일반논문(Articles)

파이로포스포릭 락톤 변성 폴리에스터를 함유한 폴리우레탄 도료의 물성 및 난연 효과

정동진 · 김성래 · 박형진 · 박홍수† · 김승진*
명지대학교 공과대학 화학공학과, *한국건자재시험연구원
(2002년 11월 18일 접수, 2003년 2월 18일 채택)

Physical Properties and Flame-Retardant Effects of Polyurethane Coatings Containing Pyrophosphoric Lactone Modified Polyesters

Dong-Jin Chung, Sung-Rae Kim, Hyung-Jin Park, Hong-Soo Park†, and Seung-Jin Kim*
Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
**Korea Institute of Construction Materials, Seoul 137-073, Korea*
†*e-mail : hongsu@mju.ac.kr*
(Received November 18, 2002;accepted February 18, 2003)

초록 : 무독성의 반응형 난연 도료를 제조할 목적으로 모체수지 1개의 구조단위 속에 2개의 인산기를 보유한 파이로포스포릭 락톤 변성 폴리에스터(PATT)를 합성하고, PATT에 이소시아네이트인 toluene diisocyanate-isocyanurate를 상온경화시켜 2성분계 폴리우레탄 난연 도료(PIPUC)를 제조하였다. PIPUC로서 도막제작 후 비난연 도료와의 도막물성을 비교한 결과 난연 성분 도입에 따른 난연 도료의 물성이 저하되지 않음을 알았다. 난연성 시험 중 45° Meckel burner 법에서는 탄화길이가 3.1 4.4 cm를, LOI법에서는 LOI 27 30%를 각각 나타냄으로써 양호한 난연 효과를 보여주었고, SEM에 의한 표면 도막을 관찰한 결과 도막의 결함이나 상분리 현상이 생기지 않음을 관찰하였다.

ABSTRACT : Pyrophosphoric lactone modified polyester (PATT) containing two phosphorous functional groups in one unit structure was synthesized to prepare a non-toxic reactive flame-retardant coatings. Then the PATT was cured at room temperature with isocyanate, toluene diisocyanate-isocyanurate, to get atwo-component polyurethane flame-retardant coatings (PIPUC). Comparing physical properties of the films of PIPUC with those of film of non-flame-retardant coatings, there was no deterioration observed in physical properties by the introduction of a flame-retarding component into the resin. We found that the char lengths measured by 45° Meckel burner method were 3.1 4.4 cm and LOI values recorded 27 30%. These results indicate that the coating prepared in this study is a good flame-retardant. The surface structure of coatings investigated with SEM does not show any defects and phase separation.

Keywords **:** *non-toxicity, reactive type, polyurethane coatings, flame retardancy.*

1. 서론

최근 정보화 시대에 진입하여 도시는 점점 비대해져서 빌딩은 보다 기능성을 높이기 위해 고층화 내지는 집중화되고 있으며, 이에 수반하여 내장건재 및 인테리어 재료로서 합판, 합성섬유 및 플라스틱 등의 사용량이 급등하고 있다. 이러한 상황하에서 일단 화재가 발생하면 서울의 대연각 및 대왕코너, 가깝게는 화성군의 씨랜드 대형 화재참사에 이르기까지 물리적인 피해는 물론이고 대단위 인명의 손상도 가져오게 된다. 그러므로 정부의 소방법에서는 내장품의 난연화와 불연화 조치가 뒤따르고 있으며, 또한 선진각국에서는 난연 도료의 유독성 연소가스에 따른 환경오염 등을 고려하여 할로겐화수소 또는 불화수소 발생량 등의 배출한도 규제책을

마련하여 전세계적으로 곧 시행될 예정에 있다.[1]

그 중에서도 도료분야는 건축물의 모든 내·외장재 부문에 코팅처리를 하기 때문에 난연 도료의 개발은 필연적이고, 최근 합성도료 중 도막물성이 극히 우수하여 가장 선호도가 높은 2성분계 폴리우레탄 도료의[2-4] 난연화는 꼭 이루어져야만 하는 과제이다.

최근의 난연 도료는 화학구조상 할로겐계와 인계 난연 도료로 구분되는데, 현재 공업적으로 이용되고 있는 블렌드형 할로겐화 난연 도료는 도막연소시에 발생하는 연소가스의 유독성 문제로 위에서 언급한 바와 같이 개발에 제약을 받고 있으며, 이러한 문제점의 해결책으로서 무독성 인계 난연 도료의 개발이 대두되고 있다. 인계 난연 도료에 관한 연구로서 Okano 등은[5] PVC, 멜라민 및 ammonium polyphosphate 등을 블렌드하여 철판시편에 난연처리를 하였으며, Weil과 McSwigan은[6] 인산의 멜라민염을 수지류와 블렌드하여 난연 도료를 제조하였다. 또한 저자 등은[7] 최근 새로운 반응형의 인 함유 폴리우레탄 난연 도료를 제조하여 비난연 도료와의 도막물성 비교시험을 보고한 바 있다. 지금까지 알려진 대부분의 인계 난연 도료는 반응형 도료가 아닌 단순블렌드나 혼련 등에 의해 제조됨으로써 도막 표면의 균열에 의한 상분리 현상, 도막물성의 저하 및 시간이 경과함에 따른 난연성 물질의 블루밍 (blooming) 현상 등의 부작용을 낳고 있다.[8]

따라서 본 연구에서는 무독성의 인계 반응형 난연 도료를 제조할 목적으로 도료 주성분인 모체수지의 구조단위속에 2개의 인기를 도입한 파이로포스포릭 락톤 변성 폴리에스터 (PATT)를 새로이 합성하고, 이소시아네이트인 toluene diisocyanate-isocyanurate와 상온경화시켜 2성분계 폴리우레탄 난연 도료를 제조한 다음, 도막물성과 난연성 측정 등을 통하여 비난연 도료와의 비교시험을 행하였고 도막 표면의 상분리 여부 등을 고찰하였다.

2. 실험

시약. Adipic acid (AA : Sigma Chemical Co.), trimethylolpropane (TMP : Junsei Chemical Co.), pyrophosphoric acid (PYPA : Aldrich Chemical Co.) 및 1,4-butanediol (BD, Tokyo Kasei Kogyo Co.)은 1급 시약을, polycaprolactone 0201 [PCP : MW 530, OH No. 212, 점성도(55 ℃) 65 cP, Union Carbride Co.]은 특수정제품을 각각 사용하였다. 또한 이소시아네이트는 Desmodur IL [IL : toluene diisocyanate (TDI)-isocyanurate형, 고형분 51%, NCO 함량 8.0%, 황변성, Bayer Leverkusen사], 백색안료는 TiO_2 (DuPont Co.), UV 흡수제는 Tinuvin-384 (benzotriazole 유도체, Ciba-Geigy Co.), UV 안정제는 Tinuvin-292 (HALS, Ciba-Geigy Co.), 습윤분산제는 Byk-320 (Byk-Chemie GmbH Co.) 및 유동성개량제는 Dow Corning-11 (silicone glycol copolymer, Dow Chemical Co.)을 각각 사용하였으며, di-*n*-butyltindilaurate (DBTDL : Wako Pure Chemical Co.) 1급 시약을 경화촉매로 사용하였다.

피로포스포릭 락톤 변성 폴리에스터 (PATT)의 합성. Tetramethylene Bis(orthophosphate) [TMBO] 중간체 : TMBO 중간체의 합성은 Table 1의 TMBO 합성조건으로 하였다. 1 L의 4구 플라스크에 PYPA (2.81

Table 1. Formulas of the Reactants and Physical Properties of TMBO and PATTs

products	materials						toluene	reactions		dehydration	yield
	PYPA[a] (g)	BD[b] (g)	PCP[c] (g)	AA[d] (g)	TMP[e] (g)	TMBO[f] (g)	(g)	temp. (℃)	time (h)	(mL)	(%)
TMBO	500.0	126.4	-	-	-	-	-	65	2	PPA[g] 273.1	52
PATT-10A	-	-	140.7	127.2	143.4	28.1	16	140 220	10	39.1	-
PATT-10B	-	-	140.7	127.2	143.4	28.1	16	140 200	7	36.8	82
PATT-10C	-	-	140.7	127.2	143.4	28.1	16	140 210	8	39.0	88
PATT-10D	-	-	140.7	127.2	143.4	28.1	16	140 210	9	38.9	87
PATT-20A	-	-	142.0	97.2	144.7	56.2	16	140 220	10	39.7	-
PATT-20B	-	-	142.0	97.2	144.7	56.2	16	140 190	7	37.0	83
PATT-20C	-	-	142.0	97.2	144.7	56.2	16	140 200	7	39.8	90
PATT-20D	-	-	142.0	97.2	144.7	56.2	16	140 210	9	40.0	90
PATT-30A	-	-	143.2	67.1	146.0	84.3	16	140 210	10	40.5	-
PATT-30B	-	-	143.2	67.1	146.0	84.3	16	140 190	6	37.2	82
PATT-30C	-	-	143.2	67.1	146.0	84.3	16	140 200	7	40.4	90
PATT-30D	-	-	143.2	67.1	146.0	84.3	16	140 200	8	40.5	88

[a]PYPA : Pyrophosphoric acid. [b]BD : 1,4-Butanediol. [c]PCP : Polycaprolactone 0201. [d]AA : Adipic acid. [e]TMP : Trimethylolpropane. [f]TMBO : Tetramethylene bis(orthophosphate). [g]PPA : Phosphoric acid.

mol)을 취한 후 36 ℃부터 60 ℃까지 90분간 BD (1.40 mol)를 서서히 적하하면서 반응시킨 다음, 65 ℃에서 2시간 내용물을 숙성시켜 다량의 인산을 함유한 반응물을 합성하였다. 반응생성물을 다량의 에틸에테르에 침전시켜 정제를 7회 반복하여 과량의 인산을 제거한 후 40 ℃, 5 mmHg 하에서 감압건조하여 암갈색의 투명 점조액상인 중간체 TMBO를 얻었다.

PYPA 함량에 따른 PATT : PYPA 함량 10 wt%인 PATT의 합성은 Table 1의 PATT-10C 합성조건으로 하였는데, 교반속도는 250 rpm, 온도 70 ℃에서 N_2 가스를 주입시켰으며, 주입속도는 30 mL/min을 유지하였다. 본 합성은 에스터화에 의한 축합중합인데, 150 ℃에서 탈수가 시작되어 200 ℃까지 탈수가 진행되었다. 계속 승온하여 최종 200 ℃에서 1시간 반응을 지속시킨 후 반응을 종결하였으며, 반응의 종말점은 탈수량과 고형분 함량 등을 계산하여 결정하였다. 생성물을 다량의 증류수와 메탄올에 각각 침전시켜 미반응물질을 제거하여 정제하였으며, 갈색의 투명 점조액상의 PYPA 함량 10 wt%인 PATT 프리폴리머 (PATT-10C)를 얻었다.

또한 PYPA 20 wt%와 30 wt%인 PATT의 합성은 역시 Table 1의 PATT-20C와 PATT-30C의 조건으로 하였고, 이외의 모든 합성방법과 정제과정을 PATT-10C 경우와 같게 하여 PYPA 20 wt%와 30 wt%인 PATT 프리폴리머 (PATT-20C, PATT-30C)를 각각 얻었다.

인 함량 및 동적점성도 측정. 중간체인 TMBO속의 인 함량은 UV 분광광도계를 이용한 phosphomolybdate법으로[9] 행하였다. 동적점성도는 KS M 5000-2121의 투명액체의 점성도 시험방법 즉,Gardner-tube법에[10] 따라서 측정하였다.

기기분석. IR 분광분석은 미국 Bio-Rad사의 FT-IR (FTS-40형), NMR 분광분석은 용매로서 $CDCl_3$ /TMS를 사용하여 미국 Varian사 (Unity-300형) ^{1}H-NMR spectrometer를 각각 이용하여 분석하였다. 분자량 및 분자량 분포곡선은 미국 Waters사의 GPC (R-410형)를 사용했는데, 시료농도 1.0% 시료중량 10mg으로 하여 Shodex KF-802, KF-803, KF-804, KF-805의 4개 칼럼을 연결하여 분석하였다. 또한 제조된 건조도막의 표면구조는 영국 Philips사 TGA-50H를 사용하여 공기중에서 측정하였다.

도료의 제조. 변성 폴리에스터수지 용액은 앞에서 합성한 PATT 110 g에 에틸셀로솔브, 부틸아세테이트, 에틸아세테이트 및 톨루엔을 각각 60 g 씩 가하여 충분히 희석시킨 후, TiO_2 89 g, Byk-320 3.0 g, Dow Corning-11 1.0 g, Tinuvin-384 1.0 g, Tinuvin-292 0.5 g 및 DBTDL 0.5 g을 균일하게 블렌드하여 조제하였다. 이소시아네이트 경화용액은 Desmodur IL 220 g을 단독으로 취하였다.

한편 2성분계 폴리우레탄 난연 도료의 제조는 위에서 조제된 변성 폴리에스터수지 용액 445 g과 이소시아네이트 경화용액 220 g을 상온경화시켜 얻었는데 PATT-10C/IL, PATT-20C/IL, PATT-30C/IL로 제조된 2성분계 폴리우레탄 난연 도료를 PIPUC-10C, PIPUC-20C, PIPUC-30C로, 공시험인 락톤 변성 폴리에스터 (PCP/AA/TMP 프리폴리머=PAT-1)인 PAT-1/IL은 PIPUC-1로 각각의 명칭을 정하였다.

도료 물성시험. 도료의 물성측정용 시편은 3종류의 재질을 택하였고, 아래와 같은 규격으로 도료시편을 제작하였다. 냉간압연강판 (KS D 3512)을 사용시에는 KS M 5000-1112의 규격에 의거하여, 또한 유리판을 사용시는 KS M 5000-1121의 규격에 각각 맞추었으며, 도막 두께는 0.076 mm가 되도록 Doctor film applicator를 사용하여 코팅하였다.

물성시험은 Table 2에 표시한 조건에 맞추어 행하였다.

난연성 측정. 난연 도료의 난연성 여부를 조사하기 위하여 2종류의 난연성 시험을 실시하였다. 45° Meckel burner 법은[11] JIS Z-2150에 의거하여 측정하였는데, 각종 직

Table 2. Test Methods and Conditions of Physical Properties

tests	instrument and spec
viscosity (KU)	Krebs-Stormer viscometer Pacific Scientific Co., serial 80328 KS M 5000-2122
contrast ratio	KS M 5000-3111
fineness of grind	Braive Instruments Co., type 2020 KS M 5000-2141
drying time	Dry-through method KS M 5000-2512
pot-life	Krebs-Stormer viscometer JIS K 5400 (4.9)
hardness	Yasuda Seiki Seisakusho, serial 4664 JIS K 5400 (8.4.1)
impact resistance	DuPont Impact tester, type 552 Ureshima Seisakusho JIS K 5400 (8.3.2)
60° specular gloss	Glossmeter Pacific Scientific Co., Glossgard Ⅱ KS M 5000-3312
cross-hatch adhesion	Cross-cut test ISO 2409
abrasion resistance	Abrasion tester Toyo Seiki Seisakusho, Taber FS 141C-6192.1
yellowness index difference	Spectro color meter Data Color Ind. Co., ACS-5
color difference	Spectro color meter Data Color Ind. Co., ACS-5

물에 대한 난연가공 실험조건은 다음과 같다. 시료는 정련한 아크릴 직물 [100%, 한일합섬(주)의 Ne 2/36으로 제직], 나일론 태피터 [동양나일론(주)의 700/24F] 및 폴리에스터 태피터 [삼영직물(주)의 75D/24F]를 사용하였고 wet pick-up은 아크릴 직물 80%, 나일론 태피터와 폴리에스터 태피터는 60%가 되도록 하였으며, 각각의 경화조건은 100 ℃에서 5분간으로 하였다. 또한 limiting oxygen index(LOI)법은[12] 연소성 시험기 [일본 Suga 시험기(주), ON-1형]를 사용하여 LOI값을 측정하였다.

3. 결과 및 토론

PATT의 합성 확인. PATT의 전단계 즉, 공시험의 락톤 변성 폴리에스터인 PAT-1의 합성은 저자들이 전보에서[13] 이미 밝혔기 때문에 그의 합성공정과 구조확인 등을 생략하였다.

PYPA의 함량변화에 따른 락톤 변성 폴리에스터를 합성하기 위하여 먼저 중간체인 TMBO를 합성하였다.

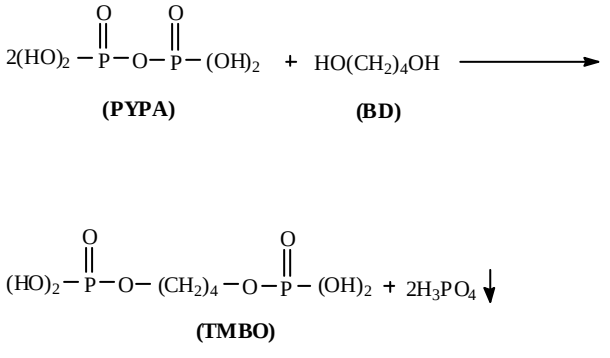
Scheme 1은 TMBO의 합성구조식인데, TMBO는 이미 알려진 물질이기[14] 때문에 기기분석법에 의한 물질 확인은 생략하였다. 앞의 인 함량 측정방법에 따라 TMBO의 인 함량을 측정한 결과 24.1%로 나타났는데, 이론적 계산값 24.8%와 비교했을 때 거의 비슷한 값을 얻음으로써 TMBO의 합성이 제대로 이루어졌음을 알 수 있었다.

한편 PYPA의 함량 10, 20, 30 wt%에 따른 PATT를 PATT-10C, PATT-20C 및 PATT-30C로 구분하였으며, 중간체인 TMBO 및 단량체 양을 Table 1의 조성비에 따라 각각 택하여 합성하였다. Table 1에서 PATT-10류 중 PATT-10A는 고온에서 젤화가[15,16] 일어나 반응을 중지하였고, PATT-10B는 다소 저온반응으로 수득률이 낮아 반응조건이 부적합하였으며, PATT-10D의 경우는 수득율과 탈수량에 있어서 반응결과가 만족할만 하였으나 색상이 연노랑색에서 진한 갈색으로 변함으로써, 이 모든 것 외에 중합반응이 비교적 원만히 진행된 PATT-10C를 기준물질로 선택하였다. PATT-20류 중에서 PATT-20A는 젤화가 일어나 반응을 지속치 못하였고, PATT-20B는 수득률이 낮아 제외시켰으며, PATT-20D는 PATT-10D의 경우와 같은 색상의 변화를 나타내어, 결국 수득률 90%에 연노랑색을 띈 PATT-20C를 기준물질로 선정하였다. 또한 PATT-30류에서 PATT-30A는 젤화가 일어나 반응을 중지하였고, 중합조건 중 중합이 가장 잘 이루어진 PATT-30C를 PATT-30류의 기준물질로 선정하였다.

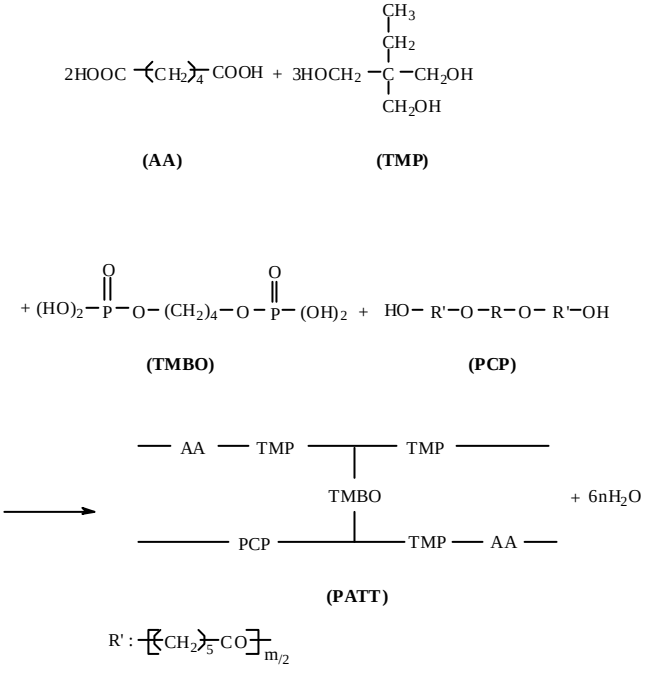
PATT의 합성 메카니즘을 Scheme 2에 나타냈는데, Scheme 2에서와 같이 4관능성 단량체인 TMBO를 중심으로 가교반응이 진행됨을 추론할 수 있었다.

Table 3에 PATT-10 C의 FT-IR과 ^{1}H-NMR 분석결과를 표시했는데, Scheme 2의 일반식과 피이크가 잘 일치되어 PATT-10 C의 구조확인이 가능하였다. 또한 PATT-30 C의 경우도 측정은 하였으나 PATT-10 C의 피이크와 거의 같게 나타나 피이크해석을 생략하였다.

Table 4에 공시험인 PAT-1과 PATT류의 GPC 측정결과를 나타냈는데, PYPA의 함량이 증가할수록 분자량 값이 커짐을 알 수 있었다. 이러한 현상은 1개의 구조단위 속에 4개의 히드록시기를 가진 TMBO가 약산성을 띄고 있으므로 이것이 높은 반응성을[17] 나타내어 중합반응시 일부 촉매로[18] 작용하여 분자량을 증가시킨 것으로 해석되었다.



Scheme 1. Synthesis of TMBO.



Scheme 2. Synthesis of PATT.

동적점성도. Figure 1은 PATT 속의 PYPA 즉, 산 함량에 따른 동적점성도와의 관계를 나타낸 것인데, PAT-1의 동적점성도가 1350 Stoke인데 대하여 산 함량 30 wt%에서는 160 Stoke로 저하되었다. 도료용 폴리에스터계 폴리올의 100% 고형분에서의 동적점성도는 100 600 Stoke의 범위를 나타내는 것이 일반적이다. 본 실험에서 동적점성도가 저하된 것은 TMBO 속에 들어있는 PYPA와 BD 때문인 것이다. 즉, PYPA는 앞에서 언급한 바와같이 그 구조중에 히드록시기를 많이 보유하고 있는데, 일반적으로 히드록기가 많아지면 도료 제조시의 점성도가 저하된다는 이론이 있고,[19] 또한 BD는 적절한 유연성과 강도를 부여를 부여하는 성질 이외에 유동성을 크게 해주는 물성을 갖고 있는 것으로 알려져 있으므로,[20] 이 두가지 물성으로 인하여 상대적으로 점성도가 감소되었다고 해석되었다. 따라서 점성도가 낮아짐에 따라 도료 제조시에 고형분 함량 증가가 가능케 되어, 앞으로 하이솔리드 도료 즉, 환경친화적 도료에의 응용도 기대하게 되었다.

Table 3. FT-IR and ^{1}H-NMR Chemical Shifts of PATT-10C

products	FT-IR (NaCl, cm^{-1})	^{1}H-NMR (300 MHz, $CDCl_3$, δ in ppm)
PATT-10C	1740 : C=O	0.9 (CH_3-C)
	1170 : C-O-	1.4 (-CH_2-C)
	1070 : OH of pri-alcohol	1.6 (C-CH_2-C-)
	2940 : CH_3	2.3 (C-CH_2-CO-)
	1460 : -CH_2-	3.5 (C-CH_2-O-)
	1020 : P-O-C(aliphatic)	4.0 (C-CH_2-OCO-)
	1240 : P=O	

Table 4. GPC Data for PAT-1 and PATTs

products	M_n	M_w	M_z	M_w/M_n
PAT-1	2500	11300	35400	4.52
PATT-10C	3000	14700	48600	4.90
PATT-30C	3200	21700	125000	6.78

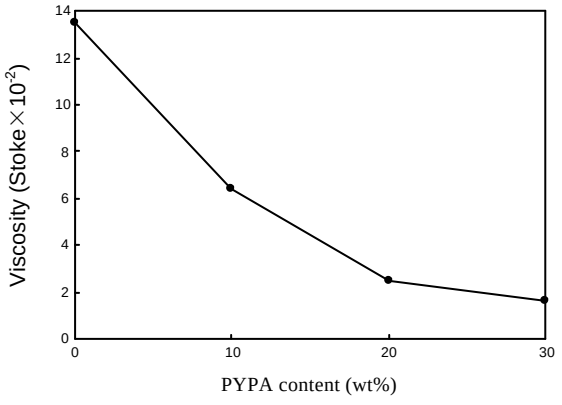


Figure 1. Effect of acid content on viscosity in modified polyester.

도료의 물성 비교. 난연 도료의 물성측정 결과를 Table 5에 표시하였다. Table 5에서 점도는 67 72KU (60 80KU 양호)로서 좋은 작업성을 보여주었고, 은폐율은 안료 함량이 31.9%인 점을 감안하면 우수하게 나타났으며, 연화도는 7$^+$로서 양호한 값을 지녔다. 건조시간은 모두가 1시간 이내 (4시간 이내 양호)로서 소위 속건성 도료임이 입증되었고, 가사시간은 7 11시간 (4시간 이상 양호)으로서 양호한 결과를 보여주었으며, 경도는 다소 무르게 나타났다. 경도가 무르게 나타난 것은 앞절의 동적점성도 수치와 관련이 있는 것으로 생각되는데, PYPA 산 함량이 증가함에 따라 PATT의 점성도가 급격히 저하됨으로써 결국 도막 경도가 낮아졌다고 추측되어진다. 내충격강도는 reverse면에서 보다 direct면에서 좋게 나타났으며 60° 경면광택도는 대체로 양호하게, 또한 접착력은 모두가 우수하게 나타났다. 내마모성은 보통으로, 황변도는 다소 불량하게, 색차는 양호한 수치를 각각 보여주었다. 각종 수치 중 유독 황변도가 저하된 것은 이소시아네이트인 toluene diisocyanate-isocyanurate과 연관성이 있는 것으로 보여지는데, 이는 toluene diisocyanate-isocyanurate이 앞절의 시약항에서 밝힌 바와 같이 방향족 구조로서 자체 황변성을 지니고 있기 때문인 것으로 생각되며, 이것이 도막물성의 황변도에 영향을 끼쳤다고 해석되었다. 이상의 물성측정 결과로서 제조된 인계 난연 도

Table 5. Physical Properties of Flame-Retardant Polyurethane Coatings

tests	sample names			
	PIPUC-1	PIPUC-10C	PIPUC-20C	PIPUC-30C
viscosity (KU)	77	72	69	67
contrast ratio	97.4	98.6	98.6	98.9
fineness of grind	7	7$^+$	7$^+$	7$^+$
drying time (min)	180	61	55	50
pot-life (h)	29	11	9	7
pencil hardness (7 days)	2H	H	F	HB
impact resistance (500 g)				
direct (50 cm)	5	5	4	3
reverse (50 cm)	5	5	3	2
60° specular gloss	88	89	91	92
cross-hatch adhesion (%)	100	100	100	100
abrasion resistance (mg loss/200 cycles)	0.28	0.30	0.35	0.37
yellowness index difference (äN)	0.6	0.6	0.5	0.4
color difference (äL)	1.7	1.1	0.8	0.8

료의 전반적인 도막물성이 비난연 도료인 PIPUC-1의 물성보다 결코 저하되지 않음을 알 수 있었다.

도료의 난연성 비교. 무독성인 인 성분의 난연메카니즘을 열거하면, 인 성분은 가연성 물질이 열분해될 시에 발생하는 분해가스와 분해잔유물 중에서 분해잔유물과 무염연소 과정을 억제하는 것으로 알려져 있다.[21] 특히 인 화합물은 연소시에 도막으로부터 산소와 수소를 탈취하여 인산, 메타인산, 폴리메타인산의 생성과정을 거쳐 도막 표면에 산피막을 형성하여 탄화와 함께 열과 산소를 차단하는 역할을 하는 것이다.[22] 따라서 인 화합물은 방염 (afterflaming)과 잔진 (afterglow)의 두가지 효능을 동시에 발휘함으로써 저농도로서 탁월한 난연효과를 나타내는 것이다.

45° Meckel burner법에 의한 난연성 측정결과를 Table 6 8에 나타내었다. 탄화장 시험중 아크릴 직물의 난연성에서는 난연 도료 사용농도 20 wt%와 30 wt%에서 탄화길이가 4.4 cm 이하이고 잔염과 잔진이 1초이하로 나타나 난연 1급에 해당되어 아크릴 직물에 양호한 난연성을 나타내었다. 나일론 태피터와 폴리에스터 태피터에서도 난연수치가 아크릴 직물일 때와 거의 비슷한 경향을 보임으로써 상당한 난연 효과를 발휘함을 알 수 있었다.

Table 6. Flame Retardancy of Acrylic Fabrics Treated with Synthesized Flame-Retardant Coatings

Exp. No	concentration (wt%)	45° Meckel burner method		
		char length (cm)	afterflaming[a] (sec)	afterglow[b] (sec)
Untreated	-	BEL[c]	-	-
PIPUC	10	18.7	24.0	1.0
	20	4.4	0	0
	30	3.9	0	0

[a]Burning time of sample with spark was measured from end time of heating flame. [b]Indicates combusting state without spark from end time of heating ; it was determined by observation after 1 min from the end time of heating. [c]Burned entire length.

Table 7. Flame Retardancy of Nylon Taffeta Treated with Synthesized Flame-Retardant Coatings

Exp. No	concentration (wt%)	45° Meckel burner method		
		char length (cm)	afterflaming[a] (sec)	afterglow[b] (sec)
B-1	-	8.7	0	0
B-2	-	BEL	-	-
PIPUC	10	4.0	0	0
	20	3.4	0	0
	30	3.2	0	0

[a]Original fiber not treated with flame-retardant coating and resin. [b]Fiber treated with resin only.

LOI법에 의한 난연성 측정결과를 Figure 2에 표시했는데, PYPA 함량 증가에 따라 난연 효과가 증진되어 PYPA 30 wt%시는 LOI 30%를 나타내었다. 일반적으로 비난연성 폴리우레탄수지의 LOI값이 17%선 임을 감안할 때 난연성이 향상되었음을 인지할 수 있었다.

도막의 모폴러지. Figure 3은 SEM에 의한 2성분계 폴리우레탄 난연 도료의 표면구조를 나타낸 것인데, PIPUC-1은 가는 물결모양 무늬를, PIPUC-30C는 굵은 주름살 무늬를 각각 보여주었다. 굵은 주름살 무늬는 건조시간에 따른 차이로서, 건조시간이 빠른 PIPUC-30C가 건조중 평활성이 저하되어 이러한 무늬가 생겼다고 해석되었다. 전체적인 표면구조에서 약간의 주름살을 제외하고는 대체로 양호한 상태를 나타내어 도막의 결함이나[23] 상분리 현상이 생기지 않음을 알 수 있었다.

4. 결론

인계의 폴리우레탄 난연 도료를 제조할 목적으로 난연

Table 8. Flame Retardancy of Polyester Taffeta Treated with Synthesized Flame-Retardant Coatings

Exp. No	concentration (wt%)	45° Meckel burner method		
		char length (cm)	afterflaming[a] (sec)	afterglow[b] (sec)
B-1	-	7.6	2	0
B-2	-	BEL	-	-
PIPUC	10	3.7	0	0
	20	3.4	0	0
	30	3.1	0	0

[a]Original fiber not treated with flame-retardant coating and resin. [b]Fiber treated with resin only.

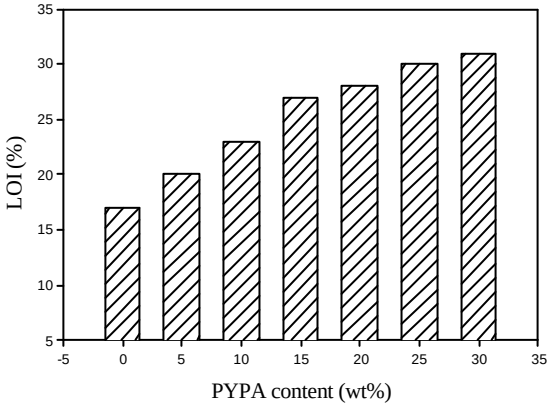
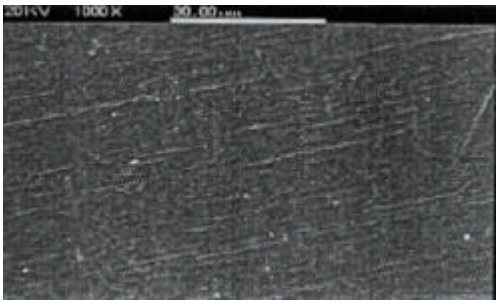
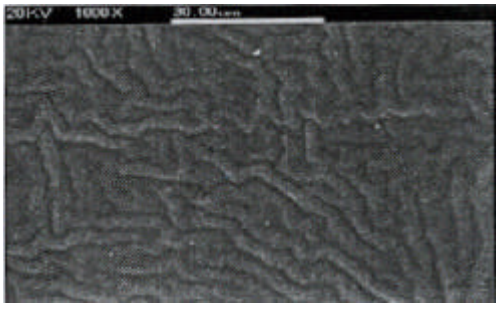


Figure 2. Relationship between LOI and pyrophosphoric acid contents of modified polyester in the two-component polyurethane flame-retardant coatings.



(a)



(b)

Figure 3. Scanning electron micrographs of the surface structure of two-component polyurethane flame-retardant coatings; (a) PIPUC-1 and (b) PIPUC-30C [Original magnifications] ×1000.

수지로서 파이로포스포릭 락톤 변성 폴리에스터 (PATT)를 합성하고, PATT에 이소시아네이트 경화제인 Desmodur IL을 블렌드하여 상온경화시켜 폴리우레탄 난연도료 (PATT/IL=PIPUC)를 제조하였다. PIPUC 도료로서 도막시편을 제작하여 각종 물성시험과 난연성시험을 행한 결과 다음의 결론을 얻었다.

PATT류의 적정 중합조건은 140 210 ℃에서 7 8시간이었으며 수득률 82 90%, M_n 3000 3200 및 다분산도 값 4.90 6.78을 얻었다. PIPUC와 비난연 도료와의 도막 물성을 비교 검토한 결과 비난연 도료에 비해 PIPUC 쪽의 물성이 떨어지지 않음을 알 수 있었다. 난연성시험중 40° Meckel burner법에서는 탄화길이가 3.1 4.4 cm를, LOI 법에서는 LOI 27 30%를 각각 나타냄으로써 양호한 난연 효과를 보여주었고, SEM에 의한 표면 도막의 조직을 관찰한 결과 약간의 주름살을 제외하고는 양호한 상태를 나타내어 도막의 결함이나 상분리 현상이 생기지 않음을 확인하였다.

감사의 글 : 본 연구는 2002년도 산업자원부의 청정생산기술사업 (10006812)과 과학기술부, 한국과학재단 지정 명지대학교 천연신기능성소재연구센터 (RRC)의 지원에 의한 것으로서 이에 감사드립니다.

References

1. A. R. Horrocks and D. Price, *Fire Retardant Materials*, Woodhead Pub. Ltd., Cambridge, p 1-30 (2001).
2. H. Anon, *Ind. Finish.*, **66**, 24 (1990).
3. S. H. Shoemaker, *J. Coat. Technol.*, **62**(787), 49 (1990).
4. H. S. Park, K. J. Ha, J. H. Keun, and T. O. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 913 (1998).
5. Y. Okano, S. Oosuga, and K. Oomori, Jpn. Patent 07109377 A2 (1995).
6. E. Weil and B. McSwigan, *J. Coat. Technol.*, **66**(839), 75 (1994).
7. H. S. Park, S. Y. Kwon, K. J. Seo, W. B. Im, J. P. Wu, and S. K. Kim, *J. Coat. Technol.*, **71**(899), 59 (1999).
8. P. I. Kordomenos, K. C. Frisch, H. X. Xiao, and N. Sabbah, *J. Coat. Technol.*, **57**(723), 23 (1985).
9. H. J. Yoo and H. J. Lee, *J. Kor. Fiber Soc.*, **34**, 452 (1997).
10. J. H. Keun, Ph. D. Dissertation, Myongji Univ., Yongin, Korea, p 16-17 (1994).
11. H. S. Park and M. S. Pyoun, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **7**(2), 63 (1990).
12. W. C. Kuryla and A. J. Papa, *Flame Retardancy of Polymeric Materials*, Marcel Dekker, Inc., New York, Vol **4**, p 6-8 (1982).
13. H. S. Park, D. W. Kim, K. H. Hwang, B. S. Yoon, J. P. Wu, J. W. Park, H. S. Hahm, and W. B. Im, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 2316 (2001).
14. M. Wismer, H. P. Poerge, P. R. Mosso, and J. F. Foote, U. S. Patent 3,407,150 (1968).
15. T. A. Misev, *J. Coat. Technol.*, **61**(772), 49 (1989).
16. A. T. Erciyes, F. S. Erkal, and O. S. Kabasakal, *J. Coat. Technol.*, **64**(815), 61 (1992).
17. F. Dorrego, M. P. Luxan, and M. Ruiz, *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, **77**(2), 70 (1994).
18. R. F. Baker and S. L. Knight, *Mod. Paint Coat.*, **76**(7), 26 (1986).
19. H. J. Lanson, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, Vol **1**, p 656 (1985).
20. J. Kochanowski and A. D. Wambach, U. S. Patent 4,104,242 (1978).
21. W. C. Kuryla and A. J. Papa, *Flame Retardancy of Polymeric Materials*, Marcel Dekker, Inc., New York, Vol **3**, p 1-61 (1980).
22. J. Green, *Plastics Compounding*, **10**(3), 57 (1987).
23. L. J. Calbo, "Handbook of Coating Additives" Marcel Dekker Inc., New York, Vol **1**, p 125 (1992).