Polymer (Korea) Vol. 26, No. 2, pp 200 208 (2002)

트리클로로 락톤 변성폴리에스테르를 함유한 폴리우레탄 난연도료의 제조 및 난연특성

정충호、박형진、김성래、우종표、김명수、박홍수†
명지대학교 공과대학 화학공학과
(2001년 9월 20일 접수, 2001년 12월 19일 채택)

Preparation and Characterization of Polyurethane Flame-Retardant Coatings Containing Trichloro Lactone Modified Polyesters

Choong-Ho Jung, Hyong-Jin Park, Sung-Rae Kim, Jong-Pyo Wu, Myong-Soo Kim, and Hong-Soo Park†
Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
†e-mail : hongsu@mju.ac.kr
(Received September 20, 2001;accepted December 19, 2001)

요 약 : 난연성분인 트리클로로벤조산(TBA)의 함량을 10, 20, 30 wt%로 변화시키면서 아디프산, 1,4 - 부탄디올 및 트리메틸올프로판과 축중합을 하여 트리클로로 락톤 변성폴리에스테르(TAPTs)를 합성한 후에, TAPT류와 이소시아네이트인 Desmodur IL을 블렌드하여 2성분계 폴리우레탄 난연도료를 제조하였다. 제조된 난연도료의 도막물성을 측정한 결과, 결코 비난연도료보다 물성이 떨어지지 않음을 알았다. 또한 난연도료의 3종류 난연성 시험결과, 수직법에서 TBA 함량 20 wt% 이상에서 불꽃에 타지 않았고, LOI 연소성 시험에서 TBA 함량 20, 30 wt%시 25%와 27%의 LOI값을 나타내었으며, 45° Meckel burner법에서는 탄화길이가 3.6 5.2 cm로서 난연 1급에 해당되었으므로 이를 미루어 난연효과가 좋은 난연도료임을 알 수 있었다.

ABSTRACT : Two - component polyurethane flame - retardant coatings were prepared by blending trichloro lactone modified polyesters(TAPTs) and isocyanate, Desmodur IL. Polycondensation reaction of trichlorobenzoic acid(TBA) as a flame - retardant component, and adipic acid with trimethylolpropane, polycaprolactone 0201, and 1,4 - butanediol gave the corresponding TAPTs. The content of TBA was adjusted from 10 to 30 wt% in our experiment. It was found that various properties of these new flame - retardant coatings were comparable to other non - flame - retardant coatings. We also carried out three different tests for the measurement of flammability of flame - retardant coatings. The results of vertical burning test for the coatings containing more than 20 wt% of TBA were determined as 'no burn'. The results of flammability test for the coatings with 20 and 30 wt% of TBA contents indicated the limiting oxygen index(LOI) values of 25% and 27% respectively, which implied relatively good flame retardancy. They also showed the char length of 3.6 5.2 cm according to 45° Meckel burner test, which can be classified as the first grade flame - retardant coatings.

Keywords : *trichloro lactone modified polyester, isocyanate, polyurethane coatings, flame retardancy.*

서 론

도료 도막의 난연화 메카니즘은 유기재료의 연소반응을 억제시키는 이론으로 설명이 가능한데, 연소단계에서 도료 성분 중 난연약제의 도움으로 연소를 지연시키거나 방지하는 효과를 얻게 된다. 이 내용을 좀 더 구체적으로 부언하면, 난연도료는 산화반응장에서의 반응억제, 불꽃의 효과억제, 재료표면의 연소확대 및 내부로의 열전도 억제, 재료표면의 탄화, 재료내부 및 표면에서의 가스확산 억제, 재료자체의 형상파괴 등 다방면의 기능을 갖추어야 하는 것이다.[1]

따라서 이러한 각종 기능을 보유한 난연도료의 개발은 시급한 실정이고, 최근에 가장 각광을 받고 있는 상온경화형인 폴리우레탄 도료의 난연화는 꼭 이룩되어야 하는 과제이다. 이 부류의 도료가 각광을 받는 이유는 폴리우레탄 도막이 피도포물의 표면에 대하여 밀착성이 우수하고 고도의 내마모성 및 뛰어난 내후성과 내약품성을 갖고 있으며, 더욱이 최근 짧은 건조시간과 긴 가사시간의 도료를 선호하는 경향을 고려해 볼 때, 폴리우레탄 도료만큼 이상적인 장점을 지닌 도료가 없기 때문이다.[2]

폴리우레탄 난연도료에 관한 연구내용을 보면, Bhatnagar과 Vergnaud는[3] 염소화 파라핀과 폴리우레탄을 블렌드하여 발포성 방화도료를 제조하였고, Anderson과 Vanderberg는[4] 폴리우레탄 에멀젼 난연도료의 성분과 도장후의 경화상태를 GPC, IR, X-ray 등의 분광분석법으로 반응메카니즘을 규명하였으며, 저자 등은[5-7] 지방족의 브롬 혹은 염소 함유 1염기산을 사용하여 변성폴리에스테르를 합성하고 이소시아네이트와 상온경화시켜 폴리우레탄 난연도료를 제조한 후 도막물성과 난연성을 측정하여 비난연도료와의 비교분석을 보고한 바 있다. 그러나 변성폴리에스테르 폴리올과 이소시아네이트에 의한 2성분계 폴리우레탄 난연도료의 제조에서 폴리올 성분으로 난연화 폴리카프로락톤 폴리올을, 이소시아네이트 성분으로서 Desmodur IL을 각각 선택하여 난연도료를 합성한 예는 지금까지 알려진 적이 없다. 또한 폴리에스테르 폴리올의 장점인[8] 우수한 내마모성, 경도, 유연성과 폴리카프로락톤 폴리올의 장점인[9] 내열성, 내유성, 굴곡성, 내충격성 등을 살려 2성분계 폴리우레탄 난연도료를 제조함으로써 양쪽 물성 장점을 최대한으로 이용하고자 하였다.

따라서 본 연구에서는 난연성을 지닌 트리클로로벤조산을 락톤 변성폴리에스테르 폴리올과 축중합을 시켜 트리클로로 락톤 변성폴리에스테르 프리폴리머를 합성하고, 이를 Desmodur IL과 상온경화시켜 2성분계 폴리우레탄 난연도료를 제조하였다. 제조된 도료를 도막처리한 후 도료 물성시험을 하였고, 3종류의 난연성 시험을 통하여 난연효과를 알아보았으며, SEM으로 도막의 상분리 여부를 조사하였다.

실 험

시 약. 트리메틸올프로판(TMP : Aldrich Chemical사), 1,4-부탄디올(BD : Hayashi Pure Chemical사), 트리클로로벤조산(TBA : Tokyo Kasei Kogyo사) 및 아디프산(AA : Sigma Chemical사)은 1급 시약을, 폴리카프로락톤 0201[PCP : MW 530, OH No. 212, 점성도(55 ℃) 65*cP*, Union Carbide사]은 특수정제품을 각각 그대로 사용하였다. 또한 이소시아네이트는 Desmodur IL[IL : toluene diisocyanate(TDI)-isocyanurate형, 고형분 51%, NCO함량 8.0%, 황변성, Bayer Leverkusen사], 백색안료는 TiO_2(DuPont사), 습윤분산제는 Byk-320(Byk-Chemie GmbH사), 플로우개량제는 Dow Corning-11 (silicone glycol copolymer, Dow Chemical사), UV흡수제는 Tinuvin-384(benzotriazole 유도체, Ciba-Geigy사) 및 UV 안정제는 Tinuvin-292(HALS : Ciba-Geigy사)을 각각 사용하였으며, di-*n*-butyltindilaurate(DBTDL : Wako Pure Chemical사) 1급 시약을 경화촉매로 사용하였다.

트리클로로 락톤 변성폴리에스테르의 합성.

TBA/TMP 중간체 : TBA와 TMP에 의한 중간체의 합성은 Table 1의 TT-adduct 합성조건으로 하였다. 온도 70 ℃부터 질소 가스를 흡인시켰고 교반속도는 250 rpm, 가스 주입속도는 30 mL/min을 유지하였다. 다음 10 ℃/hr의 속도로 승온하여 에스테르화 하였는데, 150 ℃에서 탈수가 진행되어 200 ℃까지 탈수가 진행되었으며, 최종 220 ℃에서 1시간 반응을 지속시킨 후 반응을 종결시켰으며, 반응의 종말점은 산가를 측정하여 결정하였다. 반응생성물을 다량의 증류수와 노르말헥산에 침전시켜 미반응물질을

Table 1. Reaction Conditions and Physical Properties of TT-adduct and TAPTs

products	materials					toluene	reactions		acid value	dehyd-ration	yield
	TBA[a] (g)	TMP[b] (g)	AA[c] (g)	PCP[d] (g)	TT-adduct[e] (g)	(g)	temp. (℃)	time (h)		(mL)	(%)
TT-adduct	338.3	201.0	-	-	-	20	140 220	13	4.9	26.6	87
APT-1	-	177.6	196.6	174.3	-	20	150 190	13	3.8	48.0	89
TAPT-10A	-	132.7	156.1	173.7	75.9	20	130 190	9	5.8	37.4	78
TAPT-10B	-	132.7	156.1	173.7	75.9	20	130 200	10	4.4	37.8	86
TAPT-10C	-	132.7	156.1	173.7	75.9	20	130 210	11	4.3	37.9	86
TAPT-20A	-	106.4	136.0	139.3	151.9	20	130 190	10	5.5	32.6	79
TAPT-20B	-	106.4	136.0	139.3	151.9	20	130 200	11	3.7	33.4	86
TAPT-20C	-	106.4	136.0	139.3	151.9	20	130 200	12	3.7	33.2	85
TAPT-30A	-	80.1	115.8	104.8	227.8	20	130 200	13	5.2	26.0	80
TAPT-30B	-	80.1	115.8	104.8	227.8	20	130 200	14	4.6	28.1	87
TAPT-30C	-	80.1	115.8	104.8	227.8	20	130 200	15	4.6	28.2	89

[a]TBA : Trichlorobenzoic acid. [b]TMP : Trimethylolpropane. [c]AA : Adipic acid. [d]PCP : Polycaprolactone 0201. [e]TT-adduct : TBA/TMP intermediate.

제거한 후 감압건조하여 암갈색의 투명 점조액상인 TBA/ TMP 중간체 neohexanediol trichlorobenzoate (TT-adduct)를 얻었다.

TBA 함량에 따른 트리클로로 락톤 변성폴리에스테르 : TBA 함량 10 wt%인 트리클로로 락톤 변성폴리에스테르의 합성은 Table 1의 TAPT-10B와 같이 하였고, 기타 반응조작 등은 TT-adduct 합성시와 동일한 방법으로 하였다. 반응생성물을 다량의 증류수와 에틸에테르에 침전시켜 미반응물질을 제거하여 정제하였으며, 흑갈색의 투명 점조액상의 TBA 함량 10 wt%인 트리클로로 락톤 변성폴리에스테르 프리폴리머(TAPT-10B)를 얻었다.

또한 TBA 20 wt%와 30 wt%인 락톤 변성폴리에스테르의 합성은 역시 Table 1의 TAPT-20B와 TAPT-30B의 조건으로 하였고, 이외의 모든 합성방법과 정제과정을 TAPT-10B 경우와 같게 하여 TBA 20 wt%와 30 wt%인 트리클로로 락톤 변성폴리에스테르 프리폴리머(TAPT-20B, TAPT-30B)를 각각 얻었다.

염소 함량 및 동적점성도 측정. 앞절에서 합성된 TAPT류 속의 염소함량은 개량연소플라스크법으로,[10] 동적점성도는 KS M 5000-2121의 투명액체의 점성도 시험방법, 즉 Gardner tube법에[11] 따라서 각각 측정하였다.

분 석. IR 분광분석은 미국 Bio-Rad사의 FT-IR (FTS-40형)로서, NMR 분광분석은 용매로서 $CDCl_3$/TMS를 사용하여 Varian사(Unity-300형) ^{1}H-NMR spectrometer로 각각 분석하였다. 분자량 및 분자량 분포곡선은 미국 Waters사의 GPC(R-410형)를 사용하여, TGA는 DuPont사(951 Thermogravimetric analyzer)의 열분석법을 사용하여 질소 기류하에서 측정하였다. 또한 제조한 건조도막의 표면구조는 영국 Philips사 XL-30 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였는데, 표면은 일본 Eiko Engineering Ion Coater(Eiko IB-3형)을 사용해 금피막을 입힌 후 측정하였으며, 주사시간은 80초로 하였다.

난연도료의 제조. 변성폴리에스테르수지 용액은 앞에서 합성한 TAPT 110 g에 에틸셀로솔브, 부틸아세테이트, 에틸아세테이트 및 톨루엔을 각각 60 g씩 가하여 충분히 희석시킨 후, TiO_2 89 g, Byk-320 3.0 g, Dow Corning-11 1.0 g, Tinuvin-384 1.0 g, Tinuvin-292 0.5 g 및 DBTDL 0.5 g을 균일하게 블렌드하여 조제하였다. 이소시아네이트 경화용액은 Desmodur IL 220 g을 단독으로 취하였다.

한편 2성분계 폴리우레탄 난연도료의 제조는 위에서 조제된 변성폴리에스테르수지 용액 445 g과 이소시아네이트 경화용액 220 g을 상온경화시켜 얻었는데 TAPT-10 B/IL, TAPT-20 B/IL, TAPT-30 B/IL로 제조된 2성분계 폴리우레탄 난연도료를 TIPU-10B, TIPU-20B, TIPU-30B로, 또한 공시험인 락톤 변성폴리에스테르(AA/TMP/PCP 프리폴리머=APT-1)인 APT-1/IL은 AIPU-1로 각각의 명칭을 정하였다.

도료 물성시험. 도료의 물성측정용 시편은 3종류의 재질을 택하였고, 아래와 같은 규격으로 도료시편을 제작하였다. 냉간압연강판(KS D 3512)을 사용시에는 KS M 5000 - 1111의 규격에 따라, 주석판(KS D 3516)을 사용시에는 KS M 5000 - 1112의 규격에 의거하여, 또한 유리판을 사용시는 KS M 5000 - 1121의 규격에 각각 맞추었으며, 도막 두께는 0.076 mm가 되도록 doctor film applicator를 사용하여 코팅하였다.

물성시험은 Table 2에 표시한 조건에 맞추어 행하였다.

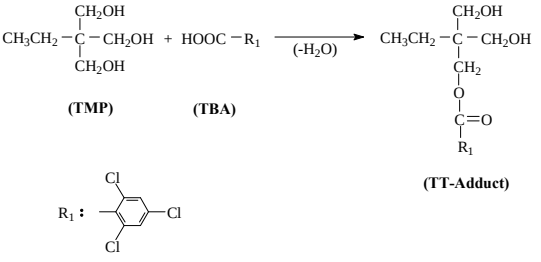
난연성 측정. 3종류의 측정기로서 난연도료의 난연성 여부를 시험하였다. 연소성은 수직시험(ASTM D 568 - 77)과 수평시험(ASTM D 635 - 88)에 의거하였으며,[6] 가연성 시험(ASTM D 2863 - 77, A형 시편 채택)은 한계산소지수(LOI)법 [일본 Suga 시험기(주), ON - 1형]을[12] 채택하여 측정하였다. 또한 45° Meckel burner법 (JIS Z - 2150)으로도[13] 난연성을 측정하였는데, 각종 직물에 대한 난연가공 실험조건은 다음과 같다. 시료는 정련한 아크릴 직물[100%, 한일합섬(주)의 Ne 2/36으로 제직], 나일론 태피터[동양나일론(주)의 70D/24F] 및 폴리에스테르 태피터[삼영직물(주)의 75D/24F]를 사용하였고, wet pick - up은[14] 아크릴 직물 80%, 나일론 태피터와 폴리에스테르 태피터는 60%가 되도록 하였으며, 각각의 경화조건은 100 ℃에서 5분간으로 하였다.

Table 2. Test Methods and Conditions of Physical Properties

tests	instrument and specification
viscosity (KU)	Krebs - Stormer viscometer
	Pacific Scientific Co., serial 80328
	KS M 5000 - 2122
contrast ratio	KS M 5000 - 3111
fineness of grind	Braive Instruments Co., type 2020
	KS M 5000 - 2141
drying time	Dry - through method
	KS M 5000 - 2512
pot - life	Krebs - Stormer viscometer
	JIS K 5400 (4.9)
hardness	Yasuda Seiki Seisakusho, serial 4664
	JIS K 5400 (8.4.1)
impact resistance	DuPont Impact tester, type 552
	Ureshima Seisakusho
	JIS K 5400 (8.3.2)
60 ° Specular gloss	Glossmeter
	Pacific Scientific Co., Glossgard II
	KS M 5000 - 3312
cross - hatch adhesion	Cross - cut test
	ISO 2409
abrasion resistance	Abrasion tester
	Tokyo Seiki Seisakusho, Taber
	FS 141C - 6192.1
yellowness index	Spectro color meter
difference	Data Color Ind. Co., ACS - 5
color difference	Spectro color meter
	Data Color Ind. Co., ACS - 5

결과 및 고찰

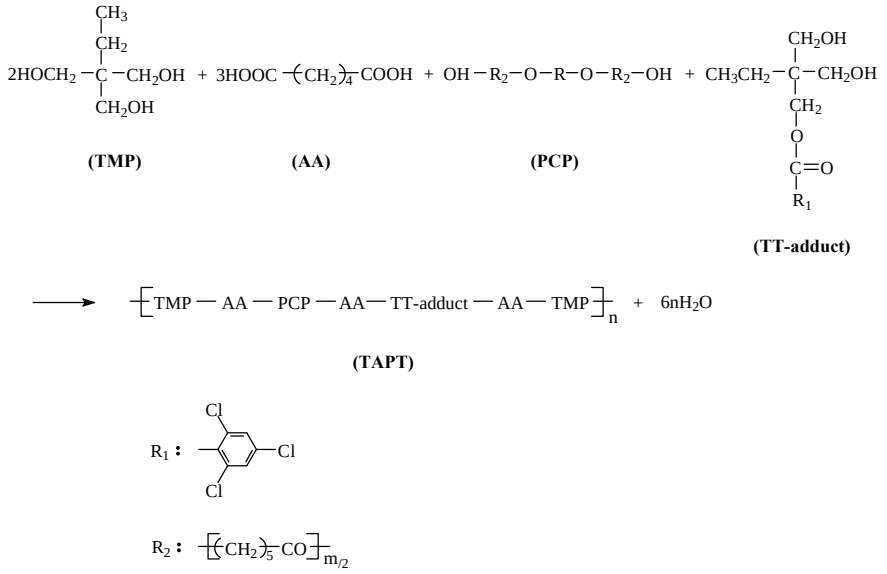
트리클로로 락톤 변성폴리에스테르의 합성확인. 본 실험에서의 공시험인 락톤 변성폴리에스테르 즉, APT - 1(Table 1)의 합성은 저자들이 전보에서[15] 이



Scheme 1. Synthesis of TT - adduct.

Table 3. FT-IR and ^{1}H-NMR Chemical Shifts of TT-adduct and TAPT-10B

products	FT - IR (NaCl, cm^{-1})	^{1}H - NMR (300 MHz, $CDCl_3$, δ in ppm)
TT - adduct	1740 : C=O	0.9 (CH_3 - C)
	3430 : OH	1.5 (C - CH_2 - C)
	1060 : OH of 1° - alcohol	3.6 (C - CH_2 - O -)
	2970 : CH_3	4.4 (C - CH_2 - OCO -)
	1470 : - CH_2 -	7.4 (- CH=CH of Ar)
	1580 : C=C of Ar	
TAPT - 10B	1740 : C=O	0.9 (CH_3 - C)
	1170 : C - O -	1.5 (C - CH_2 - C)
	2940 : CH_3	2.3 (C - CH_2 - CO -)
	1460 : - CH_2 -	3.6 (C - CH_2 - O -)
	1590 : C=C of Ar	4.1 (C - CH_2 - OCO -)
		7.4 (- CH=CH of Ar)



Scheme 2. Synthesis of TAPT.

미 합성내용을 밝혔기 때문에 그의 반응조작 및 구조확인 등을 생략하였다.

트리클로로 락톤 변성폴리에스테르의 중요한 반응물질인 TBA/TMP 중간체 즉, TT - adduct의 합성확인을 먼저 열거하면 다음과 같다. TT - adduct의 구조식을 Scheme 1에, Table 3에 그의 FT - IR과 ^{1}H - NMR 분석결과를 각각 표시하였다. 대체로 Table 3의 TT - adduct 분석결과가 Scheme 1의 구조식과 잘 일치됨으로써 그 구조확인이 가능하였다. Table 1의 TT - adduct 조성에서 TBA : TMP의 반응몰비를 1:1로 취해 합성하였고, 그의 탈수량이 26.6 mL(이론값 27.0 mL)로 나타나 TBA/TMP의 합성이 1:1 adduct를 이룸을 확인하였다. 또한 앞에서 거론한 염소함량 측정법에 따른 TT - adduct의 염소함량 측정결과, 이론값이 31.19이고 측정값이 31.11로 나타나 TT - adduct의 합성이 잘 이루어졌음을 알았다.

한편 트리클로로 락톤 변성폴리에스테르 즉, TAPT의 합성은 TBA 함량 10, 20, 30 wt%에 대하여 TAPT - 10B, TAPT - 20B, TAPT - 30B를 제조했는데, 합성의 반응조건을 일괄하여 Table 1에, 추정되는 합성일반식을 Scheme 2에 각각 표시하였다. Table 1의 TAPT - 10A는 산가와 수득율에 있어 부적합하였고, TAPT - 10B와 TAPT - 10C의 합성물은 산가와 수득율에 있어 만족한 결과를 보였으나 TAPT - 10C는 색상이 연갈색에서 짙은 갈색으로 바뀌어 TAPT - 10B 합성물을 적정기준으로 선택하였다. TAPT - 20류에서 합성물 TAPT - 20A는 반응조건에 미달되어 부적합하였고, TAPT - 20B와 TAPT - 20C는 산가 3.7로서 같은 결과를 얻었으나, 수득율과 탈수량이 TAPT - 20B쪽이 더 양호하여 TAPT - 20B 합성물을 기준점으로 정하였다. TAPT - 30류에서는 TAPT - 30A는 역시 적정 반응조건에 미달되었고, TAPT - 30B와 TAPT - 30C에서는 합성의 물성치가 TAPT - 30C쪽이 좋게 나타났으나 색상이 짙어진 관계로 TAPT - 30B를 TAPT류의 기준 합성물로 결정하였다. 또한 TAPT 합성시에 촉매를 사용하지 않았는데, 이는 촉매를 사용할 경우 뒤의 이소시아네이트와 블렌드해서 도막처리할 때에 촉매의 영향으로 가사시간이 짧아지는 단점이 생기는 것을 고려한 때문이다.

Table 3에 TAPT - 10B의 FT - IR과 ^{1}H - NMR 분석결과를 나타냈는데, Scheme 2의 합성구조식과 비교적 피크가 잘 일치되어 TAPT - 10B의 구조가 확인되었다. 또한 TAPT - 30B의 경우도 기기분석을 하였으나 TAPT - 10B의 경우와 거의 동일하게 나타나 구조해석을 생략하였다.

Table 4. GPC Data for APT-1 and TAPTs

products	M_n	M_w	M_z	M_w/M_n
APT - 1	3100	15600	45700	5.03
TAPT - 10 B	2600	7500	20700	2.88
TAPT - 30 B	1900	4600	11800	2.42

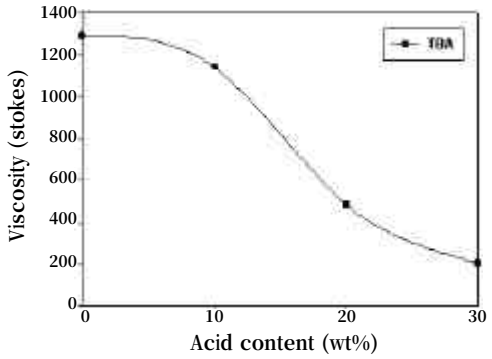


Figure 1. Effect of acid content on viscosity in lactone modified polyester.

Table 4에 공시험인 APT - 1과 TAPT류의 GPC 측정결과를 표시했는데, TBA의 함량이 증가할수록 반응성을 약화시키는 OH기가 점점 많아져,[16] 평균분자량 값이 감소되는 추세를 보여주었다.

동적점성도. Figure 1은 트리클로로 락톤 변성폴리에스테르의 TBA 함량변화에 따른 동적점성도와의 관계를 플롯한 것인데, APT - 1은 1290 stoke인데 반하여 TAPT는 염소함량이 증가함에 따라 동적점성도가 점차 낮아져 TBA 30 wt%에서는 200 stoke를 나타내었다. 이러한 경향은 TBA 즉, 1염기산의 함량이 증가함에 따라 고분자 주사슬의 구조가 선형을 유지할 가능성이 많아져, 결국 분기구조를 갖지 않음으로서 점성도가 감소하는 것으로 추측되었다.

TAPT의 열적 성질. 폴리에스테르의 열분해 반응메카니즘에 관해서는 분자사슬의 말단기가 먼저 열분해를 일으킨다는 설과,[17] 폴리에스테르 사슬이 끊어짐으로써 분해 반응이 일어난다는 이론이[18] 있으며, 또한 열분해에 의하여 카르복시 말단기가 증가한다고 알려져 있다.[19]

Figure 2는 각 생성물의 TGA 곡선인데, APT - 1은 300 490 ℃, TAPT - 10B는 270 475 ℃, TAPT - 30B는 255 460 ℃ 및 TT - adduct는

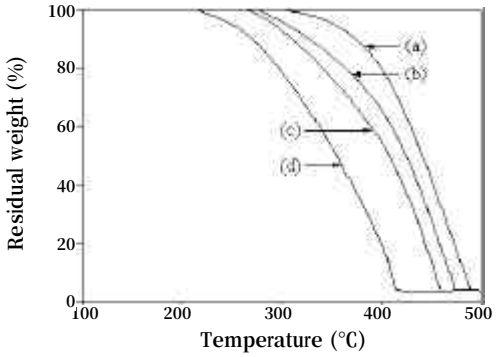


Figure 2. TGA thermograms of (a) APT - 1, (b) TAPT - 10B, (c) TAPT - 30B, and (d) TT - adduct with the heating of 10 ℃/min in N_2 gas.

Table 5. Comparison of Physical Properties of Flame-Retardant Polyurethane Coatings

tests	sample names			
	AIPU - 1	TIPU - 10B	TIPU - 20B	TIPU - 30B
viscosity (KU)	76	73	71	69
contrast ratio	97.1	97.7	98.5	98.4
fineness of grind	7	7^+	7^+	7^+
drying time (min)	178	155	135	122
pot - life (h)	32	26	23	19
pencil hardness (7days)	2H	H	F	HB
impact resistance (500 g)				
direct (50 cm)	5	4	3	2
reverse (50 cm)	5	5	4	3
60 ° Specular gloss	88	89	91	93
cross - hatch adhesion (%)	100	100	100	100
abrasion resistance (mg loss/200 cycles)	0.25	0.29	0.36	0.40
yellowness index difference (δN)	0.4	0.6	1.1	1.3
color difference (δL)	1.1	2.9	3.7	4.5

215 490 ℃의 온도 범위에 걸쳐 각각 1단계의 중량감소를 보여주었는데, 위의 값을 보아 난연성분인 TBA 함량이 증가할수록 열안정성이 나빠져 고온에서 쉽게 열분해가 진행됨을 알았다. 이러한 현상은 할로겐화물의 열안정성 문제로서, 할로겐화물은 고온에서 쉽게 열분해된다는 이론과[20] 잘 부합되는 것이다.

도료의 물성변화. 제조된 난연도료(TIPU류)와 비난연도료(AIPU - 1)와의 도막물성측정 결과를 Table 5에 표시하였다. Table 5의 각종 도막물성값 중에서 은폐율, 가사시간 및 접착력은 우수하게, 점도, 연화

도, 건조시간, 광택도 및 내마모성은 양호하게 각각 나타났으며, 경도, 충격강도, 황변도 및 색차는 다소 불량하게 나타났다. 이들 중 특히 황변도와 색차는 AIPU-1보다 TIPU류 쪽이 나쁘게 나타났는데, 이는 제조된 난연도료에는 염소기가 도입됨으로써 황변현상이[21] 일부 일어났기 때문인 것으로 해석되었다. 한편 최근의 합성도료의 도막특성에서 짧은 건조시간과 긴 가사시간을 요구하는 경향이 많은데, 제조된 난연도료의 건조시간이 122 155분(4시간 이내 양호)으로, 가사시간이 19 26시간(4시간 이상 양호)으로 각각 나타나 소위 속건성의 이상적인 도료임이 판명되었다. 한편 AIPU-1의 물성은 거의 전부가 양호한 물성값을 보여줌으로써, 서론에서 언급한 폴리에스테르 폴리올과 폴리카프로락톤 폴리올의 물성 장점이 나타남을 알 수 있었다.

도료의 난연효과 검토. 난연성 도료는 자기소화성 도료로서, 분해가스가 연소되는 유염연소 과정을 억제시켜 싸이클을 절단하여 무염연소 과정을 정지시킴으로서 방화작용을 하는 것으로 알려져 있다.[22]

난연성 도료의 난연성분으로는 주로 인, 안티몬 이외에도 브롬, 염소 등의 할로겐 원소들이 많이 사용되고 있는데,[23] 그 중에서도 염소는 기체상태에서 난연효과가 좋기 때문에 연소시에 일어나는 화학반응을 역행시키거나 완료시키며, 염소를 함유하는 무거운 기체를 발생시켜 산소의 접근과 열전달을 방지한다. 따라서 열분해 과정에서 보다는 점화나 연소과정에서 난연효과가 훨씬 좋아지는 것이다.[24]

Table 6에 비난연도료인 AIPU-1과 난연도료인 TIPU류의 연소성 시험결과를 표시했는데, 수직시험에서 AIPU-1의 완전 연소시간이 102초인데 반하여 TIPU-15B는 216초로 각각 나타났으며, TIPU-20B 이상에서는 불꽃 발화 후 곧 불꽃이 꺼졌다. 또한 수평시험에서는 AIPU-1의 완전 연소시간이 185초로 나타났으며, 기타 난연도료의 시료는 불꽃을 강하게 점화시켜도 발화된 후 곧 꺼짐으로써 측정이 불가능 하였다.

Figure 3은 LOI법에 의한 난연성 측정결과인데, TBA 함량증가에 따라 난연효과가 점차 신장되어 TBA 30 wt% 시는 LOI 27%를 나타내었다. 일반적으로 비난연성 폴리우레탄수지의 LOI값이 17%선임을 감안할 때 난연성이 증진되었음을 알 수 있었다.

Table 6. Flame Retardancy Test of the Synthesized Coatings

testing methods	samples					
	AIPU-1 (S)	TIPU-5B[a] (S)	TIPU-10B (S)	TIPU-15B[a] (S)	TIPU-20B (S)	TIPU-30B (S)
vertical	102[b]	129	157	216	SE[c]	SE
horizontal	185	240	SE	SE	SE	SE

[a]The blends of TAPT-5B/IL and TAPT-15B/IL were named TIPU-5B and TIPU-15B, respectively.
[b]The average value obtained from the result of five independent tests.
[c]SE : It denotes self-extinguishing property.

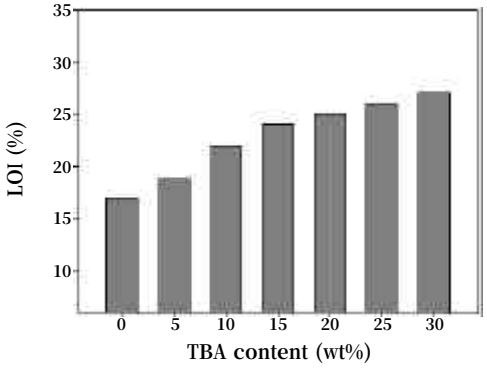


Figure 3. Relationship between LOI and trichloro-benzoic acid content of lactone modified polyester in the two-component polyurethane flame-retardant coatings.

Table 7 9는 45° Meckel burner법에 의해 측정된 난연성 시험결과인데, 표의 탄화장 시험 중 아크릴 직물의 난연성에서는 TIPU-20B와 -30B에서 탄화길이가 5.2 cm 이하이고, 잔염(afterflaming)과 잔진(afterglow)이 1초 이하로 나타나 난연 1급에 해당되어 아크릴 직물에 양호한 난연효과를 보여주었다. 나일론 태피터와 폴리에스테르 태피터에서도 난연수치가 아크릴 직물일 때와 거의 비슷한 경향을 나타냄으로써 상당한 난연효과를 부여함을 알 수 있었다.

이상의 결과로서 염소함량이 증가할수록 난연성이 향상되었는데, 이러한 현상은 앞의 열분석 결과에서와 같이 염소의 열분해가 먼저 일어나 염소가스가 산소를 차단시켜 폴리우레탄 도료 성분의 연소를 억제 즉, 앞에서 거론한 유염연소 과정을 억제함으로써 Table 6 9 및 Figure 3에서와 같이 TBA 즉, 염소

Table 7. Flame Retardancy of Acrylic Fabrics Treated with Synthesized Flame-Retardant Coatings

exp. no.	45° Meckel burner method		
	char length (cm)	afterflaming[a] (sec)	afterglow[b] (sec)
Untreated	BEL[c]	-	-
TIPU - 10B	20.9	27.1	2.0
TIPU - 20B	5.2	0	0
TIPU - 30B	4.7	0	0

[a]Burning time of sample with spark was measured from end time of heating flame.
[b]Indicates combusting state without spark from end time of heating ; it was determined by observation after 1 min from the end time of heating.
[c]Burned entire length.

Table 8. Flame Retardancy of Nylon Taffeta Treated with Synthesized Flame-Retardant Coatings

exp. no.	45° Meckel burner method		
	char length (cm)	afterflaming[a] (sec)	afterglow[b] (sec)
B - 1[a]	8.8	0	0
B - 2[b]	BEL	-	-
TIPU - 10B	5.7	2	0
TIPU - 20B	4.8	1	0
TIPU - 30B	4.3	0	0

[a]Original fiber not treated with flame - retardant coating and resin.
[b]Fiber treated with resin only.

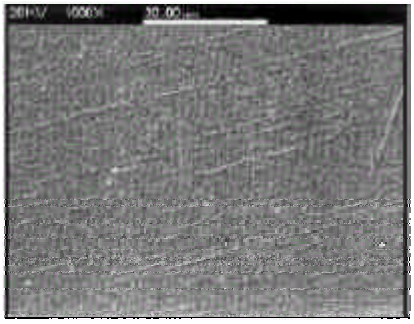
Table 9. Flame Retardancy of Polyester Taffeta Treated with Synthesized Flame-Retardant Coatings

exp. no.	45° Meckel burner method		
	char length (cm)	afterflaming[a] (sec)	afterglow[b] (sec)
B - 1	7.9	2	0
B - 2	BEL	-	-
TIPU - 10B	5.3	0	0
TIPU - 20B	4.5	0	0
TIPU - 30B	3.6	0	0

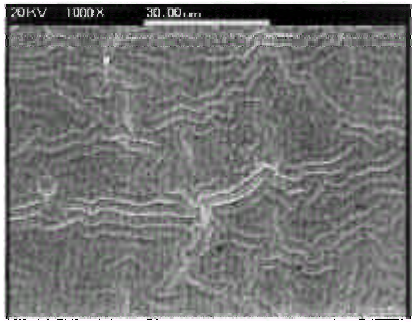
[a]Original fiber not treated with flame - retardant coating and resin.
[b]Fiber treated with resin only.

함량이 증가할수록 자기소화성이 강하게 작용하여 불에 타지 않는다고 해석되었다.

도막의 모폴로지. Figure 4는 SEM에 의한 2성분계 폴리우레탄 난연도료의 표면구조를 나타낸 것인데,



(a)



(b)

Figure 4. Scanning electron micrographs of the surface structure of two - component polyurethane flame - retardant coatings. (a) AIPU - 1 and (b) TIPU - 30B [original magnifications]×1000.

AIPU - 1은 가는 물결모양 무늬를, TIPU - 30B는 주름살 무늬를 각각 보여주었다. 주름살 무늬는 건조시간에 따른 차이로서, 건조시간이 빠른 TIPU - 30B가 건조 중 평활성이 저하되어 이러한 무늬가 발생했다고 해석되었다. 전체적인 표면구조에서 약간의 주름살을 제외하고는 대체로 양호한 상태를 나타내어 도막표면의 상분리가 생기지 않음을 알 수 있었다.

결 론

난연성분을 지닌 트리클로로 락톤 변성폴리에스테르를 합성하고, 여기에 이소시아네이트 성분인 Des - modur IL을 가하여 상온경화시켜 폴리우레탄 난연도료를 제조한 후, 비난연도료와의 비교실험을 통하여 도막 물성시험과 난연성 시험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

트리클로로 락톤 변성폴리에스테르 합성의 적정 반응조건은 130 200 ℃에서 10 14시간 이었으며 수득율 86 87%, M_n 1900 2600, M_w 4600 7500 및 다분산도 2.42 2.88을 얻었다. 제조된 난연도료와 비난연도료와의 도막물성 비교시험에서 난연도료의 물성이 비난연도료의 물성보다 뒤떨어지지 않고 대체로 양호한 물성값들을 보여주었으며, 특히 난연도료의 건조시간이 122 155분으로, 가사시간이 19 26시간으로 각각 나타나 소위 속건성의 이상적인 도료임이 판명되었다. 한편 난연도료의 난연성 시험에서 수직법시 난연성분인 트리클로로벤조산 함량 20 wt% 이상에서 불꽃에 타지 않았고, LOI법에서는 25 27%의 수치를 보여주었으며, 45° Meckel burner 법에서는 탄화길이가 3.6 5.2 cm로서 난연 1급을 나타냄으로써 난연효과가 크게 발휘됨을 알 수 있었다.

감사의 글 : 본 연구는 과학기술부, 한국과학재단 지정 명지대학교 천연신기능성소재연구센터(RRC)의 지원에 의한 것으로서 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. Vessot and J. Andriew, *J. Coat. Technol.*, 70(882), 67 (1998).
2. S. Paul, "Paint and Surface Coating Technology", p. 277, Wiley, Chichester, 1985.
3. V. M. Bhatnagar and J. M. Vergnaud, *Fire Saf. J.*, 4, 163 (1981).
4. D. G. Anderson and J. T. Vanderberg, *Anal. Chem.*, 57, 15 (1985).
5. H. S. Park, J. H. Keun, and K. S. Lee, *J. Polym. Sci. (Part A) Polym. Chem.*, 34, 1455 (1996).
6. H. S. Park, H. S. Hahm, and E. K. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, 61, 421 (1996).
7. C. H. Park, J. P. Wu, H. S. Park, and S. K. Kim, *J. Coat. Technol.*, 69(875), 41 (1997).
8. 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, p. 259, Wiley, New York, 1989.
9. Union Carbide Co., "Tone Polyols for High-Performance Coatings, Adhesives, and Elastomers", 2nd Ed., p. 1, Union Carbide Chem. & Plastic Tech. Co., New York, 1989.
10. H. S. Park, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, 3, 670 (1992).
11. H. K. Kim, M. S. Dissertation, Myongji Univ., Yongin, Korea, 1993.
12. W. C. Kuryla and A. J. Papa, "Flame Retardancy of Polymeric Materials", vol. 4, p. 6, Marcel Dekker, Inc., New York, 1982.
13. H. K. Kim, J. H. Keun, H. S. Hahm, M. S. Pyoun, and H. S. Park, *J. Kor. Fiber Soc.*, 30, 752 (1993).
14. H. Rath, E. Herbolsheimer, and S. Stapt, *Tex. Res. J.*, 30, 201 (1960).
15. H. S. Park, S. Y. Kwon, K. J. Seo, W. B. Im, J. P. Wu, and S. K. Kim., *J. Coat. Technol.*, 71(899), 59 (1999).
16. 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, Wiley, New York, 1985.
17. R. Yokouchi and I. Nakamura, "Polyester Fiber", 5th Ed., p. 87, Korona Co. Ltd., Tokyo, 1974.
18. H. A. Pohl, *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 5660 (1951).
19. R. J. Gardner and J. R. Martin, *J. Appl. Polym. Sci.*, 25, 2353 (1980).
20. H. Konishi and C. Hirao, "Flame Retardants", p. 42, Saiwai Shobo, Tokyo, 1972.
21. L. J. Calbo, "Handbook of Coatings Additives", p. 250, Marcel Dekker, Inc., New York, 1992.
22. C. P. Fenimore and F. J. Martin, *Mod. Plast.*, 44, 141 (1966).
23. A. F. Grand and C. A. Wilkie, "Fire Retardancy of Polymeric Materials", p. 245, Marcel Dekker, Inc., New York, 2000.
24. W. C. Kuryla and A. J. Papa, "Flame Retardancy of Polymeric Materials", vol. 4, p. 19, Marcel Dekker, Inc., New York, 1982.