

멜라민-포스페이트 코팅 무기난연제를 함유한 폴리우레탄 폼의 열안정성 평가

주아람 · 이준혁* · 박용근 · 이순홍[†]

안양대학교 환경공학과, *한양대학교 화학공학과

(2017년 9월 1일 접수, 2017년 10월 11일 수정, 2017년 10월 12일 채택)

Thermal Stability of Polyurethane Foams Infused with Melamine-phosphate Coated Inorganic Flame Retardants

A-Ram Joo, Joon-Hyuk Lee*, Yong-Geun Park, and Soon-Hong Lee[†]

Department of Environmental Engineering, Anyang University,

22, 37beon-gil, Samdeok-ro, Manan-gu, Anyang-si, Gyeonggi-do 14028, Korea

*Department of Chemical Engineering, Hanyang University, 222, Wangsimni-ro, Seongdong-gu, Seoul 04763, Korea

(Received September 1, 2017; Revised October 11, 2017; Accepted October 12, 2017)

초록: 폴리우레탄 폼의 열안정성 향상을 위해 다공성화시킨 카올린에 melamine-phosphate 난연제를 코팅시켜 난연 무기소재(kaolin-melamine phosphate, K-MP)를 제조하였으며, 시판 MP 난연제와 K-MP를 각각 첨가하여 폴리우레탄폼을 제조하였다. TGA를 이용하여 난연제에 따른 우레탄폼의 열안정성을 비교하였으며, 기본 우레탄폼의 90 wt%가 분해되는 온도에서 장기열안정성을 분석하였다. 기본 폴리우레탄 폼과 난연제가 첨가된 폼의 TGA 측정결과, 기본 폴리우레탄 폼의 무게잔량이 19.1 wt%로 가장 적었으며, K-MP와 시판 MP의 7.9 wt% 첨가 샘플에서 K-MP 첨가 폴리우레탄 폼의 무게잔량은 26.3 wt%으로 시판 MP의 무게잔량인 23.4 wt%보다 많은 무게잔량을 보유하였다. 또한 난연제 첨가 폴리우레탄 폼에서의 초기 분해가 기본 폴리우레탄 폼보다 빨리 진행되었지만, 장기간 유지했을 경우 분해 속도가 점차 줄어들어 기본 폴리우레탄 폼보다 장기적인 열안정성을 보였다.

Abstract: The thermal stability of rigid polyurethane foam (r-PUF) depends on the chemical properties including polyol, isocyanate, and flame-retardants. In this study, melamine-phosphate flame-retardants coated with porous kaolin (K-MP) in aqueous solution were synthesized to compare the long-term thermal stability with commercial melamine-phosphate (MP) containing r-PUF. Thermogravimetric analysis (TGA) was mainly employed to estimate the long-term thermal stability of r-PUF by flame-retardants at pyrolytic temperature of 90 wt% loss. It was shown that MP based r-PUF holds the lowest remaining weight of 19.1 wt%. The TGA data further confirmed that K-MP based r-PUF (MP 7.9 wt%) holds 26.3 wt%, which shows lower decomposition rate than MP based r-PUF of 23.4 wt% after the thermal test. Moreover, r-PUF with fire retardants had reached early decomposition stage faster than r-PUF but had gradually decreased decomposition rate in the long-run.

Keywords: rigid polyurethane foam, flame-retardant, melamine-phosphate, kaolin, thermogravimetric analysis.

서 론

폴리우레탄 폼(polyurethane foam, PUF)은 폴리올과 이소시아네이트의 우레탄 반응에 의해 생성되는 고분자물질이며, 이는 open cell 구조를 지니며 자기복원성이 우수한 연질과 close cell 구조를 가지는 경질로 구분된다. 이 중 경질 폴리우레탄 폼(rigid polyurethane foam, r-PUF)은 단열성과 완충

성이 우수하여 건축단열소재로서 널리 이용되고 있다. 그러나 r-PUF은 불에 약한 가연성을 띠고 있기 때문에 난연성 및 열안정성을 부여하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다.

r-PUF에 난연성을 부여하기 위해 인위적으로 난연제를 첨가하는 방법이 가장 많이 적용되고 있다. 기존에는 할로겐계 난연제를 많이 사용하였으나, 연소 시 Cl(chlorine gas), dioxin 등의 유독가스로 인한 인명피해 및 환경오염의 원인으로 몬트리올 의정서에 의해 규제되어 현재는 사용이 금지되었다. 이에 따른 대체 물질로는 인계, 질소계, 무기계 난연제 등이 사용되고 있다. Yang 등은 phosphazene과 phosphate를 함유한 반응성 난연제를 합성하여 r-PUF 제조에 사용하였으며,

[†]To whom correspondence should be addressed.
leesh@anyang.ac.kr, ORCID[®] 0000-0002-9585-3836
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

TGA 분석결과 열안정성이 증가되었으며 난연제의 함량이 20%일 때 LOI 값은 26%로 가장 높은 수치를 보여 열안정성 및 난연성에 영향을 준다고 보고하였다.¹ Zhang 등은 인-질소 난연제를 합성하였으며, r-PUF 제조 시 합성한 인-질소 난연제를 첨가하여 열적 안정성 및 난연성을 분석하였다. 그 결과 열적 안정성 및 난연성이 향상되었으며, 인-질소 난연제 20 wt% 함유한 시료에 대해서 산소지수가 기존 20.1%에서 28.1%로 증가하여 난연성을 향상시켰다고 보고하였다.² Xi 등은 인계 난연제와 팽창성 그래파이트를 갖는 난연성 r-PUF을 제조하였다. 이 난연제는 산소지수 값이 기본 r-PUF의 19.4%에서 최고 33.0%까지 증가시켰으며, 열방출속도와 질량감소율을 줄여 r-PUF의 수율을 향상시켰다고 보고하였다.³

r-PUF에 무기소재를 첨가하여 열적 성질과 기계적 물성을 보완하기도 하는데, 이는 무기소재의 기핵효과에 의한 셀 형상조절과 그에 따른 열안정성 및 강도보강을 위해 사용된다. Zhao 등은 입상 실리카 에어로젤을 함유한 발포체를 합성하였으며, 그 결과 실리카 에어로젤 8 wt% 함유한 발포체의 산소지수는 29.4%에서 34.6%로 증가하였으며, 열전도도는 0.0346에서 0.0233 W/mK로 감소하여 난연성 및 단열성 향상에 유의한 영향을 주는 것으로 밝혀졌다.⁴ Estravis 등은 몬모릴로나이트 계열의 나노점토(nanoclay)를 첨가하여 r-PUF을 합성하였다. 나노점토의 첨가량이 증가할수록 셀 사이즈는 작아지며, 특히 첨가량이 1 wt%일 때 가장 낮은 열전도도를 나타내었다고 보고하였다.⁵ Song 등은 나트륨 몬모릴로나이트로부터 제조한 유기점토(organoclay)와 멜라민 포스페이트(MP)를 혼합 첨가하여 r-PUF을 발포하였다. 그 결과, 유기점토 및 MP가 TGA, LOI 분석에서의 전반적 성능향상에 기여한다고 보고하였다.⁶

상기와 같이 열적 성질을 보완하기 위해 난연제와 무기소재를 각각 첨가하여 r-PUF의 물성을 향상시키는 선행연구가 많이 수행된 바 있다. 그러나 난연제와 무기소재를 단일 첨가제로 합성하여 r-PUF의 물성 변화를 관찰한 논문은 많지 않다. 본 연구에서는 r-PUF의 열안정성 향상을 위해 난연제와 무기소재를 복합화한 난연 무기소재를 제조하였다. 난연제와 무기소재로는 MP 및 카올린(kaolin)을 각각 사용하여 제조하였다. 또한 r-PUF 합성 시 카올린의 다공성화를 통해 균일분산이 될 수 있도록 하였다. 제조한 난연 무기소재와 시판되는 MP를 비율을 달리하여 폴리우레탄 폼을 합성하였으며 모폴로지, 열안정성 및 장기열안정성 분석을 통해 각각의 첨가제가 비율에 따라 r-PUF에 미치는 영향을 분석하였다.

실 험

난연 무기소재 제조. 난연 무기소재는 Figure 1과 같이 제조하였다. 무기소재로 사용된 카올린($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$)은 대정화금에서 구입하였다. 카올린에 함유된 Al성분의 용출을

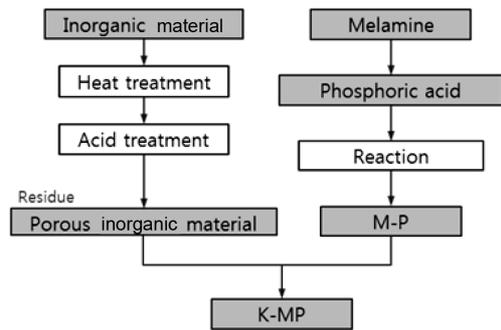


Figure 1. Flow diagram of kaolin-melamine phosphate preparation process.

높이기 위해, 카올린을 800 °C의 고온에서 열처리한 후 3시간 동안 황산에서 반응시켰다. 그 후, 여과를 통해 SiO_2 를 분리하고 105 °C 오븐에서 건조하여 다공성 무기소재를 제조하였다. 다공성 무기소재를 제조하기 위해 황산의 농도를 1, 3, 5 M로 달리하였다. 산처리한 시료들을 BET 분석하여 최대 비표면적을 갖는 조건을 선정하였다.

MP 난연제는 교반장치를 이용하여 합성하였으며, 증류수 250 mL에 melamine 0.1 mol을 주입하고, 100 °C에서 100 rpm, 1시간 동안 교반하여 melamine 수용액을 제조하였다. 이어서 phosphoric acid를 0.1 mol을 첨가하여 30분간 교반하여 충분히 반응시킨 후 온도를 40 °C로 낮추어 반응을 종결하면 반응물인 MP가 석출되었다. 진공여과를 통해 수분과 반응물인 MP를 분리하고, 잔류수분을 제거하기 위해 105 °C 오븐에서 3시간 건조하여 분말형 MP를 제조하였다.

제조한 MP를 70~90 °C 물에 용해시켜 수용액 상태로 만든 후 다공성 무기소재를 첨가하여 다공성 무기소재에 MP 난연제를 코팅하였다. 코팅시간은 1, 3, 5시간으로 하였으며, 코팅 후 105 °C 오븐에서 24시간 건조한 후에 MP 난연제 코팅 무기소재(kaolinmelamine phosphate, K-MP)를 제조하였다. 최적 코팅시간은 BET 비표면적 변화로 판단하였다.

r-PUF 제조. BET 분석을 통해 최적 산처리농도 및 코팅 시간으로 제조한 K-MP를 r-PUF 제조에 적용하였다. 폴리올은 MCNS사의 amine based polyol(LA-480)과 base polyol(SR-383)을 1:4.7의 비율로 혼합하여 사용하였다. 이소시아네이트는 BASF사의 NCO 함량 31.2%이고, 점도가 200 mPa·s인 polymeric MDI를 사용하였다. 촉매로는 이소시아네이트의 반응을 촉진시키며 balance 촉매의 역할을 하는 DMEA(dimethyl ethanol amine), gelling 촉매로서 폼의 경화에 영향을 주는 LV33(triethylene diamine 33%, dipropylene glycol 67%) 및 기공형성에 기여하는 Al계 실리콘 정포제를 사용하였으며, 발포제로는 화학적 발포제인 물을 이용하였다. 제조한 K-MP와 시판 MP(유니버살 캠펙 사, MX-2270, P 3.5%, N 39%, 점도 50 mPa·s)를 각각 첨가한 r-PUF을 제조

Table 1. Chemical Properties of Rigid Polyurethane Foam Samples

(unit: wt%)

Sample No.	Polyol		PMDI	Catalyst			H ₂ O	Flame retardant	
	LA-480	SR-383		DMEA	LV33	Silicone surfactant		K-MP	MP
Sample 1	7.6	36.4	52.8	0.4	0.9	0.6	1.3	-	-
Sample 2	7.4	35.6	51.6	0.4	0.8	0.6	1.3	2.1	-
Sample 3	7.2	34.9	50.6	0.4	0.8	0.6	1.3	4.1	-
Sample 4	7.1	34.2	49.5	0.4	0.8	0.6	1.3	6.1	-
Sample 5	7.0	33.5	48.6	0.4	0.8	0.6	1.2	7.9	-
Sample 6	7.4	35.6	51.6	0.4	0.8	0.6	1.3	-	2.1
Sample 7	7.2	34.9	50.6	0.4	0.8	0.6	1.3	-	4.1
Sample 8	7.1	34.2	49.5	0.4	0.8	0.6	1.3	-	6.1
Sample 9	7.0	33.5	48.6	0.4	0.8	0.6	1.2	-	7.9

하였다. Sample 별 r-PUF 제조함량은 Table 1에 나타내었다.

폴리올, 난연 무기소재, 촉매 및 발포제를 넣고 충분히 교반하여 B액을 제조하였으며, 제조한 B액에 이소시아네이트를 첨가하여 300 rpm으로 크립타임까지 교반하였다. 50 mm × 50 mm × 50 mm 크기인 클로즈드 몰드에서 발포를 진행하여 r-PUF을 제조하였다. 제조한 폼은 25 °C 오븐에서 24시간 동안 숙성시킨 후 혼합비율별 열안정성을 비교분석하였다.

비표면적 분석. 산처리 농도 및 MP 수용액 코팅시간의 최적조건은 카울린의 비표면적 변화를 통해 파악하였으며, 비표면적 측정장치(BET, Micromeritics사의 ASAP 2460)를 사용하여 측정하였다. 시료의 수분과 불순물을 제거하기 위해 70 °C, 2시간, 진공상태로 전처리를 진행하였다. 전처리 후 N₂ 가스를 이용하여 측정온도 77 K에서의 비표면적을 측정하였다.

FTIR 분석. Melamine과 phosphoric acid의 합성 후 반응을 확인하기 위해 FTIR(Bruker IFS-66/S, TENSOR27)을 이용하였으며, 실험을 통해 제조한 MP와 K-MP 및 시판 MP의 스펙트럼을 비교분석을 하였다.

입도 분석. 최적 조건으로 제조한 다공성 카울린과 난연 나노소재의 입도분석을 위해 Malvern Instruments사 Hydro 2000MU를 이용하였으며, 입자형상을 관찰하기 위해 HITACHI사의 S-3000H를 이용하였다.

모폴로지 분석. 각 조건에 따라 제조한 r-PUF의 모폴로지 형상을 관찰하기 위해, HITACHI사의 S-3000H를 이용하여 SEM 분석을 수행하였다. SEM은 발포방향의 수직단면 형상을 관찰하였으며, 모든 시편은 금코팅 전처리 후 진행하였다.

경질폴리우레탄 폼의 셀 균일도를 나타내는 단위 부피당 셀의 수(CPD, cell population density)를 분석하였다. SEM에서 일정 크기의 정사각형 내부의 온전한 셀의 개수를 세어, 정육면체인 1 cm³당 셀의 수인 CPD를 계산하였다.⁷

열안정성 분석. 제조한 r-PUF의 열 안정성을 측정하기 위

해서 LINSEIS사의 L81-II를 사용하여 질소분위기 하에서 승온속도 10 °C/min에 따라 600 °C까지 무게변화율을 측정하였다.

또한 각 난연제 첨가 샘플에서 열 안정성이 가장 우수한 시료에 대해서 기본 r-PUF인 Sample 1의 무게대비 90% 감소되는 온도에서 무게변화율이 50%가 될 때까지 장기간 유지하면서 그에 따른 장기 열안정성을 비교분석하였다.

결과 및 토론

다공성 카울린의 비표면적 분석. 다공성 카울린을 제조하기 위해 앞서 언급한 산처리 방법을 통해 Al 성분을 용출시켰다. 산처리 조건과 MP 난연제간 코팅조건에 따른 pore area 및 BET 데이터를 Table 2에 나타내었다. 산처리를 통해 Al 성분을 용출시켰을 시 기본 카울린에 비해 micropore area와 external surface area가 증가하였으며, 그에 따른 BET 역시 증가하였다. 이는 산처리를 통해 카울린의 층상구조 중 Al(OH)₃ 층은 용출되면서 Si 층만 남게 되어 광물의 구조가 무너지게 되었기 때문이다. Al이 용출된 카울린은 입자크기가 줄어들 뿐만 아니라, 그에 따른 BET도 증가하여 다공성 입자로 판단된다.⁸ 그 중 1 M의 황산처리 조건에서 micropore area은 기본 2.2375에서 335.1340 m²/g으로 가장 높은 폭으로 증가하였고, 전체적인 BET 역시 23.6733에서 418.6143 m²/g으로 가장 높은 폭으로 증가하였기에 이를 최적 산처리 조건으로 선정하였다. 3 M과 5 M에서 micropore area 및 BET가 감소된 이유는 고농도의 황산에 의해 알루미늄이 과량용출되어 카울린의 층상구조가 견디지 못해 구조가 무너지면서 기공이 줄어들었기 때문으로 사료된다.

난연 무기소재를 제조하기 위해 수용액 상태의 MP 난연제에 다공성 카울린을 코팅하였으며, 최적 코팅시간을 선정하기 위해 BET 데이터를 분석하였다. 다공성화된 카울린의

Table 2. Pore Area and BET by Acid Treatment and Coating Time

Component	Micropore area	External surface area	(unit: m ² /g)
			BET
Basic Kaolin	2.2375	21.4358	23.6733
H ₂ SO ₄ -1M	335.1340	83.4803	418.6143
H ₂ SO ₄ -3M	312.1873	98.3858	410.5732
H ₂ SO ₄ -5M	195.2623	101.2733	296.5356
K-MP-1h	39.4747	28.3773	67.8520
K-MP-3h	10.6684	28.2455	38.9139
K-MP-5h	53.8651	36.6509	93.5160

기공부분에 MP 난연제가 충전되어 BET가 감소하였으며, 3 시간의 코팅시간을 주었을 시 38.9139 m²/g으로 가장 큰 폭의 감소율을 보였다. 이러한 비표면적의 감소는 MP 입자가 다공성 카올린 내부에 충전되어 난연 무기소재를 형성하였기 때문으로 보인다. 코팅 시 1시간은 반응시간이 부족해 MP 난연제가 충분히 충전되지 못했으며, 5시간의 경우 긴 시간 동안 교반반응이 지속적으로 진행됨에 따라 다공성 카올린에 충전된 MP 입자가 다시 탈착되어 빠져나오면서 비표면적이 3시간에 비해 다소 증가된 것으로 판단된다.

난연 무기소재의 FTIR 분석. 본 실험에서 제조한 MP 난연제와 K-MP 난연무기소재의 IR 피크 분석을 통해 합성여부를 알아보았다. Figure 2에 나타난 바와 같이 제조 MP의 1650~1550 cm⁻¹에서 C=N 결합이 3500~3100 cm⁻¹에서 N-H 및 N=H 결합이 확인되며, 이는 합성에 사용된 melamine 성분으로 보인다. 또한 melamine과 phosphoric acid의 합성반응으로 인해 1400~1100 cm⁻¹에서 P-OH 및 P-O 결합이 관찰되었으며, 두 화합물의 합성 반응 또한 진행된 것으로 보여진다.⁹

제조 MP에 다공성 카올린을 코팅한 K-MP의 IR 피크에서는 MP 난연제에서 확인된 피크도 확인되었으며, 다공성 카올린에 MP 난연제 코팅반응으로 인해 1080~810 cm⁻¹에서 Si-O-Si 및 Si-O band 흡수 피크가 확인되었다. 또한 950~790 cm⁻¹에서 Si-N 흡수 피크를 확인하였고, 이를 통해 다공성 카올린 표면에 MP 난연제가 코팅되어 난연 무기소재인 K-MP가 제조되었다고 판단하였다.

난연 무기소재의 입도 분석. 최적 조건으로 제조한 다공성 카올린과 K-MP의 입자형상을 분석하기 위해 입도 분석과 SEM 분석을 진행하였다. Figure 3에서는 최적 조건으로 제조한 다공성 카올린과 K-MP의 입도 분석결과를 나타내었다. 다공성 카올린의 경우 104~158 μm의 입자크기가 측정되었으며, MP를 코팅한 K-MP의 경우 다공성 카올린보다 다소 증가된 158~208 μm의 입자크기가 측정되었다. 다공성 카

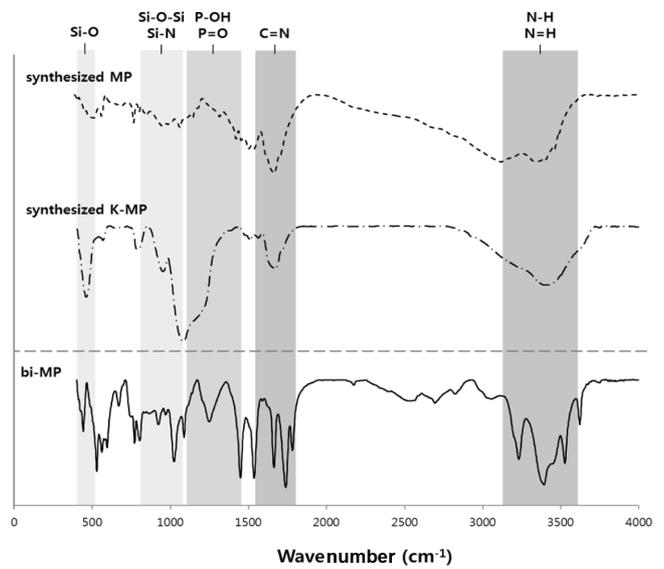


Figure 2. FTIR spectra of synthesized MP, K-MP, and bi-MP.

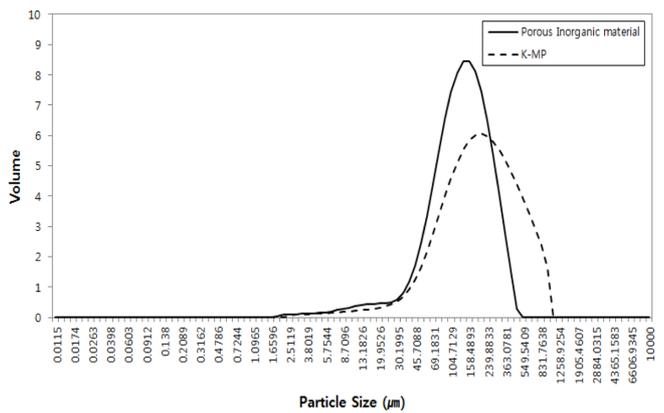


Figure 3. Particle size distribution of porous inorganic material and K-MP.

올린에 MP 난연제를 코팅 시, 카올린 내부 이외의 표면에도 MP 난연제가 코팅되어 입자크기가 증가된 것으로 보인다.

다공성 카올린과 K-MP의 입자형상을 SEM-EDX로 관찰한 결과를 Figure 4에 나타내었다. 다공성 카올린과 K-MP의 표면을 EDX로 측정하였을 시, 다공성 카올린에서는 카올린의 주성분인 Si와 Al이 주로 보이며 MP 난연제를 코팅한 K-MP에서는 다공성 카올린의 Si, Al 성분뿐만 아니라 MP 난연제의 주성분인 N과 P가 측정되었다. 이는 다공성 카올린 표면에 MP 난연제가 코팅되었음을 의미하며, Si, N 그리고 P의 원소 피크 함량(%)의 고른 분포로 미루어 볼 때 MP 난연제가 다공성 카올린에 균일하게 코팅된 것으로 사료된다.

r-PUF의 모폴로지 분석. r-PUF의 기공형태는 기계적 특성과 열안정성에 유의한 영향을 끼친다. Figure 5에서는 Sample 1~9의 모폴로지 형상을 나타내었다. 이러한 SEM 분석을 통

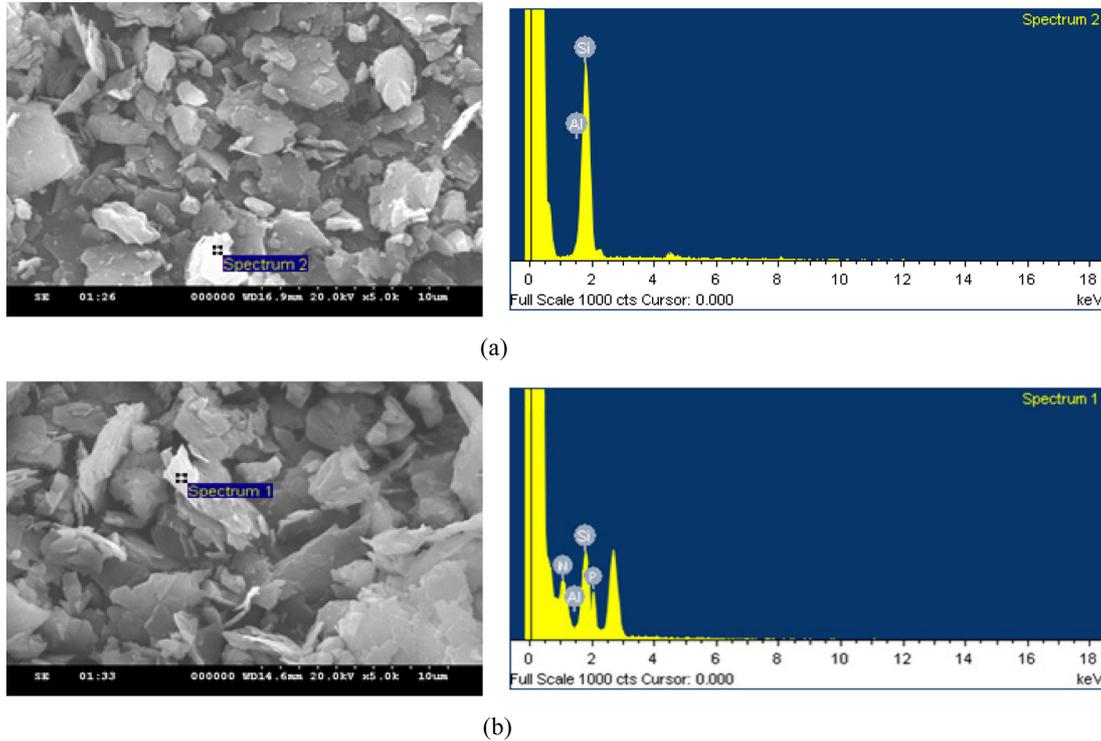


Figure 4. SEM-EDX images of (a) porous inorganic material; (b) K-MP.

해 기공의 구조와 분포를 관찰할 수 있었다.

K-MP가 첨가된 Sample 2~5와 MP가 첨가된 Sample 6~9의 경우, 난연제가 첨가되지 않은 Sample 1의 셀 크기인 약 450~500 μm에 비해 셀 크기가 약 150~350 μm로 조밀하게 형성된 모습을 볼 수 있으며, 이는 난연제로서 첨가된 K-MP와 MP가 r-PUF 발포에 있어서 핵제의 역할을 하여 나타난 결과로 판단된다. Harikrishnan 등의 연구에서도 알 수 있듯이, 핵제는 반응 시 폴리머의 결정화 속도 및 결정 미세화에 영향을 준다.^{10,11}

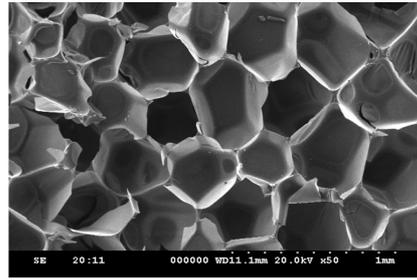
K-MP 첨가 r-PUF인 Sample 2~5와 MP 첨가 r-PUF인 Sample 6~9 중 동일량 첨가 Sample 비교 시 난연제가 2.1 wt% 첨가된 Sample 2의 셀 크기가 250~350 μm로 Sample 6의 셀 크기인 300~400 μm에 비해 약 1.5배 정도 작게 형성되었다. 이는 Nazeran 등의 연구에 언급되었듯이 K-MP에 함유된 카울린 미세입자가 균일하게 분산되어 셀 형성에 기여하는 핵제의 수를 증가시켜 더 많은 셀을 성장시킴으로써 규칙적이며 조밀한 기공을 형성한 것으로 보여진다.¹²⁻¹⁵ 또한 K-MP와 MP의 첨가량이 6.1과 7.9 wt%로 증가할수록 셀은 더 작아졌으며 보다 균일한 셀 구조를 형성하였다. 이는 일정한 부피 내 핵제의 역할을 하는 난연제가 충분히 분포되어 균일한 셀 형성에 기여한 것으로 보인다.

각 샘플의 셀 밀도 분포(cell population density)를 Figure 6에 나타내었다. 난연제가 첨가되지 않은 Sample 1의 셀 밀

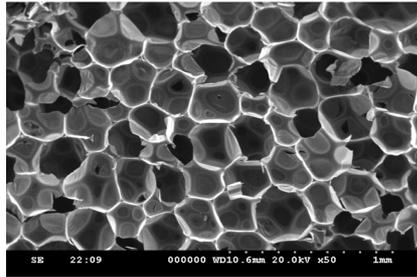
도분포는 8000 cells/cm³로 나타났으며, K-MP와 MP 난연제의 첨가량이 증가될수록 셀 밀도분포 역시 증가하여 최대 첨가량인 7.9 wt%에서의 Sample 5와 Sample 9의 셀 밀도분포는 각각 148160과 125000 cells/cm³로 나타났다. 이는 첨가된 난연제가 폼 형성 시 핵제의 역할을 하여 보다 조밀하게 셀을 형성하였으며, 그로 인해 단위 부피당 셀 수가 증가하여 셀 밀도분포 또한 증가한 것으로 보인다. K-MP와 MP 난연제에 대한 동일량 첨가 Sample 비교 시, MP 난연제 첨가 Sample보다 K-MP 난연제 첨가 Sample에서의 셀 밀도분포가 더 높게 나타났다. 이는 앞서 언급했듯이 K-MP에 함유된 카울린 미세입자가 균일하게 분산되어 핵제의 영향을 증가시킴으로써, 단위 부피당 셀 수 증가에 기여한 것으로 판단된다.

난연제에 따른 열안정성 분석. r-PUF 합성에 첨가된 난연제 종류에 따른 TGA 분석결과를 Figure 7~8에 나타내었으며, Table 3에는 100~600 °C까지 각 온도에서의 무게잔량(%)을 나타내었다.

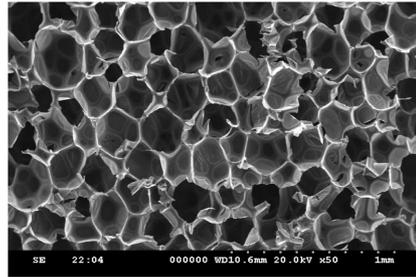
Sample 1의 경우 약 270~350 °C에서 급격한 분해가 진행되었으며, 600 °C에서 무게잔량은 약 19.1%로 확인되었다. 이는 난연제가 첨가되지 않은 폴리우레탄 폼이 약 250 °C에서 무게감소가 시작되고 우레탄 결합은 CO₂, amine, alcohol 등으로 분해되어 350~400 °C까지 급격한 열분해가 일어났기 때문으로 판단된다.^{16,17}



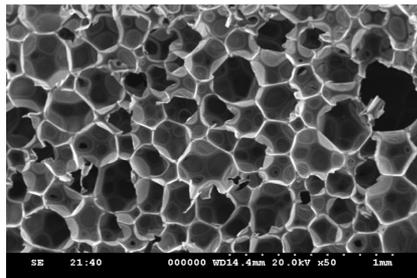
(a) Sample 1



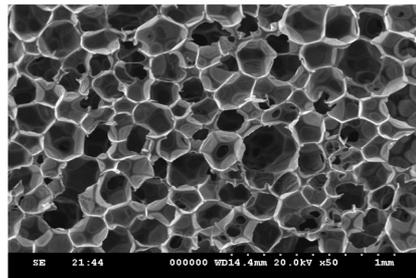
(b) Sample 2



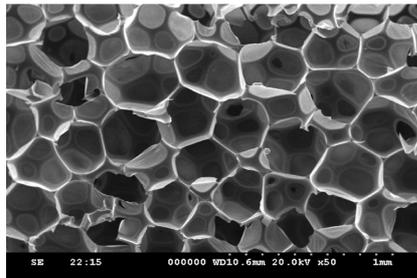
(c) Sample 3



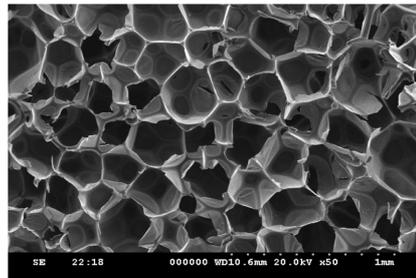
(d) Sample 4



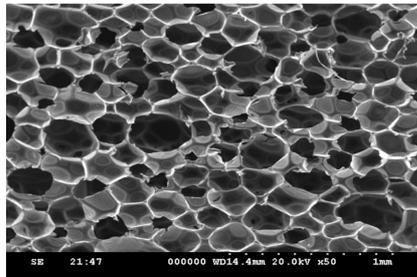
(e) Sample 5



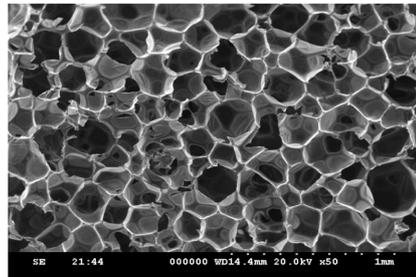
(f) Sample 6



(g) Sample 7



(h) Sample 8



(i) Sample 9

Figure 5. SEM images of each sample: (a) pure-PUF; (b) K-MP 2.1 wt%; (c) K-MP 4.1 wt%; (d) K-MP 6.1 wt%; (e) K-MP 7.9 wt%; (f) MP 2.1 wt%; (g) MP 4.1 wt%; (h) MP 6.1 wt%; (i) MP 7.9 wt%.

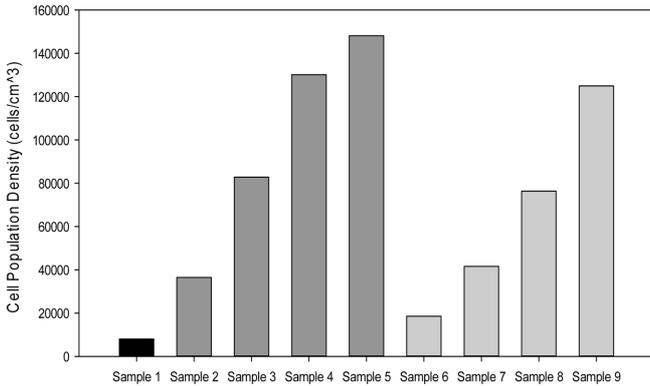


Figure 6. Cell population density (CPD) of each sample.

Sample 2~5의 경우 초기 분해온도는 280 °C 정도로 Sample 1과의 큰 차이는 보이지는 않지만 600 °C에서의 무게잔량은 Sample 2~5에서 각각 21.5, 22.0, 24.8, 26.3%로 온도가 상승함에 따라 무게 감소 폭이 줄었음을 확인하였고, 난연 무기소재의 첨가량이 증가될수록 열안정성이 향상된 것을 확인할 수 있었다. 일반적으로 난연제로 인이 첨가될 시 낮은 온도에서 char막을 형성하는 인의 난연효과에 의해 초기 분해온도는 낮아지나, 난연무기소재가 첨가된 경우 MP 난연제가 다공성 카올린 소재 내에 위치하여 내열성이 향상되었기 때문에 초기분해온도가 감소되지 않은 것으로 판단된다. 300 °C 이후에서는 멜라민에 의한 흡열효과와 인에 의한 char 막 형성을 통해 폴리우레탄 폼의 열안정성이 확보된 것으로 사료된다.¹⁸ 또한 다공성 카올린의 SiO₂와 같은 무기성분이 고체, 액체 및 기체상에서 연소열을 차단하여 연소를 지연하는 난연 효과로 작용하기 때문에 난연성과 열안정성이 모두 향상된 것으로 보인다.¹⁹⁻²²

Sample 6~9의 경우 초기 분해온도는 기본 폴리우레탄 폼의 분해온도인 280 °C보다 낮은 온도에서 초기분해가 시작되어 400 °C까지는 기본 폴리우레탄 폼보다 급격한 무게변화를 보였으나, 450 °C 이상의 온도에서는 난연효과에 의한 열안정성을 보여 600 °C에서의 무게잔량은 Sample 6~9 당 19.9, 20.7, 21.5, 23.4%로 무게분해율이 감소함을 보였다. 이는 초기분해 시 인이 낮은 온도에서 분해되면서 char막이 형성된 것으로 보이며, 450 °C 이상에서는 멜라민과 인의 복합 난연효과로 인해 Sample 1보다 높은 열안정성을 보인 것으로 사료된다.

K-MP와 MP의 열안정성 효과를 분석하기 위해 폴리우레탄 폼 합성 시 동일한 wt%의 난연제가 첨가된 시료의 열안정성을 비교하였다. 2.1 wt% 첨가된 Sample 2와 6에서 동일한 온도에서 분해가 시작되었으나, 300~400 °C 부근에서 두 샘플의 무게잔량이 가장 큰 폭을 보였다. 이는 카올린이 연소 시 연소를 지연하는 난연효과를 가지고 있으며, 무기광물 자체의 불연성능에 의한 영향도 있는 것으로 판단된다.

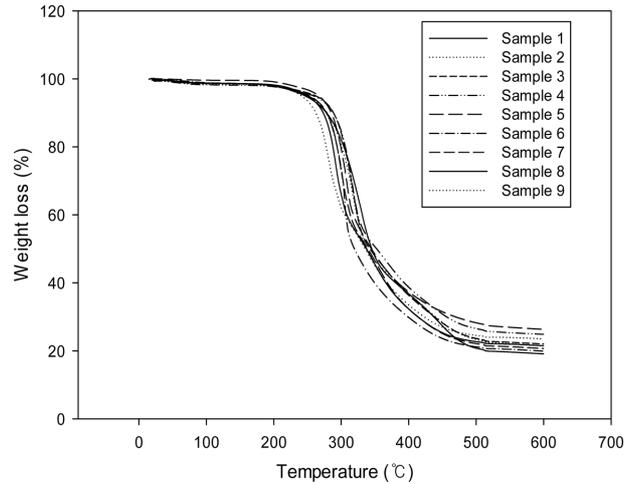
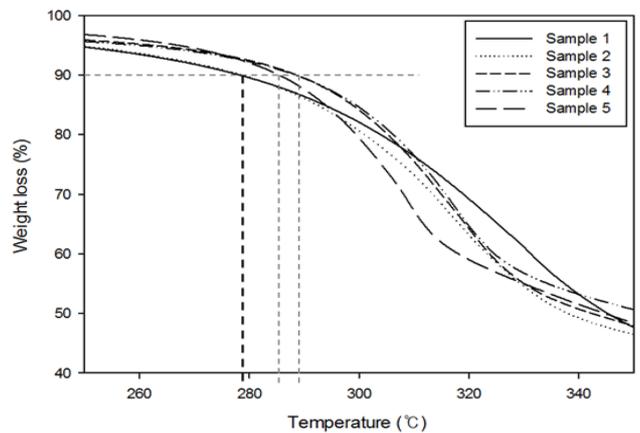
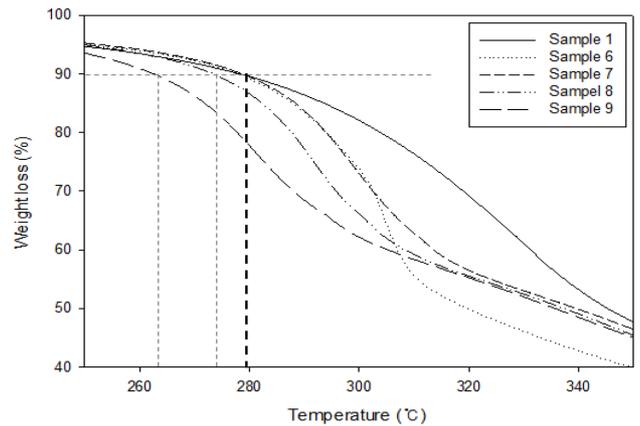


Figure 7. Thermogravimetric analysis of each sample.



(a)



(b)

Figure 8. Thermogravimetric analysis at initial decomposition temperature: (a) K-MP Sample; (b) MP Sample.

측정이 완료된 600 °C에서는 큰 폭의 차이를 보이지 않았으나 K-MP가 첨가된 Sample 2에서의 무게잔량은 21.5 wt%

Table 3. Weight Loss (%) of Each Sample by Temperature

Sample		Weight loss (%)					
		100 °C	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C	600 °C
pure-PUF	Sample 1	98.8	97.9	82.0	36.7	20.7	19.1
K-MP 2.1 wt%	Sample 2	98.7	97.9	80.5	36.9	23.3	21.5
K-MP 4.1 wt%	Sample 3	98.5	98.1	84.0	36.3	23.6	22.0
K-MP 6.1 wt%	Sample 4	98.2	97.7	84.5	38.6	26.5	24.8
K-MP 7.9 wt%	Sample 5	99.6	99.1	79.3	37.3	28.2	26.3
M-P 2.1 wt%	Sample 6	98.7	97.9	73.7	29.8	21.1	19.9
M-P 4.1 wt%	Sample 7	98.7	98.1	72.8	32.3	22.1	20.7
M-P 6.1 wt%	Sample 8	98.7	98.2	65.9	32.2	22.6	21.5
M-P 7.9 wt%	Sample 9	98.4	97.8	62.0	33.5	24.5	23.4

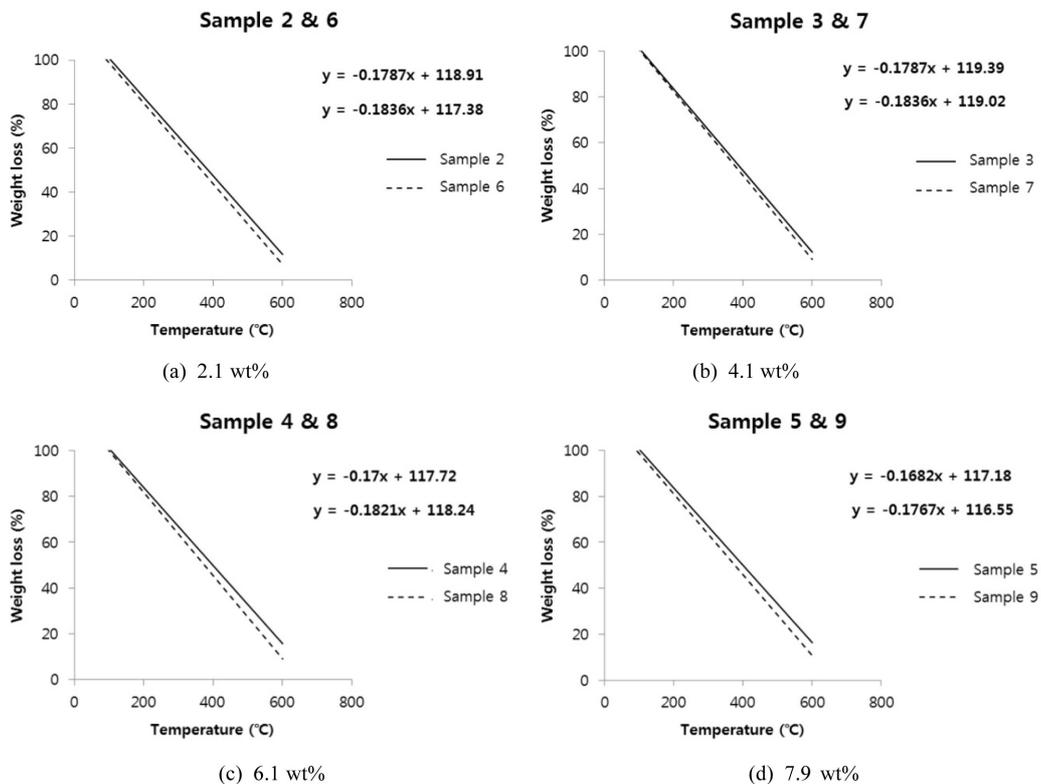


Figure 9. Thermographic analysis of K-MP and MP samples.

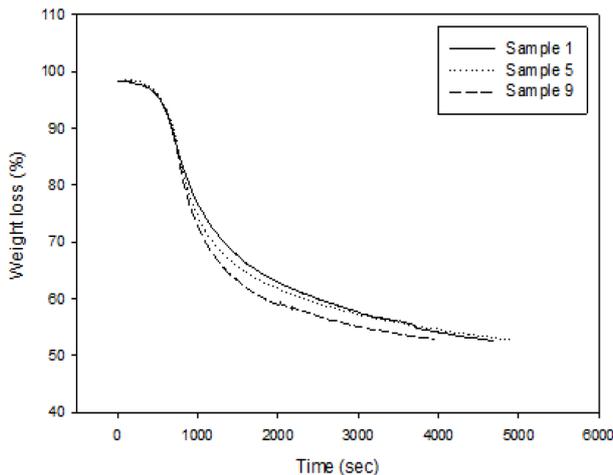
로 Sample 6의 무게잔량인 19.9 wt%에 비해 더 많은 잔량이 남았다. Sample 2 뿐만 아니라 Sample 3~5에서도 MP 첨가 샘플보다는 K-MP가 첨가된 샘플에서 더 많은 무게잔량이 남았으며, 이를 근거로 K-MP가 더 향상된 열안정성을 가져온다고 판단하였다.

Figure 9는 TGA 곡선을 직선화하여 나타낸 그래프이며, 무게분해율과 온도에 따른 분해속도를 Table 4에 나타내었다. 두 난연제 모두 첨가량이 증가할수록 기울기는 점차 완만해

졌으며, 이는 분해속도의 감소를 의미한다. 기울기가 완만해질수록 무게감소가 가장 적게 나타났으며, 난연제의 함량이 증가할수록 물질의 열안정성 향상에 기여하는 경향을 보였다. K-MP와 MP의 열안정성 성능비교를 위해 동일량 첨가 조건에서 비교하였을 시 K-MP가 MP보다 완만한 기울기에 따른 낮은 분해속도를 보였으며, 이는 앞서 언급했듯이 MP에는 존재하지 않은 무기광물인 카올린의 영향이 r-PUF의 분해속도 및 분해율을 낮추는데 영향을 준 것으로 사료된다.^{23,24}

Table 4. Linear Slope of Thermographic Analysis

Content (wt%)	K-MP	M-P
2.1	- 0.1787	- 0.1836
4.1	- 0.1787	- 0.1836
6.1	- 0.1700	- 0.1821
7.9	- 0.1682	- 0.1767

**Figure 10.** Long term stability analysis at 280 °C.

장기열안정성 평가를 위한 TGA 분석. Sample에 대한 장기안정성을 간이적으로 분석하기 위해 TGA를 이용하여 Sample 1의 무게율이 90%가 되는 280 °C에서 장시간 온도를 유지하여 무게 분해율이 50%가 되는 시점까지 등온분석을 하였으며, 그 결과를 Figure 10에 나타내었다. 약 30분 정도 유지하였을 때는 Sample 1보다 난연제가 첨가된 Sample 5와 Sample 9의 무게변화가 급격하게 진행되었다. 이는 상기에서 언급했듯이, 난연제로 첨가된 인이 낮은 온도에서 분해되어 char 막을 형성하는 난연메커니즘에 따라 나타난 결과로 보인다.

급격한 분해가 완료된 30분 시점에서 완료시점까지 기울기를 비교해 보면 난연제가 첨가된 품에서의 기울기는 점차 완만해짐에 따라 장기안정성을 보이는 반면, Sample 1에서의 기울기는 상대적으로 급한 것을 볼 수 있다. 이러한 기울기는 분해속도와 관련이 있으며, Sample 1의 경우 기울기는 -0.0038, Sample 5는 -0.0028 그리고 Sample 9는 -0.003으로 Sample 1의 분해속도가 가장 빠르며 Sample 5의 분해속도가 가장 느렸다. 이를 장기열안정성과 연관지어 추측한다면, 난연제가 첨가되었을 시 초기 분해율은 빠르나 지속적인 열에 의한 열저항성을 지녀 장기안정성이 확보되는 것으로 보인다. 또한 분해율이 60%에서 50%로 줄어드는데 소모된 시간을 비교해보면 Sample 1, 5, 9에서 각각 약 36, 53, 42분으로 Sample 5에서 가장 많은 시간이 걸렸다. 장기안정성 부

분에서는 일반적으로 난연제가 첨가된 시료에서 더 우수한 결과가 도출되었으며, 그 중에서도 무기물과 난연제의 혼합물인 K-MP가 타 Sample 대비 더 양호한 성능을 보임을 알 수 있다.

결 론

폴리우레탄 폼의 열안정성 향상을 위해 kaolin-melamine phosphate(K-MP) 난연제를 제조하였으며, K-MP 및 시판 MP를 각각 첨가한 시료의 TGA를 통한 열안정성 분석과 장기 열안정성을 분석한 결과는 다음과 같다.

1) 카올린을 하소 후 황산 처리를 통해 알루미늄 성분이 용출되며, 800 °C에서 3시간 하소 후 황산 1 M에서 3시간 산처리하여 최적의 다공성 카올린을 제조하였다. 난연 무기 소재를 제조하기 위해 MP 수용액에 코팅과정을 거쳐 BET의 변화를 통해 최적의 K-MP를 제조하였다. 제조한 K-MP의 FTIR 분석결과 kaolin-melamine-phosphoric acid 반응을 확인하였다.

2) 분말 난연제가 첨가된 경우 난연제가 폴리우레탄 폼 제조 시 핵제 역할을 하여 셀이 조밀하고 균일하게 생성되었으며, 첨가량이 증가할수록 더 조밀하고 미세한 셀을 형성하였다.

3) 시판 MP의 경우 초기 열분해가 기본 우레탄 폼보다 낮은 온도에서 진행되었으나, K-MP의 경우 초기 열분해는 기본 폴리우레탄 폼보다 높은 온도에서 진행되었으며, 측정이 완료된 시점에서의 무게잔량도 증가하여 열안정성을 확보하였다.

4) 난연제의 첨가량이 증가할수록 열안정성도 향상되었으며, 동일량 첨가한 경우 K-MP와 시판 MP를 비교하였을 시 K-MP에서 더 많은 무게잔량을 보유했으며, 분해속도 또한 MP에 비해 느려 완만한 기울기를 보였으며, 시판 MP보다 열안정성 부분에서 더 우수한 성능을 가진다.

5) 장기열안정성 분석결과 난연제 첨가 품에서 초기 분해율이 급격하게 진행되었지만, 장기적으로 유지하였을 시 난연제 첨가 품에서 분해속도의 감소를 보였으며, 기본 폴리우레탄 폼보다 낮은 분해속도를 보였다. 또한 무게감소율이 60%→50%까지 소모시간이 기본 우레탄 폼의 경우 36분이었으나, K-MP 첨가 품에서 53분으로 가장 안정적인 모습을 보였다.

6) 결론적으로 K-MP의 경우 소량 첨가만으로도 셀 형성 조절에 기여할 수 있으며, 7.9 wt% 첨가 시 열안정성이 가장 우수하고, 장기열안정성 또한 양호한 성능을 나타내었다. 열안정성 향상을 위해서는 난연제의 단독 첨가보다는 무기 소재와의 복합 적용 시 더 우수한 성능을 가져올 수 있음을 알 수 있었다.

7) 향후 연구에서는 다공성화 및 나노크기의 난연제를 제

조 및 분석함으로써 점도성 액체에서의 좀 더 효율적인 균일분산을 피할 수 있을 것으로 보여진다. 또한 K-MP 난연제가 첨가됨에 따른 폴리우레탄 폼의 열안정성 뿐만 아니라 압축강도, 굴곡강도 등의 물성변화와 직접적인 열에 의한 난연성 평가를 추가적으로 진행할 예정이다.

감사의 글: 본 연구는 한국산업기술평가관리원의 지원으로 수행되었음.

참 고 문 헌

1. R. Yang, W. Hu, L. Xu, Y. Song, and J. Li, *Polym. Degrad. Stab.*, **122**, 102 (2015).
2. M. Zhang, Z. Luo, J. Zhang, S. Chen, and Y. Zhou, *Polym. Degrad. Stab.*, **120**, 427 (2015).
3. W. Xi, L. Qian, Y. Chen, J. Wang, and X. Liu, *Polym. Degrad. Stab.*, **122**, 36 (2015).
4. C. Zhao, Y. Yan, Z. Hu, L. Li, and X. Fan, *Construct. Build. Mater.*, **93**, 309 (2015).
5. S. Estravís, J. Tirado-Mediavilla, M. Santiago-Calvo, J. L. Ruiz-Herrero, F. Villafañe, and M. Á. Rodríguez-Pérez, *Eur. Polym. J.*, **80**, 1 (2016).
6. L. Song, Y. Hu, Y. Tang, R. Zhang, Z. Chen, and W. Fan, *Polym. Degrad. Stab.*, **87**, 111 (2005).
7. H. I. Lee and K. Y. Lee, *Polym. Korea*, **39**, 529 (2015).
8. W. T. Bae, W. D. Jung, and C. K. Cho, *J. Korean Ceram. Soc.*, **29**, 347 (1992).
9. S. H. Lee, H. Y. Chung, D. I. Kim, and T. J. Noh, *J. Korean Soc. Safety*, **26**, 47 (2011).
10. E. J. Park, H. J. Park, and D. H. Kim, *J. Korea Acad. Industr. Coop. Soc.*, **16**, 914 (2015).
11. G. Harikrishnan, S. N. Singh, E. Kiesel, and C. W. Macosko, *Polymer*, **51**, 3349 (2010).
12. N. Nazeran and J. Moghaddas, *J. Non-Cryst. Solids*, **461**, 1 (2017).
13. W. Zhai, J. Yu, L. Wu, W. Ma, and J. He, *Polymer*, **47**, 7580 (2006).
14. S. N. Leung, A. Wong, L. C. Wang, and C. B. Park, *J. Supercrit. Fluids*, **63**, 187 (2012).
15. L. Verdolotti, M. Lavorgna, R. Lamanna, E. D. Maio, and S. Iannace, *Polymer*, **56**, 20 (2015).
16. M. Thirumal, D. Khastgir, G. B. Nando, Y. P. Naik, and N. K. Singha, *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, 1138 (2010).
17. L. Shufen, J. Zhi, Y. Kaijun, Y. Shuqin, and W. K. Chow, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **45**, 95 (2006).
18. A. B. Morgan and C. A. Wilkie, *Flame retardant polymer nanocomposites*, Wiley-Interscience, USA, 2007.
19. J. Xiong, Y. Liu, X. Yang, and X. Wang, *Polym. Degrad. Stab.*, **86**, 549 (2004).
20. M. Berta, C. Lindsay, G. Pans, and G. Camino, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 1179 (2006).
21. S. Ullah, F. Ahmad, A. M. Shariff, and M. A. Bustam, *Polym. Degrad. Stab.*, **110**, 91 (2014).
22. T. Thuechart and W. Keawwattana, *Adv. Mater. Res.*, **844**, 334 (2014).
23. C. S. Wu, Y. L. Liu, Y. C. Chiu, and Y. S. Chiu, *Polym. Degrad. Stab.*, **78**, 41 (2002).
24. Y. Cai, Q. Wei, F. Huang, S. Lin, F. Chen, and W. Gao, *Renew. Energy*, **34**, 2117 (2009).