

이차 아미노기가 도입된 Microcrystalline Cellulose(MCC)를 충전제로 사용한 친환경 PU 복합체 제조 및 물성에 대한 연구

이유나 · 이주형 · 박서숙 · 임광희* · 하기룡[†]

계명대학교 공과대학 화학공학과, *대구대학교 공과대학 화학공학과
(2019년 5월 7일 접수, 2019년 5월 17일 수정, 2019년 5월 19일 채택)

Preparation and Properties of Eco-friendly Polyurethane Composites Using Microcrystalline Cellulose with Secondary Amino Group as Fillers

Youna Lee, Juhyung Lee, Seosuk Park, Kwang-Hee Lim*, and KiRyong Ha[†]

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Daegu 42601, Korea

*Department of Chemical Engineering, Daegu University, Gyeongsangbuk-do 38453, Korea

(Received May 7, 2019; Revised May 17, 2019; Accepted May 19, 2019)

초록: 높은 생분해성을 가지는 폴리우레탄(PU) 복합체를 합성하기 위하여, 생분해성 미세결정셀룰로오스(microcrystalline cellulose, MCC) 분말을 실란커플링제인 trimethoxysilylpropyl modified polyethylenimine(TPPI)로 개질하여 MCC-TPPI 충전제를 먼저 합성하였다. Bio-polyol(B-2466, MCNS, Mw = ~2400)과 poly(tetrahydrofuran)(PTHF, Mw = ~1000 g/mol)의 배합 비율과 MCC 및 MCC-TPPI 충전제가 PU 복합체의 열적 안정성 및 기계적 물성에 미치는 영향을 열중량분석기(TGA), 주사전자현미경(SEM) 및 만능재료시험기(UTM)를 사용하여 분석하였다. MCC-TPPI 충전제는 PU 매트릭스와의 계면에서 강한 우레아 결합이 생성되어 MCC 충전제보다 PU 복합체의 인장강도, 연신율 및 탄성률이 각각 1.51, 3.67 및 1.12배 증가하였다. 본 연구에서 합성한 바이오 기반의 PU 복합체는 우수한 기계적 물성을 가지고 있어서, 자동차의 시트, 카펫 및 헤드라이너 등의 제조에 현재 널리 사용되는 석유계 PU를 대체할 수 있을 것으로 판단된다.

Abstract: To synthesize polyurethane (PU) composites with high biodegradability, we prepared MCC-TPPI filler first by modifying biodegradable microcrystalline cellulose (MCC) powder with a silane coupling agent, trimethoxysilylpropyl modified polyethylenimine (TPPI). We studied effects of the polyol mixing ratios of bio-polyol (B-2466, MCNC) and poly(tetrahydrofuran) (PTHF, Mw = ~1000 g/mol) and the use of MCC and MCC-TPPI fillers on thermal stability and mechanical properties of polyurethane composites using thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscope (SEM) and universal testing machine (UTM). The tensile strength, elongation at break and Young's modulus of PU composites with MCC-TPPI filler were increased more compared to the composites with pristine MCC filler by 1.51, 3.67 and 1.12 times, due to generation of stronger urea bond at the interface of polyurethane (PU) matrix and the MCC-TPPI filler. The bio-based PU composites synthesized in this study have excellent mechanical properties, therefore, they are expected to replace petroleum-based PU, which is widely used to make automotive sheet, carpet and headliner.

Keywords: microcrystalline cellulose (MCC), silane coupling agent, trimethoxysilylpropyl modified polyethylenimine (TPPI), polyurethane, bio-polyol.

서 론

폴리우레탄(polyurethane, PU)은 강인성, 유연성, 내구성 등 우수한 물성을 가지는 중요한 고분자 중 하나이다.¹⁻³ 따라서 자동차, 포장재, 접착제, 의류, 가구 등 산업용품에서 생활용

품까지 여러 분야에 널리 활용되고 있다.^{4,5} 그러나 PU는 재활용이 어렵기 때문에, 매립이나 소각으로 인한 환경오염과 폐기물 처리 문제가 심각하다.^{6,8} 또한 폴리오올과 이소시아네이트의 주 공급 원료인 석유는 한정된 자원이기 때문에 유가 상승에도 큰 영향을 받고 있다. 이러한 환경 문제와 석유 고갈 문제를 해결하기 위해서 국내외에서 식물유 기반의 bio-polyol을 사용한 친환경 PU 제조에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.^{9,10}

[†]To whom correspondence should be addressed.
ryongi@kmu.ac.kr, ORCID[®] 0000-0002-8198-7673
©2019 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

식물유는 글리세롤 한 분자에 다양한 지방산이 결합된 트리글리세라이드(triglyceride) 구조로써, bio-polyol의 재료가 되는 식물유는 자연에서 쉽게 구할 수 있는 대두유, 피마자유, 유채유, 옥수수유 등을 주로 사용한다.¹¹⁻¹⁴

또한 PU의 기계적 물성을 향상시키기 위하여 실리카, 리그닌, clay 및 셀룰로오스 등의 충전제 사용 빈도가 높아지는 추세이며, 특히 셀룰로오스는 친환경 생분해성 특성으로 인하여 더욱 각광받고 있는 소재이다.¹⁵⁻¹⁷

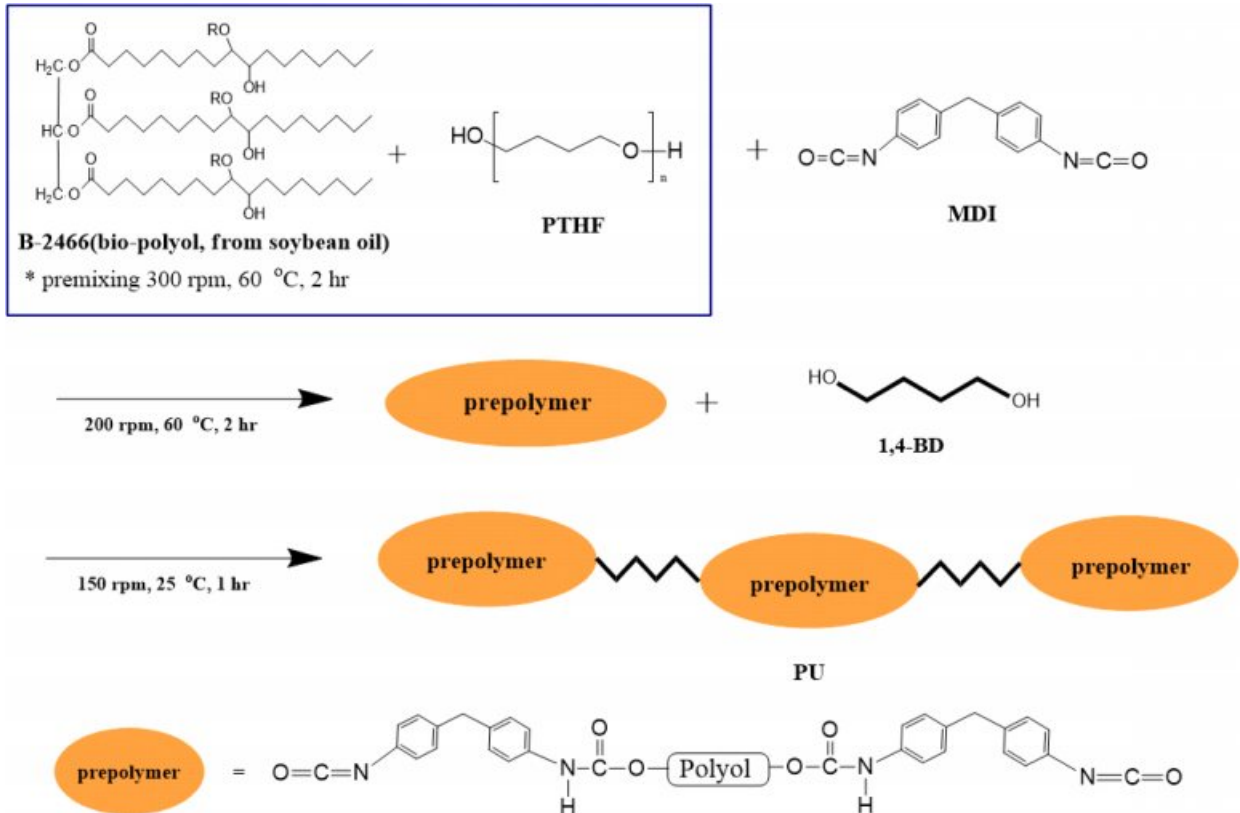
미세결정셀룰로오스(microcrystalline cellulose, MCC)는 자연에서 쉽게 얻을 수 있어서 높은 경제성과 재생가능성 및 생분해성을 가지고 있는 친환경 물질로써, 복합체의 원료나 충전제로 활용하기 위한 연구가 최근 활발히 진행되고 있다.¹⁸ 그러나 MCC는 무수 글루코오스 단위당 3개의 -OH를 가지는 친수성 물질로, 소수성인 고분자 매트릭스와의 계면 결합력이 약한 문제점이 있다. 이를 보강하기 위하여 실란 커플링제를 이용하여 MCC의 표면을 개질하면 MCC와 고분자 매트릭스 사이의 결합력을 증대시킬 수 있는 것으로 알려져 있다.¹⁹

실란 커플링제는 2개의 작용기를 가지고 있으며, 그 중 하나는 유기관능기로서 소수성 고분자와 연결되고, 다른 작용기인 알콕시(alkoxy)기는 가수분해되어 -OH기를 생성한다.

이렇게 생성된 -OH기는 무기 충전제 표면의 -OH기와 결합되어 두 물질을 화학적으로 결합시키는 것으로 알려져 있다.^{20,21}

본 실험에서는 polyethylenimine(PEI)이 결합된 실란커플링제인 trimethoxysilylpropyl modified(polyethyleimine)(TPPI)를 사용하여 MCC를 개질하여 MCC 표면에 이차 아미노기가 도입된 MCC-TPPI를 합성하고자 한다. 이차 아미노기가 도입된 MCC-TPPI를 PU의 충전제로 사용하면 MCC 표면에 도입된 아미노(-NH)기와 PU 제조 시 사용되는 4,4'-methylenebis(phenyl isocyanate)(MDI)의 이소시아네이트(-NCO)기가 계면에서 우레아 결합을 생성할 것으로 예상된다. 우레탄 결합의 길이보다 우레아 결합의 길이가 짧기 때문에 더 강한 hard domain을 형성하는 것으로 알려져 있다.²² 따라서 순수 MCC를 충전제로 사용한 PU 복합체보다 MCC-TPPI 충전제의 보강 효과가 더욱 우수할 것으로 기대된다.

본 연구에서는, 대두유를 기반으로 한 bio-polyol(B-2466, Mitsui Chemical & SKC Poyurethanes Inc., MCNS사)을 0, 10, 20 및 30%로 석유계 poly(tetrahydrofuran)(PTHF)와 혼합한 후 -NCO/OH 몰비가 2.2:1이 되도록 과량의 MDI와 반응시켜 양쪽 말단에 -NCO기를 가지는 프리폴리머를 제조하였다. 100% bio-polyol만 사용하여 프리폴리머를 제조하면, 1시간 반응 후, 과도한 가교반응 때문에 젤을 생성하여 덩어리



Scheme 1. Schematic diagram for the preparation procedure of polyurethane.

가 형성되기 때문에 PTHF와 혼합하여 실험을 진행하였다. 그 후, -NCO/OH 비가 1.1:1이 되도록 사슬연장제(chain extender)인 1,4-butanediol(1,4-BD)를 첨가한 후, 열 경화하여 PU 복합체를 제조하였다. 또한 순수 MCC와 이차아미노기가 도입된 MCC-TPPI를 충전제로 사용하여 복합체를 제조한 후 열적 특성과 기계적 물성에 미치는 영향을 연구하였다. Scheme 1에 PU 제조 실험에 관한 모식도를 나타내었다.

PU 복합체를 제조할 때는 bio-polyol과 PTHF를 혼합하는 과정에서 충전제를 투입하여 충분히 분산시킨 후, MDI를 투입하여 프리폴리머를 제조하는 방법으로 진행하였다.

실 험

시약 및 재료. Microcrystalline cellulose(MCC, Avicel® PH-101, 평균 입자 입경 50 µm, Sigma-Aldrich), isopropyl alcohol(IPA, 99.9%, DUKSAN), D.I. water(MR-RU890, 18.2 MΩ-cm, Mirae Sci. Corp., Korea), trimethoxysilylpropyl modified polyethylenimine(TPPI, Mw = 1500~1800, n = ~5, 50% IPA solution, Gelest), tetrahydrofuran(THF, 99%, Daejung), potassium bromide(KBr, FTIR grade, Sigma-Aldrich), poly(tetrahydrofuran)(PTHF, Mw = ~1000 g/mol, 107~118 OH value, Sigma-Aldrich), 4,4'-methylenebis(phenyl isocyanate)(MDI, Sigma-Aldrich), 1,4-butanediol(1,4-BD, DUKSAN) 및 dimethylformamide(DMF, Daejung)는 시약급을 구입하여 별도의 정제 없이 그대로 사용하였다. 또한 bio-polyol(B-2466, Mw = ~2400, 66 OH value, from soybean oil)은 MCNS(Mitsui Chemicals & SKC Polyurethanes Inc.)사로부터 제공받아 사용하였다.

TPPI에 의한 MCC 표면 개질 반응.²³ 600 mL 반응기에 80:20 v/v(%) 조성의 IPA:D.I. water 수용액 300 mL와 MCC 18.00 g을 넣고 기계식 교반기(WISESTIR®, HS-100D)로 200 rpm에서 2시간 동안 교반하며 분산시켰다. 또한 MCC를 분산시키는 동안, 다른 100 mL 비이커에 80:20 v/v(%) IPA 수용액 60 mL를 넣은 후 TPPI 18.00 g을 투입한 후 자석교반기(CORNING, PC-420D)로 20분 동안 교반하여 선 가수분해시켰다.

그 후, 기계식 교반 중인 위 600 mL 반응기에 100 mL 비이커에서 선 가수분해시킨 TPPI 용액을 투입한 후(총 TPPI 농도는 5.0 w/v%), 50 °C에서 2시간 반응시켰다. 반응 후 원심분리기(Hettich®, ROTOFIX 32A)를 이용하여 4000 rpm에서 30분 동안 분리시킨 후, 상등액을 버리고 남은 MCC는 유리 페트리 디쉬(petri dish)에 옮겨 담아 파라필름으로 밀봉한 후 24시간 숙성시켰다. MCC 표면의 -OH기와 가수분해된 TPPI의 Si-OH기와 화학결합을 유도하기 위해 질소로 3회 치환한 진공오븐(JEOTECH, OV-12)에서 120 °C로 상승시켜 2시간 동안 열처리를 진행하였다. 시료에 수분이 흡착되는 것

을 방지하기 위하여 진공오븐의 온도를 25 °C까지 떨어뜨린 후, MCC와 반응하지 않고 흡착되어 있는 TPPI를 제거하기 위하여 속슬렛 추출법을 사용하였다. 500 mL 등근 바닥 플라스크에 THF(b.p. = 66 °C) 250 mL를 넣고, 80 °C의 water bath(CHANGSHIN SCIENCE, C-WBE-L)를 사용하였다. 시료를 셀룰로오스 thimble(1.5×33×94 mm, Sigma-Aldrich)에 넣은 후, 10시간 동안 속슬렛 추출을 진행하였다. 추출 후 시료를 90 °C 오븐(JEOTECH, ON-22GW)에서 1시간 건조시키고, 90 °C 진공오븐에서 3시간 더 건조를 진행하였다. 건조 후의 시료는 수분이 흡착되는 것을 방지하기 위하여 데시케이터에 보관하였다.

Bio-polyol 배합 비율에 따른 프리폴리머 합성. 250 mL 반응기에 DMF 38.26 g을 투입하고 PTHF와 bio-polyol의 배합 비율을 질량 비로 10:0, 9:1, 8:2 및 7:3으로 각각 다르게 하여 총 10.0 g을 투입하였다(몰 비율은 1:0, 1:0.046, 1:0.104 및 1:0.185). 그 후 60 °C의 맨틀(TOPO®, MS-DMSDB)에서 200 rpm으로 2시간 동안 기계식 교반기를 사용하여 분산시켰다. 그 후, -NCO/OH의 몰 비율을 2.2:1의 비율을 유지하기 위하여 MDI를 bio-polyol의 배합 비율인 10:0, 9:1, 8:2 및 7:3에 대하여 5.50 g(0.022 mol), 5.19 g(0.021 mol), 4.86 g(0.019 mol) 및 4.57 g(0.018 mol)을 넣은 후 60 °C에서 200 rpm으로 2시간 동안 기계식 교반기로 교반하며 반응시켜 프리폴리머를 합성하였다.

MCC 및 MCC-TPPI를 충전제로 사용한 프리폴리머 합성. 50 mL vial에 DMF 20.00 g을 투입하고 MCC 혹은 TPPI 5.0 w/v%로 개질한 MCC-TPPI를 함량별(1.0, 3.0, 5.0 및 10.0 wt%)로 투입한 후, bath형 초음파기(KUDO, JAC-5020)를 사용하여 상온에서 820 W, 60 Hz로 1시간 동안 분산을 진행하였다. 그 후, vial의 용액을 250 mL 반응기에 넣고, DMF 18.26 g, PTHF 7.0 g(0.007 mol)과 bio-polyol 3.0 g(0.0013 mol)을 투입한 후, 60 °C의 맨틀을 사용하여 기계식 교반기로 200 rpm에서 2시간 동안 교반하며 분산시켰다. 그 후, MDI를 4.57 g(0.018 mol) 넣은 후 60 °C에서 2시간 동안 기계식 교반기로 200 rpm으로 교반하면서 반응시켜 프리폴리머를 합성하였다.

PU 및 PU 복합체 합성. 위 반응으로 프리폴리머를 합성한 후 맨틀의 온도를 상온으로 서서히 식혔다. 상온에 도달하면, 사슬연장제인 1,4-BD를 0.70 g(0.0078 mol) 투입하고 150 rpm에서 1시간 동안 교반하며 PU 및 PU 복합체를 제조하였다. 제조된 PU 및 PU 복합체를 테프론 페트리디쉬(Ø=11 cm)에 부은 후 진공오븐에서 밤새 상온 건조 및 탈포 과정을 진행하였다. 그 후, 100 °C의 오븐에서 6시간 용매 제거 및 열 경화를 진행하였다.

인장강도 시편제작. 위 방법으로 제조된 PU 및 PU 복합체를 ASTM D 1708 규격의 dog-bone cutter(절단기)를 사용하여 인장강도 시험용 시편을 제조하였다.

분석. TPPI를 사용하여 개질된 MCC의 분석을 위하여 Fourier transform infrared spectroscopy(FTIR, ThermoFisher Scientific, Nicolet is50), elemental analysis(EA, Thermo Scientific, FLASH EA1112) 및 X-ray photoelectron spectroscopy(XPS, ThermoFisher Scientific, K-ALPHA)를 사용하였다.

TPPI를 사용한 MCC의 실란화 반응을 측정하기 위하여 diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS)법을 이용하였다. Background로 순수 KBr을 사용하고 KBr과 순수 시료를 95:5 wt%로 혼합한 후, 갈아서 4000~400 cm⁻¹ 파장에서 4 cm⁻¹ 분해능으로 128회 스캔하여 측정하였다. DRIFTS 스펙트럼은 정량적 분석이 가능하도록 Kubelka-Munk function(K-M)으로 변환하였다. 또한 EA 분석으로 시료 전체의 탄소 및 질소 성분의 양을 분석하였다. XPS 분석은 시료를 50 eV pass energy에서 0.82 eV 분해능으로 10회 스캔하여 표면 10 nm 깊이의 화학성분을 분석하였다.

또한 MCC 및 MCC-TPPI를 충전제로 사용한 PU 복합체의 분석을 위하여 FTIR, TGA(Scinco, TGA N-1000), UTM(Qmesys, QM100SE) 및 SEM(Sec, SNE3200M) 분석을 실시하였다.

FTIR 분석은 diamond 결정을 사용한 전반사법(attenuated total reflection, ATR) accessory를 사용하여 4000~400 cm⁻¹에서 4 cm⁻¹ 분해능으로 32회 스캔하여 측정하였다.

TGA 분석은 질소분위기 하에서 상온에서 800 °C까지 10 °C/min의 승온 속도로 시료의 무게 변화를 측정하였다. UTM 분석은 ASTM D 1708 규격으로 시편을 제조하여 5 mm/min의 속도로 측정하였다. 시편을 10개씩 제조하여 인장강도, 과단 연신율 및 탄성률에 대하여 각각 평균값과 표준편차를 구하였다. SEM 분석은 PU 복합체의 시편을 액체질소로 냉각시켜 과단 후, 20 nm 두께의 gold로 코팅하여 20 kV의 가속 전압에서 분석하였다.

결과 및 토론

TPPI에 의한 MCC 표면 개질 확인. TPPI를 사용하여 개질된 MCC 표면의 아미노기 도입을 확인하기 위하여 DRIFTS법을 사용하였다. 측정 스펙트럼은 Figure 1에 나타내었다.

Figure 1을 보면, 1(a)는 순수 MCC이고 1(b)는 TPPI로 개질된 MCC-TPPI의 스펙트럼이다. Figure 1(b)를 보면, 가수분해 전 TPPI에서 강하게 나타나는 952 및 817 cm⁻¹의 피크들이 나타나지 않아서 TPPI의 Si-O-CH₃가 Si-OH로 가수분해 되어 MCC와 실란화 반응을 일으킴을 알 수 있었다.

또한 Figure 1(b)를 보면, 1(a)에서 보이지 않던 1595, 1055 및 1037 cm⁻¹에서 이차 아미노기(-NH기)의 굽힘(bending), Si-O-Si의 연신 및 셀룰로오스에 접목된 Si-O-C의 연신에 의한

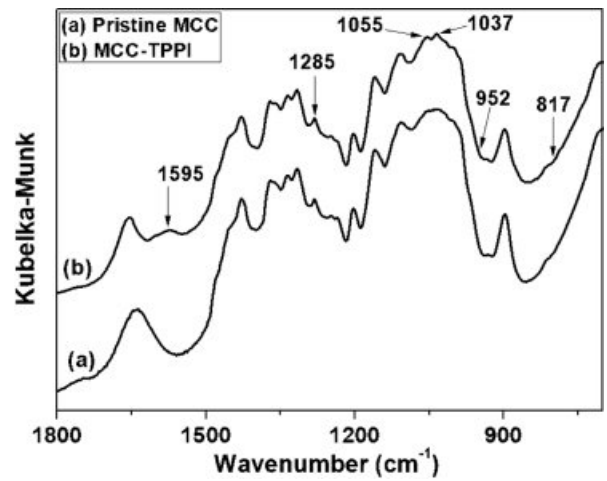


Figure 1. DRIFTS spectra of (a) pristine MCC; (b) MCC modified with 5.0 w/v% TPPI.

Table 1. FTIR Peak Area Ratios of Modified MCC with Different TPPI Concentration

	Area (1595 cm ⁻¹)	Area (1285 cm ⁻¹)	Area ratio (1595 cm ⁻¹ /1285 cm ⁻¹)
Pristine MCC	-	0.179	-
MCC-TPPI (1.0 w/v%)	0.107	0.171	0.626
MCC-TPPI (3.0 w/v%)	0.181	0.173	1.05
MCC-TPPI (5.0 w/v%)	0.264	0.172	1.54
MCC-TPPI (7.0 w/v%)	0.275	0.170	1.62

피크들이 새롭게 나타나는 것을 확인하였다.^{24,25} 이로 인해 MCC가 TPPI의 실란화 반응에 의하여 표면 개질되었음을 확인하였다.

또한 TPPI의 투입량(1.0, 3.0, 5.0 및 7.0 w/v%)에 따른 MCC의 개질 정도를 알아보기 위하여 1285 cm⁻¹의 C-O 피크를 기준 피크로 정하고, 1595 cm⁻¹의 N-H 피크의 면적 비를 식 (1)을 사용하여 계산하여 Table 1에 나타내었다.²³

$$\text{Area ratio(AR)} = \frac{\text{Area of } 1595 \text{ cm}^{-1} \text{ peak}}{\text{Area of } 1285 \text{ cm}^{-1} \text{ peak}} \quad (1)$$

Table 1을 보면, TPPI의 투입량이 1.0, 3.0, 5.0 및 7.0 w/v%로 증가할수록, 1595 cm⁻¹의 N-H 피크의 면적은 0.107, 0.181, 0.264 및 0.275로 증가하고, AR 값 역시 0.626, 1.05, 1.54 및 1.62로 증가함을 알 수 있었다. 이를 통하여 TPPI의 함량이 높아질수록 MCC 표면에 접목되는 TPPI 부분의 양이 증가함을 확인하였다. 5.0 w/v%의 TPPI로 개질한 MCC-TPPI와 7.0 w/v%의 TPPI로 개질한 MCC-TPPI의 AR 값의 차이는 0.08로 큰 차이가 없어서, 이후의 실험은 5.0 w/v%의 TPPI로 MCC를 개질하여 MCC-TPPI를 제조하였다.

또한 5.0 w/v%의 TPPI에 의하여 개질된 MCC-TPPI에 도입된 N 함량을 측정하기 위하여 EA 분석을 수행하였다. MCC는 무수글루코오스(anhydroglucose) 단위 당 3개의 -OH기를 가지고 있는 구조로써, TPPI가 1개, 2개 및 3개의 -OH기와 반응하면 이론적 N/C 비율은 0.294, 0.313, 0.319가 된다. EA 분석결과 C, N, H, O가 각각 44.69, 2.49, 6.63 및 43.32%로 N과 C의 원자량을 고려하면, N/C 원소 비율은 0.048로 무수글루코오스 단위당 약 0.023개의 -OH기가 TPPI와 반응하였음을 알 수 있었다. 즉, 100개의 무수글루코오스 단위당 약 2.3개의 -OH기와 반응하였음을 나타내며, 이는 TPPI의 높은 분자량으로 인한 입체장애 때문에 MCC의 많은 -OH기가 TPPI와 반응하기 어려운 것으로 판단된다.

TPPI가 MCC 표면에 실란화 반응으로 접목되었음을 추가적으로 확인하기 위하여 XPS를 사용하여 시료 표면 10 nm 깊이를 분석하였다. XPS를 사용하여 분석한 survey scan 결과를 Figure 2에 나타내었다.

Figure 2(a)의 순수 MCC 스펙트럼에서는 284.5 eV의 결합에너지에서 C1s와 531.0 eV의 결합에너지에서 O1s 피크를 확인하였고, 2(b)의 MCC-TPPI 스펙트럼에서는 C1s와 O1s 피크 외에 2(a)에서 보이지 않던 N1s, Si2s 및 Si2p 피크들을 각각 398.1, 103.3 및 99.3 eV에서 확인되었다. 위 XPS 스펙트럼의 각 원소의 농도를 살펴보면, 순수 MCC는 57.1%의 C 원소와 42.9%의 O 원소가 검출되었다. 순수 MCC의 이론적인 C 원소와 O 원소의 함량은 각각 54.5%와 45.5%로 C 원소의 함량은 2.6% 많고, O 원소는 2.6% 작게 측정되었다. MCC-TPPI의 경우에는 59.7%의 C 원소와 33.0%의 O 원소가 검출되었다. 또한 순수 MCC에서는 검출되지 않았던 6.2%의 N 원소와 1.0%의 Si 원소가 검출된 것을 알 수 있었다.

XPS를 사용하여 분석한 MCC-TPPI의 N/C 비율은 0.109로 무수글루코오스 단위당 약 0.065개의 -OH기와 반응한 것

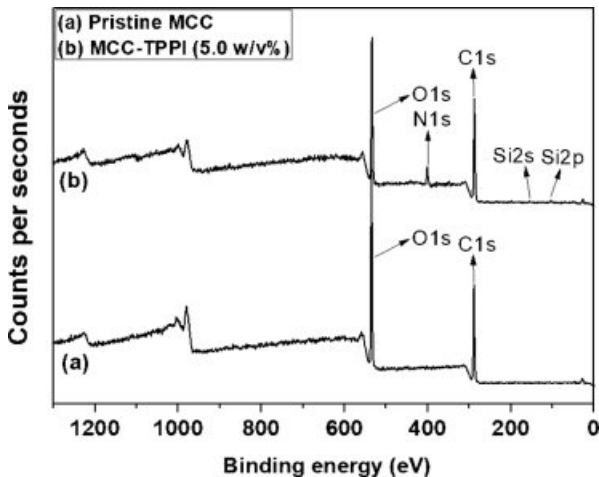


Figure 2. XPS survey spectra of (a) pristine MCC; (b) MCC modified with 5.0 w/v% TPPI.

을 알 수 있었다. 위의 EA 분석결과와 비교하면, XPS를 사용하여 분석한 N/C 비율이 0.065로서 EA 결과인 0.023보다 약 3배 정도 높은 것을 알 수 있었다. EA는 시료의 bulk를 분석하는 반면 XPS는 시료의 표면을 분석하기 때문에, 이를 통해 TPPI가 MCC의 표면에 더 많이 접목된 것으로 판단되었다.

최적의 폴리올 배합 비율 조건 성립. PTHF와 bio-polyol을 7:3의 비율로 배합한 후, MDI와 반응시켜 프리폴리머를 제조할 때, 반응시간에 따른 반응 정도를 확인하기 위하여 30분 간격으로 시료를 샘플링하여 FTIR-ATR법으로 측정된 스펙트럼을 Figure 3에 나타내었다.

Figure 3에서 보면 MDI의 미반응 -NCO 피크, 중첩되어 나타나는 bio-polyol의 에스테르 결합의 C=O 및 우레탄의 free C=O 피크, 우레아의 free C=O 피크 및 MDI 벤젠링의 C=C 피크를 2268, 1735, 1712 및 1600 cm^{-1} 에서 각각 확인할 수 있었다. MDI 투입 후 반응시간에 따라, 2268 cm^{-1} 에서 나타나는 -NCO 피크의 크기가 급격히 감소하는 것을 알 수 있었다. 따라서 반응시간에 따른 프리폴리머의 합성 정도를 정량적으로 측정하기 위하여, 1600 cm^{-1} 에서 나타나는 벤젠링의 C=C 피크를 기준으로 2268 cm^{-1} 의 미반응 -NCO 피크의 반응시간에 따른 면적 변화를 식 (2)를 사용하여 면적 비를 계산하였다.

$$\text{Area ratio (AR)} = \frac{\text{Area of } 2268 \text{ cm}^{-1} \text{ peak}}{\text{Area of } 1600 \text{ cm}^{-1} \text{ peak}} \quad (2)$$

반응 시간이 0에서 30분 간격으로 2시간까지 증가함에 따라 2268 cm^{-1} 의 미반응 -NCO 피크 면적 값은 14.48, 6.01, 5.38, 5.00 및 4.84로 줄어들고, 1600 cm^{-1} 의 벤젠링 피크 면적 값은 1.27, 1.28, 1.34, 1.41 및 1.41로 나타났다. 이 값들을 이용하여 식 (2)로 계산한 AR 값은 11.4, 4.70, 4.01, 3.55

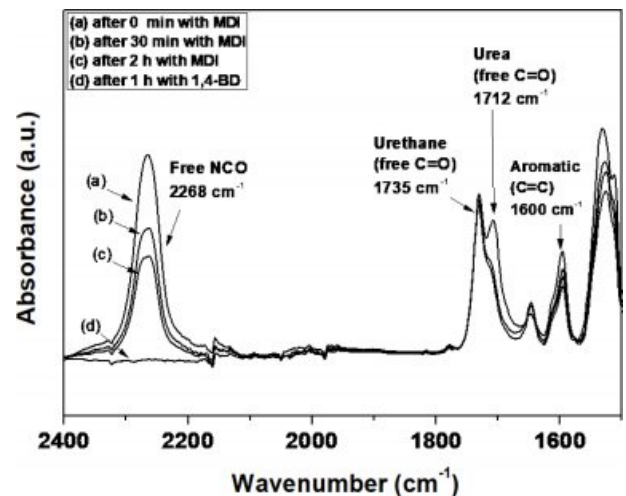


Figure 3. FTIR-ATR spectra of PU with different pre-polymerization time.

및 3.43로 시간이 지날수록 감소하였다. 이는 MDI의 -NCO기가 polyol의 -OH기와 반응하여 우레탄 결합을 생성하기 때문에 반응 시간이 증가할수록 미반응 -NCO 피크의 면적이 감소하는 것으로 판단된다.²⁶

또한 1712 cm⁻¹에서 우레아의 수소결합하지 않은 free C=O가 shoulder로 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이 피크는 프리폴리머 합성 시 과량으로 투입된 MDI의 -NCO기의 일부분이 공기 중의 수분과 결합하여 생성된 -NH₂기와 MDI의 -NCO기가 반응하여 생성된 우레아의 C=O 피크로 판단된다.^{27,28} 또한 1,4-BD를 넣고 1시간 반응시킨 PU 복합체의 스펙트럼에선 2268 cm⁻¹의 -NCO 피크가 완전히 사라진 것으로 보아 중합 반응이 완료되었음을 확인하였다.²⁹

PTHF와 bio-polyol의 최적 배합 비율을 찾기 위하여 폴리올의 배합 비율(PTHF:bio-polyol=10:0, 9:1, 8:2, 7:3)을 다르게 한 PU 복합체들의 열적 분해 거동을 측정하기 위하여 TGA 분석을 진행하였다. 분석 결과는 Figure 4에 나타내었다.

Figure 4(a)와 4(b)에 PU 복합체들의 TGA와 DTG(derivative

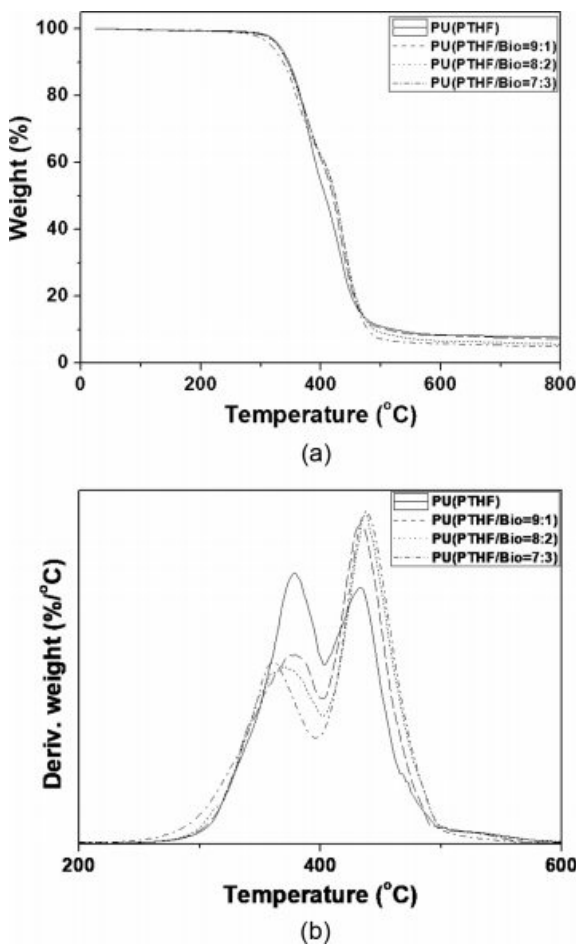


Figure 4. (a) TGA weight loss curves; (b) DTG curves of PU with different polyol mixing ratio.

thermogravimetry) 분석결과를 각각 나타내었다. Figure 4(a)를 보면 PU 복합체들의 열적 분해가 순수 PU 중합체와 유사하게 두 단계로 진행되며, bio-polyol 함량이, 0, 10, 20 및 30%로 높아질수록 열분해 시작 온도가 324, 327, 329 및 332 °C로 조금 증가하지만 큰 차이는 없는 것을 알 수 있었다.³⁰

PU의 열분해 과정은 두 단계로 분리되며, 첫 번째 단계는 우레탄 결합이 분해되어 polyol과 -NCO기로 분해되는 단계이고 두 번째 단계는 polyol의 backbone이 분해되는 단계로 알려져 있다.³¹ Figure 4(b)를 보면 첫 번째 최대 분해 속도 온도는 bio-polyol 함량 증가에 따라 378, 377, 370 및 360 °C로 감소하였다. 이는 PTHF(107~118 OH value)보다 OH value가 낮은 bio-polyol(66 OH value)의 함량이 높아질수록 생성되는 우레탄 결합의 수가 줄어들기 때문에 나타나는 현상으로 판단된다. 두 번째 최대 분해 속도 온도는 432, 433, 437 및 438 °C로, PTHF의 backbone과 bio-polyol의 backbone이 열적 안정성에 미치는 영향은 크지 않은 것을 확인하였다.

또한 800 °C에서의 잔류량은 bio-polyol 함량이 높아질수록 7.71, 7.18, 5.63 및 4.88%로 낮아지는 것을 확인하였다. 이는 bio-polyol이 PTHF보다 OH value 값이 작아서 생성되는 PU 복합체의 우레탄 결합의 수가 작기 때문에 N 원소 함량이 줄어들어 char를 적게 형성하기 때문으로 판단된다.³²

Bio-polyol과 PTHF의 배합 비율에 따른 기계적 물성을 확인하기 위하여 UTM을 사용하여 응력-변형률 곡선(stress-strain curve)을 측정하여, 그 결과를 Figure 5에 나타내었다.

Figure 5를 보면 bio-polyol의 함량이, 0, 10, 20 및 30%로 높아질수록 인장강도는 3.04±0.04, 3.10±0.20, 3.81±0.09 및 4.66±0.16 MPa로 증가하고, 파단연신율도 132.79±3.77, 153.00±12.14, 250.43±6.76 및 392.64±17.92%로 점차 증가하는 것을 알 수 있었다.

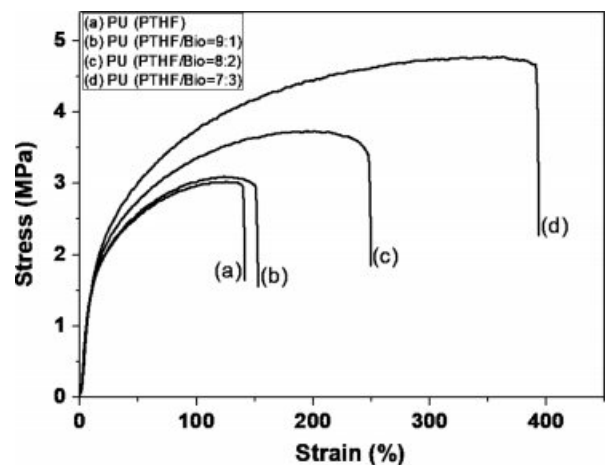


Figure 5. Stress-strain curves of (a) PU (bio-polyol 0%); (b) PU (bio-polyol 10%); (c) PU (bio-polyol 20%); (d) PU (bio-polyol 30%).

위 실험 결과에서 보면 bio-polyol 함량이 0, 10, 20 및 30%로 높아질수록 합성된 PU의 인장강도와 파단연신율이 동시에 증가함을 나타내고 있다. 인장강도와 파단연신율이 동시에 높아지는 PU 합성에 대한 연구 결과는 전례가 드물기 때문에 매우 중요한 결과로 판단된다.³³ 따라서 이번 연구 결과를 활용하면, 기계적으로 강하면서 탄성적 물성을 가지는 PU 제조에 적용이 가능할 것으로 판단된다.

1분자당 사슬 말단에 2개의 -NCO기와 -OH기를 각각 가지는 MDI와 PTHF에 분자당 3개의 -OH기를 분자 중간에 가지는 bio-polyol이 도입됨으로써, 선형구조뿐만 아니라, dangling chain, loop와 가교 및 가지형 망상구조(branched network)를 가지는 PU가 형성 가능하다. 특히, 가교 및 가지형 망상구조가 형성되면 인장강도 및 파단 연신율이 동시에 증가하는 것으로 알려져 있다.³⁴ 그러나 탄성률은 23.50 ± 0.83 , 22.64 ± 1.63 , 22.13 ± 0.84 및 21.76 ± 1.14 MPa로 큰 변화가 없는 것을 확인하였다.

위 실험을 통하여 기계적 물성이 가장 우수한 폴리올 배합 비율(PTHF:bio-polyol = 7:3)로 고정하여, MCC와 MCC-TPPI 충전제를 사용한 PU 복합체를 제조하는 실험을 진행하였다.

충전제를 사용한 PU 복합체 물성 확인. 10.0 wt%의 MCC와 MCC-TPPI를 충전제로 각각 사용한 PU 복합체들의 열적 분해 거동을 TGA를 사용하여 분석하여 Figure 6에 나타내었다.

Figure 6(a)의 TGA 결과를 보면, PU 복합체 모두 331 °C에서 열분해가 시작됨을 알 수 있었다. Figure 6(b)의 DTG 곡선을 보면, 순수 PU의 최대 분해 속도 온도는 360과 438 °C, MCC와 MCC-TPPI를 각각 충전제로 사용한 PU 복합체의 최대 분해 속도 온도는 375와 441 °C, 371과 448 °C로 순수 PU보다 첫 번째 최대 분해 속도를 나타내는 온도가 각각 15 °C와 11 °C 가량 높은 것을 확인하였다. 두 번째 최대 분해 속도 온도는 순수 PU보다 각각 3와 10 °C 가량 높은 것을 확인하였다.

MCC를 충전제로 사용한 PU 복합체는 계면에서 MCC 표면의 -OH기와 MDI의 -NCO기가 우레탄 결합을 형성하고, MCC-TPPI를 충전제로 사용한 PU 복합체는 표면의 -NH기와 MDI의 -NCO기가 우레아 결합을 형성하기 때문에, 순수 PU 복합체보다 열적 안정성이 증가한 것으로 판단된다. 또한 순수 PU 복합체는 800 °C에서 4.88%, MCC와 MCC-TPPI를 각각 충전제로 사용한 PU 복합체는 7.48 및 9.31%의 잔류량이 남아 있음을 확인하였다. 고분자 물질에 셀룰로오스 충전제를 투입하면 연소 과정에서 char가 생성되어 표면층을 형성하면서 분해과정을 억제시켜 잔류량이 높아지는 것으로 알려져 있다.³⁵ 또한 MCC-TPPI 충전제를 사용하여 제조된 복합체는 MCC에 접목되어 있는 TPPI의 Si 성분에 의해 잔류량이 가장 높은 것으로 판단되었다.³⁶

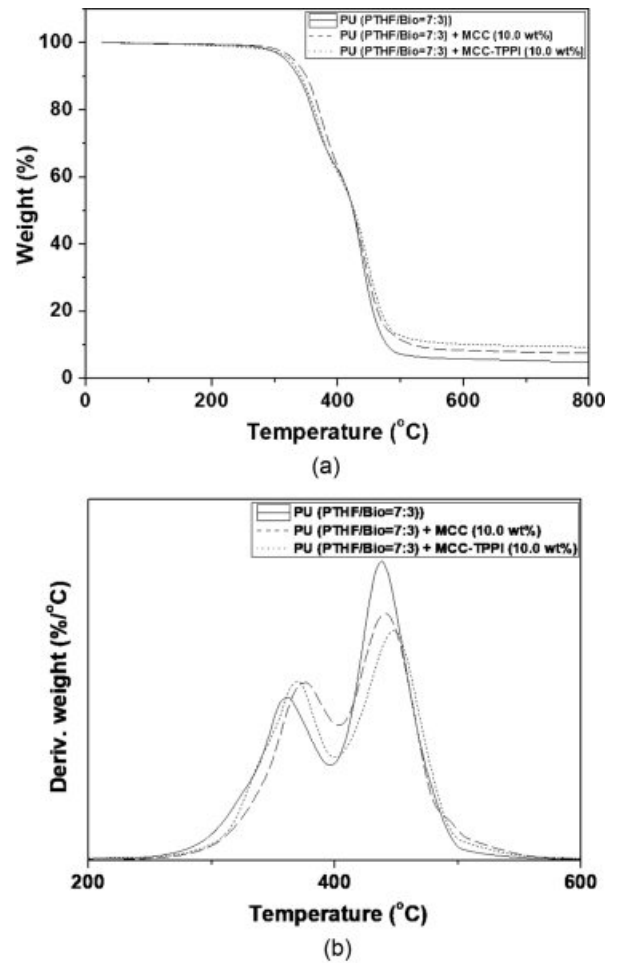


Figure 6. (a) TGA weight loss curves; (b) DTG curves of PU (bio-polyol 30%), PU (bio-polyol 30%) with 10.0 wt% MCC, and PU (bio-polyol 30%) with 10.0 wt% MCC-TPPI.

MCC와 MCC-TPPI를 충전제로 사용한 PU 복합체들의 기계적 물성을 비교하기 위하여 UTM으로 측정된 응력-변형률 곡선을 Figure 7에 나타내었다.

Figure 7을 보면, 충전제를 사용하지 않은 순수 PU 복합체의 인장강도, 연신율 및 탄성률은 4.66 ± 0.16 MPa, $392.64 \pm 6.00\%$ 및 21.76 ± 1.14 MPa로 측정되었다. MCC와 MCC-TPPI를 각각 충전제로 사용한 PU 복합체의 인장강도는 7.86 ± 0.37 과 11.87 ± 0.73 MPa로 순수 PU보다 1.68배 및 2.55배 증가되었고, 연신율은 $91.93 \pm 8.84\%$ 와 $337.68 \pm 12.15\%$ 로 순수 PU보다 0.23배 및 0.86배 감소되었다. 탄성률은 54.05 ± 1.70 과 60.72 ± 6.58 MPa로 순수 PU보다 2.48배 및 2.79배로 크게 증가됨을 확인하였다.

MCC와 MCC-TPPI 충전제를 사용하여 제작한 PU가 충전제를 사용하지 않은 순수 PU보다 높은 인장강도와 탄성률, 그리고 낮은 연신율을 나타내었다. 이것은 일반적으로 보강 충전제를 사용하였을 시 나타나는 현상이다. 셀룰로오스의 축

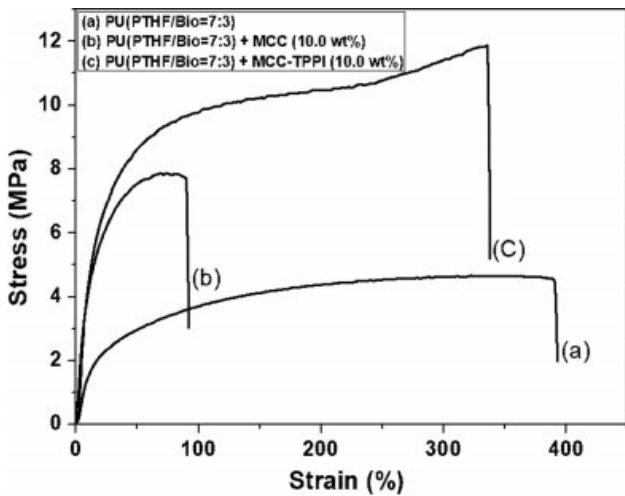


Figure 7. Stress-strain curves of (a) PU (bio-polyol 30%); (b) PU (bio-polyol 30%) with 10.0 wt% MCC; (c) PU (bio-polyol 30%) with 10.0 wt% MCC-TPPI.

방향 탄성 계수는 134 GPa로 보강 효과를 가지는 것을 알 수 있었다.³⁷

또한 MCC를 충전제로 사용한 PU보다 MCC-TPPI를 충전제로 사용한 PU의 인장강도, 연신율 및 탄성률이 더 높은 것을 확인하였다. 이는 MCC-TPPI의 -NH기와 MDI의 -NCO기가 계면에서 우레탄 결합보다 강한 우레아 결합을 형성하기 때문으로 판단된다.

계면에서의 결합 정도를 더 자세히 분석하기 위하여 SEM 분석을 진행하였다. SEM을 사용하여 시료의 파단면을 500 배로 측정하였으며, 측정 결과를 Figure 8에 나타내었다.

충전제를 사용하지 않은 순수 PU의 파단면을 나타낸 Figure 8(a)를 보면 아무런 공극이나 굴곡 없이 매끈한 단면을 확인할 수 있었다. 그러나 MCC를 충전제로 사용한 PU의 파단면을 나타낸 Figure 8(b)를 보면, MCC와 PU의 계면에서 공극이 발생하였음을 알 수 있었다. 이는 MDI의 -NCO기의 반응성이 2차 -OH기보다 1차 -OH기에 대하여 더 높기 때문

에, 1차 -OH기를 가지고 있는 PTHF와 우선적으로 반응하고, 그 후 2차 -OH기를 가지고 있는 고체 상태의 MCC와 반응하면서, 계면에서의 결합력이 낮아서 계면에서 다수의 공극이 발생된 것으로 판단된다.⁴

MCC-TPPI를 충전제로 사용한 PU의 파단면을 나타낸 Figure 8(c)를 보면, 계면에서 공극이 거의 없는 형상을 확인할 수 있었다. 이는 -NCO기의 -NH기에 대한 반응성이 -OH기에 대한 반응성보다 더 크기 때문에, 계면에서 강한 우레아 결합 생성으로 인하여 공극이 줄어든 결과로 판단된다.

결론

본 연구에서는 PTHF와 bio-polyol의 최적의 배합 조건과 이차 아미노기가 도입된 MCC 충전제가 친환경 PU 복합체 물성에 미치는 영향에 대한 연구를 진행하였다.

Bio-polyol의 함량이 10, 20 및 30%로 증가할수록, 분자 사슬의 중간에 1분자당 3개의 -OH기를 가지는 bio-polyol과 MDI의 -NCO기 사이의 가교반응과 가지형 망상구조의 형성으로 인장강도 및 파단 연신율이 모두 증가하는 것을 확인하였다. 또한 TGA 측정 결과 bio-polyol 배합 비는 열적 안정성에 큰 영향을 미치지 않는 것을 확인하였다.

순수 PU 복합체 및 10.0 wt%의 MCC와 MCC-TPPI를 충전제로 사용한 PU 복합체의 열적 특성과 기계적 물성을 분석한 결과, 충전제가 투입됨으로써 열적 안정성이 높아지고 인장강도와 탄성률은 증가하며 연신율은 감소하는 것을 확인하였다. MCC-TPPI 충전제를 사용하면, MCC-TPPI 표면의 -NH기와 MDI의 -NCO기가 우레아 결합을 형성하기 때문에 계면에서 우레탄 결합을 형성하는 MCC를 충전제로 사용한 PU 복합체보다 인장강도, 연신율 및 탄성계수가 더 우수한 것을 확인할 수 있었다.

본 연구에서 bio-polyol과 MCC-TPPI를 충전제를 사용하여 합성한 PU 복합체는 우수한 기계적 물성을 가지고 있어서, 현재 자동차의 시트, 카펫 및 헤드라이너 등의 제조에 널리 사용되는 석유계 PU를 대체할 수 있을 것으로 예상된다.

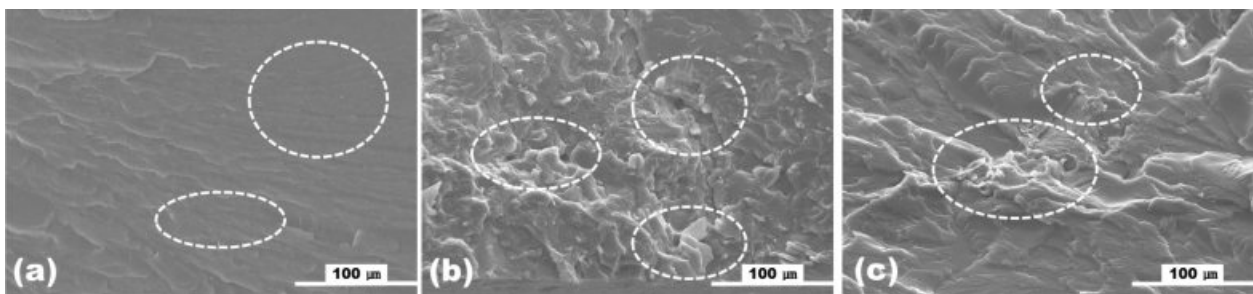


Figure 8. SEM images of (a) PU composite without filler; (b) PU composite with 10.0 wt% MCC; (c) PU composite with 10.0 wt% MCC-TPPI.

감사의 글: 본 연구는 한국산업기술평가관리원(No. 10053875)의 지원을 받아 수행된 연구이며 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

1. E. Y. Shin and H. J. Kim, *Polym. Korea*, **35**, 171 (2011).
2. D. P. Pfister, Y. Xia, and R. C. Larock, *Chem. Sus. Chem.*, **4**, 703 (2011).
3. K. H. Jin and U. R. Cho, *Elastomers Compos.*, **49**, 31 (2014).
4. Y. J. Jo, S. H. Choi, and E. Y. Lee, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 579 (2013).
5. S. D. Desai, J. V. Patel, and V. K. Sinha, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **23**, 393 (2003).
6. M. M. A. Nikje and A. B. Garmarudi, *Iran. Polym. J.*, **19**, 287 (2010).
7. J. Borda, A. Racz, and M. Zsuga, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **16**, 1225 (2002).
8. H.-Y. Mi, X. Jung, B. S. Hagerty, G. Chen, A. Huang, and L.-S. Trung, *Mater. Design*, **127**, 106 (2017).
9. S.-H. Kim, S.-B. Kim, and S. -H. Cha, *Polym. Korea*, **42**, 171 (2018).
10. C. Zhang, R. Ding, and M. R. Kessler, *Macromol. Rapid Commun.*, **35**, 1068 (2014).
11. S. Maio, P. Wang, Z. Su, and S. Zhang, *Acta Biomater.*, **10**, 1692 (2014).
12. M. Desroches, M. Escouvois, R. Auvergne, S. Caillol, and B. Boutevin, *Polym. Rev.*, **52**, 38 (2012).
13. S. Tan, T. Abraham, D. Ference, and C. W. Macosko, *Polymer*, **52**, 2840 (2011).
14. S.-H. Kim, S. W. Kim, and S.-H. Cha, *Polym. Korea*, **40**, 1005 (2016).
15. R. C. R. Nunes, J. L. C. Fonseca, and M. R. Pereira, *Polym. Test.*, **19**, 93 (2000).
16. X. Qi, Y. Zhang, C. Chang, X. Luo, and Y. Li, *Eur. J. Lipid. Sci. Tech.*, **120**, 17004113 (2018).
17. Z. Gao, J. Peng, T. Zhong, J. Sun, X. Wang, and C. Yue, *Carbohydr. Polym.*, **87**, 2068 (2012).
18. N. E. Marcovich, M. L. Auad, N. E. Bellesi, S. R. Nutt, and M. I. Aranguren, *J. Mater. Res.*, **21**, 870 (2006).
19. J.-S. Yeo, D.-W. Seong, and S.-H. Hwang, *Elast. Compos.*, **50**, 62 (2015).
20. M. Lee, Y. Kim, H. Ryu, S.-H. Baeck, and S. E. Shim, *Polym. Korea*, **41**, 599 (2017).
21. E. Ko and S. -S. Choi, *Elastomers Compos.*, **49**, 239 (2014).
22. N. Luo, D.-N. Wang, and S.-K. Ying, *Macromolecules*, **30**, 4405 (1997).
23. H. Kim, Y. Yang, K.-S. Hwang, and K. Ha, *Polym. Korea*, **41**, 1011 (2017).
24. G.-W. Hong, S. Ramesh, J.-H. Kim, H.-J. Kim, and H.-S. Lee, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **15**, 8048 (2015).
25. H. Koga, T. Kitaoka, and A. Isogai, *J. Mater. Chem.*, **21**, 9356 (2011).
26. C.-S. Park, J.-W. Lee, and N.-J. Jo, *Polym. Korea*, **43**, 92 (2019).
27. K. K. Jena, D. K. Chattopadhyay, and K. V. S. N. Raju, *Eur. Polym. J.*, **43**, 1825 (2007).
28. O. Ø. Knudsen and A. Forsgren, *Corrosion Control Through Organic Coatings*, CRC Press, Boca raton, p 20 (2017).
29. E.Y. Shin and H. J. Kim, *Polym. Korea*, **35**, 171 (2011).
30. L. L. Monteavaro, I. C. Riegel, C. L. Petzhold, and D. Samios, *Polimeros*, **15**, 151 (2005).
31. S. S. Narine, X. Kong, L. Bouzidi, and P. Sporns, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **84**, 65 (2007).
32. C.-M. Han, H. S. Yun, J.-H. Yim, and Y. S. Ko, *Polym. Korea*, **41**, 1004 (2017).
33. K. Malkappa and T. Jana, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 12887 (2013).
34. Y. Ou, Y. Sun, and Q. Jiao, *E-polymers*, **18**, 267 (2018).
35. P. Sonsilchai and D. Aht-Ong, *Polym. Polym. Compos.*, **22**, 633 (2014).
36. A. Cataldi, A. Dorigato, F. Deflorian, and A. Pegoretti, *J. Mater. Sci.*, **49**, 2035 (2014).
37. Q. Wu, M. Henriksson, X. Liu, and L. A. Berglund, *Biomacromolecules*, **8**, 3687 (2007).