

플라스틱용 무기계 방염제의 개발 동향

손 연 수 · 김 진 규
(한국과학기술연구원 무기화학연구실)

1. 머리말

최근 통계에 의하면 화재 1건당 재해면적은 줄어들고 있으나 이로 인한 손실액과 사망자, 부상자는 점증하고 있다고 한다.¹⁾ 화재에 의한 사망자중 약 80%에 이르는 압도적인 수는 주로 화재시에 발생하는 연기에 의해 질식사망한다는 보고도 있다.²⁾ 이러한 사실은 화재시 열원에 의한 1차적 피해보다 유독성 가스, 연기 등에 의한 2차적 피해가 훨씬 크다는 것을 말해준다.

한편, 할로젠계 방염제가 고온에서 발암성 물질인 디옥신이나 푸란화합물을 생성한다는 연구보고도 있어 최근 고분자물질의 방염화 기술은 화재시 연기를 적게 내고 독성가스의 발생을 억제하는 방향으로 추진되고 있다. 이에 따라 현재 주로 전선케이블 공업을 중심으로 LSF(Low Smoke & Fume), LFH(Low Fire Hazard), LSZH(Low Smoke Zero Halogen) 등의 연구가 활발하게 진행되고 있다. 이들 대부분의 연구가 무기계 방염제를 사용하는 것으로서 이 기회에 방염제, 특히 저발연화제

로 사용되는 몇가지 무기화합물에 대하여 설명하고자 한다.

2. 저발연화와 무기계 방염제

저발연화를 달성하는 방법으론 우선 고분자류의 선택이 중요하다. <표1>에는 각종 고분자 물질의 연소 정도를 나타내는 산소지수 LOI 값과 발연정도를 나타내는 최대광학밀도 Dm 값을 나타내었다. (표에서 LOI 값은 높을수록 방염성이 우수함을, Dm 값은 낮을수록 저발연성임을 나타낸다.

<표1>에서 알 수 있는 바와 같이 방염성면에선 PVDC, 경질 PVC, PC등이 우수하나 저발연성면에선 Polyacetal, Nylon 6, PMMA 등이 우수하다. 특히 PMMA와

PS를 비교하면 연소성면에선 거의 비슷하나 발연량면에선 PS쪽이 극히 높음을 알 수 있다. 이는 PMMA와 PC가 모두 대칭적 분자구조를 갖고 있으나 PMMA쪽은 분자구조에 산소원자를 갖고 있는 PVC 등이 높은 발연량을 보이고 있다.

따라서 고분자류의 발연성은 대부분 분자구조와 성분조성에 의하여 결정되며 저발연성을 갖는 고분자는 분자구조내에 벤젠핵, 환상구조 및 할로젠 원소 등이 없고 대신 산소원자 등이 포함되어 있음을 알 수 있다.

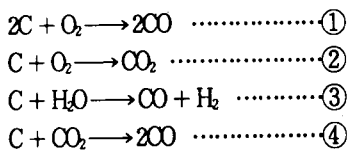
그러나 제품용도에 따라 요구되는 물질 및 경제적인 면에서 실제 고분자류의 선택이 제한되는 경우가 많으며 선택된 고분자류에 무기계 방염제를 첨가하여 발연성을

<표1> 각종 고분자의 최대광학밀도와 산소지수

폴리머종류	최대광학밀도 (Dm)	산소지수 (LOI)	폴리머종류	최대광학밀도 (Dm)	산소지수 (LOI)
Polyacetal	0	16.1	PVDC	98	43.7 ~ 60
Nylon 6	1	24.0	PET	390	20 ~ 30
PMMA	2	18.8	PC	427	26 ~ 28
LDPE	13	17.4 ~ 20	PS	494	19.3
HDPE	39		ABS	720	20.0
PP	41	19.0	PVC	720	연질: 26.5 경질: 53.0

낮출 수 있다. 무기계 방염제가 저발연 효과를 나타내는 작용기구는 크게 2가지로 나누어 생각해 볼 수 있다.

첫째는 촉매작용이다. 고분자 연소시 생성되는 연기는 주로 불완전 연소와 함께 발생하는 탄소 미립자, 액상 분해물, 수증기 및 먼지 등의 혼합물로 되어있는 바, 그 주된 부분은 탄소미립자이다. 따라서 저발연화제의 첨가로 연소에 의해 생긴 탄소의 미립자를 산화시켜 반응식 ①~④와 같이 가스화의 반응을 촉진하는 것이다.



이러한 촉매역할을 하는 것이 금속화합물들로서 특히 알칼리, 알칼리토류 금속이 효과적이며 그의 주석, 몰리브덴, 납화합물도 높은 촉매작용을 갖는다.

둘째로 불연성 탄화물 (예컨대 흑연성 탄화물)의 성분을 증가시키는 작용이다. 고분자 물질이 연소하는 경우 고분자물질 및 열원의 종류, 열의 유입속도 등에 따라 다르나 고상→기상 또는 고상→액상→기상의 과정을 거쳐 연소가 이루어진다. 이때 가연물의 탄화를 촉진시켜 불연성 탄화물의 형성과 동시에 열분해생

성물중의 수증기량을 증가시켜 주위의 온도를 낮추거나 가연성 가스의 희석으로 연기의 농도를 낮춘다. 또 가연성물질에 피막을 형성해 연소를 억제하며 연기의 발생을 낮추기도 한다. 이에 효과적인 성분으로는 주로 인화합물이나 붕소화합물을 들 수 있다.

3. 방염제 및 저발연화제로 사용되는 무기화합물

가. 금속 수산화물¹⁸⁾

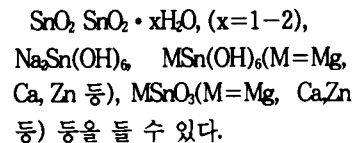
저발연 방염제로 사용되는 금속수산화물에는 Al(OH)₃, Mg(OH)₂ 및 Ca(OH)₂ 등이 있으며 이들의 물성치는 <표 2>와 같다.

<표 2>에서 보는 바와 같이 탈수온도는 Al(OH)₃ < Mg(OH)₂ < Ca(OH)₂ 순으로 높고, 흡열량은 Ca(OH)₂ < Al(OH)₃ < Al(OH)₃ 순이며, 함유 수분량은 Ca(OH)₂ < Al(OH)₃ < Mg(OH)₂ 순으로 높다. 실제 고분자의 저발연 방염제로는 Al(OH)₃가 가장 많이 사용되고 있고 다음이 Mg(OH)₂이며 Ca(OH)₂는 열분해 과정에서 초기엔 흡열 반응으로 분해되지만 다시 발열반

응을 수반하는 탄산화 반응이 생기기 때문에 방염효과가 낮아 많이 사용되지 않는다.

나. 주석 화합물¹⁷⁾

저발연 방염제로 사용할 수 있는 주석화합물에는



이들중 ITRI(International Tin Research Institute)에서 ZnSn(OH)₆와 ZnSn(OH)₅와 ZnSnO₃를 상품화하고 있으며 이들의 물성은 <표 3>과 같다.

주석화합물이 저발연 방염제로 효과를 나타내는 것은 주로 고체와 기체 상태에서 이루어지며 비교적 소량 첨가로 방염 및 저발연 효과가 크다. 무해하고 변색성도 적어 금후 유력한 방염제 및 산화안티몬의 대체제로 기대된다.

다. 붕소 화합물¹⁹⁾

방염제로 사용될 수 있는 붕소화합물로는 붕산, 붕소, Barium borate, Zinc borate 등을 들 수 있으나 고분자류엔 보통 Zinc borate가 가장 많이 사용된다. Zinc borate는

<표 2> 금속 수산화물의 물성치

	Al(OH) ₃	Mg(OH) ₂	Ca(OH) ₂
비 중	2.42	2.39	2.08 ~ 2.34
결합수량 (%)	34.6	30.9	24.3
흡열량 (Cal/g)	470	340	222
분해온도 (°C)	237 ~ 303	350 ~ 412	378 ~ 451
PH (슬러리)	8 ~ 10	>10	>12

<표 3> ZnSn(OH)₆와 ZnSnO₃의 물성치

성질	ZnSn(OH) ₆	ZnSnO ₃
외관	백색 분말	백색 분말
분석치	Sn 41%	Sn 51%
	Zn 23%	Zn 28%
비중	3.3	3.9
분해온도(°C)	>180	>570
독성(LD50, 쥐)	>5000mg/KG	>5000mg/KG

주로 결정수, 결정구조 및 물리화학적 성질 등에 의하여 약25가지나 알려져 있으나 현재 상업적으로 개발되어있는 것은 Climax사에 의해 $2ZnO \cdot 2B_2O_3 \cdot 3H_2O$ (상품명: ZB-223)와 $4ZnO \cdot 6B_2O_3 \cdot 7H_2O$ (상품명: ZB-467) 그리고 U.S. Borax사에 의해 $2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 3.5H_2O$ (상품명: Firebrake ZB) 등이 상용화되어있다.

Zinc borate는 주로 산화안티몬의 대체용으로 또는 수산화알루미늄과 병용하여 할로젠 또는 비할로젠 전선 및 케이블에 많이 사용되고 있다.

라. 인 화합물^{註9}

방염제로 사용될 수 있는 무기인화합물로는 인산암모늄, 인산구아닐요소, 인산 멜라민, 축합 인산암모늄 및 적린 등이 있으나 각종 고분자류에 많이 사용되는 것은 적린이다. 적린이 방염제로서 최초로 특허신청된 것은 폴리우레탄을 대상으로 한 Bayer사의 특허이다. 그러나 당시의 특허는 주로 적린의 방염성 효과만을 강조한 것으로서 직접 실용면에선 많은 문

제점을 갖고 있었다.

실용상 적린의 문제점은 수지와 혼합할때 수지의 가공온도에서 발화하기도 하고 물과 접촉해 입자 표면에서 일부 산화되어 포스핀 가스의 발생과 함께 인산으로 된다는 것이다. 포스핀은 유독성 기체로 작업환경을 해칠 뿐만 아니라 인산은 수지의 물성을 저하시킨다. 이런 점을 개량하기 위해 적린을 금속 또는 에폭시등의 화합물로 피복하거나 수지에 고함량으로 배합시킨 마스터 배치형태로 안정화된 적린이 영국의 Albright & Willson사, 일본의 日本化學, 燐化學 등에 의해 상용화 되었다.

적린은 유효성분으로 인함량이 거의 100%에 가깝기 때문에 소량의 첨가로도 우수한 방염효과를 가져온다. 따라서 수지 본래의 특

성을 변화시키는 영향이 적고 방염제의 가격저하에도 유리하다.

4. 맺는 말

이상과 같이 최근 주목받는 저발연 무기계 방염제에 대하여 살펴 보았다. 물론 무기계 방염제중 산화안티몬이 중요한 역할을 하고 있으며 수요량도 수산화알루미늄 다음으로 많은 것이 사실이나 산화안티몬은 오히려 연기의 농도를 증가시키기 때문에 여기에서 제외하였다. 또 몰리브덴 화합물도 저발연 방염제로 우수한 효과를 갖고는 있으나 가격이 비싸 그리 많이 사용되지 않는 듯 하다.

현재 이상과 같은 무기계 저발연 방염제가 주로 전선이나 케이블 공업을 중심으로 활발하게 진행되고 있고, 실제 연농도를 규제하는 것도 전선이나 케이블에 관한 규격이나 선박 방화구조용 규격에 일부 보이고 있다. 그러나 화재시 연기의 발생이 피난이나 소화활동에 중요한 장애요인이 된다는 점에서 멀지 않아 연농도를 규제하는 규격이 일반 범용고분자재로 확대되어질 것으로 생각된다. ㉞

참 고 문 헌

- 註 1. 齋藤文春, フラスチックスエージ, 33(8)162 '87
- 註 2. T. Z. Harmathy, Fire Technology, 19 31 '83
- 註 3. H. Pohle, Flame Retardants 87, Nov. 26-27 '87 London
- 註 4. 西沢仁, ホリマータイムエースト, 41(7)35 '89
- 註 5. 廣澤金三, 工業材料, 35(8)92 '90
- 註 6. E. Gal, A. Pal et al., Flame Retardants '90 London
- 註 7. P. A Cusack, Flame Retardants '90 London
- 註 8. k. k Shen, Plastic Compounding, Sept/Oct. 66 '85
- 註 9. 田中良一, 塩ビとホリマー, 20(70)9 '80 (5)