

난연특성을 가지는 EVA/Intumescent/나노클레이 복합재료 제조 및 교호집성재(Cross Laminated Timber) 적용 기술¹

최요석⁴ · 박지원^{2,3} · 이정훈² · 신재호² · 장성욱^{2,3} · 김현중^{2,3,†}

Preparation of EVA/Intumescent/Nano-Clay Composite with Flame Retardant Properties and Cross Laminated Timber (CLT) Application Technology¹

Yo-Seok Choi⁴ · Ji-Won Park^{2,3} · Jung-Hun Lee² · Jae-Ho Shin² ·
Seong-Wook Jang^{2,3} · Hyun-Joong Kim^{2,3,†}

요약

최근 들어 늘어나고 있는 도시형 화재 사고와 건축 외장재에 따른 화재 피해 사례의 증가에 따라 난연처리기술의 중요성이 부각되고 있다. 특히, 목재를 기반으로 한 건축재료의 활용에 있어서 난연처리기술은 더욱 중요하게 평가되고 있다. Intumescent 시스템은 비할로겐계 난연처리기술의 하나로, 발포와 탄화층 형성을 통하여 난연성을 구현하는 시스템이다. 본 연구에서는 Intumescent 시스템을 적용하기 위해 Ethylene vinyl acetate (EVA)를 매트릭스로 채용하여 복합재료를 제조하였다. Intumescent 시스템의 난연특성을 강화하기 위해 나노클레이를 함께 적용하였다. Intumescent 시스템과 나노클레이 기술을 함께 적용한 복합재료를 시트상의 시험편으로 가공한 후, 이를 활용하여 표면의 난연특성이 강화된 새로운 구조의 교호집성재를 제작하였다. Intumescent 시스템을 적용한 복합재료의 연소특성 평가에서 최대 열방출량이 효과적으로 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 표면에 부착된 구조에 따라 CLT는 두 단계에 걸친 연소 현상이 발생했다. 또한, 심부 연소 과정에서 최대 열방출률이 크게 감소하는 경향을 확인할 수 있었다. 이러한 특성은 목재의 연소과정에 있어 연소 확산지연효과가 있을 것으로 판단된다. 표면단판에 대한 난연처리기술 및 복합재료 적용 최적화 기술을 통해 보다 화재특성이 개선된 CLT 구조체 개발이 가능할 것으로 기대된다.

ABSTRACT

Recently, the importance of flame retardation treatment technology has been emphasized due to the increase in urban fire accidents and fire damage incidents caused by building exterior materials. Particularly, in the utilization

¹ Date Received November 17, 2017, Date Accepted January 5, 2018

² 서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 환경재료과학전공, 접착과학 및 바이오복합재료 연구실. Lab of adhesion & bio-composites, Program in Environmental Materials Science, Department of Forest Sciences, College of Agricultural and Life Sciences, Seoul National University, Seoul 08826, Republic of Korea

³ 서울대학교 농업생명과학대학 농업생명과학연구원. Research Institute of Agricultural and Life Sciences, Seoul National University, Seoul 08826, Republic of Korea

⁴ (주)케이비어드히시브스. KB Adhesives Co., Ltd, Seoul 01415, Republic of Korea

[†] 교신저자(Corresponding author): 김현중(e-mail: hjokim@snu.ac.kr, ORCID: 0000-0002-3897-7939)

of wood-based building materials, the flame retarding treatment technology is more importantly evaluated. An Intumescent system is one of the non-halogen flame retardant treatment technologies and is a system that realizes flame retardancy through foaming and carbonization layer formation. To apply the Intumescent system, composite material was prepared by using Ethylene vinyl acetate (EVA) as a matrix. To enhance the flame retardant properties of the Intumescent system, a nano-clay was applied together. Composite materials with Intumescent system and nano - clay technology were processed into sheet - like test specimens, and then a new structure of cross laminated timber with improved flame retardant properties was fabricated. In the evaluation of combustion characteristics of composite materials using Intumescent system, it was confirmed that the maximum heat emission was reduced efficiently. Depending on the structure attached to the surface, the CLT had two stages of combustion. Also, it was confirmed that the maximum calorific value decreased significantly during the deep burning process. These characteristics are expected to have a delayed combustion diffusion effect in the combustion process of CLT. In order to improve the performance, the flame retardation treatment technique for the surface veneer and the optimization technique of the application of the composite material are required. It is expected that it will be possible to develop a CLT structure with improved fire characteristics.

Keywords : cross laminated timber, flame retardant, Intumescent composite, nano-clay

1. 서 론

우리나라에서는 도시형 화재가 가장 빈번하게 발생한다. 부주의와 전기적 요인에 의한 화재발생이 전체 화재의 약 4분의 3을 차지하고 있으며, 비주거 공간에서의 화재가 가장 많은 화재 비율을 차지하고 있다. 밀집된 건물 구조에 따라 화재의 성장이 빠르고 쉽게 전이될 뿐 아니라 부족한 도로상황에 의해 요구구조자들의 생명을 보장할 수 있는 시간 또한 부족한 실정이다(Kim, 2003). 이러한 도시형 화재는 큰 사회적 비용을 수반할 뿐 아니라 생명에 큰 위협이 되기 때문에, 그 해결책의 중요성이 크게 부각되고 있다. 화재의 성장과 구조 시간의 확보를 결정짓는 요소는 화원의 flashover 지점이라고 할 수 있다. Flashover는 화재성장의 폭발적 성장이 진행되는 시점을 의미하며, flashover의 전후를 기준으로 인명구조의 확률이 크게 변화한다고 할 수 있다. 따라서 flashover 시점의 연장을 통한 화재 성장 지연은 구조 활동 가능시간의 연장을 의미한다. 따라서 flashover 시점을 지연시킬 수 있는 기술은 화재 대응 상황에서 매우 중요하다고 할 수 있다. 이러한 flashover 등의 화재성장 시점을 지연시키기 위해 난연 기술을 활용한다(Son, 2013).

초기 난연처리 기술은 할로겐 치환체를 활용하는

방식이 주를 이루었다(Horrocks, 2001). 할로겐 치환체는 연소과정에서 라디칼의 안정제 역할을 하면서 연소가 연쇄적으로 진행되는 것을 효과적으로 방지할 수 있다. 하지만 지속적인 열원 노출에 따라 안정제 효과가 모두 소진되거나 매우 가혹한 열원조건에 노출되면 할로겐 원소 또한 연소에 참여하게 된다. 연소가 진행되면, 할로겐 물질에 의한 연소물은 인체에 치명적인 영향을 미치게 되므로, 화재에 의한 2차 피해의 주된 원인으로 작용하게 된다. 이러한 단점을 극복하기 위해 비할로겐 계열의 재료를 적용하는 난연처리 기술이 소개되기 시작하였으며, 대표적으로 인(Phosphate)계 물질을 활용한 난연 소재가 다양하게 제안되었다(Lu, 2002). 기존의 할로겐 계열의 소재는 난연 성능 구현을 위해 10% 내외의 활용으로도 성능을 구현하는데 충분한 반면, 방향족 포스페이트와 같은 인계 난연소재는 30% 이상이 활용되어야 난연성능을 확보할 수 있다. 이러한 함량에 따라 소재의 강도저하 및 내열성 저하현상 등은 지속적으로 해결해야 하는 문제점으로 지적되고 있다(Jang, 2009).

Intumescent 시스템은 고분자 발포/탄화층 형성 기술을 복합적으로 활용하는 난연 처리 시스템이다(Ma, 2007). Intumescent 시스템을 적용한 소재의 표면은 연소 직후 탄화층과 공기층을 동시에 가지는

격리 구조를 형성한다. 소재 자체에 난연 특성을 강하게 부여하는 기술이 아니라, 소재의 표면에서 앞서 언급한 격리구조를 통해 피보호층을 형성하여 열이 전달되는 시간을 지연시키기 때문에, 최대 열방출률의 감소와 flashover 도달지연에 효과적인 기술로 평가받고 있다(Gu, 2007). Intumescent 시스템은 보호막을 형성하는 기술이기 때문에 독립적인 구조로 활용되지 못한다. 따라서 코팅액 및 고분자 복합재료 등으로 제조되며, 이를 통해 도장막이나 시트의 형태로 적용되는 것이 유용하다. 최근에는 표면 탄화층을 보다 견고하게 구현하기 위해 나노 복합재료를 활용하는 연구가 제안되고 있다. 나노입자를 내부에 분산 시킴으로써 연소지연효과를 부여할 뿐만 아니라 표면 탄화층 구조에서 새로운 복합구조체 형상을 유도함으로써 격리구조를 보다 강화하는 기술이 소개되고 있다(Dabrowski, 2001; Lecouvet, 2013).

집성재는 목재를 기반으로 한 대표적인 건축 재료로 분류된다. 그중에서도 교호집성재(Cross Laminated Timber, CLT)는 대면적 목재를 교차 적층한 구조체로 구조물의 벽체/기둥의 역할을 동시에 할 수 있는 건축 재료로 분류된다(Lee, 2016). 집성재/CLT와 같은 적층형 구조를 가진 재료가 화재에 노출될 경우, 연소에 의해 층간의 내부 응력이 변화하기는 하지만 기본적인 성능은 유지하는 특징을 가지고 있다(McGregor, 2013). 표층에서 발생한 탄화층이 내부로의 연소전이를 방지하는 역할을 수행하기 때문이다(Lane, 2004). 하지만 목재를 기반으로 한 이러한 건축재료는 연소과정에서 화원으로 역할을 할 수 있을 뿐 아니라 열에 의한 다음과 같은 문제점 발생 또한 예상할 수 있다.

- 접착제의 가열열화에 따른 층간 박리 유도 : 벽체의 박리 발생, 내부 구조체 붕괴에 의한 요구 조차의 고립문제 발생
- 가열열화된 내부 접착소재의 팽윤/연소에 따른 폭발 : 갑작스런 건축물의 붕괴원인, 최근 대형 건축물 화재 등에서의 주요 연구 이슈로 평가됨
- 가열열화된 접착소재의 유독성 발현 : 화재 환경에서 주요 인명피해 요인으로 작용, 대피 이후에

도 지속적인 피해로 연결 가능

따라서, 집성재/CLT가 건축재료로 활용되기 위해 화재안전성을 개선하기 위한 기술이 요구되며, 특히 표면에서의 탄화를 지연시키고 방지할 수 있는 난연 처리 기술이 필요하다고 할 수 있다. 본 연구에서는, Intumescent 시스템 및 나노클레이를 활용한 나노복합재료를 제조하고, 이를 이용한 새로운 구조의 CLT를 제조하여 표면에서의 난연특성을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

Ethylene vinyl acetate (EVA) 고분자는 에틸렌과 초산비닐을 공중합시켜 제조하는 고분자로서 각 원료의 비율에 따라 다양한 성능을 구현할 수 있기 때문에 산업적으로 널리 활용하고 있는 소재이다. EVA 고분자의 성능을 결정짓는 가장 큰 지표는 초산비닐(Vinyl acetate, VA)의 함량으로, VA의 함량이 증가할수록 용융점도는 감소하면서 동시에 에너지흡수 특성이 강화되는 특징을 가진다.

EVA는 VS420 (Lotte Chemical, Korea)을 사용하였으며, VA의 함량은 21.5%이고 용융지수가 2.0 g/10 min으로 폼형상을 형성시키기에 적합한 특성을 가지고 있다. Intumescent 시스템을 구현하기 위해서는 발포층 형성제, 탄화물 형성제, 촉매가 필요하다. 각각의 소재는 발포와 탄화층 형성을 연속적으로 형성시켜, 표면의 탄화층/발포층 시너지 효과에 따른 난연성을 극대화 시키는 구조를 가지고 있다. 발포층 형성제로는 Pentaerythritol (PER, Sigma-Aldrich, USA)을 사용하였고, 탄화층 형성제로는 Melamine (MEL, Sigma-Aldrich, USA)을 촉매로는 Ammonium phosphate monobasic (APP, Sigma-Aldrich, USA)를 사용하였다.

2.2. EVA/Intumescent 복합재료 제조

Intumescent 시스템의 난연특성을 분석하기 위해

Table 1. Characteristics of clay (S1ME) used in flame retardant composites

Structure	Na0.7 (Mg2.65Si4) O10F2
Cation exchange capacity (meq/100 g clay)	101.7
d001 (Å)	12.6
Particle size (nm)	~1200

EVA와 Intumescent agent를 활용한 복합재료 (EVA/Intumescent composites, E/I 복합재료)를 제조하였다. Intumescent 시스템에서 발포층 형성제, 탄화층 형성제, 촉매의 비율 제어는 발포 및 탄화층 형성에 크게 영향을 주게 된다. 주요 연구 결과를 살펴보면 APP : PER : MEL의 비율을 각각 8 : 3 : 5, 6 : 1 : 4, 3 : 1 : 1 등 각기 다른 비율로 설정하고 있으나, 일반적으로 촉매의 함량이 가장 많아야 하며, 발포층 형성제와 탄화층 형성제의 총량을 촉매 함량 이하로 설정하는 것이 효율적이라는 연구 결과들이 소개되고 있다(Gu, 2007). 본 연구에서는 발포층 형성제, 탄화층 형성제, 촉매의 각각의 비율을 1 : 1 : 3으로 결정하였다. 압출 공정을 통해 분산 및 복합재료 제조를 진행하였는데, 복합재료 제조공정 온도가 높아지면 크게 두 가지 문제가 발생할 수 있다. 우선 EVA가 열화되면서 분자량의 감소와 성능 감소가 예상된다. 또한 Intumescent agent 일부가 반응하여 발포가 되거나 탄화층을 형성하면서 복합재료가 형성되는 과정에서 문제가 발생할 수 있다. 따라서 혼용성을 확보할 수 있는 최저온도에서 복합재료 제조를 진행해야 한다. 본 연구에서는 가장 높은 혼합 구간의 온도를 100℃로 한정하여 압출 공정을 진행하였다.

2.3. EVA/Intumescent/나노클레이 복합재료 제조

표면의 난연성을 개선하고 탄화층을 강화시키기 위해 나노클레이를 활용하고자 하였다. 나노클레이와 같은 판상의 소재를 적용할 경우 표면 탄화층 형성과정에서 추가적인 레이어 형성을 기대할 수 있다(Lecouvet, 2013). Intumescent 시스템과 나노클레이를 복합적으로 적용한 소재(EVA/Intumescent/Nano-clay 복합재료, INC 복합재료)의 난연 특성 발

현 메커니즘을 Fig. 1에 나타내었다. 각각의 단계에서 구현되는 효과를 다음과 같이 정리할 수 있다 (Bourbigot, 2000; Li, 2006).

- Step I : 열원으로 부터의 열방사/불꽃 노출 → 복합 분산층의 표면에 열이 도달하게 되면서부터 고분자의 열화가 발생하기 시작하며 노출 시간이 길어지면서 내부로 열이 전달
- Step II : Clay 분산층에 의한 열전달 지연 → 무기소재인 클레이층의 분산효과에 의해 표면에서 부터 내부로의 열전달 지연 효과가 발생
- Step III : Intumescent agent에 열이 도달 → Intumescent Agent의 주변온도가 증가하게 되면 발포 작용을 시작하게 되면서 내부에 기포층을 발생시킴 → 열전달 지연층 발생
- Step IV : Exfoliated clay의 Intercalated → Intumescent agent 발포에 따른 고분자층 팽창으로 표면 clay층이 상층압력을 받게 되며 부분 적층 구조로 단일 구조체 형성

나노클레이는 S1ME (Synthetic MMT, CO-OP Chemicals, Japan)를 사용하였으며, 그 특성은 Table 1에 표기하였다. EVA고분자와의 혼용성을 향상시키기 위해 Cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB, Aldrich, USA)을 이용하여 나노클레이의 표면처리를 진행하였다. 준비된 나노클레이의 분산성을 극대화하여 균일한 특성을 가진 복합재료를 제조하기 위해 용매 혼용 기법을 활용하여 EVA/나노클레이 선분산체(Clay dispersion EVA)를 제조하였다. 선분산체의 제조를 위해 표면 처리된 나노클레이를 톨루엔에 90℃ 조건에서 6시간 동안 분산시켰다. 매트릭스로 활용할 EVA를 톨루엔에 용해시킨 후 각각의 용액을 혼합하여 90℃ 조건에서 24시간 동안 교반하였다.

Table 2. Composition ratio of EVA/Intumescent/nano-clay composite

Samples	Nano-clay (20%) dispersion EVA (wt.%)	EVA (wt.%)	MA-g-EVA (phr)	PER : MEL : APP [1 : 1 : 3](phr)
EVA	0	100	0	0
E/I composite 10	0	100	0	10
E/I composite 20	0	100	0	20
E/I composite 30	0	100	0	30
E/I composite 40	0	100	0	40
INC composites 1	5	95	5	40
INC composites 3	15	85	5	40
INC composites 5	25	75	5	40
INC composites 7	35	65	5	40

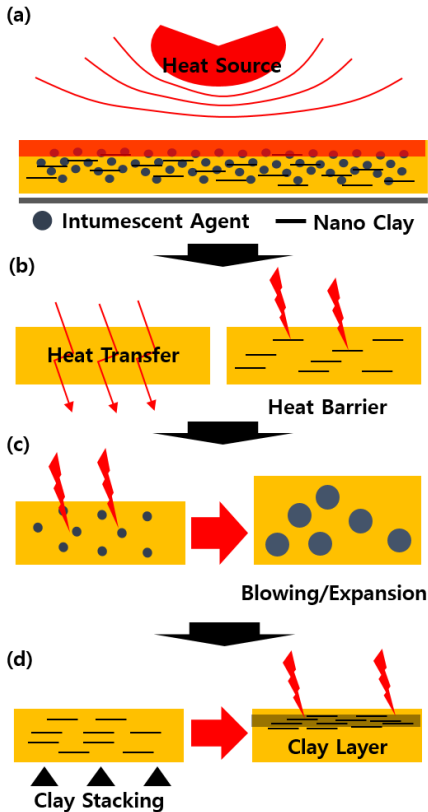


Fig. 1. Flame retardant mechanism of EVA/Intumescent / nano-clay composite (a) Fire exposure (b) thermal conduction delay by nano-clay (c) Intumescent foaming (d) formation of carbonization layer and isolation layer.

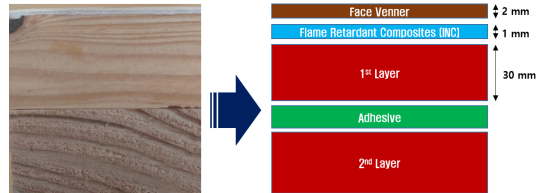


Fig. 2. CLT sample pictures and structural diagrams with 2-layer core and face veneer.

이후, 평판에 캐스팅한 후 80℃ 24시간 조건으로 톨루엔을 건조 시켜, 나노클레이가 선 분산된 EVA시트를 얻었다. 이를 펠릿 형태로 가공하여 복합재료 제조에 활용하였다.

INC 복합재료를 제조하기 위해 앞선 방법과 동일하게 압출 공정을 활용하였으며, 전체 구간의 온도 편차(최소 70℃ 최대 100℃)를 두어 EVA의 열변형을 최소화하고 물질 간의 혼용성을 최대화할 수 있도록 하였다. 선분산체와 neat EVA 간의 결합력을 높여주기 위해 maleic anhydride-grafted EVA (MA-g-EVA)를 활용하였다. 나노클레이가 적용된 복합재료에서는 Intumescent agent의 함량을 40 phr로 고정하여 나노클레이의 영향을 분석해보고자 하였다. 전체적인 소재의 혼합 비율은 Table 2에 나타내었다.

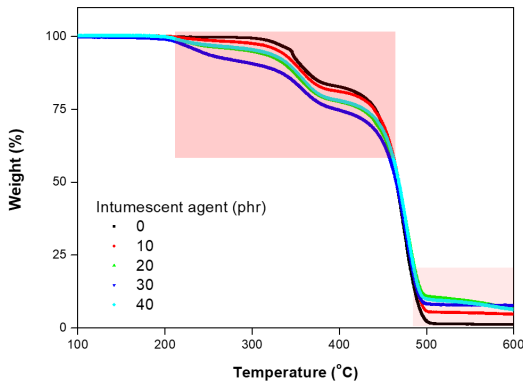


Fig. 3. TGA evaluation result of EVA/Intumescent composite.

2.4. INC 복합재료를 활용한 CLT 샘플 제조

제조된 INC 난연복합재료는 Fig. 2와 같은 2층 구조의 목재 시험편의 표면에 사용되었다. CLT 모사체를 제조하기 위하여 낙엽송(*Larix leptolepis* (S. et Z.) Gordon)을 30 mm 두께의 단판 형태로(경민산업, 대한민국) 준비하였다. 연소 평가를 진행하기 위해 기존의 CLT와 같은 다층 구조의 시험편을 대체하여 제조되었다. 폴리우레탄 접착제를 활용하여 2층 직교 구조를 하단부에 제작하고 상단에 미송(*Douglas-fir*)을 활용한 2 mm 표면 단판(경민산업, 대한민국)을 1 mm의 두께로 형성된 INC 복합재료를 활용하여 체결하였다. 단판 및 층간 체결을 위하여 120°C에서 10분간 열압 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. EVA/Intumescent 복합재료의 열분해 특성 분석

Intumescent 시스템을 통해 난연성을 부여한 EVA 수지의 열분해 특성과 연소특성을 분석하였다. 우선 열 중량 분석(Thermogravimetric Analysis, TGA)을 통해 Intumescent 시스템이 적용된 EVA 수지의 주요 열분해 특성을 확인했다. Intumescent 시스템만 적용된 복합재료를 평가함으로써, E/I 복합재료의 독

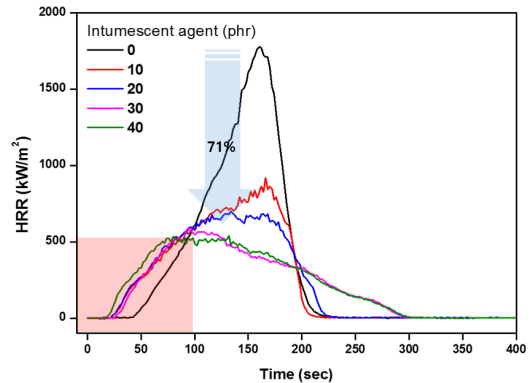


Fig. 4. Heat release rate of EVA composite with Intumescent system.

작적인 열분해 특성을 확인해보고자 하였다. E/I 복합재료는 온도 200°C에서부터 초기 열분해가 진행되는 것을 확인 할 수 있다(Fig. 3). 초기 분해 지점인 200°C는 APP가 분해를 시작하는 온도로 초기 발포 및 가스 생성이 형성되는 지점이다. 밀집구조형 건축물에서 화재가 발생하고 열이 전달되는 경우, 화원 주변은 화재 발생 후 500~600°C 이상의 환경이 형성되며 열의 전파에 따라 주변부에서는 200~300°C의 환경을 형성한다(Luo, 1994). 따라서 화재 성장과정에서 해당온도는 화재 성장의 여부를 결정하는 중요한 지점이라고 할 수 있다.

열분해가 진행된 이후 500°C 이상에서 잔류물이 남는 것을 확인 할 수 있다. EVA만 분해시켰을 경우에는 초기 중량 대비 1% 내외의 잔류물이 확인되었으며, Intumescent 사용량이 증가함에 따라 각각 5%, 6.5%, 8%, 8.5% 내외의 잔류물이 확인되었다. APP, PER, MEL이 활용됨에 따라 탄화물이 형성하는 과정에서 발생하는 잔류물로 평가된다. 일반적으로 APP는 연소과정에서 암모니아와 인산을 형성하며 각기 기화하게 된다. PER은 탄화수소를 형성하면서 연소되거나, 300°C 이하에서 기화한다. MEL의 경우 300°C 이상에서부터 분해가 시작되기 때문에 상기 잔류물은 각 소재의 부산물이 아닌 복합적인 영향에 의한 잔류물로 판단할 수 있다(Costa, 1988).

콘칼로리미터 시험을 통해 E/I 복합재료의 연소특성을 분석했다. Fig. 4은 E/I 복합재료의 열방출률을

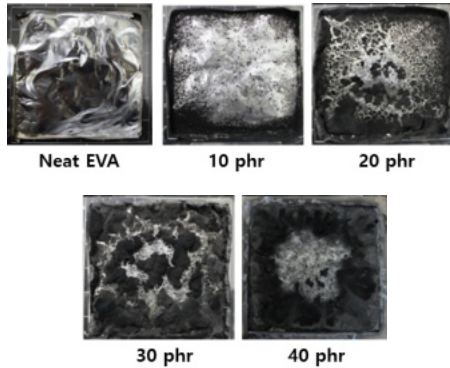


Fig. 5. Burning residue after Cone Calorimeter test.

나타낸 그래프이다. 초기 열분해 시점이 neat EVA에 비해 약 20~30초 앞당겨 지는 경향을 나타내었다. 이러한 경향은 크게 두 가지 원인에 의해 발생하는 것으로 평가된다. 첫 번째는 복합재료를 제조하는 과정에서 EVA 분자가 deacetylate 과정에 의해 열화가 진행되고, 이에 따라 상대적으로 분자량이 작아지거나, 이중결합 구조를 내부적으로 가지는 EVA가 형성되어, 연소에 취약해졌기 때문으로 해석할 수 있다 (Nyambo, 2009; Sultan, 1991). 두 번째는 앞서 TGA의 평가에서 확인된 결과로 Intumescent 시스템의 물질들이 초기 연소에 빠르게 반응하기 때문으로 해석할 수 있다.

최대 열 방출량은 최대 70% 이상의 급격한 감소가 진행된다. 최대 열방출량이 화재의 flashover 등과 직접적으로 연결되기 때문에, 이러한 결과는 화재의 성장 지연에 대해 매우 효과적일 것으로 해석할 수 있다. 또한 약 60~80초 정도의 연소 시간이 지연되는 것을 확인 할 수 있는데 이는 화재 환경에서 인명의 대피 시간의 확보와 화재 초기진압의 가능성을 높여주는 효과라 할 수 있다. 본 연구에서 사용된 콘칼로리미터의 연소조건은 완전 연소가 가능한 50 kW 조건으로 일반적인 고분자는 최대 연소조건 도달 후 급격하게 연소를 진행하고 빠르게 연소가 종결된다. 하지만 E/I 복합재료에서는 최대 발열과정으로 성장하는 곡선이 완만하게 형성되며, 연소가 지연되는 현상을 확인할 수 있다(Schartel, 2007).

Fig. 5는 콘칼로리미터 시험 이후의 잔류물을 촬영

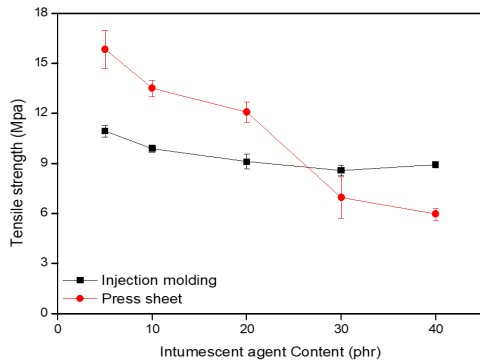
한 결과로 Intumescent agent의 함량이 증가함에 따라 지속적으로 잔유물이 증가하는 현상을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 앞서 TGA의 시험결과와 부합하며, Intumescent 시스템의 탄화물 형성 메커니즘에 의한 결과로 판단된다.

EVA 시트는 대표적인 열용착 시트로 열가소성 특성을 활용하여 접착제와 같이 사용할 수 있다. 앞서 제조된 복합재료를 사출성형과 열압축 방식을 통해 시트 형상의 시험편으로 제조하였다. 필름의 가공과 적용을 위해 요구되는 인장 강도 특성을 비교한 결과는 Fig. 6과 같다.

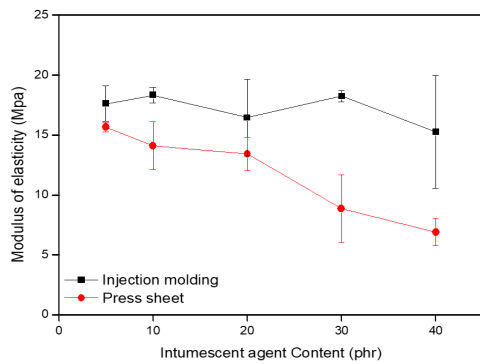
사출성형을 통해 제작된 샘플과 열압축을 통해 제작된 샘플은 성능이 크게 차이가 난다. 인장강도를 비교할 경우 Intumescent 함량이 적은 경우 열압축 방식이 상대적으로 20% 내외의 높은 강도를 가진다. Intumescent agent의 함량이 증가함에 따라 열압축 방식에서는 강도 감소가 크게 일어나고 Intumescent agent가 30 phr 적용된 경우 강도가 역전되는 현상이 발생한다. 하지만 인장변형률은 사출성형방식이 강도차이에 비해 매우 작은 것을 확인할 수 있다. 이는 사출성형 과정에서 일부 소재의 열화 및 Intumescent agent의 변화 등에 따라 복합재료의 특성이 크게 변화하였음을 의미한다. 이러한 특성은 시트화를 하는데 부적합한 특성으로 평가되며, 따라서 열압축 방식을 적용하여 최종 시험편을 제조하였다.

3.2. INC 복합재료의 CLT 적용 및 연소 특성 평가

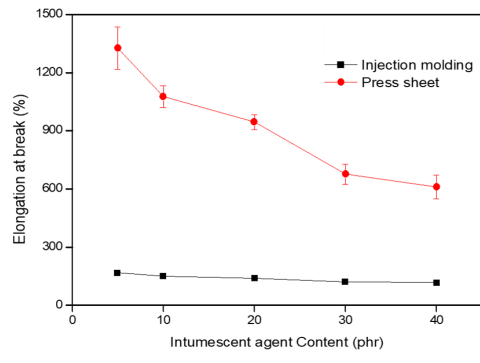
Fig. 7은 INC 복합재료를 활용해 제작된 CLT의 연소특성을 분석한 결과이다. 앞서 복합재료의 연소와는 다른 경향을 보임을 확인할 수 있다. 앞서 E/I 복합재료의 연소특성 평가에서는 초기 연소 시작 이후 최대점 도달과 연소열 감소가 연속적으로 진행되는 것을 확인할 수 있었다. 얇은 시험편의 경우 단일 peak의 형상을 가지는 경우가 많다. 반면 탄화층을 형성하는 시스템은 연소가 지속적으로 지연되며, peak 형성 이후 발열량이 느리게 감소하는 경향을 가진다. 본 시스템에서는 CLT의 표면에 표면단판이 EVA 기



(a)



(b)



(c)

Fig. 6. Evaluation of mechanical strength change according to sample preparation method (a) Tensile strength (b) Elastic modulus (c) Elongation (black line : injection molding, red line : pressing).

반 시트로 부착한 형태로 제조되어 있으며, 50 kW의 완전 연소조건에서 표면층의 초기 발화 및 2차 심부 발화 2단계의 발화가 일어나는 특성을 보이고 있다.

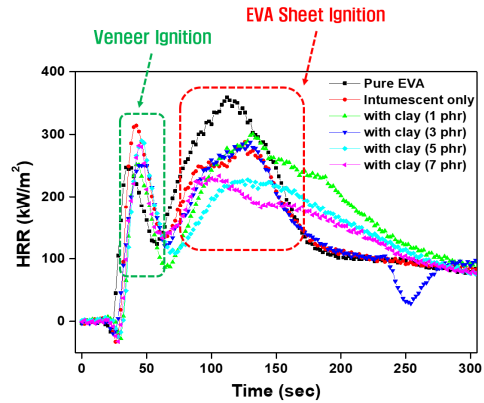


Fig. 7. Heat release rate of CLT with INC composites.

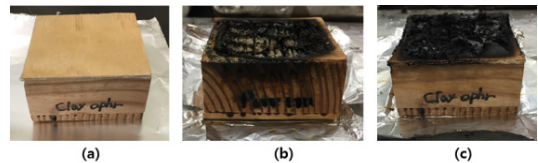


Fig. 8. CLT surface carbonization photograph before and after combustion (a) before combustion (b) neat EVA and (c) EVA with Intumescent system after combustion.

일반적인 시험편들의 연소특성과는 차이가 나는데 이는 초기 연소 이후 불규칙한 구조체의 형상에 의해 발생한다고 알려져 있다(Schartel, 2007). 시험편의 초기 발화 특성을 확인하여 연소 진행이 두 번 발생하는 것을 확인하여 표면과 심부가 연소하면서 각 peak를 형성하는 것으로 판단하였다. 초기 발화 과정에서는 순수한 EVA를 활용한 것보다 복합재료로 제조한 경우에 연소가 상대적으로 가속화되는 것을 확인할 수 있다. 이는 크게 두 가지 이유로 해석될 수 있는데, 우선 EVA 분자크기의 감소에 따른 연소 가속화 현상에 의한 것과 Intumescent 시스템의 작동에 의한 표면 발포와 이에 따른 연소면적 증가에 따른 결과로 해석할 수 있다. 표면의 연소과정에서 Intumescent 시스템이 열에 노출된 표면 단판을 구조적으로 표면에 개방시키는 형태로 작용하기 때문으로 해석된다.

Fig. 8은 연소 전후의 표면 탄화를 비교한 그림

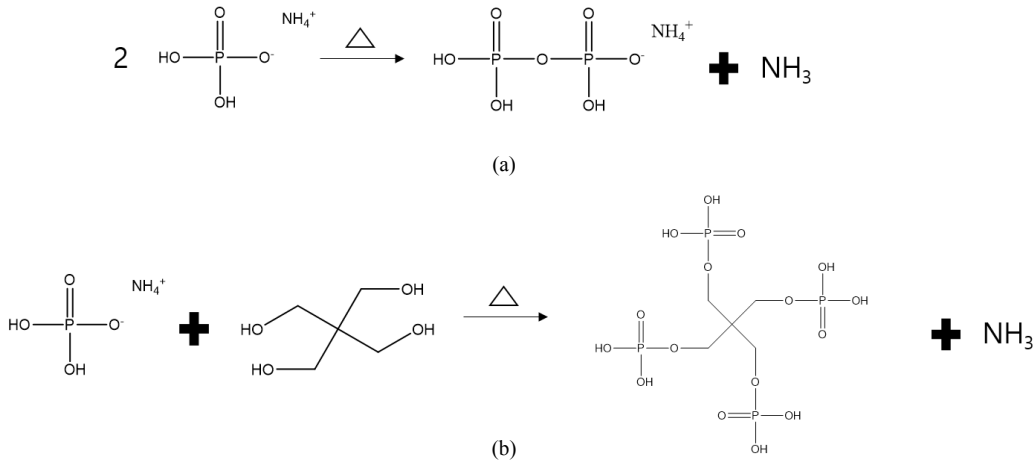


Fig. 9. The mechanism of early NH₃ formation by the reaction of APP and PER (a) Self-condensation of NH₃ (b) Condensation reaction by mutual reaction.

로 연소 후에 Intumescent 시스템에 따른 표면의 차이를 확인할 수 있다. Intumescent 시스템을 활용한 경우 Veneer가 터지는 듯한 형상을 보이고 있으며, 탄화층이 상대적으로 많이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 Intumescent 시스템의 초기 메커니즘에 의한 결과로 평가된다. 열에 의한 NH₃ 분자의 발생 및 이에 따른 발포과정이 진행되며 이러한 발포현상에 의해 표면 단판이 벌어지는 것으로 판단된다.

Fig. 9은 Intumescent 시스템에서 초기에 발포가 진행되기 위한 메커니즘을 형성한 그림이다. APP는 독립적으로 혹은 PER과 함께 반응하여 NH₃를 형성하게 된다. 이러한 축합 반응과정에서 OH반응기는 매우 중요한 역할을 하게 되며, PER를 함께 사용함으로써 APP의 축합반응을 가속화 시키고 이후 MEL과의 반응을 통해 탄화층을 형성시키는 역할을 수행하게 된다. 열에 노출되어 초기반응이 시작되면 다량의 NH₃가 형성되며, 이는 앞선 Fig. 8과 같은 현상을 유도하게 된다.

이러한 표면 단판의 부착은 core CLT 구조의 보호를 목적으로 설계된 시스템이기 때문에 이에 대한 효과를 2차 peak 분석을 통해 확인할 수 있다. 2차 peak 평가에서는 Intumescent 시스템을 활용한 경우에 peak 높이가 크게 감소하는 것을 확인할 수 있다.

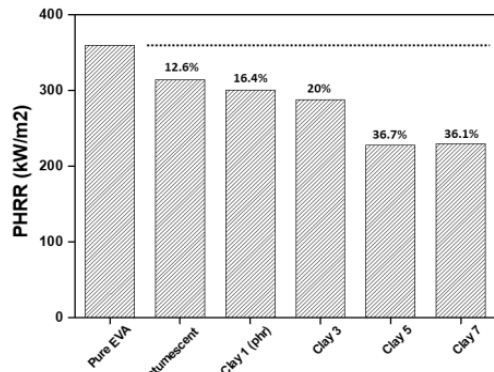


Fig. 10. Evaluation of (PHRR, peak heat release rate) of CLT using INC composite.

PHRR을 비교한 Fig. 10에 따르면 Intumescent 시스템만 활용한 경우에 10% 수준의 최대 열방출량 감소효과가 있는 것으로 확인되었으며, 동시에 나노클레이를 적용한 경우 감소량이 지속적으로 증가해 최종적으로 36% 수준의 최대열방출량 감소가 있음을 확인할 수 있었다. 난연 소재로 활용되기 위해서는 건축법 시행령에 따라 5분간 총 방출열량이 8 MJ/m² 이하여야 하며 5분간 최대 열방출률이 10초 이상 연속으로 200 kW/m²를 초과하지 않아야 한다. 본 시스템에서는 표면단판의 연소에 따라 총 방출열량 및 연속 방출량에서 난연 기준에는 미치지 못하지만, 연

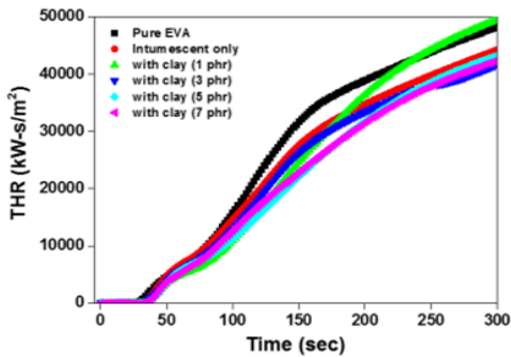


Fig. 11. Evaluation of (THR, Total Heat Release) of CLT using INC composite.

속 방출량 시간을 EVA를 적용 시스템의 84초에서 INC 복합재료 시스템의 36초까지 감소시킬 수 있었으며 다른 난연 시스템 등과의 복합적인 적용을 통해 보다 효율성을 강화할 수 있을 것으로 기대된다.

이러한 결과는 최대 열방출률의 감소를 통해 화재 확산을 감소시킬 수 있는 가능성을 확인한 실험 결과로 분석된다. 총 열방출량을 비교한 결과에서는 총 열방출량의 감소가 크게 나타나지 않았다(Fig. 11). 우선 표면 단판 구조체의 연소가 크게 발생하였기 때문에 초기 발열 곡선 그래프 성장은 비슷한 경향을 보이고 있으며 (70초 구간까지) 이후에 순수한 EVA를 활용한 경우보다 완만한 곡선을 그리고 있으나 최종적으로는 10% 수준의 감소만 보이고 있다. 우선 Intumescent 구조체의 두께가 발포층을 충분히 형성할 만큼 두껍지 않고, 표면에 활용한 단판이 연소에 취약하기 때문에, 오히려 연소를 가속화하는 역할을 한다.

4. 결 론

발포층 형성제, 탄화층 형성제, 촉매의 배합을 통해 Intumescent 시스템을 구현하고 나노클레이의 분산을 통해 INC 복합재료를 제조할 수 있었다. INC 복합재료를 시트상의 소재로 가공을 진행하고 EVA의 접착특성을 활용하여 새로운 구조의 CLT를 제조

하였다. Intumescent 시스템과 나노클레이를 활용한 나노 복합재료 시스템은 탄화층의 형성과 이를 통한 연소 지연효과가 뛰어난 것을 확인할 수 있었다. 초기 발화에서는 복합재료 시스템이 불리한 경향을 보였으나, 심부 연소가 시작되면서 최대 발열량이 크게 감소하는 경향을 확인할 수 있었다. 이러한 특성을 활용하여 연소 확산을 감소시킬 수 있을 것으로 평가하였다. 성능의 개선을 위해 가장 우선적으로 표면 단판의 난연성 확보가 진행되어야 할 것으로 판단된다. 초기 연소과정에서 표면 단판의 연소가 화염성장으로 이어질 수 있기 때문에, 이는 INC 복합재료를 활용한 난연성 부여 기술의 목적에 위배될 수 있다. 따라서 표면단판의 난연성 부여를 통하여 표면 난연 특성을 강화할 필요가 있다. 또한 이렇게 강화된 표면 단판의 난연특성을 통해 현재 연구된 심부의 INC 복합재료와의 시너지 효과를 기대할 수 있을 것이다. 이를 통해 보다 화재 안전을 위하여 개선된 CLT 개발이 가능할 것으로 기대된다.

사 사

본 연구는 국민안전처 소방안전 및 119구조·구급기술 연구개발사업(NEMA-차세대-2014-58-2)와 국토교통부 R&D 국토교통촉진연구사업의 연구비지원(17CTAP-C133412-01)에 의해 수행연구비지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- Bartlett, A., Gajewski, K., Hadden, R., Butterworth, N., Bisby, L. 2015. Fire-Induced Delamination of Cross-Laminated Timber. *Fire Safety of Green Buildings*, 17.
- Babrauskas, V., Peacock, R.D. 1992. Heat release rate: the single most important variable in fire hazard. *Fire Safety Journal* 18(3): 255-272.
- Bourbigot, S., Le Bras, M., Dabrowski, F., Gilman, J.W., Kashiwagi, T. 2000. PA-6 clay Nanocomposite hybrid as char forming agent in

- intumescent formulations. *Fire and Materials* 24(4): 201-208.
- Buchanan, A., Ostman, B., Frangi, A. 2014. Fire resistance of timber structures. Gaithersburg: National Institute of Standards and Technology.
- Choi, C., Yuk, C.R., Yoo, J.C., Park, J.Y., Lee, C.G., Kang, S.G. 2015. Physical and mechanical properties of cross laminated timber using plywood as core layer. *Journal of the Korean Wood Science and Technology* 43(1): 86-95.
- Costa, L., Camino, G. 1988. Thermal behaviour of melamine. *Journal of thermal analysis* 34(2): 423-429.
- Dabrowski, F., Le Bras, M., Cartier, L., Bourbigot, S. 2001. The use of clay in an EVA-based intumescent formulation. Comparison with the intumescent formulation using polyamide-6 clay Nanocomposite as carbonisation agent. *Journal of fire sciences* 19(3): 219-241.
- Doan, M., Bayramli, E. 2011. Synergistic effect of boron containing substances on flame retardancy and thermal stability of clay containing intumescent polypropylene nanoclay composites. *Polymers for Advanced Technologies* 22(12): 1628-1632.
- Gu, J.W., Zhang, G.C., Dong, S.L., Zhang, Q.Y., Kong, J. 2007. Study on preparation and fire-retardant mechanism analysis of intumescent flame-retardant coatings. *Surface and Coatings Technology* 201(18): 7835-7841.
- Horrocks, A.R., Price, D., Price, D. (Eds.). 2001. *Fire Retardant Materials*. woodhead Publishing.
- Hwang, E.-C., Kwon, Y.-J. 2017. A Study on the Fire Risk of Urban type housing constructed by pilotis structures, -In the case of Uijeongbu fire-. *Proceeding of Annual Meeting of Korea Institute of Building Construction* 17(1): 50-51.
- Hwang, T.S., Lee, B.J., Yang, Y.K., Choi, J.H., Kim, H.J. 2005. The R&D Trends of Polymer Flame Retardants. *Prospect Ind Chem* 8(6): 36-40.
- Jang, B.N., Choi, J. 2009. Research Trend of Flame Retardant and Flame Retardant Resin. *Polymer Science and Technology* 20(1): 8-15.
- Kim, J.I., Park, J.Y., Kong, Y.T., Lee, B.H., Kim, H.J., Roh, J.K. 2002. Performance on flame-retardant polyurethane coatings for wood and wood-based materials. *Journal of the Korean Wood Science and Technology* 30(2): 172-179.
- Kim, S.-D. 2003. A Study on Emergency Management Learning of the Urban Model of Man Made Disaster - Focus on the Case of the gas explosion and fire accident on Dae gu subway. *Journal of the Korean Urban Management Association*, 16(3): 23-44.
- Lane, W., Buchanan, A.H., Moss, P.J. 2004. Fire performance of laminated veneer lumber (LVL). In *World Conference on Timber Engineering*.
- Lecouvet, B., Sclavons, M., Bailly, C., Bourbigot, S. 2013. A comprehensive study of the synergistic flame retardant mechanisms of halloysite in intumescent polypropylene. *Polymer Degradation and Stability* 98(11): 2268-2281.
- Lee, S.-J., Bang, S.-J., Park, S.-H., Gong, J.-H., Kim, G.-M., Park, M.-J., Bae, G.-C. 2016. Development and basic design of 5-story wooden building using CLT. *2016 Proceedings of The Korean Society of Wood Science and Technology Annual Meeting*. 2016(2): 24-24.
- Li, B., Xu, M. 2006. Effect of a novel charring foaming agent on flame retardancy and thermal degradation of intumescent flame retardant polypropylene. *Polymer Degradation and Stability* 91(6): 1380-1386.
- Li, B., Jia, H., Guan, L., Bing, B., Dai, J. 2009. A novel intumescent flame retardant system for flame retarded LLDPE/EVA composites. *Journal of Applied Polymer Science* 114(6): 3626-3635.
- Lu, S.Y., Hamerton, I. 2002. Recent developments in

- the chemistry of halogen-free flame retardant polymers. *Progress in Polymer Science* 27(8): 1661-1712.
- Luo, M., Beck, V. 1994. The fire environment in a multi-room building—comparison of predicted and experimental results. *Fire Safety Journal* 23(4): 413-438.
- Ma, H., Tong, L., Xu, Z., Fang, Z., Jin, Y., Lu, F. 2007. A novel intumescent flame retardant: Synthesis and application in ABS copolymer. *Polymer Degradation and Stability* 92(4): 720-726.
- McGregor, C. 2013. Contribution of cross laminated timber panels to room fires. Carleton University, Canada.
- Nyambo, C., Kandare, E., Wilkie, C. A. 2009. Thermal stability and flammability characteristics of ethylene vinyl acetate (EVA) composites blended with a phenyl phosphonate-intercalated layered double hydroxide (LDH), melamine polyphosphate and/or boric acid. *Polymer Degradation and Stability* 94(4): 513-520.
- Poon, L.S. 1988. Predicting time of flashover. *Fire Safety Science* 3: 283-294.
- Schartel, B., Hull, T.R. 2007. Development of fire-retarded materials—Interpretation of cone calorimeter data. *Fire and Materials* 31(5): 327-354.
- Son, D.W., Kang, M.R., Lee, D.H., Park, S.B. 2013. Decay resistance and anti-mold efficacy of wood treated with fire retardants. *Journal of the Korean Wood Science and Technology* 41(6): 559-565.
- Son, D.W., Eom, C.D., Park, J.C., Park, J.S. 2014. Performance of Structural Glulam Manufactured with Fire Retardants Treated Lumbers. *Journal of the Korean Wood Science and Technology* 42(4): 477-482.
- Sultan, B.Å., Sörvik, E. 1991. Thermal degradation of eva and eba—a comparison. I. Volatile decomposition products. *Journal of Applied Polymer Science* 43(9): 1737-1745.
- Zhan, J., Song, L., Nie, S., Hu, Y. 2009. Combustion properties and thermal degradation behavior of polylactide with an effective intumescent flame retardant. *Polymer Degradation and Stability* 94(3): 291-296.