

지방족 및 방향족 이소시아네이트를 함유하는 PU 난연도료의 도막물성과 난연성 비교

김성래 · 박형진 · 함현식 · 황용현* · 박홍수

명지대학교 공과대학 화학공학과

*동아인재대학 공학계열

(2001년 11월 15일 접수 ; 2002년 1월 30일 채택)

Flame Retardancy and Physical Properties of Flame-Retardant PU Coatings Containing Aliphatic and Aromatic Isocyanates

Sung-Rae Kim · Hyong-Jin Park · Hyun-Sik Hahm ·
Yong-Hyun Hwang* · Hong-Soo Park

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

**Division of Engineering, Dong-A College, Youngam-Kun 526-872, Korea*

(Received November 15, 2001 ; Accepted January 30, 2002)

Abstract : Two PU flame-retardant coatings, 2,3-DBPO/N-100 (DBPON) and 2,3-DBPO/IL (DBPOI), were prepared by curing 2,3-dibromo modified polyester (2,3-DBPO) with isocyanate curing agent Desmodur N-100 (or Desmodur IL) at room temperature. The physical properties and flame-retardancy of the two coatings were tested and compared. As a result, the pot-life, yellowness index, lightness index difference, 60° specular gloss, cross-hatch adhesion, viscosity, and accelerated weathering resistance of DBPON were better than those of DBPOI; the fineness of grind of the two coatings were the same; and the drying time, hardness, and abrasion resistance of DBPOI were better than those of DBPON. The flame retardancy of the flame-retardant coatings increased with the content of the flame retarding component, 2,3-dibromopropanoic acid (2,3-DBP); and the LOI values of the two coatings were in a range of 27~29% when the content of 2,3-DBP was 30wt%.

Keywords : 2,3-dibromo modified polyester, aliphatic and aromatic curing agent, polyurethane coatings, physical properties.

1. 서 론

일반적으로 난연도료라 함은 연소성 및 불꽃의 퍼짐을 지연시키는 방화도료(fire-retardant

coatings)와 물체의 표면이 불꽃에 건디는 내화도료(fire-resistant coatings)를 합친 것을 의미한다. 난연도료의 사용 목적은 콘크리트, 플라스틱, 철재 및 목재 등의 재료 표면에 도장하여 화재시 불꽃의 지연 내지는 연기의 생성을 억제

함으로써 인간의 생명을 보호하기 위함이다.

최근 난연도료 중 화학구조식을 중심으로 볼 때 가장 선호도가 높은 분야가 2성분계 폴리우레탄(PU)도료이다[1,2]. 2성분계는 주로 OH기를 가진 폴리올과 NCO기를 가진 이소시아네이트로서 구성되는데[3], PU계 도료가 인기가 있는 것은 PU 도막의 고도의 내마모성과 내후성, 밀착성 및 우수한 전기특성 등의 물성이 타의 도료에 비해 훨씬 뛰어나기 때문이다[4].

PU계 난연도료에 관한 연구로서, Bhatnagar와 Vergnaud[5]는 염소화 파라핀과 PU계로 구성되는 발포성 난연도료를 제조하여 그의 연소성 시험을 행한 결과 난연성은 페인트의 두께에 비례하여 감소함을 보고하였고, Haythornthwaite[6]는 난연도료의 난연성기 종류에 따른 연소시간을 비교 검토하였으며, Ishii 등[7]은 열가소성 폴리에스테르 탄성체, ethylene bistetrabromophthalimide, 삼산화안티몬 및 우레탄 아크릴레이트를 블랜드하여 2성분계 PU 난연제를 제조하여 광학섬유에 코팅처리하여 좋은 난연효과를 거두었다.

또한 최근의 첨단 신기술 부문으로 도장업계는 소위 반응형의 PU계 난연도료에 관한 연구에 심혈을 기울이고 있는데, 이러한 현상은 단순블랜드나 혼련 등에 의해 제조되는 종래의 혼합형 도료에 비해, 반응형 도료는 도막표면의 균열에 의한 상분리 현상, 도막물성의 저하 및 시간의 경과함에 따른 난연성 물질의 침출현상 등의 부작용이 전혀 없기 때문이다[8]. 이 부류에 관한 연구로서는 저자 등[9-12]의 연구보고가 있는데, 저자들은 2성분계 PU도료에 염소기 혹은 브롬기를 도입하여 난연도료를 제조함과 동시에 도막물성을 비교 검토하였다. 그러나 지금까지의 연구들은 NCO기의 이소시아네이트쪽의 조성을 고정시키고 OH기를 가진 폴리올계의 조성을 변화시켜 난연도료를 제조한 예들이 대부분이다. 따라서 이소시아네이트쪽 성분을 변화시켜 도막물성 및 난연성 여부 등을 연구한 보고는 거의 없는 실정이다.

본 연구에서는 위와같은 연구흐름을 감안하여 OH기를 가진 폴리올로서 브롬화 변성폴리에스테르를 택하고 이소시아네이트쪽을 지방족과 방향족계의 2종류를 선정하여 각각 반응시켜 난연도료를 제조하고자 하였다. 즉, 난연성분을 지닌 2,3-dibromopropanoic acid와 trimethylolpropane을 에스테르화하여 중간체인 neohexanediol

dibromopropionate를 얻은 후, 이를 2관능성 모노머인 1,4-butanediol, adipic acid 및 trimethylolpropane과 축중합을 시켜 브롬화 변성폴리에스테르를 합성하였다. 합성된 변성폴리에스테르를 지방족 이소시아네이트 구조로서 hexamethylene diisocyanate(HDI)-biuret형인 Desmodur N-100과 방향족 이소시아네이트 구조로서 toluene diisocyanate(TDI)-isocyanurate형인 Desmodur IL의 2종류 경화제와 각각 상온경화시켜 PU계 난연도료를 제조하였다. 제조된 도료로서 도막제작 후 도막 물성시험과 난연성시험을 실시하여 이소시아네이트 종류에 따른 시험결과를 비교 분석해 보았다.

2. 실험

2.1. 시약

난연성분으로서 2,3-dibromopropanoic acid (2,3-DBP : Tokyo Kasei사), 모노머로서 1,4-butanediol(1,4-BD : Sigma Chemical사), adipic acid(AA : Aldrich Chemical사), trimethylolpropane(TMP : Tokyo Kasei사)의 1급시약을 각각 그대로 사용하였다. 이소시아네이트는 Desmodur N-100(N-100, HDI-biuret형, 고형분 100%, NCO 함량 22%, Bayer Leverkusen사)와 Desmodur IL(IL, TDI-isocyanurate형, 고형분 51%, NCO함량 8%, Bayer Leverkusen사)의 2종류를, 백색안료는 TiO₂(RCR-6 : British Titan Product사), 습윤분산제는 Byk P-104S(Byk-Mallinckrodt사) 및 플로우개량제는 Dow Corning-11(Dow Chemical사) 정제품을 각각 사용하였다.

2.2. 브롬화 변성폴리에스테르의 합성

2,3-DBP/TMP에 의한 중간체의 합성은 Table 1의 NDDP(neohexanediol dibromopropionate)조건으로 하였는데, NDDP의 합성에 관해서는 이미 전보[13]에서 발표하였기에 이번 호에서는 합성과정과 반응조건 등을 생략하였다. 또한 2,3-DBP 함량 10, 20, 30wt%인 브롬화 변성폴리에스테르 합성은 Table 1의 2,3-DBPO-10, 2,3-DBPO-20 및 2,3-DBPO-30의 조건으로 하였는데, NDDP 공정에서와 같이 전보[13]에서 그 내용을 상세히 밝혔기에 그 제조과정을 역시 생략하였다.

Table 1. Reaction Conditions and Yields for Modified Polyester, 2,3-DBP/TMP Intermediate, and 2,3-Dibromo Modified Polyesters

Product	Materials						Reactions		Acid value	Dehyd-ration (mL)	Yield (%)
	1,4-BD ^a (g)	AA ^b (g)	TMP ^c (g)	2,3-DBP ^d (g)	NDDP ^e (g)	Toluene (g)	Temp (°C)	Time (h)			
B-5	98.0	272.0	147.1	—	—	18	150-220	14	4.1	66.6	92
NDDP	—	—	120.6	208.8	—	12	120-200	9	4.8	15.8	90
2,3-DBPO-10	61.7	156.9	77.4	—	45.2	60	115-210	13	4.3	39.7	88
2,3-DBPO-20	57.9	132.5	56.7	—	90.3	60	115-210	13	4.7	35.8	87
2,3-DBPO-30	54.3	108.0	36.0	—	135.5	60	115-210	13	5.0	32.6	85

^a1,4-BD : 1,4-Butanediol ; ^bAA : Adipic acid ; ^cTMP : Trimethylolpropane ; ^d2,3-DBP : 2,3-Dibromopropanoic acid ; ^eNDDP : 2,3-DBP/TMP intermediate.

Table 2. Preparation of Two-Component PU Coatings

Component	Desmodur N-100 (Pbw)	Desmodur IL (Pbw)
Part A (resin solution)		
TiO ₂	89	89
Byk P-104S	0.5	0.5
Dow Corning-11	0.5	0.5
Modified Polyester	110	110
Cellosolve acetate	25	60
butyl acetate	25	60
ethyl acetate	25	60
toluene	25	60
Part B (cure solution)		
Desmodur	80	220
cellosolve acetate	35	—
xylene	35	—
Part C		
mixing ratio(resin/cure)	2/1	2/1
NCO/OH ratio	1.0	1.0

2.3. PU 도료의 제조

전보에서 합성한 브롬화 변성폴리에스테르 즉, 2,3-디브로모 변성폴리에스테르와 경화제인 Desmodur N-100 혹은 IL과의 상온경화에 의한 PU 난연도료 제조시의 조성비율을 Table 2에 나타내었다.

2성분계 PU 난연도료는 Table 2에서 각각 제조된 변성폴리에스테르 수지용액과 이소시아네이트 수지경화용액을 블랜드하여 제조하였는데, 2,3-DBPO-10/N-100, 2,3-DBPO-20/N-100, 2,3-DBPO-30/N-100과 2,3-DBPO-10/IL, 2,3-DBPO-20/IL, 2,3-DBPO-30/IL에 각각 대응하는 명칭을 DBPON-10, -20, -30 및 DBPOI-10, -20, -30으로 정하였고, 공시험인 B-5/N-100과 B-5/IL은 명칭을 BN-5와 BI-5로 각각 정하였다.

2.4. 도료의 물성시험

물성시험 중 건조시간은 고화건조법으로서, 점도는 Krebs-Stormer viscometer (Pacific Scientific사제, serial 80328형)로서, 연화도는 연화도 측정기(Precisions Gauge & Tool사제)로서, 가사시간은 앞의 점도 측정시와 동일한 방법으로 하여 점도가 최고값인 140 KU에 도달하면 경화가 일어난 것으로 판정하였다. 황변도는 Spectro color meter(Nippon Denshoku Kogyo사제, SZ-Σ80형)로, 명도지수차는 KS M 5000-3031로, 경도는 Sward 경도법으로, 60° 경면광택도는 KS M 5000-3312로, 접착력은 Cross-hatch 방법으로, 내마모성은 FS 141-6152에 의거하여 각각 측정하였다.

2.5. 도료의 난연성시험

도료의 난연성시험은 산소지수(limited oxygen index : LOI)법으로 평가하였는데, 일본 SUGA 시험기(주)의 연소성 시험기(ON-1)형을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 이소시아네이트 종류에 따른 PU 도료의 제조 확인

PU 도료는 폴리올과 이소시아네이트 성분으로 이루어지는데, 이소시아네이트를 N-100과

IL의 2종류를 선택하여 Table 2와 같은 블랜드 조건으로 2성분계 PU 도료를 각각 제조하였다. Table 2에서 배합량에 큰 차이를 보이는 것은 N-100과 IL의 고형분과 NCO 함량이 서로 다르기 때문이다.

Fig. 1에 HDI-biuret형인 N-100과 TDI-isocyanurate형인 IL 2종류의 이소시아네이트와 브롬화 변성폴리에스테르 디올인 2,3-DBPO류에 의한 PU 제조의 반응식을 열거하였는데, 모두 -NHCOO- 결합에 의한 3차원적인 PU 구조를 취하고 있었다.

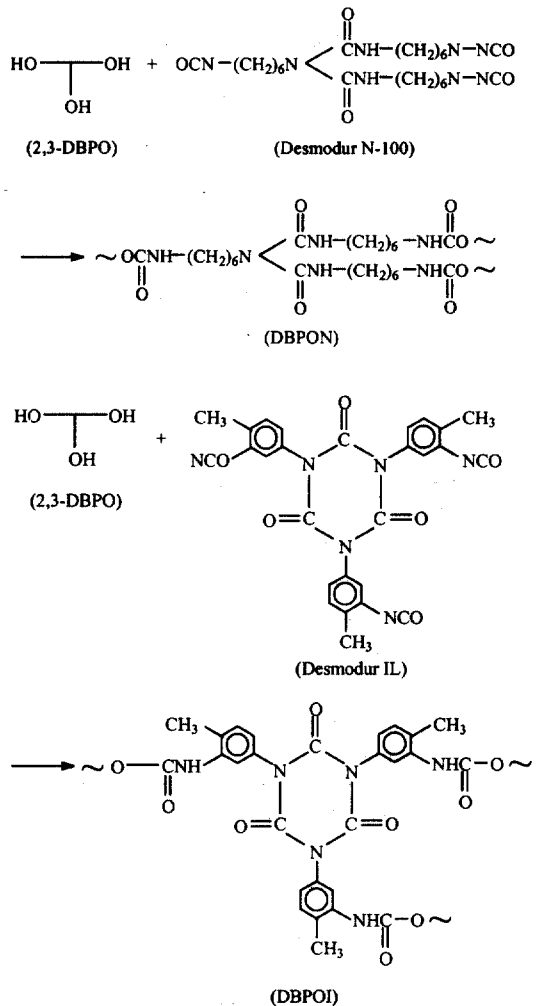


Fig. 1. Preparation of PU by 2,3-dibromo modified polyester and isocyanates.

3.2. 난연도료의 고화 및 경화 거동

일찍이 Dijk[14]는 멜라민 back-bone 구조를 가진 도료로서 열경화성 과정의 도막물성을 연속적으로 측정하여 발표한 바 있다. 최근 도료의 공업적 응용에 있어서 고화과정인 건조시간(도막표면이 건조되는데 소요되는 시간)의 단축과 경화과정인 가사시간(경화전에 사용가능한 시간)을 길게 함이 최대의 관심사이다. 따라서 본 연구에서 제조한 도료의 난연성분인 2,3-DBP 함량에 따른 건조시간 및 가사시간 측정결과를 Fig. 2~3에 각각 나타내었다.

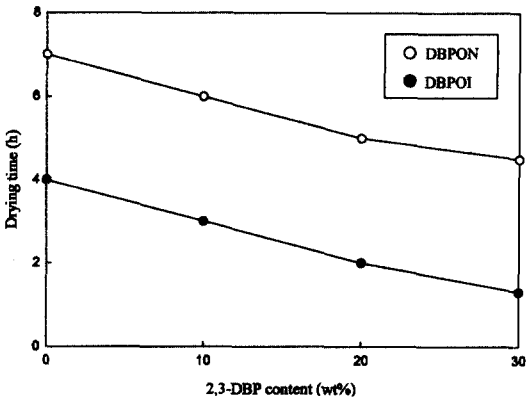


Fig. 2. Effects of 2,3-dibromopropanoic acid content on drying time of modified polyester in two-component PU flame-retardant coatings.

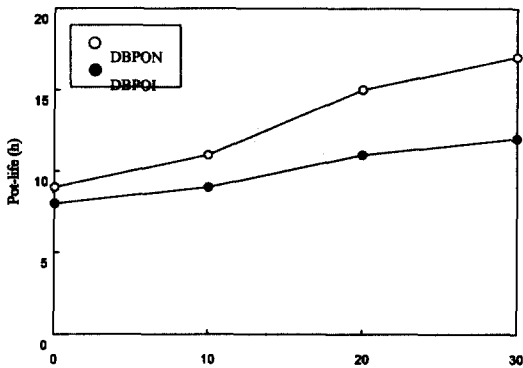


Fig. 3. Effects of 2,3-dibromopropanoic acid content on pot-life of modified polyester in two-component PU flame-retardant coatings.

Fig. 2에서 방향족인 DBPOI류는 건조시간이 5시간 이내에 들므로서 속건성을 나타냈으나 지방족인 DBPON류는 건조시간이 5~7시간으로 나타나 건조과정이 조금 느리게 진행됨을 알았다. 즉, 2종류의 도료는 건조시간에서 큰 차이를 보여주고 있는데, 이는 이소시아네이트의 종류 변화에 따른 현상으로서 N-100보다 II이 속건성이 좋기 때문인 것으로 생각되었다. Fig. 3의 가사시간 측정에서 DBPOI와 DBPON류 모두 가사시간이 5시간 이상으로서 양호한 결과를 나타냈으나, DBPON류 쪽의 가사시간이 더 길어졌으므로 DBPOI류 보다 더 우수한 결과를 보여주었다.

3.3. 난연도료의 황변도 및 명도지수차 거동

일반적으로 황변도 및 명도지수차는 도막결합인 황변성[15]과 관련이 많은데, 2,3-DBP 함량에 따른 변화를 Fig. 4~5에 플롯하였다. Fig. 4에서 황변도는 수치가 작을수록 양호한 점을 미루어 DBPON류 쪽이 더 좋은 결과를 보여주었으며, 브롬 함량이 증가할수록 황변도가 나빠짐을 알았다. Fig. 5의 명도지수차 측정에서도 수치가 낮은 DBPON류 쪽이 더 양호함을 알 수 있었다.

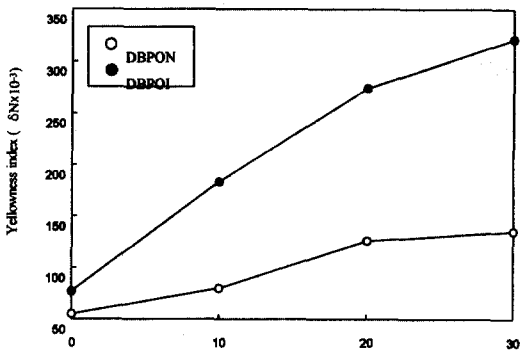


Fig. 4. Effects of 2,3-dibromopropanoic acid content on yellowness index of modified polyester in two-component PU flame-retardant coatings.

물성평가에서 황변도는 지방족계 도료에서는 0.1이하, 방향족계에서는 0.2~0.3이면 양호하고, 명도지수차는 2정도는 우수, 5이하는 양호, 10이상에서는 불량 판정을 내리는데, 본 실험에서

제조된 난연도료는 Fig. 4~5에서와 같이 수치면에서 2,3-DBP 함량 20wt%선까지는 양호함이 밝혀졌다.

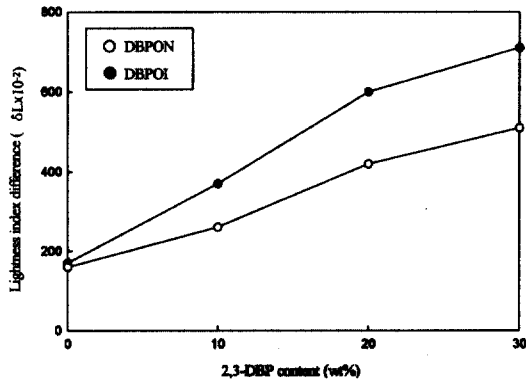


Fig. 5. Effects of 2,3-dibromopropanoic acid content on lightness index difference of modified polyester in two-component PU flame-retardant coatings.

3.4. 난연도료의 일반물성 확인

변성폴리에스테르에 난연성분 도입에 따른 도막의 일반물성 변화를 알아보기 위하여 DBPON 및 DBPOI의 PU 도막에 각종 물성측정 결과를 Table 3에 표시하였다. Table 3의 DBPON과 DBPOI 도막물성 비교에서 60° 경면 광택도, 접착력, 점도 및 촉진내후성은 DBPON 쪽이 더 양호하게, 연화도는 동일하게, 경도와

내마모성은 DBPOI쪽이 더 좋은 결과를 각각 나타내었다. 또한 각 물성수치를 비교 분석해 볼때, 대체로 도막의 기준평가 범주내에 속함을 확인하였다.

3.5. 난연도료의 LOI값 검토

난연화 메카니즘은 유기재료의 연소반응을 억제하는 논리로 접근되며, 연소단계에서의 일부 또는 전부를 방해하는 작용으로 연소를 지연시키거나 방지하는 것이다[16].

Fig. 6은 DBPON 및 DBPOI 도막의 2,3-DBP 함량 변화에 따른 LOI값을 도표로서 나타낸 것

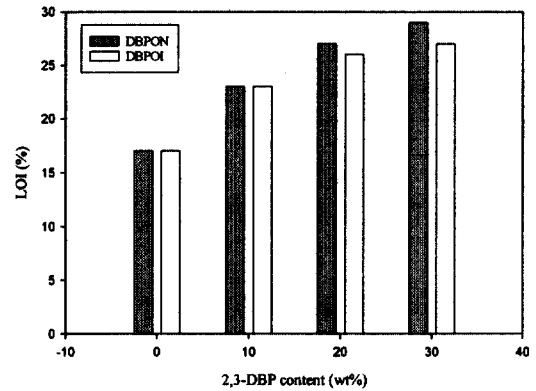


Fig. 6. Relationship between LOI and 2,3-dibromopropanoic acid contents of modified polyester in two-component PU flame-retardant coatings.

Table 3. Physical Properties of PU Flame-Retardant Coatings

Tests	2,3-DBPO/N-100				2,3-DBPO/IL			
	BN-5	DBPON-10	DBPON-20	DBPON-30	BI-5	DBPOI-10	DBPOI-20	DBPOI-30
Hardness (7days)	31	33	35	37	40	41	43	45
60° Specular gloss	94	93	93	92	92	91	89	89
Cross-hatch adhesion (%)	30	97	99	100	30	89	94	95
Viscosity (KU)	63	68	72	75	56	57	59	62
Fineness of grind	7'	7'	7'	7'	7'	7'	7'	7'
Accelerated weathering resistance (% gloss retention)	98	97	95	94	97	95	93	90
Abrasion resistance (mg loss/100 cycles)	2.07	2.21	2.35	2.50	1.95	2.20	2.32	2.45

인데, 2,3-DBP 함량 0~30wt%로 증가함에 따라 LOI값은 DBPON쪽이 17~29%를, DBPOI쪽이 17~27%를 각각 보여주었다. 우레탄수지의 LOI값은 난연제 첨가제와 반응형태에 따라 17~23% 범위를 나타내는 점으로 보아[17], 난연성분인 2,3-DBP 함량이 증가함에 따라 난연성이 향상됨을 알았으며, 2,3-DBP 함량 30wt%에서는 뛰어난 난연효과를 발휘하였다. 또한 지방족계인 DBPON과 방향족계인 DBPOI간의 난연성 수치에는 큰 변화가 없는 점으로 보아, 경화제의 종류에 따른 난연효과의 뚜렷한 구별은 인지할 수가 없었다.

4. 결론

전보에서 합성한 2,3-디브로모 변성폴리에스테르(2,3-DBPO)에 2종류의 이소시아네이트 경화제(Desmodur N-100과 IL)를 선정하여 상온 경화시켜 PU계 난연도료(2,3-DBPO/N-100=DBPON, 2,3-DBPO/IL=DBPOI)를 각각 제조한 후, 도막의 물성시험과 난연성시험을 거쳐 경화제 종류에 따른 시험내용을 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 난연도료의 고화 및 경화거동에서 건조시간은 방향족계인 DBPOI쪽이, 가사시간은 지방족계인 DBPON쪽이 각각 더 좋게 나타났다.
2. 난연도료의 황변도 및 명도지수차 거동에서 DBPON쪽이 양쪽 모두 양호한 값을 얻었으며, 브롬함량이 증가할수록 황변성이 심하게 나타남을 알았다.
3. DBPON과 DBPOI 도막의 일반 물성시험 비교에서 60° 경면광택도, 접착력, 점도 및 촉진후성은 DBPON쪽이 더 양호하게, 연화도는 동일하게, 경도와 내마모성은 DBPOI쪽이 더 좋은 결과를 각각 나타내었다.
4. 난연성분인 2,3-dibromopropanoic acid(2,3-BP) 함량이 증가함에 따라 난연성이 향상되었으며, 2,3-DBP 함량 30wt%에서는 뛰어난 난연효과를 발휘하였다.

참고문헌

1. W. Fibiger and A. C. Boyce, "Coatings Technology : Book I. Coatings Raw

- Materials", pp. VI. 17-22, ITE Co., Ontario (1994).
2. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", 2nd ed., pp. 1-10, Hanser Pub. Ltd., New York (1993).
3. *ibid.*, pp. 55-83, Hanser Pub. Co., New York (1993).
4. R. Lambourne and T. A. Strivens, "Paint and Surface Coatings", 2nd ed., pp. 72-74, Woodhead Pub. Ltd., Cambridge (1999).
5. V. M. Bhatnagar and J. M. Vergnaud, *Fire Saf J.*, **4**, 163 (1981).
6. D. Haythornthwaite, *Polym. Paint Col. J.*, **184**, 282 (1994).
7. N. Ishii, E. Konda, and T. Wakite, Euro. Patent 516,438 (1992).
8. P. I. Kordomenos, K. C. Frisch, H. X. Xiao, and N. Sabbah, *J. Coat. Technol.*, **57(723)**, 23(1985).
9. H. S. Park, J. H. Keun, and K. S. Lee, *J. Polym. Sci.(Part A)*, **34**, 1445 (1996).
10. H. S. Park, J. P. Wu, C. H. Park, and S. K. Kim, *J. Coat. Technol.*, **69(875)**, 41 (1997).
11. H. S. Park, K. J. Ha, J. H. Keun, and T. O. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 913 (1998).
12. S. J. Kim, H. S. Park, K. C. Lee, S. K. Kim, and E. K. Park, *J. Ind. Eng. Chem.*, **3**, 63 (1997).
13. E. K. Park, I. M. Yang, D. W. Kim, K. H. Hwang, and H. S. Park, *Polymer(Korea)*, **25**, 391 (2001).
14. J. H. Dijk, "Continuous Measurement of Stoving Film Properties During Thermal Curing with Melamines", in *Advance in Organic Coatings Science and Technology*, vol. 4, pp. 72-82, Technomic Pub. Co. Inc., Westport (1982).
15. M. Braithwaite, S. Davidson, R. Holman, C. Lowe, P. K. T. Oldring, M. S. Salim, and C. Wall, "Chemistry & Technolgy of UV & EB Formulation for Coating, Inks & Paints", vol. 4, pp. 78-79, Selective Industrial Training Associates, London (1991).

16. S. J. Kim, *Polym. Sci. Tech.*, **6**, 118 (1995). 17. W. B. Im, Ph. D. Dissertation, Myongji Univ., Yongin, Korea (1998).