

工學碩士 學位論文

난연재 첨가에 따른 우레탄 폼의
물성변화에 대한 연구



이 論文을 工學碩士學位論文으로 提出함

2006年 2月

釜慶大學校 産業大學院

工業化學科

金 昌 沃

金昌沃의 工學碩士 學位論文을 認准함

2005年 12月 日

主 審 工學博士 徐 且 守



委 員 理學博士 郭 三 鐸



委 員 理學博士 文 明 俊



목 차

목차	i
List of Figures	iii
List of Table	iv
abstract	vi
1. 서 론	1
1. 1 폴리우레탄폼(Polyurethane foam)	1
1. 1. 1 폴리우레탄폼의 종류 (연질용, 반경질용, 경질용)	3
1. 2 폴리올(Polyol)과 이소시아네이트의 특성	4
1. 2. 1 폴리올(Polyol)	4
1. 2. 2 디페닐케탄 디이소시아네이트	6
1. 2. 3 우레탄폼의 제조	8
1. 3 난연제	9
1. 3. 1 난연 mechanism	9
1. 3. 2 고분자의 난연화 기술	10
1. 3. 3 난연성연소를 위한 난연제	11
1. 3. 4 난연성 우레탄폼의 개발	14
2. 실험 방법	
2. 1. 실험재료	
2. 1. 1 폴리올 (Resin Premixer)	16
2. 1. 2 경화제	17
2. 1. 3 첨가형 난연제	18
2. 2. 배합	19

2. 3. 제조방법	21
2. 4. 분석	22
2. 4. 1 연소성시험	22
2. 4. 2 방염성시험	23
2. 4. 3 SEM 분석	25
2. 4. 4 TGA(Thermogravimetric analysis)의 분석	26
3. 결과 및 고찰	
3. 1. 연소성 및 방염성 시험	27
3. 2. Cell 구조분석	32
3. 3. TGA(Thermogravimetric analysis)의 분석	36
4. 결론	40
참고문헌	42

List of Figures

Fig. 1	Schematic diagram for the preparation of the urethane foam	21
Fig. 2	Bunzen burner used in this work.	23
Fig. 3	Mackel burner used in this work.	24
Fig. 4	Photographies of flame retardant test for Sample 1 and Sample 6.	30
Fig. 5	Microphotographies for urethane foams used in this work. .	35
Fig. 6	TGA Result for Urethane foams	39

List of Tables

Table. 1	Properties of halogenic phosphated ester for fire retardant materials	13
Table. 2	Physical properties of polyol used in this work	16
Table. 3	Properties of isocyanate used in this work	17
Table. 4	Properties of TCEP as the fire retardant material	18
Table. 5	Recipe of the resin premixer for the polyurethane foam	19
Table. 6	Recipes of urethane foam for the flame retardant tests. ..	20
Table. 7	Comparison of the flammable test and the heat-smoking test for the flame retardant material	25
Table. 8	General properties for the polyurethane foam prepared in this work	28
Table. 9	Characteristics of the urethane foam prepared in this work	29
Table. 10	Flammable test by bunzen burner	30
Table. 11	Heat-smoking test by Mackel burner	31

Change of physical properties of urethane foam by adding
the fire retardant materials

Chang-ok Kim

Department of Industrial Chemistry

Graduate School of Industry

Pukyong National University

Abstract

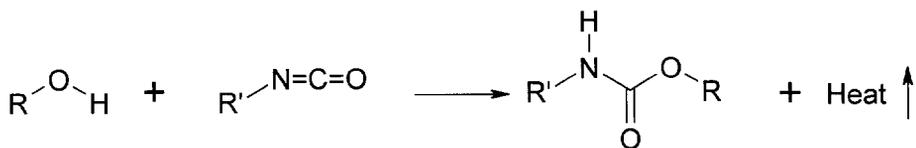
Polyurethane foams, with the related polyisocyanate foams, compose the largest and most versatile family of rigid, thermoset polymer foams. Both types are formed by exothermic chemical reactions among liquid, usually low viscosity, starting materials. Variety in the starting materials allows foam properties to be changed to meet the needs of specific applications. Rigid polyurethane foams will decompose and burn under the severe conditions that exist in a large fire. Usually, fire retardants inhibit ignition of the foam and retard the dynamic reaction which occur in a fire. In this work, we investigated the change of physical properties of rigid polyurethane foam by adding the fire retardant material, tris(2-chloroethyl)phosphate(TCEP). From TGA measurement, the structure and size distribution of cell evaluated by SEM, we could find the optimum amount of TCEP which added for the thermal stability of the urethane foam.

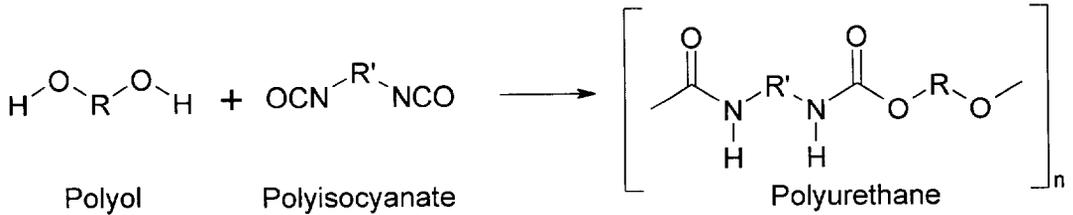
1. 서론

인류는 새로운 에너지원의 개발과 함께 에너지 절약과 좀더 안락한 생활을 영위하기 위해서 끊임없는 노력을 해 왔으며, 이에 따라 기존의 단열 재료로 사용되어 온 EPS, 목재 등이 단열 성능이 더 우수하고, 작업성이 용이한 우레탄 폼으로 대체되고 있다. 현재 폴리우레탄 제조와 응용산업분야는 비약적인 발전을 거듭하여 광범위한 산업 분야와 우리의 일상생활의 각종 제품의 소재로 자리 매김하고 있으며, 실생활에서 이렇게 밀접하고도 많은 분야에 퍼져 있는 화학재료는 흔히 없을 것이다. 또한 폴리우레탄은 21세기 첨단산업의 고기능성 소재로도 인정받고 있으며 폴리우레탄 수지의 활용도는 foam, elastomer, paint, 섬유, 합성피혁, 섬유처리제 등의 다양한 분야에 걸쳐 광범위하게 연구 개발이 진행되고 있다.¹⁻⁴⁾

1.1 폴리우레탄 폼(polyurethane foam)

우레탄결합은 활성 수산기(-OH)를 갖고 있는 알콜과 이소시아네이트기(-N=C=O)가 아래 반응과 같이 부가 중합반응 (Addition Polymerization Reaction)에 의해 반응열을 발생시키면서 형성된다.⁵⁾





1개 이상의 이소시아네이트기를 갖고 있는 폴리이소시아네이트류와 1개 이상의 수산기(-OH Group)를 갖는 폴리올을 다관능기(polyfunctional)라고 하며 관능기가 적정조건 하에서 고온의 열을 발산시키면서, [-NHCOO-]_n의 구조를 가진 화합물질을 생성시키는데 이때 Blowing agent를 주입하면 우레탄 폼이 되고, 그렇지 않으면 탄성체가 되며, 일반적으로 n=1000 이상의 분자가 결합된 것을 폴리우레탄(polyurethane)이라고 한다.⁶⁾

Polyol + Isocyanate → Elastomer (Non-foam)

Polyol + Isocyanate → Polyurethane Foam

↑

Blowing Agent

1.1.1 폴리우레탄 폼의 종류(연질용, 반경질용, 경질용)

가) 연질용

연질 우레탄 폼은 양호한 신축성, 기계적 강도(신율, 인장강도, 내마모성)가 좋고, Open cell 구조를 가짐으로서 통기성이 좋고 조성에 따라 다양한 비중과 양호한 물성으로 각 분야에 응용이 되고 있다.

주로 사용되는 이소시아네이트는 MDI, TDI, MDI/ TDI를 브랜드하여 사용되며, 국내에서는 MDI와 TDI의 장·단점을 보완한 MDI/ TDI Blend 제품이 일반적으로 사용되고 있다.

레진 프리믹스 (resin premix)는 폴리올, 가교제, 촉매, 발포제, 물, 정포제 및 기타 첨가제 등이 혼합되어 사용되며, 2~4의 낮은 관능기(functional-group)를 갖고 있는 고분자량 ($M_w 3000 \sim 8000$)의 폴리올이 일반적으로 사용된다.⁷⁾

나) 반경질용

반경질 폴리우레탄 폼은 통상적으로 연질폼과 경질폼의 중간 압축강도 및 경도를 나타내며 $0.5 \sim 1.0g/cm^3$ 밀도에서 충격에너지 흡수성을 이용한 응용 분야에 널리 사용되고 다음과 같은 특성을 가진다.¹⁻⁵⁾

- 1) 원액의 흐름성(유동성)이 양호함
- 2) 충격후 회복성이 양호함
- 3) 저밀도 및 속경화가 가능함

다) 경질용

경질 폴리우레탄폼은 다음과 같은 특징을 가지고 있다.

- 1) 단열 성능 효과 탁월
- 2) 뛰어난 방수 효과
- 3) 가공성과 시공성이 용이
- 4) 타 재료와의 접착성이 우수
- 5) 자기 부력성
- 6) 작업 환경 개선
- 7) 난연성 향상
- 8) 기후 조건에 안정적
- 9) 쾌적한 생활공간을 제공하는 장점을 가지고 있다.

현재 사용되는 경질용 스프레이폼은 적용되는 밀도를 기준으로 3가지 정도로 분류되어 사용되고 있다.⁸⁾

- 1) 밀도 26kg/m^3 ; 일반 축사 ,양계장등에 적용됨
- 2) 밀도 28kg/m^3 ; 농수산물 저장장소에 적용됨
- 3) 밀도 30kg/m^3 ; 냉동 단열을 요구하는 저장창고에 주로 적용됨

1.2 폴리올(polyol)과 이소시아네이트의 특성

1.2.1 폴리올(Polyol)

폴리올은 분자 중에 수산기(hydroxyl group, -OH) 혹은 아민기(amine group, -NH₂)를 2개 이상 갖는 다관능(multifunctional)알콜 또는 방향족 아민 등을 산화프로필렌(propylene oxide, PO) 또는 산화에틸렌(ethylene

oxide, EO)과 적정 조건 하에서 개시제로 반응시켜 얻어지는 물질로서, 폴리우레탄 제조에 필수적인 원료이다.

폴리올은 크게 폴리에테르 폴리올(polyether polyol)과 폴리에스테르 폴리올(polyester polyol)로 분류하여 사용하는 용도에 따라 개시제 및 제품의 분자량을 변화시켜 사용하고 있으며 개시제와 산화알킬렌의 종류에 따라 다양한 사용자의 요구에 맞는 폴리올 제품을 만들 수 있다.

또한, 사용하는 산화알킬렌의 투입량을 조절함으로써 제품의 점도 및 분자량을 조절할 수 있다.¹⁻⁸⁾

가) 폴리에테르 폴리올 (polyether polyol)

폴리올은 주로 글리세린이나 트리메틸올프로판과 같은 3관능기인 제품이 주로 사용되며, 고신율 폼과 엘라스토머 제조에는 글리콜과 같은 2관능기의 제품도 사용된다. 사용되는 폴리올은 분자량이 3000~8000 수준이며, 글리세린과 같은 개시제에 산화프로필렌을 반응시켜 제조하나 일부제품은 5~20%까지 산화에틸렌을 공중합시켜 제조하기도 한다. 용도로는 슬래브스톡 폼, 시트 몰드 폼, TPU, RIM과 같은 elastomer, 접착제, 코팅용으로 사용된다.

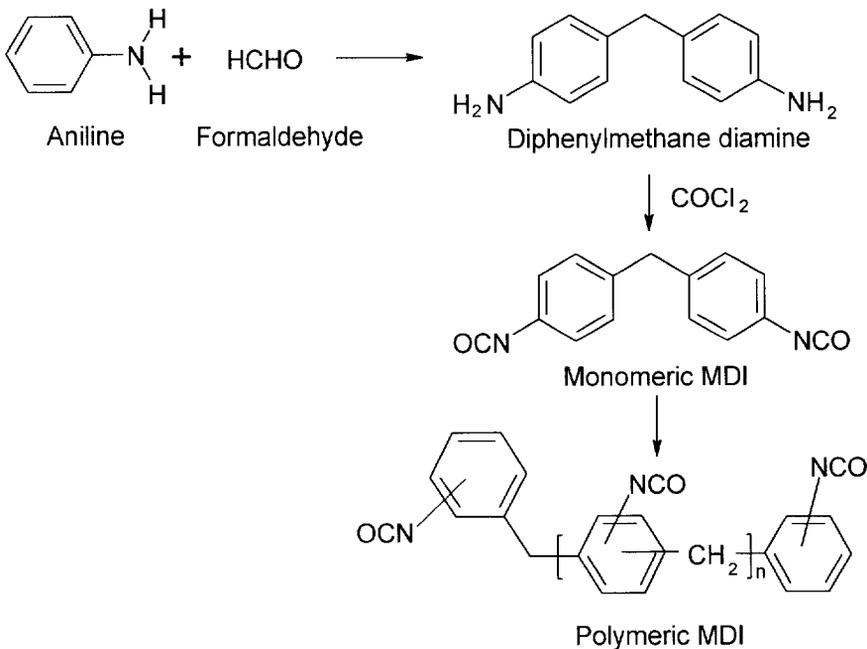
나) 폴리에스테르 폴리올(polyester polyol)

일반적으로 널리 사용되고 있는 폴리에스테르 폴리올은 이염기산(아디핀산, adipic acid)과 글리콜(glycol)이나 트리올(triol)과의 탈수축합반응에 의해 제조되며, 얻어지는 폴리에스테르 폴리올의 성상, 물성은 사용되는 산(acid), 폴리올의 종류, 분자량에 따라 다양하게 변화한다. 아디핀산과 디에틸렌글리콜의 탈수 축중합으로 제조한 폴리에스테르 폴리올은 액상이기 때문에 폴리우레탄 폼용으로 사용하고 있다.

폴리에스테르 폴리올은 chain중에 에스테르기(-CO-O-)를 반복단위로써 함유하는 고분자 화합물이고 말단에 수산기를 갖는 것을 말한다.¹⁰⁾

1.2.2 디페닐메탄 디이소시아네이트

아닐린(aniline)과 포름알데히드(formaldehyde)가 축합(condensation)되어 생성된 디페닐메탄 디아민(Diphenylmethane Diamine)에 포스젠(Phosgene, COCl₂)을 포스겐화(Phosgenation)하여 얻어지는 물질이 MDI인 디페닐메탄 디이소시아네이트(4,4'-Diphenyl methane diisocyanate)이다.

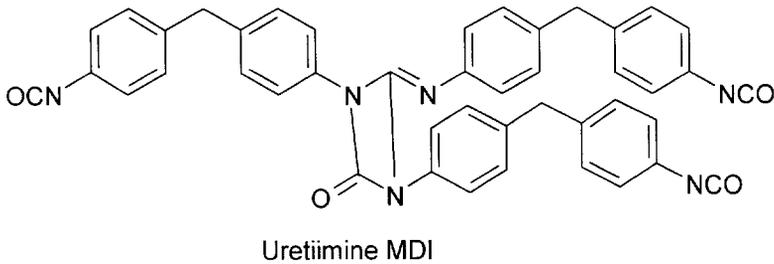
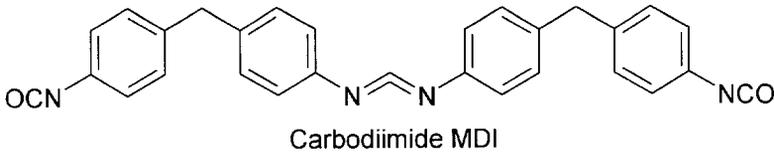
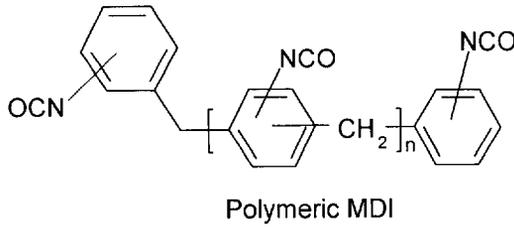


반응생성물은 여러 종류의 이성체 및 다핵체를 포함하지만, 이것을 정제하면 순수 MDI(혹은 crude MDI)로 분리된다. Monomeric MDI는 상온에서 백색 고체이기 때문에 카르보디이미드(carbodiimide) 변성 MDI 혹은 우레톤

이민(uretonimine) 변성 MDI와 같은 액상으로 변성시켜 사용한다 .

Polymeric MDI는 상온에서 액체이며, 제품의 평균관능기수는 2.3~3.0 수준이고 점도와 반응성, NCO%함량에 의해 특성화된다. 제품의 점도는 제품의 평균분자량 및 NCO%함량에 의해 좌우된다. Polymeric MDI는 냉장고, 컨테이너, 스프레이, 건축용 단열재 제조 및 자동차의 내외장재 제조등 주로 발포 폴리우레탄 폼 제조에 널리 사용된다.

Monomeric MDI는 스팅덱스(spandex), 합성피혁r), 엘라스토머(elastomer), 코팅제 및 실란트(sealant) 등 주로 무발포 폴리우레탄에 사용된다.⁶⁻⁹⁾



1.2.3 우레탄 폼의 제조

발포 폴리우레탄 폼의 제조방법은 크게 두 가지로 구분된다. 하나는 물과 이소시아네이트의 반응에 따라 발생하는 CO₂ 가스에 의한 화학적인 발포이고, 또 다른 하나는 발포제의 사용에 의한 물리적인 발포이다.

모노플로로트리클로로메탄(monofluorotrichloromethane, R-11)은 극히 낮은 열전도성과 낮은 비점을 갖는 물리적 발포제로 널리 사용되고 있다. 그러나 최근에는 염소화합물이 오존층의 파괴에 영향을 준다고 알려져 있어 사용

이 제한받고 있기 때문에, 대체발포제로 HCFC-141b를 사용하고 있으며, 일부 부분에서는 cyclopentane 등 오존층 파괴에 영향을 전혀 주지 않는 대체 발포제도 사용하고 있다. 현재는 3세대 발포제로써 HFC-245fa가 유력시되고 있지만 온난화 계수가 높아 규제물질로 바뀔 가능성이 있다.¹¹⁾

1.3. 난연제

고분자 재료가 전기, 전자 부품 및 자동차 부품 등에 사용하기 위해서는 여러 가지 요구 특성이 있는데, 난연성은 중요한 특성중의 하나이다. 난연성에 대한 규제는 전 세계적으로 널리 행해지고 있으며, 엄격한 규제 대상이 되고 있다. 씨랜드 화재사고 및 인천 호프집 화재 등 수 많은 플라스틱 제품 연소 관련사고가 있었다. 우레탄 제품 등 플라스틱 소재의 연소에 의한 사고는 유독가스에 의한 질식으로 인한 사망자가 많았던 게 특징이어서 이들 제품이 난연 제품이었다면 많은 인명과 재산을 보호할 수 있었을 것이다.¹¹⁻¹⁵⁾

1.3.1 난연 Mechanism

난연화 기술은 고분자구조 중에 화학적으로 난연성 원소 또는 난연성 원소를 가지는 원자단을 도입하는 방법과 난연성 원소 또는 난연성 원소를 가지는 화합물을 혼합시키는 방법이 있다.

일반적인 고분자의 연소과정은 heating → decomposition → ignition → flame spread의 과정을 거쳐 연소하게 된다. 이러한 연소 과정에서 난연제의 반응기구는 다음과 같이 정리할 수 있다.

가) 물리적 반응

- 1) Cooling → endothermic Process 유도
- 2) Protective layer 형성 → flame spread 방지
- 3) Dilution → 불활성 기체 발생 (H_2O , CO_2 등)

나) 화학적 반응

고분자의 난연제로 할로젠 원자를 포함하는 화합물, 인계 화합물, 질소계 화합물 등이 radical mechanism을 방해하는 방법으로 널리 사용된다. 특히 할로젠계 화합물을 사용할 때에는 antimony oxide 화합물을 동시에 첨가하는 방법이 일반적이는데, 이와 같이 halogen/antimony 화합물은 연소시 상승효과에 의해 난연성을 증대한다.

1.3.2 고분자의 난연화 기술

난연성 고분자 제품은 다음과 같은 방법에 의해 설계된다.

- 1) 분자구조 설계를 통한 열적으로 안정한 수지의 합성
- 2) 기존 고분자의 화학적 개량 (반응형 난연제)
- 3) 난연제의 블렌딩은 컴파운딩을 통한 물리적 첨가 (첨가형 난연제)
- 4) 난연제의 코팅 또는 페인팅 방법

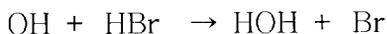
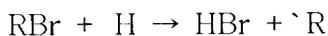
첫번째 방법은 대부분 아로마틱 성분을 증가시키기 때문에 고내열성으로 인해 가공하기가 어려운 단점이 있고, 두번째 방법은 PE의 chlorination 등을 예로 들 수 있으며 반응형 난연제라고 불리우고, 이는 주로 열경화성 수지와 섬유에 사용된다. 세번째 방법은 각종 할로젠계, 인계, 질소계, 무기계 난연제를 블렌딩 또는 컴파운딩하는 것으로 열가소성 수지에 사용된다. 이중에서

할로젠계 난연제는 사용상 규제를 받는데 이유는 할로젠 화합물은 고온 가공 시와 연소시에 HBr 또는 HCl을 다량 생성시킬 뿐만 아니라 무산소에서 연소 시 맹독성 발암물질인 할로겐화 디옥신과 퓨란을 생성하기 때문이다. 따라서 최근에는 환경적으로 저독성인 인계 난연제와 같이 비할로젠계 난연제가 집중적으로 연구되고 있다.¹⁴⁾

1.3.3 난연성 원소를 함유한 난연제

인 화합물을 함유한 난연제로 주로 사용되는 물질의 종류와 물성은 표 1에 나타내었고, 이들의 난연성은 메타인산, 폴리메타인산으로의 열분해에 의해 생성된 인산층의 보호 피막에 의한 산소 차단에 기인한 효과를 기대할 수 있으며, 폴리메타인산에 의한 탈수작용에 기인한 유기물의 탄화와 탄화피막의 형성을 기대할 수도 있다. 인화합물은 고분자로부터 산소와 수소를 빼앗아 인산 → 메타인산 → 폴리메타인산을 생성하여 플라스틱 표면에 산피막을 형성하여 char와 함께 열과 산소를 차단하는 역할을 한다.

반응성이 높은 -OH radical trap에 의한 것이 아래 반응과 같이 일어난다.



또한, 할로겐의 자체의 난연 효과에 의해 $HI > HBr > HCl > HF$ 의 순으로 결합에너지가 적을수록 난연 효과가 증대되며, 난연제 중 할로겐 원자의 위치 효과는 1급 < 2급 < 3급으로 갈수록 커진다.¹⁴⁾

Table 1. Properties of halogenic phosphated ester for fire retardant materials

Classification	Chemical name	Phosphate (%)	Halogen (%)	Uses
Halogenic phosphated ester	Tris(chloroethyl) phosphate (TCEP)	10.8	Cl 37	PU, PVC, Polyester
	Tris(dichloropropyl) phosphate	7.2	Cl 49.5	PU,PVC, Polyester Epoxy, Phenol Resin
	Tris(chloroethyl) phosphate (TCPP)	9.5	Cl 32.6	PU, PVC, Polyester
	Bis(2,3-dibromo-propyl) 2,3-dichloropropyl phosphate	5.1	Cl 11.6 Br 52.6	PUPS, PVC, Polyester Epoxy, Phenol Resin
	Tris(2,3-dibromo-propyl)phosphate	4.4	Br 68.7	PVC, PU, Epoxy, Acryl, Phenol

인과 할로젠화합물을 반응형 난연제로 사용하고 분자구조 중에 도입하기도 하며 인은 분자구조 중에 도입하고, 할로젠은 첨가형 난연제로써 사용하는 경우도 있다. 이때, 첨가형 난연제의 첨가량은 통상 10%전후가 보통이지만 물성저하에 주의하며 적정량을 사용하여야 한다. 열역학적으로 할로겐계 난연제는 C-X 결합해리 에너지에 의해 난연 효과가 다르고 결합해리에너지가 적은 것이 소량의 할로젠 량으로 효과적인 난연 효과를 나타낸다. 또한, 최근에는 염소계보다는 난연성이 상대적으로 우수한 브롬계가 고분자상에 많이 도입되고 있다.¹⁴⁻¹⁵⁾

1.3.4 난연성 우레탄 폼의 개발

우레탄 제품 중 우레탄폼에 있어서도 스프레이형은 단열 시공이 간편하고, 작업 공사 기간을 단축시키면서, 약 25배에서 30배에 이르는 높은 발포배율로 인한 작업성의 향상을 가져 왔다. 또한, 액체원액을 사용한 다양한 작업성으로 인하여 농수산물 저장창고, 냉동 창고, 건축물의 단열재(축사, 양계장 등), 각종 저장탱크 등에 널리 사용되어지고 있다. 하지만, 이 같은 장점이 있는 반면에 유리섬유처럼 화재에 대해서 강한 저항력을 갖지 못하는 단점도 있다. 따라서 우레탄 시공 중 화재가 발생하여 막대한 재산적, 인적손실을 초래하는 경우가 있고, 외국에서도 용접 작업시 내부의 우레탄폼에 불꽃이 점화되어 화재가 발생하거나, 철골단층의 제빙공장 철문 용접 작업 중 벽의 우레탄 폼에 점화되어 재산상 피해가 발생한 경우도 있었다.

이와 같이 우레탄 스프레이 폼은 좋은 장점에도 불구하고 작업자들의 안전 관리 소홀로 인한 화재 발생을 줄일 수 있는 새로운 소재의 개발이 기술 개발의 초점이 되고 있다. 최근에 새로운 소재 개발로 난연성 및 자기소화성(自己消火性)이 향상되고, 건설현장에서의 화재 위험을 최소화시킬 수 있는 냉동창고용 스프레이 원액 코팅법이 개발되어 시판되고 있다.¹⁸⁾

일반적으로, 폴리우레탄 난연화에는 인계화합물이 주로 사용되는데, 그 함유량 조절을 1%~2% 정도로 하면, 물성저하도 감소 시킬뿐만 아니라 자기소화성 효과도 극대화 할 수 있다. 뿐만 아니라, 인과할로젠화합물의 병용사용은 그 효과를 증대시키고, 고상에 있어 인 화합물 효과와 기상에 있어 할로젠 화합물이 효과가 중첩되어 강한 난연 효과를 나타낸다.

본 논문은 밀도 30kg/m^3 의 냉동 단열용 경질용 우레탄 폼 기준을 기초로 시험하였으며, 사용된 경화제(Isocyanate)는 스프레이폼의 열적 안정성을 가지며 화재 저항력에 효과가 높은 polymeric MDI를 사용하였다. 이러한 난연 연구의 하나로 폴리우레탄 폼의 필수 조성인 난연제로 사용되어지는 TCP, P,

TCEP의 함량 조절에 의해 폼자체의 화학적인 특성과 물리적인 성능, 폼성형에서의 난연제의 거동, 난연제의 함량별 TGA 측정 시험, 난연효과(탄화면적, 탄화길이, 잔염시간, 잔진시간등), rpm변화에 따른 Cell구조와 전자 현미경에 의한 셀의 구상 배열 등을 조사하여 경질용 우레탄 폼의 난연 효과를 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 실험 재료

2.1.1 폴리올(Resin Premixer)

폴리올, 촉매, 정포제, 및 기타 첨가제 등이 혼합되어 있는 원액 폴리올은 폴리 에테르(Polyether polyol) 및 폴리 에스테르 폴리올(polyester polyol)이 사용되고 개시제, 관능기수에 따라 단독 또는 혼합하여 사용하였고 사용된 폴리올의 특성은 표 2와 같다.

Table 2. Physical properties of polyol used in this work

Polyol	OH value (mg KOH/g)	Viscosity (cps/25℃)	Water content(%)	USES
OHv-360	350 ~ 370	3000~4000	Max 0.1	General
OHv-482	460 ~ 500	35000~55000	“	high functional
OHv-640	625 ~ 655	15000~17000	“	Aliphatic Amine
OHv-280	270 ~ 290	200 ~ 300	“	high reactive

전체적인 Polyol의 배합 조성은 경질용 폴리올 중에서 특성에 따른 분류로 일반용, 고관능기용, 반응성 지방족 아민용, 고반응성용 폴리올을 Index 1.2 정도로 조정하여 배합하였으며, 배합의 주된 목적은 폼 자체의 안정성과 성능 향상에 초점을 두었다. 정포제는 실리콘 정포제(Surfactant)가 사용되며 레진의 유화, 발포가스의 분산, cell 파포 방지 촉매는 반응속도 조절 및 성형성

개선을 위해 사용되고 2~3 종류의 촉매를 조합하여 사용한다. 발포제는 물, R-11, HCFC-141b, cyclopentane 등이 사용된다.

2.1.2 경화제(Isocyanate)

본 논문에 사용된 이소시아네이트(isocyanate)는 경질분야에서 폴리우레탄 폼 제조에 폭 넓게 사용되고 있는 범용제품으로서 polymeric MDI이다. 본 isocyanate는 상온에서 액상인 제품으로 -20℃까지 저장 및 취급이 용이하며 무용매 형태로 4,4-di phenylmethane diisocyanate의 단량체 MDI와 이들의 이량체, 삼량체, 사량체, 이상의 올리고마가 혼합되어 있는 최대 125cps(25℃)의 점도와 약 2.3 ~2.8의 관능기를 가진다.

Table 3. Properties of isocyanate used in this work

Item	Unit	Result
specification		
-NCO Content	wt%	30.0 ~ 32.0
Viscosity(25℃)	cps	60 ~ 110
Water Content	%	Max 0.3
Acidity	%	Max 0.1
Specific gravity(25℃)		1.23 ~1.25
General properties		
Appearance		liquid
Boiling point	℃	200 ~ 208
Freezing point	℃	MAx - 20
Vapor pressure(25℃)	mmHg	Nothing
Flash point	℃	177 ~ 218
Molecular weight	g/mol	340 ~ 400

2.1.3 첨가형 난연제

본 연구에 사용된 난연제는 tris(2-chloroethyl)phosphate (TCEP)으로 일반 물성은 아래 표 4와 같다.

Table 4. Properties of TCEP as the fire retardant material

Properties	Unit	TCEP
APHA color	max	50
Acidity	mgKOH/g max	0.1
Water content	wt% max	0.1
Specific Gravity	25°C	1.420±0.01
Viscosity	cps(25°C)	37±3
Phosphorous content	wt %	10.9
Chlorine content	wt %	37.3

2.2 배합

본 실험에 사용한 주체의 배합은 아래 표 5 와 같다.

Table 5. Recipe of the resin premixer for the polyurethane foam

Division	Component	uses
Resin premixer	Polyol	100
	Water	0.5
	Surfactant	1.00
	Catalyst	2
	Flame Retardant	5
	Additive	2
	Crosslinker	1.5
	Blowing Agent	25

본 실험에 사용한 스프레이 폼 원액의 배합은 다음 표 6과 같다.

Table 6. Recipes of urethane foam for the flame retardant tests

Class	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 5	Sample 6
Polyol	100	100	100	100	100	100
Water	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Surfactant	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Catalyst	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
Flame retardant (TCEP)	free	5	10	15	20	25
Additive	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Crosslinker	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Blowing agent	25	25	25	25	25	25
Total	130.5	135.5	140.5	145.5	150.5	155.5

2.3 제조방법

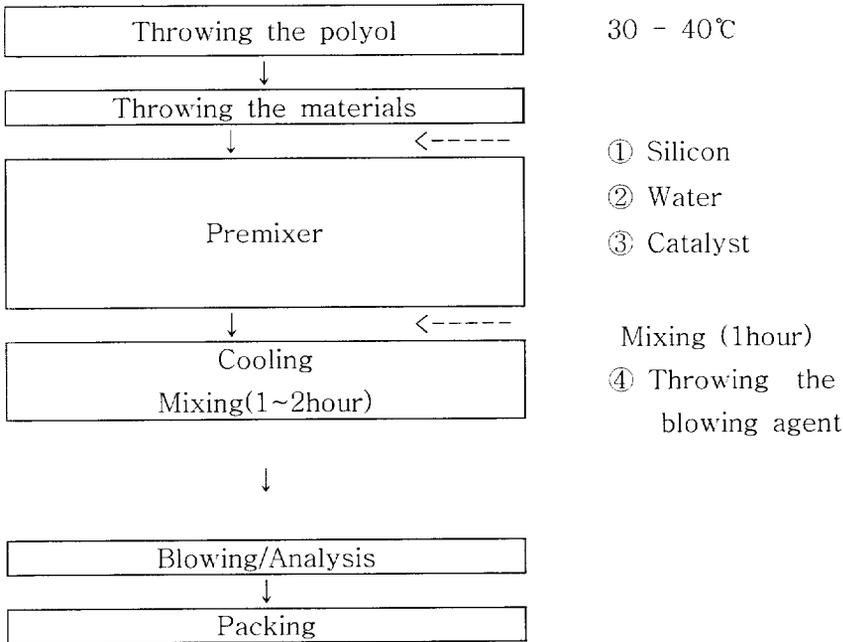


Figure 1. Schematic diagram for the preparation of the urethane foam.

그림 1에서 보는 것과 같이 폴리올의 점도가 비교적 높으므로 원활한 투입을 위해서 30~ 40°C일 때 반응기에 Polyol 100 part 배합분을 정확히 계량하여 20~30분간 충분히 Mixing 하고, 교반 후 순차적으로 Figure1에 따라 실리콘 정포제, 증류수, 촉매순으로 교반하면서 투입한다. 발포제의 비점이 23.5°C이므로 20°C이하에서 발포제를 투입하고 10분간 Mixing 한 다음, 시료를 제조할 양만큼 제조하여 각각 1 ~ 5까지 분배하고 나머지 난연제를 정확히 계량하여 polyol / M.D.I = 1 : 1(wt%)로 혼합하여 고속 믹서에서 교반 후 성형품을 제조한다. 그리고 난연제 함량에 따른 난연 효과의 시험은 72시간 경과 후 시험한다.

2.4 분석

본 스프레이 폼에 대한 난연성 시험방법은 Table서와 같이 KS M 3809, 소방방법 시행령 및 행정자치부 고시의 시험방법을 개조한 시험도구를 사용하여 화원(火原)의 (분젠버너, 맥켈버너) 온도가 약 500℃이상이 될 수 있도록 하였다. 화원의 접촉시간은 통상 실시하는 시간보다 2배 이상을 유지 실시하여 그 진행상황을 관찰하였다.

2.4.1 연소성 시험

- 1) 분젠버너를 사용하여 난연제의 함량에 따른 연소시간 상대평가
- 2) 연소성 시험 : 한국 공업 규격
- 3) KS M 3809 : 경질 우레탄 폼 보온재
- 4) Sample size : 150*50*13mm , 5 EA
- 5) TEST 조건 : 60초간 불꽃 접촉
- 6) 판정 기준 : 연소시간 120sec , 연소길이 60mm
- 7) 판정 항목 : 소방방법 기준
 - ① 잔염시간: 버너제거 후 불꽃을 올리며 연소하는 상태가 멈추는 시간.
 - ② 잔진시간: 버너제거 후 불꽃을 올리지 아니하고 연소하는 상태가 멈춘 시간.

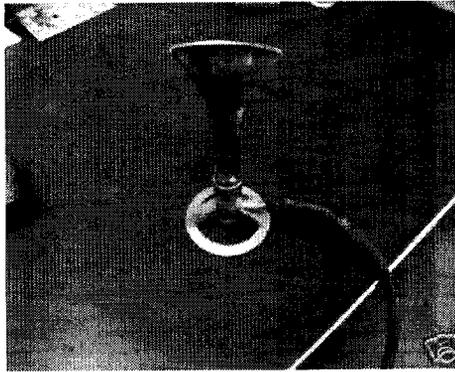


Figure 2. Bunsen burner used in this work.

2.4.2 방염성 시험

- 1) 맥켈버너를 사용하여 난연제의 함량에 따른 탄화면적 상대평가 ,
- 2) 방염 시험 : 소방법 시행령 제 11호
- 3) 행정 자치부 고시 1994-88호 : 방염 성능 기준
- 4) Sample size : 290*190*30mm , 3EA
- 5) TEST 조건 : 120초간 불꽃 접촉
- 6) 판정 기준 : 탄화면적 50cm² 이내
탄화길이 20cm 이내

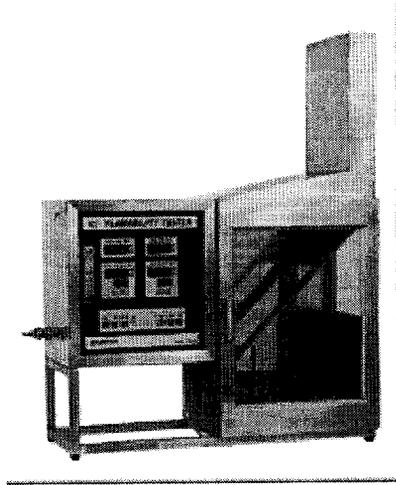


Figure 3. Mackel burner used in this work.

Table 7. Comparison of the flammable test and the heat-smoking test for the flame retardant material

Classification	Flammable TEST	Heat-Smoking TEST
Connected Laws	The Law of Architecture	The Law of the fire fighting
Gas class	Propane	butane
Burner type	Bunzen burner	Mackel burner
Flame temperature	About 500℃	About 800℃
Flame shape	the fan	the circle
Flame position	90°	45°
Pre-treatment method	free	drying the 24hour

2.4.3 SEM 분석

SEM(scanning electron microscope)의 촬영은 난연제 함량에 따른 cell의 구상 배열을 관찰하여 폼 성형에서의 cell의 영향을 분석하였다. 스프레이 폼에서의 cell의 구상 배열은 폼 자체의 성능을 좌우할 정도로 아주 중요한 인자로 SEM에서 2,3차 구상 배열까지 관찰되므로 폼 상태의 확인과 cell의 배열에 따른 난연효과의 영향을 평가하기 위해 각 Sample의 단면을 조사하였다.

2.4.4 TGA(Thermogravimetric analysis)의 분석

스프레이 폼의 열안정성을 평가하고, 연소와 방염 시험과의 상관관계를 조사하기 위해 각 시편에 대해 TGA 분석을 실시하였다. 시험온도는 50℃에서 700℃ 까지 질소 분위기하에서 분당 10℃로 승온시키면서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 연소성 및 방염성 시험

본 시험은 배합상의 난연제 함량을 조절함으로써 시료의 연소성을 시험하는 것이므로 표 6에 따라 난연제를 첨가하고 연소성 시험을 실시하여 난연제의 함량에 따른 불꽃의 번짐 정도와 완전 연소 시간에 의해 난연제 첨가에 따른 난연 효과를 평가하였다. 난연제의 함량이 커질수록 불꽃의 번짐 속도와 난연효과가 우수한 결과를 나타내었다.

하지만, 시험에서 과도한 난연성 향상을 위한 TCEP의 증량시 반응성에 영향을 미쳐 반응성이 느린 결과를 산출하였으며 본 제품의 난연성의 원인으로 난연제의 함량에만 국한되지 않고 전체 배합상의 원료들 간의 유기적인 상호 작용, 폼 성형시의 cell 상태에 따라서 가능한 것으로 본다. 단지 난연제의 함량을 늘일수록 난연성의 증대 효과는 볼 수 있었다.

난연제의 함량이 증가할수록 시편(150*15*30mm)의 정중앙에서 양쪽으로 1/3지점에서의 불꽃 영향 부위가 타들어가나 불꽃의 영향이 미치지 않는 부위에서의 불꽃의 번짐은 없었다.

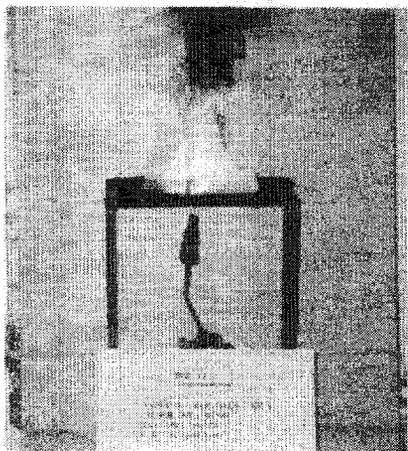
난연성의 시험 평가 기준(소방법)으로 120sec/500℃를 요구하였으나, 본 시험은 난연 효과에 대한 상대평가이므로 불꽃의 1/3지점에서의 완전 연소시간의 증가되는 결과를 보였으며 물리적인 측면으로는 성형폼에서의 foam상태는 함량이 증가할수록 수축의 정도가 많으며, 반응성은 난연 효과에 비해 상대적으로 느려지는 결과를 나타내었다.

Table 8. General properties for the polyurethane foam prepared in this work

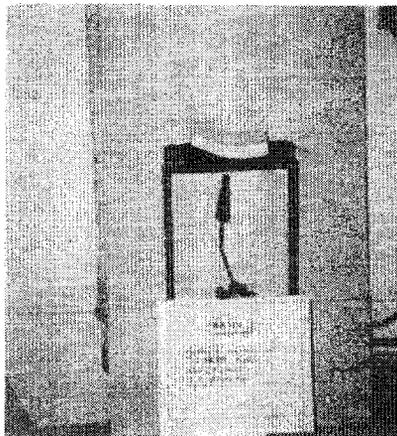
Classification	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 5	Sample 6	Remark
Density	31.2	31.0	30.8	30.6	30.3	30.1	kg/m ³
Thermal conductivity	0.0138	0.0136	0.0135	0.0136	0.0134	0.0133	kcal/mhr °C
Compressive strength	1.71	1.72	1.74	1.78	1.81	1.83	kgf/cm ²
Closed cell content	92	92	92	91	91	91	%
Absorption property	1.5	1.6	1.5	1.7	1.6	1.7	g/100 cm ²
Low temperature stability	-1.05	-	-	-	-	-0.75	%
Flammable properties	perfect flame (20sec)	25	45	76	115	good (after 120sec)	KSM 3809
Carbonized area	115	110	83	67	45	30	cm ²
Carbonized length	16	15	13	11	9	7	cm

Table 9. Characteristics of the urethane foam prepared in this work

Classification	Sample1	Sample2	Sample3	Sample4	Sample5	Sample6	Remark
Insulation	Excellent	Excellent	Excellent	Excellent	Excellent	Excellent	
Water proof effect	Excellent	Excellent	Excellent	Excellent	Excellent	Excellent	
Construction	Good	Good	Good	Good	Good	Good	
Flammable properties	flammable	<	<	<	<	Non-flammable	Exposed fire
Occured poisonous gas	Large Quantity	<	<	<	<	small quantity	existed flammable
Flammable of the other material	Fired	<	<	<	<	not exist	
The first stage repression a find	impossible	<	<	<	<	possible	
Self insulation properties	Not exist	Not exist	Not exist	Not exist	Exist	Exist	
Flammable effect in touched fired	prefected flammable exposed fire in 20sec	<	<	<	<	Existed foam condition exposed fire in 120sec	



[Sample 1]



[Sample 6]

Figure 4. Photographies of flame retardant test for Sample 1 and Sample 6.

Table 10. Flammable test by bunzen burner

Class	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 5	Sample 6
Size	150*15*30					
Temperature	about 500℃					
Flammable time	27"	42"	1'07"	1'31"	2'05"	2'41"

Table 11. Heat-smoking test by Mackel burner

Class	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4	Sample 5	Sample 6
Size	290*190*30					
Temperature	about 800℃					
Carbonized Area	170mm	145mm	129mm	105mm	95mm	75mm

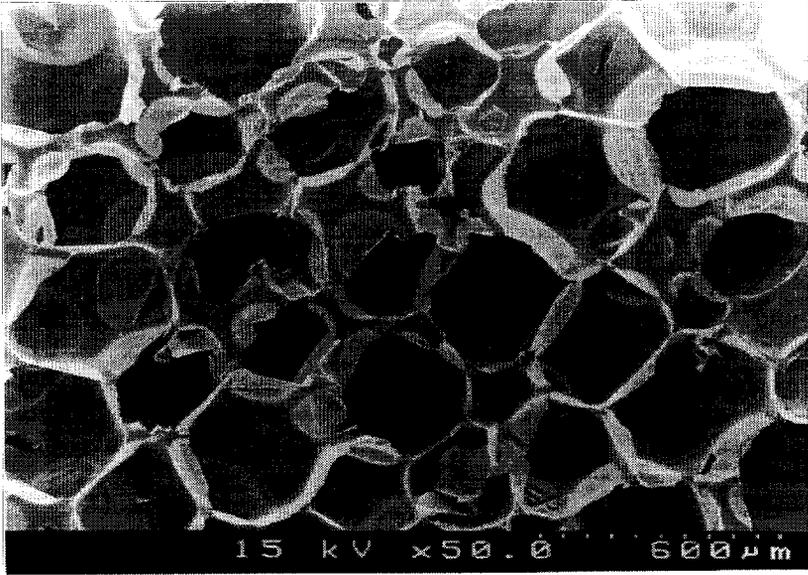
일반적으로 Spray foam은 연소성이 좋아 화기에 대해 저항력이 열악하며 화재 발생시 확산되는 경향이 강하나, 각 함량별로 방염성 시험을 실시한 결과, 난연제의 함량이 증가할수록 탄화면적의 감소 경향을 볼 수 있었다. Sample 6 까지 가면서 화기에 열적 안정성이 상대 평가 시 우수한 결과를 보였으며, 시편(290*190*30mm)을 각각 3개씩 준비하여 72시간 건조 후 120 초간 약 800℃의 온도에서 불꽃 접촉 시험을 한 결과 탄화면적(지름) 80mm 이내, 탄화 길이 20 cm 이내의 난연제 증가에 따른 감소 경향을 보였다.

3.2 Cell 구조 분석

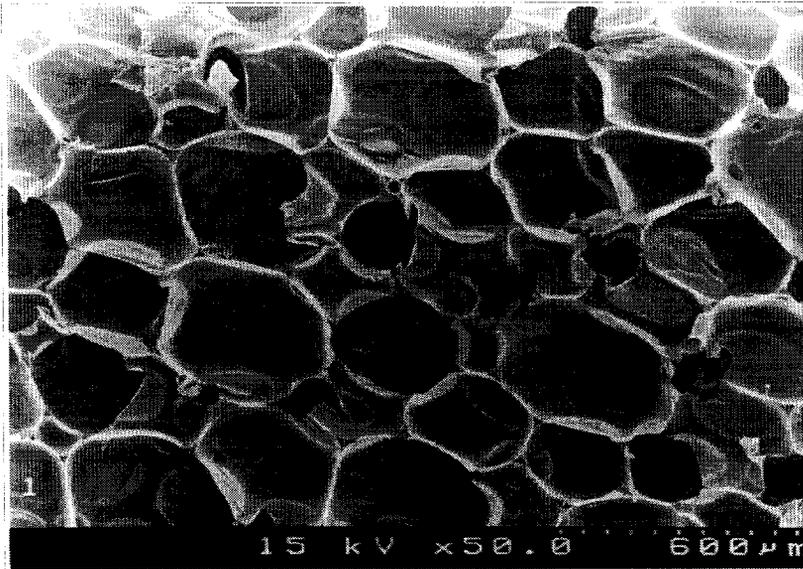
일반적으로 우레탄 폼의 cell의 성형은 배합상의 조성과 경화제의 선정, 성형 방법, 반응 조건에 따라 좌우된다고 본다. 본 시험에서 각각을 SEM으로 조사한 결과, cell 자체의 규칙적인 구상 배열과 균일성은 Sample 1에서 가장 우수한 결과를 보였으며, 난연제의 함량이 증가할수록 난연 효과는 증대되는 결과를 보이나, cell 의 상태와 크기 분포는 넓어지고, 반응성 등은 떨어지는 결과를 보였다.

본 결과에 대한 원인으로서는 우레탄 결합 자체는 (-OH)기와 (-NCO)의 1 : 1 배합이나 정확히 화학 결합에서 1 : 1 배합이나 정확히 화학 결합에서 1 : 1의 배합은 어려우므로 어느 정도의 여유값(Index)을 가진다.

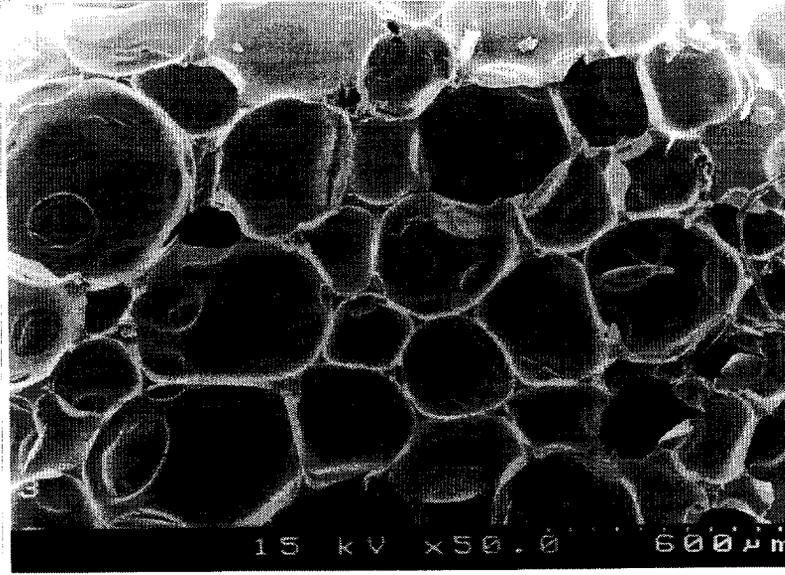
Sample 1에서의 안정한 배합이 난연성 증대를 위한 난연제의 지속적인 추가로 인해 Sample 6 까지 시험을 거치면서 자체의 Index 값이 변하여 폼의 상태와 반응성에 영향을 줄 수 있으며, 난연제의 함량이 증가할수록 발포상태의 성형폼에서 시간이 경과할수록 수축이 되는 결과를 얻었다.



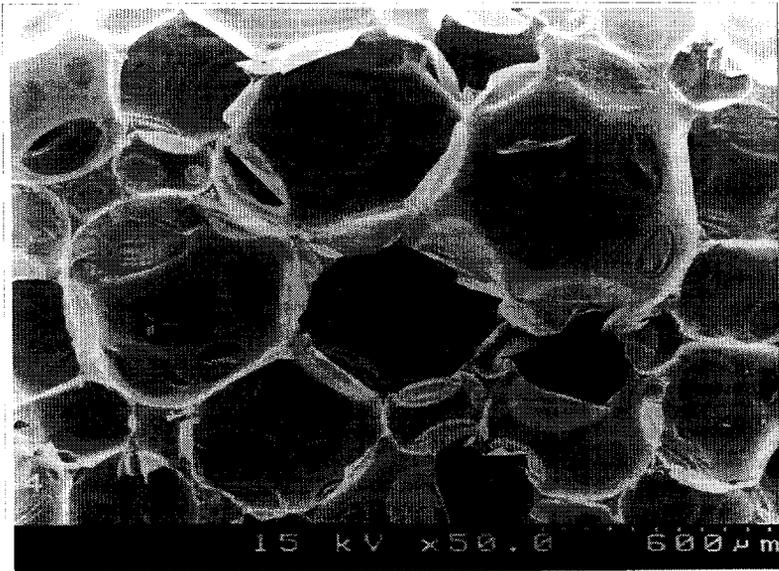
(Sample 1)



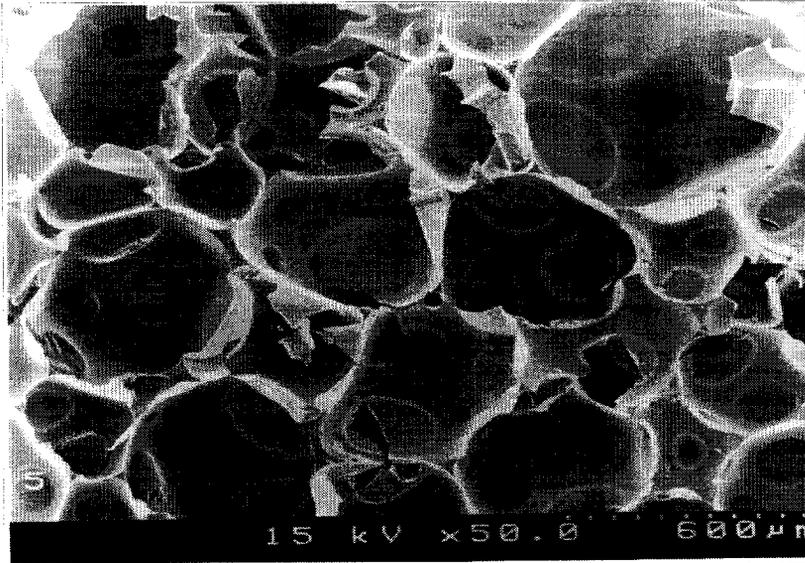
(Sample 2)



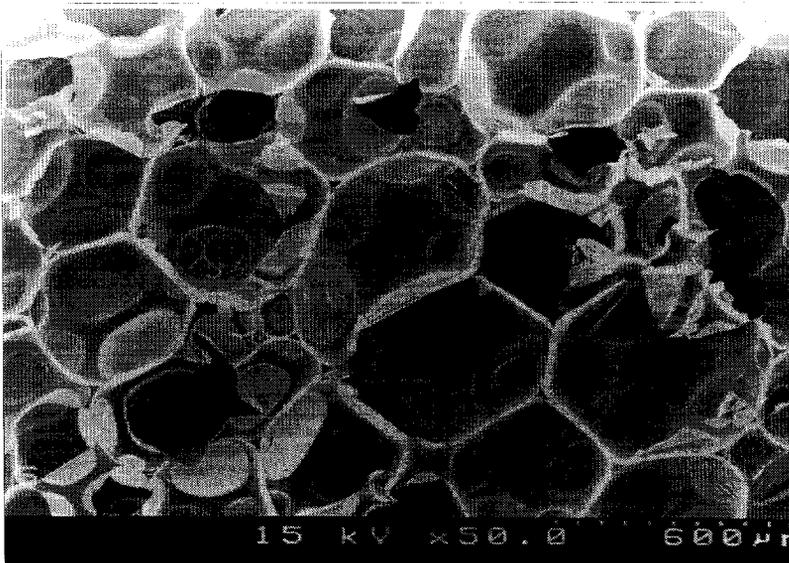
(Sample 3)



(Sample 4)



(Sample 5)

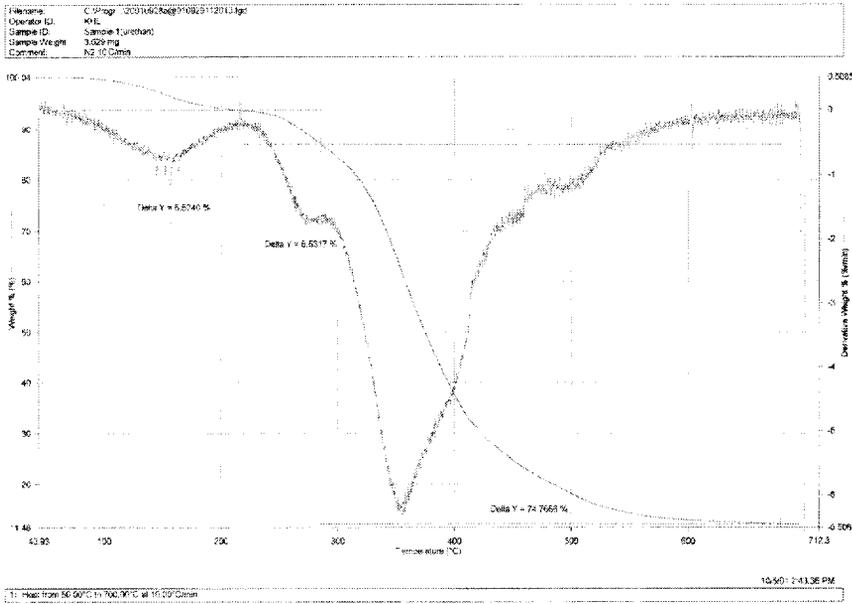


(Sample 6)

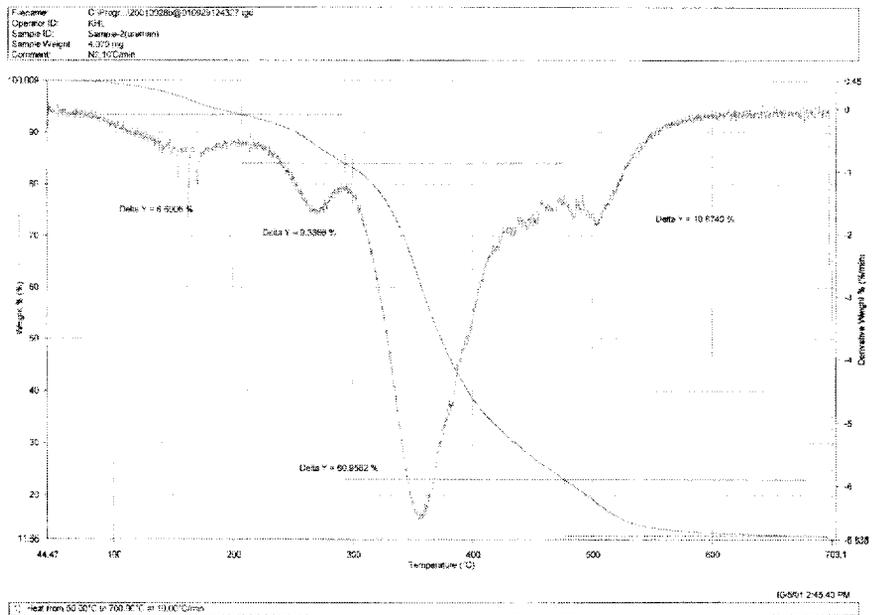
Figure 5. Microphotographies for urethane foams used in this work.

3.3 TGA(Thermogravimetric Analysis) 분석

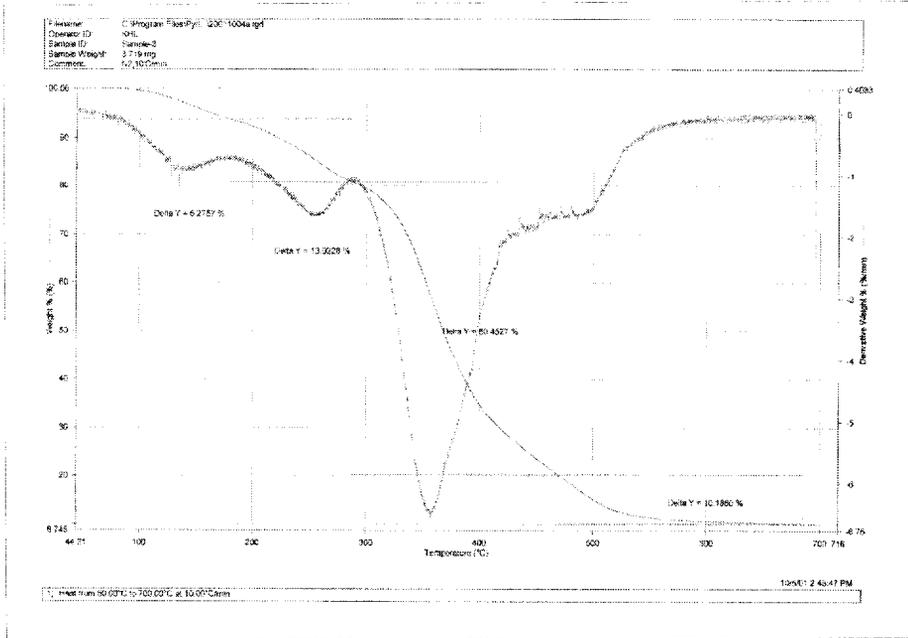
본 시험은 폼 상태에서의 열에 의해 중량이 감소되는 경향을 나타내었으며, Sample 1 ~ 6 까지 가는 동안 그래프 상에서의 명확한 난연제의 함량에 따른 변화는 찾기가 어렵다. 시료의 워낙 몇 mg의 소량이고 난연제의 함량 차이에서도 기존의 우레탄 폼의 성능은 그대로 이므로 탄화면적 및 연소시간에서는 뚜렷한 성과를 찾을 수 있었으나 TGA 측정에서의 결과는 난연제의 함량에 따른 차이를 나타내기 어려우나, 온도에 따른 무게의 감소비를 보면 Sample 4에서 온도에 따른 변화가 가장 적어 안정성이 가장 큰 것으로 평가된다.



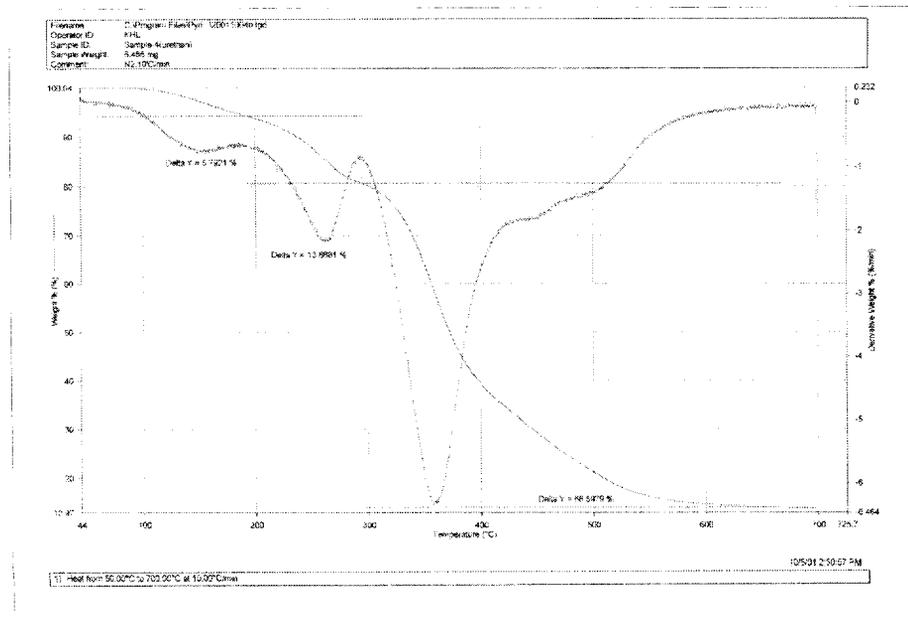
(Sample 1)



(Sample 2)



(Sample 3)



(Sample 4)

4. 결 론

본 논문은 난연 연구의 하나로 폴리우레탄 폼의 필수 조성인 난연제로 사용되어지는 TCEP의 함량 조정에 따라 폼자체의 화학적인 특성과 물리적인 성능, 폼성형에서의 난연제의 거동, 난연제의 함량별 TGA 측정 시험, 난연효과(탄화면적, 탄화길이, 잔염시간, 잔진시간등), rpm변화에 따른 셀 구조와 전자 현미경에 의한 셀의 구상 배열 등을 조사하여 경질용 우레탄 폼의 난연성 및 구조 변화는 다음과 같다.

1) 연소성 시험 (500℃에서 50초간 불꽃 접촉 후 무게) :

Sample 1 < Sample 2 < Sample 3 < Sample 4 < Sample 5 < Sample 6

2) 방염성 시험 (800℃에서 60초간 불꽃 접촉 후 무게) :

Sample 1 < Sample 2 < Sample 3 < Sample 4 < Sample 5 < Sample 6

3) SEM 결과 (폼의 cell상태와 균일성에 따른 구분) :

Sample 1 > Sample 2 > Sample 3 > Sample 4 > Sample 5 > Sample 6

4) TGA 측정 (온도별 무게 감소량이 큰 순으로)

Sample 4에서 온도에 따른 변화가 가장 적어 안정성이 가장 큰 것으로 평가됨.

난연성, 방염성의 시험 결과로 볼 때 난연제의 함량에 따라 화염에 대한 저항성은 높아지는 결과를 볼 수 있었다. 하지만 폼 상태에서 첨가제로 분류되는 난연제는 최종 제품과의 기계적인 성질에 영향을 주지 않아야 하므로 난

연 효과 증대만을 위해 과도한 난연제의 첨가는 무의미하다고 볼 수 있다. 전체 배합상에서의 원료간 유기적인 혼합성이 좋고 성형 폼의 구상 배열이 균일하고, 크기가 작을 때 구조적인 안정성을 가지므로 종합적으로 평가해 볼 때 sample 4의 배합으로 제조된 우레탄 폼이 최적의 조건을 가지는 것으로 생각된다.

그리고, 본 논문에 사용되어진 인(Phosphate)계 난연제는 연소에 의해 우레탄 결합을 끊고 탈수소/탈수반응을 거쳐 화재를 진압하는 탄화층을 형성시켜 우수한 난연 특성을 보이거나, 가격적인 측면에서 고가에 해당하므로 첨가제형의 난연제보다는 폴리올 조성 자체에서 또는 경화제 조성시에 분자 설계를 통한 난연성 부여가 더 효과적일 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. G. Vertel. "Polyurethane", 2nd Ed., Hanser Pub., New York (1994).
2. T. Kajiyama and W. J. Mcknight, *Macromolecules*, 2, 254. (1969).
3. R. D. Elmore, "Use of EN-7 to Encapsulate Analyzer Assemblies", PDO 6989189 (Sept 1974).
4. "13700의化學商品", 化學工業日報社, 988, 991, 1290. (2000).
5. E. N. Doyle, "The Development and Use of Polyurethane Products" McGraw-Hill Co., Inc., New York, 1984, 5, 24~62, 93, 212.
6. C. Hepburn, "Polyurethane elastomers", Applied Science Publishers, London, 1982 3~4, 27~48.
7. S. R. Sandler, *J. Appl. Polym. Sci.*, 11, 811.(1967).
8. Bayer Co., Technical Information Bulletin (1999).
9. Tripak, R. E. and Markusch, P. H., "Paper presented at the water borne and Higher- solid coatings symposium, 13~15. (1985).
10. M. S. Yen and S. C. Kuo, *J. Appl. Polym. Sci.*, 61. (1996).
11. B. P. Thapliyal and R. Chandra, *Polym. Int.*, 24, 7 (1991).
12. J. M. G. Cowie and H. H. Wu., *Polym.*, 29, 934 (1988).
13. Koch, H. J. and Melandri, G., *Melliand Textiber*, 53, 984. (1972).
14. 金弘在, "폴리우레탄樹脂", 大光書林 7~44.(1991).
15. Cox and Hostettler, *Ind. Eng. Chem.*, 52, 609. (1960).
16. S. G. Choi, *J. of the Korea Institute of Rubber Industry*, 25, 195.
17. Dieterich, D., *Angew. Macromol. Chem.*, 76, 79. (1979).
18. The polyurethane world / 폴리우레탄 세계.
19. K. C. Frisch and S. L. Reegeen, "Advances in Urethanes Science

20. H. J. Kim, "Plastic Materials Polyurethane Resins", Dae Kwang Press(Korea), 41. (1976).

감사의 글

제 나이도 이제는 불혹을 바라보는 37세가 되어, 학업의 마지막일 듯한 유종의미를 거두게 되었습니다. 저의 이 논문은 여러 교수님과 지인들의 배려와 도움이 없었으면 아마도 미완으로 끝나고 말 것을 인복이 많은 탓에 실력보다는 인정의 결과로 감사의 글까지 올리게 되었습니다.

본 논문의 처음부터 마지막까지 세심한 배려로 지도해주신 문명준 교수님께 감사의 마음을 전해드립니다.

졸업후에도 늘 마음써주신 객상탁 교수님께 감사의 인사를 올립니다.

바쁘신 중에도 미전한 제자의 논문에 신경써주신 여러 교수님들과 실험실후배님들께 감사의 말씀을 올립니다.

논문이 완성되기까지 업무에 배려해주신 백명환 팀장님께 감사의 마음을 전합니다.

처음으로, 저를 나아주시고, 언제나 그림자로 계신 부모님께 이 논문을 올립니다. 미전한 논문이나 기뻐하실 모습에 마음이 숙연해집니다.

그리고 나와 마음을 같이할 두 동생(성호,장득이)들에게도 기쁨을 전합니다. 또한 인제 새식구로 맞이한 재수씨에게도 기쁨을 전하며, 마음속 깊은 곳에서의 믿음과 당부를 전합니다.

끝으로 나의 영원한 이상형, 내인생의 반려자, 내 마음의 종착역!!!!!!!!!!!!!!.

(또 없을까?) 최점옥여사에게 말없는 기쁨을 전합니다.

우리들의 Sample인 병규, 연우에게는 기회를 봐서 기쁨을 전하겠습니다. 감사합니다.