

A-07

고분자 내장재인 Resin과 방향족화합물의 인화점

하동명

세명대학교 안전공학과

Flash points of Resin and Aromatic Compounds of Polymer Interior Materials

Dong-Myeong Ha

Dept. of Safety Engineering, Semyung Univ., Jecheon 390-711, Korea

1. 서론

화재를 예방하기 위해 알아야할 중요한 특성치 가운데 하나인, 인화점은 산업현장에서 사용되는 물질의 화재 및 폭발의 잠재적 위험성을 결정하는데 사용된다. 인화점은 안전과 수송 등의 규제를 위해 가연성물질의 구분에 대해 정부나 산업에서 안전, 환경 및 보건의 모든 조직에서 실질적으로 사용되고 있다.

공정 상에서 가연성물질의 생산, 처리, 수송, 저장할 때 취급 부주의로 화재 및 폭발이 야기될 수 있다. 또한 건축내장재로 사용되고 있는 여러 화학물질에 대한 정확한 지식에 없는 경우 재해가 발생하는 경우가 많다. 따라서 가연성물질의 안전한 취급을 위해서는 이들 물질의 중요한 기초적인 안전특성 자료인 인화점(flash point)에 대한 지식을 필요로 한다^{1,2)}.

인화점 측정 방법으로는 ASTM D56의 Tag 밀폐식³⁾, ASTM D1310의 Tag 개방식³⁾, ASTM D92의 Cleveland 개방식⁴⁾, ASTM D93 Pensky-Martens 밀폐식⁵⁾, ASTM D3278 Setaflash 밀폐식⁶⁾, ASTM D 3828의 Small Scale 밀폐식⁷⁾ 등이 있다. 또한 Yagyu⁸⁾가 고안한 밀폐식 인화점 측정 장치가 있다. 이 가운데 ASTM D93 Pensky-Martens 밀폐식은 인화점이 396°C이하의 가연성액체 혹은 유화제 등에 이용되고 있다.

우리는 ASTM D92의 Cleveland 개방식 이용하여 방향족화합물인 p-xylene과 resin과 혼합하여 인화점을 측정하여 인화점 증가 현상에 대해 실험적으로 고찰한 동시에 예측 방법을 연구한 바가 있다⁹⁾. 또한 ASTM D93 Pensky-Martens 밀폐식 이용하여 방향족화합물인 n-butanol과 resin의 혼합물의 인화점을 측정하여 인화점 증가 현상에 대해 실험적으로 고찰한 바 있다¹⁰⁾.

최근 산업이 다양화됨에 따라 코팅(coating) 기술 역시 많은 산업분야에 응용되고 있다. 이에 따른 화재 및 폭발이 수반되는 경우가 종종 있는데도 불구하고 이를 예방하기 위한

용매, Resin 그리고 보호코팅제에 대한 화재 및 폭발 특성 연구는 적은 편이다.

특히 Resin 혼합물은 내약품성과 접착성, 강인성, 고온특성이 좋으며, 이러한 장점으로 인하여 도료, 건축, 토목, 전기, 전자, 기타 산업에 많이 이용 있으며, 최근에는 건축 내장 코팅재료로 널리 사용되고 있다.

본 연구에서는 Pensky-Martens 밀폐식 장치를 이용하여 산업현장에서 널리 사용되고 있는 Resin 혼합물의 인화점 측정을 하고자 하여, 건축 내장 재료로 이용되고 있는 Resin 혼합물의 위험성평가에 도움을 주고자 한다. 또한 앞으로 다른 고분자 내장재료의 위험성을 예측할 수 있는 자료로 제공하고자 한다.

2. 실 험

2.1 실험장치

본 실험에 사용된 실험장치는 Pensky-Martens Closed Cup(ASTM-D93)장치를 사용하였고, 장치는 몸체부, Test Cup 장치부, 교반부, 화염 공급부로 크게 나눌 수 있다¹¹⁻¹³).

몸체부는 가열공기조, 전원 개폐기, 전열 조절기, 투구판 등으로 구성되어 있으며, Test Cup 장치부의 Test Cup은 용량이 100ml 정도이며, 재질은 열전도도가 높은 구리로 되어 있고, Test Cup Handle, 온도계 삽입구, Test Cup 상부 개폐기 손잡이로 구성되어 있다. 교반부는 교반기, 굴곡축, 140~150회/min을 교반하는 전동기로 구성되어 있다. 화염 공급부는 화염접근장치(Flame Exposure Device), 연료통, 화염 조절기, 가스관, 가스 안전 밸브 등으로 구성 되어 있다.

2.2 실험방법

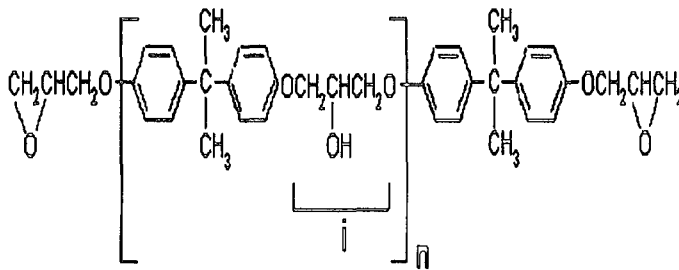
본 실험에 사용된 실험장치는 Pensky-Martens Closed Cup(ASTM-D93)장치로서 용매형태의 왁스들과 현탁액, 윤활유, 연료의 평가에 주로 사용된다. 그것은 교반기와 함께 제공되고, 다양한 액체의 인화점 측정을 할 수 있는 특징을 가지고 있다. 본 연구에서의 실험 절차는 다음과 같다.

- 1) 시료컵에 규정된 시료(혼합물)을 65ml 넣고, 가열 공조기 안에 장착
- 2) 스위치를 on으로 하고, 가열 속도는 5~6°C/min으로 하며, 교반기는 140~150회/min으로 한다.
- 3) 시험 온도가 되면 Flame관에 붙은 화염 조정나사를 조절하여 화염의 크기를 조절한다.
- 4) 밀폐계 안의 시료(혼합물) 증기에 Flash가 일어날 때까지 1°C상승 시마다 반복 측정한다.
- 5) ASTM 규정에 맞추어 실험하였으며, 이들 시약을 각각 몰비(mole fraction)로 혼합용제를 제조하여 실험에 사용하였다.

2.3 실험재료

본 실험에서는 산업현장에서 널리 사용되고 있는 p-xylene+resin계와 o-xylene+resin계를 대상으로 하였으며, p-xylene과 o-xylene은 순정화학(純正化學)주식회사의 시약 순도 99% 이상을 사용하였고, 고분자 물질은 Dow Chemical Company의 제품 D.E.R. 331 Epoxy Resin을 사용하였다¹⁴⁾.

에폭시 수지는 Bisphenol A형으로써 대표적인 에폭시 형태이고, 특성으로는 약한 에폭시 냄새가 나는 무색에서 연황색 액체이다. 제조 방법은 BPA (Bisphenol A)와 ECH (Epichlorohydrine)을 반응시켜 제조한다. 고분자량의 동족체(homologue)들은 다음의 구조를 갖는다.



여기서 D.E.R. 331의 경우에는 n이 0.15의 값을 갖는다.

분자량이 증가하면, i부분에 다른 반응기 -OH기가 생긴다. 이 관능기는 촉매가 있을 경우 anhydride, 유기산 amino 수지, phenolic 수지와 고온에서 반응을 하거나 가교반응을 주기위해서 epoxide기와도 반응을 한다. 일반적으로 이 Type의 수지는 벤젠핵(Bisphenol A)이 있기 때문에 자유회전이 힘들다.

성상에 따라 액상과 반고상, 고상, 그리고 반응성 희석재를 첨가한 희석형과 용제를 첨가한 용제형이 있다. 이 재료가 내약품성과 접착성 강인성 고온특성을 좋게 한다. 또한 분자 내에 Ether기를 가지고 있어 내약품성이 우수하고, 가소성이 있다. 친수성의 수산기와 소수성의 탄화수소기가 규칙적으로 배열되어 있어 접착성이 우수하다.

이 시료의 물리적 특성은 Table 1에 나타내었다¹⁴⁾.

Table 1. Physical properties of epoxy resin

Material name	Bisphenol A/Epichlorohydrin Resin
CAS number	025085-99-8
Flash point(PMCC)	252 °C
Density(at 25 °C)	1.16(g/ml)
Viscosity(at 25 °C)	11,000 ~ 14,000 cps
Equivalent epoxide weight	182-192(g/eq)

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 D.E.R. 331 에폭시 수지와 용매인 p-xylene과 o-xylene을 이용하여 각각 혼합한 후 인화점을 측정하고, 실험에서 얻어진 자료의 인화점이 증가하는 경향을 살펴보았다.

D.E.R. 331의 인화점 측정결과 254℃로 측정되었으며, 이 제품을 제조사가 제공하는 MSDS(Material Safety Data Sheets) 자료와도 일치하였다.

Table 2와 3에 p-xylene+resin계와 o-xylene+resin계에 대해 질량분률에 따른 인화점 실험 자료를 나타내었다.

Table 2. Experimental data of lower flash points for p-xylene(X_1)+resin(X_2) system

Weight fraction		Flash point (°C)
X_1	X_2	Exp.
0.100	0.000	19
0.906	0.094	21
0.800	0.200	23
0.690	0.310	24
0.605	0.395	23
0.499	0.501	23
0.398	0.602	22
0.307	0.693	22
0.202	0.798	22
0.099	0.901	34
0.057	0.943	40
0.000	1.000	254

Table 3. Experimental data of lower flash points for o-xylene(X_1)+resin(X_2) system

Weight fraction		Flash point (°C)
X_1	X_2	Exp.
0.100	0.000	23
0.890	0.110	23
0.801	0.199	25
0.704	0.296	26
0.593	0.407	29
0.489	0.511	29
0.392	0.608	29
0.300	0.700	30
0.208	0.792	30
0.111	0.889	33
0.041	0.959	48
0.000	1.000	254

Table 2와 3을 나타내고 있지만, resin의 인화점을 문헌값과 실험값을 비교했을 때는 여러 문헌값과 약 2℃차이로서 실험값들의 신뢰성을 뒷받침해 주고 있다.

p-Xylene+resin계는 resin의 질량 조성이 어느 조성에서 인화점이 급속히 증가하는 것을 알 수 있는데, resin의 질량 조성이 80wt%까지는 거의 일정한 값을 갖다가 80mole%에서 12℃로 증가함을 보여주고 있다.

o-Pylene+resin계의 경우에는, resin의 질량 조성이 90wt%이상에서 15℃로 급속히 증가함을 알 수 있다.

이들 현상은 p-xylene+resin계와 o-xylene+resin계를 취급하는 공정에서 화재 및 폭발을 방지하는 중요한 자료로 사용될 것이며, 또한 안전을 확보하고 평가하는 기초 자료로 이용될 것이라 사료된다.

앞으로 고분자 내장재인 에폭시수지 혼합물의 위험성을 예측을 위해서는 에폭시수지의 증기압자료를 확보할 수 있다면, 증기압모델에 대한 연구와 폭발한계에 대한 연구를 통해 이들 혼합물의 위험성 예측도 가능 하리라고 본다.

참고문헌

- 1) S. K. Lee. and D. M. Ha, "Newest Chemical Engineering Safety Engineering", Donghwagisul Press, Seoul(1997).
- 2) D. A. Crowl and J. F. Louvarl, "Chemical Process Safety : Fundamentals with Applications", Englewood Cliffs, New York, Prentice-Hall(1990).
- 3) American Society for Testing Materials, "Annual Book of ASTM Standards", Vol. 05.01 (1999).
- 4) American Society for Testing Materials, "Annual Book of ASTM Standards", Vol. 05.01 (1999).
- 5) American Society for Testing Materials, "Annual Book of ASTM Standards", Vol. 05.01 (1999).
- 6) American Society for Testing Materials, "Annual Book of ASTM Standards", Vol. 06.01 (1999).
- 7) American Society for Testing Materials, "Annual Book of ASTM Standards", Vol. 05.02 (1999).
- 8) S. Yagy, "Diagram Relationship Between the Flash Point and Flammability Limit", J. of Japan Society for Safety Engineering, Vol. 24, No. 3, pp. 152~158(1985).
- 9) 윤희승, 강민호, 하동명, 정국삼, "파라크실렌과 에폭시수지 혼합물의 인화점에 관한 연구" 한국산업안전학회지, Vol. 15, No. 3, pp. 78-82(2000).
- 10) 하동명, 최용찬, 김승중, 이성진, "에폭시 수지와 노말 부탄올계의 인화점 측정" 한국화학공학회 봄학술대회초록집, p. 217(2003).
- 11) 하동명, 최용찬, 이성진, "밀폐계 측정장치를 이용한 물-노말프로판올 계의 인화점",

한국산업안전학회지, Vol. 17, No.4, pp.140-145(2002).

- 12) Ha, Dong-Myeong, Choi, Yong-Chan, Lee Sungjin, “ The Lower Flash Point of the n-Butanol+n-Decane System”, 한국화재소방학회지, Vol. 17, No. 2, pp. 50-55(2003).
- 13) 하동명, 최용찬, 이성진, 오해진, “ 밀폐계 장치를 이용한 2성분계 인화점 측정”, 한국화학공학회, 화학공학, Vol. 41, No. 2, pp.186-191(2003).
- 14) Dow Chemical Co. Ltd., Dow Epoxy Resins Product Stewardship Manual, Safe Handling and Storage, #296-00312, D.E.R. 331(2001).