

인과 염소 함유 변성폴리에스테르의 PU 난연도료에의 적용

김송형 · 홍석영 · 유규열 · 안성환 · 함현식 · 박홍수[†] · 김승진^{*} · 김영근^{*}

명지대학교 공과대학 화학공학과

^{*}한국건설자재시험연구원

(2006년 12월 6일 접수 ; 2007년 3월 2일 채택)

Application of Modified Polyesters Containing Phosphorus/Chlorine to PU Flame-Retardant Coatings

Song-Hyoung Kim · Seok-Young Hong · Gyu-Yeol Yoo · Sung-Hwan Ahn
Hyun-Sik Hahm · Hong-Soo Park[†] · Seung-Jin Kim^{*} · Young-Geun Kim^{*}

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

^{}Korea Institute of Construction Materials, Seoul 137-707, Korea*

(Received Dec. 6, 2006 ; Accepted Mar. 2, 2007)

Abstract : This study was focused on the maximization of flame-retardancy of polyesters by a synergism of simultaneously introduced chlorine and phosphorus into polymer chains of modified polyesters. To prepare modified polyesters, reaction intermediates, TD-adduct (prepared from trimethylolpropane/2,4-dichlorobenzoic acid (2,4-DCBA)) and TMBO (prepared from tetramethylene bis(orthophosphate)), were prepared first, then condensation polymerization of the prepared intermediates, adipic acid, and 1,4-butanediol were carried out. In the condensation polymerization, the content of phosphorus was fixed to be 2%, and the content of 2,4-DCBA that provides chlorine component was varied to be 10, 20, and 30wt%, and we designated the prepared modified polyesters containing chlorine and phosphorus as ABTT-10C, -20C, -30C. Two-component PU flame-retardant coatings (ABTTC, ABTTC-10C, ABTTC-20C, ABTTC-30C) were prepared by the curing of synthesized ABTTs with a curing agent of allophanate/trimer at room temperature. To examine the film properties of the prepared PU flame-retardant coatings, film specimens were prepared with the prepared coatings. The film properties of ABTTC, ABTTC-10C and ABTTC-20C, which contain 0, 10 and 20wt% 2,4-DCBA, respectively, were proved to be good, whereas the film properties of ABTTC-30C, which contains 30wt% 2,4-DCBA, was proved to be a little bit poor. Two kinds of flame retardancy tests, 45Meckel burner method and LOI method were performed. With the 45Meckel burner method, three flame-retardant coatings except ABTTC showed less than 3.4cm of char length, and showed less than 2 seconds of afterflaming and afterglow. From this result, the prepared flame-retardant coatings were proved to have the 1st grade flame retardancy. With the LOI method, the LOI values of the coatings containing more than 10wt% 2,4-DCBA were higher than 30%, which means that the coatings possess good flame retardancy. From these results, it was found that synergistic effect in flame retardancy was taken place by the introduced phosphorus and chlorine.

Keywords : PU flame-retardant coatings, phosphorus, chlorine, modified polyesters.

[†]주저자(e-mail : hongsu@mju.ac.kr)

1. 서 론

최근 가장 각광을 받고 있는 난연도료는 폴리우레탄(PU) 계인데, 이는 PU계 도료가 상온경화형 도료로서 PU 도막이 표면에 대한 밀착성이 우수하고, 고도의 내마모성, 뛰어난 내후성과 내약품성을 지니고 있으며, 더욱이 최근 도막의 건조시간이 짧고 가사시간이 긴 도료를 선호하는 경향을 미루어 볼때, PU 도료만큼 이상적인 장점을 지닌도료가 없기 때문이다[1].

PU 난연도료의 최근연구는 2성분계 폴리올경화형 쪽을 많이 택하고 있다. 이러한 현상은 이부류의 도료가 다른 PU 도료와 비교하여 상온에서 폴리올과 이소시아네이트가 쉽게 반응하여 강인한 3차원 망상구조를 형성함으로써 우수한 물성을 보여주기 때문이다[2]. 2성분계 폴리올경화형 도료에서 폴리올계는 폴리에스테르와 폴리아크릴레이트가, 이소시아네이트계는 toluene diisocyanate (TDI), diphenylmethane-4,4'-diisocyanate (MDI), isophorone diisocyanate (IDI) 및 hexamethylene diisocyanate (HDI)가 도입되는 경향이 많다[3,4].

PU계 난연도료의 연구 중 1980년대 이후로 할로젠 성분에 의해 이루어진 연구들[5~7]과 1990년대 이후로 인 성분에 의해 이루어진 연구들[8-10]이 많이 진행되어 왔다. 그러나 할로젠이나 인 성분 단독만의 난연성분에 의한 PU계 난연도료는 결과적으로 난연효과가 뛰어나지 못한 단점을 갖고 있다. 따라서 최근에는 할로젠과 인 성분을 블렌드하여 난연성의 시너지 효과를 받아가며 난연효과를 극대화시키는 도료들이 일부 등장하고 있다. 이 부류에 관한 연구로서, Aslin[11]은 폴리스티렌, 래졸 페놀수지, 저점성도의 인 및 염소화 난연제를 혼합하여 난연성의 폴리스티렌 포음 재료를 만들어 난연성을 시험하였고, Valinski 등[12]은 (2-chloroethyl)vinyl phosphonate의 난연성분을 브롬화 아크릴 에폭시 올리고머에 도입하여 난연화 광학필름을 제조하는데 성공하였으며, Blount[13]는 난연제로서 SiCl_4 또는 PCl_3 계를 선정하고 여기에 건축용 성분, 코팅제 및 접착제 등을 배합하여 인과 염소 성분 혼용의 난연도료를 제조하여 그의 도막특성을 시험한 바 있다.

그러나 이 부류의 난연도료들은 단순 블렌드나 혼련 또는 완전 반응형 타입이 아닌 반쪽 반

응에 의해 제조됨으로서 도막제작 후 도막표면의 상분리 현상, 도막물성의 저하 및 오랜시간 경과후의 난연성 물질의 침출현상 등의 결함이 발생하고 있다[14].

따라서 본 연구에서는 할로젠과 인 화합물의 2종류 난연성분을 도입하여 시너지 효과에 의해 난연성을 극대화시키고 또한 완전 반응형의 PU 난연도료를 제조하는데 그 목적을 두었다. 즉 할로젠 화합물 중 염소기를 도입하고자 neohexanediol dichlorobenzoate 중간체와 인 화합물의 인기를 도입하고자 tetramethylene bis(orthophosphate) 중간체를 각각 합성한 후, 이들 2종의 중간체와 또다른 단량체 2종을 4원 공중합시켜 난연도료용 모체수지인 인과 염소 함유 변성폴리에스테르를 합성하였다. 합성된 난연화 변성폴리에스테르와 이소시아네이트로서 allophanate/trimer를 택하여 상온경화시켜 2성분계 PU 난연도료를 제조하였다. 제조된 도료로서 도막을 제작하여 물성시험을 수행하였고, 별도의 2종류 난연성 시험을 실시하여 난연성능을 알아보았다.

2. 실험

2.1. 시 약

변성폴리에스테르 합성용 단량체로서 adipic acid (AA) [Tokyo Kasei Kogyo사]는 아세톤으로 재결정한 후 120°C 에서 2시간 건조시켜서 [15], 1,4-butanediol (1,4-BD) [Sigma Chemical사]은 Na_2SO_4 로 탈수하고 bp $107\sim 108^\circ\text{C}/4\text{mmHg}$ 의 조건에서 감압증류하여, trimethylolpropane (TMP) [Tokyo Kasei Kogyo사]은 아세톤과 에틸에테르 용액으로 재결정하여 [15] 각각 사용하였다. 난연성분인 2,4-dichlorobenzoic acid (2,4-DCBA) [Aldrich Chemical사]와 pyrophosphoric acid (PYPA) [Aldrich Chemical사] 1급시약은 그대로 사용하였다.

경화제는 이소시아네이트인 allophanate-trimer (APT) [Leverkusen사, Desmodur VP LS2102, 고형분 함량 100%, NCO 함량 20.0%, 점성도(23°C) 300mPas], 백색안료는 TiO_2 [British Titan Product사], UV흡수제는 Tinuvin-384 [Ciba-Geigy사], UV안정제는 Tinuvin-292 [Ciba-Geigy사], 분산제는

Byk-320 [Byk-Chemie사], 소포제는 Byk-065 [Byk-Chemie사], 플로우개량제는 Dow Corning-11 [Dow Chemical사], 경화촉진제는 dibutyltindilaurate [송원산업(주)]를 각각 사용하였다.

2.2. PYPA/1,4-BD 알콕시 축합물의 합성

기계식 교반기, 환류냉각기, 온도계, 적하깔때기 및 질소기류관이 부착된 1L용량의 4구 플라스크에 PYPA 500g (2.81mol)을 넣고 적하깔때기를 통하여 1,4-BD 126.6g (1.41mol)을 서서히 적하시켰다. 5°C/10분의 반응조건으로 승온하였는데, 발열반응이 심하게 일어났다. 35°C에서 64°C까지 100분간 적하하였으며, 계속해서 65°C에서 100분간 액상의 내용물을 숙성시킨 다음 반응을 종결하였다. 본 반응은 알콕시 축합에 의해 다량의 인산이 부산물로 생성되기 때문에 이를 제거하기 위하여 다량의 에틸에테르 용액 속에서 맹렬히 교반하에 용해시켰다. 그러나 용해되는 속도가 느리기 때문에 이 조작을 24시간 동안 6회 반복하여 용해물인 인산을 완전제거 할 수 있었다. 인산이 완전 제거된 내용물을 걸러내어 40°C, 6mmHg하에서 감압건조 하였으며, 진한 녹색의 저점성도 액상인 PYPA/1,4-BD 알콕시 축합물인 tetramethylene bis(orthophosphate) [TMBO]를 얻었다 [수득율 53%].

2.3. TMP/2,4-DCBA 에스테르화물의 합성

2.2절에서와 같은 장치를 한 1L 용량의 4구 플라스크에 톨루엔 24g, 촉매로서 인산 1.2g, TMP 265.3g (1.98mol) 및 2,4-DCBA 378.2g (1.98mol)을 넣은 후, 에스테르 반응을 진행하였다. 140°C에서 탈수가 시작되어 180°C까지 탈수가 진행되었으며, 최종 200°C에서 7시간 반응을 지속시킨 다음, 산가를 측정하여 반응종말점을 결정하였다.

생성된 내용물을 다량의 노르말렉산과 염화메틸렌에 각각 침전시켜 미반응의 TMP와 2,4-DCBA를 제거한 후, 50°C, 8mmHg하에서 감압건조하여 진한 갈색 투명 점조액상의 TMP/2,4-DCBA 에스테르화물인 neohexanediol dichlorobenzoate (TD-adduct)를 얻었다[염소함량 : 이론값 23.13%, 계산값 23.05%, 2.5절 참조 ; 산가 4.82].

2.4. 2,4-DCBA 함량에 따른 변성폴리에스테르의 합성

2,4-DCBA 미함유 변성폴리에스테르의 반응물 배합과 반응조작은 아래와 같다. 용량 1L 크기의 4구 플라스크에 톨루엔 12g, 단량체로서 AA 135.0g(0.92mol), 1,4-BD 114.8g(1.28mol), TMBO 44.5g(0.17mol), TMP 51.7g(0.25mol)을 가하고 승온시켰다. 80°C부터 질소가스를 통과시켰으며 완전 용융온도는 90°C였다. 100°C에서 150°C까지는 10°C/hr의 속도로 서서히 온도를 올렸으며 축합증합에 의한 탈수반응이 계속적으로 이루어졌다. 최종 165°C에서 60분간 내용물을 숙성시켜 증합을 완료하였다.

생성된 내용물을 다량의 아세톤, 메탄올 및 증류수 순서로 정제를 계속하여 미반응 물질을 완전제거 하였으며, 40°C, 7mmHg하에서 감압건조하여 암갈색의 투명 점조액상인 poly(AA/1,4-BD/TBOP/TMP)의 프리폴리머 (ABTT)를 얻었다.

또한 2,4-DCBA 함량에 따른 변성폴리에스테르 합성시의 반응물 배합과 반응조작방법은 아래와 같이 시행하였다. 2,4-DCBA 10wt% 함유한 변성폴리에스테르의 반응물 배합량은 AA 107.6g (0.74mol), 1,4-BD 134.3g (1.49mol), TMBO 44.5g (0.17mol) 및 TD-adduct 52.9g (0.17mol)을, 2,4-DCBA 20wt% 함유한 변성폴리에스테르의 배합량은 AA 80.3g (0.55mol), 1,4-BD 101.9g (1.13mol), TMBO 44.5g (0.17mol) 및 TD-adduct 105.9g (0.34mol)의 조건으로, 2,4-DCBA 30wt% 함유한 변성폴리에스테르의 배합량은 AA 52.9g (0.36mol), 1,4-BD 69.6g (0.77mol), TMBO 44.5g (0.17mol) 및 TD-adduct 158.8g (0.52mol)의 조건을 각각 택하였다. 이들의 반응조작과 정제 과정을 공시험인 ABTT의 경우와 같게 하여 암갈색의 투명 점조액상인 poly(AA/1,4-BD/TMBO/TD-adduct)의 프리폴리머 (ABTT-10C, -20C, -30C)을 각각 얻었다.

2.5. 염소 및 인 함량 측정방법

TD-adduct내의 염소 함량은 개량연소플라스크법[16]으로 측정하였다. 시료인 TD-adduct 10mg을 평취하여 28% 과산화수소수 0.5 mL와 증류수 5 mL를 넣고 산소가스를 가득 채운 플라스크 내에서 완전히 연소시킨 후 생성가스를 과산화수소수에 용해하여 30분간 방치한 다음

diphenylcarbazone 지시약을 1~2방울 첨가하고 factor(f값 1.008)를 계산한 0.005N Hg(NO₃)₂액으로 적정하였다.

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

또한 TMBO 중간체 내의 인 함량은 UV 분광광도계를 이용한 phosphomolybdate법[17]으로 행하였다. TMBO 중간체 약 2.5g을 평취하여 Kiedahl flask에 넣고 질산 10 mL에 증류수로 100 mL를 채운 뒤 30분 정도 가열하여 분해시킨 후 방냉하고 여과하였다. 씻은 액을 500 mL 메스플라스크에 옮기고 증류수로 눈금까지 취하여 시료용액을 제조하였다. 시료용액 일정량 A mL를 취해 100 mL 메스플라스크에 옮기고 몰리브덴바나드산염 용액 20 mL를 가하고 증류수를 눈금까지 취하여 파장 400 nm에서 인 표준용액의 검량선 작성과 동일한 방법으로 조작하여 흡광도를 측정한다. 검량선에서 시료용액에 대한 인 표준용액의 상당량(mL, V)을 구하였다.

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

2.6. 기기분석

적외선 분광분석은 미국 Bio-Rad사의 FT-IR (Digilab FTS-40형)을 사용하여 합성한 시료를 THF에 12wt%로 희석하여 NaCl disc에 얇게 도포한 다음 진공건조기에서 30분간 건조시킨 후 분석하였다. 핵자기공명 분광분석은 용매로서 acetone D6를 사용하여 Varian (Unity Plus 300형) NMR spectrometer로 분석하였다. 분자량 및 분자량 분포곡선은 미국 Waters사제 gel permeation chromatography (R-410형)를 사용하여 측정하였고 시료농도는 1.0%, 시료의 양은 10mg, 칼럼은 Shodex KF-80M, KF-801, KF-801 3개를 연결하여 사용하였으며, 25°C에서 시료의 유속은 1.0mL/min의 속도로 측정하였다. 또한 열분석법은 Shimadzu사의 TGA-50H를 사용하여 승온속도를 10°C/min의 조건으로 공기중에서 측정하였다.

2.7. 2성분계 난연도료의 제조

먼저 폴리에스테르 수지 용액의 조제(part A) 조건은 다음과 같다. 앞에서 합성한 변성폴리에

스테르 100.0g에 셀로솔브아세테이트, 에틸아세테이트 및 에틸셀로솔브를 각각 29.5g씩 가하여 충분히 희석시킨 후, 백색안료인 티타늄옥사이드 83.5g, 플로우 개량제인 Dow Corning-11 1.2g, UV흡수제인 Tinuvin-384 1.0g, UV안정제인 Tinuvin-292 0.5g, 소포제인 Byk-065 0.6g, 경화촉진제인 DBTDL 1.0g 및 분산제인 Byk-320 3.6g을 블렌드하고 균일하게 배합하여 폴리에스테르 수지 용액을 조제하였다.

다음 폴리이소시아네이트 수지경화 용액의 조제(part B)는 이소시아네이트인 APT 97.8g을 취한 후 여기에 유기용매인 셀로솔브아세테이트와 p-크실렌 각각 17.0g씩을 가하여 충분히 희석하여 제조하였다.

한편 2성분계 PU 난연도료의 제조는 도막을 만들고자 할 시간에 맞추어 위에서 각각 조제된 폴리에스테르 수지 용액 279.9g과 이소시아네이트 수지경화 용액 131.8g을 블렌드하여 만들었는데 ABTT-10C/APT, ABTT-20C/APT, ABTT-30C/APT로 제조된 2성분계 PU 난연도료를 ABTTC-10C, ABTTC-20C, ABTTC-30C로 각각 명칭을 정하였고, 공시험인 ABTT/APT인 경우는 명칭을 ABTTC로 명명하였다.

2.8. 난연도료의 물성시험

PU계 난연도료의 물성시험은 먼저 시편을 제작한 후, 시편 도막으로서 물성을 측정하였다. 시편은 3종을 채택하였는데, 냉간압연강판(KS D 3512)을 사용할 때는 KS M 5000-1111의 도료 시험용 철판의 제작방법에 의거하여, 주석판(KS D 3516)을 사용할 때는 KS M 5000-1112의 도료 시험용 주석판 조제방법에 따라서, 또한 유리판을 사용할 때는 규격을 200×150×5mm로 맞추고 도포와 건조방법은 주석판과 냉간압연강판 조건시와[18] 동일하게 하였다.

물성시험 방법중 점성도 측정은 Krebs-Stormer viscometer (Pacific Scientific사, serial 80328형)로서, 60° 경면광택도 측정은 KS M 5000-3312의 도료의 60°경면광택도 시험법으로서, 연필경도는 Pencil hardness tester (Yasuda Seiki Seisakusho, serial 4664형)로서, 접착력은 시편을 주석판(KS D 3516)으로 제작하여 도료의 접착력 시험법으로서 각각 측정하였다. 굴곡성은 KS M 5000-3331의 도료의 굴곡성 시험방법에 따라, 내충격성은 JIS K 5400의 도료의 충격강도 시험방법에 의거하여, 건조시간은 고화 건조법으로서, 가사시간 측정은 앞의 점성도 측정시와 같은 방법으로 하여 점성도가 최고값인 140 KU에 도달하면 경화가 완성된 것으로 판정하였다. 또한 촉진내후성은 Sunshine weather-Ometer (SWO, Atlas Electric Devices 사, Ci 65A)로서 측정하였는데 내후성 시간을 초기값, 150시간후, 300시간후로 구분하여 실시하였다.

2.9. 도료의 난연성시험

2.9.1. 45° Meckel burner법

난연성 시험인 45° Meckel burner법은 JIS Z-2150에 의거하여 측정하였는데[19], 3종의 합성직물에 대한 난연가공 실험조건은 다음과 같다.

아크릴 직물의 난연가공 순서는 먼저 경화전의 도료인 ABTTC-10C, -20C, -30C를 용매인 메탄올에 용해시켜 각각 20wt%의 유용액을 만들어 처리용액으로 하였다. 직물시료는 정련한 아크릴 직물[100%, 한일합섬(주)의 Ne 2/36으로 제직]을 택하여 1 dip, 1 nip padding하여 wet pick-up[20]을 80%로 맞추었다. 이들 처리시료는 100°C에서 5분간 경화시켜서 물성측정용 시료로 사용하였다.

나일론 직물의 난연가공은 정련한 나일론 태피터[동양나일론(주)의 70D/24F]에 처리하였는데, 용액의 조성과 처리조건은 앞의 아크릴 직물시와 같게 하여 wet pick-up이 60%가 되도록 하였으며 경화조건도 아크릴 직물시와 같은 조건으로 하였다.

폴리에스테르 직물의 난연가공은 정련한 폴리 에스테르 태피터[삼영직물(주)의 75D/24F]에 처리하였는데, 용액의 조성, wet pick-up 및 경화 조건을 나일론 직물시와 동일한 조건으로 하였

다.

2.9.2. 산소지수법

산소지수(limiting oxygen index : LOI) 법에 의한 난연성 평가는 ISO 4589의 시험방법[21]에 따라 측정하였는데, 투명한 통 안에 산소와 질소의 혼합가스를 일정하게 유지하고 수직으로 시편(시편 크기 6.5×145×3 mm)을 장착하여 위쪽을 점화시켜 불이 타들어 가는 산소의 최저농도를 구하는 방법으로 일본 SUGA시험기(주)의 연소성 시험기(ON-1형)를 사용하여 시험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TMBO 및 TD-adduct의 합성 확인

본 연구의 주된 생성물인 인과 염소 함유 변성폴리에스테르인 ABTT 합성에 있어서 2종류의 중간체를 사용했는데, 그 중 한가지 중간체는 PYP/1,4-BD 알콕시 축합물인 TMBO이고 또 한가지는 TMP/2,4-DCBA 에스테르화물인 TD-adduct이다.

TMBO의 합성은 Brack[22]와 Seo[23]에 의해 그의 제조방법이 이미 알려졌기에 본 논문에서는 그의 합성과정을 생략하였다. 그러나 TMBO의 인 함량 측정은 난연성 확인에 꼭 필요한 사항이기 때문에 그 값을 측정하였다. TMBO속의 인 함량 측정은 UV 분광광도계를 이용한 phosphomolybdate법[43]에 의거하여 실시하였는데, 측정값이 24.3%로 나타나 이론값 24.8%에 거의 근접한 값을 보여줌으로써 TMBO속의 인 정량 확인이 가능하였다.

한편 TD-adduct의 합성은 TMP와 2,4-DCBA를 에스테르화 하여 얻었는데, 탈수량은 34.8g(이론 탈수량 35.6g), 수득율 91%로 나타났다.

Table 1에 TD-adduct의 FT-IR과 ¹H-NMR 스펙트럼 분석결과를 표시했는데, 원하는 관능성기와 수소흡수 피크 위치가 비교적 잘 나타나 TD-adduct의 구조확인이 가능하였다. 또한 2.3절에 TD-adduct의 산가와 염소 함량 측정값을 표시했는데, 산가는 4.82 (5이하 양호)로 나타났고, 염소 함량의 실측치와 계산치의 차가 0.08% 범위로 나타나 잘 일치하고 있었으며, TMP와 2,4-DCBA의 에스테르화 반응은 거의 정량적으

로 진행됨을 알 수 있었다.

이상의 여러 가지 측정값들의 결과를 볼 때 TD-adduct의 합성은 비교적 잘 이루어졌다고 말할 수 있다.

3.2. Poly(AA/1,4-BD/TMBO/TMP)의 합성 확인

본 연구의 공시험으로서 난연성분인 인 단독만을 함유한 변성폴리에스테르인 poly(AA/1,4-BD/TMBO/TMP) 즉, ABTT의 합성은 Table 2의 중합조건으로 실시하였다. 반응물의 몰수 계산은 도료의 적정 물성범위에 속하는 OH 함량 6.5 혹은 OH값 215선을 유지하면서 도료의 3대 공식에 그 값들을 대입하여 산출하였다[24].

Fig. 1에 ABTT의 합성구조식의 일반식을, Table 1에 ABTT의 FT-IR과 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 결과를 각각 나타내었는데, 각 피크들의 Fig. 1의 합성구조식과 잘 일치됨으로써 합성이 제대로 이루어졌음을 확인하였다. Table 3에 ABTT의 평균분자량 값을 제시했는데, 분자량

크기로 보아 저분자량의 프리폴리머 형태임을 알았고 다분산도 값은 3.14로 나타나 분자량 분포곡선의 폭이 비교적 양호함을 보여주었다.

3.3. Poly(AA/1,4-BD/TMBO/TD-adduct)의 합성 확인

인과 염소 함유 변성폴리에스테르인 poly(AA/1,4-BD/TMBO/TD-adduct)의 합성은 인 함량을 2wt%로 고정시키고 2,4-DCBA의 함량을 10, 20, 30wt%로 변화시켜 수행하였는데, 3.2절에서와 같은 계산식에 의거하여 반응물의 몰수를 얻었다.

중합시의 반응물의 조성값과 물성값들을 한데 모아 Table 2에 나열하였고, 합성의 일반식을 Fig. 2에 나타내었다. 표에서 2,4-DCBA 10, 20, 30wt% 함유한 명칭을 ABTT-10, -20, -30으로 정하였다.

ABTT-10류의 합성에서 ABTT-10A는 170°C의 고온까지 반응온도를 올린 것인데 겔화가 발생하였고, ABTT-10B는 160°C에서 시간을

Table 1. FT-IR and $^1\text{H-NMR}$ Chemical Shifts of TD-adduct, ABTT and ABTT-10C

Products	FT-IR (NaCl, cm^{-1})	$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, acetone D ₆ , δ in ppm)
TD-adduct	682 : C-Cl	0.9 ($\text{CH}_3\text{-C}$)
	1050 : OH(pri-alcohol)	1.4 ($\text{C-CH}_2\text{-C}$)
	1288 : OH(pri-alcohol)	3.7 ($\text{C-CH}_2\text{-O}$)
	1587 : C=C (Ar)	4.4 ($\text{C-CH}_2\text{-OCO-}$)
	1731 : C=O	4.1 (C-CH=CH-of Ar)
	3398 : OH(free)	
ABTT	787 : $-(\text{CH}_2)_4\text{-O-}$	0.9 ($\text{CH}_3\text{-C}$)
	1006 : P-O-C	1.6 ($\text{C-CH}_2\text{-C}$)
	1050 : P=O	2.4 ($\text{C-CH}_2\text{-CO-}$)
	1178 : C-O-	3.6 ($\text{C-CH}_2\text{-O-}$)
	1463 : $-\text{CH}_2\text{-}$	4.1 ($\text{C-CH}_2\text{-OCO-}$)
	1735 : C=O	
	2957 : CH_3	
3445 : OH(free)		
ABTT-10C	650 : C-Cl	0.9 ($\text{CH}_3\text{-C}$)
	771 : $-(\text{CH}_2)_4\text{-O-}$	1.7 ($\text{C-CH}_2\text{-C}$)
	1013 : P-O-C-	2.3 ($\text{C-CH}_2\text{-CO-}$)
	1048 : P=O	3.6 ($\text{C-CH}_2\text{-O-}$)
	1179 : C-O-	4.1 ($\text{C-CH}_2\text{-OCO-}$)
	1465 : $-\text{CH}_2\text{-}$	7.3~7.8($-\text{CH=CH-of Ar}$)
	1734 : C=O	
	2960 : CH_3	
3450 : OH(free)		

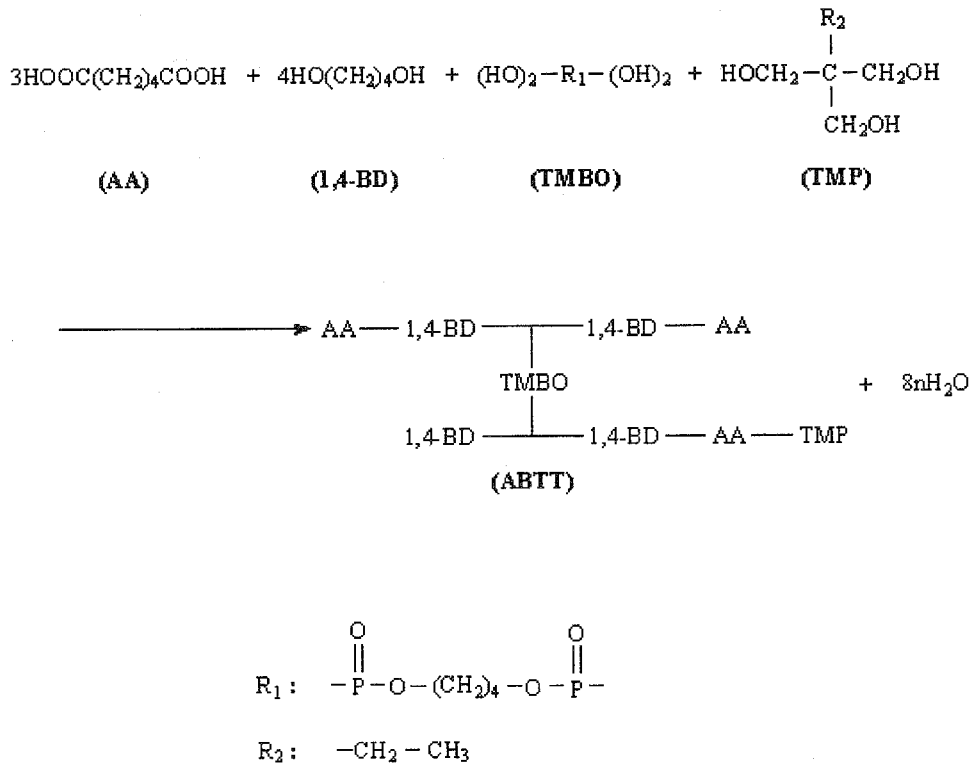


Fig. 1. Synthesis of ABTT.

Table 2. Polycondensation Conditions and Yields for ABTT and ABTTs

Products	Materials					Toluene (g)	Reactions		Dehyd- ration (mL)	Yield (%)
	AA ^a (g)	1,4-BD ^b (g)	TMBO ^c (g)	TMP ^d (g)	TD-adduct ^e (g)		Temp (°C)	Time (hr)		
ABTT	135.0	114.8	44.5	51.7	-	12	100 ~ 165	6	74.8	88
ABTT-10A	107.6	134.3	44.5	-	52.9	12	100 ~ 170	7	65.1	-
ABTT-10B	107.6	134.3	44.5	-	52.9	12	100 ~ 160	4	57.7	79
ABTT-10C	107.6	134.3	44.5	-	52.9	12	100 ~ 160	5	64.0	86
ABTT-10D	107.6	134.3	44.5	-	52.9	12	100 ~ 160	6	64.2	86
ABTT-20A	80.3	101.9	44.5	-	105.9	12	100 ~ 170	7	54.1	-
ABTT-20B	80.3	101.9	44.5	-	105.9	12	100 ~ 160	4	50.5	75
ABTT-20C	80.3	101.9	44.5	-	105.9	12	100 ~ 160	5	53.6	86
ABTT-20D	80.3	101.9	44.5	-	105.9	12	100 ~ 160	6	53.5	87
ABTT-30A	52.9	69.6	44.5	-	158.8	12	100 ~ 170	6	42.6	-
ABTT-30B	52.9	69.6	44.5	-	158.8	12	100 ~ 160	3	40.2	72
ABTT-30C	52.9	69.6	44.5	-	158.8	12	100 ~ 160	4	42.3	86
ABTT-30D	52.9	69.6	44.5	-	158.8	12	100 ~ 160	5	42.3	85

^aAA : Adipic acid, ^b1,4-BD : 1,4-Butanediol, ^cTMBO : Tetramethylene bis (orthophosphate),

^dTMP : Trimethylolpropane, ^eTD-adduct : TMP/2,4-DCBA intermediate.

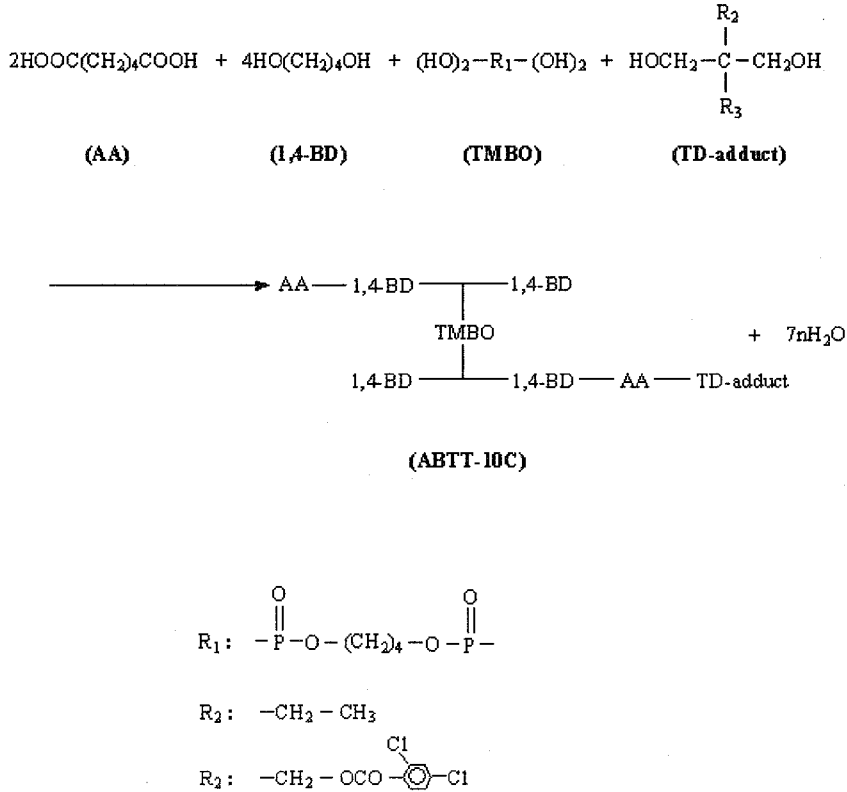


Fig. 2. Synthesis of ABTT-10C.

단축시킨 것인데 탈수량이 57.5mL(이론 탈수량 65.4mL)로서 이론 탈수량에 도달치 못하였고 수득율 역시 저하현상을 보임으로써 적정 반응조건에 미흡했음을 알았다. ABTT-10C와 -10D는 탈수량 및 수득량에서 큰 차이를 나타내지 않으므로써 적정 반응조건을 ABTT-10C로 정하였다. 2,4-DCBA 20, 30wt% 함유한 ABTT-20과 ABTT-30의 경우도 대체로 ABTT-10과 거의 비슷한 경향을 나타냈는데, 단 생성물의 점성도는 2,4-DCBA 성분이 증가할수록 점차 감소되는 추세를 보여주었다.

Table 1에 ABTT-10C의 FT-IR과 ¹H-NMR 스펙트럼 피크를 나열했는데, FT-IR에서 ABTT에서는 없는 즉, 650cm⁻¹에 C-Cl의 새로운 피크가 ABTT-10C속에 들어있으므로써 구조중에 난연성분인 TD-adduct가 도입되었음을 확인하였다. 또한 ¹H-NMR에서 ABTT에서는 없는 즉, 87.3~7.8cm⁻¹에서 2,4-DCBA 성분에 의한 방향족 고리의 -CH=CH- 흡수피크가 새

로이 발견됨으로써 2,4-DCBA가 도입되었음이 입증되었다.

한편 ABTT-10C, -20C, -30C의 평균분자량을 Table 3에 제시했는데, 표에서와 같이 ABTT<ABTT-10C<ABTT-20C<ABTT-30C의 순서로 분자량과 다분산도 값이 저하되었다. 이러한 현상은 TD-adduct속의 2,4-DCBA 함량이 많아질수록 관능성기인 OH와 COOH비에서 반응성을 악화시키는 OH기가 점차 증가하여 [25], 분자량과 다분산도 값이 적어지는 경향을 나타낸 것이다.

3.4. ABTT류의 열적성질

염소 또는 브롬 함유한 할로젠과 변성폴리에스테르의 열적성질[26,27]과 인 함유 변성폴리에스테르의 열적성질[28]에 관해서는 이미 알려진 바 있으나, 염소와 인 화합물을 함께 보유한 소위 염소와 인의 시너지 효과에 의한 열적성질에 대해서는 지금까지 알려진 적이 없다.

Table 3. GPC Data for Synthesized Modified Polyesters

Type	M _n	M _w	M _z	Mw/Mn
ABTT	1330	4180	10110	3.14
ABTT-10C	1040	2720	5880	2.61
ABTT-20C	760	1730	3010	2.28
ABTT-30C	740	1540	2960	2.08

따라서 TMBO, TD-adduct, ABTT, ABTT-10C, ABTT-20C, ABTT-30C의 TGA 곡선을 Fig. 3~8에 각각 나타내었다. 그림에서 최대 열중량 감소율은 염소만 함유한 TD-adduct시 300°C에서 48.3%, 인만 함유된 ABTT는 300°C에서 47.8%, 염소와 인을 공존하고 있는 ABTT-10C, -20C, -30C는 400°C에서 36.4%, 49.0%, 70.7%로 각각 나타났다. 위의 수치로 보아 인과 염소를 함께 보유한 ABTT류 중 염소함량이 증가함에 따라 고온에서의 열적 안정성이 향상됨을 보여주고 있다. 또한 염소 또는 인 단독 함유시 보다 인과 염소를 함께 공존하고 있는 변성폴리에스테르쪽의 열적안정성이 더 좋음을 알았다. 또한 이들과는 별도로 인 함량을 가장 많이 보유한 TMBO는 100~200°C의 저온에서 이미 열중량 감소가 진행되었으며, 500°C의 고온에서는 잔사량이 54.3%로 나타나 상당량의 잔진이 발생함을 알 수 있었다.

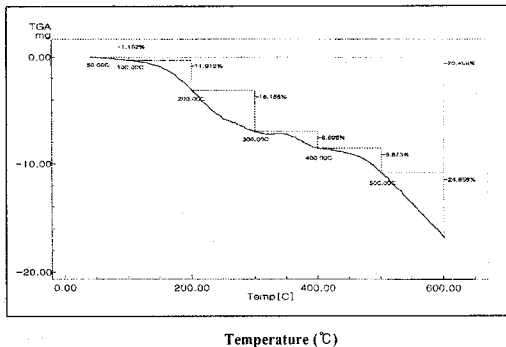


Fig. 3. TGA thermogram of TMBO.

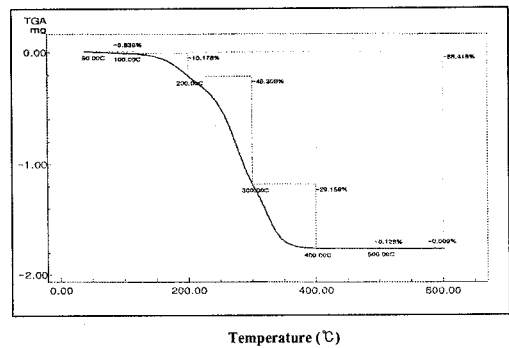


Fig. 4. TGA thermogram of TD-adduct.

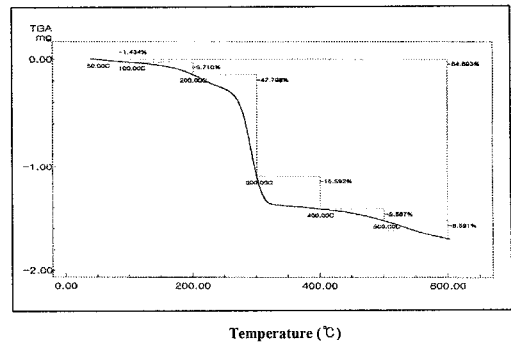


Fig. 5. TGA thermogram of ABTT.

3.5. 2성분계 난연도료의 배합 조건

2성분계 PU 난연도료는 수지용액과 수지경화 용액으로 구성된다. 수지용액은 인과 염소 함유 변성폴리에스테르, UV흡수제, UV안정제, 희석제, 백색안료, 소포제, 분산제 및 플로우개량제로서, 수지경화 용액은 APT 경화제와 희석제로서 각각 구성되어 졌으며, 2성분을 앞의 2.7절의 조건으로 배합하였다.

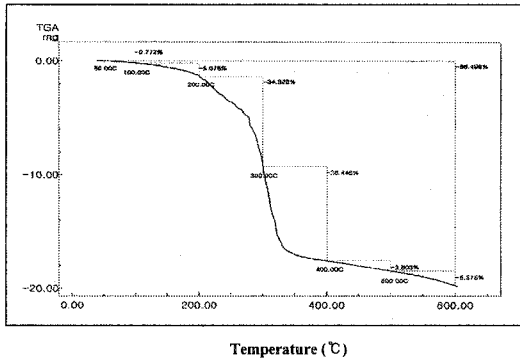


Fig. 6. TGA thermogram of ABTT-10C.

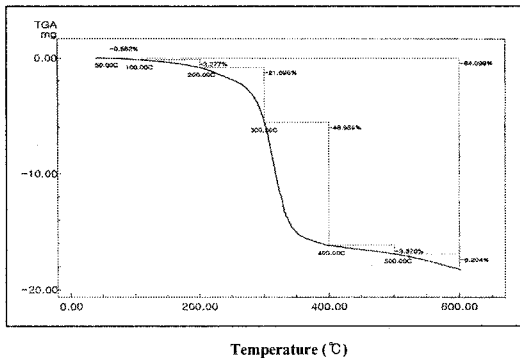


Fig. 7. TGA thermogram of ABTT-20C.

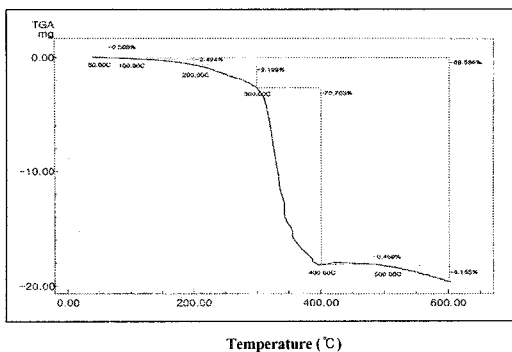


Fig. 8. TGA thermogram of ABTT-30C.

2성분계의 PU 난연도료의 제조에 있어서 2성분의 배합조성 비율을 살펴보면, 수지용액 : 수지경화 용액의 블렌드 비율을 2.1 : 1.0, 안료 : 수지 비율 29.7 : 70.3, NCO/OH의 당량비 1.2의 조건으로 하였다. NCO/OH의 당량비를 1.2로

정한 것은 도막의 경도, 유연성, 내약품성, 내수성 및 가교밀도 등의 물성을 고려한 것이다.

3.6. 도막물성 비교검토

인과 염소 함유 변성폴리에스테르에 이소시아네이트계 경화제인 APT를 블렌드하고 2.7절의 기타 약제를 배합하여 도막시편을 제작한 다음, 공시험의 난연도막인 ABTTC와 2,4-DCBA의 염소 성분함량을 변화시킨 난연도막인 ABTTC-10C, -20C, -30C의 물성측정을 통하여 도막물성을 비교검토해 보았다. 단 공시험의 난연도막인 ABTTC는 난연성분으로서 인만 함유된 것이고, ABTTC-10C, -20C, -30C는 인과 염소의 난연성분을 공존한 도막시편인 것이다.

Table 4는 이들 도막시편으로서 물성시험을 수행한 결과인데, 점성도(적정선 70KU)는 염소 성분인 2,4-DCBA의 함량이 증가함에 따라 점차 묽어지는 경향을 보였고, 60°경면광택도(90 이상 양호)도 염소함량이 많아질수록 점차 불량하게 나타났으며, 연필경도(H이상 양호)는 등급이 3B~5B로 나타나 모두가 극히 묽은(softness) 연질임을 알았다. 접착력(90이상 양호)은 시편 모두가 우수한 결과를 보여주었고, 굴곡성은 전부 양호하게, 충격강도는 ABTTC-30C를 제외하고는 대체로 양호한 결과를 나타내었다. 가사시간(4시간 이상 양호)은 4~17시간으로서 전부 양호하게, 건조시간(4시간 이내 양호)은 ABTTC-30C를 제외하고는 모두가 4시간 이내로 나타나 최근 선호도가 아주 높은 소위 “속건성 도료”의 범주에 들을 알 수 있었다. 한편 촉진내후성 시험에 속하는 SWO 시험에서 모든 시편의 gloss retention (40%이상 양호)은 다소 불량하게, 색차(3이하 양호)는 ABTTC-30C를 제외하고는 양호하게, 황변도 값(3이하 양호)은 모두가 양호하게, 명도 지수차(± 2이하 양호)는 ABTTC와 ABTTC-10C만이 좋게 나타났으며, 수치 중 음의 부호는 명암이 밝아짐을 뜻하는 것이다.

이상의 결과를 비교 검토한 결과, 인 만을 함유한 ABTTC와 2,4-DCBA 염소 성분을 10, 20wt% 함유한 ABTTC-10C와 ABTTC-20C의 도막물성은 대체로 양호하게 나타났으나, 염소 함량 30wt%인 ABTTC-30C의 물성은 현저히 떨어짐을 알 수 있었다.

Table 4. Physical Properties of Two-Component PU Flame-Retardant Coatings

Physical property	ABTTC ^a	ABTTC-10C ^b	ABTTC-20C ^c	ABTTC-30C ^d
Viscosity (KU)	72	69	65	61
60° Specular gloss	85	82	79	77
Pencil hardness	3B	4B	4B	5B
Cross-hatch adhesion (%)	100/100	100/100	100/100	100/100
Flexibility (1/8 inch)	good	good	good	good
Impact resistance				
(30cm/500g) direct	good	good	good	good
reverse	good	good	good	poor
Pot-life (hr)	4	7	11	17
Drying time (hr)	1.5	2.0	3.5	4.5
Accelerated weathering resistance, SWO (300hr)				
gloss retention (%)	35.8	32.1	29.9	28.6
color difference (ΔE)	2.48	2.57	2.96	3.02
yellowness index (ΔN)	2.07	2.53	2.45	2.88
lightness index difference (ΔL)	-1.87	-1.97	-2.07	-2.25

^aABTTC : ABTT/APT, ^bABTTC-10C : ABTT-10C/APT, ^cABTTC-20C : ABTT-20C/APT,

^dABTTC-30C : ABTT-30C/APT.

3.7. 난연도료의 난연성 검토

난연성 도료는 폭발적인 연소를 하지 않고 불꽃을 제거하면 도막의 연소가 자연히 정지되는 즉, 자기소화성 도료이다. 난연성 도료의 난연성 분으로는 할로겐계와 인계가 가장 많이 사용되고 있다. 난연성 도료에서 할로겐 성분은 분해가스가 연소되는 유연연소 과정[29]을 억제시켜 방화작용을 하며[30], 무독성인 인 성분은 가연성 물질이 열분해 될 때에 발생하는 분해가스와 분해잔유물 중에서 분해잔유물과 무연연소 과정[29]을 억제하는 것으로 알려져 있다[31].

지금까지 알려진 할로겐과 인 화합물의 난연 메커니즘에 대하여 열거하면 다음과 같다. 할로겐 화합물은 기체상태에서 난연효과가 가장 좋기 때문에 연소시에 기체를 발생시켜 산소의 접근과 열전달을 방지한다[32]. 이에 반하여 인 화합물은 연소시에 도막으로부터 산소와 수소를 탈취하여 인산, 메타인산, 폴리메타인산의 생성 과정을 거쳐 도막 표면에 산피막을 형성하여 탄화와 함께 열과 산소를 차단하는 역할을 하는

것이다[33]. 따라서 인 화합물은 방염과 잔진의 2가지 효능을 동시에 발휘함으로써 낮은 농도로서 탁월한 난연효과를 얻게 되는 것이다. 그러나 본 연구에서는 변성폴리에스테르 구조의 사슬내에 염소와 인 기를 함께 공유함으로써 인과 염소의 시너지 효과에 의한 난연성을 극대화시켜 좀 더 강력한 난연효과를 얻고자 하였다.

난연성 시험을 위한 45° Meckel burner법에서는 탄화장의 시험법을 택하였는데, 각종 합성 직물에 대한 난연가공 실험조건은 다음과 같다.

아크릴 직물의 난연가공은 경화전의 도료인 ABTTC-10C, -20C, -30C와 Yang[34]이 인 함유 벤조산 변성폴리에스테르와 HDI-trimer에 의해 합성한 PU 난연도료인 APHD-20C 각각을 메탄올 용매에 용해시켜 각각 20wt%의 유 용액을 처리용액으로 하였다. 시료는 정련된 아크릴 직물을 택하여 1 dip, 1 nip padding하여 wet pick-up을 80%로 조절하였으며, 처리시료는 100°C에서 5분간 경화시켜 물성측정용 시료로 사용하였다. 폴리에스테르 직물의 난연가공

은 정련된 폴리에스테르 태피터에 처리하였는데, 용액의 조성과 처리조건은 앞의 아크릴 직물일 때와 같게 하여 wet pick-up이 60%가 되도록 하였으며, 경화조건도 아크릴 직물시와 동일한 조건으로 하였다. 나일론 직물의 난연가공은 정련된 나일론 태피터에 처리하였는데, 용액의 조성, wet pick-up 및 경화조건을 폴리에스테르 직물시와 같은 조건으로 하였다.

Table 5~7은 위의 3종의 합성직물로 이루어

진 난연화 시료로서 탄화장을 측정된 결과를 나타낸 것이다. 탄화장 시험 중 아크릴 직물의 난연성에서는 본 연구에서 제조한 난연도료 3종 모두가 탄화길이 3.4cm이하로 나타났고 잔염과 잔진이 2초 이하로서 소위 난연 1급의 등급에 속하므로써 괄목할만한 난연효과를 발휘하였다. 폴리에스테르 태피터와 나일론 태피터에서도 난연수치가 아크릴 직물일 때와 거의 비슷한 경향을 보임으로써 우수한 난연효과를 나타내었다.

Table 5. 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
ABTTC-10C	20	3.4	2.0	1.0
ABTTC-20C	20	2.7	0	0
ABTTC-30C	20	2.5	0	0
APHD-20C ^d	20	6.2	3.0	2.0

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

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

^cBurned entire length.

^dAPHD-20C : PU flame-retardant coatings using benzoic acid modified polyester containing phosphorus and HDI-trimer.

Table 6. 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-1 ^a	0	7.7	2	0
B-2 ^b	0	BEL	0	0
ABTTC-10C	20	3.0	0	0
ABTTC-20C	20	2.6	0	0
ABTTC-30C	20	2.4	0	0
APHD-20C	20	5.3	1	0

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

^bFiber treated with textile finishing resin only.

Table 7. 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-3 ^a	0	8.9	0	0
B-4 ^b	0	BEL	0	0
ABTTC-10C	20	3.3	0	0
ABTTC-20C	20	2.9	0	0
ABTTC-30C	20	2.6	0	0
APHD-20C	20	5.9	0	0

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

^bFiber treated with textile finishing resin.

그러나 Yang[36]이 합성한 APHD-20C의 경우는 3종의 직물에서 탄화길이가 5.3~6.2cm를 나타냄으로써 난연 1급에 미달되었으며, 본 연구에서 제조한 난연도료보다 난연성이 훨씬 저하됨을 알 수 있었다.

Fig. 9는 LOI법에 의해 난연성을 측정된 결과인데, 난연성분인 2,4-DCBA 함량 변화에 따른 난연도막의 LOI값을 도표로서 나타낸 것이다. Fig. 9에서 2,4-DCBA의 함량이 0~30wt%로 증가함에 따라 LOI값은 25~34%의 높은 값을 나타내었으며, 2,4-DCBA의 함량 10wt% 이상부터 LOI값이 30%를 상회하는 우수한 수치를 보여줌으로써 인과 염소 화합물에 의한 시너지 효과가 나타남을 인지할 수 있었다. 2,4-DCBA가 미함유된 ABTT 경우도 LOI값이 25%로서 상당히 높게 나타났는데, 이는 ABTT속에 이미 인 화합물의 P 함량이 2wt%가 들어있기 때문인 것으로 해석되었다. 또한 Yang[34]이 합성한 APHD-20C의 경우는 28%의 LOI값을 나타냄으로써 본 연구에서의 2,4-DCBA의 함량 5wt%의 LOI값과 거의 비슷한 수치를 보여주었다.

한편 앞의 3.4절의 열적성질 결과와 본 실험의 연소성 시험 결과와의 연관성을 서로 비교하여 인과 할로겐화물과의 시너지 효과에 대하여 언급하면 다음과 같다. 1995년에 Green[35]은 인과 브롬에 의한 난연성 시험에서 시너지 효과를 아래와 같이 설명하고 있다. 즉, 할로겐화물은 기상 난연 금지작용을 하고 인 화물은 응축

상 난연 금지작용을 행하는데, 이들 두 시스템이 합쳐질때는 더욱 강한 난연화 시스템을 갖게 되는 것이다. 그 이유는 기상부분은 화재의 낮은 에너지 수준의 초기단계를, 응축부분은 높은 에너지 수준의 나중단계를 각각 보호함으로써 더욱 더 난연효과를 발휘하는 것이다 라고 그는 부연하였다.

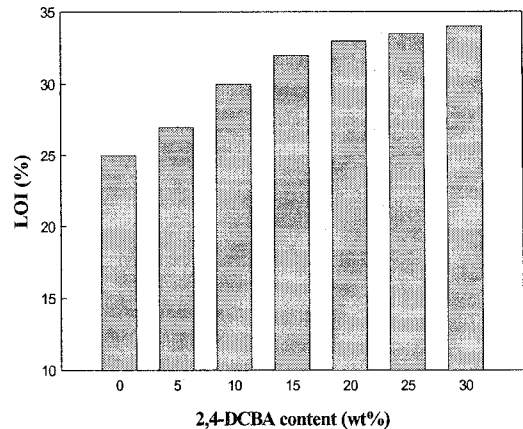


Fig. 9. Relationship between LOI and 2,4-dichlorobenzoic acid contents of modified polyester in the two-component PU flame-retardant coatings.

이상과 같은 언급에 대하여 3.4절의 열적성질에서 염소 함량이 증가할수록 고온에서의 열적 안정성이 좋아지는 점과 3.7절에서의 시너지 효과에 의한 우수한 난연효과를 얻은 점으로 보아 Green의 이론에 일부 근접함을 알 수 있었다. 즉 Fig. 9에서 염소성분인 2,4-DCBA 함량 10wt%인 저농도에서 이미 LOI값이 30%를 상회하는 우수한 난연효과로 인하여 인과 염소에 의한 시너지 효과가 감지되었고, 또한 낮은 에너지 수준의 초기단계를 보호하는 할로겐화물의 특성으로 인하여 3.4절의 열적성질에서 염소 함량이 많아짐에 따라 고온에서의 열적안정성이 향상되었다고 해석되었기 때문이다.

4. 결론

우수한 난연성을 보유한 폴리우레탄(PU)계의 난연도료를 제조할 목적으로, trimethylolpropane/2,4-dichlorobenzoic acid (2,4-DCBA)에 의한 TD-adduct 중간체와 tetramethylene bis(orthophosphate) 중간체인 TMBO를 먼저 합성한 후, 이들 중간체들과 adipic acid 및 1,4-butanediol로서 축합중합을 수행하여 인과 염소 함유 변성폴리에스테르 (ABTT-10C, -20C, -30C)을 합성하였다.

합성된 ABTT류와 경화제로서 allophanate-trimer를 택하여 상온경화시켜 2성분계 PU 난연도료 (ABTTC-10C, -20C, -30C)를 제조하였다. 제조된 ABTTC류의 도료로서 도막 제작 후, 물성시험 및 난연성시험을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 인과 염소 함유 변성폴리에스테르인 ABTT류의 합성에서 축합중합의 적정 반응조건은 100~160°C에서 4~5시간이었으며, M_n 740~1330, M_w 1540~4180, 다분산도 2.08~3.14 및 수득율 85~86%를 얻었다.
2. ABTT류의 합성에서 염소 성분인 2,4-DCBA의 함량이 많아질수록 반응을 약화시키는 OH기가 점차 증가되어 평균분자량 및 다분산도 값이 저하됨을 확인하였다.
3. ABTT류의 열적성질에서 인과 염소를 함께 보유한 ABTT류 중 염소 함량이 증가함에 따라 고온에서의 열적안정성이 향상됨을 알았으며, 염소 또는 인 단독 함유시 보다 인과 염소를 공존하고 있는 변성폴리에스테르

쪽의 열적안정성이 더 양호함을 알았다.

4. 도막물성 측정 결과, 인 만을 함유한 ABTTC와 2,4-DCBA 성분을 10, 20wt% 함유한 ABTTC-10C와 ABTTC-20C의 도막물성은 대체로 양호하게 나타났으나, 염소 함량 30wt%인 ABTTC-30C의 도막물성 중 60°경면광택도, 충격성 및 내후성 등은 현저히 저하되었다.
5. 45° Meckel burner법에서 제조된 3종의 난연도료 모두가 탄화길이 3.4cm이하로 나타나 난연 1급에 해당되었고, LOI법에서는 3종의 난연도료가 30~34%의 LOI값을 나타내어 아주 높은 난연효과를 보여줌으로써, 이로부터 인과 염소화합물에 의한 시너지 효과가 나타남을 인지할 수 있었다.

감사의 글

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

참고문헌

1. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", 2nd ed., Hanser Publ. Ltd., New York (1993).
2. U. Zoril, "Polyurethanes for Coatings", Vincentz Verlag, Hannover, Germany (2001).
3. P. Thomas, "Polyurethane Technology & Applications", Dumholm Publ. Ltd., London (2003).
4. P. Thomas, "Polyurethanes", Vol. III, SITA Tech. Ltd., London (1999).
5. Y. K. Lee, S. Y. Cho, H. S. Park, and J. P. Wu., *Polymeric Materials Science and Engineering*, **83**, 107 (2000).
6. J. B. Rowen, "Aqueous Fire-Resistant and Smoke-Suppressing Surface Coatings", U. S. Pat. Appl. Publ., 009966A1 (2005).
7. K. H. Hwang, D. W. Kim, H. S. Hahm, and H. S. Park, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **17**(4), 240 (2000).
8. K. Zimmermann and L. Volkmer, "Flame-Retarding Construction Materials",

- PCT Int. Appl., WO 003254A1 (2005).
9. O. L. Figovsky, L. Shapovalov, and O. Axenov, *Surface Coatings International, Part B : Coatings Transactions*, **87**(B2), 83 (2004).
 10. H. S. Park, D. W. Kim, K. H. Hwang, B. S. Yoon, J. P. Wu, J. W. Park, H. S. Hahm, and W. B. Im, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 2316 (2001).
 11. D. C. Aslin, "Fire Stable Expanded Polystyrene Foam Materials Treated with Liq. Resol. Phenolic Resin, Low Viscosity Phosphorus and Chlorinated Flame-Retardants", Brit. UK Patent 2362586A1 (2001).
 12. P. T. Valinski and S. J. Porter, "Flame Retardant Optical Films", WO Patent 068360A1 (2001).
 13. D. H. Blount, "Production of Organic Silicon-Phosphorus Containing Compositions for Use as Flame Retardants, Hydraulic Fluid, Building Components, Coating Agents, Adhesive, etc." U. S. Patent 5703258A (1997).
 14. T. Randoux, J. C. Vanovervelt, H. Van der Bergen, and G. Camino, *Progress in Organic Coatings*, **45**(2-3), 281 (2002).
 15. W. L. F. Armarego and D. D. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals", 4th ed., Reed Educational and Professional Pub. Ltd., Oxford (1996).
 16. H. S. Park, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **3**, 670 (1992).
 17. H. J. Yoo and H. J. Lee, *J. Kor. Fiber Soc.*, **34**, 452 (1997).
 18. G. Rocchini, *Materials and Corrosion*, **50**(9), 527 (1999).
 19. E. Devaux, M. Rochery, and S. Bourbigot, *Fire and Materials*, **26**(4-5), 149 (2002).
 20. A. H. Lambert and R. J. Harper, Jr., *J. Coated Fabrics*, **21**(July), 9 (1991).
 21. J. T. Lutz, Jr. and R. F. Grossman, "Polymer Modifiers and Additives", pp. 179-180, Marcel Dekker Inc., New York (2001).
 22. K. Brack, "Phosphorus-Containing Compositions and Use Thereof in the Preparation of Polyurethane Foams and Coatings", U. S. Patent 3345310 (1967).
 23. K. J. Seo, "Preparation and Characterization of Polyurethane Flame Retardant Coatings Using Pyrophosphoric-Containing Modified Polyester/TDI-Adduct", M. S. Dissertation, Myongji Univ., Yongin, Korea (1999).
 24. J. K. Backus, E. R. McAfee, C. D. Blue, C. G. Mc Carty et al., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., pp. 289-290, Wiley, New York (1989).
 25. H. J. Lanson, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., vol. 1, p. 656, Wiley, New York (1985).
 26. F. Le Lay and J. Gutierrez, *Polymer Degradation and Stability*, **64**(3), 397 (1999).
 27. P. A. Atkinson, P. J. Haines, G. A. Skinner, and T. J. Lever, *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, **59**(1-2), 395 (2000).
 28. S. J. Chang and F. C. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**(1), 109 (1999).
 29. J. H. Keun, "Synthesis and Physical Properties of Two-Component Polyurethane Flame-Retardant Coatings Using Chlorine-Containing Modified Polyesters", Ph. D. Dissertation, Myongji University, Yongin, Korea (1995).
 30. A. F. Grand and C. A. Wilkie, "Fire Retardancy of Polymeric Materials", pp. 245-284, Marcel Dekker, Inc., New York (2000).
 31. *Ibid*, pp. 147-170, Marcel Dekker, Inc., New York (2000).
 32. P. A. Atkinson, P. J. Haines, and G. A. Skinner, *Polymer Degradation and Stability*, **71**(3), 351 (2001).
 33. W. C. Kuryla and A. J. Papa, "Flame Retardancy of Polymeric Materials", vol. 3, pp. 1-61, Marcel Dekker, Inc., New York (1980).
 34. 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).

35. J. Green, "Phosphorus-Bromine Flame Retardancy Synergy in Polycarbonate Blends", 6th Annual BCC Conference on Flame Retardancy, Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials, Stanford, CT (1995).