J. of Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 23, No. 3. September, 2006. 264~271

이소시아네이트 경화제 종류에 따른 PU 난연도료의 도막물성 및 난연효과

심일우 · 조혜진 · 함현식 · 박홍수† · 김영근*

명지대학교 공과대학 화학공학과
*한국건자재시험연구원
(2006년 4월 14일 접수 ; 2006년 9월 5일 채택)

Effect of Isocyanate Curing Agents on the Physical Properties and Flame Retardancy of Flame-Retardant PU Coatings

Il-Woo Shim · Hye-Jin Jo · Hyun-Sik Hahm · Hong-Soo Park† · Young-Geun Kim*

Department of Chemical Engineering Myongji University, Yongin 449-728, Korea
**Korea Institute of Construction Materials, Seoul 137-707, Korea*
(Received Apr. 14, 2006 ; Accepted Sept. 5, 2006)

Abstract : PU type flame-retardant coatings (TBAO/L-75, TBAOL ; TBAO/N-100, TBAON) were prepared by blending bromine-containing modified polyester (TBAO) which was synthesized in our earlier work. with two kinds of isocyanate curing agents, Desmodur L-75 and Desmodur N-100. Physical properties of the prepared flame-retardant coatings were tested. TBAOL shows better hardness than TBAON, while TBAON shows better viscosity, accelerated weathering resistance, yellowness index and lightness index difference than TBAOL. There were no remarkable differences in fineness of grind, 60° specular gloss, cross-hatch adhesion, and abrasion resistance of TBAOL and TBAON. There was no discernable difference in flame-retardancy between the two flame-retardant coatings, TBAOL and TBAON. When the content of tribromo acetic acid, which is flame-retarding component, was 30wt% the LOI value was in a range of 29~30%, which indicates that the two coatings are good flame-retardant coatings.

Keywords : modified polyester, curing agent, polyurethane coatings, flame retardancy.

†주저자 (e-mail : hongsu@mju.ac.kr)

1. 서 론

최근 도시 건축물이 고층화 또는 집중화되고 있는 추세에 따라 내·외장건재 및 인테리어의 재료로 합판, 합성섬유 및 합성수지 등의 가연성 물질의 사용이 급증하고 있다. 따라서 전세계적으로 이러한 내·외장재의 화재피해를 최소화하기 위하여 건축 내·외장품의 난연화 요청이 높아지고 있으며, 방염을 위한 난연도료의 중요성도 더욱 가중되고 있다.

현재 난연도료 중 가장 인기있는 분야는 난연화한 2성분계의 폴리우레탄(PU) 도료이다. PU계 도료가 각광을 받고 있는 이유는 PU 도막이 피도포물의 표면에 대하여 밀착성이 우수하고 고도의 내마모성 및 뛰어난 내후성과 내약품성을 갖고 있으며, 더욱이 최근 짧은 건조시간과 긴 가사시간의 도료를 선호하는 경향을 볼 때, PU 도료만큼 이상적인 장점을 지닌 도료가 없기 때문이다[1].

PU계 난연도료에 관한 연구동향을 살펴보면, Wang 등[2]은 발포성 타입의 PU 난연도료를 제조하여 열적안정성과 경도, 접착력 및 굴곡성 등의 도막물성을 측정하여 다른 도막물성치와의 비교 검토한 결과를 발표하였고, Celebi 등[3]은 벤즈알데히드, pentaerythritol, phenylphosphonic dichloride, 아세트산 등으로 이루어진 인 함유 수분산성 PU 난연도료를 제조하고 도막물성을 측정결과 인 함량이 증가할수록 경도와 내마모성은 양호했으나 초기광택도가 저하됨을 밝혔고 난연성은 LOI값 29.0까지 얻었음을 소개하였다. 지금까지 소개한 것은 단순블랜드나 혼련에 의해서 PU계 난연도료를 제조한 예이고, 한걸음 더 나아가 소위 반응형 형태의 PU계 난연도료를 연구한 사례로서는 저자 등[5-9]의 연구결과가 있다. 즉, 저자들은 할로겐화 변성폴리에스테르에 경화제로서 이소시아네이트계를 도입하여 상온경화시켜 반응형의 2성분계 PU 난연도료를 제조한 것이다. 그러나 지금까지의 연구들은 2성분계 중 이소시아네이트 쪽을 일정하게 고정시키고 다른쪽인 변성폴리에스테르의 조성을 변화시켜 그의 도막물성과 난연성을 비교 검토해 왔다. 즉 이소시아네이트쪽 성분을 다변화하여 물성 변화 내지는 난연효과를 연구한 내용은 지금까지 밝혀진 바가 거의 없다.

따라서 본 연구에서는 강력한 난연성분을 보유한 트리브로모아세트산을 트리메틸올프로판과 에스테르화하여 neohexanediol tribromoacetate 중간체를 얻은 후, 이를 2염기산인 아디프산, 트리올인 트리메틸올프로판 및 디올인 1,4-부탄디올과 축중합을 시켜 브롬화 변성폴리에스테르를 합성하였다. 합성된 에스테르를 toluene diisocyanate (TDI)-adduct형인 Desmodur L-75와 hexamethylene diisocyanate (HDI)-biuret형인 Desmodur N-100의 2종류 이소시아네이트 경화제를 선택하여 PU계 난연도료를 각각 제조한 다음, 2가지 경화제 종류에 따른 도막 물성시험과 난연성시험을 거쳐, 그의 변화를 비교 관찰해 보았다.

2. 실 험

2.1. 시약

모노머로서 트리메틸올프로판(TMP : Junsei Chemical사), 1,4-부탄디올(1,4-BD : Sigma Chemical사) 및 아디프산(AA : Aldrich Chemical사), 난연성분으로서 트리브로모아세트산(TBA : Tokyo Kasei사)의 1급시약을 각각 그대로 사용하였다. 이소시아네이트는 Desmodur L-75 (L-75, TDI-adduct형, 고형분 75%, NCO함량 13%, Bayer Leverkusen사)와 Desmodur N-100 (N-100, HDI-biuret형, 고형분 100%, NCO함량 22%, Bayer Leverkusen사)의 2종류를, 백색안료는 TiO_2 (RCR-6 : Britisch Titan Product사), 플로우 개량제는 Dow Corning-11 (Dow Chemical사) 및 습윤분산제는 Byk P-104S (Byk-Mallinckrodt사) 정제품을 각각 사용하였다.

2.2. 브롬화 변성폴리에스테르의 합성

TBA/TMP에 의한 중간체의 합성은 Table 1의 NHTA (neohexanediol tribromoacetate) 조건으로 하였는데, 동 합성에 대해서는 이미 전보[10]에서 밝혔기 때문에 합성과정을 생략하였다. 또한 TBA 함량 10, 20, 30wt%인 브롬화 변성폴리에스테르 합성은 역시 Table 1의 TBAO-10, TBAO-20, TBAO-30의 조건으로 행하였는데, 중간체 공정에서와 같이 전보[10]에서 보고한 내용이기에 그 제조과정을 생략하였다.

Table 1. Reaction Conditions and Physical Properties for Modified Polyester, TCA/TMP Intermediate, and Tribromo Modified Polyesters

Products	Materials						Temp (℃)	Time (h)	Acid value	Dehydration (mL)	Conversion (%)
	1,4-BD[a] (g)	AA[b] (g)	TMP[c] (g)	TBA[d] (g)	NHTA[e] (g)	Toluene (g)					
B-4	87.1	241.8	130.7	—	—	16	150~220	14	3.9	74.4	93
NHTA	—	—	80.4	178.2	—	10	115~180	6	2.5	8.8	93
TBAO-10	71.5	183.7	93.5	—	48.8	56	110~220	11	5.0	65.0	87
TBAO-20	67.9	151.9	74.3	—	97.6	56	120~220	11	4.9	58.3	88
TBAO-30	62.0	128.0	51.7	—	146.4	56	120~220	11	4.9	54.2	88

[a]1,4-BD : 1,4-Butanediol ; [b]AA : Adipic Acid ; [c]TMP : Trimethylolpropane ; [d]TBA : Tribromoacetic acid ; [e]NHTA : TBA/TMP intermediate.

Table 2. Preparation of Two-Component PU Coatings

Component	Desmodur L-75 (Pbw)	Desmodur N-100 (Pbw)
Part A (resin solution)		
TiO_2	88	89
Byk P-104S	0.3	0.5
Dow Corning-11	0.4	0.5
Modified Polyester	109.6	110
cellosolve acetate	39.5	25
butyl acetate	39.5	25
ethyl acetate	39.5	25
toluene	39.5	25
Part B (cure solution)		
Desmodur	135.8	80
cellosolve acetate	21.2	32.5
xylene	21.2	32.5

2.3. PU 도료의 제조

전보에서 합성한 브롬화 변성폴리에스테르와 경화제인 Desmodur L-75 혹은 N-100과의 상온경화에 의한 PU 난연도료 제조시의 배합비를 Table 2에 표시하였다.

2성분계 PU 난연도료의 제조는 도막을 만들고자 할 시간에 맞추어 Table 2에서 각각 조제된 폴리에스테르 수지용액과 이소시아네이트 수지경화용액을 블랜드하여 만들었는데, TBAO-10/L-75, TBAO-20/L-75, TBAO-30/L-75와 TBAO-10/N-100, TBAO-20/N-100, TBAO-30/N-100으로 제조한 6종의 PU 난연도료 중 전자 3종류는 TBAOL-10, -20, -30으로, 후자 3종류는 TBAON-10, -20, -30으로 각각 명명하였으며, 공시험인 B-4/L-75와 B-4/N-100은 명칭을 BL-4와 BN-4로 정하였다.

2.4. 도료의 물성시험

본 실험에서 사용한 시편은 도료의 일반 시험방법에 따른 조건에 맞추어 3종류를 제작하였다. 냉간압연강판(KS D 3512)을 사용 시는 KS M 5000-1111의 규격으로, 주석판(KS D 3516)을 사용시는 KS M 5000-1112의 조건으로, 유리판을 사용시는 200×150×5mm의 규격에 맞추었다.

한편 물성시험 방법 중 점도는 Krebs-

Stormer viscometer (Pacific Scientific사제, Serial 80328형)로서, 연화도는 연화도 측정기 (Precisions Gauge & Tool사제)로서, 건조시간은 고화건조법으로서, 가사시간은 앞의 점도 측정시와 같은 방법으로 하여 점도가 최고값인 140 KU에 도달하면 경화가 일어난 것으로 판정하였다. 경도는 Sward 경도법으로, 60° 경면광택도는 KS M 5000-3312로, 접착력은 Cross-hatch 방법으로, 내마모성은 FS 141-6152로, 촉진내후성은 Xenon weather-Ometer (Atlas Electric Devices사제, Ci 65A형)로, 황변도는 Spectro color meter (Nippon Denshoku Kogyo사제, SZ-Σ80형)로, 명도지수차 측정은 KS M 5000-3031에 의거하여 각각 측정하였다.

2.5. 난연성시험

도료의 난연성시험은 산소지수(limited oxygen index : LOI)법으로 평가하였다. LOI법에 의한 난연성 평가는 ISO 4589의 시험방법에 따라 측정하였는데, 투명한 통 안에 산소와 질소의 혼합가스를 일정하게 유지하고 수직으로 시편(규격 6.5×145×3mm)을 장착하여 윗쪽을 점화시켜 불이 타들어가는 산소의 최저농도를 구하는 방법으로 일본 SUGA 시험기(주)의 연소성 시험기(ON-1)를 사용하여 시험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 난연도료의 배합조건

2성분계 난연도료의 제조시 브롬화 변성폴리에스테르와 이소시아네이트의 배합비를 Table 2에 표시하였는데, 배합물 중 용제는 도막형성 주요소인 불휘발 전색제를 용해시키거나 도료의 점도조절 역할을 위하여 사용되었다[11]. 안료는 주로 백색안료[12]가 사용되는데, 이 중에서 TiO_2를 선정한 것은 TiO_2를 도장후의 물성 중 특히 착색력 1,600m^2/kg, 은폐력 30m^2/kg으로서 다른 안료의 물성값보다 2배 이상의 높은 성능을 지녔기 때문이다. 또한 습윤분산제[13]는 도료성분 중 특히 안료에 강한 습윤침투력을 부여하여 단시간 내에 균일하게 배합시키기 위하여, 플로우개량재[14]는 도장후의 표면이 균일한 유동성을 갖게하기 위하여 각각 사용되는 고분자형 계면활성제 성분의 약제이다.

3.2. 변성폴리에스테르와 이소시아네이트와의 가교결합 메커니즘

2성분계 PU 도료가 촉매의 도움없이 상온에서 경화되어 다용도의 다양한 도막을 형성하는 것은 반응성이 높은 변성폴리에스테르와 이소시아세이트의 다관능성기에 의한 가교결합 형성 때문이다[15].

Fig. 1은 브롬화 변성폴리에스테르와 이소시아네이트에 의한 가교결합 메커니즘을 나타낸 것인데, 변성폴리에스테르의 OH기와 이소시아네이트의 NCO기에 의한 우레탄 결합을 형성하면서 가교결합이 진행되는 것이다. 이렇게 하여 얻어진 PU 도막은 우레아 폴리에스테르수지 도료 등에 비하여 우수한 성능을 발휘하는데[16], PU계 특유의 밀착성, 내후성, 전기특성의 물성이 향상되고 고도의 내마모성과 내약품성을 갖게 되는 것이다.

3.3. 난연도료의 물성변화

TBAO와 L-75 및 N-100에 의해 제조된 도료로서 도막제작후의 TBA 함량에 따른 도막물성 변화를 Table 3에 표시하였다. Table 3에서 방향족계인 TBAO/L-75 즉, TBAOL류와 지방족계인 TBAO/N-100 즉, TBAON류의 난연물성을 비교해 볼 때, 도막물성 중 경도는 TBAOL류 쪽이, 점도와 촉진내후성은 TBAON류 쪽이, 각각 더 좋게 나타났고, 연화도, 60° 경면광택도, 접착성 및 내마모성은 거의 비슷한 양상을 보여주었다. 이러한 물성의 변화는 경화제 구조중의 방향족계와 지방족계 성분차이로 인하여 생겨난 것으로 추측되었다. 또한 난연도료와 비난연도료의 물성비교에서, 비난연도료에 비해 난연처리된 난연도료의 물성값이 결코 저하되지 않음도 밝혀졌다.

한편, Fig. 2~5에 난연성분인 TBA 함량에 따른 건조시간, 가사시간, 황변도 및 명도지수차 값의 변화를 나타냈는데, Fig. 2에서의 건조시간은 짧을수록 좋은 점을미루어 TBAOL쪽이, Fig. 3에서의 가사시간은 길수록 좋기 때문에 TBAON쪽이 양호한 결과를 보여주었다. 한편 Fig. 4~5의 황변도와 명도지수차 값은 지방족계 보다 방향족계인 TBAOL쪽이 불량하게 나타났는데, 이는 방향족계 도막은 황변현상을 초래한다는 이론[17]에 부합되기 때문인 것으로 해석되었다.

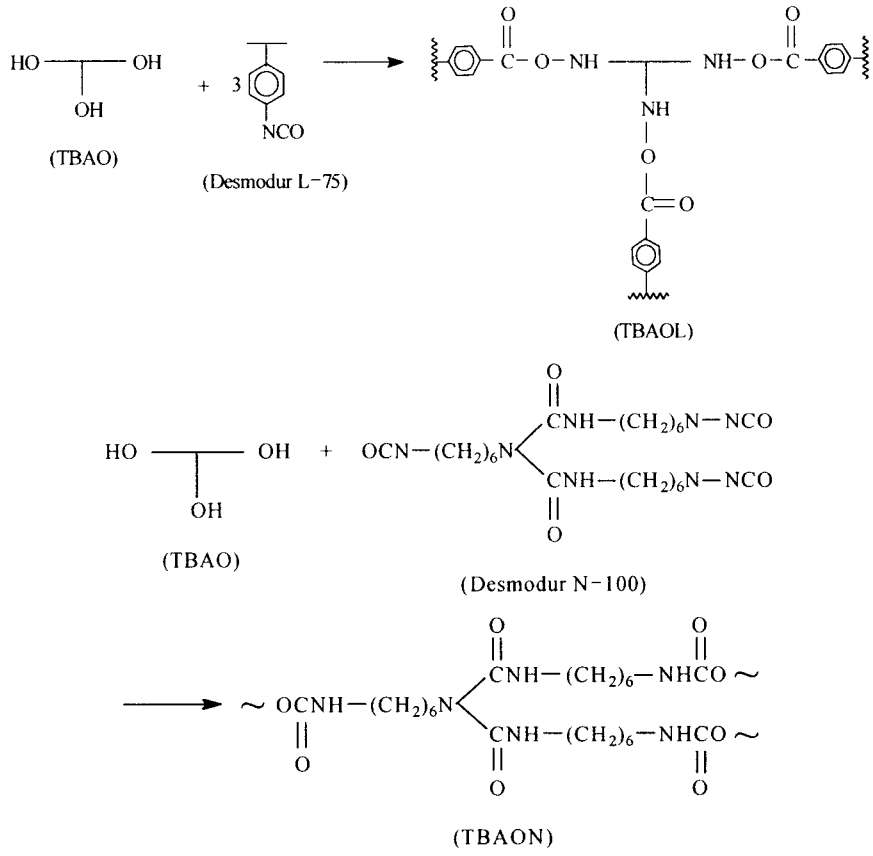

Fig. 1. Three-dimensional crosslinking from isocyanate and polyfunctional modified polyester.

Table 3. Physical Properties of PU Flame-Retardant Coatings

Tests	TBAO/L-75				TBAO/N-100			
	BL-4	TBAOL-10	TBAOL-20	TBAOL-30	BN-4	TBAON-10	TBAON-20	TBAON-30
Viscosity (KU)	56	54	53	51	72	70	67	63
Fineness of grind	7	7	7	7	7	7	7	7
Hardness (7 days)	50	50	51	53	54	56	58	59
60° Specular gloss	97.0	100.3	102.5	102.9	97.0	100.5	102.0	103.8
Cross-hatch adhesion (%)	30	100	98	95	35	100	100	100
Abrasion resistance (mg loss/100 cycles)	2.1	2.3	4.8	5.7	2.0	2.4	4.9	5.7
Accelerated weathering resistance (% gloss retention)	98	96	93	91	100	98	97	95

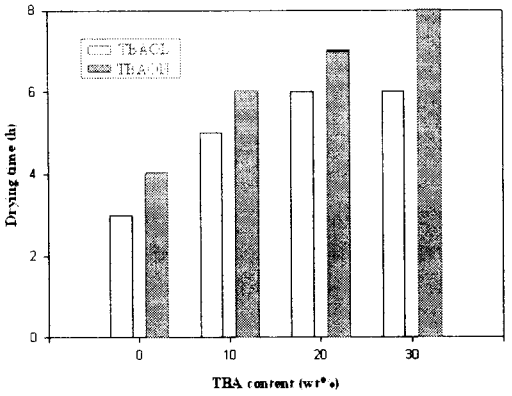

Fig. 2. Relationship between drying time and tribromoacetic acid contents of modified polyester in two-component PU flame-retardant coatings.

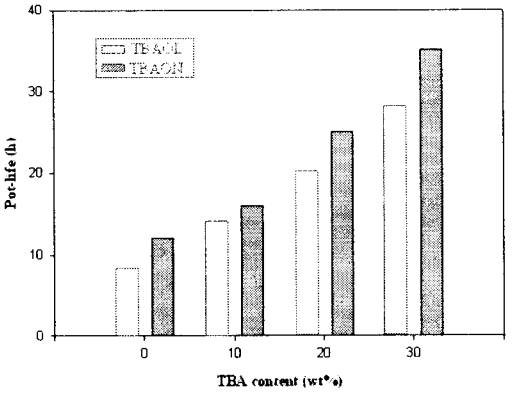

Fig. 3. Relationship between pot-life and tribromoacetic acid contents of modified polyester in two-component PU flame-retardant coatings.

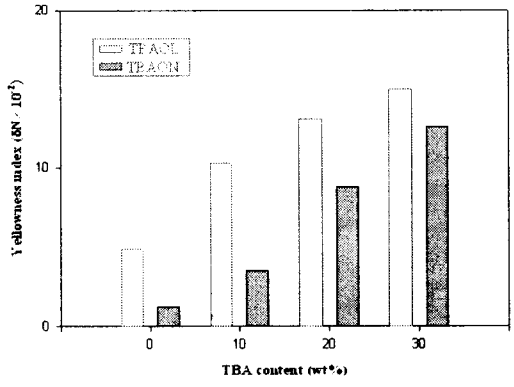

Fig. 4. Relationship between yellowness index and tribromoacetic acid contents of modified polyester in two-component PU flame-retardant coatings.

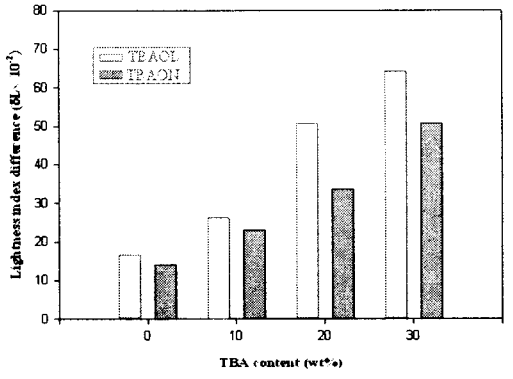

Fig. 5. Relationship between lightness index difference and tribromoacetic acid contents of modified polyester in two-component PU flame-retardant coatings.

3.4. 난연도료의 난연성 검토

난연성 도료는 폭발적인 연소를 하지 않고 불꽃을 제거하면 도막의 연소가 자연히 정지되는 즉, 자기소화성 도료이다. 난연성 도료에 있어서 할로겐 성분은 분해가스가 연소되는 유염연소 과정을 억제시켜 방화작용을 하는 것으로 알려져 있다[18].

Fig. 6은 TBAOL 및 TBAON 도막의 TBA 함량 변화에 따른 LOI값을 도표로서 나타낸 것인데, TBA 함량 0~30wt%로 증가함에 따라 LOI값은 TBAON쪽이 17~30%를, TBAOL쪽이 17~29%를 각각 나타내었다. 우레탄수지의 LOI 값은 난연제 첨가제와 반응형태에 따라 17~23% 범위를 나타내는 점으로 보아[19], 난연성분인 TBA 함량이 증가함에 따라 난연효과

가 향상됨을 알았으며, TBA 함량 30wt%에서는 상당한 수준의 난연효과를 보여주었다. 또한 TBAOL 및 TBAON 상호간의 난연성에는 큰 차이점이 없었으나 지방족계인 TBAON쪽의 난연효과가 조금 더 신장됨을 알 수 있었다.

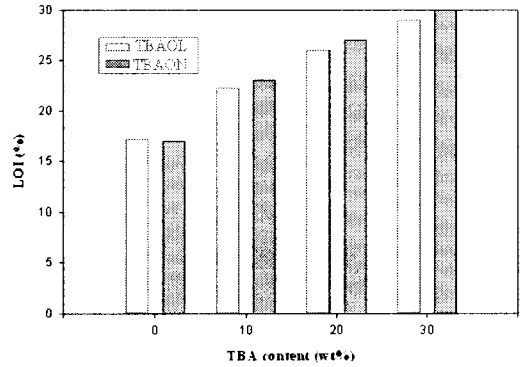

Fig. 6. Effects of tribromoacetic acid content on LOI of modified polyester in two-component PU flame-retardant coatings.

4. 결 론

전보에서 합성한 브롬화 변성폴리에스테르(TBAO)에 2종류의 이소시아네이트계 경화제(Desmodur L-75와 N-100)를 선택하여 블랜드해서 PU계 난연도료(TBAO/L-75=TBAOL, TBAO/N-100=TBAON)를 각각 제조한 다음, 도막 물성시험과 난연성시험을 실시하여 경화제 종류에 따른 자료를 비교 검토한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. TBAO와 Demodur L-75 혹은 N-100과의 가교결합 메커니즘을 설정하였다.
2. 난연도료의 물성시험 결과 경도는 TBAOL류 쪽이, 점도와 촉진내후성은 TBAON류 쪽이 각각 더 좋게 나타났으며, 연화도, 60° 경면광택도, 접착성 및 내마모성은 거의 비슷한 결과를 보여 주었다
3. 기타 물성시험 중 황변도와 명도지수차 값은 지방족계인 TBAON보다 방향족계인 TBAOL 쪽이 나쁘게 나타났다.
4. 난연도료인 TBAOL 및 TBAON 상호간의 난연성에는 큰 차이점이 없었으나, 트리브로모아세트산 함량 30wt%에서는 2종류 도료의 LOI값이 29~30%로서 양호한 난연효과를 발휘하였다.

감사의 글

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

참고문헌

1. R. Lambourne and T. A. Strivens, "Paint and Surface Coatings", 2nd ed., pp. 72-74, Woodhead Pub. Ltd., Cambridge (1999).
2. J. Wang, G. Li, S. Yang, and J. Jiang, New Intumescent Flame-Retardant Agent : Application to Polyurethane Coatings, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**(2), 1193-1206 (2004).
3. 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).
4. S. H. Ahn, I. W. Shim, H. J. Jo, H. S. Hahm, H. S. Park, and Y. C. Kim, Synthesis and Properties of Modified Polyesters Containing Phosphorus and Chlorine for Flame-Retardant Coatings, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **23**(2), 99-109 (2006).
5. I. W. Shim, H. J. Jo, H. S. Park, S. K. Kim, and Y. G. Kim, Preparation and Flame Retardnacy Effect of Polyurethane Coatings Containing Phosphorus and Chlorine, *Polymer (Korea)*, **30**(3), 238-246 (2006).
6. I. W. Shim, H. J. Jo, H. S. Hahm, H. S. Park, and K. C. Sung, Preparation and Characterization of PU Flame-Retardant Coatings Using Modified Polyesters Containing Phosphorus and Chlorine, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **23**(1), 77-84 (2006).
7. H. S. Park, H. J. You, H. J. Jo, I. W.

Shim, H. S. Hahm, S. K. Kim, and Y. G. Kim, Preparation of Modified Polyesters Containing Triphosphorus and Their Applications to PU Flame-Retardant Coatings, *J. Coat. Technol.*, **3**(1), 53-60 (2006).
8. H. J. Jo, I. W. Shim, H. S. Hahm, H. S. Park, S. J. Kim, and K. C. Sung, Preparation and physical Properties of PU Flame-Retardant Coatings Using Modified Polyester Containing Phosphorus/Chlorine and APT-Trimer, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **22**(3), 270-280 (2005).
9. D. J. Chung, A. R. Lee, H. J. You, C. H. Jung, and H. S. Park, Synthesis of Benzoic Acid Modified Polyester Containing Phosphorus for Flame-Retardant Coatings, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **21**(1), 51-61 (2004).
10. E. K. Park, I. M. Yang, D. W. Kim, K. H. Hwang, and H. S. Park, Synthesis and Characterization of PU Flame- Retardant Coatings Using Tribromo Modified Polyesters, *Polymer(Korea)*, 25(3), 391-398 (2001).
11. L. J. Calbo, "Handbook of Coatings Additives", Vol. 2, p. 52, Marcel Dekker, Inc., New York (1992).
12. T. Brock, M. Groteklaes, and P. Mischke, "European Coatings Handbook", pp. 119-126, Vincentz Verlag, Hannover (2000).
13. L. J. Calbo, "Handbook of Coatings Additives", Vol. 1, pp. 511-539, Marcel Dekker, Inc., New York (1992).
14. D. Stoye and W. Freitag, "Paints, Coatings and Solvents", 2nd ed., pp. 3-7, Wiley-VCH, New York (1998).
15. P. K. T. Oldring and G. Hayward, "Resins for Surface Coatings", Vol. III, pp. 27-31, Selective Industrial Training Associates, London (1987).
16. P. Thomas, "Polyurethanes", Vol. III, pp. 5-15, SITA Technology Ltd., London (1999).
17. *ibid.*, p. 248, SITA Technology Ltd., London (1999).
18. C. Denecker, J. J. Liggat, and C. E. Snape, Relationship Between the Thermal Degradation Chemistry and Flammability of Commercial Flexible Polyurethane Foams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**(4), 3024-3033 (2006).
19. W. B. Im, "Preparation and Characterization of Modified Polyester/ IPDI-Isocyanurate Polyurethane Flame Retardant Coatings Containing Chlorine and Phosphorus", Ph. D. Dissertation Myongji Univ., Yongin, Korea (1998).