

할로젠프리 인계 난연 폴리우레탄 수지의 합성 및 난연 라미네이팅 원단 제품 응용

Synthesis of a halogen-free, phosphorus flame-retardant polyurethane resin and application of flame-retardant laminating fabrics

오경택¹⁾ · 김민수²⁾ · 한기섭³⁾ · 김종찬⁴⁾ · 이병천⁵⁾ · 김문정⁶⁾ · 이정순*
(재)한국섬유스마트공정연구원 수석연구원¹⁾ · (재)한국섬유스마트공정연구원 선임연구원²⁾ ·
(주)덕성 이사³⁾ · (주)해원통상 이사⁴⁾ · (주)원텍스 상무⁵⁾ · 한국섬유소재연구원 수석연구원⁶⁾ ·
충남대학교 의류학과 교수*

Oh, Kyungtaek¹⁾ · Kim, Minsu²⁾ · Han, Kysub³⁾ · Kim, Jongchan⁴⁾ · Lee, Byeongcheon⁵⁾ ·
Kim, Moonjung⁶⁾ · Lee, Jungsoon*
Korea Textile Smart Processing Institute^{1,2)} · Duksung Co., Ltd.³⁾ · Heyone Corporation⁴⁾ ·
Wintex Co. Ltd.⁵⁾ · Korea High Tech Textile Research Institute⁶⁾ ·
Dept. of Clothing & Textile, Chungnam National University*

Abstract

The purpose of this study is to design a halogen-free, phosphorus flame retardant polyurethane resin composition formulation possessing suitable mechanical properties for use. The flame-retardant performance of the laminating fabric, to which the synthesized flame-retardant polyurethane resin composition of optimal conditions was applied, was confirmed. Through Fourier-transform infrared spectroscopy analysis, it was possible to confirm the specific peak of the urethane reaction and the flame-retardant polyurethane resin. As the amount of phosphorus-based flame-retardant polyol increased, the elongation and tensile strength decreased. As the content of the chain extender increased, the tensile strength increased but the elongation decreased. The content of the flame retardant polyol and the molar ratio of the chain extender and the diisocyanate were kept constant, and the molar ratio of the low molecular weight polyol to the high molecular weight polyol was adjusted. As a result, a phosphorus polyurethane possessing appropriate mechanical properties and excellent flame retardancy with a tensile strength of 432kg/ and an elongation of 423% was synthesized. In addition, when dimethylacetamide was used instead of dimethylformamide as a solvent, similar levels of physical properties were observed, confirming the applicability of an eco-friendly solvent. The flame retardancy of the triple-laminated fabric for safety protective clothing applied with the newly developed flame-retardant polyurethane resin and the triple-laminated fabric for wall coverings met the standards of flame retardant products.

Keywords: Halogen-free, Phosphorus polyurethane resin, Mechanical properties, Laminating fabrics, Flame retardant

본 논문은 대한민국 정부의 재원으로 한국산업기술평가관리원의 지원을 받아 수행된 기초연구사업의 연구결과임(과제번호 20004382).

* Corresponding author: Lee, Jungsoon

Tel: +82-42-821-6830, Fax: +82-42-821-8887

E-mail: jungsoon@cnu.ac.kr

© 2022, Korean Association of Human Ecology. All rights reserved.

I. 서론

“화재”란 사람의 의도에 반하거나 고의에 의해 발생하는 연소 현상으로, 소화설비 등을 사용하여 소화할 필요가 있거나 또는 사람의 의도에 반해 발생하거나 확대된 화학적인 폭발현상을 말한다. 소방청 2020통계연감에 의하면 2011년부터 2020년까지 우리나라의 평균 화재건수는 42,332건, 인명피해 2,215명으로 그중 사망은 309명, 부상은 1,907명에 이르렀으며, 재산피해는 476,529백만 원으로 나타났다. 2011년 43,875건 이었던 화재건수는 2020년 38,659건으로 줄어들었으나 인명피해는 1,861건에서 2,282건으로 증가했는데 이는 대형화재 건수의 증가를 그 원인으로 볼 수 있다(소방청, 2021). 이렇듯 대형 폭발과 화재사고 증가와 함께 인명피해가 늘어나면서 불과 열에 대응한 안전보호 제품의 중요성이 높아지고 있다(박환표, 2020). 전세계 보호복 섬유제품의 50% 이상을 차지하는 유럽 및 북미는 1980년대부터 정부 규제 및 정책으로 성장해왔으나 우리나라의 경우 규제 체제가 완벽하지 않고 다양한 최종 용도에 대하여 요구되는 안전 보호복에 대한 명확한 가이드라인이 없어 지속적인 화재 발생에도 방열 안전복의 안전성 미비 및 건물의 화재방지 대책 부족으로 인명피해와 재산피해가 지속되고 있는 실정이다(윤혜신, 2014).

화재현장에는 매우 다양한 위해 환경이 존재하는데 이러한 화재현장의 위험에 대한 방호성능은 방화복의 기본 요건이다. 방화복의 방호성능은 외부의 열로부터 보호, 기계적인 위해로부터의 보호, 유해화학물질로부터의 보호, 방화복 내부의 열 축적으로부터의 보호 등이다. 그러므로 방화복의 재질은 일반적인 의복과는 달리 기계적인 저항성, 내열 및 방염성, 내화학성이 우수해야 한다(김도식, 심현주, 2008). 일반적으로 방화복은 표면층, 중간층, 단열층의 3개 층으로 이루어져 있는데 중간층은 표면층과 단열층이 봉제 또는 접합되어 있다. 표면층은 내부의 구성 소재와 인체를 화염으로부터 보호하는 층이다. 중간층은 투습방지층으로 외부의 물은 차단하고 증기는 배출시켜 방화복 내부의 온도를 감소시키고 화학약품에 대한 보호 기능을 하는 층이다. 단열층은 열로부터 보호성능을 발휘하고 착용감의 향상 및 중간층의 보호를 위해 사용한다(최혜선 외, 2003). 그러나 실제 화재현장에서는 플래쉬오버(flashover)와 같이 폭발적으로 화염이 번지는 현상으로 소방관이 착용하는 방화모가 녹아내리고 방화복이 타면서 어깨와 손에 1도에서 2도 정도의 화상을 입기도

한다(채널A, 2018). 화재현장에서 화염이 최성기에 도달하면 방화복 바깥에 직접 닿는 열기 온도는 최고 519°C까지 상승하고, 외부 복사열은 최고 550°C가 넘게 올라가게 되어, 특수 방화복이 화기를 막아도 방화복 안의 온도는 55°C가 넘어 팔부위에 열이 전도되어 2도 이상의 화상을 입는 일은 흔히 발생하고 극단적으로는 소방관이 순직하는 사고가 발생하기도 한다(조재영, 2021).

각종 화재 사건 등으로 방화복 및 방열복에 대한 인식이 높아지면서 국내에서도 아라미드 원단을 이용한 방열 및 소방 보호용 섬유제품을 생산하고 있으나 해외 선진기업의 제품에 비해 신뢰성 확보가 부족하고 개발에 따른 응용 사례는 미흡한 실정이다(손희정, 정우영, 2021). 현재 국내에서 방화복 및 방열복에 주로 이용되는 아라미드 섬유는 불에 잘 타지 않고 녹지 않는 특성을 가졌으나 착용 시 열전도로 화상을 입는 경우가 많을 뿐만 아니라 대부분 수입에 의존하여 가격 민감도가 높으므로, 극한 열 환경에서 팽창하여 열전도를 최소화하고 자기소화성(self-extinguishment)을 갖는 무독성, 열팽창성 난연 고분자를 적용한 새로운 합리적인 가격의 난연 소재 개발이 필요하다.

고분자의 난연성을 증진시키기 위하여 저렴한 가격과 높은 효율성을 가진 할로겐계 난연제가 주로 이용되어 왔으나 할로겐 화합물이 화재 시 다량의 연기와 독성 가스를 생성하여 인체와 환경에 해를 끼치기 때문에 할로겐이 없는 무독성의 인계 난연 재료를 개발하기 위한 작업이 진행되어 왔다(Dasari et al., 2013). 최근에는 팽창성 난연제를 이용한 연구도 활발히 진행되고 있는데, 팽창성 난연제는 연소 시 팽창성 차(char)가 생성되어 고분자와 열원사이의 방어막 역할을 하여 2차 열원으로부터 공급되는 열을 차단하고 산소의 유입을 막아 자기소화성을 가져 비교적 적은 사용량으로도 원하는 난연성능을 달성할 수 있는 특징이 있다(이순홍 외, 2011; Hu et al., 2021; Wang et al., 2019).

폴리우레탄은 우수한 단열 성능과 기계적 물성으로 가 구용 천, 벽 단열재, 지붕, 가전 제품, 의료 기기, 신발, 코팅, 접착제 및 실란트 등으로 광범위하게 적용되는 21세기의 가장 다양한 재료 중 하나이다(Wang et al., 2019). 폴리우레탄 수지는 이러한 광범위한 잠재적인 응용 분야 때문에 지속가능한 난연성 특성을 가지면서 산업적으로 적용이 가능한 제형(formulations) 개발에 가장 많이 사용되고 있다.(Bhoyate et al., 2018; Chattopadhyay & Webster, 2009; Ranaweera., 2017).

따라서 본 연구에서는 열팽창성 물질과 인계 난연 폴리

우레탄 수지의 복합을 통해 열팽창성 난연 폴리우레탄 소재를 개발하기 위한 전 단계 연구로, 용도에 적합한 기계적 물성을 갖는 할로겐프리 인계 난연 폴리우레탄 수지 조성물 배합을 설계하고자 하였다. 인계 난연 폴리우레탄 수지 조성물 배합은 비난연 폴리올, 인계 난연 폴리올, 사슬 연장제 등의 배합조건을 달리하여 설계하였고 합성된 폴리우레탄 수지의 기계적 물성을 측정하여 최적의 배합조건을 찾았다. 또한 최적조건으로 합성된 인계 난연 폴리우레탄 수지 조성물을 적용한 안전보호복용 라미네이팅 원단과 벽면마감재용 라미네이팅 원단의 난연 성능을 확인하였다.

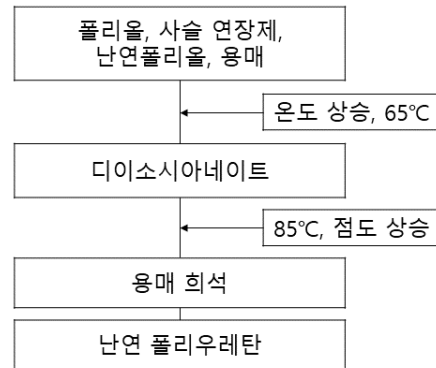
II. 연구 방법

1. 시약 및 재료

본 연구에서 인계 난연 폴리우레탄 수지 제조에 사용된 비난연 폴리올(Polyol)은 분자량 2000과 1000인 Polyester type(덕성, Korea)과 Polycarbonatediol(PCD) type (Asahi Kasei, Japan)이, 난연 폴리올은 분자량 270인 인계 난연 폴리올(Phosphorus FR polyol)(썬화인글로벌, Korea)이, 아로마틱 디이소시아네이트(Aromatic diisocyanate)는 4,4'-Methylene diphenyl diisocyanate(Basf, Germany)가 정제과정 없이 사용되었다. 사슬 연장제(Chain extender)로 Ethylene glycol(한화토탈, Korea)과 1,4-Butane diol (코리아PTG, Korea)이, 용매로 Dimethylformamide(DMF, 덕성, Korea), Methyl Ethyl Ketone(MEK, Maruzen Petrochemical, Japan), Dimethylacetamide(DMAc, Shandong Jinmei Riyue Chemical, China)가 사용되었다. 라미네이팅 원단 가공에 사용된 바인더용 난연 폴리우레탄 수지는 Polyester type의 폴리우레탄 접착제 수지에 가교제와 촉진제가 혼합된 2액형 접착제 수지(덕성, Korea)를 사용하였다.

2. 할로겐프리 인계 난연 폴리우레탄 수지의 합성

할로겐프리 인계 난연 폴리우레탄 수지는 전중합(Polymerization)으로 제조하였다. 폴리올, 사슬 연장제, 디이소시아네이트를 순차적으로 투입하여 원하는 우레탄 반응으로 난연 폴리우레탄 수지를 합성하였다. 폴리우레탄 수지의 함량은 30~70%로 하였으며, 난연 폴리올의 함량은 전체 폴리우레탄 수지함량을 기준으로 하여 10~30%



[그림 1] 난연 폴리우레탄 반응 모식도

로, 사슬 연장제는 0~3.6%으로 함량의 변화를 주어 합성하였다. 본 연구에서 할로겐프리 인계 난연 폴리우레탄 수지의 합성에 사용된 용매는 DMF와 MEK의 1:1 중량비 혼합용매를 사용하였고, 친환경 용매의 사용 가능성을 확인하기 위해서는 DMF대신 DMAc를 용매로 사용하였다. 난연 폴리우레탄 반응의 모식도는 [그림 1]과 같다.

3. 할로겐프리 인계 난연 폴리우레탄 수지의 물성측정

1) 인계 난연 폴리우레탄 수지의 적외선 흡수 스펙트럼

제조된 난연 폴리우레탄 합성수지의 합성을 확인하기 위하여 표면반사 적외선 분광기(FT/IR-4600, JASCO, Japan)를 이용하여 합성된 난연 폴리우레탄 수지의 흡수 스펙트럼을 분석하였다.

2) 인계 난연 폴리우레탄 수지의 기계적 물성

합성공정을 통하여 제조된 인계 난연 폴리우레탄 수지는 0.4mm 게이지를 이용하여 균일하게 이형지에 코팅 후 건조기에서 70~80°C에서 2시간 건조 후 상온에서 24시간 건조하여 필름으로 제조하여 기계적 물성을 측정하였다. 인장강도와 신도는 만능재료시험기(ST-1000, SALT, Korea)를 사용하여 ASTM D 5035 규격에 준하여 200 mm/min의 시험 속도로 인장 실험을 하였고, 한 조건 당 5개의 시험편으로 시험을 하여 평균값을 사용하였다.

3) 할로겐화합물 측정

제조된 난연 폴리우레탄 수지의 할로겐화합물 함량측정은 KS M 0180:2009 산화 열가수 분해 후 이온크로마토그래프 검출에 의한 할로젠(F, Cl, Br) 및 황의 시험 방

법을 적용하여 Br과 Cl의 검출여부를 확인하였다.

4. 할로겐프리 인계 난연 폴리우레탄 라미네이팅 원단 제조

1) 인계 난연 폴리우레탄 라미네이팅 원단 가공

이형지(Release paper)에 제조된 인계 난연 폴리우레탄 수지(배합비 기준 100)에 용매로 MEK(배합비 40)를 배합하여 얇게 박막으로 도포하고, 70~130°C의 건조기에서 건조시켜 유기용제를 휘발시켜 박막의 피막을 형성하여 표피층으로 사용하였다. 또한 Polyester type의 폴리우레탄 접착제 수지(배합비 기준 100)에 가교제(배합비 18), 촉진제(배합비 3), MEK(배합비 30)를 배합한 바인더용 난연 폴리우레탄 수지를 표피층에 도포하고 130°C의 온도에서 45초 예비 건조한 후, 원단에 라미네이팅시켜 130°C의 온도에서 1시간 건조하고 상온에서 숙성하여 이형지를 박리시켰다. 라미네이팅 공정의 모식도는 [그림 2]와 같다.

난연성 3중 라미네이팅 원단은 난연 폴리우레탄 수지로 외피용 원단과 내피용 두 종류의 직물을 라미네이팅하여 [그림 3]의 구조로 제조하였다. 3중 라미네이팅 공정은 [그림 2]의 라미네이팅 공정을 마친 라미네이팅 원단의 표피층에 다시 바인더용 난연 폴리우레탄 수지를 도포하고 2차 원단을 라미네이팅시켜 외피와 내피사이에 난연 폴리우레탄이 도포된 3중 구조를 갖도록 구성하였다.

2) 안전보호복용 3중 라미네이팅 원단

(주)해원통상에서 개발한 안전보호복용 원단 4종을 이용하여 앞서 개발한 난연 폴리우레탄 수지를 이용하여 3중

라미네이팅 원단을 제조하였다. 안전보호복 단일 원단 4종과 3중 라미네이팅 원단 4종의 특징은 <표 1>과 같다. 안전보호복용 원단은 내피와 외피를 구분하여 외피용 원단은 잘 찢어지지 않고 손상을 최소화할 수 있는 립스탑(ripstop) 직물로, 내피용 원단은 착용감을 위해 더블 저지 편성물을 조합하였다.

| |
|----------------------------|
| 이형지에 난연 폴리우레탄 수지 0.15mm 도포 |
| 70°C 5분 + 130°C 10분 건조 |
| 바인더용 난연 폴리우레탄 수지 0.2mm 도포 |
| 130°C 45초 예비 건조 |
| 원단 라미네이팅 |
| 130°C 1시간 건조 |
| 상온 숙성 |
| 이형지 박리 |

[그림 2] 라미네이팅 공정 모식도

| |
|----------|
| 원단 1(외피) |
| 바인더층 |
| 표피층 |
| 바인더층 |
| 원단 2(내피) |

[그림 3] 3중 라미네이팅 원단의 구조

<표 1> 안전보호복용 단일 원단 및 3중 라미네이팅 원단의 특징

| 단일원단 | 조성 | 중량(g/m ²) | 조직 | 3중 라미네이팅 원단 | 원단의 구성 | 두께(mm) |
|------|--|-----------------------|-------|-------------|---------|--------|
| SF1 | 난연 폴리에스터 99% 도전사 1% | 163 | 립스탑 | LF13 | SF1+SF3 | 1.146 |
| SF2 | M-아라미드 48.5% 난연 레이온 48.5% 도전사 3% | 240 | 립스탑 | LF14 | SF1+SF4 | 1.165 |
| SF3 | M-아라미드 48.5% 난연 레이온 48.5% 도전사 3% | 290 | 더블 저지 | LF23 | SF2+SF3 | 1.241 |
| SF4 | 모드아크릴 60% 면 40% | 290 | 더블 저지 | LF24 | SF2+SF4 | 1.319 |

3) 벽면마감재용 3중 라미네이팅 원단

(주)원텍스에서 개발한 벽면마감재용 원단 3종을 앞서 개발한 난연 폴리우레탄 수지를 이용한 3중 라미네이팅 원단을 제조하였다. 벽면마감재 단일 원단 3종과 3중 라미네이팅 원단 2종의 특징은 <표 2>와 같다. 벽면마감재용 원단의 조직은 선진제품 분석을 통해, 앞뒤의 구분이 없고 경위사를 같은 비율로 구성시킨 변화능직A와 변화능직A를 변형시켜 굵은 실의 사용에 적합하고 요철감이 최대한 생길 수 있도록 한 변화능직B의 2종으로 구성되었다.

시험편의 크기를 $125 \pm 5 \text{ mm} \times 13 \pm 5 \text{ mm}$ 로 하여 [그림 4]와 같이 대상체에 수직 방향으로 불꽃을 가했을 때, 제품의 연소 양상 및 주위로의 화염 전파 정도를 평가하여 난연성의 등급을 부여하는 평가방법이다. 1, 2차에 걸쳐 10초간 시편에 점염 후 시편의 연소시간(t_1, t_2)을 측정하고, 연소양상을 보는 시험으로 평가 기준은 <표 3>과 같으며 V-0의 난연 등급이 제일 높다(UL Standards, 2001). UL94 수직연소시험방법은 기구나 장비의 플라스틱 부품에 대한 화염성을 테스트하는 가혹한 시험방법으로 공업용 수지, 코팅제, 벽면마감재와 같은 건축물의 단열자재의 난연성 평가에 이용되는 방법이다(김창현 외, 2017; 배정민 외, 2020; 이순홍 외, 2011).

5. 난연성 평가

1) 인계 난연 폴리우레탄 수지와 벽면마감재용 라미네이팅 원단의 난연성 평가

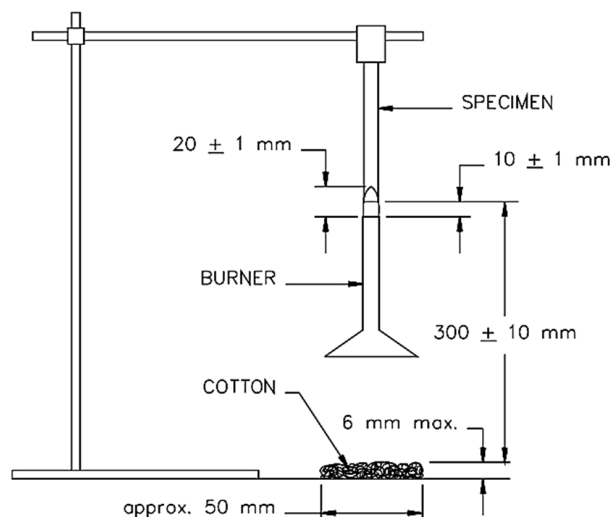
인계 난연 폴리우레탄 수지와 벽면마감재용 라미네이팅 원단의 난연성은 UL94 수직연소시험방법으로 총 3회 측정하여 평균값을 구했다. UL94 수직연소시험방법은 시

2) 안전보호복용 라미네이팅 원단의 난연성 평가

안전보호복용 라미네이팅 원단의 난연성은 의복용 원단이므로 텍스타일의 가연성 시험방법인 KS K 0585 수직법에 의한 잔염 시간, 잔진 시간, 탄화 길이를 측정하였다. 시험편의 크기를 $70 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$ 로 하여 [그림 5]와 같이 수직 연소 시험기의 시험편 파지대에 물려서 12

<표 2> 벽면마감재용 단일 원단 및 3중 라미네이팅 원단의 특징

| 단일원단 | 구성 | 중량(g/m^2) | 조직 | 3중 라미네이팅 원단 | 원단의 구성 | 두께(mm) |
|------|---------------|-----------------------------|-------|-------------|---------|--------|
| SW1 | 난연 폴리에스터 100% | 321 | 변화능직A | LW12 | SW1+SW2 | 1.77 |
| SW2 | 난연 폴리에스터 100% | 503 | 변화능직B | | | |
| SW3 | 난연 폴리에스터 100% | 386 | 변화능직A | LW13 | SW1+SW3 | 1.38 |



[그림 4] UL94 수직연소시험기(개략도)

초 동안 불꽃을 가한 후 불꽃을 제거하고 잔염 시간, 잔진 시간을 총 5회 측정하여 평균값을 구했다. 여기에서 잔염 시간은 점화원을 제거한 후에도 시험편에 화염이 지속되는 시간이고, 잔진 시간은 점화원을 제거한 후 화염을 내지 않고 작열(glowing)이 지속되는 시간이다. 탄화 길이는 탄화되어 강도가 명백히 변화된 부분의 최대 길이이다 (한국산업표준, 2019).

III. 연구 결과

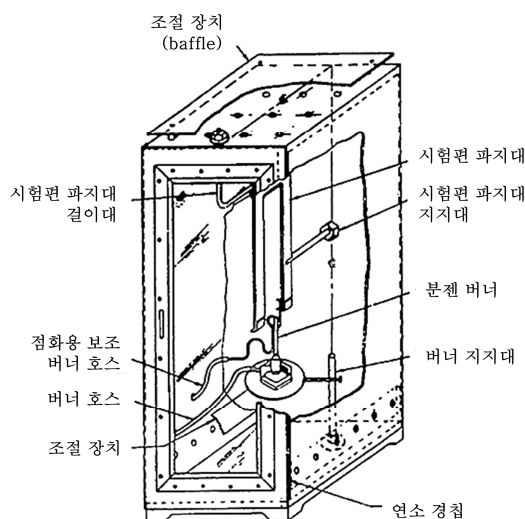
1. 할로겐프리 인계 난연 폴리우레탄 수지 합성 확인

[그림 6]은 폴리올, 사슬 연장제, 디이소시아네이트를 순차적으로 투입하여 합성된 대표적인 난연 폴리우레탄 수지와 비난연 폴리우레탄 수지의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 3600cm^{-1} 의 피크는 폴리우레탄 반응 후 말

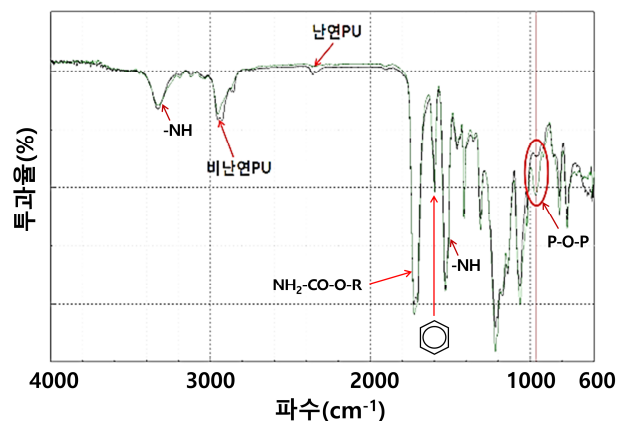
단이 -OH인 것을 나타내고 3300cm^{-1} 부근과 1530cm^{-1} 의 피크는 우레탄기 중의 -NH를 나타낸다. 우레탄 반응이 진행되는 경우에는 3300cm^{-1} , 1530cm^{-1} 의 피크가 커지며, 이것은 우레탄 반응이 잘 진행되었음을 의미한다 (Sardon et al., 2012; Tabatabaee et al., 2019). 본 연구에서 적용한 난연 폴리올의 경우 비할로겐 난연제인 인계 난연 폴리올이므로 인(phosphorous)이 고분자 구조에 결합되어 P-H, P-OH, P- Φ , P=O, P-O- Φ , P-O-P 등의 여러 가지 형태로 고분자 분자 구조에 결합되어져 있을 수 있으므로 난연 폴리우레탄에서는 이와 관련된 피크를 확인할 수 있다. P-O-C 신축진동으로 P-O-CH₃는 1190cm^{-1} 피크에서 P-O-C₂H₅는 1160cm^{-1} 부근에서 날카로운 흡수 피크를, 또 P-O-CH₂-는 $1170\sim 1140\text{cm}^{-1}$ 에서, P-O-CH<는 $1150\sim 1130\text{cm}^{-1}$ 에서 특유의 흡수를 나타내나 다른 흡수 대와 겹쳐 구분이 되지 않았다. 그러나 P-O-P 신축진동은 $970\sim 930\text{cm}^{-1}$ 에서 조금 폭넓게 흡수 피크를 나타낸다 (Cui et al., 2021). 난연 폴리올을 투입한 난연 폴리우레

〈표 3〉 UL94 V 시험법의 난연 등급 기준

| 난연 등급 | V-0 | V-1 | V-2 |
|--|-------|--------|--------|
| 개별연소시간(t_1 , t_2) | ≤ 10초 | ≤ 30초 | ≤ 30초 |
| 전처리 조건별 전체 연소시간($t_1 + t_2$) | ≤ 50초 | ≤ 250초 | ≤ 250초 |
| 2차 접염 후의 연소 및 불뚱이 났던 시간($t_2 + t_3$) | ≤ 30초 | ≤ 60초 | ≤ 60초 |
| 클립프(125mm)까지 연소 여부 | No | No | No |
| 적하에 의한 탈지면의 발화여부 | No | No | Yes |



[그림 5] 수직 연소 시험기(개략도)



[그림 6] 난연 폴리우레탄 수지와 비난연 폴리우레탄 수지의 FT-IR spectrum 분석

탄 수지와 난연 폴리올을 투입하지 않은 경우의 폴리우레탄 수지를 비교해보면 난연 폴리우레탄 수지에서는 960cm⁻¹ 피크가 나타났지만, 비난연 폴리우레탄에서는 960cm⁻¹ 피크가 나타나지 않았다. 합성된 난연 폴리우레탄 수지에서 나타난 960cm⁻¹ 피크는 P-O-P의 결합으로 판단되어 인계 난연 폴리우레탄에서 보여주는 인의 결합을 확인할 수 있었다. 또한 제조된 난연 폴리우레탄 수지를 고온의 가수 상태에서 산소와 함께 연소시켜 시료에 함유된 Br과 Cl의 함유량을 정량한 결과 Br과 Cl이 검출되지 않아 할로겐화 합물을 함유하지 않는 것을 확인하였다.

2. 합성조건에 따른 할로겐프리 인계 난연 폴리우레탄의 물성변화 및 난연성능

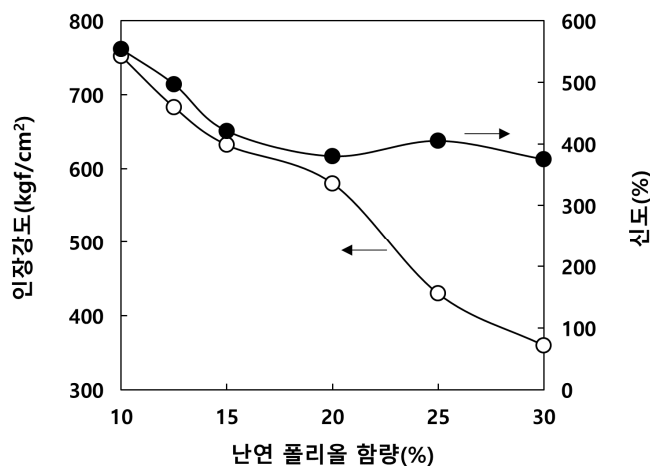
1) 인계 난연 폴리올의 함량에 따른 폴리우레탄 수지의 특성

<표 4>와 같이 난연 폴리올의 함량을 전체 폴리우레탄 수지의 고형분(%) 대비 10~30%로 변화시키면서, 비난연 폴리올, 시슬 연장제, 디이소시아네이트 및 난연 폴리올을 일정한 함량으로 투입을 한 후 우레탄 반응을 진행시켰다. 합성한 폴리우레탄 수지는 필름으로 제조 후 기계적인 물성을 측정하여 [그림 7]과 같은 결과를 얻었다. 난연 폴리올의 함량이 증가함에 따라 인장강도는 752kgf/cm²에서 360kgf/cm²로 크게 감소하였다. 신도는 난연 폴리올 함량이 20%까지 증가할 때까지는 급속하게 감소하여 554%에서 380%로 감소하였다. 이는 인계 난연 폴리올의 투입량이 증가할수록 고분자 결합에서의 난연성은 증가하나 난연 폴리올의 분자 구조가 폴리우레탄 분자 구조에

<표 4> 인계 난연 폴리올의 함량에 따른 폴리우레탄 수지 합성 조건 및 난연성능

| mole비 | 시료번호 | RPU1 | RPU2 | RPU3 | RPU4 | RPU5 | RPU6 |
|-------|----------------------|---------------------------|---------------------------|-----------|----------|------------|------------|
| | 비난연 고분자(MW 2000) 폴리올 | 0.75 | 0.75 | 0.75 | 0.75 | 0.75 | 0.75 |
| | 비난연 저분자(MW 1000) 폴리올 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.25 |
| | 난연폴리올 | 1.3(10%*) | 1.72(12.5%) | 2.14(14%) | 3.1(20%) | 4.572(25%) | 6.775(30%) |
| | 시슬 연장제 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 1.75 | 1.75 |
| | 디이소시아네이트 | 4.8 | 5.22 | 5.64 | 6.6 | 7.322 | 9.525 |
| | 합계 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | UL94 V | 등급 외 t ₂ : 56초 | 등급 외 t ₂ : 45초 | V-1 | V-0 | V-0 | V-0 |

* : 전체 폴리우레탄 수지의 고형분 대비 함량(%)



[그림 7] 인계 난연 폴리올 함량에 따른 폴리우레탄 수지의 기계적 물성변화

영향을 주어 유연성을 감소시키고 폴리우레탄의 강도를 저하시키는 것을 의미한다. 폴리우레탄 수지에 인계 폴리올의 함량이 증가할수록 기계적 특성이 저하되는 것은 인계 폴리올이 우레탄 사슬 내에 자유 부피(free volume)를 형성하고 수소결합을 방해하여 물리적 가교의 밀도가 감소하며 인 그룹이 가소제와 같은 역할을 하여 결정화도를 감소시킨다고 알려져 있다(김태윤 외, 2019). 난연 폴리올의 증가에 따른 강도와 신도의 감소를 낮추는 방안으로 난연 폴리올 함량 25%와 30%에서는 사슬 연장제의 비율을 낮추어 인장강도와 신도의 변화를 살펴보았다. 사슬 연장제 함량을 강도와 신도에 영향을 주는 것으로 알려져 있다(최상구, 이범철, 2001). 난연 폴리올을 비율은 높이고 사슬 연장제의 비율을 낮추면 더 이상 신도의 감소는 일어나지 않았으나 강도는 여전히 낮아져 난연 폴리올의

함량이 가장 큰 30%일 경우 강도는 360kgf/cm²로 낮아졌다. 난연 폴리올의 함량이 증가할수록 난연성능은 증가하여 20% 함량 이상에서 UL94 V-0의 난연성능을 나타내었다.

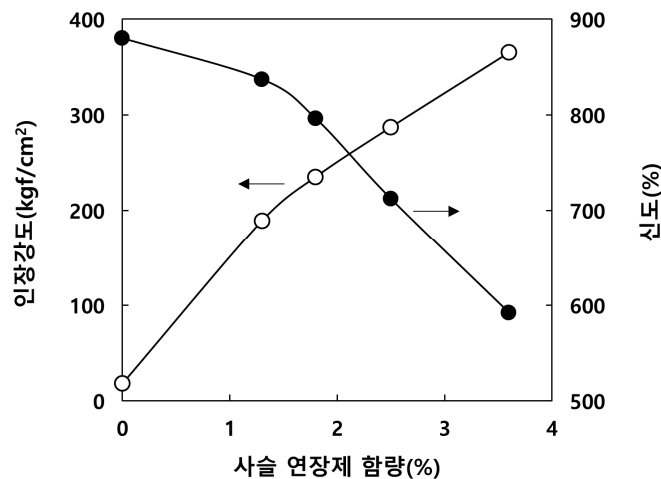
2) 사슬 연장제의 함량에 따른 폴리우레탄 수지의 특성

사슬 연장제의 함량에 따른 기계적인 물성의 변화를 확인하고자 사슬 연장제의 함량을 0~3.6%로 변화시켜 <표 5>와 같이 우레탄 반응을 진행시켰다. [그림 8]은 <표 5>의 조건으로 합성된 폴리우레탄 수지의 인장강도와 신도변화를 나타낸 것이다. [그림 8]을 살펴보면 난연 폴리우레탄 수지의 기계적인 물성은 사슬 연장제의 함량이 증가할수록 인장강도는 증가하나 신도는 감소했다. 사

<표 5> 사슬 연장제 함량 변화에 따른 폴리우레탄 수지 합성 조건 및 난연성능

| mole비 \ 시료번호 | RPU7 | RPU8 | RPU9 | RPU10 | RPU11 |
|----------------------|-----------|-------------|-------------|------------|----------|
| PCD 폴리올 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 | 0.4 |
| 비난연 고분자(MW 2000) 폴리올 | 0.45 | 0.45 | 0.45 | 0.45 | 0.45 |
| 비난연 저분자(MW 1000) 폴리올 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 |
| 난연폴리올 | 2.4(20%*) | 2.7(20%) | 2.8(20%) | 2.9(20%) | 3.1(20%) |
| 사슬 연장제 | 0(0%) | 0.583(1.3%) | 0.875(1.8%) | 1.25(2.5%) | 2(3.6%) |
| 디이소시아네이트 | 3.4 | 4.283 | 4.675 | 5.15 | 6.1 |
| 합계 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| UL94 V | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 |

* : 전체 폴리우레탄 수지의 고형분 대비 함량(%)



[그림 8] 사슬 연장제 함량에 따른 폴리우레탄 수지의 물성변화

슬 연장제로 사용되는 저분자량의 글리콜이나 디아민은 극성이므로 비극성인 폴리올이나 디이소시아네이트와는 잘 섞이지 않으므로 폴리올과 디이소시아네이트가 반응하여 우레탄기를 반복적으로 갖는 NCO말단의 연질세그먼트(Soft-segment)가 먼저 생성된다. 이 연질세그먼트는 우레탄기의 극성으로 글리콜과 어느 정도의 상용성을 가지게 되므로 NCO말단의 연질세그먼트에 글리콜과 디이소시아네이트가 순차적으로 부가되면서 고융점의 경질 블록이 형성되고 세그먼트 구조가 완성된다(이대수, 2016). 이러한 이유로 폴리우레탄 제조에 첨가되는 사슬 연장제의 함량이 증가될수록 가교밀도가 현저히 높아지면서 수축이 크게 일어나 고밀도화되어 강도는 증가하는데 반면에 유연성은 감소하게 되는 것으로 보고되어 있다(최상구, 이범철, 2001). 본 연구에서도 인장강도의 증가는 사슬 연장제의 함량에 의해 영향을 받는 것으로 나타났으므로 사슬 연장제 첨가 농도를 조절하여 난연 폴리우레탄의 기계적

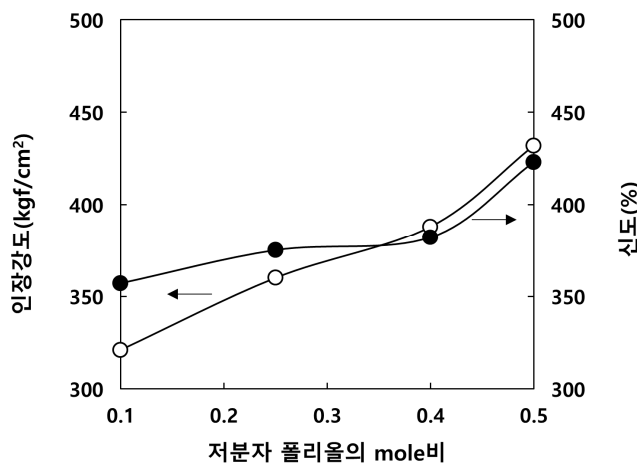
인 물성을 조절할 수 있을 것으로 판단된다. 이밖에도 사슬연장제의 함량이 증가하더라도 난연 폴리올의 함량이 일정한 경우 UL94 V-0의 최종 난연성능은 유지하는 것으로 나타났다. 한편 비난연 폴리올로 PCD 폴리올을 추가하여 강도와 신도의 변화를 살펴본 결과 난연 폴리올과 사슬연장제의 함량이 동일한 조건인 <표 4>의 RPU4의 신도와 인장강도는 380%, 580kgf/cm²인데 <표 5>의 RPU10은 712%, 287kgf/cm²으로 PCD 폴리올이 신도는 증가시키나 강도는 저하시키는 것으로 나타났다. PCD 폴리올은 기존의 폴리올에 비해 우수한 물성을 발현하는 것으로 알려져 있으나(서석훈 외, 2018) 가격이 비싸 상용화 제품의 적용에는 제한적이다.

- 3) 비난연 저분자량과 고분자량 폴리올의 함량비에 따른 폴리우레탄 수지의 특성
- 라미네이팅 원단 제품에 실제 적용 시 난연성 확보를

<표 6> 비난연 폴리올 함량비에 따른 폴리우레탄 수지 합성 조건 및 난연성능

| mole비 | 시료번호 | RPU12(9:1) | RPU13(3:1) | RPU14(3:2) | RPU15(1:1) |
|----------------------|------|------------|------------|------------|------------|
| 비난연 고분자(MW 2000) 폴리올 | | 0.9 | 0.75 | 0.6 | 0.5 |
| 비난연 저분자(MW 1000) 폴리올 | | 0.1 | 0.25 | 0.4 | 0.5 |
| 난연 폴리올 | | 5.7(30%) | 5.7(30%) | 5.7(30%) | 5.7(30%) |
| 사슬 연장제 | | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 디이소시아네이트 | | 7.2 | 7.2 | 7.2 | 7.2 |
| UL94 V | | V-0 | V-0 | V-0 | V-0 |

* : 전체 폴리우레탄 수지의 고형분 대비 함량(%)



[그림 9] 저분자 폴리올 함량에 따른 폴리우레탄 수지 물성변화

위해 난연 폴리올의 함량을 30%로 최대로 증가시키면서 현저하게 저하된 신도와 강도를 높이고자 사슬 연장제의 비율을 낮추어 함량을 일정하게 유지하면서 비난연 저분자량과 고분자량 폴리올의 함량비를 변화시켜 <표 6>과 같이 우레탄 반응을 진행시켰다. [그림 9]는 저분자 폴리올의 함량비에 따른 난연 폴리우레탄 수지 물성변화를 나타낸 것이다. [그림 9]를 보면 일정한 난연 폴리올 함량일 경우 분자량이 다른 두 종류의 비난연 폴리올의 투입 함량비는 UL94 V-0의 최종 난연성능에는 영향을 주지 않고 기계적인 물성에 영향을 주는 것을 알 수 있었다. 분자량이 2000인 비난연 고분자 폴리올의 mole비를 감소시키고 분자량이 1000인 비난연 저분자 폴리올의 mole비를 증가시킬수록 인장강도와 신도가 증가했다. 폴리우레탄 수지의 유연성은 NCO-NCO간의 반응수를 줄여 개선할 수 있는데 그 이유는 NCO-OH결합물이 NCO-NCO결합물보다 더 연질이기 때문이다. 저분자량의 폴리올을 사용했을 때는 고분자량의 폴리올을 사용했을 때보다 -OH의 수가 많아 NCO-OH간의 결합수가 늘어나게 되므로 폴리우레탄 수지의 유연성이 우수해진다. 또한 고분자량의 폴리올을 사용하면 NCO-NCO 결합의 수가 늘어 가교도는 높아지나 장쇄체인의 가스제적 효과로 사슬 간 인력이 약해지면서 강도가 낮아진다(최상구, 이범철, 2001). 이러한

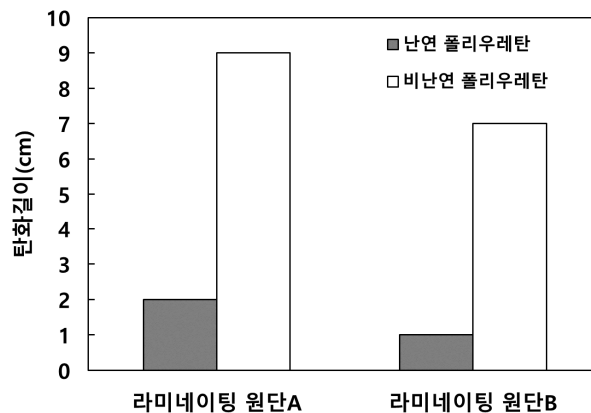
이유로 본 연구에서 저분자량을 가지는 비난연 폴리올의 mole비가 인장강도와 신도가 영향을 주게 된 것이다. mole비를 1:1로 투입했을 때 인장강도는 432kgf/cm^2 신도는 423%로 적절한 기계적인 물성을 얻을 수 있었으므로 이후 진행되는 난연성 3중 라미네이팅 원단의 개발에는 RPU15(1:1)의 합성조건으로 만들어진 난연 폴리우레탄 수지를 사용하였다.

4) 용제의 종류에 따른 인계 난연 폴리우레탄 수지의 물성변화

앞선 실험에서 인계 난연 폴리우레탄 수지의 합성에 사용된 용매는 DMF/MEK로 DMF의 유해화학 규제물질이슈로 친환경 용매의 사용 가능성을 확인하기 위해 <표 6>의 RPU6(1:1)의 합성조건에서 DMF 대신 DMAc (Dimethylacetamide)를 사용하여 합성하여 비교해 보았다. <표 7>는 합성에 사용된 용매의 종류에 따른 인계 난연 폴리우레탄 수지의 물성을 나타낸 것이다. DMAc/MEK를 용매로 사용하여 합성이 잘 되었고, 인장강도와 신도가 DMF/MEK를 사용한 것에 비해 약 97% 수준의 물성치를 나타내어 친환경 용매의 사용 가능성을 확인하였다. 그러나 DMAc의 경우 DMF보다 낮은 용

<표 7> 용매에 따른 할로겐프리 인계 난연 폴리우레탄 수지 물성변화

| 물성 | 용제 | DMF/MEK | DMAc/MEK |
|---------------------------|----|---------|----------|
| 인장강도(kgf/cm^2) | | 432 | 421 |
| 신도(%) | | 423 | 411 |
| 합성 소요 시간(hr) | | 4~5 | 5~6 |



[그림 10] 난연 폴리우레탄 수지와 비난연 폴리우레탄 수지로 라미네이팅한 원단의 탄화길이 비교

해력으로 합성 소요 시간이 20~25% 다소 길어진다는 단점을 해결할 수 있는 추가 연구가 필요하다.

5) 합성된 인계 난연 폴리우레탄의 수지의 난연성

합성된 인계 난연 폴리우레탄 수지의 난연성을 확인하기 위하여 비난연 폴리우레탄 수지와 인계 난연 폴리우레탄 수지(20% 인계 난연 폴리올 투입)로 표피층과 바인더층으로 배합하여 두 종류의 원단에 라미네이팅하여 수직법에 준하여 탄화길이를 측정하여 [그림 10]에 나타내었다. 난연 레이온 100% 능직직물의 라미네이팅 원단A는 난연 폴리우레탄 수지로 라미네이팅된 것은 2.0 cm, 비난연 폴리우레탄 수지로 라미네이팅된 것은 9.0cm의 탄화길이가 측정되었다. 난연 폴리에스터 100% 평직직물의 라미네이팅 원단B에서도 인계 난연 폴리우레탄 수지로 라미네이팅된 것은 1.0 cm, 비난연 난연 폴리우레탄 수지로 라미네이팅된 것은 7.0 cm 탄화길이가 측정되어 합성된 인계 난연 폴리우레탄의 우수한 난연성을 확인할 수 있다. 인은 폴리우레탄의 열분해 시 카보다이미드(HN=C=NH)와 가교결합으로 폴리우레탄 표면에 안정한 갈색의 차(char)를 형성하고 폴리우레탄의 열분해를 막는 것으로 보고되어 있다(Grassie & Mackerron, 1983).









3. 할로겐프리 인계 난연 폴리우레탄 수지를 이용한 난연성 3중 라미네이팅 원단의 난연성

1) 안전보호복용 3중 라미네이팅 원단의 난연성

합성된 안전보호복용 3중 라미네이팅 원단이 난연제품

기준에 맞는지 확인하기 위하여 잔염 시간, 잔진 시간, 탄화 거리를 측정하였다. 난연성이 필요한 안전보호복으로는 소방보호복 및 열 및 불꽃보호복, 용접복, 자동차 경주 운전자용 보호복 등이 있는데(최혜선 외, 2003), 이들 보호복은 난연성능에 따른 용융 및 화염전파를 확인하기 위하여 불꽃저항 특성으로 잔염 시간 2초 이내, 잔진 시간 2초 이내, 탄화길이 10mm이내의 최소 성능 기준에 만족해야 한다(한국산업표준, 1999; 한국산업표준, 2015a; 한국산업표준, 2015b; 한국산업표준, 2015c). <표 8>은 안전보호복 단일 원단 4종과 난연 폴리우레탄 수지를 이용한 3중 라미네이팅 원단의 난연성을 나타낸 것이다. 단일 원단의 탄화거리는 경위사 방향을 3중 라미네이트 원단의 탄화거리는 기계방향을 측정하여 나타내었다. SF1 단일 원단의 경우 가장 오래 연소하여서 상대적으로 연기가 많이 발생하였고 용융하며 불뚱 발생하였으며 완전 연소하였다. SF2, SF3 단일원단은 흰 연기가 많이 발생하며 불꽃이 제거됨과 동시에 자기소화를 하며 탄화길이가 짧고 탄화되어 질감이 딱딱하게 변한 부분에 힘을 주어도 잘 찢어지지 않고, 직물의 강도를 유지하였다. SF4 단일원단은 연기의 발생은 적으나 불꽃이 전혀 옮겨 붙지 않았고 잔진 시간이 가장 길며, 탄화된 부분은 잘 찢어지고, 바스라지며 열을 받은 부분에 변형이 조금 있었다. LF13과 LF14 3중 라미네이팅 원단은 SF3 원단 쪽은 불꽃이 제거됨과 동시에 자기소화 되었고 SF4 원단 쪽은 불꽃이 제거되고 7초 후에 자기소화 되었으나 폴리에스터인 SF1 원단이 용융하며 연소가 지속되었다. LF13은 잔염시간이 12초, LF14는 180초 이상으로 나타났다. SF1 단일원단이 완전 연소한 것과는 달리 난연 폴리우레탄 수지를 이

<표 8 > 벽면마감재용 3중 라미네이팅 원단의 난연성






| 시료 명 | SF1 | SF2 | SF3 | SF4 | LF13 | LF14 | LF23 | LF24 |
|-------------|---|---|---|---|--|---|---|---|
| 잔염 시간(초) | 완전연소 | 0 | 0 | 0 | 12 | >180 | 0 | 2 |
| 잔진 시간(초) | - | 0 | 0 | 18 | 0 | - | 1 | 0 |
| 탄화 거리(cm) | - | 경사 1.5 위사 2.7 | 경사 0.8 위사 1.1 | 경사 3.0 위사 4.2 | 표면 1.2 이면 0.9 | 표면 21.3 이면 20.0 | 표면 1.2 이면 0.9 | 표면 1.5 이면 2.5 |
| 시험 후 원단 이미지 |  |  |  |  |  |  |  |  |

용한 3중 라미네이팅 원단에서 잔염 시간과 탄화 거리가 측정되어 난연 폴리우레탄 수지와 이면포의 난연성에 기인한 것으로 보인다. LF23 3중 라미네이팅 원단의 잔염 시간과 잔진 시간은 각각 0초, 잔진 시간이 1초로 측정되었고, LF24 3중 라미네이팅 원단의 잔염 시간은 2초, 잔진 시간은 0초로 측정되었다. 탄화 거리도 단일원단과 비교했을 때 감소하였다. SF4 단일원단의 경우 잔진 시간이 18초였으나 난연 폴리우레탄 수지를 이용한 3중 접합포에서는 0초의 잔진 시간을 보여 난연 폴리우레탄 수지의 난연성능이 반영되었다고 볼 수 있다. 결과적으로 LF23과 LF24 3중 라미네이팅 원단은 잔염 시간 2초 이내, 잔진 시간이 2초 이내, 탄화거리 10mm이내로 난연제품의 기준을 충족하였다.

2) 벽면마감재용 3중 라미네이팅 원단의 난연성

<표 9>는 벽면마감재용 단일 원단 4종과 난연 폴리우레탄 수지를 이용한 3중 라미네이팅 원단의 평가 결과이다. SW1~SW3 단일원단의 경우 난연 폴리에스터원사를 이용하여 제작되었음에도 불구하고 1차 접염 후에 바로 화염이 옮겨 붙고, 용융하며 불뿔이 떨어져 등급판정이 불가능한 수준으로 나타났다. 그러나 난연 폴리우레탄 수지를 이용한 LW12과 LW13 3중 라미네이팅 원단은 1차 화염이 가해지는 동안은 직물이 밀리면서 흰 연기가 발생하며 연소가 되나 화염이 제거됨과 동시에 자기소화 능력을 나타내었고, 1차 연소에서 탄화되고 나면 더 이상 화염에 영향을 받지 않아 V0의 등급수준을 나타냈다. 따라서 난연 폴리우레탄 수지를 이용한 벽면마감재용 3중 라미네이팅 원단은 기존 단일원단의 난연성능이 보완된 것을 확인할 수 있었다.

<표 9> 벽면마감재용 3중 라미네이팅 원단의 난연성

| 시료 명 | SW1 | SW2 | SW3 | LW12 | LW13 |
|---------------|---|---|--|---|---|
| 1차 접염 t1(초) | 완전연소 | 완전연소 | 완전연소 | 0 | 0 |
| 2차 접염 t2(초) | - | - | - | 0 | 0 |
| 등급 | 등외 | 등외 | 등외 | V0 | V0 |
| 시험 전·후 원단 이미지 |  |  |  |  |  |

IV. 결론

용도에 적합한 기계적 물성을 갖는 할로겐프리 인계 난연 폴리우레탄 수지 조성물 배합을 설계하여 폴리우레탄 수지를 합성하고 기계적 물성 변화를 분석하였고 최적조건으로 합성된 난연 폴리우레탄 수지 조성물을 적용한 라미네이팅 원단의 난연 성능을 확인하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. FT-IR 분석으로 제조된 폴리우레탄 수지는 우레탄 반응이 잘 일어났으며 P-O-P 신축진동을 확인하여 인계 난연 폴리우레탄 수지가 잘 합성되었음을 확인하였다.
2. 인계 난연 폴리올의 투입량이 증가할수록 난연 폴리올의 분자 구조가 폴리우레탄 분자 구조에 영향을 주어 유연성을 감소시키고 인장강도를 감소시켰다.
3. 사슬 연장제의 함량이 증가할수록 가교밀도가 높아지면서 인장강도는 증가하나 신도는 감소하였다. 인장강도를 증가시키기 위해서는 사슬 연장제의 함량의 변화를 통해 난연 폴리우레탄의 기계적인 물성을 조절할 수 있음을 확인하였다.
4. 저분자량의 폴리올과 고분자의 폴리올을 mole비를 조절하여 유연성과 강도를 조절할 수 있음을 확인하였다. 분자량이 2000인 비난연 고분자 폴리올의 mole비를 감소시키고 분자량이 1000인 비난연 저분자 폴리올의 mole비를 증가시킬수록 인장강도와 신도가 증가하여 mole비를 1:1로 투입했을 때 인장강도는 432kg/cm^2 신도는 423%로 적절한 기계적인 물성을 얻을 수 있었다.
5. 인계 난연 폴리우레탄 수지의 합성에 DMF 대신 킨

환경 용매인 DMAc를 사용할 경우 합성에 소요되는 시간이 20~25% 증가하였으나 인장강도와 신도가 기존 물성치의 약 97% 수준으로 물성에 큰 영향을 주지 않아 친환경 용매의 사용 가능성을 확인할 수 있었다.

6. 합성된 인계 난연 폴리우레탄의 수지의 난연성을 확인한 결과 비난연 폴리우레탄 수지보다 탄화길이 저하되어 우수한 난연성을 가지는 것을 확인하였다.
7. 적합한 기계적 물성을 갖는 난연 폴리우레탄 수지를 적용하여 안전보호복용 3중 라미네이팅 원단과 벽면 마감재용 3중 라미네이팅 원단을 제조하여 난연성을 확인한 결과, 안전보호복용 3중 라미네이팅 원단 2종류는 잔염 시간 2초 이내, 잔진 시간이 2초 이내, 탄화거리 10mm이내로 난연제품의 기준을 충족하였고, 벽면마감재용 3중 라미네이팅 원단의 난연성도 V0의 등급수준을 나타내어, 제안된 제형조건으로 합성된 인계 난연 폴리우레탄의 수지의 사용으로 기존 단일원단의 난연성능이 보완된 것을 확인하였다.

이상의 결과를 통해 용도에 적합한 기계적 물성을 갖는 할로겐프리 인계 난연 폴리우레탄 수지 조성물 배합이 잘 설계되어 국내 생산제품으로 상용화 가능성을 확인할 수 있었다. 이번 연구는 열팽창성 난연 폴리우레탄 소재를 개발하기 위한 전 단계 연구로, 얻어진 결과를 토대로 열팽창성 물질을 첨가한 비할로겐계 열팽창 난연 폴리우레탄 복합수지의 개발이 후속연구로 제안되는 바이다.

주제어: 할로겐프리, 인계 폴리우레탄 수지, 기계적 물성, 라미네이팅 원단, 난연성

REFERENCES

김도식, 심현주(2008). 방화복의 내구특성 변화에 관한 연구(I)-국내 화재진압에 사용한 소방복의 성능 변화. *한국섬유공학회지*, 45(6), 395-400.

김창현, 하도영, 이영희, 이동진, 김한도(2017). 인/실리콘 함유 난연성 에폭시 수지의 제조 및 물성. *청정기술*, 23(4), 378-387.

김태윤, 김용갑, 임충선, 서봉국, 이원주(2019). 인계 폴리올을 이용한 난연성 폴리우레탄의 합성 및 특성 분석. *접착 및 계면*, 20(2), 61-65.

박환표(2020). 건설현장의 화재사고 사례분석 및 개선 방안 연구, *2020년 대한건축학회 추계학술발표대회논문집*(p.586), 온라인, 한국.

배정민, 윤완희, 김상범(2020). PMDI Trimer를 이용한 PT-PUIR 폼의 열 안정성 향상 연구. *폴리머*, 44(1), 82-90.

서석훈, 최필준, 고재왕, 이재년(2018). 바이오 폴리올을 이용한 인공피혁 코팅용 폴리우레탄의 합성 및 특성. *한국염색가공학회지*, 30(4), 321-328.

소방청(2021). *2020년 화재통계연감*. 세종: 소방청.

손희정, 정우영(2021). 안전 보호복에 대하여. *섬유기술과 산업*, 25(4), 192-197.

윤혜신(2014). 안전보호용 섬유 소재 현황과 전망. *섬유기술과 산업*, 18(4), 233-245.

이대수(2016). 고성능 폴리우레탄 탄성체의 미세구조와 물성. *고무기술*, 17(3,4), 111-115.

이순홍, 정화영, 김대인, 노태준(2011). Halogen-Free 난연제를 포함하는 파우더 코팅소재 제조 및 화재안전성 연구. *한국안전학회지*, 26(4), 47-58

조재영(2021). '1천 도 화염과 싸우는 소방관들...'헬멧·호흡기도 녹아", https://imnews.imbc.com/replay/2021/nwdesk/article/6288130_34936.html에서 인출.

채널A(2018), 녹아버린 방화복...소방관 화상 입어, http://www.ichannela.com/news/main/news_detailPage.do?publishId=000000078259에서 인출.

최상구, 이범철(2001). 폴리올(polyol)과 4,4'-디페닐메탄 디이소시아네이트(MDI)를 혼합한 2액형 폴리우레탄 수지의 물성에 관한 연구. *엘라스토머*, 36(4), 268-277.

최혜신, 손부현, 도윤희, 김은경, 강여신(2003). *테크니컬 웨어 설계*. 서울: 수학사.

한국산업표준(1999). *KS K ISO 14460: 1999 보호복자 동차 경주 운전자용 보호복의 열 및 불꽃에 대한 보호 요구성능 및 시험방법*. 서울: 한국표준협회.

한국산업표준(2015a). *KS K ISO 11999-3: 2015 소방관용 개인보호장구 구조물 화재 진압시 고수준의 열 및/또는 불꽃 노출 위험성이 있는 소방관용 개인보호장구의 시험방법 및 요건 제3부: 의복*. 서울: 한국표준협회.

한국산업표준(2015b). *KS K ISO 11612: 2015 보호복 열 및 불꽃에 대한 보호복 최소 요구성능*. 서울: 한국표준협회.

- 한국산업표준(2015c). *KS K ISO 11611: 2015 용접 및 관련 공정에서 사용하는 보호복*. 서울: 한국표준협회.
- 한국산업표준(2019). *KS K 0585: 2019 텍스타일의 가연성 시험방법: 수직법*. 서울: 한국표준협회.
- Bhoyate, S., Ionescu, M., Radojicic, D., Kahol, P., ... & Gupta, R. K. (2018). Highly flame retardant bio based polyurethanes using novel reactive polyols. *Journal of polymer science*, 135, 46027.
- Chattopadhyay, D., & Webster, D. C. (2009). Thermal stability and flame retardancy of poly-urethanes. *Progress polymer science*, 34, 1068-1133.
- Cui, M., Li, J., Chen, X., Hong, W., ... & Fan, H. (2021). A halogen-free, flame retardant, waterborne polyurethane coating based on the synergistic effect of phosphorus and silicon. *Progress in organic coatings*, 158, 106359.
- Dasari, A., Yu, Z.-Z., Cai, G.-P., & Mai, Y.-W. (2013). Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials, *Progress polymer science*, 38, 1357-1387.
- Grassie, N., & Mackerron, D. H. (1983). Synthesis and degradation of polyurethanes containing phosphorus—Part III: Thermal degradation of a series of polyurethanes incorporating butylene phenylphosphonate structures. *Polymer degradation and stability*, 5, 89-103.
- Hu, Y., Zhou, Z., Li, S., Yang, D., ... & Hou, Y. (2021). Flame retarded rigid polyurethane foams composites modified by aluminum diethylphosphinate and expanded graphite. *Frontiers in materials*, 7, 629284.
- Ranaweera, C., Ionescu, M., Bilic, N., Wan, X., Kahol, P., & Gupta, R. K. (2017). Biobased polyols using thiol-ene chemistry for rigid polyurethane foams with enhanced flame-retardant properties. *Journal of renewable materials*, 5, 1-12.
- Sardon, H., Irusta, L., Santamaría, P., & Fernández-Berridi, M. (2012). Thermal and mechanical behaviour of self-curable waterborne hybrid polyurethanes functionalized with (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES). *Journal of polymer research*, 19, 9956-9964.
- Tabatabaee, F., Khorasani, M., Ebrahimi, M., Gonzalez, A., ... & Sardon, H. (2019). Synthesis and comprehensive study on industrially relevant flame retardant waterborne polyurethanes based on phosphorus chemistry, *Progress in organic coatings*, 131, 397-406.
- UL Standards(2001). *UL-94: Test for flammability of plastic materials for parts in devices and appliances*. Northbrook: Underwriters Laboratories Inc.
- Wang, L., Tawiah, B., Shi, Y., Cai, S., ... & Fu, L. (2019). Highly effective flame-retardant rigid polyurethane foams: fabrication and applications in inhibition of coal combustion. *Polymers*, 11, 1776.

Received 10 January 2022;

1st Revised 11 March 2022;

Accepted 01 April 2022