

새로운 인계 난연제가 연질폴리우레탄 폼의 난연성에 미치는 영향

김창범 · 서원진* · 권오덕* · 김상범†

경기대학교 화학공학과, *현대자동차 고분자 재료연구팀
(2011년 8월 10일 접수, 2011년 9월 1일 심사, 2011년 9월 1일 채택)

Flame Retardancy of Novel Phosphorus Flame Retardant for Polyurethane Foam

Chang Bum Kim, Won Jin Seo*, Oh Deok Kwon*, and Sang-Bum Kim†

Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, Suwon 443-760, Korea
*R&D Division, HYUNDAI-KIA MOTORS, Hwangseong-si, Gyeonggi-do 772-1, Korea
(Received August 10, 2011; Revised September 1, 2011; Accepted September 1, 2011)

Diphosphoric acid와 1,4-butanediol을 이용하여 tetramethylene bis(orthophosphate)를 합성한 후 이를 urea와 반응시켜 새로운 인계난연제인 tetramethylene bis(orthophosphoryl urea) (TBPU)를 합성하였다. FT-IR을 이용하여 합성된 TBPU의 구조를 확인하였으며, TBPU를 폴리우레탄 폼에 첨가하여 기계적 물성과 열적성질, 난연성능 변화를 측정하였다. TBPU의 함량증가에 따른 폴리우레탄 폼의 기계적 물성 저하는 없음을 확인하였고, 난연제의 함량이 증가함에 따라 난연성능은 증가하였으며, 감압후의 난연성능 측정에서도 난연성능이 유지됨을 확인하였다. TGA를 통한 열적거동실험에서 TBPU가 첨가된 폴리우레탄 폼은 TBPU가 첨가되지 않은 폴리우레탄 폼에 비해 내열성이 향상됨을 확인 할 수 있었다.

Novel phosphorus flame retardant tetramethylene bis(orthophosphorylurea) (TBPU) was synthesized by the reaction of diphosphoric acid with 1,4-butanediol and urea, and characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). As the amount of TBPU added in polyurethane foam (PUF) was increased, the flame retardancy of PUF was increased and the mechanical properties were not decreased. Also, in the flame resistance test after the reduced pressure storage, the flame retardancy of TBPU added PUF was retained. We could find out that the thermal resistance of TBPU added PUF increased compared to that of pure PUF.

Keywords: flame retardant, polyurethane foam, diphosphoric acid, elution

1. 서 론

1849년 독일의 Wurtzdhk Hoffman이 최초로 하이드록실기 화합물과 이소시아네이트와의 반응을 발표하면서 세상에 알려진 폴리우레탄은 1937년 Otto Bayer에 의하여 상업적인 용도로 개발되었다[1]. 폴리우레탄 폼(polyurethane foam)은 디이소시아네이트(diisocyanate)와 폴리올(polyol), 발포제, 그리고 각종 첨가제로부터 제조된다. 폴리우레탄 폼은 디이소시아네이트와 폴리올의 중합단계에서 생성되는 반응열을 이용하여 물리적 발포제를 기화시키거나 디이소시아네이트와 화학적 발포제와의 반응에 의해 생성된 기포들이 성장, 안정화, 그리고 경화에 의한 고화과정을 거치면서 생성되어진다[2]. 오늘날 폴리우레탄은 뛰어난 물성으로 인하여 의류, 신발, 소파, 침대, 자동차 시트 등과 같은 연질 쿠션재와, 냉장고, 냉동 컨테이너, 이중단열 보온관, LNG 저장 탱크용 단열재 등과 같은 경질 단열재용으로 이용되고 있으며, 그 외에 바닥재, 육상트랙 packing재, sealant 등과 같은 탄성체와 접착제, 코팅제 등으로 사용되고 있다[3]. 하지만 열에 약한 단점을 지니고 있어서 70~80 °C 이상의 온도를 지니고 있어 사용이 제한이

되고 180 °C 이상의 온도에서는 분해가 일어난다[4,5].

폴리우레탄은 고분자 사슬 내에 Biuret, allophanate, urethane과 urea의 작용기를 지니기에 낮은 열 안정성과 높은 가연성을 지니고 있다. biuret과 allophanate는 폴리우레탄 고분자 사슬 중에서 가장 열에 약한 부분으로 쉽게 열에 의해 isocyanate, urea와 urethane으로 분해되고 이러한 물질은 또 다시 열에 대한 불안정성을 지닌다. 폴리우레탄이 연소가 되면 isocyanate는 HCN, CO₂ 그리고 CO로 분해가 된다. 이 중 HCN와 CO₂는 흡입 시 사망의 원인이 되는 유독 물질이다[6,7].

난연제는 구성성분에 따라 유기계와 무기계로 분류할 수 있다. 유기계는 주로 인계, 할로겐계, 그리고 질소계로 분류되고 무기계는 수산화알루미늄, 산화안티몬, 수산화마그네슘 등으로 분류된다. 또한 사용법에 따라 첨가형과 반응형으로 분류되는데 첨가형은 물리적으로 고분자 난연제를 첨가해 난연성을 향상시키는 경우를 말하며, 반응형은 고분자를 제조하는 과정에서 난연성을 갖도록 화학반응을 시켜 난연성의 향상을 얻는 방법이다. 이 두 가지 방법 중 현재 일반적으로 사용되는 물질의 난연화 방법은 첨가에 의한 것이 주를 이루고 있다[8,9].

브롬이나 염소와 같이 할로젠을 포함하는 난연제가 현재 가장 널리 사용되어지고 있지만 환경 유해성 문제로 인하여 유럽을 중심으로 사

† 교신저자(e-mail: ksb@kgu.ac.kr)

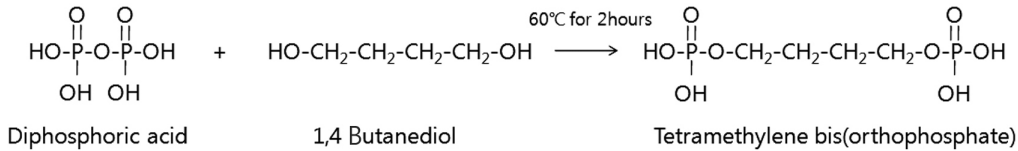


Figure 1. Tetramethylene bis(orthophosphate)의 합성.

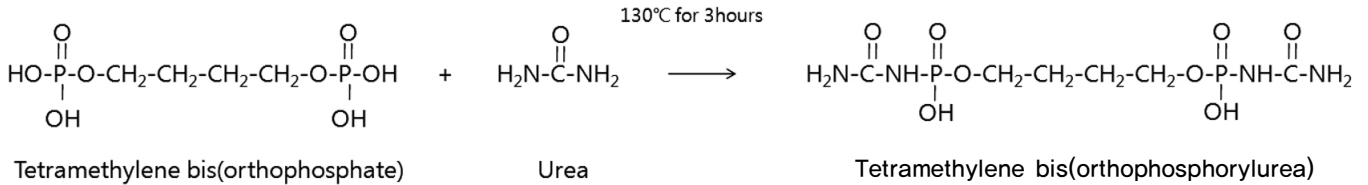


Figure 2. Tetramethylene bis(orthophosphorylurea)의 합성.

용이 제한되어지고 있으며 이를 대체할 환경 친화적 제품의 개발 필요성이 대두되고 있다[10-12]. 유기 인 화합물은 할로겐계 난연제를 대체 할 수 있는 가장 유망한 난연제로써 ammonium polyphosphate (APP)와 같은 무기계와 triphenyl phosphate와 같은 유기계로 나뉜다. 인계 난연제는 일반적으로 단독으로 사용되어지거나 혹은 질소나 실리콘을 포함하는 타 난연제와 혼합하여 사용되어 진다[13-16].

인 화합물은 기상에서 H· 혹은 ·OH 라디칼을 제거하고 고상에서는 폴리우레탄 폼보다 낮은 온도에서 고분자 모체 표면에 불연성의 phosphorus carbon char를 형성한다. 이러한 char는 단열 벽으로 작용하여 모체 고분자를 열로부터 보호한다[17-21].

기준에 폴리우레탄폼에 사용되는 TCEP (tris(2-chloroethyl)phosphate), TCPP (tris(2-chloropropyl)phosphate), CR-530 (phosphinyl alkyl phosphate ester)과 같은 할로겐 함유 인계 난연제는 시간이 지남에 따라 난연제가 용출되어 폴리우레탄폼의 난연성이 저하되는 문제를 지니고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 폴리우레탄 주 사슬에 난연성을 부여할 수 있는 단량체를 도입하는 방법, 고분자 말단에 난연성 물질을 화학적으로 결합하여 난연성을 부여하는 방법과 올리고머 형태의 난연제를 개발하는 방법이 연구되고 있다[22].

본 연구에서는 폴리우레탄 폼의 난연성을 향상시키기 위한 연구의 일환으로 diphosphoric acid와 1,4-butanediol을 반응시켜 tetramethylene bis(orthophosphate) (TBPP)를 합성한 후 이를 다시 urea와 반응시켜 올리고머형태의 인계 난연제인 tetramethylene bis(orthophosphorylurea) (TBPU)를 합성하였다. 합성된 TBPU가 첨가된 폴리우레탄 폼을 제조한 후 UTM을 이용하여 인장강도와 연신율을 측정하였고, TGA를 이용하여 열적 거동을 알아보았다. 난연성 측정을 통하여 합성한 난연제가 폴리우레탄 폼의 난연성에 미치는 영향을 알아보았으며 fogging 시험과 노화 가속화 실험을 통하여 난연제가 폴리우레탄 폼으로부터 용출되는 정도를 알아보았다.

2. 실험

2.1. 시약

Diphosphoric acid는 Junsei (사)의 제품을, 1,4-butanediol과 urea는 삼진화학, diethyl ether, acetone과 DMF (N,N-dimethylformamide)는 덕산약품의 제품을 사용하였다. 용매로 사용한 DMF는 molecular sieve 4A를 이용하여 수분을 제거한 후 사용하였다. 폴리우레탄 폼 제조에 사용된 폴리올은 KPX (사)의 작용기가 3이고 수산가가 각각 56.1, 30, 53인 폴리올을 사용하였다. 이소시아네이트는 OCI사의

NCO 함유량이 48.28%인 T-80 (2,4-toluene diisocyanate 80%, 2,6-toluene diisocyanate 20%)을 사용하였다. 실리콘계 계면활성제는 Air-Products 사의 B-2470, 촉매는 Momentive사의 아민계 촉매 A-1 (bis(2-dimethylamino ethyl) ether 70%, dipropylene glycol 30%), A-33 (triethylene diamine 33%, dipropylene glycol 67%)와 주석계 촉매인 T-9을 사용하였다. 그리고 발포제는 삼성정밀화학의 MC (methylene chloride)와 증류수를 사용하였다. 난연제로는 CR-530 (phosphinyl alkyl phosphate ester)을 세립 TTC에서 제공받아 사용하였다.

2.2. Tetramethylene bis(orthophosphate) (TBPP)의 합성

기계식 교반기, 환류 냉각기, 적하 깔대기, 열전쌍 온도계가 부착된 4구 플라스크에 diphosphoric acid를 230 g (1.3 mol) 넣고, 혼합 교반하면서 1,4-butanediol 58 g (0.65 mol)을 적하 깔대기를 통하여 적하하였다. 적하시 반응물의 온도가 65 °C를 넘지 않게 약 1 h 동안 천천히 적하 한 후 65 °C에서 약 2 h 동안 반응물을 교반하였다. 내용물은 반응이 진행됨에 따라 진한 노란색에서 점차 검정색으로 변화하였다.

TBPP 합성과정에서 부산물로 다량의 인산이 발생하게 된다. Diethyl ether 용액 속에서 3 h 동안 격렬하게 교반하여 상층부의 인산이 용해되어 있는 diethyl ether를 제거함으로써 인산을 제거할 수 있다. 이 과정을 총 7회 교반하여 인산을 제거하였다. Rotary evaporator를 통하여 잔류하고 있는 diethyl ether를 제거하여 정제하였으며, 연한 노란색의 점도성 액상의 중간생성물인 tetramethylene bis(orthophosphate)를 얻었다[23](수율 54%).

2.3. Tetramethylene bis(orthophosphorylurea) (TBPU)의 합성

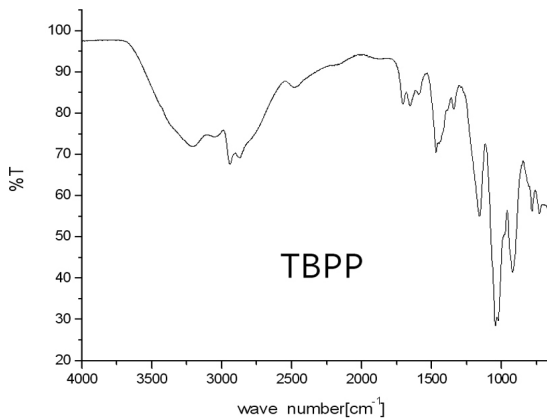
Dean-stark trap이 장착된 환류 냉각기와 열전쌍 온도계가 부착된 3구 플라스크에 TBPP 44.6 g (0.1 mol), urea 12 g (0.2 mol)과 DMF 100 mL를 넣고 온도를 130 °C까지 승온 시키면서 약 3 h 동안 교반하였다. 반응 종결 후 남은 액체를 제거하고 남아있는 고체를 증류수에 녹인 다음 rotary evaporator를 통하여 증류수를 제거하고 재결정하여 tetramethylene bis(orthophosphorylurea) (TBPU)를 얻었다(수율 68%).

2.4. 폴리우레탄 폼 합성

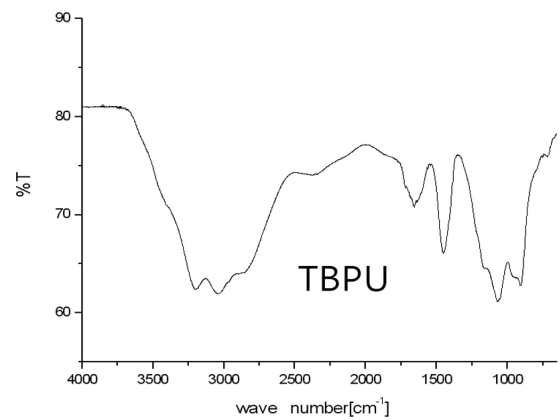
Table 1에 나타난 함량으로 폴리올(P-3022, FA-410, KE-878N), 계면활성제, 촉매(A-1, A-33, T-9), 증류수를 PE 컵에 넣고 충분히 교반하여 B액을 제조하였다. B액에 합성한 난연제 TBPU를 첨가하고 다시 충분히 교반한 후 발포제와 TDI를 넣고 10 s 간 교반하여 연질 우레탄 폼을 제조한다. 제조한 폴리우레탄 폼은 24 h 동안 상온에서 보

Table 1. Formulation of Polyurethane Foam

Materials (g)		php						
		1	2	3	4	5	6	7
Polyol	P-3022	40	40	40	40	40	40	40
	FA-410	40	40	40	40	40	40	40
	KE-878N	20	20	20	20	20	20	20
Flame retardant	CR-530	-	-	-	-	-	-	16
	TBPU	-	5	10	15	20	30	-
Surfactant	BF-2470	1	1	1	1	1	1	1
Amine catalyst	A-1	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
	A-33	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
Tin catalyst	T-9	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Blowing agent	water	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80	1.80
	MC	9	9	9	9	9	9	9
Isocyanate	TDI	48	48	48	48	48	48	48



(a)



(b)

Figure 3. FT-IR spectra of TBPP and TBPU.

관하고 제단한 후에 진공 오븐에서 60 °C, 0.4 atm의 조건으로 24 h 동안 보관하여 노화 전후의 물성을 측정하였다.

2.5. 측정

2.5.1. 분광 분석

Jasco사의 적외선 분광기 J430을 이용하여 KBr pellet법으로 400~4000 cm⁻¹의 범위에서 합성한 난연제 TBPU의 구조를 확인하였다.

2.5.2 기계적 물성

제조된 폴리우레탄 폼의 인장강도와 신율은 UTM (QM100S, 큐머시스 社)장비를 이용하여 ASTM D638규격으로 50 mm/min의 cross-head 속도로 측정하였다. 100 mm (L) × 20 mm (W) × 5 mm (T) 크기의 시편을 준비하였으며, 각각 5회씩 측정하여 평균값을 구하였다.

2.5.3. 난연성 측정

난연성능은 UL-94HB 방법에 따라 연질 폴리우레탄 폼의 시편을 127 mm (L) × 12.7 mm (W) × 10 mm (T)의 크기로 각각 3개씩 제작하여 시편의 끝에 30 s간 불꽃을 댄 후 타 들어간 거리를 측정하였다. 착화시간과 연소시간, 그리고 1 min간 연소거리를 측정하여 폴리우레

탄 폼의 난연성을 측정하였다.

2.5.4. 포깅(fogging) 실험

TBPU가 30% 첨가된 폴리우레탄 폼과 CR530이 16% 첨가된 폴리우레탄폼을 유리판으로 입구를 막은 밀폐된 용기에 80 °C에서 12 h 동안 보관한 후, 유리판을 UV/VIS 분광기(UV/VIS Spectrophotometer)를 통해 투과도를 측정하여 포깅성을 측정하였다.

2.5.5 열분해 거동

TBPU가 첨가된 폴리우레탄 폼 열분해 거동을 분석하기 위하여 TBPU가 30 wt% 첨가된 폴리우레탄 폼과 첨가되지 않은 폴리우레탄 폼을 열 중량분석기(TGA, STA S1500)를 사용하여 측정하였고 승온 속도는 10 °C/min로 공기분위기 하에서 30~600 °C의 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분광분석

FT-IR spectra를 이용한 구조 분석은 주로 분석 물질에 존재하는 화학

Table 2. Mechanical Properties of PUF

Sample	Tensile strength (kgf/cm ²)	Elongation (%)	Young's modulus (kgf/cm ²)
TBPU 0 wt%	1.366	107.82	0.24
TBPU 5 wt%	1.122	139.27	0.2
TBPU 10 wt%	1.101	144.54	0.22
TBPU 15 wt%	1.234	144.05	0.25
TBPU 20 wt%	1.111	135.9	0.22
TBPU 30 wt%	1.173	138.16	0.24

Table 3. Flammability Test Results of PUF

Sample	Burned distance (cm)	
	Before aging	After aging
TBPU 0 wt%	13.5	13.5
TBPU 5 wt%	10.25	9
TBPU 10 wt%	9	7.75
TBPU 15 wt%	7	7.5
TBPU 20 wt%	5.75	5.25
TBPU 30 wt%	3.75	2.25
CR-530 16 wt%	1.75	3

기능기에 의한 IR 흡수선을 확인함으로써 이루어진다. Figure 3에 TBPP와 TBPU의 FT-IR 분광 분석 결과를 나타내었다. 3000~3300 cm⁻¹ 부근에 O-H 피크, 2900 cm⁻¹ 부근에 C-H 특성 피크, 1150 cm⁻¹ 부근에 P=O 피크, 1050 cm⁻¹ 부근에 P-O 피크는 Figure 1의 TBPP와 일치하고 3000~3300 cm⁻¹ 부근에 O-H 및 N-H 특성 피크, 2900 cm⁻¹ 부근에 C-H 특성 피크, 1650 cm⁻¹ 부근에 C=O 피크, 1440 cm⁻¹ 부근에 C-O 피크, 1150 cm⁻¹ 부근에 P=O 피크, 1050 cm⁻¹ 부근에 P-O 피크와 900 cm⁻¹ 부근에 P-N 피크가 나타나고 있으며 이는 Figure 1의 TBPU의 구조와 일치한다.

3.2. 기계적 물성

일반적으로 난연제를 고분자에 첨가하면 기계적 물성이 감소하여 그 사용량이 제한이 되기 때문에 난연제 첨가에 따른 기계적 물성 측정은 그 응용에 있어서 중요한 평가방법 중 하나이다. TBPU의 첨가가 폴리우레탄 폼의 기계적 물성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 인장강도, 연신율, Young's Modulus를 측정하여 Table 2에 나타내었다. TBPU가 첨가된 경우 난연제가 첨가되지 않은 경우에 비하여 인장강도가 다소 작게 나타났지만 큰 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있고 연신율의 경우에도 큰 차이를 보이지 않았다. 마찬가지로 Young's Modulus 역시 TBPU의 첨가가 폴리우레탄 폼에 영향을 미치지 않았다.

3.3. 난연성 측정

TBPU를 폴리우레탄 대비 0, 5, 10, 15, 20, 30 wt% 포함하는 폴리우레탄 폼을 제조하고 난연성 실험을 한 후 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 난연제의 함량이 증가함에 따라 폴리우레탄 폼의 난연성이 증가하는 것을 알 수 있다. 노화후의 난연성능 변화를 측정하기 위해 감압 오븐에서 60 °C, 0.4 atm에서 24 h 동안 감압하여 감압에 의한 노화 가속화 실험을 수행하였다. 노화 가속화 실험은 연질 폴리우레탄 폼의 난연제로 사용되고 있는 할로겐 함유 인계 난연제인 CR-530과 비

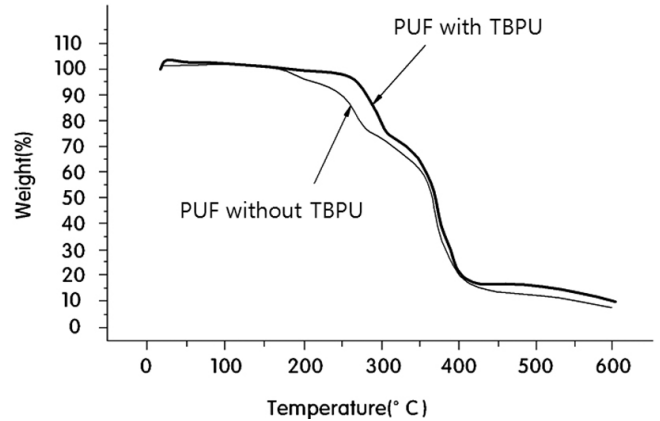


Figure 4. TGA thermograms of PUF.

교 실험을 통해 TBPU의 난연성능을 검증하였다. Table 3에서 보는 바와 같이 CR-530이 첨가된 경우 시편의 연소거리가 1.75 cm (노화 전)에서 3 cm (노화 후)로 증가하여 난연성이 감소하는 결과를 나타내었다. 그러나 본 연구에서 합성된 TBPU가 첨가된 시편의 경우 감압 노화 후에도 난연성능의 감소가 없음을 확인할 수 있었다. 이는 CR-530이 폴리우레탄 폼 밖으로 용출되어서 난연성이 감소한 결과라고 생각할 수 있고 TBPU가 첨가된 경우에는 난연제가 용출되지 않아서 난연성이 유지된 것으로 사료된다.

3.4. 포깅(fogging) 실험

TBPU가 폴리우레탄 폼에서 용출되는 정도를 알아보기 위하여 포깅 실험을 진행하였다. TBPU가 30% 첨가된 폴리우레탄 폼과 CR530이 16% 첨가된 폴리우레탄폼으로부터 용출 물질이 흡착된 유리판을 UV/VIS 분광기 분석을 통해 투과도를 측정된 결과 TBPU가 30% 첨가된 폴리우레탄 폼의 유리판의 경우 투과도가 94%인 반면, CR-530이 16% 첨가된 폴리우레탄폼의 유리판의 경우 투과도 50%로 나타났다. 이는 폴리우레탄으로부터 용출된 물질로 인해 유리판의 투과도가 감소하기 때문에 TBPU가 첨가된 PUF의 경우 유리판의 투명도가 CR-530이 첨가된 PUF의 투명도에 비하여 높은 것으로 보아 TBPU가 CR-530에 비하여 용출되는 정도가 낮다고 생각할 수 있다.

이와 같은 결과는 감압후의 난연성 실험 결과에서 CR-530이 첨가된 폴리우레탄 폼의 난연성은 감소한 반면, TBPU가 첨가된 폴리우레탄 폼의 난연성이 감소하지 않은 결과를 설명할 수 있다.

3.5. 열분해 거동

TBPU가 첨가된 폴리우레탄 폼과 첨가되지 않은 폴리우레탄 폼의 TGA를 통한 열분해 결과를 Figure 4에 나타내었다. TBPU가 첨가되지 않은 폴리우레탄의 경우 170 °C에서 분해가 시작되고 247 °C에서 전체 중량의 10%가 감소한 반면, TBPU가 첨가된 경우 약 250 °C에서 분해가 시작되었고 280 °C에서 전체 중량의 10%가 감소하였다. 이는 TBPU의 첨가가 폴리우레탄 폼의 내열성 향상을 가져왔다고 할 수 있다. 또한 600 °C에서 char의 양은 TBPU가 첨가되지 않은 폴리우레탄의 경우 6.8%인 반면에 TBPU가 첨가된 폴리우레탄은 10.7%로 많은 양의 char를 형성하는 것을 알 수 있다. 이는 폴리우레탄의 연소 시 TBPU가 char 형성을 촉진하여 폴리우레탄을 보호함으로써 내열성이 향상되었기 때문이라 할 수 있다.

4. 결 론

Diphosphoric acid, 1,4-butanediol를 이용하여 tetramethylene bis(orthophosphate) [TBPP]를 합성한 후 이를 urea와 반응시켜 tetramethylene bis(orthophosphorylurea) [TBPU]를 합성하였다. FT-IR spectra를 이용하여 합성된 TBPU의 구조를 확인 하였으며 이를 폴리우레탄 폼에 첨가 후 UTM을 사용하여 기계적 물성을 측정 한 결과 폴리우레탄 폼 물성에 큰 영향을 미치지 않았음을 확인하였다. 난연성 테스트 결과 첨가량이 증가함에 따라 난연성이 증가하였고 특히 60 °C, 0.4 atm 감압 조건에서 24 h 노화 가속화 한 후의 난연성 실험에서도 난연성이 유지 되는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 포깅 실험을 통하여 TBPU가 기존에 사용되는 CR-530에 비하여 용출되는 정도가 적음을 확인하였다. TGA를 통한 열적 거동을 살펴 본 결과 TBPU의 첨가가 폴리우레탄 폼의 내열성을 향상시키는 것으로 확인되었다.

참 고 문 헌

1. G. Wood, John Wiley & Sons, New York (1990).
2. M. Szycher, Szycher's Handbook of Polyurethanes, CRC Press, Boca Raton, Florida (1999).
3. S. B. Kim, Y. H. Kim, and Y. J. Son, *KIGAS*, **6**, 98 (2002).
4. G. Oertel, Polyurethane Handbook, Hanser Publisher, New York (1985).
5. M. Szycher, Handbook of Polyurethanes; CRC Press: Washington, DC (1999).
6. Z. Tang, M. Valer, J. M. Anderson, J. W. Miller, M. L. Listemann, P. L. McDaniel, D. K. Morita, and W. R. Furlan, *Polymer*, **43**, 6471 (2002).
7. S. V. Levchik and E. D. Weil, *Polym. Int.*, **53**, 1585 (2004).
8. G. L. Nelsion, Fire and Polymers, American Chemical Society, Washington, DC. (1990).
9. M. Lewis, S. M. Altas, and E. M. Pearce, Flame-Retardant Polymer Materials, Plenum Press, New York (1975).
10. J. Kim, K. Lee, J. Bae, J. Yang, and S. Hong, *Polym. Degrad. Stab.*, **79**, 201 (2003).
11. A. R. Horrocks, J. Zhang, and M. E. Hall, *Polym. Int.*, **33**, 303 (1994).
12. C. S. Wang and C. H. Lin, *Polymer*, **40**, 747 (1999).
13. T. S. Leu and C. S. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 410 (2004).
14. C. P. Yang and S. H. Hsiao, *J. Appl. Polym. Sci.*, **36**, 1221 (1988).
15. S. Duquesne, M. L. Bras, S. Bourbigot, R. Delobel, G. Camino, B. Eling, C. Lindsay, T. Roels, and H. Vezin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 3262 (2001).
16. M. Modesti, A. Lorenzetti, F. Simioni, and M. Checchin, *Polym. Degrad. Stab.*, **74**, 475 (2001).
17. Y. L. Liu, G. H. Hsine, Y. S. Chiu, R. J. Jeng, and C. Ma, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 1619 (1996).
18. G. Camino, L. Costa, and M. P. Luda di Cortemiglia, *Polym. Degrad. Stab.*, **33**, 131 (1991).
19. A. E. Sherr, H. C. Gillham, and Klein, *Adv. Chem. Ser.*, **85**, 307 H. G. (1968).
20. S. K. Brauman, *J Fire Flammability*, **6**, 41 (1976).
21. S. K. Brauman, *Fire Retard*, **4**, 18 (1977).
22. S. Y. Jung, S. K. Kang, and I. S. Cho, *Applied Chemistry for Engineering*, **18**, 4 (2007)
23. D. J. Chung, C. H. Hung, and H. S. Park, *Journal of the Korean Oil Chemists' Society*, **20**, 57 (2003).