creative commons
COMMONS DEED

저작자표시-비영리 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

공 학 석 사 학 위 논 문

폴리 우레탄 발포체에 인계 난연제 첨가에 따른 특성 연구

2011 년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

고 분 자 공 학 과

한 영 균

공 학 석 사 학 위 논 문

폴리 우레탄 발포체에 인계 난연제 첨가에 따른 특성 연구

지도교수 박 찬 영
(공동지도교수 이 원 기)

이 논문을 공학 석사 학위논문으로 제출함.

2011년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

고 분 자 공 학 과

한 영 균

한영균의 공학석사 학위논문을 인준함.

2011년 2월 25일

주 심 공학박사 이 봉 (인)

위 원 공학박사 박 상 보 (인)

위 원 공학박사 이 원 기 (인)

Contents

Contents ····· i
List of Table ····· iii
List of Figure ····· v
Abstract ····· vii

제 1 장. 서 론 ····· 1

제 2 장. 이론적 배경 ····· 3
2.1. 할로겐계 난연제 ····· 3
2.1.1. 할로겐계 난연제의 난연 메카니즘 ····· 4
2.1.2. 할로겐과 안티몬의 난연 상승효과 ····· 5
2.2. 인계 난연제 ····· 6
2.2.1. 인계 난연제의 난연 메카니즘 ····· 7
2.2.2. 인산 에스테르계 난연제 ····· 9
2.2.3. 포스포네이트 및 포스피네이트계 난연제 ····· 11
2.2.4. 기타 인함유 난연제 ····· 13
2.3. 금속 수산화물 난연제 ····· 15
2.4. Poly urethane foam ····· 16

제 3 장. 실 험 ····· 17
3.1. 시약 및 재료 ····· 17
3.2. 난연제의 합성 ····· 19
3.2.1. Diaryl alkyl phosphate ester계 (A) 난연제의 합성 ····· 19
3.2.2. Aromatic phosphate ester계 (B) 난연제의 합성 ····· 24

3.2.3. Phosphonium Nitron계 (C) 난연제의 합성 ····· 29
3.3. Polyurethane foam 제조 ····· 34
3.4. 분석 ····· 36
3.4.1. 우레탄 폼의 반응성 ····· 36
3.4.2. 난연 특성 ····· 36
3.4.3. 기계적 특성 ····· 37

제 4 장. 결과 및 고찰 ····· 40
4.1. Diaryl alkyl phosphate ester계 난연제의 분석 ····· 40
4.2. Aromatic phosphate ester계 난연제의 분석 ····· 43
4.3. Phosphonium Nitron계 난연제의 분석 ····· 45
4.4. 우레탄 폼의 난연성 및 기계적 특성 분석 ····· 48
4.4.1. 난연제의 함량에 따른 우레탄 폼의 난연성 변화 ····· 58
4.4.2. 난연제의 함량에 따른 우레탄 폼의 기계적 특성 변화 ····· 60
4.4.3. 난연제의 함량에 따른 우레탄 폼의 반응성 변화 ····· 65

제 5 장. 결 론 ····· 70

제 6 장 참고 문헌 ····· 70

List of table

제 1 장

Table 1. Comparison with flame retardant

제 3 장

Table 2. The chemical structure and characteristic of the reagent used in the synthesis

Table 3. The reaction condition according to the reaction mole ratio / time of $POCl_3$ and alcohol

Table 4. The experimental result according to the reaction mole ratio of $POCl_3$ and alcohol

Table 5. The reaction condition according to the reaction temperature change

Table 6. The phenol extraction amount and yield according to the time by the reaction temperature change

Table 7. The reaction condition according to the change of the TPP and resorcinol mole ratio

Table 8. The phenol extraction amount and yield by the change of the TPP and resorcinol mole ratio

Table 9. Characteristics of products with different alkyl groups

Table 10. Simple burning experiment result of C type flame retardant

제 4 장

Table 11. The table of property of material according to the content of a A type flame retardant

Table 12. The table of property of material according to the content of a A type flame retardant

Table 13. The table of property of material according to the content of a B type flame retardant

Table 14. The table of property of material according to the content

of a B type flame retardant
Table 15. The table of property of material according to the content of a C type flame retardant
Table 16. The table of property of material according to the content of a C type flame retardant
Table 17. The table of property of material according to the content of a halogen flame retardant
Table 18. The table of property of material according to the content of a halogen flame retardant
Table 19. The table of property of material according to the content of a flame retardant
Table 20. The table of property of material according to the content of a flame retardant

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

List of figure

제 2 장

Figure 1. A kind of the phosphate flame retardant.

Figure 2. The flame resisting form of the phosphate flame retardant at the polymer resin.

Figure 3. The upgrade flame retardant of TPP.

Figure 4. 2,6- alkyl substituted aromatic phosphate.

Figure 5. The flame retardant having the Pentaerithritol structure.

Figure 6. The flame retardant which is developed in order to improve the problem of the water soluble.

Figure 7. A kind of the flame retardant in which the nitrogen and phosphorus are contained.

제 3 장

Figure 8. The structure of a melamine cyanurate and Tris(2-chloropropyl) Phosphate.

Figure 9. Synthesis of diphenyl monooctyl phosphate.

Figure 10. Synthesis of Resorcino diphenyl phosphate(RDP).

Figure 11. Synthesis of phosphonium-nitron flame retardant.

Figure 12. Phosphonium-nitron flame retardant.

Figure 13. Cup foaming process of urethane foam.

Figure 14. Mold foaming process of urethane.

Figure 15. Apparatus for compression set.

제 4 장

Figure 16. GC data it reaction is closed.

Figure 17. TGA data of the diphenyl monooctyl phsophaste.

Figure 18. IR spectrum of the RDP.

Figure 19. TGA of the RDP.

Figure 20. The IR spectrum after P_2O_5 dropping in Ethanol.

Figure 21. The IR spectrum of the Phosphonium Nitron flame retardant.
Figure 22. TGA data of the Phosphonium Nitron flame retardant.
Figure 23. The LOI change comparison according to the content of a flame retardant.
Figure 24. The fire residue time change comparison according to the content of a flame retardant.
Figure 25. The Rebound resilience change comparison according to the content of a flame retardant.
Figure 26. The hardness change comparison according to the content of a flame retardant.
Figure 27. The Tensile strength change comparison according to the content of a flame retardant.
Figure 28. The Tear strength change comparison according to the content of a flame retardant.
Figure 29. The compression set change comparison according to the content of a flame retardant.
Figure 30. Cream times change comparison according to the content of a flame retardant.
Figure 31. Rising times change comparison according to the content of a flame retardant.
Figure 32. Tack free times change comparison according to the content of a flame retardant.
Figure 34. The compression set change comparison according to the content of a flame retardant.
Figure 35. The CT change comparison according to the content of a flame retardant.
Figure 36. The RT change comparison according to the content of a flame retardant.
Figure 37. The TFT change comparison according to the content of a flame retardant

A study on physical properties of polyurethane foams with phosphorus flame retardants

Han Young kune

Department of Polymer engineering, The Graduate School,
Pukyong National Unicersity

Abstract

Of many types of flame retardants, the most used halogen-containing flame retardants were put under environmental restrictions in their use, so phosphorus-based flame retardants have come into the spotlight instead. Flame retardants commonly bring about degradation in thermal and mechanical properties of resins when added to resins. Studies of new flame retardants were conducted in an attempt to minimize degradation of physical properties and require enough flame retardancy. In the studies, three types of non-halogen phosphorus-based flame retardants were synthesized with diaryl alkyl phosphate esters, aromatic phosphate esters and phosphonium nitron flame retardants, which was then identified by Gas chromatography(GC) and IR.

An inspection was made of the impact on thermal and mechanical properties, with urethane foam added. Thermal gravimetric analysis(TGA) was used to identify thermal properties, and measures of Limit Oxygen Index(LOI) and combustibility were

carried out to check flame retardancy. Mechanical properties completed the identification process through foaming magnitude, rebound resilience, specific gravity, hardness, tearing strength, tensile strength, elongation, and compression set (CS). As for the basic responsibility in foaming, it was identified by Rising time(RT), Cream time(CT), and Tack free time(TFT).

Regarding thermal properties of polyurethane foam, LOI values showed an increase as the capacity of flame retardants rose, showing a reduction in after-flame time by the flammability test. As a result, an addition of phosphorus-based flame retardants revealed an increase in flame retardancy along with a rise in capacity. However, an increase in flame retardant capacity indicated a rise in RT, CT and TFT, which brought about the consequence of delaying the discharge of urethane foam. Mechanical properties presented a slight difference according to flame retardants, but showed similar characteristics to the properties of the existing halogen-containing flame retardants.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

제 1 장. 서론

문명이 발전하면서 주택의 고층화, 건물 밀집화 지역의 확대에 따른 화재 발생 요인의 증가로 매년 수천건의 화재가 발생한다. 그래서 불연 가공은 인명과 관련된 만큼 성능, 내구성 및 안정성을 엄격히 관리하고 있다.

특히 범용 유기 고분자 수지의 경우 일반적으로 열에 약하고 연소 될 시, 열에 의해 고분자 사슬이 분해되면서 가연성 가스가 다량 발생한다. 이 때 생성되는 분해물질이 공기 중의 산소 등과 반응하여 연소가 되고 그 때 발생하는 열이 다시 고분자 사슬을 분해하는 형식으로 지속적으로 연소가 일어나게 되며 다량의 연기와 높은 연소열이 발생한다. 유기 고분자의 연소 시 발생하는 가스는 매우 유독하기 때문에 화재가 발생하면 위험성이 높다. 그러므로 고분자 수지의 난연화는 큰 관심의 대상이 되어 왔다.

이에 따라 다양한 난연제가 개발되었는데, 그 종류로는 할로겐계 난연제, 인계 난연제, 질소계 난연제, 금속 수산화물 무기계 난연제 등이 있다. 난연성을 확보하기 위해서는 충분한 양의 난연제가 수지에 부가 되어야 하는데 그에 따른 수지의 열적, 기계적 특성의 저하가 나타난다. 난연성의 확보와 수지의 물성 저하를 최소화 하는 것이 난연제 연구의 큰 가지라고 할 수 있다.

RoHS, WEEE등 EU를 중심으로 확산되고 있는 환경규제의 강화는 난연제의 새로운 트렌드의 형성, 요구하고 있는 실정인데, 그 방향은 화염의 전이를 막는 것뿐만 아니라 저염, 저독성 및 친환경, 인체의 안정성 등이다. 이와 같은 환경 규제의 target이 되고 있는 난연제가 할로겐 계열이며, decabromo diphenylether (DBDPE), decabromo bi-phenyl (DBBP)이 그 중심에 있으며, 대상이 할로겐 계열 전반에 걸쳐 확대되고 있는 실정이다.

Table 1. Comparison with flame retardant

	할로겐계	인계	금속 수산화물계	멜라민계
종 류	브롬계, 염소계	적인, 인산에스테르	$Al(OH)_3$ $Mg(OH)_2$	Melamine cyanurate Melamine Phosphate
활성 기작	활성화된 산소라디칼 흡착 자기 재생성	char의 형성 흡열반응 자기 분해,소화	수증기 발생 흡열 반응	불활성기체 발생 흡열 반응
첨가량	3~7%	30~50phrs	50phr이상	30~50phrs
특 징	• 적은 첨가량으로 효과 큼. • 첨가량이 적으므로 수지의 물리적 성질 유지가 쉽다.	• 친 환경적이다. • 유독 가스의 발생량이 적다.		
문제점	• 독성이 강함. • 환경적 피해가 큼 • 규제의 대상이 되고 있으며, 사용에 제한이 많다.	• 충분한 효과를 보기 위해서는 많이 첨가해야한다. • 첨가량이 많으므로 수지의 물리적 성질에 낮아진다. • 난연제 처방기술보다 수지배합기술의 더 중요하다.		
그 외	그 외 Sb_2O_3, Zinc borate, Silicon intermediate 등이 있으나, 이들은 순수한 의미에서 난연 보조제의 성격이 강하다. 특히, 할로겐계열에서 Synergy effect를 나타내는 경향이 있다.			

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

제 2 장. 이론적 배경

2.1. 할로겐계 난연제

브롬을 함유한 난연제가 유기 고분자 수지에 난연성을 부여하기 위하여 광범위하게 사용되었으며, 80 년대 이후로 할로겐계 난연제가 함유된 수지의 경우 소각시에 다이옥신 (dioxine) 발생 가능성이 제기된 이후 환경 유해성 논란이 지속되던 PBDE계 난연제 중의 하나로 가장 많이 적용되었다. DECA는 2005 년 RoHS 규제 물질로부터 배제되었으나, 난연 수지의 가공 공정 중 열분해 탈브롬 반응에 의한 octabromodiphenyl ether (OCTA) 및 nonabromodiphenylether (NONA) 등의 유해한 규제 물질의 발생 가능성으로 논란이 되고 있다[1,2].

브롬계 난연제는 브롬 함량과 화합물이 가공 공정 중 용융되는가에 따라 구분되어 적용된다. 기계적 물성 조절 측면에서 브롬의 함량이 높고 가공 온도에서 용융되는 난연제가 선호된다. 난연제의 열 안정성이 최종 수지의 열 안정성에 영향을 미치므로 난연 수지의 균형된 물성을 유지하기 위하여 열안정제와 같은 다른 첨가제들도 병용된다. 지방족 브롬계 화합물보다 열 안정성이 우수한 방향족 브롬 화합물의 사용하는 경우가 많다.

2.1.1. 할로겐계 난연제의 난연 메카니즘

F《 Cl〈 Br의 순서로 치환된 halogen의 종류에 따라 난연도의 효과가 달라진다. 할로겐계 화합물중 불소(F)는 C-F 결합 에너지가 해리시키기에 너무 크기 때문에 난연도 효과가 낮으며, 요오드 (iodine)는 결합 에너지가 너무 약하기 때문에 난연성을 유지하는데 효율적이지 못하다. 따라서, Cl과 Br을 함유한 화합물이 수지의 난연제로서 이용 가능하며, 이중 고분자의 연소 중 분해가 용이한 브롬 함유 화합물이 난연제로 주로 이용되고 있다.

할로겐계 난연제의 난연 기구는 일반적으로 할로겐 라디칼 X가 기상(gas phase)에서의 난연에 주요한 역할을 한다고 알려져 있으며, 생성된 할로겐 라티칼 X가 H과 OH의 활성화를 방해함으로써 연속적인 연소를 불가능하게 한다[3,4].

$$RX \rightarrow R\cdot + X\cdot$$

$$X\cdot + RH \rightarrow R\cdot + HX$$

HX는 반응성이 매우 높은 H·와 OH·의 활성화를 저해한다. 소비된 hydrogen halide는 다시 할로겐 라디칼을 발생하며 유기 고분자와 연쇄 반응을 하게 된다.

$$HX + H\cdot \rightarrow H_2 + X\cdot$$

$$HX + OH\cdot \rightarrow H_2O + X\cdot$$

$$X\cdot + RH \rightarrow R\cdot + HX$$

2.1.2. 할로겐과 안티몬의 난연 상승효과

Antimony trioxide (Sb_2O_3) 단독으로 사용되어 난연성을 발휘하는 경우는 할로겐이 분자 구조에 포함되어 있는 poly vinyl cloride (PVC)의 경우에 한하며, 일반적으로 할로겐계 난연제와 병용되어 난연 상승 작용을 보인다.

$$Sb_2O_3 + 2HX \rightarrow 2SbOX + H_2O \quad [\sim 250℃]$$

$$5SbOX \rightarrow 2SbOX\text{-}Sb_2O_3 + SbX_3 \quad [240\sim 300℃]$$

$$4(2SbOX\text{-}Sb_2O_3) \rightarrow 5(SbOX\text{-}Sb_2O_3) + SbX_3 \quad [340\sim 380℃]$$

$$3(SbOX\text{-}Sb_2O_3) \rightarrow 4Sb_2O_3 + SbX_3 \quad [380\sim 450℃]$$

연소되는 고분자의 표면 온도는 통상 400 ℃ 전후의 값을 보이기 때문에 안티몬계 화합물은 상기 반응에 따라 난연 효율성 측면에서 매우 유리하다. 즉, 할로겐계 화합물만 단독으로 적용하였을 경우는 결합 에너지에 따라 특정 조건이 되면 일시에 할로겐계 화합물이 분해되어 소비될 수 있으나, 안티몬계 화합물을 병용함에 따라 연소 시 넓은 온도 범위에서 난연성을 발휘할 수 있는 환경을 조성해 준다. 또한, 생성된 SbX_3의 비중이 높아 연소 영역에서 장시간 머무를 수 있게 되어 할로겐 라디칼이 고온에서 지속적으로 해리되어 hydrogen halide (HX)를 발생하는 역할을 함에 따라 난연성의 상승 작용을 나타낸다[3,4].

2.2. 인계 난연제

할로겐계 난연제의 대안으로 현재 인계 난연제가 주목을 받고 있다. 대표적인 인계 난연제는 적인, 인산에스테르 (phosphate), 포스포네이트(phosphonate), 포스피네이트 (phosphinate), 포스핀옥사이드 (phosphine oxide), 포스파젠 (phosphazene) 등이 있다. Figure 1 은 여러 인계 난연제의 기본 구조이다.

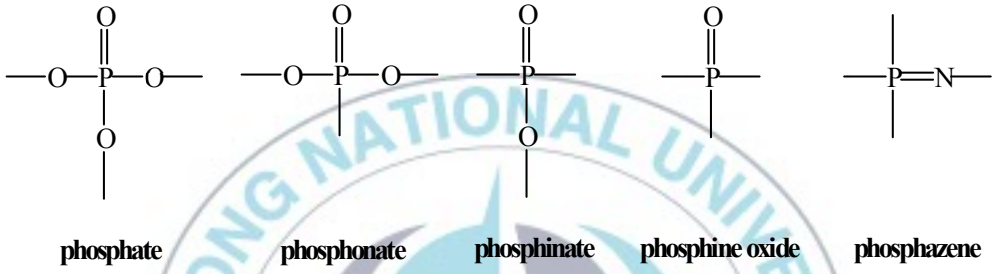


Figure 1. A kind of the phosphate flame retardant.

인으로만 이루어진 화합물인 적인은 가공 중에 포스핀 (PH_3) 발생 가능성으로 인하여 제한적으로 사용되거나 표면 코팅을 하여 사용되고 있으며 또한, 자체의 색상이 적갈색을 띄기 때문에 다른 색상을 구현하는데 어려움이 있어 용도에 한계를 갖고 있다. 적인의 표면을 처리하여 포스핀 발생을 현저히 저하시킨 제품이 상업화 되었으나 주로 외관과 관계 없는 내장 부품 등에 적용되고 있다.

가장 많이 적용되고 있는 구조는 포스페이트이며 난연 기구에 따르면 인계 난연제는 할로겐계 난연제와는 달리 고상에서의 난연 효과가 중요하기 때문에 연소 시에 char 형성을 하지 않는 스티렌계, 아크릴계, 올레핀계 고분자 자체에 난연성을 부여하는 것이 곤란하다. 대부분의 경우 char 형성이 용이한 고분자인 PC, PPE, phenol 수지와 블렌드하여 사용되고 있다 [3.4].

2.2.1. 인계 난연제의 난연 메카니즘

인계 난연의 주된 mechanism은 기상과 고상에서 동시 작용하는 것으로 알려져 있으며 열분해에 의해 생성되는 인산에 의한 탈수 및 탄화 작용과 인 함유 라디칼의 수소 및 히드록시 라디칼 포획작용이 난연에 기여한다[3-5].

(1) Char 및 인산의 표면층 형성

에스테르 교환반응, 탈수소반응, 탈수반응, 탄화반응에 의하여 char의 형성이 촉진되고 연소 시 표면에 불연층을 형성함에 의하여 표면에 고분자 수지내부로의 열전달과 연료의 공급을 물리적으로 차단한다.

(2) 기상에서의 난연 mechanism

인계 난연제의 열분해에 의해 $PO_2\bullet$와 같은 라디칼이 생성되며 할로겐계 난연제와 유사한 난연 기구에 의해 hydrogen과 hydroxyl radical을 포획하여 기상에서의 난연 기구를 형성한다.

$$PO_2\bullet + H\bullet \rightarrow HPO_2$$
$$HPO_2 + H\bullet \rightarrow H_2 + PO_2\bullet$$
$$PO_2\bullet + OH\bullet \rightarrow HOPO_2 + PO\bullet$$
$$HOPO_2 + H\bullet \rightarrow H_2O + PO_2\bullet$$

(3) Intumescent 효과

Ammonium polyphosphate (APP)에 해당하여 설명되며, 표면에 부피가 팽창되는 불연 단연층을 형성하여 난연을 달성한다. 연소 시에 발연량 및 발열량을 크게 저하시키기 때문에 난연성 및 환경 측면에서 매우 효과적은 결과를 보이지만 첨가량이 50 중량% 정도 투입되어야 하여 기계적 물성을 크게 저하 시킨다[6].

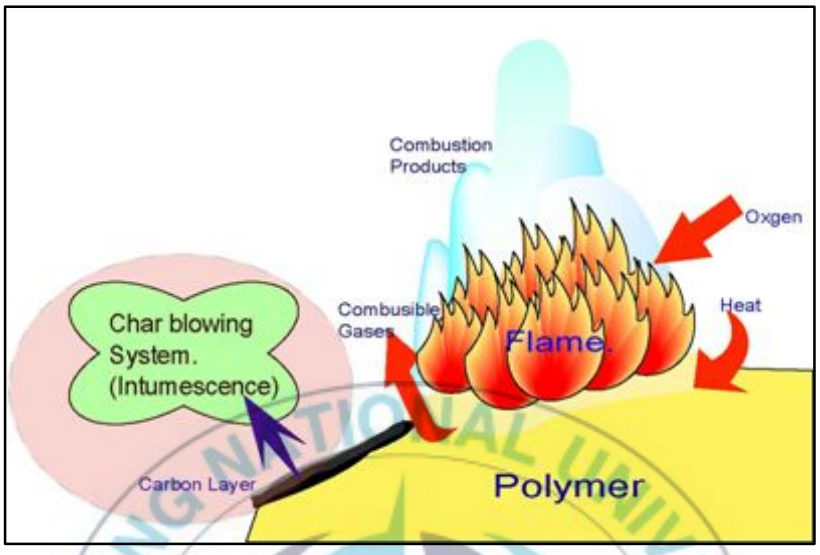


Figure 2. The flame resisting form of the phosphate flame retardant at the polymer resin.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

2.2.2. 인산 에스테르계 난연제

인산 에스테르계 난연제는 수지에 대하여 가소제로 사용이 가능하며, 초기에는 폴리우레탄용 가소제 및 난연제 용도로 사용되었다. triphenylphosphate (TPP)가 PPE계 및 PC계 블렌드에 대하여 80 년대 이후부터 PC/ABS 와 PPO/HIPS에 대하여 광범위하게 난연제로 사용되기 시작하였으며, 할로겐 논란 이후로 관심이 더욱 높아지게 되었다. TPP의 경우는 휘발성이 매우 높기 때문에 난연 수지 제조 가공 중 휘발하여 가스 몰림 또는 탄화와 같은 외관 불량을 일으키며 또한, 휘발된 가스가 사출품의 모서리 부분에 침적되어 시간이 지남에 따라 crack으로 발전될 가능성이 있다. 따라서, TPP의 대체물로 휘발성을 개선한 분자량을 높인 구조인 resorcinol bis(phenyl- phosphate)가 90 년대 초반 이후 적용되었다. 그러나, RDP는 상대적으로 내가수분해성이 좋지 않아, 연결쇄로 resorcinol 대신 bisphenol A를 적용한 bisphenol A bis(diphenylphosphate)가 내가수분해성이 양호하고 가격적으로 경쟁력이 있기 때문에 현재 가장 널리 사용된다. 각각에 대한 난연성은 분자 내 인의 함량에 비례하여 효과를 발휘한다.

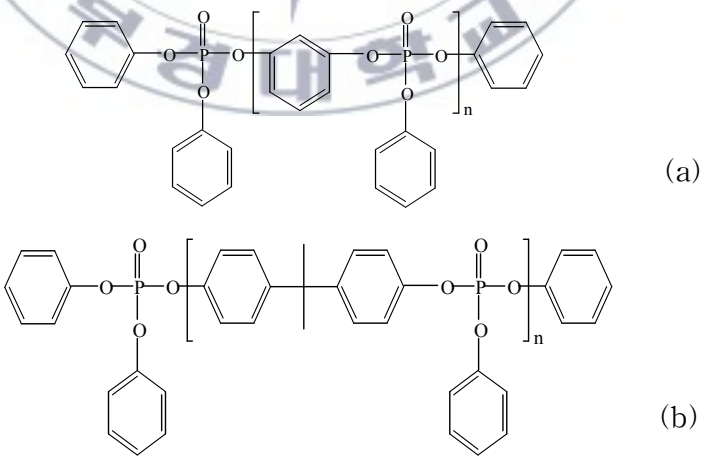


Figure 3. The upgrade flame retardant of TPP. (a) Resorcino diphenyl phosphate(RDP) , (b) Bisphenol A diphenyl phosphate(BDP)

RDP 및 BDP의 경우 단분자 및 oligomer의 혼합물로 상온에서 액상이기 때문에 가공이 다소 어려운 단점을 갖고 있어 상온에서 고체로 존재하는 난연제가 개발되었으며 2,6-알킬 치환된 방향족 포스페이트가 이에 해당한다[7,8].

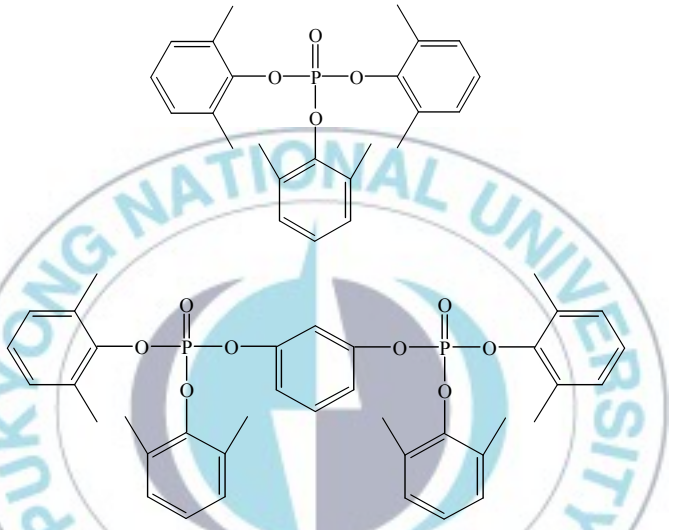


Figure 4. 2,6- alkyl substituted aromatic phosphate.

포스페이트계 난연제의 난연 기구 특성상 PC/ABS 및 PPE/HIPS 블렌드에 난연제로 주로 적용된다. 환경 유해성 논란에서 비교적 벗어나 있고 할로겐 난연 시스템의 대체품으로 주목 받고 있어 유사한 구조의 인을 함유한 난연 물질의 연구가 지속되고 있으나 크게 주목할 만한 성과는 아직 도출되지 않고 있다.

2.2.3. 포스포네이트 및 포스피네이트계 난연제

포스포네이트 또는 포스피네이트계 난연제는 포스페이트계 난연제 대비하여 적용되는 양이 많지 않으며, 구조상 포스페이트계에 대비하여 분자나 인 함량을 더욱 높일 수 있기 때문에 난연 효율성 측면에서 유리하다. 그러나, 포스포네이트 또는 포스피네이트계 난연제는 구조상 극성이 강하여 분자량이 크지 않을 경우 수용성인 경우가 많아 유기 고분자 수지의 난연제로 적용에 한계가 있고, 포스페이트에 대비하여 상대적으로 제조 비용이 높다[10].

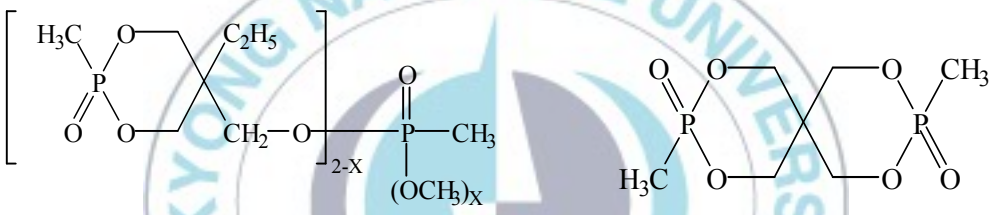
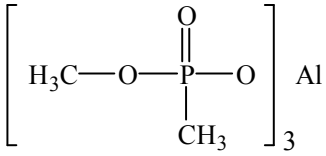
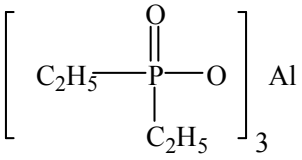


Figure 5. The flame retardant having the Pentaerithritol structure.

수용성 문제를 개선하기 위하여 치환체로 페닐기를 도입하여 수지와의 상용성 개선을 이루는 연구가 진행되었으나 인 함량의 저하로 원하는 정도의 난연성을 확보하기 위해서는 많은 양의 난연제가 투입되어야 한다. Clariant사에서 개발된 포스피네이트 또는 포스포네이트의 금속염은 상기의 수용성 문제점을 개선하는데 효과적이다. 금속염 형태이므로 용융점이 매우 높아 수지의 내열성을 저하하는 문제는 없지만 수지상에서 입자로 존재하기 때문에 충격강도 등의 기계적 물성이 저하되는 단점을 갖고 있다[11,12].



(a)



(b)

Figure 6. The flame retardant which is developed in order to improve the problem of the water soluble. ;

(a) Aluminium salt of the methylmethylphosphonic acid

(b) Aluminium salt of the diethyl phosphinic acid

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

2.3.4. 기타 인함유 난연제

질소와 인이 함유되어 있는 구조는 아래의 구조식과 같이 포스파젠, 멜라민포스페이트, 암모늄 폴리포스페이트, 암모늄 포스피네이트 등이 포함된다.

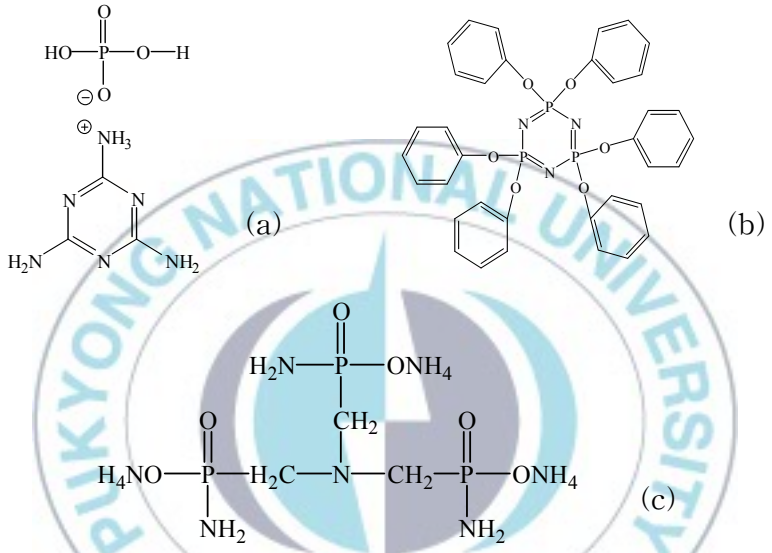


Figure 7. A kind of the flame retardant in which the nitrogen and phosphorus are contained. ; (a) ammononium polyphosphate(APP) , (b) hexaphenoxy tricyclophosphazene , (c) Ammonium salt of the nitrilotris(methylphosphonamide acid)

포스파젠 골격의 대표적인 화합물인 hexaphenoxytricyclophosphazene은 적은양으로 충분한 난연성의 확보가 가능하고 포스페이트계 난연제에 대비하여 내열성 저하 폭이 작기 때문에 유리한 측면이 있지만 제조 가격이 높아 한정적으로 사용되고 있다. Ammonium polyphosphate (APP)는 스티렌계 및 올레핀계 수지에 응용되는 예는 거의 없으나 intumescent 난연 시

스템을 구성하는 대표적인 난연제로 분자량이 낮을 경우 150 ℃에서도 분해가 발생한다. Melamine phosphate (MP)는 이보다 높은 300 ℃에서 분해가 발생 난연 효과를 발휘한다. APP 및 MP의 경우 기계적 물성 저하 폭이 매우 크기 때문에 수지에 실제적인 적용은 어렵다[12].

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

2.3. 금속 수산화물 난연제

$Al(OH)_3$ 또는 $Mg(OH)_2$가 대표적인 금속 수산화물계 난연제이며, 가연성 수지에 다량 충진하여야 난연이 달성된다. 연소 시 발연량이 매우 적기 때문에 환경 측면에서 양호한 난연화 기술이지만, 난연제가 효과를 발휘하기에는 50 중량% 이상 첨가하여야 하며, 이로 인해 수지의 물성이 저하되는 것이 단점이다. 가공 온도에 따라 ethylene vinylacetate copolymer (EVA) 및 ethylene ethylacrylate copolymerEEA 에는 $Al(OH)_3$를, 폴리에틸렌과 폴리프로필렌에는 $Mg(OH)_2$를 사용한다. Aluminium trihydroxide는 200 ℃ 이상에서 탈수가 발생하며, magnesium hydroxide는 300 ℃ 영역에서 아래와 같은 반응이며 흡열 반응이다.

$$2\ Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O \quad (180\sim300℃,\ -1075\ kJ/kg)$$

$$Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O \quad (300\sim400℃,\ -1220\ kJ/kg)$$

$$2\ AlOOH \rightarrow Al_2O_3 + H_2O \quad (400\sim450℃,\ -700\ kJ/kg)$$

물리적으로 난연 기구가 작용하며, 고상을 냉각시키고 수증기의 발생으로 인한 가연성 기체의 차단 및 연료 희석에 의한 작용으로 난연성을 발휘한다. 붕소계 수화물도 난연성 부여 효과가 있다고 알려져 있으며 분해 시 수증기의 방출과 더불어 표면에 불연의 유리층 (low melting glass)을 형성하여 난연성 부여가 가능하다. 무기계 난연제는 연소 과정중 화학적으로 라디칼을 포획하는 효과는 없다[3,4].

2.4. Polyurethane foam

Polyurethane(PU)은 연질, 경질 foam, elastomer, 접착제, Reaction Injection Molding(RIM), Reinforced Reaction Injection Molding(PRIM) 및 도료 등 다양한 용도의 제품 제조에 이용되고 있으며 탁월한 피막 형성 능력, 탄성 등의 우수한 물성으로 인하여 신제품의 개발이 계속 기대되는 물질이다. 의류, 신발, 쇼파, 침대 및 자동차 시트 등과 같은 연질 쿠션재(flexible polyurethane foam)와 냉장고, 냉동 컨테이너, 이중 단열 보온관, LNG저장 탱크용 단열재 등과 같은 경질 단열재(riqid polyurethane foam)용으로 응용되고 있으며, 그 외에 바닥재, 육상트랙, packing재, sealant 등과 같은 elastomer(non-foam)와 접착제, 코팅제 등으로 사용되고 있다.

PU 중 foam이 차지하는 비율은 약 85% 정도이며, foam으로 사용하는 PU는 다른 수지와는 달리 유동성이 큰 액체상의 반응성 prepolymer 혼합물 형태로써 반응에 의해 가스를 발생시킴과 동시에 경화되어 foam을 형성하게 된다.

본 실험에서는 난연제가 수지에 미치는 영향을 알아보기 위하여 폴리우레탄을 사용하였다[13-16].

제 3 장. 실 험

3.1. 시약 및 재료

Table 2. The chemical structure and characteristic of the reagent used in the synthesis

Name	M.W (g/mol)	b.p. (℃)	m.p (℃)	d (g/cm2)	chemical structure	제조사
Phenol	94.11	182	40.5	1.071	C_6H_5OH	JUNSEI Chem
Octanol	130.23	190	-15	0.835	$CH_3(CH_2)_6CH_2OH$	YAKURI PURE Chem
Phosphorus oxycloride	153.33	105.8	1.25	1.645	$POCl_3$	DAE JUNG Chem
Resorcinol	110.11	178	110	-	$C_6H_6O_2$	SAM CHUN Chem
Triphenyl phosphate	326.29	244	50	-	$(C_6H_5O)_3P(O)$	DAE JUNG Chem
Potasuim carbonate	138.21	-	891	2.430	K_2CO_3	YAKURI PURE Chem
Ethanol	46.07	78	-	0.790	CH_3CH_2OH	

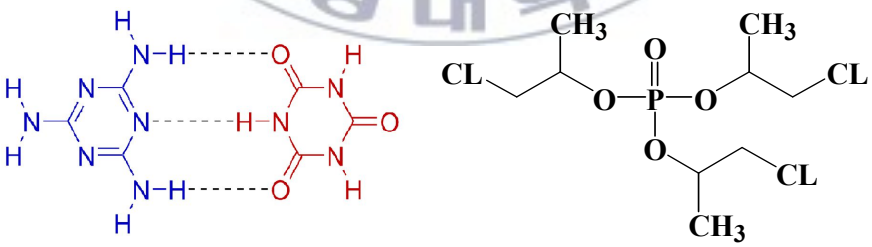
PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

Phosphorus oxide	141.94	-	340~360	2.390	P_2O_5	SAM CHUN Chem
Triethanolamine	149.19	190	17.9~21	1.124	$(OHCH_2CH_2)_3N$	DC Chem
28~30% Ammonia solution	17.02	36	-77	0.890	NH_3	SAM CHUN Chem

모든 시약은 정제 없이 바로 사용하였다.

우레탄 폼 발포 시 사용 된 Resin premix(9200BR-2)는 담황색 투명한 액상으로 동아화학에서 구입하였다. Prepolymer (011AP) 는 무색 투명한 액상으로 역시 동아화학에서 구입하였다.

우레탄 폼 발포 시 특성 비교를 위해 사용된 Melamin Cyanurate(MC)와 Tris(2-chloropropyl) Phosphate(TCPP)는 삼지켐텍의 제품을 사용하였다.



(a) (b)

Figure 8. The structure of a melamine cyanurate and Tris(2-chloropropyl) Phosphate. ; (a) MC (b) TCPP

3.2. 난연제의 합성

3.2.1. Diaryl alkyl phosphate ester계 (A) 난연제의 합성

Diaryl monoalkyl phosphate 계열의 인산 에스테르형 난연제 (Diphenyl monooctyl phosphate)를 합성하기 위해서 phosphorus oxychloride를 이용하였다.

온도계, 콘덴서, N2 가스튜브 및 mechanical stirrer를 설치한 1L kettle을 사용하여 질소 기류 하에서 1mole의 phosphorous oxychloride와 3 mole의 알코올(2mol phenol, 1mol octanol)을 통하여 선택적인 인산화 반응 (phosphorylation process)을 진행하였다. 즉, 반응 초기에 반응성이 미흡한 phenol을 1차 투입하고, 일정 시간이 흐른 후 반응성이 우수한 octanol을 투입하였다. phenol 투입 시에는 내부온도를 100℃로 유지하고, octanol 투입 후 120℃로 승온시켜 반응을 진행 하였다. 이 반응은 phosphorous oxychloride의 우수한 반응성으로 인하여 반응 속도는 빠르지만, 반응 컨트롤 (Trialkyl 또는 Triphenyl 형태의 side reaction)이 어렵고, 또한 반응 진행시 부산물로 3 당량의 HCl 가스가 다량 발생하는 단점이 있다.

합성의 반응 속도 및 반응 수율은 반응 중 생성되는 염화수소 가스를 원활하게 제거해 주는 것에 의해 결정된다. 본 실험에서는 무용매 조건에서 질소를 지속적으로 버블링하는 방법을 선택하였다[17].

Table 3은 phosphorus oxycloride와 alcohol의 반응 몰비/시간에 따른 반응 조건을 나타낸 표이면 Table 4는 그에 따른 반응 결과를 나타낸 것이다.

Table 3. The reaction condition according to the reaction mole ratio / time of $POCl_3$ and alcohol

No.	$POCl_3$ (mole)	1st alcohol (mole)	2nd alcohol (mole)	반응 조건	
				1st reaction	2nd reaction
A-1	1	phenol (1.5)	octanol (1.5)	3hr/100℃	9hrs / 120℃
A-2				6hr/100℃	
A-3				9hr/100℃	
A-4	1	phenol (1.6)	octanol (1.4)	3hr/100℃	9hrs / 120℃
A-5				6hr/100℃	
A-6				9hr/100℃	
A-7	1	phenol (1.8)	octanol (1.2)	3hr/100℃	9hrs / 120℃
A-8				6hr/100℃	
A-9				9hr/100℃	
A-10	1	phenol (2.0)	octanol (1.0)	3hr/100℃	9hrs / 120℃
A-11				6hr/100℃	
A-12				9hr/100℃	
A-13	1	octanol (1.0)	phenol (2.0)	3hr/100℃	9hrs / 120℃
A-14				6hr/100℃	
A-15				9hr/100℃	
A-16	1	octanol (1.2)	phenol (1.8)	3hr/100℃	9hrs / 120℃
A-17				6hr/100℃	
A-18				9hr/100℃	

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

Table 4. The experimental result according to the reaction mole ratio of $POCl_3$ and alcohol

No.	2st reaction 반응시간 (hrs)	반응물 (%) TPP	*DPMOP*	DOMPP	TOP	수율 (%)
	3	-	50.2	49.8	-	
A-1	6	-	52.7	47.3	-	61.0
	9	-	52.0	43.8	4.2	
	3	8.5	53.8	37.7	-	
A-2	6	12.2	56.4	31.4	-	65
	9	16.6	55.7	25.2	2.5	
	3	19.0	54.8	26.2	-	
A-3	6	19.4	58.2	22.4	-	63
	9	24.5	57.8	17.7	-	
	3	-	60.5	39.5	-	
A-4	6	-	63.5	35.3	1.2	66
	9	-	59.8	34.9	5.3	
	3	8.8	59.7	31.5	-	
A-5	6	12.9	58.0	29.1	-	71
	9	17.4	56.4	23.5	2.7	
	3	26.0	58.0	16.0	-	
A-6	6	29.0	57.0	14.0	-	73
	9	31	53.0	16.0	-	
	3	19.0	69.0	12.0	-	
A-7	6	20.6	70.4	20.6	-	63
	9	16.8	70.2	13.0	-	
	3	34.2	64.2	1.6	-	
A-8	6	33.8	63.1	3.1	-	68
	9	31.1	61.8	7.1	-	
	3	44.0	60.0	14.0	-	
A-9	6	45.0	58.4	12.6	-	67
	9	45.0	55.0	14.0	-	
	3	**10.5**	**82.6**	**6.9**	**-**	
A-10	**6**	**7.1**	**85.2**	**7.7**	**-**	**87**
	9	**5.2**	**86.9**	**7.9**	**-**	
	3	28.5	57.8	13.7	-	
A-11	6	30.4	63.1	6.5	-	65
	9	34.1	62.9	3.0	-	

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

	3	31.7	62.1	6.2	-	
A-12	6	34.6	58.3	7.1	-	71
	9	47.6	46.7	5.7	-	
	3	20.8	40.2	27.5	11.5	
A-13	6	20.2	44.3	24.5	11.0	66
	9	21.5	47.1	18.8	12.6	
	3	22.4	48.8	20	8.8	
A-14	6	23.5	50.2	16.2	10.1	69
	9	24.1	49.1	17.4	9.4	
	3	23.2	48.2	16.5	12.1	
A-15	6	24.1	53.5	11.9	10.5	68
	9	24.8	55.6	9.3	10.3	
	3	19.8	39.5	23.2	17.5	
A-16	6	20.4	43.1	21.2	15.3	73
	9	20.1	42.7	24.0	13.2	
	3	21.1	40.5	13.0	25.4	
A-17	6	18.4	41.4	16.7	23.5	69
	9	17.9	42.2	18.8	21.1	
	3	18.4	38.5	13.7	29.4	
A-18	6	19.1	42.6	12.2	26.1	74
	9	19.4	40.9	16.9	22.8	

반응 초기 phenol의 반응 몰비가 증가할수록 점차적으로 TPP의 생성이 증가하는 경향을 보였다.

최적의 반응 조건을 확인하고자 동일한 반응 조건에서의 반응 몰비에 따른 DPMOP (최종생성물)의 반응성을 비교한 결과 A-10 반응조건이 가장 적절할 것이라 생각된다. 이 조건에 따른 개략적은 반응식을 Figure 8에 나타내었다.

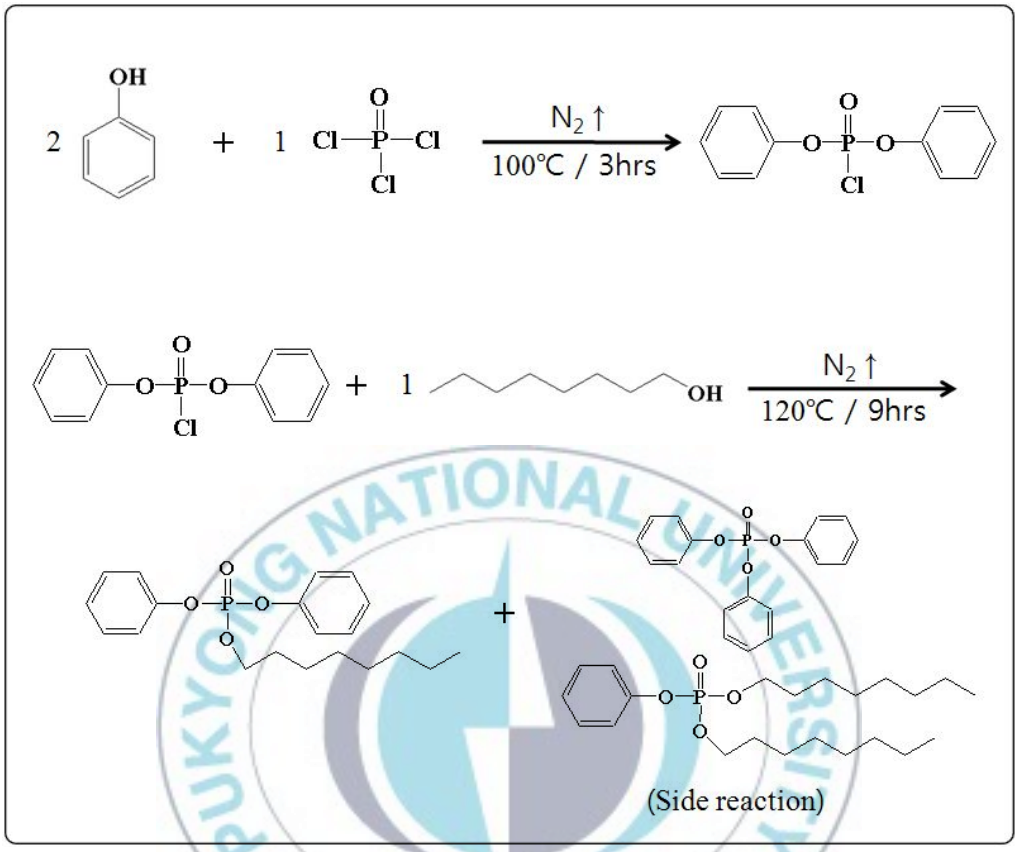


Figure 9. Synthesis of diphenyl monooctyl phosphate.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

3.2.2. Aromatic phosphate ester계 (B) 난연제의 합성

Aromatic phosphate ester계 난연제의 합성은 triphenyl phosphate(TPP)와의 에스테르 치환반응을 이용하여 실험을 진행하였다. 내열성을 향상시키기 위해서 aliphatic alcohol이 아닌 Resorcinol과 같은 diol의 구조를 갖는 aromatic diol 형태의 치환기를 사용하였다. 온도계, 콘덴서, N2 가스튜브 및 mechanical stirrer를 설치한 1L kettle을 사용하여 질소 기류 하에서 반응을 진행 하였으며, 촉매로는 에스테르 치환반응에서 사용되는 촉매 (K_2CO_3, Na_2CO_3, $MgCl_2$, H_2SO_4, *p*-TSA)를 비교하여 가장 반응율이 좋은 potasium carbonate(K_2CO_3)를 사용하였다.

또한 이 실험에서 중요한 점은 반응이 가역반응이기 때문에 감압증류 장치를 준비하여 반응 중간 계속 TPP에서 떨어져 나오는 phenol을 제거해 주어야 한다.

에스테르 치환반응 적정 반응 온도를 선정하고자 반응물 몰비 (TPP : Resorcinol)를 1 : 0.5로 고정하고, 촉매의 양도 0.03mol로 고정하여 다양한 반응 온도 (110 ~ 175 ℃)에서 실험을 진행하여 반응 시간에 따른 반응율을 확인하였다.

Table 5. The reaction condition according to the reaction temperature change

No.	TPP (mole)	Resorcinol (mole)	촉매 (mole)	반응 조건
1	1	0.5	K_2CO_3 / 0.03	110℃ / N_2↑
2				120℃ / N_2↑
3				130℃ / N_2↑
4				145℃ / N_2↑
5				160℃ / N_2↑
6				175℃ / N_2↑

Table 6. The phenol extraction amount and yield according to the time by the reaction temperature change

No.	반응 시간에 따른 추출 Phenol (mole)				수율	전환율
	2hr	4hr	6hr	8hr	(%)	(%)
1	0.387	0.512	0.589	0.710	85.1	1.42
2	0.412	0.489	0.595	0.715	86.0	1.65
3	0.453	0.614	0.725	0.892	86.4	1.78
4	0.652	0.785	0.881	0.950	81.6	1.90
5	0.710	0.775	0.912	0.980	76.7	1.96
6	0.853	0.828	0.967	1.100	57.8	2.20

최적 반응 온도가 130℃임을 확인한 후 반응 몰 비의 변화를 통하여 최적 반응 조건을 확인하였다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

Table 7. The reaction condition according to the change of the TPP and resorcinol mole ratio

No.	TPP (mole)	Resorcinol (mole)	촉매 (mole)	반응 조건
B-1			K_2CO_3 / 0.03	
B-2	1.0	0.5	K_2CO_3 / 0.06	130℃ / N_2↑
B-3			K_2CO_3 / 0.09	
B-4	1.0	0.66	K_2CO_3 / 0.03	130℃ / N_2↑
B-5			K_2CO_3 / 0.06	
B-6	1.0	0.75	K_2CO_3 / 0.03	130℃ / N_2↑
B-7			K_2CO_3 / 0.06	
B-8			K_2CO_3 / 0.03	
B-9	1.0	1.0	K_2CO_3 / 0.06	130℃ / N_2↑
B-10			K_2CO_3 / 0.09	
B-11	1.0	1.15	K_2CO_3 / 0.03	130℃ / N_2↑
B-12	1.0	1.30	K_2CO_3 / 0.03	130℃ / N_2↑
B-13			K_2CO_3 / 0.03	145℃ / N_2↑
B-14	1.0	1.50	K_2CO_3 / 0.03	130℃ / N_2↑

Table 7은 resorcinol과 촉매의 몰 비 변화에 따른 실험 조건이다. 실험 결과는 Table 8과 같다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

Table 8. The phenol extraction amount and yield by the change of the TPP and resorcinol mole ratio

No.	반응 시간에 따른 추출 Phenol (mole)				수율 (%)	성상
	2hr	4hr	6hr	8hr		
B-1	**0.453**	**0.614**	**0.725**	**0.982**	**86.4**	**고점도 액상**
B-2	0.574	0.713	0.731	0.881	85.3	고점도 액상
B-3	0.630	0.718	0.817	0.875	84.5	고점도 액상
B-4	0.688	0.757	0.868	1.115	88.8	고점도 액상
B-5	0.672	0.748	0.860	1.120	79	고점도 액상
B-6	0.689	0.874	1.072	1.225	86.6	고점도 액상
B-7	0.714	0.899	1.221	1.478	72	고점도 액상
B-8	0.769	1.103	1.202	1.712	83.6	고점도 액상
B-9	1.238	1.315	1.469	1.781	61.8	고점도 액상
B-10	1.156	1.279	1.391	1.734	82.8	고점도 액상
B-11	0.707	1.294	1.383	1.871	74.7	고점도 액상
B-12	0.986	1.478	1.784	1.912	72.5	고상
B-13	1.365	1.760	1.881	1.924	73.6	고상
B-14	1.382	1.650	1.93	2.01	62.1	고상

Table 8에 따라 B-1의 반응 조건에서의 합성이 최적의 조건이라 확인되었다. 그에 따른 개략적인 반응식을 Figure 9에 나타내었다.

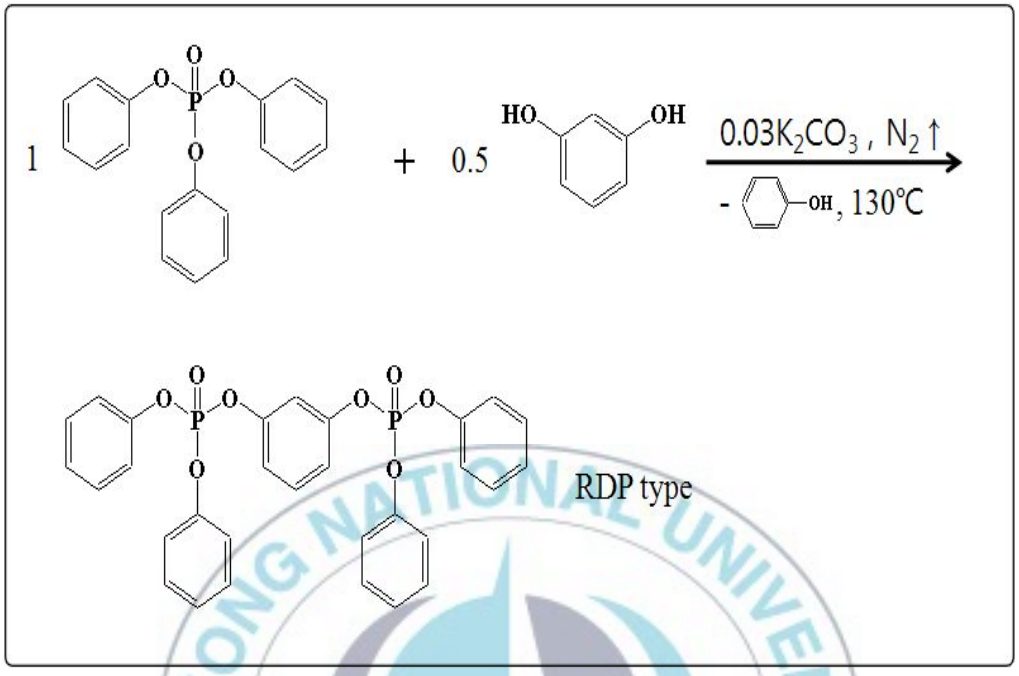


Figure 10. Synthesis of Resorcino diphenyl phosphate(RDP).

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

3.2.3 Phosphonium Nitron계 (C) 난연제의 합성

Ethanol에 phosphorus oxide를 상온에서 적가하고 80℃에서 1시간 30분 동안 반응을 진행시켰다. 한꺼번에 과량의 phosphorus oxide를 투입하였을 경우 높은 발열로 인하여 ethanol의 기화와 부반응으로 수율이 감소하는 결과를 보이므로 주의를 요한다. 이 과정은 mono alkyl Phosphate를 합성하는 과정이다. 알킬기의 chain 길이에 따라 다양한 알코올 (ethanol, propanol, hexyl alcohol, octanol, lauryl alcohol, cetyl alcohol, stearyl alcohol)을 이용하여 실험을 진행하였다.

다음으로 60℃ 이하로 냉각 후 triethanol amine을 적가 하였다. triethanol amine은 떨어져 있는 phosphonate들과 ammonium alkyl phosphate들을 연결해 주는 연결 고리 역할과 불활성 기체 도입 부분으로 사용되게 된다. 적가 후 120℃에서 3시간 반응을 진행 시키고 다시 90℃로 냉각 한 후 phosphorus oxychloride를 적가 하였다. 이 과정에서 triethanol amine 말단에 붙어 있는 OH 기와 클로라이드에 의한 반응 부산물로 HCl gas가 발생하게 된다. 적가 후 125 ~135℃에서 반응을 진행 시키는데 반응 종료 시점은 HCl gas의 발생이 멈출 때까지 진행 시킨다. 가스의 발생이 멈추고 완전히 반응이 종결되면 29%-암모니아수를 이용하여 중화를 진행하였다. 중화시 NH_4 기의 도입으로 인하여 암모늄 알킬 포스페이트가 생성되게 된다.

위 과정까지 모두 완료 되면 반응물은 phosphate)를 중심으로 하고 N을 연결 고리로 사용하여 ammonium alkyl phosphate가 결합된 P-N 구조 일체형 인계 난연제를 얻을 수 있다.

중화 완료 후 감압 증류를 통하여 물과 미반응물을 제거해 주어 순도를 높인다. 이때, 열에 의한 amine 변색이 발생할 수 있으므로 난연제의 황변 현상이 발생할 수 있다.

Table 9. Characteristics of products with different alkyl groups

	사용한 Alkyl	최종 반응물 성상	난연성
C-1	**Ethanol**	**투명 액상**	**우수**
C-2	2-propanol	고점도 투명 액상	양호
C-3	Hexyl	투명 액상	양호
C-4	Octyl	고점도 Paste 갈색 변색성 심함	미흡
C-5	Lauryl	베이지색 고상	미흡
C-6	Cetyl	연황색 고상	미흡
C-7	Strearyl	황색 고상	미흡

Table 9는 난연제 합성 시 여러 가지의 alkyl기를 사용하였을 때 생성물의 성상과 난연성을 나타낸 것이다. alkyl의 길이가 길어 질수로 점도가 더욱 증가함을 알 수 있었고 alkyl기의 길이가 길어져도 난연성이 상승하지 않는다는 것을 확인하였다.

Table 10. Simple burning experiment result of C type flame retardant

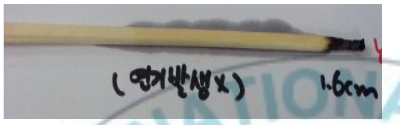
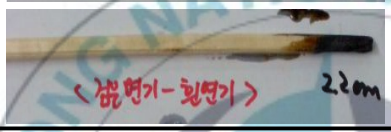
	연소 특성	연소 시간	연소 길이
C-1		2.5 sec	과량의 Char 형성
C-2		6.5 sec	과량의 Char 형성
C-3		11 sec	1.6 cm
C-4		3 sec	2.2 cm

Table 9에 따라 여러 가지 alkyl을 도입하여 합성을 진행한 후 나무젓가락에 각 난연제를 입혀 간단한 난연성 테스트를 시행하여 가장 난연성이 우수한 ethanol을 사용한 합성 난연제를 우레탄 폼 발포실험용으로 선정하였다. Figure 10은 C-1의 개략적인 반응식이다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

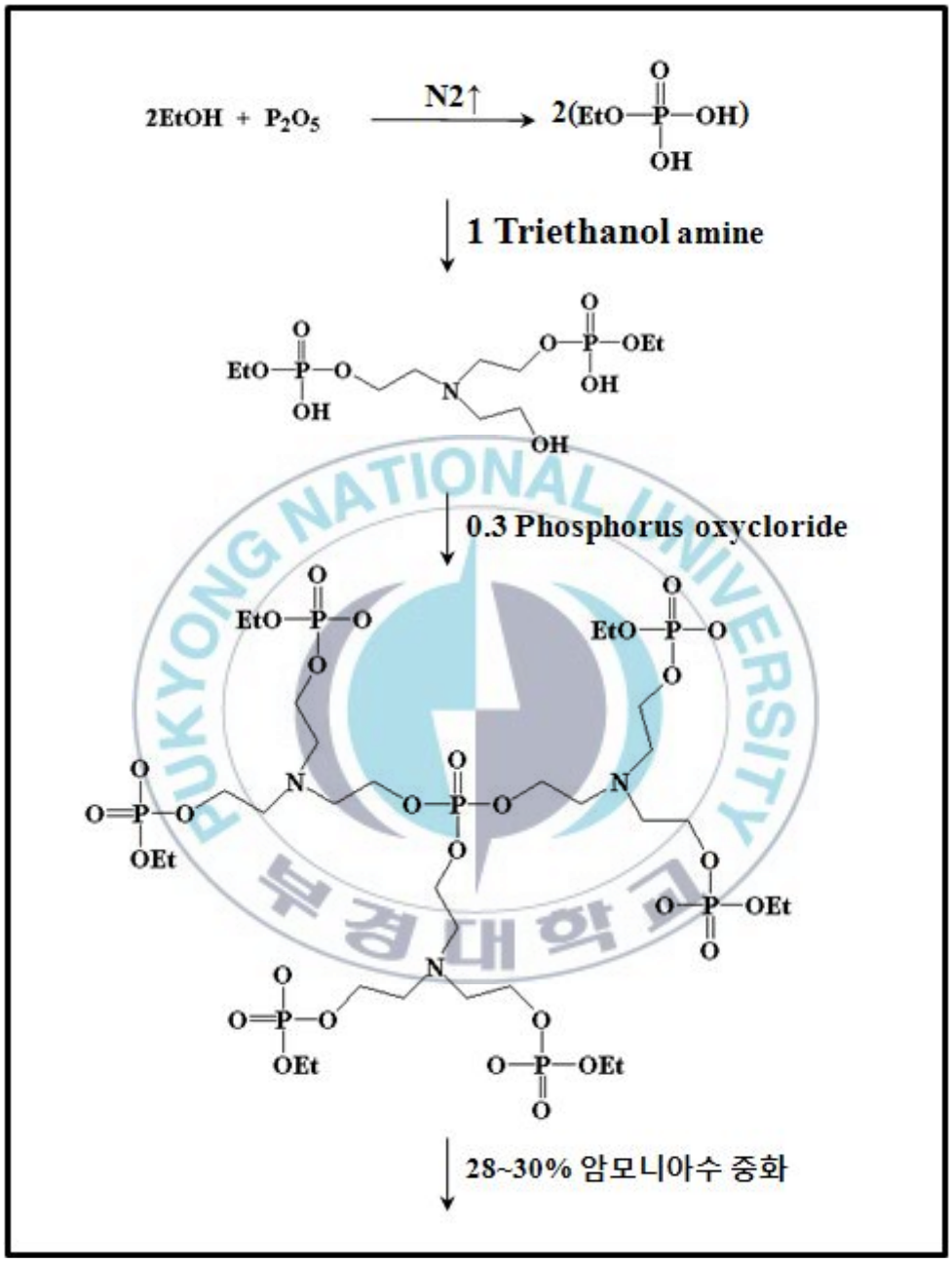


Figure 11. Synthesis of phosphonium-nitron flame retardant.

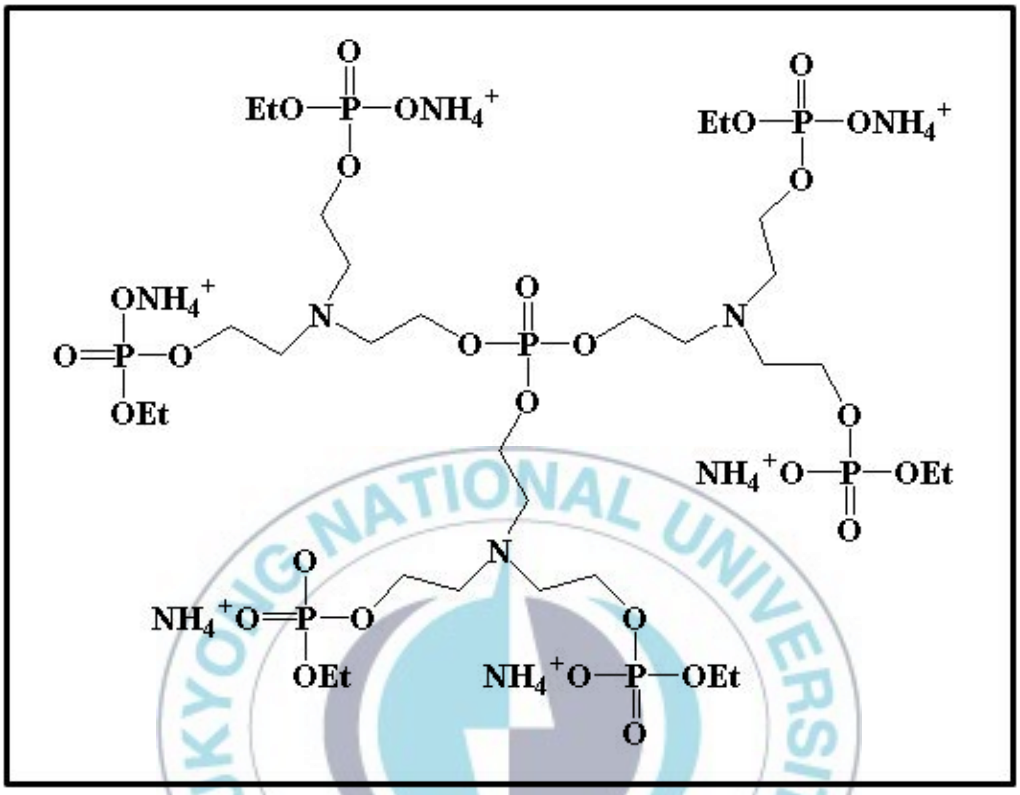


Figure 12. Phosphonium-nitron flame retardant.

3.3. Polyurethane foam 제조

발포체 제조에 앞서 발포 특성을 알아보기 위해 컵 발포를 시행하였다. 컵 발포는 외부 벽면의 방해가 거의 없는 자유로운 상태에서 발포될 때 제조된 원액의 반응성과 밀도를 측정하기 위한 방법으로 반응 시간 및 폼의 밀도, 상태 등을 확인 하였다.

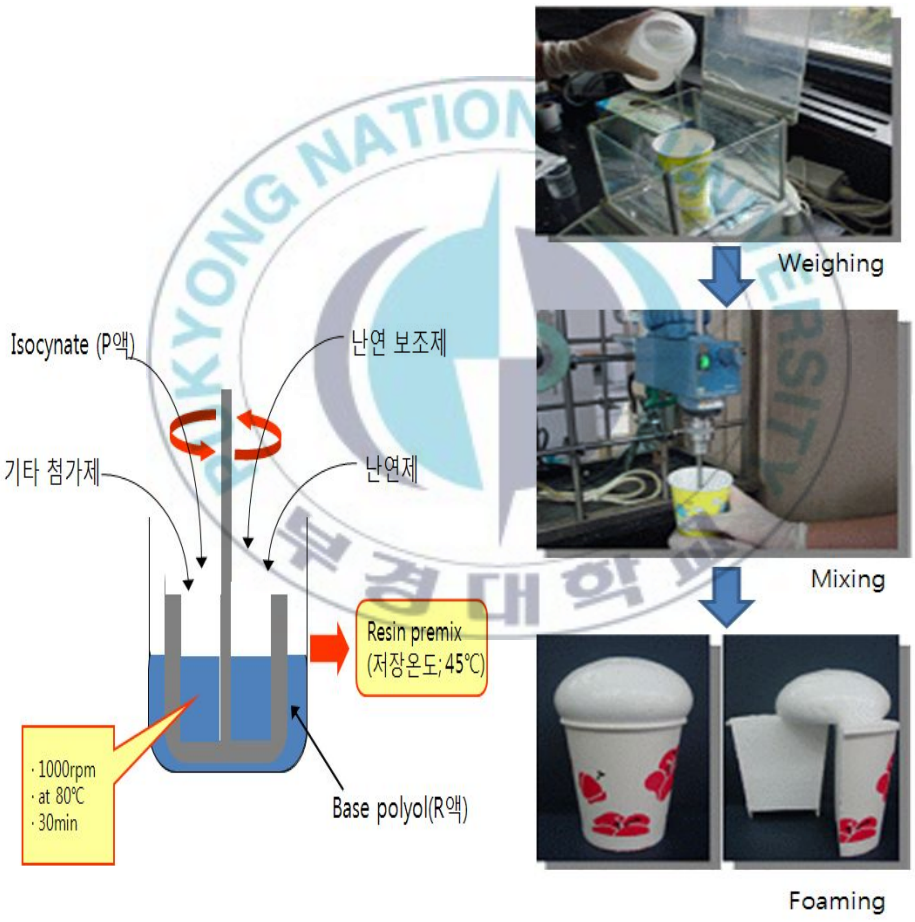


Figure 13. Cup foaming process of urethane foam.

난연제의 첨가에 따른 정확한 난연성 및 물성 측정을 위한 발포는 금형 내에서 이루어져야하기 때문에 유사 금형을 이용하여 mold내에서 발포를 하였으며, 이렇게 발포된 우레탄 폼을 이용하여 경도 및 물성을 측정 하였다. 발포 방법은 R액 (polyol)에 난연제 및 난연 보조제 등의 첨가제를 첨가해서 2,000 rpm의 속도로 1~2 분 동안 혼합한 다음 P액(isocyanate)을 첨가하고 5 초 동안 교반해서 mold에 붓는다. mold를 60 ℃에서 10 분 동안 방치해서 발포 및 가교 과정을 거친 상온에서 1시간 경과 후 mold에서 발포체를 꺼내서 손질하고 24 시간 후 물성을 평가하였다.

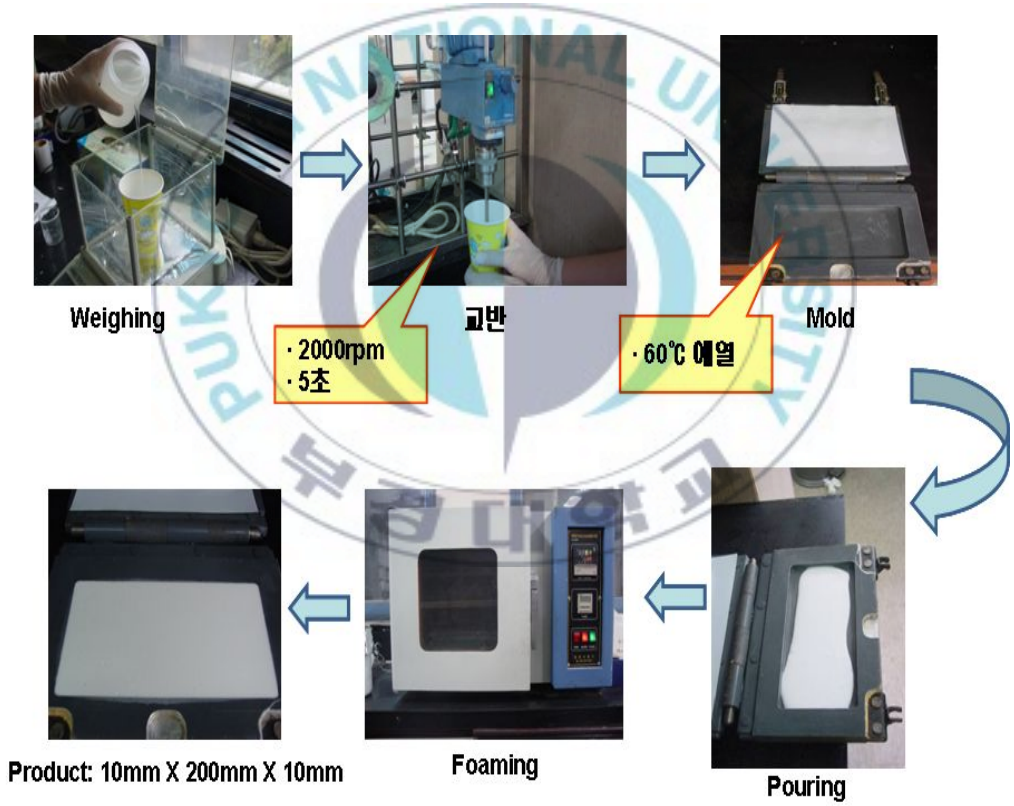


Figure 14. Mold foaming process of urethane.

3.4. 분석

3.4.1. 우레탄 폼의 반응성

난연제의 함량에 따른 우레탄 발포체의 반응성 변화는 cream time (CT), rising time (RT), tack free time (TFT)를 측정하여 확인하였다.
CT는 우레탄 resin액과 prepolymer액을 혼합한 혼합액이 발포가 시작되면 색깔리 흰빛을 띄며 표면이 높아지기 시작하는 시간을 나타내고, RT는 발포체의 높이가 최고점에 이르러 더 이상 발포되지 않을 때의 시간, TFT는 발포체 표면에 끈적거리는 성질이 사라지는 시간을 말한다.

3.4.2. 난연 특성

(1) 연소시간
MVSS-302 에 준하여 연소시간을 측정하였다. 수평 홀더에 고정된 발포 시험 표본을 40mm 높이의 가스 버너 불꽃으로 15초 동안 짧은 가장자리 상에서 중앙 발화시키고, 발화불꽃이 제거 되었을 때부터 소화 할 때 까지의 시간을 측정하였다. 종로산업사의 Flammability tester을 사용하여 실험을 진행하였다.

(2) 산소 지수 시험 (LOI)
한계 산소 지수(limit oxygen index)시험은 ASTM D2863에 준하여 측정을 하였다. Fire testing technology사의 fire testing machine을 사용하였다. 시험 시료의 상단을 가스 버너 불꽃으로 30초 동안 발화 시켰을 때 발화될 당시의 산소 지수를 측정하고 발화 시 3분 동안 지켜보며 연소 시에 산소 지수를 측정한다.

3.4.3. 기계적 특성

(1) 비중

발포체의 비중은 block 비중을 사용하였으며, block 비중은 아래 식과 같이 계산된다. Block 비중의 계산에 사용한 발포체의 크기는 100mm X 200mm X 10mm 이었으며, 비중 계산 후 발포체를 측정 할 특성에 따라 절단하였다.

Block 비중 = 발포체의 실제 무게 / 발포체의 실제 부피

(2) 경도

경도는 Kobunshi사의 Asker type C (shoreC) durometer를 사용하여 KSM-6518에 준하여 측정하였다. Shore C는 스프링 방식 측정 방법으로 시편은 두께 12mm 이상의 것을 사용하고, 12mm 미만인 것은 시편을 겹쳐서 12mm 이상 되게 하여 측정한다. 시편은 평활해야하고 경도계를 눌러서 밑바닥이 시편에 밀착되었을 때 값을 읽고 빈도수가 가장 높은 것으로 한다.

(3) 인장 강도 및 신장율

Universal testing machine(UTM;model 1435, 대경tech)를 사용하여 KSM-6518에 준하여 측정하였다. 이 때 UTM의 load cell은 500 kgf이며, cross head speed는 200mm/min으로 일정하게 하여 측정하였다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

(4) 영구압축줄음율

영구압축줄음율 측정은 foam을 약 10 mm의 두께의 지름 30±0.05 mm인 원기둥 형태로 제조한 시편을 KSM-6518에 준하여 행하였다. 크롬 도금한 2장의 평행 금속판 사이에 시험편을 넣고 시험편 두께의 50%에 해당하는 spacer를 끼운 후 압축시켜 50±0.1 ℃가 유지되는 air circulation oven에서 6 시간 동안 열처리 한 후 압축 장치에서 시험편을 꺼내어 실온에서 30 분간 냉각시킨 후 두께를 측정하였다. 동일 시험에 사용된 시험편은 3개로 하였으며, compression set은 아래 식에 의하여 계산된다.

$$\text{영구압축줄음율 (\%)} = [\ (t_0 - t_f) / (t_0 - t_s)\ ] \times 100$$

t_0 : 시험편의 초기 두께

t_f : 열처리 후 냉각되었을 때의 두께

t_s : spacer bar의 두께

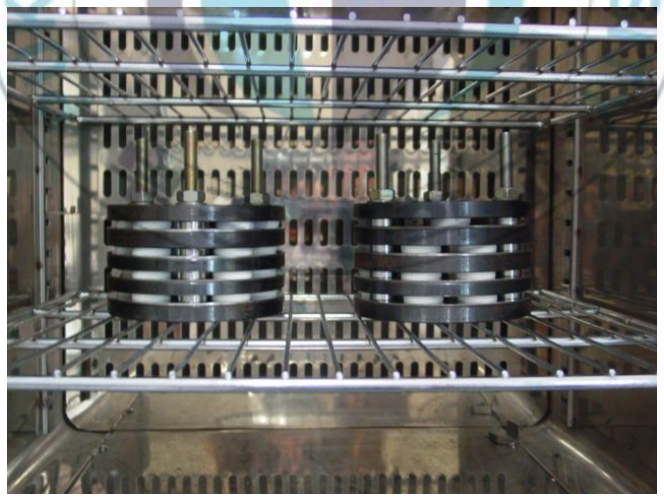
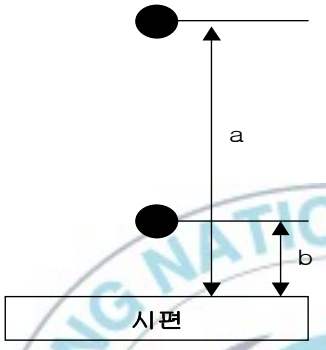


Figure 15. Apparatus for compression set.

(5) 반발탄성

반발탄성은 일정한 높이에서 쇠구슬을 시편에 떨어뜨려 시편과 충돌 후 쇠구슬이 다시 튀어 오르는 것을 측정한 후 아래의 식으로부터 계산하였다.



반발탄성 (%) = a/b X 100

a : 시편에서 쇠구슬까지의 높이

b : 시편과 충돌 후 쇠구슬이 튀어 오르는 높이

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

제 4 장. 결과 및 고찰

4.1. Diaryl alkyl phosphate ester계 난연제의 분석

난연제의 합성 정도를 알아보기 위하여 GC를 사용하였으며, 열 안정성을 확인하기 위하여 TGA를 측정하였다.

#	RT(분)	면적(mV*sec)	형태	폭(초)	면적%
1	3.655	4071.174	BV	7.900	53.586
2	3.733	141.783	VB	5.700	1.866
3	21.367	1199.579	BB	18.700	15.789
4	22.238	914.399	BP	6.600	12.036
5	22.463	1270.520	PB	14.800	16.723

Figure 16. GC data it reaction is closed.

A type 의 난연제 합성 중 합성 정도를 확인 하기 위하여 2차 반응 중 3시간 단위로 monooctyl diphenyl phosphate(MODPP), dioctyl monophenyl phosphate(DOMPP), triphenyl phosphate(TPP), trioctyl phosphate(TOP)의 함량을 측정하였다. Figure 16에서 볼 수 있는 peak 중 21분 대부터 23분 사이에 나오는 peak들은 빠른 peak 부터 DOMPP, MODPP, TPP 순이다. TOP의 경우 17분 대에 peak가 발생하는데 관찰되지 않는 것을 보아 생성되지 않았다고 판단된다. GC 측정 시 초기 4분 대에 나오는 phenol peak 및 7분대의 octanol peak 는 반응이 진행됨에 따라 점점 감소함을 확인 할 수 있었고 마지막 반응 종료 후 GC data 에서는 peak가 관찰되지 않았다. 이러한 결과 합성이 제대로 진행 되었다고 생각된다.

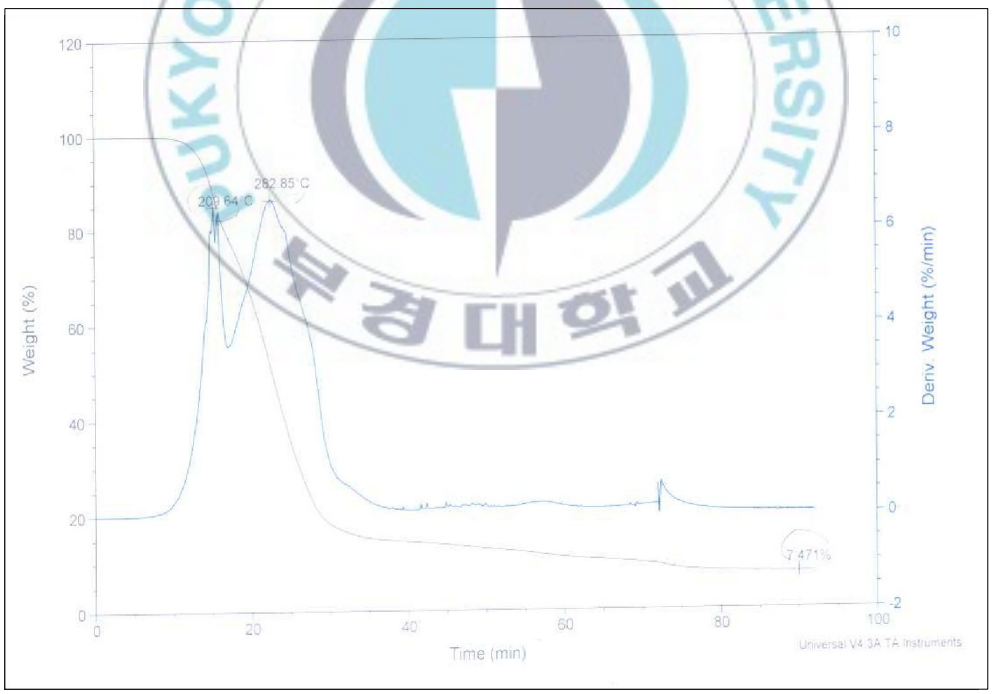


Figure 17. TGA data of the diphenyl monooctyl phsophaste.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

Figure 17은 Diaryl alkyl phosphate ester계 난연제의 분해온도를 알아보기 위한 TGA 측정 data이다. TPP의 경우 휘발성이 크기 때문에 빨리 열분해가 일어나므로 낮은 열분해 온도를 가진다. 또한 분해되는 양을 살펴 보았을 때 209℃에서 발생하는 열분해는 side reaction에 의해 생성되는 TPP, DOMPP 라고 판단된다. 주 생성물은 282℃에서 열분해 됨을 확인 할 수 있었다. TPP 보다 MODPP가 더 열적으로 안정함을 확인 할 수 있었다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

4.2. Aromatic phosphate ester계 난연제의 분석

이 실험은 resorcinol을 이용한 RDP의 합성 실험이었다. 반응의 진행 속도 및 반응율을 table 8에서처럼 반응시간이 흐름에 따라 추출되어 나오는 phenol의 양에 의해 확인 할 수 있었다.

Phenol이 추출되어 나오는 양에 따라 합성의 성공여부를 확인 할수 있는 한 가지 증거라고 생각 할 수 있을 것이다.

Figure 18. IR spectrum of the RDP.

Figure 18은 Aromatic phosphate ester계 난연제의 IR spectrum이다. 1475~1600cm^{-1} 방향족 C=C peak를 확인 할 수 있었고 725~845cm^{-1} 범위에서 P-O peak, 1240~1300cm^{-1} 사이에서 P=O peak를 확인하였다.

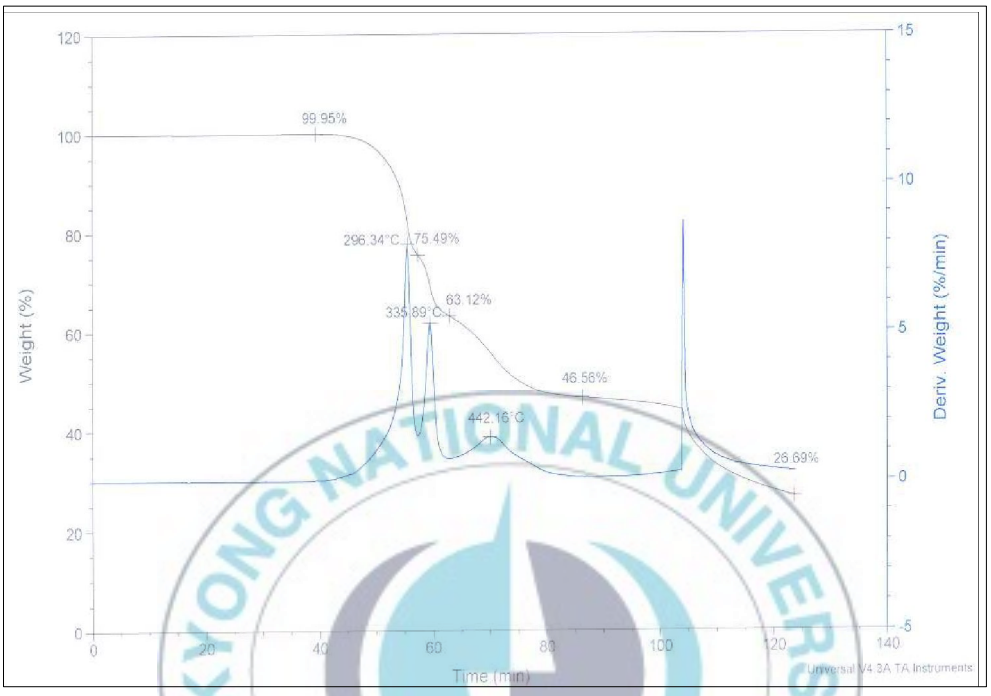


Figure 19. TGA of the RDP.

열분해 온도를 확인하기 위하여 TGA를 측정하였다. 296℃, 335℃, 442℃에서 순차적으로 분해가 일어남을 확인 할 수 있었다. TPP의 경우 209℃ 근처에서 분해가 발생하기 때문에 미반응된 TPP는 없다고 판단할 수 있다. 여러 가지의 분해 온도를 가지는 이유는 반응 시 TPP의 연결부위로 들어가는 resorcinol이 하나로 연결되는 것이 아니라 2~3개 또는 그 이상의 수로 연결될 수도 있기 때문에 그에 따른 원인이라고 생각된다.

4.3. Phosphonium Nitron계 난연제의 분석

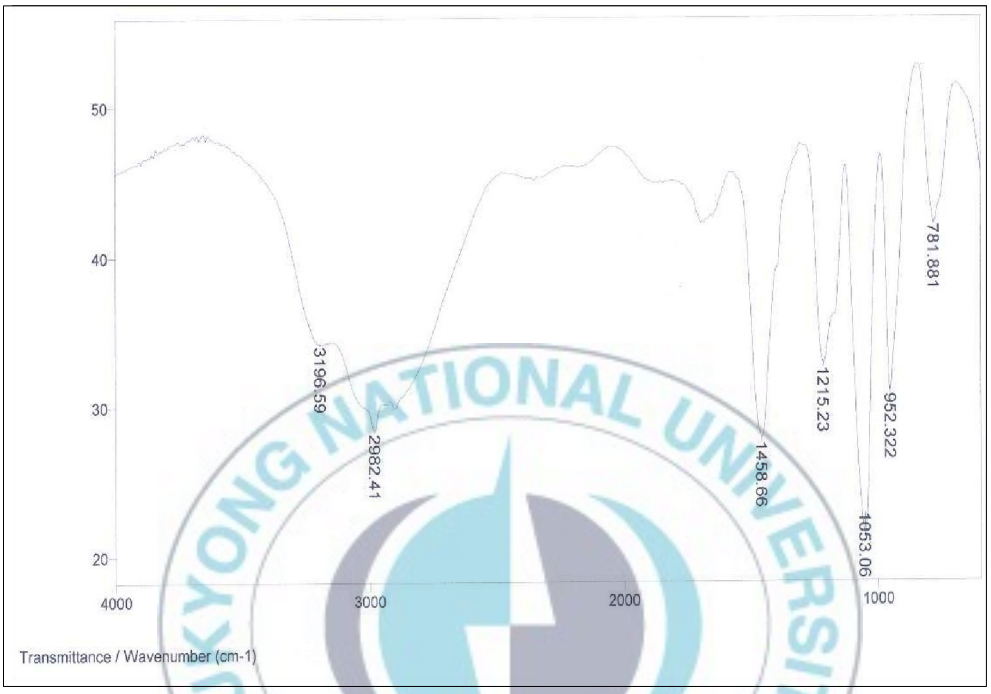


Figure 20. The IR spectrum after P_2O_5 dropping in Ethanol.

Figure 20은 ethanol에 phosphorus oxide 적가 후의 IR spectrum이다. monoalkyl phosphate의 합성 유무를 확인하였다. 725~845cm^{-1} 범위에서 P-O peak, 1240~1300cm^{-1} 사이에서 P=O peak 확인하였다.

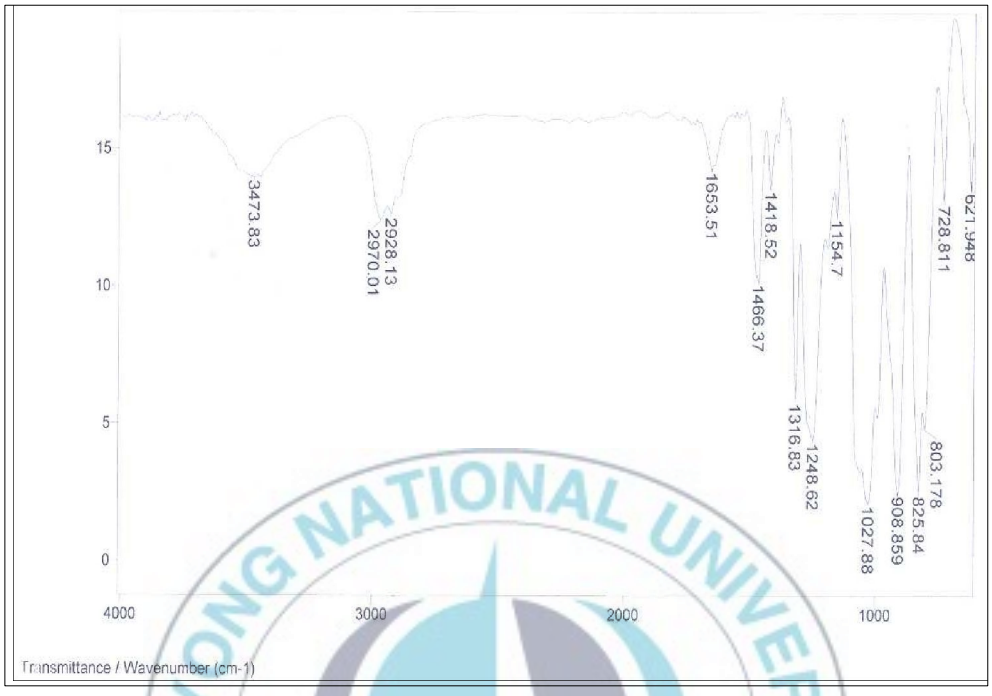


Figure 21. The IR spectrum of the Phosphonium Nitron flame retardant.

Figure 21는 Phosphonium Nitron계 난연제의 IR spectrum이다. 3400cm^{-1} 부근에서 생긴 peak로 N-H기의 존재 여부를 확인 하였다. Phosphorus oxycloride의 투입 후 진행되는 반응에서 다량의 HCl 가스가 발생하게 된다. 반응이 완료 되는 시점도 HCl 가스가 더 이상 발생하지 않을 때이다. Cl 의 유무로 합성이 진행되었는 가를 확인 할 수가 있었다.

.

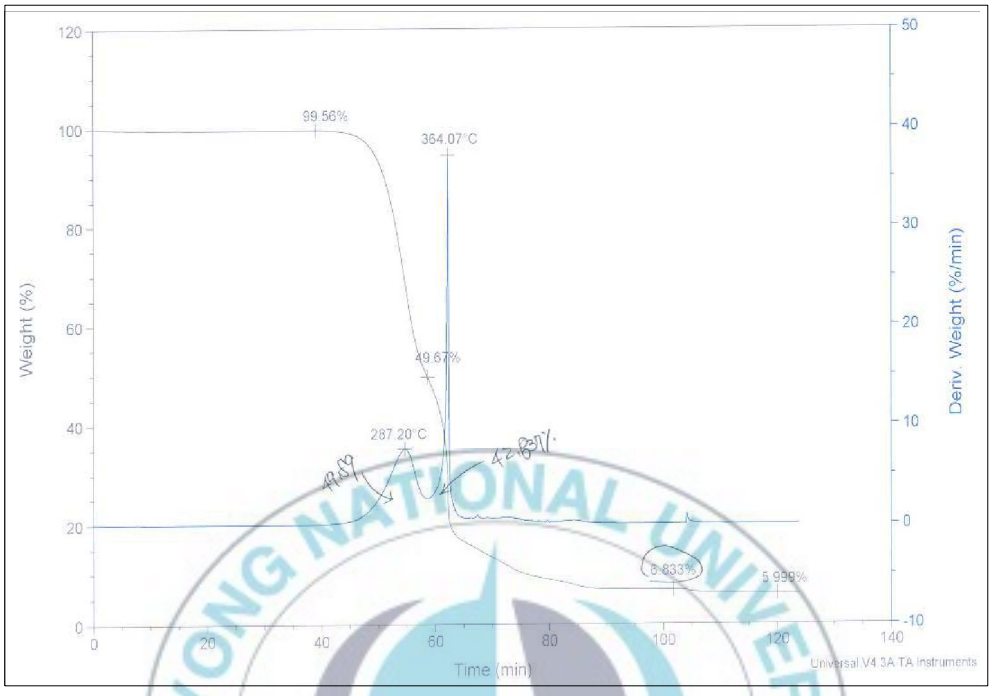


Figure 22. TGA data of the Phosphonium Nitron flame retardant.

Figure 22에서 보는 바와 같이 열분해 온도는 두가지로 나왔으며 분해되는 비율도 비슷한 것을 확인 할 수 있었다. 포스페이트 부분이 287℃ 부분에서 먼저 분해가 일어남을 확인 할 수 있었고, ammonium phosphate 부분은 364℃에서 분해 됨을 확인하였다. 상대적으로 열안정성이 낮은 포스페이트 부분이 먼저 분해되면서 그림과 같은 결과가 나타난다고 판단된다.

4.4. 우레탄 폼의 난연성 및 기계적 특성 분석

Table 11. The table of property of material according to the content of a A type flame retardant

Sample No.	Foam-1	Foam-2	Foam-3	Foam-4
R액 / P액	10 / 5.5			
A (R액 대비 %)	2	3	6	8
연소성 및 물성 시험 결과				
가열시간 (sec)	15	15	15	15
잔염시간 (sec)	100 ↑	40.5	44.5	54.8
산소 지수(LOI)	19	20	21.5	22.0
발포 배율 (%)	365	363	359	356
반발탄성	32	30	31	32
비중 ON	0.208	0.213	0.229	0.254
비중 OFF	0.204	0.203	0.224	0.248
경도	63	63	65	68
인열강도 (kg/cm)	4.42	3.79	3.85	3.71
인장강도 (kg/cm^2)	10.4	11.8	14.6	18.8
신장율 (%)	24	25	29	32
영구압축줄음율 (%)	81.2	80.7	78.4	76.2
CT (sec)	11	15	15	15
RT (sec)	85	110	120	118
TFT (sec)	374	400	469	562

Table 11은 A type 난연제의 첨가량에 따른 물성표 나타낸 것이다.

Table 12. The table of property of material according to the content of a A type flame retardant

Sample No.	Foam-5	Foam-6	Foam-7	Foam-8
R액 / P액	10 / 5.5			
A (R액 대비 %)	10	20	30	40
연소성 및 물성 시험 결과				
가열시간 (sec)	15	15	15	15
잔염시간 (sec)	62.3	48.5	33.1	38.5
산소 지수(LOI)	22.3	23.5	24.1	23.5
발포 배율 (%)	353	338	325	317
반발탄성	34	29	29	38
비중 ON	0.276	0.312	0.330	0.351
비중 OFF	0.268	0.319	0.333	0.357
경도	72	67	65	55
인열강도 (kg/cm)	3.83	3.02	2.76	1.88
인장강도 (kg/cm^2)	21.0	19.6	17.9	12.2
신장율 (%)	35	40	35	35
영구압축줄음율 (%)	68.9	57.2	48.4	38.6
CT (sec)	12	15	19	21
RT (sec)	130	157	170	200
TFT (sec)	605	691	820	920

Table 12는 A type 난연제의 첨가량에 따른 물성표를 나타낸 것이다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

Table 13. The table of property of material according to the content of a B type flame retardant

Sample No.	Foam-9	Foam-10	Foam-11	Foam-12
R액 / P액	10 / 5.5			
B (R액 대비 %)	2	3	6	8
연소성 및 물성 시험 결과				
가열시간 (sec)	15	15	15	15
잔염시간 (sec)	100↑	54.6	48.2	50.2
산소 지수(LOI)	19.5	20.5	22.5	23.0
발포 배율 (%)	365	363	359	356
반발탄성	30	29	29	29
비중 ON	0.201	0.212	0.218	0.228
비중 OFF	0.194	0.211	0.216	0.229
경도	66	72	70	70
인열강도 (kg/cm)	3.65	3.65	3.58	3.42
인장강도 (kg/cm^2)	9.4	9.3	11.3	13.1
신장율 (%)	25	28	34	42
영구압축줄음율 (%)	77.4	78.2	76.4	75.1
CT (sec)	13	14	14	15
RT (sec)	142	159	158	152
TFT (sec)	435	443	505	551

Table 13은 B type 난연제의 첨가량에 따른 물성표를 나타낸 것이다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

Table 14. The table of property of material according to the content of a B type flame retardant

Sample No.	Foam-13	Foam-14	Foam-15	Foam-16
R액 / P액	10 / 5.5			
B (R액 대비 %)	10	20	30	40
연소성 및 물성 시험 결과				
가열시간 (sec)	15	15	15	15
잔염시간 (sec)	44.8	41.5	35	32
산소 지수(LOI)	23.5	24.0	24.5	25.0
발포 배율 (%)	348	338	325	317
반발탄성	29	28	28	25
비중 ON	0.242	0.257	0.270	0.265
비중 OFF	0.238	0.249	0.268	0.249
경도	72	57	55	58
인열강도 (kg/cm)	3.31	3.25	3.12	3.00
인장강도 (kg/cm^2)	14.3	15.0	16.1	15.9
신장율 (%)	45	50	50	45.0
영구압축줄음율 (%)	72.9	71.1	67.6	70.9
CT (sec)	19	25	29	33
RT (sec)	172	183	190	216
TFT (sec)	627	767	906	1,052

Table 14는 B type 난연제의 첨가량에 따른 물성표를 나타낸 것이다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

Table 15. The table of property of material according to the content of a C type flame retardant

Sample No.	Foam-17	Foam-18	Foam-19	Foam-20
R액 / P액	10 / 5.5			
C (R액 대비 %)	2	3	6	8
연소성 및 물성 시험 결과				
가열시간 (sec)	15	15	15	15
잔염시간 (sec)	100↑	84.8	66.4	61.2
산소 지수(LOI)	18.8	20.4	21.0	21.5
발포 배율 (%)	365	363	359	356
반발탄성	30	31	32	34
비중 ON	0.210	0.216	0.231	0.252
비중 OFF	0.204	0.211	0.230	0.250
경도	62	65	67	69
인열강도 (kg/cm)	4.32	4.30	4.21	3.97
인장강도 (kg/cm^2)	12.8	13.6	15.4	19.8
신장율 (%)	26	28	31	30
영구압축줄음율 (%)	79.2	78.8	76.7	78.0
CT (sec)	12	14	14	15
RT (sec)	75	105	130	125
TFT (sec)	381	317	502	570

Table 15는 C type 난연제의 첨가량에 따른 물성표를 나타낸 것이다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

Table 16. The table of property of material according to the content of a C type flame retardant

Sample No.	Foam-21	Foam-22	Foam-23	Foam-24
R액 / P액	10 / 5.5			
C (R액 대비 %)	10	20	30	40
연소성 및 물성 시험 결과				
가열시간 (sec)	15	15	15	15
잔염시간 (sec)	52.7	47	42	36
산소 지수(LOI)	22.5	24.5	24.0	25.5
발포 배율 (%)	353	338	325	317
반발탄성	31	30	29	27
비중 ON	0.278	0.302	0.329	0.357
비중 OFF	0.277	0.297	0.324	0.348
경도	71	69	67	63
인열강도 (kg/cm)	4.08	3.27	3.08	2.35
인장강도 (kg/cm^2)	22.5	18.4	16.9	13.9
신장율 (%)	34	41	38	37
영구압축줄음율 (%)	74.6	67.2	56.7	51.0
CT (sec)	15	15	17	19
RT (sec)	120	145	162	192
TFT (sec)	595	650	749	878

Table 16은 C type 난연제의 첨가량에 따른 물성표를 나타낸 것이다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

Table 17. The table of property of material according to the content of a halogen flame retardant

Sample No.	Foam-25	Foam-26	Foam-27
R액 / P액		10 / 5.5	
TCPP (R액 대비 %)	5	10	15
연소성 및 물성 시험 결과			
가열시간 (sec)	15	15	15
잔염시간 (sec)	73	50.7	37
산소 지수(LOI)	21.5	22.5	23
발포 배율 (%)	360	353	345
반발탄성	30	29	28
비중 ON	0.267	0.272	0.280
비중 OFF	0.255	0.263	0.275
경도	69	67	66
인열강도 (kg/cm)	4.12	3.57	3.02
인장강도 (kg/cm^2)	20.4	19.1	18.5
신장율 (%)	50	43	35
영구압축줄음율 (%)	74.2	71.6	68.2
CT (sec)	21	24	25
RT (sec)	119	126	151
TFT (sec)	625	875	1,015

Table 17은 할로겐계 난연제의 첨가량에 따른 물성표를 나타낸 것이다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

Table 18. The table of property of material according to the content of a halogen flame retardant

Sample No.	Foam-28	Foam-29	Foam-30
R액 / P액		10 / 5.5	
TCPP (R액 대비 %)	20	30	40
연소성 및 물성 시험 결과			
가열시간 (sec)	15	15	15
잔염시간 (sec)	21.5	8.8	1.7
산소 지수(LOI)	23.3	24.5	26.0
발포 배율 (%)	338	325	317
반발탄성	29	27	28.5
비중 ON	0.253	0.288	0.315
비중 OFF	0.255	0.287	0.314
경도	65	57	53
인열강도 (kg/cm)	4.02	2.62	2.15
인장강도 (kg/cm^2)	18.0	16.3	14.3
신장율 (%)	30	30	29
영구압축줄음율 (%)	79.1	65.3	63.9
CT (sec)	28	30	31
RT (sec)	177	214	238
TFT (sec)	1,062	1,283	1,438

Table 18은 할로겐계 난연제의 첨가량에 따른 물성표를 나타낸 것이다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

Table 19. The table of property of material according to the content of a flame retardant

Sample No.	Foam-31	Foam-32	Foam-33
R액 / P액		10 / 5.5	
MC (R액 대비 %)	5	10	15
연소성 및 물성 시험 결과			
가열시간 (sec)	15	15	15
잔염시간 (sec)	145	130	125
산소 지수(LOI)	19.0	21.0	21.5
발포 배율 (%)	360	353	345
반발탄성	30	30	29
비중 ON	0.210	0.224	0.236
비중 OFF	0.204	0.223	0.229
경도	70	72	72
인열강도 (kg/cm)	4.64	4.58	4.70
인장강도 (kg/cm^2)	21.7	20.3	20.7
신장율 (%)	28	28	36
영구압축줄음율 (%)	84.2	85.3	80.9
CT (sec)	19	21	22
RT (sec)	108	135	140
TFT (sec)	595	611	633

Table 19는 MC의 첨가량에 따른 물성표를 나타낸 것이다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

Table 20. The table of property of material according to the content of a flame retardant

Sample No.	Foam-34	Foam-35	Foam-36
R액 / P액		10 / 5.5	
MC (R액 대비 %)	20	30	40
연소성 및 물성 시험 결과			
가열시간 (sec)	15	15	15
잔염시간 (sec)	112	110	95
산소 지수(LOI)	21.5	22.5	22.5
발포 배율 (%)	338	325	317
반발탄성	27	28	25
비중 ON	0.263	0.271	0.289
비중 OFF	0.257	0.277	0.287
경도	73	75	75
인열강도 (kg/cm)	4.63	4.54	4.10
인장강도 (kg/cm^2)	19.9	20.1	19.9
신장율 (%)	42	45	38
영구압축줄음율 (%)	83.0	85.3	75.5
CT (sec)	25	28	29
RT (sec)	138	141	145
TFT (sec)	700	772	808

Table 20은 MC의 첨가량에 따른 물성표를 나타낸 것이다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

4.4.1. 난연제 함량에 따른 우레탄 폼의 난연성 변화

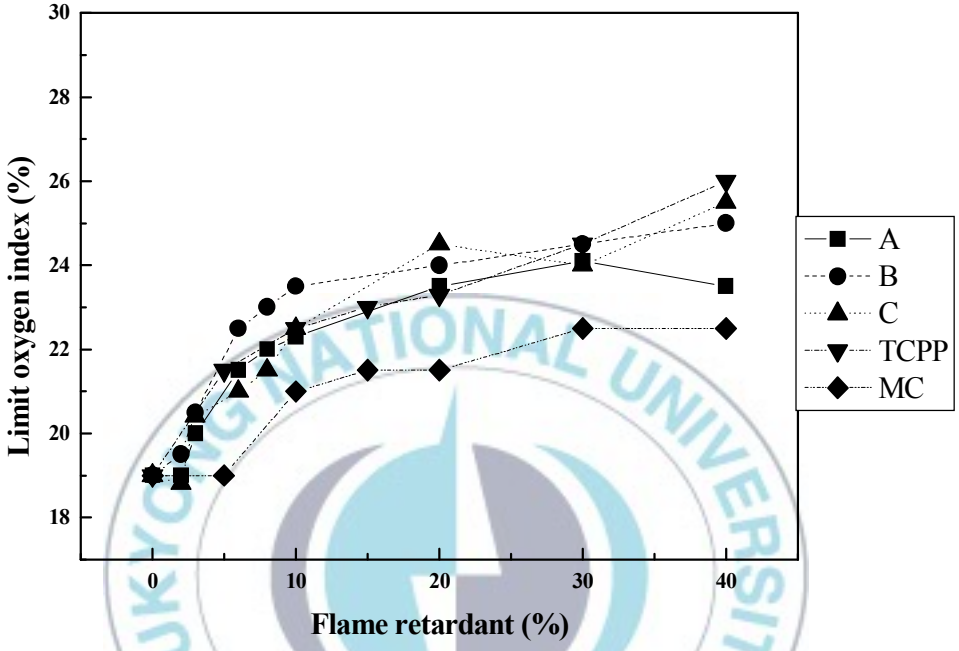


Figure 23. The LOI change comparison according to the content of a flame retardant.

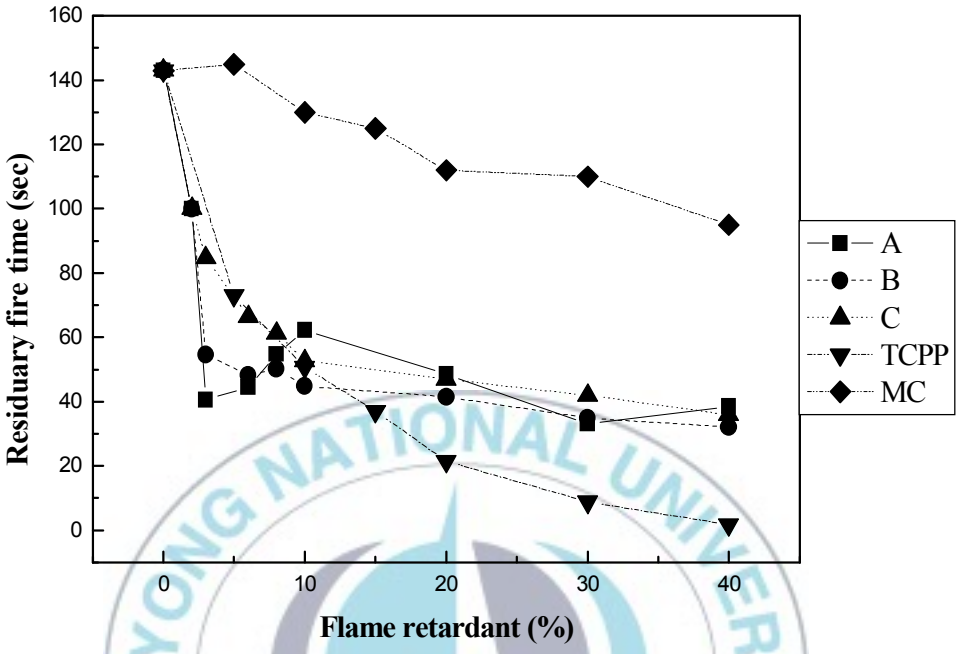


Figure 24. The fire residue time change comparison according to the content of a flame retardant.

Figure 23은 각 난연제별 함량에 따른 LOI 값을 측정하여 비교한 그래프이다. 할로겐계 난연제인 TCPP가 가장 우수하고 다음 C, B, A, MC순으로 LOI 값이 우수함을 알 수 있었다. C type의 경우 인과 질소의 시너지 효과로 인한 intumescence효과로 인하여 B, C 보다 우수한 난연성을 보인다고 생각된다. C type 보다 B type이 난연성이 우수한 이유는 분자 골격에 상대적으로 많은 alryl기를 가지고 있어 선형의 치환기가 붙은 C type에 비해 우수한 것이라 생각된다.

MC의 경우 단독으로 사용되는 경우가 거의 없고 난연보조제의 성격이 강하기 때문에 가장 낮은 난연성을 가지는 것으로 판단된다.

Figure 24는 난연제별 함량에 따른 잔염시간을 나타낸 그래프이다. 잔염시간의 차이는 LOI 값의 차이와 같은 이유에서 나타난다고 생각된다.

4.4.2. 난연제 함량에 따른 우레탄 폼의 기계적 특성 변화

첨가 난연제에 따른 우레탄 폼의 기계적 특성 변화를 측정하는 것이 이번 실험의 중요한 과제 중 하나이다. 얼마나 특성 변화의 폭이 작은가에 따라 합성 난연제가 할로겐계 난연제를 대체하여 사용될 수 있을 것인가를 알아 볼 수 있을 것이다.

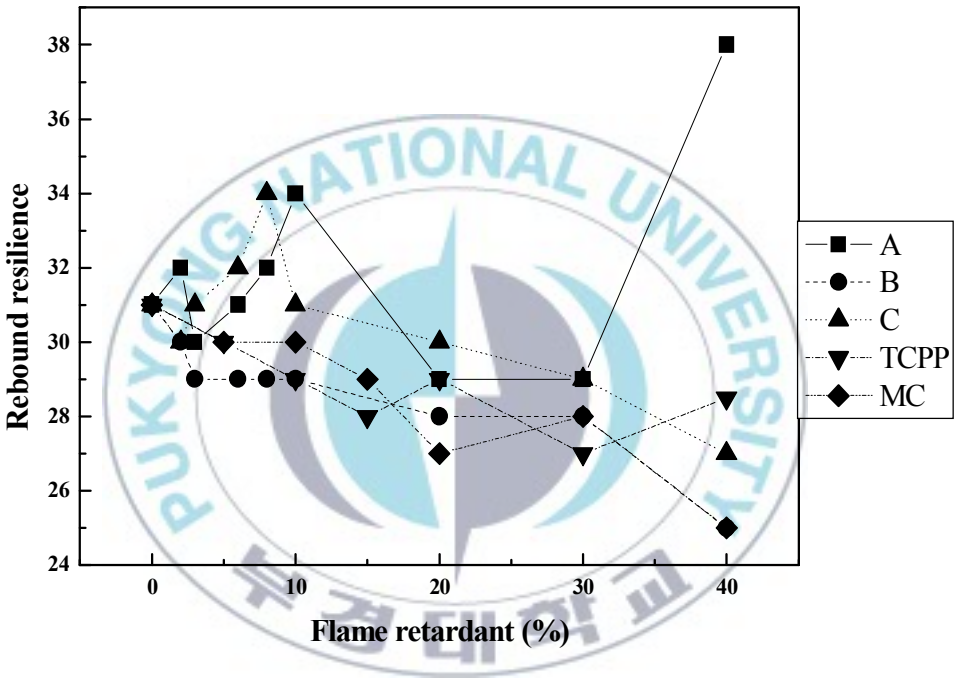


Figure 25. The Rebound resilience change comparison according to the content of a flame retardant.

Figure 25는 난연제별 함량에 따른 우레탄 발포체의 반발탄성의 변화를 비교한 그래프이다. 반발탄성은 MC를 제외하고 TCPP와 합성 인계 난연제 모두 첨가량에 따라 감소함을 확인 할 수가 있었다. 변화의 폭은 TCPP가 가장 작았다.

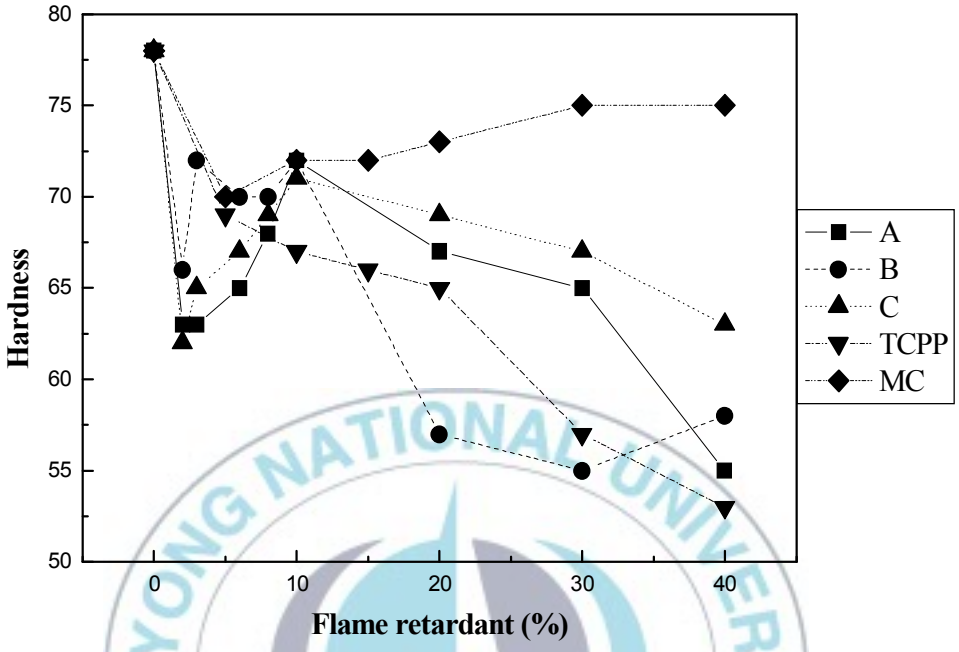


Figure 26. The hardness change comparison according to the content of a flame retardant.

발포체의 경도 감소의 이유는 발포 시 가교밀도의 감소하면서 감소하는 것이라 볼 수 있다. 가교밀도의 감소 이유는 첨가된 난연제가 우레탄 폼 발포 시에 불순물로 작용하여 가교도 증가의 방해요소가 되었다고 판단 된다. 모든 난연제에서 경도가 감소하는 경향을 보였으며 TCPP가 감소의 폭이 가장 컸으며 MC가 가장 작았다. 각 난연제별로 변화의 폭이 다른 이유는 분자량에 의한 결과라고 판단된다. R액을 기준으로 동일한 양의 난연제를 넣었기 때문에 분자량이 큰 난연제 일수록 발포체의 빈 공간 안에 충진되는 부피가 크기 때문에 이러한 결과가 나타난다고 판단된다.

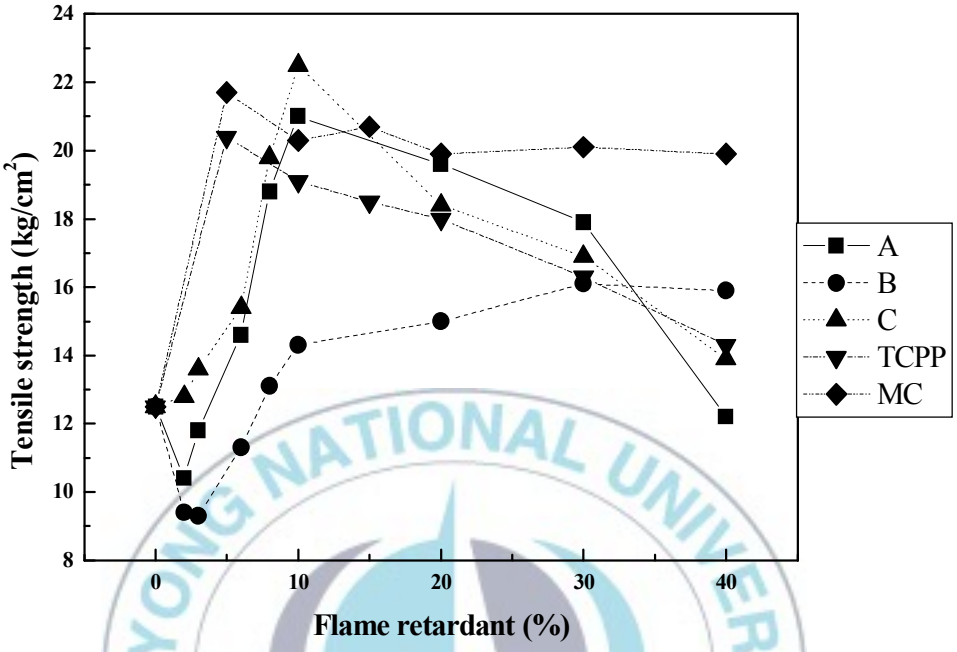


Figure 27. The Tensile strength change comparison according to the content of a flame retardant.

인장강도는 부피 200×100×10 (mm) 몰드에서 만들어진 발포체를 24시간 숙성시킨 후 skiving 하여 skin 층을 날린 후 인장 시편을 제조하였다. 두께에 대한 차이로 생기는 data의 편차를 최소화하기 위해 시편의 두께를 5mm로 고정하였고, 각 발포체당 5개의 시편을 측정하여 최고값과 최저값을 제외하고 측정한 나머지 값의 평균값을 취하였다. Figure 27은 난연제 별 인장강도의 측정값을 비교한 것이다. A,B,C type의 난연제와 TCPP의 경우 인장강도가 난연제 함량이 10%가 될 때까지 증가하다 그 이상의 난연제가 첨가되면 다시 감소함을 확인하였다.

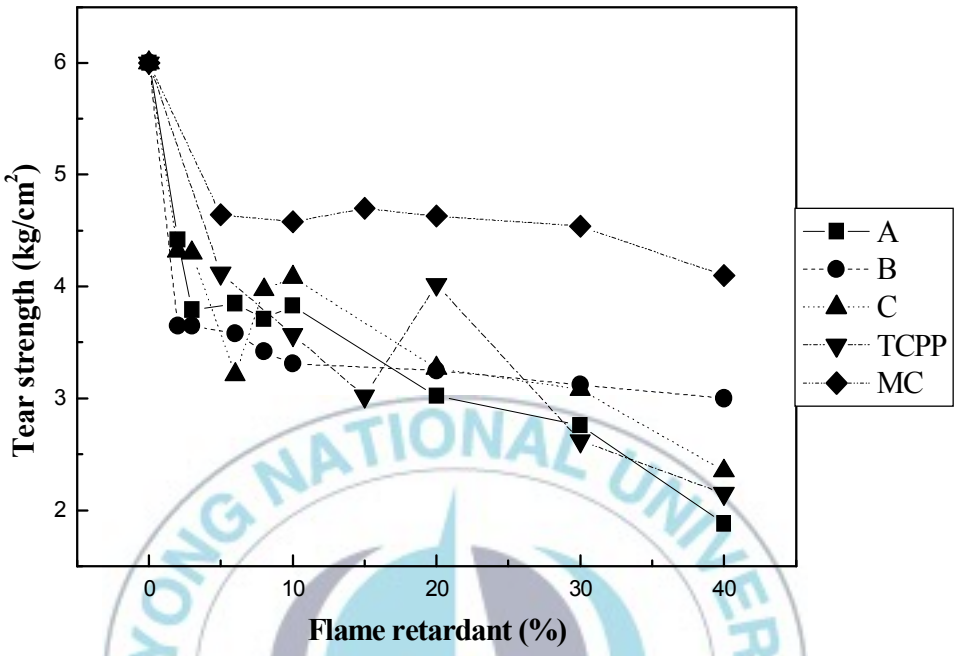


Figure 28. The Tear strength change comparison according to the content of a flame retardant.

인열강도는 발포체의 찢어짐 강도이다. 이것은 내부 인력과 긴밀한 관계가 있으며 불순물이 첨가될 경우 그것이 기핵제 역할을 하여 폼의 안정화를 방해하기 때문에 강도가 약해질 수 있다. 그리고 찢어짐이 한쪽으로 생길 경우 셀이 조밀하고 셀 벽이 두꺼운 skin 층에서 찢어져 정확한 값을 얻을 수가 없기 때문에 찢어짐이 일정하기 위해서는 셀의 올바른 분포와 균일한 셀 형성이 필요하다. Figure 28은 난연제 함량에 따른 인열강도의 변화를 비교한 것이다. 인열강도는 모든 난연제에서 전체적으로 감소함을 확인하였다. 변화의 폭은 MC가 가장 작고 A가 가장 컸다.

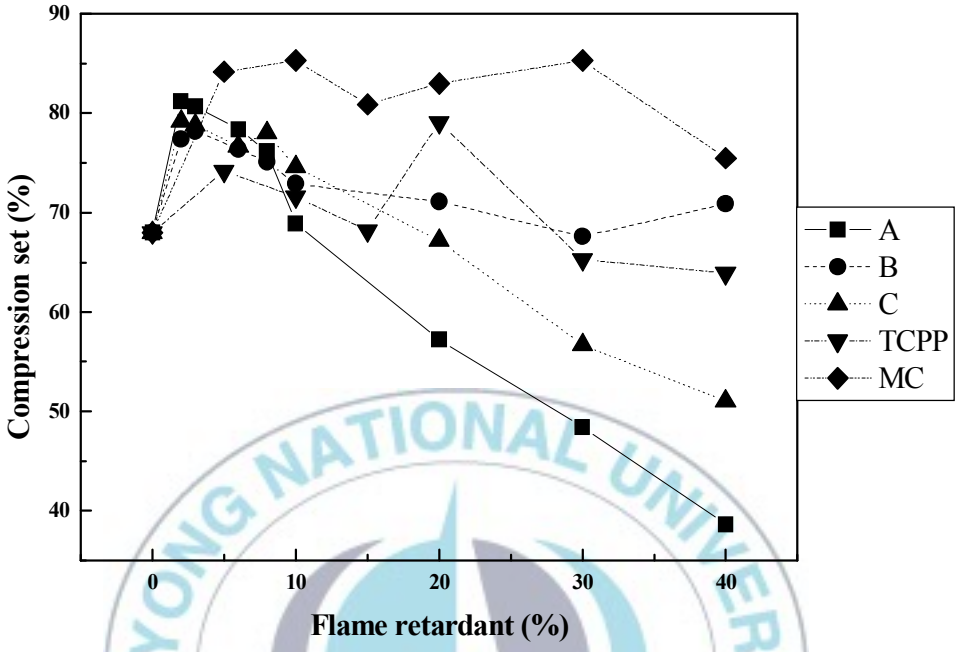


Figure 29. The compression set change comparison according to the content of a flame retardant.

영구압축줄음률의 변화는 A, C type의 난연제를 제외하고 다른 난연제의 경우 큰 변화의 폭은 관찰 할 수가 없었다.

4.4.3. 난연제 함량에 따른 우레탄 폼의 반응성 변화

우레탄 발포 시 불순물이 들어가게 되면 반응성이 떨어진다는 것은 이미 알려진 얘기이다. 난연제 역시 filler로 들어가지만 우레탄 발포체의 발포 시 불순물로 작용하게 된다. 그렇기 때문에 우레탄의 발포를 지연시키게 된다.

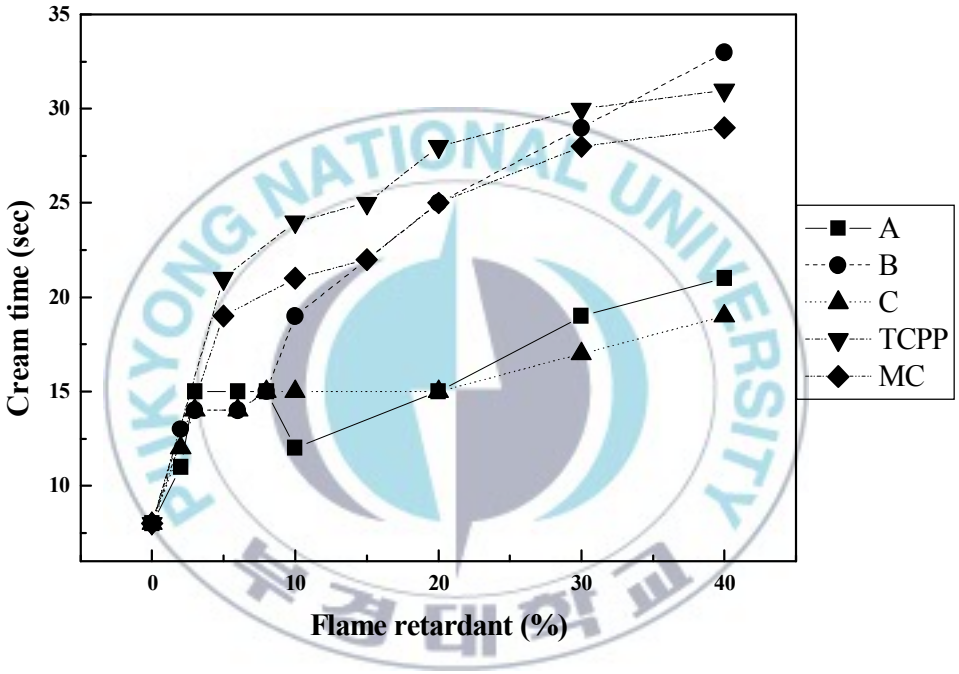


Figure 30. Cream times change comparison according to the content of a flame retardant.

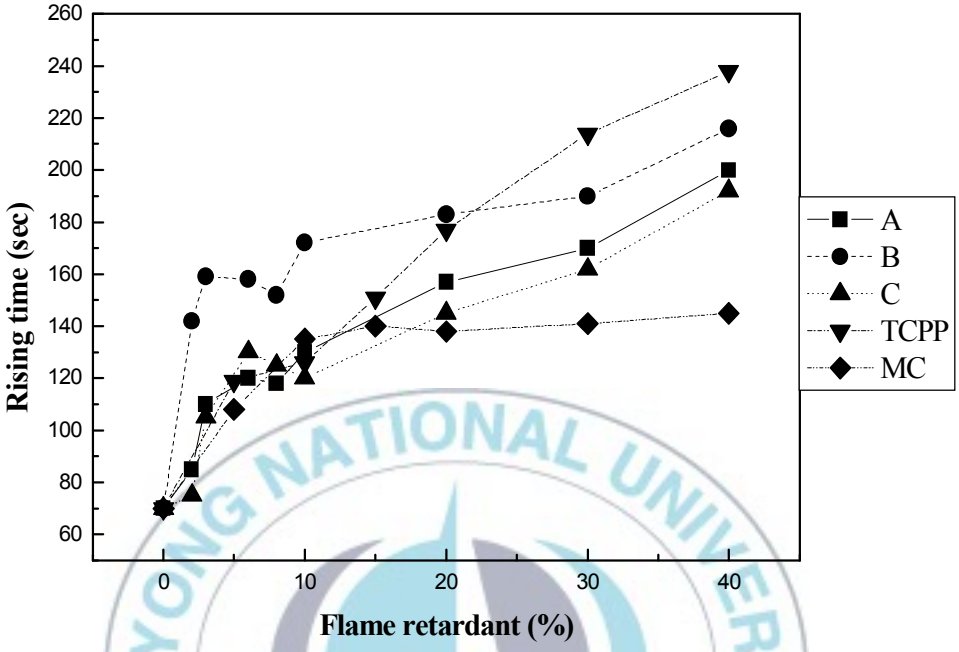


Figure 31. Rising times change comparison according to the content of a flame retardant.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

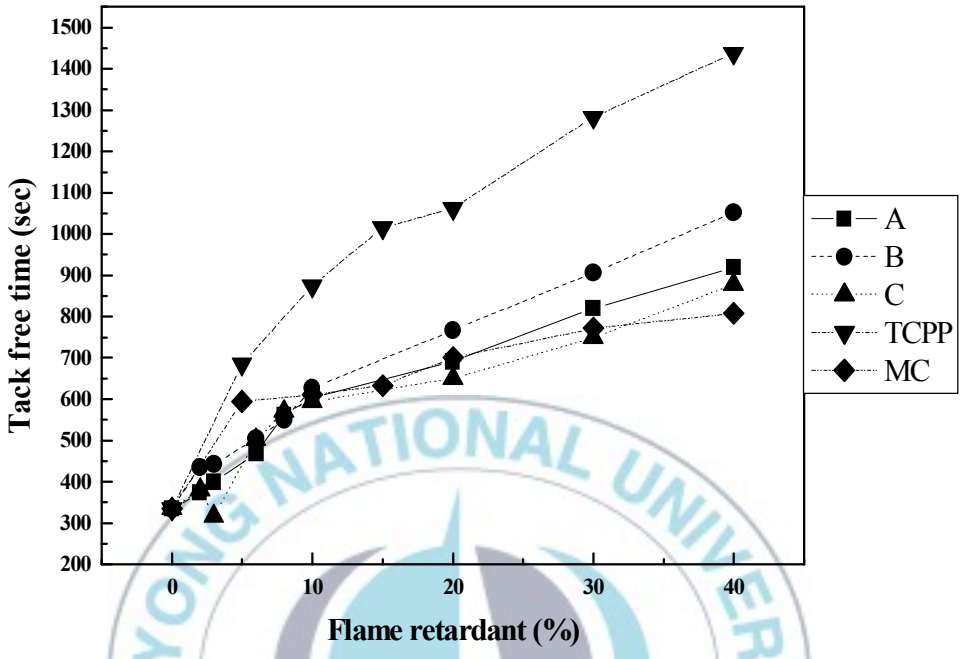


Figure 32. Tack free times change comparison according to the content of a flame retardant.

Figure 30은 난연제별 함량에 따른 CT의 변화를 비교한 그래프이고 figure 31은 RT, figure 32는 THT를 나타낸 그래프이다. 모든 그래프를 종합적으로 보았을 때, C type의 난연제가 가장 반응성에 미치는 영향이 적었으며, 다음으로 MC, B, C, TCPP의 순으로 반응성에 미치는 영향이 적었다. 이와 같은 결과가 발생한 첫 번째 원인으로 MC의 경우는 성상이 고상이고 C type은 고점도 액상, B, C, TCPP의 경우에는 묽은 액상의 난연제이다. 이에 따라 R액에 난연제를 넣고 분산시켰을 때 얼마나 제대로 분산이 되었는지에 따른 차이가 발생 될 수도 있다. 하지만 실험 시 충분한 시간의 교반으로 인해 충분히 분산되었다고 생각한다. 이미 알려진 바로 우레탄 발포의 filler 중 액상물질이 고상물질보다 더 발포를 지연시킨다고 알려져있다. 이에 따른 요인으로 인해 위와 같은 결과가 나타난다고 판단된다.

제 5 장. 결론

할로겐계 난연제의 사용에 대한 각 종 환경규제가 심화 되면서 할로겐계를 대체 할 수 있을만한 난연제를 개발하기 위하여 diaryl alkyl phosphate ester계(A), aromatic phosphate ester계(B), phosphonium nitron계(C) 난연제를 합성하여 우레탄 발포체에 적용해 보았다. 또한 제조된 발포체가 난연성을 가지고 있는지, 어떠한 기계적 특성을 보이는지 측정하였다.

각 난연제의 도입으로 인한 발포체의 난연성을 확인해 본 결과 난연제의 함량이 증가할수록 난연성이 증가하지만 합성 난연제 3가지 모두 할로겐계 난연제(TCPP)보다 낮은 난연 효과를 보였다. 하지만 B, C type난연제의 경우 함량이 R액 대비 10%이상 첨가 시 TCPP와 유사한 정도의 난연성이 확보됨을 확인 할수 있었다. 난연제의 함량이 증가하면 수지의 기계적 특성이 저하되게 된다. 난연제 함량에 따른 발포체의 기계적 특성을 조사하였다.

반발탄성, 경도, 인열강도, 영구압축줄음률은 발포체 내에 난연제에 의한 가교 밀도의 저하로 인해 감소됨을 알 수 있었다. 그러나 인장강도와 비중은 증가 하였다. 난연제가 우레탄 발포체에 들어감에 의한 물성의 변화는 피할 수 없다. 다만 TCPP에 비해 얼마나 작은 물성 변화의 폭을 보이는지가 관점이다. Aromatic phosphate ester계 난연제와 phosphonium nitron계 난연제가 함량 변화에 따른 기계적 특성의 변화 폭이 할로겐계 난연제보다 우수함을 확인 할 수 있었다. 그리고 난연제가 우레탄 폼의 발포 과정에서 미치는 반응성을 알아보기 위하여 CT, RT, TFT를 측정하였다. CT, RT, TFT 모두 난연제 함량이 증가함에 따라 시간이 증가함을 확인 할 수 있었다.

반응성의 확인 결과 A, C type 난연제, diaryl alkyl phosphate ester 계, phosphonium nitron계 난연제가 할로겐계 난연제 보다 우수함을 확인 할 수 있었다. 난연성, 기계적 특성 그리고 우레탄 폼의 반응성을 비교해본 결과 합성 난연제 중 phosphonium nitron계 난연제가 가장 할로겐계 난연제를 대체 할만한 난연제로 적합하다고 생각된다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

제 6 장. 참고 문헌

1. J. Green, in Fire Retardant of Polymeric Materials, A. F. Grand and C. A. Willkie, Editors, New York : Marcel Deeker, Chap.5(2000)
2. G. L. Nelson in Fire and Polymer Ⅱ, G. L. Nelson, Editor, ACS Symposium Series, 599, 579(1995)
3. 장복남, 최진환, 난연제 및 난연수지 연구 동향, Polymer Sience and Technology, Vol. 20, No. 1, February(2009)
4. 이민수, 김진환, 고분자용 난연 첨가제의 개발 현황, Prospectives of Industrial Chemistry, Vol. 8, No. 6(2005)
5. Bob A. Howell, Development of additives possessing both solid-phase and gas-phase flame retardant activities, Polymer degradation and stability, Vol. 93, p2052-2057(2008)
6. Sabyasachi Gaan, Effect of nitrogen additives on flame retardant action of tributyl phosphate : phosphorus-nitrogen synergism, Polymer degradation and stability Vol. 93, p99-108(2008)
7. Raj B. Durairaj, Resorcinol carbonate-based phosphate ester comopounds as flame retardants USP, No. US 7279515 B2, Oct. 9(2000)
8. 이광우, 김영만, Diphenyl-2-ethanolamidophosphate의 합성과 폴리에스테르 직물에 대한 방염성에 관한 연구, J. Kor. Soc. Cloth. Ind. Vol. 2, No. 2, p123-131(2000)
9. D. Hoang, J. Kim, and B. N. Jang, Synthesis and performance of cyclic phosphorus containing flame retardant, Polymer degradation and stability, Vol. 93, p2042-2047(2008)

10. J. Richardson and R. J. Dellar, Flame retardant polymer comoposition containing phosphonic acid salts, USP, No. 4972011(1990)
11. B. Nass and W. Wanzke, Synergistic flameproofing combination for polymer, USP, No. 6207736(2001)
12. M. Thirumal, Dipak Khastgir, G.B.Nando, Halogen-free flame retardant flame retardant PUF : Effect of melamine compounds on mechanical, thermal and flame retardant properties, Polymer degradation and stability Vol. 95, p1138-1145(2010)
13. Yeong-jin Chung, Younhee Kim, and Sangbum Kim, Flame retardant properties of polyurethane produced by the addition of phosphorus containing polyurethane, Journal of industrial and Engineering Chemistry 15, p888-893(2009)
14. Jan-Gerb Hansel, Halogen-free, flame-retardant polyurethane foam, USP, No. US 2008/0275152 A1, Nov. 6(2008)
15. H. Matsumoto, M. Koyama, and K. Yamauchi, Flame retardant resin composition, moldings there of and flame retardant, European Patent, No. 1312644, May. 5(2003)
16. Masato Homma, Shinichi Tamura, Flame retardant resin composition and molding product formed of the same, USP, 641069 B1, Aug. 7(2002)
17. Jonathan Smith Hill, Transesterification process, USP, No.6075158, JUN. 13(2000)