

고분자의 난연성

Flame Retardance of Polymer

손 연 수*

Sohn, Youn-Soo

김 진 규*

Kim, Jin-Kyu

1. 서 론

플라스틱, 고무, 섬유, 종이와 같은 고분자재료는 가전제품, 자동차, 전자기기, 건축재료등 광범위한 수요증가에 따라 이들 화재에 대한 규제가 점차 엄격해지고 있다. 예를들면 KS, ASTM, JIS, CSA등 각국의 일반적 규격은 물론이고, 차량제품, 전기전자용품, 선박용품 및 원전설비용품 규격등 각종 용도규격에 의해서도 난연 규제가 이루어지고 있어 고분자재료의 난연화는 점차 중요성을 더해가고 있다.

우리나라의 경우 수출의존도가 높은 각종 제품의 제조, 수출의 경우 상대국의 난연규격요구에 맞아야하기 때문에 현재 우리나라의 난연제 수입량은 점차 증가하고 있는 경향이다.

따라서 고분자에 사용되는 난연제의 이해와 난연성 평가는 제품의 품질관리는 물론이고 수출에 있어서도 필수적인 중요한 역할을 한다.

2. 용어의 정의

-비교적 빠른 기체상 또는 고체상의 발열, 산화반응을 "연소" (燃燒)라 하며, 연소에는 불꽃을 내는 "불꽃연소"와 "불꽃없는 연소"(殘燼, glowing)로 구분된다.

-불꽃연소 및 불꽃없는 연소가 모두 일어나지 않는 경우 "불연"(不燃)이라 한다.

-연소반응속도가 가연성 물질에 비하여 느린 경우 "난연"(難燃)이라 하고, 난연성능을 부여하는 물질을 "난연제"라 한다.

-불꽃연소가 일어나지 않을 경우 "방염"(防炎)이라 하고 방염성능을 부여하는 물질을 "방염제"라 한다.

-연소시 불완전 연소로 발생하는 고체 또는 액체미립자를 포함하는 연소기체 혼합물을 "연기"(煙氣)라 한다.

-연기발생을 억제하는 효과를 나타내는 화합물을 "방연제"(防煙劑)라 한다.

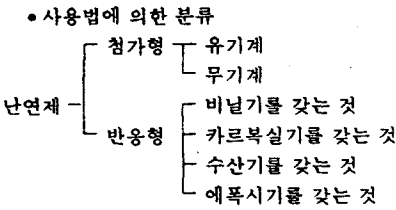
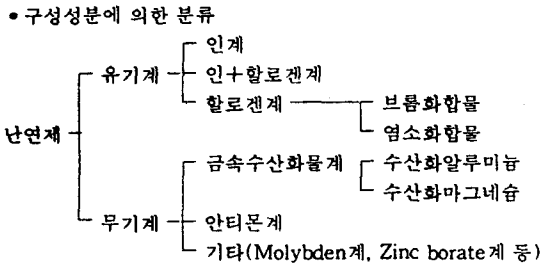
3. 난연제의 분류

난연제는 다음 표 1과 같이 구성성분 및 사용법에 의해 분류된다. 구성성분에 의한분류는 크게 유기계와 무기계로 나눌 수 있으며, 유기계는 다시 인계, 할로겐계로 분류되며, 무기계는 수산화알루미늄, 수산화마그네슘등 금속수산화물과 안티몬계 및 기타 금속화합물로 나눌 수 있다.

사용법에 의한 분류는 첨가형과 반응형으로 나뉜다. 첨가형은 물리적으로 고분자에 첨가해서 난연성을 증가시키는 것이고 반응형은 고분자 제조시 첨가해서 고분자와 화학반응을 시켜 난연성을 향상시킨다.

* 한국과학기술연구원 응용과학부

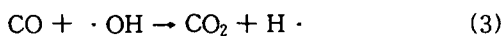
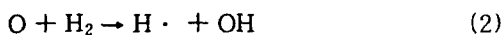
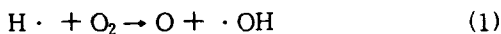
표 1. 난연제의 분류



첨가형 난연제는 PE, PP, PS, PVC 등 범용수지와 Engineering Plastic에 사용되며 전체 난연제 수요량의 80~90%를 차지한다. 반응형 난연제는 대부분 TBBA(Tetrabromobisphenol A)의 유도체로 TBBA수요량의 약 70%가 이 용도로 사용된다.

4. 난연화 기구

“연소”란 비교적 빠른 기체상 또는 고체상의 발열, 산화반응을 일컬으며 내부적으로 생성된 자유라디칼과 복사열에 의한 발열반응이다. 자유라디칼과 열의 공급이 연소에 필요한 에너지를 증가하면 그 반응은 에너지의 평형에 도달할때까지 증가된 속도로 진행된다. 에너지가 평형을 유지하는 것보다 적으면 연소속도는 불이 꺼질때까지 감소된다. 연소를 유지하기 위한 임계반응은 반응식(1)과(2)에서 보는 바와같이 자유라디칼의 생성과정과 반응식(3)에서 보는바와같이 일산화탄소로부터 이산화탄소가 생성되는 발열반응과정으로 이루어진다.

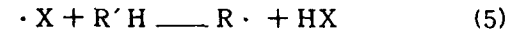


난연제의 역할은 연소과정에 개입하여 고체-기체상(solid-gas phase)의 열과 질량의 이동을 제한하거나 고분자에 공급되는 열을 감소 시키거나 또는 연소를 확산시키는 자유라디칼을 포착제거함으로써 이루어질 수 있다.

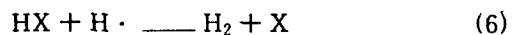
난연제가 연소과정에서 하는 역할은 다음 3가지 작용을 통하여 이루어진다.

가. 기체상에서의 화학작용

기체상 난연제는 연소과정에서 생성되는 라디칼과 반응하여 제거함으로써 그 기능을 발휘한다. 기체상 난연제는 이 라디칼에 대해 산소와 경쟁적으로 작용함으로써 효과를 나타낸다. 기체상 난연제는 보통 할로젠 원소를 갖는 유기화합물이 대부분인데 이들 유기화합물은 연소과정에서 분해되어 할로젠화 라디칼을 생성한후(4) 반응하여 할로젠화수소를 만든다(5).



할로젠화수소는 기체상 난연화학종 역할을 하며 수소 라디칼과 반응(6)하므로써 라디칼 연쇄기구(1)를 방해한다. 연쇄종결기구(7)에 나타내었다. 할로젠화 라디칼은 연쇄반응을 전파하지 않기 때문에 연소싸이클이 깨져서 불이 꺼지게 된다.



라디칼 포착제로서 할로젠 원소는 $I > Br > Cl > F$ 순으로 효과가 나타난다. 요오드는 가장 효과적이거나 고가이며 대부분의 열가소성 고분자에 응용하기엔 내열성 및 내광성이 부족하다. 브롬은 요오드 다음으로 효과적인 라디칼 포착제이며 기체상 난연제로 가장 널리 사용된다. 염소는 브롬보다 라디칼 포착능이 훨씬 떨어진다. 이것은 여분으로 수소라디칼에 대해 산소와 경쟁하기 때문이다(6). 불소는 그 자체로는 연소성을 갖지 않지만 C-F의 결합이 매우 안정하고 불소 라디칼도 매우 반응성이 높아 안정한 불화수소를 형성하기 때문에 라디칼 포착제로서의 효과가 거의 없다.

따라서 현재 사용되는 할로젠계 난연제는 브롬이나 염소를 포함하는 유기화합물이 대부분이다. 할로젠계 유기화합물중 구조에 따른 효과를 보면 aliphatic > alicyclic > aromatic 순으로 효과가 있으나 내열성의 면에선 이의 역순이기 때문에 성형온도가 높은 열가소성 고분자에는 방향족 할로젠계 난연제를 많이 사용하고 있다.

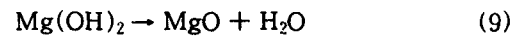
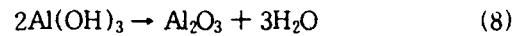
브롬이나 염소등 할로젠 원소는 안티몬이 존재하면 라디칼 포착효과가 훨씬 증가하는데 이를 상승효과(synergism effect)라 한다. 이들 상승효과 때문에 할로젠 난연제와 삼산화안티몬과 함께 사용하는 것이 일반적이다.

나. 응축상에서의 화학작용

몇몇 고분자는 열분해할때 탄소성 char를 형성한다. 이 char의 생성으로 연소가능한 연료가 줄어들게 되고, 연소하는 고분자의 표면에 두꺼운 장벽을 만들어 열을 차단함으로써 불이 꺼지게한다. 이러한 작용은 응축상에서 일어나는데 인은 중요한 응축상 난연제이다. 인은 열분해되어 인산을 만들고 인산은 연소하는 물질에서 탈수축매로 작용하여 char의 양을 증가시킨다. char를 형성하는 기구는 매우 복잡하나 인화합물은 PC나 PPO와 같이 고분자 구조내에 산소원자를 포함하고 있으며 연소과정에서 char를 형성하는 고분자에는 매우 효과적인 난연제이다. 그러나 연소과정에서 char를 형성하지않는 고분자에서는 그다지 효과가 나타나지 않는다.

다. 물리적 작용

물리적 작용을 하는 난연제는 연소과정에서 분해되어 물, 질소, 암모니아 또는 이산화탄소와 같은 비가연성 기체를 방출하는 무기화합물이다. 이들 무기화합물들은 분해되면서 흡열반응으로 연소중인 기질의 표면온도를 낮추는 냉각작용과 비가연성 가스를 방출하여 연소가능한 연료나 산소를 희석하는 희석작용을 한다. 물리적 작용을하는 대표적인 난연제는 수산화알루미늄과 수산화마그네슘이며 이들은 흡열반응으로 분해되어 물을 생성한다.(8,9)



통상 고분자의 연소는 150~400℃ 사이에서 일어나기 때문에 효과적인 난연제가 되기 위해선 이 온도 범위에서 분해가 되어야 한다. 수산화알루미늄은 약 230℃에서 분해되는데 이보다 분해개시 온도 또는 processing 온도가 높은 engineering plastic 등에는 사용이 제한되며 통상 불포화 폴리에스테르나 라텍스등에 많이 사용된다. 수산화마그네슘은 약 300℃에서 분해되며 주로 polyolefin 등의 난연제로 많이 사용된다.

5. 난연가공방법

고분자의 난연화 방법으로는 1) 분자구조설계를 통하여 내열성을 갖는 고분자의 합성방법, 2) 고분자 제조시 첨가해서 난연성을 증가시키는 반응형 난연제의 사용법, 3) 물리적으로 고분자에 첨가하는 첨가형 난연제의 사용법으로 분류할 수 있다.

가. 내열성 고분자의 합성

고분자를 합성할때 분자구조설계를 통하여 열안정성이 우수한 방향족 성분을 증가시켜 내열성을 향상시키는 방법이다. 그러나 높은 내열성 때문에 이들 고분자는 가공이 어렵고 고가이기 때문에 특수용도에 한정되어 있다.

나. 반응형 난연제의 사용법

Polyurethane에 인이 함유된 polyol을 사용하거나 각종 epoxy수지에 브롬화 epoxy, polycarbonate수지에 tetrabromobisphenol A 나 tetrabromobisphenol S를 사용한다. 또 불포화 polyester수지에 직접 브롬화하거나, ethylene glycol 또는 propylene glycol을 사용하는 대신에 dibromoneopentylglycol을 사용하는 등 반응형 난연제는 주로 열경화성 수지의 난연화에 사용된다.

다. 첨가형 난연제의 사용법

거의 대부분의 첨가형 난연제는 대상 고분자의

충격강도(impact strength)를 저하시킨다. 또 고융점의 난연제는 열변형온도(thermal deformation temperature), 굽힘강도(flexural strength) 및 인장강도(tensile strength)는 증가하나 연신율(elongation percent)은 저하되며, 저융점의 난연제는 가소성으로 인하여 고융점 난연제와 반대의 물성변화를 가져온다.

다음은 각종수지의 대표적인 난연화 방법으로서 1/8inch 두께로 UL 94 V0에 합격할 수 있는 수지(100부)에 대한 난연제의 조성이다.

1) HIPS : 14부의 Decabromodiphenyloxide와 4.75부의 산화안티몬.

2) ABS : 32부의 Octabromodiphenyloxide와 5부의 산화안티몬이나 34부의 tetrabromobisphenol A와 8.6부의 산화안티몬.

3) Polypropylene : 10부의 bis(2, 3-dibromopropyl ether) tetrabromobisphenol S와 4부의 산화안티몬이나 40~80부의 aluminum hydroxide 나 magnesium hydroxide 또는 20~40부의 pentaerythritol, melamine, phosphorus화합물의 혼합물.

4) PBT 또는 PET : 30% 유리섬유강화 PBT 또는 PET는 6~8% 방향족계 브롬과 4~8%의 산화안티몬이면 V0가 가능하나 유리섬유를 사용하지 않은 경우에는 10~14%의 브롬과 4~8%의 산화안티몬이 필요하다.

6. 난연제의 최근동향

1980년대 후반부터 1990년대 중반인 오늘에 이르기까지 가장 중요한 변화는 환경과 독성에 대한 관심이 그 이전에 비해 급격히 증가했다는 사실이다. 이에 따라 난연제의 생산 및 소비에서도 몇가지 변화를 보이고 있다. 이시기에 나타난 난연제의 변화를 성분별로 보면 다음과 같다.

가. 인계 난연제

인계 난연제의 변화는 고분자량화, 인함량의 고농도화, 동일분자내의 인과 할로겐의 공존 그리고 발포성 인계 난연제의 개발로 나타나고 있다.

1) 인계 난연제의 고분자화

인계 난연제는 이시기에 단분자형 phosphate계에서 고분자형 polyphosphate계로 전환을 보이고 있는바 고분자형 인계 난연제는 고온에서 안정성이 높아 안전성 및 금형 부식성이 개선되고 있다.

고분자형 난연제의 예로 일본의 대팔화학공업의 CR-733S, PX-200, PX-201등을 들 수 있다. 이들 축합형 polyphosphate화합물은 표 2에서 보는 바와 같이 단분자형 인계 난연제인 TPP(Triphenylphosphate)와 비교하면 내열성이 훨씬 증가된 것을 알 수 있으며, engineering plastic의 성형온도인 300℃까지도 안정한 것을 볼 수 있다.

표 2. 가열중량 감소율(%)

난연제 · 온도	250℃	300℃	350℃	400℃
TPP	18.2	71.5	98.3	-
CR-733 S	2.3	5.4	11.6	36.7
PX-200	0.0	0.0	4.2	26.9
PX-201	0.0	0.0	3.2	20.9

2) 동일분자내의 인과 할로겐의 공존

할로젠원소와 안티몬원소 사이에 상승효과가 작용하는 것처럼 브롬과 인사이의 상승효과를 위하여 동일 분자내에 브롬과 인을 공유시킨 제품이 개발되었다. 이들 제품은 미국 FMC의 Reoflam PB-460 [Tris (diromophenyl)phosphate], PB-370 [Tris(tribromophenyl)phosphate] 및 지방족 인산에스테르로 알려진 대팔화학공업의 CR-900이 있다. PB-460은 PBT나 변성 PPO수지에, PB-370은 PC/ABS수지에, CR-900은 styrene계 수지 및 polyolefin계 수지에 응용이 검토되고 있다. 동일분자내에 브롬과 인을 공유시킨 제품은 브롬과 인사이의 상승효과 이외에 산화안티몬을 사용않기 때문에 투명성이 요구되는 수지에 적합하다.

3) 인함량의 고농도화

인계 난연제는 styrene이나 polyolefin계 수지와 같이 분자 구조내에 산소원자를 갖지 않는 고분자에는 효과가 떨어져 인함량이 높은 난연제가 요구된다. 따라서 적인(red phosphorus) 및 ammonium polyphosphate가 주목받고 있다.

적인은 그자체가 인원소 단량체이기때문에 소

량첨가로서도 우수한 효과를 발휘하나 독성이 강하고 발화성 phosphin가스가 발생하며 성형품이 적색으로 착색하는등 장애를 가져왔다. 이러한 결점을 극복하기 위하여 적인을 micro capsul화한 제품이 Albright & Wilson, 일본의 일본화학, 인 화학등에서 개발되었다.

ammonium polyphosphate는 인함유율이 약 31%로서 시판되고 있는 난연제중에서 적인 다음으로 높고 연소시 탈수에 의한 char형성효과가 높아 과거로부터 섬유나 종이 및 발포성 도료의 첨가제로 많이 사용되어 왔다.

근래에 들어 ammonium polyphosphate를 micro capsul화하여 내수성을 증가시킨 제품이 고분자용 난연제로 개발이 진행중이거나 개발되어 시판중에 있다.

4) 발포성 인계 난연제의 개발

현재 가장 요구되는 것이 non-halogen화이다. non-halogen화의 난연제로서 가장 유망한 난연제가 무기 수산화물과 발포성 인계 난연제이다. 이 중 무기수산화물은 다량첨가해야하기 때문에 고분자의 물성변화를 가져올 염려가 있어 차세대 non-halogen화의 난연제로는 발포성 인계 난연제가 가장 주목받고 있다. 현재까지 개발되고 있거나 상업화되어 있는 발포성 인계 난연제의 동향을 각회사별로 보면 다음과 같다.

• Great Lakes Chemical사

주로 브롬계 난연제만을 생산해 오던 Great Lakes Chemical사는 Char Guard 329, NH1197 및 NH1511과 같은 발포성 인계 난연제를 상품화하였다. 이 중 NH1197은 인계 화합물로, Char Guard 329 및 NH1511은 질소·인산염계 화합물로 알려져 있다.

• Albright & Wilson America사

Albright & Wilson America사는 $C_2 \sim C_8$ Alkylamine phosphate 화합물인 Amgard NK 및 Amgard NP를 상업화 하였다. Amgard NK는 질소·인의 상승효과를 나타내는 난연제로서 다른 synergist가 필요없으며 Amgard NP는 Amgard NK보다 약 25~30%정도 더 효과가 있다고 한다.

• Hoechst Celanese사

Hoechst Celanese사에서는 Ammonium polyphosphate계인 Hoechst Exolite IFR 난연제를 상업화 하였고 역시 같은 계열이나 Hoechst Exolite IFR의 내열성을 향상시키고, 내수성을 증가시킨 Hostaflam TP 750을 PP용 난연제로 상품화 하였다.

Montedison, U.S.A. 사에서는 수불용성 합질소 고분자(질소함량 28%)와 Ammonium polyphosphate를 혼합해 사용하는 PP용 난연제 Spinflam MF82를 상업화하였다.

• 기타

이 이외에 Philips Petroleum사, Vamp사 등에서도 발포성 인계 난연제를 개발하였거나 개발중에 있으며, Dead Sea Bromine Group에서는 Melamine을 기재로한 발포성 난연제(상품명: FR-910)를 상품화 했고, GE Silicone사에서는 Ammonium polyphosphate와 병용해 사용하는 직쇄상 유기 실리콘 화합물(상품명: SFR-100)을 상품화 하였다.

• 기타

이 이외에 Philips Petroleum사, Vamp사 등에서도 발포성 인계 난연제를 개발하였거나 개발중에 있으며, Dead Sea Bromine Group에서는 Melamine을 기재로한 발포성 난연제(상품명: FR-910)를 상품화 했고, GE Silicone사에서는 Ammonium polyphosphate와 병용해 사용하는 직쇄상 유기 실리콘 화합물(상품명: SFR-100)을 상품화 하였다.

나. 할로젠계 난연제

1) 브롬계 난연제

이시기에 할로젠계 난연제에 관한 중요한 문제는 오존층의 파괴와 dioxin의 독성문제이다. methyl bromide가 오존층을 파괴한다는 이유에서 일본에서는 1995년부터 훈증용 살충제의 용도로서 methyl bromide의 생산 및 사용을 1991년 수준으로 동결하였고, 미국에서는 2001년에는 전폐하기로 결정하고 있다. methyl bromide는 tetrabromobisphenol A의 생산시 부산물로 생산되는 경우가 많아 앞으로 tetrabromobisphenol A의 생산에는 methyl bromide가 발생하지 않는 공정의 개발이 진행될것으로 생각된다. 또 Polybrominated diphenyloxide계 난연제가 dioxin이나 furan을 발생한다는 논의와 함께 Polybrominated diphenyloxide의 대체품개발 및 engineering plastic용의 내열성이 높은 난연제의 개발이 주요변화로 나타나고 있다.

• Brominated polystyrene계 난연제

Great Lakes사는 브롬화 polystyrene계 난연제로서 PDBS-10(분자량 10,000) 및 PDBS-80(분자

량 80,000)을 개발하였고, Ferro사에서서는 각기 분자량이 다른 Pyro-chek 60 PB, Pyro-chek 68 PB 및 Pyro-chek LM을 개발해 상품화 하였다. 이들 제품은 HIPS, ABS, PET, Nylon등의 용도로 개발된 제품으로서 플라스틱과의 상용성 및 내열성이 우수하고, 지방족 할로겐화합물의 생성으로 인한 변색, 전기적특성의 저하, 구리에 대한 부식성의 문제를 개선한 제품이다.

• Brominated epoxy계 난연제

Brominated epoxy난연제는 Dead Sea Bromine Group, 일본의 DIC, 판본약품등에서 개발되어 상품화되어 있다. 분자구조중에서 양말단기가 epoxy로 있는 EP형과 말단기를 변성시킨 EC형등 크게 2가지형으로 분류된다. EP형은 저분자량의 것부터 고분자량의 것까지 여러종류가 있고, 고분자에 대해서도 어느정도 반응성도 갖고 있다. EC형은 분자량이 비교적 낮은 oligomer형이다. 브롬화 epoxy난연제는 HIPS, ABS에 응용이 가장 많고 그이외에 PC/ABS, PBT/ABS, PET, PC등의 수지에도 이용이 증가되고 있다. 내열성이 우수하고, bleeding현상이 적게 나타나며, 내후성 및 가공물성도 양호한 편이어서 앞으로 수요가 증가될것으로 생각된다.

• Brominated carbonate계 난연제

TBBA의 carbonate oligomer형의 난연제는 oligomer형이기때문에 내열성 및 고분자와의 상용성이 우수해 blooming현상이 적어 PET, PC, 내열 PS 수지와 같은 성형온도가 높은 고분자에 유효하나 TBBA epoxy oligmer형과 마찬가지로 내충격성의 저하가 있다.

• 기타 난연제

Ethylenebistetrathalimide(Saytex BT93)은 우수한 내후성 및 전기적 특성을 갖고 있고, 높은 용점 및 분해온도를 갖고 있으므로 내열성 및 열변형온도가 높아 현재 사무화기기, 전기절연재료에 많이 사용되고 있다. Ethylenebispentabromodiphenyl (Saytex 8010)은 Decabromodiphenyloxide의 대체품으로 개발된 것으로서 내열성 및 내광성이 우수하고 브롬함량이 높아 소량의 첨가로도 난연성이 높으므로 앞으로 기대되는 난연제이다.

브롬화 triazin계 난연제도 일본의 제일공업제약(상품명 : SR-245), 옥초자(상품명 : AFR-3000H)등에서 개발되었다. 이난연제의 특징은 PS, ABS수지와와의 상용성 및 분산성이 뛰어나 유동특성이 우수하여 복잡한 모양의 제품이나, 두께가 얇은 제품의 성형에 알맞다

2) 염소계난연제

염소계난연제는 브롬계난연제에 비하여 뚜렷한 변화는 보이지 않는다. Occidental사의 Dechlorane plus는 평균입자경에 따라 Dechlorane plus 515(평균입자경 15 μ 이하), Dechlorane plus 25(평균입자경 5 μ 이하) 및 Dechlorane plus 35(평균입자경 2 μ 이하)등 3종류가 시판되고 있다. 이외에 HIPS, Nylon 및 PP용으로 Dechlorane plus H가 개발되어 시판되고 있다. 이 제품은 기존의 Dechlorane plus 가 갖고 있던 내충격성의 저하를 줄이기 위해 Titanium계 coupling agent로 표면처리한 제품으로 알려져 있다. Dechlorane plus H는 고분자의 가공성에 대해서도 양호한 효과를 나타내어 대형제품용 난연제로 기대되고 있다.

다. 금속수산화물

금속수산화물의 동향을 보면 그다지 커다란 변화는 보이지 않고 있다. 수산화알루미늄의 TGA거동을 보면 3개의 탈수peak가 나타나며, 첫번째 탈수peak가 나타나는 약 230 $^{\circ}$ C에서 탈수가 시작되나 평균입자경이 줄어들수록 첫번째 탈수peak가 줄어들어 가는 것을 볼 수 있다. 이를 이용하여 수산화알루미늄의 평균입자경을 조절해 내열성을 높인 제품이 Solem Chem.사에서 입자경 1.1~1.5 μ , 표면적 10~12BET(m^2/g)인 수산화알루미늄을 Micral 1000과 1500이라는 상품명으로 시판하고 있다.

일본의 일본경금속회사는 수산화알루미늄의 단점인 내열성을 향상시키기 위하여 열분해 개시온도가 250 $^{\circ}$ C인 Calcium aluminate 수화물을 상품명 NCA-103(조성 : 3CaO · Al₂O₃ · 6H₂O)으로 개발하여 판매하고 있다.

이 이외에 수산화알루미늄이나 수산화 마그네슘 등 금속수산화물은 충분한 난연성을 갖기 위해서 고분자에 다량 혼합해야하기 때문에 표면처리나

평균입자경의 조절등을 통하여 고농도 충전이 가능한 제품들이 여러회사에서 제품화 되어 있다.

라. 안티몬계

안티몬계 화합물의 변화는 비용·효과를 고려한 제품, 연농도가 저하된 제품 및 취급이 용이한 제품의 개발등 3가지 방향으로 나타나고 있다.

M&T Chem. 사에서는 Thermoguard CPA를 개발, 상품화 하였다. 이제품은 산화안티몬을 주성분으로 하여 여러가지 금속 화합물을 혼합한 것으로 알려져 있다. 연질 PVC수지, HIPS, 불포화 polyester 수지 및 polyurethan 수지에 혼합하여 산화안티몬을 혼합한 것과 비교했을 경우 여러가지 물성에서는 변화가 없으나 가격이 저렴한 제품이라고 한다. 또 Laurel Industries사에서는 Antimony Oxide LS를 개발, 시판하고 있는바 이 제품은 45부 DOP를 함유한 연질 PVC에 혼합하였을 경우 NBS smoke-chamber 시험에서 flaming 상태에서는 10.8%, non-flaming 상태에서는 26.8%의 연농도가 저감된 제품으로 알려져 있다.

그이외에 취급의 용이성을 위하여 수지에 혼합한 master batch 형태의 제품이나 DOP와 같은 가소제에 분산시킨 제품도 일부회사에서 상품화 되어 있다.

마. 기타 금속화합물

1) 주석화합물

난연제 및 저발연화제로 사용될 수 있는 주석화합물에는 SnO₂, SnO₂·xH₂O(x=1~2), Na₂Sn(OH)₆, MSn(OH)₆(M=Mg, Ca, Zn등), MSnO₃(M=Mg, Ca, Zn등)이 알려져 있다. 이중 영국의 ITRI(International Tin Reserch Institute)에서 MSn(OH)₆와 MSnO₃를 고분자용 난연제 및 저발

표 3. MSn(OH)₆와 MSnO₃의 물성치

조 성	MSn(OH) ₆	MSnO ₃
외 관	백색분말	백색분말
분 석 치	Sn 41%	Sn 51%
	Zn 23%	Zn 28%
비 중	3.3	3.9
분해개시온도(℃)	>180	>570
독성(LD ₅₀ , 쥐)	>5000mg/kg	>5000mg/kg

연화제로 개발하였으며 이들 물성은 다음 표 3과 같다.

ITRI에서 개발된 이들 제품은 Alcan Chem. 에서 Flamtard H[MSn(OH)₆] 및 Flamtard S [MSnO₃]라는 상품명으로 시판하고 있다.

2) 붕소화합물

난연제로 사용될 수 있는 붕소화합물은 붕산, 붕소, Barium borate 및 Zinc borate등이 있으나 고분자의 난연제로는 Zinc borate가 가장 많이 사용된다. Zinc borate는 주로 결정수, 결정구조 및 물리화학적 성질등에 의하여 약 25가지가 알려져 있으나 현재 상업적으로 개발되어 있는 것은 Climax사에 의해 2ZnO·2B₂O₃·3H₂O(상품명: ZB-223), 4ZnO·6B₂O₃·7H₂O(상품명: ZB-467) 및 U.S. Borax사에 의해 2ZnO·3B₂O₃·3.5H₂O(상품명: Firebrake ZB)등이 상품화 되어 있다. 이 이외의 붕소화합물로는 Barium metaborate가 Buckman Laboratories사에 의해 Busan 11-M이라는 상품명으로 개발, 시판되고 있다.

이들 붕소화합물은 주로 산화안티몬의 대체용 또는 수산화알루미늄과 병용하여 할로젠 및 비할로젠 전선, cable등에 많이 사용되고 있다.

3) 몰리브덴화합물

몰리브덴화합물은 표 4에서 보는바와 같이 Sherwin-Williams 사와 Climax사에 의해 몇가지 화합물이 상품화되어 있다.

몰리브덴화합물은 가소제의 종류나 첨가량에 의해서 달라지나 안티몬계 화합물과 달리 휘발성이 거의 없어 응축상에서 효과를 나타내는 것으로 보이며 char의 생성을 촉진한다. Mo₆O₃는 효과가 높으나 가격이 고가이기 때문에 표 4에서 보는바와 같이 값싼 담체의 표면에 coating한 것이 주로 많이 사용되고 있다.

표 4. 상품화된 몰리브덴화합물

몰리브덴화합물	Sherwin-Williams사	Climax사
aMoO ₄ +ZnO/(CaCO ₃ 담체)	Kemgard 911A	FR-21
Zn ₃ Mo ₂ O ₉ /(ZnO담체)	Kemgard 911B	FR-10
Zn ₃ Mo ₂ O ₉ /(talcd담체)	Kemgard 911C	FR-31
Kemgard 911A의 Mo함량 1/2	Kemgard 425	FR-425
Zn ₃ (PO ₄) ₂ /(ZnO담체)	Kemgard 981	
MoO ₃		MoO ₃

7. PBDD 및 PBDF의 문제

가. 개요

유기브롬계난연제가 연소나 가열에 의해 PBDD 및 PBDF 등 유해물질이 생성한다는 것을 가장 먼저 발견한 사람은 스위스의 Buser이다. 그는 Pentabromodiphenyloxide(PBDPO), Octabromodiphenyloxide(OBDPO) 및 Decabromodiphenyloxide(DBDPO)의 3종류의 난연제를 석영튜브에 넣고 630℃로 가열하면 10%가 넘는 수율로 PBDD 및 PBDF가 생성된다는 것을 발견했다. PBDPO, OBDPO 및 DBDPO와 같은 Polybromodiphenylether(PBDE)가 PBDD 및 PBDF를 생성하는 기구는 그림 1과 같고 이들 생성물의 급성독성은 표 5와 같다.

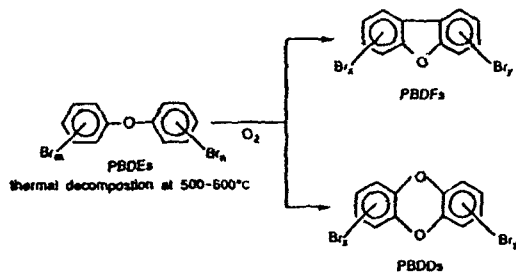


그림 1. PBDE의 열분해

표 5. Polybromodibenzo-p-dioxin 및 dibenzofuran의 급성독성

화합물	LD50(rat) (mg/kg)	상대독성 ¹⁾
2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin	0.04	1
2,3,7,8-Tetrabromodibenzo-p-dioxin	0.1~0.3	0.6~0.4
2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofurane	²⁾	0.1 ³⁾
2,3,7,8-Tetrabromodibenzofurane	5.0	8×10 ⁻³
2,3-Dichlorodibenzo-p-dioxin	>1000	4×10 ⁻³
2,3,7-Tribromodibenzo-p-dioxin	>1000	4×10 ⁻³
1,3,6,8-Tetrabromodibenzo-p-dioxin	5000	8×10 ⁻³
Octabromodibenzo-p-dioxin	>8000	<5×10 ⁻³
Heptabromodibenzo-p-dioxin	10,000	<4×10 ⁻³

¹⁾ 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin 독성에 대한 비율

²⁾ 측정없음

³⁾ 효소활성

유기브롬난연제로 처리된 플라스틱 재료를 사용한 TV를 작동시키면 유해한 PBDF가 가스화한다고 보고되었다. 서독의 실험은 새 TV를 사용해 26.8m³의 용적을 갖는 방안에 설치하여 아침 7시

부터 밤 12시까지 3일간 작동시

킨 후 TV의 상부 15cm 윗부분의 장소와 TV에서 2.2m 떨어지고 바닥에서 1.5m 높이의 장소에서 채취한 공기를 분석한 결과 PBDD는 검출되지 않았으나 3~5개의 브롬이 치환된 PBDF가 검출되었고, 그중 브롬이 4개 치환된 PBDF는 TV 상부에서 11pg/m³, 방안 중간에서는 2.7pg/m³이 검출되었다. TV를 보고 있으면 유해한 PBDF를 흡입할 수 있다는 충격적인 보고였다. 그러나 방안의 공기중의 PBDF 농도는 dioxin류 중에서 가장 독성이 높은 이성질체인 2, 3, 7, 8-Tetrachlorodibenzo-p-dioxin(TCDD)의 독성으로 환산한량(TCDD당량:TEQ)로 나타내면 0.02pg TEQ/m³ 정도이다. 체중 60kg의 사람이 TV를 3시간 본다고 가정하면 방안의 공기에서 흡수되는 TCDD 당량은 약 1×10⁻³pg TEQ/kg day로 이양은 dioxin류의 1일 섭취허용량인 1pg TEQ/kg day 비하여 1/1000이라는 매우 적은 양으로 인체에 미치는 영향은 무시될 수 있다고 생각된다.

나. PBDD 및 PBDF에 관한 BFRIP(Brominated Flame Retardant Industry Panel)의 보고

BFRIP에서 PBDD/PBDF의 급성 및 아급성 독성을 독자적으로 조사연구한 결과를 보고하였다. PBDD/PBDF의 급성독성은 표 9에서 보는 바와 같이 브롬이 치환된 수와 위치에 따라 다르다. 가장 독성이 강한 것은 2, 3, 7, 8-TBDD이며, 2, 3, 7, 8-TBDF의 독성은 2, 3, 7, 8-TBDD의 약 1/10이다. 아급성독성과 함께 고려하면 PBDD의 독성은 화학구조에 대응되는 염소화합물의 약 1/10 정도이고 PBDF는 PBDD의 1/10이라는 것을 밝혔다. 또 BFRIP는 난연화제품의 화재 및 소각에 의하여 생성하는 PBDD/PBDF의 환경 및 인체에 대한 영향과 관련해 (1) PBDE를 함유한 고분자를 연소할 때 생기는 soot와 tar에는 소량의 PBDF(주성분은 1~3개의 브롬이 치환된 화합물, 2, 3, 7, 8-TBDF생성량은 18ppm 이하)의 생성이 확인되었으나 그 독성은 PBDE를 함유하지 않은 고분자의 soot와 비하여 차이가 나타나지 않았으며 (2) PBDE 함유한 고분자 성형공장의 작업자에게 건강피해는 나타나지 않았다는 것 (3)

PBT성형공장 작업환경의 PBDF 공기중 농도는 최대라 하더라도 0.1pg TEQ/kg day를 그 농도는 위험수준이 아니라는 것 (4) 보통의 성형조건 하에서 PBDE를 함유한 고분자 가공에서 2, 3, 7, 8-PBDF는 생성되지 않았다는 것을 들어 유기브롬화합물의 사용이 환경이나 인체에 대하여 어떠한 해도 주지 않는다는 것을 보고하고 있다.

다. 해외의 동향

PBDE 난연제로 사용한 TV에서 유해한 PBDF 가스가 나온다고 하는 보고가 서독에서 처음 보고된 것을 계기로 서독에서는 이 문제에 대하여 적극적으로 대응하여 1989년 PBDD 및 PBDF에 관한 보고서를 정리하여 법률에 의하여 PBDE계 난연제의 사용을 금지하고 이러한 조치를 EC의 guide line로 도입할 것을 제안하였다. 그러나 미국이나 일본에서는 BFRIP의 보고에서도 나타난 바와 같이 PBDD 및 PBDF의 환경이나 인체에 대한 영향 유무가 아직 명확하지 않다는 이유로 적극적인 규제의 움직임은 보이지 않고 있다.

8. 난연성 평가방법

가. 산소지수법(Oxygen Index Method)

이 방법은 1957년 General Electric 회사에서 연료의 연소성을 측정하기 위하여 개발된 후 고분자 제품의 연소성 시험방법으로 많은 관심과 연구의 결과로 현재 가장 널리 이용되고 있다. 그 이유는 재현성이 뛰어나고 제품의 품질관리가 용이하기 때문이다. 따라서 연소성 시험방법으로서 여러 나라가 각국의 국가 규격으로 채택하고 있다.

나. UL-94 시험

UL(Underwriter's Laboratories Inc.)은 1894년에 미국의 화재보험업자회에 의해 설립된 비영리단체로 방폭, 방폭, 자동제어, 화학적안전도, 전기기기의 안전성, 방화, 가스 오일부분등의 각분야에 걸쳐서 제품의 안전기준을 시험·제정하고 동시에 제조업자의 요구에 응해서 제품검사를 수행하여 합격제품의 목록을 발행해서 사용자의 편의를 도모하는 것을 업무로 한다.

UL마크가 갖는 권위와 신뢰도는 매우 높아 미국의 많은 주 및 도시에서는 UL마크가 없는 제품은 법적규제를 받고 있다. 규제를 행하지 않는 주에서도 2류제품으로 취급되고 있다.

UL의 플라스틱 제품의 난연성시험에는 여러가지 시험법이 있으나 난연성을 구분하는 안전규격으로서 가장 대표되는 것이 UL-94시험이다.

UL-94 시험은 연소성에 따라 HB, V-0, V-1, V-2 및 5V의 다섯등급으로 분류한다.

다. Cone Calorimeter법

기존의 모든 난연성 평가방법은 실제 화재에서의 성능을 제대로 반영할수 없는 결점을 갖고 있었다. 따라서 특정한 경우에는 실제 화재시와 유사하도록 보다 큰 규모의 난연성 평가방법이 필요하였다. 이러한 큰 규모의 난연성 평가방법의 예로는 미국의 ASTM E 84(25ft tunnel test), 영국의 BS 476, Part 7(spread-of-flame test) 및 독일의 DIN 4102, Part 1(Brandschacht test)등을 들수 있는바 이러한 실험은 분젠버너 시험보다는 실제 화재상황에 대하여 많은 정보를 알수 있으나 역시 실제화재를 대표할수 있는 정보는 얻기 힘들다.

따라서 실험실내 소규모 장치(bench-scale test method)에 의해서도 실제 화재 상황과 유사한 정보를 얻을수 있는 장치의 개발의 필요성이 대두되었고 이에대해 최근 20년간 많은 연구를 통하여 화재시 열방산량이 가장 중요한 인자라는 것을 알게되었다. 그 이외의 다른 인자 예를들면 연소성, 화염 전파율 또는 유독가스의 발생등은 덜 중요하거나 열방산량과 관계가 있다. 따라서 최근엔 Calorimeter에 의한 평가가 연소현상을 해명하는데 보다 적절하다는 것이 인식되고 있다.

라. 발연성 및 유해가스의 측정법

고분자의 연소시 발연 및 유해가스의 문제는 이전부터 제기되어 왔으나 근래에 들어 한층 더 관심을 갖게 되었다.

최근의 화재통계를 보면 연기, 유해가스의한 사망사고가 계속 증가하고 있으며 그 이유는 실내장식물중 석유화학제품의 증가에 기인하는 것으로

풀이된다. 따라서 non-halogen의 움직임이 강하게 나타나고 있으며, 첨단설비의 부식문제나 지하상가등과 같이 밀폐된 환경이 늘어남에 따라 안전성에 대한 배려가 강하게 요청되고 있다.

한편 유럽에서는 난연재료의 연소시에 발생하는 dioxin, furan등의 유해성에 관한 논의와 독일의 할로겐계 난연제의 사용규제 움직임등 유해성에 관한 관심이 점차 높아지고 있다.

그러나 현재 선진국의 움직임을 보면 아직 범용재료에 대한 적극적인 규제의 움직임은 보이지 않고 건축재료나 전선 cable 및 선박용 재료의 일부 등 특수한 용용이나, 특수한 환경에 제한적으로 적용하고 있는 실정이다. 그러나 안전성에 대한 관심이 점차 높아지고, 고분자 물질의 연소시 발생하는 연기 및 유독물질의 제어기술이 점차 발달되면 규제의 폭은 확대될 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. M. R. Christy, *Plastics Compounding*, Sep./Oct. 56~66, 71, (1993)
2. G. Camino, L. Costa, and M. P. Luda di Cortemiglia, *polymer Degrad. & Stab.*, 33, 131 (1991)
3. R. V. Petrella in M. Lewin, S. M. Atlas, and E. M. Pierce (Eds.), *Flame-Retardant Polymeric Materials*, vol. 2, Plenum Press, NY, 1978, pp. 185~188
4. R. G. Gann, R. A. Dipert, and M. J. Drews, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, vol. 7, John Wiley & Sons, NY, 1987, pp. 167~179
5. D. W. van Krevelen, *J. Appl. Polymer Sci.*, 31, 269 (1977)
6. R. C. Narnetz, *Plastics Compounding*, Jul./Aug. 26 (1984)
7. 田中 良典, 秋田 武, *工業材料*, 42(11) 114~117 (1994)
8. J. Green, Jan./Feb. *Plastics Compounding*, 32~34, (1993)
9. 平山 義人, *工業材料*, 42(11) 110~113(1994)
10. G.L. Nelson, *Fire and Polymers*, ACS Symposium Series 425 (1990)
11. G. L. Nelson, *Fire and Polymers II*, ACS Symposium Series 599 (1994)
12. UL 94, Tests for Flammability of Plastics Materials
13. S. J. Grayson, V. Babrauskas and M. M. Hirschler, *Plastics Engineering*, April 29~31 (1994)
14. B. J. Sutker, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. A 11, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1988, pp. 123~140