A-1

연소 특성치에 의한 산소소비량 예측

하동명, 최용찬*, 안정진, 안정현

*세명대학교 안전공학과, *세명대학교 대학원 환경안전시스템공학과*

Prediction of Oxygen Consumption by Means of Combustion Characteristics

Dong-Myeong Ha, Yong-Chan Choi*, Jung-Jin Ahn, Jung-Hyun Ahn

Dept. of Safety Eng., Semyung Univ., Jecheon 390-711, Korea

**Dept. of Environmental Safety System Eng., Graduate School, Semyung Univ., 390-711 Jecheon, Korea*

1. 서론

우리가 취급하는 재료의 화재 위험성 평가에 있어, 중요한 점은 특정한 화재 조건에서 재료의 인화성, 착화성, 열방출량, 열방출속도, 연기의 특성, 독성 등의 변수 등에 대해 각각의 특성뿐만 아니라 상호관계를 검토하여 종합적으로 평가해야하는 것이다. 그러나 이는 간단히 해결할 수 없는 경우가 허다하다. 왜냐하면, 우리가 취급하는 물질은 너무나 다양하고, 복잡하기 때문이다.

방화공학에서 열화학적 파라메터인 연소열, 열방출량, 질량손실률, 연소에 필요한 산소량은 다른 특성치에 비해 매우 중요하다[1].

최근 고분자물질은 건축물 내장재, 전기, 수송(항공, 자동차 등)뿐만 아니라 우리 주위에서도 다양하게 사용되고 있다. 따라서 이들 물질이 화재로 전이되는 경우 예방하기 위해 이들 물질에 대한 정량적 위험성평가의 필요서이 대두되고 있다.

본 연구에서는 Walters 등[2]이 제시한 연소열과 산소소비량의 자료와 다른 연소 특성치를 이용하여 고분자물질의 산소소비량을 예측할 수 있는 경험식을 제시하고자한다. 제시된 추산식을 이용하여 실험에서 찾고자 하는 자료에 도움을 주고자 한다. 또한 실험에서 얻기 어려운 자료에 대해 본 연구에서 제시한 방법을 이용하므로 다른 고분자물질의 위험성 평가에 도움을 주고자 하는데 연구의 목적이 있다.

2. 고분자 물질에 관련된 연소특성치

가연성 물질 가운데 고분자 물질에 관련된 특성치를 살펴보면, 연소열, 열방출량, 질량손실률, 연소에 필요한 산소량, 연소속도, 기화열, 분해온도, 비열, 최소발화온도, 발화시간, LOI (Limiting Oxygen Index), 최소폭발농도, 최소발화에너지, 발화민감도, 폭발가혹도, 화염온도,

화염높이 등을 들 수 있다[1,3].

이들 특성치 들은 경우에 따라 상관관계가 있음을 여러 문헌을 통해서 알 수 있다. 특성치들 가운데 연소열과 완전 연소시 산소소비의 상관관계로 다음과 같은 식이 제시되었다.

$$\Delta h_c = E\left[\frac{n_{O_2}M_{O_2}}{n_pM_p}\right] = Er_o \tag{1}$$

또한 연소시 연소열과 산소소비의 관계를 다음과 같이 나타낼 수도 있다.

$$\Delta h_c = \frac{Q_{O_2}}{V_{comb}} \tag{2}$$

여기서 $Q_{O_2} = H_{O_2} \times (m^e{}_{O_2} - m^s{}_{O_2})$이며, $m^e{}_{O_2}$는 들어가는 산소의 질량 유속이고, $m^s{}_{O_2}$는 배출되는 산소의 질량 유속이며, H_{O_2}는 산소소비 단위 질량당 생성 열량이다.

본 연구에서 고분자물질의 완전연소에 의한 양론식은 Hshieh식[4]을 사용하여 산소 몰수를 얻었다.

$$C_mH_nN_pO_qX_rX'_sS_tSi_u + [m + t + u + (n/4) - (s/4) - (q/2)]O_2 \rightarrow$$
$$mCO_2 + [(n-s)/2]H_2O(l) + uSiO_2 + (r/2)X_2 + sHX' + tSO_2 + (p/2)N_2 \tag{3}$$

여기서, X는 Br 혹은 I이고, 과 X'은 F 혹은 Cl이다.

3. 산소소비량 예측

3.1 문헌자료

본 연구에서 고분자물질의 산소소비량을 예측하기 위해 문헌에 제시된 자료를 이용하여 산소소비량에 대한 연소열과 화학양론식에 의한 산소몰수의 관계를 살펴보았다. 관계를 고찰하기 위해 문헌에 제시된 총연소열, 순 연소열, 산소소비량 이외에 본 연구에서는 완전연소시 고분자 단량체의 산소몰수, 그리고 양론혼합물일 경우 단량체의 양론 부피비와 질량비를 Table 1에 나타내었다.

고분자물질의 연소열 혹은 산소몰수에 대한 산소소비량의 상관 관계를 분석 고찰한 결과 서로 관계가 있음을 알 수 있었다.

3.2 예측 모델

연소열과 완전 연소시 화학양론식에 의한 산소 몰수 의해 산소소비량의 예측이 가능할 것으로 사료되어 다음과 같은 관계식들을 이용하여 최적화 된 추산 모델을 제시하고자 한다. 본 연구에서 제시된 모델들은 다음과 같다.

$$Y = a + bX_1 \tag{4}$$

$$Y = a + bX_1 + cX_1^2 \tag{5}$$

$$Y = a + b\left(\frac{1}{X_1}\right) + cX_1 \tag{6}$$

$$Y = a + b\left(\frac{1}{X_1}\right) + cX_1 + dX_1^2 \tag{7}$$

$$Y = a + b\left(\frac{1}{X_1}\right) + c\left(\frac{1}{X_2}\right) + dX_1 \tag{8}$$

여기서 Y는 산소소비량, X_1은 총연소열, X_2는 완전연소시 필요한 산소 몰수이다.

Table 1. Combustion characteristics of polymer substances

NO.	Compounds	Repeat uint composition	Q_c	Δh_c	Oxygen consumption (kJ/g)	O_2 moles	Vol %	Wt %
1	Poly(oxymethylene) (POM)	CH_2O	17.39	15.93	13.97	1	17.36	17.74
2	Polytetrafluoro ethylene (PTFE)	C_2F_4	6.68	6.68	8.38	1	17.36	41.82
3	Polyvinylalcohol (PVOH)	C_2H_4O	23.31	21.31	23.82	2.5	7.75	11.23
4	Poly ethylene(PE)	C_2H_4	47.74	44.60	44.91	3	6.54	6.29
5	Poly(dimethylsiloxane) (PDMS)	C_2H_6OSi	19.53	17.75	16.99	4	4.99	11.74
6	Poly propylene(PP)	C_3H_6	45.80	42.66	44.91	4.5	4.46	6.29
7	Poly(methylmethacrylate) (PMMA)	$C_5H^xO_2$	26.75	24.99	25.15	6	3.38	10.70
8	Polymethylmethacrylate (PMMA)	$C_5H_8O_2$	26.86	25.10	25.15	6	3.38	10.70
9	Poly 1,4-phenylenesulfide (PPS)	C_6H_4S	29.62	28.81	27.17	8	2.56	8.84
10	Poly (phenylenesulfide) (PPS)	C_6H_4S	28.39	27.58	27.17	8	2.56	8.84

NO.	Compounds	Repeat uint composition	Q_c	Δh_c	Oxygen consumption (kJ/g)	O_2 moles	Vol %	Wt %
11	Poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylen eoxid)(PPO)	C_8H_8O	34.21	32.75	33.19	9.5	2.16	8.32
12	Poly styrene(PS)	C_8H_8	43.65	41.96	40.31	10	2.01	6.96
13	Poly ethylenetere phthalate(PET)	$C_{10}H_8O_4$	24.13	23.22	21.83	10	2.01	12.13
14	Epoxy Novolac, Catalytic cure(phenoxy-N)	$C_{10}H_{11}O$	31.37	29.73	34.93	12.25	1.69	7.94
15	Poly(1,4-phenyleneether sulfone)(PES)	$C_{12}H_8O_3S$	25.42	24.66	22.59	13.5	1.53	10.99
16	Poly(1,4-butanediolterepht halate)(PBT)	$C_{12}H_{12}O_4$	27.91	26.71	24.77	13	1.59	10.84
17	Poly(hexamethyleneadiapa mide)(nalon66)	$C_{12}H_{22}O_2N_2$	30.90	28.76	30.61	16.5	1.26	8.96
18	Poly(etherketone)(PEK)	$C_{13}H_8O_2$	31.07	30.17	29.94	14	1.48	9.14
19	Poly benjoyl-1,4-phenylene	$C_{13}H_8O$	38.35	37.37	33.77	14.5	1.43	8.19
20	Poly(p-phenylenebenzobiso xazole)(PBO)	$C_{14}H_6O_2N_2$	29.18	28.62	25.98	14.5	1.43	10.39
21	Poly(m-phenylene isophthalamide)	$C_{14}H_{10}O_2N_2$	26.45	25.53	27.30	15.5	1.34	9.94
22	Aramid-arylester copolymer	$C_{14}H_{10}O_2N_2$	25.27	24.35	27.30	15.5	1.34	9.94
23	Poly(p-phenylene terephthalamide)	$C_{14}H_{10}O_2N_2$	26.92	26.00	27.30	15.5	1.34	9.94
24	Polyamideimide (PARE)	$C_{15}H_8O_3N_2$	24.97	24.31	24.61	15.5	1.34	10.91
25	Poly(acrylonitrilebutadiene -styrene)(ABS)	$C_{15}H_{17}N$	39.84	38.07	38.24	19.25	1.08	7.30
26	Bisphenol-E cyanate ester	$C_{16}H_{12}O_2N_2$	29.38	28.38	28.58	18	1.15	9.54
27	Polycarbonate of bisphenol-A(PC)	$C_{16}H_{14}O_3$	31.53	30.32	29.71	18	1.15	9.21
28	Polycarbonate of bisphenol-A(PC)	$C_{16}H_{14}O_3$	31.06	29.85	29.71	18	1.15	9,21
29	Hexafluorobisphenol-A cyanate ester	$C_{17}H_8O_2N_2F_6$	18.71	18.25	19.55	16.5	1.27	14.39

NO.	Compounds	Repeat uint composition	Q_c	Δh_c	Oxygen consumption (kJ/g)	O_2 moles	Vol %	Wt %
30	Bisphenol-A cyanate ester	$C_{17}H_{14}O_2N_2$	29.92	28.81	29.40	19.5	1.07	9.29
31	Bisphenol-A epoxy, catalyticcure(phenoxy-A)	$C_{21}H_{24}O$	32.50	30.94	30.79	26.5	0.79	7.34
32	Poly (etheretherketone) (PEEK)	$C_{19}H_{12}O_3$	31.07	30.16	29.84	20.5	1.01	9.17
33	Poly(etheretherketone) (PEEK)	$C_{19}H_{12}O_3$	31.48	30.57	29.84	20.5	1.01	9.17
34	Tetramethylbisptenol F Cyanate ester	$C_{19}H_{18}O_2N_2$	31.23	29.94	30.82	22.5	0.92	8.90
35	Poly(etherketoneketone) (PEKK)	$C_{20}H_{12}O_3$	31.15	30.27	30.04	21.5	0.97	9.11
36	Polybenzimidazole (PBI)	$C_{20}H_{12}N_4$	31.65	30.79	31.30	23	0.90	8.78
37	Polyimide(PI)	$C_{22}H_{10}O_5N_2$	26.03	25.45	24.14	22	0.95	11.10
38	Novolac cyanate ester	$C_{23}H_{15}O_3N_3$	28.61	27.77	28.00	25.25	0.82	9.78
39	Novolac cyanate ester	$C_{23}H_{15}O_3N_3$	30.65	29.81	28.00	25.25	0.82	9.78
40	Bisphenol-m cyanate ester	$C_{26}H_{24}O_2N_2$	34.39	33.06	32.82	31	0.67	8.41
41	Poly sulfome of bisphenol-A(PSF)	$C_{27}H_{22}O_4S$	30.28	29.19	28.93	31.5	0.66	9.16
42	Poly sulfome of bisphenol-A(PSF)	$C_{27}H_{22}O_4S$	30.63	29.54	28.93	31.5	0.66	9.16
43	Polybeenzoxazine of bisphenol-A/aniline(b-A benzoxazine)	$C_{31}H_{30}O_2N_2$	34.89	33.46	34.03	37.5	0.56	8.13
44	Arylether of hexafluoro bisphenol-A and triphenylphosphine oxide	$C_{33}H_{21}O_3F_6P$	26.50	25.74	25.26	36.5	0.57	10.72
45	Poly etherimide(PEI)	$C_{37}H_{24}O_6N_2$	29.59	28.70	28.32	40	0.52	9.61
46	Poly etherimide(PEI)	$C_{37}H_{24}O_6N_2$	29.06	28.17	28.32	40	0.52	9.61
47	Polyester of hydroxybenzoic and hydroxynapthoic acids	$C_{39}H_{22}O_{10}$	26.54	25.80	25.47	39.5	0.53	10.58
48	Polyethylenenaphthylate(PEN)	$C_{14}H_{10}O_4$	25.92	25.01	25.09	14.5	1.43	10.71
49	Dicyclopentadienyl bisphenol	$C_{17}H_{17}NO$	33.64	32.14	35.44	20.75	1.00	8.00

추산값과 문헌값의 차이의 정도를 알기 위해 역시 통계학에서 많이 사용하는 A.A.P.E. (Average Absolute Percent Error)와 A.A.D.(Average Absolute Deviation)을 사용하였다[5,6]. 또한 통계 분석을 위해 결정 값의 표준오차와 표본 결정계수를 사용하였다[7].

$$S=\sqrt{\frac{\sum(y_i-y_i)^2}{n-1}} \tag{9}$$

$$r^2=\frac{SSR}{SST} \tag{10}$$

여기서, S는 결정값의 표준오차, r^2는 표본 결정계수, SSR은 회귀에 의한 제곱합(Sum of Squares due to Regression), SST는 SSR과 잔차에 의한 제곱합(Sum of Squares due to Residual Error)의 합이다.

4. 결과 및 고찰

본 연구에서는 고분자물질의 산소소비량(O.C. : Oxygen Consumption) 예측을 위해 앞서 제시된 여러 모델들을 수학적 및 통계적인 방법으로 다음과 같은 최적화된 예측 모델을 다음과 같이 얻었다.

$$O.C.=-2.218+47.256\left(\frac{1}{Q_c}\right)-3.204\left(\frac{1}{O_2moles}\right)+0.991\,Q_c \tag{11}$$

고분자물질 49에 대해 산소소비량을 예측한 결과 앞서 제시한 모델에 의한 예측 결과로 연소열만 이용해서 산소소비량 예측 모델인 식 7)에서도 AAPE가 3.77, AAD가 1.00, 표준 편차 1.32 그리고 결정계수(coefficient of determination) 0.952로 예측이 가능하나, 본 연구에서 산소몰 수의 영향을 고려한 경우 AAPE가 3.45, AAD가 0.96, 표준 편차 1.39 그리고 결정계수 0.955로서 연소열에 의한 추산값보다 문헌값이 예측값과 일치하였다.

본 연구에서 제시한 예측식을 이용하여 아직까지 밝혀지지 않은 다른 가연성물질의 다른 고분자물질의 산소소비량 예측이 가능하다고 본다.

5. 결 론

1) 고분자물질의 산소소비량 예측식은 다음과 같다.

$$O.C.=-2.218+47.256\left(\frac{1}{Q_c}\right)-3.204\left(\frac{1}{O_2moles}\right)+0.991\,Q_c$$

2) 본 연구에서 연소열과 산소몰 수의 영향을 고려한 경우 추산값과 문헌값의 차이는 AAPE가 3.45, AAD가 0.96, 표준 편차 1.39 그리고 결정계수 0.955로서 추산값과 문헌값은

거의 일치하였다.

3) 고분자물질의 연소열 예측식이 최근 제시되고 있으므로 실험이 어려운 고분 자물질에 대해 산소 소비량 예측이 가능해 졌다.

4) 새로운 추산식에 의한 추산값은 문헌값과 거의 일치하였으므로, 제시한 추산 식을 사용하여 산소소비량 예측이 가능하다.

참고문헌

1. NFPA : "SFPE Handbook Fire Protection Engineering," National Fire Protection Association, Quincy, Massachusetts(1995).
2. Walter, R. N., Hackett, S. M. and Lyon, R. E. : Fire and Materiald, Vol. 24, pp. 245-252(2000).
3. Hilado, C. J. : "Flammability Handbook for Plastics," 3rd ed., Technomic Publishing Company(1982).
4. Hshieh, F. Y. : Fire and Materials, 23, 79(1999).
5. Park, J. C., Ha, D. M. and Kim, M. G. : Korean J. of Chemical Engineering, 13(2), 115(1996).
6. Ha, D. M. : Journal of Korean Institute of Industrial Safety, 15(3), 71(2000).
7. Box, G. E. P. and Draper, N. R. : "Empirical Model-Building and Response Surface," John-Wiley & Sons, Inc.(1987).