

새로운 무독성 난연제로서의 Melamine의 응용

개 요

최근의 지속적인 새로운 무독성 난연제의 개발에 따라 결정성 유기 melamine의 폴리우레탄 발포제품, 경질 발포제품을 포함하여 나일론 및 PVC 화이트와 같은 열가소성 수지에 난연성을 부여하기 위한 난연제로서의 역할에 대한 관심도가 증가되고 있다. 이러한 관심은 기존의 할로겐류의 난연제에 비하여 독성이 적으며 가격도 저렴할 뿐 아니라 다종의 고분자와 배합시 상용성이 상대적으로 우수함에 기인한다.

Melamine은 1834년 Justus Liebig에 의하여 합성된 후 1세기가 지나서 부터 상업적인 화학물질로 사용되어졌고 이는 주로 다양한 응용 가능성을 갖는 중간 화학물질로 인식되어져 왔으며 특히 formalin과 함께 사용하여 접착제, 성형재료, laminates와 같은 제품을 만들기 위한 아미노 수지를 합성하는데 주로 사용되어져왔다. 하지만 본 topic에서는 이러한 formaldehyde 반응에 의한 수지의 합성으로서의 melamine의 역할보다는 결정성 유기 melamine 분자의 응용이라는 관점에서 서술하여 보기로 한다.

Melamine의 구조 및 난연 메카니즘

Melamine의 제조는 초기에는 기조 물질로 dicyandiamide를 사용하여 합성되었으나 최근에는 저압 및 고압 공정을 이용한 urea를 사용하고 있다. 저압 공정은 알루미늄 촉매 유동상을 열전달 매체로 용융 urea를 기화시키고 이를 다시 melamine과 암모니아 그리고 이산화탄소를 부산물로 만드는 공정인 반면 가압공정의 경우에는 용융 urea를 용융된 melamine이 순환되고 있는 반응기에 주입하여 urea의 분해에 의하여 액상 melamine과 기체 부산물을 얻는 공정으로 두 공정 모두 소량의 유기불순물과 부산물을 추출하기 위한 정제과정이 필수적이다.

Melamine(2, 4, 6, -triamino-1, 3, 5, -triazine)의 화학적 구조는 그림 1에서 보는 바와 같고 용융점이 245°C 인 매우 안정한 결정을 이루고 있으나 250°C부터 승화가 일어나며 용융점 이후 분해가 시작되면서 melem, melam 그리고 melon과 같은 deammoniation 물질을 생성한다. 분해 과정은 그림 2에서 보는 바와 같이 melamine 1 몰당 1몰의 암모니아를 형성하며 melem을 형성하고 이는 미 반응 melamine과 418°C에서 가역적인 상변화와 함께 혼합결정을 형성한다. 또한 440°C까지 가열할 경우 melamine은 암모니아를 생성하면서 melon을 형성하게 된다.

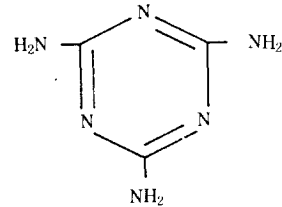


그림 1. The structure of melamine(2,4,6-triamino-1,3,5-triazine).

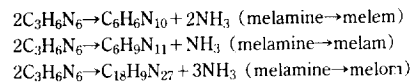


그림 2. Suggested decomposition routes.

Melamine의 난연제로서의 메카니즘은 아직 잘 알려져 있지 않지만 위에서 언급한 분해과정에 근거하여 melamine이 heat sink 및 발포제 그리고 질소가 함유된 기체가 산소의 공급을 희석시킴에 따른 난연효과 등이 있음을 분명히 알 수 있다. 그림 3과 표 1에서 보는 바와 같이 순수 melamine과 melamine이 함유된 폴리우레탄 및 폴리우레탄 발포제품의 DSC spectra를 살펴보면 260°C와 440°C 범위에서 흡열이 일어남을 알 수 있는데 첫번째 흡열 peak는 고분자의 용융에 기인하는 것이고 340°C에서 시작되는 흡열 peak는 melamine의 상변화 혹은 조성의 변화에 기인하는 것이다. 따라서 대부분의 고분자의 용융에 의한 흡열 과정이 끝나는 온도에서 melamine에 의한 흡열이 시작되므로 이 온도는 heat sink효과를 볼 수 있는 적절한 온도로 사료된다.

난연제로서의 melamine의 독성

열에 의한 분자들의 기체로의 분해는 그 가열조건에 따라 좌우된다. melamine과 같이 질소가 함유된 분자의 가열조건에 따른 독성 발생 유무에 대한 일본의 소방 연구소의 연구결과에 따르면 일반 질소함유 분자의 경우 600°C 이상 가열하였을 때 hydrogen cyanide를 발생하고 이들은 가열 온도와 공기의 공급에 따라 그 양이 달라지나 실제 화재의 초기에 가능한 조건인 고온, 저 산소 상태에서 그 양이 최대임을 알 수 있었다.

이러한 연구는 일반 질소함유 화합물에 대한 것이고 열분해시 melamine에 대한 hydrogen cyanide 발생 유무에 대한 다양한 실험이 미국의 국립 표준연구소를 비롯한 여러

표 1. DSC data of combustion-modified foams(heating rate equals 10 deg C/min)

Sample (Varanol CP 8010 : Dow Chem.)	Melamine, pbw	melamine, wt-%	ΔH , J/g (theoretical)	ΔH , J/g (measured)	T_{min} , °C	T_{max} , °C
1	0	0		60	260	440
2	25	14.3	138	150	260	440
3	50	25	197	190	260	450
4	75	33.3	243	270	230	450
5	100	100		610	340	420

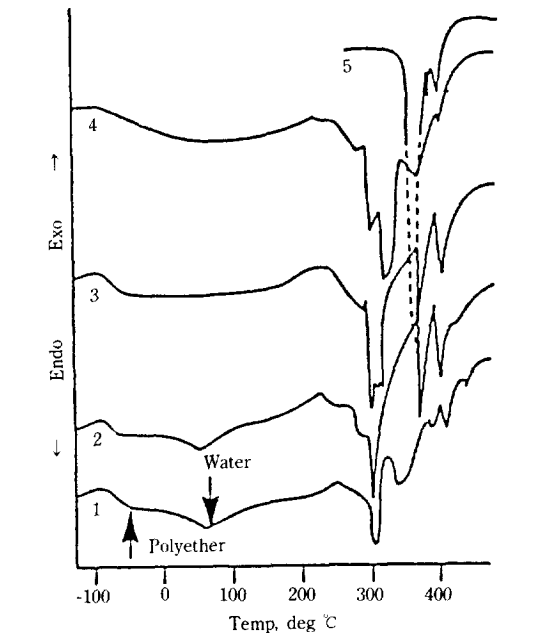


그림 3. DSC thermograms showing influence of melamine loading.

연구소에서 수행하였으나 발생하는 hydrogen cyanide의 포집 및 이들의 양을 다른 반응이 일어나기전에 측정하는데 있어서의 어려움에 따라 이에 대한 결론을 얻지 못하였다. 그러나 melamine제조 업체의 보고서에 따르면 melamine을 함유한 연질 폴리우레탄 발포제품의 열분해시 비 이상적인 독성기체의 발생은 일어나지 않으며 melamine의 사용에 따른 연기의 감소현상이 다른 난연제를 사용할 때 보다 두드러 지고 melamine을 함유한 열가소성 수지에서도 이와 유사한 현상을 보였다.

Melamine 결정에 있어서의 독성에 대한 많은 연구가 진행되어져 왔으며 특히 EPA의 연구 결과에 따르면 melamine은 환경에 대한 독성의 위험정도가 낮으며 melamine이 인간의 건강 및 환경에 역행하는 영향을 주는 증거가 없음을 알 수 있다. 따라서 melamine은 독성 화학물질의 분류인 SARA의 Title III, 313조항에 포함되어 있지도 않다.

난연제로서의 melamine의 첨가 기술

Melamine의 난연제로서 고분자의 첨가는 단순히 melamine결정을 고분자 수지 및 용융체에 섞어 주면된다. 이때 결정의 크기에 따른 난연성의 정도는 다른 난연제 첨가물에 비하여 상대적으로 그 영향이 적다. 폴리우레탄에 있어서 난연제로서의 melamin의 첨가는 우선 폴리우레탄의 한 성분인 폴리올에 이를 첨가하여 슬러리상태의 결정을 만들고 이를 발포기에 주입하여 또다른 폴리우레탄의 성분과 섞는 방법이 이용되고 있다. 일반적으로 결정크기가 작은 melamine이 사용되나 난연제의 함량을 늘리려면 이러한 작은 결정에 따른 슬러리의 점도를 증가를 막아주기 위하여 큰 결정크기를 갖는 melamine을 사용하기도 한다. 일반적으로 CAL 133 발포품의 경우에는 unground melamine결정을 사용하고 CAL 117의 경우에는 ground melamine결정을 사용한다.

열가소성 수지에 대한 melamine 난연제의 연구가 현재 진행되고 있으며 일반적으로 melamin은 고분자 수지에 결정상태로 존재하게 된다. 수분의 저항성이 요구되는 열가소성 수지에서의 사용시에도 물에 대한 melamine의 용해성이 25°C에서 0.5g/100 ml, 100°C에서 5g/100 ml정도 이므로 문제가 없음을 알 수 있다.

결 론

화학물의 중간 물질로서의 melamine의 역할과 아울러 melamine은 halogen 난연제들의 문제점으로 지적되고 있는 분해시 독성 기체의 발생을 막아준다는 점에서 새로운 난연제로서의 그 유용성을 찾을 수 있다. 현재 폴리우레탄을 포함한 열가소성 고분자의 난연 첨가물로서 그 가능성을 찾아 볼 수 있고 따라서 이에 대한 연구 및 적용 대상 고분자의 확장에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

(Plastics Compounding, September/October 41-43('92))

<단국대학교 강호중>