

난연처리된 목재의 연소특성에 관한 연구*¹

박형주*^{2†} · 강영구*³ · 김홍*³

A Study on Combustion Characteristics of Fire Retardant Treated Wood*¹

Hyung-Ju Park*^{2†} · Young-Goo Kang*³ · Hong Kim*³

요 약

본 연구는 Monoammonium phosphate, Sodium borate 및 Zinc borate를 이용하여 난연성 수용액을 배합하고, 이를 이용하여 난연처리한 목재의 연소특성을 검토하기 위하여 수행하였다. 난연처리한 목재의 연소특성은 열분석(TGA, 연소열)과 난연시험(LOI, 화염전파)을 이용하여 수행하였다. 열분석과 난연시험의 결과는 다음과 같다. 1) F4로 처리한 시료가 거의 모든 연소 특성에 있어 우수한 난연효과를 나타내었다. 2) TGA curve로부터, 모든 시료는 열분해와 산화과정을 가짐을 알 수 있었다. 3) 연질목재에 대한 난연효과가 경질 목재보다 효과적이며, 난연제의 함량이 증가함에 따라 연소열은 감소하였다. 4) 난연처리된 목재의 LOI값은 24~30으로 거의 비슷하였으나 이들 값들은 비처리된 목재시료의 LOI값보다 높게 나타났다. 5) Monoammoum phosphate, Sodium borate, Zinc borate, Sodium hydroxide에 의해 배합된 수용성 난연제의 pH는 약 8.4로 열은 암모니아 냄새가 났다.

ABSTRACT

This study was carried out to investigate the combustion characteristics of flame retardant treated wood by water-soluble flame retardants which are made from mixture of aqueous solution of monoammonium phosphate, sodium borate and zinc borate. The combustion characteristics for flame retardant treated wood were carried out using thermal analysis (TGA, combustion heat) and flame retardant test (LOI, flame propagation). The results of thermal analysis and flame retardant test are as

*¹ 접수 2005년 4월 20일, 채택 2005년 6월 20일

*² 호서대학교 안전공학과 Department of Safety Engineering, Hoseo University, Asan city 336-795, Korea

*³ 호서대학교 환경안전공학부 Department of Environment & Safety Engineering, Hoseo University, Asan city 336-795, Korea

† 주저자(corresponding author) : 박형주(e-mail: sandelf@naver.com)

follows; 1) The sample treated by F4 showed excellent flame retardant effects in almost all of combustion characteristics. 2) From TGA curves, all the samples undergo pyrolysis and oxidation in two main discrete steps. 3) The effect of flame retardant for softwood is higher than those for hardwood, and the combustion heat has decreased with increase of the content of flame retardant. 4) LOI values are almost similar in flame retardant treated wood samples. The range of LOI is from 24 to 30. However, these values are much higher than LOI value of non-treated wood sample. 5) The blended aqueous solution had a final in the range of about pH 8.4, and a slight odor of ammonia.

Keywords: combustion characteristics, fire retardant, TGA, LOI, combustion heat, flame propagation, fire retardant treated wood

1. 서 론

목재는 최근 전원주택의 수요증가와 건축물의 대형화에 따라 그 수요가 점차로 증대되고 있다. 특히, 목재는 안락한 느낌과 따뜻한 질감, 음향 등에 대한 반사나 잔향이 작고 물리적 및 기계적 특성 등이 우수하기 때문에 건축물 내의 가구재, 장식재, 구조재 등으로 광범위하게 사용되고 있다. 그러나 목재는 다른 건축 재료들에 비해 화재안전공학적인 측면에서 많은 단점들을 가지고 있기 때문에 건축 재료로의 선택에 있어 충분한 검토가 필요하다(박형주 등 2004).

일반 건축물의 내·외장용 목재는 화재시 발생되는 대류열과 복사열에 의해 가열되면 분해되어 가연성 가스가 배출되고 외부 화염에 의해 착화되어 연소가 진행된다. 따라서 우리나라뿐만 아니라 다른 많은 나라에서도 이러한 목재의 문제점들을 보완하기 위해서 성능을 기반으로 한 법규 등을 제정·시행하고 있다. 이들 법규와 규정을 만족하기 위해서는 목재의 화재 성능을 개선하여야 하며 주로 사용되는 방법이 난연화 처리이다. 난연제는 목재의 접착을 지연시키고, 열 방출과 화염전파 속도를 감소시키는 역할을 한다. 목재의 난연화에 사용되는 난연제로는 주로 인화합물계, 질소화합물계, 붕소화합물계 등이 있으며, 난연화 처리는 이들 약제를 단독 또는 혼합하여 목재 및 목질재료에 주입, 도포, 또는 침지 등의 방법을 이용한다(J. Z. Xu 등 2002, Ondrej Grexa 등 2001, Ondrej Grexa 2000, B. Garba 1999, Ondrej Grexa 1999, Dennis S. Baker 1981, 김종인 등 2002, 도급

현 등 2002).

목재의 난연화 처리 방법에 따라 여러 가지 장단점이 있으나, 본 연구에서는 Monoammonium phosphate, Sodium borate, Zinc borate를 이용하여 배합된 수용성 난연제에 목재를 일정 온도에서 일정 시간 동안 침지시킨 후 건조하는 방법을 사용하였다. 상기 난연제들은 인화합물계와 붕소화합물계로 가격이 저렴하며 취급 및 처리가 쉽고 다른 난연제에 비해 저독성이며 환경적인 측면에서도 많은 장점들을 가지고 있다.

수용성 난연제의 장점은 난연제의 성분이 무기질로 물을 용제로 사용함으로써 인체에 무해하고 유독가스가 거의 발생하지 않는다. 또한 적정량을 물과 혼합하기 때문에 Dipping, Spray, Painting 등의 다양한 방법으로 사용할 수 있으며 물에 용해시켜 난연 효과를 시도하기 때문에 환경친화적인 면과 가격적인 면에서 다른 난연제에 비해 우수성을 가지고 있다.

따라서 본 연구에서는 Monoammonium phosphate, Sodium borate, Zinc borate, Sodium hydroxide를 사용해서 수용성 난연제를 배합하고, 배합된 수용성 난연제내에 함침(60°C, 24 h) 후 건조기(55°C, 168 h)을 이용하여 건조시킨 목재에 대한 열특성 분석(TGA, 연소열)과 난연시험(LOI, 화염전파속도) 등을 통해 난연처리된 목재의 연소특성을 평가하였다.

Table 1. The density and moisture content of woods

Species	Density (kg/m ³)	Moisture content (%)
Redwood	R- N	343
	R-F2	351
	R-F4	357
White oak	W -N	656
	W-F2	672
	W-F4	728
Douglas fir	D -N	472
	D-F2	481
	D-F4	473
Maple	M -N	511
	M-F2	513
	M-F4	516

note) N : untreated sample

F* : treated sample by water-soluble flame retardant

2. 재료 및 방법

2.1. 공시재료

국내·외적으로 전원주택 및 빌딩 등의 내장 재료로 많이 사용되는 Redwood, White oak, Douglas fir, Maple을 사용하였다. 이들 목재는 모두 북미산으로 원목에서 100 mm×100 mm×50 mm의 크기로 각 목재에서 9개씩 절단 후 3개씩은 45°C의 건조기에서 168 h 동안 건조하여 사용하였으며, 6개씩은 배합된 수용성 난연제(F2와 F4)에 침지 처리 후 55°C의 건조기에서 168 h 동안 건조하여 사용하였다. 본 연구에서 사용된 난연처리된 목재와 비처리된 목재의 평균 밀도와 수분함량은 Table 1과 같다.

2.2. 수용성 난연제의 배합

수용성 난연제의 배합에 사용된 난연제는 Mono-ammonium phosphate, Sodium borate, Zinc borate로 Zinc borate를 제외하고는 모두 수용성이다.

Table 2. Compositions of water-soluble flame retardants

	Composition (wt%)			
	F1	F2	F3	F4
Water	94.27	91.36	88.47	85.60
NaOH	0.80	1.20	1.60	2.00
NH ₄ H ₂ PO ₄	2.30	3.47	4.60	5.76
Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O	2.53	3.80	5.10	6.37
2ZnO · 3B ₂ O ₃ · 3.5H ₂ O	0.10	0.17	0.23	0.27
Total	100	100	100	100

note) F* : denotes type of water-soluble flame retardant

NaOH는 수용액 내에서 Zinc borate의 용해 및 각 수용액의 중화제로 사용하였다. 수용성 난연제의 배합비(wt %)는 Table 2에 나타내었다. 배합된 수용성 난연제의 평균 pH는 8.4로 약염기성을 띄었으며, 실온에서 168 h 동안 안정화시킨 후 각 공시재료의 난연화 처리에 사용하였다.

2.3. 실험방법

2.3.1. 한계산소지수(Limited Oxygen Index)

LOI 측정은 산소-질소 혼합가스 분위기내에서 가연성 물질의 연소에 필요한 한계산소농도를 측정하는 것으로 ASTM D 2863의 Candle type 시험기를 이용하여 측정하였다(ASTM D 2863 1991). 시료 크기는 200 mm×5 mm×5 mm로 배합된 수용성 난연제에 함침(60°C, 24 h) 후 건조기(40°C, 168 h)를 이용하여 건조시킨 다음 사용하였다. 산소-질소 혼합가스의 관내 유량은 10 ℓ/min (4±1 cm/s)로 설정하였으며, 점화불꽃의 길이는 25 mm로 시료의 상부에 10초 동안 점화시킨 후 불꽃이나 연기의 발생이 30초 동안 지속되는지를 관찰하였다. LOI는 동일한 시료를 사용하여 5회 반복시험을 실시하였으며, 다음 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

$$LOI[\%] = \frac{[O_2]}{[N_2] + [O_2]} \times 100 \quad (1)$$

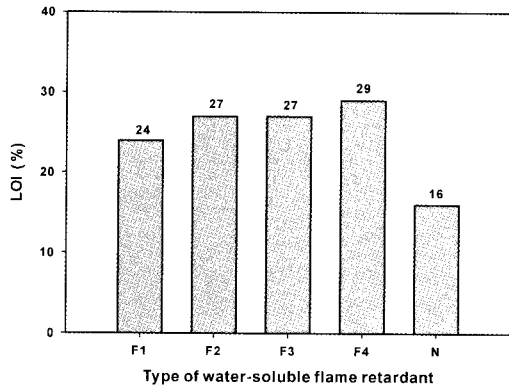


Fig. 1. Measured LOI values for water-soluble flame retardant treated sample and non-treated sample.

2.3.2. 화염전파속도(Flame Propagation Rate)

화염전파속도는 LOI 측정에서 사용된 시료와 시험 방법을 이용하여 측정하였다. 점화봉을 이용하여 10 초 동안 시료 상부에 점화 후 각 산소지수(OI)에서 화염이 초당 이동한 수직거리로서 화염전파속도를 계산하였다.

2.3.3. 열분석(Thermal Analysis)

열중량 분석(TGA: Thermogravimetry Analysis)은 TA Instruments Inc.의 2960 SDT를 이용하여 측정하였다. 시료는 공시재료와 공시재료가 배합된 수용성 난연제(F2, F4)에 함침(60°C, 24 h)후 건조(55°C, 168 h)시킨 각각의 공시재료에서 ca 10~15 mg씩 절단하여 사용하였다. 온도조건은 실온에서 600°C까지 10°C/min의 속도로 승온시켰으며, 분위기는 공기(Air)로 유속은 100 ml/min이다.

2.3.4. 연소열(Combustion heat)

연소열은 Auto-calculating Bomb Calorimeter (CA-4P, SHIMADZU, 일본)를 이용하여 측정하였다. 시료는 공시재료와 공시재료가 배합된 수용성 난연제(F2, F4)에 함침(60°C, 24 h)후 건조기(40°C, 168 h)를 이용하여 건조시킨 각각의 공시재료에서 ca 0.5~1.0 g씩 절단하여 사용하였다. 점화선의 재질은

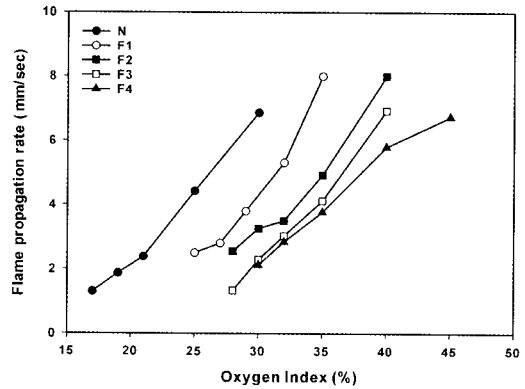


Fig. 2. Measured flame propagation rate for water-soluble retardant treated samples and non-treated sample.

Nickel (길이 10 cm)이며, 고압 Bomb 내에 산소의 충전 압력은 30 kg/cm²으로 설정한 후 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. LOI (Limited Oxygen Index)

ASTM D 2863 Candle type의 시험기를 이용하여 측정된 LOI는 Fig. 1에 나타내었다.

최근, Garba는 Zinc borate와 Hydrogen chloride가 혼합된 수용액에 의해 난연처리된 Iroko, Opepe, Obeche에 대한 LOI를 측정하였다(B. Garba 1999). 측정된 LOI는 Iroko가 15~16, Opepe가 17~30, Obeche가 22~35이다. 본 연구에서 측정된 LOI 값은 난연처리된 시료에 있어 거의 유사하게 24~29로 나타났다. 그러나 이들 LOI 값들은 비처리된 목재의 LOI 값인 16 보다는 아주 높게 나타남을 알 수 있다. 이는 난연처리된 목재 함유의 연소성이 감소하였다는 것을 의미한다.

3.2. 화염전파속도

시료 표면을 따라 전파하는 화염전파속도는 Fig. 2에 나타내었다. 측정결과, 화염전파속도는 같은 산소지수(OI)에서 비처리된 시료(N)가 난연처리된 시료

Table 3. The thermal properties of samples

Species	Type	FR concentration (kg/m ³)	DTA Maxima				Amounts of residue (%)
			First step		Second step		
			°C	residue (%)	°C	residue (%)	
Redwood	R-N	-	342	34.6	472	7.3	1.55
	R-F2	7.1	323	54.1	424	27.7	6.75
	R-F4	12.8	325	55.5	421	29.9	8.36
White oak	W-N	-	345	36.2	471	7.9	1.51
	W-F2	7.9	330	47.7	450	15.8	2.08
	W-F4	13.0	326	51.4	445	19.3	3.84
Douglas fir	D-N	-	347	36.1	475	10.3	0.00
	D-F2	4.3	357	24.5	428	9.8	2.86
	D-F4	6.4	330	51.7	429	24.3	5.05
Maple	M-N	-	369	16.6	442	15.8	0.59
	M-F2	1.7	322	46.5	433	19.0	4.51
	M-F4	3.8	325	47.2	433	16.2	6.09

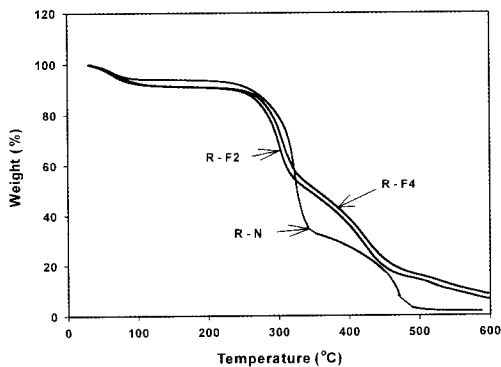


Fig. 3. TGA curves of Redwood in an air atmosphere [10°C/min, 100 ml/min].

(F1~F4)보다 빠름을 알 수 있다. 이는 LOI 측정의 결과와 비교해서 LOI 값이 높을수록 화염전파 속도는 낮아짐을 알 수 있다. 비치리된 시료(N)의 LOI는 16이고, 난연처리된 시료(F4)의 LOI는 29이다. LOI 시험에서 F2와 F3의 LOI가 27로 같지만, 같은 산소 지수에서 화염전파속도는 F2가 F3에 비해 빠르게 진행되었다. 또한, F1, F2, F3, N의 화염전파속도는 산소농도의 증가에 따라 급격히 증가하는 경향을 나타내었다.

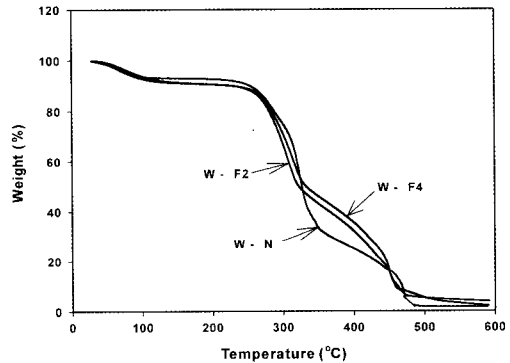


Fig. 4. TGA curves of White oak in an air atmosphere [10°C/min, 100 ml/min].

3.3. TGA (Thermogravimetry Analysis)

10°C/min의 승온속도로 실온에서 600°C까지 측정 한 난연처리된 시료와 비치리된 시료의 TGA curve는 Fig. 3~6에 나타내었으며, DTA curve에서 최대 피크 온도는 Table 3에 나타내었다.

Fig. 3~6에 나타낸 것과 같이 모든 시료는 열분해와 산화과정을 거치며, 질적으로 유사한 thermogravimetric 응답을 나타내고 있음을 알 수 있다. 또한 모든 시료의 DTA 피크 온도는 거의 동일하게 나

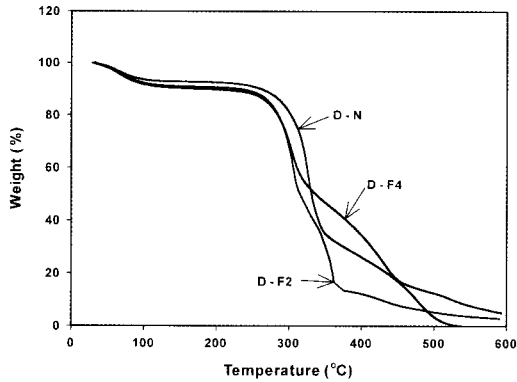


Fig. 5. TGA curves of Douglas fir in an air atmosphere [$10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $100\text{ ml}/\text{min}$].

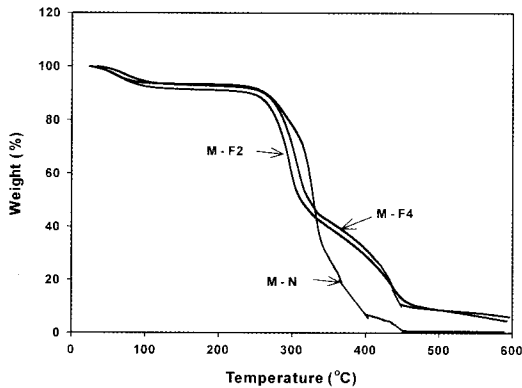


Fig. 6. TGA curves of Maple in an air atmosphere [$10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $100\text{ ml}/\text{min}$].

타났다. 모든 시료에 있어서 First step의 DTA 최대값은 330°C 에 가깝게 나타났는데, 이는 Cellulose의 열분해 온도인 $240^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$ 와 관련이 있는 것으로 판단된다. 유사하게, 이것은 Second step의 DTA 최대값에서도 관찰할 수 있는데 최대값이 450°C 로 이는 Lignin의 열분해 온도인 $280^{\circ}\text{C}\sim 500^{\circ}\text{C}$ 와 관련이 있는 것으로 판단된다(F. C. Beall 등 1970). 그러나 Step 1과 2의 최대 온도에서 난연처리된 시료들에 대한 잔사물의 양이 비처리된 시료에 대한 이들보다 높게 나타났다. TGA 시험 결과로서, 난연처리된 목재는 Step 1에서 열분해를 촉진하여 숯을 형성하고 Step 2에서 숯의 산화를 억제한다는 것을 알 수 있다. 또한, Table 3에 나타낸 것과 같이 난연효과는 Hardwood (White oak, Maple)보다는 Softwood (Red-

Table 4. Measured average combustion heat of samples

Species	Type	Combustion heat (MJ/kg)
Redwood	R- N	16.8
	R-F2	12.6
	R-F4	10.0
Douglas fir	D- N	15.5
	D-F2	12.9
	D-F4	10.6
White oak	W- N	16.5
	W-F2	15.3
	W-F4	15.1
Maple	M- N	15.8
	M-F2	13.5
	M-F4	13.0

wood, Douglas fir)에 있어서 더 효과적임을 알 수 있다.

3.4. 연소열(Combustion heat)

Auto-calculating Bomb Calorimeter을 이용하여 측정된 난연처리된 시료와 비처리된 시료의 평균 연소열은 Table 4에 나타내었다.

측정된 연소열은 Cone calorimeter를 이용하여 Spearpoint와 Tran & White에 의해 측정된 연소열에 비교해서 약간 낮게 나타났다(Spearpoint M. J. 등 2000, Tran H. C. 등 1992). 이는 시험 방법과 시험장치의 차이와 시료내의 수분함량과 숯의 발생율의 변화 때문인 것으로 판단된다. 또한 Table 4에 나타낸 바와 같이 Softwood에 대한 난연효과가 hardwood에 비해 높다는 것을 알 수 있으며, 연소열은 난연제의 함량 증가에 따라 감소함을 알 수 있다.

4. 결 론

인화합물계인 Monoammonium phosphate와 붕소 화합물계인 Sodium borate, Zinc borate 그리고 Sodium hydroxide를 이용하여 수용성 난연제를 배합

하고, Redwood, White oak, Douglas fir, Maple의 4 종류의 시료에 난연처리한 후 열특성 분석과 난연시험의 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 열분석과 난연시험 결과 F4의 배합비를 갖는 수용성 난연제가 모든 특성에서 우수함을 알 수 있었다.
- 2) 난연처리된 목재와 비치리된 목재에 대한 TGA 분석결과 모든 시료들에서 열분해와 산화과정을 가짐을 알 수 있었다.
- 3) TGA와 연소열 측정결과 연질목재에 대한 난연 효과가 경질 목재보다 효과적임을 알 수 있었다.
- 4) 난연처리된 목재에 대한 LOI 측정결과 24~29로 비슷하게 나타났으나, 비치리된 목재보다는 높게 나타났다.
- 5) Monoammoum phosphate, sodium borate, zinc borate, sodium hydroxide에 의해 배합된 수용성 난연제의 pH는 약 8.4로 열은 암모니아 냄새가 났다.

참 고 문 헌

1. 박형주, 김흥. 2004. 일정한 복사열에 노출된 목재의 탄화속도에 관한 연구. 한국화재소방학회 18(4): 86~92.
2. Xu, J. Z., M. Gao, H. Z. Guo, X. L. Liu, Z. Li, H. Wang, and C. M. Tian. 2002. Study on the Thermal Degradation of Cellulosic Fibers Treated with Flame Retardants. J. FIRE SCIENCES 20: 227~235.
3. Ondrej Grexa and Henrich Lubke. 2001. Flammability parameters of wood tested on a cone calorimeter. Polymer Degradation and Stability 74: 427~432.
4. Ondrej Grexa. 2000. Flame Retardant Treated Wood Products. Wood and Fire Safety 2000: 101~110.
5. B. Garba. 1999. Effects of zinc borate as flame retardant formulation on some tropical woods. Polymer Degradation and Stability 64: 517~522.
6. Ondrej Grexa, Elean Horvathova, Olga Besinova, and Peter Lehocky. 1999. Flame retardant treated plywood. Polymer Degradation and Stability 64: 529~533.
7. Dennis S. Baker. 1981. Wood in fire, flame spread and flame retardant treatments. Chemistry and Industry 18: 485~490.
8. Anon. Standard test method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-like Combustion of Plastics (Oxygen Index). ASTM D 2863-91. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.
9. F. C. Beall and H. W. Eickner. 1970. Thermal Degradation of Wood Components: a review of the literature. U.S.D.A Forest Service Research Paper FPL 130: 1~17.
10. Spearpoint, M. J. and J. G. Quintiere. 2000. Predicting the burning of wood using an integral model, Combustion and Flame 123: 308~324.
11. Tran H. C. and R. H. White. 1992. Burning rate of solid wood measured in a heat release calorimeter. Fire and Materials 16: 197~206.
12. 김종인, 박종영, 공영토, 이병후, 김현중, 노정관. 2002. 목재 및 목질재료용 난연성 폴리우레탄 수지 도막의 난연성능. 목재공학 30(2): 172~179.
13. 도금현, 강인애, 박병수. 2002. 무기질 주입 파티클보드의 제조 및 대화 특성. 산림과학논문집 65: 80~86.