 65%에서 67~71 KU로 양호한 값을 보였고, 연화도는 7'로서 양호한 값을 나타내었으며, 은폐율은 0.977~0.986로서 안료함량이 31.9%인 점을

감안하면 우수한 수치를 나타냄을 알 수 있었다. 경도는 B~F로 범용도료보다 약간 연질의 상태를 보였고, 광택도는 안료 함량이 적을수록, 합성수지 함량이 많을수록 증가하는데 염소 함량이 많아질수록 광택이 신장되는 결과를 나타내었다.

Table 3. Physical Properties of Flame Retardant Polyurethane Coatings

Test types	Sample names			
	TAPU - 1	TBAPU -10C	TBAPU -20C	TBAPU -30C
Viscosity (KU)	73	68	69	71
Fineness of grind	7	7*	7*	7*
Contrast ratio	97.4	98.1	97.7	98.6
Drying time (min)				
Set-to-touch	30	25	23	20
Dry-hard	150	135	120	105
Dry-through	180	155	135	120
Pot-life (h)	32	27	24	19
Pencil hardness (7 days)	H	B	HB	F
60° Specular gloss	87	89	92	94
Cross-hatch adhesion (%)	100	100	100	100
Abrasion resistance				
(mg loss/200 cycles)	0.28	0.32	0.39	0.47
Flexibility (1/8 inch)	5	5	5	5
Impact resistance (500g)				
Direct (50cm)	5	4	3	2
Reverse (50cm)	5	5	4	3
Thermal resistance				
Gloss retention (%)	100	100	97	94
Yellowness index difference (6N)	0.6	0.5	1.0	1.3
Lightness index difference (6L)	0.45	0.48	0.50	0.49
Color difference (6E)	1.1	1.6	3.4	4.1

건조시간은 3종류의 방법을 택했는데 모두 3시간 이내로서 속건성 도료임을 알았고, 가사시간은 19~27시간으로서(4시간 이상 양호) 가장 이상적인 조건을 나타내었다. 접착력과 굴곡성은 우수하였고, 내마모성은 보통으로, 또한 내충격강도는 direct면에서 보다 reverse면에서 좋게 나타났다. 내열성 중에서 광택보존값은 양호하였으나 염소함량이 증가할수록 조금씩 광택보존값이 저하되는 경향을 나타내었고, 황변도차는

보통의 값을 보여주었으나 역시 염소량이 많아질수록 황변현상이 증가되는 추세를 나타내었다. 명도지수차와 색상차는 대체로 양호하였는데, 특히 색상차(4이하 양호)는 염소 함량이 증가할수록 점차 큰 수치를 나타내었다. 이상의 4가지 내열성 시험결과 TBA, 즉 염소 함량이 증가함에 따라 내열성이 다소 떨어지는 결과를 나타냈는데, 이러한 현상은 염소기와 벤젠고리를 가진 TBA의 quinonoid 현상에 의해 물성저하가 일어났다고 해석되었다.

### 3.6.도료의 난연성 비교검토

일반적으로 염소계 난연제의 연소메커니즘은 라디칼 작용에 의해 진행되는 것으로 알려져 있다[23]. 본 연구에서의 난연성은 염소함량 변화에 따라 45° Meckel burner법에서는 난연도료를 직물에 코팅하여 난연성을, LOI법에서는 자기소화되는 최저의 산소량을, 또한 산소연소법에서는 열 발생률, 유효연소열 및 연기밀도의 측정으로 각각의 난연효과를 비교검토하였다.

45° Meckel burner법에 의한 난연성 측정결과를 Table 4~6에 나타내었다.

탄화장 시험중 아크릴 직물의 난연성에서는 난연도료 사용농도 20wt%와 30wt%에서 탄화 길이가 5.3cm 이하이고 잔염(afterflaming)과 잔진(afterglow)이 1초 이하로 나타나 난연 1급에 해당되어 아크릴 직물에 양호한 난연성을 나타내었다.

Table 4. Flame Retardancy of Acrylic Fabrics Treated with Synthesized Flame Retardant Coatings

Exp. No	Concentration (wt%)	45° Meckel burner method		
		Char length (cm)	AfterFlaming <sup>a</sup> (sec)	Afterglow <sup>b</sup> (sec)
Untreated	--	BEL <sup>c</sup>	--	--
	10	22.0	26.8	2.0
TBAPU <sup>c</sup>	20	5.3	0	0
	30	4.7	0	0

<sup>a</sup>Burning time of sample with spark was measured from end time of heating flame.

<sup>b</sup>Indicates combusting state without spark from end time of heating ; it was determined by observation after 1 min from the end time of heating.

<sup>c</sup>Burned entire length.



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

Exp. No	Concentration (wt%)	45° Meckel burner method		
		Char length (cm)	AfterFlaming <sup>a</sup> (sec)	Afterglow <sup>b</sup> (sec)
B-1 <sup>a</sup>	--	8.9	0	0
B-2 <sup>b</sup>	--	BEL	--	--
TBAPU	10	5.7	2	0
	20	4.9	1	0
	30	4.4	0	0

<sup>a</sup>Original fiber not treated with flame retardant coating and resin.

<sup>b</sup>Fiber treated with resin only.

Table 6. Flame Retardancy of Polyester Taffeta Treated with Synthesized Flame Retardant Coatings

Exp. No	Concentration (wt%)	45° Meckel burner method		
		Char length (cm)	AfterFlaming <sup>a</sup> (sec)	Afterglow <sup>b</sup> (sec)
B-1	--	7.9	2	0
B-2	--	BEL	--	--
TBAPU	10	5.1	0	0
	20	4.6	0	0
	30	3.7	0	0

<sup>a</sup>Original fiber not treated with flame retardant coating and resin.

<sup>b</sup>Fiber treated with resin only.

나일론 태피터와 폴리에스테르 태피터에서도 난연수치가 아크릴 직물일 때와 거의 비슷한 경향을 나타냄으로써 상당한 난연효과를 발휘함을 알 수 있었다.

LOI법에 의한 난연성 측정결과를 Fig. 5에 표시했는데, TBA 함량증가에 따라 난연효과가 증진되어 TBA 30wt%시는 LOI 26%를 나타내었다.

일반적으로 비난연성 폴리우레탄수지의 LOI 값이 17% 선인 점을 감안할 때 난연성이 향상되었음을 알 수 있었다.

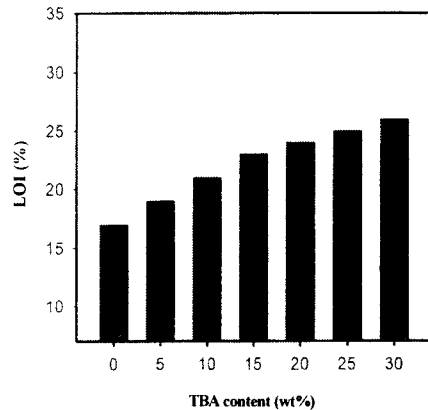


Fig. 5. Relationship between LOI and trichlorobenzoic acid contents of lactone modified polyester in two-component polyurethane flame retardant coatings.

한편 Cone calorimeter에 의한 산소연소법은 종합적인 난연성 평가방법으로서 기준은 설정되어 있지 않으나 비교실험을 통하여 난연성을 평가할 수 있다. 이미 Casu 등[24]과 Zaikov와 Lomakin[25]은 나일론 66-나일론 6(PA)에 대한 멜라민 시아누레이트(MC), PVA에 대하여 각각 시간에 따른 heat release rate (RHR) 값으로 난연성을 평가한 바 있다.

Table 7은 시험조건과 측정된 peak-RHR, ave-RHR, ave-EHC 및 ave-SR 값을 각각 표시한 것인데, peak-RHR의 경우 연소시 생성되는 최고열 발생률은 염소의 함량증가에 따라 낮아지는 양상을 보였으며, 불꽃이 연소하는데 필요한 평균열의 소모량인 ave-EHC와 ave-RHR의 값은 peak-RHR과 같은 경향을 나타내었다. 그러나 연소시 발생되는 평균연기발생량, 즉 ave-SR의 값은 오히려 염소 함량이 많아질수록 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 6은 연소시 시간에 따른 열발생률을 플롯한 것인데, 염소 함량증가에 따라 peak-RHR 값이 낮아지고 전체적으로 열발생 시간이 점차 늦어지는 것을 확인하였다.

Table 7. Data of Fire Test Result Obtained From Cone Calorimeter

Items	TAPU-1	TBAPU-10C	TBAPU-30C
Specimen thickness (mm)	2.0	2.0	2.0
Heat Flux (kW/m <sup>2</sup> )	50	50	50
Exhaust duct flow rate (m <sup>3</sup> /sec)	0.024	0.024	0.024
Peak-heat release rate (kW/m <sup>2</sup> )	1090	907	860
Average-heat release rate (kW/m <sup>2</sup> )	420	395	389
Average-heat combustion (MJ/kg)	26.2	26.0	24.5
Average-Smoke release (l/sec)	6.0	7.9	9.5

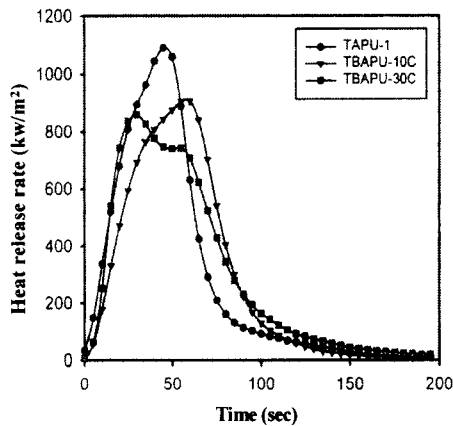


Fig. 6. Detailed results for heat release rate of TAPU-1, TBAPU-10C, and TBAPU-30C.

Fig. 7은 시간에 따른 연소에 필요한 연소열의 그래프인데, 염소 함량이 많아질수록 전체적으로 초기연소열의 피크가 낮아지고 연소시간은 길어지는 경향을 보여주었다. 이러한 결과는 앞의 TGA 분석에 의한 열적안정성 평가시와 거의 유사하게 나타남을 알 수 있었다.

Fig. 8은 시간에 대한 연기발생량을 염소 함량에 따라 도시한 것인데, 염소 함량이 많은 TBAPU-30C의 도료가 오히려 연기발생량이 많음을 나타내었다.

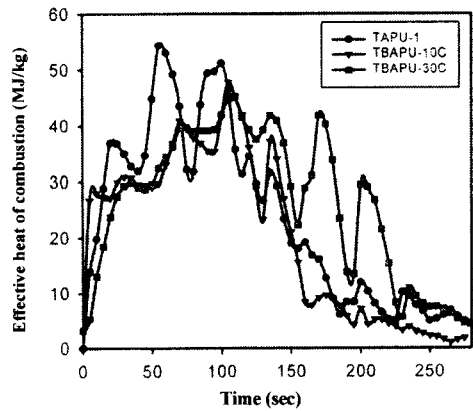


Fig. 7. Detailed results for effective heat of combustion of TAPU-1, TBAPU-10C, and TBAPU-30C.

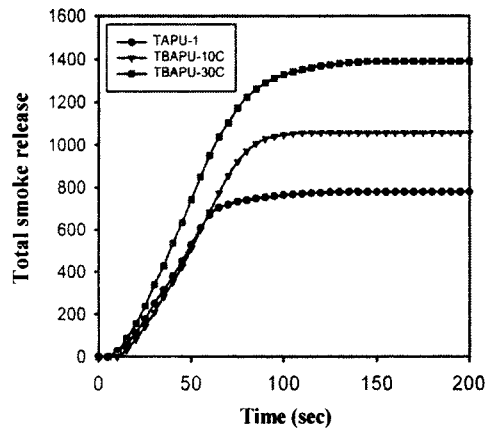


Fig. 8. Detailed results for total smoke release of TAPU-1, TBAPU-10C, and TBAPU-30C.

이상의 산소연소법의 측정결과로 염소 함량이 많은 난연도료쪽의 난연효과가 증진됨을 알았으나, 그 반면 연기발생량은 오히려 많아짐을 확인하였다.

#### 4. 결론

염소함유 폴리우레탄 난연도료를 제조할 목적으로 난연수지로서 트리클로로 락톤 변성폴리에스테르(TBAOs)를 합성하고, 여기에 이소시아네이트 경화제인 IPDI-isocyanurate를 블렌드하여

상온경화시켜 폴리우레탄 난연도료(TBAO/IPDI=TBAPU)를 제조하였다. 제조된 도료로서 도막 시편을 만들어 각종 물성시험과 난연성 시험을 행한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. TBAO류의 적정 중합조건은 130~200℃에서 10~14시간이었으며 수득률 87~88%,  $M_n$  1500~2200 및 다분산도 값 1.77~2.13을 얻었다.
2. TBAPU와 비난연도료와의 도막물성을 비교한 결과 거의 비슷하게 나타나 난연도료의 물성이 저하되지 않음을 알 수 있었으며, 대부분의 물성 값들이 양호하게 나타났다.
3. 난연성 시험에서 45° Meckel burner 법에서는 탄화길이가 3.7~5.3cm를, LOI 법에서는 LOI 24~26%를 각각 나타냄으로써 양호한 난연효과를 보여주었고, Conecalorimeter 에 의한 산소연소법의 성분 분석에서도 대체로 위와 같은 경향을 나타내어 염소 함량이 증가할수록 난연성은 좋아졌으나, 그 반면 연기 발생량은 많아짐을 알았다.

### 감사의 글

본 연구는 산업자원부 지정 경기도 후원 명지대학교 천연신기능성소재연구센터(RRC)의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. D. K. Chattopadhyay, A. K. Mishra, B. Sreedhar, and K. V. S. N. Raju, Thermal and Viscoelastic Properties of Polyurethane-Imide/Clay Hybrid Coatings, *Polym. Degradation and Stability*, **91**(8), 1837-1849 (2006).
2. S. Wu, B. Yao, M. Chen, and X. Liu, Two-Component Low-Temperature Baking-Type Aqueous Polyurethane Coatings, *Tuliao Gongye*, **34**(6), 16-19 (2004).
3. M. Uchida, Application of Highly Durable Water-Base Hard Urethane Coatings for Floor Materials, *Toso Gijutsu*, **44**(7), 79-81 (2005).
4. J. B. Rowen, "Aqueous Fire-Resistant and Smoke-Suppressing Surface Coatings", PCT Int. Appl., WO 017860A2 (2006).
5. Y. W. Chen-Yang, H. C. Yang, G. J. Li, and Y. K. Li. Thermal and Anticorrosive Properties of Polyurethane/Clay Nanocomposites, *J. Polym. Research*, **11**(4), 275-283 (2004).
6. S. Bhandari and S. Chandra, Synthesis and Structural Features of Chlorinated DCO Alkyds, *Paintindia*, **42**(11), 49-54 (1992).
7. 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).
8. H. Matsumura, A. Koyama, M. Uemoto, and M. Wada, "Airbag Fabrics with Light-Weight, Good Softness and Low Air Permeability Comprising Synthetic Fabrics Costed with Mixtures Comprising Polycarbonate-Polyurethanes and Polyether-Polyurethanes", Jpn. Kokai Tokkyo Koho 329468A2 (2001).
9. H. S. Park, J. H. Keun, and K. S. Lee, Syntheses and Physical Properties of Two-Component Polyurethane Flame-Retardant Coatings Using Chlorine-Containing Modified Polyesters, *J. Polym. Sci. (Part A) Polym. Chem.*, **34**, 1455-1464 (1996).
10. H. S. Park, H. S. Hahm, and E. K. Park, Preparation and Characteristics of Two-Component Polyurethane Flame Retardant Coatings Using 2,3-Dibromo Modified Polyesters, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 421-429 (1996).
11. W. B. Im, S. K. Kim, I. M. Yang, T. O. Kim, and H. S. Park, Effect of Type of Isocyanates on the Physical properties and Flame Retardancy of PU Coatings Polymerized with Isocyanate and Trichloro Modified Polyester Polyol, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **13**(3), 247-251 (2002).

12. H. S. Park, Synthesis of (2,3-Dibromopropyl) Phenyl Octadecanoyl Phosphate and It's Application as Softening Flame Retardant, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **3**(4), 670-677 (1992).
13. H. K. Kim, "Syntheses and Physical Properties of Two-Component Polyurethane Flame-Retardant Coatings Using Bromine-Containing Modified Polyesters", M. S. Dissertation, Myongji Univ., Yongin, Korea (1993).
14. H. S. Park, Y. G. Kim, and J. S. Bea, Synthesis of Alkylphosphate-Thiourea Condensation Product and Its Application as Flame Retardant, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **7**(1), 31-36 (1990).
15. W. C. Kuryla and A. J. Papa, "Flame Retardancy of Polymeric Materials", Vol. 4, pp. 6-8, Marcel Dekker, Inc., New York (1982).
16. W. B. Im, "Preparation and Characterization of Modified Polyesters/IPDI-Isocyanurate Polyurethane Flame Retardant Coatings Containing Chlorine and Phosphorus", Ph. D. Dissertaion, Myongji Univ., Yongin, Korea (1998).
17. P. Majumdar, D. A. Christianson, and D. C. Webster, Rapid Approach for Determination of Pot Life of Two-Component Reactive Coatings, *PMSE Preprints*, **90**, 799-800 (2004).
18. R. Molder, F. Plogmann, and P. Speier, Selectivity of Isophorone Diisocyanate in the Urethane Reaction Influence of Temperature, Catalysis, and Reaction Partners, *J. Coat. Technol.*, **69**(868), 51-57 (1997).
19. J. H. Shin, S. G. Kim, K. J. Ha, and H. S. Park, Preparation and Physical Properties of Two-Component Polyurethane Coatings Containing Alkyd Modified Polyesters, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **8**(6), 907-913 (1997).
20. P. K. T. Oldring and G. Hayward, "Resins for Surface Coatings", pp. 116-122, SITA, London (1987).
21. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, and J. I. Kroschwitz, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol. 1, P. 656, John Wiley & Sons. Inc., New York (1985).
22. H. S. Park, J. P. Wu, and H. K. Kim, Syntheses and Physical Properties of Two-Component Polyurethane Coatings Using Bromine-Containing Aromatic Modified Polyesters, *J. Ind. Eng. Chem.*, **3**(4), 282-287 (1997).
23. J. W. Lyons, "The Chemistry and Uses of Fire Retardants", pp. 14-17, John Wiley & Sons, Inc., New York (1970).
24. A. Casu, G. Camino, M. De Giorgi, D. Flath, V. Morone, and R. Zenoni, Fire-Retardant Mechanistic Aspects of Melamine Cyanurate in Polyamide Copolymer, *Polym. Degradation and Stability*, **58**(3), 297-302 (1997).
25. G. E. Zaikov and S. M. Lomakin, Innovative Type of Low Flammability Varnish Based on Poly(vinyl alcohol), *Polym. Degradation and Stability*, **57**(3), 279-282 (1997).