

인계 폴리올을 이용한 난연성 폴리우레탄의 합성 및 특성 분석

김태윤 · 김용갑 · 임충선 · 서봉국 · 이원주[†]

한국화학연구원 화학산업고도화센터

(2019년 03월 18일 접수, 2019년 06월 17일 수정, 2019년 06월 18일 채택)

Synthesis and Characterization of Phosphorus Polyurethanes Using Phosphorus Polyols

Taeyoon Kim, Yong Gap Kim, Chung-Sun Lim, Bongkuk Seo, and Wonjoo Lee[†]

Center for Chemical Industry Development, Korea Research Institute of Chemical Technology,
Ulsan 44412, Republic of Korea

(Received March 18, 2019; Revised June 17, 2019; Accepted June 18, 2019)

요약: 본 연구에서는 인계 폴리올을 phenylphosphonic dichloride (PPDC), allylphosphonic dichloride (APDC)에 ethylene glycol (EG)을 반응시켜 합성하였고 분자량이 880~1,560 g/mol의 폴리올 얻었다. 이를 이용하여 polycarbonate diol (PCD)와 함께 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI)와 중합하여 인계 폴리우레탄을 얻었다. 합성한 인계 폴리우레탄의 인의 함량이 높아질수록 열분해 온도는 감소하였지만 차(char)의 발생과 발생량이 증가하는 것을 확인하였다. 또한 UL-94V 시험법을 통하여 APDC를 포함하는 인계 폴리우레탄 인의 함유량이 0.5 wt%이상일 때 V-0의 난연등급되는 것을 확인하였다.

Abstract: In this study, phosphorus polyols, having a molecular weight of 880 to 1,560 g/mol, were synthesized by reacting phenylphosphonic dichloride (PPDC), allylphosphonic dichloride (APDC), and ethylene glycol (EG) in solvent, to enhance flame retardance of polyurethane. Phosphorus polyurethanes were polymerized using the synthesized phosphorus polyols, polycarbonate diol (PCD), and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) by a melt polymerization method. As increasing phosphorus contents of the phosphorus polyurethanes, we observed that the remaining char amount increased. This tendency was also confirmed in the following UL-94V test. We found that when the synthesized phosphorus polyols were applied, the resulting phosphorus polyurethanes show UL-94V0 grade at above 0.5 wt% phosphorus contents.

Keywords: flame retardant, phosphorous, polyurethane, APDC, polyol

1. 서론

인을 포함하는 물질들은 금속과 결합하는 성질 때문에 분산제, 부식방지제, 흡착방지제 등으로 사용되어왔다[1]. 또한 포스포닉(phosphonic)물질들은 술폰산 물질들보다 화학적 열적 안정성이 높은 것을 보여주기 때문에 인을 포함하는 고분자물질들은 양성자 전도성 연료전지막에 분야에서도 많은 연구가 되어오고 있다[2,3]. 바이오메디칼 물질분야에서는 인을 기반으로 하는 물질들은 생분해성과 혈액과 적합성, 단백질과 흡착이 어렵고 덴틴(dentin), 에나멜(enamel), 치아골격과 강한 상호작용 때문에 연구가 가속화되고 있다[1]. 최

근에는 법적규제 때문에 할로겐원소가 포함되지 않은 재료들의 개발이 필요함에 따라 인을 포함하는 고분자들이 난연 특성을 가지는 고분자로서 연구되어 오고 있다. 인을 포함하고 할로겐원소가 없는 난연코팅은 차(char)를 생성하여 화재가 발생한 구역으로 산소가 수송되는 것을 막아주어 화재를 막거나 진압하는 특성을 가지고 있다[4,5].

대표적인 인계 난연제로는 적린(red phosphorus), 인산에스테르(phosphoric acid ester) 또는 포스페이트(phosphate), 포스포네이트(phosphonate), 포스피네이트(phosphinate), 포스핀옥사이드(phosphine oxide), 포스파젠(phosphazene) 등이 있다. 인계 난연제는 할로겐계 난연제와 달리 고상에서의 난연 효과가 중요하기 때문에 연소시 차를 형성하는 PU, PC, PEE 등과 같은 고분

[†] Corresponding author: Wonjoo Lee (winston@kriict.re.kr)

자에 사용하고 있다[6].

일반적인 인계 고분자를 합성 방법으로는 phosphonic acid chloride를 사용하는 에스테르교환반응 (transesterification)과 축합중합 (condensation polymerization) 법이 있다. 최근에는 올레핀복분해 (olefin metathesis)를 이용한 축합중합과 cyclic phosphazene 또는 cyclic phosphoric acid로 부터 개환중합 (ring opening polymerization)을 통해 합성하는 연구가 많이 진행 되고 있다[7]. Papa 연구그룹에 의하면 인을 포함하는 폴리우레탄은 인의 함량을 높여주면 열적안정성이 낮아지는 것을 발견하였고[8] Grassie and Scott 연구그룹은 MDI와 1,4-butanediol (BD)를 사용하여 합성한 폴리우레탄은 난연성 첨가제로서 poly(ammonium phosphate) 사용했을 때 인산이 BD와 폴리올로의 분해를 가속화 시키는 것으로 인한 열적 안정성이 떨어지는 것이 보고되었다[9]. 또한, 인산은 폴리우레탄의 열분해시 carbodiimide와 가교결합으로 폴리우레탄 표면에 안정한 갈색의 차를 형성하고 폴리우레탄의 열분해를 막는 것이 보고되었다[10]. Chang 연구그룹은 사슬연장제에 인을 포함하여 화학적 결합으로 폴리우레탄내에 인을 함유하는 고분자를 합성하였고 열분석을 통해 차를 형성하는 것이 보고되었다[11].

본 연구에서는 인계 폴리올 및 인계 폴리우레탄을 내에 화학적 결합으로 인을 포함하는 폴리우레탄을 합성하기 위해 먼저 APDC를 합성하였고 이 APDC와 PPDC를 EG에 반응시켜 폴리올을 합성하였다. 합성한 폴리올 PCD와 함께 MDI와 축합중합을 통하여 인 함량이 0~1%인 인계 폴리우레탄을 합성하였고 인 함량에 따른 물리적 특성 및 난연 특성을 시험하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

PPDC는 TCI사에서 구매하여 별도의 정제과정 없이 사용하였다. EG, triethylphosphite, allyl bromide, sodium iodide, pyridine, BD, MDI는 Sigma-Aldrich 사에서 구매하여 별도의 정제과정 없이 사용하였다. Chlorotrimethylsilane, oxalyl chloride는 Alfa-Aesar에서 구매하여 별도의 정제과정 없이 사용하였다. Dichloromethane (MC), diethyl ether, dimethyl-formamide (DMF), acetonitrile (ACN)은 Honeywell사에서 구매하여 사용하였다. PCD는 (Mn 1,860 g/mol)는 UBE사에서 구매하여 별도의 정제과정 없이 사용하였다.

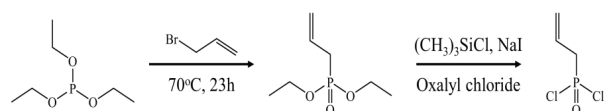
2.2. Allylphosphonic dichloride (APDC)의 합성

Triethylphosphite (1.17 mole, 194.50 g)와 allyl bromide (1.43 mole, 173 g)를 3구 1 L 플라스크에 넣은

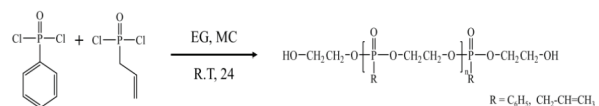
후 70°C에서 23시간 동안 반응시키면서 Dean-Stark장치를 이용해 bromoethane을 수집하여 제거하였다. 반응 혼합물을 100°C에서 감압증류를 통해 무색의 액체 생성물 diethyl allylphosphate를 얻었다. Diethyl allylphosphate (25.75 mole, 50 g)를 아르곤 분위기 하에 건조된 1,000 ml schlenk플라스크에 ACN 400 ml를 넣어준 다음 sodium iodide (0.56 mole, 84 g)를 첨가한 다음 chlorotrimethylsilane (1.25 mole, 136 g)을 적가 한다. 첨가 완료 후 반응물을 40°C에서 2시간동안 반응시킨 다음 남은 chlorotrimethylsilane과 용매를 감압증류를 통해 제거한다. 이를 MC 100 mL에 녹인 다음 DMF 0.5 ml를 추가시켜 준다. Oxalyl chloride (0.8 mole, 102 g)를 상온에서 적가 한 후 16시간 동안 교반 한다. 80°C에서 감압증류를 사용해 APDC를 얻었다 (Scheme 1).

2.3. 인계 폴리올 합성

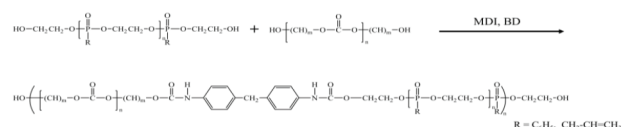
EG (0.32 mole, 19.99 g)과 TEA (0.59 mole, 59.50 g)를 MC 30 ml에 녹인 다음 250 ml 3구 플라스크에 투입한다. PPDC (0.23 mole, 54.54 g)와 APDC (0.12 mole, 19.07 g)를 MC 95 ml에 녹인 다음 3구 플라스크에 천천히 적가시켜 준다. 적가가 끝난 다음 질소 분위기를 유지하면서 상온에서 24시간 동안 교반시킨 다음 TEA · HCl를 여과하여 제거시켜 주었다. 부 반응물인 cyclic compound를 diethyl ether에 디켄팅을 통해 제거하였다. 남은 반응물을 D.I water 이용해 세척한 다음 감압증류를 통해 용매를 제거시켰다. 그리고 난 후 진공오븐을 이용해 40°C 진공에서 24시간 건조시켜 노란빛의 점성의 액체를 얻을 수 있었다 (Scheme 2)[12].



Scheme 1. Synthesis of APDC.



Scheme 2. Synthesis of polyol containing phosphorus and C=C double bond.



Scheme 3. Synthesis of polyurethane containing phosphorus and C=C double bond.

2.4. 인계 폴리우레탄의 합성

500 ml 3구 플라스크에 BD와 이중결합을 포함하는 인계 폴리올을 넣은 다음 충분히 잘 섞이도록 교반 시켜주었다. 그 후 MDI를 투입 후 2분 동안 교반시킨 다음 반응물을 반응용기에서 몰드로 부어 준다. 몰드를 85°C 오븐에 넣어 12시간동안 숙성시켜준다 (Scheme 3).

2.5. 특성분석

^1H -, ^{31}P -NMR은 Bruker사의 BrukerAvance 300 spectrometer (300 MHz)를 사용하였고 측정 용매는 DMSO-d₆를 사용하였다. FT-IR 스펙트럼은 Thermo Scientific사의 Nicolet 6700을 사용 했다. 분석 조건은 Attenuated total reflection (ATR)법을 사용하여 해상도를 4 cm^{-1} 로 32번 측정하여 스펙트럼을 얻었다. 인계 폴리올의 OH value는 메틀러 토레도사의 Metrohm 888 Titrand를 이용해 측정하였고 폴리올 1 g을 ACN에 녹인 다음 p-Toluenesulfonyl isocyanate (TSI)를 반응시키고 반응 하지 않은 TSI를 0.1 M Tetrabutylammonium hydroxide를 적정용액 사용해 역적정으로 계산하였다. 난연 폴리우레탄의 합성 조건에 따른 응력과 변형률을 측정하기 위해 인장 특성 시험 규격 ASTM D 638에 따라 인장 시편을 제작했다. 시편의 물성은 Lloyd Instrument 사의 LR10K를 사용하여 측정하였다. 인장 시험조건은 500 N의 로드 셀, 20 mm/min의 crosshead speed, 20 mm gauge length로 하였다. 총 7회 측정하여 평균값을 구했다. 폴리올과 폴리우레탄의 열분해 온도를 측정하기 위해 TA instrument사의 Q500을 사용했다. 측정 조건은 대기 하에서 온도 범위 30~800°C까지 10°C/min 승온속도로 측정하였다. 난연성능은 UL 94 V 시험방법에 따라 진행 하였다. 난연 폴리우레탄의 시편을 125 mm (L) × 13 mm (W) × 1 mm (T) 크기로 각각 3개씩 제작하였다. 20 mm 길이의 불꽃을 10초간 점염 후, 시편의 연소 시간 t₁ 측정 및 연소 양상 기록 1차 점염 후 연소 종료되면 다시 10초간 점염 후 시편연소시간 t₂ 및 불씨가 맺힌 시간 t₃ 측정 후 t₁, t₂, t₃의 연소시간 및 연소 양상판단 하여 등급을 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Allylphosphonic dichloride (APDC)의 합성

FT-IR (Fig. 1) 결과에서 1640 cm^{-1} 있는 C=C 이중결합에 해당하는 피크가 관찰되는 것으로 보아 APDC가 성공적으로 합성되었다는 것을 알 수 있었고 3,190~3,031 cm^{-1} 에서 C-H (Aromatic) 신축피크 2,900~2,800 cm^{-1} 에서 C-H신축피크, 779 cm^{-1} 에서 P-C 신축피크, 1,062 cm^{-1} 에서 P-C (aromatic) 신축피크 1,274 cm^{-1} 에서 P=O 신축피크 등의 특성피크들을 관찰 할 수 있었다.

^1H -NMR (Fig. 2) 스펙트럼 결과에서 보면 5~5.8 ppm에서 전형적인 이중결합의 피크를 관찰 할 수 있었고 ^{31}P -NMR 결과에서 보면 46 ppm에서 인의 특성피크를 볼 수 있는 것으로 보아서 APDC가 성공적으로 합성되었다는 것을 알 수 있었다.

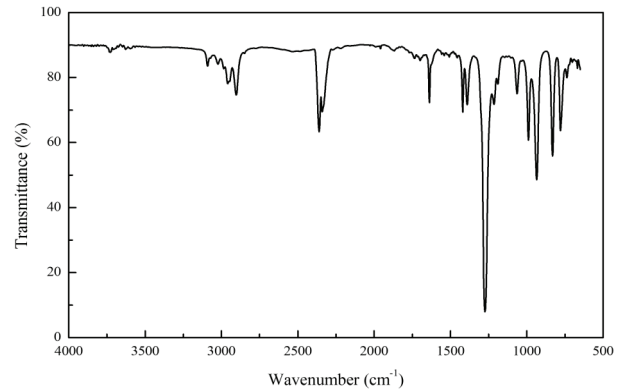


Figure 1. FT-IR spectrum of APDC.

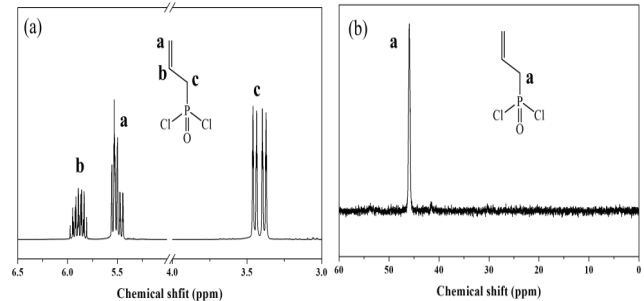


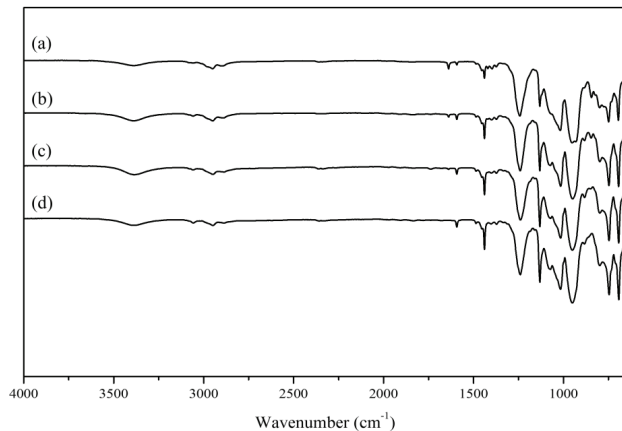
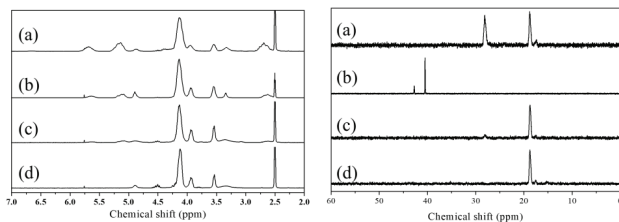
Figure 2. (a) ^1H - and (b) ^{31}P - NMR spectra of APDC.

3.2. 인계 폴리올의 합성

APDC와 PPDC를 Table 1과 같은 비율로 EG와 반응시켜 인계 폴리올을 합성하였다. FT-IR (Fig. 3) 에서 APDC의 비율이 커질수록 C=C 이중결합에 해당하는 1,640 cm^{-1} 에서 피크가 커지는 것을 알 수 있었고 PPDC와 APDC의 비율 변화에 따른 분자량을 ^1H -NMR을 통해서 폴리올 내의 EG부분의 methylene proton과의 적분비와 OH value측정을 통한 말단의 hydroxyl group의 수와 gel permeation chromatography (GPC)를 통하여 확인하였다. 인계 폴리올을 합성한 APDC와 PPDC의 몰비는 ^1H -NMR (Fig. 4)를 통하여 계산하였으며 합성한 후 APDC의 비율이 넣어준 양 보다 적은 것으로 보아서 APDC의 반응성이 상대적으로 더 낮은 것으로 판단된다.

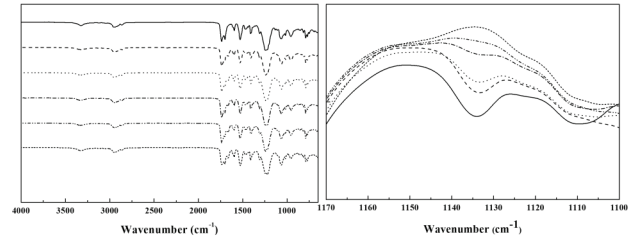
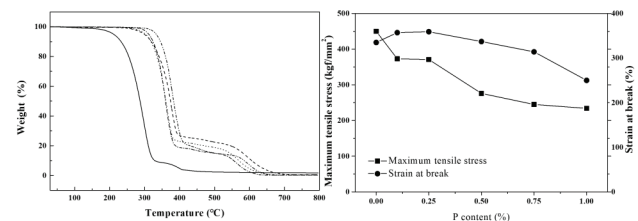
Table 1. Synthesis of polyol containing phosphorus and C=C double bond

Entry	Molar ratio			OH value		¹ H-NMR
	PPDC	APDC	EG	mgKOH/g	Mn(g/mol)	Mn(g/mol)
1	1	0	1.15	87	1,290	1,310
2	0.85	0.15	1.15	129	880	990
3	0.7	0.3	1.15	86	1,310	1,290
4	0.3	0.7	1.15	72	1,560	1,530

**Figure 3.** FT-IR spectra of polyol according to APDC ratio (mol%); (a) 70 %, (b) 30 %, (c) 15 % (d) 0 %.**Figure 4.** ¹H- and ³¹P- spectra of polyol according to APDC ratio (mol%); (a) 70 %, (b) 30 %, (c) 15 % (d) 0 %.

3.3. 인계 폴리우레탄의 합성

인계 폴리우레탄은 폴리우레탄의 성형과 가교성을 부여하기 위하여 APDC의 함량이 15 mol%를 기반으로 하는 인계 폴리올 (Entry 2)과 PCD와 MDI를 축합 중합을 통해 얻었다. 폴리우레탄을 합성한 결과에서 보면 FT-IR (Fig. 5) 스펙트럼에서 이소시아네이트의 NCO기에 해당하는 2,270 cm⁻¹에서 피크가 완전히 사라지고 3,460~3,340 cm⁻¹에서 N-H신축진동에 해당하는 피크, 1,750~1,700 cm⁻¹에서 C=O 카보닐 피크 1,131~955 cm⁻¹에서 C-O-C 신축진동피크 그리고 P-O-C의 신축진동 피크가 1,140 cm⁻¹에서 관찰 되는

**Figure 5.** FT-IR spectra of polyurethane containing phosphorus; phosphorus contents = solid: 1 wt%, dash: 0.75 wt%, dot: 0.5 wt%, dash dot: 0.25 wt%, dash dot dot: 0.1wt%, short dash: 0 wt%.**Figure 6.** TGA analysis (phosphorus contents = solid: phosphorus based polyol, dash: 1 wt%, dot: 0.5 wt%, dash dot: 0.25 wt%, dash dot dot: 0 wt%) and tensile strength test of polyurethane containing phosphorus.

것으로 보아 폴리우레탄이 성공적으로 합성되었다는 것을 확인하였다. PCD와 인계 폴리올의 비율의 변화를 주어 합성된 폴리우레탄의 인 함량을 조절하였다. FT-IR (Fig. 5) 결과에서 보면 1,170~1,000 cm⁻¹의 영역에서 P-O-C신축진동피크가 인의 함량이 커질수록 피크의 세기가 증가하는 것과 1640 cm⁻¹에서 C=C 이중 결합 피크 역시 인의 함량이 늘어날수록 피크가 세지는 것을 확인하였다.

인계 폴리올의 함량이 증가 할수록 인장강도 (Fig. 6)가 450 kg/mm²에서부터 234 kg/mm²까지 감소하며 신장률 또한 감소한다. 이와 같은 인장 강도 경향의 이유는 사슬 내에 벌키한 페닐기를 가지고 있는 반응형 인계 폴리올의 비율이 증가 할수록 폴리우레탄 내에 프리블룸이 증가하여 사슬이 더욱 불안정하게 된다[13]. 프리블룸의 생성으로 사슬간의 수소결합을 감소시키며 인계 폴리올의 페닐과 같이 벌키한 그룹이 속해 있는 경우 사슬 사이에 프리블룸을 형성 하여 수소결합을 방해 하여 물리적가교의 밀도가 감소하게 된다. 또한 인 그룹이 가소제와 같은 역할을 하여 고분자의 결정화도를 감소시켜 인장강도를 감소시킨다[14]. TGA 열분해 결과 (Fig. 6)를 보면 초기 분해온도가 301°C이지만, 폴리우레탄 내에 반응형 인계 폴리올의 함량이 증가 할수록 초기 분해 온도가 낮아지는데, 이는 반응형 인계 폴리올의 함량이 증가할수록 C-O-C (799 kJ/

Table 2. Flame retardant test (UL-94V)

		P 0 %			P 0.1 %			P 0.25 %			P 0.5 %			P 0.75 %			P 1 %		
시편		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
연소시간 (s)	1차 점염		0			0			0			0			0			0	
	2차 점염		-			-			-			0			0			0	
	1차+2차		-			-			-			0			0			0	
탈지면 발화		○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
난연등급		V-2			V-2			V-2			V-0			V-0			V-0		

mol) 보다 결합력인 낮은 P-O-C (149 kJ/mol)의 함량이 많아지기 때문이지만 400°C 이상에서는 난연성이 부과된 폴리우레탄은 그렇지 않은 폴리우레탄보다 많은 char가 형성되는 것을 알 수 있다. 난연시험 결과 (Table 2) 기존의 폴리우레탄은 점염 후 바로 소화되었으나, 불씨가 바닥의 탈지면에 떨어지면서 발화되는 문제가 있었으며 이는 폴리우레탄 내의 인의 함량이 0.5 wt%이상에서 부터는 관찰 되지 않았고 그 결과 난연등급 V-0 판정되었다.

4. 결론

C=C 이중결합을 포함하는 APDC를 합성한 다음 PPDC와 함께 EG와 반응시켜 인계 폴리올을 합성하였다. 분자량이 880~1,560 g/mol의 폴리올 얻었으며 이들의 특성을 FT-IR, NMR, GPC등을 통하여 분석하였고 31P-NMR을 통하여 이중결합을 포함하는 인계 폴리올에 인이 포함된 것을 알 수 있었다. 또한 ¹H-NMR을 통해서 이중결합이 5~6.5 ppm 사이에서 C=C탄소 이중결합에 해당하는 피크를 관찰 할 수 있었다. APDC와 PPDC의 함량에 따른 분자량의 차이는 거의 없는 것으로 확인 하였다. 이 인계 폴리올을 이용하여 PCD와함께 MDI와 축합중합을 통하여 폴리우레탄을 합성하였고 인 함량 차이에 따른 특성 변화를 측정 했다. 인의 함량이 커짐에 따라 폴리우레탄의 인장강도와 연신율이 감소하는 경향을 보이고 열분해 온도가 소폭 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 인계 폴리올이 우레탄 사슬 내에 프리블룸을 형성하여 하드세그먼트들의 수소결합을 방해하기 때문이다. 인계 폴리우레탄의 난연성을 UL94V 시험법으로 측정하였고 인의 함량이 0.5 wt% 이상부터 V-0 등급을 나타냈다. 이를 통하여 PPDC와 APDC를 이용하여 합성한 폴리올 및 폴리우레탄은 난연특성을 나타내는 것을 알 수 있었고 난연 폴리우레탄으로 많은 산업분야에 사용될 가능성이 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부가 지원하는 산업기술혁신사업-산업핵심기술개발사업의 “고내구성 난연 열가소성 폴리우레탄 전선용 소재 및 케이블 개발” 과제의 연구비(과제번호: 10063520) 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. S. Monge, B. Cannicconi, A. Graillet and J.-J. Robin, *Biomacromolecules*, **12**, 1973 (2011).
2. T. Bock, R. Mülhaupt and H. Möhwald, *Macromol. Rapid Commun.*, **27**, 2065 (2006).
3. S. V. Kotov, S. D. Pedersen, W. Qiu, Z.-M. Qiu and D. J. Burton, *J. Flu. Chem.*, **82**, 13 (1997).
4. F. Jiang, A. Kaltbeitzel, W. H. Meyer, H. Pu and G. Wegner, *Macromolecules*, **41**, 3081 (2008).
5. K. N. Bauer, H. T. Tee, M. M. Velencoso and F. R. Wurm, *Prog. Polym. Sci.*, **73**, 61 (2017).
6. B. N. Jang and J. Choi, *Polym. Sci. Technol.*, **20**, 8 (2009).
7. M. M. Velencoso, A. Battig, J. C. Markwart, B. Schartel and F. R. Wurm, *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **57**, 10450 (2018).
8. A. J. Papa and W. R. Proops, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 2361 (1972).
9. N. Grassie and D. MacKerron, *Eur. Polym. J.*, **16**, 113 (1980).
10. N. Grassie and D. H. Mackerron, *Polym. Degrad. Stab.*, **5**, 89 (1983).
11. T. C. Chang, W. S. Shen, Y. S. Chiu and S. Y. Ho, *Polym. Degrad. Stab.*, **49**, 353 (1995).
12. T. Wolf, T. Rheinberger, J. Simon and F. R. Wurm, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 11064-11072 (2017).
13. M.-S. Yen and S.-C. Kuo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 1301 (1998).
14. S. V. Levchik and E. D. Weil, *Polym. Int.*, **53**, (2004).