

난연성 기술, 시장 및 사업화 분석

2015. 12

한국과학기술정보연구원
사업기회분석실

이 종 택

목 차



1. 서론	1
(1) 용어 정의	1
(2) 난연 기술 적용 분야	4
(3) 난연 기술의 역사	6
2. 난연 재료의 분류	7
(1) 건축법 시행령에 따른 분류	7
(2) 난연성 등급에 따른 분류	8
(3) 구성 성분에 따른 분류	12
3. 난연 기술	15
(1) 난연 기술 개요	15
(2) 연소 메커니즘	16
(3) 플라스틱의 난연화 기술	19
(4) 난연재의 분류에 따른 난연 기술	23
(5) 난연재 간의 시너지 효과	43
(6) 난연 상승제의 첨가	44
(7) 난연 기술의 최근 동향	46
4. 규격 및 시험	51

(1) 규격	51
(2) 시험	52
(3) 규제	55
5. 국내외 난연 기술 개발 동향	63
(1) 한국	63
(2) 미국	64
(3) 일본	65
6. 난연 기술 연구개발 동향	66
(1) 해외 연구개발 동향	66
(2) 국내 개발 동향	73
(3) 향후 전망 및 로드맵	74
7. 난연 기술 시장 동향	79
(1) 세계시장 동향 및 전망	79
(2) 국내시장 동향 및 전망	85
8. 맺음말	89
<참고문헌>	93

1. 서론

불은 인간의 삶 속에서 아주 중요한 한 부분으로 과거부터 현재 그리고 미래까지 함께 할 것이다. 시대의 발전으로 각종 재해로부터 안전한 건축물과 주거환경 대책들이 개발되고 있으며 이중 한 분야로 보다 안전하고 인체에 무해한 불연제품을 생산하기 위하여 세계적으로 관심을 기울이고 있고, 또한 투자와 기술개발이 활발하게 이루어지고 있다.

난연산업 시장의 규모는 인간문화의 모든 제조분야를 통틀어야 할 만큼 광범위한 규모의 시장이다. 특히 시대적 요구에 따라 앞으로 더욱 엄격한 기준이 적용될 것이므로 종래의 난연재(주로 할로겐계 유기 난연재로 브롬계나 염소계가 주종)의 다이옥신과 같은 유해가스 발생에 따른 환경과 인체에 대한 안정성 문제를 대체할 난연재의 필요성이 높은 시점이다.

(1) 용어 정의

1) 난연과 난연 기술

화재가 발생할 경우 이의 확산을 저지해주는 기능을 난연이라고 하며, 난연의 성능을 지닌 소재를 난연재라고 한다. 관련법규에 의한 기준에 따르면 난연재는 연소성, 가스유해성 시험결과에 따라 불에 타지 아니하는 성능을 가진 불연(난연1급), 불연재에 준하는

성질을 가진 준불연(난연2급) 재료로 구분한다. 금속, 유리, 광물 등 불연 재료가 아닌 가연성소재에 불에 타지 아니하고 인명과 재산을 보호하는 성질을 부여하는 것을 난연화라 한다.

화재현장에서는 화염(Flame), 유독성(Toxicity), 연기(Smoke)의 세 가지 위험에 직면하게 되는데 이를 FTS라 한다. 따라서 효과적인 난연화는 FTS로부터 신체를 보호하거나 대피시간을 충분히 확보해주는 것이며, 화염에 의한 화상의 위험이나 연소 시 발생하는 Dioxin 등 유독물질, 그리고 O₂ 손실, CO 및 CO₂ 에 의한 질식으로부터 신체를 보호하는 것을 의미한다.

연소가 진행되기 위해서는 ① 일정량 이상의 열에너지 ② 산소 ③ 탈수 있는 연료 등 세 가지 요소의 공급이 필요하다. 그러므로 세 가지 요소 중 하나만 차단해도 화재는 더 이상 진행되지 못하고 자체소화 (Self-extinguish)성을 갖게 되어 화재발생 원인이 제거되게 된다.

따라서 난연 기술은

- ① 화재반응 시 열에너지를 감소시키기 위하여 물을 방출하는 등의 방법으로 흡열반응을 일으켜 화염으로부터 열을 흡수하거나
- ② 연소 시 질소 등을 방출함으로써 연소반응에 필수적인 산소농도를 낮추어 자체소화 능력을 갖게 하거나
- ③ 지속적으로 모체가 화염에 노출되는 것을 막아 연소가 진행되지 않도록 Char, 발포, 불연성보호막(Inflammable protective layer) 과 같은 차단층을 형성하는 방법 등이 있으며, 이 중 하나 또는 그 이상의 기능을 가진 난연재가 개발되고 있다. 흔히 쓰이는 난연재 중 수화물계는 주로 위 ①의 기능을, 질소계는 ②의 기능을,

인계와 실리콘계 등은 ③의 기능을 수행하며 할로젠계는 ①, ②, ③의 기능을 동시에 수행한다.

2) 난연 재료

난연 재료(難燃材料, Flame Retardant)는 난연재와 혼용되어 사용되기도 한다. 난연재료란 불이 붙어도 연소가 잘 되지 않는 성질을 가진 재료를 이른다. 불에는 타지만 연소는 잘 되지 않는 재료인데, 연소 시 6분간의 화열(최고 온도 섭씨 약 500도)에서 변형, 발연, 파손이 생기지 않아야 한다. 불이 붙으면 유독가스가 약간 발생하며, 타들어 가는 현상은 발생하지 않는다. 난연 합판, 난연 섬유판, 난연 플라스틱판 등이 난연재료에 속하는데 합판, 섬유판, 플라스틱판 등의 불에 타는 유기질 재료에 불에 강한 약품을 가공 처리 한 것이다. 건축법시행령에서는 '불에 잘 타지 않는 성능을 가진 재료' 라 명시되어 있고, 건설교통부령에서 정한 산업표준화법에 의한 한국산업규정이 정하는 바에 의하여 시험한 결과로 난연 3급에 해당하는 것을 말한다.

난연재란 연소하기 쉬운 성질을 가진 고분자 재료에 할로젠, 인, 질소, 그리고 수산화 금속화합물 등의 난연성 부여 효과가 큰 화합물을 첨가함으로써 발화를 늦춰주고, 연소의 확대를 막아주는 물질이라고 설명할 수 있다. 그러나 난연재는 단순히 난연 효과만을 발휘해서는 실제 제품으로의 사용이 어렵고, 연소시 발연(發燃) 및 독성 가스의 발생이 적고, base polymer와의 혼합성도 좋아야 하는 등 여러 가지 요구조건을 만족시켜야 제품으로서 사용이 가

능하다. 그뿐만 아니라 제품의 기계적인 물성에도 영향을 끼쳐서는 안 된다.

(2) 난연 기술 적용 분야

난연재 산업은 각국의 안전기준의 강화로 높은 성장세를 가진 산업분야이며 특히 친환경을 강조하는 추세에 따라 우수한 불연 성능과 더불어 친환경의 기준에 적합한 새로운 불연 솔루션을 요구하고 있다.

〈난연산업의 성장 가능성〉

건설 조선	방화문	판넬/합판	MDF	창호	바닥 마감재	벽지/장판	인테리어 외장/내장재	창문(유리)	김물 (호텔,콘도, 아파트,빌딩)
섬유				침장류	커튼	특수복	생활용품	아동의류	패션의류
생활 가전					케이블	보드	전기류	전자류	가전류

도입기
 발전기
 확장기
 생활화

난연 기술의 적용 제품은 건축, 조선, 전기전자, 섬유, 교통 분야 등 매우 광범위하여, 관련 산업의 성장가능성은 매우 크다.

〈난연 기술 적용 분야〉

적용분야 / 제품		적용제품	상세 적용 분야
건축	아파트	목재방화문, 합판, MDF, 루바, 천정재, 바닥재, 블라인드, 가구, 카페트, 벽지, 칩구류	인테리어, 대피공간, 불박이장
	호텔		호텔 룸의 FSD를 FWD로 변경, 카페트
	오피스텔, 빌라		고층화로 인해 화재에 취약, 불연자재의 사용 필수
	사무실		사무용 가구, 블라인드, 천정재 등
	상업시설		실내인테리어, 선반 등의 불연자재 사용
	군 관련 시설		막사 마감자재, 탄약고 벽면 결로방지용 루바
	종교시설		바닥카페트, 내부장식
조선	유조선 / LNG선	목재방화문, 불박이장, 가구,	숙소 마감재(벽채, 천정재, 바닥재)
	요트	천정재, 바닥재,	요트 내부 인테리어 자재
	상선	칩구류	숙소 마감재(벽채, 천정재, 바닥재)
	전투정, 군함		불연자재 사용에 따른 경량화, 원가절감, 전투력 상승
전기전자	전자제품	불연 폴리우레탄	일반가전제품의 케이스, 전열기구 내부 전선
	전선피복		전선피복의 불연화
섬유	아동의류	불연 섬유	아동의류의 불연화로 화상 예방
	특수복		화재나 열에 취약한 특수직종의 의류
국방	특수복 군사시설	불연섬유 불연 내외장재	- 화기를 다루는 특성상 화재에 노출되어 있는 군관련 분야에 대해 불연제품
			-탄약고, 무기보관상자, 영내막사
			-해군 군함 내,외장재로

(3) 난연 기술의 역사

난연 기술은 2차 세계대전에서 개발된 할로겐화 탄소와 산화안티몬이라는 뛰어난 상승 효과를 갖는 난연제의 에이스를 개량해 사용한 때부터 인계 난연제, 무기계 난연제 등의 다양한 난연제가 사용됐다. 이는 2차 세계대전으로부터 50년이 경과해 유기재료 난연화는 새로운 시대에 접어들었다고 평가할 수 있다.

난연재료에 대한 관심은 1960년대 후반부터 미국과 유럽의 일부 선진국을 중심으로 시작되었는데, 이때는 단순히 연소하기 어려운 재료를 개발하는 것에 초점이 집중되었다. 하지만 최근에는 환경 문제가 대두되면서 단순한 난연효과 뿐만 아니라, 환경과 인체에 대한 안전성을 고려해서 저유해 가스화, 저발연화, 저부식성, 리사이클링 등을 겸비한 제품의 개발로 관심이 모아지고 있는 실정이다. 난연규제 규격도 선진국을 중심으로 전기·전자 기기(가전제품), 자동차, 건축용 재료, 선박, 항공기, 전선분야 등에 엄격히 적용되고 있다. 1994년에는 독일에서 다이옥신을 발생시킬 수 있는 브롬계 난연제의 사용을 법적으로 규제하였고, 네덜란드도 PBOPE계 난연제의 사용 금지를 발표했다. 그리고 일본은 국가 프로젝트로서 환경친화형 난연재료의 연구를 준비하고 있지만, 우리나라는 아직까지 이에 대한 준비가 활발히 이루어지지 못하고 있는 실정이다.

또한 UL규격이나 산소지수(OI) 및 고분자 구조와 난연제의 종합 정리 등의 연구방법은 난연성의 판정기준으로 우수하지만 연소성을 과학적으로 해석하기에는 불충분하다. 주로 UL규격의 연소시험에 속하는 일본의 난연 연구가 유럽과 미국에 비해 뒤쳐지는 원인

이 된다.

최근 종합적으로 연소성을 측정할 수 있는 콘칼로리메타가 실용화 되고 또 기초연구 분야에서 연소표면의 온도측정, 연소된 고분자의 원소분석이나 구조해석, 연소 시 표면의 발포상태, 더욱이 고분자 내부 가열과 가교반응 및 전위반응 등을 볼 수 있게 되었다. 또한 난연재료의 성형안정성이나 성형품의 신뢰성에 대한 관심도 높아지고 있다.

그러나 무엇보다 난연재료에 대한 환경연구를 우선 뒤야 할 것으로 보인다. 당초부터 환경문제를 우선시하는 그 자체가 난연재료의 급격한 변화를 의미하고 있다. 불과 수년 전에는 새로운 난연화 방법 및 보다 저렴하게 난연재료를 만드는 일이 관심을 끌었지만 현재는 환경에 친화적이지 않으면 성능이 아무리 우수해도 아무 소용이 없게 되었다.

2. 난연 재료의 분류

(1) 건축법 시행령에 따른 분류

「건축법 시행령」 제2조 제1항 제9호 내지 제11호의 규정 및 「건축물의 피난방화구조 등의 기준에 관한 규칙」(이하 규칙이라 한다) 제5조 내지 제7조의 규정에 따르면, 난연 재료는 건축물의 내부 마감 재료의 난연성 시험방법성능기준 등에 관한 사항을 일컫는다.

난연재료는 다음 각 호에 적합하여야 한다. 다만 「건축물의 피난 방화구조 등의 기준에 의한 규칙」 제24조의 2의 규정에 의한 복합 자재로서 건축물의 실내에 접하는 부분에 12.5mm이상의 방화석고 보드로 마감하거나, 한국산업규격 KSF 2257-1(건축 부재의 내화시험방법)에 따라 내화성능 시험한 결과 15분의 차염성능 및 이면온도가 120K이상 상승하지 않는 재료로 마감하는 경우 해당 사항에서 제외된다.

생, 질량감소율-제1부 : 열 방출률(콘칼로리미터법)에 따른 가열시험 개시 후 5분간 총방출열량이 $8\text{MJ}/\text{m}^2$ 이하이며, 5분간 최대 방출율이 10초이상 연속으로 $200\text{KW}/\text{m}^2$ 를 초과하지 않으며, 5분간 가열후 시험체를 관통하는 방화상 유해한 균열, 구멍 및 용융(복합자재의 경우 심재가 전부 용융, 소멸되는 것을 포함한다)등이 없어야 한다.

2. 한국산업규격 KSF 2271(건축물의 내장재료 및 구조의 난연성 시험방법)중 가스유해성 시험 결과, 실험용 쥐의 평균행동 정지 시간이 9분 이상이어야 한다.

(2) 난연성 등급에 따른 분류

건축물의 내부 마감 재료의 난연 성능은 건축법에서 난연1급, 난연2급, 난연3급이란 용어를 사용하지 않고 국토해양부 고시 제 2012 - 624호 에서 정한 불연재료, 준불연재료, 난연재료란 용어를

사용한다.

분류	해석	난연등급	재료
불연재료	불에 타지 아니하는 성질을 가진 재료	난연1급	콘크리트, 석재, 벽돌, 기와, 철강, 알루미늄, 유리, 시멘트 모르타르, 회 및 기타 이와 유사한 불연성의 재료
준불연재료	불연재료에 준하는 성질을 가진 재료	난연2급	목모보드, 펄프시멘트판, 일반석고보드 9.5T
난연재료	불에 잘 타지 아니하는 성능을 가진 재료	난연3급	난연합판, 난연 플라스틱
가연성재료	불에 타는 성질을 가진 재료	가연성	스치로폼, 우레탄폼, 나일론

건축물의 화재 발생 시 건축 재료에서 발생하는 유독가스 및 화재 확산 등을 방지하여 인명 및 재산을 보호하기 위한 목적으로 건축물 내부 마감 재료에 대한 요구성능이 관련 규정에 제시되어 왔다.

건축법 제43조의 내부 마감 재료 방화성 확보에 대한 근거 규정을 바탕으로, 동법 시행령 제61조에 용도 및 규모에 따른 대상 건축물이 제시되고 있으며, 「건축물의 피난방화구조 등의 기준에 관한 규칙」(이하 규칙) 제5조, 제6조 및 제7조의 규정으로 난연, 불연 및 준불연재료가 정의되고, 규칙 제24조에 구체적인 적용부위에 대한 내용이 명시되고 있다. 2006년 6월 29일 규칙 6차 개정

이전에는 산업표준화법에 의한 한국산업규격이 정하는 바에 의하여 시험한 결과, 즉 KS F 2271 「건축물의 내장재료 및 구조의 난연성시험방법」에 따른 시험결과가 난연 1급, 2급, 3급에 해당하는 경우를 각각 불연재료, 준불연재료, 난연재료로 판단하는 것이 규칙 제5조에서 제7조의 주 내용이었다.

건설교통부령 523호로 규칙이 6차 개정되면서 불연재료, 준불연재료, 난연재료에 대한 상기 정의는 건설교통부 장관이 별도로 고시하는 성능기준을 충족하는 것 등으로 변경되었고, 2006년 11월 8일 건설교통부 고시 제2006-476호 「건축물 내부 마감 재료의 난연 성능기준」(이하 기준)이 제정되면서 건축물 내부 마감 재료에 대한 새로운 성능기준이 구체화되었다.

1. 「산업표준화법」 제4조의 규정에 따라 제정한 한국산업규격(이하 “한국산업규격”이라 한다) KS F ISO 1182(건축 재료의 불연성 시험 방법)에 따른 시험결과, 가열시험 개시 후 20분간 가열로 내의 최고온도가 최종평형온도를 20K 초과 상승하지 않아야 하며(단, 20분 동안 평형에 도달하지 않으면 최종 1분간 평균온도를 최종평형온도로 한다), 가열 종료 후 시험체의 질량 감소율이 30% 이하여야 한다.
2. 한국산업규격 KS F 2271(건축물의 내장 재료 및 구조의 난연성 시험방법) 중 가스유해성 시험 결과, 실험용 쥐의 평균동정지 시간이 9분 이상이어야 한다.

제3조(준불연재료) 준불연재료는 다음 각호에 적합하여야 한다.

1. 한국산업규격 KS F ISO 5660-1[연소성능시험-열 방출, 연기

발생, 질량 감소율-제1부:열 방출률(콘칼로리미터법)]에 따른 가열시험 개시 후 10분간 총방출열량이 $8\text{MJ}/\text{m}^2$ 이하이며, 10분간 최대 열방출률이 10초 이상 연속으로 $200\text{kW}/\text{m}^2$ 를 초과하지 않으며, 10분간 가열 후 시험체를 관통하는 방화상 유해한 균열, 구멍 및 용융(복합자재의 경우 심재가 전부 용융, 소멸되는 것을 포함한다) 등이 없어야 한다.

2. 한국산업규격 KS F 2271 중 가스유해성 시험 결과, 실험용 쥐의 평균행동정지 시간이 9분 이상이어야 한다.

제4조(난연재료) 난연재료는 다음 각호에 적합하여야 한다. 다만 「건축물의 피난·방화구조 등의 기준에 의한 규칙」 제24조의2의 규정에 의한 복합자재로서 건축물의 실내에 접하는 부분에 12.5mm이상의 방화석고보드로 마감하거나, 한국산업규격 KS F 2257-1(건축 부재의 내화 시험 방법)에 따라 내화성능 시험한 결과 15분의 차열성능 및 이면온도가 120K 이상 상승하지 않는 재료로 마감하는 경우 그러하지 아니하다.

1. 한국산업규격 KS F ISO 5660-1에 따른 가열시험 개시 후 5분간 총방출열량이 $8\text{MJ}/\text{m}^2$ 이하이며, 5분간 최대 열방출률이 10초 이상 연속으로 $200\text{kW}/\text{m}^2$ 를 초과하지 않으며, 5분간 가열 후 시험체를 관통하는 방화상 유해한 균열, 구멍 및 용융(복합자재의 경우 심재가 전부 용융, 소멸되는 것을 포함한다) 등이 없어야 한다.
2. 한국산업규격 KS F 2271 중 가스유해성 시험 결과, 실험용 쥐의 평균행동정지 시간이 9분 이상이어야 한다.

(3) 구성 성분에 따른 분류

네덜란드 환경청(Danish Environmental Protection Agency)에 따르면, 난연재에는 350 종류가 있으며, 할로젠계 난연재, 수산화알루미늄(무기계 난연재), 수산화마그네슘(무기계 난연재), 삼산화안티몬(안티몬계 난연재 ; 무기계 난연재에 포함되기도 함), 인계 난연재, 멜라민계 난연재, 기타 난연재로 구분하고 있다.

난연재의 대표적인 할로젠계와 그 나머지 비할로젠계로 구분할 수 있으며, 첨가형(대상소재에 물리적으로 난연재를 첨가하여 난연성을 향상시키는 방식)과 반응형(대상소재와 난연재가 화학반응을 일으켜 난연성을 향상시키는 방식)으로 구분한다. 기타 위 난연재 품에 첨가하여 난연기능을 향상시키는 유기난연보조제로 산화안티몬 및 아연화합물, 중금속화합물과 유기금속착물 등이 있다.

〈난연재의 분류〉

사용법에 의한 분류		구성성분에 의한 분류		비고
첨가형	유기계	유기계	인계 -각종 인산에스테르, 인함유 폴리올 등	비할로젠계
	무기계		질소계 (멜라민계) -구아니딘화합물, 멜라민화합물	
반응형	비닐기를 갖는 것	무기계	실리콘계 -실리콘폴리머분말 등	할로젠계
	카르복실기를		Br화합물, Cl화합물, 할로젠함유인계	
			금속수산화물계 -Al(OH) ₃ , Mg(OH) ₂	비할로젠계
			인계	

갖는 것	-적린, 폴리인산암모늄(APP) 등
	질소계 (멜라민계) -인산암모늄, 탄산암모늄 등
수산기를 갖는 것	안티몬계
에폭시기를 갖는 것	기타 -몰리브덴화합물, 붕산아연, 규산소다 등

난연재별 특성을 요약하면 다음과 같다.

종류	특성
금속 수화물계 난연재	Al(OH) ₃ 와 Mg(OH) ₂ 가 대표적으로, 탈수반응에 의한 흡열효과 및 수증기에 의한 희석효과가 있다. 더불어 무기피막형성에 의한 단열 및 산소차단효과도 발휘될 수 있다. 장점으로 유독가스가 없고 난연성과 함께 저발열효과가 있는 반면, 단점으로 다량의 배합이 필요하고 성형가공성, 내수성, 기계적성능이 저하되는 점 등이 있다. 이 경우 금속산화물 등의 난연보조제를 첨가하여 대량배합의 필요성을 낮출 수 있다.
인계 난연재	인산에스테르, 적린, 폴리인산암모늄(APP) 등이 대표적이다. 탈수·탄화반응에 의한 Char를 형성하여 산소를 차단하고 화염의 확대를 저지하는 장점이 있으나 안정성, 내수성면에서 추가적인 성능향상이 요구되고 있다.

<p>질소계 난연재</p>	<p>구아니딘화합물과 멜라민계화합물이 대표적이다. 연소시 발생하는 질소가 산소를 희석시켜 난연성을 향상시키며, 할로젠, 중금속, 인 등을 포함하지 않는 저공해타입이다.</p>
<p>실리콘계 난연재</p>	<p>실리콘폴리머분말이 대표적으로 최근 저공해성 난연재로서 주목받고 있다. 연소에 따라 산소 및 탄소와 결합하여 연료잔사와 탄화 Char 및 복합 무기층을 형성하여 난연효과를 증대시킨다.</p>
<p>할로젠계 난연재</p>	<p>브롬이나 염소가 포함된 대표적인 유기난연재로서 염소보다는 브롬이 성능이 우수하고 상대적인 독성이 낮아 주로 사용되고 있다. 연소과정에서 생성되는 Radical이 산소와 경쟁적으로 반응하여 연소사이클을 중단시킴으로써 우수한 소화력을 나타낸다. 특히 안티몬계와 혼합되면 상승효과를 발휘하여 Char를 형성하며 연소시 기화열을 빼앗아 연소진행을 중단시키는 기능이 있다.</p>
<p>기타 무기계 난연재</p>	<p>붕산아연, 몰리브덴화합물, 주석화합물, 규소화합물, 산화지르코늄, 산화구리 등이 있으며, 2종 이상을 조합한 복합 난연재도 개발 중에 있다.</p>

3. 난연 기술

(1) 난연 기술 개요

일상생활에서 사용되는 재료에는 금속재료, 무기재료 및 유기재료로 구분할 수 있으며, 폭발성이 있는 마그네슘 등을 제외하고는 모든 금속재료나 무기재료는 태생적으로 난연성이다.

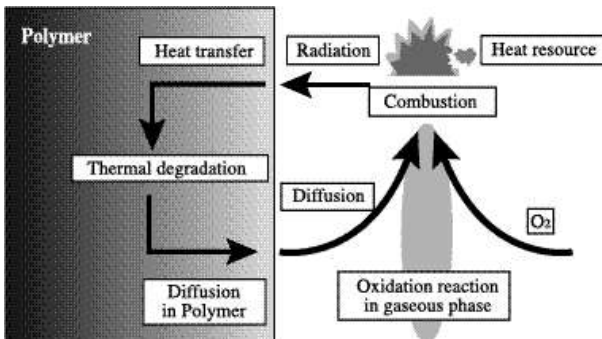
그러나 유기재료는 태생적으로 열적 및 내연소면에서는 취약하며 가장 널리 사용되는 목재, 종이, 플라스틱이 그 한 예이다. 따라서 플라스틱 제품은 연소특성으로 인하여 화재 등의 비상시에 인명 및 재산 피해를 증가시키는 요인일 뿐만 아니라 화재의 원인이 되는 원료가 되기도 한다. 이러한 단점으로 인하여 세계 각국에서는 화재 발생 가능성이 있는 제품, 특히 가전, OA 기기제품에는 난연 플라스틱의 사용을 의무화하고 있으며 중량이 큰 대형 부품에서는 난연 성질이 우수한 제품을 사용하도록 하고 있다.

일반적으로 널리 사용되고 있는 난연재는 크게 첨가형과 반응형으로 나뉘고 첨가형은 다시 유기와 무기 난연재로 구분된다. 첨가형은 물리적으로 플라스틱에 난연재를 첨가해서 난연성을 향상시키지만 반응형은 플라스틱을 제조할 때 일부에 난연재를 첨가해서 화학반응을 시키고 난연성을 향상시키는 방법이다. 구성성분에 따라서는 유기계과 무기계로 분류되는데, 유기계는 주로 인계, 브롬계, 염소계 등으로 분류되고, 무기계는 수산화알루미늄, 안티몬계 제품, 수산화마그네슘 등으로 분류된다.

(2) 연소 메커니즘

연소의 메커니즘을 플라스틱을 예로 설명하면 다음과 같다. 불이 발생하기 위해서는 연료, 산소, 에너지가 필수적으로 필요하게 된다. 에너지는 발광, 스파크 및 불꽃의 형태로 연료로 전달되며 이때 인화원의 유지 및 밀도 즉, 가연성 물질과 에너지원과의 거리가 불을 유지하는 중요한 인자로 작용하게 된다. 공기(산소)는 실제 연소 과정에서 필수적으로 필요하며 이는 연료와의 화학반응에 관여하게 된다. 플라스틱의 연소는 가열분해 및 연소과정의 순으로 진행되며 각각 micro, macro, mass로 구분할 수 있다. Macro scale은 플라스틱 내 분자 거동에 관한 것이며 micro scale은 물질 거동이고 mass scale은 공간 또는 구조와 같은 실제 system에서의 거동이다.

<플라스틱의 연소 메커니즘>



1) Micro scale

플라스틱의 연소거동은 온도 증가에 따라 5단계로 구분된다.

1단계는 가열 과정으로 외부 열원으로부터 발생하는 열에 의해 플라스틱 자체 온도가 상승되며 물리적인 변화는 없다.

2단계는 전이 과정으로 플라스틱이 Tg 근처의 좁은 온도영역에서 고체 상에서 유체 또는 고무 상으로 변한다.

3단계는 노화과정으로 플라스틱의 형태는 안정한 상태를 유지하나 내부의 약한 결합들은 파괴되며 그 대표적인 형상은 색상변화이다. 노화는 2가지의 형태를 갖게 되는데 산소가 없을 경우 열-비산소 노화형태를 갖게 되고 산소 및 열이 존재하는 경우 열-산소 노화가 진행된다. 이 단계에서 연소 인자는 열적으로 안정한 결합들의 분해온도, 불안정한 결합들의 존재비율 및 불안정한 결합들이 갖는 분해 잠열이다. 이때 흡열반응의 경우 열을 흡수하여 플라스틱 자체의 온도를 낮추고 발열반응의 경우 열 공급에 의한 온도상승이 있다.

4단계는 분해과정으로 결합들의 파괴로 인해 플라스틱의 부피변화가 일어나며 물리적인 성질의 저하 및 다소간의 질량감소가 일어난다. 전자의 경우 PMMA 및 Acetal이 대표적인 예이고 후자의 경우 PAN(Polyacrylonitrile)을 예로 들 수가 있다. 노화 및 분해는 불안정한 결합의 파괴 온도가 플라스틱 내 주결합의 분해 온도보다 낮은 경우에만 구분이 가능하다. 분해되는 물질은 플라스틱의 조성, 온도, 온도상승속도, 휘발속도, 발열 및 흡열반응에 따라 변화된다. 4단계에서 결정인자는 구성 플라스틱의 부피, 분해 온도,

분해 잠열, 연소성 및 물질의 양을 포함하는 분해 거동이 있다. 마지막 5단계는 산화 과정으로 충분한 산소 및 열 존재 시 플라스틱의 산화는 열 발생 및 기체상의 불꽃으로 나타나며 고체상에서는 Glowing을 유발한다.

2) Macro scale

Macro scale은 Micro scale과 달리 첨가제를 포함하는 플라스틱 컴파운드의 연소 거동으로 다음의 5단계로 나눌 수 있다.

1단계는 가열과정으로 비열, 열전도도 및 잠열이 결정인자로 작용한다. 비열은 단위중량 물질의 온도를 올리는데 필요한 열량으로 비열이 높은 물질일수록 온도는 서서히 증가며, 열전도도가 높을수록 열전달이 쉽게 된다.

2단계는 분해 과정으로 이때 연소성 기체, 불연소성 기체, 액체, 고체 및 연기가 발생된다. 연소성 기체는 메탄, 에탄, 일산화탄소 등이며 불연성 기체는 이산화탄소, 수증기, HCl 및 HBr 등이 있다. 액체는 부분적으로 분해된 플라스틱이나 고분자량의 유기화합물로 분해되어 잠열을 유발한다. 고체는 탄소 잔류물, 숯 등으로 생성되는 열 및 산소의 차단효과가 있어 플라스틱의 난연에 가장 좋은 방법이 된다. 2단계에서 결정인자는 분해가 시작되는 초기온도, 잠열 및 플라스틱의 분해거동이다.

3단계는 발화과정으로 산소 또는 산화제의 존재 하에 연소성 기체의 인화가 발생하는 것으로 섬광발화온도, 자기발화온도 및 한계산소농도가 결정인자로 작용한다. 이중 섬광발화온도는 물질로

부터 방출되는 기체가 불꽃 및 스파크에 의해 발화되는 온도를 말한다.

4단계는 연소과정으로 연소열 또는 방출열이 방출되며 5단계는 진행과정으로 연소가 확산되는 것이다. 아래 표는 플라스틱의 연소 과정을 정리한 것이다.

연소 단계	결정 인자
1. 가열	비열, 열전도도
2. 용융	용융 및 휘발잠열
3. 노화, 분해	열에 불안정한 화합물 함유율, 분해잠열, 열공급 속도, 분해거동
4. 기화, 확산	확산속도, 산소농도, 기화열
5. 착화	분해생성물의 분포 및 양, 발화점, 인화점
6. 연소의 진행	연소열, 연소속도, 불 전달속도

(3) 플라스틱의 난연화 기술

플라스틱의 난연화 방법에는 분자구조 변경을 통한 내열성 플라스틱의 제조, 난연 성분을 플라스틱 구조 내에 화학적으로 결합(반응형 난연제), 난연제를 플라스틱에 물리적으로 첨가(첨가형 난연제),

기타 난연재 코팅 또는 페인팅을 하거나 제품디자인 변경을 통한 내열성 향상 방법이 있다.

난연재는 일반적으로 첨가형, 반응형 및 조합형 난연재로 나뉘며 반응형 난연재에는 난연성분이 플라스틱에 화학적으로 결합되어 있어 외부조건에 관계없이 블루밍(Blooming) 현상없이 난연 효과가 지속되며 주로 열경화성 플라스틱에 사용되고 있다. 이에 반하여 첨가형 난연재는 플라스틱에 물리적으로 분산되어 있으며 주로 열가소성 플라스틱에 사용되며 이 경우 플라스틱과 어느 정도 상용성이 있을 경우 가소화 역할을 하게 되며 그렇지 못한 경우 충전제의 역할을 한다. 첨가형 난연재는 반응형 난연재와는 달리 그 구조 및 외부조건에 따라 플라스틱 표면으로 블루밍이 되는 경우가 있어 사용상의 주의가 요구된다. 조합형의 난연재의 경우 조합 형태에 따라 난연 상승 효과 또는 저해 효과를 나타낸다.

난연재는 플라스틱의 연소 과정 중 가열·분해·발열 등의 특정한 연소단계를 방해함으로써 연소를 억제하거나 완화시키는 난연 효과를 나타낸다. 이 연소단계를 방해하는 반응 메카니즘은 크게 물리적인 반응과 화학적인 반응으로 나눌 수 있는데 표에 세분화하여 자세히 나타내었다.

〈난연재의 분류와 난연 메커니즘〉

	난연방법	메카니즘	난연재 종류
물리방식	냉각	흡열반응 등에 의해서 주변 온도를 떨어뜨려 연소반응 지연	무기계, Halogen/Antimonyoxide/ Boron계, Halogen/Antimony oxide계
	보호막 형성	열, 가연성 기체, 산소 등 이동방지를 통하여 연소반응 지연(기체상, 고체상)	무기계, 유기 Silicone계 화합물, Halogen/Antimony oxide/Boron계, Halogen계(기체상) Halogen/Antimony oxide계, 인계
	가연성 분 희석	비가연성 물질 생성을 촉진시켜 가연성분 희석	Halogen계, 무기계
	산소 차단	발화지점에 산소를 차단하는 역할을 함.	
화학방식	Radical Interceptor	고분자 분해 방지 및 지연을 통한 연소화과정 지연	Halogen계, 인계, Halogen/Antimony oxide계
	보호막 형성	고분자 이중결합에 의한 carbonaceous층 형성(기체상, 고체상)	인계
	고분자 흐름성 증가	연소 시 고분자 흐름성을 증가시켜 화염으로부터 격리	

첨가형 난연재는 난연 거동에 따라 다음의 4가지 형태로 구분할

수 있다. 첫째, 불연소성 기체의 방출 또는 연소성 기체 및 산소를 차단할 수 있는 물질로 Macro scale의 분해 및 발화거동에 관계되는 것이다. 예로서 기체상의 반응에서 반응성이 높은 라디칼의 생성을 억제하는 할로젠화 화합물과 고체상의 반응에서 숯 형성을 통해 분해반응을 억제하는 인계화합물이 있다. 둘째, 연소열을 줄이는 방법으로 Macro scale의 연소단계와 관계가 있으며 예로서 숯 형성을 통해 분해반응을 억제하는 인계화합물이 있다. 셋째, 산소 및 열 차단을 통해 물질의 물리적 형상을 유지시키는 방법으로 Macro scale의 분해와 관계되며 충전제, 유리섬유강화 및 인계화합물이 있다. 넷째, 물질의 비열이나 열전도도를 증가시키는 방법으로 Macro scale의 가열 과정에서 관계되는 방법으로 무기계 수화물이 있다.

플라스틱의 연소과정에서 난연재는 물리·화학적 방법으로 연소를 억제하거나 완화시키는 효과를 나타낸다. 이는 가열·분해·발열 등의 특정한 연소단계를 방해함으로써 가능하며 그 방법은 표와 같다.

종류	방법	난연재 예시
냉각	첨가제에 의해 연소과정에서 유지되어야 하는 열에너지를 소비시킴으로서 연소를 억제시키는 방법	수산화알루미늄
방어막 형성 (코팅)	가연성물질(플라스틱)이 기체와 접촉하지 못하도록 고체나 기체로 응축시켜 방어막 형성	인화합물
희석	연소 시 불연성 중질가스를 생성시켜서	수산화알루미늄

	연소를 진행시키는 가스들끼리의 반응을 억제시킴으로써 소화 작용을 함. 자기소화성 플라스틱의 원리	미늄, 삼산화안티몬
활성라디칼 흡수	연소반응에 참가하는 H·, OH·와 같은 라디칼을 난연재가 흡수해서 연속반응을 억제	할로젠계 화합물

(4) 난연재의 분류에 따른 난연 기술

1) 할로젠계 난연재

난연 효과를 나타내는 할로젠화합물에는 F, Br, Cl, I 등이 있는데 그 중 F 함유 화합물은 탄소와의 결합력이 강하고 I 함유화합물의 경우는 탄소와의 결합력이 약하여 가공온도에서 쉽게 분해되어 사용이 어려운 단점이 있다. Br 및 Cl의 경우 연소 시 쉽게 분해가 일어나고 H-X(Br or Cl)가 좁은 영역에서 분해가 발생되며 실제 연소되는 영역에서 농도가 높은 Br계 화합물의 난연 효과가 가장 우수하다.

할로젠계 난연재는, 브롬계와 염소계로 나눌 수 있지만, 브롬계 난연재가 압도적으로 많다. 브롬계 난연재는, 난연화 효과가 뛰어나며, 비용 대비 성능 면에서 뛰어난 난연재료로, 전기기기나 OA기기의 하우징 재료, ABS 수지나 PS, PBT, PET, 에폭시 수지 등의 주요 난연재로서 사용되고 있다.

우수한 성능을 지녀 현재 가장 널리 사용되고 있는 할로젠계 난연재는 자체독성이 있어 취급 시 주의를 요하는데, 특히 많은 양의

할로젠가스를 발생하여 인체에 유해하며 부식성이 있다. 브롬계 난연재로부터 발생하는 브롬화 Dioxin, Furan등은 염소계 Dioxin 보다는 덜 유해하고 양도 적다고 하나 그 위험성을 무시할만한 수준은 아니다. 최근 세계적으로 환경문제에 대한 관심이 높아지는 가운데 일부 유럽국가에서는 전자제품소재 생산에 할로젠계 난연재의 사용이 금지되는 등 사용범위가 점차 제한되고 있어 비할로젠계 난연재의 개발이 시급히 요청되고 있다.

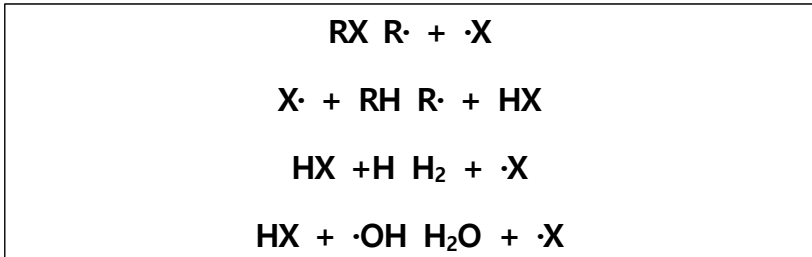
이와 같은 추세에 부응하여 비할로젠계 난연재, 특히 유해성 유기성분을 전혀 포함하지 않은 무기 난연재에 대한 관심이 점차 증대되고 있다. 무기난연재는 난연재 시장의 큰 부분을 차지하고 있는데, 유기난연재에 비하여 가격이 상대적으로 낮고, 유해가스를 발생시키지 않으며 연기의 발생이 상대적으로 많지 않다는 등의 장점이 있으나, 난연 효과가 낮고 비교적 사용량이 많아야 되는 점 등의 단점도 있다. 최근 들어 각종 난연보조제를 첨가하거나 여러 종류의 화합물을 혼합 사용하는 등 성능향상을 위한 연구가 다각도로 진행되고 있다.

현재 환경문제로 가장 큰 압박을 받고 있으나, 난연특성이 매우 우수하고, 아직까지는 브롬계 난연재를 대체할 만한 난연재가 개발되지 않아 국내외에서 계속되고 있는 대체제에 대한 연구와는 별도로 브롬계 난연재의 수요가 해마다 늘고 있다. 이는 난연성 규제가 정립된 미국, 일본, 유럽 지역으로의 수출 시장을 확보하기 위해 TV, VTR, 컴퓨터 등 전자기기 외장재를 비롯해 가구, 섬유 등으로 적용처가 넓고 다양해지고 있기 때문이다.

할로젠 화합물은 근본적으로 기체상에서 발생하는 라디칼을 안정화시켜 난연 효과를 가지게 되는데 연소 시 수산화라디칼과 같은

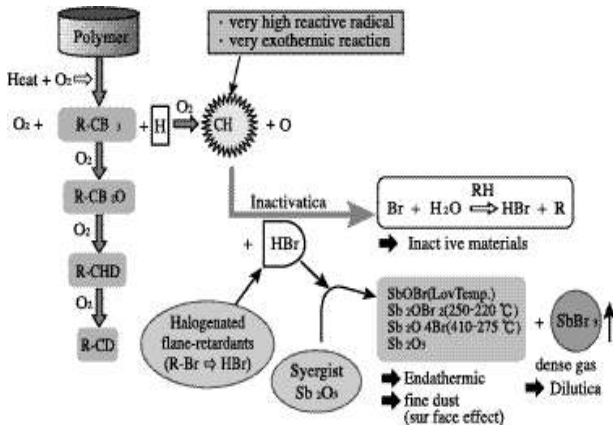
활성화라디칼은 화학반응을 통하여 열을 발생하게 되며 이때 발생된 잠열은 주위 인화성 물질이 연소하는데 소요되는 에너지원으로 작용하게 된다. 난연재는 활성라디칼인 산소와 수산화라디칼의 농도를 줄이고 연쇄반응을 정지시켜 난연 효과를 부여하게 되는데 연소 시 C-X 결합의 절단은 흡열반응으로 가연성 물질을 감소시키는 효과가 있다. 또한 분해시 불연성 기체를 발생시켜 산소를 차단하는 효과도 있다.

할로젠계 난연재의 난연 메커니즘은 다음과 같다. 주된 메커니즘은 가스 상에서 라디칼 트랩 효과에 의한 활성 OH 라디칼의 안정화이다.



연소의 추진역할을 하는 활성 OH와 활성 H가 라디칼 HX에 의해 트랩되어 안정화되는데, HX는 불연성이고 희석 효과와 함께 산소를 차단하는 효과도 있다.

<할로겐계 난연재의 난연 메카니즘>



2) 무기계 난연재

무기계 난연재는 많지만 가장 많이 사용하는 것은 주로 플라스틱 용으로 생산되는 수산화알루미늄, 산화안티몬(삼산화, 오산화), 수산화마그네슘 및 붕소 함유 화합물 주석산아연, 인제품, 구아니딘계, 몰리브덴산염, 지르코늄 등이 있다. 이러한 난연재들은 각각 특성이 다르고 첨가하는 양에 따라 많게는 수지 양의 50배 이상에서 소량 첨가하는 것까지 다양하다. 유기계 난연재와는 다르게 무기계 난연재는 열에 의하여 휘발되지 않으며 분해되어 물, 이산화탄소, 이산화황, 염산 등과 같은 기체를 방출하게 되며 대부분 흡열반응이다. 기체상에서는 가연성 기체를 희석시키며 플라스틱 표면을 도포하여 산소의 접근을 방지하게 된다.

동시에 고체상의 표면에서 흡열반응을 통하여 플라스틱 냉각 및 열분해 생성물의 생성을 감소시키는 효과가 있다. 또한 붕소화합물과 같은 경우에는 고체표면의 유리상의 보호층을 형성하여 산소 및 열을 차단하는 효과도 있다. 수산화알루미늄은 무기계 난연재 중 가격이 저렴하고 플라스틱에 쉽게 투입할 수 있어서 가장 많이 사용되지만 분해온도가 200℃ 정도로 가공온도가 낮은 플라스틱에서만 사용이 가능하다. 반면 수산화마그네슘은 300℃ 이상에서 분해되어 가공온도가 높은 플라스틱에도 사용이 가능하다.

구분	화학명	용도	주요 제조업체
수산화 알루미늄	Al(OH) ₃	불포화폴리에스터 에폭시, 페놀, 폴리우레탄	- Aluminium Company of USA - Kaiser Chem(H-30) - Aluminium Chem.(H-30) - Sumitomo (C-12)
수산화 마그네슘	Mg(OH) ₂	각종산화마그네슘의 원료, 중간체로 사용 폴리올레핀, 나일론, PVC, 일부합성고무	- Kyowa (Kisuma 5)

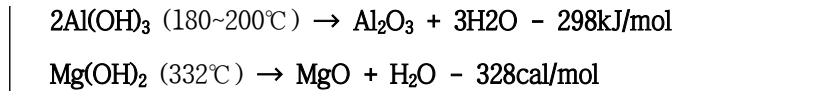
구분	화학명	용도	주요 제조업체
붕산 아연	2ZnO·3B2O3·3.5H2O	PVC, CPE, 각종수지	- US Borax(Zinc Borate) - Humphrey Chem(ZB)
몰리브덴 화합물	MoO3 (NH4)2Mo2O7 Ca-ZincMolybdate	-	- Climax Molybdeum Co. (Moly FR) - Sherwin Williams Co. (Kem Gard)
삼산화 안티몬	Sb2O3	난연조제, 축매제, 청등제 등	- 三國精鍊(STA) - 日本精鉍 - 三井東壓
오산화 안티몬	Sb2O5	PCB판 제조시 라미네이트용(Sol type), 코팅, PVC, PET, ABS	- 日産化學 - Niyacol - 日本精鉍

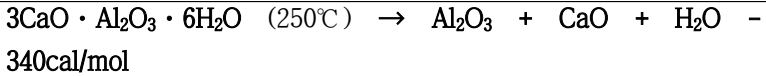
무기계의 주요 제품은 수산화알루미늄, 안티몬계로 수산화알루미늄은 가격이 싸고 첨가량이 많아 일본에서 연간 4만톤 이상의 수요를 보이고 있다. 수산화알루미늄은 무기계의 대표적인 난연재료로 난연재 전체의 30%를 차지하고 있다. 수산화알루미늄은 무독성(할로젠 비함유), 저발연성으로 가공기계의 부식성이 적고 전기절연성도 우수하며 가격이 싸기 때문에 현재 가전제품, 자동차, 건축, 전선, 케이블 등의 분야에 난연 충전제로 사용되고 있다. 수산

화알루미늄은 기본적으로 흡열량이 470k cal/kg로 높고, 고분자의 온도가 낮도록 연소를 억제한다. 한편, 분해도는 200℃ 이상이고, 고분자의 성형가공 온도범위에 안정적이기 때문에 사용이 가능하다. 난연화 대상 수지로는 UPE, 페놀, 에폭시, 멜라민, 아크릴 등의 열경화성 수지를 비롯해 PVC, PE, PP, EVA 및 합성고무, 라텍스, 제지, 합성섬유 등이다.

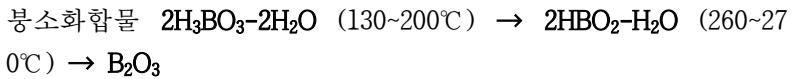
난연재로서 삼산화안티몬은 시너지 효과가 크기 때문에 보통 염소계, 브롬계 등의 할로젠 난연재와 함께 사용되고 있다. 난연재 대상은 UPE, 페놀, 에폭시, 폴리우레탄, PVC, PE, PP, PS, ABS 등의 각종 범용합성수지와 고도의 난연 효과가 요구되는 각종 엔지니어링 플라스틱까지 광범위하게 사용되고 있지만 투명성을 요구하는 MMA수지 등에는 아직 적용되지 않고 있다.

수산화마그네슘은 각종 산화마그네슘의 원료, 중간체로서 사용되고 있는데, 배합량당 난연 효과는 수산화알루미늄보다 우수한 것으로 알려지고 있다. 특히 적인, 카본블랙 등과 병용하면 난연 효과가 상당히 향상되는 것으로 알려져 있다. 수산화마그네슘은 폴리올레핀, 나일론, PVC 등과 일부 합성고무 등에도 사용되고 있다. 현재 가격이 싸고 유독가스 및 연기발생을 억제하는 등의 특징을 가지고 있기 때문에 향후 안정적인 수요가 예상된다. 난연 메커니즘을 보면 다음과 같다.





세번째 반응식에서는 Al_2O_3 의 생성과 함께 단열층이 형성되어 난연 작용을 한다.



붕소화합물의 경우 수분과 함께 녹아, 팽윤, 용융물로 된다.

B_2O_3 는 325°C 에서 녹아, 500°C 에서 유동상태로 된다.

3) 인계 난연제

인계 난연제는 크게 무기계와 유기계로 나눌 수 있다. 무기계로는 크게 적인, 암모늄 포스페이트, 암모늄 폴리포스페이트 등이 사용되고 있다. 적인은 응축상에서의 분해를 방해하고 탄화율을 높혀서 난연 작용을 하며 주로 나일론 에폭시 수지 등에 쓰인다. 암모늄 포스페이트는 셀룰로스, 직물, 종이, 나무 등에 사용되고 있으며, 암모늄 폴리포스페이트는 탄화 촉진을 통한 난연작용으로 폴리엔, 에틸렌-비닐 아세테이트, 우레탄 탄성중합체에 첨가되어 사용된다.

유기계에는 표와 같이 지방족 유기인 첨가제 및 할로알킬 포스페이트 등이 있으며, 이 때 chloroalkyl 작용기는 난연제가 증발하거나 물에 녹아 씻기는 것을 막아준다. 방향족 포스페이트 중 트리

아릴 포스페이트는 80년 전에 처음으로 합성되어, 가연성인 셀룰로오스 나이트레이트나 아세테이트의 난연재로 사용되어 왔으며, PVC가 양산되면서부터는 비닐 가소성 난연재로서 사용되고 있다. 주 용도는 차량내장재, 전선 절연체, 컨베이어 벨트, 비닐 폼 등이며, 최근에는 폴리브롬 첨가제와 함께 유연성이 있는 폴리우레탄 폼에 쓰이고 있다.

<지방족 유기인 첨가제 및 할로알킬포스페이트의 특징>

화합물명	특 징	주 용 도
Trioctyl phosphate	Trioctyl phosphate	저온을 견뎌야 하는 비닐상품 특히 방수의 투, 위장물 등에 사용
Dimethyl methyl phosphate	점도가 낮고 할로겐화 폴리에스테르에 첨가되면 난연성이 크게 증가된다.	ATH가 섞여 있는 폴리에스테르 수지, 강화 우레탄폼, 다른 난연재 합성의 유도체로도 사용
Trimethylol propane methylphosphonic oligomer	점도가 낮다.	폴리에스테르 섬유
Pentaerythritol phosphate	탄소 골격으로 인한 열적 안전성이 있음. 연소 시에는 탄화물이 생김. 멜라민같은 질소를 포함하고 있는 물질과 함께 사용할 때 가장 효과적임	에폭사이드와 불포화 폴리에스테르의 합성물, 폴리프로필렌
Cyclic neopentyl thiophosphoric anhydride	산, 염기 하에서 강하고 많이 세탁해도 씻기지 않는다. 가수분해에 강하다. 열을 흡수하고 물을 방출하기 때문에 물질에서의 열 전달을 방해한다.	점도 높은 하이온 섬유, 셀룰로오스

대표적인 방향족 포스페이트의 종류 및 특징을 표에 제시하였다.

〈방향족 포스페이트의 특징〉

화합물명(제조사:제품명)	특징	주요 용도
Triphenyl phosphate	경우에 따라 프탈레이트 등의 가소제와 같이 쓰이기도 한다.	사진용 안전필름, 셀룰로스나이트레이트, 열가소성 강화 우레탄 폼
Tricresyl phosphate (Akzo : LINDOL)	증발성 낮다. 비누와 반응에 대해 안정. 기름에 의한 추출에 안정. o-isomer는 신경독성 있다.	유연성 PVC, 셀룰로스 나이트레이트, 메틸셀룰로스 코팅, 비닐 방수외투, 컨베이어 벨트, 전선 절연체
tert-Butylphenyl diphenyl phosphate	PVC의 용매화(solvation)가 좋음. 이소프로필 페닐 구보다 가소성은 떨어지지만 더 안정	폴리페닐렌 옥사이드, 폴리스티렌, 비닐 폼
Tetraphenyl m-phenylene diphosphate (Akzo, Dai Haehi)	증발성 낮다. 트리아릴 포스페이트에 비해 인의 구성비가 높다.	폴리페닐렌 옥사이드나 고무 등의 열가소성 수지
Tris(2,4-dibromophenyl) phosphate (FMC: KRONITEX PB:460)	열안정성 높다. 브롬이 포함된 다른 난연재와는 달리 산화안티몬 없이도 사용 가능	열가소성 폴리에스테르 (특히PBT), 폴리카보네이트, ABS

수산화기를 갖는 유기 인 화합물은 빌딩과 운송용 차량에 쓰이는 강화 우레탄 폼의 가연성이 큰 위험으로 대두되면서 난연재 개발을 위한 노력이 많이 있었고, 그 중 하나가 수산화기를 갖는 인

화합물을 도입하려는 맥락에서 개발되었는데 상용화된 것은 그다지 많지 않다. 인을 포함하는 메틸을 화합물은 면이나 혼방 등의 직물에 주로 쓰이며, 산업용 의복, 군복, 병원 용품, 커튼, 침구류, 어린이 잠옷 등에 이미 상용화되어 있다. 불포화 인 화합물, 즉 비닐 또는 알릴 인 화합물 난연재를 만들고자 하는 노력이 있었지만 상용화된 것은 그리 많지 않다.

<인계 난연재의 종류와 용도 및 주요 제조업체>

구분	화학명	용도	주요 제조업체
인산에스테르	TPP (Triphenyl phosphate)	페놀수지, PP, ABS, 엔플라용	FMC, Daihachi, SGC, Akzo
	TXP (Trixylenyl phosphate)	가소제용	Daihachi, Akzo
	TCP (Tricresyl phosphate)	가소제용, 페놀수지, PVC	FMC, Daihachi, SGC
	REOFOS (Triisophenyl phosphate)	PVC, 페놀수지	Ciba Special Chem. FMC, Chisso
함할로젠 인산에스테르	TCEP (Tris-Chloroethyphosphate)	PU foam, polyester	Akzo, Daihachi, SGC
	TCPP (Tris-Chloroprophyl phosphate)	PU	Akzo, Daihachi, SGC

비할로젠 축합 인계난 연재	CR-733S Resorcinol di-phosphate	PVC, cellulosics, 합성고무, 페놀수지, 에폭시, PPO, 폴리에스터수지	Daihachi
	CR-741 Aromatic polyphosphate	엔플라용, 합성섬유 등	Daihachi
	CR-747 Aromatic polyphosphate	엔플라용, 합성섬유	Daihachi
	PX-200 Aromatic polyphosphate	엔플라용	Daihachi
	Fyrolflex RDP	PC, ABS	Akzo
폴리인산염계	Polyphosphoric acid Ammonium	합성수지, 전선, 도료, 점착제, 섬유	Chisso, Sumitomo
적인계	Red Phosphorous	전선, 에폭시	Rinkagaku

<수산화기를 갖는 유기 인 화합물의 특징>

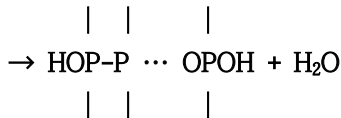
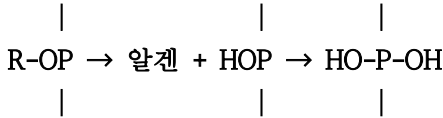
화합물명(제조사:제품명)	특징	주용도
N N ' b i s (2-hydroxyethyl) aminomethyl phosphonate (Akzo:FYROL 6)	가수분해에 대해 강하다. 점도 낮고 폴리를 축매와 잘 섞이기 때문에 사용 쉽다.	벽이나 지붕에 쓰이는 절연용 강화 우레탄 폼
Hoechst:EXOLIT 413	유연성 폼에 쓰이는 폴리에틸렌 난연재료	유럽에서 자동차 시트에 쓰임
Akzo:FYROL 51	말단 수산화기로 인해 아미노플라스트, 페놀 수지, 폴리우레탄 등에 쉽게 도입	자동차의 종이 공기여과관, 커튼용 직물의 코팅(영국과 캐나다의 안전기준에 부합)

할로겐화합물이 주로 기체상 반응에서 효과적인데 반해 인계 난연제는 고체상의 반응에서 우수한 난연 효과를 나타내며 특히 산소를 다량 함유하는 플라스틱에 효과가 있다. 인계 난연제는 먼저 열 분해에 의해 폴리인산이 생성되고 이것은 에스테르화 및 탈수소화 하여 숯을 생성하며 이렇게 생성된 숯이 산소와 열을 차단하게 된다. 비휘발성 고분자인 폴리인산은 탄소층을 형성시켜 산소 및 잠열을 차단시켜 열분해반응을 감소시키는 효과가 있다. 또한 포스핀(Phosphine)과 같은 물질을 폴리인산에 첨가 시 숯 형성에 도움을 주는데 이는 탄소가 산화되어 일산화탄소 및 이산화탄소가 생성되는 것을 방지하여 이로 인하여 Afterglow가 감소하게 된다.

인을 함유하는 난연제는 적인, Phosphate, Phosphine oxide, Phosphine oxide diol, Phosphite, Phosphonate 등이 있다. 적인의 경우 난연제 자체의 적색 색상으로 인하여 화합물이 적색을 띠고 이로 인하여 사용이 제한적이다. 적인은 독성이 없고 열적으로 안정하나 물과 접촉하는 경우 독성이 강하고 밀폐된 공간에서 폭발 위험이 있는 Phosphine 가스를 방출하므로 주의를 요한다.

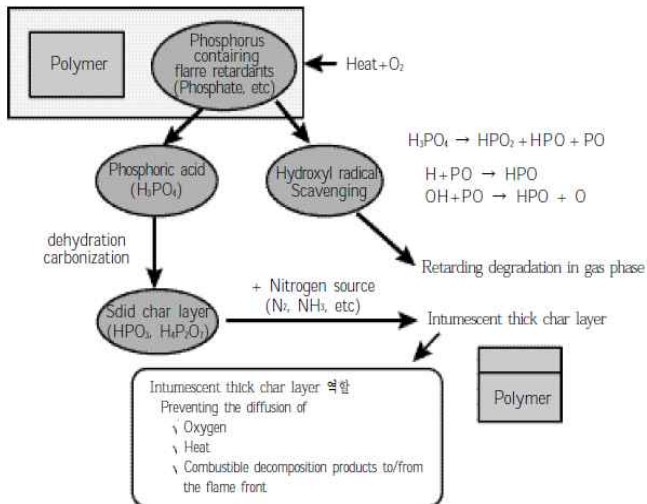
현재는 인을 삼수산화알루미늄, TiO₂ 및 Ni, Zn 등의 금속화합물로 표면 처리된 제품과 마스터 배치 제품이 작업상 안전하여 주로 사용된다. 인산에스테르(Phosphate) 난연제에는 모노머 형태의 Trialkyl phosphate, Alkyldiaryl phosphate, Triaryl phosphate 가 있고 올리고머 형태의 Resorcinol bisphenyl phosphate (RDP)가 있다. 인계 난연 메커니즘을 보면 다음과 같다.

열분해에 의해 인산 메타인산 폴리메타 인산을 생성해, 인산 층에 의한 보호 층의 형성과 폴리메타 인산에 의한 탈수작용으로 생성된 char에 의한 차단 효과가 주로 작용한다.



주로 고상에서 효과를 나타내지만, 기상에서도 H원자를 H₂로서 안정화시킨다.

<인계 난연 메카니즘>



4) 멜라민계 난연제

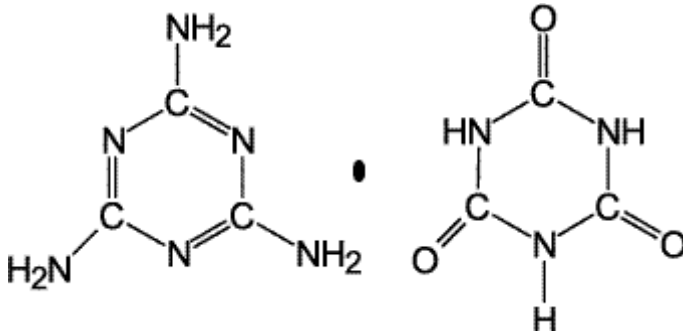
할로젠계 대체 난연제로서 새로운 난연제 개발의 요구가 증가함에 따라 인계, 무기계와 더불어 주로 서유럽에서 사용량이 증가하고 있다. 할로젠계보다 독성이 적으며, 취급이 용이한 특성이 있다. 특히, 멜라민을 함유한 연질 폴리우레탄 폼 제품의 열분해 시 독성기체의 발생이 없으며, 다른 난연제보다 연기의 발생이 적다. EPA는, 멜라민은 환경에 대한 독성의 위험 정도가 낮으며, 인간의 건강 및 환경에 역행하는 영향을 주는 증거가 없다는 연구결과를 발표하였다. 따라서 멜라민은 독성화학물질의 분류인 S A R A의 Title III. 313 조항에 포함되지 않는다.

멜라민계 난연제의 우선 적용 가능성이 있는 분야로는, 대표적으로 나일론, 폴리우레탄 등이 있으며, 에폭시, 폴리에스테르, PBT, 폴리프로필렌 등도 가능성이 제시되고 있다. 현재 국내에서는 나일론의 일부용도에 난연제로 멜라민 시아누레이트(melamine cyanurate : MC)가 사용되고 있으며, 다른 분야에서는 멜라민계 난연제에 대한 정보 부족으로 최근에는 적용 실험이 시도되고 있는 상황이다. 대표적인 난연제인 멜라민 시아누레이트는 다음과 같은 특징이 있다.

- 열안정성이 우수하다. (weight loss %)
 - TGA isotherm 275 ~0.40
 - TGA isotherm 300 ~ 0.75
- 물에 대한 용해성이 낮다.($< 0.01\text{g}/100\text{ml}$)
- 사용 중 혹은 화재 시에도 독성이 없다.

- 취급이 용이하다.
- 가공이 용이하다(compounding, molding).
- 열적, 화학적으로 안정하다.
- 리사이클이 쉽다.

<멜라민 시아누레이트의 구조>



포스페이트계로는 멜라민 포스페이트, 디멜라민 포스페이트, 멜라민 파이로포스페이트의 세 가지가 상용화되어 있는데, 잘게 잘라져 있는 고체로서 코팅이나 열가소성 수지에 분산시키는 데 적절하며, 최근에는 폴리올레핀에도 쓰이고 있다. 지금까지의 연구결과로는 열이 가해지면 멜라민이 분해되면서 멜라민과 인산이 각각 응축되며, 난연 작용은 주로 흡열 반응 과정과 응축 상에서의 메커니즘 등에 기인하는 것으로 알려져 있다.

〈멜라민계 난연재의 난연 메카니즘〉

난연 메카니즘	멜라민	멜라민 시아누레이트	멜라민 포스페이트
Affect degradation reactions	Y	Y	Y
Heat Sink	Y	Y	Y
Inert Gases	Y	Y	Y
Char formation			Y
Intumescence			Y
Heat Insulation			Y
Heat transfer (Dripping)		Y	

5) 난연성 나노복합체에 의한 난연 기술

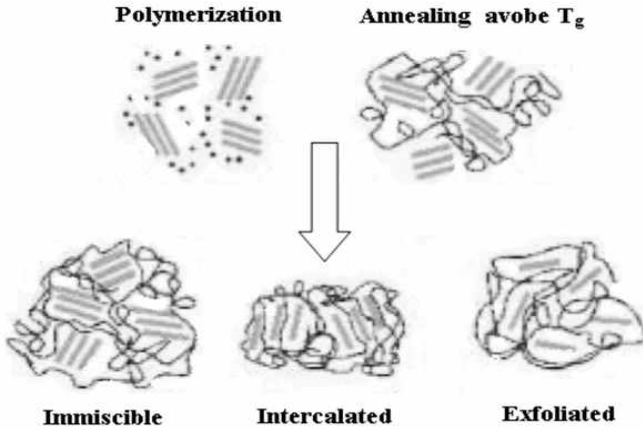
고분자 재료는 산업적 활용도가 매우 높은 데 반해, 열과 빛 등에 취약한 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해 불연성의 나노 입자, 휘스커, 섬유 등 제2상을 기지 상에 분산시키거나 기지 상에 섬유조직을 성장시켜 복합재료를 만들기도 한다. 아직은 Al_2O_3 , Si_3N_4 등 제한적이지만 지속적인 연구가 이루어지고 있다.

〈불연성 첨가제의 종류〉

형 태	B e a d	L a y e r	F i b e r
첨 가 제	Calcium Carbonate Barium Sulphate Silica China Clays Diatomaceous Earths Expanded Silica Talc Aluminium Hydroxide Melamine	Suzolite Mika Wollastonite Aluminium flake Glass flake	Milled glass fiber Chopped glass fiber Aramid fiber Carbon(pan) fiber Alumina fiber Chopped stained fiber Aluminium coated glass fiber Calcium sulfate whisker fiber

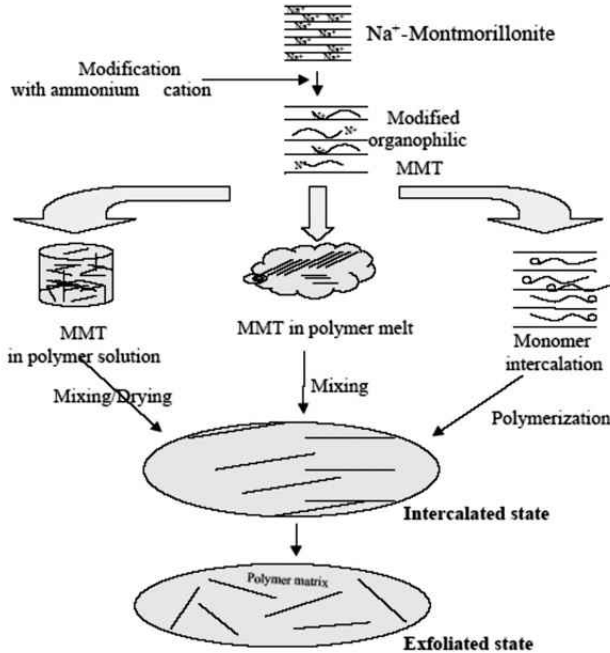
복합재료는 고온에서의 물성 저하나 치밀화의 어려움, 입계 불순물에 의한 물상 저하 등의 문제가 많다. 따라서 미세한 입자를 분산시킨 나노 복합재료가 파괴강도와 인성, 고온 물성 등에서 우수한 특징을 보이고 있다. 그러나 아직 치밀화가 어려우며 자현성이 적고, 대량생산의 어려움, 형상의 제한 등의 한계점이 있다.

〈나노복합재료의 제조형태에 따른 분류〉



이외에도 중횡비가 큰 입자를 표면처리 및 층간 삽입 방법으로 첨가하는 방법이 있으나 이 역시 치밀화가 어렵다는 문제점이 있다. 따라서 소결 중에 긴 형태의 입자를 생성시켜 물성을 증가시키는 in-situ toughening 방법이 여러 분야에서 연구되고 있다. 이러한 나노 복합재료는 포장재, 자동차, 산업용품, 생활용품 등에서 다양하게 사용된다.

〈불연성 첨가제를 이용한 나노복합재료
제조과정〉



6) 기타 난연제에 의한 난연 기술

그 외에도 최근 연구되고 있는 난연제 및 난연 메커니즘은 다음과 같다.

(가) 실리콘 고분자에 의한 난연화

SiO₂유기화합물(fumed) 연소 → SiC, CO, CO₂, H₂O

(나) Pt 화합물에 의한 실리콘 고무의 난연화

(다) 페로센, 유기산(푸마르산, 말레인산 등)에 의한 난연화, 저발

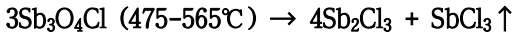
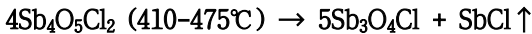
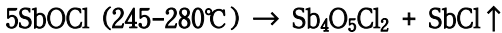
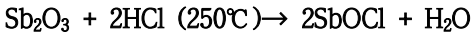
연화

(라) 트리아진, 멜라민시아누레이트, 구아니진 화합물에 의한 난연화

(마) CuO, Cu₂O에 의한 저HCN 가스화

(5) 난연제 간의 시너지 효과

난연제를 복합적으로 사용할 경우 시너지 효과는 수화금속화합물과 할로젠과의 시너지효과, 수산화 금속화합물과 인과의 시너지효과, 인과 할로젠과의 시너지 효과 등 다양하게 존재한다. 대표적인 시너지 효과로서, 삼산화안티몬(오산화안티몬)과 할로젠이 반응해 다음과 같이 SbOCl, SbCl₃를 발생시킨다.



여기에서, SbCl은 HCl을 생성해 라디칼 트랩 효과를 나타내며, SbCl₃도 무거운 기체로서 산소의 차폐 효과를 나타내며, SbOCl은 탈수 탄화작용을 발휘한다. 또한, 금속산화물이 SbOCl의 TGA 거동을 변화시키는데, CaO, ZnO의 경우 SbOCl의 TGA 거동을 25-50°C 고온 쪽으로 이동시키고, CuO, Fe₂O₃, TiO₂의 경우는 30-100°C 저온 쪽으로 이동시킨다. Sb/Cl의 적정비는 1 : 3의 부근에 존재한다. 인과 할로젠의 상승 효과로는 기상에서 효과가 있는 할로젠과

고상에서 효과가 있는 인이 효율적으로 균형을 이루어 뛰어난 효과를 나타낸다. 할로젠화 인과 옥시할라이드가 생성되어, 자유 라디칼의 트랩 효과를 나타내고, HX보다 무겁기 때문에 계의 가운데에서 장시간 체류하며, 반응의 기회가 높다. 특히 할로젠화 인은 분자량이 높고 무겁기 때문에 O₂의 차단 효과가 크다.

(6) 난연 상승제의 첨가

1) 실리콘이 포함된 첨가제

열가소성 또는 열경화성 폴리머에 실리콘계 첨가제 1~5% 첨가 시 난연 상승효과가 있다. 실리콘계 첨가제는 열 방출, 일산화탄소와 같은 유독성 기체 및 연기의 방출을 감소시킨다.

2) P/Br 화합물

PC/PBT(2:1)에 적용한 결과 우수한 난연 효과가 있다고 하며 각각의 플라스틱이 UL 94 V-0의 난연성을 나타내기 위해서는 12~13%의 난연제가 필요하나 P/Br 화합물의 경우에는 6~7%만으로도 난연성 부여가 가능하다.

3) 브롬화아연

경질 PVC에 브롬화아연(30phr) 및 Aluminum trihydrate(5phr) 첨가 시 연기의 발생을 현저히 감소시킬 수 있다고 한다. 이 경우 최대 연기발생 밀도를 563에서 285로 낮출 수 있다.

4) 염소계 난연 상승제

염소계 치환족 화합물을 플라스틱에 첨가시 물리적 성질 및 전기적 성질이 향상된다. 이 경우 브롬화아연과 산화암모늄을 동시에 첨가 시 22%의 난연제가 필요하며 브롬화아연 및 산화철을 사용하는 경우 15% 투입으로 UL 94 V-0의 난연 효과가 발현된다.

5) 인계 난연 상승제

폴리아미드 및 PBT에 페놀수지를 동시에 사용 시 1/16"에서 UL 94 V-0의 난연성을 나타낸다. 적인 및 페놀 수지의 사용은 400℃ 이상에서 분해가 되는 플라스틱에 적합하며 1/16" V-0의 난연성을 갖는다고 한다. 기타 Arkyl amine phosphate의 경우 추가적인 첨가제 없이 사용하여 PP, PE, Ethylene vinyl acetate copolymer 및 스티렌계 플라스틱에 적합하다.

6) 멜라민계 화합물

PC/PBT(2:1)에 적용한 결과 우수한 난연 효과가 있다고 하며 각각의 플라스틱이 UL 94 V-0의 난연성을 나타내기 위해서는 12~13%의 난연제가 필요하나 P/Br 화합물의 경우에는 6~7%만으로도 난연성 부여가 가능하다.

(7) 난연 기술의 최근 동향

1) 시대변화

난연재료는 사회적으로 가치가 매우 높은 것이다. 여전히 난연성을 갖지 않는 섬유로 인해 많은 인명을 잃고 있는 사회에서 관련한 안정성에 대한 요구가 높아지고 있는 가운데 특히 유럽에서는 난연재료의 요구가 더욱 높다.

환경에 미치는 난연제 및 난연재료, 난연재료를 사용한 성형품의 과제는 3가지로 분류된다.

첫째는 난연재료를 사용한 성형품의 폐기연구다. 폐기연구는 또 3가지로 분류된다. 하나는 폐기된 재료로부터 장기 난연제의 유실에 의한 환경에 미치는 영향에 대한 연구이고 둘째는 난연재료를 포함한 유기폐기물의 소각연구, 세번째는 유기재료의 리사이클(재활용) 문제다. 폐기물 처리 설비에서 유기폐기물은 매립되어 있지만 성형체가 풍화한 지하수 등에 난연제가 흘러 들어갈 가능성이 있다. 이 영향을 적게 하기 위해서는 쉽게 분해해 인체에 무해한 화합물로 전환해야 하지만 일부의 할로겐화 난연제는 안정성이 높

고 성형체 본체보다 환경에 의한 분해성은 작아 해결이 쉽지 않을 것으로 보인다.

소각처리 연구 분야에서 이미 PVC의 소각연구가 활발히 진행되고 있듯이 난연재료에 소각물 전체의 연소가 방해되는 일도 있고 산성 가스의 발생에 의해 소각로가 파손되는 경우도 있다. 현재 폐기물 소각로의 유기재료 관계의 쓰레기는 평균적으로 약 50%의 지류와 40%의 가정쓰레기, 플라스틱류는 10%밖에 지나지 않고 플라스틱 중 난연재료는 100만톤 정도를 보였다. 한편, 소각로의 설계에는 플라스틱은 단위 중량당 연소 엔탈피가 높아 오히려 연소를 방해하는 첨가가 필요하다.

유기재료의 리사이클 연구 분야에는 폐기된 유기재료를 촉매를 이용한 로에서 고온으로 분해시켜 방향족 화합물 등의 유용한 화학공업 원료로 환원시키는 연구가 진행되고 있다. 이 연구에는 PVC에서 염산 및 다이옥신 유사화합물의 생성이 주요 과제이다.

PVC를 포함한 유기폐기물 재료를 세밀히 분해하는 것도 보고되고 있지만 PVC처럼 구조가 특이한 재료라고 한다면 할로젠화 탄화수소의 난연재를 포함한 재료의 경우에는 그 구조가 다르기 때문에 특정 촉매가 유효하다고는 볼 수 없고 연구는 복잡하지 않을 것이다.

매립, 소각 및 폐기물을 제외한 인체건강에 문제를 일으키는 것은 할로젠 화합물계에서 발생하는 다이옥신류다. 다이옥신 유사화합물의 직접적인 폐기는 원래 다이옥신에 변화가 일어날 가능성이 있는 화합물의 폐기, 소각은 충분히 주의되고 있지만 다이옥신류 축적은 점점 위험수위에 이르고 있다. 향후 제품을 최종처리 하는데 있어 사회적 문제에 대해 업체들의 책임을 묻는 범위가 넓어져

난연재 및 난연재료에 대해서는 구체적인 데이터를 가지는 업체들이 우위에 서게 된다.

2) 규제상황

이상과 같이 향후 업체들은 규제에 따를 수밖에 없다는 수동적 자세에서 보다 적극적인 태도로 대응할 필요가 있다. 또 현재 유럽의 폐기물규제도 현실에 주목할 필요가 있다. 지난 73년에 본격적인 규제법이 제정된 이래 여러 가지 법체계가 정비되었고 특히 96년 ISO 14001에 완성을 보았다. 프랑스도 독일과 비슷한 보조로 폐기물처리 법률을 성립했다. 프랑스는 독일처럼 법률체계를 전체적으로 정비하지는 않고 폐기물에 세금을 부과해 규제를 강화하는 것이 목적이다.

3) 난연성의 관심 대상 변화

가) 대상재료의 변화

산업구조 변화로 난연재료에 대한 요구가 변화하고 있다. 건설, 가구, 수송기기, 가전, 전자부품이 주체인 난연재료 개발도 향후에는 급속히 통신정보관련 분야에 진출될 것으로 보인다. 이에 따라 안정성, 절연성, 저유전율 등의 새로운 특성이 요구된다. 이와 같이 난연성을 필요로 하는 대상재료가 시대와 함께 변화했다. 일본은 특히, 전자기기의 기술이 발전하면서 텔레비전, 비디오 등의 가정제품에서 프린터, OA제품, 통신기기 등에 사용되는 성형체의 난연

성을 중요시하고 있는 상황이다.

나) 착화성 연구

난연성이라고 해도 착화성, 연소계속성, 연소성, 발연성, 환경성 등 많은 항목이 있지만 그 중 착화성, 발연성의 중요성이 높아지고 있다. 특히 미국에는 화염자체의 위험성을 감소하는 상태에서 착화성이 주목을 받고 있고 착화하기 어려운 재료를 추구하고 있다. 콘칼로리메타는 최근 들어 이용가치가 명확한 기기이다. 특히 IDT(착화지연시간), RHR(열방사속도)등 연소의 기본적인 수치를 정확히 얻을 수 있으며, CHF(착화임계연류)를 정량적으로 추구할 수 있다. $1/IDT$ 는 그 재료가 착화에 필요한 최저 열량이고 수점의 측정을 행해 외부에서 삽입해 구할 수 있다. 이전 평가에는 유사한 난연성을 갖는 재료에도 착화점이 매우 다르다는 것을 알 수 있었고, 또한 발연성도 향후 연구 과제로 그 중요성이 증가할 것으로 전망되지만 이 분야에서는 마그네슘계의 난연재가 널리 알려져 있고 인계 화합물에 안티몬, 아연을 더한 난연재를 배합한 것이 연구, 보고되고 있다.

다) 제품 신뢰성의 향상

기본적으로 난연재는 보다 불안정한 화합물일수록 난연성이 우수하다. 활성화 에너지가 유사하면 연소온도에서 재빨리 분해하는 화합물은 실온에도 보다 빠르게 분해한다. 예를 들면 연소 시 난연재의 분해 활성화 에너지가 100KJ/mol 인 경우에는 연소 시 분

해의 반감기를 1msec로 실온에서 사용하는 재료의 안정성은 약 2년이고 반대로 재료의 난연재 분해가 충분하지 않고 연소 시에 확산율이 빠른 경우에는 제품의 신뢰성은 1sec이하로 된다. 이러한 점에서 난연재료 및 이를 사용한 성형체의 신뢰성을 향상시키는 것은 실온에 안정성이 높고 재료에 잘 분산해 난연 시 확산할 필요가 없다.

할로젠 화합물은 안정성과 난연성과의 관계가 확인되고 있고 향후 연구과제이다. TPP, CDP와 같은 단량체는 300~400℃의 범위에 있고 이중체인 BBC, RBP 등은 700~800℃의 온도범위에 위치한다. 성형시 안정성 면에서 300~400℃의 중량감소 온도와 700~800℃의 온도에는 결정적인 차이가 있다. 곧 유기인계 화합물은 예를 들면 분자량이 적은 TPP가 고온에서 안정성이 충분하지 않다. 또 성형시 안정성, 신뢰성은 TGA측정과 같이 단순한 열안정성만으로는 판단할 수 없다. 향후 이러한 난연재 자체의 안정성이 높고 제품의 신뢰성을 향상시킬 수 있는 난연재가 개발되리라 생각된다.

재료로서 난연재료의 장래는 밝다. 이는 사회가 보다 안전한 재료를 요구하기 있고, 화염의 위험을 최소한 적게 하고 화염에 의한 사망자를 감소시키는 것은 매우 중요하기 때문이다. 이러한 의미에서 75개 업체가 넘는 일본 난연재 업체가 치열한 경쟁을 벌이고 있다. 그러나 동시에 환경연구가 보다 중요시되고 이를 반영한 제품의 판매가 중요하다. 여기에는 난연재 업체뿐 아니라 수지업체, 성형사이드, 전자·전기기기 업체를 중심으로 한 재료 사용자가 결속할 필요가 있다.

4. 규격 및 시험

(1) 규격

난연 시험 방법에는 산소지수 측정, 연소속도, 연소시간 및 연기발생 정도를 측정하는 방법이 있다. 각국은 자국의 규격을 가지고 있거나 세계적으로 통용되는 UL(Underwriters Laboratories) 방법을 사용하고 있다. UL은 독립적이고 비영리단체로서 안전에 대한 표준을 제정하거나 시험을 하는 기관이다. 여기서는 가장 많이 사용되어지는 수직시험과 5V 시험 및 산소지수에 대하여 소개하고 기타 각국의 규격에 대해서는 아래의 표에 간략히 기술한다.

	전기·전자 부품		건축분야		자동차, 선박, 비행기	
미국	UL 746 UL 1270 UL 1410 UL 94 UL 94t	플라스틱 재료, 음향 기기, TV 플라스틱, 연소 시험, 사무기기	ASTM E8484 ASTM E119 ASTM 2843	연소성 연소성 연기 발생 측정	FMVSS FAR SOLAS(1974) ASTM E162	자동차, 내장재, 항공기, 내장재, 선박, 방화구조, Transit vehicle 용
캐나다	CSAC 22.2	Canadian electronic code part II	ULC-CAN4S-101-M82 ULC-S102-M83	건축재내화시험, 표면연소시험	SOLAS	선박 방화구조

독일	VIDEO 304 VIDEO 470 VIDEO 471	Part 1 Part 2 Part 3	D I N 4102 D I N 18230 D I N 18231	비닐 재료 내화성 공장 건물 내화성 건축 구조 내화성	DIN534 38 p3 SCH SV part D I N 5510 F A R part 23	Lufthansa 항공기용 내장제 선박용 재료 차량 내화성 항공기용 재료
영국	BS-738 I E C 707	연소 시험 인화 온도	BS 876 part4 part 7 part 11 BS 2782	불연 재료 시험 연소 표면 연소 발생 시험 열 시험 플라 스틱 시험	BS 6583 SOLAS	차량 산박용
일본	UL94, UL74 6D, UL44, UL62, JIS C3004 IEEE std38 3, UL14 10, UL12 70	플라스틱 연소 시험 Molded or fabricate d parts 전선, 케이블 TV 음향기기	J I S A1321, J I S A9511	건설성 고 시 호 1231	JISD1201 FMVSS 302	자동차, 내장제

(2) 시험

1) 산소지수(Oxygen index)

연소가 지속되기 위해서는 산소가 필요하므로 연소 시 필요한 산

소량을 측정하면 각종 플라스틱의 연소성을 알 수 있다. 각종 플라스틱의 산소지수는 다음과 같다.

플라스틱	산소지수	플라스틱	산소지수
ACETAL	14.9	PET	20.6
PMMA	17.3	PPO/HIPS	24.3
PE	17.4	NYLON	24.3
PP	17.4	PC	24.9
PS	17.8	PVC	45.0
HIPS	18.2	AS	18.8
SAN	19.1		

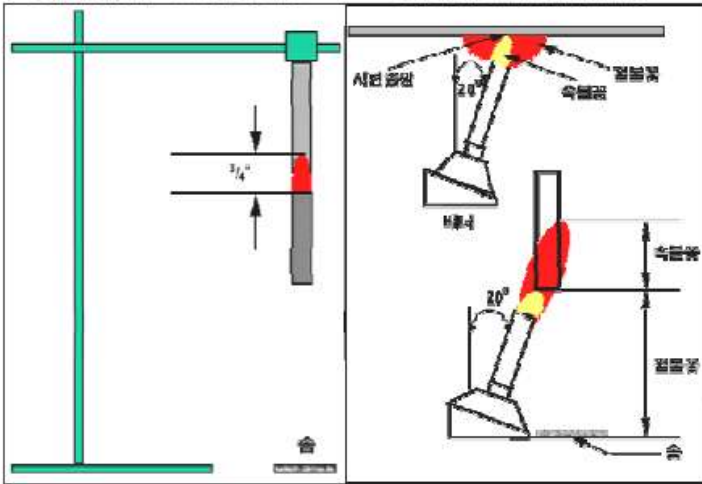
위에서 나타난 산소지수는 플라스틱의 연소 특징을 나타내지만 다음에서 언급하게 될 UL-94 난연도와는 다소 차이가 있다. 각종 플라스틱의 난연성은 사용 난연재의 양이 증가할 때마다 산소지수도 증가하는 경향을 나타내지만 UL-94 난연은 어느 정도의 난연재의 함량이 존재하여야만 난연성이 발현되는 점이 산소지수와는 차이가 있다.

2) UL-94 수직 난연성 시험(Vertical flammability test)

상업적으로 가장 많이 사용되는 UL-94에는 수평시험과 수직시험이 있으며 그림과 같은 형태로 시험하며 그 연소시간, 불꽃의 낙하 및 불뚱(Afterglowing) 소화시간으로 등급을 판정한다. 불뚱이란 불꽃은 존재하지 않으나 끝부분에 빨간색 형태로 빛을 발하는 것

을 말한다. 예를 들면 성냥불을 끄고 나서 끝 부분에 남은 빛을 말하는 것이다.

<UL-94 수직 난연성 시험 모식도>



a. 시험시편의 규격 및 실험방법 - 시편의 제원 : 5" × 1/2" × 두께, 5개의 시편을 사용한다.

- 불꽃 : 메탄가스 파란색 단일 불꽃, 높이 3/4"

-시험방법 : 시편에 10초간 불꽃을 접촉한 후 불꽃을 제거하고 시편의 불이 꺼진 후 다시 10초간 접촉시킨 후 불꽃을 다시 제거하는 방법

b. 난연 등급 판정

비율	각 시편의 1, 2차 연소시간과 불뚱소화시간의 합	5개 시편의 1, 2차 연소시간의 총합	불꽃의 낙하로 인한 숨 인화여부
V-0	10초 이내	50초 이내	없어야 함
V-1	30초 이내	250초 이내	없어야 함
V-2	30초 이내	250초 이내	없어야 함

(3) 규제

1) 규제의 경과

최근 새로운 난연재의 개발은 환경 문제에 대한 연구를 우선으로 하고 있으며, 당초부터 환경문제를 우선시하는 그 자체가 난연재의 급격한 변화를 의미한다고 할 수 있다. 불과 수년전만 하더라도 새로운 난연화 방법 및 보다 저렴한 난연재 생산이 주된 연구 과제였으나 현재는 환경 친화적이지 않으면 성능이 아무리 우수해도 소용이 없어지고 있다.¹⁾

1) www.cischem.com/chemical_report/cr_74/cr74_34.asp

〈난연재 규제의 동향〉

연대	주요 난연 규제의 동향
1970	<ul style="list-style-type: none"> · UL492로부터 UL1270, UL1410으로 분할 · IEEE 원자력 케이블의 규격화 · BAM (블루 엔젤 마크) 지정
1980	<ul style="list-style-type: none"> · UL 규격에 EMI 규제 도입 · UL과 CSA 상호 승인 제도 · 전기취급법에 IEC 규격 추가 · NTT, 비할로겐 난연통신 케이블 규격 제정 · CSA 재료 등록 제도 발족
1990	<ul style="list-style-type: none"> · UL의 캐나다용 인정 제도 · BAM 에코라벨 규제 강화 · 다이옥신 관련 법안 독일 · TCO-95 (복사기, 컴퓨터, 프린터) 규제 · 연방회의 승인 · White Swan(북유럽 5개국) 에코라벨 규제 · 일본 S마크 제도 발족 · JCS, 에코 케이블 규격 제정
2000	<ul style="list-style-type: none"> · 유해성 데이터의 축적에 의한 에코라벨의 규격치 재검토 · 리사이클의 규격 도입 · 난연성 평가 방법의 진보와 규격 도입 · 제품별 국제규격 통합 추진(ISO, UL, CSA, IEC, JIS) · 에콜로지컬 제품 규격의 증가와 용도별 사용 구분 방법의 규격화

2) 최근 국제적 동향²⁾

2) 青木 正光, “難燃規制の動向-環境安全規制と製品の難燃規制-”, 「工業材料(日

소비자의 안전을 위해 최종 제품의 제품 안전 관점에서 전자기기 하나의 발연 및 발화에 이르는 경우를 가정하여 연소되기 쉬운 플라스틱 등에 대한 난연화 대책이 실시되고 있다. 난연제는 난연화에 효과가 있지만 종류에 따라서는 환경에 부하를 줄일 뿐만 아니라 인체에 대해서 축적성이 있는 것으로 판명되고 있다. 더욱이 난연제가 광범위한 자연계로부터 검출됨으로써 문제 제기가 되어 규제 대상으로 되고 있다. 지역 및 국가별 난연 규제의 경위는 다음과 같다.

- 유럽의 난연제 규제: 독일의 녹색당 및 블루엔젤, 북유럽의 노르딕스완, 오스트리아 등은 가전제품의 폐기 시에 저온으로 소각처분을 하면 사용된 난연제의 종류(특정 브롬계 난연제)에 따라서는 독성이 강한 브롬계 다이옥신이나 푸란이 발생한다는 지적과 함께 특정물질의 사용 금지를 제시하였다. 이후 유해물질의 사용제한에 관해서는 EU의 WEEE(전기전자제품 폐기지침; 2005년 8월 13일부) 및 RoHS(특정유해물질 사용제한 지침; 2006년 7월1일부) 지침이 시행되었다.

- 유해물질의 사용제한은 납, 수은, 카드뮴, 6가 크롬, 폴리브로모비페닐(PBB), 폴리브로모디페닐에테르(PBDE)의 6개 물질이 대상이다.
- EU의 현행 RoHS 지침은 시행된 지 이미 상당 기간이 경과되었기 때문에 「확대 RoHS 지령」이 검토되었다. 기존 6개의 사용제한 물질에 더하여 2008년 12월 3일에 추가가 제안된 4개 물

本) , 59(10),2011, pp.25~31

질(헥사브로모시클로도데칸(HBCD), 비스(2-에틸헥실)프탈산(DEHP), 부틸벤질프탈산(BBP), 디부틸프탈산(DBP))은 2015년까지 우선 추가검토물질로 보류되었다.

- **미국의 난연제 규제:** 미국은 화재사고 방지의 관점에서 난연화를 위해 난연제가 사용되어 화재 예방에 기여하였다. 난연제 중에는 특정브롬계 난연제인 PBB나 PBDE가 산업계에서 사용되었다. 그런데 1973년에 미국 미시건주에서 가축사료에 혼입된 PBB에 의해서 대량의 소, 돼지, 양, 닭 등이 폐사하고 특히 모유를 통해서 유아에게 축적되는 것이 확인되어 문제가 되었다.

- 또한 PBDE에는 penta-BDE, octa-BDE, deca-BDE의 3종류의 난연제가 있으며 모유를 통해서 유아에의 축적성이 판명됨에 따라 2004년부터 점차적으로 사용이 규제되었다.
- 특히 Maine주는 2010년부터 테트라브로모비스페놀A(TBBPA)와 헥사브로모시클로도데칸(HBCD)의 사용금지안이 공표되었다.

- **REACH(신화학물질 관리제도) 규칙:** 이 제도는 지금까지 각각으로 존재하고 있는 화학물질관리 규제내용을 통합하여 포괄적인 위험관리를 추진함과 동시에 인간의 건강과 환경보호, 유럽 화학 산업의 경쟁력 유지향상 등을 목적으로 EU에서 책정한 것이며 연간 제조 또는 수입량이 1톤 이상의 화학물질을 대상으로 종합적인 등록, 평가, 인가, 제한하는 제도로 농약이나 의약품은 규제 대상에서 제외된다.

- 유럽으로 화학 물질이나 성형품을 수출하는 기업은 REACH 규칙의 내용을 이해한 대응이 필요하다. 연간 1톤 이상을 사용하

는 화학물질에 대해서는 안전성 평가가 의무화되며 3~11년 이내에 화학물질 정보의 등록이 필요하다. 미등록의 화학물질을 함유한 제품은 EU에서는 향후 판매할 수 없도록 한 화학물질 규칙이다.

· REACH 규칙의 고위험성 물질(SVHC)은 2008년 6월부터 5차에 걸쳐 순차적으로 공표되었으며 인터넷에 의한 의견공모가 실시되어 현 단계에는 대상물질이 53개 물질이다. 향후 SVHC 대상 물질은 점진적으로 추가될 전망이다.

제품안전 관점에서 전자기기에 의해 발연·발화되는 경우에 화재를 방지할 목적으로 타기 쉬운 플라스틱 등에 난연재 등을 적용하는 난연화 대책이 실시된다. 앞에서 기술한 바와 같이 텔레비전의 화재사고에 의해서 발단된 제품에 대한 안전대책으로서 난연성 시험의 개선과 함께 난연 레벨이 UL 94에는 HB<V-2<V-1<V-0<5V의 순으로 높은 레벨이 규정되어 있으며 시장에서는 V-0 레벨이 통용되고 있다. V-0레벨의 난연성을 확보하기 위해서는 할로젠계 난연재, 인계 난연재, 무기계 난연재 등을 병용한 다양한 난연화 기술이 구사된다.

한편, 최종제품의 안전규격 규정에는 재료나 프린트 배선판에 대한 난연성 레벨로서 대부분 V-1 레벨이 요구되고 있다. 전자기기의 안전성 부여를 위한 인클로저(enclosures)에는 방화용 인클로저, 기계적 강도를 유지하기 위한 인클로저, 감전방지용 인클로저의 3가지 기능역할이 있다.

- 방화용의 인클로저는 기기 내로부터의 화염확산을 최소한으로 억제하는 기기의 일부이기 때문에 난연성 요구가 엄격하여 V-0

이상의 5V급 난연성이 요구되는 경우가 있다. 그 이외에 예를 들면, 최종제품에서 프린트 배선판의 난연성 요구는 V-1 레벨이다. V-1 레벨의 난연성으로도 충분함에도 불구하고 시장경쟁 원리도 작용하여 어느새 V-0 레벨이 시장에서 정착되고 있는 실정이다.

- 난연재를 도입함으로써 플라스틱의 난연성 부여는 물론이지만 플라스틱 고유의 특성인 전기특성, 기계특성, 물리특성, 화학특성을 저하시키지 않고 유지시키는 것이 난연화 기술의 과제이다. 장기 열화시험 결과를 보면 난연성 레벨 V-0의 재료는 난연화하지 않은 재료에 비교하여 플라스틱의 여러 특성이 떨어지는 경향이 있다.

21세기는 환경조화를 고려하는 것이 점점 더 중요시되고 있다. 이러한 의미에서는 과잉의 제품안전대책은 환경에의 부하를 가중시키는 것이므로 재검토할 필요가 있다. 시장에서 V-0 레벨이 정착되고 있기 때문에 최종제품의 안전규격 요구치를 조사하지 않은 상태로 고정개념으로 결정될 것이 아니라 난연성의 레벨과 제품안전의 관계를 보다 명확히 하고 환경측면을 가미하여 결정되어야 한다.

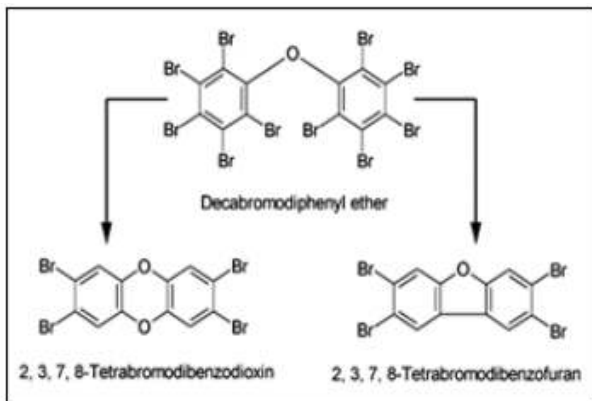
3) 규제 대상

할로젠계 난연재 연소 시 발생하는 맹독성 발암물질인 다이옥신 및 퓨란에 대하여 규제 움직임이 있다. 난연재 규제 문제는 1985년 독일의 녹색당에 의해 본격화되었으며 일부 CI계 난연재 규제

로부터 시작되어 브롬계 난연제까지 거론되고 있다. 유럽은 유럽의 통합에 따라 많은 논란이 되고 있으며, 일부 국가에서는 법적 규제를 실시하거나 실시 예정에 있다.

유럽의회는 경우 난연제 제조회사의 요청에 따라 5년간 결정을 유보하였으며 네덜란드는 1994년 초 Polybrominated diphenyl ether(PBDPE or PBDPO) 인 Deca, Octa, Penta의 사용을 일절 금지시켰다. 독일의 경우 1994년 7월 German Chemicals Banning Ordinance에 기존 규제 대상인 염소계 다이옥신 및 퓨란을 추가하기로 결정하여 일부 할로젠계 난연제의 제조 및 사용에 제약을 받게 되었다. 미국은 1994년말 EPA(미환경보호국) 보고서에 할로젠계 화합물 폐기시 다이옥신이 발생한다고 발표하여 조만간 법 제정이 있을 것으로 예상된다. 현재까지 난연제의 발암물질 발생에 대해서는 기본적으로 일부 Set maker가 자율규제를 시행하고 있고 특히 수출 모델의 경우 Grade 선정에 주의가 필요하다.

<맹독성 물질인 다이옥신과 퓨란 생성 메커니즘>



EU는 모든 브롬계 및 염소계 난연제가 포함된 전기전자 장비에 기존 EU 전기전자제품 유해물질 제한 지침(RoHS, Restriction of the use of Hazardous Substances in EEE)에서 사용을 제한하고 있던 6가지 물질 이외에 PVC등 7가지 물질에 대한 사용을 제한한다. 본 제안에 포함된 물질은 Brominated flame retardants, Chlorinated flame retardants, Polyvinylchloride (PVC), Chlorinated plasticisers, Bis(2-ethylhexyl) phthalate (DEHP), Butyl benzyl phthalate(BBP), Dibutylphthalate (DBP)으로 총 7가지이며, 이들 최대 허용 농도치를 각각 0.1%로 제한하였다. 새로운 제안은 검토 과정이 끝난 후 제조업체들에게 예외 사항 적용 등 준비에 3년 반의 유예 기간을 거쳐 적용된다.

2009년 11월18일 개최된 EU 의회 친환경 전자제품 행사에서 추가적 금지 제안은 Öko Institute에서 지난 2008년 발표한 RoHS 지침에 추가적인 물질 제한을 권고한 사항과 일치한다고 밝혔으며, 덧붙여 대규모 전기전자 회사들이 대부분 이미 자사 제품에 할로젠화 난연제 물질 및 PVC 사용을 단계적으로 축소시키고 있다고 밝혔다.

Sony Ericsson Mobile은 휴대전화 산업이 이미 브롬과 PVC를 사용하지 않고 있으며, 이러한 물질들을 금지하는 법이 대체 물질을 더욱 신속하고 저렴한 가격으로 만들어 산업계에 도움이 된다고 언급한 반면, EU 브롬계 난연제 산업 패널(EBFRIP, European Brominated Flame Retardant Industry Panel)은 RoHS 지침이 특정 전기전자 기업의 판매 전략을 반영해서는 안된다는 입장을 표명하

였으며, 더불어 브롬계 난연재들이 현재 대체재보다 더욱 까다롭게 시험되고 있으며, 그 중 일부는 EU 위해성 평가를 통과했다고 밝혔다.

EU 의회 환경위원회의 일부 의원들은 RoHS의 적용 범위를 모든 전기전자 장비로 확대하자는 제안에 지지를 표명하고 있으며, 향후 물질 제한을 결정할 새로운 기준을 원하고 있다. 재검토 시에는 제품의 재활용 가능성 및 폐기 제품을 취급하는 작업자의 노출, 회수 및 폐기 시 위해 물질의 잠재적인 노출 가능성 등에 대해 물질이 미치는 영향이 고려되어야 할 것이다.

5. 국내의 난연 기술 개발 동향

(1) 한국

한국의 경우 난연성을 부여하기 위하여 사용되는 난연 원소별 구성으로 보면, 난연재의 주종을 이루는 할로젠계가 가장 많고 난연재의 비할로젠화 경향에 따라 인계가 그 다음이며, 질소계는 폴리이미드, 우레탄 등 일부 수지를 중심으로 전개되고 있다. 이를 년도별로 보면 질소계 및 할로젠계가 일찍부터 관심을 보여 왔으며, 이는 1980년 대 고분자 업계 엔지니어링 플라스틱에 대한 개발이 활발히 진행되었던 영향으로 보이며, 1990년 중반 이후 다시, 인계를 포함한 할로젠, 질소계가 다시 활성화된 것은 범용 고분자재료

의 분야에 다수의 대기업 참여하고 범용고분자의 개별 기술에 의해 그 용도가 넓어짐에 따라 이러한 결과를 나타낸 것으로 볼 수 있다.

인계 난연재는 초기에는 PVC용 난연성 가소제로 적용되어 오다가 1980대 후반부터 1990년 이후 개발이 활발해지고, 할로젠계 화합물의 유해성에 대한 논란이 심각해지자 비할로젠계 난연재의 대표적인 물질로 관심이 높아져 왔다.

질소계 난연재는 1980년대 초 폴리아마이드용으로 할로젠계의 색상 문제를 해결한 난연재로 중요하게 취급되어 왔다. 이후 난연 코팅용 재료로도 질소계 화합물들이 적용되어 왔다. 그러나 용도가 특정수지에 한정되고 첨가제 자체에 대한 연구가 그리 광범위하게 진행되지 않았다. 근래에 들어서는 질소계 단독보다는 인계와 복합적으로 사용하는 기술들이 많이 등장했다. 주요 개발 주체를 보면, 제일모직, 엘지화학, 코오롱, 효성 등 고분자 재료 업체가 주를 이루고 있다.

(2) 미국

미국의 경우 난연 원소별로 구분하여 보면 난연재의 주종을 이루는 할로젠계가 가장 많고 난연재의 인계가 그 다음이며, 난연조제 및 억연제로서의 역할을 하고 있는 무기계가 그 다음이며 질소계는 가장 적은 비율을 차지하고 있다. 이를 년도별로 보면 인계 및 할로젠계에 대한 연구는 1980년 중반에 가장 활발히 진행되었으나, 이후에는 점점 축소되었다. 이는 1980년 중반이후 난연재에 대

한 새로운 업체의 참여 또는 특정한 연구가 이어진 것이 아니고 기존업체들의 제품 개량 및 이의 응용에 대한 연구가 진행된 결과라 볼 수 있다.

인계의 경우 미국에서는 이미 성숙단계를 넘어섰으며, 주요 업체 중에 Bromine Compound, GLC(Great Lakes Chemical), FMC 등 첨가제 제조 회사가 등장하고 있다. 미국의 경우 첨가형에 대한 연구는 할로젠계 첨가제의 제조 업체가 많이 참여하고 있다.

질소계에 관심을 보이고 있는 업체는 GE, Dow Chemical 로 모두 첨가제 업체라기보다는 고분자 제조업체로 질소계를 난연재 자체로서의 연구보다는 기존의 화합물(멜라민, 시아놀산, 벤조 구아나민) 등의 화합물 변형 첨가하는 형태로 진행하고 있다.

(3) 일본

일본의 경우 난연 원소별 비율은 질소계가 높은 경향을 보이고 있다. 이를 연도별로 보면 난연재에 대한 연구는 할로젠계는 1980년 중반 이후, 인계는 1990년 초에 들어서 개발이 활발히 진행되어 왔다. 인계 난연재는 초기에는 PVC용 난연성 가소제로 적용되어 오다가 할로젠계 화합물의 유해성에 대한 논란이 심각해지자 비할로젠계 난연재의 대표적인 물질로 관심이 높아져 왔다. 일본의 주요업체로는 Asahi Chemical, JSR, Mistubishi Rayon, Toray, Teijun Polyplastics, Kangafuchi 등 한국과 마찬가지로 고분자 제조업체 중심이다.

6. 난연 기술 연구개발 동향

(1) 해외 연구개발 동향

난연화 기술의 최근 동향을 보면, 환경 대응형 할로젠 난연화 기술의 연구가 가장 많고, 인 화합물, 무기 화합물을 중심으로 한 난연재 개발이 진행 중이다. 이는 앞서 분석한 사회적 니즈 및 시장 경쟁력과 무관하지 않다. 이에 따라서 새로운 난연재의 개발도 이런 종류의 난연재에 많이 집중되고 있다.

아래는 세계 기술 연구기관들에서 제시한 세계 연구 동향 몇 가지를 나타낸다. 일본의 니시자와 기술연구소에서 제시한 연구동향을 요약하면 다음과 같다.

1) 인계 화합물

- 최근 방향족 인산올리고머 타입과 같은 내열성, 내 가수분해성이 뛰어난 타입이나
- N-P 복합화에 의한 고난연성 타입.
- 각종 표면처리에 의해 안전성과 분산성을 개량한 적인 등의 움직임이 주목

2) 무기계 화합물

- 최근 수화금속화합물의 표면처리기술 연구가 추진
- 졸겔법에 의한 수산화알루미늄의 신제품 개발
- Ni 화합물 표면처리 수산화마그네슘의 상용화
- 고급 지방산, 각종, 커플링제, 실리콘 화합물 등에 의한 표면처리 기술의 연구 실용화

3) 실리콘계 난연재

- 매우 고가이지만 실리콘 메이커로부터 잇따라 상품화
- 실리콘의 분자구조, 분자량, 관능기의 도입 등에 따라 각종 고분자에 적합한 종류가 발표됨. PC나 폴리올레핀 이외의 고분자에 효과가 높은 그레이드의 개발이 금후 바람직

4) 기타 금속화합물

- 안티몬 화합물의 대체로 Fe_2O_3 , $FeOOH$, 주석 화합물, 몰리브덴 화합물, 붕산아연, ZnS 등을 활용

5) 할로겐계 난연재

데카브롬계 난연재의 감소를 대신하여

- TBBA계, 에틸렌 비스테트라브로모프탈이미드, 브롬화 PS 등이 신장해 오고 있지만 기타 새로운 난연재의 개발실용화는 거의 추

진되지 않음.

또한 니시자와 연구소 및 (주)시스켄닷컴에서 파악한 난연화 기술의 최신 동향은 다음과 같다.

6) 할로겐계 난연재를 중심으로 한 난연계

기상(氣相) 라디칼 반응에 의한 금속 산화물(삼산화안티몬, 붕산아연, 산화주석 등)과의 시너지 효과, 할로겐과 인, 할로겐과 무기 화합물과의 병용 등의 연구가 주체이다. 그러나, 새로운 난연재 개발은 적고 다음과 같은 항목의 연구가 많다.

- ① 내충격성, 기계적 성질, 내열성 등 물성 저하를 억제하는 기술
- ② 유동성 향상, 금형의 부식, 스크류 배럴에 접착·마모의 개량에 관한 기술
- ③ 고난연성, 내드립성 향상 : 할로겐과 금속 산화물(붕산염, 몰리브덴 화합물, 산화철)과의 시너지 효과, 안티몬 대체로서의 금속 화합물(ZnS 등)의 효과
- ④ 비교적 새로운 할로겐계 난연재의 난연화 효과 : TBBA, 올리고머, 고분자, 트리메틸페닐 인산 등의 난연화 효과
- ⑤ 할로겐계 난연재 및 PVC의 저발연화 : 각종 금속 화합물(Cu₂O, MoO₃, FeOOH, 수화금속 화합물, 붕산염)에 의한 저발연화 및 Intumescent Silicate powder(Canda Datco Techno)의 효과

⑥ 미분화에 의한 난연성 향상

⑦ 삼산화안티몬, HBCD의 미분화

7) 인계 난연재를 중심으로 한 난연재

① 내열성과 난연성이 뛰어난 올리고머타입 인산에스테르에 의한 난연화, 내휘발성의 향상(레졸시놀 비스(디페닐포스메이트)), 내가수 분해성 개량(비스페놀 A 비스(디페닐포스메이트)), 내열성 분말타입(레졸시놀 비스 (디2.6 키시릴 포스메이트)) 등에 의한 난연화

② 고난연성 인계 난연계

a. 인산 아마이드에 의한 char 생성 효율의 향상

b. Intumescent계(APP, PER제외)의 변경

· 마이크로 캡슐화 타입에 의한 내수성 개량

· 트리아딘 화합물 병용에 의한 난연 효과의 향상

· APP와 탈크(Talc) 병용에 따른 $MgNH_4(PO)_3$, $si(NH_4)_2P_4O_3$ 의 생성을 통한 난연 효과 향상

③ 적인계 난연재에 의한 난연화

a. 각종 표면 처리 기술진보에 의한 안정성, 난연성 향상(수산화 알루미늄, 수산화마그네슘, 수산화아연, 수산화티타늄, 열경화성 수지에 의한 표면처리)

b. 적인과 무기 화합물, 그래파이트(graphite)와의 복합계에 의한 난연성 향상

④ 인함유 경화제 및 주제(主劑)에 의한 에폭시 수지, 폴리우레

탄의 난연화

- ⑤ 테트라아릴 아릴렌 디포스페이트, 에틸렌 디아민 포스페이트, 새로운 인계 난연제에 의한 난연화 연구
- ⑥ 인계 난연제의 난연 조제(助劑)로서의 산화철, 제올라이트의 char 생성 효과 연구
- ⑦ 인화합물의 실란 화합물 마이크로 캡슐화에 의한 난연화

8) 수화금속 화합물을 중심으로 한 난연제

- ① 수화금속화합물의 첨가량을 감소시키기 위한 난연 조제의 연구
 - a. EVA-Mg(OH)₂ - 붕산 아연의 조합 (US Borax)
 - b. Mg(OH)₂, Al(OH)₃과 실리콘 화합물, ZnO, SnO₂, 적인, Ni 화합물, 초산 금속염, PAN 등의 조합
 - c. Mg(OH)₂ - 멜라민 화합물 - 노브락 수지의 조합 (USP 5859109)
- ② 고분자의 극성 제어, 수화금속 화합물의 표면처리에 의한 난연성의 향상
- ③ 수화금속화합물의 표면 처리제 분자구조의 선택에 의한 char의 안정화
- ④ 수산화마그네슘의 백화 현상 개량(TMG 사) : Ni 화합물 처리
- ⑤ 수산화알루미늄의 탈수 개시 온도의 상승(알코아사) : 수산 음이온 처리에 의한 탈수 온도의 상승 (200~350)
- ⑥ 표면 처리 기술 진보에 의한 난연성의 향상 : 코어 - 셸형

수화금속 화합물에 의한 난연화

9) 실리콘 화합물을 중심으로 한 난연계

- ① 실리콘 고분자 분말, 고분자량 실리콘유를 첨가한 난연화 기술
- ② 실리콘 고분자, 유기금속 화합물, 흠드(fumed) 실리카에 의한 난연화 기술
- ③ 실리카겔 + K₂CO₃의 조합에 의한 난연화 기술
- ④ 프리세라믹 고분자(PCS, PSS, Silas quaioxane)와의 복합화에 의한 난연화
- ⑤ 실리콘 모노머 그래프트화에 의한 난연화
- ⑥ 실리콘 모노머의 플라즈마 표면 처리에 의한 PA의 난연화
- ⑦ EBA(에틸렌-부틸아크릴레이트)와 탄산칼슘, 실리콘 엘라스토머 복합화에 의한 난연화(CASICO)
- ⑧ 실리콘 함유 에폭시 수지(TCPSP)의 합성과 난연화
- ⑨ 실리콘의 분자 구조, 분자량, 극성기의 조정에 의한 폴리카보네이트와의 상용성 제어에 의한 난연화(에코폴리카 : NEC)
- ⑩ 신규 실리콘계 난연제의 개발과 출시
 - a. DC4-7045, DC4-7081 등 (토레이 다우)
 - b. XC99-B5664 (GE 도시바실리콘)
 - c. FPX-02 (신테츠 화학)

10) N 화합물을 중심으로 한 난연계

- ① 구아니딘 화합물에 의한 종이, 목재의 난연화
- ② APP와 트리아딘 화합물, 펜타에리스리톨과의 조합에 의한 난연계
- ③ 트리아딘 화합물과 황산 멜라민, 멜라민 시아놀 황산염, 황산안몬, 인산 멜라민과의 조합에 의한 난연화
- ④ 아미드 화합물 (에틸렌비스 스테아릴 아미드)과 펜타에리스리톨의 조합에 의한 난연계
- ⑤ 동일 분자 내에 N-P를 포함한 인산안몬, 황산안몬을 중심으로 한 난연계

11) 기타 난연계

- ① PA의 PVA + KMnO₄에 의한 난연화
- ② PA의 실리케이트 나노 콤포지트 (실리케이트 2 ~5%)에 의한 난연화
- ③ 방향족 고분자와의 복합화에 의한 난연화
 - a. HIPS, PA에 대한 char 생성 PPO의 효과 (DE-4038431 외)
 - b. EPDN에 PPO와 멜라민 화합물, 카올린과의 조합 효과
 - c. PO에 대한 방향족 고분자와 상용화제에 의한 마이크로 분산과 난연화 (특개평(特開平)) 6-279678 외)
 - d. 페놀수지를 char 생성 촉진제로 한 ABS의 난연화 기술 (JP-9245143 외)
- ④ 멀티 방향족 구조의 에폭시 수지와 페놀 노브락 수지 경화

제에 의한 난연화(NEC)

⑤ 고분자 표면에 대한 폴리메타크릴산 외 알칼리 금속염, 알칼리토륨 금속염의 그래프트화에 의한 난연화

한편, 본 보고서에서 다루고자 하는 멜라민계 난연제의 향후 기술적 과제에 대한 일본 CRC(중앙 리서치 센터)의 분석 내용은 다음과 같다.

12) 멜라민 시아누레이트

- ① 대상수지의 확대(폴리아미드 이외의 용도 개발)
- ② 난연성 향상
- ③ 수지분산성 향상
- ④ 대상수지 물성의 저하 방지
- ⑤ 성형가공성 향상
- ⑥ 표면처리기술
- ⑦ 용도개발

13) 멜라민 포스페이트

- ① 대상수지의 확대(폴리아미드 이외의 용도 개발)
- ② 수지분산성 향상
- ③ 용도개발

(2) 국내 개발 동향

국내에서는 현재 무기계 난연재(주로 안티몬)는 상용화되어 있고, 인계 난연재가 개발되어 있다. 난연재의 수입의존도는 무기계와 인계를 제외하면 거의 100%에 달하고 있으며, 인계 난연재의 경우 약 25%정도가 국내 개발 제품이다. 업체들의 연구는 주로 고분자와의 상용성 연구에 집중되어 있으며, 기술장벽이 낮은 무기계 안티몬 개발(일성안티몬, 제일난연화학, 일양화학)을 제외하면 실제적으로 인계 난연재의 개발이 유일한 개발 실적(삼성종합화학 → 성보화학으로 이전)이다. 성보화학은 자동차 시트용으로 사용되는 할로젠 함유 축합 인산에스테르인 SFR-300을 생산함으로써 CR-530과 TECP의 일부를 대체하고 있다. 한편, 원재료 측면은 아니지만 브롬화 에폭시올리고머(Bromated Epoxy Oligomer)를 LG화학과 국도화학에서 개발 공급하고 있다.

(3) 향후 전망 및 로드맵

향후에는 환경 안전성이 뛰어난 난연재, 난연 효과가 높은 난연재, 재료 비용, 성형가공성을 포함한 저가격 난연재가 성장해 갈 것으로 보인다. 따라서 종래의 개념을 초월한 새로운 난연재의 개발이 바람직하다. 니시자와 연구소에서는 향후 난연재의 기술적 과제를 다음과 같이 제시하였다.

1) 할로젠계 난연재

- ① 고분자와의 친화성이 뛰어난 분자구조 brooming, bleeding, 변색, 부식 등의 과제 해결
- ② 엔지니어링 플라스틱용에 적합한 내열성(분해온도가 높음) 타입 개발
- ③ 미립자, 분산개량형 난연제의 개발
- ④ 기상-고상 복합효과를 갖는 시너지 효과가 높은 난연제 및 난연계의 개발
- ⑤ 저발연 효과를 갖는 분자구조
- ⑥ 환경안전성에 관한 데이터의 집적과 대책

2) 인계 난연제

- ① 내열성(저휘발성, 분해온도가 높음), 내수성(내가수분해성)이 뛰어난 난연제
- ② 복합형 난연계의 개발에 의한 난연효율의 향상 할로젠-P계, N-P계, P-무기계
- ③ 환경안전성에 관한 데이터의 집적과 대책

3) 무기계 난연제

- ① 표면개질기술에 의한 난연효과의 향상, 각종 커플링제, 실리 콘화합물, char생성 촉진효과가 높은 분자구조
- ② 표면개질기술에 의한 성형가공성 개량 타입의 개발

- ③ 탈수온도 범위가 넓은 수화금속 화합물의 개발
- ④ 미립자, 분산개량 타입의 개발
- ⑤ 복합형 난연계의 개발: 수화금속화합물+유기금속화합물, 수화금속화합물+인화합물. 수화금속화합물+실리콘화합물. 복합금속화합물(Sb_2O_3 + ZnO , 기타)
- ⑥ 나노복합재료 구조도입에 의한 신규 난연제의 개발
- ⑦ 난연기구 제어형 유기금속 촉매의 개발

4) 전반

- ① 난연성 평가기술의 레벨업
- ② 난연 메커니즘의 규명

내환경성 난연제의 개발 동향은 다음과 같다.

1) 수화금속화합물을 중심으로 한 난연계

- ① 수화금속 화합물의 연구
 - 입자크기, 입도분포, 불순물의 제거
 - 표면 처리 기술
 - 백화현상($Mg(OH)_2$ 의 경우)의 개량
- 현재 다음의 4가지가 대상으로 되고 있다.
- 표면처리 : $Al(OH)_3$
 - 표면처리 : $Mg(OH)_3$

- Ni화합물 처리
- 옥살산음이온 처리
- ② 수화금속 화합물의 난연조제 연구
 - 적인, 주석(錫)화합물, ZnO 및 기타 금속산화물
 - 실리콘 화합물, 카본블랙, 지방산 금속염, 유기금속 착체
 - 펜타에리스리톨
- ③ 금속 화합물, 인화합물, 표면처리수화금속 화합물의 연구
- ④ Al(OH)₃, Mg(OH)₂와 적인 또는 난연조제를 조합한 계가 전선·케이블용으로 실용화; PCB(회로기판)용 에폭시수지의 난연화에 실용화; 엔지니어링 플라스틱의 하우징 재료로 상시 중국산 또는 유럽산(영국, 독일)의 제품이 저가제품으로서 검토 중

2) 실리콘화합물을 중심으로 한 난연계

- ① 고분자량실리콘油, 유기 지방산 금속염, 수화금속 화합물, 적인 등의 편성
- ② 실리콘 엘라스토머 「유기주석화합물, 흙드실리카의 편성」
- ③ 실리콘 화합물의 분자량, 분자 구조를 조정하며 두꺼운 방향으로 농도 경사를 설정한 계
- ④ 실리콘 고분자 분말(관능기 함유)계
- ⑤ 실리카겔과 탄산칼륨의 편성
- ⑥ 실리콘 원자의 분자내 도입
- ⑦ 폴리올레핀에 실리콘 고분자, 고분자량 실리콘유, 금속화합물의 계로서, 전선·케이블용으로 실용화; 전자기기 하우징용으로

로서 폴리카보네이트에 실리콘유, 실리콘 폴리머를 첨가한 재료 실용화

3) 인계 화합물을 중심으로 한 난연계

- ① APP(폴리인산 안몬과 난연조제)
- ② 인산 에스테르와 금속 화합물
- ③ 인계 반응형 난연재에 의한 에폭시 우레탄의 난연화
- ④ 적인과 수화 금속 화합물
- ⑤ 그래파이트와 적인의 혼합계
- ⑥ APP를 주체로 한 하우스용 엔지니어링 플라스틱
- ⑦ 인산 에스테르계 하우스재료
- ⑧ N과 P를 함유한 PCB용 에폭시가 실용화(독일 「FRN」)

4) 질소 화합물을 중심으로 한 난연계

- ① 트리아진화합물
- ② 멜라민화합물
- ③ 구아니딘화합물
- ④ 트리아진 화합물을 포함하는 하우스용 엔지니어링플라스틱
- ⑤ 종이, 도료용으로 구아니딘계가 실용화

5) 기타(에콜로지컬 난연계 와 난연화 기술 연구)

- ① PA에 PVA와 KMnO4에 의한 char 생성촉진
- ② PVA에 KMnO4를 첨가한 난연도료
- ③ 연소생성차의 강성, 열안정성의 향상
- ④ 가교 구조의 검토에 의한 난연성의 향상 · 페놀 수지 가교에 의한 에폭시 의 난연화

7. 난연 기술 시장 동향

(1) 세계시장 동향 및 전망

1) 시장 동향

최근 화재에 대한 대비책으로 건축법, 소방법 등이 강화되고 있다. 미국, 일본 EU를 비롯한 여러 나라들이 화재에 대비해 관련법들을 강화하고 있는 추세이다. 미국은 난연 칩대 매트리스 사용을 의무화하였고, 일본은 전자, 전기부문의 소방법을 강화하였으며, 유럽은 에코라벨(친환경 마크)부착을 의무화하였다. 더불어 각종 자연 재해들과 전쟁 등으로 인해 대형 화재들이 잇달아 발생하면서 난연재에 대한 관심이 고조되어 가고 있다.

전세계 난연재 시장규모가 2016년에는 260만톤에 이르면서 매년 5% 이상 성장할 것이라고 전망되고 있다. Specialist in Business Information이 발간한 ‘친환경 건축자재 및 건축 시장’ 보고서에 따르면 전세계 난연재 수요물량은 2011년 199만톤에서 2016년 259

만톤으로 늘며 매년 5.4%의 증가율을 기록할 것으로 예상된다.

The Freedonia Group의 ‘세계의 난연재 시장’ 보고서에 따르면, 미국, 서유럽, 일본의 성숙 시장을 중심으로 2006-2011년간 수요는 세계 경제 침체의 영향을 받았지만 앞으로는 발전이 가속화될 것으로 예상된다. 경기 회복 전망과 함께 잘 타지 않는 물질 대신 플라스틱 제품 이용 증가와 안전성 강화, 가연성 기준이 특히 개발도상국에서 추진되고 있다는 점 때문에 난연재 수요는 높아질 것으로 보인다. 주요 난연재 제품인 알루미늄 삼수화물(ATH)은 비할로겐 화학물질을 지향하는 경향에 힘입어 2016년까지 평균 이상의 수요 증가가 예상된다. 하지만 더욱 빠른 발전이 기대되는 것은 붕소 화합물이며, 건축에 사용되는 셀룰로오스 단열재 수요 증가가 그 원인인 것으로 보인다.

할로겐화 난연재의 환경과 건축에 대한 잠재적 영향 우려가 제품 구성을 크게 바꾸었다. 브롬화 난연재는 상세하게 조사하기 어려우며, 정부의 규제와 이미지를 걱정하는 제조업체 때문에 공급업체는 단계적으로 몇 가지 제품의 생산을 중단하는 상황에 이르렀다. 또 환경에 미치는 영향이 우려되는 염소계 난연재는 개발도상 지역에서는 계속해서 수요가 높지만, 중국 등에서는 빨리 사용을 중지하려는 움직임이 있어서, 다른 난연재에 대한 수요가 증가하고 있다.

WORLD FLAME RETARDANT DEMAND (thousand metric tons)					
Item	2006	2011	% Annual Growth		
			2016	2006-2011	2011-2016
World Flame Retardant Demand	1824	1990	2590	1.8	5.4
North America	587	444	586	-5.4	5.7
Western Europe	430	407	455	-1.1	2.2
Asia/Pacific	665	963	1316	7.7	6.4
Other	142	176	234	4.5	5.8

출처 : Freedonia Group, 2013

아시아태평양 지역은 앞으로도 난연재 시장에서 성장이 가장 빠른 지역이 될 것으로 보이며, 2016년에는 수요의 절반 이상을 차지할 전망이다. 성장요인은 연간 8% 이상인 중국과 인도 시장의 성장, 태국과 다른 개발도상국 시장의 확대, 대만과 한국 등 전자기기 주요 생산국의 꾸준한 성장이다. 북미에서는 미국과 멕시코 시장에서 평균 이상의 확대가 전망된다. 중남미에서도 큰 성장이 예상되며, 특히 브라질 시장에 급성장이 전망된다. 서유럽에서의 수요는 2006-2011년 감소 경향을 띠고 있지만, 꾸준히 증가할 전망이다.

2) 미국 시장

The Freedonia Group의 “미국의 난연재 시장” 보고서에 따르면 미국의 난연재 시장은 2016년까지 연평균 4.6% 성장해 9억 3,800만 파운드(중량)에 달할 것으로 예상된다. 경제가 회복됨에 따라

건설 시장과 자동차 시장 호전의 영향을 받아 난연재 시장이 회복될 것으로 보이며, 건설 관련 분야에 대한 응용은 향후에도 주요 성장 원동력이 되어 최대 매출을 차지할 것이다. 다른 수요 증가 요인으로서 소방 규칙과 가연성에 대한 엄격화를 들 수 있다. 환경 문제는 앞선 내용의 복합적인 결과를 가져올 것인데, 특히 할로젠 화합물의 건강에 대한 우려 때문에 소비재에서 이 화합물들의 성장이 억제되고 있고, 더 안전한 대체물에 있어서 기회가 되고 있다.

주택 대출 위기와 그에 따른 경제 침체로 인해 난연재 수요는 2007년보다 축소되었다. 주택 시장의 공급 과잉 때문에 주택 건설 시장은 급격히 하강했다. 2009년에는 경기 침체가 사무실과 상업 시설에까지 영향을 미쳤다. 이러한 동향은 건설용 난연재, 특히 붕소, 염소화합물(PVC에 사용)에 큰 영향을 미쳤다. 건설 시장과 깊은 관련성이 있는 와이어, 케이블, 카펫, 가구 시장 또한 침체되었다. 건설 시장 이외에서는 자동차 시장과 전자부품 시장이 영향을 받았다.

하지만 주택 시장이 회복 조짐을 보이기 시작하고 있어서 난연재 시장은 향후 회복될 것이다. 난연재는 단열재, 지붕재, 마루재 등 건축 구조 재료에 필요하기 때문에 건축물에 사용되는 난연재 시장은 빠른 속도로 회복될 것이다. 붕소 및 인계 난연재 시장이 가장 빠르게 성장을 이룰 것으로 보인다. 붕소계 화합물 시장은 폴리스티렌 및 폴리우레탄 단열재에 힘입어 회복될 전망이다.

건축 시장 이외에서는 제품 보급이 시장에 긍정적인 영향을 가져올 전망이다. 건축 관련에서는 카펫과 커튼, 기타 가구 시장과 와

이어 및 케이블에 대한 응용에서는 통신과 송전 시장이 성장할 전망이다. 또 미국 자동차 시장이 회복됨에 따라 자동차 응용 분야도 성장할 것이다. 또 자동차에 대한 플라스틱 이용 진전이 새로운 시장 기회를 창출할 것으로 보인다. 그에 반해 미국의 일렉트로닉스 제품 시장은 완만하게 성장할 것으로 보이며, 난연재 시장 성장도 마찬가지로 완만한 성장을 이룰 것이다.

현재 출하량은 삼수화 알루미늄이 미국 난연재 시장의 가장 중요한 형태가 되어 전체 출하량의 46%를 차지하고 있다. 하지만 매출은 고부가가치의 붕소계 난연재가 최대를 차지하고 있다. 할로젠 화합물은 건강에 대한 우려 때문에 평균 이하의 성장률을 기록하고 있어서, 다른 대체품에 기회가 되고 있다.

3) 일본 시장

난연화 기술의 최신 동향을 보면 비할로젠화, 저발연화, 저유해가스화 기술을 중심으로 새로운 연구가 진행되고 있고 여기에 신규 난연재가 개발, 시판되고 있다. 지난 95년 일본의 난연재 수요는 총 14만6000톤에 달했으며 일시 정체를 보였으나 다시 회복세를 보였다. 주요 난연재의 브롬계 난연재는 94~95년에 14%의 성장을 보였다. 브롬계 난연재의 동향을 보면 비데카브롬계 신장이 현저하고 TBA에폭시올리고머, 에틸렌비스펜타이미드(EBTBP), 에틸렌비스펜타브로모푸탈이미드(EBPB에) 등이 대체 물질로서 제기됐다. 컴퓨터나 OA기기에 대체되는 전자·전기기기 및 부품, 자동차, 건축재료 등 여러가지 분야에서 넓게 사용되고 있고 세계 수요량은

28만톤으로 파악된다. 비할로젠, 저발연화가 주목되면서 가격, 물성, 품질의 균형이 이루어진 주요한 난연제다. TBA에폭시올리고머와 같은 말단에 에폭시기가 잔존하는 타입의 열안정성 저하나 말단붕지타입의 내광성 저하 등 해결해야 할 과제가 많다.

염소계 난연제의 주요한 위치를 차지하는 염화파라핀(CI 70%이상)은 내열성의 향상 타입이 사용되고 있다. 테크로라인플러스는 전선, 케이블용, 전지절연 재료에 주로 사용되고 최근 저발연성 요구나 비드립성, 내열성이 우수한 난연제로 ABS, PS, PP에 사용되고 핵산은 주로 UPE수지 원료로 사용된다.

인계 난연제는 인산 에스테르, 할로젠함유 인산에스테르, 적인, 폴리인산안티몬 등이 포함되지만 TPP(트리페닐포스페이트), TCP(트리프레닐포스페이트), CPP(크레딜디페닐포스페이트) 등이 주류를 이루고 있고 TPP는 약 1/2를 차지한다. 할로젠함유 인산에스테르는 폴리우레탄용이 주체이다. 최근 문제가 되고 있는 금속 부식성이 낮고 향후 비할로젠계 난연제로 주목을 받을 것으로 보인다. 또 Intumescent계의 APP(폴리인산안티몬)은 난연조제 개발로 유익한 난연제로 주목을 받을 전망이다.

무기난연제는 Sb_2O_3 , Sb_2O_5 , $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$, 질소계 구아니딘화합물, 멜라민화합물 등이 포함된다. Sb_2O_3 , Sb_2O_5 는 가격이 비싸고 유해성 때문에 대체금속 화합물의 검토가 진행되고 있고 붕산아연, 동(Sn)화합물의 동향이 주목되고 있다.

수화금속화합물은 비할로젠, 저발연계 난연제로 기대되지만 $Al(OH)_3$ 의 탈수온도 문제, $Mg(OH)_2$ 의 백색현상이나 가격문제와 첨가량이 많아 물성, 가공성 저하가 문제다. Alcoa사의 수산음이온 처리타입 $Al(OH)_3$ 에 의한 탈수온도의 상승과 Ni 화합물의 처리에

의한 $Mg(OH)_2$ 의 백색현상 개량, 난연조제 연구에 의한 첨가량 절감을 꾀하고 있지만 특히 첨가량 절감은 근본적으로 대책 마련이 있어야 할 것으로 보인다.

서유럽은 일본에 비해 수화금속화합물의 사용량이 많고 할로젠과 안티몬계가 적다. 난연화 방향이 유럽에서는 비할로젠, 저발연화의 방향으로 강하게 움직이고 있다.

(2) 국내시장 동향 및 전망

최근 잇따른 대형 화재 사고로 인해 화재에 대한 안전문제에 대해 관심이 증가하고 있다. 국보 1호 승례문 화재로 인한 소실, 낙산사 화재 등 소중한 문화재가 소실되고, 대구 지하철 화재, 관공서 화재, 여러 고시원의 화재사고, 경기도 냉동 창고 화재 등 다중 이용시설의 화재에 대한 취약성으로 수많은 인명 피해가 발생했다.

이에 따라 최근 화재에 대한 대비책으로 건축법, 소방법 등이 강화되고 있다. 다중 이용시설은 반드시 준불연 이상의 재료를 사용해야 하며(소방시설 설치 유지 및 안전관리에 관한 법률 시행령, 대통령령 제19488호 2006.5.29), 발코니 확장을 합법화 하되, 반드시 $2m^2$ 의 대피공간을 설치 할 것을 의무화하고 있다. (건축법 시행령 일부개정령, 대통령령 제19163호)

기존 난연재의 유독성으로 시장에서의 친환경성 난연재의 필요성이 커지고 있으며 특히 EU는 지난 2006년부터 중금속과 난연재 등 6대 유해물질의 사용을 제한하는 ‘전기, 전자제품 유해물질 사용제한 지침(RoHS)’을 시행하고 있다.

정부의 소방관련 안전기준의 강화와 고급 건축물의 증대로 불연

및 난연재 분야는 지속적으로 성장이 예상된다. 이와 같은 법적인, 자연적인 요건으로 인해 불연 제품의 수요가 증가할 것으로 예상된다. 따라서 난연재료의 수요는 견고한 성장을 보이고 있으며 안전성, 환경에 대한 조화와 신뢰성 요구가 높아지고 있다. 최근 유럽에서는 비데카브론계 난연재나 무기계 난연재의 지향, 화염사고로 유해가스에 의한 사상자 증가, PL·CSA를 시작으로 세계 주요 규격의 움직임이나 유럽의 에코라벨, 일본의 S마크의 운용 등의 영향을 무시할 수 없다.

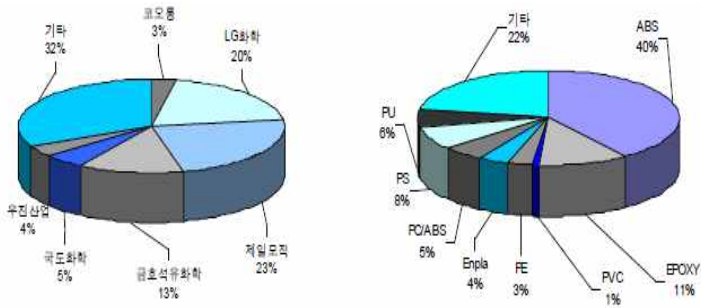
국내 패널, 외장재 시장은 2008년 기준 연간 1조 5,000억원으로 추정되며 약 160개 업체가 참여하여 치열한 경쟁을 벌이고 있다. 이 가운데 불연재(난연재) 시장은 약 3,000억원으로 30개 업체들이 경쟁하고 있다. 우리나라 난연재 시장에서 브롬계의 사용 비율은 56%로 세계시장(20%)과 비교할 때 2배 이상 높게 나타나고 있다.

IT와 Telecommunication시장의 성장으로 전선용 와이어 및 케이블에 주로 사용되는 폴리올레핀류의 수요가 증가했기 때문이다. 이 부문은 향후에도 지속적인 성장이 예상됨에 따라 폴리올레핀류의 비중은 더욱 확대될 전망이다. 따라서 이러한 용도의 사용 비중이 높은 난연재인 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$)의 수요 또한 증가할 것으로 예상된다.

국내 난연재의 주요 수요처인 LG화학, 제일모직, 금호석유화학 등 화학업체들의 생산능력 증대가 지속되고, 관련 제품의 국내 수요 및 수출 증가가 지속되어 난연재 수요가 당분간 5% 이상의 성장세가 유지될 전망이다. 특히, 환경문제로 인해 비할로젠계, 무기계 난연재 시장의 비중은 더욱 늘어날 수 밖에 없으며, 무기계의 경우 연평균 10%의 성장세가 기대된다.

국내 난연재 종류별 수지종류별 수요 비중을 보면, 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.

<국내 난연재 소비비중(좌)과 수요비중(우)>



출처: Chemlocus, 2007

<국내 난연재 수지종류별 수요비중>

종류	염소계	브롬계	인계	멜라민 유도체 계	안티몬 계	수산화 물계
ABS	◎	◎			◎	
PVC	○	□			△	○
PS		△			○	
PE		□			□	△
EPO XY		○		∨		
PU	△	□	○	∨	□	
MPP O			△			
PC/A BS			◎			
PA				◎		
PMM A						◎

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

출처: 고병열외, 난연재, KISTI, 2002

한편, 수지 종류별 난연재 사용량 비중을 살펴보면, ABS(40%), 에폭시(11%), PS(8%)등이 가장 큰 난연재의 수요분야인 것으로 나타나고 있다. 국내 난연재는 수요량의 약 90%(약 90,000톤)가 수입되고 있다. 종류별로 보면, 염소계, 브롬계, 멜라민 유도체 계통은 100% 수입되고 있고, 인계는 약 75% 정도, 무기계는 90% 정도가

수입되고 있다. 최근 들어 국내에 수입 공급되고 있는 멜라민 유도체 난연재는 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 있다. 국내에서는 네덜란드의 DSM Melapur, 일본의 닛산케미컬, 저급의 중국산 제품이 전량 수입되고 있다. 전문가들의 의견을 종합해 보면, 각 해외 메이커별 국내 시장점유율은 DSM Melapur 40%, 기타 20% 정도이다.

8. 맺음말 : 난연성 고부가가치 제품 사업화 방향

현재 미국 캘리포니아 주 법을 보면 반드시 난연 침대, 매트리스를 사용하도록 되어 있으며, 미국의 모든 주에서도 난연 침대, 매트리스의 사용에 대한 법안을 개정하였다. 일본은 전자, 전기 부분에서 많은 난연 기술을 활용하여 사용하고 있으며, 지속적인 개발로 현재 나노 기술을 도입한 난연 기술로 발전 시켜 다양한 분야로 확대하고 있는 추세이다. 특히 EU국가들은 환경관련 법규에 대해 매우 엄격한 기준을 요구하고 있다. “에코라벨”을 달지 않고는 시장에 진입할 수 없을 만큼 까다롭게 해 놓았다. 이 중에서도 브롬계 난연재(PBB, PBDE)가 함유된 전자제품은 판매금지가 된 상태이다.

국내 시장 또한 해마다 일어나는 각종 화재 사고로 인하여 화재에

대한 사회의 관심이 높아지고 있고, 2006년 5월부터 소방법이 강화되면서 다중이용 시설의 경우는 반드시 불연, 준불연 재료를 사용해야 한다고 법으로 명시되었다. 이와 같이 화재 발생 시 화염의 전파 및 인명의 손실을 최소화하기 위해 여러 분야에 걸쳐 난연재 수요가 증가하고 있고, 그 요구 조건도 다양해지고 있다. 대표적인 것이, 브롬계, 할로젠계 난연재의 nondioxin 대체 가속화, 무기계 관련 제품 개발 강화, 환경친화형 nonhalogen 저발연재료 개발, 내열성이 우수한 난연재료 개발, 다기능을 구비한 난연재료(방부, 방충, 항균성, 방음성 등) 등이다. 이 외에도, 물성과 가공성을 유지하면서 환경 조화성이 뛰어난 제품에 대한 수요가 많다. 그러나 타당한 비용과의 균형을 이룰 수 있을 것인가가 향후 난연재의 움직임을 지배할 것으로 보여, 난연 기술의 향후 과제는 난연 효과와 안전성 및 성능과 가격의 균형이 이루어진 종류가 많아질 것으로 예상된다. 어디에서 어떤 점에 강조를 둔 균형을 이룰 것인가는 사회정세와 난연 규제의 움직임을 좌우될 것이며, 또한 리사이클 적정성에도 적합해야 할 것이다. 특히 우수한 성형가공성과 가격적 메리트를 동시에 가지고 있는 제품의 개발은 필수적이다.

이와 같이 난연성 재료는 각종 산업 현장이나 일상생활에서 발생하는 화재사고시 안전성의 확보에 크게 기여하고 있으며, 세계적으로 난연재의 수요는 꾸준히 증가하고 있는 실정이다. 현재까지 개발된 난연재료는 난연성과 전기특성, 내열성, 기계적 물성, 성형가공성 등의 밸런스가 떨어지는 관계로 향후 다기능면에서 우수하고 부가가치 난연재료의 개발이 요청되고 있다. 이 뿐만 아니라 환경문제가 주목되면서 환경에 대한 여러 가지 규제가 도입되고 있

는 실정에 맞춰 비할로젠, 저유해가스, 저발연화 등에 초점을 두고 새로운 난연재에 대한 연구와 개발이 시급한 실정이고, 한 걸음 더 나아가서 리사이클이 가능한 재료 개발에 역점을 두어야 한다.

향후 고부가가치를 이룰 난연재료를 살펴 보면, 대표적인 것은 인계 난연재료이다. 고비점에서 안정성이 높고 동시에 난연성이 우수한 인계 난연재료의 출현으로 관련 제품은 새로운 국면에 접어들게 되었다. 이는 엄격한 환경에서 난연성이 요구된 다양한 엔프라 발전에 큰 변화를 주고 있다. 할로젠을 포함한 난연재도 연구가 진행되고 있고, 할로젠 화합물은 난연재의 대부분을 차지하고 있지만 인계 난연재와 다른 화학물질의 안정성과 난연 효과를 앞서는 안정제가 나오고 있지 않다. 또한 할로젠계 난연재는 연소시 가스 및 폐기처리의 문제를 안고 있다. 그러나 일부 브롬화물, 고분자량, 액체상태 등의 용도에 대응해 PA6, PBT, PP, PE 등 많은 고분자재료에 지속적으로 사용될 것으로 예측된다. 붕소계 난연재료는 셀룰로스계 고분자의 난연으로 사용되고 또 PVC로 전개되고 있는데 응용범위를 넓히고 있다. 붕소계 난연재는 저온에서 분해되는 것으로 용도가 특정하지만 산화아연과의 화합물은 우수한 특성을 갖는다. 무기계 난연재는 가격이 싸고 사용하기 쉬우며, 독성이 약한 난연재료다. 또한 무기계 난연재에 대한 뒤를 잇는 화합물이 실란화합물로 반응성 PC 등의 반응성 난연재료이지만 난연 메커니즘의 발전과 함께 반응성 난연재료가 주목받을 것이다.

엔프라의 난연화는 전자산업의 발전과 함께 더욱 중시되고 있다. 특히 최근 PC, PPE로 우수한 배합, 엘로이 등이 출현되고 있다. 통신기기 등의 소형전자기기, 집적회로 배선관계 재료 등에는 절연성의 문제로 인해 새로운 재료가 요구되고 있다. 수지공업의 기

초의 하나인 폴리올레핀은 난연화가 어려운 분자구조이지만 역학적 특성개량과 함께 난연화 연구도 진행되고 있다. 주로 할로젠화 탄소수소, 무기계 난연제 및 인트메센트계가 실용화되고 있다. 폴리스티렌계도 주력 범용수지이지만 가격이 싸며, 무독이고 유동성이나 역학특성을 갖춘 난연제 연구가 내충격 강도 등의 특성과 함께 연구되고 있다.

이상과 같이 고부가가치 난연 제품 구현을 위해 시도되는 다양한 연구들은 더 이상 시장의 옵션이 아닌 필수 조건으로 변화하면서 과학기술과 관련 제품 개발 흐름의 기본 주류가 될 것으로 예상된다.

<참고문헌>

- 1) 케미칼리포트(1997년 5월 - 제 74호) / www.cischem.com
- 2) 최신 난연재료 개발동향 ; 난연성 고분자 재료의 기술개발 동향
- 3) 난연재 및 난연수지 연구 동향, 한국고분자학회, 장복남; 최진환, 2012
- 4) 니시자와히토시, 난연재의 최신기술동향, JETI, Vol.8, No. 5, 2000.
- 5) 김기호, 한화석유화학, (주)시스캠 편집
- 6) 니시자와 히토시, “고분자 난연화 기술의 최근 과제“, 과학과 공업, 72(4),137(1998).
- 7) Specialist in Business Information, ‘친환경 건축자재 및 건축 시장, 제3판’, 2009
- 8) The Freedonia Group, “미국의 난연재 시장”, 2012
- 9) The Freedonia Group, “세계의 난연재 시장”, 2013
- 10) 난연재시장(Flame Retardant) 및 환경규제 현황 보고서, 씨스캠닷컴, 2009