

인과 염소 함유 변성폴리에스테르에 의한 PU 난연도료의 제조 및 도막특성

심일우 · 조혜진 · 함현식 · 박홍수[†] · 성기천^{*}

명지대학교 공과대학 화학공학과

^{*}대진대학교 공과대학 화학공학과

(2005년 10월 27일 접수 ; 2006년 2월 22일 채택)

Preparation and Characterization of PU Flame-Retardant Coatings Using Modified Polyesters Containing Phosphorus and Chlorine

Il-Woo Shim · Hye-Jin Jo · Hyun-Sik Hahm · Hong-Soo Park[†] · Ki-Chun Sung^{*}

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

^{}Department of Chemical Engineering, Dae-Jin University, Pochun 478-711, Korea*

(Received October 27, 2005 ; Accepted February 22, 2006)

Abstract : Modified polyesters (TTBA-10C, -20C, -30C) that contain phosphorus and chlorine were synthesized by the condensation polymerization of tetramethylene bis(orthophosphate), neohexanediol trichlorobenzoate, 1,4-butanediol and adipic acid, in which tetramethylene bis(orthophosphate) and neohexanediol trichlorobenzoate were prepared previously in our laboratory. In this study, two-component flame-retardant polyurethane coatings (TTBA-10C/HDI-trimer=TTHD-10C, TTBA-20C/ HDI-trimer=TTHD-20C, TTBA-30C/HDI-trimer= TTHD-30C) were obtained by curing at room temperature with the synthesized TTBA's and hexamethylene diisocyanate (HDI)-trimer as a curing agent. The obtained TTHDs were made into coating samples and used as test samples for various physical properties. The physical properties of the flame-retardant coatings containing chlorine and phosphorus groups were generally inferior to those containing only phosphorus group. Flame retardancy was tested by vertical and horizontal combustion method, and 45. Meckel burner method. Since the retardancy of flame-retardant coatings containing chlorine and phosphorus groups was better than that containing only phosphorus group, it could be concluded that the retardancy by the synergism effect of chlorine and phosphorus groups exhibited.

Keywords : modified polyesters, HDI-trimer, PU flame-retardant coatings.

[†] 주저자 (e-mail : hongsu@mju.ac.kr)

1. 서 론

최근의 모든 건축용, 전기제품, 자동차용, 항공기 및 선박 등의 내·외장재에는 화재예방 차원에서 난연도료로서 반드시 도장처리를 하겠끔 의무화되어 있다[1]. 난연도료는 그 구성성분이 무기질-유기질계의 복합체인 발포성 난연도료[2]와 무기질계의 불연성 도료 및 유기질계의 난연성 도료로 구분되는 비발포성 난연도료[3]로 크게 대분류되고 있다.

난연도료의 구성성분으로는 도막으로 남아 피막을 형성하는 도막의 주요소와 도막이 형성되도록 보조역할을 하는 유기용매나 희석제 같은 휘발성분인 도막형성 조요소로 되어 있다. 도막형성의 주요소에는 수지, 안료, 유지 및 첨가제 등이 속하는데, 이들 중 도료의 수지 선정이 가장 중요시 되고 있다. 난연도료의 모체가 되는 수지에는 크게 열경화성수지와 열가소성수지로 나뉘어지는데, 이들 수지 중 최근 가장 인기가 있는 수지를 세분화하여 열거하면 폴리우레탄(PU) 수지가 이에 속한다. 이는 PU 수지로 이루어진 PU 도료는 우레탄 도막의 접착성, 고도의 내마모성, 내약품성, 내후성 및 우수한 전기특성 등의 많은 장점을 갖고 있기 때문이다[4].

PU 도료는 제조과정에 따라 1성분계[5]와 2성분계[6]로 구분되는데, 최근의 연구는 2성분계의 폴리올경화형 타입을 많이 채택하고 있다. 이러한 현상은 PU계 도료가 다른 PU 도료보다 상온에서 폴리올과 이소시아네이트가 쉽게 반응하여 강한 3차원적 망상구조를 형성하기 때문이다[7].

한편 PU계 난연도료 중 할로젠 성분으로 이루어진 연구동향을 열거하면, Ishizawa 등[8]은 난연화 페인트에 난연성의 작용기를 도입하여 도입전 후의 점도 변화를 알아보았는데, 도입후에 점도가 상승함을 밝혔으며, Anderson 등[9]은 에멀전 난연도료의 성분과 도장후의 경화상태를 GPC, IR, X-ray 등의 분광분석법으로 반응메커니즘을 규명하였다.

또한 인 성분으로 구성된 PU계 난연도료의 연구로서, Terakawa 등[10]은 난연성분으로서 *n*-butyl bis(3-hydroxypropyl) phosphine oxide, 폴리올로서 polytetramethylene glycol, 디이소시아네이트로서 hexamethylene diisocyanate (HDI)를 사용하여 난연화 PU 에멀전 도료를 제조하여 UL-94의 난연성 시험을 실시한 바 우

수한 난연등급을 보여주었으며, Randoux 등[11]은 인을 함유하는 PU계 아크릴 올리고머와 비할로젠계의 난연매체를 블렌드하여 UV경화형 난연도료를 제조하여 전기용품, 접착제 및 잉크 분야에의 적용을 시도하여 양호한 난연효과를 얻었음을 밝혔다.

최근에는 난연성의 시너지 효과에 의거하여 좀 더 강력한 난연효과를 얻고자 할로젠과 인성분을 병용한 난연도료들이 등장하고 있다. 이들에 관한 연구로서, Bogdanova[12]는 안티몬-할로젠 및 질소-인 함유 난연도료를 제조하여 그의 열적성질과 연소과정 메커니즘을 확인하였으며, Ou 등[13]은 브롬 함유 novel phosphate 난연도료를 제조하여 비난연도료와의 도막물성 시험에서 제조된 난연도료의 인장강도 수치는 변함이 없었으나 신장률은 약 10% 저하됨을 보고하였다.

그러나 위에서 언급한 난연도료들은 단순 블렌드나 혼련 또는 완전 반응형 타입이 아닌 소위 반쪽반응에 의해 제조됨으로써 도막제작 후 도막표면 또는 측면의 상분리 현상, 도막물성의 저하 및 장시간 경과후의 난연성 물질의 침출되는 블루밍 현상 등의 여러가지 도막결함이 발생하고 있다[14].

이러한 상황에서 본 연구에서는 저자들이 전보[15]에서 합성한 PU 난연도료의 모체수지인 인과 염소 함유 변성폴리에스테르와 이소시아네이트로 HDI-trimer를 선정하여 상온경화시켜 2성분계 PU 난연도료를 제조하였다. 제조된 도료로서 도막시편을 제작하여 여러 가지 도막물성 시험을 실시하였고, 2종류의 난연시험법으로 난연성을 측정하여 그의 난연성능을 알아봄과 동시에 난연도료로서의 사용 가능성을 타진해보았다.

2. 실험

2.1. 약품

난연화 모체수지는 전보[15]에서 합성한 인과 염소 함유 변성폴리에스테르 수지, 경화제는 hexamethylene diisocyanate-trimer (HDI-trimer) [Leverkusen사, Desmodur N-3600, 고형분 함량 100%, NCO 함량 23.0%, 점도(23℃) 약 1200mPa·s], 백색안료는 TiO₂ [British Titan Product사, R-706], 경화촉진제는 dibutyl

tindilaurate [송원산업(주)], 소포제는 BYK-065 [BYK-Chemie Co.], 분산제는 BYK-320 [BYK-Chemie Co.], UV안정제는 Tinuvin-5050 [Ciba-Geigy Co.], 균염제는 BYK-341 [BYK-Chemie Co.]을 각각 사용하였다.

2.2. 2성분계 난연도료의 제조

2성분계 난연도료의 제조는 주제 및 경화제의 2성분계로서 구성되는데, 주제는 또다시 안료분산 공정과 희석 공정으로 세분화 된다. 안료분산 공정은 변성폴리에스테르 100g에 소포제인 BYK-064 0.6g, 분산제인 BYK-320 3.6g, 백색 안료인 TiO_2 83.5g, 유기용매인 에틸아세테이트 28g 및 셀로솔브아세테이트 28g을 배합시켜 이루어졌다. 희석공정은 UV안정제인 Tinuvin-5050 1.5g, 균염제인 BYK-341 1.2g, 경화촉진제인 dibutyl tindilaurate 1.0g 및 유기용매인 에틸셀로솔브 28g로서 구성되었다.

또한 경화제 배합은 HDI-trimer인 Desmodur N-3600 99.3g에 유기용매인 셀로솔브아세테이트 16g 및 자일렌 16g로서 이루어졌다.

한편 2성분계 난연도료의 제조는 안료분산 공정과 희석공정에 의해 얻어진 주제 용액 275.4g과 경화제 용액 131.3g을 블렌드하여 만들어 졌는데, 2성분계 PU 난연도료의 명칭을 공시험인 TTBA/HDI-trimer 일때는 TTHD로, 염소계 난연성분인 TBA 함량 10, 20, 30wt% 함유한 TTBA-10C/HDI-trimer, TTBA-20C/HDI-trimer, TTBA-30C/HDI-trimer인 경우는 그의 명칭을 TTHD-10C, TTHD-20C, TTHD-30C로 각각 정하였다.

2.3. 난연도료의 도막물성 시험

난연도료의 도막물성 시험을 진행하기 위하여 먼저 도막시편을 제작하였다. 도막시편은 재료로서 주석판(KS D 3516)을 선정하여, KS M 5000-1112의 도료시험용 주석판 조제방법의 규격에 맞추어 준비한 판넬에 도료를 젖은 도막두께가 $77.7\mu m$ 가 되도록 Bar coater (No. 34) applicator로 코팅하여 상대습도 $50\pm 1\%$, 온도 $23\pm 1^\circ C$ 의 항온항습실에서 7일간 건조시켜 제작하였다[16].

도막물성 시험방법 중 점도 측정은 Krebs-Stormer viscometer (Pacific Scientific사, Serial 80328형)로서, 연필경도는 Pencil hardness

tester (Yasuda Seiki Seisakusho, serial 4664형)로서, 60° 경면광택도 측정은 KS M 5000-3312의 도료의 60° 경면광택도 시험법으로서, 접착력은 KS M 5981의 Cross-cut 시험기로서 각각 측정하였다. 건조시간은 고화건조법으로서, 가사시간 측정은 앞의 점도 측정시와 같은 방법으로 하여 점도가 최고값인 140 KU (Krebs unit)에 도달하면 경화가 완성된 것으로 판정하였다. 굴곡성은 KS M 5000-3331의 도료의 굴곡성 시험방법에 의거하여 지름 3.18mm의 굴림대(Mandrel : Pacific Scientific사, Conical형) 장치로서, 내충격성은 JIS K 5400의 도료의 충격강도 시험방법에 따라 DuPont impact tester (Ureshima Seisakusho, 552형)로서 각각 측정하였다. 또한 촉진내후성 시험에 속하는 QUV (Q-ultraviolet) 시험은 QUV accelerated weathering tester (Q-Panel사)를 사용하여 측정하였다.

2.4. 도막의 난연성 시험

제조된 PU계 난연도료 시료 시편인 도막의 난연성은 연소성 시험법에 속하는 수직 및 수평 시험법(ASTM D 1433)과 45° Meckel burner법 (JIS Z 2150)으로 각각 측정하였다.

수직시험은 $127\times 12.7\times 3$ mm인 시험 시편을 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 같은 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.

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

Table 1. Polycondensation Conditions and Yields for TTBA and TTBA's

Products	Materials				Reaction condition			Dehydration (mL)	Yield (%)	
	TMP ^a (g)	TMBO ^b (g)	1,4-BD ^c (g)	AA ^d (g)	TBA-adduct ^e (g)	Toluene (g)	Temp (°C)			Time (hr)
TTBA	58.1	59.3	164.0	180.0	-	16	100~170	7.0	60.8	89
TTBA-10A	-	59.3	183.1	144.7	65.5	16	100~170	7.5	52.5	-
TTBA-10B	-	59.3	183.1	144.7	65.5	16	100~160	5.0	50.9	83
TTBA-10C	-	59.3	183.1	144.7	65.5	16	100~160	6.0	52.2	87
TTBA-10D	-	59.3	183.1	144.7	65.5	16	100~160	6.5	52.4	87
TTBA-20A	-	59.3	144.1	109.5	131.0	16	100~160	7.0	43.9	-
TTBA-20B	-	59.3	144.1	109.5	131.0	16	100~150	5.0	40.9	81
TTBA-20C	-	59.3	144.1	109.5	131.0	16	100~155	5.5	43.8	85
TTBA-20D	-	59.3	144.1	109.5	131.0	16	100~155	6.0	43.8	86
TTBA-30A	-	59.3	105.2	74.2	196.6	16	100~160	7.0	35.2	-
TTBA-30B	-	59.3	105.2	74.2	196.6	16	100~155	5.1	34.8	82
TTBA-30C	-	59.3	105.2	74.2	196.6	16	100~155	5.5	35.0	84
TTBA-30D	-	59.3	105.2	74.2	196.6	16	100~155	6.3	35.1	84

^aTMP : Trimethylolpropane, ^bTMBO : Tetramethylene bis(orthophosphate), ^c1,4-BD : 1,4-Butanediol,

^dAA : Adipic acid, ^eTBA-adduct : Trimethylolpropane/Trichlorobenzoic acid intermediate.

3. 결과 및 고찰

전보[15]에서 PU 난연도료용 모체수지인 인과 염소 함유 변성폴리에스터를 합성했는데 반응물의 조성비, 수율 및 반응조건들을 일괄하여 Table 1에 표시하였다. 표에서 TTBA는 공시험용이고, TTBA-10, -20, -30은 trichlorobenzoic acid (TBA)의 함량을 10, 20, 30wt%로 변화시킨 명칭이다.

표에서 TTBA-10A는 170°C의 고온을 유지함으로써 내용물의 겔화현상이 발생하였고, TTBA-10B는 중합시간 단축으로 인하여 탈수량이 50.9mL로서 이론적 탈수량 52.6mL에 훨씬 미달되는 상황이 야기됐으며, TTBA-10C와 TTBA-10D는 중합조건에 다소 차이는 있으나 수율이 동일하게 나타나, 이상의 중합조건을 미루어 TTBA-10C를 적정 중합조건으로 규정하였다. 또한 TTBA-20류와 TTBA-30류의 경우도 표에 그 결과가 나타나 있는데, 대체로 TTBA-10류의 경우와 비슷한 양상을 보임으로써 이들의 적정한 중합조건을 TTBA-20C와 TTBA-30C로 각각 정하였다.

3.1. 2성분계 난연도료의 블렌드 조건

2성분계 난연도료의 제조는 안료분산 공정과 희석공정으로 이루어지는 주제 공정과 경화제 공정으로 구성된다. 안료분산공정에서는 변성폴리에스터 프리폴리머, 소포제, 분산제, 백색안료, 에틸아세테이트 및 셀로솔브아세테이트 성분으로, 희석공정은 UV안정제, 균염제, 경화촉진제 및 에틸셀로솔브 성분으로 구성되었다. 경화제 공정은 HDI-trimer, 셀로솔브아세테이트 및 자일렌 성분으로 이루어 졌다. 주제 공정과 경화제 공정은 앞의 2.2절의 조건으로 하였다.

2성분계 PU 난연도료의 제조시 2성분의 블렌드 조성비율을 살펴보면, 주제 공정용액 : 경화 공정용액의 블렌드 비율은 2.1 : 1.0, 안료 : 바인더 비율은 29.5 : 70.5, NCO/OH의 당량비 1.4의 조건으로 하였다. 당량비는 도막물성을 고려하여 정한 것이다.

3.2. 난연도료의 도막물성 비교 검토

난연도료의 도막물성 시험은 먼저 도막시편을 제작한 후 도막시편을 시료로 하여 물성 측정용 수행하게 되는 것이다. 도막시편과 도막물성 시험방법은 앞의 2.3절의 조건으로 행하였다. 도막

시편은 4종류를 제작했는데, TTHD는 인 성분만을 함유한 것이고, TTHD-10C, -20C, -30C는 인과 염소 성분을 공유한 도막시편인 것이다.

Table 2에 4종류 시료의 도막물성 시험 결과를 표시했는데, 점도(적정선 70 KU)는 인 단독 시 보다 인과 염소 성분을 공유한 쪽이 조금 묽어지는 경향을 보였으며, 염소 함량이 많아질수록 점점 더 묽어짐을 알았다. 연필경도(H이상 양호)는 위의 점도 시험 결과와 비슷한 양상을 나타내어 염소 성분이 증가할수록 경도가 저하되었으며, 60° 경면광택도(90이상 양호)는 인과 염소 성분을 공유한 쪽이 나빠짐을 알았다. 접착력(90이상 양호)는 모두가 우수하게, 건조시간(4시간 이내 양호)과 가사시간(4시간 이상 양호)은 모두가 불량하게 나타났으며, 굴곡성과 내충격강도는 모두가 양호한 결과를 보여주었다. 또한 촉진내후성 시험에 속하는 1500시간의 QUV 시험에서 광택보존율(60이상 양호)은 모두가 양호하게, 60° 경면광택도(50이상 양호)는 TTHD-30C를 제외한 모두가 양호하게, 색차(6.0이하 양호)는 TTHD와 TTHD-10C만이 양호하게, 황변도(3.0이하 양호)는 TTHD만이 양호하게, 명도지수차(1.0이하 양호)는 TTHD-30C를 제외한 모두가 좋게 나타났다.

Table 2. Physical Properties of Two-Component PU Flame-Retardant Coatings

Physical property	TTHD ^a	TTHD-10C ^b	TTHD-20C ^c	TTHD-30C ^d
Viscosity (KU)	80	78	67	65
Pencil hardness	H	HB	HB	B
60° Specular gloss	88	82	81	79
Cross-hatch adhesion (%)	100	100	100	100
Drying time (hr)	15	11	10	9
Pot-life (hr)	1.0	2.0	2.0	2.5
Flexibility (1/8 inch)	good	good	good	good
Impact resistance (30cm/500g) direct	good	good	good	good
reverse	good	good	good	good
Accelerated weathering resistance, QUV (1500hr)				
gloss retention (%)	79.5	71.9	63.0	62.0
60° specular gloss	70	59	51	49
color difference (ΔE)	0.83	5.40	8.18	10.97
yellowness index (ΔN)	+0.79	+4.58	+7.90	+10.72
lightness index difference (ΔL)	-0.23	-0.59	-0.89	-1.24

^aTTHD : TTBA/HDI-trimer, ^bTTHD-10C : TTBA-10C/HDI-trimer,

^cTTHD-20C : TTBA-20C/HDI-trimer,

^dTTHD-30C : TTBA-30C/HDI-trimer.

이상의 결과를 검토한 결과, 인 단독 함유한 TTHD 난연도료보다 인과 염소 성분을 공유한 TTHD-10C, -20C, -30C의 난연도료 쪽이 대체적으로 도막물성이 떨어지는 것으로 나타났으며, 염소 성분이 증가할수록 도막물성 저하현상이 촉진됨을 알 수 있었다.

3.3. 난연도료의 난연효과 검토

난연성 도료는 폭발적인 연소를 하지 않고 불꽃을 제거하면 도막의 연소가 자연히 정지되는 즉, 자기소화성 도료이다. 난연성 도료의 난연성분으로는 할로겐계와 인계가 가장 많이 사용되고 있다.

지금까지 알려진 인 화합물의 난연화 메커니즘에 관하여 거론하면 다음과 같다. 할로겐 화합물은 기체상태에서 난연효과가 가장 좋기 때문에 연소시에 기체를 발생시켜 산소의 접근과 열전달을 방지한다[17]. 이에 반하여 인 화합물은 연소시에 도막으로부터 산소와 수소를 탈취하여 인산, 메타인산, 폴리메타인산의 생성과정을 거쳐 도막 표면에 산피막을 형성하여 탄화와 함께 열과 산소를 차단하는 역할을 하는 것이다[18].

본 연구에서는 변성폴리에스터 구조의 사슬내에 염소와 인 기를 공유함으로써 인과 염소의 시너지 효과에 의한 난연성을 좀 더 향상시켜 보다 더 강력한 난연효과를 얻고자 하였다.

Table 3. Flame Retardancy Tests of Prepared PU Coatings

Testing methods	TTHD ^a (sec)	TTHD-10C ^b (sec)	TTHD-20 ^c (sec)	TTHD-30 ^d (sec)
Vertical	205 ^e	240	304	328
Horizontal	296	SE ^f	SE	SE

^aTTHD : TTBA/HDI-trimer

^bTTHD-10C : TTBA-10C/HDI-trimer

^cTTHD-20C : TTBA-20C/HDI-trimer

^dTTHD-30C : TTBA-30C/HDI-trimer

^eThe average value obtained from the result of five independent tests

^fSE : self-extinguishing property.

Table 3은 인 단독 또는 인과 염소 병용의 PU계 난연도료의 수직법과 수평법에 의한 연소성 시험을 실시한 결과인데, 수직법에서 인 단독 함유한 TTHD는 연소시간이 205초 인데 반

하여 인과 염소를 공유한 TTHD-10C, -20C, -30C는 240~328초 범위로 나타나 연소하는데 시간이 더 걸리므로써 인과 염소를 공유한 쪽의 난연성이 더 양호함을 알았으며, 염소 성분이 많아질수록 난연효과가 더 좋아짐을 확인하였다. 또한 수평시험에서는 TTHD의 완전 연소시간이 296초로 나타났으나, 기타의 난연도료들은 도막에 불꽃을 강하게 점화시켜도 발화된 후 곧 꺼짐으로써 측정이 불가능 하였다.

Fig. 1은 TTHD와 TTHD류의 45° Meckel burner법에 의한 탄화면적을 측정된 것을 사진으로 나타낸 것인데, TTHD의 탄화면적이 13.4cm²인데 반하여 TTHD-10C, -20C -30C는 6.3, 1.4, 0.5cm²으로 각각 환산됨으로써(30cm²이 내 난연 1급) 우수한 난연효과를 보여주었다.

따라서 표와 그림의 난연성 결과로 보아 인 단독 보다 인과 염소를 공유한 PU계 난연도료의 난연성이 더 좋음을 알았으며, 염소 함량이 증가할수록 난연효과도 향상됨을 확인하였다.

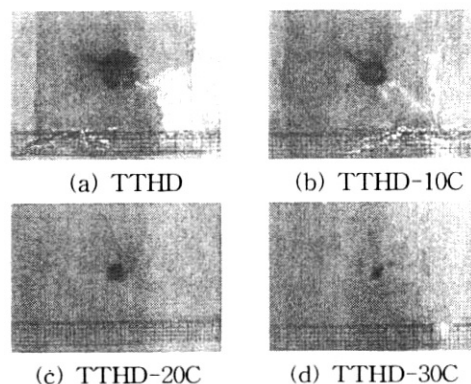


Fig. 1. Char areas of 45° Meckel burner test of two-component PU flame-retardant coatings.

4. 결론

전보에서 합성한 TTBA류와 hexamethylene diisocyanate-trimer 경화제를 블렌드하고 상온 경화시켜 2성분계 PU 난연도료(TTHD-10C, -20C, -30C)를 제조하였다. 제조된 TTHD류의 난연도료로서 도막시편을 제작하여 물성측정용 시료를 만든 다음, 도막물성 시험과 난연성 시

험을 수행한 결과 다음의 결과를 얻었다.

1. 도막물성 측정에서 접착력과 촉진내후성에 속하는 광택보존율은 모든 도막시편 시료가 양호한 결과를 보여주었으나, 대체로 인 단독 함유한 THD(공시험)보다 인과 염소를 공유한 TTHD류 즉, TTHD-10C, -20C, -30C의 난연도료 쪽의 도막물성이 떨어졌으며, 난연성분 중 염소 함량이 증가할수록 도막물성 저하 현상이 심화되는 것으로 나타났다.
2. 수직법에 의한 연소성 시험에서 인 만을 함유한 TTHD의 완전 연소시간이 205 초로, 인과 염소를 공유한, TTHD-10C, -20C, -30C는 240, 304, 328초로 각각 나타나 TTHD류 쪽의 난연효과가 더 양호함을 보여주었다.
3. 45° Meckel burner법에 의한 난연성 시험에서 TTHD의 탄화면적은 13.4 cm²로, TTHD-10C, -20C, -30C의 탄화면적은 6.3, 1.4, 0.5cm²로 각각 나타나 난연 1급에 해당되었으며, 인과 염소를 공유한 난연도료 쪽의 난연성이 일부의 시너지 효과에 의해 좀 더 좋아지는 추세를 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 지정 경기도 후원 명지대학교 천연기능성소재연구센터(RRC)의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. M. Lewin, Unsolved Problems and Unanswered Questions in Flame Retardance of Polymers, *Polymer Degradation and Stability*, **88**(1), 13-19 (2005).
2. J. Wang, Mechanism and Development of Intumescent Flame-Retardant Coatings, *Huagong Xinxing Cailiao*, **33**(10), 21-24 (2005).
3. J. Stejskal, M. Trchova, and I. Sapurina, Flame-Retardant Effect of Polyaniline Coating Deposited on cellulose Fibers, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**(6), 2347-2354 (2005).
4. D. Sun, Y. Yu, X. Shen, F. Wang, and W. Wang, Preparation and Application of Aqueous Polyurethane Coatings, *Shanghai Tuliao*, **42**(4), 12-15 (2004).
5. L. Huang, J. Chen, M. Huang, L. Yan, S. Chen, and W. Zhou, Novel Turpentine Series One-Component Polyurethane Coatings, *Tuliao Gongye*, **31**(12), 7-10 (2001).
6. M. Melchioris, M. Sonntag, C. Kobusch, and E. Jurgens, Recent Developments in Aqueous Two-Component Polyurethane Coatings, *Progress in Organic Coatings*, **40**(1-4), 99-109 (2002).
7. J. E. Dewhurst, A. S. Drayton-Elder, X. Gao, T. M. Santosusso, C. F. Tien, and T. L. Wickmann, Property Development During Film Formation of Two-Component Waterborne Polyurethane Using Dielectric Spectroscopy, *Polymeric Materials Science and Engineering*, **81**, 195-196 (1999).
8. M. Ishizawa and H. Oshima, Flame Retardant Paint Capable of Coating Thickly, *Electro. Eng. (Jpn)*, **103**, 35 (1983).
9. D. G. Anderson and J. T. Vanderberg, Coatings, *Anal. Chem.*, **57**, 15 (1985).
10. K. Terakawa, T. Mizoguch, S. Yabushita, and K. Kamisaka, "Flame-Retardant Polyurethane mulsion Coatings for components of Electrophotographic Apparatus", Jpn. Patent 104,581A2 (2003).
11. T. Randoux, J. C. Vanovervell, H. Van den Bergen, and G. Camino, Halogen-Free Flame Retardant Radiation Curable Coatings, *Progress in Organic Coatings*, **45**(2-3), 281-289 (2002).
12. V. V. Bogdanova, The Influence of Thermally Induced Transformation of Antimony-Halogen and Nitrogen-Phosphorus-Based Flame Retardants on Their Performance, *Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Seriya Ai Seriya B*, **43**(4),

- 746-750 (2001).
13. Y. Ou and X. Li, Synthesis and Application of New Halogenated Phosphate Flame Retardant, *Beijing Ligong Daxue Xuebao*, **19**(2), 260-264 (1999).
 14. 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).
 15. S. H. Ahn, H. J. Jo, I. W. Shim, H. S. Hahm, H. S. Park, S. J. Kim, and S. K. Kim, Synthesis and Analysis of Modified Polyesters Containing Phosphorus and Chlorine for Flame-Retardant Coatings, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **23**(1), *in press* (2006).
 16. G. Rocchini, A Computer Code for Detecting Deterioration of Organic Coatings through Impedance Measurements, *Materials and Corrosion*, **50**(9), 527 (1999).
 17. P. A. Atkinson, P. J. Haines, and G. A. Skinner, The Mechanism of Action of Tin Compounds as Flame Retardants and Smoke Suppressants for Polyester Thermosets, *Polymer Degradation and Stability*, **71**(3), 351 (2001).
 18. A. Ballistreri, G. Montaudo, C. Pugliri, E. Scamporrino, and D. Vitalini, Intumescent Flame Retardants for Polymers. I. The Polyacrylonitrile-Ammonium Polyphosphate-Hexabromo cyclodecane System, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 1743 (1983).