

팽창 흑연을 포함한 폴리우레탄 폼의 난연 및 물성 변화 연구

배성준 · 박지현 · 고재왕 · 최필준 · 이재년 · 서석훈[†]

한국신발피혁연구원

(2019년 09월 05일 접수, 2019년 09월 10일 수정, 2019년 09월 16일 채택)

Flame Retardancy and Physical Properties of Polyurethane Foam with Expandable Graphite

Sung-Jun Bae, Ji-Hyeon Park, Jae-Wang Go, Pil-Jun Choi, Jae-Yeon Lee and Suk-Hun Sur[†]

Korea Institute of Footwear & Leather Technology 152, Danggamseo-ro, Busanjin-Gu, Busan, 47154, Korea

(Received September 05, 2019; Revised September 10, 2019; Accepted September 16, 2019)

요약: 본 연구에서는 팽창 흑연의 함량 변화를 달리하여 제조한 팽창 흑연/폴리우레탄 폼 복합체의 난연성 및 물리적 특성을 고찰하였다. 제조된 팽창 흑연/폴리우레탄 폼 복합체는 팽창 흑연의 함량이 증가할수록 인장강도는 감소하였고, SEM 의한 셀 형성을 분석한 결과 팽창 흑연 함량이 증가할수록 셀이 불균일하고 붕괴되는 현상이 발생함을 확인할 수 있었다. 압축강도와 밀도, 공기 투과도 시험결과 팽창 흑연의 함량이 증가할수록 밀도가 증가하면서, 압축강도 값이 높아졌으며, 공기 투과도는 낮게 나타났다. 난연성은 합성된 폼의 탄화길이를 분석하였으며 팽창 흑연의 함량이 10 phr 이상 첨가될수록 우수한 난연 성능을 발현함을 알 수 있었다. X-ray diffraction (XRD)에 의한 회절도 분석결과 팽창 흑연의 함량이 증할수록 $2\theta=26^\circ$ 부근에서 흑연의 결정피크가 나타남을 확인할 수 있었다.

Abstract: In this study, the flame retardant and physical properties of the expandable graphite/polyurethane foam composites were considered by the addition of expandable graphite. The tensile strength of expandable graphite/polyurethane foam composites decreased with the content of the expandable graphite and the analysis of cell shape by SEM has shown that as the expandable graphite content increases, the cell becomes uneven and collapses. As the results of the compressive strength, density and air permeability tests, it was found that density and as the content of the expandable graphite increased, the compressive strength of the composites increased but air permeability decreased. When the amount of expandable graphite was added at 10 phr or higher, the foam has excellent flame retardation performance. Analysis of the degree of diffraction by X-ray diffraction (XRD) showed that as the content of the expandable graphite increased, the crystal peak of the graphite appeared near $2\theta=26^\circ$.

Keywords: Polyurethane foam, Expandable graphite, Flame retardancy, Char length, Cell

1. 서론

폴리우레탄은 일반적으로 섬유, 피혁, 플라스틱, 목재, 콘크리트, 유리, 금속재료 등의 기질에 코팅제 및 접착제, 충전제 등과 같은 다양한 형태와 폴리우레탄이 지니고 있는 여러 물성 즉, 내마모성, 유연성, 내구성, 강인성 때문에 공업적으로나 상업적으로 그 관심이 점점 높아지고 있다[1]. 폴리우레탄에서 가장 중요한 상업용 제품 중 하나로 사용되는 폼(foam)은 저밀도, 고밀도, 에너지 흡수력 등 다양한 물성을 발현하는

소재로서, 현재 자동차 내장재 소재, 산업용 쿠션 소재, 포장 재료, 섬유 복합체 등으로 널리 사용되어 왔다[2]. 폴리우레탄 폼은 다공성 오픈셀 구조, 낮은 가교밀도 및 저밀도로 인해 인화성이 높은 물질로, 난연성이 필요한 많은 분야에서 사용이 제한되어 왔다[3].

폴리우레탄 폼의 난연성을 개선하기 위하여 가장 많이 사용하는 방법은 난연성 첨가제를 사용하는 것이다. 최근까지 폴리우레탄 폼 제품에서는 할로젠, 인, 질소 기반 화합물 등 광범위한 화염 지연제가 사용되어 왔다[4]. 연소 중에 형성된 독성물질과 발암 가능성이 있는 브롬화 화합물 및 다이옥신 때문에 고효율의 화염 지연 첨가제로서 할로젠 기반 화합물은 현재 사용

[†] Corresponding author: Suk-Hun Sur (shsur@nate.com)

이 제한되고 있다. 할로젠을 포함하지 않는 난연 첨가제에 많은 관심이 집중되고 있다[5].

흑연(graphite)은 육각판상의 결정구조를 가지는 육방정계에 속하는 광물로 석목이라고 한다. 흑색을 띠며 금속 광택을 가졌으며, 전기의 양도체, 연필심, 도가니, 전기로, 아크 등의 전극 등에 사용되며 고체 윤활재로도 사용된다[6]. 흑연은 다른 물질에 비하여 내열성, 내열충격성, 내식성이 강하고 열팽창 계수는 매우 작으며 열전도도 및 전기 전도도가 우수한 것이 가장 큰 특징이며, 결정구조와 미세구조에 따라 형태, 색상, 광택, 경도, 비중, 열 및 전기 전도성 등 여러 가지 물성이 달라지게 된다. 팽창 흑연은 화학 공정에서의 내열성 장비의 재료, 강철주조에서 주물형제, 주괴를 덂기 위한 덮개, 제강로의 전극, 가구 및 매트리스의 고탄력 내화재 등에 사용된다. 최근에는 전자기기의 방열재료, 열전도 시트, 난연제, 전도성 filler, 반도체 부품, 디스플레이(LED) 등의 부품 및 전계방출소재로 활발히 이용되고 있는 추세이다.

팽창 흑연(expandable graphite)은 할로젠이 없는 화염 지연제로서 다양한 층상 구조의 첨가제로[7-8] 높은 온도에 노출되었을 때 초기 부피보다 빠르게 박리(exfoliated)될 수 있으며, 낮은 밀도의 ‘지렁이 같은(worm-like)’ 형태를 형성할 수 있다(Fig. 1). 지렁이처럼 생긴 구조는 가열 표면에 저밀도 열 절연층을 형성하여 중합체가 더 이상 연소되지 않도록 한다. 뛰어난 팽창 효과로 인해 팽창 흑연은 폴리머에서 내화성 첨가제로 널리 사용되고 있다. 팽창 흑연의 화염 지연 특성은 팽창 흑연의 크기, 폼 밀도 및 함량에 따라 크게 달라진다[9-10]. 대부분의 팽창 흑연은 황산 처리 공정으로 만들어지며, 팽창 박리 공정에서 다량의 SO₂와 SO₃를 방출할 것이며 부식성 황 잔여물을 가지고 있어 원자력 플랜트, 전자, 항공우주, 자동차 산업에서의 응용이 제한되어 왔다[11].

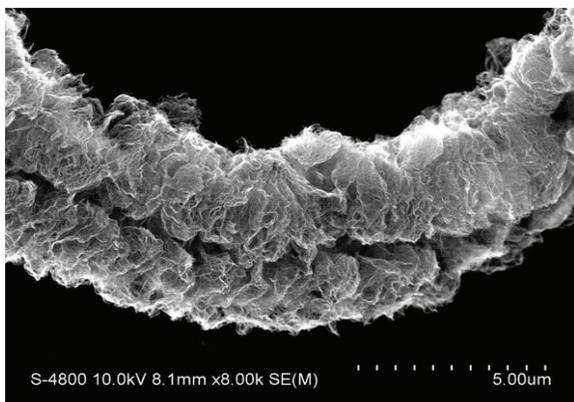


Figure 1. The worm-like structure of the expandable graphite.

본 연구에서는 polyoxyalkylene polyol과 toluene 2,4-diisocyanate를 기반으로 발포제로서 물과 계면활성제, 촉매를 이용하여 폴리우레탄 폼을 제조하였다. 난연제로서 팽창 흑연을 전체 중량 대비 0~30 phr로 첨가량을 달리하여 팽창 흑연/폴리우레탄 폼 복합체를 제조하였다. 제조된 폼을 이용하여 난연성 및 물리적 특성을 고찰하였다. 또한 팽창 흑연 첨가에 따른 셀의 변화 및 구조에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

폴리올로는 polyoxyalkylene polyol (M.W 3,000, GP-3001, KPX chemical, KOREA)을 65 mmHg, 100°C에서 3시간 동안 탈수하여 사용하였으며, toluene 2,4-diisocyanate (TDI, Junsei Chemical, JAPAN), 실리콘 계면활성제(L-25, Momentive Performance Material Inc., USA), 촉매로서 dibutyltin dilaurate(DBTDL, Sigma-Aldrich, USA), 발포제로 사용된 물은 자체 제조한 증류수를 사용하였다.

난연제로서 팽창 흑연(Xincheng Graphite, China)을 사용하였다.

2.2. 팽창 흑연/폴리우레탄 폼 복합체 제조

폴리올과 첨가제, 팽창 흑연을 먼저 프리믹싱한 후 이소시아네이트와 반응시켜 폴리우레탄 폼을 합성하였다. 1L size의 컵에서 프리믹싱한 혼합물에 이소시아

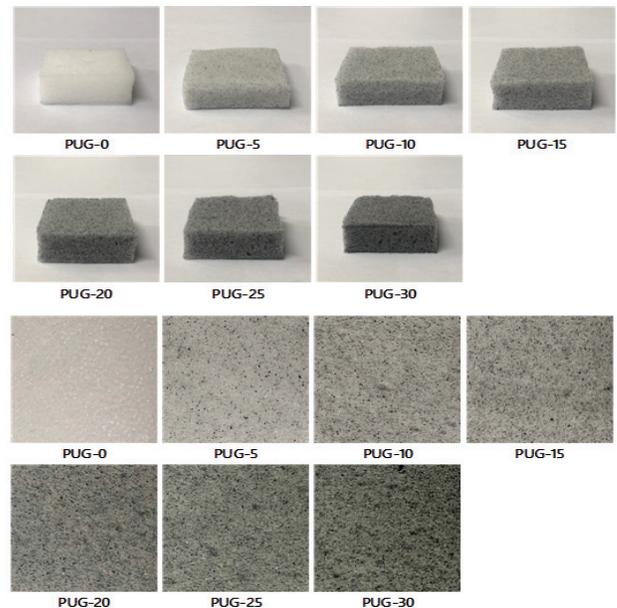


Figure 2. Surface of polyurethane foam containing expandable graphite.

네이트를 미리 계산된 양만큼 투여한다. Impeller speed 를 1,000 rpm으로 하여 10초 동안 교반 후 300 mm × 200 mm × 250 mm 크기의 박스에 투입하여 폼을 제조 하였다. 폴리우레탄 폼의 시료명과 조성비를 Table 1에 나타내었다. 제조된 폼을 24시간 상온에서 ageing 시킨 후 cutting하여 물성을 평가하였다. Fig. 2는 팽창 흑연 이 함유된 폴리우레탄 폼 시험편을 촬영한 사진이다.

2.3. 특성분석

합성된 폼의 구조는 적외선분광광도계(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR 3D analysis system, MB 104, Bomem, USA)를 사용하여 확인하였다. FTIR spectra는 Attenuated total reflectance (ATR, ZnSe crystal) 기구를 사용하여 파수(wave number) 4,000~650 cm^{-1} 범위에서 32 scan, resolution 16으로 측정하였다.

합성된 폼의 인장강도 및 신장률은 만능재료시험기(universal testing machine, UTM, M-130, Instron, USA)를 사용하였으며 ASTM D 412: 2016 규격에 준하여 측정하였다. 또한 100 mm/min의 시험 속도로 인장 실험을 하였고, 한 조건 당 5개의 시험편으로 시험을 하여 평균값을 사용하였다. 그리고 압축강도 시험은 만능재료시험기(universal testing machine, UTM, 5567, Instron, USA)을 사용하였으며 KS M ISO 3386-1 규격에 준하여 측정하였다. 5cm × 5cm의 시편을 준비하고 상온에서 압축률 75% 조건에서 시험하였다.

합성된 폼의 밀도를 확인하기 위하여 전자 비중계(electronic densimeter, GP-300S, Taiwan)를 사용하였다.

폴리우레탄 폼의 cell 형상을 확인하기 위해 제조된 폼의 단면을 잘라 전계방사형 주사전자현미경(SEM, Hitachi TM-1000, Japan)으로 분석하였다.

폴리우레탄 폼의 공기 투과도를 알아보기 위해 제조된 폼을 공기 투과도 시험기(air permeability tester, TEXTTEST, Swiss)로 분석하였다.

합성된 폴리우레탄 폼의 결정 구조의 변화를 확인하기 위하여 X-선 회절분석기(XRD, X-Ray Diffractometer, XPERT-3, UK)를 사용하여 회절패턴을 분석하였다. 이때, 최대전압(generator voltage)을 40 kV, 최대전류(tube current) 30 mA로 하여 $2\theta = 0\sim 100^\circ$ 범위에서 진행되었으며, scan step size 0.02°, time per step 7°의 조건으로 회절패턴을 분석하였다.

폴리우레탄 폼의 난연성을 알아보기 위하여 수평식 화염시험기(KP-M6300, Korea)를 이용하여 길이 20 cm, 폭 3 cm 크기의 시편에 5초간 불꽃을 댄 후 소화 후 길이를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 구조 분석

합성된 폴리우레탄 폼의 구조를 FT-IR을 사용하여 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 폴리우레탄 폼은 우레탄 결합인 -OH 활성 수산기와 이소시아네이트에서의 -N=C=O인 이소시아네이트가 반응하여 열을 발생 시키면서 형성된다. 에테르 기반 폴리올을 이용하여 합성한 폼은 2,937~2,700 cm^{-1} 부근에서 -CH₂-의 신축진동에 의한 피크가 나타남을 알 수 있으며, 1,100 cm^{-1} 에서 에테르에 의한 특성 피크가 나타남을 알 수 있다. 그리고 3,300~3,500 cm^{-1} 와 1,500 cm^{-1} 에서의 피크는 우레탄의 N-H 피크로서 이들 피크로부터 우레탄이 형성되었음을 확인할 수 있었다. FT-IR 분석을 통하여 2,250 cm^{-1} 에서 NCO 흡수 피크가 폼 합성 반응 후 모두 소멸된 것을 확인하였다.

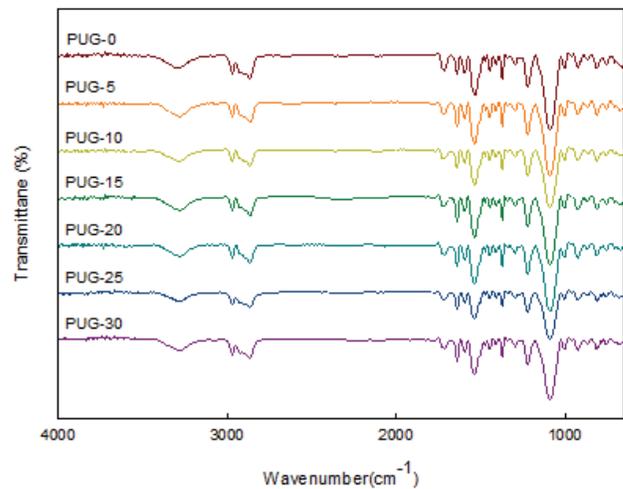


Figure 3. FT-IR spectra of PU foams.

3.2. 기계적 물성

Fig. 4에는 합성된 폴리우레탄 폼의 스트레스-스트레인(stress-strain) 곡선을 나타내었으며, 압축강도는 Table 2에 나타내었다. 전체적으로 팽창 흑연의 함량이 높아질수록 인장강도와 신장률이 감소하는 경향을 보였으며, 팽창 흑연의 함량이 15 phr 이상 첨가할 경우 폴리우레탄 폼의 인장강도가 급격히 감소하는 경향을 보였다. 팽창 흑연의 경우 판상 구조의 층상 화합물로서 폴리우레탄 폼이 형성될 때 셀이 불규칙적이고 파괴되는 현상을 유발하여 인장강도가 낮아지는 것으로 판단이 되며, Fig. 5의 SEM 결과에서도 팽창 흑연의 함량이 증가할수록 파괴된 셀이 많아지는 것을 확인할 수 있었다. 압축강도는 재료가 가지는 고유의 특성 중 하나로 외력이 가해져서 파괴되기까지의 변형저항을 의미하며 팽창

Table 1. Sample designation and composition of PU foams containing expandable graphite

Sample designation	Composition					
	Isocyanate	Polyol	Water (g)	Silicon surfactant (g)	Catalyst (g)	Expandable Graphite (phr)
	TDI index	PPG (g)				
PUG-0	110	160	9.28	4	0.24	0
PUG-5	110		9.28	4	0.24	5
PUG-10	110		9.28	4	0.24	10
PUG-15	110		9.28	4	0.24	15
PUG-20	110		9.28	4	0.24	20
PUG-25	110	160	9.28	4	0.24	25
PUG-30	110	160	9.28	4	0.24	30

Table 2. Flame retardancy and mechanical properties of PU foams

Sample designation	Flame retardancy	Mechanical properties			
	Char length (mm)	Tensile strength (kg/cm ²)	Elongation at break (%)	Density (kg/m ³)	Compressive strength (kPa)
PUG-0	96	2.11	109	26	10.1
PUG-5	67	1.72	91	28	10.4
PUG-10	22	1.88	98	31	11.9
PUG-15	18	0.76	82	34	11.8
PUG-20	11	0.79	101	33	12.3
PUG-25	13	0.84	73	34	12.4
PUG-30	9	0.83	102	36	13.6

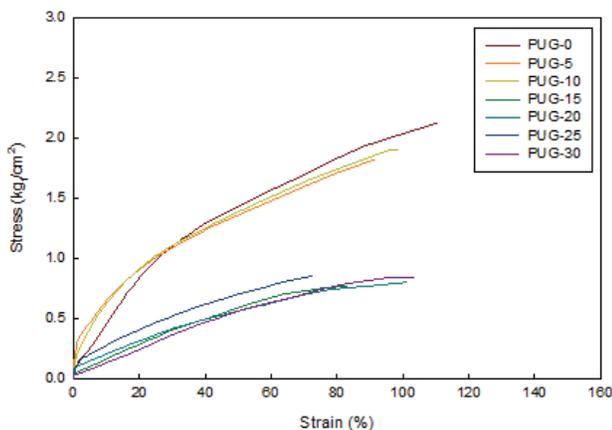


Figure 4. Stress-strain curves of PU foams.

흑연의 함량이 증가할수록 합성된 폴리우레탄 폼의 압축강도가 증가하였다. 이는 무기 충전제로서 팽창 흑연이 균일한 셀 형성을 방해하고 밀도를 증가시키는 역할을 하여 폼을 좀 더 딱딱하게 만드는 것으로 판단이 된다.

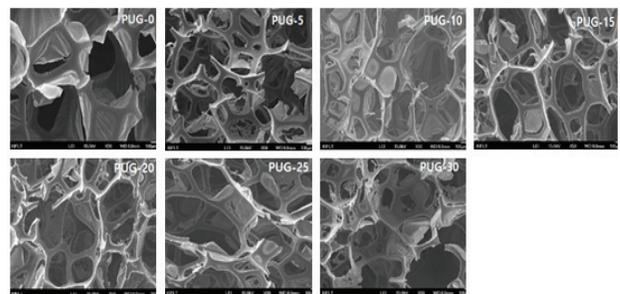


Figure 5. SEM micrographs of the pure foam and PU foam/EG composites.

3.3. 난연성

Fig. 6에는 합성된 폴리우레탄 폼의 난연 시험 결과를 나타내었으며, 팽창 흑연의 함량이 높아질수록 연소에 의한 탄화 길이가 짧아짐을 알 수 있었다. 팽창 흑연이 함유된 복합체에 불꽃이 닿으면 표면의 팽창 흑연은 저밀도 ‘벌레와 같은’ 형태로 빠르게 팽창하고, 부피는 순식간에 200배 이상 증가된다. Fig. 1과 같은 구조로 폼의 가열 표면에 열 절연층(char layer)을 형성하

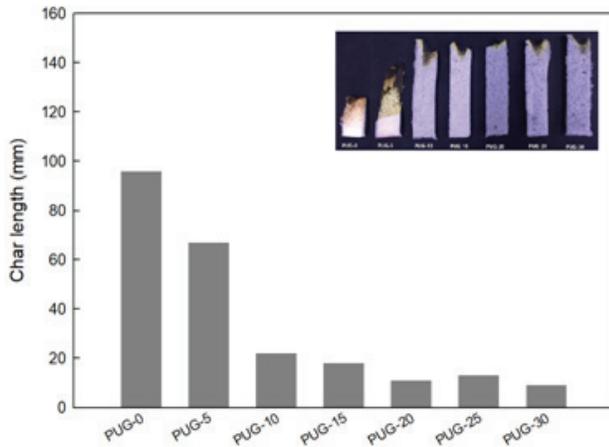


Figure 6. Flame retardancy (char length) of PU foams.

게 되며, 산소 확산을 방해하고, 열 침투량을 제한하여 폼 매트릭스 내부로 화염이 전달되지 않는다[12]. 팽창 흑연을 10 phr 이상 첨가하였을 때부터 char 형성에 의한 폴리우레탄 폼의 탄화 길이가 짧아지고 난연성이 우수함을 알 수 있었다.

3.4. 모폴로지

Fig. 5에는 합성된 폴리우레탄 폼의 셀 구조에 팽창 흑연이 미치는 영향을 고찰하기 위하여 팽창 흑연의 함량을 달리하여 제조한 폼들의 파단면의 SEM 이미지를 나타내었다. 팽창 흑연의 함량이 증가할수록 셀의 불균일(damaged cell)과 붕괴(collapse)되는 형태를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 팽창 흑연의 첨가량 증가에 따라서 비례적으로 셀 크기나 형태가 변화된다고 판단하기는 어렵지만 5 phr 이상 첨가하게 되면 셀의 크기나 형태가 변화하고 부분적으로 셀이 파괴되는 것을 알 수 있었다. 팽창 흑연은 난연제의 역할을 하지만 폴리우레탄 폼과의 분산성을 떨어지게 하고, 폼 형성을 방해하게 되며 결국에는 폴리우레탄 폼의 셀을 일정하고 닫힌 형태의 셀을 형성하기 어렵게 하는 것으로 판단이 된다. 이는 셀 형성 시 첨가제의 양과 분산성은 폴리우레탄 폼의 밀도에도 큰 영향을 미치고 폼 형성 시 밀도가 일정하지 않거나 균일한 형태의 셀을 형성하기 어렵게 된다는 연구 보고[13]와 일치하는 결과이다.

3.5. 공기 투과도

합성된 폴리우레탄 폼의 공기 투과도를 Fig. 7에 나타내었으며, 공기 투과도 측정을 통하여 팽창 흑연의 첨가에 따른 통기도(cell opening) 변화를 조사하였다. 합성된 폴리우레탄 폼 시편을 25 cm², 두께 2 cm로 제작하고, 적용압력 125 Pa의 조건에서 공기 투과도를 평

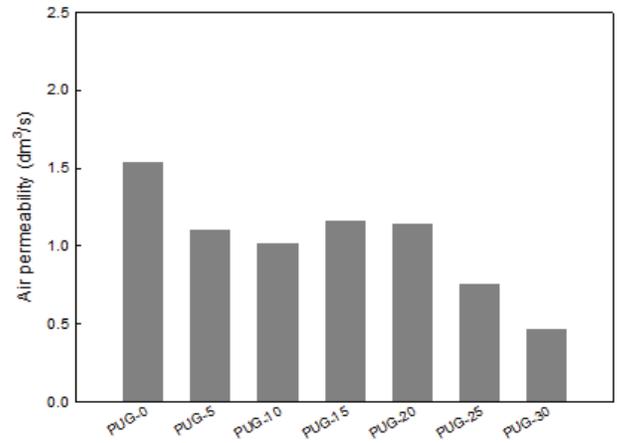


Figure 7. Air permeability of PU foams.

가하였다. 실험결과 팽창 흑연의 함량이 증가할수록 공기 투과도 낮아지는 경향을 보였으며, 이는 팽창 흑연의 첨가에 따른 폼 내부의 밀도 증가와 셀의 불균일, 판상형 구조의 첨가제로 인한 공기 흐름 방해 때문인 것으로 판단이 되어진다.

3.6. X선 회절분석

합성된 폴리우레탄 폼의 X선 회절분석 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 일반적인 폴리우레탄의 경우 비정형 회절피크가 거의 2θ = 20°에서 나타난다[14]. 합성된 폴리우레탄 폼은 2θ = 20° 부근에서 결정피크가 약하게 나타남을 확인할 수 있었고, 팽창 흑연의 함량이 증가할수록 흑연의 고유의 결정피크[15]인 2θ = 26° 부근에서 결정피크가 나타나는 것을 확인하였다.

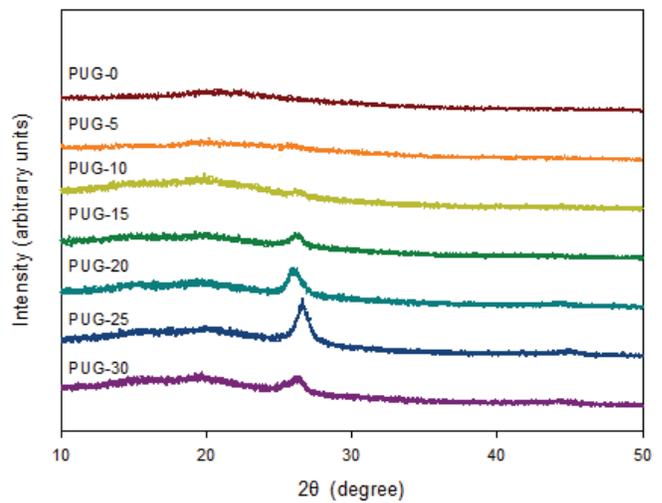


Figure 8. XRD curves of PU foams.

4. 결 론

본 연구에서는 난연성이 우수한 연질 폴리우레탄 폼의 제조를 위하여 팽창 흑연을 첨가하여 난연성 및 물리적 특성을 고찰하였다. 합성을 위하여 polyoxyalkylene polyol과 toluene 2,4-diisocyanate를 기반으로 발포제로서 물과 계면활성제, 촉매를 이용하였다. 제조된 팽창 흑연/폴리우레탄 폼 복합체는 팽창 흑연의 함량이 증가할수록 인장강도는 감소하였고, SEM 의한 셀 형성을 분석한 결과 팽창 흑연 함량이 증가할수록 셀이 불균일하고 붕괴되는 현상이 발생함을 확인할 수 있었다. 압축강도와 밀도, 공기 투과도 시험결과 팽창 흑연의 함량이 증가할수록 밀도가 증가하면서, 압축강도 값이 높아졌으며, 공기 투과도도는 낮게 나타났다. 난연성은 합성된 폼의 탄화길이를 분석하였으며 팽창 흑연의 함량이 10 phr 이상 첨가될수록 우수한 난연 성능을 발현함을 알 수 있었다. X-ray diffraction (XRD)에 의한 회절도 분석결과 팽창 흑연의 함량이 증할수록 $2\theta = 26^\circ$ 부근에서 흑연의 결정피크가 나타남을 확인할 수 있었다. 본 연구를 통하여 팽창 흑연을 10~15 phr 사용할 경우 기계적 물성의 저하를 최소화 하면서 난연성이 우수한 폴리우레탄 폼을 제조할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 중소벤처기업부의 산연전용 기술개발사업의 지원[S2666163, 유해물질 저감(TVOCs 5 ppm 이하) 및 접착신뢰성(접착강도 1kg_f 이상)이 향상된 친환경 PU foam 일체형 원단 개발]으로 수행된 결과이며 이에

감사드립니다.

References

1. Woods, G., The ICI Polyurethane Book, *New Jersey: ICI Polyurethanes*, (1987).
2. Oertel, G., Polyurethane Handbook, *Munich: Carl Hanser Verlag*, (1985).
3. J.Q. Wang and W.K. Chow, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, (2005).
4. S.V. Levchik and E.D. Weil, *Polym. Int.*, **53**, (2004).
5. G. Camino, L. Costa and M.P. Luda, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **74**, (1993).
6. Mikhail I. Katsnelson, graphite, *Chicago: Encyclopaedia Britannica, Inc.*, (2007).
7. M.S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, *Adv. Phys.*, **30**, (1981).
8. J. Li, L. Feng and Z. Jia, *Mater. Lett.*, **60**, (2006).
9. M. Thirumal, D. Khastgir, N.K. Singha, B.S. Manjunath and Y.P. Naik, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, (2008).
10. L. Shi, B.H. Xie, J.H. Wang, C.R. Tian and M.Y. Yang, *Polym. Int.*, **55**, (2006).
11. F. Kang, Y. Leng and T.Y. Zhang, *Carbon*, **35**, (1997).
12. M. Modesti and A. Lorenzetti, *Eur. Polym. J.*, **39**, (2003).
13. A.S. Dorcheh and M. H. Abbasi, *Journal of Materials Processing Technology*, **199**, (2008).
14. Zhang T, Xi K, Yu X, Gu M, Guo S, *Polymer*, **44**, (2003).
15. S. M. Kim and L. T. Drzal, *Energy Mater. Sol. Cells.*, **93**, (2009).