



2016년 화학물질
위험성평가 보고서

OSHRI

화학사고 예방 및 원인규명을 위한 LPG운반선 탱크용 보온재의 물리적 위험성평가

산업재해예방

안전보건공단

산업안전보건연구원



LPG운반선 탱크용 보온재의 물리적 위험성평가

요 약 문

2015년 11월 경남 거제시 소재 조선소의 LPG운반선 제조과정에서 보온재 화재로 인하여 2명이 사망하고 6명이 부상당하는 재해가 발생하였다. 안전보건공단에서 작성한 재해사례를 분석해 보면 LPG운반선 보온재 관련 화재사고는 비교적 낮은 발생빈도에 비하여 피해정도가 큰 특성을 갖는 것으로 나타났다. 특히 2015년 조선업에서 발생한 사망재해 21건 중에서 단 2건의 LPG선 화재로 인하여 전체 인명피해의 약 44%에 해당하는 17명이 사망하거나 부상을 입었다. 본 평가에서는 최근에 발생한 LPG운반선 화재사고 현장에서 수거된 보온재를 대상으로 열중량분석과 자연발화점 등을 분석하여 해당 물질의 물리적 위험성을 평가하였다.

열중량분석기를 활용한 분석에서 질량감소율 및 SDTA분석 결과, 보온재로 사용된 4종류의 폴리우레탄폼은 모두가 실질적으로 300 °C 이하에서 발열을 개시했으며, 시험 중점에서 85 % 이상 중량이 감소했고, 분석이 종료된 후에 용기 내에 다양한 형태의 잔유물을 형성하였다. 추가적으로 실시한 불활성 분위의 평가에서는 산화적 분해에 의한 영향이 배제되면서 최종 중량 감소율에는 변화가 있었으나 전반적인 열적거동은 유사한 경향을 보였다.

자연발화점 분석결과에서 폴리우레탄 2종은 혼연에 의한 시료의 변화가 발생하긴 했으나 시험규격에서 규정하는 조건을 만족하는 자연발화점은 관측되지 않았다. 다른 폴리우레탄코팅 2종은 자연발화점이 각각 391 °C와 378 °C로 관측되었다. 특히 폴리우레탄코팅은 종류와 상관없이 시험 종료 후 부피가 팽창된 형태의 연소생성물이 발생했다.

연소성시험기를 이용한 연소특성 평가결과에서 폴리우레탄 2종은 약 1000

℃의 고온체와 접촉하는 경우 급격한 연기발생을 동반하면서 연소되었으나, 폴리우레탄코팅 2종의 경우에는 고온체와 접촉한 시료가 연소되면서 부피가 팽창된 다공성의 난연성 연소생성물을 형성함으로써 화염이 하부의 미연소 보온재로 전파되는 것을 차단시키는 것으로 나타났다.

이상의 결과로부터 LPG운반선 탱크용 보온재로 사용되는 경질폴리우레탄은 폴리우레탄코팅으로 구성된 보호층이 훼손되지 않으면, 용접불꽃과 같은 고온체와의 단기간 접촉에 의하여 급격한 화재가 발생할 가능성은 낮은 것으로 평가되었다. 그러나 열분석결과에서 보듯이 폴리우레탄코팅도 완전한 불연성 소재는 아니기 때문에 탱크 탑재과정의 취부작업에서 발생하는 용단물처럼 고온의 물체에 장시간 접촉하거나 노출되는 경우에는 난연성 보호벽으로써의 완전한 기능을 담보할 수 없기 때문에 용접이나 용단 작업 중에 발생할 수 있는 고온의 점화원은 물론 폴리우레탄코팅층의 훼손방지 등 화재 발생을 예방하기 위한 철저한 관리가 필요하다. 그리고 LPG운반선 제조과정에서 탱크 탑재 공정은 기본적으로 화재의 발생 가능성이 상존함을 전제로 하여 발생된 화재의 확산을 막고, 인명피해를 최소화하기 위한 다양한 예방조치를 수립하고 실행할 필요가 있다.

중심어 : 경질폴리우레탄, 열적붕괴(thermal degradation), 열적산화(thermal oxidation), 자연발화점, 열중량분석(TGA), 가속속도열량계(ARC), 연소성시험

차 례

요 약 문	i
I. 서 론	1
1. 배경 및 목적	1
2. 사고발생 공정 및 평가대상물질	2
1) 사고발생 공정	2
2) 평가대상 물질	2
3. 평가범위 및 내용	4
II. 사고사례 및 관련 이론	6
1. LPG운반선 보온재 관련 사고사례	6
2. 경질폴리우레탄폼의 일반적인 특성	7
1) 경질폴리우레탄폼의 특성	7
2) 경질폴리우레탄폼의 열적분해 특성, 연소 및 난연화	9
III. 평가장치 및 방법	13
1. 열중량분석(TGA)	13
1) 평가장비	13
2) 평가방법	14
2. 단열열량계(ARC)	15
1) 평가장비	15
2) 평가방법	16

3. 자연발화점시험장치(AIT)	16
1) 평가장비	17
2) 평가 방법	18
4. 연소성시험장치(Combustion Degree Tester)	20
1) 평가장비	20
2) 평가 방법	21
IV. 결과 및 고찰	23
1. 주요결과 및 분석	23
1) 열적안정성 평가결과	23
2) 발화 및 연소특성 평가결과	37
V. LPG운반선 보온재 화재사고 예방대책	53
1. 근원적 예방대책	53
2. 실용적 예방대책	54
VI. 요약 및 결론	56
부록	58
1. LPG운반선 탱크용 보온재 원료의 MSDS요약	58
1) PUF(A)용 원료물질	58
2) PUF-coat(A)용 원료물질	59
2. 일반 경질폴리우레탄폼의 화재관련 특성	60
1) 콘칼로리미터 시험에 의한 단열용 고분자소재의 발열속도 및 발열량	60

2) 가연물의 연소특성치	60
3) 단열용 고분자 소재의 연기발생량 비교	61
4) 화재의 발달단계 별 연소가스 생성	61
5) 주요 연소가스의 독성정보	62
참고문헌	63

표 차 례

〈표 1〉 위험성평가 범위	5
〈표 2〉 여러 고분자 재료의 연소 생성물(mg/시료 1g)	9
〈표 3〉 TGA 사양	14
〈표 4〉 가속속도열량계(ARC) 실험조건	16
〈표 5〉 자연발화점 반복 허용차	19
〈표 6〉 분위기에 따른 보온재의 열중량 분석결과 요약	23
〈표 7〉 PUF-coat(A)의 자연발화점 측정결과	39
〈표 8〉 연소특성 분석 대상 시료의 종류	45
〈표 9〉 보온재 화재사고 예방을 위한 점화원 관리 및 접촉방지	54
〈표 10〉 보온재 화재사고 피해최소화를 위한 방법	55

그 림 차 례

[그림 1] LPG선 탱크 탑재공정 작업 흐름도(일부)	2
[그림 2] LPG선 탱크 보온재 도포 과정	3
[그림 3] 평가대상 물질	3
[그림 4] 2015년 조선업 사망재해분석	6
[그림 5] 폴리우레탄 형성의 기본반응 개요	7
[그림 6] 폴리우레탄의 열분해 메카니즘	10
[그림 7] 폴리우레탄의 연소과정에서 난연제의 영향	11
[그림 8] 열중량분석(TGA) 장치	13
[그림 9] 열중량분석의 개요	14
[그림 10] 가속속도열량계(ARC, Accelerating Rate Calorimeter)	15
[그림 11] 자연발화점 시험장치	18
[그림 12] 고체 자연발화점의 결정	20
[그림 13] 연소성 시험장치	21
[그림 14] 연소성 시험장치 평가대상 시료 및 방법	22
[그림 15] PUF(A)에 대한 열중량 분석 결과	25
[그림 16] PUF-coat(A)에 대한 열중량 분석 결과	26
[그림 17] 방염포-검정에 대한 열중량 분석 결과	27
[그림 18] 방염포-회색에 대한 열중량 분석 결과	28
[그림 19] 하이바글라스에 대한 열중량 분석 결과	29
[그림 20] PUF(B)에 대한 열중량 분석 결과	31

[그림 21] PUF-coat(B)에 대한 열중량 분석 결과	32
[그림 22] Silica fiber에 대한 열중량 분석 결과	33
[그림 23] PUF(A)의 ARC 분석결과 : 시간에 따른 온도/압력변화	34
[그림 24] PUF-coat(A)의 ARC 분석결과 : 시간에 따른 온도/압력변화	35
[그림 25] PUF-coat(A)의 ARC 분석결과 : 발열 이후 온도/ 압력변화	36
[그림 26] PUF-coat(A)의 TMR 분석결과	37
[그림 27] PUF(A)의 자연발화점 분석 결과	38
[그림 28] PUF-coat(A)의 자연발화점 분석 결과	40
[그림 29] PUF(B)의 자연발화점 분석 결과	41
[그림 30] PUF-coat(B)의 자연발화점 분석 결과	42
[그림 31] 자연발화점 시험 전/후의 열중량 분석결과 비교	43
[그림 32] PUF(A)의 연소특성 평가 결과	45
[그림 33] PUF-coat(A)의 연소특성 평가 결과	46
[그림 34] PUF(B)의 연소특성 평가 결과	47
[그림 35] PUF-coat(B)의 연소특성 평가 결과	48
[그림 36] PUF-coat(A)+방염포-검정의 연소특성 평가 결과	49
[그림 37] PUF-coat(A)+방염포-회색의 연소특성 평가 결과	50
[그림 38] PUF-coat(A)+Silica fiber의 연소특성 평가 결과	51

I. 서 론

1. 배경 및 목적

2015년 11월 경남 거제시 소재 조선소에서 발생한 LPG선 보온재 화재로 2명이 사망하고 6명이 부상당하였다. 동 사업장의 경우 당해 연도 8월에도 유사한 원인으로 2명이 사망하고 7명이 부상당하는 화재사고가 발생하였다. 이에 공단 부산지역본부 조선업재해예방팀에서는 화재의 기인 물질인 LPG운반선 탱크용 보온재로 사용되는 폴리우레탄폼과 현장에서 사용하는 방염포 등의 물질에 대한 물리적 위험성평가를 의뢰하였으며, 산업안전보건연구원 화학물질연구센터에서는 해당 물질에 대한 열적안정성 및 자연발화특성에 대한 시험자료를 제공하였다.

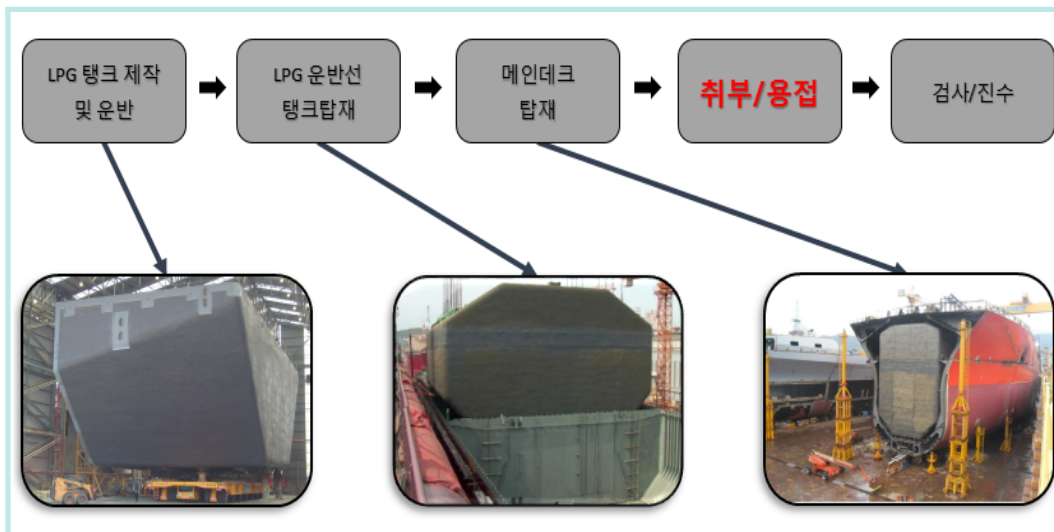
폴리우레탄은 그 뛰어난 단열성능으로 오래전부터 보온재로 사용되어온 재료로써 화재특성 및 열적 특성에 대한 자료는 여러 문헌 및 기술 자료를 통해서 접할 수 있다. 최근에 LPG운반선 탱크용 보온재로 사용되는 경질폴리우레탄폼은 공정상의 조건에 맞도록 난연성능 및 기계적 성질의 보강을 위하여 원료 및 첨가제를 다양하게 변형하여 사용하고 있는 것으로 알려져 있으나, 화염 및 고온에 대한 근본적인 취약성에는 변화가 미비하다고 할 수 있다.

특히, LPG운반선 제조공정에서 발생하는 보온재 관련 화재사고는 사고기인물이 폴리우레탄 보온재인 경우가 대부분으로 본 위험성평가에서는 여러문헌과 기술자료를 검토하고 기 실시한 시험자료 이외에 LPG선 제조현장 사용하는 시료를 추가로 입수/분석하여 LPG운반선 탱크용 보온재의 열적안정성 및 화재관련 특성을 평가하고 제공함으로써 동 재해의 예방 및 안전대책 수립을 위한 정보를 제공하고자 한다.

2. 사고발생 공정 및 평가대상물질

1) 사고발생 공정

LPG운반선 탱크용 보온재와 관련된 사고는 대부분이 LPG 저장탱크를 드라이도크에서 탑재하는 과정에서 발생하는 취부·용접 공정에서 발생하는데, ‘15년 11월 거제에서 발생한 화재사고도 3번 카고홀드(cargo hold)에서 화기작업(CO₂용접 등) 중 보온재에 불이 붙어 발생하였다. 화재사고 원인 물질인 보온재는 스프레이 방식에 의해서 탱크 외부에 도포된 경질폴리우레탄폼으로 별도의 외부장소에서 제작되어 조선소로 운반된 후에 LPG 운반선에 탑재된다. 사고발생 공정과 관련된 LPG운반선 탱크 탑재공정의 개략적인 작업흐름도와 그 일부를 [그림 1]에 나타내었다.

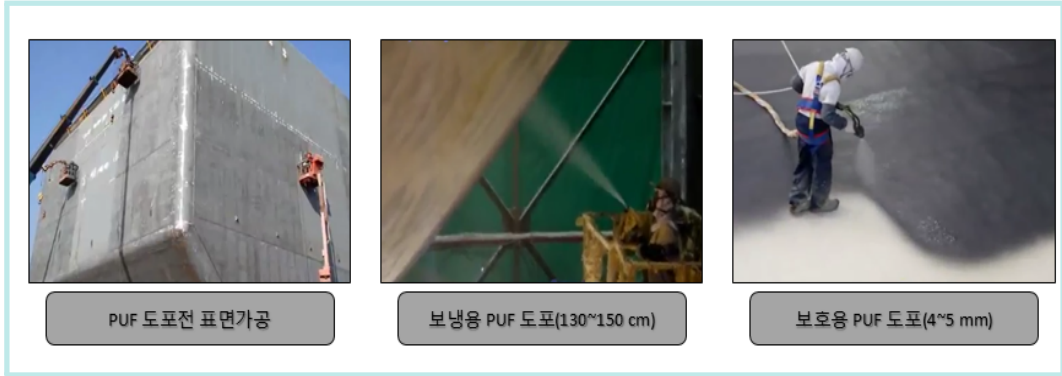


[그림 1] LPG선 탱크 탑재공정 작업 흐름도(일부)

2) 평가대상 물질

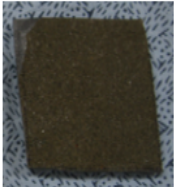
LPG운반선에 사용되는 탱크는 탑재공정에 도입되기 전에 조선소 외부에서 제작되는데, 보온재는 그 특성이 다른 두 종류의 경질폴리우레탄(Rigid-polyurethane)

을 스프레이 방식을 이용하여 탱크 외부에 도포하여 형성된다. 참고로 LPG선 탱크에 보온재를 도포하는 과정을 [그림 2]에 나타내었다.



[그림 2] LPG선 탱크 보온재 도포 과정

그림에서 볼 수 있는 바와 같이 1차적으로 탱크 내 보관 물질의 보냉을 목적으로 하는 폴리우레탄(이하 PUF)이 도포되고 1차 도포된 보온재를 외부 기계적 충격과 화염으로부터 보호하기 위하여 구성 성분이 다른 폴리우레탄(이하 PUF-coat)이 최종적으로 도포된다.

물질	A 社. (화재사고발생)		B 社.	
보온재	 PUF(백색)	 PUFcoat	 PUF(백색)	 PUFcoat
용접/용단 작업시 사용 부재	 방염포-검정 & 회색	 하이바글라스	 Silica fiber	

[그림 3] 평가대상 물질

본 평가에서는 사고발생 사업장으로부터 의뢰된 폴리우레탄폼과 동종 업체에서 입수한 폴리우레탄을 주요 평가 대상 물질로 선정하고 추가적으로 용접/용단 작업에 사용하는 방염포 등의 부재에 대해서는 열안정성 등 일부 항목에 대한 물리적 위험성 평가를 실시하였으며, 각각의 시료를 [그림 3]에 나타냈다.

다만, LPG운반선 탱크용 보온재는 [그림 2]에서 보는 바와 같이 스프레이 방식에 의해서 PUF와 PUF-coat가 부착된 형태로 존재하지만 두 종의 PUF가 다른 원료¹⁾로 구성되어 있으며, 용접/용단 불꽃 등의 노출 관점에서도 다른 가능성을 갖기 때문에 별도의 2개 물질로 분리하여 평가를 실시하였다.

3. 평가범위 및 내용

앞서 살펴본 바와 같이 LPG운반선 탱크용 보온재로 사용되는 폴리우레탄폼은 스프레이방식에 의해서 시공되는데 주 원료인 이소시아네이트와(isocyanate)와 폴리올(polyol)의 우레탄 결합반응에 의해서 형성되며, 발포제를 포함하여 사용 목적에 따라서 다양한 종류의 첨가제가 원료 물질에 부가된다. 폴리우레탄 발포 공정은 반응성 원료물질의 취급, 발열 반응 및 휘발성 물질 발생 등과 같이 다양한 잠재적 위험성이 있지만, 이는 조선소 밖에서 제조되는 공정 특성상 본 평가에서 다루는 보온재 화재사고와는 다른 분야라고 할 수 있다. 보온재에 의한 화재사고가 발생하는 LPG운반선 탱크 탑재공정에서 발생하는 화재사고와 관련되어 안전확보를 위해서는 보온재의 특성을 불연성 혹은 현재 사용되는 것보다 난연성이 매우 강화된 보온재를 사용함으로써 잠재적 위험을 소멸/제한시키는 것이 근본적인 예방대책이라고 할 수 있다. 그러나 이것은 보온재 본연의 성능을 개선 혹은 유지하면서 관련 특성을 발현하는 새로운 물질의 개발과 관련된 것으로 본 평가와는 전혀 다른 영역이다.

따라서 본 평가에서는 보온재로써 성형이 완료된 폴리우레탄폼에 대한 열적안정성과 화재특성의 평가로 그 범위를 한정하고, 문헌 및 관련 기술자료를 통해서

1) 별첨 『LPG운반선 탱크 보온재 원료물질 MSDS 요약』 참조

화재 발생 시 피해의 최소화 및 억제를 위한 방법들을 검토하였다. 본 보고서에서 다루고자하는 위험성 평가항목 및 내용을 요약하여 [표 1]에 나타내었다.

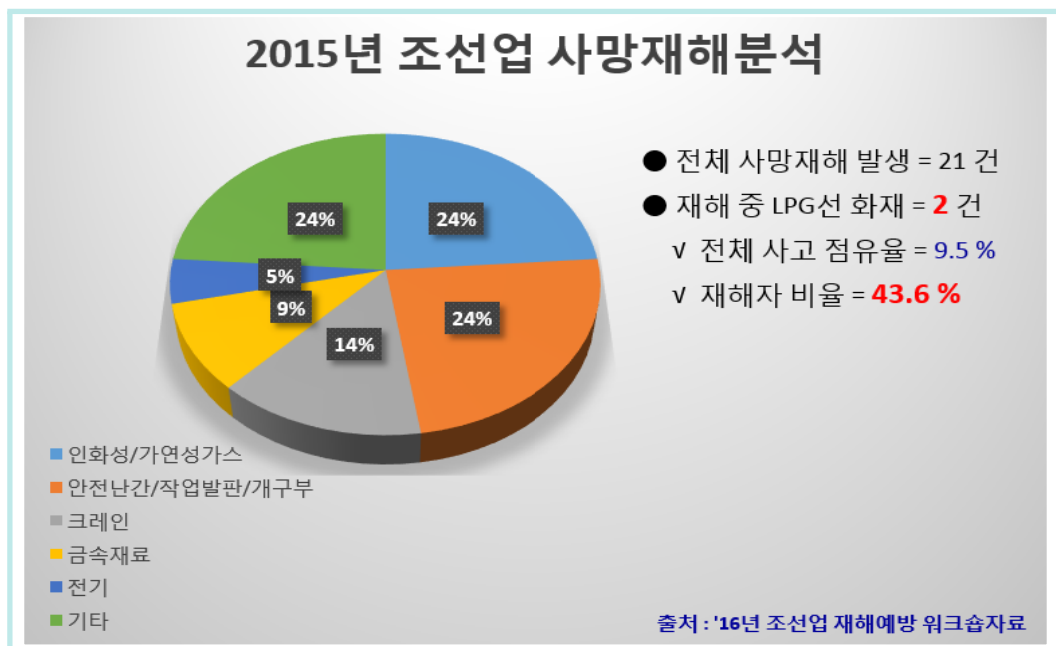
〈표 1〉 위험성평가 범위

평가항목	대상물질	평가내용
열중량분석(TGA)	PUF & PUF-coat 4종 방염포, 하이바글라스, Silica fiber	열분해 및 열적 안정성 평가
자연발화점 시험	PUF & PUF-coat 4종	고체 자연발화점 측정
연소성시험	PUF & PUF-coat 4종과 방염포, Silica fiber 조합	고온체 접촉에 의한 발화여부 및 연소특성평가
단열열량시험	PUF & PUF-coat 2종	단열조건에서 분해거동 평가

II. 사고사례 및 관련 이론

1. LPG운반선 보온재 관련 사고사례

안전보건공단 조선업재해예방부에서 작성한 보고서에 따르면 2000년부터 최근까지 LPG운반선 탱크 탑재 작업과 관련하여 총 14건의 화재사고로 인하여 총 22명(사망 8명, 부상 14명)의 인명피해가 발생했다. [그림 4]는 2015년 한 해동안 조선업에서 발생한 사망재해를 기인물별로 분석한 결과를 나타낸다.



[그림 4] 2015년 조선업 사망재해분석

안전난간 크레인 등 다양한 원인으로 2015년 한 해 동안 총 21건의 사망재해가 발생했으며, 이로 인하여 23명이 사망하고 16명이 부상당하는 인적피해가 발생하였다. 이중에서 화재에 의한 재해는 3건으로 전체 약 14.3 %를 차지

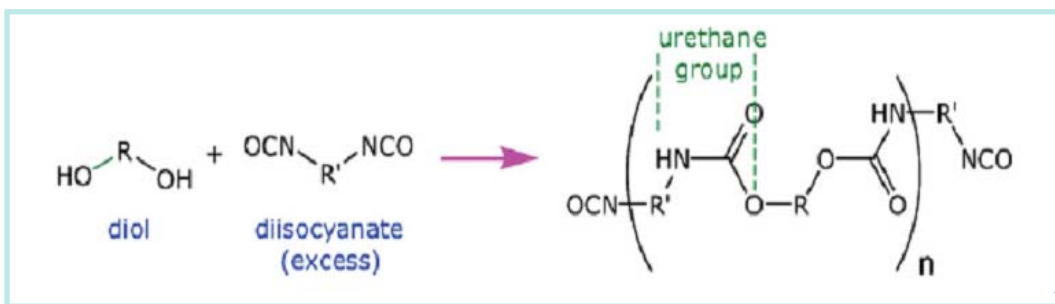
하지만, 인명피해는 19명(사망5, 부상14)으로 그 피해규모가 상대적으로 큼을 알 수 있다. 특히 LPG운반선 보온재 사고로 그 범위를 축소시키면 2건으로 전체 재해 중 10 % 미만이지만 인적피해는 17명(사망4, 부상13)으로 전체 재해자의 약 43.6 %로 해당 재해의 파급영향이 매우 큼을 알 수 있다.

2. 경질폴리우레탄폼의 일반적인 특성

1) 경질폴리우레탄폼의 특성

경질폴리우레탄폼은 자체의 단열성, 경량성, 완충성 등의 성질을 활용하여 단독 또는 타 재료와 복합화하여 단열재, 경량구조재, 완충재 등으로써 광범위하게 사용되고 있다.

구성 원료는 레진프리믹스와 이소시아네이트로 구분할 수 있는데, 레진프리믹스는 폴리올, 촉매, 정포제 및 기타 첨가제가 혼합되어 있는 원액으로 가장 많이 사용되는 폴리올은 polyethers, polyester polyols, acrylic polyols이며, 이소시아네이트 원료로는 methylene diphenyl diisocyanate (MDI), hydrogenated MDI (H12MDI), toluene diisocyanate (TDI), isophorone diisocyanate (IPDI), xylene diisocyanate (XDI) 그리고 1,5-naphthalene diisocyanate (NDI)가 있다. [그림 5]는 이소시아네이트와 알코올의 반응에 의한 폴리우레탄 형성의 기본반응을 개략적으로 나타낸 것이다.



[그림 5] 폴리우레탄 형성의 기본반응 개요

경질폴리우레탄은 다음의 하나 혹은 그 이상의 조합에 의해서 합성함으로써 얻어질 수 있는 것으로 알려져 있다.

- 작용기가 2이상인 폴리올을 사용
- 일반적인 glycol 사슬 확장제(CE : chain extender)대신에 trifunctional hydroxyl compounds로 치환
- 작용기가 2 이상인 이소시아네이트를 사용
- NCO : OH의 비율을 1이상으로 사용
- 경질부분(HS), 연질부분(SS), 사슬확장제 사이에 가교제 도입²⁾

이렇게 합성된 경질폴리우레탄은 반응과정에서 형성되는 밀폐셀(closed cell) 구조 때문에 실용적인 단열재 중에서 열전도율이 최고로 낮아 단열재로써의 응용이 전체의 (80 ~ 90) %를 점유하고 있으며, 150 ℃의 고온에서 인공위성 발사로켓의 연료탱크와 같은 극저온 영역(-235 ℃)까지 광범위한 온도 영역에서 사용할 수 있는 것으로 알려져 있다.

하지만 단열재로써 좋은 특성인 낮은 열전도율과 밀도, 높은 연소열 및 다공성 구조로 인하여 쉽게 착화되고 빠른 화염전파속도를 갖으며, 화재 시 시안화수소와 일산화탄소 등 다량의 유독가스가 배출되어 인명과 재산은 물론 주변 환경에도 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 참고로 다양한 고분자재료로부터 발생하는 연소생성물을 [표 2]에 나타내었다.

2) 경질부분(Hard Segment : 디이소시아네이트와 디올(diols)/다리아민(diamines) 같이 짧은 CE로 구성, urethane/urea사이의 수소결합에 의한 높은 내부결합력 존재), 연질부분(Soft segment : 선형의 긴사슬 디올이나 폴리올로 형성)

〈표 2〉 여러 고분자 재료의 연소 생성물(mg/시료 1g)

Material	CO ₂	CO	HCN	NH ₃	HCl	Other hydro-carbons
PU foam*1	666	173	3.3			78
Polyethylene	738	210				291
Polystyrene	619	178				37.5
Polyvinylchloride	657	177			286	11
Nylone 66	590	205	31	9.8		149
Polyacrylamide	796	157	18	17		34.5
Polyacrylonitrile	556	108	56			13.3
Epoxy resin	1,138	153	2.2			25.7
Ceder	1,573	16				

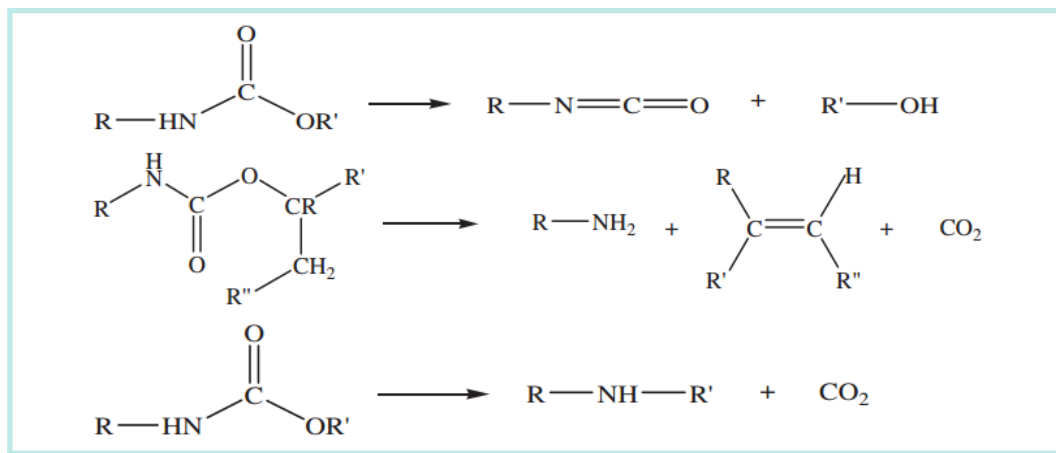
※ 연소조건 : 가열온도 = 700 °C, 공기공급량 = 100 L/hr, 폴리우레탄원료 = TDI/폴리에스터폴리올 (ref : "Q & A on Fire and Fire Prevention of Rigid Polyurethane Foam", 일본 우레탄공업협회 화재문제대책위원회, 2011)

2) 경질폴리우레탄폼의 열적분해 특성, 연소 및 난연화

일반적으로 열적 안정성(thermal stability)이라함은 물질이 본연의 성질을 상실하지 않는 것을 전제로 특정 온도 혹은 온도-시간의 특성으로 표현되는데, 고분자가 가열되면서 열적 스트레스를 받으면 열적붕괴(thermal degradation)와 열적분해(thermal decomposition)가 발생한다. “열적붕괴”는 「물질이나 제품 혹은 조립품 등이 열이나 상승된 온도에 의해서 물리적, 기계적 혹은 전기적 성질을 잃어버리는 과정」이며, “열적분해”는 「열에 의해서 발생하는 광범위한 화학종의 변화 및 발생과정」으로 정의되며, 통상적으로는 열적붕괴에 이어서 열적분해가 일어난다.

경질폴리우레탄폼의 열적 분해는 복잡한 불균일(heterogeneous) 반응이며 하나의 반응에 지배되는 것이 아닌 여러 개의 물리적/화학적 현상의 복합적인 결과물이다. 폴리우레탄폼이 열적으로 여기(excitation)되면 폴리우레탄 고리 내에

공유결합은 각각의 위치에서 복잡한 진동과 회전을 시작하고, 가열이 더 진행되면 그 결합이 끊어져서 다양한 활성분자(radical)와 작은 분자들로 나누어진다. 그리고 이것들은 상호 결합하거나 더 작게 쪼개져서 결국에는 증발하거나 확산하여 물질의 손실이 발생되고 최종적으로는 탄화되어 숯(char)을 형성한다.



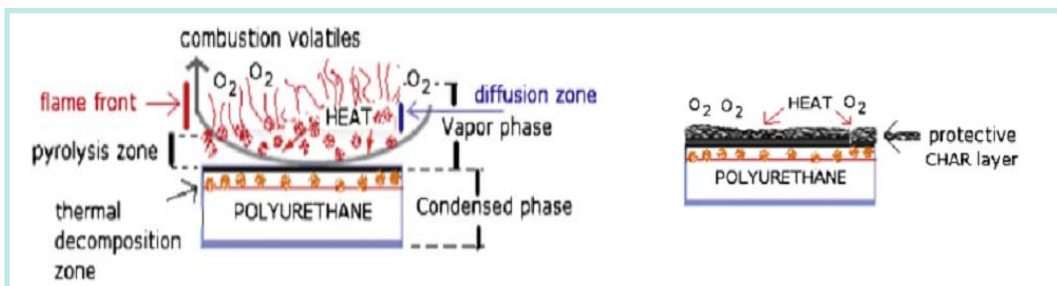
[그림 6] 폴리우레탄의 열분해 메카니즘

[그림 6]은 폴리우레탄이 열적 여기에 의해 가열된 후 분해과정에서 발생하는 대표적인 반응 메카니즘을 도식화하여 나타낸 것이다. 임계온도 이상으로 가열된 폴리우레탄의 열적분해는 상기 메카니즘 중에서 첫 번째와 세 번째에 의해서 지배적으로 발생하는 것으로 알려져 있다. 첫 번째 단계는 경질부분(HS)의 “열적붕괴”에 기인하는 것으로 그 결과물로 이소시아네트와 알콜, 1차/2차 아민과 올레핀 그리고 이산화탄소가 형성된다. 첫 번째 단계의 속도는 사용된 연질부분(SS)의 함량이 높을수록 감소하는 경향이 있으며, 두 번째 세 번째 단계는 연질부분의 “열적분해”가 발생하는 단계이다. 결과적으로 폴리우레탄의 열적 분해는 우선적으로 내재된 휘발성 물질이 손실되고 그 다음에 분리(scission)와 해중합(depolymerization)이 발생한다. 이런 일련의 과정을 통해서 질량감소와 기계적 성질의 손실이 발생하고 최종적으로는 단순 탄화수소 혼합물, 일산화탄소,

이산화탄소, 시안화수소, 아세토니트릴, 아크릴로니트릴 등 과 잔유물이 남는다.

앞서 살펴본 바와 같이 폴리우레탄에 온도를 증가시키면 공유결합에 열적여기(thermal excitation)가 발생되고 임계온도에 도달하면 분해되면서 작은 분자와 가스를 발생시킨다. 이때 분해된 작은 분자는 증발하고 고분자/air 계면 위의 공기층으로 확산되어 공기와 혼합하여 폭발성 혼합물을 형성하고, 이 혼합물의 농도와 계의 온도가 폭발범위에 들어가면 타기 시작한다. 연소에 의해 발생하는 열은 다시 미분해 고분자로 환류(feed back)되고 더 많은 휘발성 물질의 생성을 유발시킴으로써 연소가 유지되고 최종적으로는 다른 형태의 연소 생성물을 형성하면서 연소가 종료된다. 가연성(flammability)은 초기 분해단계에서 발생하는 가연성 가스형태의 분해산물의 형성과 관련이 있으며, 그 분해 반응의 속도와 정도가 화염전파의 제어와 연결되는 것으로 알려져 있다.

따라서 폴리우레탄을 사용함에 있어서 화재관련 안전성을 증가시키는 방법은 열적으로 안정하고 쉽게 분해되지 않는 구조를 가지며 분해가 시작되더라도 비가연성 생성물을 형성할 수 있도록 하는 것이다. 이러한 방법 중에 대표적인 것이 난연제 혹은 화염지연제(flame retardants)를 사용하는 것인데, 난연제의 사용은 화재 시에 화염전파와 연소속도를 감소시킴으로써 폴리우레탄의 본질적인 화재위험을 감소시킬 수 있다. 화염지연제의 작동기작은 물리적 혹은 화학적 또는 둘의 혼합에 의해서 고체상과 기체상에서 연소과정을 방해한다.



(a) 난연제가 없는 경우 기/고 계면에서 연소과정 (b) 난연제가 있는 경우 연소과정

[그림 7] 폴리우레탄의 연소과정에서 난연제의 영향

폴리우레탄의 난연화 방법에는 할로젠화 파라핀, 무기계 산화물/수산화물과 같은 물질을 혼합하는 물리적 방법과 인, 질소 또는 할로젠과 같은 난연 성분을 화학적으로 원료인 폴리올이나 이소시아네이트에 결합시키는 화학적 방법이 있으며, 현재에는 난연제를 첨가하는 방식이 주를 이루고 있다. 주로 사용되는 첨가형 난연제로는 할로젠계 난연제, 인계 난연제, 질소계 난연제와 무기계 난연제 등이 있다. 할로젠 원소는 연소에 의해 가스 상에서 분자 또는 원자 상태로 되며, 분해에 의해서 생성된 활성 라디칼을 안정화시키는 역할을 한다. 인계 난연제는 열분해에 의해 생성되는 인산에 의한 탈수 및 탄화작용에 의한 숯의 형성과 인 함유 라디칼이 수소 및 히드록시 라디칼을 포획하여 난연효과를 발현하는 것으로 알려져 있다. [그림 7]은 난연제의 유/무에 따른 폴리우레탄폼의 연소과정의 차이를 개략적으로 나타낸 것으로 난연제를 사용하지 않는 경우는 앞서 살펴본 바와같이 분해와 가스의 연소에 의한 환류로 지속적인 연소가 발생하지만, 난연제를 사용한 경우에는 응축상(condensed phase)에서 분해된 고분자가 연소면에서 숯(char) 층의 형성을 가속화시킴으로써 난연성능을 발현한다. 특히 인과 질소를 포함하는 난연제는 부풀어오름(intumescence)이라는 현상을 통해서 표면에 발포메트릭스 구조물을 형성한다. 화재 시에 연소물질 표면에 발생하는 숯의 형성은 연소하는 고분자에서 생성되는 휘발성 물질의 양을 제한할 뿐 아니라, 표면에 열적으로 보온되는 장벽(layer)을 형성함으로써 미연소 고분자로의 열과 휘발성물질, 산소, 공기 등의 물질전달을 방해함으로써 화염 및 열에 대한 가연성 고분자의 좋은 보호층 역할을 하는 것으로 알려져 있다.

Ⅲ. 평가장치 및 방법

1. 열중량분석(TGA)

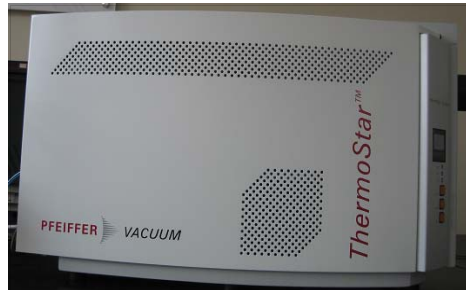
열중량분석기(TGA)는 일정한 속도로 온도를 변화시켰을 때 시료의 질량변화를 시간이나 온도의 함수로써 측정한다. 시료의 질량변화는 증발(vaporization)이나 가스를 생성하는 화학반응(chemical reaction) 등에 의해 발생하게 되며, microbalance에 의해 연속적으로 측정된다. TGA에 의한 질량-온도 곡선을 이용해 온도변화에 따른 질소, 산소, 공기 등의 분위기하에서의 시료의 분해 거동을 관찰할 수 있으며, 이를 통하여 시료의 열안정성, 휘발성 물질이나 첨가제들의 함량 및 조성비율 등을 알 수 있다.

1) 평가장비

- 장비명 : TGA/DSC1
- 제작사 : METTLER TOLEDO(스위스)



(a) TGA



(b) Mass spectrometer(Pfeiffer vacuum)

[그림 8] 열중량분석(TGA) 장치

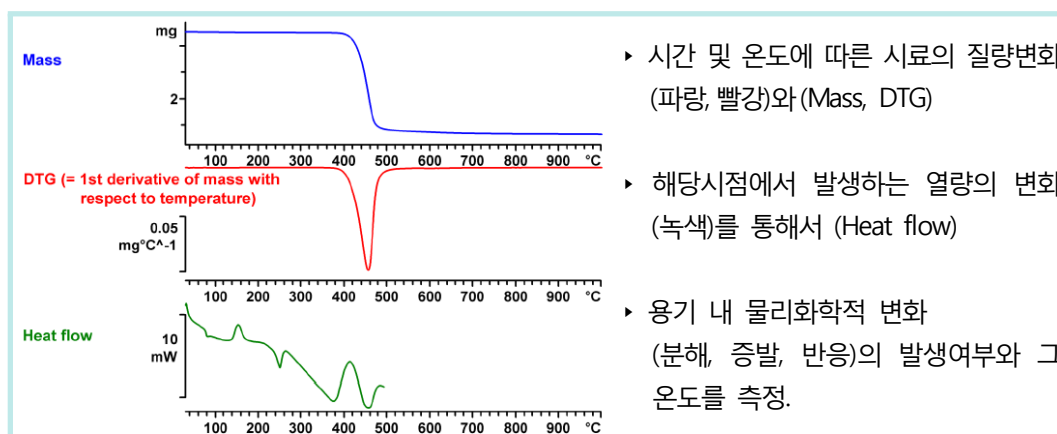
- 장비 구성 및 사양 : Furnace(가열로), 저울, 시료의 온도를 측정할 수 있는 TGA sensor로 구성된 본체 module과 (-28 ~ 150) °C 의 작동 범위를 갖는 circulator, 휘발된 가스를 정성분석하는 Mass spectrometer로 구성.

〈표 3〉 TGA 사양

항 목	사양
온도 범위	(실온 ~ 1,100) °C
온도 정밀도	± 0.25 K
저울 측정 범위	≤1 g
Balance resolution	0.1 µg
Calorimetric resolution	0.5 mW
Sample volume	100 µℓ

2) 평가방법

- 관련 규격 : ASTM E 2550-11 (Standard Test Method for Thermal Stability by Thermogravimetry)
- 적용 대상 : 산화나 가스가 방출되는 열분해와 같이 온도증가에 따라 무게변화가 일어나는 물질
- 시험 조건 : 시료준비 과정에서 휘발될 수 있는 물질은 측정이 불가하며, 측정 가능한 시료의 최대량은 100 µℓ로 매우 소량이기 때문에 불균일 혼합물의 경우 측정결과 재현성에 영향 미침.
- 시험 절차 : 시료물질의 양을 약 5 mg 분취하여 시료용기(알루미늄)에 넣어 저울에 올려놓은 후, 질소 및 공기 분위기하에서 (5 ~ 10) °C/min의 승온속도에서 측정.



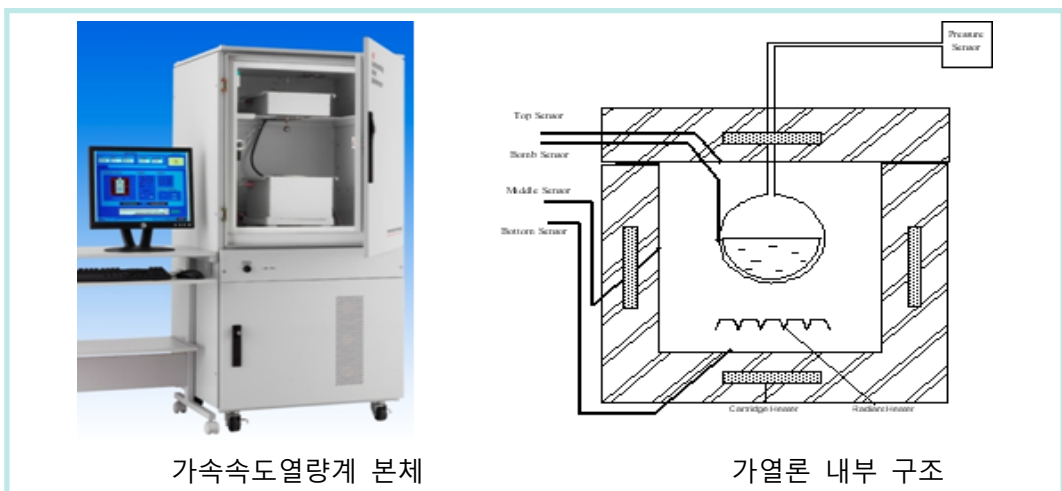
[그림 9] 열중량분석의 개요

2. 단열열량계(ARC)

단열열량계는 1970년대 다우케미칼(Dow Chemical)사에 의해서 개발된 열량계의 한 종류로 앞서 살펴본 열중량분석기와 같은 비단열 열량계와 달리 폭주반응 등을 상정한 가혹조건(단열)에서 화학물질의 잠재적 위험성을 평가하기 위해서 사용한다. 결과물로는 단열조건에서 평가되는 물질의 발열개시온도, 시간에 따른 온도변화, 시간 및 온도에 따른 압력변화, self heating rate, TMR (Time to Maximum Rate) 등을 측정할 수 있다.

1) 평가장비

- 장비명 : ARC(Accelerating Rate Calorimeter)
- 제작사 : THT(Thermal Hazard Technology) (영국)
- 장비 구성 : 시료가 담긴 봄(bomb)을 장착하고 단열조건을 형성하는 가열로와 이를 조절하는 control box와 DAQ system으로 구성.
- 장비사양 : 온도 = (0 ~ 600) °C, 압력 = (0 ~ 200) bar, 감도 = 0.02 °C/min exotherm onset detection



[그림 10] 가속속도열량계(ARC, Accelerating Rate Calorimeter)

2) 평가방법

10 ml 용량의 bomb에 투입된 시료를 목적 온도구간에서 일정한 속도로 가열하면서 시료의 열적 안정성을 평가한다. 시료는 사전에 설정된 발열개시가 탐색될 때까지 지속적으로『가열(heat)–유지(wait)–탐색(search)』을 반복하는데, 일단 발열개시가 관측되면 더 이상의 외부가열을 멈추고 내부 발열에 의한 온도상승을 따라가면서(단열조건 유지) 시간에 따른 내부 온도 및 압력의 변화를 측정한다. <표 4>는 본 평가에서 사용한 가속속도열량계의 실험조건을 요약하여 나타낸 것이다.

〈표 4〉 가속속도열량계(ARC) 실험조건

구 분	실험 조건
Bomb material	SUS 316L (10 ml)
Temperature range	(30 ~ 500) °C
Operation mode	heat - wait - seek, ramping
Heat step temperature	5 °C
Thermal detection sensitivity	0.02 °C/min
Wait time	15 min
Experimental atmosphere	air
sample volume	(0.5 ~ 5) ml

3. 자연발화점시험장치(AIT)

자연발화는 공기 중의 물질이 화염, 불꽃 등의 점화원과 직접적인 접촉 없이 주위로부터 충분한 에너지를 받아서 스스로 점화되는 현상을 말하며, 자연발화점은 자연발화 현상이 일어날 수 있는 최저 온도를 말한다. 일반적으로 자연발화의 발생 메커니즘은 열발화 이론에서 출발하며, 물질의 온도를 상승시키는 열원의 종류에 따라서 자연발화(spontaneous ignition), 자동발화(auto ignition), 자기발화(pyrophoric ignition)로 구분되기는 하나, 일반적으로 화재 폭발 특성과 관련되어 MSDS등에 기재되는 자연발화점은 외부에서 열원을 공급하면서 측정되는 물질의 최저발화온도를 의미한다.³⁾

1) 평가장비

본 장비는 NF T 20-036(1985) 시험 규격을 준용하는 측정 장비로써 규정된 크기(8 cm³)의 시료컵(cube)에 담겨진 시료를 온도가 조절되는 노(furnace)에 놓고, 노의 온도를 올려가면서 해당 시료의 자연발화 여부를 결정한다.

- 장비명 : ZPA-3 Semiautomatic autoignition tester
- 제작사 : Petrotest(독일)
- 장비구성 및 역할

가) Main controller : 노의 온도 조절 및 기록, 측정을 위한 프로그램 선정 및 control parameter 설정

나) 오븐 : controller에서 결정된 가열속도에 의해서 전기로를 가열함으로써 실제로 샘플이 투입되는 내부 flask를 가열

다) 자동 샘플 투입기 : 고점도 물질의 사전가열(pre-heating), 설정된 프로그램에서 지정된 샘플의 자동 공급. convection oven 타입으로 최대 90 ℃ 까지 Pre-heating 가능. (고체는 미사용)

- 3) 기본적으로 자연발화는 물질내부의 발열속도가 물질외부의 방열속도를 추월하여 물질 내부에 축적된 에너지가 해당 물질의 산화반응(발화반응)을 위한 활성화에너지를 초과하는 경우 발생된다. 내부 발열의 메커니즘에 따라서 자연발화(Spontaneous ignition: 상온에서 물질내부에 열이 축적되어 발생), 자동발화(Auto ignition: 착화원 없이 물질을 가열하면서 열이 축적되어 발화), 자기 발화(Pyrophoric ignition: 자기반응성 물질이 공기중 수분이나 산소와 반응한 후 그 반응열에 의해서 열이 축적되어 발화)로 구분된다.



[그림 11] 자연발화점 시험장치

– 시험 중 주의사항

- 가) ZPA-3를 이용하여 자연발화점을 측정하는 경우, 대류 등에 의해 영향을 받기 때문에 시험 중 후드는 작동시키지 않음.
- 나) 시료를 투입하는 용기는 망(mesh)으로 제작되어 있기 때문에 승온 과정 중에서 발화를 위한 충분한 휘발성 성분이 발생되기 전에 상 변화(용융)가 일어나면 해당 시료가 용기로부터 이탈되어 측정이 불가하므로 주의해야 함.

2) 평가 방법

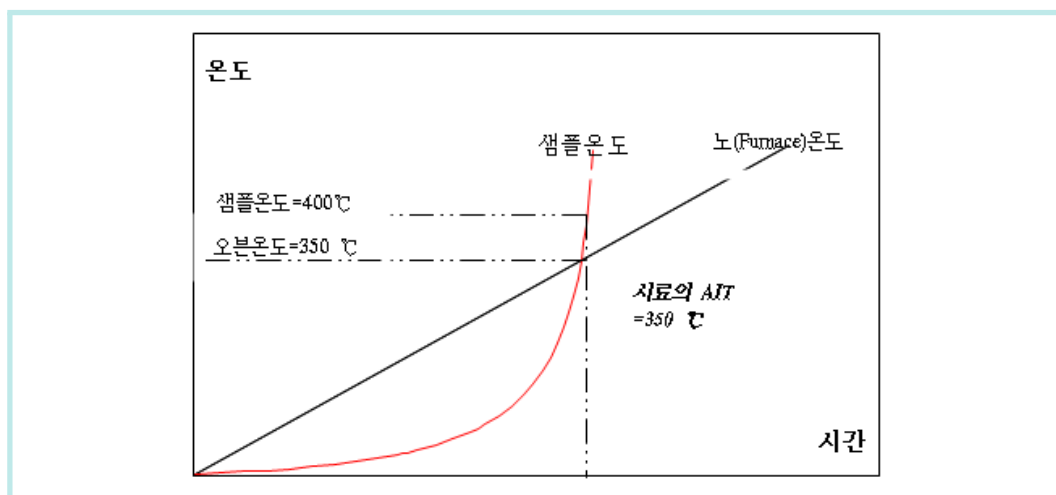
자연발화점은 물질의 고유적인 성질이 아니며, 측정하고자 하는 시료의 성상, 산소농도, 시험장치 내의 용기 크기 및 가열 속도 등의 다양한 인자에 의해서 변화될 수 있다. 본 시험에서는 NF T 20-036(1985) 규격을 적용하여 자연발화점을 측정한다.

- 관련 규격 : NF T 20-036(1985) “Chemical products for industrial use determination of the relative temperature of the spontaneous flammability of solids”

- 적용 대상 : 폭발성 물질이 아닌 고체 혹은 분체. (공기 중에서 산소와 결합하여 자연적으로 발화되는 물질은 적용 제외)
- 조건 및 주의사항 : 기본적으로 고체의 자연발화점은 시료의 입도 및 성상에 의해서도 영향을 받기 때문에 시험을 수행할 경우에는 의뢰된 형태 그대로의 시료를 사용하여야 하며 임의로 가공을 하지 않는다. 또한 시험 대상 시료는 망(mesh, 45 μ m)으로 제작된 시료컵에 담겨지기 때문에 시료의 입자크기가 작거나, 측정온도범위에서 용융 등에 의한 시료의 이탈 가능성을 사전에 확인하여야 한다.
- 평가절차
 - 가) 열중량분석이나 시차주사열량분석 등의 열분석 결과를 토대로 하여 예상 발화점(E-IP)값을 추정한다.
 - 나) 추정된 E-IP를 목표값으로 분당 0.5 $^{\circ}$ C/min 속도로 가열하여 샘플 온도가 400 $^{\circ}$ C를 초과하는 시점에서의 노(furnace)의 온도를 해당 시료의 자연발화점으로 결정한다. [그림 12] 참조
 - 다) 기본적으로 하나의 시료에 대해서 3단계의 시험을 수행하며, 각 시험결과는 다음의 반복 허용차를 만족하여야 한다.
 - 라) 반복성 최대허용편차에 들어오는 3회의 측정값에 대하여 통계적 절차를 거친 후 소수점이하 첫째자리로 절삭하여 해당 시료의 최종 자연발화점으로 결정.

〈표 5〉 자연발화점 반복 허용차

측정된 AIT값	반복 허용차 ($^{\circ}$ C)
300 $^{\circ}$ C 미만	5
300 $^{\circ}$ C 이상	10



[그림 12] 고체 자연발화점의 결정

4. 연소성시험장치(Combustion Degree Tester)

연소성 시험장치는 화학물질의 산화성을 평가하는 설비로 규정된 시료(연소성 물질)와 대상샘플의 혼합물에 고온의 착화원을 가하여 시료의 연소 형태 및 시간을 측정하고 표준물질과 비교함으로써 산화성물질의 잠재위험성 중의 하나인 지연성⁴⁾을 평가하는 설비로써 다음과 같은 분야에 활용 될 수 있다.

- 산화성 고체 및 액체의 산화위험성 판정
- 미지 고체(액체)물질의 위험물 성상분석 및 열반응성 확인

1) 평가장비

- 장비명 : 연소성 시험기(KRS-RG-6039)
- 제작사 : 구라모치과학기계제작소(일본)
- 장비구성 및 역할

가) 본체 : 전면개폐식 도어가 장착되어 평가대상 시료의 연소가 발생하는 곳으로 외부 장치에 의해서 습도와 온도 조절이 가능.

4) 지연성(支燃性) : 측정대상 샘플이 연소성 물질의 연소를 혹은 연소강도를 증가시킬 수 있는 성질

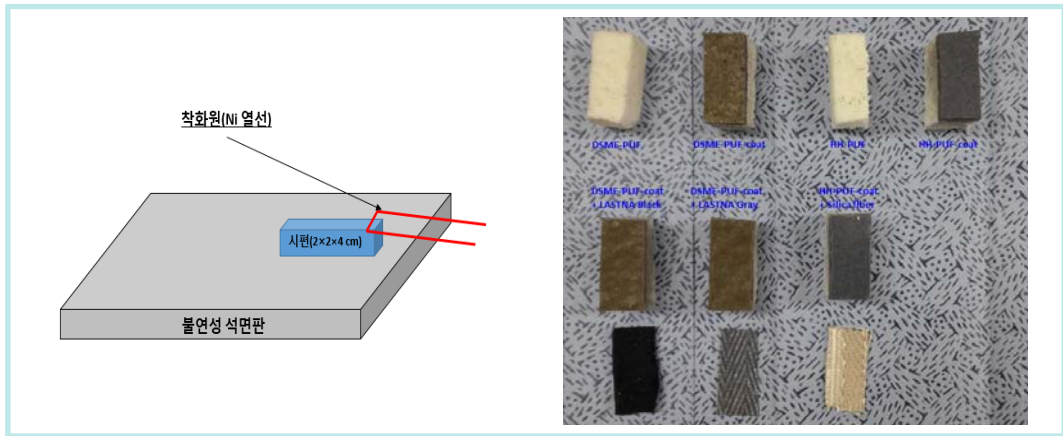
- 나) 에어컨 및 연소가스처리기 : 연소실내 공급되는 공기의 제습을 위한 에어컨과 연소시 발생하는 가스를 처리하기 위한 활성탄 흡착 블록이 장착된 건식 연소가스처리기



[그림 13] 연소성 시험장치

2) 평가 방법

앞서 언급한 바와 같이 연소성시험기의 본 목적은 소방방재청 관련 고시나 UN 운송권고안에서 규정된 「산화성고체 시험법」에 의해서 표준물질과 연소시간을 상대비교함으로써 화학물질의 산화성을 평가하는 것이다. 산화성 시험 시 착화원으로 사용되는 점화기는 두께 약 2.0 mm의 Ni 선을 사용하는데 최대 약 1,000℃ 까지 온도를 상승시킬 수 있다. 본 평가에서는 상기 산화성 평가 시험방법과는 달리 LPG운반선 탱크용 보온재가 고온체에 접촉했을 때 발화여부 및 연소특성을 평가하기 위하여 연소성시험기를 사용하였다. 일정한 크기로 성형된 시료에 고온체의 점화원을 접촉시킨 후 발화여부와 연소시간을 측정하여 보온재의 화재특성을 상대적으로 평가하였다. 평가대상 시료 및 시험법을 <그림 14>에 나타내었다.



평가방법 개요

평가대상 시료

[그림 14] 연소성 시험장치 평가대상 시료 및 방법

기본적으로 평가는 그림에서 보는 바와 같이 PUF 2종과 PUF-coat 2종 그리고 각각의 사업장에서 사용하는 방염포를 장착한 3종으로 총 7종에 대해서 실시하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. 주요결과 및 분석

1) 열적안정성 평가결과

(1) 열중량분석결과

〈표 6〉 분위기에 따른 보온재의 열중량 분석결과 요약

시료명	분석결과					
	활성분위기(Air purge)			불활성분위기(N2 Purge)		
	온도범위 [°C]	중량감소 [%]	개시온도 [°C]	온도범위 [°C]	중량감소 [%]	개시온도 [°C]
PUF(A)	39~386	40.5	230	39~284	20.4	243
	386~800	53.3		284~800	57.3	
		Σ 94			Σ 77.7	
PUF-coat(A)	44~403	66	250	38~408	74.4	260
	403~800	26.8		408~800	17.7	
		Σ 92.8			Σ 92.1	
방염포-검정	41~416	16.7	240	40~383	12.6	252
	416~800	82.4		383~800	65.2	
		Σ 99.1			Σ 77.8	
방염포-회색	39~330	11.3	426	39~339	11.5	-
	330~800	67.9		339~800	44.4	
		Σ 79.2			Σ 55.9	
하이바 글라스	39~281	16.8	454	39~281	20.4	
	281~360	34		281~403	34.8	
	360~800	35.4		403~800	29.3	
		Σ 86.2			Σ 84.5	
PUF(B)	40~367	48.5	230	38.9~367	61.7	230
	368~799	48.7		367~800	46.2	
		Σ97.2			Σ107.9	
PUF-coat(B)	47~432	75.4	270	39~455	84	270
	432~800	21.9		455~800	11.2	
		Σ97.3			Σ92.2	
Silica fiber	38~800	4.8	-	38~800	2.3	-

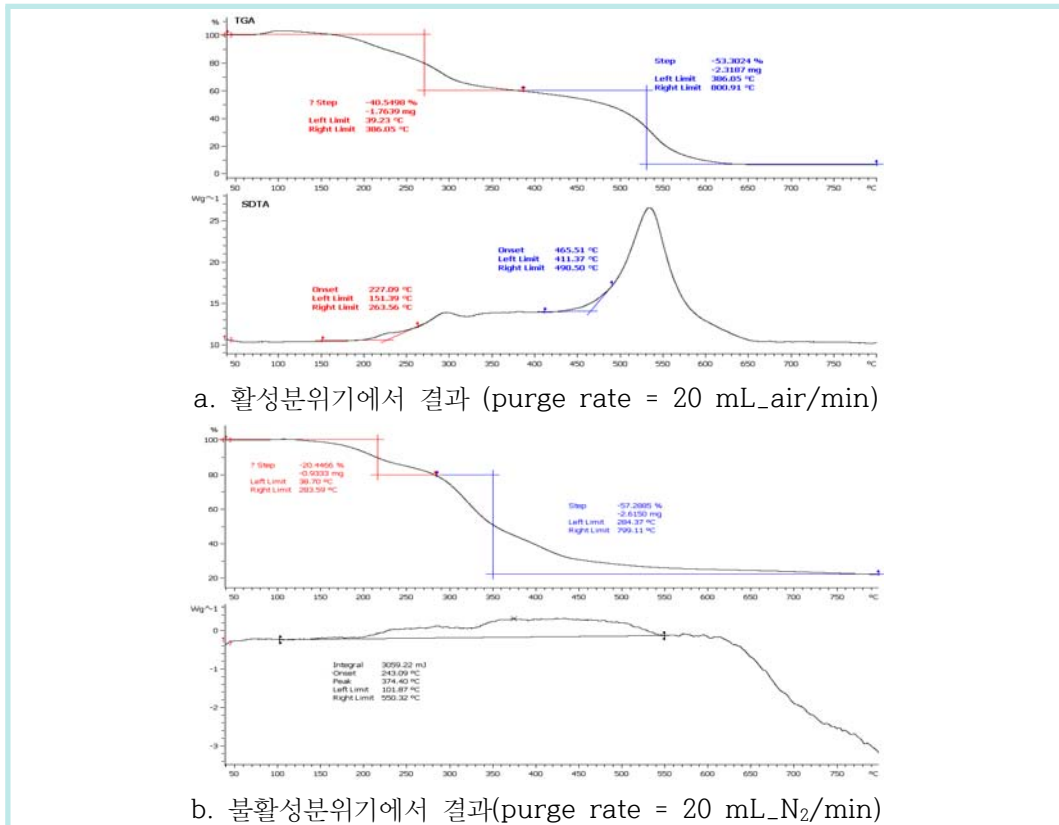
화재는 산소와의 접촉에 의한 산화성 연소반응의 결과물로 LPG운반선 탱크 용 보온재의 열적 안정성을 평가하기 위한 열중량분석은 기본적으로 활성분위 기에서 실시하였다. 그리고 참고로 화재 시 직접적으로 공기와 접촉되지 않거나 공기가 희박한 상황에 대한 시료의 열안정성 변화여부를 평가하기 위하여 동일한 시료에 대하여 불활성 분위기에서도 열중량분석을 실시하였으며, 그 결과를 요약하여 <표 6>에 나타냈다.

활성분위기에서 열분석에 의한 질량감소율 및 SDTA(Single Differential Thermal Analysis)⁵⁾분석 결과, 보온재로 사용된 4종류의 폴리우레탄폼은 모두가 실질적으로 300 ℃ 이하에서 발열을 개시했으며, 시험 종점인 800 ℃ 이하에서 85 % 이상의 중량감소가 발생했으며, 분석이 종료된 후에 용기 내에 다양한 형태의 잔유물(residue)을 형성하였다. 추가적으로 실시한 불활성 분위에 대한 평가결과, 산화적 분해에 의한 영향이 배제되면서 최종 중량감소율에는 변화가 있었으나 전반적인 열적거동은 유사한 경향을 보였다.

열분석 결과만을 활용하여 보온재 및 방염포의 열적 안정성을 평가한다면 분석에 사용된 모든 시료는 1000 ℃ 이상의 고온인 용접불티 및 용단물과 접촉하는 경우에 접촉면에서 상당량의 발열과 분해가스의 발생을 동반하는 연소 혹은 훈연(smoldering)이 발생할 가능성이 높다고 할 수 있다. 특히 폴리우레탄 폼은 낮은 열전도도와 밀도, 높은 연소열과 낮은 발열개시온도를 갖기 때문에 1차 접촉에 의한 훈연의 발생과 이에 의한 열축적으로 2차 화재로의 확산이 우려되기 때문에 충분한 주의가 필요할 것으로 평가 할 수 있다. 특히, 2종의 방염포는 폴리우레탄폼 보다는 높은 발열개시온도와 낮은 초기 중량감소율을 보이기는 하나, 가연성의 고분자 물질로 이루어진 만큼 습윤 상태에 따라서 사용목적에 대한 성능을 담보할 수 없기 때문에 사용하는 환경 조건에 따라서 젖음 상태에 대한 주기적인 확인 등 관리상의 주의가 필요할 것으로 판단된다.

5) SDTA(Single Differential Thermal Analysis) : 시료를 가열함에 따라서 시료내에 발생하는 열적변화(흡열, 발열)를 나타내는 값으로, 시간당 발열량의 단위를 가짐. TGA의 경우 SDTA 센서를 통해서 중량변화에 따른열적변화를 동시에 측정.

(가) PUF(A) 분석결과

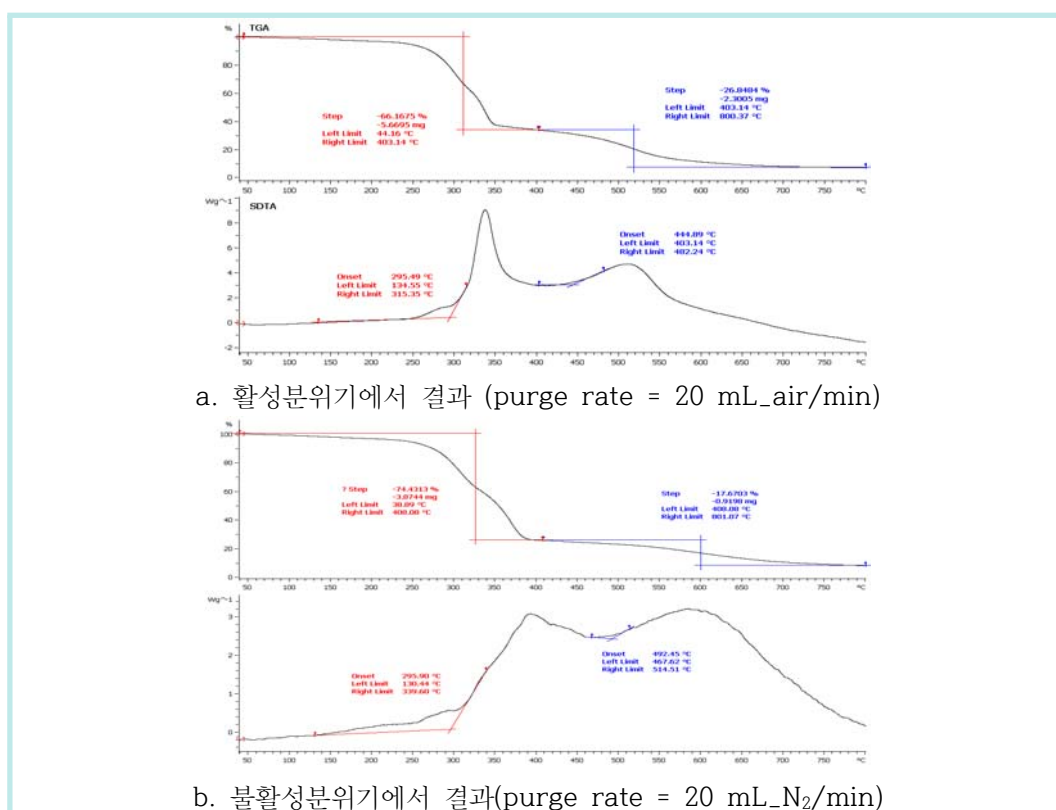


[그림 15] PUF(A)에 대한 열중량 분석 결과

활성분위기에서 해당 시료를 (30 ~ 800) °C의 온도범위에서 분석한 결과, 총 2단계의 중량변화를 나타냈다. 고분자 구조의 분해로 추정되는 약간의 발열 반응을 동반하는 1단계 구간 (39 ~ 386) °C 에서 약 41 %의 중량감소가 발생했으며, (386 ~ 800)°C 에서는 1차 분해반응의 산물과 미분해 고분자의 산화적 분해반응(oxidative decomposition)으로 추정되는 약 6 kJ/g의 발열과 함께 약 53 %의 중량감소가 발생했다. SDTA를 기준으로 열적으로 변화가 발생하기 시작하는 실질적인 온도(onset temperature)는 약 230 °C 로 볼 수 있다. 불활성분위기에서도 중량변화는 유사하게 나타났으나, 산화적 분해에 의한 주목할 만한 발열을 관측되지 않았다.

(나) PUF-coat(A) 분석결과

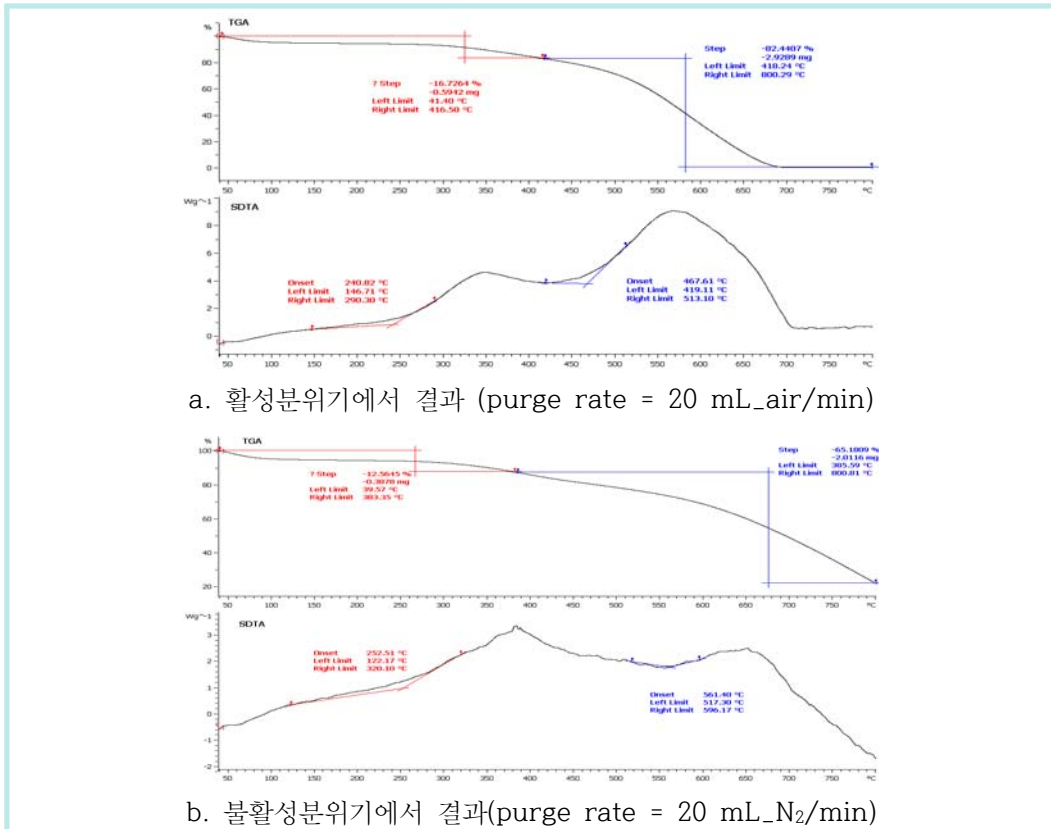
활성분위기에서 PUF-coat(A)는 (44 ~ 403) °C 에서 약 66 %의 중량감소가 발생했으며, (403 ~ 800)°C 에서는 약 27 %의 중량감소가 발생했다. PUF(A)보다 상대적으로 높은 경도를 가지며, 열분해 개시온도가 상대적으로 높으나, 1차 발열구간에서 50% 이상의 질량손실을 보였다. 또한 시험 종료 후 잔유물(residue)이 전혀 없는 PUF(A)와 달리 PUF-coat(A)는 반응 종료 후 부피팽창에 의한 스펀지 형태의 잔유물을 남겼다.



[그림 16] PUF-coat(A)에 대한 열중량 분석 결과

PUF-coat(A)의 경우, SDTA를 기준으로 열적으로 변화가 발생하기 시작하는 온도는 약 250 °C 후로 PUF(A)와 비교하여 60 °C 정도 높은 결과를 보였다. 불활성 분위기에서도 유사한 2단계 분해과정을 보였으나, 첫 번째 단계에서 질량 손실율이 약 10 % 정도 높은 값을 보였다.

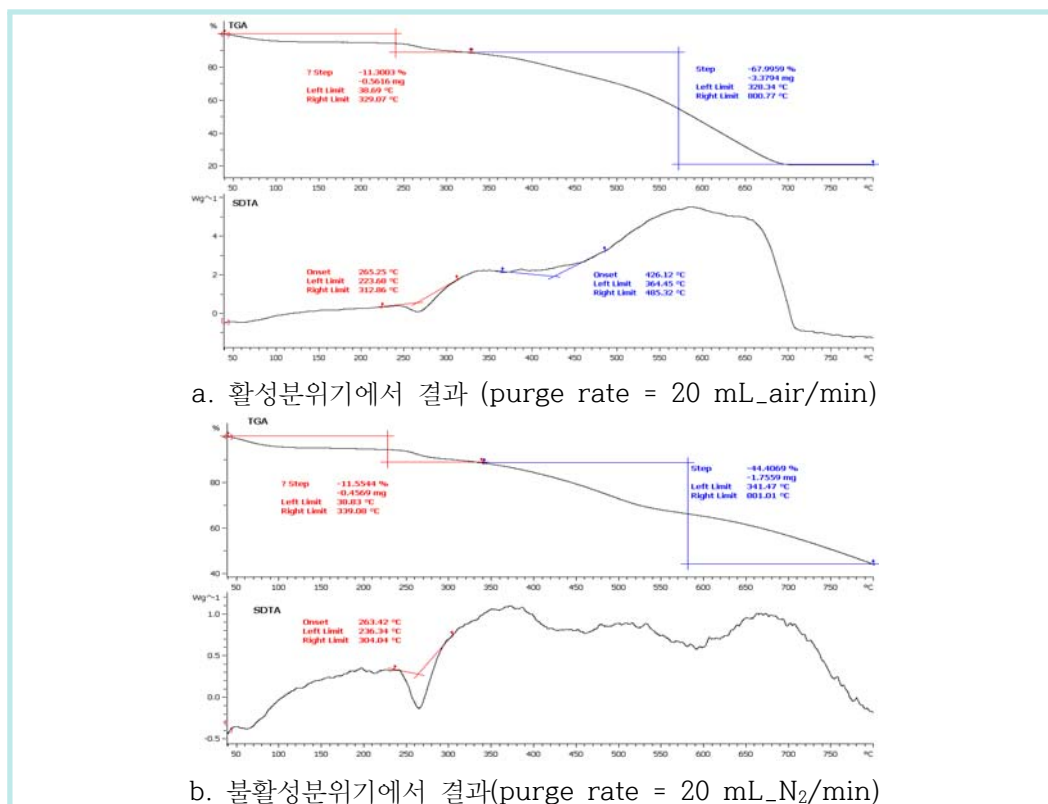
(다) 방염포-검정 분석결과



[그림 17] 방염포-검정에 대한 열중량 분석 결과

활성분위기에서 방염포-검정도 2단계의 중량변화를 보였는데, (41 ~ 416) °C 에서 약 17 %의 중량감소가 발생했으며, (418 ~ 800) °C 에서는 약 82 %의 중량감소가 발생했다. 시료는 부직포 형태를 보이는데 시험이 종료된 후에는 흰색의 잔유물이 미량 존재했으며, 폴리우레탄과는 달리 초반에 중량 감소율이 상대적으로 낮았다. SDTA를 기준으로 열적발열 개시온도는 약 240 °C로 PUF-coat(A)보다 낮지만 무게 손실율이 낮기 때문에 시료의 본격적인 분해가 발생하는 온도는 두 번째 onset temperature 인 467 °C로 평가할 수 있다. 불활성분위기에서도 산소의 부재에 의한 발열 peak의 강도만 차이가 있을 뿐 유사한 경향을 보였다.

(라) 방염포-회색 분석결과

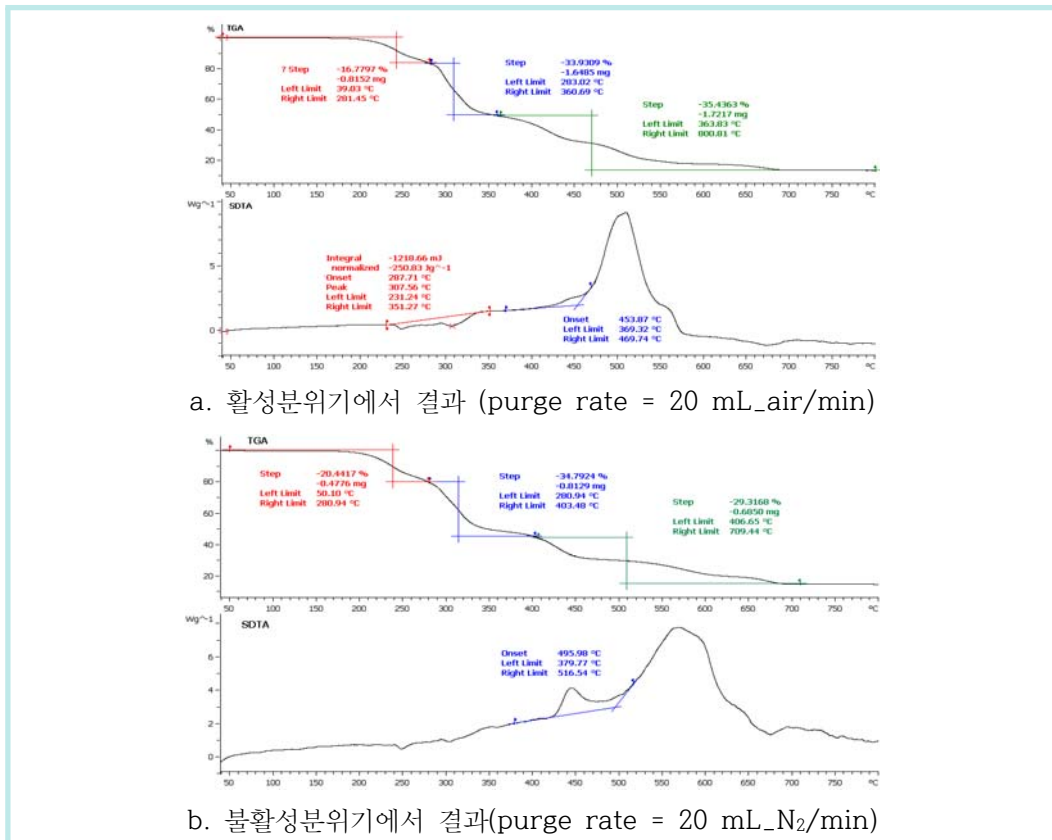


[그림 18] 방염포-회색에 대한 열중량 분석 결과

방염포-회색도 방염포-검정과 유사한 경향을 보였는데, (38 ~ 329) °C에서 약간의 흡열과 발열을 동시에 동반하는 약 11 %의 중량감소가 발생했으며, (329 ~ 800) °C에서 약 68 %의 중량감소가 발생했다. 방염포-회색은 방염포-검정보다 압축된 부직포 형태의 형상을 나타내는데 시험이 종료된 후에도 시험전과 동일한 형태가 유지된 채 회색 잔유물(residue)이 존재했으며, 2단계 구간에서 중량감소율이 더 높게 나타났다. SDTA를 기준으로 발열개시온도는 흡열과 발열이 공존하는 약 265 °C이며, 426 °C를 넘어서면서 본격적인 분해 반응이 발생하는 것으로 추정되며, 초기 보이는 흡열은 시료를 구성하는 PAN (PolyAcryloNitrile)의 결정성 깨짐에 기인하는 것으로 판단된다. 불활성 분위기

기에서도 산소에 의한 SDTA 경향은 상이하나 전체적인 질량변화 경향은 활성 분위기와 유사한 결과를 보였다.

(마) 하이바글라스 분석결과



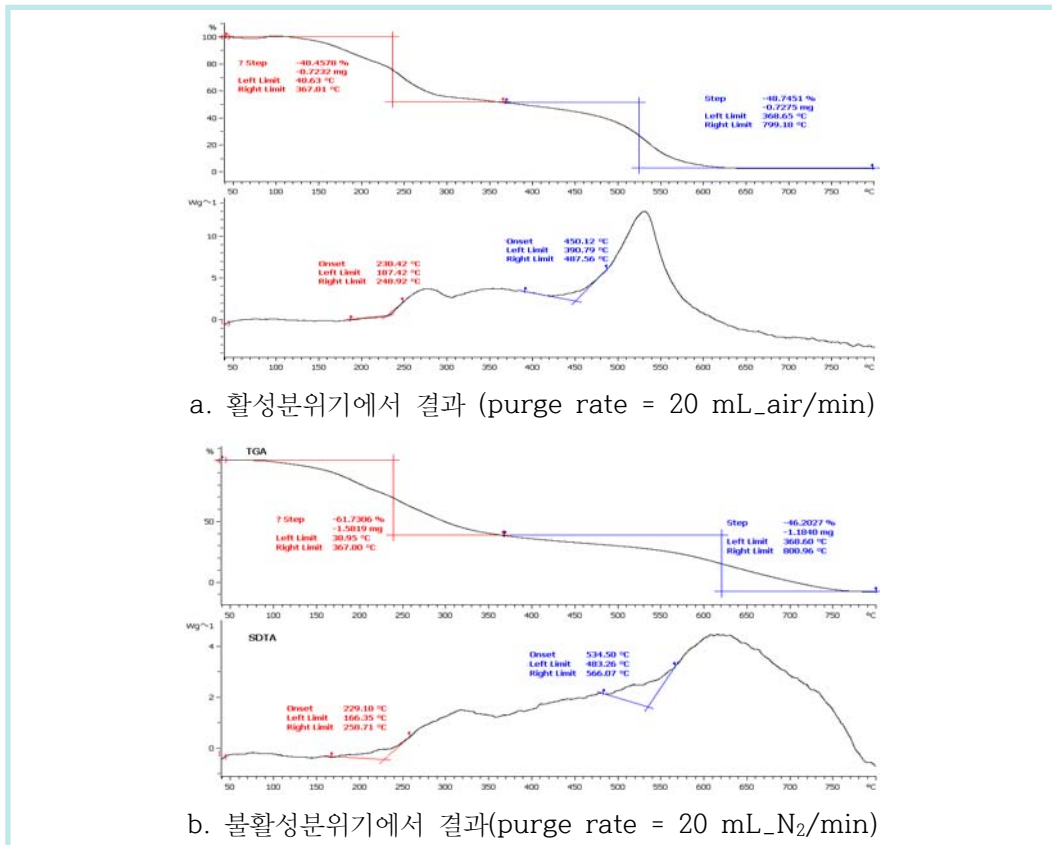
[그림 19] 하이바글라스에 대한 열중량 분석 결과

하이바글라스는 섬유조직을 녹색의 고분자로 코팅한 형상을 가지는데, 활성 분위기에서 총 3단계의 중량변화를 보였다. (39 ~ 281) °C, (281 ~ 360) °C 범위에서 두 단계의 흡열이 혼재되어 나타나는 구간으로 코팅된 고분자물질의 증발 및 분해에 기인하는 것으로 추정되며, 각각 약 17 %와 34 %의 중량감소를 나타냈다. (360 ~ 800) °C은 잔류 물질의 산화 및 분해에 의한 발열반응을 동반하는 구간으로 약 35 %의 중량감소를 보였으며, 방염포와 달리 시험전

과 다른 분말형태의 백색 잔유물이 남았다. SDTA에 의한 발열개시온도는 약 454 ℃로 평가되었다. 불활성 분위기에서도 중량변화는 유사한 경향을 보였으며, 다만 마지막 발열 전에 작은 발열이 더 나타났는데, 이는 활성분위기에서 산소에 의한 산화적 분해에 묻혔던 열적 분해가 발현된 것으로 판단된다.

(바) PUF(B) 분석결과

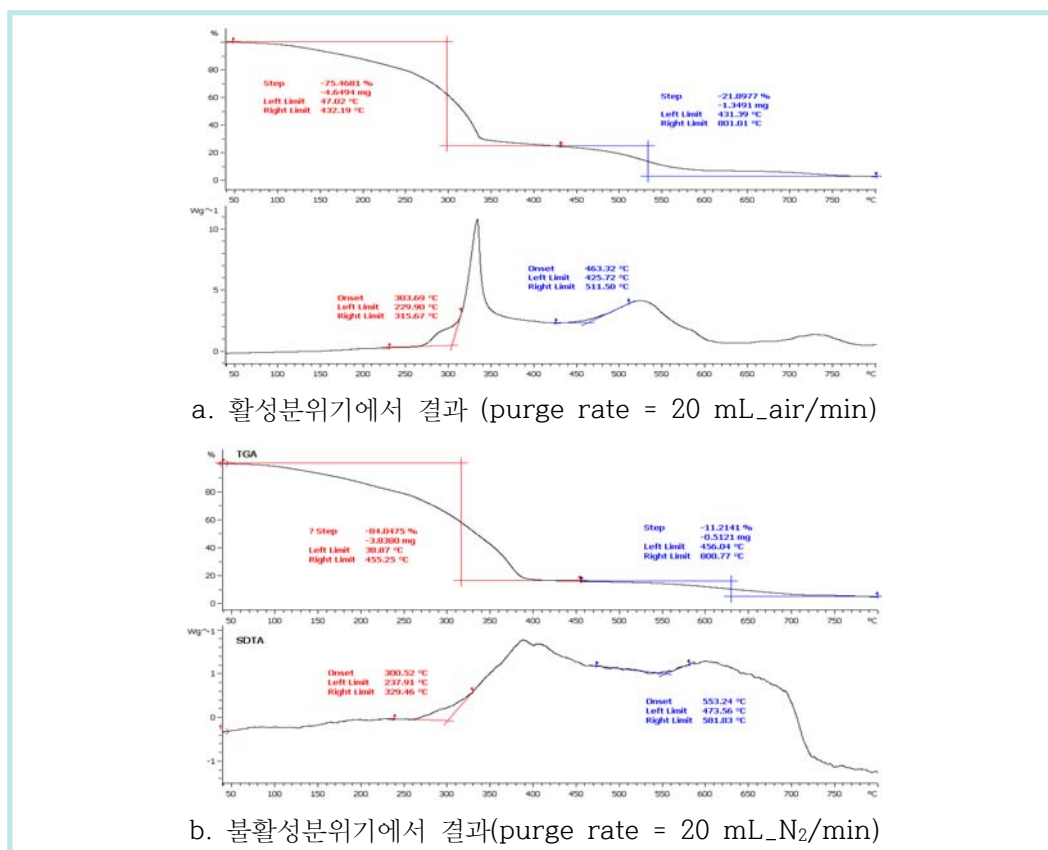
활성분위기에서 해당 시료를 (30 ~ 800) °C의 온도범위에서 분석한 결과, 총 2단계의 중량변화를 나타냈다. 1단계 구간 (40 ~ 367) °C 에서 약 49 %의 중량감소가 발생했으며, (368 ~ 800)°C 에서는 약 49 %의 중량감소가 발생했다. SDTA를 기준으로 열적으로 변화가 발생하기 시작하는 실질적인 온도(onset temperature)는 약 230 °C 로 PUF(A)와 유사한 결과를 나타냈다. 불활성분위기에서 측정한 경우는 첫 번째 반응에서 중량감소가 10 % 증가했는데, 이는 산소가 없는 상태에서 열적산화에 의한 영향이 배제되었기 때문으로 추정된다.



[그림 20] PUF(B)에 대한 열중량 분석 결과

(사) PUF-coat(B) 분석결과

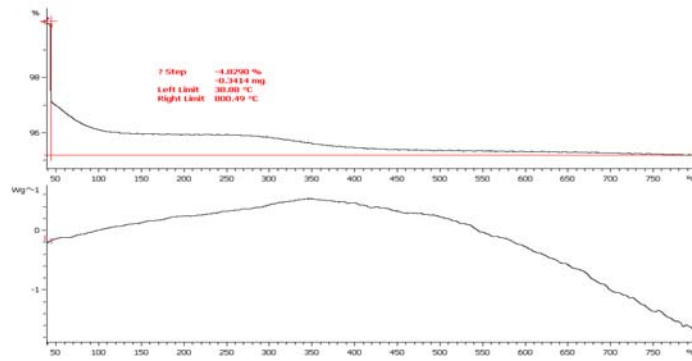
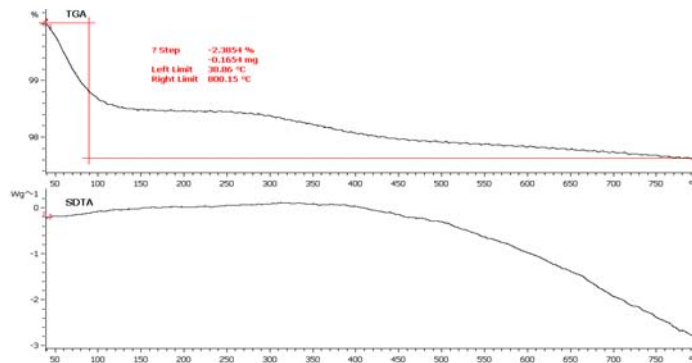
활성분위기에서 PUF-coat(B)는 (47 ~ 432) °C 에서 약 75 %의 중량감소가 발생했으며, (432 ~ 800) °C 에서는 약 22 %의 중량감소가 발생했다. 초기 중량감소가 PUF-coat(A)보다 10% 정도 많게 관측되었는데, 이는 해당 시료를 구성하고 있는 원료물질의 조성의 차이에 따른 고분자의 구조적 차이에 기인하는 것으로 추정된다. PUF-coat(B)도 시험 종료 후 스펀지 형태로 발포된 잔유물을 남겼으며, 불활성분위기에서 측정된 결과도 유사한 경향을 나타냈다.



[그림 21] PUF-coat(B)에 대한 열중량 분석 결과

(아) Silica fiber 분석결과

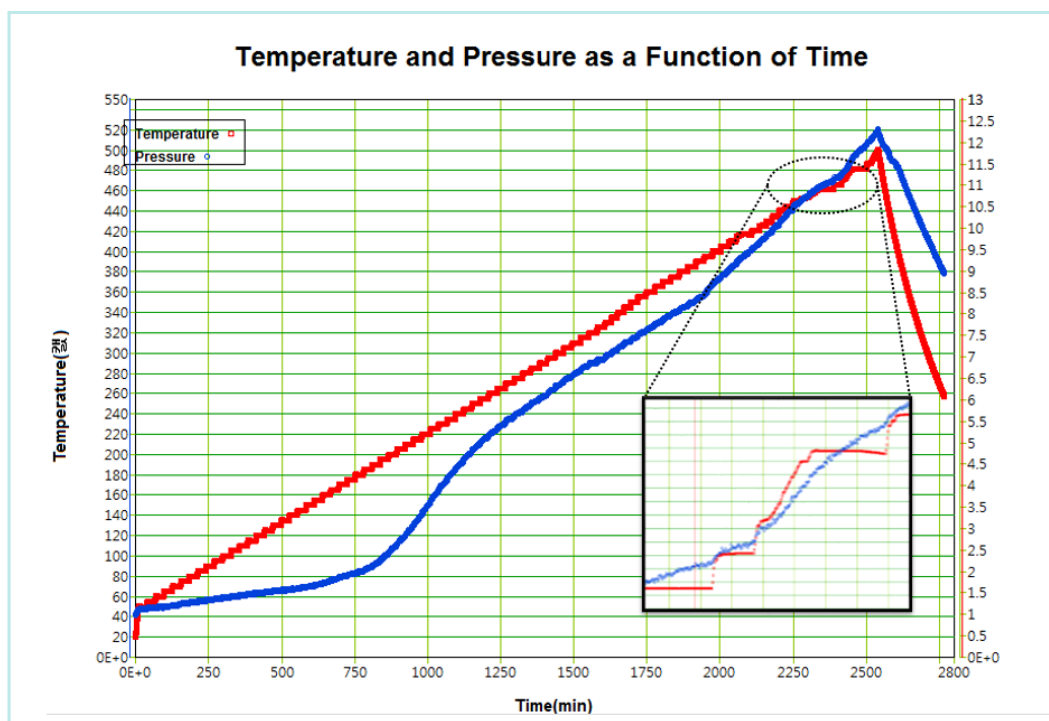
Silica fiber의 경우 산소의 유무와 크게 상관없이 140 ℃ 미만에서 초기 수분 증발에 의한 질량감소를 제외하고 다른 시료처럼 온도변화에 따른 큰 중량 변화는 없었다. 참고로 해당 시료의 제조사 MSDS에 의하면 시료는 96% 이상이 SiO₂로 구성된 silica 섬유로써 이미 산화된 물질로써 산소에 대한 반응성이 없다고 볼 수 있으며, 또한 녹는점이 1600 ℃ 이상이며, 끓는점은 2230 ℃ 이상으로 기재되어 있어 본 시험구간에서 반응성은 없다고 할 수 있다.

a. 활성분위기에서 결과 (purge rate = 20 mL_{air}/min)b. 불활성분위기에서 결과(purge rate = 20 mL_{N₂}/min)

[그림 22] Silica fiber에 대한 열중량 분석 결과

(2) 단열열량계분석결과

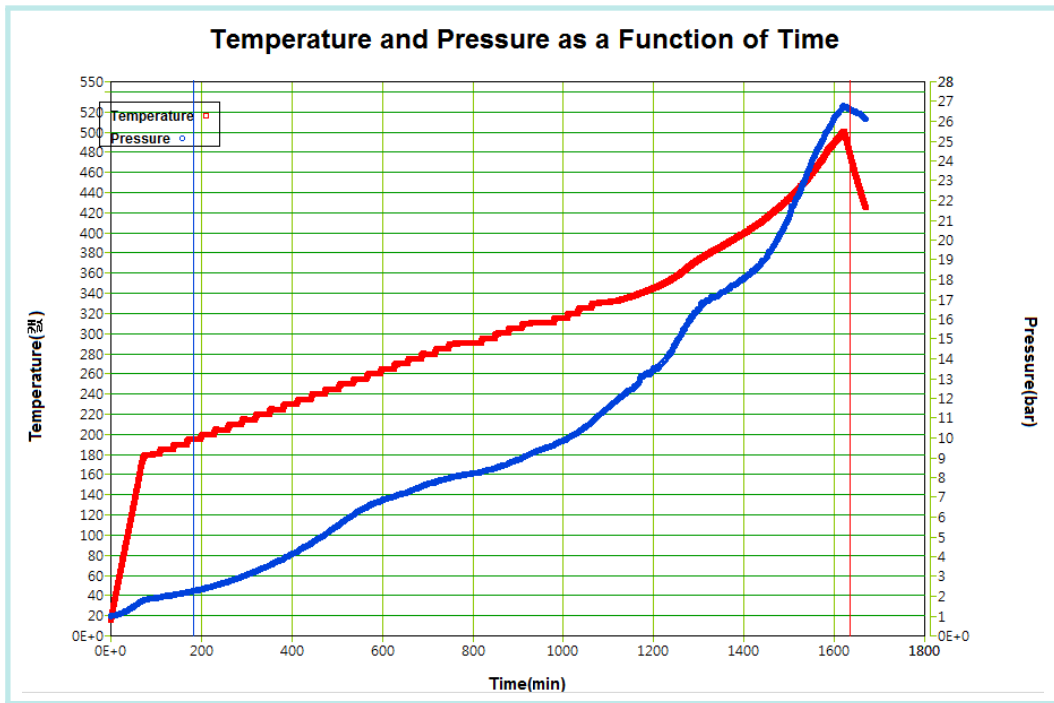
단열열량계는 열중량분석과 달리 다량의 시료를 사용하며, 시료 셀 외부로의 열손실이 없기 때문에 분해 및 기타 반응에 의해서 발생한 발열에 의한 영향을 극대화하여 평가할 수 있다. 열중량 분석에서 유사한 경향을 나타낸 보온재 2종을 제외하고 대표로 폴리우레탄과 폴리우레탄코팅 2종에 대해서 단열열량계 분석을 실시하였다.



[그림 23] PUF(A)의 ARC 분석결과 : 시간에 따른 온도/압력변화

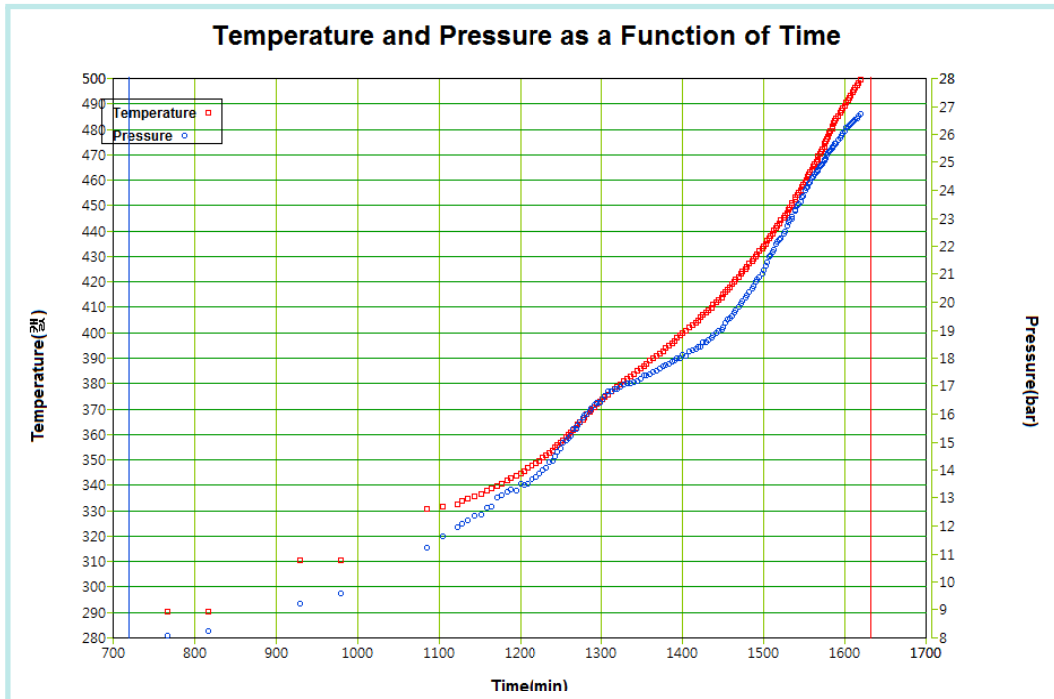
[그림 23]은 PUF(A)에 대한 결과를 나타내는데, 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 시료온도 460 °C까지 특이할 만한 발열이 관측되지 않았으며, 460 °C를 넘어서면서 시스템의 발열 평가기준(0.02 °C/min)을 초과하는 발열이 발생했지만 폭주반응과 같이 급격한 현상은 나타나지 않았다. 시간이 경과됨에 따라서 (190 ~ 200) °C부근부터 통상적인 온도에 따른 압력상승보다 가파른 압력변화

를 보였는데, 이는 열중량분석 결과에서 나타난 중량감소 변화율에서 볼 수 있듯이 분해에 의한 가스의 발생을 의미한다고 할 수 있다. 이후 압력은 온도가 상승됨에 따라서 지속적으로 상승하여 최종적으로 12.5 bar까지 도달했다.



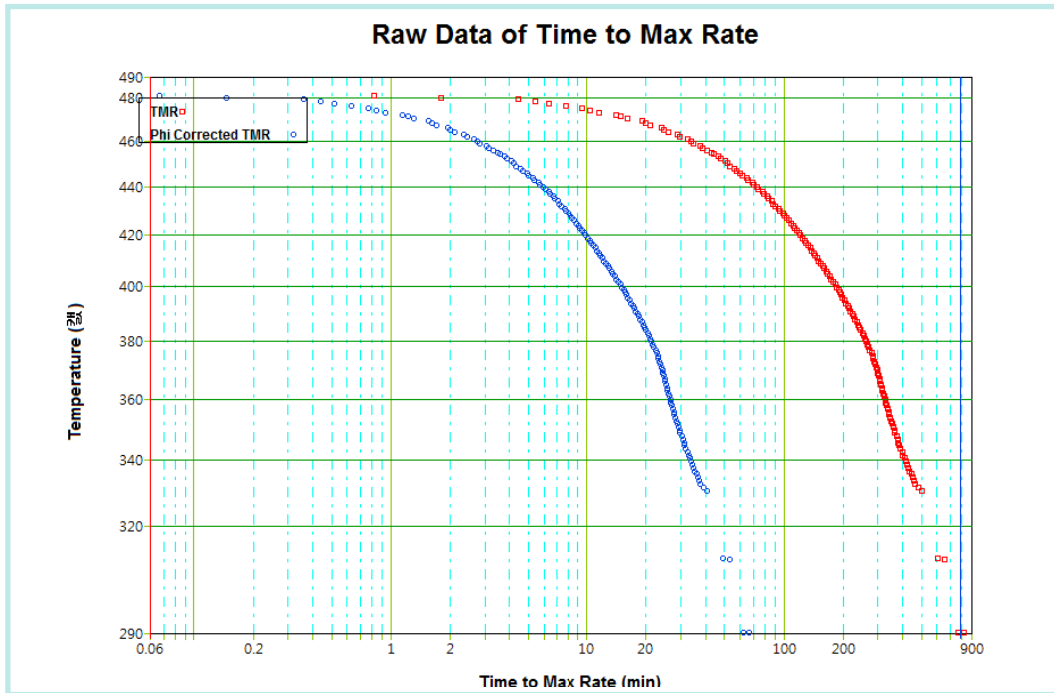
[그림 24] PUF-coat(A)의 ARC 분석결과 : 시간에 따른 온도/압력변화

[그림 24]는 PUF-coat(A)에 대한 단일열량계 분석결과를 나타낸다. PUF-coat(A)는 PUF(A)와 달리 발열개시가 더 높은 290 °C에서 시작되어 이후 지속적인 온도 및 압력의 상승으로 이어졌는데, 이 온도는 열중량분석 결과에서 보인 최대발열온도와 유사한 결과이다. 최종압력은 26.7 bar로 PUF(A)와 비교하여 2배 높은 압력은 보였는데, 이러한 결과는 TGA 결과에서 유추할 수 있듯이 PUF-coat(A)가 초기에 발생하는 질량감소가 많아서, 압력상승에 기인하는 가스상 분해물질의 생성이 증가했기 때문으로 판단된다.



[그림 25] PUF-coat(A)의 ARC 분석결과 : 발열 이후 온도/ 압력변화

[그림 25]는 발열구간을 확대해서 시간에 따른 온도와 압력상승을 나타낸 것으로 이러한 발열데이터를 이용하여 단일조건에서 PUF-coat(A)의 분해반응의 특성을 추가로 분석 할 수 있다.



[그림 26] PUF-coat(A)의 TMR 분석결과

[그림 26]은 이러한 발열특성 분석 데이터 중에 하나로 특정온도에서 시스템이 최대발열속도에 도달하는 시간(TMR:Time to Maximum Rate)을 예측한 것으로 해당 시스템의 열적안정성을 간접적으로 보여주는 데이터이다. 그림에서 파란선은 용기에 의한 열손실 등을 고려하여 보정된 TMR곡선을 나타낸다. 결과에 의하면 PUF-coat(A)의 경우는 발열개시온도인 290 °C에 시료가 노출되는 경우에 60 분이 경과하면 최대발열 속도에 도달하는 것으로 평가할 수 있다.

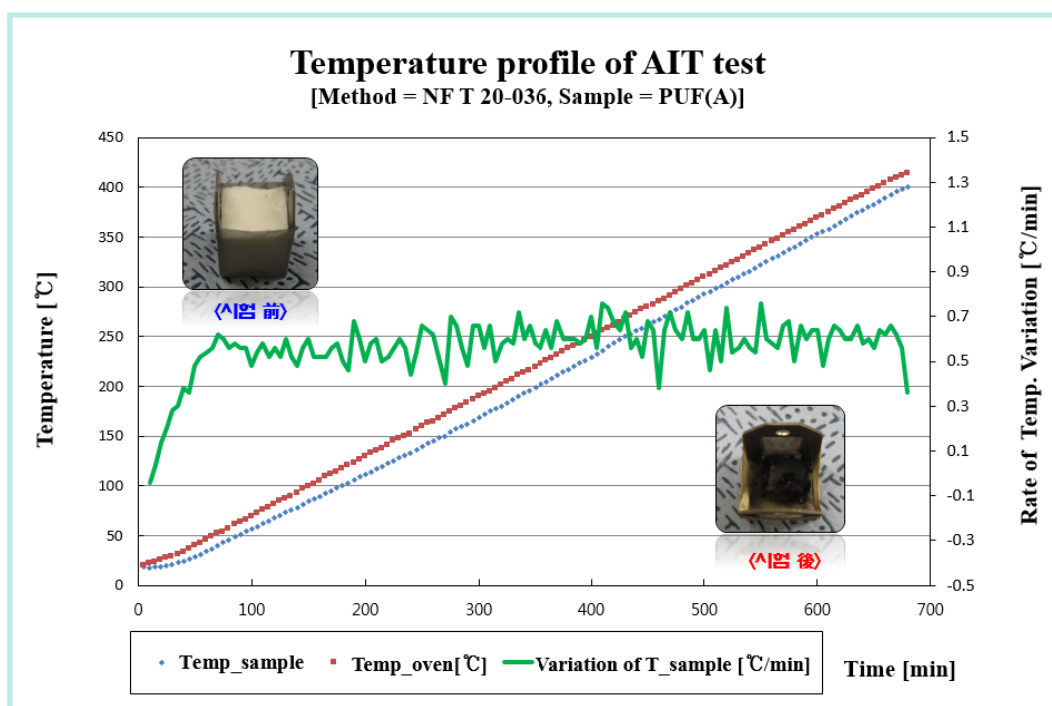
2) 발화 및 연소특성 평가결과

(1) 자연발화점 평가결과

앞서 『Ⅲ. 평가장비 및 방법』에서 살펴본 바와 같이 NF T 20-036에 의한 자연발화점의 측정은 분말형태의 무정형 고체 시료를 정해진 부피의 용기에 투입하여 측정한다. 그러나 본 평가에서 다루는 폴리우레탄폼은 분말이 아니기 때문에 평가를 수행하기 위하여 사전에 적절한 형태로 시료를 성형하였다.

(가) PUF(A) 분석결과

일반적으로 NF T 20-036에 의한 고체의 자연발화점은 [그림 12]에서 본 바와같이 시료가 가열되면서 가열로(oven)의 온도를 따라 상승하다가 내부에 열이 축적되면서 휘발성 물질이 발생하고 공기와 혼합된 물질에 발화가 발생하면 가열로의 온도를 급격히 초과하여 400 ℃에 도달하는 경향을 보이는 것이 일반적이다.



[그림 27] PUF(A)의 자연발화점 분석 결과

그러나 PUF(A)는 [그림 27]에서 보는 바와 같이 급격한 온도상승 없이 시험 종료점(내부온도 = 400 ℃)까지 가열로의 온도를 따라서 지속적으로 상승하였기 때문에 본 평가에서 적용한 규격에서 규정하는 자연발화점 판정기준에는 적합한 결과가 얻어지지 않았다. 그러나 시험 종료 후 용기 내부에는 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 체적이 줄어든 탄화된 형태의 잔유물(질량감소율 =

약 60%)이 존재함을 알 수 있는데, 이는 앞서 열중량분석에서 결과와 유사하게 자연발화점을 측정하는 과정에서 시료의 열적붕괴 내지 분해가 발생했다고 볼 수 있다. 그러나 해당반응이 자연발화점 측정처럼 급격한 온도상승을 동반하지 않았기 때문에 화염을 동반한 급격한 발화가 아닌 훈연(smoldering)이 발생한 것으로 추정할 수 있다.

(나) PUF-coat(A) 분석결과

PUF-coat(A)는 PUF(A)와 달리 [그림 28]에서 볼 수 있는 것처럼 측정과정에서 시료온도가 가열로 온도를 초과하면서 시험 종료점(내부온도 = 400 °C)까지 가열로 온도 아래로 회귀하지 않고 지속적으로 상승하는 결과를 보였다. 따라서 총 3회에 걸쳐서 시험을 진행했으며 그 결과를 [표 7]에 나타내었다.

〈표 7〉 PUF-coat(A)의 자연발화점 측정결과

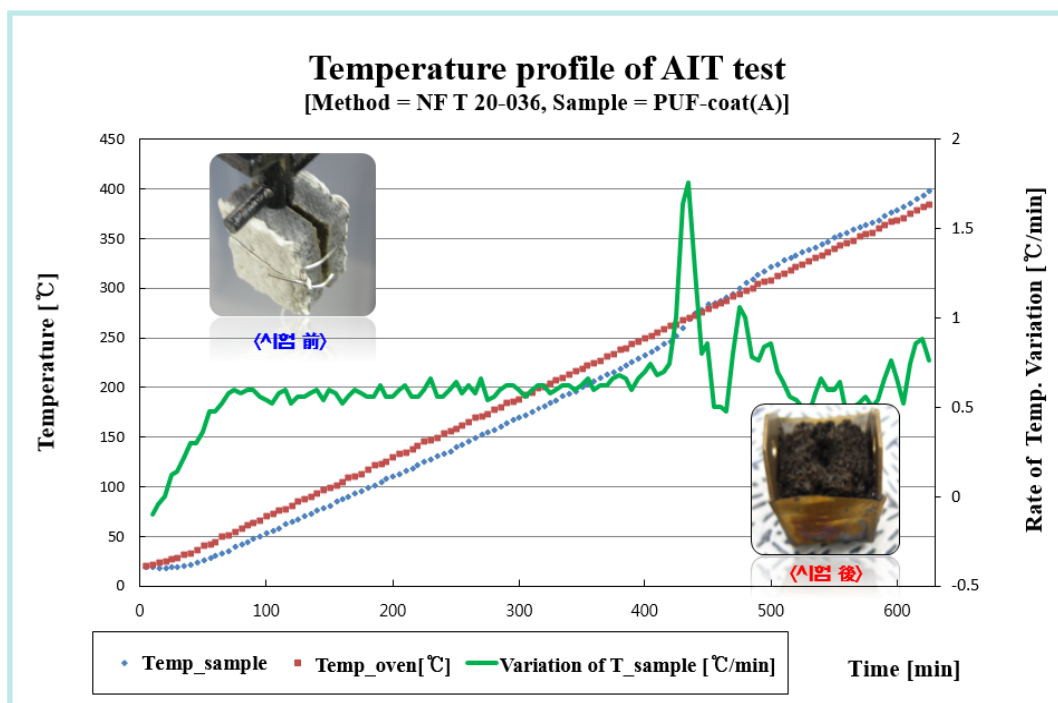
	1회	2회	3회	평균	표준편차
투입량 [g]	4.010	3.749	4.054	3.938	0.165
발열개시온도 ⁶⁾ [°C]	251.4	253.4	250.4	251.7	1.53
최대발열속도 [°C/min]	1.76	1.44	1.44	1.55	0.18
질량감소율 [%]	63.50	57.60	57.40	59.50	3.47
AIT [°C]	383.4	396.2	394.4	391.3	6.9

표준편차는 약 7 °C를 갖는 것으로 나타났다. 일반적인 파우더 형태의 고체 시료는 시료 용기에 비교적 균질하게 투입이 가능하기 때문에 측정되는 자연발화점의 편차가 크지 않지만 해당 시료는 [그림 29]에서 보는 바와 같이 측정용기에 도입하기 위한 별도의 성형과정이 필요했으며, 이러한 과정에서 시험 결과값 사이에 차이가 발생했다. 시험규격의 정의에 의해서 PUF-coat(A)의 자연발화점은 391 °C로 규정할 수 있으나, 이 역시 표준물질들에서 관측되는 급격한 온도상승과는 다른 양상으로 PUF(A)와 동일하게 화염을 동반하지 않은

6) 자연발화점을 측정하기 위하여 시료를 가열하는 과정에서 시료의 온도가 가열로 온도를 초과하기 직전에 통상의 시료온도상승 속도(0.6~0.7 °C/min)를 이탈하기 시작하는 온도.

훈연(smoldering)이 발생한 것으로 판단된다.

PUF(A)와 달리 시험 후 시료는 시험전과 달리 다공성 구조로 체적이 증가 되는 형태의 잔유물을 생성하였으며, PUF-coat(A)가 더 단단하고 조밀한 구조를 갖고 있기 때문에 축열의 관점에서 PUF(A)보다 불리하여 더 높은 자연발화점을 나타낼 것으로 예측하였으나, 실제 측정에서는 그림과 같이 더 낮은 온도에서 발열거동을 나타냈다.

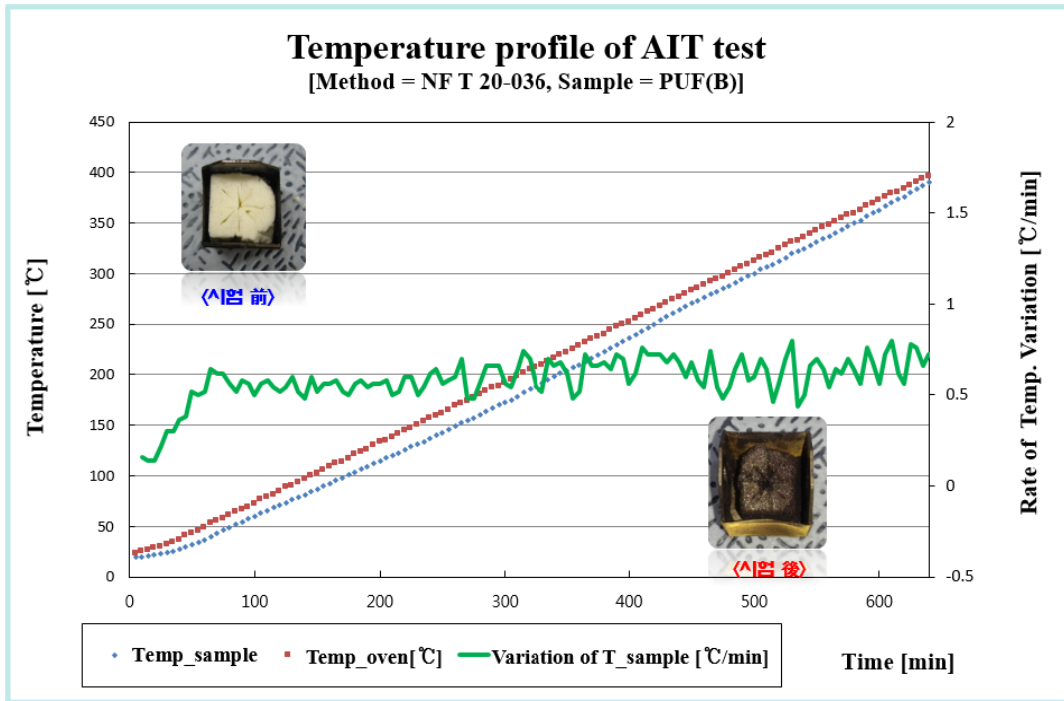


[그림 28] PUF-coat(A)의 자연발화점 분석 결과

이러한 현상은 열중량분석(TGA) 결과에서 그 원인을 추정해 볼 수 있는데, 시스템의 축열에 시작점이 되는 낮은 온도 구간에서 발생하는 SDTA 데이터를 살펴보면 PUF-coat(A)가 PUF(A)보다 초기 발열에 의한 열량이 더 높기 때문에 상기와 같은 결과가 도출되었다고 할 수 있다. 실제적으로 해당 시료에 대하여 시차주사열량계(DSC)를 이용한 추가 분석결과에서 PUF-coat(A)가 PUF(A)에 비하여 초기 발열량이 약 4배 이상 큰 것으로 평가되었다. 그리고 이

러한 현상은 폴리우레탄을 합성하는데 사용한 원료물질의 종류, 첨가제, 난연제 및 반응에 의해 생성된 최종 고분자 구조의 차이에 기인한다고 볼 수 있다.

(다) PUF(B) 분석결과

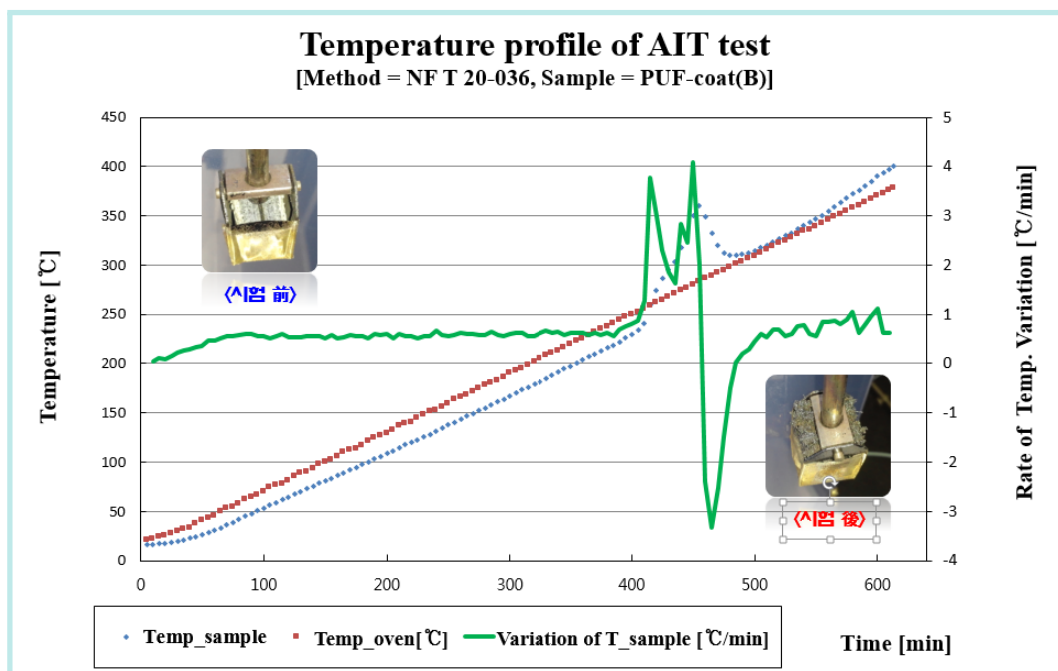


[그림 29] PUF(B)의 자연발화점 분석 결과

PUF(B)에 대한 자연발화 분석결과 [그림 29]에서 보는 바와 같이 PUF(A)와 유사하게 시험 종료점까지 가열로를 따라서 지속적으로 온도가 상승하였으며, 시험규격에서 정의하는 자연발화점은 관측되지 않았다. 약 400 °C 부근에서 약간의 온도상승율변화가 보이긴 하지만 규격에서 규정하는 자연발화까지 연결되지는 않았다. 시험 종료 후에는 PUF(A)와 유사하게 부피가 감소된 형태의 잔유물이 용기 내에 존재했으며, 이것은 시료의 1차 열적 산화반응에 의해 생성된 탄화물(oxidative char)이라고 볼 수 있다.

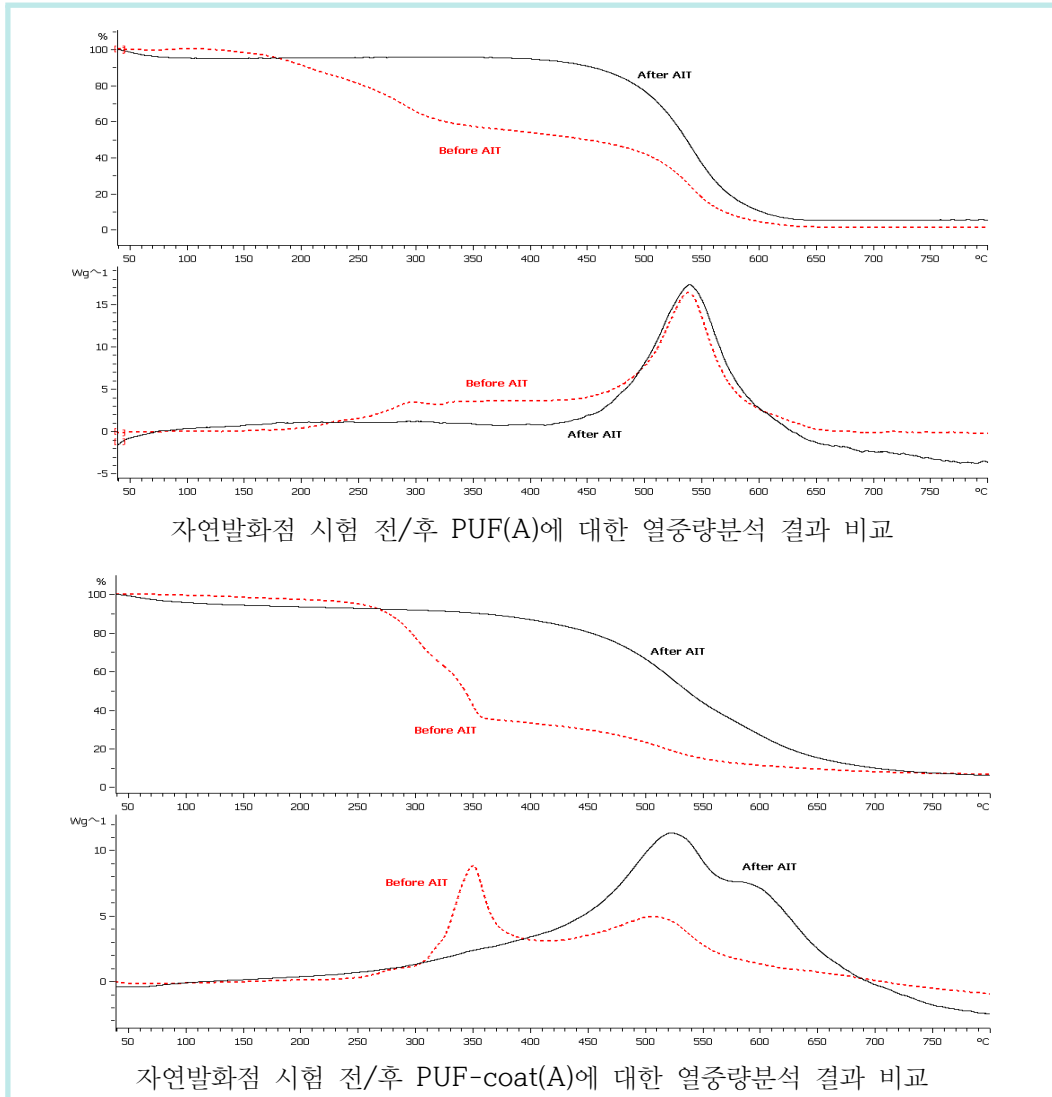
(라) PUF-coat(B) 분석결과

PUF-coat(B)에 대한 자연발화 분석과정에서 관측된 시간에 따른 시료의 온도 및 온도변화율 경향을 [그림 30]에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 PUF-coat(B)는 자연발화점을 측정하는 과정에서 시료온도 약 230 ℃에서 앞서 측정된 다른 3종과는 달리 상당한 정도의 발열을 나타냈다. 최대 4 ℃/min의 온도상승속도와 가열로 온도 280 ℃에서 시료 온도가 약 360 ℃까지 상승하였다. 실제적으로 시험규격에서 규정한 기준으로 PUF-coat(B)의 자연발화점은 378 ℃로 평가할 수 있으며, PUF-coat(A)보다 낮은 값을 나타냈다. 그리고 시험이 종료 된 후에도 PUF-coat(A)와 유사하게 체적이 증가된 산화형 탄화물 형태의 잔유물을 보였는데, [그림 30]에서 보는 바와 같이 시료 용기의 체적을 크게 초과하는 형상을 나타냈다.



[그림 30] PUF-coat(B)의 자연발화점 분석 결과

[그림 31]은 PUF(A) 및 PUF-coat(A)에 대하여 자연발화점 평가 전/후에 대한 열중량 분석 결과를 비교하여 나타낸 것이다.



[그림 31] 자연발화점 시험 전/후의 열중량 분석결과 비교

그림에서 볼 수 있는 바와 같이 시료의 종류와 상관없이 공통되게 자연발화점 평가 후에 잔류 탄화물의 경우는 질량감소(TGA) 및 엔탈피변화(SDTA)에서

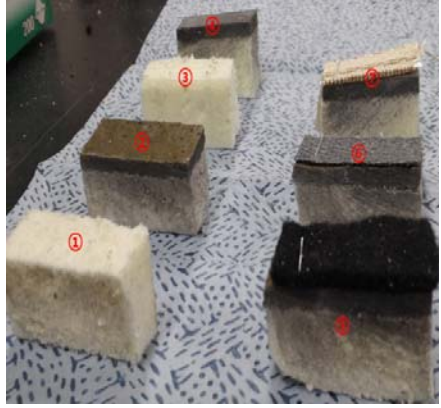
400 ℃ 이하에서 발생하는 1차 분해에 의한 영향이 없어졌으며, 2차 분해에 의한 변화가 관찰되었음을 알 수 있는데, 이것은 앞서 실시한 열중량 분석에서 400 ℃ 이상에서 발생하는 질량 감소 및 열적변화가 열적 붕괴에 의해서 형성된 산화적탄화물의 분해에 기인하는 것임을 반증하는 것이라고 볼 수 있다.

(2) 연소특성 평가결과

지금까지 앞서 수행했던 물리적 위험성평가 방법들은 대상 시료의 기본적인 열적 안정성과 자연발화점을 평가하기 위한 것으로 통상적으로 상온에서부터 적용 장비의 운전한계로 특징되는 온도구간에서 평가되었다. 그리고 적용한 모든 분석방법이 평가대상 시료를 일정한 온도로 가열하는 방식을 취하였다. 그러나 LPG운반선 탱크용 보온재를 포함한 폴리우레탄 화재의 대부분은 고온의 용접불티나 용단물과의 직접 접촉에 의해 발생한다. 따라서 본 평가에서는 화학물질의 산화성 평가에 사용되는 연소성 시험기의 점화원을 변형시켜서 보온재에 끝단에 직접 접촉시킨 후 각 시료의 착화여부 및 착화시 연소시간을 비교하는 방법으로 각 시료의 상대적인 연소특성을 평가하였다.

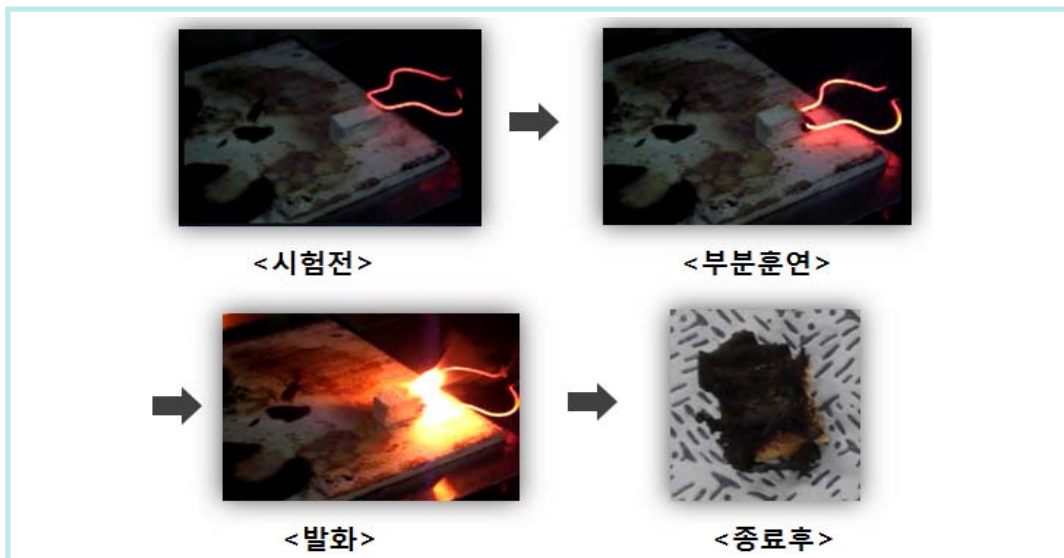
『Ⅲ. 평가장비 및 방법』에서 살펴본 바와 같이 평가에 사용된 연소성시험기는 열선을 착화원으로 사용하는데 양 끝단에 38 A / 5V의 전기를 인가하여 약 1000 ℃의 고온체를 형성시킬 수 있다. 그리고 시험에 적용한 시료는 폴리우레탄폼(PUF)과 폴리우레탄폼 코팅(PUF-coat) 각 2종과 현장에서 사용하는 방염포 3종을 조합하여 총 7가지의 경우를 평가 대상으로 하였으며, 각 시료에 대한 특징을 요약하여 [표 8]에 나타내었다.

〈표 8〉 연소특성 분석 대상 시료의 종류

구분	구성 물질	크기	비고(성형후)
1	폴리우레탄 A : PUF(A)	2cm(h)×2cm(w)×4cm(l)	
2	폴리우레탄코팅 : PUF-coat(A)	2cm(h)×2cm(w)×4cm(l) + coat(0.4~0.5)cm	
3	폴리우레탄 B : PUF(B)	2cm(h)×2cm(w)×4cm(l)	
4	폴리우레탄코팅 : PUF-coat(B)	2cm(h)×2cm(w)×4cm(l) + coat(0.4~0.5)cm	
5	PUF(A) + 방염포-검정	2cm(h)×2cm(w)×4cm(l) + 방염포 0.3cm (물)	
6	PUF(A) + 방염포-회색	2cm(h)×2cm(w)×4cm(l) + 방염포 0.1cm (물)	
7	PUF(B) + Silica fiber(S/F)	2cm(h)×2cm(w)×4cm(l) + S/F 0.2cm (물)	

(가) PUF(A) 평가 결과

PUF(A)에 대한 연소특성 평가 결과를 [그림 32]에 나타내었다.



[그림 32] PUF(A)의 연소특성 평가 결과

PUF(A)는 고온체와 접촉하는 순간 연기를 내면서 훈연이 발생했으며, 최초 접촉 후 훈연이 지속되면서 약 1분 20초 후에 발화되어 2분 후에는 완전히 연소되었다.

(나) PUF-coat(A) 평가 결과

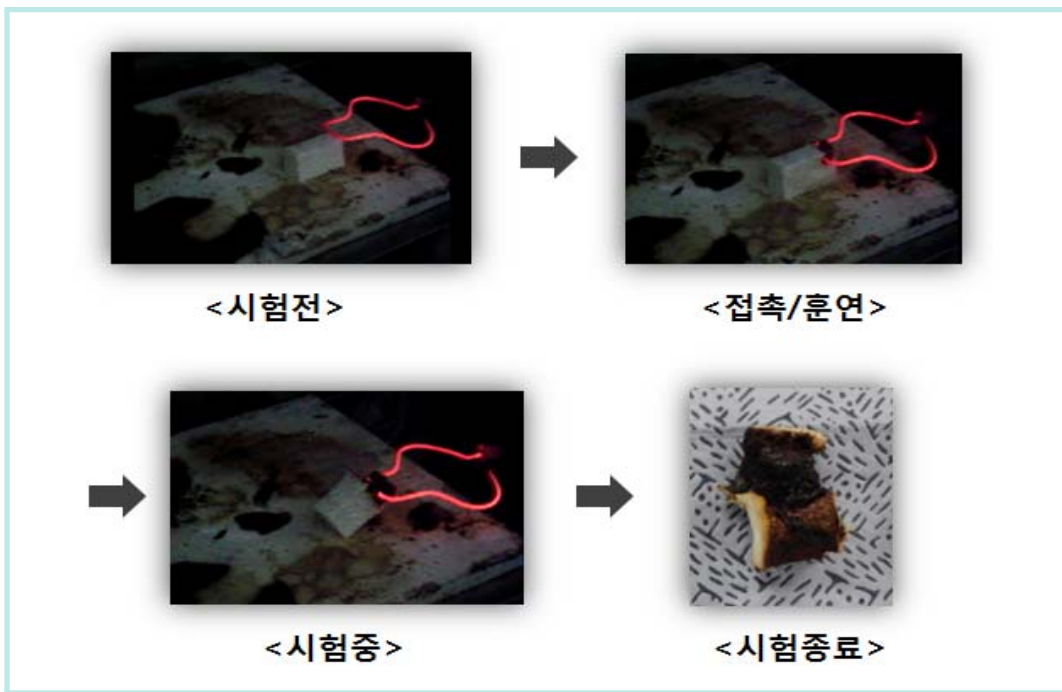
PUF-coat(A)에 대한 연소특성 평가 결과를 [그림 33]에 나타내었다. PUF-coat(A)도 PUF(A)와 유사하게 고온체를 접촉시키자 접촉면에서 연기발생과 함께 훈연이 발생하였다. 그러나 시간이 경과할수록 연소된 코팅물질이 팽창하면서 고온체와 시료의 거리를 이격시켰으며, 연기발생량이 감소하면서 연소가 지속되지 않았다. 총 6분간의 접촉에서 PUF-coat(A)에 표면에 발생한 훈연이 아래에 위치한 PUF(A)로 전파되지 않았으며, 시료로부터 고온체를 격리시킴과 동시에 연기발생과 연소가 완전히 종료되었다.



[그림 33] PUF-coat(A)의 연소특성 평가 결과

(다) PUF(B) 평가 결과

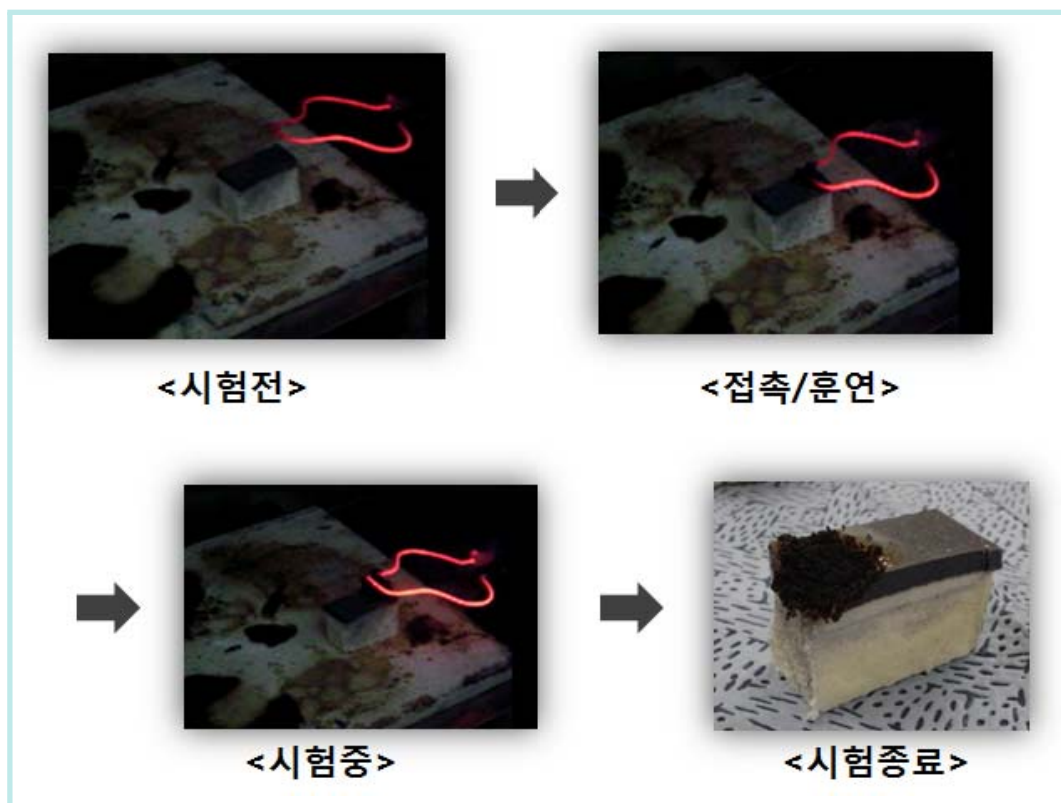
PUF(B)에 대한 연소특성 평가 결과를 [그림 34]에 나타내었다. PUF(B)도 고온체와 접촉하는 초기에는 PUF(A)와 유사하게 훈연에 의한 연기를 발생하면서 연소가 시작되었으나, PUF(A)처럼 발화로 이어지지지는 않았다. 미연소 부분으로 고온체를 이동시키면서 발화를 유인하였으나, 총 6분간의 접촉에서 연소 생성물을 형성 한 후에는 더 이상 연소가 전파되지 않았다.



[그림 34] PUF(B)의 연소특성 평가 결과

(라) PUF-coat(B) 평가 결과

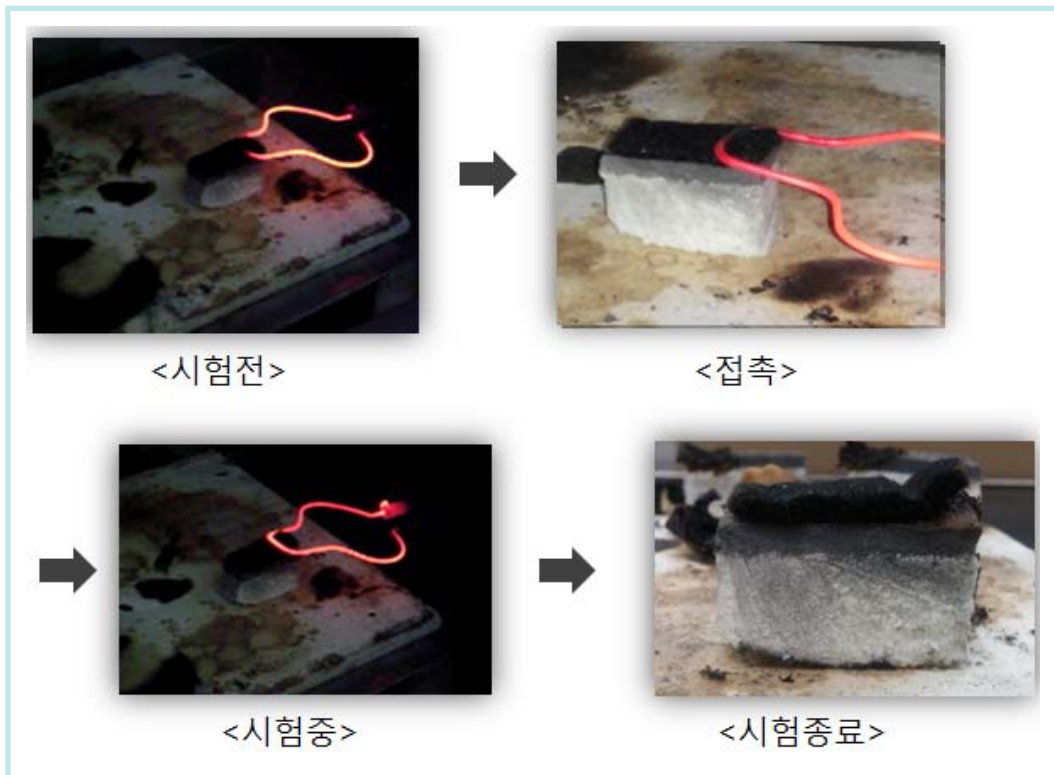
PUF-coat(B)에 대한 연소특성 평가 결과를 [그림 35]에 나타내었다. PUF-coat(B)도 PUF-coat(A)와 유사하게 고온체 접촉면에서만 훈연과 함께 연기가 발생하였다. 그리고 접촉시간이 증가하여도 그림에서 보는바와 같이 부피가 증가된 난연성 연소생성물의 두께가 증가되면서 착화원과의 거리가 이격될 뿐 더 이상의 훈연은 진행되지 않았다. 총 6분간의 접촉에서 발화와 코팅물질 아래 폴리우레탄 층으로의 연소전파는 발생하지 않았으며, 시료로부터 고온체를 격리시킴과 동시에 연기발생이 감소되면서 연소가 종료되었다.



[그림 35] PUF-coat(B)의 연소특성 평가 결과

(마) PUF-coat(A)+방염포-검정 평가 결과

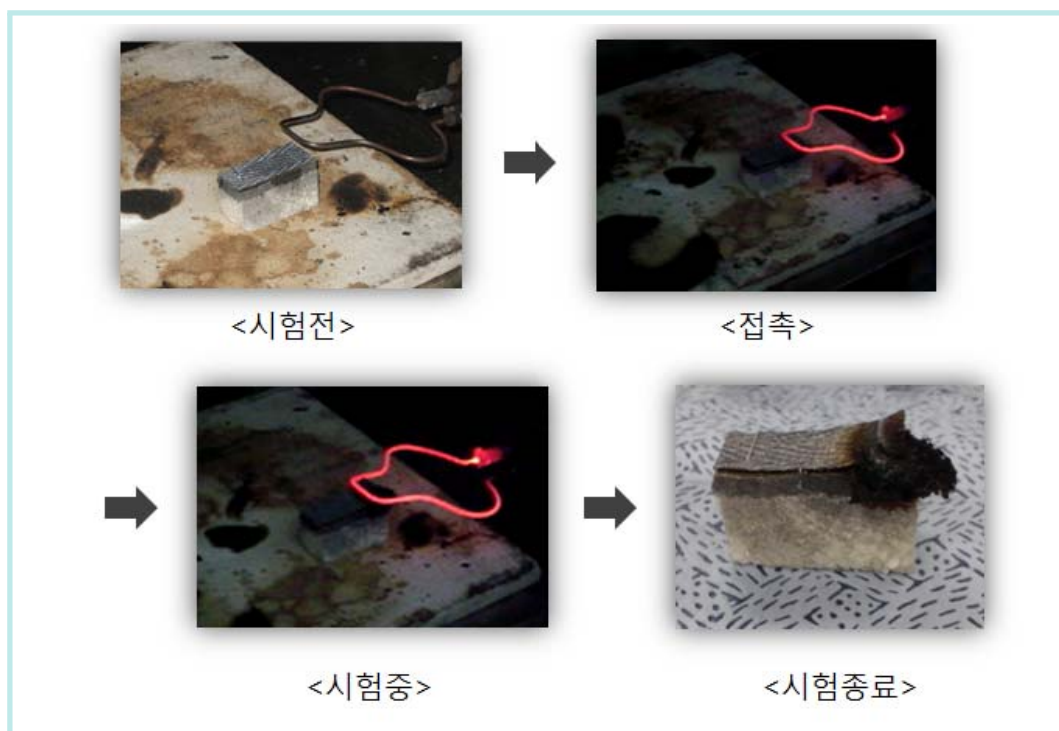
PUF-coat(A) 표면에 물에 침적한 방염포-검정을 놓고 연소특성 시험을 실시한 결과를 [그림 36]에 나타내었다. 고온체와 접촉 초기에는 방염포에 흡수된 물 때문에 일시적으로 고온체의 온도가 내려가면서 즉각적인 훈연과 같은 현상은 없었다. 그러나 접촉시간이 증가됨에 따라서 고온체 온도가 회복된 후 방염포 및 PUF-coat(A)로부터 약간의 연기가 발생하기는 하지만 기존의 방염포가 없는 경우와 비교하여 급격한 연기의 발생이나 훈연이 하부의 보온재까지 전달되진 않았다.



[그림 36] PUF-coat(A)+방염포-검정의 연소특성 평가 결과

(바) PUF-coat(A)+방염포-회색 평가 결과

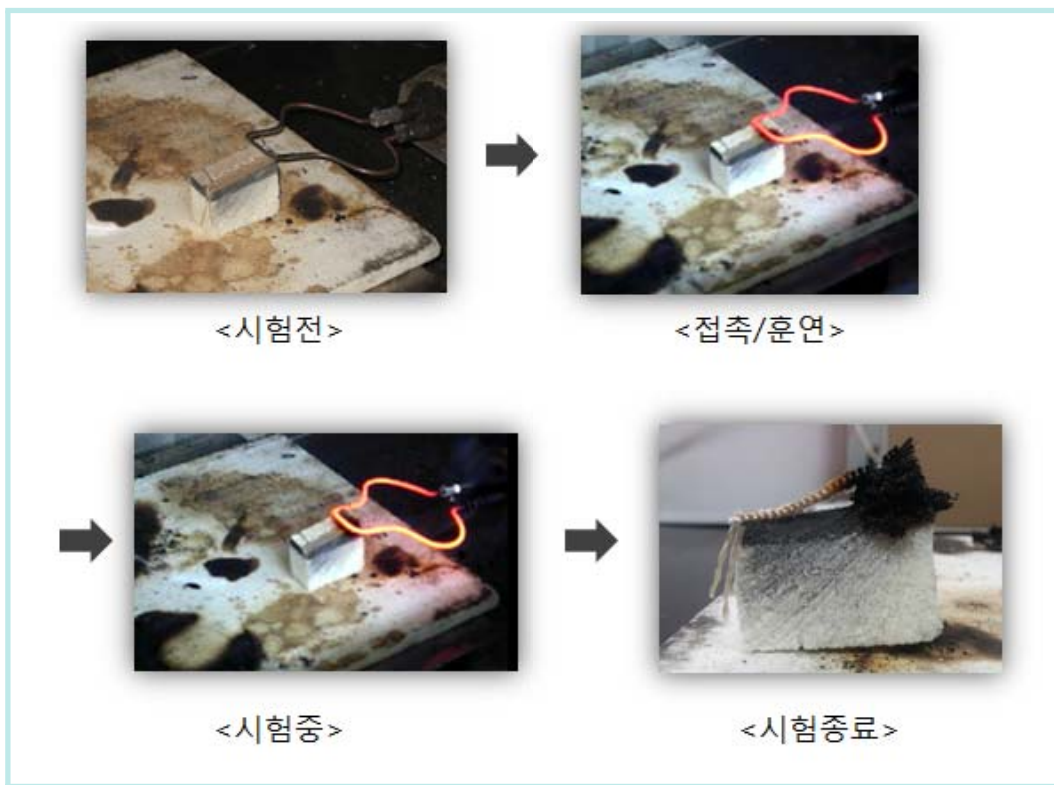
PUF-coat(A) 표면에 물에 침적한 방염포-회색을 놓고 연소시험의 실시 결과를 [그림 37]에 나타내었다. 방염포-회색 고온체 접촉 초기에 방염포에 흡수된 물로 인해서 고온체 온도가 일시적으로 하강하지만, 시간이 지남에 따라서 고온체 온도가 회복된 후 PUF-coat(A)에 열이 전달되며 약간의 훈연이 발생했다. 그러나 PUF-coat(A)와 고온체의 접촉에 의해서 생성된 연소생성물의 열전달 방해로 인하여 하부 PUF(A)까지 훈연현상의 전달은 발생하지 않았다.



[그림 37] PUF-coat(A)+방염포-회색의 연소특성 평가 결과

(사) PUF-coat(B)+Silica fiber 평가 결과

PUF-coat(B) 표면에 물에 침적한 Silica fiber를 놓고 실시한 연소시험 결과를 [그림 38]에 나타내었다. 다른 2종의 경우와 유사하게 접촉초기에 코팅물질의 훈연에 의한 연기가 접촉면에서 발생하지만, 시간이 지속될수록 연기발생량이 감소하였다. PUF-coat(B) 역시 코팅물질의 연소에 의한 생성물의 방해 때문에 초기 표면에 발생한 훈연이 하부 폴리우레탄까지 전파되지 않았다.



[그림 38] PUF-coat(A)+Silica fiber의 연소특성 평가 결과

총 7가지 경우에 대한 연소특성 평가결과, PUF(A)와 PUF(B)는 약 1000℃의 고온체와 접촉하는 경우에 급격한 연기발생을 동반하면서 연소되었으며, 특히 폴리우레탄(A)는 접촉 후 짧은 시간에 화염을 동반하였다. 반면에 다른 5

가지 경우에는 초반에 혼연에 의한 약간의 연기가 발생할 뿐 접촉 시간이 6분 이상 초과하여도 더 이상의 화염전파는 발생하지 않았다. 다른 3종류의 방염포를 사용하는 경우에도 초기 혼연발생을 지연시킬 뿐 최종적으로는 2종의 폴리우레탄코팅의 부분적인 연소를 차단하지는 못했다. 결과적으로 가연성이 높은 주 보온 재료인 폴리우레탄으로의 화염전파는 전면에도포된 폴리우레탄코팅층에 의해서 차단되었다. 이러한 현상은 폴리우레탄코팅 내에 존재하는 난연제 성분의 연소에 의한 팽창시스템(intumescence system)에 기인하는데, 앞서 관련 이론 부분에서 설명한 바와 같이 원료에 첨가된 난연성분(flame retardant)은 연소과정에서 산소와 반응하면서 생성물로 난연성의 산화고체층(oxidative layer of char)을 형성한다. 그리고 이렇게 형성된 생성물은 고온체로부터의 가연성 보온재료의 열전달을 방해 할 뿐 아니라, 화재시 보온재의 분해에 의해서 형성된 가연성 가스가 표면에 형성된 화염으로 전달됨을 방해하는 역할도 수행하게 된다. 이러한 탄소층은 앞서 실험결과를 나타낸 그림들에서 살펴볼 수 있는 바와 같이 종류와 상관없이 폴리우레탄코팅이 있는 모든 경우에서 고온체와 접촉한 면에 시험전과 비교하여 상당량의 부피가 팽창된 검정색 층으로 관찰되었다. 그러나 열중량분석 실시 결과에서 볼 수 있듯이 폴리우레탄코팅도 완전한 불연성 소재는 아니기 때문에 더 높은 온도의 고온 용접/용단 불티⁷⁾에 장시간 접촉하거나 노출되는 경우에는 난연성 보호벽으로써의 완전한 기능을 담보할 수 없기 때문에 점화원은 물론 코팅층의 훼손 등 철저한 관리가 필요하다고 할 수 있다.

7) 주요 용접/용단 종류별 불티온도

종류	최고온도 [°C]	종류	최고온도 [°C]
산소-아세틸렌	3,200	테르밋	2,300
철 아크	6,000	원자수소	4,000
탄소 아크	5,300	용해금속	2,000

참고 : 이근원 등, “안전망 화재확산방지를 위한 적정 방염처리방안 연구”, 1999

V. LPG운반선 보온재 화재사고 예방대책

1. 근원적 예방대책

일반적으로 특정 시스템의 안전을 확보하기 위한 수단을 구분하면 “근본적으로 재해발생 자체를 방지”하는 방법과 발생한 “재해에 의한 피해의 최소화 및 억제”라고 할 수 있다. 근본적 재해발생 자체를 방지한다는 것은 시스템 내에 존재하는 잠재적 위험을 소멸시키거나 위험레벨을 제한하는 것으로 LPG운반선 탱크용 보온재 화재의 경우에는 사고의 기인물이 되는 가연성 물질을 제거하거나, 점화원의 발생을 원천적으로 제거하는 것이다. 이러한 방법으로는 LPG 저장을 위한 탱크에 가연물질인 보온재를 사용하지 않는 대체 저장기술을 개발하거나, 보온재가 장착된 상태에서 화기작업을 수행하지 않도록 LPG선 제조공정 기술을 개선하는 방법이 있을 수 있다. 그러나 이러한 방법은 보온재 화재사고와는 별도의 분야로 제조업체의 장기적인 기술개발과 관련된 사항이라 할 수 있다.

이외에 현재의 공정기술을 그대로 사용하는 것을 전제로 하는 경우는 보온재의 가연성을 제거하거나 제어하는 방법으로 대체물질을 사용하는 것이다. 즉, 현재 사용 중인 경질폴리우레탄 대신에 불연성의 보온재를 사용하거나, 앞서 살펴본 바와 같이 경질폴리우레탄의 난연성을 극대화시킴으로써 화재 발생 시 화재의 확대 가능성 및 발생될 피해의 크기를 수용할 수 있는 수준이하로 낮추는 것이라고 할 수 있다. 그러나 이 두 경우도 단열재로써 기본적인 물성은 물론 도포공정에서 사용 용이성 등 경질폴리우레탄이 LPG운반선 탱크용 보온재로써 가져야 하는 특성의 훼손이 없음을 전제로 하기 때문에 장기적인 관점에서 관련 기술의 개발을 위한 지속적인 연구가 필요한 방법이라고 할 수 있다.

2. 실용적 예방대책

LPG운반선 탱크용 보온재 관련 화재사고를 근본적으로 예방하는 방법은 앞서 살펴본 바와 같이 LPG운반선 제조업체를 포함하여 다양한 분야에서 장기적이고 지속적인 투자와 기술개발을 전제로 하기 때문에 현재 당면한 재해를 예방하기에는 물리적인 제한이 있다. 따라서 근본적인 방법을 위한 기술개발이 실현되기 전까지는 현재의 조건에서 피해의 최소화 및 억제를 위한 다양한 방법을 고려하여 화재 발생 시 인명 및 재산상의 손실을 최소화 시킬 수 있는 다양한 실천수단을 선정하여 실행하는 것이 가장 현실적인 방법이라고 할 수 있겠다.

현재 LPG운반선 제조현장에서는 보온재 관련 화재사고를 예방하기 위하여 다양한 형식과 방법을 제안하여 활용하고 있다. 이러한 방법들은 재해의 발생 가능성을 감소시키는 관점과 발생된 재해의 피해를 최소화시키는 관점에서 분류할 수 있다. 재해의 발생가능성을 감소시킨다는 것으로 화재사고의 점화원 자체를 관리하거나, 점화원과 가연성 물질인 보온재와의 접촉 가능성을 감소시키는 방법이 있다. 이러한 방법들에는 용접/용단 등 LPG선 내에서 화기 작업을 수행할 때에 불반이포를 사용하거나, 작업 중 발생된 용단물의 화재발생 가능 장소로의 유입을 방지하기 위한 함석판 사용 등 이 있을 수 있으며, 다양한 방법들의 예를 요약하여 <표 9>에 나타내었다.

<표 9> 보온재 화재사고 예방을 위한 점화원 관리 및 접촉방지

구체적 방법
·카고홀드 바닥에 슬라그, 절단물 유입방지용 함석판 설치
·방화포, 함석판, 칸막이, FiberGlass 등을 이용한 용접불티 비산 방지조치 실시
·보온재 탱크 입고 시 불연성 소재(FiberGlass)를 이용한 탱크 전체를 보호하고 화기 작업 후 해당 소재 제거
·이음매 없는 난연성 가스호스 사용 및 클램프에 의한 호스의 지상화 및 호스실명제
·보온재 탱크 탑재 전/후에 폴리우렌탄코팅의 손상여부 점검 및 보수 실시
·방폭형 작업등 사용 및 각종 케이블을 탱크벽면과 이격하거나 공중화 실시
·현장 작업인원에 의한 점화원의 반입금지 및 작업 장소 내 사용 유기용제의 최소화
·화기작업 전 주변 및 이면에 가연성 물질 제거(난연성 쓰레기봉투)

마지막으로 화재가 발생했을 때에 피해를 최소화하거나 억제하기 위한 방법으로는 화재발생 감시를 강화하는 방법과 화재가 발생했을 때에 작업현장 및 주변의 작업자를 보호하는 방법, 그리고 소방대책과 교육 및 기타 관리적인 방법이 있을 수 있으며, 이러한 방법들의 예를 요약하여 <표 10>에 나타내었다.

<표 10> 보온재 화재사고 피해최소화를 위한 방법

구분	구체적 방법
교육/훈련/관리	·LPG선 승선 관련자 화재예방 교육 이수자관리 ·작업 시작 전 안전교육 → 보호구착용법, 비상탈출경로, 안전작업방법, 위험예지훈련, 소화장비 사용요령, 화재발생 위험요인 등 ·CargoHold 별 화기작업 실시 전 소방/대피훈련 ·위험작업허가서 작성, 신청, 게시 및 조치사항 준수 ·밀폐공간 작업 출입자, 승선인원 현황 기록/관리 ·관리감독자 작업 시작 전/ 작업구역 내 수시 점검
작업자 보호	·휴대용 산소호흡기, 방연마스크 등 보호구 지급 ·보호구 성능범위 내에서 비상구설치 → 불가한 경우 산소발생기 및 공기호흡기 비치 ·정전시 작동 가능한 비상유도등/축광식 탈출표시 설치
화재발생 감시	·화기감시자 교육 이수제 실시 ·가스측정기, 비상경보장치 설치 ·2인 1조 화기작업 실시 : 1인은 화기작업 이면에 위치 ·용접작업과 화기감시작업 교대실시
소방대책	·작업구역 내 소화기, 소화전, 물분무기/호스 배치 ·소방펌프 및 홀드 내 살수장치 설치 ·낙하된 용단물에 의한 화재방지를 위한 홀드바닥 담수

VI. 요약 및 결론

최근에 발생한 LPG운반선 제조 공정 화재사고와 관련하여 보온재로 사용되는 경질폴리우레탄폼에 대한 물리적 위험성평가를 실시하였다. 경질폴리우레탄폼은 LPG저장용 탱크의 보냉을 주 목적으로 하는 것과 해당 보온재를 보호하기 위하여 추가적으로 도포되는 것으로 구분할 수 있으며, 본 평가에서는 다양한 장비를 이용하여 해당 물질에 대한 잠재적 위험성을 평가하였으며, 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 활성분위기에서 열분석에 의한 질량감소율 및 SDTA분석 결과, 보온재로 사용된 4종류의 폴리우레탄폼은 모두가 실질적으로 300 ℃ 이하에서 발열을 개시했으며, 시험 종점인 800 ℃ 이하에서 85 % 이상의 중량감소가 발생했으며, 분석이 종료된 후에 용기 내에 다양한 형태의 잔유물(residue)을 형성하였다. 추가적으로 실시한 불활성 분위에 대한 평가결과, 산화적 분해에 의한 영향이 배제되면서 최종 중량감소율에는 변화가 있었으나 전반적인 열적거동은 유사한 경향을 보였다.
- 자연발화점 분석결과, PUF 2종은 훈연에 의한 시료의 변화가 발생하였으나 시험규격에서 규정하는 자연발화점은 관측되지 않았으며, PUF-coat(A)와 PUF-coat(B)는 각각 391 ℃와 378 ℃로 자연발화점이 관측되었다. 특히 PUF-coat는 종류와 상관없이 시험 종료 후 부피가 팽창된 형태의 연소생성물이 발생했다.
- 고온체 접촉에 의한 연소특성 평가결과, PUF 2종은 급격한 연기발생을 동반하면서 연소되었으나, PUF-coat가 있는 경우는 해당물질이 연소하면서 다공성의 부피가 팽창된 난연성 연소생성물을 형성함으로써 화염이 하단 보온재로 전파되는 것을 차단시켰다.

이상의 결과로부터 LPG운반선 탱크용 보온재로 사용되는 경질폴리우레탄은 보호층이 훼손되지 않으면, 고온체와의 단기간 접촉에 의한 급격한 화재가 발생할 가능성은 낮은 것으로 평가되었다. 그러나 열분석결과에서 보듯이 폴리우레탄코팅도 완전한 불연성 소재는 아니기 때문에 더 높은 온도에 장시간 접촉하거나 노출되는 경우에는 난연성 보호벽으로써의 완전한 기능을 담보할 수 없기 때문에 점화원은 물론 코팅층의 훼손 등 철저한 관리가 필요하다 할 수 있다.

부록

1. LPG운반선 탱크용 보온재 원료의 MSDS요약

1) PUF(A)용 원료물질

구성성분	원료 혼합물 A										원료 혼합물 B			
	폴리에테르 폴리올			폴리에스테르 폴리올		삼자아민		발포제		난연제	정포제	Isomer	M_D_I	첨가제
조성	40~60			10~30		3~6		25~30		10~15	1~2	50~60	25~45	0.1~1
CAS No.	29434-03-5	52625-13-5	9051-49-4	37625-56-2	108-9-0	25265-71-8	280-57-9	406-58-6	431-89-0	13674-84-5	68937-55-3	9041-33-2	9016-87-9	101-68-8
성상	황색/점성액 제	colourless, very viscous liquid at ambient temperature	Clear, colourless, viscous, homogenous liquid at ambient temperature.	colourless and odourless liquid		very hygroscopic liquid	Crystalline solid(white)	colourless volatile liquid	colourless gas	colorless liquid		N/A	light yellow solid	Solid White to light yellow
M.P	<-20.15℃	<-150℃	<-100 ℃	NO, Tg만관 측		<-20	158	<-20	<-129.5	-42	-30	N/A	37.7	37.7
B.P	253.74℃(부 분분해)	359℃(분해)	355.4 ℃	질소에서 끓 음과 분해동 시발생(295- 450)		227	173.4	40.1	-18 ~ -16	235~248	>205	N/A	392	392 @ 5mmHg
밀도	1.02	1.1	1.09	1.1		1.02	1.14	1.27	1.41	1.29	1.04	N/A	1.2	1.2
용해도	용해(최대 89.6%w/w)	1.2kg/L	용해(100%)	5.1 g/L		100%	36%	1.7g/L	0.23g/L	1.6g/L		N/A	1.5 mg/L(가 수분해)	1.5 mg/L(가 수분해)
pH	13	8.6(1 g/L)	4.9~6.9	4.5~4.6		7.4	N/A	6(1.7g/L)	7	N/A		N/A	N/P	N/P
F/P	137	174	192	218		130	62.2	< -27 study technicall y not feasible	185	110		N/A	218	218
AIT	280	365	365	385		332	N/A	580	N/A	>500		N/A	N/A	N/A
EL	N/A	N/A	N/A	N/A		N/A	Burning time was 7 seconds	3.6~13.3	non- flammabl e	N/A		N/A	N/P	N/P
(동)점도	105 mm2/s	66495 mPa s	4130 mPa s	2000 mPa s		118 mm2/s	N/A	0.4 mPa s	study technicall y not feasible	61 mPa/s		N/A	N/P	
Pvap	0.0002 kPa	6.92E-7 kPa	1.18E-8 kPa	< 1 Pa		1.3 Pa	0.034 kPa	43.3	2936	0.0123 kPa		N/A	6E-8 kPa	5 mmHg

2) PUF-coat(A)용 원료물질

구성성분	원료 A	원료 B				
		폴리옥시프로필렌 디아민	첨가제1	첨가제2	인산트리스	이산화티타늄
조성	91~100	51~60	21~30	1~10	11~20	1~10
CAS No.	9020-84-2	9046-10-0	2095-02-05	2095-01-04	13674-84-5	13463-67-7
성상	유색불투명 액체	light yellow liquid with an ammonia-like odor			colorless liquid	White powder
M.P	N/A				-42	1855
B.P	N/A	232			235~248	2500~3000
밀도	1.13	0.948			1.29	4.23
용해도	불용성	100g/L			1.08 g/L	불용성
pH	N/A	11.7				N/P
F/P	135	128			218~220	N/P
AIT	N/A	240				N/P
EL	N/A	0.7~5				N/P
(동)점도	400~600 cP s	5.46 mm ² /s			61 cP	N/P
Pvap	N/A				0.00119 kPa	N/P

2. 일반 경질폴리우레탄폼의 화재관련 특성

본문에도 일부 인용한 일본우레탄공업협회에서 발간한 참고문헌 1"경질폴리우레탄의 화재 및 예방관련 Q&A"에서 화재와 관련된 추가적인 자료 발췌/소개.

1) 콘칼로리미터 시험에 의한 단열용 고분자소재의 발열속도 및 발열량

Material	Q_pick (kW/m ²)	Q_total (MJ/m ²)
Fire retardant expanded polystyrene foam (density : 16 kg/m ³)	1280	22.1
Extruded polystyrene foam (density : 32kg/m ³)	1350	33.5
Rigid polyurethane foam(spray) (density : 38.4kg/m ³)	331	21.9
Rigid polyurethane panel foam (density : 41.6kg/m ³)	147	13.9
Non-fire retardant rigid polyurethane foam(spray) (density : 51.2kg/m ³)	361	55
Polyisocynaurate foam(board) (density : 25.6kg/m ³)	79	4.7
Phenolic foam (density : 41.6kg/m ³)	111	36

※ 복사열(50 kW/m²), Q_pick(최대발열속도), Q_total(총발열량)

2) 가연물의 연소특성치

항목	인화점 [°C]	발화점 [°C]	산소지수 [%]
목재	260	450	22~23
폴리에틸렌	340	350	17
폴리스타이렌 foam	370	495	18
폴리우레탄 foam	310	415	20~21

3) 단열용 고분자 소재의 연기발생량 비교

Material	ESF(m ² /kg)
Fire retardant expanded polystyrene foam (density : 16 kg/m ³)	1292
Extruded polystyrene foam (density : 32kg/m ³)	1374
Rigid polyurethane foam(spray) (density : 38.4kg/m ³)	1312
Rigid polyurethane panel foam (density : 41.6kg/m ³)	403
Non-fire retardant rigid polyurethane foam(spray) (density : 51.2kg/m ³)	683
Polyisocynaurate foam(board) (density : 25.6kg/m ³)	264
Phenolic foam (density : 41.6kg/m ³)	72

※ ESF(Emitting Smoke Factor) : 재료의 열분해 단위질량당 연기발생량

4) 화재의 발달단계 별 연소가스 생성

Fire development	Temp. range	Evolution and toxic effects of fire gases
1.Nonflaming- thermal /smouldering fires	<500°C	Evolution of many decomposed products e.g. HCN, HCl, acrolein, depending composition of materials. CO ₂ and CO generate most and always. Main danger here is generally the toxicity of CO.
2.Early/developing flaming fires	400°C ~700°C	Once flaming occurs, high temperature oxidative flame converts most of decomposed gases into CO ₂ and H ₂ O. Generation of toxic gases increase due to development of fire , although irritant gases and CO are relatively low.
3.Fully developed or post-flashover fires	>800°C	O ₂ concentrations are low at high temperature. Pyrolyzed products break down into low molecule substances e.g. CO, HCN. High concentrations of these gases increase danger of gas toxicity.

HCN: Hydrogen cyanide, HCl: Hydrogen chloride, CO₂: carbon dioxide,

CO: Carbon monoxide, H₂O: Water, O₂: Oxygen

5) 주요 연소가스의 독성정보

Toxicity	Gas component	LC ₅₀ ^{*1} ppm (v/v, 30min.)	RD ₅₀ ^{*2} ppm
Narcotic gas	CO ¹⁾	5000 ~ 6600	—
	HCN ¹⁾	110 ~ 200	—
	CO ₂ ²⁾	(narcotic; CO ₂ 5%)	—
	Hypoxia ^{2),3)}	(effect on memory; O ₂ 14%)	—
Irritant gas	HCl ²⁾	1600 ~ 6000	309
	Acrolein ²⁾	140 ~ 170	1.7
	Ammonia ²⁾	1400 ~ 8000	303
	NO _x ²⁾	NO ₂ 60 ~ 250	349

^{*1} LC₅₀: Concentration statistically calculated to cause the death of one half of the animals exposed to a toxic substance for a specified time (e.g. 10, 30 min.).

^{*2} RD₅₀: Statistically calculated concentration of a sensory irritant required to reduce the breathing rate of laboratory rodents by 50%.

참고문헌

1. 일본우레탄공업협회, “Q & A on Fire and Fire Prevention of Rigid Polyurethane Foam”, 2009.
2. 안전보건공단 “16년 조선업 재해예방 워크숍 자료”, 2016.
3. 이근원 등, “안전망 화재확산방지를 위한 적정 방염처리방안 연구”, 산업 안전보건연구원, 1999.
3. 김근영 등, “난연제 종류에 따른 경질 폴리우레탄 폼의 난연특성”, 한국 가스학회, Vol. 17, No. 5, 2013.
4. D. K. Chattopadhyay, Dean C. Webster, "Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes", Progress in polymer science, Vol. 34, 2009.
5. R. Bilabo et al., "Kinetics of the thermal decomposition of polyurethane foams in nitrogen and air atmospheres", Jol. of Analytical and applied pyrolysis, Vol. 37, pp 96–82, 1996.
6. Maria M. Velencoso et al., "Thermal degradation and fire behaviour of novel polyurethanes based on phosphate polyols", Polymer Degradation and Stability, Vol. 101. pp. 40–51, 2014.
7. Zhong Tang et al., "Thermal degradation behavior of rigid polyurethane foams prepared with different fire retardant concentrations and blowing agents", Polymer, Vol. 43, pp. 6471–6479, 2002.
8. WANG Hui et al., "Study on the Pyrolytic Behaviors and Kinetics of Rigid Polyurethane Foams", Procedia Engineering, Vol 52, pp.377–385, 2013.
9. JE Marques, “Ignition, Combustion and Detection of

- Polyurethane Foams with Ammonium Nitrate and Sodium Bicarbonate Additives”, Universidade de Coimbra, 2013.
10. TAKAHASHI KASHIWAGI, "Polymer combustion and flammability— role of the condensed phase", 25th Symposium on combustion/The Combustion Institute, 1994.
 11. Carmen Branca et al., "Reaction kinetics and morphological changes of a rigid polyurethane foam during combustion", *Thermochimica acta*, Vol. 399, pp127–137, 2003.

연 구 진

- 연 구 기 관 : 안전보건공단 산업안전보건연구원
 - 연구책임자 : 이근원 (화학물질연구센터장)
 - 연 구 원 : 한우섭 (위험성연구부장)
이주엽 (연구위원, 위험성연구부)
한인수 (연구위원, 위험성연구부)
이정석 (연구원, 위험성연구부)
최이락 (연구원, 위험성연구부)
박상용 (연구원, 위험성연구부)
 - 연 구 기 간 : 2016년 1월 ~ 2016년 3월
-

화학사고 예방 및 원인규명을 위한

LPG운반선 탱크용 보온재의 물리적 위험성평가

2016-연구원-231

- 발 행 처 : 안전보건공단 산업안전보건연구원
 - 발 행 인 : 산업안전보건연구원장 김장호
 - 발 행 일 : 2017년 3월
 - 주 소 : 대전시 유성구 엑스포로 339번길 30
 - 전 화 : 042) 869-0334
 - F A X : 042) 863-9002
 - Homepage : <http://oshri.kosha.or.kr>
-