

인 함유 벤조산 변성폴리에스테르와 HDI-Trimer에 의한 PU 난연도료의 제조 및 도막물성

이예리 · 유혁재 · 정동진 · 함현식 · 박홍수[†]

명지대학교 공과대학 화학공학과
(2003년 11월 17일 접수 ; 2004년 1월 30일 채택)

Preparation and Physical Properties of PU Flame-Retardant Coatings Using Benzoic Acid Modified Polyester Containing Phosphorus and HDI-Trimer

Ae-Ri Lee · Hyuk-Jae You · Dong-Jin Chung · Hyun-Sik Hahm · Hong-Soo Park[†]

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

[†]e-mail : hongsu@mju.ac.kr

(Received November 17, 2003 ; Accepted January 30, 2004)

Abstract : PU flame-retardant coatings (APHD) containing phosphorous were prepared by blending of hexamethylene diisocyanate-trimer, white pigment, dispersing agent, flowing agent, and previously prepared benzoic acid modified polyester (APTb) that contains phosphorous. Physical properties of the prepared APHD were examined. With the introduction of BZA (contained in APTb), the film viscosity and film hardness of APHD decreased. With the introduction of caprolactone group, the flexibility, impact resistance, accelerated weathering resistance of APTBs increased. Flame retardancy of the coatings was tested. In a vertical burning method, APHD shows 210~313 seconds, and in a 45° Meckel burner method, shows 1.3~4.0cm² of char length, which indicates that the coatings are good flame-retardant coatings. Moreover, the amount of afterglow and flame retardancy of the coatings are decreased with increasing BZA content.

Keywords : benzoic acid, modified polyester, hexamethylene diisocyanate-trimer, flame retardancy

1. 서 론

1성분계와 2성분계로 대별되는 폴리우레탄 (PU) 난연도료는 높은 반응성, 우수한 도막물성 및 다양한 관능성 모노머들의 구입 용이 등으로 인하여 그 선호도 면에서 거의 타종류를 불허하고 있다[1].

PU 난연도료에 관한 연구동향으로서 Huang 등[2]은 aziridinyl phosphazene계 경화 시스템의 수용성 PU 난연도료를 제조하여 그 제조공정에 대한 상세한 내용을 언급하였고, Han 등[3]은 1,6-hexamethylene diisocyanate trimer로서 구성된 PU 도료의 가교반응 규명 및 도막과 피착체간의 접착성 성능여부 등을 자세하게 밝

했으며, 저자 등[4-7]은 2성분계 PU 도료에 염소기 혹은 브롬기 등의 난연성기를 도입하고 그에 따른 도막물성을 비교한 결과 난연성기 도입 후에도 물성저하가 거의 발생하지 않음을 보고하였다. 그러나 할로겐계 난연도료로서 내·외장재에 도장 후 실제 화재가 발생시에는 할로겐 성분에서 스며나오는 유독성 매연가스로 인한 질식사 등의 문제점들이 실제로 제기된 상태이며, 그로 인한 인체에 대한 유독성 여부가 최근 주요과제로 떠오르고 있다.

따라서 무독성계 도료가 요구되고 있는데, 이 부류의 도료 중 가장 중요시되고 있는 분야는 인 함유 도료이다. 인 함유 도료는 무독성일 뿐만 아니라 할로겐기를 도입한 난연도료보다 2~4배의 난연효과를 발휘하는 것으로 보고되고 있다[8]. 인 함유 PU계 난연도료에 관한 연구로서 Duquesne 등[9]은 PU 도료속의 난연성분인 ammonium polyphosphate의 열적성질 및 난연화 메카니즘 등을 MAS, NMR, ESR의 분석기기를 사용하여 규명하였으며, Blount[10]는 폴리에테르, 인산의 아민염 및 2개 이상의 라디칼을 갖는 이소시아네이트 3종류를 중합시켜 난연성의 PU 도료를 제조하였다. 그러나 이 제조법은 혼합형과 반응형을 겸비한 반쪽의 반응형 타입임이 밝혀졌다.

위에서 소개한 인 함유 PU 난연도료는 단순 블렌드나 혼련 또는 반쪽의 반응형으로 제조된 즉, 완전한 반응형 타입은 못 되었다. 이 계통에 관한 연구동향을 살펴보면 100%의 반응형 난연도료 개발에 몰두하고 있는데, 이는 도막표면의 상분리 현상, 도막물성의 저하 및 장시간 경과 후의 난연성 물질의 침출현상 등의 결함을 방지하기 위함이다. 따라서 최근에는 완전 반응형 타입의 PU 난연도료 제조에 심혈을 기울이고 있다.

한편 저자 등[11]은 폴리에스테르 폴리올 성분으로서 변성폴리에스테르를 택하고 여기에 벤조산 함량을 변화시키면서 가하여 페닐 변성폴리에스테르를 새로이 합성함과 동시에 벤조산의 함량이 증가할수록 평균분자량과 다분산도 값이 저하되고 내용물의 점성도가 낮아져 PU 도료 제조시의 고형분 함량증가가 가능함을 밝혔다.

저자들은 전보[12]에서 인계 폴리올쪽 성분인 폴리에스테르 폴리올과 폴리카프로락톤 폴리올을 공유한 인 함유 PU 난연도료의 제조에 중점을 두고 연구하였는데, 양쪽 폴리올의 물성 장

점[13,14]들을 두루 살려 합성하였다. 또한 PU 도료에 벤조산을 도입하여 고형분 함량증가가 가능케 하였다[11].

본 연구에서는 전보에서 합성된 인 함유 벤조산 변성폴리에스테르와 이소시아네이트인 hexamethylene diisocyanate (HDI)-trimer를 상온경화시켜 망상구조의 인 함유 PU 난연도료를 제조하였다. 또한 제조된 PU 난연도료의 도막물성시험을 실시하여 폴리카프로락톤기 도입에 따른 도막물성 변화와 벤조산 함량에 따른 점성도, 도막물성 및 난연성능 등을 비교 검토해 보았다.

2. 실험

경화제인 hexamethylene diisocyanate-trimer (HDI-trimer)는 Leverkusen사[Desmodur N-3600, 고형분 함량 100%, NCO 함량 23.0%, 점도(23°C) 약 1200mPa·s], 백색안료인 TiO₂는 British Titan Product사(R-706), UV흡수제인 Tinuvin-384와 UV안정제인 Tinuvin-292는 Ciba-Geigy사, 소포제인 Byk-066과 분산제인 Byk-320은 Byk-Chemie사, 경화촉진제인 dibutyltindilaurate (DBTDL)는 송원산업(주) 및 플로우개량제인 Dow Corning-11은 Dow Chemical사의 제품을 각각 사용하였다.

2.1. 난연도료의 제조

본 실험에서 제조된 PU 도료는 전보[12]에서 합성한 인 함유 벤조산 변성폴리에스테르 성분(part A)과 경화제인 HDI-trimer 성분(part B)에 의해 이루어진 2성분계이다.

Part A 성분으로는 전보에서 합성한 인 함유 벤조산 변성폴리에스테르인 APTB 100.0g에 에틸아세테이트, 셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브를 각각 29.5g씩 가하여 충분히 희석시킨 후 백색안료인 TiO₂ 83.5g, UV흡수제인 Tinuvin-384 1.0g, UV안정제인 Tinuvin-292 0.5g, 소포제인 Byk-065 0.6g, 분산제인 Byk-320 3.6g, 플로우개량제인 Dow Corning-11 1.2g 및 경화촉진제인 DBTDL 1.0g을 균일하게 블렌드하여 수지용액을 조제하였다. Part B 성분인 수지경화 용액의 조제는 HDI-trimer인 Desmodur N-3600 85.1g에 셀로솔브아세테이트와 크실렌 각각 17.5g씩을 교반

하에 회석하여 제조하였다.

한편 2성분계 PU 난연도료의 제조는 도막을 제작할 시간에 맞추어 위에서 각각 조제된 Part A 성분 279.9g과 Part B 성분 119.1g을 혼합 교반하여 만들었는데 APTB-5C/HDI-trimer, APTB-10C/HDI-trimer, APTB-15C/HDI-trimer로 제조된 2성분계 PU 난연도료를 APHD-5C, APHD-10C, APHD-15C로 각각 명명하였다. 또한 2종류의 공시험인 경우는 ATTB/HDI-trimer와 APTB/HDI-trimer의 명칭을 ATHD-1 및 APHD-2로 정하였다.

2.2. 난연도료의 물성시험

도료의 물성시험을 수행하기 위하여 시편 3종류를 제작하였다.

냉간압연강판(KS D 3512)을 사용할 때는 KS M 5000-1111의 시험방법 4.4(도료의 시험용 철판의 제작방법) 즉, 기계적 전처리를 하는 시편의 규격에 맞추어 준비한 판넬에 도료를 젖은 도막두께가 0.076mm가 되도록 Bird film applicator(0.003inch)로 코팅하여 상대습도 50±4%, 온도 23±1℃의 항온항습실에서 7일간 건조시켰다. 주석판(KS D 3516)은 KS M 5000-1112의 도료시험용 주석판 조제방법에 따라서, 또한 유리판을 사용할 때는 KS M 5000-

1121에 의거하여 규격을 200×150×5mm로 맞추고 건조방법은 냉간압연강판의 조건과 같게 하였다.

한편 난연도료의 물성시험은 앞에서 제작한 도막시편을 사용하여 Table 1의 물성측정 기준에 맞추어 시행하였다.

2.3. 도료의 난연성 시험

제조된 PU 도료의 난연성은 연소성 시험으로서 수직 및 수평시험(ASTM D 1433)과 45° Meckel burner법(JIS Z 2150)으로 각각 측정하였다.

수직시험은 127×12.7×3mm인 시험시편을 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 동일한 시편에 1 inch와 4 inch 지점에 각각 표선을 긋고 수평으로 설치한 수 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-263A형)를 사용하여 측정하였는데, 측정과정을 설명하면, 19×23cm

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	Glassmeter 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 D 3516
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	Sunshine weather-Ometer Atlas Electric Devices Co., Ci 64A	KS M 5000-3231

규격인 시편 마분지를 기울기 45°로 맞추고 마분지 끝에서 5cm되는 지점에 메탄 불꽃높이 4.5cm를 유지하여 불꽃을 낸 다음 60초 경과 후 지질에 검게 탄화된 부분의 가로와 세로의 길이를 측정하여 탄화면적(char area)을 환산하는 방법이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 2성분계 난연도료의 블렌드 조건

2성분계 PU 난연도료는 수지용액과 수지경화 용액으로 이루어진다. 수지용액은 인 함유 벤조산 변성폴리에스테르, 희석제, 백색안료, UV흡수제, UV안정제, 소포제, 분산제 및 플로우개방제로서, 수지경화 용액은 HDI-trimer와 희석제로서 각각 구성되어 졌으며, 2성분용 앞의 2.1절의 조건으로 블렌드 하였다.

2성분계의 PU 난연도료의 제조에 있어서 2성분의 블렌드 조성비율을 살펴보면, 수지용액 : 수지경화 용액의 블렌드 비율을 2.4 : 1.0, 안료 : 수지 비율 31.1 : 68.9, NCO/OH의 당량비 1.2의 조건으로 하였다. 여기서 NCO/OH의 당량비를 1.2로 정한 것은 도막의 내수성, 내약품성, 경도, 유연성 및 가교밀도 등의 물성을 고려한 것이다.

3.2. 도막물성 비교검토

인 함유 변성폴리에스테르에 이소시아네이트계 경화제인 HDI-trimer를 블렌드 하고 2.1절의 기타 약제를 배합하여 도막시편을 제작한 후, 공시험의 난연도막인 ATHD-1 및 APHD-2와 BZA 성분을 변화시킨 난연도막인 APHD-5C, -10C, -15C의 물성측정을 통하여 도막물성을 비교해 보았다. 단 공시험인 난연도막 중 ATHD-1은 단순한 변성폴리에스테르수지 그대로를, APHD-2는 변성폴리에스테르수지에 카프로락톤기를 별도 도입한 것이다. 또한 APHD-5C, -10C, -15C는 변성폴리에스테르수지에 카프로락톤기 및 BZA 성분을 각각 도입한 도막시편인 것이다.

Table 2에 물성시험 결과를 표시했는데, 점성도(적정선 70KU)는 BZA 성분 증가에 따라 대체로 묽어지는 경향을 보여주었고, 공시험인 ATHD-1과 APHD-2에서는 APHD-2의 수치가 조금 낮게 나타난 것으로 미루어 카프로락톤기

를 도입시 저점도성 경향을 보임을 확인하였다. 60° 경면광택도(90이상 양호)에서는 BZA 성분 증가에 따라 광택도가 나빠짐을 알았고, 연필경도(H이상 양호)는 등급이 F~3B로서 모두가 극히 무르게(softness) 나타났으며, 접착력(90이상 양호)은 시편 모두가 양호한 결과를 보여주었다. 굴곡성과 충격강도에서는 카프로락톤기 도입 전후의 값이 확연히 상반되어 카프로락톤기 도입으로 이들 물성이 좋아짐을 확인하였다. 가사시간(4시간 이상 양호)은 48시간 이상으로 나타나 모두가 양호하게, 건조시간(4시간 이내 양호)은 7~11시간으로서 모두가 불량하게 나타났다. 한편 촉진내후성 시험에 속하는 SWO 시험에서 모든 시편의 경면광택도와 황변도 값은 대체로 불량하게, 색차와 명도지수차는 다소 양호한 것으로 나타났다.

이상의 결과를 비교 검토한 결과, BZA 성분 도입으로 도막의 점성도가 저하되고 경도가 연질화 됨을 확인하였고, 인 함유 변성폴리에스테르수지에 카프로락톤기 도입으로 굴곡성, 충격강도 및 내후성 등의 일부 물성이 향상됨을 발견하였다.

3.3. 난연도료의 난연효과

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

난연성 도료에 있어서 무독성인 인 성분은 가연성 물질이 열분해 될 때에 발생하는 분해가스 및 분해잔유물 중에서 분해잔유물과 무연연소 과정을 억제하는 것으로 알려져 있다[15]. 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[15]. 따라서 인 화합물은 방염(afterflaming)과 잔진(afterglow)의 2가지 효능을 동시에 발휘함으로써 낮은 농도로서 탁월한 난연효과를 나타내는 것이다.

Table 3은 제조된 인 함유 PU 난연도료의 수직법과 수평법에 의한 연소성 시험 결과인데, APHD-2는 APTB/HDI-trimer에 의한 BZA 미함유 난연도료이고, APHD-5C, -10C, -15C는 BZA 5, 10, 15wt% 함유한 난연도료이다. 수직 시험에서 APHD-2 > APHD-5C > APHD-10C > APHD-15C의 순으로 난연효과가 좋게

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

Physical property	ATHD-1 ^a	APHD-2 ^b	APHD-5C ^c	APHD-10C ^d	APHD-15C ^e
Viscosity (KU)	72	69	68	64	62
60° Specular gloss	88	90	85	79	78
Pencil hardness	H	F	HB	2B	3B
Cross-hatch adhesion (%)	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
Flexibility (1/8 inch)	poor	good	good	good	good
Impact resistance					
(300cm/500g) direct	good	good	good	good	good
reverse	poor	good	good	good	good
Pot-life (hr)	48<	48<	48<	48<	48<
Drying time (hr)	8	7	8	9	11
Accelerated weathering resistance, SWO (240hr)					
gloss retention (%)	38.6	40.5	37.4	30.8	27.8
color difference (ΔE)	4.19	2.04	2.37	3.38	2.86
yellowness index (ΔN)	2.33	1.75	2.06	2.87	2.97
lightness index difference (ΔL)	-1.84	-1.77	-1.98	-2.17	-2.75

^aATHD-1 : APTB/HDI-trimer, ^bAPHD-2 : APTB/HDI-trimer, ^cAPHD-5C : APTB-5C/HDI-trimer, ^dAPHD-10C : APTB-10C/HDI-trimer, ^eAPHD-15C : APTB-15C/HDI-trimer.

Table 3. Flame Retardancy Tests of Prepared Polyurethane Coatings

Testing methods	APHD-2 ^a (sec)	APHD-5C ^b (sec)	APHD-10C ^c (sec)	APHD-15C ^d (sec)
Vertical	313 ^e	285	256	210
Horizontal	SE ^f	SE	SE	308

^aAPHD-2 : APTB/HDI-trimer

^bAPHD-5C : APTB-5C/HDI-trimer

^cAPHD-10C : APTB-10C/HDI-trimer

^dAPHD-15C : APTB-15C/HDI-trimer

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

^fSE : self-extinguishing property.

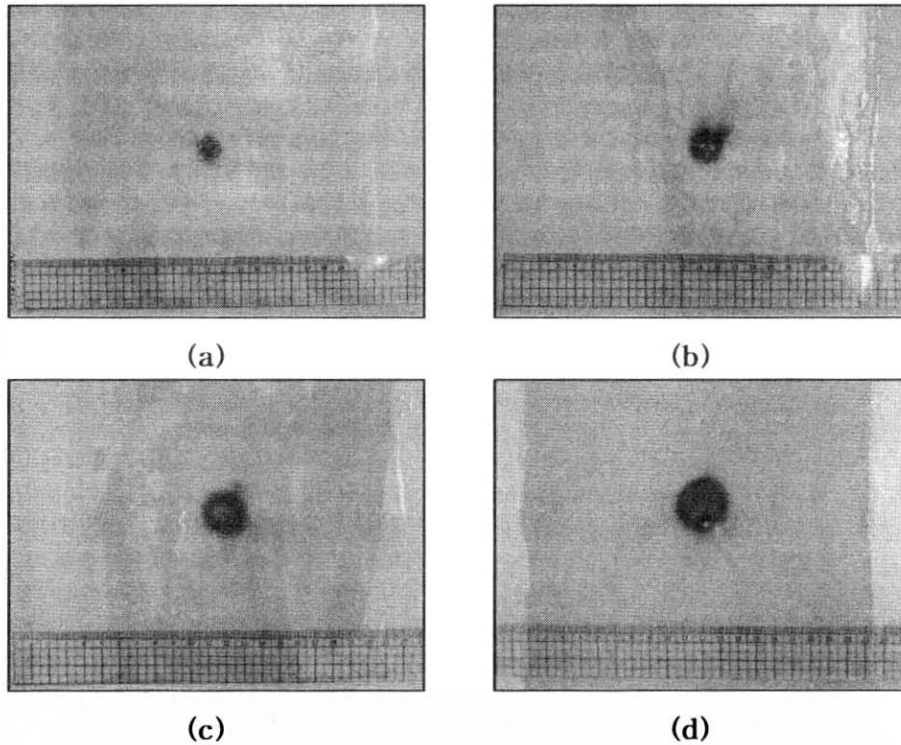


Fig. 1. Char areas of 45° Meckel burner test of two-component polyurethane flame-retardant coatings ; (a) APHD-2, (b) APHD-5C, (c) APHD-10C, and (d) APHD-15C.

나타나 BZA 성분 함량이 증가함에 따라 난연성이 점차 저하됨을 알 수 있었다. 수평시험에서는 APHD-15C의 완전 연소시간이 308초로 나타났으나, 기타의 난연도료들은 도막에 불꽃을 강하게 접화시켜도 발화된 후 곧 꺼짐으로써 측정이 불가능 하였다.

Fig.1은 APHD류의 45° Meckel burner법에 의한 탄화면적을 측정된 것을 사진으로 나타낸 것인데, BZA 미함유 난연도료인 APHD-2는 탄화면적이 1.3cm²로, BZA를 함유한 APHD-5C, -10C, -15C는 1.4, 2.9, 4.0cm²로 각각 환산됨으로써(30cm²이내 양호) 우수한 난연효과를 보여주었다.

따라서 벤조산인 BZA 성분을 적게 함유할수록 난연효과가 상승함을 알 수 있었는데, 이는 전보[12]의 APTB류의 열적거동에서 밝힌 탄화층과 산피막으로서 구성된 잔진의 함량과 비례

관계를 나타냄을 확인케 해주는 것이다. 즉, 이러한 현상은 위에서의 문헌 인용[15]에 의해 언급한 바와같이 인 화합물의 열분해가 먼저 일어나 도막표면에 폴리메타인산 피막을 형성함으로써 연소에 필요한 산소를 차단시켜 결국 무염연소 과정을 억제하여 소화에 이른다고 하는 이론과 잘 일치함을 말해주는 것이다.

4. 결 론

전보에서 합성된 인 함유 벤조산 변성폴리에스테르(APTB)에 이소시아네이트로서 도료용에 널리 사용되는 hexamethylene diisocyanate-trimer와 백색안료, 분산제 및 플로우개량제 등을 첨가하여 인 함유 PU 난연도료(APHD)를 제조하였다.

제조된 APHD로서 도막처리를 한 후 난연도료로서의 적합성 여부를 판정하기 위하여 각종 물성시험과 난연성시험을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

도막물성 측정에서 벤조산 성분 도입으로 도막의 점성도가 저하되고 경도가 연질화 되었으며, APTB류에 카프로락톤기의 도입으로 굴곡성, 충격강도 및 내후성 등의 일부 물성이 향상되었다. 3종류의 시험법으로 난연성 측정결과 APHD류 도막은 양호한 난연효과를 보여주었으며, 벤조산 함량이 증가할수록 잔진의 함량과 비례하여 난연성이 점차 감소되는 경향을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 2003년도 산업자원부의 청정생산기술사업 (10006812)과 과학기술부, 한국과학재단 지정 명지대학교 천연신기능성소재연구센터 (RRC)의 지원에 의한 것으로서 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. C. H. Hare, "Protective Coatings : Fundamentals of Chemistry and Composition", pp. 239-266, Technology Pub. Co., Pittsburgh (1994).
2. W. K. Huang, J. T. Yeh, K. T. Chen, and K. N. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 662 (2001).
3. Q. Han and M. W. Urban, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 2045 (2001).
4. H. S. Park, H. J. Park, S. R. Kim, J. P. Wu, M. S. Kim, and C. H. Jung, *Polymer(Korea)*, **26**, 200 (2002).
5. I. M. Yang, S. R. Kim, H. J. Park, H. S. Hahm, J. P. Wu, and H. S. Park, *Polymer(Korea)*, **26**, 193 (2002).
6. S. R. Kim, H. J. Park, H. S. Hahm, Y. H. Hwang, and H. S. Park, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **19**, 25 (2002).
7. H. S. Park, I. M. Yang, D. W. Kim, K. H. Hwang, and E. K. Park, *Polymer(Korea)*, **25**, 391 (2001).
8. H. Nishizawa, "The Technology and Application of Polymeric Materials ; Market and Outlook", p. 269, CMC Co., Tokyo (1996).
9. S. Duquese, M. L. Bras, S. Bourbigot, R. Delobel, G. Camino, B. Eling, C. Lindsay, T. Roels, and H. Vezin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 3262 (2001).
10. D. H. Blount, U. S. Patent 5,010,113 (1991).
11. H. S. Park, E. K. Park, S. K. Kim, and K. T. Chung, *Polymer(Korea)*, **19**, 19 (1995).
12. D. J. Chung, A. R. Lee, H. J. You, C. H. Jung, and H. S. Park, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **21**, in press.
13. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, and J. I. Kroschwitz, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*", 2nd ed., vol. 13, pp. 259-261, John Wiley & Sons, Inc., New York (1989).
14. Union Carbide Co., "Tone Polyols for High-Performance Coatings, Adhesives, and Elastomers", 2nd ed., pp. 1-7, Union Carbide Chem. & Plastics Tech. Co., New York (1989).
15. W. C. Kuryla and A. J. Papa, "Flame Retardancy of Polymeric Materials", vol. 3, pp. 1-61, Marcel Dekker, Inc., New York (1980).