

# PET 섬유를 사용한 친환경 난연지 제조방법에 대한 연구

김지섭 · 이명구<sup>†</sup>

접수일(2012년 8월 31일), 수정일(2012년 9월 26일), 채택일(2012년 10월 2일)

## Manufacture of Environmentally-friendly Flame-retardant Paper with Polyethylene Terephthalate (PET) Short Cut Fiber

Ji-Seop Kim and Myoung-Ku Lee<sup>†</sup>

Received August 31, 2012; Received in revised form September 26, 2012; Accepted October 2, 2012

### ABSTRACT

In this paper, the flame-retardant wall paper was successfully prepared with recycled polyethylene terephthalate (PET) short cut fiber with flame-retardant property and wood pulp using polyvinyl alcohol (PVA) as binder followed by treatment of non-halogen flame retardant. Physical properties such as formation index, tensile strength, elongation, and burst strength increased as defibrillation increased except tear strength. Bulk increased but formation index, tensile strength, elongation and burst strength decreased along with addition of PET short cut fiber. It was also found that tear strength rose significantly up to 30% of PET short cut fiber and then declined (fell) rapidly. As addition level of PVA increased tensile strength, elongation and burst strength increased, but tear strength decreased slightly. Addition of 20% of PET short cut fiber and 13% of PVA provided the flame-retardant wall paper with both improved flameproofing and physical properties.

**Keywords :** PET, PVA, flame retardant, binder, physical strength

### 1. 서 론

오늘날 우리 생활 주변에는 끊임없이 무서운 화재가 불시에 발생하여 문화시설, 개인재산, 인명 등에 막대한 피해를 주고 있으며 도시가 확대되고 건물의 고층화와 집중화되면서 화재의 강도와 빈도가 증가하고 있

다.<sup>1)</sup> 따라서 초기화재의 예방이 무엇보다 중요하며 이를 위해서는 가연성 내장재, 특히 건물내부 벽장재의 대부분을 차지하고 있는 벽지나 벽보 등의 원자인 종이의 난연화는 매우 중요하다고 할 수 있다.<sup>2)</sup>

종이는 탄소, 수소, 산소로 구성된 유기물로서 연소하기 쉬운 성질을 가지고 있다. 이러한 종이가 화재에

• 강원대학교 제지공학과(Dept. of Paper Science and Engineering, Kangwon National University, Chuncheon, 200-701, Korea)

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

대한 저항성을 갖도록 물리·화학적인 처리를 하는 것을 난연지라고 하고 이러한 난연성에 대한 관심은 1960년 대 후반부터 미국과 유럽의 일부 선진국을 중심으로 시작되었고, 이 시기에는 단순히 연소되기 어려운 재료를 개발하는 것에 초점을 두었다. 하지만 최근에는 환경문제가 대두되면서 단순한 난연 효과뿐만 아니라, 환경과 인체에 대한 안정성을 고려해서 유독가스의 배출량이 적고 재생 가능성이 있는 친환경적인 난연화 방법의 개발에 관심이 집중되고 있다.<sup>3, 4)</sup>

난연제의 처리는 초기 공정상에 난연제를 첨가하는 내첨 처리방법과 제조한 종이의 표면에 난연 처리를 함으로써 난연성을 부여하는 외첨 처리로 구분할 수 있으며, 난연성과 물리적 성질의 요구사항에 맞추어 그 처리 기준이 각기 다를 수 있다.<sup>5, 6)</sup>

종이에 내첨 할 수 있는 난연제 중 난연 섬유를 사용한 사례는 이전에 연구된 바 있으며 합성섬유의 blending 조건에 따라서 난연성이 발현된다고 언급되었다.<sup>7)</sup> 합성섬유 중 PET(polyethylene terephthalate)는 고강도, 고내열성 등 우수한 기계적·열적 특성, 성형성, 내약품성 및 가격 경쟁력으로 인하여 섬유를 비롯하여 필름, 플라스틱 제품 등의 많은 분야에서 다양하게 활용되어 왔으며, 최근에는 PET를 이용한 나노복합체 제조에 관심이 높아지고 있다. PET 수지로부터 제조한 섬유는 커튼, 카펫, 작업복, 병원 및 호텔 등 공공장소의 내장재, 침구류, 철도의 내장재 및 항공기 내장재 등에 널리 사용되고 있으며 난연제가 함유되어 있는 PET 수지를 이용하여 섬유화 시키거나 PET 섬유에 난연제를 코팅하는 방법이 시도되고 있다.<sup>8, 9)</sup> 또한 본 연구에 사용된 PET 섬유는 해중합 리사이클 방식으로 제조되어 원유에서 PET 섬유를 제조하는 방식보다 동력을 절감할 수 있을 뿐만 아니라 제조시 발생되는 탄소 배출량도 감소 시킬 수 있으며<sup>10)</sup> 폐자원의 재활용 방안으로 사용할 수 있으므로 경제적이고 친환경적이라고 할 수 있다.

함침용 난연제의 종류에는 크게 유기계와 무기계로 세분화되며 유기계 난연제는 할로겐계 난연제가 주를 이루고 있으며, 무기계 난연제의 경우는 안티몬계 금속

수산화물계, 인계 난연제 등이 사용되고 있다. 할로겐계 난연제의 경우 난연성은 우수하나 연소시 유해 가스를 방출하기 때문에 사용에 있어서 앞으로 점차적인 제한을 받을 것이다. 1994년 독일에서 다이옥신을 발생시킬 수 있는 할로겐계 난연제의 사용을 법적으로 규제하였고, 일본은 국가 프로젝트로써 환경친화형 난연제의 연구를 준비하고 있다.<sup>11, 12)</sup>

따라서 본 논문에서는 난연성이 부여된 재생 PET short cut fiber와 PVA를 목재펄프와 혼합하여 수초지를 제조하고 비할로겐계 난연제를 함침 처리하여 수초지의 난연성과 물리적 성질을 비교함으로써 벽지에 적합한 난연지 제조 공정 및 난연 처리 조건을 탐색하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

목재 펄프는 SwBKP와 HwBKP를 사용하였고 난연 섬유는 웅진케미칼(주)에서 분양받은 난연성의 PET short cut fiber를 사용하였으며 섬유 특성은 Table 1과 같다. 바인더는 용점 60°C의 섬유상의 polyvinyl alcohol(PVA)을 사용하였으며, 습윤지력증강제로 epoxy resin( $M_n=500,000\sim 900,000$ , charge density=0.40 meq/g, solid content= 12.5%)을 사용하였고, 내첨 사이즈제로는 alkyl ketene dimer(AKD,  $M_n=330\sim 380$  solid content=20%)를 사용하였으며, 질소계 난연제(KFR 2000, solid content= 60%)를 사용하여 수초지의 난연성을 개선하였다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 수초지 제조

SwBKP와 HwBKP를 1:1로 혼합하여 고해도를 비롯하여 PET 및 PVA 첨가량에 따른 수초지의 물성변화를 측정하기 위하여 Table 2와 같은 조건으로 지료조성을 하였으며, PVA의 용융 및 수초지 진조를 위하여 실

**Table 1. Properties of flame retardant PET short cut fiber**

Denier	Fiber length (mm)	Tenacity (g/de)	Elongation (%)	Dry shrinkage (%)	Oil pick up (OPU, %)	Moisture content (%)
1.45±0.1	6.0±1.0	5.5±0.5	40.0±10.0	Max. 6.0	0.30±0.15	13.0±3.0

**Table 2. Sheet forming condition**

Grammage(g/m <sup>2</sup> )	80
Ratio of SwBKP to HwBKP	1:1
PVA(% on dry stock)	10, 13, 16
Wood pulp freeness(mL CSF)	400, 500, 600
Ratio of wood pulp to PET	9:1, 8:2, 7:3, 6:4
Epoxy resin(% on dry stock)	0.8
AKD(% on dry stock)	0.4

**Table 3. Testing methods of paper properties**

Paper properties	Standard methods
Bulk	T220 sp-10
Tensile strength	T494 om-06
Burst strength	T403 om-10
Tear strength	T414 om-04

린더 드라이어에서 4분간 건조하여 수초지를 제조하였다.

### 2.2.2 수초지 물성 평가

제조한 수초지는 TAPPI standard T405 om-83에 따라 조습처리한 뒤 벌크, 인장지수, 신장률, 파열지수, 인열지수를 Table 3의 기준에 의거하여 측정하였으며, 지합지수의 경우 Optest Equipment Inc.사의 formation & print testing 기기를 사용하여 측정하였으며 측정된 지합지수가 높을수록 지합이 양호한 것을 나타낸다.

### 2.2.3 난연성 평가

KSM 7305에 의거하여 SUGA 시험기(주)의 FL-45M

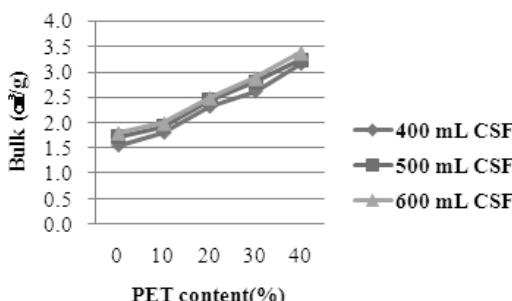


Fig. 1. Effect of PET content on bulk.

형 연소성 시험기로 종이의 난연성 시험을 실시한 후 탄화길이를 측정하여 난연성을 평가하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 목재펄프 고해도와 PET 첨가량에 따른 물리적 특성 변화

목재펄프의 고해도를 600, 500, 400 mL CSF로 조절하고 PET 첨가량을 10%, 20%, 30%, 40%로 조절한 후 벌크, 지합지수, 인장지수, 신장률, 파열지수, 인열지수를 측정한 결과를 Fig. 1~6에 나타내었다.

Fig. 1에 나타나는 것과 같이 고해도에 따라 벌크의 차이가 크게 나타나지는 않았으나 PET가 첨가될수록 증가하는 경향을 나타내었는데, 이러한 결과는 PET의 섬유장이 길고 수소 결합력이 없으므로 첨가량이 증가 할수록 수초지의 벌크가 상승하였을 것이라고 판단되었다.

Fig. 2에서 알 수 있듯이 지합지수는 여수도 400 mL CSF와 500 mL CSF로 조절한 경우 PET 첨가량이 증가함에 따라 약간 감소하는 경향을 나타내었으나 커다란 차이가 없었다. 그러나 600 mL CSF의 경우 지합지수가 현저하게 감소하였으며 특히 PET 첨가량이 30% 이상으로 증가하면 지합지수가 150 이하로 급격히 감소하는 경향을 나타내었다. 일반적으로 고해도가 높아지면 소섬유화가 발생하고 섬유간 결합력이 증가하여 지합지수 상승에 기여하므로 지합지수를 고려하면 500 mL CSF로 고해도를 조절하고 PET를 20% 첨가하여 난연지 원지를 제조하는 것이 바람직하다고 판단되었다.

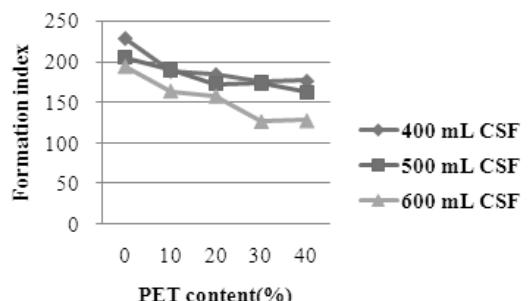


Fig. 2. Effect of PET content on formation index.

Fig. 3에서 나타나는 것과 같이 목재펄프의 고해도가 증가함에 따라 섬유의 표면적이 증가하여 섬유간 결합력을 향상시켜 인장지수가 증가하는 것을 알 수 있었으며 PET의 첨가량이 증가할수록 섬유간의 결합력이 감소하여 강도가 급격히 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 일반적으로 신장률은 고해도와 고해농도가 증가할수록 향상되며 Fig. 4에서 알 수 있듯이 400 mL CSF로 고해한 수초지의 신장률이 가장 높은 것을 알 수 있었다. 며 고해도가 감소할수록 신장률도 일정하게 감소하였고, 수소 결합력이 없는 PET의 첨가량이 증가할수록 신장률이 감소하는 것을 알 수 있었다.

Fig. 5에서 알 수 있듯이 고해도가 증가할수록 섬유간 결합력이 증가하여 파열지수가 향상되었으며 PET 첨가량이 증가할수록 강도가 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 고해도가 증가함에 따라 인열강도는 조금씩 증가하였지만 PET 첨가량 증가에 따른 강도 향상보다 변화폭이 작았으며 Fig. 6에서 알 수 있듯이 PET 첨가량이 증가함에 따라 인열지수가 급격히 증가하다가 PET를 30% 이상 첨가하게 되면 강도가 오히려 감소하게 되

는 것을 알 수 있었다. 목재펄프보다 섬유장이 긴 PET의 첨가량이 증가할수록 인열강도가 계속 증가할 것이라고 예상하였으나 섬유장이 길어져서 생기는 인열저항력보다 섬유간 결합력이 더 감소하였기 때문에 인열강도가 감소하였다고 판단되었다. 따라서 고해도를 500 mL CSF로 조절하고 PET 첨가량을 30% 이하로 조절하면 물리적 강도가 우수한 난연지를 제조할 수 있다고 판단되었다.

### 3.2 PVA 첨가량에 따른 물리적 특성 변화

고해도를 500 mL CSF로 결정하고 PET 첨가량(10%, 20%, 30%)과 PVA 첨가량(전진지료 중량 대비 10%, 13%, 16%)을 변화시켜 수초지를 제조하였으며 목재펄프만 첨가하여 수초한 종이를 대조군으로 선정하였다. 제조한 수초지의 벌크, 지합지수, 인장지수, 신장률, 파열지수, 인열지수를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 7~12에 나타내었다.

Fig. 7에서 알 수 있듯이 PVA 첨가량에 따른 벌크의 변화는 거의 관찰할 수 없었으나 PET 첨가량이 증가할

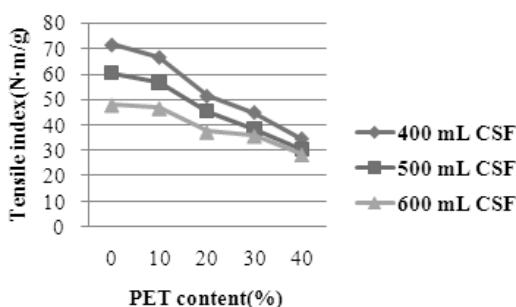


Fig. 3. Effect of PET content on tensile index.

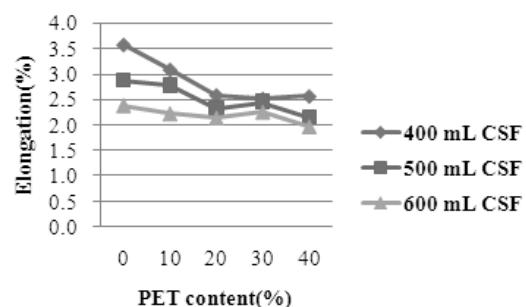


Fig. 4. Effect of PET content on elongation.

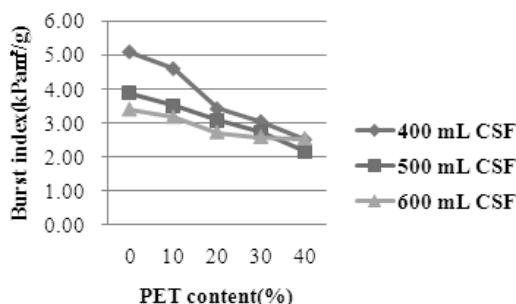


Fig. 5. Effect of PET content on burst index.

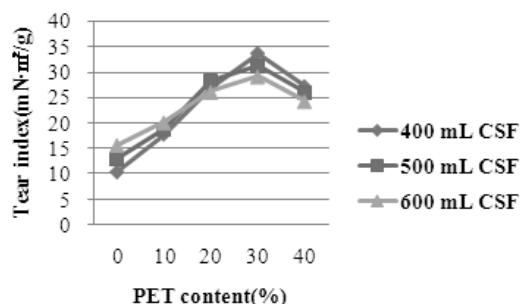


Fig. 6. Effect of PET content on tear index.

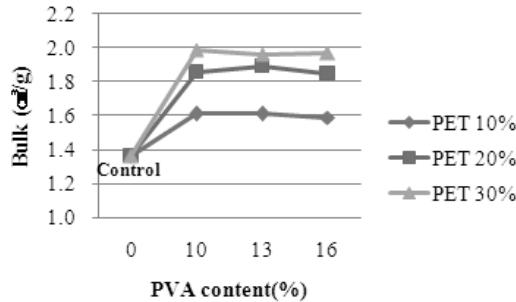


Fig. 7. Effect of PVA content on bulk.

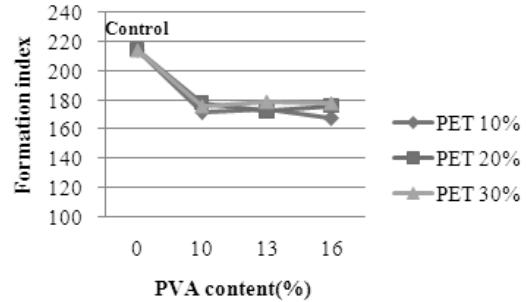


Fig. 8. Effect of PVA content on formation index.

수록 벌크가 증가하였으며, PET 첨가량 20%와 30% 사이에는 큰 차이가 없었다. Fig. 8에 나타나는 것과 같이 PET를 첨가하면 대조군보다 지합지수가 감소하는 경향을 나타내었으나 PET 첨가량과 PVA 첨가량 변화는 지합지수에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

인장지수와 신장률은 Fig. 9~10에서 나타난 것과 같이 PVA 첨가량이 증가함에 따라 증가하였으나 PET 첨가량이 증가함에 따라 감소하였는데, 이러한 결과는 PVA가 수초지의 표면에 용융되어 PET와 복제섬유를 결합시키기 때문에 강도가 상승하는 것이라고 판단되었다.

결합시키기 때문에 강도가 상승하는 것이라고 판단되었다.

Fig. 11에 나타나는 것과 같이 파열지수는 PET 첨가량이 10%인 경우 대조군과 비슷한 강도( $6.4 \text{ kPam}^2/\text{g}$ )를 유지하지만 PET 첨가량이 20% 이상 증가하면 대조군보다 강도가 감소하였다. PVA 첨가시 파열강도가 향상되기는 하지만 첨가량 증가에 따른 강도의 향상은 관찰할 수 없었다. Fig. 12에서 알 수 있듯이 인열지수는 섬유장이 긴 PET의 첨가량이 증가함에 따라 향상되지

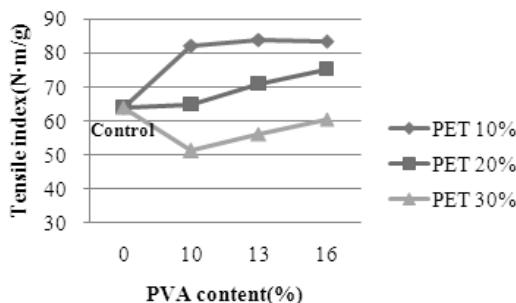


Fig. 9. Effect of PVA content on tensile index.

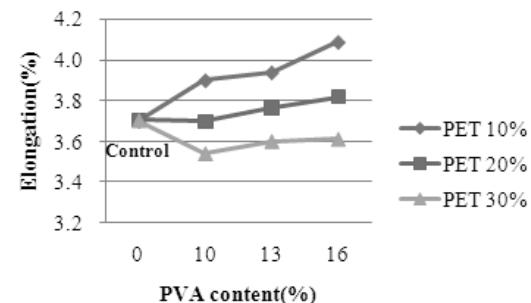


Fig. 10. Effect of PVA content on elongation.

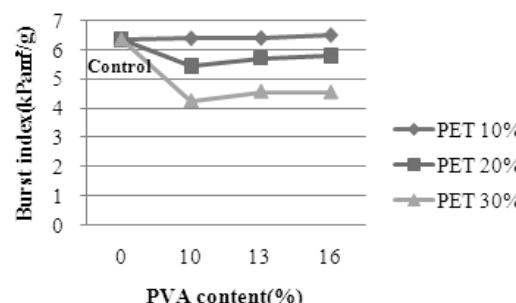


Fig. 11. Effect of PVA content on burst index.

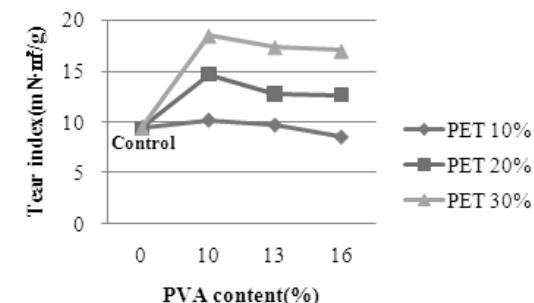
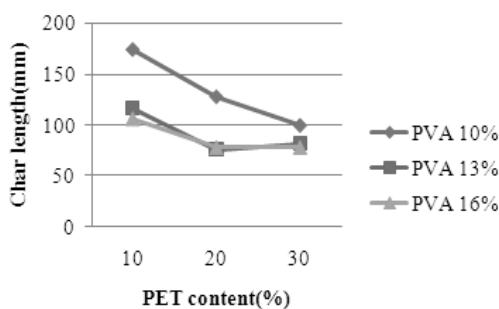


Fig. 12. Effect of PVA content on tear index.



**Fig. 13. Effect of PVA and PET on char length.**

만 PVA 첨가량이 증가할수록 섬유간의 결합력이 증가하기 때문에 인열 에너지가 분산되지 못하고 한 곳에 집중되므로 인열지수가 감소하는 것으로 사료된다. 따라서 PET 첨가량을 20% 이하로 조절하면 PVA는 10%만 첨가하여도 난연지의 물리적 강도를 향상시킬 수 있다고 판단되었다.

### 3.3 난연제 함침에 따른 난연성

고해도 500 mL CSF로 조절한 목재펄프에 PET 첨가량(10%, 20%, 30%)과 PVA 첨가량(전건지료 중량 대비 10%, 13%, 16%)을 변화시켜 수초한 종이의 난연성을 측정한 결과는 Fig. 13에서 알 수 있듯이 PVA 10%를 첨가한 수초지의 경우 PET 첨가량이 증가할수록 탄화길이가 서서히 감소하였으나 PVA 13%, 16%를 첨가한 경우에는 PET 첨가량 20%와 30% 사이에 탄화길이의 차이가 거의 없음을 알 수 있었다. PVA가 난연성이 있는 PET와 목재섬유의 결합력을 향상시키므로 난연제 함침 이후 난연성이 향상되는 것을 알 수 있었고, PET는 20% 이상 첨가하여도 난연성의 향상에는 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. 그러므로 PET를 20% 첨가하고 PVA 첨가량 13%로 난연지를 제조하면 PET 첨가량을 최소화하면서 우수한 난연성을 발현할 수 있을 것으로 판단되었다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 목재펄프의 고해도와 PET, PVA의 첨가량이 종이 물성의 변화와 난연성에 미치는 영향을 확인하기 위하여 난연 원지의 벌크, 지합지수, 인장지

수, 신장률, 파열지수, 인열지수를 측정하고 난연성시험 후 탄화길이를 측정한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 목재펄프 고해도 증가에 따른 벌크의 큰 차이는 관찰할 수 없었으나, 지합지수의 경우 600 mL CSF에서 급격히 감소하는 것을 알 수 있었다. PET 첨가량이 증가함에 따라서 벌크는 증가하고 지합지수는 감소하였는데 여수도 600 mL CSF의 목재펄프에 PET를 30% 이상 첨가하면 지합지수가 150 이하로 급격히 감소하는 것을 알 수 있었다.
  - 2) 목재펄프 고해도가 증가할수록 인장지수, 신장률, 파열지수는 증가하였으나 인열지수는 감소하였다. PET 첨가량이 증가하면 수소 결합력이 감소하여 인장지수와 신장률, 파열지수가 감소하였으며 인열강도는 증가하다가 PET를 30% 이상 첨가하면 오히려 감소하는 것을 알 수 있었다.
  - 3) PVA 첨가량은 수초지의 벌크나 지합지수에 큰 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있었다.
  - 4) PVA 첨가량이 증가할수록 인장강도와 신장률, 파열강도는 증가하지만 인열강도는 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. PET 첨가량이 30%인 경우에는 대조군(목재펄프로만 초기한 종이)보다 인장강도, 신장률, 파열강도가 감소하는 것을 관찰할 수 있었다.
  - 5) 난연제 함침 처리 후 탄화길이 측정결과 PET와 PVA 첨가량이 증가할수록 난연성이 향상됨을 알 수 있었다. 그러나 PET 첨가량 20%와 30%인 경우와 PVA 첨가량 13%와 16%인 경우에는 탄화길이의 차이를 관찰할 수 없었다.
- 따라서 고해동력을 절감하고 난연지의 지필도를 유지하기 위해서 목재펄프의 여수도를 500 mL CSF로 조절하는 것이 유리하며, 물리적 강도를 고려하였을 때 PET를 10% 첨가하는 것이 가장 우수하였으나 난연성과 물리적 강도를 모두 고려하였을 때 PET 첨가량을 20%로 조절하고 PVA를 13% 첨가하면 난연성과 물리적 특성이 우수한 난연지 제조에 적합한 조건을 갖출 수 있을 것이라고 사료된다. 또한 해중합 리사이클 방식으로 제조된 PET 원료를 사용하여 원료 제조 동력 및 탄소 배출량을 절감하면서<sup>10)</sup> 폐자원의 재활용 방안으로 사용할 수 있으므로 친환경적인 특수 기능지의 역할을 할

수 있다고 사료된다.

## 사사

본 연구는 지식경제부에서 주관한 섬유스트립간 협력기술개발사업(2009)의 일환으로 수행되었습니다.

## 인용문헌

1. Korea fire protection association, 2009 korean fire data (2010).
2. Ham, S. K., Kim, H., Han, S. B., and Kim, W. H., A Toxicity of Interior Upholstery in Apartment Housing, Journal of Korean Institute of Fire Sci. & Eng. 15(3): 36-43(2001).
3. 박원훈, 손연수, 김진규, 박장원, 난연성 비닐벽지의 제조방법, 대한민국 특허청, 특 1998-029007(1998).
4. Ishikawa Kazuo, Fire resistant liquid, process for preparing it, and fireproof building material and fire resistant adhesive using the fire resistant liquid, US Patent No. 6,004,387(1999).
5. Sidney. B. H., and Bel. A., Fire retardant paper and paperboard, US Patent No. 3,770,577(1973).
6. Kang, G. H., Choi, W. J., Kim, J. G., Kweon, K. O., Park, S. Y., Sagong, S. H., and Kim, H. H., The Effect of ATH and Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the Flammability and Mechanical Properties of Fiber Reinforced Plastics, Journal of Korean Institute of Fire Sci. & Eng. 16(4):65-71(2002).
7. Smith. N., Carbonaceous fibers for fire-retardant insulation, Tappi Journal 76(4):176-180(1993).
8. Hari T. Deo, Ph.D., Nagesh K. Patel, Bharat K. Patel., Eco-friendly Flame Retardant (FR) Pet Fibers Through P - N Synergism, Journal of Engineered Fibers and Fabrics 3(4):23-38(2008).
9. Lim, H. M., Hyun, M. K., Jeong, S. O., Lee, D. J., and Lee, S. H., Preparation of Mg(OH)<sub>2</sub> Dispersion and its Application to PET Non-woven Textile as Flame Retardant Coating, Journal of the Korean Ceramic Society 48(6):537-542(2011).
10. <http://www.libolon.com/eco.php>
11. Kim, W. S., A study on the synergism in the preparation of fire retardant figed polyurethane foam, 연세논집, 397-404 (1974).
12. Ahn, T. O., Park, L. S., and Park, J. Y., A Study on the Fire Retardation of High Impact Polystyrene and its Thermal Stability, 울산대학교 연구논문집, 13-19 (1978).