

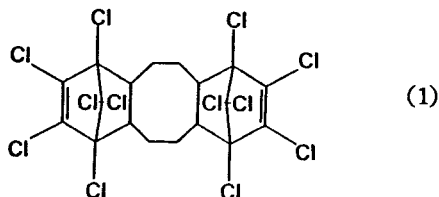
고분자난연제에 대한 전망

합성고분자가 출현하기까지 천연식물의 난연제로서 수용성무기염이 주로 사용되어왔다. 그러나, 이 무기염들은 대개 소수성물질들에는 적절치않아 최근에는 고분자물질과 상용성이 있는 난연제 개발에 치중하고 있다. 이 분야에 있어서 최근의 주요한 개발로서는 i) canvas처리용의 염화파라핀, 산화안티몬, 그리고 binder의 개발, ii) 염소원자를 가지는 불포화 polyester 등과 같은 반응성 난연제의 개발, iii) filler 형태의 난연제 개발, iv) 고분자물질의 난연성을 평가하는 oxygen index법 개발, v) 팽창하는 난연 system의 개발, 그리고 vi) 고유하게 난연성을 가지고 있는 고분자의 합성 등을 들 수 있다.

제2차 세계대전중 군인들은 난연성이나 방수효과를 가지는 텐트를 필요로 했으며 따라서 염화파라핀, 산화안티몬, 바인더를 조합한 형태의 처리제가 개발되었다. 특히, 상승효과를 가지는 할로겐-안티몬 조합은 고분자물질에 난연성을 부여함에 있어 상당히 효과적이었으며 그 당시 성행하였던 무기염들을 대신하여 사용할 수 있는 최초의 유기할로겐 화합물이 되었다. 이러한 새로운 형태의 난연제는 2차 세계대전중 개발되었던 PVC와 불포화 polyester 등에 즉시 사용되어졌으며 상당히 좋은 난연효과를 나타내었다. 그러나, 염화파라핀의 가소제 성질은 polyester의 물성을 저하시킬 뿐만 아니라 어떤 조건하에서는 썩어나가 버리기 때문에 난연성이 저하되거나 없어져버리기도 했다. 따라서 이러한 결점을 보완하기 위해 반응성 난연 system 개발을 필요로 했으며 polyester 합성이나 제조시에 화학반응을 일으켜서 polyester에 영구적인 난연성을 부여해 줄 수 있는 단량체를 필요로 했다.

1950년대 초기에 Hooker Electrochemical회사는 반응성 단량체인 chlorendic산(1)을 합성하여 polyester 제조에 사용함으로써 반응성 난연제를 함유한

첫번째 난연 polyester 제조에 성공하였다.



이러한 개발은 결국 여러가지의 반응성 할로겐 또는 인을 함유한 단량체들 즉 tetrabromophthalic anhydride, chlorostyrene, tetrabromobisphenol A 등과 같은 단량체개발을 촉진시켰으며 여러 축합고분자물질에 광범위하게 사용되어져 왔다.

그 이후 polyethylene, polypropylene, 그리고 nylon등이 개발됨에 따라 새로운 난연system이 필요하게 되었으며 염화파라핀이나 반응성 단량체등과 같은 접근방식은 이들 고분자물질의 주요물성중의 하나인 결정성을 낮추거나 파괴시키기 때문에 사용되어질 수가 없었으며 특히 염화파라핀은 이들 고분자물질의 높은 성형온도에서는 열적으로 불안정하기 때문이다.

따라서 1965년에는 충전제 역할을 하는 불활성 난연제의 개발이 시도되었으며 두 종류의 접근방식이 개발되었다. 그 중 한가지는 cyclooctadiene과 hexachlorocyclopentadiene으로부터 제조되었으며 열적으로 안정하고 용매에 녹지않는 chlorocarbon의 합성이다. 이 열적으로 안정한 탄화수소물의 우수한 내용제성 때문에 대부분의 열경화성 플라스틱에 혼합되어 사용되어졌으며 제조시 분해나 변색등을 유발하지도 않는다. 또 높은 염소의 함량(무게비 65.1%)과 충전제와 같은 성질은 원래 고분자물질의 열변형온도나 굴곡강도를 향상시키며 내수성이나 전기

저항성도 약화시키지 않으며 어떤 조건하에서도 빠져나가지 않는다.

또 다른 한가지 방식은 난연 충전제로 alumina의 사용이며 화염속에서 물이 수증기 상태로 빠져나와 과열된 고분자물질의 표면을 식혀주며 아울러 산소와의 접촉을 차단시킴으로서 고분자물질에 난연성을 부여하는 것이다. 이 알루미늄의 상대적으로 낮은 분해온도(245~320°C) 때문에 불포화 polyester와 같이 낮은 공정온도를 요구하는 곳에 많이 사용되어 진다.

고분자물질에 있어서 이 알루미늄의 저렴한 가격이나 소수성 또는 보강성을 준다는 점에 있어서는 유리한 편이다. 그러나 난연성을 부여하기 위해서는 많은 양의 알루미늄이 요구되는 polyolefin계에서 제조공정이 어렵거나 불가능해지기 때문에 사용의 제한을 받는다.

이 난연 system의 가장 큰 장점은 smoke 발생이 적고 화염속에서 열분해시 할로젠화 수소와 같은 가스가 발생하지 않는다는 것이다.

Oxygen Index 측정방법

Fenimore와 Martin이 oxygen index test(OI)를 소개하기전까지는 난연성 고분자의 연구는 요구조건에 따라 수많은 측정방법에 의존했으며 따라서 측정결과는 단지 연소하거나 자체소화되는 현상만 관찰했기 때문에 어느 한 조건에 통과한 것도 더 까다로운 조건하에서는 통과하지 못하는 현상을 보게되며, 게다가 요구되는 측정시료도 필름에서부터 코팅물질이나 발포 또는 경질플라스틱까지 다양하기 때문에 이 모든 것이 시료의 연소성에 영향을 미치게 된다.

OI 측정방법은 한 조각의 고분자시료를 수직으로 매달아놓고 산소와 질소의 혼합기체를 밑에서 위로 불어넣는다. 그런 뒤 시료 윗 부분에 불을 붙인다.

OI는 $\frac{O_2}{O_2 + N_2} \times 100$ 으로 표기되며 그 물질이 더 이상 자체소화 할 수 없는 시점에서의 산소의 부피비를 말해준다. 이제 모든 물질에 OI값을 지정할 수 있으

Table 1. Limiting Oxygen Indexes of Various Materials

Material	OI, %
Polyoxymethylene	15
Candle	16
Polymethylmethacrylate	17
Polypropylene	17
Polystyrene	18
Chlorinated polyether	23
Polycarbonate	27
Polyphenylene oxide	29
Polyvinyl chloride (no plasticizer)	45
Polyvinylidene chloride	60
Carbon	65
Polytetrafluoroethylene	95

며 그 물질이 순수한 산소가스 존재하에서 연소할 수 있는 한 그들의 상대연소성을 다른 물질과 비교할 수가 있다. 이러한 OI값의 간단한 결정방법은 상대적인 연소성추정을 용이하게 하기 때문에 난연 연구에 상당히 유용하게 사용되고 있다. 여러 물질의 OI값이 Table 1에 나타나 있으며 이중 특히 관심을 끄는 것은 탄소의 상대적 위치이며 65라는 높은 OI값을 가지고 있기 때문에 연소성이 큰 고분자물질의 연소성을 감소시키는데 흔히 사용되어져 왔다.

한편 실험중 실온에서는 연소하지않는 난연물질에 대해서는 온도를 올려서 측정하는 연구도 행해지고 있다. Fenimore와 그 연구진들은 난연계의 mechanism을 규명하는 데 있어 산소/질소나 일산화질소/질소 기류하에서의 OI값을 비교하는 등의 OI측정 조건을 사용하고 있다. 이렇게 연구하는데 있어 하나의 수단으로 유용하게 사용되고 있으나 이 측정조건과 실제 화재상태와는 상당한 거리가 있고 실제현장에 있어서 물질의 난연성을 결정하기 위해서는 대규모의 측정장비를 필요로 하고 있다.

팽창하는 난연계

탄소원자의 비교적 높은 OI값은 최근 팽창하는 난

연계의 개발을 가져왔으며 연소성이 큰 고분자물질들에 대해서는 분해시 물질의 기본골격을 탄소질의 숯으로 바뀌도록 도와주거나 첨가제 혼합물속에 탄소성분을 넣어줌으로써 난연성으로 바뀌어질 수 있다. 따라서 20 또는 그 이하의 OI값을 가지는 고분자 물질은 대부분의 난연계가 요구하는 25 내지 30의 OI값으로 바뀌어진다. 이 방법은 첨가제가 적게 들어가고 할로젠화 수소가 발생하지 않으며 또 할로젠/산화안티몬의 연소시 발생하는 진한 연기의 양을 줄일 수 있다.

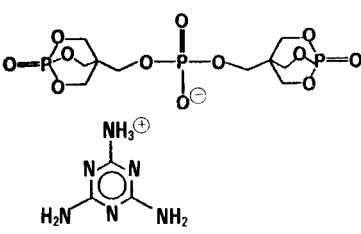
다수산기를 가진 유기화합물과 산성촉매와 가스를 형성하는 성분들의 배합은 열에 의해 팽창을 한다. 비록 이러한 배합물이 연소성 물질에 사용되었을 때 우수한 난연 보호막을 형성한다는 것은 잘 알려진 사실이지만 고분자물질에 혼합하여 사용하는 것은 최근의 일이며 좋은 결과를 얻기 위해서는 고분자 물질의 화학 조성과 여러 성분의 적재량 및 수를 잘 조절해야 한다. 이 팽창하는 난연계와 상업적으로 많이 사용되는 할로젠/산화안티몬의 유효성 비교가 Table 2에 나와 있다. 그 첫번째인 melabis계는 위에서 언급한 세성분을 가지고 있으며 물에 녹지않고 열적으로 안정한 첨가제와 섞어서 polypropylene과

잘 배합시킴으로서 분해를 일으키지 않고 사출성형을 할 수 있다. Table 2에서 보는바와 같이 UL 94 연소성시험의 V-O 등급을 받기 위해서는 melabis계가 20%의 적재량을 필요로하는 반면에 cycloaliphatic chlorine/산화안티몬계는 48%를 필요로 한다. 또 polycarbonate의 경우 ASTM D635의 난연성시험에 통과하기 위해서는 단지 1%내외의 방향족 금속숯화물(산 형성 성분)만을 필요로 한다. Propylene의 경우도 magnesium stearate와 실리콘오일 그리고 보강재 talc 및 decabromodiphenyl oxide(사출성형 향상제)를 함유한 난연계를 적용할 때는 할로젠/산화안티몬계가 사용하는 양의 절반정도만을 필요로 한다.

내열성 고분자

고분자물질의 난연성을 다루는데 있어서 연소시 아주 높은 난연성을 보여주는 방향족 고분자를 언급하지 않을 수 없다. 비록 페놀수지와 폴란수지의 난연성은 잘 알려져 있으나 열적으로 안정한 선형 고분자물질의 경우 화학구조만 잘 조절한다면 보강제나 오랜 경화시간이 필요없이도 아주 우수한 내열성

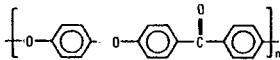
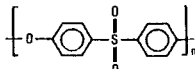
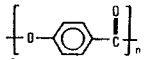
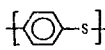
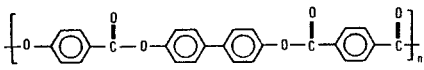
Table 2. Some Representative Intumescent Flame-Retardant Systems

FR System	Recommended Application	Approx. Loading(wt.%) Level Required for V-O Designation via UL-94 ^b	Oxygen Index
 MELABIS	Polypropylene	20	—
Aromatic Sulfonate	Polycarbonate	1 ^a	—
Magnesium Stearate/Silicone/Talc	Polypropylene	21.8	30
Cycloaliphatic Chlorine Antimony Oxide	Polypropylene	48	26

^a This composition has only a SE rating by ASTM D 635.

^b UL 94(1980) Underwriters Laboratory class V-O specifies that a specimen placed on a layer of surgical cotton and ignited burn no longer than 10 s and not ignite the cotton.

Table 3. Some Thermally Stable Polymers

Chemical Structure	MP, °C	T _g , °C	Oxygen Index	UL-94 Rating
	427	—	—	—
	334	—	35	VO5V
	—	190	30	—
	285	88~93	46~53	VO
	421	369	42	VO

을 나타낼 수 있다. 그러나 완성된 제품들은 비싸며 또 특별한 제조기술을 사용해야 하기 때문에 향후에는 경제성을 제쳐놓은 매우 독특한 분야에만 사용될 것이다. 몇가지 대표적인 상업생산품의 열적 및 연소특성을 Table 3에 나타내었다. 이들 고분자물질의 OI값을 보면 이들은 충분한 자체소화력과 UL-94시

험의 V-O등급을 가지고 있다. 그 중에는 연소조건 하에서도 고유의 성질을 잃지 않고 또 연기나 독성 가스를 많이 발생하지 않으면서 오랫동안 견딜 수 있는 고분자물질도 있다.

(CHEMTECH November 672-676(1990))

(제일합섬 김순식)