

난연도료용 인 함유 벤조산 변성폴리에스테르의 합성

정동진 · 이애리 · 유혁재 · 정충호 · 박홍수[†]

명지대학교 공과대학 화학공학과
(2003년 11월 14일 접수 ; 2004년 1월 26일 채택)

Synthesis of Benzoic Acid Modified Polyester Containing Phosphorus for Flame-Retardant Coatings

Dong-Jin Chung · Ae-Ri Lee · Hyuk-Jae You · Choong-Ho Jung · Hong-Soo Park[†]

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

[†]e-mail : hongsu@mju.ac.kr

(Received November 14, 2003 ; Accepted January 26, 2004)

Abstract : Reaction intermediates PCP/BZA (PBI) and tetramethylene bis(orthophosphate) (TBOP) were synthesized from polycaprolactone (PCP) and benzoic acid (BZA) and from pyrophosphoric acid and 1,4-butanediol, respectively. Benzoic acid modified polyesters containing phosphorus (APTБ-5, -10, -15) were synthesized by polycondensation of the prepared PBI (containing 5, 10, 15wt% of benzoic acid), TBOP, adipic acid, and 1,4-butanediol. The structure and characteristics of APTBs were examined using FT-IR, NMR, GPC, and TGA analysis. The increase of the amount of BZA in the synthesis of APTBs resulted in decrease in average molecular weight and kinematic viscosity. From the TGA analysis of APTBs, it was found that the afterglow decreased with the amount of BZA content at the high temperatures.

Keywords : flame-retardant coatings, benzoic acid, modified polyester, phosphorus.

1. 서 론

각종 난연성 도료제품 중 가장 흥미를 끄는 분야는 폴리우레탄(PU)계 난연도료이다. 이 도료는 크게 1액형[1]과 2액형[2]으로 구분되고, 최근 2액형의 용도가 급증하고 있는 추세에 있다. PU계 2액형 난연도료는 폴리올과 이소시아네이트 성분으로서 구성된다.

2액형 폴리올 경화형 도료에서 폴리올계는 폴리에스테르, 폴리에테르 및 폴리아크릴레이트의 3종류로 구분되는데, 폴리에스테르와 폴리아크

릴레이트는 도료용에 많이 이용되나 폴리에테르는 보다 유연한 탄성이 요구되는 분야에 이용되고 있다[3].

그 중에서도 특히 난연화 폴리에스테르 분야는 분자구조, 분자량, 관능성기 및 가교밀도 등을 임의로 조절할 수 있어서 난연화 폴리에스테르와 이소시아네이트에 의해 PU 난연도료가 제조되었을때 도막물성을 쉽게 변화 조정할 수 있는 장점이 있다. 일반적으로 PU 난연도료용의 난연화 폴리에스테르는 분자량이 400~6000, 히드록시값 210~220 및 산가 1~5의 범위에 들어

야 하며, 원료로는 디올, 트리올, 2염기산 등이 사용되고 있다[4].

한편 저자 등[5]은 폴리에스테르 폴리올 성분으로서 변성폴리에스테르를 택하고 여기에 벤조산 함량을 변화시키면서 가하여 페닐 변성폴리에스테르를 새로이 합성함과 동시에 벤조산의 함량이 증가할수록 평균분자량과 다분산도 값이 저하되고 내용물의 점성도가 낮아져 PU 도료 제조시의 고형분 함량증가가 가능함을 보고하였다.

본 연구에서는 PU 난연도료의 2액형 중 한쪽에 해당되는 인계 폴리올쪽 성분인 폴리에스테르 폴리올과 폴리카프로락톤 폴리올을 공유한 인 함유 벤조산 변성폴리에스테르의 합성에 중점을 두었다. 즉, 폴리에스테르 폴리올의 장점[6]인 우수한 내마모성, 경도, 유연성과 폴리카프로락톤 폴리올의 장점[7]인 내열성, 내유성, 굴곡성, 내충격성, 방청성 등을 살려 인 함유 PU 난연도료를 제조함으로써 양쪽의 물성장점을 최대한으로 확대시킬 수 있을 것으로 생각되었기 때문이다. 또한 PU 도료에 벤조산을 함유시 고형분 함량증가가 가능한 이론[5]을 근거로 하여 혹시 벤조산 폴리카프로락톤 변성 폴리에스테르의 합성도 가능하다면 위의 여러가지 장점에 덧붙여 환경친화적 도료에 적합한 고형분 함량증가의 일석이조의 효과를 거둘 것으로 예상되었다.

따라서 본 연구에서는 폴리카프로락톤(PCP)과 벤조산(BZA)으로부터 얻은 PCP/BZA 중간체(PBI)와 pyrophosphoric acid와 1,4-부탄디올로부터 얻은 tetramethylene bis(orthophosphate) 중간체(TBOP) 2종류를 먼저 합성하였다. 합성된 PBI 및 TBOP와 2염기산으로 아디프산, 디올로서 1,4-부탄디올을 선정하고 1염기산인 벤조산 함량을 변화시키면서 축중합하여 인 함유 벤조산 변성폴리에스테르를 합성하였다. 합성된 각 단계 생성물의 구조확인, 분자량, 점성도 및 열적거동 등을 기기분석법으로 측정하여 비교 검토하였다.

2. 실험

2.1. 시약

Pyrophosphoric acid (PYPA)와 아디프산(AA)은 Aldrich Chemical사, 1,4-부탄디올(BD)

과 벤조산(BZA)은 Tokyo Kasei사, 트리메틸올프로판(TMP)는 Sigma Chemical사 및 폴리카프로락톤 0301(PCP)은 Union Carbide사[MW 300, OH No. 560, 점도(55°C) 225cP, 비중 1.084]의 1급시약 혹은 특수 정제품을 그대로 사용하였다.

2.2. PYPA/BD 중간체의 합성

기계식 교반기, 온도계, 환류냉각기 및 적하깔때기가 달린 1L의 4구 플라스크에 PYPA 500.0g (2.81mol)을 가하고 적하깔때기를 통하여 BD 126.4g (1.40mol)을 서서히 교반하에 적하하였다. 적하 조건은 처음 35°C에서 적하를 시작하였는데 발열반응으로 인하여 64°C까지 온도가 올라갔으며, 동 온도에서 100분간 적하시켰다. 이때의 내용물의 색상은 탁한 노랑색에서 점차 검정색으로 변하였다. 이어서 65°C에서 120분간 액상의 내용물을 숙성시킨 다음 반응을 종결하였다.

얻어진 생성물 속에는 다량의 인산을 함유하고 있기 때문에 이를 제거하기 위하여 다량의 에틸에테르 용액속에 맹렬히 교반하에 침전시켰다. 인산의 침전속도가 아주 느렸기 때문에 24시간 7회 반복하여 이 조작을 계속함으로써 부산물인 인산의 제거가 가능하였다. 그 후 40°C, 5mmHg의 조건으로 감압건조를 시행하였으며, 최종 진한 녹색의 저점도 액상인 tetramethylene bis(orthophosphate) 중간체(TBOP)[수득율 54%]를 얻었다.

2.3. Poly(AA/TMP/TBOP/BD)의 합성

1L의 4구 플라스크에 톨루엔 20g, AA 216.2g (1.48mol), TMP 178.2g (1.32mol), TBOP 82.5g (0.33mol) 및 BD 100.0g (1.11mol)의 순서로 가하였다. 80°C부터 질소가스를 주입시켰으며, 완전 용융온도는 93°C였다. 100°C에서 150°C까지는 10°C/hr의 속도로 서서히 승온시켰는데, 이때 탈수반응이 진행되면서 축중합이 이루어졌다. 150°C에서 180분간 내용물을 숙성시켜 중합반응을 종결하였다.

반응생성물을 다량의 에틸에테르와 증류수에 침전시켜 정제하였으며, 40°C, 5mmHg하에서 감압건조하여 연한 갈색의 고점성도 투명액상인 인 함유 변성폴리에스테르 즉, poly(AA/TMP/TBOP/BD)의 프리폴리머(ATTB)를 얻었다.

2.4. Poly(AA/PCP/TBOP/BD)의 합성

1L의 4구 플라스크에 Table 1의 APTB 반응물의 조성으로 모노머를 각각 가하고 승온시켰는데, 완전 용융온도는 101°C였다. 승온속도를 2.3절과 같게하여 증중합을 하였으며, 최종 170°C에서 120분간 내용물을 숙성시켜 증합반응을 중지시켰다.

정제과정은 2.3절의 ATTB 합성시와 같은 조건으로 하여 갈색의 고점성도 투명액상인 인 함유 변성폴리에스테르 즉, poly(AA/PCP/TBOP/BD)의 프리폴리머(APTB)를 얻었다.

2.5. PCP/BZA 중간체의 합성

1L의 4구 플라스크에 톨루엔 20g, PCP 355.5g (1.18mol) 및 BZA 114.6g (1.18mol)의 순서로 넣고 질소가스 하에 승온시켰는데, 완전 용융온도는 90°C였다. 150°C부터 승온속도를 10°C/hr의 조건으로 하여 에스테르화 하였는데, 탈수범위는 170~220°C였으며, 최종 220°C에서 6시간 반응을 숙성시켜 산가 측정후(AV 5이하) 반응을 중지시켰다.

정제는 용해도 법 즉, 벤젠과 증류수 용액을 사용하여 용해도 차에 의해 실시하였으며, 40°C, 7mmHg하에서 감압건조하여 황색 투명 점조액상의 에스테르화물인 PCP/BZA 중간체(PBI)를 얻었다.

2.6. Poly(AA/PBI/TBOP/BD)의 합성

인 함유 벤조산 변성폴리에스테르의 합성은 BZA 함량을 5, 10, 15 wt%로 변화시킴으로써 3종류의 합성품을 얻게 되었다. BZA 5, 10, 15wt%의 반응물 조성은 Table 1의 APTB-5C, -10C, -15C의 조건을 각각 선택하였다. BZA 5, 10, 15wt%의 완전 용융온도는 102, 100, 100°C로, 탈수범위는 109~170, 112~170, 116~170°C로 각각 나타났다.

정제과정은 2.3절의 ATTB 합성시와 동일한 방법으로 하여 갈색의 고점성도인 투명액상물을 각각 얻었는데, BZA 5, 10, 15wt%인 인 함유 벤조산 변성폴리에스테르 즉, poly(AA/PBI/TBOP/BD) 프리폴리머의 명칭을 APTB-5, APTB-10, APTB-15로 각각 정하였다.

2.7. 동적점성도 측정 및 기기분석

동적점성도(kinematic viscosity)는 KS M 5000-2121의 투명액체의 점성도 시험방법 즉,

가아드너 관(Gardner tube)법에 의거하여 측정하였는데, 조작방법 및 계산식은 생략하였다[8].

IR 분광분석은 Bio-Rad사의 FT-IR (Digilab FTS-40형)로서, NMR 분광분석은 Varian (Unity Plus 300형, 용매 acetone D6) ¹H-NMR로서, 분자량 및 분자량 분포곡선은 Waters사의 GPC (R-410형)로서 각각 측정하였다. 또한 열분석법은 Shimadzu사의 TGA-50H를 사용하여 승온속도를 10°C/min의 조건으로 공기중에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

앞의 2.2절에서의 PYPA/BD 중간체인 TBOP의 합성은 Zech와 Ford[9] 및 Seo[10]에 의해 그의 구조와 물성 등이 밝혀졌기에, 본 연구에서는 이에 관한 구조확인을 생략하였다. 또한 2.3절에서의 poly(AA/TMP/TBOP/BD) 프리폴리머인 ATTB의 합성은 Seo[10]의 논문에서 이미 알려졌기에 그의 구조확인 등을 역시 생략하였다.

3.1. Poly(AA/PCP/TBOP/BD)의 합성 확인

인 함유 변성폴리에스테르인 poly(AA/PCP/TBOP/BD) 즉, APTB의 합성은 Seo[33]의 합성이론을 근거로 하여 얻어졌는데, 반응물의 조성을 살펴보면 2염기산인 AA, 트리올인 PCP, 난연성분인 인 기를 분자식내에 2개 갖고 있는 4염기산인 TBOP 및 디올인 BD로서 구성되었다. 이들 반응물의 물수는 도료의 적정 도막물성 범위에 속하는 OH 함량 6.5 혹은 OH값 215 선에 맞춘 도료의 3대 공식[8]에 대입하여 역으로 환산한 것이다.

Table 1에 APTB의 반응물의 조성과 증합조건 등을 열거하였고, Fig. 1에는 APTB의 합성구조식을 표시하였다. APTB의 FT-IR과 ¹H-NMR 스펙트럼을 Fig. 2~3에, 그들의 피크 해석을 Table 2에 각각 나타내었다. 그림과 표의 피크들을 대조하여 분석한 결과 대체로 피크들이 잘 일치됨으로써 Fig. 1의 APTB의 구조확인이 가능하였다. Table 3의 APTB에 GPC 측정에 의한 평균분자량 값을 나타냈는데, M_n 1650, M_w 7630 및 다분산도 값은 4.62으로 나타나 비교적 저분자량인 프리폴리머 형태임을 알았다.

Table 1. Synthesis Conditions for the Polymerization of APTBs

Products	Materials					Reactions			Dehyd- ration (mL)	Yield (%)
	AA ^a (g)	PCP ^b (g)	PBI ^c	TBOP ^d (g)	BD ^e (g)	Toluene (g)	Temp (°C)	Time (hr)		
APTb	174.3	126.3	-	74.1	189.5	20	100~170	8	62.5	89
APTb -5A	170.4	-	96.2	74.1	222.6	20	100~190	9	62.9	-
APTb -5B	170.4	-	96.2	74.1	222.6	20	100~180	9	62.3	88
APTb -5C	170.4	-	96.2	74.1	222.6	20	100~170	9	61.9	86
APTb -5D	170.4	-	96.2	74.1	222.6	20	100~170	10	62.1	86
APTb -10A	115.8	-	192.4	74.1	167.5	20	100~190	10	49.4	-
APTb -10B	115.8	-	192.4	74.1	167.5	20	100~180	10	49.1	85
APTb -10C	115.8	-	192.4	74.1	167.5	20	100~170	10	49.0	84
APTb -10D	115.8	-	192.4	74.1	167.5	20	100~170	11	49.0	83
APTb -15A	61.2	-	288.6	74.1	112.4	20	100~190	10	36.1	-
APTb -15B	61.2	-	288.6	74.1	112.4	20	100~180	10	35.9	-
APTb -15C	61.2	-	288.6	74.1	112.4	20	100~170	10	35.0	83
APTb -15D	61.2	-	288.6	74.1	112.4	20	100~170	11	35.1	84

^aAA : Adipic acid, ^bPCP : Polycaprolactone 0301, ^cPBI : PCP/BZA intermediate,

^dTBOP : Tetramethylene bis(orthophosphate), ^eBD : 1,4-Butanediol.

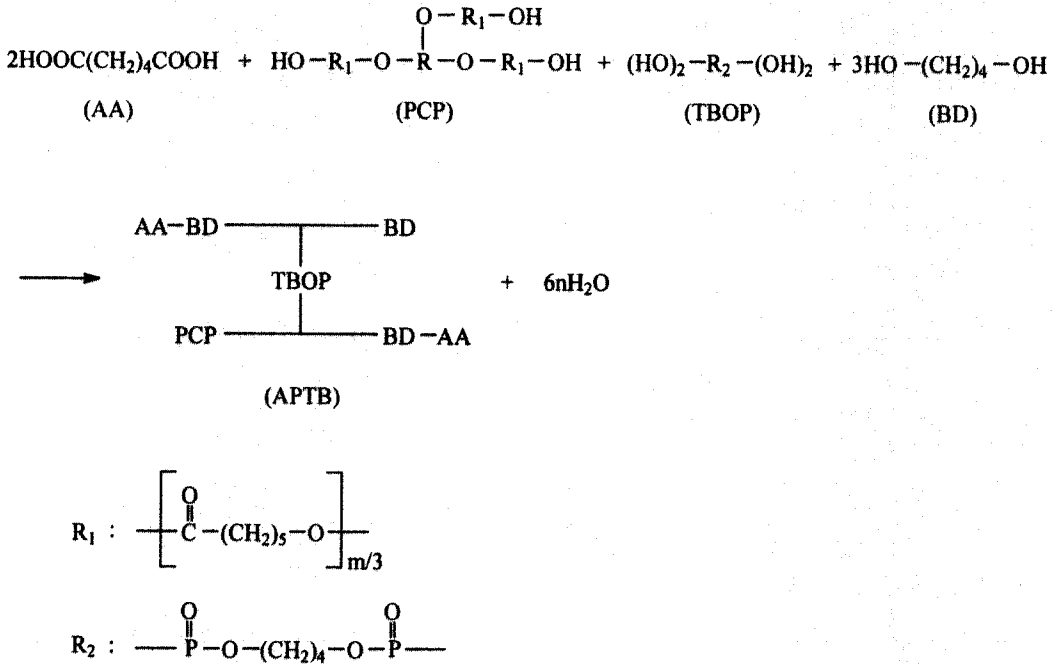


Fig. 1. Reaction scheme for synthesis of APTB.

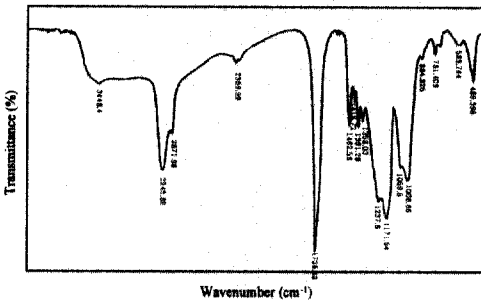


Fig. 2. FT-IR spectrum of APTB.

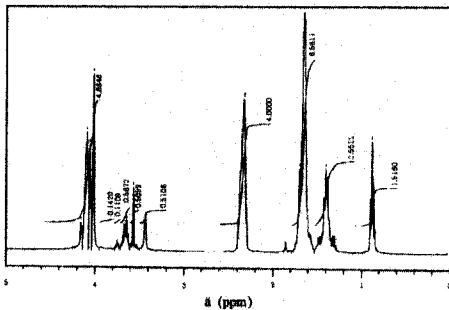


Fig. 3. ¹H-NMR spectrum of APTB.

3.2. PCP/BZA 중간체의 합성 확인

앞의 3.1절에서는 AA, PCP, TBOP 및 BD 성분으로서 도료용의 인 함유 변성폴리에스테르인 APTB를 합성했으나, 알키드와 소부용 oil-free 폴리에스테르에서는 지방산, tall oil acid, ethylhexanoic acid 및 BZA 등의 1염기산을 추가 사용함으로써 반응계의 평균 관능기도를 낮추어서 분자량과 점성도 등을 원활히 조정하고 도막의 경도, 접착력, 색상, 건조시간 및 내약품성 등의 도료 물성 개량에 효과를 얻은 것으로 알려져 있다[11]. 또한 Park 등[5]도 서론에서 언급한 바와같이 인 성분을 함유치 않은 변성폴리에스테르에 BZA를 도입하여 평균분자량과 점성도를 낮춘 예가 있다.

따라서 본 장에서는 도료용 인 함유 변성폴리에스테르에 벤조산 즉, BZA를 도입하기 위한 중간단계로서 PCP/BZA 중간체의 합성을 먼저 수행케 되었다. PCP/BZA 중간체 즉, PBI의 합성을 한 것은 BZA가 1염기산으로서 관능성기 값 즉, f=1이기 때문에 모노머가 될 수 없어서, 부득히 이를 트리올인 PCP와 에스테르화 반응을 시켜 BZA가 도입된 디올화한 모노머를 얻

Table 2. FT-IR and ¹H-NMR Chemical Shifts of APTB, PBI, and APTB-5C

Products	FT-IR (NaCl, cm ⁻¹)	¹ H-NMR (300MHz, acetone D6, δ in ppm)
APTB	780 : -(CH ₂) ₄ -O-	0.9 (R-OH)
	1010 : P-O-C	1.4 (CH ₂ -C)
	1170 : C-O-	1.6 (C-CH ₂ -C)
	1240 : P=O	2.4 (C-CH ₂ -CO-)
	1460 : -CH ₂ -	3.6 (C-CH ₂ -OCO-) and (C-CH ₂ -OPO-)
	1740 : C=O	4.1 (C-CH ₂ -O-)
	2950 : CH ₃	
PBI	720 : C-H band (Ar)	1.0 (R-OH)
	1170 : C-O-	1.6 (C-CH ₂ -C)
	1590 : C=C (Ar)	2.3 (C-CH ₂ -CO-)
	1730 : C=O	3.6 (C-CH ₂ -OCO-)
	3450 : free OH	4.2 (C-CH ₂ -O-)
		7.6~8.1 (-CH=CH- of Ar)
APTB-5C	720 : C-H band (Ar)	1.0 (R-OH)
	1020 : P-O-C	1.6 (C-CH ₂ -C)
	1180 : C-O-	2.3 (C-CH ₂ -CO-)
	1270 : P=O	3.6 (C-CH ₂ -OCO-) and (C-CH ₂ -OPO-)
	1460 : -CH ₂ -	4.2 (C-CH ₂ -O-)
	1730 : C=O	7.6~8.1 (-CH=CH- of Ar)
	2950 : CH ₃	

Table 3. GPC Data for APTBs

Products	M _n	M _w	M _z	M _w /M _n
APTB	1650	7630	15200	4.62
APTB-5C	1550	3620	8850	2.34
APTB-10C	960	1670	2920	1.74
APTB-15C	700	1020	1480	1.46

기 위함이다.

PBI 중간체의 합성에 있어서의 반응구조식을 Fig. 4에 표시했는데, 에스테르 반응에서 탈수량은 20.8g(이론값 21.2g) 이었고, 산가는 4.98(5이하 양호)로 나타나 반응이 원만히 진행되었음을 알았다.

Fig. 5~6에 PBI의 FT-IR과 ¹H-NMR 스펙트럼을, 이들 피크의 해석 결과를 앞의 Table 2에 각각 나타내었다. Fig. 4의 PBI 구조식과 Table 2의 피크들을 대조해 본 결과, 대체로 잘 일치되는 경향을 보임으로써 PBI의 구조를 확인할 수 있었다.

3.3. Poly(AA/PBI/TBOP/BD)의 합성 확인

본 실험에서 인 함유 변성폴리에스테르인 poly(AA/PBI/TBOP/BD)의 합성은 벤조산인 BZA의 성분을 5, 10, 15wt%로 변화시켜 진행하였는데, 부록 A.2의 계산식에 의거하여 반응물의 몰수를 산출하였다. 합성조건과 합성시의 물성값들을 일괄하여 Table 1에, 합성구조식을 Fig. 7에 각각 나타내었다. Table 2에서 BZA 5, 10, 15wt% 함유한 명칭을 APTB-5, -10, -15로 정하였다. BZA 5wt% 함유한 APTB-5A는 170℃의 고온에서 겔화현상을 보였고, APTB-5B는 170~180℃ 범위에서 색상이 급격히 나빠져 암갈색으로 변화하였다. APTB-5D는 APTB-5C보

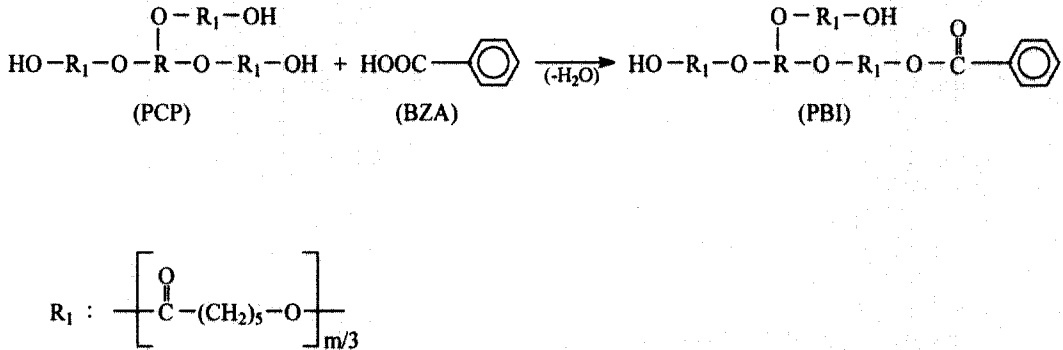


Fig. 4. Reaction scheme for synthesis of PBI.

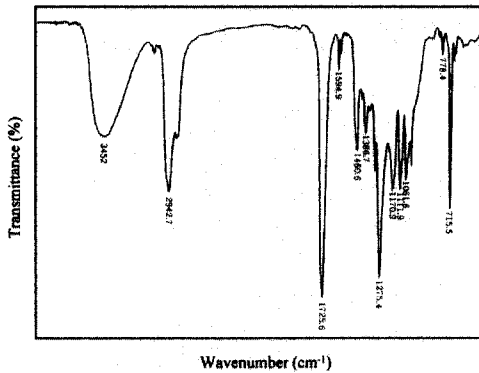


Fig. 5. FT-IR spectrum of PBI.

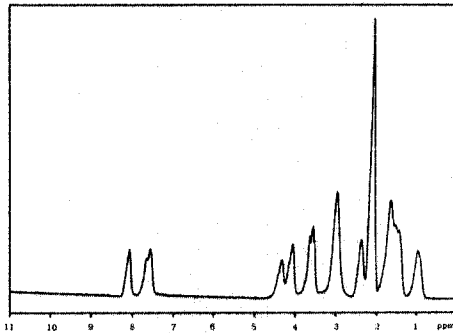


Fig. 6. ¹H-NMR spectrum of PBI.

다 반응시간을 60분간 더 지속시킨 것인데, 탈수량과 수득율 등을 APTB-5C와 비교해 볼 때 적정 반응조건은 APTB-5C임을 알았다. BZA 10, 15wt% 함유한 APTB-10과 APTB-15의 경

우도 대체적으로 APTB-5와 비슷한 경향을 나타냈는데, 단 생성물의 점성도와 수득율은 BZA 성분이 많아질수록 근소한 차이로 감소됨을 확인하였다.

Fig. 8은 APTB-5C의 FT-IR 스펙트럼이고, 그의 피크 해석을 Table 2에 표시했는데, Fig. 7의 구조식에 해당하는 관능성 피크들이 잘 일치되는 경향을 보임으로써 그 구조확인이 가능하였다. 기타 APTB-10C와 APTB-15C의 FT-IR 스펙트럼도 측정은 하였으나, 전반적으로 Fig. 8의 APTB-5C의 피크 내용과 흡사하게 나타나, 측정결과를 생략하였다. 다만 BZA 성분속의 방향족 고리를 나타내는 C-H band 피크 크기가 APTB-15C > APTB-10C > APTB-5C의 순서로 점차 커짐으로써 BZA 성분이 제대로 도입되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 9는 APTB-5C의 ¹H-NMR 스펙트럼이고, 그의 피크 해석을 Table 2에 표시했는데, Fig. 3의 APTB에서는 없는 피크 즉, 8.76~8.1ppm에서 BZA 성분에 의한 방향족 고리의 -CH=CH- 흡수피크가 새로이 나타남으로써 BZA 성분 확인이 가능하였다. 또한 APTB-10C 및 APTB-15C의 스펙트럼 측정결과를 생략하였으나, 8.76~8.1ppm에서 방향족 고리의 -CH=CH- 흡수피크가 Fig. 9의 APTB-5C에서 보다 더 큰 피크를 이룸을 미루어 BZA 성분 도입이 원활이 이루어짐을 알 수 있었다.

한편 Table 3에 APTB-5C, -10C, -15C의 GPC에 의한 분자량 분포곡선 및 평균분자량 값을 제시했는데, 표에서와 같이 APTB < APTB-5C < APTB-10C < APTB-15C의 순서

하기 위하여 증점제 내지는 신나를 많이 사용하고 있다[13]. 따라서 도료의 전단계인 인 함유 벤조산 변성폴리에스테르의 점성도를 미리 측정하는 것은 중요한 일로서 그 측정결과에 따라 최종단계의 폴리우레탄 난연도료 제조시의 배합비에 영향을 미치게 되는 것이다.

본 실험에서는 인 함유 벤조산 변성폴리에스테르의 점성도 조절을 위하여 이미 PCP와 BD를 중량비 1:5로 고정시켜 반응물의 양을 산출하였으나, BZA를 도입하였기 때문에 그에 따른 유동성을 조사할 목적으로 점성도 측정을 하였다.

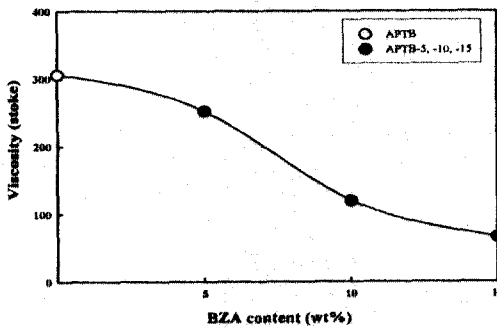


Fig. 10. Relationship between viscosity and BZA contents of phosphorus-containing benzoic acid modified polyester.

Fig. 10은 인 함유 벤조산 변성폴리에스테르의 BZA 함량 변화에 따른 동적점성도와와의 관계를 나타낸 것인데, APTB는 306 stoke인데 반하여 APTB-5, -10, -15는 BZA의 함량 증가에 따라 동적점성도가 점차 저하되어 BZA 15wt%에서는 66 stoke로 그 수치가 낮아졌다. 이는 BZA 함량이 증가할수록 모노머속의 OH기와 COOH기 간의 비율 중 OH기가 많아지는데, OH기가 증가할수록 알키드 도료의 반응성이 저하된다는 이론[14]과 일치되어 결국 반응성 저하로 중합이 느리게 진행되어 점성도가 저하되었다고 추측되어 진다. 따라서 BZA 도입에 따라 저점성도를 보여줌으로써, 최근 환경친화적 도료에 속하는 고휘분 함량 증가 도료 즉, 하이솔리드 난연도료의 개발에도 기여케 되었다.

3.5 APTB류의 열적거동

폴리에스테르의 열분해 반응메카니즘에 관해

서는 분자사슬의 말단기가 먼저 열분해를 일으킨다는 설[15]과, 폴리에스테르 사슬이 끊어짐으로써 분해반응이 일어난다는 이론[16]이 있으며, 또한 열분해에 의하여 카르복시 말단기가 증가한다고 알려져 있다[17]. 또한 할로겐화 변성폴리에스테르의 열적성질[18] 및 단순 인 화합물의 도입에 따른 변성폴리에스테르의 열적성질[19]에 대해서는 이미 잘 알려져 있으나, 인 함유 벤조산 변성폴리에스테르류의 열적거동에 관한 논문 등은 지금까지 알려진 적이 없다.

따라서 APTB, APTB-5C, -10C, -15C의 TGA 곡선을 Fig. 11~14에 각각 나타내었다. 그림들을 서로 비교해 볼 때, 각 열분해온도에서의 열중량 감소비율이 서로 일정치 않았으나, 최종 600°C 고온에서의 연소안되는 잔진(afterglow) 즉, 탄화층(char layer)과 산피막의 양이 TBOP가 47.7%, APTB가 11.4%, APTB-5C가 10.1%, APTB-10C가 9.8%, APTB-15C가 8.1%로 각각 나타나 BZA 성분이 증가함에 따라 점차 잔진의 양이 감소함을 알았다.

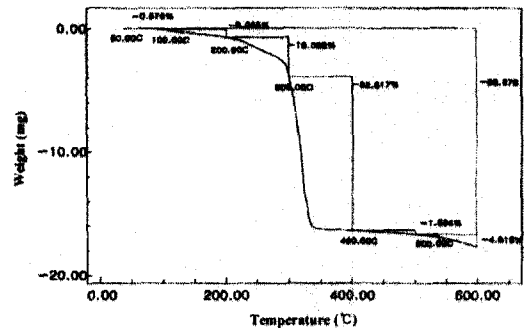


Fig. 11. TGA thermograms of APTB.

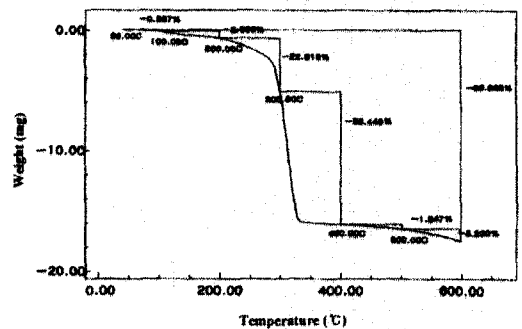


Fig. 12. TGA thermograms of APTB-5C.

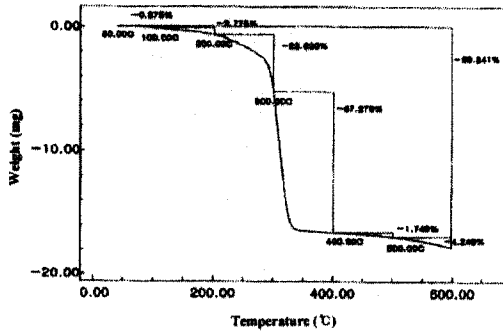


Fig. 13. TGA thermograms of APTB-10C.

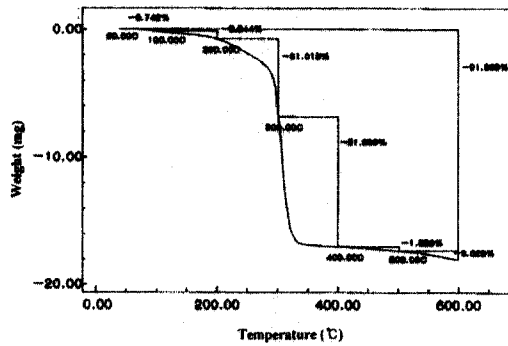


Fig. 14. TGA thermograms of APTB-15C.

4. 결론

본 연구에서 합성된 2종류의 중간체인 PCP/BZA (PBI) [PCP : 폴리카프로락톤 0301, BZA : 벤조산] 및 tetramethylene bis (orthophosphate) (TBOP)와 아디프산 및 1,4-부탄디올을 모노머로서 선정하고, 이들 중 BZA 함량을 변화시키면서 축중합하여 인 함유 벤조산 변성폴리에스테르 (APTB-5C, -10C, -15C)를 합성하였다.

인 함유 벤조산 변성폴리에스테르인 APTB류의 합성에서 축중합의 적정 반응조건은 100~170°C에서 9~10시간 이었고, M_n 700~1650, M_w 1020~7630, 다분산도 1.46~4.62 및 수득율 83~86%를 얻었다. APTB류에서 BZA 함량이 증가함에 따라 평균분자량과 동적점성도 값이 감소되는 경향을 나타내었다. 동적점성도의 감소는 고형분 함량 증가 도료 즉, 하이솔리드 난연도료의 개발을 가능케 하는 것이다. 또한

APTB류의 열적거동에서 BZA 성분함량이 많아짐에 따라 고온에서의 잔존의 양이 점차 줄어듦을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 2003년도 산업자원부의 청정생산기술사업 (10006812)과 과학기술부, 한국과학재단 지정 명지대학교 천연신기능성소재연구센터 (RRC)의 지원에 의한 것으로서 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. D. R. Bauer, J. L. Gerlock, D. F. Mielewski, M. C. Paputa Peck, and R. O. Carter, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2482 (1991).
2. H. Anon, *Ind. Finish.*, **66**, 24 (1990).
3. J. K. Backus, E. R. McAfee, C. D. Blue, C. G. McCarty, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., pp. 261-264, John Wiley & Sons, Inc., New York (1989).
4. P. K. T. Oldring and G. Hayward, "Resins for Surface Coatings", vol. III, pp.116-122, Selective Industrial Training Associates, London (1987).
5. H. S. Park, E. K. Park, S. K. Kim, and K. T. Chung, *Polymer(Korea)*, **19**, 19 (1995).
6. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, and J. I. Kroschwitz, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., vol. 13, pp. 259-261, John Wiley & Sons, Inc., New York (1989).
7. Union Carbide Co., "Tone Polyols for High-Performance Coatings, Adhesives, and Elastomers", 2nd ed., pp. 1-7, Union Carbide Chem. & Plastics Tech. Co., New York (1989).
8. E. K. Park, Ph. D. Dissertation, Myongji Univ., Yongin, Korea (1993).

9. J. D. Zech and E. C. Ford, Jr., U. S. Patent 3,309,427 (1967).
10. K. J. Seo, M. S. Dissertation, Myongji Univ., Yongin, Korea (1999).
11. W. G. David, *Official Digest*, **33**, 642 (1961).
12. J. H. Shin, M. S. Dissertation, Myongji Univ., Yongin, Korea (1997).
13. L. J. Calbo, "Handbook of Coatings Additives", vol. I, pp. 33-117, Marcel Dekker, Inc., New York (1992).
14. 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).
15. R. Yokouchi and I. Nakamura, "Polyester Fiber", 5th ed., p. 87, Korona Co. Ltd., Tokyo (1974).
16. H. A. Pohl, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5660 (1951).
17. R. J. Gardner and J. R. Martin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 2353 (1980).
18. H. S. Park, J. H. Keun, and K. S. Lee, *J. Polym. Sci. (Part A)*, **34**, 1455 (1996).
19. W. B. Im and H. S. Park, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **15**, 77 (1998).