

난연 처리가 종이의 난연성 및 인장강도에 미치는 영향

송한규 · 이명구[†]

(2006년 9월 21일 접수: 2006년 10월 26일 채택)

Effect of Treatments with Flame-retardant on Flame-resistance and Tensile Strength of Paper

Han-kyu Song and Myoung-Ku Lee[†]

(Received September 21, 2006: Accepted October 26, 2006)

ABSTRACT

The effect of several inorganic flame-retardants such as ammonium phosphate, ammonium sulfate, aluminum hydroxide and antimony trioxide on the flame-retardant property and tensile strength of paper has been investigated.

Flame-retardants were used preferably as a dry powdered mixture and added to the furnish. Both dipping and coating treatments were employed to apply flame-retardants to paper. Flame-retardant paper was manufactured by treatment of 5~30% flame-retardants by weight of the paper on a dry weight.

Paper's flame-retardant property and tensile strength were examined by comparison of char length and tensile index. As dosages of flame-retardant chemicals increased, flame-retardant property was improved but tensile index was decreased.

Keywords : flame-retardant paper, char length, flame-retardant, ammonium phosphate, ammonium sulfate, aluminum hydroxide, antimony trioxide, size press, coating, tensile strength.

1. 서론

오늘날 우리 생활 주변에는 끊임없이 무서운 화재가 불시에 발생하여 문화시설, 개인재산, 인명

등에 막대한 피해를 주고 있으며 날이 갈수록 화재의 강도와 빈도가 증가하고 있다. 대구 지하철 화재 참사는 지하철 객실 방화에 의한 화재로 인명 사상자 및 정신적 물질적으로 많은 피해를 초래하

• 강원대학교 산림과학대학 제지공학과 (Dept. of Paper Science & Engineering, College of Forest & Environmental Sciences, Kangwon National University, Chunchon, 200-701, Korea).

† 주저자(Corresponding author): E-mail: mklee@kangwon.ac.kr

여 화재 예방의 중요성에 대한 생각을 다시 한번 깨우치게 하는 계기가 되었다. 또한 최근 정보화 시대에 진입하여 도시가 점점 확대되고 빌딩은 보다 기능성을 높이기 위해 고층화 내지는 집중화되고 있으며, 이에 수반되는 내장재 및 인테리어 재료로서 가연성 물질의 사용이 급증하고 있는 실정이다. 이러한 상황에서는 일단 화재가 발생하면 대형화되는 것을 막을 수 없게 된다.^{1-3,8)} 따라서 초기화재의 예방이 무엇보다 중요하며 이를 위해서는 가연성 내장재, 특히 건물내부 벽장재의 대부분을 차지하고 있는 벽지나 벽보, 포장지 등의 원지인 종이의 난연화는 매우 중요하다.

종이는 탄소, 수소, 산소로 구성된 유기물로서 연소하기 쉬운 성질을 가지고 있다. 이러한 종이와 화재에 대한 저항성을 갖도록 물리·화학적으로 개선해 잘 타지 못하도록 한 것을 난연지라 한다.

난연화 방법으로는 첫째, 첨가제에 의해 연소과정에서 유지되어야 하는 열에너지를 소비시킴으로써 연소를 억제시키는 냉각법이 있으며 둘째, 가연성 물질인 종이와 기체와 접촉하지 못하도록 고체나 기체로 응축시켜 방어막을 형성시키는 방어막 형성법이 있고 셋째, 연소 시 불연성 증질가스를 생성시켜 연소를 진행시키는 가스들 사이의 반응을 억제시킴으로써 소화작용을 하는 희석법이 있으며, 마지막으로 연소반응에 관여하는 $\cdot H$, $\cdot OH$ 와 같은 라디칼을 난연제가 흡수하여 연속반응을 억제하는 활성라디칼 흡수 방법이 있다.^{4,12,13)}

난연지에 사용되는 난연제는 크게 첨가형과 반응형으로 분류되며, 첨가형 난연제는 난연성분의 물질을 종이에 물리적으로 혼합, 첨가, 분산하여 난연효과를 얻는 것으로 현재 사용되고 있는 대부분의 난연제가 여기에 속한다. 반응형 난연제는 분자내에 관능기를 가지고 화학적으로 반응하는 것으로 외부조건에 크게 영향을 받지 않으면서 난연성을 지속시키는 난연제로서 앞으로 연구가 이루어져야 할 부분이다.

첨가형 난연제는 유기계와 무기계로 다시 세분되며 유기계 난연제는 할로젠계 난연제가 주를 이루고 있으며, 무기계 난연제의 경우는 안티몬계 금속수산화물계, 인계 난연제 등이 사용되고 있다. 할로젠계 난연제의 경우 난연성은 우수하나 연소 시

유해 가스를 방출하기 때문에 사용에 있어서 앞으로 점차적인 제한을 받을 것이다. 1994년 독일에서 다이옥신을 발생시킬 수 있는 할로젠계 난연제의 사용을 법적으로 규제하였고, 일본은 국가 프로젝트를 통해서 환경친화형 난연제의 연구를 준비하고 있지만, 우리나라는 아직까지 이에 대한 준비가 활발히 이루어지지 못하고 있는 실정이다. 무기계 난연제는 이러한 환경적인 악영향없이 난연성을 발현할 수 있기 때문에 사용량의 증가가 예상되며 앞으로의 연구도 무기계 난연제의 개발쪽으로 지속되리라 생각된다.⁹⁻¹¹⁾

난연제는 유기계와 무기계별로 각각의 장단점이 다르고 제품의 난연성과 물리적 성질에 미치는 영향 또한 다르다. 따라서 각각의 특성을 파악하여 제품의 생산에 알맞는 난연처리 조건을 설계해야 한다.

난연제의 처리는 내첨처리와 외첨처리로 구분하여 실시할 수 있으며, 난연성과 물리적 성질의 요구 사항에 맞추어 그 처리 기준이 각기 다를 수 있다.⁵⁻⁷⁾

따라서 본 논문에서는 환경 문제로 그 사용에 제한을 받고 있는 유기계 난연제를 배제하면서 만족할 만한 난연성과 인장강도를 발현하기 위하여 무기계 난연제를 선택하여 외첨 처리에 의해 난연지를 제조한 후 난연성을 측정하였다. 제조된 난연지를 벽지 등의 실내용 내장재로 사용할 때 가장 중요한 물리적 성질인 인장강도를 측정하여 비교함으로써 제지분야에 적합한 난연제 선정과 아울러 공정상의 효율성을 감안하여 가장 적절한 난연처리 조건을 탐색하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 난연지 제조

2.1.1 공시재료

가)원지

평균 72 g/m^2 를 갖는 M사의 복사용지를 선정하여 난연지 제조에 사용하였다.

나)난연제

난연제는 antimony trioxide, ammonium

sulfate, ammonium phosphate, aluminum hydroxide, 그리고 J 사의 인계 난연제를 포함하여 총 5종류의 난연제를 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 함침에 의한 난연지 제조

M사의 원지(평량 : 72 g/m^2)를 각각의 난연제로 함침하여 건조 중량을 기준으로 3 g/m^2 , 5 g/m^2 , 8 g/m^2 을 변화시키며 size press를 이용하여 균일하게 적용시킨 후 건조하여 난연지를 제조하였다. 함침에 의한 난연제는 원지로의 수분흡수가 신속히 이루어져 8 g/m^2 이상 적용이 불가능하였다. 함침액의 고형분 농도는 20%로 하였으며 pH는 NaOH를 이용하여 중성인 7.5 ± 0.1 로 조절하였다.

2.2.2 도공에 의한 난연지 제조

함침에 의해 난연지를 제조하던 중 물에 용해가 되지 않으며 수분의 빠른 침투로 인하여 난연제의 도포가 용이하지 않은 난연제인 antimony trioxide와 aluminum hydroxide를 도공을 통해 원지에 적용하였다. 실험실용 반자동 coater를 이용해 각각의 난연제를 건조 중량에 대해 각각 5 g/m^2 , 8 g/m^2 , 10 g/m^2 을 적용하였다. 난연도료의 조제는 산화전분(pH 6.5-8.0, DS 0.05)과 polyvinyl alcohol(PVA, gravity 1.27-1.31, pH 6.0-6.4)를 이용해 제조하였다. 난연제와 바인더의 혼합비율은 40 : 60으로 하였으며 고형분 농도는 20%로 난연도료를 조제하였다. 또한 난연제의 상승효과를 검토하기 위해서 각각의 난연제 조제 시 antimony trioxide와 aluminum hydroxide를 혼합하여 조제한 후 이 또한 같은 방법으로 원지에 적용하여 난연지를 제조하였다.

2.2.3 난연성 측정

난연성 측정은 45°연소성시험기(제조사 : 스가시험기주식회사, 모델명 : FL-45M형)를 이용하여 탄화길이 측정을 통해 비교하였다. 측정방법 및 평가는 JIS A 1322에 의해 실시하였으며 Fig. 1에 측정장치를 나타내었다.

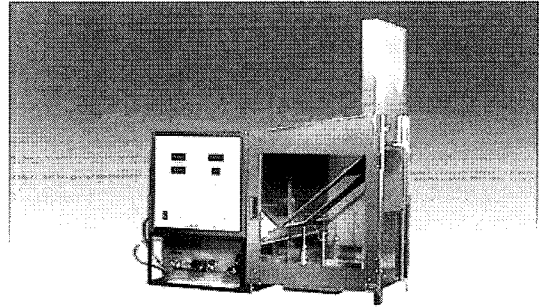


Fig. 1. Flame-retardant tester.

2.2.4 인장강도 측정

제조된 난연지의 경우 실내 내장재로 사용되는 경우가 대부분이기 때문에 인장강도가 중요한 물리적 성질로 요구된다. 따라서 난연지의 인장강도를 TAPPI Standard T494 om-88에 의해 측정하여 인장지수를 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 난연지 제조조건에 따른 난연성

함침과 도공에 의해 난연지 제조를 위하여 난연제의 적용량을 변화시키며 난연성 및 인장강도를 시험하였다. 함침에 의한 난연제 처리는 빠른 수분흡수로 인해 8 g/m^2 이상을 적용할 수가 없었다. 따라서 함침의 경우는 8 g/m^2 을 적용했을 때까지의 난연성 변화를 관찰하였으며, 도공에 의한 난연지 제조의 경우는 10 g/m^2 까지 적용량을 변화시키며 난연성을 시험하였다.

함침과 도공을 실시하지 않은 원지의 경우는 난연성 실험을 시작하자마자 전소하였다.

3.1.1 함침에 의한 난연지 제조

각각의 난연제의 농도와 함침 조건을 달리하여 난연제의 전이량을 3 g/m^2 , 5 g/m^2 , 8 g/m^2 으로 난연지를 제조하고 난연성을 측정하여 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 함침법에 의한 난연성의 발현은 극히 제한되는 것을 확인할 수 있었다. Ammonium phosphate와 J 사의

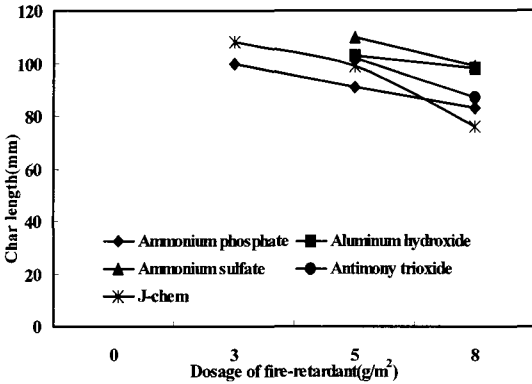


Fig. 2. Effect of dipping with flame-retardants on char length.

난연제만이 3 g/m² 전이 시부터 난연성을 나타내었고 그 밖의 난연제들은 5 g/m² 이상 전이가 되어야 비로소 난연성이 발현되는 것을 확인할 수 있었다. 특히 antimony trioxide와 aluminum hydroxide의 경우에는 물에 대해 용용성이 없기 때문에 size press의 방법으로 전이하는 데에 어려움이 있었다.

3.1.2 도공에 의한 난연지 제조

가)전분으로 조제한 난연도료

전분을 이용하여 도공액을 제조한 후 원지에 도공처리를 하여 각각 도공량을 5 g/m², 8 g/m², 10 g/m²으로 조절한 후 각각 제조된 난연지의 난연성

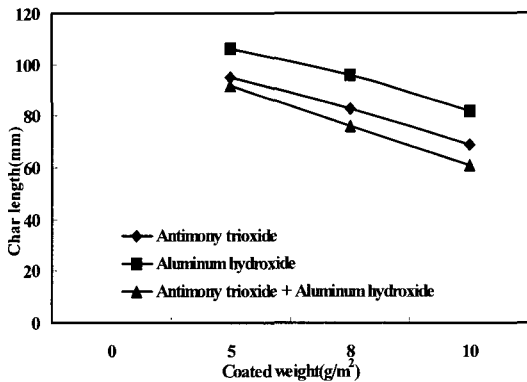


Fig. 3. Effect of coating with flame-retardants/starch on char length.

을 측정하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 5 g/m² 도공한 난연지부터 난연성을 나타내기 시작하였다.

도공처리에 의해 제조된 난연지가 함침처리로 제조한 난연지보다 적은 양의 적용으로도 만족할 만한 난연성을 나타냄을 알 수 있었다. 특히 antimony trioxide와 aluminum hydroxide를 혼합하여 도공한 경우에 더욱 우수한 난연효과를 나타내었다. 이러한 결과는 난연제와 전분과의 결합력으로 인해 난연제가 원지 표면에 더 많이 고착되고 난연제의 인장강도에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

나)PVA로 조제한 난연도료

PVA을 이용하여 도공액을 제조한 후 원지에 도공처리를 하여 각각 도공량을 5 g/m², 8 g/m², 10 g/m²으로 조절한 후 각각 제조된 난연지의 난연성을 측정하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 Fig. 3의 난연성보다 그 발현도가 더욱 우수하게 나타나는 것을 알 수 있었다. 이것은 난연제와 바인더와의 결합력이 전분보다는 PVA가 더 우수하기 때문으로 생각된다. 또한 난연제에 따른 난연성의 차이를 살펴보면 aluminum hydroxide가 antimony trioxide에 비해 더 우수한 난연성을 나타내는 것을 알 수 있었으며, 그 2가지를 혼합하여 도료를 조제할 경우 단독으로 조제한 난연도료의 경우보다 더 우수한 난연성을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

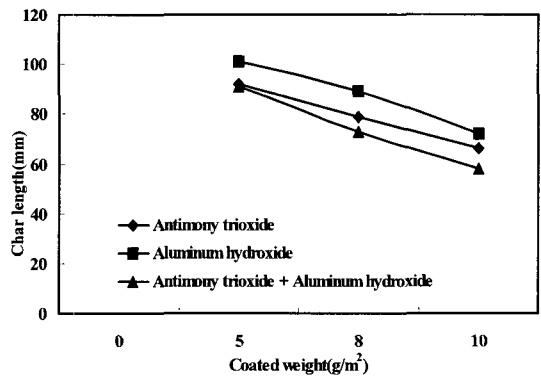


Fig. 4. Effect of coating with flame-retardant/PVA on char length.

3.2 난연지 제조조건에 따른 인장지수

3.2.1 함침에 의해 제조된 난연지

함침에 의해 제조된 난연지의 경우, 전이량의 증가에 따라서 인장지수가 꾸준히 감소하였다. 이러한 경향은 난연제의 종류에 따라 차이를 나타냈는데, Fig. 5에 나타난 바와 같이 ammonium phosphate의 경우는 다른 난연제에 비해서 인장지수가 적게 감소되는 것을 확인할 수 있었으며 이러한 결과는 결정구조의 ammonium phosphate가 물리적 성질 약화에 적은 영향을 주었기 때문이라 사료된다.

3.2.2 도공에 의해 제조된 난연지

가) 전분으로 조제한 난연도료

전분을 이용해 난연도료를 조제한 후 원지에 도공하여 인장지수를 측정하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 알 수 있듯이 도공량의 증가에 따라 인장지수가 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, 특히 antimony trioxide의 경우 그 감소율이 크게 나타났다. 이러한 결과는 난연제로 사용된 안료의 물리적 성질이 난연지의 물리적 성질에 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

Antimony trioxide와 aluminum hydroxide를 혼합하여 도료를 제조한 경우 인장지수가 감소하는 문제를 상당히 개선할 수 있었다.

나) PVA로 조제한 난연도료

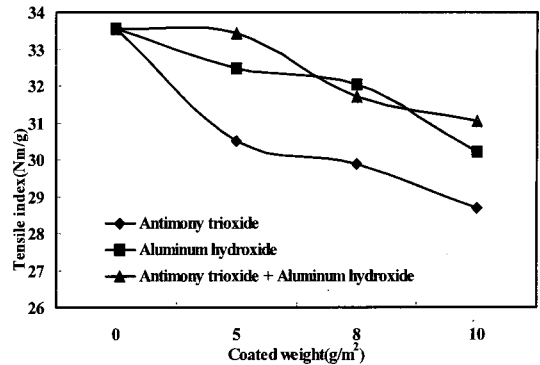


Fig. 6. Effect of coating with flame-retardant/starch on tensile index.

PVA를 이용하여 난연도료를 제조한 후 도공하여 제조한 난연지의 인장지수 변화를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 알 수 있듯이 함침처리로 제조한 난연지와 비교했을 때 인장지수가 감소하는 문제가 상당히 개선됨을 알 수 있었다.

10 g/m²이 도공된 경우에도 무처리된 원지의 경우와 거의 비슷한 인장지수를 나타내었고, 5 g/m²이나 8 g/m² 도공했을 경우에는 원지보다 오히려 더 높은 값을 나타내었다. 이것은 PVA의 도공에 의해 표면 강도의 개선이 이루어졌고 이것이 난연지의 인장강도의 향상에 기여했기 때문이라고 생각된다. 또한 난연제의 종류에 따라서는 antimony trioxide와 aluminum hydroxide를 혼합하여 조제하였을 경우 가장 높은 인장지수를 나타내었다.

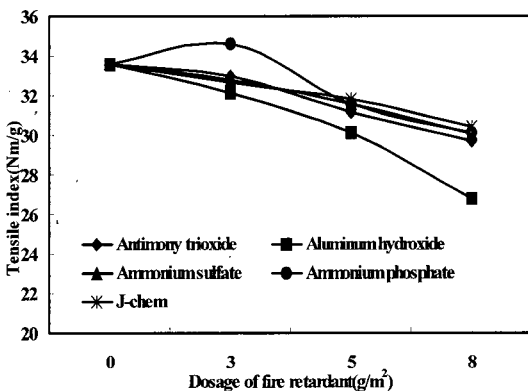


Fig. 5. Effect of dipping with flame-retardant on tensile index.

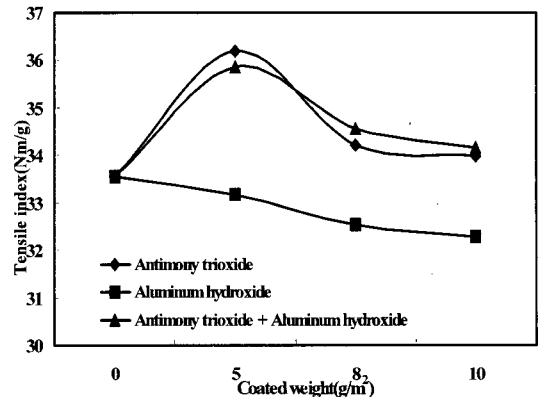


Fig. 7. Effect of coating with flame-retardant/PVA on tensile index.

4. 결론

건축용 내장재로서 그 요구량이 꾸준히 증가하고 있는 난연지의 제조를 위해 대표적 무기계 난연제인 antimony trioxide, aluminum hydroxide, ammonium phosphate, ammonium sulfate, 그리고 J 사에서 제공한 난연제를 선정하여 외첨 방법을 이용해 난연지를 제조한 후 난연성과 난연지로서 중요한 인장강도를 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 난연제의 함침처리는 종이에 난연성을 부여하는 데에 있어서 그 효율이 떨어지는 것을 알 수 있었다. Metering size press를 이용한다면 효율이 개선될 수 있겠지만 함침한 후 size press를 통과시켜 제조된 난연지는 난연성 발현의 측면에서 만족할 만한 값을 얻지 못했다.

2. 난연제 용액의 함침을 통해 제조된 난연지는 인장강도의 경우 난연제가 원지 내부로 침투하여 섬유간 결합이 방해되지만 지필이 형성되는 과정에서 결합을 저해하는 경우와 비교하면 그 정도가 약하다는 것을 확인할 수 있었다.

3. 난연제의 도공은 난연지의 난연성 개선에 큰 효과를 가져왔다. 특히, PVA로 도공한 난연지의 경우 전분으로 도공한 난연지에 비해 더 높은 난연성을 나타냈는데 이는 전분에 비해 PVA가 난연제와 우수한 결합력을 형성하기 때문이라 생각한다..

도공처리를 통해 난연지를 제조하는 경우 함침 처리 경우보다 적은 양의 도공량으로도 원하는 난연성을 확보할 수 있었다. 즉, 약 5 g/m^2 의 도공량으로도 만족할 만한 난연성을 충분히 얻을 수 있었다. 이것은 도공처리를 통해서 원지 내부로 침투하는 난연제의 양을 극히 제한할 수 있었기 때문이라 생각된다.

4. 도공처리를 통해 제조된 난연지의 경우 인장지수가 도공량의 증가에 따라 소폭 감소하는 것을 알 수 있었으나 원지의 물리적 성질을 기준으로 했을 때 크게 악화되지는 않았다. 강도적 성질에서는 소량 도공이 이루어졌을 경우 오히려 상승하는 것을 알 수 있었다.

따라서 난연지를 제조할 때 우수한 품질의 난연지를 얻기 위해서는 난연성과 함께 인장강도의 유

지 또는 강도 감소의 최소화가 필요하다는 알 수 있었다.

난연지를 외첨처리에 의해 제조할 때 함침을 적용할 경우에는 종이의 인장강도가 감소하고 난연성의 발현이 부족함을 알 수 있었다.

도공 방법에 의해 난연지를 제조한 결과 적은 양의 난연제 적용으로도 만족할 만한 난연성을 얻을 수 있었다. 또한 인장강도는 원지와 거의 유사하거나 그 악화 정도가 적어서 최종 제품으로 사용하는 데에 문제가 되지 않을 정도로 조절할 수 있었다.

인용문헌

1. Ham, S. K., Kim, H., Han, S. B., and Kim, W. H., A Toxicity of Interior Upholstery in Apartment Housing, T. of Korean Institute of Fire Sci & Eng. 15(3): 36-43 (2001).
2. Akagawa, M., and Ebara, K., Flame-retardant wall paper, Japan patent JP, 2000212900 (2000).
3. Lee, S. H., Lee, B. S., and Lim, Y. K., Case study of fire precautions regulation for Roofing stock, 2003 춘계 학술대회 논문집, 한국 철도 학회, pp. 604-609.
4. Son, W. K., and Hwang, T. S., The Flame Retardance and Mechanical Properties of Wood Powder-filled PP Composites, J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry, 10(1):46-50(1999).
5. Sidney. B. H., and Bel. A., Fire retardant paper and paperboard, United States Patent, 3,770,577 (1973).
6. Smith. N., Carbonaceous fibers for fire-retardant insulation. Tappi Journal, 76(4):176-180(1993).
7. Yin, Y., Shu, Z. J., and Zhou, Y., Composite fire retardant fire-proof lining paper and its pollution-free production method, International application published under the patent cooperation treaty, WO 02/38864A2 (2002).
8. Jung, C. H., Choi, Y. H., and Park, H. S., Physical Properties and Flame Retardant Effects of Polyurethane Coatings Containing Pyrophosphoric Lactone Modified Polyesters, J. of Korean Oil Chemists' Soc, 17(3):203-211 (2000).
9. Kim, W. S., A study on the synergism in the preparation of fire-retardant rigid polyurethane foam, 延世論叢, 연세대학교 대학원. 11(1)::397-404 (1974).
10. Ahn, T. O., Lee, S. P., and Park, J. Y., A Study on the

- Fire Retardation of High Impact Polystyrene and its Thermal Stability, 울산대학교 논문집. 9(1):13-19 (1978).
11. Yoon, H. S., and Lee, C. G., Flame retardant Finishing of Cellulose fabrics treated with hexachlorotriphosphazenc, 경일대학교 논문집. 3(1):149-154 (1987).
12. Shin, I. S., Studies on the Nondurable Flame Retardant Finish of Borax-Ammonium Phosphate treated Cotton Fabrics, 원광대학교 논문집. 19(2):609-624 (1986).
13. Choi, C. J., Fire Retardants Method for combustion substance(WOOD), 서원대학교 논문집. 6(1):63-85 (1979).