방재와 고분자의 난연화

任 承 淳
〈한양공대교수·공학박사〉

1. 서 언

최근 특히 선진국에서는 인구의 도시집중화, 과밀화에 따른 고층화와 함께 화재발생의 요소가 증대하고 있으며, 그 피해는 인적으로나 物的으로도 점차 확대되어 가는 경향이 있어 우리 일상생활에서 가장 가까운 곳에 있거나 착용하는 섬유제품을 비롯하여 가전제품의 cabinet 내지는 housing, 가구등 각종 플라스틱, 목재의 可燃性材料의 難燃化가 큰 사회적 문제로 대두되어지고 있다.

그러나 한마디로 「난연화」라 하여도 단지 "타기 어렵게 하면 된다"라는 단순한 문제만은 아니다. 일단 화재가 발생하면 어느 정도의 난연화 재료도 결국은 타버려 다량의 탄산gas나 일산화탄소 혹은 유독gas를 내뿜어 오히려 인명의 피해가 증대할 수도 있다. 또 의류인 경우 難燃劑処理에 의한 피부질환이나 経口障害등도 고려하여야만 한다. 이러한 점들을 감안하면 이상적으로는 不燃材料가 절대적으로 필요하게 되나, 오늘날 우리가 일상 주변에서 사용하고 있는 모든 재료는 각각의 목적에 맞아야 하므로 불연재료만을 사용할 수가 없다. 예를 들어, 옷이란 본래의 기능 및 목적을 생각하면 유연성, 보온성, fashion성 등을 겸비하여야 하고 또 interior, 가구, 자동차내장재, 가전제품, 전기절연재료등의 섬유, 플라스틱, 합판, 목재등도 그 목적에 맞게 사용되고 있다. 따라서 각종 재료의 난연화도 가능한 한, 본래 재료가 갖는 특성을 유지한 채로 난연화하여야 한다.

이상과 같이 서로 상반된 기능이 요구되고 있으나, 실질적인 면에서 보면 우선은 初期着火를 최소한으로 하는 것이 제1의 과제라고 생각된다. 물론 발생gas, 発煙性, 인체장해등도 고려한 위에 balance를 맞출 것이 중요하다.

이러한 배경하에서 미국, 일본등의 선진제국에서는 일찍부터 난연화의 사회적 요구가 강하여, 특히 미국의 경우 1971년에 소아용 잠옷부터 시작하여 mattress, carpet, 그리고 자동차나 비행기의 내장재,가전제품, 絶縁材料등에도 규칙이나 규격화가 행하여지고 있다. 구체적으로 보면, television, radio, 통신기기관계는 미국내에서는 「UL」로 상징되는 엄한 규격에 합격하여야만 되는 것이 필수조건이 되고 있다. UL에서는 UL-492의 기준이 개정되어 自消

性材料의 사용이 강화되었고, 연차적으로 그 규제가 엄하여져 1974년 7월에는 Phase Ⅰ (UL94-V), 1977년 7월부터는 Phase Ⅱ (UL-94-VO)가 실시되고 있다.

가까운 일본만 하더라도 최근에 이르러 소방법, 건축기준법, 가정용품 품질표시등에 의하여 매년 그 규제를 강화해 나가고 있는 실정이다.

한편 국내에서는 병원, Hotel, 극장, 백화점등의 공공건물에 한하여 난연규제가 되어 있을 뿐으로 그 내용도 빈약하다고 할 수 있다.

따라서 우리 주변에서 일상생활에 사용하고 있으며 가연성재료인 각종 有機材料 즉 섬유, 플라스틱, 고무등의 高分子 및 목재류의 난연화에 관심을 지닌 본인으로서 이와 같은 논고를 쓰게 된것을 기쁘게 생각하며 한정된 지면관계상 고분자의 연소 및 그 난연화에 대하여 일반적인 사항 몇가지를 기술하기로 한다.

2. 유기물질 및 고분자재료의 燃燒機構

고분자재료의 난연화를 논함에 있어서 그 기본이 되는 연소기구를, 나아가서는 유기물질의 연소의 상황을 고찰하는 것이 매우 중요하다.

우선 일반적인 유기물질의 연소를 생각하는 경우 그 현상은 2개 이상이 동시에 발생한다고 생각하여도 좋다. 예를 들면 Schmidt[1]는 ethane의 연소반응을 연구하여 그림 1과 같은 기구를 발표하고 있다.

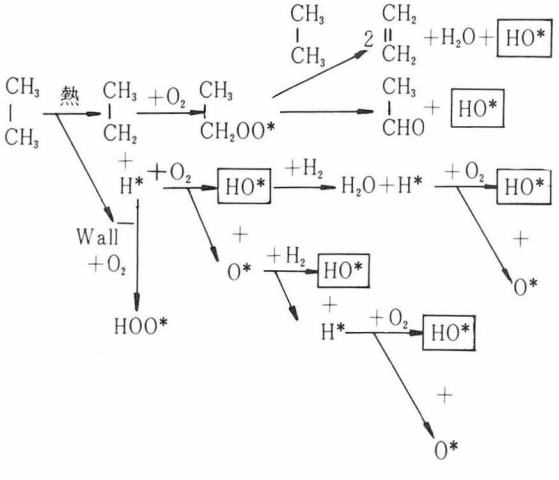
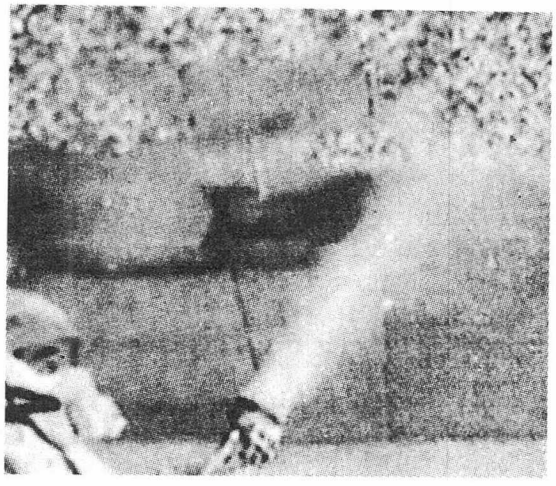


그림 1 Ethane의 연소기구

그림에서 알 수 있듯이 연소속도는 반응성이 매우 높은 HO* radical의 생성과 관련이 있어 이 radical발생에 대한 영향력 여하에 따라 연소의 難易度를 알 수 있다.

한편 고분자의 경우에는 연소에 앞서 熱劣化와熱酸化劣化를 고찰하여야 한다. 특히 고분자의 열산화 열화는



연소기구를 이해하는데 있어 매우 중요하다. 예를 들어 종이, 나이론양말, 양모스웨터, shirts, 고무장갑등의 물질은 통상 사용되고 있는 환경에서 매우 안정하며, 이들을 80~100°C의 온도하의 공기중에 수시간정도 방치하였다고 하여도 눈으로 확인할 수 있는 변화는 발생하지 않는다. 그러나 최근 각종 분석기기가 발달하여, 정밀분석을 행하면 미량의 酸化가 발생하여 hydroperoxide group(-O-OH)이 생기는 것을 알 수 있다. 또 현재 free radical을 분석할 수 있는 방법도 있어 10ppm 이상의 농도라도 hydroperoxide의 존재를 정량적으로 결정할 수 있게 되어, 오늘날 사용하고 있는 고분자물질의 기본구성인 탄소-수소결합에 산소분자가 들어가 hydroperoxide를 생성하는 動力學의 연구도 가능하게 되었다.

$$\equiv C^{*} - H + O_2 \rightarrow \equiv C^{*} - O - O - H \quad (1)$$

$-O_2H$ group의 생성속도는 대부분의 경우, C^{*}탄소원자에 붙어 있는 원자 또는 group의 type에 의하여 좌우된다. 즉 CN, COOR 또는 Cl과 같은 電子吸引group의 존재하에서 hydroperoxide의 생성속도는 증가하며, 한편 $-CH_3$ 또는 $-C_2H_5$와 같은 電子供与group의 경우에는 늦어지는 경향이 있다.

고분자재료중에 존재하는 hydroperoxide의 group은 아주 천천히 주위 온도하에서 劣化分解하여 (2)식에 따라 분리되어 free radical로 된다.

$$\equiv C-O-O-H \rightarrow \equiv C\cdot + \cdot O-O-H \text{ 또는}$$
$$\equiv C-O\cdot + HO\cdot \quad (2)$$

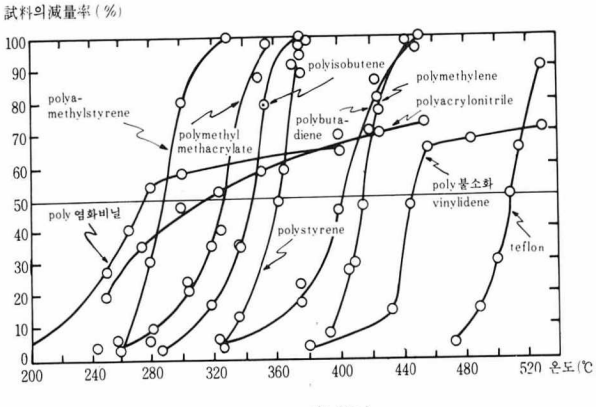
이들 radical은 -C-C-결합이 분열하는 도중에 연쇄반응을 개시하여 새로운 free radical을 만든다.

일정 온도이하에 있어서 고분자재료중의 free radical의 정상상태농도는 약10^{-7}mol%로 매우 낮다고 알려져 있다. 그때문에 비교적 소량의 안정제로 장기간 劣化를 방지할 수 있다. 그러나 연소하는 경우, 고온으로 되므로 가속적인 hydroperoxidation을 받아 free radical 은 반응(1) 및 (2)에 따라 고분자의 골격에 따라서 생성된다. 반응(3)에 Neiman[2] 에 의한 폴리프로필렌의 劣化를 나타냈는데, 대부분의 고분자의 연소에 있어서 熱酸化劣化와 같다.

$$RH+O_2 \rightarrow R^* + HO_2^*$$
$$R^* + O_2 \rightarrow ROO^*$$
$$ROO^* + RH \rightarrow ROOH + R^*$$
$$ROO^* + ROO^* \rightarrow \text{不活性生成物}$$
$$ROOH + RH \rightarrow RO^* + H_2O + R^* \rightarrow 2R^* \quad (3)$$

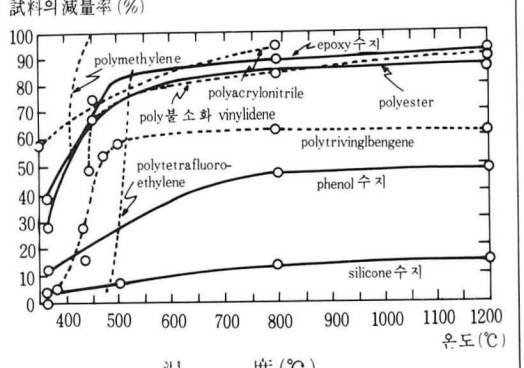
이상과 같이 고분자의 연소를 논함에 있어, 우선 分子挙動부터 시작하여 최종적으로 고분자로 구성되는 구조물 전체의 거동을 고찰할 필요가 있다. 또 각 단계에 있어서 물리적, 화학적 및 熱的 변화도 조사하여야 한다. 이러한 내용을 전반적으로 정리한 Hilado[3]의 견해를 소개하면 열분해, 연소 및 화염전파의 과정을 1) micro scale-고분자의 분자 level에서의 거동(加熱-転移-解重合-分解-酸化). 2) micro scale-재료의 일정 단위량의 거동(가열-분해-着火-연소-炎의 전파), 3) mass scale-구조물 전체의 거동(초기발화-화염의 증진-flash over-화재-延燒)의 3과정으로 나누어 定性的이기는 하지만 고분자의 연소를 연구함에 있어서의 guide를 제시하고 있다.

이상과 같이 酸化(劣化 또는 연소중)의 초기단계에 있어서 고분자의 화학구조는 반응속도를 지배하는 중요한 역할을 한다. 그러나 연소가 진행한 단계에서는 glass転移温度(Tg), 융점(Tm), 분해온도(Td), 比熱(Cp) 및 열전도율(R)등의 物性이 관계된다. 이 단계에서 고분자의 온도는 높아져 열의 발생이나 그의 対流가 연소경로를 지배하기 시작한다. 그림2와 3에 각종 고분자의 熱安定性을 図示하였다. 기타 상기 物性data는 지면관계상 소개하지 못하나 문헌을 소개하여 두겠다.



溫　　度(℃)

그림 2. 熱可塑性 高分子의 熱安定性



溫　　度(℃)

그림 3. 熱硬化性 高分子의 熱安定性

3. 고분자의 난연화

서언에서 논한 바와 같이, 현재의 우리들의 능력으로는 난연화가 제1의 목표이다. 이들 목표를 달성하기 위하여 약간의 방법이 확립되어 있는 바, 아래와 같다.

이상적인 난연고분자의 경우 1) 점화와 불꽃이 퍼짐에 대하여 큰 저항성을 가질 것, 2) 연소속도가 늦을 것, 3) 연기 발생의 속도와 양이 적을 것, 4) 가연gas의 연소성이 낮고, 유해gas의 발생이 적을 것, 5) 사용중 안정할 것 6) 제품의 외관과 物性에 악영향이 없을 것, 7) cost면에서 원가상승의 요인이 없을 것이다. 이 이외에 난연처리를 행함에 있어 특수한 가공조건등이 요구되지 않고, 일반적인 제조장치로 再現性있게 제품이 생산될 것 등이 요구된다.

난연이란 본질적으로 연소의 과정을 방해하는 것으로, 연소과정은 熱源을 필요로 하며 이로 말미암아 劣化, 분해를 일으켜 발화, 연소하게 된다. 劣化過程은 熱的이나 熱酸化的인데 발열 또는 흡열반응을 수반한다. 따라서 난연화는 고분자재료의 열분해시 발생하는 가연성gas 대신 불연성gas를 발생시키면 되는데, 예를 들면 halogen화 수소 또는 수증기를 발생하는 난연제를 사용하면 된다. Halogen화 난연제는 보통 유기고분자와 반응하여 halogen화 수소를 발생한다. 수분을 結晶水로서 탄산염, 붕산염, 인산염등의 형으로 난연제중에 혼입하는 것도 가능하게 된다. 이상과 같은 목적으로 쓰이는 각종 난연제를 종류별로 표1～4까지 정리하였다.

표 1 glass形 成能이 있는 난연제

상표명	組 成	maker
Aerotex	硼酸塩과 燐酸塩의 混合物	American Cyanamid사
Arko-AS	〃	Arkansas사
Fi-Retard	〃	〃

표 2 불연성gas를 발생하는 난연제

組 成	gas 狀生成物
$NH_4Br+ZNSO_4 \cdot 6H_2O+2(NH_4)_3PO_4$	$9H_2O+7NH_3+SO_2+ZnO+HBr+P_2O_3$
$ZnCO_3+(NH_4)_2(O_3 \cdot 4H_2O+(NH_4)Br$	$5H_2O+HBr+3NH_3+ZnO$

표 3 난연섬유의 実例

품 목	주 성 분
Carbon fiber	탄 소
glass fiber	SiO_2
Asbestos	$3MgO \cdot 2SiO_3$
Rockwool	$CaMg(CO_3)_2$

표 4 炭化狀態形成能이 있는 Halogen 含有系system

상 표 명	組 成	maker
Aerotex NDC	燐酸塩의 混合物	American Cyanamid
C C	chrome化塩化亜鉛	Du pont
Firemaster HHP	Sb_2O_3	Michigan Chemical
OnCOr 23A	$Sb_2O_3-(SiO_2)n$	National Lead社
F 1309	Sb_2O_3-燐酸tricresyl	Podell Ind.社

4. 결 언

고분자의 난연화에는 우선 고분자의 熱劣化 내지는 분해기구를 숙지한 연후 각각의 고분자 특성에 맞는 난연제를 선택하여야 하는데, 난연제의 성분에 관하여 다음과 같이 분류할 수 있다.

1) free radical 연쇄반응을 지연하는 連鎖移動剤

2) 불연gas, H_2O, CO_2, NH_3등을 발생하여 분해gas의 인화점을 높게 유지하는 성분

3) 연소물질상에 glass 狀塗膜을 형성하여 산소의 접근을 막을 수 있는 화합물

4) 炭化狀態生成을 위한 촉매로서 작용하는 물질

5) 난연계의 중요한 성분의 휘발성을 감소시켜, 이들을 고온까지 연소물질중에 보존할 수 있는 분자일 것

6) 고분자와 난연제간의 coupling제로서 작용할 수 있는 樹脂形成物일 것 등이다. 이외에도 난연기구등에 대한 연구도 있어야 보다 완전한 방재대책이라고 여겨진다.

Reference

1) Schmidt, W. G., Plast, Inst. Trans., 33, (108) 247～255 (Dec.)

2) Neiman, M. B., "Aging and Stabilization of Polymers," P17 (1964)

3) Hilado, C. J., "Flammability Handbook for plastics", Technomic Pub. Co (1969)

4) "Flame Retardancy of Polymerie Materials" Vol. I ～ Vol V, Marcel Dekker (1979)