Elastomers and Composites
Vol. 50, No. 4, pp. 297~303 (December 2015)

Print ISSN 2092-9676/Online ISSN 2288-7725
DOI: http://dx.doi.org/10.7473/EC.2015.50.4.297

Thermal Decomposition of Ammonium Polyphosphate-Polyurethane Composite Foam Brown by H_2O

Kyeong-Kyu Park and Sang-Ho Lee†

Department of Chemical Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Republic of Korea

(Received November 9, 2015, 1st Revised November 17, 2015, 2nd Revised November 19, 2015, Accepted November 19, 2015)

Abstract: Ammonium polyphosphate-polyurethane foam composite (APP-PUF) was prepared from poly(adipate)diol/ammonium polyphosphate composite (f = 2), polyether polyol (f = 4.6), and PMDI (f = 2.5). As a blowing agent, H_2O was used at various concentrations. The thermal decomposition behavior, morphology, closed-cell content, and density of APP-PUF were characterized. At the H_2O concentrations lower than 3.5 php, the cell size of pure polyurethane foams (PUF) and APP-PUFs were close each other. As the H_2O concentration became greater than 5.0 php, the cell size of the PUFs greatly increased compared to that of APP-PUFs. Addition of 1.5~1.9 wt% ammonium polyphosphate to the PUFs greatly enhanced the thermal stability of the PUFs, so 50 wt% residual temperature of APP-PUFs increased to 380~488°C, which were 30~70°C higher than those of the PUFs. Thermal stability of the PUFs and APP-PUFs increased with H_2O content and then decreased once H_2O content exceeded 5 php.

Keywords: polyurethane foam composite, ammonium polyphosphate, TGA, thermal decomposition

Introduction

폴리우레탄은 탁월한 피막 형성능력과 탄성 등을 가지고 있어서 CASE (coatings, adhesives, sealants, elastomers) 제품에 적용될 뿐만 아니라, 폼 형상을 쉽게 만들 수 있어서 연질 및 경질의 우레탄 폼으로도 많이 사용된다. 폴리우레탄폼의 적용분야는 가구의 쿠션 및 침구, 자동차 내장재, 건물의 단열재, 신발 소재 등으로 일상의 광범위한 생활용품과 산업분야에서 널리 활용되고 있다.[1-3] 특히, 밀도가 낮으며 비교적 기계적 성질이 우수하고 열전도율이 낮은 특성과 가격이 저렴한 장점을 가지고 있어서, 내장재, 단열재나 보온재로서 오랫동안 사용되어 왔다.[4-5] 폴리우레탄폼은 많은 장점들을 가지고 있으나 주성분이 가연성분으로 구성되어 있어 무기소재에 비하여 열안정성과 난연성이 좋지 않아 보완이 필요하다. 인체와 환경에 유해한 할로겐계 난연제를 사용하지 않고 폴리우레탄폼의 열안정성을 증가시키는 방법으로 주로 무기소재를 첨가함으로써 열적특성을 개선시키는 연구가 활발히 진행되었다. 예를 들자면, 무기소재인 유기나노점토가 1~3% 첨가된 MDI (methylene diphenyl diisocyanate)로 폴리우레탄폼을 제조하고 물성을 측정한 결과, 유기나노점토의 첨가량이 증가함에 따라 압축강도는 감소하지만 내마모도와 고온에서의 열안정성은 증가한다고 보고되었다.[6] 유기나노점토를 화학적인 방법으로 폴리우레탄폼 제조에 적용시켜 폴리우레탄폼의 열적 특성을 향상시킨 연구도 수행되었다. 유기나노점토 내의 hydroxyl기를 acid와 반응시켜 유기나노점토의 실리케이트 층이 박리된 나노점토-폴리우레탄폼 복합체를 제조하여 물성을 측정한 결과, 폴리우레탄폼의 열전도율은 감소하고 유리전이온도와 열분해온도는 증가한다고 보고되었다.[7,8] 유기나노점토를 대신하여 무기소재로 나노실리카 입자를 폴리우레탄에 적용하여 폴리우레탄의 열적 특성을 개선시킨 연구도 보고되었다.[9] 이외에도, 유기나노점토와 인계 화합물을 함께 폴리우레탄폼에 적용하고 열적특성 및 난연성을 연구한 결과, 인계 화합물의 함량이 증가할수록 유리전이온도가 상승하고 열안정성이 향상된다고 보고되었다.[10]

본 연구는 폴리우레탄폼의 열적특성과 난연성 향상을 위한 연구의 연속으로 수행되었다. 선행 연구에서 열적특성과 난연성을 향상시키기 위해 melamine phosphate (MP)를 폴리우레탄폼에 적용한 결과, MP의 함량이 증가할수록 폴리우레탄폼이 분해될 때 MP의 heat sink와 heat barrier 효과로 인하여 열안정성이 현저하게 개선되었음을 확인하였다.[11] 이번 연구는 ammonium polyphosphate (APP, 인함량 32%)가 분산된 ammonium polyphosphate polyurethane foam (APP-PUF)의 열분해 특성을 중심으로 수행되었다. APP를 폴리우레탄폼 발포공정의 최종 단계에서 혼합하는 기존의 방식과는 다르게, 폴리우레탄폼의 원료가 되는 폴리올 합성 과정에서 APP를 분산시켜 APP가 균일하고 안정화게 분산된 APP-poly(adipate)diol

†Corresponding author E-mail: sangho@dau.ac.kr

을 합성하였고, 이를 polymeric 4,4-diphenylmethane diisocyanate (PMDI)와 반응시켜 APP-PUF를 제조하였다. APP-PUF 발포 시에 화학적 발포제인 H_2O를 사용하여 우레탄 외에 열안정성에 유리한 우레아의 생성을 유도하였다.

Experimental

1. 원료

Ammonium polyphosphate polyurethane foam (APP-PUF) 복합체와 순수한 polyurethane foam (PUF)의 주원료인 APP-poly(adipate)diol과 poly(adipate)diol은 Sigma Aldrich에서 구입한 아디프산(AA, adipic acid)과 디에틸렌글리콜(DEG)을 사용하여 합성하였다. 다관능기 폴리올로 polyether type polyol인 SC-455 (f = 4.6)를 국도화학에서, APP는 유니버샬켐텍에서 구입하였다. 폴리올은 진공오븐을 사용하여 90°C에서 24시간 건조시켜 사용하였다. Polymeric 4,4-diphenylmethane diisocyanate (PMDI (f = 2.5), COSMONATE M-200)는 Kumho Mitsui Chemicals사의 제품을 사용하였다. 발포제로 증류수(H_2O)를 사용하였으며 실리콘 정포제로 L-6900을 사용하였다. PUF 복합체 발포에 사용한 촉매 *N,N*-dimethylcyclohexylamine(순도 99%+)은 Sigma Aldrich에서 구입하였다. Table 1에 실험에 사용한 원료의 물리 화학적 특성을 정리하였다.

2. 폴리아디페이트디올 합성

본 실험에 사용된 APP-poly(adipate)diol은 AA와 DEG의 에스테르화 반응을 통하여 합성되었으며, 에스테르화 반응에 앞서 APP를 투입하였다. 반응기에 DEG와 입자상의 APP를 투입한 후 110°C까지 가열하고 초음파 분산기, 호모게나이저, 범용 교반기를 사용하여 APP 입자가 DEG 내에 고루 분산되도록 전처리 과정을 수행하였다. 이어서 반응기의 온도를 150°C로 승온하고 AA를 투입하여 carboxyl group과 DEG의 hydroxyl group의 에스테르화 반응을 수행하는 동시에, APP 입자의 균일한 분산과 분산안정성 향상을 유도하였다. DEG 1몰당 0.5몰의 AA를 투입하고 AA 1몰당 0.005몰의 촉매(*p*-toluene sulfonic acid)를 투입하였다. 반응 온도는 150±1.5°C로 유지하였으며 2~4 psig의 N_2를 반응기에 계속 투입하였다. 반응 중 생성되는 물은 Dean-stark 장치를 사용하여 제거함으로써 에스테르화 반응을 정반응으로 유도하였다. 반응-생성 혼합물의 산가를 측정하여 전환율을 계산하였으며 전환율의 변화가 미미한 시점에서 반응을 종료하였다. 반응 종료 시점의 전환율은 99% 이상이었다. 이렇게 제조된 APP-poly(adiapate)diol에 분산된 APP는 7일 경과 시까지 층분리가 일어나지 않았다. APP가 함유되지 않은 poly(adipate)diol의 경우 APP의 투입과 전처리 과정을 제외하고 APP-poly(adipate)diol 합성 시와 같은 방법으로 에스테르화 반응을 수행하였다.

3. 폴리우레탄폼 제조와 분석

APP-PUF 복합체는 2단계 과정을 거쳐서 제조되었다. 첫 번째 단계로 발포 용기에 APP-poly(adipate)diol과 polyether polyol (SC-455), 발포제(H_2O), 실리콘 정포제(L-6900)를 투입하고 교반기를 사용하여 1,000 rpm에서 60초간 혼합하였다. 두 번째 단계로, 혼합이 끝난 복합체 조성물에 PMDI와 촉매를 투입하고 3,000 rpm에서 30초간 반응시켜 APP-PUF 복합체를 발포시켰다. 발포가 완료된 APP-PUF 복합체는 상온에서 24시간 숙성시킨 후 모폴로지, 열중량분석을 수행하였다. APP-PUF 발포 시, 원료들의 NCO index는 1.1로 유지시켰다. APP-PUF와 순수한 PUF 제조에 사용한 원료들의 조성비를 Table 2에 정리하였다. 발포제로 사용된 H_2O의 양은 2.3~9.0 php 범위에서 변화시켰으며, H_2O 투입량에 따라 전체 반응물에 함유된 OH 당량이 변하므로, NCO index를 1.1로 맞추기 위하여 PMDI의 투입량을 조절하였다. 실리콘계 정포제는 1.5 php, 촉매는 1.8 php의 비율로 투입하였다. APP는 poly(adipate)-diol에 5.0 wt%로 분산되어 있지만, APP-PUF 복합체에는 각각의 조성에 따라 1.48~1.91 wt% 함유되어 있다. APP-PUF를 구성하는 셀의 형상과 크기는 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM, FEL, inspect G50)을 사용하여 관측했으며, 열분해온도 및 분해속도와 분해잔량 등을 확인하기 위해 열중량분석(thermogravimetric analysis, Perkin Elmer TGA7)을 질소 기류 하에서 실시하였다. TGA 분석 시편의 무

Table 1. Chemical and Physical Properties of the Raw Materials

Substrate	Hydroxyl value (mgKOH/g)	[1)]Equivalent wt. (g)	No. of functional group	Viscosity at 25°C (cps)	Remark
Poly(adipate)diol	366	153	2	450	-
Poly(adipate)diol/APP	280	200	2	820	APP 5 wt%
Polyether-polyol (SC-455)	450	125	4.6	5,700	-
[3)]PMDI	-	[2)]150	2.5	310	-

[1)]The equivalent was determined form the measured hydroxyl value.
[2)]The equivalent was determined from the measured NCO index.
[3)]Polymeric 4,4-methylenediphenyl diisocyanate.

계는 10 mg으로 고정하고 10 ºC/min의 속도로 승온하면서 700ºC까지 분석하였다. 순수 PUF는 APP가 분산되지 않은 poly(adipate)diol을 사용한 것을 제외하고, APP-PUF의 제조와 같은 조건에서 수행하였으며, 모든 분석과 측정도 APP-PUF 측정과 동일한 방법과 조건으로 수행하였다. PUF와 APP-PUF 복합체의 밀도는 30 mm×30 mm×30 mm (ASTM D 1622) 크기의 시편 5개의 평균값을 취합하여 사용하였다.

Results and Discussion

1. APP-PUF 모폴로지

Figure 1은 순수 PUF와 APP-PUF의 SEM 사진으로, 순수 PUF와 APP-PUF 모두 발포제의 함량이 증가함에 따라 셀의 크기가 커지는 것을 알 수 있다. Figure 2는 Figure 1의 SEM 사진에서 셀의 직경을 측정하여 재구성한 것으로, 발포제의 함량에 따라 PUF와 APP-PUF의 셀 크기가 변화는 경향이 다른 것을 잘 보여준다. 순수한 PUF와 APP-PUF의 셀 크기는 발포제의 함량이 2.3 php일 때 각각 평균 셀의 크기가 262, 248 μm로 큰 차이가 없다. 그러나 발포제의 함량이 증가할수록, PUF와 APP-PUF의 셀 크기의 차이는 커진다. 발포제의 함량이 5 php보다 커지면, 순수한 PUF의 셀 크기는 급격하게 증가하는 반면에 APP-PUF의 경우에는 셀 크기가 완만하게 증가한다. 예로써, 발포제의 함량이 9.0 php일 때, PUF 셀의 크기는 1230 μm로 2.3 php를 사용한 경우에 비하여 약 4.7배 커지나, APP-PUF 셀의 크기는 410 μm로 약 1.7배 정도만 증가하였다. APP-PUF 셀의 크기가 증가하는 정도가 작은 원인은, APP가 poly(adipate)diol에 소량(5 wt%)만 분산되어 있지만 APP-poly(adipate)diol의 점도(820 cP at 25ºC)가 순수한 poly(adipate)diol의 점도(450 cP at 25ºC)에 비하여 높은 것과 함께, APP에 의하여 open cell이 많이 생성되기 때문이다. APP-poly(adipate)diol과 PMDI를 H_2O로 발포 시에 생성되는 CO_2의 확산과 팽창은 순수한 PUF에 비하여 점도가 높은 APP-poly(adipate)diol에 의하여 방해를 받으므로 셀의 성장이 제한된다. 또한 APP-PUF의 셀이 형성될 때 고체 입자인 APP에 의하여 셀의 계면이 깨지므로, CO_2가 갇힌 closed cell 형태를 갖지 못하여 셀의 외부로 방출되기 때문에 셀의 크기가 커지지 못한다.

Figure 3은 발포제 투입량이 증가함에 따라 PUF와 APP-PUF 시료들의 밀도가 현저하게 작아지는 것을 보여준다. 또한, APP를 소량 사용했음에도 불구하고, APP-PUF 시료들의 밀도가 PUF보다 약 2배 이상 큰 것을 보여준다. 이는 본 연구에서 사용한 APP의 밀도는 1.6 g/cm^{3}로 순수한 PUF의 밀도(0.022~0.032 g/cm^3)에 비하여 50~72배 크기 때문이다. APP의 무게조성(1.48~1.91 wt%)으로 APP-PUF 시료들의 밀도를 계산하면 Figure 3의 실제 측정값과 유사하였다. APP-PUF 밀도가 일정하게 감소하는 것과는 다르게, 순수한 PUF의 밀도가 H_2O 양이 5 php 보다 많아짐에 따라 더 빠르게 감소하는 것은 Figure 1의 SEM 사진과 Figure 2 셀 직경의 변

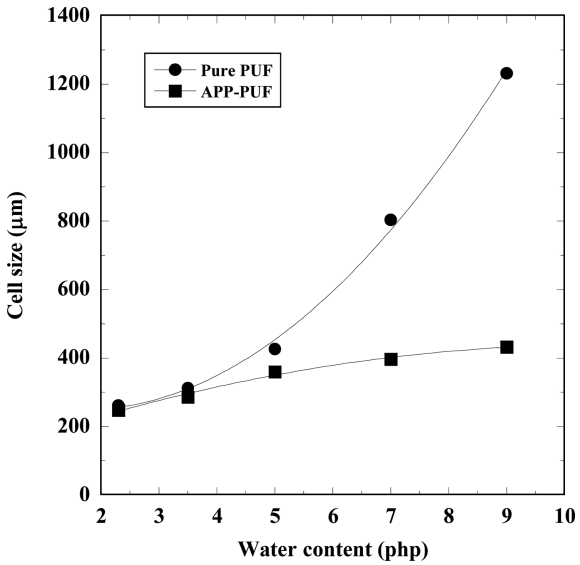

Figure 2. The variation of the cell diameter of pure PUFs (●)[11] and the APP-PUFs (■) with H_2O (blowing agent) content. The content of ammonium polyphosphate of the APP-PUFs was maintained at 1.70±0.22 wt%.

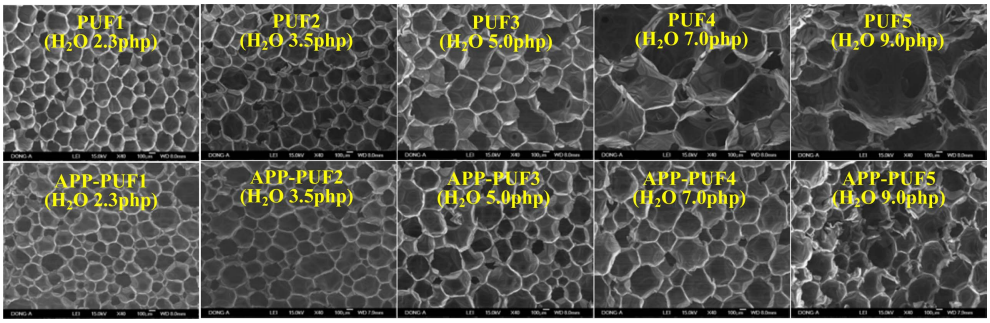

Figure 1. SEM images of pure polyurethane foams (PUF 1~5)[11] and ammonium polyphosphate polyurethane composite foam (APP-PUF 1~5).

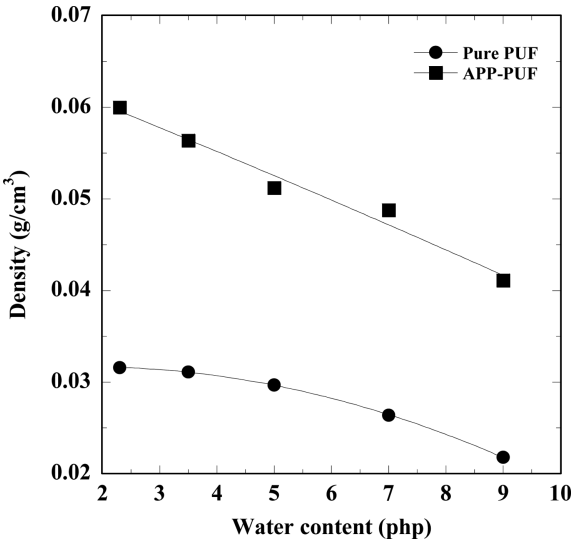

Figure 3. The variation of the density of APP-PUFs and PUFs[11] with H_2O (blowing agent) contents. The content of Ammonium polyphosphate of the APP-PUFs was maintained at 1.70±0.22 wt%.

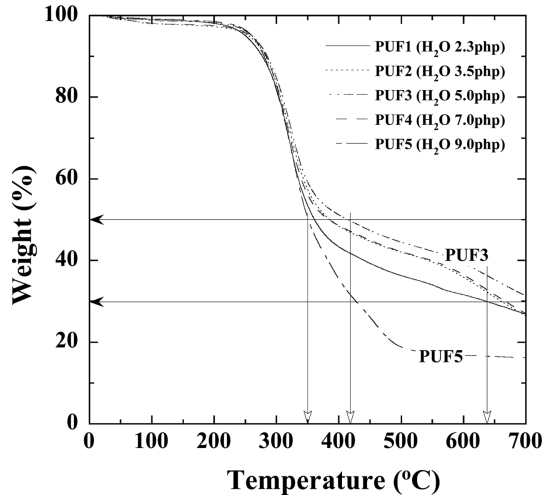

Figure 4. TGA curves of the pure polyurethane foam samples (PUFs).[11]

화 추세와 일치한다.

2. 열중량분석

선행 연구를 살펴보면, 공기 중에서 순수한 폴리우레탄폼의 열분해속도는 온도에 따라 변화가 있다. 250~380°C에서 일어나는 1차 열분해 과정에서 우레탄기가 이소시아네이트, 알코올, 아민, CO_2 등으로 분해되며 급격한 무게 감소가 일어난 후에, 분해가 천천히 진행되는 단계를 거쳐서 450~600°C에서 분해속도가 다시 빨라지는 2차 열분해가 일어나며 700°C 이상에서 분해잔량은 약 5% 미만이라 보고하고 있다. 질소에서 순수한 폴리우레탄폼의 열분해는 공기에서의 열분해와 비슷하나, 2차 열분해 과정이 없거나, 미미하게 나타난다. 700°C 이상에서 분해잔량은 PUF를 구성하는 폴리올과 이소시아네이트 종류에 따라 다르지만 대부분 10~20% 정도이다.[7,8,11-13]

본 연구에서 제조한 순수 PUF 시료들을 질소기류 하에서 측정한 TGA 곡선이 Figure 4에 있다.[11] PUF5를 제외한 PUF1~4의 1차 열분해 온도는 약 250°C에서 시작되어 350°C까지 급격히 진행된다. 약 350°C부터 열분해 속도가 줄어들며 550°C까지 분해가 완만하게 진행되며, 그 이상의 온도에서 분해속도가 약간 증가하였다. 순수한 PUF 시료들의 열분해 거동은 고온에서의 분해잔량(26 wt% 이상, Table 3 참조)이 많은 것을 제외하고는 선행 연구결과와 비슷하다. 그러나, PUF의 열분해거동은 PUF 발포 시에 사용한 H_2O 양의 변화에 따라 독특한 경향을 보여준다. PUF1~3은 발포제인 H_2O 양을 2.3, 3.5, 5.0 php로 증가시키며 발포한 폼으로, 분해잔량은 H_2O 양이 증가할수록 많아졌다. 이 현상은 Thirumal[12]과 Shufen[14]의 선행 연구 결과를 참고하여 아래와 같이 설명할 수 있다. 폴리우레탄의 1차 열분해 과정에서 생성된 이소시아네이트기가 dimerization되는 과정에서 CO_2가 빠져나오며 carbodimide로 변환되고, carbodimide가 알코올 또는 수증기와 반응하여 우레아 화합물이 만들어진다. 우레아 화합물은 우레탄보다 안정하여 분해가 천천히 진행되며 450°C보다 높은 온도에서 2차 열분해가 시작된다. 본 연구에서는 hydrochlorofluorocarbon (HCFC), hydrofluorocarbon (HFC), 시클로펜탄과 같은 물리적 발포제가 아닌 H_2O를 화학적 발포제로 사용하여 PUF를 제조하여, 발포 시에 우레탄 이외에 우레아가 생성된다. H_2O 양을 많이 사용할수록 우레아기는 많이 생성되며, 이렇게 생성된 우레아는 PUF가 열분해되는 과정에서 생성되는 우레아 화합물과 합쳐져서 전체 우레아기의 양은 증가한다. PUF 시료들의 700°C 분해잔량이 선행연구에 비하여 많은 것은 비교적 과량으로 사용한 H_2O가 이소시아네이트와 반응하며 우레아기를 다량으로 생성시켰기 때문이라 할 수 있다. H_2O를 9 php 사용하여 발포한 PUF5의 경우, 1차 열분해가 약 500°C까지 진행되고, 이 후에는 분해속도는 급격히 느려진 상태로 700°C까지 거의 일정하였다. 이는 Figure 2에서 H_2O 양에 따라 셀의 크기가 급격히 커지는 것이 보여주듯이, H_2O 투입량이 9.0 php일 때에 셀이 급격하게 커지며 셀의 부피를 대부분 CO_2가 차지하였기 때문에, 열분해 시에 잔량으로 남겨지는 유기물질의 분률이 감소하기 때문이라 추정된다.

Figure 5는 APP-PUF 시료들의 TGA 곡선을 정리한 것으로, 전반적으로 APP-PUF의 열분해 거동이 순수 PUF의 경우와 비슷한 것을 보여준다. APP-PUF의 1차 열분해가 시작되는 온도는 순수 PUF와 차이가 없으나, 고온에서의 열안정성은 향상되었다. APP-PUF 시료들의 1차 열분해가 종료되는 온도는 PUF 시료들에 비하여 높으며, 분해잔량도 더 많다. APP-PUF 시료들의 분해 잔량이 50%가 되는 온도는 380~488°C로 순수

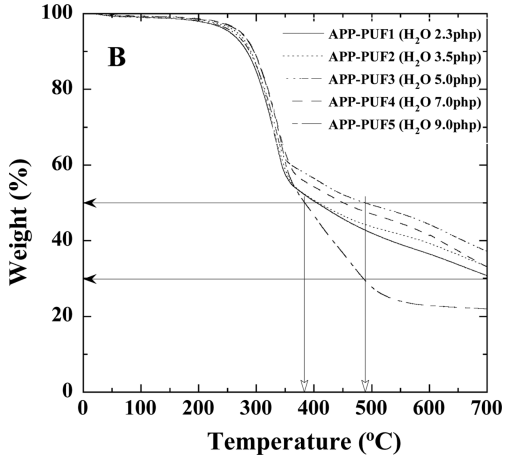

Figure 5. TGA curves of the ammonium polyphosphate polyurethane foam samples (APP-PUFs). The content of ammonium polyphosphate of the APP-PUFs was maintained at 1.70±0.22 wt%.

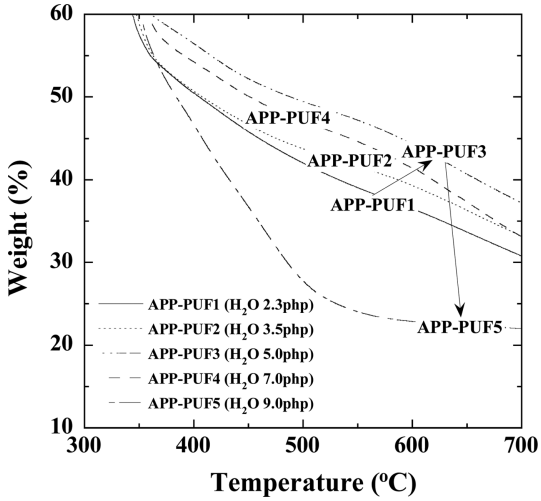

Figure 7. The enlarged view of the portion between 300 and 700 °C of figure 5. The content of ammonium polyphosphate of the APP-PUFs was maintained at 1.70±0.22 wt%.

PUF 시료들에 비해 최소 30°C, 최대 70°C 높았다. 분해 잔량이 30%가 되는 온도를 비교하면, 순수 PUF1의 경우 640°C인 반면에 PUF1과 동일한 양의 H_2O를 사용하여 만든 APP-PUF1은 약 715°C로 70°C나 높아졌다. APP-PUF1 이외에도, 순수 PUF2~5에 대응되는 모든 APP-PUF2~5 시료에서 유사한 열안정성의 향상이 관측되었으며 가장 큰 차이를 보이는 H_2O 투입량은 3.5 php였다. 350°C 보다 높은 온도에서 APP-PUF 시료들의 열안정성이 크게 향상된 것은 발포 시에 생성된 우레아, 1차 열분해 과정에서 생성된 우레아 화합물, APP-PUF에 함유된 APP가 phosphocarbonaceous char를 형성하여 연소반응에 필요한 활성화 에너지를 차단하고 가연성 유기물과 산소의 접촉을 차단하는 barrier로서의 작용이 개선되었기 때문이다. 열분해 과정에서 phosphate 화합물과 phenyl기에 의하여 생성된 인-탄소 char가 barrier 효과를 개선하여 PUF의 열안정성을 향상시키는 현상은 melamine phosphate-PUF, APP-PU coating 등에서도 보고되었다.[11,15-17]

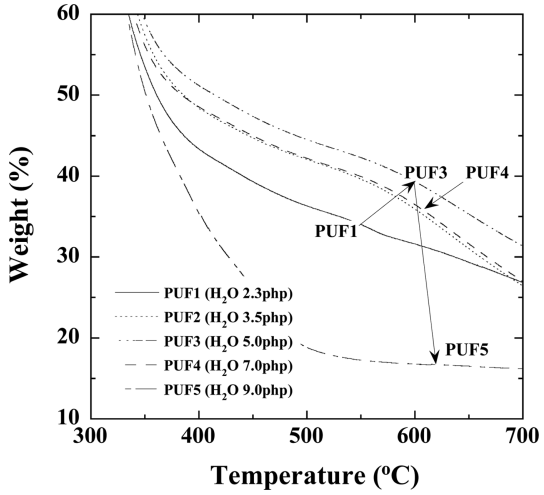

Figure 6. The enlarged view of the portion between 300 and 700 °C of figure 4.[11]

Figures 4와 5의 300~700°C 영역을 확대한 Figures 6과 7은 순수 PUF와 APP-PUF 시료들의 분해 잔량이 H_2O의 투입량과 선형적인 관계가 아닌 것을 보여준다. H_2O 투입량이 2.3, 3.5, 5.0 php로 증가함에 따라 분해 잔량이 증가하여 최대치를 가진 후에, H_2O 투입량이 7.0 php일 때에 분해 잔량이 감소하기 시작하였고 H_2O 양이 9 php일 때 분해 잔량이 급격하게 감소하였다. 이렇게 분해 잔량이 증가한 후에 급격히 감소하는 현상은 다음의 2가지 요인이 복합적으로 작용한 것으로 설명할 수 있다. 먼저 Table 2에 있듯이, H_2O 양이 2.3 php에서 9 php로 증가함에 따라 AAP-PUF에 있는 APP의 함량은 1.91 wt%에서 1.48 wt%로 22.5% 감소한다. 이는 우레탄 폼 발포 시에 NCO index를 1.1로 일정하게 하기 위하여 PMDI의 양을 늘렸기 때문이다. APP의 밀도가 PUF 밀도의 50~72배 큰 것을 고려하면, APP 양의 감소가 분해 잔량을 줄이는 원인이라 할 수 있다. 2번째 요인으로는 과량의 CO_2에 의하여 PUF의 고형분이 감소한 것을 들 수 있다. 우레탄의 1차 열분해과정에서 생성된 우레아 화합물과 H_2O로 발포하는 과정에서 생성된 우레아기는 모두 PUF의 열안정성을 향상시킨다. 우레아기는 H_2O 투입량에 따라 많이 생성되므로, 고온 영역에서 PUF와 APP-PUF 시료들의 열안정성은 H_2O의 투입량에 비례하여 높아진다. 그러나, H_2O 투입량이 어느 한계치보다 많아지면 발표과정에서 생성된 과량의 CO_2에 의하여, PUF와 APP-PUF에서 우레아 화합물을 생성할 수 있는 고형분보다 CO_2나 공기의 분율이 커지고 분해 잔량은 감소할 것이다. 본 실험에서 측정된 H_2O 투입량의 한계가 5 php라 추정된다. H_2O 투입량에 따라 순수 PUF와 APP-PUF의 셀 크

Table 2. Formulations Used to Prepare APP-Polyurethane Foam Composites

Sample	Poly(adipate)diol (wt%)	SC-455 (wt%)	APP (wt%)	PMDI (wt%)	L-6900 (wt%)	[1)]Catalyst (wt%)	H_2O (wt%/php)
[2)]PUF1	28.84	9.39	-	59.62	0.57	0.69	0.88/2.3
PUF2	26.49	8.63	-	62.49	0.53	0.63	1.23/3.5
PUF3	24.04	7.83	-	65.48	0.48	0.57	1.59/50
PUF4	21.41	6.97	-	68.69	0.42	0.51	1.99/7.0
PUF5	19.29	6.28	-	71.28	0.38	0.46	2.30/9.0
APP-PUF1	38.28	9.42	1.91	49.74	0.69	0.82	1.05/2.3
APP-PUF2	36.37	8.95	1.82	51.72	0.65	0.78	1.52/3.5
APP-PUF3	34.23	8.43	1.71	53.94	0.61	0.74	2.05/5.0
APP-PUF4	31.75	7.82	1.59	56.52	0.57	0.68	2.66/7.0
APP-PUF5	29.60	7.29	1.48	58.76	0.53	0.64	3.19/9.0

[1)]*N,N*-dimethylcyclohexylamine. [2)]The data for PUF1~5 were reported by Park and Lee.[11]

Table 3. Residual Weight of the PUFs and APP-PUFs at Various Temperatures

Sample No.	H_2O (php)	Ammonium Polyphosphate (wt%)	wt% of Residue mass				
			at 350°C	at 400°C	at 500°C	at 600°C	at 700°C
[1)]PUF1	2.3	-	53.5	43.3	36.3	31.6	26.9
PUF2	3.5	-	57.4	48.4	42.1	35.9	26.4
PUF3	5.0	-	59.2	51.2	44.5	39.3	31.4
PUF4	7.0	-	56.1	48.6	42.2	36.5	27.0
PUF5	9.0	-	50.4	35.4	18.8	16.8	16.2
APP-PUF1	2.3	1.91	57.6	50.5	42.0	36.5	30.8
APP-PUF2	3.5	1.82	58.9	50.7	43.8	39.3	33.2
APP-PUF3	5.0	1.71	61.6	56.5	49.5	44.3	37.2
APP-PUF4	7.0	1.59	63.4	54.3	47.41	41.4	33.1
APP-PUF5	9.0	1.48	60.9	46.7	27.8	22.9	22.0

[1)]The data for PUF1~5 were reported by Park and Lee.[11]

기가 커지고 밀도(고형분 함량)가 급격히 작아지는 것을 감안하면 H_2O 투입량이 5.0 php보다 많아짐에 따라 분해 잔량이 감소하는 것을 이해할 수 있다.

Conclusion

APP가 균일하게 분산된 APP-poly(adipate)diol을 합성하고, 이 폴리올과 폴리에테르-폴리올(f = 4.6), PMDI (f = 2.5)를 주원료로, H_2O를 발포제로 사용하여 APP-PUF 복합체를 제조하였다. 위와 같이 제조한 APP-PUF 시료들의 열분해특성을 연구하여 다음의 결론을 얻었다.

물리적 발포제와 다르게, H_2O 발포제는 CO_2와 우레아를 생성시킨다. 발포 시에 생성된 CO_2는 PUF와 APP-PUF 셀의 크기와 밀도, 열안정성에 영향을 준다. 특히, H_2O로 발포 시에 생성된 우레아는 우레탄폼의 1차 열분해 시에 생성되는 우레아 화합물과 합쳐져서 열분해속도를 늦추어서 350°C보다 높은 온도에서 열안정성을 향상시킨다. APP-PUF 50% 분해잔량온도가 380~488°C로, 순수 PUF의 50% 분해잔량온도에 비하여 30~70°C나 높아졌다. APP-PUF에 함유된 APP는 1.70±0.22 wt%인 것을 고려하면, PUF에 분산된 APP가 소량이라도 350°C 이상의 고온에서 PUF의 열안정성을 향상시키는 효과가 상당하다. APP-PUF의 열분해잔량은 발포제로 사용된 H_2O 투입량에 따라 증가하였다가 감소하는 복잡한 거동을 가진다. 이러한 APP-PUF의 열분해 거동에 영향을 주는 주요 인자는 우레아 양, CO_2 양, APP 함량이며 이 3가지 인자들의 균형에 의하여 거동이 결정되는 것으로 추론된다.

Acknowledgement

이 논문은 동아대학교 교내연구비 지원에 의하여 연구되었음에 감사드립니다.

References

1. I. Mihail, “Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes”, Rapra Technology Limited, United Kingdom, 2005.

2. C. Ligourea, M. Cloitrea, C. Chateliera, and F. Montia, "Making polyurethane foams from microemulsions", *Polymer*, **46**, 6402 (2005).
3. M. Saha, M, kabir, and S. Jeelani, "Enhancement in thermal and mechanical properties of polyurethane foam infused with nanoparticle", *Mat. Sci. Eng. A*, **479**, 213 (2008).
4. S. S. Kim and J. N. Park, "Industrial Application of Polyurethane" *Polym. Sci. Tech.*, **10**, 614 (1999).
5. U. Jafelt and O. Ramnas, "New technology for cheaper district heating to single-family dwellings", *The 10th International Symposium on District Heating and Cooling,* September 3-5 (2006).
6. M. Nayani, S. Gunashekar, and N. Abu-Zahra, "Synthesis and Characterization of Polyurethane-Nanoclay Composites", *Int. J. Polym. Sci*., **2013**, 5 (2013).
7. S. H. Kim, M. C. Lee, H. D. Kim, H. C. Park, H. M. Jeong, K. S. Yoon, and B. K. Kim, "Nanoclay reinforced rigid polyurethane foam", *J. Appl. Polym. Sci.*, **117**, 3764 (2006).
8. S. W. Shin and S. H. Lee, "Synthesis and Thermal Degradation of Poly(oxydiethylene adipate urethane) Composites Containing Cloisite 30B and Melamine phosphate", *Polymer (Korea)*, **36**, 643 (2012).
9. S. Zhou, L. Wu, J. S, and W. Shen, "The change of the properties of acrylic-based polyurethane via addition of nano-silica", *Prog. Org. Coat.*, **45**, 33 (2002).
10. K. K. Park and S. H. Lee, "Synthesis of Polyurethane Foam/Organonanoclay/Phosphate Composites and its Characterization" *Elast. Compos*., **46**, 343 (2011).
11. K. K. Park and S. H. Lee, "Synthesis of Melamine Phosphate-Polyurethane Composite Foam Blown by Water and Characterization of Its Thermal Properties", *Polym(Korea)*, **38**, 441 (2014).
12. M. Thirumal, D. Khastgir, G. B. Nando, Y. P. Naik, and N. K. Singha, "Halogen-free flame retardant PUF: Effect of melamine compounds on mechanical, thermal and flame retardant properties", *Polym. Degrad. Stab*., **95**, 1138 (2010).
13. Z. Tanga, M. M. Maroto-Valera, J. M. Andrésena, J. W. Millerb, M. L. Listemann, P. L. McDaniel, D. K. Morita, and W. R. Furlan, "Thermal degradation behavior of rigid polyurethane foams prepared with different fire retardant concentrations and blowing agents", *Polymer*, **43**, 6471 (2002).
14. L. Shufen, J. Zhi, Y. Kaijun, and Y. Shuqin, "Studies on the Thermal Behavior of Polyurethanes", *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, **45**, 95 (2006).
15. H. Singh, A. K. Jain, and T. P. Sharma, "Effect of Phosphorus-Nitrogen Additives on fire Retardancy of Rigid Polyurethane Foams", *J. Appl. Polym. Sci*., **109**, 2718 (2008).
16. D. Sophie, B. Michel, B. Serge, D. Rene, C. Giovanni, E. Berend, L. Chiris, R. Toon, and V. Herve, "Mechanism of Fire Retardancy of Polyurethanes Using Ammonium Polyphosphate", *J. Appl. Plym. Sci*., **82**, 3262 (2001).
17. S. Duquesnea, R. Delobela, M. Le Brasa, and G. Caminob, "A comparative study of the mechanism of action of ammonium polyphosphate and expandable graphite in polyurethane", *Polym. Degrad. Stab.*, **77**, 333 (2002).