

금속착물-셀룰로오스 복합 단열재의 난연 효과 연구

A Study on the Flame Retardant Effect for Metal Complexes-Cellulose Hybrid Insulator

김 홍*·강 영 구*
Hong Kim·Young-Goo Kang

ABSTRACT

The combustion characteristics of cellulose insulation treated with several metal complexes such as Aluminium hydroxide, Cupric sulfate pentahydrate, Magnesium sulfate heptahydrate, Manganese chloride tetrahydrate and Trisodium phosphate dodecahydrate are studied to evaluate the effectiveness as a potential flame retardant for cellulosic materials. In this study, we found that LOI values of cellulosic materials treated with the metal complexes are generally increased with the increase of their content. At high concentration, CS(24%) and SP(24%) show high LOI values, suggesting resistance to flame spread. The materials examined in this study were found to be relatively more resistance to smouldering and flaming combustion in comparison with untreated cellulosic material.

The flammability behavior of the materials exhibits combustion process as follows : LOI→smouldering region→smouldering-flaming spread region→flame spread region.

1. 서 론

선진국에서는 석면 대체 물질로서 여러 종류의 난연제를 첨가한 플라스틱 제품, 방화 재료, 단열재, 기타 난연성 건축 자재를 개발 사용하고 있다^{1~8)}.

특히 기능성 단열재로서 최근에 개발된 셀룰로오스 단열재는 폐지, 펄프 등을 원료로 하여 분산

과 분사 등의 난연제, 방충제 등을 첨가하여 미세한 섬유상으로 분쇄 가공된 형태로 사용되고 있다. 이들 셀룰로오스 단열재는 공공 건물, 공장, 주차장 등의 대규모 시설에서부터 가정용으로 까지 사용이 증가되면서 이의 연소성에 따른 안전성 문제가 거론되고 있는 실정이다.

이에 따라 셀룰로오스 단열재의 연소 특성에 대한 연구로 혼소의 발생^{9,10)}, 혼소 전파¹¹⁾ 및 유효 연소로의 전이^{12,13)}, 연기 발생 특성¹⁴⁾등에 의해 이

* 호서대학교 산업안전공학과

들 단열재의 연소성에 대하여 평가하고 있다.

국내의 셀룰로오스 단열재는 주로 폐신문지 등으로 제조되며 따라서 각종 폐지 등에 포함되어 있는 인쇄 잉크 등에 의한 발화 위험성이 높기 때문에 이에 대한 연구가 시급한 실정이다.

셀룰로오스 단열재에 첨가되는 난연제는 화염 전파 지연 효과를 나타내기 위해 첨가되는 물질이나 연소 시에 발생하는 유해 가스등에 의한 인체에 미치는 영향도 간과할 수 없다. 현재 셀룰로오스 단열재에 사용되고 있는 난연제는 대부분 붕산 단독 혹은 붕사와의 혼합물^{15,16)}로서 비붕산 및 비붕사 계열의 난연제¹⁴⁾에 관한 연구는 거의 없는 실정 이므로 본 연구에서는 셀룰로오스 단열재로 첨가 가능한 비붕산-비붕사 물질의 잠재적 난연제로서

- Aluminium hydroxide [Al(OH)₃]
- Cupric sulfate pentahydrate [CuSO₄·5H₂O]
- Magnesium sulfate heptahydrate [MgSO₄·7H₂O]
- Manganese chloride tetrahydrate [MnCl₂·4H₂O]
- Trisodium phosphate dodecahydrate [Na₃PO₄·12H₂O]

의 난연 효과가 기대되는 5종류의 물질을 택해 셀룰로오스에 혼합하여 LOI, 상부 전이점, 하부 전이점 등의 연소 특성을 이용하여 그 난연 효과를 비교코자 한다.

2. 실험

2.1 시료 제조

Aluminium hydroxide, cupric sulfate pentahydrate, magnesium sulfate heptahydrate, manganese chloride tetrahydrate, trisodium phosphate dodecahydrate의 5종류 난연제를 각각 항온 건조 후 미분으로 하여 100mesh의 sieve를 통과한 미분말상 난연제를 24시간(drying oven 50°C) 건조시킨 미분 섬유상 셀룰로오스에 각 물질을 전체 중량비로 6%, 12%, 18%, 24%의 비율로 균일하게 혼합하였다. 위의 난연 물질을 선택한 이유는 난연제의 구성 성분인 hydroxide계, phosphate계, sulfate계, 그리고 chloride계 등은 많은 결정수를 포함할 수 있는 염들로서 Table 1과 같은 양이온을 또한 가지고 있으며 이들 난연제의 혼합 비율을 나타내

고 있다. 셀룰로오스 단열재는 "D회사"에서 폐신문지를 원료로 하여 제조된 밀도 29kg/m³인 것을 사용하였다.

Table 1 Treated cellulose insulation investigated

Sample No.	Treatment	Add On % (wt)
A-6	Aluminium hydroxide (AH)	6
A-12		12
A-18		18
A-24		24
B-6	Cupric sulfate pentahydrate (CS)	6
B-12		12
B-18		18
B-24		24
C-6	Magnesium sulfate heptahydrate (MS)	6
C-12		12
C-18		18
C-24		24
D-6	Manganese chloride tetrahydrate (MC)	6
D-12		12
D-18		18
D-24		24
E-6	Trisodium phosphate dodecahydrate (SP)	6
E-12		12
E-18		18
E-24		24

위 A-6~A-24, B-6~B-24, C-6~C-24, D-6~D-24, E-6~E-24 물질을 직경 40mm, 높이 40mm 인 SUS 316L의 스테인레스 스틸 용기(30 mesh)에 난연제가 혼합된 셀룰로오스 2.5g을 밀도가 균일하게 전식 혼합 방법으로 충전하였다.

2.2 실험 장치 및 방법

2.2.1 연소 특성 시험(LOI, H. Point, L. Point)

본 실험은 전보와 같은 장치^{10,13)}를 사용하여 산소와 질소의 혼합비를 일정 비율로 control할 수 있는 Oxygen indexer(model S-II TOYO SEKI SEISAKU-SHO LTD, Japan)을 통해 전체 유량을 10 l/min으로 유입되도록 하였다.

Oxygen indexer에서 산소 지수에 따라 조절된 산소와 질소 가스가 glass beads, 스테인레스 스틸 제의 망을 통해 원주형 유리관 하부에서 상부로 가스의 분포가 최대한 균일하게 흐르게 하여 불균일한 기류나 농도 구배에 의한 오차를 최대한 줄였

다.

점화 mechanism은 시료 중앙부의 약 1cm깊이에 CA-열전대를 설치하고 프로판 가스 점화봉을 사용하여 길이 4cm의 점화 화염으로 10초간 점화를 시켰다.

이 연소 실험 과정에서 LOI, 상부 전이점, 하부 전이점, 바닥면 도달 시간, 완전 연소 시간, 연소 속도 등을 ASTM 2863의 측정 항목에 따라 다음과 같이 각각 5회 측정하였다.

- 1) LOI(limiting oxygen index)

30초 이내에 점화원에 의한 불꽃과 연기가 모두 소멸되는 최소 산소량.
- 2) 상부 전이점(h. point)

시료의 연소상태가 유염과 무염연소가 공존하는 상태에서 유염연소로 전이될때의 산소농도.
- 3) 하부 전이점(l. point)

시료의 연소상태가 혼소에서 유염과 무염연소가 공존하는 상태로 전이될때의 산소농도.

2.2.2 밀도 측정

밀도 측정은 ASTM C 519에 따라 측정하였으며 시료는 pouring method로 stainless steel재의 사각형 용기(20cmL×20cmW×10cmH)에 충전하여 항온·항습 장치에 넣어 온도 20℃, 상대 습도 65%에서 24시간 유지 후 5회 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 난연제의 첨가에 따른 밀도의 변화

Aluminium hydroxide, cupric sulfate pentahydrate, magnesium sulfate heptahydrate, manganese chloride tetrahydrate, trisodium phosphate dodecahydrate의 난연제 함량 변화에 따른 밀도 변화를 Fig. 1에 나타내었다.

같은 첨가 농도의 경우에는 $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 가 밀도 증가폭이 가장 크게 나타내었다. 셀룰로오스 단열재의 허용 밀도 범위는 $24 \sim 48kg/m^3$ 과 비교해 보면 첨가된 시료들은 6%~24%의 농도에서 $31 \sim 47kg/m^3$ 의 범위로서 기준치 내에 들어가므로 단열재로서 사용 가능하다.

3.2 난연제의 첨가량에 따른 LOI, H. Point, L. Point의 영향

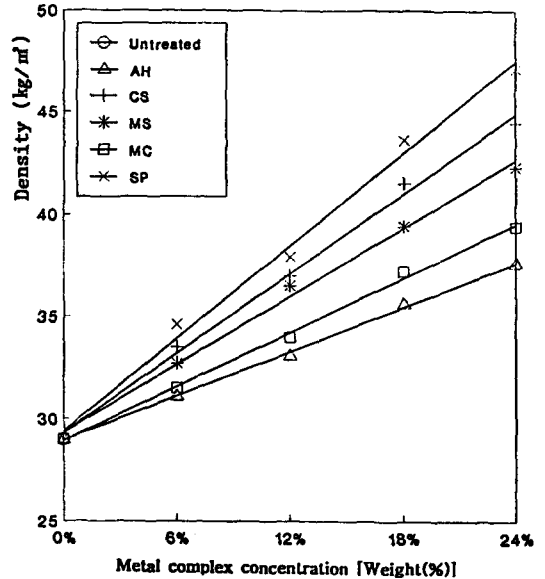


Fig. 1 Effect of treatment level on the densities of cellulose insulator treated with several metal complexes

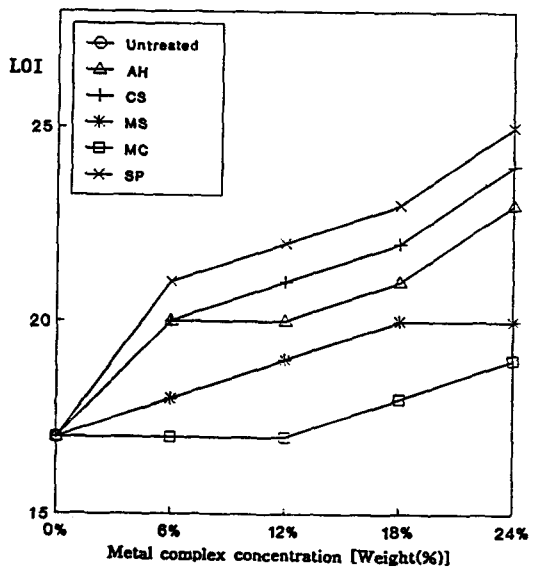


Fig. 2 LOI assessment of cellulosic material containing various metal complexes at different concentrations based on 100 parts of the material by weight.

잠재적 난연재의 난연 효과를 평가하기 위해 각 첨가 농도에서의 연소 특성을 LOI, H. point, L. point 등의 방법에 의해 고찰하였다. Fig. 2~Fig. 7은 각각 셀룰로오스에 난연제가 첨가되지 않은 경우와 6~24%의 농도로 첨가된 시료에 대한 LOI, H. point, L. point를 나타내었다. 처리되지 않은 시료는 LOI값이 17, H. point 22, L. point 18의 낮은 값을 각각 나타내었다. 이것은 셀룰로오스 단열재 제조시 섬유상 미분말로 분쇄 가공되어 그 표면적과 다공성이 매우 크게 되므로 이에 따른 연소성과 원료 폐신문지에 미세하게 부착되어 있는 인화성이 강한 인쇄 잉크에 의한 연소 효과에 그 원인이 있을 것으로 사료된다.

이에 대해 처리된 시료는 Fig. 2에서와 같이 6%의 경우 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 를 제외하고 LOI는 18~21범위로 1~4 point 증가되었으며 $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O > Al(OH)_3 \sim CuSO_4 \cdot 5H_2O > MgSO_4 \cdot 7H_2O > MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 의 순으로 LOI값을 나타내었다. 특히 $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 는 4 point 증가된 LOI는 21(6% 농도)의 값을 나타내었다. 처리 농도 12%에서는 $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 를 제외하고 LOI는 19~22의 범위로 나타났으며 그 크기는 $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O > CuSO_4 \cdot 5H_2O > Al(OH)_3 > MgSO_4 \cdot 7H_2O > MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 의 순으로 나타났다. 처리농도 18%에서는 LOI는 18~23의 범위를 나타내었으며, 24%의 처리 농도에서는 LOI는 19~25의 범위를 나타내었으며 그 크기 순서는 12%농도의 경우와 같은 순서를 나타내었다.

이와 같은 결과로 볼 때 처리하지 않은 시료에 비해 잠재적 난연 효과를 가지는 위의 물질을 각각 첨가했을 때 대부분 LOI값이 증가하였으며 또한 처리 농도에 비례하여 증가하였는데 이러한 결과는 화염에 대한 저항성이 향상되는 것을 나타내는 것이다.¹⁰⁾ 특히 $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O$ 와 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 의 경우는 24%처리 농도에서 LOI기준의 난연성 단열 기준치(LOI>26)에 근접하고 있어 새로운 셀룰로오스 난연제로 기대된다.

Fig. 3~Fig. 7에서 보면, 위의 모든 시료의 경우 LOI값을 나타내는 산소 농도 이하에서는 연소가 계속되지 못하고 소멸된다. 따라서 산소 농도를 점차적으로 높이면 훈소의 현상을 나타낸다. 산소 농도를 계속 증가시키면 셀룰로오스 단열재는 훈소를 지속하며 그 경계 영역에 도달한다. 그

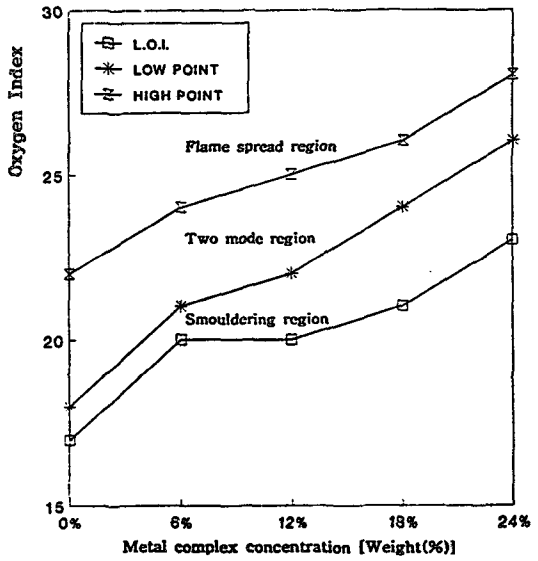


Fig. 3 Effect of treatment level on combustion transition region of cellulose insulation treated with aluminium hydroxide

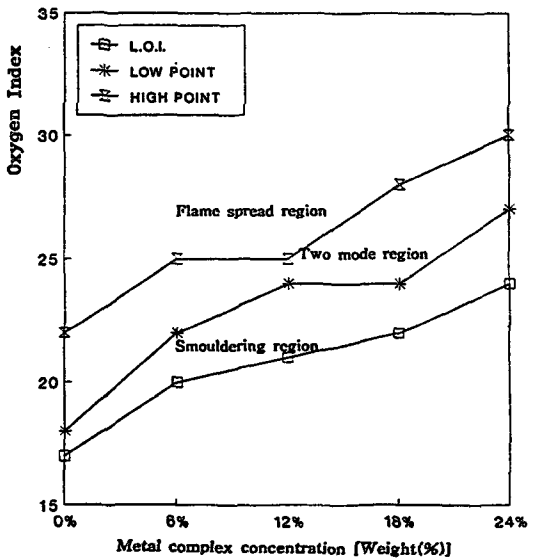


Fig. 4 Effect of treatment level on combustion transition region of cellulose insulation treated with cupric sulfate pentahydrate

훈소 경계 영역을 지나 산소 농도를 계속 증가시키면 단속적으로 작은 화염이 발생되었다가 소멸되

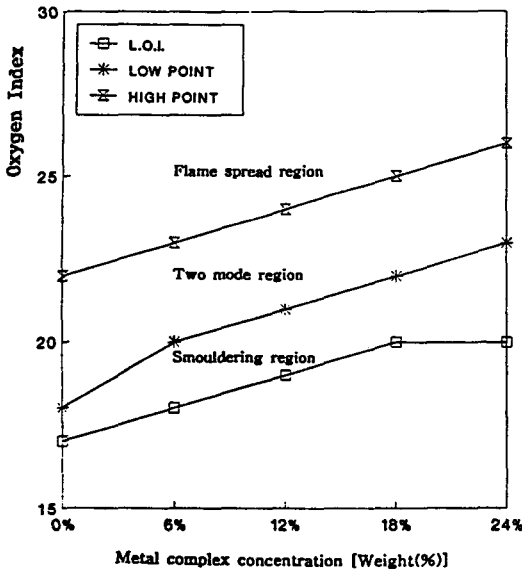


Fig. 5 Effect of treatment level on combustion transition region of cellulose insulation treated with magnesium sulfate heptahydrate

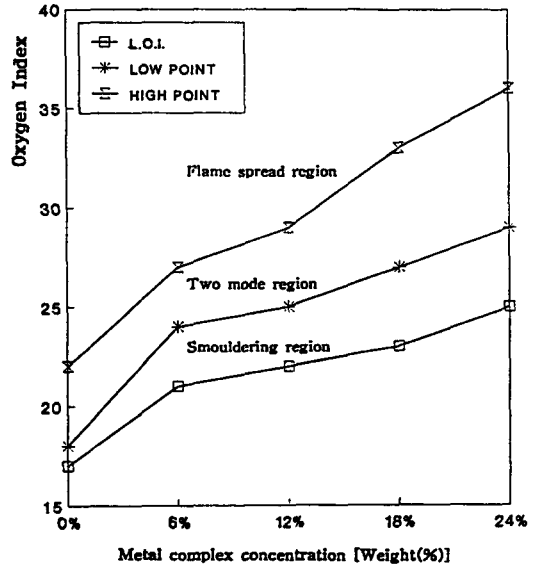


Fig. 7 Effect of treatment level on combustion transition region of cellulose insulation treated with sodium phosphate dodecahydrate

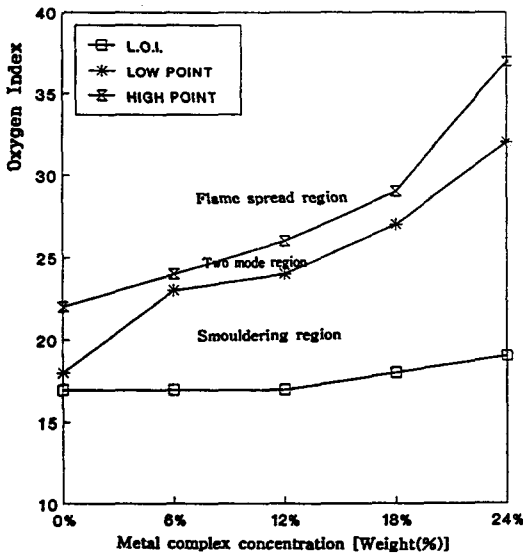


Fig. 6 Effect of treatment level on combustion transition region of cellulose insulation treated with manganese chloride tetrahydrate

는 현상이 반복되면서 연소가 지속되는 영역이 나타나는데 이 영역에서 유염 연소가 발생하는 경계 영역까지는 훈소와 유염 연소가 공존하게 되는

two mode region으로 Fig. 3~Fig. 7에 각 물질에 대한 첨가 농도에 따른 경계 영역을 나타내었다. 또한 계속하여 산소의 농도를 증가시키면 시료의 표면에 화염이 계속 존재하면서 연소되는 유염 연소가 발생(H. point)되며 이때의 산소 농도를 한계 산소 농도라 하고 Fig. 3~Fig. 7에 그 영역을 함께 나타내었다.

위의 셀룰로오스 단열재의 첨가 농도 6~24% 범위에서 연소 특성을 고찰해 보면 산소 농도를 증가시켰을 때 산소 농도에 따라 LOI→훈소→무염·유염 혼합 연소 영역(연소 전이)→유염 연소로 단계적 변화 특성을 나타내고 있다. 난연재의 첨가 농도에 따라 전이되는 산소 농도는 LOI값과 더불어 높은 값을 나타내고 있다. 특히 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 의 경우는 처리 시료의 농도 증가에 따라 two mode region이 넓어지고 연소가 전이되는 산소 농도도 크게 증가되어 셀룰로오스 단열재의 난연성이 상당히 향상된 것으로 나타났다.

그리고 처리된 시료는 모두 훈소 경계 영역을 나타내는 L-point의 수치가 첨가 농도에 따라 상당량 증가하는데 이것은 훈소에 대한 저항성이 이에 비례하여 향상된다는 것을 의미한다. 유염 연소 경계 영역의 특성을 나타내는 H-point의 수치도

첨가 농도에 비례하여 큰 폭으로 증가하는데 이것은 유염 연소에 대한 저항성이 매우 향상되고 있다는 것을 나타낸다. 따라서 이들 물질들은 혼소 저항성이 증가하는 경우 모두 화염 저항성도 커지는 경향을 나타내었다.

4. 결 론

폐신문지를 원료로 하여 제조된 셀룰로오스 단열재의 잠재적 난연제로 aluminium hydroxide, cupric sulfate pentahydrate, manganese chloride tetrahydrate, magnesium sulfate heptahydrate, trisodium phosphate dodecahydrate를 선택해 이들의 첨가 농도에 따른 셀룰로오스 단열재에 대한 난연 효과를 평가하기 위해 밀도 및 연소 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 첨가 농도에 따른 밀도는 $31\sim 47\text{kg/m}^3$ 의 범위로 셀룰로오스 단열재의 허용 밀도 $24\sim 48\text{kg/m}^3$ 의 기준치 내에 들어가므로 단열재로 사용 가능할 것으로 사료된다.
- 2) Trisodium phosphate dodecahydrate, cupric sulfate pentahydrate는 24% 처리 농도에서 LOI가 기존의 난연성 단열 기준치(LOI>26)에 근접하고 있어 새로운 셀룰로오스 난연제로 사용이 기대된다.
- 3) LOI값은 6~24%의 처리농도 중에서 24%의 경우가 가장 큰 값을 나타내었으며 그 크기는 $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} > \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} > \text{Al}(\text{OH})_3 > \text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} > \text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 순서로 나타났다.

참 고 문 헌

- 1) A. Williams, Flame Retardant Coating and Building Materials, ndc, NJ USA, 1978.
- 2) A. Yehaskel, Fire and Flame Retardant Polymers Recent Developments, ndc, NJ USA, 1979.
- 3) 難燃劑 及び 難燃化 技術, 有成社, 昭 62.
- 4) 眞勢正英, 高分子 添加劑의 開發と 最新 技術, シ- エムシ-, 1992.
- 5) J. Green, Phosphorus-Bromine Flame Retardant Synergy in a Polycarbonate, J. Fire Sci., Vol. 10, pp. 470~487, 1992.
- 6) A. Tewarson and D.P. Macaione, Polymers

and Composites-An Examination of Fire Spread Generation of Heat and Fire Products, J. Fire Sci., Vol. 11, pp. 421~441, 1993.

- 7) Sunil L.N. Kitty and G.B. Nando, Studies on the Flammability of Short Kevlar Fiber-Thermoplastic Polyurethane Composite, J. Fire Sci., Vol. 11, pp. 66~79, 1993.
- 8) J. Green, J. Fire Sci., Char Studies : Flame Retarded Polycarbonate/PET Blend, Vol. 12, pp. 551~581, 1994.
- 9) T. Ohlemiller, Cellulosic Insulation Material III. Effects of Heat Flow Geometry on Smolder Initiation, Combustion Science Technology, Vol. 26, pp. 89, 1981.
- 10) H. Kim, J. Smouldering Combustibility of Cellulose Insulation Treated with Boric acid-Borax Alum. Formulation, Korean Institute Industrial Safety, Vol. 6, No. 1, pp. 14~25, 1991.
- 11) T. Ohlemiller and D. Lucca, Smouldering combustion hazards of thermal insulation materials, J. Fire Sci., Vol. 3, pp. 131, 1985.
- 12) K. Sato and S. Sega, The Mode of Burning Zone Spread Along Cylindrical Cellulosic Material, J. Fire Sci., Vol. 3, p. 26, 1985.
- 13) H. Kim, Smouldering Combustion of Cellulose Insulation and Its Transition to Flaming Combustion, J. Korean Institute Industrial Safety, Vol. 7, No. 3, pp. 14~21, 1992.
- 14) H. Kim and Y-G. Kang, Studies of the Smoke Emission from Cellulose Fiber Insulation, J. Korean Institute Industrial Safety, Vol. 9, No. 2, pp. 12~17, 1994.
- 15) M. Day and D.M. Wiles, Combustibility of Loose Fiber Fill Cellulose Insulation : The Role of Borax and Boric acid, J. Cons. Prod. Flam. Vol. 6, pp. 113~122, 1978.
- 16) M. Day, T. Suprunchuk and D.M. Wiles, A Technique for Evaluating The Smoulder Resistance of Loose Fiber Fill Cellulose Insulation, J. Cons. Prod. Flam. Vol. 6, pp. 233~241, 1979.