Polymer(Korea), Vol. 30, No. 3, pp 238-246, 2006

인과 염소를 함유하는 폴리우레탄 도료의 제조와 난연효과

심일우 · 조혜진 · 박홍수† · 김성길* · 김영근**
명지대학교 화학공학과, *(주) 알엔씨 기술연구소, **한국건자재시험연구원
(2006년 1월 23일 접수, 2006년 4월 21일 채택)

Preparation and Flame Retardancy Effect of Polyurethane Coatings Containing Phosphorus and Chlorine

Il-Woo Shim, Hye-Jin Jo, Hong-Soo Park†, Seong-Kil Kim*, and Young-Geun Kim**
Department of Chemical Engineering, Myongji University, San 38-2, Namdong, Yongin 449-728, Korea
**R&D Center, R&C Co. Ltd., 35-3 Neukhyeon-Ri, Chowol-Eup, Gwangju 463-741, Korea*
***Korea Institute of Construction Materials, 1465-4, Seochodong, Seoul 137-707, Korea*
(Received January 23, 2006;accepted April 21, 2006)

초록 : 본 연구에서는 인과 염소를 공유한 폴리우레탄(PU) 난연도료를 제조하여 인과 염소기의 시너지 효과에 의해 난연성을 더욱 향상시키는데 그 연구목적을 두었다. 합성은 tetramethylene bis(orthophosphate) 중간생성물(TMBO)과 neohexanediol trichlorobenzoate 중간생성물(TBA-adduct)인 이들 2종류 중간생성물과 1,4-butanediol 및 adipic acid의 4종류 단량체를 축합중합을 수행하여 4원공중합물(TTBA)을 얻은 다음, 합성된 TTBA류와 hexamethylene diisocyanate(HDI)-trimer인 경화제를 상온경화시켜 2성분계 PU 난연도료(TTBA-10C/ HDI-trimer=TTHD-10C, TTBA-20C/HDI-trimer=TTHD-20C, TTBA-30C/HDI-trimer=TTHD-30C)를 제조하였다. 제조된 TTHD류의 난연도료로서 도막시편을 제작하여 도막물성 측정용 시료로 사용하였다. 도막물성 측정 결과, 전반적으로 인 단독 함유보다 인과 염소를 공유한 쪽의 도막물성이 저하되는 경향을 나타내었다. 또한 난연성 시험으로서 수직법과 수평법의 연소성 시험법 및 45° Meckel burner법을 선정하여 난연성을 알아본 결과, 인 단독 함유보다 인과 염소를 공유한 TTHD류 쪽의 난연성이 더 좋게 나타난 것으로 보아 인과 염소에 의한 난연 시너지 효과가 일부 일어남을 인지할 수 있었다.

Abstract : The aim of this study is to enhance the flame retardancy by the synergism effect of chlorine and phosphorus groups. The flame-retardant polyurethane coatings containing chlorine and phosphorus compounds were synthesized. After synthesizing the intermediate products of tetramethylene bis (orthophosphate) (TMBO) and neohexanediol trichlorobenzoate(TBA-adduct), the condensation polymerization was performed with four different monomers of two intermediates, 1,4-butanediol, and adipic acid to obtain four-component copolymer(TTBA). The two-component flame-retardant polyurethane coatings(TTBA-10C/HDI-trimer=TTHD-10C, TTBA-20C/HDI-trimer=TTHD-20C, TTBA-30C/HDI trimer=TTHD-30C) were obtained by curing reaction at room temperature with the synthesized TTBAs and hexamethylene diisocyanate(HDI)-trimer as a curing agent. The obtained TTHDs were made into coating samples and used as test samples for various physical properties. The physical properties of the flame-retardant coatings containing chlorine and phosphorus groups were generally inferior to those containing only phosphorus group. Flame retardancy was tested by vertical and horizontal combustion method, and 45° Meckel burner method. Since the retardancy of flame-retardant coatings containing chlorine and phosphorus groups was better than that containing only phosphorus group, it could be concluded that the retardancy by the synergism effect of chlorine and phosphorus groups exhibited.

Keywords : polyurethane, flame-retardant coatings, phosphorus, chlorine.

서 론

난연화 도장재료는 90% 이상이 플라스틱인데, 이는 모든 건축의 내·외장재로 널리 사용됨에 따라 화재예방 차원에서 오늘날에는 난연도료로 코팅처리를 하게끔 제도상 규정되어 있다.[1]

난연도료는 성분상 모체가 되는 수지, 안료, 유지 및 첨가제 등의 주요소와 유기용매나 희석제 같은 휘발성분의 주요소로 구성되어 있다. 주요소 중 가장 중요한 성분이 모체수지인데, 각종의 합성수

†To whom correspondence should be addressed. E-mail: hongsu@mju.ac.kr

지 중에서 최근 가장 선호도가 높은 분야가 폴리우레탄(PU) 수지를 모체로 하는 PU 도료이다. 이러한 현상은 PU 도막이 표면에 대한 밀착성이 우수하고, 고도의 내마모성, 뛰어난 내후성과 내약품성을 지니고 있으며, 더욱이 최근 건조시간이 짧고 가사시간이 긴 도료를 선호하는 경향을 미루어 볼 때, PU 도료만큼 이상적인 장점을 갖춘 도료가 없기 때문이다.[2]

PU 도료는 1성분계와 2성분계로 구분되고 있으며,[3,4] PU 난연도료의 최근 연구는 2성분계의 폴리올경화형 타입을 많이 채택하고 있다. 이는 PU계 난연도료가 다른 PU 도료보다 상온에서 폴리올과 이소시아네이트가 쉽게 반응하여 강인한 3차원적 망상구조를 형성하기 때문이다.[5]

한편 PU 난연도료에 관한 연구는 할로겐 성분으로 이루어진 난연도료와[6,7] 인 성분으로 구성된 난연도료로[8,9] 구분되어 연구가 진행되고 있으며, 저자들도[10-13] 할로겐계 및 인계의 PU 난연도료에 관한 연구를 수행한 바 있다. 이들 계통에 관한 현재까지의 난연화 연구결과 건축용의 외장재에는 무독성의 인계 PU 난연도료를 다량 도장처리하여 만족할만한 난연화 성과를 거두고 있으나, 내장재에는 인 단독만의 PU계 난연도료만으로는 난연효과가 저하되어 좀 더 난연성이 큰 소위, 인과 할로겐 성분을 공유하여 난연 시너지 효과에 힘입은 강력한 난연도료가 필요케 되었다. 이는 내장재에 난연효과를 높이기 위해 무독성인 인계 성분을 다량 코팅시에는 도장처리한 표면이 거칠어지고 빳빳해 지면서 많은 갈라짐 결함(crack)이 생기기 때문인 것이다.[14]

할로겐과 인 성분을 병용한 난연도료에 관한 연구를 소개하면, Sjerps는[15] tetrabromobisphenol-A, 인을 함유한 pentavalent산 에스터, 글리세린 및 기포안정제를 블렌드하여 브롬과 인 성분을 함께 공유한 PU계 난연도료를 제조하여 효과적인 난연성을 얻는데 성공하였고, Bogdanova는[16] 안티몬-할로겐 및 질소-인 함유 난연도료를 제조하여 그의 열적성질과 연소과정 메커니즘을 확인하였다. 그러나 위에서 언급한 난연도료들은 단순 블렌드나 혼련을 통하여, 또는 완전 반응형 타입이 아닌 소위 반쪽반응에 의해 제조됨으로써 도막제작 후 도막표면 또는 측면의 상분리 현상, 도막물성의 저하 및 장시간 경화후의 난연성 물질의 침출되는 블루밍 현상 등의 여러 가지 도막결함이 발생하고 있다.[17]

본 연구에서는 할로겐과 인 성분에 의한 난연 시너지 효과를 얻어 난연성을 극대화시키고, 또한 완전 반응형 타입의 PU 난연도료를 제조하는데 그 목적을 두었다. 즉 인 성분이 함유된 tetramethylene bis(orthophosphate)(TMBO)와 염소 성분이 함유된 neohexanediol trichlorobenzoate(TBA-adduct) 중간생성물을 각각 합성한 후, 이들 중간생성물과 단량체인 1,4-butanediol(1,4-BD) 및 adipic acid(AA)로서 4원공중합시켜 인과 염소 함유 변성폴리에스터를 합성하였다. 합성된 변성폴리에스터와 이소시아네이트로서 hexamethylene diisocyanate-trimer(HDI-trimer)를 선정하여 상온경화시켜 2성분계 PU 난연도료를 제조하였다. 제조된 도료로서 도막시편을 제작하여 여러 가지 도막물성시험을 실시하였고, 2종류의 난연시험법으로 난연성을 측정하여 그의 난연성능을 알아보았다.

실 험

약품. 염소계 난연성분으로 Tokyo Kasei Kogyo Co.의 trichlorobenzoic acid(TBA)를, 인계 난연성분으로 Aldrich Chemical Co.의 pyrophosphoric acid(PYPA) 1급 시약을 각각 그대로 사용하였다. 난연도료의 모체수지인 변성폴리에스터 합성용 단량체로 Tokyo Kasei Kogyo Co.의 trimethylolpropane(TMP)은 아세톤과 에틸에테르 용액에서 재결정법으로,[18] Tokyo Kasei Kogyo Co.의 adipic acid (AA)는 아세톤으로 재결정한 후 120 ℃에서 2시간 건조시켜,[18] Sigma Chemical Co.의 1,4-butanediol(1,4-BD)은 Na_2SO_4로 탈수하고 비점 107~108 ℃/4 mmHg의 조건으로 감압증류하여 각각 사용하였다. 경화제는 Leverkusen Co.의 hexamethylene diisocyanate-trimer(HDI-timer) [Desmodur N-3600, 고형분 함량 100%, NCO 함량 23.0%, 점도(23 ℃) 약 1200 mPa·s], 백색안료는 British Titan Product Co의, TiO_2 [R-706], 경화촉진제는 송원산업(주)의 dibutyl tindilaurate, 소포제는 BYK-Chemie Co.의 BYK-065, 분산제는 BYK-Chemie Co.의 BYK-320, UV 안정제는 Ciba-Geigy Co.의 Tinuvin-5050, 균염제는 BYK-Chemie Co.의 BYK-341을 각각 사용하였다.

Tetramethylene bis(orthophosphate)(TMBO)의 합성. 기계식 교반기, 온도계, 적하깔때기, 환류냉각기 및 질소기류관이 부착된 용량 1 L의 4구 플라스크에 PYPA 400 g(2.25 mol)을 넣고 적하깔때기를 통하여 1,4-BD 101.1 g(1.12 mol)을 서서히 적하시켰다. 적하시의 승온조건은 35 ℃에서 65 ℃까지 였는데, 이 과정에서 발열반응이 심하게 일어났으며, 최종 65 ℃에서 100분간 내용물을 숙성시킨 다음 반응을 중지시켰다. 반응 부산물인 다량의 인산은 에틸에테르 용액에 용해시켜 제거하였는데, 인산이 에틸에테르에 용해되는 속도가 워낙 느리기 때문에 이 조작을 24시간 동안 6회 반복함으로써 인산 함유 용해물을 완전 제거할 수 있었다. 다음 인산이 제거된 내용물을 40 ℃, 5 mmHg 하에서 감압조건하여 진한 녹색의 저점도 액상인 PYPA/1,4-BD 알콕시 축합물인 TMBO를 얻었으며 반응의 수율은 52% 였다.

Neohexanediol trichlorobenzoate(TBA-Adduct)의 합성. TMBO 합성에서와 같은 장치를 부착한 용량 1 L의 4구 플라스크에 톨루엔 20 g, 촉매인 인산 1.0 g, TMP 201.0 g(1.50 mol) 및 TBA 338.3 g(1.50 mol)을 가한 후, 에스터 축합반응을 진행하였다. 탈수온도 범위는 210~220 ℃ 였으며, 최종 230 ℃에서 20시간 반응을 지속한 다음 산가를 측정하여 반응을 종결하였다. 생성된 내용물을 4배량의 노르말헥산과 염화메틸렌에 각각 침전시켜 미반응의 TMP와 TBA를 완전 제거한 다음, 50 ℃, 6 mmHg 하에서 감압건조하여 흑갈색 투명 고점도의 TMP/TBA 에스터화물인 TBA-adduct를 얻었는데 염소 함량은 31.19%(이론값 31.19%)로, 산가는 4.92로 각각 측정되었다.

TBA 함량 변화에 의한 변성폴리에스터의 합성. TBA를 전혀 함유하지 않은 변성폴리에스터의 반응물 배합 및 반응과정은 다음과 같다. 용량 1 L의 4구 플라스크에 톨루엔 16 g, 단량체로서 TMP 58.1 g(0.43 mol), TMBO 59.3 g(0.24 mol), 1,4-BD 164.0 g(1.82 mol), AA 180.0 g(1.2 3 mol)을 넣고 승온시켰다. 탈수온도 범위는 98~160 ℃였으며, 최종 165 ℃에서 60분간 내용물을 숙성시켰다. 얻어진 생성물을 용해도 차에 의해 정제하였는데, 5배량의 메탄올로서 4회 반복 정제를 단행하여

미반응물질을 완전히 제거하였으며, 40 ℃, 5 mmHg 하에서 감압건조하여 연노랑색 저점도의 투명액상인 poly(TMP/TMBO/1,4-BD/AA)의 프리폴리머(TTBA)를 얻었다.

또한 TBA 함량 변화에 의한 변성폴리에스터 합성시의 반응물 배합과 반응조작 방법은 다음과 같이 실시하였다. TBA 10 wt% 함유한 변성폴리에스터의 반응물 배합량은 톨루엔 16 g, TBA-adduct 65.5 g(0.19 mol), TMBO 59.3 g(0.24 mol), 1,4-BD 183.1 g(2.04 mol), AA 144.7 g(0.99 mol)을, TBA 20 wt% 함유한 변성폴리에스터의 배합량은 톨루엔 16 g, TBA-adduct 131.0 g(0.38 mol), TMBO 59.3 g(0.24 mol), 1,4-BD 144.1 g(1.60 mol), AA 109.5 g(0.75 mol)으로, TBA 30 wt% 함유한 변성폴리에스터의 배합량은 톨루엔 16 g, TBA-adduct 196.6 g(0.58 mol), TMBO 59.3 g(0.24 mol), 1,4-BD 105.2 g(1.17 mol), AA 74.2 g(0.51 mol)의 조건을 각각 택하였다. 이들의 반응과정과 정제과정을 공시험인 TTBA의 경우와 동일하게 하여 연한 담황색에서 암갈색에 이르는 고점도의 투명액상인 poly(TBA-adduct/TMBO/1,4-BD/AA)의 프리폴리머(TTBA-10C, -20C, -30C)를 각각 얻었다.

염소 및 인 정량 측정방법. 중간생성물인 TBA-adduct 속에는 난연성분인 염소기가 들어 있는데, 이들 염소정량은 개량연소 플라스크법으로[19] 측정하였다. 또 하나의 중간생성물인 TMBO 속에는 난연성분인 인 기가 들어있는데, 이들 인 정량은 UV분광광도계를 이용한 phosphomolybdate 법으로[20] 측정하였다.

기기분석. 적외선(IR) 분광분석은 Bio-Rad Co.의 FTIR (Digilab FTS-40형, USA)로서, 핵자기 공명(NMR) 분광분석은 Varian Co.의 ^{1}H-NMR(Unity Plus 300형, 용매 아세톤 D6, USA)로서, 분자량 및 분자량 분포곡선은 Waters Co.의 GPC (R-140형, USA)로서 각각 측정하였다. 또한 열분석법은 Shimazu Co.의 TGA-50H를 사용하여 승온속도를 10 ℃/min의 조건으로 공기중에서 측정하였다.

2성분계 난연도료의 제조. 2성분계 난연도료의 제조는 주제 및 경화제의 2성분계로서 구성되는데, 주제는 또다시 안료분산 공정과 희석 공정으로 세분화된다. 안료분산 공정은 변성폴리에스터 100 g에 소포제인 BYK-064 0.6 g, 분산제인 BYK-320 3.6 g, 백색안료인 TiO_2 83.5 g, 유기용매인 에틸아세테이트 28 g 및 셀로솔브아세테이트 28 g을 배합시켜 이루어졌다. 희석공정은 UV안정제인 Tinuvin-5050 1.5 g, 균염제인 BYK-341 1.2 g, 경화촉진제인 dibutyl tindilaurate 1.0 g 및 유기용매인 에틸셀로솔브 28 g로서 구성되었다. 또한 경화제는 HDI-trimer인 Desmodur *N*-3600 99.3 g에 유기용매인 셀로솔브아세테이트 16 g 및 자일렌 16 g을 배합하여 제조하였다.

한편, 2성분계 난연도료의 제조는 안료분산 공정과 희석공정에 의해 얻어진 주제 용액 275.4 g과 경화제 용액 131.3 g을 블렌드하여 만들어 졌는데, 2성분계 PU 난연도료의 명칭을 공시험인 TTBA/HDI-trimer일때는 TTHD로, 염소계 난연성분인 TBA 함량 10, 20, 30 wt% 함유한 TTBA-10C/HDI-trimer, TTBA-20C /HDI-trimer, TTBA-30C/HDI-trimer인 경우는 그의 명칭을 TTHD-10C, TTHD-20C, TTHD-30C로 각각 정하였다.

난연도료의 도막물성 시험. 난연도료의 도막물성 시험을 진행하기 위하여 먼저 도막시편을 제작하였다. 도막시편은 재료로서 주석판(KS D 3516)을 선정하여, KS M 5000-1112의 도료시험용 주석판 조제방법의 규격에 맞추어 준비한 판넬에 도료를 젖은 도막두께가 77.7 μm가 되도록 Bar coater(No. 34) applicator로 코팅하여 상대습도 50±1%, 온도 23±1 ℃의 항온항습실에서 7일간 건조시켜 제작하였다.[21]

도막물성 시험방법 중 점도 측정은 Krebs-Stormer Viscometer(Pacific Scientific Co., Serial 80328형)로서, 연필경도는 Pencil hardness tester(Yasuda Seiki Seisakusho, serial 4664형)로서, 60° 경면광택도 측정은 KS M 5000-3312의 도료의 60° 경면광택도 시험법으로서, 접착력은 KS M 5981의 Cross-cut 시험기로서 각각 측정하였다. 건조시간은 고화건조법으로서, 가사시간 측정은 앞의 점도 측정시와 같은 방법으로 하여 점도가 최고값인 140 KU(Krebs unit)에 도달하면 경화가 완성된 것으로 판정하였다. 굴곡성은 KS M 5000-3331의 도료의 굴곡성 시험방법에 의거하여 지름 3.18 mm의 굴림대(Mandrel : Pacific Scientific Co., Conical형) 장치로서, 내충격성은 JIS K 5400의 도료의 충격강도 시험방법에 따라 DuPont impact tester(Ureshima Seisakusho, 552형)로서 각각 측정하였다. 또한 촉진내후성 시험에 속하는 QUV(Q-ultraviolet)시험은 QUV accelerated weathering tester(Q-Panel Co.)를 사용하여 측정하였다

도막의 난연성 시험. 제조된 PU계 난연도료 시료시편인 도막의 난연성은 연소성 시험법에 속하는 수직 및 수평시험법(ASTM D 1433)과 45° Meckel burner법(JIS Z 2150)으로 각각 측정하였다.

결과 및 토론

TMBO 및 TBA-Adduct의 합성 확인. 인과 염소 함유 PU 난연도료는 크게 폴리올과 이소시아네이트의 2성분계로 구성되는데 폴리올계 즉, 인과 염소 함유 변성폴리에스터인 주생성물 TTBA의 합성시에 2종류의 중간생성물을 사용케 된다. 이들 2종의 중간생성물은 PYPA/1,4-BD의 알콕시 축합물인 TMBO와 TMP/TBA의 에스터화물인 TBA-adduct이다.

TMBO의 합성은 Zech와 Ford[22] 및 Seo에[23] 의해 그의 화학구조와 물성 등이 알려졌기에, 그의 반응조작 방법과 합성과정을 생략하였다. 그러나 TMBO 구조속의 인 함량 측정은 뒤에 난연성 확인시에 중요 사항이기 때문에 관련내용을 알아보았다. 즉, UV분광광도계를 이용한 phosphomolybdate 법에[20] 따라 측정하였는데, 이론값이 24.8%인데 반하여 측정값이 24.5%로 나타나 2개의 값들이 거의 일치되는 경향을 보여 TMBO 속의 인 정량 확인이 가능하였다.

TBA-adduct의 합성은 트리올인 TMP와 난연성분인 TBA를 에스터화하여 얻었는데, 탈수량은 25.8 g(이론 탈수량 27.0)으로, 수율은 92%로 각각 나타나 합성이 순조롭게 진행되었음을 알았다. TBA-adduct의 반응식을 Figure 1에, FTIR과 ^{1}H-NMR 스펙트럼 분석결과를 Table 1에 각각 제시하였다. 그림과

표에서 피크가 잘 일치되는 경향을 보임으로써 Figure 1의 구조를 확인할 수 있었다.

또한 앞에서 TBA-adduct의 염소 함량값을 제시했는데, 이론값 31.19%, 측정값 31.10%로 나타나 그 수치가 거의 일치함

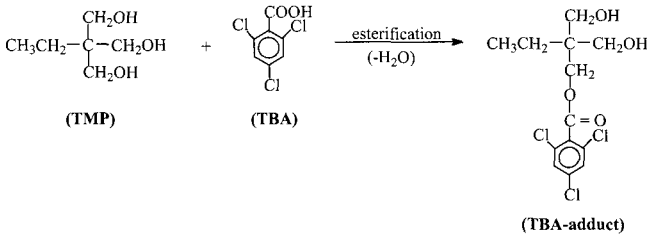

Figure 1. Reaction of TBA-adduct.

Table 1. FTIR Absorption Bands and ^{1}H-NMR Chemical Shifts of TBA-Adduct, TTBA, and TTBA-10C

Products	FTIR (NaCl, window cm^{-1})	^{1}H-NMR (300 MHz, acetone D6 δ in ppm)
TBA-Adduct	821(m) : C-Cl 1059(m) : OH of pri-alcohol 1271(w) : OH of pri-alcohol 1739(s) : C=O 3390(s) : OH	0.9(CH_3-C) 1.4(C-CH_2-O-) 4.4(C-CH_2-OCO-) 7.3(-CH=CH of Ar)
TTBA	1010(m) : P-O-C 1178(m) : C-O- 1462(w) : -CH_2- 1735(s) : C=O 2958(s) : CH_3	0.9(CH_3-C) 1.6(C-CH_2-C) 2.4(C-CH_2-CO-) 3.6(C-CH_2-O) 4.1(C-CH_2-OCO-)
TTBA-10C	846 (m) : C-Cl 1012(m) : P-O-C 1180(m) : C-O- 1462(w) : -CH_2- 1580(s) : C=C of Ar 1733(s) : C=O 2956(s) : CH_3	0.9(CH_3-C) 1.7(C-CH_2-C) 2.3(C-CH_2-CO-) 3.7(C-CH_2-O) 4.1(C-CH_2-OCO-) 7.3(-CH=CH-of Ar)

을 알았으며, 산가는 4.92로서 산가 5이하의 범위로 나타나 에스터화에 의한 합성반응이 제대로 잘 진행되었음을 알 수 있었다.

Poly(TMP/TMBO/1,4-BD/AA)의 합성 확인. 본 연구의 폴리올 쪽의 공시험은 인 성분만을 보유한 변성폴리에스터인 poly(TMP/TMBO/1,4-BD/AA) 즉, TTBA이다. TTBA의 합성과 물성 조건들을 Table 2에, 합성구조식을 Figure 2에 각각 제시하였으며, TTBA의 분석결과를 Table 1에 표시하였다. Table 1의 피크들을 분석해 본 결과 Figure 2의 반응식 구조와 거의 일치됨으로써 TTBA의 구조를 확인할 수 있었다. Table 3에 TTBA의 평균분자량 값을 나타냈는데, 분자량 크기로 보아 TTBA의 평균중합도 n 값이 M_w 값을 기준으로 할때 4정도인 프리폴리머 형태로서 도료용 도막형성에 적합한 수치로 보여지며,[24] 다분산도 값이 1.84로서 분자량 분포곡선의 폭이 좁게 나타나 중합반응 조건이 좋았음을 알 수 있었다.

Poly(TBA-adduct/TMBO/1,4-BD/AA)의 합성 확인. 본 연구의 주된기능 실험에 속하는 인과 염소 함유 변성폴리에스터인 poly(TBA-adduct/TMBO/1,4-BD/AA)의 합성은 인 함량을 2 wt%로 고정시키고 염소 성분인 TBA 함량을 10, 20, 30 wt%로 변화시켜 프리폴리머를 얻은 것이다.

Figure 3에 4개의 단량체에 의한 축합중합에 있어서의 화학반응식을 나타내었다. 또한 Table 2에 축합중합시의 단량체들의 조성량과 중합조건들을 제시했는데, 표에서 TBA 10, 20, 30 wt% 함유한 명칭을 TTBA-10, -20, -30으로 각각 정하였다. 표에서 TTBA-10A는 170℃의 고온을 유지함으로써 내용물의 젤화현상이 생겼고, TTBA-10B는 중합시간 단축으로 인하여 탈수량이 50.9 mL로서 이론적 탈수량 52.6 mL에 훨씬 미달되는 상황이 야기됐으며, TTBA-10C와 TTBA-10D는 중합조건에 다소 차이는 있으나 수율이 동일하게 나타나, 이상의 중합조건을 미루어 TTBA-10C를 적정 중합조건으로 규정하였다. 또한 TTBA-20류와 TTBA-30류의 경우도 표에 그 결과가 나타나

Table 2. Polycondensation Conditions and Yields for TTBA and TTBAs

Products	Materials						Reaction condition		Dehydration (mL)	Yield (%)
	TMP[a] (g)	TMBO[b] (g)	1,4-BD[c] (g)	AA[d] (g)	TBA-adduct[e] (g)	Toluene (g)	Temp (℃)	Time (hr)		
TTBA	58.1	59.3	164.0	180.0	-	16	100~170	7.0	60.8	89
TTBA-10A	-	59.3	183.1	144.7	65.5	16	100~170	7.5	52.5	-
TTBA-10B	-	59.3	183.1	144.7	65.5	16	100~160	5.0	50.9	83
TTBA-10C	-	59.3	183.1	144.7	65.5	16	100~160	6.0	52.2	87
TTBA-10D	-	59.3	183.1	144.7	65.5	16	100~160	6.5	52.4	87
TTBA-20A	-	59.3	144.1	109.5	131.0	16	100~160	7.0	43.9	-
TTBA-20B	-	59.3	144.1	109.5	131.0	16	100~150	5.0	40.9	81
TTBA-20C	-	59.3	144.1	109.5	131.0	16	100~155	5.5	43.8	85
TTBA-20D	-	59.3	144.1	109.5	131.0	16	100~155	6.0	43.8	86
TTBA-30A	-	59.3	105.2	74.2	196.6	16	100~160	7.0	35.2	-
TTBA-30B	-	59.3	105.2	74.2	196.6	16	100~155	5.1	34.8	82
TTBA-30C	-	59.3	105.2	74.2	196.6	16	100~155	5.5	35.0	84
TTBA-30D	-	59.3	105.2	74.2	196.6	16	100~155	6.3	35.1	84

[a]TMP : Trimethylolpropane. [b]TMBO : Tetramethylene bis(orthophosphate). [c]1,4-BD : 1,4-Butanediol. [d]AA : Adipic acid. [e]TBA-adduct : Trimethylolropane/Trichlorobenzoic acid intermediate.

있는데, 대체로 TTBA-10류의 경우와 비슷한 양상을 보임으로써 이들의 적정한 중합조건을 TTBA-20C와 TTBA-30C로 각각 정하였다.

TTBA-10C의 FTIR 스펙트럼과 그 분석결과를 Table 1에 표시했는데, 피크들을 분석해 본 결과 대체적으로 Figure 3의 화학반응식 속의 작용기 구조와 잘 일치하는 경향을 보여 주었다. 더

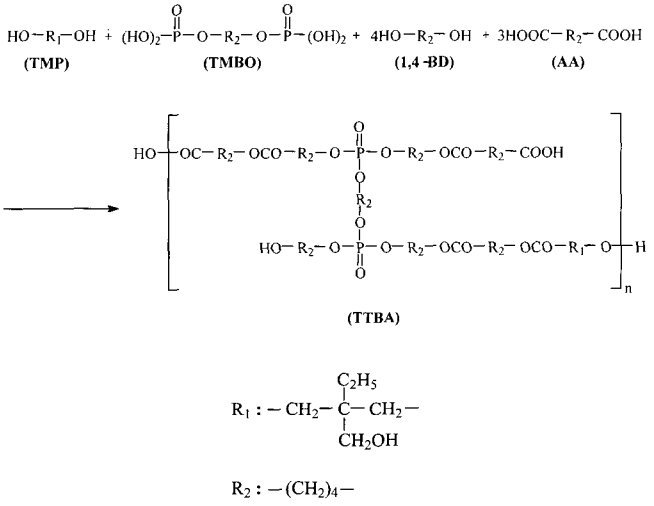

Figure 2. Reaction of TTBA.

Table 3. Average Molecular Weights and Polydispersity Index of Synthesized Modified Polyesters

Products	M_n	M_w	M_z	M_w/M_n
TTBA	2160	3980	7580	1.84
TTBA-10C	1800	3610	6700	2.01
TTBA-20C	1530	3310	9150	2.16
TTBA-30C	1250	1870	2930	1.50

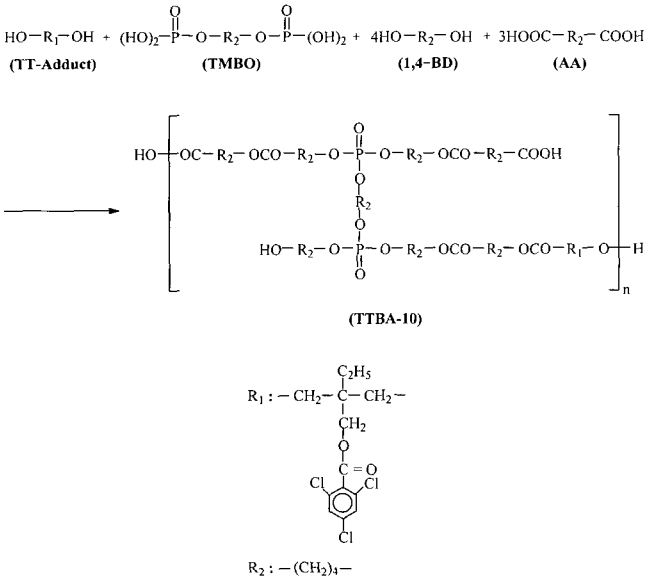

Figure 3. Reaction of TTBA-10.

욱이 공시험의 FTIR 스펙트럼에는 없는 피크, 즉 846 cm^{-1}에 C-Cl 피크 및 1580 cm^{-1}에 방향족 고리속의 공액이중결합인 C=C 신축진동 피크가 새로이 동장함으로써 구조중에 염소계 난연성분인 TBA-adduct가 잘 도입되었음을 확인하였다.

TTBA-10C의 ^{1}H-NMR 스펙트럼의 그 분석결과를 Table 1에 표시했는데, TTBA에서는 없는 피크 즉, δ 7.3 ppm에 TBA 성분에 의한 방향족 고리의 -CH=CH- 흡수피크가 새롭게 발견됨으로써 TBA가 공중합체 내에 도입되었음을 확인하였다.

Table 3에 TTBA-10C, -20C, -30C의 평균분자량과 다분산도 값을 각각 나타냈는데, 표에서와 같이 TTBA<TTBA-10C<TTBA-20C<TTBA-30C의 순서로 분자량과 다분산도 값이 저하되었다. 이러한 현상은 TBA-adduct 속의 TBA 함량이 증가할수록 작용기인 OH와 COOH 비에서 반응성을 약화시키는 OH기가 점차 증대되어, 이로 인하여 분자량이 적어지는 것으로 해석되었다.[25] 또한 Table 3의 M_w 값을 기준으로 평균중합도 값을 환산해 본 결과 TTBA-10C는 n=3, TTBA-20C는 n=3, TTBA-30C는 n=2 정도로 나타나 도료의 도막물성에 적합한 분자량 크기인 프리폴리머 형태임을 알 수 있었다.[24]

TTBA류의 열분해 거동. 할로겐계의 염소 및 브롬 함유 변성폴리에스터의 열분해 성질과[26] 인 함유 변성폴리에스터의 열분해 성질에[27] 대해서는 알려진 바 있으나, 염소와 인 화합물을 함께 보유한 즉, 염소와 인의 병용으로 열적시너지 효과를 갖는 경우의 열분해 성질에 대해서는 거의 밝혀진 것이 없다.

본 연구에서는 염소만 함유한 유기단일화합물인 TBA-adduct인만 함유한 프리폴리머인 TTBA, 인과 염소를 함께 보유한 프리폴리머인 TTBA-10C, -20C, -30C의 TGA 피크를 Figures 4~8에, 또한 이들과의 열분해 성질을 비교하기 위해서 인만 함유된 유기단일화합물인 TMBO의 TGA 피크를 Figure 9에 각각 제시하였다. 또한 Figures 4~9의 데이터들을 일목요연하게 보기 위하여 각각의 값들을 종합하여 Table 4에 나타내었다.

Table 4의 열분해 거동을 살펴보면, 열중량 감소가 주로 300~400 ℃ 부근에서 심하게 일어났는데, 300~400 ℃ 사이의 값들을 비교 검토한 결과 일부 오차는 생겼으나 인과 염소를 공유한 TTBA류들은 염소 함량이 증가함에 따라 고온에서의 열적안정성이 점차 향상되는 추세를 보여 주었다. 또한 염소 또는 인 단

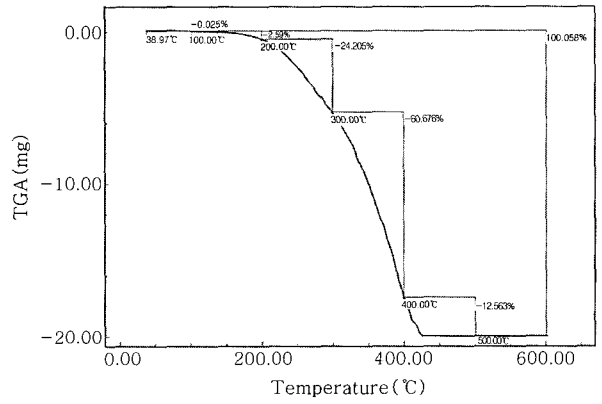

Figure 4. TGA thermogram of TBA-adduct.

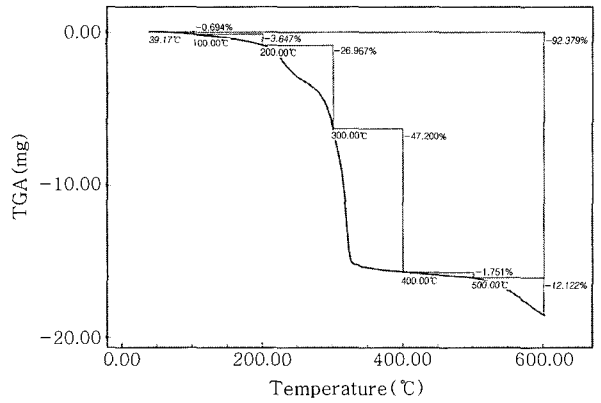

Figure 5. TGA thermogram of TTBA.

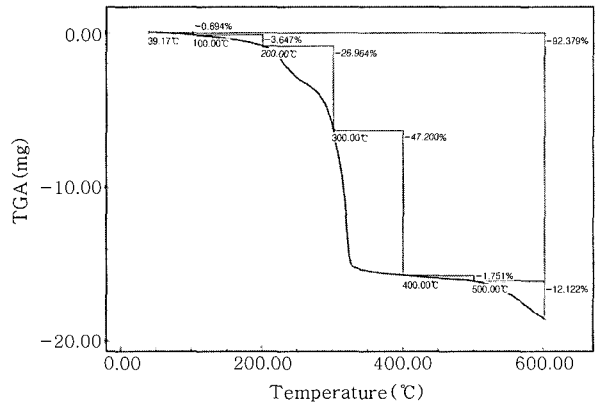

Figure 6. TGA thermogram of TTBA-10C.

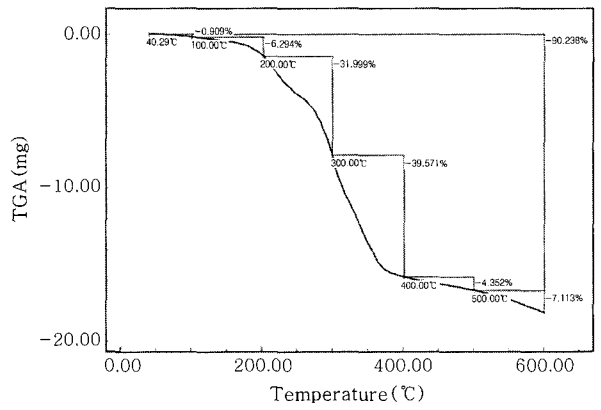

Figure 7. TGA thermogram of TTBA-20C.

독 함유한 경우와 염소와 인을 공유한 프리폴리머인 변성폴리에스터간의 열적 안정성 비교 분석은 어려웠다. 이는 TBA-adduct는 유기단일 화합물이고, 기타의 화합물은 프리폴리머 형태이기 때문이다. 따라서 인 단독 함유한 TTBA 프리폴리머와 인과 염소를 공유한 TTBA류의 프리폴리머를 500 ℃의 고온에서 열적안정성을 서로 비교해 볼때, TTBA류 쪽의 열적안정성이 조금 좋게 나타남을 확인하였다. 한편 이들과는 별도로 인 함량을 가장 많이 보유한 유기단일 화합물인 TMBO는 200 ℃ 이하에서 이미

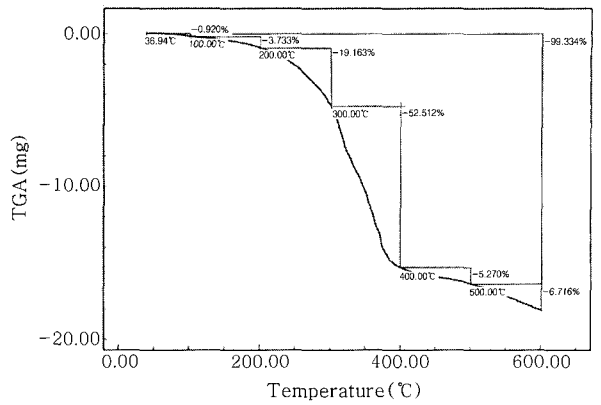

Figure 8. TGA thermogram of TTBA-30C.

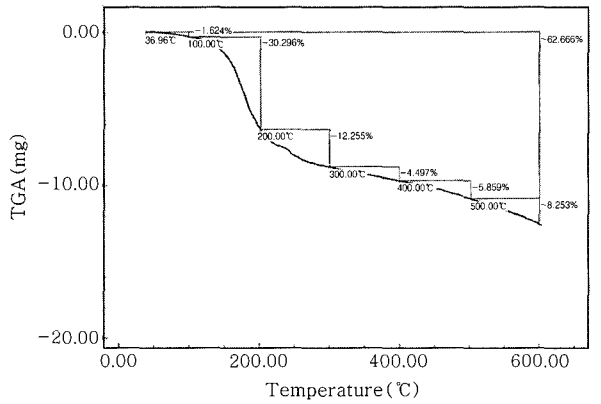

Figure 9. TGA thermogram of TMBO.

Table 4. TGA Results of Synthesized Modified Polyesters and Intermediates (Weight Loss %)

Products	~200 ℃	~300 ℃	~400 ℃	~500 ℃
TMBO	30.3	12.3	4.5	5.9
TBA-adduct	2.6	24.2	60.7	12.6
TTBA	3.6	27.0	47.2	1.8
TTBA-10C	4.2	37.2	31.2	4.7
TTBA-20C	6.3	32.0	39.6	4.4
TTBA-30C	3.7	19.2	52.5	5.3

열중량 감소현상을 보였으며, 600 ℃ 이상의 고온에서는 인계 열적특성인 잔사량이 37.3%로 나타나 상당량의 잔사량이 발생함을 알았다.

난연도료의 도막물성 비교 검토. 난연도료의 도막물성 시험은 먼저 도막시편을 제작한 후 도막시편을 시료로 하여 물성 측정을 수행하게 되는 것이다. 도막시편은 4종류를 제작했는데, TTHD는 인 성분만을 함유한 것이고, TTHD-10C, -20C, -30C는 인과 염소 성분을 공유한 도막시편이다.

Table 5에 4종류 시료의 도막물성 시험 결과를 표시했는데, 점도(적정선 70 KU)는 인 단독시보다 인과 염소 성분을 공유한 쪽이 조금 묽어지는 경향을 보였으며, 염소 함량이 많아질수록 점점 더 묽어짐을 알았다. 연필경도(H이상 양호)는 위의 점도 시험 결과와 비슷한 양상을 나타내어 염소 성분이 증가할수록 경

Table 5. Physical Properties of Two-Component PU Flame-Retardant Coatings

Physical property	TTHD[a]	TTHD-10C[b]	TTHD-20C[c]	TTHD-30C[d]
Viscosity (KU)	80	78	67	65
Pencil hardness	H	HB	HB	B
60° Specular gloss	88	82	81	79
Cross-hatch adhesion (%)	100	100	100	100
Drying time (hr)	15	11	10	9
Pot-life (hr)	1.0	2.0	2.0	2.5
Flexibility (1/8 inch)	good	good	good	good
Impact resistance (30 cm/500 g) direct	good	good	good	good
Reverse	good	good	good	good
Accelerated weathering Resistance, QUV (1500 hr)				
Gloss retention (%)	79.5	71.9	63.0	62.0
60 Specular gloss	70	59	51	49
Color difference (ΔE)	0.83	5.40	8.18	10.97
Yellowness index (ΔN)	+0.79	+4.58	+7.90	+10.72
Lightness index difference (ΔL)	−0.23	−0.59	−0.89	−1.24

[a]TTHD : TTBA/HDI-trimer. [b]TTHD-10C : TTBA-10C/HDI-trimer. [c]TTHD-20C : TTBA-20C/HDI-trimer. [d]TTHD-30C : TTBA-30C/HDI-trimer.

Table 6. Flame Retardancy Tests of Prepared PU Coatings

Testing methods	TTHD[a] (sec)	TTHD-10C[b] (sec)	TTHD-20C[c] (sec)	TTHD-30C[d] (sec)
Vertical	205[e]	240	304	328
Horizontal	296	SE[f]	SE	SE

[a]TTHD : TTBA/HDI-trimer. [b]TTHD-10C : TTBA-10C/HDI-trimer. [c]TTHD-20C : TTBA-20C/HDI-trimer. [d]TTHD-30C : TTBA-30C/HDI-trimer. [e]The average value obtained from the result of five independent tests. [f]SE : self-extinguishing property.

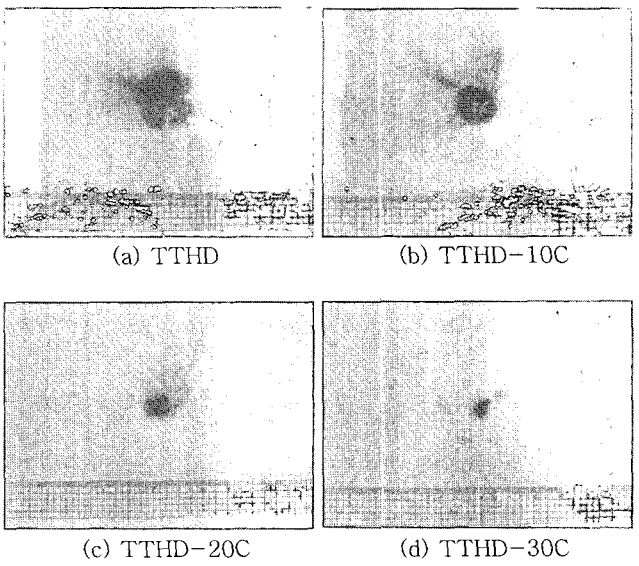

Figure 10. Char areas of 45° Meckel burner test of two-component PU flame-retardant coatings.

도가 저하되었으며, 60° 경면광택도(90이상 양호)은 인과 염소 성분 공유한 쪽이 나빠짐을 알았다. 접착력(90이상 양호)는 모두가 우수하게, 건조시간(4시간 이내 양호)과 가사시간(4시간 이상 양호)은 모두가 불량하게 나타났으며, 굴곡성과 내충격강도는 모두가 양호한 결과를 보여주었다. 또한 촉진내후성 시험에 속하는 1500시간의 QUV 시험에서 광택보존율(60이상 양호)은 모두가 양호하게, 60° 경면광택도(50이상 양호)는 TTHD-30C을 제외한 모두가 양호하게, 색차(6.0이하 양호)는 TTHD와 TTHD-10C만이 양호하게, 황변도(3.0이하 양호)는 TTHD만이 양호하게, 명도지수차(1.0이하 양호)는 TTHD-30C를 제외한 모두가 양호하게 나타났다.

이상의 결과를 검토한 결과, 인 단독 함유한 TTHD 난연도료보다 인과 염소 성분을 공유한 TTHD-10C, -20C, -30C의 난연도료 쪽이 대체적으로 도막물성이 떨어지는 것으로 나타났으며, 염소 성분이 증가할수록 도막물성 저하현상이 촉진됨을 알 수 있었다.

난연도료의 난연효과 검토. 난연성 도료는 폭발적인 연소를 하지 않고 불꽃을 제거하면 도막의 연소가 자연히 정지되는 즉, 자기소화성 도료이다. 난연성 도료의 난연성분으로는 할로겐계와 인계가 가장 많이 사용되고 있다. 지금까지 알려진 인 화합물의 난연화 메카니즘에 관하여 거론하면 다음과 같다. 할로겐 화합물을 기체상태에서 난연효과가 가장 좋기 때문에 연소시에 기체를 발생시켜 산소의 접근과 열전달을 방지한다.[28] 이에 반하여 인 화합물은 연소시에 도막으로부터 산소와 수소를 탈취하여 인산, 메타인산, 폴리메타인산의 생성과정을 거쳐 도막 표면에 산피막을 형성하여 탄화와 함께 열과 산소를 차단하는 역할을 하는 것이다.[29]

본 연구에서는 변성폴리에스터 구조의 사슬내에 염소와 인 기를 공유함으로써 인과 염소의 시너지 효과에 의한 난연성을 좀 더 향상시켜 보다 더 강력한 난연효과를 얻고자 하였다.

Table 6은 인 단독 또는 인과 염소 병용의 PU계 난연도료의 수직법과 수평법에 의한 연소성 시험을 실시한 결과인데, 수직법에서 인 단독 함유한 TTHD는 연소시간이 205초인데 반하여 인과 염소를 공유한 TTHD-10C, -20C, -30C는 240~328초 범위로 나타나 연소하는데 시간이 더 걸리므로써 인과 염소를 공유한 쪽의 난연성이 더 양호함을 알았으며, 염소 성분이 많아질수록 난연효과가 더 좋아짐을 확인하였다. 또한 수평시험에서는 TTHD의 완전 연소시간이 296초로 나타났으나, 기타의 난연도료들은 도막에 불꽃을 강하게 점화시켜도 발화된 후 곧 꺼짐으로써 측정이 불가능하였다. Figure 10은 TTHD와 TTHD류의 45° Meckel burner법에 의한 탄화면적을 측정한 것을 사진으로 나타낸 것인데, TTHD의 탄화면적이 13.4 cm^2인데 반하여 TTHD-10C, -20C -30C는 6.3, 1.4, 0.5 cm^2으로 각각 환산됨으로써 (30 cm^2이내 난연 1급) 우수한 난연효과를 보여주었다. 따라서 표와 그림의 난연성 결과로 보아 인 단독보다 인과 염소를 공유한 PU계 난연도료의 난연성이 더 좋음을 알았으며, 염소 함량이

증가할수록 난연효과도 향상됨을 확인하였다.

한편 앞의 열분해 거동 결과와 본 실험의 연소성 시험 결과와의 연관성을 서로 비교하여 인과 할로겐화물의 시너지 효과에 관해서 거론하면 다음과 같다. Ballistreri 등은[29] 인과 할로겐화물의 시너지 효과에 대하여 할로겐화물의 시너지 효과에 대하여 할로겐은 발포제로서, 인은 탄화형성체로서 주로 거동함을 밝혔다. 그 이후 Green은[30] 인과 할로겐화물에 의한 난연성 시험에서 시너지 효과를 비교적 상세히 언급하고 있다. 즉, 할로겐화물은 기상 난연 금지작용을 하고 인 화물은 응축상 난연 금지작용을 수행하는데, 이들 두 시스템이 서로 합쳐질때는 더욱 강한 난연화 시스템을 갖게 되는 것이다. 그 이유는 기상부분은 화재의 낮은 에너지 수준의 초기단계를, 응축부분은 높은 에너지 수준의 다음단계를 각각 보호함으로써 더욱 난연효과를 높여준다고 설명하였다.

따라서 열적거동에서 염소 함량이 많아질수록 고온에서의 열적 안정성이 좋아진 결과와 난연도료의 난연성 시험에서 인 단독 사용시보다 인과 염소를 공유한 난연도료가 일부 시너지 효과에 의해 우수한 난연효과를 얻은 결과로부터 Ballistreri와 Green의 이론에 부합됨을 알 수 있었다.

결 론

인과 염소를 공유한 폴리우레탄(PU) 난연도료를 제조하여 그의 시너지 효과에 의해 좀 더 양호한 난연효과를 얻을 목적으로, 단량체 4종으로서 4원 공중합시켜 인과 염소 함유 변성폴리에스터(TTBA-10C, -20C, -30C)를 각각 합성하였다. 합성된 TTBA류와 hexamethylene diisocyanate-trimer 경화제를 블렌드하고 상온경화시켜 2성분계 PU 난연도료(TTHD-10C, -20C, -30C)를 제조하였다. 제조된 TTHD류의 난연도료로서 도막시편을 제작하여 도막물성 시험과 난연성 시험을 수행한 결과 다음의 결론을 얻었다.

인과 염소 함유 변성폴리에스터인 TTBA류의 축합중합에서 적정한 중합조건은 100~160 ℃에서 5.5~6.0시간이었으며, 중합후의 물성값으로 M_n 1250~1800, M_w 1870~3610, 다분산도 1.50~2.01, 수율 84~87%를 얻었다. 도막물성 측정에서 접착력과 촉진내후성에 속하는 광택보존율은 모든 도막시편 시료가 양호한 결과를 보여주었으나, 대체로 인 단독 함유한 TTHD(공시험)보다 인과 염소를 공유한 TTHD류 즉, TTHD-10C, -20C, -30C의 난연도료 쪽의 도막물성이 떨어졌으며, 난연성분 중 염소 함량이 증가할수록 도막물성 저하현상이 심화되는 것으로 나타났다. 수직법에 의한 연소성 시험에서 인 만을 함유한 TTHD의 완전 연소시간이 205초로, 인과 염소를 공유한, TTHD-10C, -20C, -30C는 240, 304, 328초로 각각 나타나 TTHD류 쪽의 난연효과가 더 양호함을 보여주었다. 45° Meckel burner법에 의한 난연성 시험에서 TTHD의 탄화면적은 13.4 cm^2로, TTHD-10C, -20C, -30C의 탄화면적은 6.3, 1.4, 0.5 cm^2로 각각 나타나 난연 1급에 해당되었으며, 인과 염소를 공유한 난연도료 쪽의 난연성이 일부의 시너지 효과에 의해 좀 더 좋아지는 추세를 나타내었다.

감사의 글 : 본 연구는 과학기술부 지정 경기도 후원의 명지대학교 천연신기능성소재연구센터(RRC)의 지원사업과 관련된 연구로서 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. M. Okoshi and H. Nishizawa, *Fire and Materials,* **28**, 423 (2004).
2. J. Qu and H. Chen, *Xiandai Huagong,* **23**, 22 (2003).
3. L. Huang, J. Chen, M. Huang, L. Yan, S. Chen, and W. Zhou, *Tuliao Gongye,* **31**, 7 (2001).
4. R. R. Roesler and K. M. Henderson, U. S. Patent 137,322A1 (2005).
5. J. E. Dewhurst, A. S. Drayton-Elder, X. Gao, T. M. Santosusso, C. F. Tien, and T. L. Wickmann, *Polym. Mater. Sci. .Eng.,* **81**, 195 (1999).
6. J. Wang and Y. Chen, *J. Fire Science,* **23**, 55 (2005).
7. S. V. Levchik and E. D. Weil, *Polym. Int.,* **53**, 1585 (2004).
8. C. X. Li, Y. C. Zhang, and Q. Shao, *Jingxi Huagong,* **22**, 66 (2005).
9. D. A. Ward, Brit. UK Patent 2,411,212A1 (2005).
10. H. S. Park, C. H. Park, J. P. Wu, and S. K. Kim, *J. Coat. Technol.,* **69**, 41 (1997).
11. H. S. Park, K. J. Ha, J. H. Keun, and T. O. Kim, *J. Appl. Sci.,* **70**, 913 (1998).
12. H. S. Park, S. Y. Kwon, K. J. Seo, W. B. Im, J. P. Wu, and S. K. Kim, *J. Coat. Technol.,* **71**, 59 (1999).
13. H. S. Park, D. W. Kim, K. H. Hwang, B. S. Yoon, J. P. Wu, J. W. Park, H. S. Hahm, and W. B. Im, *J. Appl. Polym. Sci.,* **80**, 2316 (2001).
14. P. I. Kordomenos, K. C. Frisch, H. X. Xiao, and N. Sabbah, *J. Coat. Technol.,* **57**, 23 (1985).
15. R. Sjerps, *PCT Int. Appl.,* WO 060000A1 (2003).
16. V. V. Bogdanova, *Seriya Ai Seriya B,* **43**, 746 (2001).
17. P. I. Kordomenos, K. C. Frisch, H. X. Xiao, and N. Sabbah, *J. Coat. Technol.,* **57**, 23 (1985).
18. W. L. F. Armarego and D. D. Perrrin, *Purification of Laboratory Chemicals,* 4th ed., Reed Educational and Professional Pub. Ltd., Oxford, 1996.
19. H. S. Park, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.,* **3**, 670 (1992).
20. H. J. Yoo and H. J. Lee, *J. Kor. Fibber Soc.,* **34**, 452 (1997).
21. G. Rocchini, *Mater. Corros.,* **50**, 527 (1999).
22. J. D. Zech and E. C. Ford, Jr., U. S. Patent 3,309,427 (1967).
23. K. J. Seo, "Preparation and Characterization of Polyurethane Flame Retardant Coatings Using Pyrophosphoric-Containing Modified Polyester/TDI-Adduct", M. S. Dissertation Myongji Univ., Yongin, Korea (1999).
24. M. Vayer, C. Serre, N. Boyard, C. Sinturel, and Erre, *J. Mater. Sci.,* **37**, 2043 (2002).

25. H. J. Lanson, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering,* 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, Vol. 1, p 656 (1985).
26. A. H. Arkin and B. Hazer, *Biomacromolecules,* **3**, 1327 (2002).
27. Y. Z. Wang, X. T. Chen, and X. D. Tang, *J. Appl. Polym. Sci.,* **86**, 1278 (2002).
28. P. A. Atkinson, P. J. Haines, and G. A. Skinner, *Polym. Degrad. Stabil.,* **71**, 351 (2001).
29. A. Ballistreri, G. Montaudo, C. Pugliri, E. Scamporrino, and D. Vitalini, *J. Appl. Polym. Sci.,* **28**, 1743 (1983).
30. J. Green, *6th Annual BCC Conference on Flame Retardancy,* Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials Stanford, CT, 1995.