

## 트리브로모 변성폴리에스테르를 함유한 PU 난연도료의 합성과 도막 특성화

박은경\* · 양인모 · 김대원 · 황규현 · 박홍수†

\*중소기업청 기술지원센터, 명지대학교 공과대학 세라믹화학공학부  
(2001년 2월 14일 접수)

### Synthesis and Characterization of PU Flame-Retardant Coatings Using Tribromo Modified Polyesters

Eun-Kyung Park\*, In-Mo Yang, Dae-Won Kim, Kyu-Hyun Hwang, and Hong-Soo Park†

\*SMB Technical Assistance Center, Daejeon 305-343, Korea

Division of Ceramic and Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

†e-mail : hongsu@mju.ac.kr

(Received February 14, 2001)

요약: 난연성분인 트리브로모아세트산의 함량을 10, 20, 30 wt%로 변화시키면서 1,4-부탄디올, 아디프산 및 트리메틸올프로판과 축합중합을 하여 트리브로모 변성폴리에스테르(TBAO)를 합성한 후에, TBAO류와 이소시아네이트를 블렌드하여 2성분계 폴리우레탄(PU) 난연도료를 제조하였다. 제조된 난연도료의 도막물성을 측정된 결과, 결코 비난연도료보다 물성이 저하되지는 않았다. 또한 난연도료의 난연성 시험결과, 수직법에서 트리브로모아세트산 20 wt%에서 불꽃에 타지 않아서 양호한 난연도료임을 알 수 있었다.

**ABSTRACT:** Two-component polyurethane (PU) flame-retardant coatings were prepared by blending tribromo modified polyesters (TBAOs) and isocyanate. TBAOs were synthesized by condensation polymerization of tribromoacetic acid, a flame-retardant component, with 1,4-butanediol, adipic acid, and trimethylolpropane. The content of tribromoacetic acid was varied by 10, 20, and 30 wt% for the reaction. Various physical properties of these new flame-retardant coatings were comparable to nonflame-retardant coatings. Coatings with 20 wt% tribromoacetic acid did not burn during the vertical burning test.

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

### 서론

난연도료는 화재가 확대되기 시작하는 flash over 현상을 방지하거나 지연시키기 위하여 가연물질의 표면을 불연물질이나 난연물질로서 도포하는 도료를 말하는데, 난연도료는 크게 발포성 난연도료와<sup>1</sup> 비발포성 난연도료로<sup>2</sup> 나눌 수 있다. 이 중에서 폴리우레탄(PU)계 난연도료는 일반적으로 비발포성의 난연도료에 속하는데, 이는 유기질계의 반응형 난연제 성분을 도입하기 때문이다.

자기소화성 도료인 난연도료는 분해가스가 연소되

는 유염연소 과정을 억제시켜 싸이클을 절단하여 무염연소 과정을 정지시켜 방화작용을 한다.<sup>3</sup> 난연도료의 난연성분으로는 인, 안티몬 이외에도 브롬, 염소 등의 할로겐 원소들이 많이 사용되고 있는데,<sup>4</sup> 그 중에서도 브롬은 기체상태에서 난연효과가 좋기 때문에 연소시에 일어나는 화학반응을 역행시키거나 완료시키며 브롬을 함유하는 무거운 기체를 발생시켜 산소의 접근과 열전달을 방지한다. 따라서 열분해 과정에서 보다는 점화나 연소과정에서 난연효과가 훨씬 좋아지는 것이다.

본 연구에서는 최근 선호도가 가장 높은 2성분계<sup>5</sup>

PU 폴리올경화형 도료의 난연화를 시도하였다. 2성분계 PU 폴리올경화형 도료는 폴리올계와 이소시아네이트계로서 구성되는데, 폴리올계는 모체수지로서 폴리에스테르 및 폴리아크릴레이트가, 이소시아네이트계에는 방향족형으로서 diphenylmethane-4,4'-diisocyanate (MDI)와 toluene diisocyanate (TDI)가, 지방족형으로는 hexamethylene diisocyanate (HDI)와 isophorone diisocyanate (IDI)가 주로 사용된다.<sup>6,7</sup>

PU계 난연도료에 관한 최근의 연구로서, Anderson과 Vanderberg는<sup>8</sup> 에멀전 난연도료의 성분과 도장후의 경화상태를 겔투과 크로마토그래피 (GPC), IR, X-ray 등의 분광분석법으로 반응메카니즘을 규명하였으며, Ishii 등은<sup>9</sup> 열가소성 폴리에스테르 탄성체, ethylene bistetrabromophthalimide, 3산화안티몬 및 우레탄 아크릴레이트를 블렌드하여 2성분계 PU 난연제를 제조하여 광학섬유에 코팅처리하여 양호한 난연효과를 얻었다. 지금까지의 예는 단순 블렌드나 혼합용으로 PU계 난연도료를 제조한 것이고, 한단계 더 진보된 소위 반응형 PU계 난연도료의 제조 사례로서는 저자 등이 할로젠기 중 염소기로서 모노, 디, 트리 클로로기를 도입한 것과,<sup>4,10,11</sup> 브롬기로서 모노, 디 브로모기를 도입한 것이<sup>12,13</sup> 보고되고 있다. 할로젠기 중 염소기 보다는 브롬기를 도입한 것이 난연효과가 훨씬 뛰어난 것은 이미 밝혀진 이론인데,<sup>4,12</sup> 고분자 1개의 구조단위속에 브롬원자 3개인 트리브로모 원자단을 도입한 반응형의 PU계 난연도료의 제조에는 지금까지 알려진 바 없다.

따라서 본 연구에서는 좀 더 강력한 난연성분인 트리브로모아세트산 (tribromoacetic acid)을 도입하여 이를 트리메틸올프로판과 에스테르화하여 neohexanediol tribromoacetate 중간생성물을 얻은 후, 이를 디올인 1,4-부탄디올, 2염기산인 아디프산 및 트리에올인 트리메틸올프로판과 축합중합시켜 트리브로모 변성폴리에스테르 프리폴리머를 합성하였다. 합성된 프리폴리머를 이소시아네이트와 상온경화시켜 PU 난연도료를 제조한 다음, 도막시편을 제작하여 난연 및 비난연도료의 도막 물성시험과 아울러 난연 시험을 실시하여 난연도료로서의 난연효과를 비교 검토해 보았다.

## 실 험

시 약. 난연성분인 트리브로모아세트산 (TBA)은 Tokyo Kasei사, 1,4-부탄디올 (1,4-BD)과 아디프산 (AA)은 Sigma Chemical사, 트리메틸올프로판 (TMP)은 Junsei Chemical사의 1급시약을 각각 그대로 사용하였다. 또한 이소시아네이트는 Bayer Leverkusen사의 Desmodur L-75 (L-75)[고형분 75%, NCO함량 13%, 점도 (20 °C) 2000 ± 500 cps], 백색안료는 British Titan Products사의 TiO<sub>2</sub> (상품명 RCR-6), 습윤분산제는 Byk-Malincrodt사의 Byk P-104S 및 유동성 개량제는 Dow Chemical사의 Dow Corning-11 정제품을 각각 사용하였다.

**변성폴리에스테르의 합성.** 변성폴리에스테르의 합성은 Table 1의 B-3 합성조건으로 하였는데, 70 °C 부터 N<sub>2</sub>가스를 흡입시켰으며, 승온속도를 10 °C/h로 하여 에스테르화 하였다. 탈수온도 범위는 150~200 °C였고, 최종 220 °C에서 2시간 반응을 지속시킨 후 반응을 종결시켰으며, 반응의 종말점은 산가를 측정하여 결정하였다. 반응생성물을 10배량의 파라크실렌에 침전시켜 미반응물질을 용해 제거한 다음 50 °C, 3 mmHg 하에서 감압건조하여 무색의 점조액상인 OH기 함유 변성폴리에스테르의 프리폴리머 (B-3)를 얻었다.

**트리브로모 변성폴리에스테르의 합성.**

**TBA/TMP 중간생성물의 합성:** 동 합성은 Table 1의 NHTA 조건으로 하였고, 기타 반응조작은 B-3 합성때와 같은 방법으로 행하였다. 반응생성물을 10배량의 노르말렉산에 침전시켜 정제하였으며, 50 °C 4 mmHg 하에서 감압건조하여 연노랑색 점조 투명액상의 TBA/TMP 중간생성물인 neohexanediol tribromoacetate (NHTA)를 얻었다.

**TBA 함량에 따른 변성폴리에스테르의 합성:** TBA 함량 10 wt%인 변성폴리에스테르 합성은 Table 1의 TBAO-10 조건으로 행하였다. 내용물의 정제는 생성물을 다량의 증류수에 침전시켜 미반응의 1,4-BD와 AA를 용해 제거한 후 다시 노르말렉산에 침전시켜 미반응의 TMP도 제거하는 과정을 거쳐 실시하였으며, 연노랑색 점조 투명액상의 TBA 함량 10 wt%인 트리브로모 변성폴리에스테르 프리폴리머

**Table 1. Reaction Conditions and Conversions for Modified Polyester, TCA/TMP Intermediate, and Tribromo Modified Polyesters**

products	materials						temp. (°C)	time (h)	acid value	dehydration (mL)	conversion (%)
	1,4-BD <sup>a</sup> g (mol)	AA <sup>b</sup> g (mol)	TMP <sup>c</sup> g (mol)	TBA <sup>d</sup> g (mol)	NHTA <sup>e</sup> g	toluene g					
B-3	108.9(1.21)	302.2(2.07)	163.4(1.22)	-	-	20	150~220	14	4.0	74.3	92
NHTA	-	-	67.0(0.50)	148.5(0.50)	-	8	115~180	6	2.6	8.9	94
TBAO-10	102.1(1.13)	262.4(1.80)	133.5(1.00)	-	49.7	80	110~220	11	5.1	65.0	87
TBAO-20	97.0(1.08)	217.0(1.49)	106.1(0.79)	-	139.4	80	120~220	11	5.1	58.5	90
TBAO-30	88.6(0.98)	182.8(1.25)	73.8(0.55)	-	209.1	80	120~220	11	4.9	54.0	91

<sup>a</sup> 1,4-BD: 1,4-Butanediol. <sup>b</sup> AA: Adipic acid. <sup>c</sup> TMP: Trimethylolpropane. <sup>d</sup> TBA: Tribromoacetic acid. <sup>e</sup> NHTA: TBA/TMP intermediate.

(TBAO-10)를 얻었다.

TBA 함량 20 wt% 및 30 wt%인 변성폴리에스테르 합성은 Table-1의 TBAO-20과 TBAO-30과 같이 하였고, 이외의 반응조작과 정제과정을 TBAO-10 합성시와 동일하게 진행하여 TBA 함량 20 wt% 및 30 wt%인 트리브로모 변성폴리에스테르 프리폴리머 (TBAO-20, TBAO-30)를 각각 얻었다.

**브롬함량 및 동적점성도 측정.** 변성폴리에스테르내의 브롬함량은 개량연소 플라스크법으로<sup>14</sup> 측정하였다. 동적점성도는 KS M 5000-2121의 투명액체의 점성도 시험방법 즉, Gardner tube법에 따라서 측정하였는데, 시험방법은 시료를 Gardner 관에 채우고 25±0.05 °C의 항온조 속에서 관을 상하로 이동시의 기포 발생 시간을 각각 측정하여 다음 식에 따라 점성도를 환산하였다.

$$\nu = 0.73 t - \frac{0.5}{t^2}$$

여기서  $\nu$ 는 점성도 (stoke)이고,  $t$ 는 시간 (sec)을 나타낸다.

**기기분석.** IR 분광분석은 미국 Bio-Rad사의 FT-IR 분광기 (Digilab FTS-40형)로써, NMR 분광분석은 미국 Varian사 (Gemini 200형) <sup>1</sup>H-NMR 분광기로써, 분자량 및 분자량 분포곡선은 미국 Waters사의 GPC (R-410형)를 사용하여, 또한 열중량 분석은 미국 DuPont사 (951 Thermogravimetric analyzer, TGA)를 사용하여 N<sub>2</sub> 기류하에서 각각 측정하였다.

**PU 난연도료의 제조.** 앞에서 합성한 트리브로모

변성폴리에스테르 109.6 g에 에틸아세테이트, 부틸아세테이트, 톨루엔 및 셀로솔브아세테이트를 각각 39.5 g씩 가하여 희석시킨 후, 백색안료인 TiO<sub>2</sub> 88 g, 습윤·분산제인 Byk P-104S 0.3 g 및 유동성개량제인 Dow Corning-11 0.4 g을 균일하게 배합하여 폴리에스테르 수지용액을 조제하였다. 다음 이소시아네이트 수지 경화용액의 조제는 이소시아네이트인 L-75 135.8 g을 취한 후 여기에 파라크실렌과 셀로솔브아세테이트를 각각 21.2 g씩 희석하여 조제하였다.

한편 2성분계 PU 난연도료의 제조는 도막을 만들 고자 할 시간에 맞추어 위에서 각각 조제된 폴리에스테르 수지용액 356.3 g과 이소시아네이트 수지 경화용액 178.2 g을 블렌드하여 만들었는데 TBAO-10/L-75, TBAO-20/L-75, TBAO-30/L-75로 제조한 PU 난연도료를 TPU-10, TPU-20, TPU-30으로 각각 명명하였으며, B-3/L-75시는 명칭을 BPU-3으로 정하였다.

**도료의 물성시험.** 본 실험에서 사용한 시편은 도료의 일반 시험방법에 따른 조건에 맞추어 3종류를 제작하였다. 냉간압연강판 (KS D 3512)을 사용시는 KS M 5000-1111의 규격으로, 주석판 (KS D 3516)을 사용시는 KS M 5000-1112의 조건으로, 유리판을 사용시는 200×150×5 mm의 규격에 맞추었다.

한편 물성시험 방법 중 점도는 Krebs-Stormer viscometer (Pacific Scientific사, serial 80328형)로써 측정하였는데, 측정 후 Krebs-Stormer 주도환산표 (KS K 5400)에서 점도값 (Krebs unit: KU)을 구하였다. 연화도는 연화도 측정기 (Precisions Gauge & Tool사제)로, 건조시간은 지촉건조법과

고화건조법의 2종류로, 가사시간은 앞의 점도 측정시와 같은 방법으로 하여 점도가 최고값인 140KU에 도달하면 경화가 일어난 것으로 판정하였다. 경도는 Sward 경도법으로서, 굴곡성은 KS M 5000-3331로, 내충격강도는 JIS K 5400으로, 60°경면광택도는 KS M 5000-3312로, 접착력은 Cross-hatch 방법으로, 내마모성은 FS 141-6152로, 촉진내후성은 Xenon weather-Ometer (Atlas Electric Devices사, Ci 65A형)로, 황변도는 Spectro color meter (Nippon Densokoku Kogyo사, SZ-Σ80형)로, 명도지수차 측정은 KS M 5000-3031로 각각 측정하였다.

**난연성 시험.** 합성된 브롬함유 난연도료인 TPU류의 난연성은 수직 및 수평시험으로 측정하였다. 수직시험 (ASTM D 568-77)은 5×0.5×0.1 inch인 시험시편을 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 메탄불꽃을 1 inch 높이에서 1 inch 지점까지 연소시킨 다음 불꽃을 제거하고 4 inch 지점까지 계속적으로 연소하는 시간을 측정하여 난연성을 시험하였다.

**결과 및 고찰**

PU계 도료의 물성은 주로 폴리올 종류의 선택에 따라 달라지게 되는데,<sup>15</sup> 폴리올 중 가장 많이 쓰이는 종류에는 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트 및 폴리에테르 등이 있다. 본 연구에서는 폴리올쪽 성분으로서 폴리에스테르를 선택하였으며, 도료의 물성을 맞추기 위하여 OH값 210~220, OH함량 6.5% 산가 1~5의 조건을 택하였다.<sup>16</sup> 변성폴리에스테르 폴리올인 B-3 프리폴리머의 합성은 전보에서<sup>11</sup> 이미 밝혔기 때문에 제반 반응조건 및 구조식 확인 등을 생략하였다.

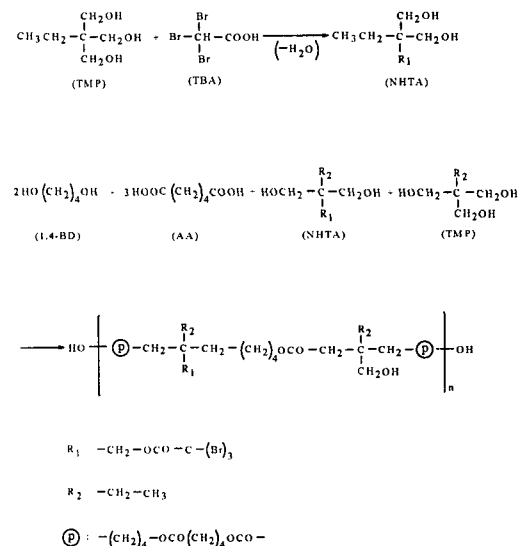
**트리브로모 변성폴리에스테르의 합성 확인.** David와<sup>17</sup> Tehranisa 등은<sup>15</sup> 알키드와 가열경화용 oil-free 폴리에스테르에 지방산, tall oil acid 및 벤조산 등의 1염기산을 추가 도입하여 반응계의 관능기도를

낮추어서 분자량과 점도 등을 원활히 조정하고 도막 물성을 개량한 바 있다.

본 연구에서도 1염기산을 사용하여 PU 도료용 폴리에스테르의 도료 물성향상과 함께 난연효과를 기대하여 반응계에 1염기산을 추가 도입하였다. 즉, 지방족 1염기산으로서 TBA 함량을 B-3 고휘분에 대하여 10, 20, 30 wt%로 각각 변화시키면서 미반응 유리산을 없애고 적절한 고분자 분자구조의 배열 등을 유지하기 위하여 TBA를 TMP와 먼저 에스테르화하여 중간체인 NHTA를 제조한 후에, 도료 물성에 적합한 3종류의 계산식을<sup>18</sup> 이용하여 반응물의 몰수를 정하고 NHTA, 1,4-BD, AA 및 TMP를 축합중합시키는 2단계의 합성법을 채택하였다.

먼저 TBA/TMP 중간생성물인 NHTA에 대하여 열거하면 다음과 같다. NHTA의 구조식을 Scheme 1에, 반응조건을 Table 1에 각각 나타내었다.

Figure 1(a)는 NHTA의 FT-IR 스펙트럼인데, 3400 cm<sup>-1</sup>에 OH기 흡수, 1040 cm<sup>-1</sup>에 제1급 알콜의 신축진동 흡수가 나타나 히드록시기 존재함을 알았고, 1750 cm<sup>-1</sup>에 C=O 신축진동으로 에스테르기도 확인되었으며, 또한 2970 cm<sup>-1</sup>에 CH<sub>3</sub> 신축진동과 1470 cm<sup>-1</sup>에 -CH<sub>2</sub>- 변각진동 흡수대 등으로 TMP와 TBA가 에스테르되어 NHTA가 이루어 졌



**Scheme 1.** Syntheses of NHTA and TBAO.

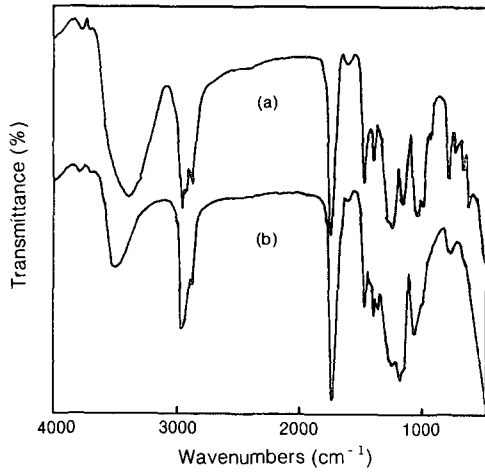


Figure 1. FT-IR spectra of (a) NHTA and (b) TBAO-10.

음이 확인되었다. Figure 2(a)는 NHTA의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼인데, δ 0.8 ppm (triplet, 3H)에서 메틸기의 피크, δ 1.4 ppm (multiplet, 2H)에서 메틸렌기의 피크, δ 3.2 ppm에서 R-OH (2H)에 기인된 피크, δ 3.4 ppm (multiplet, 4H)에서 메틸올기의 피크 및 δ 4.2 ppm (triplet, 2H)에 에스테르에 기인된 메틸렌 수소흡수 피크 등으로 NHTA의 구조확인 가능성이 있었다. 또한 Table 2에 NHTA의 브롬함량 측정값을 나타냈는데, 브롬함량의 실측값과 계산값이 거의 일치되었다.

한편 NHTA 중간생성물과 1,4-BD, AA 및 TMP에 의한 브롬함유 변성폴리에스테르인 TBAO 류 합성 및 분석 결과를 살펴보면 다음과 같다. TBAO류 합성은 TBA 함량 10, 20, 30 wt%에 대응하여 TBAO-10, TBAO-20, TBAO-30의 3종류를 제조하였는데, 중합조건과 전환율 등을 Table 1에, 구조식을 Scheme 1에 각각 나타내었다.

Figure 1(b)는 TBAO-10의 FT-IR 스펙트럼인데, 1730 cm<sup>-1</sup>에 C=O 신축진동, 1180 cm<sup>-1</sup>에 C-O-신축진동 흡수가 각각 나타나 에스테르기가 존재함을 알았고, 3520 cm<sup>-1</sup>에 OH기의 신축진동, 1060 cm<sup>-1</sup>에 제1급 알콜의 신축진동 흡수로서 히드록시기도 확인되었으며, 2970와 1470 cm<sup>-1</sup>에 CH<sub>3</sub> 신축진동과 -CH<sub>2</sub>- 변각진동 흡수대가 각각 나타나 알킬기도 확인하였다. Figure 2(b)는 TBAO-10의

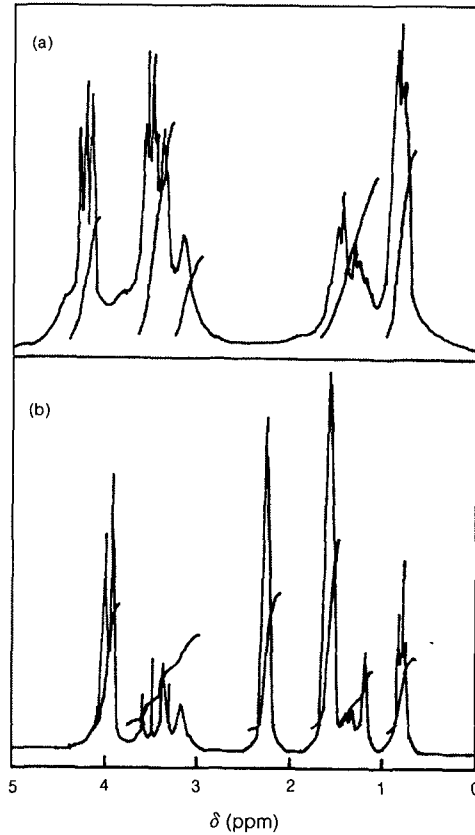


Figure 2. <sup>1</sup>H-NMR spectra (a) NHTA and (b) TBAO-10.

Table 2. Bromine Content of NHTA

type	molecular formula	MW	Br content <sup>a</sup>	
			calc.	obs.
NHTA	C <sub>8</sub> H <sub>13</sub> O <sub>4</sub> Br <sub>3</sub>	413	58.11	58.10

<sup>a</sup> Measured by reforming combustion flask method at 25 °C.

<sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼인데, δ 0.8 ppm에 CH<sub>3</sub>-C, δ 1.3 ppm에 -CH<sub>2</sub>-C, δ 1.6 ppm에 C-CH<sub>2</sub>-C, δ 2.3 ppm에 C-CH<sub>2</sub>-CO-, δ 3.5 ppm에 C-CH<sub>2</sub>-O 및 δ 4.0 ppm에 C-CH<sub>2</sub>-OCO- 수소흡수 피크가 각각 나타나 TBAO-10의 구조가 확인되었다. Figure 3에 B-3, TBAO-10 및 TBAO-30의 GPC 측정결과를 표시했는데, B-3은 M<sub>n</sub>=1150, M<sub>w</sub>=1700, 다분산도 1.48로, TBAO-10은 M<sub>n</sub> 1030, M<sub>w</sub> 1460, 다분산도

1.42로, TBAO-30은  $M_n$  770,  $M_w$  980, 다분산도 1.27로 각각 나타나 브롬함량이 증가할수록 분자량 분포도가 좁아지는 경향을 보여주었다.

트리브로모 변성폴리에스테르의 TBA 함량에 따른 동적점성도 변화. 폴리올과 이소시아네이트로서 구성된 2성분계 PU 도료의 동적점성도는 주로 폴리올 성분이 좌우하게 된다. 이는 이소시아네이트가 항상 고점성도를 유지하는 반면에, 폴리올은 그 구성성분에 따라 점성도 차이가 크기 때문이다. 폴리올의 점성도가 너무 낮으면 도장시에 얼룩이 잘 생기고 leveling성이 떨어지는 단점이 있고, 점성도가 너무 높으면 고형분 함량을 억지로 낮추어야 하는 단점이 생긴다.<sup>19</sup> 따라서 본 연구에서 합성된 브롬함유 변성폴리에스테르는 1,4-BD와 TMP를 몰비 1:1로 고정시켜 도료용에 적합하도록 미리 점성도 조절을 하여 합성하였으나 TBA를 도입하였기 때문에 그에 따른 유동성을 알아 볼 목적으로 점성도 측정을 하였다.

Figure 4는 TBAO의 TBA 함량에 따른 동적점성도와와의 관계를 도식한 것인데, B-3은 460 stoke인데 반하여 TBA 함량 증가에 따라 점성도가 저하되어 TBA 함량 30 wt%에서는 190 stoke를 나타내었다. 따라서 고형분의 함량 증가가 유발되었으며, 이로 인하여 최근 각광을 받기 시작하는 환경친화적 도료에의 적용도 가능케 되었다.

한편 TBA 함량이 증가할수록 점성도가 떨어지는 것은 본 연구의 TBA 함량 증가로 분자량이 감소된 데에도 기인된다고 해석이 가능하지만, 이 보다는 다음의 이론적 해석 방법이 더 유력한 것으로 판단되었다. 즉, TBA 함량이 많아지면 OH/COOH 폴리올의 관능성비 OH:COOH에서 OH기의 증가를 뜻하는데, 도료 제조시 OH기가 많아지면 반응성이 저하되는 것으로 알려져 있으므로,<sup>20</sup> 결국 반응성 저하로 프리폴리머 생성이 원활치 못하여 점성도가 떨어지는 것으로 해석되었다.

트리브로모 변성폴리에스테르의 열안정성. Figure 5에 각 생성물의 TGA 곡선을 표시했는데, B-3은 325 °C 부근에서 분해되기 시작하여 485 °C 부근에서 약 96%의 중량감소를 나타내고 있는데 반하여, TBAO-10, TBAO-30 및 NHTA는 255~480, 240~435, 175~390 °C의 범위에서 1단계의 중량감소를 나타내었다. 위의 TGA 분석에서 변성폴리에스테

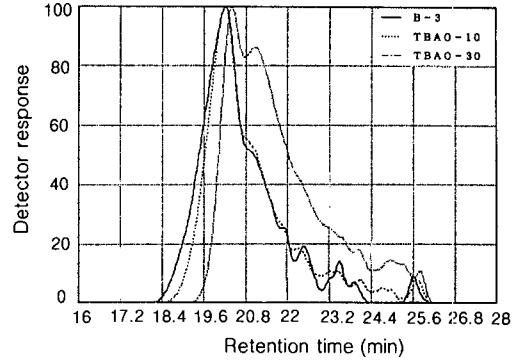


Figure 3. Molecular weight distribution curve for B-3, TBAO-10, and TBAO-30.

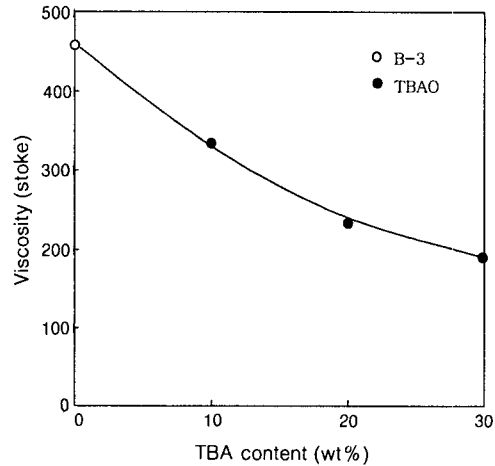


Figure 4. Relationship between viscosity and TBA contents of modified polyester.

르의 브롬기 도입전 후의 열안정성에 큰 차이를 보이고 있는데, 브롬기를 도입한 변성폴리에스테르가 고온에서의 분해속도가 빨라짐을 알 수 있었다. 이는 할로겐화물의 열안정성 문제로서, 할로겐화물은 고온에서 쉽게 열분해된다는 Konishi 등의 이론과<sup>21</sup> 잘 일치되는 것이다.

도료의 물성변화. TBAO와 L-75에 의해 제조된 도료로서 도막제작후의 TBA 함량에 따른 도막물성 변화를 Table 3에 표시하였다. Table 3에서 난연도료인 TPU류와 비난연도료인 BPU-3의 물성을 비교 검토한 결과 점도, 연화도, 경도, 굴곡성, 내충격강도, 60° 경면광택도 및 촉진내후성 등의 도막 물성은

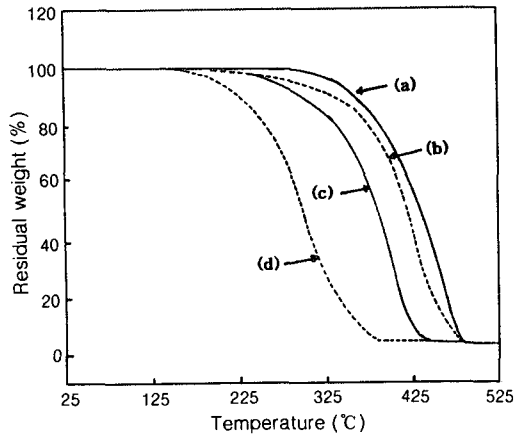


Figure 5. TGA thermograms of (a) B-3, (b) TBAO-10, (c) TBAO-30, and (d) NHTA at the heating of 10 °C/min in N<sub>2</sub> gas.

서로 비슷하게 나타났고, 접착력과 가사시간은 오히려 난연도료쪽이 좋아지는 경향을 보였으며, 내마모성, 황변도 및 명도지수차 값은 저하되었으나 대체로 도료 물성평가 범주내에 속하는 것으로 나타났다. 위의 결과를 보아 도막의 밀착성, 내후성 및 광택 등의 우수한 PU 도료의 장점이 나타남을 인지할 수 있었다.

**도료의 난연효과.** 비난연도료와 난연도료의 난연효과를 비교 검토하기 위하여 그의 연소성을 측정된 결과를 Table 4에 표시하였는데, 수직시험에서 BPU-3의 완전 연소시간이 96초인데 반하여 TPU-10은 150초, TPU-15는 210초로 각각 나타났으며, TPU-20과 TPU-30은 불꽃 발화후 곧 불꽃이 꺼졌다. 수평시험에서는 BPU-3의 완전 연소시간이 170초로 나타났으나, 기타 난연도료의 시료는 불꽃을 강하게 점화시켜도 발화된 후 곧 꺼짐으로써 측정이 불가능 하였다.

위의 결과를 미루어 브롬함량이 증가할수록 난연성이 향상됨을 알 수 있었는데, 이러한 현상은 앞의 열분석에서의 같이 브롬의 열분해가 먼저 일어나 브롬가스가 산소를 차단시켜 PU 도료 성분의 연소를 억제 즉, 서론에서 언급한 유염연소 과정을 억제시킴으로써 Table 4에서와 같이 TBA의 브롬함량이 증가할수록 자기소화성이 강하게 작용하여 불에 연소되지 않는다고 해석되었다.

Table 3. Physical Properties of PU Flame-Retardant Coatings

tests	sample names			
	BPU-3	TPU-10	TPU-20	TPU-30
viscosity (KU)	56	55	53	51
fineness of grind	7 <sup>+</sup>	7 <sup>+</sup>	7 <sup>+</sup>	7 <sup>+</sup>
pot-life (h)	8	14	20	28
drying time				
S. T. T. (min)	9	15	19	21
D. H. (h)	3	5	6	6
hardness (7 days)	50	50	51	53
flexibility (1/8")	good	good	good	good
impact resistance (100 g/50 cm)				
direct	good	good	good	good
reverse	good	good	good	good
60° specular gloss	97.0	100.5	102.0	102.5
cross-hatch adhesion (%)	30	100	97	95
abrasion resistance (mg loss/100 cycles)	2.1	2.0	4.8	5.7
accelerated weathering resistance (% gloss retention)	98	96	93	91
yellowness index ( $\delta N$ )	0.0465	0.1033	0.1302	0.1498
lightness index difference ( $\delta L$ )	1.58	2.53	5.00	6.37

Table 4. Flame Retardancy Test of the Synthesized Coatings

testing method	samples				
	BPU-3 (s)	TPU-10 (s)	TPU-15 (s)	TPU-20 (s)	TPU-30 (s)
vertical test	96 <sup>a</sup>	150	210	SE <sup>b</sup>	SE
horizontal test	170	SE	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.

### 결론

본 연구에서 합성한 트리브로모 변성폴리에스테르 (TBAO-10, -20, -30)와 이소시아네이트인 L-75를 블렌드하여 PU계 난연도료를 제조하고서 도료용 물성시험과 난연성 시험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. TBAO-10, -20, -30은 110~220 °C에서 11시간 축합중합하여  $M_n=770\sim1150$ , 다분산도 1.27~1.48 및 전환율 87~91%를 얻었다.
2. TBAO류 합성에서 브롬의 함량이 많아질수록 동적점성도가 낮아졌고, 고온에서의 열분해속도는 빨

라짐을 확인하였다.

3. 난연도료와 비난연도료와의 도막 물성을 비교한 결과 점도, 연화도, 경도, 굴곡성, 내충격 강도, 60° 경면광택도 및 촉진내후성은 서로 비슷하게, 접착력과 가사시간은 오히려 난연도료쪽이 좋게 나타났으며, 내마모성, 황변도, 명도지수차 값은 다소 저하되었다.

4. 난연도료의 수직법에 의한 난연성 시험결과, 트리브로모아세트산 함량 20 wt% 이상에서는 불꽃에 연소되지 않아서 난연효과가 좋은 난연도료임을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 과학기술부, 한국과학재단 지정 명지대학교 천연신기능성소재연구센터 (RRC) 의 지원사업과 관련된 연구의 일부로서 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. D. M. Pettit, L. Vajs, and V. Lubomir, Cana. Patent 1,304,197 (1992).
2. M. W. Klett and B. Das, Euro. Patent 287,829 (1988).
3. W. G. Schmidt, *J. Plast. Inst.*, **33**, 247 (1965).
4. H. S. Park, J. P. Wu, and C. H. Park, *J. Coat. Technol.*, **69**(875), 41 (1997).
5. H. Anon, *Ind. Finish.*, **66**, 24 (1990).
6. G. Woods, "The ICI Polyurethane Book", Wiley, New York, 1987.
7. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", Hanser Publishers, New York, 1985.
8. D. G. Anderson and J. T. Vanderberg, *Anal. Chem.*, **57**, 15 (1985).
9. N. Ishii, E. Konda, and T. Wakita, Euro. Patent 516,438 (1992).
10. H. S. Park, J. H. Keun, and K. S. Lee, *J. Polym. Sci. (Part A)*, **34**, 1455 (1996).
11. H. S. Park, K. J. Ha, J. H. Keun, and T. O. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 913 (1998).
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, and H. K. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.*, **3**, 282 (1997).
14. H. S. Park, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **3**, 670 (1992).
15. M. Tehranisa, R. A. Ryntz, H. X. Xiao, P. I. Kordomenos, and K. C. Frisch, *J. Coat. Technol.*, **59** (746), 43 (1987).
16. J. K. Backus, E. R. McAfee, C. D. Blue, C. G. McCarty, P. M. Boyd, S. J. Harasin, and J. L. Eakin, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd Ed., p. 261, Wiley, New York, 1989.
17. W. G. David, *Official Digest*, **33**, 642 (1961).
18. E. K. Park, Ph. D. Dissertation, Myongji Univ., Yongin, Korea, 1993.
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", 2nd Ed., ed. by J. I. Kroschwitz, vol. 1, p. 656, Wiley, New York, 1985.
21. H. Konishi and C. Hirao, "Flame Retardants", p. 42, Saiwai Shobo, Tokyo, 1972.