

난연도료용 인과 염소 함유 변성폴리에스테르의 합성

심일우 · 조혜진 · 유혁재 · 박홍수[†] · 김영찬* · 윤철훈**

명지대학교 공과대학 화학공학과

*중부대학교 화장품과학과

**대진대학교 화학공학과

(2005년 5월 19일 접수 ; 2005년 7월 8일 채택)

Synthesis of Modified Polyester Containing Phosphorus and Chlorine for Flame-Retardant Coatings

Il-Woo Shim · Hye-Jin Jo · Hyuk-Jae You · Hong-Soo Park[†]
Yeoung-Chan Kim* · Cheol-Hun Yoon**

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

*Department of Cosmetic Science, Joongbu University, Chungnam 312-702, Korea

**Department of Chemical Engineering, Daejin University, Pocheon 487-711, Korea

(Received May 19, 2005 ; Accepted July 8, 2005)

Abstract : This study was focused on the maximization of flame-retardancy of polyesters by a synergism of simultaneously introduced chlorine and phosphorus into polymer chains of modified polyesters. To prepare modified polyesters, reaction intermediates, TD-adduct (prepared from trimethylolpropane /2,4-dichlorobenzoic acid (2,4-DCBA)) and TMBO (prepared from tetramethylene bis(orthophosphate)), were prepared first, then condensation polymerization of the prepared intermediates, adipic acid, and 1,4-butanediol were carried out. In the condensation polymerization, the content of phosphorus was fixed to be 2wt%, and the content of 2,4-DCBA that provides chlorine component was varied to be 10, 20, and 30wt%, and we designated the prepared modified polyesters containing chlorine and phosphorus as ABTTs. The prepared intermediates and modified polyesters were characterized with FT-IR, NMR, GPC, and TGA analysis. Average molecular weight and polydispersity index of the preparation of ABTTs were decreased with increasing 2,4-DCBA content because of the increase in hydroxyl group that retards reaction. We found that the thermal stability of the prepared ABTTs increased with chlorine content at high temperatures.

Keyword : modified polyester, flame-retardant coatings, synthesis.

[†]주저자 (e-mail : hongsu@mju.ac.kr)

1. 서론

난연도료라 함은 화재 발생시 800~1000℃의 높은 열이 발생함으로 연소성 및 불꽃의 퍼짐을 지연시키는 방화도료와 물체의 표면이 불꽃에 견디는 내화도료를 합친 것을 의미하나, 국내에서는 용도에 따라 내화도료, 방화도료 및 난연도료(방염도료)로 구분되고 있다[1].

일반도료는 화재시 착화, 열분해 반응, 가연물질의 기화, 불꽃반응의 순서로 일어나지만 난연도료는 위와는 달리 다음과 같은 특성이 한가지 이상 일어나게 된다. 즉, 보호표면에 비연소층의 적용, 불꽃이 퍼지는 것을 억제하는 가스의 유리, 열을 흡수하는 분해반응, 보호표면을 냉각시키는 물이나 스팀의 유리 및 절연 특성을 증가시키는 탄화층의 형성 등이 있다[2,3]. 난연도료는 발포성 난연도료[4,5]와 비발포성 난연도료[6,7]로 구분되어, 이것은 다시 수성형과 유성형으로 세분화되고 있다.

한편 난연도료의 도막물성 주요소에는 난연수지, 유지, 안료 및 기타 첨가제가 포함되는데, 이들 중 도막물성의 모체가 되는 난연수지 선택이 가장 중요시 된다. 난연수지 도료중 최근 가장 선호도가 높은 것은 폴리우레탄(PU)계 도료이다. 이는 이 부류의 도료가 상온경화형 도료로서 PU 도막이 표면에 대한 밀착성이 우수하고 고도의 내마모성, 뛰어난 내후성과 내약품성을 갖고 있으며, 더욱이 최근 도막의 건조시간이 짧고 가사시간이 긴 도료를 선호하는 경향을 미루어 볼 때, PU 도료만큼 이상적인 장점을 지닌 도료가 없기 때문이다[8,9]. PU 난연도료의 최근 연구는 2성분계 폴리올경화형 쪽을 많이 택하고 있다. 이러한 현상은 이 부류의 도료가 다른 PU 도료와 비교하여 상온에서 폴리올과 이소시아네이트가 쉽게 반응하여 강인한 3차원 망상구조를 형성함으로써 우수한 물성을 보여주기 때문이다[10].

PU계 난연도료의 연구 중 할로젠 성분으로 이루어진 연구로서, Ishii 등[11]은 열가소성 폴리에스테르 탄성체, 3산화안티몬 및 우레탄 아크릴레이트를 블렌드하여 2성분계 PU 난연도료를 제조하여 광학섬유에 코팅처리하여 양호한 난연효과를 거두었으며, 저자 등[12,13]은 2성분계 PU 도료에 염소기 또는 브롬기의 난연성기를 도입하고 그에 따른 도막물성을 비교 검토한 결과를 보고하였다.

또한 인 성분으로 구성된 PU계 난연도료의 연구사례로서, Zhu 등[14]은 인 함유 트리올, toluene diisocyanate 및 hydroxyethyl acrylate로 구성된 PU 아크릴레이트 도료를 제조하여 난연처리를 수행한 결과 LOI (limiting oxygen index)값 27.0을 얻었음을 보고하였으며, Huusken[15]은 melamine pyrophosphate 또는 polyphosphate 성분의 PU 아크릴레이트 도료를 제조하여 물성시험을 실시한 결과 일부 물성이 양호해짐을 밝혔다.

그러나 할로젠이나 인 성분 단독만의 난연성분에 의한 PU계 난연도료는 난연효과가 탁월하지 못한 결점을 갖고 있다. 따라서 최근에는 할로젠과 인 성분을 블렌드하여 난연성의 시너지 효과를 극대화시킨 도료들이 일부 등장하고 있으나[16,17], 이 부류의 난연도료들은 단순 블렌드나 혼련 또는 완전 반응형 타입이 아닌 반쪽 반응에 의해 제조됨으로써 도막제작 후 도막표면의 상분리 현상, 도막물성의 저하 및 장시간 경과후의 난연성 물질의 침출현상 등이 결합으로 발생하고 있는 것이다[18].

따라서 본 연구에서는 할로젠과 인 화합물의 2종류 난연성분을 도입하여 시너지 효과에 의해 난연성을 극대화시키고 또한 100% 반응형의 PU 난연도료를 제조하는데 그 목적을 두었다. 즉 할로젠 화합물 중 염소기를 도입하고자 neohexanediol dichlorobenzoate 중간체와 인 화합물의 인기를 도입하고자 tetramethylene bis(orthophosphate) 중간체를 각각 합성한 다음, 이들 2종의 중간체와 또다른 단량체 2종을 4원 공중합시켜 난연도료용 모체수지인 인과 염소 함유 변성폴리에스테르를 합성하였다. 합성된 각 단계 생성물의 구조확인, 분자량, 점성도 및 열적거동 등을 기기분석법으로 측정하여 비교 검토하였다.

2. 실험

2.1. 시약

변성폴리에스테르 합성용 단량체로서 adipic acid (Tokyo Kasei Kogyo사, AA)는 아세톤으로 재결정한 후 120℃에서 2시간 건조시켜서 [19], 1,4-butanediol (Sigma Chemical사, 1,4-BD)은 Na₂SO₄로 탈수하고, bp 107~108℃/4mmHg의 조건하에서 감압증류하여,

trimethylolpropane [Tokyo Kasei Kogyo사, TMP]은 아세톤과 에틸에테르 용액으로 재결정하여[19] 각각 사용하였다. 난연성분인 2,4-dichlorobenzoic acid (Aldrich Chemical사, 2,4-DCBA)와 pyrophosphoric acid (Aldrich Chemical사, PYPA) 1급시약은 그대로 사용하였다.

경화제는 이소시아네이트인 allophanate/trimer (Leverkusen사, Desmodur VP LS2102, 고형분 함량 100%, NCO 함량 20.0%, 점성도 (23°C) 300mPa·s, APT), 백색안료는 TiO₂ (British Titan Product사), UV흡수제는 Tinuvin-384 (Ciba-Geigy사), UV 안정제는 Tinuvin-292 (Ciba-Geigy사), 분산제는 Byk-320 (Byk-Chemie사), 소포제는 Byk-065 (Byk-Chemie사), 플로우개량제는 Dow Corning-11 (Dow Chemical사), 경화촉진제는 dibutyltindilaurate (송원산업)를 각각 사용하였다.

2.2. PYPA/1,4-BD 알콕시 축합물의 합성

기계식 교반기, 환류냉각기, 온도계, 적하깔때기 및 질소기류관이 부착된 1L용량의 4구 플라스크에 PYPA 500g (2.81mol)을 넣고 적하깔때기를 통하여 1,4-BD 126.6g (1.41mol)을 서서히 적하시켰다. 5°C/10분의 반응조건으로 승온하였는데, 발열반응이 강하게 일어났다. 35°C에서 64°C까지 100분간 적하하였으며, 계속해서 65°C에서 100분간 액상의 내용물을 숙성시킨 다음 반응을 종결하였다. 본 반응은 알콕시 축합에 의해 다량의 인산이 부산물로 생성되기 때문에 이를 제거하기 위하여 다량의 에틸에테르 용액 속에서 맹렬히 교반하여 용해시켰다. 그러나 용해되는 속도가 느리기 때문에 이 조작을 24시간 동안 6회 반복하여 용해물인 인산을 완전제거할 수 있었다. 인산이 완전 제거된 내용물을 여과하여 40°C, 6mmHg하에서 감압건조 하였으며, 진한 녹색의 낮은 점성도 액상인 PYPA/1,4-BD 알콕시 축합물인 tetramethylene bis(orthophosphate) [TMBO]를 얻었다 [수득율 53%].

2.3. TMP/2,4-DCBA 에스테르화물의 합성

2.2절에서와 같은 장치를 한 1L 용량의 4구 플라스크에 톨루엔 24g, 촉매로 인산 1.2g, TMP 265.3g (1.98mol) 및 2,4-DCBA 378.2g

(1.98mol)을 넣은 후, 에스테르 반응을 진행하였다. 140°C에서 탈수가 시작되어 180°C까지 탈수가 진행되었으며, 최종 200°C에서 7시간 반응을 지속시킨 다음, 산가를 측정하여 반응 종말점을 결정하였다. 생성된 내용물을 다량의 노르말헥산과 염화메틸렌에 각각 침전시켜 미반응의 TMP와 2,4-DCBA를 제거한 후, 50°C, 8mmHg하에서 감압건조하여 진한 갈색 투명 점조액상의 TMP/2,4-DCBA 에스테르화합물인 neohexanediol dichlorobenzoate (TD-adduct)를 얻었다[염소함량 : 이론값 23.12%, 계산값 23.05%, 2.5절 참조 ; 산가 4.82].

2.4. 2,4-DCBA 함량에 따른 변성폴리에스테르의 합성

2,4-DCBA 미함유 변성폴리에스테르의 반응물 배합과 반응조작은 아래와 같다. 용량 1L 크기의 4구 플라스크에 톨루엔 20g, 단량체로서 AA 225.0g (1.54mol), 1,4-BD 191.4g (2.13mol), TMBO 74.1g (0.29mol), TMP 86.2g (0.41mol)을 가하고 승온시켰다. 80°C부터 질소가스를 통과시켰으며, 완전 용융온도는 90°C였다. 100°C에서 150°C까지는 10°C/hr의 속도로 서서히 온도를 올렸으며 축합중합에 의한 탈수반응이 계속적으로 이루어 졌다. 최종 165°C에서 1시간 내용물을 숙성시켜 중합을 완료하였다. 생성된 내용물을 다량의 아세톤, 메탄올 및 증류수 순서로 정제를 계속하여 미반응 물질을 완전제거 하였으며, 40°C, 7mmHg하에서 감압건조하여 암갈색의 투명 점조액상인 Poly(AA/1,4-BD/TBOP/TMP)의 프리폴리머 (ABTT)를 얻었다.

또한 2,4-DCBA 함량에 따른 변성폴리에스테르 합성시의 반응을 배합과 반응조작방법은 아래와 같이 시행하였다. 2,4-DCBA 10wt% 함유한 변성폴리에스테르의 반응물 배합량은 AA 179.4g (1.23mol), 1,4-BD 223.8g (2.49mol), TMBO 74.1g (0.29mol) 및 TD-adduct 88.2g (0.29mol)을, 2,4-DCBA 20wt% 함유한 변성폴리에스테르의 배합량은 AA 133.8g (0.92mol), 1,4-BD 169.9g (1.89mol), TMBO 74.1g (0.29mol) 및 TD-adduct 176.5g (0.57mol)의 조건으로, 2,4-DCBA 30wt% 함유한 변성폴리에스테르의 배합량은 AA 88.2g (0.60mol), 1,4-BD 116.0g (1.29mol), TMBO 74.1g (0.29mol) 및 TD-adduct 264.7g (0.86mol)의 조건을 각각 선택하였다. 이들의 반응조작과 정

제과정을 공시험인 ABTT의 경우와 같게 하여 암갈색의 투명 점조액상인 Poly(AA/1,4-BD/TMBO/TD-adduct)의 프리폴리머 (ABTT-10C, -20C, -30C)를 각각 얻었다.

2.5. 염소 및 인 함량 측정방법

TD-adduct내의 염소 함량은 개량 연소플라스크법[20]으로 측정하였다. 시료인 TD-adduct 10mg을 평취하여 28% 과산화수소수 0.5 mL와 증류수 5 mL를 넣고 산소가스를 가득 채운 플라스크 내에서 완전히 연소시킨 후 생성가스를 과산화수소수에 용해하여 30분간 방치한 다음 diphenylcarbazone 지시약을 1~2방울 첨가하고 factor를 계산한 0.005N Hg(NO₃)₂액으로 적정하고 그 소비량을 아래식에 대입하여 염소함량을 산출하였다.

$$Cl(\%) = \frac{Hg(NO_3)_2 \text{ 소비량}(mL) \times factor \times 0.3995}{\text{시료량}(mL)} \times 100$$

또한 TMBO 중간체 내의 인 함량은 UV 분광도를 이용한 phosphomolybdate법[21]으로 행하였다. TMBO 중간체 약 2.5g을 평취하여 Kiedahl flask에 넣고 질산 10 mL에 증류수로 100 mL를 채운 뒤 30분 정도 가열하여 분해시킨 후 방냉하고 여과하였다. 씻은 용액을 500 mL 메스플라스크에 옮기고 증류수로 눈금까지 취하여 시료용액을 제조하였다. 시료용액 일정량 A mL를 취해 100 mL 메스플라스크에 옮기고 몰리브덴바나드산염 용액 20 mL를 가하고 증류수를 눈금까지 취하여 파장 400 nm에서 인 표준용액의 검량선 작성과 동일한 방법으로 조작하여 흡광도를 측정한다. 검량선에서 시료용액에 대한 인 표준용액의 상당량(mL, V)을 구하였다.

$$\text{인 함량}(\%) = \frac{V \times 0.1}{\text{시료량}(g) \times A} \times 100$$

2.6. 기기분석

적외선 분광분석은 미국 Bio-Rad사의 FT-IR (Digilab FTS-40형)을 사용하여 합성한 시료를

THF에 12wt%로 희석하여 NaCl disc에 얇게 도포한 다음 진공건조기에서 30분간 건조시킨 후 분석하였다. 핵자기공명 분광분석은 용매로서 acetone D6를 사용하여 Varian (Unity Plus 300형) NMR Spectrometer로 분석하였다. 분자량 및 분자량 분포곡선은 미국 Waters사제 gel permeation chromatography (R-410형)를 사용하여 측정하였고 시료농도는 1.0wt%, 시료의 양은 10mg, 칼럼은 Shodex KF-80M, KF-801, KF-801 3개를 연결하여 사용하였으며, 25°C에서 시료의 유속은 1.0mL/min의 속도로 측정하였다. 또한 열분석법은 Shimadzu사의 TGA-50H를 사용하여 승온속도를 10°C/min의 조건으로 공기중에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TMBO 및 TD-adduct의 합성 확인

PYPA와 1,4-BD와의 반응에 의한 알콕시 촉합물인 tetramethylene bis (orthophosphate) 즉, TMBO의 합성은 Zech와 Ford[22]에 의해 이미 알려졌기에 그의 합성과정과 구조식 내용을 생략하였다. 그러나 TMBO의 구조확인 및 인 함량 측정은 난연성 확인에 꼭 필요한 사항이기 때문에 해당사항을 측정하였다. Table 1에 TMPO의 FT-IR과 ¹H-NMR 스펙트럼 결과를 표시했는데, TMBO의 관능성기 및 수소흡수 피크가 잘 나타나 TMBO의 구조확인이 가능하였다. 또한 TMBO속의 인 함량 측정은 UV 분광광도계를 이용한 phosphomolybdate법[21]에 의해 실시했는데, 측정값이 24.3%로 나타나 이론값 24.8%에 거의 근접한 결과를 보여줌으로써 TMBO속의 인 정량확인을 할 수 있었다.

한편 TD-adduct의 합성은 TMP와 2,4-DCBA를 에스테르화 하여 얻었는데, 탈수량은 34.8g (이론 탈수량 35.6g), 수득률 91%로 나타났다. Table 1에 TD-adduct의 FT-IR과 ¹H-NMR 스펙트럼 피크를 나열했는데 대체로 구조식과 잘 일치하는 경향을 보여주었으며, 합성구조식 표현은 생략하였다. 또한 2.3절에

Table 1. FT-IR and ¹H-NMR Chemical Shifts of TMBO, TD-addcut, ABTT and ABTT-10C

Products	FT-IR (NaCl, cm ⁻¹)	¹ H-NMR (300MHz, acetone D6, δin ppm)
TMBO	2966 : P-OH	1.2 (C-CH ₂ -C)
	1029 : P-O-C	1.8 (-CH ₂ -O-P=O)
	1475 : -CH ₂ -	3.6 (O=P-OH)
		4.0 (C-CH ₂ -O)
TD-adduct	1731 : C=O	0.9 (CH ₃ -C)
	1587 : C=C(Ar)	1.4 (C-CH ₂ -C)
	1288 : OH(pri-alcohol)	3.7 (C-CH ₂ -O-)
	1050 : OH(pri-alcohol)	4.4 (C-CH ₂ -O-CO-)
	3398 : OH(free)	7.3~7.8 (-CH=CH- of Ar)
	682 : C-Cl	
ABTT	787 : -(CH ₂) ₄ -O-	0.9 (CH ₃ -C)
	1006 : P-O-C	1.6 (C-CH ₂ -C)
	1050 : P=O	2.4 (C-CH ₂ -CO-)
	1178 : C-O-	3.6 (C-CH ₂ -O-)
	1463 : -CH ₂ -	4.1 (C-CH ₂ -OCO-)
	1735 : C=O	
	2957 : CH ₃	
	3445 : OH(free)	
ABTT-10C	650 : C-Cl	0.9 (CH ₃ -C)
	771 : -(CH ₂) ₄ -O-	1.7 (C-CH ₂ -C)
	1013 : P-O-C-	2.3 (C-CH ₂ -CO-)
	1048 : P=O	3.6 (C-CH ₂ -O-)
	1179 : C-O-	4.1 (C-CH ₂ -OCO-)
	1465 : -CH ₂ -	7.3~7.8 (-CH=CH= of Ar)
	1734 : C=O	
	2960 : CH ₃	
	3450 : OH(free)	

Table 2. Polycondensation Conditions and Yields for ABTT and ABTTs

Products	Materials				Reactions			Dehyd- ration (mL)	Yield (%)	
	AA ^a (g)	1,4-BD ^b (g)	TMBO ^c (g)	TMP ^d (g)	TD-adduct ^e (g)	Toluene (g)	Temp (°C)			Time (hr)
ABTT	225.0	191.4	74.1	86.2	-	20	100~165	6	74.9	87
ABTT-10A	179.4	223.8	74.1	-	88.2	20	100~170	7	65.2	-
ABTT-10B	179.4	223.8	74.1	-	88.2	20	100~160	4	57.5	79
ABTT-10C	179.4	223.8	74.1	-	88.2	20	100~160	5	64.1	86
ABTT-10D	179.4	223.8	74.1	-	88.2	20	100~160	6	64.3	86
ABTT-20A	133.8	169.9	74.1	-	176.5	20	100~170	7	54.0	-
ABTT-20B	133.8	169.9	74.1	-	176.5	20	100~160	4	50.6	75
ABTT-20C	133.8	169.9	74.1	-	176.5	20	100~160	5	53.8	86
ABTT-20D	133.8	169.9	74.1	-	176.5	20	100~160	6	53.7	87
ABTT-30A	88.2	116.0	74.1	-	264.7	20	100~170	6	42.6	-
ABTT-30B	88.2	116.0	74.1	-	264.7	20	100~160	3	40.2	73
ABTT-30C	88.2	116.0	74.1	-	264.7	20	100~160	4	42.1	85
ABTT-30D	88.2	116.0	74.1	-	264.7	20	100~160	5	42.1	84

^aAA : Adipic acid, ^b1,4-BD : 1,4-Butanediol, ^cTMBO : Tetramethylene bis(orthophosphate),^dTMP : Trimethylolpropane, ^eTD-adduct : TMP/2,4-DCBA intermediate.

TD-adduct 산가와 염소 함량 측정값을 표시했는데, 산가는 4.82 (5이하 양호)로 나타났고, 염소 함량의 실측치와 계산치의 차가 0.08% 범위로 나타나 잘 일치하고 있었으며, TMP와 2,4-DCBA의 에스테르화는 거의 정량적으로 진행됨을 알 수 있었다.

3.2. Poly(AA/1,4-BD/TMBO/TMP)의 합성 확인

본 연구의 공시험으로서 난연성분인 인 단독만을 함유한 변성폴리에스테르인 Poly(AA/1,4-BD/TMBO/TMP) 즉, ABTT의 합성은 Table 2의 중합조건으로 실시하였으며, 그의 합성구조

식을 Fig. 1에 표시하였다. ABTT의 FT-IR과 ¹H-NMR 스펙트럼의 피크 해석을 Table 1에 나타내었는데, 피크들을 비교 분석해 본 결과 Fig. 1의 합성구조식과 대체로 잘 일치함으로써 합성이 제대로 이루어졌음을 알 수 있었다.

Table 3에 ABTT의 평균분자량 값을 제시했는데, 분자량 크기로 보아 저분자량의 프리폴리머 형태임을 알았고, 다분산도 값은 3.14로 나타나 분자량 분포곡선의 폭이 비교적 양호함을 보여주었다.

3.3. Poly(AA/1,4-BD/TMBO/TD-adduct)의 합성 확인

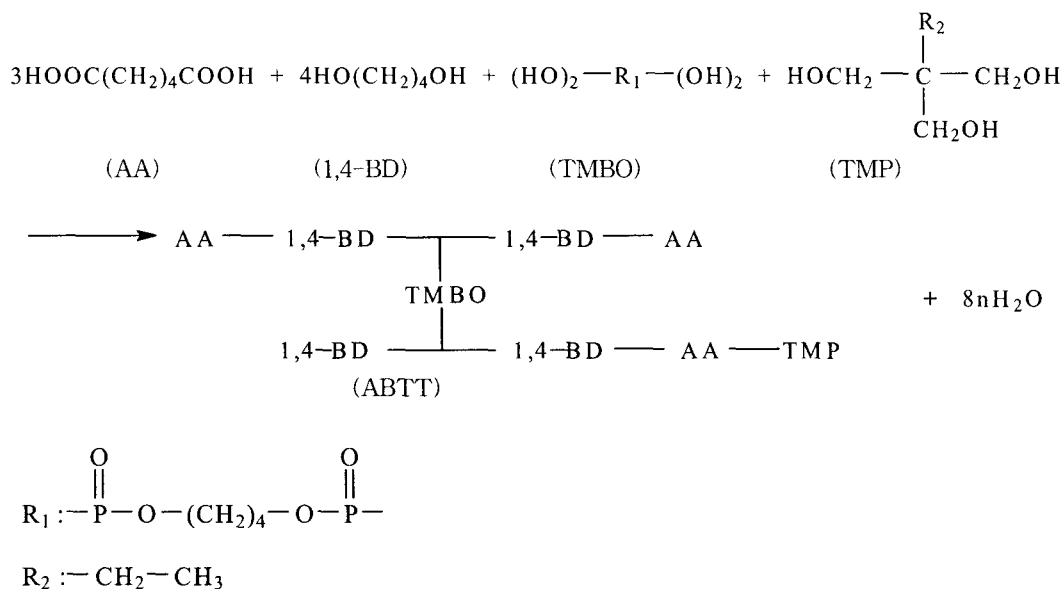


Fig. 1. Synthesis of ABTT.

Table 3. GPC Data for Synthesized Modified Polyesters

Type	M _n	M _w	M _z	M _w /M _n
ABTT	1330	4180	10110	3.14
ABTT-10C	1040	2720	5880	2.61
ABTT-20C	760	1730	3010	2.28
ABTT-30C	740	1540	2960	2.08

인과 염소 함유 변성폴리에스테르인 Poly(AA/1,4-BD/TMBO/TD-adduct)의 함성은 인 함량을 2wt%로 고정시키고 2,4-DCBA의 함량을 10, 20, 30wt%로 변화시켜 수행하였는데, 반응물의 물수는 도료의 도막물성 범위로 적합한 OH 함량 6.5 혹은 OH값 215선에 맞춘 도료의 3대 공식에 대입하여 산출하였다.

중합시의 반응물의 조성값과 물성값들을 한데 모아 Table 2에 나열하였고, 합성구조식을 Fig. 2에 나타내었다. 표에서 2,4-DCBA 10, 20, 30wt% 함유한 명칭을 ABTT-10, -20, -30으로 정하였다. ABTT-10류의 합성에서 ABTT-10A는 170°C의 고온까지 반응온도를 올린 것인데 겔화가 발생했고, ABTT-10B는 160°C에서 시간을 단축시킨 것인데 탈수량이 57.5mL(이론 탈수량 65.4mL)로서 이론 탈수량에 도달치 못하였고 수득율 역시 저하현상을 보임으로써 적정 반응조건에 미흡했음을 알았다. ABTT-10C와 -10D는 탈수량 및 수득량에서 큰 차이를 나타내지 않으므로써 적정 반응조건을 ABTT-10C로 정하였다. 2,4-DCBA 20, 30wt% 함유한 ABTT-20과 ABTT-30의 경우도 대체로 ABTT-10과 거의 비슷한 경향을 나타냈는데, 단 생성물의 점성도는 2,4-DCBA 성분이 증가할수록 점차 감소되는 추세를 보여주었다.

Table 1에 ABTT-10C의 FT-IR 피크를 열거했는데, 대체로 Fig. 2의 구조식과 잘 일치되었으며, ABTT의 피크에서는 없는 즉, 650cm^{-1} 에 C-Cl의 새로운 피크가 ABTT-10C에 들어 있으므로 구조중에 난연성분인 TD-adduct가 도입되었음을 확인하였다. 또한 Table 1의 ABTT-10C의 $^1\text{H-NMR}$ 피크에서 ABTT에서는 없는 피크 즉, 87.3~7.8ppm에서 2,4-DCBA 성분에 의한 방향족 고리의 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 흡수피크가 새로이 발견됨으로써 2,4-DCBA가 도입되었음을 알았다.

한편 ABTT-10C, -20C, -30C의 평균분자량을 Table 3에 제시했는데 ABTT < ABTT-10C < ABTT-20C < ABTT-30C의 순서로 분자량과 다분산도 값이 저하되었다. 이러한 현상은 TD-adduct속의 2,4-DCBA 함량이 많아질수록 관능성기인 OH와 COOH 비에서 반응성을 약화시키는 OH기가 점차 증가하여 분자량과 다분산도 값이 적어지는 경향을 나타낸 것이다[23].

3.4. ABTT류의 열적성질

염소 또는 브롬 함유한 할로젠과 변성폴리에스테르의 열적성질[24,25]과 인 함유 변성폴리에스테르의 열적성질[26]에 관해서는 이미 알려진 바 있으나, 염소와 인 화합물을 함께 보유한 소

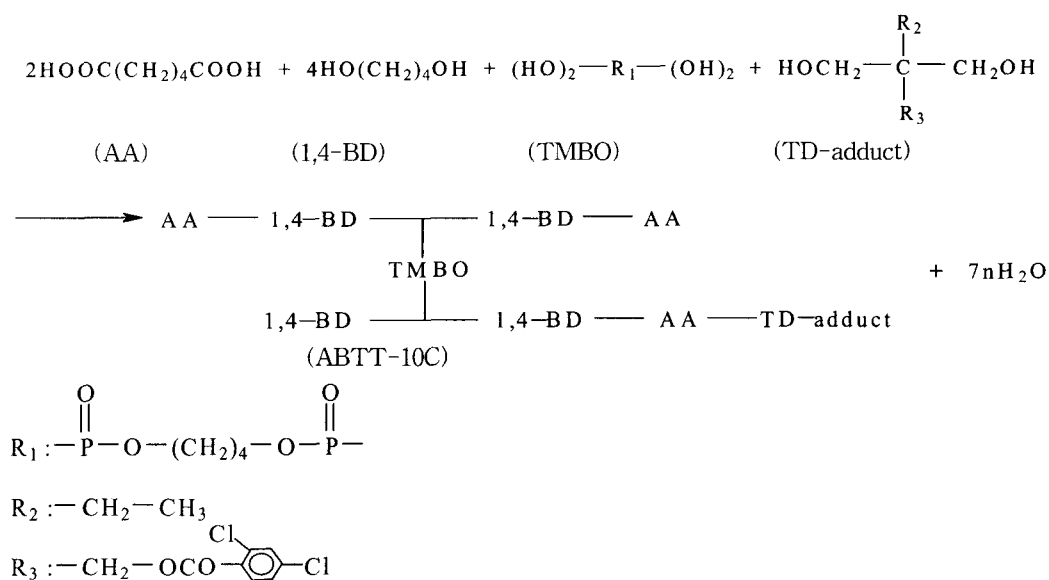


Fig. 2. Synthesis of ABTT-10C.

위 염소와 인의 시너지 효과에 의한 열적성질에 대해서는 지금까지 알려진 적이 없다.

따라서 TMBO, TD-adduct, ABTT, ABTT-10C, ABTT-20C, ABTT-30C의 TGA 곡선을 Fig. 3~8에 각각 나타내었다. 그림에서

최대 열중량 감소율은 염소만 함유한 TD-adduct시 300℃에서 48.3%, 인성분만 함유된 ABTT는 300℃에서 47.8%, 염소와 인을 공존하고 있는 ABTT-10C, -20C, -30C는 400℃에서 36.4%, 49.0%, 70.7%로 각각 나타났다. 위

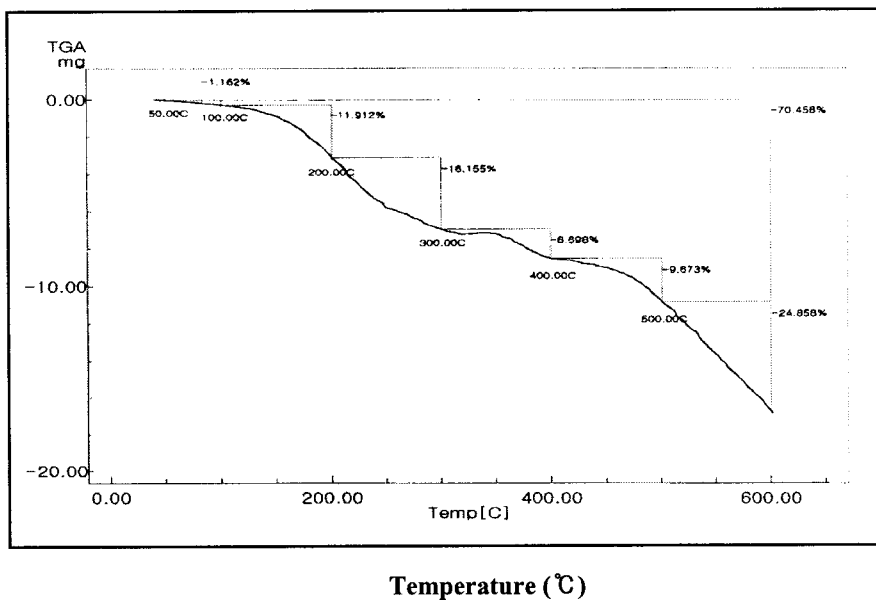


Fig. 3. TGA thermogram of TMBO.

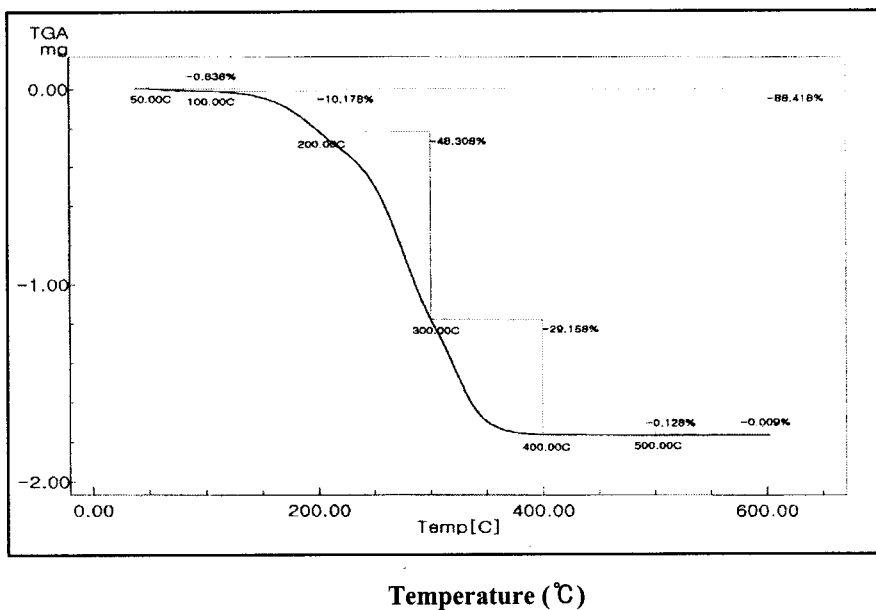


Fig. 4. TGA thermogram of TD-adduct.

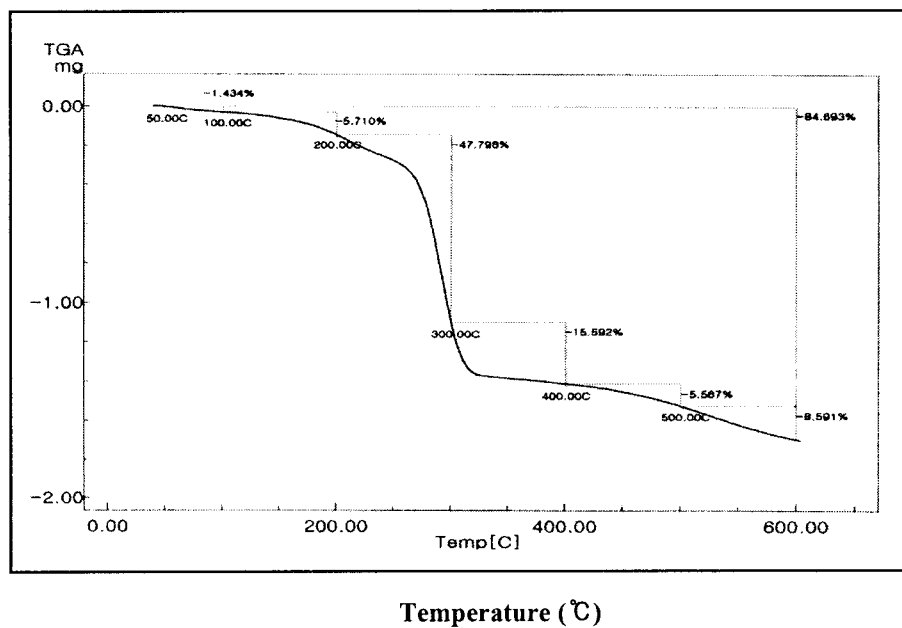


Fig. 5. TGA thermogram of ABTT.

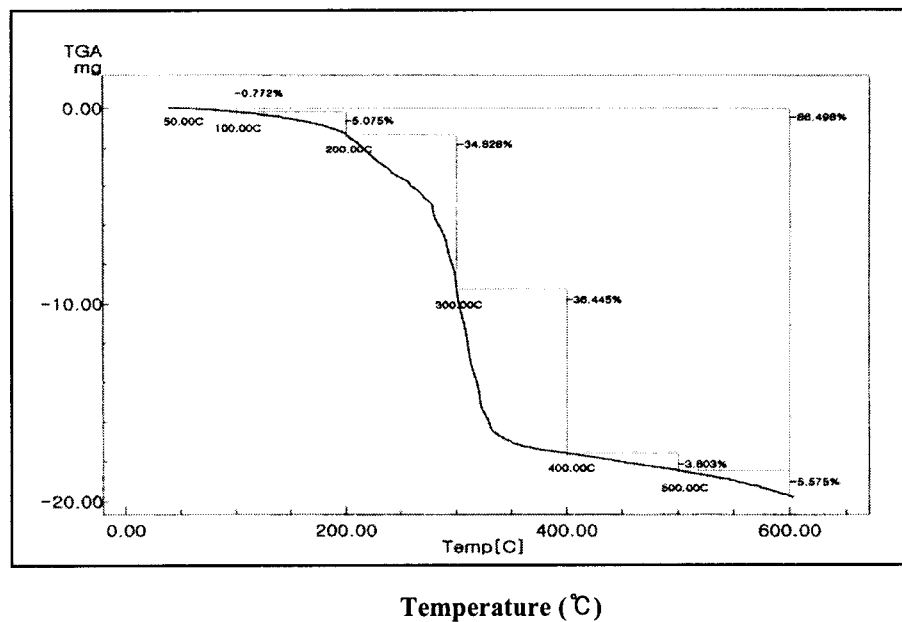


Fig. 6. TGA thermogram of ABTT-10C.

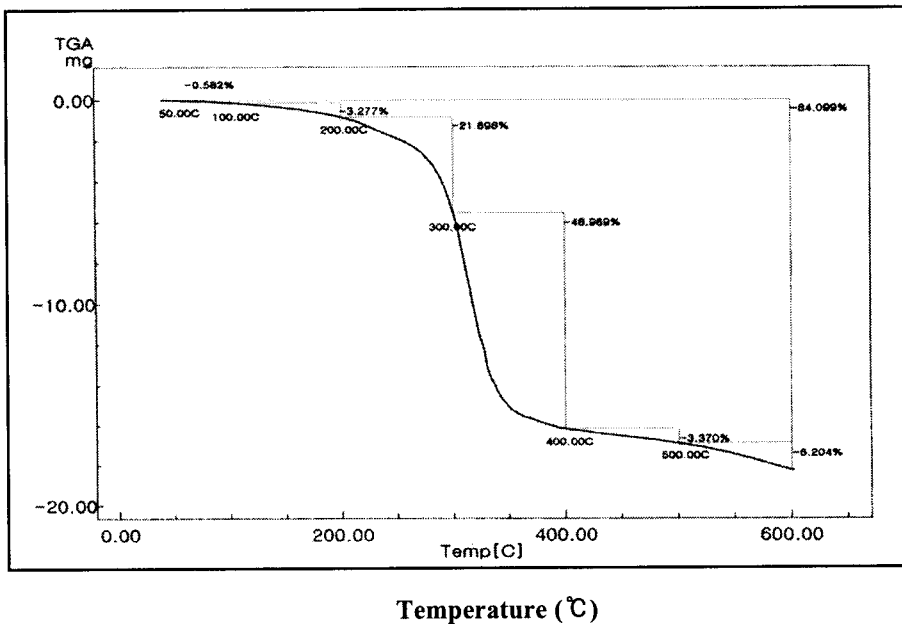


Fig. 7. TGA thermogram of ABTT-20C.

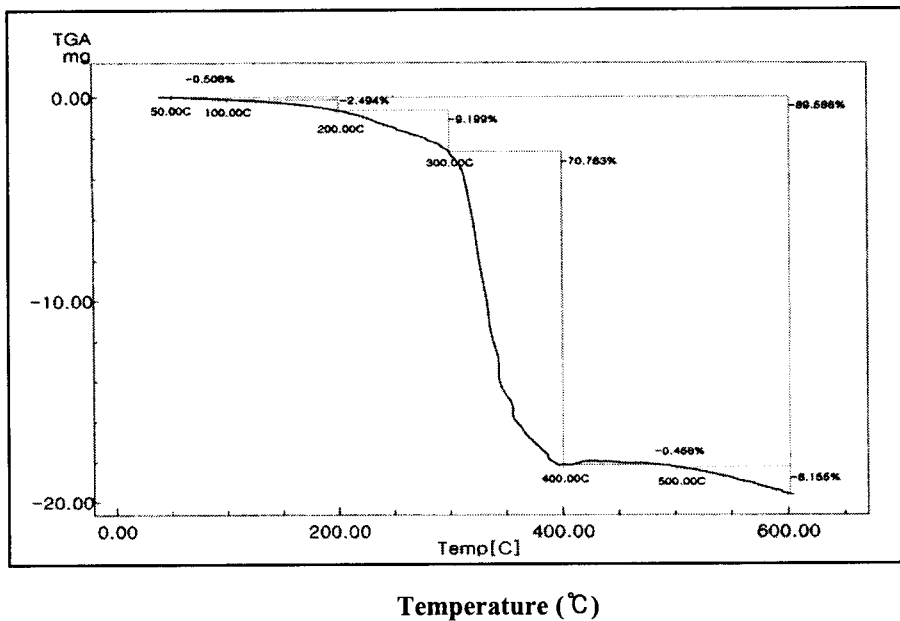


Fig. 8. TGA thermogram of ABTT-30C.

의 수치로 보아 인과 염소를 함께 보유한 ABTT류 중 염소함량이 증가함에 따라 고온에서의 열적안정성이 향상됨을 보여주고 있다. 또한 염소 또는 인 단독 함유시 보다 인과 염소를 함께 공존하고 있는 변성폴리에스테르쪽의 열적안정성이 더 좋음을 알았다. 또한 이들과는 별도로 인 함량을 가장 많이 보유한 TMBO는 100~200℃의 저온에서 이미 열중량 감소가 진행되었으며, 500℃의 고온에서는 잔사량이 54.3%로 나타나 상당량의 잔진이 발생함을 알 수 있었다.

4. 결론

우수한 난연성을 보유한 폴리우레탄(PU)계의 난연도료를 제조할 목적으로, trimethylolpropane/2,4-dichlorobenzoic acid (2,4-DCBA)에 의한 TD-adduct 중간체와 tetramethylene bis(orthophosphate) 중간체인 TMBO를 먼저 합성한 후, 이들 중간체들과 adipic acid 및 1,4-butanediol로서 축합중합을 수행하여 인과 염소 함유 변성폴리에스테르(ABTT)를 합성하였다. ABTT 합성에 있어서의 적정 반응조건을 알아보고, 그에 따른 물성 값들을 측정할 결과 다음의 결과를 얻었다.

1. 인과 염소 함유 변성폴리에스테르인 ABTT류의 합성에서 축합중합의 적정 반응조건은 100~160℃에서 4~5시간이었으며, M_n 740~1330, M_w 1540~4180, 다분산도 2.08~3.14 및 수득율 85~86%를 얻었다.
2. ABTT류의 합성에서 염소 성분인 2,4-DCBA의 함량이 많아질수록 반응을 약화시키는 OH기가 점차 증가되어 평균분자량 및 다분산도 값이 저하됨을 확인하였다.
3. ABTT류의 열적성질에서 인과 염소를 함께 보유한 ABTT류 중 염소 함량이 증가함에 따라 고온에서의 열적안정성이 향상됨을 알았으며, 염소 또는 인 단독 함유시 보다 인과 염소를 공존하고 있는 변성폴리에스테르쪽의 열적안정성이 더 양호함을 알 수 있다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 지정 명지대학교 천연신기능성 소재 연구센터(RRC) 및 기술표준원의 도료의 KS개정 연구과제의 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

1. A. R. Horrocks and D. Price, "Fire Retardant Materials", pp.1-30, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge (2001).
2. S. J. Kim, Flame Retardant Plastics, *Polymer Science and Technology*, 6(2), 118(1995).
3. A. F. Grand and C. A. Wilkie, "Fire Retardancy of Polymeric Materials", pp. 1-26, Marcel Dekker, Inc., New York (2000).
4. Y. X. Ou, J. H. Wu, and J. R. Wang, Intumescent Flame Retardant Coating for Polymer-based Composite, *Suliao Keji*, 1, 1-3 (2002).
5. B. Pomrehn, G. Arnsmann, and W. D. Pirig, "Intumescent Flame-Retardant Coatings", PCT Int. Appl., WO 9927021A1 (1999).
6. H. Liang, A. Asif, and W. Shi, Thermal Degradation and Flame Retardancy of a Novel Methacrylated Phenolic Melamine Uesd for UV Curable Flame Retardant Coatings, *Polymer Degradation and Stability*, 87(3), 495-501(2005).
7. H. Bauer, H. M. Deger, and W. Krause, "Elastic Coating with Improved Flame-Retardant Properties and a Method Forproducing the Same", Eur. Pat. Appl., EP 1498449A2 (2005).
8. K. Zimmermann and L. Volkmer, "Flame-Retarding Construction Materials", PCT Int. Appl., WO 003254A1 (2005).
9. O. L. Figovsky, L. Shapovalov, and O. Axenov, Advanced Coatings Based upon

- Non-isocyanate Polyurethanes for Industrial Applications, *Surface Coatings International, Part B : Coatings Transactions*, **87**(B2), 83-90 (2004).
10. T. Yoshimura, K. Hibino, and S. Kuryama, "Two-component Type Coating Compositions with Good Dryability at Room Temperature", Jpn. Patent 07268283A2 (1995).
 11. N. Ishii, E. Konda, and T. Wakita, "Flame Retardant Coatings for Optical Fibre", Euro. Patent 516,438 (1992).
 12. H. S. Park, J. H. Keun, and K. S. Lee, Syntheses and Physical Properties of Two-Component Polyurethane Flame-Retardant Coatings Using Chlorine-Containing Modified Polyesters, *J. Polym. Sci. (Part A) : Polym. Chem.*, **34**(8), 1455-1464 (1996).
 13. H. S. Park, H. S. Hahm, and E. K. Park, Preparation and Characteristics of Two-Component Polyurethane Flame Retardant Coatings Using 2,3-Dibromo Modified Polyesters, *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**(3), 421-429 (1996).
 14. S. W. Zhu and W. F. Shi, Synthesis and Photopolymerization of Hyperbranched Polyurethane Acrylates Applied to UV Curable Flame Retardant Coatings, *Polym. Inter.*, **51**, 223 (2002).
 15. R. Huusken, "Flame-Retardant Multilayer Coatings", Eur. Patent 1167463A1 (2002).
 16. D. C. Aslin, "Fire Stable Expanded Polystyrene Foam Materials Treated with Lig. Resol. Phenolic Resin, Low Viscosity Phosphorus and Chlorinated Flame Retardants", Brit. UK Patent 2362586A1 (2001).
 17. P. T. Valinski and S. J. Proter. " Flame Retardant Optical Films", WO Patent 068360A1 (2001).
 18. P. I. Kordomenos. K. C. Frisch, H. X. Xiao. and N. Sabbah, Coating Compositions Based on Acrylic-Polyurethane Interpenetrating Polymer Networks, *J. Coat. Technol.*, **57**(723), 23 (1985).
 19. D. D. Perrin and W. L. F. Armarego, "Purification of Laboratory Chemicals", 3rd ed., Pergamon Press, Oxford (1998).
 20. H. S. Park, Synthesis of (2,3-Dibromopropyl)Phenyl Octadecanoyl Phosphate and It's Application as Softening Flame Retardant", *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **3**, 670 (1992).
 21. H. J. Yoo and H. J. Lee, Preparation of Crosslinked and Phosphorylated Chitosans and Their Mental Binding Properties, *J. Kor. Fiber Soc.*, **34**, 452 (1997).
 22. J. D. Zech and E. C. Ford, Jr., "Polyhydroxy Phosphate Esters", U. S. Patent 3,309,427 (1967).
 23. S. G. Kim, "Preparation and Characteristics of Phosphorus-Containing Polyurethane Flame Retardant Coatings", Myongi Univ., Yongin, Korea (1997).
 24. F. Le Lay and J. Gutierrez, Improvement of the Fire Behavior of Composite Materials for Naval Application, *Polymer Degradation and Stability*, **64**(3), 397 (1999).
 25. P. A. Atkinson, P. J. Haines, G. A. Skinner, and T. J. Lever, Studies of Fire-Retardant Polyester Thermosets Using Thermal Methods, *J. Thermal Analysis and Calorimetry*, **59**(1-2), 395 (2000).
 26. S. J. Chang and F. C. Chang, Synthesis and Characterization of Copolyesters Containing the Phosphorus Linking Pendant Groups, *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**(1), 109 (1999).