

材料的 難燃化 및 發煙性에 관한 考察

李 鍾 律

<點 檢 部>

1. 머릿말

人間의 불(火)의 發見과 使用은 本來文化的 根源이라고 말하나, 이로 인한 人命 및 財産의 被害도 看過할 수 없다. 또 文明的 所産인 各種材料는 우리의 日常生活을 한층 더 便利하게 해 주었으나 이들이 可燃性인 경우 燃燒時 發生하는 煙(Gas)은 우리의 生命을 노리고 있으며 延燒로 인한 大火災를 惹起하므로 이들 材料의 難燃化는 큰 課題로 되어 있으며 이에 대한 平준한 研究도 계속되고 있다.

우리 나라에서도 近 10년 最大火災事件 以後 건축물 內裝材에 대한 防災處理가 法制화된 바 있다. 이에 관해 고찰해 보기로 하자.

2. 歷史的 背景과 國內外 規制概況

가. 歷史的 背景

難燃化의 歷史는 BC 4世紀頃 當時「트로이」(Tro y) 木馬에 「트로이」戰爭의 勇士 Aeneas가 酢를 먹여 연소를 防止한 것이 最初라고 알려져 있으며 그 후 BC 83년에 Piraeus 거리의 木城을 명반[$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$]으로 處理해서 戰火를 防止한 記述도 있으나 이들은 그 뒤 石材를 利用하게 됨으로써 더 이상의 發展은 없었다.

그 후 二次大戰時 軍服의 難燃處理가 研究되어 天然物質인 系材料의 Cellulose系 材料의 後處理에 의한 材料의 難燃化가 始作된 후 오늘날의 合成樹脂의

見은 이들의 本格的인 研究의 基가 되었으며 지금 이 순간에도 不斷한 努力을 하고 있으나 이의 合理的인 理論은 아직도 宿題로 남아 있다.

나. 國內外에 있어서의 規制

우리도 最近 高層建物の 增加와 이로 인한 大火의 危險問題 등에 對處하기 위해 關係法令을 補強하였다. 그 내용을 살펴 보면 建築法에 의한 特殊用途 建物の 內裝材 制限과 消防法에 의한 防災處理의 義務化가 同法 第11條에 삽입되었으며 이들에 대한 性能基準을 規則을 통해 規定하고 있다.

隣接國인 日本은 約 4年前 建設省 告示 第 3415號로 難燃材料를 指定했고 또 防火材料에 대한 認定要令을 公布했다. 또 消防法을 改正하여 工事用「케어튼」 및 展示用合板까지도 難燃性을 要求하고 있으며 自動車, 電車, 鐵道車輪 등의 內裝材도 規制하고 있다.

美國의 경우 州, 市別로 다르긴 하나 建築關係는 International Conference of Building Officials (ICBO)과 Uniform Building Code 등으로 強制 規定하고, 또 自動車는 Docket 3-3로 其他 航空機, 鐵道船舶 등에도 規制하고 있다. 특히 섬유류는 Flammable Fabric Act로 難燃化를 要求하고 있다.

美國의 各種規制概況을 表 1-1을 통해 살펴 보기로 하자.

表 1-1 美國에 있어서 各種規制狀況

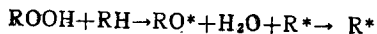
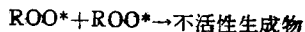
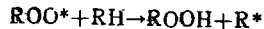
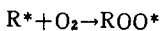
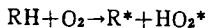
用 途	規 制 處	規 制 狀 況	對 象 品 目
航 空 機	運 輸 省	1968年 10月 24日 發効	全內裝材(布地 foam, film床材) 및 Cargo Compartment의 材料
自 動 車	"	1972年 9月 1日 發効	全內狀材(布地 film, foam plastic 부품)
毛 布	商 務 省	1970年 6月 10日 告示	全品目(天然 및 合成纖維)
카 피 트	"	1971年 4月 16日 發効	天然 및 合成纖維
아 기 용 잠 옷	"	1973年 7月 28日 發効	羊毛 및 木綿, 綿-Polyethylene nylon 잠옷
電氣 및 電子제품	UL 推 薦 基 準	實 施 中	全電氣 電子製品裝置 및 絕緣材料
병원 및 진료소	保健教育厚生省	"	建造物 및 設備의 全內裝材(布地, film, foam, 木材 Plastics)
매 트 리 스	商 務 省	1971年 9月 9日 規制告示	매트리스 foam rubber Urethane foam, Cover, 木綿
建 造 物	地方自治團體 및 州政府	建築基準法	各 種

3. 燃燒理論

樹脂等の 燃燒理論을 말하는 데는 그 基本이 되는 有機物質의 燃燒過程을 考察하는 것이 重要하다.

그러나 人間과 깊은 關係를 맺고 있는 燃燒現象은 相當히 複雜하고 그 理論을 詳細하게 明하는 데는 어 려움이 많다. 한 마디로 말해 燃燒란 化學變化에 隨伴 되는 發熱에 의한 溫度上昇과 物質의 移動擴散, 熱의 移動 등이 包括적으로 進行된다. 또 燃燒形態는 氣體의 境遇, 炎을 生成하고 液體는 「알콜 램프」와 같은 蒸發 연소를 하며 固體의 境遇는 木炭과 같은 表面燃 燒와 木材의 分解燃燒이다. 有機物質의 경우는 이들 形 態의 두 가지 이상이 동시에 일어난다고 볼 수 있다

Schmidt의 Ethane의 燃燒反應研究를 引用해 보면 燃燒速度는 反應性이 높은 HO Radical의 生成에 관련 이 있고 이 Radical에 영향을 줄 수 있는 藥劑가 難燃 劑로서 能力을 나타낸다고 한다. 또 M.B.Neimann에 의하면 樹脂의 酸化는 다음 樣式으로 進行한다고 한 다.



Hilado는 合成樹脂의 熱分解, 火災傳播過程을 다음 세 가지의 過程으로 考察했다. 즉 分子의 움직임으로 보면 加熱에 의한 溫度上昇에서 Glass 轉移點에 이르 면 고무狀으로 轉移하여 解重合段階를 거쳐 分解되어 「가스」를 發生하고 불꽃과 熱을 發生하는 과정과 材 料의 一定單位重量을 基準으로 살펴 보면 加熱, 轉移 解重合, 分解, 酸化의 五段階로 나누며, 또 構造物 全體의 燃燒過程을 初期發火, 火災增大 flash-over, 火災, 연소의 段階로 나누어서 說明하고 있다.

4. 難燃化的 機構

앞서도 말한 바와 같이 難燃化는 그간 꾸준히 研究 되고 있으나 아직 完全한 理論的, 定量的 解明이 되지 않고 있으며 지금까지의 難燃劑는 經驗的인 施行誤差 의 方法이 使用되고, 또 이를 土臺로 한 理論만이 發 表되고 있다. 이중 지금까지 發見된 P, Br, Cl의 세 元素내지는 두 종 이상의 混合物과 그 外 Sb, As, B, N 등의 원소가 어느 程度 能力을 갖고 있는 것으로 나

타나고 있으나 앞의 P, Br, Cl에 비해 그 능력은微弱하다.

이제 이들 元素의 作用에 대해 알아보기로 하자.

가. 燐의 作用

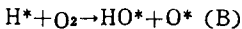
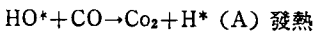
燐은 固狀 및 液相, 특히 固狀의 경우 그 機能을 發揮하며 分解段階의 化學反應을 炭素가 되도록 促進하는 方向으로 進行시키며, CO 및 CO₂가 되는 것을 防止하고 炭素가 表面膜을 形成해서 物理적으로 酸素를 遮斷하고 可燃性「가스」의 擴散을 막고 炭素의 氯化을 防止한다.

Lyons는 磷(P)이 酸을 生成시키고 또 이들이 加熱로 重合해서 Poly酸이 되어 他分子를 Proton 化하며 또 이 強酸은 脫水劑로서 炭化物의 生成을 促進한다고 한다. 物理的 效果로서는 不揮發性 燐의 酸化물이 生成되어서 炭素殘渣를 熔融하므로 遮斷效果를 나타낸다고 한다. 또 이는 火災初期段階에 그 效果를 發揮하므로 早期燃焼를 防止해서 發火를 防止해 준다고 한다.

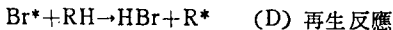
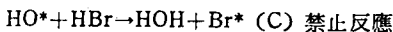
나. Br의 作用

Br은 燐과는 달리 氣體로서 그 機能을 發揮하며 그 作用은 燃焼反應의 方向을 바꾸거나 Br 化合物의 氣體를 發生해서 熱과 酸素를 遮斷한다고 한다.

Br의 作用에 대해 Rosser氏의 研究를 引用해 보면



즉 炭化水素와 空氣의 反應에서 反應(A)에서, 생긴 水素가 反應(B)에 사용되며 HO*는 反應(B)에서 생겨 反應(A)에서 使用되므로 이들 連鎖反應이 始作된다. 이 反應을 抑制하기 위해서는 H*와 HO*의 濃度를 떨어뜨릴 必要가 있다. 이 反應에서 Halogen中 Br化合物에서 HBr이 生成되어 反應성이 큰 HO* Radical과 反應한다.



즉 HBr는 HO* 대신 反應성이 낮은 Br*내지는 R*이 되어 連鎖反應이 停止하며 有機化合物인 RH와 反應하여 再生된다고 한다.

다. Cl의 作用

주로 氣相에서 能力을 나타내며 그 機構는 Br와 비슷하지만 그 能力은 Br보다는 낮다.

라. 燐과 Halogen等の 상승 效果

燐은 Halogenen과 併用될 때 氣相, 固相等으로 作用하고 單獨보다는 큰 效果를 나타낸다. 즉 이는 單獨의 경우와는 달리 PBr₃, PBr₅, POBr 等の 化合物을 生成해서 HBr보다는 무거워 氯化되지 않으므로 큰 能力을 나타내며, 燐과 Cl도 同一한 效果를 나타내나 Br에 비해 낮다고 한다.

以外 難燃助劑로서 Sb₂O₃는 燃焼時 難燃劑의 分解溫度를 낮추어 주어 그 效果를 發揮케 한다고 알려져 고 있다.

5. 難燃劑

가. 作用과 條件

前項에서 記述한 難燃劑의 作用을 一括해서 써 보면

① 不燃性「가스」를 發生하거나 分解燃焼反應을 不燃性「가스」發生의 方向으로 進行시킨다.

② 燃焼「가스」와 空氣와의 交換을 妨害하는 무거운 「가스」를 發生한다.

③ 燃焼熱을 減少시켜 分解燃焼反應을 抑制한다.

④ 炭素殘渣의 形成을 促進시킨다.

⑤ 酸素와 熱을 받아 들이기 어려운 材料의 形狀狀態를 保持한다.

⑥ 材料의 比熱, 熱傳導度를 증가 시켜 放熱 및 吸熱을 促進한다.

⑦ 着火, 分解溫度를 上昇시킨다.

⑧ Radical 連鎖反應을 妨害한다.

나. 條件

實用的인 面에서 難燃劑로서 要求되어지는 條件을 보면

① 少量으로 難燃效果가 클 것.

② 添加 및 加工이 쉬운 것.

③ 材料의 物性を 阻害하지 않을 것.

④ 安定성이 좋을 것.

⑤ 價格이 저렴할 것 等이다.

다. 種類

크게 나누면 材料의 生産過程에 反應시켜 改質하는 경우와 混合시키는 경우의 두 가지를 들 수 있는데 前者를 反應型 難燃劑, 後者를 添加型 難燃劑라고 한다.

① 添加型 難燃劑

現在 主流를 이루고 있는 것으로 그 種類를 보면,

- ㄱ) 無機系 Sb_2O_3 , 붕사, 붕산 아연
- ㄴ. 有機系; 磷酸 Ester류 (Halogen 未包含)

Tri-Cresyl-phosphate
 Tri-phenyl-phosphate
 Tri-Butyl-phosphate

- 磷酸 Ester류 (Halogen 包含)

β -Chloro-Ethyl-phosphate
 Di-Chloro-propyl- "
 2,3-Di-Bromo-propyl- "
 Bromo-Chloro-propyl- "

- Halogen 化合物

鹽素化 Paraffin
 鹽素化 Poly Ethylene 等

이 중 含 Halogen 磷酸 Ester系가 가장 效果가 크며 그중 2,3-Di-Bromo-propyl-phosphate가 가장 대표적인 것이다.

② 反應型難燃劑

一般的 合成樹脂의 重合時 使用되어지며 크게 나누어 볼 때 Vinyl 化合物에 Vinyl 附加重合體에 共重合시키는 方法과 酸基, 水酸基, Epoxy基 따위의 管能基를 가지고 縮合重合型의 高分子의 原料로 使用하는 것으로 나눌 수 있다.

- ㄱ) Vinyl系; Vinyl Chloride-esrer

Bromo-styrene

- ㄴ) 縮合重合體型; Tetra-Chloro-phthali un-hy

dride
 Tetra-Bromo-phthalic-unh
 ydride
 Antimony-Glycol
 Tetra-Bromo-Bisphenol-A

이 중 含磷 polyol은 poly-urethane 樹脂의 難燃劑로 많이 쓰이는 것으로 알려지고 있다.

③ 難燃助劑

反應, 또는 添加型難燃劑와 併用해서 그 效果를 助長하는 藥劑를 말하며 다음은 그 중 代表的인 것이다.

- ㄱ) Sb系; Sb_2O_3 , 酒石酸 안티몬 카리
- ㄴ) 붕소系; 붕사, 붕산 아연.
- ㄷ) Al系; 명반, $Al(OH)_3$,
- ㄹ) ZrO_2 系; Sb_2O_3 (산화질 리코니움).

以上的 無機系와 有機過酸化物和 같은 有機化合物도 같은 作用을 가진 것이 많다. 以上 助劑 중 잘 알

려진 Sb_2O_3 는 Poly-Acrylic-Nitrile系에서 10~12% Br 필요량을 2%의 Sb_2O_3 添加로 6%만의 Br로 同一한 效果를 보여 주었다고 하며 有機過酸化物은 free-Radical을 發生시켜 Br添加량을 4~5%에서 0.5%까지 減少시켜 준다고 한다.

6. 難燃化 方法

各種 材料中 특히 合成樹脂의 難燃化는 그 方法이 多樣하여 일일이 列擧하기 어려우므로 本稿에서는 木材, 섬유, 塗料, 고무 等에 대해서만 알아 볼까 한다.

가. 纖維의 難燃化

纖維를 燃燒性에 의해 分類해 보면 木綿, 麻와 같은 天然 Cellulose 系와 羊毛綳과 같은 蛋白纖維, 其他 化學合成纖維로 나누어지며 이중 Cellulose系 纖維가 難燃化 必要性이 가장 크다.

- ㄱ) Cellulose系 纖維의 難燃化

一時的인 方法으로는 水溶性難燃劑인 Ammonium Bromide, 磷酸 第 2 암모니움 等으로 處理하는 것과 非水溶性難燃劑로 表面處理내지는 壓力 따위로 浸시키는 方法이 있으나 주로 前者의 方法이 使用된다.

最近에는 hydroxy-methyl-phosphonium-Chloride 와 같은 半永久的인 難燃劑도 나왔다.

以上은 添加型이며, 反應型難燃劑로서는 APO가 初期에는 耐洗濯性에 있어서 期待되었으나 그 후 毒性, 經濟問題로 使用되어지지 않고 最近 가장 注目되는 永久型으로서는 THPC가 있는데 單獨으로는 Cl_2 gas의 發生에 의해 纖維가 脆化되므로 APO, NH melamine 等과 併用해서 使用하고 있다.

- ㄴ) 合成纖維

合纖은 天然纖維와는 달리 燃燒하기 쉬운 것도 있고 比較的 難燃性의 것도 있으므로 參考로 各種纖維의 燃燒性을 알아 보면 다음 面 表6-1과 같다.

以上 纖維를 難燃化하는 方法을 알아보면,

- ① 難燃成分을 共重合시키거나 polyblending하는 方法

- ② 難燃性 纖維를 混紡하거나 難燃劑를 工程에 添加하는 方法

- ③ 仕上加工하는 方法

이와 같은 여러 方法中 最近 가장 많이 研究되고 있는 Acryl系 纖維에 대해 例를 들어보면 ①의 方法으로는 Vinyl系와의 共重合시키는 方法을 들 수 있

表6-1 纖維의 燃燒性

種 類	着火溫度	燃 燒 性
Rayon	420°C	炭化, 쉽게 탄다
Acetate		燃燒,着火前 熔融
Nylon	530	燃燒 持續 困難
Acryl	560	着火하기 어려우나 쉽게 탄다
Proly-este	450	용융, 煤를 발생하여 燃燒
羊 毛	600	燃燒가 계속되기 곤란하다

으며 ②의 方法으로 Di-Bromo-Propyl-phosphate를 添加하는 따위가 使用된다.

나. 其他材料의 難燃化

木材의 難燃化에는 藥劑注入이 一般的인 方法이며 以外 塗料를 表面에 塗裝해서 目的을 達成할 수 있다

① 塗料의 難燃化

塗料의 難燃化에 대해서는 앞서 말한 目的도 있지만, 塗膜自體의 保護에도 그 目的이 있다.

難燃塗料은 크게 나누어 發泡·非發泡性의 두 가지로 나누어지며 後者는 加熱에 의해 膨張해서 細胞狀의 皮膜을 形成해서 下地材料를 保護하는데 그 目的으로는 多價 Alcohol과 그의 脫水劑와의 混合物이 사용되어지며 脫水劑로는 보통 酸이 사용되고 代表的인 것이 磷酸이다. 非發泡性 難燃塗料用 難燃劑로서는 磷酸「암모니움」(NH₄H₂PO₄), 鹽素化 paraffin, 붕소, 鹽素化 고무, 鹽素化 Alkyd, 樹脂, 水 Glass, 石綿等이 있다.

② 木材

一般的方法인 注入處理劑로서는 NH₄H₂PO₄, 붕산, 珪酸「나트륨」, 明반, 염화 아연, 염화「칼시움」 등 無機系의 水溶性藥劑를 使用하고 있다.

③ 고무

고무는 燃燒熱량도 크고 着火하기 쉬워, 한번 燃燒가 始作되면 消火가 困難하다. 그러나 고무는 鹽素와 쉽게 反應하여 鹽素化 고무가 되며 이것은 自消性을 가지고 있으나, 可塑劑, 安定劑, 充填劑等의 添加로 難燃化가 必要하다. 그 方法으로는 Sb₂O₃와 鹽素化 Diphenyl의 配合, 鹽化 Vinyl이나 Nitrile 고무의 Blending하는 方法 등이 있는데 한 예로 Neopronce 고무는 (NH₄)₂HPO₄ 2.8%, Urea 樹脂 14%의 添加로 難燃化된다고 한다.

7. 發煙性

마지막으로 火災時 發生하는 煙氣는 退路遮斷 및 flash-over時的 酸素의 急激한 低下, 이에 따른 CO의 增加로 人命에 被害를 준다는 것은 이미 알고 있는 事實이다. 이제 여기서는 이에 관한 얘기를 자세히 알아 볼까 한다.

가. 發煙機構

煙의 發生機構는 明確하지 않은 點도 있지만 通常 燃燒過程에서 完全燃燒되지 않은 炭素粒子 및 液滴粒子가 「가스」體中에 浮遊, 擴散하는 데서 생긴다고 한다.

또 煙粒子의 크기나 數에 대해서는 材料의 組成, 加熱溫度 및 酸素의 供給條件等에 의해 變하지만 0.1~1.0μ의 徑을 가진 것이 大部分이다.

나. 煙濃度

煙의 濃度는 粒子의 徑數 및 光吸收 特性에 의해 左右되므로 表示方法으로는 透光率法, 重量法, 粒徑分布 따위의 여러 方法이 있으나 透視距離의 減少에 있는 點을 고려하면 減光係數의 方法이 使用되는데 減光係數(C_t)는 다음 式으로 나타낼 수 있다.

$$C_t = (1/L) \times \log_e(I_0/I) \quad (\text{單位는 } m^{-1})$$

I₀: 煙이 없을 時的 밝기

I: 煙이 있을 時的 밝기

L: 光의 거리

다. 發煙係數

材料의 發煙特性을 나타내는 方法의 하나로 發煙係數(K)가 있다. 어떤 材料의 發煙量(C)와 燃燒重量(W)와의 관계는 온도가 一定할 경우 다음의 關係로 나타낼 수 있다. C_t = K_t · W + A - (A)

여기서 C_t는 溫度에 있어서의 發煙量으로 C = C_t × V로 나타낸다.

여기서 C_t: 減光係數

V: 燃燒에 의한 煙의 體積

(A) 式 中の K는 材料의 單位重量當의 發煙量을 말하며 發煙係數라고 부른다. 發煙係數는 各材料의 固有直이며 溫度에 따라 酸素供給條件에 의해 크게 變한다. 즉 同一材料에도 低溫의 燃燒狀態에는 K의 값은 크고 反對로 高溫으로 發火燃燒時는 작다.

라. 發煙速度

火災時의 煙에 의한 人命危險을 考慮한 경우는 發煙係數보다 煙의 發生(放出)速度, 즉 單位時間當의 發煙量($C=C_1 \times V$) 쪽이 重要하다고 보고 있다.

그런데 發煙速度는 材料의 熱分解速度(dw/dt)와 發煙係數(K_1)와의 積이므로 發煙速度를 C_{sk} 라고 하면

$$C_{s,k} = K_1 \times \frac{dw}{dt} \quad Cw : \text{연소중량 (g)O}$$

와 같이 된다.

또 熱分解速度는 反應速度에 關한 A,rhenins의 式을 적용하면 다음과 같다.

$$\frac{dw}{dt} = K_0 W_0 e^{-\frac{E}{rT}}$$

여기서 K_0 : 頻度係數

W_0 : 材料의 본래 重量

E : 活性 Energy

r : 氣體定數

T : 絕對溫度($t+273^\circ\text{C}$)

그러므로 發煙速度 [$C_{sk}(m^3 \times m^{-1}/\text{sec. g})$]는

$$C_{s,k} = \frac{dc}{dt} = K_1 K_0 W_0 e^{-\frac{E}{rT}} \text{가 된다.}$$

다음은 溫度에 따른 各種材料의 發煙速度에 關한 資料이다.

表8-1 各種材料의 發煙速度($C_{s,k}$)

材料名 \ 溫度 (C)	225	230	235	260	280	290	300	350	400	450	500	550
松							0.72	0.80	0.71	0.38	0.17	0.17
杉		0.17		0.25		0.28	0.61	0.72	0.71	0.53	0.13	0.13
보 통 합 板	0.03			0.19	0.25	0.26	0.93	1.08	1.10	1.07	0.31	0.24
處 理 합 板	0.01		0.09	0.11	0.13	0.20	0.56	0.61	0.58	0.59	0.22	0.20
하 아 드 보 오 드							0.76	1.22	1.19	0.19	0.26	0.27
Particle-Board							0.63	0.76	0.85	0.19	0.15	0.12
Styropol A								1.58	2.68	5.9	6.9	8.96
Urethane									5.0	11.5	15.0	16.5
F R P									0.5	1.0	3.0	0.5
P V C									0.1	4.5	7.50	9.7
Styrene									1.0	4.95	—	2.97

마. 煙의 有害性

火災時 煙의 有害성에 대해 다음의 세 가지로 나누어 볼 수 있다.

첫째 視覺的面에서는 濃煙에 의해 前方을 볼 수 없으므로 誘導標識가 있어도 避難方向을 찾지 못해 生理的인 害를 받아 死傷의 지경에 이른다.

둘째는 人間生理 機能에 장애를 주는 CO에 의한 中毒, O₂의 缺乏에 의한 窒息을 들 수 있다.

세째는 煙氣에 의한 恐怖心으로 인해 行動의 自由를 잃어 異常한 行動을 하는 心的障害를 빼놓을 수 없다.

① 有害成分의 計容限度

火災時 煙의 生理的害를 생기게 하는 有害成分에 대해서 現在에도 研究段階에 있는데 현재까지 밝혀진 것은 다음과 같다.

즉 有害「가스」中 Co는 無色, 無臭이며 극히 微量만 吸入해도 人體에 致命的의 影響을 준다. Co의 有害作用은 吸入에 의해 血液中の「헤모글로빈」과 結合하여 CoHb가 되어 血中 酸素運搬作用을 阻害해서 腦의 中樞神經이 酸素가 不足해서 失神死亡의 地境에 이르므로 Co濃度×吸入時間에 의해 左右된다. 보통 Co濃度 1%의 경우 2~3분으로 失神하며 10~20분 지나면 死亡한다고 한다.