

인과 염소 함유 변성폴리에스터/이소시아네이트 가교 폴리머의 PU 난연도료에의 적용

김송형 · 안성환 · 유규열 · 함현식 · 박홍수[†]

명지대학교 공과대학 화학공학과
(2007년 1월 12일 접수 : 2007년 5월 29일 채택)

Application of Isocyanate and Modified Polyester Containing Phosphorous and Chlorine to Crosslinked PU Flame-Retardant Coatings

Song-Hyoung Kim · Sung-Hwan Ahn · Gyu-Yeol Yoo · Hyun-Sik Hahm · Hong-Soo Park[†]

*Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
(Received Jan. 12, 2007 ; Accepted May, 29, 2007)*

Abstract : In order to obtain the maximum flame retardancy with the minimal deterioration of physical properties of PU flame-retardant coatings, chlorine and phosphorous functional groups were introduced into the pre-polymer of modified polyesters. In the first step, the tetramethylene bis(orthophosphate) (TBOP) and neohexanediol dichloroacetate (DCA-adduct) intermediates were synthesized. In the second step, 1,4-butanediol and adipic acid monomers were polymerized with the two kind of intermediates to obtain copolymer. The modified polyesters containing chlorine and phosphorous (ATBA-10C, -20C, and -30C) were synthesized by adjusting the contents of chlorine compound (dichloroacetic acid, 10, 20, 30 wt%) with fixed the content of phosphorous compound (2 wt%). The PU flame-retardant coatings (TTBAH-10C, -20C, and -30C) were prepared using the synthesized ATBAs and HDI-trimer as curing agent at room temperature. The physical properties of PU flame-retardant coatings with chlorine and phosphorous were inferior to those with phosphorous only and the properties were getting worse with increasing chlorine content. Flame retardancy was tested with three methods. With the vertical method, Complete combustion time of ATBAHs were 259~347 seconds, which means that the prepared coatings are good flame-retardant. With the 45° Meckel burner method, char lengths of the three prepared coatings were less than 2.9 cm, which indicates that the prepared coatings are 1st grade flame retardancy. With the limiting oxygen index (LOI) method, the LOI values of the three prepared coatings were in the range of 30~35%, which proves good flame retardancy of the prepared coatings. From the results of flame retardancy tests of the specimens that contain the same amounts of flame retarding compounds, it was found that the coatings containing both phosphorous and chlorine show higher flame retardancy than the coatings containing phosphorous alone. This indicates that some synergy effect of flame retardancy exists between phosphorous and chlorine.

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

[†] 주저자 (e-mail : hongsu@mju.ac.kr)

1. 서론

최근 고층건물의 화재로 인한 피해가 심각해지고 있어 모든 건물들에는 의무적으로 난연화된 내·외장재를 사용하게끔 법규가 강화되었으며 (KS F 2257, KS F 2271, KS M 5328), 이에 대응하여 난연도료의 사용량도 급속히 증가하고 있다. 난연도료는 철골내화피복재의 주용도로 많이 쓰이는 발포성 난연도료[1,2]와 구조물의 내·외장재로 주로 사용되는 비발포성 난연도료[3,4]로 크게 구분된다.

난연도료의 구성성분 중 가장 중요시 되는 성분은 모체가 되는 합성수지인데, 최근에는 폴리우레탄(PU)계 수지가 상온경화가 가능하고 평활성 양호, 내한성과 내약품성 우수 등의 장점을 두루 갖추고 있어 이들에 관한 연구가 가장 많이 진행되고 있다[5]. 비발포성 난연도료에 속하는 PU계 난연도료는 다양한 방법으로 제조가 가능한데, 최근 많이 사용되는 형태는 2성분계의 폴리올경화형 타입이다. 이는 반응성이 큰 폴리올과 이소시아네이트가 쉽게 부가중합을 행하여 강인한 3차원적 망상구조를 이룸으로서[6] 다른 도료들에 비해 우수한 도막물성을 나타낼 뿐만 아니라 폴리올 성분에 난연성기의 도입이 원활한 장점을 갖고 있기 때문이다[7].

PU계 난연도료의 난연성분으로는 할로겐계와 인계 화합물이 가장 많이 사용되고 있는데, 그로 인하여 할로겐 성분의 난연도료[8,9] 및 인 성분의 난연도료[10,11]에 관한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 2개의 성분 중 최근에는 완전 무독성인 인계의 난연도료가 선호도가 높아 소비량이 증가되는 추세이다. 그러나 건축물의 내·외장재에 인계 난연도료를 도장시 외장재에는 많은 양을 코팅하여도 큰 부작용이 없으나, 내장재에는 코팅량이 많을때 도막표면이 거칠어지면서 뾰뚱해짐과 동시에 갈라짐(crack)결함이 발생하기 때문에 많은 양을 사용할 수 없어서 난연효과가 떨어지는 문제점을 안고 있다.

따라서 최근에는 좀더 강력한 난연성을 부여하고자 인과 할로겐 성분을 공유한 복합계 난연도료에 관한 연구가 많이 시도되고 있으며, 이들 성분의 난연 시너지효과에도 기대를 걸고 있다[12,13].

본 연구에서는 인과 염소 성분에 의한 난연

시너지효과를 극대화시킬 목적으로 완전 반응형 타입의 PU 난연도료를 제조하였다. 제조과정을 살펴보면, 먼저 인과 염소 함유 변성폴리에스터를 합성한 후, 이를 hexamethylene diisocyanate-trimer 경화제와 상온경화시켜 PU 난연도료를 제조하였으며, 도막시편을 제작하여 난연도료와 비난연도료와의 도막물성 시험과 난연성 시험을 실시하여 시판가능한 난연도료의 공업적 응용 가능성을 알아보았다.

2. 실험

2.1. 약품

본 연구에서의 난연성분 중 염소 성분으로는 dichloroacetic acid (DCA)[Sigma Chemical Co.]를, 인 성분으로는 pyrophosphoric acid (PYPA)[Aldrich Chemical Co.]의 1급시약을 각각 그대로 사용하였다. 난연도료의 난연화수지인 변성폴리에스터 합성용 단량체로 adipic acid (AA)[Tokyo Kasei Kogyo Co.]는 아세톤으로 재결정한 후[14] 120℃에서 2시간 건조시켜, trimethylolpropane (TMP)[Hayashi Pure Chemical Co.]는 아세톤과 에틸에테르 용액을 사용한 재결정법으로[14], 1,4-butanediol (1,4-BD)[Junsei Chemical Co.]는 Na₂SO₄로 탈수한 다음 비점 107~108℃/4mmHg의 조건으로 감압증류하여 각각 사용하였다.

2성분계 난연도료의 난연화수지용 경화제는 hexamethylene diisocyanate-trimer (HDI-trimer) [Lever-kusen Co., Desmodur N-3600, 고형분 함량 100%, NCO 함량 23.0%, 점도(23℃) 약 1200mPas], 백색안료는 TiO₂ [British Titan Product Co., R-706], 분산제는 BYK-320 [BYK-Chemie Co.], 균열제는 BYK-341 [BYK-Chemie Co.], UV안정제는 Tinuvin-5050 [Ciba-Geigy Co.], 경화촉진제는 dibutyl tindilaurate [송원산업(주)] 및 소포제는 BYK-065 [Byk-Chemie Co.]를 각각 사용하였다.

2.2. 인 함유 알콕시 축합물의 합성

기계식 교반기, 적하깔대기, 환류냉각기, 온도계 및 질소기류관이 부착된 용량 1L의 4구 플라스크에 PYPA 500g (2.81mol)을 가하고 1,4-BD 127.1g (1.41mol)을 적하깔대기를 통하

여 서서히 적하하였다. 온도 35°C에서 적하시에 발열반응이 심하게 일어나 교반속도를 빨리하였으 며 65°C까지 승온시킨 후 동 온도에서 100분간 내용물을 숙성시킨 다음 반응을 종결하였다. 알콕시 축합물을 얻을 때 생성되는 부산물인 인산을 다량의 에틸에테르 용액에 용해시켜 제거하였는데[15], 용해되는 속도가 워낙 느려 이 작업을 24시간 동안 6회 반복함으로써 인산의 완전제거가 가능하였다.

인산이 제거된 내용물을 40°C, 6mmHg의 조건으로 감압건조하여 수율 51%이며 진한 녹색 저점성도 액상인 PYP A/1,4-BD 알콕시 축합물인 tetramethylene bis(orthophosphate) (TBOP)를 얻었다.

2.3. DCA/TMP 중간체의 합성

2.2절과 같은 장치를 부착한 용량 1L의 4구 플라스크에 톨루엔 16g, 촉매인 인산 0.8g, TMP 219.8g (1.64mol) 및 DCA 211.6g (1.64mol)을 넣은 후, 에스터 축합반응을 수행하였다. 107°C에서 탈수가 시작되어 180°C까지 탈수가 진행되었으며, 색상은 갈색에서 고온쪽으로 갈수록 암갈색으로 변하였다. 190°C에서 60분간 반응을 숙성시킨 다음 산가를 측정하여 반응을 중지시켰다.

반응생성물을 10배량의 노르말헥산에 침전시켜 미반응의 DCA와 TMP를 각각 제거한 후 50°C, 5mmHg 하에서 감압건조하여 암갈색 투명 점조액상의 DCA/TMP 중간체인 neohexanediol dichloroacetic acid (DCA-adduct)를 얻었다. DCA-adduct 성분 중의 염소 함량은 측정치 31.12% (이론치 31.19%)로, 산가는 4.95로 각각 나타났다.

2.4. 인 함유 변성폴리에스터의 합성

인 단독 함유한 변성폴리에스터의 단량체 조성량과 반응조작 과정은 아래와 같이 진행하였다. 용량 1L의 4구 플라스크에 톨루엔 16g, 단량체로서 TMP 103.8g (0.77mol), TBOP 59.3g (0.24mol), 1,4-BD 118.3g (1.31mol) 및 AA 179.9g (1.23mol)을 넣고 승온시켰다. 110°C에서 탈수가 시작되었고 100°C에서 150°C까지 시간당 10°C의 승온조건으로 하여 반응을 진행하였으며, 최종 150°C에서 20분간 내용물을 숙성시켰다.

얻어진 반응생성물을 용해도 차에 의해 정제

하였는데[16], 다량의 증류수에 용해시켜 PYP A, DCA, 1,4-BD 및 TMP 용해물을 제거하고 폴리머 침전물을 얻은 후 다시 다량의 아세톤에 용해시켜 폴리머 용해물을 얻고 AA 침전물을 제거하는 일련의 과정을 거쳤다. 정제된 폴리머를 40°C, 5mmHg 하에서 48시간 감압건조하여 담황색 고점성도의 투명액상인 poly(TMP/TBOP/1,4-BD/AA)의 프리폴리머(TTBA)를 얻었다.

2.5. 인과 염소 함유 변성폴리에스터의 합성

인과 염소 함유 변성폴리에스터의 합성은 3단계로 진행하였다. 먼저 염소계 난연성분인 TBA 10 wt% 함유한 변성폴리에스터의 반응물 조성은 4구 플라스크에 톨루엔 16g, 단량체로서 DCA-adduct 87.5g (0.36mol), TBOP 59.3g (0.24mol), 1,4-BD 165.1g (1.83mol), AA 139.4g (0.95mol)을 가하고 온도를 올렸다. 이하 반응조작은 2.4절과 똑같은 방법으로 하였는데, 최종 150°C에서 2분간 내용물을 숙성시킨 후 점성도가 급격히 증가되는 추세를 보여 중합반응을 중지시켰다.

또한 TBA 20 wt% 함유한 변성폴리에스터의 조성은 톨루엔 16g, DCA-adduct 175.0g (0.71mol), TBOP 59.3g (0.24mol), 1,4-BD 108.1g (1.20mol), AA 98.9g (0.68mol)으로, TBA 30 wt% 함유한 변성폴리에스터의 조성은 톨루엔 16g, DCA-adduct 262.5g (1.07mol), TBOP 59.3g (0.24mol), 1,4-BD 51.1g (0.57mol), AA 58.4g (0.40mol)을 각각 취했는데, 2가지 합성의 반응조작 방법은 2.4절과 같게 하였으며, 최종 반응조건은 TBA 20 wt%시 145°C에서 2분간, TBA 30 wt%시는 143°C에서 2분간 각각 내용물을 숙성시킨 다음 중합반응을 중지하였다.

한편 이들의 정제방법과 감압건조 과정은 2.5절의 TTBA시와 동일한 조건으로 하여 암갈색 반투명 점조액상인 poly(DCA-adduct/TBOP/1,4-BD/AA)의 프리폴리머(ATBA-10C, ATBA-20C, ATBA-30C)를 얻었다.

2.6. 인 및 염소 정량 측정방법

중간체인 TBOP 속에는 1개의 구조단위속에 2개의 인 기가 들어 있는데, 이들 인 정량은 UV 분광광도계를 이용한 phosphomolybdate 법[17]으로 측정하였다. TBOP 시료 약 2.5g을

평취하여 Kiedahl 플라스크에 넣고 질산 10mL 에 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 측정한 다음, 검량선에서 시료용액에 대한 인 표준용액의 상당량 (mL, V)을 구하고 아래의 식에 대입하여 인 정량을 계산하였다.

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

또 하나의 중간체인 DCA-adduct 속에는 난연성분인 염소기가 들어 있는데, 염소 정량은 개량연소플라스크법[18]으로 측정하였다. 시료인 DCA-adduct 10mg을 평취하여 28% 과산화수소수 0.5mL와 증류수 5mL를 넣고 산소가스를 가득 채운 플라스크 내에서 완전히 연소시킨 후 생성가스를 과산화수소수에 용해시켜 30분간 방치한 다음 diphenylcarbazone 지시약을 1~2 방울 첨가하고 factor (F값 0.998)를 계산한 0.005N Hg(NO₃)₂ 액으로 적정하였다. 소비된 Hg(NO₃)₂ 양과 다음의 관계식에 의거하여 염소 정량을 계산하였다.

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

2.7. 기기분석

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

핵자기공명 분광분석은 표준용액로서 CDCl₃/TMS를 사용하여 Varian Co.의 ¹H-NMR (Unity Plus 300형) spectrometer로 분석하였다.

분자량 및 분자량 분포곡선은 Waters Co.의 GPC (R-410형, USA)를 사용하여 측정하였고 시료 농도는 1.0%, 시료 양은 10mg, 칼럼은 Shodex KF-80M, KF-801, KF-801 3개를 연결

하여 사용하였으며, 25°C에서 용매 THF 0.1mL/min의속도로 측정하였다.

열분석법은 Shimadzu Co.의 TGA-50H를 사용하여 승온속도를 10°C/min의 조건으로 공기 및 질소기류 중에서 각각 측정하였다.

2.8. 난연도료의 제조

본 실험에서의 난연도료는 주제와 경화제의 2성분계로 이루어 지는데, 주제는 안료분산공정 (Part A)과 희석공정(Part B)으로 세분화되고, 경화제는 경화공정(Part C)으로 구성된다.

Part A는 약제로서 난연화 폴리에스터 100g에 소포제인 BYK-065 0.6g, 분산제인 BYK-320 3.6g, 백색안료인 TiO₂ 83.5g, ethyl acetate 28.0g, cellosolve acetate 28.0g으로, Part B는 UV안정제로서 Tinuvin-5050 1.5g, 균염제인 BYK-341 1.2g, ethyl cellosolve 25.3g 경화촉진제인 dibutyl tindilaurate 1.0g으로 각각 배합되었다. 또한 Part C는 HDI-trimer인 Desmodur N-3600 99.3g에 유기용매인 cellosolve acetate 16.0g 및 자일렌 16.0g으로 구성되었다.

한편 2성분계 난연도료의 제조는 위에서 언급한 주제공정에 속하는 용액 272.7g과 경화제 공정에 속하는 용액 131.3g으로 이루어 졌는데, PU 난연도료의 명칭을 공시험인 TTBA/HDI-trimer 일때는 TTBAH로, 난연성분인 DCA 함량 10, 20, 30 wt% 함유한 ATBA-10C/HDI-trimer, ATBA-20C/HDI-trimer, ATBA-30C/HDI-trimer인 경우는 ATBAH-10C, ATBAH-20C, ATBAH-30C로 그의 명칭을 정하였다.

2.9. 난연도료의 도막물성 시험

난연도료의 도막물성을 측정키 위한 도막시편을 제작하였는데, 본 실험에서는 시편의 소재를 주석판(KS D 3516)으로 한정하였다. 주석판에 의한 도막시편 제작과정은 아래와 같다. 먼저 KS M 5000-1112의 도료 시험용 주석판 조제방법에 따라 시편을 준비하고 KS L 6004(내수연마지)의 280번으로 금속광택이 날 때까지 균등하게 연마하고 유리염소나 염산을 포함하지 않은 퍼클로로에틸렌으로 세척한 다음 열풍으로 건조시키고 다시 상온으로 하여 도료를 젖은도막 두께가 0.076mm가 되도록 Doctor Film Applicator 0.15mm (0.006 inch)를 사용하

여 도포한 후, 상대습도 $50 \pm 4\%$, 온도 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 항온항습실에서 7일간 건조시켰으며, 도장시 채도장 간격은 3시간으로 조정하였다.

또한 난연도료의 물성시험은 앞에서 제작한 도막시편을 사용하여 Table 1의 물성측정 기준에 맞추어 실시하였다.

2.10. 도료의 난연성 시험

도료의 난연성 시험은 연소성 시험법에 속하는 수직 및 수평법 (ASTM D 1433), 45° Meckel burner법 (JIS Z 2150) 및 산소지수법 (limiting oxygen index : LOI법)의 3종류 시험법을 채택하였다.

이들 중 45° Meckel burner법은 3종의 합성 직물을 시료로 채택하여 난연성을 측정할 것인데, 합성직물의 시료는 다음과 같은 조건으로 제작하였다. 아크릴 직물의 난연가공은 먼저 경화전의 도료인 ATBAH-10C, ATBAH-20C, ATBAH-30C를 용매인 메탄올에 용해시켜 각각 20 wt%의 유용액을 만들어 처리용액으로 하였다. 직물시료는 정련한 아크릴 직물[100%, 한일합섬(주)의 Ne 2/36으로 제작]을 택하여 1dip, 1nip padding하여 wet pick-up[19]을 80%로 맞추었다. 이들 처리시료는 100°C 에서 5

분간 경화시켜서 물성측정용 시료로 사용하였다. 나일론 직물의 난연가공은 정련한 나일론 태피티[동양나일론(주)의 70D/24F]에 처리하였는데, 용액의 조성과 처리조건은 앞의 아크릴 직물일 때와 같게 하여 wet pick-up이 60%가 되도록 하였으며 경화조건도 아크릴 직물일 때와 동일하게 하였다. 폴리에스터 직물의 난연가공은 정련한 폴리에스터 태피티[삼영직물(주)의 75D/24F]에 처리하였는데, 용액의 조성, wet pick-up 및 경화조건을 나일론 태피티시와 같은 조건으로 하였다.

LOI법에 의한 난연성 평가는 ISO 4589의 시험방법[20]에 의거하여 측정하였는데, 투명한 통 안에 산소와 질소의 혼합가스를 일정하게 유지하고 수직으로 시편 (시편크기 $6.5 \times 145 \times 3\text{mm}$)을 장착하여 위쪽을 점화시켜 불이 타들어 가는 산소의 최저농도를 구하는 방법으로 일본 SUGA 시험기(주)의 연소성 시험기 (ON-1형)를 사용하여 시험하였다.

한편 시너지 효과에 의한 난연성 시험을 별도로 실시하였는데, 그의 도막시편 제작방법은 아래와 같은 조건으로 하였다. 일찍이 Lion[21]은 PU 수지에 관한 인과 염소의 동일한 난연 효과의 비율을 인 성분 1.5 wt%에 대하여 염소

Table 1. Test Method and Instrument for Physical Properties Measurement

Physical property	Instrument	Test method
Viscosity (KU)	Krebs-Stormer viscometer Pacific Scientific Co., serial 80328	KS M 5000-2122
60° Specular gloss	Glossmeter Pacific Scientific Co., Glossgard II	KS M 5000-3312
Hardness	Pencil hardness tester Yasuda Seiki Seisakusho, serial 4664	—
Cross-hatch adhesion	Cross-cut test	KS M 5981
Flexibility	Mandrel Pacific Scientific Co., Conical	KS M 5000-3331
Impact resistance	DuPont impact tester Ureshima Seisakusho Ltd., type 552	JIS K 5400
Pot-life	Krebs-Stormer viscometer	---
Drying time	Dry-hard method	KS M 5000-2512
Accelerated weathering resistance	QUV accelerated weathering tester Q-Panel Co.	KS M 5000-3231

성분 18~20 wt%에 상용한다고 주장한 바 있다. 이러한 이론에 근거하여 이론적으로 동일한 난연효과의 조건을 두기 위해서 난연화 에스터 즉, TTBA, ATBA-10C, ATBA-20C, ATBA-30C의 각각의 양을 100, 90, 80 및 70%의 비율로 정하고 안료 및 기타의 첨가제들 양은 고정시켜 배합하여 LOI법에 알맞은 시편을 제작하였다. 제작된 시편으로 앞에서 거론한 LOI법의 측정방법에 의거하여 난연성 시험을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 2성분계의 PU 난연도료를 얻는 것이 주 목적인데, 2성분계는 폴리올과 이소시아네이트로 구성되어 있으며, 이들 중 폴리올계에는 인과 염소 함유 난연화 변성폴리에스터가 이에 속한다. 변성폴리에스터는 4원공중합체로서 주생성물은 ATBA류인데 이들을 합성할 때에 2종류의 중간체 단량체를 사용케 된다. 이들 2종의 중간체는 PYPA/1,4-BD의 알콕시 축합물인 TBOP와 DCA/TMP의 에스터화물인 DCA-adduct이다.

TBOP의 합성은 Zech와 Ford[22] 및 Seo[23]

에 의해 그의 구조와 물성 등이 알려졌기에, 본 연구에서는 이에 관한 구조확인도 생략하였다. 그러나 TBOP속의 인 함량을 알아보는 것은 뒤의 난연성 확인시에 중요 사항이기 때문에, 인 함량을 UV 분광광도계를 이용한 phosphomolybdate 법[17]으로 측정하였다. 측정 결과 이론값이 24.8%인데 반하여 측정값이 24.4%로 나타나 2개의 값들이 거의 일치하는 경향을 보임으로써 TBOP속의 인 정량을 확인할 수 있었으며, 이 값으로부터 1개의 구조단위 속에 2개의 인 기가 존재함도 확인되었다.

3.1. DCA-adduct의 합성 확인

DCA/TMP 중간체인 DCA-adduct의 합성은 트리올인 TMP와 염소계 난연성분인 DCA를 에스터화 하여 얻었는데, 탈수량은 29.2g(이론 탈수량 29.5g)으로, 수율은 93%로 각각 나타나 합성이 잘 이루어졌음을 알았다. DCA-adduct의 합성반응식을 Fig. 1에, FT-IR과 ¹H-NMR 스펙트럼 결과를 Table 2에 각각 제시하였다. 그림과 표에서 피크와 구조식이 서로 잘 일치됨으로써 구조확인이 가능하였다. 또한 앞의 2.3절에 DCA-adduct의 염소 함량값을 제시하였는데, 이론값 31.19%, 측정값 31.12%로 나타나 그 값이 거의 일치함을 알았으며, 산가는

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

Products	FT-IR (NaCl, cm ⁻¹)	¹ H-NMR (300MHz, CDCl ₃ , δ in ppm)
DCA-adduct	820 : C-Cl	0.9 (CH ₃ -C)
	1060 : OH of pri-alcohol	1.4 (C-CH ₂ -C)
	1290 : OH of pri-alcohol	1.5 (C-CH-)
	1750 : C=O	2.6 (R-OH)
	3390 : OH	3.7 (C-CH ₂ -O-)
TTBA	1005 : P-O-C	4.5 (C-CH ₂ -OCO-)
	1179 : C-O	0.9 (CH ₃ -C)
	1463 : -CH ₂ -	1.7 (C-CH ₂ -C)
	1734 : C=O	2.3 (C-CH ₂ -CO-)
	2959 : CH ₃	3.7 (C-CH ₂ -O-)
ATBA-10	815 : C-Cl	4.1 (C-CH ₂ -OCO-)
	1007 : P-O-C	0.9 (CH ₃ -C)
	1176 : C-O-	1.7 (C-CH ₂ -C)
	1463 : -CH ₂ -	2.3 (C-CH ₂ -CO-)
	1733 : C=O	2.9 (=CH-Cl)
2959 : CH ₃	3.7 (C-CH ₂ -O-)	
		4.1 (C-CH ₂ -OCO-)

4.95로서 산가 5이하의 범위에 속함으로써 DCA-adduct의 합성이 순조롭게 진행되었음을 알 수 있었다.

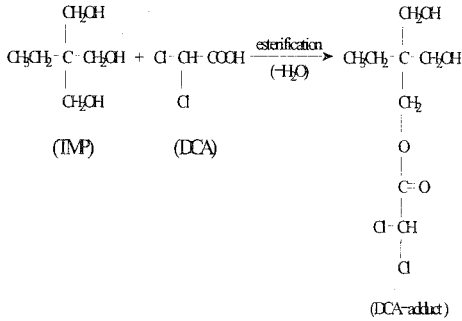


Fig. 1. Structure of DCA-adduct.

3.2. Poly(TMP/TBOP/1,4-BD/AA)의 합성 확인

2성분계 중 폴리올 쪽의 공시험은 인 성분만을 함유한 변성폴리에스터인 poly(TMP/TBOP/1,4-BD/AA) 즉, TTBA이다. TTBA의 합성과 물성 조건들을 일괄하여 Table 3에, 그의 합성 반응식을 Fig. 2에 제시하였다.

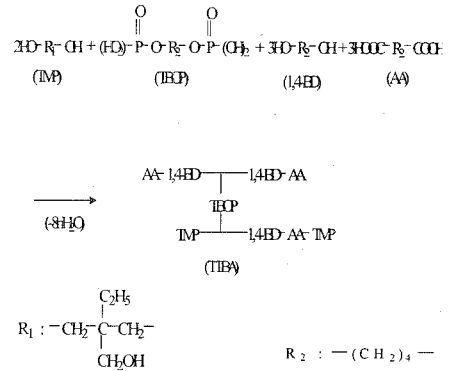


Fig. 2. Structure of TTBA.

또한 TTBA의 구조 확인을 위하여 FT-IR과 ¹H-NMR 스펙트럼 분석결과를 Table 2에 나타내었다. 그림과 표의 피크들을 분석해 본 결과 Fig. 2의 합성구조식과 잘 일치하는 경향을 보임으로써 TTBA의 합성이 제대로 잘 이루어졌음을 알았다.

Table 4에 TTBA의 평균분자량과 다분산도 값을 제시했는데, 분자량 크기로 보아 TTBA의

Table 3. Polycondensation Conditions and Yields for TTBA and ATBAs

Products	Materials					Toluene (g)	Reaction condition		Dehydration (mL)	Yield (%)
	TMP ^a (g)	TBOP ^b (g)	1,4-BD ^c (g)	AA ^d (g)	DCA-adduct ^e (g)		Temp (°C)	Time (hr)		
TTBA	103.8	59.3	118.3	179.9	—	16	100~150	5.2	60.9	90
ATBA-10A	—	59.3	165.1	139.4	87.5	16	100~160	6.1	51.0	—
ATBA-10B	—	59.3	165.1	139.4	87.5	16	100~145	4.5	49.4	84
ATBA-10C	—	59.3	165.1	139.4	87.5	16	100~150	5.0	50.8	88
ATBA-10D	—	59.3	165.1	139.4	87.5	16	100~150	5.5	51.0	88
ATBA-20A	—	59.3	108.1	98.9	175.0	16	100~150	5.2	40.7	—
ATBA-20B	—	59.3	108.1	98.9	175.0	16	100~140	4.0	38.5	83
ATBA-20C	—	59.3	108.1	98.9	175.0	16	100~145	4.1	40.8	86
ATBA-20D	—	59.3	108.1	98.9	175.0	16	100~145	4.3	40.9	85
ATBA-30A	—	59.3	51.1	58.4	262.5	16	100~150	5.0	30.6	—
ATBA-30B	—	59.3	51.1	58.4	262.5	16	100~135	3.5	30.2	81
ATBA-30C	—	59.3	51.1	58.4	262.5	16	100~143	4.0	30.8	83
ATBA-30D	—	59.3	51.1	58.4	262.5	16	100~143	4.2	31.0	83

^aTMP : Trimethylolpropane, ^bTBOP : Tetramethylene bis(orthophosphate), ^c1,4-BD : 1,4-Butanediol, ^dAA : Adipic acid, ^eDCA-adduct : Trimethylolpropane/Dichloroacetic acid intermediate.

평균중합도 n 값이 $2(M_w$ 일때) 정도인 프리폴리머 형태로서 그 값으로 보아 도막형성에는 큰 어려움이 없으나 도막이 다소 뭉어지는 경향을 보일 것으로 예상되었으며, 다분산도 값은 2.35로 나타나 분자량 분포곡선의 폭 넓이가 적정 수준임을 알았다.

Table 4. GPC Data for Synthesized Modified Polyesters

Products	M_n	M_w	M_z	M_w/M_n	M_z/M_n
TTBA	820	1930	3330	2.35	4.06
ATBA-10C	750	1640	2760	2.19	3.68
ATBA-20C	610	1260	2220	2.07	3.64
ATBA-30C	550	980	1640	1.78	2.98

3.3. Poly(DCA-adduct/TBOP/1,4-/AA)의 합성 확인

3.2절의 TTBA 합성의 공시험을 근거로 하여, 본 연구에서의 주된 합성인 poly(DCA-adduct/TBOP /1,4-BD/AA) 즉, ATBA류의 합성은 인 함량을 2 wt%로 고정시키고 염소 성분인 DCA의 함량을 10, 20, 30 wt%로 변화시

키면서 프리폴리머를 얻은 것이다.

단량체 4종의 축합중합에 의한 4원공중합체인 ATBA류의 합성구조식을 Fig. 3에 나타내었다. 또한 Table 2에 ATBA류의 반응물의 조성량과 중합에서의 물성값들을 열거하였는데, 표에서 DCA 10, 20, 30 wt% 함유한 명칭을 ATBA-10, ATBA-20, ATBA-30으로 정하였다. 표에서 ATBA-10A는 중합온도의 상승으로 고온에서 겔화되었고, ATBA-10B는 중합온도의 저하로 탈수량과 수율이 낮아졌으며, ATBA-10D는 ATBA-10C와 비교하여 150°C에서 시간을 30분간 더 연장시킨 것인데 결과적으로 88%의 동일한 수율을 보임으로써 적정 반응조건은 ATBA-10C임을 알았다. 또한 ATBA-20류 및 ATBA-30류의 경우도 ATBA-10류와 비슷한 조건으로 중합하여 반응조건을 알아 보았으나, Table 3에서와 같이 ATBA-10류의 경우와 비슷한 양상을 나타냄으로써 ATBA-20C와 ATBA-30C를 적정 반응조건으로 결정하였다.

Table 2에 ATBA-10C의 FT-IR 스펙트럼 피크를 표시하였는데, 피크의 분석 결과 Fig. 3

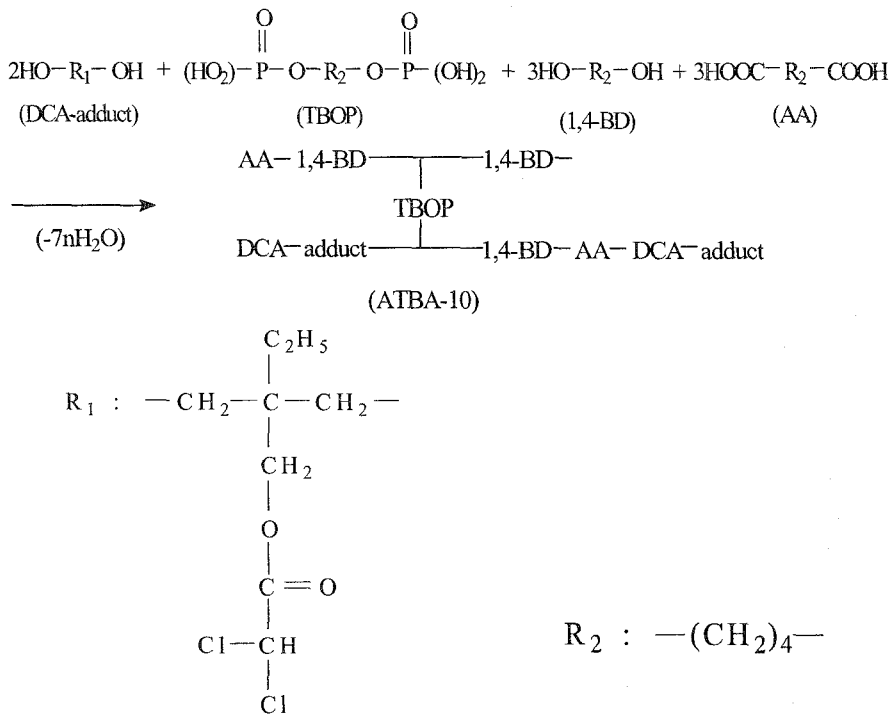


Fig. 3. Structure of ATBA-10.

의 합성구조식의 작용기 위치와 잘 일치됨을 알았다. 더욱이 공시험인 TTBA의 FT-IR스펙트럼에는 없는 피크 즉, 815cm^{-1} 에 C-Cl의 신축진동 피크가 새로이 나타남으로써 구조중에 염소계 난연성분인 DCA-adduct가 도입되었음을 확인하였다.

Table 2에 ATBA-10C의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 피크를 나열했는데, TTBA에서는 없는 피크 즉, $\delta 2.9\text{ppm}$ 에 DCA 성분에 의한 =CH-Cl 흡수 피크가 새로이 발견됨으로써 DCA가 함유된 DCA-adduct 단량체가 ATBA-10C 중합체 속에 도입되었음을 알았다.

한편 Table 4에 ATBA류의 평균분자량과 다분산도 값을 나타냈는데, 표에서와 같이 TTBA < ATBA-10C < ATBA-20C < ATBA-30C의 순서로 분자량과 다분산도 값이 저하되었다. 이는 난연성분인 DCA-adduct 속의 DCA의 함량 증가로 난연화 변성폴리에스터 구조내 관능성기인 OH와 COOH 비에서 반응성을 약화시키는 OH기가 점차 증대되어, 이로 인하여 분자량이 점차 감소되는 것으로 해석되었다[24]. 또한 Table 4의 중량평균분자량 값을 기준으로 하여 평균중합도 값을 산출한 결과 ATBA-10C는 $n=1.4$, ATBA-20C는 $n=1.0$, ATBA-30C는 $n=0.8$ 정도로 각각 나타나 앞의 TTBA의 중합도 값과 함께 그 값의 감소로 인하여 도막 도막의 제작시에 도막이 묽어지는 경향을 나타낼 것으로 보이며, 아울러 도막물성의 점도 및 경도 값에도 다소 영향을 미칠 것으로 생각되었다[25].

3.4. ATBA류의 열분해 성질

할로겐계의 염소 또는 브롬 함유 변성폴리에스터의 열분해 성질[26]과 인 함유 변성폴리에스터의 열분해 성질[27]에 관해서는 이미 밝혀진 사례가 있지만, 염소와 인 화합물을 공존한 소위 두 화합물의 열적 시너지효과에 의한 열분해 성질에 대해서는 알려진 것이 거의 없다.

본 실험에서는 염소 단독 함유한 유기단일화합물인 DCA-adduct, 인 단독 함유한 프리폴리머인 TTBA, 염소와 인을 공유한 프리폴리머인 ATBA-10C, ATBA-20C, ATBA-30C의 TGA 피크를 Fig. 4~8에 각각 제시하였으며, 이들 자료들을 일목요연하게 알아보기 위하여 각각의 수치들을 한데 모아 Table 5에 표시하였다.

Table 5에서 열분해 거동을 알아본 결과, 열

중량 감소율이 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 범위에서 현저히 증가되었는데, 염소 단독 함유한 DCA-adduct는 고온에서의 열적안정성이 불량하였고 인 단독 함유한 TTBA는 DCA-adduct보다 고온에서의 열적안정성이 좋은 것으로 나타났다. 한편 염소 또는 인 단독 함유한 경우와 염소와 인을 공유한 프리폴리머인 변성폴리에스터간의 열적안정성 비교 분석은 어려웠다. 이는 DCA-adduct는 유기단일화합물이고, 나머지 화합물들은 프리폴리머 형태이기 때문이다.

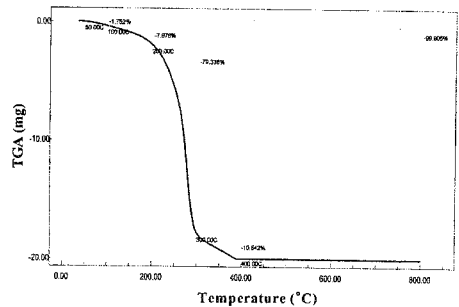


Fig. 4. TGA thermogram of DCA-adduct.

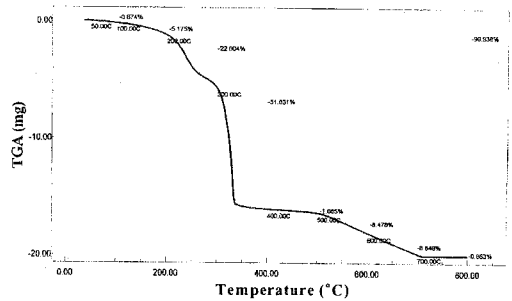


Fig. 5. TGA thermogram of TTBA.

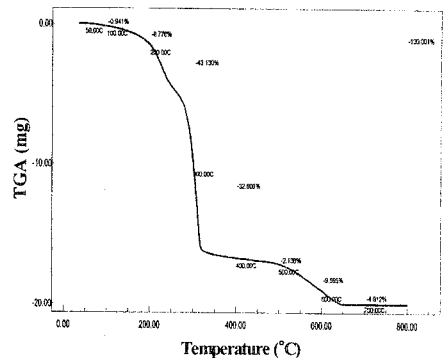


Fig. 6. TGA thermogram of ATBA-10C.

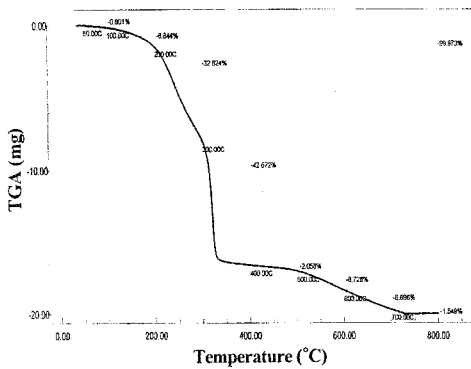


Fig. 7. TGA thermogram of ATBA-20C.

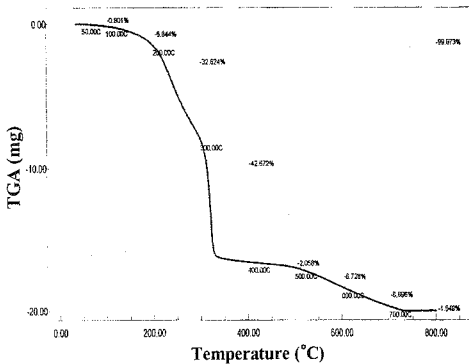


Fig. 8. TGA thermogram of ATBA-30C.

3.5. 2성분계 난연도료의 배합 조건

2성분계 난연도료는 주제와 경화제의 2성분계로 이루어지는데, 주제 공정은 다시 안료분산 공정과 희석 공정으로 세분화되고 경화제 공정은 경화제를 희석시키는 공정을 말한다.

안료분산 공정에서는 변성폴리에스터 프리폴

리머, 백색안료, 분산제, 소포제, 에틸아세테이트 및 셀로솔브아세테이트 성분으로, 희석공정은 UV안정제, 균염제, 경화촉진제 및 에틸셀로솔브 성분으로 구성되었다. 경화제 공정은 HDI-trimer, 셀로솔브아세테이트 및 자일렌 성분으로 이루어 졌다. 주제공정과 경화제 공정은 앞의 2.8절의 배합조건으로 블렌드 하였다.

2성분계 PU 난연도료의 제조시 2성분계의 블렌드 조성비율을 알아보면, 주제 공정 용액 : 경화 공정 용액의 블렌드 비율은 2.1 : 1.0, 안료 : 바인더 비율은 29.5 : 70.5 및 NCO/OH의 당량비는 1.4의 조건으로 하였다. 당량비는 도료 도막의 물성범위를 고려하여 정한 것이다.

3.6. 난연도료의 도막물성 비교

염소와 인 함유 변성폴리에스터에 HDI-rimer 경화제를 블렌드하고 2.7절의 기타 약제를 배합하여 도막시편을 제작한 후, 공시험의 난연도막인 TTBAH와 DCA의 염소 함량을 변화시킨 난연도막인 ATBAH-10C, ATBAH-0C, ATBAH-30C의 물성 측정을 통하여 도막 물성을 비교 검토해 보았다. 단 공시험의 난연도막인 TTBAH는 인 성분만을 함유한 것이고, ATBAH-10C, ATBAH-20C 및 ATBAH-30C는 염소와 인 성분을 공유한 도막시편인 것이다.

Table 6에 이들 4종의 도막시편으로 물성시험을 실시한 결과를 표시하였다. 표에서 점도(적정선 70KU)는 인 단독 함유할 때가 적정선에 도달하였으며, 인과 염소 성분을 공유시에는 염소 함량이 증가할수록 점차 점도가 저하되는 경향을 나타내었다. 60° 경면광택도(90이상 양호)는 염소 함량이 많아질수록 그 값이 저하되

Table 5. TGA Data for Synthesized Modified Polyesters and Intermediate

Products	Combustion weight (%)					
	200 (°C)	300 (°C)	400 (°C)	500 (°C)	600 (°C)	700 (°C)
DCA-adduct	8.0	87.3	98.1	98.1	98.1	98.1
TTBA	5.2	27.8	79.4	81.1	89.6	98.4
ATBA-10C	6.8	49.9	82.5	84.6	94.2	99.0
ATBA-20C	8.4	46.4	80.2	82.0	90.4	96.3
ATBA-30C	6.6	39.4	82.1	84.2	90.9	97.6

어 점차 불량해지는 결과를 초래했는데, 이는 평활성 불량 때문인 것으로 판명되었다. 연필경도(H이상 양호)는 모든 도막시료가 대체로 높은편이었으며, 접착력(90이상 양호)은 모두가 우수하게, 굴곡성 및 내충격강도는 모두가 양호하게 각각 나타났다. 가사시간(4시간 이상 양호)은 우수하게, 그 반면 건조시간(4시간 이내 양호)은 건조가 아주 느리게 진행되어 불량함을 보여주었다. 또한 촉진내후성 시험에 속하는 500시간의 QUV시험에서 광택보존율(80이하 양호)과 60° 경면광택도(70이하 양호)는 모두가 나쁘게, 색차(3이하 우수), 황변도(1.0이하 우수) 및 명도지수차(± 3 이하 양호)의 값들은 모두가 좋게 나왔다.

이상의 결과를 놓고서 각종 수치의 값들을 비교 검토해 본 결과 인 단독 사용시 보다 인과 염소를 공유한 쪽의 도막물성이 전반적으로 저하되는 경향을 보여주었으며, 염소 성분이 많아질수록 도막물성 값들이 더욱 불량해짐을 확인하였다.

3.7. 난연도료의 난연성 비교

PU계 난연도료는 폭발적인 연소를 하지 않

고 불꽃을 제거하면 도막의 연소가 자연히 정지되는 즉, 자기 소화성 도료이다[28]. 자기소화성 도료의 대표적인 난연성분으로는 할로젠계와 인계로 구분되고 있다.

할로젠계 난연도료는 기체상에서 발생하는 라디칼을 안정화시켜 난연효과를 갖게 함이 주목적인데, 좀 더 부연하면 연소과정에서 생성되는 할로젠 수소화물(HX)이 가연성 물질의 산화 촉매로 작용하여 산화된 물질을 고리화 구조를 거쳐 최종 탄소화합물로 바뀌게 되는데, 이 화합물이 산소 및 잠열을 차단함으로써 가연성 물질이 연소영역 이하에 머물도록 도와주는 역할을 하는 것이다[29].

이에 반하여 인계 난연도료는 연소할 때 열분해에 의해 폴리메타인산을 생성하고 이것이 보호층을 형성하는 경우와 폴리메타인산이 생성될 때의 탈수작용에 의해서 생성되는 탄소피막이 산소를 차단하여 연소를 막는 경우의 2가지 요소에 의거하여 난연효과를 부여케 되는 것이다[30].

본 연구에서는 변성폴리에스터 구조의 사슬 내에 염소와 인기를 공유함으로써 소위 염소/인 복합계의 난연도료를 제조하여 보다 더 좋

Table 6. Physical Properties of Two-Component PU Flame-Retardant Coatings

Physical property	TTBAH ^a	ATBAH-10C ^b	ATBAH-20C ^c	ATBAH-30C ^d	Film property pass limit
Viscosity (KU)	74	67	64	63	good around 70
60° Specular gloss	89.4	88.6	81.8	57.9	good more than 90
Pencil hardness	HB	HB	HB	HB	good more than H
Cross-hatch adhesion (%)	100	100	100	100	good more than 90
Flexibility (1/8 inch)	good	good	good	good	good
Impact resistance (50cm/500g) direct	good	good	good	good	good
reverse	good	good	good	good	good
Pot-life (hr)	10	13	18	18	good more than 4 hr
Drying time (hr)	20	22	24	24	good less than 4 hr
Accelerated weathering resistance, QUV (500hr)					
gloss retention (%)	71.5	60.9	49.8	41.2	good less than 80
60° specular gloss	65.8	61.0	55.3	52.1	good less than 70
color difference (ΔE)	0.67	1.02	1.03	2.22	excellent less than 3
yellowness index (ΔN)	+0.25	-0.45	-0.59	-1.76	excellent less than 1.0
lightness index difference (ΔL)	-0.23	+0.55	+0.67	-1.17	good less than ± 3

^aTTBAH : TTBA/HDI-trimer, ^bATBAH-10C : ATBA-10C/HDI-trimer,

^cATBAH-20C : ATBA-20C/HDI-trimer, ^dATBAH-30C : ATBA-30C/HDI-trimer.

은 성능의 난연효과를 얻고자 하였다.

Table 7은 인 단독 또는 인과 염소 병용의 PU계 난연도료의 수직법과 수평법에 의한 연소성 시험을 수행한 것인데, 수직법에서 인 단독 함유 TTBAH의 연소시간이 213초 인데 대하여 인과 염소를 공유한 ATBAH-10C, ATBAH-20C, ATBAH-30C는 259~347초 범위로 나타나 연소시간이 더 걸리므로써 인과 염소를 공유한 쪽의 난연성이 더 좋음을 알았으며, 염소 함량이 증가할수록 난연효과가 더 향상됨을 확인하였다. 또한 수평시험에서는 TTBAH의 완전 연소시간이 303초로 나타났으나 기타의 난연도료들은 도막에 불꽃을 강하게 점화시켜도 발화된 후 곧 꺼짐으로써 측정이 불가능하였다.

Table 8~10은 3종의 합성직물로 이루어진 난연화 시료로서 45° Meckel burner법으로 탄화길이, 잔진 및 잔염을 측정된 결과를 제시한 것이다. 탄화장 시험 중 아크릴 직물의 난연성에서는 인 단독 함유한 TTBAH는 탄화길이 5.6cm 및 잔진이 2.0초로, 염소와 인을 공유한 ATBAH류는 3.1cm 이하 및 잔염과 잔진이 0초로 각각 나타나 ATBAH류 쪽의 난연효과가 더 양호하게 나타났을 뿐만 아니라 난연 1급(탄화길이 5.0cm 이하, 잔염 및 잔진 1.0초 이하)에 해당되었다. 또한 폴리에스터 태피터와 나일론 태피터에서도 난연수치가 아크릴 직물일 때와 거의 비슷한 경향을 보임으로써 난연효과가 우수함이 입증되었다.

그러나 비교 시험한 Kim[31]이 합성한 ABTTC-20C의 경우는 3종의 합성직물에서 탄

화길이가 2.6~2.9cm로 나타나 난연성분을 같게 취한 본 실험에서의 ATBAH-20C (탄화길이 2.3~2.6cm)보다 난연효과가 다소 저하됨을 알 수 있었다. 즉, 염소계 난연성분으로서 dichlorobenzoic acid를 함유한 ABTTC-20C보다 dichloroacetic acid를 함유한 ATBAH-20C 쪽의 난연성이 더 좋음을 의미하는데, 이러한 현상은 지방족 할로젠 화합물의 난연성이 방향족 할로젠 화합물 쪽 보다 더 양호하다는 이론 [32]과 잘 일치하는 것으로서, 이렇게 난연성에 차이가 생기는 것은 결합에너지가 강하면 할로젠 원소가 염소시에 잘 떨어지기 어렵기 때문인 것으로, 다시 부연하면 방향족계는 불포화 고리의 공명효과 (mesomeric effect)로서 공명 에너지 만큼 더 안정화하기 때문인 것으로 해석되었다.

Fig. 9는 LOI법에 의한 난연성을 측정된 결과인데, 난연성분인 DCA 함량 변화에 따른 난연도막의 LOI값을 도포로서 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 DCA의 함량이 0~30 wt%로 증가함에 따라 LOI값은 23~35%의 높은 값을 나타내었으며, DCA의 함량 10 wt% 이상부터 LOI값이 30%를 상회하는 양호한 수치를 보여 주었다. DCA가 미함유된 TTBAH도 LOI값이 25%로서 상당히 높게 나타났는데, 이는 TTBAH속에 이미 인 화합물의 P 함량이 2 wt%가 들어있기 때문인 것으로 해석되었다. 또한 Kim[31]이 합성한 ABTTC-20C의 경우는 33%의 LOI값을 나타냄으로써 본 연구의 ATBAH-20C보다 조금 수치가 떨어짐을 알았다.

Table 7. Flame Retardancy Tests of Prepared PU Coatings

Testing methods	Combustion time (sec)			
	TTBAH ^a	ATBAH-10C ^b	ATBAH-20C ^c	ATBAH-30C ^d
Vertical	213 ^e	259	316	347
Horizontal	303	SE ^f	SE	SE

^aTTBAH : TTBA/HDI-trimer

^bATBAH-10C : ATBA-10C/HDI-trimer

^cATBAH-20C : ATBA-20C/HDI-trimer

^dATBAH-30C : ATBA-30C/HDI-trimer

^eThe average value obtained from the result of five independent tests

^fSE : self-extinguishing property.

Table 8. Flame Retardancy of Acrylic Fabrics Treated with Synthesized Flame-Retardant Coatings

Products	Concentration (wt%)	45° Meckel burner method		
		Char length (cm)	Afterflaming ^a (sec)	Afterglow ^b (sec)
Untreated	0	BEL ^c	0	0
TTBAH	20	5.6	3.0	2.0
ATBAH-10C	20	3.1	0	0
ATBAH-20C	20	2.4	0	0
ATBAH-30C	20	2.2	0	0
ABTTC-20C ^d	20	2.7	0	0

^aBurning time of sample with spark was measured from the end time of heating flame.

^bIndicates combusting state without spark from the end time of heating ; it was determined by observation, 1 min after from the end of heating.

^cBurned entire length.

^dABTTC-20C : PU flame-retardant coatings using 2,4-dichlorobenzoic acid modified polyester containing phosphorous and allophanate-trimer.

Table 9. Flame Retardancy of Polyester Taffeta Treated with Synthesized Flame-Retardant Coatings

Products	Concentration (wt%)	45° Meckel burner method		
		Char Length (cm)	Afterflaming ^a (sec)	Afterglow ^b (sec)
B-5 ^a	0	7.8	2	0
B-6 ^b	0	BEL	0	0
TTBAH	20	5.1	1	0
ATBAH-10C	20	2.9	0	0
ATBAH-20C	20	2.3	0	0
ATBAH-30C	20	2.0	0	0
ABTTC-20C	20	2.6	0	0

^aOriginal fiber not treated with flame-retardant coating and textile finishing resin.

^bFiber treated with textile finishing resin only.

Table 10. Flame Retardancy of Nylon Taffeta Treated with Synthesized Flame- Retardant Coatings

Products	Concentration (wt%)	45° Meckel burner method		
		Char length (cm)	Afterflaming (sec)	Afterglow (sec)
B-7 ^a	0	8.9	0	0
B-8 ^b	0	BEL	0	0
TTBAH	20	5.7	0	0
ATBAH-10C	20	3.0	0	0
ATBAH-20C	20	2.6	0	0
ATBAH-30C	20	2.4	0	0
ABTTC-20C	20	2.9	0	0

^aOriginal fiber not treated with flame-retardant coating and textile finishing resin.

^bFiber treated with textile finishing resin.

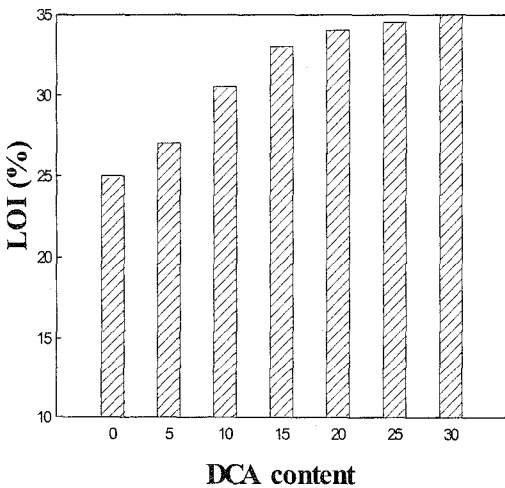


Fig. 9. Relationship between LOI and dichloroacetic acid contents of modified polyester in the two-component PU flame-retardant coatings.

3.8. 염소/인 복합계 도료의 난연 시너지효과 검토

염소와 인을 공유한 난연도료의 난연화 메커니즘에 대해서는 아직까지 명확한 정설이 없는 실정이다. 다만 아래와 같은 내용으로 그의 연소과정 내지는 난연화 거동현상을 설명하고 있

다. 즉, 염소/인 복합계의 경우 phosphorus halide와 oxyhalide는 hydrogen halide (HX)보다 우수한 라디칼 포착체이며 끓는점과 비중이 높기 때문에 연소영역에 머무르는 시간이 길어져 그 만큼 기체상에서 난연상승 효과를 부여하며 이에 따라 연소를 억제시킨다는 내용이 알려져 있다[33].

염소/인 복합계인 PU 난연도료의 난연 시너지효과를 알아보기 위하여 2.10절에서 정한 조성으로 도막시편을 제작하였다. 같은 난연조성을 두기 위해 기타 약제의 양을 고정시키고 TTBA, ATBA-10C, ATBA-20C 및 ATBA-30C의 취한 양을 100, 90, 80 및 70% 비율로 두었을 때의 난연도막의 명칭을 TTBAH-S, ATBAH-10CS, ATBAH-20CS, ATBAH-30CS로 각각 명명하였다.

Fig. 10은 동일한 난연조성하의 도막시편으로 LOI법에 따른 난연성을 측정된 결과인데, 난연성이 양호한 순서는 ATBAH-20CS>ATBAH-30CS>ATBAH-10CS>TTBAH로서 인을 단독 함유한 TTBAH보다 염소/인 복합계인 3종의 ATBAH류 쪽이 조금 더 좋은 결과를 보여 주었다. 이러한 결과로서 염소와 인에 의한 난연 시너지효과가 일부 나타남을 인지할 수 있었으며, 또한 4종의 PU 난연도료에서 인과 염소의 성분 비율(무계비)이 1 : 10일때 즉, 인과 염소의 몰비가 1.0 : 8.8 일때 최대의 난연효과를 발휘함을 알 수 있었다.

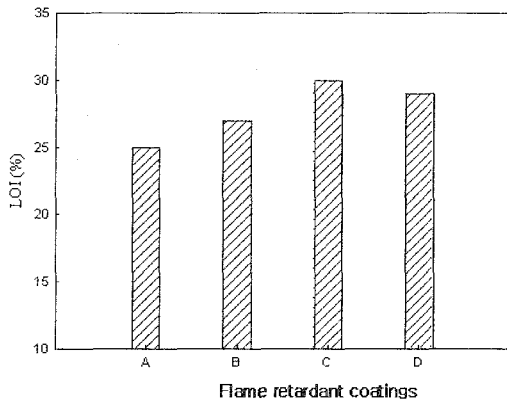


Fig. 10. LOI values of various flame-retardant coatings

A : TTBAHS, B : ATBAH-10CS,
C : ATBAH-20CS, D : ATBAH-30CS.

4. 결론

염소와 인 성분에 의한 난연 시너지효과를 극대화시키고, 또한 완전 반응형 타입의 폴리우레탄(PU) 난연도료를 얻는데 연구목적을 두었다. 즉, 4종류의 단량체로서 4원공중합시켜 염소와 인 함유 변성폴리에스터 (ATBA-10C, -20C, -30C)를 각각 합성하였다. 합성된 ATBA류와 HDI-trimer 경화제로서 2성분계 PU 난연도료를 제조(ATBAH류)한 다음, 도막시편을 제작하여 도막물성 시험과 난연성 시험을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 염소와 인 함유 변성폴리에스터인 ATBA류의 중합 조건은 100~150℃에서 4~5시간, 수율은 83~88%이었으며, 평균분자량은 M_n 550~750, M_w 980~1640, 다분산도 1.78~2.19 이었다.
- 도막물성 측정 결과 접착력, 굴곡성, 내충격 강도 및 가사시간 등은 모든 도막시료가 양호하게 나타났으나, 기타의 도막물성들은 인과 염소 성분 공유시의 염소 함량이 증가함에 따라 그 값들이 점차 불량해짐을 확인하였다.
- 수직법에 의한 연소성 시험에서 인 단독 함유한 TTBAH의 완전 연소시간이 213초로, 염소와 인을 공유한 3종의 ATBAH류는 25~347초 범위로 나타나 ATBAH류 쪽의 난연성이 더 좋게 나타났으며, 염소 함량이 증가할수록 난연성이 향상됨을 알았다.
- 45° Meckel burner법에서 제조된 3종의 난연도료 모두가 탄화길이 2.9cm이하로 나타나 난연 1급에 해당 되었으며, LOI법에서는 3종의 난연도료가 30~35%의 LOI값을 나타내어 난연성이 우수함을 확인하였다.
- 동일한 난연성분 조성하의 도막시편으로 LOI법에 따른 난연성 시험 결과, 인을 단독 함유한 시료보다 염소/인 복합계의 3종 시료 모두가 난연효과가 더 좋은 것으로 미루어 염소와 인에 의한 난연 시너지효과가 일부 일어남을 알 수 있었다.

참고문헌

- J. Wang, *Huagong Xinxing Cailiao*, **33**(10), 21 (2005).
- Y. X. Ou, J. H. Wu, and J. R. Wang, *Suliao Keji*, **1**, 1 (2002).
- J. Burns, K. U. Voorhis, G. Hairston, and W. Stidham, "Articles of Enhanced Flammability Resistance", U. S. Pat. Appl. Publ., 287894A1 (2005).
- D. A. Ward, "Insulated Fireproofed Barriers or Curtains and Their Preparation", Brit. UK Pat. Appl., 2395461A1 (2004).
- C. H. Jung, H. J. Park, S. R. Kim, J. P. Wu, M. S. Kim, and H. S. Park, *Polymer(Korea)*, **26**(2), 200 (2002).
- I. M. Yang, S. R. Kim, H. J. Park, H. S. Hahm, J. P. Wu, and H. S. Park, *Polymer(Korea)*, **26**(2), 193 (2002).
- E. K. Park, I. M. Yang, D. W. Kim, K. H. Hwang, and H. S. Park, *Polymer(Korea)*, **25**(3), 391 (2001).
- S. Aikawa, "Method for Recycling Halogen-Containing Synthesis Resin Wastes without Generating Dioxins", *Jpn. Kokai Tokyo Koho*, 210969A2 (2004).
- H. J. Jo, I. W. Shim, H. S. Park, I. M. Yang, and S. J. Kim, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **23**(3), 252 (2006).
- L. C. Gupta and A. Dhuldhoya, "Flame

- Retardant Polyurethane Systems, and Related Methods and Uses", U. S. Pat. Appl. Publ., 160978A1 (2006).
11. H. S. Park, H. J. You, I. W. Shim, H. J. Jo, and H. S. Hahm, Synthesis and Film Evaluation of PU Flame -Retardant Coatings Using Tri -Phosphorous-Containing Modified Polyesters, World Congress of Chemical Engineering, 7th Glasgow, United Kingdom, July 10-14, (2005).
 12. J. Wang, G. Li, S. Yang, and J. Jiang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**(2), 1193 (2004).
 13. I. W. Shim, H. J. Jo, H. S. Park, S. K. Kim, Y.G. Kim, *Polymer(Korea)*, **30**(3), 238 (2006).
 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. Sato, S. Hisama, and T. Sakakibara, "Preparation and Purification of N-(α -alkoxyethyl) formamides", Jpn. Kokai Tokyo Koho 06179644A2 (1994).
 16. S. Kanayama, K. Katayama, H. Takahashi, and M. Kamihara, "Purification of Aqueous Acrylamide Solution with Cation Exchanges", Jpn. Kokai Tokyo Koho, 10114731A2 (1998).
 17. H. J. Yoo and H. J. Lee, *J. Kor. Fiber Soc.*, **34**(7), 451 (1997).
 18. Y. Tanaka and T. Morikawa, *Kogaku to Kogyo(Osaka Japan)*, **48**(10), 387 (1974).
 19. A. E. Garavaglia, C. A. Perkins, and M. D. Powers, "Coatings at High Bath Concentration and Low Wet Pick-up of Materials Such as Nonwovens Using a Brush Spray Application", Eur. Pat. Appl., EP 594983A1 (1994).
 20. C. Jama, A. Quede, P. Goundmand, O. Dessaux, M. Le Bras, R. Delobel, S. Bourbigot, J. W. Gilman, and T. Kashiwagi, "Fire Retardancy and Thermal Stability of Materials Coated by Organosilicon Thin Films Using a Cold Remote Plasma Process", ACS Sympo. Series : Fire and Polymers, **797**, 200-213 (2001).
 21. J. W. Lyons, *J. Fire and Flamm.*, **1**, 302 (1970).
 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 /TDI-Adduct, M. S. Dissertation, Myongji Univ., Korea (1999).
 24. H. J. Lanson, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., vol. 1, p. 656, John Wiley & Sons, Inc., New York (1985).
 25. M. Vayer, C. Serre, N. Boyard, C. Sinturel, and R. Erre, **37**(10), 2043 (2002).
 26. L. H. Tagle and F. R. Diaz, *Thermochimica*, **200**, 281 (1992).
 27. H. Zhao, Y. Z. Wang, D. Y. Wang, B. Wu, D. Q. Chen, X. L. Wang, and K. K. Yang, *Polymer Degradation and Stability*, **80**(10), 135 (2003).
 28. L. Castellani, D. Trielli, F. Peruzzotti, and E. Albizzati, "Self-Extinguishing Cable with Low -Level Production of Fumes and Flame- Retardant Composition Used Therein", Eur Pat. Appl., EP 1043733A1 (2000).
 29. M. Y. Wang, A. R. Horrocks, S. Horrocks, M. E. Hall, J. S. Pearson, and S. Clegg, *J. Fire Science*, **18**(4), 265 (2000).
 30. S. W. Zhu and W. F. Shi, *Polymer Degradation and Stability*, **75**(3), 543 (2002).
 31. S. R. Kim, "Synthesis of Modified Polyesters Containing Phosphorus/Chlorine and Their Application to PU Flame-Retardant Coatings", M. S. Dissertation, Myongji Univ., Yongin, Korea (2003).
 32. W. C. Kuryla and A. J. Papa, "Flame Retardancy of Polymeric Materials", Vol. 4, Marcel Dekker, Inc., New York (1982).
 33. P. J. Davies, A. R. Horrocks, and A. Alderson, *Fire and Materials*, **26**(4-5), 235 (2002).