

난연성 고분자 개발을 위한 난연제 개발 동향

김경우 · (주)휴비스

1. 난연제의 개요

첨단기술의 발전과 함께 각종 기기의 경량화 및 다기능화 추세에 맞추어 금속에서 engineering plastic 또는 고분자 alloy 로의 변경이 이루어지면서, 건축, 자동차, 전자제품, 항공기 등의 다양한 분야에 고분자 제품이 사용되어지고 있다. 이러한 광범위한 사용을 위해서는 제품의 안정성이 필수적인 부분이며 이를 고려한 각종 규제를 통과하는 것이 중요한 요건이 되는데, 고분자는 탄소를 기반으로 한 유기물질로서 연소가 쉬워 화재 발생 시 매우 취약한 것이 큰 단점이다[1].

따라서, 화재의 위험이나 전기 아크 노출의 위험이 있는 분야에는 난연소재가 반드시 필요하며, 석유제품, 석유화학, 화학약품, 전기설비(전기케이블, 가전, OA 제품)를 다루는 산업의 작업복이나 군인, 소방서 등이 그 예이다. 2007년 5월 말로 소방법의 적용 유예가 만료됨에 따라 극장, 호텔 등 다중 이용시설에 대한 난연제품의 사용이 의무화 되면서 난연성 고분자의 필요성이 증대되고 있다.

PPS(polyphenylene sulfide), aramid 등과 같은 고기능성 특수 고분자가 높은 수준의 난연성을 갖추고 있지만 고가제품이라 폭넓은 사용에 제한이 있으므로, polyester, nylon 등의 범용 고분자에 있어서 난연성의 부여는 그 경제적 가치가 매우 크다 할 수 있다.

현재, 사용되는 대부분의 난연 처리 기술과 난연제의 조성, 첨가제 등에 관한 개발은 1950~1980년대의 화학분야 발달과 함께 이루어졌으며[2], 최근에는 이러한 화학제품의 사용에 따른 독성학과 환경에 대한 관심이 증대되고 있다[3].

본 고에서는 고분자에 사용되는 난연제를 알아보고 최근 연구 동향에 대해 소개하고자 한다.

2. 고분자의 연소 및 난연성 부여방법

2.1. 연소 Mechanism

연소가 이루어지기 위해서는 3가지 요소가 필요한데, 가연

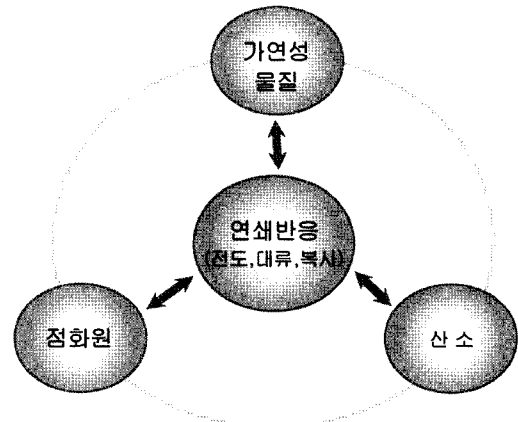


Figure 1. 연소의 3요소.

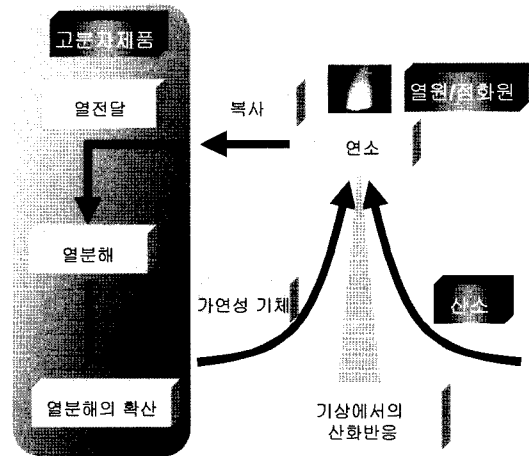


Figure 2. 고분자의 연소 Mechanism[4].

성 물질, 점화원 및 산소가 그것이며 이를 연소의 3요소라 한다(Figure 1). 화재원인에 의해 점화가 되면 여기서 발생한 열이 가연성 물질인 고분자 제품에 전달되어 고분자의 열분해가 이루어지며 가연성 기체가 발생한다. 발생된 기체는 산소와 결합하여 산화반응이 일어나며 연속적인 연소가 이루어지는 것이며 Figure 2는 이를 모식도로 나타낸 것이다[4].

Table 1. 고분자 재료의 연소특성

구분	PE	PP	PS	Nylon 6	PVC	PTFE
비열(cal/g°C)	0.55	0.46	0.32	0.38	0.2~0.28	0.25
열전도도 (10 ⁻⁴ Cal/sec cm ²)	8.0~10.0	2.8	1.9~3.3	5.9	3.7~7.0	6.0
융점(°C)	105	176	92(연화점)	225	219	327
분해온도(°C)	335~450	328~410	300~400	310~380	200~300	508~538
발화점(°C)	350	0	495	424	>530	>530
인화점(°C)	340	570	370	420	>530	500~600
연소열(cal/g)	11,367	10,905	10,393	7,357	4,274	1,590
불꽃전도 속도 (in/min)	공기중		0.032		불연	
	258 mmHg 산소중	0.25		0.80	0.10	
열분해 생성물	Olefin Paraffin Cyclic	좌동	SM Dimer Trimer	Amine CO CO ₂	HCl 방향족	
연소 생성물	CO, CO ₂	좌동	CO, CO ₃	CO, CO ₂ , NH ₂ , Amine	HCl, CO, CO ₃	
표면연소속도(in/min)	0.3~1.2	0.7~1.6	0.5~2.5	자기소화	자기소화	불연

이러한 고분자의 연소거동을 5단계로 구분하여 설명하면 다음과 같다.

- ① 가열과정: 외부 열원으로부터 발생하는 열에 의해 고분자 자체의 온도가 상승하며 물리적인 변화는 없다.
- ② 전이과정: 고분자가 유리전이온도(Tg) 근처의 좁은 온도영역에서 고체상에서 유체 또는 고무상으로 변한다.
- ③ 노화과정: 고분자의 형태는 안정한 상태를 유지하나 내부의 약한 결합들이 파괴되는데 이때 색상변화 등의 현상이 나타난다. 이 단계에서 연소 인자는 열적으로 안정한 결합들의 분해온도, 불안정한 결합들의 존재비율 및 불안정한 결합들이 갖는 분해잠열이다. 흡열반응의 경우 열을 흡수하여 고분자 자체의 온도를 낮추고 발열반응의 경우 열 공급에 의한 온도상승이 있게 된다.
- ④ 분해과정: 결합들의 파괴로 인해 고분자의 부피변화가 일어나며 물리적인 성질의 저하 및 다소간의 질량 감소가 일어난다. 전자의 경우 PMMA 및 acetal이 대표적인 예이고 후자의 경우 PAN(polyacrylonitrile)을 예로 들 수가 있다. 노화 및 분해는 불안정한 결합의 파괴온도가 고분자내 주결합의 분해온도보다 낮은 경우에만 구분 가능하다. 분해되는 물질은 고분자의 조성, 온도, 온도상승속도, 휘발속도, 발열 및 흡열반응에 따라 변화된다. 4단계에서 결정인자에는 구성 고분자의 부피, 분해온도, 분해잠열, 연소성 및 물질의 양을 포함하는 분해 거동이 있다.
- ⑤ 산화과정: 충분한 산소 및 열 존재시 고분자의 산화는

Table 2. 고분자 재료의 한계산소지수와 연소열

Polymer	LOI	Heat of Combustion (cal/g)	비 고
ABS	18.8	9,486	
Kevlar	28.0	6,410	
Nylon	24.3	7,357	
PC	24.9	7,395	
PE	17.4	11,367	
PET	20.6	5,745	난연PET: LOI 27
PMMA	17.3	6,383	
PP	17.4	10,905	
PS	17.8	10,393	
PTFE	95.0	1,590	불연성
PVC	45.0	4,274	우수한 난연성

연소열(heat of combustion) 발생 및 기체상의 불꽃으로 나타나는데, 실험에 의하면 황을 저농도로 함유하는 중유의 연소시 발열량이 10,800 cal/g인데 대해 신문지의 연소열은 4,420 cal/g, PE는 11,367 cal/g이고, 비교적 연소가 되지 않는 PVC가 4,274 cal/g 정도 발생하였다. PVC는 난연성이 우수한 고분자로 UL 94의 V-0를 충족하는 수준의 재료이다. 주요 고분자의 연소열을 비롯한 기본 특성은 Table 1과 같고, 한계산소지수(LOI)와 연소열을 비교한 것이 Table 2이다[5-8].

연소열은 화재의 전파 양상에 큰 영향을 끼치는데, 온도의 상승에 필요한 흡열량이 발열량(연소열)보다 큰 경우 화재는 스스로 꺼지고(자기소화성), 흡열량이 발열량보다 작은 경우 화재는 전파된다.



2.2. 고분자의 난연성 부여 원리

고분자의 난연화 기술은 연소의 3요소 중 하나를 Figure 2에 나타난 순환고리의 어느 한 단계에서 제어함으로써 이를 수 있는데, 연소 process를 이용하여 고분자 제품에 난연성을 부여하는 원리는 다음과 같다.

- ① 연소과정에서 유지되어야 하는 열에너지를 소비시킴으로써 연소를 억제한다.
- ② 고분자의 열분해 경로를 변경하여 가연성 기체의 양을 감소시키고 잔존 탄화물의 양을 증가시켜 난연성을 부여한다.
- ③ 연소시 고분자 표면에 막을 형성하여 가연성 기체와 공기 중의 산소를 차단하여 연소가 일어나지 않게 하거나, 발열량을 줄인다.
- ④ 연소 반응에 참여하는 H·, OH·와 같은 활성 라디칼을 난연제가 흡수해서 연속반응을 억제한다.

이와 같은 난연 원리를 이용하여 범용 고분자 제품에 난연성을 부여 하는 방법은 다음과 같다.

- 분자구조 변경을 통한 난연성 고분자의 제조
- 반응형 난연제를 고분자 구조내에 화학적으로 결합시키는 방법
- 첨가형 난연제를 고분자 내에 물리적으로 첨가시키는 방법
- 난연제 코팅 또는 페인팅을 하거나 제품 디자인 변경을 통한 내열성 향상 방법

3. 난연제

난연제는 일반적으로 반응형 및 첨가형 난연제로 나누며 첨가형은 다시 유기계와 무기계로 나뉜다. 반응형 난연제는 난연성분이 고분자에 화학적으로 결합되어 있어 내구성이 좋고 난연 효과도 뛰어나지만 copolymer로 중합하여 사용하기 때문에 비용이 비싸고 제조시간이 많이 드는 단점이 있다. 무기계 첨가형 난연제는 가장 큰 시장을 차지하는데, 가격이 싸고 할로겐화 유기화합물과 상승작용을 일으키며 filler로 사용할 수 있기 때문이다. 무기계로는 수산화알루미늄, 안티몬계 및 수산화마그네슘 등이 쓰인다. 유기계 첨가형 난연제는 고분자와의 compounding이 쉽다는 장점이 있으며 인계, 브롬계, 염소계가 주로 사용된다.

첨가형 난연제는 열가소성 고분자에 첨가되어 고분자내에 물리적으로 분산이 되는데 이때 고분자와의 상용성, 물리적 구조 및 외부조건에 따라 고분자 표면으로 난연제가 전이가 되는 현상이 나타날 수 있다. 첨가형 제품은 난연 거동에 따

라 다음의 4가지 형태로 구분할 수 있다.

첫째, 고분자의 분해 및 발화과정에서 불연소성 기체를 방출하거나, 연소성 기체 및 산소를 차단하는 첨가제이다. 기체상의 반응에서 반응성이 높은 라디칼의 생성을 억제하는 할로겐계화합물과 탄화물 형성을 통해 분해반응을 억제하는 인계화합물이 예이다.

둘째, 연소과정에서 연소열을 줄이는 방법으로 인계화합물은 탄화물 형성을 통해 분해반응을 억제하고 있다.

셋째, 분해과정에서 산소 및 열 차단을 통해 물질의 물리적 형상을 유지시키는 방법으로 충전제, 유리섬유강화 및 인계화합물이 있다.

넷째, 물질의 비열이나 열전도도를 증가시킴으로써 가열과정에서 고분자의 온도상승을 막는 방법으로 무기계수화물이 있다.

할로겐계 난연제의 환경문제 부각과 함께 최근의 난연제 개발시에는 난연제의 성능, 가격 외에 사용상 및 폐기상의 안정성, 재활용 등 환경문제가 중요한 요소로 부각되고 있다. 가장 적극적으로 규제를 하는 곳이 유럽지역이며 관련업체들은 유럽의 환경규제 현황 및 난연규격 등에 관심을 기울이고 있다.

주요 난연제별 개발현황 및 시장 상황을 살펴보면 다음과 같다.

3.1. 할로겐계 난연제

할로겐(halogen)계 화합물은 기체상에서 발생하는 라디칼을 안정화시켜 난연효과를 가지게 되는 것으로, 할로겐계 원소로는 F, Br, Cl, I가 있는데 이들 중 브롬(Br)계와 염소(Cl)계가 많이 쓰이고 특히 브롬계가 대다수를 차지한다.

브롬계 난연제는 환경문제로 인해 사용에 제한을 받고 있으나 난연성이 우수하고 가격이 저렴하여 아직 이를 대체할 만한 난연제가 없어 그 수요가 계속되고 있다.

3.1.1. 반응 Mechanism

연소 시 OH·와 같은 활성화 라디칼은 화학반응을 통하여 열을 발생하게 되며 이때 발생된 잠열은 주위 인화성 물질이 연소하는데 필요한 에너지원으로 작용하게 된다. 난연제는 활성 라디칼인 OH· 및 O·의 농도를 줄이고 연쇄반응을 정지시켜 난연효과를 부여하게 된다. 즉 연소시 C-X(halogen 원소) 결합의 절단은 흡열반응으로 가연성 물질의 연소열을 감소시키고 분해 시 불연성 기체의 발생에 의해 산소를 차단하게 되는데, 이때 HX는 화학반응에 의해 저에너지원의 X·라디칼로 전환되어 난연효과를 부여하게 된다.

불소(F)계 화합물은 C-F간 결합력이 강하여 연소 시 분해가 안 되고, 요오드(I)계는 C-I간 결합력이 너무 약해 가공은

도에서도 쉽게 분해가 되는 문제가 있다. 이에 비해 브롬계와 염소계는 연소 시 분해가 쉽고 특히, 브롬계 난연제는 비용대비 난연효과가 뛰어나 많이 사용된다.

할로겐계 난연제는 고체상에서도 난연효과를 나타낸다. HX가 가연성 물질의 산화촉매로 작용하여 탄소화합물 생성을 촉진하게 되고, 이렇게 생성된 탄소화합물은 산소 및 잠열을 차단하여 가연성 물질의 연소를 막게 된다. 특히, 염소는 액상, 고상에서는 무거운 가스로 표면을 덮어 열과 산소를 차단하고, 탄화하기 쉬운 이중결합 화합물의 생성을 촉진한다. 지방족 할로겐 화합물은 방향족 할로겐 화합물보다 효과가 더 좋는데 그것은 할로겐의 결합에너지 차이 때문이다. 즉, 결합에너지가 강하면 할로겐 원소가 벗어나기 어렵기 때문에 난연효과가 나쁘게 된다.

3.1.2. 브롬계 난연제

브롬계 난연제는 소량으로도 높은 난연성을 발휘하면서 많은 고분자에 다양하게 적용할 수 있다는 점이 장점이다. 특히 가격 대비 성능면에서 이를 대체할 만한 난연제가 없어서 전기전자 산업에 많은 양이 사용되고 있으며 당분간 시장을 지배할 수 있을 것으로 보고 있다. 그러나 시장주도 업체간 경쟁 등에 의한 가격하락은 수익성을 떨어뜨리고 있으며, 분해 시 방향족 탄화수소에 의한 그을음 및 연기발생, 소각 시 다이옥신 발생 문제 등으로 인해 사용제한이 검토되고 있다. 유럽지역에서는 이러한 환경문제로 인해 브롬계 난연제의

성장률이 감소하고 있으며 독일을 중심으로 적극적인 규제가 검토되고 있다.

브롬계 난연제의 대체품으로 각광을 받아온 것이 인계 난연제이고 폴리에스터 합섬업계에서 공통적으로 개발하고 있으며 현재 상업화가 활발히 진행되고 있으나, 전반적인 고분자에 적용되기에는 가격이나 난연성 면에서 아직 부족함이 있다. 대체 난연제의 개발이 지연됨에 따라 각국에서는 할로겐계 난연제에 대한 규제를 적극적으로 하지 않고 있으며, 브롬계 난연제의 사용량은 당분간 줄지 않을 것으로 보고 있다. 그러나 저유해성, 저발연성, 저부식성 및 내열성을 겸비한 비할로겐계 난연제 기술개발은 계속되어 향후 브롬계를 대체할 것으로 보인다.

브롬계 난연제는 구조에 따라 크게 방향족(aromatic), 지방족(aliphatic) 및 환식지방족(cycloaliphatic)으로 구분되며 대표적인 브롬계 난연제는 Table 3과 같다.

3.1.3. 염소계 난연제

염소화파라핀, 염소화폴리에틸렌, 지방족 염소계 난연제 등이 있으며 염소화 파라핀 및 폴리에틸렌의 경우 가격이 저렴하지만 열 안정성이 취약하다. 지방족 염소계 난연제의 경우 가격이 다소 비싸며 브롬계에 비해 난연 효율성이 다소 낮다.

3.2. 무기계 난연제

열에 의해 휘발되지 않으며 분해되어 물, 이산화탄소, 이산화황, 염화수소와 같은 불연성 기체를 방출하며 흡열반응을 한다. 기체상에서는 가연성 기체를 희석시켜 고분자 표면을 도포하여 산소의 접근을 방지하고, 동시에 고체상 표면에서 흡열 반응을 통하여 고분자 냉각 및 열분해 생성물의 발생을 감소시키는 효과가 있다.

수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 산화안티몬, 수산화주석, 산화주석, 산화몰리브덴, 지르코늄화합물, 붕산염, 칼슘염 등이 있는데 그 중에서 수산화알루미늄, 산화안티몬, 수산화마그네슘의 수요가 가장 크다.

3.2.1. 수산화알루미늄(ATH, Aluminium Trihydroxide, Al(OH)₃)

대표적인 무기계 난연제로 난연제 전체의 30% 정도를 차지하는데, 흡열분해(흡열량: 470 cal/g)에 의해 물을 생성하여 난연효과를 얻고,

Table 3. 브롬계 난연제

구분	특징	용도
TBBPA	Tetrabromobisphenol A (C ₁₅ H ₁₂ Br ₄ O ₂) · 흰색(무색)의 결정형 분말, Br 59% · Tm 180°C, Tb 316°C, 인화점 178°C · 메탄올, 아세톤에 잘 용해 (물은 곤란) · 비용 저렴, 사용제한 규정 없음	· 전기전자부품: PCB, PWB 적층판 · 전기전자장비: 휴대폰, 오디오, TV외장재
PBDE	Polybromodiphenyl ethers · phenyl기의 수소가 Br으로 치환 · Br 원자수 및 위치별 209종의 이성체 · Deca-BDE: Tm 290~306°C · 휘발성 낮고, toluene에 잘 녹음	* Deca PBDE 용도 · HIPS: TV하우징, 휴대폰 · PE: 전선, 케이블 · PBT: 전기/전자커넥터 · PP: 통신키버블
PBB	Polybromobiphenyl · hexa-, octa-, nona-, deca-BB 로 구성 · deca-BB: Tm 380~386 · 화학적 안정성 높음: 산, 염기, 열, 산화/환원반응 저항성	
HBCD	Hexabromocyclododecane · 환식지방족(cycloaliphatic) · PS foam, HIPS, SAN 등에 적용	· 건축자재용: 단열재, 건축용블록, 절연판 등



생성수에 의한 냉각작용에 의해 연소를 방지한다. 무독성, 저발연성으로 가공기계의 부식성이 적고 전기절연성이 우수하고 가격이 매우 저렴하여 가전제품, 자동차, 전자재, 전선, 케이블 등의 분야에 사용된다. 소각 시 연기 발생 문제가 없고 재활용이 쉽고 안전하여 화재 시 연기발생에 의한 질식사 부각되는 상황에서 수산화알루미늄은 브롬계의 단점을 극복할 수 있는 좋은 대체제로 인식되고 있다

그러나 분해온도가 낮아 가공온도가 230 °C 정도로 낮은 고분자에만 사용 가능하고 성형온도가 높은 고분자 재료 및 foam 형태의 제품에는 적용이 불가능하다. 또한 난연성 부여 시 다량 사용해야 하며, 이로 인해 제품의 기계적 특성 및 가공성 저하를 초래할 수 있다는 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해 다른 물질과 혼합하여 사용하여 그 적용범위를 확대하고자 하는 노력이 진행되고 있다.

3.2.2. 산화안티몬(Antimony Oxide)

주로 삼산화안티몬(Sb_2O_3)을 지칭하며 녹는점 656 °C의 백색 분말이고 입자가 미세하고 분산성이 좋다. 단독으로 사용 시 난연성이 좋지 않아 할로겐계 난연제의 보조제로 주로 사용되는데, 안티몬의 할로겐화물은 연소할 때 기상이 되어 라디칼 반응을 정지시켜 난연 효과를 얻을 수 있다. 저가에 응용제품 개발이 쉽다는 것이 장점이나 유럽에서 발암물질로 분류되고, PVC가 주용도라는 점에서 환경문제 대응에 역행하는 제품이다.

페놀, 에폭시, PU, PVC, PE, PP, PS, ABS 등 범용 고분자 외에도 각종 엔지니어링 플라스틱에도 광범위하게 적용되나, 투명성을 요구하는 MMA 수지 등에는 적용되지 않고 있다.

3.2.3. 수산화마그네슘(Magnesium Hydroxide, $Mg(OH)_2$)

수산화알루미늄의 가격이 상승함에 따라 그 대안으로 나온 것이 수산화마그네슘이다. 수산화마그네슘은 수산화알루미늄보다 100 °C 정도 높은 약 330 °C에서 분해하며, 이때 수증기를 방출해서 흡열에 의해 연소를 저지한다. 고분자 성형 시 적용 온도 범위가 넓고, 부식성이 없으며, 저발연성, 저독성 및 환경안정성이 우수한 제품이다. 재활용이 가능하며 착색의 문제가 없어 할로겐계 대체 물질로 많은 개발이 이루어지고 있다. 사용량이 많고 추가적인 가격하락이 필요하다는 것이 단점으로 지적된다.

적인, carbon black 등과 함께 사용 시 가열에 의해 탄화물(char)을 형성하여 고분자의 단열성을 향상시킨다. 높은 난연 효과와 적당한 가격, 사용의 편리성, 낮은 부식성과 유독가스

및 연기발생을 억제하는 특징을 가지고 있어 안정적인 수요가 예상된다. polyolefin, nylon, PVC 등과 일부 합성고무에 사용한다.

3.3. 인계 난연제

인계 난연제는 저독성, 고성능을 만족하고 연기발생에 대한 안정성도 크고, 소각 및 재활용 시 문제점이 적어 할로겐계 난연제의 대체품으로 각광을 받고 있다. 그러나 가격이 비싸고 인계 난연제로 변경 시 프로세스 비용이 많이 드는 점 등이 단점이며, 일부 제품(TPP, triphenyl phosphate)은 알레르기 유발 가능성도 제기되고 있다. 폴리에스터 합성섬유 제품에는 가장 활발하게 적용이 이루어지고 있다.

인계 난연제는 크게 무기계와 유기계로 나누며, 무기계는 적인, 암모늄 포스페이트, 암모늄 폴리포스페이트 등이 사용되며, 유기계는 지방족 유기인 첨가제 및 할로알킬 포스페이트 등이 있다.

연소할 때 인화합물은 열분해에 의해 폴리메타인산을 생성하고 이것이 보호층을 형성하고 폴리메타인산이 생성될 때 탈수작용에 의해서 생성되는 탄소피막이 산소를 차단하여 연소를 막는다.

3.3.1. 인계 난연제

산소를 다량 함유하고 있는 고분자에서 우수한 난연효과를 보이는데, 먼저 열분해에 의하여 비휘발성의 고분자량 폴리인산이 생성되고 이것은 에스테르화 및 탈수소화하여 탄화물을 생성한다. 이 탄화물에 의해 형성된 탄소층이 산소와 잠열을 차단하여 열분해 반응을 감소시키는 역할을 한다. 인계 난연제의 난연 mechanism은 Figure 3과 같다.

적인은 독성이 없고 열적으로 안정하나 물과 접촉할 경우 독성이 강하고 밀폐공간에서 폭발 위험이 있는 포스핀 가스를 방출하므로 주의해야 한다.

3.3.2. 인/할로겐 난연제

저휘발성, 무색, 무취이고 물에 대해 비교적 안정하지만 내열성이 좋지 않다. 폴리우레탄 폼과 아크릴 수지에 사용된다. phosphorus halide와 oxyhalide는 하이드로겐 할라이드보다 우수한 라디칼 인터셉터이며 끓는점이 높고 고비중으로 연소영역에 머무르는 시간이 길기 때문에 기체상태에서 난연상승 효과를 주며 연소를 억제시킨다.

3.3.3. 인/질소 난연제

내열성, 내착색성, 내기슬린성이 우수하고 가소화 효과를 부여하며 엔지니어링 플라스틱, PVC, 셀룰로스 아세테이트 등에 사용된다. 요소나 질소화합물은 폴리인산의 열적 축중합을 촉진시켜 고분자 폴리인산을 생성한다. 생성된 고분자 폴리인산은 탈수소 축매로 작용하여 탄화물 형성을 유도한다.

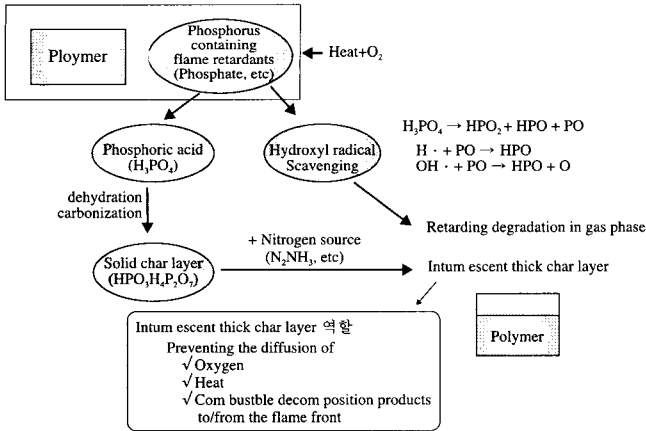


Figure 3. 인계 난연제의 난연화 Mechanism[4].

3.4. 멜라민계 난연제

멜라민계는 할로젠계 난연제보다 독성이 적고 취급이 용이하고 다른 난연제보다 연기의 발생이 적다. 미국 환경보호국(EPA)에서도 멜라민이 환경에 대한 독성이 낮으며 인간의 건강 및 환경에 역행하는 영향의 증거가 없다는 연구결과를 발표하였으며 이러한 이유로 할로젠계 대체 난연제로 인계, 무기계와 더불어 서유럽에서 사용량이 증가하고 있다.

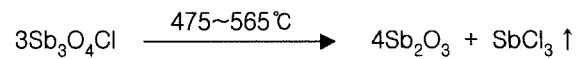
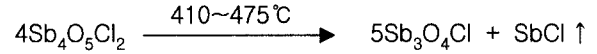
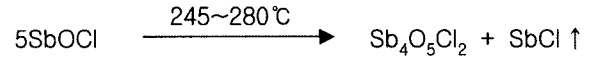
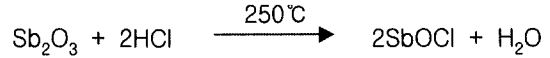
형상은 흰색의 결정으로 PU foam의 주요 난연제로 사용되며 대부분의 유·무기 산과 안정한 염의 형태로 이용된다. 연기가 적고 생분해를 하므로 환경대응성이 있으나 가격이 비싸다는 점이 제한요인이다. 주요 적용 고분자는 nylon, PU 등이며 에폭시, PET, PBT, PP 등에의 가능성을 시험하고 있다.

3.5. 난연제의 시너지 효과

난연제간에는 함께 사용 시 난연상승 효과를 나타내는 시너지 조합이 있는데, 수화금속화합물과 할로젠, 수산화금속화합물과 인, 인과 할로젠의 시너지 효과가 큰 것으로 나타난다.

- ① Sb_2O_3 와 할로젠: 이들은 서로 반응하여 $SbOCl$, $SbCl_3$ 를 발생시키는데 그 반응 mechanism은 아래와 같다. 여기서 $SbCl$ 은 HCl 을 생성하여 radical trap 역할을 하게 되고, $SbCl_3$ 도 무거운 기체로서 산소 차폐효과를 나타낸다.

다. 또한 $SbOCl$ 은 탈수 탄화작용을 일으킨다.



- ② 인과 할로젠: 기상에서 효과가 있는 할로젠과 고상에서 효과가 있는 인이 효율적으로 균형을 이루어 뛰어난 효과를 나타낸다. 할로젠화 인과 옥시할라이드가 생성되어 활성 라디칼의 trap 효과를 나타내고 HX보다 무겁기 때문에 계의 가운데에서 장시간 체류하여 반응의 기회가 높다. 특히 할로젠화 인은 분자량이 높고 무겁기 때문에 산소의 차단효과가 크다.

지금까지 살펴본 주요 난연제의 특성을 정리하면 Table 4와 같다. 무기계가 대체적으로 시장경쟁력을 갖고 있는 것으로 보이며, 인계 난연제도 어느 정도 경쟁력을 갖고 있는 것으로 보인다. 이에 비해 브롬계와 삼산화안티몬은 환경문제로 인해 경쟁력을 점점 잃을 것으로 보이며 이를 무기계 및 인계가 대체할 것으로 보인다.

4. 난연제 시장 동향 및 전망

최근 난연제에 대한 관심은 단순히 난연효과 뿐만 아니라 저유해성, 저발연성, 저부식성 및 내열성을 겸비한 제품의 개발로 모아진다. 난연제 시장의 성장은 고분자 첨가제 중에서도 높은 편에 속하는데 이는 북미나 유럽 각국에서 난연규제가 강화되고 이에 따른 응용분야가 확대되고 있기 때문이다.

현재, 고분자의 사용은 세계적으로 증가 추세에 있으며 항공, 가구, 전자, 전기 등에 적용 시 난연성 제품의 사용이 의무화되고 있어 난연제 시장은 지속적으로 확대될 것으로 보인다. 난연제는 특히, polyamide, ABS 등의 엔지니어링 플라스틱에 많이 응용되어왔고 그 시장이 확대됨에 따라 난연제 수요도 빠르게 증가하고 있다.

유럽을 비롯한 많은 기업들이 기업 이미지 제고를 위한 환경마크 부착에 관심이 많아지면서 고성능, 저가격을 무기로



Table 4. 주요 난연제의 특징

구 분	브롬계	수산화알루미늄	수산화마그네슘	삼산화안티몬	인계	멜라민계
저발연성	×	◎	◎	×	○	○
저독성	×	◎	◎	×	○	○
재활용성	×	◎	◎		○	
탈할로겐화	×	○	○~◎	×	◎	○
시장성장성	○	×	○	△	○	△
다양한적용성	◎	×	△	△	○	△
가격	○	◎	○	△	△	△

난연제 시장을 이끌어왔던 할로겐계 난연제는 점차 성장이 둔화되고 있는데, 특히, 그동안 성장세가 높았던 브롬계 난연제는 소각 시 다이옥신 배출 등 환경에 미치는 부정적 영향으로 인해 사용 금지 논란이 계속되어 이미 일부 품목(penta-BDE, octa-BDE 등)은 판매가 중단된 상황이다.

이러한 시장 변화에 따라 친환경적 비할로겐계 난연제 시장이 커지고 있으며, 무기계, 멜라민계 및 인계 난연제에 대한 관심과 시장이 커지고 있다.

세계 난연제 소비는 2007년 약 145만~155만톤으로 연평균 4~5% 증가할 것으로 예상되며, 특히, 아시아·태평양 지역은 5% 이상 신장할 것으로 전망된다. 난연제 주요 생산업체는 서유럽 23개사를 비롯, 북미 16개사, 일본 8개사 등이 있는데 실제 시장은 상위 몇 개 업체가 과점 현상을 보이고 있다. 브롬계 난연제의 경우 서유럽 시장에서 Albemarle, Great Lakes, Dead Sea Bromine 등 상위 3사가 86%의 시장점유율을 갖고 있고 북미지역도 80~90%에 이른다.

2002년도 세계 난연시장은 Figure 4에 보듯이 유럽이 355,740T, 미국 323,400T, 일본 118,580T, 한국 107,800T, 기타 172,480T으로 총 수요가 1,078,000T 정도이며, 금액으로는 20억 달러에 해당하는 규모이다. 난연제 종류별로는 브롬계가 39%로 가장 많고, 인계 23%, 무기계 22%, 염소계 10%, 질소계 6% 순이다.

지역별로 보면 아시아 지역은 브롬계 및 염소계 등 할로겐계 난연제의 수요가 많은데 비해 유럽과 미국은 인계 난연제의 수요가 많아 대조를 이루고 있다.

- ① 유럽시장: 가장 많이 사용하는 난연제는 브롬계와 인계이나, ATH(aluminium trihydroxide)가 성능 및 가격에 강점이 있어 그 수요가 증가할 것으로 보고 있다. 브롬계는 멜라민계, 인계, ATH 등과의 혼합물로도 선호되며, 환경문제에도 불가하고 가격대비 성능이 뛰어나 그 사용량은 당분간 증가할 것으로 보인다.
- ② 미국시장: 2008년 난연제 수요가 13억 달러에 달할 것으로 전망되며, ATH, ATO(antimony trioxide), bromine 및

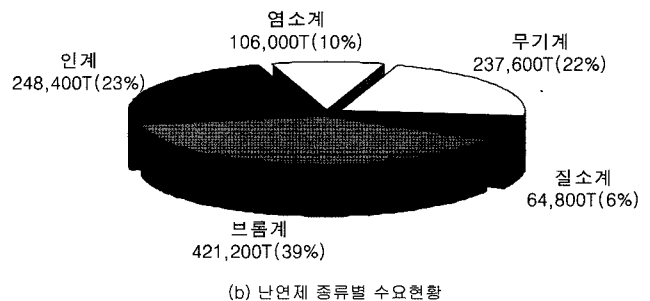
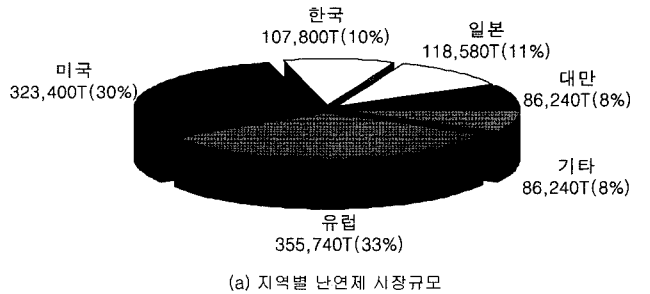


Figure 4. 난연제 세계 시장 현황(2002년)[9].

인 컴파운드 등이 주로 사용되고 있다. 브롬계 난연제는 연평균 6.8% 성장하여 2008년 1.1억 달러에 달할 것으로 예상되지만 환경규제 강화에 따라 염소계 및 불소계와 함께 향후 그 양이 급격히 줄어들 것으로 보인다. 다만, Great Lakes Chemical의 octa-BDE, penta-BDE 공급 중단으로 인해 미국내 브롬계 사용규제가 더 이상 확산되지는 않을 것으로 보인다. 인계 난연제는 연평균 6.2% 성장으로 2008년 3.5억 달러에 이르고, ATH도 저렴한 가격을 무기로 수요가 늘어날 것으로 보이나 5,600만 달러 정도로 작을 것으로 예상된다.

- ③ 아시아시장: 중국시장이 급속히 확대됨에 따라 신규투자가 정체된 브롬계나 원료인 황인의 생산부족으로 어려움을 겪고 있는 인계 모두 공급부족으로 2004년에 가격이 폭등하였다. 그러나 난연제 가격의 꾸준한 인상에도 불구하고 원재료 가격을 따라잡지 못하여 난연제 생산업체들

의 재투자 및 신규투자로 연결되지 않아 공급부족 해결이 쉽지 않은 상황이다. Daihachi Chemical 및 Asahi Denka 등 업체들의 신규투자와 함께 구미업체들의 공급확대로 점차 공급문제가 해결될 것으로 기대한다.

- ④ 일본시장: 일본에서는 무기계가 79,000T/Y로 가장 많고, 브롬계 73,900T/Y, 인계 30,500T/Y, 염소계 4,900T/Y으로 총 18만~19만T/Y의 시장을 갖고 있다. 무기계는 수산화알루미늄과 수산화마그네슘이 친환경 재료로 주목을 받고 있으며, 브롬계는 Sb₂O₃와 조합시 난연효율이 높고, 물성, 성형가공성이 우수하다는 점 때문에 환경문제에도 불구하고 안정된 수요를 보이고 있다. 브롬계에 대한 환경관련 재평가와 인계 난연제에 제기된 환경호르몬, phosphine 가스 발생, 알레르기 문제 등의 우려로 인계는 2002년 이후 성장세가 주춤하고 있다.
- ⑤ 한국시장: 난연제 시장이 꾸준히 성장하여 2004년에는 129,000T/Y 규모의 시장을 보이고 있으며 난연제 종류별 시장변화는 Figure 5와 같다. 브롬계 난연제가 가장 많은 시장을 확보하고 있으며 가격대비 성능면과 할로젠계로의 대체에 한계가 나타남에 따라 당분간 유지될 것으로 보인다. Table 5는 주요 난연제의 국내생산 현황을 보인 것이다.

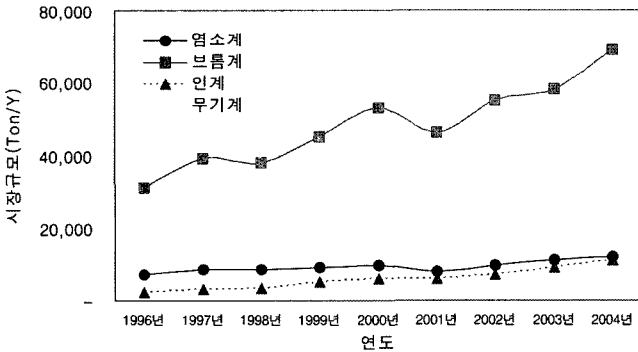


Figure 5. 국내 난연제 종류별 시장규모 추이[9].

- ⑥ 중국시장: 중국의 난연제 시장은 최근 고분자 플라스틱 시장 강세에 힘입어 소비가 급증하고 있으며 기술수준도 두각을 나타내고 있다. 중국내 난연제 생산량은 2002년 기준으로 브롬계 15,000T/Y, 인계(할로젠-인계포함) 10,000T/Y, 기타 15,000T/Y으로 약 40,000T/Y 정도로 추정되며 수요는 60,000~70,000T 정도로 수입이 많은 상황이다. 최대 수요처는 PU foam 제품이며 대부분 할로젠-인계 난연제를 사용한다.

Table 5. 주요 난연제의 국내생산현황

종류	국내생산현황	적용 수지	수요량 (T/Y, 2004년)
염소계	전량 수입	ABS, PVC, PU	12,000
브롬계	전량 수입 후 일부 가공: TBBPA 수입 에폭시 가공한 BEO 생산	ABS, Epoxy, PS	69,000
인 계	성보화학이 국내 25% 점유	PC/ABS, PU	11,000
멜라민계	영주양행, 유니버살렉텍 생산 사용량 미미하고 상대적 고가	PA: 전자제품용	400
무기계	국내 수요의 10%생산 제일난연, 일성안티몬, 일양화학	안티몬: ABS, PS 수산화물: PMMA, PVC	37,000

2008년까지는 소비량이 11만~12만T/Y 규모로 성장할 것으로 예상되며, Albemarle, Great Lakes Chemical, Dead Sea Bromide, Akzo Nobel 등 세계적인 난연제 생산업체들이 진출을 시도하여 일부는 중국 생산 업체와 협력관계를 맺고 있다.

70여개 업체가 난연제를 생산하고 있으나 대부분 소규모 생산에 그치고 있고 난연제 formulation 능력 및 process 기술이 뒤떨어져 경쟁력이 취약한 것으로 알려져 있다.

5. 최신 난연제 기술 동향

난연제 개발과 관련한 최근의 issue는 난연규제 강화에 따른 고난연성 난연제의 개발과 할로젠계 난연제의 문제점을 극복하기 위한 환경대응형 난연화 기술 개발이다. 수년 전만 해도 새로운 난연화 방법과 보다 저렴한 난연제 생산이 주된 연구과제였으나 현재는 환경친화적이지 않으면 성능이 아무리 우수해도 소용이 없기 때문이다.

또한 반복사용이 가능한 재활용 기술 개발, 생산성 향상을 위한 성형가공성 개선 등도 중요한 개발 과제가 되고 있다.

5.1. 고난연성 재료의 개발

고난연성 재료의 개발은 미립자화 및 분산기술, nanocomposite계 난연재료, 새로운 상승효과계의 개발, 특히 고상에서 난연효율이 높은 난연제의 개발 등으로 이루어지고 있다.



무기계 및 용점이 높은 방향족 브롬계 난연제는 미립자일 수록 또한 고분자내 분산이 잘 될수록 연소 중 반응확률이 올라가고, OH· 라디칼의 trap 효과, 탈수흡열반응, 탄화물 생성반응에도 유리하다. 무기계 중에서는 Sb_2O_3 가 0.01 μm , calcium carbonate 0.05 μm , 연부질 silica가 0.05 μm 정도이며, 방향족 브롬계 난연제는 용점이 고분자의 성형가공온도보다 높아 compounding 시 분말 상태로 남아있기 때문에 미립자화가 중요하다.

nanocomposite 계 난연재료는 가장 발전된 미립자화 기술을 보이고 있으며, montmorillonite, bentonite, carbon nanotube 등을 이용한 제품 개발이 이루어지고 있다. 이들은 작은 입자크기, 높은 환경안정성, 비교적 명확한 난연 mechanism 규명이라는 성과 아래 나노 입자의 분산성 향상을 위한 다양한 기술이 개발되고 있다.

5.2. 환경대응형 난연화 기술 개발

할로겐계 난연제 등의 환경문제에 대응하여 수화금속화합물 중심의 난연화 기술, 인계 화합물을 중심으로 한 난연화 기술 및 기타 silicone, nitrogen, hindered amine 화합물, nanocomposite 계 재료, 무기/금속화합물을 이용한 난연화 기술이 개발되고 있다. 미래의 난연제는 연소초기 및 중기, 말기까지 폭넓은 온도범위에서 그 효과가 유지되어야 하는데, 화재진압을 위해서는 특히 연소직후의 효과가 중요하다. 환경대응형 난연제는 이 점이 halogen 화합물 + 금속산화물 (Sb_2O_3) 조합에 비해 못 미치는 부분이다.

- ① 수화금속화합물계 난연제: aluminium hydroxide, magnesium hydroxide가 주류를 이루는데 난연효율이 낮아 다량으로 첨가해야 하며 이로인해 물성저하, 성형가공성 저하 및 변색 문제가 발생한다.
- ② 인계 난연제: 내열성이 우수한 축합형, 중합형 phosphate ester와 ion 전도성 추출물이 적은 반응형 난연제가 주로 사용되어 PET, nylon 등에 적용되고 있다. PET, nylon 등은 성형온도가 높아 분해점과의 온도차가 작은 관계로 성형가공시 안정적인 분해점에서 효과적인 분해가 일어나는 난연제 개발을 위한 신규조제 연구가 이루어지고 있다.
- ③ Silicone계 난연제: 난연제 가격이 비싸서

주난연제보다는 보조난연제로 많이 사용되며, silicone 원소를 고분자 내부에 투입하는 기술이 실용화되고 있다.

5.3. 재활용 기술

2001년 가전재활용법이 시행되면서 에어컨, TV, 냉장고, 세탁기는 50~60%의 재활용이 의무화 되었으며 2007년부터는 80~90%로 강화가 되고 있다. 따라서, 난연재료도 재활용이 가능하도록 물리적, 화학적 재료 설계가 필요하다. 여기에는 반복적인 사용이 가능하도록 내열성, 내구성이 우수한 재료의 사용이 필요하며 이를 위해서는 열 및 외부환경에 대해 안정성이 높은 난연제를 선택해야 한다. 또한 내구성 향상을 위한 보조제 첨가를 고려하고 성형과정 중의 전단력에 의한 발열로 인한 고분자 재료의 내구성 및 물성 저하를 막기 위해 유동성을 높여야 한다.

5.4. 성형가공성 개선

고분자에 난연제를 첨가하게 되면 본래의 유동특성이 달라지면서 성형 사이클이 저하되고 이에 따른 비용 상승, 품질 저하, 불량률 증가 등의 문제가 발생한다. 따라서 난연성, 물성 뿐 아니라 우수한 성형가공성도 중요한 요소가 되며, 이를 위해 난연제의 입경, 입도분포 및 형상 조절이 중요하고

Table 6. 난연제 종류별 개발 방향

구분	개발방향	비고
할로겐계	· 무기계와의 상승효과 극대화 · 데카브롬계 대체제 개발 · 분말표면개질 기술을 통한 물성향상 · 분말 미립자화	난연성, 저발연성 향상 TBBA 계, 브롬화 PS 등
인계	· 방향족 oligomer type 인산에스테르 · N-P 복합계 연구 · 인산아미드, 무기계 난연조제 연구 · 신규 인계 난연제 합성	난연성 향상 난연성, 내열성 향상 고난연성 부여(시너지 효과) char 생성 향상, 저발연성 표면처리 안정성, 분산성 개선
수산화 알루미늄	· 첨가량 감소 위한 난연조제 연구 · 탈수온도 상승 유도 · 표면개질기술, 고분자 극성제어 · nanocomposite 기술 도입	Si 화합물, ZnO 등과 조합 저발연성, 성형가공성
수산화 마그네슘	· 첨가량 감소 위한 난연조제 연구 · 표면개질기술 고분자 극성제어 · nanocomposite 기술 도입 · 탈수온도범위 확대	백화현상 개선 char 안정, 성형가공성 개선 난연성 향상
삼산화 안티몬	· 입자크기 조절 · 제조공정의 환경친화성 부여 · 대체제 개발	할로겐과의 시너지효과 극대화
멜라민계	· 입자크기 조절 · 고분자 상용성 연구 통한 용도확대 · 인계 난연제와의 복합화 · 무기계 난연제와의 복합화	수지분산성 향상 polyamide 외 제품으로 확대 내열성 향상

여기에 사용되는 고분자의 유동성도 고려하여 최적의 조건을 선택하여야 한다.

해외에서는 환경대응형 할로겐 대체 난연화 기술 개발이 중심이 되어 인 화합물, 무기 화합물에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. 이에 비해 국내 현황은 무기계 및 인계 난연제가 일부 개발되어 있고 나머지 난연제는 대체로 수입에 의존하고 있다. 이러한 상황에서 최신 연구동향을 고려하여 각 난연제 type 별 전반적인 개발 방향을 정리하면 Table 6과 같다.

6. 결 론

난연제는 이미 성숙기의 산업으로 주요 선도기업 중심으로 시장 집중도가 높고 경쟁이 치열한 사업이다. 국내의 경우에는 수요의 대부분을 수입에 의존할 만큼 열악한 상황이지만 새로운 사회적 요구에 맞추어 친환경 고성능 신규 난연제의 개발이 절실하며, 이 부분은 상대적으로 시장경쟁이 낮고 선도 기업이 뚜렷하지 않아 진입장벽이 높지 않은 상황이다.

국내 산업계가 난연제 시장에서 경쟁력을 갖추기 위해서는 향후 성장가능성이 높은 비할로겐계 난연제 개발에 관심을 가져야 할 것이며, 한국이 어느 정도 경쟁력을 갖추고 있는 nanocomposite 기술의 도입을 통한 무기계 난연제의 성능 향상 및 고성능 신규 인계 난연제 개발 등에 힘써야 할 것이다.

참고문헌

1. 심층정보분석 보고서: 난연제, KISTI, 2002.
2. A. R. Horrocks, Rev. Prog. Color, **16**, p.62, 1986.
3. A. R. Horrocks et. al., Polymer Degradation and Stability, **88**(3), 2005.
4. 신기술동향조사 결과 보고서: 고분자 첨가제, 특허청, 2001.
5. A. Yasuhara et. al., Environmental Science & Technology, **35**(1973), (2001).
6. R. N. Walters et. al., Fire and Materials, **24**(245), (2000).
7. F. Y. Hshieh et. al., Fire and Materials, **27**(9), (2003).
8. J. Brandrup and E. H. Immergut, Polymer Hand Book, Wiley-Interscience, 1989.
9. 최신 국내·세계의 난연제 시장 및 환경규제 현황 보고서, Cischem. Com, 2005.



김 경 우

(주) 휴비스 연구소

1990. 서울대학교 섬유공학과 졸업
 1992. 서울대학교 섬유고분자공학과(석사)
 1996. 서울대학교 섬유고분자공학과(박사)
 1996-2000. SK케미칼 연구소
 2000-현재. (주)휴비스 연구소
 2002-2004. Cornell University Visiting Scientist