

# PU/Layer Silicate 복합체의 난연성

곽봉신 · 김정훈\* · 강영구\*\*

호서대학교 벤처전문대학원 첨단산업기술 · \*호서대학교 대학원 안전공학과

\*\*호서대학교 안전시스템공학과

## 1. 서 론

Polyurethane 발포체는 우수한 단열 및 흡음특성 그리고 반응물질인 polyol과 isocyanate의 성분 및 배합비에 따라 여러가지 제품군으로 특성 설계가 가능<sup>1)</sup>하여 LNG 저장탱크, LNG 유조선의 cryogenic insulator, 육상 및 해상용 냉동 및 냉장시설물, 가전제품, 건축단열판넬 등에 널리 사용되고 있다.<sup>2)</sup> 그러나 난연성의 결여로 화재 발생시 급격한 연소반응과 유해가스 발생을 동반하여 화재안전 및 건강보건상 중대한 단점을 가지고 있다. 본 연구진은 PU발포체의 물성개선을 통한 난연특성 연구의 일환<sup>3)</sup>으로서 montmorillonite, hectorite, vermiculite<sup>4)</sup>의 layer silicate를 urethane 원료물질과 혼성발포 공정을 통해 난연복합체를 제조하여 UL94V, LOI, Morphology 등의 시험을 수행하였다.

## 2. 이 론

일반적으로 polyurethane발포체는 polyol mixture(water, amine catalyst and silicone surfactant)와 diphenylmethane diisocyanate(MDI)의 addition polymerization에 의하여 발포 성형된다.<sup>5)</sup> 이와 같이 성형된 PU 발포체의 난연성 부여를 위해 일반적으로 첨가되는 Organic FR(Flame Retardant)의 대체 FR filler로서 첨가되는 layer silicate 배합 방식의 fire retardancy에 관한 mechanism을 규명하기 위하여 Kashiwagi는 char formation의 생성 및 제어 원리를 도입하였다.<sup>6)</sup>

다양한 종류와 형태로 첨가되는 fire retardant는 열분해 공정의 제어, 화염의 소멸, 화염으로부터 고분자표면까지의 열공급 감소의 3가지 방법 중 하나 혹은 복합적으로 작용하여 combustion cycle을 차단한다. 다시 말해 specific heat 증가효과에 따른 heat flux 감소, filler 도입에 의한 가연성물질 감소에 따른 발열량 저하, layer silicate 함유에 의한 crystalline water의 분해증발로 연소온도를 저하시키는 효과에 의하여 polymer의 combustion reaction을 제어하게 된다.<sup>7)</sup>(Fig. 1)

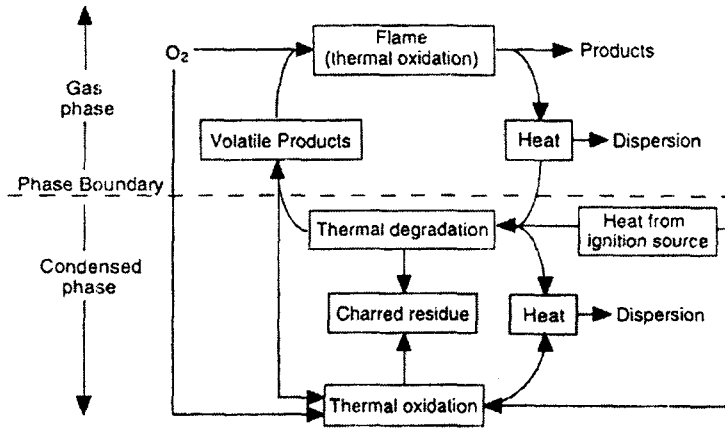


Fig. 1 Schematic of polymer combustion<sup>8)</sup>

### 3. 실험

#### 3.1 Raw Materials

본 실험에 사용된 원료물질은 polyol TF-300 [(주)태원케미칼], isocyanate는 동사의 COMSMONATE M-200을 사용하였다. Layer silicate는 Montmorillonite(ACC사), Hectorite (Bentone EW) 및 Vermiculite(미성산업)를 filler로서 60℃에서 진공건조한 후 사용하였다.

#### 3.2 Molding process

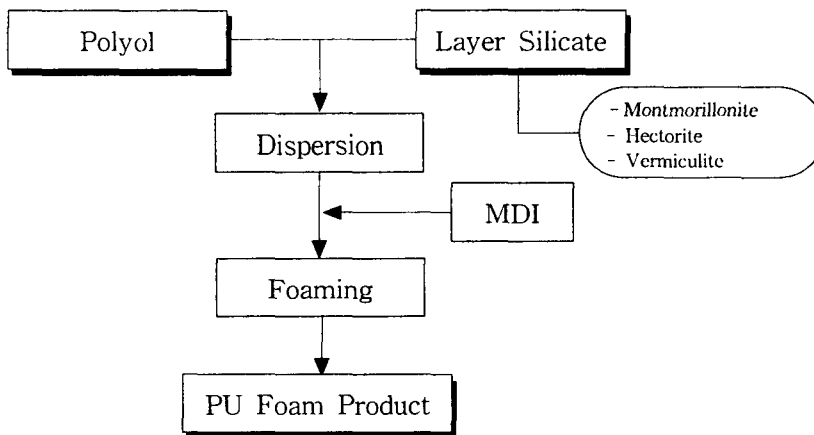


Fig. 2 Formation process of polyurethane foam<sup>9)</sup>

PU foam의 제조 공정은 Fig. 2와 같이 polyol에 난연성 filler로서 layer silicate인 montmorillonite, hectorite, vermiculite를 각각 2.5, 5, 7.5 wt(%)로 첨가하여 고속혼합기로 75℃에서 4Hr 동안 dispersion하였다. 혼합된 Slurry Reactant인 Isocyanate를 30~50℃에서 10min 동안 polyol 기준 1:1 비율로 첨가하여 균일하게 배합하였다. 배합된 원료물질은 homomixer에 의해 2000rpm에서 발포성형하였다.

### 3.3 Morphology 특성 시험

복합 성형체의 morphology는 각 성분의 혼합성, 발포여부, 균열 등을 판단하기 위해 50×50×20t로 PU 발포체를 slicing한 단면을 시편으로 제작하고 3000mesh의 초정밀 필름연마재(3M Imperial TM Lapping Fim)로 시편을 표면처리 후 세척하여 Vac. drying oven에서 60℃/24Hr 건조 후 Zoom Stereo Microscope(동원정밀, OSM -1)를 사용하여 ×60에서 측정하였다.

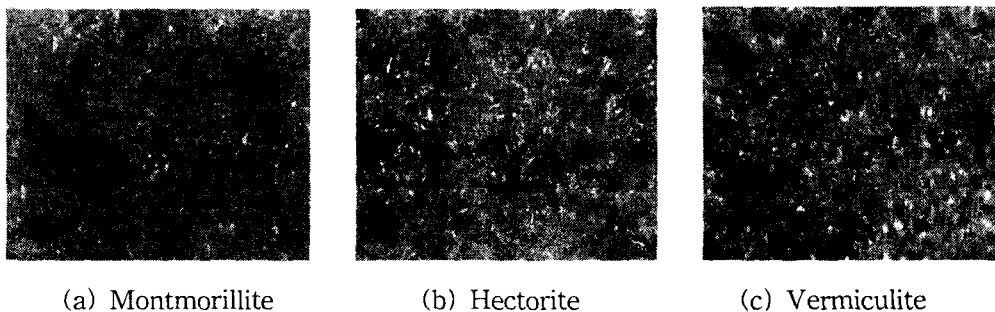


Fig. 3 Morphology of PU/layer silicate: 7.5 wt(%)

### 3.4 Flame retardancy 특성 시험

#### 1) LOI 시험

PU/layer silicate 복합 성형체의 LOI를 측정한 결과 PU virgin으로 발포된 시편의 LOI값 19와 비교하였을 때 난연성 filler를 첨가할수록 산소지수는 높아지는 특성을 나타내었으며, 그 수치는 layer silicate의 첨가량이 증가됨에 따라 비례하는 경향을 나타내었다.

Table 1. Test results of LOI(발포배율 15배 기준)

Type Ratio(%)	PU Virgin	Montmorillonite	Hectorite	Vermiculite
2.5	19	21	21	21
5	19	21	22	21
7.5	19	24	24	23

## 2) UL94V 시험

UL94V의 측정방법에 의해 5in×5in×0.5in의 난연성 측정 시험편을 제작하고 vertical 상태에서 시험 하단부에 10sec간 점화하여 연소시간 및 난연등급을 측정하였다.(Table 2) 시험결과 filler가 첨가되지 않은 PU와 비교하였을 때 UL94V-2 등급 이상의 결과값을 얻을 수 있었으며, 특히 layer silicate의 중량비 7.5%일 때 모든 시험에서 UL94V-1 등급을 나타내었다.

Table 2. Test results of UL-94V(발포배율 15배 기준)

Type Ratio(%)	PU Virgin	Montmorillonite	Hectorite	Vermiculite
2.5	Fail	UL94V-2	UL94V-2	UL94V-2
5	Fail	UL94V-2	UL94V-1	UL94V-2
7.5	Fail	UL94V-1	UL94V-1	UL94V-1

## 3.5 Tensile strength 특성 시험

PU/layer silicate의 기계적 강도시험 중 ASTM D638의 시험법에 의한 인장강도를 측정한 결과 Fig. 4와 같이 난연성 filler의 함량이 증가할수록 계면접착력은 상대적으로 감소하여 인장강도는 저하되는 특성을 나타내었다. 그러나 filler 함량이 2.5%일 때는 모든 성형체가 PU virgin의 인장강도 3.39kg/cm<sup>2</sup>의 값을 상회하였으며, 각 함량비에 있어 vermiculite가 가장 우수한 특성을 나타내었다.

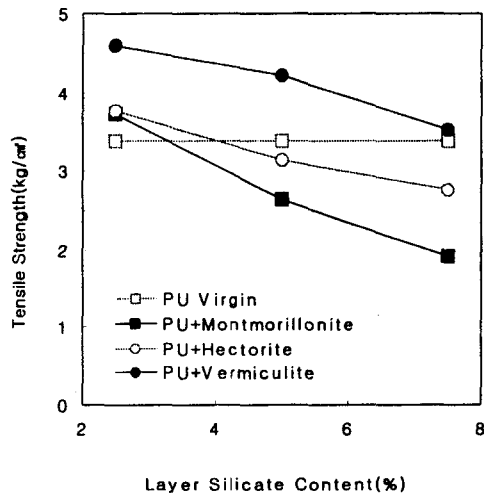


Fig. 4 Tensile strength of polyurethane foam

#### 4. 결 론

이상과 같이 polyurethane에 layer silicate로서 montmorillite, hectorite, vermiculite를 함량에 따라 혼합한 복합성형체를 제조하여 morphology, LOI, UL94V, 인장강도를 측정한 결과 다음과 같은 결론이 도출되었다.

- 1) Polyurethane 복합성형체에서 layer silicate의 함량이 증가될수록 성형체의 기포 size는 작아지며 조밀도는 높아지는 특성을 나타내었다.
- 2) PU 복합성형체의 LOI를 측정한 결과 난연성 filler가 첨가되지 않은 PU와 비교하여 layer silicate의 첨가량이 증가될수록 그 수치가 높아지는 특성을 나타내었으며, 함량 7.5wt(%) 혼합시 약 25%의 난연성 향상을 얻을 수 있었다.
- 3) PU 단독으로 성형된 복합체는 시편 점화후 25sec만에 완전연소가 발생하였으나, layer silicate를 혼합한 결과 UL94V-2등급 이상의 난연성을 나타내었다.
- 4) 인장강도를 이용한 기계적 특성을 고찰한 결과 filler 첨가량 증가에 따라 인장강도는 저하되는 특성을 나타내었으나, layer silicate가 미량 첨가되면 PU virgin보다 높은 수치를 보였으며 특히 vermiculite의 시험결과가 최적의 특성을 나타내었다.

#### 참고문헌

- 1) Michael Szycher, "Szycher's Handbook of Polyurethanes", CRC Press, pp 1-1~1-9, 1999.
- 2) Daniel Klemperer and Kurt C. Frisch, "Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology", N. Y. Hanser Publishers, pp 47-49, 1997.
- 3) Y. G. Kang, M. H. Cho, 난연성 Polyurethane/Vermiculite 복합성형체 제조 및 특성, 산업안전학회지, pp 113-117, 2000.
- 4) George Wypych, "Handbook of Fillers", Transcontinental Printing Inc., pp 43, 44, 75, 76, 165, 1999.
- 5) Krishnamurthi, Bharadwaj-Somaskandan, Shutov, Nano-and Micro-Fillers for Polyurethane Foams: Effect on Density and Mechanical Properties, Polyurethane Expo : September 30-October 3, 2001.
- 6) T. Kashiwagi, Polymer combustion and flammability - role of the condensed phase, 25th International Symposium on Combustion(Pittsburgh PA: Combustion Institute), pp 1423-37, 1994.
- 7) M. Le Bras, G. Camino, S. Bourbigot, R. Delobel, "Fire Retardancy of Polymers: The Use of Intumescence", The Royal Society of Chemistry, pp 113-122, 1998.
- 8) F. Grand, Charles A. Wilkie, "Fire Retardancy of Polymeric Materials", Marcel Dekker, Inc., pp 246-248, 2000.
- 9) Günter Oertel, "Polyurethane Handbook: 2nd Edition", N. Y. Hanser Publications, Inc., pp 406, 1994.