

벽체용 내화충진재의 난연성 향상을 위한 유기 및 무기계 혼합물 개발

조남진*, 소순영†

*에이치티엠코리아, †청운대학교 화학공학과,
e-mail: sysohhot@chungwoon.ac.kr

Development of organic and inorganic mixed materials to improve the flame retardancy of fire-resisting fillers for walls

Nam-Jin Cho*, Soon-Young Soh†

*HTM Korea, †Dept. of Chemical Engineering, Chungwoon University

요약

본 연구에서는 벽체용 내화충진재의 난연성 향상을 위한 유기 및 무기계 혼합물 개발을 위하여 다양한 배합을 시도하였다. 이의 성능 평가를 위하여 실험계획법을 사용하여 가혹조건(700°C/20분)에서의 연소를 통한 잔존량을 평가하고, 선정된 배합조건으로 제조한 혼합물에 대한 발포 및 내화성능 실험을 수행하였다.

1. 서론

고층의 상업건물이나 아파트 화재발생 시 문제가 된 난연성 폴리머 소재의 준불연화 기술의 시장경쟁력이 크지 않다. 그 이유는 폴리우레탄 폼 단열 판넬 중에서 한쪽 표면에 건축용 마감재를 붙이거나, 발포성 팽창흑연 또는 그라파이트, 향토 등을 덧대는 수준으로 단순 덮개로 사용되기 때문이다. 이러한 개발품들은 소재 자체가 무거워지거나 단열층을 이루는 유기소재 자체의 연소에 의한 유독가스 발생 등 개선에 한계가 있다.

이러한 문제점 해결을 위하여 가벼우면서도 난연화된 유기계 화합물의 개발이 필요하다. 일반적으로 폴리머 소재의 난연성을 향상시키는 방법은 난연제를 첨가하는 방법[1-3]이나 무기소재를 첨가하는 방식[4-6]이 제조의 용이성으로 주를 이루고 있다. 난연제를 폴리우레탄 폼에 첨가하기 위해서는 원재료 및 첨가물과의 혼합성이 좋아야 하고, 최종제품의 기계적인 성질에 영향을 주지 않아야 하며, 연소 시 발연 및 독성가스의 발생이 적어야 한다. 무기소재를 첨가하여 열적 성질과 기계적 물성을 보완하기는 방식은 무기소재의 기핵효과에 의한 셀 형성조절과 그에 따른 열안정성 및 강도보강을 위해 사용된다.

본 연구에서는 벽체용 내화충진재의 난연성 향상을 위한 유기 및 무기계 혼합물 개발을 위하여 다양한 배합을 시도하였다. 이의 성능 평가를 위하여 실험계획법을 사용하여 가혹조건(700°C/20분)에서의 연소를 통한 잔존량을 평가하고, 선정

된 배합조건으로 제조한 혼합물에 대한 발포 실험을 시행하여 발포에 따른 고분자물질 폼의 상태 및 연소 성능을 평가하였다.

2. 실험

수지 100g을 넣고 산화마그네슘, 시멘트, 탄산수소나트륨을 적정량 넣어 잘 섞일 때까지 저어준다. 옥살산을 적정량 투입 후 저어준다. 하루(24시간) 대기 중 방치한 후, 굳은 시료를 잘게 부순 후 계량하여 도가니에 넣고 700°C로 가열된 furnace에 넣고 20분 동안 가열시킨 후 남은 무게를 측정하였다.

3. 결과 및 검토

3.1 잔존량 평가에 기반한 배합조건 선정

기초 실험을 통하여 선정된 5개 인자를 교호작용을 검토하기 위하여 5인자 2수준으로 1/4 부분요인법을 적용하도록 실험계획을 수립하여 중심점 1회 포함하여 9번의 실험을 수행하였다.

Table 1. Experimental design conditions to identify factors affecting the residual rate.

Factor \ Level	-1	0 (Median)	1
A=Resin type	Melamine Resin 100g	Urea 50g+ Melamine 50g	Urea Resin 100g

B=MgO	15g	30g	45g
C=Cement	15g	30g	45g
D=NaHCO3	5g	10g	15g
E=Oxalic acid	10g	20g	30g

교호작용의 경우 시멘트 사용량(C) 및 탄산수소나트륨 사용량(D)은 산-알칼리 반응 관계로 옥살산 사용량(E)과 교호작용이 있을 것으로 예측한 대로 나타났다. 레진의 종류(A)는 시멘트 사용량(C), 탄산수소나트륨 사용량(D) 및 옥살산 사용량(E)과 상관관계가 있으나, 산화마그네슘 사용량(B)는 다른 인자에 영향을 미치지 않았다.

Exp No.	Resin type (A)	MgO (B)	Cement (C)	NaHCO3 (D)	Oxalic acid (E)	Result	
						Residual rate(%)	State (After 24 hours)
1	1	1	1	1	1	42.2	Hardened
2	-1	1	1	-1	-1	52.0	"
3	1	1	-1	1	-1	40.1	"
4	-1	1	-1	-1	1	38.5	"
5	-1	-1	-1	1	1	21.3	Soft
6	1	-1	-1	-1	-1	21.5	"
7	-1	-1	1	1	-1	40.7	Gel
8	0	0	0	0	0	35.5	Hardened
9	1	-1	1	-1	1	27.7	"

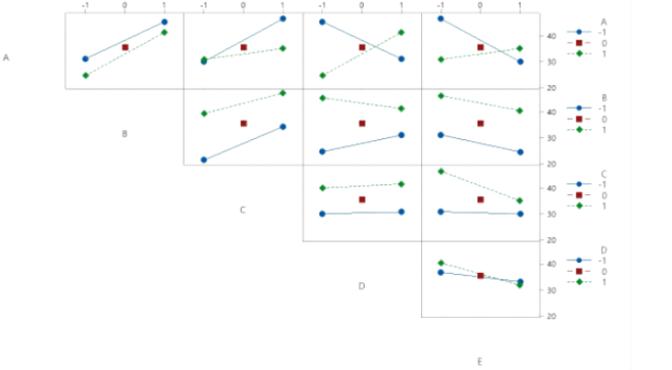


Fig. 2 Interaction Plot for Residue

Minitab을 사용하여 내화성에 대한 주효과도를 분석한 결과 산화마그네슘(B)와 시멘트(C)는 둘 다 45g으로 양이 가장 많이 넣었을 때가 더 잔존율이 높은 것을 알 수 있다. 탄산수소나트륨(D)는 기울기가 가파르지 않은 것을 보아 영향이 거의 미치지 않는 것을 알 수 있다. 하지만 옥살산은 반대로 10g으로 적게 넣은 것이 30g으로 많이 넣은 것보다 잔존율이 더 높다는 것을 알 수 있다. 레진은 우레아보다 멜라닌이 잔존율이 더 높는데, 이는 멜라민이 우레아보다 분자량이 크고 복잡한 구조를 가진 것에 기인한다고 추정된다.

3.2 발포 및 난연성능 간이평가

가장 잔존율이 높은 3개의 케이스를 선정하여 1차 발포실험을 진행하였다. 발포를 할 때는 옥살산과 탄산수소나트륨이 서로 반응하여 발열이 클 것을 대비해 1액과 2액으로 나누어 먼저 섞었다. 2액형 타입으로 사용한 이유는 1액형의 경우 현장에서 보관성이 떨어지기 때문이다. 1액에는 멜라닌과 계면활성제, 탄산수소나트륨을 넣었고, 2액에는 물과 시멘트, 산화마그네슘, 옥살산을 넣었다. 그러나 2액은 섞었을 때 시멘트와 옥살산의 산-알칼리 반응으로 시멘트가 뭉치면서 완전히 혼합되지 않아서 발포가 제대로 이루어지지 않았다.

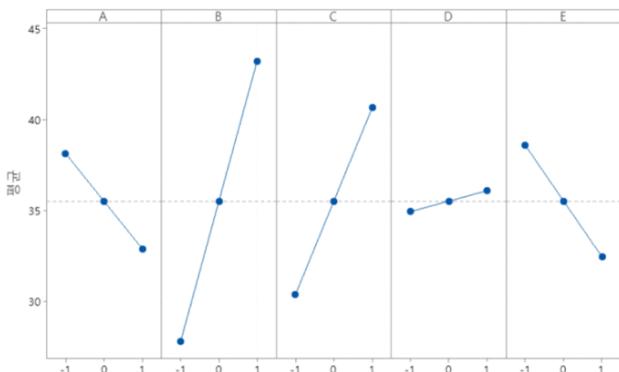


Fig. 1 Main Effects Plot for Residue

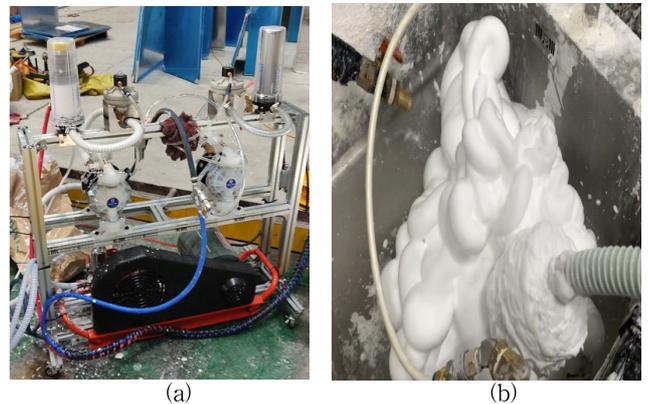


Fig. 3 Photo of foaming device and foaming status (a) Foaming device (b) Foaming status of melamine foam

따라서 2차 발포 실험에서는 비중이 커 발포 도중 쉽게 침강이 발생하는 시멘트를 배제하고 유기 및 무기계 혼합물을 개

발하는 것을 목표로 배합을 수행하였다. 이에 따라 1액에는 수지인 멜라닌(또는 우레아)과 계면활성제, 글라스버블을 넣었고, 2액에는 물과 옥살산을 사용하여 발포를 수행하였다.

Table 2. Foaming conditions

Resin	Glass bubble	Surfactant	Oxalic acid	Water
10 kg	0.6 kg	0.5 kg	3 kg	20 kg

발포한 우레아 수지와 멜라민 수지 둘 다 실온에서 1시간 정도 경과 후 굳었고, 이 결과물을 토치를 사용하여 내화성을 실험하였다.

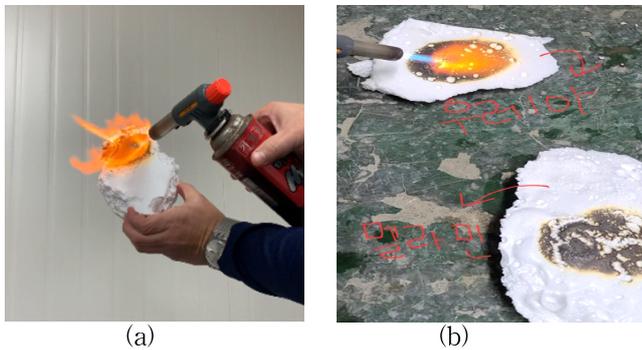


Fig. 4 Fire resistance test using torch
(a) Melamine foam (b) Urea foam

그 결과 멜라민은 우레아보다 잘 타지 않고 연기도 나지 않았지만, 우레아는 멜라민보다 잘 타고 타는 도중에 연기도 나서 일부 열분해가 되었다고 추정했다. 이는 멜라민이 우레아보다 질소 함유량이 높아 연소에 대한 저항성이 더 높은 것에 기인한다고 판단된다.

References

[1] O. Kwon, J. Lee, K. Seo, C. Seo, and S. Kim, "Effect of Flame Retardants on Flame Retardancy of Flexible Polyurethane Foam", *Appl. Chem. Eng.*, Vol. 24, No. 2, pp. 208-213, Apr. 2013.

[2] B. Lee and S. Kim, "Mechanical Properties and Flame Retardancy of Rigid Polyurethane Foam Using New Phosphorus Flame Retardant", *Appl. Chem. Eng.*, Vol. 27, No. 6, pp. 577-582, Dec. 2016.

[3] J. Byun, C. Jung, D. Kim, and K. Park, "A Case Study of Enhancing Flame Retardancy of Mixture Material", *J. Korean Soc. Qual. Manag.* Vol. 47, No.3, pp. 631-639, Sep. 2019.

[4] A. Joo, J. Lee, Y. Park, and S. Lee, "Thermal Stability of Polyurethane Foams Infused with Melamine-phosphate Coated Inorganic Flame Retardants", *Polymer(Korea)*, Vol. 42, No. 2, pp. 288-297, 2018.

[5] H. Kim, J. Park, H. Na, H. Lim, and G. Chang, "Improvement of Flame-Retardant Performance of Polyurethane Foam Coated with Water Glass", *Fire Science and Engineering*, Vol. 34, No. 2, pp. 7-13, 2020

[6] P. Lee, S. Jeoung, J. Ha, B. Kim and J. Han, "Flame Retardancy and Sound Absorption Properties of Polyurethane/Expandable Graphite Foams", *Transactions of the Korean Society of Automotive Engineers*, Vol. 27, No. 6, pp. 441-445, 2019.