

난연 연질 폴리우레탄 발도체의 난연성과 연소시 발생하는 유독성  
 할로겐 기체 검출에 관한 연구  
 Flammability and Released Toxic Halogen Gases during  
 Combustion of Flame-Retardant Flexible Polyurethane Foam

전 중 한\*  
 Chun Jong Han

ABSTRACT

Flammability, and released toxic halogen gases during combustion about two kinds of flame-retardant flexible foam(F.R. flexible PU foam) were investigated. One of the above was F.R. flexible PU foam with the containment of halogen and the other was manufactured with pure flexible PU foam in aqueous solution of alumina trihydrate(ATH) and dried 4 hours at 100°C. Flammability by L.O.I. and UL94 HF-1 of the two materials were similarly shown. And combustion gases were analyzed with GC-Mass. HCl, Cl<sub>2</sub> and HF were detected at both halogen being contained F.R. flexible PU foam and ATH doing one. The reason, to find halogen gases from burning ATH-containing F,R. flexible PU foam which wasn't used for any halogenated F.R., could be considered as by using trichlorofluoromethane with blowing agent to make PU foam. The relative quantity of released halogen gases of F.R. flexible PU foam with the containment of halogen had been indicated three times HCl and Cl<sub>2</sub>, two times HF than ATH containing, respectively.

1. 서론

고분자 재료에 대한 난연화는 매우 중요한 문

제로 인식되어 오고 있다.

특히 고분자 물질을 발포시킨 합성수지 발포체 (Foam)는 소방법 시행령 제12조 [1]에서 특수가

\*正會員 : 한국산업안전공단 교육원

연물로 분류하여 위험물에 준하는 가연물로 규정하고 있으며, 그 저장 수량도 제한하고 있다. 발포체는 그 표면적이 매우 증대됨으로 인해 물질 전달이 용이해져 급격한 연소반응을 유발시키기 때문에, 쉽게 착화되고 착화 후 연소도 매우 빠르게 진행된다.

따라서 고분자 발포체에 기인한 화재사고가 일반 가정, 빌딩 그리고 산업체에서 종종 발생되어 오고 있는 바, 1988. 3. 6 발생한 충주 새한미디어에서의 화재사고가 대표적인 사례이다.

한편 고분자 발포체는 물론 대부분의 고분자 재료에 대한 난연화는 할로젠 화합물을 주요 난연제로 하는 방법에 의존하여 오고 있다. 그러나 이들은 난연처리를 하지않은 고분자 재료에서 발생하는 CO와 질소 화합물 보다 더욱 독성이 강한 할로젠 화합물을 발생시킨다[2, 3]. 표1에는

할로젠 화합물에 의해 난연처리 된 고분자 재료에서 연소시 방출될 수 있는 유독기체들과 이들의 장기간 및 단기간 폭로허용기준치들을 나타내었다.

표1에서 알수 있는 바와같이 할로젠 기체들인 F<sub>2</sub>, Br<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, HF 등은 특히 단기간 폭로 허용기준치가 매우 낮아, 할로젠 화합물에 의해 난연 처리된 고분자 재료는 착화 또는 연소가 용이하지 않으나 일단 연소되었을 경우 매우 위험하다는 것을 확인할 수 있다. 또한 할로젠 원소들은 지구 대기권의 오존층을 파괴시켜 지구 환경에 대한 역기능적으로 작용함으로써, 이의 사용에 대한 규제가 국제적 관심과 함께 1987년 24개국에 의해 몬트리올 의정서에 합의되었다[6].

실제 최근의 화재사고, 특히 빌딩, 는 사망자수가 증가하는 특징을 보여주고 있는 바. 이는

Table 1. Released Toxic Gases and Exposure Limits from Burning Polymers Contained Halogen Flame Retardant

Released Toxic Gas	Exposure Limit	
	Long Term TLV (ppm) [4]	Short Term IDLH (ppm) [5]
CO	50	1500
NO	25	100
NO	5	50
HCN <sup>2</sup>	10	50
F <sub>2</sub>	0.1	25
Br <sub>2</sub>	0.1	10
Cl <sub>2</sub>	1	25
HF	3	20
HBr	3	50
HCl	5	100

\*TLV is the threshold limit value; the concentration of an airborne constituent to which workers may be exposed repeatedly 8 hours a day and 40-hours workweek without adverse effects.

\*\*IDLH is the concentration immediately dangerous to life or health from which a worker could escape without any escape-impairing symptoms on any irreversible health effects (NOISH/OSHA standards completion programme).

유독성 가스에 의한 사망이 주요 원인으로 작용하고 있다[7].

할로겐 화합물에 의해 난연 처리된 고분자 재료의 이러한 문제점을 극복하기 위해 최근 주목을 받고있는 것으로는 무기계 함수 화합물 들이며 이중 수산화 알루미늄(Alumina trihydrate:이하 ATH)의 사용이 가장 활발히 전개되고 있다 [8-11].

본 연구에서는 연소확산지수(Flame spread index)가 합판의 10배 이상인 연질 폴리우레탄 발포체(Flexible polyurethane foam)[2]를 대상으로 하여 연소시 할로겐 화합물 방출을 억제시키면서 난연 효과를 나타낼 수 있도록 ATH로 후 처리한 난연 연질 폴리우레탄 발포체를 제조한 후 이를 기존의 할로겐 화합물로 난연 처리한 것과 연소시 할로겐 화합물의 방출량 및 난연성을 비교하였다.

고분자 재료의 연소시 발생되는 가스에 의한 인체의 위험성을 평가하는 방법으로 연소시 발생되는 가스의 총량을 측정하는 Smoke density법이 지금까지 주로 사용되어 오고 있다. 이중 특히 광선이 연기에 흡수되거나 산란되는 원리를 이용한 광학적 방법을 도입한 미국의 NBS(The National Bureau of Standards) smoke chamber 방식 [12]이 광범위하게 사용되어 오고 있다. 그러나 이 방법은 고분자 재료의 연소시 발생되는 가스의 총량을 정량적으로 측정하기에는 매우 효과적이나, 소량의 농도로도 인체에 치명적인 유독 가스들을 정성, 정량적으로 분석할 수 없다.

한편 고분자 재료의 연소시 발생되는 할로겐 기체의 검출을 위한 시도는 HC ]에 국한 되어 실시되어 오고 있다[3]. 따라서 본 연구에서는 할로겐 기체는 물론 각종 기체를 총괄적으로 분석할 수 있는 GC-Mass 법을 이용하여 고분자 재료의 연소시 발생되는 할로겐 기체들을 분석할 수 있었다. GC-Mass 법에 의한 분석은 모든 기체들의 정성분석은 물론 방출량의 상대적 비교에 있어서 우수한 결과를 제시해 주고 있으나, 기체

포집의 방법등에 의한 문제로 정량적 분석에는 아직 한계가 있다. 그러나 이 방법은 HCl의 정성적 분석법에만 의존해오던 기존 방법들 보다 진일보적이다.

## 2. 실험 및 결과

### 2.1 난연 연질 폴리우레탄 발포체 재료

#### 2.1.1 할로겐 화합물을 난연제로 한 난연 연질 폴리우레탄 발포체

국내 K 사 제품으로, 폴리우레탄발포체는 TDI (Toluene diisocyanate)와 polyether triol의 공중합체, 그리고 난연제는 Trichloro propylphosphate 에 의해 제조된 것이다. 그림 1과 2에는 TDI·P polyether triol 폴리우레탄 발포체와 Trichloro propylphosphate 의 화학구조식을 나타내었다.

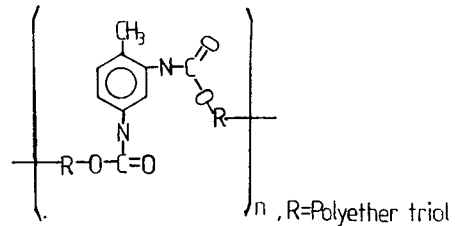


Fig.1 The chemical structure of flexible polyurethane.

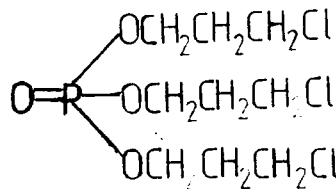


Fig.2 The chemical structure of trichloro propylphosphate.

2.1.2 ATH를 난연제로 한 난연 연질 폴리우레탄 발포체

ATH를 난연제로 한 난연 연질 폴리우레탄 발포체는 물 100g에 ATH 20g, 아크릴계 바인더 등을 첨가한 후 잘 교반시켜 난연성 점성액을 제조하고, 여기에 연질 폴리우레탄 발포체를 함침시킨 후 100°C에서 4시간 건조시켜 제조하였다.

2.2 난연성 평가

2.2.1 산소지수 (L.O.I.:Limit Oxygen Index)

표2에는 ASTM D2863-77에 의한 난연연질 폴리우레탄 발포체의 산소지수 값을 나타내었다.

표2에서 알 수 있는 바와같이 산소지수에 의한 난연성 비교는 할로젠 화합물에 의한 것과 ATH에 의한 것 사이에 큰 차이를 발견할 수 없었다.

2.2.1 UL(Underwriters' Laboratories)

할로젠 화합물과 ATH에 의한 난연 연질 폴리우레탄 발포체는 각각 UL 94 HF-1을 만족시켰다.

이상과 같은 산소지수 및 UL 94 HF-1 실험에서 난연성능은 두재료가 서로 유사한 것을 알 수 있었다.

2.3 GC-Mass에 의한 할로젠 가스의 검출

본 연구에서는 Hewlett-Packard의 모델 5790MSD GC-Mass를 사용하여 기체들을 분석

하였다. GC-Mass는 가스 크로마토 그래프와 질량분석기가 일체화 되어 있는 것으로, 연소시 발생하는 혼합기체는 가스 크로마토 그래피에서 각 성분 분자가 분리되고 질량분석기에서 분자량과 그 양이 분석되어 진다.

버너 직경이 3/8 inch 인 분젠버너에 메탄가스를 사용하여 불꽃 높이를 1 inch 로 하고 여기에 할로젠 화합물과 ATH에 의한 난연 연질 폴리우레탄 발포체 시편을 각각 수직으로 10초간 접염시킨 후 발생하는 연소기체를 폴리에틸렌 백으로 포집하였다.

포집된 기체를 GC-Mass를 통해 분석한 결과 할로젠 화합물에 의한 난연 연질 폴리우레탄 발포체는 물론 ATH에 의한 난연 연질 폴리우레탄 발포체 모두 유독한 할로젠 기체인 HCl, Cl<sub>2</sub> 및 HF를 발생 시키는 것으로 나타났다. 할로젠 화합물을 난연제로 사용하지 않은 ATH에 의한 난연 연질 폴리우레탄 발포체의 연소가스에서도 할로젠 기체가 검지된 것은 폴리우레탄 발포체 제조시 사용되는 발포제 (Blowing agent)인 Trichlorofluoromethane(CFCl<sub>3</sub>)의 영향 때문으로 생각된다.

연소시 방출되는 할로젠 기체의 상대적 비교에서, 할로젠 화합물을 난연제로 한 연질 폴리우레탄 발포체는 ATH에 의한 것 보다 HCl 및 Cl<sub>2</sub>가 각각 3배, 그리고 HF가 2배 이상인 것으로 나타났다.

3. 결론

ATH에 의한 후처리 범으로 난연 연질 폴리우레탄 발포체를 제조하여 기존의 할로젠 화합물을

Table 2. L.O.I. Values of the Flame Retardant Flexible Polyurethane Foams

Flame Retardant Flexible Polyurethane Foam	L.O.I.
Halogen Base	26
ATH Base	27

난연제로 한 연질 폴리우레탄 발포체와 난연성 및 연소시 발생하는 할로겐 기체 발생을 GC-Mass에 의해 분석하여 얻은 결과는 다음과 같다.

1. 두재료의 산소지수에 의한 난연성능은 할로겐 화합물을 난연제로 한 난연 연질 폴리우레탄 발포체가 26, 그리고 ATH에 의한 난연 연질 폴리우레탄 발포체가 27의 L.O.I. 값을 나타내어 난연성능은 서로 비슷하였다.

2. 두재료는 UL 94 HF-1을 만족하였다.

3. 두재료의 연소가스를 분석한 결과, 두 재료 모두 HCl, Cl<sub>2</sub> 및 HF가 검출되었다. 할로겐 화합물을 난연제로 사용하지 않은 ATH에 의한 난연 연질 폴리우레탄 발포체에서도 할로겐 화합물이 검출된 것은 폴리우레탄 발포체 제조시 사용되는 발포제 Trichlorofluoromethane 때문으로 생각된다. 따라서 연소시 할로겐 화합물을 완벽히 억제시키기 위해서는 폴리우레탄 발포체 제조에 사용되는 발포제의 대체가 요구된다.

4. 연소시 방출되는 할로겐 기체의 상대적 비교에서, 할로겐 화합물을 난연제로 한 연질 폴리우레탄 발포체는 ATH에 의한 것보다 HCl 및 Cl<sub>2</sub>가 각각 3배, 그리고 HF가 2배 이상 연소시 방출되었다.

### 참 고 문 헌

1. 소방법 시행령 제12조 2항 (1990).
2. Hirschler, M.M.:J. Fire Sci., 5, 289-307 (1987).
3. Grand, A.F.:J. Fire Sci., 6, 61-79 (1988).
4. The International Technical Institute: "Toxic and Hazardous Industrial Chemicals Safety Manual for Handling and Disposal with Toxicity and Hazard Data", Japan (1979).
5. Parmeggiani, L., ed.: "Ency. of Occup. Health and Safety", 3rd. ed., International Labour Organisation, Geneva (1983).
6. Grant, C.C.: Fire Technology, Feb., 81-84 (1989).
7. 西澤仁: "ポリマーの難燃化, その化學と實際技術", 6章, 大成社, 東京(1987).
8. Bonsignore, P.V.: Adv. Urethane Sci. Technol., 8, 253-62 (1981).
9. Gachter, R. and Muller, H.: "Plastics Additives Handbook", Ch.11, 535-563, Hanser Publisher, New York.(1985).
10. Schlack M.: Plastic World, Oct., 41 (1986)
11. Lawson D.F., Kay, E.L. and Roberts, D.T.: Rubber Chemistry and Technolgy, 48, 124-131(1975)
12. Troitzsch, J.: "Plastics Flammability Handbook", Chap. 9, Hanser Publishers, New York (1983).