

고분자 재료의 방연(防煙)

1. 머리말

화재 발생시 인명피해에 가장 결정적인 요인이 연기(Smoke)라는 사실은 이미 오래전에 과학적으로 증명되었다. 대형 화재의 예방이나 화재의 전파속도를 늦춤으로써 재해를 최소화하기 위한 가연성 소방대상물의 방염처리도 중요하지만 일단 화재가 발생된 후 인화된 소방대상물로부터 발생하는 연기는 그 자체의 독성과 가시 방해 효과 등 때문에 인명피해에 치명적인 원인이 되고 있어 최근에는 방연처리 기술이 매우 중요시되고 있다. 더우기 각종 플라스틱 제품이 우리의 모든 생활공간에서 차지하는 비율이 날로 커가고 있으며, 이들 플라스틱 제품은 대부분 불에 잘 타는 가연성 물질일 뿐만 아니라 연소시에는 유독가스의 발생이 심하여 플라스틱 제품의 방연화에 특히 많은 관심이 집중되고 있다. 아이러니한 것은 플라스틱 제품의 방연화를 위하여 첨가되는 방염제들 중 지금까지 가장 많이 사용되고 있는 할로젠 계열의 경우 연소 초기 방염효과는 우수하나 열분해시 유독가스의 발생이 처리 안한 제품보다도 오히려 많기 때문에 최근에는 방염제에 오히려 더 비중을 두기 시작하였다. 따라서 현재에는 전자제품 등 산업용 플라스틱 재료의 소방 규제가 방염성능 위주로 되어 있으나 조만간 방연 규제 위주로 될 가능성이 높아지



손 연 수
〈한국과학기술연구원 책임연구원〉

고 있다. 방연의 역사는 18세기 이전까지 소급할 수 있는 반면에 방연기술에 대한 연구 역사는 이제 겨우 15~20년 정도밖에 안 되고 아직 확실한 연기의 측정방법, 소재의 연기재해 평가방법 그리고 방연기술의 개발비비 등으로 규제가 늦어지고 있으나 최근에는 플라스틱 제품용 방연제가 활발히 개발, 상품화되고 있다.

2. 연기의 정의 및 발생과정

연기의 확실하고 명확한 정의는 매우 어렵지만 C. J. Hilado는 연기를 '연소시 연소물질로부터 발생하는 고체 또는 액체 미립자를 포함하는 연소 기체 혼합물'로 정의하고 있다. 이 기체 혼합물 중의 고체 또는 액체 미립자들에 의한 빛의 흡수 또는 분산효과 때문에 가시 방해 연기, 즉 회색 또는 검은색의 매연으로 보이게 된다. 이들 연소기체 성분중에서 인명에 가장 치명적인 것은 역시 일산화탄소

(CO)이며 그밖에 플라스틱 제품의 종류에 따라 청산(HCN), 염화수소(HCl), 산화황(SOx), 산화질소(NOx)등이 발생된다. 그간 여러가지 연구결과를 종합해 보면 이들 유독가스는 대부분 상당량의 매연이 발생한 이후에야 치명적인 양에 도달한다는 사실이 밝혀지고 있다.

화재 발생시 매연의 발생을 상당시간 지연시킬 수 있다면 사람이 피난할 수 있는 시간을 벌 수 있음은 물론 유해가스의 발생도 늦출 수 있으므로 인명 피해를 크게 줄일 수 있을 것으로 판단된다.

그러면 매연 즉 가시 방해 연기의 발생원인은 무엇인가? 한마디로 매연의 발생은 불완전 연소에 기인한다. 특히 고분자 재료의 경우 이들이 열분해에 의하여 고분자가 휘발성 기체로 되기까지는 상당한 시간이 걸리고 연소표면에 충분한 산소의 자연공급이 불가능하므로 완전연소는 불가능하게 된다. 따라서 연기속에는 열분해 중간체, 이들의 부분산화물, 수증기 등의 액체 미립자와 고형 탄소물의 고체 입자들을 포함하게 되는데 특히 이중에 탄소성분과 수증기가 매연의 주성분을 이루게 된다. 이러한 매연에 관한 연구는 최근까지도 질량 분석계등 최신 장비와 기술을 동원하여 연구가 진행되고 있으며 이들 결과에 의하면 고분자 물질은 표면이 가열될 경우 열분해가

일어나 저분자의 라디칼이 생성되고 산소가 부족한 상태에서 이들 라디칼들은 선형 또는 고리모양의 불포화 탄화수소로 변환 후 서로 결합하여 검대이를 형성하는 것으로 알려져 있다. 몇가지 고분자 재료의 열분해물(Pyrolyzates)들을 예시하면 다음과 같다.

- 폴리에틸렌 → 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 등
- 폴리(메틸메타크릴레이트) → 메틸메타크릴레이트(단위체)
- 폴리스티렌 → 스티렌, 스티렌올리고머, 기타 방향족 화합물
- PVC → 염화수소, 벤젠, 방향족 화합물, 저분자 불포화 탄화수소 등

이들 각 폴리머에 대한 열분해물들의 상대적 농도는 열분해 온도, 가열속도, 가열 환경에 따라 달라

지게 된다. 예를 들면, 폴리스티렌의 경우 스티렌과 톨루엔의 생성은 600~700°C에서 최대를 이루며 700°C 이상이 되면 상당량의 나프탈렌이 생성된다. 여러 종류의 고분자 재료에 대한 가열 온도에 따른 발생 연기의 농도를 측정 한 결과 대부분 400~600°C에서 매연의 발생 농도가 최대로 나타났다. 그러나 좀 더 정확한 고분자 재료의 분자구조와 연소조건 등에 따른 매연발생의 매커니즘에 관한 연구 등 많은 연구가 뒤따라야 앞으로 효과적인 고분자 재료의 방연 기술이 발전할 수 있을 것으로 기대된다.

3. 연기 측정법

어떤 물질의 연기 발생 정도는 물질의 끓는 점, 밀도 등과 같은

그 물질의 고유한 성질에 따르지 않고 그 물질의 가공상태, 연소조건 등에 따라 관이하게 나타난다.

실제 화재 현장에서의 정확한 연기 발생도를 측정한다는 것은 거의 불가능한 일이다. 그러나 소방 대상물들의 상대적인 연기 발생 정도를 비교하고 소방 대상물들의 방연처리기술 연구등을 위하여 적어도 같은 연소 조건하에서 재현성 있는 연기 발생도를 측정하는 방법은 매우 긴요함을 알 수 있다. 따라서 현재 여러가지 연기측정 방법이 개발되어 사용되고 있으며 대표적인 예를 보면 <표1>과 같다.

<표1>에서 보듯이 연기 측정법은 원리상 크게 광학법과 중량법 두 가지로 구분되는데 광학법이 측정상 편리하고 재현성도 우수하여 보다 널리 사용되고 있다. 이들 각 방법에 대한 특징을 간단히 살펴보면 다음과 같다.

① 미국 UL의 터널법

본래 관널재료의 연소성을 측정하기 위하여 고안된 것으로 길이 7.6m 너비 49.5cm의 시료를 수평으로 놓고 한쪽에서 가스버너로 가열한 후 불꽃의 전파 속도를 측정하여 다른 한쪽 배기구에서 광학장치로 연기 발생 농도를 측정하는 방법이다. 이 방법은 시료가 너무 크고 비용이 많이 들므로 연구용 발연 측정법으로는 적합하지 못하다고 볼 수 있다.

<표1> 대표적인 연기 측정법

측정 방법명 및 규격	특 징	측정원리
UL터널법 (ASTM E-84)	길이 7.6m연소함의 배기구에 서 연기의 농도를 측정함	광학법
Arapahoe연기측정법	유리필터에 매연을 응축시킨 후 무게를 측정	중량법
Michigan Chemical 밀도 측정법	산소지수 시험법에서 발생된 연기 측정	광학법
Solvay-AFNOR 연기관법	0.2g시료를 연소관에서 연소 시킨 후 발생 연기를 측정	광학법
XP-2법 (ASTM D-2843)	0.07m ³ 연소함에서 불꽃 연소 후 연기 측정	광학법
NBS챔버법	76×76mm시료를 0.51m ³ 연소함에서 연소	광학법

② Arapahoe 연기 측정법
높이 63.5cm의 실린더 위에 유리 필터를 장치해 놓고 3.8×1.25×0.3cm의 시료를 실린더 밑에서 프로판가스 버너로 태운 후 연기입자를 필터에 모아 무게를 재는 방법이다.

③ Michigan Chemical 밀도 측정법

고분자 재료의 연소성 측정법으로 잘 알려진 산소지수법(LOI)에서 시편을 태워 발생하는 연기를 직접 분광법으로 재는 방법으로 최근 일본에서 이 장치가 상품화되어 현재 본 저자의 KIST 실험실에서도 구입하여 사용중이다.

④ Solvay-AFNOR법

유럽에서 개발된 방법으로 0.2g의 아주 적은 시료를 연소관에서 태워 광학측정기로 연기 농도를 측정할 수 있어 아주 간편하고 쉬운

방법이다. XP-2법은 일명 롬엔드하쉬챔버법이라고도 하는데 다음 NBS 챔버법과 함께 미국에서 가장 널리 사용되는 방법으로 30×30×79cm 연소함에서 2.5×2.5×0.6cm 크기의 시료를 프로판가스 버너로 태운 다음 수평 위치에서 광학측정기로 연기의 농도를 측정하는 방법이다.

⑤ NBS 챔버법

〈표1〉의 XP-2법에서 발전된 것으로 우수한 재현성 및 다양한 발연 관련 자료의 수집이 가능하여 현재 세계적으로 가장 널리 사용되고 있는 방법이다. 0.5m³연소함에 7.6×7.6cm의 시편을 수직으로 놓고 불꽃연소와 불꽃없는 연소를 시킨 다음 광학장치로 수직 위치에서 연기를 측정하여 모든 연소가스를 연소함에 잡아 성분 분석도 가능케 하고 있다. 연기 농

도는 광학 농도 D_s 로 다음과 같이 표시된다.

$$D_s = G \log \frac{T_0}{T} = \frac{V}{AL} \log \frac{T_0}{T}$$

여기서 V는 연소함의 부피, A는 연소 시료의 표면적, L은 광학 측정거리, T_0 및 T는 각각 측정전 및 측정된 투광도를 나타낸다. 보통 G값은 132로 잡으며 D_s 값이 클수록 발연도가 큼을 알 수 있다. 그러나 실제 시험 보고에서는 광학장치의 렌즈에 응착된 연기를 보정해준 D_{mc} 값으로 표시한다. D_{mc} 값이 50 이하면 발연도가 낮은편이며, 50이면 발연도가 중정도, 100~300이면 높은 편이고, 400이면 매우 심한 것으로 평가된다. 참고로 이 방법에 따라 측정된 여러가지 고분자 재료들에 대한 발연도를 보면 다음 〈표2〉와 같다.

4. 방연제와 방연 화학

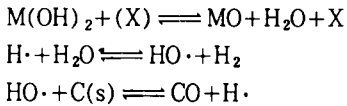
연소시 연기의 발생을 억제하는 방연제로는 금속산화물 등 여러 종류의 금속을 포함하는 화합물들이 가장 효과적인 것으로 알려져 있다. 특히 바륨화합물, 망간계통의 화합물 그리고 철계통의 화합물 등이 효과적인 것으로 알려져 있으며 특히 이들 금속의 산화물 또는 수산화물들은 다음과 같은 메커니즘에 의하여 탄소성분이 주종을 이루는 매연의 형성을 막는데 매우 효과적인 것으로 알려져 있다.

$$MO + H_2 \rightleftharpoons MOH + H \cdot$$

$$MOH + H_2O \rightleftharpoons M(OH)_2 + H \cdot$$

〈표2〉 여러가지 고분자 재료에 대한 NBS 발연도

재 료 명	시료두께 (mm)	D_{mc}	
		불꽃연소	불꽃없는 연소
참 나무	6.3	76	395
백 송	6.3	155	325
폴리에틸렌	6.3	150	470
불화에틸렌	6.3	55	0
PVC	6.3	660	300
폴리스티렌	6.3	660	372
ABS	1.2	660	71
아 크 린	5.5	107	156
폴리카보네이트	3.2	174	12
폴리우레탄	12.7	20	156
자연고무	19.0	660	236



즉 금속산화물이나 금속 수산화물들은 물이나 수소를 촉매 분해하여 활성이 큰 수소 또는 수산화라디칼을 형성하고 이들 라디칼들은 고형 탄소를 산화하여 기체 산화탄소로 전환시킨다. 또한 이들 금속 산화물은 탄소와 직접 산화반응을 일으킬 수도 있을 것이다. 따라서 고분자 재료를 방연화하기 위해서는 이들 방연제를 충전제 또는 첨가제 형태로 처리하면 되겠지만 실제로 고분자 재료들은 연소시 용융, 열분해, 열의 전도, 열분해물의 확산작용 등 여러가지 복잡한 현상들이 수반되므로 효과적인 방연화를 위해서는 충전제나 첨가제 형태외에도 표면처리 또는 고분자 원료의 화학적 구조변형이 필요한 경우도 있다. 그러나 여기서는 이들 네가지 방법중 가장 중요한 충전제 및 첨가제형 방연제에 국한하여 논의하기로 한다.

1) 충전제

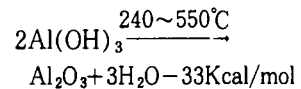
폴리머 질량에 대하여 20% 이상의 비고분자형 재료를 첨가할 경우 이를 충전제라 하는데 충전제에는 비활성 충전제와 활성 충전제 등 두 가지로 구분된다.

비활성 충전제는 연소시 가연성 폴리머의 희석효과와 단순히 열을 흡수함으로써 방연효과를 내는 충

전제를 말하며 실리카, 점토류, 아스베스토스, 카본블랙, 탄산칼슘 등을 들 수 있다. 이 중에서 탄산칼슘은 보통의 경우 불활성 충전제 역할을 하지만 PVC와 같이 HCl이 발생하는 경우에는 CO₂를 냄으로써 활성충전제 역할도 하게 된다.

활성충전제란 이와같이 연소시 열분해하여 불활성 기체를 냄으로써 연소작용을 방해하거나, 탈수 또는 소성과정과 같은 흡열반응을 통하여 방연효과를 내는 충전제를 말하며, 수산화알루미늄(Al(OH)₃), 수산화마그네슘(Mg(OH)₂), 탄산마그네슘(MgCO₃), 석고(CaSO₄·2H₂O) 등 알칼리 또는 알칼리토 금속의 수산화물, 탄산염이 여기에 속한다. 이들은 모두 연소시 물 또는 탄산가스를 발생함으로써 방연효과를 동시에 내게되므로 매우 효과적인 충전제라 할 수 있다. 특히 수산화알루미늄은 현재 가장 많이 사용되고 있는 플라스틱 충전제로서 다음 반응에서 보듯이 연소 초기의 온도라 할 수 있는 240~500°C에서 수분의 방

출과 함께 많은 양의 열을 흡수하므로 우수한 방연효과와 방연효과를 동시에 나타낼 수 있음을 알 수 있다. 수산화알루미늄은 폴리스티렌을 제외한 거의 모든 폴리머에 효과적인 것으로 알려져 있다. 다음으로는 수산화마그네슘이 많이 사용되고 있는데 탄성재료와 폴리에스터코팅 특히 스티렌 부타디엔 고무에는 수산화알루미늄보다도 우수한 방연효과를 나타내는 것으로 알려져 있다.



2) 첨가제

고분자재료의 질량에 대하여 20% 이하로 첨가되는 비고분자형 원료 물질을 보통 첨가제라 하는데 특히 방연효과가 우수한 첨가제로는 금속산화물 등의 무기물과 유기산이나 알코올, 알데히드계통의 유기물 등 크게 두가지로 분류할 수 있다. 금속화합물중에서는 안티몬, 철, 몰리브덴, 아연계통의 화합물들이 특히 방연효과

〈표3〉 페로센을 함유한 PVC의 발연도와 산소지수

고분자재료	첨가량 (%)	NBS연기농도 (불꽃연소)	LOI	Char (%)
PVC, Mw=4.1×10 ⁴	0	410	42.9	9.8
PVC, Mw=4.1×10 ⁴	0.4	310	49.5	15.6
PVC, Mw=1.1×10 ⁵	0	417	44.9	12.9
PVC, Mw=1.1×10 ⁵	0.4	300	52.5	15.7

가 우수한 것으로 알려져 있다. 안티몬의 경우 Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 등의 산화물 형태로 첨가되며 특히 PVC와 같은 할로겐 원소를 포함하는 고분자 재료에 첨가될 경우 상승적 방염효과와 함께 방연효과도 얻을 수 있다. 그러나 일반적으로 안티몬화합물의 경우 우수한 방연효과보다는 방염제로 더 널리 인식되어 있다. 방염제로는 오히려 철, 몰리브덴, 아연계통의 화합물이 훨씬 효과적인 것으로 최근 밝혀지고 있다. 예를 들면 철을 포함하는 유기금속 화합물인 페로센($Fe(C_5H_5)_2$)은 PVC의 경우 불과 0.4% 첨가량만으로도 다음 <표3>에서 보는 바와 같이 발연도(D_m)와 산소지수(LOI)를 향상시킬 수 있다. 이와 같이 페로센이 효과적인 것은 연소 초기에 PVC의 열분해시 생성되는 염산 및 공기중의 산소와 반응하여 철의 염화물 및 산화

물을 형성하므로 불포화탄화수소의 생성을 억제하고 탄소 찌꺼기의 산화반응을 촉진하기 때문인 것으로 추정되고 있다. 페로센은 실제로 'FF-55'란 상품명으로 상품화되어 있다.

몰리브덴화합물은 면계통의 직물용 방염 처리제로 일부 사용되고 있는데 특히 PVC의 경우에 $Al(OH)_3$ 와 함께 사용할 경우 방염효과와 함께 우수한 방연효과도 동시에 얻을 수 있는 것으로 보고되어 있다. 그러나 방염제로 가장 각광을 받는 것은 아연계통의 화합물이다. 아연화합물들은 이미 고무의 가황촉진제나 열 안정제로 사용되고 있는데 다음 <표4>에서 보듯이 1% 이하에서 발연효과가 우수함을 알 수 있다. 아연계통의 화합물도 'Ongard I' 및 'Ongard II'란 이름으로 상품화되어 있다. 위의 네가지 금속화합물외에도 다른 여러종류의 금속화합물들에 대

한 연구가 활발히 계속되고 있으며 특히 최근 영국에서 주석(Sn)화합물과 아연주석혼합물($ZnSnO_3$) 등 새로운 강력한 방연제가 개발되어 상품화되고 있으며 본 저자의 연구실에서도 이 분야에 좋은 연구결과가 진행되고 있음을 알려도 좋을 듯 싶다.

유기방연제는 상술한 금속화합물에 비하여 방연 효과면에서는 떨어지지만 반면에 금속화합물에 비하여 고분자 재료의 물성을 크게 손상시키지 않고 많은 양을 첨가할 수 있는 이점이 있다. 예를 들면 폴리우레탄의 경우 푸말산, 이소프탈산과 같은 유기산을 상당량 첨가할 수 있으며 특히, 폴리에테르-MDI 폴리우레탄에 푸말산을 15%까지 첨가할 수 있어 이 경우 완전히 가소성을 유지하며 NBS 연기농도(D_m) 값은 86으로, 처리안한 경우 ($D_m=121$)에 비하여 크게 향상됐다는 보고가 있다. 방향족 알코올이나 알데히드 화합물도 폴리우레탄에 10% 수준까지 첨가가 가능하며 방연효과가 우수한 것으로 보고되어 있다. 이들 유기첨가제의 방연효과에 관한 매커니즘은 아직 확실히 밝혀지지 않고 있으나 이들 방연제들은 연소 초기 폴리우레탄의 열분해물들과 반응하여 열안정성이 높은 수지나 고분자형 탄소를 형성하는 것으로 추정되고 있다. ☉

<표4> PVC에 대한 아연화합물의 발연효과

첨가제	첨가량(%)	ZnO 함량(%)	NBS연기농도(D_m)
	0	0	461
산화 아연	0.5	0.5	336
	0.75	0.75	286
인산 아연	1.12	0.75	361
탄산 아연	0.69	0.5	411
황산 아연	1.01	0.75	297
붕산 아연	1.31	0.5	349
벤조산아연	1.92	0.5	327
푸말산아연	1.13	0.5	432
	1.66	0.75	376