

## 인 함유 벤조산 변성폴리에스테르의 합성과 이를 이용한 PU 난연도료의 도막물성 연구

심일우 · 조혜진 · 유혁재 · 김명수 · 함현식 · 박홍수<sup>†</sup>

명지대학교 공과대학 화학공학과  
(2005년 2월 15일 접수 ; 2005년 5월 18일 채택)

### Synthesis of Benzoic Acid Modified Polyester Containing Phosphorus and Their Application to PU Flame-Retardant Coatings

Il-Woo Shim · Hye-Jin Jo · Hyuk-Jae You · Myung-Soo Kim ·  
Hyun-Sik Hahm · Hong-Soo Park<sup>†</sup>

*Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea  
(Received February 15, 2005 ; Accepted May 18, 2005)*

**Abstract** : Reaction intermediates PCP/BZA (PBI) and tetramethylene bis(orthophosphate)(TBOP) were synthesized from polycaprolactone (PCP) and benzoic acid (BZA) and from pyrophosphoric acid and 1,4-butanediol, respectively. Benzoic acid modified polyesters containing phosphorus (APTБ-5, -10, -15) were synthesized by polycondensation of the prepared PBI (containing 5, 10, 15wt% of benzoic acid), TBOP, adipic acid, and 1,4-butanediol. Network structured PU flame-retardant coatings (APHD) were prepared by curing the synthesized benzoic acid modified polyesters containing phosphorus (APTБ-5, -10, -15) with hexamethylene diisocyanate (HDI)-trimer. From the TGA analysis of APTBs, it was found that the afterglow decreased with the amount of BZA content at the high temperatures. With the introduction of BZA, 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, 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* : polycaprolactone, benzoic acid, HDI-trimer, modified polyester, phosphorus, flame retardancy.

---

<sup>†</sup>주저자 (e-mail : hongsu@mju.ac.kr)

## 1. 서론

최근 난연도료의 모체로서 폴리우레탄(PU) 수지가 가장 선호도가 높는데, 이는 PU 수지의 높은 반응성, 우수한 도막물성 및 다양한 관능성 모노머들을 쉽게 얻을 수 있는 장점 때문인 것이다[1,2].

PU 난연도료는 1성분계와 2성분계로 대별되어 제조되는데, 최근에는 2성분계의 PU 난연도료에 관한 연구가 훨씬 많이 시도되고 있다. 이러한 현상은 2성분계가 반응성이 큰 폴리올과 이소시아네이트가 쉽게 반응을 이루어 3차원적 망상구조를 형성함으로써[3] 타의 도료에 비해 우수한 도막물성을 나타낼 뿐만 아니라, 폴리올 쪽 성분에 난연성기를 도입하기가 비교적 쉽기 때문이다[4].

한편 지금까지의 PU 난연도료용 난연재료는 거의 대부분이 할로겐계를 많이 택해 왔다. 그러나 이 부류의 도료를 도장처리한 것에 실제 화재가 발생할 때에는 할로겐계 난연도료 성분에서 나오는 유독성 매연가스로 인한 질식사(窒息)가 많이 생기는 문제점이 등장하게 되었다. 따라서 무독성계 도료가 요구되고 있는데, 이 부류의 도료중 가장 중요시되고 있는 분야는 인 함유도료이다. 인 함유 도료는 무독성일 뿐만 아니라 할로겐기를 도입한 난연도료보다 2~4배의 난연효과를 발휘하는 것으로 보고되고 있다[5]. 인 함유 PU계 난연도료에 관한 연구로서 Kamiya 등[6]은 ethylene-vinyl acetate 공중합체 100부, ammonium polyphosphate 30~130부 및 고체상 PU (Retan WB-C) 80부를 혼합한 인 함유 난연도료를 제조하여 도막물성을 측정 한 결과 물성 중에서 특히 인장강도와 난연성이 뛰어난 결과를 발표하였고, Duquese 등[7]은 PU 도료속의 난연성분인 ammonium polyphosphate의 열적성질 및 난연화 메카니즘 등을 MAS, NMR, ESR의 기기분석을 사용하여 규명하였다. 그러나 위에서 소개한 인 함유 PU 난연도료는 단순블렌드나 혼련 또는 반쪽의 반응형으로 제조된 즉, 완전한 반응형 타입은 될 수 없었다. 따라서 최근에는 100% 반응형 난연도료 개발에 몰두하고 있는데, 이는 도막표면의 상분리 현상, 도막물성의 저하 및 장시간 경과후의 난연성 물질의 침출현상 등의 결함을 방지하기 위함이다.

한편 저자 등[8]은 폴리에스테르 폴리올 성분으로서 변성폴리에스테르를 택하고 여기에 벤조

산 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.

본 연구에서는 인계 폴리올쪽 성분인 폴리에스테르 폴리올과 폴리카프로락톤 폴리올을 공유한 인 함유 PU 난연도료의 합성, 난연성 및 도막물성 향상에 그 목적을 두었다. 즉, 폴리에스테르 폴리올의 장점[9]인 우수한 내마모성, 경도, 유연성과 폴리카프로락톤 폴리올의 장점[10]인 내열성, 내유성, 굴곡성, 내충격성, 방청성 등을 응용하여 인 함유 PU 난연도료를 제조함으로써 양쪽의 물성장점을 최대한으로 확대시킬 수 있을 것으로 생각되었기 때문이다. 또한 PU 도료에 벤조산을 함유시 고형분의 함량증가가 가능한 이론[8]을 근거로 하여 혹시 벤조산 폴리카프로락톤 변성 폴리에스테르의 합성도 가능하다면 위의 여러가지 장점에 덧붙여 환경친화적 도료에 적합한 고형분 함량증가의 일석이조의 효과를 거둘 것으로 예상되었다.

따라서 본 연구에서는 폴리카프로락톤(PCP)과 벤조산(BZA)으로부터 얻은 PCP/BZA 중간체(PBI)와 pyrophosphoric acid와 1,4-부탄디올로부터 얻은 tetramethylene bis(orthophosphate) 중간체 (TBOP) 2종류를 먼저 합성하였다. 합성된 PBI 및 TBOP와 2염기산으로 아디프산, 디올로서 1,4-부탄디올을 선정하고 1염기산인 벤조산 함량을 변화시키면서 축중합하여 인 함유 벤조산 변성폴리에스테르를 합성하고 이소시아네이트인 hexamethylene diisocyanate (HDI)-trimer와 상온경화시켜 망상구조의 인 함유 PU 난연도료를 제조하였다. 또한 제조된 도료로서 도막을 제작하여 물성시험을 실시하여 폴리카프로락톤기 도입에 따른 도막물성 변화와 BZA 함량에 따른 점성도, 분자량, 도막물성 변화 및 난연성능 등을 비교 검토해 보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

1,4-부탄디올(BD), 트리메틸올프로판(TMP), 벤조산(BZA)은 Sigma Chemical사, 아디프산(AA)과 pyrophosphoric acid (PYPA)는 Tokyo Kasei사 및 폴리카프로락톤 0301 (PCP)은

Union Carbide사[MW 300, OH No. 560, 비중 1.084]의 1급시약 또는 특수 정제품을 그대로 사용하였다. 경화제인 hexamethylene diisocyanate-trimer (HDI-trimer)는 Leverkusen사[Desmodur N-3600, 고형분 함량 100%, NCO 함량 23.0%], 소프제인 Byk-066과 분산제인 Byk-320은 Byk-Chemie사, UV흡수제인 Tinuvin-384와 UV안정제인 Tinuvin-29는 Ciba-Geigy사, 플로우개량제인 Dow Corning-11은 Dow Chemical사, 경화촉진제인 dibutyltindilaurate(DBTDL)는 송원 산업(주) 및 백색안료인 TiO<sub>2</sub>는 British Titan Product사(R-706)의 제품을 각각 사용하였다.

## 2.2. PYPA/BD 및 PCP/BZA 중간체의 합성

PYPA/BD 중간체의 합성은 PYPA 350.0g (1.97mol)과 BD 88.5g (0.98mol)을 65°C에서 120분간 반응시켜 얻었고, 부산물인 다량의 인산은 에틸에테르 용액으로 제거하였으며, 그후 40°C, 7mmHg하의 감압건조를 시켜 저점도 액상인 tetramethylene bis(orthophosphate) 중간체 (TBOP) [수득률 53%]를 얻었다.

PCP/BZA 중간체의 합성은 톨루엔 14g, PCP 248.9g (0.83mol) 및 BZA 80.2g (0.83mol)로서 이루어 졌는데 탈수범위는 170~220°C 였다. 반응조건은 150~220°C 까지 13시간을 소요하여 산가 측정후 (AV 5이하) 반응을 중지시켰고, 정제는 벤젠과 증류수용액으로 실시하였으며, 40°C, 5mmHg하에서 감압건조하여 점조액상의 에스테르화물인 PCP/BZA 중간체 (PBI)를 얻었다.

## 2.3. Poly(AA/TMP/TBOP/BD)의 합성

1L의 4구 플라스크에 톨루엔 14g, AA 151.3g (1.04mol), TMP 124.7g (0.92mol), TBOP 57.8g (0.23mol) 및 BD 70.0g (0.78mol)을 가하고 100~150°C에서 7시간 반응시켜 중합반응을 종결하였다. 생성물을 다량의 에틸에테르와 증류수에 침전시켜 정제하였으며, 40°C, 60mmHg하에서 감압건조하여 고점성도 투명액상인 인 함유 변성폴리에스테르 즉 poly(AA/TMP/TBOP/BD)의 프리폴리머 (ATTB)를 얻었다.

## 2.4. Poly(AA/PCP/TBOP/BD)의 합성

1L의 4구 플라스크에 Table 1의 APTB에 속하는 반응물질을 가한 후 축중합을 하였으며, 최종 170°C에서 120분간 내용물을 숙성시켜 중합반응을 중지시켰다. 정제과정은 2.3절과 같게 하여 고점성도 투명액상인 인 함유 변성폴리에스테르 즉, poly(AA/PCP/TBOP/BD)의 프리폴리머 (APTB)를 얻었다.

## 2.5. Poly (AA/PBI/TBOP/BD)의 합성

인 함유 벤조산 변성폴리에스테르의 합성은 BZA 함량을 5, 10, 15wt%로 변화 시킴으로써 3종류의 합성품을 얻게 되었다. BZA 5, 10, 15wt% 함유된 반응물의 조성과 중합조건을 Table 1의 APTB-5, -10, -15의 조건에 맞추어 중합반응을 실시하였다. 정제는 2.3절과 같게 하여 고점성도 투명액상물을 각각 얻었는데, BZA 5, 10, 15wt%인 인 함유 벤조산 변성폴리에스테르 즉, poly(AA/PBI/TBOP/BD) 프리폴리머의 명칭을 APTB-5, -10, -15로 각각 정하였다.

Table 1. Synthesis Conditions for the Polymerization APTBs

Products	Materials						Reactions		Dehyd-ration (mL)	Yield (%)
	AA <sup>a</sup> (g)	PCP <sup>b</sup> (g)	PBI <sup>c</sup> (g)	TBOP <sup>d</sup> (g)	BD <sup>e</sup> (g)	Toluene (g)	Temp (°C)	Time (hr)		
APTb	122.0	88.4	—	51.9	132.7	14	100~170	8	43.6	90
APTb -5	119.3	—	67.3	51.9	155.8	14	100~170	9	43.5	88
APTb -10	81.1	—	134.7	51.9	117.3	14	100~170	10	34.0	85
APTb -15	42.8	—	202.0	51.9	78.7	14	100~170	10	24.9	83

<sup>a</sup>AA : Adipic acid, <sup>b</sup>PCP : Polycaprolactone 0301, <sup>c</sup>PBI : PCP/BZA intermediate,

<sup>d</sup>TBOP : Tetramethylene bis(orthophosphate), <sup>e</sup>BD : 1,4-Butanediol.

## 2.6. 기기분석 및 동적점성도 측정

IR 분광분석은 Bio-Rad사의 FT-IR (Digilab FTS-40형)로서, NMR 분광분석은 Varian (Unity Plus 300형, 용매 acetone D6)  $^1\text{H-NMR}$ 로서, 분자량 및 분자량 분포곡선은 Waters사의 GPC (R-410형)로서 각각 측정하였다. 또한 열 분석법은 Shimadzu사의 TGA-50H를 사용하여 승온속도를  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 조건으로 공기중에서 측정하였다.

동적점성도(kinematic viscosity)는 KS M 5000-2121의 투명액체의 점성도 시험방법 즉, 가이드너 관(Gardner tube)법에 의거하여 측정하였는데, 조작방법 및 계산식은 생략하였다 [11].

## 2.7. 난연도료의 제조

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

Part A 성분으로는 앞에서 합성한 인 함유 벤조산 변성폴리에스테르인 APTB 100.0g에 에틸아세테이트, 셀로솔브아세테이트, 에틸셀로솔브를 각각 29.5g씩 가하여 충분히 희석시킨 후 백색안료인  $\text{TiO}_2$  83.5g, UV흡수제인 Tinuvin 384 1.0g, UV 안정제인 Tinuvin 292 0.5g, 소포제인 Byk-065 0.6g, 분산제인 Byk 320 3.6g, 플로우 개량제인 Dow Corning-11 1.2g 및 경화촉진제인 DBTDL 1.0g을 균일하게 블렌드하여 수지용액을 제조하였다. Part B 성분인 수지경화 용액의 제조는 HDI-trimer인 Desmodur N-3600 85.1g에 셀로솔브아세테이트와 크실렌 각각 17.5g씩을 교반하에 희석하여 제조하였다.

한편 2성분계 PU 난연도료의 제조는 도막을 제작할 시간에 맞추어 위에서 각각 제조된 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-105C, APHD-15C로 각각 명명하였다. 또한 2종류의 공시험인 경우는 ATTB/HDI-trimer와 APTB/HDI-trimer의 명칭을 ATHD-1 및 APHD-2로 정하였다.

## 2.8. 난연도료의 물성시험

도료의 물성시험을 수행하기 위하여 시편 3종

류를 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 (0.003 inch)로 코팅하여 상대습도  $50\pm 4\%$ , 온도  $23\pm 1^\circ\text{C}$ 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  $200\times 150\times 5\text{mm}$ 로 맞추고 건조방법은 냉간압연강판의 조건과 같게 하였다.

한편 난연도료의 물성시험은 앞에서 제작한 도막시편을 사용하여 Table 2의 물성측정 기준에 맞추어 시행하였다.

## 2.9. 도료의 난연성 시험

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

수직시험은  $127\times 12.7\times 3\text{mm}$ 인 시험시편을 제작하여 수직으로 고정시킨 다음 메탄 불꽃을 1inch 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 후 메탄 불꽃을 1 inch 높이에서 1 inch 지점까지 연소시킨 다음 불꽃을 제거하고 4 inch 지점까지 계속적으로 연소하는 시간을 측정하여 난연성을 시험하였다.

## 3. 결과 및 고찰

앞의 2.2절에서의 PYP/BD 중간체인 TBOP의 합성은 Zech와 Ford[12] 및 Seo[13]에 의해 그의 구조와 물성 등이 밝혀졌기에, 본 연구에서는 이에 관한 구조확인을 생략하였다. 또한 2.3절에서의 poly(AA/TMP/TBOP/BD) 프리폴리머인 ATTB의 합성은 Seo[13]의 논문에서 이미 알려졌기에 그의 구조확인 등을 역시 생략하였다.

Table 2. 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 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
Accelerate weathering resistance	Sunshine weather-Ometer Atlas Electric Devices Co., Ci 64A	KS M 5000-3231

### 3.1. Poly(AA/PCP/TBOP/BD)의 합성 확인

인 함유 변성폴리에스테르인 poly(AA/PCP/TBOP/BD) 즉, APTB의 합성은 Seo[13]의 합성이론을 근거로 하여 얻어졌는데, 반응물의 조성을 살펴보면 2염기산인 AA, 트리올인 PCP, 난연성분인 인 기를 분자식내에 2개 갖고 있는 4염기산인 TBOP 및 디올인 BD로서 구성되었다. 이들 반응물의 몰수는 도료의 적정 도막물성 범위에 속하는 OH 함량 6.5 혹은 OH값 215 선에 맞춘 도료의 3대 공식[11]에 대입하여 역으로 환산한 것이다.

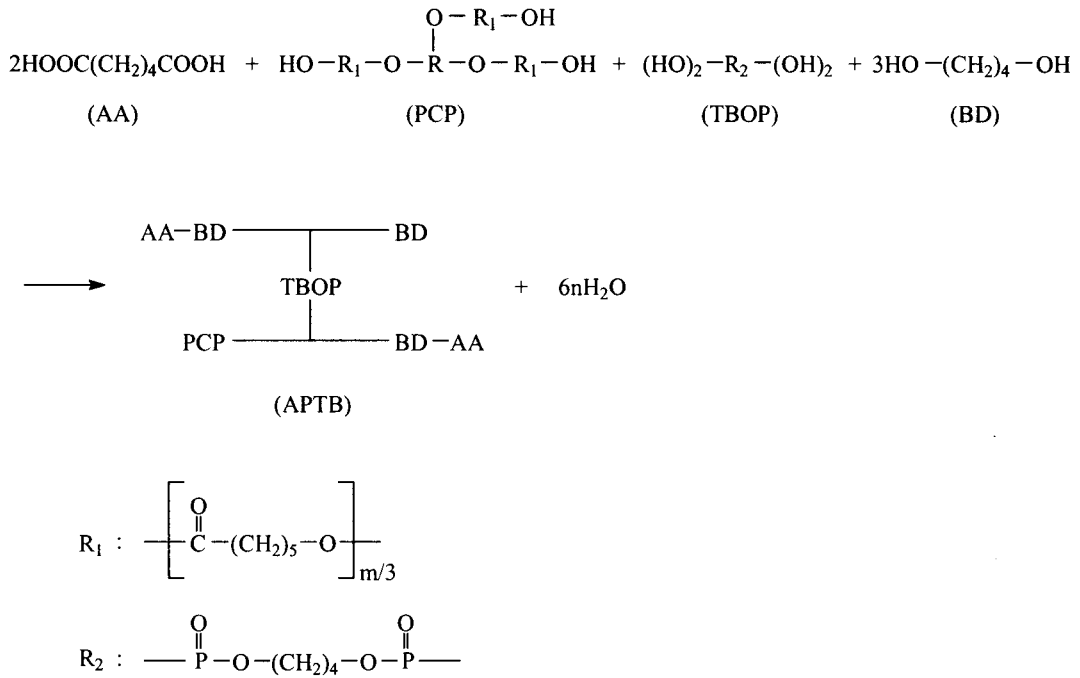
Table 1에 APTB의 반응물의 조성과 중합조건 등을 열거하였고, Scheme 1에는 APTB의 합성구조식을 표시하였다. APTB의 FT-IR과 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼의 피크 해석을 Table 3에 각각 나타내었다. 그림과 표의 피크들을 대조하여 분석한 결과 대체로 피크들이 잘 일치됨으로써 Scheme 2의 APTB의 구조확인이 가능하였다. Table 4에 APTB의 GPC 측정에 의한 평균분자량 값을 표시했는데, M<sub>n</sub> 1700, M<sub>w</sub> 7430 및 다분산도 값은 4.37으로 나타나 비교적 저분자량인 프리폴리머 형태임을 알았다.

### 3.2. PCP/BZA 중간체의 합성 확인

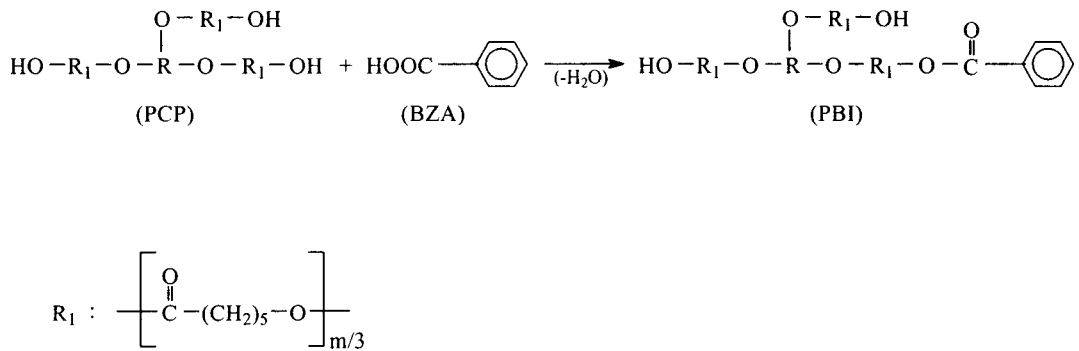
앞의 3.1절에서는 AA, PCP, TBOP 및 BD 성분으로서 도료용의 인 함유 변성 폴리에스테르인 APTB를 합성했으나, 알키드와 소부용 oil-free 폴리에스테르에서는 지방산, tall oil acid, ethylhexanoic acid 및 BZA 등의 1염기산을 추가 사용함으로써 반응계의 평균 관능기도를 낮추어서 분자량과 점성도 등을 원활히 조정하고 도막의 경도, 접착력, 색상, 건조시간 및 내약품성 등의 도료 물성 개량에 효과를 얻은 것으로 알려져 있다[14]. 또한 Park 등[8]도 서론에서 언급한 바와같이 인 성분을 함유치 않은 변성폴리에스테르에 BZA를 도입하여 평균분자량과 점성도를 낮춘 예가 있다.

따라서 본 장에서는 도료용 인 함유 변성폴리에스테르에 벤조산 즉, BZA를 도입하기 위한 중간단계로서 PCP/BZA 중간체의 합성을 먼저 수행케 되었다. PCP/BZA 중간체 즉, PBI의 합성을 한 것은 BZA가 1염기산으로서 관능성기 값 즉, f=1이기 때문에 모노머가 될 수 없어서, 부득히 이를 트리올인 PCP와 에스테르화 반응을 시켜 BZA가 도입된 디올화한 모노머를 얻기 위함이다.

PBI 중간체의 합성에 있어서의 반응구조식을 Scheme 2에 표시했는데, 에스테르 반응에서 탈



Scheme 1. Reaction for synthesis of APTB.

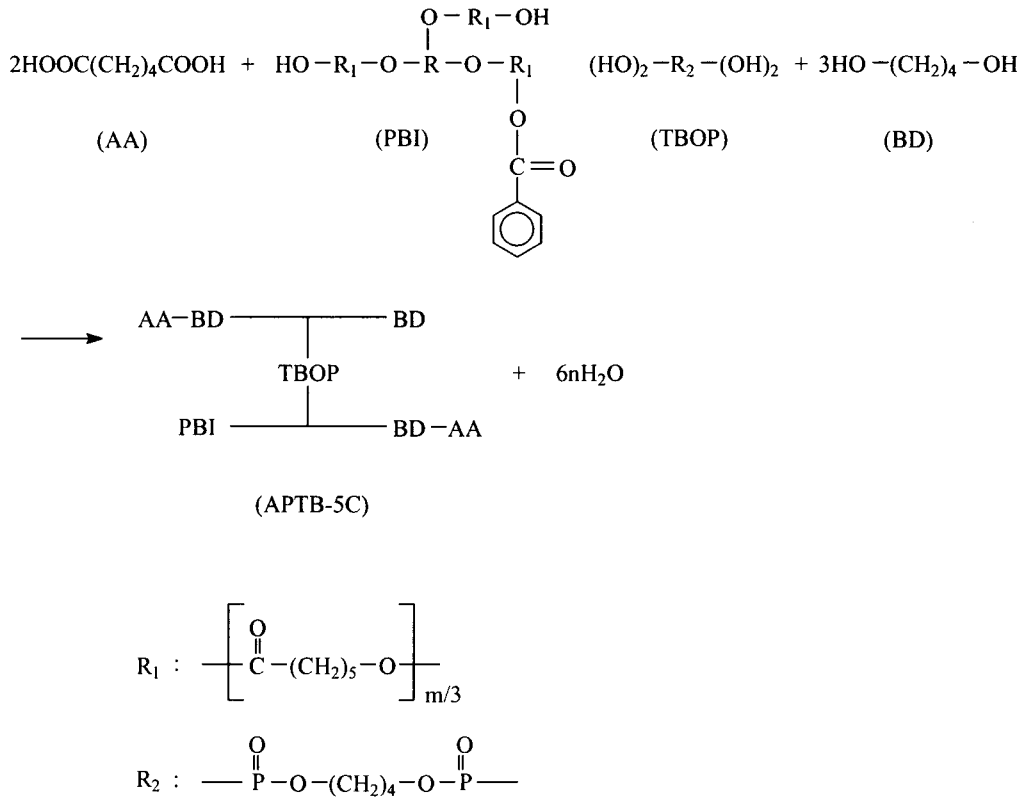


Scheme 2. Reaction for synthesis of PBI.

수량은 20.5g(이론값 21.2g) 이었고, 산가는 4.76(5이하 양호)로 나타나 반응이 원만히 진행되었음을 알았다. Table 3에 PBI의 FT-IR과 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼의 피크해석을 나타냈는데, Scheme 2의 PBI 구조식과 Table 3의 피크들을 대조해 본 결과, 대체로 잘 일치되는 경향을 보임으로써 PBI의 구조를 확인할 수 있었다.

### 3.3. Poly(AA/PBI/TBOP/BD)의 합성 확인

본 실험에서 인 함유 변성폴리에스테르인 poly(AA/PBI/TBOP/BD)의 합성은 벤조산인 BZA의 성분을 5, 10, 15wt%로 변화시켜 진행하였는데, 합성조건과 합성시의 물성값들을 일괄하여 Table 1에, 합성구조식을 Scheme 3에 각각 나타내었다. Table 1에서 BZA 5, 10,



Scheme 3. Reaction for synthesis of APTB-5.

15wt% 함유한 명칭을 APTB-5, -10, -15로 정하였다.

Table 3에 APTB-5의 FT-IR과 <sup>1</sup>NMR 스펙트럼피크들을 표시했는데, 대체로 Scheme 3의 구조식과 잘 일치되는 경향을 보임으로써 그 구조확인이 가능하였다. 또한 APTB-10과 -15의 스펙트럼도 측정은 하였으나 APTB-5의 경우와 거의 비슷하게 나타나 피크해석을 생략하였다. Table 4에 APTB류의 분자량과 다분산도값을 나타냈는데, APTB < APTB-5 < APTB-10 < APTB-15의 순으로 평균분자량과 다분산도값이 저하되었다. 이는 BZA 함량이 많아질수록 반응성을 약화시키는 OH기가 증가됨으로써[15], 결국 반응성 저하로 이러한 현상이 발생되었다고 생각되었다.

### 3.4. APTB류의 동적점성도 변화

본 연구의 2성분계 PU 난연도료는 인 함유 벤조산 변성폴리에스테르와 HDI-trimer에 의해 이루어지는데, 도료의 최종 점성도를 조정하기 위하여 증점제 내지는 신나를 많이 사용하고 있다[16]. 따라서 도료의 전단계인 인 함유 벤조산 변성폴리에스테르의 점성도를 미리 측정하는 것은 중요하며 그 측정결과에 따라 최종단계의 PU 난연도료 제조시의 배합비에 영향을 미치게 되는 것이다.

본 실험에서는 인 함유 벤조산 변성폴리에스테르의 점성도 조정을 위하여 이미 PCP와 BD를 중량비 1:5로 고정시켜 반응물의 양을 산출하였으나, BZA를 도입하였기 때문에 그에 따른 유동성을 조사할 목적으로 점성도 측정을 하였다.

Table 3. FT-IR and <sup>1</sup>H-NMR Chemical Shifts of APTB, PBI, and APTB-5

Products	FT-IR (NaCl, cm <sup>-1</sup> )	<sup>1</sup> H-NMR (300MHz, acetone D6, δ in ppm)
APTB	780 : -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -O-	0.9 (R-OH)
	1010 : P-O-C	1.4 (CH <sub>2</sub> -C)
	1170 : C-O-	1.6 (C-CH <sub>2</sub> -C)
	1240 : P=O	2.4 (C-CH <sub>2</sub> -CO-)
	1460 : -CH <sub>2</sub> -	3.6 (C-CH <sub>2</sub> -OCO-) and (C-CH <sub>2</sub> -OPO-)
	1740 : C=O	4.1 (C-CH <sub>2</sub> -O-)
	2950 : CH <sub>3</sub>	
PBI	710 : C-H band (Ar)	1.0 (R-OH)
	720 : C-H band (Ar)	1.6 (C-CH <sub>2</sub> -C)
	1170 : C-O-	2.3 (C-CH <sub>2</sub> -CO-)
	1590 : C=C (Ar)	3.6 (C-CH <sub>2</sub> -OCO-)
	1730 : C=O	4.2 (C-CH <sub>2</sub> -O-)
	3450 : free OH	7.6~8.1 (-CH=CH- of Ar)
APTB-5	720 : C-H band (Ar)	1.0 (R-OH)
	1020 : P-O-C	1.6 (C-CH <sub>2</sub> -C)
	1180 : C-O-	2.3 (C-CH <sub>2</sub> -CO-)
	1270 : P=O	3.6 (C-CH <sub>2</sub> -OCO-) and (C-CH <sub>2</sub> -OPO-)
	1460 : -CH <sub>2</sub> -	4.2 (C-CH <sub>2</sub> -O-)
	1730 : C=O	7.6~8.1 (-CH=CH- of Ar)
	2950 : CH <sub>3</sub>	

Table 4. GPC Data for APTBs

Products	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	M <sub>z</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>
APTB	1700	7430	10600	4.37
APTB-5	1620	4620	9050	2.85
APTB-10	1280	2400	3790	1.88
APTB-15	990	1540	2830	1.56

Fig. 1은 인 함유 벤조산 변성폴리에스테르의 BZA 함량 변화에 따른 동적점성도와 관계를 나타낸 것인데, APTB는 306 stoke인데 반하여 APTB-5, -10, -15는 BZA의 함량 증가에 따라 동적점성도가 점차 저하되어 BZA 15wt%에서는 66 stoke로 그 수치가 낮아졌다. 이는 BZA 함량이 증가할수록 모노머속의 OH기와 COOH

기 간의 비율 중 OH기가 많아지는데, OH기가 증가할수록 알키드 도료의 반응성이 저하된다는 이론[17]과 일치되어 결국 반응성 저하로 중합 속도가 느리게 진행되어 점성도가 저하되었다고 추측되어 진다. 따라서 BZA 도입에 따라 저점성도를 보여줌으로써, 최근 환경친화적 도료에 속하는 고형분 함량 증가 도료인 하이솔리드 난



연도료에 대한 개발에도 기여하게 되었다.

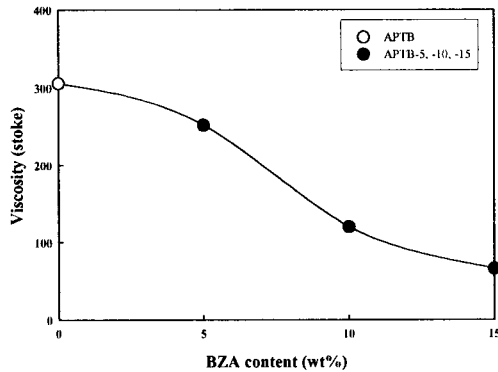


Fig. 1. Relationship between viscosity and BZA contents of phosphorus-containing benzoic acid modified polyester.

### 3.5. APTB류의 열적거동

폴리에스테르의 열분해 반응메카니즘에 관해서는 분자사슬의 말단기가 먼저 열분해를 일으킨다는 설[18]과, 폴리에스테르 사슬이 끊어짐으로써 분해반응이 일어난다는 이론[19]이 있으며, 또한 열분해에 의하여 카르복시 말단기가 증가한다고 알려져 있다[20]. 또한 할로겐화 변성폴리에스테르의 열적성질[21] 및 단순인 화합물의 도입에 따른 변성폴리에스테르의 열적성질[22]에 대해서는 이미 잘 알려져 있으나, 인 함유 벤조산 변성폴리에스테르류의 열적거동에 관한 논문 등은 지금까지 알려진 적이 없다.

따라서 APTB, APTB-5, -10, -15 및 TBOP의 TGA 곡선을 Fig. 2에 나타내어 그림들을 서로 비교해 볼 때, 각 열분해온도에서의 열중량감소비율이 서로 일정치 않았으나, 최종 600°C 고온에서의 연소되지 않는 잔진(afterglow) 즉, 탄화층(char layer)과 산피막의 양이 TBOP가 47.7%, APTB가 11.4%, APTB-5가 10.1%, APTB-10가 9.8%, APTB-15가 8.1%로 각각 나타나 BZA 성분이 증가함에 따라 점차 잔진의 양이 감소함을 알았다. 또한 이들과는 별도로 인 함량을 가장 많이 보유한 TBOP는 100~200°C의 저온에서 이미 열중량 감소가 진행되었으며, 위에서 언급한 바와같이 600°C의 고온에서 상당량의 잔진이 발생함을 알 수 있었다.

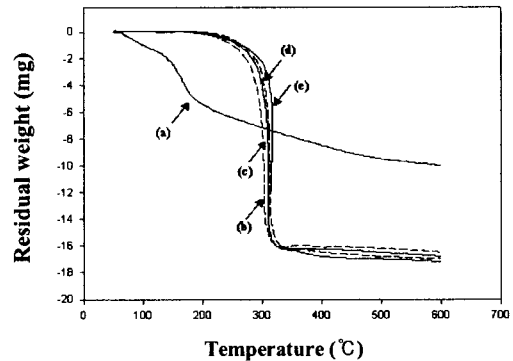


Fig. 2. TGA thermograms of (a) TBOP, (b) APTB, (c) APTB-5, (d) APTB-10, and (e) APTB-15.

### 3.6. 도막물성 비교검토

인 함유 변성폴리에스테르에 이소시아네이트계 경화제인 HDI-trimer를 블렌드하고 2.8절의 기타 약재를 배합하여 도막시편을 제작한 후, 공시험의 난연도막인 ATHD-1 및 APHD-2와 BZA 성분을 변화시킨 난연도막인 APHD-5, -10, -15의 물성측정을 통하여 도막물성을 비교해 보았다. 단 공시험인 난연도막 중 ATHD-1은 단순한 변성폴리에스테르수지 그대로를, APHD-2는 변성폴리에스테르수지에 카프로락톤기를 별도 도입한 것이다. 또한 APHD-5, -10, -15는 변성폴리에스테르수지에 카프로락톤기 및 BZA 성분을 각각 도입한 도막시편인 것이다.

Table 5에 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 카프로락톤기를 도입시 저점도성 경향을 보임이 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 양

Table 5. Physical Properties of Two-Component PU Flame-Retardant Coatings

Physical property	ATHD-1 <sup>a</sup>	APHD-2 <sup>b</sup>	APHD-5 <sup>c</sup>	APHD-10 <sup>d</sup>	APHD-15 <sup>e</sup>
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 ( $\Delta E$ )	4.19	2.04	2.37	3.38	2.86
yellowness index ( $\Delta N$ )	2.33	1.75	2.06	2.87	2.97
lightness index difference ( $\Delta L$ )	-1.87	-1.77	-1.98	-2.17	-2.74

<sup>a</sup>ATHD-1 : ATTB/HDI-trimer, <sup>b</sup>APHD-2 : APTB/HDI-trimer, <sup>c</sup>APHD-5 : APTB-5/HDI-trimer,

<sup>d</sup>APHD-10 : APTB-10/HDI-trimer, <sup>e</sup>APHD-15 : APTB-15/HDI-trimer

호)은 7~11시간으로서 모두가 불량하게 나타났다. 한편 촉진내후성 시험에 속하는 SWO 시험에서 모든 시편의 gloss retention과 황변도 값은 대체로 불량하게, 색차와 명도지수차는 다소 양호한 것으로 나타났다.

이상의 검토를 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.

### 3.7. 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 분해가스와 분해잔유물 중에서 분해잔유물과 무염연소 과정을 억제하는 것으로 알려져 있다[23]. 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[23]. 따라서 인 화합물은 방염(afterflaming)과 잔진(afterglow)의 2가지 효능을 동시에 발휘함으로써 낮은 농도로써 탁월한 난연효과를 나타내는 것이다.

Table 6은 제조된 인 함유 PU 난연도료의 수직법과 수평법에 의한 연소성 시험 결과인데,

Table 6. Flame Retardancy Tests of Prepared PU Coatings

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

<sup>a</sup>APHD-2 : APTB/HDI-trimer

<sup>b</sup>APHD-5 : APTB-5/HDI-trimer

<sup>c</sup>APHD-10 : APTB-10/HDI-trimer

<sup>d</sup>APHD-15 : APTB-15/HDI-trimer

<sup>e</sup>The average value obtained from result of five independent tests

<sup>f</sup>SE : self-extinguishing property.

APHD-2는 APTB/HDI-trimer에 의한 BZA 미 함유 난연성 도료이고, APHD-5, -10, -15는 BZA 5, 10, 15wt% 함유한 난연도료이다. 수직 시험에서 APHD-2 > APHD-5 > APHD-10 > APHD-15의 순으로 난연효과가 좋게 나타나 BZA 성분 함량이 증가함에 따라 난연성이 점차 저하됨을 알 수 있었다. 수평시험에서는 APHD-15의 완전 연소시간이 308초로 나타났으나, 기타의 난연도료들은 도막에 불꽃을 강하게 점화시켜도 발화된 후 곧 꺼짐으로써 측정이 불가능 하였다.

따라서 벤조산인 BZA 성분을 적게 함유할수록 난연효과가 상승함을 알 수 있었는데, 이는 3.5절의 APTB류의 열적거동에서 밝힌 탄화층과 산피막으로서 구성된 잔진의 함량과 비례관계를 나타냄을 확인케 해주는 것이다. 즉, 이러한 현상은 위에서의 문헌 인용[23]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. 결론

본 연구에서 합성된 2종류의 중간체인 PCP/BZA (PBI) [PCP : 폴리카프로락톤 0301, BZA : 벤조산] 및 tetramethylene bis (orthophosphate)(TBOP)와 아디프산 및 1,4-부탄디올을 모노머로서 선정하고, 이들 중 BZA

함량을 변화시키면서 측정하여 인 함유 벤조산 변성폴리에스테르(APTB-5, -10, 15)를 합성하였다. 다음 APTB류와 이소시아네이트인 HDI-trimer를 상온경화시켜 2성분계의 PU 난연도료(APHD-5, -10, -15)를 제조하였다. 제조된 APHD로서 도막 제작 후 물성시험과 난연성 시험을 행한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 인 함유 벤조산 변성폴리에스테르인 APTB 류의 합성에서 측정합의 적정 반응조건은 100~170°C에서 9~10시간 이었고,  $M_n$  990~1620,  $M_w$  1540~4620, 다분산도 1.56~2.85 및 수득율 83~88%를 얻었다.
2. APTB류에서 BZA 함량이 증가함에 따라 평균분자량과 동적점성도 값이 감소되는 경향을 나타내었다. 동적점성도의 감소는 고형분 함량 증가 도료 즉, 하이솔리드 난연도료의 개발을 가능케 하는 것이다.
3. APTB류의 열적거동에서 BZA 성분함량이 많아짐에 따라 고온에서의 잔진의 양이 점차 줄어들음을 확인하였다.
4. 도막물성 측정에서 BZA 성분 도입으로 도막의 점성도가 저하되고 경도가 연질화되었으며, APTB류에 카프로락톤기의 도입으로 굴곡성, 충격강도 및 내후성 등의 일부 물성이 향상됨을 발견하였다.
5. 2종류의 시험법으로 난연성 측정결과 APHD 류 도막은 양호한 난연효과를 보여주었으며, BZA 함량이 증가할수록 잔진의 함량과 비례하여 난연성이 점차 감소되는 경향을 나타내었다.

## 감사의 글

본 연구는 과학기술부 지정 경기도 후원의 명지대학교 천연신기능성소재연구센터(RRC)의 지원사업과 관련된 연구로서 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. P. Thomas, "Polyurethanes : Waterborne & Solvent Based Surface Coating Resins and Their Applications", Vol. III, SITA Technology Ltd., London (1999).
2. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", 2nd ed., Hanser Pub., New York (1993).
3. P. K. T. Oldring and G. Hayward, "Resins for Surface Coatings", Vol. III, pp. 27-31, Selective Industrial Training Asso., London (1987).
4. D. J. Chung, C. H. Jung, H. S. Park, T. O. Kim, and S. J. Park, Preparation of Reactive Flame-Retardant Coatings Containing Phosphorus I. Synthesis of Pyrophosphoric Modified Polyesters, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **20**(1), 57 (2002).
5. H. Nishizawa, "The Technology and Application of Polymeric Materials ; Market and Outlook", p. 269, CMC Co., Tokyo (1996).
6. K. Kamiya and S. Nozaki, "Non-halogen Fireproofing Agents and Construction Sheets Therewith", Jpn. Patent 03690A2 (2002).
7. S. Duquese, M. L. Bras, S. Bourbigot, R. Delobel, G. Camino, B. Eling, C. Lindsay, T. Roels, and H. Vezin, Mechanism of Fire Retardancy of Polyurethane Using Ammonium Polyphosphate, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 3262 (2001).
8. H. S. Park, E. K. Park, S. K. Kim, and K. T. Chung, 2-Packaged Polyurethane Coatings : I. Synthesis of Benzoic Acid Modified Polyesters for Coatings, *Polymer(Korea)*, **19**, 19 (1995).
9. 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).
10. Union Carbide Co., "Tone Polyols for High-Performance Coatings, Adhesives, and Elastomers", 2nd ed., pp. 1-7, Union Carbide Chem. & Plastic Tech. Co., New York (1989).
11. E. K. Park, "Studies on the Synthese and Physical Properties of Two-Component Polyurethane Flame-Retardant Coatings Using Modified Aliphatic Carboxylic Acid Polyesters", Ph. D. Dissertation, Myongji Univ., Yongin, Korea (1993).
12. J. D. Zech and E. C. Ford, Jr., "Polyhydroxy Phosphate Esters", U. S. Patent 3,309,427 (1967).
13. K. J. Seo, "Preparation and Characterization of Polyurethane Flame-Retardant Coatings Using Pyrophosphoric-Containing Modified Polyester/TDI-Adduct", M. S. Dissertation, Myongji Univ., Yongin, Korea (1999).
14. W. G. David, Alkyd Resin Calculation Factors, *Official Digest*, **33**, 642 (1961).
15. J. H. Shin, "Preparation and Curing Behavior of Polyurethane Coatings by Polyester/Lactone Polyol and Polyisocyanate", M. S. Dissertation, Myongji Univ., Yongin, Korea (1997).
16. L. J. Calbo, "Handbook of Coatings Additives", Vol. I, pp. 33-117, Marcel Dekker, Inc., New York (1992).
17. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, and J. I. Kroschwitz, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", Vol. 1, p. 656, John Wiley & Sons, Inc., New York (1985).
18. R. Yokouchi and I. Nakamura, "Polyester Fiber", 5th ed., p. 87, Corona Co. Ltd., Tokyo (1974).
19. H. A. Pohl, The Thermal Degradation of Polyesters, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 5660 (1951).

20. R. J. Gardner and J. R. Martin, Effect of Relative of Humidity on the Mechanical Properties of Poly(1,4-Butylene Terephthalate), *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 2353 (1980).
21. W. B. Im, S. K. Kim, I. M. Yang, T. O. Kim, and H. S. Park, Effect of Type of Isocyanates on the Physical Properties and Flame Retardancy of PU Coatings Polymerized with Isocyanate and Trichloro Modified Polyester Polyol, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **13**, 247 (2002).
22. S. R. Kim, H. J. Park, C. H. Jung, H. S. Park, and W. B. Im, Preparation of Reactive Flame-Retardant Coatings Containing Phosphorus II. Preparation and Characterization of Polyurethane Coatings, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **20**(2), 87 (2003).
23. W. C. Kuryla and A. J. Papa, "Flame Retardancy of Polymeric Materials", Vol. 3, pp. 1-61, Marcel Dekker, Inc., New York (1980).