

酸素指數測定에 의한 燃燒性 試驗

朴 弘 圭

<技術管理部>

1. 序 說

프라스틱 産業은 第二次世界大戰以後 急速한 發展을 이룩하게된 石油化學工業의 成長과 함께 飛躍의인 伸張을 繼續하여 現在는 플라스틱 大量 消費時代가 되었다 함은 周知의 事實이라 하겠다. 더구나 各方面에 걸친 天然資源의 供給難, 이를테면 木材資源의 不足으로 因하여 合成紙, 合成木材의 必要性까지 要求하기에 이르렀다.

이러한 狀況에 到達한 플라스틱은 그 最大 脆弱點으로, 불에 탈수 있다는 것이 問題가 되고 있다. 그러므로 플라스틱 物質의 諸物性 가운데 燃燒과 關係되는 物理的, 化學的 特性에 關한 知識의 重要性이 增大하게 되었다. 이러한 知識은 將來 要求되는 難燃劑의 開發, 材料의 選擇等に 緊要한 役割을 하게 될 것이다.

이에 必要한 知識과 關聯하여 火災에서의 플라스틱 物質의 燃燒特性을 알아보기 爲한 試驗方法이 여러가지로 開發되었다. 즉 發火點, 一定時間 內的 溫度上昇의 測定, 火災傳播速度의 測定이라든가 煙氣에 依한 減光係數의 測定 등이 있

나 이들 가운데 플라스틱 物質의 相對的인 可燃性을 簡略하고 再生性 있게 測定할 수 있는 方法은 없는 形便이었다.

1966年 제네랄 일렉트릭의 研究開發센터의 Fenimore와 Martin은 簡略하고 再生성이 있는 方法으로 物質의 相對的인 可燃性을 測定할 수 있는 촛불 形狀의 燃燒에 의한 酸素指數 測定方法으로, 高分子 物質의 燃燒에 關聯된 物理的, 化學的 要因을 研究·檢討하였다. 그以後 1968年에 UL에서 이 方法을 채택하였고 1970년에는 ASTM에서 標準試驗 方法의 하나로 採擇하기에 이르렀다.

國內에서는 尙今에 이르도록 플라스틱의 可燃性 測定 方法이 論議되거나 또는 適合한 標準試驗方法이 提示된 일이 없다. 그러나 現在 各種 材料의 難燃化가 要求되고, 더구나 美國에서는 輸入 規制가 플라스틱 製品의 難燃化를 要求하는 등의 움직임은 우리 國內에서도 이에 關한 研究를 不可避하게 하고 있다. 이를 調査研究를 爲해서, 難燃化 플라스틱 製造工程의 調整을 爲해서, 또한 플라스틱 製品의 可燃性 級別 判定을 爲해서는 그 可燃性의 程度를 試驗하는 適當한 方法을 생각하

지 않을 수 없다. 次際에 本人은 酸素指數 測定 方法을 소개하여 이에 關한 論議의 始發點을 삼고자 한다.

酸素指數 測定方法을 소개함에 있어서

① 高分子 物質의 燃燒特性 및 難燃化의 調査研究를 爲한 可燃性 測定手段으로 1966年 Fenimore와 Martin이 採擇하여 研究發表한 酸素指數 測定實驗 結果 및

② 標準試驗法으로서의 酸素指數 測定方法에 關한 討論을 骨字로 하는 S.F. Mead의 實驗 結果를 引用 하였다.

2. 歷史 및 原理

酸素指數 測定試驗을 처음으로 시도하기는 1957年 H.G. Walford가 이 가스 및 揮發性 液體의 可燃性을 比較하는 데에 이 方法을 使用 하였던 일이었다.

그들은 燃料의 試料를 겨우 燃燒시킬 수 있는 空氣와 窒素混合가스 酸素濃度의 臨界值를 測定하였다. 臨界濃度의 가스混合物은 酸素指數 $n = \frac{[O_2]}{[O_2] + [N_2]}$ (괄호表示는 各氣體의 부피濃도를 말한다)로 表現하였다. 空氣는 $n=0.21$ 이 된다. 酸素

指數가 적은 燃料일수록 可燃性은 크다 할 수 있다. 왜냐하면 酸素指數가 크다 함은 混合가스內의 不活物質인 窒素의 比率이 크다는 말이고 더 많은 窒素量에 의한 冷却 効果에 不拘하고 불꽃이 維持되게 있기 때문이다. 大氣壓 下에서의 擴散불꽃에 對한 酸素指數 값을 以下의 다음과 같이 發表하였다.

- 1) 水素가스 $n=0.054$
- 2) 水素와 一酸化炭素의 同量 混合物 $n=0.056$
- 3) Formaldehyde $n=0.071$
- 4) 벤젠 및 炭素數 6~10의 芳香 탄화수소 $n=0.133\sim 0.134$

一般的으로 空氣 中에서 불꽃點火 시킨 다음 點火불꽃을 除去하면 불꽃이 꺼져버리는 物質은, 空氣中的 酸素濃度를 높여 증으로써 燃燒을 維持시킬 수 있다. 酸素指數 試驗 方法은 酸素와 窒素의 混合가스가 서서히 上昇하는 가운데 試料를 촛 분 形狀으로 燃燒시켜 試料의 燃燒 를 겨우 維持시킬 수 있는 最少 酸 素濃度를 測定함으로써 그 試料의 相對的인 可燃性을 決定하는 것이 다. 여기서 試料의 燃燒을 維持시킬 수 있는 最少 酸素濃度를 百分率로 表示한 것을 그 試料의 酸素指數라 稱한다.

Fenimore와 Martin의 測定結果 에 依하면 高分子 物質의 酸素指數 는 그 範圍가 15.0% (polyoxymethylene)~95% (polytetrafluoroethylene)이었다.

3. 試驗裝置 및 試驗順序

試驗에 使用되는 裝置는 가스計量 시스템 및 燃燒室의 두 部分으로 構 成된다. 가스計量 시스템에서는 가

스가 混合되어 燃燒室로 供給되기 前에 各個의 가스의 流量을 正確히 測定한다. 燃燒室은 內徑 75mm以 上, 높이 45mm以上의 유리筒으로 하고 가스의 供給口가 設置되는 筒 의 下部에는 直徑 3~5mm의 유리球 를 두께 80~100mm로 깔아 流入되 는 가스가 均一하게 混合되도록 한 다. 筒 中央에 試料를 수직으로 세 울 수 있도록 試料호울더(holder)를 設置한다. 그 外에 試料를 點火시 키기 爲한 가스불꽃의 點火봉, 時 間測定器具, 燃燒生成物에 對備한 排氣筒(Hood)設備를 갖는다.

試驗方法을 說明하면 길이 7~15 cm, 幅 6.5mm, 두께 3mm의 試料 를 試料호울더에 끼운다. 가스計 量시스템을 調節, 酸素濃度를 適當 히 하여 燃燒室로 가스를 供給한다. 가스의 흐름이 定常狀態에 도달하면 點火봉으로 試料의 맨 윗부분에 點 火하여 촛분과 같은 形狀으로 타내 려 가도록 한다. 이런 가운데 供給 되는 가스의 酸素濃度를 變化시키 면서 試料가 各各의 濃度에서 燃燒 를 계속하는지 與否를 觀察하므로써 相當히 正確하게 酸素指數를 測定할 수 있다.

本 試驗方法에 있어서 重要한 要 素는 試料가 수직으로 타내려 가도 록 하여 對流에 依한 試料의 加熱 을 막는 것이다. 즉 燃燒에 依해서 發生되는 熱과 가스의 흐름에 依해 除去되는 熱量 사이에 平衡을 維持 하도록 하는 것이다. 이 事實로 因하여 本 試驗의 再生性이 좋을 것 으로 豫見되고 實際 試驗結果 또한 相當한 再生性을 보여준다.

4. Fenimore Martin의 實驗

Fenimore와 Martin은 高分子 物 質의 酸素指數 測定方法을 高分子 物質의 可燃性 程度를 測定하는 手 段으로서 뿐만 아니라 高分子 物質 의 燃燒狀態를 觀察하고 各種 難燃 處理劑의 作用動態를 研究하는 方 法으로 使用하였다. 그러므로 그들은 試驗 實施時 試料의 燃燒樣狀을 자세하게 觀察하였다.

그들이 實施한 試驗過程은 다음과 같다. 燃燒室 中央의 試料 上部를 水素 불꽃으로 點火시킨다. 點火 불 꽃을 除去하더라도 定常狀態의 불꽃 과 같은 程度이 불꽃이 되도록 充 분히 點火시킨다. 臨界濃度에 가까 워 지면 過度할 程度까지 充分히 點火시킨다. 點火불꽃을 除去한 後 1分 程度 그대로 두어 臨界濃度에 到達하지 않은 것이 分明하면 가스 濃度를 再調整한다. 實際 試驗에서 대략적인 臨界濃度를 찾아내는 데는 여러개의 試料가 消耗되었다. 最終 的인 臨界濃度值는 試料의 全長이 불꽃을 維持할 수 있는濃度值과 불 꽃이 꺼지는 濃度值의 차가 매우 적은 때의 것을 取한다. 대체로 臨 界濃度值는 誤差 1%以內의 範圍에 서 決定할 수 있었다. 또한 臨界濃 度값은 가스 上昇速度 3~12cm/sec 範圍內에서 가스速度에 依하여 變 動이 없었다.

그들이 測定한 高分子物質의 酸 素指數는 다음과 같았다.

Polyoxymethylene

Du Pont社製 Delrin 15.0±0.3

Celanese社製 Celcon

두께 0.1mm 14.8±0.1

두께 0.3mm 14.9

壓 力 14cmHg下에서 19.0

Polyethylene oxide
 Union Carbide社製 Polyox
 WSR-3515.0
 파라핀양초 16
 Polymethylene Methacrylate
 Rohm and Haas社製 Plexiglas...
17.3±0.1
 石綿充填 難燃化製品
 Union Carbide社製 JMDC-
 440020.5±0.5
 不燃化製品
 Union Carbide社製 JMDA-
 949028.2±0.3
 Polypropylene
 Hercules社製 Profax 6505
17.4±0.2
 Polyethylene
 Allied Chemical社製 1220
17.4±0.1
 Phillips社製 Marlex 5002
17.5±0.1
 壓力 140mmHg에서의
 Marlex21.0
 Polystyrene
 두께 0.1cm18.1
 Westlake社製의 高温處理製品으
 로 두께 0.1cm ...18.3
 Polybutadiene 18.3
 Polyvinyl Alcohol
 Du Pond社製 Elvanol 70-05
22.5±0.4
 Chlorinated Polyester [-CH₂-C
 (CH₂Cl)₂-CH₂-O-] Her cules
 社製 Penton.....23.2
 Polycarbonates [-CH-C(CH₃)₂-
 CH-OC(O)O-]General Electric
 社製 Clear Lexan Rerins
26~28
 Polyphenylene Oxide(-CH(CH₃)₂
 O-) General Electric社製
28~29

Carbon
 National Carbon社製 Porous
 Carbon PC 25.....55.9±0.3
 National Carbon社製 Carbon
 electrode L 8109...63.5
 壓力 50cmHg에서의 Carbon
 electrode80
 壓力 24cmHg에서의 Carbon
 electrode.....100
 Silicon Rubber
 General Electric社製 ...30~33
 Polyvinyl Chloride
 Geodrich社製 Geon 101.....45
 Polyvinylidene
 Dow社製 Sarbn 2815905.....60
 Deflon
 Du Pond社製.....95

Fenimore와 Martin이 酸素指數
 測定試驗을 實施하여 觀察한 바에
 依하면 Polyoxymethylene, Poly-
 ethylene, Polymethyl methacrylate
 와 같이 燃燒殘溜物을 남기지 않는
 物質은 窒素濃度を 增加시켜 불이
 꺼질 때까지 一定한 불꽃을 維持
 하였다. 그러나 Polycarbonate,
 Polyvinylchloride는 燃燒表面에
 すす을 發生하여 試料으로의 熱傳達을
 막아 燃燒가 억제되는 것으로 보였
 으며 當然히 酸素指數도 높았다.

5. S.F. Mead의 實驗

S.F. Mead는 酸素指數 測定方法
 이 材料의 相對的인 燃燒性을 測定
 하는 標準試驗法으로 어느 程度 適
 合한가를 檢討하고 다른 試驗法에
 依하여 測定된 燃燒性에 關한 數值
 와의 相互 關係를 調查하는데 目的
 을 두고 一連의 試驗을 行하였다.
 첫째로 酸素指數 測定方法의 妥
 當性 및 限界를 調查하는데 있어

試驗에 關係되는 여러가지 與件의
 變化에 따르는 結果의 變化幅을 알
 아 보았다. 試驗結果에 영향을 미
 칠 수 있는 要因 가운데

1. 試驗操作者의 經驗
 2. 試料에 加해지는 環境上의 條
 件(試驗을 行하기 前에 試料에 加
 해주는 前處理等)
 3. 試料의 치수
 4. 燃燒室에서의 가스 流量
- 의 4가지 要因에 特別 關心을 갖
 고 試驗을 行하였다. 이 實驗에서
 는 大體로 Phenol 紙積層板을 試料
 로 使用한 바 그 結果를 알아 보면
 各各 다음과 같다.

(1) 試驗操作者의 經驗

經驗의 程度가 서로 다른 세 사
 람으로 하여금 試驗을 遂行토록 하
 고 같은 試料에 對한 세 사람의 結
 果를 比較하였다. 세 사람은 各各
 I. 本 試驗에 關한 知識이 充分
 하고 많은 經驗을 쌓은 者.

II. 本 試驗에 關한 事前 知識은
 있으나 試驗 過程을 구경한 일이
 없고 試驗의 目的에 關한 說明을
 들은 者.

III. 事前 知識도 經驗도 없고 다
 만 試驗에 앞서 本 試驗을 한번 見
 學한 者로 하였다.

같은 試料에 關한 3人的 試驗 結
 果는 表-1과 같다.

結果를 보면 세 사람의 測定値는
 서로 充分히 一致하여 試驗 結果가
 試驗操作者의 經驗에 無關함을 알
 <表-1>

操作者	酸素指數平均(%)
I	35.95
II	36.0
III	36.0

수 있다. 다만 經驗이 많은 사람의 結果는 酸素指數값이 若干 낮은 것으로 나타났는데 이는 本試驗에 많은 經驗때문에 보다 낮은 酸素濃度에서도 試料의 燃焼를 계속시킬 수 있었기 때문인 것으로 풀이된다.

(2) 試料에 加해지는 環境上의 條件

세 논紙積層板을 極端的인 條件下에 前處理하여 그 結果의 變化를 調査 하였다.

㉞. 製造하여 前處理하지 않은 製品·製造後 時間 經過에 따르는 酸素指數의 變化를 알아 보고 安定된 酸素指數값을 얻는데까지 必要한 經過時間을 決定하기 爲한 實驗이다. 表-2는 그 結果를 보여주는 것이다.

<表-2>

製造後經過時間	酸素指數平均(%)
30分	35.0
5時間	35.4
22時間	35.7
2日	35.7
5日	35.7
9日	35.5

結果에 依하면 製造後 30분이 經過한 製品의 酸素指數값이 약간 낮은 傾向이 있는데 이는 揮發性 成分의 殘溜에 基因하는 것으로 풀이된다. 그러나 安定된 酸素指數값을 얻는데까지는 많은 時間의 經過를 要하지 않는다. 5時間 經過한 것과 9일이 經過한 것의 酸素指數의 差는 0.3%에 不過하다.

本 試驗의 結果는 難燃化 製品의 製造 工程을 調節하는데 酸素指數 測定 方法을 使用하는 問題에 對하여 明確한 解答을 주고 있다 하겠

다.

㉟. 濕氣處理된 試料: 試料를 室溫에서 물에 8時間 沈積시킨 後 꺼내어 表面의 물기를 닦아 내고 實驗室에 保管하여 時間經過를 달리 한데 따르는 酸素指數값의 變化를 알아 보는 實驗이다. 그 結果는 表-3과 같다.

<表-3>

經過時間	酸素指數平均
30分	38.1
17時間	35.4
2日	35.4
5日	35.6
9日	35.4

結果에 依하면 安定된 酸素指數값을 얻는데는 17時間의 經過로 充分함을 알 수 있다.

㊱. 高溫·濕氣處理한 試料: 一團의 試料를 38°C, 95%의 溫度 및 濕度에서 8時間 동안 處理한 後 時間經過에 따르는 酸素指數값의 變化를 알아 본다. 結果는 表-4와 같다.

<表-4>

經過時間	酸素指數平均(%)
30分	39.0
17時間	36.9
2日	36.0
5日	35.4
9日	35.4
14日	35.4

結果에 依하면 處理後 經過 時間이 짧은 試料는 當然히 높은 酸素指數를 나타냈고 安定된 酸素指數값을 얻기 爲해서는 相當한 時間을 要하여 5일이 걸렸다.

以上 試料에 加해지는 環境上의

條件을 살펴 본 바에 依하면 高溫-濕氣 處理한 것을 除外하고는 實驗室에서 1日以上만 經過하면 安定된 산소저수값을 얻을 수 있으며 極端的인 條件이나 多孔性 物質의 境遇면 數日間 經過시킴으로써 만족스런 測定 結果를 얻을 수 있다고 할 수 있다. 같은 條件下의 試料라면 거의 一定한 測定치를 얻게 되므로 難燃製品의 工程 調節에는 그 가치가 더욱 높다고 할 수 있다.

(3) 試料의 크기

작은 사이즈의 試料를 使用하는 試驗에 있어서는 試料의 사이즈가 달라지더라도 試驗結果는 一定한 것이 바람직한 것이다. 本 實驗에서는 試料의 치수에 있어서의 制約性을 調査하는 것이 目的이다.

㊲. 두께의 變化: 幅 12.5mm, 두께 0.6mm, 0.8mm, 1.6mm, 3.2mm, 4.8mm의 五種의 試料를 試驗하였다. 두께 1.6mm 내지 4.8mm의 試料에 있어서는 酸素指數가 同一하였으나 그 未滿의 두께에서 酸素指數값은 낮아진다. 結論的으로 試料의 두께가 1.3mm以上이면 實際 試驗結果에 變化가 없고 또한 두께가 그 以下라 할지라도 같은 두께의 試料를 쓰면 酸素指數의 比較가 可能하다고 할 수 있다. 實驗 結果는 表-5와 같다.

<表-5>

試料의 두께	酸素指數平均(%)
0.6mm	33.8
0.8mm	35.4
1.6mm	36.0
3.2mm	36.0
4.8mm	36.0

④ 幅의 變化: 두께 1.6mm, 幅 6.25mm, 18mm, 25mm 되는 試料를 試驗하였다. 測定된 酸素指數의 變化幅은 0.8%로서 試料의 幅에 따르는 測定結果가 매우 安定性이 있음을 알 수 있다. 結果는 表-6에 나타나 있다.

〈表-6〉

試料의 幅	酸素指數平均(%)
6.25mm	36.2
12.5mm	36.2
18.0mm	35.6
25.0mm	35.4

以上 試料의 치수와 關係되는 實驗結果로 미루어 보아 두께 1.3mm ~ 4.8mm, 幅 25mm 이하의 試料면 試驗 結果는 매우 만족스러운 . . . 結論을 내릴 수 있다.

(4) 燃燒室에서의 가스 流量

燃燒室에서의 가스 流量은 試驗 設備의 設計 自體上의 問題로도 制限은 받지만 酸素指數의 安定性을 爲해서도 制限을 받을 것으로 생각 된다. 가스 流量이 작게 되면 燃燒에 所要되는 酸素量을 充足시키지 못하여 臨界값을 잡아내는데 誤差를 주게 될 것이고, 反面에 가스 流量이 너무 크면 가스가 燃燒表面을 너무 빨리 지나가서 過度한 冷却作用을 함으로써 流量이 작을 때와 같은 結果를 超來할 것이다.

가스의 全流量의 適切한 上下限을 決定하기 爲하여 두 種類의 裝飾用 積層板을 試料로 하여 實驗을 行하였다. 한가지는 標準 積層板, 다른 한 가지는 難燃處理한 積層板

을 使用하였다. 適用한 가스 流量 範圍는 試驗裝置가 許容하는 最大 範圍로서 196cm³/s~540cm³/s였다 燃燒室內에서의 上昇速度는 4~12 cm/s에 該當한다. 酸素 혹은 窒素의 流量이 100cm³/sec 以下이거나 350cm³/sec를 넘는 境遇에는 測定된 酸素指數값에 약간의 變化가 있었다. 그러나 最大 變化幅은 1.4% 로서 넓은 範圍의 가스 流量에서 매우 安定된 測定值를 얻을 수 있으며 나아가서는 酸素 혹은 窒素의 流量이 100cm³/sec 以下, 350cm³/sec 以上을 避하는 것이 좋을 것으로 結論지을 수 있다. 以上은 3~12cm/sec의 流速에서 酸素指數값에 變化가 없다는 Fenimore와 Martin의 報告와 一致한다. 表-7에 結果가 나와 있다.

〈表-7〉

流量(cm ³ /sec)				
標準積層板	酸素	窒素	合	酸素指數平均(%)
	94	143	237	39.6
	118	222	340	34.8
	140	260	400	35.0
	157	282	439	35.8
	186	355	541	34.4
難燃處理한 積層板	106	90	196	54.1
	134	115	249	53.8
	166	138	304	54.5
	182	161	343	53.1
	215	185	400	53.7
	250	209	459	54.2

6. 試驗의 再生性

以上の 試驗 結果에 依하면 酸素

指數 測定方法은 當然히 그 再生性이 保障될 것으로 생각된다. 美國 (ASTM)에서 本 試驗方法을 採擇하게 된 것도 그 再生性이 良好하고 測定值가 正確하기 때문이었다. polymethacrylate, polyacetal, 페놀紙積層板 등과 같이 異常 燃燒를 일으키는 것을 除外하면 그 再生性이 0.5% 以內이며 燃燒時 穴을 形成한다든지 溶融 혹은 굳어지는 등의 問題點을 惹起하는 材料에 있어서도 酸素指數값은 2~3% 以內의 變動幅을 보여준다. 또한 서로 다르게 設計된 試驗裝置를 利用하였을 境遇의 變動幅은 前者의 경우가 1%, 後者의 境遇가 4%로 나타났다. 1972年 國際規格機構(International Standards Organization)의 主管下에 10個國의 28個 試驗機關이 參加하여 酸素指數 測定方法에 關한 Round Robin test를 施行한 바 있었다. 試料로는 20個 種類의 플라스틱을 擇하였다. 各個 試驗機關에서 使用한 燃燒室은 그 치수가 서로 다르고 어느 시험기관에서는 事前 經驗이 없었다. 이렇게 서로 다른 狀況下에서 測定 報告된 酸素指數 測定值는 異常 燃燒를 일으키지 않는 試料의 境遇에 特別히 一致하여 變化幅 0.6~1.6%에 不過하였다. 燃燒時 問題點은 일으키는 物質에서는 예상한 바와 같이 약간 높은 變化幅을 나타냈지만 經驗이 많은 試驗機關에서는 熟練된 操作者가 實驗完了點을 自身있게 잡아냄으로써 더욱 낮은 變化幅에서 酸素指數값을 測定할 수 있었다.