

새로운 인계 난연제 합성과 이를 이용한 경질 폴리우레탄 폼의 난연성 및 물성 분석

이병준 · 김상범[†]

경기대학교 화학공학과
(2016년 8월 12일 접수, 2016년 9월 6일 심사, 2016년 10월 4일 채택)

Mechanical Properties and Flame Retardancy of Rigid Polyurethane Foam Using New Phosphorus Flame Retardant

Byoung Jun Lee and Sang Bum Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, 154-42, Gwanggyosan-ro, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea
(Received August 12, 2016; Revised September 6, 2016; Accepted October 4, 2016)

초 록

본 연구에서는 새로운 비할로젠-인계 난연제를 포함하는 경질 폴리우레탄 폼[BHP-RPUF]과 할로젠-인계 난연제를 포함하는 경질 폴리우레탄 폼[TCPP-RPUF] 그리고 난연제를 포함하고 있지 않은 폴리우레탄 폼[Pure-RPUF]의 기계적 물성 및 난연 특성에 대해 비교 분석하였다. 새로운 비할로젠-인계 난연제인 bis(3-(3-hydroxypropoxy)propyl) phenyl phosphate [BHP]는 disodium phenyl phosphate와 3-chloro-1-propanol의 반응을 통해 합성하였다. BHP-RPUF, TCPP-RPUF, 그리고 Pure-RPUF의 압축강도는 BHP-RPUF와 TCPP-RPUF가 비슷한 압축강도를 나타내었고, 열전도도에서는 BHP-RPUF가 TCPP-RPUF보다 낮은 값인 0.023 W/m · K를 갖는 것을 확인하였다. 반응속도와 SEM을 통해 기공의 크기를 측정하여 열전도도에 미치는 영향에 대하여 분석하였고, TGA 분석을 통해 내열성을 확인하였다. 난연성은 한계산소 지수(Limited Oxygen Index) 측정 실험을 통하여, Pure-RPUF보다 BHP-RPUF에서 난연성이 향상됨을 확인하였다.

Abstract

In this study, we compared and analyzed the flame retardancy and mechanical properties of three different rigid polyurethane foams (RPUF) containing noble non-halogen phosphorus flame retardant (BHP-RPUF) or halogen-phosphorus flame retardant (TCPP-RPUF) or no flame retardant material (Pure-RPUF). The noble phosphorus-based flame retardant, bis(3-(3-hydroxypropoxy)propyl) phenyl phosphate (BHP), was synthesized by the reaction between disodium phenyl phosphate and 3-chloro-1-propanol. Through universal testing machine (UTM) experiments, the compressive strength of BHP-RPUF was similar to that of TCPP-RPUF. From the result of foam morphology analysis, it was confirmed that BHP-RPUF has the lowest thermal conductivity of 0.023W/m · K. We also measured the size of air bubbles using reaction velocity and SEM, and analyzed how they affect the thermal conductivity. In addition, the heat-resisting property was investigated through TGA analysis. The limited oxygen index (LOI) test confirmed that BHP had the ability to increase the flame retardancy of RPUF.

Keywords: non-halogen, phosphorus flame retardant, polyurethane

1. 서 론

일상생활 여러 분야에서 사용되고 있는 폴리우레탄은 우수한 성형성, 경량성, 경제성, 그리고 기계적 물성 등 우수한 장점을 바탕으로 자동차, 건축, 조선 등 많은 산업에서 금속 재료나 무기재료를 대체하는 중요한 역할을 하고 있다[1-3]. 폴리우레탄의 다양한 형태 중 하나

인 폴리우레탄 폼(polyurethane foam)은 폴리올(polyol), 발포제, 각종 첨가제와 디이소시아네이트(diisocyanate)로부터 합성되며, 특히 경질 폴리우레탄 폼은 가정용 냉장고에서부터 LNG 선박 및 저장탱크용 단열재에 이르기까지 다양하게 이용되고 있는 효과적인 고분자 소재로 사용되어 지고 있다[1-2]. 경질 폴리우레탄 폼은 다른 합성수지에 비하여 열전도도가 낮아 우수한 단열성을 가지며, 단열재의 두께를 줄임으로서 제품의 가격을 감소시킬 수 있다[2]. 하지만 고분자 물질의 특성상 열과 화염에 약하고, 연소 시 독성 가스와 다량의 연기가 발생되는 단점을 갖고 있다. 발생된 연기로 인해 가시성과 방향성이 현저하게 저하되고, 독성가스에 노출되는 시간이 증가함에 따라 대피능력을 상실하게 되어 2차 인명피해를 발생시킬 수 있다[4-5].

난연제란 연소가 쉬운 특성을 가진 고분자 플라스틱을 물리적, 화

[†] Corresponding Author: Kyonggi University, Department of Chemical Engineering, 154-42, Gwanggyosan-ro, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea
Tel: +82-31-249-9790 e-mail: ksb@kgu.ac.kr

Table 1. Reference Data of Raw Materials

Raw material	Functionality	Base	OH-value	비 고
Polyol	2	Phthalic anhydride	330	polyester polyol
	4	Pentaerythritol	400	polyether polyol
	4.5	Sucrose + Glycerine	500	polyether polyol
	6	Sorbitol	490	polyether polyol
Flame retardant	TCPP : Tris(1-chloro-2-propyl) phosphate			
Surfactant	B8462 : Silicon copolymer			
Catalyst	33LV : Triethylene diamine + Dipropylene glycol PC-5 : N,N,N',N'',N'''-Pentamethyldiethylenetriamine PC-8 : Dimethylcyclohexylamine			
MDI	NCO% = 31 ± 0.5%			
Blowing agent	HCFC-141b : 1,1-Dichloro-1-fluoroethane			
	Distilled water			

학적으로 개선시켜 연소가 원활히 진행되지 못하도록 첨가하는 물질을 말하며, 구성 성분에 따라 유기계와 무기계 난연제로 분류된다. 또한 사용법에 따라 고분자 플라스틱에 난연제를 첨가하는 첨가형과, 난연제를 첨가하여 화학 반응을 통해 난연성을 향상시키는 반응형 난연제로 구분된다[6]. 반응형 난연제로는 비닐기, 카르복실기, 에폭시기, 수산기를 갖는 것으로 구분되어 진다. 유기계 난연제인 인 화합물의 주된 난연 메커니즘은 기상과 고상에서 동시 작용하는 것으로 알려져 있으며, 열 분해에 의해 생성되는 폴리메타인산의 탈수 및 탄화 작용과 인 함유 라디칼의 수소 및 히드록시 라디칼 포획작용이 탄소 피막 보호층을 형성하여 연소 시 산소를 차단하는 난연 메커니즘을 가진다. 또한 인계 난연제는 산소를 다량 함유하고 있는 고분자에서 우수한 난연효과를 보이며, 특히 폴리우레탄은 이소시아네이트에 산소 및 벤젠 고리가 포함되어 있기 때문에 연소 시 char 형성에 유용한 분자 구조를 가지고 있다[7-8].

할로겐 난연제의 연소 시 발생하는 유독성 가스 때문에 환경문제가 전 세계적으로 대두됨에 따라 할로겐 난연제의 사용이 규제되고 있다. 이에 따라, 할로겐계 난연제를 대체하는 난연제로 인 화합물에 대한 연구가 활발히 보고되고 있다. Han 등은 비할로겐형 aromatic phosphate ester계, diaryl alkyl phosphate ester계, phosphonium nitron계 난연제를 합성하고, 열 분해를 통하여 할로겐계 난연제를 대체할 인 화합물에 대한 연구를 하였다[9]. Chung은 인계 난연제인 tri(3)-chloropropyl phosphate (TCPP), triethyl phosphate (TEP), 그리고 trimethyl phosphate (TMP)를 첨가하여 경질 폴리우레탄 폼을 제조하였고, 콘 칼로리미터를 이용하여 낮은 열 방출률과 CO/CO₂비의 불완전 연소 증가를 통해 난연 특성을 확인하였다. 또한 밀도와 압축강도는 큰 차이를 보이지 않았지만, 인계 난연제가 첨가된 경질 폴리우레탄 폼에서 최대 1.8배 증가함을 확인하였고, 유리전이온도 측정을 통해 인계 난연제가 폴리우레탄 폼 내에서 우레탄 분자간의 가교 지연제로 작용됨을 보고하였다[10]. Modesti 등은 인과 질소를 포함하는 폴리올을 합성하여 경질 폴리우레탄 폼에 적용하였다. 열 분해 실험을 통해 인 함량 증가에 따라 높은 온도에서 char가 형성되는 양이 증가함으로써 난연성이 향상됨을 확인하였으며, 그때의 열 분해 경향성과 LOI 값 변화를 통하여 난연성 변화를 연구하였다[11]. Yang 등은 phosphazene과 phosphate를 가지는 반응형 인계 난연제를 합성하여 경질 폴리우레탄 폼에 적용하였다. 난연제 함량 변화에 따라 경질 폴리우레탄 폼에 미치는 기계적 특성과 콘 칼로리미터와 LOI 등 난연 특성에 대

하여 연구했다[12]. Xu와 Wang은 인 화합물인 ammonium polyphosphate, pentaerythritol phosphate, triethyl phosphate, 그리고 dimethyl methyl phosphonate를 경질 폴리우레탄 폼에 적용하여, 인 화합물이 미치는 영향을 열 방출률 시험을 통해 첨가한 인 화합물 중 dimethyl methyl phosphonate의 낮은 열 방출률을 통해 기상에서의 난연 효과가 우수함을 확인하였고, 또한 인 화합물이 첨가된 경질 폴리우레탄 폼을 LOI (Limited oxygen index, 한계산소지수)와 TGA (Thermal gravimetric analysis) 분석을 통하여 난연 특성과 열 안정성에 대하여 연구하였다[13].

본 연구에서는 비할로겐 인계 난연제를 이용하여 경질폴리우레탄 폼의 난연성을 향상시키기 위한 연구의 일환으로, 새로운 비할로겐-인계 난연제인 bis(3-(3-hydroxypropoxy)propyl) phenyl phosphate (BHP)를 합성하였으며, 이를 1H-NMR과 FT-IR을 통해 확인하였다. 또한 합성된 BHP의 경질 폴리우레탄 폼에서의 난연성을 확인하기 위해 난연제를 포함하지 않은 경질 폴리우레탄 폼(Pure-RPUF)과 기존의 할로겐-인계 난연제인 tris(1-chloro-2-propyl) phosphate (TCPP)를 첨가한 TCPP-RPUF 및 새로운 비할로겐-인계 난연제를 첨가한 BHP-RPUF를 각각 합성하였다. 합성된 폴리우레탄 폼의 기계적 강도, 내열성, 열전도도, 그리고 난연성을 각각 UTM (Universal testing machine) 과 TGA (Thermal gravimetric analysis), SEM(Scanning Electron microscope), Thermal conductivity analyser, LOI로 측정하여, 새로운 비할로겐-인계 난연제가 경질 폴리우레탄 폼의 기계적 물성과 단열성, 그리고 난연성에 미치는 영향에 대해 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 원료

본 연구에서 난연제로는 TCPP와 새로 합성한 BHP를 사용하였다. 원료에 대한 특성을 Table 1에 나타내었다. BHP를 합성하기 위해, TCI사의 disodium phenyl phosphate와 3-chloro-1-propanol을 출발물질로 사용하였다. 덕산약품공업(주)의 에탄올, 삼전산약품공업(주)의 hydrochloric acid과 증류수를 이용하여 0.1 N HCl을 제조하였고, 이를 조용매로 합성에 사용하였다. 경질 폴리우레탄 폼의 합성을 위한 원료에 대한 정보는 Table 1에 나타내었다. 이소시아네이트는 BASF사의 NCO (isocyanate) 함유량 31 ± 0.5%인 PMDI (polymeric methylene diphenyl diisocyanate)를 사용하였으며, 폴리올은 SKC사의 Pentaerythritol과 Sorbitol, Sucrose & Glycerine 기반의 에테르계 폴리올과, 애

Table 2. Rigid Polyurethane Foam Formulation

Index	110	Pure-RPUF	TCPP-RPUF	BHP-RPUF
Polyol		100	100	100
Flame-retardant		0	10	10
Surfactant		1.57	1.57	1.57
33 LV		0.22	0.22	0.22
PC-5		0.08	0.08	0.08
PC-8		0.17	0.17	0.17
HCFC-141b		10.67	10.67	10
Distilled water		0.22	0.22	0.22
MDI		117	117	117

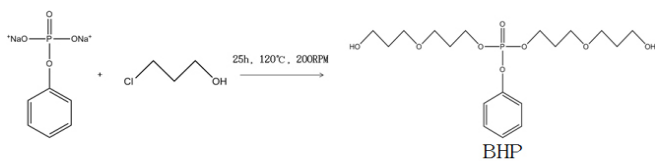


Figure 1. Synthesis scheme of BHP.

경유화사의 Phthalic anhydride 기반의 에스테르계 폴리올을 사용하였다. 계면활성제로는 Goldschmidt사의 B8462를 사용하였고, 촉매는 Air products사의 33 LV, PC-8, PC-5를 사용하였다. 물리적 발포제로 HCFC-141b를 SKC사로부터 제공받아 사용하였으며, 화학적 발포제로 증류수를 사용하였다.

2.2. Bis(3-(3-hydroxypropoxy)propyl) phenyl phosphate (BHP)의 합성

새로운 BHP의 합성 scheme은 Figure 1에 나타내었다. Disodium phenyl phosphate 133.75 g (0.60 mol)과 3-chloro-1-propanol 106.5 mL (1.25 mol)을 질소 분위기에서 용매인 에탄올 1071.45 mL와 0.1 N HCl 357.15 mL의 보조용매를 사용하여, 120 °C로 25 h 동안 환류 반응 시켰다. 반응이 완료된 후, 생성된 NaCl을 여과하여 제거한 후 여과된 용액을 회전 진공 농축기를 사용하여 40 °C에서 용매를 제거하였다. 상온에서 dichloromethane/distilled water을 사용하여 생성물을 추출한 후 회전 진공 농축기를 사용하여 70 °C에서 30 min 동안 용매를 제거함으로써 노란색을 띤 액상의 BHP를 41.5%의 수율로 합성하였다. 합성된 BHP는 ¹H-NMR과 FT-IR 분석을 통해 확인하였다.

2.3. 경질 폴리우레탄 폼의 합성

합성된 BHP의 난연성을 측정하기 위하여 Table 2와 같은 Formulation으로 동일 밀도의 경질 폴리우레탄 폼을 합성하였다. Pure-RPUF는 난연제를 첨가하지 않고 경질 폴리우레탄 폼을 합성하였고, 나머지 경질 폴리우레탄 폼에는 10 pphp (part per hundred polyol)의 난연제를 첨가하여 합성하였다. 경질 폴리우레탄 폼을 합성하기 위하여 two component method를 사용하였으며, 3.5L PE 발포컵에 HCFC-141b와 MDI를 제외한 첨가제를 첨가 후, 3 min간 3000 RPM으로 프리믹싱을 하였다. 상온에서 프리믹싱 혼합액을 24 h 동안 conditioning한 후, PMDI와 HCFC-141b를 첨가하고, 30 s 동안 3000 RPM으로 교반하여 자유 발포하였다. 상온에서 24 h 경화시킨 후, 물성을 측정하였다.

2.4. 분석

Bruker사의 Platinum ATR이 장착된 ALPHA FT-IR Spectrometer를 사용하여 400~4000 cm⁻¹의 범위에서 합성한 BHP의 구조를 확인하였다. 핵자기공명분광분석은 Bruker사의 AVANCE III HD400을 사용하여 분석하였다. 밀도는 ASTM D 1622 규격으로 30 × 30 × 30 (mm)로 커팅하여 측정하였다. 압축강도는 Universal Testing Machine (UTM)을 사용하여 ASTM D 1621방법으로 측정하였다. 경질 폴리우레탄 폼의 기공 모양과 크기를 Hitachi사의 S-4800 Scanning Electron Microscope (SEM)을 사용하여 측정하였다. 내열성 측정을 위해서 SINCO사의 TGA N-1000을 사용하여 질소 분위기에서 승온속도 10 °C/min으로 800 °C까지 분석하였다. 열전도도는 ASTM C 518 규격에 맞춰 NETZSCH사의 HFM436기기를 사용하여 측정하였다. 한계 산소 지수 시험(Limited oxygen index, LOI)은 고분자 재료의 연소가 지속되기 위하여 필요한 최저 산소량을 나타내며, Suga Test Instruments사의 ON1 meter를 이용하여 ISO 4589 규격에 따라 실험을 진행하였다. 시편의 크기는 10 mm (W) × 10 mm (L) × 120 mm (T)로 커팅하여 3회 평균값을 취하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. BHP의 합성 및 분석

새로운 BHP의 합성은 3000 mL 5구 둥근 바닥 플라스크에 disodium phenyl phosphate 133.75 g (0.60 mol), 3-chloro-1-propanol 106.5 mL (1.25 mol), 용매인 에탄올 1071.45 mL와 0.1 N HCl 357.15 mL의 조용매를 사용하였고 반응 시 질소 분위기를 유지하였다. 또한 메커니컬 스티러를 이용하여 200 RPM으로 교반하였으며, 히팅 맨틀을 사용하여 120 °C로 25 h 동안 환류 반응시켰다. 반응이 완료된 후, 생성된 NaCl을 여과하여 제거한 후 여과된 용액을 회전 진공 농축기를 사용하여 40 °C에서 용매를 제거하였다. 상온에서 dichloromethane/distilled water을 사용하여 생성물을 추출한 후 회전 진공 농축기를 사용하여 70 °C에서 30 min 동안 용매를 제거함으로써 노란색을 띤 액상의 BHP를 41.5%의 수율로 합성하였다. 합성된 BHP는 ¹H-NMR과 FT-IR 분석을 통해 확인하였다. ¹H-NMR과 FT-IR을 이용하여 합성된 BHP의 화학적 구조를 확인하였다(Figures 2, 3). 반응 후, BHP에서 벤젠 고리의 수소인 (A)는 6.89 ppm, (B) 7.22 ppm, (C) 6.81 ppm으로 disodium phenyl phosphate의 벤젠 고리 수소에 비하여 peak의 down shift가 나타났다. 또한, 3-chloro-1-propanol의 -CH₂- 수소인 (D), (E), (F)는 각각 3.81, 3.68, 2.01 ppm으로 peak shift가 일어남을 확인하였다. FT-IR에서는 1234 cm⁻¹에서 P=O 결합의 신축 진동을 확인할 수

Table 3. Properties of Pure-RPUF, TCPP-RPUF, and BHP-RPUF

	CT (sec)	GT (sec)	Density (kg/m ³)	Compressive strength (kgf/cm ²)	Average of cell diameter (μm)	Thermal conductivity (W/m · K)	Limited oxygen index (LOI)
Pure-RPUF	78	227	56	4.04	227.39	0.025	18.50
TCPP-RPUF	87	231	56	3.73	223.28	0.024	21.00
BHP-RPUF	79	215	57	3.93	210.46	0.023	19.67

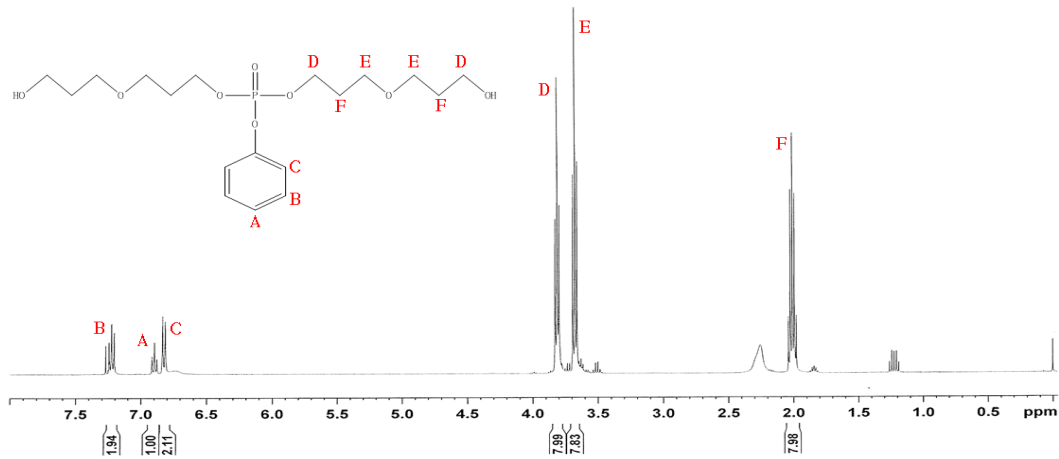
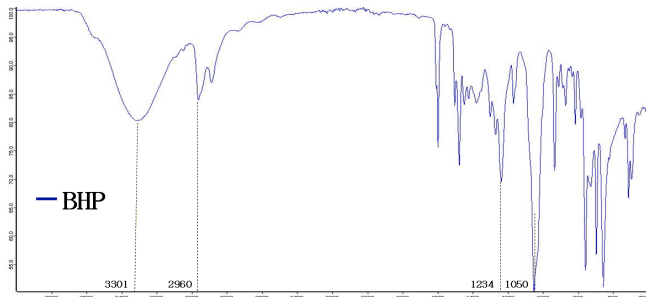
Figure 2. ¹H-NMR spectrum of BHP.

Figure 3. FT-IR of BHP.

있으며, 2960 cm⁻¹에서는 3-chloro-1-propanol의 -CH₂- 신축 진동을 확인할 수 있다. 또한 1050 cm⁻¹에서는 P-O-C 신축 진동을 확인할 수 있었다[14-15]. 또한 3301 cm⁻¹에서 수산기를 통해 나타나는 수소결합을 확인하여, 비할로젠-인계 난연제인 BHP가 합성되었음을 확인하였다.

3.2. 경질 폴리우레탄 폼의 기계적 물성

합성된 난연제, BHP의 기계적 물성 비교와 경질 폴리우레탄 폼 적용 가능성을 알아보기 위해 Table 2의 formulation으로 Pure-RPUF, TCPP-RPUF, BHP-RPUF를 각각 합성한 후 물성을 측정하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 경질 폴리우레탄 폼의 반응속도는 cream time (CT)과 gel time (GT)으로 판단할 수 있다. CT는 폴리올이 MDI와 혼합된 시점으로부터 원액의 색이 변하는 데까지 걸리는 시간을 나타내며, GT는 폴리올이 MDI와 혼합된 시점부터 우레탄 결합을 하게 되어 핀셋으로 혼합액을 찍어보았을 때 폴리올과 이소시아네이트의 혼합액이 실처럼 늘어져 떨어오는 데까지 걸리는 시간을 말하고, 일반적으로 반응속도가 빠르면 폼에서의 밀도와 평균 기공 크기는 작아지게 된다[19]. Table 3에 나타난 바와 같이 난연제에 따라 합성된

Pure-RPUF, TCPP-RPUF, 그리고 BHP-RPUF의 반응속도를 측정해본 결과, 반응속도가 큰 차이를 보이지 않았으며, Pure-RPUF와 TCPP-RPUF, BHP-RPUF의 밀도도 각각 56, 56, 57 kg/m³로 거의 동일한 값을 나타내었다. 압축강도는 BHP-RPUF의 3.93 kgf/cm²로 TCPP-RPUF의 3.73 kgf/cm²보다는 높지만 난연제가 첨가되지 않은 Pure-RPUF의 4.04 kgf/cm²보다는 낮은 강도를 나타내었다. 이는 첨가된 난연제가 가소제로써 작용하여 MDI와 혼합 효율을 감소시켜 압축강도가 감소하는 것으로 사료 된다[16]. 하지만 BHP-RPUF의 기계적 강도는 TCPP-RPUF보다 저하되지 않고 근소하게 향상됨을 확인할 수 있었다. 이는 BHP의 구조에 포함된 수산기가 이소시아네이트와 반응을 통해 TCPP-RPUF보다 우레탄 결합이 상대적으로 증가하였기 때문이다. 또한 유기인과 우레탄 결합 사이의 추가적인 P=O···H-N 수소결합에 의하여 기계적 물성이 증가한 것으로 사료된다[10].

3.3. 경질 폴리우레탄 폼의 Morphology 및 단열성

난연제의 종류가 경질 폴리우레탄 폼의 기공크기 및 분포에 미치는 영향을 알아보기 위해 SEM (Scanning Electron Microscope)을 이용하여 난연제에 따른 폴리우레탄 폼의 기공 크기를 비교하였다(Figure 4). 기공의 평균 크기는 Pure-RPUF가 227 μm, TCPP-RPUF가 223 μm, BHP-RPUF가 210 μm로 BHP-RPUF의 기공 크기가 TCPP-RPUF보다 작은 것을 확인할 수 있었다. 폼의 열전도도는 기공 크기, 발포체의 열전도율, 밀도 등에 영향을 받는 것으로 알려져 있다[17]. 빠른 반응속도에 의해 BHP-RPUF의 기공 크기가 TCPP-RPUF에 비해 상대적으로 작아진 것으로 판단되며, 기공 크기의 감소에 의해 BHP-RPUF에서 가장 낮은 열전도도 값이 0.023 W/m · K으로 나타남을 확인하였다. 이 결과는 Table 3에 나타난 반응속도와 SEM 분석을 통한 기공 크기 측정 결과에서도 알 수 있듯이, 빠른 반응속도와 작은 기공 크기에 의해 BHP-RPUF의 단열성이 향상되었다고 사료된다.

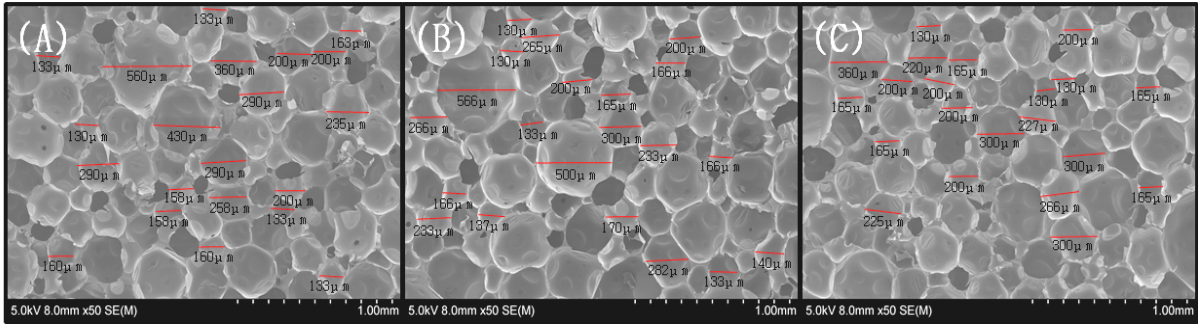


Figure 4. SEM morphology for (A) Pure-RPUF, (B) TCPP-RPUF, and (C) BHP-RPUF.

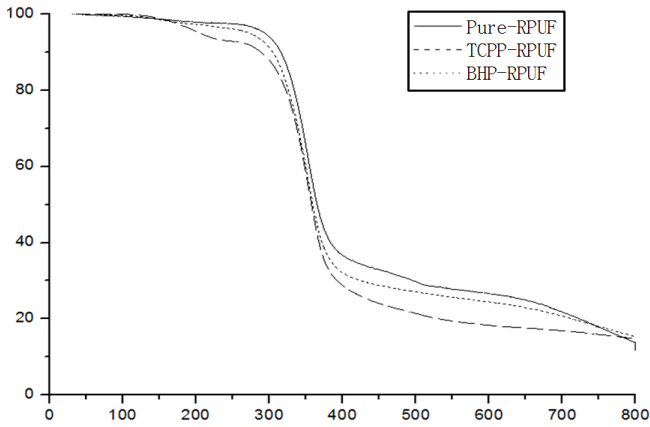


Figure 5. TGA thermograms of PUF with flame retardants; Pure-RPUF (—), TCPP-RPUF (---), and BHP-RPUF (···).

3.4. 경질폴리우레탄 폼의 난연성

합성한 인계 난연제가 경질 폴리우레탄 폼의 난연성에 미치는 영향을 확인하기 위하여, 한계 산소 지수(LOI)를 측정하였다. 한계 산소 지수는 고분자 재료의 연소성 및 난연성을 평가하는 지표로서, 고분자 재료가 연소를 지속하는데 필요한 최소 산소 양을 나타낸다. LOI가 증가하면 고분자 재료가 연소하는데 필요로 하는 산소의 농도가 증가하여 난연성이 증가한다. 난연제 종류에 따른 폴리우레탄 폼의 한계 산소 지수 값을 Table 3에 나타내었다. 연소가 지속되기 위해 필요한 최소 산소 농도는 Pure-RPUF < BHP-RPUF < TCPP-RPUF 순서로 증가하였다. 한계 산소 지수 실험에서 BHP-RPUF의 LOI 값이 Pure-RPUF에 비해 증가하였으나, TCPP-RPUF를 사용하는 것에 비해서는 다소 낮은 값을 얻었다.

BHP가 폴리우레탄 폼 내열성에 미치는 영향을 알아보기 위하여, TGA를 통한 열 분해 결과를 Figure 5에 나타내었다. 난연제가 첨가되지 않은 Pure-RPUF의 경우에는 283 °C에서 분해가 시작되고, 315 °C에서 전체 중량의 10%가 감소한데 반해, TCPP-RPUF와 BHP-RPUF는 Pure-RPUF에 비하여 초기분해온도와 10 wt% 분해 온도가 모두 각각 낮게 나타났다. BHP-RPUF에서는 278 °C에서 분해가 시작되어 304 °C에서 10 wt% 분해온도가 나타났으나, TCPP-RPUF에서는 초기 분해가 180 °C~217 °C에서 발생하여 288 °C에서 10 wt% 무게 감량이 일어남을 확인하였다. 이는 TCPP가 약 210 °C에서 분해되어 char를 형성하고 이로 인해 RPUF의 난연성을 증가시킨 것으로 판단된다 [18]. 또한 800 °C에서 잔유물의 양은 3가지 시편 모두 14% 내외로 유사한 경향을 나타내었다.

4. 결 론

BHP가 경질 폴리우레탄의 기계적 물성 및 난연성에 미치는 영향을 알아보기 위해 BHP와 TCPP를 경질 폴리우레탄 폼에 각각 첨가한 후 압축강도, SEM, 열전도도, TGA, 그리고 LOI를 사용하여 기계적 물성 및 난연성에 관한 실험을 수행하였고, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 새로운 비할로겐-인계 난연제인 BHP를 disodium phenyl phosphate와 3-chloro-1-propanol을 출발물질로 하여, 41.5%의 수율로 합성하였다.
 2. 기계적 물성의 경우 BHP-RPUF는 상대적으로 많은 우레탄 결합으로 인해 TCPP-RPUF의 압축강도 3.73 kgf/cm²보다 우수한 3.93 kgf/cm² 값을 나타내었다.
 3. 열전도도는 BHP가 첨가될 경우에는 빠른 반응속도에 의한 기공 크기 감소로 TCPP가 첨가된 폴리우레탄 폼보다 기공 크기가 감소하게 되었고, 이에 따라 낮은 열전도도 값을 나타내어, TCPP-RPUF보다 BHP-RPUF의 단열성이 향상되었음을 알 수 있었다.
 4. BHP가 폴리우레탄 폼의 난연성에 미치는 영향을 한계 산소 지수를 통하여 확인하였다. 이때, BHP-RPUF가 Pure-RPUF에 비하여 높은 LOI 값을 나타내어 난연성이 향상됨을 확인하였다.
- 이상의 결과로 신규 난연제인 BHP는 TCPP보다 다소 낮은 난연성을 갖지만, 할로겐 난연제의 문제점을 해결하기 위한 대체 난연제이며, 기계적 물성이 저하되지 않고, 단열성이 우수한 특성을 가져, 기존의 폼 특성을 개선할 수 있는 비할로겐-인계 난연제라고 판단된다.

감 사

본 연구는 2016학년도 경기대학교 대학원 연구원 장학금 장학금 지원에 의하여 수행되었음.

References

1. L. Shi, Z. M. Li, M. B. Yang, B. Yin, Q. M. Zhou, C. R. Tian, and J. H. Wang, Expandable graphite for halogen-free flame-retardant of high-density rigid polyurethane foams, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **44**(7), 1323-1337 (2005).
2. C. Yang, Z. H. Zhuang, and Z. G. Yang, Pulverized polyurethane foam particles reinforced rigid polyurethane foam and phenolic foam. *J. Appl. Sci.*, **131**(1), 1-7 (2014).
3. M. C. Saha, M. E. Kabir, and S. Jeelani, Enhancement in thermal and mechanical properties of polyurethane foam infused with nanoparticle, *Mater. Sci. Eng. A*, **479**, 213-222 (2008).

4. Y. H. Song, D. M. Ha, and K. S. Chung, Assessment of combustion property for epoxy/montmorillonite composite, *Proceedings of Korean Institute of Fire Science and Engineering Spring Conference*, **4**, 168-171 (2008).
5. P. A. Atkinson, P. J. Haines, G. A. Skinner, and T. J. Lever, Studies of fire-retardant polyester thermosets using thermal methods, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **59**, 395-408 (2000).
6. T. S. Hwang, B. J. Lee, Y. K. Yang, J. H. Choi, and H. J. Kim, The R&D trends of polymer flame retardants, *Korean Ind. Chem. News*, **8**(6), 36-53 (2005).
7. K. Y. Kim, W. J. Seo, J. C. Lee, J. S. Seo, and S. B. Kim, Effect of flame retardants on flame retardancy of rigid polyurethane foam, *J. Korean Inst. Gas*, **17**(5), 75-80 (2013).
8. B. N. Jang and J. H. Choi, Research trend of flame retardant and flame retardant resin, *Polym. Sci. Technol.*, **20**(1), 8-15 (2009).
9. Y. G. Han, S. K. Min, and C. Y. Park, Synthesis and characterization of non-halogen type phosphorus-based flame retardant, *Elastom. Compos.*, **49**(4), 313-322 (2014).
10. Y. J. Chung, Flame retardant properties of polyurethane by the addition of phosphorus compounds, *Fire Sci. Eng.*, **20**(4), 110-115 (2006).
11. M. Modesti, L. Zanella, A. Lorenzetti, R. Bertani, and M. Gleria, Thermally stable hybrid foams based on cyclophosphazenes and polyurethanes, *Polym. Degrad. Stab.*, **87**, 287-292 (2005).
12. R. Yang, W. Hu, L. Xu, Y. Song, and J. Li, Synthesis, mechanical properties and fire behaviors of rigid polyurethane foam with a reactive flame retardant containing phosphazene and phosphate, *Polym. Degrad. Stab.*, **122**, 102-109 (2015).
13. W. Xu, and G. Wang, Influence of thermal behavior of phosphorus compounds on their flame retardant effect in PU rigid foam, *Fire Mater.*, **40**(6), 826-835 (2016).
14. H. Ma, L. Tong, Z. Xu, Z. Fang, Y. Jin, and F. Lu, A novel intumescent flame retardant: Synthesis and application in ABS copolymer, *Polym. Degrad. Stab.*, **92**(4), 720-726 (2007).
15. D. Chen, Y. Wang, X. Hu, D. Wang, M. Qu, and B. Yang, Flame-retardant and anti-dripping effects of a novel char-forming flame retardant for the treatment of poly(ethylene terephthalate) fabrics, *Polym. Degrad. Stab.*, **88**(2), 349-356 (2005).
16. C. B. Kim and S. B. Kim, Effect of halogen-phosphorus flame retardant content on properties of rigid polyurethane foam, *Appl. Chem. Eng.*, **24**(1), 77-81 (2013).
17. S. H. Koh and S. B. Kim, Physical properties of rigid polyurethane foams prepared by co-blowing agents, *Appl. Chem.*, **8**(1), 53-58 (2004).
18. I. Vitkauskienė, R. Makuska, U. Stirna, and U. Cabulis, Thermal properties of polyurethane-polyisocyanurate foams based on poly(ethylene terephthalate) waste, *Mater. Sci.*, **17**(3), 249-253 (2011).