

Cloisite 30B와 멜라민포스페이트를 함유한 Poly(oxydiethylene adipate urethane) Composites의 합성과 열분해 특성

신승욱 · 이상호[†]

동아대학교 화학공학과

(2012년 3월 25일 접수, 2012년 4월 18일 수정, 2012년 5월 10일 채택)

Synthesis and Thermal Degradation of Poly(oxydiethylene adipate urethane) Composites Containing Cloisite 30B and Melamine Phosphate

Seung-Wook Shin and Sang-Ho Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Dong-A University, Hadan2-dong, Saha-gu, Busan 604-714, Korea

(Received March 25, 2012; Revised April 18, 2012; Accepted May 10, 2012)

초록: 폴리우레탄의 열적 안정성을 개선하기 위하여, poly(oxydiethylene adipate)-diol(PAD), 4,4'-MDI, Cloisite 30B(30B), melamine phosphate(MP)를 사용하여 poly(adipate urethane)(PAU)과 PAU/30B(30B 2.7 wt%), PAU/MP (MP 2.2 wt%), PAU/30B/MP(30B 2.2 wt%, MP 2.2 wt%) 복합체를 합성하고 열분해 특성을 연구하였다. PAU 복합체에서 Cloisite 30B와 MP의 분산을 안정하고 균일하게 유지시키기 위하여, adipic acid와 diethylene glycol의 에스테르 반응 단계에서 Cloisite 30B와 MP를 도입하였다. 250 °C 이하에서 PAU 복합체가 순수 PAU보다 더 빠르게 열분해 되었다. 고온에서는 30B와 MP에 의하여 열안정성이 개선되어 분해속도가 현저히 감소하였으며, 700 °C 잔량도 크게 증가하였다.

Abstract: In order to improve the thermal stability of polyurethane, we synthesized poly(adipate urethane) (PAU) and three PAU composites, PAU/30B (2.7 wt% 30B), PAU/MP (2.2 wt% MP), PAU/30B/MP (2.2 wt% 30B and 2.2 wt% MP), from poly(oxydiethylene adipate)-diol (PAD), 4,4'-methylene diphenyl diisocyanate (MDI), Cloisite 30B (30B), and melamine phosphate (MP). 30B and MP were introduced into the reactant mixture at the initial stage of the esterification between adipic acid and diethylene glycol, so 30B and MP were evenly dispersed in the PAU composites for long period. At temperatures lower than 250 °C, the PAU composites were degraded faster than pristine PAU, mainly due to the decomposition of 30B and MP. At higher temperatures, the 30B and MP enhanced the thermal stability of the PAU composites. Compared with the pristine PAU, the thermal decomposition rates of the PAU composites decreased by 13~17%. In air, the residual weights of PAU/30B, PAU/MP, and PAU/30B/MP were 2.4, 2.3, and 7.3 wt% at 700 °C, respectively.

Keywords: poly(ester urethane), polyurethane composite, thermal degradation, Cloisite 30B, melamine phosphate.

서 론

폴리우레탄은 인장강도, 신장률, 마모성 등이 좋으며 가공성도 우수하여 코팅, 접착, 인조가죽, 경질 및 연질 폼, 열가소성 탄성체 등으로 다양하게 사용되고 있다.^{1,3} 그러나 유기물로 이루어진 폴리우레탄은 열에 취약하므로 폴리우레탄을 실생활에 적용하기 위하여는 열안정성과 난연성이 개선되어야 한다. 현재 폴리우레탄과 같은 고분자 물질의 열안정성과 난연성을 개선하기 위하여 주로 할로겐계 난연제를 폴리우레

탄에 첨가하고 있다. 할로겐계 난연제는 가연성 활성라디칼을 잡는 scavenger 역할이 우수하고 값이 싸서 널리 사용되나, 인체 독성과 환경 유해성 때문에 사용을 금지하는 추세이다.

할로겐계 난연제를 대체하는 물질로는 무기계, 인계, 멜라민계, 나노물질계 화합물이 있지만, 폴리우레탄의 난연성을 개선하기 위해서는 주로 인계, 멜라민계, 나노물질계 난연제가 사용되고 있다. 예로써, Chung은 tri(chloroisopropyl) phosphate, triethyl phosphate, trimethyl phosphate를 첨가시켜 만든 우레탄 폼이 순수 우레탄 폼에 비하여 인장강도가 약 70% 증가하고, 연소 시에 총방출열량이 25%까지 감소되며, 유리전이온도가 낮아진다고 보고하였다.⁴ Singh 등은 phosphorus-melamine-urea-formaldehyde(PMUF)가 함침된 경

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: sangho@dau.ac.kr

질 우레탄 폼을 제조하고 그 열적특성을 측정 한 결과, PMUF-경질 우레탄 폼의 분해온도가 낮아져서, 분해 시에 생성된 char가 PMUF-경질 우레탄 폼을 덮어 난연성이 향상된다고 보고하였다.⁵ Kim 등은 tetramethylene bis(orthophosphate)와 urea를 이용하여 tetra-methylene bis(orthophosphoryl urea)를 합성하고, 이로부터 제조한 폴리우레탄 폼의 열적특성을 분석하였다. 그들은 tetramethylene bis(orthophosphoryl urea)의 첨가가 우레탄 폼의 기계적 물성에 영향을 주지 않으며 난연성과 열적특성이 개선된다고 보고하였다.⁶ 폴리우레탄의 난연성을 향상시키기 위하여 첨가된 나노물질계로는 나노점토의 실리케이트 층 사이에 있는 금속이온을 유기암모늄염으로 치환시킨 유기나노점토가 주로 사용된다. 예로써, Xiong 등은 methylene-bis-ortho-chloroaniline이 함유된 PU/MMT 복합체의 기계적 강도와 열안정성이 순수 폴리우레탄에 비하여 크게 증가하나, 유리전이온도는 낮아지는 것을 보고하였다.⁷ Seo 등은 나노점토의 silanol 기와 poly(4,4'-methylene diphenyl diisocyanate)(PMDI)의 NCO 기를 반응시켜 나노점토를 개질시키고, 이 나노점토와, 폴리올, PMDI의 혼합물로부터 나노점토가 박리된 폴리우레탄을 제조하여 물성을 연구한 결과, 나노점토의 양이 PMDI 대비 3 wt% 첨가될 때에 PU/clay 복합체의 굴곡강도와 인장강도 최대값을 가지는 반면에, 유리전이온도는 개질된 나노점토의 함량이 증가할수록 낮아진다고 보고하였다.⁸ Son 등은 유기점토인 Cloisite 15A와 Bi₂O₃ 나노입자를 분산하여 폴리우레탄 나노복합체료를 제조하고 그 난연특성을 연구하였다. 그들은 순수 폴리우레탄에 비하여 폴리우레탄 나노복합체료의 열방출속도가 느리며, 연소시 나노복합체료 내 충전제에 의하여 CO₂ 생성률은 감소하는 반면 CO 생성률은 증가하여 충전제가 복합체료 내에서 난연체료로서 작용한다고 보고하였다.⁹

위의 예와 같이, 나노점토를 단독으로 첨가하여 인장강도, 압축강도 등의 기계적 성질과 열안정성 향상시키거나, 포스페이트를 단독으로 첨가하여 폴리우레탄의 난연성을 개선시키는 연구는 많이 수행되고 있다. 그러나 나노점토와 포스페이트를 동시에 첨가하여 우레탄의 열적거동을 관찰하는 연구는 상대적으로 적은 수준이며, 주로 우레탄 폼을 중심으로 수행되고 있다. 나노점토와 포스페이트를 동시에 첨가하여 폴리우레탄의 열적거동을 연구한 예를 들자면, Song 등이 폴리프로필렌글리콜에 유기나노점토와 멜라민포스페이트를 분산시킨 후에 이를 과량의 toluene diisocyanate와 반응시켜 이소시아네이트가 양말단에 있는 프리폴리머를 만들고, 이를 글리세롤과 반응시켜 경질 폴리우레탄 복합체를 제조하였다. 이들은 이렇게 만든 경질 폴리우레탄 복합체의 기계적물성과 열안정성이 개선된다고 보고하였다.¹⁰ Park 등은 Cloisite 30B가 분산된 폴리에스테르디올, 폴리에테르폴리올, PMDI와 액상의 phenyl polyoxyalkenyl phosphate로부터 제조한 폴리우레탄 폼 복합체의 열안정성이 크게 개선되는 것을 보고하였다.¹¹

본 연구에서는 폴리우레탄의 열안정성과 난연성을 향상시키기 위하여 melamine phosphate(MP)와 유기나노점토(Cloisite 30B)의 도입을 시도하였다. 분말상태의 Cloisite 30B와 MP에 의한 폴리우레탄의 열안정성과 난연성을 극대화 하기 위해서는 폴리우레탄에 Cloisite 30B와 MP가 균일하게 분산되어야 한다. 그러나 Cloisite 30B(밀도 1.98 g/cm³)나 MP(밀도 1.74 g/cm³)는 폴리우레탄의 주원료인 MDI(밀도 1.23 g/cm³)나 폴리올(밀도 1.10~1.24 g/cm³)에¹² 비하여 상당히 무거워서, 우레탄 합성 과정에 균일하게 분산시키기가 쉽지 않다. 이러한 어려움을 극복하고자, adipic acid(AA)와 diethylene glycol(DEG)로부터 폴리우레탄의 원료인 폴리올을 합성하는 단계에서 Cloisite 30B와 MP를 도입하여, 이들 난연제 입자가 폴리올에 균일하게 분산되도록 유도하였다. 우리는 선행 연구로 AA와 DEG의 에스테르화 반응을 이용하여 Cloisite 30B의 실리케이트 층이 박리되고 균일하게 분산된 poly(adipate)-diol 복합체를 합성하였다.¹³ 이번에는 AA와 DEG사이의 반응 시에 Cloisite 30B와 MP를 도입하여 Cloisite 30B의 실리케이트 층을 박리시키고 동시에 MP와 균일하게 혼합 분산된 poly(oxydiethylene adipate)-diol(PAD) 복합체를 합성하고, 이를 MDI와 반응시켜 Cloisite 30B와 MP가 균일하게 분산된 poly(adipate urethane)(PAU) 복합체를 제조하였다. 아울러, 이렇게 제조한 PAU 복합체와 그 원료로 합성된 PAD 복합체의 물성과 열적 특성을 분석하였다.

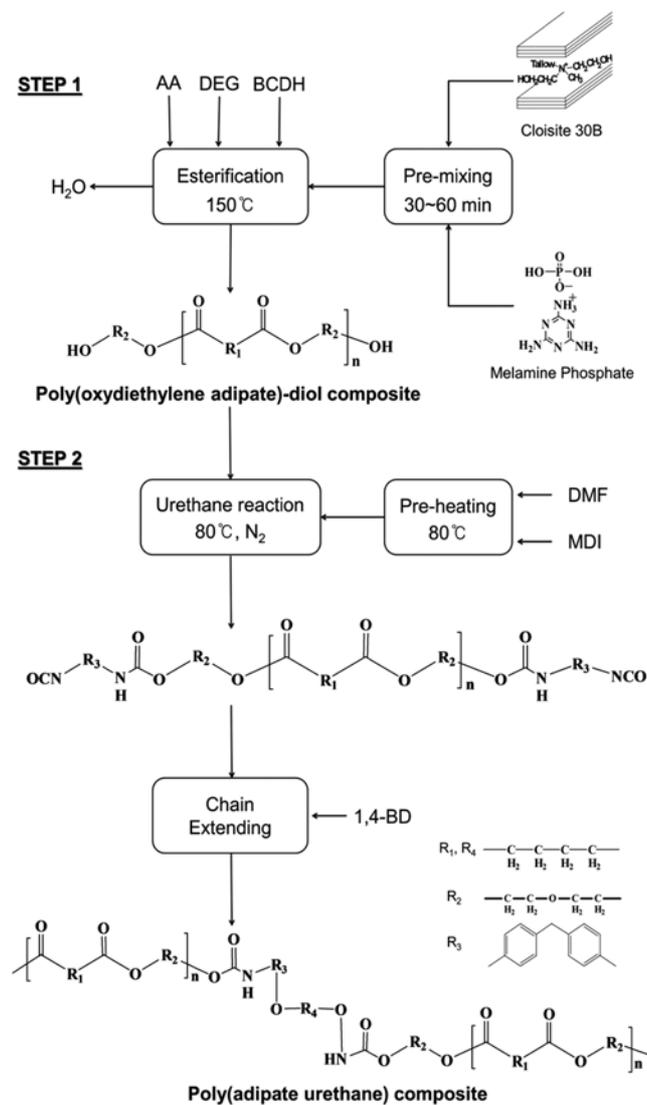
실 험

재료. AA(98%+), DEG(98%+), *N,N*-dimethyl formamide(DMF, 99.5%)는 Junsei 사로부터 구입하였다. 활성화된 제올라이트 4A(4-8 mesh, Sigma Aldrich)를 사용하여 DEG와 DMF를 탈수시켰다. Cloisite 30B는 Southern Clay에서, MP는 BASF에서 구입하였다. Cloisite 30B와 MP는 진공오븐을 사용하여 60 °C에서 24시간 건조시켰다. 촉매인 butylchlorotin dihydroxide(BCDH, 96%)는 Sigma Aldrich에서 구입하였다. 4,4'-Methylene diphenyl diisocyanate(MDI, 99.5%)는 BASF사에서 구입하였다. Methanol(MeOH, 99.5%), 1,4-butanediol(1,4-BD, 98%)은 대정화금에서 구입하였다. Cloisite 30B의 암모늄염과 MP의 간략한 구조와 원료들의 구조식을 Table 1에 나타내었다.

Poly(adipate urethane)(PAU) 복합체의 합성. Cloisite 30B와 MP가 균일하게 분산된 PAU 복합체를 만들기 위하여 먼저 PAD 복합체를 합성하였다. 상하 분리형 반응기에 AA와 DEG를 투입하고, 100 °C까지 가열하여 그 온도에서 ±2 °C로 유지시켰다. AA와 DEG가 담겨있는 반응기에 난연성분인 Cloisite 30B와 MP를 단독으로, 또는 Cloisite 30B와 MP를 같이 투입하고 sonicator와 homogenizer를 이용하여 30~60분간 분산시켰다. 촉매인 BCDH는 난연성분과 함께 투입하였

Table 1. Chemical Structures and Physical Properties of Raw Materials and Catalyst

Substance	Molecular structure	Molar mass (g/mol)	M.P. (°C)	B.P. (°C)	Density (g/cm ³)	Remark
AA	HOOC(CH ₂) ₄ COOH	146.14	153	337	1.36	White, Crystalline powder
DEG	HO(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OH	106.12	-11	244	1.12	Transparent liquid
BCDH	CH ₃ (CH ₂) ₃ Sn(OH) ₂ Cl	245.29	150	-	1.26	White powder
Cloisite 30B	N ⁺ (CH ₂ CH ₂ OH) ₂ (CH ₃) T T=C ₁₈ H ₃₇ , C ₁₆ H ₃₃ , C ₁₄ H ₂₉	-	-	-	1.98	Particle size 2~13 μm d ₀₀₁ = 18.5 Å
MP	(C ₃ H ₆ N ₆) · (H ₃ PO ₄)	224.12	Decomposes ~250 °C		1.74	Particle size 6~30 μm
MDI	OCN(C ₆ H ₆)CH ₂ (C ₆ H ₆)NCO	250.25	40	314	1.23	Pale yellow solid
1,4-BD	HO(CH ₂) ₄ OH	90.12	20	235	1.01	Transparent liquid

**Figure 1.** Schematic diagram for the synthesizing poly(adipate urethane) composite from AA and DEG.

다. 100 °C에서 원료와 촉매, 난연성분이 분산된 혼합물을 150 °C로 승온시키며 에스테르 반응을 유도하였다. 초기 [COOH]/[OH] 값은 0.5, 촉매의 양은 AA 1 mol 당 0.005 mol 비로 투입하였다. 에스테르 반응 중 생성된 물은 Dean Stark 을 이용하여 외부로 제거하여 정반응을 유도하며 480분간 반응시켜 양 말단에 OH기를 갖는 PAD 복합체를 합성하였다. 전환율과 반응종말점은 반응-생성물의 산가를 측정하여 계산 하였다. 두 번째 단계로, 삼각플라스크에 MDI를 넣고 반응온도 80 °C까지 가열하여 예열하였다. 합성한 PAD 복합체와 DMF가 담겨 있는 상하분리형 반응기를 반응온도까지 가열하고, 예열된 MDI를 투입하여 우레탄 반응을 수행하여 PAU 복합체를 합성하였다. 초기 [NCO]/[OH] 값은 1.05, 고휘분과 용매의 비는 3:7로 하였다. 반응-생성물의 전환율은 NCO% 를 측정하여 계산하였고, 전환율이 80%에 도달하였을 때, 1,4-BD를 소량 투입하였다. 우레탄 반응의 종말점은 반응기 내의 폴리우레탄 혼합물의 점도가 상온에서 15000~20000 Cp로 추정되는 시점에서 반응-생성물에 남아있는 NCO%의 당량 만큼의 MeOH을 투입하여 반응을 종료시켰다. PAU 복합체의 합성 과정을 Figure 1에 간단히 나타내었다.

분자량 및 점도 측정. 합성한 PAD 복합체와 PAU 복합체의 분자량은 GPC(waters 150-C)를 사용하여 분석하였다. 이 동상으로 THF(1.0 mL/min)를 사용하였다. PAD 시료(0.25 wt% in THF)의 분자량은 WATERS Styragel 7.8 × 300 mm (WAT044231, WAT044234, WAT044222) 컬럼과 polyethylene glycol standard(Sigma-Aldrich)로 검량선을 작성한 후 구하였다. PAU 시료(0.25 wt% in THF)의 분자량은 WATERS Styragel 7.8×300 mm(WAT044225, WAT044234, WAT044222) 컬럼에 polystyrene standard(Waters)로 검량선을 작성 후 구하였다. PAU 복합체의 점도는 Brookfield 점도계(LVDV-I)를 이용하여 25 °C에서 측정하였다.

열분석. 열분해 온도와 속도, 분해 후의 잔량 등과 같은 열중량분석(Perkin Elmer, TGA7)은 질소와 공기에서 시험시편의

무게를 10 mg으로 고정하고 10 °C/min로 승온하며 800 °C까지 분석하였다.

IR 스펙트라. FTIR(Nicolet 380)을 사용하여 AA, DEG, MDI와 그로부터 합성된 PAD 복합체와 PAU 복합체가 가지고 있는 작용기의 IR특성 피크를 측정하였다.

산가와 NCO% 측정. 산가와 NCO%는 습식으로 분석하였다. 산가는 0.1 N HCl 용액 10 mL에 시료(0.2~0.3 g)를 녹인 후 페놀프탈레인 지시약을 소량 첨가하고 0.1 N KOH 용액으로 적정하여 측정하였다. NCO%는 시료(0.5~0.6 g)를 0.1 N dibutylamine 용액 25 mL와 1,4-dioxane 25 mL에 완전히 녹인 후 0.1% bromophenolblue indicator를 소량 첨가하고 0.1 N HCl 용액으로 적정하여 측정하였다.

결과 및 토론

생성물 확인과 특성 분석. AA와 과량의 DEG로부터 제조한 순수 PAD, PAD/Cloisite 30B 복합체(PAD/30B), PAD/MP 복합체(PAD/MP), PAD/Cloisite 30B/MP 복합체(PAD/30B/MP)의 합성은 에스테르 반응의 한계반응물인 AA의 전환을 기준으로 99% 정도까지 진행되었다. Table 2에 PAD와 PAD 복합체들에 함유된 난연성분 조성과 분자량을 정리하였다. GPC로 측정한 PAD 생성물들의 값은 550~680 g/mol이며 PDI 값은 1.2~1.3으로, 액상의 반응물에 고체 분말이 첨가된 반응임에도 불구하고 비교적 분자량과 분자량 분포도가 균일하였다.

Figure 2는 Cloisite 30B와 MP의 FTIR 스펙트라를 보여준다. Cloisite 30B의 IR 스펙트라는 1022 cm⁻¹(Si-O-Si in-plane stretching)에서 Cloisite 30B의 실리케이트 구조에 의한 특성피크를 보여준다. 2925와 2851 cm⁻¹에서 보이는 피크는 Cloisite 30B에 치환되어 있는 암모늄염의 Tallow를 구성하는 메틸렌기의 C-H stretching에 해당되며, 3628 cm⁻¹ 피크는 수소결합하지 않은 CH₂-CH₂OH기의 O-H stretching 특성 피크이다. 3300~3500 cm⁻¹의 넓은 영역에서 보이는 피크는 수소결합된 O-H stretching 피크와 4급 암모늄염의 특성피크

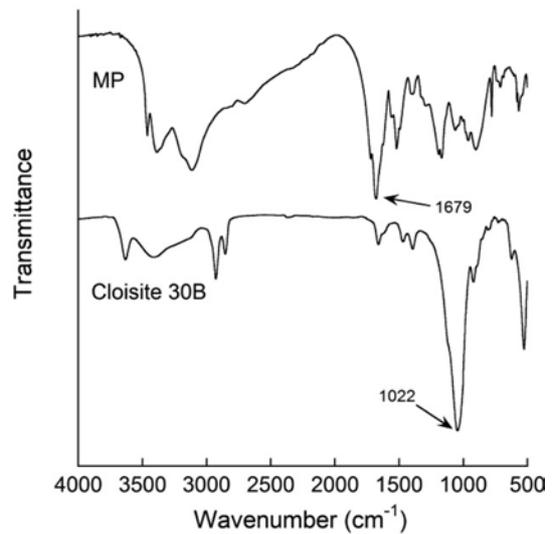


Figure 2. FTIR spectra of Cloisite 30B and MP.

에 해당된다. MP의 IR 스펙트라에서 3389 cm⁻¹에 보이는 피크는 phosphate의 O-H stretching에 의한 것이며,^{14,15} 3115~3461 cm⁻¹에 걸쳐 넓게 보이는 피크는 MP의 NH₂ stretching, 1618~1680 cm⁻¹ 피크는 MP의 triazine링 stretching(ring C=N)의 특성피크이다.^{16,17}

Figure 3은 PAD와 PAD 복합체의 IR 스펙트라이다. 순수 PAD의 스펙트라는 알코올의 O-H stretching에 의한 피크가 3300~3650 cm⁻¹ 영역에 걸쳐 넓고 중간 세기로 나타나며, 2940과 2860 cm⁻¹에 C-H stretching에 의한 피크가 보인다. 1730 cm⁻¹에서 명료하고 강하게 보이는 피크는 에스테르의 C=O stretching에 의한 것이다. PAD의 스펙트라의 1060 cm⁻¹에서 보여지는 피크는 1차 알코올의 C-O stretching에 의한 것으로, PAD는 말단에 -CH₂OH의 구조를 가지고 있음을 알 수 있다. 2800~3600 cm⁻¹ 영역에서 PAD 복합체시료들의 IR 스펙트라 패턴은 Cloisite 30B와 MP의 IR 스펙트라 패턴과 상당히 겹쳐서, Cloisite 30B와 MP가 소량 혼합되어 있을 경우에 구별이 어렵다. 그러나 Cloisite 30B를 함유한 PAD/

Table 2. Contents of Cloisite 30B and Melamine Phosphate in the Poly(oxydiethylene adipate)-diols and the Molecular Weight Data of Poly(oxydiethylene adipate)-diols

Sample No.	Composition		M_n^a (g/mol)	M_w^a (g/mol)	PDI ^b
	Cloisite 30B(wt%)	MP(wt%)			
PAD	-	-	684	844	1.2
PAD/30B	5	-	649	778	1.2
PAD/MP	-	5	554	663	1.2
PAD/30B/MP	5	5	659	854	1.3

^a M_n and M_w are a number average molecular weight and a weight average molecular weight, respectively. GPC was used to determine the molecular weights of poly(oxydiethylene adipate)-diol samples with polyethylene glycol standard.

^bPDI represents polydispersity index(M_w/M_n).

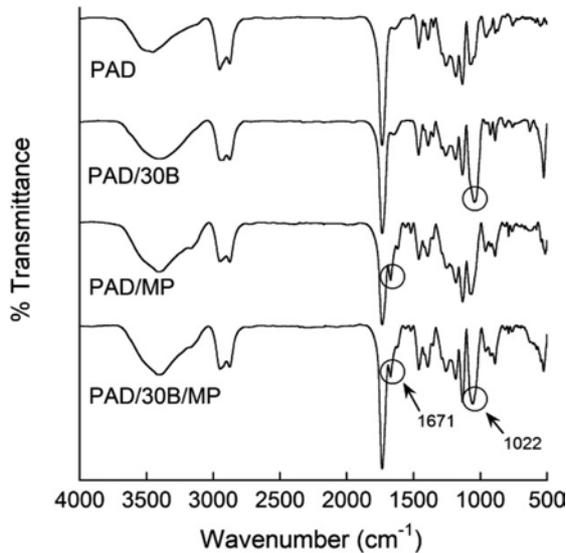


Figure 3. FTIR spectra of pristine PAD; PAD/30B; PAD/MP; PAD/30B/MP. The peaks at 1022 cm⁻¹; 1671 cm⁻¹ were caused by the Si-O-Si in-plane stretching of Cloisite 30B and N-H stretching of MP, respectively.

30B와 Cloisite 30B와 MP를 함유한 PAD/30B/MP의 스펙트럼이라는 1차 알코올의 C-O stretching(1060 cm⁻¹) 피크를 가지는 PAD에 비하여 피크영역(1020~1060 cm⁻¹)이 넓어지며, 그 세기가 강하며 나타난다. 이것은 PAD/30B와 PAD/30B/MP에 함유된 Cloisite 30B의 Si-O-Si in-plane stretching에 해당되는 1022 cm⁻¹ 피크가(Figure 2 참조) 1차 알코올의 C-O stretching에 의한 1060 cm⁻¹ 피크와 중첩되고 그 세기가 강해졌기 때문이다. MP를 함유한 PAD/MP와 PAD/30B/MP의 IR 스펙트럼은 기본적으로 순수 PAD와 같은 패턴을 보여주나, 1671 cm⁻¹에서 MP의 N-H stretching(Figure 2 참조)에 의한 피크가 에스테르의 C=O stretching에 의한 1730 cm⁻¹ 피크의 오른 쪽에 약한 세기로 나타난다.

Table 3에 MDI를 각각 PAD와 PAD 복합체와 반응시켜 만든 순수 poly(adipate urethane)(PAU)와 poly(adipate urethane)/

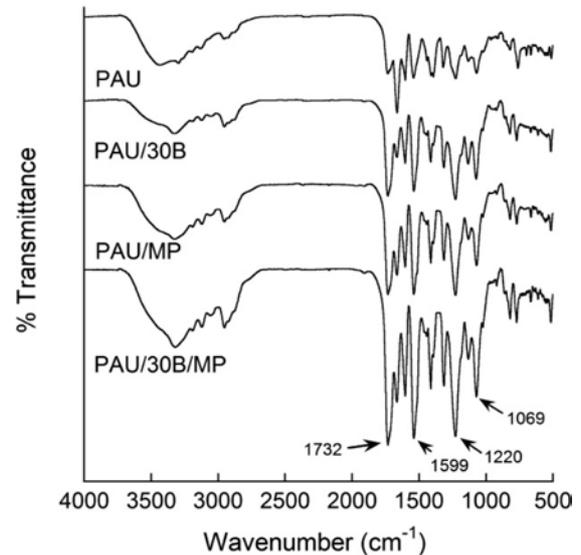


Figure 4. FTIR spectra of pristine PAU; PAU/30B; PAU/MP; PAU/30B/MP.

Cloisite30B 복합체(PAU/30B), poly(adipate urethane)/MP 복합체(PAU/MP), poly(adipate urethane)/Cloisite30B/MP 복합체(PAU/30B/MP)에 함유된 난연성분의 조성, 점도와 분자량을 정리하였다. PAU/30B/MP를 제외하고는 PAU, PAU/30B, PAU/MP의 수평균 분자량은 33000~41000 g/mol 정도로 비교적 일정하나, 난연성분을 함유한 PAD로 중합한 PAU/30B, PAU/MP, PAU/30B/MP의 분자량 분포도는 넓게 측정되었다. 특히, PAU에 Cloisite 30B와 MP가 각각 2.2 wt%씩 총 4.4 wt%의 난연성분이 함유된 PAD/30B/MP의 분자량이 가장 낮았으며, 분자량 분포도도 제일 높았다. 이것은 입자이며 밀도가 높은 Cloisite 30B와 MP가 MDI와 PAD의 교환 반응에 영향을 주었기 때문이라 추정된다. 현재 액상 반응물에 밀도가 크며 분말 상태인 난연제가 포함되었을 때, 이들 난연제 입자들이 중합속도와 중합도에 미치는 영향을 연구 중이다.

Table 3. Contents of Cloisite 30B and Melamine Phosphate in the Poly(adipate urethane)s and the Physical Properties of the Poly(adipate urethane)s

Sample No.	Composition ^a		Viscosity(g/m·s) at 25 °C	M_n^b (g/mol)	M_w^b (g/mol)	PDI ^c
	Cloisite 30B(wt%)	MP(wt%)				
PAU	-	-	18634	37360	135240	3.6
PAU/30B	2.7	-	20732	41250	294140	7.1
PAU/MP	-	2.2	18428	33220	208700	6.3
PAU/30B/MP	2.2	2.2	14877	14640	204440	13.9

^aThe Cloisite 30B and MP weight percents are based on the solid content.

^b M_n and M_w are a number average molecular weight and a weight average molecular weight, respectively. GPC was used to determine the molecular weights of the poly(adipate urethane) samples with polystyrene standard.

^cPDI represents polydispersity index(M_w/M_n).

Figure 4는 PAU와 PAU 복합체의 IR 스펙트라이다. Cloisite 30B와 MP의 특성 피크가 구분되는 PAD 복합체의 IR 스펙트라와는 다르게 순수 PAU와 PAU 복합체는 매우 유사한 IR 스펙트라 패턴을 가진다. 모든 PAU 시료들의 스펙트라는 우레탄의 전형적인 특성 피크인 N-H stretching 피크($3200\sim 3600\text{ cm}^{-1}$)와 강한 C=O stretching 피크($1700\sim 1740\text{ cm}^{-1}$), C-N stretching 피크($1220, 1320\text{ cm}^{-1}$), C-O-C stretching 피크(1069 cm^{-1}), MDI의 벤젠고리의 C=C stretching 피크($1599, 1413\text{ cm}^{-1}$)를¹⁸ 보여준다. 아쉽게도 PAU에 소량 함유된 Cloisite 30B와 MP의 IR 특성피크들은 PAU의 특성 피크와 같은 파수 영역에 묻혀서 구분이 어려웠다.

PU 복합체의 열적 특성. Figure 5는 질소에서 측정된 순수 PAU와 PAU/30B, PAU/MP, PAU/30B/MP 복합체들의 TGA 결과이다. 모든 PAU와 PAU 복합체 시료들은 약 150 °C부터 무게가 서서히 감소하기 시작하여, 250~400 °C에서 급격히 분해가 일어났다. 열분해속도는 400 °C부터 감소하기 시작하여 500 °C에서 분해가 거의 종료되었고, 그 보다 높은 온도에서 잔량 무게는 변화가 미미하였다. 그러나 PAU 복합체의 종류에 따라 열분해속도와 잔량 무게는 차이가 있었다. 참고로 Figure 5의 TGA 자료로부터 PAU와 PAU 복합체들의 무게가 3, 70 wt%(잔량은 97, 30 wt%)까지 감량되는 온도와 600 °C와 700 °C에서의 잔량의 wt%를 Table 4에, 열분해속도($-dW/dT$)를 Table 5에 정리하였다. 270 °C까지 순수 PAU의 분해속도는 $-0.021\text{ wt\%/}^{\circ}\text{C}$ 로 가장 느렸으나, 290 °C부터 분해속도가 $-0.73\text{ wt\%/}^{\circ}\text{C}$ 로 급격히 빨라져서 초기중량의 70%가 감소되는 온도가 364 °C로 가장 낮았다(Table 4 참조). PAU/MP 복합체는 290 °C까지 중량감소가 가장 빠르게 일어났으나($dW/dT = -0.06\text{ wt\%/}^{\circ}\text{C}$), 600 °C에서 잔량은 9.9 wt%로 순

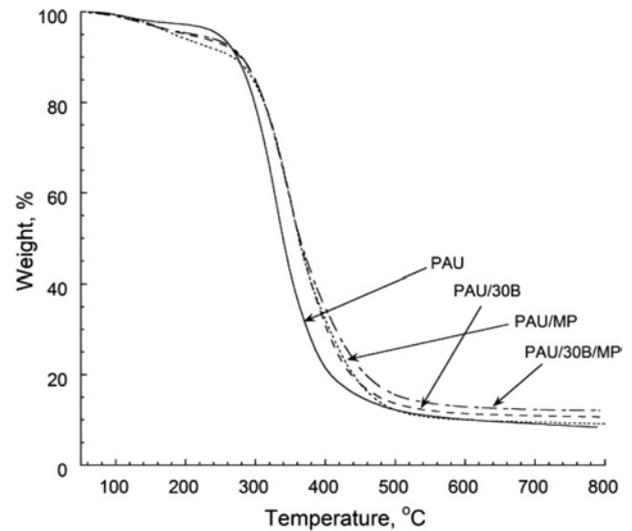


Figure 5. TGA thermograms of PAU; PAU/30B; PAU/MP; PAU/30B/MP measured in N_2 .

수 PAU의 잔량 9.1 wt%와 차이가 거의 없었다. 이것은 220 °C부터 본격적으로 분해가 시작되는 MP가 고온에서 phosphate, 질소나, 수소 등으로 분해되기 때문이다. 270 °C까지는 PAU/30B의 열분해가($dW/dT = -0.03\text{ wt\%/}^{\circ}\text{C}$) PAU/MP의 열분해보다 느리게 진행되었으나, 그 이상의 온도에서 빠르게 진행되어 450 °C까지 PAU/MP와 비슷한 중량감소율이 측정되었다. 600 °C에서 PAU/30B의 잔량은 11.3 wt%로 PAU와 PAU/MP에 비하여 각각 1.4, 2.2 wt% 더 많았다. PAU/30B/MP의 열분해 거동은 370 °C까지 PAU/MP와 매우 비슷하였으나, 그보다 높은 온도에서 가장 느리게 분해되었다.

Table 4. TGA Data of Poly(adipate urethane) and the Composites

Samples	3 wt%-loss temperature(°C)		70 wt%-loss temperature(°C)		Residue wt% at 600 °C		Residue wt% at 700 °C	
	N_2	Air	N_2	Air	N_2	Air	N_2	Air
PAU	224	220	364	378	9.1	10.9	9.1	0.2
PAU/30B	154	148	397	420	11.3	17.2	10.9	2.4
PAU/MP	155	148	404	412	9.9	16.8	9.4	2.3
PAU/30B/MP	149	148	414	468	12.9	23.4	12.2	7.3

Table 5. Decomposition Rates of Poly(adipate urethane) and the Composites

	Decomposition rate($\text{wt\%/}^{\circ}\text{C}$) in N_2			Decomposition rate($\text{wt\%/}^{\circ}\text{C}$) in air		
	150~270 °C	300~400 °C	600~700 °C	300~400 °C	450~580 °C	600~700 °C
PAU	-0.02	-0.73	-0.01	-0.69	-0.04	-0.11
PAU/30B	-0.03	-0.66	-0.00	-0.62	-0.04	-0.15
PAU/MP	-0.06	-0.66	-0.01	-0.68	-0.04	-0.15
PAU/30B/MP	-0.03	-0.63	-0.01	-0.57	-0.04	-0.17

예로써, PAU/30B/MP에서 70 wt% 감량이 일어나는 온도는 414 °C로 PAU의 364 °C, PAU/30B의 398 °C, PAU/MP의 404 °C에 비하여 각각 50, 16, 10 °C가 높아졌다. 600 °C에서 PAU/30B/MP의 잔량은 12.9 wt%로, 이는 같은 온도에서 측정된 PAU/30B의 잔량 11.3 wt% 보다 1.6 wt% 많은 양이다. PAU/30B/MP에 함유된 Cloisite 30B의 함량이 2.2 wt%로 PAU/30B에 함유된 Cloisite 30B의 함량 2.7 wt%보다 0.5 wt%만큼 적은 것과 450 °C 이상의 고온에서 MP에 의한 PAU/MP의 잔량 증가가 미미한 것을 고려하면, 높은 온도에서 PAU/30B/MP의 잔량이 PAU/30B보다 많은 것은 폴리우레탄에 함유된 Cloisite 30B와 MP가 상승작용을 일으켜 PAU/30B/MP의 열안정성이 개선되었기 때문이라 추정된다. PAU와 모든 PAU 복합체 시료들은 600 °C 보다 높은 온도에서 더 이상의 무게 감소가 없었다.

Figure 6은 공기에서 측정된 PAU와 PAU/30B, PAU/MP, PAU/30B/MP 복합체들의 TGA 결과이다. 350 °C까지 PAU와 PAU/30B, PAU/MP, PAU/30B/MP의 열분해는 질소에서 측정된 결과와 비슷한 거동을 보였다. 순수 PAU는 초기에 천천히 무게가 감소하다가 300 °C부터 400 °C까지 분해가 빠르게($dW/dT = -0.69 \text{ wt\%/}^\circ\text{C}$) 진행되었다. 70 wt%-감량(잔량 30 wt%)이 일어나는 온도는 378 °C였다. 450 °C부터 580 °C까지 PAU의 분해속도는 약 $-0.042 \text{ wt\%/}^\circ\text{C}$ 로 점차로 감소하며 열분해가 느리게 진행되는 거동을 보였다. PAU는 약 570 °C부터 2차 열분해가 빠르게($dW/dT = -0.11 \text{ wt\%/}^\circ\text{C}$) 진행되어 700 °C에서 잔량이 0.2 wt%가 되었다. PAU/30B, PAU/MP, PAU/30B/MP도 온도가 상승함에 따라 2차례의 급격한 분해가 일어나는 거동을 가지나, 1차와 2차 열분해가 일어나는 온도와 분해속도 차이가 있었다.

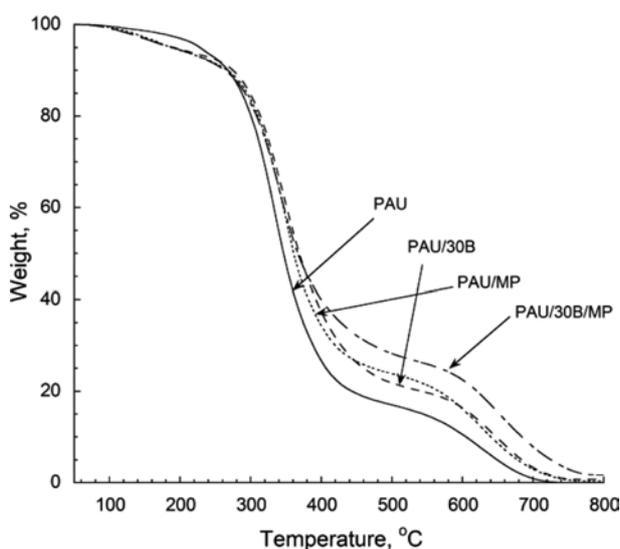


Figure 6. TGA thermograms of PAU; PAU/30B; PAU/MP; PAU/30B/MP measured in air.

약 250 °C까지 PAU/30B, PAU/MP, PAU/30B/MP의 열분해는 PAU보다 빠르게 진행되어, 3 wt% 감량이 일어나는 온도는 148 °C로 PAU의 220 °C에 비하여 72 °C도 낮았다 (Table 4 참조). 1차 열분해가 일어나는 300~400 °C에서 PAU/30B, PAU/MP, PAU/30B/MP의 열분해는 PAU/MP ($dW/dT = -0.68 \text{ wt\%/}^\circ\text{C}$) < PAU/30B($dW/dT = -0.62 \text{ wt\%/}^\circ\text{C}$) < PAU/30B/MP($dW/dT = -0.57 \text{ wt\%/}^\circ\text{C}$) 순으로 느리게 일어났다.

PAU/30B에서 70 wt% 감량이 일어나는 온도는 420 °C로 PAU에 비하여 42 °C가 높아졌다. 이것은 PAU/30B에 함유된 Cloisite 30B가 열전달을 방해하여 폴리우레탄의 열분해를 지연시키는 효과가 주요인이라 추정된다. PAU/MP의 70 wt% 감량 온도는 412 °C로 PAU/30B에 비하여 8 °C가 낮게 측정되었다. 그러나 300~400 °C 범위에서 PAU/30B($dW/dT = -0.62 \text{ wt\%/}^\circ\text{C}$)보다 빠르게 분해하는 PAU/MP($dW/dT = -0.68 \text{ wt\%/}^\circ\text{C}$)는 고온에서는 PAU/30B와 비슷한 속도로 열분해되었다. PAU/MP에서 관측되는 열분해 지연 효과는 포스페이트와 고분자가 분해되며 생성된 유기물과 char 막을 형성하여 고분자의 열안정성을 향상시키기 때문이라고 보고되고 있다.^{19,21} PAU/30B와 PAU/MP는 1차 열분해 후에 분해가 느리게 진행되었다. 450~580 °C 범위에서 측정된 열분해 속도는 $-0.04 \text{ wt\%/}^\circ\text{C}$ 로, 순수 PAU의 분해속도와 같았다. 600 °C에서 측정된 잔량은 PAU/30B와 PAU/MP가 각각 17.2와 16.6 wt%로 서로 비슷하나, 이 값들은 질소에서 측정된 잔량에 비하여 약 5.9~7.4 wt% 더 높다. PAU/MP의 경우 공기에서 연소 시에 MP로부터 생성되는 char가 늘어나고, 이로 인하여 열분해가 지연되어 잔량 무게가 증가하는 것이 보고되고 있다.^{19,20} 질소에서 측정된 PAU와 PAU 복합체들의 잔량은 600 °C 이상의 온도에서 변화가 없는 반면에, 공기에서 측정된 PAU와 PAU 복합체들은 고온에서 연소에 의한 2차 분해가 일어나며 무게가 줄어들어 700 °C에서 약 2.4 wt%만이 잔량으로 남았다.

PAU/30B/MP의 열분해는 기본적으로 PAU/30B와 PAU/MP와 비슷한 거동을 보이나, 열안정성이 크게 향상되어 300~400 °C 영역에서 분해속도가 $-0.57 \text{ wt\%/}^\circ\text{C}$ 로 가장 느렸다. 연소에 의한 2차 분해가 진행되는 700 °C에서 잔량도 7.3 wt%로 PAU/30B의 2.4 wt%, PAU/MP의 2.3 wt%에 비하여 3배 이상 많았다. PAU/30B/MP에 함유된 30B와 MP의 함량이 각각 2.2 wt%로 총 4.4 wt%인 것을 감안하면, PAU/30B/MP의 열분해속도가 가장 느리고 700 °C에서 잔량이 가장 많은 것은 Cloisite 30B와 MP의 상승 작용에 의하여 열안정성이 크게 향상된 결과이다.

결론

Cloisite 30B와 MP를 함유한 PAD와 MDI로부터 폴리우레

탄 복합체를 합성하고, 그 열분해 특성을 측정하여 다음 결론을 얻었다. PAU/30B, PAU/MP 복합체는 Cloisite 30B와 MP의 함량이 단독으로 2.2, 2.7 wt% 정도로 적은 양이 함유되어도 300~400 °C 영역에서 열분해속도를 약 10% 낮출 정도로 열안정성이 개선된다. 특히, PAU/30B/MP(Cloisite 30B 함량 2.2 wt%, MP 함량 2.2 wt%) 복합체가 공기 중에서 열분해될 때에 열안정성의 향상 정도는 Cloisite 30B와 MP에 의한 단순 증가 정도보다 월등하여, 300~400 °C 영역에서 분해속도가 PAU 대비 17% 느려졌고, 700 °C 잔량은 PAU/30B와 PAU/MP에 비하여 3.1배 증가하였다. Cloisite 30B와 MP가 PAU에 소량만 함유되어도 열안정성이 크게 개선되는 결과로부터 친환경 난연 폴리우레탄 제조의 가능성을 확인하였다.

감사의 글: 이 논문은 동아대학교 교내연구비 지원에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

- H. J. Fabris, *Advances in Urethane Science and Technology*, Technomic Publishing Co., New York, 1976.
- G. Woods, *The ICI Polyurethanes Book*, John Wiley & Sons Inc., New York, 1990.
- N. M. K. Lamba, K. A. Woodhouse, and S. L. Cooper, *Polyurethanes in Biomedical Applications*, CRC Press, Boca Raton, 1998.
- Y. J. Chung, *Korean Institute Fire Sci. Eng.*, **20**, 110 (2006).
- H. Singh, A. K. Jain, and T. P. Sharma, *J. Appl. Polym. Sci.*, **109**, 2718 (2008).
- C. B. Kim, W. J. Seo, O. D. Kwon, and S. B. Kim, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 540 (2011).
- J. Xiong, Y. Liu, X. Tang, and X. Wang, *Polym. Degrad. Stabil.*, **86**, 549 (2004).
- W. J. Seo, Y. T. Sung, S. B. Kim, K. H. Choe, J. Y. Sung, and W. N. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 3764 (2006).
- B. K. Son, D. C. Goo, and T. S. Hwang, *Polymer(Korea)*, **31**, 404 (2007).
- L. Song, Y. Hu, Y. Tang, R. Zhang, Z. Chen, and W. Fan, *Polym. Degrad. Stabil.*, **87**, 111 (2005).
- K. K. Park and S. H. Lee, *Elastomers and Composites*, **46**, 343 (2011).
- J. Brandrup, E. H. Immergut, and E. A. Grulke, *Polymer Handbook*, 4th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, USA, 1999.
- K. K. Park, S. W. Shin, M. J. Oh, and S. H. Lee, *Elastomers and Composites*, **46**, 37 (2011).
- Y. Chen and Q. Wang, *Polym. Adv. Technol.*, **18**, 587 (2007).
- S. Zhou, L. Song, Z. Wang, Y. Hu, and W. Xing, *Polym. Degrad. Stabil.*, **93**, 1799 (2008).
- Y. L. Wang, A. M. Mebel, C. J. Wu, Y. T. Chen, C. E. Lina, and J. C. Jianga, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **93**, 3445 (1997).
- W. C. Chen, S. Y. Wu, H. P. Liu, C. H. Chang, H. Y. Chen, H. Y. Chen, C. H. Tsai, Y. C. Chang, F. J. Tsai, K. M. Man, P. L. Liu, F. Y. Lin, J. L. Shen, W. Y. Lin, and Y. H. Chen, *J. Clin. Lab. Anal.*, **24**, 92 (2010).
- I. Rehman, C. Barnardo, and R. Smith, *J. Mater. Sci.*, **32**, 2617 (1997).
- Y. L. Liu, G. H. Hsiue, Y. S. Chiu, R. J. Jeng, and C. Ma, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 1619 (1996).
- Y. L. Liu, G. H. Hsiue, C. W. Lan, and Y. S. Chiu, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **35**, 1769 (1997).
- A. B. Morgan and C. A. Wilkie, *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*, John Wiley & Sons Inc., New Jersey, USA, 2007.