

폴리우레탄 복합체의 무기난연재료 충전에 의한 난연 특성

손복기 · 황택성[†] · 구동철^{*}

충남대학교 공과대학 바이오응용화학부, *소방방재청 당진소방서
(2007년 5월 2일 접수, 2007년 7월 10일 채택)

Fire-Retardation Properties of Polyurethane Nanocomposite by Filling Inorganic Nano Flame Retardant

Bokgi Son, Taek-Sung Hwang[†], and Dong-Chul Goo^{*}

Department of Chemical and Biological Engineering, College of Engineering,
Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

^{*}Dangjin Fire-Station, National Emergency Management, Korea

(Received May 2, 2007; Accepted July 10, 2007)

초록 : 본 연구에서는 무기계 나노 분말을 충전하여 난연성이 우수한 폴리우레탄 나노복합재료를 우레탄 반응에 의해 제조하였다. 또한 나노복합재료의 난연특성을 콘 칼로리미터 분석과 한계산소지수 시험으로 확인하였다. MMT-PU와 Bi₂O₃-PU 나노복합재료의 최대 열 방출속도는 모두 폴리우레탄 매트릭스보다 50% 감소하였으며, MMT/Bi₂O₃-PU 복합재료의 난연 특성이 가장 우수하였다. 또한 한계산소지수도 충전제의 함량에 따라 감소하는 경향을 보였으며, 모두 20 이상이었다. 복합재료의 최대 열 방출속도는 폴리우레탄 매트릭스보다 모두 지연되었으며 최대 열 방출속도는 Bi₂O₃-PU, MMT-PU, MMT/Bi₂O₃-PU 순으로 각각 764, 707, 635 kW/m² 이었으며, MMT/Bi₂O₃-PU 복합재료의 난연성이 가장 우수하였다. 한편 폴리우레탄 나노복합재료의 연소시 충전제가 충전됨에 따라 CO₂ 생성량은 감소하였고 CO 생성량은 증가하였으며 이로부터 본 연구에서 제조한 복합재료의 난연성이 향상된 것을 확인하였다.

Abstract : Polyurethane nanocomposites with inorganic nano fillers for the improvement thermal stability were prepared by the urethane reaction. Fire retardation properties of polyurethane nanocomposites were investigated by cone calorimeter and limited oxygen index (LOI). Maximum heat release rate of MMT-PU and Bi₂O₃-PU polyurethane nanocomposites were decreased as 50% than polyurethane matrix and fire retardation properties of MMT/Bi₂O₃-PU nanocomposite had the best improvement. The LOI of polyurethane nanocomposites also were improved as filling fillers in the nanocomposites over 20. The maximum heat release rates of MMT-PU, Bi₂O₃-PU and MMT/Bi₂O₃-PU polyurethane nanocomposites were 764, 707, 635 kW/m², respectively and MMT/Bi₂O₃-PU polyurethane nanocomposite exhibited the highest value of fire-retardant. We confirmed that polyurethane nanocomposites improved the fire retardation properties.

Keywords : polyurethane, fire-retardation, inorganic nano filler, cone calorimeter.

서 론

유·무기 나노복합재료는 나노 크기의 무기입자를 유기 고분자 매트릭스에 분산시켜 제조한 물질로 단순 고분자나 기존의 복합재료보다 기계적 물성, 내충격성, 내화학성, 내열성, 난연성 등 물성을 향상시킬 수 있다.¹

특히 최근 들어 각종 산업의 발전과 더불어 이들 분야에 요구되어지는 물성을 지닌 재료에 대한 관심이 높아져 기존의 고분자 재료의 단점을 보완하고자 나노복합재료의 연구도 활발히 진행되고 있는

실정이다. 이러한 단점을 보완할 수 있는 방법으로 최근 관심이 집중되고 있는 분야가 나노물질의 첨가에 의한 나노복합재료의 제조이다. 나노물질은 입자크기가 작아 고분자 매트릭스 내에 분산이 잘되고 비표면적이 커서 소량만 첨가하여도 우수한 물성을 발현할 수 있어 기존 고분자의 물성개선을 위한 연구가 진행되고 있다. 이러한 나노물질은 크게 유기 및 무기물로 대별할 수 있으며 이중 무기나노 물질은 천연 clay로 이들은 복합재료에 사용하였을 때 기계적 강도가 우수하여 가장 많이 사용되고 있다.² 이들에 대한 연구는 주로 고분자 매트릭스에 층상구조의 점토 광물을 나노스케일 판상으로 분산시켜 나노복합재료를 제조하고 이들의 기계적 물성변화에 대한 나노 clay의 효과에 대한 연구가 진행되고 있다.^{3,4}

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: tshwang@cnu.ac.kr

그러나 지금까지의 연구는 주로 무기계 나노물질의 첨가에 의한 나노복합재료의 기계적 물성 변화에 관한 연구가 대부분으로 이들의 난연효과에 대한 연구가 체계적으로 진행되어있지 않은 실정이다. 종래의 고분자의 난연성을 증가시키기 위하여 고분자 가공시 난연제를 첨가하여 난연성을 증가시켰으나 현재 사용되고 있는 난연제는 할로겐 및 인계 물질로 화재시 독성가스의 방출은 물론 환경 친화적이지 않아 새로운 난연제와 기술의 개발이 시급한 실정이다.⁵ 이러한 단점을 개선한 난연제는 고분자 매트릭스와의 상용성이 좋아야 하며, 제품의 물성을 저하시키지 않아야 한다.⁶⁻⁸

이러한 단점을 개선하기 위한 최근 연구로는 폴리우레탄과 같은 고분자 매트릭스에 유기점토와 같은 나노물질을 첨가한 후 복합재료를 제조하고 이들의 물성을 평가하는 연구가 이루어지고 있다. 이 분야에 대한 지금까지의 연구결과를 살펴보면 Xiong 등은⁹ 폴리우레탄에 유기점토를 분산한 나노복합재료를 제조하고 이들의 물성을 평가하였는데 이들은 제조한 폴리우레탄 나노복합재료의 유리전이온도가 순수한 폴리우레탄보다 더 낮다는 사실을 확인하였다. 또한 Berta 등은¹⁰ 층상 silicate를 사용하여 폴리우레탄 나노복합재료를 제조한 후 이들의 열적 거동을 관찰하였으며, 그 결과 나노복합재료의 열안정성이 순수 폴리우레탄보다 barrier effect로 인해 증가한다는 사실을 열분석을 통해 규명하였다. 한편 Song 등은¹¹ 유기 개질된 silicate 폴리우레탄 나노복합재료를 유기점토의 존재 하에 *in-situ* 중합으로 제조하였으며, 이들의 surface free energy가 유기 개질효과로 인해 감소한다는 사실을 규명하였다.

또한 최근에 A. Helfen 등은¹² 전기증착에 의한 Bi₂O₃ 증착 구조물의 열 안정성에 대한 연구를 수행하였고, Lu 등은¹³ Bithmuth을 포함한 혼합물의 고온에서의 반응 동역학 및 거동을 통해 Bithmuth의 고온에서의 안정성에 대해 연구하였다.

따라서 본 연구에서는 유기점토, Bithmuth 등과 같은 무기계 난연재료를 사용하여 난연성이 우수한 폴리우레탄 나노복합재료를 제조하고 이들의 난연특성을 확인하기 위하여 polyol과 isocyanate를 이용하여 폴리우레탄 매트릭스를 합성하고, 합성과정에서 유기점토, Bi₂O₃ 등 나노입자를 충전 분산시켜 제조한 나노복합재료의 난연특성을 콘 칼로리미터 및 한계산소지수(LOD)를 이용하여 나노입자의 함량에 따른 난연특성을 비교 고찰하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 연구에서 사용한 Na⁺-Montmorillonite (MMT)는 양이온 교환능(cation exchange capacity, CEO)이 93 meq/100 g인 Southern Clay Co. Ltd.,의 Closite® 15A를 100 °C에서 진공 건조하여 사용하였다. Bi₂O₃는 Aldrich사의 제품을 사용하였다. 또한 polyol은 Aldrich사의 분자량이 2000인 poly(ether glycol) (PEG)을 정제 없이 사용하였다. Isophrone diisocyanate(IPDI)는 1급 시약을 사용하였고, 반응촉매인 triphenyl bismuth(TBP)와 가교제인 polycaprolactone(T0301)은 Wako사의 1급 시약을 사용하였다. 또한 항산화제(Anti-Oxidant, AO)인 4,4'-methylenebis(2,6-di-tert-butylphenol)은 Aldrich사의 특급시약을 추가 정제 없이 사용하였다.

우레탄 프리폴리머 및 나노복합재료의 제조. 나노복합재료 매트릭

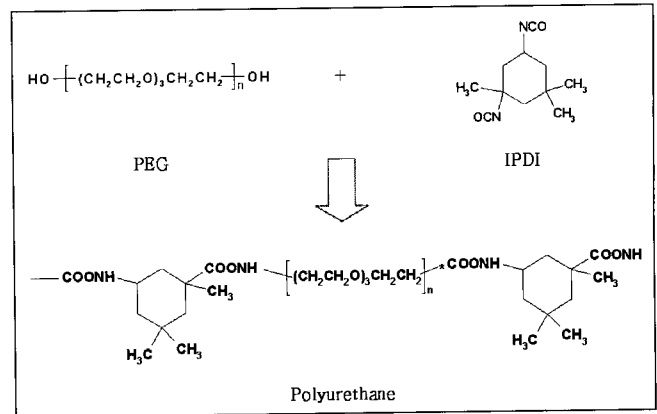


Figure 1. Reaction scheme of polyurethane composite.

Table 1. Preparation Conditions for Polyurethane Nanocomposites

Sample Name	Filler (wt%)	PEG ^b (mole)	IPDI ^c (-NCO/-OH)	T0301 ^d (wt%)	TPB ^e (wt%)	AO ^f (wt%)
PU	-	0.05	1.05	0.12	0.0075	0.01
MMT ^a -PU	MMT 2 wt%	0.05	1.05	0.12	0.0075	0.01
Bi ₂ O ₃ -PU	Bi ₂ O ₃ 2 wt%	0.05	1.05	0.12	0.0075	0.01
MMT/ Bi ₂ O ₃ -PU	MMT 1 wt%/ Bi ₂ O ₃ 1 wt%	0.05	1.05	0.12	0.0075	0.01

^aMMT : Na⁺-montmorillonite. ^bPEG : Poly(ether glycol). ^cIPDI : Isophorone diisocyanate. ^dT0301 : Poly(caprolactone). ^eTPB : Triphenylbismuth. ^fAO : 4,4'-methylenebis(2,6-di-tert-butylphenol).

스인 폴리우레탄을 합성하기 위하여 Figure 1와 같이 온도 조절기, 시료 주입부, 교반기 및 질소주입구가 부착된 500 mL 4구 반응기를 이용하여 Table 1과 같은 합성조건하에서 Figure 1과 같은 반응을 진행하였다.¹⁴

폴리우레탄 매트릭스를 합성하기 위하여 Table 1과 같은 조건으로 PEG, T0301, AO와 TBP를 넣은 후 70 °C에서 10분간 교반하여 완전히 용해시킨 후 진공 하에서 20분 동안 반응기내의 수분을 제거하였다. 수분 제거 후 반응기에 Na⁺-MMT, 실리카 및 Bi₂O₃를 PEG에 대하여 각각 2 wt%가 되도록 첨가하고 5000 rpm으로 10분 동안 교반한 후 진공상태를 유지하고 다시 30분간 교반하였다. 교반 후 반응온도를 50 °C로 유지하고 IPDI의 OH/NCO index가 1.05가 되도록 하여 첨가한 후 15분 동안 교반하여 폴리우레탄 프리폴리머를 합성하였다.

한편 폴리우레탄 나노복합재료를 제조하기 위하여 일정두께의 테프론 용기에 프리폴리머를 넣고 60 °C 진공오븐에서 1시간 동안 기포를 제거하고 65 °C에서 48시간 동안 우레탄 경화 반응하여 일정 두께의 나노복합재료를 제조하였다.¹⁵

X-ray 회절 분석. 복합재료 내 분산된 충전제의 결정 구조 확인을 확인하기 위해 Cu K α radiation과 cured graphite crystal monochromator가 부착된 XRD(Model #D/MAX-2500, Japan)를 이용하여 회절패턴을 측정하였다. 이때 최대전압을 40 kV, tube current 40 mA로 하여 $\theta = 1 \sim 15^\circ$ 범위에서 회절 분석하였다.

FT-IR 스펙트럼 분석. 합성한 우레탄 프리폴리머, 폴리우레탄 및 복합재료의 구조확인을 위하여 SHIMADZU사의 IR Prestige-21

FT-IR spectrometer를 사용하여 파수 $4000\sim 600\text{ cm}^{-1}$ 범위에서 scan number 32, resolution 4 cm^{-1} 로 하여 필름을 제조한 후 시료의 적외선 스펙트럼 분석을 하였다.

Cone Calorimeter 분석. 제조한 폴리우레탄 나노복합재료의 나노입자 첨가에 따른 연소열 등 연소특성을 관찰하기 위하여 Fire Testing Technology Ltd.의 cone calorimeter를 이용하여 ASTM E1354 및 ISO 5660 시험방법으로 heat flux 50 kW/m^2 , flow rate $0.024\text{ m}^3/\text{s}$ 하여 각 시료에 대한 열 방출속도(HRR), 최대 열 방출속도(M-HRR), 점화시간(TTI), 전체 열 발생량(THR), 유효연소열(EHC) 및 CO , CO_2 생성물을 측정하였다.¹⁶⁻¹⁸

한계산소시수(LOI) 측정. 무기 나노입자의 비율과 종류를 달리하여 제조한 폴리우레탄 나노복합재료의 난연성을 확인하기 위하여 ASTM D2863-87 시험방법에 따라 Japen SUGA Tester Co. Ltd.의 LOI 장치를 이용하여 각 시료에 대한 LOI 시험을 행하였다. LOI 시험을 위하여 일정크기($150\times 7\times 3\text{ mm}$)의 시편을 제조 후 이를 유리원통 안에 수직으로 고정후 일정농도의 산소/질소 혼합 기체를 주입하고 점화시켜 시편의 연소정도에 따른 산소의 농도를 측정하여 LOI 시험을 하였다.¹⁹

SEM 관찰. 복합재료 제조에 사용한 무기나노입자의 모폴로지 관찰을 위하여 SEM 관찰을 하였다. 각 시료에 대한 SEM은 JEOL사의 JSM-6700F SEM을 이용하여 시료를 Ion sputter로 gold coating한 후 배율 X2000으로 하여 SEM관찰하였다.

결과 및 토론

결정구조 확인. 본 연구에서는 무기 나노충전제의 종류를 달리하여 제조한 나노복합재료의 충전제에 따른 결정구조의 패턴을 관찰하였는데 그 결과가 Figure 2에 나타나 있다. Figure 2 (a)는 MMT, Bi_2O_3 가 각각 1wt% 첨가된 나노복합재료의 XRD 패턴을 Bragg angle로부터 d-spacing 값을 계산하여 나타낸 것으로 Figure 2 (b)에서 보는 바와 같이 나노복합재료의 층간 거리는 충전제가 폴리우레탄 고분자 사슬이 침투됨에 따라 증가하였는데, 이는 충전제가 복합재료 제조 시 매트릭스 고분자 사슬 사이로 충전되어 층간거리가 넓어지는 것으로 판단되었다. MMT의 경우 층간거리가 11.7 \AA ($2\theta=7.24^\circ$)에서 19.2 \AA ($2\theta=2.25^\circ$)으로 7.5 \AA 정도 증가되었음을 알 수 있는데, 이로부터 실리케이트 층간에 양이온 교환 반응을 통해 성공적으로 삽입되었음을 확인할 수 있었다. Bi_2O_3 의 경우에는 충전 전에는 25.2 \AA ($2\theta=12.78^\circ$)에서 XRD 패턴을 확인할 수 있었으나, 충전제로 충전하여 합성 후에는 피크가 나타나지 않았다. 이 결과부터 폴리우레탄 매트릭스가 Bi_2O_3 충전되면서 피크가 사라졌으며, 층간이 박리된 것으로 판단되어 진다.

나노입자의 SEM 관찰. 폴리우레탄 나노복합재료 충전제인 무기 나노분말의 모폴로지를 관찰하기 위하여 SEM 관찰을 하였는데 그 결과가 Figure 3에 나타나 있다. Figure 3은 나노 MMT와 Bi_2O_3 의 SEM 사진으로 MMT 나노분말의 평균직경은 약 $10\text{ }\mu\text{m}$ 으로 불규칙한 모양을 하고 있었으며 Bi_2O_3 의 경우 평균 입자직경이 $2\sim 10$

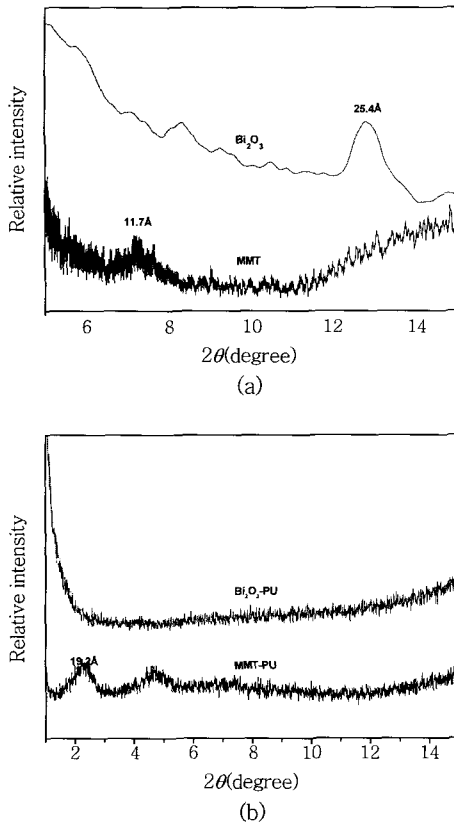
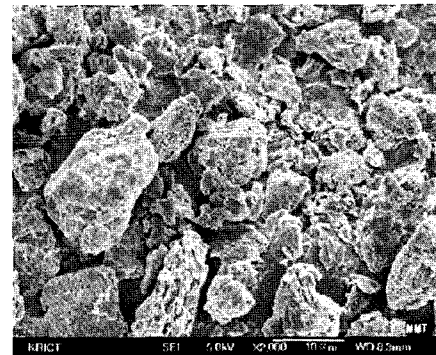
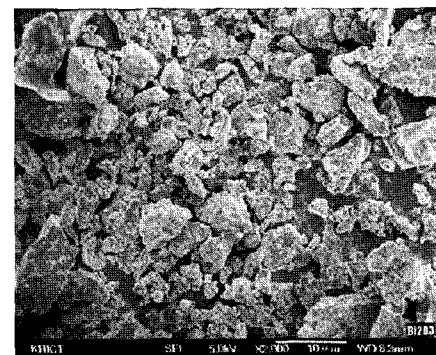


Figure 2. XRD patterns for inorganic fillers and nanocomposites. (a) fillers and (b) nanocomposites.



(a)



(b)

Figure 3. SEM photographs of (a) MMT and (b) Bi_2O_3 .

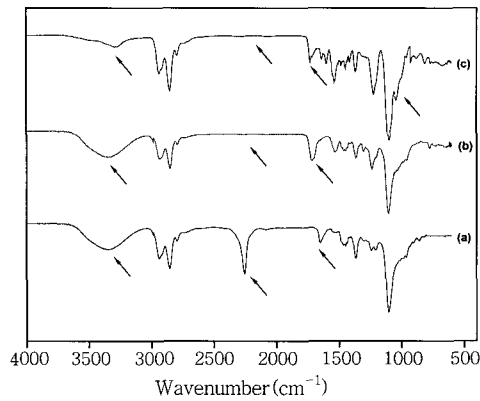


Figure 4. FT-IR spectra of polyurethane and nanocomposites. (a) prepolymer, (b) polyurethane, and (c) nanocomposite.

μm으로 MMT보다는 작았으며 불규칙한 모양을 띠고 있었다. 따라서 본 연구에서는 이들의 특성을 고려하여 복합재료 나노무기입자 분말의 첨가량, 교반속도 및 우레탄 프리폴리머 매트릭스 농도를 결정하였다.

FT-IR 스펙트럼 분석. 무기물 충전 우레탄 나노복합재료 제조에 있어 사용한 우레탄 매트릭스 및 나노복합재료의 구조확인을 위하여 각 시료에 대한 FT-IR 스펙트럼 분석을 하였는데 그 결과가 Figure 4에 나타나 있다.

Figure 4(a)는 우레탄 프리폴리머의 FT-IR 스펙트럼으로 3450 cm⁻¹ 부근에서 N-H 신축진동 피크, 2880~2890 cm⁻¹의 C-H 신축진동 피크 및 2270 cm⁻¹에서 isocyanate 특성기인 -NCO의 피크가 나타나는 것으로 보아 우레탄 프리폴리머가 합성되었음을 확인할 수 있었다. 한편, Figure 4(b)는 우레탄 프리폴리머를 경화반응시켜 합성한 폴리우레탄의 FT-IR 스펙트럼으로 보는 바와 같이 반응이 진행됨에 따라 3450 cm⁻¹ 부근의 N-H 신축진동 피크 intensity가 우레탄 프리폴리머보다 증가하였고, 2270 cm⁻¹의 -NCO 특성 피크가 사라지고 1700 cm⁻¹ 부근의 C=O에 의한 새로운 피크가 나타나는 것으로 보아 폴리우레탄이 합성되었음을 확인할 수 있었다. 또한, Figure 4(c)는 폴리우레탄 매트릭스에 MMT를 충전하여 제조한 복합재료의 FT-IR 스펙트럼으로 3450 cm⁻¹ 부근의 N-H 신축진동 피크 intensity가 사라지고 2270 cm⁻¹의 -NCO 특성 피크가 나타나지 않았으며 반면 1038 cm⁻¹ 부근의 Si-O에 의한 신축진동 피크 intensity가 증가하는 것으로 보아 폴리우레탄 나노복합재료가 제조되었음을 확인할 수 있었다.

나노복합재료의 열 방출속도(Heat Release Rate, HRR) 시험. Figure 5는 무기입자 충전 폴리우레탄 나노복합재료의 나노무기입자 충전에 따른 난연특성을 관찰하기 위하여 cone calorimeter로 정해진 방법에 따라 연소시 열방출 특성을 시험한 결과이다.²⁰⁻²² 최대 HRR 시간은 복합재료 모두 폴리우레탄 매트릭스보다 지연되었으며 복합재료의 경우 MMT/Bi₂O₃-PU, MMT-PU, Bi₂O₃-PU 순으로 각각 85, 110, 140초에서 형성되어 Bi₂O₃-PU의 연소 피크 시간이 가장 늦은 경향을 보였다. 또한 연소 지연시간의 경우 폴리우레탄 매트릭스의 경우 HRR이 매우 빠르게 진행되었으며, MMT 및 Bi₂O₃ 충전 나노복합재료의 HRR 속도가 느려지는 경향을 보였다. 이렇게

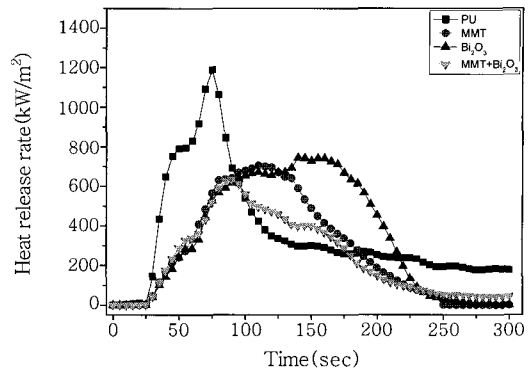


Figure 5. Heat release rate for polyurethane nanocomposite.

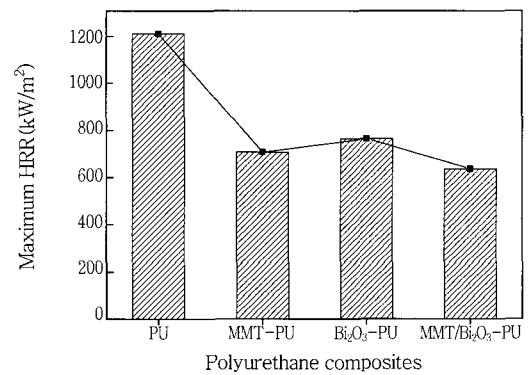


Figure 6. Maximum heat release rate for polyurethane nanocomposites.

나노입자를 첨가한 복합재료의 최대 연소시간이 지연되는 이유는 복합재료 내에 나노분말입자가 충전됨에 따라 이들이 우레탄 매트릭스 내로 고르게 분산되어 연소시 사슬의 분해를 막아 연소가 지연되기 때문으로 사료되었다. 한편 Bi₂O₃-PU가 MMT-PU 복합재료의 HRR 보다 지연되는 이유는 Figure 3의 SEM 사진에서 확인한 바와 같이 Bi₂O₃ 입자 크기가 MMT보다 작고 MMT와 같이 층간구조를 이루고 있지 않아 매트릭스 내로 고루 분포하여 표면에 barrier를 형성하여 연소를 방해하기 때문으로 사료되었다. 이것은 Song 등의²³ 연구에서와 같이 MMT/Bi₂O₃-PU가 연소할 때, Bi₂O₃-PU의 연소에 MMT가 영향을 주어 연소 메커니즘의 변화가 생기는데, 이는 Bi₂O₃-PU와 MMT/Bi₂O₃-PU의 HRR 모양이 다른 것에서 확인할 수 있다.

한편, Figure 6는 충전제 종류에 따른 M-HRR과의 관계를 나타낸 그래프로 최대 열 방출속도(maximum heat release rate, M-HRR)는 Bi₂O₃-PU, MMT-PU 및 MMT/Bi₂O₃-PU가 각각 764, 707, 635 kW/m²로 폴리우레탄 매트릭스(1211 kW/m²)보다 모두 감소하였으며, MMT/Bi₂O₃-PU 복합재료의 경우는 폴리우레탄보다 약 2 배 정도 감소하는 경향을 보였다. 이는 위에서 설명한 바와 같이 매트릭스에 무기입자가 충전됨에 따라 매트릭스 표면에 barrier를 형성하여 연소를 지연시키기 때문으로 사료되었다. 이러한 결과는 선행 연구자들이 밝힌 바와 같이 나노무기입자를 충전함에 따라 연소시 HRR의 증가를 억제하여 연소의 급격한 flashover(연소시 열이 연소물에 축적되어 연소물이 발화점 이상으로 올라갔을 때, 순간적으로 엄청난 연소확대가 일어나는 현상) 생성을 차단하여

Table 2. Thermal Properties for Polyurethane Nanocomposites by Cone Calorimeter

Sample Name	TTI (sec)	M-HRR (kW/m ²)	A-HRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	TTI/M-HRR
PU	18	1189	452.87	153.2	0.015
PU/MMT	18	704	367.16	82.6	0.026
PU/Bi ₂ O ₃	19	745	389.24	103.2	0.026
PU/MMT+Bi ₂ O ₃	18	634	177.61	80.5	0.028

*TTI : Time to ignition. M-HRR : Maximum heat release rate. A-HRR : Average heat release rate. THR : Total heat release rate.

난연성이 증가한다는 결과와도 잘 일치하는 경향을 나타내는 것으로 보아 본 연구에서 제조한 복합재료의 난연성이 PU 매트릭스보다 증가한다는 것을 확인할 수 있었다.^{24,25}

한편, Table 2는 각기 다른 나노입자의 충전에 따른 우레탄 나노복합재료의 평균 열 방출속도(average heat release rate, A-HRR), 점화시간(time to ignition, TTI) 및 총 열 방출량(total heat release, THR)의 변화를 나타낸 것이다.

Table 2에서 보는 바와 같이 나노복합재료의 TTI는²⁰⁻²² 18초로 폴리우레탄 매트릭스와 동일하게 나타났는데 이는 TTI의 측정시 heat flux를 고정하여 측정하였기 때문에 사료되었으며 이들 결과로부터 본 연구에서 제조한 복합재료의 난연성을 증가시키기 위하여는 나노분말의 매트릭스내 충전량의 조절이 필요하다고 사료되었다. 한편, TTI와 M-HRR의 비는 복합재료의 난연지수를 나타내는 것으로 PU 매트릭스보다 모두 크게 나타났으며, 이로부터 복합재료 내 나노입자가 충전됨에 따라 복합재료의 난연성을 나타내는 flashover의 시간이 지연되기 때문이며, MMT, Bi₂O₃ 등 첨가제의 종류에 따라 이들 값이 차이가 나는 것은 앞에서 설명한 바와 같이 입자의 크기에 따른 분산성 및 분자구조의 차이에 기인하는 것으로 사료되었다.²³

한편, Table 2에서 보는 바와 같이 복합재료의 cone calorimeter 측정시 총 열 방출량(THR)은 매트릭스에 나노입자분말이 첨가됨에 따라 THR은 모두 감소하는 경향을 보였는데 이는 복합재료 제조시 나노입자 무기물이 첨가됨에 따라 폴리우레탄 매트릭스의 연소에 따른 flashover 현상이 억제되기 때문으로 사료되었다.

유효 연소열(Effective Heat of Combustion, EHC). 유효 연소열은 단위 물질의 질량이 연소할 때 발생하는 열을 나타내며, 열 방출 속도를 무게감소율(mass loss rate, MLR)로 나눈 값(HRR/MLR)을 의미한다. 복합재료의 난연성을 나타내는 중요한 척도로 본 연구에서도 나노입자 무기물을 충전하여 제조한 폴리우레탄 복합재료의 EHC를 측정하였다. Figure 7은 연소시간에 따른 복합재료의 EHC와의 관계를 나타낸 것으로 복합재료의 EHC는 폴리우레탄 매트릭스의 EHC에 비해 모두 낮게 나타나는 경향을 보였다. 또한 MMT/Bi₂O₃-PU의 EHC가 가장 낮게 나타났는데 이는 크기가 다른 두 입자가 충전되는 것이 단일 입자를 충전하였을 때보다 synergy 효과가 있어 EHC가 감소하여 난연성이 향상되는 것으로 사료되었다.

CO, CO₂ 생성률. 고분자 물질의 연소시 CO, CO₂의 생성률은 고분자의 난연성을 평가하는 중요한 척도이다. 따라서 본 연구에서도 제조한 나노복합재료의 CO, CO₂ 생성률을 cone calorimeter로 측정 한 결과가 Figures 8, 9에 나타나 있다. Figure 8은 나노입자의 종류를 달리하여 제조한 복합재료의 연소시간에 따른 CO₂ 생성률과

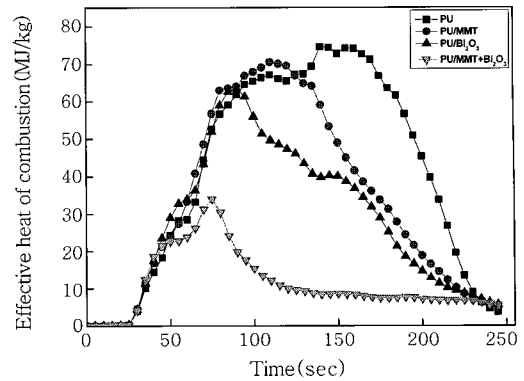


Figure 7. Effective heat of combustion for polyurethane nanocomposites.

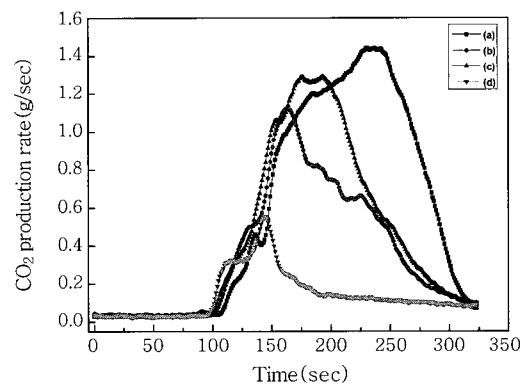


Figure 8. CO₂ formation rate for polyurethane nanocomposites. (a) PU, (b) MMT-PU, (c) Bi₂O₃-PU, and (d) MMT/Bi₂O₃-PU.

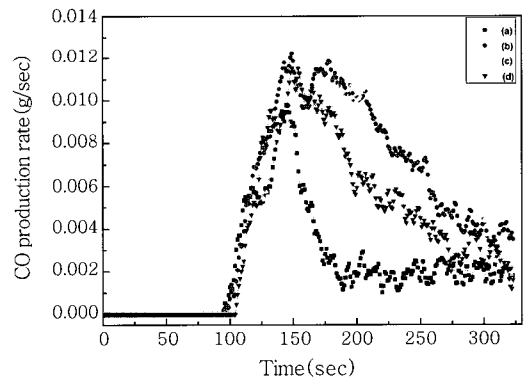


Figure 9. CO formation rate for polyurethane nanocomposites. (a) PU, (b) MMT-PU, (c) Bi₂O₃-PU, and (d) MMT/Bi₂O₃-PU.

의 관계를 나타낸 것으로 연소시간이 증가함에 따라 CO₂ 생성률은 매트릭스보다 모두 작게 나타났으며, MMT-PU, Bi₂O₃-PU, MMT/Bi₂O₃-PU 복합재료 순으로 나타났다. 이러한 결과로부터 본 연구에서 제조한 나노복합재료의 난연성은 MMT/Bi₂O₃-PU가 가장 우수한 것으로 사료되었으며 이들 결과는 앞에서 설명한 결과와도 잘 일치하는 경향을 보였다. 한편 Figure 9는 동일조건하에서 제조한 나노복합재료의 연소시간에 따른 CO 생성률과의 관계를 나타낸 그래프로 CO₂ 생성률의 결과와 반대로 MMT/Bi₂O₃-PU가 가장 높게 나

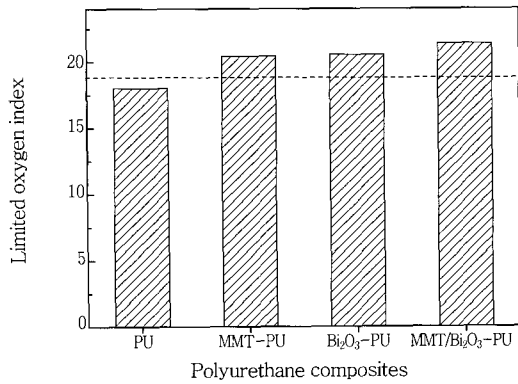


Figure 10. Limited oxygen index for polyurethane nanocomposites.

타났다. 이렇게 CO 생성률의 결과가 반대인 이유는 복합재료의 제조시 첨가된 충전물질에 의해 연소 과정에서 불완전 연소를 유도하기 때문으로 사료되어지며, 또한 충전입자의 모양과 입자크기에 영향을 받기 때문으로 사료되었으며, 이는 충전제가 복합재료 내에서 난연 재료로서 작용하고 있기 때문이라고 판단되어 진다.

한계산소지수(LOI) 시험. Figure 10은 제조한 복합재료의 충전제 종류에 따른 한계산소지수(LOI)를 나타낸 그래프로 복합재료의 LOI는 충전제의 종류에 관계없이 모두 느리게 타는 성질(slow-burning)에 해당하는 LOI 20 이상으로 PU 매트릭스보다 모두 높게 나타났으며 그 값은 MMT-PU, Bi₂O₃-PU, MMT/Bi₂O₃-PU 순으로 각각 20.39, 20.5, 21.35로 약간 증가하는 경향을 보였다. 이렇게 복합재료의 LOI가 폴리우레탄보다 높게 나타나는 이유는 Song 등의²³ 연구 결과와 마찬가지로 복합재료 제조시 첨가되는 유기점토와 같은 충전물질이 연소시 고온에서 폴리우레탄의 탄소성분의 char 형성 속도가 빨라 연소속도가 낮아져 열 방출률이 저하된다는 결과로 해석하였다.

결론

무기 입자 분말충전 폴리우레탄 나노복합재료를 제조하고 이들의 난연특성을 시험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 복합재료의 열 방출속도는 폴리우레탄 매트릭스보다 모두 지연되었으며 최대 열 방출속도는 Bi₂O₃-PU, MMT-PU, MMT/Bi₂O₃-PU 순으로 각각 764, 707, 635 kW/m² 나타났으며, MMT/Bi₂O₃-PU 복합재료의 난연성이 가장 우수하였다.
- 2) 복합재료의 총 열 방출량(THR)은 매트릭스보다 낮게 나타났으며 난연제를 첨가함에 따라 폴리우레탄 기체가 연소함에 따라 나타나는 flashover 현상을 억제되면서 최대 열 방출량이 감소하였다.
- 3) 폴리우레탄 나노복합재료의 연소시 충전제가 충전됨에 따라 복합재료 내 충전제에 의해 불완전 연소함으로써 폴리우레탄에 비해 모든 나노복합재료에서 CO₂생성률은 감소하였으며 그에 따라 CO생성률은 증가하였다.
- 4) MMT-PU, Bi₂O₃-PU, MMT/Bi₂O₃-PU 복합재료의 LOI는 각각 20.39, 20.5, 21.35로 느리게 타는 성질(slow-burning)보다 높게 나타났으며 이로부터 본 연구에서 제조한 복합재료의 난연성이 향상된 것을 확인하였다.

참고 문헌

1. B. K. G. Theng, *Formation and Properties of clay-Polymer Composites, Developments in soil sciences, Elsevier, New York, Vol 9, p 362 (1979).*
2. L. Salmen, A. D. Ruvo, J. C. Seferis, and E. B. Stark, *Materials Science Monographs, Elsevier, Amsterdam (1986).*
3. J. Bujdak, E. Hackett, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **12**, 2168 (2000).
4. S. J. Park, D. I. Seo, and C. Nah, *J. Colloid. Interface Sci.*, **251**, 225 (2002).
5. C. S. Park and W. W. Cheong, *Rubber Technology*, **1**, 114 (2000).
6. S. S. Choi, W. B. Im, J. H. Kim, Y. A. Park, and J. W. Woo, *Elastomer*, **37**, 224 (2002).
7. S. J. Kim, *Polymer Science and Technology*, **6**, 118 (1995).
8. A. Tewarson, *Flame Retardant Polymeric Materials*, Plenum Press, New York, 1982.
9. J. Xiong, Y. Liu, X. Yang and X. Wang, *Polymer Degradation and Stability*, **86**, 549 (2004).
10. M. Berta, C. Lindsay, G. Pans, and G. Camino, *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 1179 (2006).
11. M. Song, H. S. Xia, K. J. Yao, and D. J. Hourston, *European Journal*, **40**, 1615 (2004).
12. A. Helfen, S. Merkourakis, G. Wang, M. G. Walls, E. Roy, K. Yu-Zhang, and Y. Leprince-Wang, *Solid State Ionics*, **176**, 629 (2005).
13. Chung-Hsin Lu and Jiun-Ting Lee, *Ceramics International*, **24**, 285 (1998).
14. S. L. Reegen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 1247(1966).
15. D. J. David and H. B. Staley, *Analytical Chemistry of Polyurethane*, Wiley-Interscience, New York, 1969.
16. L. J. Goff, *Polym. Eng.*, **33**, 497 (1993).
17. A. F. Grand, *Investigations of Fire Retarded Polymeric Systems.*, p.3076-3078, ANTEC '96.
18. M. Checchin, C. Cecchini, B. Cellarosi, and F. O. Sam, *Polym. Degrad. Stab.*, **64**, 573 (1999).
19. C. F. Cullis, M. M. Hirsschiler, and R. G. Madden, *Eur. Polym. J.*, **58**, 493 (1992).
20. P. A. Cusack, M. S. Heer, and A. W. Monk, *Polym. Degrad. Stab.*, **58**, 229 (1997).
21. S. H. Chiu and W. K. Wang, *Polymer*, **39**, 1951 (1998).
22. V. Babrauskas and S. J. Grayson, *Heat Release in Fires*, Elsevier Science Publishers, New York, 1992.
23. L. Song, Y. Hu, Y. Tang, R. Zhang, Z. Chen, and W. Fan., *Polymer Degradation and Stability*, **87**, 111 (2005).
24. J. Wen and G. C. Wike, *Chem. Mater.*, **8**, 1667 (1996).
25. G. Hernandez-Paron, R. M. Lima, R. Nava, M. V. Garcia-Garduno, and V. M. Castano, *Adv. Polym. Technol.*, **21**, 116 (2002).