

수성난연도료의 제조기술 및 응용

삼화페인트공업 (주)
박 사 김 성 길

1. 서 론

난연재료는 제2차 세계대전 중 미국이 전투복의 난연화 연구과정에서 할로젠화 파라핀과 산화안티몬이라는 획기적인 난연제를 발견한 것을 계기로 급속한 발전을 하게 되었고, 그후 할로젠 화합물과 산화안티몬의 시너지 효과(synergism)에 대한 반응메카니즘이 밝혀짐으로써 할로젠 화합물은 유기재료의 대표적인 난연제로 알려지게 되었다.

유기재료가 공업제품 및 일상 생활용품 등에 널리 이용됨에 따라 세계 각국에서는 안전성을 확보한 제품에 대한 규격이 계속하여 정해지고 있으며, 특히 화재로 인한 피해는 심각하기 때문에 이 피해를 최소한으로 줄이기 위하여 현재 건축분야, 전기·전자제품, 전선케이블, 차량, 자동차, 항공기, 선박 및 섬유제품 등에 대하여 UL, CSA, IEC, BS, JIS, ASTM 등에 난연성에 대한 규격이 제정되어 있다.

난연도료라 함은 화재발생시 800~1000 °C의 열이 발생하므로 연소성 및 불꽃의 퍼짐을 지연시키는 방화도료(fire-retardant coatings)와 물체의 표면이 불꽃에 견디는 내화도료(fire-resistant coatings)를 합친 것을 의미하나, 국내에서는 건축법 및 소방법에 따라 적용 용도별로 KS M 5328, KS F 2271 및 KS F 2257에 방화, 난연, 내화, 및 방염도료로 구분하고 있다. 난연도료의 사용 목적은 콘크리트, 플라스틱, 철재 및 목재 등의 표면에 도장하여 불꽃의 지연, 연기의 생성을 억제하여 인간의 생명을 보호하기 위하여 사용하며, 계단을 포함한 수직공간, 복도, 비상구 등에 도장하여 화재 발생시 탈출시간을 약 20~30분 연장시키기 위함이다. 1970년대 이후 산업의 발전은 화재에 대한 개념과 인식에 많은 변화를 가져왔고 화재에 의한 피해를 최소화하기 위한 난연도료의 관련기술은 유기재료의 표면에 탄화층(char)을 형성하는 방법과 발포층(intumescent)을 형성시키는 연구가 활발하게 진행되었으며, 여기에 발맞추어 내장재 혹은 합성섬유 등에 착화된 불의 확산을 방지하기 위한 다양한 난연제의 개발이 이루어졌다. 현재까지 난연화에 필요한 난연제는 플라스틱, 목재, 섬유, 종이, 코팅재 등에 소비되고 있으며 크게 할로젠계, 인계 및 무기계 난연제로 구분된다. 1994년 세계 최초로 독일에서 전세계 난연제 시장의 30% 이상을 차지하는 브롬계 난연제의 PBDD(polybrominated dibenzodioxine)와 PBDF(polybrominated dibenzofuran)에 대한 규제 법안이 가결됨에 따라 금후 난연화의 연구방향은 크게 변화될 것으로 예측된다.

본 장에서는 유기재료의 연소과정, 난연화 메카니즘 및 측정방법, 난연제의 종류 및 반응메카니즘, 난연성 에멀전수지 및 난연도료에 사용되는 구성성분 및 안정성, 수성 난연도료의 문제점과 해결방법 등을 소개하여 수성 난연도료의 개발에 도움이 되고자 한다.

2. 유기재료의 연소

유기재료의 연소반응은 단계적으로 구분하여 이론적인 체계가 이루어져 있으며, 연소는 재료자체에서 발생하는 것이 아니라 재료에서 분해된 휘발분이 연소를 하는 것이다. 따라서 심지어 등유도 자체로는 연소가 일어나지 않는다. 연소반응의 초기에는 Fig. 1에서와 같은 5단계의 초기과정이 일어난다. 즉 발열원으로부터 불꽃이 발생되고 복사열, 전열 혹은 재료표면에 직접 불꽃이 접촉되어 재료가 가열되며, 재료 고유의 분해온도에 도달하면 고분자 물질이 분해하여 저분자의 휘발성 가스를 발생하게 된다. 여기에서 분해온도가 낮은 고분자는 불이 붙기 쉽고, 분해온도가 높은 고분자는 쉽게 불이 붙지 않는 경향이 있으며, 발생한 가스는 재료표면에서 발열원으로 확산되어 발열원에 연속적으로 산소가 공급될 경우 산화반응장을 형성하게 된다. 연소반응의 초기에는 산소가 충분하여 빠른 속도로 연소를 하지만 산화반응장으로의 산소공급은 점차로 부족하게 된다.

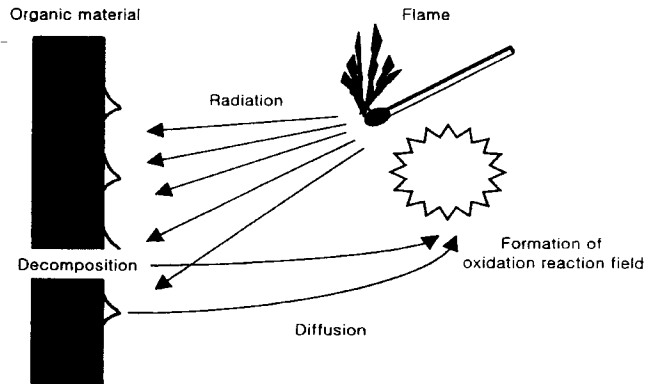


Fig. 1. Initial process of combustion.

연소반응이 정상적으로 일어나면 재료표면에서의 반응은 초기과정과는 달리 다음과 같은 6단계의 정상상태 과정이 반복, 되풀이된다. 즉, 산소공급이 부족하게 되는 정상연소 반응에서는 재료표면의 대략 10~20 mm 부근에서 산화반응장이 형성된다. 산화반응장에서는 연소가 계속하여 일어나고 복사, 대류 등으로 재료표면이 가열된다. 연소 초기 단계에서 분해된 생성물은 재료표면을 덮고, 연소가 계속되면 열은 재료의 내부로 전달된다. 따라서 재료 내부에서는 분해반응장이 형성되어, 거기에서 고분자는 연속적으로 분해하고, 분해하여 발생했던 저분자 물질이나 가스는 가열되어 용융상태의 재료내부를

확산하여 재료표면까지 이른다. 이것은 고체상의 고분자에서는 확산계수가 작지만 용융 고분자에서는 크기 때문에 연소가 지속되면 분해생성물이 내부를 확산하는 것이다. 결국 재료표면에 도달한 가스는 표면으로부터 확산하여 산화반응장에 이르고 기상에서의 확산속도는 매우 빠르게 진행된다. 연소반응이 계속되는 경우에는 이상과 같은 과정이 반복되며 여기에 대한 연소과정은 Fig. 2와 같다.

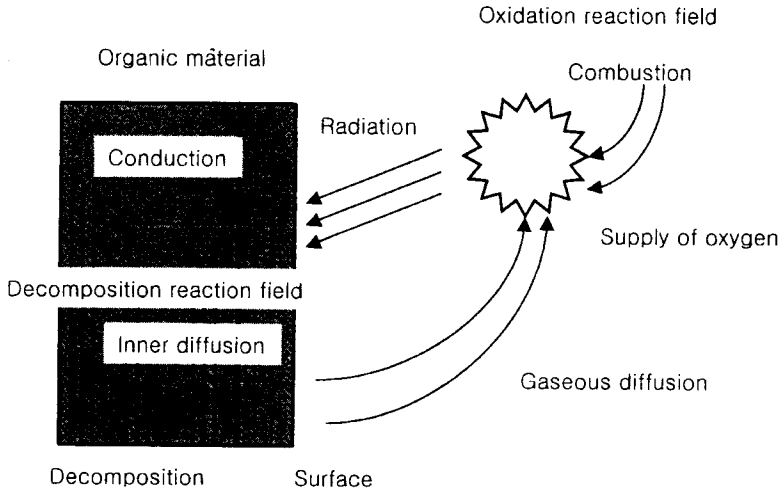


Fig. 2. Six step process in steady state of combustion.

3. 난연화 메카니즘 및 측정방법

3.1 난연화 메카니즘

난연화 메카니즘은 유기재료의 연소반응을 억제하는 논리로 접근되며, 연소단계에서의 일부 혹은 전부를 방해하는 작용으로 연소를 지연시키거나 방지하는 것이다. 즉, 산화반응장에서의 반응억제, 불꽃의 효과억제, 재료표면의 연소확대 및 내부로의 열전도 억제, 분해반응장에서 고분자의 분해, 재료표면의 탄화, 재료내부 및 표면에서의 가스확산 억제 및 재료자체의 형상과괴 등으로 구분할 수 있다.

3.1.1 산화반응장에서의 반응억제

산소농도의 저감과 산화반응의 억제방법이 있다. 산소농도의 저감은 재료에서 다량

의 불연성 가스를 발생하여 산소의 접근을 방지하는 것으로, 고온에서 탄소가스나 질소 가스를 발생하는 물질을 유기재료에 포함시키는 방법이다. 산화반응의 억제는 산화반응장에서 발생한 gas와 산소의 반응으로 급격하고 복잡한 라디칼 연쇄이동 반응이 일어나며 히드록시기의 역할이 지배적이므로, 히드록시기에 의한 연쇄반응을 억제하는 것이다. 기상에서의 연소반응은 Fig. 3과 같은 복잡한 연쇄반응을 하는데, 이것을 정리해 보면 ① 유기재료의 열분해 ② 산소와 반응하여 착화 ③ 정상연소 ④ 연쇄반응 ⑤ 라디칼이동에 의한 산화반응의 연쇄적 발생 ⑥ 연쇄반응의 정지 ⑦ 탈리제에 의한 정지 및 탈리제의 재생이다.

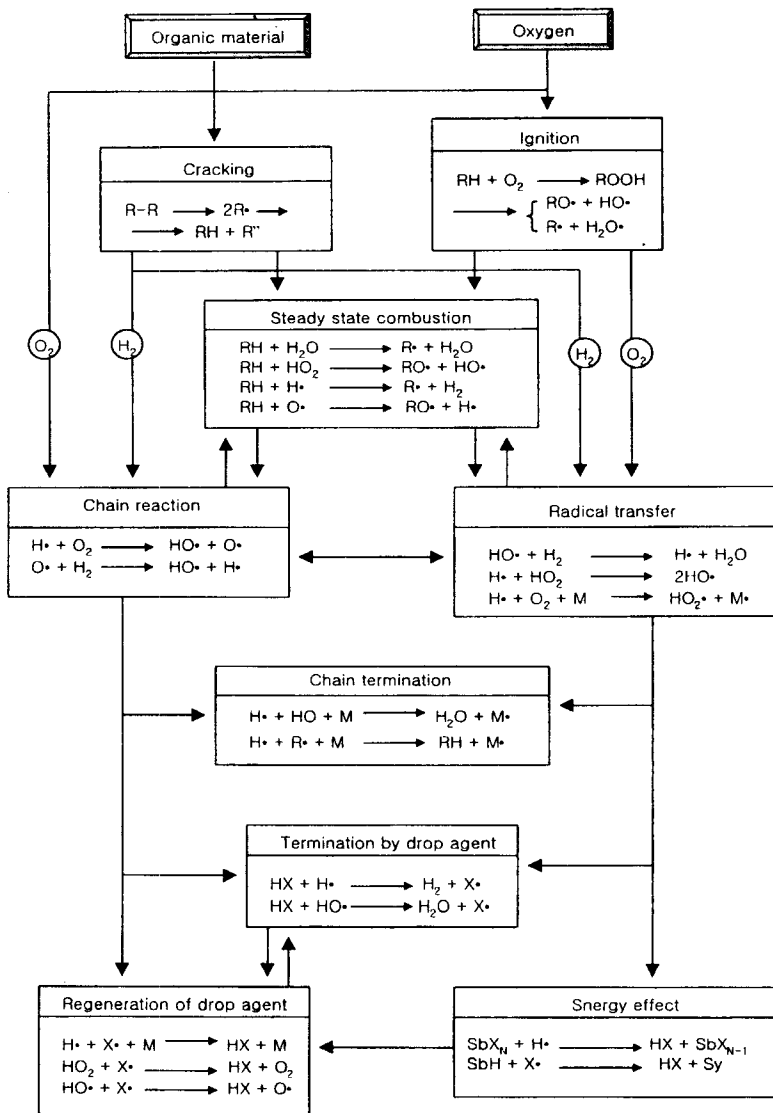


Fig. 3. Gaseous combustion process.

대부분의 플라스틱은 분해되어 메탄, 에틸렌, 벤젠 등의 저분자 탄화수소를 형성하므로 산화반응장의 연소과정은 고분자의 종류에 따라 크게 달라지지 않는다. 따라서 할로젠 등의 라디칼 억제제를 첨가하여 착화온도를 상승시키는데, 할로젠 원소는 전기음성도가 작고 이온반경이 커서 라디칼 반응을 억제하는 경향이 있고, 할로젠화 탄화수소는 자체로도 난연효과를 갖고 있지만 산화안티몬을 병용함에 따라 현저한 상승효과를 발휘하는데, 여기에 대한 메카니즘은 대략적으로 알려져 있다(Fig. 5). 연소시 불꽃의 전파속도는 연료의 확산속도와 같은 물리적 특성과 연료와 산소의 이론당량 비율에 의해 결정되며, 일반적으로 연료용 가스로 사용되는 메탄, 에탄, 벤젠, 헥산 등의 가스는 40~50 cm/sec의 최대 연소속도를 가지며, 수소는 270 cm/sec의 최대 연소속도를 갖는데 여기에 할로젠화 탄화수소, 산화안티몬, 인 등의 화합물을 2% 정도만 첨가하여도 연소속도를 30% 정도 저하시킬 수 있게 된다.

3.1.2 불꽃효과의 억제

산화반응장에서의 열용량을 감소시키는 방법이다. 즉, 산화반응장의 온도를 낮추는 방법으로서 수산화알루미늄과 같이 가열에 의해 물을 방출하는 물질을 사용할 경우, 방출되는 물이 산화반응장에 도달되어 불꽃 전방을 희석, 냉각시켜 온도를 저하시키는 방법이다. 또한 산화반응장의 엔탈피를 낮추는 방법으로 불연성 물질을 블렌드하는 방법이 있는데, 이것은 성형에 방해가 되지 않는 불연성 무기물질을 혼입하는 방법이다. 이외에도 산화반응장에서의 가연성 가스의 농도를 낮추는 방법으로 멜라민과 보조제로 인계 화합물을 병용하는 방법도 있다.

3.1.3 재료표면의 연소확대 및 내부로의 열전도 억제

재료표면에 복사열을 반사하는 물질을 축적하여 재료의 온도상승을 방지하는 방법으로, 재료표면을 발포시켜 기포의 낮은 열전도도를 이용하는 것이다. 즉, 표면이 팽창한 발포층을 형성하는 것으로 표면에 기포를 지닌 단열층을 형성하였을 때에는 도막두께가 0.01 cm인 경우 외부온도가 342 °C에서 연소가 일어나지만, 도막두께가 100배로 팽창하여 1.0 cm가 되면, 외부온도가 4600 °C 정도에서 연소가 일어나게 된다.

3.1.4 분해반응장에서 고분자 분해

분해반응장에서 고분자의 분해시 열분해 온도가 높은 고분자의 사용, 가교반응에 의한 분해생성물의 발생억제, 발생하는 분해생성물의 반응을 억제하기 위하여 촉매에 의한 흡열반응을 유도하는 방법 등이 있다. 열분해 온도가 높은 고분자일수록 분해능이 저하

하지만 분해온도와 산소지수와는 상관관계가 없다. 예를들면 50% 분해온도가 270 ℃인 PVC의 산소지수는 47.0이고, 50% 분해온도가 360 ℃인 폴리프로필렌의 산소지수는 17.4이다. 따라서 유사한 구조의 고분자에서는 분해온도가 높은 고분자가 바람직하나 다른 구조를 지닌 고분자에서는 분해온도 보다는 산소지수가 높은 고분자를 선택해야 한다.

3.1.5 재료표면의 탄화

재료표면을 탄화시켜 난연효과를 거두는 방법으로, 이것은 카본의 산소지수가 65로 불연재료이기 때문에, 실제로 카본과 유사한 탄화층을 형성하여 600 ℃ 이상에서 일어나는 무염연소 과정을 억제시키는 방법이며, 여기에는 난연제로 유기 인 화합물을 첨가형으로 사용하고 있으나 자체로 휘발하여 분해하기 쉬운 단점이 있어 실용화에는 문제점이 있다. 따라서 단순 블렌드보다는 반응형으로의 연구가 한창 진행중에 있다.

3.1.6 재료내부 및 표면에서의 가스확산 억제

재료의 내부 및 표면으로의 확산을 방지하기 위하여 재료에서 발생하는 가스의 확산을 억제하는 것으로, 분해반응장에서 분해된 가연성 가스나 올리고머 등의 분해생성물이 용융상태로 되면 재료내부를 통과하여 재료표면에 도달되므로 확산속도를 늦추거나 산화반응장에서의 가연성 가스의 공급을 부족하게 하여 연소가 지속되지 않게 하는 것이다. 용융 고분자의 점도, 확산계수, 용해도 등을 고려하여 적용방법을 선택해야 한다. 재료표면에서 연소된 분해생성물이 표면을 단단히 피복할 경우에는 표면층이 치밀하고 강고하여 난연효과를 나타내기 때문에, 표면층에 저융점의 무기화합물과 섬유상의 충전제를 넣는 방법을 적용하고 있고, 또한 표면의 산화를 억제하기 위하여 표면의 도막이 취약하게 되는 것을 방지하는 방법 등을 사용하고 있다.

3.1.7 재료자체의 형상파괴

재료의 연소시 재료표면 부근으로 연소가 이동되지 못하도록 인접한 재료본체의 일부를 제거하는 것에 의해 용융 고분자의 점도를 급격히 저하하는 방법으로, 폴리아미드와 같은 다결정형 고분자의 난연화에 이용된다. 또한 연소부분을 비산시켜 연소를 방지하는 방법이 있으나, 이것은 오히려 연소되어 비산한 부분이 불꽃과 함께 연소할 수 있기 때문에 연소에 의한 재료의 비산을 방지하기 위하여 거꾸로 불소화합물을 이용하는 방법도 있다.

3.2 측정방법

연소성 시험은 불꽃의 가열방법(불꽃종류, 가열방향, 온도, 시간)설정, 연소가스(공기, 산소, 질소)의 공급량을 조절하여 측정하며, 측정 항목으로는 연소의 용이성, 연소상태, 발연성, 연소가스의 종류와 독성 등이 있다. 1966년 Fenimore와 Martin은 난연재료의 평가법을 소개하였는데, 그들에 의하면 산소의 농도를 변화시킨 셀(cell)에서 재료를 연소 시킴으로서 연소가 지속되는 최저의 산소농도를 측정하여 한계산소지수(limiting oxygen index : LOI)라고 명명하였다. 재료에 따른 LOI 값은 달라지는데, 폴리옥시메틸렌, 알키드 수지, 폴리프로필렌 등은 연소가 비교적 쉬워 17% 이하의 산소농도에서 연소가 되나, 폴리카보네이트, 폴리페닐렌에테르 등은 27~29%의 산소농도에서도 연소가 되지 않음이 밝혀졌다. 연소성 시험방법으로는 LOI 시험(ASTM D 2863), 45° Bunsen burner flame(3-inch blue methane) 폭로시험, Butler chimney 시험(ASTM D 3014), Fisher burner flame(4-inch 1950 °F propane) 폭로시험, Cabinet method(ASTM D 1360), 2-Foot tunnel method(ASTM D 3806) 및 원추열량계(cone calorimeter)를 이용한 산소소모법(ASTM E 1354) 등이 있다. 여기에서 산소소모법은 발열 속도, 착화시간, 최대 발열속도 도달시간, 전체 발열량, 유효연소열, 연기의 발생속도 및 양, 비소화 면적, 독성 가스(CO, CO₂, HCl) 용출, 재료무게 감소 등의 다양한 특성 등을 동시에 분석할 수 있기 때문에 종합적인 난연시험법으로 가장 널리 사용되고 있다.

상기 연소성 시험에 의한 난연성 평가는 각종 규격에 따라 시험을 하며 다음과 같은 4가지로 대별된다.

- ① 내열성에 의한 평가(UL 94)
- ② LOI에 의한 평가(ASTM D 2863)
- ③ 연기농도, 가스에 의한 평가(JIS K 7217, ASTM E 662)
- ④ 가스 유해성에 의한 평가(ISO 5660, ASTM E 1354)

4. 난연제의 종류 및 반응 메카니즘

난연제는 플라스틱, 목재, 고무, 섬유, 종이, 코팅제 등의 고분자 재료를 난연화하기 위해 사용하며 사용방법에 따라 첨가형, 반응형으로 나누고, 구성성분에 따라 유기계, 무기계로 분류되며, 현재 널리 사용되는 난연제인 할로젠계, 인계 및 무기계에 대하여 알아 본다.

4.1 할로젠계(염소, 브롬)

할로젠계 난연제는 크게 나누어 염소계와 브롬계의 2가지로 구분할 수 있다. 염소계 난연제는 염소화파라핀, 염소화 폴리에틸렌, 염소화 지환화합물 및 염소함유 인산에스테르로 나눌 수 있다. 몬트리올 의정서에 따라 사염화탄소가 오존층을 파괴하는 물질로 규제에 들어감에 따라 염소계 난연제의 용매로 사용되는 사염화탄소는 현재 다른 용매로 대체되고 있다. 염소계 난연제의 난연화 메카니즘은 라디칼 작용에 의해 일어나며, 염소계 난연제의 분해시 Cl 라디칼을 거쳐 HCl 발생, 연소장에서 활성화된 수소 라디칼과 히드록시기 라디칼을 분리시킨다. 이런 라디칼 분리반응은 Fig. 4 에서 보는바와 같이 Cl 라디칼의 재형성에 의해 연쇄반응을 .진행시킨다.

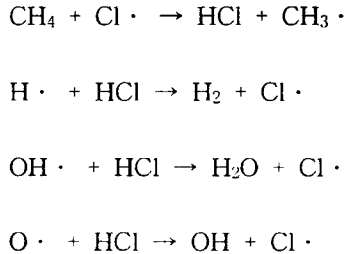


Fig. 4. Drop theory of chlorine flame retardants.

염소계 난연제는 산화안티몬과의 병용에 의해 시너지효과를 발휘하는 것이 밝혀짐에 따라 Fig. 5에서와 같은 연쇄반응에 따라 라디칼 분리작용, 탈수·탄화작용에 의해 상승 기능을 발휘하는 것으로 알려져 있다.

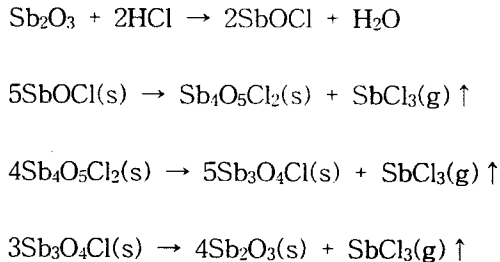


Fig. 5. Synergy of chlorine flame retardants & antimony trioxide.

염소화파라핀은 염소함량을 40~70% 함유하고 있으며, 염화비닐수지의 2차 가소제

및 난연보조제로 사용되는데, 1차 가소제의 10~40%를 염소화파라핀으로 치환하여 배합물의 물리적 성질과 난연성을 증가시키는데 사용되고 있다. 또한 최근에는 플라스틱, 도로 및 섬유의 난연제로도 널리 사용되는데, 염소함량이 높은 것은 소량의 배합으로 우수한 난연효과를 발휘하고 열가소성수지, 고무 및 플라스틱과의 상용성이 우수하며 가격이 저렴한 장점을 지니고 있다. 염소화폴리에틸렌은 염소함량이 30~40%인 지방족 염소화합물로 난연제, 합성수지 개질제로 사용되는데, 염화비닐, PE, PS, 고무 등과의 상용성이 우수하고 고무탄성을 지녀 내충격성 개량제로의 기능을 갖으며, 내후성과 내약품성도 우수한 반면 염소화파라핀에 비해 염소함량이 적어 난연효과가 작은 단점을 지니고 있다.

염소화 치환화합물은 대표적인 것이 「Dichloranplus」란 상품명으로 염소함량이 65%이며, 내열성, 전기특성 및 내아크성이 우수하여 전기, 전자부품에 널리 사용되나 용점(350 ℃)이 높고 정전기를 띄므로 합성수지와와의 분산이 어려운 문제점을 지니고 있다.

염소와 인의 시너지효과도 널리 알려져 있고, Lyons에 의해 보고된 염소와 인의 병용에 의한 자기소화성에 필요한 난연원소의 평균값은 Table 1에 나타내었다. 할로젠계에서 불소는 해리에너지(HF : 135 Kcal)가 커서 라디칼 발생이 곤란하고, 요오드는 분해(HI 해리에너지 : 71.4 Kcal)는 쉬우나 내후성이 불량하여 난연제로 사용되지 않고 있다.

Table 1. Average values of flame retardant elements for self-extinguishing

Synthetic resins	P(%)	Cl(%)	Br(%)	P(%) +Cl(%)	P(%) +Br(%)
Polyolefin	5	40	20	2.5+9	0.5+7
PVC	2 - 4	40	-	NA	-
Acrylate	5	20	16	2+4	1+3
Styrene	-	10 - 15	4 - 5	0.5+5	0.2+3
Polyurethane	1.5	18 - 20	12 - 14	1+10 - 15	0.5+4 - 7
Polyester	5	25	12 - 15	1+15 - 20	2+6
Epoxy	5 - 6	26 - 30	13 - 15	2+6	2+5

브롬계 난연제는 각종 난연제 중에서도 기체상태에서 난연효과가 가장 좋기 때문에 각종 전기·전자제품, 자동차, 차량, 건축재료의 내장재 등에 널리 사용되고 있으며, 연소시에 일어나는 화학반응을 역행시키거나 완료시키며, 브롬을 함유하는 무거운 기체를 발생시켜 산소의 접근과 열전달을 방지한다. 따라서 열분해 과정에서 보다는 점화나 연소 과정에서 난연효과가 훨씬 좋아지게 된다. 또한 지방족 브롬화합물은 방향족 브롬화합

물 보다 난연효과가 훨씬 큰데, 그 이유는 방향족 브롬화합물의 해리에너지가 크기 때문에 난연작용을 하는 기체를 쉽게 생성시키지 못하기 때문이다.

이상의 할로겐계 난연제는 첨가형과 반응형으로 구분되는데, 첨가형은 저점도, 고난연성, 저가의 장점이 있으나 분자량이 작아 휘발성의 문제가 있으며, 현재 할로겐계 난연제는 유해가스 및 발연성을 고려한 안전성 즉, 화재 및 환경에 대한 안전성이 높은 방향으로의 기술개발이 이루어지고 있다.

이와같은 할로겐계 난연제는 유해가스를 방출하므로 이를 방지하기 위한 할로겐 흡착제를 사용하게 되는데, 널리 사용되는 것은 hydrocalcite[$Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3.5H_2O$]로 calcium stearate에 비하여 5배 정도의 우수한 특성이 있으나 함유된 할로겐 성분함량의 10배 이상 사용해야 하는 문제점이 있다.

4.2 인계

비할로겐화 연구는 일본의 전선케이블 화재사고를 계기로 전선재료 분야에 처음 시도되었으며, 금속 수산화물(수산화알루미늄, 수산화마그네슘), 적인, 멜라민 등의 질소화합물이 적용되었으나 다량 배합에 따른 합성수지 물성의 저하와 유독성 포스핀 가스의 발생과 같은 위험성을 내포하고 있다. 그러나 인계 난연제는 무독성으로 크게 나누어 무기계와 유기계로 나누어지고, 무기계는 적인, 폴리인산암모늄, 인산구아니지움염 등이 있으며, 유기계는 인산에스테르, 할로젠 함유 인산에스테르가 있다. 여기에서 인산에스테르는 전자배열상 3가 혹은 5가의 원자가를 가질 수 있으며, 3가의 인산에스테르는 불안정하여 산화방지제나 반응촉매로 사용되며 난연제로 사용되는 것은 거의 없다. 난연제로 널리 사용되는 것은 5가의 phosphate와 phosphonate이다. 인산에스테르를 화학구조상으로 분류하면 지방족과 방향족, 할로젠 함유와 비할로젠, phosphate와 phosphonate 및 첨가형과 반응형으로 구분할 수 있다. 인산에스테르는 주로 엔지니어링 플라스틱의 난연제로 사용되고 있으며, 범용 플라스틱, 폴리올레핀, 폴리스치렌에도 비할로겐화의 요구가 강해지면서 인계 난연제의 기술적 검토가 적극적으로 이루어지고 있다.

인산에스테르의 난연메카니즘은 유기재료의 연소과정을 이해하면 알 수가 있으며 난연작용은 탈수·탄화의 촉진이다. 즉, 고상표면에 치밀한 탄화층을 형성하여 열이나 산소를 차단하고 불꽃의 전파를 저지하는 효과를 나타내게 된다. 또한 인과 할로겐의 시너지효과에 관해서는 Lyons에 의해 보고된 자기소화성에 필요한 난연원소의 평균값은 앞의 Table 1에 나타내었는데, 폴리머에서의 산소원소 유무가 인의 효과를 좌우한다는 것을 알 수 있다. 열분해 라디칼반응은 연쇄적으로 발생하므로 라디칼을 분리하는 화합물을 이용함으로써 반응을 억제할 수 있다. 인의 라디칼 분리는 Fig. 6과 같으며 인산에

스테르는 연소시 분해되면 인산, 메타인산, 폴리메타인산이 되고, 인산은 분해되어 HPO_2 나 PO 등의 라디칼로 되며, 연소시 발생한 활성수소나 히드록시기를 분리한다. 한편 메타인산, 폴리메타인산은 가연성 물질의 표면에 산피막을 형성하며 폴리머를 탈수시켜 탄화물층을 형성시킴으로 연소에 필요한 열과 산소를 차단하여 연소를 방지하게 된다. 온도가 $500\sim 650\text{ }^\circ\text{C}$ 가 되면 응축된 인산의 일부가 분해하여 휘발하기도 한다.

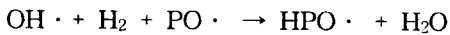
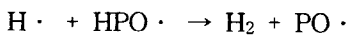
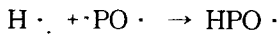


Fig. 6. Drop theory of phosphorus flame retardants.

즉, 인의 난연작용은 탈수·탄화에 의한 탄화층의 형성과 라디칼 분리효과 외에 최근 열분해시 탄화물을 팽창시키는 것에 의해 다공질의 두꺼운 탄화층을 형성하는 것이 주목을 받고 있다. 탄화물의 팽창은 멜라민시아누레이트와 같은 질소계 화합물이 연소시 발포를 촉진하는 것이다. 이와 같이 인산에스테르의 특징은 산소원자를 가진 고분자물질에 대하여 높은 난연성을 부여할 수 있으며, 소화 후 잔진(afterglow)을 억제할 수 있고 폴리머에 가소성을 부여하여 용융 흐름성을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

대표적인 첨가형 인산에스테르로 인 함유량이 9.5%인 tricresyl phosphate가 있는데 염화비닐의 가소제, 작동유의 첨가제 등에 널리 사용되고 있으며, 플라스틱 공업의 발전에 따라 최근에는 50종류 이상이 사용되고 있다. 반응형의 인계 난연제는 첨가형에서 발생하는 휘발성 등이 문제가 되는 곳에 사용되고 있으며, 금형의 오염이나 성형불량을 줄이고 유지보수가 쉬운 장점이 있기 때문에 반응형으로의 대체가 많이 이루어지고 있다. 인계 난연제의 주용도는 연질 및 경질 폴리우레탄 폼에 사용되고 있으며, 폴리우레탄 폼은 연소시 독성이 있는 시안가스 등의 연기를 다량 발생시키므로 피해가 큰 소재이지만 달리 다른 소재로 대체할 만한 것이 없기 때문에 사용이 필수 불가결하다. 따라서 폴리우레탄 폼의 난연성 향상, 저발연화 등 해결해야 할 문제가 아직껏 많이 남아 있다.

4.3 무기계

무기계 난연제의 사용량은 전체 난연제 시장의 약 50%를 차지하고 있으며 대부분 첨가형으로 사용되고 있고 수산화알루미늄, 산화안티몬 및 수산화마그네슘이 전체의 약 97%를 차지하고 있다. 이 중에서도 수산화마그네슘, 산화안티몬을 가장 많이 사용하고 있는데, 여기에는 무기계 난연제가 갖추어야 할 구비조건으로 무독성, 저발연성, 부식성 가스발생이 없을 것, 가공온도에서 분해가 없을 것, 기계적 강도, 가공성, 내수성, 내알칼리성, 전기적 특성 등의 물성이 다른 무기계 난연제에 비해 우수하기 때문이다.

수산화마그네슘은 300~350 °C에서 발생하는 흡열반응에 의해 폴리머의 온도상승과 착화를 억제하고, 탈수에 의해 방출하는 수증기로 가연성 가스를 희석하여 연소를 방지하며, 탈수 생성물과 폴리머의 탄화물이 결합하여 피막을 형성하므로 연소를 억제하는 효과를 나타낸다. 그러나 400 °C 이상에서는 난연효과가 떨어지고, 내습성, 기계적 성질이 불량하고, 성형온도가 높은 폴리머에 사용할 수 없는 단점을 가지고 있다.

산화안티몬은 할로젠계 난연제와 병용할 경우 우수한 난연효과를 나타내는 것으로 알려져면서 널리 사용되고 있는데, 3가, 5가 및 중간체인 4가가 존재하며, 경도 및 용해도가 각각 달라지며 열분해 온도가 가장 낮은 삼산화안티몬을 가장 널리 사용하고 있다. 삼산화안티몬도 작업환경에서의 흡입독성, 수질오염 등을 고려하여 표면처리를 하여 분산성을 증가시키고 있고, 입도에 따라 투명성, 난연성 및 내충격성이 달라지므로 선택시 주의를 요하며 환경문제를 고려한 리사이클링 기술, 무해화 처리기술이 요구되고 있다.

이외에도 무기계 난연제로 zinc borate, magnesium oxysulfate 등이 있으며, 최근 연소시 SiO₂, SiC와 같은 연소잔유물을 형성할 때 특별한 연소기동으로 단일효과를 나타내는 실리콘계 난연제가 주목을 받고 있다.

5. 난연도료용 에멀전수지/도료

5.1 난연도료용 에멀전수지

에멀전수지는 물, 유화제, 모노머, 중합개시제, 보호콜로이드, 분자량조절제, 완충용액 등 여러가지 성분으로 이루어져 있으며 용도에 따른 요구특성을 미리 파악한 후 에멀전수지의 설계가 이루어져야 한다. 실제로 난연도료용 에멀전수지의 설계에서 중요한 물성은 T_g, 내수성, 내알칼리성, 내후성 및 난연성이다. 여기에서는 난연도료용 에멀전수지에서의 주요성분인 모노머, 유화제 및 보호콜로이드와 안정성에 대하여 알아본다.

5.1.1 모노머

에멀전수지의 설계에 있어서 제일 먼저하는 결정하는 것은 모노머(monomer)의 조성을 설정하는 것이다. 왜냐하면 모노머는 폴리머를 구성하는 골격이기 때문이다. 에멀전수지의 T_g (glass transition temperature)는 주어진 온도에서의 도막형성성, 각종 물성에 직접적인 관계가 있는 중요한 성질로서, 모노머의 조성에 따라 결정되며 Fox equation으로 이론적인 T_g 를 계산하고 있다. T_g 는 경질모노머와 연질모노머를 조합하여 조절하는 것이 가능하다. 도료용에 사용되는 에멀전수지는 연속피막을 형성할 수 있는 온도가 있는데, 이것을 최저도막형성온도(minimum film formation temperature, MFFT)라 한다. MFFT 이하에서는 도막을 형성하지 못하게 된다. 상온건조형인 에멀전수지는 T_g 를 +5~+30 °C로 설계한다. 에멀전수지는 동절기에 사용시 MFFT를 고려해야 하며, T_g 를 0 °C 부근으로 하지 않으면 안된다. 따라서 도막형성조제(coalescent)를 사용하여 T_g 즉, MFFT를 낮추고 있다. T_g 가 낮아지면 오염성, 점착성, 내마찰성 등의 문제가 발생하고, T_g 가 높을 경우 도막형성성, 크랙(crack)성 등의 문제가 생긴다. 이론적으로는 T_g 와 MFFT가 일치하여야 하나 MFFT는 폴리머 입자의 내부조성이 비교적 균질한 경우에는 T_g 에 가까운 온도가 되나 폴리머의 친수성, 계면활성제, 보호콜로이드, 물, 건조속도 등의 영향을 받기 때문에 T_g 와 다른 값을 나타내는 경우가 있다. 일반적으로 MFFT는 물이 휘발하는 동안 입자의 변형이 일어나기 때문에 T_g 보다 약간 높은 것이 보통이다(수~수십 °C). 그러나 비닐아세테이트와 같은 친수성 모노머를 사용한 에멀전수지는 물이 가소제로 작용되어 MFFT가 T_g 보다 낮게 되는 경우도 있다(3~10 °C정도 낮음). 친수성 모노머를 사용한 에멀전수지일수록 MFFT가 낮아지므로 같은 T_g 일 경우라도 도막형성성이 양호하게 된다. 실제로 도장작업을 할 경우에는 온도, 풍속, 습도에 의해 크게 달라진다.(측정 : MFFT측정기, ASTM D 2354)

에멀전수지 합성에 사용되는 모노머는 아크릴계, 스티렌, 비닐아세테이트가 있으나 아크릴계를 주로 사용하는데 여기에는 용도에 따라 원하는 도막물성의 조정이 용이하고, 내수성, 내알카리성, 내후성이 우수한 특징을 지니고 있기 때문이다. 아크릴계 모노머로는 분자구조 중에 할로젠과 인을 함유한 모노머를 사용하여 난연성을 부여하고 있으며, 2-bromoethylmethacrylate, 2-methacryloyloxyethylphosphate, dibromopropylmethacrylate와 같은 모노머를 사용하고 있다. 스티렌은 경도가 높고 가격이 저렴하지만, 내후성이 불량하므로 아크릴계와 병용하게 되며, 난연효과가 우수하고 할로젠 물질을 함유한 monochlorostyrene, dibromostyrene을 널리 사용하고 있다. 비닐아세테이트는 점착력이 우수하고 가격이 저렴한 장점을 지니고 있으나, 내수성, 내열성이 불량하여 하도재나 중도재로서 내부용에 주로 사용되고 있으며, 상기 결점을 보완하기 위하여 아크릴, 에틸렌, vinyl versatate와 같

은 모노머와 공중합시키며, vinylbenzyl chloride나 PVC 라텍스와 같은 난연성 라텍스와의 블렌드에 의해 난연성을 부여하고 있다.

이상과 같이 난연도료용에는 아크릴계, 스티렌 및 비닐아세테이트를 모두 사용할 수 있으며 이론적인 T_g 를 일반적인 수성도료용 에멀전수지의 T_g 보다 낮은 0 ± 5 °C로 설계한다. 왜냐하면 수성 난연도료에 사용되는 안료, 탈수제, 발포제, 탄화형성제와 같은 물질의 T_g 가 높기 때문에 도료 제조시 이를 고려하여 T_g 를 낮게 조정해야 하기 때문이다. 또한 공중합을 원활히 시키기 위해서는 사용하는 모노머의 반응성을 고려하여야만 한다.(Alfrey & Price : Q-e values) 그리고 관능성 모노머로 산성 모노머는 안료분산성, 접착성, 반응성 및 각종 안정성(전해질안정성, 기계적안정성, 동결안정성 등)을 증진시키고 가교반응점으로 작용하나, 사용량이 많을 경우 내수성 등이 나빠지므로 전체 모노머 함량의 4% 이내에서 사용하게 된다. 한편 난연성을 부여하는 산성 모노머로 알킬산 포스페이트가 있는데, 이것은 사용량이 많을 경우 난연성 및 반응성은 우수하나 내수성이 저하되고 저장 중 분리현상이 발생할 수 있다.

5.1.2 유화제

유화제(emulsifier)는 에멀전수지의 구성성분 중에서 제일 중요한 성분으로 내수성, 입자크기, 반응안정성, 기계적안정성, 동결안정성 등에 큰 영향을 미치며 이온성에 따라 비이온, 음이온, 양이온, 양성이온성의 4가지로 나눌 수 있다. 일반적인 에멀전수지에는 비이온과 음이온성 유화제를 병용하여 각종 안정성을 기하고 있으며 전체 모노머량에 대하여 대략 1~6 wt% 사용하여 에멀전수지를 안정화시키고 있으나 기포형성, 내수성저하, 가소성 부여 등으로 물성을 저하시키기 때문에 최근에는 수용성 폴리머를 입자(seed)로 이용하는 soap-free emulsion과 반응성 유화제의 도입에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.

난연도료용 바인더에 사용하기 위해서는 상기의 물성저하 요인의 해결과 동시에, 기계적 안정성이 높으면서 입자경이 크고 점도가 낮아 고형분 함량을 높일 수 있는 반응성 유화제를 선택하는 것이 바람직하다. 반응성 유화제로 상품화된 것은 자체의 분자구조 중에 불포화결합을 가지고 있는 음이온성 혹은 비이온성의 표면활성 모노머로서 공중합에 사용할 모노머와의 반응성을 고려한 유화제의 선택이 필요하게 된다.

음이온성 유화제는 친수성기로 sulfate, sulfonate, sulfosuccinate, phosphate group을 가진 것이 있으며, 인 화합물이 포함된 phosphate ester가 난연성 면에서는 효과적이다. 그러나 음이온성 유화제를 단독 사용할 경우에는, 도료 제조시에 들어가는 안료, 탈수제, 발포제, 탄화형성제 등과의 혼합시 불안정하게 되어 응집물을 발생할 수 있기 때문에 비

이온성 유화제나 보호콜로이드와 병용하는 것이 바람직하다.

비이온성 유화제의 경우 HLB(hydrophile lipophile balance)가 있으며 유화제의 취급 방법에서 이용도가 매우 높다. HLB에 따른 물에서의 분산성 및 용도는 Table 2, Table 3과 같다.

Table 2. HLB와 물에서의 분산성

HLB	분산성
1.5~3	분산 불가
3~6	조금 분산
6~8	강력한 교반으로 milk상 분산
8~10	milk상 분산
10~13	반투명-투명한 분산
13 이상	투명하게 용해

Table 3. HLB와 주요용도

HLB	주요 용도
1.5~3	anti-foamer
4~6	W/O type emulsification
7~9	wetting agents
8~18	O/W type emulsification
13~15	scouring agents
15~18	solubilizing agents

이론적으로 어떠한 유화제를 택하는 것이 좋은가 하는 방법은 간단하게 규정할 수 없다. 다만 여러가지 방법이 제안되고 있으나 예외가 많으므로 이론적인 완성은 요원한 실정이다. 가장 정확하고 빠른 방법은 실제로 예비실험을 해보는 것이다. 실험은 다음과 같이 수행한다. ① 사용할 oil의 성질조사 ② 경험예(문헌)의 조사 ③ 유화조건의 설정 ④ 소정 HLB의 가정 ⑤ 유화제의 적용 ⑥ 유화실험 ⑦ 안정성 평가 ⑧ 유화조건의 수정 ⑨ 유화

일반적으로 피유화물의 HLB와 같은 HLB를 갖는 유화제를 사용하는 것이 효과적이거나 피유화물의 화학구조와 유화제의 화학구조가 고려되지 않은 경우에는 분명한 효과가 없을 수도 있다. 따라서 여러가지 요인을 고려하여 많은 경험을 기초로 하여 정립된 것을 요약해 보면 다음과 같다.

- 1) 피유화물이 소수성일 경우에는 음이온성 유화제를 사용하면 유화입자의 대전에 의한 반발력으로 안정한 유화물을 얻을 수 있다.
- 2) 피유화물의 조성파 유사한 소수성을 가진 유화제를 사용하는 것이 효과적이다.
- 3) 피유화물에 용해력이 좋은 것이 효과적이다.
- 4) 피유화물이 소수성이 강할 경우에는 HLB가 낮은 것과 높은 것을 병용할 경우 효과가 있을 수 있다.
- 5) 피유화물의 무기성과 유기성 수치로부터 피유화물 및 유화제의 친수성을 파악하여 적용할 경우 효과가 있다.

5.1.3 보호콜로이드

보호콜로이드(protective colloid)는 폴리머의 입자를 분산된 상태로 유지하면서 에멀전계를 안정화시키고, 입자크기 조절, 유화제 작용 및 증점제(thickener)로서의 점도상승 작용을 나타내는 수용성 고분자이다. 보호콜로이드는 PVA(polyvinylalcohol)와 cellulose계 및 회합형 증점제(associative thickener)를 널리 사용하고 있으며 비닐아세테이트계 에멀전수지에 주로 사용되나 아크릴계에는 예외적으로 이용되고 있다. PVA는 비이온성으로 전해질안정성과 동결안정성을 부여하며, 반응 중 고무처럼 불용의 가교된 고휘 폴리머를 만들거나 저장 중 층분리 현상이나 부패에 의한 변질이 생길 수 있기 때문에 반응성을 고려하여 적합한 검화도와 중합도를 가진 것을 선택해야만 한다. Cellulose계로 널리 사용되는 것은 HEC(hydroxyethylcellulose)이다. HEC를 중합시 사용할 경우, 반응개시제(산화제)에 의해 분해되어 점도가 저하됨과 동시에 그라프트 중합이 일어나게 되며, HEC의 분자량 및 사용함량이 증가할수록 점도와 입자크기가 증가하게 된다. 즉, 과도한 그라프트 반응은 shear thickening 현상과 도막의 투명성 저하를 유발하기 때문에 일반적으로 저분자량의 HEC를 모노머 함량의 1 wt% 이내에서 사용하게 된다. 그리고 HEC를 반응초기에 가하여 그라프트 중합시킨 것이 후첨으로 cold-blend한 것보다 thixotropic viscosity를 나타내는 gel strength가 크게 되어 작업성이 우수할 뿐아니라 저장 중 점도안정성도 양호하게 된다.

회합형 증점제는 rheology modifier로 도료의 제조, 저장 및 작업성에 큰 영향을 미치고, 첨가형태로 사용되며 종류에 따라 leveling, sagging, film build-up, roller spattering, dripping, pigment settling 등의 rheology 특성과 광택, 은폐력 등의 도막물성이 달라지게 되므로 사용할 때에는 이러한 특성을 잘 파악하고 선정해야 하며 회합형 증점제는 다음의 3가지로 나눌 수 있다.

- ① hydrophobically modified ethyleneoxide urethane block copolymer
- ② hydrophobically modified alkali soluble acrylic copolymer
- ③ hydrophobically modified hydroxyethylcellulose

최근 회합형 증점제를 널리 사용하고 있는데 여기에는 낮은 flocculation으로 분산안정성이 우수하고, 다양한 shear rate에서 점도조정이 용이하며, leveling, film build-up, roller spattering resistance가 우수하고 광택, 은폐력이 높기 때문이다. 이러한 회합형 증점제를 사용할 때에는 타성분과의 상호작용을 충분히 숙지한 다음 사용하여야 한다. 즉, 에멀전수지, 분산제, 계면활성제, coalescent, 동결안정제, 안료체적농도에 따른 상호작용이 충분히 조사되어야 한다. 또한 에멀전수지는 도료의 바인더 중에서 가장 많은 양을 차지하고 있으며 구성성분도 약 20종류에 달하므로 각종 안정성을 충분히 고려하여야 한다.

5.1.4 각종 안정성

① 가수분해 안정성

아크릴계 에멀전수지는 화학변화(가수분해, 에스테르 교환반응 등)가 일어나기 어려우나 폴리에스테르 결합으로 고분자화된 에멀전수지는 안정성 이전에 폴리머 자신의 화학적 안정성이 문제가 된다. 즉, 에스테르화와 가수분해가 가역적으로 일어나고 수계에서 염기성 물질의 촉매작용으로 가수분해가 촉진된다. 따라서 에멀전수지의 수용해성이 저하되어 분리·침강하고, 분자량이 작아지므로 경화성, 내수성 등의 도막성능이 저하된다. 특히 비닐아세테이트 모노머를 사용한 에멀전수지는 pH, 저장온도, 유화제에 따른 차이는 있으나 가수분해성은 pH의 영향을 많이 받는다. 따라서 중합반응 및 보관시 주의하여야 한다.(중합반응: pH 3~5, 보관: pH 4~6) 이를 방지하기 위해서는 vinyl 2-ethylhexanoate, vinyl pivalate, VeoVa 11과 같은 branched vinyl esters와 중합시켜, 입체효과 부여에 의한 가수분해성을 방지하게 된다.

② 기계적 안정성

Waring blender test, 혹은 물로 점도를 50-60 KU로 희석, shaker에 1/3을 넣고 7시간 유지하여 lump 발생상태를 측정한다(milk shake mixer test). 기계적 안정성이 불량할 경우 펌프 수송, 도료 제조시 교반(mixing), 도장시 뿔칠에 문제가 발생된다. 아크릴산, 아크릴아마이드, 비닐술포산 등의 친수성 모노머와 공중합시켜 결합보호층을 형성하거나 계면활성제(비이온성), 보호콜로이드의 첨가에 의한 흡착보호층의 형성으로 기계적 안정성을 향상시킨다. 여기에서 친수성 모노머와 공중합시킨 결합보호층이 흡착보호층보다 우수한 효과가 있다.

③ 화학적 안정성

전해질[calcium chloride(10%)]을 가해 불안정해지는 상태(thicken, cream, coagulate)로 측정한다. 비이온성 계면활성제를 가하면 화학적 안정성이 양호해진다. 특히 몰탈, 콘크리트 등 이온을 발생시키는 피도물에 도장할 경우에 필요한 성질이다.

④ 동결안정성

동결·융해 사이클(1사이클 : -18 °C 17시간, 실온 7시간, ASTM D 2243)로 측정한다. 동결기 저장시 중요한 성질이다. Acrylic acid, methacrylic acid와 같은 carboxyl acid를 소량 도입하여 공중합시킨 에멀전수지는 동결안정성이 양호하게 된다. 또한 ethylene glycol을 후첨하는 것도 한가지 방법이나 최근 ethylene glycol의 유독성이 문제가 되어 propylene glycol을 사용하고 있다.

이 이외에도 고온안정성, 용제혼화안정성 등의 안정성을 고려하여야 한다.

5.2 난연성 에멀전수지 도료

난연도료는 크게 방화도료와 내화도료 혹은 발포성과 비발포성 도료로 나눌 수 있다. 일반 도료는 화재시 착화, 열분해반응, 가연성 물질의 기화, 불꽃반응 등이 일어나지만 방화도료는 피도면을 냉각시키는 물이나 스팀의 유리에 의한 비연소층의 적용, 불꽃확산을 억제하는 가스의 유리, 흡열 분해반응, 피도물을 냉각시키는 물이나 스팀의 유리 및 절연특성을 증가시키는 탄화층의 형성과 같은 현상이 한가지 이상 일어나며, 내화도료는 에너지 흡수물질에 의한 절연특성, 불꽃이 피도물에 도달하는 것을 방해하는 열차단 메카니즘 및 발포층을 형성하는 도료로서, 화재확대현상(flash over phenomena)을 지연하거나 방지시키기 위하여 가연성 물질에 난연성 물질이나 불연성 물질로 도포하는 도료를 말한다. 발포성 난연도료는 주로 무기질-유기질계로 구성되는데 상온에서는 보통의 도막과 같지만 일정한 온도에 도달하면 발포되어 두꺼운 단열층을 형성하여 가연성 물질의 착화를 방지하는데, 도막형성 성분인 탄소성분과 열에 의해 다량의 가스를 발생시키는 발포제 및 발포층을 탄화시켜 단열층이 되도록 하는 탈수제 등을 가하여 약 50~200배 까지 발포되도록 한 도료이다. 비발포성 난연도료는 무기질계의 불연성 도료와 유기질계의 난연성 도료로 구분되는데, 불연성 도료는 도막이 연소되지 않는 도료로서 건축물의 외장용에 많이 사용하며, 난연성 도료는 초화면 락카처럼 폭발적인 연소를 하지 않고 불꽃을 제거하면 도막의 연소가 자연히 정지되는 즉, 자기소화성 도료를 말한다. 난연도료의 선정은 가격, 내구성, 적용부위 등을 고려하여 선택해야 하고, 수성 에멀전형 난연도료는 대부분 발포형으로 제조되고 있으며, 건축물의 내장용 및 케이블의 코팅에 널리 사용된다. 최근에는 공정단축, 개보수의 용이성, 공간의 환경오염 방지, 가격절감 및 효과적인 디자인이 가능한 off-site application이 한창 적용 중에 있다. 발포성 수성 난연도료의 제조는 온도안정성, 내충격성, 밀착성, 내수성, 내습성 및 난연성 등을 고려하여야 하며, 일반적인 난연도료의 배합은 Table 4와 같다. 여기에서 탈수제는 열에 노출시 분해되어 난연성 가스와 산을 생성하고 바인더와 탄화형성제의 탄화작용을 촉진하는데, 폴리인산암모늄, 인산멜라민, zinc borate 등을 널리 사용한다. 발포제는 가스를 생성하여 도막의 부피팽창을 일으켜 열차단 효과를 증대시키는 것으로, 기본물질은 질소화합물로 우레아, 멜라민, 폴리아마이드 수지 등을 사용한다. 탄화형성제는 열원에 노출시 산촉매인 탈수제와 반응하여 탄화물을 형성하여 열차단막을 형성하는 것으로 디펜타에리스리톨, 페놀, 페놀포름알데히드수지, chlorendic anhydride, 폴리우레탄 폴리올 등을 사용한다. 도막형성수지인 바인더는 초산비닐, 염화비닐 혹은 아크릴계를 사용하며 분자구조 중에 난연성을 부여하는 성분이 포함된 폴리머를 널리 사용하고 있다. 이외에도 난연성

을 증가시키기 위하여 난연첨가제를 사용하는데, 주로 할로젠 화합물로 HCl을 발생하는 염화파라핀이나 염화고무를 사용하여 연소과정에서 발생하는 수소 자유라디칼을 불꽃 전방에서 흡착하게 된다. 또한 산화안티몬을 사용하기도 하는데, 이것은 자체로는 연소를 억제하지는 않지만 할로겐화 탄화수소와 함께 사용되어 SbCl₃로 분해되어 연소과정에서 발생하는 수소 자유라디칼을 불꽃 전방에서 흡착하게 된다.

Table 4. Flame-retardant intumescent latex paint formulation

Materials	Weight
< Premix >	
Water	265.0
Dehydrating agent	2.9
Dispersant	3.8
Blowing agent	316.2
Char-forming agent	97.1
Fungicide	0.4
Defoamer	1.9
TiO ₂ (rutile)	57.1
Plasticizer(70%)	38.1
Coalescing agent	1.0
Thickener(1.5%)	5.0
< Reduce >	
45%-emulsion resin (vinyl/acryl type)	209.5
Defoamer	1.0
25%-NH ₄ OH	1.0
Total	1000.0
PVC	74
Total solid(%)	60
Viscosity(KU)	62
pH	4.5

이와같이 난연도료는 할로젠 화합물을 사용한 것이 많고, 인을 함유한 난연도료는 반응형이 아닌 첨가형으로 제조됨으로서 많은 문제점을 지니고 있다. 즉, 할로젠 화합물은 유독성 가스를 발생하고, 인을 단순히 블렌드나 혼련한 것은 도막표면의 균열, 상분리 현

상 및 시간경과에 따른 난연제의 침출로 흡습성을 일으켜 물성저하를 유발한다. 이러한 현상이 있음에도 불구하고 반응형의 인계 난연도료가 개발되지 못하고 있는 것은 인이 가지는 흡습성, 저장중 침전 및 폴리머를 안정하게 제조할 수 있는 기술이 아직껏 미흡하기 때문이다.

6. 수성 난연도료에서의 문제점과 해결방법

수성도료는 유성도료에 비해 선형성, 광택, 내오염성, 내곰팡이성이 부족하고, 높은 증발잠열(5400 cal/g)과 표면장력(73 dyne/cm)을 지니며, 극성이 높은 물을 매체로 사용함에 따라 습도가 높을 경우 건조성에 문제가 발생한다. 특히 수성 난연도료는 다량의 염류를 사용함에 따라 상용성 부족에 의한 투명성 및 내수성에 문제가 발생할 수 있고, 다양한 구성성분을 물속에서 안정화시키기 위한 분산성의 문제가 발생할 수 있다. 따라서 난연성 에멀전수지 도료에서 발생할 수 있는 내수성, 내알칼리성, 내후성 및 분산성의 개량기술에 대한 해결방법에 대하여 알아본다.

6-1. 내수성

내수성은 폴리머의 조성과 깊은 관계가 있으며 다음과 같은 인자에 지배를 받는다.

- ① 폴리머 도막의 탄성률이 낮으면 도막의 흡수성이 증가하여 내수성이 저하된다.
(ISO 7783 : 수증기 투과율 결정법, DIN 53495 : 수분흡수율 측정)
- ② 폴리머 자체의 흡습, 흡수성은 친수성 폴리머일수록 흡수율이 높아, 인장강도 및 내수성이 저하된다.
- ③ 함유된 수용성 물질의 종류와 양이 많으면 폴리머와의 상용성이 낮아지고 흡수성이 증가되어 내수성이 저하된다. 흡수성은 무기질계가 유기질계 보다 크다.

이외에도 난연성 에멀전수지 도료에는 다량의 발포제와 탄화형성제가 사용되므로, 발포제는 melamine phosphate나 ammonium polyphosphate 보다 수용해성이 낮은 melamine pyrophosphate가 적합하다. 또한 탄화형성제도 수용해성이 낮은 dipentaerythritol이 내수성을 증가시키는데 적합하다.

6-2. 내알칼리성

내알칼리성도 폴리머의 조성과 깊은 관계가 있으며, 피도물이 콘크리트, 몰탈, 석면슬레이트판 등 알칼리성일 경우에는 특히 중요한 성질이다. 특히 비닐아세테이트 모노

머를 함유한 저급 비닐에스테르에서는 에스테르 결합이 쉽게 가수분해되어 내알칼리성이 현저하게 저하된다. 따라서 내알칼리성이 우수한 vinyl versatate 모노머를 병용하여 내알칼리성을 증가시켜야 한다. 공중합 조성에 경질모노머로 사용되는 methyl methacrylate 와 스티렌 모노머에서는 에스테르 결합능도가 낮은 스티렌쪽이 내알칼리성이 양호하다.

6-3. 내후성

내후성은 도막이 실외의 자외선, 열, 빗물에 노출될때 점차로 열화된다. 이 중에서 자외선의 영향이 가장 크며 분자간 가교와 주사슬의 절단으로 도막두께가 얇아져서 광택이 저하하고 백아화(chalk)현상을 일으켜 도막이 분말화·탈락하고, 황변현상이 발생하게 된다. 공액 이중결합, 방향족환 혹은 할로젠 화합물을 함유한 폴리머는 황변현상이 발생하기 쉽다. 따라서 바인다는 내후성이 우수한 아크릴계가 적합하며, 난연성분은 비할로젠 화합물인 인계가 내후성 면에서 적합하다.

6-4. 분산성

안료분산은 안료를 가능한 빠른 시간에 미세하게 분산시키는가(안료분산성)와 분산된 안료를 어떻게 안정화시키는가(안료분산 안정성)의 두가지를 만족해야 한다. 일반적으로 물에 불용인 안료를 물속에 안정하게 분산시키는데는 계면활성제 혹은 안료분산제로 일컬어지는 친수성 폴리머를 사용한다. 수성 난연도료에서는 안료외에 다량의 발포제, 탄화형성제 등이 사용되므로 저장 중 침강현상이 발생하거나 시간경과에 따른 침출, 분리에 의한 접착성 저하 등으로 안정성이 떨어지게 된다. 분산상태를 안정하게 유지하기 위해서는 친수성 폴리머가 안료표면으로부터 탈리되면 안료응집이 일어나므로 이것을 방지하기 위한*폴리머와 안료표면과의 상호작용이 필요하고 안료분산 수지의 친수성이 충분해야 하므로 안료분산제는 난연성이 우수한 인계 분산제인 potassium tripolyphosphate, sodium triphenylphosphate를 널리 사용한다. 그러나 이러한 분산제를 과량 사용할 때 내수성 저하, 피도물과의 접착결함 등의 현상이 발생하므로 최소량을 사용해야 한다. 또한 사용한 바인다는 분자량이 작은 경우에는 안료의 흡착과 탈착이 쉽고, 고분자일 경우에는 흡착과 탈착이 어렵다. 따라서 사용되는 바인다는 어느정도의 분자량을 지녀야 된다. 안정화의 기구는 에멀전수지에서와 같이 전기이중층에 의한 전기적 반발력과 흡착 보호층에 의한 입체적 반발이다. 바인다는 산가가 높으면 안료분산 안정성이 증가하지만 지나치게 산가가 높으면 안료 등의 고상 물질이 침강할 수 있기 때문에 안정화에 필요한 친수성의 범위를 조절해야 하며, 제타전위 측정기로 안정성을 평가하게 된다.

7. 수성 난연도료의 전망

1980년대 중반부터 제창되기 시작한 「지구환경보전」에 대하여 각 도료업계에서는 환경적합형 도료의 개발 및 보급에 꾸준한 노력을 기울이고 있다. 여러가지 기술적인 제약속에서도 지구를 보전하고 아름답게 꾸미기에 적합한 도료를 가장 조속히 실현시키기 위해서는 수계 도료화가 최후의 수단이라 생각된다. 난연도료는 국내외적으로 환경문제에 대한 법규제가 계속하여 강화되기 때문에 수성화로의 교체는 빠른속도로 이루어질 것으로 전망된다. 난연도료에서 사용되는 난연제의 금후 연구방향은 크게 다음과 같은 4가지 방향으로 진행될 것으로 예상된다.

첫째, 저유해 가스화 및 저발연화 기술로 무기계 난연제인 수화 금속화합물, 비할로젠인 폴리인산암모늄, 금속산화물인 산화안티몬과 금속 복합화합물의 병용, 실리콘 난연제의 사용, 인계와 질소화합물을 주성분으로 하는 발포제 및 인계 반응형 난연제에 관한 연구. 둘째, 내열성 및 난연성 재료에 사용할 반응형 난연제로서 폴리머 분자에 대하여 화학적으로 안정한 난연제의 연구와 무기계 난연제로 입도분포, 표면처리에 의한 폴리머와의 상용성 개선과 저점성화 연구 및 폴리머 알로이, 그래프트화로 내열성이 우수한 올리고머형, 중합형 난연제의 개발.

셋째, 난연효율이 우수한 난연제의 연구로서 인계와 할로젠, 인계와 무기계와의 시너지 효과 연구와 고가이며 유해성이 있는 산화안티몬의 대체연구.

넷째, 리사이클링 난연재료의 연구로서 여기에는 폴리머의 분자구조, 난연제의 분자구조에 대한 기본적인 연구가 필요하며, 더욱이 저유해성으로 변질이 적고 물, 기름 등에 유출되기 어려운 난연제의 개발이다.

이상과 같은 난연제의 연구방향에 따라 향후 수성 난연도료는 다음과 같이 시공성, 기능성 및 의장성을 만족하는 방향으로의 전개가 예측된다.

- ① 시공성이 우수하고 기능이 복합화된 수성 난연도료
- ② 내구성이 양호한 수성 난연도료
- ③ 참신한 의장, 자연재와의 복합화가 가능한 수성 난연도료
- ④ 개수, 보수에 적합한 도장시스템의 확립
- ⑤ 전체 도장시스템의 수성화
- ⑥ DIY(do it yourself) 도료로의 적용

8. 결 론

수성도료의 구성성분은 매우 다양하고 복잡하다. 특히 수성 난연도료는 이들 구성성분들의 상호작용, 난연메카니즘을 충분히 파악하여야만 최대의 효과를 나타낼 수 있고, 난연현상은 매우 빠르게 진행되어 복잡하며 물리, 화학적 현상이 복합적으로 일어나기 때문에 종합화학이라 할 수 있다. 이러한 복합적인 요소와 반응에 대한 상세한 이론은 아직 완벽하게 잘 알려져 있지 않다. 다만 경험적이고 실험적인 거시적 현상(macroscopic phenomena)에 의한 실험결과로 상당한 발전을 이루고 있다. 수성 난연도료는 앞으로 각종 산업분야에 계속하여 적용이 확대될 것으로 예상되며 더우기 학술적인 이론정립과 기술적 개선이 이루어질 경우 복잡한 여러성분을 최소한 사용하여 최대의 효과를 거둘 수 있는 시스템을 확립해 나갈 수 있을 것이다. 국내에서도 수성 난연도료의 기술은 신원료의 개발, 중합 및 설계기술, 배합기술, 도장기술의 발전과 더불어 급속히 발전하는 단계에 있다. 환경적합형 도료로서의 수성 난연도료는 여러가지 기술적인 문제를 하나씩 해결해 나갈때 앞으로의 도료시장에서 큰 몫을 차지할 것으로 예상되며 이를 위해서는 도료관련 종사자 및 소비자 모두가 공감을 갖고 함께 노력을 해야 되리라 생각한다.

참고문헌

1. P. A. Lovell and M. S. El - Aasser, "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymer", John Wiley & Sons Inc., Chichester(1997).
2. P. Becher, "Encyclopedia of Emulsion Technology", Vol. 4 Marcel Dekker, NewYork(1996).
3. J. Nishizawa, "The Technology and Application of Polymeric Materials - Market and Outlook - ", CMC, Tokyo(1996).
4. W. C. Kuryla and A. J. Papa, "Flame Retardancy of Polymeric Materials", Vol. 1 - 2, Marcel Dekker, NewYork(1979).
5. E. Weil and B. McSwigan, "Melamine Phosphates and Pyrophosphates in Flame-Retardant Coating : Old Products with New Potential", *J. Coat. Technol.*, **66**[839], 75-82(1994).
6. J. L. Wang and N. A. Favstritsky, "Flame-Retardant Brominated Styrene-Based Polymers. IX. Dibromostyrene-Based Latexes", *J. Coat. Technol.*, **68**[853], 41-48(1996).
7. J. Dowling, "Fire Protection using Intumescent Coatings", *J. Oil & Colour Chem. Assoc.*, **80**[1], 26-29(1997).