

可燃性 高分子物質의 難燃化에 관한 考察

睦 榮 一

洪陵機械工業會社

A Review of the Flame Retardation of Flammable Polymers.

Young-Il Mok

Hongneung Machine Industry Co.

要 約

高分子 物質의 可燃性(Flammability) 및 難燃化(Flame Retardation)에 관하여 재검토하였다. 특히 可燃性測定에 사용되는 酸素指數(Oxygen Index)와 煤煙密度(Smoke Density Rating)를 定義하고, 可燃性 高分子物質에 難燃性을 부여하는 難燃劑 (Flame Retardant)와 그의 작용 메카니즘, 難燃化加工方法, 難燃度の 시험방법 그리고 難燃高分子의 價格趨勢를 고찰하였으며, 실제 難燃劑를 사용한 防炎 페인트(Fire Retardant Paints), 防炎樹脂(Fire Retardant Resins) 및 難燃纖維(Flame Retardant Fibers)의 예를 들어 技術的 및 經濟的인 측면을 취급하였다.

Abstract

Flammability and flame retardation of various polymers are reviewed. The important items discussed in this paper are Oxygen Index and Smoke Density Rating which are used for the measurement of flammability, flame retardants and their mechanism which transform flammable polymers into non-flammable ones, processing methods for flame retardation, testing methods of flammability and the price trend of flame retardants. Index has some actual formulations of fire retardant paint, fire retardant resin and flame retardant fiber.

1. 序 論

1953년 미국의회는 聯邦可燃性織物法을 입법화하여 衣類로 사용되는 織物 중 可燃性 織物에 대해서는 각 州 사이의 수송 및 거래를 금지시켰다. 이것은 수년동안 일어난 많은 화재 중에

서 Brushed Rayon 으로 만든 이른바 “Torch Sweater”에 連累된 화재가 너무 빈번하였기 때문이다. 1967년 위의 법안은 확장되어 실내장식으로 사용되는 可燃性織物에도 적용하게 되었다. 이 可燃性 纖維類로 인한 화재가 많이 발생하기 때문에 織物의 可燃性문제는 국제적인 관심사가

되어 세계의 많은 국가대표들이 모임을 갖기에 이르렀다¹⁾. 미국의에 캐나다, 프랑스, 독일, 영국, 일본 및 스위스와 같은 나라들에서도 위험한 可燃性織物 사용금지법안이 제정되었으며 이것은 대부분 소비자 보호법에서 찾아볼수 있다²⁾.

저의 대부분의 織物은 유기 고분자 물질로서 300°C 부근에서 분해되어 可燃性 기체 생성물을 발생시킨다. 따라서 대부분의 織物은 화재의 위험성을 다분히 내포하고 있다. Table 1에 몇가지 유기고분자의 분해온도를 예시했다.

織物의 點火는 모든種類의 화재로 발생하는 인명 및 재산의 총 손실의 약 20%에 달하는 원인이 된다²⁾. 최근에 조사된 통계자료에 따르면 미국에서 150,000 내지 300,000명의 사람들이 매년 衣類의 인화로 인한 화상으로 고통을 받고 있으며 희생자들 중 어린아이들이 높은 비율을 차지하고 있다. 따라서 衣類, 가옥, 사무실 및 건물 내부장식, 양탄자 그리고 자동차나 항공기의 내부 등에 防火纖維나 織物의 필요가 고조되고 있다.

織物거래개자와 생산공장에서는 纖維의 可燃性を 감소시키려는 연구와 개발에 더욱 깊은 관심을 갖게 되었으며, 이런 움직임은 지난 수년 동안 難燃劑의 생산과 판매증가에서 엿볼수 있다¹⁾. Michigan Chemicals 회사의 근래 TBP 매상고를 보면 매년 6 백만불 이상의 계속적인 상승추세를 보이고 있다. 難燃劑 TBP를 사용할 織

Table 1. Decomposition temperatures of Polymers

Polymers	Decomposition temperature Range
Polyethylene (PE)	335—450
Polypropylene (PP)	325—410
Polyisobutene	288—425
Polyvinylacetate	213—325
Polyvinylchloride (PVC)	200—300
Polyvinyl alcohol	250
Polystyrene	300—400
Styrene-butadiene copolymer	327—430
Polyacrylonitrile	250—280
Cellulose triacetate	250—310
Polyformaldehyde	222
Nylon 6, 66	310—380
Polyimide resin	500—600

維인 경우 TBP 10%를 첨가하면 파운드당 16센트인 原纖維의 價格이 9% 이상 증가하여 17.5센트로 된다. 전반적으로 難燃劑를 사용한 纖維는 사용하지 않은 纖維에 비해 파운드당 약 3% 정도의 價格上昇을 나타내고 있다. 이렇게 價格이 높아지는 주요원인은 難燃劑 자체의 價格뿐만 아니라, 纖維 원래의 고유한 성질을 변질 내지 저하시키지 않으면서 難燃劑를 넣어 가공하는 공정의 어려움과 복잡하고 시간을 요하는 受諾시험을 해야 하기 때문이다. 따라서 難燃性이 우수하면서 저렴한 難燃劑 및 그 가공방법의 개

Table 2. The price of flame retardants

Manufacturer	Flame retardant	Price (Cents/Pound)
Eastman Laboratories Inc.	Triethyl Phosphate	42
Michigan Chemical Corporation	2, 4, 6-Tribromophenol	190
Michigan Chemical Corporation	Hexabromocyclodecane	150
Michigan Chemical Corporation	Pentabromo phenol	240
Michigan Chemical Corporation	Bromotrichloromethane	255
Michigan Chemical Corporation	Phosphorous Oxybromide	205
Monsanto Company	Triphenyl Phosphate	44.5
Monsanto Company	Triphenyl Phosphate	32
Monsanto Company	Tributyl Phosphate	56
Velsical Chemical Corporation	Chlorendic Anhydride	40
Weston Chemical Company	Tris (Dipropylene Glycol) Phosphate	43
	Tric (Dipropylene) Phosphate	45

발이 활발해진 것은 당연한 귀결이라 하겠다.

Table 2에 몇몇 難燃劑의 價格을 실어둔다.

1962년 제 I 차경제개발 5개년 계획이 실시된 이래 한국의 산업은 눈부신 발전을 이룩하였으며 중화학 공업의 발전은 경이적이었다. 화학공업의 발전과 더불어 고분자 제품은 의복류에서부터 현대도시의 높은 건축물의 자재는 물론이거니와 자동차, 항공기 등 그 需要는 날로 증가되고 있다. Table 3에서 고분자 공업의 시설현황과 Table 4에서 투자 및 생산계획을 살펴보면 국내의 고분자 생산량은 서서히 국제 수준에 돌입해 가고 있는 것을 알 수 있다. 그러나 국내에서는 아직 難燃劑에 관한 연구가 거의 없어서 실제 생산품에 이용되지 못하고 있기 때문에 위의 제품들은 모두 화재의 위험성을 다분히 내포하고 있다. 이 위험성은 1970년대 초반에 발생한 대연각호텔, 뉴남산호텔 및 대왕코너의 화재사건에서 절실히 느낄 수 있다. 이 사건들은 세계 역사상 찾아보기 드문 화재사건이었으며, 이로 말미암아 손실된 재산은 물론 인명의 피해는 언급할 필요도 없다.

纖維의 難燃性 문제는 선진제국들이 纖維의 可燃性에 대한 법규가 날로 까다로워져 감에 따라 한국수출의 중추적인 역할을 담당해 온 섬유

Table 3. 고분자 화학공업의 시설현황

제 조 회 사	성 산 품	생산량(MT/년)
한 양 화 학	LDPE	50,000
	VCM	60,000
동 서 석 유 화 학 대 한 유 화	AN	87,000
	PP	45,000
	HDPE	35,000
한 국 합 성 고 무	SBR	25,000
한 국 카프로락탐	카프로락탐	33,000
한 남 화 학	폴리스틸렌	50,000
한 국 폴 티 올	PPG	5,000
한 국 프 라 스틱	PVC	86,000

업계에 어두운 그림자를 비추고 있다. 선진제국과 수출경쟁은 물론이요, 특히 인명 피해나 재산의 손실을 방지하기 위하여 難燃劑의 연구 및 가공방법의 개발은 필수적인 과제이다.

2. 高分子物質의 可燃性 및 煤燃의 特性

2-1. 織物의 點火性(Ignitability)과 可燃性

織物의 可燃性을 點火性과 燃焼性(Combustibility)으로 측정된다. 點火性은 織物이 發火하

Table 4. 투 자 및 생 산 계 획

(내자 : 백만원, 외자 : 천 \$)

사 업 체	생 산 품 명	규모(KT/년)	건 립 기 간	투 자 내 역	
				외 자	내 자
호 남 석 유 화 학	HDPE	70	76—79	72,845	17,070
	EG	80			
	PP	80			
	BD	50			
한 양 화 학	LDPE	100	76—79	20,032	57,090
	VCM	150			
	EDV	296			
울 산 석 유 화 학	SM	60	76—78	2,624	17,000
삼 성 석 유 화 학	TPA	100	76—78	12,267	44,334
한 국 합 성 고 무	SBR	25—50 (화 장)	77—78	3,396	3,166
럭 키	ABS	6	76—77	4,036	

Table 5. 각종 纖維의 燃燒特性

纖 維	點火溫度(°C)	最高불꽃溫度(°C)	可 燃 特 性
綿	400	480	쉽게 燃燒炭化, 後發光.
테 이 온	420	850	쉽게 燃燒, 炭化 後發光
아 세 테 이 트	475	960	불꽃이 일기전에 燃燒하고 녹음
나 일 론 6	530	875	녹음, 어렵게 燃燒 지속힘들
나 일 론 66	532	—	녹음, 燃燒가 지속되기 힘들
트리아세테이트	540	885	쉽게 燃燒하고 불꽃이 일기전에 녹음
아 크 릴 纖 維	560	855	쉽게 燃燒, 녹고, 소리를 내며 燃燒
모 다 크 린 纖 維	—	—	녹고, 느리게 燃燒
폴 리 에 스 티	450	697	쉽게 燃燒, 녹고 炭化
폴 리 프로 필 린	570	839	느리게 燃燒

는 容易度로 측정되며, 燃燒性은 규정된 시험절차에 따라 시험을 點火할 때 불꽃이 전파되는 속도를 측정하므로 얻어진다. 지금까지 難燃劑를 사용하지 않은 織物類의 可燃性은 물론 難燃 織物의 難燃度를 評價하기 위해서 많은 시험방법이 개발되어 왔다. 難燃處理를 하지 않은 織物의 可燃性은 AATCC 33-1962 시험방법³⁾을 사용하여 대상물질의 點火容易도와 燃燒速度를 측정하여 그 可燃性을 標準物質과 비교함으로써 얻어진다. 대체로 熱可塑性纖維의 可燃性은 위와 같은 방법에 의하여 評價된다. 그러나 織物이 燃燒과 동시에 溶解하여 뚝뚝 떨어지는 現象(Dripping)을 수반하는 경우 補强材를 사용하거나 유리섬유를 사용하여 시험시편을 지지해 준다. 이러한 방법은 熱可塑性纖維의 可燃性測定에 상당히 좋은 成果를 주고 있다⁴⁾.

點火溫度 및 불꽃溫度(燃燒하고 있는 織物에 의해 생성되는 불꽃의 내부온도)와 같은 附加的인 特性들도 織物의 可燃性을 評價하기 위해서 측정된다. 點火溫度, 最高불꽃溫도와 纖維의 可燃性이 Table 5. 에 수록되어 있다. 最高불꽃溫度는 시험의 규격이나 시험시편 주위에 산소 농도에 따라 달라지게 된다⁵⁾.

難燃加工된 織物類의 難燃性을 持續燃燒時間, 즉 點火物(Ignition Source)을 시험으로부터 제거한 후 시험의 燃燒가 지지되는 시간, 탄화 길이(탄화된 시험의 수직 길이)와 後發光(after-glow)時間으로 評價된다.

보편적으로 시험은 시험에 규격화된 불꽃을 정해진 시간동안 적용하여 點火시켜 위의 基準들을 측정한다. 앞서 기술한 조건들은 시험방법에 따라 다르고 각 國家들의 요구하는 基準에 따라 달라진다. AATCC-34-1969 수직탄화 시험방법³⁾이 가장 널리 사용되어 지고 있으며 근래에는 불꽃 사용시간을 12초에서 3초로 단축시켜 天然纖維 및 合成纖維를 모두 시험하고 있다.

2-2. 酸素指數와 煤燃密度

熱硬化性 및 熱可塑性 高分子의 可燃 및 煤燃의 特性을 광범위하게 측정하기 위해서, 酸素指數(OI)와 煤燃密度(SDR)를 사용하게 되었고 그 측정결과는 물질의 화재 誘發性을 추리하고 그 물질의 물리적 및 화학적 構造와 물질자체의 燃燒性을 연결시키는데 크게 기여하게 되었다. 일반적으로 기본 構造가 지방족인 高分子들은 可燃성이 크나 煤燃을 발생하는 경향은 극히 적다. 難燃劑를 첨가하는 경우에는 可燃성이 줄어드는 반면 煤燃의 발생이 증가하게 된다. 특히 難燃劑로 할로젠 화합물을 사용하는 경우에는 위와 같은 경향이 더욱 현저하다. 할로젠을 함유하는 高分子는 보통 非可燃性(Non-flammable)이고 酸素指數들이 높은 반면에 煤燃發生 경향이 크다. Polystyrene과 같이 옆사슬(Side chain)에 방향족기를 내포하고 있는 高分子는 可燃性도 높고 煤燃生成도 많다. 그러나 Polysulfone, Polycarbonate나 Polyphenylene Oxide와 같이 기본사

슬(Main chain)에 방향족기를 갖는 高分子들은 酸素指數와 煤燃發生이 중간정도로 나타나 있다.

유용할 여러가지 시험방법들을 조사 검토한결과 한가지 방법만으로는 高分子의 可燃性を 측정하는데 만족할 결과를 얻을수 없으며 여러 방법에 함께 사용되어야 한다는 結論에 이르게 되었다. 최근에는 酸素指數 방법이 難燃劑를 사용하지 않은 織物이나 사용한 織物의 可燃性を 측정하는데 널리 사용되어지고 있다. Fenimore와 Martin⁶⁾에 의해서 착안되어 定義된 酸素指數는 산소와 질소의 혼합기체를 천천히 상승시키면서 측정하려는 시편의 燃燒를 겨우 유지할 수 있을 때에 이 혼합 기체중 산소의 最小 부피분율로 定義되어 있다.

$$OI = \frac{V_{O_2}}{V_{O_2} + V_{N_2}} \times 100$$

OI: 酸素指數

V_{O_2} : 혼합기체속의 산소의 최소부피

V_{N_2} : 혼합기체속의 질소부피

Tesoro의 연구진들⁷⁾은 OI를 측정함으로써 織物의 難燃性이 纖維의 化學的 組成과 函數關係가 있다는 것을 알아냈다. Table 6.에 이들이 측정한 몇몇 織物들의 OI 값이 실려 있다.

Table 6. 酸素指數값

	酸素指數 (OI)	煤燃密度 (SDR)
폴리메틸 메타크릴 레이트	17.3	1
HDPE	17.4	15
폴리프로필렌	17.5	32
폴리스틸렌	17.8	—
ABS	18.8	—
나일론 6	26.4	1
PVC	40.3	—
종이(갈색 종이 봉투)	.	38

Willard⁸⁾는 酸素指數가 織物에 첨가되어 있는 질소와 인 含量의 函數라는 사실을 발견하여 질소-인 시너지즘(Synergism)을 확인했다. Miller⁹⁾는 여러가지 물리적인 대개변수들, 즉 시편의 크기, 측정장비의 연기통로크기, 시편의 설치방향 및 燃燒기체의 유입 방향 등이 OI에 미치는

영향에 대해서 연구한 결과 위의 變數들이 OI에 크게 영향을 미친다는 것을 관측했다. Dipietro¹⁰⁾는 시험시편의 早起點火(Preignition Temperature)가 難燃綿類의 OI에 미치는 효과에 대하여 연구하여 織物의 早起點火溫度가 증가하면 OI가 감소하는 현상을 발견했다. 그밖에 Hendrix¹¹⁾는 綿, Polyester, 그리고 混合織物(可燃性 織物과 非可燃性 織物의 混合物)의 OI와 수분의 含量사이의 函數關係를 연구하였으며, 그 결과 수분의 含量이 6% 이하이면 거의 OI에 영향을 미치지 않으나 6% 이상이면 OI 값이 증가한다는 것을 示唆했다. 이 증가현상은 難燃劑로 가공된 織物이 가공되지 않은 織物보다 더욱 현저하다는 사실을 알아냈다.

OI 측정기술이 급속하고 집중적인 흥미를 끌게 된 것은 그 측정이 정밀할 뿐만 아니라 어느 곳에서 측정하던지 再現性を 보장할 수 있기 때문이다.

織物의 OI 값을 측정하는 것 이외에 이것들의 煤燃密度를 측정함으로써 그 織物들의 燃燒의 特性을 더욱 잘 알수 있게 된다. 煤燃密度 측정방법과 측정자료의 처리 및 煤燃密度의 定義는 다음과 같다. 시편을 시험기간동안 불꽃에 노출하여 燃燒시키면서 시험장비내에 발생하는 煤燃을 계속 모은다. 25×25×6mm의 시편을 급속으로 된 지지 그물위에 놓고 시험장치내에서 燃燒시킨다. 이때 燃燒를 위해서 2.8kg_f/cm²의 압력으로 작동하는 프로판 바너를 사용하여 불꽃을 계속적으로 유지시킨다. 300×300×790mm의 시험장비는 빛 방출장치, 광전관 및 빛의 흡수율을 측정하는 계기등이 부착되어 있다¹²⁾. 이 실험장비는 밀바닥에 25mm의 통풍구를 제외하고는 시험기간 4분동안 밀폐되어야 한다. 이 시험 장비에 대해서는 시험방법편에 상세히 언급되어 있다. 계기에 의해서 측정된 빛 흡수율의 자료처리와 이로부터 두개의 指數, 最高煤燃密度와 煤燃密度는 아래와 같이 구한다. 측정된 물질의 시편을 3개씩 취하여 이들 3개에 대한 빛흡수율을 15초 간격으로 측정하여 그 값을 평균한다. 이 평균값을 시간에 대한 函數로 선형 눈금종이에 점을 찍는다. Fig. 1에 전형적인 곡선을 그

구가 계속되고 있으며 붕소—붕소산, 유기인산 염—요소, 안티모니산화물—할로젠화합물, TH PC—디아민 등이 이에 속한다¹⁶⁾.

3-3. 難燃메카니즘

消火現象은 복잡하고 그 메카니즘을 완전히 설명할 수 없기 때문에 대부분의 難燃劑의 개발은 실험을 통해 이루어진다. 실험결과를 토대로 하여 연역적으로 防炎 및 消火 메카니즘의 설명을 전개하고 있다. 難燃效果를 나타내고 있는 화합물은 인, 브롬, 그리고 염소 화합물이 대표적이다. 그밖에 안티모니, 비소, 보론 및 질소도 難燃效果를 나타내고 있다. 이들 각 원소에 대한 難燃劑로서의 기능과 역할을 열거해 본다.

(1) 인(phosphorous)

인을 함유하는 화합물은 氣相에서 보다 固相 및 液相에서 難燃效果가 크다. 인 화합물은 熱分解 할 때 일산화탄소나 이산화탄소보다 탄소를 형성시키는 반응을 촉진시키며 燃燒物質 表面에 炭化幕을 형성하여 산소의 접근을 저지하므로써 탄소의 氣化를 억제한다. 따라서 인 함유 화합물의 難燃效果는 點火나 燃燒過程보다는 熱分解過程에서 더욱 효과적이다. 또한 燃燒物質이 용해할 때 거쳐가는 응축상태에서 炭化幕을 형성시키므로써 燃燒에 필요한 熱量을 공급하는 산화반응이나 열전달은 위축 저하시키며 불꽃전파의 주요원인인 氣化를 저지함으로 더욱 효과적이다. 難燃劑의 사용에 있어서 그 양을 증가시키는데 따라서 계속적으로 難燃效果가 증가되는 것은 아니고 最適量이 있게 마련이다. 따라서 물질에 따라 가장 효과적인 難燃劑의 양을 찾아야 한다. Table 7.에 각 高分子物質에 따라 自動消火되는 인의 含量을 표시해 두었다^{17, 18, 19, 20)}.

위의 Table 을 보면 폴리에틸렌이나 비닐 같이 燃燒할 때 炭化경향이 없는 高分子物質은 炭化現象을 갖는 셀룰로즈나 폴리에스터 및 폴리우레탄보다는 훨씬 많은 양의 인을 필요로 하고 있다.

(2) 브롬(Brome)

브롬은 氣相에서 難燃效果가 가장 좋다. 燃燒

Table 7. 각 高分子에 따라 自動消火되는 인의 含量

高 分 子	인의含量(Wt %)
Polypropylen	15
Vinyl Polymer	15
Cellulose(Paper or Cotton)	3—4
Polyester	2—8
Polyurethane	1—1.5
Polyurethane foam	6—8

시에 일어나는 화학반응을 역행시키거나 완료시키며 브롬을 함유하는 무거운 氣體를 발생시켜 산소의 접근과 열전달을 방지한다. 따라서 熱分解過程에서 보다는 點火나 燃燒過程에서 難燃效果가 더욱 좋다. 지방족 브롬화합물은 방향족브롬화합물보다 難燃效果가 크다. 그 효과의 차이는 방향족 브롬화합물의 결합에너지가 크기 때문에 難燃作用을 하는 氣體를 쉽게 생성시키지 못하는데 기인된다.

브롬의 양이 증가하면 難燃效果도 증가하나 브롬의 첨가에 따라 그 高分子 物質의 유연성(Flexibility), 기계적성질(Mechanical Properties), 耐久性(Durability) 및 耐熱性이 감소하므로 브롬의 첨가량이 물질에 따라 한정되어 있다.

Table 8.에 브롬과 인의 상대적 효과를 비교해 두었다.

Table 8. 難燃效果에 대한 인과 브롬의 비교

高 分 子	인(%)	브롬(%)
Polyolefin	1	6
Polystyrene	1	6
Polyester	1	4—5
Polyurethane	1	5—7

(3) 염소(Chlorine)

염소는 브롬과 같은 메카니즘에 의해 難燃劑의 기능을 발휘한다. 브롬과 같이 염소의 양이 증가하면 高分子의 유연성, 기계적성질 및 耐久性이 감소하므로 양을 제한하여 사용한다.

Table 9.에 自動消火에 필요한 염소의 함량을

Table 9. 自動消火에 필요한 염소함량

高 分 子	염 소(Wt %)
Epoxy Resin	16—20
Polyester	21(Alycyclic chlorine) 28—31(Aromatic chlorine)

적어둔다¹⁷⁾.

(4) 인-브롬의 시너지즘

전술한 바와 같이 인화합물과 브롬화합물의 혼합물이 나타내는難燃效果는 각각 같은 양의難燃效果의 和보다 훨씬 크다. 이 효과로難燃劑의 배합량을 줄일 수 있다. 폴리올레핀의 경우 燃效果를 충분히 발휘하기 위해서 인화합물만 사용하든 너무 많은 양을 필요로 하기 때문에 공업적으로 사용할 수 없다. 그러나 인과 브롬화합물의 혼합물을 적당량 사용하면 효과적인難燃現象을 나타낸다. 이러한 시너지즘 효과는 다음과 같이 설명된다. 브롬의 화합물 중 브롬화수소는 가장 활성적인 분자중의 하나이다. 이 화합물은 -67°C 에서 비등하며, 무거운 분자량 때문에 연소지역(Combustion Zone)에서 상당한 시간 머무르면서 할로젠화 및 디하이드로 할로젠화(Dehydrohalogenation)를 연속적으로 일으키게 된다. 인화합물은 炭化現象을 촉진하여 氣相에서의 반응을 제한하여 PBr_3 , PBr_5 와 POPr_3 를 형성시킨다. 이들 화합물은 氣化가 어렵고 분자량은 대단히 크다.

따라서 이들 화합물은 무거운 분자량 때문에 산소의 접근을 방지하며 인화합물에 의해 생성된 炭化模이 열전달을 방해하여難燃效果를 높인다.

(5) 불소(Fluorine)

불소는 염소나 브롬보다 분자량이 훨씬 작기 때문에 무거운 氣體를 발생시켜 산소나 열의 접근을 저지함으로 응축상태를 보호하는 효과는 적다. 불소는 탄소와 결합력이 대단히 강하기 때문에 高分子의 산화반응을 억제시킨다. 따라서 高分子 중에 수소 원자를 불소로 치환시키므로

서 分解溫度를 높이고 非燃燒性的 氣體를 생성하여 分解過程이나 點火過程에서難燃效果를 높인다.

(6) 비소(Arsenic)

비소도難燃作用을 하는 것으로 알려져 있으나 독성때문에 일반적으로 사용되지 않고 있다.

(7) 안티모니(Antimony)

안티모니 자체로써는難燃效果가 크지 못하다. 그러나 할로젠과의 시너지즘 효과는 대단하다.難燃時 SbBr_3 와 같은 무거운 氣體를 생성하여 연소지역에 氣體가 머무는 시간을 HBr 보다 증가시키므로難燃效果를 더욱 높인다. 폴리에스터인 경우 自動消火를 위해서 브롬만으로는 17%가 소요되나 Sb_2O_3 -브롬화합물의 시너지즘 효과를 이용하면 12%의 브롬과 1%의 Sb_2O_3 , 9%의 브롬과 2%의 Sb_2O_3 로 같은 효과를 얻는다.

(8) 비즈머스(Bismuth)

비즈머스 역시難燃效果가 있다. 그러나 활성이 안티모니보다 적고 잘 알려져 있지 않다.

(9) 질 소

질소는 인과의 시너지즘효과가 잘 알려져 있다. 인-질소의 시너지즘은 綿, 폴리에스터 및 폴리우레탄에難燃效果가 크다. 아코릴로나이트릴(Acrylonitrile)과 트리에틸포스페이트(Triethylphosphate)는 폴리에스터에 사용하여 시너지즘 효과를 얻고 아미노포스페이트폴리올(Aminophosphate polyol)은 폴리우레탄에만 사용된다. 그러나 폴리올레핀에는 질소-인의 시너지즘효과가 비교적 적다.

(10) 보론(Boron)

보론은 응축상태에서 효과적으로難燃機能을 발휘한다. 보론 화합물은 熱分解과정에서 CO_2 나 CO 보다는 고체 탄소를 형성하는 반응을 촉진하고 燃燒物質 표면에 炭化模를 형성하여 산소의 접근을 방지하고 탄소의 기화현상을 억제한다.

3-4. 織物の 難燃加工方法

織物を 難燃劑로 가공하려는 시도는 여러가지 방면에서 이루어져 왔다. 이제까지 응용된 방법을 분류해 보면 難燃劑로 완성된 織物を Post-Finishing 하는 방법, 纖維생성의 마지막 단계인 압출직전에 難燃劑를 高分子에 첨가하는 방법, 纖維의 共重合 및 構造의 화학적 변형방법 등이 있다.

화학적인 변형방법은 高分子 物質과 難燃劑를 화학반응을 통하여 構造를 변형시키므로 難燃性を 증가시키는 방법으로 셀룰로오스와 포스포릴레이손 (Phosphorylation), 포스포노메틸레이손 (Phosphonomethylation)과 폴리에스터의 염소附加反應 등이 있다. 그러나 아직까지 이 방법의 실질적 응용에는 진전이 이루어지지 않고 있다.

共重合反應은 難燃元素 즉 할로젠을 함유하는 單量子를 다른 單量子와 共重合시키므로써 생성된 高分子 사슬속에 難燃劑를 포함하도록 하는 방법으로 브롬화비닐과 아크릴로나이트릴과의 共重合은 좋은 예이다.

위의 방법중에서 Post-Finishing 가공 방법이 織物분야에서 가장 널리 사용되는 방법이다. 織物の 가공에 사용되는 難燃劑는 일반적으로 두가지 부류, 즉 非反應難燃劑와 反應難燃劑로 나누어진다. 이 분류는 織物を 難燃劑로 가공하는 동안 어느 단계에서 이 難燃劑가 織物과 反應을 하느냐에 의하여 구분된다. 非反應 難燃劑에는 많은 무기 및 유기화합물이 있는데 이들의 대부분은 鹽들이다. 反應性 難燃劑로 Post-Finishing 된 織物은 색이 오랫동안 바래지 않는 특징이 있다. 綿에 대한 反應難燃劑로는 APO, APO-THPC, THPC-멜라민요소 THPC-NH₃ 및 (PNCl₂)₃ 등이 있다.

두가지 이상의 高分子 혼합물질로 만들어진 織物에 대한 難燃의 원리는 한성분의 織物에 대한 難燃劑의 원리와 기본적으로 같다. 그러나 이경우 혼합물의 모든 성분들을 難燃시키는 것이 항상 필요하다. 환원하면 難燃劑는 그것들의 효과가 특정 (specific)하기 때문에, 혼합물에 대해서

는 한종류 이상의 難燃劑를 사용하는 것이 필요하다. 예를들면 폴리에스터와 綿의 혼합물에 대해서는 HTPC-DBPP의 두가지 難燃劑를 혼합해서 가용함으로써 폴리에스터와 綿 양물질을 難燃化시킬 수 있다.

3-5. 合成高分子에 대한 難燃劑 가공방법 및 추세

高分子 物質 중에는 폴리테트라플루오로에틸렌 (Polytetra fluoroethylene)이나 폴리이미드 (Polyimide)와 같이 높은 溫度에서 안정한 성질을 가지므로 더 이상 難燃劑를 사용할 필요가 없는 것도 있다. 그러나 대부분의 高分子은 300°C 부근에서 熱分解를 일으키므로 難燃劑를 사용해야 한다. 다음에 열거하는 高分子 物質들은 可燃 이 강하다. 특히 合成纖維와 플라스틱은 이용도가 다양하여 그 사용량이 점점 증가하고 있는 반면에 可燃性이 강하다는 결점이 있다. 따라서 이것들에 대한 효과적이고 永久性을 가진 難燃劑의 연구에 열을 올리고 있다. 현재 널리 사용되는 合成 高分子의 難燃劑가공방법 및 추세에 대해서 간단히 언급해 본다.

(1) 아크릴纖維

아크릴纖維는 熱을 받으면 수축되기 때문에 우연히 點火되기는 힘들다. 그러나 일단 點火되면 격렬하게 燃燒하고 다량의 검은 연기를 발생한다. 아크릴纖維는 따뜻하고, 가볍고, 오래가며, 잘 구겨지지 않고, 햇빛이나 기후 또는 화학약품에 대하여 저항성이 크며 넓은 범위의 색깔로 염색이 쉽게 되기 때문에 시장성이 대단히 좋다. 이와같은 이유 때문에 여러 合成纖維 중에서 아크릴 纖維의 難燃化에 큰 관심을 갖게 되고 이에 대한 보다 나은 難燃劑개발에 집중적인 연구를 하고 있다. 아크릴 纖維의 難燃劑 처리방법에는 共重合方法, 難燃劑 첨가방법, 화학변형 및 Post-Finishing 방법 등이 있다. 여기서 아크릴纖維의 共重合방법이라 함은 難燃性元素를 함유하는 單量體와 아크릴로나이트릴과의 共重合 反應으로 생성된 高分子物質을 폴리아크릴로나이트릴과 물리적으로 혼합하여 難燃性 아크릴 纖維를 얻

는 것을 말한다. 아크릴로나이트릴을 35% 이상 85% 이하 함유하는纖維는 보통 모다크릴섬유 (Modacrylic Fiber)라고 불리우며 이 섬유들은 아크릴섬유에 비해 難燃性이 훨씬 좋다. 이유는 주로 高分子의 構造중에 염화비닐이나 염화비닐리딘 (Vinylidene chloride)이 함유되어 있기 때문이다.

위와 같은 방법으로 만들어진 섬유는 難燃性은 높으나 Sticking Temperature가 낮고 높은 온도에서 수축이 심하게 일어나기 때문에 織物로 사용하기에는 적합하지 않다.

Coover와 Dickey²¹⁾는 염화비닐이나 염화비닐리딘과 폴리아크릴로나이트릴의 새로운 共重合 반응을 발견하여 상술한 결점이 없고 難燃性이 좋은纖維를 합성했다. 그들의 방법은 염화비닐이나 염화비닐리딘을 먼저 유화중합 (Emulsion Polymerization)시키고 여기에 아크릴로나이트릴을 촉매와 함께 넣어서 重合시키는 것이다. 이 밖에도 Wooten과 Shield²²⁾ 및 여러 사람들에 의해서 難燃性 아크릴纖維의 여러가지 특성, 염색성, 흡수성 및 기계적성질을 고려한 重合方法이 개발되었다. 아크릴纖維에 첨가되는 難燃劑는 여러 종류가 있으며 이에 대한 연구는 활발하여 많은 자료가 보고되어 있다^{23, 24, 25, 26)}.

(2) 나일론纖維

할로젠 화합물이나 무기 및 유기인산염과 같이 보통 高分子物質의 可燃性을 줄이기 위해서 사용되는 難燃劑들이 나일론이나 나일론 混合纖維에 대해 거의 難燃劑 역할을 하지 못하는 것이 알려졌다. 나일론은 전혀 다른 메카니즘으로 연소하기 때문에 나일론의 難燃劑는 전혀 다른 의미에서 개발되어야만 한다. 문헌상에 나타난 나일론의 難燃劑 加工方法은 치오요소 (Thiourea)와 포름알데히드 응축물의 Post-Finishing 방법이 알려져 있으며 이것 역시 만족할 만한 효과를 얻지 못하고 있다^{27, 28, 29)}.

(3) 폴리에스터纖維

폴리에스터纖維는 질기고, 쉽게 늘어나거나 수축하지 않고 염색이 잘 되며 대부분의 화학약

품에 대해서는 저항성이 크다. 따라서 양복, 양말, 셔츠 및 가구에 널리 사용된다. 이렇게 널리 사용되는데 반해서 難燃劑에 대한 연구자료는 많지 않다. TBP나 DBPP의 難燃劑로 Post-Finishing 방법이 알려져 있고 50/50의 폴리에스터와 綿의 混合纖維에 대해서는 THPC-DBPP의 Post-Finishing 방법이 사용된다. 현재 폴리에스터 사용량이 놀라울 정도로 증가되기 때문에 폴리에스터와 難燃性纖維의 混合 및 難燃劑 加工방법이 활발히 진행중이다.

(4) 폴리에틸렌

폴리에틸렌은 다음과 같은 방법에 의해서 難燃效果를 증가시키고 있다.

- 가) 염화폴리에틸렌과 같이 할로겐화시킨다.
- 나) 염화파라핀 (Chlorinated Paraffine)과 같은 할로젠을 함유하는 화합물을 첨가한다.
- 다) 할로젠의 難燃效果를 증가시키기 위해서 Sb_2O_3 를 첨가한다.
- 라) 인 화합물과 할로젠의 시너지즘 효과를 이용한다.

(5) 폴리프로필렌

폴리프로필렌 역시 可燃性이다. 다음과 같은 방법으로 難燃效果를 높인다.

- 가) 염화파라핀 등의 할로겐화합물을 첨가한다.
- 나) Sb_2O_3 -할로젠의 시너지즘 효과를 이용한다.
- 다) 인 화합물-할로젠의 시너지즘 효과를 이용한다.

(6) 염화폴리비닐

염화폴리비닐은 염소를 50%나 함유하므로 그 자체가 難燃劑이다. 그러나 유연성을 높이기 위해서 프탈레이트 (Phthalate) 등과 같은 可燃性 可塑劑 (Plasticizer)를 사용하기 때문에 염소의 함량이 감소하여 可燃性이 증가한다. 따라서 다음과 같은 방법을 사용하여 可燃性의 증가를 억제한다.

- 가) 可塑劑의 역할과 빛에 대한 저항등의 성질을 감소시키지 않는 포스페이트 (Phosphate)와 같은 可塑劑를 사용하는 방법을 발전시킨다.

나) 할로젠화 파라핀, 비페닐(Biphenyl) 등과 같은 이차 可塑劑(Secondary Plasticizer)를 사용한다.

다) 可塑劑 형성시에 Sb_2O_3 를 사용한다.

(7) 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐알콜

가) 포스페이트(Phosphate)를 可塑劑로 사용한다.

나) 염화파라핀과 같은 이차可塑劑를 사용한다.

다) 인이나 할로젠 함유의 單量體와 共重合시킨다.

(8) 폴리스틸렌

가) 염화 화합물을 가한다.

나) 폴리스틸렌 사슬에 할로젠화 화합물을 화학적으로 결합시킨다.

4. 시험방법

여러가지 高分子物質의 可燃性에 대한 흥미가 고조됨에 따라 일정한 시험규격을 정하고 그것을 대부분의 응용분야에 이용하고 있다. 그러나 연구자들은 계속 實際狀況과 연관시킬 수 있는 시험방법을 찾는데 고심하고 있다. 예를들면 항공기연료가 機體에서 燃燒하는 경우의 시험에서는 實際火災 條件과 실험실 시험방법과는 거의 아무런 연관성도 찾을 수 없다. 그렇지만 소규모의 실험실적 시험이 實際的 條件과 일치하는 경우도 많다. 어떤 분야에서는 대규모의 시험을 해야 할 필요성이 있을 경우도 있으나 이 때에도 소규모 시험을 거침으로 실험실 시험과의 연관성을 찾을 수 있다.

현재까지 많이 이용되고 있는 시험방법 및 그 방법의 특성을 열거해 본다. AATCC-33-1962 시험방법은 難燃劑로 처리되지 않은 織物類의 點火容易도와 燃燒速度를 측정하여 可燃性을 비교하는 방법이다. 이 시험은 일반적인 織物類의 시험이나, 可燃性이 높은 織物에 사용하여 착용시 點火가 되면 강렬하고 급격히 燃燒되기 때문에 위험성을 내포하는 織物을 분류한다. 그러나 평가 범위는 의복으로 사용되는 織物類에 한한다.

AATCC 34-1969 수직탄화방법도 널리 사용

되며 이것은 앞절에서 언급했다. 건축자재의 표면 燃燒特性을 측정하기 위해서 사용되는 ASTM-84 시험은 벽이나 천정표면의 마무리칠을 위해서 사용되는 플라스틱의 可燃性을 측정하는데 사용된다. 얇은 시이트나 필름형태로 된 유연한 플라스틱 시험을 위해서는 ASTM D-568 시험방법을 이용하며 플라스틱의 폼이나 판은 ASTM D-1692 시험방법을 이용한다. 또 시이트나 플레이트 電熱材의 可燃性에 대해서는 ASTM D-229 시험방법에 수록되어 있다. Fennimore와 Martin의 의해서 창안된 酸素指數 시험방법은 가장 널리 사용되어지고 있는 시험방법이다.

최근 Miller의 연구진은 "Wheel-fed 시험방법"을 개발하였는데 이것은 고정된 위치에 불꽃을 유지시키면서 적당한 속도로 시편을 움직이므로 불꽃의 전과 속도를 결정하는 것이다. 이 방법으로는 보강제를 사용하지 않고도 可溶性織物에 대하여 상당히 정밀한 자료를 얻을 수 있었다. 點火溫度는 DSC나 TGA에 의해서 얻을 수 있으며 더 産業的規模의 시험이 요구되는 경우에는 Setchki Ignition 시험(ASTM D-1929)방법이 유용하다.

煤燃密度 시험은 큰規模의 시험일때는 Steiner Tunnel Test를 사용하고 실험실規模의 시험은 Rohn과 Hass의 XP-2시험(ASTM-2843) 및 NBS Smoke Chem.가 널리 사용되고 있다.

5. 結 論

合成纖維의 소비가 증가하고 새로운 高分子物質들이 계속 개발됨에 따라 효과적인 難燃劑의 필요성이 고조되어 가고 있다. 難燃劑 및 그 가공방법의 개발은 纖維 및 高分子의 특성, 흡습성, 기계적성질, 염색성, 약품 및 햇빛에 대한 저항성 등을 저하시키지 않으면서 難燃性을 증가시켜야 한다는 어려움이 있다.

綿에 대해서는 難燃劑 및 難燃劑의 가공방법이 많이 연구되었고 또 알려져 있으나 合成纖維에 대해서는 아크릴纖維를 제외하고는 다른 合成纖維에 대해서는 Post-Finishing 방법만이 잘 알려져 있을 뿐이다. 그의 高分子物質에 대해서

는 難燃劑 및 그 가공방법이 많이 연구되어 있으나 아직도 많은 문제점을 내포하고 있다. 따라서 纖維, 高分子物質 및 化學藥品의 제조업자와 연관연구소에서는 성능이 좋고 저렴한 難燃劑개발 및 그 가공방법에 대한 연구가 활발히 진행 중이다.

한국에서도 可燃物質의 難燃化문제는 선진 제국들과의 수출경쟁의 관점에서는 물론 소비자들의 인명 및 재산의 손실을 보호하는 입장에서 심각히 다루어져야 하며 조만간 입법화 되기를 기대한다. 한편, 이 문제를 다루는 업체, 연구소 및 실험실 등이 하루속히 속출하여 좋은 성과를 거두어야 될 줄 안다.

끝으로 실제 사용중에 있는 防炎페인트, 防炎樹脂 및 難燃纖維의 예를 몇개 실어둔다.

Table 10. Fire retardant paints

1)		
	Wt. /100 gal. (lb)	Vol. (gal.)
Total pigment/7.8 Vol. % Sb_2O_3	855.50	26.96
Alkyd resin	229.00	29.00
Petro-leum spirits	281.00	43.05
Lead naphthenate	7.80	0.8
Cobalt naphthenate	1.00	0.12
Magnesium naphthenate	0.50	0.06
* 60% Pigment volume		
2)		
	lbs.	
Titanium dioxide	200.00	
Starch	65.00	
Ammonium Phosphate	380.00	
Aminoacetic acid	100.00	
Alkyd resin solution, 50%	280.00	
Silicon resin solution, 60%	104.00	
Mineral spirits	70.00	
Cobalt naphthenate, 2%	7.00	

References

- 1) U. S. Navy Dept. Specification 52, P22A, June 15, 1946
- 2) T. M. Murry, F. Liberti and A. O. Allen, Adv. Chem. Sev. 1953

Table 11. Fire retardant polymers

1) Fire retardant polyester molding resin

Application: Reinforced plastics

	Wt(lbs.)
Non-halogenated resin	100.00
Chloro Wax-70	15.00
Antimony Oxide phosphate	15.00
Benzoyl Peroxide Paste	2.00

2) Fire retardant epoxy resin

	Wt(lbs.)
Epirey 510	60.00
Versamid	40.00
Tris/2, 3-dibromopropyl	15.00

References

- 1) Diamond Shamrock Tech. Bul. on Chlorowax
- 2) C. P. Farley, Monsanto Co., Detroit lecture, Match 23, 1971

Table 12. Flame retardant fibers

1)

	%
Acrylonitrile	73.00
Vinylidene Chloride	15.00
Vinyl Acetate	6.00
Acrylamide	6.00

2)

	%
Acrylonitrile	63.90
Vinylidene Chloride	32.50
Vinyl Bromide	3.60

Reference

- 1) Monsanto Co., Neth. Pat. 6,515,911, June 8, 1966
- 2) Monsanto Co., Belg. 674,638,674,639 Dec. 31, 1965
G. Palethorpe, U. S. 3,487,058, Dec. 30, 1969

감 사

이 原稿를 脫稿하기까지 많은 手苦와 提議를 아끼지 않으신 洪陵機械工業會社의 許炳基씨와 Du Pont會社의 崔東明씨에게 深深的 謝意를 表하며 이와같은 研究論文의 執筆이나 學會活動들을 관대히 許諾한 洪陵機械工業會社에 感謝를 드립니다.

References

1. Textile Flammability and Consumer Safety, gdi Occasional Publication No. 45, 1969, Ruschlikzon-Zurich.
2. E. P. Martin, Ciba Rev. No. 4 (1969).
3. AATCC Tech. Mannal, 1971, P204-205
4. E. B. Nielson and H. R. Richards, *Text. Chem. Color.*, **2** (4), 78 (1970)
5. B. Miller et al, Proceedings of the Third Annual Meeting, Information Council on Fabric Flammability, New York, Dec. 1969, P. 116.
6. C. P. Fenimore and F. J. Martin, *Mod. Plastics*, **44**, (November 1966) 141.
7. G. C. Tesoro et al., *Text. Res. J.* **40** (1970), 430.
8. J. J. Willard and R. E. Wondra, *Text. Res. J.* **40** (1970), 203.
9. B. Miller and C. H. Meisen, Jr., *Text. Chem. Color.*, **2**(12) (1970), 35.
10. J. Dipietro et al., *Text. Chem. Color.*, **3**(2) (1971), 45.
11. T. E. Hendrix et al., *Text. Res. J.* **41** (1971), 954.
12. F. J. Raring and A. J. Bartosic, "Evaluation of the XP2 Smoke Density Chamber", Symposium on Fire Test Methods.
13. W. G. Wooten Jr. and D. J. Shields, U. S. Patent 2, 879, 256 (1959).
14. Mechanisms Associated with Polymer Combustion and its Suppression, Paul C. Warreu.
15. Antimony-Halogen Synergistic Reactions in Fire Retardants, James. J. Pitts.
16. G. C. Tesoro, *Text. Res. J.*, **39** (1969), 180.
17. C. E. Miles, H. L. Vandersall and J. W. Lyons, A. C. S. Div. Org. Coatings Plastics Chem. Papers 28, No. 1, 237-242.
18. R. C. Nametz, *Ind. Eng. Chem.* **59**, No. 5, (May 1967) 99-116.
19. H., J. Piechota, *Cellular Plastics* 1, No. 1, (Jan. 1965) 186-199.
20. C. J. Hilado, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* **7**, No. 2, (June 1968) 81-93.
21. H. W. Coover Jr. and J. B. Dickey, U. S. Patent 2,763,631 (1956).
22. Neth. Appl. 6,517,189 (Monsanto Co.) (1966).
23. H. W. Coover Jr., U. S. Patent 2,827,474 (1958).
24. G. Palethorpe, U. S. Patent 3,318,978 (1967).
25. P. R. Graham, U. S. Patent 2,881,147 (1957).
26. E. Folksdorf, German Patent 1,036,463 (1958).
27. H. Robinette, Jr., *Mod. Text. Mag.*, **38** (6), 46/48 (1957).
28. D. O. Douglas, *J. Soc. Dyers. Colour.* **73** (1957), 258.
29. L. J. Moretti and W. N. Nakajima, U. S. Patent 2,922,726 (1960).
30. AATCC Test Method 33-1962.
31. L. G. IMHOF and K. C. STUEBEN, Evaluation of the Smoke and Flammability Characteristics of Polymer System.
32. A STUDY of Fire Retardancy of Polyests/Cotton Proceedings of the American Association of Textile Chemists and Colorists.
33. Flammability Hand Book For Plastics, Technomic Publishing Co. Inc. 750 Summer

St., Stamford, Conn. 06902, U. S. A

34. Fire Retardant Formulations Hand Book,
Technomic Publishing Co, Inc. 265W. State
St., Westport, Conn. 06880, U. S. A.
35. 한국의 화학공업과 방향(이화영) 1977.

著 者 紹 介

著者は 서울工大 化工科를 마친후 New York
大學校에서 物質移動學을 修學하였으며 New York

大學校, Cooper Union 理工大學에서 講師 助教
授를 歷任한 후 Du Pont 會社에서 고분자 및 섬
유분야의 開發業務에 다년간 從事하였다.

1968년이래 International Chemical Engineering
Journal의 諮問理事, Du Pont 會社의 Process
Design Manual 編輯委員등 學會 및 編輯活動을
해왔으며, 1977년 科學의 날에는 洪陵機械工業會
社에서 推進體開發에 대한 그의 功勞를 基礎로
大統領表彰을 받은바 있다.