

☞ <지난 호에 이어 계속>

다섯째는 중합열(重合熱)이 있다.

중합이라 함은 같은 종류의 분자가 둘 이상 결합하여 조성이 같은 원분자의 2배라든가 3배 등과 같은 정수배의 분자량을 갖는 새로운 화합물을 생성하는 반응을 말한다.

우레탄 폼은 폴리에스테르 또는 폴리에테르형 다가알코올과 TDI가 일정의 물과 첨가반응·발포반응·다리결침반응이 동시에 이루어져 생성되는 것이다. TDI같은 물질은 앞서 언급한 분해열에서의 우레탄 제조시에 사용되는 발포제이고 여기서는 석유화학제품의 각종 첨가제로 쓰이는 과정에서의 중합열 발생 예이다.

초산비닐, 아그릴로니트릴 이소프렌, 염화비닐 모노머, 산화에틸렌, 액화시안화수소, 스티렌, 비닐아세티렌, 아크릴산에스테르, 메타크릴산에스테르 등의 모노머는 중합하기가 용이하여 중합열에 의한 중합반응이 가속되므로 반응방지제로서 하이드로키논 등이 사용된다. 따라서 실제로 이들을 중합반응에 사용할 때는 하이드로키논을 제거하는 일이 필요하고 중합방지제를 제거한 메틸아크릴레이트는 실온에 두면 쉽게 열의 발생을 동반해서 중합을 개시하고, 중합열에 의해 중합반응은 가속되어 위험한 상태로 된다.

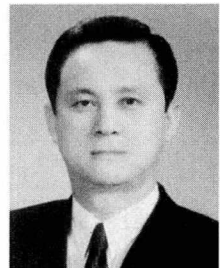
액화시안화수소는 냉암용기에 저장 중 미량의 수분 또는 알칼리의 존재에 의해 그것이 촉매로서 작용하고 시안화수소의 중합반응을 촉진하기 때문에 자연발열을 일으키고 잔류 시안화수소 증기압의 상승과 암모니아 등의 분해가스 발생으로 인하여 일정 시간이 경과하면 사고를 일으킬 수 있다.

우레탄 폼의 생성반응은 석유화학제품인 폴리에스테르 또는 폴리에테르형 다가알코올과 툴리렌다이소시아네이트(TDI), 물, 반응생성물질의 복잡한 경쟁반응인 첨가반응·발포반응·다리결침반응의 상대속도 등이 폼의 질과 발화성을 결정하는 중요한 인자로 작용하지만, 반응은 필연적으로 발열반응이고 그 중에서 발포반응이 가장 쉽게 일어나고 발열량도 크다. 우레탄 폼 제조시의 발열정도는 폴리에테르 또는 폴리에스테르형 알코올에 대응하는 TDI와 물의 양에 영향을 받는다.

정상 배합시는 150~180℃ 정도 되나 양질의 폼을 얻기 위해서는 착화(着火)의 하한계 가까이로 내부온도를 상승시키는 것이 기술상의 포인트라고 되어 있어 우레탄 제조시에 발생하는 이상 발열에 의한 화재위험은 폴리올, TDI 배합의 불균형, 폼의 밀도를 내리기 위해 물을 많이 첨가한

화재원인 조사실무

화학반응에 의한 火源의 종류(4) - 마지막회



송 제 철

국립과학수사연구소 중무과장

경우 또는 활성이 큰 촉매를 증량한 경우 이상 반응이 일어나 내부 온도의 상승이 예상된다.

발포 숙성한 우레탄 폼은 보통 24시간 이상 방냉한 것은 안전하다고 보나 시간적으로 상당한 시일이 경과한 것이 일광의 직사나 가열을 받아 미반응 물질이 여기(勵起)되어 자연히 발화한 일이 있다. 또 우레탄 폼은 표면적이 크고 단열성이 좋은 점, 연속

기포의 것은 통기성이 좋은 점 등으로 불포화성의 유류 등의 침투로 산화열이 축적하여 발화하기 쉽고 하절기에 페인트가 부착된 우레탄 폼이 수시간 경과하면서 발화한 예도 있다.

스펀지는 폴리프로필렌글리콜(PPG)과 TDI, 촉매를 각각 펌프로 혼합기에 이송하여 혼합시키면서 배출하면 자체 발포되어 스펀지가 되는데 자연발포를 할 때 부분적으로 혼합이 안된 부분에서 발열반응으로 열이 발생하며 30~40분 사이에서 최고의 온도에 도달했다가 시간이 경과함에 따라 서서히 온도가 저하하게 된다.

스펀지는 배합이 매우 중요하며 배합이 조금이라도 상이하면 제품이 되지 않는다. 정상배합에서 TDI의 양이 증가되면 급격한 발열반응이 일어난다. 실험적으로 PPG 100%에 TDI 80% 이상 첨가했다니 순간적으로 발열반응이 일어나고 제품은 생성되지 않았고 정상배합에서 물의 양을 증가시켰더니 급격한 발열반응이 일어났다.

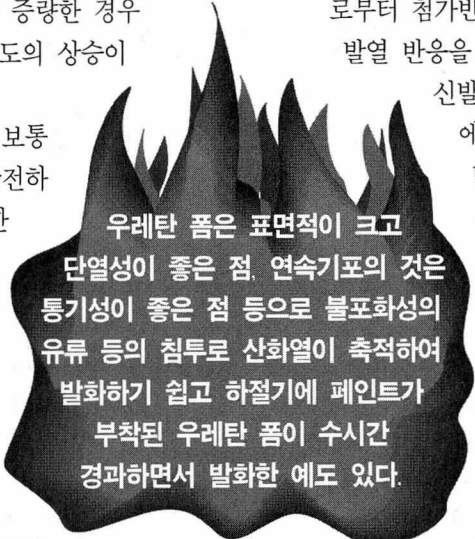
즉, 정상배합에서 물은 0.5~4.5% 첨가했을 때는 반응에 큰 영향이 없었으나 5% 이상 첨가했을 때는 순간적인 발열반응이 일어나 제품이 생성되지 않고 실제 양산체제인 공정 중에서도 생성된 블록(block제품)은 일정시간 경화시켜 제품화되지만 이 경화시 예기치 않은 블록 내 중심부

로부터 첨가반응, 발포반응, 다리걸침반응의 발열 반응을 일으켜 발화되기도 한다.

신발공장의 자재창고 출입문 부근에 적치된 발포제가 분해열로 발화 폭발한 일이 있다. 자재창고 내부는 방화구획 없이 남북(남서, 북동)간 출입문을 연결하는 통로 좌우로 다량의 생고무, 합성고무, 화학약품, 안료 등이 혼적되었고 출입문 부근에는 화학약품인 발포제 (P-Toluene Sulfonyl Hydrazide; TSH) 약 700포 (14톤)가 2m×4m×2.5m 가량 적재되어 있었다.

TSH는 발포제(blowing agent)의 상품명으로 고무, PVC, 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 요소수지, 페놀수지 등과 같은 고분자 물질을 다공성 물질로 제조하기 위하여 polymer 중에 배합, 적절한 온도를 가열하거나 기타 방법으로 Polymer에 많은 미세 기포를 만드는데 사용된다.

발포제는 가열에 의하여 분해되고 가스를 발생하며, 그 압력으로 기포를 일으켜 원료물질을 다공화시키며 무기발포제와 유기발포제가 있으나 무기발포제는 결점이 많아 유기발포제가 주로 쓰인다. 발포제는 현재 PVC발포레자 등에도 사용되며 이는 ADCA(또는 AC; Azodicarbon amide)가 대표적으로 알려졌고 고무 등에는 DPT가 조제(助劑)와 같이 주로 사용되고 있다. 고무 PVC 양용(兩用)의 독립기포발포제로 TSH(P-Toluene Sulfonyl Hydrazide; H₃C-◯-SO₂·NHNH₂)는 Cellmic-H, Unifor-H Celluron-H, Asibis B.A(일본), Cellogen T.S.H(美), Cellcom-H(韓)와 같은 상품명으로 시판되고 있다.



우레탄 폼은 표면적이 크고 단열성이 좋은 점, 연속기포의 것은 통기성이 좋은 점 등으로 불포화성의 유류 등의 침투로 산화열이 축적하여 발화하기 쉽고 하절기에 페인트가 부착된 우레탄 폼이 수시간 경과하면서 발화한 예도 있다.