

3. PU foam 소재의 난연화

플라스틱 소재의 난연화 방법은 a)난연성 원료인 isocyanate 또는 polymer의 이용, b)난연제를 첨가하여 난연화 하는 방법, c) 불연성 filler 등을 첨가하는 방법, d) 앞의 3가지 방법을 조합한 난연화 방법으로 크게 분류할 수 있다. PU foam 소재의 난연화 방법도 플라스틱 소재의 난연화와 동일한 방법이 채택되고 있다.

가) 원료성분에 의한 난연화

1) 인 및/또는 할로젠 성분을 함유 polyol 이용

인산염, 아인산염, phosphonates 염, trichlorobutylene oxide base 등이 있다. 인을 함유하는 polyol로는 분자량이 낮은 경질 foam 용으로 활용되는 phosphate가 있는데, 난연 mechanism은 탄화의 촉진과 보호피막의 형성에 의하여 이루어지는데, polyol의 구조 보다는 인의 함유량에 따라 성능이 결정된다. Phosphate 계는 일반적으로 가수분해가 쉽고 배합액의 저장 안정성이 좋지 않으나, 내가수분해성과 내열성은 우수하다.

표1. 인을 함유하는 polyol의 상품.

Maker	상품명	인 함유율(%)
Mobil	Vircol 82	11.2
Wyandott	Phercol 208	9.4
UCC	Niax RO-350	11.1
Stauffer	Fyrol	12.2
Westone	Phosphonate	7.5
FMC	FR-D	14.0
Takeda Chem	Fire-shut	12.2

할로젠화 polyol로는 trichlorobutylene oxide나 epichlorohydrine 의 개환 중합물이 있는데, 분자량이 작고 경질 foam용으로 활용된다. 이러한 polyol은 가연 가스의 희석과 분해반응 radical의 억제에 의해 난연화가 이루어지고 화합물의 구조에 따라 성능이 달라진다. 난연효과는 대체로 Br > Cl > I > F 순이다.

표2. 할로젠을 함유하는 polyol

Maker	상품명	할로젠 함유량
Solvay	Ixol B-251	Epichloro/brome 화 polyol (Br 37%, Cl 7%)
	Ixol M-125	Epichloro/brome 화 polyol (Br 35, Cl 8)
	Ixol T-301	Epichloro/brome 화 polyol (Br 30, Cl 5)
Dow Chem	Dow FR-2000	Brominated pentaerythritol polyether(Br 18%)
Soytech Inc	Soytex RB-77	브롬계 (Br 34%)
	Soytech RB-34 diol	Tetrabromo phthalic acid polyester (Br 43%)
Asahi Glass	Thermolin RF-230	Trichloro/PO계(Cl 60%)
	Thermolin RF-230	Trichloro/PO계(Cl 60%)

2) 할로젠을 함유하는 isocyanate의 사용
염화 또는 불화 TDI가 사용된다.

3) 고비중 할로젠화 alkane 발포제
Dibromo tetrafluore ethane이 사용된다.

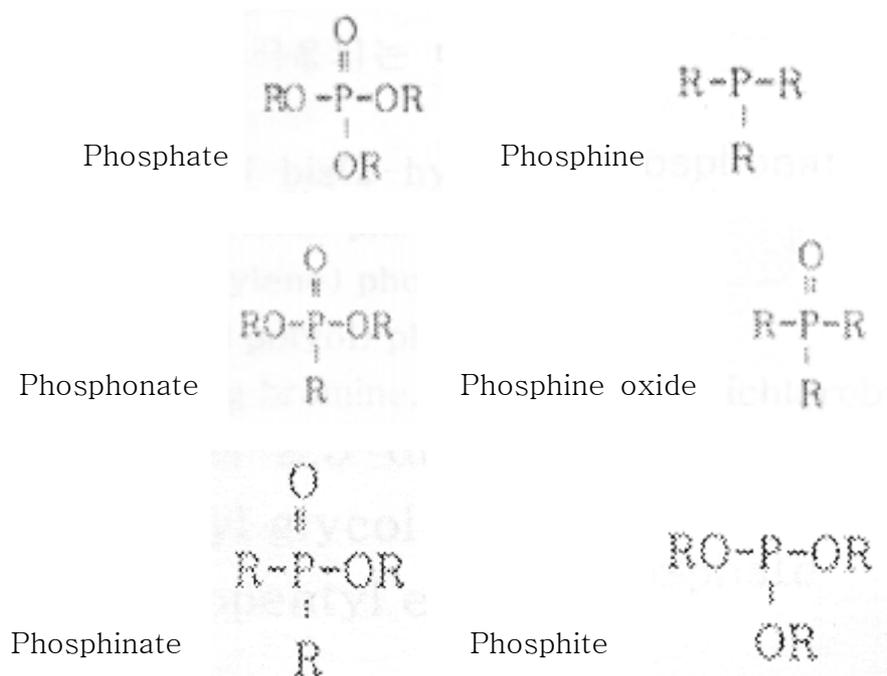
나) 첨가형 난연제 사용

첨가형 난연제로 주로 사용되고 있는 물질은 할로젠 화합물, 인산 에스테르, 할로젠 함유 인산 에스테르, 무기화합물 등이 있다. 이 중에서 할로젠화 인산 에스테르계 첨가형 난연제가 PU foam 에 가장 많이 응용되고 있다.

1) 유기계 filler의 사용

- * 할로젠 함유 인산염: Tris(2-chloroethyl)phosphate, Tris(2-chloropropyl) phosphate, Tris(2,3-dibromopropyl)phosphate
- * 할로젠 함유 아민산류: Triethanol amine 염산염, 할로젠치환 방향족 아민
- * 할로젠 함유 수지: 폴리염화비닐
- * 발연 억지성 유기산 류: Formic acid, isophthalic acid

인계 난연제의 화학구조



2) 무기계의 powder filler의 사용

- *산화물: 산화아연, 삼산화안티몬
- *수산화물: 수산화 알루미늄
- *염류: 폴리인산 암모늄, 붕산 암모늄

3) 유럽에서 브롬계 난연제 사용규제

현재까지 사용되고 있는 브롬계 난연제는 75종이나 이 중에서 penta-BDE는 2001년 9월에 체결된 EU 1차 협약의 결정으로, 2003년 7월부터 전면 사용금지 되고 있다. 2007년까지 전기 및 전자제품에 PBB, penta-BDE, octa-BDE, deca-BDE의 사용이 제한, 이 중에서 deca-BDE의 사용가능 여부는 2003년에 결정 예정임.

- *PBB: polybrominated biphenyls
- *BDE: brominated diphenylether

다) 유/무기 불연재료와의 복합화

- 1) 멜라민과 같은 각종 filler 도입
- 2) 후처리법: 무기 난연제가 함유된 현탁액에 dipping, 수용성 폴리인산 암모늄.
- 3) 내열. 난연 면재의 사용: 알루미늄, 철 등의 금속박막 또는 판, 석면종이나 석고보드의 무기물

표4. PU foam에 사용되는 대표적인 반응형 난연제

- O,o-diethyl-N,N-bis(2-hydroxyethyl) aminomethylphosphate
- Tris(polyoxyalkylene) phosphate
- Tris(polyoxyalkylene) phosphite esters
- Tris(chlorinated polyol) phosphate
- Polyol containing bromine, chlorine, and phosphorous trichlorobutylene

oxide-polyether, trans-2,3-dibromo-2-butyne-1,4-diol, brominated polyether
Dibromoneopentyl glycol solution in a polyetherpolyol
Dibromomononeopentyl ester in tris(2-chloroethyl) phosphate
Chlorendic diol

표5. PU foam에 사용되는 대표적인 첨가형(비반응성) 난연제

Tris(2,3-dichloropropyl)phosphate
Tris(2-chloropropyl)phosphate
Tris(2-chloroethyl)phosphate
2,2-bis(chloromethyl) propylene-bis(2-chloroethyl)phosphate
Tetrakis(2-chloroethyl) ethylenediphosphate
Tetrakis(2-chloroethyl)-2,2-bis-(chloromethyl)-propylene diphosphate
Chlorinated organic polyphosphate
Dimethylmethyl phosphonate
Chlorinated paraffine, chlorinated polyethylene
Polymeric phosphite
Bromine-phosphorous compounds
Dibromopropanol
Dibromoneopentyl glycol
Tetrabromo bisphenol A
Polyoxyethyl tetrabromo bisphenol A
Ammonium sulphate
Ammonium polyphosphate
Diammonium phosphate
Antimony oxide
Aluminium hydroxide
Calcium carbonate
Melamine

표6. 난연 특성 보강용 입산 filler

Calcium carbonate(ground chalk, limestone, whiting)

Barium sulphate(barytes)

Silica(sand)

Clays

Diatyomaccous earths

Expanded silica

Glass microspheres

Talc

Aluminium hydroxide

표7. 난연 특성 보강용 층상 filler

Suzorite mica

Calcium metasilicate

Aluminium flake

Glass flake

표8. 난연 특성 보강용 섬유상 filler

Milled glass fiber

Chopped glass fiber

Aramid fiber

PAN fiber

Carbon fiber

Alumina fibers

Chopped aluminum foil ribbon

Chopped stainless steel fiber

Aluminum coated glass fiber

Calcium sulfater whisker fiber

Mineral fiber

Potassium titanate

Polyoxymethylene whisker