

트리클로로 방향족 변성폴리에스테르를 함유한 폴리우레탄 난연도료의 합성과 난연최적화

황규현 · 김대원 · 함현식 · 박홍수

명지대학교 공과대학 세라믹화학공학부
(2000년 10월 10일 접수 ; 2000년 11월 20일 채택)

Synthesis and Flame-Retardant Optimization of Polyurethane Coatings Containing Trichloro Aromatic Modified Polyesters

Kyu-Hyun Hwang · Dae-Won Kim · Hyun-Sik Hahm · Hong-Soo Park

Div. of Ceramic and Chemical Engineering Myongji University, Yongin 449-728, Korea
(Received October 10, 2000 ; Accepted November 20, 2000)

Abstract : Two-component polyurethane flame-retardant coatings were prepared by blending trichloro aromatic modified polyesters(TCMPs) and polyisocyanate. TCMPs were synthesized by polycondensation of trichlorobenzoic acid(TCBA), a flame-retardant component, with adipic acid, 1,4-butanediol, and trimethylolpropane. The content of TCBA was varied in 10, 20, and 30 wt% for the reaction. These new flame-retardant coatings showed various properties comparable to other non-flame-retardant coatings. Moreover, we carried out the combustion test and the flammability test for our flame-retardant coatings. The results of vertical burning test for the coatings containing more than 20 wt% of TCBA were determined as 'no burn'. The results of flammability test for the coatings with 20 wt% and 30 wt% of TCBA contents indicated the limiting oxygen index(LOI) values of 25% and 28% respectively, which implied relatively good flame retardancy.

Keywords : two-component, polyurethane, combustion, flammability.

1. 서론

난연도료의 개념은 화재 발생시 800~1000°C의 열이 발생함으로 연소성 및 불꽃의 퍼짐을 지연시키는 방화도료(fire-retardant coatings)와 물체의 표면이 불꽃에 건디는 내화도료(fire-resistant coatings)를 합한 것을 의미한다. 그러나 국내법에서는 용도에 따라 내화도료, 방화도료 및 난연도료로 구분되고 있으며, 건축법과 소방법에서는 관련규격이 KS F 2257, KS M 5328 및 KS F 2271로 구분되어 인증 획득제로 운영되고 있다.

한편 지금까지 개발된 일반도료 중 가장 선호도가 높은 것은 폴리우레탄 도료인데, 이 부류의 도료는 상온경화가 가능하고 폴리우레탄 구조내의 다관능성기 보유로 인한 높은 반응성의 장점 이외에도 도장 도막과의 접착성, 내마모성, 내후성 및 내

약품성 등이 우수하기 때문이다.[1,2] 따라서 폴리우레탄 도료는 용도별에 따른 사용량도 많아져 오늘날에는 유연성, 습기경화, 블록화 형의 1성분계[3,4]와 촉매 및 폴리올 경화형의 2성분계[5-7]로 대별되고 있다. 그러나 짧은 건조시간과 긴 가사시간의 소위 속건성 도료의 증가추세 때문에 1성분계 보다는 2성분계 폴리우레탄 도료가 인기가 높은 편이다.

따라서 본 연구의 새로운 난연도료의 제조에도 위에 언급한 2성분계 폴리우레탄 형의 도료를 적용하려고 생각하였다.

폴리우레탄 난연도료에 관한 최근의 연구사례로서, Haythornthwaite[8]는 난연도료의 난연성기 종류에 따른 연소시간을 비교검토하였고, Bhandari와 Chandra[9]는 castor oil alkyd에 염소기를 도입하여 난연도료를 제조하였다. 또한 2성분계 폴리우레탄

난연도료에 관한 연구로서는, Ishii 등[10]이 열가소성 폴리에스테르 탄성체, ethylene bistetrabromophthalimide, Sb₂O₃ 및 우레탄 아크릴레이트 등을 블렌드하여 폴리우레탄 난연도료를 제조하였으며, 저자 등[11-13]은 2성분계 폴리우레탄 도료에 염소기 혹은 브롬기를 도입하여 난연도료를 제조함과 동시에 도막물성을 비교 검토하였다. 그러나 지금까지 개발된 2성분계 폴리우레탄 난연도료는 대부분이 단순블렌드에 의해 제조되고 있으며, 위에서 언급한 저자 이외에는 반응형의 난연도료를 개발한 사례가 없는 형편이다.

따라서 본 연구에서는 방향족의 1염기산인 트리클로로벤조산의 새로운 난연성분을 도입하고 여기에 2염기산인 아디프산, 디올인 1,4-부탄디올 및 트리올인 트리메틸올프로판올을 축중합하여 트리클로로 방향족 변성폴리에스테르를 합성한 후 폴리이소시아네이트인 hexamethylene diisocyanate(HDI)-isocyanurate와 상온경화시켜 반응형의 2성분계 폴리우레탄 난연도료를 제조하였다. 제조된 난연도료로서 도막제작 후 제반 도막물성 시험과 함께 연소성 및 가연성 시험을 거쳐 난연효과를 알아보았다.

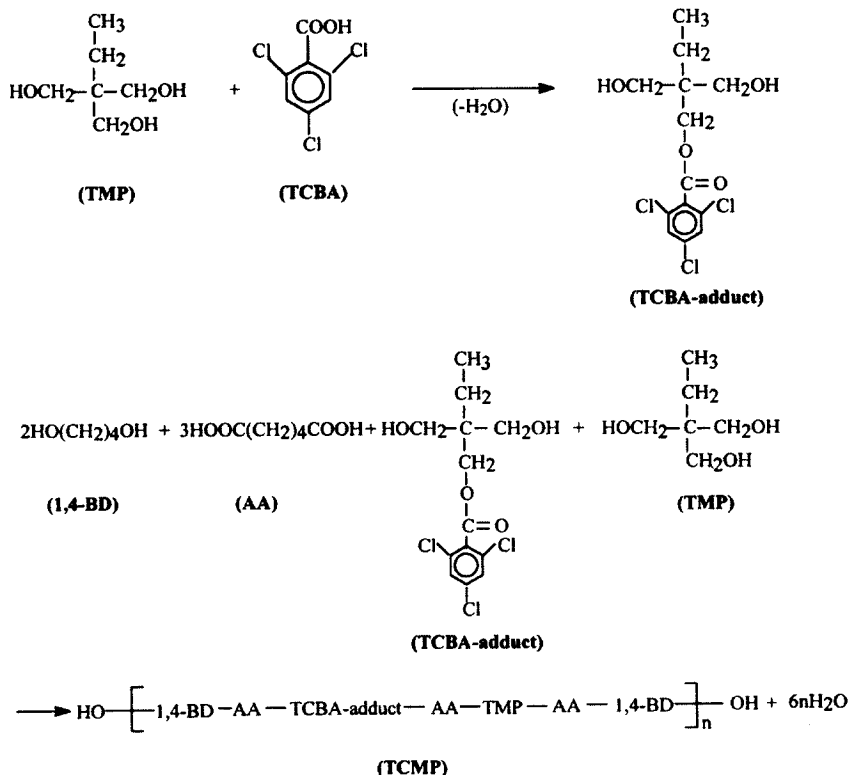
2. 실험

2.1. 시약

트리클로로벤조산(TCBA)과 트리메틸올프로판(TMP)은 Tokyo Kasei사, 아디프산(AA)과 1,4-부탄디올(1,4-BD)은 Sigma Chemical사의 1급시약을 각각 그대로 사용하였다. 폴리이소시아네이트는 Bayer Leverkusen사의 Desmodur N-3300(N-3300)[HDI-isocyanurate, 고형분 함량 100%, NCO 함량 21.5%, 점도(23°C) 3000cps, 무황변성], 백색안료는 British Titan Product사의 TiO₂, 플로우개량제는 Dow Corning Chemical사의 Dow Corning-11 및 습윤·분산제는 Byk-Mallinckrodt사의 Byk P-104S 정제품을 각각 사용하였다.

2.2. 트리클로로 변성폴리에스테르의 합성

TCBA/TMP 중간체 : 동 중간체의 합성은 Table 1의 TCBA-adduct 합성조건으로 하였는데 교반속도는 250rpm, 승온속도는 10°C/hr로 하였다. 130~180°C에서 11시간으로 소요하여 에스테르화하였는데, 반응의 종결은 산가와 탈수량으로서 확



Scheme 1. Synthesis of TCBA-adduct and TCMP.

인하였다. 반응생성물을 다량의 노르말렉산과 염화 메틸렌에 각각 침전시켜 미반응물질을 용해 제거한 다음, 50°C 5mmHg하에서 감압건조하여 점조액상의 TCBA/TMP중간체(TCBA-adduct)를 얻었다.

TCBA 함량에 따른 트리클로로 변성폴리에스테르 : TCBA 함량 10 wt%인 트리클로로 변성폴리에스테르 합성은 앞의 Table 1의 TCMP-10과 같이 하였다. 기타 반응조작 등은 TCBA-adduct 합성 때와 동일한 방법으로 하였다. 반응생성물을 다량의 증류수와 노르말렉산에 침전시켜 감압건조하여 정제하였으며, 점조투명한 액상의 TCBA 함량 10wt%인 트리클로로 변성폴리에스테르 프리폴리머(TCMP-10)를 얻었다.

또한 TCBA 20 wt%와 30 wt%인 변성폴리에스테르의 합성은 역시 Table 1의 TCMP-20과 TCMP-30의 조건으로 하였고, 이외의 모든 합성방법과 정제과정을 TCMP-10 경우와 같게 하여 TCBA 함량 20 wt%와 30 wt%인 트리클로로 변성폴리에스테르 프리폴리머(TCMP-20, TCMP-30)을 각각 얻었다.

2.3. 염소함량 및 동적점도 측정

트리클로로 변성폴리에스테르내의 염소함량은 개량염소 플라스크법[14]으로, 동적점도는 KS M 5000-2121의 투명액체의 점도 시험방법 즉, Gardner tube법에 따라서 각각 측정하였다.

2.4. 기기분석

IR 분광분석은 미국 Bio-Rad사의 FT-IR(Digilab FTS-40형)로서, NMR 분광분석은 미국 Varian(Unity Plus 300형) ¹H-NMR로서, 분자량 및 분포곡선은 미국 Waters사의 GPC(R-410형)를 사용하여, 또한 TGA는 미국 DuPont사(951 Thermo-gravimetric analyzer)의 열분석법을 사용하여 N₂ 기류하에서 측정하였다.

2.5. 난연도료의 제조

폴리에스테르 수지용액은 앞에서 합성한 TCMP 110g, Dow Corning-11 0.5g, Byk P-104S 0.5g, TiO₂ 89g 및 희석제로서 셀로솔브아세테이트, 부틸아세테이트, 에틸아세테이트, 톨루엔 각 25g씩으로, 경화용액 성분으로는 N-3300 81.9g과 희석제로서 셀로솔브아세테이트와 크실렌 각 31.6g으로 구성되었다.

한편 2성분계 폴리우레탄 난연도료의 제조는 앞의 2성분계의 상온경화에 의해 이루어지기 때문에 도막을 만들려는 시점을 맞추어 블렌드 시켰는데, TCMP-10/N-3300, TCMP-20/N-3300, TCMP-30/N-

3300으로 제조된 2성분계 폴리우레탄 난연도료를 TCPU-10, TCPU-20, TCPU-30으로 명명하였다. 또한 비난연도료인 경우는 B-9/N-3300의 명칭을 BPU-9로 정하였다.

2.6. 도료의 물성시험

도장 시편제작 : 도료의 물성시험을 위한 시편은 3종류를 제작하였다. 냉간압연강판(KS D 3512)을 사용시는 KS M 5000-1111의 도료 시험용 철판의 제작방법에 따라서, 주석판(KS D 3516)을 사용시는 KS M 5000-1112의 도료 시험용 주석판 조제방법에 따라서, 또한 유리판을 사용시는 규격을 200mm×150mm×5mm로 맞추고 도포와 건조방법은 앞의 주석판과 냉간압연강판의 조건[11]과 같게 하였다.

물성시험 방법 : 점도 측정은 Krebs-Stormer viscometer(Pacific Scientific사, serial 80328형)로서, 건조시간 측정은 고화건조법으로서, 가사시간 측정은 앞의 점도 측정때와 같은 방법으로 하여 점도가 최고값인 140KU에 도달하면 경화가 일어난 것으로 판정하였다. 경도측정은 Sward 경도법으로서, 60°경면광택도 측정은 KS M 5000-3312의 도료의 60°경면광택도 시험법으로서, 접착력은 시편을 주석판(KS D 3516)으로 제작하여 도료의 접착력 시험법으로서, 내마모성은 시편을 냉간압연강판으로 제작하여 도료의 내마모성 시험방법(FS 141-6152)에 의거하여 각각 측정하였다. 또한 촉진내후성 측정은 xenon Weather-O-meter(Atlas Electric Devices사, CI 65A형)으로서, 황변도 측정은 Spectro color meter(Nippon Denshoku Kogyo사, SZ-280형)로서, 명도지수차 측정은 KS M 5000-3031의 도료색상의 명도지수차 시험방법에 의거하였다.

2.7. 연소성 및 가연성 측정

난연도료인 TCPU의 난연효과를 알아보기 위하여 도막 시편의 연소성과 가연성을 각각 측정하였다. 연소성은 수직시험(ASTM D 568-77)과 수평시험(ASTM D 635-88)에 의거하였으며,[12] 가연성 시험(ASTM D 2863-77, A형 시편 채택)은 한계산소지수(LOI)법(Toyo Rika사, 연소시험기 ON-1형)을 채택하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

2성분계 폴리우레탄 도료는 폴리올과 폴리이소시아네이트로서 구성되는데, 폴리올 종류에는 폴리에스테르, 폴리에테르 및 폴리아크릴레이트 등이 있

Table 1. Molar Ratios of the Reactants and Reaction Conditions for Modified Polyester, TCBA/TMP Intermediate, and Trichloro Molified Polyesters

Products	Reactants					Toluene g	Reaction		Acid value	Dehy- dration (mL)	Yield (%)
	1,4-BD ^a	AA ^b	TMP ^c	TCBA ^d	TCBA-adduct ^e		Temp	Time			
	g(mol)	g(mol)	g(mol)	g(mol)	g		(°C)	(h)			
B-9	108.9 (1.21)	302.2 (2.07)	163.4 (1.22)	—	—	20	150~220	14	3.6	73.9	91
TCBA -adduct	—	—	201.0 (1.49)	338.3 (1.50)	—	20	130~180	11	4.0	26.5	93
TCMP-10	102.8 (1.14)	261.3 (1.79)	128.3 (1.43)	—	75.9	20	130~180	11	4.1	68.0	90
TCMP-20	96.8 (1.08)	220.5 (1.51)	93.2 (0.69)	—	151.9	20	120~175	11	2.8	61.9	88
TCMP-30	90.7 (1.01)	179.6 (1.23)	58.2 (0.43)	—	227.8	20	120~170	10	2.1	55.7	86

^a 1,2-BD : 1,4-Butanediol. ^b AA : Adipic acid.

^c TMP : Trimethylolpropane. ^d TCBA : Trichlorobenzoic acid.

^e TCBA-adduct : TCBA/TMP intermediate.

으며, 이들 중 공업적으로 가장 많이 사용되는 폴리에스터는 폴리에스테르이다. 폴리우레탄 도료용의 폴리에스테르는 디올, 트리올, 2염기산 모노머들이 주축이 되어 축중합으로 이루어지는데, 일반적으로 분자량이 작고 히드록시기 관능기를 다수 함유하는 특징이 있다.[15]

변성폴리에스테르의 프리폴리머인 B-9의 합성은 전보[11]에서 이미 밝혔기 때문에 반응조건 및 구조확인 등은 생략하였다.

3.1. 트리클로로 변성폴리에스테르의 합성확인

일찍이 Kashyap 등[16]은 벤조산 변성알키드 수지를 제조하여 속건성과 내약품성이 좋은 도료를 얻었다. 최근에는 Shin 등[17]이 1염기산의 지방산인 3,5,5-trimethylhexanoic acid로서 변성폴리에스테르 수지를 제조하여 폴리우레탄 도료에 응용한 바 있다.

본 연구에서는 난연성분의 1염기산인 TCBA를 택하고 TCBA 함량을 B-9 고형분에 대하여 10, 20, 30 wt%로 변화시키면서 AA, 1,4-BD, TMP와의 축중합을 시도하였다. 그러나 TCBA는 1염기산이기 때문에 미반응의 유리산을 제거하고 적절한 폴리머 분자구조의 배열을 유지하기 위하여 TCBA를 TMP와 먼저 에스테르화하여 중간체인 TCBA-adduct를 제조한 후에, 다음의 계산식으로 반응물의 몰수를 계산하여 도료용의 물성기준에 맞추고 TCBA-adduct, AA, 1,4-BD 및 TMP를 축중합시키는 2단계의 합성법을 채택하였다.

$$\text{OH함량}(\%) = \frac{(e_b - e_a) \times 17}{\text{이론수득량}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{OH값} = \frac{(e_b - e_a) \times 56100}{\text{이론수득량}} + AV \quad (2)$$

여기서 e_a 와 e_b 는 각각 초기반응물의 COOH와 OH의 당량수이며, AV는 산기이다.

TCBA/TMP 중간체인 TCBA-adduct 합성에 있어서의 제반 반응조건을 Table 1에, 반응구조식을 Scheme 1에 각각 나타내었다. 또한 Table 2에 TCBA-adduct의 FT-IR과 ¹H-NMR 분석결과를 표시하였는데, 각 피크의 해석결과 Scheme 1의 TCBA-adduct 구조와 잘 일치되어 구조확인이 가능하였다. Table 3에 TCBA-adduct의 염소함량 측정값을 나타냈는데, 염소함량의 실측값과 계산값이 서로 잘 일치하였다.

한편 TCMP의 합성은 TCBA 함량 10, 20, 30 wt%에 대하여 TCMP-10, TCMP-20, TCMP-30을 제조하였는데, 합성의 반응조건을 일괄하여 Table 1에, 추정되는 반응일반식을 Scheme 1에 각각 나타내었다. TCMP 합성시에 촉매를 사용하지 않았는데, 이는 촉매를 사용할 경우 뒤의 폴리이소시아네이트와 블렌드 해서 도막처리할 때에 촉매의 영향으로 가사시간이 짧아지는 단점이 생기는 것을 고려한 때문이다.

Table 2에 TCMP-10의 FT-IR과 ¹H-NMR 분석결과를 표시하였는데, 분석피크가 Scheme 1의 TCMP 일반식 구조와 잘 일치하였다. Table 4에 TCMP류의 GPC 측정결과를 표시하였는데, TCBA 함량이

Table 2. FT-IR and ¹H-NMR Chemical Shifts of TCBA-adduct

Products	FT-IR(KBr, cm ⁻¹)	¹ H-NMR (300MHz, CDCl ₃ , δ in ppm)
TCBA-adduct	1760 : C=O	0.9(CH ₃ -C)
	1590 : C=O of Ar	1.5(C-CH ₂ -C)
	2970 : CH ₃	3.3(R-OH)
	1470 : -CH ₂ -	3.7(C-CH ₂ -O-)
	3380 : OH	4.4(C-CH ₂ -OCO-)
	1060 : OH of pri-alcohol	7.3~7.7(-CH=CH of Ar)
TCMP-10	1740 : C=O	0.9(CH ₃ -C)
	1180 : C-O-	1.5(-CH ₂ -C)
	2970 : CH ₃	1.7(C-CH ₂ -C)
	1470 : -CH ₂ -	2.4(C-CH ₂ -CO-)
	3510 : OH	3.6(C-CH ₂ -O-)
	1060 : OH of pri-alcohol	4.1(C-CH ₂ -OCO-)
		7.3~7.7(-CH=CH of Ar)

Table 3. Chlorine Content for TCBA-adduct

Type	Molecular formula	MW	Cl content ^a	
			Calcd	Observed
TCBA-adduct	C ₁₃ H ₁₆ O ₄ Cl ₃	342.5	31.09	30.07

^a Measured by reforming combustion flask method at 25°C.

Table 4. Molecular Weight Distribution Data for B-9 and TCMPs Determined by GPC

Type	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_z	\bar{M}_w/\bar{M}_n
B-9	1080	1520	2370	1.41
TCMP-10	970	1340	1790	1.38
TCMP-20	870	1090	1280	1.25
TCMP-30	760	910	1200	1.20

증가할수록 평균분자량과 다분산도 값이 감소하는 경향을 나타내었다.

3.2. TCBA 함량에 따른 TCMP의 동적점도 변화

최근 도료산업계에서 지구환경 개선책으로 VOC(volatile organic compounds)규제책이 대두되고 있는데, 이에 대응하여 도료업계에서도 환경친화적 도료를 지향하게 되었다. 이러한 목적의 폴리우레탄 도료를 얻으려면 폴리올 쪽의 고형분을 높임(high-solid)으로서 해결될 수 있는데, 고형분을 높이기 위해서는 TCMP의 점도를 저하시켜야만 가능한 것이다.

Fig. 1은 TCMP의 TCBA 함량변화에 따른 동적점도와 관계의 관계를 나타낸 것이다. TCBA가 들어있지 않은 B-9의 동적점도가 480 stoke인데 대하여 TCBA 함량증가에 따라 점차적으로 점도가 떨어져

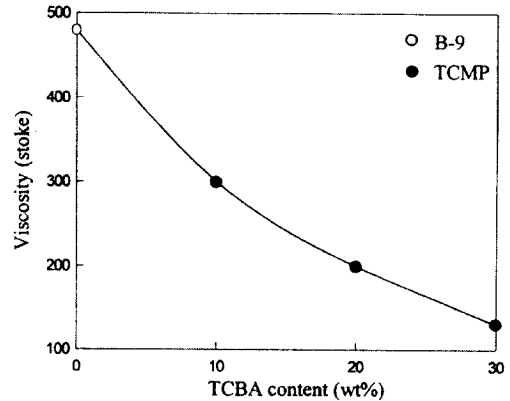


Fig. 1. Relationship between viscosity and TCBA contents of trichloro modified polyester.

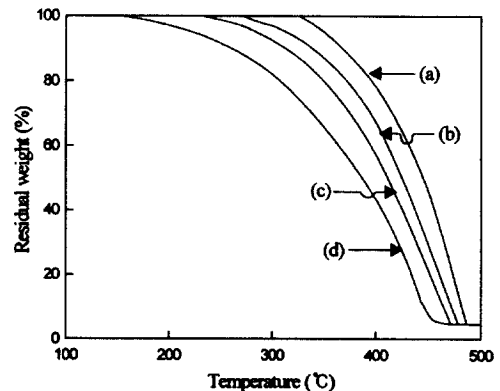


Fig. 2. TGA thermograms of (a) B-9, (b)TCMP-10, (c) TCMP-30, and (d) TCBA-adduct with the heating of 10°C/min in N₂ gas.

TCBA 함량 30 wt%에서는 130 stoke의 동적점도를 나타냄으로써 고형분 함량증가가 가능케 되었다. 이러한 현상은 TCBA 함량이 증가할수록 원료들간의 OH기와 COOH기 간의 비율중 OH기가 많아지는데, OH기가 증가할수록 알키드 도료의 반응성이 떨어진다는 이론[18]과 일치되어 결국 반응성 저하로 중합이 느리게 진행되어 점도가 떨어졌다고 해석되어진다.

3.3. TCMP의 열적성질

폴리에스테르의 열분해 반응메카니즘에 대해서는 분자사슬의 말단기가 먼저 열분해를 일으킨다는 설[19]과, 폴리에스테르 사슬이 끊어짐으로써 분해 반응이 일어난다는 이론[20]이 있으며, 또한 열분해에 의하여 카르복시 말단기가 증가한다고 알려져 있다.[21]

Fig. 2는 각 생성물의 TGA 곡선인데, B-9는 330~485°C에서, TCMP-10은 270~480°C, TCMP-30은 230~475°C 및 TCBA-adduct는 150~460°C의 온도 범위에 걸쳐 각각 1단계의 중량감소를 보여주었는데, 위의 값을 보아 TCBA 함량이 많아질수록 열안정성이 나빠져 고온에서 쉽게 열분해가 진행됨을 알았다. 이러한 현상은 할로겐화물의 열안정성 문제로서, 할로겐화물은 고온에서 쉽게 열분해된다는 이론[22]과 잘 부합되는 것이다.

3.4. 난연도료의 물성비교

앞에서 합성한 트리클로로 변성폴리에스테르인 TCMP에 폴리이소시아네이트인 N-3300을 블렌드하여 도료를 제조하고서 도막처리후의 TCBA 함량에 따른 도막물성 변화를 Table 5에 표시하였다.

Table 5에서 난연도료인 TCPU류와 비난연도료인 BPU-9의 물성을 비교검토한 결과 점도, 연화도, 경도, 광택도 및 촉진내후성은 서로 비슷하게 나타났고, 가사시간과 접착력은 오히려 난연도료쪽이 양호한 경향을 보였으며, 건조시간, 굴곡성, 충격강

도, 마모강도, 황변도 및 명도지수차 값은 TCPU-30에서 다소 저하되었으나 대체로 도료물성 평가범주 내에는 들었다. 특히 가사시간 측정에서 12~19시간으로 나타나 우수한 물성값을 나타내었다.

3.5. 난연도료의 연소성 및 가연성 비교검토

난연성 도료는 자기소화성 도료로서, 분해가스가 연소되는 유염연소 과정을 억제시켜 싸이클을 절단하여 무염연소 과정을 정지시킴으로서 방화작용을 하는 것으로 알려져 있다.[23]

난연성 도료의 난연성분으로는 주로 인, 안티몬, 이외에도 브롬, 염소 등의 할로겐 원소들이 많이 쓰이고 있는데,[24] 그 중에서도 염소는 기체상태에서 난연효과가 좋기 때문에 연소시에 일어나는 화학반응을 억제시키거나 완료시키며, 염소를 함유하는 무거운 기체를 발생시켜 산소의 접근과 열전달을 방지한다. 따라서 열분해 과정에서 보다는 점화나 연소과정에서 난연효과가 훨씬 좋아지는 것이다.[25]

Table 6에 비난연도료인 BPU-9과 난연도료인

Table 5. Physical Properties of TCMP/N-3300 Polyurethane Flame-Retardant Coatings

Test types	Sample names			
	BPU-9	TCPU-10	TCPU-20	TCPU-30
Viscosity(KU)	59	56	53	51
Fineness of grind	7*	7*	7*	7*
Drying time(h)	3	4	6	8
Pot-life(h)	8	12	15	19
Sward hardness(7days)	50	47	40	35
Flexibility(1/8in)	good	good	good	poor
Impact resistance(1000g/50cm)				
Direct	good	good	poor	poor
Reverse	good	good	poor	poor
60° Specular gloss	98.5	100.5	101.1	101.6
Crosshatch adhesion(%)	30	87	90	90
Abrasion resistance (mg loss/100 cycles)	2.0	3.1	5.8	10.4
Accelerated weathering resistance(100% gloss retention)	100	98	96	96
Yellowness index(ΔN)	0.077	0.195	0.329	0.400
Lightness index difference(ΔL)	1.58	3.34	5.08	6.52

Table 6. Flame Retardancy Test of the Synthesized Coatings

Testing methods	Samples					
	BPU-9 (s)	TCPU-5 ^a (s)	TCPU-10 (s)	TCPU-15 (s)	TCPU-20 (s)	TCPU-30 (s)
Vertical	104 ^b	130	154	229	SE ^c	SE
Horizontal	188	231	SE	SE	SE	SE

^a The blends of TCMP-5/N-3300 and TCMP-15/N-3300 were named TCPU-5 and TCPU-15, respectively.

^b The average value obtained from the result of five independent tests.

^c SE : It denotes self-extinguishing property.

TCPU류의 연소성 시험결과를 표시했는데, 수직시험에서 BPU-9의 완전 연소시간이 104초인데 반하여 TCPU-15는 229초로 각각 나타났으며, TCPU-20은 불꽃 발화후 곧 불꽃이 꺼졌다. 또한 수평시험에서는 BPU-9의 완전 연소시간이 188초로 나타났으나, 기타 난연도료의 시료는 불꽃을 강하게 점화시키도 발화된 후 곧 꺼짐으로써 측정이 불가능하였다.

Fig. 3은 가연성 시험으로 TCBA 함유량에 따른 TCPU의 LOI 값의 분포도를 나타낸 것인데, 비난연도료인 BPU-9의 LOI 값이 17%선인데 대하여 난연도료인 TCPU류는 TCBA의 함량증가에 따라 LOI 값이 계속 상승하여 TCPU-30에서는 LOI 값이 28%를 나타내었다.

위의 결과를 보아 염소함량이 증가할수록 난연성이 향상됨을 알 수 있었는데, 이러한 현상은 앞의 열분석 결과에서와 같이 염소의 열분해가 먼저 일어나 염소가스가 산소를 차단시켜 폴리우레탄 도료성분의 연소를 억제 즉, 앞에서 거론한 유염연소 과정을 억제시킴으로써 Table 6 및 Fig. 3에서와 같

이 TCBA 즉, 염소함량이 증가할수록 자기소화성이 강하게 작용하여 불에 타지 않는다고 생각된다.

4. 결론

본 연구에서 합성한 트리클로로 방향족 변성폴리에스테르(TCMP)와 폴리이소시아네이트를 블렌드하여 2성분계 난연도료를 제조하고서 도료용 물성 시험과 난연성시험을 행한 결과 다음의 결론을 얻었다.

TCMP는 120~180°C에서 10~11시간 축중합하여 \bar{M}_n 760~970, \bar{M}_w 910~1340, 다분산도 1.20~1.38 및 수득률 86~90%를 얻었다. TCMP속의 트리클로로벤조산(TCBA)의 증가로 동적점도가 저하되어 도료의 고형분 함량증가가 가능하였으나, 그 반면 고온에서의 열안정성은 떨어졌다. 난연도료와 비난연도료의 도막물성을 비교검토한 결과 난연성분을 도입하여도 물성저하가 그다지 심하지 않은 것으로 나타났다. 또한 난연도료의 연소성과 가연성 실험 결과 양호한 난연효과를 나타냄을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1999년도 산업자원부의 청정생산기술 사업(99-1-M-11-4)과 한국학술진흥재단의 BK21 핵심분야사업과 관련된 연구의 일부로서 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. L. Gardon, *J. Coat. Technol.*, **65**(819), 25(1993).

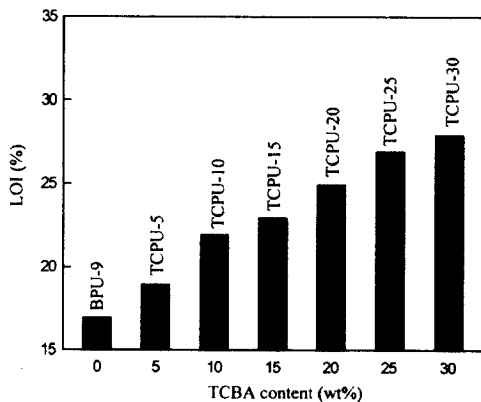


Fig. 3. Relationship between LOI and trichlorobenzoic acid contents of trichloro modified polyester in the two-component polyurethane flame-retardant coatings.

2. W. J. Blank, *Prog. Org. Coatings*, **20**(3), 30(1992).
3. D. R. Bauer, J. L. Gerlock, D. F. Mielewski, M. C. Paputa Peck, and R. O. Cater, *Ind. Eng. Chem.*, **30**, 2482(1991).
4. H. E. Myer, *J. Prot. Coat. Linings*, **8**, 52(1991).
5. H. Anon, *Ind. Finish*, **66**, 24(1990).
6. S. H. Shoemaker, *J. Coat. Technol.*, **62**(787), 49(1990).
7. H. S. Park, Y. J. Jeon, S. K. Kim, and D. W. Kang, *Kor. Polym. J.*, **5**, 262(1997).
8. D. Haythornthwaite, *Polym. Paint Col. J.*, **184**, 282(1994).
9. S. Bhandari and S. Chandra, *Paint India*, **42**, 397(1992).
10. N. Ishii, E. Konda, and T. Wakite, Euro. Patent, 516,438(1992).
11. H. S. Park, J. H. Keun, and K. S. Lee, *J. Polym. Sci.(Part A)*, **34**, 1455(1996).
12. H. S. Park, H. S. Hahm, and E. K. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 421(1996).
13. H. S. Park, J. P. Wu, C. H. Park, and S. K. Kim, *J. Coat. Technol.*, **69**(875), 41(1997).
14. H. S. Park, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **3**, 670(1992).
15. 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).
16. D. H. Kashyap, F. M. Faguhi, and P. S. Shivkumar, *Indian Chem. J.*, **6**(12), 17(1972).
17. J. H. Shin, S. H. Kim, K. J. Ha, and H. S. Park, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **8**, 907(1997).
18. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, and J. I. Kroschwitz, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., vol. 1. p. 656, Wiley, New York(1985).
19. R. Yokouchi and I. Nakamura, "Polyester Fiber", 5th ed., p. 87, Korona co. Ltd., Tokyo (1974).
20. H. A. Pohl, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5660 (1951).
21. R. J. Gardner and J. R. Martin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 2353(1980).
22. H. Konishi and C. Hirao, "Flame Retardants", p. 42. Saiwai Shobo, Tokyo(1972).
23. C. P. Fenimore and F. J. Martin, *Mod. Plast.*, **44**, 141(1966).
24. J. W. Lyons, "The Chemistry and Uses of Fire Retardants", pp. 75-107, Wiley, New York (1970).
25. W. C. Kuryla and A. J. Papa, "Flame Retardancy of Polymeric Materials", vol. 4. pp. 19-49, Marcel Dekker, Inc., New York(1982).