

高分子材料의 難燃化 技術(I)

(難燃劑의 종류 및 效果)

許 東 燮*

1. 序 言

우리들의 일상 생활에는 많은 高分子材料를 이용하고 있다. 다시말하면 고무, 플라스틱, 합성섬유, 도료, 접착제 등이 그 주종을 이루고 있으며 매년 사용량이 증가되고 있다. 이들 大部分은 주로 炭化水素系 有機化合物로서 若干의 例外를 除外하고는 可燃性이다.

最近 汚染公害와 함께 火害防止 문제가 社會問題로 등장되고 있다. 이들 高分子物質은 燃燒로 인한 火災의 진과가 빠르고 有害가스의 發生이 많아 많은 人命과 財産 피해가 따른다.

그래서 美國등을 爲始하여 각 先進國마다 難燃化의 法規制가 強化되고 있다¹⁾.

美國 프로스트·설리번社가 발표한 1980年代의 主要 成長性 100個 商品 中에는 플라스틱의 展望이 아주 좋다. 평가 내용 중 <化學·플라스틱>난을 요약하면 다음 表와 같다.

본고에서는 高分子物質의 難燃化에서 實際의인 技術을 中心으로 開發 및 實用化하고자 하는 독자들께 도움이 될까하여 섬유類는 제외하고²⁾ polymer에 대한 燃燒의 mechanism, 難燃劑의 종류와 效果, 實際의 活用技術 및 開發 動向등 難燃化에 대한 概要를 總괄하고자 한다.

製 品 分 類	市 (地) 場 域)	現 賣上規模	장래 賣上規模	分 析 的 見 解
엔지니어링 플라스틱	美 國	7억4,000萬\$ (78년)	19억1,000萬\$ (88년)	年率 12.9%의 비율로 增加 豫測, 建築에서의 役割이 확대,
熱硬化性 粉體 塗料	E C	2만7,900톤 (79년)	9만3,800톤 (90년)	年率 11~12%의 成長, 西獨이 最大의 市場이 된다.
Flexible packaging	美 國	64억\$ (79년)	121억\$ (85년)	平均 年率 10% 成長, 加工 flexible paskaging이 2倍 이상 된다.
有機 polymer	—	1억1,000萬\$ (79년)	1억9,500만\$ (85년)	
이온교환수지	—	1억1,000만 (79년)	1억7,500만 (85년)	
플라스틱 添加劑	美 國	72억파운드 (78년)	200억파운드 (88년)	플라스틱 添加劑를 위한 建設市場은 1978~1988년 期間에 2倍이상 增加展望
建築用	—	22억파운드 (78년)	45억파운드 (88년)	

資料 : 한국경제신문, 7면(生活經濟), 1982년 2월 13일자.

* 國立工業試驗院 高分子化學科長, 理學博士

2. Polymer의 燃燒

Polymer의 難燃化를 설명하기 전에 polymer의 着火, 燃燒, 火災傳播 現象에 대한 基本的인 理解가 있어야 할 것이다.

燃燒現象을 定量的으로 파악한다는 것은 곤란하여 組織的인 究明은 불가능하지만 어떤 特定的한 조건에서의 연소에 대한 연구는 많다.

연소란 일반적으로 「化學變化로 發熱되고 昇溫되어 결과적으로 發生되는 熱放射線의 波長과 強度가 肉眼으로 느낄 수 있는 것」인 바 이러한 연소에는 酸化 및 分解反應이 主가 되고 物質의 移動 및 擴散, 熱의 移動 등이 수반되는 복합현상이므로 組織的 究明은 어렵

다.

먼저 燃燒의 單位現象으로서 Schmidt氏의 ethane에 대한 연소 반응을 살펴보자(그림 1)

여기에서 OH 및 OOH radical은 反應性이 극히 높다. 따라서 연소속도는 바로 이 radical의 生成量에 좌우된다. 이것으로 보아 어떤 化學物質이 難燃劑로 作用한다는 것은 이러한 反應性 radical의 生成을 억제하는 것이라고 할 수 있다.

Ethane과 같은 單一物質은 物質의 移動이나 熱移動性의 파악이 용이하지만 plastic이나 고무처럼 高分子物質은 앞에서 말한것 처럼 복합성이 나타나므로 연소 현상을 一括한 연구는 극소수이다.

일반적으로 polymer는 외부의 熱에 의하여 加熱되어 分解發生되는 可燃性가스가 공기 중의 산소와 혼합

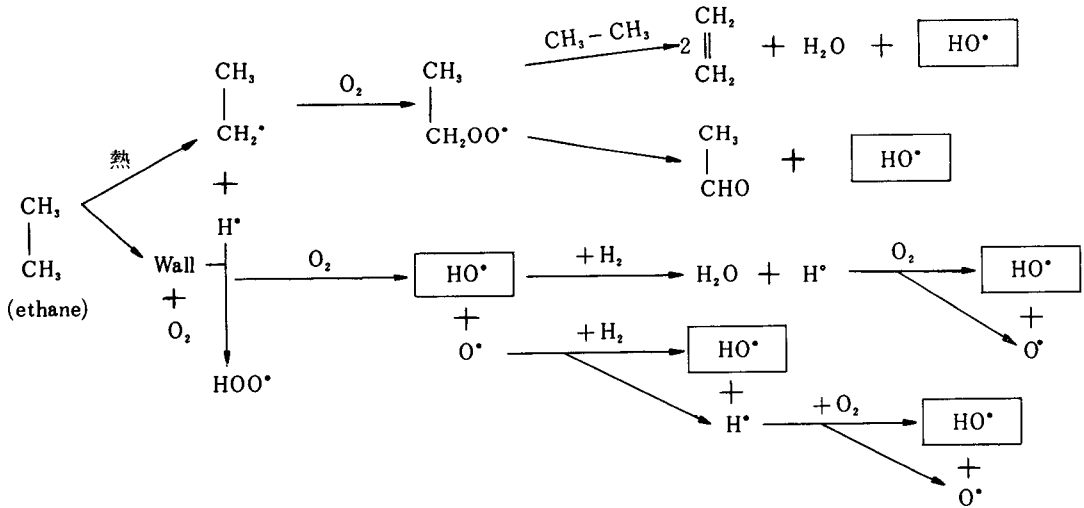


그림 1. Ethane의 연소반응(공기중에서)

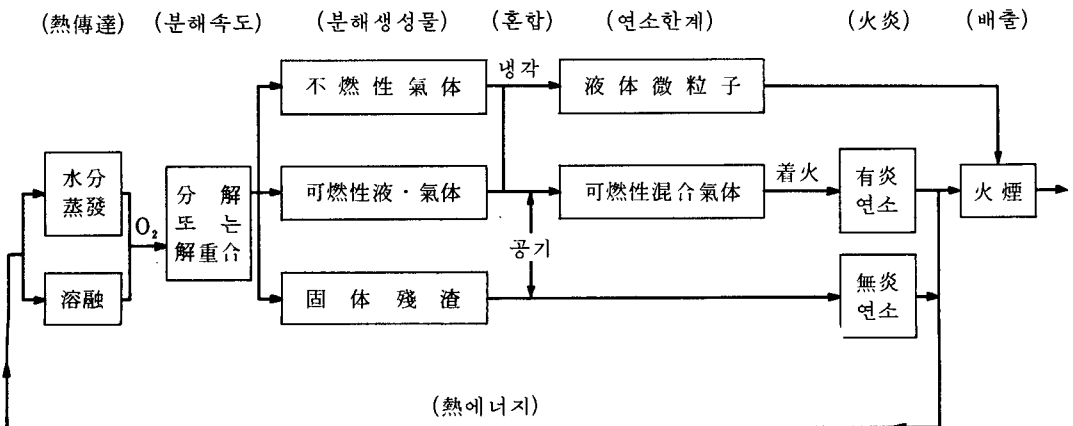


그림 2. Polymer의 열분해 및 연소의 흐름도

表 1. Polymer의 연소과정

過程	律速條件
加熱	比熱, 熱傳導度
熔融	熔融 및 揮發潛熱
劣化 및 分解	熱에 不安定한 結合의 含有率, 分解溫度, 分解潛熱, 熱의 供給速度, 分解舉動
氣化 및 擴散	擴散速度, 酸素濃度, 氣化熱
着火	分解生成物(可燃物)의 分布, 量, 發火點, 引火點
燃燒 및 繼續	燃燒熱, 燃燒速度, 火災傳播速度

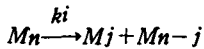
되므로着火되고燃燒되는 것으로서 그림 2 및 表 1에 요약하였다. 燃燒는 加熱, 熔融, 解重合, 分解, 氣化, 擴散, 着火, 燃燒의 계속 등의 과정을 거쳐 진행되는 것이라 하겠다. (Hilado氏의 micro, macro 및 mass 단계도 요약하면 이 과정이다¹⁾)

Polymer의 熱分解反應에 의한 可燃性가스 발생이 固體 polymer 또는 熔融體의 表面에서 이루어져야 하고 그 反應속도도 온도 및 外部로부터의 酸素擴散速度에 의존된다.

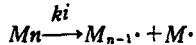
熱分解 溫度는 polymer에 따라 다르지만 250~500°C의 범위에서 진행된다고 하겠다(表 2).

Polymer는 일반적으로 다음과 같은 radical mechanism의 연쇄반응으로 解重合反應이 진행된다고 한다²⁾.

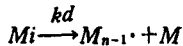
Random initiation;



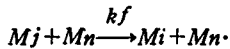
Terminal initiation;



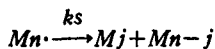
Depropagation;



Transfer;



Scission;



Termination;

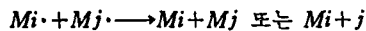
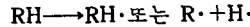


表 2에서 polymer chain의 C-C, C-H 結合을 파괴하는데는 50~100 Kcal/mol정도의 活性化에너지가 必要하지만 일단 파괴된 後의 解重合反應은 radical mechanism의 連鎖反應으로 chain이 急切斷되어 可燃性 monomer가스가 발생된다(이 때 polymer의 再架橋, 炭化도 진행된다).

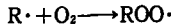
또 解重合反應과 동시에 산소나 NO₂가스가 外部에서 확산되어오면 연소범위에서는 polymer의 酸化에 의한 열분해반응이 可燃性가스를 發生시키는 主體로 된다.

Polymer가 연소될 때의 酸化反應은 ethane의 실험결과(그림 1)에서도 추정할 수 있듯이 주로 O₂, OH 및 OOH radical에 의한 free radical mechanism에 의한 연쇄반응일 것이다.

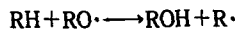
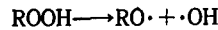
Initiation;



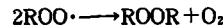
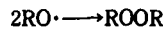
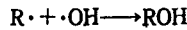
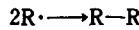
Propagation;



Branching;



Termination;



秋田³⁾은 이상에서와 같이 固相에서의 熱分解反應 또는 酸化分解反應으로 발생된 炭化水素類의 연소는 氣相에서 일어난다고 했다(그림 3 및 4). 그러나 이 反應도 H⁺, ·OH, ·OOH, ·O⁻, ·CH₃ 등과 같은 radical에 의하여 연소가 진행되는 free radical ethane 반응이라고 생각한다. 그렇지만 산소의 공급상태에 따라서 위의 현상은 달라지게 되고 복잡한 상태를 거치므로 polymer의 산화처럼 단순하게 생각할 수는 없겠다.

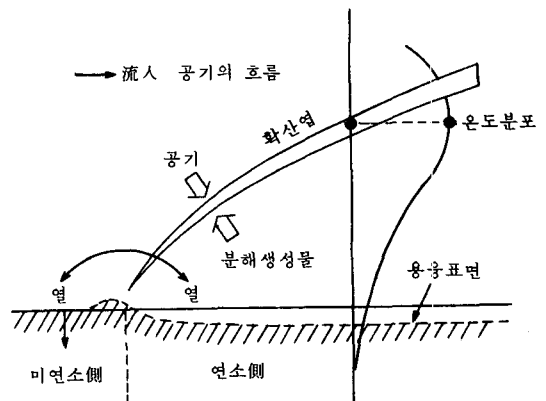


그림 3. 水平 火災傳播 Model

表 2. Polymer의 熱分解性

名 稱	構 造	Th (°C)	K ₃₅₀ (%/min)	E (Kcal/mol)	monomer 回 收 (%)
Polytetrafluoroethylene	-CF ₂ -CF ₂ -	509	2×10 ⁻⁶	81	>95
Poly- <i>p</i> -xylene	-CH ₂ C ₆ H ₄ CH ₂ -	432	2×10 ⁻³	73	0
Polybenzyl	-C ₆ H ₅ CH ₂ -	430	6×10 ⁻³	50	0
Polymethylene	-CH ₂ -	414	4×10 ⁻³	72	<0.1
Polytrifluoroethylene	-CF ₂ CHF-	412	1.7×10 ⁻²	53	0
Polybutadiene	-CH ₂ CH=CHCH ₂ -	407	2.2×10 ⁻²	62	2
Polyethylene(branch)	-CH ₂ CH ₂ -	404	8×10 ⁻³	63	0.1
Polypropylene	-CH ₂ CH- CH ₃	387	6.9×10 ⁻²	58	0.2
Polychlorotrifluoroethylene	-CF ₂ CFCl-	380	4.4×10 ⁻²	57	27
Poly- <i>β</i> -heavy hydrogen styrene	-CHDCH- C ₆ H ₅	372	0.14	56	39
Polyvinylcyclohexane	-CH ₂ CH- C ₆ H ₁₁	369	0.45	49	0.1
Polystyrene	-CH ₂ CH- C ₆ H ₅	364	0.24	55	40
Polyisobutylene	-CH ₂ C(CH ₃) ₂ -	348	2.7	49	20
Poly- <i>α</i> -heavy hydrogen styrene	-CH ₂ CD- C ₆ H ₅	362	0.27	55	68
Poly- <i>m</i> -methyl styrene	-CH ₂ CH- C ₆ H ₄ CH ₃	358	0.90	56	45
Polyethylene oxide	-CH ₂ CH ₂ O-	345	2.4	46	4
Poly- <i>α, β, β</i> -trifluoro styrene	-CF ₂ CF- C ₆ H ₅	342	2.4	64	74
Polymethylacrylate	-CH ₂ CH- COOCH ₃	328	10	34	0
Polymethylmetacrylate	-CH ₂ -C(CH ₃)- COOCH ₃	327	5.2	52	>95
Isotactic polypropylene oxide	-CH ₂ -CHO- CH ₃	313	20	35	1
Atactic polypropylene oxide	-CH ₂ -CHO- CH ₃	295	5	20	0.6
Poly- <i>α</i> -methyl styrene	-CH ₂ CC(CH ₃)- C ₆ H ₅	286	228	55	>95
Polyvinylaldehyde	-CH ₂ CH- OCOCH ₃	269	-	17	0

Polymer는 木材(發熱量이 약 3,500 Kcal/kg)나 기
타 材料와 다른 點으로서 火災事故와 관련이 깊은 문
제점등을 고려한 연소특성을 요약하면 아래와 같이 高
發熱量이고 또 연소는 急激性이다(산소 공급의 여하에

서 不完全연소도 이루어진다)

- ① 發熱量이 높다(表 3)
- ② 燃燒速度가 相對的으로 빠르다.
- ③ 媒煙量이 많은 것도 있다.

- ④ 자극성, 부식성, 독성가스의 발생량이 많은 것도 있다.
- ⑤ 연소 중에 변형, 軟化, 용융, 滴下등이 생겨 연소에 영향을 미치는 것도 있다.

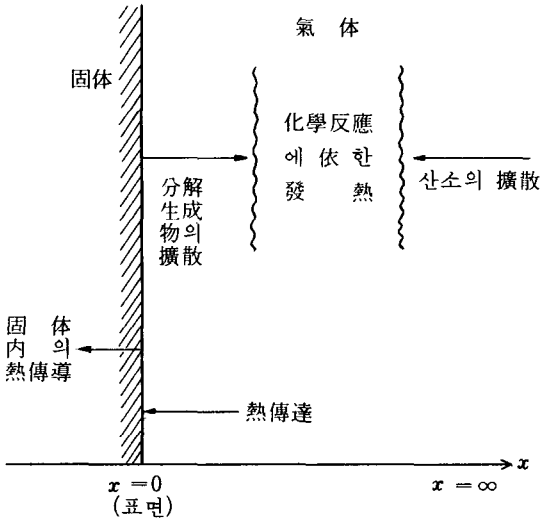


그림 4. 固體의 氣相發火의 一次元 Model

表 3. Polymer의 燃燒熱

材 料	燃燒熱 (cal/g)
폴리에틸렌(軟質)	11,140
" (硬質)	10,965
폴리프로필렌	10,506
폴리스티렌	9,604
ABS 수지	8,424
폴리아미드(나일론)	7,371
폴리카보네이트	7,294
메타아크릴 수지	6,265
셀루로즈 아세테이트 부틸레이트	5,659
FRP	4,495
폴리비닐클로라이드	4,315
셀루로이드	4,134
폴리아세탈	4,046
폴리이소부틸렌	3,833
페놀 수지	3,219
폴리 4불화에틸렌	1,004

3. Polymer의 分子構造와 難燃性

難燃性和 燃燒性은 相對比的이지만 polymer의 燃燒性은 分子構造에 左右된다.

Polymer 自體가 우수한 難燃性이 될 수 있는 조건

으로서는

- ① 耐熱劣化特性이 우수하고
- ② 難燃效果的인 할로겐, 燻, 窒素 등이 分子 中에 함유하고

③ 難燃劑, 充填劑와의 相溶性이 좋고 充填率이 높아야 하는 등이 있다. 여하튼 分子構造에 따라 거의 결정되는 polymer의 酸素指數, 熱分解特性, 表面 燃燒性 등의 資料를 파악하고 용도에 알맞는 polymer를 선정함은 중요한 일이다.

Van Kreven¹⁾도 化學構造와 難燃性의 相關性에 대하여 polymer를 850°C까지 加熱시킬 때의 殘渣量(CR)과 酸素指數(O.I)로부터 다음 式을 발표했다.

$$O.I \times 100 = 17.5 + 0.4CR \dots \dots \dots ①$$

또 Polymer의 熱分解에서는 分子構造 中에 官能基가 效果가 큰바 加熱殘渣量과 官能基의 關係는 다음 式으로 計算될 수 있다.

$$CR = 1,200 \left[\sum (CFT)_i \right] / M \dots \dots \dots ②$$

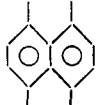
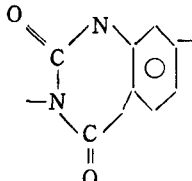
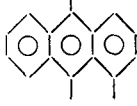
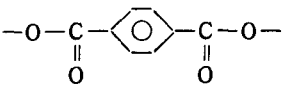
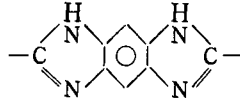
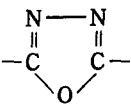
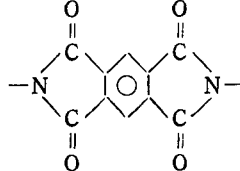
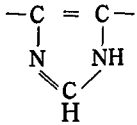
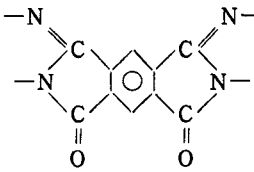
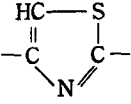
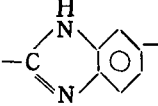
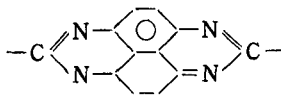
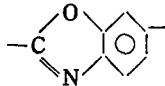
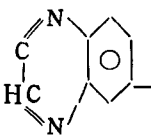
CFT...官能基의 寄與係數(表 4)

M...반복 단위 當 分子量.

즉 ②式에서 구한 CR를 ①式에 대입하면 Polymer의 酸素指數를 計算할 수 있다. 이러한 實驗 結果 실험값과 計算값은 表 5와 같이 잘 일치된다.

表 4. Polymer의 殘渣生成에 미치는 官能基의 寄與係數

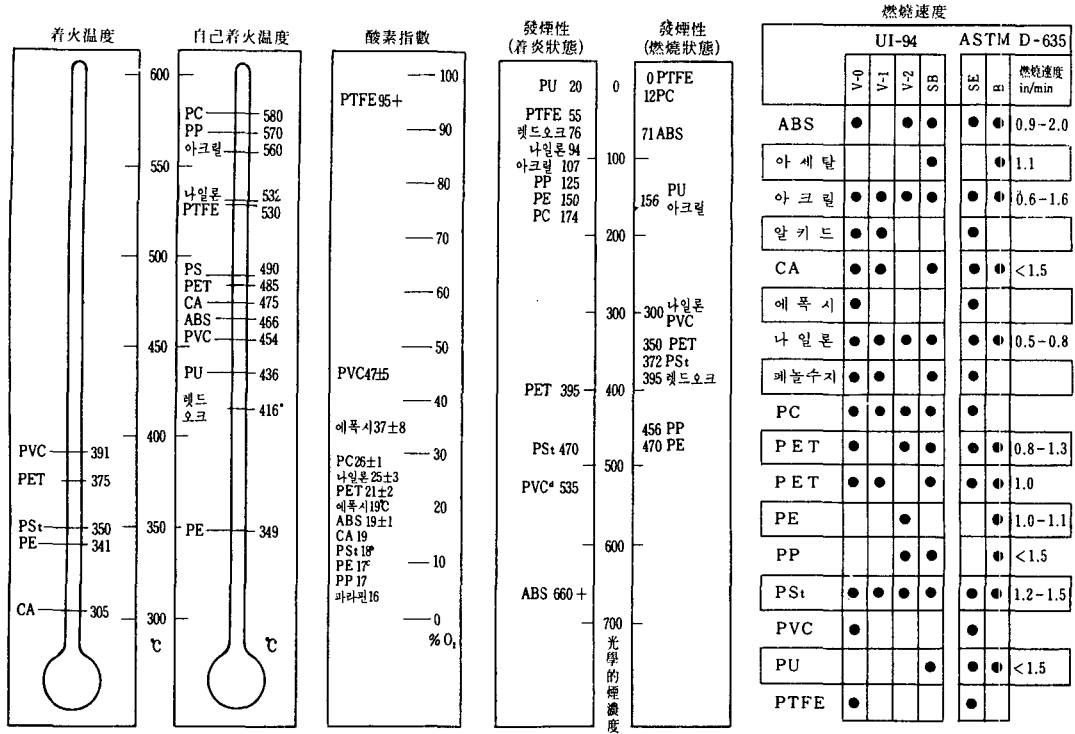
官 能 基	C F T
脂 肪 族	
—CHOH—	1/3
all other ^{注1)}	0
芳 香 族	
	1
	2
	3
	4
	6
	6

	10		11
	14		
	1 1/4		10
Hetro 고리 族			
	1		12
	3 1/2		10
	3 1/2		
	7		15
	7		
	9		
		芳香族에 直結된 官能基에 對한 補正 >CH ₂ 및 >CH-CH ₂ -	-1
		-CH ₃	-1 1/2
		>C(CH ₃) ₂	-3
		-CH(CH ₃) ₂	-4

注 1) halogen group은 포함되지 않음.

表 5. 炭素殘渣量과 酸素指數

Polymer	C R		O. I.		
	實驗 값	計 算 값	왼쪽 CR로 계산한 값		實驗 값
			實驗 값	計 算 값	
폴리옥시메틸렌	0	0	17.5	17.5	15.3
폴리메틸메타아크릴레이트	0	0	17.5	17.5	17.3
폴리에틸렌	0	0	17.5	17.5	17.4
폴리스티렌	0	0	17.5	17.5	18.3
셀루로오즈	5	5	19.5	19.5	20.6
폴리에스테르(PET)	8	8	20.7	20.7	20.6
폴리카보네이트	24	24	27.5	27.5	29.4
PPO*	28	30	28.9	29.5	30.5
폴리벤조이미다졸	70	67	45.5	43.5	41.5
炭 素	100	100	57.5	57.5	56~54



CA; Cellulose
PSt; Polystyrene
PP; Polypropylene

PU; Polyurethane
PE; Polyethylene
PTFE; Polytetrafluoroethylene

PVC; Polyvinylchloride
PC; Polycarbonate
PET; Polyester

그림 5. Plastics의 연소성 비교

이와같이 polymer 自體의 難燃性を 알고 官能基의 영향을 파악하므로서 우수한 polymer의 合成 및 graft 化 또는 blend에 의하여 難燃性を 向上시킬 수 있을 것이다. 참고로 각종 polymer의 연소특성과 難燃성을 알고 難燃性製品에 적합한 polymer 素材를 선정한다는 것은 극히 중요한 일이기에 그림 5에 그 자료를 圖示한다²⁾.

4. 難燃劑의 種類와 效果

4.1. 難燃化에 對한 基本 概念

難燃化에 對해서는 polymer의 基本 分子構造에 의한 難燃化 卽 難燃性 polymer 素材를 使用하는 方法과 polymer에 難燃劑를 添加하는 方法 卽 polymer와 難燃劑의 blend 技術로 大別할 수 있으며 좀더 細分하면 다음과 같다.

① Polymer 自體의 難燃化

○ Polymer 自體를 改良하므로서 耐熱·酸化 劣化性이 우수한 즉 熱分解 溫度가 높은 polymer를 合成 또는 改質

② 難燃材料와의 複合構造를 形成하여 可燃性 poly-

mer를 保護하는 方法

○ Sandwich式 構造의 製品化

○ 表面에 難燃性 耐火材料등을 塗裝하는 方法.

③ Polymer에 無機充填劑를 添加하므로 可燃性物質의 비율을 줄이는 方法

④ Polymer에 有效 難燃劑를 첨가하는 方法

○ 할로겐系, 磷系, 無機系 難燃劑의 첨가,

○ 添加劑가 熱分解될 때의 吸熱反應性을 利用하는 것

○ 연소반응시에 生成되는 活性 radical(-OH, -OOH등)을 포착하므로서 연쇄반응을 정지시키는 것

○ 연소에 必要한 산소의 차단, 融解層, 炭化層, 不燃性가스 등에 의한 表面被覆하는 것 등이다.

위에서 ①의 polymer 自體의 難燃化는 지금까지 어느 정도의 高溫用도 개발되었지만 加工性이 어려운점이 있어 통상 實用化되고 있는 것은 없고 ②의 複合構造式 難燃化는 車兩, 航空機, 吸音材料, 斷熱材料등에 효과적이다.

본고에서는 위의 ③ 및 ④의 難燃劑의 添加技術에 關於하여 기술코져 한다.

難燃劑는 polymer에 化學反應없이 物理的 分散만으

表 6. 主要 難燃材의 基本的 難燃效果

種類	磷 系	할 로 겐 系
Mechanism	① 磷化合物 → 메타인산 → 폴리메타인산의 熱分解로 生成된 磷酸層 保護被膜에 의한 酸素遮斷 ② 폴리메타인산에 의한 脫水作用으로 有機物의 炭化와 炭化被膜의 形成	① 反應성이 높은 OH radical의 trap化 (炭化水素의 연소로 H·와 ·OH가 발생됨) $RBr + H· \rightarrow HBr + R·$ $OH· + HBr \rightarrow HOH + Br·$ $Br· + RH \rightarrow HBr + R·$ ② 할로겐의 難燃效果 結合에너지가 적을수록 효과가 크다. (HI > HBr > HCl > HF) 難燃劑 中の 할로겐 原子의 位置效果는 如下 1級 < 2級 < 3級
相乘效果	① 할로겐과의 相乘作用으로 POX, PX _n , HX를 生成시켜 氣相에서 難燃效果를 發揮. ② N ₂ 와의 相乘效果로 炭化가 促進된다. 下記의 比로 같은 難燃效果가 됨. P(%) 3.5 2.0 1.4 0.9 N(%) 0 2.5 4.0 5.0	① Sb ₂ O ₃ 와의 相乘效果 $Sb_2O_3 + 4RCl \rightarrow 2SbOCl + 2SbCl_3$ ② radical前驅體에 의하여 效果促進. (DCP, 크실디솔 파이드 N-니트로 아민 등) 相乘效果의 比較. 폴리에틸렌 5%P = 0.5%P + 7% Br = 20% Br 폴리아크릴로니트릴 10~12% Br = 2% Sb ₂ O ₃ + 6% Br 에폭시 3~15% Br = 3% Sb ₂ O ₃ + 5% Br.
補助效果	① Al(OH) ₃ 의 脫水吸熱反應에 의한 難燃效果 ② 붕산鹽의 遮蔽效果 ③ 炭酸鹽의 補助效果 ④ Zr化合物의 補助效果 ⑤ 실리카의 補助效果 ⑥白金化合物의 效果(실리콘 고무)	

되면서 동시에 難燃效果를 내는 反應型難燃劑로 分類되고 있지만 現在 實제적으로 널리 사용되고 있는 것은 大部分이 添加型으로서 할로겐(Br, Cl)系, 磷系化合物이 많으며 기타 Sb, As, B, N 등도 어느 정도의 難燃化能力은 있으나(一名 難燃助劑로도 부른다)할로겐系 및 磷系에 비하면 효과가 적다.

主要 添加型難燃劑에 의한 基本 難燃效果는 다음 表 6과 같이 요약된다.

4.2. 難燃劑의 種類 및 效果

難燃劑는 할로겐(主로 Br, Cl), 磷 및 窒素系化合物이 大部分을 차지하고 있어 安全衛生, 公害問題때문에 開發에 다소 장애가 있지만 每年 使用량은 증가되고 있다(表 7)⁵⁾⁶⁾

表 7. 難燃劑의 需要動向(美國)

	1976	1977	1978
添加型難燃劑			
수산화알루미늄	64	80	90
산화안티몬	14	13	15
붕소 화합물	5	5	5
브롬 화합물	10	8	13
염소화파라핀(環狀脂肪族)	15	16	17
비할로겐화 인산에스테르	16	17	18
할로겐화 인산에스테르	8	9	10
기 타	6	7	7
小 計	138	155	175
反應型難燃劑			
에폭시 중간체	5	5	5
폴리카보네이트 중간체	1	1	2
폴리에스테르 중간체	6	7	7
스티렌 중간체	1	1	2
우레탄 중간체(軟質)	1	1	3
우레탄 중간체(硬質)	6	7	9
기 타	3	3	3
小 計	23	25	31
總 計	161	180	206

이와같은 難燃劑의 必要條件은 다음과 같이 요약된다.⁷⁾

- ① 少量 添加로서도 難燃效果가 큰것

로 효과적인 添加型難燃劑와 化學反應으로 熱硬化性化

- ② 相溶性이 좋을 것
- ③ 物性低下가 적을 것
- ④ 熱加工 工程에서는 分解되지 않고 연소시에만 分解되어 難燃效果가 큰것
- ⑤ 耐熱性, 耐候性이 좋고 經時變化가 적은 것.
- ⑥ 毒性, 腐蝕性 및 연소시의 有毒가스가 적은것
- ⑦ 價格이 헐하고 供給이 安定된 것.

위의 ④에서 難燃效果만을 생각한다면 細粒子일 수록 效果가 높지만 凝集에 의한 分散不良이 생기지 않는 범위의 細粒子가 요망되므로 보통 數 $\mu \sim 20\mu$ 정도의 것이 좋다. 또 難燃劑의 熱分解온도는 polymer의 熱分解온도와 같게 하여 加工時的 安定性を 고려하여야 된다.

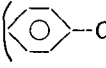
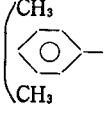
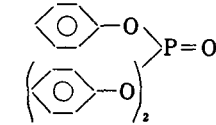
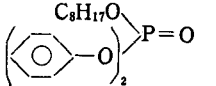
4.2.1. 磷系 難燃劑와 그 效果

磷系 無機化合物로서는 인산안티몬, 인산구아니딘 등이 있으며 수용성은 木材, 섬유등의 防焰劑로, 非水溶性은 주로 難燃性發泡塗料의 難燃化에 사용된다.

磷系 有機化合物은 PVC용 가스제 및 難燃劑로 사용되는 때가 많고 기타 相溶性이 좋은 각종 polymer의 難燃劑로도 사용된다. 有機化合物로서는 여러가지가 市販되고 있고 化學構造의으로 보면 3價 및 5價의 것이 있으며 5價化合物은 3價化合物보다 熱安定性, 耐水性이 좋아 實用化된 것이 많다.

現在 實用化되고 있는 代表的 有機磷系難燃劑는 表 8과 같다.

表 8. 磷系難燃劑의 종류와 특성

	化學名(商品名)	組 成	分子量	P (%)	X (%)	용도 및 특징	
非 할 로 겐 磷 酸 에 스 테 르	Trimethyl phosphate	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{P}=\text{O}$	140	21.0	—	} 단독 사용예는 적고 相乘劑의으로 利用 된다.	
	Triethyl phosphate	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}=\text{O}$	182	17.0	—		
	Tributyl phosphate	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O})_3\text{P}=\text{O}$	266	11.6	—		
		Trioctyl phosphate	$(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_3\text{P}=\text{O}$	434	7.1	—	합성고무, PVC.
		Tributoxy ethyl phosphate	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{O C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}=\text{O}$	398	7.8	—	합성고무, PVC, 니트로셀룰로오즈, 트리야세테이트.
		Triphenyl phosphate	 $\text{P}=\text{O}$	326	9.5	—	페놀 수지, 폴리에스테르.
		Tricresyl phosphate	 $\text{P}=\text{O}$	368	8.4	—	PVC, 폴리우레탄(PU) 폴리에스테르.
	Cresyl diphenyl phosphate	 $\text{P}=\text{O}$	337	9.0	—	PVC, 페놀수지.	
	Octyl diphenyl phosphate	 $\text{P}=\text{O}$	362	8.6	—	PVC, 합성고무, 에틸셀룰로오즈.	
숴 할 로 겐 磷 酸 에 스 테 르	Tris (chloroethyl) phosphae	$(\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{P}=\text{O}$	286	10.8	Cl 37	PU, 폴리에스테르 PVC.	
	Tris (dichloropropyl) phosphate	$(\text{Cl CH}_2 \text{CHO})_3\text{P}=\text{O}$	431	7.2	Cl 49.5	PU, PVC, 폴리에스테르, 에폭시, 페놀 수지.	
	Tris (chloropropyl) phosphate	$(\text{CH}_3\text{O ClCH}_2\text{O})_3\text{P}=\text{O}$	327	9.5	Cl 32.6	PVC, 폴리에스테르.	
	Bis(2, 3-dibromo propyl) 2, 3-dichloro propyl phosphate	$(\text{BrCH}_2\text{CHBrCH}_2\text{O})_2 (\text{ClCH}_2\text{CHO})_1\text{P}=\text{O}$	609	5.1	Cl 11.6 Br 52.6	Pst., 폴리에스테르, PU, 에폭시, 페놀수지, PVC.	
	Tris(2, 3-dibromo propyl) phosphate	$(\text{BrCH}_2\text{CHBrCH}_2\text{O})_3\text{P}=\text{O}$	697	4.4	Br 68.7	Pst., PVC, 폴리우레탄, 아크릴, 페놀.	
	Bis (chloropropyl) mono octyl phosphate	$(\text{CH}_3 \text{Cl CH}_2 \text{CHO})_2 (\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_1\text{P}=\text{O}$	363	8.5	Cl 19.5	PVC, latex, 각종 난연제의 賦석제.	

특수 인산 에스테르	Phosgard C-22-R (Monsanto Chem.)	Polyphosphate	1,600 ~ 1,800	15.0	Cl 27	PU, 아크릴.
	Phosgard 2XC-20 (Monsanto Chem.)	Polyphosphate	583	10.8	Cl 35.2	PVC, PU.
	CR-505(일본 大八化學)	Polyphosphate	516	12.0	Cl. 27	PU.
	CR-720(")	방향족 polyphosphate	602	10.32	—	페놀, 에폭시, 폴리에스테르, 나일론, PU.
	CR-705(")	숨에폭시 polyphosphate	336	9.2	Oxyradical, 4.8	페놀, 에폭시, 나일론, 반응형 난연제.
	CR-707(")	di-alkyl hydroxymethyl phosphate	224	13.8	—	페놀, 폴리에스테르 수지, 反應型 難燃劑.
함염 인산 폴리올	Fyrol-6(Stauffer Chem.)	Phosphate型 polyol	—	12.2	—	PU用 反應型 難燃劑.
	Vircol-82(Mobil Chem.)	"	—	11.2	—	
	DPG-Phosphate (Weston Chem.)	"	—	7.5	—	

염소계 難燃劑는 주로 固相, 液相에서 그 효과가 크다²⁾. 難燃化 mechanism으로 보면 揮發성이 높은 것은 加熱로 因하여 氣화된 磷化合物이 酸素가스의 稀釋效果, 燃燒系의 冷却效果, 燃燒反應의 抑制效果 등으로 難燃效果가 발효된다고 한다. 염소계 難燃劑는 대부분이 휘발성이 낮아 氣相에서 보다 固相, 熔融層에서의 難燃效果가 크다 연소시에는 磷化合物이 磷酸→메타磷酸→폴리메타磷酸으로 熱分解되어 生成된 磷酸層에 의한 保護膜形成과 폴리메타磷酸에 의한 脫水作用으로 生成된 炭素被膜形成으로 酸素遮斷에 의한 것이라 한다³⁾.

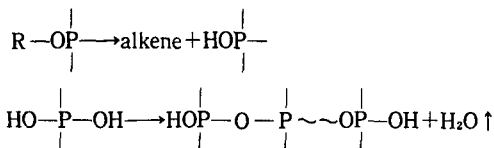


表 9. Polymer의 自己消酸性에 要하는 難燃劑의 必要量

Polymer	P(%)	Cl(%)	Br(%)	P(%) + Cl(%)	P(%) + Br(%)	Sb ₂ O ₃ (%) + Cl(%)	Sb ₂ O ₃ (%) + Br(%)
Cellulose	2.5~3.5	>24	—	—	1+9	12~15+9~12	—
Polyolefin	5	40	20	2.5+9	0.5+7	5+8	3+6
Urethane	1.5	18~20	12~14	1+10~15	0.5+4~7	4+4	2.5+2.5
PVC	2~4	40	—	NA	—	5~15% Sb ₂ O ₃	—
Polyacrylate	5	20	16	2+4	1+3	—	7+5
Polyacrylonitrile	5	10~15	10~12	1~2+10~12	1~2+5~10	2+8	2+6
Styrene	—	10~15	4~5	0.5+5	0.2+3	7+7~8	7+7~8
ABS	—	23	3	—	—	5+7	—
Polyester	5	25	12~15	1+15~20	2+6	—	2+8~9
Nylon	3.5	3.5~7	—	—	—	10+6	—
Epoxy	5~6	26~30	13~15	2+6	2+6	—	3+5
Phenol	6	16	—	—	—	—	—

最近에는 赤磷을 化學 처리한 難燃劑(노우바레드)가 발표되어 소량 첨가로서 높은 難燃效果가 있으면서도 物性, 전기적 특성에 影響이 없다고도 한다. (日本, 磷化學工業技術 資料)

그래서 酸素를 含有한 polymer에 對한 난연효과는 더욱 크다 따라서 難燃化를 위한 最小 添加必要量은 다음과 같이 polyolefin 보다는 훨씬 적다.

Cellulose	3~4%	Polyurethane	1~1.5%
Polyester	2~8%	Polyolefin	5~15%

Lyon³⁾이 發表한 각 polymer에 對한 難燃元素의 必要量은 表 9과 같다.

4.2.2. 할로겐계 難燃劑와 그 效果

Halogen계 難燃劑는 브롬 및 염소계로 大別되며 市販되는 종류는 表 10과 같다²⁾.

브롬계 難燃劑는 염소계와 比較하면 難燃效果가 더욱 높고 gas의 기계부식성이 보다 낮아 그 사용량이 증가되고 있다. 그러나 耐熱성이 떨어져 加工時에 分解

表 10. 主要 市販 할로겐系 難燃劑의 種類와 特性

化 學 名(商品名)	特 性	用 途
브롬系 難燃劑		
Hexabromobenzene(HBB)	Br; 83% 이상, m.p; 310~316°C, 分解; 340°C, 昇華性大,	Polyester, ABS, 에폭시, PSt., PE, PP.
Hexabromo-di-phenyl ether (EB-6)	Br; 73% 함유 이상, m.p; 135~160°C,	PE, ABS, 페놀수지, 에폭시.
Tribromophenol (TBP)	Br; 72.5% 이상, m.p; 89~92°C	아크릴, 브롬화에폭시.
Decabromo-di-phenyl ether Brogard SR 103	Br; 79~81% 함유, m.p; 290~300°C Br; 70% 함유 이상, m.p; 175°C 이상, 分解; 240°C 이상	PE, PS, 나일론, 에폭시, 기타. Polyolefin, PSt.
Brogard SR 700	Br; 55% 함유 이상, m.p; 180°C 이상, 分解; 320°C 이상	에폭시, 폴리카보네이트, 폴리에스테르.
Fire master 935	Br; 57.7% 함유, m.p; 210~226°C	에폭시, 폴리에스테르 고무.
Fire master 3000	Br; 58% 함유 이상, m.p; 60~80°C 分解; 280°C 이상	고무, PE, PSt, PP, PVC, 페놀.
Pyrocheck 77B	白色粉, m.p; 310°C, 分解; 390°C	Polyolefin, ABS,
BROC (dibromocrecyl glycydyl ether)	Br; 50%, 液體	에폭시페놀 에스테르.
SaytexBT 93	白色粉, Br; 67% 함유, m.p; 分解; 450~454°C	PE, PSt, PP, 고무.
Decabromo diphenyl oxide (FR 300BA)		PP, PSt, ABS.
Tetra bromo bisphenol A	Br; 58.7%,	PS, ABS, 합성고무, 페놀, 에폭시.
鹽素系 難燃劑		
Dechlorane Plus 315	粒子徑(μ), Cl(%), m.p(°C), S.G 5~15 65 350 1.80	} Polyolefin, 나일론, 합성고무, 에폭시.
Dechlorane Plus 25	2~5 65 350 1.80	
Dechlorane Plus 2,520	2~3 65 350 1.80	
Chlorinated parafin, 40	Cl; 40%, 液體,	} 합성고무, PVC.
Chlorinated parafin, 70	Cl; 70%, 粉末	
Chlorinated polyethylene elastomer	分解開始; 160~180°C, Cl; 35~40%	

되는 경향과 bloom이 용이한 缺點이 있는 종류도 있다. 그 예로 tetrabromobisphenol A (bisphenol A를 alcohol 中에서 bromination시킨 白色粉末)은 PSt., ABS, 불포화 polyester 등에는 難燃 효과가 높지만 PE, PP 등에서는 表面으로 blooming된다. 그래서 tetra bromo bis-phenol A의 水酸基를 ether化나 ester化시켜 相溶性을 改良코져 試圖되고 있다.

鹽素系難燃劑로서는 염소화파라핀, perchlorocyclo decane 등이 많이 사용된다. 염소화파라핀은 PVC의 二次可塑劑로 사용되는 것 외에 粉末狀은 고무, PE 등에 사용되며 특히 3산화안티몬과의 相乘 효과가 좋아 다량 사용된다. 最近에 安定劑를 첨가하여 耐熱성을 개량한 염소화파라핀의 특성은 表 11과 같다⁹⁾.

Dechlorane(商品名, 美國 Hooke Chem.)⁹⁾인 Perchloro pentacyclodecane은 環狀 chloroparafin을 基本 構造로 하여 polyolefin, PSt, polyester, EP rubber, IIR 등

表 11. 耐熱性 염화파라핀(브랜라이자-FR-730)의 특 성

外 觀	白 色 粉 末
鹽素 含有量(%)	71~ 73
軟化點(°C)	97~105
比 重(25°C)	1.6~1.7
酸 性 度* ¹	0.003
脫鹽酸率* ²	0.001

*¹. 製品中에 殘存하는 HCl量(시료에 대한 %)

*². 175°C×4hr., N₂ 中 (시료에 대한 %)

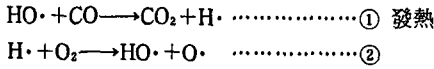
에 사용되며 電氣特性的 低下가 적고 부식성이 적으며 UL規格에서 문제시되는 drift性 改良 효과가 크다.

위의 할로겐系 難燃劑는 어떤 mechanism으로 효과가 일어나는가를 보자¹⁰⁾. 할로겐 원소의 難燃性은 HX 形으로서 발휘되고 그 効果는 HI>HBr>HCl>HF의

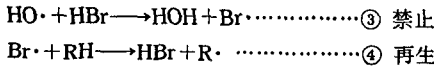
順인데 이것은 HX의 結合解離 에너지 값이 적을 수록 효과가 크다. 그런데 실제로 요오드化合物은 polymer 加工溫度 以下에서 分解되고, 플루오르化合物은 結合 에너지가 높기 때문에 오히려 난연효과가 적어서 실용성이 없다.

할로겐系 難燃劑는 염소 및 브롬을 함유한 脂肪族, 環狀脂肪族, 芳香族 등의 有機化合物이 사용되는데 이들이 火焰에 接하면 HCl 및 HBr이 발생되어 可燃性 가스를 희석시키고 또 radical 連鎖反應을 정지시키므로 효과가 발휘된다.

Polymer 燃焼時에는 다음과 같은 反應으로 生成된 活性이 큰 OH 또는 H radical 농도를 희석시키기 때문에 難燃효과가 생긴다.



예로 브롬화수소는 브롬화합물에서 생성되고 이것은 OH radical과 쉽게 反應한다.



RH는 水素를 가진 Polymer로서 OH radical 대신에 반응성이 낮은 Br· 또는 R·가 생성되므로 연쇄반응이 정지된다. 또 HBr의 結合에너지는 HCl보다 적기 때문에 반응식 ③은 HCl의 경우보다 빠르다. 따라서 Br는 Cl보다 難燃효과가 크다.

4.2.3. 無機系 難燃劑와 그 效果

無機系는 有機系와는 달리 安全衛生的인 點에서는 効評을 받고 있으므로 앞으로의 利用度가 기대된다.

代表的인 無機系 難燃劑의 종류 및 특성을 表 12에 수록한다.

삼산화안티몬, 지르코늄화합물, 수산화알루미늄, 붕소화합물 등이 대표적이다.

無機系난연제 중에서 가장 다량으로 사용되는 수산화알루미늄은 금속水和物중에서 열분해時的 吸熱反應 (470 cal/g)이 가장 크다. 또 수산화알루미늄은 clay, 수산화마그네슘(吸熱反應 效果 있음)과 같이 發煙性抑制效果도 크다. 또 微粒 炭酸칼슘은 鹽素含有 polymer의 脫 HCl가스의 trap效果가 크고 붕소화합물은 溶融遮斷層에 의한 酸素遮斷效果가 크며 실리콘 고무에 白金化合物의 첨가제 조는 難燃化 효과도 있지만 전파 탐지용으로도 사용된다.

수산화알루미늄도 微粒子일 수록 難燃化效果는 현저하지만 分散性을 고려하여야 된다(表 13 참조).

表 13. 수산화알루미늄의 종류

粒 度 (通名)	평균입자 지름 (μ)	입자의 형태
粗 粒	80	粒狀 凝集體
標準粒	50~60	粒狀 凝集體
細 粒	3~35	無定形 板狀 또는 粒狀凝集體
微 粒	0.8~1.0	六角板狀~鱗片狀

4.2.4 難燃劑의 相乘效果와 Mechanism

相乘效果는 極히 중요한 문제로서 난연제 사용량의 감소, 原價節下, 物性的 低下防止 등이 가능하다.

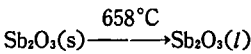
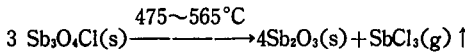
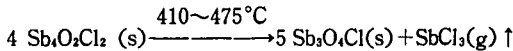
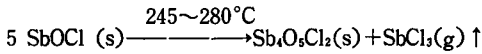
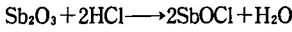
가장 代表的인 相乘效果는 안티몬과 할로겐系 難燃劑의 併用이다.

表 12. 代表的 無機系 難燃劑의 種類 및 特性

化 學 名 (商品名)	特 性	用 途
Antimony oxide (Sb ₂ O ₃) 안티몬酸소다(NaSbO ₃ 1/4H ₂ O)	m. p: 565°C, b. p: 1,425°C, 粒度: 350mesh, 分解: 1,427°C	고무, 플라스틱, 폴리올레핀, PVC, 폴리에스테르.
Fire-DTA (지르코늄 化合物과 Sb ₂ O ₃ 복합)	粒度: 250mesh, 겔보기비중: 1.6ml/g	PVC, PP, PSt. 합성고무.
Flame cut (지르코늄 化合物)	액체; 고형분 50%, 고체; 겔보기 비중 2.3~2.6ml/g, 粒度: 250mesh	PVC, 벽지용.
Oncar 23A	Sb ₂ O ₃ 50% + Silica 50%, SG: 3.6 吸油量; 21g/100g, 325mesh 殘分 0.1%	} 合成고무, 플라스틱 (PVC, PP, ABS), 難燃塗料.
Oncar 75RA	Sb ₂ O ₃ 25% + silica 75%, SG: 3.3, 吸油量; 30g/100g, 粒子徑: 6μ.	
水酸化 알루미늄	S. G: 2.42, 굴절율: 1.57, PH: 8.5~10.0 脫水開始溫度: 200°C, 吸熱: 470cal/g 0.5~2μ } 3~20μ }의 粒度 grade, 40~60μ }	合成고무, latex, PVC 에폭시.
F. C. P. 100, 300, 400, 800,	안티몬 化合物의 主體	合成고무, PVC, 플라스 틱.

Mechanism은 많은 연구자의 研究가 있었지만 現時點에서 보면 polymer 固相에서는 脫水反應에 의한 炭化作用, 氣相에서는 酸化反應에 의한 free radical 連鎖反應의 停止作用이라고 생각하고 있다.

삼산화안티몬과 할로겐화수소와의 반응은 다음의 mechanism을 거쳐 결국은 SbCl₃로 氯化된다.



할로겐과 삼산화안티몬과의 반응에서 生成된 옥시염화안티몬은 분해온도가 上昇됨에 따라 점차적으로 진행되는데 245~565°C에서 SbCl₃가 연속적으로 생성되어 氣相에서 radical 捕捉劑(trap)로 작용한다. 실험결과 삼산화안티몬과 할로겐계의 비가 3:1일때 가장 難燃效果가 높다고 인정되고 있다(그림 6)

염화안티몬을 생성하는 供給源인 옥시염화안티몬의 분해온도 범위와 polymer의 열분해온도 범위를 一致시키는 것이 難燃效果를 높이는 必須條件인데 보다 低溫分解性 polymer에는 Fe₂O₃, CuO등을 추가 첨가하면 分解溫度가 50~100°C 낮아지고 CaO, ZnO 등을 추가 첨가하면 分解溫度는 25~50°C 높아진다(그림 7)

할로겐계와 酸化錫水和物과의 우수한 相乘效果도 PE, PP, ABS등에서 확인되고 있다. (그림 8, 표 14)

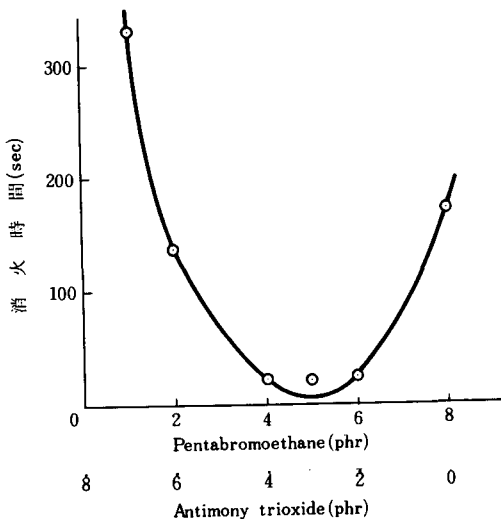


그림 6. 삼산화안티몬과 할로겐의 相乘效果(polyester 積層板)

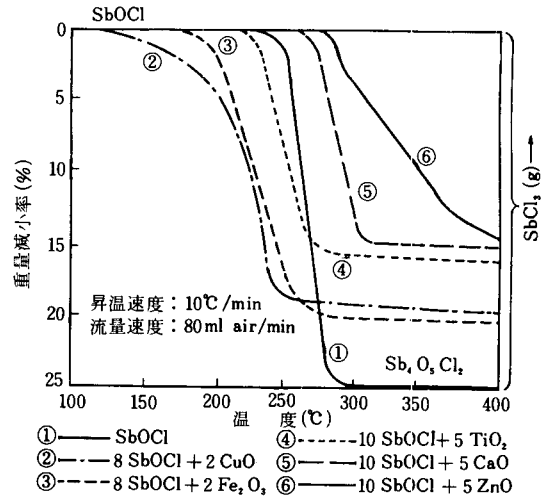


그림 7. 옥시 염화안티몬의 熱分解에 미치는 금속산화물의 영향

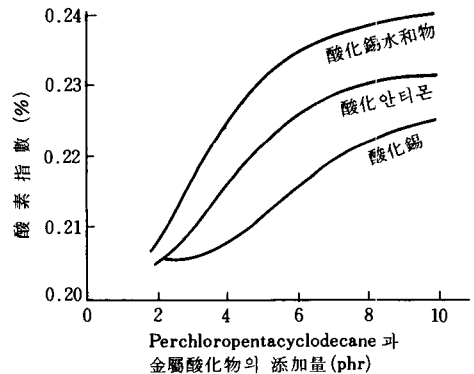


그림 8. PE에 對한 難燃劑의 相乘效果

表 14. 軟質 PVC sheet에 酸化錫水和物의 添加效果 (ASTM-D-1443)

PHR	SnO ₂ (H ₂ O) _x , (67.5%Sn) 火災傳播		Sb ₂ O ₃ , (83.5% Sb) 火災傳播		SnO ₂ , (75.2%Sn) 火災傳播	
	길이 (inch)	판정※	길이 (inch)	판정	길이 (inch)	판정
0	7.0	B	—	—	—	—
1	2.0	S.E	2.3	S.E	2.6	S.E
2	1.7	S.E	1.7	S.E	2.5	S.E
3	1.3	N.B	1.3	N.B	1.9	S.E

※ B ; Burning(可燃)

S.E ; Self extinguishing(自消)

N.B ; Non burning(不燃)

配合 ; PVC 100部, 에폭시化植物油 5部
DOP 45部, 스테아르산 0.5部
Ba-Cd 안정제 5部

燐과 브롬 및 염소와의 相乘効果는 극히 효과적이다. 固相에서 효과적인 燐化合物과 氣相에서 효과적인 할로겐化合物의 併用으로 固相에서 氣相까지 광범위한 연소반응을 억제한다. 또 PBr₃, PBr₅, POBr₃와 같은 가스는 HBr가스 보다 비중이 커서 揮散이 어려우므로 더욱 難燃化에 효과적이다.

燐과 질소와의 相乘効果는 燐 단독보다도 炭化反應이 촉진되는데 그 比率는 表 6의 相乘效果를 참조바란다.

콘베어 고무벨트의 難燃性 및 耐熱性에 關한 研究¹²⁾에서도 삼산화안티몬과 염소화파라핀의 상승효과를 볼 수 있으며 붕소화합물, 수산화알루미늄의 첨가로 더욱 효과적임을 볼 수 있다.

“難燃化 및 低發煙化에 대한 實際應用技術”은 다음 호에 계속하기로 한다.

참 고 문 헌

- 1) 許東燮; 第7回 夏季 고무技術세미나 教材, p.31, “高分子物質의 難燃化에 對하여,” 韓國고무工學會 (1976년 8월)
- 2) 英; プレスチック의 難燃化, 日刊工業新聞社(1978)
- 3) 秋田; 高分子, 22, (No. 233), 184(1973)
- 4) 萩尾; 電子材料, 15, (No. 4), 49(1976)
- 5) 西澤; 日本ゴム協, 52, (No. 2) (1979)
- 6) H. J. Fabbras; *Rubber Chem. & Technol.*, 50, (No. 3), 523(1977)
- 7) “Compounding Ingredients for Rubber and Plastics, p.254, Rubber digest社, 日本, (1976)
- 8) J. W. Lygons; *The Chemistry and Uses of Fire Retardants* (1970)
- 9) 志村; ポリマの友, 16, (No. 6), 364 (1979)
- 10) Kuryla, Papa; *Flame Retardancy of Polymeric Materials*, Vol. 11~15, (1973)
- 11) 防焰指導書, 商工部 工業振興廳(1975)
- 12) 吳平濟; 고무學會誌, 16, (No. 4) p.211(1981)

* TOPICS *

特殊고무 消費量 增大

EPDM, NBR, CR, IIR, FR, SIR, UR, 등의 特殊고무가 特殊用途의 開發 및 發展에 따라 着實히 消費量이 增加되고 있다. IISRP의 發表에 따르면 Diene系의 年成長率이 2~4%에 比하여 特殊고무는 10~20%가 되고 있다. EPDM은 耐熱, 耐候性이 良好하고 또한 加工하기에도 좋기 때문에 自動車 部品, 土木建築架橋材料, 海中海田, 採炭用等に 많이 使用되고 있다. IIR은 가스透過性이 적고 引裂 抵抗이 크고 耐候性이 良好하기 때문에 運動用 鞞, 곡물 싸이로의 內裝, 建築用 Sealant 전선비복용等に 많이 使用되고 있다. CR은 耐摩耗性, 耐炎性이 良好하고 加工하기에도 容易하기 때문에 工業用品, 自動車 部品, 不織布, 電線, 호오스, 벨트 등의 難燃製品에 使用되고 있다. NBR은 他고무와 比하여 射出 押縮成型이 쉬워 金型에서 引出하기가 좋다. 金屬을 부식시키

지 않고 耐水性도 있기 때문에 耐油호오스, 가스켓트, 박킹, 오일 Seal, 印刷를 방직용품等に 使用된다.

CSPE, PSR, ACM, FR, SiR 등은 各各의 特殊性能을 갖고 있지만 高價이기 때문에 用途의 限界가 있다. 그러나 油價上昇에 따라 diene系 고무 價格上昇率이 年平均 9%에 比하여 FR, SiR은 1%이다. TR-SBR은 플라스틱 成形設備로서 生産되고 있는데 加黃이 必要없기 때문에 原價가 낮아 신발을 中心으로 消費가 增加되고 있다.

PU는 熱可塑性 製品에 많이 使用되어 호오스, 전선비복에 수요가 많다. 耐摩耗性, 耐水性에 問題가 있지만 에테르형 기타 開發에 따라 性能이 改善되고 있다. 特殊고무는 用途의 特殊化에 適應하여 앞으로 계속 開發될 것이다. (polymer의友 1月號 1982)