

H₂O로 발포된 멜라민포스페이트-폴리우레탄폼 복합체 합성과 열적 특성 분석

박경규 · 이상호[†]

동아대학교 화학공학과

(2013년 12월 11일 접수, 2014년 3월 12일 수정, 2014년 3월 20일 채택)

Synthesis of Melamine Phosphate-Polyurethane Composite Foam Blown by Water and Characterization of Its Thermal Properties

Kyeong-Kyu Park and Sang-Ho Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Dong-A University, Hadan2-dong, Saha-gu, Busan 604-714, Korea

(Received December 11, 2013; Revised March 12, 2014; Accepted March 20, 2014)

초록: 멜라민포스페이트(MP)가 분산된 폴리우레탄폼 복합체(MP-PUF)를 만들고, MP-PUF의 모폴로지, 독립기포율, 열전도율, 열분해온도 등을 분석하였다. MP-PUF는 MP가 분산된 폴리아디페이트디올($f=2$), 폴리에테르-폴리올($f=4.6$)과 PMDI($f=2.5$)를 원료로 사용하고 발포제로 H₂O 양을 변화시키며 제조하였다. 폴리우레탄폼의 MP 함량은 1.43 ± 0.30 wt%로 고정하였다. H₂O의 양이 증가할수록 순수한 폴리우레탄폼(PUF)의 열전도율은 낮아지고 MP-PUF의 열전도율은 커졌다. PUF와 MP-PUF의 열안정성은 H₂O 양이 5 php에서 최대가 되었다가 그 이상에서는 낮아졌다. 특히, MP-PUF는 발포과정에 생성된 우레아기와 MP의 영향으로 열안정성이 크게 향상되어 MP-PUF의 잔량이 50%가 되는 온도가 370~450 °C, 잔량이 30%가 되는 온도는 700 °C 이상으로 PUF에 비하여 각각 25, 70 °C 이상 높아졌다.

Abstract: Polyurethane/melamine phosphate composite foam (MP-PUF) was prepared from poly(adipate)diol/melamine phosphate composite ($f=2$), polyether-polyol ($f=4.6$), and PMDI ($f=2.5$). The thermal properties of MP-PUF such as morphology, closed-cell content, thermal conductivity, and thermal stabilities were characterized. Water was used as a blowing agent, and the composition of melamine phosphate (MP) was maintained at 1.43 ± 0.3 wt% of MP-PUF. As the content of water increased, the thermal conductivity of pure polyurethane foam (PUF) decreased, whereas the thermal conductivity of MP-PUF increased. The thermal stabilities of the PUF and the MP-PUF were maximized at 5 php H₂O, and then decreased at the higher H₂O contents. The thermal stabilities of MP-PUF were greatly enhanced due to the synergetic effect of MP and urea, which was generated during the blowing process. The temperature of 50% residual mass of MP-PUF increased to 370~450 °C and the temperature of 30% residual mass exceeded over 700 °C. Compared to the PUF, the temperature of 50% residual mass and 30% residual mass were higher than 25 and 70 °C, respectively.

Keywords: polyurethane foam, melamine phosphate, composites, thermal conductivity, thermal stabilities.

서 론

폴리우레탄폼은 단열특성이 우수하고 가벼울 뿐만 아니라 무기단열재에 비하여 생산공정이 간단하고 가격이 저렴하여, 건물의 단열재나 열관의 보온제로 오랫동안 사용되고 있다.^{1,2} 폴리우레탄폼은 위와 같은 장점들을 가지고 있으나 주성분이 가연 성분이기 때문에 무기소재에 비하여 열안정성과 난연성이 좋지 않아 이를 보완하기 위한 연구가 진행되어 왔다. 이런 연구를 소개하자면, Lim 등은 관능기 수가 다른 polypro-

pylene glycol($f=3\sim 6$)을 사용하여 폴리우레탄폼을 제조하고 열전도율 등의 특성들을 보고하였다.³ 또한 그들은 OHV(수산화값)가 서로 다른 폴리올들을 사용하여 폴리우레탄폼을 제조하고 그 열적 특성을 분석하여, OHV가 높은 폴리올을 사용할수록 폴리우레탄폼의 열전도율은 낮아진다고 보고하였다.⁴ 위와 같이 순수한 폴리우레탄폼의 열적 특성에 대한 연구 이외에도, 폴리우레탄폼 제조 과정에 첨가물을 혼합하여 열적 특성을 개선시킨 연구가 수행되었다. 예로써, Kim 등은 dimethylol butanoic acid를 사용하여 나노클레이(Cloisite 30B)를 박리시키고 propylene oxide polyol, PMDI와 함께 제조한 폴리우레탄폼의 열전도율이 감소하는 반면에 유리전이 온도와 열분해온도는 증가한다고 보고하였다.⁵ Seo 등은 나

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

노클레이와 PMDI를 혼합하여 초음파로 처리한 후에 폴리올과 반응시켜 제조한 폴리우레탄폼 복합체의 특성을 측정된 결과, 나노클레이의 함량이 증가할수록 열전도율은 낮아지고 난연성은 개선된다고 보고하였다.⁶ Saha 등은 나노클레이와 TiO₂, carbon nanofiber와 같은 나노입자를 PMDI에 투입하여 초음파처리와 함께 호모게나이저(homogenizer)로 분산시킨 후에 폴리올과 반응시켜 폴리우레탄폼을 제조하고 열중량분석을 수행한 결과, 나노입자가 분산된 폴리우레탄폼 복합체가 순수한 폴리우레탄폼보다 열안정성이 우수하다고 발표하였다.⁷ 나노 물질 외에 인계화합물을 첨가하여 폴리우레탄폼 복합체를 제조하고 열적 특성을 분석한 연구도 있다. Kim 등은 tetramethylene bis(orthophosphate)와 urea를 반응시켜 tetramethylene bis(orthophosphoryrea)를 합성하고, 폴리우레탄폼 제조 과정에 첨가하여 폴리우레탄폼의 열적 특성을 개선시켰다.⁸ Lorenzetti 등은 ammonium polyphosphate, dimethylpropanphosphonate, aluminium phosphinate, triethylphosphate와 같은 여러 가지 인계난연제를 첨가하여 폴리우레탄폼을 제조하고 열적 특성을 분석하였다.⁹ Park 등도 유기나노클레이가 박리된 폴리아디페이트 디올에 phenyl polyoxyalkenyl phosphate를 첨가하여 폴리우레탄폼을 제조하고 열적 특성을 분석하여, 폴리우레탄폼 내에 phenyl polyoxyalkenyl phosphate의 함량이 증가할수록 그 열안정성이 개선되는 것을 보고하였다.¹⁰

본 연구에서는 폴리우레탄폼에 난연성을 부여하기 위하여 멜라민포스페이트(MP)를 도입하고, 발포제로 H₂O를 사용하여 멜라민포스페이트-폴리우레탄폼 복합체(MP-PUF)를 제조하였다. 또한 MP가 분산되지 않은 순수한 폴리우레탄폼(PUF)과 MP-PUF의 모폴로지, 밀도, 열전도율, 열분해 특성에 H₂O와 MP가 주는 영향을 분석하였다. MP-PUF는 MP를 폴리아디페이트디올 합성 과정에서 분산시켜서 MP가 균일하고 안정하게 분산된 MP-폴리아디페이트디올을 합성하고, 이를 사용하여 제조하였다.

실 험

재료. PUF와 MP-PUF 복합체 제조에 사용된 폴리아디페이트디올은 아디프산(AA)과 디에틸렌글리콜(DEG)을 사용하

여 합성하였다. 폴리에테르-폴리올(SC-455)은 국도화학에서 구입하였으며 MP는 유니버설 캠텍에서 구입하였다. 폴리올은 진공오븐을 사용하여 90 °C에서 24시간 건조시켜 사용하였다. Polymeric 4,4-diphenylmethane diisocyanate(PMDI)는 Kumho Mitsui Chemicals사의 제품을 사용하였다. 발포제로 증류수(H₂O)를 사용하였으며 실리콘계 계면활성제로 L-6900을 사용하였다. 폴리우레탄폼 복합체 발포에 사용한 촉매인 *N,N*-dimethylcyclohexylamine(순도 99%+)은 Sigma Aldrich에서 구입하였다. Table 1에 실험에 사용한 원료의 물리 화학적 특성을 정리하였다.

폴리아디페이트디올 합성. 폴리아디페이트디올에 MP 입자를 균일하게 분산시키고, 분산안정성을 오랜 기간 유지하기 위하여 AA와 DEG로부터 폴리아디페이트디올을 합성하는 초기 과정부터 아래와 같이 전처리 과정을 수행하였다. 반응기에 DEG와 입자상의 MP를 투입한 후 110 °C까지 가열하고 호모게나이저와 초음파 분산기(ultrasonicator)를 사용하여 2시간 동안 교반하였다. MP의 분산 전처리 과정이 끝난 후에 반응기의 온도를 150 °C로 승온시켰다. DEG 1 몰당 0.5 몰의 AA를 투입하고 AA 1 몰당 0.005 mol의 촉매(*p*-toluene sulfonic acid)를 투입하여 에스테르 반응을 수행하였다. 반응 온도는 150±1.5 °C로 유지시켰다. 2~4 psig 압력의 N₂를 반응기에 계속 투입하고 Dean stark을 사용하여 에스테르 반응 중에 생성된 물은 제거하여 정반응을 유도하였다. 반응 중에 반응기 내의 반응/생성 혼합물의 산가를 측정하여 반응진행 정도를 확인하였으며 산가가 변하지 않는 시점에서 반응을 종료하였다. 반응 종료 시에 AA의 전환율은 99%보다 높게 측정되었다. MP가 함유되지 않은 폴리아디페이트디올의 경우 MP의 전처리 과정 없이 DEG와 AA만으로 에스테르 반응을 수행하였다.

폴리우레탄폼 제조와 분석. MP-PUF 복합체의 제조는 2단계로 이루어진다. 첫 번째 단계에서 플라스틱 용기에 MP가 분산된 폴리아디페이트디올과 폴리에테르-폴리올(SC-455), H₂O(2.3~9.0 php), 실리콘 계면활성제(L-6900)를 투입하고 고속교반기를 사용하여 1000 rpm에서 60초간 혼합하였다. 두 번째 단계로, 혼합 과정이 끝난 상태의 폴리올 혼합물에 polymeric 4,4'-methylenediphenyl diisocyanate(PMDI)와 촉매를 투입하고 3000 rpm에서 30초간 반응시켜 MP-PUF 복합

Table 1. Chemical and Physical Properties of the Raw Materials

Substance	Hydroxyl value (mgKOH/g)	Equivalent wt. (g)	No. of functional group	Viscosity at 25 °C (cps)	Remarks
Poly(adipate)diol	366	153 ^b	2.0	450	
Poly(adipate)diol with MP ^a	280	200 ^b	2.0	780	MP content 5wt%
Polyether-polyol (SC-455)	450	125 ^b	4.6	5700	
PMDI ^d	-	126 ^c	2.5	290	

^aMP is abbreviation of melamine phosphate. ^bThe equivalent value was determined from the measured hydroxyl value. ^cThe equivalent value was determined from the measured NCO%. ^dPolymeric 4,4'-methylenediphenyl diisocyanate.

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

Sample No.	Poly(adipate)diol (wt%)	SC-455 (wt%)	MP (wt%)	PMDI (wt%)	L-6900 (wt%)	Catalyst ^a (wt%)	H ₂ O (wt%/php)
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	1.59/5.0
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
MP-PUF1	34.49	8.16	1.72	55.06	0.61	0.74	0.94/2.3
MP-PUF2	31.50	7.46	1.58	58.50	0.56	0.67	1.31/3.5
MP-PUF3	28.42	6.72	1.42	62.05	0.50	0.61	1.69/5.0
MP-PUF4	25.14	5.95	1.26	65.84	0.45	0.54	2.09/7.0
MP-PUF5	22.54	5.33	1.13	68.84	0.40	0.48	2.41/9.0

^aN,N-Dimethylcyclohexylamine.

체를 발포시켰다. 발포된 MP-PUF 복합체는 상온에서 24시간 숙성시킨 후에 밀도, 모폴로지, 독립기포율(closed cell content), 열전도율을 측정하고 열중량분석을 수행하였다. NCO index를 1.1로 동일하게 유지시키며 PUF와 MP-PUF 복합체의 제조에 사용한 원료들의 조성비를 Table 2에 정리하였다. 발포제로 사용된 H₂O의 양은 2.3~9.0 php 범위에서 변화시켰다. H₂O의 투입량에 따라 전체 반응물에 함유된 OH 당량이 변하므로, NCO index를 1.1로 맞추기 위하여 PMDI의 투입량을 조절하였다. 실리콘계 계면활성제(L-6900)는 1.5 php, 촉매는 1.8 php의 비율로 계산하여 투입하였다. MP는 폴리아디페이트디올에 5.0 wt%의 함량으로 분산되어 있지만, 각각의 조성에 따라 MP-PUF 복합체에 1.13~1.72 wt% 함유되어 있다. MP-PUF 복합체의 밀도는 ASTM D 1622 규격에 따라 30 mm×30 mm×30 mm(가로×세로×두께) 크기의 시편을 5개 만들어 평균값을 취하였다. MP-PUF 복합체 셀의 형상과 크기는 주사전자현미경(SEM, FEL, inspect F50)을 사용하여 측정하였으며, 열분해온도, 분해속도와 분해잔량 등을 알기 위하여 열중량분석(TGA, Perkin Elmer TGA7)을 질소 기류 하에서 수행하였다. TGA 분석 시편의 무게를 10 mg으로 고정하고 10 °C/min의 속도로 승온하며 800 °C까지 분석하였다. 열전도율기기(KEM, QTM-500)를 사용하여 열선법으로 시편 3개의 열전도율을 25 °C에서 측정하여 평균값을 취하였다. 순수 PUF는 MP가 분산되지 않은 폴리아디페이트디올을 사용한 것 외에 MP-PUF의 제조와 같은 조건에서 수행하였으며, 모든 분석과 측정도 MP-PUF 측정 시와 같은 조건에서 수행하였다.

결과 및 토론

단열제로서 폴리우레탄폼에게 요구되는 중요한 물성 중의

하나는 열전도율이다. 폴리우레탄폼의 열전도율과 관련이 있는 인자로는 폴리우레탄폼의 모폴로지, 독립기포율 등이 있다. 이들 인자와 PUF와 MP-PUF 복합체의 열전도율 사이의 관계를 다음에 정리하였다.

밀도. 폴리우레탄폼의 밀도는 폴리우레탄폼의 기계적 물성 및 열전도율과 밀접한 관계가 있다. Figure 1은 순수한 PUF와 MP-PUF 복합체의 밀도가 발포제(H₂O) 투입량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보여준다. 또한 같은 양의 발포제(H₂O)를 투입하였을 때에 MP-PUF의 밀도가 PUF의 밀도보다 높은 것을 보여 준다. 예로써, 발포제 함량이 2.3 php일 때 MP-PUF의 밀도는 0.051 g/cm³로 PUF의 밀도 0.032 g/cm³보다 약 1.6배 컸다. 그러나 H₂O 투입량이 증가함에 따라 밀도

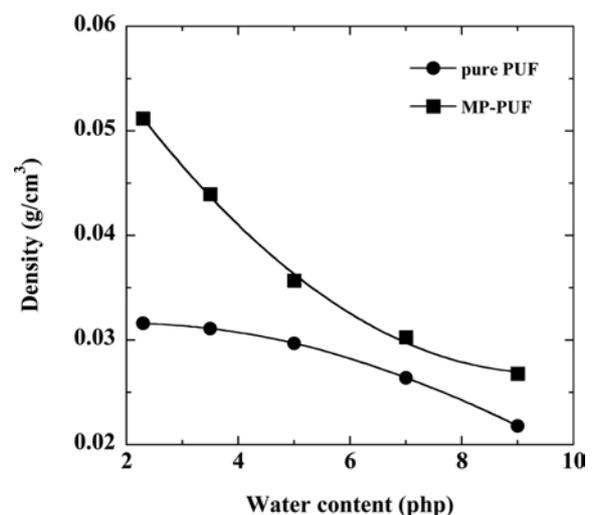


Figure 1. Density of PUFs and MP-PUFs vs. the blowing agent (water) content. The content of melamine phosphate of the MP-PUFs was maintained at 1.43±0.30 wt%.

의 차이는 줄어들어서 H₂O 9.0 php에서 PUF와 MP-PUF의 밀도는 각각 0.022와 0.027 g/cm³로 큰 차이를 보이지 않았다. Figure 1은 H₂O 투입량이 증가함에 따라 MP-PUF의 밀도가 감소하는 정도가 PUF 밀도가 감소하는 정도보다 큰 것을 보여준다.

PUF와 MP-PUF의 밀도는 폼의 단위 부피를 구성하는 성분에게 크게 좌우된다. 우레탄폼의 부피는 셀의 골격을 유지하는 고형분과 셀의 내부 공간을 채우는 기체로 이루어져 있다. 고형분의 분율(또는 기체의 분율)뿐만 아니라, 셀을 채우는 기체의 조성을 결정하는 독립기포율도 우레탄폼의 밀도에 직접적으로 영향을 준다. 본 연구에서는 밀도보다는 밀도에 영향을 주는 셀의 크기와 구조, 독립기포율 등으로 세분화하여 이들이 폴리우레탄폼의 열전도율에 주는 영향을 기술하였다.

MF-PUF의 열전도율. PUF의 셀의 크기와 구조, 독립기포율은 폴리우레탄의 열전도율에 크게 영향을 준다. Figure 2는 순수 PUF와 MP-PUF의 모폴로지를 보여주는 SEM 사진으로, 순수 PUF와 MP-PUF 모두 발포제(H₂O) 함량이 증가함에 따라 셀의 크기가 커지는 것을 알 수 있다. 또한 발포제(H₂O) 함량이 같을 때에, MP-PUF의 셀 크기는 순수 PUF보다 작은 것을 보여준다. MP-PUF의 셀 크기가 PUF 셀보다 작은 이유는 H₂O와 PMDI가 반응하여 생성된 이산화탄소가 팽창하고 확산하는 것을 MP가 방해하기 때문이라 추정된다. PUF와 MP-PUF의 셀 크기 차이를 확인하기 위하여 SEM 사진에 있는 PUF 셀들의 크기를 측정하고 평균값을 취하여 Figure 3에 나타내었다. Figure 3은 발포제(H₂O) 함량이 증가함에 따라 PUF와 MP-PUF의 셀 직경이 커지며, 또한 PUF 셀 직경의 증가 정도가 MP-PUF의 셀 직경이 증가하는 정도보다 큰 것을 보여준다. 순수 PUF와 MP-PUF 사이에서 셀의 크기 차이는 발포제(H₂O) 함량이 2.3, 3.5, 5.0 php일 때에 각각 83, 94, 106 μm로 점차 증가하였다. 그러나 발포제(H₂O) 함량이 9.0 php일 때에 MP-PUF의 셀은 시간이 지남

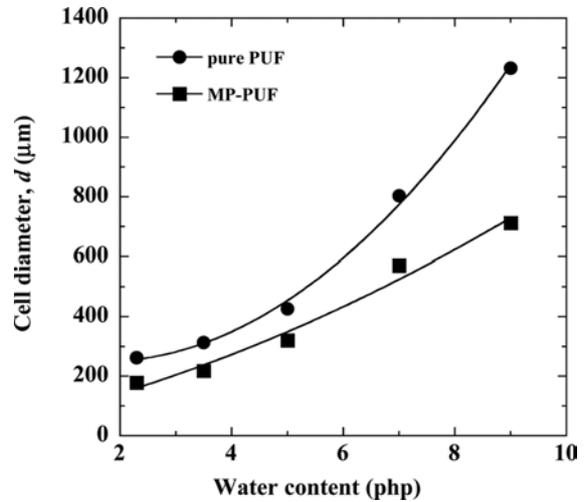


Figure 3. Cell diameter of the pure PUFs (●) and the MP-PUFs (■) vs. H₂O (blowin agent) content. The content of melamine phosphate of the MP-PUFs was maintained at 1.43±0.30 wt%.

에 따라 수축되어서 순수 PUF의 셀 직경과의 차이가 520 μm로 크게 증가하였다. PUF의 셀 크기가 발포제(H₂O) 투입량에 대하여 2차 함수적으로 증가하는 것은 H₂O 투입량이 증가함에 따라 발포기체(CO₂)의 양이 증가하고, 따라서 CO₂ 기포의 크기가 커지고 서로 응집되기 때문이다. Figure 2의 SEM 사진과 Figure 3에 나타난 셀 직경의 변화는 이러한 경향을 잘 보여준다. Figure 1에서 H₂O 투입량이 증가함에 따라 순수 PUF의 밀도가 빠르게 낮아지나, MP-PUF의 밀도가 감소하는 정도가 완화되는 것은 순수 PUF에서 CO₂ 기포의 성장과 응집이 순조롭게 이루어지는 반면에, H₂O 투입량이 7 php보다 커지면 MP-PUF에서 셀의 수축이 일어나는 결과가 반영된 것이라 할 수 있다.

폴리우레탄폼의 단열 효과는 폴리우레탄폼의 셀을 채우고

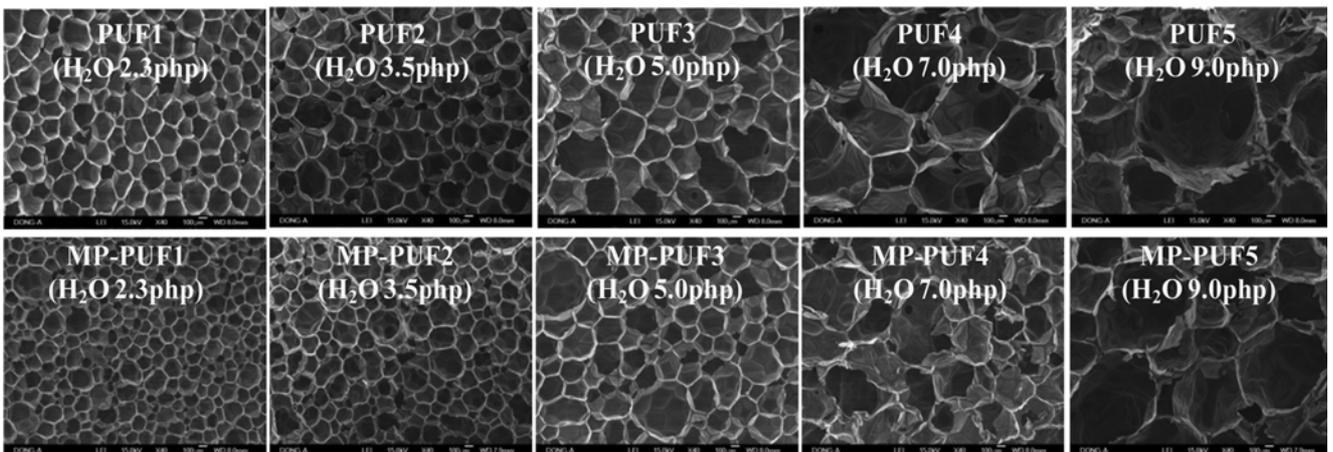


Figure 2. SEM images of pure polyurethane foams (PUF1~5) and melamine phosphate-polyurethane composite foams (MP-PUF1~5).

있는 고형분, 기체들의 분율과 그들의 열전도율에 의하여 영향을 받는다. 고형분인 폴리우레탄과 MP의 열전도율은 기체의 열전도율에 비하여 매우 크다. 폴리우레탄폼의 셀 직경을 크게 만들어 폴리우레탄폼의 단위길이 당 셀의 수를 줄이면 셀의 경계면을 구성하는 우레탄과 MP의 분율이 감소하고, 따라서 열전도율이 작아지는 것을 예상할 수 있다. Figure 4는 발포제(H₂O) 투입량을 2.3~9.0 php로 변화시키며 제조한 PUF 시료들의 열전도율이 MP-PUF의 열전도율보다 작은 것을 보여준다. MP-PUF에 비하여 PUF의 열전도율이 작은 원인 중의 하나는 PUF의 셀 직경이 MP-PUF 복합체의 셀 직경보다 커서(Figure 3 참조), 단위길이 당 고형분의 분율이 MP-PUF 복합체에 비하여 작기 때문이다. PUF의 셀 크기가 큰 것 이외에도, PUF가 MP-PUF에 비하여 closed cell 구조를 더 많이 가진 것도 PUF의 열전도율을 낮추는 요인이다. Table 3에 PUF와 MP-PUF의 독립기포율 측정 결과를 정리하였다. 발포제(H₂O) 투입량이 2.3~7.0 php 사이에서, 순수한 PUF 셀

의 독립기포율은 92.8~94.7%인 반면에, MP-PUF의 독립기포율은 57.9~61.8%로 셀의 상당량이 open cell 구조였다. MP-PUF의 독립기포율이 낮은 이유는 발포 과정에서 생성된 CO₂ 기포가 성장할 때에, 고체 입자인 MP가 기포의 외부계면을 깨기 때문이다. 1기압, 상온에서, CO₂의 열전도율(0.0157 W/mK @ 1 bar, 10 °C, 0.0184 W/mK @ 1 bar, 50 °C)은 공기 열전도율(0.0250 W/mK @ 1 bar, 10 °C, 0.0282 W/mK @ 1 bar, 50 °C)의 약 64% 정도이므로, 셀 내부가 거의 CO₂로 채워진 PUF의 열전도율은 셀 부피의 약 40%가 공기로 충전된 MP-PUF의 열전도율 보다 작다.

Figure 4는 순수한 PUF의 열전도율이 H₂O 투입량이 증가함에 따라 조금씩 감소하는 경향도 보여준다. PUF의 열전도율이 감소하는 현상은 PUF의 셀 크기와 독립기포율의 변화로 설명할 수 있다. PUF의 독립기포율과 셀의 직경을 정리한 Table 3과, Figure 3을 재구성하여 작성한 Figure 5는 H₂O 투입량에 따라 변하는 셀의 직경과 독립기포율 값들을 보여준다. H₂O 투입량이 2.3에서 7.0 php로 증가할 때에 순수 PUF의 독립기포율은 94.7에서 92.8%로 소폭 감소하였으나, 셀의 직경은 262에서 803 μm로 약 3배 증가하였다. 독립기포율의 감소는 1.9%로 작으므로, 이로부터 발생하는 PUF의 열전도율 증가폭도 미미할 것이다. 그러나 PUF의 셀 직경이 3배로 증가함에 따라 단위길이 당 고형분의 분율은 낮아지고 기체의 분율이 크게 증가하므로, PUF의 열전도율은 독립기포율의 감소에도 불구하고 낮아진다.

PUF와 대조적으로, MP-PUF의 열전도율은 H₂O 투입량과 함께 증가하였다. Figure 4는 MP-PUF의 열전도율이 H₂O 투입량이 5.0 php 이하에서 H₂O 양과 함께 급격히 커지나, H₂O 함량이 5.0 php 보다 커지면 열전도율의 증가 추세는 완화된

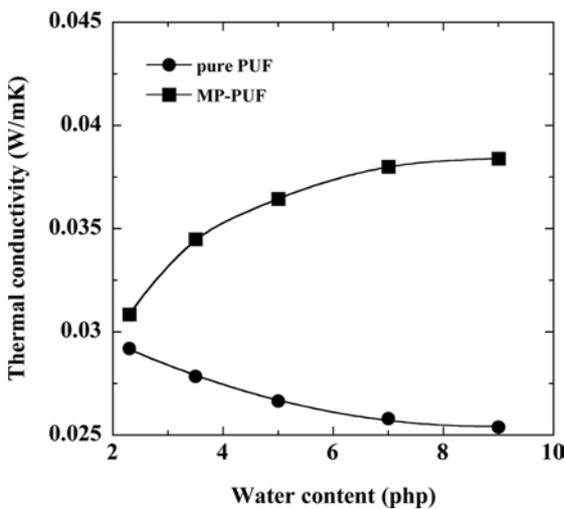


Figure 4. Thermal conductivity of the pure PUFs (●) and the MP-PUFs (■) vs. water (blowing agent) content: The content of melamine phosphate of the MP-PUFs was maintained at 1.43±0.30 wt%.

Table 3. Close Cell Content of the Pure PUFs and the MP-PUFs

H ₂ O content (php)	Close cell content (%)		Mole fraction of CO ₂ ^a	
	pure PUF	MP-PUF	pure PUF	MP-PUF
2.3	94.7	61.8	0.9473	0.6196
5.0	93.1	58.7	0.9314	0.5887
7.0	92.8	57.9	0.9285	0.5807

^aThe mole fractions of CO₂ in the pure PUF and MP-PUF were calculated at 1 bar and 25 °C, based on the assumption that the polyurethane forms were composed of only closed cells and open cells. The volume of closed and open cells was filled with CO₂ and air, respectively.

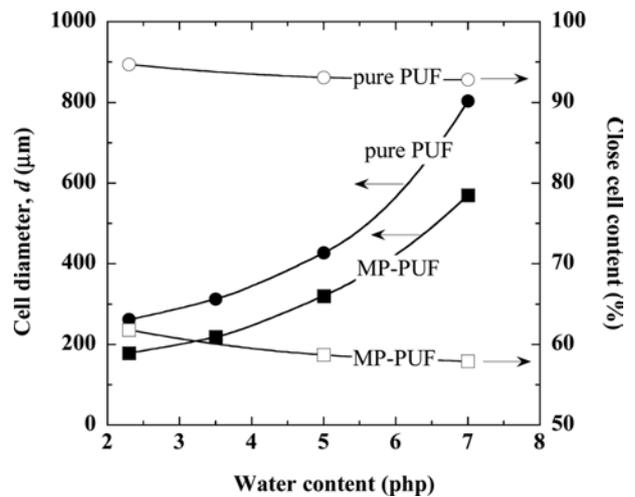


Figure 5. Cell diameter of the pure PUFs and the MP-PUFs vs. H₂O (blowing agent) content. The content of melamine phosphate of the MP-PUFs was maintained at 1.43±0.30 wt%.

고, H₂O 함량이 7.0~9.0 php로 더 커지면 열전도율의 변화가 미미한 것을 보여준다. 이 현상은 MP-PUF에 형성된 셀의 상당수가 open cell 구조를 가진 것과 관련이 있다. MP-PUF의 독립기포율은 H₂O 투입량이 2.3에서 7.0 php로 증가할 때에 61.8에서 57.9%로 3.9% 감소하였다. 이 감소폭은 H₂O 투입량의 변화가 같은 경우에, PUF의 독립기포율이 1.9% 감소한 것에 비하여 약 2배 정도 크다. 따라서 MP-PUF에서 open cell이 차지하는 부피도 같은 비율로 증가한다. 열전도율이 작은 CO₂의 분율 감소와 열전도율이 큰 공기의 분율 증가는 MP-PUF 복합체의 열전도율을 높이는 방향으로 작용한다. Table 3과 Figure 5로부터, MP-PUF의 독립기포율이 감소하는 정도는 H₂O 투입량이 큰 영역에 비하여 적은 영역에서 큰 것을 알 수 있다. 이는 open cell의 부피가 H₂O 투입량이 적은 영역에서 비교적 빠르게 증가하다가, H₂O 투입량이 커짐에 따라 open cell의 부피 증가가 완화되는 것을 의미한다. 그러므로 MP-PUF의 열전도율은 H₂O 투입량이 적은 영역에서는 H₂O 양이 증가함에 따라 급격히 증가하다가 H₂O 양이 커지면 증가 정도가 작아진다. Figure 4는 MP-PUF의 열전도율이 H₂O 투입량에 대하여 근호함수의 형태로 증가하는 거동을 잘 보여주고 있다. 이런 거동으로부터 MP-PUF의 열전도율 변화를 다음과 같이 해석할 수 있다. MP-PUF의 open cell 함량은 40%로 상당히 높은 뿐만 아니라 open cell을 채우고 있는 공기의 열전도율은 CO₂의 1.6배 정도로 높다. 이 2가지 요인에 의하여 MP-PUF의 열전도율이 증가되는 정도가 H₂O 투입량에 따라 커진 기체분율이 MP-PUF의 열전도율을 감소시키는 효과를 압도하였다.

폴리우레탄폼의 셀 골격을 이루고 있는 고형분은 열전도율이 높으나, 우레탄폼의 대부분이 기체로 이루어져 있으므로 PUF와 MP-PUF의 열전도율에 주는 영향은 작을 것이다. 그러나 PUF와 MP-PUF의 셀 직경이 작아지며 고형분의 무게 분율이 늘어남에 따라, 고형분이 PUF와 MP-PUF의 열전도율에 주는 영향은 커질 것이다. H₂O 투입량이 2.3 php일 때에, PUF의 셀 직경과 독립기포율은 MP-PUF의 셀 직경과 독립기포율의 1.5배이고, 밀도는 0.6배 정도이다. 이렇게 큰 차이에도 불구하고, PUF와 MP-PUF의 열전도율 차이는 5% 정도로 미미하다(Figure 4 참조). 이는 열전도율이 높은 고형분의 분율이 셀의 크기가 작아짐에 따라 증가하므로, H₂O 투입량이 적은 영역에서 PUF와 MP-PUF의 열전도율은 셀을 채운 기체의 열전도율보다 고형분의 열전도율에 더 큰 영향을 받기 때문이다. PUF와 MP-PUF에서 고형분의 분율이 낮아지고 기체의 분율이 높아지면, 셀의 크기와 독립기포율이 전체 열전도율에 주는 영향이 커질 것이다. 비록 본 논문에서 시도되지 않았으나, Table 2의 자료와 Figures 1, 4, 5에 나타난 물성 측정 결과를 연관시켜 해석하면 셀크기와 관련된 단위부피 당 고형분 또는 기체의 분율과 독립기포율이 PUF와 MP-PUF의 열전도율에 주는 영향을 정량적으로 확인

할 수 있으리라 기대된다.

열중량 분석. Figure 6(a)는 H₂O 투입량을 변화시키며 제조한 PUF 시료들의 열분해 온도와 무게 변화를 질소에서 측정한 TGA 결과이다. PUF의 1차 열분해는 약 250 °C에서 시작되어 350 °C까지 급격히 진행되었다. 연구자에 따라 온도 범위에 다소 차이는 있지만, 폴리우레탄폼의 1차 열분해는 약 250~380 °C에서 관측되며, 이 과정에서 우레탄기가 이소시아네이트, 알코올, 아민, CO₂ 등으로 분해되며 급격한 무게 감소가 일어난다고 알려져 있다.^{5,11,12} PUF 시료들의 열분해는 350 °C부터 속도가 줄어들어 약 550 °C까지 완만하게 진행되다가, 그 이상의 온도에서 분해속도가 약간 증가하였다. Table 4에 PUF와 MP-PUF 시료들의 분해 후 잔량을 정리하였다.

Figure 6(a)는 700 °C까지 열분해가 이루어진 후에, PUF5

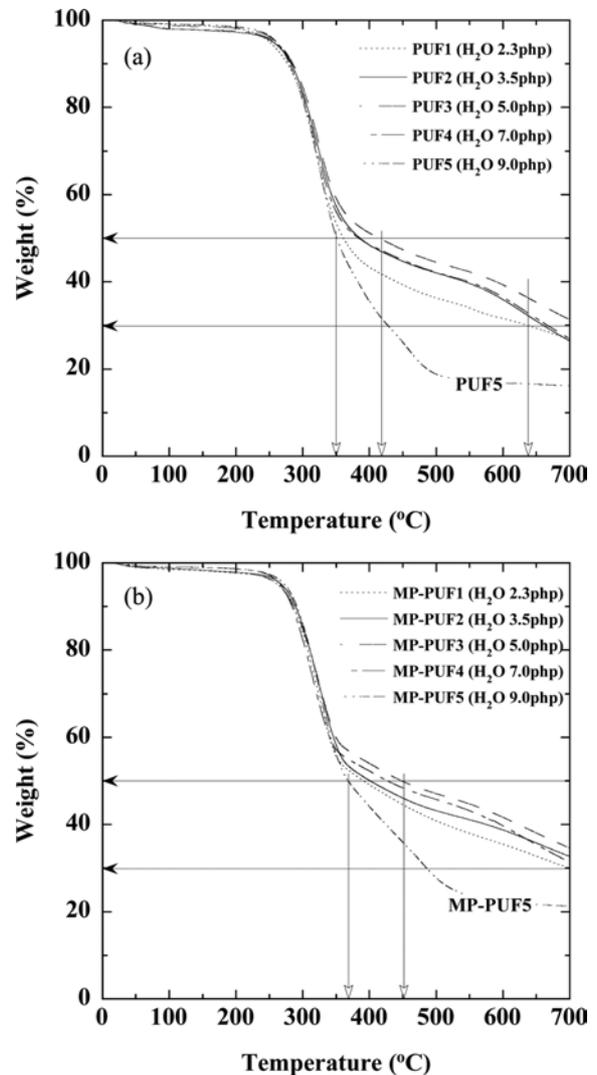


Figure 6. TGA curves of the PUF samples: (a) pure PUFs samples; (b) MP-PUFs samples. The content of melamine phosphate of the MP-PUFs was maintained at 1.43±0.30 wt%.

Table 4. Residual Weight of the PUFs and MP-PUFs at Various Temperatures

Sample No.	H ₂ O (php)	Melamine phosphate (wt%)	wt% of Residue mass				
			at 350 °C	at 400 °C	at 500 °C	at 600 °C	at 700 °C
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
MP-PUF1	2.3	1.72	55.7	49.1	40.9	35.5	29.9
MP-PUF2	3.5	1.58	58.3	50.1	43.2	38.8	32.7
MP-PUF3	5.0	1.42	59.9	54.0	47.1	41.7	34.6
MP-PUF4	7.0	1.26	57.2	52.3	45.8	39.7	31.4
MP-PUF5	9.0	1.13	56.1	44.1	27.7	22.1	21.3

를 제외한 PUF1~4의 잔량이 27~32% 남아 있는 것을 보여준다. 일반적으로 폴리우레탄폼의 2차 열분해는 450~600 °C에서 일어난다고 보고되고 있으며, 600 °C보다 높은 온도에서 열분해 잔량이 10% 미만으로 알려져 있다.^{5,11,12} 위의 문헌에서 보고된 열분해 잔량과 비교하면, PUF1~5 시료들은 고온에서도 상당량의 잔량이 남아있다. Shufen 등과¹¹ Thirumal 등은¹² 폴리우레탄의 1차 열분해 시에 생성된 이소시아네이트기가 dimerization되는 과정에서 CO₂가 빠져나오며 carbodiimide 화합물로 변환되고, 이 화합물이 알콜 또는 수증기와 반응하여 생성된 우레아 화합물은 1차 열분해 온도에서도 본래의 구조를 유지하다가 450 °C보다 높은 온도에서 2차 열분해가 본격적으로 시작된다고 보고하였다. 이들의 연구 결과를 참조하면, 본 연구에서 제조한 PUF 시료들이 고온에서 안정한 이유는 비교적 과량으로 사용한 H₂O가 이소시아네이트와 반응하며 우레아기를 다량으로 생성시켰기 때문이라 할 수 있다.

Figure 6(b)는 MP-PUF의 열분해 과정이 전반적으로 PUF의 열분해와 비슷하게 진행되는 것을 보여준다. MP-PUF의 1차 열분해가 급격하게 시작되는 온도는 PUF의 분해가 시작되는 온도와 비슷하다. 그러나 MP-PUF1~4 시료들의 1차 열분해가 종료되는 온도는 PUF1~4 시료들에 비하여 높으며, 분해 잔량도 더 많았다. Figure 6(a)와 (b)를 보면 MP-PUF1~4 시료들의 분해 잔량이 50%가 되는 온도가 370~450 °C로 PUF1~4 시료들에 비하여 20~30 °C 높은 것을 알 수 있다. 이와 같이 MP-PUF의 열안정성이 향상되는 이유는 MP가 heat sink와 barrier로 작용하였기 때문이다. MP는 200 °C부터 melamine pyro-phosphate로 변형되며, 이어서 260 °C에서 melamine polyphosphate(MPP)가 되고, MPP가 350 °C에서 분해하는 과정에서 열을 흡수하는 heat sink 역할을 하는 것은 잘 알려져 있다.¹³ 또한 MP, MPP는 고온에서 분해되는 과

정에서 char를 형성하여 heat barrier로서 우수한 난연효과를 발휘하는 것으로 알려져 있다.^{14,16} 분해 잔량이 30%가 되는 온도를 비교하면, PUF1의 경우에 640 °C인 반면에 PUF1에 대응되는 MP-PUF1은 약 700 °C로, 70 °C 이상 높아졌다. MP-PUF1 이외에도, PUF2~5에 대응되는 모든 MP-PUF2~5 시료에서 유사한 열안정성의 향상이 관측되었다. 고온영역에서 MP-PUF 시료들의 열안정성이 크게 향상되는 것은 1차 열분해 과정에서 생성된 우레아 화합물과 melamine phosphate의 분해 지연 효과가 상승작용을 발휘하였기 때문이라 할 수 있다.

Figure 6의 300~700 °C 영역을 확대한 Figure 7은 PUF와 MP-PUF 시료들의 분해 잔량이 우레탄폼 제조과정에서 투입한 H₂O의 양에 단순하게 비례하지 않는 것을 보여준다. H₂O 투입량이 2.3, 3.5, 5.0 php로 증가함에 따라 분해 잔량은 많아졌으나, H₂O 투입량이 7.0 php로 더 증가함에 따라 분해 잔량이 감소하기 시작하였고, H₂O 투입량이 9.0 php일 때는 분해 잔량이 급격하게 감소하였다. H₂O 투입량의 증가에 따라, 분해 잔량이 급격히 증가하며 최대값을 가졌다가 급격히 감소하는 현상을 다음과 같이 설명할 수 있다. 2차 열분해가 일어나는 온도영역에서 우레탄폼의 분해잔량은 1차 열분해 과정에서 생성되는 우레아 화합물의 양에 비례할 것이므로, H₂O 투입량이 증가할수록 우레아기가 많이 생성되고 따라서 분해 잔량은 증가할 것이다. 그러나 H₂O 투입량이 증가함에 따라 PUF의 구성성분은 우레아 화합물을 생성할 수 있는 고형분보다 CO₂나 공기로 이루어지므로 분해 잔량은 감소할 것이다. H₂O 투입량에 따라 PUF와 MP-PUF의 밀도(고형분 함량)가 급격히 작아지는 것을 감안하면 H₂O 투입량의 증가가 작음에도 불구하고 분해 잔량의 변화가 상당한 것은 이해할 만 하다. 또한 발포제인 H₂O 투입량의 변화가 분해 잔량에 주는 영향은 PUF와 MP-PUF 복합체에도 동일할 것이다.

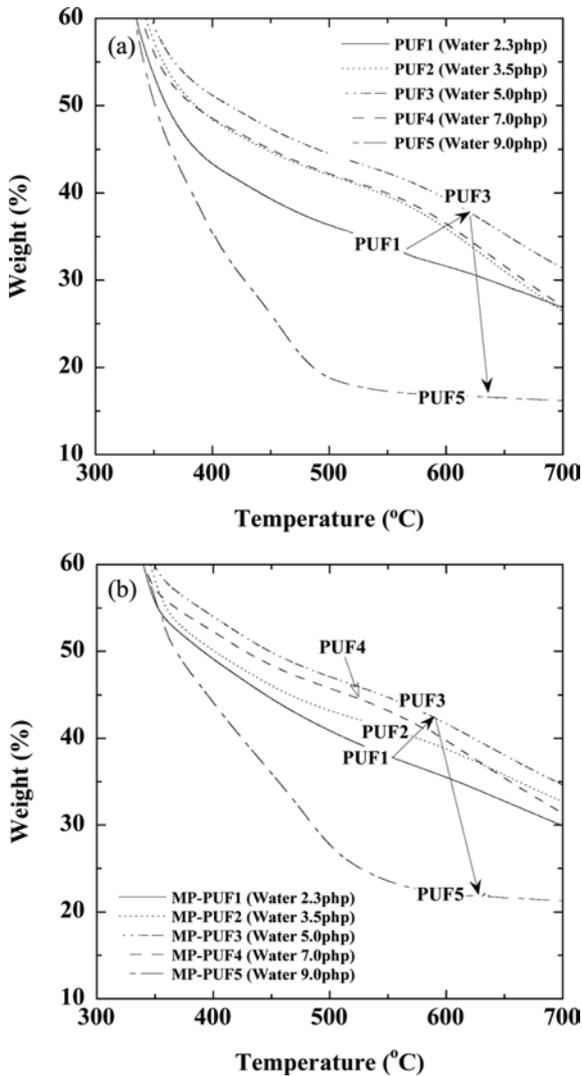


Figure 7. Enlarged view of Figure 6(a) and (b) represents the TGA curves of the PUF and the MP-PUF samples. The content of melamine phosphate of the MP-PUFs was maintained at 1.43 ± 0.30 wt%.

결 론

MP가 1.43% 함유된 MP-PUF를 MP가 분산된 폴리아디페이트디올과 폴리에테르-폴리올, PMDI를 주원료로, 발포제로 H₂O를 사용하여 제조하고 그 열적 특성을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

매우 소량이지만 MP의 첨가로 인하여, PUF에 비하여 MP-PUF의 셀 크기가 작아지고 독립기포율이 92.8~94.7%에서 57.9~61.8%로 크게 낮아짐에 따라, MP-PUF의 열전도율은 높아졌다. 이는 MP-PUF 셀의 빈 공간을 채우는 공기의 열전도율이 높은 것이 주원인이다. MP-PUF의 독립기포율은

H₂O 투입량이 증가함에 따라 낮아지므로, MP-PUF의 열전도율은 H₂O 양이 증가함에 따라 높아진다. MP-PUF의 열전도율은 셀 크기(따라서 기체 분율 또는 고형분 분율)와 독립기포율에 의하여 크게 영향을 받으며, 이 두 인자 사이에서 우세한 인자에 의하여 결정되는 것으로 추정된다.

MP로 인하여 MP-PUF의 열안정성은 순수한 PUF에 비하여 향상되며, 특히 2차 열분해가 일어나는 450 °C 이상의 고온에서 현저하게 개선된다. 이러한 MP-PUF의 고온 열안정성은 MP의 heat sink와 heat barrier 효과와 함께, 발포 과정에서 생성된 우레아기와 우레탄기의 1차 열분해 시에 생성되는 우레아기의 분해가 450 °C 이상의 고온에서 시작되므로 열분해가 지연되기 때문이다.

감사의 글: 이 논문은 동아대학교 교내연구비 지원에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. S. S. Kim and J. N. Park, *Polym. Sci. Tech.*, **10**, 614 (1999).
2. U. Jarfelt and O. Ramnas, *The 10th International Symposium on District Heating and Cooling*, September 3-5, Hanover (2006).
3. H. Lim, S. H. Kim, and B. K. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 49 (2008).
4. H. Lim, S. H. Kim, and B. K. Kim, *Polym. Adv. Technol.*, **19**, 1729 (2008).
5. S. H. Kim, M. C. Lee, H. D. Kim, H. C. Park, H. M. Jeong, K. S. Yoon, and B. K. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **117**, 1992 (2010).
6. W. J. Seo, Y. T. Sung, S. B. Kim, K. H. Choe, J. Y. Sung, and W. N. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 3764 (2006).
7. M. C. Saha, Md. E. Kabir, and S. Jeelani, *Mater. Sci. Eng. A*, **479**, 213 (2008).
8. C. B. Kim, W. J. Seo, O. D. Kwon, and S. B. Kim, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 540 (2011).
9. A. Lorenzetti, M. Modesti, S. Besco, D. Hrelja, and S. Danadi, *Polym. Degrad. Stabil.*, **96**, 1455 (2011).
10. K. K. Park and S. H. Lee, *Elastom. Compos.*, **46**, 343 (2011).
11. L. Shufen, J. Zhi, Y. Kaijun, and Y. Shuqin, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **45**, 95 (2006).
12. M. Thirumal, D. Khastgir, G. B. Nando, Y. P. Naik, and N. K. Singha, *Polym. Degrad. Stabil.*, **95**, 1138 (2010).
13. A. B. Morgan and C. A. Wilkie, *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*, John Wiley & Sons Inc, New Jersey, USA, 2007.
14. G. Camino, L. Costa, and G. Martinasso, *Polym. Degrad. Stabil.*, **23**, 359 (1989).
15. S. Bourbigot, M. L. Bras, R. Delobel, P. Brant, and J. M. Trmillon, *Carbon*, **33**, 283 (1995).
16. S. Jahromi, W. Gabrielse, and A. Braam, *Polymer*, **44**, 25 (2003).