

## 인계화합물을 포함한 재활용 폴리우레탄폼의 난연성

정영진<sup>†</sup>

강원대학교 소방방재학부  
(2007년 2월 11일 접수 ; 2007년 6월 16일 채택)

### Fire Retardancy of Recycled Polyurethane Foam Containing Phosphorus Compounds

Yeong-Jin Chung<sup>†</sup>

School of Fire and Disaster Prevention, Kangwon University,  
(Received Feb. 11, 2007 ; Accepted June 16, 2007)

**Abstract** : Used polyurethane was chemically degraded by treatments with flame retardants such as tris(3-chloropropyl) phosphate (TCPP), triethyl phosphate (TEP), and trimethyl phosphate (TMP). The structure of degraded products (DEP) was analyzed by FT-IR and P-NMR and it turned out to be phosphorus containing oligourethanes. Rigid polyurethane foam was produced by using the degraded products (DEP) as flame retardants. The flammability of recycled rigid polyurethane was investigated. The recycled polyurethane shows a reduced flammability over virgin polyurethane. In order to evaluate flame retardant properties of the recycled polyurethane foams with various amounts of DEP, the combustion parameters of the foam was measured by a cone calorimeter. Scanning electron micrograph of recycled PU shows the same uniform cell morphology as virgin PU.

**Keywords** : polyurethane, degradation, flame retardants, heat release rate (HRR), cone calorimeter

#### 1. 서론

고분자 물질의 사용이 증가함에 따라 고분자 물질의 난연성을 개선하고자 하는 연구는 더욱 활발해지고 있으며, 주로 난연제(flame retardant agent)를 사용하여 고분자 물질의 난연성을 향상시키고 있다.

일반적으로 난연제는 구성성분에 따라 유기계와 무기계로 분류되는데 유기계는 주로 인계, 브롬계, 그리고 염소계로 분류되고 무기계는 수산화알루미늄, 안티몬 제염, 수산화마그네슘 등

으로 분류된다. 또한 사용법에 의한 첨가형과 반응형으로 분류된다. 이 두 가지 방법 중 현재 일반적으로 사용되는 물질의 난연화 방법은 첨가에 의한 것이 주를 이루고 있다[1,2]. 최근 난연제에 대한 관심은 단순히 난연 효과 뿐만 아니라 저유해성, 저발연성, 저부식성, 그리고 내열성을 모두 만족시키는 쪽으로 관심이 모아지고 있으며, 이 같은 이유로 인해 그 동안 주로 사용되어오던 할로겐 계통의 난연제 중 특히 브롬계통의 난연제가 유해성 문제로 인해 규제를 받고 있는 실정이다[3,4].

한편 폴리우레탄의 사용이 점차 증대되고 그 난연성 역시 중요시되고 있는 현재, 환경 친화

<sup>†</sup>주저자(e-mail : yjchung@kangwon.ac.kr)

적인 첨가형 난연제의 사용에 따른 다양한 연구가 필수적이라 할 수 있다. 고분자재료들의 사용에 대한 화재시에 다양한 연구가 수행되고 [5-7] 있으나 아직 미흡하며 많은 연구가 필요한 실정이다.

화재발생시 고분자 재료의 안전성은 화재조건에 노출되었을 때의 착화성, 열방출율, 화재의 전파 및 연소가스의 유해성 등으로 평가할 수 있다[8,9]. 특히 외부 열원에 의한 재료의 착화 및 열방출율은 화재의 성장과 전파에 직접적인 영향을 미치고 있어 정확한 열방출율 측정은 화재안전 측면에서 매우 중요한 요소로서 인식되고 있다[10,11]. 폴리우레탄은 물성상의 우수성과 제조방법과 용도의 다양성, 제품의 경량화와 고급화 경향에 맞추어 그 사용량이 점차적으로 증가하고 있으며, 그에 따른 폐기물의 양도 증가하고 있다. 이러한 폴리우레탄 폐기물의 재활용은 물질 재활용, 에너지 재활용, 화학적 재활용의 3가지 방법으로 재활용되고 있다 [12,13]. 이들 중에서 대표적인 재활용 방법은 화학적 재활용 방법으로서 glycolysis, aminolysis, hydrolysis 등이 활발하게 진행되고 있지만, 대상물을 화학적으로 분해하기 때문에 원료물질을 회수하는데 상당한 어려움과 까다로운 절차 뿐 만 아니라 독성이 강한 기체들이 부산물로 생성될 수 있고, 재활용 시켰을 경우 물성을 크게 저해하는 경향이 있어 적극적으로 이용되지 못하고 있는 실정이다.

그러나 최근에는 인계화합물을 이용한 폴리우레탄의 분해가 연구되고 있는데, K. Troev와 공동 연구자들은 난연제로 사용되고 있는 인계에스테르 화합물을 사용하여 폴리우레탄을 화학적으로 분해하였다. 이렇게 분해된 물질을 NMR을 통하여 그 구조를 고찰하였고, 분해에 따른 생성물의 유변학적인 물성을 연구하여 보고하였다[14-16]. 그러나 구체적으로 인계화합물을 이용한 폐 폴리우레탄의 재활용에 관한 고찰은 아직 이루어지지 않은 상태이다.

따라서 본 연구에서는 폐폴리우레탄의 효과적인 재활용법을 검토하기 위하여 분해하고 다시 난연 첨가제로 활용하는 총괄적인 절차를 고찰하였다. 즉, 인계 난연 화합물인 tris(3-chloropropyl phosphate) (TCPP), triethyl phosphate (TEP), trimethyl phosphate (TMP)를 이용하여 폴리우레탄을 화학적으로 분해하여 얻은 생성 물질을 NMR, FT-IR을 통하여

그 구조를 확인한 후 이를 이용하여 경질 폴리우레탄폼을 제조하였다. 제조된 폼의 연소 parameter를 측정하여 적용된 재료별 난연 특성을 평가하였다.

## 2. 실험

### 2.1 실험재료

폴리우레탄폼의 제조에 사용된 이소시아네이트는 BASF사의 NCO 함유량이  $31 \pm 0.5\%$ 인 polymeric diphenylmethane diisocyanate (MDI)이며 폴리올은 한국폴리올사의 폴리테르 폴리올을 사용하였다. 실리콘계 계면활성제로서 Goldschmit사의 B-8404를 사용하였으며, 촉매로 Air Products사의 3차 아민 촉매를, 발포제는 HCFC-141b를 사용하였다. 난연 첨가제로는 본 연구에서 화학적 분해에 의해 제조한 물질(DEP)을 사용하였다.

### 2.2 폐 폴리우레탄의 화학적 분해

폐 폴리우레탄과 인계화합물을 중량비 1 : 3 (폐 폴리우레탄 : 인계 화합물)으로 하여 환류기, 기계식 교반기, 온도계가 설치된 4구 둥근 바닥 플라스크에 넣는다. 반응온도를  $190^\circ\text{C}$ 까지 승온 시킨 후 1~8 h 동안 교반하면서 폐 폴리우레탄을 해중합 하였다. 미반응 물질은 감압증류를 통하여 제거하였다. 추가적인 화학적 분해 실험은 위에서 기술한 절차에 따라 trimethyl phosphate와 tris(1-methyl-2-chloroethyl) phosphate를 가지고 수행하였다.

### 2.3 DEP가 함유된 재생 폴리우레탄의 준비

난연 첨가제로는 본 연구에서 화학적 분해에 의해 제조한 물질(degraded product, DEP)을 함량을 달리하여(총 polymer에 대하여 5, 10, 15, 20 wt%) 사용하였다. MDI를 제외한 polyol과 각종 첨가제를 넣은 액을 불밀로 섞어서 준비한 혼합액을 실온에서 24 h 정도 보관하였다. 준비된 혼합액과 이소시아네이트를 NCO index 113으로 계산하여 그 양만큼 투여한 후, 3000 rpm으로 30 s 동안 교반하여 경질 폴리우레탄 폼을 제조하였다. 혼합액 제조시 각종 첨가제의 양은 폴리올 100 part를 기준으로 계면활성제 1.57 pph(part per hundred of weight), 아민 촉매를 0.446 pph, DEP를 10 pph 그리고 발포

제를 11.5 pph 투입하여 혼합액을 제조하였다.

난연 효과를 비교하기 위해 난연제가 첨가되지 않은 순수한 폴리우레탄폼과 기존의 인계 난연제를 첨가한 일반 난연 폴리우레탄을 제조하여 기준 물질로 삼아 비교 분석하였다.

**2.4 물성측정**

난연제가 폼의 미세구조에 미치는 영향을 평가하기 위해 Scanning Electron Microscope (JEOL-JSM 6500F SEM)을 사용하였다. 시료의 절단면을 금박하여 25 kV의 가속저압과 50 배의 배율로 관찰하였다. Jasco사의 FT-IR spectroscopy(Jasco Fourier Transform infrared)과 Varian사의 NMR spectrometer (Varian NMR-AS500)을 이용하여 DEP와 PU 폼의 화학구조를 고찰하였다.

**2.5 Cone calorimeter 시험**

여러 가지 연소 파라미터 측정은 ISO 5660-1[17] 기준에 따라 dual cone calorimeter (Fire Testing Technology)를 사용하였다. cone calorimeter에 의한 열방출을 측정은 대부분의 유기재료가 연소중에 산소 1 kg이 소비되면 약 13.1 MJ의 열이 방출되는 산소소비원리를 바탕으로 하고 있다[18]. 설정한 복사열에 노출된 시편이 착화되어 연소될 때의 열방출율은 연소 생성물 흐름속의 산소농도와 유속으로부터 유도된 산소 소비량을 측정하여 평가하였다. 재료의 연소로 인한 열방출량과 단위면적당 열방출율은 식 (1)과 (2)에 의하여 계산된다.

$$q(t) = (\Delta h_c/r_o)(1.10)C\sqrt{\Delta P/T_e} \frac{X^O_2 - X_{O_2}}{1.105 - 1.5X_{O_2}} \tag{1}$$

$$q_A(t) = q(t)/A_s \tag{2}$$

이때  $q_A(t)$  : 단위면적당 열방출율( $kW/m^2$ ),  $q(t)$  : 열방출율( $kW$ ),  $A_s$  : 실험체의 표면적( $m^2$ ),  $\Delta h_c$  : 순수연소열( $kJ/kJ$ ),  $r_o$  : 화학양론적 산소대 연료 질량비,  $C$  : 산소소비량 보정상수 ( $m^{1/2}kg^{1/2}K^{1/2}$ ),  $\Delta P$  : 오리피스 압력차(Pa),  $T_e$  : 오리피스에서의 기체의 절대온도(K),  $X_{O_2}$  :  $O_2$ 의 몰분율에 대한 산소분기 눈금 판독값,  $X^O_2$  : 산소분석기 눈금의 초기값이다.

Cone calorimeter 시험은 현재 실제화재 조건을 가장 잘 모사한 시험방법으로서 일정량의

공기를 공급하면서 재료의 연소성을 정확하게 평가할 수 있는 동적방법(dynamic method)이다. 실험방법은 ISO 5660-1에 따라 실시하였고, 6 mm 시편을 100 mm x 100 mm ( $-0.2 mm$ ) 정사각형으로 절단하고 온도  $23\pm 2^\circ C$ , 상대습도  $50\pm 5\%$ 에서 항량이 될 때까지 유지한 다음 알루미늄 호일로 비노출면을 감싼다. 시험에 앞서 콘히터의 열량이 설정값 $\pm 2\%$  이내, 산소분석기의 산소농도가  $20.95\pm 0.01\%$ 가 되도록 교정하고 배출유량을  $0.024\pm 0.002 m^3/s$ 로 설정하였다.

본 연구에서 선정된 시료는 cone calorimeter에 수평으로 설치하고 외부 점화장치를 부착한 상태로  $50 kW/m^2$  복사열에 수분 동안 노출시켜 착화되는 시간과 착화된 시료로부터 열방출율 및 연소 parameter를 구하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. DEP의 화학적 구조 분석**

Fig. 1은 순수 폴리우레탄, 폐 폴리우레탄을 인계화합물을 이용하여 분해하여 얻어진 물질 (DEP), 그리고 재생폴리우레탄의 FT-IR 스펙트럼이다. 폐 폴리우레탄을 인계화합물로 화학적 분해 후 얻은 생성물의 FT-IR 스펙트럼에서 순수 폴리우레탄에서 볼 수 없었던 P=O의 특성 피크가  $1250 cm^{-1}$  (P=O str, vib)에서 관찰되었다. 따라서 화학적 분해에 의해 생성된 물질은 인을 포함한 분해물 즉 폴리우레탄 올리고머임을 알 수 있다. 또,  $1710 cm^{-1}$  부근의 C=O카르보닐기 피크를 살펴보면 순수 폴리우레탄의 경우 우레탄과 우레아 작용기로 인한

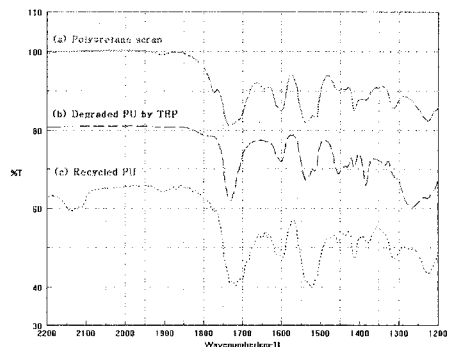


Fig. 1. FT-IR spectra of ; (a) polyurethane scrap, (b) degraded PU by TEP, and recycled PU.

사슬간의 수소결합으로 인해 downshift 현상이 나타나서 피크의 모양이 둘로 나뉘지는 현상을 관찰할 수 있다. 반면 인화합물에 의해 분해되어 형성된 PU 올리고머는 수소결합을 일으키는 우레아의 아민 N-H에서의 분해로 인해 수소결합이 상실되므로 카르보닐기의 피크가 free C=O ( $1720\text{ cm}^{-1}$ ) 한 가지만 나타나고 있는 것도 해중합반응이 성공적으로 진행되었음을 알게 한다.

Fig. 2는 TEP와 폐 폴리우레탄을 TEP로 분해하여 생성된 물질의 P-NMR 스펙트럼이다. Fig. 1의 (a)에 대하여, 순수 TEP의 스펙트럼으로 P=O결합을 중심으로 치환기들이 대칭을 이루므로 Fig. 2에 동일한 환경에 속한 인(P)을 의미하는 한 가지 피크만이 0.53 ppm에서 나타났다. 그러나 인화합물을 이용하여 화학적 분해된 폴리우레탄 올리고머의 경우 P-NMR 스펙트럼을 보면 다양한 위치에서 여러 피크가 나온 것을 볼 수 있는데 이것은 폴리우레탄 고분자사슬들이 인화합물에 의해 분해되어 인을 포함한 크고 작은 다양한 형태의 올리고머로 생성되었음을 알 수 있다. K. Troev가 제시한 반응 메커니즘에 의하면 인화합물에 의해 생성될 수 있는 PU 올리고머는 화학적 구조 뿐만 아니라 분자량에서도 여러 상태로 나타날 가능성이 많기 때문에 이론과 일치하는 결과라고 할 수 있다[14-16].

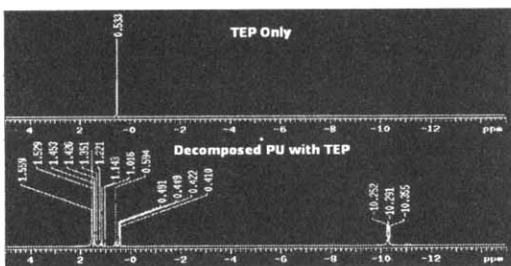
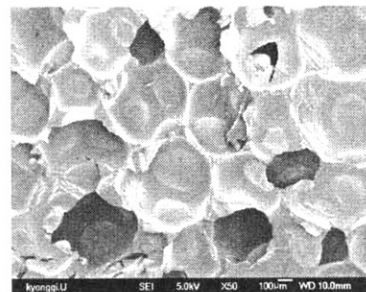


Fig. 2. P-NMR spectra of TEP and degraded polyurethane foam by triethyl phosphate.

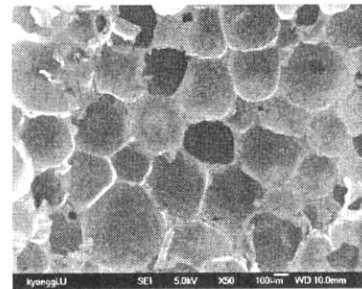
### 3.2. PU foam의 기공 분포 (cell morphology)

난연 첨가제가 폴리우레탄의 기공 구조 변화에 미치는 영향을 알아보기로 순수 PU foam 뿐만 아니라 난연제로 TEP를 첨가하여 제조한

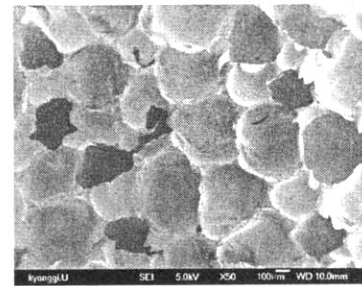
PU foam과 인 분해 재생 올리고머(DEP)를 첨가하여 만든 PU foam의 기공분포를 각각 SEM을 이용하여 측정하였다(Fig. 3). 그림에서 (a)는 PU foam, (b)는 TEP가 첨가된 PU foam 그리고 (c)는 DEP가 포함된 TEP/PU foam이다. 각각의 기공 분포를 비교한 결과 (a), (b), (c)의 기공분포는 모두 균일하였으며 DEP는 PU와의 상용성이 있어서 기공의 분포와 크기를 균일하게 유지할 수 있었다. 이것은 난연제가 첨가된 폴리우레탄폼이 인을 포함함으로써 유기인과 우레탄기 사이의 P=O --- H-N 수소



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. SEM Morphology; (a) PU foam, (b) TEP/PU foam, and (c) DEP-TEP/PU foam.

결합에 의하여 적층 상태로 배열된[19] 것으로 상용성이 향상되어 계면 손실이 줄어서 생성된 효과로 고려된다.

### 3.3 Cone calorimeter 시험

Table 1에 제조된 폴리우레탄폼에 대한 열방출율 및 연소 파라미터 실험 결과를 나타내었다. 난연제가 첨가 되지 않은 순수 폴리우레탄폼의 착화시간(Time to ignition, TTI) 4 s에 비하여 나머지 PU foam의 착화시간은 5-6 s로 나타났으므로 난연제가 결합되거나 또는 첨가된 경우에 관계없이 연소억제 기능이 부여된 것으로 판단된다. 열방출율은 시료 표면적당 발생한 순간적인 열량의 크기이며, 재료의 연소위협성을 가장 잘 나타낼 수가 있는 요소이다. 난연제가 첨가 되지 않은 순수 폴리우레탄폼의 최대열방출율(peak heat release rate, PHRR) 360.70 kW/m<sup>2</sup>에 비하여 난연제가 함유된 DEP-TCCP/PU foam의 최대열방출율은 330.52 kW/m<sup>2</sup>으로 나타났으므로 연소억제 효과가 우수하여 최대열방출율이 감소한 것으로 판단된다(Table 1, Fig. 6). TCCP/PU foam의 경우는 최대열방출율이 362.15로 오히려 더 높았다. 이것은 TCCP를 PU에 단순히 혼합한 경우로서 TCCP가 연소성 역지에 큰 효과를 발휘할 수 없었던 것으로 판단된다. 그러나 DEP-TEP/PU 과 DEP-TMP/PU로 처리한 경우 각각 364.43 kW/m<sup>2</sup>, 378.65 kW/m<sup>2</sup>으로서 단순히 최대열방출율만 가지고 연소억제 효과를 확인 하기에는 부족하였다. 즉 최대열방출율은 시료 표면적당 발생한 순간적인 열량의 크기로 정의 되므로

총 연소시간을 고려하여 더욱 정량적인 평가가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

총방출열량(total heat released, THR)은 각 실험에서 실험재료의 연소로 인한 방출된 열량으로서 시료 표면적당 시간에 대한 함수로 표현되는 열방출을 주어진 시간을 적분하여 계산한다. Table 1 및 Fig. 7에 나타난 바와 같이 DEP-TEP/PU, DEP-TMP/PU를 첨가한 경우 총방출열량 값이 각각 10.0 MJ/m<sup>2</sup>, 10.0 MJ/m<sup>2</sup>으로서 순수 폴리우레탄폼의 총방출열량(12.2 MJ/m<sup>2</sup>)에 비교하면 낮게 나타났다. 특히 DEP-TCCP/PU foam의 경우 총방출열량이 적은 것으로(9.8 MJ/m<sup>2</sup>) 보아 연소억제 효과가 양호한 것으로 보인다. 또 TCCP/PU foam의 경우도 총방출열량이 9.5 MJ/m<sup>2</sup>으로서 난연제를 단순히 폴리우레탄에 혼합한 경우에도 상황에 따라 일정부분 연소억제 역할을 하는 것으로 보인다.

Table 1 및 Fig. 4, 5에 의하면 순수 폴리우레탄폼에 비하여 난연제가 혼합되었거나 화학적 분해 반응을 통하여 결합된 경우 각각에 대하여 된 폴리우레탄폼은 DEP-TEP/PU를 제외하고 CO<sub>2</sub> 가스의 평균 생산량은 감소하였고, CO 가스의 평균 생산량은 TCCP/PU, DEP-TEP/PU, DEP-TMP/PU, DEP-TCCP/PU 모두 증가하였다. 이와 같은 결과(난연제 첨가에 의한 CO/CO<sub>2</sub>비의 증가)는 난연제 첨가에 의하여 불완전연소 비율이 증가하였음을 나타낸다

시험편의 착화이후 난연처리하지 않은 순수 Pu foam의 경우 다른 시험편에 비하여 가장

Table 1. Combustion Parameters of Polyurathane Foams

Sample	TTI <sup>1)</sup> (s)	PHRR <sup>2)</sup> (kW/m <sup>2</sup> )	THR <sup>3)</sup> (MJ/m <sup>2</sup> ) (y)	FP <sup>4)</sup> (x)	Classification		CO <sub>mean</sub> (kg/kg)	CO <sub>2mean</sub> (kg/kg)	CO/CO <sub>2</sub>
					x	y			
PU	4	360.70	12.2	90.17	H	I	0.0440	1.80	0.023
TCCP/PU	6	362.15	9.5	60.35	H	L	0.0854	1.76	0.048
recycled DEP-TEP/PU	5	364.43	10.0	72.88	H	L	0.0953	1.84	0.051
recycled DEP-TMP/PU	5	378.65	10.0	75.73	H	L	0.0703	1.33	0.052
recycled DEP-TCCP/PU	6	330.52	9.8	55.08	H	L	0.0846	1.75	0.048

1) Time to ignition; 2) Peak heat release rate; 3) Total heat released; 4) Flashover Propensity

빠른 시간대에서 CO 및 CO<sub>2</sub>를 발생시켰다(Fig. 4, 5). 그러나 난연처리를 한 시험편들은 CO 및 CO<sub>2</sub>를 나중에 발생시켰으며, 특히 DEP-TCPP/PU foam의 경우 CO 및 CO<sub>2</sub>를 가장 나중에 발생시켰다. 또 난연처리를 한 시험편의 경우 CO의 발생속도가 순수-PU foam에 비하여 일정한 시간대에서 상대적으로 크다는 것을 알 수 있다(Fig. 8). 그 속도는 DEP-TMP/PU > TCPP/PU > DEP-TEP/PU > DEP-TCPP > PU 순으로 상대적으로 난연처리한 시험편이 높음을 보여주었다. 이것은 난연처리 시험편이 연소억제 기능을 함으로써 불완전 연소가 이루어지는 것으로 이해된다. 이와 같은 맥락으로 CO<sub>2</sub>의 발생속도 또한 난연처리를 한 시험편의 경우 발생속도가 순수-PU foam에 비하여 일정한 시간대에서 상대적으로 작다는 것을 알 수 있다(Fig. 9). 이것은 난연처리를 한 경우 연소에 대한 억제기능을 하기 때문으로 판단된다.

### 3.5 Flashover 가능성 예측

Flashover는 시료의 전표면이 갑작스럽게 연소된 상태를 말하며, flashover의 가능성 예측은 재료의 화재위험 특성 평가의 중요한 지표이다. Petrella [20]는 cone calorimeter 실험에 의해 측정된 착화시간(TTI)과 최대열방출율(PHRR) 및 총방출열량(THR) 데이터를 이용하여 재료의 flashover 가능성을 예측하기 위해 다음 식을 제안하였다.

$$x = \text{PHRR}/\text{TTI} \text{ [kW/m}^2\cdot\text{s]} \quad (1)$$

$$y = \text{THR} \text{ [MJ/m}^2\text{]} \quad (2)$$

계산된 분류 기준은 아래와 같다.

$x = 0.1 \sim 1.0$  : low(L),  $1.0 \sim 10$  : intermediate(L),  $10 \sim 100$  : high(H)

$y = 0.1 \sim 1.0$  : very low(VL),  $1.0 \sim 10$  : low(L),  $10 \sim 100$  : intermediate(I),  $100 \sim 1000$  : high(H)

본 연구에서는 각 재료별 착화시간, 최대열방출율 및 총방출열량 값들을 이용하여 flashover 가능성을 Table 1에 분석하였다. Petrella의 제안식에 따라 각 실험재료의 flashover 가능성을 분석해 보면 50 kW/m<sup>2</sup>의 복사열 조건에서 난연제를 함유하지 않은 순수-PU의 경우 x는 높고, y는 중간정도의 flashover 가능성을 나타냈지만, 난연제를 함유한 TCP/PU 및 난연제가

결합된 DEP-TEP/PU, DEP-TMP/PU, DEP-TCPP/PU 경우 x는 높은 반면 y는 낮은 등급을 나타내었다. TCPP/PU와 재 DEP-TCPP/PU x와 y가 가장 낮은 flashover 가능성을 갖는 것으로 분류되었다. 전반적으로 DEP-TCPP/PU는 가장 양호한 연소억제 기능을 갖는 것으로 평가되었다.

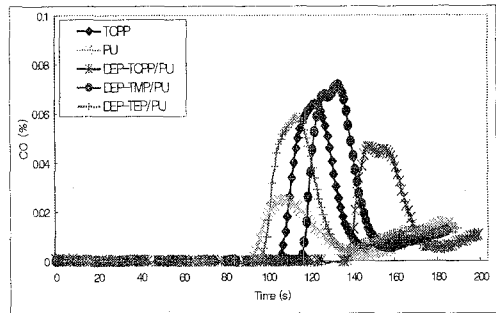


Fig. 4. CO production of polyurethane under a heat flux of 50 kW/m<sup>2</sup>.

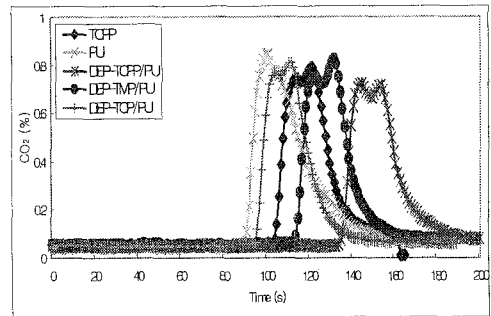


Fig. 5. CO<sub>2</sub> production of polyurethane under a heat flux of 50 kW/m<sup>2</sup>.

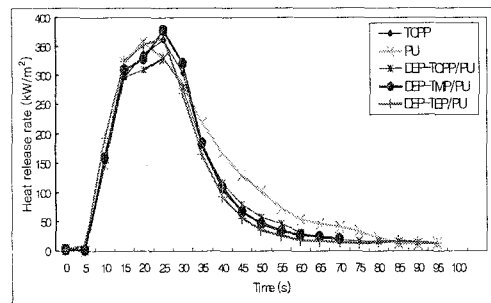


Fig. 6. HRR of polyurethane under a heat flux of 50 kW/m<sup>2</sup>.

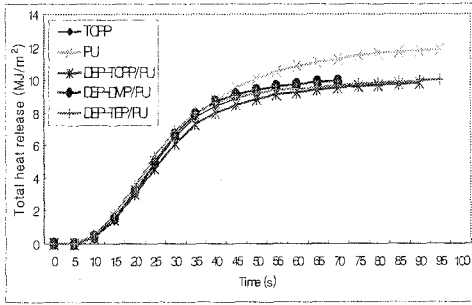


Fig. 7. THR of polyurethane under a heat flux of  $50 \text{ kW/m}^2$ .

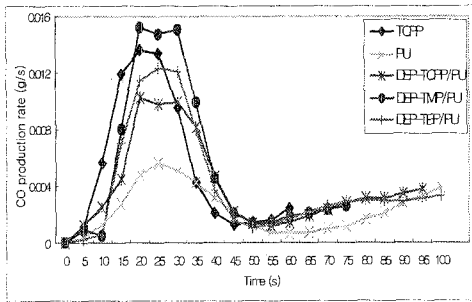


Fig. 8. CO production rate of polyurethane under a heat flux of  $50 \text{ kW/m}^2$ .

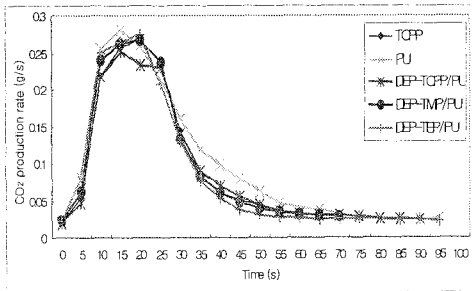


Fig. 9.  $\text{CO}_2$  production rate of polyurethane under a heat flux of  $50 \text{ kW/m}^2$ .

#### 4. 결론

폐 폴리우레탄을 인계화합물로 분해하여 얻은 물질로 경질폴리우레탄폼을 제조하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 인계 난연제인 TCPP, TEP, TMP을 이용하여 폐 폴리우레탄을 화학적 분해하여 생성된 물질(DEP)은 인이 결합된 분해물임을

FT-IR과 NMR 결과를 통해 알 수 있었다.

2. 폴리우레탄에 TCPP 및 DEP-TEP, DEP-TMP, DEP-TCPP를 처리한 경우 총방출열을 값이 각각  $9.5 \text{ MJ/m}^2$ ,  $10.0 \text{ MJ/m}^2$ ,  $10.0 \text{ MJ/m}^2$ ,  $9.8 \text{ MJ/m}^2$ 으로서 순수 폴리우레탄폼의 총열방출율( $12.2 \text{ MJ/m}^2$ )에 비해 비교적 낮게 측정 되었으므로 난연성이 증대되었음을 알 수 있었다.
3. 인계 난연제 처리에 의한 폴리우레탄폼의 CO/CO<sub>2</sub>비가 증가 하였으므로 제조된 난연성 폴리우레탄폼의 불 완전연소가 증가 하였음을 알았다.
4. SEM을 통하여 각각 폼의 셀 구조를 관찰한 결과 난연제를 처리하지 않은 폼과 난연제를 처리한 폼의 기공분포는 모두 균일하게 나타났다.
5. Flashover 가능성은 TCPP를 폴리우레탄에 처리했을 때 종합적으로 가장 감소하였다.

#### 참고문헌

1. G. L. Nelson, "Fire and Polymers", American Chemical Society, Washington, DC.(1990).
2. M. Lewis, S. M. Atlas, and E. M. Pearce, "Flame-Retardant Polymer Materials", Plenum Press, New York(1975).
3. M. L. Hardy, *Polym. Degrad. Stab.*, **64**, 545 (1999).
4. Y. Tanaka, "Epoxy Resin Chemistry and Technology", Marcel Dekker, New York(1988).
5. A. Fina, H. C. L. Abbenhuis, D. Tabuani, and G. Camino, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 2275 (2006).
6. A. P. Mouritz, Z. Mathys, and A. G. Gibson, *Composites: Parts A*, **37**, 1040 (2006).
7. Y. -K. Kong, D. -H. Lee, *T. of Korean Institute of Fire Sci. & Eng.* **17(4)**, 117 (2003).
8. G. Gallina, E. Bravin, C. Badalucco, G. Audisio, M. Armanini, and A. De Chirico, *Fire Mater.*, **2**, 15 (1998).

9. U. Sorathia, G. Long, T. Gracik, M. Blum, and J. Ness, *Fire Mater.*, **25**, 215 (2001).
10. Y. Tang, Y. Hu, L. Song, R. Zong, Z. Gui, and W. Fan, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 234 (2006).
11. S. Girud, S. Bourbigot, M. Rochery, I. Vroman, L. Tighzert, R. Deobel, and F. Poutch, *Polym. Degrad. Stab.*, **88**, 106 (2005).
12. E. Weigand and W. Rabhofer, "Recycling of Polyurethanes", pp. 3-12, Technomic Publishing Company. Inc., USA(1995).
13. C. -R. Park, Y. -C. Kim, and N. -K. Park, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11(1)**, 105 (2000).
14. K. Troev, G. Grandcharov, and R. Tesevi, *Polym. Degrad. Stab.*, **70**, 43 (2000).
15. K. Troev, G. Grandcharov, and R. Tesevi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78(14)**, 2565 (2000).
16. K. Troev, G. Grandcharov, R. Tesivi, A. Tsekova, and A Novel, *Polymer*, **41**, 7017 (2000).
17. ISO 5660-1, Reaction to Fire Tests-Heat Release, Smoke Productoon and Mass Loss Rate, Genever(2002).
18. M. Hirschler, "Thermal Decomposition and Chemical Composition", pp. 239-300, American Chemical Society Symposium Series 797 (2001)
19. A. Ravve, "Principles of Polymer Chemistry", Plenum Press, New York(1995).
20. R. V. Petrella, *J. of Fire Sciences*, **12**, 14 (1994).