

# 방염제의 특성 및 메카니즘에 관한 연구

## A Study on the Characteristic, Types and Mechanism of the Flame Retardant

경원전문대학 소방시스템과 **최돈목**

Dept. of Fire System Engineering, Kyoungwon College **Choi, donmook**

### ABSTRACT

To minimize the loss of life and economic about the underground cable fire disaster and ship fire, fabricated with plastics, the government makes effort and regulations.

Therefore, the theories, types, mechanism and environmental effect of the flame retardant was described in this study.

Key words; underground cable fire disaster, ship fire, plastics, flame retardant

### 1. 머리말

문명과 산업이 극도로 발달함에 따라 인명에 대하여 지대한 영향을 미치는 재난에 대한 학문적 연구가 속속 실현되어 안전한 삶이 어느 정도는 보장되고 있지만 인간의 욕구를 충족시키는 데는 아직도 미흡한 실정이다. 산업혁명 이후 플라스틱의 주원료 산업인 석유화학공업의 발달

로 인하여 인간의 주거생활에 있어서 혁명에 가까울 정도로 발전을 거듭하였다. 플라스틱은 경량성, 우수한 기계적 물성 및 가공성 등의 경제적 가치가 매우 높지만 주성분이 탄소와 수소로 이루어진 합성유기물질이기 때문에 가연성을 갖는다. 이러한 플라스틱의 단점을 극복하고 건설, 전기, 운송, 광업, 의류, 장식류 그리고 다른 산업에 다양하게 응용하기 위해서 방염처리를 하는 것이 필수적이다. 방염성능의 합격여부는 다양한 가연성 실험에 통하여 이루어진다. 플라스틱은 가연 조건에 대응하기 위해 다양한 방염 조성(Formulation)들이 발달해 왔다.

대부분의 플라스틱 첨가제와는 달리 방염제는 다소 플라스틱 성질에 악영향을 미칠 수 있다. 문제는 플라스틱 기능의 저하를 최소화하면서도 요구하는 불에 대한 안정성을 갖도록 하는 것이다. 따라서 방염제가 갖추어야 할 조건은 혼합이 용이해야 하며, 플라스틱과 친화성이 있어야 하고, 첨가시 물성 변화를 야기시키지 말아야 한다. 더욱이 무색이면서도 빛에 대한 안정성이 우

수하고 노화나 가수분해에 대한 저항성이 있어야 한다. 또한 플라스틱의 분해온도와 조화를 잘 이뤄야 한다. 즉, 방염제 효과는 플라스틱의 분해온도 아래서 시작해야 하며, 분해하는 전 온도 범위에서도 효과가 지속되어야 한다. 방염제는 부식을 일으켜선 안되고 온도에 대한 저항성도 있어야 하며, 소량을 첨가하여도 효과적이어야 하며 냄새가 없고 독성이 없어야 한다. 또한 가능한 연기와 독성가스를 소량 방출해야 하며 궁극적으로는 경제성이 있어야 한다.

따라서 방염제가 위에서 언급한 것들과 같은 광범위한 성질을 만족시키기 위해서 다양한 방염 조성(Formulation)들이 개발되어야 함은 물론 학술적인 연구 또한 필수적이다.

또한 자주 발생하는 케이블화재 및 선박화재 등 수많은 플라스틱 제품과 관련된 사고발생 시 인명과 재산의 손실을 최소화하려면 정부차원에서 규정을 정비하고 보완하는 대책 또한 절실하다.

따라서 본고에서는 플라스틱에 있어서의 방염 이론, 방염제의 종류, 방염 메카니즘 및 방염제의 환경에 미치는 영향 등을 기술하겠다.

## 2. 방염 이론

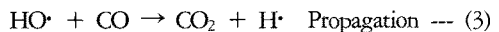
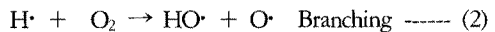
연소는 일련의 물리적, 화학적 연속 반응으로 정의되며 이 반응에서 높은 열량을 가진 물질이 산소와 반응하여 빛과 열을 방출하며 에너지 준위가 더 낮은 생성물(물, 이산화탄소, 일산화탄소)로 전환된다. 주어진 조건에서 재료의 온도증가율은 자신의 비열, 밀도, 열전도도, 잠열 그리고 기화열과 관계가 있다.

연소는 플라스틱 재료를 분해점까지 가열함으

로써 시작되며 탄화수소, 수소 그리고 일산화탄소와 같은 수많은 연소 분해 생성물이 형성된다. 이러한 열분해가스들은 공기중의 산소와 혼합되어, 더 낮은 발화한계에 도달하고 발화에 의해 연소한다.

산소와 가연성 가스들의 반응은 발열반응으로서 에너지가 공급되면서 열분해 반응을 일으키고 계속하여 화염이 전파된다.

이와 같이 일어나는 반응들을 다음의 반응 1,2,3과 같이 설명할 수 있다.



방염제는 연소반응을 방지하거나 억제해야 하며 특성에 따라 화학적 혹은 물리적으로 고체, 혹은 기체상에서 반응할 수 있다. 그것들은 이 과정의 특별한 단계(예를 들면 가열, 분해, 발화 혹은 화염이 전파되는 동안)에서 연소를 억제한다.

### 2.1 물리적 조작

물리적인 조작에 의한 연소 과정이 지연시킬 수 있는 방법에는 몇 가지 있다.

- 1) 냉각 ; 방염제를 첨가함으로써 야기되는 일련의 흡열과정들은 기질의 온도를 연소반응을 지속할 수 없도록 냉각시킨다. 예 : 수산화알루미늄
- 2) 보호 층의 형성 ; 집적된 연소가능층은 고

체 혹은 기체 보호 층에 의해 기체 상으로부터 차폐될 수 있다. 이 층은 연소과정에 필요한 산소를 막아주고 열 전달을 방해한다. 예 : 인화합물

- 3) 회석 ; 충전제와 같은 불활성 물질의 분해시 불활성 가스를 생성하는 방염제 조합시키면 고체와 가스상에서 연료를 회석시켜 혼합가스의 착화점 이상으로 온도가 상승하지 않는다. 예 : 수산화 알루미늄

## 2.2 화학적 반응

연소 반응을 억제하는 가장 중요한 화학 반응들은 고체상과 기체상에서 일어난다.

- 1) 기체상에서의 반응 ; 기체상에서 일어나는 연소과정중 발생하는 유리기에 의한 반응은 방염제에 의해 방해받는다. 그러므로 발열과정이 중단되어 시스템의 온도가 내려가고 가연성가스의 공급이 감소되어 결과적으로 연소반응이 완벽히 제압된다. 예;

할로겐화 방염제

- 2) 고체상에서의 반응 ; 두가지 형태의 반응이 일어날 수 있다,  
 \* 플라스틱의 소화는 방염제에 의해 가속될 수 있는데, 이 방염제는 플라스틱을 유동화시켜 화염의 영향권으로부터 벗어날 수 있다. 예 : 발포 스타이렌에서의 과산화물  
 \* 방염제는 탄소층을 플라스틱 표면에 형성시킬 수 있다. 이것은 플라스틱에서 이중결합을 생성시키는 방염제의 탈수반응을 통해 일어날 수 있는데 이것들은 환화와 가교에 의해 탄소층을 형성한다. 예 : 인화합물

## 3. 방염제의 종류 및 화학반응 메커니즘

일반적으로 플라스틱에 방염성능을 부여하기 위하여 사용되는 할로겐계 방염제는 표 1과 같다.

표 1. 할로겐계 방염제의 종류

방염제의 종류	품 명
브롬계	- 데카브롬계
	데카브로모디페닐옥사이드(DBDPO)
	옥타브로모디페닐옥사이드(OBDPO)
	테트라브로모디페닐옥사이드(TBDPO)
	- 비데카계
	테트라브로모비스페놀A(TBA)
	헥사브로모사이클로데칸(HBCD)
	비스트리브로모페녹시에탄(FB-680=상품명)
	트리브로모페놀(TBA)
	폴리카보네이트올리고머
	에틸렌비스테트라브로모프탈이미드
	브롬화폴리스티렌
	테트라브로모비스페놀A에폭시올리고머

방염제의 종류	품명
인계	인산에스테르계 함할로젠인산에스테르계 폴리인산염계 적인계
염소계	염소화파라핀 퍼클로로사이클로펜타데칸 클로렌드산
무기계	삼산화안티몬 수산화알루미늄 수산화마그네슘 질소화구아니딘 오산화안티몬

플라스틱의 방염성을 증가시키는 방염제는 크게 반응성 방염제(reactive flame retardants)와 첨가형 방염제(additive flame retardants)로 나눌 수 있으며 이들 사이에는 차이가 있지만 서로 잘 조합, 조화시키면 높은 방염상승효과를 얻을 수 있다.

반응성이 있는 성분들이 고분자의 분자내에 화학적으로 침투하여 방염성을 나타낸다. 위와 같은 사실로 인하여 방염제들이 고분자로부터 이탈하는 현상을 막아서 방염성은 지속된다. 게다가, 그러한 방염제들은 가소화 효과가 없고 고분자의 열안정성에 영향을 끼치지 않으며 주로 폴리에스테르, 에폭시 수지, 폴리우레탄과 같은 열경화성 물질에서 주로 쓰이는데, 이 열경화성 수지와 그것들은 쉽게 혼련시킬 수 있다.

첨가형 난연제들은 중합 동안 플라스틱 안으로 도입되며 특히 열가소성 플라스틱에 주로 사용된다. 만약 그것들이 플라스틱과 호환성이 있으면 가소제로 작용하고 그렇지 않으면 단순히 충전제로 작용한다.

첨가형과 반응성 방염제를 다른 첨가제와 조합하면 부가, 상승 또는 상반효과를 일으킬 수 있다.

부가효과는 개개의 작용의 합이고, 상승, 상반효과는 부가효과보다 전체 효과가 낮고 높음을 의미한다. 단독으로 사용될 때 상승효과를 위해 첨가하는 첨가제는 거의 효과가 없다. 특별한 방염제와 함께 쓰일 때만 효과가 나타난다. 상승효과형 방염제는 경제적으로 매우 중요한 의미를 갖는데, 그 이유는 보통 방염제보다 값이 싸기 때문이다.

### 3.1 할로젠계 방염제

할로젠계 방염제의 방염효과는 일반적으로  $F < Cl < Br < I$  순이다.

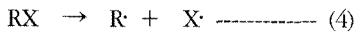
불소는 탄소에 강하게 결합되어 있기 때문에 기체상에서 유리기와 효과적으로 결합을 못하기 때문에 불소계 방염제는 실질적으로 사용되지 않으며 요오드는 탄소에 너무 약하게 붙어 있어 에너지가 조금만 가해져도 떨어지기 때문에 광안정성과 같은 고분자의 성질이 영향을 받고 방염효과는 열분해온도에서 이미 상실된다.

남은 두 개의 할로젠에서, 브롬은 가장 효과적

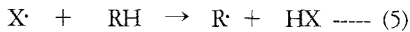
인데 그 이유는 탄소에 상대적으로 약한 결합이 연소과정 동안에 연소를 방해할 수 있기 때문이다. 게다가 효과적인 방염제인 브롬화수소는 좁은 온도 범위에 걸쳐 방출되기 때문에 방염제로서 매우 효과적이다.

### 3.2 반응 메카니즘

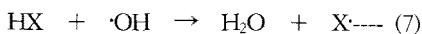
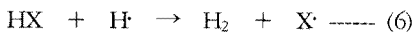
할로젠을 포함하고 있는 방염제는 가스상에서 일어나는 유리기(free radical)의 연쇄 반응기구(radical chain mechanism)를 방해하는 역할을 한다. 분지(Chain branching)에 의해 만들어져 높은 에너지를 갖고 있는 OH와 O 라디칼은 할로젠을 함유하고 있는 방염제 의해 제거된다. 개시단계에서 방염제는 열원에 의하여 반응 4와 같이 라디칼로 분해된다.(X는 Cl이나 Br)



반응 1에서 생성된 할로젠 라디칼(X)은 반응 5와 같이 기질(RH)로부터 수소를 분리하여 할로젠화 수소화합물을 생성시킨다.



그것은 높은 에너지를 갖는 H와 OH 라디칼과 반응하고 그것들을 상대적으로 낮은 에너지를 갖는 X라디칼과 교체시킴으로써 유리기의 연쇄 반응기구(radical chain mechanism)를 방해한다. 실질적 방염제 효과는 반응 6,7과 같이 HX에 의해 만들어진다.



예상된 할로젠화 수소화합물은 기질(RH)과 반응함으로써 재생산되며, 이와 같은 방염 반응이 계속 되풀이된다. 이와 같이 할로젠화 수소화합

물은 궁극적으로 촉매로써 작용한다.

### 3.3 브롬계 방염제

브롬은 방염제에서 방향족 또는 지방족과 결합될 수 있다. 좀 더 효과적인 브롬화 지방족 화합물은 소화가 더 용이하여 방향족 방염제보다 온도저항성이 떨어진다. 그들의 적합성은 플라스틱과의 조합방법과 관계가 깊다.

방향족에 결합된 브롬형 방염제는 가장 높은 시장점유율을 갖고 있다. 그것들은 다음과 같은 화학 구조에 따라 몇 가지 그룹으로 나뉘어진다.

- 두 개의 벤젠고리를 갖는 혼합물
- 4-브로모프탈산(tetrabromophthalic acid)과 그 유도체
- 올리고머와 고분자 형태의 방염제

지방족으로 결합된 브롬을 갖는 방염제는 선형이거나 고리형일 수 있다.

### 3.4 염소계 방염제

플라스틱의 염소계 방염제는 주로 염화 탄화수소나 염화 지환족 화합물의 형태로 사용된다. 이것은 가격이 저렴하며 광안정성이 좋다. 그러나 방염성을 높이기 위해서 포물레이션시 방염제의 함량을 높여야 하지만 플라스틱의 물성을 저하시키는 경우도 있다.

염소의 함유량이 30 - 70%인 액체 혹은 고체 물질인 염화탄소(chlorinated carbons)가 특히 PVC에 있어서 종종 사용된다. 그들은 이차적인 가스제로 작용하여 열적으로 220°C까지 안정하며 부풀어오르는 경향이 있다. 지환족 브롬 화합물은 열적으로 260°C까지 안정하며 플라스틱에서 반응성 방염제로 사용되며 방향족 염소 화합물은

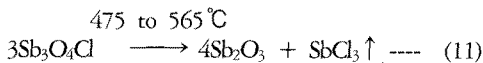
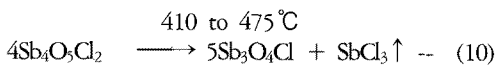
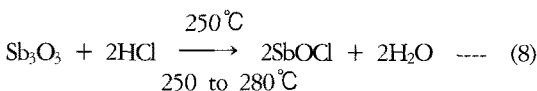
브롬 화합물에 비해 제한된 방염성을 갖는다. 이런 이유로 실용적이지 못하다.

### 3.5 할로젠/안티몬 상승 작용

삼산화 안티몬은 스스로 방염제 작용을 못하지만 할로젠 화합물과 함께 현저한 방염 상승효과를 나타낸다.

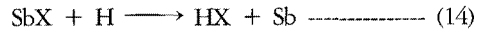
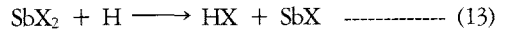
가장 중요한 반응들은 유리기의 연쇄 반응기구(radical chain mechanism)에 대한 효과로 가스상에서 일어난다. 삼산화 안티몬은 염화수소와 반응하며 삼염화 안티몬과 다양한 안티몬염화물을 생성하며 이들은 HCl이나 HBr과 같이 유리기 차단제로서 작용한다.

Pitts에 의해 제안된 이론에 따르면, 삼염화 안티몬은 중간체인 SbOCl을 경유하여 생성되는데 이 중간체가 실질적으로 효과적인 방염제이다. 삼염화 안티몬과 염화수소는 처음에 SbOCl과 다른 염소 산화물을 형성하는데 이것들은 안티몬 삼염화물을 상대적으로 넓은 온도 범위에서 발생시킨다.



Hastie는 다른 메커니즘을 제안했는데 삼할로젠화 안티몬은 분해되어 반응 12,13,14와 같이 염화수소를 형성하는데 이것들은 교대로 유사한

방법으로 유리기의 연쇄 반응 기구를 방해한다.(X : Cl 또는 Br)



### 3.6 인계 방염제

인을 함유한 방염제는 주로 응축상에서 일어나는 반응에 영향을 끼친다. 이것들은 특히 산소를 함유하는 플라스틱, 셀룰로오스와 셀룰로오스 치환체와 같은 높은 산소함유량을 갖는 물질에서 효과적이다.

인계 방염제의 종류는 할로젠 화합물에 비해 매우 다양하며 여러종류의 산화상태를 나타낸다. 그러므로 phosphines, phosphines oxides, phosphonium compounds, phosphonates, elemental red phosphorus, phosphites와 phosphates는 모두 방염제로 사용된다. 종종, 인을 함유한 화합물은 특히 브롬과 같은 할로젠 원소를 함유하는데, 이것은 비록 상승효과인지 의심은 가나 방염제의 효과를 상승시킨다. 인을 함유한 화합물들은 대부분 액체이며 가소성을 띤다.

### 3.7 무기 방염제

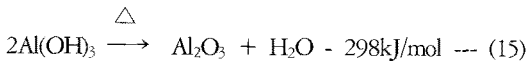
플라스틱의 일반적인 분해온도인 150에서 400°C 사이에서 통상 불활성을 나타내기 때문에 효과적이지 못하기 때문에 방염제로 사용할 수 있는 화합물은 극히 제한되어 있다.

그러나 할로젠계 방염제와 혼련하면 화학적인 연소반응을 방해하는 삼산화 안티몬은 방염효과가 있으며 수산화 알루미늄과 보론을 함유한 무기 방염제는 물리적 방법에 의해 연소 반응에

영향을 주기 때문에 가장 광범위하게 사용되는 무기 방염제이다. 유기화합물과 다르게 무기 방염제는 열의 영향에 의해 기화되지 않고 오히려 물이나 이산화탄소 같은 불연성 가스를 방출하며 분해되기 때문에 가연성의 열분해 가스혼합물을 희석시킴으로서 산소공격으로부터 플라스틱의 표면을 보호하는 역할을 한다. 더욱이 그것들은 유리상의 보호층을 표면에 형성시켜 방염 효과를 발휘한다.

### 3.7.1. 수산화알루미늄

가격이 싸고 플라스틱에 침투가 용이하기 때문에 수산화알루미늄은 최근들어 가장 광범위하게 사용되는 무기계 방염제이다. 수산화알루미늄은 180-200°C에서 분해되기 시작하여 산화알루미늄으로 전환되는데 반응 15와 같이 수증기가 방출되면서 흡열반응이 일어난다.



이 반응은 연소를 억제하는 다음과 같은 영향을 야기시킨다.

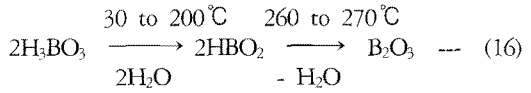
- 1) 탄소물질과 함께 반응성이 있는 기질의 표면에 형성된 산화알루미늄은 단열층으로서 역할을 한다.
- 2) 방출되는 수증기가 가스상에서 희석 효과를 갖게 되며, 농축상에 산소보호층을 형성한다.

이 모든 것들은 전적으로 물리적 특성에 기인하는 것이다. 같은 방법으로 작용하는 다른 방염제는 수산화마그네슘인데, 이것은 250에서 350°C의 더 높은 온도범위내에서 분해한다.

### 3.7.2. 보론을 함유한 화합물

보론을 함유한 방염제는 반응 16과 같이 흡열, 물의 단계적 방출 그리고 기질을 보호하는 유리

상의 코팅을 형성함으로써 작용한다.



이 반응에서 생성된 보론 산화물은 325°C에서 부드러워지기 시작하여 500°C에서 흐르기 시작한다. 유리상 보호피막을 형성하게 된다.

## 4. 맺음말

앞에서 언급했듯이 플라스틱 재료는 원료물질의 개발과 성형기술의 발달로 인하여 응용면이 개발되어 건축, 운송, 전기공학, 채광, 가구공업과 기타의 산업에 다량 사용되고 있다. 그러나 대부분의 플라스틱 재료는 착화온도가 낮고 한소한계지수가 낮기 때문에 화재의 위험성 항상 내포하고 있다. 물론 방염제와 방염성 플라스틱의 경제성은 아직도 문제가 되고 있지만 안전성 확보 차원에서 충분한 연구의 대상이 되고 있다. 따라서 플라스틱 재료의 물성에 영향을 주지 않는 범위내에서 반드시 방염처리를 하여 화재시 인명과 재산의 피해를 최소화할 수 있도록 제도적인 법 정비는 물론 이에 대한 학문적 연구가 절실하다.

### 참고문헌

1. Callis, C.F. and Hirschler, M.M., The Combustion of Organic Polymers, Clarendon Press, Oxford 1981.
2. Lewin, M, Atlas, S.M. and Pearce, E.M(ed.), Flame-retardant Polymeric Materials, Vol. 3, Plenum Press, New York 1975-1982.
3. Hilado, C.J., Flammability Handbook for Plastics, Technomic Publ., Comp., Westport 1982
4. Landrock, A.H., Handbook of Plastics Flammability

and Combustion Toxicology, Noyes Publ., Park Ridge 1983.

5. S.J. Kim, J. of Polymer Science and Technology, Vol. 6, No. 2(1995) p.118