J. of Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 23, No. 4. December, 2006. 328~339

인과 염소 함유 변성폴리에스터와 HDI-Trimer에 의한 PU 난연도료의 제조 및 도막특성화

김송형 · 홍석영 · 유규열 · 안성환 · 함현식 · 박홍수†

명지대학교 공과대학 화학공학과

(2006년 5월 2일 접수 ; 2006년 11월 15일 채택)

Preparation and Characterization of PU Flame-Retardant Coatings Using Modified Polyester Containing Phosphorus/Chlorine and HDI-Trimer

Song-Hyoung Kim · Seok-Young Hong · Gyu-Yeol Yoo · Sung-Hwan Ahn
Hyun-Sik Hahm · Hong-Soo Park†

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
(Received May 2, 2006 ; Accepted Nov. 15, 2006)

Abstract : The PU flame-retardant coatings (TTBAH, ATBAH-10C, -20C, and -30C) were prepared using the synthesized ATBAs and HDI-trimer as curing agent at room temperature. The physical properties of PU flame-retardant coatings with chlorine and phosphorus were inferior to those with phosphorus only and the properties were getting worse with increasing chlorine content. Flame retardancy was tested with three methods. With the vertical method, complete combustion time of ATBAHs were 259~347 seconds, which means that the prepared coatings are good flame-retardant. With the 45° Meckel burner method, char lengths of the three prepared coatings were less than 2.9 cm, which indicates that the prepared coatings are first grade. With the limiting oxygen index (LOI) method, the LOI values of the three prepared coatings were in the range of 30~35%, which proves good flame retardancy of the prepared coatings. from the result of flame retardancy tests of the specimens that contain the same amounts of flame retarding compounds. it was found that the coatings containing both phosphorus and chlorine show higher flame retardancy than the coatings containing only phosphorus. This indicates that there exists, some synergy effect between coexisting phosphorus and chlorine.

Keywords : modified polyester, phosphorus/chlorine, HDI-trimer.

1. 서 론

최근 고도의 산업화가 진행되면서 플라스틱의 수요가 급격히 늘어나고 있는 추세인데, 플라스틱은 대부분 탄소, 수소 및 산소의 성분으로 구성된 유기물질이어서 쉽게 연소되는 결함을 갖고 있다. 따라서 플라스틱의 난연화가 법규로 강화되어 있다(KS F 2257, KS F 2271, KS M 5328).

†주저자 (e-mail : hongsu@mju.ac.kr)

플라스틱의 난연화 방법에는 첫째로 분자구조의 개질을 통한 내열성 플라스틱의 제조[1], 둘째로 난연 성분을 플라스틱 구조내에 화학적으로 결합시키는 법(반응형 난연제)[2], 셋째로 난연제를 플라스틱 내에 물리적으로 첨가시키는 법(첨가형 난연제)[3], 넷째로 난연제의 코팅 또는 페인팅을 하거나 제품 디자인 변경을 통한 내열성 향상을 도모하는 법[4] 등이 있다.

플라스틱의 내·외장재의 난연화 코팅에는 난연도료가 사용되는데, 난연도료는 철골내화피복재의 주용도로 많이 쓰이는 발포성 난연도료[5,6]와 구조물의 내·외장재로 주로 사용되는 비발포성 난연도료[7,8]로 크게 구분되고 있다. 난연도료의 구성성분중 가장 중요시되는 모체수지는 그 종류가 다양한데, 최근에는 도막의 밀착성,고도의 내마모성, 우수한 내후성 및 내약품성 등의 물성을 갖춘 폴리우레탄(PU) 수지에 관한 선호도가 가장 높다[9]. PU 난연도료는 다양한 형태의 방법으로 제조가 가능한데, 일반적으로 오일변성, 습기경화, 블록화형의 1성분계와 촉매경화형과 폴리올경화형의 2성분계로 크게 대별된다. 이들 제조공정 중 최근 가장 널리 쓰이는 형태는 2성분계의 폴리올경화형 타입이다. 이는 반응성이 큰 폴리올과 이소시아네이트가 쉽게 부가중합을 행하여 강인한 3차원적 망상구조를 이룸으로써[10] 다른 도료들에 비해 우수한 도막물성을 나타낼 뿐만 아니라 폴리올 성분에 난연성기의 도입이 원활한 장점을 갖고 있기 때문이다[11].

PU 난연도료의 난연화 성분에는 할로겐과인 화합물이 가장 잘 알려져 있는데, 할로겐 성분의 난연도료[12,13]와 인 성분의 난연도료[14,15]에 관한 연구가 많이 진행되어 왔다. 그러나 최근에 이르러 완전 무독성인 인계의 난연도료에 관한 인기가 점차 증가되었는데, 다음과 같은 문제점을 앉게 되었다. 즉, 비발포성 난연도료에 속하는 PU 난연도료가 구조물의 외장재로는 다량의 인 단독 PU 난연도료 사용이 가능하나, 내장재에는 인과 할로겐 난연도료의 병용사용이 불가피하게 되었다. 이는 내장재의 경우 많은 양을 코팅할 경우 도장 표면이 거칠어지고 빳빳해지는 경향을 나타내며 도막 내부 또는 측면에 갈라짐(crack) 결함이 자주 발생하기 때문이다[16].

따라서 최근에는 인과 할로겐 성분을 공유하여 난연 시너지 효과도 겸비한 좀 더 강력한 난연효과를 발휘하는 복합성분의 난연도료 개발에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다[17,18].

본 연구에서는 저자들이 전보[19]에서 합성한 PU 난연연료의 모체수지인 인과 염소 함유 변성폴리에스터와 이소시아네이트 계인 hexamethylene diisocyanate -trimer를 선택하여 상온경화시켜 2성분계 PU 난연연료를 제조하였다. 제조된 도료로서 도막시편을 제작하여 제반의 도막물성을 측정하여 난연도료와 비난연도료와의 도막물성 값들을 서로 비교하였고, 3종의 난연시험법으로 난연시험을 실시하여 그의 난연효과를 살펴보았으며, 도막시편에 코팅시에 똑같은 난연성능을 갖는 이론량을 산출하여 그 양을 코팅한 다음 별도의 난연시험을 수행하여 인과 염소기에 의한 난연 시너지 효과도 알아보았다.

2. 실 험

2.1. 약 품

난연화 성분의 수지는 전보[19]에서 합성한 인과 염소 함유 변성폴리에스터수지, 2성분계 난연도료의 난연수지용 강화제는 hexamethylene diisocyanate-trimer (HDI-trimer)[Leverkusen Co., Desmodur N-3600, 고형분 함량 100%, NCO 함량 23.0%, 점도(23℃) 약 1200mPa · s], 백색안료는 TiO_2 [British Titan Product Co., R-706], 분산제는 BYK-320 [BYK-Chemie Co.], 균염제는 BYK-341[BYK-Chemie Co.], UV안정제는 Tinuvin-5050 [Ciba-Geigy Co.], 경화촉진제는 dibutyl tindilaurate [송원산업(주)] 및 소포제는 BYK-065 [BYK-Chemie Co.]를 각각 사용하였다.

2.2. 난연도료의 제조

본 실험에서의 난연도료는 주제와 경화제의 2성분계로 이루어지는데, 주제는 안료분산공정(Part A)과 희석공정(Part B)으로 세분화되고, 경화제는 경화공정 (Part C)으로 구성된다.

Part A는 약재로서 난연화 폴리에스터 100g에 소포제인 BYK-065 0.6g, 분산제인 BYK-320 3.6g, 백색안료인 TiO_2 83.5g ethyl acetate 28.0g, cellosolve acetate 28.0g으로,

Part B는 UV안정제로서 Tinuvin-5050 1.5g, 균열제인 BYK-341 1.2g ethyl cellosolve 25.3g 경화촉매제인 dibutyl tindilaurate 1.0g으로 각각 배합되었다. 또한 Part C는 HDI-trimer인 Desmodur N-3600 99.3g에 유기용매인 cellosolve acetate 16.0g 및 자일렌 16.0g으로 구성되었다. 한편 2성분계 난연도료의 제조는 위에서 언급한 주제공정에 속하는 용액 272.7g과 경화제 공정에 속하는 용액 131.3g으로 이루어 졌는데, PU난연도료의 명칭을 공시험인 TTBA/HDI-trimer 일때는 TTBAH로, 난연성분인 DCA 함량 10, 20, 30wt% 함유한 ATBA-10C/HDI-trimer, ATBA-20C/HDI-trimer, ATBA-30C/HDI- trimer인 경우는 ATBAH-10C, ATBAH-20C, ATBAH-30C으로 명칭을 정하였다.

2.3. 난연도료의 도막물성 시험

난연도료의 도막물성을 측정키 위한 도막시편을 제작하였는데, 본 실험에서는 시편의 소재를 주석판(KS D 3516)으로 한정하였다. 주석판에 의한 도막시편 제작과정은 아래와 같다. 먼저 KS M 5000-1112의 도료시험용 주석판 조제방법에 따라 시편을 준비하고 KS L 6004(내수연마지)의 280번으로 금속광택이 날 때까지 균등하게 연마하고 유리염소나 염산을 포함하지 않은 퍼클로로에틸렌으로 세척한 다음 열풍으로 건조시키고 다시 상온으로 하여 도료를 젖은도막 두께가 0.076mm가 되도록 Doctor Film Applicator 0.15mm (0.006 inch)를 사용하여 도포한 후, 상대습도 50±4%, 온도 23±1℃의 항온항습실에서 7일간 건조시켰으며, 도장시 재도장 간격은 3시간으로 조정하였다.

또한 난연도료의 물성시험은 앞에서 제작한 도막시편을 사용하여 Table 1의 물성측정 기준에 맞추어 실시하였다.

2.4. 도료의 난연성 시험

도료의 난연성 시험은 연소성 시험법에 속하는 수직 및 수평법 (ASTM D 1433), 45° Meckel burner법 (JIS Z 2150) 및 산소지수법 (limiting oxygen index : LOI법)의 3종류 시험법을 채택하였다.

수직시험은 127×12.7×3mm인 시험시편을 제작하여 수직으로 고정시킨 다음 메탄 불꽃을 1 inch 높이로 조절하여 시험시편의 하단중앙부에 10초간 연소시킨 후 불꽃을 제거하고 시편의 계속적인 연소시간을 측정하여 난연성을 시험하는 방법이다. 수평시험은 수직시험과 동일한 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 시험하는 방법

Table 1. Test Method and Instrument for Physical Properties

Physical property	Instrument	Test method
Viscosity (KU)	Krebs-Stormer viscometer Pacific Scientific Co., serial 80328	KS M 5000-2122
60° Specular gloss	Glossmeter Pacific Scientific Co., Glossgard II	KS M 5000-3312
Hardness	Pencil hardness tester Yasuda Seiki Seisakusho, serial 4664	—
Cross-hatch adhesion	Cross-cut test	KS M 5981
Flexibility	Mandrel Pacific Scientific Co., Conical	KS M 5000-3331
Impact resistance	DuPont impact tester Ureshima Seisakusho Ltd., type 552	JIS K 5400
Pot-life	Krebs-Stormer viscometer	—
Drying time	Dry-hard method	KS M 5000-2512
Accelerated weathering resistance	QUV accelerated weathering tester Q-Panel Co.	KS M 5000-3231

이다.

45° Meckel burner법은 3종의 합성직물을 시료로 채택하여 난연성을 측정한 것인데, 합성직물의 시료는 다음과 같은 조건으로 제작하였다. 아크릴 직물의 난연 가공은 먼저 경화전의 도료인 ATBAH-10C, ATBAH-20C, ATBAH-30C를 용매인 메탄올에 용해시켜 각각 20wt%의 유용액을 만들어 처리용액으로 하였다. 직물시료는 정련한 아크릴직물[100%, 한일합섬(주)의 Ne 2/36으로 제직]을 택하여 1dip padding하여 wet pick-up[20]을 80%로 낮추었다. 이들 처리시료는 100℃에서 5분간 경화시켜서 물성측정용 시료로 사용하였다. 나일론 직물의 난연가공은 정련한 나일론 태피터[동양 나일론(주)의 70D/24F]에 처리하였는데, 용액의 조성과 처리조건은 앞의 아크릴 직물일 때와 같게 하여 wet pick-up이 60%가 되도록 하였으며 경화조건도 아크릴 직물일 때와 동일하게 하였다. 폴리에스테르 직물의 난연가공은 정련한 폴리에스테르 태피터[삼영직물(주)의 75D/ 24F]에 처리하였는데, 용액의 조성, wet pick-up 및 경화조건을 나일론 태피터시와 같은 조건으로 하였다.

LOI법에 의한 난연성 평가는 ISO 4589 시험방법[21]에 의거하여 측정하였는데, 투명한 통안에 산소와 질소의 혼합가스를 일정하게 유지하고 수직으로 시편 (시편크기 6.5×145×3mm)을 장착하여 위쪽을 점화시켜 불이 타들어 가는 산소의 최저농도를 구하는 방법으로 일본 SUGA 시험기(주)의 연소성 시험기(ON-1형)를 사용하여 시험하였다.

한편 시너지 효과에 의한 난연성 시험을 별도로 실시하였는데, 그의 도막시편 제작방법은 아래와 같은 조건으로 하였다. 일찍이 Lion[22]은 PU 수지에 대한 인과 염소의 동일한 난연효과의 비율을 인 성분 1.5wt%에 대하여 염소성분 18~20wt%에 상응한다고 주장한 바 있다. 이러한 이론에 근거하여 이론적으로 동일한 난연효과의 조건을 두기 위해서 난연화 에스터 즉, TTBA, ATBA-10C. ATBA-20C, ATBA-30C의 각각의 양을 100, 90, 80 및 70%의 비율로 정하고 안료 및 기타의 첨가제들 양은 고정시켜 배합하여 LOI법에 알맞은 시편을 제작하였다. 제작된 시편으로 앞에서 거론한 LOI법의 측정방법에 의거하여 난연성 시험을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

전보[19]에서 PU 난연도료용 인과 염소함유 폴리에스터를 합성하여 그 명칭을 ATBA라 하였다. ATBA는 poly(DCA-adduct/TBOP/1,4-BD/AA)인 4원공중합체 인데 DCA-adduct과 TBOP는 전보에서 합성한 중간체로서 DCA-adduct는 neohexandiol dichloroacetic acid를, TBOP는 tetramethylene bis(orthophosphate)를 각각 나타낸 것이다.

Table 2에 ATBA류의 반응물의 조성량과 중합에서의 물성값들을 열거하였는데, 표에서 DCA 10, 20, 30wt% 함유한 명칭을 ATBA-10, ATBA-20, ATBA-30으로 정하였다. 표에서 ATBA-10A는 중합온도의 상승으로 고온에서 겔화되었고, ATBA-10B는 중합온도의 저하로 탈수량과 수득률이 낮아졌으며, ATBA-10D는 ATBA-10C와 비교하여 150℃에서 시간을 30분간 더 연장시킨 것인데 결과적으로 88%의 동일한 수득률을 보임으로써 적정 반응조건은 ATBA-10C임을 알았다. 또한 ATBA-20류 및 ATBA-30류의 경우도 ATBA-10류와 비슷한 조건으로 중합하여 반응조건을 알아보았으나, Table 2에서와 같이 ATBA-10류의 경우와 비슷한 양상을 나타냄으로써 ATBA-20C와 ATBA-30C를 적정 반응조건으로 결정하였다.

3.1. 2성분계 난연도료의 배합조건

2성분계 난연도료는 주제와 경화제의 2성분계로 이루어지는데, 주제 공정은 다시 안료분산 공정과 희석 공정으로 세분화되고 경화제 공정은 경화제를 희석시키는 공정을 말한다.

안료분산 공정에서는 변성폴리에스터 프리폴리머, 백색안료, 분산제, 소포제, 에틸아세테이트 및 셀로솔브아세테이트 성분으로, 희석 공정은 UV안정제, 균염제, 경화촉진제 및 에틸셀로솔브 성분으로 구성되었다. 강화제 공정은 HDI-trimer, 셀로솔브아세테이트 및 자일렌 성분으로 이루어 졌다. 주제공정과 경화제 공정은 앞의 22절의 배합조건으로 블랜드 하였다.

2성분계 PU 난연도료의 제조시 2성분계의 블랜드 조성비율을 알아보면, 주제공정 용액 : 경화 공정 용액의 블랜드 비율은 2.1 : 1.0, 안료 : 바인더 비율은 29.5 : 70.5 및 NCO/OH의 당량비는 1.4의 조건으로 하였다. 당량비는 도료 도막의 물성범위를 고려하여 정한 것이다.

Table 2. Polycondensation Conditions and Yields for TTBA and ATBAs

Products	Meterials						Reaction condition		Dehydration (mL)	Yield (%)
	TMP[a] (g)	TBOP[b] (g)	1,4-BD[c] (g)	AA[d] (g)	DCA-adduct[e] (g)	Toluene (g)	Temp (℃)	Time (hr)		
TTBA	103.8	59.3	118.3	179.9	—	16	100~150	5.2	60.9	90
ATBA-10A	—	59.3	165.1	139.4	87.5	16	100~160	6.1	51.0	—
ATBA-10B	—	59.3	165.1	139.4	87.5	16	100~145	4.5	49.4	84
ATBA-10C	—	59.3	165.1	139.4	87.5	16	100~150	5.0	50.8	88
ATBA-10D	—	59.3	165.1	139.4	87.5	16	100~150	5.5	51.0	88
ATBA-20A	—	59.3	108.1	98.9	175.0	16	100~150	5.2	40.7	—
ATBA-20B	—	59.3	108.1	98.9	175.0	16	100~140	4.0	38.5	83
ATBA-20C	—	59.3	108.1	98.9	175.0	16	100~145	4.1	40.8	86
ATBA-20D	—	59.3	108.1	98.9	175.0	16	100~145	4.3	40.9	85
ATBA-30A	—	59.3	51.1	58.4	262.5	16	100~150	5.0	30.6	—
ATBA-30B	—	59.3	51.1	58.4	262.5	16	100~135	3.5	30.2	81
ATBA-30C	—	59.3	51.1	58.4	262.5	16	100~143	4.0	30.8	83
ATBA-30D	—	59.3	51.1	58.4	262.5	16	100~143	4.2	31.0	83

[a]TMP : Trimethylolpropane, [b]TBOP : Tetramethylene bis(orthophosphate), [c]1,4-BD : 1,4-Butanediol, [d]AA : Adipic acid, [e]DCA-adduct : Trimethylolpropane/Dichloroacetic acid intermediate.

3.2. 난연도료의 도막물성 비교

염소와 인 함유 변성폴리에스터에 HDI-trimer 경화제를 블랜드하고 2.2절의 기타 약재를 배합하여 도막시편을 제작한 후, 공시험의 난연도막인 TTBAH와 DCA의 염소 함량을 변화시킨 난연도막인 ATBAH-10C, ATBAH-20C, ATBAH-30C의 물성측정을 통하여 도막물성을 비교 검토해 보았다. 단 공시험의 난연도막인 TTBAH는 인 성분만을 함유한 것이고, ATBAH-10C, ATBAH-20C 및 ATBAH-30C는 염소와 인 인분을 공유한 도막시편인 것이다.

Table 3에 이들 4종의 도막시편으로 물성시험을 실시한 결과를 표시하였다. 표에서 점도(적정선 70KU : Krebs-Stormer Unit)는 인 단독 함유할 때가 적정선에 도달하였으며, 인과 염소성분을 공유시에는 염소 함량이 증가할수록 점차 점도가 저하되는 경향을 나타내었다. 60° 경면광택도(90이상 양호)는 염소 함량이 많아질수록 그 값이 저하되어 점차 불량해지는 결과를 초래했는데, 이는 평활성 불량 때문인 것으로 판명되었다. 연필경도(H이상 양호)는 모두 도막시료가 대체로 물은편이었으며, 접착력(90이상 양호)은 모두가 우수하게, 굴곡성 및 내충격강도는 모두가 양호하게 각각 나타났다. 가사시간(4시간 이상 양호)은 우수하게, 그 반면 건조시간(4시간 이내 양호)은 건조가 아주 느리게 진행되어 불량함을 보여주었다. 또한 촉진내후성 시험에 속하는 500시간의 QUV시험에서 광택보존율(80이하 양호)과 60° 경면광택도(70이하 양호)는 모두가 나쁘게, 색차(3이하 우수), 황변도(1.0이하 우수) 및 명도지수차(±3이하 양호)의 값들은 모두가 좋게 나왔다.

이상의 결과를 놓고서 각종 수치의 값들을 비교해 본 결과 인 단독 사용시 보다 인과 염소를 공유한 쪽의 도막물성이 전반적으로 저하되는 경향을 보여주었으며, 염소 성분이 많아질수록 도막물성 값들이 더욱 불량해짐을 확인하였다.

3.3. 난연도료의 난연성 비교

PU계 난연도료는 폭발적인 연소를 하지 않고 불꽃을 제거하면 도막의 연소가 자연히 정지되는 즉, 자기 소화성 도료이다[23]. 자기소화

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

Physical property	TTBAH[a]	ATBAH-10C[b]	ATBAH-20C[c]	ATBAH-30C[d]
Viscosity (KU)	74	67	64	63
60° Specular gloss	89.4	88.6	81.8	57.9
Pencil hardness	HB	HB	HB	HB
Cross-hatch adhesion (%)	100	100	100	100
Flexibility (1/8 inch)	good	good	good	good
Impact resistance				
(50cm/500g) direct	good	good	good	good
reverse	good	good	good	good
Pot-life (hr)	10	13	18	18
Drying time (hr)	20	22	24	24
Accelerated weathering				
resistance, QUV (500hr)				
gloss retention (%)	71.5	60.9	49.8	41.2
60° specular gloss	65.8	61.0	55.3	52.1
color difference (ΔE)	0.67	1.02	1.03	2.22
yellowness index (ΔN)	+0.25	-0.45	-0.59	-1.76
lightness index				
difference (ΔL)	-0.23	+0.55	+0.67	-1.17

[a]TTBAH : TTBA/HDI-trimer, [b]ATBAH-10C : ATBA-10C/HDI-trimer,
[c]ATBAH-20C : ATBA-20C/HDI-trimer, [d]ATBAH-30C : ATBA-30C/HDI-trimer.

성 도료의 대표적인 난연성분으로는 할로겐계와 인계로 구분되고 있다.

할로겐계 난연도료는 기체상에서 발생하는 라디칼을 안정화시켜 난연효과를 갖게 함이 주목적인데, 좀 더 부언하면 연소과정에서 생성되는 할로겐 수소화물(HX)이 가연성 물질의 산화촉매로 작용하여 산화된 물질을 고리화 구조를 거쳐 최종 탄소화합물로 바뀌게 되는데, 이 화합물이 산소 및 잠열을 차단함으로써 가연성 물질이 연소영역 이하에 머물도록 도와주는 역할을 하는 것이다[24]. 이에 반하여 인계 난연도료는 연소할 때 열분해에 의해 폴리메타인산을 생성하고 이것이 보호층을 형성하는 경우와 폴리메타인산이 생성될 때의 탈수작용에 의해서 생성되는 탄소피막이 산소를 차단하여 연소를 막는 경우의 2가지 요소에 의거하여 난연효과를 부여케 되는 것이다[25].

본 연구에서는 변성폴리에스터 구조의 사슬내에 염소와 인기를 공유함으로써 소위 염소/인 복합제의 난연도료를 제조하여 보다 더 좋은 성능의 난연효과를 얻고자 하였다.

Table 4는 인 단독 또는 인과 염소 변용의 PU계 난연도료의 수직법과 수평법에 의한 연소성 시험을 수행한 것인데, 수직법에서 인 단독 함유 TTBAH의 연소시간이 213초 인데 대하여 인과 염소를 공유한 ATBAH-10C, ATBAH-20C, ATBAH-30C는 259~347초 범위로 나타나 연소시간이 더 길림으로써 인과 염소를 공유한 쪽의 난연성이 더 좋음을 알았으며, 염소 함량이 증가할수록 난연효과가 더 향상됨을 확인하였다. 또한 수평시험에서는 TTBAH의 완전 연소시간이 303초로 나타났으나 기타의 난연도료들은 도막에 불꽃을 강하게 점화시켜도 발화된 후 곧 꺼짐으로써 측정이 불가능하였다.

Table 5~7은 3종의 합성직물로 이루어진 난연화 시료로서 45° Meckel burner법으로 탄화길이, 잔진 및 잔염을 측정한 결과를 제시한 것이다. 탄화장 시험중 아크릴직물의 난연성에서는 인 단독 함유한 TTBAH는 탄화길이 5.6cm 및 잔진이 20초로, 염소와 인을 공유한 TTBAH류는 3.1cm이하 및 잔염과 잔진이 0초로 각각 나타나 ATBAH류 쪽의 난연효과가 더 양호하게 나타났을 뿐만 아니라 난연 1급(탄화

Table 4. Flame Retardancy Tests of Prepared PU Coatings

Testing methods	TTBAH[a] (sec)	ATBAH-10C[b] (sec)	ATBAH-20C[c] (sec)	ATBAH-30C[d] (sec)
Vertical	213[e]	259	316	347
Horizontal	303	SE[f]	SE	SE

[a]TTBAH : TTBA/HDI-trimer
[b]ATBAH-10C : ATBA-10C/HDI-trimer
[c]ATBAH-20C : ATBA-20C/HDI-trimer
[d]ATBAH-30C : ATBA-30C/HDI-trimer
[e]The average value obtained from the result of five independent tests
[f]SE : self-extinguishing property.

Table 5. Flame Retardancy of Acrylic Fabrics Treated with Synthesized Flame-Retardant Coatings

Products	Concentration (wt%)	45° Meckel burner method		
		Char length (cm)	Afterflaming[a] (sec)	Afterglow[b] (sec)
Untreated	0	BEL[c]	0	0
TTBAH	20	5.6	3.0	2.0
ATBAH-10C	20	3.1	0	0
ATBAH-20C	20	2.4	0	0
ATBAH-30C	20	2.2	0	0
ABTTC-20C[d]	20	2.7	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, 1 min after from the end of heating.
[c]Burned entire length.
[d]ABTTC-20C : PU flame-retardant coatings using 2,4-dichlorobenzoic acid modified polyester containing phosphorus and allophanate-trimer.

Table 6. Flame Retardancy of Polyester Taffeta Treated with Synthesized Flame-Retardant Coatings

Products	Concentration (wt%)	45° Meckel burner method		
		Char Length (cm)	Afterflaming[a] (sec)	Afterglow[b] (sec)
B-5[a]	0	7.8	2	0
B-6[b]	0	BEL	0	0
TTBAH	20	5.1	1	0
ATBAH-10C	20	2.9	0	0
ATBAH-20C	20	2.3	0	0
ATBAH-30C	20	2.0	0	0
ABTTC-20C	20	2.6	0	0

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

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

Products	Concentration (wt%)	45° Meckel burner method		
		Char length (cm)	Afterflaming (sec)	Afterglow (sec)
B-7[a]	0	8.9	0	0
B-8[b]	0	BEL	0	0
TTBAH	20	5.7	0	0
ATBAH-10C	20	3.0	0	0
ATBAH-20C	20	2.6	0	0
ATBAH-30C	20	2.4	0	0
ABTTC-20C	20	2.9	0	0

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

길이 5.0cm이하, 잔염 및 잔진 1.0초 이하)에 해당되었다. 또한 폴리에스터 태피터와 나일론 태피터에서도 난연수지가 아크릴 직물일 때와 거의 비슷한 경향을 보임으로써 난연효과가 우수함이 입증되었다.

그러나 비교 시험한 Kim[26]이 합성한 ABTTC-20C의 경우는 3종의 합성직물에서 탄화길이가 2.6~2.9cm로 나타나 난연성분을 같게 취한 본 실험에서의 ATBAH-20C (탄화길이 2.3~2.6cm)보다 난연효과가 다소 저하됨을 알 수 있었다. 즉, 염소계 난연성분으로서 dichlorobenzoic acid를 함유한 ABTTC-20C보다 dichloroacetic acid를 함유한 ATBAH-20C 쪽의 난연성이 더 좋음을 의미하는데, 이러한 현상은 지방족 할로겐 화합물의 난연성이 방향족 할로겐 화합물 쪽 보다 더 양호하다는 이론[27]과 잘 일치하는 것으로서 이렇게 난연성에 차이가 생기는 것은 결합에너지가 강하면 할로

겐 원소가 염소시에 잘 떨어지기 어렵기 때문인 것으로, 다시 부언하면 방향족계는 불포화 고리의 공명효과(mesomeric effect)로서 공명에너지 만큼 안정화하기 때문인 것으로 해석되었다.

Fig. 1은 LOI법에 의한 난연성을 측정한 결과인데, 난연성분인 DCA 함량변화에 따른 난연도막의 LOI값을 도표로서 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 DCA의 함량이 0~30wt%로 증가함에 따라 LOI값은 23~35%의 높은 값을 나타내었으며, DCA의 함량 10wt% 이상부터 LOI값이 30%를 상회하는 양호한 수치를 보여주었다. DCA가 미함유된 TTBAH도 LOI값이 25%로서 상당히 높게 나타났는데, 이는 TTBAH속에 이미 인 화합물의 P 함량이 2wt%가 들어있기 때문인 것으로 해석되었다. 또한 Kim[26]이 합성한 ABTTC-20C의 경우는 23%의 LOI값을 나타냄으로써 본 연구의 ATBAH-20C보다 조금 수치가 떨어짐을 알았다.

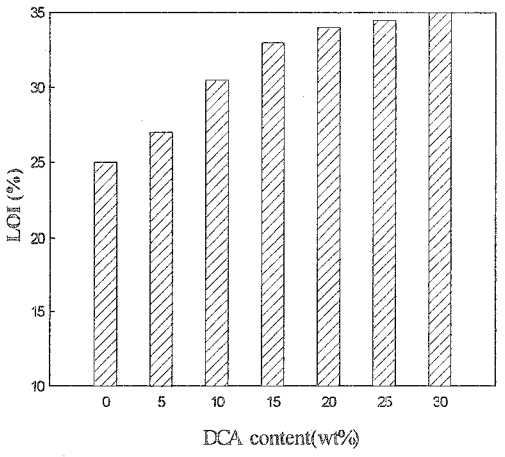

Fig. 1. Relationship between LOI and dichloroacetic acid contents of modified polyester in the two-component PU flame-retardant coatings.

3.4. 연소/인 복합계 도료의 난연 시너지효과 검토

염소와 인을 공유한 난연도료의 난연화 메커니즘에 대해서는 아직까지 명확한 정설이 없는 설정이다. 다만 아래와 같은 내용으로 그의 연소과정 내지는 난연화 거동현상을 설명하고 있다. 즉, 염소/인 복합계의 경우 phosphorus halide와 oxyhalide는 hydrogen halide (HX)보다 우수한 라디칼 포착체이며 끓는점과 비중이 높기 때문에 연소영역에 머무르는 시간이 길어져 그 만큼 기체상태에서 난연상승 효과를 부여하며 이에 따라 연소를 억제시킨다는 내용이 알려져 있다[28].

염소/인 복합계인 PU 난연도료의 난연 시너지효과를 알아보기 위하여 도막시편을 제작하였다. 같은 난연조성을 두기 위해 기타 약제의 양을 100, 90, 80 및 70% 비율로 두었을 때의 난연도막의 명칭을 TTBAH-S, ATBAH-10CS, ATBAH-20CS, ATBAH-30CS로 각각 명명하였다.

Fig. 2는 동일한 난연조성하의 도박시편으로 LOI법에 따른 난연성을 측정한 결과인데, 난연성이 양호한 순서는 ATBAH-20CS> ATBAH-30CS>ATBAH-10CS> TTBAH-S로서 인을 단독 함유한 TTBAHS보다 염소/인 복합계인 3종의 ATBAH류 쪽이 조금 더 좋은 결과를 보여주었다. 이러한 결과로서 염소와 인에 의한 난연 시너지효과가 일부 나타남을 인지할 수 있었으며, 또한 4종의 PU 난연도료에서 인과 염소의 성분 비율(무게비)이 1 : 10일때 즉, 인과 염소의 몰비가 1.0 : 8.8일때 최대의 난연효과를 발휘함을 알 수 있었다.

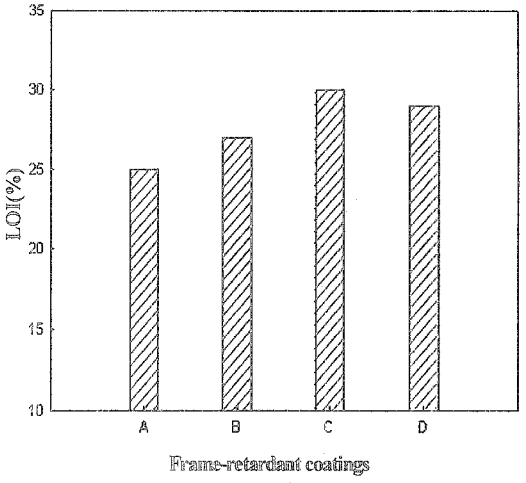

Fig. 2. LOI values of various flame-retardant coatings.
A : TTBAHS, B : ATBAH-10CS,
C : ATBAH-20CS,
D : ATBAH-30CS.

4. 결 론

전보에서 합성한 ATBA류와 hexamethylene diisocyanate-trimer 경화제를 블랜드하여 상온 경화시켜 2성분계 PU 난연도료(ATBAH-10C, ATBAH-20C, ATBAH-30C)를 제조하였다. 제조된 ATBAH류의 난연도료로서 도막시편을 제작하여 물성측정용 시료를 만든 다음, 도막물성 시험과 난연성 시험을 실시한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 도막물성 측정 결과 접착력, 굴곡성, 내충격강도, 및 가사시간 등은 모든 도막시료가 양호하게 나타났으나, 기타의 도막물성들은 인과 염소성분 공유시의 염소 함량이 증가함에 따라 그 값들이 점차 불량해 짐을 확인하였다.

2. 수직법에 의한 연소성 시험에서 인 단독 함유한 TTBAH의 완전 연소시간이 213초로, 염소와 인을 공유한 3종의 ATBAH류는 259~347초 범위로 나타나 ATBAH류 쪽의 난연성이 더 좋게 나타났으며, 염소 함량이 증가할수록 난연성이 향상됨을 알았다.

3. 45° Meckel burner법에서 제조된 3종의 난연도료 모두가 탄화길이 2.0cm 이하로 나타나 난연1급에 해당되었으며, LOI법에서는 3종의 난연도료가 30~35%의 LOI 값을 나타내어 난연성이 우수함을 확인하였다.

4. 동일한 난연성분 조성하의 도박시편으로 LOI법에 따른 난연성 시험 결과, 인을 단독 함유한 시료보다 염소/인 복합계의 3종 시료 모두가 난연효과가 더 좋은 것으로 미루어 염소와 인에 의한 난연 시너지효과가 일부 일어남을 알 수 있었다.

감사의 글

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

참고문헌

1. H. J. Jin, F. Zhou, L. B. Wang, and K. Lu, Effect of Plastic Deformation on Thermal Stability in Metallic Glasses, *Scripta Materialia*, 44(7), 1083-1087 (2001).
2. T. L. Zhang, S. J. Zhang, and Z. Jia, Synthesis of Highly Reactive Flame Retardant Polyether Polyol, *Yingyong Huaxue*, 21(3), 301-304 (2004).
3. A. Keneko, Injection Molding of ABS/PVC Blended Flame Retardant Resins, *Plastics Age*, 23(12), 107-110 (1997).
4. H. Amano and H. Kino, "Heat-Resistant Surface-Treated Powder for Engineering Plastic Addictive", Jpn. Kokai Tokyo Koho, 210876A2 (2004).
5. Q. W. Xu, R. Fang, G. J. Wang, and L. Liu, Study on the Evaluation System of the Charring Layer Structure of the Intumescent Fire- Retardant Coatings, *Jianzhu Cailiao Xuebao*, 9(1), 46-51 (2006).
6. G. J. Griffin, A. D. Bicknell, and T. J. Brown, Studies on the Effect of Atmospheric Oxygen Content on the Thermal Resistance of Intumescent, Fire-Retardant Coatings, *J. Fire Sciences*, 23(4), 303-328 (2005).
7. E. Kakikura, T. Sasaki, Y. Noguchi, and K. Itagaki, Performance Advantages of Polycrystalline Alumina Fiber Non-Intumescent Mat in Catalytic Converters, *Soc. Automotive Engineers*, SP-1944, 237-242 (2005).
8. S. Karatas, Z. Hosgor, Y. Menceloglu, K. A. Yusuf, and A. Gungor, Synthesis and Characterization of Flame-Retarding UV-curable Organic-Inorganic Hybrid Coatings, *J. Appl. Polym. Sci.*, 102(2), 1906-1914 (2006).

9. C. H. Jung, H. J. Park, S. R. Kim, J. P. Wu, M. S. Kim, and H. S. Park, Preparation and Characterization of Polymethane Flame-Retardant Coatings Containing Trichloro Lactone Modified Polyesters, *Polymer(Korea)*, 26(2), 200-208 (2002).
10. I. M. Yang, S. R. Kim, H. J. Park, H. S. Hahm, J. P. Wu, and H. S. Park, Physical Properties and Flame Retardancy of PU Coatings Polymerized with Two Different Types of Isocyanates and Dichloro-Polyester Polyol, *Polymer (Korea)*, 26(2), 193-199 (2002).
11. E. K. Park, I. M. Yang, D. W. Kim, K. H. Hwang, and H. S. Park, Synthesis and Characterization of PU Flame- Retardant Coatings Using Tribromo Modified Polyesters, *Polymer(Korea)*, 25(3), 391-398 (2001).
12. S. H. Mansour, J. N. Asaad, S. L. Abd-EL-Messieh, Synthesis and Characterization of Brominated Polyester Composites, *J. Appl. Polym. Sci.*, 102(2), 1356-1365 (2006).
13. P. Lipkowski, S. J. Grabowski, and J. Leszczynsky, Properties of the Halogen-Hydride Interaction : An Ab Initio and Atoms in Molecules Analysis, *J. Physical Chemistry A*, 110(34), 10296-10302 (2006).
14. M. Jimenez, S. Duquesne, and S. Bourbigot, Characteration of the Performance of an Intumescent Fire Protective Coating, *Surface and Coatings Technol.*, 201(3-4), 979-987 (2006).
15. G. M. Armstrong, "Fire Retardant Thermosetting Compositions with Liquid and Particulate Phosphorus Containing Compounds", Brit. UK Pat. Appl., 2417030A1 (2006).
16. 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).
17. S. V. Levchik and E. D. Well, Thermal Decomposition, Combustion and Fire-Retardancy of Polyurethanes-A Review of the Recent Literature, *Polym. International*, 53(11), 1585-1610 (2004).
18. A. Toldy, A. Szabo, P. Anna, A. Szep, G. Bertalan, G. Marosi, W. Krause, and S. Horold, "Flame Retardant Mechanism and Application of Synergistic Combinations of Phosphinates", Proceedings of the Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials, 15, 79-87 (2004).
19. S. H. Ahn, I. W. Shim, H. J. Jo, H. S. Hahm, H. S. Park, and Y. C. Kim, Synthesis and Properties of Modified Polyesters Containing Phosphorus and Chlorine for Flame-Retardant Coatings, *J. Kor. Oil chem. Soc.*, 23(2), 99-109 (2006).
20. A. E. Garavaglia, C. A. Perkins, and M. D. Powers, "Coatings at High Bath Concentration and Low Wet Pick-up of Materials such as Nonwovens Using a Brush Spray Application", Eur. Pat. Appl., EP 594983A1 (1994).
21. C. Jama, A. Quede, P. Goudmand, O. Dessaux, M. Le Bras, R. Delobel, S Bourbigot, J. W. Gilman, and T. Kashiwagi, "Fire Retardancy and Thermal Stability of Materials Coated by Organosilicon Thin Films Using a Gold Remote Plasma Process", ACS Sympo. Series : Fire and Polymers, 797, 200-213 (2001).
22. J. W. Lyons, Mechanisms of Fire Retardation with Phosphorus Compound : Some Speculation, *J. Fire and Flamm.*, 1, 302-311 (1970).
23. L. Castellani, D, Trielli, F. Peruzzatti, and E. Albizzati, "Self-Extinguishing Cable with Low-Level Production of Fumes and Flame-Retardant Composition Used Therein", Eur. Pat. Appl., EP 1043733A1 (2000).

24. M. Y. Wang, A. R. Horrocks, S. Horrocks, M. E. Hall, J. S. Pearson, and S. Clegg, Flame Retardant Textile Back-Coatings. Part 1 : Antimony-Halogen System Interactions and the Effect of Replacement by Phosphorus-Containing Agents, *J. Fire Science*, 18(4), 265-294 (2000).
25. S. W. Zhu and W. F. Shi, Flame Retardant Mechanism of Hyperbranched Polyurethane Acrylates used for UV Curable Flame Retardant Coatings, *Polym. Degradation and Stability*, 75(3), 543-547 (2002).
26. S. R. Kim, "Synthesis of Modified Polyesters Containing Phosphorus/Chlorine and Their Application to PU Flame-Retardant Coatings", M. S. Dissertation, Myongji Univ., Yongin, Korea (2003).
27. W. C. Kuryla and A. J. Papa, "Flame Retardancy Polymeric Materials", Vol. 4, Marcel Dekker, Inc., New York (1982).
28. P. J. Davies, A. R. Horrocks, and A. Alderson, Possible Phosphorus/Halogen Synergism in Flame Retardant Textile Back Coatings, *Fire and Materials* 26(4-5), 235-242 (2002).