

염소함유 지방족 변성폴리에스테르의 합성과 이를 이용한 2성분계 폴리우레탄 난연도료의 물성

박홍수[†] · 근장현 · 염규설^{*} · 강두환^{*} · 임완빈^{**}

명지대학교 공과대학 화학공학과, ^{*}단국대학교 공과대학 고분자공학과, ^{**}국립공업기술원

(1995년 5월 8일 접수)

Syntheses and Physical Properties of Two-Component Polyurethane Flame Retardant Coatings Using Chlorine- Containing Aliphatic Modified Polyesters

Hong-Soo Park[†], Jang-Hyoun Keun, Ku-Sul Yeom^{*},
Doo-Whan Kang^{*}, and Wan-Bin Im^{**}

Dept. of Chemical Engineering, Myong Ji University, Yongin 449-728, Korea

^{*}Dept. of Polymer Science and Engineering, College of Engineering, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

^{**}National Industrial Technology Institute, Kwachon 427-010, Korea

(Received May 8, 1995)

요 약 : 난연성 지방족 카르복시산인 모노클로로아세트산의 함량을 10, 20, 30 wt%로 변화시키면
서 1, 4-부탄디올, 트리메틸올프로판 및 아디프산과 축중합을 하여 염소함유 변성폴리에스테르
(MCAO류)를 합성한 후에, MCAO류와 폴리이소시아네이트를 블렌드하여 2성분계 폴리우레탄
난연도료를 제조하였다. 제조된 난연도료의 제반 물성을 측정해 본 결과 비난연성 도료보다 물성이
떨어지지 않았고, 오히려 건조시간 측정에서 속건성을 나타내었으며, 가사시간이 9~11시간으로
나타나 바람직한 속건성 난연도료임이 밝혀졌다. 또한 난연도료의 난연성 시험결과 수직법시 모노
클로로아세트산 30 wt %에서 불꽃에 타지 않아서 양호한 난연도료임이 입증되었다.

Abstract : Two-component polyurethane flame retardant coatings were prepared by blend-
ing chlorine-containing modified polyesters (MCAOs) and polyisocyanate. MCAOs were
synthesized by polycondensation of monochloroacetic acid, a flame retardant aliphatic carbox-
ylic acid, with 1,4-butanediol, trimethylolpropane, and adipic acid. The content of
monochloroacetic acid was varied 10, 20, and 30 wt % for the reaction. These new flame re-
tardant coatings showed various properties comparable to other non-flame retardant coat-
ings. They were superior to flammable coatings from the experimental results showing rapid
and 9 to 11 hours of pot-life. Coatings with 30 wt% monochloroacetic acid was not flammable
by the vertical flame-retardancy test.

Keywords : two-component, polyurethane coatings, flame retardancy, modified polyester.

서 론

폴리우레탄의 난연도료는 일반적으로 비발포성의 난연도료에 속하는데, 이는 유기질계의 반응형 난연제 성분을 도입하기 때문이다. 폴리우레탄의 연소성은 폴리올 또는 폴리이소시아네이트의 구조가 큰 영향을 미치는데, 폴리우레탄 도료에 난연성을 부여할 때 폴리올 쪽에는 주로 인 함유 폴리올을, 폴리이소시아네이트 쪽에는 diphenylmethane-4,4'-diisocyanate (MDI)와 toluene diisocyanate (TDI)를 사용한 폴리방향족 이소시아네이트를 도입하는 경향이 많다.¹

폴리우레탄 난연도료에 관한 최근의 연구동향을 살펴 보면, Ishizawa 등²은 난연도료에 난연성의 관능성기를 도입전 후의 점도변화를 살펴보았는데, 도입후에 점도가 상승함을 밝혔고, Anderson 등³은 에멀전 난연도료의 성분과 도장후의 경화상태를 GPC, IR, X-ray 등의 분광분석법으로 반응메카니즘을 규명하였으며, Giudice 등⁴은 알키드 수지와 Sb_2O_3 의 배합조건을 각각 변화시키면서 난연도료를 제조한 후에 bunsen burner 난연시험법으로 서 조성변화에 따른 난연성을 비교검토하였다.

그러나 2성분계 폴리우레탄 난연도료를 블렌드에 의하지 않고 반응형으로 제조하여 도료용에 적용해 본 문헌들은 거의 없는 실정이다.

본 연구에서는 도료 도장시의 문제점인 짧은 가사시간(pot-life) 및 황변성 등의 제반 물성을 개선하고 아울러 도료에 난연성을 부여하는 2성분계 폴리우레탄 도료의 개발에 목적을 두고서, 난연성을 지닌 염소함유 지방족 카르복시산을 도료용에 널리 사용되는 폴리에스테르 폴리올과 축중합을 시켜 변성폴리에스테르 프리폴리머를 합성하고, 이를 폴리이소시아네이트, 습윤·분산제, 백색안료 등과 단순블렌드하여 2성분계 폴리우레탄 도료를 제조하였다. 다음 제조된 도료를 도막처리한 후 여러가지 도료 물성시험을 하였으며, 또한 난연성 시험법인 수직법과 수평법을 각각 사용하여 난연성 여부를 알아보았다.

실 험

시 약. 1,4-부탄디올(1,4-BD)은 Mitsubishi Industry사제 공업용 약품을 Na_2SO_4 로 탈수하고 b. p. 107~108 °C/4 mmHg의 조건⁵에서 감압증류하였고, 아디프산(AA)은 Sigma Chemical사제를, 트리메틸올프로판(TMP)과 모노클로로아세트산(MCA)는 Tokyo Kasei사제의 1급시약을 각각 그대로 사용하였다.

또한 폴리이소시아네이트는 Bayer Leverkusen사제인 Desmodur L-75(L-75)[고형분 함량 75%, NCO 함량 13%, 점도(20°C) 2000 ± 500 CPS], 백색안료는 British Titan Products사제인 TiO_2 , 습윤·분산제는 Byk-Mallinckrodt제 Byk p-104S 및 플로우제는 Dow Chemical사제인 Dow Corning-11 정제품을 각각 사용하였다.

변성폴리에스테르의 합성. 변성폴리에스테르의 합성은 Table 1의 B-1 합성조건으로 하였는데, 온도 70°C부터 N_2 가스를 흡인시켰고 교반속도는 250 rpm, 가스 주입속도는 30 mL/min을 유지하였다.

다음 10°C/hr의 속도로 승온하여 에스테르화 하였는데, 150°C에서 탈수가 시작되어 200°C까지 탈수가 진행되었으며, 최종 220°C에서 2시간 반응을 지속시킨 후 반응을 종결시켰으며, 반응의 종말점은 산가를 측정하여 결정하였다. 반응생성물을 10배량의 크실렌에 침전시켜 미반응물질을 용해 제거한 다음 50°C, 5 mmHg하에서 감압건조하여 무색의 점조투명 액상인 OH함유 변성폴리에스테르인 1,4-BD/AA/TMP의 폴리에스테르 프리폴리머(B-1) 465 g을 얻었다.

염소함유 변성폴리에스테르의 합성.

MCA/TMP 중간체의 합성: 동 합성은 앞의 Table 1의 조건으로 하였고, 기타 합성방법은 B-1 합성시와 같게하였다. 반응생성물을 10배량의 노르말헥산에 침전시켜서 정제하였으며, 50°C, 5 mmHg하에서 감압건조하여 암갈색 투명 점조액상의 MCA/TMP중간체인 neohexanediol chloro-

Table 1. Reaction Conditions and Yields for Modified Polyester, MCA/TMP Intermediate, and Chlorine-Containing Modified Polyesters

Products	Materials						Reactions		Acid Value	Dehyd- ration (mL)	Conver- sion (%)
	1, 4-BD ^{a)} g(mol)	AA ^{b)} g(mol)	TMP ^{c)} g(mol)	MCA ^{d)} g(mol)	NHCA ^{e)} g	Toluene g	Temp (°C)	Time (hrs)			
B-1	108.9 (1.21)	302.2 (2.07)	163.4 (1.22)	—	—	20	150~220	14	4.0	74.2	93
NHCA	—	—	321.6 (2.40)	226.8 (2.40)	—	20	110~205	10	3.7	43.0	87
MCAO-10	106.9 (1.19)	255.3 (1.75)	98.4 (0.50)	—	111.9	20	110~200	10	4.5	72.4	93
MCAO-20	104.8 (1.16)	208.4 (1.43)	33.4 (0.25)	—	223.8	20	110~205	10	5.0	70.3	88
MCAO-30	102.8 (1.14)	161.4 (1.11)	154.2 (1.15)	150.0 (1.59)	—	20	105~210	15	6.2	68.0	86

^{a)}1, 4-BD : 1, 4-Butanediol.

^{b)}AA : Adipic acid.

^{c)}TMP : Trimethylolpropane.

^{d)}MCA : Trichloroacetic acid.

^{e)}NHCA : MCA/TMP intermediate.

acetate (NHCA) 480 g을 얻었다.

NHCA 함량변화에 따른 변성폴리에스테르의 합성 :

NHCA 함량 10 wt%인 변성폴리에스테르 합성은 앞의 Table 1의 MCAO-10과 같이하였다.

다음 생성물을 다량의 증류수에 침전시켜 미반응의 1, 4-BD와 AA를 용해 제거한 후 다시 노르말 헥산에 침전시켜 미반응의 TMP도 제거하였으며, 암갈색인 점조투명한 액상의 NHCA 함량 10 wt%인 변성폴리에스테르 프리폴리머(MCAO-10) 465 g을 얻었다.

NHCA 함량 20 wt%인 변성폴리에스테르 합성은 역시 Table 1의 MCAO-20과 같이 하였고, 이외의 모든 합성방법과 정제과정을 MCAO-10 합성시와 같게하여 NHCA 함량 20 wt%인 변성폴리에스테르 프리폴리머(MCAO-20) 440 g을 얻었다.

한편 NHCA 함량 30 wt%인 합성은 MCA의 분자량이 적어서 중간체 공정을 거치는 2단계법으로는 합성이 불가능하였다. 따라서 Table 1의 MCAO-30에서와 같이 1단계법으로 합성하였는데, 나머지 모든 조작과 방법은 MCAO-10 합성시와 같게하여 NHCA 함량 30 wt%인 변성폴리에

스테르 프리폴리머(MCAO-30) 430 g을 얻었다.

염소함량 및 동적점도 측정. 변성폴리에스테르내의 염소함량은 개량연소 플라스크법⁶⁾으로, 동적점도는 KS M 5000-2121의 투명액체의 점도 시험 방법 즉, Gardner tube법에 따라서 각각 측정하였다.

기기분석. IR 분광분석은 미국 Bio-Rad사의 FT-IR (Digilab FTS-40형)로서, NMR 분광분석은 미국 Varian(Gemini 200형) ¹H-NMR로서, 분자량 및 분자량 분포곡선은 미국 Waters사제 GPC (R-410형)를 사용하여, 또한 열분석법인 TGA와 DTA는 프랑스 Setaram사제 (TG-DTA 92형)의 thermal analysis macroprocessor controller를 사용하여 N₂기류하에서 각각 측정하였다.

2성분계 폴리우레탄 난연도료의 제조. 먼저 폴리에스테르 수지용액의 조제조건은 다음과 같다. 앞에서 합성한 변성폴리에스테르 109.6 g에 셀로솔브아세테이트, 부틸아세테이트, 에틸아세테이트 및 톨루엔을 각각 39.5 g씩 가하여 충분히 희석시킨 후, 백색안료인 TiO₂ 88 g, 습윤·분산제인 Byk P-104S 0.3 g 및 플로우제인 Dow Corning-11 0.4 g을 블렌드하고 균일하게 배합하여 폴리에스테르 수

지용액을 조제하였다.

다음 폴리이소시아네이트 수지 경화용액의 조제는 폴리이소시아네이트인 L-75 135.8 g을 취한 후 여기에 셀로솔브아세테이트와 크실렌을 각각 21.2 g씩을 가하여 충분히 희석하여 제조하였다.

한편 2성분계 폴리우레탄 난연도료의 제조는 도막을 만들고자 할 시간에 맞추어 위에서 각각 조제된 폴리에스테르 수지용액 356.3 g과 폴리이소시아네이트 수지 경화용액 178.2 g을 블렌드하여 만들었는데 MCAO-10/L-75, MCAO-20/L-75, MCAO-30/L-75로 제조한 2성분계 폴리우레탄 난연도료를 MCPU-10, MCPU-20, MCPU-30으로 각각 명명하였으며, B-1/L-75시는 명칭을 BPU-1로 정하였다.

도료의 물성시험.

시편제작 : 본 실험에서 사용한 시편은 도료의 일반 시험방법에 따른 조건에 맞추어 3종류를 제작하였다.

먼저 냉간압연강판(KS D 3512)을 사용시는 KS M 5000-1111의 도료 시험용 철판의 제작방법 중 기계적 전처리를 하는 시험편의 규격에 맞추어, 준비한 panel에 도료를 건조도막 두께가 약 0.076 mm가 되도록 2회에 걸쳐 붓으로 도장하고 상대습도 $50 \pm 4\%$, 온도 $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 황온황습실에서 7일간 건조시켰으며, 도장시 재도장 간격은 3시간으로 조정하였다.

주석판(KS D 3516)을 사용시는 KS M 5000-1112의 도료 시험용 주석판 조제방법에 따라 시편을 준비하고, KS L 6004 (내수연마지)의 280번으로 금속광택이 날때까지 균등하게 연마하고 퍼클로로에틸렌으로 세척한 다음 열풍으로 건조시키고, 다시 상온으로 하여 도료를 젖은 도막 두께가 0.076 mm가 되도록 doctor film applicator 0.15 mm를 사용하여 도포한 후, 앞의 냉간압연강판과 같은 조건하에서 7일간 건조시켰다.

또한 유리판을 사용시는 유리판 규격을 200 mm $\times$ 150 mm $\times$ 5 mm로 맞추고 도포와 건조방법은 앞의 주석판과 냉간압연강판의 조건과 각각 같게하

였다.

물성시험 방법 : 점도 측정은 Krebs-Stormer viscometer (Pacific Scientific사제, serial 80328형)로서, 연화도 측정은 연화도 측정기 (Precisions Gauge & Tool사제)로서, 건조시간 측정은 지촉 건조법과 고화건조법의 2종류로서, 가사시간 측정은 앞의 점도 측정시와 같은 방법으로 하여 점도가 최고값인 140 KU에 도달하면 경화가 일어난 것으로 판정하였다.

경도 측정은 연필경도법과 Sward 경도법으로서, 굴곡성 측정은 시편을 주석판으로 제작하여 KS M 5000-3331의 도료의 굴곡성 시험방법에 의거하여, 내충격강도 측정은 시편을 냉간압연강판(KS D 3512)으로 제작하여 JIS K 5400의 도료의 충격강도 시험방법에 따라서 행하였으며, 60° 경면 광택도 측정은 KS M 5000-3312의 도료의 60° 경면 광택도 시험방법으로서, 접착력 시험은 시편을 주석판(KS D 3516)으로 제작하여 도료의 접착력 시험법으로서, 내마모성 측정은 시편을 냉간압연강판으로 제작하여 FS 141-6152의 도료의 내마모성 시험방법에 의거하여 각각 측정하였다.

또한 촉진내후성 측정은 Xenon weatherometer (Atras Electric Devices사제, Ci 65A형)으로서, 황변도 측정은 Spectro color meter (Nippon Denshoku Kogyo사제, SZ-Σ80형)로서, 명도지수차 측정은 KS M 5000-3031의 도료 색상의 명도지수차 시험방법에 의거하였다.

기타 시험방법으로서 염수분무폭포 시험과 침지 저항 시험도 아울러 병행하였다.

도료의 난연성 시험. 합성된 2성분계 폴리우레탄 난연도료의 난연성은 수직 및 수평시험을 통하여 측정하였다.

수직시험 (ASTM D 568-77)은 5 inch $\times$ 0.5 inch $\times$ 0.1 inch인 시험 시편을 제작하여 수직으로 고정시킨 다음 메탄 불꽃을 1 inch 높이로 조절하여 시험 시편의 하단 중앙부에 10초간 연소시킨 후 불꽃을 제거하고 시편의 계속적인 연소시간을 측정하

여 난연성을 시험하였다.

수평시험 (ASTM D 635-88)은 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.

결과 및 고찰

폴리우레탄 도료에서는 사용되는 폴리올의 그 관능성기의 함량과 분자량 분포도 및 분자구조 등에 따라서 도료의 물성이 달라지는데,⁷ 본 연구에서는 2성분계 폴리올 경화형 도료에 사용되는 폴리올 중에서 폴리에스테르를 선택하였다. 단 폴리우레탄 도료용의 폴리에스테르는 분자량이 비교적 작고 또한 OH 관능성기를 많이 지녀야 하는데, 일반적으로 OH 함량 6.5% 또는 OH 값 215인 변성 폴리에스테르가 도료의 물성을 발현하는데 적합한 것으로 알려져 있다.⁸

변성 폴리에스테르의 프리폴리머인 B-1의 합성은 전보⁹에서 이미 밝혔기 때문에 반응조건 및 구조확인 등은 생략하였다.

염소 함유 변성 폴리에스테르의 합성 확인. 일찍이 David¹⁰와 Tehranisa 등¹¹은 알키드와 가열경화(소부)용 oil-free 폴리에스테르에 지방산, tall oil acid, ethylhexanoic acid 및 벤조산 등의 1염기산을 추가 도입하여 반응계의 관능기도를 낮추어서 분자량과 점도 등을 원활히 조정하고 도막의 경도, 접착력, 색상, 광택, 건조시간 및 내약품성 등의 도료물성을 개량한 바 있다. 본 연구에서는 벤조산 내지는 기타 1염기산을 사용하여 폴리우레탄 도료용 폴리에스테르의 도료물성 향상과 함께 난연효과를 기대하여 반응계에 1염기산을 추가 도입하였다. 즉, 지방족 1염기산으로서 MCA를 택하고 MCA 함량을 B-1 고형분에 대하여 10, 20, 30 wt%로 각각 변화시키면서 1, 4-BD, TMP, AA와의 중축합을 시도하였다.

그러나 MCA는 1염기산이기 때문에 미반응 free acid를 없애고 적절한 폴리머 분자구조의 배열등을 유지하기 위하여 MCA를 TMP와 먼저 에스테르화하여 중간체인 NHCA를 제조한 후에, 다음의 계산식으로 반응물의 몰수를 계산하여 도료용의 물성기준에 맞추고 NHCA, AA, 1, 4-BD 및 TMP를 중축합시키는 2단계의 합성법을 채택하였다.

$$\text{OH 함량}(\%) = \frac{(e_b - e_a) \times 17}{\text{이론수득량}} \times 100 \quad (1)$$

$$\text{OH 값} = \frac{(e_b - e_a) \times 56100}{\text{이론수득량}} + AV \quad (2)$$

여기서 e_a 와 e_b 는 각각 초기반응물의 COOH와 OH의 당량수이며, AV는 산가이다.

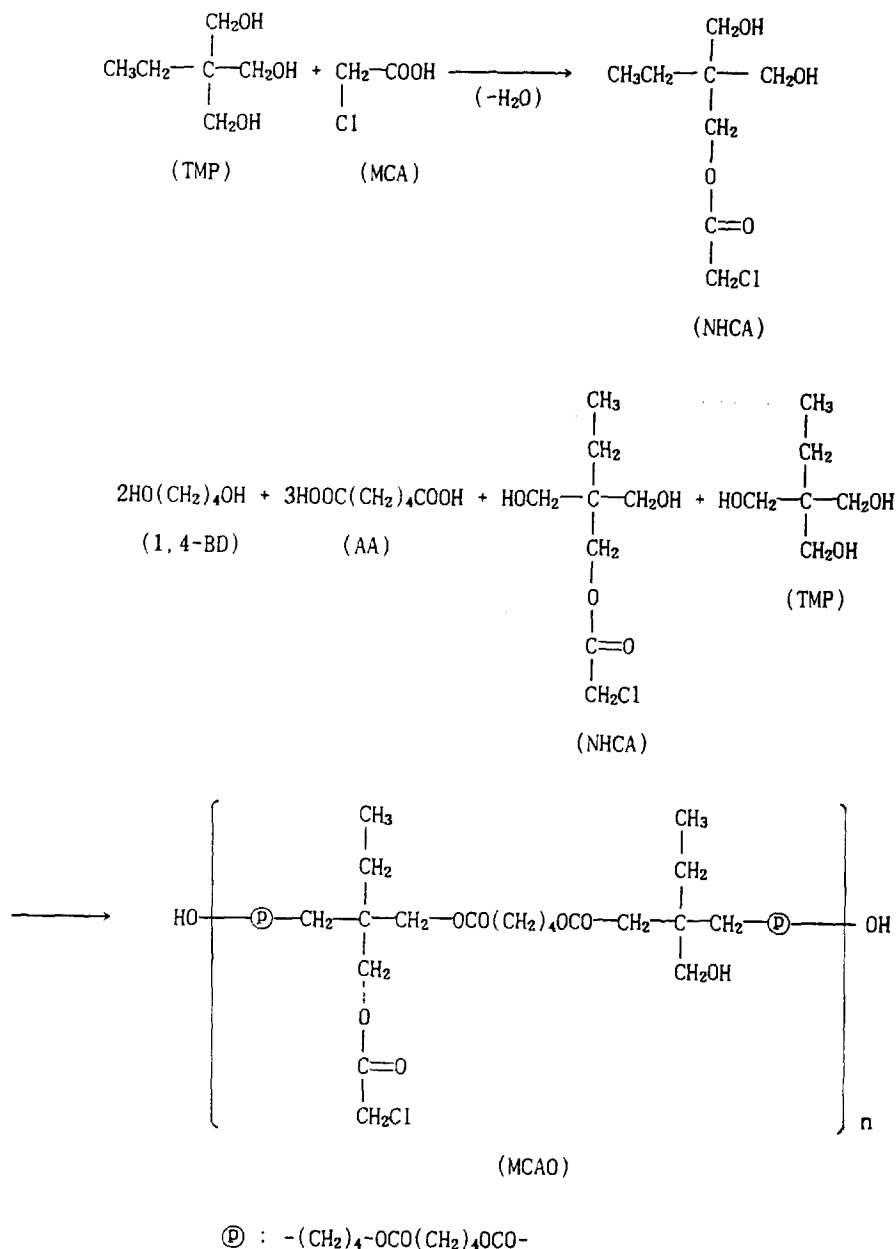
먼저 MCA/TMP 중간체인 NHCA에 대하여 열거하면 다음과 같다.

NHCA의 구조식을 Scheme 1에, 반응조건을 앞의 Table 1에 각각 나타내었다.

Fig. 1(a)는 NHCA의 FT-IR 스펙트럼¹²인데, $3,420 \text{ cm}^{-1}$ 에 OH기 흡수, $1,290 \text{ cm}^{-1}$ 와 $1,060 \text{ cm}^{-1}$ 에 제1급 알코올의 신축진동 흡수가 나타나 히드록시기가 존재함을 알았고, $1,740 \text{ cm}^{-1}$ 에 C=O 신축진동으로 에스테르기도 확인되었으며, 또한 2, 970 cm^{-1} 에 CH_3 신축진동과 $1,470 \text{ cm}^{-1}$ 에 $-\text{CH}_2-$ 변각진동흡수대 등으로 TMP와 MCA가 에스테르 반응으로 NHCA가 생성되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 2(a)는 NHCA의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼¹²인데, $\delta 0.9 \text{ ppm}$ (triplet, 3H)에서 메틸기의 피이크, $\delta 1.5 \text{ ppm}$ (multiplet, 2H)에서 메틸렌기의 피이크, $\delta 3.1 \text{ ppm}$ (singlet, 2H)에서 R-OH에 기인된 피이크, $\delta 3.5 \text{ ppm}$ (multiplet, 4H)에서 메틸올기의 피이크 및 $\delta 3.7 \text{ ppm}$ (doublet, 2H)과 $\delta 4.2 \text{ ppm}$ (triplet, 2H)에 에스테르에 기인된 메틸렌 수소흡수피이크 등으로 NHCA의 구조확인이 가능하였다.

또한 Table 2에 NHCA의 염소함량 측정값을



Scheme 1. Syntheses of NHCA and MCAO.

나타내었는데, 염소함량의 실측값과 계산값이 거의 잘 일치하였다.

따라서 위의 여러 측정값을 비교해 볼 때 NHCA의 합성이 잘 이루어졌음을 알 수 있었다.

한편 NHCA 중간체와 AA, 1,4-BD 및 TMP에 의한 염소함유 변성폴리에스테르인 MCAO류 합성과정과 분석결과를 살펴보면 다음과 같다.

MCAO류 합성은 앞의 실험에서와 같이 MCA

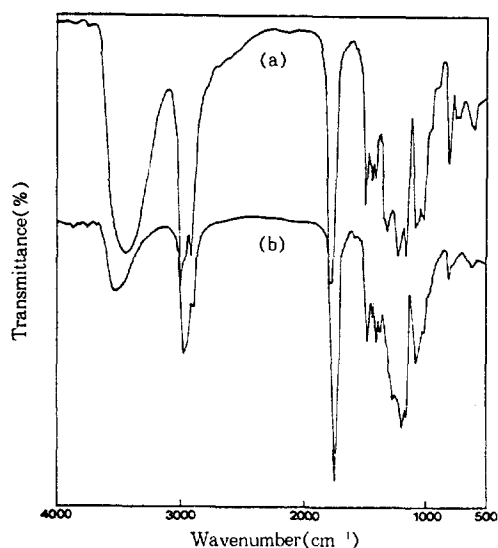


Fig. 1. FT-IR spectra of (a) NHCA and (b) MCAO-10.

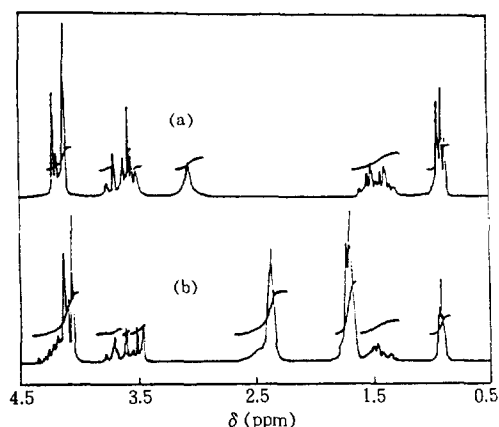


Fig. 2. ¹H-NMR spectra of (a) NHCA and (b) MCAO-10.

Table 2. Chlorine Content for NHCA

Type	Molecular formula	MW	Cl content ^{a)}	
			Calc.	Obs.
NHCA	C ₈ H ₁₅ O ₄ Cl	210.5	16.86	16.82

^{a)} Measured by reforming combustion flask method at 25°C.

함량 10, 20, 30 wt%에 대응하여 MCAO-10, MCAO-20, MCAO-30의 3종류를 제조하였는데, 합성에 있어서의 중합조건과 전환율 등을 일괄하여

Table 1에, 반응구조식을 Scheme 1에 각각 나타내었다.

Table 1의 MCAO-10에서 -30은 모두 무촉매 상에서 반응시켰는데, 이는 도료용 변성폴리에스테르를 합성할 때에 촉매가 들어가면 뒤에 폴리이소시아네이트와 블렌드해서 도막처리시 촉매의 영향으로 가사시간이 짧아지는 단점이 생기기 때문이다. 또한 MCAO-10과 -20은 2단계법으로 하였으나, MCAO-30은 앞의 실험항에서 거론한 바와 같이 MCA의 분자량이 적어서 중간체 공정을 거치는 2단계법으로는 합성이 불가능하기 때문에 1단계법을 택하였다. 반응진행 중 대체적으로 탈수가 잘되어 이론탈수량에 근접하였고, 산가도 7 이하로 나타나 무촉매시에도 반응이 순조롭게 진행됨을 알 수 있었다.

Fig. 1(b)에 MCAO-10의 FT-IR 스펙트럼¹²을 나타냈는데, 1,730 cm⁻¹에 C=O 신축진동, 1,180 cm⁻¹에 C-O- 신축진동 흡수가 각각 나타나 MCAO-10 구조내에 에스테르기가 존재함을 알았고, 3,520 cm⁻¹에 OH기의 신축진동, 1,060 cm⁻¹에 제1급 알코올의 신축진동 흡수가 각각 나타남을 미루어 히드록시기도 확인되었으며, 또한 2,960 cm⁻¹와 1,470 cm⁻¹에 CH₂ 신축진동과 -CH₂- 변각진동 흡수대가 각각 나타나 알킬기도 확인하였다. 한편 MCAO-30의 스펙트럼도 측정은 하였으나 MCAO-10의 피이크와 똑같은 결과를 나타내어 해석을 생략하였다.

Fig. 2(b)에 MCAO-10의 ¹H-NMR 스펙트럼¹³을 나타냈는데, δ 0.9ppm에 CH₃-C≡ 피이크, δ 1.5 ppm에 -CH₂-C≡ 피이크, δ 1.7ppm에 ≡C-CH₂-C≡ 피이크, δ 2.4 ppm에 ≡C-CH₂-CO- 피이크, δ 3.6 ppm에 ≡C-CH₂-O- 피이크 및 δ 4.1 ppm에 ≡C-CH₂-O-CO- 수소 흡수 피이크가 나타나 MCAO-10의 구조가 확인되었고, 또한 MCAO-30의 스펙트럼은 MCAO-10의 피이크와 거의 같게 나타나 설명을 생략하였다.

Fig. 3에 B-1, DCAO-10 및 -30의 GPC 측정결과를 표시했는데, B-1은 $\overline{M}_n=1,070$, $\overline{M}_w=1,500$,

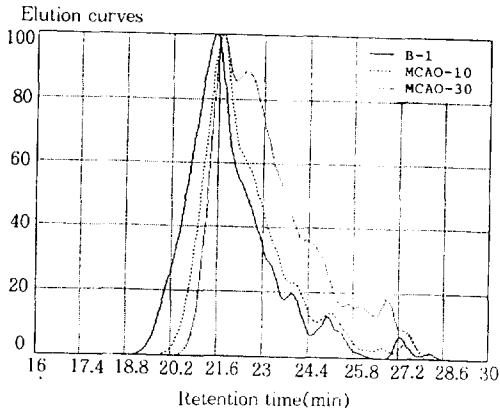


Fig. 3. Molecular weight distribution curve for B-1, MCAO-10, and MCAO-30.

$\bar{M}_z=2,130$ 및 다분산도 값이 1.40으로, MCAO-10은 $\bar{M}_n=890$, $\bar{M}_w=1,110$, $\bar{M}_z=1,340$ 및 다분산도 값이 1.25로, MCAO-30은 $\bar{M}_n=720$, $\bar{M}_w=890$, $\bar{M}_z=1,050$ 및 다분산도 값이 1.24로 각각 나타났다. 따라서 다분산도 값이 $B-1 > MCAO-10 > MCAO-30$ 의 순서로 커졌으나, 여기에 분자량 크기를 고려해 볼 때, 대체적으로 염소함량이 증가할수록 다분산도 값이 커지는 경향을 나타내었다.

염소함유 변성폴리에스테르의 MCA 함량에 따른 동적점도 변화. 일반적으로 도료의 폴리올쪽의 OH 관능성기가 많아지면 점도가 커져서 뒤에 폴리우레탄 도료를 만들어 도장시에 도막성질이 딱딱해질 가능성이 많은데, 이는 가교밀도가 증가하기 때문이다.¹⁴

또한 폴리올쪽 즉, 변성폴리에스테르의 점도가 너무 낮으면, 도장시에 붓작업을 할때 흘러내려 얼룩이 생기고 leveling성이 떨어지는 등의 작업성이 나빠지고, 반대로 점도가 너무 높으면 고형분 함량을 억지로 낮추어야 하므로 결국 함량미달 상태로 되고 용제에 대한 용해력이 저하되는 등의 단점이 생긴다.¹⁵

따라서 본 연구에서 합성한 변성폴리에스테르는 TMP와 1,4-BD를 1:1로 고정시켜 도료용에 적합하도록 미리 점도 조정을 하여 합성하였으나 염소기를 도입하여 변성폴리에스테르를 제조하였기

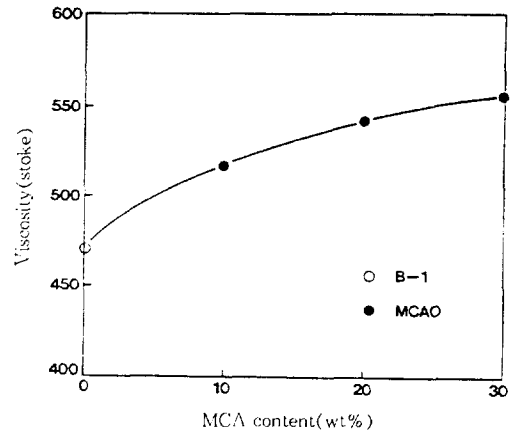


Fig. 4. Relationship between viscosity and MCA contents of modified polyester.

때문에 동적점도 측정을 해 보았다.

Fig. 4는 염소함유 변성폴리에스테르의 MCA 함량변화에 따른 동적점도와 관계를 플롯한 것인데, B-1은 470 stoke인데 반하여 MCAO는 MCA 함량증가에 따라 동적점도가 상승되어 MCA 30 wt% 함유시는 560 stoke까지 증가하였다.

도료용의 폴리에스테르 성분이 100% 고형분일 때 동적점도가 보통 100~600 stoke 범위내를 유지하는 점으로 보아⁹ MCAO는 적정선내에는 들어갔으나 동적점도 값이 다소 높은 것으로 나타났다.

염소함유 변성폴리에스테르의 열적거동. 일반적으로 폴리머의 유기할로겐화물은 DTA로서 열분석시에 주로 비가역적인 발열반응으로 분해되는 것으로 알려져 있다.¹⁶

폴리에스테르의 열분해 반응메카니즘에 관해서는 분자사슬의 말단기가 먼저 열분해를 일으킨다는 설¹⁷과, 폴리에스테르 사슬이 끊어짐으로써 분해반응이 일어난다는 이론¹⁸이 있으며, 또한 열분해에 의해 카르복시 말단기가 증가한다고 알려져 있다.¹⁹

Schwenker 등²⁰의 보고에 의하면, 미연신 폴리에틸렌테레프탈레이트를 DTA로서 열분해시 136℃에서 저온결정화의 발열피크, 261℃에서 용해

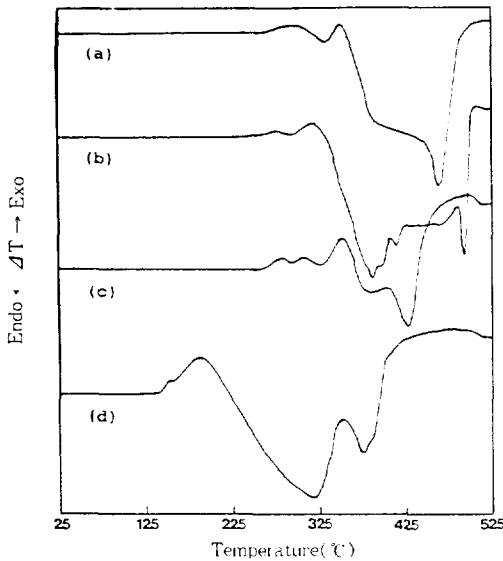


Fig. 5. DTA thermograms of (a) B-1, (b) MCAO-10, (c) MCAO-30, and (d) NHCA(scan rate : 10 °C/min).

의 흡열피크 및 447°C에서 열분해에 의한 흡열 피크가 각각 존재한다고 주장하였다.

Fig. 5에 각 생성물의 DTA 곡선을 나타냈는데, B-1은 465°C에서 열분해 흡열피크가 존재 하였고, MCAO-10과 -30은 325~495°C와 285~430°C의 넓은 온도범위에 걸쳐 열분해 흡열피크와 염소에 기인된 열분해 발열피크가 각각 나타났다.

또한 염소함량이 가장 많은 NHCA에서는 185~375°C에서 열분해 발열피크가 MCAO-10 및 -30에서 보다 크게 나타났다. 이러한 현상은 위에서 고찰한 즉, 할로겐화물이 함유된 폴리머를 열분해시에 할로겐에 기인된 피크가 주로 발열반응으로 나타난다는 이론과 일치하는 것이다.

Fig. 6에 각 생성물의 TGA 곡선을 나타냈는데, B-1은 320°C 부근에서 분해되기 시작하여 485°C 부근에서 약 96%의 중량감소를 나타내고 있는데 반하여, MCAO-10, -30 및 NHCA는 280~495°C, 250~445°C, 170~435°C의 범위에서 1단계의 중량감소를 각각 나타내었다.

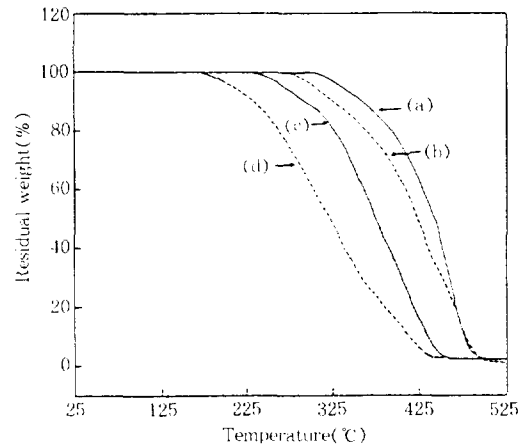


Fig. 6. TGA thermograms of (a) B-1, (b) MCAO-10, (c) MCAO-30, and (d) NHCA with the heating of 10 °C/min in N₂ gas.

위의 TGA 분석에서 변성폴리에스테르의 염소가 도입전 후의 열안정성에 큰차이를 보이고 있는데, 염소를 도입한 변성폴리에스테르가 고온에서의 분해속도가 빨라짐을 알 수 있었다. 이는 할로겐화물의 열안정성 문제로서, 할로겐화물은 고온에서 쉽게 열분해된다는 이론²¹과 잘 일치하는 것이다.

또한 Papa 등²²에 의하면 지방족기 중에서 탄소수가 적은 화합물에 염소가 함유되어 있을시는 더욱 열안정성이 나빠서 쉽게 열분해가 일어난다고 지적하고 있다.

따라서 위의 결과를 보아 중간체로서 염소함량이 가장 많은 NHCA가 가장 열안정성이 나쁘고, 염소함유 변성폴리에스테르 중에서는 염소함량이 많은 MCAO-30의 열안정성이 떨어졌으며, 변성폴리에스테르인 B-1의 경우는 앞에서 밝힌 폴리에스테르의 열안정성과 비슷한 경향을 나타내었다.

난연도료의 물성변화. 앞에서 합성한 염소함유 변성폴리에스테르인 MCAO에 폴리이소시아네이트인 L-75를 블렌드하여 도료를 제조하고서 도막처리한 후의 MCA 함량에 따른 도막물성 변화를 Table 3에 표시하였다.

Table 3에서 난연도료인 MCPUR류와 비난연도

Table 3. Physical Properties of Two-Component Polyurethane Flame Retardant Coatings

Name of Samples		BPU-1	DCPU-10	DCPU-20	DCPU-30
Types of Tests					
Viscosity(KU)		55	56	58	59
Finess of Grind		7+	7+	7+	7+
Pot-life(hrs)		8	9	9	11
Drying Time	S. T. T.(min)	9	7	6	5
	D. H.(hrs)	3	2	2	2
Pencil Hardness(7 days)		2H	H	H	H
Sward Hardness(7 days)		50	42	42	56
Flexibility(1/8")		good	good	good	good
Impact Resistance (1000g/50cm)	direct	good	good	good	good
	reverse	good	good	good	poor
60 °C Specular Gloss		99.0	100.5	101.3	99.7
Cross Hatch Adhesion(%)		30	100	100	100
Abrasion resistance (mg loss/100cycles)		2.0	1.1	5.4	13.5
Accelerated Weathering Resistance (% gloss retention)		100	98	98	96
Yellowness Index(ΔN)		0.0774	0.1352	0.1679	0.2206
Lightness Index Difference(ΔL)		1.58	1.85	2.50	5.69

료인 BPU-1의 물성을 비교검토한 결과 점도, 연화도, 경도, 굴곡성 및 촉진내후성 등의 도막물성은 서로 비슷하게 나타났고, 접착력, 건조시간 및 가사시간은 오히려 난연도료쪽이 증가되는 경향을 보였으며, 내충격강도, 내마모성, 황변도 및 명도 지수차 값은 다소 저하되었으나 대체로 도료 물성 평가 범위내에 속하여 양호한 편이었다. 특히 건조시간 측정에서 속건성을 나타내었으며, 가사시간이 8~11시간으로 나타나 이상적인 속건성 난연도료임이 밝혀졌다.

한편 난연도료의 방청특성을 나타내는 염수분무 폭로 시험과 침지저항 시험에서의 softness, adhesion, gloss, blistering size 및 density 측정에서 대체적으로 300시간 까지는 2등급내에 해당되므로 내부식성도 양호함을 알 수 있었다.

난연도료의 난연성 비교검토. 난연성 도료는 폭발적인 연소를 하지 않고 불꽃을 제거하면 도막의 연소가 자연히 정지되는 즉, 자기소화성 도료인데,

난연성 도료는 분해가스가 연소되는 유염연소 과정을 억제시켜 사이클을 절단하여 무염연소 과정을 정지시켜 방화작용을 한다.²³

난연성 도료의 난연성분으로는 주로 인, 안티몬 이외에도 브롬, 염소 등의 할로젠 원소들이 많이 쓰이고 있는데,²⁴ 그 중에서도 염소는 기체상태에서 난연효과가 좋기 때문에 연소시에 일어나는 화학반응을 역행시키거나 완료시키며 염소를 함유하는 무거운 기체를 발생시켜 산소의 접근과 열전달을 방지한다. 따라서 열분해 과정에서 보다는 점화나 연소과정에서 난연효과가 훨씬 좋아지는 것이다.

또한 지방족 염소화합물은 방향족 염소화합물 보다 난연효과가 훨씬 큰데, 그 이유는 방향족 염소화합물의 해리에너지가 크기 때문에 난연작용을 하는 기체를 쉽게 생성시키지 못하기 때문이다.²⁵

Table 4에 비난연도료인 BPU-1과 난연도료인 MCPU-10, -20, -30의 연소성 시험결과를 표시하

Table 4. Flammability Tests of Flame Retardant Coatings

Testing Methods	Samples			
	BPU-1	MCPU-10	MCPU-20	MCPU-30
Vertical Test	105sec	140sec	190sec	—
Horizontal Test	186sec	—	—	—

였는데, 수직시험에서 BPU-1의 완전 연소시간이 105초인데 반하여 MCU-10은 140초, MCU-20은 190초로 각각 나타났으며, MCU-30은 불꽃 발화 후 곧 불꽃이 꺼졌다.

또한 수평시험에서는 BPU-1의 완전 연소시간이 186초로 나타났으나, 기타 난연도료의 시료는 불꽃을 강하게 점화시켜도 발화된 후 곧 꺼짐으로써 측정이 불가능하였다.

위의 결과로 보아 염소함량이 증가할수록 난연성이 향상됨을 알 수 있었는데, 이러한 현상은 앞의 열분석 결과에서와 같이 염소의 열분해가 먼저 일어나 염소가스가 산소를 차단시켜 폴리우레탄 도료성분의 연소를 억제 즉, 앞에서 거론한 유염염소 과정을 억제시킴으로써 Table 4의 결과에서와 같이 MCA 즉, 염소함량이 증가할수록 자기소화성이 강하게 작용하여 불에 타지 않는다고 생각된다.

일반적으로 염소의 양이 많아지면 난연효과가 좋아지지만 염소의 함량증가에 따라 난연도료의 유연성, 기계적 성질 및 내열성 등이 감소되는 경향이 많다고 알려져 있는데,²⁵ 본 실험 도료의 물성시험에서의 결과를 미루어 물성저하 현상은 거의 없는 것으로 판단되었다.

따라서 이상의 결과를 종합해 볼 때 본 연구에서 제조된 2성분계 폴리우레탄 도료는 상당한 난연성을 지닌 난연도료임을 알 수 있었다.

결 론

본 연구에서 직접 합성한 염소함유 변성폴리에스테르(MCAO-10, -20, -30)와 폴리이소시아네이트

를 블렌드하여 2성분계 폴리우레탄 난연도료를 제조하고서 도료용 제반 물성시험과 난연성 시험을 해본 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. MCAO-10, -20, -30은 105~210℃에서 10~15시간 중축합하여 $\bar{M}_n=720\sim890$, $\bar{M}_w=890\sim1,110$, $\bar{M}_w=1,050\sim1,340$, 다분산도 1.24~1.25 및 전환율 86~93%를 얻었다.

2. 염소화 변성폴리에스테르 합성에서 염소의 함량이 증가할수록 변성폴리에스테르의 동적 점도가 상승하였고, 고온에서의 열분해 속도도 빨라졌다.

3. 제조된 난연도료의 제반 물성을 측정해 본 결과 비난연도료보다 물성이 그다지 저하되지 않았고, 오히려 건조시간 측정에서 속건성을 나타냈으며, 가사시간이 9~11시간으로 나타나 바람직한 속건성 난연도료임이 밝혀졌다.

4. 난연도료의 난연성 시험결과, 수직법시 모노클로로아세트산 함량 30 wt%에서 불꽃에 타지 않아서 양호한 난연도료임이 입증되었다.

참 고 문 헌

1. J. K. Backus, D. L. Bernard, W. C. Darr, and J. H. Saunders, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 1053 (1968).
2. M. Ishizawa and H. Oshima, *Electro. Eng. (Japan)*, **103**, 35 (1983).
3. D. G. Anderson and J. T. Vanderberg, *Anal. Chem.*, **57**, 15 (1985).
4. C. A. Giudice and B. Delamo, *Eur. Coat. J.*, **11**, 7 (1991).
5. D. D. Perrin, W. L. F. Armarego, "Purification of Laboratory Chemicals", 3rd ed., p.107, Pergamon Press, Oxford, 1988.
6. H. S. Park, *J. Korean Ind. & Eng. Chem.*, **3**, 670 (1992).
7. H. X. Xiao and K. C. Frisch, *J. Coat. Technol.*, **61**, 51 (1989).
8. J. K. Balkus, E. R. McAfee, C. D. Blue, C. G. McCarty et al., "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., p.289-290, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1989.

9. H. S. Park, E. K. Park, S. K. Kim, and K. T. Chung, *Polymer (Korea)*, **19**, 19 (1995).
10. W. G. David, *Official Digest*, **33**, 642 (1961).
11. M. Tehranisa, R. A. Ryntz, H. X. Xiao, P. I. Kordomenos, and K. C. Frisch, *J. Coat. Technol.*, **59**, 43 (1987).
12. L. J. Ballamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", 4th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1966.
13. W. Fresenius, J. F. K. Huber, E. Pungor, G. A. Rechnitz, W. Simon, and Th. S. West, "Spectral Data for Structure Determination of Organic Compounds", 2nd ed., Springer-Verlag, Berlin, 1989.
14. T. A. Potter and J. L. Williams, *J. Coat. Technol.*, **59**, 749 (1987).
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, A. J. Papa, "Flame Retardancy of Polymeric Materials", p. 45, Marcel Dekker, Inc., New York, 1980.
17. R. Yokouchi and I. Nakamura, "Polyester Fiber", 5th ed., p. 87, Korona Co. Ltd., Tokyo, 1974.
18. H. A. Pohl, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5660 (1951).
19. H. Zimmerman and N. T. Kim, *Polym. Eng. Sci.*, **20**, 680 (1980).
20. R. F. Schwenker, Jr. and L. R. Beck, *Text. Res. J.*, **30**, 624 (1960).
21. H. Konishi and C. Hirao, "Flame Retardants" p. 42, Saiwai Shobo, Tokyo, 1972.
22. A. J. Papa and W. R. Proops, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 2463 (1973).
23. C. P. Fenimore and F. J. Martin, *Mod. Plast.*, **44**, 141 (1966).
24. J. E. Bostic, K. N. Yeh, Jr, and R. H. Barker, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 471 (1973).
25. Y. I. Mok, *J. Korean Inst. Chem. Eng.*, **15**, 211 (1977).