

고무材料的 難燃化

郭 基 哲

개 요

최근 火災事故에 따른 인명피해가 증가함에 따라 各種 工業製品에 대한 安全對策이 요구되는 電氣製品, 建築物, 自動車, 車輛 등의 材料에 대한 難燃化의 法規制가 선진 외국에서는 적용되고 있으며, 難燃材料의 開發은 중요한 課題가 되고 있다.

우리의 日常生活에서 고무·플라스틱製品이 많이 사용되어지고 工業의으로도 널리 사용되어지고 있으며, 이러한 polymer材料는 熱에 약하여 火災時 有害 gas 및 發燃性を 低減시키는 것도 검토되어야 한다.

難燃化 規制는 UL, CAS, ASTM, BS, JIS 등에 규정되어 있으며, 특히 建築·電氣·自動車·鐵道車輛 등에 엄격히 規制하고 있다.

여기서 고무材料的 難燃化는 電線, 케이블 保護被覆材料, 콘베어벨트, hose, 電氣機器用 工業製品 등의 분야에 널리 적용되고 있으며, 고무재료는 充填劑, 可塑劑 등의 添加劑를 다량으로 配合하여 사용하며, 難燃劑의 添加에 따른 難燃化의 向上은 쉽게 이루어진다. 사용되는 難燃劑는 鹵素系 化合物, Sb_2O_3 , 鹽素系 polymer의 blend, 인系 難燃劑 등이 있다.

고무材料的 難燃化는 다음의 3種類로 분류하여 難燃성을 고찰해 보고자 한다.

1. 炭化水素系고무

NR, SBR, BR, IIR, EP 고무, NBR등이 포함되며 構造的으로 NBR을 제외하고는 非極性 polymer이며 나머지는 극히 燃燒가 쉽다. 통상 難燃화시키는 고무는 OI(oxygen index) 25이상을 필요하지만 이그룹의 고무材料는 19~20의 酸素指數를 갖는다.(Table 1).

燃燒熱은 PE, PP와 비교해 약간 낮지만 얼마의 연소열을 발생한다.(Fig 1, Table 2)

Table-1. 各種고무配合의 難燃系와 酸素指數

各種고무 配合	酸素指數	適正難燃系
N R	19~21	} 鹽파라, Sb_2O_3
S B R	19~21	
E P	19~21	} Sb_2O_3 , 酸化지르코늄
難 燃 E P	25~30	
C R	38~41	} Sb_2O_3 , 불산Zn
難 燃 C R	40~59	
하 이 파 론	26~30	} Sb_2O_3 , 테크로란515,
難 燃 하이파론	36~40	
鹽 素 化 P E	26~30	} Sb_2O_3 , 인계難燃劑, Al(OH) ₃
難 燃性 鹽素PE	38~40	
N B R	20~22	} Sb_2O_3 , TCP
難 燃 N B R	26~28	
바 이 톤 고무	65以上	} 실리카系 充填劑
실 리 콘 고무		
難 燃性 실리콘고무		

(株) 日星안티론 技術開發部長

〈참 고〉

市販 고무

고 무 재 료	ASTM略稱	化 學 構 造	相 對 的 인 燃 燒
Natural Rubber	NR	$-CH_2 - \underset{\substack{ \\ CH_3}}{C} = CH - CH_2 -$	매 우 높 음
Cis-Polyisoprene Rubber	IR	同 上	"
Styrene-Butadiene Rubber	SBR	$(-CH_2 - CH = CH - CH_2)_3 - CH_2 - \underset{\substack{ \\ \text{C}_6\text{H}_5}}{CH}$	"
Poly Butadiene Rubber	BR	$-CH_2 = CH - CH = CH - CH_2 -$	"
Butyl Rubber	IIR	$\left[-CH_2 - \underset{\substack{ \\ CH_3}}{C} - \right]_n - CH_2 - \underset{\substack{ \\ CH_3}}{C} = CH - CH_2 -$	"
Ethylene-Propylene-Diene	EPDM	$(-CH_2 - CH_2 -)_3 (-CH_2 - \underset{\substack{ \\ CH_3}}{CH} -)$	"
Butadiene-Acrylonitrile Rubber	NBR	$-CH_2 - CH = CH - CH_2 - CH_2 - \underset{\substack{ \\ CN}}{CH} -$	"
Chloroprene(Neoprene) Rubber	CR	$-CH_2 - \underset{\substack{ \\ Cl}}{C} = CH - CH_2 -$	自 己 消 火 性
Polysulphide Rubber	TR	$-CH_2 - CH_2 - \underset{\substack{ \\ S}}{S} - \underset{\substack{ \\ S}}{S} -$	매 우 높 음
Chlorohydrine Rubber	ECO	$-CH_2 - CH - O - CH_2 - CH_2 - O -$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad CH_2 Cl$	燃消速度가 느림
Silicone Rubber	MQR	$-O - \underset{\substack{ \\ CH_3}}{Si} - O - \underset{\substack{ \\ CH_3}}{Si} -$	自 己 消 火 性
Hypalon Rubber	CSM	$(-CH_2 - CH_2 - CH_2 - \underset{\substack{ \\ Cl}}{C} - CH_2 - CH_2 - CH_2 -)_x - \underset{\substack{ \\ SO_2 \\ \\ Cl}}{CH}$	燃消速度가 느림
Fluoro Carbon Rubber	FKM	$-CH_2 - CF_2 - CH_2 - CF_2 - CH_2 - CF_2 - CH_2 - \underset{\substack{ \\ CF_3}}{CF} -$	不 燃 性

이런 고무재료의 熱分解舉動은 未加硫고무, 加硫고무는 本質的으로 變化가 없다.

약 300°C로 부터 重量減少가 많이 일어나고 熱分解가 일어나며 500°C에서 完了되었다. 解重合 등의 規則的인 主鎖의 切斷이 많이 일어나고 동시에 random한 分子切斷이 일어난다.(Fig. 2, 3)

SBR, NBR등의 polybutadiene부분에도 같은 형태의 분해가 일어나고 있다는 것이 쉽게 추정된다.

EP고무, 부틸고무의 폴리이소부틸렌, NBR의 폴리아크릴로니트릴의 위에 제3급탄소, 제4급탄소의 부분은 열적으로 약한 解重合을 일으키기 쉽다.

熱分解時의 分解成分을 비교한 후에 Gas chromatography에 의한 分析結果를 Fig. 4에 나타내었다. 다음의 EP 고무를 例로서 難燃化의 實際方法은

- 難燃性 polymer의 blend
- 有機 할로젠化合物의 添加

c) 難燃性を 부여하는 無機化合物의 添加 등이 있다.

난연성 polymer의 blend는 PVC, 塩素化 PE, Hypalon등을 Blend함으로써 행한다(Table 3, 4, Fig. 5, 6).

有機할로젠化合物의 市販 難燃劑는 Br, Cl系の 것이 많으며, Sb_2O_3 , ZrO_2 , 인化合物과의 相乘效果에

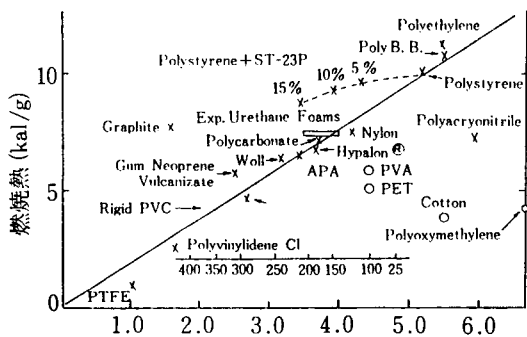


Fig. 1. 酸素指數와 燃燒熱

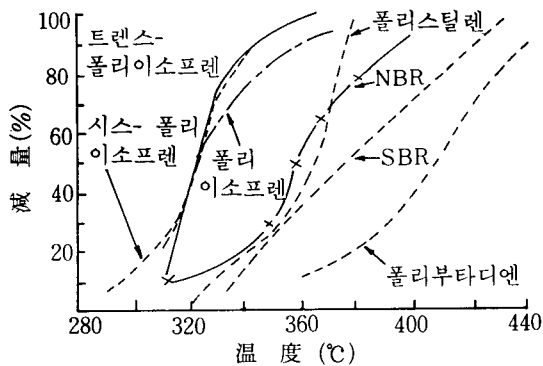


Fig. 2. 各種고무의 熱分解特性

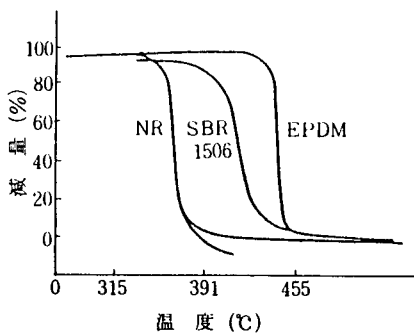


Fig. 3. 各種고무의 加熱減量

Table-2. 酸素指數와 燃燒性の 比較

酸素指數	難燃性の 區分	電線試驗
18以下	可燃性	
19		
20		
21		
22		
23	自己消化性	
24		
25		水平燃燒試驗에 合格
26		
27	難燃性	垂直燃燒試驗에 合格
28		
29		
30以上		

Table-3. Polymer blend에 있어서 polymer 成分과 改質特性

Polymer	Blend Polymer	Blend 方法	改質特性
1) NR, SBR, BR, EPM (EPDM) HR	PE, EVA (共架橋를 포함)	몰, BM, 니이다	耐候性, 耐熱特性, 機械特性, 電氣絶緣性, 熱收縮性
"	PVC CIPE (熱可塑性도 포함) (共架橋도 일부可)	"	耐油性, 難燃性, 耐候性, 防音特性
2) CR, CSM NBR	PE, EVA 등	"	耐候性, 耐熱性, 電氣特性, 機械的特性
3) SiR	TFE	"	耐熱性, 機械的特性
4) PVC	CIPE, EVA BR 라텍스에 비	몰, BM	衝擊強度
"	닐계 Monomer 를 Draft化 한 것의 NBR	몰, BM, 라텍스	耐油性, 耐熱性, 耐候性, 可燃性
5) PE	EPM (EPDM) CIPE CSM	몰, BM, "	可燃性, 加熱變形
"	HR	"	難燃性, 可燃性
"	HR	"	可燃性, 加工性
6) PS	CR	"	衝擊強度
7) PP	EPM (EPDM)	"	"
8) ABS	PVC	"	難燃性

* BM : 바리바 리믹사

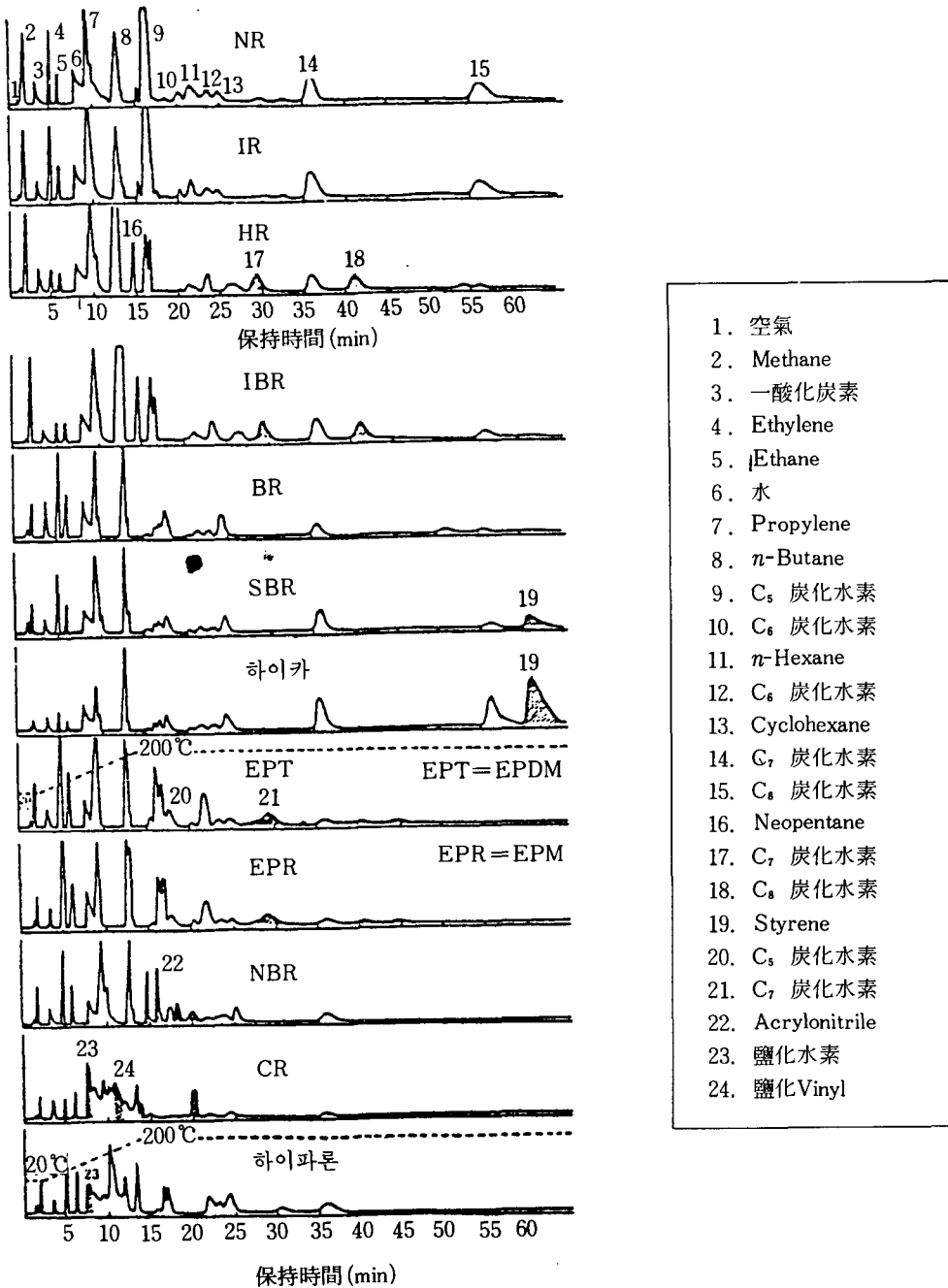


Fig. 4. 各種 原料고무의 Gas chromatography 分析結果

Table-4. 할로겐화고무의 分子構造와 燃焼特性

고무의 種類	分子 構造	分解溫度 (°C)	주 요 分解가스	할로겐 含有率	電線用配合 銅과 鉛의 酸素 指數
클로로프렌고무	$\left(\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{---CH}_2\text{---C=C---CH}_2\text{---} \end{array} \right)_n$	180~	HCl 클로로프렌 염화비닐	40%	32 (一般用) 45 (難燃用)
클로로술폰화PE (하이파론)	$\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{---C---(CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH}_2\text{---)}_m \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{SO}_2 \\ \\ \text{Cl} \end{array} \right]_n$	200~	HCl 에 탄 메 탄	28~40	28 (一般用) 34 (難燃用)
鹵素化PE	$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \quad \quad \text{Cl} \\ \quad \quad \quad \\ \dots\text{CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---CH}_2\text{---CH}\dots \end{array}$	200~	HCl 低級炭化棟 芳香族化合物	30~40	28
불소고무 (바이톤)	$\left(\begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \\ \text{---CF}_2\text{---CF---} \end{array} \right)_m \left(\begin{array}{c} \text{---CH}_2\text{---CF}_2\text{---} \end{array} \right)_n$	250~	HF 炭素불소 化合物	67 (바이톤 A-25)	65以上

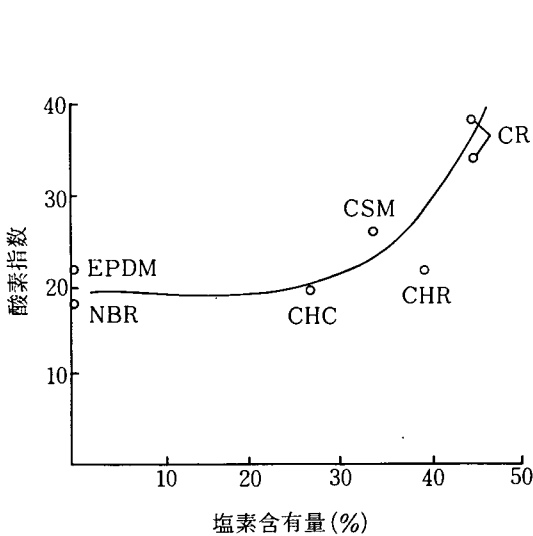


Fig. 5. Polymer의 鹵素含有量과 酸素指數의 關係

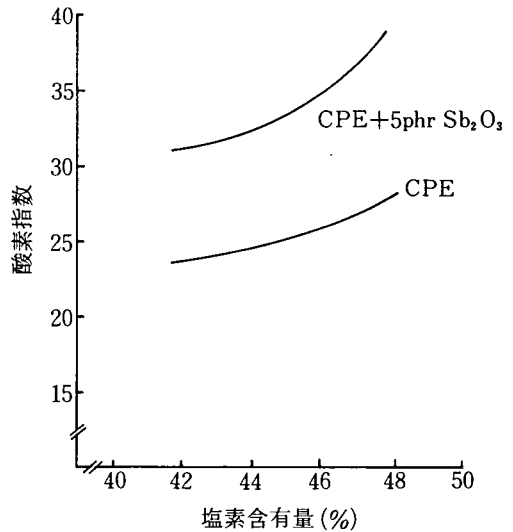


Fig. 6. 鹵素化 PE의 鹵素含有量과 難燃性

의해 難燃性を 부여하며 炭化水素系 elastomer의 難燃劑의 代表例는 다음과 같다(Table 5).

無機化合物의 難燃劑는 Sb_2O_3 , ZrO_2 , $Al(OH)_3$, 메탄붕산바륨 등이 있다. 대부분 할로겐化合物과의

Table-5. 炭化水素系 Elastomer의 難燃劑 代表例

添 加 劑
Organochlorine compounds
Organochlorine compounds, Sb_2O_3
Organochlorine compounds, Zn borate, Ca borate, Fe oxide
Organochlorine compounds, NH_4Br , red phosphorus
Organochlorine compounds, Sb_2O_3 , Zn borate
Organochlorine compounds, Sb_2O_3 , ALTH*
Organobromo phosphates
Organobromo phosphate, aromatic bromides, Sb_2O_3 , NH_4Cl
Organohalo phosphates, Sb_2O_3 , organochlorine compounds, ALTH*
Aromatic bromides, ALTH*
Organobromine compounds, plus radical generators

* Alumina trihydrate

相乘效果를 나타내는데 사용되지만, 단독으로 使用되는 것은 $Al(OH)_3$ 가 있다.

TGA graph에서 보면 200~300°C에서 結晶水(약 34 wt%)를 放出하고, 그때 蒸發潛熱 470Kcal/g을 吸收하고 燃燒物體를 冷却하여 難燃效果를 나타낸다(Fig. 7).

이때 放出되는 gas는 水蒸氣로서 할로겐, 인 등과 달리 生成物의 毒性和 金屬의 腐食性 등이 전혀 없이 널리 이용된다(Table 6~8).

鹽素化合物과 鹽素化合物은 잘 알려져 있으며 Sb_2O_3 와 併用效果가 크다.

Table-6. 難燃性에 있어서의 充填劑의 效果

充填劑의 種類	配合量(phr)	酸素指數
無 添 加		18
탈 크	100	22
水酸化알루미나	60	22.5
"	80	23
"	100	25.5

Table-7. CR에 대한 充填劑의 影響

[配合] 네오프렌 W 100 ZnO 5
 네오존 A 2 NA-22 0.5
 스테아린酸 0.5 充填劑 네오프렌體積의 30/100體積量
 MgO 4 加硫條件 150°C × 20分
 TCP 5

充填劑	100% 引張應力 (psi)	引張強度 (psi)	伸率 (%)	硬度	崩壞時間 (sec)
Gum Stock	125	2500	770	40	10
MT 카-본	450	2975	580	50	12
SRF 카-본	1300	3325	390	59	14
HAF 카-본	2300	3375	260	72	13
EPC 카-본	1250	3775	430	67	14
Hard clay	550	3375	780	58	17
Natural graund whitening	175	1675	720	52	14
微粒炭酸 칼슘	250	2250	730	53	15
규산칼슘	600	1900	610	69	18
微粒실리카	1000	3475	600	80	12
Barium sulfate	200	1900	760	51	9
규산알루미나	550	2500	780	53	11
Hydrated sodium aluminium silicate	500	2100	650	63	14
Attapolgus clay	1575	2400	600	68	18
水酸化알루미나	325	2375	750	55	23
Diatomaceous earth	525	2325	740	62	15
二酸化티탄	325	3125	860	58	12
Zn O	275	2075	760	58	13

Table-8. CR에 대한 水酸化알루미늄의 效果

配合量	300% 引張應力 (psi)	引張強度 (psi)	伸率	硬度	崩塌時間 (sce)
Gum stock	175	2500	770	40	10
水酸化알루 미늄10體積	210	1700	800	45	13
水酸化알루 미늄20體積	260	1750	820	50	16
水酸化알루 미늄30體積	325	1650	810	56	22
水酸化알루 미늄40體積	350	1575	820	60	25
Hard clay 40體積	925	2275	800	66	16

* 고무 100體積 注) 配合은 Table-7의 基本配合

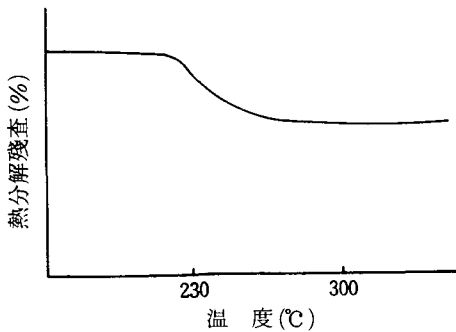


Fig. 7. 水酸化알루미늄의 熱分解

Table-9. 各種難燃劑의 物에 대한 效果

難燃劑	物性		引張強度 (kg / cm ²)	伸率 (%)	硬 度 (JIS A)	燃燒性 (cm/min)
	200% 引張應力 (kg / cm ²)	300% 引張應力 (kg / cm ²)				
Dechlorane plus	31	34	114	780	64	2.34
Dechlorane 602	-	-	-	-	-	自消性
테트라브로모비스페놀A (TBBA)	28	31	108	840	64	2.00
헥사브로모벤젠 (HBB)	30	33	109	800	64	1.90
테트라브로모무수프탈산	33	37	82	890	66	1.62
안후람 3 PB	25	27	102	900	62	自消性
후레믹스 5 BT	30	32	105	820	64	"
三酸化안티몬	32	35	118	790	64	2.10
無添加	27	30	100	770	66	2.30

配合...EPDM (DCPD Type) : 100, 亞鉛華 : 5, 스테아린酸 : 1, Mistron Vapor : 80, 프로세스 오일 : 15, Dicup 40C : 7, 이오우 : 0.2, 三酸化안티몬 : 5, 難燃劑 : 10

올레핀系 polymer에 대해 效果가 큰 難燃劑는 Dechlorane plus와 Sb₂O₃ 등의 併用系가 있다.

物性에 대한 影響은 아래와 같다(Table 9).

니트릴고무(NBR)의 難燃化도 EP고무와 같이 하고 Sb₂O₃, 鹽素化 파라핀, 할로겐難燃劑 등의 併用이 一般的이다.

NBR은 PVC와의 blend에 의한 난연화가 행해지며 市販品으로서 하이카 1203 J와 JSR Nr-70 등이 있으며 이런 것은 난연제를 전혀 함유하지 않아도 OI가 27~29의 값이 얻어진다(Fig 8).

PVC를 共架橋시키는 것은 곤란한 점은 있지만, 라디칼 架橋反應劑의 過酸化 物 내지는 電子線 照射 架橋에 의한 官能性 monomer의 存在下에서 共架橋를 행하는 방법도 充分 可能性이 있는 것으로 생각 된다(Fig 9, 10, Table 10).

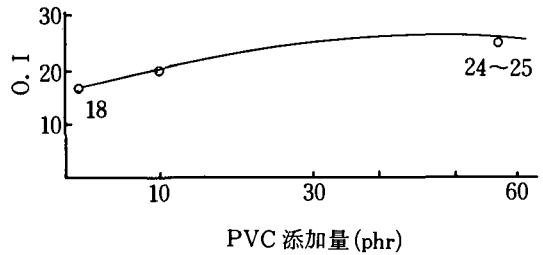


Fig. 8. NBR에 대한 PVC 添加量과 酸素指數와의 關係

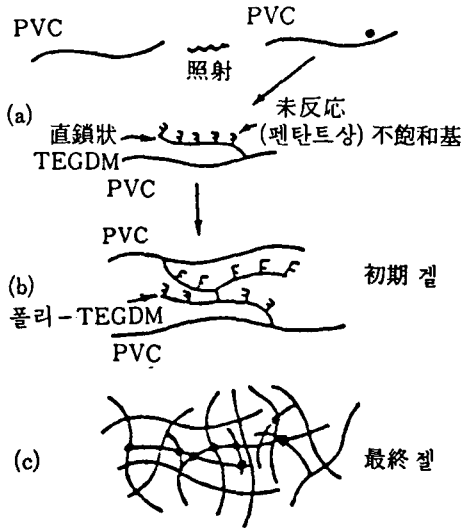


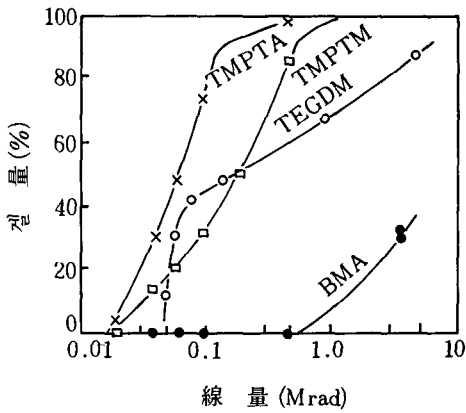
Fig. 9. PVC의 多官能 monomer에 의한 照射 架橋促進機構

Table-10. 放射線架橋를 促進하는 多官能性 Monomer

bicyclo-(2.2.1) hept-5-ene dicarboxylate
trimethylolpropane trimethacrylate
triallyl phosphite
allyl methacrylate
ethylene glycol dimethacrylate
glycerol trimethacrylate
triallyl acetonate diallyl itaconate
triallyl cyanurate
diallyl maleate
triallyl phosphate
diallyl phthalate
diallyl glycolate
diallyl sebacate
diallyl adipate
ethylene glycol diacrylate
divinyl benzene

2. 할로젠 함유 고무

할로젠 함유 고무의 難燃化는 炭化水素系와 비교해 비교적 용이하고 CR, Hypalon, 鹽素化 PE, 불소고무는 자기 자신이 난연성을 가지고 있다.



PVC 100 pts monomer 50 pts [BMA; n-butyl methacrylate, TEGDM; tetra-ethyleneglycol dimethacrylate, TMPTA; tri-methylolpropane triacrylate, TMPTM; tri-methylolpropane trimethacrylate]

Fig. 10. Monomer를 含有한 PVC의 電子線 架橋

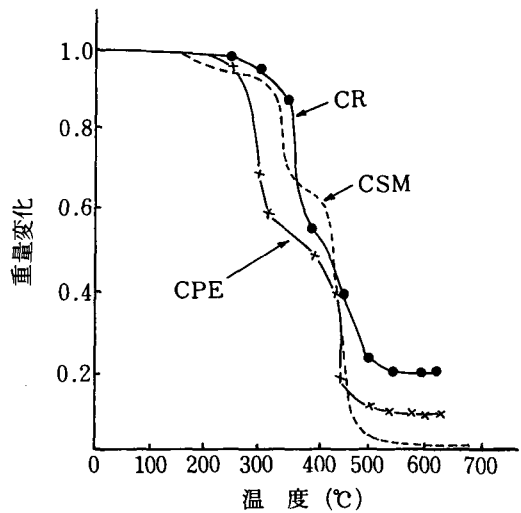


Fig. 11. 클로로프렌, 클로로술폰화PE, 鹽素化PE의 熱分解曲線

CR, 하이파론, 염소화 PE의 열분해 거동은 200°C 부근에서 약간의 重量減少가 나타나며 약 400°C 에서 一般的으로 나타나며 400~500°C 부근에서 急激한 減少가 나타난다. 500°C 이상에서는 變하지 않는다 (Fig 11).

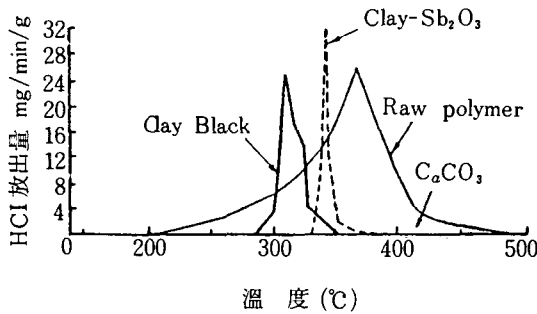
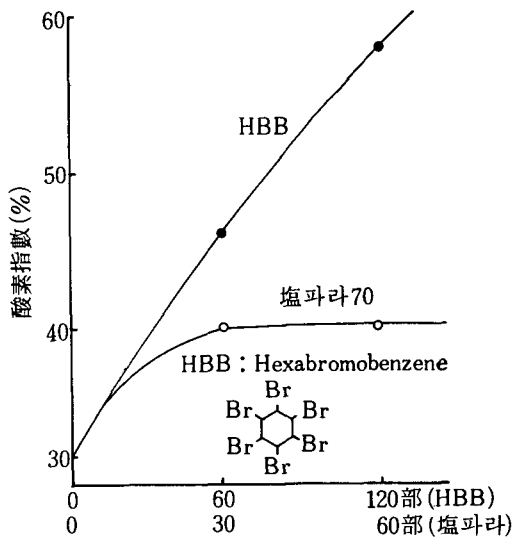


Fig. 12. 클로로프렌 配分물의 HCL 放出量



[配合]
B - 30 : 100, MgO : 4, 老化防止劑 D : 2,
스테아린산아연 : 5, 파라핀 135°F : 3
SRF카-본블랙 : 2.9, ZnO : 5, 加硫促進劑
FU : 1, Sb₂O₃ : 5, HBB : 0~120, 加硫
150°C × 20min, Hs = 70~80

Fig. 13. 클로로프렌고무의 塩化파라핀과 HBB의 難燃性(OI)

200~400°C 에서의 急激한 重量減少는 脫 HCl 反應으로서 結合 할로젠은 대부분 放出된다(Fig 12).

400~500°C의 제2차 重量減少는 分子鎖의 절단에 의해 일어나며, 가연성의 低級炭化水素가 발생하는 것으로 생각된다.

할로젠 함유 고무는 우수한 난연성을 나타내고 대표적인 것으로 클로로프렌 고무는 난연제를 많이 添加하지 않아도 좋은 난연성을 나타낸다(Fig 13).

無機充填劑 중에서도 가장 效果의인 것이 Al(OH)₃ 이고 다음이 Clay類이다. Al(OH)₃ 은 10~40phr로서 충분한 난연성을 나타내고 있다.

McCormack은 난연성의 評價方法으로서 酸素指數를 使用하여 CR에 대한 배합제의 難燃效果를 검토하였다.

難燃劑의 選定에 있어서는 할로젠 함유 고무도 일반적으로 잘 알려진 Sb₂O₃, 붕산아연 등이 使用되며, polymer중의 할로젠과 反應하여 難燃性 gas를 生成하고, 難燃效果를 나타낸다(Table 11~14).

Table-11. 代表的 네오프렌配合물의 酸素指數에 따른 難燃性評價

試料番号	A	B	C	D
Neoprene W	100.0	100.0	100.0	100.0
Phenyl- α -naphthylamine	2.0	2.0	2.0	2.0
Magnesium oxide	4.0	4.0	4.0	4.0
Hard clay	-	104.0	-	52.0
Hydrated alumina	-	-	97.0	-
SRF Carbon black	-	5.0	5.0	41.0
Antimony oxide	-	15.0	15.0	-
Aromatic process oil	-	8.0	-	8.0
Tricresyl phosphate	-	-	10.0	-
Zinc oxide	5.0	5.0	5.0	5.0
2-Mercaptoimidazoline	0.75	1.0	1.0	1.0
合 計	111.75	244.0	239.0	213.0
加硫條件 160°C × 20分				
物理特性	250			
200% 引張應力 (psi)	2260	1110	650	1900
引張強度 (psi)	540	2000	1350	2680
伸率 (%)	40	550	470	300
硬 度	4141	76	73	78
酸 素 指 數 (ASTM D 2863)		53.6	57.3	46.1

Table-12. 네오프렌에 있어 炭酸칼슘의 酸素指數 效果

試料番号	A	E	F	G	H	I	J	K
Neoprene W	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Phenyl- α -naphthylamine	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Magnesium oxide	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Fine particle pptd. CaCO ₃	-	35.0	55.0	75.0	-	55.0	55.0	55.0
Water ground whiting	-	-	-	-	55.0	-	-	-
Hard clay	-	-	-	-	-	78.0	-	-
Hydrated alumina	-	-	-	-	-	-	73.0	-
SRF carbon black	-	-	-	-	-	-	-	54.0
Tricresyl phosphate	-	-	-	-	-	10.0	10.0	10.0
Zinc oxide	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
2-Mercaptoimidazoline	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
	111.75	146.75	166.75	186.75	166.75	254.75	249.75	230.75

加 硫 條 件 160°C × 20分

物理特性								
200% 引張應力 (psi)	250	380	500	580	450	860	630	2000
引張強度 (psi)	2260	2760	2250	1750	1925	1550	1190	2120
伸率 (%)	540	650	620	530	550	550	550	220
硬 度	49	59	68	69	62	79	76	82
酸素指數 (ASTM D 2863)	41	29	29.8	30.5	32.7	28.5	41.5	29

Table-13. 하이파론과 PVC의 酸素指數

	L	M	N	O		P
Hypalon 40	100.0	100.0	100.0	100.0		-
PbO dispersion (90% active)	22.0	22.0	22.0	44.0		-
Magnesium oxide	10.0	10.0	10.0	-		-
FEF carbon black	-	-	-	5.0		-
MT carbon black	-	-	-	22.0		-
Calcined clay	-	-	-	40.0		-
Fine Particle pptd. CaCO ₃	-	55.0	55.0	-		-
Hydrated alumina	-	-	73.0	-	PVC homopolymer	100.0
Aromatic hydrocarbon resin	-	-	-	20.0	Diocetyl phthalate	50.0
Aromatic process oil	-	-	-	15.0	Clacined clay	10.0
Paraffin	-	-	-	6.0	Dibasic lead phosphite	7.0
Nickel dibutyl dithiocarbamate	3.0	3.0	3.0	3.0	Stearic acid	0.5
2, 2'-Benzothiazyl disulfide	-	-	-	1.0		
Dipentamethylene thiuram hexasulf	2.0	2.0	2.0	1.0		
N, N', m-Phenylenedimaleimide	-	-	-	1.0		
合 計	137.0	192.0	265.0	258.0		167.5

加 硫 條 件 160°C × 20分

物理特性						
200% 引張應力 (psi)	360	1260	1690	-		-
引張強度 (psi)	2950	2100	1830	-		-
伸率 (%)	500	350	270	-		-
硬 度	55	74	87	-		-
酸素指數 (ASTM D 2863)	27	25.5	38.7	32.4		26.5

Table-14. 難燃性에 있어서의 CR의 可塑劑의 效果

[配合] Neoprene Type W	100.0	Neozone A	2.0
Stearic Acid	0.5	Magnesia	4.0
Filler, as shown	40.0	Plasticizer, as shown	10.0
Zinc oxide	5.0	NA-22	0.5

加 硫 條 件 153°C × 20分

可 塑 劑	200% 引張應力 (psi)	引張強度 (psi)	伸率 (%)	硬 度	崩壞時間 900°C (sec)
[Hard clay loading]					
No Plasticizer	825	3075	760	65	18
Light Process oil	500	2600	820	13	13
Tricresyl phosphate	525	2700	810	15	15
Trichlorethyl phosphate	375	2675	800	15	15
Octyl diphenyl phosphate	475	2675	820	58	12
Chlorinated hydrocarbon	575	2775	820	60	15
Chlorinated hydrocarbon	675	2875	800	63	15
Liquid chlorinated paraffin	825	2950	880	60	14
Liquid chlorinated paraffin	825	2850	900	62	15
Chlorinated paraffin resin	700	3000	820	63	16
[SRF Carbon black loading]					
No Plasticizer	2175	3475	290	74	14
Light process oil	1425	3050	370	65	12
Tricresyl phosphate	1500	3100	350	67	14
Trichlorethyl phosphate	1450	3075	360	66	13
Octyl diphenyl phosphate	1400	3150	360	66	11
Chlorinated hydrocarbon	1550	3250	360	68	14
Chlorinated hydrocarbon	1650	3125	320	69	14
Chlorinated paraffin resin	1700	3500	380	71	14

3. 主鎖에 炭素以外的 原子를 함유한 고무

이 分類에 포함되는 고무는 프로필렌 옥사이드고무, 클로로히드린 고무, 실리콘고무, 니트로소고무 등이 포함되지만 여기서 '실리콘 고무의 難燃性을 例로서 記述하겠다.

각종 실리콘 고무의 熱分解 거동은 다음과 같다 (Fig 14).

일반용 실리콘 고무는 350°C 위치에서 서서히 분해가 시작되어 600°C 에서 거의 종료가 된다.

분해 생성물은 Table 15, Fig 15에 나타난 것처럼

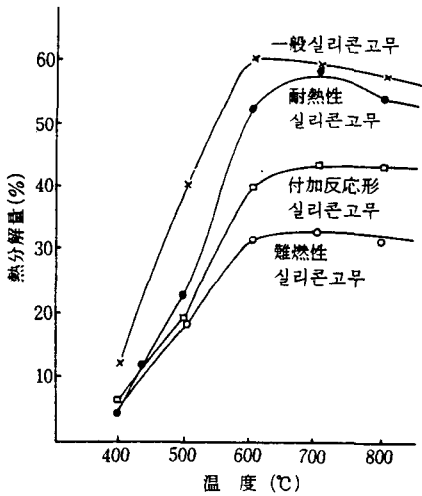


Fig. 14. 各種 실리콘고무의 熱分解曲線

Table-15. 실리콘의 熱分解生成物

種類	熱分解生成物		
	気体	液体	固体
실리콘樹脂	水素, 一酸化炭素, 炭酸가스, 메탄, 에탄, 에틸렌, 디메틸시란	벤젠, 톨루엔, 環狀실리콘化合物	炭素, 비페닐,
실리콘고무 실리콘油	水素, 一酸化炭素, 炭酸가스, 메탄, 에탄, 에틸렌, 디메틸시란	環狀실리콘化合物	環狀실리콘化合物

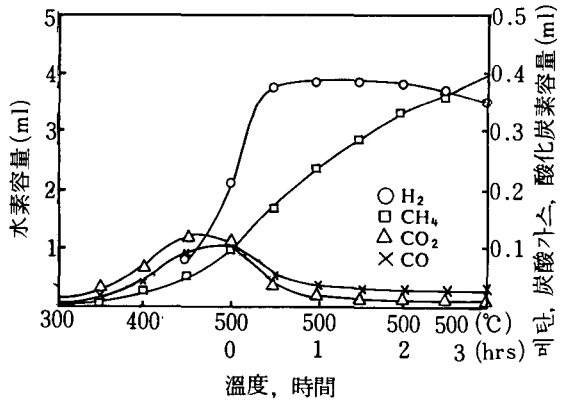
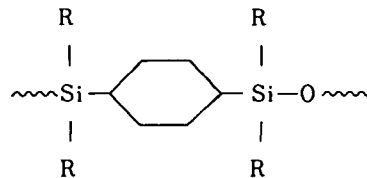


Fig. 15. 실리콘고무의 熱分解生成氣體 (試料 5 m l)

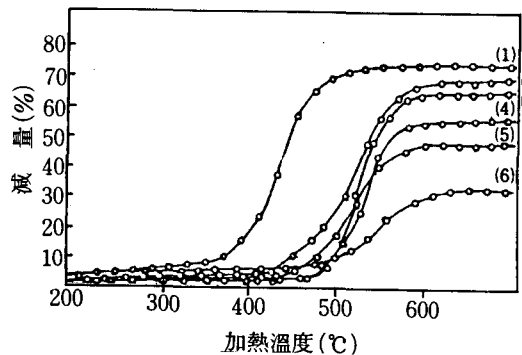
수소, 메탄, 에탄, 에틸렌, 일산화탄소, 이산화탄소 등이산화탄소 이외는 모두 가연성이다.

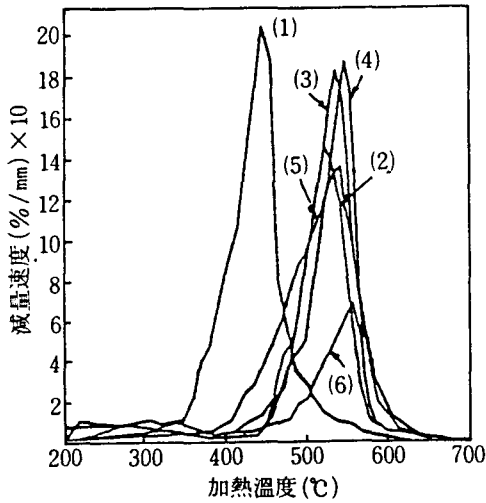
실리콘고무의 難燃化는 기타 一般用 고무와 다르며 有機할로젠化合物 Sb_2O_3 등을 添加하면 物性低下가



크기 때문에 사용하지 않는다. 실리콘고무의 난연화는 熱分解 溫度를 높이면 加熱分解殘渣가 많아짐으로서 可燃性 gas의 發生速度를 늦추고 發生量을 低下시켜 燃燒時의 發生에너지를 적게하는 方法이 있다.

예를 들면, 디메틸폴리시록센은 350~400°C 에서 熱轉移反應에 의한 3量體, 4量體를 생성하는 것이다.

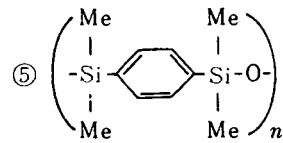
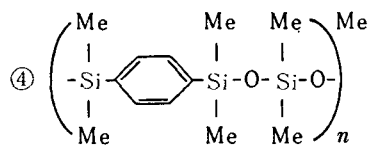
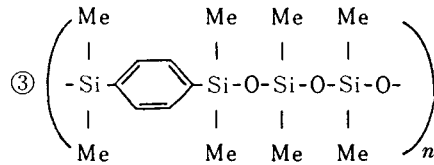
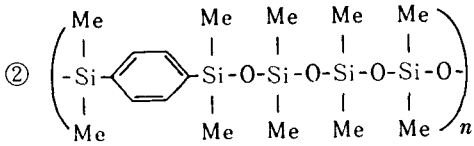




(2) 温度와 減量速度의 關係

(3)

① $(Me_2SiO)_n$



⑥ $(PhSiO)_n$

Fig. 16. 熱分解실페닐렌結合의 效果

이 방법은 첫째 분자의 主鎖에 페닐렌基를 導入하여 페닐렌 結合을 갖는 분자구조로 변화시킬 수 있다

알려져 있지만 디페닐렌 결합을 분자중에 도입하면 페닐렌기의 立體障害에 의해 環狀體가 생기지 않고, 열분해의 대부분은 규소와 페닐렌 결합의 切斷反應에 따라 이루어지는 것을 알고 있지만 다음의 Fig.16에 나타난 열 분해의 완만한 온도는 디메틸폴리시록센에 비해 80~100°C 정도 높다.

4. 難燃化 評價試驗 方法

난연 test 方法은 여러가지 method가 규정되 있으나 polymer 材料의 난연성 評價方法 중 대표적인 것이 UL 94가 있다(Fig 17~20).

1). UL Test 方法

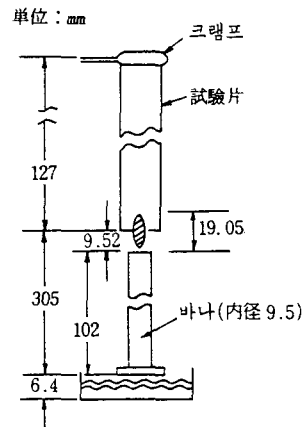


Fig. 17. UL 94 垂直燃燒試驗 方法

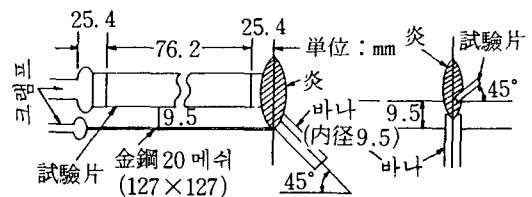


Fig. 18. UL 94 水平燃燒試驗 方法

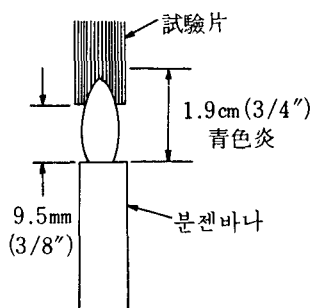


Fig. 19. UL96自消性試驗

2) 酸素指數測定法

이 方法은 ASTM D 2863 “酸素指數에 의한 Plastic의 燃焼性 標準試驗方法” 및 JISK 7201에 規格化

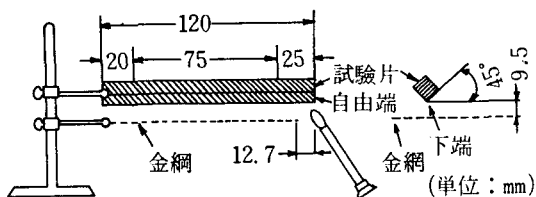


Fig. 20. 熱硬化性플라스틱難燃試驗

되어 있다.

산소지수는 소정의 시험조건하에서 材料가 연소를 유지하는데 필요한 산소와 질소의 混合氣體의 容量 %로 표시된 最低酸素濃度의 수치이며, 이 수치가 큰 것이 難燃性이 높은 것이다.

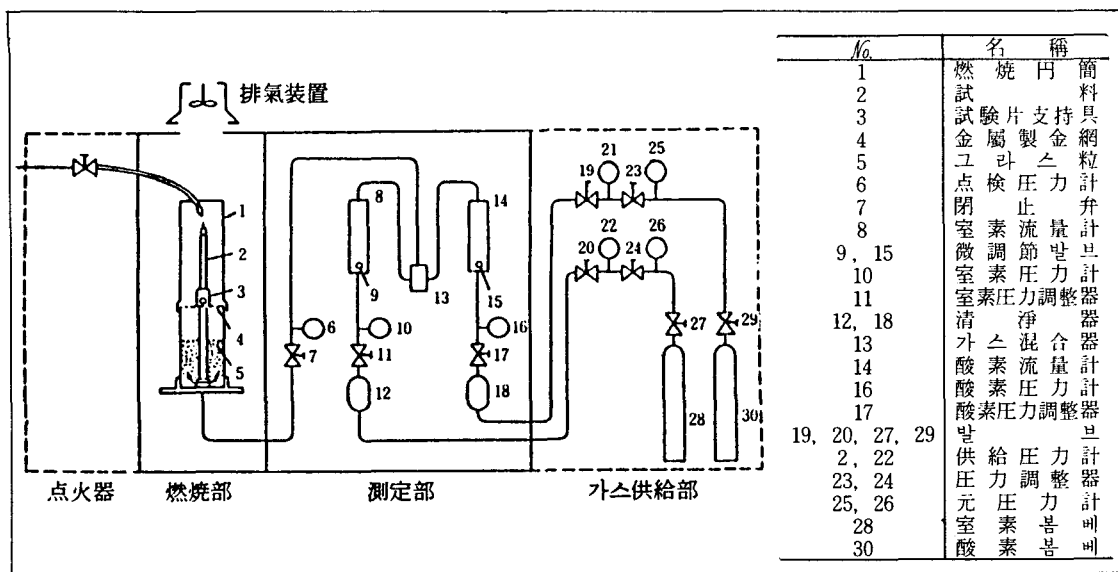


Fig. 21. 酸素指數 試驗裝置

計 算

$$\text{難燃(酸素)指數} = \frac{[O_2]}{[O_2] + [N_2]} \times 100 (\%)$$

[N₂]: 表로부터 [O₂]에 對應한 室素流 量(1/min)을 구함

難燃 1級	難燃指數 30이상
難燃 2級	難燃指數 27이상 30이하
難燃 3級	難燃指數 24이상 27이하
難燃 4級	難燃指數 21이상 24이하
難燃 5級	難燃指數 21이하

自己消炎性を 나타내는 산소지수는 22~23 이상을 필요로 하고, 이보다 높은 난연성이 요구되는 경우에는 27~28 이상이 요구된다. 이 방법은 신뢰성이 높으며, 난연도를 평가하는 좋은 방법이다(Fig 21).

<366 page에 이어짐>

일은 機械 加工中の 過熱에 依한 酸化, 變質防止이다. 흠 切削加工은 接着面積을 單純히 增大시키는 뜻 以上으로 溫度變化에 對한 고무와 金屬의 熱膨脹率의 差異에서 생기는 變形에 依한 剝離 防止에 도움이 되는 것이다. 金屬面의 直線變化를 波形變化로 緩和시키는 手法이다.

에보나이트와 窒쇠鍍金の 比較는 앞에서도 조금 言及하였으나 이번 講義를 끝마치는 結論삼아 그림10

-12에 그 一例를 든다.

即, 窒쇠 鍍金法은 常溫에서나 120°C附近의 高溫에서나 接着力은 거의 變化하지 않는다. 에보나이트 法은 常溫에서는 비길데 없는 高接着力을 나타내지만 高溫度로 오르던가 常溫에서라도 疲勞가 큰 境遇(高速度, 高振動)에는 發熱하여 急激한 接着力 低下를 나타내는 것이 缺點이다.

<347 page에서 계속 이어짐>

참 고 문 헌

1. 西澤仁, Polymer의 難燃化, 94(1987)
2. 阿部 嘉長, Plastic 配合劑, 221(1984)
3. 高橋 太, 高分子 材料의 難燃加工, 213(1977)
4. H. J. Fabris, R.C.T., 50, No. 3, 523(1977)
5. 花井他, 昭和電線 Review, 24, 24(1974)
6. 昭和電工, 에라스렌 技術資料
7. 西澤, Rubber Digest, 28, No.1, 16(1976)
8. A. K. Sircar, T. G. Lamond, Rubber Chem., 45(1), 329(1972)
9. J.L.Isaacs, The Oxygen Flammability Test, J. Fire Flam., 1, 43(1970)
10. J. J. Pitts, Antimony-Halogen Synergistic Reactions in Fire Retardants, J. Fire Flam., 3, 51(1972)
11. 西澤, Rubber Digest, 27, No.5, 26(1975)
12. 古尾, 工業材料, 21, No.4, 50(1973)
13. 日本工業新聞(1976. 3. 6)
14. 鈴木, Plastic 實用試驗 Hand Book(工業調査會)(1981)
15. 齊藤, 高分子材料의 試驗法과 評價(培風館)(1980).