

폴리우레탄 foam의 연소특성에 관한 연구

이창우 · 김정환 · 이용재 · 김운형 · 현성호
경민대학 소방안전관리과

A Study on Combustion Properties of Polyurethane foams

Chang Woo Lee · Jung Hwan Kim · Yong Jae Lee · Woon Hyung Kim · Seong Ho Hyun
Dept. of Fire Safety Management, Kyung Min College

1. 서론

최근 불특정 다수가 이용하는 다중시설, 특히 청소년 등이 출입하는 유흥시설의 화재로 인해 대형 인명피해가 급증하고 있는 실정이다. 특히 이들 다중 용도의 건물에서는 피난활동에 필수적인 시설 등과 연기를 적절히 제어할 수 있는 시설이 마땅치 않아 한국의 저층 다중시설의 화재 취약성에 대한 기술적 연구가 절실히 요구되고 있는 실정이다. 더구나 최근에 발생한 인천 인현동 호프집사고(99년), 성남 카라파크 호프집 화재(98년), 신촌 롤링스톤즈 락카페에서 일어난 화재(97년) 등은 세 화재가 동일하게 배연되지 않는 무창층이나 지하층에서 화재가 일어나 많은 인명피해를 발생시켰다는 점에서 일치하며, 또한 내부 인테리어 장식재가 유독가스를 발생시키는 재료로 되어 있었다는 점에서 그 맥을 같이 하고 있다. 특히, 국내 소방법상 지하노래방, 호프집 등의 다중시설에 사용되는 장식재에 대한 규제가 미흡하고, 화재시 영향평가가 전무한 상태에서 유독가스 및 발연성재료를 미관 및 형상조성이 뛰어나다는 미명하에 무분별하게 사용되고 있으므로 이들 재료에 대한 연소특성을 조사하는 것은 매우 의미 있는 일일 것으로 사료된다. 특히 이들 재료 중 플라스틱의 경우 유·무기원소들과 탄소의 결합으로 이루어진 대단히 복잡한 물질로서, 이것의 최종상태는 고체이지만 제조과정에 따라 대부분 열 또는 압력에 의하여 단일 또는 혼합의 상태로 용해되고 부드러워져 여러 가지 모양으로 성형될 수 있다. 또한 이들은 성질이나 형태에 따라 열가소성 수지와 열경화성 수지로 나눌 수 있으며, 이 중 열가소성 수지는 가열이나 냉각에 의하여 화학적 변화가 일어나지 않고 용해, 경화가 반복될 수 있으며, 열경화성수지는 가열에 의해 화학적변화가 일어나며 물성을 영구히 바꾸는 화학적 변화가 없는 가열에 의해 부드러워지지 않는다. 이와같은 플라스틱은 크게 30여종으로 분류하는데 그 제품의 종류는 수천가지이며 비록 이들이 같은 종류의 원료일지라도 물리화학적 화재위험 특성에는 큰 차이가 있다. 특히 폴리우레탄의 경우 hard foam과 soft foam 형태의 쌍방이 이용되며, hard foam 폴리우레탄은 직접 콘크리트 위에 분무할 수 있기 때문에 편리하고, 또한 발포성으로 인해 흡음이나 단열 효과를 갖고 있기 때문에 건축 내장재료로 널리 사용되고 있다. 한편 soft foam 폴리우레탄은 침대나 가구의 쿠션 충전물이나 카펫트 재료로 널리 이용되고 있다. 이러한 폴리우레탄 화재의 경우 연소를 일으키는 것 외에도 대량의 열, 연기 및 일산화탄소, 질소산화물이나 시안화수소 등과 같은 매우 유독한 가스를 발생시키는 전형적인 플라스틱물질이며, 특히 발포 폴리우레탄에 흡수된 열의 경우 불길의 되어 폭발적으로 타기 시작하는 수도 있으므로 폴리우레탄 화재 소화시 완전한 소화를 확인하는 것이 매우 중요하다.

따라서 본 연구에서는 폴리우레탄과 경화제의 비율을 달리하여 제조한 쿠션제조

용 연질과 마네킹 제조용 경질의 두가지 종류와 건축내장재용으로 시판되는 것을 시료로 사용하여 시차주사 열량계 및 열중량분석기를 이용하여 발열개시온도, 분해개시온도 및 무게감량 등을 측정하여 폴리우레탄 foam의 열적 위험성을 살펴 보았으며, 발화온도 측정장치를 이용하여 정온법으로 폴리우레탄 foam의 발화온도를 조사하였다. 또한, 폴리우레탄 foam의 연소 조건에 따라 발생할 수 있는 유독성 가스성분의 농도를 가스분석기를 이용하여 조사함으로써 화재시 내포하고 있는 폴리우레탄의 위험성을 평가해 보고자 하였다.

2. 실험

2.1 시료의 준비

시료로 사용한 폴리우레탄 foam은 우레탄과 경화제의 비율을 달리하여 제조한 쿠션제조용 연질과 마네킹 제조용 경질의 두가지 종류와 건축내장재용으로 시판되는 것을 사용하였다. 이러한 연질과 경질의 제조는 연질의 경우 우레탄과 경화제의 비율을 무게비로 1:0.4, 경질의 경우 1:1로 제조하여 실험에 시료로 사용하였다.

2.2 특성평가

1) 열적 위험성 평가

본 실험에 사용한 폴리우레탄 foam의 열적 위험성을 평가하기 위해 시차주사 열량계(Model : DSC 2910, TA Instruments, U.S.A.) 및 열중량분석기(Model : STD 2960, TA Instruments, U.S.A.)를 이용하여 발열개시온도, 분해개시온도 및 무게감량 등을 측정하였다.

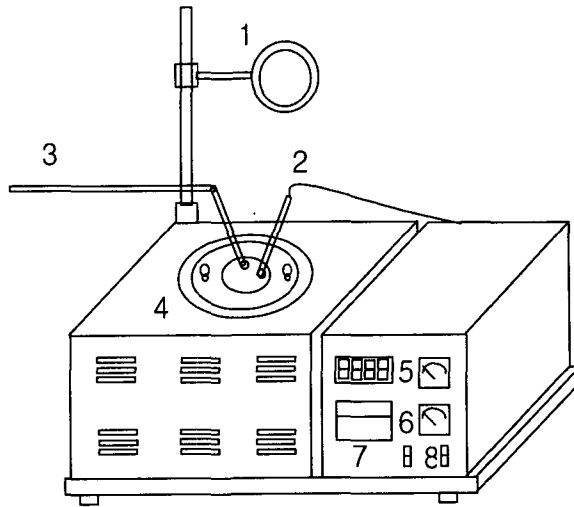
2) 발화거동 평가

본 연구에서 시료로 사용한 연질 폴리우레탄 foam(soft foam)과 경질 폴리우레탄 foam(hard foam) 및 건축내장재용 폴리우레탄 foam의 발화거동을 조사하기 위하여 각각 $0.5 \times 0.5 \times 0.5$ cm의 크기로 절단한 후 발화온도 측정장치를 이용하여 정온법으로 폴리우레탄 foam의 발화온도를 조사하였으며, 실험에 사용한 장치도를 Fig. 1에 나타내었다. 먼저 반응기를 공기를 주입하면서 일정온도로 유지시킨 후 $0.5 \times 0.5 \times 0.5$ cm 크기의 시료를 집게를 이용하여 반응기에 투입하였다. 이때 발화시간은 10초를 기준으로 하였으며, 10초 동안에 발화가 이루어지지 않는 경우에는 반응기의 온도를 조금씩 상승시켜 실험을 반복 수행하여 발화온도를 측정하였다.

한편, 반응기에 한번 주입된 시료는 일부의 분해가 이미 이루어져 발화거동에 영향을 미칠 것으로 사료되어 매번 새로운 시료를 사용하여 발화거동을 조사하였다.

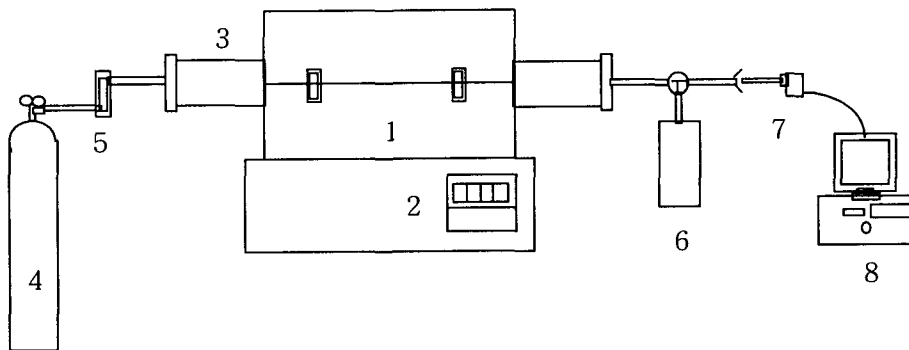
3) 연소특성평가

폴리우레탄 foam의 연소시 발생할 수 있는 유독성가스성분의 농도를 조사하기 위하여 Fig. 2의 장치와 같은 관형로(Tube furnace)를 이용하였다. 먼저 공기의 유량을 $2 \ell / \text{min}$ 으로 고정하고, 로 내의 온도를 300, 340, 380 및 420℃로 변화시키면서 각각의 시료 1g을 알루미늄 boat에 담아 로의 중심에 넣고 연소시켰다. 이때 발생하는 가스의 농도를 측정하기 위하여 three way valve를 이용하여 한쪽방향에서는 가스분석기(Ecom A+)를 이용하여 시간의 변화에 따라 O_2 , CO_2 , CO, NO_x , SO_x 가스의 농도를 측정하였으며, 가스분석기로 측정 불가능한 가스를 조사하기 위하여 다른 쪽 방향으로 가스를 포집하여 가스택을 이용하여 HCN, 벤젠, 암모니아 등을 조사하였다. 연소가 종료된 후 시료의 형태를 육안으로 관찰하여 무염연소(훈소)와 유염연소를 구분하였다.



- | | |
|-----------------|-----------------|
| 1. Mirror | 5. Volt Meter |
| 2. Thermocouple | 6. Ampere Meter |
| 3. Air line | 7. Indicator |
| 4. Reactor | 8. Power |

Fig. 1. 발화점 측정 장치



- | | |
|---------------------|-------------------|
| 1. Tube Furnace | 5. Air Flow Meter |
| 2. Temp. Controller | 6. Gas Collector |
| 3. Alumina Tube | 7. Gas Sensor |
| 4. Air Bomb | 8. Computer |

Fig. 2. 연소가스 분석장치

3. 결과 및 토론

3.1 열적 위험성 평가

Fig. 3은 폴리우레탄 foam의 종류에 따른 열분해 특성을 조사하기 위하여 분위기 기체를 질소를 사용하여 60 ml/min의 속도로 흘려보내면서 20 °C/min의 승온속도하에 각 시료의 분해에 따른 무게감량을 측정함으로써 분해개시온도나 분해특성에 미

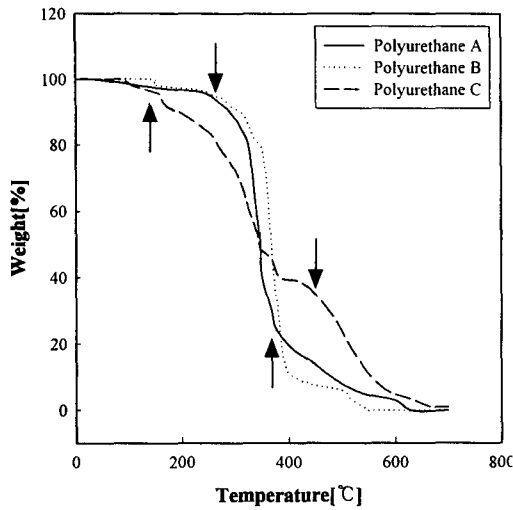


Fig. 3. 열중량분석 곡선 [Purge gas : N₂]

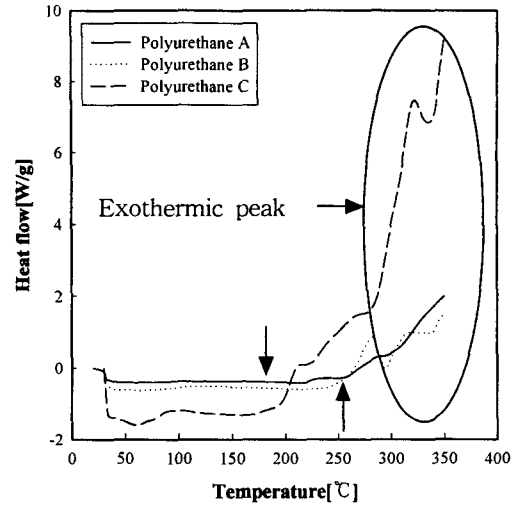


Fig. 4. 시차주사열량계 분석 곡선 [Purge gas : Air]

치는 영향을 TGA 분석한 결과이다. polyurethane A, B 및 C는 각각 연질 폴리우레탄 foam(soft foam), 경질 폴리우레탄 foam(hard foam) 및 건축내장재용 폴리우레탄 foam을 표시한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 폴리우레탄 foam의 종류에 따른 분해개시온도는 약 200~300°C 부근으로 비슷하며, 폴리우레탄 foam이 크게 두가지 물질을 혼합하여 제조되므로 2단계에 걸쳐 분해가 일어나고 있음을 볼 수 있다. 또한 연질 폴리우레탄 foam과 경질 폴리우레탄 foam의 경우 350~400°C 부근에서 80~90% 정도의 급격한 무게감량을 보이고 있는 것으로 보아 이 온도 범위에서 대부분 열분해가 일어나는 것을 알 수 있다. 한편, 건축내장재용 폴리우레탄 foam의 경우 완만한 무게감량 곡선을 볼 수 있으며, 약 550°C가 되어야 90%의 무게감량을 나타내고 있다. 따라서 앞의 두 재료와는 달리 다소 낮은 온도에서 분해가 개시되고 있어 위험성을 내포하고는 있으나, 열분해속도는 다소 느림을 알 수 있다.

한편, 폴리우레탄 foam의 종류에 따른 열적 안정성을 조사하기 위하여 시료 5mg을 기준으로 하여 분위기 가스인 Air를 60 ml/min의 속도로 주입하면서 승온속도를 20 °C/min로 하여 DSC 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 연질 폴리우레탄 foam과 경질 폴리우레탄 foam의 경우보다 건축내장재용 폴리우레탄 foam의 경우 발열개시온도가 저온부로 이동하고 있으며, 발열량 또한 매우 크게 나타나고 있다. 따라서 다른 시료에 비해 건축내장재용 폴리우레탄 foam의 열분해시 큰 위험성을 내포하고 있으며, 이는 실제 연소시에도 위험할 것으로 사료된다. 또한 시료 모두 2차분해에 따른 발열 peak의 변화를 관찰할 수 있다. 이러한 결과는 Fig. 3의 열중량분석곡선에서 설명하고 내용과 일치하는 바이다.

3.2 발화거동 평가

본 연구에서 시료로 사용한 연질 폴리우레탄 foam(soft foam)과 경질 폴리우레탄 foam(hard foam) 및 건축내장재용 폴리우레탄 foam의 발화거동을 조사하기 위하여 발화온도 측정장치를 이용하여 정온법으로 폴리우레탄 foam의 발화온도를 조사하여 그 결과를 표1에 나타내었다. 표에서 보는 바와 같이 발화온도는 400°C 이상에서 나타나고 있으며, 열분석 결과와는 달리 건축내장재용으로 사용되는 폴리우레

표 1. 폴리우레탄 foam의 발화온도

시 료 명	용 도	성 상	발화온도[°C]
Polyurethane A	마네키제조용	경질 foam	-
Polyurethane B	쿠션제조용	연질 foam	410
Polyurethane C	건축내장재용	경질 foam	420

* : 용융후 분해만 일어남.

탄 foam의 발화온도가 다소 높게 나타났다. 이러한 결과는 본 연구에서 시료로 사용한 폴리우레탄 foam과 같이 대부분의 고분자물질은 연소를 하기 위해 분해과정을 거쳐야 하는데, 건축내장재용 폴리우레탄 foam의 경우 Fig. 3에서 설명한 바와 같이 분해속도가 완만하여 발생하는 분해가스가 연소 하한계에 도달되어 발화하기 위해서는 보다 많은 에너지가 필요하기 때문에 발화온도가 상승한 것으로 볼 수 있다. 한편 마네키제조용 경질 foam의 경우 용융후 분해가 발생하여 발화하는데 다소 어려움이 있는 것으로 사료된다.

3.3 연소특성평가

폴리우레탄 foam의 혼소 또는 연소시 발생할 수 있는 유독성가스성분의 농도를 조사하기 위하여 관형로(Tube furnace)를 이용하였다. 먼저 공기의 유량을 2 l/min으로 고정하고, 로 내의 온도를 300, 340, 380 및 420°C로 변화시키면서 각각의 시료 1g을 알루미늄 boat에 담아 로의 중심에 넣고 연소시켰을 때 발생하는 가스의 농도를 시간의 변화에 따라 측정하였다. 이중 시료를 로에 넣고 20min동안에 측정된 값 중 최대값 만을 대표적으로 표 2에 나타내었다. 로내의 온도가 높을수록 이산화탄소와 일산화탄소의 농도는 증가하고 있으며, 특히 380°C이상에서 급격한 일산화탄소의 농도 증가현상이 나타나고 있으며, 이는 앞서 열중량 분석에서 언급한 바와 같이 세가지 시료 모두 350°C이상에서 열분해가 급격히 발생하므로 일정한 공기 유입하에서 불완전 연소가 진행하기 때문으로 사료된다. 따라서 화재현장에서의 폴리우레탄 내장재의 연소시 일산화탄소에 대한 위험성이 매우 높음을 알 수 있다. 또한 지금까지의 실험온도 범위에서 연소형태는 모두 혼소를 보이고 있다.

표 2. 로 온도에 따른 폴리우레탄 foam으로부터 발생하는 가스의 농도

시 료 명	온도(°C)	Concentration		연소형태
		CO ₂ (%)	CO(ppm)	
Polyurethane A (쿠션제조용)	300	2.5	130	혼소
	340	4.8	600	"
	380	8.3	3800	"
	420	12.0	4600	"
Polyurethane B (마네키제조용)	300	3.0	120	"
	340	4.8	300	"
	380	7.6	1020	"
	420	10.5	1700	"
Polyurethane C (건축내장재용)	300	2.5	140	"
	340	4.9	370	"
	380	8.8	700	"
	420	11.0	1060	"

참고문헌

1. 윤명오, “화성 씨랜드 화재 문제 및 대책”, 화재·소방학회지, 13(4), 1999.
2. 박형주, “인천 인현동 호프집 화재사건으로 본 저층 다중시설의 화재안정상 취약 요인과 대책”, 화재소방·학회지 13(4), 1999.
3. 위험관리정보센터, “방재기술자료집II”, 한국화재보험협회, pp. 361-365, 1998.
4. 위험관리핸드북, 한국화재보험협회, pp. 333-351, 1994.
5. Engene Mayer, Chemistry Hazardous Materials, 2nd edition, prentice-hall, pp. 436-437, 1990.