

高分子材料의 難燃化 技術(Ⅱ) (難燃化 技術의 實際應用)

許 東 燮*

前號, 고무學會誌 17卷 1號, p.22 (1982) “高分子材料의 難燃化 技術(Ⅰ), 難燃劑의 種類 및 效果”에 이어 實際 應用 技術을 살펴보기로 한다.

5. 難燃化技術의 實際 應用

難燃化製品의 實際 製造技術에 앞서 難燃化技術上 基本 留意點을 생각해 보자.

前號에서도 言及한바 처럼 polymer의 종류도 많고

各 polymer에 적합한 難燃劑를 選定하는 것도 중요하지만 polymer의 熱分解曲線과 難燃劑의 熱分解曲線을 適合하도록 行함은 더욱 중요하다. 만일 그 熱分解曲線이 달라지면 難燃材의 多量 添加로도 非效果의이 된다. 다행히도 最近에는 難燃劑 生産業者가 難燃劑의 TGA (Thermal Gas Analyzer) 曲線을 제시하고 있으므로 選定 및 使用에 아주 편리하다. 代表的인 難燃劑의 TGA값을 表 15에 나타냈다.

PE, PP등은 합성고무에 比하면 加工溫度가 비교적

表15 難燃劑의 TGA 값

| 難 燃 劑 | 할로겐 含量 (%) | 무게 감소(%) | | | | | | |
|-------------------------------------|------------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | 175°C | 200°C | 225°C | 250°C | 275°C | 300°C | 325°C |
| Hexabromocyclodecane | 76.3 Br | 1.5 | 4.5 | 26 | 92 | — | — | — |
| Tris(2, 3-di-bromopropyl) phosphate | 68.8 Br | 8 | 9 | 12 | 23 | 56 | — | — |
| Octabromo-di-phenyl ether | 81.4 Br | 2 | 2 | 2 | 3 | 5 | 12 | 34 |
| Hexabromo-di-phenyl ether | 76.5 Br | — | 0.8 | 3 | 8 | 20 | 48 | — |
| Dechlorane | 78.0 Cl | — | 1 | 4 | 13 | 32 | 67 | — |
| Dechlorane+plus 25 | 65.0 Cl | — | — | — | 0.5 | 2 | 5 | 14 |
| Dechlorane+plus 602 | 69.0 Cl | 0.3 | 1.5 | 3 | 8 | 27 | 86 | — |
| Chloro wax | 70.0 Cl | 2 | 3 | 3.5 | 4 | 6 | 18 | 60 |

높기 때문에 加工溫度에서 安定한 難燃劑를 선택하여야 한다. 다시말하면 加工溫度에서는 安定하고 연소시에는 分解反應이 效果의으로 일어나는 난연제가 선정되어야 한다(그림 9).

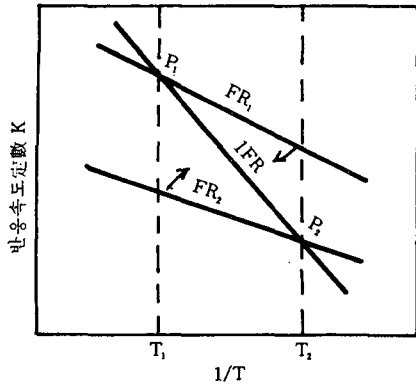
또 難燃劑를 添加하면 大部分의 경우에 物性이 低下된다. 特히 昇華性 難燃劑는 加熱劣化後의 polymer 物性低下가 甚하다는 것은 잊지 말아야하고 또 細粒子일수록 難燃效果는 좋지만 分散의 均一性을 항상 고려하여야 한다.

耐熱性이 우수한 難燃性 配合物을 제조할 때는 브롬系보다 염소系를 選擇하여야하고 脂肪族系보다는 環狀脂肪族系, 芳香族系를 사용하는 것이 좋다. 또 磷系는 液狀인 것보다 固狀의 것이 熱安定性이 높다.

UL規格에서 문제시되고 있는 drift性은 plastic의 경우에는 피할 수 없는 문제점이지만 연소계 環狀脂肪族 難燃劑를 사용하면 硬化現象에 依하여 改善되는 수도 있다.

難燃化技術에서 가장 중요한 것은 難燃劑의 相乘效果로서 現在까지는 삼산화 안티몬과 할로겐계 난연제, 酸化錫水和物과 할로겐계 난연제, 磷系 難燃劑와 질소

*國立工業試驗院 高分子化學科長, 理學博士



T₁: 열분해 온도
 T₂: 가공 온도
 P₁: 열분해 온도에서 요망하는 분해 속도
 P₂: 가공 온도에서 요망되는 분해 속도
 FR₁: 加工安定성은 나쁘고 難燃效果는 우수한 難燃劑
 FR₂: 加工安定성은 좋고 難燃效果는 나쁜 難燃劑
 IFR: 理想的인 難燃劑

그림 9. 效果的인 難燃劑의 分解舉動

화합물, 흡탈로겐 난연제와 radical 發生劑 등의 조합이 많이 사용되지만 polymer의 종류에 따라 選定되어야 한다.

또 polymer blend로 難燃化를 행할 때는 耐 burning particle性, 耐熱性, 機械的性質 등을 고려할 경우에 有效한 방법으로서 염소화폴리에틸렌(chlorinated polyethylene, CPE)이 대표적인 blend材料로 사용되고 있다. (그림 10)

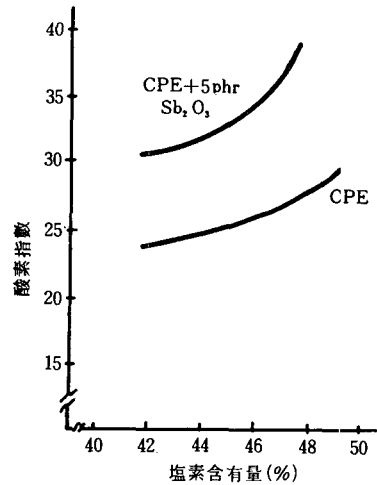


그림 10. Chlorinated PE의 鹽素含有量과 難燃性

앞으로 難燃劑에 대한 安全衛生上의 문제를 고려한다면 수산화알루미늄이 그 대표적인 것으로서 無機系 難燃劑의 이용이 늘어날 것이다(表 16).

難燃化에 있어서 보통은 加工性이 떨어지므로 加工設備 및 條件도 검토하여야 할 것이며 難燃劑로 인한 金型腐蝕의 방지(防鏽劑를 도포하는 것이 보통임)도 생각해야 한다.

難燃化 配合物은 bloom되기 쉬운 단점이 있어 表面의 變色, 色相의 不安定도 있어서 안된다. 특히 蒸氣加黃(架橋), 放射線 加黃의 경우에 현저하다.

表 16 無機含水化合物의 熱的性質

| 名 稱 | 化 學 式 | 비 중 | 結合水量 /mol (%) | 분해 온도 (°C) | 總吸熱量 (cal/g) |
|-----------|---|-----------|-----------------|--|--------------|
| Hydrite | Al(OH) ₃ | 2.42 | 34.5 | 200 | 470 |
| 탄산칼슘 | CaCO ₃ | 2.60~2.71 | 59.9 | 880~900 | 429 |
| 水和石膏 | CaSO ₄ · 2H ₂ O | 2.32 | 20.9 (Ig. loss) | 128(- $\frac{2}{3}$ mol) 163(- $\frac{1}{2}$ mol) | 164.5 |
| 硼酸亞鉛 | Na ₂ O · 2B ₂ O ₃ · 5H ₂ O | 2.65 | 14.5 | 330 | 147.8 |
| 硼酸바리움 | BaO · B ₂ O ₃ · H ₂ O | — | 7.5 | — | — |
| 硼 砂 | Na ₂ O · 2B ₂ O ₃ · 10H ₂ O | 1.72 | 47.2 | 62.5(-5mol) | 89.2 |
| 카오린 · 클레이 | Al ₂ O ₃ · 2SiO ₂ · 2H ₂ O | 2.50~2.60 | 13.9 | 500 | 136 |
| 明礬石 | K ₂ O · 3Al ₂ O ₃ · 4SO ₃ · 6H ₂ O | 1.76 | 13.2 | 650 | — |
| 鹽基性탄산마그네슘 | 3MgCO ₃ · Mg(OH) ₂ · 3H ₂ O | 2.16 | 19.7 | — | — |
| 수산화칼슘 | Ca(OH) ₂ | 2.24 | 24.3 | 450 | 221.8 |

6. 고무의 難燃化技術의 實際

原料고무는 플라스틱과는 달리 各種 配合藥品을 多量 添加할 수 있으므로 難燃劑의 添加에 의한 難燃化는 비교적 용이하다.

原料고무를 構造의 으로 보아 難燃性 有無로 구분한다면 3가지로 大別된다.

- ① 可燃性……炭化水素系고무
- ② 難燃性……할로젠 含有고무
- ③ 可燃性·難燃性……主鎖에 炭素 以外の 原子를 함유한 고무

위에서 炭化水素系 고무로서는 NR, SBR, BR, IIR, NBR, EPR고무 등이 있으며, 이들은 極히 可燃性 고무로서 高무를 難燃化한다고 하면 바로 이들 炭化水素系고무의 難燃化가 문제된다⁵⁻⁶⁾. 이들 炭化水素系 高무의 酸素指數가 19~20인데 비하여 일반 難燃性 고무는 酸素指數가 24~25이상이 된다.

고무의 難燃化도 原料고무의 熱分解曲線(그림 11)을 확인하고 難燃劑의 分解溫度를 一致시키는 것이 重要한 것이다.

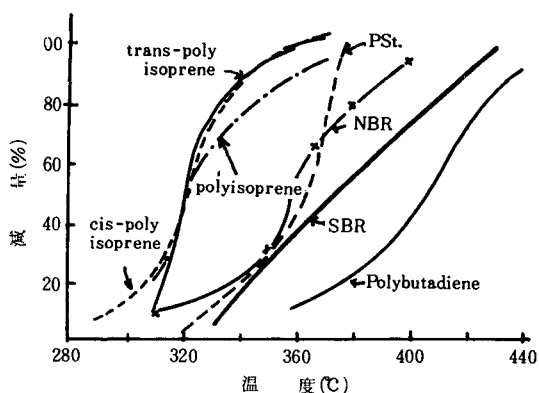


그림 11. 고무의 熱分解曲線

炭化水素系 고무에 많이 사용되는 難燃劑와 實用 배합고무의 難燃系를 表 17 및 18에 수록한다.

Polymer blend에 의한 고무의 難燃化도 效果의인 方法으로서 잘 이용되고 있다. 代表的인 polymer로는 鹽素化 PE이고 EPR, EVA등도 相溶性이 좋다.

이들의 難燃性은 添加量의 增加에 거의 比例된다. 또 共架橋(加黃)이 가능하고 熱劣化時의 bleeding 및 揮散등이 적으므로 (一部 難燃劑에서는 熱劣化時의 揮散性이 큼) 難燃性 低下가 적다. 또 液狀 CR를 可塑劑 代身으로 使用하는 경우도 있다.

表 17. 炭化水素系 고무용 難燃系의 代表例

| 添 加 例 |
|---|
| Organochlorine compd. (Compounds의 약자) |
| Organochlorine compd., Sb ₂ O ₃ |
| Organochlorine compd., Zn-borate, Ca-borate, Fe-oxide. |
| Organochlorine compd., NH ₄ Br, red phosphorus. |
| Organochlorine compd., Sb ₂ O ₃ , Zn-borate. |
| Orocagnhlorine compd., Al(OH) ₃ . |
| Organobromophosphates. |
| Organobromophosphate, aromatic bromides, Sb ₂ O ₃ , NH ₄ Cl, |
| Organohalophosphates, Sb ₂ O ₃ , organochlorine compd., Al(OH) ₃ , |
| Aromatic bromides, Al(OH) ₃ . |
| Organobromine compd., Plus radical generators. |

表 18. 各種 고무配合用 難燃系와 酸素指數

| 각종 고무配合 | 酸素指數 | 適正 難燃系 |
|--------------|-------|--|
| NR | 19~21 | } 염화파라핀, Sb ₂ O ₃ |
| SBR | 19~21 | |
| EPR | 19~21 | } Sb ₂ O ₃ , Zr-酸化物 |
| 難燃 EPR | 25~30 | |
| CR | 38~41 | } Al(OH) ₃ , CaCO ₃ , TCP |
| 難燃 CR | 40~59 | |
| Hypalon | 26~30 | } Sb ₂ O ₃ , Dechlorane+315, |
| 難燃 Hypalon | 36~40 | |
| 鹽素化 PE | 26~30 | } Sb ₂ O ₃ , 燐系難燃劑, |
| 難燃性鹽素化 PE | 38~40 | |
| NBR | 20~22 | } Sb ₂ O ₃ , TCP. |
| 難燃NBR | 26~28 | |
| Silicone고무 | — | } silica系 充填劑 |
| 難燃性 Silicone | — | |
| Viton B | 65이상 | — |

電氣絕緣性を 要求할 경우에는 할로젠系 難燃劑는 가능한 限 少量添加하고 水酸化알루미늄, 클레이, 금속산화물을 主體로하는 組成을 첨가 배합하는 것이 좋다. 이때 사용하는 할로젠系 難燃劑는 鹽素系 難燃劑(例로 Dechlorane系列)가 적당하다.

할로젠含有고무類의 難燃化는 고무 自體가 어느정도의 難燃性을 가지고 있기때문에 좀더 難燃性을 높이는 것은 比較的 용이한 일이다. CR, Hypalon(chlorosulf-

onated polyethylene, C.S.M), 鹽素化 PE등은 어느것이나 200°C부근에서 무게감소가 나타나고 300~350°C에서 급격한 무게감소가 일어난다(그림 12).

CR는 할로젠系 難燃劑의 첨가로 極히 우수한 難燃特性을 얻을 수 있다(그림 13). 그러나 일반적으로 수산화알루미늄등의 충전제와 Sb₂O₃와의 併用이 비교적 많이 實用化되고 있다. 할로젠含有고무에 탄산칼슘을 첨가하면 HCl가스의 trap효과로 인하여 酸素指數가 다소 저하되는 경향도 있다(表 19).

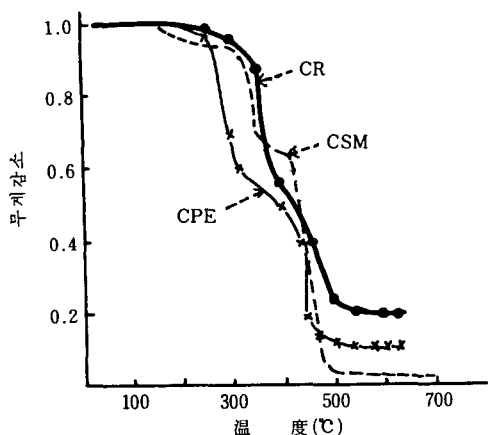
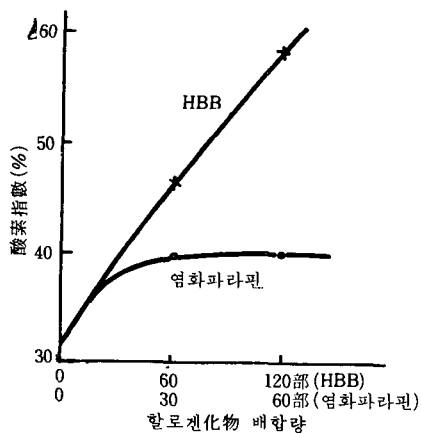


그림 12. CR, 염소화 PE, CSM의 熱分解曲線



配合: CR: 100, MgO: 4, 老防 PBN: 2, 스테아르산아연: 5, 파라핀(135°F): 3, SRF black: 2.9, ZnO: 5, 가황촉진제 Fu: 1, Sb₂O₃: 5, HBB 및 염화파라핀: 0~120. 가황조건: 150°C×20min., Hs=70~80

그림 13. Chlorprene고무에 염화파라핀과 HBB(Hexabromo benzene) 配合에 의한 難燃特性

表 19. Hypalon의 難燃성에 미치는 充填劑 效果

| Filler (phr) | Oxygen Index (O.I) |
|---|--------------------|
| None | 27 |
| CaCO ₃ (55) | 25 |
| Clay(40)+Carbon black(27) | 32 |
| CaCO ₃ (55)+Al(OH) ₃ (73) | 39 |

플루오르고무는 自體가 耐熱分解性이 우수하여 難燃性이 극히 높다. Viton B의 PbO 加黃物은 酸素指數가 100이고 MgO加黃物은 60이며 CaCO₃ 配合物도 42가 된다.

실리콘 고무, 클로로히드린 고무, 프로필렌옥시드고무, 니트로소 고무와 같이 主鎖에 炭素 以外の 原子를 가진 고무는 다른 종류의 고무에 비하면 難燃化研究가 없는 편이지만 그 중 실리콘 고무는 다소 연구되고 있다. 이 실리콘고무의 難燃化는 일반 고무에서 사용되는 難燃劑가 사용되지 않고 白金化合物의 첨가방법이 대표적이다(表 20). 또 실리콘 고무의 分子構造로 보

表 20. 실리콘 고무에 白金 添加量에 따른 難燃效果

| 白金(ppm) | 燃燒時間(sec) | 消 失(%) |
|---------|-----------|--------|
| 0 | 187 | 100 |
| 5.3 | 115 | 50 |
| 27 | 105 | 50 |
| 53 | 105 | 50 |
| 121 | 94 | 50 |

고무배합: 폴리디메틸실록산 고무: 100
실리카 aero-gel: 40
벤조일퍼옥사이드(50%): 2.2

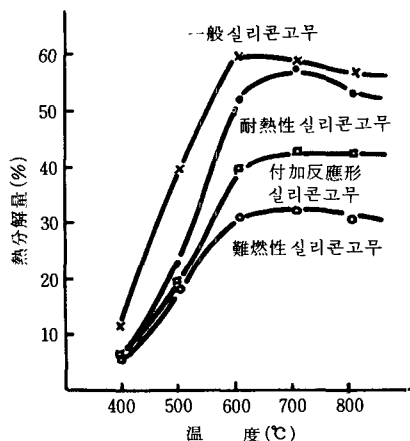


그림 14. 각종 실리콘 고무의 熱分解曲線

면 熱安定性이 높은 phenylene結合을 갖는 것이 難燃性이 좋다(그림 14).

可塑劑 選定도 중요한 요인이 된다. TCP, 염화과라핀 또는 液狀 CR, FB, FC type의 CR등이 잘 사용된다.

이상에서 고무의 難燃化 實用에 있어서 무어니해도 현재 가장 많이 활용되고 있는 것은 삼산화안티몬과 할로젠系 難燃劑의 併用에 의한 (相乘效果) 것이다.

7. 熱可塑性 樹脂의 難燃化 技術의 實際

플라스틱은 고무에 比하면 配合劑를 添加할 수 있는 量이 적기 때문에 소량의 첨가로도 효과적인 난연제가 필요하다.

플라스틱 難燃化 技術에 있어서 特히 유의할 점들을 요약하면

- ① 少量 添加로서도 難燃效果가 큰 것.
- ② 플라스틱 加工溫度가 비교적 높기 때문에 加工中에서는 安定性이 높고 또 添加가 용이하여야 한다.

③ 플라스틱은 燃燒時에 淚落현상이 생기므로 이러한 淚落현상을 阻止할 수 있도록 硬化現象을 일으키는 것.

④ 플라스틱의 物性을 阻害시키지 않는 것.

⑤ 플라스틱과 相溶性이 좋으면서도 bloom 및 bleed 현상이 없는 것.

⑥ 着色, 汚染性이 없는 難燃劑가 요구된다.

PE와 PP는 半結晶性이고 易燃燒性이므로 難燃化로 만드는 데는 다른 플라스틱에 공통되는 주의점을 지켜야 하지만 그래도 難燃化가 어려운 polymer이다. 表 21에 몇몇 플라스틱의 연소특성을 요약하였다.

또 polymer의 分子構造나 分子量에 따라 큰 차이는 없지만 一部 資料(그림 15)에 의하면 高分子量일수록 연소가 약간 빠르다고 한다.

PE, PP에 대한 할로젠系 難燃劑의 효과는 앞서 설명한 바와 같이 브롬系가 염소系 難燃劑보다 結合解離 에너지가 크다는 것이 확실하여 최근에는 브롬系 難燃劑가 염소系 다음으로 많이 사용되는 경향이 있다.(그림 16~18 및 表 22)

表 21. 플라스틱의 燃燒特性

| 材 料 | 分解溫度 (°C) | 發火溫度 (°C) | 引火溫度 (°C) | 酸素指數 (O.I) | 燃燒熱 (cal/g) | group |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|------------|-------------|--------------------------|
| polyethylene | 335~450 | 350 | 340 | 17.4 | 10,965 | -CH ₂ - |
| polypropylene | 328~410 | — | — | 17.4 | 10,506 | -CH ₂ - |
| polytetrafluoroethylene | 508~538 | — | — | 95 | 1,004 | C-F |
| polyvinylchloride | 200~300 | 530< | 530< | 45 | 4,315 | -CH ₂ -, C-Cl |
| polystyrene | 300~400 | 495 | 370 | 18.3 | 9,604 | C=C, -CH ₂ - |
| polyamide | 310~380 | 424 | 420 | 28.5 | 7,731 | -CONH ₂ - |
| polymethylmethacrylate | 170~300 | — | — | 17.3 | 6,265 | C=C, -CH ₂ - |

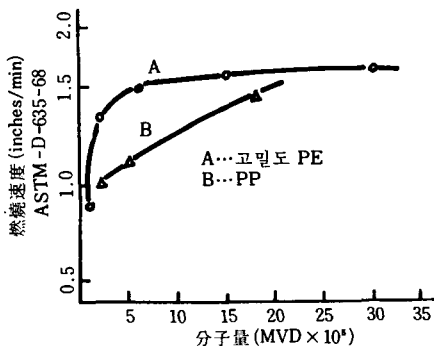


그림 15. Polyolefin의 分子量과 燃燒速度

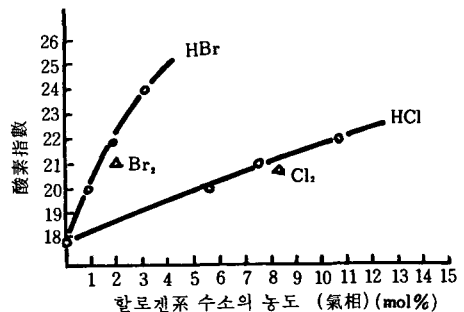
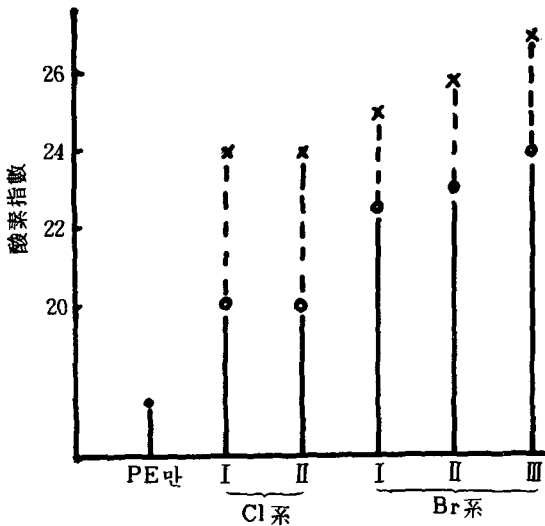


그림 16. PP에 대한 할로젠系 氣의 難燃效果

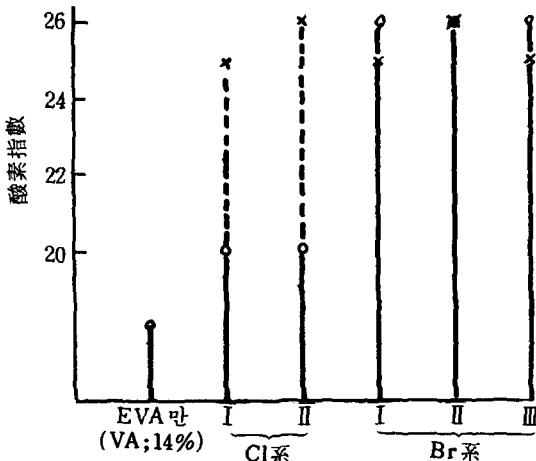


○ : PE+유기할로겐화물 (100) (20)
 × : PE+유기할로겐화물+Sb₂O₃ (100) (20) (15)

Cl系 I : Cl함량 65%
 II : " 69%

Br系 I : Br " 80%이상 } 加工時에도 固體
 II : " 64% }
 III : " 70% } 加工時의 液狀

그림 17. PE에 대한 Br系와 Cl系 難燃劑의 效果比較



○ : EVA+유기할로겐화물 (100) (20)
 × : EVA+유기할로겐화물+Sb₂O₃ (100) (20) (15)

그림 18. EVA에 대한 Br系와 Cl系 難燃劑의 效果比較

表 22. PP에 대한 할로겐系 難燃劑의 效果

| 할로겐의 종류 | 가스相에서의 消炭농도 | 相對의 效果 |
|--------------------|-------------|--------|
| HBr | 1.5 | 1.00 |
| HCl | 7.5 | 0.20 |
| Br ₂ | 1.7 | 0.44 |
| Cl ₂ | 8.3 | 0.09 |
| 1-Bromopentene | 3.0 | 0.50 |
| Vinylidene bromide | 1.4 | 0.54 |

實際로는 Sb₂O₃와 併用시켜 相乘效果를 얻는 方法이 가장 많다. 市販 難燃劑에 의한 實際 試驗結果들을 表 23~25에 參考로 表示했다.

相乘效果를 얻고져 併用했을 때에 발생한 할로겐화 안티몬(例, SbCl₃)은 할로겐화수소(例, HCl)보다도 難燃效果가 적다는 것이 인정되고 있지만 이것은 할로겐화수소를 발생하는 系보다도 발생하지 못하는 系쪽이 삼산화안티몬의 效果가 큰 것으로 예측된다(表 26~27).

PE에 할로겐화 탄성체를 blend하는 것과 할로겐系 難燃劑와 Sb₂O₃와의 併用도 實用的인 方法이다. 鹽素化 PE는 PE, PP와의 相溶性이 좋고 機械的性質의 低下가 적으며 耐 drop性도 有効하다. 또 官산화물에 比한 共架橋도 가능하다(그림 19).

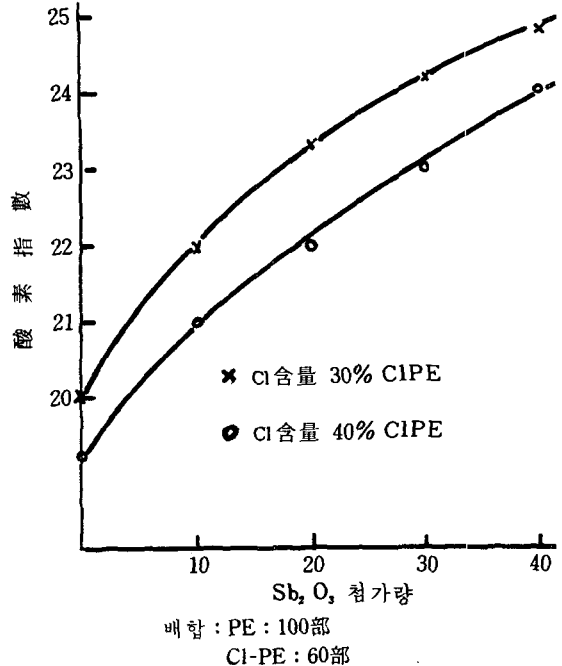


그림 19. PE+Cl-PE系에 대한 Sb₂O₃ 添加량의 效果 (酸素指數)

高分子 材料의 難燃化 技術 (II)

表 23. PE에 對한 難燃劑의 效果

| | | | | | |
|----------------------|--------------------------------|------|------|-------|-------|
| 配 台 | 폴리에틸렌 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | Fire cut 3000 | 0 | 7.2 | 9.3 | 11.5 |
| | Sb ₂ O ₃ | 0 | 3.8 | 5.0 | 6.2 |
| 成 形 溫 度 (°C) | | 205 | 205 | 205 | 205 |
| UL 94 (1/16")에 의한 판정 | | 연 소 | 연 소 | SE-II | SE-II |
| 燃 燒 性 | ASTM-D-635 | 연 소 | 自己消火 | 自己消火 | 自己消火 |
| | 酸素指數(%) | 17.5 | 24.0 | 24.6 | 25.8 |

表 24. PE, PP, ABS에 對한 Dechlorane plus의 使用例

| 樹 脂 의 種 류 | | PE (低密度) | | PP | |
|--|--------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 部 合 比 (phr) | 樹 脂 | 100 | 58.6 | 1.0 | 60 |
| | Dechlorane plus | — | 27.6 | — | 26.7 |
| | Sb ₂ O ₃ | — | 13.8 | — | 13.3 |
| 燃 燒 試 驗 ASTM-D-635 | 結 果 | 연 소 | 自己消火 | 연 소 | 自己消火 |
| | 平均秒數 | — | 6 | — | 2.5 |
| 熱 變 形 溫 度 (°C) (4.64kg/cm ²) | | 51 | 52 | 102 | 117 |
| 충격강도, izod, (ft. lb/in ²) | | — | 8.2~10.9 | 0.9~1.0 | 0.4~0.7 |
| 誘電率, 10 ⁶ cycle | | 2.3 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| 誘電體損失, 10 ⁶ cycle | | 1.4×10 ⁻⁴ | 1.6×10 ⁻⁴ | 3.2×10 ⁻⁴ | 3.5×10 ⁻⁴ |

表 25. Polyolefin에 對한 Dechlorane과 Sb₂O₃와의 效果(重量 %)—ASTM-D-635에 의한

| 樹 脂 의 種 류 | 自己消火時間 | | 自己消火性에 必要한 量 | Dechlorane 과 Sb ₂ O ₃ 의 比 |
|-------------------------|--------|------|-----------------|---|
| | 0~1秒 | 4~6秒 | | |
| Polyethylene | 20 | <20 | <20 | ≈2:1 |
| Polypropylene | >40 | 30 | 20 | 2:1 |
| Polyethylene (d: 0.95) | >40 | 40 | 30 | 2~3:1 |
| Polyethylene (d: 0.915) | >45 | 45 | ≈30 | 2~3:1 |

表 26. PP에 있어서 할로겐 單獨과 相乘效果와의 比較

| 할로겐 化合物 | 酸素指數 勾配 |
|-------------------|---------|
| HBr (브롬화 PP) | 9.7 |
| SbBr ₃ | 1.4 |
| HCl | 2.2 |
| SbCl ₃ | 0.6 |
| Stable "Cl" | 0.1~0.3 |
| Stable "Br" | 0.7 |

△O. I/O% 할로겐 (할로겐 低 level에 있어서)

PVC는 難燃性이 높아 酸素指數가 42나 된다. 그러나 實際 PVC compound는 多量의 可塑劑(40~100phr도 있음) 充填劑가 添加되므로 可塑劑의 선택이 중요한

point가 된다. 可塑劑中에서는 引火點이 높은 것으로 할로겐含有 磷系 難燃劑가 효과적이다(表 28~29, 그림 20).

安定劑는 다소 難燃性이 높으나 滑劑는 거의 없다. 充填劑는 CaCO₃, Clay, Al(OH)₃, 硼酸亞鉛등이 비교적 效果가 높다. 특히 微粒 CaCO₃는 HCl gas의 trap 效果로 不燃性(noncombustible) PVC제품(건축자재)에 사용되기도 한다.

폴리스티렌(PS)의 難燃化技術로는 스티로폴(PS foam)과 같은 斷熱材(建材)의 使用量이 증가되고 있다. PS는 플라스틱 중에서도 가장 잘 탈뿐 아니라 機械的 性質도 사용가능한 분야가 한정되는 곳이 많으므로 難燃化作業에서는 物性低下가 없도록 유의하여야 한다.

表 27. 할로겐系 難燃劑에 대한 Sb_2O_3 의 효과
(PE 100部 + 難燃劑 30部 + Sb_2O_3 15部)

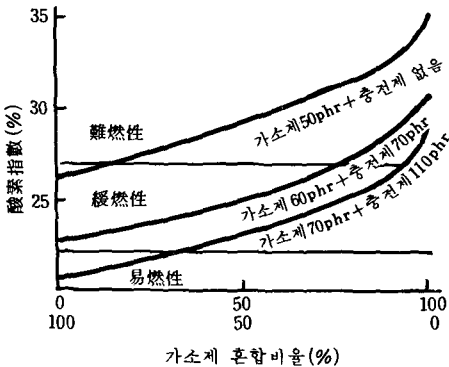
| 難燃劑의 종류 | 鹼素指數 | | |
|-----------------------------|-------------|-------------|----|
| | Sb_2O_3 無 | Sb_2O_3 有 | |
| Br系 { (할로겐 발생이 용이한系) | A | 23 | 25 |
| | B | 24 | 25 |
| Cl系 { (할로겐 발생이 용이하지 않는系) | A | 20 | 24 |
| | B | 20 | 24 |

表 28. PVC와 可塑劑系의 鹼素指數

| 可塑劑 | 配合量 (phr) | P含有量 (%) | 鹼素指數 |
|-------------|-----------|----------|------|
| DOP | 80 | 0 | 21.1 |
| TOP | 80 | 3.18 | 24.6 |
| IDD P | 80 | 3.54 | 25.1 |
| IDD P + DOP | 40 + 40 | 1.77 | 24.1 |
| TCP | 80 | 3.76 | 29.8 |
| PVC resin | — | — | 42.5 |

表 29. 할로겐含有 燐系 難燃劑의 難燃效果

| 難燃劑 종류 | 鹼素指數 匂配 |
|---------------------------------|---------|
| Tris (tribromophenyl) phosphite | 3.6 |
| Tris (di bromophenyl) phosphite | 2.3 |
| Tris (bromophenyl) phosphate | 2.1 |
| Tris (tribromophenyl) phosphite | 1.0 |
| " + Sb_2O_3 | 2.6 |
| Tris (dibromopropyl) phosphate | 2.1 |
| " + Sb_2O_3 | 2.6 |



프탈산系 가소제 인산系 가소제
그림 20. 軟質 PVC의 鹼素指數에 미치는 가소제, 충전제의 효과

實際 難燃化에는 할로겐系 難燃劑와 Sb_2O_3 와의 併用이 가장 많다. 그러나 添加量의 증가로 충격강도의 低下가 초래되므로 고무成分을 첨가하는 경우도 있다.

PSt.의 燐系 難燃劑로서는 PSt.과 相溶性이 좋고 外觀이나 투명성이 양호한 Tris(2,3-di-bromopropyl)phosphate나 Tris(bromo-chloro-propyl)phosphate와 같은 것을 사용하여 燐과 할로겐의 相乘效果가 기대되는 것이 자주 사용된다.

ABS樹脂, polycarbonate 등 다른 plastic類도 基本的인 難燃化技術은 거의 共通되는 것으로 여기에서는 약 한다.

참고로 代表的인 難燃性 PSt.의 物性を 表 30에 나타낸다.

表 30. 難燃性 Polystyrene의 物性

| 配合 (phr) | 一般用 Pst. | | 耐衝擊性 Pst. | |
|---------------------------|----------|------|---------------------|-----------------------|
| | 樹脂 | 연 소 | 연 소 | 自己消火 |
| Dechlorane | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Dechlorane plus | — | 28.6 | — | — |
| Sb_2O_3 | — | 14.3 | — | 8.4 |
| 燃燒狀態 | 연 소 | 自己消火 | 연 소 | 自己消火 |
| 熱變型溫度(°C) | 79 | 82 | 76 | 76 |
| 인장강도(kg/cm ²) | — | — | 478 | 415 |
| 硬度(Rockwell R) | 99 | 98 | 120 | 120 |
| 體積國有抵抗(Ω-cm) | ∞ | ∞ | 72×10^{16} | $>1.2 \times 10^{16}$ |
| 誘電率 | 2.5 | 2.7 | 2.55 | 2.62 |

8. 熱硬化性樹脂 難燃化技術의 實際

이쪽의 樹脂, 페놀樹脂, 不飽和폴리에스테르樹脂 등 熱硬化性樹脂는 高溫에서 溶解되기 어렵고 熱分解舉動도 熱可塑性樹脂와는 다르지만 難燃化에 對한 基本은 變化가 없으므로 많이 實用되는 것만을 기술한다.

Epoxy 樹脂의 難燃化 方法은

- ① 할로겐화 에폭시 수지 利用法
- ② 기타 難燃基를 가진 에폭시 化合物에 의하는 方法
- ③ 添加型難燃劑에 의한 難燃化 方法
- ④ 含할로겐 硬化劑에 의한 難燃化 方法
- ⑤ 無機系 充填劑 添加에 의한 難燃化 方法 등이 있다.

할로겐화 에폭시樹脂는 Tetrabromo-bis-phenol A 또는 tetrachloro-bis-phenol A를 epoxy화시켜 제조하

表 31. 브롬화 에폭시 수지의 첨가량과 연소성

| Br-epoxy수지 첨가량(%) | 연소속도 (in./min) | 연소시간 (sec) | 연소상태 |
|----------------------|-------------------|---------------|------|
| 0 | 0.6~0.9 | 137 | 연 소 |
| 5 | 0.2 | 45 | 연 소 |
| 10 | — | 17 | 自己消火 |
| 20 | — | 8 | 自己消火 |

表 32. 에폭시 수지에 대한 충전제의 難燃效果

| | LOI |
|---|-------|
| 에폭시 수지(일반용) | 0.198 |
| 에폭시 수지(Cycloaliphatic) | 0.198 |
| 에폭시 수지 + 50% Al ₂ O ₃ | 0.250 |
| 에폭시 수지 + 60% Al ₂ O ₃ · 3H ₂ O | 0.408 |

는바 할로젠 함유량이 16~50%의 것이 市販되고 있다. 이들은 法晶性이 높아 注型, 浸沒 등의 作業法이 나쁘므로 다른 종류의 에폭시 수지와 혼합하여 사용하고 있다(表 31).

難燃化에 効果的인 硬化劑는 테트라브로모프탈산의 無水物, 디클로로말레산의 無水物, 無水 HET酸, 含할로젠시아민 등이 주로 사용된다. HET酸無水物은 鹽素含有량이 많아 특히 難燃效果가 높다.

難燃劑로는 磷系 또는 할로젠單獨添加로도 效果적이지만 磷과 할로젠과의 併用이 效果적이고 약 2%의 磷과 6%의 鹽素化合物을 첨가하면 自己消滅性으로 되며 Sb₂O₃의 相乘效果도 있다.

注型 Mold用 에폭시 樹脂는 耐熱性的의 向上, 熱傳導性的의 向上, 低熱膨脹係數 등의 理由로 실리카, 酸化알루미늄 등의 無機充填劑가 첨가되는데 특히 酸化알루미늄의 效果는 크다(表 32, 그림 21).

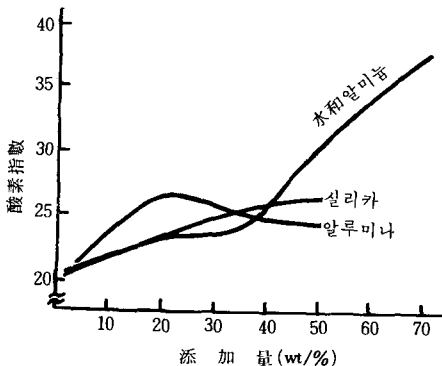


그림 21. 에폭시 수지의 難燃化에 미치는 無機材의 效果

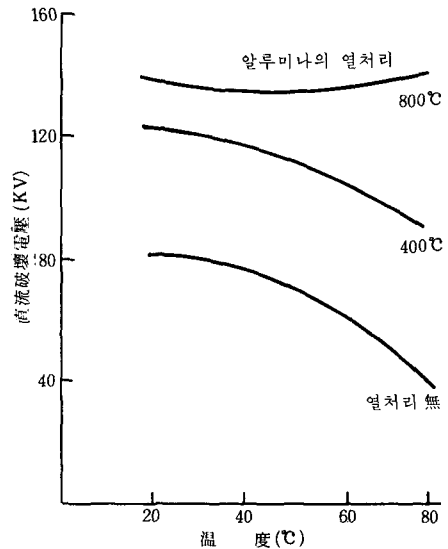
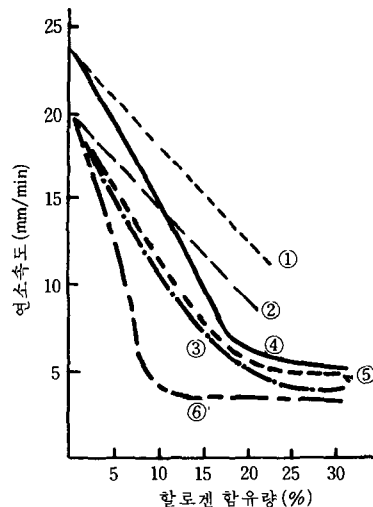


그림 22. 難燃化에폭시 수지의 直 流 破 壞 電 壓

그런데 酸化알루미늄을 첨가하면 電氣的性質의 低下가 우려된다. 그러나 이것을 適當히 熱處理하여 첨가하면 低下阻止가 가능하다(그림 22).

Phenol樹脂는 熱分解舉動이 特異하고 熱分解時에 煙의 發生量이 적고 一部는 黑鉛化되는 경향이 있다.



- ① Chlorinated PS
- ② Chlorinated PS+triethyl phosphate 3%
- ③ Chlorinated PS+Sb₂O₃ 2%
- ④ Brominated PS
- ⑤ Brominated PS+triethyl phosphate 3%
- ⑥ Brominated PS+Sb₂O₃ 2%

그림 23. 불포화 폴리에스테르의 할로젠 함유량과 연소성

表 33. 페놀수지용 난연제

| 名 稱 | 商 品 名 | maker |
|---|--|---|
| Phosphate ester | Escoplex CDP Antoxal | East Coast Chem. Eronel Ind. |
| Cresyl di-phenyl phosphate | Escoplex CDP Santicizer 140 Disflamoll DPK Phosplex 112 | East Coast Chem. Monsanto Bayer Stauffer Chem. |
| Organic phosphorus and chlorine combined compound | Phosgard .C -22- R, PC-45 | Monsan to, Upjohn |
| Tris (β -chloroethyl) phosphate | TCEP Disflamoll TCA Fyrol CEF | British Celanes Bayer Stauffer Chem. |
| Trichloropropyl phosphate | TCPP | British Celanes |
| Tris (2, 3-di-bromo propyl) phosphate | Firemaster T23P LV-T23P Fyrol 32B, HB-32 | Michigan Chem. Graidlake Chem. Stauffer Chem. |
| Box dimer ($C_{10}Cl_{12}$) | Dechlorane | Hooker Chem. |
| Chlorinated parafin | Chlorowax (liq.) " (solid) CP-40, CV-50 | Diamond " Hooker Chem. |
| Chlorinated diphenyl, polyphenyl | Aroclor | Monsanto |
| Org. chlorine compd. | Dechlorane+602 | Hooker chem. |
| Sb ₂ O ₃ dispersion | Stan-jone, HSC-P Series | Harwick |
| Barium metaborate dispersion | Busan 11-M1 | Buckman |
| Zinc borate | ZB-112, 325, 237 | Hanfri Chem |
| di (polyoxyethylene) hydroxy methyl phosphate | Fyrol HMP | Satuffer Chem. |

難燃化 方法으로는 樹脂의 成分을 難燃化하는 方法과 不燃性充塡劑를 첨가하는 方法으로 大別된다.

難燃劑로는 鹽素화파라핀, tetra bromo bis-phenol A, tris (2, 3-di-bromo propyl) phosphate, trichloroethyl phosphate 등이 사용되며 無機充塡劑로서는 Sb₂O₃, Al(OH)₃, 硼酸亞鉛 등이 있다(表 33).

Unsaturated polyester의 難燃化에 할로겐系, 磷系, 안티몬, 질소, 붕소 등이 대체로 사용되고 있으나 할로겐과 안티몬의 併用이 가장 많이 사용된다. (그림 23)

또 反應型 難燃劑로서는 매트드酸, 테트라클로로 無水 프탈산, 에피클로로히드린, 클로로프로판디올, 모노클

로로스티렌 등이 사용된다.

Polyurethane의 難燃化는 添加型으로는 有機磷酸에 스테르系, 反應型으로는 難燃劑폴리올, 할로겐화이소시아네이트가 일반적으로 사용되고 있다.

9. Polymer의 發煙性和 低發煙化技術

9.1. 發煙性和 polymer의 化學構造

Polymer는 종류에 따라 연소시의 發煙性에 차이가 있으며 acetal 수지처럼 發煙이 거의 없는것도 있고 PE, PVC, PSt.처럼 黑鉛化가 심한 것도 있다.

Polymer의 化學構造와 確실한 關聯性은 없지만 脂肪

高分子 材料의 難燃化 技術 (II)

表 34. 高分子材料의 發煙性(最大減光係數)

시료 1g, 昇溫速度 5°C/min., 送風量 l/min.

| 煙程度 | 極히 적다 | | | 적 다 | | | 약간 많다 | | | 많 다 | | |
|------|------------|-------|------|-----------|-------|------|-----------|-------|------|-------------------|-------|------|
| C 범위 | 0.00~0.10 | | | 0.10~0.50 | | | 0.50~1.00 | | | 1.00이상 | | |
| l 범위 | 90.5~100.0 | | | 60.7~90.5 | | | 36.7~60.7 | | | 36.7이하 | | |
| | 材 料 | 形 態 | Cmax | 材 料 | 形 態 | Cmax | 材 料 | 形 態 | Cmax | 材 料 | 形 態 | Cmax |
| | PTFE | block | 0.00 | DAP | block | 0.10 | CR | film | 0.25 | FP | block | 1.07 |
| | PMMA | " | 0.01 | PVC (硬質) | " | 0.11 | PUR (硬質) | block | 0.59 | ABS (표준) | " | 1.19 |
| | POM | " | 0.02 | CR | foam | 0.18 | PUR (中質) | " | 0.59 | ABS (충격) | " | 1.23 |
| | PP | foam | 0.02 | PUR (硬質) | foam | 0.22 | PUR (軟質) | block | 0.60 | PP | block | 1.30 |
| | PVDC | film | 0.03 | FRP-1 | block | 0.23 | PUR (軟質) | foam | 0.63 | AAS | " | 1.43 |
| | 느릅나무 | block | 0.08 | Si | " | 0.24 | PF | block | 0.70 | HIPS _t | " | 1.51 |
| | | | | EPT | " | 0.25 | BR | " | 0.76 | PS _t | paper | 1.60 |
| | | | | PE | foam | 0.27 | PVC (軟質) | film | 0.77 | PS _t | foam | 1.65 |
| | | | | | block | 0.30 | PVC (軟質) | foam | 0.82 | PS _t | block | 2.02 |
| | | | | PVC (硬質) | " | 0.34 | PA (표준) | block | 0.88 | | | |
| | | | | PE | film | 0.38 | PETP | film | 0.89 | | | |
| | | | | Si | tape | 0.39 | PA (마모) | block | 0.94 | | | |
| | | | | FRP-2 | block | 0.39 | SBR (유화) | " | 0.94 | | | |
| | | | | | | | SBR (용액) | " | 0.94 | | | |

表 35. 각종 Polymer의 主要 熱分解 및 燃燒生成物

| Polymer | 熱 分 解 生 成 物 | 燃 燒 生 成 物 |
|-----------------------|--|---|
| Polyolefin | olefin, parafin, 環狀炭化水素 | CO, CO ₂ |
| Polystyrene | styrene의 monomer, dimer, trimer | CO, CO ₂ |
| PVC | HCl, 芳香族化合物, 多環狀炭化水素 | HCl, CO, CO ₂ |
| 플루오르 수지 | Perfluoro ethylene, octafluorisobutene | |
| Polyacrylonitril | acrylonitril monomer, HCN | CO, CO ₂ , NO ₂ , |
| Polymethylmetacrylate | acrylate monomer | CO, CO ₂ |
| polyvinyl alcohol | acetaldehyde, acetic acid | CO, CO ₂ , CH ₃ COOH |
| Nylon 6 | caprolactam | CO, CO ₂ , NH ₃ |
| Nylon 66 | amine, CO, CO ₂ | CO, CO ₂ , NH ₃ , amine |
| Phenol 수지 | phenol, formaldehyde | CO, CO ₂ , 개미산 |
| Urea 수지 | ammonia, methyl amine, 石炭狀殘渣 | CO, CO ₂ , NH ₃ |
| Epoxy 수지 | phenol, formaldehyde | CO, CO ₂ , 개미산 |
| Terephthal산 수지 | olefin, 안식향산 | CO, CO ₂ |
| Silicone | SiO ₂ , CO, 개미산 | SiO ₂ , CO, CO ₂ , 개미산 |
| Cellulose | CO, CO ₂ , 아세트산 | CO, CO ₂ , 아세트산 |
| 질산셀룰로오즈 | CO, NO _x | CO, CO ₂ , NO _x |
| NR | dipentene, isoprene | CO, CO ₂ , |
| 鹽素化 고무 | HCl, dipentene, isoprene | HCl, CO, CO ₂ |

表 36. 가스 및 蒸氣가 人體에 미치는 영향

| 毒 物 | 5~10分 吸入으로 致死 | | 0.5~1時間 吸入으로 重症 | | 0.5~1時間 吸入으로 견디기 어려움 | |
|----------------|---------------|-------------------|-----------------|-------------------|------------------------|-------------------|
| | mg/l | ml/m ³ | mg/l | ml/m ³ | mg/l | ml/m ³ |
| 鹽 素 | 0.7 | 500 | 0.07 | 50 | 0.007 | 5 |
| 鹽 化 水 素 | 4.5 | 3,000 | 1.5 | 1,000 | 0.15 | 100 |
| 黃 化 水 素 | 1.2 | 800 | 0.6 | 400 | 0.3 | 200 |
| 亞 黃 酸 | 8.0 | 3,000 | 1.2 | 400 | 0.3 | 100 |
| 암 모 니 아 | 3.0 | 5,000 | 1.5 | 2,500 | 0.15 | 250 |
| 니 트 로 즈 가 스 | 1.0 | 500 | 0.2 | 100 | 0.1 | 50 |
| 아 세 틸 렌 | 550 | 500,000 | 275 | 250,000 | 110 | 100,000 |
| 에 틸 렌 (산소와 혼합) | 110 | 950,000 | 920 | 800,000 | 575 | 500,000 |
| 磷 化 水 素 | 1.4 | 1,000 | 0.6 | 400 | 0.15 | 100 |
| 비 화 수 소 | 1.0 | 300 | 0.2 | 60 | 0.06 | 20 |
| 일 산 화 탄 소 | 6.0 | 5,000 | 2.4 | 2,000 | 1.2 | 1,000 |
| 이 산 화 탄 소 | 165 | 90,000 | 90 | 30,000 | 55 | 30,000 |
| 포 스 게 | 0.2 | 50 | 0.1 | 25 | 0.004 | 1 |
| 벤 졸 | 65 | 20,000 | 25 | 7,500 | 10 | 3,000 |
| 클 로 로 포 림 | 125 | 25,000 | 75 | 15,000 | 25 | 5,000 |
| 사 염 화 탄 소 | 350 | 50,000 | 175 | 25,000 | 70 | 10,000 |
| 이 황 화 탄 소 | 6.0 | 2,000 | 3.0 | 1,000 | 1.5 | 500 |
| 청 산 | 0.2 | 200 | 0.1 | 100 | 0.05 | 50 |
| 벤 질(가스린) | 120 | 30,000 | 80 | 20,000 | 60 | 15,000 |

K. B. Lehmann, U. Henderson-Haggard의 실험 Data.

族 骨格인 polyolefin類는 1~2분에 연소되며 發煙性도 적지만 芳香族고리를 가진 SBR, NBR, PSt, ABS수지 등은 비교적 發煙性이 크고 耐熱性이 우수한 polycarbonate, polyimide등은 그 中間정도이다. 또 2種이상의 blend polymer에서는 2種의 平均值 보다 發煙性이 큰 쪽으로 기울리는 경향이 있다.

각종 polymer의 發煙性은 表 34에 요약하였다. 여기서 鹽素化 PE, CR, PVC 등은 비교적 發煙性이 높다.

難燃劑는 發煙性을 크게하는 경향이 있음은 잘 아는 일이다. 할로겐系 難燃劑를 첨가하면 polymer의 연소성은 억제되지만 揮發性인 할로겐系 難燃劑는 發煙量을 증가시킨다. 이것은 휘발성 할로겐 화합물은 polymer가 연소될 때 氣相에서 煙 微粒子 生成의 촉매작용을 한다고 인정되고 있다.

Polymer가 연소될 때 生成되는 가스와 가스의 毒性은 表 35~36와 같다.

10. 低發煙化技術의 實際

우리들은 大型 火災事故 소식을 가끔 듣는다. 많은 死亡者가 생기는데 燒死者보다는 燃이나 有害가스에

의한 질식사가 더 많다는 것이다.

最近에는 低發煙化技術에 대한 研究가 注目되고 있다.

低發煙火 技術은 크게 4가지로 分類할 수 있다.

첫째, PVC의 低發煙化에서 처럼 Ferrosen첨가에 의한 방법으로서 PVC에 첨가하면 연소시에 表面에 炭化

表 38. 電線用 PVC의 低發煙化에 對한 모리브렌 화합물의 效果

| 組成(添加劑, 添加量) | 酸素指數 | 煙減少量 (%) |
|---|------|----------|
| 比較試料(Control) | 27.5 | — |
| Sb ₂ O ₃ (2部) | 32.5 | 15.1 |
| MoO ₃ (2部) | 30.5 | 79.3 |
| Sb ₂ O ₃ (1部)+MoO ₃ (1部) | 32.5 | 73.7 |
| Moly FR-10(2部) | 31.0 | 25.9 |
| Moly FR-21(2部) | 29.0 | 64.2 |
| FR-10(1部)+FR-21(1部) | 30.5 | 51.3 |
| Sb ₂ O ₃ (1部)+FR-21(1部) | 31.5 | 70.7 |
| ZnMoO ₄ (5部) | 31.5 | 51.7 |
| CaMoO ₃ (2部) | 30.0 | 50.4 |
| Decamolybdene산안몬(2部) | 31.5 | 81.4 |
| Octamolybdene산안몬(2部) | 30.4 | 69.4 |

表 37. PVC의 低發煙化에 대한 퀴로센의 效果

| 組 成 | NBS法에 의한 發煙性(着焰狀態) | | | | 炭素生成量 (%) |
|-----------------------------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-----------|
| | 酸素指數 | Dmc* ¹ | t9Dm* ² | tD16* ³ | |
| PVC, A (Mw=4.06×10 ⁴) | 42.9 | 410 | 2.8 | 0.5 | 9.8 |
| PVC, A+0.4% 퀴로센 | 49.5 | 310 | 2.5 | 0.5 | 15.6 |
| PVC, B (Mw=1.0×10 ³) | 44.9 | 417 | 2.8 | 0.4 | 12.9 |
| PVC, B+0.4% 퀴로센 | 52.5 | 300 | 2.4 | 0.6 | 15.7 |
| PVC, C (Mw=1.65×10 ⁴) | 45.5 | 343 | 2.2 | 0.4 | 11.1 |
| PVC, C+0.4% 퀴로센 | 54.0 | 356 | 2.2 | 0.5 | 16.9 |

*¹ Dmc ; 比視覺濃度의 最大値 (比光學密度)

*² t9Dm ; Dm의 90%에 達할 때까지의 時間(分)

*³ tD16 ; 比視覺濃度=16이 될 때까지의 時間(分) (또는 比光學密度)

表 39. 難燃劑 不含有 우레탄 폼의 低發煙化에 대한 有機酸의 效果

| MDI (重量部) | 有機酸 (重量部) | polyether polyol (重量部) | dibutyl-Sn-acetate | 乳 化 劑 (重量部) | CCl ₃ F (重量部) | ASTM D-1692 Test | NBS法 (發煙性) Dm* ¹ | 低 下 率 (%) |
|-----------|-----------|------------------------|--------------------|-------------|--------------------------|------------------|-----------------------------|-----------|
| 90 | — | 63.5 | 0.3 | 1.0 | 29.1 | 연 소 | 121 | — |
| 90 | 푸말산 32 | 63.6 | 0.4 | 1.0 | 35.0 | 自己消焰 | 86 | 29 |
| 90 | 말레산 32 | 63.6 | 0.4 | 1.0 | 35.0 | " | 105 | 13 |
| 90 | 코바쿠산 32 | 63.6 | 0.4 | 1.0 | 35.0 | " | 146 | 21 |
| 90 | 이소프탈산32 | 63.6 | 0.4 | 1.0 | 35.0 | " | 106 | 12 |
| 90 | HET산 32 | 63.6 | 0.4 | 1.0 | 35.0 | " | 119 | 2 |

*¹ Dm ; 比光學密度의 最大値

表 40. SBR/NR foam 燃燒時의 發煙性과 添加充填劑

| 添加充填劑 | 첨 가 량 (%) | 酸素指數 | NBS 煙發生量 | | |
|--|-----------|------|----------|-----------|-----------|
| | | | Dmc | t9Dm(min) | tD16(min) |
| CaCO ₃ | 53 | 19.5 | 185±10 | 0.47 | 0.11 |
| Al(OH) ₃ | 53 | 23.0 | 109±3 | 0.97 | 0.53 |
| Al(OH) ₃ +Mg(OH) ₂ | 21~32 | 23.5 | 78±3 | 1.15 | 0.52 |

表 41. SBR latex foam 燃燒時의 煙濃도와 殘渣中の 黑鉛生成量과의 關係

| 充 填 劑 (100phr) | 煙 量 (cm ³ /g) | 煤量(그을음) (%) | 部分燃燒殘渣中の 黑鉛의 量 (%) | 脫 水 溫 度 (°C) |
|--|--------------------------|-------------|--------------------|--------------|
| CaCO ₃ | 42.6 | 7.7 | <1 | — |
| Al ₂ O ₃ · 3H ₂ O | 13.6 | 4.7 | 5 | 250~280 |
| Mg(OH) ₂ | 5.2 | 2.4 | 11 | 350~400 |

層이 形成되고 이 炭化層은 용융된 수지를 吸上시켜 용융수지의 可燃性가스의 分解를 촉진하기 때문에 發煙性이 低下된다고 생각된다(表 37)¹³⁾.

둘째, 삼산화모티브렌, 데카모리브덴산암모늄 등 모티브렌 化合物을 PVC에 첨가하면 發煙性이 低下한다고 했다¹⁴⁾.

表 42. CR foam배합에 대한 水和金屬酸化物의 發煙防止效果

| | 基本配合 + 첨가제없음 | 基本配合 + Mg(OH) ₂ 10部 | 基本配合 + Al(OH) ₃ 60部 |
|-------------------------------|--------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 可燃性分 (%) | 40.8 | 38.2 | 28.8 |
| 水分含量 (mol/100gCR) | 0.44 | 0.75 | 1.58 |
| 스미스試驗 (660°C) | | | |
| 最大發熱量 BTU/min-ft ₂ | 172 | 116 | 56 |
| 最大發煙量 (光學密度) | 0.43 | 0.30 | 0.65 |
| NBS法 | | | |
| (餘視不能時間) (min) | | | |
| 無炎狀態 | 0.26 | 0.56 | 0.71 |
| 發煙狀態 | 0.10 | 0.20 | 0.65 |
| (最大煙密度) | | | |
| 無炎狀態 | 394 | 356 | 315 |
| 發煙狀態 | 387 | 343 | 328 |

작용 mechanism은 확실하지 않지만 삼산화안티몬은 氣相에서 삼염화안티몬 및 옥시염화안티몬 가스로 되어 難燃化 效果를 발휘하는 反面에 모티브덴 화합물은 全量이 燃燒殘渣 中에 殘留하기 때문에 연소시에 固相에서 炭素生成을 촉진하거나 또는 할로겐화수소의 生成을 촉진하는 것이라고 생각한다(表 38).

셋째, 우레탄 foam에 對한 푸말산, 말레산등 有機酸을 첨가하는 低發煙化技術로서, 여기서의 有機酸은 高溫에서 揮發性이 있어 氣相에서의 연소거동을 변화시킴으로서 效果를 발휘한다고 생각된다(表 39)¹⁵⁾.

넷째, 充填劑 첨가에 의한 低發煙化技術은 實用的인 方法으로서 특히 고무의 경우에 有效하다.

代表的인 充填劑로서는 수산화 알루미늄¹⁶⁾, 수산화 마그네슘 등이 있다. 이들은 可燃性成分의 減量과 脫水吸熱反應으로 연소속도를 저하시키고 다음式과 같이

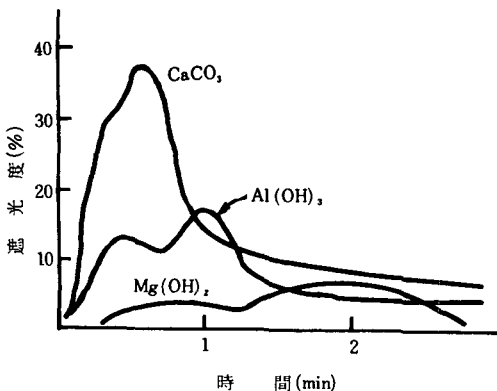


그림 24. SBR latex foam (filler 53% Wt.) 燃燒時的 煙發生量

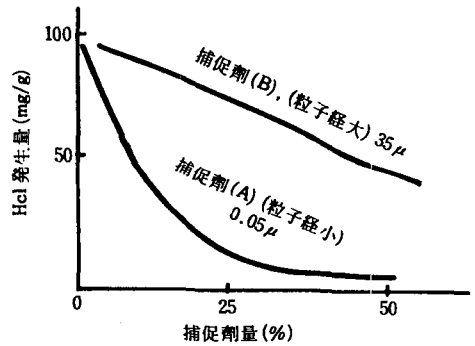
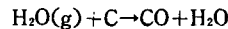
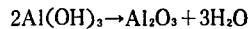
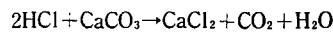
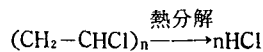


그림 25. PVC 연소시 HCl gas 發生量에 대한 CaCO₃의 捕捉能

炭素의 가스화를 촉진한다(그림 24, 表 40~42).



Polymer가 燃燒時에 發生되는 HCl, HCN, NO₂등의 gas를 低減시키는 것에서 PVC, CR 등의 할로겐含有 polymer는 微粒탄산칼슘을 첨가하므로 다음 反應式과 같이 HCl gas가 trap되는 기술이 實用化되고 있다(그림 25~26).



또 Al(OH)₃는 CO gas의 trap효과를 가지고 있다(그림 27).

低發煙化技術은 위와같이 材料의 組成面으로만 보지 않고 종합적인 판단으로 실시하는 것도 중요하다(表 43).

高分子 材料의 難燃化 技術 (II)

表 43. 低發煙化 方法

| 方 法 | 內 容 | 代 表 例 |
|-------------------------------|--|---|
| 不燃材料로 피복 積 層 被 覆 塗 裝 | 金屬 또는 無機質板을 적용한다. 金屬 또는 不燃 polymer를 피복한다. 發泡性 塗料등을 도장한다. | Al/PE/Al, 發泡 PE/Al. metallic cable. 燃燒防止塗料. |
| 可燃物의 量을 적게 함 | 不燃材料로 裏覆한다. 有機物을 無機質 binder로 고정. | 化粧板. |
| 低發煙性 polymer 사용 | 難分解化學構造, 分解가스가 不燃性인 것. | PVdC, PTPE, Furan수지. |
| 無機質 filler의 配合 | 無機質 filler을 大量으로 配合하여 有機物量을 감소. | 不燃 Board(PE/CaCO ₃ , PE/석고) |
| 不燃性가스 發生物質의 配合 | 할로겐 以外的의 N ₂ 가스, 수증기 등을 방출시켜 燃燒를 低下. | Al(OH) ₃ , Al(OH ₃ ·xH ₂ O). |
| 低發煙化劑의 첨가 | 媒發生을 化學的으로 防止. | 페로젠, 산화모티브만, 푸마르산. |

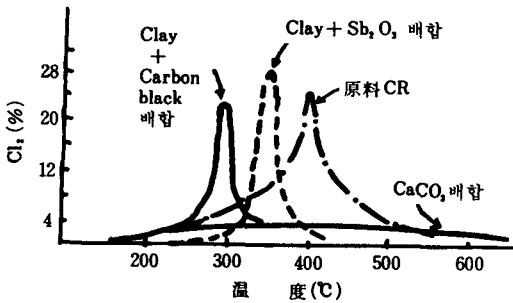


그림 26. CR배합에서 Cl₂ gas發生量의 비교

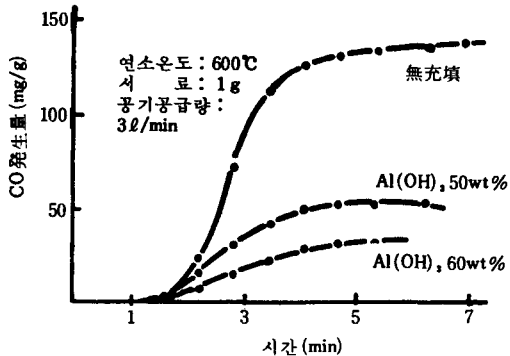


그림 27. Al(OH)₃充填 高密度 PE 燃焼時의 CO 發生量

가 많다고 본다.

앞에서 설명한 여러가지 方法등을 요약하여 본다.

- ① 難燃劑의 安全衛生性 究明과 難燃劑의 master batch化
- ② 反應型 難燃劑의 開發 實用化
- ③ 低發煙化, 低有害가스化 技術開發
- ④ 含水 plastic or elastomer등 難燃性 polymer의 開發
- ⑤ 多機能 難燃劑의 開發
- ⑥ 難燃性材料의 廢棄處理技術의 確立 및 實用化 등이다.

참고문헌

- 13) D.F. Lawson, *J. Appl. Polymer Sci.*, **20**, 2183 (1976)
- 14) F.W. Moore, Malybden 化學 國際 Symposium 資料(1976)
- 15) H.P. Doerge, *J. Cellular plastics*, **8**, 311 (1972)
- 16) C.W. Stewart, *Rubber Chem. & Technol.*, **48**, 132 (1975)

10. 今後 難燃化 技術動向

각종 제품에 대한 難燃化 要求는 앞으로 점차 고조 될 것으로 생각되는바 여러가지로 해결되어야 할 문제