J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 18, No. 2, April 2007, 194-198

단 신

암모늄염 처리 베니어의 연소특성

정 영 진†

강원대학교 소방방재학부
(2007년 1월 29일 접수, 2007년 3월 2일 채택)

Combustion Chracteristics of Veneers Treated by Ammonium Salts

Yeong-Jin Chung†

School of Fire & Disaster Prevention, Kangwon National University, Gangwon 245-711, Korea
(Received January 29, 2007; accepted March 2, 2007)

실온에서 베니어에 ammonium chloride, ammonium sulfate, monoammonium phosphate, 그리고 diammonium phosphate와 같은 암모늄염으로 도포하고, 도포된 베니어의 물리적 성질과 가연성을 조사하였다. 암모늄염로 처리된 베니어의 가연성을 평가하기 위해서, ISO 5660-1 표준에 따른 콘칼로리미터를 이용하여 베니어의 열방출율을 측정하였다. 암모늄염으로 도포된 베니어판은 미처리된 순수 베니어판에 비하여 가연성을 감소시켰다. 도포된 베니어의 flashover 가능성은 R. V. Petrella에 의한 분류 방법에 따라서 착화시간과 최대열방출율을 이용하여 시험하였다. 비중측정 결과 ammonium sulfate로 처리한 베니어의 비중만 미처리 베니어보다 더 높았다. 또한 암모늄염으로 도포된 베니어는 무처리된 순수 베니어보다 낮은 평형함수율을 보였다.

Veneer plate was painted by the treatment with ammonium salts such as ammonium chloride (AMCR), ammonium sulfate (AMSF), monoammonium phosphate (MAPP), and diammonium phosphate (DAPP) at room temperature. The physical property and flammability of painted veneer plate were investigated. In order to evaluate flammability of the treated veneer with ammonium salts, heat release rate (HRR) of the veneer was measured by a cone calorimeter according to ISO 5660-1 standard. The flammability painted veneener plate with ammonium salts was reduced compared to virgin veneer plate. The flashover possibility of veneer plates treated with these ammonium salts was examined by R. V. Petrella's classification using time to ignition and peak heat release rate. The specific gravities of veneer plates treated with only ammonium sulfate were higher than that of virgin veneer plate. Also, the veneer plates treated with ammonium salts showed lower equilibrium moisture contents over virgin veneer.

Keywords: *ammonium salts, flammability, heat release rate (HRR), flashover possibility*

1. 서 론

최근 건축공학의 발달로 건축물이 초고층 대형화함에 따라 화재발생시의 재산 및 인명피해는 커지고 있다. 이와 같은 건축물에서 이용하고 있는 내장재로는 가연물질인 목질재료를 많이 사용하고 있고, 건축물 속에서 사용하고 있는 각종 사무용 집기와 가구류 등이 주로 목질재료로 광범위하게 사용되고 있다. 그러나 목재는 다른 건축자재들에 비해 화재안전적인 측면에서 많은 단점들을 가지고 있는데, 가장 대표적인 것이 화재시 발생되는 대류열과 복사열에 의해 가열되면 연소되기 쉽다는 것이다[1,2]. 따라서 목재는 건축재료로 선택하는데 있어 충분한 검토가 필요하다[3,4]. 이들 목재의 연소성에 대한 문제점을 보완하기 위해서는 목재의 화재성능을 개선하여야 하며 주로 사용되는 방법이 난연화 처리이다. 목재의 난연화에 대하여 Park[5] 등은 cone heater의 열원을 이용하여 Douglas fir에 대한 실험을 통하여 탄화속도를 측정한 바 있으며, Canada의 Mcknight는 여러 종류의 암모늄계 내화제로 처리한 목재의 흡습성에 관하여 연구하였다[6]. Draganov와 Winters Jr.는 목질 제품에 대한 내화제로서 붕소와 다른 무기염들의 특성에 관하여 발표하였고[7], Goldstein과 Dreher에 의해서 인산 및 dicyandiamide를 혼합한 내화성 수용액이 제조되어 목재를 침적 처리한 후 내수성, 칫수 안정성, 강도 및 함수율 등에 관하여 연구되었고[8], 종래의 암모늄염계 약제에 비하여 흡수율이 30% 정도 감소한다고 보고하고 있다.

근래에는 난연성 향상을 위해 인화합물계, 질소화합물계, 붕소화합물계 등을 단독 또는 혼합하여 목재 및 목질재료에 주입, 도포, 침지 등의 방법을 이용한다[9-11].

지금까지는 난연제중 가장 많이 사용되고 있는 것은 브롬계 난연제이고 대부분의 경우 삼산화안티몬과 함께 이용됨으로써 난연화의 상승효과를 얻는다[12]. 그러나 브롬계 난연제와 안티몬계 난연제는 독일의 브롬계 다이옥신 규제법 등의 법적인 규제[13,14] 움직임이 있고 유럽의 "TEST"지 등 환경논쟁 움직임은 법규제 이상으로 비할로겐이나 비안티몬에 영향을 미치며 업계의 자율규제 움직임으로 연결되고 있다. 한편 난연제에 의한 화재피해의 감소효과에 대한 평가 논의도

† 주 저자 (e-mail: yjchung@kangwon.ac.kr)

Table 1. Spread Amount of Ammonium Salts (Solid Content Base g/ft^2)

Chemicals (20 wt%)	Spread amount	Remark
ammonium chloride [NH_4Cl]	5.40	
ammonium sulfate [$(NH_4)_2SO_4$]	5.40	No top coating
monoammonium phosphate [$NH_4H_2PO_4$]	5.40	
diammonium phosphate [$(NH_4)_2HPO_4$]	5.40	

확실히 높고 난연규제도 까다롭다.

본 연구는 veneer의 난연처리를 위한 기초 연구로서 veneer에 암모늄염계 4종으로 도포처리 하고, cone calorimeter를 이용하여 열방출율 값을 측정하였으며, 또 veneer의 비중 및 평형함수율을 조사하였다.

2. 실 험

2.1. 재 료

공시합판(veneer)은 성창기업주식회사(부산소재)에서 구입한 두께 3 mm, 비중 0.50～0.54, 함수율 13 wt%의 10.2 × 10.2 cm 크기로 자른 다음 sand paper로 연마하여 10.0 × 10.0 × 0.3 cm의 규격으로 조정하고 함수율 10 wt% 상태로 준비하였다.

본 연구에 사용한 무기시약제, monoammonium phosphate [$NH_4H_2PO_4$], diammonium phosphate [$(NH_4)_2HPO_4$], ammonium sulfate [$(NH_4)_2SO_4$]는 Samchun Pure Chemical Co., LTD에서 extra pure급을 구입하여 그대로 사용하였고, ammonium chloride [NH_4Cl]는 Showa Chemical INC.에서 구입하여 정제없이 사용하였다. 무기시약제들은 각각 단독으로 처리하고자 필요한 농도를 20 wt%로 조정하였다.

2.2. 베니어판의 표면도포 처리

미리 소정의 규격으로 준비된 베니어판을 100～105 ℃의 건조기 속에서 2 min간 전처리하고, 농도 20 wt%의 난연약액을 합판의 한쪽 면에 brush를 이용하여 도포하고, 2일간 공기중에 방치하여 휘발성물질을 휘발시키고, 다시 3～4 min을 100～105 ℃의 건조기 속에서 건조시켜 도포면을 완전히 건조시켰다.

2.3. 처리목재의 비중, 함수율측정

Ammonium salts 처리제와 베니어판에 대하여 비중 및 함수율 측정 등 물리·화학적인 특성을 조사하는데 그 방법은 다음과 같다.

비중의 측정은 3 × 6 cm의 시편을 공시 베니어판에서 절취하여 사용하였으며, 기건(氣乾)상태에서의 용적과 건조기 온도 100～105 ℃에서 항량(恒量)에 달한 전건(全乾)중량을 기준으로 하는 기건비중을 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{비중} = W/V$$

V: 시험편의 기건용적(cm^3)

W: 시험편의 전건용적(cm^3)

상대습도에 따른 시험체의 평형함수율을 조사하기 위하여 38.5%의 황산을 사용, desiccator내의 관계습도를 60%로 조절한 다음 26 ℃의 실온에 방치하여 2주간 상대습도의 변화를 점검하고, 5 × 6 cm로 절취한 시험체를 넣고, 다시 2주간 방치하였다. 최종상대습도는 시험체를 꺼내기 직전의 desiccator내의 습도인 60%로 하였다. 함수율의 측정은 60%의 상대습도에서 시험체 중량을 잰뒤 건조기온도 100～105 ℃에서 중량이 항량에 달할때까지 건조하여 전건중량을 측정하였다. 함수율의 계산은 다음식에 따랐다.

$$\text{평형함수율}(\%) = (W_2 - W_1)/W_2 \times 100$$

W_1: 시험체의 전건중량(g)

W_2: 관계습도별 시험체중량(g)

2.4. 열방출율(Heat Release Rate, HRR) 시험

발열량 측정은 ISO 5660-1 기준[15]에 따라 dual cone calorimeter (Fire Testing Technology)를 사용하여 아래와 같은 방법으로 측정한다.

시료를 가로 세로 각각 100 mm × 100 mm ($^{0}_{-2}$ mm) 크기로 준비하여 시험에 앞서 온도 23 ± 2℃, 상대습도 50 ± % 함량이 될 때까지 유지한다. 전처리된 시편은 0.03～0.05 mm의 알루미늄 호일로 비노출면을 감싸고 이 때 호일의 반짝거리는 면이 시편을 향하도록 한다. 복사열의 크기를 변화시킬 때에는 콘히터가 원하는 복사열을 2% 이내의 범위내에서 발생시킬 수 있도록 복사열 제어조절장치를 조정한다. 콘히터를 작동시켜 설정값에서 10 min 이상 안정시킨다. 또한 산소분석기의 영점을 맞추고, 열방출율 교정과 질량측정 장치를 교정한다.

실험절차는 다음과 같다. 먼저 CO_2 트랩과 최종 수분트랩을 확인한다. 콘히터의 바닥판과 시편의 상부 표면사이의 거리를 2.54 cm로 조정한다. 배출유량을 0.024 m^3/s ± 0.002 m^3/s로 설정한 다음 데이터 수집을 개시한다. 준비된 시편과 시편홀더를 질량측정장치 위에 놓고 실험을 개시한다. 인화 또는 일시적인 불꽃연소가 발생한 때에는 그 시간을 기록한다. 지속적인 불꽃연소가 발생한 때에는 그 시간을 기록하고 스파크 전원과 점화장치를 제거한다. 만일 스파크 전원을 차단한 후에 불꽃이 꺼지면 점화기를 재삽입하고 5 sec 이내에 스파크를 가한다음 시험이 완료된 때까지 스파크를 제거하지 않는다. 실험시간 동안 모든 데이터를 수집 후 시편과 시편홀더를 제거한다. 질량측정장치 위에 열차단장치를 놓는다. 본 연구에서 선정된 시료를 콘칼로리미터에 수평방향으로 설치하고 외부 점화장치를 부착한 상태로 50 kW/m^2의 복사열에 20 min 동안 노출시켜 착화되는 시간과 착화된 시료로부터 착화시간과 열방출율을 구한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 비 중

Ammonium salts 표면도포 처리는 ammonium sulfate 처리를 제외하고는 무처리보다 낮은 경향을 보이며, 비중치 상호간에는 큰 차이를 나타내지 않고 있다. 비중측정의 결과는 Table 2와 같으며 각 처리간의 유의성 검정 및 그에 따르는 분석은 다음과 같다.

도포 처리한 베니어판의 비중은 ammonium sulfate가 ammonium phosphate보다 약간 높은 값을 나타내고 있으나, 전반적으로 볼 때 암모늄염 처리된 베니어의 용적변이 등을 고려하면 비중의 변이는 거의 무시할 수 있을 것으로 생각된다. 도포처리에 있어서 표면에 도포하여 처리하는 것은 주입처리에 비하여 약제의 침투량이 적어 수분과의 작용은 그렇게 두드러지지 않는 것으로 생각된다.

3.2. 평형함수율

베니어의 평형함수율은 무처리 베니어판이 암모늄염으로 처리한 베니어판보다 조금 높은 수치를 나타내고 있으나, 60%의 상대습도에서는 monoammonium phosphate, diammonium phosphate, ammonium

Table 2. Specific Gravity of Treated Samples

Treatment	Replication					Total	Mean
	1	2	3	4	5		
Vergin Veneer	0.507	0.497	0.503	0.504	0.535	2.546	0.509
Veneer + AMCR	-	-	-	-	-	-	-
Veneer + AMSF	0.51	0.522	0.512	0.525	0.494	2.554	0.506
Veneer + MAPP	0.493	0.486	0.482	0.479	0.512	2.452	0.490
Veneer + DAPP	0.469	0.497	0.529	0.492	0.492	2.479	0.495

AMCR, ammonium chloride; AMSF, ammonium sulfate; MAPP, monoammonium phosphate; DAPP, diammonium phosphate.

Table 3. Equilibrium Moisture Contents (E.M.C.) of Veneer Treated or Nontreated by Ammonum Salts

Chemicals (20 wt%)	E. M. C.	Remark
Vergin Veneer	13.03	
Veneer + AMCR	-	
Veneer + AMSF	12.60	R.H. 60%
Veneer + MAPP	12.63	
Veneer + DAPP	12.36	

AMCR, ammonium chloride; AMSF, ammonium sulfate; MAPP, monoammonium phosphate; DAPP, diammonium phosphate.

sulfate의 순으로 평형함수율이 저하했고, 평형함수율은 60%의 상대습도에서 12.60～13.03 wt%의 범위를 가졌다.

3.3. 콘칼로리미터 시험

열방출율(heat release rate, HRR)은 시료 표면적당 발생한 순간적인 열량의 크기이며, 재료의 연소위험성을 가장 잘 나타낼 수가 있는 요소이다. 열방출율이 낮은 건축재료를 사용할 경우 화재발생시 연소억제 효과를 기대할 수 있다. Table 4 및 Figure 1, 2, 3에 제조된 베니어판에 대한 열방출율 실험 결과를 나타내었다. 암모늄염으로 도포되지 않은 순수 베니어판의 시험편[Figure 1(a)]의 표면은 매우 심하게 연소되었으며, ammonium chloride로 처리된 Figure 1(b)의 표면도 심하게 연소된 것으로 나타났다. 그러나 diammonium phosphate로 처리된 Figure 1(e)은 비록 연소된 시험편이지만 섬세하고 곱게 정리된 표면을 나타내었고, monoammonium phosphate으로 처리된 시험편[Figure 1(d)]도 유사하게 고운 표면을 나타내었다. 이것은 veneer에 diammonium phosphate 또는 monoammonium phosphate를 처리할 경우 연소억제 효과가 양호하게 나타남을 알수 있었다. 최대열방출율은 Figure 2에서 보는 바와 같이 시험편의 착화 이후 55 sec에서 254.83 kW/m^{2}를 발생시킨데 비하여 diammonium phosphate, ammonium sulfate, ammonium chloride로 처리된 베니어판의 최대열방출은 65 sec 경과후 각각 203.18 kW/m^2, 228.90 kW/m^2, 246.47 kW/m^{2}으로 나타났으므로 도포된 암모늄염의 영향에 의한 연소억제 효과를 확인할 수 있었다. 그러나 monoammonium phosphate로 도포된 경우는 시험편의 착화 이후 45～60 sec 구간에서는 예측한 대로 무처리 베니어판보다 낮은 최대열방출율을 나타냈으나, 60～70 sec 구간에서는 오히려 최대열방출율이 276.82 kW/m^{2}로서 도포처리하지 않은 베니어판보다 높게 나타났다. 이 경우 단순히 최대열방출율(peak heat release rate, PHRR)만 가지고 연소억제 효과를 확인 하기에는 부족하였다. 즉 최대열방출율은 시료 표면적당 발생한 순간적인 열량의 크기로 정의 되므로 총 연소시간을 고려하여 더욱 정량적인 평가가 이루어져야 할 것으로 판단된다.

총방출열량(total heat released, THR)은 각 실험에서 실험재료의 연소로 인해 방출된 열량으로서 시료 표면적당 시간에 대한 함수로 표현되는 열방출을 주어진 시간을 적분하여 계산하였다. Table 5 및 Figure 3에 나타난 바와 같이 diammonium phosphate, monoammonium phosphate, ammonium sulfate, ammonium chloride를 처리한 경우 총방출열량 값이 각각 12.5 MJ/m^2, 13.5 MJ/m^2, 13.9 MJ/m^2, 14.9 MJ/m^{2}으로서 무기시약을 도포 처리하지 않은 베니어판의 총방출열량(15.0 MJ/m^2)에 비교하여 낮게 나타났다. 이것은 무기시약을 도포처리한 경우 연소억제 효과가 양호한 것으로 보인다.

착화시간(time to ignition, TTI)은 시험편의 표면 또는 그 위에서 10 sec를 초과한 시간 동안 불꽃이 존재하는 현상으로서 Table 4에 무기시약이 도포되지 않은 순수 베니어판의 착화시간 10 sec에 비하여, 무기시약을 도포 처리한 경우 15～11 sec로 나타났다. monoammonium phosphafate를 도포 처리한 경우(14 sec)는 순수 베니어판보다 착화시간의 지연을 예상할 수 있으나, 특별히 ammonium chloride의 경우는 15 sec로 나타났으며 연소초기에 연소억제 기능이 우수한 것으로 예측된다.

3.4. Flashover 가능성 예측

Flashover는 시료의 전표면이 갑작스럽게 연소된 상태를 말하며, flashover의 가능성 예측은 재료의 화재위험 특성 평가의 중요한 지표이다. Petrella[16]는 cone calorimeter 실험에 의해 측정된 착화시간(time to ignition, TTI)과 최대열방출율 및 총방출열량 데이터를 이용하여 재료의 flashover 가능성을 예측하기 위해 다음 식을 제안하였다.

$$x = PHRR/TTI \ [kW/m^2 \cdot sec] \quad (1)$$

$$y = THR \ [MJ/m^2] \quad (2)$$

여기서, PHRR [kW/m^2], TTI [sec], THR [MJ/m^2]

계산된 분류 기준은 아래와 같다.

x = 0.1～1.0 : low (L)
= 1.0～10 : intermediate (I)
= 10～100 : high (H)
y = 0.1～1.0 : very low (VL)
= 1.0～10 : low (L)
= 10～100 : intermediate (I)
= 100～1000 : high (H)

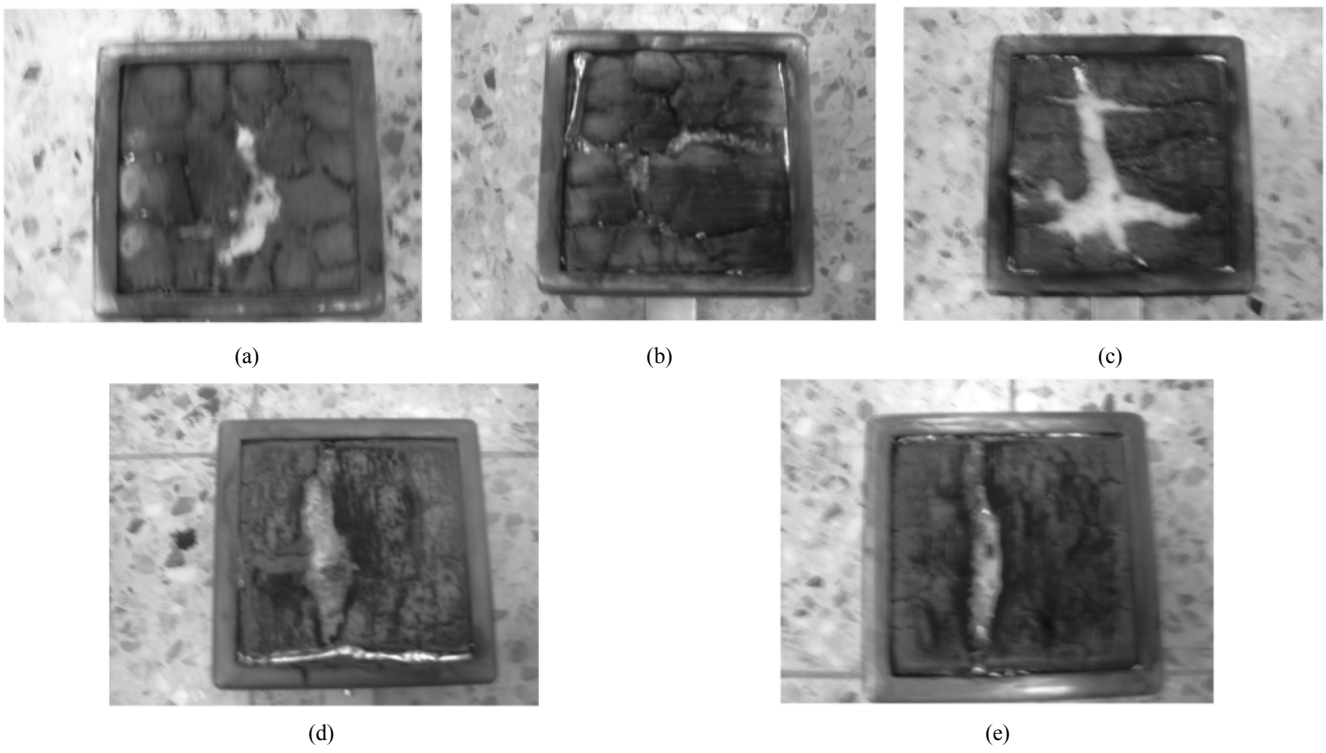

Figure 1. Digital photos of veneer residues, (a) vergin beneer; (b) NH_4Cl; (c) $(NH_4)_2SO_4$; (d) $NH_4H_2PO_4$; (e) $(NH_4)_2HPO_4$.

Table 4. Flashover Possibility of Veneer Plates

Sample	TTI (sec)	PHR (kW/m^2)	FOP (x)	THR (MJ/m^2) (y)	Classification	
					x	y
Vergin Veneer	10	254.83	1.50	15.0	I	I
Veneer + AMCR	15	246.47	0.99	14.9	L	I
Veneer + AMSF	12	228.90	1.15	13.9	I	I
Veneer + MAPP	14	276.82	0.96	13.5	L	I
Veneer + DAPP	11	203.18	1.13	12.5	I	I

TTI, Time to ignition; PHRR, Peak heat release rate; FOP, Flashover propensity; THR, Total heat released.

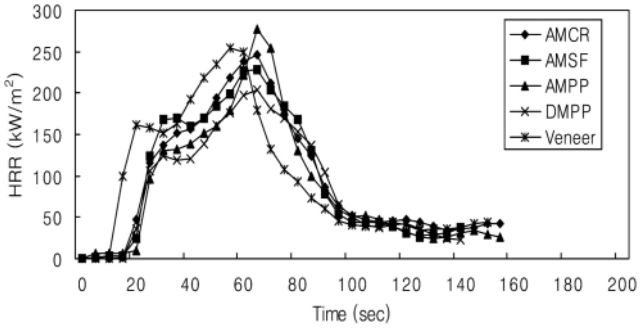

Figure 2. Heat release rate curves for veneer + ammonium salts.

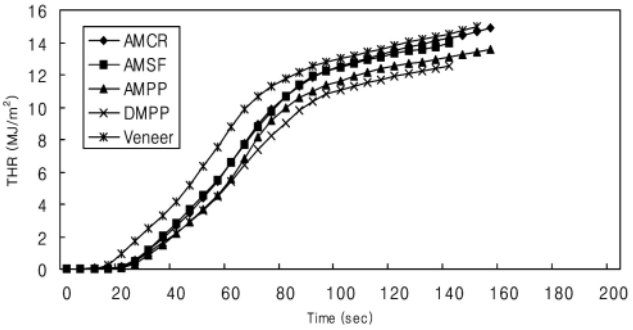

Figure 3. Total heat released curves for veneer + ammonium salts.

본 연구에서는 각 재료별 착화시간, 최대열방출율 및 총방출열량 값들을 이용하여 flashover를 측정하여 Table 4에 나타내었다. Petrella의 제안식에 따라 각 실험재료의 flashover 가능성을 분석해 보면 50 kW/m^{2}의 복사열 조건에서 암모늄염을 처리하지 않은 베니어판의 경우 x, y가 중간정도의 flashover 가능성을 나타냈다. 다른 암모늄염을 처리한 경우 특별한 점이 나타나지 않았으나, monoammonium phosphate를 처리한 베니어판은 x는 낮은 반면 y는 중간정도 등급을 나타내었다. 따라서 monoammonium phosphate로 처리한 베니어판이 비교적 양호한 연소억제 기능을 갖는 것으로 평가되었다. 그러나 ammonium chloride를 도포한 베니어판의 경우 전술한 monoammonium

phosphate로 처리한 시험편과 같은 등급 수준을 나타내었으나, Figure 1(b)의 시험편은 심하게 연소된 표면을 보여 주므로 flashover 가능성을 평가하는 것이 단순하지 않음을 미루어 짐작할 수 있었다.

4. 결 론

4종의 암모늄염으로 표면도포 처리한 베니어판의 비중, 평형함수율 및 난연도에 관한 실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 베니어판의 비중은 ammonium sulfate 도포 처리를 제외하고는 무처리보다 낮은 경향을 보였다.

2) 암모늄염 처리 베니어판의 평형함수율은 상대습도 60%에서는 11.4∼13.9 wt%의 범위를 나타내었다.

3) Diammonium phosphate, monoammonium phosphate, ammonium sulfate 및 ammonium chloride로 베니어판에 처리한 경우 총방출열량 값이 각각 12.5 MJ/m^2, 13.5 MJ/m^2, 13.9 MJ/m^2, 14.9 MJ/m^2으로서 암모늄염을 처리하지 않은 순수 베니어판(15.0 MJ/m^2) 보다 낮게 나타났다.

4) Petrella의 화재위험성평가 예측에 따라 monoammonium phosphate와 ammonium chloride로 처리한 베니어판이 다른 화학약제로 처리한 베니어판 보다 화재위험성 억제효과가 양호한 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. E. Baysal, M. Altinok, M. Colak, S. K. Ozaki, and H. Toker, *Bioresour. Technol.*, **98**, 1101 (2007).
2. O. Grexa, E. Horvathova, O. B. Inova, and P. Lehocky, *Polym. Degrad. Stab.*, **64**, 529 (1999).
3. 건축법 제43조 시행령 제61조, 건축물의 내부마감재료 (2004).
4. 소방기본법 제12조 시행령 제20조, 방염대상물품 및 방염성능기준 (2005).
5. H. J. Park, K. H. Oh, E. S. Kim, and H. Kim, *T. of Korean Institute of Fire Sci. Eng.*, **19**, 105 (2005).
6. T. S. Mcknight, The hygroscopicity of wood treated with fire-retarding compounds, Fore. Prod. Res. Branch, Dep. of Forestry, Canada. Report No. 190 (1962).
7. S. M. Draganov and F. T. Winters, Jr., *Fore. Prod. J.*, **15**, 463 (1965).
8. I. S. Goldstein and W. A. Dreher, A., *Froe. Prod. J.*, **11**, 235 (1961).
9. R. Kozlowski and M. Hewig, 1st Int Conf. Progress in Flame Retardancy and Flammability Testing, Pozman, Poland, Institute of Natural Fibres (1995).
10. E. Baysal, A. Sonmez, M. Cplok, and H. Toker, *Bioresour. Technol.*, **97**, 2271 (2006).
11. Y. Zhao, K. Wang, F. Zhu, P. Xue, and M. Jia, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 832 (2006).
12. http://www.cischem.com/chemical_report/cr_71/cr71_50.asp
13. M. L. Hardy, *Polym. Degrad. Stab.*, **64**, 545 (1999).
14. Y. Tanaka, Epoxy Resin Chemistry and Technology, Marcel Dekker, New York (1988).
15. ISO 5660-1, Genever (2002).
16. R. V. Petrella, *J. of Fire Sciences*, **12**, 14 (1994).