

난연도료용 인과 염소 함유 변성폴리에스터의 합성 및 분석

안성환 · 조혜진 · 심일우 · 함현식 · 박홍수[†] · 김승진* · 김성길**

명지대학교 공과대학 화학공학과

* 한국건설자재시험연구원

** (주)알엔씨 기술연구소

(2005년 9월 15일 접수 : 2006년 2월 16일 채택)

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

Sung-Hwan Ahn · Hye-Jin Jo · Il-Woo Shim · Hyun-Sik Hahm
Hong-Soo Park[†] · Seung-Jin Kim* · Seong-Kil Kim**

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

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

***R & D Center, R & C Co. Ltd., Gwangju 463-741, Korea*

(Received September 15, 2005 ; Accepted February 16, 2006)

Abstract : The aim of this study is to synthesis basic resins for the preparation of PU flame-retardant coatings that contain phosphorus and chlorine. After synthesizing intermediates of tetramethylene bis(orthophosphate) (TMBO) and neohexanediol trichlorobenzoate (TBA-adduct), the condensation polymerization was performed with the intermediates, 1,4-butanediol, and adipic acid to obtain four-component copolymers. In the condensation polymerization, the content of phosphorus was fixed to be 2%, and the content of trichlorobenzoic acid (TBA) that provides chlorine component was varied to be 10, 20, and 30wt%, and we designated the prepared modified polyesters containing chlorine and phosphorus as TTBA-10C, TTBA-20C and TTBA-30C. Average molecular weight and polydispersity index of the prepared TTBA decreased with increasing TBA content because of the increase in the number of hydroxyl groups that retards reaction. We found that the thermal stability of the prepared TTBA increased with chlorine content at high temperatures.

Keywords : phosphorus, chlorine, flame retardancy, coatings.

[†] 주저자 (e-mail : hongsu@mju.ac.kr)

1. 서 론

난연제 시장의 90%를 점유하고 있는 플라스틱은 최근 그의 용도가 점차 확대되어 건축용, 자동차용, 전기제품, 항공기 및 선박 등의 내·외장재로 널리 쓰임에 따라, 화재 발생시 안전을 고려한 난연화 필요성이 지속적으로 증대되고 있다[1,2]. 플라스틱은 대부분 탄소, 수소, 산소로 구성된 유기물질로 연소되기 쉬운 성질을 가지고 있는데, 이와 같은 성질을 물리·화학적으로 개선하여 잘 타지 못하도록 첨가하는 물질을 난연제라 한다.

한편 화재예방 차원에서 보통의 난연제 못지 않게 중요시 되고 있는 분야가 난연도료 부문이다. 이는 화재방지를 위해 모든 건물, 항공기, 차량 및 선박 등의 내·외장재에 난연도료로서 도장처리를 하기 때문인 것이다. 난연도료는 발포성 난연도료[3,4]와 비발포성 난연도료[5,6]로 대분류되고 있다. 난연도료는 도막으로 남아 피막을 형성하는 도막의 주요소와 도막이 형성되도록 보조역할을 하는 유기용매나 희석제 같은 휘발성분인 도막형성 조요소로 되어 있다. 도막형성의 주요소에는 수지, 유지, 안료 및 첨가제 등이 속하는데, 이들 중 도료의 수지 선정이 가장 중요하다.

이들 수지 중 최근 선호도가 가장 높은 분야는 폴리우레탄(PU)수지를 모체로 하는 PU 도료분야이다. 이러한 현상은 PU 도료분야가 우레탄 도막의 밀착성, 고도의 내마모성, 내후성, 내약품성 및 우수한 전기특성 등으로 인하여 가장 급속한 성장을 하고 있기 때문인 것이다[7]. PU 난연도료의 최근 연구는 2성분계 폴리올경화형 타입을 많이 택하고 있다. 이는 PU계 도료가 다른 PU 도료보다 상온에서 폴리올과 이소시아네이트가 쉽게 반응하여 강인한 3차원적 망상구조를 형성하기 때문이다[8].

PU계 도료의 연구 중 할로겐 성분으로 이루어진 연구로서, Bhandari 등[9]은 피마자유 알키드에 염소기를 도입하여 난연도료를 제조하여 양호한 난연효과를 얻었음을 보고하였으며, 저자 등[10-12]은 2성분계 PU 난연도료를 염소기 또는 브롬기에 의해 제조하여 도막시편을 제작한 후 도막물성을 측정하여 비난연도료와의 도막물성을 비교 검토하였는데 난연성기 도입후에도 도막물성이 거의 저하되지 않음을 밝혔다.

또한 인 성분으로 구성된 PU계 난연도료의

연구동향으로서, Celebi 등[13]은 벤즈알데히드, 아세트산, pentaerythritol 및 phenylphosphonic dichloride 등을 원료로 하여 3단계의 합성법을 통하여 novel phosphorus 함유 수계 PU 난연도료를 제조한 후 LOI법으로 난연성을 측정한 결과 LOI값 29.0의 양호한 난연효과를 발휘함을 발표하였고, Hwang[14]과 Yang[15]은 인 성분인 트리포스포러스 함유 변성폴리에스터 및 인 함유 벤조산 변성폴리에스터를 각각 합성하여 이들을 이소시아네이트인 HDI-trimer와 상온에서 경화시켜 PU 난연도료를 제조한 후 난연도료와 비난연도료와의 도막물성을 측정하여 물성값들을 서로 비교하였으며, 별도의 2종류 난연시험법으로 난연성 측정을 통하여 제조된 PU 난연도료가 양호한 난연효과를 지녔음을 밝힌 바 있다.

최근에는 난연화 조성을 달리한 또다른 형태의 난연도료 즉, 할로겐과 인 성분을 병용하여 난연성의 시너지 효과의 도움을 받아가며 난연효과를 더욱 향상시킨 도료들이 등장하기 시작하였다. 이 계통의 난연도료에 관한 연구를 소개하면, Sjerps[16]는 tetrabromobisphenol-A, 인을 함유한 pentavalent산 에스터, 글리세린, 촉매, 및 기포안정제를 블렌드하여 브롬과 인 성분을 함께 공유한 PU계 난연도료를 제조하여 효과적인 난연성 즉, DIN 4102-B2 난연시험법으로 15cm 이하의 난연등급을 얻는데 성공하였으며, Bogdanova[17]는 안티몬-할로겐 및 질소-인 함유 난연도료를 제조하여 그의 열적성질과 연소과정 메카니즘을 확인하였다. 그러나 위에서 언급한 난연도료들은 단순 블렌드나 혼련 또는 완전 반응형 타입이 아닌 소위 반쪽반응에 의해 제조됨으로써 도막제작 후 도막표면 또는 측면의 상분리 현상, 도막물성의 저하 및 장시간 경과후의 난연성 물질의 침출되는 블루밍 현상 등의 여러 가지 도막결함이 발생하고 있다[18].

따라서 본 연구에서는 난연도료의 제조에 앞서, 난연도료의 주성분인 인과 염소 함유 변성폴리에스터의 합성에 주력하였다. 즉, 할로겐 화합물 중 염소기를 도입하고자 트리올인 trimethylolpropane과 1염기산인 trichlorobenzoic acid에 의한 에스터화 반응을 시켜 TBA-adduct 중간생성물을, 또한 인 화합물의 인기를 도입하고자 4염기산인 pyrophosphoric acid와 디올인 1,4-butanediol에 의한 알콕시 축합반응을 시켜 tet

ramethylene bis(orthophosphate) 중간생성물을 각각 합성하였다. 다음 이들 중간생성물과 2염기산인 adipic acid와 디올인 1,4-butanediol을 선택하여 축합반응에 의한 염소와 인 함유 변성폴리에스터를 합성하였다. 합성된 변성폴리에스터로서 기기분석법에 의한 구조 확인, 분자량 측정 및 열분해 거동 등을 알아보았다.

2. 실험

2.1. 약 품

염소계 난연성분으로 trichlorobenzoic acid (TBA) [Tokyo Kasei Kogyo Co.]를, 인계 난연성분으로 pyrophosphoric acid (PYPA) [Aldrich Chemical Co.] 1급시약을 각각 그대로 사용하였다. 난연도료의 모체수지인 변성폴리에스터 합성용 단량체로 trimethylolpropane (TMP) [Tokyo Kasei Kogyo Co.]는 아세톤과 에틸에테르 용액을 사용하여 재결정법으로[19], adipic acid (AA) [Tokyo Kasei Kogyo Co.]는 아세톤으로 재결정한 후 120°C에서 2시간 건조시켜[19], 1,4-butanediol (1,4-BD) [Sigma Chemical Co.]는 Na₂SO₄로 탈수하고 비점 107~108°C/4mmHg의 조건으로 감압증류하여 각각 사용하였다.

2.2. Tetramethylene bis (orthophosphate)의 합성

기계식 교반기, 온도계, 적하깔때기, 환류냉각기 및 질소기류관이 부착된 용량 1L의 4구 플라스크에 PYPA 400g (2.25mol)을 넣고 적하깔때기를 통하여 1,4-BD 101.1g (1.12mol)을 서서히 적하시켰다. 적하시의 승온조건은 35°C에서 65°C까지 였는데, 이 과정에서 발열반응이 심하게 일어났으며, 최종 65°C에서 100분간 내용물을 숙성시킨 다음 반응을 중지시켰다. 반응 도중에 발생하는 부산물인 다량의 인산을 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°C, 5mmHg하에서 감압조건하여 진한 녹색의 저점성도 액상인 PYPA/1,4-BD 알콕시 축합물인 tetramethylene bis(orthophosphate)를 얻었다[TMBO, 수율 52%].

2.3. Neohexanediol trichlorobenzoate의 합성

2.2절에서와 같은 장치를 부착한 용량 1L의 4구 플라스크에 톨루엔 20g, 촉매인 인산 1.0g, TMP 201.0g (1.50mol) 및 TBA 338.3g (1.50mol)을 가한 후, 에스테르 축합반응을 진행하였다. 탈수온도 범위는 210~220°C 였으며, 최종 230°C에서 20시간 반응을 지속한 다음 산가를 측정하여 반응을 종결하였다. 생성된 내용물을 4배량의 노르말핵산과 염화메틸렌에 각각 침전시켜 미반응의 TMP와 TBA를 완전 제거한 다음, 50°C, 6mmHg하에서 감압건조하여 흑갈색 투명 고점성도의 TMP/TBA 에스테르화물인 neohexanediol trichlorobenzoate (TBA-adduct)를 얻었다 [염소함량 : 이론값 31.19%, 측정값 31.10%, 2.5절 참조 ; 산가 4.92].

2.4. TBA 함량 변화에 의한 변성폴리에스터의 합성

TBA를 전혀 함유하지 않은 변성폴리에스터의 반응물 배합 및 반응과정은 다음과 같다. 용량 1L의 4구 플라스크에 톨루엔 16g, 단량체로서 TMP 58.1g (0.43mol), TMBO 59.3g (0.24mol), 1,4-BD 164.0g (1.82mol), AA 180.0g (1.23mol)을 넣고 승온시켰다. 탈수온도 범위는 98~160°C 였으며, 최종 165°C에서 60분간 내용물을 숙성시켰다. 얻어진 생성물을 용해도 차에 의해 정제하였는데, 5배량의 메탄올로서 4회 반복 정제를 단행하여 미반응물질을 완전히 제거하였으며, 40°C, 5mmHg하에서 감압건조하여 연노랑색 저점성도의 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 10wt% 함유한 변성폴리에스터의 반응물 배합량은 톨루엔 16g, TBA-adduct 65.5g (0.19mol), TMBO 59.3g (0.24mol), 1,4-BD 183.1g (2.04mol), AA 144.7g (0.99mol)을, TBA 20wt% 함유한 변성폴리에스터의 배합량은 톨루엔 16g, TBA-adduct 131.0g (0.38mol), TMBO 59.3g (0.24mol), 1,4-BD 144.1g (1.60mol), AA 109.5g (0.75mol)으로, TBA 30wt% 함유한 변성폴리에스터의 배합량은 톨루엔 16g, TBA-adduct 196.6g (0.58mol), TMBO 59.3g (0.24mol), 1,4-BD 105.2g (1.17mol), AA 74.2g (0.51mol)의 조건을 각각 택하였다. 이

들의 반응과정과 정제과정을 공시험인 TTBA의 경우와 동일하게 하여 연한 담황색에서 암갈색에 이르는 고점성도의 투명액상인 poly(TBA-adduct/TMBO/1,4-BD/AA)의 프리폴리머(TTBA-10C, -20C, -30C)를 각각 얻었다.

2.5. 염소 및 인 정량 측정방법

중간생성물인 TBA-adduct 속에는 난연성분인 염소기가 들어 있는데, 이들 염소정량은 개량연소플라스크법[20]으로 측정하였다. 시료인 TBA-adduct 10mg을 평취하여 28%과산화수소수 0.5 mL와 증류수 5 mL를 넣고 산소가스를 가득 채운 플라스크내에서 완전히 연소시킨 후 생성가스를 과산화수소수에 용해시켜 30분간 방치한 다음 diphenylcarbazone 지시약을 1~2방울 첨가하고 factor (f값 1.005)를 계산한 0.005N Hg(NO₃)₂액으로 적정하였다. 소비된 Hg(NO₃)₂ 양과 아래의 관계식에 의거하여 염소정량을 산출하였다.

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

또 하나의 중간생성물인 TMBO 속에는 난연성분인 인기가 들어 있는데, 이들 인 정량은 UV분광광도계를 이용한 phosphomolybdate 법[21]으로 측정하였다. TMBO 시료 약 2.5g을 평취하여 Kiedahl 플라스크에 넣고 질산 10mL에 증류수로 100mL를 채운 뒤 30분 정도 가열하여 분해시킨 후 방냉하고 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 400nm에서 인 표준용액의 검량선 작성과 동일한 방법으로 조작하여 흡광도를 측정한다. 검량선에서 시료용액에 대한 인 표준용액의 상당량(mL, V)을 구하고 아래의 식에 대입하여 인 정량을 계산하였다.

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

2.6. 기기분석

적외선(IR) 분광분석은 Bio-Rad사의 FT-IR (Digilab FTS-40형, USA)로서, 핵자기 공명(NMR) 분광분석은 Varian사의 ¹H-NMR (Unity Plus 300형, 용매 아세톤 D6, USA)로서, 분자량 및 분자량 분포곡선은 Waters사의 GPC (R-140형, USA)로서 각각 측정하였다. 또한 열분석법은 Shimadzu사의 TGA-50H를 사용하여 승온속도를 10°C/min의 조건으로 공기중에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TMBO 및 TBA-adduct의 합성확인

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 P YPA/1,4-BD의 알콕시 축합물인 TMBO와 TM P/TBA의 에스터화물인 TBA-adduct이다.

TMBO의 합성은 Zech와 Ford[22] 및 Seo[23]에 의해 그의 화학구조와 물성 등이 알려졌기에, 그의 반응조작 방법과 합성과정을 생략하였다. 그러나 TMBO 구조속의 인 함량 측정은 난연성 확인시에 중요 사안이기 때문에 해당 관련 내용을 알아보았다. 즉, TMBO속에 존재하는 인 함량 확인은 UV 분광광도계를 이용한 phosphomolybdate법[21]에 따라 측정하였는데, 이론값이 24.8%인데 반하여 측정값이 24.5%로 나타나 2개의 값들이 거의 일치되는 것으로 보아 TMBO속의 인 정량 확인을 할 수 있었다.

한편 TBA-adduct의 합성은 트리올인 TMP와 난연성분인 TBA를 에스터화 하여 얻었는데, 탈수량은 25.8g(이론 탈수량 27.0)으로, 수율은 92%로 각각 나타나 합성이 순조롭게 진행되었음을 알았다. TBA-adduct의 반응식을 Fig. 1에, FR-IR과 ¹H-NMR 스펙트럼 결과를 Fig. 2~3에 각각 제시하였다. Fig. 2의 FT-IR 스펙트럼에서 1271cm⁻¹와 1059cm⁻¹에 제1급 알코올의 신축진동, 3390cm⁻¹에 OH기 흡수가 나타나 합성구조식내에 히드록시기가 도입되었음을 알았고, 1739cm⁻¹에 C=O 신축진동과 1581cm⁻¹에 방향족 공액 이중결합 고리의 C=C 신축진동으로 에스터기와 방향족기의 존재를 확인하였으

며, 821cm^{-1} 에 C-Cl의 신축진동으로 염소기도 도입되었음을 알 수 있었다. Fig. 3의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼에서 $\delta 0.9\text{ppm}$ (3H, $\text{CH}_3\text{-C}$)에서 메틸기의 피크, $\delta 1.4\text{ppm}$ (4H, $\text{C-CH}_2\text{-O}$)에서 메틸을 기의 피크, $\delta 4.4\text{ppm}$ (2H, $\text{C-CH}_2\text{-O-CO}$)에 에스터에 기인된 메틸렌 피크, $\delta 7.3\text{ppm}$ (3H, aromatic)에서 벤젠고리의 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 수소흡수 피크가 나타남으로써 TBA-adduct의 구조확인이 가능하였다.

또한 앞의 2.3절에 TBA-adduct의 염소 함량 값을 제시했는데, 이론값 31.19%, 측정값 31.10%로 나타나 그 수치가 거의 일치함을 알았으며, 산가는 4.92로서 산가 5이하의 범위로 나타나 에스터화에 의한 합성반응이 제대로 잘 진행되었음을 알 수 있었다.

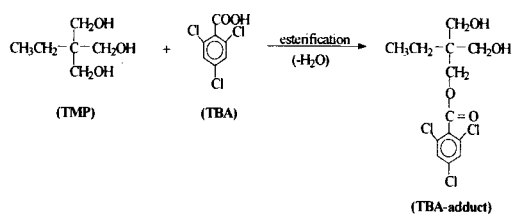


Fig. 1. Structure of TBA-adduct.

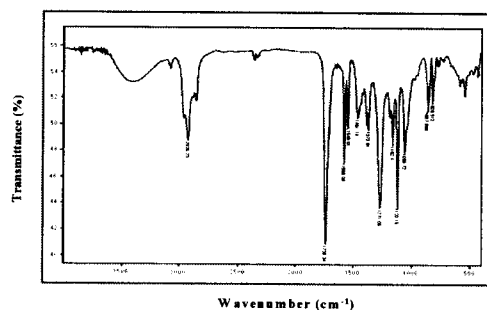


Fig. 2. FT-IR spectrum of TBA-adduct.

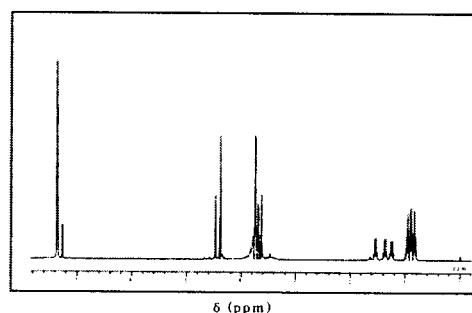


Fig. 3. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of TBA-adduct.

Table 1. Polycondensation Conditions and Yields for TTBA and TTBA's

Products	Materials					Toluene (g)	Reaction condition		Dehydration (mL)	Yield (%)
	TMP ^a (g)	TMBO ^b (g)	1,4-BD ^c (g)	AA ^d (g)	TBA-adduct ^e (g)		Temp (°C)	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

^aTMP : Trimethylolpropane, ^bTMBO : Tetramethylene bis(orthophosphate),

^c1,4-BD : 1,4-Butanediol, ^dAA : Adipic acid,

^eTBA-adduct : Trimethylolpropane/Trichlorobenzoic acid intermediate.

3.2. Poly (TMP/TMBO/1,4-BD/AA)의 합성 확인

본 연구의 폴리를 쪽의 공시험은 인 성분만을 보유한 변성폴리에스터인 Poly(TMP/TMBO/1,4-BD/AA) 즉, TTBA이다. TTBA의 합성과 물성 조건들을 Table 1에 표시하였다. Table 1속의 TTBA의 반응물 조성값들은 계산식에 의해 산출되었으며, 그의 합성반응식을 Fig. 4에 제시하였다. 또한 TTBA의 구조 확인을 위하여 FT-IR과 ¹H-NMR 스펙트럼 결과를 Fig. 6~7에, 그들의 피크 해석을 Table 2에 각각 나타내었다. 그림과 표의 스펙트럼 피크들을 분석 검토해 본 결과 Fig. 5의 TTBA 반응식 구조와 거의 일치하는 경향을 보여 그의 구조확인이 가능하였다.

Table 3에 TTBA의 평균분자량 값을 나열했는데, 분자량 크기로 보아 TTBA의 평균중합도 n값이 4(M_w일때) 정도인 프리폴리머 형태로서 도료용 도막형성에 적합한 수치로 보여지며[24], 다분산도 값이 1.84로서 분자량 분포곡선의 폭이 좁게 나타나 중합반응 조건이 좋았음을 알 수 있었다.

Table 2. FT-IR Spectra and ¹H-NMR Chemical Shifts of TTBA and TTBA-10C

Products	FT-IR (NaCl, cm ⁻¹)	¹ H-NMR (300MHz, acetone D6 δ in ppm)
TTBA	1010 : P-O-C	0.9 (CH ₃ -C)
	1178 : C-O-	1.6 (C-CH ₂ -C)
	1462 : -CH ₂ -	2.4 (C-CH ₂ -CO-)
	1735 : C=O	3.6 (C-CH ₂ -O)
	2958 : CH ₃	4.1 (C-CH ₂ -OCO-)
TTBA-10C	846 : C-Cl	0.9 (CH ₃ -C)
	1012 : P-O-C	1.7 (C-CH ₂ -C)
	1180 : C-O-	2.3 (C-CH ₂ -CO-)
	1462 : -CH ₂ -	3.7 (C-CH ₂ -O)
	1580 : C=C of Ar	4.1 (C-CH ₂ -OCO-)
	1733 : C=O	7.3 (-CH=CH- of Ar)
	2956 : CH ₃	

Table 3. GPC Data for Synthesized Modified Polyesters

Products	200(°C)	300(°C)	400(°C)	500(°C)
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

Table 4. TGA Data for Synthesized Modified Polyesters and Intermediate

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

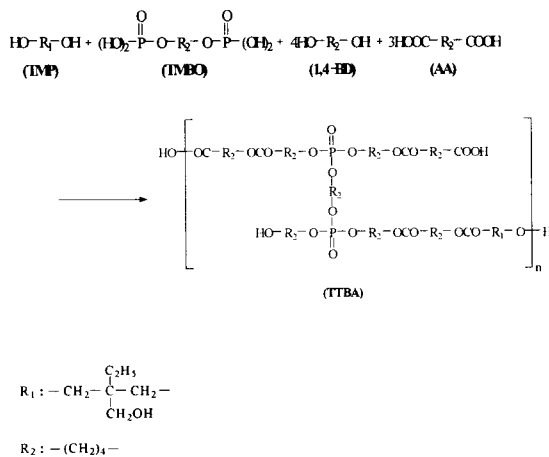


Fig. 4. Structure of TTBA.

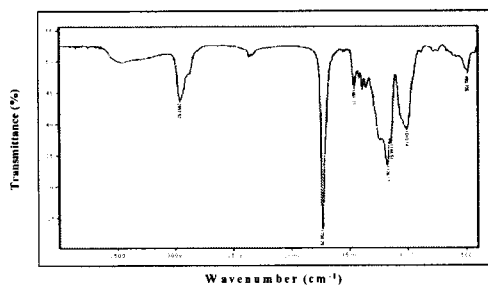


Fig. 5. FT-IR spectrum of TTBA.

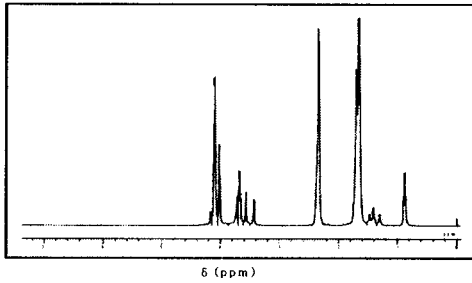


Fig. 6. ¹H-NMR spectrum of TTBA.

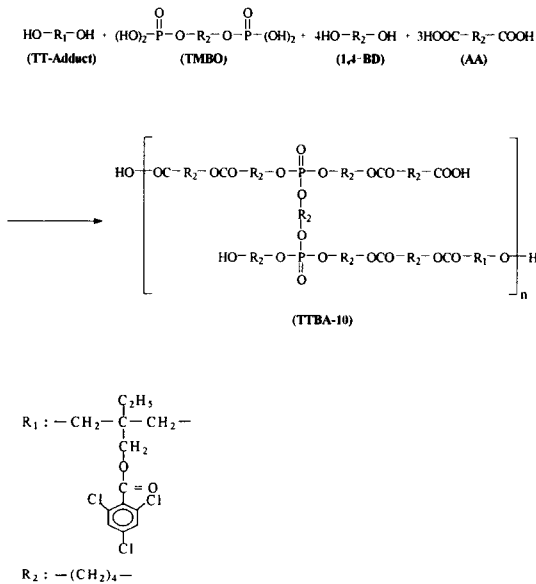


Fig. 7. Structure of TTBA-10.

3.3. Poly (TBA-adduct/TMBO/1.4-BD/A A)의 합성 확인

본 연구의 주된기능 실험에 속하는 인과 염소 함유 변성폴리에스터인 poly(TBA-adduct/TMBO/1.4-BD/AA)의 합성은 인 함량을 2wt%로 고정시키고 염소 성분인 TBA 함량을 10, 20, 30 wt%로 변화시켜 프리폴리머를 얻은 것이다.

Fig. 7에 4개의 단량체에 의한 축합중합에 있어서의 화학반응식을 나타내었다. 또한 Table 1에 축합중합시의 단량체들의 조성량과 중합조건들을 제시했는데, 표에서 TBA 10, 20, 30wt% 함유한 명칭을 TTBA-10, -20, -30으로 각각 정하였다. 표에서 TTBA-10A는 170°C의 고온을 유지함으로써 내용물의 겔화현상이 생겼고, TTBA-10B는 중합시간 단축으로 인하여 탈수

량이 50.9 mL로서 이론적 탈수량 52.6mL에 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 있는데, 대체로 TTBA-10류의 경우와 비슷한 양상을 보임으로써 이들의 적정한 중합조건을 TTBA-20C와 TTBA-30C로 각각 정하였다.

TTBA-10C의 FT-IR 스펙트럼과 그 분석결과를 Fig. 8과 Table 2에 표시했는데, 피크들을 분석해 본 결과 대체적으로 Fig. 7의 화학반응식 속의 작용기 구조와 잘 일치하는 경향을 보여 주었다. 더욱이 공시험의 FT-IR 스펙트럼에는 없는 피크, 즉 846cm⁻¹에 C-Cl 피크 및 1580 cm⁻¹에 방향족 고리속의 공액이중결합인 C=C 신축진동 피크가 새로이 등장함으로써 구조중에 염소계 난연성분인 TBA-adduct가 잘 도입되었음을 확인하였다. TTBA-10C의 ¹H-NMR 스펙트럼과 그 분석결과를 Fig. 9와 Table 2에 표시했는데, Fig. 6의 TTBA에서는 없는 피크 즉, δ 7.3ppm에 TBA 성분에 의한 방향족 고리의 -CH=CH- 흡수피크가 새롭게 발견됨으로써 TBA가 공중합체내에 도입되었음을 확인하였다.

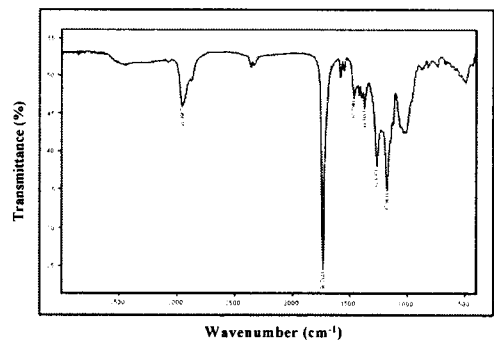


Fig. 8. FT-IR spectrum of TTBA-10C.

한편 Table 3에 TTBA-10C, -20C, -30C의 평균분자량 값을 나타냈는데, 표에서와 같이 TBA<TTBA-10C<TTBA-20C<TTBA-30C의 순서로 분자량과 다분산도 값이 저하되었다. 이러한 현상은 TBA-adduct속의 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 2 정도로 나타나 도료의 도막물성에 적합한 분자량 크기인 프리폴리머 형태임을 알 수 있었다[24].

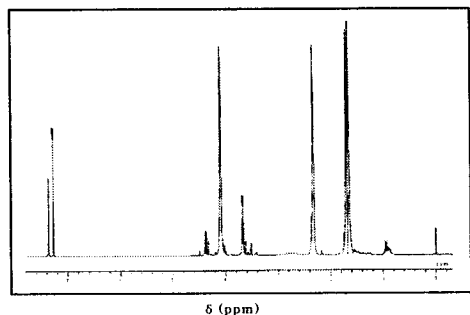


Fig. 9. $^1\text{H-NMR}$ spectrum of TTBA-10C.

3.4. TTBA류의 열분해 거동

할로젠계의 염소 및 브롬 함유 변성폴리에스터의 열분해 성질[26]과 인 함유 변성폴리에스터의 열분해 성질[27]에 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 유기 단일화합물인 TBA-adduct, 인만 함유한 프리폴리머인 TTBA, 인과 염소를 함께 보유한 프리폴리머인 TTBA-10C, -20C, -30C의 TGA 피크를 Fig. 10~14에, 또한 이들과의 열분해 성질을 비교하기 위해서 인만 함유된 유기 단일화합인 TMB O의 TGA 피크를 Fig. 15에 각각 제시하였다. 또한 Fig. 10~15의 데이터들을 일목요연하게 보기 위하여 각각의 값들을 종합하여 Table 4에 나타내었다.

표에서 열분해 거동을 살펴본 결과, 열중량 감소율이 주로 300~400°C 부근에서 심하게 일어났는데, 300~400°C 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 단독 함유한 경우와 염소와 인을 공유한 프리폴리머인 변성폴리에스터 간의 열적안정성 비교 분석은 어려웠다. 이는 TBA-adduct는 유기단일 화합물이고, 기타의 화합물은 프리폴리머 형태이기 때문

이다. 따라서 이 단독 함유한 TTBA 프리폴리머와 인과 염소를 공유한 TTBA류의 프리폴리머를 500°C의 고온에서 열적안정성을 서로 비교해 볼때, TTBA류 쪽의 열적안정성이 조금 좋게 나타남을 확인하였다. 한편 이들과는 별도로 인 함량을 가장 많이 보유한 유기단일 화합물인 TMB O는 200°C 이하에서 이미 열중량 감소현상을 보였으며, 600°C 이상의 고온에서는 인계 열적특성인 잔사량이 37.3%로 나타나 상당량의 잔사량이 발생함을 알았다.

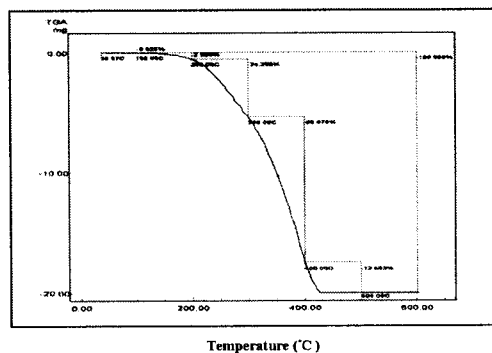


Fig. 10. TGA thermogram of TBA-adduct.

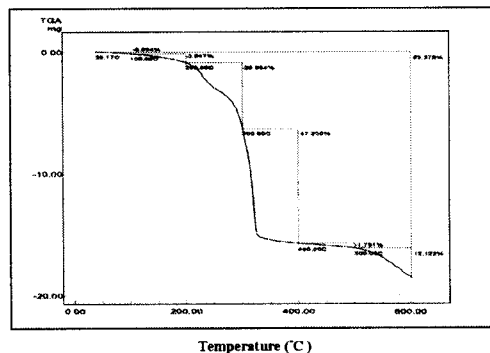


Fig. 11. TGA thermogram of TTBA.

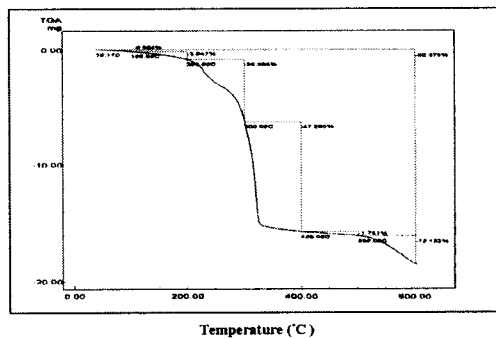


Fig. 12. TGA thermogram of TTBA-10C.

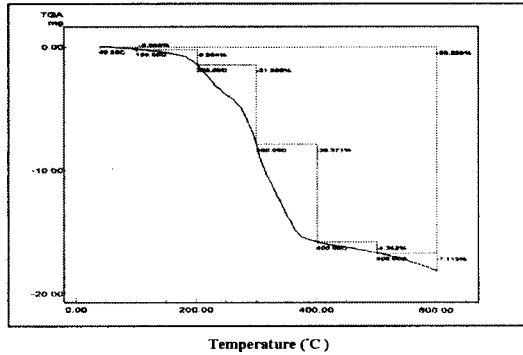


Fig. 13. TGA thermogram of TTBA-20C.

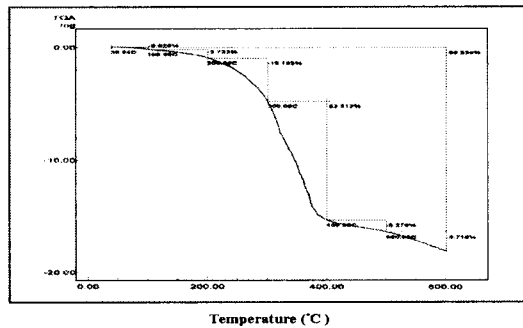


Fig. 14. TGA thermogram of TTBA-30C.

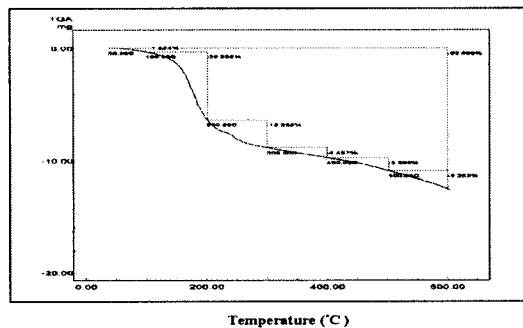


Fig. 15. TGA thermogram of TMBO.

4. 결론

본 연구에서는 인과 염소를 공유한 폴리우레탄(PU) 난연도료용의 모체수지를 합성하는데 중점을 두었다. 모체수지인 인과 염소 함유 변성폴리에스터의 합성과정을 열거하면 즉, tetra methylene bis(orthophosphate) 중간생성물(TMBO)과 neohexanediol trichlorobenzoate 중간생

성물(TBA-adduct)을 먼저 합성한 후, 이들 중간생성물과 단량체인 1,4-butanediol 및 adipic acid로서 4원공중합시켜 인과 염소 함유 변성폴리에스터(TTBA-10C, -20C, -30C)를 각각 합성한 결과, 다음의 결론을 얻었다.

1. 인과 염소 함유 변성폴리에스터인 TTBA류의 축합중합에서 적절한 중합조건은 100~160°C에서 5.5~6.0시간이었으며, 중합 후의 물성값으로 M_n 1250~1800, M_w 1870~3610, 다분산도 1.50~2.01, 수율 84~87%를 얻었다.
2. TTBA류의 구조 확인은 FT-IR과 $^1\text{H-NMR}$ 기기분석을 통하여, 분자량과 분자량 분포곡선은 GPC 기기로 측정하였으며, TTBA류속의 염소 및 인 함량은 개량연소플라스크법과 phosphomolybdate법으로서 각각 정량을 확인하였다.
3. TTBA류의 열분해 거동에서, 인과 염소를 공유한 TTBA류 중 염소 함량이 많아질수록 고온에서의 열적안정성이 향상됨을 알았으며, 인 단독 함유때 보다 인과 염소를 공유한 변성폴리에스터 프리폴리머 쪽의 열적안정성이 조금 더 좋은 것으로 나타났다.

감사의 글

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

참고문헌

1. H. Nishizawa, Recent Problems and Future Development of Flame Retardant Technology, *Porima Daijesuto*, **53**(10), 17-33 (2001).
2. A. F. Grand and C. A. Wilkie, "Fire Retardancy of Polymeric Materials", pp. 1-26, Marcel Dekker, Inc., New York (2000).
3. 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

- (2003).
4. M. Carole, D. Andre, V. Moise, D. Rene, and P. Franck, Behavior of an Intumescent System for Flame Retardant Materials Coated on Polypropylene Textiles, *J. Industrial Textiles*, **32**(4), 255-266 (2003).
 5. T. Ohlemiller, T. Cleary, and J. Shields, Effect of Ignition Conditions on Upward Flame Spread on a Composite Material in a Corner Configuration, *Fire Safety J.*, **31**(4), 331-344 (1988).
 6. D. M. Bishop, D. Bottomley, and F. G. R. Zobel, Fire-Retardant Paints, *J. Oil and Colour Chemists' Asso.*, **66**(12), 373-396 (1983).
 7. U. Wustmann, P. Olier, and V. Granier, Fast Drying Polyisocyanate for Two Component Polyurethane Coatings, *Pittura e Vernici, European Coatings*, **81**(14), 15-19 (2005).
 8. J. E. Dewhurst, A. S. Drayton-Elder, X. Gao, T. M. Santosusso, C. F. Tien, and T. L. Wickmann, Property Development During Film Formation of Two-Component Waterborne Polyurethane Using Dielectric Spectroscopy, *Polymeric Materials Science and Engineering*, **81**, 195-196 (1999).
 9. S. Bhandari and S. Chandra, Fire-Retardant Coatings Based on Chlorinated Dehydrated Castor Oil Alkyd, *Paint India*, **42**, 397 (1992).
 10. H. S. Park, W. B. Im, S. K. Kim, I. M. Yang, and T. O. Kim, 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).
 11. H. S. Park, C. H. Jung, H. J. Park, S. R. Kim, J. P. Wu, and M. S. Kim, Preparation and Characterization of Polyurethane Flame-Retardant Coatings Containing Trichloro Lactone Modified Polyesters, *Polymer(Korea)*, **26**(2), 200-208 (2002).
 12. H. S. Park, S. R. Kim, H. J. Park, H. S. Hahm, and Y.H. Hwang, Flame Retardancy and Physical Properties of Flame-Retardant PU Coatings Containing Aliphatic and Aromatic Iso cyanates, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **19**(1), 25-32 (2002).
 13. F. Celebi, L. Aras, G. Guenduez, and I. M. Akhmedor, Synthesis and Characterization of Waterborne and Phosphorus-Containing Flame Retardant Polyurethane Coatings, *J. Coat. Technol.*, **75**(944), 65-71 (2003).
 14. K. H. Hwang, "Preparation of Modified Polyester Containing Triphosphorus and Their Application to PU Flame Retardant Coatings", M. S. Dissertation, Myongji Univ., Yongin, Korea (2001).
 15. I. M. Yang, "Preparation and Characterization of Polyurethane Flame-Retardant Coatings Using Benzoic Acid Modified Polyester Containing Phosphorus and HDI-Trimer", M. S. Dissertation, Myongji Univ., Yongin, Korea (2002).
 16. R. Sjerps, "Flame Retardant Polyurethanes and Polyisocyanurates and Additive", PCT Int. Appl., WO 060000 A1 (2003).
 17. V. V. Bogdanova, The Influence of Thermally Induced Transformation of Antimony-Halogen and Nitrogen-Phosphorus-Based Flame Retardants on Their Performance, *Vysokomolekul yarnye Soedineniya, Seriya Ai Seriya B*, **43**(4), 746-750 (2001).
 18. 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).
 19. W. L. F. Armarego and D. D. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals", 4th ed., Reed Educational and Professional Pub. Ltd., Oxford (1996).

20. H. S. Park, Synthesis of (2,3-Dimethylpropyl) Phenyl Octadecanoyl Phosphate and Its Application as Softening Flame Retardant, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **3**, 670 (1992).
21. H. J. Yoo and H. J. Lee, Preparation of Crosslinked and Phosphorylated Chitosans and Their Metal Binding Properties, *J. Kor. Fiber Soc.*, **34**, 452 (1997).
22. J. D. Zech and E. C. Ford, Jr., "Polyhydroxy Phosphate Esters", U. S. Patent 3,309,427 (1967).
23. K. J. Seo, "Preparation and Characterization of Polyurethane Flame Retardant Coatings Using Pyrophosphoric-Containing Modified Polyester/IDI-Adduct", M. S. Dissertation, Myongji Univ., Yongin, Korea (1999).
24. 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).
25. S. G. Kim, "Preparation and Characteristics of Phosphorus-Containing Polyurethane Flame Retardant Coatings", Myongji Univ., Yongin, Korea (1997).
26. A. H. Arkin and B. Hazer, Chemical Modification of Chlorinated Microbial Polymers, *Biomacromolecules*, **3**(6), 1327 (2002).
27. Y. Z. Wang, X. T. Chen, and X. D. Tang, Synthesis, Characterization, and Thermal Properties of Phosphorus-Containing, Wholly Aromatic Thermotropic Copolyesters, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**(5), 1278 (2002).