

인-질소 화합물 조합에 의해 처리된 목재의 연소성

진 의 · 정영진^{*,†} · 김사국^{**}

강원대학교 소방방재연구소, *강원대학교 소방방재공학과, **(주)태산전자,
(2015년 10월 23일 접수, 2015년 11월 12일 심사, 2015년 11월 17일 채택)

Combustion Properties of Wood Treated by Combining Phosphorus-Nitrogen Compounds

Eui Jin, Yeong-Jin Chung^{*,†}, and Si-Kuk Kim^{**}

Fire & Disaster Prevention Research Center, Kangwon National University, Gangwon-do 25913, Korea

*Department of Fire Protection Engineering, Kangwon National University, Gangwon-do 25949, Korea

**Tae San Electronics Co., Ltd., Gyeonggi-do 18332, Korea

(Received October 23, 2015; Revised November 12, 2015; Accepted November 17, 2015)

초 록

이 연구에서는 피로인산/암모늄이온, 메틸렌피페라지노메틸-비스-포스폰산, 메틸렌피페라지노메틸-비스-포스폰산/암모늄이온의 화학 첨가제로 처리된 리기다 소나무의 연소 특성을 고찰하였다. 15 wt%의 화학 첨가제 수용액으로 각각 리기다 소나무에 3회 붓칠하여 실온에서 건조시킨 후, 콘칼로리미터(ISO 5660-1)를 이용하여 연소성을 시험하였다. 그 결과, 화학 첨가제로 처리한 시험편의 최대질량감소율도달시간(PMLR time)은 무처리 시험편에 비교하여 10.5~47.4% 지연되었다. 그리고 최대일산화탄소발생률(CO_{peak})은 무처리 시험편에 비교하여 32.1~71.4% 증가하였다. 또한 총연기 방출률(TSRR)은 화학 첨가제로 처리한 시험편이 무처리한 시험편보다 15.6~43.6% 증가하였다. 특히, 단위면적당 연기 방출속도(RSR)에 대하여 PP/4NH₄⁺로 처리한 시험편을 제외하고, 무처리 시험편보다 29.4~41.5% 높게 나타났다. 이와 같이 유기성 화학 첨가제로 처리한 시험편은 연소억제 작용에 의하여 연소시간이 길어짐에 따라 연기방출률이 높았다. 그러나 PP/4NH₄⁺은 무기물 첨가제로서 일부 감연 작용을 하는 것으로 보인다. 따라서 화학 첨가제로 처리한 시험편은 무처리 시험편과 비교하여 연소가스 및 연기발생을 부분적으로 증가시켰다.

Abstract

This study was to investigate the characteristics of combustion toxic gases of *pinus rigida* specimens treated with chemical additives such as pyrophosphoric acid (PP)/ammonium ion (NH₄⁺), methylenepiperazinomethyl-bis-phosphonic acid (PIPEABP) and PIPEABP/NH₄⁺. Each *pinus rigida* plates was painted in three times with 15 wt% of each chemical additives in the aqueous solution. After drying these specimens at room temperature, the production of combustion gases and smoke was examined by the cone calorimeter (ISO 5660-1). As a result, the peak mass loss rate time (PMLR time) treated with chemicals was delayed upto 10.5~47.4% compared to that of using untreated specimen. In addition, the peak production of carbon monoxide (CO_{peak}) of 32.1~71.4% and total smoke release rate (TSRR) of 15.6~43.6% for test pieces treated with the chemical additive were higher than that of using the virgin plate. In particular, for the specimens treated with the chemical additive, the rate of smoke release (RSR) 29.4~41.5% was obtained higher than that of untreated plate except the specimen treated with PP/4NH₄⁺. It can thus be concluded that the treatment using the chemical additive could partially increase the combustion-retardation properties of the species when compared to those of the virgin plate.

Keywords: Methylenepiperazinomethyl-bis-phosphonic acid (PIPEABP), total smoke release rate (TSRR), rate of smoke release (RSR), CO_{peak} production

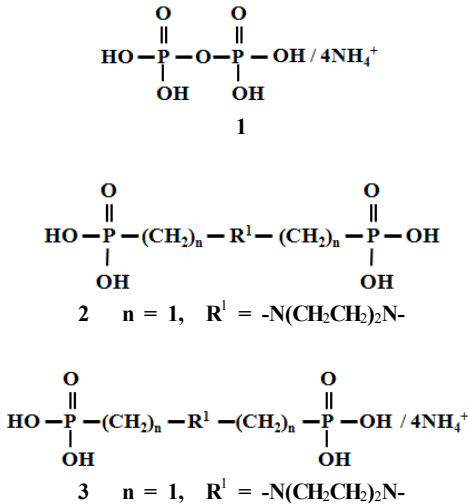
1. 서 론

목재의 화재 안전성을 개선하기 위하여 주로 난연화 처리를 한다 [1,2]. 이들 난연화 처리는 인화합물계, 질소화합물계, 붕소화합물계

등을 단독 또는 혼합하여 목재 및 목질재료에 주입, 도포, 침지 등의 방법을 이용한다[3-5].

최근 난연제에 대한 관심은 단순히 난연 효과 뿐만 아니라 저유해성, 저발연성, 저부식성, 그리고 내열성을 모두 만족시키는 쪽으로 관심이 모아지고 있으며, 이 같은 이유로 인해 그동안 주로 사용되어오던 할로젠 계통의 난연제 중 특히 브롬계통의 난연제가 유해성 문제로 인해 규제를 받고 있다[6,7]. 화재발생 시 가연물의 안전성은 화재 조건에 노출되었을 때의 착화성, 열방출률, 화재의 전파 및 연소가스의 유해성 등으로 평가할 수 있다[8]. 이들 중 전자제의 중요한 성질은

† Corresponding Author: Kangwon National University,
Department of Fire Protection Engineering, Gangwon-do 25949, Korea
Tel: +82-33-540-3121 e-mail: yjchung@kangwon.ac.kr



Scheme 1. The structure of phosphorus (P)-nitrogen (N) compounds in combination.

연소하는 동안에 발생하는 열방출률(heat release rate)이다. 열방출률은 화재 시에 대상 물질의 잠재 위험성을 나타내기 때문에 중요하다. 열방출률을 측정하기 위하여 많은 기술들이 발전되어 왔는데 그중의 하나가 콘칼로리미터(cone calorimeter)이다[9]. 콘칼로리미터에 의한 열방출률 측정은 대부분의 유기재료가 연소 중에 산소 1 kg이 소비되면 약 13.1 MJ의 열이 방출되는 산소 소비 원리를 바탕으로 하고 있다[10]. 실제 화재발생시 가연물의 안전성은 화재조건에 노출되었을 때의 착화성, 열방출률, 화재의 전파 및 연소가스의 유해성 등으로 평가할 수 있다[8].

난연제로서 유기-질소계 구조를 갖는 화합물은 인계 화합물에 질소를 도입한 점에서 진일보한 것으로 평가될 수는 있으나, P(인)-A-P(인)의 구조에서 A에 대한 -N=N-의 2중 결합 및 $\text{NX}_1\text{-NX}_2$ 의 X_1 및 X_2 에 대하여 열안정성이나 내구성 면에서 아직 개선의 여지가 많다[11].

이러한 문제점을 해결하기 위하여, 내열성, 소재와의 친화성이 뛰어난 형태의 효율 높은 감연성을 제공하기 위해, 인 화합물에 질소 화합물과 수산기를 도입하여 그들의 시너지 효과를 통해 이러한 문제점을 해결하고자 한다.

인을 포함하는 첨가제는 연소 시 열분해되어 H_3PO_4 를 생성하여 탈수산화 작용에 의하여 고체 숯을 생성한다. 이 숯은 산소와 열의 확산을 차단하고, 화염전단으로부터 또는 화염전단에 연소성 분해생물의 확산을 차단한다[12]. 또한 H_3PO_4 는 열분해되어 PO 라디칼을 생성하며 연소 중 연쇄반응을 일으키는 H라디칼 또는 OH라디칼을 안정화시킨다[13].

본 연구에서는 목재의 효과적인 활용에 대한 화재 위험성을 개선하기 위하여 Scheme 1의 인-질소(P-N) 구조의 첨가제를 택하여 첨가하는 방법을 택하였고, cone calorimeter (ISO 5660-1)를 이용하여 착화성, 연소가스 및 연기 관련 값을 측정 비교하였다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에 사용된 시험편은 리기다 소나무로서 시중에서 일반 건자 재용을 구입하였다. 이 시험목은 제재 작업 전 1 yr 동안 자연건조 되었다. 화학 첨가제로서 pyrophosphoric acid (PP)/ 4NH_4^+ 1과 methyl

Table 1. The Chemical and Physical Properties of Compounds

Properties	Pyrophosphoric acid	PIPEABP
Melting point (°C)	61	-
Boiling point (°C)	Not available	-
Toxicity (LD ₅₀ , mg/kg, mouse)	1,170	-
VOCs (g/L) ISO 11890-2 (2007)	-	0.319[14]

enepiperazinomethyl-bis-phosphonic acid (PIPEABP)/ 4NH_4^+ 3[15], methylenepiperazinomethyl-bis-phosphonic acid (PIPEABP) 2[16]는 기 합성한 것을 사용하였고, pyrophosphoric acid (PP, 93%)[17] 및 기타 시약은 Junsei 제품의 특급시약을 구입하여 정제 없이 그대로 사용하였다. 첨가제의 기본 정보는 Table 1에 제시하였다.

2.1.1. PP/ 4NH_4^+ 1 제조

Pyrophosphoric acid 21.40 g (0.120 mol)과 염화암모늄 25.7 g (0.480 mol)을 증류수 300 mL에 녹인 후 2 h 동안 상온에서 혼합(교반)시켜 진공 증발 장치를 이용하여 용액을 농축시켰다.

2.1.2. PIPEABP/ 4NH_4^+ 3 제조

PIPEABP 16.5 g (0.06 mol)과 염화암모늄 12.84 g (0.24 mol)을 에탄올 50 mL와 증류수 250 mL에 녹인 후 2 h 동안 상온에서 혼합(교반)시켜 생긴 침전을 걸렀다.

2.2. 인-질소 첨가제의 처리 방법

15 wt% 화학 첨가제 수용액으로 시험편의 한 면에 붓칠하고 난 뒤 24 h 동안 상온에서 자연 건조시킨 후, 다시 같은 방법으로 2회 더 실시하였다. 이를 오븐에서 55 °C, 23 h 동안 건조시켜 측정 시험편으로 사용하였다. 화학 첨가제의 농도는 모든 시험편에 대하여 15 wt%로 일정하게 조절하였다. 공시험편은 같은 목재를 증류수로 붓칠한 후 위와 같은 방법으로 건조시켜 비교 데이터로 이용하였다.

2.3. 콘칼로리미터 시험

연소특성 시험은 ISO 5660-1의 방법[12]에 의해 dual cone calorimeter (Fire Testing Technology)를 이용하여 열유속(heat flux) 25 kW/m² 조건에서 수행하였다. 사용한 시험편의 두께는 10 mm로서 크기는 100 mm × 100 mm (±9)의 규격으로 제작하였으며, 시험조건은 온도 23 ± 2 °C, 상대습도 50 ± 5%에서 항량이 될 때까지 유지한 다음 알루미늄 호일로 비노출면을 감싼다. 시험에 앞서 콘히터의 열량이 설정값 ± 2% 이내, 산소분석기의 산소농도가 20.95 ± 0.01%가 되도록 교정하고 배출유량을 0.024 ± 0.002 m³/s로 설정하였다.

시험편은 단열제인 저밀도 유리섬유를 이용하여 높이를 조절하였으며, 시편 홀더로의 열손실을 감소시키기 위하여 전도도가 낮은 고밀도 세라믹판 재료로 절연시켰다. 시편홀더는 수평방향으로 위치시켰다. 시편의 체적밀도는 시험하기 전에 부피와 무게를 측정하여 계산하였다. 연소시험은 지속적인 불꽃 연소가 시작된 때부터 30 min 경과 후에 종료하였으며, 추가로 2 min 간의 데이터 수집시간을 부여하였다.

본 연구에서 선정된 시험편은 콘칼로리미터에 수평으로 설치하고 외부 점화장치를 부착한 상태로 25 kW/m² 외부 열 유속에 수집 분

Table 2. Specification of *Pinus Rigida* Specimens Painted with 15 wt% Phosphorus-nitrogen Additives in the Aqueous Solution

Samples (<i>Pinus rigida</i>)	Mass (g)	Chemical content (g)
Untreated specimen	31.54	-
Pyrophosphoric acid / ammonium ion (PP/4NH ₄ ⁺), <u>1</u>	38.40	1.99
Methylenepiperazinomethyl-bis-phosphonic acid (PIPEABP), <u>2</u>	46.26	1.94
Methylenepiperazinomethyl-bis-phosphonic acid / ammonium ion (PIPEABP/4NH ₄ ⁺), <u>3</u>	48.40	2.07

Table 3. Combustion Properties of *Pinus Pigida* Specimens Painted with 15 wt% Phosphorus-nitrogen Compounds in Combination in the Aqueous Solution at 25 kW/m² External Heat Flux

Samples	^a PMLR time (s)	^b 1st-PHRR time (s)	^c 2nd-PHRR time (s)	^d CO _{mean} (kg/kg)	^e CO _{peak} (g/s)/at time(s)
Untreated	285	100	153	0.0641	0.0028/535
PP/4NH ₄ ⁺ <u>1</u>	315	90	347	0.0902	0.0048/580
PIPEABP <u>2</u>	420	160	437	0.0765	0.0042/675
PIPEABP/4NH ₄ ⁺ <u>3</u>	360	115	378	0.0568	0.0037/595

Samples	^f CO ₂ _{mean} (kg/kg)	^g CO ₂ _{peak} (g/s)/at time(s)	^h TSRR (m ² /m ²)	ⁱ 1st-SPR (m ² /s)/at time(s)	^j 2nd-SPR (m ² /s)/at time(s)
Untreated	2.24	0.1332/285	31.5	0.0137/75	0.0129/315
PP/4NH ₄ ⁺ <u>1</u>	1.85	0.1445/330	37.6	0.0122/70	0.0077/360
PIPEABP <u>2</u>	1.84	0.1563/420	42.8	0.0124/130	0.0183/435
PIPEABP/4NH ₄ ⁺ <u>3</u>	1.82	0.1824/370	46.7	0.0083/115	0.0167/415

^apeak mass loss rate; ^bfirst-peak heat release rate; ^csecond-peak heat release rate; ^dmean production of carbon monoxide; ^epeak production rate of carbon monoxide; ^fmean production of carbon dioxide; ^gpeak production rate of carbon dioxide; ^htotal smoke release rate; ⁱfirst-smoke production rate; ^jsecond-smoke production rate

동안 노출시켜 착화되는 시간과 착화된 시료로부터 착화시간 및 연기 관련 지수를 구하였다.

본 실험의 연기측정 시험법은 공기의 흐름이 있는 상태로써 대부분 시편을 외기에 노출시킨 상태에서 연소를 실시하므로 실제 화재와 유사한 특성을 조사할 수 있다는 장점이 있다. 연기 발생률의 측정 원리는 감쇠 계수 k 로서 다음과 같이 정의된다[18].

$$k = \ln(I_0 / I) L^{-1} \quad (1)$$

여기에서 I : 감쇄된 빛 세기

I_0 : 연기가 없을 때의 빛의 세기

L : 배기가 덕트를 횡단하는 광로의 길이

2.4. 함수율 측정

함수율은 일정량의 시료를 105 °C의 건조기에서 장시간 건조시키면서 시료의 중량을 4 h 간격으로 더 이상 중량변화가 없을 때까지 측정하고 다음 식을 이용하여 계산하였다[19].

$$MC(\%) = \frac{W_m - W_d}{W_d} \times 100 \quad (2)$$

W_m : 함수율을 구하고자하는 시험편의 중량

W_d : 건조시킨 후의 절대건조 중량

자연 건조된 리기다 소나무의 함수율은 10.6 wt%이었으며, 시편의 질량은 Table 2에 나타난 바와 같이 Pyrophosphoric acid (PP)/4NH₄⁺ 1,

Methylenepiperazinomethyl-bis-phosphonic acid (PIPEABP) 2, Methylenepiperazinomethyl-bis-phosphonic acid (PIPEABP)/4NH₄⁺ 3에 대하여 각각 38.40, 46.26, 48.40 g으로 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 콘칼로리미터 시험

질량감소율(mass loss rate, MLR)은 화재거동에 대하여 추가적인 정보를 준다[20]. Table 3 및 Figure 1에 나타난 리기다 소나무에 화학 첨가제로 처리한 시험편에 대하여 최대질량감소율 도달시간(2nd-PMLR time)은 315~420 s로서 무처리 시험편(285 s)에 비하여 10.5~47.4%의 지연된 시간을 나타내었다. 인을 포함하는 첨가제는 연소 시 열분해되어 H₃PO₄를 생성하여 탈수탄화 작용에 의하여 고체 숯을 생성한다. 이 숯은 산소와 열의 확산을 차단하고, 화염전단으로부터 또는 화염전단에 연소성 분해생성물의 확산을 차단하기 때문에 이해된다 [12]. 또한 H₃PO₄은 열분해되어 PO 라디칼을 생성하며 연소 중 연쇄 반응을 일으키는 H라디칼 또는 OH라디칼을 안정화시키는 것[13]으로 설명된다. 그러나 각 첨가제로 처리한 시험편의 PMLR가 무처리 시험편보다 미미하게 높았다. 이것은 많은 숯의 생성으로 인한 열축적 후 후면효과[21]로서 2차 연소확대로 이어지면서 HRR크기가 최대로 높아진 것으로 이해된다.

이에 대하여 $\dot{Q}(HRR)$ 은 다음과 같은 식 (3)으로 주어진다[22].

$$\dot{Q}(HRR) = \dot{m} \cdot \Delta h_c \quad \text{또는} \quad \dot{m} = \dot{Q}(HRR) / \Delta h_c \quad (3)$$

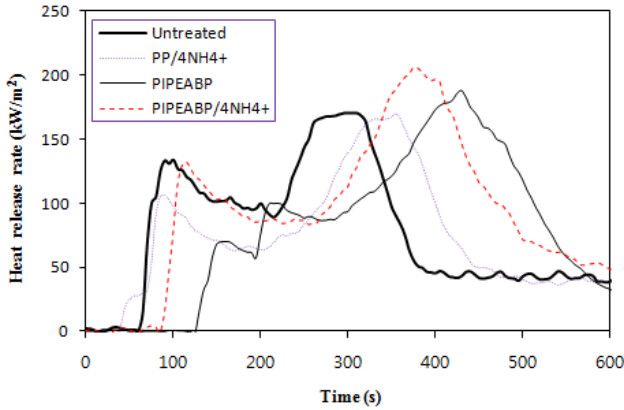


Figure 1. Heat release rate curves of *pinus rigida* specimens painted with 15 wt% phosphorus-nitrogen compounds in combination in the aqueous solution at 25 kW/m² external heat flux.

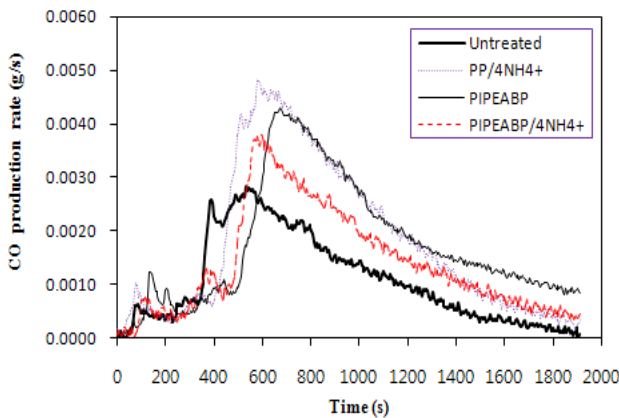


Figure 2. CO production rate curves of *pinus rigida* specimens painted with 15 wt% phosphorus-nitrogen compounds in combination in the aqueous solution at 25 kW/m² external heat flux.

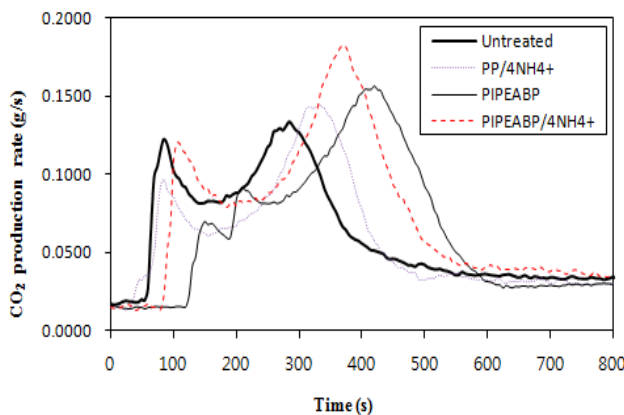


Figure 3. CO₂ production rate curves of *pinus rigida* specimens painted with 15 wt% phosphorus-nitrogen compounds in combination in the aqueous solution at 25 kW/m² external heat flux.

여기서, \dot{Q} (kW) = HRR, \dot{m} (kg/s) = MLR, Δh_c (kJ/kg) = EHC로 표시되며, MLR은 HRR을 유효연소열(effective heat of combustion, EHC)로 나눈 것을 의미한다.

Table 3 및 Figure 1의 초기 1st-PHRR time은 PIPEABP/4NH₄⁺ (90

s)을 제외하고 무처리 시험편(100 s)에 비교하여 지연 되었다. 그러나 2nd-PHRR time은 347~437 s으로서 무처리 시험편(153 s)에 비교하여 2.26~2.85배 지연되었다.

HRR 커브는 2개의 피크를 갖는다. 화학 첨가제로 처리한 시험편의 1st PHRR - 2nd PHRR 사이의 시간 간격은 257~277 s로서 무처리 시험편(53 s)의 4.84~5.22배 길었다. 첫 번째 피크는 목재의 가열로부터 착화기간 동안에 일어난다. 그리고 두 번째 피크는 시험편의 모든 표면에 열파(thermal wave)가 시험편의 뒤쪽에서 반사됨으로써 시험편의 연소속도가 증가하는 후면효과(back effect)[21]에 의하여 발생한다. 따라서 두 피크 사이의 최대열방출률은 탄화과정 동안에 걸쳐서 낮아지지만, 궁극적으로 유기분자의 첨가제로 처리한 시험편의 연소속도가 증가하여 2nd-PHRR 값은 높게 나타난다. 여기서 PP/4NH₄⁺와 같이 무기물로 구성된 첨가제의 PHRR이 낮은 것은 예상한 바와 같다.

유효연소열(EHC)은 한 가지의 분해 형태를 갖는 균일한 시험편의 연소시간 동안의 상수로서 이론적인 순연소열의 값보다 적다[20]. 한 가지 이상의 분해형태를 갖는 재료나 복합재료 또는 비균일한 재료의 유효연소열은 반드시 일정하지는 않다.

CO는 화염과 목재사이에서 휘발성물질의 불완전연소의 반응생성물이다. 그러므로 휘발성물질의 분해속도의 한 측정법인 열방출률이 증가하는 것은 CO 가스 수율의 증가가 동반된다[23]. Table 3에 나타난 바와 같이 CO_{mean} 발생량에 대하여 특별한 경향을 설명하기 어려우나, PP/4NH₄⁺로 처리한 시험편(0.0902 kg/kg)은 무처리 시험편(0.0641 kg/kg) 보다 높게 나타났다. 이것은 첨가제의 무기물 성분에 의한 연소억제 효과로 인해 CO_{mean}이 증가되는 것으로 이해된다[24-26].

화학 첨가제로 처리한 시험편에 대하여 CO_{peak}는 0.0037~0.0048 g/s at 580~675 s로서 무처리 시험편(0.0028 g/s at 535 s)에 비하여 32.1~71.4% 증가하였다. 이것은 휘발성물질의 분해속도의 한 측정법인 열방출률이 증가하면 CO 가스 수율의 증가가 동반되는 것과 일치한다[23].

CO_{2mean} 발생량은 화학 첨가제로 처리한 시험편에 대하여 1.82~1.85 kg/kg으로서 무처리 시험편(2.24 kg/kg)에 비하여 비교적 낮게 나타났다. 이에 반하여 Figure 3에서 CO_{2peak}는 0.1445~0.1824 g/s at 330~420 s로서 무처리 시험편(0.1332 g/s at 285 s)에 비하여 8.4~36.9% 높았다. 이것은 화학 첨가제 처리에 의하여 최대열방출률과 유사한 경향을 가지는 것으로 이해된다.

연기는 연소열과 더불어 건물화재에 있어서 심각한 위험이다. 연기 측정 시험방법은 일반적으로 연소 생성물을 투과하는 빛의 세기가 거리에 따라 지수함수적으로 감소한다는 Bouger의 실험을 기본원리로 한다[18]. 연기방출률에 대하여 Table 3에 나타난 바와 같이 화학 첨가제로 처리한 시험편의 총연기방출률은 37.6~46.7 m²/m²으로 무처리한 시험편의 총연기방출률 32.5 m²/m²에 비하여 15.6~43.6% 증가하였다. 이렇게 높은 수치를 나타내는 것은 연소 시 열방출률과 유사한 경향을 보이는 것으로 이해된다.

Figure 4는 시간에 따른 연기발생 속도(smoke production rate, SPR)를 나타내었다. SPR은 감쇠계수와 배기덕트에서 연기의 체적유량의 곱으로 계산된다. SPR 커브는 2개의 피크를 갖는다. 첫 번째 피크는 목재의 가열로부터 착화기간 동안에 일어난다. 그리고 두 번째 피크는 시험편의 모든 표면에 열파(thermal wave)가 시험편의 뒤쪽에서 반사되므로써 시험편의 연소속도가 증가하는 후면효과(back effect)[21]에 의하여 발생한다. 두 피크 사이의 연기발생 속도 및 연

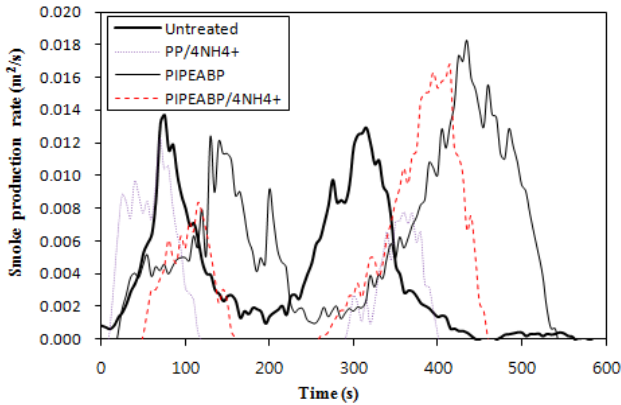


Figure 4. SPR curves of *pinus rigida* specimens painted with 15 wt% phosphorus-nitrogen compounds in combination in the aqueous solution at 25 kW/m² external heat flux.

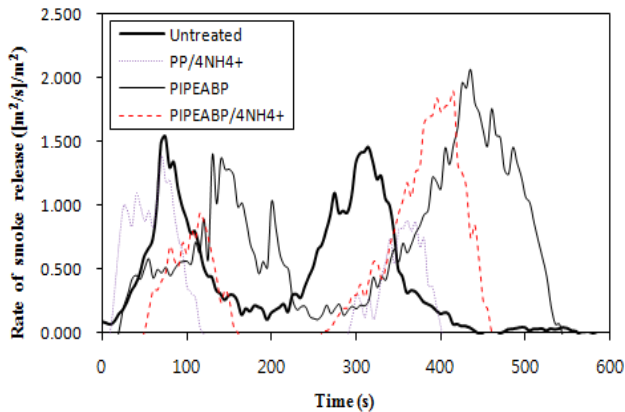


Figure 5. RSR curves of *pinus rigida* specimens painted with 15 wt% phosphorus-nitrogen compounds in combination in the aqueous solution at 25 kW/m² external heat flux.

기 농도는 탄화과정 동안에 걸쳐서 낮아진다. 이 과정은 HRR 방출과정과 유사한 맥락으로 설명된다. Ishihara는 목재와 합판이 연소하는 동안에 가열온도가 상승되면 증가하는 질량감소속도에 따라 연기발생 및 연기농도가 증가한다고 보고하였다[27].

화학 첨가제 처리 시험편의 착화 후 1st-SPR은 0.0083~0.0124 m²/s at 70~130 s으로서 무처리 시험편(0.0137 m²/s at 75 s)보다 비교적 낮게 나타났다. 그러나 2nd-SPR에 대하여 PP/4NH₄⁺를 제외하고 0.0167~0.0183 m²/s at 415~435 s으로 무처리 시험편(0.0129 m²/s at 315 s)에 비하여 29.4~41.8% 높게 나타났다. 이것은 무처리 시험편보다 화학 첨가제 처리 시험편의 표면에 숯의 생성이 용이함으로 인한 back effect가 우세한 것으로 판단된다. 또한 무처리 시험편은 짧은 시간에 가연물이 소진되어 2nd-SPR와 연소시간이 감소하는 것으로 판단된다.

또한 Figure 5에는 연소 시간에 따른 연기의 발생량을 실험에 사용된 시편의 노출면적으로 나눈 값으로서 단위 면적당 연기발생속도(rate of smoke release, RSR)로 나타내었다. 이들은 앞서 설명된 시간에 따른 연기발생 속도와 유사한 경향을 나타내었다. 즉, 최대 RSR에 대하여 PP/4NH₄⁺를 제외하고 1.8935~2.0705 [m²/s]/m² at 415~435 s으로 무처리 시험편(1.4627 [m²/s]/m² at 315 s)에 비하여 29.4~41.5% 높게 나타났다. 따라서 유기성 화학 첨가제로 처리한 시험편은 연소 억제 작용에 의하여 연소시간이 길어짐에 따라 최대 RSR이 높았다.

그러나 PP/4NH₄⁺와 같이 무기물 첨가제는 일부 감연작용을 하였다.

연기량은 빛 흡수에 의해 콘칼로리미터에서 측정되기 때문에 그것은 액체입자(타르), 증기, 무기입자, 탄소를 포함한 입자들이 나타날 수 있다. 이 연기는 불꽃연소에서 형성되고 목재의 열분해로부터 생성된 가연성가스는 불꽃 영역 내에 숯을 생성하는 다환성 방향족 탄화수소로 구성된다. 그리고 타지 않은 숯은 빛을 냉각시키는 원인이 되며 불꽃 영역으로부터 불완전연소를 만드는 연기로 되어 탈출한다. 화학 합성물로 처리된 리기다 소나무의 연기 생성 거동은 열방출 영역에서 연기가 생성되었으며, 연기생성 속도는 열방출률이 높은 곳에서 초기 연기 생성 속도보다 증가하였다.

4. 결 론

이 연구에서는 피로인산/암모늄이온, 메틸렌피페라지노메틸-비스-포스폰산, 메틸렌피페라지노메틸-비스-포스폰산/암모늄이온의 화학 첨가제로 처리한 리기다 소나무의 착화성, 연소가스 및 연기발생에 관하여 콘칼로리미터(ISO 5660-1)를 이용하여 시험하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 화학 첨가제로 처리한 시험편에 대하여 최대질량감소율도달시간(PMLR time)은 각각 PP/4NH₄⁺ (315 s), PIPEABP (420 s), PIPEABP/4NH₄⁺ (360 s)으로서 무처리 시험편(285 s)에 비교하여 10.52~47.36% 지연되었다.

2) 최대일산화탄소발생률(CO_{peak})은 화학 첨가제로 처리한 시험편에 대하여 0.0037~0.0048 g/s at 580~675 s으로서 무처리 시험편(0.0028 g/s at 535 s)에 비교하여 32.1~71.4% 증가하였다. 이것은 휘발성물질의 분해속도의 한 측정 방법인 열방출률이 증가하면 CO 가스 수율의 증가가 동반되는 것과 일치한다.

3) 총연기방출률(TSR)은 화학 첨가제로 처리한 시험편(37.6~46.7 m²/m²)이 무처리한 시험편(32.5 m²/m²)보다 15.6~43.6% 증가하였다. 이것은 연소 시 열방출률과 유사한 경향을 보였다.

4) 단위면적당 연기발생속도(RSR)에 대하여 PP/4NH₄⁺로 처리한 시험편을 제외하고 1.8935~2.0705 [m²/s]/m² at 415~435 s으로 무처리 시험편(1.4627 g/s at 315 s)보다 29.4~41.5% 높게 나타났다. 따라서 유기성 화학 첨가제로 처리한 시험편은 연소억제 작용에 의하여 연소시간이 길어짐에 따라 RSR이 높았다.

5) 이것은 무처리 시험편보다 화학 첨가제 처리 시험편의 표면에 숯의 생성이 용이함으로 인한 후면효과가 우세한 것으로 판단된다. 그러나 PP/4NH₄⁺은 무기물 첨가제로서 일부 감연 작용을 하는 것으로 보인다.

감 사

본 연구는 강원대학교 대학회계 학술연구조성비로 연구하였음(관리번호 : 201510046).

References

1. J. C. Middleton, S. M. Dragoner, and F. T. Winters, Jr., An evaluation of borates and other inorganic salts as fire retardants for wood products, *Fore. Prod. J.*, **15**(12), 463-467 (1965).
2. I. S. Goldstein and W. A. Dreher, A non-hygroscopic fire retardant treatment for wood, *Fore. Prod. J.*, **11**(5), 235-237 (1961).

3. R. Kozłowski and M. Hewig, 1st Int Conf., Progress in Flame Retardancy and Flammability Testing, Institute of Natural Fibres, Poznan, Poland (1995).
4. R. Stevens, S. E. Daan, R. Bezemer, and A. Kranenbarg, The structure-activity relationship of retardant phosphorus compounds in wood, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**(4), 832-841 (2006).
5. Y. J. Chung, Flame retardancy of veneers treated by ammonium salts, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **18**(3), 251-255 (2007).
6. M. L. Hardy, Regulatory status and environmental properties of brominated flame retardants undergoing risk assessment in the EU: DBDPO, OBDPO, PeBDPO and HBCD, *Polym. Degrad. Stab.*, **64**(3), 545-556 (1999).
7. Y. Tanaka, Epoxy Resin Chemistry and Technology, Marcel Dekker, New York (1988).
8. ISO 5660-1, Reaction-to-Fire Tests - Heat Release, Smoke Production and Mass Loss Rate-Part 1: Heat Release Rate (Cone Calorimeter Method), Geneva (2002).
9. V. Babrauskas, New Technology to reduce Fire Losses and Costs, eds. S. J. Grayson and D. A. Smith, Elsevier Applied Science Publisher, London, UK. (1986).
10. M. M. Hirschler, Thermal decomposition and chemical composition, 239, ACS Symp. Ser., 797, 293-306 (2001).
11. C. H. Lee, C. W. Lee, J. W. Kim, C. K. Suh, and K. M. Kim, Organic phosphorus-nitrogen compounds, manufacturing method and compositions of flame retardants containing organic phosphorus-nitrogen compounds, *Korean Patent* 2011-0034978 (2011).
12. O. Grexa, E. Horvathova, O. Besinova, and P. Lehocky, Flame Retardant Treated Plywood, *Polym. Degrad. Stab.*, **64**(3), 529-533 (1999).
13. Cischem Com, Flame Retardants, Chischem. Com. Co., Ltd., Korea (2009).
14. J. J. Choi, Y. J. Chung, S. K. Kim, D. I. Shin, B. Y. Lee, H. J. Park, et. al., Development of Technology for Eco-Friendly Flame Retardant Agent and Retardant Treatment, NEMA Next Generation 2010-011, National Emergency Management Agency (2013).
15. Y. J. Chung, Combustion characteristics of *Pinus Rigida* Specimens Treated with Phosphorus-Nitrogen Additives, *Fire Sci. Eng.*, **29**(6), in Press (2015).
16. Y. J. Chung and E. Jin, Synthesis of Alkylenediaminoalkyl-Bis-Phosphonic Acid Derivatives, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **30**(1), 1-8 (2013).
17. Kosha, Material Safety Data Sheet in Chemical Materials Information, Kosha, Korea (2014).
18. R. S. Berns, Billmeyer and Saltzman's Principles of Color Technology, Wiley Intersciences (2000).
19. W. T. Simps, Drying and Control of Moisture Content and Dimensional Changes, Chap. 12, Wood Handbook-Wood as an Engineering Material, Forest Product Laboratory U.S.D.A., Forest Service Madison, Wisconsin, U.S.A. 1-21 (1987).
20. V. Babrauskas, The SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, Fourth Ed., National Fire Protection Association, Massachusetts, U.S.A. (2008).
21. M. J. Spearpoint and G. J. Quintiere, Predicting the Burning of Wood Using an Integral Model, *Combust. Flame*, **123**, 308-325 (2000).
22. ISO 5660-2, Reaction-to-Fire Tests - Heat Release, Smoke Production and Mass Loss Rate-Part 2: Smoke Production Rate Heat (Dynamic Measurement), Geneva (2002).
23. A. P. Mourituz, Z. Mathys, and A. G. Gibson, Heat Release of Polymer Composites in Fire, *Composites: Part A*, **38**(7), 1040-1054 (2005).
24. M. M. Hirscher, Reduction of smoke formation from and flammability of thermoplastic polymers by metal oxides, *Polymer*, **25**, 405-411 (1984).
25. J. Zhang, D. D. Jiang, and C. A. Wilkie, Thermal and flame properties of polyethylene and polypropylene nanocomposites based on an oligomerically-modified clay, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**(2), 298-304 (2006).
26. Y. J. Chung, H. M. Lim, E. Jin, and J. K. Oh, Combustion-retardation properties of low density polyethylene and ethylene vinyl acetate mixtures with magnesium hydroxide, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 439-443 (2011).
27. S. Ishihara, Smoke and Toxic Gases Produced During Fire, *Wood Resh. Tech. Notes*, **16**(5), 49-62 (1981).