

난연도료용 인과 브롬 함유 변성폴리에스터의 합성 및 분석

유규열 · 김지현 · 박홍수[†] · 양인모^{*} · 김승진^{*} · 김영근^{*} · 정충호^{**}

명지대학교 공과대학 화학공학과

^{*}한국건설자재시험연구원

^{**}요업기술원

(2007년 7월 20일 접수 ; 2007년 11월 30일 채택)

Synthesis and Analysis of Modified Polyesters Containing Phosphorus and Bromine for Flame-Retardant Coatings

Gyu-Yeol Yoo · Ji-Hyun Kim · Hong-Soo Park[†] · In-Mo Yang^{*}
Seung-Jin Kim^{*} · Young-Geun Kim^{*} · Choong-Ho Jung^{**}

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

^{}Korea Institute of Construction Materials, Gunpo 435-010, Korea*

*^{**}Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon 467-843, Korea*

(Received July 20, 2007 ; Accepted November 30, 2007)

Abstract: The aim of this study is to enhance the flame retardancy by the synergism effect of phosphorus and bromine groups. The flame-retardant polyurethane coatings containing phosphorus and bromine compounds were synthesized. After synthesizing the intermediate products of tetramethylene bis(orthophosphate) (TBOP) and trimethylolpropane/2,3-dibromopropionic acid (2,3-DBP) [2,3-DBP-adduct], the condensation polymerization was performed with four different monomers of two intermediate products, 1,4-butanediol, and adipic acid to obtain four-components copolymer. In the condensation polymerization, the content of phosphorus was fixed to be 2wt%, and the content of 2,3-DBP that provides bromine component was varied to be 10, 20, and 30wt%, and we designated the prepared modified polyesters containing phosphorus and bromine as DTBA-10C, -20C, -30C. Average molecular weight and polydispersity index of the preparation of DTBAs were decreased with increasing 2,3-DBP content because of increase of hydroxyl group that retards reaction. We found that the thermal stability of the prepared DTBAs increased with bromine content at high temperature.

Keywords : modified polyester, phosphorus-chlorine, flame retardancy.

[†]주저자 (e-mail : hongsu@mju.ac.kr)

1. 서론

플라스틱의 내·외장재의 난연화 코팅에는 난연도료가 사용되고 있다. 일반적으로 화재시에 일반도료들은 착화, 열분해 반응, 가연물질의 기화 및 불꽃반응 등이 일어나지만, 이에 반하여 난연도료들은 보호표면에 비연소층의 적용, 불꽃이 퍼지는 것을 억제하는 가스의 유리, 열로 흡수하는 분해 반응, 보호표면을 냉각시키는 물이나 스팀의 유리 및 절연특성을 증가시키는 탄화층의 형성 등의 요소 중 적어도 한 개 이상의 특성을 부여하는 것으로 알려져 있다[1,2].

난연도료의 구성성분 중 가장 중요시되는 성분은 모체가 되는 합성수지인데, 최근 난연도료의 모체수지로는 폴리우레탄(PU)계가 가장 선호도가 높아 많이 사용되고 있다. 이 계통의 수지가 각광을 받는 것은 상온경화가 가능하고, 플라스틱 등과 같이 열에 약한 소재의 도장에 쉽게 이용 가능하며, 코팅할 경우 점도가 낮아 광택뿐만 아니라 평활성이 양호하기 때문이다[3]. PU 난연도료의 최근 연구는 2성분계 폴리올경화형 쪽을 많이 택하고 있다. 이러한 현상은 이 부류의 도료가 다른 PU 도료에 비해 상온에서 폴리올과 이소시아네이트가 쉽게 반응하여 강인한 3차원 망상구조를 형성함으로써 우수한 물성을 보여주기 때문이다[4].

따라서 그동안 PU 난연도료의 개발에 관한 연구가 활발히 진행되어, 난연성분 중 할로겐 성분을 도입한 연구사례[5-7]와 인 성분을 도입한 연구성과[8-10]가 많이 보고되고 있다. 그러나 할로겐 또는 인계 단독사용으로는 난연효과가 뛰어나지 못한 단점이 있는 관계로, 최근에는 할로겐과 인 성분을 병용하여 난연성의 시너지 효과를 받아가며 난연효과를 좀 더 극대화시킨 도료들이 등장하고 있으나[11,12], 이 부류의 난연도료들은 단순 블렌드나 혼련 또는 완전 반응형 타입이 아닌 반쪽반응에 의해 제조됨으로써 도막제작 후 도막표면의 상분리 현상, 도막물성의 저하 및 장기간 경과 후의 난연성 물질의 침출현상 등이 결합으로 발생하고 있는 것이다[13].

따라서 본 연구에서는 할로겐과 인 화합물의 2종류 난연성분을 도입하여 시너지 효과에 의해 난연성을 극대화시키고 또한 100% 반응형의 PU 난연도료를 제조하는데 그 목적을 두고

서, 그 전단계로 난연화 모체수지인 인과 브롬기 공존한 변성폴리에스터의 합성에 중점을 두었다. 즉, 할로겐 화합물 중 브롬기를 도입하고자 neohexanediol dibromopropionate 중간체와 인 화합물의 인기를 도입하고자 tetramethylene bis(orthophosphate) 중간체를 각각 합성한 다음, 이들 2종의 중간체와 또 다른 단량체 2종을 함께 4원공중합시켜 난연도료용 모체수지인 인과 염소 함유 변성폴리에스터를 합성하였다. 합성된 각 단계 생성물의 구조확인, 분자량, 점도 및 열적거동 등을 기기분석법으로 측정하여 비교 검토함과 동시에 난연도료용 모체수지로서의 적합성 여부도 알아보았다.

2. 실험

2.1. 시약

본 실험에 사용한 약품 중 난연성의 브롬 성분으로는 2,3-dibromopropionic acid (2,3-DBP) [Tokyo Kasei Kogyo Co.]를, 인 성분으로는 pyrophosphoric acid (PYPA) [Aldrich Chemical Co.]의 1급 시약을 각각 그대로 사용하였다. 난연도료의 난연화수지인 변성폴리에스터 합성용 단량체로 trimethylolpropane (TMP) [Sigma Chemical Co.]는 아세톤과 에틸에테르 용액을 사용한 재결정법으로[14], adipic acid (AA) [Tokyo Kasei Kogyo Co.]는 아세톤으로 재결정한 후[14] 120℃에서 2시간 건조시켜, 1,4-butanediol (1,4-BD) [Junsei Chemical Co.] Na₂SO₄로 탈수한 다음 끓는점 107~108℃/4mmHg의 조건으로 감압증류하여 각각 사용하였다.

2.2. PYPA/1,4-BD 알콕시 축합물의 합성

기계식 교반기, 환류냉각기, 온도계, 적하깔때기 및 질소기류관이 장치된 용량 1L의 4구 플라스크에 PYPA 400g (2.25mol)을 넣고 적하깔때기를 통하여 1,4-BD 101.1g (1.12mol)을 느린 속도로 적하하였다. 적하시의 승온조건은 35℃에서 65℃까지 였는데, 이 과정에서 발열반응이 심하게 일어났으며, 최종 65℃에서 100분간 내용물을 숙성시킨 다음 반응을 종결하였다. 반응도중에 발생하는 부산물인 다량의 인산을 에틸에테르 용액에 용해시켜 제거하였는데, 인산이 에틸에테르에 용해되는 속도가 아주 느리기 때

물에 이 조작을 48시간 동안 6회 반복하여 인산 함유 용해물을 완전 제거하였다.

인산이 제거된 내용물을 40℃, 6mmHg의 조건으로 감압건조하여 수율 52%이며 진한 녹색 저점도 액상인 PYPA/1,4-BD 알콕시 촉합물인 tetramethylene bis(orthophosphate) (TBOP)를 얻었다.

2.3. 2,3-DBP/TMP 에스터화물의 합성

2.2절과 같은 장치를 부착한 용량 1L의 4구 플라스크에 톨루엔 12g, 촉매인 인산 0.6g, TMP 120.6g (0.9mol) 및 2,3-DBP 208.8g (0.9mol)을 가한 후, 에스터 축합반응을 진행하였다. 130℃에서 145℃까지 탈수가 진행되었으며, 색상은 갈색에서 고온쪽으로 갈수록 암갈색으로 변하였다. 최종 180℃에서 90분간 반응을 숙성시킨 다음 산가를 측정하여 반응을 종결하였다.

반응생성물을 다량의 증류수에 침전시켜 미반응의 2,3-DBP와 TMP를 각각 제거한 후, 50℃, 6mmHg 하에서 감압건조하여 암갈색 투명 점조액상의 2,3-DBP/TMP 에스터화물인 neohexanediol dibromopropionate (2,3-DBP-adduct)를 얻었다. 2,3-DBP-adduct 성분 중의 브롬 함량은 45.01% (이론값 45.98%)로, 산가는 4.97로 각각 나타났다.

2.4. 인 단독 함유 변성폴리에스터의 합성

인 성분만을 함유한 변성폴리에스터의 단량체 조성량과 반응조작 과정은 아래와 같이 진행되었다. 용량 1L의 4구 플라스크에 톨루엔 16g, 단량체로서 TMP 56.5g (0.42mol), TBOP 59.3g (0.24mol), 1,4-BD 165.6g (1.84mol) 및 AA 179.9g (1.23mol)을 가한 후, 에스터 축합중합을 실시하였다. 102℃에서 탈수가 시작되었고 100℃에서 160℃까지 시간당 10℃의 승온조건으로 하여 중합하였으며, 최종 160℃에서 2시간 내용물을 숙성시켰다.

생성된 내용물을 용해도 차에 의해 정제하였는데[15], 다량의 증류수에 용해시켜 PYPA, 1,4-BD 및 TMP 용해물을 제거하고 폴리머 침전물을 얻은 후 다시 다량의 아세톤에 용해시켜 폴리머 용해물을 얻고 AA 침전물을 제거하는 일련의 정제과정을 거쳤다. 정제된 폴리머를 40℃, 6mmHg하에서 48시간 감압건조하여 연한 갈색의 점조 투명액상인 poly(TMP/TBOP/

1,4-BD/AA)의 프리폴리머(TTBA)를 얻었다.

2.5. 인과 브롬 함유 변성폴리에스터의 합성

인과 브롬기를 공유한 변성폴리에스터의 합성은 중합기 용량 1L를 선택하였다. 먼저 브롬계 난연성분인 2,3-DBP 10wt% 함유한 변성폴리에스터의 중합제 조성은 4구 플라스크에 톨루엔 16g, 2,3-DBP-adduct 64.8g (0.19mol), TBOP 59.3g (0.24mol), 1,4-BD 183.7g (2.04mol), AA 144.9g (0.99mol)을 가하여 승온하였다. 이하의 반응조작은 2.4절과 동일한 방법으로 행하였는데, 최종 165℃에서 180분간 내용물을 숙성시킨 후 점도가 급격히 증가되는 시점에 중합반응을 중지하였다.

또한 2,3-DBP 20wt% 함유한 변성폴리에스터의 조성은 톨루엔 16g, 2,3-DBP-adduct 129.5g (0.37mol), TBOP 59.3g (0.24mol), 1,4-BD 145.4g (1.62mol), AA 109.8g (0.75mol)으로, 2,3-DBP 30wt% 함유한 변성폴리에스터의 조성은 톨루엔 16g, 2,3-DBP 194.2g (0.56mol), TBOP 59.3 (0.24mol), 1,4-BD 107.0g (1.19mol), AA 74.8g (0.51mol)을 각각 취했는데, 2가지 합성의 반응조작법은 2.4절과 동일하며, 최종 중합조건은 2,3-DBP 20wt%시 165℃에서 130분간, 2,3-DBP 30wt%시는 165℃에서 90분간 각각 내용물을 숙성시킨 다음 중합반응을 중지하였다.

한편 이들의 정제방법과 감압건조 과정은 2.4절의 TTBA시와 같은 조건을 취하여 진행하였으며, 암갈색의 점조 투명액상인 poly(2,3-DBP-adduct/TBOP/1,4-BD/AA)의 프리폴리머(DTBA-10C, DTBA-20C, DTBA-30C)를 얻었다.

2.6. 브롬 및 인 정량 측정방법

에스터화물인 2,3-DBP-adduct 속에는 난연성분인 브롬기가 들어 있는데, 이들 브롬 정량은 개량연소플라스크법[16]으로 측정하였다. 시료인 2,3-DBP-adduct 10mg을 평취하여 28% 과산화수소수 0.5mL와 증류수 5mL에 넣고 산소가스를 가득 채운 플라스크내에서 완전히 연소시킨 후 생성가스를 과산화수소에 용해시켜 30분간 방치한 다음 diphenylcarbazone 지시약을 1~2방울 첨가하고 factor (F값 1.003)를 계산한 0.005N Hg(NO₃)₂ 액으로 적정하였다. 소비된 Hg(NO₃)₂ 양과 아래의 관계식에 의거하여

브롬 정량을 산출하였다.

$$\text{브롬 함량(\%)} = \frac{\text{Hg(NO}_3)_2 \text{ 소비량(mL)} \times F \times 0.3995}{\text{시료량 (mL)}} \times 100$$

PYPA/1,4-BD 알콕시 축합물인 TBOP 속에는 1개의 구조단위속에 2개의 인기가 들어있는데, 이들 인 정량은 UV 분광광도계를 이용한 phosphomolybdate 법[17]으로 측정하였다. TBOP 시료 약 2.5g을 Kiedahl 플라스크에 넣고 질산 10mL에 증류수로 100mL를 채운 뒤 30분 정도 가열하여 분해시킨 다음 상온에서 냉각하여 여과하였다. 씻은 액을 500mL 메스플라스크에 옮기고 증류수로 눈금까지 취하여 시료용액을 제조하였다. 제조된 시료용액 일정량 AmL를 취해 100mL 메스플라스크에 옮기고 몰리브덴바나드산염 용액 20mL를 가하고 증류수를 눈금까지 취하여 파장 40nm에서 인 표준용액의 검량선 작성과 동일한 방법으로 조작하여 흡광도를 측정한 다음, 검량선에서 시료용액에 대한 인 표준용액 (mL, V)을 구한 다음 아래의 식에 대입하여 인 정량을 계산하였다.

$$\text{인 함량 (\%)} = \frac{V \times 0.1}{\text{시료량(g)} \times A} \times 100$$

2.7. 기기분석

적외선 분광분석은 Bio-Rad Co.의 FT-IR (Digilab FTS 40형, USA)을 사용하여, 시료를 tetrahydrofuran (THF)에 12wt%로 희석하여 NaCl disc에 얇게 도포한 다음 진공건조기에서 30분간 건조시킨 후 분석하였다.

핵자기공명 분광분석은 표준용액으로 CDCl₃/TMS를 사용하여 Varian Co.의 ¹H-NMR (Unity Plus 300형, USA)로 분석하였다.

분자량 및 분자량 분포곡선은 Waters Co.의 GPC (600S형, USA)를 사용하여 측정하였고 칼럼은 Shodex KF-802, KF-803, KF-805의 3개를 연결하여 사용하였으며, 25°C에서 용매 THF 0.1mL/min의 속도로 측정하였다.

열분석법은 Shimadzu Co.의 TGA-50H를 사용하여 승온속도 10°C/min의 조건으로 하여 질소기류 중에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 제조되는 난연도료는 PU계 도료로서, 난연화 변성폴리에스터와 이소시아네이트의 2성분계로 이루어진다. 2성분계 중 난연화 변성폴리에스터 프리폴리머인 DTBA류를 합성하는 데는 인 성분을 함유한 PYPA/1,4-BD의 알콕시 축합물인 TBOP 중간체와 브롬 성분을 함유한 2,3-DBP/TMP의 에스터화물인 2,3-DBP-adduct 중간체를 필요로 하기 때문에 이들을 먼저 합성하였다.

TBOP의 합성은 Zech와 Ford[18] 및 Seo[19]에 의해 그의 화학구조와 물성 등이 보고되었기 때문에, 본 연구에서는 이에 관한 합성과정을 생략하였다. 그러나 TBOP 구조속의 인 함량 측정 등은 뒤의 난연성 확인시에 중요한 사항이기 때문에, UV 분광광도계를 이용한 phosphomolybdate법[17]을 채택하여 인 함량을 측정하였다. 측정 결과 이론값이 24.8%인데 대하여 측정값이 24.3%로 나타나 2개의 값들이 거의 일치하는 경향을 보임으로써 TBOP속의 인 정량을 확인할 수 있었으며, 이 값으로 부터 TBOP 구조단위속에 2개의 인기가 존재함이 밝혀졌다.

3.1. 2,3-DBP-adduct의 합성 확인

2,3-DBP/TMP 중간체인 2,3-DBP-adduct의 합성은 트리올인 TMP와 브롬계 난연성분인 2,3-DBP를 에스터화하여 얻었는데, 탈수량은 15.9g(이론 탈수량 16.2g)으로, 수율은 92%로, 각각 나타나 합성이 순조롭게 진행되었음을 알았다. 2,3-DBP-adduct의 합성반응식을 Fig. 1에, FT-IR과 ¹H-NMR 스펙트럼 결과를 Fig. 2~3에 각각 제시하였다.

Fig. 2의 FT-IR 스펙트럼에서 3430cm⁻¹에 OH기 흡수, 1249cm⁻¹와 1044cm⁻¹에 제1급 알코올의 신축진동 흡수가 각각 나타나 합성구조식 내에 히드록시기가 도입되었음을 알았고, 1743cm⁻¹에 C=O 신축진동으로 에스터기도 확인되었으며, 661cm⁻¹에 C-Br의 신축진동 특성 피크가 나타남으로써 2,3-DBP-adduct내에 브롬기가 도입되었음을 알 수 있었다.

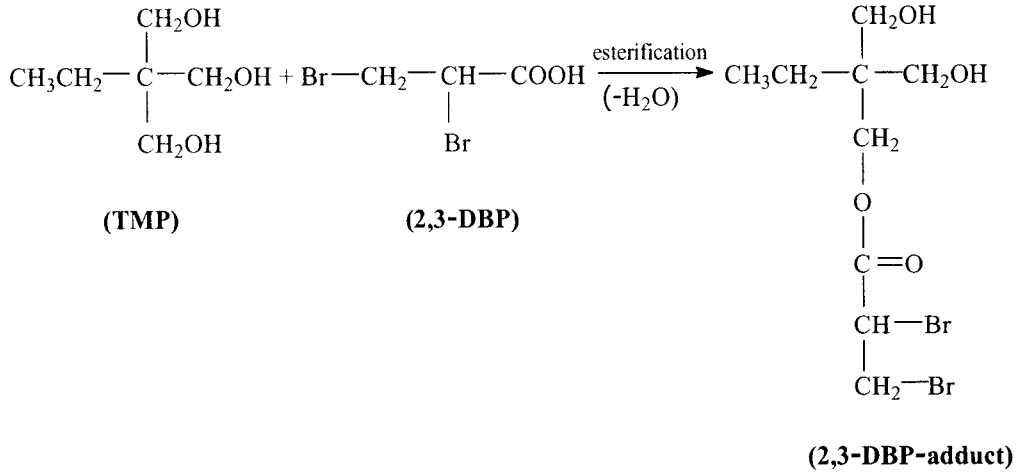


Fig. 1. Reaction scheme for preparation of 2,3-DBP-adduct.

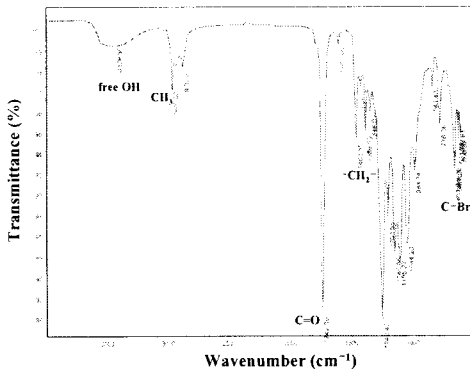


Fig. 2. FT-IR spectrum of 2,3-DBP-adduct.

Fig. 3의 ¹H-NMR 스펙트럼에서 80.9ppm (3H, CH₃-C)에서 메틸기의 피크, 81.5ppm (2H, C-CH₂-C)에서 메틸렌기의 피크, 83.6ppm (2H, C-CH₂-O-)에서 메틸올기의 피크, 83.9ppm (3H, CH₃-X)에서 할로겐화 메틸기의 피크 및 84.2ppm (2H, C-CH₂-OCO-)에서 에스터에 기인된 메틸렌기의 양성자 피크 등으로 2,3-DBP-adduct의 구조확인이 가능하였다.

또한 앞의 2.3절에 2,3-DBP-adduct의 브롬 함량값을 제시했는데, 이론값 45.98%에 대하여 측정값 45.01%로 나타나 그 값이 거의 일치하는 경향을 보였으며, 산가는 4.97로서 산가 5이하의 범주내에 들므로써 2,3-DBP-adduct의 에스터화에 의한 합성반응이 잘 진행되었음을 알았다.

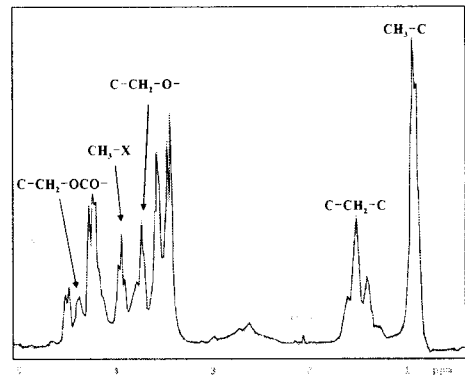


Fig. 3. ¹H-NMR spectrum of 2,3-DBP-adduct.

3.2. Poly(TMP/TBOP/1,4-BD/AA)의 합성 확인

폴리올과 이소시아네이트로 구성되는 2성분계 중 폴리올 쪽의 공시험은 인 단독만을 함유한 난연화 변성폴리에스테르인 poly(TMP/TBOP/1,4-BD/AA) 즉, TTBA이다. TTBA의 합성과 물성 조건들을 Table 1에, 그의 합성반응식을 Fig. 4에 제시하였다.

또한 TTBA의 구조 확인을 위하여 FT-IR과 ¹H-NMR 스펙트럼 분석결과를 Fig. 5~6에, 그들의 피크 해석을 Table 2에 각각 나타내었다. 그림과 표의 피크들을 분석 검토해 본 결과 Fig. 4의 TTBA 반응식 구조와 거의 일치하는

Table 1. Polymerization Conditions and Physical Properties for TTBA and DTBAs

Products	Materials				Reaction condition		Dehydration (mL)	Yield (%)		
	TMP ^a (g)	TBOP ^b (g)	1,4-BD ^c (g)	AA ^d (g)	2,3-DBP-adduct ^e (g)	Toluene (g)			Temp (°C)	Time (hr)
TTBA	56.5	59.3	165.6	179.9	—	16	100~160	8.0	61.3	91
DTBA-10A	—	59.3	183.7	144.9	64.8	16	100~170	10.1	52.2	—
DTBA-10B	—	59.3	183.7	144.9	64.8	16	100~165	8.5	51.0	85
DTBA-10C	—	59.3	183.7	144.9	64.8	16	100~165	9.5	52.1	89
DTBA-10D	—	59.3	183.7	144.9	64.8	16	100~165	8.8	52.1	89
DTBA-20A	—	59.3	145.4	109.8	129.5	16	100~165	9.2	43.9	—
DTBA-20B	—	59.3	145.4	109.8	129.5	16	100~160	7.5	41.8	81
DTBA-20C	—	59.3	145.4	109.8	129.5	16	100~165	8.6	43.9	85
DTBA-20D	—	59.3	145.4	109.8	129.5	16	100~165	8.8	43.9	85
DTBA-30A	—	59.3	107.0	74.8	194.2	16	100~165	8.5	35.2	—
DTBA-30B	—	59.3	107.0	74.8	194.2	16	100~160	7.0	36.6	79
DTBA-30C	—	59.3	107.0	74.8	194.2	16	100~165	8.0	35.0	82
DTBA-30D	—	59.3	107.0	74.8	194.2	16	100~165	8.2	35.1	82

^aTMP : Trimethylolpropane, ^bTBOP : Tetramethylene bis(orthophosphate), ^c1,4-BD : 1,4-Butanediol,^dAA : Adipic acid, ^e2,3-DBP-adduct : Trimethylolpropane/2,3-Dibromopropionic acid intermediate.

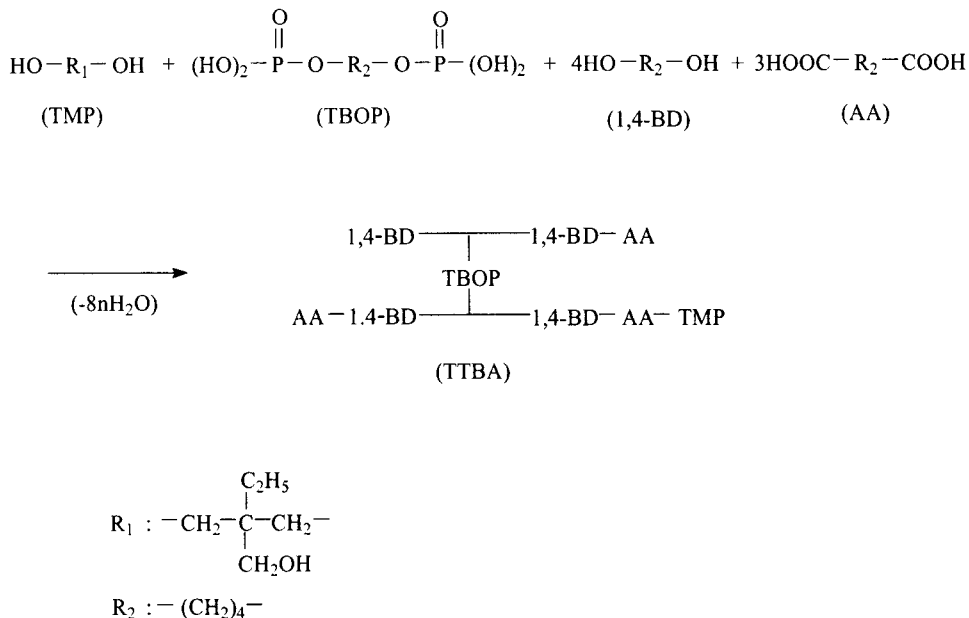


Fig. 4. Reaction scheme for preparation of TTBA.

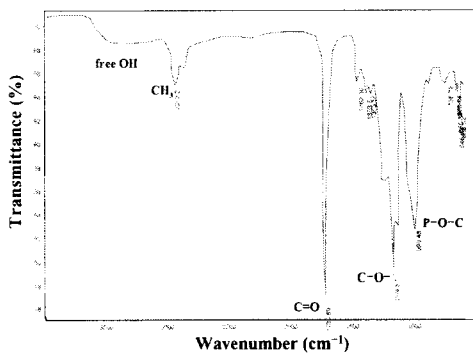


Fig. 5. FT-IR spectrum of TTBA.

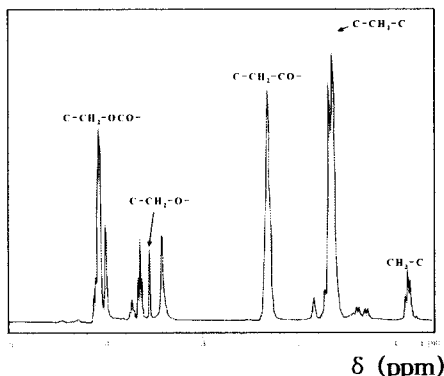


Fig. 6. ¹H-NMR spectrum of TTBA.

경향을 보여 그의 구조확인이 가능하였다.

Table 3에 TTBA의 평균분자량과 다분산도 값을 제시했는데, 분자량 크기가 TTBA의 평균 중합도 n값이 5.0(M_w 일때) 정도의 프리폴리머 형태인 점으로 보아 도막형성에는 큰 어려움이 없을 것으로 예상되었으며, 다분산도 값은 3.41로서 분자량 분포곡선의 폭이 다소 넓은 것으로 나타났다.

3.3. Poly(2,3-DBP-adduct/TBOP/1,4-BD/AA)의 합성 확인

앞의 3.2절의 공시험 합성을 근거로 하여, 본 연구에서의 주된 합성인 poly(2,3-DBP-adduct/TBOP/1,4-BD/AA) 즉, DTBA류의 합성은 인 함량을 2wt%로 고정시키고 브롬 성분인 2,3-DBP 함량을 10, 20, 30wt%로 변화시켜 프리폴리머를 얻는 것이다.

4종류의 단량체들에 의한 축합중합의 반응식을 Fig. 7에 나타내었다. 또한 Table 1에 축합 중합시의 단량체 조성량과 물성값들을 열거하였는데, Table 1에서 2,3-DBP 10, 20, 30wt% 함유한 프리폴리머 명칭을 DTBA-10, DTBA-20, DTBA-30으로 각각 정하였다. Table 1에서 DTBA-10A는 170°C의 고온을 유지함으로써 내용물의 겔화현상이 생겼고,

Table 2. Bands Assignment of FT-IR Spectra and $^1\text{H-NMR}$ Chemical Shifts of TTBA and DTBA-10C

Products	FT-IR(NaCl, cm^{-1})	$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , δ in ppm)
TTBA	3450 : free OH	0.9 ($\text{CH}_3\text{-C}$)
	2953 : CH_3	1.7 ($\text{C-CH}_2\text{-C}$)
	1731 : C=O	2.3 ($\text{C-CH}_2\text{-CO-}$)
	1175 : C-O-	3.5 ($\text{C-CH}_2\text{-O}$)
	999 : P-O-C	4.1 ($\text{C-CH}_2\text{-OCO-}$)
DTBA-10C	2958 : CH_3	0.9 ($\text{CH}_3\text{-C}$)
	1731 : C=O	1.7 ($\text{C-CH}_2\text{-C}$)
	1463 : $-\text{CH}_2-$	2.3 ($\text{C-CH}_2\text{-CO-}$)
	1175 : C-O-	3.5 ($\text{C-CH}_2\text{-O}$)
	1004 : P-O-C	4.1 ($\text{C-CH}_2\text{-OCO-}$)
	659 : C-Br	

Table 3. GPC Data for Synthesized Modified Polyesters

Products	M_n	M_w	M_z	M_w/M_n	M_z/M_n
TTBA	1440	4910	11300	3.41	7.85
DTBA-10C	720	2170	5620	3.01	7.81
DTBA-20C	650	1500	2540	2.31	3.91
DTBA-30C	600	1240	2610	2.07	4.35

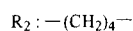
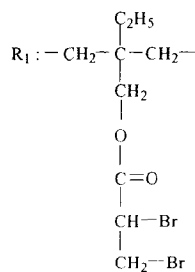
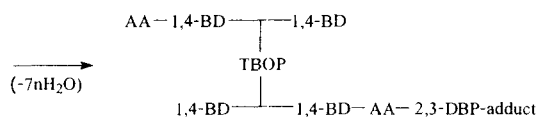
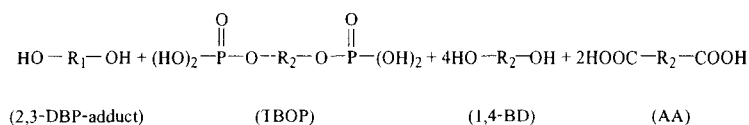


Fig. 7. Reaction scheme for preparation of DTBA-10C.

DTBA-10B는 중합시간 단축으로 인하여 탈수량이 51.0mL로서 이론적 탈수량 52.68mL에 조금 미달하는 상황이 발생하였으며, DTBA-10C와 DTBA-10D는 중합조건에 조금 차이는 있으나 수율이 같게 나타나, 합성의 여러 가지 요소들을 검토해 볼 때 DTBA-10C를 적정 중합조건으로 채택하였다. 또한 DTBA-20류와 DTBA-30류의 경우도 Table 1에 그 결과내용이 수록되어 있는데, 대체로 DTBA-10류의 경우와 비슷한 양상을 보임으로써 이들의 적정 중합조건을 DTBA-20C와 DTBA-30C에 초점을 맞추었다.

Fig. 8과 Table 2에 DTBA-10C의 FT-IR 스펙트럼과 분석결과를 표시했는데, 피크들을 분석해 본 결과 대체적으로 Fig. 7의 합성구조식의 작용기 구조와 잘 일치하는 경향을 보여주었다. 더욱이 공시험인 TTBA의 FT-IR 스펙트럼에는 나타나지 않은 피크 즉, 659cm^{-1} 에 C-Br의 신축진동에 의한 할로젠 특성피크가 새로이 나타남으로써 구조중에 브롬계 난연성분인 2,3-DBP-adduct가 잘 도입되었음을 확인하였다.

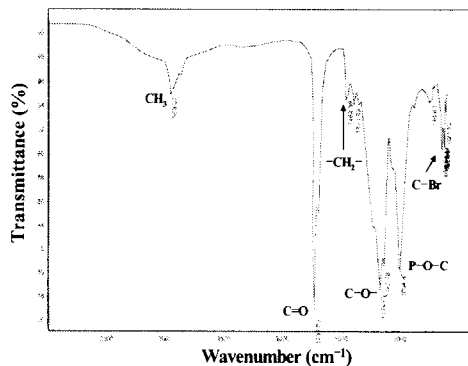


Fig. 8. FT-IR spectrum of DTBA-10C.

Fig. 9와 Table 2에 DTBA-10C의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼과 그의 분석결과를 나열했는데, 공시험인 TTBA 피크 때와 거의 비슷한 경향을 나타내었다.

한편 Table 3에 DTBA-10C, DTBA-20C, DTBA-30C의 평균분자량과 다분산도 값을 나타냈는데, Table 3에서와 같이 $\text{TTBA} < \text{DTBA-10C} < \text{DTBA-20C} < \text{DTBA-30C}$ 의 순서로 분자량 값이 저하되었다. 이는 난연성분인

2,3-DBP-adduct속의 2,3-DBP의 함량 증가로 난연화 변성폴리에스터 구조내 관능성기인 OH와 COOH 비에서 반응성을 약화시키는 OH기가 점차 많아져, 이로 인하여 분자량이 점차 감소되는 것으로 해석되었다[20]. 또한 Table 3의 중량평균분자량 값을 기준으로 하여 평균중합도 값을 산출한 결과 DTBA-10C는 $n=2.0$, DTBA-20C는 $n=1.4$, DTBA-30C는 $n=1.1$ 정도로 각각 나타나 그 값의 감소로 인하여 도료도막의 제작시에 도막이 뭉어지는 경향을 보일 것으로 예측되었다[21].

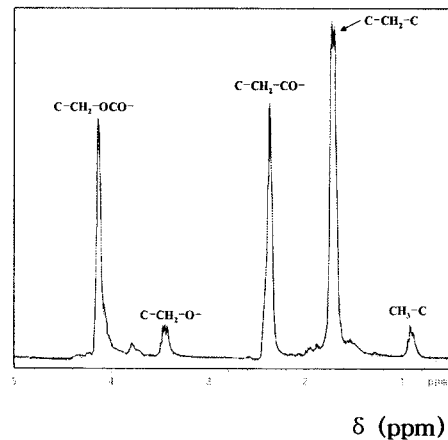


Fig. 9. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of DTBA-10C.

3.4. 인과 브롬 함유 변성폴리에스터의 열분해 거동

할로젠계의 염소 또는 브롬 함유 변성폴리에스터의 열분해 성질[22,23]과 인 함유 변성폴리에스터의 열분해 성질[24]에 대해서는 이미 밝혀진 사례가 있지만, 브롬과 인 화합물을 공유한 소위 2개의 화합물의 열적 시너지효과에 의한 열분해 성질에 관하여 언급한 예는 거의 없다.

본 실험에서는 브롬 단독 함유한 유기단일화합물인 2,3-DBP-adduct, 인 단독 함유한 프리폴리머인 TTBA, 브롬과 인을 공유한 프리폴리머인 DTBA-10C, DTBA-20C, DTBA-30C의 TGA 피크를 Fig. 10~14에 각각 제시하였으며, 이들 자료들을 한데 모아 분해온도 구간별 중량감소율의 값들을 Table 4에 나타내었다.

표에서 열분해 거동을 살펴본 결과, 열중량감소율이 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 범위에서 현저히 증가하

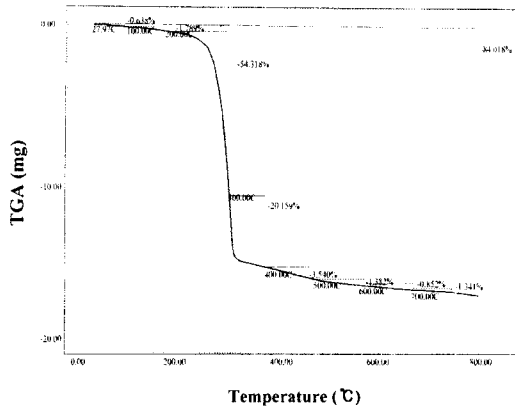


Fig. 10. TGA thermogram of 2,3-DBP-adduct.

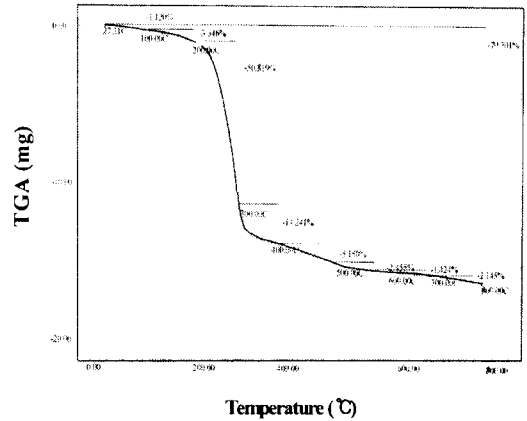


Fig. 12. TGA thermogram of DTBA-10C.

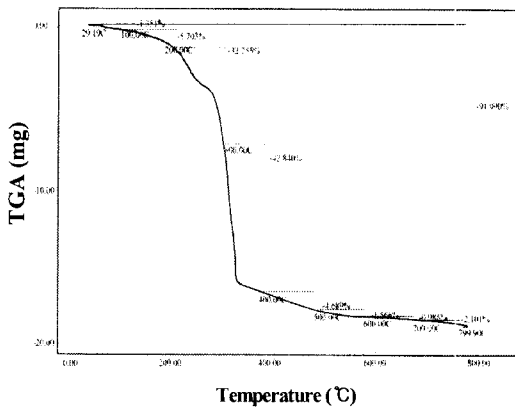


Fig. 11. TGA thermogram of TTBA.

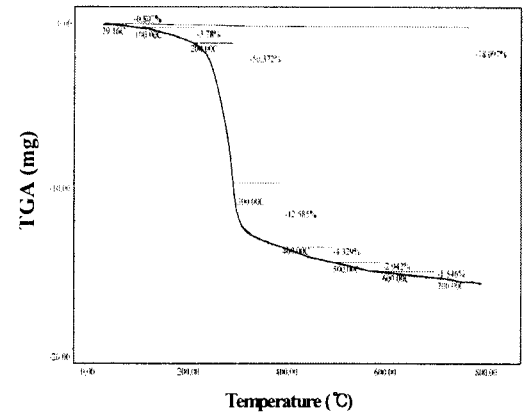


Fig. 13. TGA thermogram of DTBA-20C.

Table 4. TGA Results of Synthesized Modified Polyesters and Intermediates

(Weight Loss %)

Products	~200°C	~300°C	~400°C	~500°C	~600°C	~700°C	~800°C
2,3-DBP-adduct	1.8	54.3	20.2	3.5	1.4	0.9	1.3
TTBA	5.7	32.8	42.8	4.7	1.6	1.0	2.1
DTBA-10C	3.3	50.8	13.2	5.2	2.5	1.4	2.1
DTBA-20C	3.8	50.4	12.6	4.3	2.9	1.5	0.0
DTBA-30C	4.7	48.9	27.8	4.5	1.3	3.1	2.6

였는데, 브롬 단독 함유한 2,3-DBP-adduct는 200~300°C 구간에서 54.3%의 중량 감소율을 나타내어 고온에서의 열적안정성이 불량하였고,

인 단독 함유한 TTBA는 2,3-DBP-adduct보다 고온에서 열적안정성이 양호한 것으로 나타났다. 인과 브롬을 공유한 DTBA류에서는

2,3-DBP 즉, 브롬 함량이 증가할수록 열적안정성이 조금씩 향상되는 현상을 보였는데, 이는 연소시에 인과 브롬의 난연성분 상호간의 시너지효과와 연관성이 있는 것으로 여겨졌다[25]. 또한 브롬 또는 인 단독 함유의 경우와 염소와 인을 공유한 프리폴리머인 변성폴리에스터간의 열적안정성 비교 분석은 어려웠는데, 이는 2,3-DBP-adduct가 유기단일화합물이고 나머지 화합물들은 프리폴리머 형태이기 때문이다.

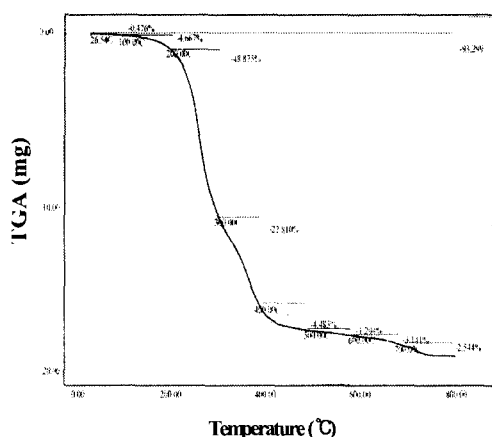


Fig. 14. TGA thermogram of DTBA-30C.

4. 결론

인과 브롬 성분을 공유한 폴리우레탄(PU) 난연도료를 제조하여 그의 난연 시너지효과에 의해 좀 더 양호한 난연효과를 얻을 목적으로, tetramethylene bis(orthophosphate) 중간체 (TBOP)와 neohexanediol dibromopropionate 중간체 (2,3-DBP-adduct)를 먼저 합성한 후, 이들 중간체들과 별도의 단량체인 1,4-butanediol 및 adipic acid로서 4원공중합시켜 난연화 모체수지인 인과 브롬 함유 변성폴리에스터 (DTBA-10C, -20C, -30C)를 각각 합성하였다. 합성된 DTBA류로서 구조 확인, 분자량 및 열분해 성질 등을 측정된 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 인과 브롬 함유 변성폴리에스터인 DTBA류의 합성에서 축합중합의 적정한 반응조건은 150~165°C에서 3.0~4.5시간, 수율은 82~89%이었으며, 평균분자량은 M_n 600~720,

M_w 1240~2170 이었다.

- DTBA류의 합성에서 브롬 성분인 2,3-dibromopropionic acid (2,3-DBP)의 함량이 많아 질수록 반응을 약화시키는 OH기가 점차 증가되어 평균분자량과 다분산도 값이 저하됨을 알았다.
- 열분해 거동에서 브롬 단독 함유한 2,3-DBP-adduct는 고온에서의 열적 안정성이 나쁘게, 인 단독 함유한 TTBA는 2,3-DBP-adduct때 보다는 열적안정성이 더 좋게 나타났다. 또한 인과 브롬을 공유한 DTBA류는 브롬 함량이 증가할수록 열적안정성이 조금씩 향상되는 결과는 인과 브롬의 난연성분 상호간의 시너지 효과와 연관성이 있는 것으로 해석되었다.

참고문헌

- M. Lewin, Unsolved Problems and Unanswered Questions in Flame Retardance of Polymers, *Polym. Degradation and Stability*, **88**(1), 13 (2005).
- S. Mills, G. Lees, C. Liauw, R. Rotheron, and S. Lynch, Prediction of Mechanical Properties Following the Dispersion Assessment of Flame Retardant Filler/Polymer Composites Based on the Multifractal Analysis of SEM Images, *J. Macromolecular Science, Part B: Physics*, **44**(6), 1137 (2005).
- S. R. Kim, H. J. Park, H. S. Hahm, Y. H. Hwang, and H. S. Park, Flame Retardancy and Physical Properties of Flame-Retardant PU Coatings Containing Aliphatic and Aromatic Isocyanates, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **19**(1), 25 (2002).
- T. Yoshimura, K. Hibino, and S. Kuryama, "Two-Component Type Coating Compositions with Good Dryability at Room Temperature", Jpn. Patent 07268283A2 (1995).
- S. V. Levchik and E. D. Weil, Thermal Decomposition, Combustion and Fire-Retardancy of Polyurethanes. A Review of

- the Recent Literature, *Polym. International*, **53**(11), 1585 (2004).
6. H. Matsumura, A. Koyama, M. Uemoto, and M. Wada, "Airbag Fabrics with Lightweight, Good Softness and Low Air Permeability Comprising Synthetic Fabrics Coated with Mixtures Comprising Polycarbonate-Polyurethanes and Polyether-Polyurethanes", Jpn. Patent 329468A2 (2001).
 7. H. J. You, I. W. Shim, H. J. Jo, H. S. Park, S. J. Kim, and Y. G. Kim, Preparation and Flame-Retardant Optimization of PU Coatings Using Chlorine-Containing Modified Polyester/IPDI-Isocyanurates, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **22**(1), 1 (2005).
 8. C. X. Li, Y. C. Zhang, and Q. Shao, Synthesis and Properties of Photosensitive Phosphorus-Containing Polyurethane Acrylate Flame Retardant Oligomers, *Jingxi Huagong*, **22**(1), 66 (2005).
 9. 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 (2003).
 10. Y. Miyachi, Phosphorus Flame Retardant, *Kagaku Kogyo*, **49**(10), 782 (1998).
 11. J. B. Rowen, "Aqueous Fire-Resistant and Smoke-Suppressing Surface Coatings", PCT Int. Appl. WO 017860A2 (2006).
 12. A. Toldy, A. Szabo, P. Anna, A. Szep, G. Bertalan, G. Marosi, W. Krause, and S. Horold, "Flame Retardant Mechanism and Application of Synergistic Combinations of Phosphinates, Proceedings of the Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials", **15**, 79 (2004).
 13. P. I. Kordomenos, K. C. Frisch, H. X. Xiao, and N. Sabbah, Coating Compositions Based on Acrylic-Polyurethane Interpenetrating Polymer Networks, *J. Coat. Technol.*, **57**(723), 23 (1985).
 14. W. L. F. Armarego and D. D. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals", 4th ed., Reed Educational and Professional Pub. Ltd., Oxford (1996).
 15. S. Kanayama, K. Katayama, H. Takahashi, and M. Kamihara, "Purification of Aqueous Acrylamide Solution with Cation Exchange", Jpn. Patent 10114731A2 (1998).
 16. 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**, 670 (1992).
 17. H. J. Yoo and H. J. Lee, Preparation of Crosslinked and Phosphorylated Chitosan and Their Mental Binding Properties, *J. Kor. Fiber Soc.*, **34**(7), 451 (1997).
 18. J. D. Zech and E. C. Ford, Jr., "Polyhydroxy Phosphate Esters", U. S. Patent 3,309,427 (1967).
 19. 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).
 20. S. G. Kim, "Preparation and Characteristics of Phosphorus-Containing Polyurethane Flame Retardant Coatings", Ph. D. Dissertation, Myongji Univ., Yongin, Korea (1997).
 21. M. Vayer, C. Serre, N. Boyard, C. Sinturel, and R. Erre, Surface Morphologies of Composites Based on Unsaturated Polyester Pre-Polymer, *J. Materials Science*, **37**(10), 2043 (2002).
 22. L. H. Tagle and F. R. Diaz, Thermogravimetric Analysis of Polyesters Derived from Terephthalic, Tetrachloroterephthalic Acid Related Diacids with Bisphenol A, *Thermochemica*, **200**, 281 (1992).
 23. H. Kubokawa, T. Tsunesada, and T. Hatakeyama, Thermal Decomposition

- Behavior of Polyester Fabric Treated with a Bromine-Containing Compound, *Textile Research J.*, **69**(2), 121 (1999).
24. H. Zhao, Y. Z. Wang, D. Y. Wang, B. Wu, D. Q. Chen, X. L. Wang, and K. K. Yang, Kinetics of Thermal Degradation of Flame Retardant Copolyesters Containing Phosphorus Linked Pendent Groups, *Polym. Degradation and Stability*, **80**(10), 135 (2003).
25. K. Kobayashi and H. Sakai, "Bromine-Free Heat-and Fire-Resistant Polymer Compositions, Their Manufacture, and Their Uses", Jpn. Patent 137826A2 (2006).