

## 반응형 인계 난연도료의 제조 II. 폴리우레탄 도료의 제조 및 도막특성

김성래 · 박형진 · 정충호\* · 박홍수<sup>†</sup> · 임완빈\*\*

명지대학교 공과대학 화학공학과

\*요업기술원, \*\*기술표준원

(2003년 1월 28일 접수 ; 2003년 4월 29일 채택)

### Preparation of Reactive Flame Retardant Coatings Containing Phosphorus II. Preparation and Characterization of Polyurethane Coatings

Sung-Rae Kim · Hyong-Jin Park · Choong-Ho Jung\*  
Hong-Soo Park<sup>†</sup> · Wan-Bin Im\*\*

*Div. of Ceramic and Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea*

*\*Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-023, Korea*

*\*\* Agency for Technology and Standards, Kwacheon 427-010, Korea*

*<sup>†</sup>e-mail : hongsu@mju.ac.kr*

*(Received January 28, 2003 ; Accepted April 29, 2003)*

**Abstract** : Two-component polyurethane flame retardant coatings (ATTBC) were prepared by blending polyisocyanate (TDI-adduct) with ATTBCs mentioned at the previous paper. Most of the physical properties of the flame retardant coatings were comparable to those of non-flame retardant coatings. Especially, the hardness, impact resistance, and accelerated weathering resistance were remarkably improved with the increase of the content of 1,4-butanediol. Coatings containing 10 and 15 wt% 1,4-butanediol, ATTBC-10C and ATTBC-15C, were not flammable in vertical flame-retardancy test. Their char area recorded 1.1~11.6 cm<sup>2</sup> in 45° eckel burner method.

**Keywords** : two-component, polyurethane, flame-retardancy.

### 1. 서 론

난연도료라 함은 화재발생시 800~1000℃의 열이 발생함으로써 이에 따른 연소성 및 불꽃의 퍼짐을 지연시키는 방화도료와 물체의 표면이 불꽃에 견디는 내화도료를 합한 것을 의미하지만, 국내에서는 용도에 따라 내화도료, 방화도료

및 난연도료(방염도료)로 나뉘어진다.

난연수지 도료에는 열경화성수지 난연도료로서 폴리아미드계[1], 실리콘계[2], 폴리우레탄계[3], 알키드계[4] 및 폴리에스테르계[5] 등이, 열가소성수지 난연도료에는 아크릴계[6]와 폴리비닐계[7]가 알려져 있다. 그 중에서도 최근 연구가 활발히 진행되는 분야는 폴리우레탄 난연도

료이다. 이는 모체가 되는 폴리우레탄 수지의 높은 반응성과 우수한 물성 때문인 것이다[8].

폴리우레탄 난연도료의 최근 연구는 2성분계 폴리올경화형 쪽을 많이 택하고 있다. 따라서 폴리우레탄의 연소성은 폴리올 또는 폴리이소시아네이트의 구조가 큰 영향을 미치는데, 폴리우레탄 도료에 난연성을 부여할 때 폴리올 쪽에는 인 또는 할로젠 함유 폴리올을, 폴리이소시아네이트 쪽에는 diphenylmethane-4,4'-diisocyanate (MDI)와 toluene diisocyanate (TDI)를 도입하는 경향이 많다.

난연도료의 난연성분 중 지금까지 가장 많이 사용된 것이 할로젠계이다. 그러나 최근 난연도료에서 발생하는 연소가스의 유독성 문제로 앞으로의 개발에 규제를 받게 되었다. 따라서 무독성계 도료가 요구되는데, 이 부류의 도료 중 가장 중요시되고 있는 분야는 인 함유 도료이다. 인 함유 도료는 무독성일 뿐만 아니라 할로젠기를 도입한 난연도료보다 2~4배의 난연효과를 갖고 있는 것으로 알려져 있다[9]. 인 함유 난연도료에 관한 연구로서 Chen 등[10]은 UV-경화 cyclotriphosphazene 화합물을 제지용 발포성 난연도료로서 응용하였고, Ma 등[11]은 spirocyclic phosphate를 함유하는 폴리올로서 발포성 폴리우레탄 난연도료를 제조하여 난연효과를 검토하였으며, Okano 등[12]은 멜라민, PVC 및 ammonium polyphosphate 등을 블렌드하여 철판시편에 난연처리를 행하였다. 그러나 거의 대다수의 난연도료는 반응형 도료가 아닌 단순블렌드나 혼련 등에 의해 제조된 것이기 때문에, 도막표면의 상분리 현상, 도막물성의 저하 및 장기간 경과후의 블루밍(blooming) 현상 등의 부작용을 낳고 있다[13].

따라서 저자들은 제1보[14]에서 반응형의 인계 난연도료를 제조할 목적으로 난연도료용 피로포스포릭 함유 변성폴리에스테르를 합성하여 적정 반응조건 규명, 구조확인 및 각종 물성값들을 얻은 바 있다.

본 연구에서는 전보에서 합성된 피로포스포릭 변성폴리에스테르에 폴리이소시아네이트인 TDI-adduct를 상온경화시켜 2성분계 폴리우레탄 난연도료를 제조하였다. 제조된 도료로서 도막을 제작하여 각종 물성시험을 행하여 난연도료와 비난연도료와의 물성변화 여부를 비교 검토하였으며, 또한 연소성 시험을 통하여 제조된

난연도료의 난연효과를 살펴보았다.

## 2. 실험

전보[14]에서 adipic acid (AA), trimethylolpropane (TMP), tetramethylene bis(orthophosphate) [TBOP]에 의한 3원공중합체인 ATT (AA/TMP/TBOP)와 1,4-buthanediol (1,4-BD)의 함량변화 즉, 10, 15, 20wt%를 취한 4원공중합체인 ATTB-10C (AA/TMP/TBOP/1,4-BD 10wt%), ATTB-15C (AA/TMP/TBOP/ 1,4-BD 15wt%) 및 ATTB-20C (AA/TMP/TBOP/1,4-BD 20wt%)의 합계 4종류 변성폴리에스테르를 각각 합성하였다.

제2보인 본 연구에서는 2성분계의 폴리우레탄 난연도료를 제조하고서 난연도료와 비난연도료와의 물성시험과 난연성시험을 병행하여 시도하였다.

### 2.1. 시 약

폴리이소시아네이트인 TDI-adduct는 Bayer Leverkusen사의 Desmodur L-75 (L-75) [고형분 함량 75%, NCO 함량 13.0%, 점도(20°C) 2000±500 cps], UV 흡수제와 UV 안정제는 Ciba-Geigy사의 Tinuvin-384와 Tinuvin-292, 소포제와 분산제는 BYK-Chemie사의 BYK-065와 BYK-320, 경화촉진제는 국내 송원산업(주)의 dibutyltindilaurate, 플로우개량제는 Dow Chemical사의 Dow Corning-11, 백색안료는 British Titan Product사의 TiO<sub>2</sub> 정제품을 각각 사용하였다.

### 2.2. 난연도료의 제조

2성분계의 폴리우레탄 난연도료는 피로포스포릭 함유 폴리에스테르와 폴리이소시아네이트인 TDI-adduct 즉, L-75를 상온경화시켜 제조하였는데, 그 배합비는 부록 A.1과 같게 하였다.

한편 난연도료의 제조는 도막을 제작할 시간을 맞추어 위에서 언급한 폴리에스테르 수지용액 366.3g과 폴리이소시아네이트 수지 경화용액 180.1g을 블렌드하여 만들었는데, ATTB-10C/L-75, ATTB-15C/L-75, ATTB-20C/L-75로 제조한 2성분계 폴리우레탄 난연도료를

ATTBC-10C, ATTBC-15C, ATTBC-20C로 각각 명명하였고, 공시험인 ATT/L-75의 경우는 명칭을 MLFRC로 정하였다.

### 2.3. 난연도료의 물성시험

난연도료의 물성을 측정하기 위한 예비 준비 단계로서 도막시편을 제작해야 하는데 시편 종류 및 제작 방법은 다음과 같다.

냉간압연강판(KS D 3512)을 사용할 때는 KS M 5000-1111의 시험방법 4.4(도료의 시험용 철판의 제작방법) 즉, 기계적 전처리를 하는 시편의 규격에 맞추어 준비한 판넬에 도료를 젖은 도막두께가 0.076 mm가 되도록 Bird film applicator(0.003 inch)로 코팅하여 상대습도 50 ±4%, 온도 23±1°C의 항온항습실에서 7일간 건조시켰다.

유리판을 사용할 때는 KS M 5000-1121에 의거하여 유리판 규격을 200 × 150 × 5 mm로 맞추고 도료를 젖은 도막두께가 0.05/0.076 mm가 되도록 Doctor film applicator (0.004/0.006 inch)로 코팅한 후 앞의 냉간압연강판과 같은

조건하에서 7일간 건조하였다. 주석판(KS D 3516)을 사용할 때는 KS M 5000-1112의 도료 시험용 주석판 조제방법에 따라 시편을 준비하고 KS L 6004(내수연마지)의 #280번으로 금속 광택이 날 때까지 균등하게 연마하고 퍼클로로에틸렌으로 세척한 다음 열풍으로 건조시키고 다시 상온으로 하여 도료를 젖은 도막두께가 0.076 mm가 되도록 Doctor film applicator (0.006 inch)로 코팅한 후 냉간압연강판과 같은 조건하에서 7일간 건조하였다. 알루미늄판(KS D 6701)은 100 × 70 × 0.5 mm의 크기로 맞추고 도포와 건조방법은 앞의 주석판의 조건과 같게 하였다. 한편 난연도료의 물성시험은 앞에서 제작한 도막시편을 사용하여 Table 1의 물성기준에 맞추어 실시하였다.

### 2.4. 도료의 난연성시험

제조된 폴리우레탄 도료의 난연성은 연소성 시험으로서 수직 및 수평시험(ASTM D 1433)과 45° Meckel burner법(JIS Z 2150)으로 각각 측정하였다. 수직시험은 127 × 12.7 × 3 mm

Table 1. Test Methods and Conditions of Physical Properties

Types of tests	Instrument	Test method
Viscosity(KU)	Krebs-Stormer viscometer Pacific Scientific Co., serial 80328	KS M 5000-2122
Fineness of grind	Braive Instruments Co., type 2020	KS M 5000-2141
Drying time	Dry-hard method	KS M 5000-2512
Pot-life	Krebs-Stormer viscometer	-
Hardness	Pencil hardness tester Yasuda Seiki Seisakusho, serial 4664	-
60° Specular gloss	Glossmeter Pacific Scientific Co., Glossgard II	KS M 5000-3312
Cross hatch adhesion	Cross-cut test	KS D 3516
Abrasion resistance	Abrasion tester Toyo Seiki Seisakusho Ltd., Taber	FS 141C-6192.1
Flexibility	Mandrel Pacific Scientific Co., Conical	KS M 5000-3331
Impact resistance	DuPont Impact Tester Ureshima Seisakusho Ltd., type 552	JIS K 5400
Accelerated weathering resistance	Sunshine weather-Ometer Atlas Electric Devices Co., Ci 65A	KS M 5000-3231

인 시험시편을 제작하여 수직으로 고정시킨 다음 메탄 불꽃을 1 inch 높이로 조절하여 시험시편의 하단 중앙부에 10초간 연소시킨 후 불꽃을 제거하고 시편의 계속적인 연소시간을 측정하여 난연성을 시험하였다. 수평시험은 수직시험과 동일한 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.

또한 45° Meckel burner법은 국내 환원기계 제작소의 45° 방화도 시험기(HS-263A형)를 사용하여 측정하였는데, 측정과정을 살펴보면, 19 × 23 cm 규격인 시판 마분지를 기울기 45°로 맞추고 마분지 끝에서 5 cm되는 지점에 메탄 불꽃높이 4.5 cm를 유지하여 불꽃을 댄 다음 60초 경과 후 지질에 검게 탄화된 부분의 가로와 세로의 길이를 측정하여 탄화면적(char area)을 환산하는 방법이다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. ATTB/TDI-Adduct의 망상구조 추정

2성분계에 의한 폴리우레탄 도료는 폴리에스테르 폴리올과 폴리이소시아네이트에 의해 얻어진다. 폴리에스테르 폴리올은 다염기산과 다가알콜과의 축합반응에 의해 얻어진 분자내 에스테르 결합과 히드록시기를 가진 고분자물로서, 도막의 성능은 원료인 알콜과 산의 종류 및 기타 배합비, 분자량, 산가, 히드록시가 등에 의하여 지배되며 물성을 임의로 조정 가능한 것이다. 폴리이소시아네이트는 반응성이 우수하여 상온에서도 폴리올과 경화 가능하기 때문에 자동차 보수용, 대형차량, 철도차량 및 항공기 등 가열건조가 곤란한 분야의 도장에 이용이 가능한 것이다. 폴리에스테르 폴리올과 폴리이소시아네이트는 상온경화에 의해 다관능성기에 의한 가교결합을 이룬 후 오랜 시간이 경과되면서 망상구조화 하는 것이다[15].

Fig.1은 ATTB와 TDI-adduct에 의한 가교결합 메카니즘을 나타낸 것인데, ATTB의 히드록시기와 TDI-adduct의 NCO기에 의한 우레탄 결합을 이룩하면서 가교결합이 진행되는 것이

다. 이렇게 하여 얻어진 폴리우레탄 도막은 타도료 등에 비하여 우수한 성능을 발휘하는데, 우레탄 특유의 밀착성, 내후성, 전기특성 등의 물성이 향상되고 고도의 내마모성과 내약품성을 갖게 되는 것이다.

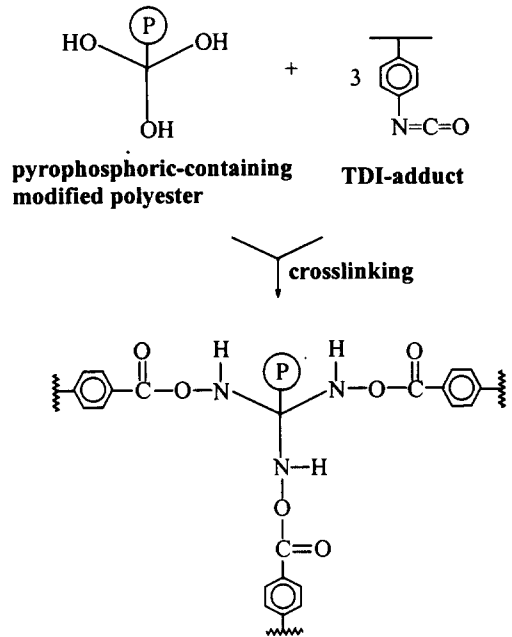


Fig. 1. Three-dimensional crosslinking from aromatic polyisocyanate and polyfunctional modified polyester.

#### 3.2. 난연 및 비난연도료의 물성비교

본 연구에서 제조된 난연도료인 ATTBC류와 공시험의 비난연도료인 MLFRC와의 도막 물성비교 시험을 행한 결과를 Table 2에 표시하였다.

표에서 물성 중 가사시간, 내마모성, 촉진내후성은 우수하게, 점성도, 연화도, 경도, 60° 경면광택도, 굴곡성은 양호하게, 건조시간과 충격강도는 불량 판정을 받았다. 또한 난연도료와 비난연도료를 서로 비교해 보면, 경도에서 MLFRC는 다소 무르게 나타났으나 ATTBC류는 모두 좋게 나왔으며, 충격강도에서 MLFRC는 불량 판정을 받았으나 ATTBC-15C와 ATTBC-20C는 양호한 판정을 받았다. 또한 촉진내후성은 SWO(sunshine weather-Ometer) 120시간 후 0.71에서 0.09로, SWO 240시간 후

Table 2. Physical Properties of ATTBC Coatings

Tests	MLFRC	ATTBC-10C	ATTBC-15C	ATTBC-20C
Viscosity (KU)	71	71	69	69
Fineness of grind	7*	7*	7*	7*
Drying time, D. H. (hrs)	10	8	8	8
Pot-life (hrs)	48<	48<	48<	48<
Pencil hardness (7days)	HB	H	H	H
60° Specular gloss	97	94	90	89
Cross hatch adhesion (%)	98	100	100	95
Abrasion resistance (mg loss/CS10:200cycles×500g)	4.2	4.7	1.0	0.4
Flexibility (1/8 inch)	good	good	good	good
Impact resistance (500g/50cm)	Direct	poor	poor	good
	Reverse	poor	poor	good
Accelerated weathering resistance (ΔE)				
SWO (120hrs)	0.71	0.41	0.36	0.09
SWO (240hrs)	1.56	1.32	1.03	0.59

는 1.56에서 0.59로 각각 나타나 ATTBC류 쪽이 아주 좋게 나타났다. 그러나 점성도는 71 KU에서 69 KU로, 60° 경면광택도는 97에서 89의 수치를 나타내어 값이 저하됨으로써 다소 나쁜 결과를 보여주었다. 따라서 난연도료의 물성이 비난연도료의 물성에 비하여 결코 저하되지 않음을 발견하였으며, 또한 1,4-BD가 도입됨으로써 점성도 저하, 평균분자량 상승과 더불어 경도, 충격강도 및 촉진내후성의 물성에도 장점을 부여함을 확인하였다.

### 3.3. 폴리우레탄 난연도료의 난연성 효과

난연성 도료는 분해가스가 연소되는 ②단계의 유염연소 과정을 억제시켜 싸이클을 절단하거나 혹은 ③단계의 무염연소 과정을 정지시켜 소화작용을 한다[16]. 난연성 도료의 난연성분으로는 주로 할로젠, 인, 안티몬 등이 해당되는데, 이들 중 무독성인 인 성분은 가연성 물질이 열분해될 때에 발생하는 분해가스와 분해잔유물 중에서 분해잔유물과 무염연소 과정을 억제하는 것으로 알려져 있다[9]. 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[9].

Table 3은 제조된 폴리우레탄 난연도료의 수직법과 수평법에 의한 연소성 시험 결과인데, MLFRC는 변성폴리올/TDI-adduct에 의한 비난연성 도료[17]이고, ATTBC는 ATT/L-75, ATTBC류는 ATT/L-75의 상온경화로 각각 제조된 난연도료이다. 수직시험에서 MLFRC의 완전 연소시간이 101초인데 반하여 ATTBC-30C, -25C, -20C는 226, 283, 315초로 각각 나타났으며, ATTBC -15C, -10C 및 ATTBC는 불꽃 발화 후 불꽃이 곧 꺼졌다. 또한 수평시험에서는 MLFRC의 완전 연소시간이 183초로 나타났으나, 기타의 난연도료는 도막에 불꽃을 강하게 점화하여도 발화된 후 곧 꺼짐으로써 측정이 불가능하였다.

Fig. 2는 MLFRC와 ATTBC류의 45° Meckel burner법에 의한 탄화면적을 측정된 것을 사진으로 나타낸 것인데, 비난연도료인 MLFRC는 탄화면적이 143 cm<sup>2</sup>로, 난연도료인 ATTBC-15C와 ATTBC-10C는 11.6 cm<sup>2</sup>와 1.1 cm<sup>2</sup>로 각각 환산됨으로써(30 cm<sup>2</sup> 이내 양호) 만족할만한 난연효과를 얻었다.

Table 3. Flame Retardancy Tests of Prepared Coatings

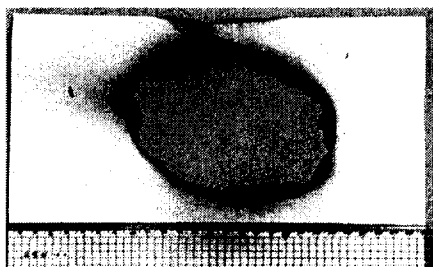
Testing methods	MLFRC <sup>a</sup> (sec)	ATTBC-30C <sup>b</sup> (sec)	ATTBC-25C <sup>b</sup> (sec)	ATTBC-20C (sec)	ATTBC-15C (sec)	ATTBC-10C (sec)	ATTC (sec)
Vertical	101 <sup>c</sup>	226	283	315	SE <sup>d</sup>	SE	SE
Horizontal	183	SE	SE	SE	SE	SE	SE

<sup>a</sup>MLFRC : polyurethane non-flame retardant coatings by modified polyester/TDI-adduct[17].

<sup>b</sup>The blends of ATTBC-30C/L-75 and ATTBC-25C/L-75 were named ATTBC-30 and ATTBC-25C, respectively.

<sup>c</sup>The average value obtained from the result of five independent tests.

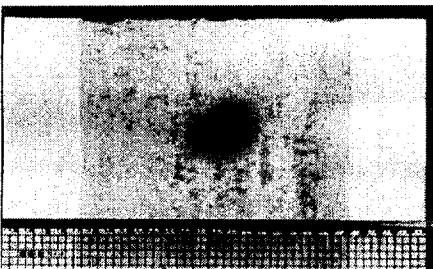
<sup>d</sup>SE : self-extinguishing property.



(a)



(b)



(c)

Fig. 2. Char areas of 45° meckel burner test of two-component polyurethane flame retardant coatings ; (a) MLFRC, (b) ATTBC-15C, and (c) ATTBC-10C.

이상의 결과를 종합해 볼 때, 인 화합물 즉, 피로포스포릭의 함량이 증가할수록 난연성 효과가 좋아짐을 알 수 있었다. 이러한 사실은 위의 문헌 인용[9]에서 거론한 바와 같이 인 화합물의 열분해가 먼저 일어나 도막표면에 폴리메타인산 피막을 형성함으로써 연소에 필요한 산소를 차단시켜 결국 무염연소 과정을 억제하여 소화된다고 해석되어진다.

#### 4. 결론

전보에서 합성한 pyrophosphoric 변성폴리에스테르(ATTB)와 폴리이소시아네이트인 TDI-adduct를 상온경화시켜 2성분계 폴리우레탄 난연도료(ATTBC : ATTBC-10C, -20C, -30C)를 제조하였다. 제조된 ATTBC로서 도막을 제작한 후 물성시험과 난연성시험을 행한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 도막물성 측정결과 제조된 ATTBC류 난연도료의 물성이 비난연도료의 물성과 비교하여 결코 저하되지 않았으며, 1,4-butanediol의 사용량이 증가할수록 물성 중 경도, 충격강도 및 촉진내후성이 크게 향상되었다. 그러나 점성도와 60° 경 면광택도의 수치는 다소 나쁘게 나타났다.
2. 난연성 측정결과 45° Meckel burner법에서는 ATTBC류 중 ATTBC-10C는 1.1 cm<sup>2</sup>, ATTBC-15C는 11.6 cm<sup>2</sup>의 탄화면적을 각각 나타내었고, 수직법에 의한 연소성 시험에서는 ATTBC-10C 와 ATTBC-15C는 불꽃에 타지 않으므로써 각각 양호한 난연효

과를 나타내었다.

### 감사의 글

본 연구는 과학기술부, 한국과학재단 지정 명지대학교 천연신기능성소재연구센터(RRC)의 지원과 2002년도 산업자원부의 청정생산기술사업(10006812)에 의한 것으로서 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. R. S. Williams, Brit. Patent, 2280634 A1 (1995).
2. Y. Tajima, Jpn. Patent, 07008899 A2 (1995).
3. V. M. Bhatnagar and J. M. Vergnaud, *Fire Saf J.*, 4, 163 (1981).
4. J. R. Brown, Z. Mathys, S. Z. Riddell, and L. V. Wake, *Fire Mater.*, 19, 109 (1995).
5. K. Hotsuta, Y. Shibuya, and H. Hachitani, Jpn. Patent, 06071802 A2 (1994).
6. R. S. Rose, *J. Coated Fabr.*, 23, 254 (1994).
7. K. Nagao, J. Sawa, and R. Ito, Jpn. Patent, 06264398 A2 (1994).
8. C. Manas and K. R. Salil, "Plastics Technology Handbook", 2nd ed., pp. 493-506, Marcel Dekker Inc., New York (1993).
9. W. C. Kuryla and A. J. Papa, "Flame Retardancy of Polymeric Materials", vol. 3, pp. 1-61, Marcel Dekker, Inc., New York (1980).
10. Y. W. Chen, J. R. Chuang, Y. C. Yang, C. Y. Li, and Y. S. Chiu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 69, 115 (1998).
11. Z. L. Ma, W. G. Zhao, Y. F. Liu, and J. R. Shi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, 471 (1997).
12. Y. Okano, S. Oosuga, and K. Oomori, Jpn. Patent, 07109377 A2 (1995).
13. P. I. Kordomenos, K. C. Frisch, H. X. Xiao, and N. Sabbah, *J. Coat. Technol.*, 57(723), 23 (1985).
14. D. J. Chung, C. H. Jung, H. S. Park, T. O. Kim, and S. J. Park, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, 20, in press.
15. P. K. T. Oldring and G. Hayward, "Resins for Surface Coatings", vol. III, pp. 27-31, Selective Industrial Training Associates, London (1987).
16. C. P. Fenimore and F. J. Martin, *Mod. Plast.*, 44, 141 (1966).
17. W. B. Im and H. S. Park, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, 15, 77 (1998).