

# 인산염 함유 변성폴리에스테르/TDI-Adduct에 의한 폴리우레탄 난연도료의 제조와 도막 물성

임 완 빈 · 박 홍 수\*

국립기술품질원

\*명지대학교 공과대학 화학공학과

Preparation and Physical Properties of Polyurethane Flame  
Retardant Coatings by Phosphate-Containing Modified Polyester/TDI-Adduct

Wan-Bin Im and Hong-Soo Park\*

National Institute of Technology and Quality, Kwacheon 427-010, Korea

\*Department of Chemical Engineering, Myong Ji University, Yongin 449-728, Korea

## ABSTRACT

Two-component polyurethane flame retardant coatings were prepared by blending phosphate-containing modified polyesters(PMPEs) and TDI-adduct. PMPEs were synthesized by polycondensation of dimethyl phenylphosphonate, a flame retardant component, with 1,4-butanediol, adipic acid, and trimethylolpropane. The content of dimethyl phenylphosphonate was varied 10, 15, and 20wt% for the reaction. Various physical properties of these new flame retardant coatings were comparable to non-flame retardant coatings. Coatings with 20wt% dimethyl phenylphosphonate did not burn during the vertical burning test.

## 1. 서 론

고대 이래로 불은 인류와 더불어 살아왔기에 불에 의한 화재발생의 방지는 필연적이었다. 그러므로 각종 내장재 혹은 합성섬유 등에 착화된 불의 확산을 자기소화로 유도하거나 화재가 확대될때까지 시간을 지연시키는 작용을 하는 난연제의 개발은 필수적이었다.

그 중에서도 도료분야는 건축물의 모든 내장재 부문에 코팅처리를 하기 때문에 난연도료의 개발은 시급한 실정이고 최근에 가장 각광을 받고 있는 상온경화형인 폴리우레탄 도료의 난연화는 꼭 이루어져야만 하는 과제이다. 폴리우레탄 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 미루어 볼 때, 폴리우레탄 도료만큼 이상적인 장점을 지닌 도료가 없기 때문이다<sup>1,2)</sup>.

폴리우레탄 난연도료는 주로 비발포성의 난연성 도료<sup>3)</sup>에 속하는데, 이는 유기질계의 자기소화성 난연제 성분을 도입하기 때문이다. 폴리우레탄의 연소성은 구조상 폴리를 또는 폴리아소시아네이트가 큰 영향을 미치며, 폴리우레탄 도료에 난연성을 부여할 때 폴리를 쪽에는 주로 인, 염소 및 브롬기 함유 폴리를<sup>4,5)</sup>을, 폴리아소시아네이트 쪽에는 지

방죽 내지는 방향족 이소시아네이트를 도입하는 경향이 많다<sup>6)</sup>.

폴리우레탄 난연도료에 관한 최근의 연구사례를 살펴 보면, Haythornthwaite<sup>7)</sup>는 난연도료의 난연성기 종류에 따른 연소시간을 비교 검토하였고, Bhandari와 Chandra<sup>8)</sup>는 castor oil alkyd에 염소기를 도입하여 난연도료를 제조하였으며, 저자 등<sup>9-11)</sup>은 2성분계 폴리우레탄 도료에 염소기 혹은 브롬기 등의 난연성기를 도입하여 난연도료를 제조한 바 있다. 그러나 연소시 발생하는 연소가스의 유독성 문제로 개발에 문제점이 지적되고 있는 실정이다.

무독성계 도료 중 가장 중요시되고 있는 분야는 인 함유 도료이며, 인 함유 도료는 브롬이나 염소기를 도입한 난연도료보다 2~4배의 난연효과를 갖고 있는 것으로 알려져 있다<sup>12)</sup>. 인 함유 난연도료에 관한 연구로서 Nippon Kokan사<sup>13)</sup>는 PVC, 멜라민 및 ammonium polyphosphate 등을 블렌드하여 철판시편에 난연처리를 하였으며, Weil과 McSwigan<sup>14)</sup>은 인산의 멜라민염을 수지류와 블렌드하여 난연도료를 제조하였다. 그러나 지금까지 알려진 인 함유 난연도료는 위에서와 같이 반응형 도료가 아닌 단순블렌드나 혼련 등에 의해 제조됨으로써 도막표면의 균열에 의한 상분리 현상, 도막물성의 저하 및 시간이 경과함에 따른 난연성 물질의 침출현상 등의 부작용을 낳고 있다<sup>15)</sup>.

따라서 본 연구에서는 무독성의 반응형 난연도료를 제조할 목적으로 난연성분으로서 인산염인 dimethyl phenylphosphonate를 택하고 2염기산, 디올 및 트리올과 축중합하여 인산염 함유 변성폴리에스테르를 합성하고, 이어서 이소시아네이트인 toluene diisocyanate(TDI)-adduct와 가교시켜 3차원 망상구조의 난연도료를 제조하였다. 제조된 난연도료로서 제반 도막 물성 시험과 함께 연소성 시험을 실시하여 난연효과를 알아보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

Dimethyl phenylphosphonate(DMP)는 Tokyo Kasei사, 아디프산(AA)과 1,4-부탄디올(BD)은 Sigma Chemical사제, 트리메틸올프로판(TMP)은 Junsei

Chemical사의 1급시약을 각각 그대로 사용하였다. 이소시아네이트는 Bayer Leverkusen사의 Desmodur L-75(L-75) [TDI-adduct, 고형분 함량 75%, NCO 함량 13.0%, 점도(20℃) 2000±500 cps], 습윤·분산제는 Byk-Mallinckrodt의 Byk P-104S, 플로우개량제는 Dow Chemical사의 Dow Corning-11, 백색안료는 British Titan Product사의 TiO<sub>2</sub> 정제품을 각각 사용하였다.

### 2.2. 변성폴리에스테르의 합성

변성폴리에스테르(MPE)의 합성은 Table 1의 MPE 합성조건으로 하였는데, 교반속도는 250rpm, 온도는 70℃에서 질소가스를 주입시켰고, 주입속도는 30mL/min을 유지하였다. 10℃/hr의 속도로 승온하여 에스테르화 하였는데, 140℃에서 탈수가 시작되어 190℃까지 탈수가 진행되었다. 다음 220℃에서 3시간 반응을 지속시킨 후 반응을 종결시켰으며 반응의 종말점은 산가측정과 탈수량을 계산하여 결정하였다. 반응 생성물을 10배량의 크실렌에 의해 침전시켜 미반응물질을 용해 제거한 다음 40℃, 2mmHg 하에서 감압건조하여 담황색의 점조투명 액상인 OH함유 폴리에스테르인 BD/AA/TMP의 폴리에스테르 프리폴리머(MPE)를 얻었다.

### 2.3. 인산염 변성폴리에스테르의 합성

DMP 함량 10wt%인 변성폴리에스테르의 합성은 앞의 Table 1의 PMPE-10 조건으로 하였고, 기타 합성방법은 MPE 합성때와 같게 하였다. 반응생성물을 10배량의 증류수와 노르말헥산에 침전시켜 미반응물질을 제거한 다음 MPE 감압건조때와 같은 조작으로 하여 미황색인 점조투명한 액상의 DMP 함량 10wt%인 변성폴리에스테르 프리폴리머(PMPE-10)를 얻었다.

또한 DMP 15wt%와 20wt%인 변성폴리에스테르의 합성은 역시 Table 1의 PMPE-15와 PMPE-20 조건으로 하였고, 이외의 모든 합성방법과 정제과정을 PMPE-10 경우와 같게 하여 DMP 함량 15wt%와 20wt%인 무색투명 액상의 변성폴리에스테르 프리폴리머(PMPE-15, PMPE-20)를 각각 얻었다.

Table 1. Polymerization Conditions for Modified Polyester and Phosphate-Containing Modified Polyesters

Products	Materials					Reactions				
	BD <sup>a)</sup> g (mol)	AA <sup>b)</sup> g (mol)	TMP <sup>c)</sup> g (mol)	DMP <sup>d)</sup> g (mol)	Toluene <sup>g</sup>	Temp (°C)	Time (hrs)	Acid value	Dehydration (mL)	Yield (%)
MPE	87.1 (0.97)	241.8 (1.66)	130.7 (0.97)	—	16	140~220	16	2.7	59.0	90
PMPE-10	87.1 (0.97)	208.5 (1.43)	130.0 (0.96)	40.0 (0.22)	16	150~200	14	4.6	64.8	83
PMPE-15	86.4 (0.96)	191.8 (1.31)	129.7 (0.96)	60.0 (0.32)	16	150~200	15	4.9	67.1	80
PMPE-20	86.2 (0.96)	175.2 (1.20)	129.3 (0.96)	80.0 (0.43)	16	150~200	16	5.3	70.3	79

<sup>a)</sup>BD : 1,4-Butanediol.<sup>b)</sup>AA : Adipic acid.<sup>c)</sup>TMP : Trimethylolpropane.<sup>d)</sup>DMP : Dimethyl phenylphosphonate.

#### 2.4. 기기분석 및 동적점도 측정

IR 분광분석은 미국 Bio-Rad사의 FT-IR(Digilab FTS-40형)로서, NMR 분광분석은 미국 Varian (Unity Plus 300형) <sup>1</sup>H-NMR로서, 분자량 및 분포 곡선은 미국 Waters사의 GPC(R-410형)를 사용하고, 또한 열분석법인 TGA는 미국 Du Pont사제 (951 Thermogravimetric analyzer)를 사용하여 N<sub>2</sub> 기류하에서 측정하였다. 동적점도는 KS M 5000-2121의 투명액체의 점도 시험방법 즉, Gardner tube 법에 따라서 측정하였다.

#### 2.5. 난연도료의 제조

폴리에스테르 수지용액은 앞에서 합성한 PMPE 110g에 부틸아세테이트, 에틸아세테이트, 셀로솔브아세테이트 및 톨루엔을 각각 40g씩 가하여 회석시킨 후, 백색안료인 TiO<sub>2</sub> 88g, 습윤·분산제인 Byk P-104S 0.3g 및 플로우개량제인 Dow Corning-11 0.4g을 균일하게 배합하여 조제하였다. 또한 폴리이소시아네이트 수지 경화용액은 이소시아네이트인 L-75 136g에 셀로솔브아세테이트와 크실렌을 각각 21g씩을 가하여 회석시켜 조제하였다.

한편 2성분계 폴리우레탄 난연도료의 제조는 도막을 만들고자 할 시간에 맞추어 위에서 각각 조제된 폴리에스테르 수지용액 359g과 폴리이소시아네이트 수지 경화용액 178g을 블렌드하여 만들었는

데 PMPE-10/L-75, PMPE-15/L-75, PMPE-20/L-75으로 제조한 2성분계 폴리우레탄 난연도료를 PLFRC-10, PLFRC-15, PLFRC-20으로 각각 명명하였으며, MPE/L-75는 명칭을 MLFRC로 정하였다.

#### 2.6. 물성 시험

시험제작 : 도료의 물성 시험을 위한 시험편은 3종류를 제작하였다. 냉간압연강판(KS D 3512)을 사용시는 KS M 5000-1111의 도료 시험용 철판의 제작방법에 따라, 주석판(KS D 3516)을 사용시는 KS M 5000-1112의 도료 시험용 주석판 제작방법에 따라서, 또한 유리판을 사용시는 규격을 200mm×150mm×5mm로 맞추고, 도포와 건조 방법은 앞의 주석판과 냉간압연강판의 조건과 같게 하였다.

물성 시험방법:점도측정은 Krebs-Stormer viscometer (Pacific Scientific사, serial 80328형)로서, 건조시간 측정은 고화건조법으로서, 가사시간 측정은 앞의 점도 측정시와 같은 방법으로 하여 점도가 최고 값인 140 KU에 도달하면 경화가 일어난 것으로 판정하였다. 경도측정은 Sward 경도법으로서, 60° 경면광택도 측정은 KS M 5000-3312의 도료의 60° 경면광택도 시험법으로서, 접착력은 시험편을 주석판(KS D 3516)으로 제작하여 도료의 접착력 시험법으로서, 내마모성은 시험편을 냉간압연강판으

로 제작하여 도료의 내마모성 시험방법(FS 141-6152)에 의거하여 각각 측정하였다.

또한 촉진내후성 측정은 Xenon weather- Ometer (Atlas Electric Devices사, Ci 65A형)으로서, 황변도 측정은 Spectro color meter (Nippon Denshoku Kogyo사, SZ-Σ80형)로서, 명도지수차 측정은 KS M 5000-3031의 도료색상의 명도지수차 시험방법에 의거하였다.

### 2.7. 난연성 시험

합성된 인 함유 난연도료인 PLFRC의 난연성은 수직 및 수평시험으로 측정하였다.

수직시험(ASTM D 568-77)은 5 inch×0.5 inch×0.1 inch인 시험 시편을 제작하여 수직으로 고정시킨 다음 메탄 불꽃을 1 inch 높이로 조절하여 시험 시편의 하단 중앙부에 10초간 연소시킨 후 불꽃을 제거하고 시편의 계속적인 연소시간을 측정하여 난연성을 시험하였다. 수평시험(ASTM D 635-88)은 수직시험과 같은 시편에 1 inch와 4 inch 지점에 각각 표선을 긋고 수평으로 설치한 후 메탄 불꽃을 1 inch 높이에서 1 inch 지점까지 연소시킨 다음 불꽃을 제거하고 4 inch 지점까지 계속적으로 연소하는 시간을 측정하여 난연성을 시험하였다.

## 3. 결과 및 고찰

폴리우레탄 도료의 물성은 주로 폴리올 종류의 선택에 따라 달라지게 되는데<sup>1)</sup>, 폴리올 중 가장 널리 쓰이는 종류로는 폴리에스테르, 폴리에테르 및 폴리아크릴레이트 등이 있다. 본 연구에서는 폴리올쪽 성분으로서 폴리에스테르를 선정하였으며, 도

료의 물성을 맞추기 위하여 OH 값 210~220, OH 함량 6.5%, 산가 1~5의 조건을 취하였다<sup>16)</sup>. 변성폴리에스테르 폴리올인 MPPE 프리폴리머의 합성은 전보<sup>9)</sup>에서 이미 밝혔기 때문에 제반 반응조건을 생략하였다.

### 3.1. 인산염 함유 변성폴리에스테르의 합성 확인

일찌기 Petrov등<sup>17)</sup>은 dialkyl phosphite와 hexamethylene diol로서 poly(hydrogen phosphonate)를 합성하였고, Serini 등<sup>18)</sup>은 dialkyl phosphone과 diol을 반응시켜 branched polyphosphonate를 합성한 바 있다. 이상의 2가지 반응에서 인 화합물은 루이스산으로서 거동하여 소위 알킬화체로서 알코올과 반응한 예이다.

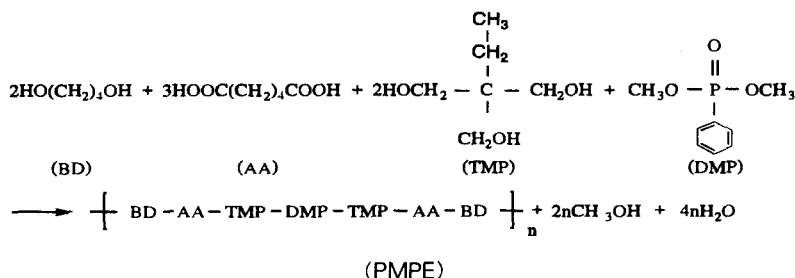
본 연구에서는 위의 반응을 기초로 하여 디올로서 BD, 트리올로서 TMP, 2염기산으로서 AA 및 난연성분으로서 DMP를 각각 사용하여 중축합에 의한 Scheme 1과 같은 일반식의 인산염 함유 변성폴리에스테르를 합성하였고, 그 합성조건을 앞의 Table 1에 표시하였다.

Table 2는 PMPE-10의 FT-IR과 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼인데, 대체로 Scheme 1의 구조식과 잘 일치함으로써 그 구조확인이 가능하였다. 또한 PMPE-20의 스펙트럼도 측정은 하였으나 PMPE-10의 피크와 거의 동일하게 나타나 피크 해석을 생략하였다.

Table 3은 MPE와 PMPE류의 평균분자량과 분자량 분포도를 나타낸 것인데, 인산염 함유량이 많아질수록 평균분자량 값이 감소하였으며, 이에 대응하여 다분산도 값도 저하됨을 알았다.

### 3.2. PMPE의 DMP 함량에 따른 동적점도 변화

폴리올과 폴리이소시아네이트로서 구성된 2성분계 폴리우레탄 도료의 동적점도는 주로 폴리올 성



Scheme 1. Synthesis of PMPE

Table 2. FT-IR and  $^1\text{H-NMR}$  Chemical Shifts of PMPE-10

Product	FT-IR(NaCl, $\text{cm}^{-1}$ )	$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, $\text{CDCl}_3$ , $\delta$ in ppm)
PMPE-10	1740 : C=O	0.9( $\text{CH}_3\text{-C}$ )
	1180 : C-O-	1.4( $-\text{CH}_2\text{-C}$ )
	3450 : OH	1.7( $\text{C-CH}_2\text{-C}$ )
	1060 : OH of pri-alcohol and $-\text{O-PO-O-}$ of phosphate	3.6( $\text{C-CH}_2\text{-O-}$ )
	2960 : $\text{CH}_2$ (stretching vib.)	4.1( $\text{C-CH}_2\text{-OCO-}$ )
	1460 : $\text{CH}_2$ (bending vib.)	7.5( $-\text{CH}=\text{CH}-$ of Ar)
	1610 : C=C of Ar	

Table 3. GPC Data for MPE, PMPE-10, and PMPE-20

Type	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_z$	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
MPE	7410	36600	149500	4.94
PMPE-10	4220	17900	69100	4.24
PMPE-20	2680	5100	11200	1.90

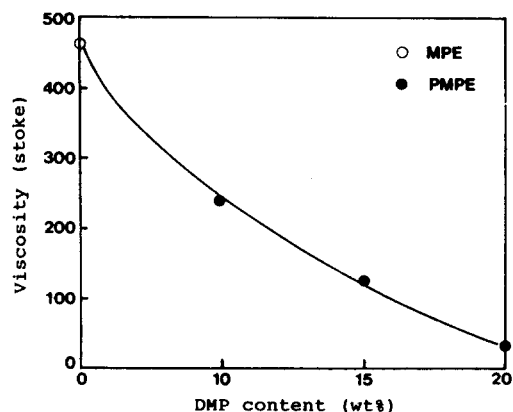


Fig. 1

분이 좌우하게 된다. 이는 폴리소시아네이트가 항상 고점도를 유지하는 반면에 폴리올은 그 구성 성분에 따라 점도 차이가 크기 때문이다. 폴리올의 점도가 너무 낮으면 도장시에 얼룩이 잘 생기고 leveling성이 떨어지는 단점이 있고, 점도가 너무 높으면 고형분 함량을 억지로 낮추어야 하는 단점이 생긴다<sup>19)</sup>.

따라서 본 연구에서 합성한 인산염 함유 변성폴

리에스테르는 TMP와 BD를 몰비 1 : 1로 고정시켜 도료용에 적합하도록 미리 점도 조절을 하여 합성하였으나 DMP를 도입하였기 때문에 그에 따른 유동성을 알아 볼 목적으로 점도측정을 하였다.

Fig. 1은 PMPE의 DMP 함량에 따른 동적점도와와의 관계를 도시한 것인데, MPE는 470 stoke인데 반하여 DMP 함량증가에 따라 점도가 저하되어 DMP 함량 20wt%에서는 33 stoke를 나타내었다. 따라서 고형분의 함량 증가가 유발되었으며, 이로 인하여 최근 각광을 받기 시작하는 환경친화적 도료에의 적용도 가능케 되었다.

한편 DMP 함량이 증가할수록 점도가 떨어지는 것은 DMP 함량이 많아지면 OH/COOH 폴리올의 관능성 비 OH : COOH에서 OH기의 증가를 뜻하는데, 도료 제조시 OH기가 많아지면 반응성이 저하되는 것으로 알려져 있으므로<sup>20)</sup>, 결국 반응성 저하로 프리폴리머 생성이 원활치 못하여 점도가 떨어지는 것으로 추측된다.

### 3.3. PMPE의 열안정성

폴리에스테르 혹은 할로젠화 변성폴리에스테르의 열적성질<sup>9, 21)</sup>에 대해서는 이미 잘 알려져 있으나, 인 화합물의 도입에 따른 변성폴리에스테르의 열적

성질에 관한 문헌은 거의 알려져 있지 않은 관계로 열안정성을 살펴보았다.

Fig. 2는 MPE, PMPE-10, PMPE-20의 TGA

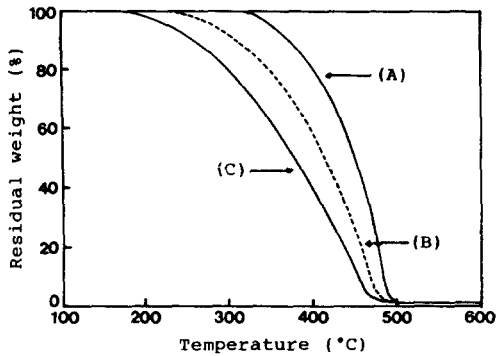


Fig. 2

곡선인데, MPE는 320°C부근에서 분해되기 시작하여 500°C부근에서 약 98%의 중량감소를 나타내고 있는데 반하여, PMPE-10과 PMPE-20은 230~500°C 및 170~500°C의 범위에서 각각 2 단계의 중량 감소를 나타내었다.

위의 TGA 분석에서 변성폴리에스테르의 인 화합물 도입 전후의 열안정성에 큰 차이를 나타내고 있는데, DMP의 함량이 증가할수록 열안정성이 결여되어 고온에서 쉽게 열분해가 일어남을 보여주었다. 이러한 현상은 폴리우레탄에 인 화합물을 도입 시 초기 분해온도를 낮게 하고, 고온에서 탄화(char)생성을 촉진시킨다고 하는 Parrish와 Pruitt의 이론<sup>22)</sup>과 잘 일치하는 것이다.

3.4. 도료의 물성 변화

인산염 함유 변성폴리에스테르인 PMPE에 이소시아네이트인 L-75를 블렌드하여 도료를 제조하여 도막처리한 후의 DMP 함량에 따른 도막 물성 변화를 Table 4에 표시하였다.

Table 4에서 난연도료인 PLFRC류와 비난연도료인 MLFRC의 물성을 비교 검토한 결과 경도와 내마모성은 서로 비슷하게 나타났고, 점도, 건조시간, 접착력, 촉진내후성, 황변도 및 명도지수차 값은 오히려 난연도료쪽이 증가되는 경향을 보였으며, 가사시간과 60° 경면광택도 값은 다소 저하되

었으나 대체로 도료 물성평가 기준내에 들므로써 양호한 편이었다. 위의 결과를 보아 도막의 밀착성, 내마모성 및 내후성 등이 우수한 폴리우레탄 도료의 장점이 나타남을 알 수 있었으며, 특히 인

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

Types of tests	Sample names			
	MLFRC	PLFRC-10	PLFRC-15	PLFRC-20
Viscosity (KU)	81	75	63	58
Drying time (hrs)	4	2	1	1
Pot-life (hrs)	8	6	5	4
Hardness (7 days)	47	55	53	49
60° Specular gloss	96	93	93	90
Crosshatch adhesion (%)	36	65	62	60
Abrasion resistance (mg loss/100 cycles)	2.07	2.11	2.00	2.27
Accelerated weathering resistance (% gloss retention)	90	92	92	91
Yellowness index (ΔN)	0.075	0.055	0.038	0.014
Lightness index difference (ΔL)	2.01	1.84	0.96	0.59

함유량 증가에 따라 건조시간과 가사시간이 짧아졌는데, 이는 도료 제조시에 인 화합물이 산 촉매로서 거동한 결과로 추측되어진다.

### 3.5. 도료의 난연효과

난연성 도료는 폭발적인 연소를 하지 않고 불꽃을 제거하면 도막의 연소가 자연히 정지되는 즉, 자기소화성 도료이다. 난연성 도료에 있어서 할로젠 성분은 분해가스가 연소되는 유연연소 과정을 억제시켜 방화작용을 하며<sup>23)</sup>, 무독성인 인 성분은 가연성 물질이 열분해 될시에 발생하는 분해가스와 분해잔유물 중에서 분해잔유물과 무염연소 과정을 억제하는 것으로 알려져 있다<sup>12)</sup>. 특히 인 화합물은 연소시에 도막으로부터 산소와 수소를 탈취하여 인산, 메타인산, 폴리메타인산의 생성과정을 거쳐 도막 표면에 산피막을 형성하여 탄화와 함께 열과 산소를 차단하는 역할을 하는 것이다<sup>24)</sup>. 따라서 인 화합물은 방염(afterflaming)과 잔진(afterglow)의 2가지 효능<sup>25)</sup>을 동시에 발휘함으로써 저농도로서 탁월한 난연효과를 나타내는 것이다.

Table 5는 난연도료와 비난연도료의 연소성 시험결과인데, 수직시험에서 MLFRC의 완전 연소시간이 101초인데 반하여 PLFRC-10은 185초, PLFRC-15는 296초로 각각 나타났으며, PLFRC-20은 불꽃 발화 후 곧 불꽃이 꺼졌다. 또한 수평시험에서는 MLFRC의 완전 연소시간이 183초로 나타났으나, 기타 난연도료의 시료는 불꽃을 강하게 점화시켜도 발화된 후 곧 꺼짐으로써 측정이 불가능하였다.

위의 결과로서 인 함유량이 증가할수록 난연성이 향상됨을 알 수 있었는데, 이러한 현상은 앞의 열분석 결과에서와 같이 인 화합물의 열분해가 먼저 일어나 도막표면에 폴리메타인산 피막을 형성함으로써 연소에 필요한 산소를 차단시켜 결국 무염연소 과정을 억제하여 불에 타지 않는다고 생각된다.

### 4. 결 론

본 실험에서 합성한 인산염 함유 변성폴리에스테르(PMPE-10, -15, -20)와 TDI-adduct를 블렌드하여 2성분계 폴리우레탄 난연도료를 제조하고서 도료용 물성시험과 난연성 시험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PMPE-10, -15, -20은 150~200℃에서 14~16시간 중축합하여  $\bar{M}_n = 2680 \sim 4220$   $\bar{M}_w = 5100 \sim 17900$ , 다분산도 1.90~4.24 및 수득율 79~83%를 얻었다.
2. PMPE속의 dimethyl phenylphosphonate (DMP)의 증가로 동적점도가 저하되어 도료의 고형분 함량 증가가 가능하였으나, 고온에서의 열안정성은 떨어졌다.
3. 난연도료와 비난연도료의 도막 물성을 비교한 결과 경도와 내마모성은 서로 비슷하게, 점도, 건조시간, 접착력, 촉진내후성, 황변도 및 명도지수차 값은 오히려 난연도료쪽이 좋게 나타났으며, 가사시간과 60° 경면광택도 값은 다소 저하되었다.
4. 난연도료의 수직법에 의한 난연성 시험결과 DMP 함량 20wt% 이상에서는 불꽃에 연소되지 않아서 양호한 난연도료임이 입증되었다.

### 문 헌

1. M. Tehranisa, R. A. Ryntz, H. X. Xiao, P. I. Kordomenos, and K. C. Frisch, *J. Coat. Technol.*, 59(746), 43(1987).
2. P. K. T. Oldring and G. Hayward,

Table 5. Flame Retardancy Test of the Synthesized Coatings

Testing methods	Sample			
	MLFRC (sec)	PLFRC-10 (sec)	PLFRC-15 (sec)	PLFRC-20 (sec)
Vertical test	101 <sup>a)</sup>	185	296	SE <sup>b)</sup>
Horizontal test	183	SE	SE	SE

<sup>a)</sup> The average value obtained from the result of five independent test.

<sup>b)</sup> SE : It denotes self-extinguishing property.

- "Resins for Surface Coatings", Vol. III, PP. 27-31, Selective Industrial Training Associates, London (1987).
3. M. W. Klett and B. Das. Euro. Patent, 287,829 (1988).
  4. C. H. Park, J. P. Wu, H. S. Park, and S. K. Kim, *J. Coat. Technol.*, 69(875), 41 (1998).
  5. S. J. Kim, H. S. Park, K. C. Lee, S. K. Kim, and E. K. Park, *J. Ind. Eng. Chem.*, 3, 63 (1997).
  6. J. H. Keun, Ph. D. Dissertation, Myong Ji Univ., Yongin, Korea (1995).
  7. D. Haythornthwaite, *Polym. Paint Col. J.*, 184, 282 (1994).
  8. S. Bhandari and S. Chandra, *Paint India*, 42, 397 (1992).
  9. H. S. Park, J. H. Keun, and K. S. Lee, *J. Polym. Sci. (Part A)*, 34, 1455 (1996).
  10. H. S. Park, H. S. Hahm, and E. K. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, 61, 421 (1996).
  11. H. S. Park, J. H. Keun, K. S. Yeom, D. W. Kang, and W. B. Im, *Polymer(Korea)*, 19, 891 (1995).
  12. W. C. Kuryla and A. J. Papa, "Flame Retardancy of Polymeric Materials", Vol. 3, pp. 1-61, Marcel Dekker, Inc., New York (1980).
  13. Nippon Kokan KK., *Jpn. Patent*, 280,546 (1993).
  14. E. Weil and B. McSwigan, *J. Coat. Technol.*, 66(839), 75 (1994).
  15. P. I. Kordomenos, K. C. Frisch, H. X. Xiao, and N. Sabbah, *J. Coat. Technol.*, 57(723), 23 (1985).
  16. J. K. Backus, E. R. McAfee, C. D. Blue, C. G. McCarty et al., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., pp. 261-264, Wiley, New York (1989).
  17. K. A. Petrov, E. E. Nifanteev, and R. G. Goltsova, *Vysokomol. Soedin.*, 6, 1545 (1964).
  18. V. Serini, W. Nouvertne, and D. Freitag. U. S. Patent, 4,481,338 (1984).
  19. T. C. Patton, "Paint Flow and Pigment Dispersion : A Rheological Approach to Coating and Ink Technology", 2nd ed., Wiley, New York (1979).
  20. H. J. Lanson in "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", (J. I. Kroschwitz ed.), 2nd ed., Vol. 1, p. 656, Wiley, New York (1985).
  21. R. J. Gardner and J. R. Martin, *J. Appl. Polym. Sci.*, 25, 2353 (1980).
  22. D. B. Parrish and R. M. Pruitt, *J. Cell. Plastics*, 5, 348 (1969).
  23. C. P. Fenimore and F. J. Martin, *Mod. Plast.*, 44, 141 (1966).
  24. J. Green, *Plastics Compounding*, 10(3), 57 (1987).
  25. J. H. Keun and H. S. Park, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, 11(1), 45 (1994).