

인계 난연제를 포함하는 PBT의 가수분해성과 열적 안정성에 관한 연구

조영호, 박연흠, 박종민
성균관 대학교 섬유공학과

Studies on the thermal stability and hydrolysis of the polymeric phosphorous-containing PBT

Young Ho Cho, Yun Heum Park and Jong Min Park
Department of Textile Engineering, Sungkyunkwan University, Seoul, Korea

1. 서 론

오늘날 건설, 교통, 섬유등의 일상 생활에서부터 최첨단 분야인 항공 및 IT 까지 난연성을 요구하는 분야가 점차 확대되고 있어, 그에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 지금까지 가장 효율적인 고분자 재료의 난연제로써 할로젠화 화합물을 사용해 왔지만, 이러한 할로젠화 화합물은 우수한 난연 효과에 비해 심각한 단점들을 많이 가지고 있다. 할로젠을 포함하는 열가소성 플라스틱은 불에 의한 용융 시 심한 독성이 있는 연소가스를 방출하기 때문에 오늘날 환경오염 문제로 많은 규제를 받고 있으며 실제로 독일의 Blue Angel, ECO Circle 그리고 스웨덴의 TCO'99등 많은 난연 제품들에 대한 환경 규제로 인해 제품 생산에 있어 할로젠 화합물의 사용이 제한 받고 있다. 이러한 환경과 건강에 대한 관심이 높아짐에 따라 열적 안정성이 우수한 인계 화합물에 대해 많은 연구가 행해지고 있다. 인계 난연제를 포함하는 고분자는 장점으로 용융 시 적은 독성 가스 방출과 우수한 열적 안정성을 나타낸다. 또한 이러한 인계 난연제는 열에 의한 용융 시 carbonaceous char를 형성함으로써 좋은 난연 효과를 발휘한다. 하지만 인계 난연제 역시 이런 우수한 특성들을 가지고 있는 반면 다른 난연제를 포함하는 고분자 재료보다 쉽게 가수 분해되는 단점이 있다.

PBT는 PET등의 engineering thermoplastic에 비해 빠른 결정화 속도와 높은 heat deflection temperature와 좋은 차원 안정성 등 우수한 물성을 가지고 있어 전자산업, 자동차산업, 산업용 기계류 등에 많이 사용되는 engineering thermoplastic중 하나로 인기를 얻고 있다. 아직까지 인계 난연제의 열적 안정성이나 구조적인 효과, 더욱이 난연 PBT에 대한 물성을 연구한 논문들은 보고된 적이 없다. 본 연구에서는 PBT에 인계 난연제 monomer를 이용하여 우수한 난연 효과와 좋은 물성을 가지는 flame retardant-co-PBT(FRPBT)를 중합하였고, 또한 여러 다른 함량의 난연제를 중합하여 열적 안정성 및 가수분해에 대한 저항성, 그리고 구조적인 효과에 대해 연구를 하였다.

2. 실험

2.1 시료

2.1.1 난연제 합성

인계 난연제인 DOP-MBDA [(6-oxido-6H-dibenz<c,e><1,2>oxaphosphorin-6-yl)methyl]-methylbutanedionate는 dimethyl itaconate와 DOP [9,10-dihydro-10-[2,3-di(methoxycarbonyl)-propyl]-10-phosphaphenanthrene-10-oxide]로부터 합성하였다.

2.1.2 난연-PBT의 합성

FR-PBT는 DMT, BD, DOP-MBDA를 중합하여 준비하였다. 그리고 촉매로써 lithium acetate와 tetrabutyltinatate를 사용하였다. 이런 방법으로 DOP-MBDA를 0, 5.5, 8, 10, 15%의 함량별로 PBT에 중합하여 Control, FRPBT5.5, FRPBT8, FRPBT10, FRPBT15 이렇게 5가지 시료들을 준비하였다.

2.2. 특성 분석

2.2.1 열 중량 분석

열중량 분석은 Dupont Instrument 2950 TGA를 사용하였고, 각각 질소 및 산소 기류하에서 20°C/min의 승온속도로 상온에서 500°C까지 실험하였다.

2.2.2 시차주사 열량분석

T_m과 T_g를 알아보기 위해서 TA instrument사의 differential scanning calorimetry(DSC) 910을 이용하여, 20°C/min 승온 속도로 질소 기류 하에서 사용하였다.

2.2.3 가수분해 측정

각 시료들의 가수분해 정도를 측정하기 위해서 130°C에서 pH=4인 NaOH 수용액에 1~8 시간동안 처리했으며, 각각 2시간 별로 시료를 채취하여 점도를 측정하였다. 고유점도 측정은 ortho-chlorophenol 용액에 녹여 30°C에서 Ubbelohde viscometer를 이용하여 상대점도를 통해 계산하여 가수분해 정도를 파악하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1은 각 시료별 고유점도와 T_m, T_g를 측정한 결과이다. 각 고유점도는 0.5 dl/g 이상인 충분히 큰 분자량을 가진 고분자이기 때문에 분자량 차이에 의한 열중량 분석이나, 열 분해에 미치는 영향은 없다. 난연제의 함량이 증가함에 따라 T_g는 증가한다. 이것은 T_g는 비결정 부분의 분자의 집합상태의 변화와 관계가 있는데 함량 증가함에 따라 분자량은 감소하지만 전체적으로 각 시료들은 충분히 큰분자량을 가지고 있고, 상대적으로 main chain의 bulky group의 증가로 인해 오히려 T_g는 증가한다. 하지만 T_m의 경우 난연 monomer의 함량이 증가함에 따라 결정 형성 시 bulky pendant의 입체적인 방해로 분자간 응집에너지가 감소하기 때문에 T_m은 감소한다. 하지만 이러한 경향과는 달리 난연 monomer를 15% 포함하고 있는 FRPBT15의 경우는 오히려 T_m이 증가한다. Table 2는 각 시료의 열분해 온도를 나타낸 것이다. 전체적으로 함량이 증가함에 따라 열에 의한 분해 온도는 크게 감소하지 않는다. 오히려

FRPBT15의 경우 증가한다. 이러한 결과는 위의 T_m 이 FRPBT15에서 다시 증가한 실험 결과와 같은 경향을 나타낸다. Figure 1은 O_2 기류하에서 열분해 온도를 측정하는 것이다. $500^\circ C$ 이상 고온이 되면 Control의 경우는 완전히 분해되지만, 난연제가 첨가된 PBT의 경우는 완전히 분해되지 않고 char로 존재하여 난연 효과를 나타낸다. Figure 2는 $130^\circ C$ 에서 NaOH 수용액에서의 가수분해 처리 전 후 점도 변화를 나타낸 것이다. 가수분해가 많이 되었다면, 그 시료의 main chain이 많이 절단되어 상대적으로 고유점도가 낮게 나올 것이다. 난연제의 함량이 증가됨에 따라 고분자의 main chain에 side-chain type으로 첨가되어 있는 난연제가 절단되어 처리시간이 증가와 함께 고유점도 변화율은 커진다. 하지만 FRPBT15의 경우는 다른 시료들의 점도 변화율과는 달리 Control과 비슷한 적은 점도 변화율을 나타낸다. 이것은 다른 실험 결과들과 같은 경향들을 나타낸다.

4. 결론

난연제가 PBT에 첨가되는 함량이 증가됨에 따라 고온에서 높은 난연효과를 나타낸다. 하지만 난연 monomer가 가지는 bulky group들의 입체적인 방해로 인해 열적 안정성과 가수분해에 대한 저항성은 감소한다. 이러한 경향과는 달리 FRPBT15의 경우 열적 안정성과 가수분해에 대한 저항성이 오히려 높게 나온다. 이것은 PBT에 15% 중합된 난연 monomer에 의해 더욱 효율적이고 규칙적으로 결정이 packing되었기 때문이다.

5. 참고문헌

- 1) Plastic Additive & Compounding, December 24-25(2000)
- 2) J. T. Yeh, S. H. Hsieh, Y. C. Cheng, M. J. Yang, and K. N. Chen. Polym. Degrad. Stab., **61**, 399-407(1998)
- 3) Maki Sato, Seiji Endo, Yoshio Araki, Go Matsuoka, Shoichi Gyobu, and Hideo Takeuchi, J. Appl. Polym. Sci., **78**, 1134-1138(2000)
- 4) Derouet D, Morvan F, and Brosse C, J. Appl. Polym. Sci., **62**, 1855(1996)

Table 1. Intrinsic viscosities(IV), melting temperatures(T_m), and glass transition temperatures(T_g) of FRPBTs

Sample	P-content (%)	I · V (dl/g)	T_g ($^\circ C$)	T_m ($^\circ C$)
Comtrole	0	0.97	38	225
FRPBT5.5	5.5	1.14	42	220
FRPBT8	8	0.98	43	218
FRPBT10	10	0.88	48	217
FRPBT15	15	0.68	51	220

Table 2. The decomposition temperature(Td) of FRPBTs under N₂/O₂

Sample	Under N ₂ Td (°C)	Under O ₂ Td (°C)
Comtrole	347	287
FRPBT5.5	345	286
FRPBT8	342	284
FRPBT10	339	296
FRPBT15	352	294

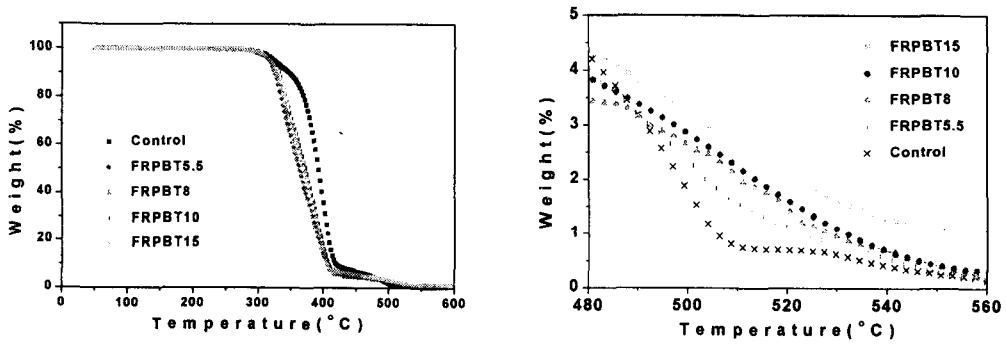


Figure 1. TGA 의한 각 시료의 thermalde composition 분석 (O₂)

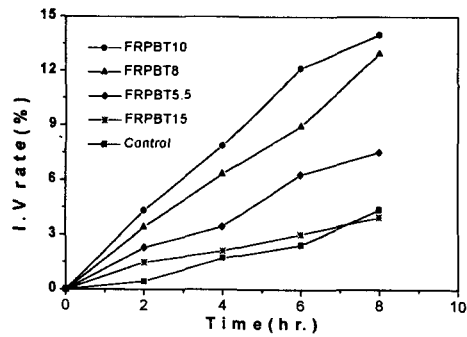


Figure 2. 각 시료의 가수분해 실험에 의한 고유점도 변화율 그래프