

난연제의 최근 개발 동향

박정영

클라리언트 코리아, 기술지원팀

1. 서 론

연소하기 쉬운 성질을 가지고 있는 물질을 물리, 화학적으로 개선하여 잘 타지 못하도록 첨가하는 물질을 난연제라고 한다. 플라스틱이 물성향상을 위해 건축용, 자동차용, 전기제품, 항공기, 선박 등 용도가 광범위하게 확대되면서 화재발생 시 안전을 고려한 난연화에 대한 필요성이 증대되어 왔다. 따라서 최근 세계적으로 플라스틱을 비롯해 고무, 섬유, 제지 등에 대한 연소성 규제가 강화되고 있다. 현재 사용되는 난연제는 구성성분에 따라 유기계와 무기계로 분류되는데 유기계는 주로 인계, 브롬계, 염소계로 분류되고 무기계는 수산화알루미늄, 안티몬계 제품, 수산화마그네슘 등으로 분류된다. 또한 사용법에 의해 첨가형과 반응형으로 분류되는데 첨가형은 물리적으로 플라스틱에 난연제를 첨가해서 난연성을 향상시키지만, 반응형은 플라스틱을 제조할 때 일부에 난연제를 첨가해서 화학반응을 시키고 난연성을 향상시키는 방법이다. 일반적인 난연화는 난연제 첨가에 의한 것이 주류를 이루고 있다. 최근 난연제에 대한 관심은 단순히 난연효과 뿐만 아니라 저유해성, 저발연성, 저부식성, 내열성을 겸비한 제품의 개발로 모아지고 있다.

2. 본 론

2.1. 브롬화 난연제의 위해성¹⁾

브롬화 난연제(Brominated Flame Retardants)는 컴퓨터, TV와 같은 가전제품, 건축용 자재, 실내장식재 등 플라스틱이나 섬유를 원료로 한 각종 가연성 제품에 불연제로 첨가되고 있으며, 전 세계 난연제 시장의 약 40%정도를 차지하고 있는 실정이다. 현재 사용되고 있는 브롬화 난연제는 매우 다양하나 저렴한 가격과 높은 난연효과로 인해 전 세계적으로 많이 사용되고 있다.

브롬화 난연제는 PBBs(Poly Brominated Biphenyls), PBDEs(Poly Brominated Diphenyl Ethers), TBBPA(Tetra Bromo Bis Phenol A) 등 세 종류가 대표적이며, 이중 PBBs는 이미 1970년대부터 발암성과 간독성이 확인되어 사용 중지된 상황이다. PBBs 등에 비하여 상대적으로 안전하다고 평가된 나머지 브롬화 난연제 중 일부 물질이 위해하다는 보고가 최근 속속 확인되고 있다. 따라서 브롬화 난연제의 생산, 가공과정에서 근로자 노출뿐만 아니라, 이들이 함유된 최종제품의 사용과정 및 화재로 인하여 소비자 노출, 대기, 수질, 토양, 등 환경매체로의 유출과 먹이사슬을 통한 생물축적을 통해 인체 및 생태계에 위해를 미칠 수 있는 상황이다. 특히 PBDEs의 경우 간독성과 생식이상을 일으키며, 생물축적성이 있다는 이유로 잠재적인 POPs(Persistent Organic Pollutants)로 주목받고 있다. EU는 2004년 8월 15일부터 PBDEs 중에서 penta-BDE, octa-BDE 2종에 대해 사용 및 판매를 금지 하였으며, deca-BDE에 대해서는 조만간 위해성 평가결과를 발표할 예정이다.

우리나라의 경우, 1999년 PBBs, TRIS((Tris(2,3-Bromopropyl)phosphate)를 제조·수입 또는 사용 금지 하였으나, PBDEs에 대해서는 2001년 8월 27일부터 환경표지(환경마크) 제도를 통하여 물질사용을 간접규제하고 있어 보다 근본적인 관리대책 마련이 시급한 실정이다. 브롬화 난연제의 사용을 제한하는 환경마크 인증대상 상품은 가정용 기기·가구류 등 28개 제품군으로 정하고 있다.

국내 브롬화 난연제 사용량은 2002년 유통량조사 결과 49,050톤이며, 이 중 EU에서 규제하고 있는 penta-BDE, octa-BDE의 사용량은 84톤에 불과한 수준이다. 반면, EU에서 위해성평가 중에 있는 deca-BDE는 12,324톤으로서 비교적 많이 사용하고 있어 평가결과 위해성이 입증될 경우 환경노출관

리 및 산업계의 신규 대체물질 사용유도가 필요한 실정이다.

우리나라에서는 브롬화 난연제의 위해성이 확인되었거나 평가 중에 있는 물질로 제조된 제품의 사용(적용) 및 최종 처리실태에 대한 조사가 전무하여, 위해물질 환경노출로 인한 생태계 및 국민 보건안전이 우려되고 있는 상황이다. 예를 들면, deca-BDE의 경우 300℃ 내지 800℃의 열을 가하면 브롬화 다이옥신 또는 브롬화 퓨란(PBDDs/PBDFs, Poly Brominated Dibenzo Dioxins or Dibenzo Furans)이 발생하는 것으로 알려져 있으며, 염소와 함께 열이 가해지면 염화다이옥신/퓨란(PCDD/PCDF, Poly Chlorinated Dibenzo Dioxins or dibenzo Furans) 발생하는 것으로 알려져 있다.

브롬화 난연제 위해성에 대해 정리를 하면 아래와 같다.²⁾

브롬화 난연제는 생산, 가공 등의 과정에서 근로자 노출, 최종제품의 사용과정 및 화재로 인한 소비자 노출, 대기, 수질, 토양 등 환경매체와 먹이사슬을 통한 환경노출을 통해 인간 및 생태계에 영향을 미칠 수 있다.

① 생태 및 인체 독성

- PBDEs 경우 브롬수가 작을수록 독성이 큰데, 급성독성은 그다지 크지 않으나, 장기노출로 인한 영향 우려.
- Penta-BDE는 쥐를 이용한 동물실에서 간기능이상, 피부 염증과 갑상선 호르몬 이상증세를 나타내는 것으로 조사됨 (EU 1998).
- Octa-BDE의 경우 실험동물의 배로 치사율을 높이고 골격형성을 늦추는 독성을 나타냄 (EU 1997).
- Deca-BDE의 경우 장기적인 노출시 신경 독성을 일으킬 가능성이 있는 것으로 보고됨.

② 환경잔류성 및 생물축적성

- PBDEs의 장기노출이 우려되는 이유는 이 물질들의 환경잔류성이 커서 일단 노출되면 잘 분해되지 않고 환경 중에 축적될 가능성이 크기 때문에 Penta-, Octa-, Deca-BDE 모두 토양 및 하천저질에 축적성이 있는 것으로 조사됨.
- 생물의 축적여부는 분자량과 상관성이 있는데 Penta-의 경우 생물축적성이 큰 것으로 조사되었으나, Octa-, Deca-등 분자량이 클수록 생물축적성은 감소하는 것으로 조사됨.

- TBBPA는 주로 반응형으로 사용되므로 환경 중에 배출될 가능성은 낮음. 그러나 TBBPA의 증기압이 비교적 커서 첨가형으로 사용될 경우 환경에 방출 토양 및 하천저질에 축적될 가능성이 있음.

③ 분해성

- Deca BDE와 같이 브롬수가 많은 PBDEs는 자외선에 의해 브롬이 떨어져 나가 점차로 nona BDE나 hexa BDE등으로 분해가 되는 것으로 알려져 있음. 이 과정에서 PBDF(Poly Brominated Dibenzofuran)가 형성됨. 현재는 각국의 규제로 인해 PBDEs 중에서 Deca BDE가 주로 사용되지만 환경중에는 tetra나 penta 동족체가 주로 발견됨.
- TBBPA는 토양이나 수계의 혐기성 또는 호기성환경에서 일부가 분해되는 것으로 알려짐.

④ 다이옥신 및 퓨란의 형성

- 브롬화 난연제에 열을 가하게 되면 브롬화다이옥신 또는 브롬화퓨란(PBDD/PBDF)가 형성됨. decaBDE의 경우 섭씨 300도에서 800도의 열을 가하면 PBDD/PBDF가 발생한다. 염소와 함께 열이 가해질 경우에는 염화다이옥신/퓨란(PCDD/PCDF)도 형성될 수 있음. 그러나, 소각로의 운전조건을 잘 조정하면 그 발생량이 미미한 것으로 조사됨(OECD, 1994). 일부 연구에 따르면 브롬화 난연제의 생산과정이나 플라스틱에 처리하는 과정에서도 PBDD/PBDF가 생성될 수 있다고 보고됨.

⑤ 유해첨가제에 의한 독성

- 삼산화안티몬은 브롬화 난연제의 난연 효과를 증진시키기 위해 종종 첨가됨. 삼산화안티몬 대비 브롬화 난연제의 첨가비율은 1:2에서 1:4정도임. 대체로 난연제는 삼산화안티몬의 첨가가 필요하지 않음. 삼산화안티몬은 발암성이 있는 것으로 보고 되고 있으며, 안티몬은 소각과정에서 다이옥신이나 퓨란 생성의 촉매작용을 함.

2.2. EU의 유해물질 사용지침에 따른 환경 규제법

현재 EU를 포함한 선진국들의 환경규제는 날로 강화되고 있을 뿐만 아니라 추가로 새로운 규제가 만들어지는 등 어느 때 보다 빠르게 변화하고 있다.

유럽의 신 화학 물질 관리 정책(REACH, Registration, Evaluation and Authorization of CHemicals)은 신규화학물질 외에도 사용 중인 기존화학물질에 대해서도 그 사용량 및 유해성 정도에 따라 등록, 평가, 허가 등을 의무화한 것으로서 현재 최종단계의 입법(Regulation)이 진행 중으로 2006년경 공식 채택이 예정되어 있다. 또한, 전기·전자제품 폐기물처리지침(WEEE ; Waste Electrical and Electronic Equipment)은 주요 전자제품별로 회수, 재사용 및 재활용 비율을 정하고 이를 준수하는 제품만을 판매토록 하며 2007년 1월부터 시행할 예정이다. 유해 물질 사용 제한 지침(RoHS ; the Restriction of Hazardous Substances in electrical and electronic equipment)은 전자제품종의 중금속 등 6개 유해 물질 사용을 제한하는 법안으로 2006년 7월 1일부터 시행예정이다. 자동차 폐차처리지침(ELV, End-of-Life Vehicles)은 2003년 7월부터 이미 시행되고 있으며 EU에서 판매되는 자동차 부품, 소재의 중금속 함유량을 규제하고 있다.

RoHS 지침의 기본적인 골자는 전기기기의 신제품에 납(Pb), 수은(Hg), 카드뮴(Cd), 6가 크롬(Cr⁶⁺) 등 중금속과 브롬화 난연제인 PBBs와 PBDEs의 사용을 2006년 7월 1일부터 사용금지 하는 것을 목적으로 하고 있다.

따라서 7월 1일 이후 EU에서 유통되는 텔레비전, 개인용 컴퓨터 등 가전제품이나 정보기기는 이 여섯가지 물질의 사용을 허용기준치 이하로 낮춰야 한다. 그러나 현재 대상제품 범위, 검사방법, 위반했을 경우의 벌칙 등 불분명한 점이 많아 시행 후 EU 각국의 감시체제에 대한 움직임에 업계의 관심이 집중되고 있다. 이번에 산화납이 포함된 PDP의 RoHS 적용은 2010년까지 유예기로 결정됐다(Table 1).

이상과 같이 선진국 특히 유럽연합을 중심으로 각종 환경관련 규제가 변화하고 있다(Table 2). 우리나라는 경제가 수출중심으로 움직이고 있기 때문에, 이러한 국제변화는 곧 국내산업의 변화로 연결될 수밖에 없는 실정이다. 특히 규제대상이 되는 분야가 자동차나 전기전자 제품 등 현재 우리나라의 주력 수출상품 및 주요 국가 부가가치 창출 제품에 대한 것이기 때문에 우리의 적극적인 대응이 필요한 시점이다.

2.3. 국내 난연제 사용실태

2.3.1. 국내 시장 규모

최근 국내의 난연제 시장규모에 대하여는 난연제 보고서(KISTI, 2002)에 잘 정리되어 있는데, 국내 난연제 시장은 산업의 성장과 더불어 1990년대 초 반부터 2000년까지 계속해서 연간 약 9%씩 성장해

Table 1. RoHS 규제기준(2010년 부터 시행)³⁾

구분	규제(ppm)	사용목적	사용분야	인체유해성
카드뮴 (Cd)	100	· 플라스틱 및 고무 안정제 · 금속표면 보호 및 광 · 도금 시 내식성 증가 · 안료	· PVC 안정제 · 플라스틱, 세라믹의 염료 · 니켈-카드뮴 배터리 · Relay, Switch	· 위경련, 신장손상 · 고혈압, 혈중 철분 감소 · 중추신경 및 뇌손상 · 이타이이타이 병
납 (Pb)	1000	· 연납땜성 우수 · 주물 가공용이 · 사출물 내식성 증가 · 안료	· 부품접합 솔더 · CRT의 gamma 및 X-ray 보호제 · 케이블 피복, 튜브, 사출제품 · 세라믹, 활자금속, 베어링	· 중추신경손상, 관절 약화 · 고혈압, 불임 및 유산 · 지능지수, 주의력 저하
수은 (Hg)		· 발광효율 우수 · 전력효율 우수 · 의약품, 소독, 살균	· 수은전지, 램프 · Relay, Microswitch · 치과용 아말감, 방부제	· 구토, 피부발진, 눈경련 · 신장 및 뇌 손상 · 시력장애/실명
6가 크롬 (Cr+6)		· 내식성 및 내열성 증가 · 전기저항 이용한 전열기 · 도색 및 안료의 부식방지	· 배터리, 스테인레스 용접, 합금 주물, 비철합금, Screw 등 · 페인트, 안료, 고무, 시멘트, 도너	· 코 흘림, 재채기, 코피 · 경련, 천식, 폐암 · 신장 및 간 손상, 급사
PBBs PBDEs		· 난연제	· 플라스틱 난연제 · 코팅 및 도료의 난연제 · 각종 폴리머, 기타 첨가제	· 피부인상, 탈모, 체중감소 · 중추신경, 간, 신장, 갑상선 · 면역계 손상

Table 2. 주요 선진국의 난연제 규제동향⁴⁾

국 가	대 응
독 일	공장 스스로 PBDEs의 사용 제한(1989)
네덜란드	공장에서 PBBs와 PBDEs의 사용을 자발적으로 제한(1989)
	TBBPA(bis(2,3-dibromopropyl) tetrabromobisphenol A) 생산금지(2003)
EU	피부에 직접 접촉하는 부분에 대해서 tris(2,3-dibormopropyl)-phosphate와 PBBs의 사용제한(1989)
	HBCD와 TBBPA의 영향 조사 실시(2003)
	펜타, 옥타 BDE 사용중지(2004)
	데카 BDE 사용 중지에 대한 논의(2004)
	EU의 수입 전기제품에 펜타, 옥타, 데카 BDE 사용 제한(2006)
OSPAR협약 (해양 환경 보호에 관한 협약)	PBDEs와 PBBs를 최단기간내에 사용중지물질로 결정(1992)
	모든 브롬화 난연제의 사용 중지(2020)
독 일	PBDEs를 다이옥신 처리규정에 따라 사용금지(1993)
북 해	브롬화 난연제를 독성이 적은 다른 대체물질로 바꿀 것을 결정(1995)
OECD	산업계와 PBBs와 PDBEs의 저감프로그램의 협약 체결(1995)
	PBB 생산 중지에 대한 생산업체의 자발적 동의를 받음(2000)
스 웨 덴	PBDEs와 PBBs를 5년 이내에 사용을 중지 궁극적으로 모든 브롬화 난연제를 다른 물질로 대체하기로 결정(1999)
WHO	브롬화 난연제를 대체할 수 있는 지역에서 사용하지 않도록 권고(1999)
호 주	환경옹호론자들이 데카 BDE (PBDEs의 일종)를 사용 중지(2003)
노르웨이	각 회사에게 브롬화 난연제 사용 저감 및 중지 계획을 받음(2003)
노르웨이	펜타, 옥타 BDE 사용 중지(2004)
	데카 BDE 사용중지예정(2005)
	HBCD와 TBBPA 사용중지 예정(2005)
메인(Maine)	펜타, 옥타 BDE 사용중지(2006)
	데카 BDE 사용중지(2008)
캘리포니아	펜타 옥타 BDE 사용중지(2008)

Table 3. 국내 난연제 종류별 시장규모 추이 (단위 : 톤)⁵⁾

종류	1996년	1997년	1998년	2000년	2001년
염소계	7,000 (11.2%)	8,345 (12.1%)	8,795 (12.4%)	10,000 (10.0%)	8,100 (10.1%)
브롬계	30,670 (49.2%)	39,300 (57.1%)	40,800 (57.7%)	55,000 (55.0%)	45,000 (56.3%)
인계	3,000 (4.8%)	3,000 (4.4%)	3,000 (4.2%)	6,000 (6.0%)	5,500 (6.9%)
엘라민 유도체계	-	-	-	400 (0.4%)	400 (0.5%)
무기계	21,700 (34.8%)	18,156 (26.4%)	18,156 (25.7%)	28,600 (28.6%)	21,000 (26.3%)
합계	62,370	68,801	70,751	100,000	80,000

왔다. Table 3은 1996년부터 2001년까지 국내 난연제 종류별 시장 규모를 정리한 것이다. 시장규모는 2000년말 기준으로 100,000톤(2,180억원)이었으며, 수요산업의 침체로 2001년에는 20% 정도 감소한 약 80,000톤이었으나, 세계 난연제의 시장규모가 1996년에 비해 2001년도에 약 30% 증가한 것을 감안할 때, 우리나라의 경우 2000년도 100,000톤은 상대적으로 수요가 많은 것으로 보여진다.

2000년도의 난연제의 공급상황을 보면, 인계, 무기계 등에서 일부가 국내 생산되어 공급되고, 염소계, 브롬계, 멜라민 유도체 계통은 전량 수입되고 있다. 즉, 전체 수요량의 약 10%인 연간 10,000톤 정도가 국내에서 생산되어 공급되고 있으며, 나머지 90%인 90,000톤이 수입·공급되고 있는 실정이다.

난연제 종류별 시장규모를 살펴보면 2001년 우리나라의 난연제 시장에서 브롬계의 사용비율이 56%로 세계 시장의 20%와 비교할 때 2배 이상 높고, 무기계의 사용비율이 26.3%로 세계 시장의 비율 50%의 약 1/2로 낮게 나타나고 있다. 이와 같이 브롬화 난연제의 사용비율이 높은 것은 전자산업의 발전에 기인하는 것이나, 선진국을 중심으로 할로젠계 난연제의 환경기준 강화에 따른 사용제한이 활발히 논의되고 있으므로 브롬화 난연제를 대체할 수 있는 방안이 좀 더 많은 관심이 필요할 것으로 판단된다. 특히, 난연제의 환경 유해성 기준이 강화되고 있는 국내외 상황들을 고려하여 국내 난연제 수입업체들은 브롬계나 염소계 난연제의 수요가 현재보다 증가하지는 않을 것이라고 전망하고 있다.

국내시장에서 무기계 난연제에 대한 연구는 북미나 유럽처럼 활발하지는 않지만 사용량은 꾸준히 증

가할 것으로 예측되고, 미미한 양이지만 멜라민 유도체 난연제의 수요도 증가할 것으로 보인다. 국내수요는 세계 시장규모(6,000톤)의 6.7%(400톤)로, 제품별로는 Melamine Cyanurate가 70%, Melamine Phosphate가 30%가량 쓰였다.

2.3.2. 국내 수요 동향

국내 난연제 종류별·수지종류별 수요비중은 난연제 보고서(KISTI, 2002)로부터 인용하였으며 Table 4와 같다. 즉, 염소계는 ABS, PVC 등에 주로 이용되고, 브롬계는 ABS, 에폭시 등에 사용되고 있다. 인계는 PU(연질폼·경질스프레이), PC/ABS 등에 사용되고 있고, 멜라민 유도체 계통은 PA에 이용되고 있으며, 무기계는 ABS, PS, PVC, PMMA 등에 이용되고 있다. 한편, 수지 종류별 난연제 사용량 비중을 살펴보면, ABS(40%), 에폭시(11%), PS(8%)등이 가장 큰 난연제의 수요분야인 것으로 나타나고 있다.

2000년도의 난연제의 공급상황을 보면, 인계, 무기계 등에서 일부가 국내 생산되어 공급되고, 염소계, 브롬계, 멜라민 유도체 계통은 전량 수입되고 있다. 즉, 전체 수요량의 약 10%인 연간 10,000톤 정도가 국내에서 생산되어 공급되고 있으며, 나머지 90%인 90,000톤이 수입·공급되고 있는 실정이다.

최근 들어 국내에 수입·공급되고 있는 멜라민 유도체 난연제는 사용량이 미미하고 가격도 상대적으로 비싸며, 거의 대부분 전자제품용 나일론에 사용되고 있다.

이론적으로는 에폭시, PP/PE, PS/HIPS, PET/PBT, 폴리에스테르, 섬유 등에도 사용이 가능한 것으로 되어 있으나 적용분야로의 기술적 한계를 가지고

Table 4. 국내 난연제 종류별·수지종류별 수요비중⁶⁾

종류	염소계	브롬계	인계	멜라민유도체계	안티몬계	수산화물계
ABS	◎	◎			◎	
PVC	○	□			△	○
PS		△			○	
PE		□			□	△
EPOXY		○		∨		
PU	△	□	○	∨	□	
MPPO			△			
PC/ABS			◎			
PA				◎		
PMMA						◎

주 : ◎:매우 많이 사용, ○:약간 많이 사용, △:약간 사용, □:사용량 미미함, ∨:사용가능

있다.⁷⁾ 국내에서는 네덜란드의 DSM Melapur, 일본의 닛산케미칼, 저급의 중국산 제품이 전량 수입되고 있다. 전문가들의 의견을 종합해 보면, 각 해외 메이커별 국내 시장점유율은 DSM Melapur 40%, 기타 20% 정도이다.

2.4. 난연제의 최근 개발동향⁸⁾

브롬계 난연제와 무기계 난연제, 인계 난연제를 중심으로 많은 종류의 난연제가 사용되고 있고 최근에는 실리콘계 난연제, 트리아딘 화합물, 붕산아연, 몰리브덴 화합물, 주석 화합물 등이 조금씩 늘고 있으며, 특히 주목되는 것이 인 화합물의 신장이다. 향후의 신장은 일부, 안전 위생성이 논의 되고는 있으나, 인계 난연제가 향후 비 할로겐 난연제의 일익을 담당하는 일은 틀림없을 것이다. 최근의 특허 동향에도 보여지나, 최근 수년 비할로겐 난연화 기술로 인계 난연제의 제안 특허가 증가하고 있다.

그러나, 일부 염려되고 있는 유독성의 문제와 발연성이 증가하는 결점에 대해서는 기본적인 과제로 구명해야 한다. 인계 난연제는 범용 인산 에스테르 수요 외에 최근에는 내열성, 내가수분해성, 내취발성의 향상을 위해 올리고머 타입, 축합 타입(RDP, BPADP, BPADC, RDDMP)이 사용되고 있다.

각종 표면 처리에 의한 적린 Intumescent계 (APP+N함유 화합물), 트리아딘 축합 화합물, 파스퍼젠 화합물, 나아가 반도체 산업에 사용되는 에폭시수지의 난연화에 반응형 난연제로 HCA (9,10-Dihydro 9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide)등이 주목되고 있다.

무기계 난연제는 Al(OH)₃, Mg(OH)₂가 비 할로겐 난연제로 사용되고 있고 향후 기대되고 있다. 첨가량이 130~150부로 많은 것이 결점으로 되어, 다른 난연조제(각종 금속화합물, 실리콘 화합물, 인 화합물, 페놀수지, PAN 등)와의 병용계, 표면처리에 의한(실란 처리, 실리콘 폴리머 처리, 졸겔법 코팅 등) 분산성, 난연성의 향상 등이 지속적으로 연구되고 있다. Ni 화합물 표면처리 타입 Mg(OH)₂가 올해부터 양산이 시작되어 전기절연용 비 할로겐 난연제로 기대되고 있다.

중국산 저비용 제품, 유럽으로부터의 수입품도 일본시장에 나돌고 있다. 최근 실리카계 난연제의

효과가 주목되고 있다. 실리카겔과 친수성 연무(煙霧)질 실리카는 연소시에 연소성분을 표면의 미세한 구멍 속에 흡착하는 한편, 생성하는 불연층이 단열·차단 효과를 나타내어 높은 난연성을 얻을 수 있다. 할로겐계 난연제와의 상승효과 작용을 나타내는 산화안티몬의 유해성도 일부 염려되고 있으나, 황화아연의 효과와 붕산아연, 몰리브덴 화합물 대체의 연구가 이루어지고 있으며 조금씩 전환되고 있다. 브롬계 난연제는 소량으로 효과적인 난연효과를 나타내기 때문에 가장 대표적인 난연제로서 수요량이 많다.

환경문제로 데카브롬계 난연제가 감소하고 있으나, 아직 4500톤의 수요량은 유지하고 있다. 수요량이 가장 많은 것이 TBBA이고, 이는 단독에서 난연성 에폭시수지로 이용되며, 특히 반도체용 봉지재료, 동 적층판에 이용되는 한편, TBBA 에폭시 올리고머, TBBA 폴리머보네이트 올리고머, TBBA 2,3 지글로 모프로필 에테르의 중간재료로도 이용되고 있다. 비 데카브롬계 난연제로서 수요를 늘리고 있는 기타 난연제로는, 브롬화 폴리스티렌, 에틸렌비스펜타브로모디페닐, 에틸렌비스테트라브로모프탈이미드 등을 들 수 있으며, 최근 안정된 수요량을 나타내고 있다.

환경 대응형 난연제로 최근 주목되는 실리콘계 난연제는 일본의 실리콘 메이커가 폴리머 분말 타입으로, DC4-7045, DC4-7051, DC4-7081, XC99-B5664, EPX-02 등의 그레이드를 시판하고 있으나, 현재는 PC를 중심으로 사용되어, 폴리올레핀의 난연조제로 응용도 이루어지고 있으나 사용량은 적다. 실리콘계 난연제는 상용성이 좋은 폴리머와는 단독 또는 수화(水和) 금속화합물, 인 화합물, 지방산 금속염, 흡드실리카 등과의 공존 하에서 뛰어난 난연성을 보이며 EBA 폴리머에 탄산칼슘과 병용한 경우도 특수한 연소 배리어를 생성해, 높은 난연성을 보이는 점이 인정되고 있다.

더욱이 최근에는 실리콘 결합 함유 에폭시수지에 의한 난연화, 실리콘 모노머의 표면 플라즈마 처리에 의한 난연화, 실리카계 보충제(규산염)와 PA와의 난연성 나노 콤포지트 재료의 연구 등도 보고되고 있고 -Si-O-결합을 포함한 재료의 난연 효과는 향후 주목될 것으로 보인다. 2001년 이후 난연제의 과제를 고려해보면 다음과 같은 항목을 들 수 있다.

- (1) 환경문제에 대응한 안정성이 높은 난연제
- (2) 미량으로 효과가 높고 분산성도 뛰어난 난연 촉매적인 효과를 보이는 난연제 개발

(3) 리사이클성(회수가 쉽다. 연료화하기 쉽다. 열 안정성이 높고 반복 사용이 가능한)이 뛰어난 난연제

(4) 성형가공성이 뛰어나고 금형, 성형설비의 부식이 적으며 물성 저하가 적은 난연제

환경문제로 비 할로젠화와 함께 비 포스포르스화의 요구가 나오고 있으나 유해성의 근거로 되는 자료가 미흡한 상태이어서 과학적인 실증적 데이터에 근거하는 판단이 강하게 요구되고 있다. 거기에 할로젠과 인이 문제로 되면 난연제의 선택 폭은 한정되어 무기계가 중심으로 되어간다. 안티몬 화합물의 안정성에서도 같은 문제가 있으며, 현재 검토되고 있는 ZnS, 붕산아연 등 대체품의 대두도 예상된다. 현재 PVC에서 발생하는 다이옥신으로 탈 염화비닐의 움직임이 활발하게 되고 있으나 저 유해성 PVC의

개발도 주목되어 난연제로서 다음과 같은 난연제가 실용화 또는 연구 중이다.

- (1) 미립자 수산Ca(미립자 100 μ m 이하)과 미립자 알칼리토류 금속 탄산염
- (2) 미립자 탄산Ca, 탄산Li, 탄산Mg에 알루미늄 피복 타입 TiO₂를 사용해, 조제에 알루미늄, talc를 병용
- (3) Ca과 철의 복합 화합물을 배합한 재료
- (4) 기타 특수한 유기금속 화합물을 첨가한 재료
- (5) 규산 아연, Al 함유 필로 규산 아연을 포함한 저발연·저유해 PVC 재료

분산성이 좋고, 소량의 첨가량으로 난연 효과가 높은 난연 촉매의 연구는 폴리머의 연소작용을 바꾸는 금속화합물 촉매가 고려되고 있고, 단독이나 다른 기존난연제와 조합으로 실현할 수 있는 것이 전망되고 있다.

Table 5. 난연제별 수요량 및 향후과제

종류	난연제	수요량(t)	향후 과제
할로젠계 난연제	테트라브로모비스페놀A (TBBA)	30,000	<ul style="list-style-type: none"> · 폴리머와 상용성이 뛰어난 분자구조의 개발, 블리드, 변색, 부식 개량 · 엔플라용 내열타입 개발 · 미립자, 분산개량 타입 개발 · 기체-고체상태를 갖는 타입 개발 · 저 발연 효과를 갖는 타입 개발 · 환경안정성 데이터의 집적과 안전한 타입 개발 · 리사이클성(반복사용)이 뛰어난 타입 개발
	데카브로모디페닐옥사이드 (DBDPO)	4,450	
	헥사브로모시클로도데칸 (HBCD)	2,000	
	옥타브로모디페닐옥사이드 (OBDPO)	250	
	비스트리브로모페녹시에탄 (BTBPE)	400	
	트리브로모페놀(TBP)	4,300	
	에틸렌비스테트라브로모프탈이미드	2,500	
	TBA폴리카보네이트올리고머	3,000	
	브롬화폴리스티렌	2,000	
	TBA에폭시올리고머, 폴리머	8,500	
	TPA비스디브로모프로필에테르	700	
	에틸렌비스펜타브로모디페닐	4,600	
	폴리브로모페닐옥사이드	400	
	헥사브로모벤젠	350	
	염소화파라핀	4,300	
	퍼클로르시클로펜타데칸	600	
클로렌드산	300		

인계 난연제	TPP	5,600	<ul style="list-style-type: none"> · 높은 난연성 효과를 나타내는 타입 개발, P함유량, P-N복합 · 내열성 향상, 올리고머, 축합 타입 · 낮은 발연성, 내수성 개량 · P의 안정성 데이터 집적과 검증 · 리사이클성이 뛰어난 타입 개발
	트리아릴포스페이트	3,200	
	방향족인산에스테르	240	
	2에틸헥실디페닐포스페이트	240	
	트리에틸포스페이트	150	
	TCP	2,400	
	크레질페닐포스페이트	860	
	레졸디페닐포스페이트	720	
	클로르에틸포스페이트	1,000	
	트리스-β-클로르프로필포스페이트	2,000	
	트리스디클로르프로필포스페이트	1,200	
	할로겐항유축합인산에스테르	2,500	
	방향족축합인산에스테르	800	
	폴리인산염	750	
적린	900		
무기계 난연제	Mg(OH) ₂	6,400	<ul style="list-style-type: none"> · 표면처리 기술에 의한 난연성, 성형가공성 개량 · 미립자, 분산 타입 개발 · 탈수온도 범위가 넓은 수화 금속화합물 개발 · 복합형 난연제 · 콤포지트 재료 · 난연 촉매용 무기화합물 개발 · 리사이클성이 뛰어난 타입
	Al(OH) ₂	44,800	
	Sb ₂ O ₃	18,000	
	구아니딘염	7,500	
	Sb ₂ O ₃	1,200	
	붕산아연	820	
	몰리브덴 화합물	150	
	주석산아연	40	
기타	실리콘계 난연제	35	<ul style="list-style-type: none"> · 높은 난연 타입 개발
	브롬화방향족트리아민	2,100	
	복합형 난연제	5,500	

리사이클성은 21세기의 국제적인 과제이고, 특히 난연재료, 난연제의 회수는 어렵다. 현재 단독이나 버진 재료와 섞어 반복 사용하는 방법, 난연성 수지와 알칼리금속, 알칼리토류 금속의 수산화물 및 알루미늄 킬레이트 촉매의 존재 하에서 열분해, 유화(油化)하는 방법, 난연성 수지를 용제에 녹여 난연제와 수지를 분리 회수하는 방법 등이

실용화되고 있으나, 난연제 자체도 향후 리사이클 하기 쉬운 타입의 개발이 요구되는 시대가 오고 있다. 난연 재료를 취급하고 있는 재료 메이커, 제품 메이커는 성형가공시의 점착, 금형 오염, 재료의 변색, 블리드, 제품의 물성 저하와 흠어짐 등이 현실적인 큰 문제이다. 베이스 폴리머와의 상용성, 분산성의 개량, 반응성 난연제의 개발에 의

한 블리드, 추출성, 휘발성 개량, 효율이 높은 난연제 개발 및 병용(併用) 난연제에 의한 고 난연성의 부여와 물성, 성형가공성의 개량 등이 요망된다.

2.4.1. 브롬계 난연제의 최근 동향

국내에서는 주로 브롬계 난연제가 사용되고 있으며 보조 난연제로 안티몬, 염화파라핀, 염화폴리에틸렌 등이 사용되고 있다. 미국·유럽·일본 등 선진국의 난연화 강화와 고품질화 요구에 따라 매년 10% 이상의 증가를 보이며 시장이 확대되고 있다. 그러나 오래전부터 할로겐계 난연제의 유해성 문제가 대두됨에 따라 저유해성·저발연성 등 고품질로 대체되어 갈 것으로 전망된다.

현재, 브롬계 난연제는 국내뿐 아니라 세계적으로 미국의 Great Lake Chemical, Albermarle Corp 와 이스라엘의 Dead Sea Bromine이 주로 공급하고 있다. 이는 원료인 Bromine 추출이 이스라엘의 사해와 미국의 알칸사스 지방에서만 가능하기 때문에 다른 지역에서는 제조 시 원료단가가 높아 생산이 어렵기 때문으로 풀이된다. 일본에서는 Tosoh가 전기분해방식으로 소량 생산하고 있으며 국내에도 일본의 난연 제품이 수입되고 있는 실정이다.

2.4.2. 인계 난연제의 최근 동향

현재 전 세계의 난연제 수요량은 95만~100만톤에 달하는 것으로 추정되고 있으며, 연평균 약 2% 정도의 신장세를 보이고 있다. 전 세계 난연제의 모든 수요 중

아시아의 수요량이 예상외로 많다. 아시아는 압도적으로 할로겐계 난연제의 수요가 많고, 대조적으로 유럽은 일본, 미국에 비해 비할로겐계 난연제가 많음을 알 수 있다.

또한 미국과 유럽은 인계 난연제의 수요가 비교적 많다. 전지, 전자기기를 중심으로 난연재료의 수요가 늘고 있다. 일본의 난연재료는 1999년 27만톤 이상이라 말해지고 있으며, 전체 440만톤의 수지 수요량에서 약 7%를 차지하고 있다. 한편, 서유럽의 상황을 보면 전기, 전자기기 용도에 사용되는 플라스틱 사용량의 신장이 현저하고, 228만톤의 전체 플라스틱 사용량 중 16%에 상당하는 36만톤의 난연성 플라스틱이 사용되고 있다.

세계적으로 환경문제에 관심이 높아지고 유럽에서의 에코라벨과 EU의 WEEE 동향에 보여지는 할로겐계 난연제의 규제 움직임이 일본의 난연재료, 난연제에 커다란 영향을 미치고 있다. 일본내에서는 에너지 절약, 크린, 리사이클의 세 과제가 전기, 전자기기 업계에서 중요한 시책으로 되어 난연재료에 뜨거운 시선이 모아지고 있다.

한편, 난연제에 의한 화재피해의 감소효과에 대한 평가논의도 확실히 높고 난연규제도 까다롭다. 이러한 상반되는 2가지 요구를 만족시킬 수 있는 유력한 제품이 인계난연제다. 인계난연제는 현재 연간 약 1만톤가량이 사용되고 있다.

Table 6. 세계 각 지역의 난연제 소비(1998년)⁹⁾

단위 : 100만달러 / (%)

난연제	아시아	일본	미국	서유럽
브롬계	233(60)	149(40)	221(35)	192(28)
염소계	31(8)	7(2)	50(8)	27(4)
산화안티몬	93(24)	86(23)	76(12)	75(11)
할로겐계 합계	357(92)	242(65)	347(55)	295(43)
유기 인계	27(7)	75(20)	158(25)	171(25)
AL(OH) ₃	4(1)	26(7)	82(13)	144(21)
기타	0(0)	30(8)	44(7)	75(11)
비 할로겐계 합계	31(8)	131(35)	284(45)	390(57)
합계	388(100)	373(100)	630(100)	685(100)

3. 결 론

지금까지 현재 세계적으로 난연제에 대한 규제와 개발 동향, 향후 과제에 대해 여러 분야의 자료를 토대로 검토해 보았다. 난연제 중에서도 할로겐물질이 아주 효과 적인 난연제이지만 날로 심화되어가는 환경 규제로 인해 대책을 강구하지 않을 수 없는 실정이며, 여러 제조 회사에서는 이미 많은 연구를 통해 새로운 난연제를 개발 제조하고 있다.

참고문헌

1. 브롬화 난연제의 국제적 규제동향과 대응방안 연구 2005.1 녹색환경연구소.
2. 국제 환경규제 대응 네트워크.
3. <http://rgbchemicals.com>.
4. 환경부 보도자료 2005 5, BFR in Dust on Computers, 2004.
5. 국내 난연제 시장 및 환경규제 현황, Chemical Information Service, 1998.
6. 고병열 외, 난연제, KISTI, 2002.
7. <http://www.ciba.com>.
8. 케미칼리포트(2001년 4월-127호).
9. <http://www.cischem.com>.

저자소개

박 정 영



1991 경북대학교 염색공학(학사)
 1993 경북대학교 염색공학(석사)
 2003~현재 클라리언트 코리아 근무

Tel: 053-558-2761; Fax.: 053-356-7096
 E-mail : jeongyoung.park@clariant.com