

피로포스포릭 변성폴리에스테르/HDI-Biuret에 의한 PU 난연도료의 제조 및 난연최적화

신 동 일

명지대학교 공과대학 화학공학과
(2003년 2월 10일 접수 ; 2003년 4월 11일 채택)

Preparation and Flame-Retardant Optimization of PU Coatings Using Pyrophosphoric Modified Polyester/HDI-Biuret

Dong-II Shin

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

[†]e-mail : dongil@mju.ac.kr

(Received February 10, 2003 ; Accepted April 11, 2003)

Abstract : Pyrophosphoric modified polyesters (TATBs) were synthesized by polycondensation of adipic acid, trimethylolpropane, 1,4-butanediol, and tetramethylene bis(orthophosphate). Two-component PU flame-retardant coatings (TATBCs) were prepared by blending TATBs with HDI-Biuret. Most of the physical properties of the flame-retardant coatings were comparable to those of non-flame-retardant coatings. Coatings containing 10 and 15wt% 1,4-butanediol, TATBC-10C and TATBC-15C were not flammable in the vertical flame-retardancy test.

Keywords : modified polyester, HDI-Biuret, PU coatings, flame-retardancy.

1. 서 론

난연도료 중 최근 가장 선호도가 높은 분야가 2성분계 폴리올경화형 폴리우레탄(PU)계로서 이에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다[1~3]. PU계의 폴리올경화형은 D/D(Desmodur/Desmophen)로 대표되는 반응형의 2성분계로서, OH기 함유 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트, 폴리에테르 등의 폴리올과 반응성이 좋은 NCO기 함유 폴리이소시아네이트가 상온에서 가교반응에 의해 경화되어 내마모성, 내후성, 내약품성, 광택, 밀착성 및 내수성 등의 물성이 우수한 강인한 도막을 얻고 있다[4].

PU계 난연도료는 일반적으로 비발포성의 난연성 도료에 속하는데, 이는 유기질계의 반응형 난연제 성분을 도입하기 때문이다. PU의 연소성은 폴리올 또는 폴리이소시아네이트의 구조가 큰 영향을 미치는데, PU 도료에 난연성을 부여할 때 폴리올 쪽에는 인 또는 할로젠 함유 폴리올[5]을, 폴리이소시아네이트쪽에는 toluene diisocyanate (TDI) 와 hexamethylene diisocyanate (HDI)를 도입하는 경향이 많다[6].

한편 PU계 난연도료의 난연성분으로는 최근까지 염소기 혹은 브롬기 등의 소위 할로젠계 난연도료가 그 주종을 이루고 있다[7,8]. 그러나 할로젠계 난연도료는 연소시에 발생하는 연소가

스의 유독성 문제로 앞으로의 개발에 제약을 받게 되었다. 따라서 무독성계 PU 난연도료가 요구되는데, 이 부류의 도료 중 가장 중요시되고 있는 분야는 인 함유 도료이다.

인 함유 난연도료에 관한 연구로서 Ma 등[9]은 spirocyclic phosphate를 함유하는 폴리올로서 발포성 PU 난연도료를 제조하여 난연효과를 검토하였으며, Park[10]은 dimethyl phenylphosphate를 택하고 2염기산, 디올 및 트리올과 축중합시켜 인산염 함유 변성폴리에스테르를 합성하고 폴리이소시아네이트와 가교시켜 PU 난연도료를 제조하였다. 그러나 상기 논문은 1개의 구조단위속에 1개의 인기를 가진 난연도료로서 구조단위내에 차지하는 인 성분 함량이 작은 것이 단점이었다.

따라서 본 연구에서는 좀 더 많은 인 함량의 증가를 위하여 1개의 구조단위속에 2개의 인기를 가진 tetramethylene bis(orthophosphate) 중간체와 2염기산 및 트리올을 선정하고 디올로서 적당한 유연성과 경도를 지닌 1,4-butanediol 양을 변화시키면서 축중합하여 pyrophosphoric 변성폴리에스테르를 합성하고 HDI-Biuret와 상온경화시켜 PU 난연도료를 제조하였다. 제조된 도료로서 도막의 물성시험을 행하여 난연도료와 비난연도료와의 물성변화 여부를 비교 검토하였으며, 연소성 시험을 실시하여 그의 난연성을 알아보았다.

2. 실험

2.1. 시약

1,4-Butanediol (1,4-BD)은 Tokyo Kasei Kogyo사, pyrophosphoric acid (PYPA)는 Aldrich Chemical사, adipic acid (AA)와 trimethylolpropane (TMP)은 Sigma Chemical사의 1급시약을 그대로 사용하였다. 폴리이소시아네이트인 HDI-Biuret는 Bayer Leverkusen사의 Desmodur N-75 (N-75) [고형분 함량 75%, NCO 함량 $16.5 \pm 0.5\%$], 소포제와 분산제는 BYK-Chemie사의 BYK-065와 BYK-320, UV 흡수제와 UV 안정제는 Ciba-Geigy사의 Tinuvin-384와 Tinuvin-292, 플로우개량제는 Dow Chemical사의 Dow Corning-11, 백색안료는 British Titan Product사의 TiO_2 정제품을

사용하였다. 또한 tetramethylene bis(orthophosphate) [TBOP]는 본 연구팀에서 이미 합성한 바 있다.

2.2. 피로포스포릭 변성폴리에스테르의 합성

1L의 4구 플라스크에 Table 1의 TAT 배합 비율로 용제와 모노머를 가하였다. 반응조건도 Table 1과 같게 하여 축중합을 하였으며 150°C에서 170분간 내용물을 숙성시켜 중합반응을 종결하였다. 생성물을 다량의 에틸에테르와 증류수에 침전시켜 증류수에 침전시켜 정제하였으며, 40°C, 7mmHg하에서 감압건조하여 고점성도 투명액상인 TMP/AA/TBOP의 프리폴리머(TAT)를 얻었다.

2.3. 1,4-BD 함량변화에 의한 피로포스포릭 변성폴리에스테르의 합성

Table 1의 내용에 따라 축합중합을 이룩하고 2.2절과 같은 반응조작과 정제과정을 거쳐 고점성도의 1,4-BD 10, 20, 30wt% 함유 피로포스포릭 변성폴리에스테르(TATB-10C, -15C, -20C)를 각각 얻었다.

2.4. 기기분석 및 동적점성도 측정

적외선 분광분석은 Bio-Rad사의 FT-IR (Digilab FTS-40형)로서, 핵자기공명 분광분석은 Varian (Unity Plus 300형) 1H -NMR로서, 분자량 및 분자량 분포곡선은 Waters사의 GPC (R-410형)를 사용하였고, 열분석법은 Setaram사의 TG-DTA (92형)를 사용하여 N_2 기류하에서 측정하였다.

동적점성도는 KS M 5000-2121의 투명액체의 점성도 시험방법 즉, Gardner tube법에 의거하여 측정하였다.

2.5. 난연도료의 제조

2성분계의 PU 난연도료는 피로포스포릭 변성폴리에스테르와 HDI-Biuret 즉, N-75를 상온경화시켜 제조하였다. 제조시 변성폴리에스테르 수지용액 366.3g과 폴리이소시아네이트 수지용액 141.9g을 혼합시켰는데, TATB-10C/N-75, TATB-15C/N-75, TATB-20C/N-75로 만들어진 난연도료를 TATBC-10C, TATBC-15C, TATBC-20C로 각각 명명하였고, 공시험인 TAT/N-75는 명칭을 TATC로 정하였다.

Table 1. Reaction Conditions and Yields for TAT and TATBs

| Products | Materials | | | | Reactions | | | Yield (%) | |
|----------|----------------------|---------------------|-----------------------|-------------------------|-------------|-----------|-----------|-----------|------------------|
| | TMP ^a (g) | AA ^b (g) | TBOP ^c (g) | 1,4-BD ^d (g) | Toluene (g) | Temp (°C) | Time (hr) | | Dehydration (mL) |
| TAT | 225.3 | 133.0 | 104.3 | - | 16 | 90~150 | 10 | 78.0 | 83 |
| TATB-10A | 183.9 | 152.9 | 85.2 | 40.0 | 16 | 90~190 | 13 | 79.8 | - |
| TATB-10B | 183.9 | 152.9 | 85.2 | 40.0 | 16 | 90~160 | 9 | 77.1 | 84 |
| TATB-10C | 183.9 | 152.9 | 85.2 | 40.0 | 16 | 90~150 | 9 | 77.9 | 85 |
| TATB-15A | 163.2 | 162.9 | 75.6 | 60.0 | 16 | 90~200 | 15 | 79.4 | - |
| TATB-15B | 163.2 | 162.9 | 75.6 | 60.0 | 16 | 90~170 | 12 | 77.0 | 87 |
| TATB-15C | 163.2 | 162.9 | 75.6 | 60.0 | 16 | 90~150 | 11 | 77.0 | 87 |
| TATB-20A | 142.6 | 172.9 | 33.0 | 80.0 | 16 | 90~200 | 14 | 81.2 | - |
| TATB-20B | 142.6 | 172.9 | 33.0 | 80.0 | 16 | 90~160 | 12 | 77.3 | 87 |
| TATB-20C | 142.6 | 172.9 | 33.0 | 80.0 | 16 | 90~150 | 12 | 77.6 | 88 |

^aTMP : Trimethylolpropane^bAA : Adipic acid^cTMBO : Tetramethylene bis(orthophosphate)^d1,4-BD : 1,4-Butanediol

2.6. 물성시험

난연도료의 물성시험에 앞서서 도막시편을 제작하였는데, 시편의 규격은 냉간압연강판 (KS D 3512), 유리판 (KS M 5000-1121) 및 주석판 (KS D 3516)의 3종류를 채택하였다.

물성시험은 점도 (KS M 5000-2122 ; KU), 연화도 (KS M 5000-2141), 건조시간 (KS M 5000-2512), 가사시간 (KS M 5000-2122), 60° 경면광택도 (KS M 5000-3312), 접착력 (KS D 3516), 내마모성 (FS 141C-6192.1), 굴곡성 (KS M 5000-3331) 내충격성 (JIS K 5400) 및 촉진 내후성 (KS M 5000-3231) 등을 측정하였다.

2.7. 난연성시험

제조된 PU 도료의 난연성은 연소성 시험으로서 수직 및 수평시험 (ASTM D 1433)을 채택하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 피로포스포릭 변성폴리에스테르의 합성확인

피로포스포릭 변성폴리에스테르인 TAT의 합성은 Park 등[5]의 합성이론을 참고로 하여 이루어 졌는데, 반응물은 2염기산인 AA, 트리올인 TMP 및 4염기산인 TBOP로서 구성되었다. 이러한 반응물의 몰수는 도료의 도막물성 범위로 적합한 OH 함량 6.5 혹은 OH 값 215선에 맞춘 도료의 3대 공식[12]에 대입하여 산출하였다.

Table 1에 TAT의 중합조건과 수득율을, Fig. 1에 TAT의 합성구조식을, Table 2에 TAT의 FT-IR과 ¹H-NMR 스펙트럼을 각각 나타내었다. Table 2의 TAT 피크해석 결과 피크들이 Fig. 1의 구조식과 잘 일치함으로써 구조확인이 가능하였다. 또한 TAT의 GPC 측정에서 M_n 2350, M_w 5710, M_z 13400으로 각각 나타났고 다분산도 값은 2.43이었다.

3.2. 1,4-BD 함량변화에 의한 피로포릭 변성 폴리에스테르의 합성확인

피로포스포릭 변성폴리에스테르에 1,4-BD를 도입한 것은 1,4-BD의 고유한 물성인 적절한 유연성과 강도를 부여하는 성질[13]을 부여하기 위함이고, 이에 따른 실제의 생성물의 점성도 및 물성변화 등을 알아보기 위한 것이다.

Fig. 2에 TATB-10C의 합성구조식을 표시하였고, Table 1에 TATB의 중합조건과 수득율을 열거하였다. 표에서 TATB-10의 경우 TATB-10A는 190°C의 고온에서 일부 물질이 분해되면서 겔화가 일어났고, TATB-10B는 160°C 부근에서 연한 갈색에서 짙은 갈색으로 색상이 나빠졌으며, 반응조건은 대체적으로 TATB-10C와 비슷하게 나타났다. TATB-10C는 다각도로 실험한 것 중 가장 좋은 반응조건을 보였으며, 점성도는 아주 높게 나타났다. TATB-15와 -20의 경우도 대체로 TATB-10과 같은 경향을 나타냈는데, 단지 1,4-BD 함유량이 많아질수록 생성물의 점성도는 감소되며, 수득

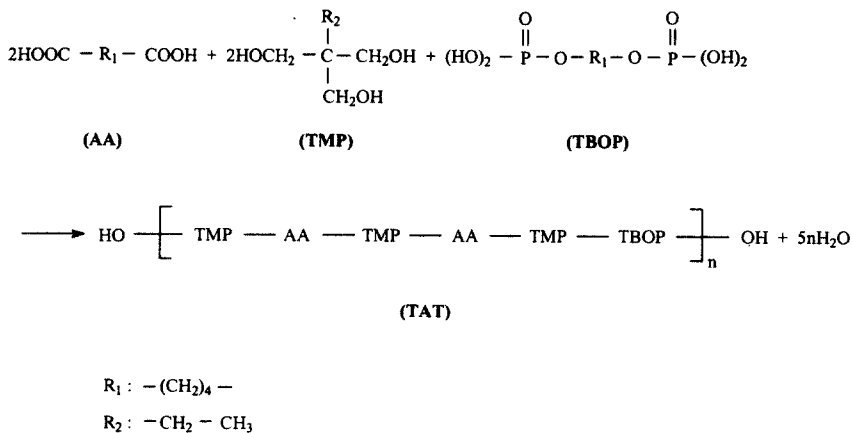


Fig. 1. Synthesis of TAT.

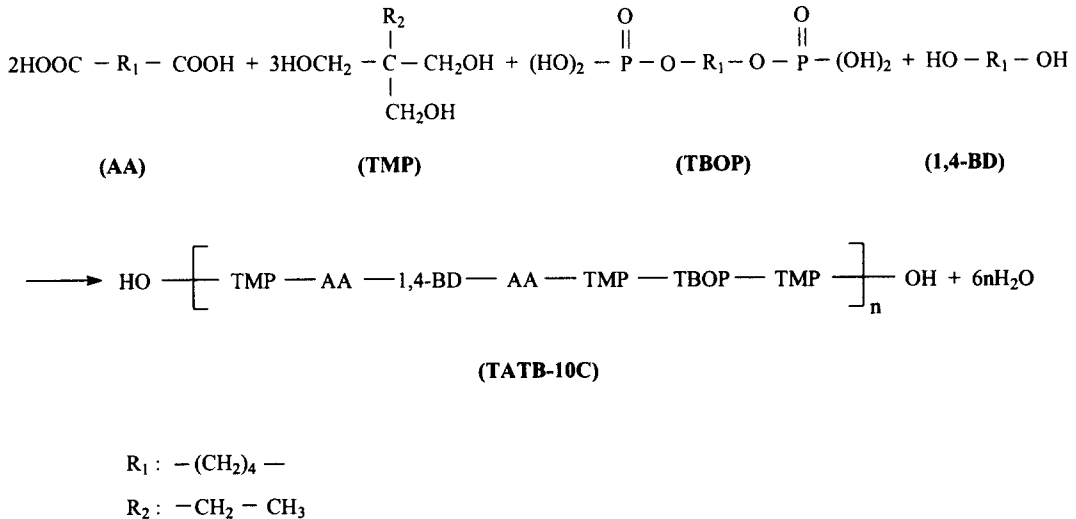


Fig. 2. Synthesis of TATB-10C.

율은 증가되는 추세를 보였다. 이러한 현상 중 점성도는 낮은 T_g 값과 1,4-BD가 분기가 없는 직쇄의 사슬구조로 되어 있어 유연성 증가로 내용물이 묽어진 때문인 것으로 해석되며, 수득율 차이는 높은 점성도를 가진 경우 반응기의 기벽에 부착되어 잘 떨어지지 않아 내용물의 손실이 많이 발생한 것으로 간주된다.

Table 2에 TATB-10C의 FT-IR과 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 나타냈는데 Fig. 2 구조식의 내용과 잘 일치된 경향을 보임으로서 그 구조확인이 가능하였다. 또한 TATB류의 GPC 측정에서 TATB-10C는 M_n 2650, M_w 7020, M_z 17500, 다분산도 2.65를, TATB-15C는 M_n 2890, M_w 10100, M_z 32700, 다분산도 3.49를, 또한 TATB-20C는 M_n 3120, M_w 11600, M_z 33000, 다분산도 3.72를 각각 나타내었다. 이상과 같이 평균분자량 값이 $\text{TATB-20C} > \text{TATB-15C} > \text{TATB-10C}$ 의 순서로 조금씩 증가되었는데, 이는 1,4-BD가 타의 모노머에 비해 특히 유동성과 반응성이 좋아서[14] 이러한 결과가 이루어졌다고 생각되었다.

3.3. TATB의 동적점성도 변화

PU 도료의 도장시에 주의해야 할 점은 도막 물성이 딱딱해지는 것인데, 이는 PU 내부구조의 가교밀도가 증가하기 때문인 것으로 이런 현상은 폴리올쪽의 OH기 관능성기가 많아지는데

기인된다. 일반적으로 OH기 관능성기가 증가하면 점성도가 상승하는데 점성도가 너무 높으면 용제선택성[15]의 어려움과 고형분 함량을 억지로 낮추어야만 하는 단점이 생기고, 반대로 점성도가 너무 낮으면 leveling성[15]의 저하 등의 현상이 생겨 작업성이 나빠진다. 물론 본 실험에서는 TATB의 점성도 조절을 위하여 이미 TBOP와 TMP 무게비 4:1로 고정시켜 반응물의 양을 산출하였으나 1,4-BD를 도입하였기 때문에 그에 따른 유동성 조사를 위하여 점성도 측정을 하였다.

Fig. 3은 피로포스포릭 변성폴리에스테르 즉, TATB의 1,4-BD 함량변화에 따른 동적 점성도를 나타낸 것인데, 공시험인 TAT는 1570 stoke 인데 대하여 1,4-BD의 함량증가에 따라 점성도가 점차 저하되어 1,4-BD 함량 20wt%에서는 300 stoke를 나타내었다. 이러한 현상은 앞절에서 언급한 반응성과 유동성이 좋은 특성을 지닌 1,4-BD 함량이 많아짐에 따라 이로 인하여 상대적으로 유동성이 커져 결국 점성도가 감소되었다고 추론되었다.

3.4. 난연 및 비난연 PU 도료의 물성비교

제조된 난연도료인 TATBC류와 공시험의 비난연도료인 NFRC의 도막물성 시험을 실시하여 그 결과를 Table 3에 표시하였다. 표에서 가사 시간, 내마모성, 촉진내후성은 우수하게, 점성도,

Table 2. FT-IR and ¹H-NMR Chemical Shifts of TAT and TATB-10C

| Products | FT-IR (KBr, cm ⁻¹) | ¹ H-NMR (300MHz, CDCl ₃ , δ in ppm) |
|----------|---|---|
| TAT | 2960 : CH ₃ | 0.9 (CH ₃ - C) |
| | 1470 : - CH ₂ - | 1.4 (CH ₂ - C) |
| | 780 : - (CH ₂) ₄ - O - | 1.6 (C - CH ₂ - C) |
| | 1720 : C = O | 2.4 (C - CH ₂ - CO -) |
| | 1180 : C - O - | 3.6 (C - CH ₂ - OCO -) and |
| | 1140 : P = O | (C - CH ₂ - OPO -) |
| | 1000 : P - O - C | 4.0 (C - CH ₂ - O -) |
| TATB-10C | 2950 : CH ₃ | 0.9 (CH ₃ - C) |
| | 1460 : - CH ₂ - | 1.4 (CH ₂ - C) |
| | 780 : - (CH ₂) ₄ - O - | 1.6 (C - CH ₂ - C) |
| | 1720 : C = O | 2.4 (C - CH ₂ - CO -) |
| | 1180 : C - O - | 3.6 (C - CH ₂ - OCO -) and |
| | 1140 : P = O | (C - CH ₂ - OPO -) |
| | 1000 : P - O - C | 4.0 (C - CH ₂ - O -) |

Table 3. Physical Properties of TATBC Coatings

| Tests | NFRC | TATBC-10C | TATBC-15C | TATBC-20C |
|--|------|-----------|-----------|-----------|
| Viscosity (KU) | 74 | 72 | 69 | 69 |
| Fineness of grind | 7* | 7* | 7* | 7* |
| Drying time, D. H. (hr) | 10 | 8 | 8 | 8 |
| Pot-life (hr) | 48< | 48< | 48< | 48< |
| Pencil hardness (7days) | HB | H | H | H |
| 60° specular gloss | 96 | 92 | 90 | 89 |
| Cross-hatch adhesion (%) | 98 | 100 | 100 | 100 |
| Abrasion resistance (mg loss/CS10:200cycles×500g) | 4.1 | 3.5 | 1.0 | 0.4 |
| Flexibility (1/8 inch) | good | good | good | good |
| Impact resistance | | | | |
| Direct | poor | poor | good | good |
| (500g/50cm) | | | | |
| Reverse | poor | poor | good | good |
| Accelerated weathering resistance (ΔE) | | | | |
| SWO (120hr) | 0.70 | 0.52 | 0.37 | 0.18 |
| SWO (240hr) | 1.54 | 1.35 | 1.03 | 0.80 |

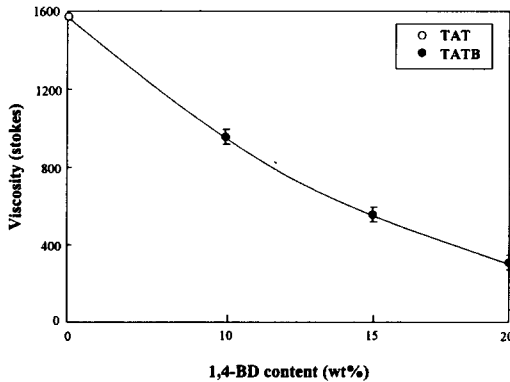


Fig. 3. Relationship between viscosity and 1,4-BD contents of pyrophosphoric modified polyester.

연화도, 경도, 60° 경면광택도, 접착력, 굴곡성은 양호하게, 건조시간과 충격강도는 불량 판정을 받았다. 한편 난연도료와 비난연도료를 비교해보면 경도에서 NFRC는 조금 무른편이었으나 TATBC류는 모두 양호하였으며, 충격강도에서 NFRC는 불량판정을 받았으나 TATBC-15C와 -20C는 양호한 판정을 받았다. 촉진내후성은 SWO (sunshine weather-Ometer) 120시간 후 0.70에서 0.18로, SWO 240시간 후에는 1.54에서 0.80으로 각각 나타나 TATBC류 쪽이 아주 좋게 나타났다. 그러나 점도는 74 KU에서 69 KU로, 60° 경면광택도는 96에서 89의 수치를 나타

내어 다소 나쁜 결과를 보여주었다. 전반적인 물성 비교에서 난연도료의 물성이 비난연도료의 물성에 비해 저하되지 않음을 알았으며, 또한 1,4-BD가 도입됨으로써 점도 저하, 평균분자량 상승과 더불어 경도, 충격강도 및 촉진내후성의 물성에도 장점을 부여함을 확인하였다.

3.5. PU 도료의 난연효과

난연성 도료는 폭발적인 연소를 앓고 불꽃을 제거하면 도막의 연소가 자연히 정지되는 즉, 자기소화성 도료이다. 난연도료의 인 화합물은 연소시에 도막으로 산소와 수소를 탈취하여 인산, 메타인산, 폴리메타인산의 생성과정을 거쳐 도막 표면에 산피막을 형성하여 탄화와 함께 열과 산소를 차단하는 역할을 하는 것이다[16]. 따라서 인 화합물은 방염(afterflaming)과 잔진(afterglow)의 2가지 효능을 동시에 발휘함으로써 저농도로서 탁월한 난연효과를 나타내는 것이다.

Table 4는 제조된 PU 난연도료의 연소성 시험 결과인데, 수직시험에서 비난연도료인 NFRC의 완전 연소시간이 105초인데 반하여 TATBC-30C, -25C, -20C는 230, 294, 319초로 각각 나타났으며, TATBC-15C, -10C 및 TATC는 불꽃 발화 후 불꽃이 곧 꺼졌다. 또한 수평시험에서는 NFRC의 완전 연소시간이 188초로 나타났으나, 기타의 난연도료는 발화된 후 곧 꺼짐으로써 측정이 불가능하였다. 따라서 인 화합물 즉, 피로포스포릭의 함량이 증가할수록

Table 4. Flame Retardancy Tests of Prepared Coatings

| Testing methods | NFRC ^a (sec) | TATBC-30C ^b (sec) | TATBC-25C ^b (sec) | TATBC-20C (sec) | TATBC-15C (sec) | TATBC-10C (sec) | TATC (sec) |
|-----------------|-------------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------|
| Vertical | 105 ^c | 230 | 294 | 319 | SE ^d | SE | SE |
| Horizontal | 188 | SE | SE | SE | SE | SE | SE |

^aNFRC : polyurethane non-flame retardant coatings by modified polyester/HDI-Biuret.

^bThe blends of TATB-30C/N-75 and TATB-25C/N-75 were named TATBC-30C and TATBC-25C, respectively.

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

^dSE : self-extinguishing property.

난연효과가 좋아짐을 알았으며, 이러한 현상은 위에서 거론한 이론과 같이 연소시 인 화합물의 열분해가 먼저 일어나[10] 도막표면에 폴리메타인산 피막을 형성함으로써 연소에 필요한 산소를 차단시켜 결국 불에 타지 않는다고 추론되었다.

4. 결론

Adipic acid, trimethylolpropane, 1,4-butanediol 및 tetramethylene bis(orthophosphate)를 축중합시켜 피로포스포릭 변성폴리에스테르(TATB)를 합성하였다. 다음 TATB와 HDI-Biuret를 상온경화시켜 2성분계 PU 난연도료(TATBC : TATBC-10C, -15C, -20C)를 제조한 후, 도막물성과 난연성 시험을 행한 결과 다음의 결론을 얻었다.

TATB류에서 1,4-butanediol 함량이 증가함에 따라 평균분자량이 상승하였고, 동적점성도는 감소되었다. 도막물성 측정결과 제조된 TATBC 류 난연도료의 물성이 비난연도료의 물성과 비교하여 저하되지 않았으며, 1,4-butanediol의 함량이 증가할수록 경도, 충격강도 및 촉진내후성이 향상됨을 알았다. 그러나 점도와 60° 경면광택도는 다소 나쁘게 나타났다. 수직법에 의한 연소성 시험에서 TATBC-10C와 -15C는 불꽃 발화 후 곧 꺼짐으로써 양호한 난연효과를 보여주었다.

참고문헌

1. H. Anon, *Ind. Finish*, **66**, 24 (1990).
2. S. H. Shoemaker, *J. Coat. Technol.*, **62**(787), 49 (1990).
3. H. S. Park, J. H. Keun, K. S. Yeom, D. W. Kang, and W. B. Im, *Polymer(Korea)*, **19**, 891 (1995).
4. P. K. T. Oldring and G. Hayward, "Resins for Surface Coatings", vol. III, pp. 27-31, Selective Industrial Training Associates, London (1987).
5. H. S. Park, J. H. Keun, and K. S. Lee, *J. Polym. Sci. (Part A)*, **34**, 1455 (1996).
6. J. H. Shin, S. G. Kim, K. J. Ha, and H. S. Park, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **8**, 907 (1997).
7. H. S. Park, H. S. Hahm, and E. K. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 421 (1996).
8. S. J. Kim, H. S. Park, K. C. Lee, S. K. Kim, and E. K. Park, *J. Ind. Eng. Chem.*, **3**, 63 (1997).
9. Z. L. Ma, W. G. Zhao, Y. F. Liu, and J. R. Shi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 471 (1997).
10. H. S. Park, *J. Kor. Fiber Soc.*, **34**, 386 (1997).
11. W. S. Im, Ph. D. Dissertation, Myongji Univ., Yongin, Korea (1999).
12. H. S. Park, E. K. Park, S. K. Kim, and K. T. Chung, *Polymer(Korea)*, **19**, 19 (1995).
13. J. Kochanowski and A. D. Wamback, U. S. Patent, 4,104,242 (1978).
14. C. P. Smith and M. K. Thompson, U. S. Patent, 4,000,109 (1976).
15. T. C. Patton, "Paint Flow and Pigment Dispersion : A Rheological Approach to Coating and Ink Technology", 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., New York (1979).
16. W. C. Kuryla and A. J. Papa, "Flame Retardancy of Polymeric Materials", vol. 3, pp. 1-61, Marcel Dekker, Inc., New York (1980).