

2-2. 할로겐계 난연제

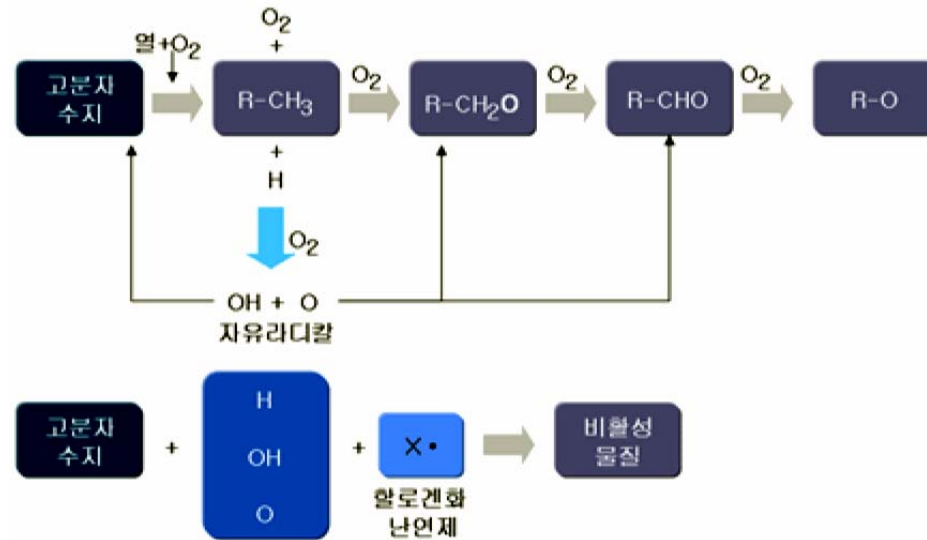
- 할로겐계 난연제는, 브롬계와 염소계로 나눌 수 있지만, 브롬계 난연제가 압도적으로 많음.
- 브롬계 난연제는 난연화 효과가 뛰어나며, 비용대비 성능 면에서 뛰어난 난연제로, 전기기기나 OA기기의 하우징 재료, ABS 수지나 PS, PBT, PET, 에폭시 수지 등의 주요 난연제로서 사용되고 있음.
- 현재 환경문제로 가장 큰 압박을 받고 있으나, 난연특성이 매우 우수하고, 아직까지는 브롬계 난연제를 대체할 만한 난연제가 개발되지 않아 국내외에서 계속되고 있는 대체제에 대한 연구와는 별도로 브롬계 난연제의 수요가 해마다 늘고 있음.
- 이는 난연성 규제가 정립된 미국, 일본, 유럽 지역으로의 수출 시장을 확보하기 위해 TV, VTR, 컴퓨터 등 전자기기 외장재를 비롯해 가구, 섬유 등으로 적용범위가 점차 넓고 다양해지고 있기 때문임.
- 할로겐계 난연제의 주된 난연 메커니즘은 가스상에서 라디칼 트랩 효과에 의한 활성 OH 라디칼의 안정화임.

<난연 메커니즘>



- 연소의 추진역할을 하는 활성 OH와 활성 H가 라디칼 HX에 의해 트랩되어 안정화되는데, HX는 불연성이고 희석효과와 함께 산소를 차단하는 효과도 있음.

<그림 2-1> 할로겐계 난연제의 난연 메커니즘



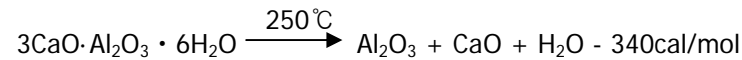
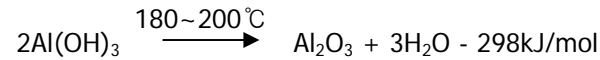
2-3. 무기계 난연제

- 무기계 난연제는 종류가 많지만 주로 플라스틱용으로 생산되는 수산화알루미늄, 산화안티몬(삼산화, 오산화), 수산화마그네슘, 주석산아연, 인제품, 구아니딘계, 몰리브덴산염, 지르코늄 등이 무기계 난연제에 포함.
- 이러한 난연제들은 각각 특성이 다르고 첨가하는 양에 따라 많게는 수지 양의 50배 이상에서 소량 첨가하는 것까지 다양.
- 무기계의 주요제품은 수산화알루미늄, 안티몬계로 수산화알루미늄은 가격이 싸고 첨가량이 많음.
- 수산화알루미늄은 무기계의 대표적인 난연제로 난연제 전체의 30%를 차지하고 있는데, 무독성(할로겐 비함유), 저발연성으로 가공기계의 부식성이 적고 전기절연성도 우수하며 가격이 싸기 때문에 현재 가전제품, 자동차, 건재, 전선, 케이블 등의 분야에 난연 촉진제로 사용.
- 수산화알루미늄은 기본적으로 흡열량이 470 kcal/kg로 높고, 고분자의 온도가 낮도록 연소를 억제.
- 한편, 분해도는 200℃ 이상이고, 고분자의 성형가공 온도범위에 안정적이기 때문에 사용이 가능.

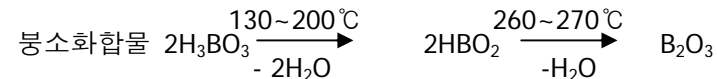
- 난연화 대상 수지로는 UPE, 페놀, 에폭시, 멜라민, 아크릴 등의 열경화성 수지를 비롯해 PVC, PE, PP, EVA 및 합성고무, 라텍스, 제지, 합성섬유 등.
- 난연제로서 삼산화안티몬은 시너지효과가 크기 때문에 보통 염소계, 브롬계 등의 할로겐 난연제와 함께 사용
- 난연제 대상은 UPE, 페놀, 에폭시, 폴리우레탄, PVC, PE, PP, PS, ABS 등의 각종 범용 합성수지와 고도의 난연효과가 요구되는 각종 엔지니어링 플라스틱까지 광범위하게 사용되고 있지만 투명성을 요구하는 MMA수지 등에는 아직 적용되지 않고 있음.
- 수산화마그네슘은 각종 산화마그네슘의 원료, 중간체로서 사용되고 있는데, 배합량당 난연효과는 수산화알루미늄보다 우수.
- 특히 적인, 카본블랙 등과 병용하면 난연효과가 상당히 향상.
- 수산화마그네슘은 폴리올레핀, 나일론, PVC 등과 일부 합성고무 등에도 사용.
- 현재 가격이 싸고 유독가스 및 연기발생을 억제하는 등의 특징을 가지고 있기 때문에 향후 안정적인 수요 예상.

<난연 메커니즘>

주로 탈수반응에 의한 흡열에 의해 연소를 지연 저지.



- 세 번째 반응식에서는 Al₂O₃의 생성과 함께 단열층이 형성되어 난연작용을 함.

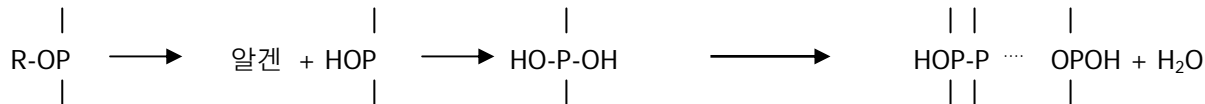


- 붕소화합물의 경우 수분과 함께 녹아, 팽윤, 용융물로 되는데, B₂O₃는 325℃에서 녹아, 500℃에서 유동상태로 됨.

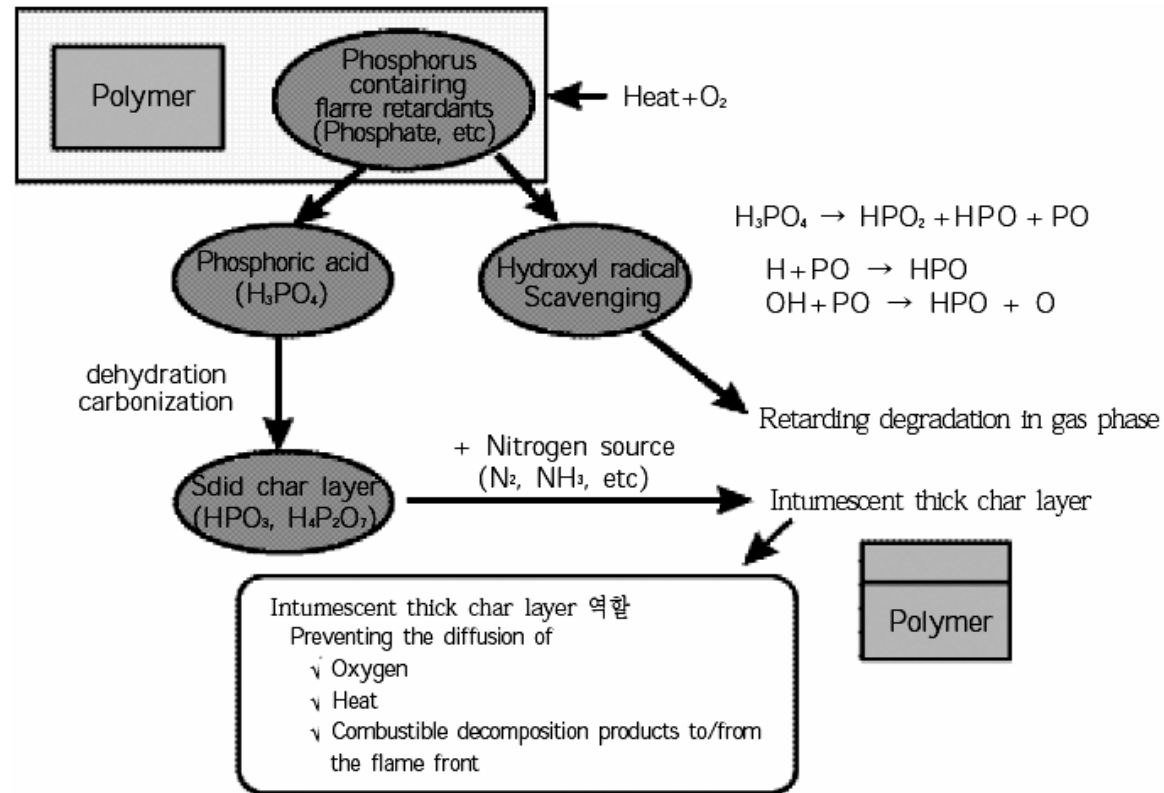
2-4. 인계 난연제

- 인계 난연제는 크게 무기계와 유기계로 분류. 무기계로는 크게 적인, 암모늄 포스페이트, 암모늄 폴리포스페이트 등이 사용.
- 적인은 응축상에서의 분해를 방해하고 탄화율을 높혀서 난연작용을 하며 주로 나일론 에폭시 수지 등에 사용.
- 암모늄 포스페이트는 셀룰로스, 직물, 종이, 나무 등에 사용되고 있으며, 암모늄 폴리포스페이트는 탄화 촉진을 통한 난연작용으로 폴리엔, 에틸렌-비닐 아세테이트, 우레탄 탄성중합체에 첨가되어 사용.
- 유기계에는 지방족 유기인 첨가제 및 할로알킬 포스페이트 등이 있으며, 이 때 chloroalkyl 작용기는 난연제가 증발하거나 물에 녹아 씻기는 것을 막아 줌.
- 방향족 포스페이트 중 트리아릴 포스페이트는 80년 전에 처음으로 합성되어, 가연성인 셀룰로오스 나이트레이트나 아세테이트의 난연제로 사용되어 왔으며, PVC가 양산되면서부터는 비닐 가소성 난연제로서 사용되는데, 주 용도는 차량내장재, 전선 절연체, 컨베이어 벨트, 비닐 폼 등이며, 최근에는 폴리브롬 첨가제와 함께 유연성이 있는 폴리우레탄 폼에 사용.
- 수산화기를 갖는 유기 인 화합물은, 빌딩과 운송용 차량에 쓰이는 강화 우레탄 폼의 가연성이 큰 위험으로 대두되면서 난연제 개발을 위한 노력이 많이 있었고, 그 중 하나가 수산화기를 갖는 인 화합물을 도입하려는 맥락에서 개발되었는데 상용화된 것은 그다지 많지 않음.
- 인을 포함하는 메틸올 화합물은 면이나 혼방 등의 직물에 주로 쓰이며 산업용 의복, 군복, 병원 용품, 커튼, 침구류, 어린이 잠옷 등에 이미 상용화 됨.
- 불포화 인 화합물, 즉 비닐 또는 알릴 인 화합물 난연제를 만들고자 하는 노력이 있었지만 상용화된 것은 그리 많지 않음.
- 열분해에 의해 인산 메타인산 폴리메타 인산을 생성해, 인산층에 의한 보호층의 형성과 폴리메타 인산에 의한 탈수작용으로 생성된 char에 의한 차단 효과가 주로 작용. 주로 고상에서 효과를 나타내지만, 기상에서도 H원자를 H2로서 안정화시킴.

<난연 메커니즘>



<그림 2-2> 인계 난연제의 난연 메커니즘



2-5. 멜라민계 난연제

- 할로겐계 대체 난연제로서 새로운 난연제 개발의 요구가 증가함에 따라 인계, 무기계와 더불어 주로 서유럽에서 사용량이 증가하고 있음.
- 할로겐계보다 독성이 적으며, 취급이 용이한 특성이 있음.
- 특히, 멜라민을 함유한 연질 폴리우레탄 폼 제품의 열분해시 독성기체의 발생이 없으며, 다른 난연제보다 연기의 발생이 적음.
- EPA는, 멜라민은 환경에 대한 독성의 위험 정도가 낮으며, 인간의 건강 및 환경에 역행하는 영향을 주는 증거가 없다는 연구결과를 발표함

따라 멜라민은 독성화학물질의 분류인 SARA의 Title III. 313 조항에 포함되지 않음.

- 멜라민계 난연제의 우선 적용 가능성이 있는 분야로는 나일론, 폴리우레탄 등이 있으며 에폭시, 폴리에스테르, PBT, PP 등도 가능성이 제시되고 있음.
- 현재 국내에서는 나일론의 일부용도에 난연제로 멜라민 시아누레이트(melamine cyanurate : MC)가 사용되고 있으며, 다른 분야에서는 멜라민계 난연제에 대한 정보 부족으로 최근에야 적용실험이 시도되고 있는 상황.
- 포스페이트계로는 멜라민 포스페이트, 디멜라민 포스페이트, 멜라민 파이로포스페이트의 3가지가 상용화되어 있는데, 잘게 잘라져 있는 고체로서 코팅이나 열가소성 수지에 분산시키는 데 적절하며, 최근에는 폴리올레핀에도 쓰이고 있음.
- 지금까지의 연구결과로는 열이 가해지면 멜라민이 분해되면서 멜라민과 인산이 각각 응축되며, 난연 작용은 주로 흡열반응과정과 응축상에서의 메커니즘 등에 기인.

<표 2-5> 멜라민계 난연제의 난연 메커니즘

난연 메커니즘	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	