

난연도료용 트리포스포러스 함유 변성폴리에스테르의 합성

유규열 · 김지현 · 박홍수[†] · 김영근^{*}

명지대학교 공과대학 화학공학과

^{*}한국건설자재시험연구원

(2007년 3월 28일 접수 ; 2007년 8월 27일 채택)

Synthesis of Modified Polyesters Containing Triphosphorus for Flame-Retardant Coatings

Gyu-Yeol Yoo · Ji-Hyun Kim · Hong-Soo Park[†] · Young-Geun Kim^{*}

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

^{*}Korea Institute of Construction Materials, Seoul 137-707, Korea

(Received March 28, 2007 ; Accepted August 27, 2007)

Abstract: Three phosphorus functional groups were introduced in one structural unit of polymer backbone to enhance the flame retardancy of PU coatings. In the first step, we synthesized tetramethylene bis(orthophosphate) (TBOP) that contained two phosphorus functional groups in one structural unit. In the next step, we synthesized modified polyesters (ATBTP-10C, -20C, -30C) that contained triphosphorus group using TBOP, 1,4-butanediol, trimethylolpropane, adipic acid, and another functional monomer, phenylphosphonic acid (PPA). The amount of PPA in ATBTPs was adjusted from 10 wt% to 30 wt%. The structure and characteristics of ATBTPs were examined using FT-IR, NMR, GPC, and TGA analysis. From the thermo-behavior test of diphosphorus modified polyester (ATBT) and ATBTPs, the afterglow of ATBT, ATBTP-10C, ATBTP-20C, and ATBTP-30C were 24.7, 27.1, 29.0, and 31.7%, respectively. It was found from this result that the afterglow increased with the amount of PPA component.

Keywords : triphosphorus modified polyester, TGA analysis, afterglow.

1. 서 론

최근 내마모성, 내후성, 내약품성, 광택, 밀착성 및 내수성 등의 도막물성이 우수한 것으로 알려진[1] 폴리우레탄 (PU)계 난연도료에 관한 연구가 활발히 진행중에 있다. PU계 난연도료

는 구조상 여러 형태로 구분되는데, 그 중에서 2성분계 폴리올경화형 난연도료에 관한 부문이 가장 선호도가 높다[2-4].

일반적으로 2성분계 폴리올경화형 난연도료는 난연성분을 지닌 폴리올계와 이소시아네이트 성분으로서 구성되는데, 폴리올계에는 폴리에스테르, 폴리아크릴레이트 및 폴리에테르의 3종류가, 이소시아네이트에는 toluene diisocyanate (TDI)와 diphenylmethane-4,

[†] 주저자 (e-mail : hongsu@mju.ac.kr)

4'-diisocyanate (MDI)로 대표되는 방향족형과 hexamethylene diisocyanate (HDI)와 isophorone diisocyanate (IDI)로 대표되는 지방족형으로 나뉘어진다[5].

본 연구에서는 폴리올계 중 좀 더 강력한 난연효과를 보유한 난연화 변성폴리에스테르의 합성에 중점을 두었다. 2성분계 난연성분을 가진 변성폴리에스테르에 관한 연구로는, Wang 등[6]이 Pendent형의 인 함유 폴리올을 합성한 후 이를 MDI계 이소시아네이트와 경화시켜 PU계 난연도료를 제조하여 TGA에 의한 분석으로 탄화잔유량을 비교 검토하였으며, Zhong 등[7]은 인계 에스테르 폴리올을 합성한 후 soybean oil과 반응시켜 Novel계 도료를 제조하여 도막물성 시험을 행하고 양호한 물성을 얻었음을 보고하였다. 또한 저자들[8-11]은 염소 및 브롬 함유 할로겐계 변성폴리에스테르 또는 인계 변성폴리에스테르를 합성하고 이를 이소시아네이트 경화제로 상온경화시켜 PU계 난연도료를 얻었으며 아울러 도막물성을 밝힌 바 있다.

본 연구에서는 PU계 난연도료의 제조에 앞서 좀 더 강력한 난연성분을 가진 무독성의 인계 변성폴리에스테르의 합성에 주력하여, 폴리머 구조 중 1개의 구조단위속에 3개의 인기를 도입하고자 하였다. 우선 1개의 구조단위속에 2개의 인기를 가진 tetramethylene bis(orthophosphate) 중간체 (TBOP)를 pyrophosphoric acid와 1,4-butanediol로부터 합성하였다. 합성된 TBOP와 디올로써 1,4-butanediol, 트리올로써 trimethylolpropane, 2염기산으로 adipic acid를 선택하고 또 하나의 난연성분인 phenylphosphonic acid 양을 변화시키면서 축합 중합을 하여 트리포스포러스 함유 변성폴리에스테르 프리폴리머를 합성하였다. 합성된 프리폴리머로서 기기분석을 행하여 생성물의 구조 확인을 하였고, GPC로 분자량과 분자량 분포곡선을 얻었으며, TGA로 열분석하여 난연도료용으로서의 사용가능성을 타진 해 보았다.

2. 실험

2.1. 시약

단량체로서 1,4-butanediol (1,4-BD) [Mitsubishi Industry사]는 Na_2SO_4 로 탈수하고

bp 107~108°C/4 mmHg의 조건에서 감압증류하여, trimethylolpropane (TMP) [Tokyo Kasei Industry사]는 아세톤과 에테르 용액으로 재결정하여 각각 사용하였다[12]. Adipic acid (AA) [Junsei Chemical사]는 아세톤으로 재결정한 후 120°C에서 2시간 건조시켜 사용하였다[12]. 난연성분인 phenylphosphonic acid (PPA) [Tokyo Kasei Industry사] 1급 시약과 pyrophosphoric acid (PYPA) [Aldrich Chemical사] 1급시약은 각각 그대로 사용하였다.

2.2. Tetramethylene bis(orthophosphate)의 합성

환류냉각기, 질소기류관, 교반기, 온도계 및 적하깔때기가 달린 1 L 크기의 4구 플라스크에 PYPA 400 g (2.25 mol)을 가하고 적하깔때기를 통하여 1,4-BD 101.1 g (1.12 mol)을 서서히 적하시켰다. 적하 시작온도는 35°C였으며, 35°C에서 64°C까지 100분간 적하하였다. 5°C/10분의 반응조건으로 온도를 올릴때 격렬한 발열반응이 수반되었고, 내용물의 색상은 탁한 노랑색에서 점차 검정색으로 변하였다. 계속해서 65°C에서 100분간 액상의 내용물을 숙성시킨 다음 반응을 정지시켰다. 본 합성반응에서 다량의 인산이 부산물로 생성되기 때문에 이를 제거하기 위하여 다량의 에틸에테르 용액속에서 맹렬히 교반하에 용해시켰다. 그러나 용해되는 속도가 워낙 느리기 때문에 이 조작을 24시간 동안 6회 반복하여 용해물인 인산을 완전 제거하는 성공하였다. 다음 인산이 완전 제거된 침전물을 걸러내어 35°C, 4 mmHg하이서 감압건조 하였으며, 진한 녹색의 저점도 액상인 tetramethylene bis(orthophosphate) [TBOP]를 얻었다[수득율 53%].

2.3. 디포스포러스 변성폴리에스테르의 합성

용량 1 L 크기의 4구 플라스크에 용제인 톨루엔 20 g을 주입하였다. 다음 단량체인 AA 200.3 g (1.37 mol), TMP 209.5 g (1.55 mol), 1,4-BD 69.8 g (0.78 mol), TBOP 97.8 g (0.39 mol)의 순서로 플라스크내에 삽입한 후 가온시켰다. 80°C부터 질소가스를 통과시켰으며, 완전 녹는점은 95°C 였다. 100°C에서 150°C까지는 20°C/hr의 속도로 승온시켰는데, 이때 탈수반응이 일어나면서 축합중합이 진행되었다. 그후 150°C

에서 60분간 내용물을 숙성시켜 중합반응을 종결하였다.

생성물의 정제는 다량의 증류수와 아세톤에 침전시키는 용해도 법으로 행하였고, 40℃ 6 mmHg하에서 감압건조한 후, 희석용으로 톨루엔 20 g을 가하여 균일혼합시켜서 연한 갈색의 고점성도 투명액상인 4원공중합체 즉, 디포스포러스 함유 변성폴리에스테르 프리폴리머(ATBT)를 얻었다. 단, ATBT의 부호는 Poly(AA/TMP/1,4-BD/TBOP) 공중합체 약어의 첨자를 따른 것이다.

2.4. PPA 함량에 따른 트리포스포러스 변성 폴리에스테르의 합성

4구 플라스크에 톨루엔 20 g, AA 151.9 g (1.04 mol), TMP 208.2 g (1.54 mol), 1,4-BD 69.4 g (0.77 mol), TBOP 97.2 g (0.39 mol) 및 PPA 50.0 g (0.32 mol)을 가하고, 기타의 반응조작과 정제과정을 2.3절과 같게 하여 연한 갈색의 고점성도 투명액상인 5원공중합체 즉, PPA 10 wt% 함유 트리포스포러스 변성폴리에스테르 프리폴리머(ATBTP-10)를 얻었다.

또한 PPA 20 wt%인 경우의 반응물 조성은 톨루엔 20 g, AA 103.6 g (0.71 mol), TMP 206.9 g (1.53 mol), 1,4-BD 69.0 g (0.77 mol), TBOP 96.6 g (0.38 mol) 및 PPA 100 g (0.63 mol)의 조건으로 하였고, PPA 30 wt%인 반응물 조성은 톨루엔 20 g, AA 55.3 g (0.38 mol), TMP 205.6 g (1.52 mol), 1,4-BD 68.5 g (0.76 mol), TBOP 95.9 g (0.38 mol) 및 PPA 150 g (0.96 mol)의 조건으로 각각 실시하였다. 기타의 반응조작과 정제과정을 2.3절에서와 같은 방법으로 하여 연한 갈색의 고점성도 투명액상인 5원공중합체 즉, PPA 20 wt%와 30 wt%인 트리포스포러스 변성폴리에스테르 프리폴리머(ATBTP-20, ATBTP-30)를 각각 합성하였다.

2.5. 기기분석

IR 분광분석은 Bio-Rad사의 FT-IR (Digilab FTS-40형)로서, NMR 분광분석은 Varian (Unity Plus 300형, 용매 Acetone D₆) ¹H-NMR로서, 분자량 및 분자량 분포곡선은 Water사의 GPC (R-410형)로서 각각 측정하였다. 또한 열분석법은 Shimadzu사의 TGA-50H를 사용하여 승온속도를 10 °C/min의 조건으로 공기중에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

앞의 2.2절에서 합성한 tetramethylene bis(orthophosphate) 즉, TBOP의 합성은 Brack[13]에 의해 그의 제조방법이 발표된적이 있기 때문에 본 논문에서는 그의 합성 확인을 생략하였다. 다만 TBOP속의 인 함량 측정은 확인할 필요성을 느껴 UV 분광광도계를 이용한 phosphomolybdate법[14]에 의거하여 시행하였는데, 측정값이 24.1%로 나타나 이론적 계산값 24.8%에 근접한 수치를 보여줌으로써 TBOP속의 인 정량 확인이 가능하였다.

3.1. 디포스포러스 변성폴리에스테르의 합성 확인

AA/TMP/1,4-BD/TBOP의 조성으로 이루어진 ATBT의 합성은 공시험으로 실험이 진행되었는데, 이 실험에서도 난연성분인 인 함유량을 많이 보유한 TBOP가 함유되어 있어 상당한 수준의 난연성을 지닌 난연화 변성폴리에스테르가 합성된 것이다. 반응물의 몰수계산은 도료의 도막물성 범위로 적합한 OH 함량 6.5 혹은 OH 값 215선에 맞춘 도료의 3대 공식[15]에 대입하여 산출되었다.

Table 1에 ATBT의 중합조건과 중합에 따른 물성값들을, Scheme 1에 ATBT의 합성 일반식을 각각 표시하였다.

Fig. 1(a)에 ATBT의 FT-IR 스펙트럼, Fig. 2(a)에 ¹H-NMR 스펙트럼을 각각 나타내었고, 각각의 피크해석을 Table 2에 표시하였다. 그림과 표에서 관능성기 및 수소 흡수피크가 Scheme 1의 구조식과 잘 일치하였으며, 특히 1040cm⁻¹에서 P=O 신축진동 및 1010cm⁻¹에서 P-O-C (지방족계) 신축진동의 새로운 인계 특성흡수대 등장으로 ATBT의 합성이 제대로 이루어 졌음이 확인되었다. Fig. 3에 ATBT의 GPC 측정결과를 표시했는데, M_n 1080, M_w 2380 및 다분산도 2.2의 값을 보여주었다. 이 결과치로 보아 ATBT는 비교적 저분자량의 값을 가졌고, 분자량 분포곡선이 좁게 나타남을 확인하였다.

3.2. PPA 함량에 따른 트리포스포러스 변성 폴리에스테르의 합성 확인

3.1절의 디포스포러스 변성폴리에스테르에 PPA 성분을 보강하여 트리포스포러스 변성폴

Table 1. Polycondensation Conditions and Yields for ATBT and ATBTPs

Products	Materials				Reactions			Dehyd- ration (mL)	Yield (%)	
	AA ^a (g)	TMP ^b (g)	1,4-BD ^c (g)	TBOP ^d (g)	PPA ^e (g)	Toluene (g)	Temp (°C)			Time (hr)
ATBT	200.3	209.5	69.8	97.8	—	20	100~150	4.1	76.3	80
ATBTP-10A	151.9	208.2	69.4	97.2	50.0	20	100~170	6.4	76.5	—
ATBTP-10B	151.9	208.2	69.4	97.2	50.0	20	100~160	5.1	76.0	84
ATBTP-10C	151.9	208.2	69.4	97.2	50.0	20	100~150	4.2	75.7	83
ATBTP-10D	151.9	208.2	69.4	97.2	50.0	20	100~150	5.0	75.7	83
ATBTP-20A	103.6	206.9	69.0	96.6	100.0	20	100~170	4.5	76.0	—
ATBTP-20B	103.6	206.9	69.0	96.6	100.0	20	100~160	4.3	75.8	85
ATBTP-20C	103.6	206.9	69.0	96.6	100.0	20	100~150	4.2	75.1	85
ATBTP-20D	103.6	206.9	69.0	96.6	100.0	20	100~150	4.8	75.2	83
ATBTP-30A	55.3	205.6	68.5	95.9	150.0	20	100~170	6.0	75.2	—
ATBTP-30B	55.3	205.6	68.5	95.9	150.0	20	100~160	5.0	75.1	—
ATBTP-30C	55.3	205.6	68.5	95.9	150.0	20	100~150	4.3	74.9	86
ATBTP-30D	55.3	205.6	68.5	95.9	150.0	20	100~150	5.3	74.9	87

^aAA : Adipic acid, ^bTMP : Trimethylolpropane, ^c1,4-BD : 1,4-Butanediol,^dTBOP : Tetramethylene bis(orthophosphate), ^ePPA : Phenylphosphonic acid.

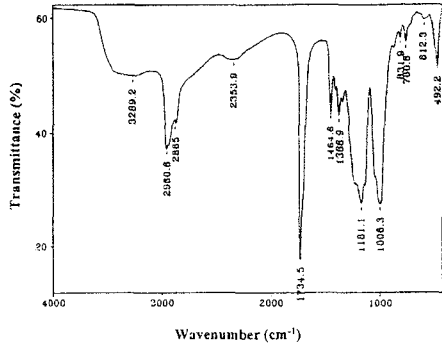


Fig. 1(a). FT-IR spectrum of ATBT.

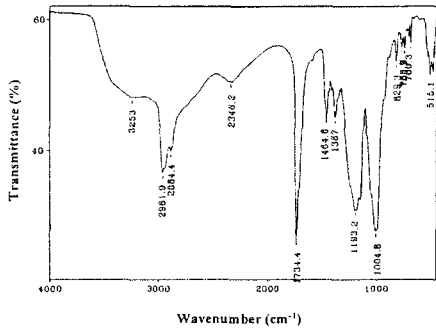


Fig. 1(b). FT-IR spectrum of ATBTP-10C.

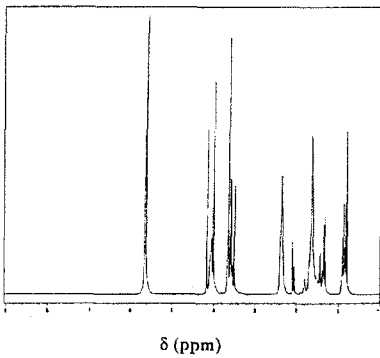


Fig. 2(a). ¹H-NMR spectrum of ATBT.

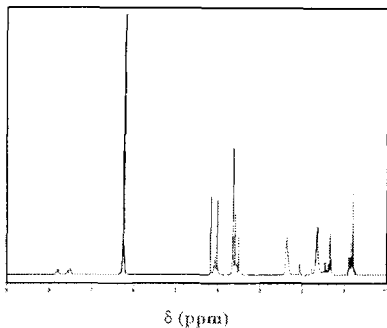


Fig. 2(b). ¹H-NMR spectrum of ATBTP-10C.

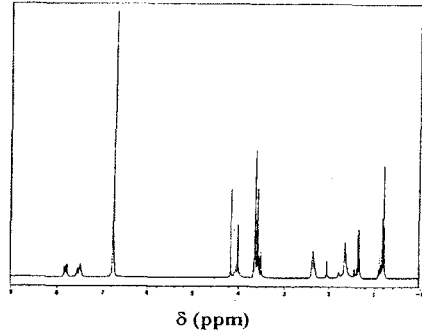


Fig. 2(c). ¹H-NMR spectrum of ATBTP-20C.

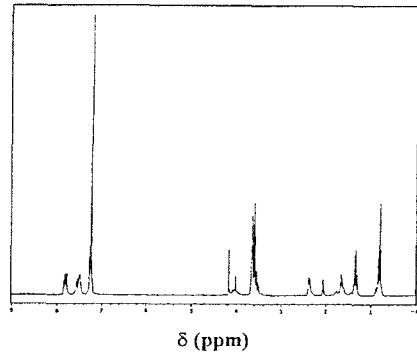


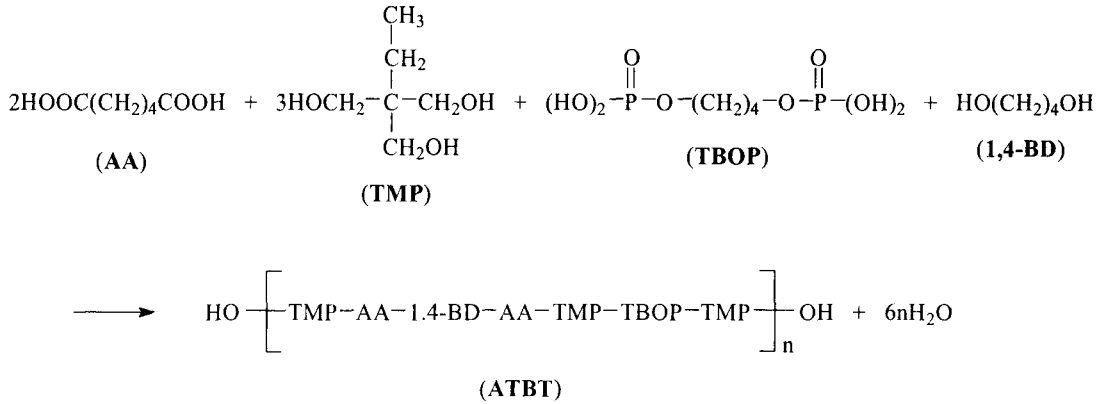
Fig. 2(d). ¹H-NMR spectrum of ATBTP-30C.

리에스테르를 합성한 것은 폴리머 사슬의 1개의 구조단위속에 인기가 3개 함유된 프리폴리머를 얻음으로써 좀 더 강력한 난연효과를 얻기 위함이다.

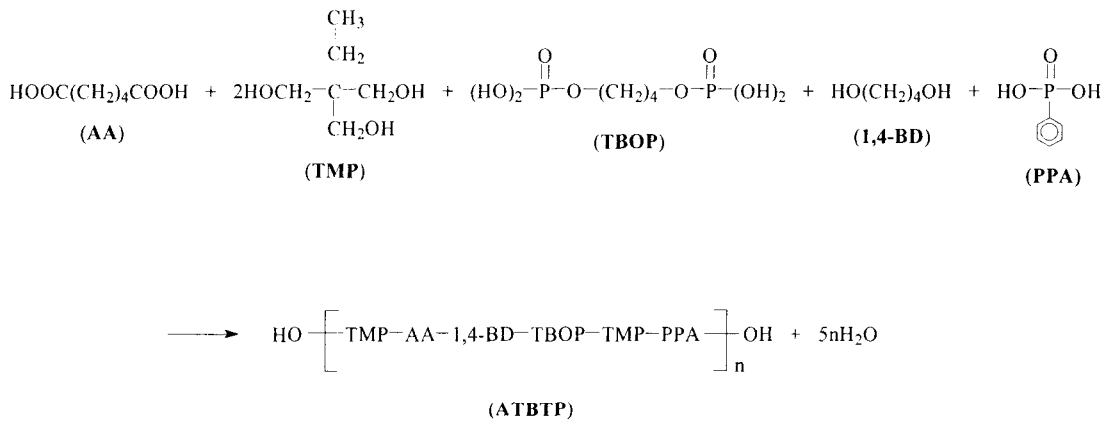
Scheme 2에 ATBTP의 화학구조 일반식을 표시하였고, 앞의 Table 1에 ATBTP-10, -20, -30류의 중합조건과 물성값들을 나타내었다.

Table 1의 ATBTP-10류의 합성결과 ATBTP-10A는 170°C의 고온에서 겔화현상을 보였고, ATBTP-10B는 150~160°C 부근에서 색상이 점차 나빠져 짙은 갈색으로 색상이 어두워졌다. ATBTP-10D는 ATBTP-10C보다 반응시간을 약 50분간 더 지속시킨 것인데, 탈수량과 수득율 등을 ATBTP-10C의 경우와 비교해 볼 때 ATBTP-10C가 적정 반응조건에 속함을 알았다. ATBTP-20과 ATBTP-30의 경우도 대체로 ATBTP-10과 거의 같은 경향을 나타냈는데, 단 생성물의 점성도와 수득율은 PPA 성분이 많아질수록 즉, ATBTP-30C > ATBTP-20C > ATBTP-10C > ATBT의 순서로 아주 근소한 증가 추세를 보여주었다.

Fig. 1(b)는 ATBTP-10C의 FT-IR 스펙트럼



Scheme 1. Synthesis of ATBT.



Scheme 2. Synthesis of ATBTP.

이고, 그의 피크해석을 Table 2에 표시했는데 피크들이 서로 잘 일치됨으로써 그의 구조확인이 가능하였다. 기타 ATBTP-20C와 ATBTP-30C의 FT-IR 스펙트럼도 측정은 하였으나 ATBTP-10C의 피크내용과 매우 흡사하여 그 결과를 생략하였다. Fig. 2(b) ATBTP-10C의 ¹H-NMR 스펙트럼이고, 그의 피크해석을 Table 2에 표시했는데, Fig. 2(a)의 ATBT에서는 없는 피크 즉, 87.7ppm 부근에서 PPA 성분에 의한 O=P-Ph의 방향족 고리의 -CH=CH- 흡수피크가 새로이 나타남으로써 PPA 성분이 도입되었음을 확인하였다. 또한 ATBTP-20C 및 -30C의 스펙트럼을 Fig. 2(c)와 Fig. 2(d)에 각각 표시했는데, 87.7ppm 부근

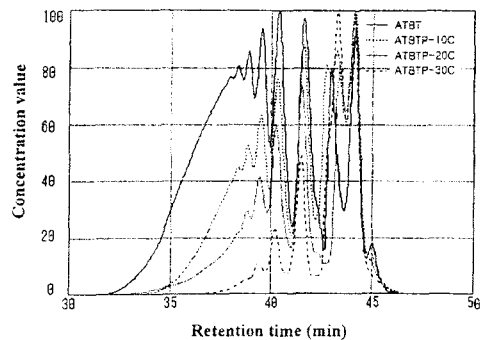


Fig. 3. Molecular weight distribution curve for ATBT, ATBTP-10C, ATBTP-20C, and ATBTP-30C.

Table 2. FT-IR and $^1\text{H-NMR}$ Chemical Shifts of ATBT and ATBTP-10C

Products	FT-IR (NaCl, cm^{-1})	$^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3 , δ in ppm)
ATBT	3290 : free OH	0.9 ($\text{CH}_3\text{-C}$)
	2960 : CH_3	1.4 ($\text{-CH}_2\text{-C}$)
	1730 : C=O	2.4 ($\text{C-CH}_2\text{-CO-}$)
	1460 : $\text{-CH}_2\text{-}$	3.6 ($\text{C-CH}_2\text{-O-}$)
	1180 : C-O-	4.0 ($\text{C-CH}_2\text{-OCO-}$)
	1040 : P=O	
	1010 : P-O-C	
	780 : $\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-O-}$	
ATBTP-10C	3250 : free OH	0.9 ($\text{CH}_3\text{-C}$)
	2960 : CH_3	1.4 ($\text{-CH}_2\text{-C}$)
	1730 : C=O	1.6 ($\text{C-CH}_2\text{-C-}$)
	1460 : $\text{-CH}_2\text{-}$	2.4 ($\text{C-CH}_2\text{-CO-}$)
	1190 : C-O-	3.6 ($\text{C-CH}_2\text{-O-}$)
	1140 : P=O	4.1 ($\text{C-CH}_2\text{-OCO-}$)
	1000 : P-O-C	7.7 (O=P-Ph)
	780 : $\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-O-}$	

에서 방향족 고리의 -CH=CH- 흡수피크가 $\text{ATBTP-30C} > \text{ATBTP-20C} > \text{ATBTP-10C}$ 의 순서로 점차 크게 나타남으로써 난연성분인 PPA성분이 점차 많아졌음을 확인할 수 있었다. 또한 앞의 Fig. 3에 ATBTP-10C , -20C , -30C 의 GPC에 의한 분자량 분포곡선을 제시했는데, ATBTP-10C 는 M_n 760, M_w 1360 및 다분산도 1.8을, ATBTP-20C 는 M_n 680, M_w 1250 및 다분산도 1.8을, ATBTP-30C 는 M_n 520, M_w 670 및 다분산도 1.3을 각각 나타내었다. 이러한 경향은 PPA 성분이 많이 도입될수록 단량체들의 불균일한 반응성을 이루어, 이로 인한 반응성 약화현상을 초래함으로써 분자량이 점차 감소되었다고 추측되었다.

3.3. 트리포스포러스 변성폴리에스테르의 열안정성

할로겐화 변성폴리에스테르의 열적성질[11] 및 단순 인 화합물의 도입에 따른 변성폴리에스테르의 열적성질[16]에 대해서는 이미 잘 알

려져 있으나, 폴리머 사슬 1개의 구조단위속에 3개의 인 기를 가진 변성폴리에스테르의 열적 거동에 대해서는 지금까지 알려진 바 없다.

따라서 ATBT, ATBTP-10C, -20C, -30C의 TGA 곡선을 Fig. 4에 각각 나타내었다. 그림들을 서로 비교해 볼 때, 열분해 $100\sim 300^\circ\text{C}$ 범위에서는 4종의 인계 변성폴리에스테르의 열분해를 차이가 크게 나타나지 않았다. 이는 공시험인 ATBT의 경우에도 폴리머 사슬 1개의 구조단위속에 인 기가 이미 2개 존재하기 때문인 것으로 사료되었다. 그러나 $300\sim 400^\circ\text{C}$ 의 고온에서는 연소 안되는 잔진 (afterglow) 즉, 탄화층 (char layer)과 산 피막의 양이 ATBTP-30C 가 31.7%, ATBTP-20C 가 29.0%, ATBTP-10C 가 27.1%, ATBT가 24.7%로 각각 나타나 PPA 성분이 증가함에 따라 점차 잔진의 양도 늘어남을 알 수 있었다. 이러한 현상은 PU에 인 화합물을 도입시 고온에서 탄화생성을 촉진시킨다고 하는 Kuryla와 Papa의 이론 [17]과 잘 일치하는 것이다.

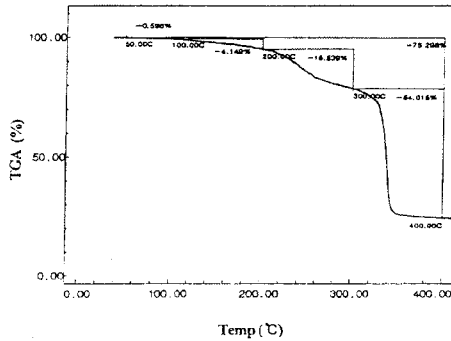


Fig. 4(a). TGA thermograms of ATBT.

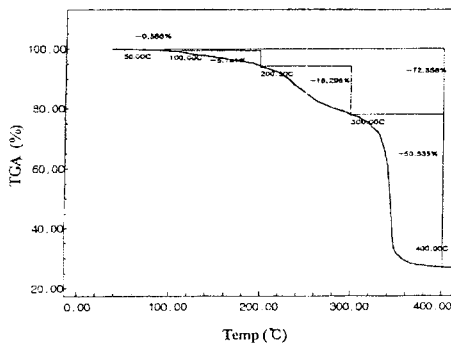


Fig. 4(b). TGA thermograms of ATBTP-10C.

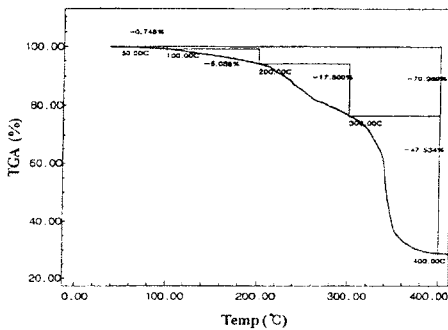


Fig. 4(c). TGA thermograms of ATBTP-20C.

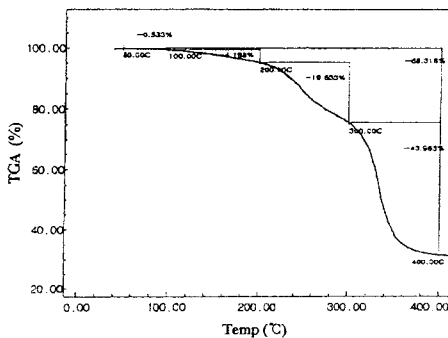


Fig. 4(d). TGA thermograms of ATBTP-30C.

4. 결론

1개의 구조단위속에 2개의 인기를 가진 tetramethylene bis(orthophosphate), 1,4-butanediol, trimethylolpropane 및 adipic acid을 기본 단량체로서 선정하고 여기에 또 하나의 난연성분인 phenylphosphonic acid (PPA) 양을 10, 20, 30 wt%로 변화시키면서 축중합시켜 트리포스포러스 변성폴리에스테르(ATBTP-10C, -20C, -30C)를 합성하였다. 합성된 ATBTP류의 중합 최적조건, 수득률 및 열적거동 등을 조사한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 트리포스포러스 변성폴리에스테르인 ATBTP류의 합성에서 적정 중합반응 조건은 100~150°C에서 4.2~4.3시간이었고, M_n 520~760, M_w 670~1360 및 수득률 83~86%를 얻었다.
2. ATBTP류와 공시험의 디포스포러스 변성폴리에스테르(ATBT)의 열적거동에서 탄화층과 산피막의 양을 지칭하는 잔진량이 ATBTP-30C > ATBTP-20C > ATBTP-10C > ATBT 순위로 나타나, PPA 성분이 증가함에 따라 잔진량도 늘어남을 알았다.

감사의 글

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

참고문헌

1. P. K. T. Oldring and G. Hayward, "Resins for Surface Coatings", vol. III, pp. 27-31, Selective Industrial Training Associates Ltd., London (1987).
2. T. Nosker, M. Mazar, P. Nosker, and J. K. Lynch, "Crosslinked Thermosetting Polymer Flame-Retardant Coating Compositions", PCT Int. Appl., WO 035421A1 (2007).

3. L. C. Gupta and A. Dhuldhoya, "Flame Retardant Polyurethane Systems, and Related Methods and Uses", U. S. Pat. Appl. Publ., 160978A1 (2006).
4. L. Jingyang, Research and Development of Flame Retardant Polyurethane Conveyer Belt, *Suliao Keji*, **35**(4), 50 (2007).
5. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", 2nd ed., pp. 55-83, Hanser Pub., New York (1993).
6. X. L. Wang, K. K. Yang, and Y. Z. Wang, Physical and Chemical Effects of Diethyl-N,N-diethanolaminomethyl phosphate on Flame Retardancy of Rigid Polyurethane Foam, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 276 (2001).
7. B. Zhong, C. Shaw, M. Rabin, and J. Massingill, Novel Coatings from Soybean Oil Phosphate Ester Polyols, *J. Coat. Technol.*, **73**(915), 53 (2001).
8. H. S. Park, D. W. Kim, K. H. Hwang, B. S. Yoon, J. P. Wu, J. W. Park, H. S. Hahn, and W. B. Im, Preparation and Characterization of Polyurethane Flame-Retardant Coatings Using Pyrophosphoric Lactone-Modified Polyesters/Isophorone Diisocyanate-Isocyanurate, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 2316 (2001).
9. H. S. Park, K. J. Ha, J. H. Keun, and T. O. Kim, Preparation and Physical Properties of Two-Component Polyurethane Flame-Retardant Coatings Using Trichloro Modified Polyesters, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 913 (1998).
10. H. S. Park, S. Y. Kwon, K. J. Seo, W. B. Im, J. P. Wu, and S. K. Kim, Preparation and Physical Properties of Polyurethane Flame Retardant Coatings Using Phosphorus-Containing Lactone Modified Polyesters, *J. Coat. Technol.*, **71**(899), 59 (1999).
11. H. S. Park, H. J. You, H. J. Jo, I. W. Shim, H. S. Hahn, S. K. Kim, and Y. G. Kim, Preparation of Modified Polyesters Containing Triphosphorous and Their Applications to PU Flame-Retardant Coatings, *J. Coat. Technol. Research*, **3**(1), 53 (2006).
12. D. D. Perrin and W. L. F. Armarego, "Purification of Laboratory Chemicals", 3rd ed., Pergamon Press, Oxford (1988).
13. K. Brack, "Phosphorus-Containing Compositions and Use Thereof in the Preparation of Polyurethane Foams and Coatings", U. S. Patent 3,345,310 (1967).
14. 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).
15. P. Oldring and G. Hayward, "Resins for Surface Coatings", vol. III, pp. 109-122, Selective Industrial Training Associates Ltd., London (1987).
16. W. B. Im and H. S. Park, Preparation and Physical Properties of Polyurethane Flame Retardant Coatings by Phosphate-Containing Modified Polyester/TDI-Adduct, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **15**, 77 (1998).
17. W. C. Kuryla and A. J. Papa, "Flame Retardancy of Polymeric Materials", vol. 3, pp. 1-61, Marcel Dekker, Inc., New York (1980).