한국화재소방학회 논문지, 제20권 제4호, 2006년
[논 문]

T. of Korean Institute of Fire Sci. & Eng.
Vol. 20, No. 4, 2006

인계 화합물의 첨가에 의한 폴리우레탄의 난연성

Flame Retardant Properties of Polyurethane by the Addition of Phosphorus Compounds

정 영 진†

Yeong-Jin Chung†

국립강원대학교 삼척캠퍼스 소방방재학부

(2006. 10. 18. 접수/2006. 11. 24. 채택)

요 약

폴리우레탄에 인계 화합물을 첨가하여 폴리우레탄폼을 제조하였으며, 인계 화합물이 제조된 폴리우레탄폼의 기계적 물성과 난연성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다. 폴리우레탄과 인계 난연제인 Tri(chloroisopropyl) phosphate(TCPP), Triethyl phosphate(TEP), Trimethyl phosphate(TMP) 각각을 약 90°C에서 혼합시켜 혼합물로부터 제조된 경질 폴리우레탄폼에 대한 여러 실험을 통하여 기계적 물성뿐만 아니라 난연 효과도 상당히 향상됨을 확인하였다. Cone calorimeter를 이용하여 열방출율(heat release rate, HRR)을 측정하여 난연 첨가제의 함량에 따른 재료별 난연 특성을 평가하였다. 그리고 Scanning Electron Microscope(SEM)을 사용하여 난연제를 첨가하여 만든 폴리우레탄폼의 morphology를 관찰한 결과 순수한 폼과 마찬가지로 매우 균일한 형태의 cell 분포를 가짐을 확인하였다.

ABSTRACT

Polyurethane(PU) was mixtured by the treatment with flame retardants such as Tri(chloroisopropyl) phosphate(TCPP), Triethyl phosphate(TEP) and Trimethyl phosphate(TMP) at about 90°C. Rigid polyurethane foam was produced using the mixured products as flame retardants. The mechanical property and flammability of rigid polyurethane was investigated. The mixtured polyurethane shows reduced flammability over virgin polyurethane. Mechanical strength of mixtured polyurethane also shows as high as that of virgin polyurethane. In order to evaluate flame retardant properties of the mixtured polyurethane foams, heat release rate(HRR) of the foam was measured by cone calorimeter. Scanning electron micrograph of mixtured PU shows uniform cell morphology as virgin PU.

Keywords : Polyurethane, Flame retardants, Heat release rate(HRR), Cone calorimeter

1. 서 론

일상생활에 널리 사용되고 있는 다양한 고분자 물질들은 일반적으로 열에 불안정하며 쉽게 불에 타는 단점을 가지고 있다. 이것은 고분자 물질의 가장 큰 취약점이며, 가연성 물질로서 언제나 화재의 위험성을 내포하고 있다는 것을 말한다.[1)]

고분자 물질의 사용이 증가함에 따라 고분자 물질의 난연성을 개선하고자 하는 연구는 더욱 활발해지고 있으며, 주로 난연(flame retardant)제 또는 난연제(flame retardant agent)를 사용하여 고분자 물질의 난연성을 향상시키고 있다.

일반적으로 난연제는 구성성분에 따라 유기계와 무기계로 분류되는데 유기계는 주로 인계, 브롬계, 그리고 염소계로 분류되고 무기계는 수산화알루미늄, 안티몬 제품, 수산화마그네슘 등으로 분류된다. 또한 사용법에 의한 첨가형과 반응형으로 분류되는데 첨가형은 물리적으로 고분자 난연제를 첨가해 난연성을 향상시키는 경우를 말하며, 반응형은 고분자를 제조하는 과정에서 난연성을 갖도록 화학반응을 시켜 난연성의 향상을 얻는 방법이다. 이 두 가지 방법 중 현재 일반적으로 사용되는 물질의 난연화 방법은 첨가에 의한 것이 주를 이루고 있다.[2,3)] 최근 난연제에 대한 관심은 단순히 난연 효과 뿐만 아니라 저유해성, 저발연성, 저부

† E-mail: yjchung@kangwon.ac.kr

식성, 그리고 내열성을 모두 만족시키는 쪽으로 관심이 모아지고 있으며, 이 같은 이유로 인해 그 동안 주로 사용되어오던 할로겐 계통의 난연제 중 특히 브롬계통의 난연제가 유해성 문제로 인해 규제를 받고 있는 실정이다.[4,5]

한편, 대표적인 고분자 물질로서 폴리우레탄은 원부자재의 조성을 변화시킴에 따라 다양한 물성과 형태를 갖는 제품을 얻을 수 있는 장점이 있어 널리 사용되고 있다.[6] 다양한 폴리우레탄중 경질폴리우레탄폼은 가볍고 단열성능이 우수한 발포 플라스틱으로서 건축물의 단열재료, 샌드위치 패널의 심재, 자동차 내장재 등으로 널리 활용되고 있다. 그러나 이러한 장점에도 불구하고 화재에 노출되면 쉽게 착화되어 연소함에 따라 다량의 열과 연기를 방출하는 특성이 있어 상대적으로 화재에 취약한 단점이 있다.

폴리우레탄의 사용이 점차 증대되고 그 난연성 역시 중요시되고 있는 현재, 환경 친화적인 첨가형 난연제의 사용에 따른 다양한 연구가 필수적이라 할 수 있다. 외국의 경우 고분자재료들의 사용에 대한 화재시에 다양한 연구가 수행되고[7,8] 있으나 우리나라의 경우 고분자재료의 화재특성 연구가 미흡하며[9] 많은 연구가 필요한 실정이다.

화재발생시 고분자 재료의 안전성은 화재조건에 노출되었을 때의 착화성, 열방출율, 화재의 전파 및 연소가스의 유해성 등으로 평가할 수 있다.[10,11] 특히 외부열원에 의한 재료의 착화 및 열방출율은 화재의 성장과 전파에 직접적인 영향을 미치고 있어 정확한 열방출율 측정은 화재안전 측면에서 매우 중요한 요소로서 인식되고 있다.[12,13]

따라서 본 연구에서는 폴리우레탄의 효과적인 활용에 대한 화재 위험성을 개선하기 위하여 난연성을 첨가하는 총괄적인 절차를 고찰하였다. 즉, 인계 난연 화합물인 Tri(3)-chloropropyl phosphate(TCPP), Triethyl phosphate(TEP), Trimethyl phosphate(TMP)를 폴리우레탄에 첨가하여 경질 폴리우레탄폼을 제조하였다. 제조된 폼의 기계적인 물성을 측정하고, 또 cone calorimeter를 이용하여 열방출율(heat release rate, HRR)을 측정하여 적용된 재료별 난연 특성을 평가하였다.

2. 실 험

2.1 폴리우레탄폼의 제조

폴리우레탄과 인계 화합물을 중량비 1:3(폴리우레탄:인계화합물)로 환류기, 기계식 교반기, 온도계가 설치된 4구 둥근바닥 플라스크에 넣고 90°C에서 1~2시간 동안 교반하였다. 이와 같이 제조된 물질로 난연성 경질 폴리우레탄폼을 제조하였으며, 같은 방법으로 인계 화합물을 첨가하지 않은 폴리우레탄폼도 제조하였다. 인계 난연제로는 (주)성보화학의 TCPP, TEP, TMP를 사용하였으며, 폴리우레탄폼의 제조에 사용된 이소시아네이트(isocyanates)는 BASF사의 NCO 함유량이 31±0.5%인 polymeric MDI이며 폴리올은 한국폴리올사의 폴리에스터 폴리올을 사용하였다. 실리콘계 계면활성제로서 Goldschmidt사의 B-8404, 촉매로 Air products사의 3차 아민을, 발포제는 HCFC-141b(Solbay사)를 사용하였다.

2.2 물성 측정

첨가된 난연제의 기계적 물성과 난연 효과에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 난연제가 첨가되지 않은 순수한 폴리우레탄폼을 기준물로 삼아 인계 난연제를 첨가한 난연 폴리우레탄도 제조하여 기계적 물성과 난연특성을 비교 분석하였다. 밀도는 ASTM D 1622[14]의 방법에 따라 각 시료당 5개 이상의 시편을 준비하여 표준측정법으로 측정하였다. 압축강도 실험은 LLOYD instrument사의 LR 50K를 사용하여 각 시료당 5개의 시편을 측정하여 최고 최저치를 제외한 평균치를 기록하였다. 시편의 크기는 30 mm(L)×30 mm(W)×30 mm(T)이었고 cross-head speed는 3 mm/min으로 하여 ASTM D 1621의 조건에 따라 시행하였다. 난연제가 폼의 미세구조에 미치는 영향을 평가하기 위해 SEM (Scanning Electron Microscope, jeol Co. JSM-5200)을 사용하였다. 시료의 절단면을 금박하여(gold sputter coating) 25 kV의 가속저압과 50배의 배율로 관찰하였다. UTM(Universal Testing Machine)을 사용하여 제조된 폴리우레탄 폼의 기계적인 물성을 측정하였고, 시료의 유리전이 온도(T_g)의 측정을 위해 Dupon사의 DSC(Differential Scanning Calorimeter, Dupont 2010)를 사용하였다. 승온속도는 20°C/min였고, 실험 범위는 20에서 200°C까지 측정하였다.

2.3 열방출율 시험

열방출율 측정은 ISO 5660-1 기준[15]에 따라 dual cone calorimeter(Fire Testing Technology)를 사용하여 측정하였다. 콘칼로리미터 시험은 현재 실제화재 조건을 가장 잘 모사한 시험방법으로서 일정량의 공기를 공급하면서 재료의 연소성을 정확하게 평가할 수 있는 동적방법(dynamic method)이다.

실험방법은 제조된 폴리우레탄폼을 가로 세로 각각 100 mm×100 mm($-^{0}_{2}$ mm) 크기로 준비하여 시험에

앞서 온도 23±2°C, 상대습도 50±5% 함량이 될 때까지 유지한다. 이와 같이 전 처리된 시편은 반짝거리는 면이 시편을 향하도록 0.03-0.05 mm의 알루미늄 호일로 비 노출면을 감쌌다. 콘히터가 원하는 복사열을 2% 이내의 범위 내에서 발생시킬 수 있도록 복사열 제어 조절장치를 조정하여 복사열의 크기를 변화시켰으며, 콘히터를 작동시켜 설정값에서 10분 이상 안정시킨다. 또한 산소분석기의 영점을 맞추고, 열방출율 교정과 질량측정 장치를 교정하였다.

본 연구에서 선정된 시료는 콘칼로리미터에 수평 방향으로 설치하고 외부 점화장치를 부착한 상태로 50 kw/m^{2}의 복사열에 수분 동안 노출시켜 착화되는 시간과 착화된 시료로부터 열방출율 및 CO, CO_2의 발생량을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 제조한 경질 폴리우레탄폼의 기계적 물성

폴리우레탄에 유기인계 화합물의 첨가에 따른 밀도, 압축강도, 인장강도, 그리고 유리전이온도와의 상관 관계를 살펴보기 위하여 LR 50K, UTM, DSC를 사용하여 제조된 폴리우레탄폼의 기계적 물성을 측정하였다. Table 1에 난연제가 첨가되지 않은 순수 폴리우레탄폼과 인계 난연제를 첨가하여 제조한 폴리우레탄폼의 기계적 물성을 나타내었다. 순수 폴리우레탄폼과 난연제가 첨가된 폴리우레탄폼의 밀도와 압축 강도는 차이를 보이지 않았지만 인장강도는 난연제가 첨가된 폴리우레탄폼이 순수 폴리우레탄폼보다 최대 1.8배(TEP를 첨가시킨 경우) 가까이 증가함을 알 수 있었다. 이것은 난연제가 첨가된 폴리우레탄폼이 인을 포함 하므로써 유기인과 우레탄기 사의의 P=O -- H-N 수소결합에 의하여 적층 상태로 배열된[16] 것으로 상용성이 향상되어 계면 손실이 줄어서 생성된 효과로 고려된다.

유리전이온도는 첨가한 난연제의 종류에 따라 다소간의 차이는 있지만 158에서 143°C로 감소하는 결과를 얻었다. 이는 폴리우레탄폼의 경화속도를 늦추어 주는 결과로써, 난연제가 폴리우레탄폼내에서 우레탄 분자간의 가교 지연제로서 작용하기 때문으로 생각되며, 특히 TCPP가 가교 지연제로서의 역할이 가장 큰 것으로 판단된다.

Table 1. Mechanical properties and glass transition temperature of polyurethane foam

Sample	Density (kg/m^3)	Compressive strength (kgf/cm^2)	Tensile strength (kgf/cm^2)	T_g (°C)
Pure-PU	53	3.70	2.43	158
TEP	56	3.74	4.37	153
TMP	54	3.79	4.22	148
TCPP	53	3.65	4.09	143

3.2 폴리우레탄폼의 기공 분포(cell morphology)

난연 첨가제가 폴리우레탄의 기공 구조 변화에 미치는 영향을 알아보고자 순수 폴리우레탄폼 뿐만 아니라 난연제로 TCPP를 첨가하여 제조한 폴리우레탄폼의 기공분포를 SEM 분석을 통하여 측정하였다. Fig. 1의 (a)는 난연제가 첨가되지 않은 순수한 폴리우레탄폼이고 (b)는 난연제로 TCPP가 첨가된 폴리우레탄폼에 대한 SEM 분석 결과이다. Fig. 1에 의하면 난연제 첨가의 유무에 관계없이 기공의 크기와 분포가 균일하게 유지할 수 있었다.

3.3 콘칼로리미터 시험

열방출율은 시료 표면적당 발생한 순간적인 열량의

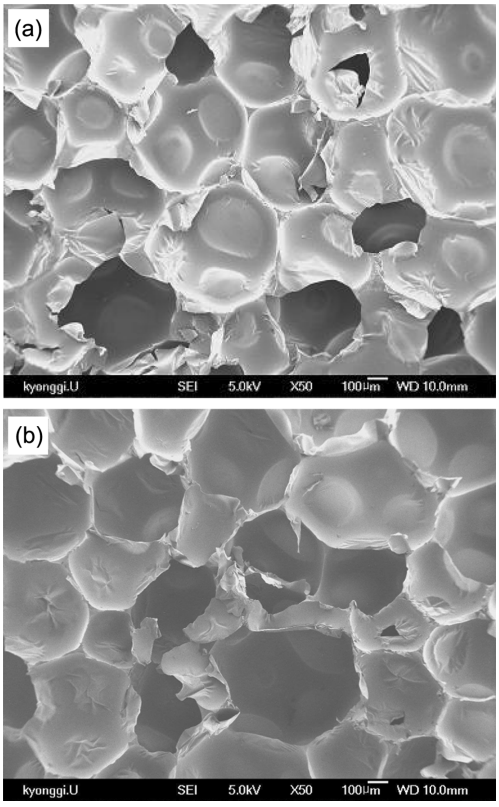

Fig. 1. SEM Morphology for PU foam (a) and TCPP+PU foam (b).

크기이며, 재료의 연소위험성을 가장 잘 나타낼 수가 있는 요소이다. Table 2에 제조된 폴리우레탄폼에 대한 열방출율 실험 결과를 나타내었다. 난연제가 첨가되지 않은 순수 폴리우레탄폼의 최대열방출율 360.70 kW/m^{2}에 비하여 난연제가 혼합된 TEP 재료의 최대열방출은 368.58 kW/m^{2}으로 나타났으며, 나머지 TMP와 TCPP가 첨가된 경우에도 유사한 실험 결과가 나타났음으로 이 경우 단순히 최대열방출율(peak heat release rate, PHRR)만 가지고 연소억제 효과를 확인하기에는 부족하였다. 즉 최대열방출율은 시료 표면적당 발생한 순간적인 열량의 크기로 정의되므로 총 연소시간을 고려하여 더욱 정량적인 평가가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

총방출열량(total heat released, THR)은 각 실험에서 실험재료의 연소로 인한 방출된 열량으로서 시료 표면적당 시간에 대한 함수로 표현되는 열방출을 주어진 시간을 적분하여 계산하였다. Table 2에 나타난 바와 같이 TMP 및 TCPP를 첨가한 경우 총방출열량 값이 각각 9.5 MJ/m^2, 9.1 MJ/m^{2}으로서 순수 폴리우레탄폼의 총방출열량(12.2 MJ/m^2)에 비교하면 비교적 낮게 나타났다. TMP를 첨가한 경우 총방출열량이 가장 적은 것으로(9.1 MJ/m^2) 보아 연소억제 효과가 양호한 것으로 보인다.

Table 2 및 Fig. 2에 의하면 순수 폴리우레탄폼에 비하여 난연제가 혼합된 폴리우레탄폼(TEP, TMP, TCPP)에서 CO_2 가스의 평균 생산량은 감소하였고, CO 가스

Table 2. Flashover possibility of rigid polyurathane foams

Sample	Time to ignition (sec)	Peak heat release rate (kW/m^2)	Flashover propensity (x)	Total heat released (MJ/m^2) (y)	Classification		CO_{mean} (kg/kg)	CO_{2mean} (kg/kg)	CO/CO_2
					x	y			
Pure-PU	4	360.70	90.17	12.2	H	I	0.0440	1.80	0.023
TEP	5	368.58	72.71	10.9	H	I	0.0799	1.47	0.054
TMP	5	363.45	72.69	9.1	H	L	0.0873	1.47	0.059
TCPP	6	362.15	60.35	9.5	H	L	0.0854	1.76	0.048

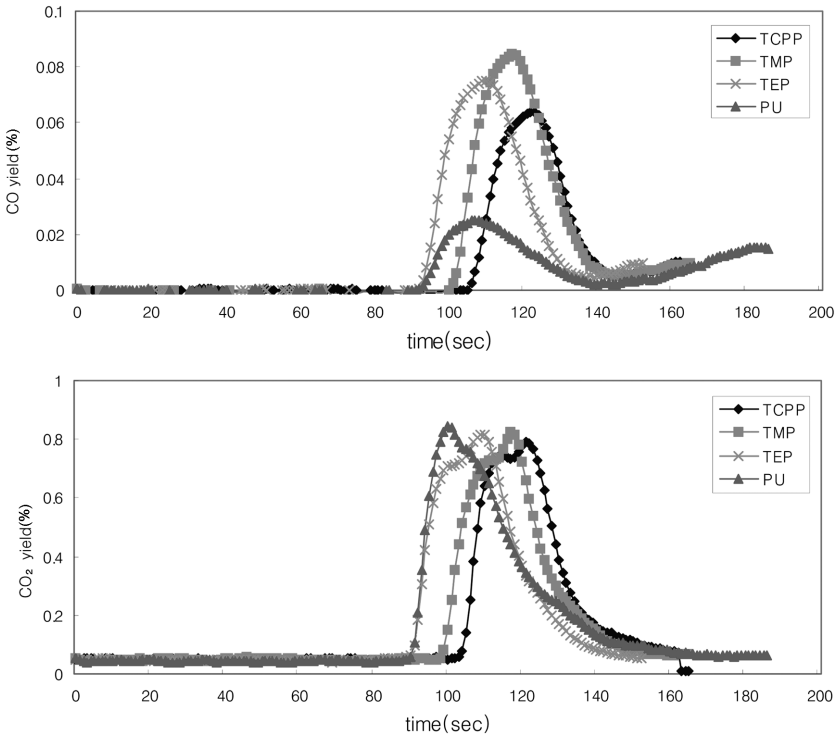

Fig. 2. Cone calorimetry of the polyurethane : evolution of CO and CO_2 yield.

의 평균 생산량은 증가하였다. 이와 같은 결과 (난연제 첨가에 의한 CO/CO_2비의 증가)는 난연제 첨가에 의하여 불완전연소 비율이 증가하였음을 나타낸다.

3.4 Flashover 가능성 예측

Flashover는 시료의 전표면이 갑작스럽게 연소된 상태를 말하며, flashover의 가능성 예측은 재료의 화재위험 특성 평가의 중요한 지표이다. Petrella[17]는 cone calorimeter 실험에 의해 측정된 착화시간(time to ignition, TTI)과 최대열방출율 및 총방출열량 데이터를 이용하여 재료의 flashover 가능성을 예측하기 위해 다음 식을 제안하였다.

$$x = PHRR/TTI \ [kW/m^2 \cdot sec] \quad (1)$$

$$y = THR \ [MJ/m^2] \quad (2)$$

계산된 분류 기준은 아래와 같다.

x = 0.1~1.0 : low(L)
= 1.0~10 : intermediate(I)
= 10~100 : high(H)
y = 0.1~1.0 : very low(VL)
= 1.0~10 : low(L)
= 10~100 : intermediate(I)
= 100~1000 : high(H)

본 연구에서는 각 재료별 착화시간, 최대열방출율 및 총방출열량 값들을 이용하여 flashover 가능성을 고찰하여 Table 2에 나타내었다. Petrella의 제안식에 따라 각 실험재료의 flashover 가능성을 분석해 보면 50 kW/m^2의 복사열 조건에서 난연제를 함유하지 않은 순수 폴리우레탄폼의 경우 x는 높고, y는 중간정도의 flashover 가능성을 나타냈지만, 난연제 TMP 및 TCPP를 첨가한 폴리에테르폼은 각각 x는 높은 반면 y는 낮은 등급을 나타내었다. 전반적으로 TMP 및 TCPP를 함유한 폴리에테르폼이 가장 양호한 연소억제 기능을 갖는 것으로 평가되었다.

4. 결 론

폴리우레탄에 인계 화합물을 첨가하여 경질 폴리우레탄폼을 제조 하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 인계 난연제인 TCPP, TEP, TMP를 폴리우레탄에 첨가하여 혼합된 물질로 경질 폴리우레탄폼을 제조한 후 폼의 기계적인 물성을 측정한 결과 인장강도가 증가함을 알 수 있었다.

2) 폴리우레탄에 TMP 및 TCPP를 첨가한 경우 총방출열율 값이 각각 9.5 MJ/m^2, 9.1 MJ/m^2으로서 순수 폴리우레탄폼의 총열방출율(12.2 MJ/m^2)에 비해 비교적 낮게 측정 되었으므로 난연제가 첨가된 폴리우레탄폼의 난연성 향상을 확인할 수 있었다.

3) 인계 난연제 첨가에 의한 폴리우레탄폼의 CO/CO^2비가 증가하였음으로 제조된 난연성 폴리우레탄폼의 불완전연소가 증가하였음을 알았다.

4) SEM을 통하여 각각 폼의 셀 구조를 관찰한 결과 난연제를 넣지 않은 폼과 난연제를 첨가한 폼의 기공분포는 모두 균일하게 나타났다.

참고문헌

1. G. Pal and H. Macskasy, “Plastics Their Behavior in Fires”, Elsevier, Amsterdam(1991).
2. G. L. Nelsion, “Fire and Polymers”, American Chemical Society, Washington, DC.(1990).
3. M. Lewis, S. M. Altas, and E. M. Pearce, “Flame-Retardant Polymer Materials”, Plenum Press, New York(1975).
4. M. L. Hardy, “Regulatory Status and Environmental Properties of Brominated Flame Retardants Undergoing Risk Assessment in the EU: DBDPO, OBDPO, PeBDPOand HBCD", Polym. Degrad. Stab., Vol. 64, pp.545-555(1999).
5. Y. Tanaka, “Epoxy Resin Chemistry and Technology”, Marcel Dekker, New York(1988).
6. “폴리우레탄 - 다양한 응용과 적용”, 한국바스프(주) (1995).
7. A. Fina, H. C. L. Abbenhuis, D. Tabuani, and G. Camino, “Metal Functionalized POSS as Fire Retardants in Polypropylene”, Polymer Degradation and Stability, Vol. 91, pp.2275-2288(2006).
8. A. P. Mouritz, Z. Mathys, and A. G. Gibson, “Heat Release of Polymer Composites in Fire”, Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, Vol. 37, pp.1040-1054(2006).
9. Y.-K. Kong and D.-H. Lee, “A Study on Ignitability and Heat Realease Rate Characteristics of Rigid Polyurethane Foam”, T. of Korean Institute of Fire Sci. & Eng. Vol. 17, No. 4, pp.117-123(2003).
10. G. Gallina, E. Bravin, C. Badalucco, G. Audisio, M. Armanini, and A. De Chirico, “Application of Cone Calorimeter for the Assessment of Class of Flame Retardant for Polypropylene”, Fire and Materials, Vol. 2, pp.15-18(1998).
11. U. Sorathia, G. Long, T. Gracik, M. Blum, and J. Ness, “Screening Tests for Fire Safty of Composites for Marine Applications”, Fire and Materials, Vol.

25, pp.215-222(2001).
12. Y. Tang, Y. Hu, L. Song, R. Zong, Z. Gui, and W. Fan, “Preparation and Combustion Properties of Flame Retarded Polypropylene-polyamide-6 Alloys”, Polymer Degradation and Stability, Vol. 91, pp.234-241(2006).
13. S. Girud, S. Bourbigot, M. Rochery, I. Vroman, L. Tighzert, R. Deobel, and F. Poutch, “Flame Retarded Polyurea with Microencapsulated Ammonium Phosphate for Textile Coating”, Polymer Degradation and Stability, Vol. 88, pp.106-113(2005).
14. ASTM D 1622, Standard Test Method for Apparent Density of Rigid Cellular Plastics, ASTM, Philadelphia (2003).
15. ISO 5660-1, Reaction to Fire, Part 1. Rate of Heat Release from Building Products(Cone Calorimeter), Genever(2002).
16. A. Ravve, “Principles of Polymer Chemistry", Plenum Press, New York(1995).
17. R. V. Petrella, “The Assessment of Full-scale Fire Hazards from Cone Calorimeter Data”, Journal of Fire Sciences, Vol. 12, pp.14-43(1994).