

광물 방염제

편집부

방염성(防炎性)이 없는 플라스틱의 숫자가 우리 주변에서 훨씬 증가함에 따라, 화재는 세계 어디에서든 흔하게 일어나고 있다. 화재의 직접적인 피해액은 유럽과 북미 GNP의 0.2-0.3%에 해당한다. 독일의 연간 화재피해액은 60억 마르크(DM), 미국은 100억 달러에 달한다. 재산상 피해보다 심각한 문제는 화재에 의한 인명의 손상이다. 건물, 수송, 전기 등 많은 분야에 대한 화재예방방법에도 불구하고 1990년대 초 독일에서는 1,000명, 미국에서는 5,000명 이상이 매년 화재 때문에 사망하고 있다. 플라스틱에 사용되는 광물 방염제들의 기능과 미래의 전망을 검토하기로 한다.

방염제 시장

그림 1과 2는 유럽과 북미의 방염제 시장 규모를 보여주고 있는데, 약 340,000 tpa의 방염제를 소비하고 있다. 이들 지역을 제외한 다른 지역의 시장 규모는 아직 소규모이지만, 극동지역에서는 매년 2자리 수의 증가를 매년 지속적으로 보이고 있다. 북미와 유럽의 방염제 예상증가율은 각각 5%와 3%이다. 두 지역의 시장에서 수산화알루미늄($Al_2(OH)_3$) 또는 삼수화알루미늄(ATH)이 가장 큰 점유율을 보이며, 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$)은 가장 성장률이 높다.

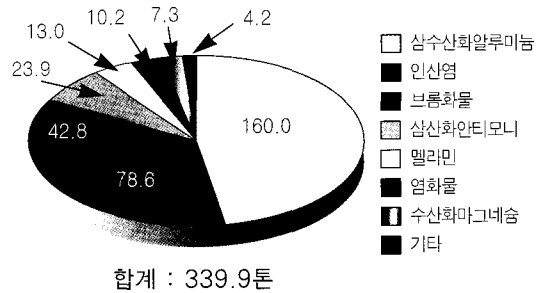


그림 1. 1998년 유럽 방염제 시장의 소비 예상량

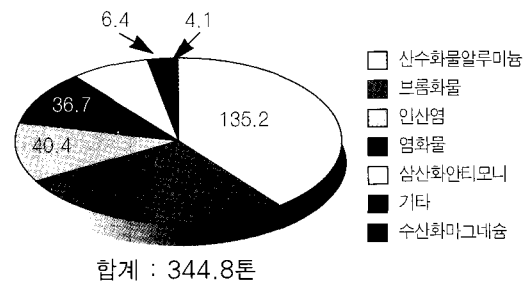


그림 2. 1998년 미국 방염제 시장의 소비 예상량

방염 메카니즘 할로젠과 비할로젠의 비교

할로젠화 방염제는 염소 또는 브롬을 포함하고 있으므로 화재시 기체 상태로 작용하게 된다. 중합체가 연소하여 분해될 경우 자유롭고 높은 반응성을 가진 라디칼(radical)이 기체 상태에서 만들어지므로 화재의 전파에 큰 역할을

하게 된다. 브롬화나 염화 방염제 또는 PVC로부터 나오는 할로젠은 브롬화수소(HBr)와 염화수소(HCl)를 형성한다. 이런 분자들은 반응성이 높은 라디칼과 반응하여 에너지가 낮은 물질을 만들어 화재의 진압에 큰 역할을 하게 된다. 브롬화수소나 염화수소는 화재의 근원지에 산소가 공급되는 것을 막음으로서 불을 끄게 되는데, 방염제에 의하여 불완전연소가 발생하기 때문이다.

브롬화 및 염화 방염제는 일반적으로 삼산화안티모니와 결합하여 사용되는데, 그 이유는 삼산화안티모니와 할로젠의 시너지효과 때문이다(그림 3). 삼산화안티모니는 휘발성 할로젠화안티모니와 산소할로젠화안티모니를 형성하여 브롬화합물과 염소화합물의 자유 라디칼 방해 효과를 높인다. 삼산화안티모니는 PVC의 고유 방염성을 증가시키는 데에도 이용되는데, 이 경우 중합체 자신이 할로젠의 제공자 역할을 한다. 삼산화안티모니는 혼자서는 중요한 방염 효과를 가지지 못한다.

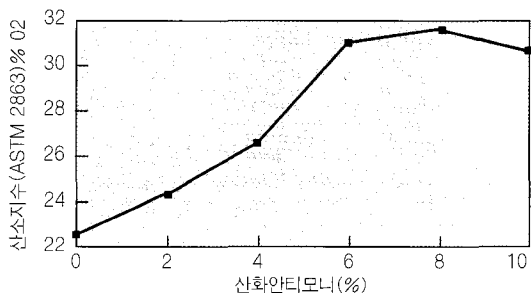


그림 3. 삼산화안티모니와 할로젠의 시너지효과

할로젠화 물질이 플라스틱의 연소를 어렵게 함으로서 화재의 전파를 서서히 진압한다는 것은 명확한 사실이다. 그러나 플라스틱은 유기화합물이기 때문에 화재로부터 완전히 자유로울 수는 없다. 플라스틱은 충분한 에너지가 있을 경우 연소하게 된다. 화재 발생의 경우 삼산화안티모니와 결합하여 사용되는 할로젠화 물질은

화재의 진압에 중요한 역할을 하게된다. 그러나 불완전연소의 붕괴산물은 연기의 밀도를 증가시키는데, 이것은 매우 유독하며 부식성이 있다. 방염제를 함유한 할로젠과 PVC와 같은 중합체를 포함한 할로젠의 화재로부터 만들어지는 산은 전기기구에 2차적인 피해를 일으키므로, 화재 자체에 의한 것보다 훨씬 심각한 피해를 입힌다. 이런 단점은 광물방염제인 수산화알루미늄이나 수산화마그네슘을 사용함으로써 경감되거나 극복할 수 있다.

ATH는 가장 중요한 방염제이다. 백색분말인 ATH는 보크사이트로부터 만든다. 보크사이트를 가성소다에 용해시켜 나트륨 알루미늄산염을 만들고 이로부터 ATH를 결정화시킨다. 중합체의 다양한 요구에 맞도록 ATH의 성질을 조정하기 위하여 입자 크기와 불순물 함유 정도 같은 특성을 조절한다. ATH와 수산화마그네슘의 방염 효과는 산화 알루미늄(마그네슘)과 물로 분해되는 흡열반응 때문에 발생한다. ATH와 수산화마그네슘의 분해 동안 상당한 양의 열을 화재로부터 빼앗아 소비한다(그림 4).

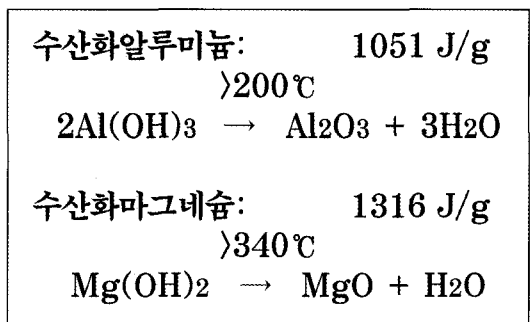


그림 4. ATH와 수산화마그네슘의 방염 메커니즘

이 과정에서 비독성-비부식성 분해산물이 만들어진다. 이런 반응 때문에 플라스틱은 빠른 열분해로부터 보호되고, 연소에 의한 붕괴산물의 형성이 억제된다. 이 때 만들어진 수증기는 산소의 공급을 차단하여 보호기체 역할을 하게된다. 플

라스틱의 표면에 탄화물과 산화 알루미늄(마그네슘)으로 이루어진 열저항성 껍질층이 형성되어 더 이상 연소되는 것을 막아준다. 세라믹층 역시 검댕 입자를 흡수하여 연기밀도를 감소시킨다.

ATH의 분해는 약 200℃에서 시작되며 이 정도의 온도에서 만들어지는 모든 종류의 중합체에 사용할 수 있다. 이보다 높은 온도에서 만들어지는 중합체의 경우 수산화마그네슘을 사용하는 것이 좋다. 수산화마그네슘은 약 340℃까지 안정하므로 폴리프로필렌이나 나일론 같은 많은 종류의 열가소성 수지에 사용된다(그림 5).

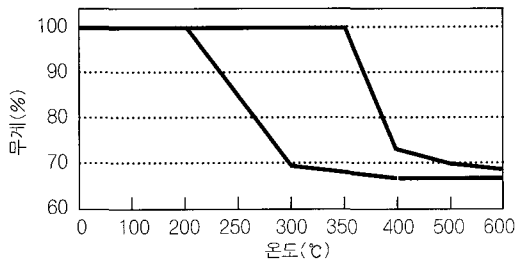


그림 5. 수산화마그네슘의 분해/탈수반응.

이런 중합체의 경우 수산화마그네슘은 할로젠이 없는 방염 플라스틱 제품을 만들 수 있게 한다. 현재 더 빠르고 값싼 중합체 생산을 필요로 하는 경향은 ATH의 분해 온도 이상에서 폴리프로필렌이 생산되도록 요구하고 있다. 그런 조건에서 수산화마그네슘은 할로젠이 없는 용액을 제공한다. ATH와 비교할 경우, 수산화마그네슘은 다소 새로운 방염제이다. 이것은 1980년대 후반에 상용화되었으며, 전세계에 20,000톤 정도의 시장을 형성하고 있다. 그 이전에 수산화마그네슘을 플라스틱 산업에 이용하려는 시도가 많이 있었지만 성공하지 못하였다. 분말 수활석(수산화마그네슘)은 값은 싸지만 많은 불순물을 포함하고 있어 생산물의 색을 퇴색시키고 전기적 및 기계적 성질을 불량하게 만든다. 매우 순수하게 정화되지 않은 해수로부터 만든 제

품에도 비슷한 단점이 나타난다. 방염제로서 수산화마그네슘의 성공은 높은 순도와 정교한 입도 분포를 가진 합성 제품의 생산에 기인하고 있다. 그런 제품의 하나로 호주 MAGNIFIN사에서 만든 MAGNIFIN이 있다(표 1).

표 1. MAGNIFIN과 천연 수산화마그네슘(수활석)의 비교

원소(%)	MAGNIFIN H7	수활석
Al ₂ O ₃	0.002	0.06
Fe ₂ O ₃	0.0024	0.39
MnO	0.0008	0.03
CaO	0.001	0.79
SiO ₂	0.003	2.5
NiO	0.0028	0.001
Cr ₂ O ₃	0.0002	0.001

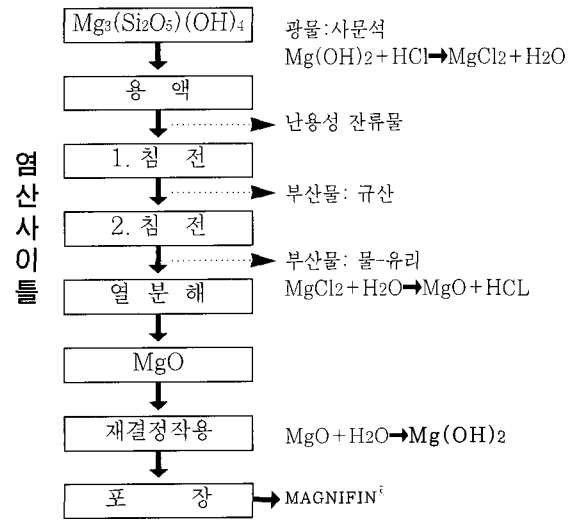


그림 6. 고순도 수산화마그네슘 MAGNIFIN의 생산 공정

그림 6은 매우 순수한 수산화마그네슘의 생산 공정을 보여주고 있다. 원료물질 사문석(마그네슘 규산염)을 염산에 분해시켜 만든 염화마

그네슘을 열분해시켜 산화마그네슘을 만든다. 최종적으로 재결정화작용에 의하여 수산화마그네슘 MAGNIFIN이 생산된다. MAGNIFIN은 약 1 μ m 정도 크기의 육각 판상의 매우 규칙적인 모양을 가지며, 이것의 낮은 표면에너지는 여러 개의 입자가 뭉쳐지는 것을 최소화시킨다. 균질화된 표준제품은 중합체 생산에서 좋은 공정성(processing property) 뿐만 아니라 좋은 분산성을 보장한다.

광물 방염제의 장점

전통적인(할로젠을 포함하는) 용액과 비교할 경우 광물 방염제는 ① 제조 기기를 부식시키지 않음, ② 연기 형성 정도가 낮음, ③ 산성 가스의 방출이 없음, ④ 할로젠이 없음, ⑤ 환경적으로 안전함, ⑥ 재사용 가능, ⑦ 부식성 연소 가스가 없음, ⑧ 착색 시 제한이 없음, 그리고 ⑨ 연소 가스의 독성이 낮은 장점들을 가지고 있다.

농도가 진하고 검은 연기는 시야를 가리고 화재로부터 사람들이 탈출할 수 없게 만든다. 영국 화재통계청에 의하면 1995년 화재사망자의 80% 이상이 연기와 독성 기체에 의하여 사망하였다. 영국의 경우 연소산물의 흡입에 의한 사망자는 1,000명, 신체장애자가 된 사람은 6,300명 정도 매년 발생한다. 비슷한 결과가 미국에서도 발견된다(표 2).

미국의 경우 1979년부터 14년 동안 조사된 결과는 화재시 화상과 연기 흡입에 의하여 사망한 숫자는 5,998명에서 3,966명으로 감소하였음을 보여준다. 이런 바람직한 결과를 나타내는 중요한 원인 중 한 가지는 플라스틱에 방염제를 사용하기 때문이다. "화상"에 의한 피해자 수는 "연기 흡입"에 의한 것보다 훨씬 많이 감소하였으며, 양자 사이의 비도 변하였다. 1979년 연기 흡입에 의한 사망자가 59%인데 반하여, 1992년에는 72%로 매년 약 1%씩 증가하고 있다.

표 2. 1979-1992년 화재 사망 원인 중 연기 흡입과 화상의 비율.

년	합계	연기 흡입	화상	기타
1979	5998	3515	58.6%	2262 37.7% 221 3.7%
1980	5822	3515	60.4%	2079 35.7% 228 3.9%
1981	5697	3501	61.4%	2048 35.9% 148 2.6%
1982	5210	3396	65.2%	1683 32.3% 130 2.5%
1983	5039	3245	64.4%	1654 32.8% 140 2.8%
1984	5022	3277	65.2%	1625 32.4% 121 2.4%
1985	4952	3311	66.9%	1498 30.3% 143 2.9%
1986	4835	3328	68.8%	1415 29.3% 92 1.9%
1987	4710	3307	70.2%	1301 27.6% 102 2.2%
1988	4965	3480	70.1%	1378 27.8% 106 2.1%
1989	4723	3308	70.0%	1311 27.8% 103 2.2%
1990	4181	2986	71.4%	1138 27.2% 57 1.4%
1991	4126	2977	72.2%	1078 26.1% 70 1.7%
1992	3966	2866	72.3%	995 25.1% 105 2.6%
변화율		-18%	-56%	-52%

그 이유는 방염제 내에 포함된 할로젠이 기체 상태에서 작용하여, 검은 연기(검댕 입자)와 유독성 일산화탄소(CO) 같은 불완전 연소 산물을 만들기 때문이다. 할로젠화 물질(특히 브롬화 물질)은 북미에서 중요한 역할을 하였는데, 이것은 연기 흡입에 의한 사망자의 비율이 높아진 것을 설명해준다.

그림 7은 서로 다른 방염제를 포함하는 폴리프로필렌 화합물에서 연기가 형성되는 정도의 차이를 보여준다. 화재 시 많은 양의 유독 기체가 발견되는데, 이 중 가장 심각한 것은 강한 독성과 무자극성을 가진 일산화탄소이다(그림 8). 이것은 산소가 혈액에 공급되는 것을 차단하여 호흡을 방해한다. 광물방염제와 비교할 경우 할로젠을 포함하는 전통적인 용액은 심각한 결점을 가지고 있다.

화재시 할로젠은 일산화탄소를 형성하는 것

이외에도 다이옥신과 퓨란(furan)과 같은 매우 독성이 강한 물질을 만든다. 대부분의 경우 이런 물질은 검댕 입자에 강하게 달라붙기 때문에 직접 사람을 해치지 않는다. 그러나 이런 물질이 많이 발생한 건물을 깨끗이 청소하거나 오염을 없애기 위해서는 시간도 많이 소요되고 비용도 많이 든다. 어떤 경우에는 건물을 다시 짓는 것이 유일한 대책이다.

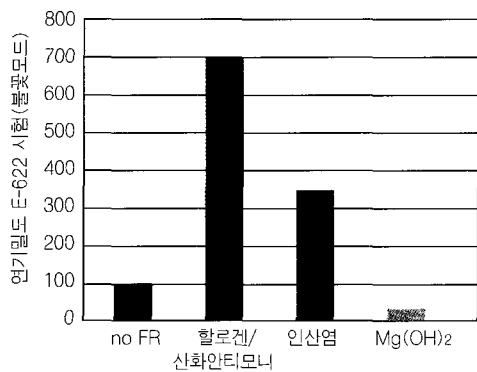


그림 7. 다른 방염제를 포함하는 PP 화합물의 연기 밀도

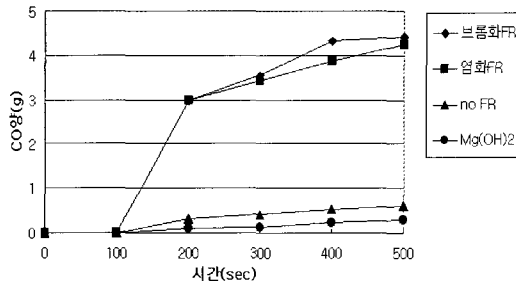


그림 8. 다른 방염제를 포함하는 PP 화합물에서 형성되는 일산화 탄소의 양

광물 방염제의 현재와 미래의 응용 분야

ATH는 다양한 중합체와 제품에 이용된다. 환경친화적인 이런 장점은 전선과 케이블에 이

용될 때 특히 중요하다. 염기성 중합체는 폴리 에틸렌과 copolymer(EVA 또는 EPR 같은)를 혼합하여 만든다. ATH를 50-55% 혼합할 경우 케이블의 기계적-전기적 성질은 매우 좋아진다. 열경화성 물질은 ATH의 또 다른 중요 이용 분야로써, 운송, 전기, 자동차 및 가정용으로 이용된다. 새로 개발된 'alusuisse martinswerk' 라는 저점도 ATH는 제조 공정 동안 권장 점성도 수준을 초과하지 않고 계면활성제와 결합하여 충전 수준을 400 phr(parts per hundred resin)까지 허용하게 하였다. 이렇게 만든 것은 프랑스 M1/F0 같은 가장 엄격한 내화성능 기준을 만족시킨다. ATH의 이용 분야는 표 3에 설명되어 있다.

표 3. 방염제로서 ATH의 응용 분야.

수지 종류	플라스틱/고무	응용 분야
열경화성 플라스틱	폴리에스테르 수지	주택과 전기 부품, 철도 승객 의자, 욕조와 샤워기, 패널 벽 접합, 보관 용기
	에폭시 수지	회로기판, 적층물, 캐스팅 수지
	페놀 수지	패널, 벽 접합
	폴리우레탄	거품
열가소성 플라스틱	PE-PP,	케이블 절연, 바닥재, 천장재, 컨베이어벨트, 벽
	PE-혼성중합체	용접, 사출 성형 부품
	PVC	
탄성중합체	EPDM/EPM,	케이블, 사출, 성형 부품,
	EVA, SBR,	윤곽, 필름, 바닥재
	BR, IIR	
	XL-PE, EEA,	천장재, 패널, 컨베이어벨트, 충격완화, 절연 발포재
	EMA	
	실리콘 고무	고전압 절연, 밀봉
	라텍스	카펫받침, 의자 쿠션

수산화마그네슘은 훨씬 적은 양이 소비되고 있으며, 현재 아래와 같은 분야에 주로 사용되

고 있다.

- 전선 및 케이블: PVC를 대체하는 원격통신용 전선(PP/PE), PVC를 대체하는 자동차용 전선(PP/XL-PE), 선박과 발전소용 전선, 저연성(low smoke) PVC 케이블
- 건축 산업: PVC를 대체하는 바닥재(PP/PE), PP를 기초로 하는 천장용 타일, PVC를 대체하는 PP를 기초로 하는 도판과 외형, 브롬화 방염제와 PVC를 대체하는 PE를 기초로 하는 호일, 시트 및 필름, HDPE를 기초로 하는 패널과 칸막이, PE와 PS를 기초로 하는 절연성 기포
- 전기/전자 산업: 나일론을 기초로 하는 릴레이, 스위치, 플러그 및 소켓, 전기 기구의 보호구조물, 절연 및 연결 부품, 인쇄용 회로기판.

수산화마그네슘 공급업자, 플라스틱 생산업자 및 최종 제품 생산업자들은 할로겐화 제품을 수

산화마그네슘으로 충전된 폴리올레핀으로 대체시키기 위하여 많은 연구를 수행하고 있다. 이런 노력들 덕분에 수산화마그네슘의 성장 속도는 다른 방염제보다 훨씬 빠를 것이다. 방염 표준을 만족시키기 위하여 수산화마그네슘의 배합 비율을 50-65%까지 높이는 것도 하나의 방법이다. 코팅 안한 수산화마그네슘을 이렇게 많이 혼합할 경우 대부분의 플라스틱은 깨어지기 쉽고 딱딱해진다.

이런 문제를 해결하기 위하여 코팅한 충전제를 사용하는데, 정교한 코팅은 플라스틱 화합물의 성질에 많은 영향을 미친다(그림 9).

광물방염제 시장의 밝은 미래는 두 가지 예에 의하여 설명할 수 있다. 한 가지는 새로운 시장 개척성이 많은 열적으로 안정한 ATH 같은 새로운 제품의 발명이며, 다른 한 가지는 PVC 케이블 분야에서 광물충전제의 가능성이다.

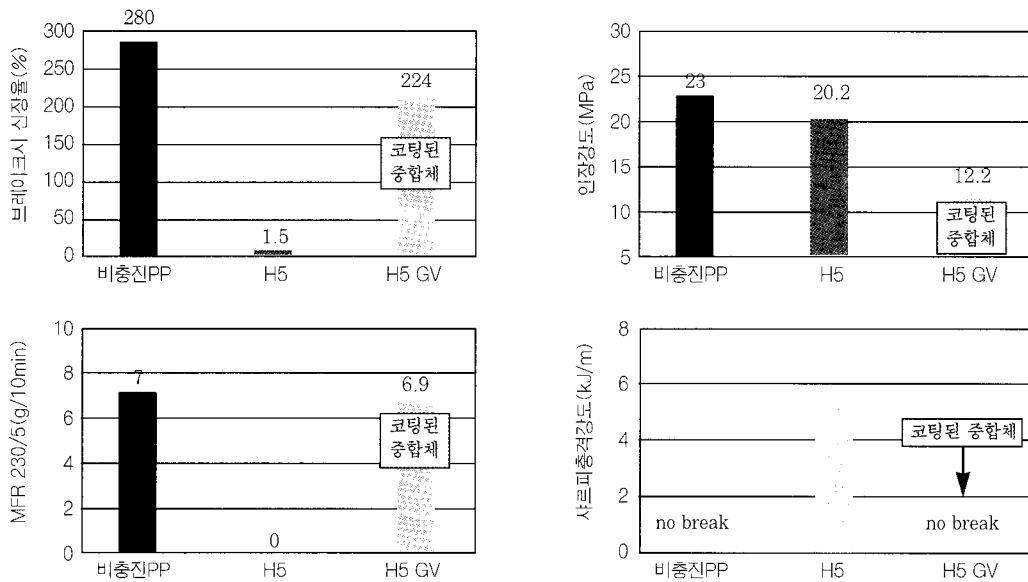


그림 9. MAGNIFIN 충전 PP의 코팅 영향과 복합 성능

인쇄용 회로기판(PCB)에 사용되는 열적으로 안정한 ATH

강화 플라스틱 산업의 많은 부분은 할로겐화 제품으로부터 혼성 ATH 쪽으로 옮겨가고 있다. 그러나 인쇄용 회로기판의 제조는 260℃ 또는 그 이상의 온도에서 일어나는데, 특히 부품들을 PCB에 용접시킬 때 그렇다. 그 결과 브롬화 수지가 이 시장의 대부분을 점유하고 있다.

그러나 전자산업 분야의 기하급수적인 증가에 따라 연소에 의한 위험보다 “일회용 물질”이 되어 버린 이런 물질들을 처분하는 방법이 더 문제가 되고 있다. 방화 특성은 그대로 지닌 채 열적 안정성을 증가시킨 새로운 ATH 제품이 현재 개발되고 있다. MARTINAL TS-60이라는 상표로 판매되고 있는 이 신제품은 용접시에도 열적으로 안정하다(표 4).

표 4. TS-610의 핵심 성질.

화학식	$Al_2O_3 \cdot nH_2O$	$n \approx 2.7$
입자 크기	D10% (μm)	1.0 - 1.5
	D50% (μm)	5 - 10
	D90% (μm)	20 - 30
비표면적	(m^2/g)	3 - 5
기름 흡수	($ml/100g$)	27 - 30

이것은 (CEM3) PCB의 적층물에 사용될 수 있는 유일한 방염제이다. ATH로 충전된 적층물은 좋은 내화성을 가지며, 연소 시 독성 기체의 방출이 매우 작다. 새로운 기술은 PCB 제조 시 내화성과 연기 방출량을 향상시킨 것 이외에도 ① 에폭시 적층물의 치수 안정성 개선, ② 값비싼 에폭시 수지와 값싼 ATH를 혼합하여 사용함에 따라 원자재 비용의 절감, 그리고 ③ 전통적인 적층물과 비교할 경우 ATH로 충전된 PCB 적층물은 구멍을 뚫거나 자를 때 비용이

훨씬 적게 소요되므로 공정 비용이 절감된다는 장점들이 있다.

이런 기판은 할로겐의 사용이 금지된 런던대 학교의 네트워크에 이미 사용되고 있다. 이것은 적재적소에 이용된 조금만 예에 불과하다. 모든 시장이 새로운 기술로 바뀔 경우, 유럽 PCB 시장만 해도 열적으로 안정한 ATH가 14,000톤이나 필요하다.

저연성 PVC 케이블

많은 종류의 케이블이 서로 다른 용도로 이용되고 있기 때문에 전선과 케이블 시장은 광물방염제가 관심을 가져야 하는 시장이다. 거의 모든 케이블은 가소성 PVC(PVC-P)로 둘러싸여 있는데, 이 거대한 시장은 1%씩 성장하고 있다. 전선과 케이블 분야에서 PVC 화합물은 유럽에서는 약 120만 톤, 미국에서는 약 1백만 파운드씩 판매되고 있다. 그러나 PVC는 연소시 연기와 일산화탄소를 방출하기 때문에 유럽에서 그 위치를 위협받고 있다. 이런 주의는 납안정기 같은 중금속 및 DOP 같은 가소제에도 집중되고 있다. 이 결과 PVC 전선과 케이블 분야에서 개량 작업이 일어나고 있다.

PVC-P 화합물에 삼산화안티모니 대신 ATH 또는 수산화마그네슘을 사용하는 연구 결과 방염성은 그대로 유지한 채 연기 방출량을 훨씬 감소시키게 되었다. ATH를 40-50 phr 첨가하면 연기 방출량은 비충전 PVC-P에 비하여 절반으로 줄일 수 있지만, 삼산화안티모니를 첨가하면 오히려 연기 방출량이 증가하게 된다. ATH 또는 수산화마그네슘을 광물방염제로 사용하여 연기 방출량을 감소시키는 개량 작업이 일어나고 있다(그림 10). 이런 전환은 중-단기적인 미래에 광물방염제의 무한한 잠재성을 예고하고 있다. 유럽의 경우 30,000톤의 첨가 PVC 화합물이 광물방염제를 소비할 것으로 예상된다. 10-20%의 ATH 또는 수산화마그네슘

광물 방염제

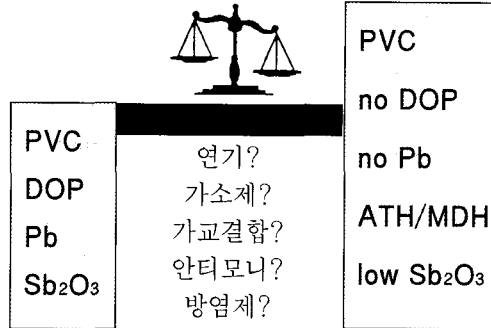


그림 10. PVC 개량 과정.

이 첨가된다고 가정하면, 서유럽 PVC 케이블 시장에 3,000-7,500톤의 광물방염제가 추가로 필요하다.

광물방염제는 가장 중요한 방염물질 중의 하나가 되었다. ATH와 수산화마그네슘은 연기 발생, 독성, 자연친화성 같은 장점 때문에 가능한 모든 분야에서 전통적인 할로겐을 포함하는 제품들을 밀어낼 것으로 예측되고 있다. 이런 예상은 유럽과 미국에서 일어나고 있는 환경에 대한 관심의 증가에 의하여 지지된다. 많은 양

을 첨가할 때 일어나는 단점들은 정교한 기술에 의하여 극복되고 있다. 중합체 생산업자들은 이런 과정에 공헌하고 있을 뿐만 아니라, 높은 첨가율을 가진 새로운 플라스틱의 개발에도 박차를 가하고 있다. 새롭고 진취적인 기술에 의하여 광물충전제-특히 수산화마그네슘-는 더 많은 시장을 점유할 것이다. 이런 전망은 광물방염제의 밝은 미래를 보여준다.

(Industrial minerals 2000년 2월호, 자료정리 : 조현구)