

난연가공제 개발 동향

김한도

경북대학교 섬유시스템공학과

1. 서 론

합성섬유의 모체가 되는 고분자물질은 대부분 탄소, 수소 및 산소로 구성된 유기물질로 연소하기 쉬운 성질을 가지고 있다. 물질의 연소과정을 살펴보면 발화된 화원에 의해 가열되어 용융 및 분해를 거쳐 기화되는 단계가 필수적이며, 기화된 활성 라디칼이 격렬한 산화반응을 거치면서 착화되고 이때 발생한 열 에너지가 주변을 가열하여 화재의 전파가 이루어진다.

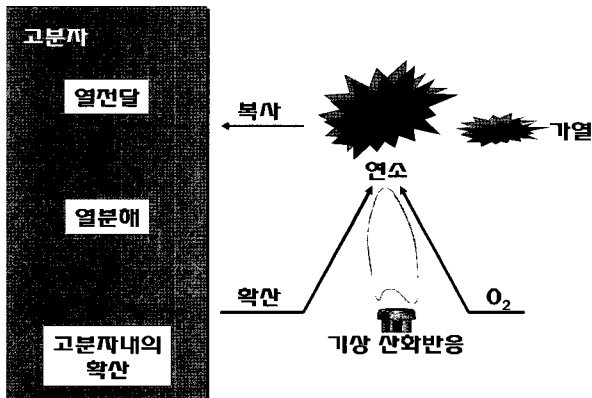


Fig. 1. 고분자의 연소 과정(자료:“고분자첨가제”, 특허청, 2004).

최근 고분자재료 뿐 아니라 섬유재료의 용도가 건축용, 자동차용, 전기제품, 항공기, 선박 등으로 광범위하게 확대됨에 따라, 화재 발생 시 안전을 고려한 난연화의 필요성이 지속적으로 증대되고 있다. 고분자재료의 타기 쉬운 성질을 물리·화학적으로 개선하여 잘 타지 못하도록 첨가하는 물질을 난연제라 하는데, 섬유의 방사 시에 원착사로 첨가되는 난연제는 원재료 및 기타 첨가물과의 혼합성이 좋아야 하며, 최종제품의 기계적인 성질에 영향을 주지 않아야 하고, 연소 시 발연 및 독성가스의 발생이 적어야 한다.

고분자 재료의 난연 방법은 앞서 언급한 화재 전파의 순환 메커니즘을 특정 단계에서 차단하는 기구를 채택하고 있다. 각각의 난연화 방법과 대표적인 난연제의 예를 다음의 Table 1에 보인다.

2. 본 론

고분자재료의 난연제로는 아직까지도 할로겐계, 특히 브롬계 난연제가 시장을 주도하고 있다. 브롬계 난연제는 저렴하면서도 난연성이 높아서 섬유재료 뿐 아니라 건축물, 난연성 고분자 수지, 각종 필름 코팅제 등 다양한 분야에서 사용되어 왔다. 그러나

Table 1. 고분자의 난연화 방법

종 류	방 법	난연제의 예
냉각	첨가제에 의해 연소과정에서 유지되어야 하는 열 에너지를 소비시킴으로서 연소를 억제시키는 방법	수산화알루미늄
방어막 형성(코팅)	가연성 물질이 기체와 접촉하지 못하도록 고체나 기체로 응축시켜 방어막 형성	인 화합물
희석	연소 시 불연성 중질가스를 생성시켜서 연소를 진행시키는 기체들끼리의 반응을 억제시켜 소화 작용을 함	수산화알루미늄, 삼산화안티몬
활성 라디칼 흡수	연소 반응에 참가하는 H·, OH· 와 같은 라디칼을 난연제가 흡수해서 연속반응을 억제	할로겐계 화합물

Table 2. 일부 브롬계 난연제의 특성

난연제의 종류	특 성
Deca-BDE	신경 독성 가능성, 발암 유발 가능성
Tetrabromobisphenol A	모유에서 발견되어 간독성 가능성
TCPP	간과 신장 축적, 돌연변이 유발 가능성 및 발암 유해성
Hexabromocyclododecane	생체 축적성, 신경 독성
Bis(pentabromophenyl) ethane	다이옥신 생성 가능성, 독성 분석 자료 불충분
삼산화 안티몬(ATO)	간, 비장, 신장, 심장, 골격 및 갑상선 축적성, 발암 의심

참고자료: BFR in Dust on Computer, 2004.

할로겐계, 특히 브롬계 난연제의 우수한 난연성에도 불구하고 환경 호르몬이나 환경 오염의 발생원으로 지목되면서(Table 2), 세계적인 연구개발 추세는 이미 인계로 대표되는 환경친화형 난연제로 옮겨진 상황이다.

국가나 지역의 환경규제도 연일 강화되고 있는데, 1997년 이후부터 유럽에서는 유해물질규제지령 (RoHS) 및 폐기물처리지령 (WEEE), 미국 및 일본의 제조물책임법 (PL), 유해물질규제법 (TSCA) 등에 의한 환경라벨규제로 비할로겐계 난연제의 수요가 급증하고 있다.

브롬계 난연제는 브롬의 산지가 세계적으로 제한되어 있기 때문에 그 공급원 또한 제한적이었던 점에 시장에 유통되는 난연제를 분류하고 이들의 적용 조건을 확보하는 것이 그다지 어렵지 않았다. 실제로 브롬계 난연제의 생산은 미국의 오대호 인근과 이스라엘의 사해 지역을 중심으로 하고 있으며, 해수에서 전기분해하여 브롬을 얻는 방법이 일본에서 시도되었으나 채산성의 이유로 보편화되지는 못하였다. 첨유제품에 대한 난연제 내지 방염제는 비할로겐계 조제에 대한 요구가 일찍부터 있었는데, 이는 첨유제품의 용도 전개에 특징 상 인체와의 접촉이 빈번하기 때문이다. 이로 인해 현재 첨유 가공제 시장은 환경친화형 난연제가 주도하고 있다고 해도 과언이 아니다. 그러나 브롬계 난연제를 대체할 환경친화형 난연제는 인계 화합물, 수화금속 화합물, 실리콘 화합물, N-함유 화합물 등으로 매우 다양해지고 있으며, 제조사에 따른 조제의 특성 또한 매우 큰 편차를 보인다. 특히 할로겐계가 기상에서의 라디칼 트랩에 의해 난연성을 보이기 때문에 고분자 소재 자체와의 혼용성을 제외하고는 큰 문제를

일으키지 않지만, 인계의 경우 char에 의한 피막 형성이 중요한 단계이기 때문에 고분자 소재와의 char 형성에 있어서의 상승효과 등의 보조 요인이 크게 작용하므로, 동일한 난연제를 서로 다른 첨유에 적용하여도 난연 효과의 발현은 크게 달라질 수 있다는 어려움이 있다.

할로겐계 난연제를 중심으로 하는 난연제의 기존 개발 방식은 기상 라디칼 반응에 의한 금속 산화물과의 시너지 효과, 할로겐과 인 내지 할로겐과 무기 화합물의 병용 등의 연구가 주를 이루어 왔다. 그러나 신규 난연제의 개발은 찾아보기 힘들고 기존 난연제에 대하여 내충격성, 내열성 등의 물리적 성질의 저하를 억제하는 기술, 유동성의 향상, 금형의 부식 방지, 스크류 배럴로의 접촉 및 마모 방지 기술, 드립성 향상 기술, 저발연화 기술 및 미분화 기술 등의 응용 기술 개발이 중심이 되고 있다.

인계 난연제의 경우, 내열성과 난연성이 뛰어난 올리고머타입의 인산에스테르에 의한 난연화 기술, 내휘발성 향상 기술, 내가수분해성 개량, 내열성 분말 제조 기술 등에 의한 난연화가 이루어지고 있으며, 인산 아마이드에 의한 char 생성 향상 기술, 발포 시스템의 변경에 따른 고난연성 부여 기술 및 N-P 상승효과를 이용하는 포스파젠계 난연제의 개발 등도 활발하게 진행되고 있다. 또한 인계 화합물을 실란 화합물로 구성된 마이크로캡슐에 심물질로 담지하여 난연성을 부여하는 기술도 보고된 바 있다.

수화금속 화합물은 전통적으로 난연 주재라기 보다는 보조재로 활용되는 경우가 많았는데, 새로운 조합에 의해 수화금속 화합물의 사용량을 감소시키기 위한 연구가 진행되고 있다. 또한 고분자의 극성을 제어하거나 수화금속 화합물의 표면처리에 의해

난연성을 향상시킬 수 있다는 보고도 있다. 알코어 사에서는 수산화 알루미늄을 수산 음이온 처리하여 탈수 개시 온도를 상승시킴으로 공정의 안정성과 함께 난연성 상승이 가능한 제품을 개발하기도 했다.

최근에는 일본과 미국을 중심으로 실리콘계 난연제의 개발이 보고되고 있으며, 토레이, 도시바실리콘, 신데츠화학, NEC, 다우 및 GE를 중심으로 상품화되어 시장에 공급되고 있으나, 그 수요는 미미한 편이다. 이 밖에도 N 화합물을 이용하여 N-P 상승효과를 활용하는 난연 시스템이나 방향족 고분자와의 복합화에 의해 char 형성을 촉진시키는 방법 등이 보고되고 있다.

현재 해외의 주요 난연제 생산업체로는 북미지역에 18개사, 유럽지역에 23개사, 일본지역에 18개사를 들 수 있다 (“최신 국내 및 세계의 난연제 시장 및 환경규제 현황 보고서”, (주)시스켄닷컴, 2005).

가장 많은 난연제 수요를 차지하는 브롬계 난연제 시장은 Great Lakes, Albemarle, Dead Sea가 주도하고 있으며, 난연제 매출의 많은 부분을 아시아 지역에 의존하고 있다. 난연제 매출의 46~48%를 아시아에 의존해 온 Albemarle은 지난 1998년 이후 아시아 지역의 경기 침체에 영향을 받은 것으로 알려져 있다.

인계의 경우, Akzo Nobel이 최대의 할로겐 및 비할로겐 인계 생산업체로서 미국과 독일에 플랜트를 보유하고 있으며, 유럽지역의 비할로겐 인계의 주요 공급업체이다. 그 외 Great Lakes와 Bayer이 각각 그 뒤를 따르고 있다.

멜라민 유도체 난연제 생산업체는 네덜란드의 DSM Melapur, 영국의 Agrolinz Melapur, 독일의 Budenhei, 일본의 닛산케미컬, 미쯔비시 화학 등 11개 업체가 있으며, 이중 DSM Melapur이 세계시장의 67%를 점유하고 있다. Alusuisse Martinswerk는 ATH와 마그네슘의 최대 생산업체로서 유럽지역의 경우 55% 이상의 시장 점유율을 가지고 있다. 다른 유럽 지역의 경우 주요 업체로서는 Alcan Chemical과 Nabalwer이 있다.

염소계, 브롬계, 멜라민 유도체 계통은 국내 생산업체가 전무하고 대부분 수입에 의존하고 있다. 브롬계의 경우 우진폴리머, LG화학, 국도화학 EMDDL이 Brominated Epoxy Oligomer를 생산하고 있으나, 이는 Tetrabromobisphenol-A를 해외에서 구매

하여 에폭시 반응시킨 제품으로 난연제 생산업체로 분류될 수도 있지만 분류되지 않는 경우도 많다. 인계는 최근 성보화학이 생산하여 국내 수요의 약 25% 정도를 공급하고 있다. 무기계는 제일난연화학, 일성안티몬, 일양화학 등이 생산하여 국내 수요의 10% 정도를 공급하고 있다. 멜라민 유도체 계통은 세계적으로도 11개 정도의 생산업체가 있으며, 국내 유니버설캠텍에서 정부의 지원을 받아 개발하여 생산하고 있는 상황이지만, 나일론 등 일부 품목을 제외하고는 충분한 난연성이 발현되지 않고 있다.

3. 결 론

환경에 대한 부담이 증가하면서 우수한 난연효율을 보이는 저가의 브롬계 난연제의 사용이 제한되고 있다. 이는 새로운 난연제, 엄밀하게는 브롬계 난연제의 대체제에 대한 수요를 증가시키고 있으며, 이로 인해 다양한 난연 시스템의 개발이 다각적으로 이루어지고 있다.

인계를 중심으로 하는 신규 난연제는 할로겐계에 비해 상대적으로 높은 가격과 낮은 난연 효율로 인해 아직까지는 시장에서 완벽하게 할로겐계를 대체하기에는 무리가 따르는 것으로 판단된다. 그러나 RoHS를 비롯한 각국의 환경 규제가 갈수록 강화됨에 따라 친환경 난연제로의 이행은 불가피할 것이다.

특히 섬유제품은 인체와 직접적인 접촉을 하는 경우가 대부분으로, 친환경 난연제로 알려진 일부 인계 난연제 조차도 피부 알러지를 야기하는 것으로 알려져 아동복 분야 등으로의 적용이 제한되는 경우도 알려진 바 있다.

또한 대부분의 난연가공제가 수입에 의존하고 있다는 점도 큰 문제로 지적된다. 브롬의 생산이 부족하였던 1990년대 후반, 원가 상승에 따라 브롬계 난연제 시장 안정성이 크게 흔들리면서 국내 관련 업체들이 큰 곤란을 겪었던 점을 생각하면, 원료의 산지에 크게 영향받지 않는 인계나 멜라민계의 친환경 난연제에 대한 국내 기술 개발 및 상품화의 필요성은 그 어느 때보다 크다고 판단된다. 따라서 환경 및 인체친화형 난연제의 국내 기술 개발과 함께 섬유제품으로의 적용기술의 개발 그리고 인체나 환경에 미치는 영향을 체계적으로 검증할 수 있는 평가 시스템의 구축이 시급하다고 생각된다.

저 자 소 개

김 한 도



1996-2003 서울대학교 재료공학부, 공학박사
2004-현재 경북대학교 섬유시스템공학과,
교수

Tel.: 053-950-7581; Fax.: 053-950-6617
E-mail : hdghim@knu.ac.kr