



<응용논문>

팽창 흑연 적용 발포 폴리우레탄의 난연 및 흡음 특성

이 평 찬^{*1)} · 정 선 경¹⁾ · 하 진 옥¹⁾ · 김 보 램¹⁾ · 한 주 권²⁾

자동차부품연구원 경량화소재연구센터 · 엔비에이치코리아 선행기술팀³⁾

Flame Retardancy and Sound Absorption Properties of Polyurethane/Expandable Graphite Foams

Pyoung-Chan Lee^{*1)} · Sun Kyoung Jeoung¹⁾ · Jin Uk Ha¹⁾ · Bo-Ram Kim¹⁾ · Joo-Kwan Han²⁾

¹⁾Lightweight Materials R&D Center, Korea Automotive Technology Institute, 303 Pungse-ro, Pungse-myeon, Dongnam-gu, Cheonan-si, Chungnam 31214, Korea

²⁾Advanced Technology Team, NVH Korea Co. Ltd., 107 Seokpo-ro, Jangan-myeon, Hwasung-si, Gyeonggi 18574, Korea

(Received 17 October 2018 / Revised 28 February 2019 / Accepted 13 March 2019)

Abstract : To improve the flame resistance and sound absorption properties of polyurethane(PU) foam, expandable graphite(EG) was used as an additive. In this study, the properties of PU foam containing EG were analyzed using a cone calorimeter, thermogravimetric analysis, an oxygen index tester, and a thermoconductor. The heat release rate of the PU foam was decreased with increasing EG content(up to an 83 % decrease at an 18 wt% EG content). This is a relatively slower rate than that of the conventional PU foams. This may be attributed to the fact that EG may be expanded, and as such, there is a higher chance of hindering the oxygen and heat flow at an elevated temperature. The limited oxygen index and thermal conductivity were increased with increasing additive content. In general, the PU-EG composite foam containing 7 % EG provided the most satisfactory sound absorption coefficient among all the foams that were experimented on in this study.

Key words : Polyurethane(폴리우레탄), Expandable graphite(팽창 흑연), Flame retardancy(난연), Sound absorption(흡음), Under the hood(엔진룸)

Abbreviations

PU : polyurethane
EG : expandable graphite
LOI : limited oxygen index
HRR : heat release rate

1. 서론

자동차에 있어서 소음의 주요 원인은 파워트레인, 엔진 소음, 타이어 소음 및 바람 소리이며,^{1,3)} 그 중 엔진룸에서 발생하는 소음은 차량 전체에서 발생하는 소음의 60 % 이상을 차지하며 이를 줄이기 위한 다양한 흡차음 소재부품이 적용되고 있다.^{1,4)} 일반적으로 Acoustical materials는 소리 흡수 소재(Sound absorbing material), 소리 차

단 소재(Sound barrier material) 그리고 소리 Damping 소재로 구분된다. 이 중 소리 흡수 소재는 Open cell의 폴리우레탄 폼과 같은 소재로 성능은 Sound absorbing coefficient에 의해 결정되고, 우수한 소리 흡음재는 Specific sound absorbing coefficient가 1에 가까워야 한다.¹⁾

엔진룸에서 발생하는 소음을 줄이기 위해 다양한 고분자가 사용되고 있으나, 최근 고출력 엔진기술의 발전 및 엔진 컴팩트화에 따라 엔진룸 주변 온도 향상으로 인해 엔진룸 주변 적용 소재의 난연 특성이 요구되고 있다.

고분자 난연화 방법에는 고분자 자체의 내열성 향상시키는 방법, 필러 첨가에 의한 가연성 고분자의 비율을 작게 하는 방법, 유효한 난연제를 첨가하는 방법, 난연성 재료와의 복합구조화에 의한 가연성 고분자를 보호하는

*Corresponding author, E-mail: pcleee@katech.re.kr

^{*}This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium provided the original work is properly cited.

방법, 난연제를 코팅하는 방법 등이 있다.^{5,7)} 난연제는 반응형 및 첨가형 난연제로 나뉘며 구성성분에 따라서 유기계(인계, 할로젠계 등) 및 무기계(금속수산화물, 산화안티몬 등) 난연제로 나뉘어진다. 반응형 난연제는 주로 열경화성 플라스틱에 사용되며, 난연 부여성분이 플라스틱에 화학적으로 결합되어 있어 외부 조건에 관계없이 Blooming 현상이 없이 난연성이 지속된다. 이에 반하여 첨가형 난연제는 주로 열가소성 플라스틱에 사용되고 있으며, 플라스틱에 물리적으로 분산되어 있어 상용성이 있을 경우 가소화 역할을 하게 되며 그렇지 못한 경우에는 충전재로 작용한다.^{5,6)} 팽창 흑연(EG)의 경우 인조 흑연과 천연 흑연으로 크게 구분되어지며, 특정 온도이상에서 물을 생성하며 팽창되어 열과 산소를 차단한다.⁶⁾

자동차 엔진룸의 경우, 다양한 오일 또는 먼지로 인한 오염이 시각적으로 관찰되기 어렵게 하기 위해 어두운 색상이 부품에 적용되고 있다. 엔진룸용 흡음재의 경우 검은 색상을 구현하기 위해 가격이 싼 탄소계열의 첨가제를 사용하고 있으며, 본 연구에서는 이를 고려하여 탄소계 난연제인 EG를 적용하였다.

본 연구에서는 자동차 엔진룸에 적용되고 있는 폴리우레탄 폼의 난연 특성 및 흡음 특성 향상을 위하여 EG 적용 폴리우레탄 폼을 제조하고, 이들의 난연 특성(열방출속도, 한계 산소지수, 열안정성) 및 흡음 성능에 EG가 미치는 영향을 비교 분석하였다. 추가적으로 난연 특성의 비교군으로 인계 난연제를 적용한 폴리우레탄 폼을 사용하였다.

2. 실험 내용

2.1 시약 및 재료

본 연구에서 사용한 Polyol은 KPX사의 흡음재용 System poly(Ether glycol)을 사용하였으며, Isocyanate는 BASF사 Modified MDI을 사용하였으며, 엔브이에이치코리아(주)에서 제공받아 추가 정제 없이 사용하였다. 그리고 EG는 YCQ사 제품(CX80)을 사용하였으며, 비교군으로 사용된 인계 난연제는 Clariant사의 AP422를 사용하였다.

2.2 폴리우레탄 폼 제조

폴리우레탄 발포폼 배합은 Table 1과 같은 배합비로 진행하였다. 배합 조건은 Polyol을 15 °C, 3,000 rpm으로 교반하면서 EG 또는 인계 난연제를 첨가하고 10초 동안 교반하였다. 그 후, Isocyanate를 첨가하고 10초 동안 교반하여 발포 금형에 주입하여 폴리우레탄 폼을 제조하였다. 제조한 폴리우레탄 폼은 24 h 동안 상온에서 보관한 후 제단하여 물성을 측정하였다.

Table 1 Material information

Sample	Polyol (g)	Isocyanate (g)	Flame retardant (g)	
			EG	AP422
REF	100	35	0	0
EG07	100	35	10	0
EG13	100	35	20	0
EG18	100	35	30	0
P07	100	35	0	10
P13	100	35	0	20
P18	100	35	0	30

2.3 난연 및 흡음 특성 분석

실험에 사용된 난연제의 종류에 따른 폴리우레탄 폼의 난연 특성을 분석하기 위해 Cone calorimeter(영국 FTT사)를 이용하여 ISO 5660-1 시험 방법(Heat flux 50 kW m⁻²)에 따라 실험을 진행하였다. 또한 시료의 연소가 지속되기 위해 필요한 최소한의 산소농도를 의미하는 한계산소지수(Limited Oxygen Index, LOI)는 영국 FTT사의 Oxygen Index 장비를 이용하여 ASTM D 2863(Method B) 시험 방법에 따라 실험을 진행하였다.

난연제 함량에 따른 폴리우레탄 폼의 열 안정성을 측정하기 위하여 TGA(Thermogravimetric Analyzer, Perkin-Elmer사, TGA7)로 분당 10 °C의 승온 속도로 질소분위기 하에서 수행하였다.

난연제 함량에 따른 폴리우레탄 폼의 열전도도는 ASTM E 1530 시험방법으로 수행하였으며, ANTER사의 UNITHERM 2022를 이용하여 측정하였다. 또한 난연제 함량에 따른 폴리우레탄 폼의 흡음 특성은 ISO 10534-2 규격의 관내법(Impedance)으로 측정하였다.

3. 결과 및 토의

첨가제형 난연제의 경우 다양한 난연 메커니즘을 가지고 있으며, 예를 들어 라디칼을 안정화시키는 할로젠계 난연제, 연소열을 줄이는 분해 및 연소 반응을 유도하는 인계 난연제, 산소와 열의 접근을 차단시키며 고체 잔재물로 남게되는 팽창 흑연 등이 있다.^{6,8,9)} 따라서 난연제를 선택하는데 있어 고분자의 종류와 특성, 최종 제품의 요구 물성 및 난연제 작용 메커니즘을 잘 고려하는 것이 바람직하다고 사료된다.

EG는 Intumescent 난연 첨가제로 탄소층 사이에 황산이 삽입된 흑연 플레이크의 한 종류이다. EG는 열원에 노출되면 팽창하면서 플라스틱 표면에 난연층(Insulative layer)을 형성하며 또한, 특정 온도 이상에서 가스 발생으로 인해 열과 산소를 차단하여 플라스틱에 난연 특성을 부여한다.¹⁰⁻¹²⁾

Fig. 1은 난연제 함량에 따라 폴리우레탄 폼의 콘 칼로리미터 분석에서 도출된 최대 열방출속도(peak-HRR) 결과를 나타낸 것이다. 난연제를 함유하지 않은 폴리우레탄 폼의 p-HRR이 740 kW m^{-2} 으로 매우 높은 것을 알 수 있으며, EG가 7 wt%, 13 wt% 그리고 18 wt% 함유된 시료의 경우 395 kW m^{-2} , 171 kW m^{-2} 그리고 121 kW m^{-2} 을 보여 EG의 함량이 증가함에 따라 난연 특성이 크게 향상되었다. 이는 앞서 설명한 EG의 난연 메커니즘대로, 특정 온도($310 \text{ }^{\circ}\text{C}$)이상에서 EG가 팽창하여 화염확산의 기본 조건인 산소와 열을 효과적으로 차단하였기 때문으로 판단된다.⁶⁾ 반면, 인계 난연제가 함유된 시료의 경우, 7 wt%, 13 wt%, 그리고 18 wt% 함량에 따라 각각 739 kW m^{-2} , 726 kW m^{-2} 그리고 597 kW m^{-2} 을 보여 EG의 난연 특성 대비 낮은 효과를 보였다.

LOI는 고분자 물질이 연소시 필요한 산소의 양을 측정하는 것으로, Fig. 2는 난연제 함량에 따른 LOI를 측정한다.

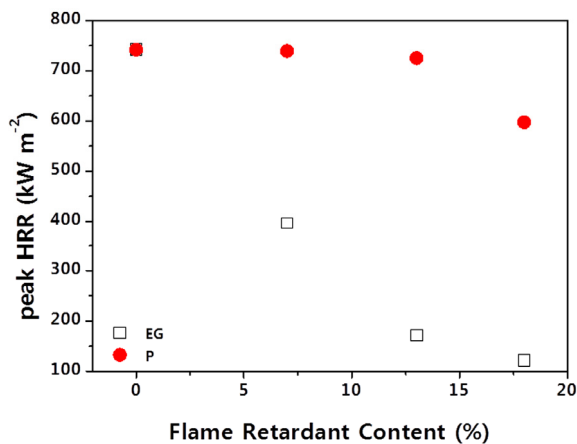


Fig. 1 Peak rate of heat release as a function of the amount of flame retardant

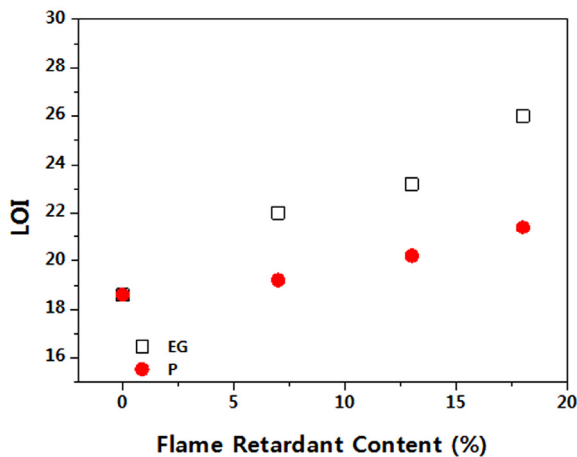


Fig. 2 Limited oxygen index as a function of the amount of flame retardant

결과를 나타낸다. Fig. 2에서 보는 바와 같이, 난연제의 함량이 증가할수록 LOI값이 선형적으로 증가하는 것을 확인하였다. 이는 Fig. 1의 콘 칼로리미터 실험 결과와 유사하며, 고유의 팽창온도($310 \text{ }^{\circ}\text{C}$) 이상에서 EG의 탄소 층 내부의 황산과 탄소가 반응하여 CO_2 , SO_2 , 그리고 H_2O 가스를 생성하며, 발생된 가스는 연소분위기 하에서 열과 산소를 차단하게 되고 이로 인해 LOI가 증가한 것으로 판단된다.^{6,10-14)} 또한, 폴리우레탄 폼 조건에서는 인계 난연제 대비 EG의 난연 효과가 더 효율적이라고 판단된다.

EG 함량에 따른 폴리우레탄 폼의 열안정성을 확인하기 위한 TGA 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이, 난연제가 첨가되지 않은 폴리우레탄 폼의 경우 총 2단계의 열분해가 일어나는 것으로 분석되며 초기 분해는 $315 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 정도에서 일어나는 반면, 난연제가 함유된 폴리우레탄 폼의 경우 난연제가 함유되지 않은 폴리우레탄 폼에 비하여 초기 분해온도가 낮게 나타났다. 이는 EG가 $315 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 보다 낮은 온도에서 반응이 일어나

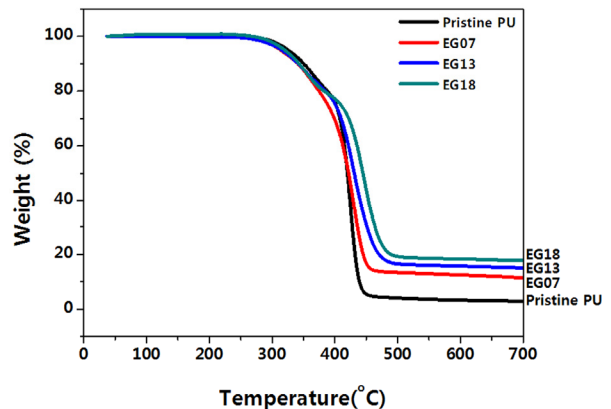


Fig. 3 Effect of expandable graphite on the degradation behavior of polyurethane foams

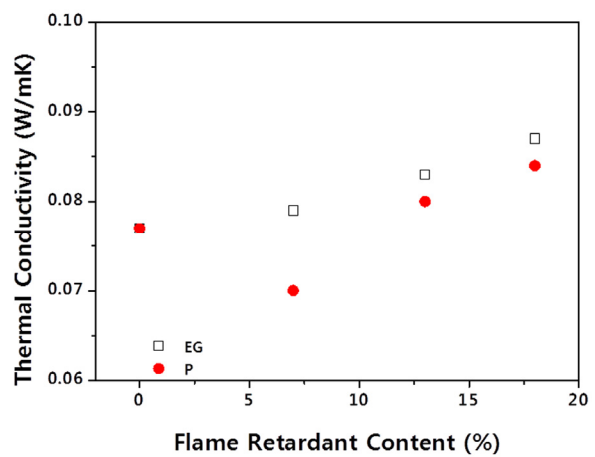


Fig. 4 Thermal conductivity as a function of the amount of flame retardant

팽창이 시작되어 나타난 현상으로 판단된다.⁶⁾ 반면 500 °C 이상에서 Char의 양은 EG의 함량이 증가할수록 증가하는 것을 알 수 있다.

폴리우레탄 폼의 열전도도는 폼 밀도, 셀 크기, 셀 균일도, 닫힌 셀과 열린 셀의 비유, 발포제 및 첨가제의 열전도도 등에 의해 달라진다.¹⁰⁾ Fig. 4는 난연 첨가제 함량에 따른 폴리우레탄 폼의 열전도도를 나타낸다. Fig. 4에서 보는 바와 같이, 난연 첨가제 함량이 증가할수록 폴리우레탄 폼의 열전도도 역시 증가하는 것을 확인할 수 있다. 첨가제인 EG는 높은 전도성 탄소(Conducting carbon)가 주 구성성분으로 되어 있어 높은 열전도도 특성을 보이기 때문이다. 또한, 첨가제 함유로 인해 발포 셀 크기 및 셀 균일도의 변화로 인해 열전도도가 증가한 것으로 판단된다.^{6,10)}

Table 2는 임피던스 튜브법에 의해 측정된 폴리우레탄 폼의 흡음계수를 나타낸다. Table 2에서 보는 바와 같이, 폴리우레탄 폼과 폴리우레탄-EG 복합 폼의 흡음 곡선은 전형적인 다공성 물질의 흡음 곡선과 일치한다. 저주파에서는 흡음 계수가 지속적으로 증가하고, 고주파에서는 변동성이 다르게 나타난다.¹⁵⁾ 폴리우레탄-EG 복합 폼의 흡음 특성은 전체 주파수 범위에서 소폭 개선되었는데, 특히 저주파수(400 ~ 2000 Hz)에서 향상되었다. 일반적으로, 7 % EG의 폴리우레탄-EG 복합 폼이 다른 발포체와 비교하여 가장 만족스러운 흡음 계수를 보이는 것으로 판단된다.

최근 자동차 엔진룸에 적용되는 소재는 기존 소재 대비 흡음 성능과 난연 성능이 향상된 소재를 요구하고 있다. 이는 엔진룸에서 발생하는 소음이 실내로 유입되는 것을 막고 소형집적화된 엔진룸 내에서 화재 위험성을 배제하기 위해서이다. 본 연구를 통해 도출된 결과는 자

동차 엔진룸 주변 부품인 인젝터 폼 또는 펌프 폼 등에 활용될 수 있다고 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 팽창 흑연을 포함한 발포 폴리우레탄 복합 폼을 제조하고, 팽창 흑연의 함량이 이들의 열적 특성(최대열방출 속도, 한계 산소지수, 열안정성, 열전도도) 및 흡음 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 그 결과 첨가제의 함량이 증가할수록 최대열방출 속도는 최대 83 % 감소하였으며, 한계 산소지수는 최대 44 % 증가하였다. 이는 팽창 흑연이 연소시 팽창하여 복합 폼 표면에서 열과 산소를 효과적으로 차단하기 때문이다. 또한 전도성 탄소가 주 구성성분인 팽창 흑연으로 인해 열전도도는 첨가제의 함량이 증가할수록 증가하였다. 자동차 엔진룸 적용에 있어 중요한 흡음성능은 전체 주파수 범위에서 소폭 개선되었는데, 특히 저주파수(400 ~ 2000 Hz)에서 향상되었다.

References

- 1) A. R. Mohanty, "Acoustical Materials for Automotive NVH Reduction," IUTAM Symposium on Designing for Quietness, pp.21-31, Netherlands, 2002.
- 2) K. J. Kim, H. J. Ju, Y. H. Lee, D. S. Bae, C. W. Sung, Y. N. Baik and I. -S. Sohn, "Modeling and CAE Simulation of Chassis Driveline Test Bench for Vehicle NVH Improvement," Transactions of KSAE, Vol.17, No.1, pp.114-119, 2009.
- 3) C. Choi, M. W. Suh and Y. J. Kim, "The Analysis of NVH Characteristics of 4-Cylinder Diesel Engine Block by Adapting Balancing Shaft," Transactions of KSAE, Vol.8, No.5, pp.129-137, 2000.
- 4) K. -Y. Kim, W. -J. Seo, K. -Y. Jung, J. -B. Seo and I. -G. Cho, "Development of High Temperature Resistant Sound Absorbing Materials Using Meta-aramid Fiber," Transactions of the Korean Society for Noise and Vibration Engineering, Vol.23, No.9, pp.857-862, 2013.
- 5) S. -B. Kwak, S. -D. Hwang, J. -D. Nam, J. -S. Ko, H. -K. Choi and J. -H. Kong, "Fire Resistance Study of PP Thermoplastic Composites with Particulate Reinforcements and Br Flame Retardants," Polymer Korea, Vol.26, No.2, pp.260-269, 2002.
- 6) S. -C. Moon, J. -K. Choi and B. -W. Jo, "Flame Retardancy and Foaming Properities of the NBR/ Ground Tire Rubber Foams Containing Expandable Graphite," Polymer Korea, Vol.28, No.5, pp.412-425, 2004.

Table 2 Comparison of sound absorption coefficients of different expandable graphite content

Sample Frequency (Hz)	REF	EG07	EG13	EG18
400	0.13	0.15	0.14	0.15
500	0.17	0.19	0.18	0.17
630	0.23	0.24	0.23	0.23
800	0.30	0.31	0.30	0.32
1000	0.39	0.40	0.41	0.43
1250	0.51	0.53	0.52	0.55
1600	0.66	0.68	0.66	0.67
2000	0.82	0.82	0.83	0.85
2500	0.95	0.94	0.93	0.94
3150	0.99	0.97	0.96	0.96
4000	0.95	0.93	0.92	0.94
5000	0.85	0.83	0.82	0.83

- 7) C. J. Hilado, *Flammability Handbook for Plastics*, 4th Edn., Technomic Publishing Co., Lancaster, 1990.
- 8) T. R. Hull and A. A. Stec, *Polymer and Fire, Fire Retardancy of Polymer: New Strategies and Mechanisms*, RSC Publishing, Cambridge, 2009.
- 9) M. Lewin, S. M. Alas and E. M. Pearce, *Flame Retardant Polymeric Materials*, Plenum Press, New York, 1975.
- 10) M. Thirumal, D. Khastgir, N. K. Singha, B. S. Manjunath and Y. P. Naik, "Effect of Expandable Graphite on the Properties of Intumescent Flame-retardant Polyurethane Foam," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.110, No.5, pp.2586-2594, 2008.
- 11) M. Modesti and A. Lorenzetti, "Improvement of Fire Behaviour of Water Blown PIR-PUR Foams: Use of an Halogen-free Flame Retardant," *European Polymer Journal*, Vol.39, No.2, pp.263-268, 2003.
- 12) X. -C. Bian, J. -H. Tang, Z. -M. Li, Z. -Y. Lu and A. Lu, "Dependence of Flame-retardant Properties on Density of Expandable Graphite Filled Rigid Polyurethane Foam," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.104, No.5, pp.3347-3355, 2007.
- 13) S. J. Kim, "Flame Retardant Plastics," *Polymer Science and Technology*, Vol.6, No.2, pp.118-127, 1995.
- 14) S. Duquesne, R. Delobel, M. L. Bras and G. Camino, "A Comparative Study of the Mechanism of Action of Ammonium Polyphosphate and Expandable Graphite in Polyurethane," *Polymer Degradation and Stability*, Vol.77, No.2, pp.333-444, 2002.
- 15) Y. Wang, C. Zhang, L. Ren, M. Ichchou, M. -A. Galland and O. Bareille, "Influences of Rice Hull in Polyurethane Foam on Its Sound Absorption Characteristics," *Polymer Composites*, Vol.34, No.11, pp.1847-1855, 2013.