

친환경 비할로젠계 난연 경질 폴리 우레탄 폼의 합성

박경규, 신승욱, 이상호*
동아대학교 화학공학화
(sangho@dau.ac.kr*)

Synthesis of non-halogen Rigid polyurethane foam

Kyung-Kyu Park, Sung-Wook Shin, Sang-Ho Lee*
Department of Chemical Engineering, Dong-A University
(sangho@dau.ac.kr*)

서론

우레탄폼은 폴리올과 이소시아네이트가 우레탄반응이라는 화학반응을 통해 일정배율로 부피가 증가하는 독립된 cell로 이루어진 고분자 물질이다. 우레탄은 1849년 독일의 Wurtz와 Hoffman이 최초로 이소시아네이트와 히드록실 화합물의 반응을 발표하면서부터 알려졌다. 또한, 현재까지 넓은 상업적 용도를 가지고 사용되어 왔으며 폴리에스테르계 우레탄이 공업적으로 생산되면서 나일론과 경제하였다.[1,2] 현재 경질 폴리우레탄 폼의 난연제로 가장 널리 사용되고 있는 것은 할로젠계 난연제로 난연성이 뛰어나고 가격이 저렴하나, 연소시에 발암물질을 배출하여 인체에 유해하고 환경을 오염시키기 때문에 사용이 규제되고 있거나 규제될 예정이다. 멜라민계 난연제인 멜라민 포스페이트와 멜라민 폴리포스페이트는 열분해과정에서 다량의 열을 흡열($Q=-3.7\text{kcal/g}$)한다.[3] 분해 후에는 질소를 다량으로 방출하여(전체 질량의 67%가 N_2) 산소의 농도를 희석시키며, 연소된 후에 char 막을 형성하여 열전달을 차단하고 가연성물질과 산소의 접촉을 차단하는 등 다양한 난연구조를 발현한다. 본 연구는 비할로젠계 멜라민계 난연제를 개질하여 폴리올과 이소시아네이트에 결합시키고, 이로부터 우레탄폼을 합성하는 방법을 개발하는 것이다.

실험

멜라민 포스페이트와 coupling agent인 3-amino propyltriethoxy silane을 경질폴리우레탄 폼 발포 과정에서 첨가하여 폴리올과 이소시아네이트와의 상용성을 높여 우레탄 폼을 합성하였다. 경질 폴리우레탄 폼 발포과정은 폴리올과 발포제를 일정비율 혼합한 주재 100g에 멜라민 포스페이트 10g을 혼합하고, 이 혼합물에 3-amino propyltriethoxy silane을 각각 1, 2, 3, 4 g을 투입 후 polymeric MDI를 일정비율로 첨가하고

Homogenizer를 사용하여 rpm 8000에서 약 20 ~ 25초 동안 교반하여 경질 폴리우레탄 폼을 발포 시킨다.

Melamone phosphate(MP)와 Amino silane(AS)과의 반응 - 1차 반응

멜라민 포스페이트에 치환된 인산염의 양 말단의 히드록실기와 3-amino propyltriethoxy silane의 에톡시기가 반응하여 에탄올이 부생성물로 생성되며 멜라민 포스페이트와 3-amino propyltriethoxy silane의 결합이 이루어진다.

MP-AS Compound와 MDI와의 반응 - 2차 반응

두 번째 반응단계는 1차 반응에서의 중간생성물(MP-AS compound)과 MDI의 -NCO 기와 반응시켜 MDI를 화학적으로 개질 하였다. 그림 1은 화학적으로 개질 된 MDI의 구조를 나타낸다.

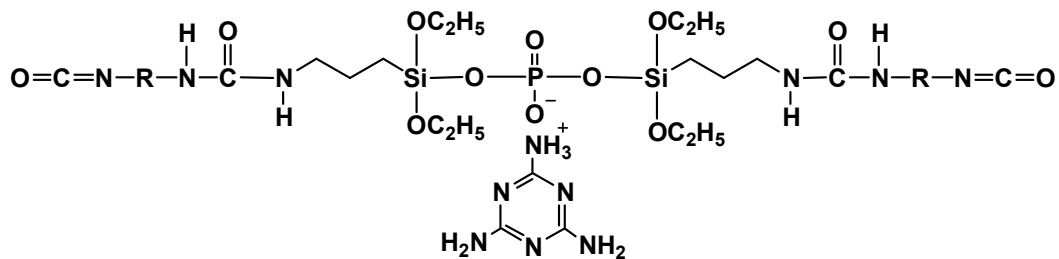


그림 1. 화학적으로 개질 된 MDI의 구조

만들어진 경질 폴리우레탄 폼의 난연성(연소시간, 연소길이)을 측정하고, JIS K 6301-2 규격에 맞춰 Unvesal Testing Machine을 사용하여 인장강도를 측정하였으며, Scanning Electron Microscopy (SEM) JEOL JSM-35CF을 사용하여 몰포로지를 살펴보았다.

난연 경질 폴리우레탄폼의 연소 실험

연소시험은 발포 후 24시간 이상 숙성시킨 후에 샘플을 두께 10mm로 재단한 시편을 사용하여 KS M 9772 규격에 맞춰 시행하였다. 시편을 철망 지지대 끝에 위치시킨 후 불꽃 높이를 38 ± 1 mm로 조절하여 지지철망이 불꽃의 13 ± 1 mm위에 놓이도록 한다. 데시케이터 안에 보관된 0.08 g의 솜을 누르지 않은 상태로 두께가 6 mm가 되도록 $75 \text{ mm} \times 75 \text{ mm}$ 의 면적에 얇게 펴서 지지 철망의 위로 꺾여진 부분의 바로 아래에 놓는다 그리고 버너와 지지 철망의 상대적 위치가 불꽃의 한쪽 끝이 시험편의 안쪽으로 향하도록 한다. 샘플을 철망지지대에 거치 시킨 후에 버너를 빠르게 시험편 지지 철망의 꺾인 부위 아래로 이동시키고 동시에 시간 측정 장치를 작동시킨다. 60초 후에 버너를 시험편에서 100 mm 이상 떨어뜨린다. 연소 시험장치는 그림 2에 나타내었다.

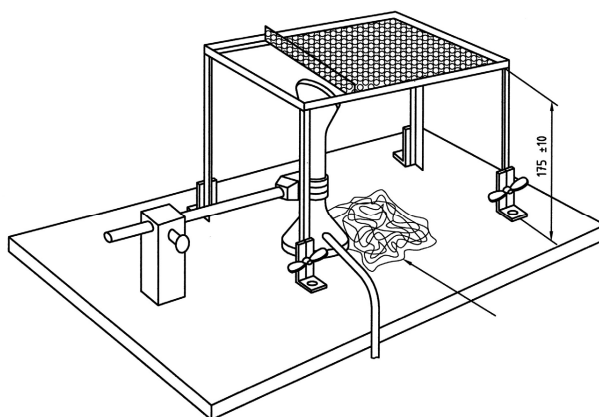


그림 2. 연소 시험 장치의 구조

결과 및 고찰

폴리올과 발포제를 일정비율 혼합한 주재 100g에 melamine phosphate 10g을 혼합하고, 이 혼합물에 3-amino propyltriethoxy silane을 각각 1, 2, 3, 4 g을 투입하여 polymeric MDI와 반응시켜 경질폴리우레탄 폼을 제조 하였으며, 만들어진 경질 폴리우레탄 폼의 난연성(연소시간, 연소길이)과 기계적 물성으로 인장강도를 측정하였다. 3-amino propyltriethoxy silane이 첨가가 되었을 때 그 양이 적더라도 연소시간과 연소길이는 짧아진다는 것을 확인하였다. 난연성의 향상정도가 크지는 않지만, 3-amino propyltriethoxy silane으로 처리된 폴리우레탄 폼의 난연성은 처리되지 않은 폼에 비하여 개선된 난연성을 발현하고 있다. Figure 7를 보면 폴리우레탄 폼의 인장강도는 3-amino propyltriethoxy silane의 양이 증가함에 따라 그 값이 증가하나 첨가량이 3g/polyol100g 이상이 되면 소폭 감소하였다.

이러한 기계적 물성의 변화는 이소시아네이트와 3-amino propyl triethoxy silane의 반응으로 형성된 우레아의 영향이라 추정된다. 그림 3과 같이 SEM을 사용하여 폼의 형상을 관측하였을 때, 3-amino propyltriethoxy silane의 양이 증가함에 따라 cell의 분포가 균일해진다. 이는 3-amino propyltriethoxy silane의 첨가에 의해 멜라민 포스페이트가 경질 폴리우레탄 폼과의 상용성이 증가함에 따른 결과라 생각하며, 이는 기계적 물성의 향상의 요인이라 할 수 있다. 하지만, 3-amino propyltriethoxy silane의 양이 4g 일 때는 cell의 분포가 균일하지 않음을 알 수 있다. 이는 3-amino propyltriethoxy silane이 과량이 들어감에 따라 3-amino propyltriethoxy silane 자체가 불순물로서 cell형성을 방해하고 이에 기계적 물성이 감소한다.

