

난연도료용 인과 염소 함유 변성폴리에스터의 합성 및 성질

안성환 · 심일우 · 조혜진 · 함현식 · 박홍수[†] · 김영찬*

명지대학교 공과대학 화학공학과

*중부대학교 화장품학과

(2005년 12월 1일 접수 ; 2006년 5월 18일 채택)

Synthesis and Properties of Modified Polyesters Containing Phosphorus and Chlorine for Flame-Retardant Coatings

Sung-Hwan Ahn · Il-Woo Shim · Hye-Jin Jo · Hyun-Sik Hahn
Hong-Soo Park[†] · Yeoung-Chan Kim*

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

**Department of Cosmetic Science, Joongbu University, Chungnam 312-702, Korea*

(Received Dec. 1, 2005 ; Accepted May 18, 2006)

Abstract : In order to obtain the maximum flame retardancy as well as the minimum deterioration of physical properties of PU flame-retardant coatings, chlorine and phosphorus functional groups were introduced into the pre-polymer of modified polyesters. In the first step, the tetramethylene bis(orthophosphate) (TBOP) and neohexanediol dichloroacetate (DCA-adduct) intermediates were synthesized. In the second step, 1,4-butanediol and adipic acid monomers were polymerized with the two kinds of intermediates to obtain copolymers. The modified polyesters containing chlorine and phosphorus (ATBA-10C, -20C, and -30C) were synthesized by adjusting that the content of phosphorus compound was fixed as 2wt% and the contents of chlorine compound (dichloroacetic acid) were varied as 10, 20, and 30wt%. Average molecular weight and polydispersity index of the preparation of ATBAs were decreased with increasing DCA content because of the increase in hydroxyl group that retards reaction.

Keywords : flame retardancy, coatings, phosphorus, chlorine, modified polyester.

1. 서론

플라스틱 내·외장재의 난연화 코팅에는 난연도료가 사용되는데, 최근 고층건물의 화재로 인

한 피해가 심각해지고 있어, 모든 건물들에는 의무적으로 난연화된 내·외장재를 사용하게끔 법규가 강화되었으며 (KS F 2257, KS F 2271, KS M 5328), 이에 대응하여 난연도료의 사용량도 급속히 증가하고 있다. 일반적으로 화재시에 일반도료들은 착화, 열분해 반응, 가연물질의 기화 및 불꽃 반응 등이 일어나지만, 이에 반하여

[†]주저자 (e-mail : hongsu@mju.ac.kr)

난연도료들은 보호표면에 비연소층의 적용, 불꽃이 퍼지는 것을 억제하는 가스의 유리, 열을 흡수하는 분해 반응, 보호표면을 냉각시키는 물이나 스팀의 유리 및 절연 특성을 증가시키는 탄화층의 형성 등의 요소 중 적어도 한 개 이상의 특성을 부여하는 것으로 알려져 있다[1].

난연도료는 철골내화 피복재의 주용도로 많이 쓰이는 발포성 난연도료[2,3]와 구조물의 내·외장재로 주로 사용되는 비발포성 난연도료[4,5]로 크게 구분되며, 이들은 도료의 구성성분의 종류에 따라 유성형과 수성형으로 세분화되고 있다.

난연도료의 구성성분 중 가장 중요시 되는 성분은 모체가 되는 합성수지인데, 최근 난연도료의 모체수지로는 폴리우레탄(PU)계가 가장 선호도가 높아 많이 사용되고 있다. 이 계통의 수지가 각광을 받는 것은 상온경화가 가능하고, 플라스틱 등과 같이 열에 약한 소재의 도장에 쉽게 이용 가능하며, 코팅할 경우 점성도가 낮아 광택뿐만 아니라 평활성이 양호하기 때문이다[6]. 또한 강한 우레탄 결합에 의해 내한성과 내약품성이 우수한 것으로 보고되고 있으며, 폴리올의 종류를 적절히 선택하면 점성도를 쉽게 조절할 수 있어 비교적 코팅하기 쉬운 장점을 갖고 있다[7].

따라서 그동안 PU 난연도료의 개발에 관한 연구가 활발히 진행되어, 난연성분 중 할로젠 성분을 도입한 연구사례[8-10]와 인 성분을 도입한 연구성과[11-13]가 많이 보고되었다. 그러나 할로젠 또는 인계 단독사용으로는 난연효과가 뛰어나지 못한 단점이 있는 관계로, 최근에는 할로젠과 인 성분을 병용하여 난연성의 시너지 효과를 받아가며 난연효과를 좀 더 극대화시킨 도료들이 등장하고 있다. 이 계통의 난연도료에 관한 연구로서, Levchik 등[14]은 인 혹은 실리콘 함유 PU계 도료 및 PU계 탄성체에 할로젠 성분을 블렌드한 난연도료를 제조하여 그의 열분해 거동, 연소성 및 난연성을 비교 검토하였고, Toldy 등[15]은 phosphinate와 Na-mont-morillonite 등을 블렌드하여 좋은 난연성을 부여함과 동시에 난연메커니즘 및 블렌드에 의한 난연 시너지 효과를 거론하였으며, Zhu 등[16]은 인을 함유한 PU 아크릴레이트에 질소성분을 도입한 다음 2,4-toluene diisocyanate와 반응시켜 UV경화형 PU계 난연도료를 제조한 후 인과 질소 성분에 의한 난연 시너지 효과를 조성별로 LOI값을 산출하여 비

교 분석하였다.

본 연구에서는 할로젠과 인 성분에 의한 난연 시너지 효과를 극대화시키고, 또한 완전 반응형 타입의 PU 난연도료를 제조하는데 그 목적을 두었다. 즉 할로젠 화합물 중 염소기를 도입하고자 1염기산이며 지방족계의 dichloroacetic acid와 트리올인 trimethylolpropane을 에스테르화 시켜 DCA-adduct 중간체를, 또한 인 화합물의 인 기를 도입하고자 4염기산인 pyrophosphoric acid와 디올인 1,4-butanediol에 의한 알콕시 축합반응을 시켜 tetra-methylene bis(orthophosphate) 중간체를 각각 합성하였다. 다음 이들 중간체들과 2염기산인 adipic acid와 디올인 1,4-butanediol을 선정하여 축합중합으로 염소와 인 함유 변성폴리에스터(ATBA류)를 합성하였다.

합성한 ATBA류의 반응조건, 탈수량 및 수율 등을 알아보았고, 기기분석법으로 중간체 2종류와 ATBA류의 구조확인, 평균분자량 산출 및 열분해 성질 등을 얻었으며, 난연도료용 모체수지로서의 적합성 여부도 검토 해 보았다.

2. 실험

2.1. 약 품

본 연구에서의 난연성분 중 염소 성분으로는 dichloroacetic acid (DCA)[Sigma Chemical Co.]를, 인 성분으로는 pyrophosphoric acid (PYPA)[Aldrich Chemical Co.]의 1급시약을 각각 그대로 사용하였다. 난연도료의 난연화수지인 변성폴리에스터 합성용 단량체로 adipic acid (AA)[Tokyo Kasei Kogyo Co.]는 아세톤으로 재결정한 후[17] 120℃에서 2시간 건조시켜, trimethylolpropane (TMP)[Hayashi Pure Chemical Co.]는 아세톤과 에틸에테르 용액을 사용한 재결정법으로[17], 1,4-butanediol (1,4-BD)[Junsei Chemical Co.]는 Na₂SO₄로 탈수한 다음 비점 107~108℃/4mmHg의 조건으로 감압증류하여 각각 사용하였다.

2.2. 인 함유 알콕시 축합물의 합성

기계식 교반기, 적하깔대기, 환류냉각기, 온도계 및 질소기류관이 부착된 용량 1L의 4구 플라스크에 PYPA 500g (2.81 mol)을 가하고 1,4-BD 127.1g (1.41mol)을 적하깔대기를 통하

여 서서히 적하하였다. 온도 35℃에서 적하시에 발열반응이 심하게 일어나 교반속도를 빠르게 하였으며, 65℃까지 승온시킨 후 동 온도에서 100분간 내용물을 숙성시킨 다음 반응을 종결하였다. 알콕시 축합물을 얻을 때 생성되는 부산물인 인산을 다량의 에틸에테르 용액에 용해시켜 제거하였는데[18], 용해되는 속도가 워낙 느려 이 작업을 24시간동안 6회 반복함으로써 인산의 완전제거가 가능하였다.

인산이 제거된 내용물을 40℃, 6mmHg의 조건으로 감압건조하여 수율 51%이며 진한 녹색 저점성도 액상인 PYPA/1,4-BD 알콕시 축합물인 tetramethylene bis(orthophosphate) (TBOP)를 얻었다.

2.3. DCA/TMP 중간체의 합성

2.2결과 같은 장치를 부착한 용량 1L의 4구 플라스크에 톨루엔 16g, 촉매인 인산 0.8g, TMP 219.8g (1.64mol) 및 DCA 211.6g (1.64mol)을 넣은 후, 에스테르 축합반응을 수행하였다. 107℃에서 탈수가 시작되어 180℃까지 탈수가 진행되었으며, 색상은 갈색에서 고온쪽으로 갈수록 암갈색으로 변하였다. 190℃에서 60분간 반응을 숙성시킨 다음 산가를 측정하여 반응을 중지시켰다.

반응생성물을 10배량의 노르말핵산에 침전시켜 미반응의 DCA와 TMP를 각각 제거한 후 50℃, 5mmHg 하에서 감압건조하여 암갈색 투명 점조액상의 DCA/TMP 중간체인 neohexanediol dichloro-acetic acid (DCA-adduct)를 얻었다. DCA-adduct 성분 중의 염소 함량은 측정치 31.12% (이론치 31.19%)로, 산가는 4.95로 각각 나타났다.

2.4. 인 함유 변성폴리에스터의 합성

인 단독 함유한 변성폴리에스터의 단량체 조성량과 반응조작 과정은 아래와 같이 진행하였다. 용량 1L의 4구 플라스크에 톨루엔 16g, 단량체로서 TMP 103.8g (0.77mol), TBOP 59.3g (0.24mol), 1,4-BD 118.3g (1.31mol) 및 AA 179.9g (1.23mol)을 넣고 승온시켰다. 110℃에서 탈수가 시작되었고 100℃에서 150℃까지 시간당 10℃의 승온조건으로 하여 반응을 진행하였으며, 최종 150℃에서 20분간 내용물을 숙성시켰다.

얻어진 반응생성물을 용해도 차에 의해 정제

하였는데[19], 다량의 증류수에 용해시켜 PYPA, DCA, 1,4-BD 및 TMP 용해물을 제거하고 폴리머 침전물을 얻은 후 다시 다량의 아세톤에 용해시켜 폴리머 용해물을 얻고 AA 침전물을 제거하는 일련의 과정을 거쳤다. 정제된 폴리머를 40℃, 5mmHg 하에서 48시간 감압건조하여 담황색 고점성도의 투명액상인 poly(TMP/TBOP/1,4-BD/AA)의 프리폴리머(TTBA)를 얻었다.

2.5. 인과 염소 함유 변성폴리에스터의 합성

인과 염소 함유 변성폴리에스터의 합성은 3단계로 실시하였다. 먼저 염소계 난연성분인 TBA 10wt% 함유한 변성폴리에스터의 반응물 조성은 4구 플라스크에 톨루엔 16g, 단량체로서 DCA-adduct 87.5g (0.36mol), TBOP 59.3g (0.24mol), 1,4-BD 165.1g (1.83mol), AA 139.4g (0.95mol)을 가하고 온도를 올렸다. 이하 반응조작은 2.4결과 같은 방법으로 하였는데, 최종 150℃에서 2분간 내용물을 숙성시킨 후 점성도가 급격히 증가되는 추세를 보여 중합반응을 중지시켰다.

또한 TBA 20wt% 함유한 변성폴리에스터의 조성은 톨루엔 16g, DCA-adduct 175.0g (0.71mol), TBOP 59.3g (0.24mol), 1,4-BD 108.1g (1.20mol), AA 98.9g (0.68mol)으로, TBA 30wt% 함유한 변성폴리에스터의 조성은 톨루엔 16g, DCA-adduct 262.5g (1.07mol), TBOP 59.3g (0.24mol), 1,4-BD 51.1g (0.57mol), AA 58.4g (0.40mol)을 각각 취했는데, 2가지 합성의 반응조작 방법은 2.4결과 같게 하였으며, 최종 반응조건은 TBA 20wt%시 145℃에서 2분간, TBA 30wt%시는 143℃에서 2분간 각각 내용물을 숙성시킨 다음 중합반응을 중지하였다.

한편 이들의 정제방법과 감압 건조과정은 2.5절의 TTBA시와 동일한 조건으로 하여 암갈색 반투명 점조액상인 poly(DCA-adduct/TBOP/1,4-BD/AA)의 프리폴리머 (ATBA-10C, ATBA-20C, ATBA-30C)를 얻었다.

2.6. 인 및 염소 정량 측정방법

중간체인 TBOP 속에는 1개의 구조단위속에 2개의 인 기가 들어 있는데, 이들 인 정량은 UV 분광광도계를 이용한 phosphomolybdate 법 [20]으로 측정하였다.

또 하나의 중간체인 DCA-adduct 속에는 난연성분인 염소기가 들어 있는데, 염소 정량은 개량연소 플라스크법[21]으로 측정하였다.

2.7. 기기분석

적외선 분광분석은 Bio-Rad Co.의 FT-IR (Digilab FTS-40형, USA)를 사용하여, 시료를 tetrahydrofuran (THF)에 12wt%로 희석하여 NaCl disc에 얇게 도포한 다음 진공건조기에서 30분간 건조시킨 후 분석하였다.

핵자기공명 분광분석은 표준용액로서 CDCI₃/TMS를 사용하여 Varian Co.의 1H-NMR (Unity Plus 300형) spectrometer로 분석하였다.

분자량 및 분자량 분포곡선은 Waters Co.의 GPC (R-410형, USA)를 사용하여 측정하였고 시료 농도는 1.0%, 시료 양은 10mg, 칼럼은 Shodex KF-80M, KF-801, KF-801 3개를 연결하여 사용하였으며, 25℃에서 용매 THF 0.1mL/min의 속도로 측정하였다.

열분석법은 Shimadzu Co.의 TGA-50H를 사용하여 승온속도를 10℃/min의 조건으로 공기 및 질소기류 중에서 각각 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 2성분계의 PU 난연도료를 얻는 것이 주 목적인데, 2성분계는 폴리올과 이소시아네이트로 구성되어 있으며, 이들 중 폴리올 계에는 인과 염소 함유 난연화 변성폴리에스터가 이에 속한다. 변성폴리에스터는 4원공중합체로서 주생성물은 ATBA류인데, 이들을 합성할 때에 2종류의 중간체 단량체를 사용케 된다. 이들 2종의 중간체는 PYPA/1,4-BD의 알콕시 축합물인 TBOP와 DCA/TMP의 에스터화물인 DCA-adduct이다.

TBOP의 합성은 Zech와 Ford[22] 및 Seo[23]에 의해 그의 구조와 물성 등이 알려졌기에, 본 연구에서는 이에 관한 구조확인으 생략하였다. 그러나 TBOP속의 인 함량을 알아보는 것은 뒤의 난연성 확인시에 중요사항이기 때문에, 인 함량을 UV 분광광도계를 이용한 phosphomolybdate 법[20]으로 측정하였다. 측정 결과 이론값이 24.8%인데 반하여 측정값이 24.4%로 나타나 2개의 값들이 거의 일치하는 경향을 보

임으로써 TBOP속의 인 정량을 확인할 수 있었으며, 이 값으로부터 1개의 구조단위 속에 2개의 인 기가 존재함도 확인되었다.

3.1. DCA-adduct의 합성 확인

DCA/TMP 중간체인 DCA-adduct의 합성은 트리올인 TMP와 염소계 난연성분인 DCA를 에스터화 하여 얻었는데, 탈수량은 29.2g(이론 탈수량 29.5g)으로, 수율은 93%로 각각 나타나 합성에 잘 이루어졌음을 알았다. DCA-adduct의 합성반응식을 Fig. 1에 FT-IR과 1H-NMR 스펙트럼 결과를 Fig. 2~3에 각각 제시하였다.

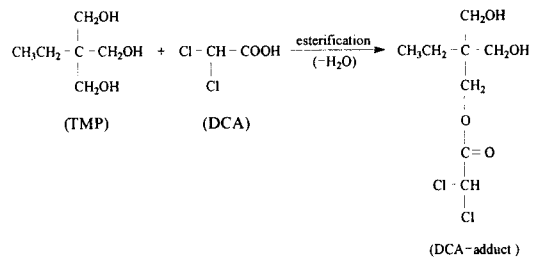


Fig. 1. Structure of DCA-adduct.

Fig. 2의 FT-IR 스펙트럼에서 3390cm⁻¹에 OH기 흡수, 1290cm⁻¹와 1060cm⁻¹에 제1급 알코올의 신축진동 흡수가 각각 나타나 히드록시기 존재함을 알았고, 1750cm⁻¹에 C=O 신축진동으로 에스터 기도 확인되었으며, 820cm⁻¹에 C-Cl의 신축진동 피크가 나타남으로써 DCA-adduct 내에 염소기가 도입되었음을 알았다.

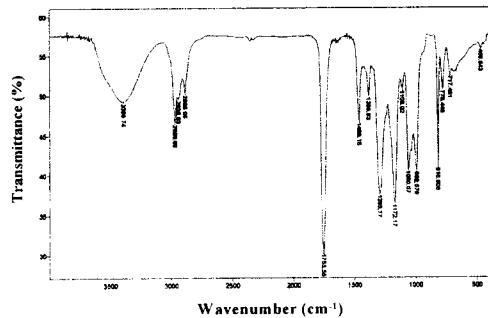


Fig. 2. FT-IR spectrum of DCA-adduct.

Fig. 3의 1H-NMR 스펙트럼에서 80.9ppm (3H, CH₃-C)에서 메틸기의 피크, 81.4ppm (2H,

C-CH₂-C)에서 메틸렌기의 피크, δ1.5ppm (1H, C-CH-)에서 CH기의 피크, δ2.6ppm (1H, R-OH)에서 OH기의 피크, δ3.7ppm (4H, C-CH₂-O-)에서 메틸올기의 피크 및 δ4.49ppm (2H, C-CH₂-OCO-)에서 에스터에 기인된 메틸렌기의 양성자 피크 등으로 DCA-adduct의 구조확인이 가능하였다.

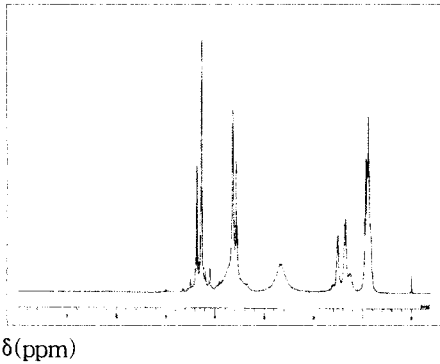


Fig. 3. 1H-NMR spectrum of DCA-adduct.

또한 앞의 2.3절에 DCA-adduct의 염소 함량 값을 제시하였는데, 이론값 31.19%, 측정값 31.12%로 나타나 그 값이 거의 일치함을 알았으며, 산가는 4.95로서 산가 5이하의 범위에 속함으로써 DCA-adduct의 합성이 순조롭게 진행

되었음을 알 수 있었다.

3.2. Poly (TMP/TBOP/1,4-BD/AA)의 합성 확인

2성분계 중 폴리올 쪽의 공시험은 인 성분만을 함유한 변성폴리에스터인 poly(TMP/TBOP/1,4-BD/AA) 즉, TTBA이다. TTBA의 합성과 물성 조건들을 일괄하여 Table 1에, 그의 합성 반응식을 Fig. 4에 제시하였다.

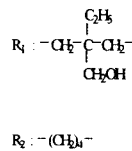
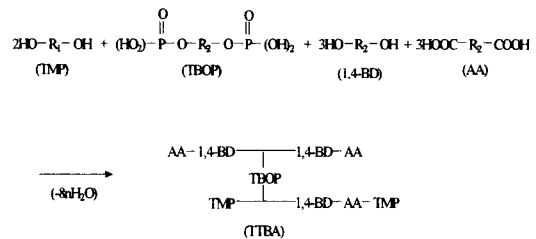


Fig. 4. Structure of TTBA.

Table 1. Polycondensation Conditions and Yields for TTBA and ATBAs

Products	Materials					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 (°C)	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

aTMP : Trimethylolpropane, bTBOP : Tetramethylene bis(orthophosphate),
 c1,4-BD : 1,4-Butanediol, dAA : Adipic acid,
 eDCA-adduct : Trimethylolpropane/Dichloroacetic acid intermediate.

또한 TTBA의 구조 확인을 위하여 FT-IR과 ¹H-NMR 스펙트럼 분석결과를 Fig. 5~6에, 그들의 피크 해석을 일목요연하게 보기 위해서 Table 2에 각각 나타내었다. 그림과 표의 피크들을 분석해 본 결과 Fig. 4의 합성구조식과 잘 일치하는 경향을 보임으로써 TTBA의 합성이 제대로 잘 이루어 졌음을 알았다.

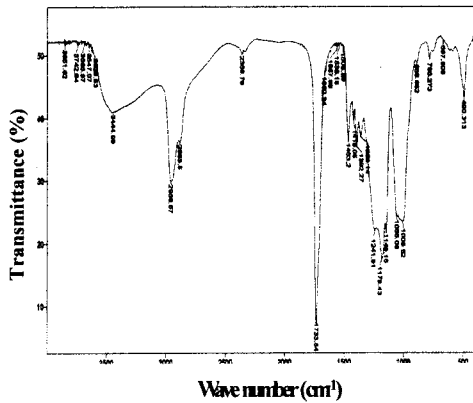


Fig. 5. FT-IR spectrum of TTBA.

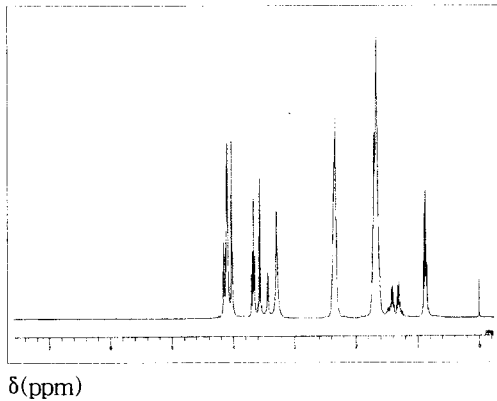


Fig. 6. ¹H-NMR spectrum of TTBA.

Table 3에 TTBA의 평균분자량과 다분산도 값을 제시했는데, 분자량 크기로 보아 TTBA의 평균중합도 n값이 2(M_w 일때) 정도인 프리폴리머 형태로서 그 값으로 보아 도막형성에는 큰 어려움이 없으나 도막이 다소 뭉어지는 경향을 보일 것으로 예상되었으며, 다분산도 값은 2.35로 나타나 분자량 분포곡선의 폭 넓이가 적정 수준임을 알았다.

Table 2. FT-IR Spectra and ¹H-NMR Chemical Shifts of TTBA and ATBA-10C

Products	FT-IR (NaCl, cm ⁻¹)	¹ H-NMR (300MHz, CDCl ₃ , δ in ppm)
TTBA	1005 : P-O-C	0.9 (CH ₃ -C)
	1179 : C-O	1.7 (C-CH ₂ -C)
	1463 : -CH ₂ -	2.3 (C-CH ₂ -CO-)
	1734 : C=O	3.7 (C-CH ₂ -O-)
	2959 : CH ₃	4.1 (C-CH ₂ -OCO-)
ATBA-10	815 : C-Cl	0.9 (CH ₃ -C)
	1007 : P-O-C	1.7 (C-CH ₂ -C)
	1176 : C-O-	2.3 (C-CH ₂ -CO-)
	1463 : -CH ₂ -	2.9 (=CH-Cl)
	1733 : C=O	3.7 (C-CH ₂ -O-)
	2959 : CH ₃	4.1 (C-CH ₂ -OCO-)

Table 3. GPC Data for Synthesized Modified Polyesters

Products	M _n	M _w	M _z	M _w /M _n	M _z /M _n
TTBA	820	1930	3330	2.35	4.06
ATBA-10C	750	1640	2760	2.19	3.68
ATBA-20C	610	1260	2220	2.07	3.64
ATBA-30C	550	980	1640	1.78	2.98

3.3. Poly(DCA-adduct/TBOP/1,4-BD/AA)의 합성 확인

3.2절의 TTBA 합성의 공시험을 근거로 하여, 본 연구에서의 주된 합성인 poly(DCA-adduct/TBOP/1,4-BD/AA) 즉, ATBA류의 합성은 인 함량을 2wt%로 고정시키고 염소 성분인 DCA의 함량을 10, 20, 30wt%로 변화시키면서 프리폴리머를 얻은 것이다.

단량체 4종의 축합중합에 의한 4원공중합체인 ATBA류의 합성구조식을 Fig. 7에 나타내었다. 또한 Table 1에 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°C에서 시간을 30분간 더 연장시킨 것인데, 결과적으로 88%의 동일한 수율을 보임으로써 적정 반응조건은 ATBA-10C임을 알았다. 또한 ATBA-20류 및

ATBA-30류의 경우도 ATBA-10류와 비슷한 조건으로 중합하여 반응조건을 알아 보았으나, Table 1에서와 같이 ATBA-10류의 경우와 비슷한 양상을 나타냄으로써 ATBA-20C와 ATBA-30C를 적정 반응조건으로 결정하였다.

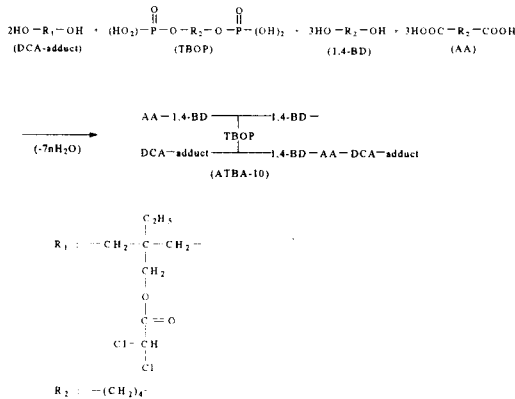


Fig. 7. Structure of ATBA-10.

Fig. 8과 Table 2에 ATBA-10C의 FT-IR 스펙트럼 피크를 표시하였는데, 피크의 분석 결과 Fig. 7의 합성구조식의 작용기 위치와 잘 일치됨을 알았다. 더욱이 공시험인 TTBA의 FT-IR 스펙트럼에는 없는 피크 즉, 815cm⁻¹에 C-Cl의 신축진동 피크가 새로이 나타남으로써 구조중에 염소계 난연성분인 DCA-adduct가 도입되었음을 확인하였다.

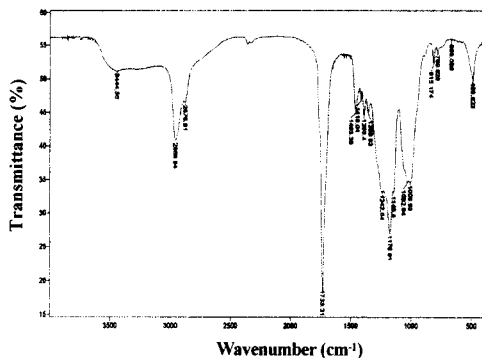


Fig. 8. FT-IR spectrum of ATBA-10C

Fig. 9와 Table 2에 ATBA-10C의 1H-NMR 스펙트럼 피크를 나열했는데, Fig. 6의 TTBA에서는 없는 피크 즉, δ2.9ppm에 DCA 성분에

의한 =CH-Cl 흡수피크가 새로이 발견됨으로써 DCA가 함유된 DCA-adduct 단량체가 ATBA-10C 중합체 속에 도입되었음을 알았다.

한편 Table 3에 ATBA류의 분자량과 다분산도 값을 나타냈는데, 표와 같이 TTBA<ATBA-10C<ATBA-20C<ATBA-30C의 순서로 분자량과 다분산도 값이 저하되었다. 이는 난연성분인 DCA-adduct 속의 DCA의 함량 증가로 난연화 변성폴리에스터 구조내 관능성기인 OH와 COOH 비에서 반응성을 약화시키는 OH기가 점차 증대되어, 이로 인하여 분자량이 점차 감소되는 것으로 해석되었다[24]. 또한 Table 4의 중량평균분자량 값을 기준으로 하여 평균중합도 값을 산출한 결과 ATBA-10C는 n=1.4, ATBA-20C는 n=1.0, TABA-30C는 n=0.8 정도로 각각 나타나 앞의 TTBA의 중합도 값과 함께 그 값의 감소로 인하여 도료 도막의 제작시에 도막이 끊어지는 경향을 나타낼 것으로 보여지며, 아울러 도막물성의 점도 및 경도 값에도 다소 영향을 미칠 것으로 생각되었다[25].

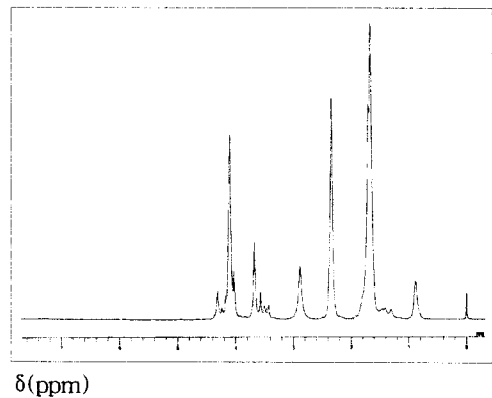


Fig. 9. 1H-NMR spectrum of ATBA-10C.

3.4. ATBA류의 열분해 성질

할로젠계의 염소 또는 브롬 함유 변성폴리에스테르의 열분해 성질[26]과 인 함유 변성폴리에스테르의 열분해 성질[27]에 관해서는 이미 밝혀진 사례가 있지만, 염소와 인 화합물을 공존한 소위 두 화합물의 열적 시너지효과에 의한 열분해 성질에 대해서는 알려진 것이 거의 없다.

본 실험에서는 염소 단독 함유한 유기단일화합물인 DCA-adduct, 인 단독 함유한 프리폴리머인 TTBA, 염소와 인을 공유한 프리폴리머인

ATBA-10C, ATBA-20C, ATBA-30C의 TGA 피크를 Fig. 10~14에 각각 제시하였으며, 이들 자료들을 일목요연하게 알아보기 위하여 각각의 수치들을 한데 모아 Table 4에 표시하였다.

Table 4에서 열분해 거동을 알아본 결과, 열중량 감소율이 300~400°C 범위에서 현저히 증가되었는데, 염소 단독 함유한 DCA-adduct는 고온에서의 열적안정성이 불량하였고 인 단독 함유한 TTBA는 DCA-adduct보다 고온에서의 열적안정성이 좋은 것으로 나타났다. 또한 염소 또는 인 단독 함유한 경우와 염소와 인을 공유한 프리폴리머인 변성폴리에스터간의 열적안정성 비교 분석은 어려웠다. 이는 DCA-adduct는 유기 단일화합물이고, 나머지 화합물들은 프리폴리머 형태이기 때문이다.

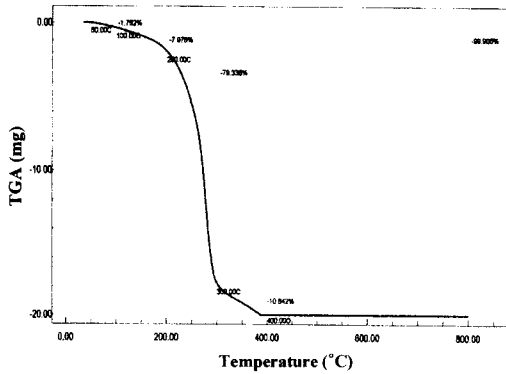


Fig. 10. TGA thermogram of DCA-adduct.

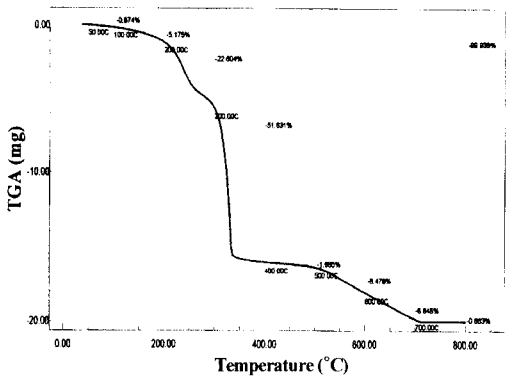


Fig. 11. TGA thermogram of TTBA.

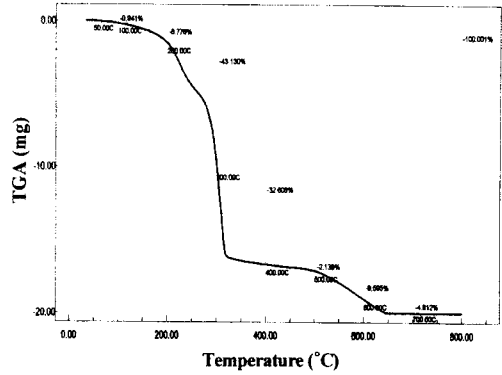


Fig. 12. TGA thermogram of ATBA-10C.

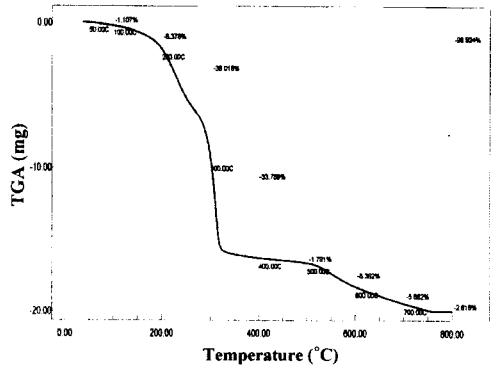


Fig. 13. TGA thermogram of ATBA-20C.

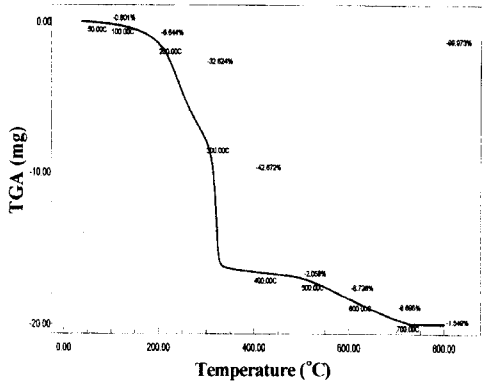


Fig. 14. TGA thermogram of ATBA-30C.

Table 4. TGA Data for Synthesized Modified Polyesters and Intermediate

Products	Combustion weight (%)					
	200 (°C)	300 (°C)	400 (°C)	500 (°C)	600 (°C)	700 (°C)
DCA-adduct	8.0	79.3	10.8			
TTBA	5.2	22.6	51.6	1.7	8.5	8.8
ATBA-10C	6.8	43.1	32.6	2.1	9.6	4.8
ATBA-20C	8.4	38.0	33.8	1.8	8.4	5.9
ATBA-30C	6.6	32.8	42.7	2.1	6.7	6.7

4. 결론

염소와 인 성분에 의한 난연 시너지효과를 극대화시키고, 또한 완전 반응형 타입의 폴리우레탄(PU) 난연도료를 얻는데 연구목적을 두었다. 즉, tetramethylene bis(orthophosphate) 중간체(TBOP)와 neohexanediol dichloroacetate 중간체(DCA-adduct)를 먼저 합성한 후, 이들 중간체들과 두 종류의 단량체로서 4원공중합시켜 염소와 인 함유 변성폴리에스터(ATBA-10C, -20C, -30C)를 각각 합성하였다. 합성된 ATBA류로서 구조확인, 분자량 및 열분해 성질 등을 측정된 결과 다음의 결론을 얻었다.

1. 염소와 인 함유 변성폴리에스터인 ATBA류의 중합조건은 100~150°C에서 4~5시간, 수율은 83~88%이었으며, 평균분자량은 Mn 550~750, Mw 980~1640, 다분산도 1.78~2.19이었다.
2. 300~400°C 영역에서의 열분석 결과 TTBA>ATBA류>DCA-adduct의 순서로 열적안정성이 좋게 나타났다.

감사의 글

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

참고문헌

1. S. Zhu and W. Shi, Synthesis, Characterization and Flame Retardancy of Methacrylated Phosphate/Diphosphate, Polymer International, 53(3), 266-271 (2004).
2. G. J. Wang, Y. Dong, L. Liu, and Q. W. Xu, Study on the Super-thin Intumescent Fire Retardant Coatings for Steel Structure(II)-Influence of Resin Binder on the Properties of Coatings, Jianzhu Cailiao Xuebao, 8(5), 527-531 (2005).
3. J. Wang, Mechanism and Development of Intumescent Flame-Retardant Coatings, Huagong Xinxing Cailiao, 33(10), 21-24 (2005).
4. J. Dawson, M. V. Rodriguez, N. Syred, and T. O'Doherty, The Effect of Combustion Instability on the Structure of recirculation Zones in Confined Swirling Flames, Combustion Science and Technology, 177(12), 2349-2371(2005).
5. H. S. Park, J. H. Keun, and K. S. Lee, Syntheses and Physical Properties of Two-Component Polyurethane Flame-Retardant Coatings Using Chlorine-Containing Modified Poly esters, J. Polym. Sci. Part A : Polym Chem., 34(8), 1455-1464 (1996).
6. S. R. Kim, H. J. Park, H. S. Hahm, Y. H. Hwang, and H. S. Park, Flame Retardancy and Physical Properties of Flame-Retardant PU Coatings Containing Aliphatic and Aromatic Isocyanate, J. Kor. Oil Chem. Soc., 19(1), 25-32 (2002).
7. C. H. Jung, H. J. Park, S. R. Kim, J. P. Wu, M. S. Kim, and H. S. Park, Preparation and Characterization of Polyurethane Flame-Retardant Coatings Containing Trichloro Lactone Modified Polyesters, Polymer(Korea), 26(2), 200-208 (2002).

8. S. Levchik, "New Developments in Flame Retardant Polyurethanes", Proceedings of the Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials, 14, 44-60 (2003).
9. H. J. Resse and H. Forster, "Flame-resistant Polyurethane Prepolymers with Isocyanate Groups, and Multistage Procedure for Their Manufacture", Ger. Offen., 19945831A1 (2001).
10. H. S. Park, K. H. Hwang, D. W. Kim, and H. S. Hahm, Synthesis and Flame-Retardant Optimization of Polyurethane Coatings Containing Trichloro Aromatic Modified Polyesters, J. Kor. Oil Chem. Soc., 17(4), 240-247 (2000).
11. J. Wang, G. Li, S. Yang, and J. Jiang, New Intumescent Flame-Retardant Agent : Application to Polyurethane Coatings, J. Appl. Polym. Sci., 91(2), 1193-1206 (2004).
12. F. Celebi, L. Aras, G. Guenduez, and I. M. Akhmedov, Synthesis and Characterization of Waterborne and Phosphorus-Containing Flame Retardant Polyurethane Coatings, J. Coat. Technol., 75(944), 65-71 (2003).
13. D. J. Chung, S. R. Kim, H. J. Park, H. S. Park, and S. J. Kim, Physical Properties and Flame-Retardant Effects of Polyurethane Coatings Containing Pyrophosphoric Lactone Modified Polyesters, Polymer (Korea), 27(3), 169-175 (2003).
14. 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).
15. 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).
16. S. W. Zhu and W. F. Shi, "Hyper-branched Polyurethane Acrylate Applied to UV Curable Flame Retardant Coatings", Chemical Research in Chinese Universities, 17(3), 331-333 (2001).
17. W. L. F. Armarego and D. D. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals", 4th ed., Read Educational and Professional Pub. Ltd., Oxford (1996).
18. S. Sato, S. Hisama, and T. Sakakibara, "Preparation and Purification of N-(α -alkoxyethyl) formamides", Jpn. Kokai Tokkyo Koho 06179644A2 (1994).
19. S. Kanayama, K. Katayama, H. Takahashi, and M. Kamihara, "Purification of Aqueous Acrylamide Solution with Cation Exchanges, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 10114731A2 (1998).
20. H. J. Yoo and H. J. Lee, Preparation of Crosslinked and Phosphorylated Chitosans and Their Mental Binding Properties, J. Kor. Fiber Soc., 34(7), 451-458 (1997).
21. Y. Tanaka and T. Morikawa, Semi-micro Determination of Chlorine in Poly(vinyl chloride) by the Schoeniger Flask Method, Kagaku to Kogyo (Osaka Japan), 48(10), 387-391(1974).
22. J. D. Zech and E. C. Ford, Jr., "Polyhydroxy Phosphate Esters", U. S. Patent 3,309,427 (1967).
23. K. J. Seo, "Preparation and Characterization of Polyurethane Flame Retardant Coatings Using Pyrophosphoric-Containing Modified Polyester/TDI-Adduct, M. S. Dissertation, Myongji Univ., Korea (1999).
24. H. J. Lanson, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 2nd ed., Vol. 1, p. 656, John Wiley & Sons, Inc., New York (1985).
25. M. Vayer, C. Serre, N. Boyard, C. Sinturel, and R. Erre, Surface Morphologies of Composites Based on

- Unsaturated Polyester Pre-Polymer, *J. Materials Science*, 37(10), 2043-2051 (2002).
26. H. Kubokawa, T. Tsunesada, and T. Hatakeyama, Thermal Decomposition Behavior of Polyester Fabrics Treated with a Bromine-Containing Compound, *Textile Research J.*, 69(2), 121-128 (1999).
27. H. Zhao, Y. Z. Wang, D. Y. Wang, B. Wu, D. Q. Chen, X. L. Wang, and K. K. Yang, Kinetics of Thermal Degradation of Flame Retardant Copolyesters Containing Phosphorus Linked Pendent Groups, *Polymer Degradation and Stability*, 80(10), 135-140 (2003).