

비스-디메틸아미노메틸 포스핀산과 알킬렌디아미노알킬-비스-포스폰산 유도체에 의해 처리된 중밀도 섬유판의 연소특성

박명호 · 정영진*[†]

강원대학교 기계공학과, *강원대학교 소방방재공학과

Combustive Properties of Medium Density Fibreboards (MDF) Treated with Bis-(Dimethylaminomethyl) Phosphinic Acid and Alkylenediaminoalkyl-Bis-Phosphonic Acids

Myung-Ho Park · Yeong-Jin Chung*[†]

Dept. of Mechanical Engineering, Kangwon National University

*Dept. of Fire Protection Engineering, Kangwon National University

(Received September 6, 2014; Revised October 3, 2014; Accepted October 17, 2014)

요 약

이 연구에서는 비스-디알킬아미노알킬 포스핀산(DMDAP), N,N-디메틸렌디아미노메틸-비스-포스폰산(DMDEDAP), 피페라지노메틸-비스-포스폰산(PIPEABP), 메틸피페라지노메틸-비스-포스폰산(MPIPEABP)의 화학 첨가제로 처리된 중밀도 섬유판(MDF)의 연소성을 시험하였다. 15 wt%의 화학 첨가제 수용액으로 MDF에 3회 붓칠하여 실온에서 건조시킨 후, 콘칼로리미터(ISO 5660-1), 방염성능 시험(소방방재청 고시 제 2012-34호), 휘발성 유기 화합물측정시험(KS M ISO 11890-2)을 이용하여 그의 연소성을 시험하였다. 그 결과, 비스-디메틸아미노메틸 포스핀산과 알킬렌디아미노알킬-비스-포스폰산으로 처리한 섬유판은 연소속도 감소에 의하여 무처리한 섬유판에 비해 긴 연소시간 = (442~492) s을 나타내었다. 게다가 탄화면적과 탄화길이는 각각 (44.33~61.33) cm²와 (10.33~11.67) cm로서 무처리한 시험편보다 높게 측정되었다. 또한 화학 첨가제 수용액으로 처리한 섬유판의 휘발성 유기화합물은 규정 한도내에서 (0.188~0.333) g/L로 발생하였으며, 무처리한 시험편의 휘발성 유기화합물 보다 높게 나타났다. 따라서 비스-디알킬아미노알킬 포스핀산과 알킬렌디아미노알킬-비스-포스폰산으로 처리된 섬유판은 무처리한 섬유판보다 난연성을 부분적으로 향상시킨 것으로 판단된다.

ABSTRACT

This study was performed to test the combustive properties of Medium Density Fibreboards (MDFs) treated with chemicals of the bis-(dimethylaminomethyl) phosphinic acid (DMDAP), N,N-dimethylethylenediaminomethyl-bis-phosphonic acid (DMDEDAP), piperazinomethyl-bis-phosphonic acid (PIPEABP), and methylpiperazinomethyl-bis-phosphonic acid (MPIPEABP). MDFs were painted in three times with 15 wt% solution of the bis-(dimethylaminomethyl) phosphinic acid and alkylenediaminoalkyl-bis-phosphonic acids at the room temperature, respectively. After drying MDF treated with chemicals, combustive properties and volatile organic compounds (VOCs) contents were examined by the cone calorimeter (ISO 5660-1), test for flame retardant (NEMA Notice No. 2012034), and gas chromatography (KS M ISO 11890-2), respectively. It was indicated that the MDFs treated with chemicals showed the longer time to combustion time (CT) = (442~492) s than that of virgin plate by reducing the burning rate except for CT treated with DMDAP. In addition, the MDFs treated with chemicals showed both of the higher char area (44.33~61.33) kg/kg and char length (10.33~11.67) cm than those of virgin plate. Especially, the MDFs treated with chemicals showed the higher mean volatile organic compounds (VOCs) (0.188~0.333) g/L than that of virgin plate within the prescribed limits. Thus, It is supposed that the combustion-retardation properties were improved by the partial due to the treated chemicals in the virgin MDF.

Keywords : Bis-(dimethylaminomethyl) phosphinic acid (DMDAP), Alkylenediaminoalkyl-bis-phosphonic acid, Combustive properties, Volatile organic compounds (VOCs)

[†]Corresponding Author, E-Mail: yjchung@kangwon.ac.kr
TEL: +82-33-540-3121, FAX: +82-33-540-3129

ISSN: 1738-7167

DOI: <http://dx.doi.org/10.7731/KIFSE.2014.28.5.071>

1. 서 론

건축재료를 선택하는데 있어서 화재시 연소성을 고려하여⁽¹⁻³⁾, 충분한 검토키가 필요하다^(4,5).

일반적으로 건축 및 내구재로 사용되는 중밀도 섬유판 (medium density fibreboard, MDF)은 안정성 및 가공성이 좋고 재질이 가벼우면서도 강하며 표면이 평편하여 도장성과 제작성이 우수하나 화재에 취약하다.

이들 MDF의 연소성에 대한 문제점을 보완하기 위해서는 목재의 화재 안전성을 개선하여야 하며 주로 사용되는 방법이 난연화 처리이다. 이를 위하여 선행 연구에서는 내화처리 파티클보드의 내화도에 미치는 약제의 영향을 보고하였으며⁽⁶⁾, 여러 종류의 암모늄계 내화제로 처리한 목재의 흡습성에 관하여 연구하였다⁽⁷⁾. 또한 목질 제품에 대한 내화제로서 붕소와 다른 무기염들의 특성에 관하여 발표한 바 있고⁽⁸⁾, 인화합물의 도입에 의하여 목재의 난연성이 향상되어짐을 보고하였다^(9,10).

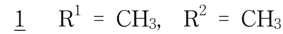
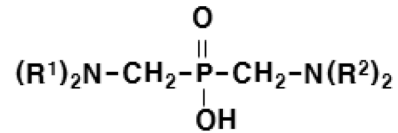
근래에는 난연성 향상을 위해 인화합물계, 질소화합물계, 붕소화합물계 등을 단독 또는 혼합하여 목재 및 목질재료에 주입, 도포, 침지 등의 방법을 이용한다^(11,12). 최근 난연제에 대한 관심은 단순히 난연 효과 뿐만 아니라 저유해성, 저발연성, 저부식성, 그리고 내열성을 모두 만족시키는 쪽으로 관심이 모아지고 있으며^(13,14), 이 같은 이유로 인해 그 동안 주로 사용되어오던 할로겐 계통의 난연제 중 특히 브롬계통의 난연제가 유해성 문제로 인해 규제를 받고 있다^(15,16).

실제 화재발생 시 가연물의 안정성은 화재조건에 노출되었을 때의 착화성, 열방출률, 화재의 전파 및 연소가스의 유해성 등으로 평가할 수 있다⁽¹⁷⁾. 이들 중 건자재의 중요한 성질은 연소하는 동안에 발생하는 열방출률(heat release rate, HRR)이다. 열방출률은 화재시에 대상 물질의 잠재 위험성을 나타내기 때문에 중요하다. 열방출률을 측정하기 위하여 많은 기술들이 발전되어 왔는데 그 중의 하나가 콘칼로리미터(cone calorimeter)이다⁽¹⁸⁾. 콘칼로리미터에 의한 열방출률 측정은 대부분의 유기재료가 연소 중에 산소 1 kg이 소비되면 약 13.1 MJ의 열이 방출되는 산소 소비 원리를 바탕으로 하고 있다⁽¹⁹⁾.

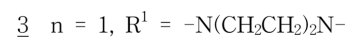
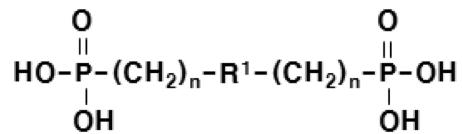
또한 친환경 방염제의 방염성능 및 유해안전성 측면에서 신뢰성 확보 및 방염처리 기술개발을 위한 기초자료로 활용하기 위한 것으로 성분분석을 통한 방염액의 GC-FID를 활용하여 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds, VOCs) 성분검사를 실시한다.

난연재로서 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 NX₁-NX₂의 X₁ 및 X₂에 대하여 열안정성이나 내구성 면에서 아직 개선의 여지가 많다⁽²⁰⁾.

이러한 문제점을 해결하기 위하여, 내열성, 소재와의 친화성이 뛰어난 형태의 효율 높은 감연성을 제공하기 위해,



Scheme 1. Bis-(dimethylaminomethyl) phosphinic acid.



Scheme 2. Alkylenediaminoalkyl-bis-phosphonic acid derivatives.

인 화합물에 질소 화합물과 수산기 및 이온성을 부여하여 그들의 시너지 효과를 통해 이러한 문제점을 해결할 수 있다고 판단하였다.

본 실험에서 사용된 난연제는 인-질소(P-N) 구조의 기 보고된 bis-(dialkylaminoalkyl) phosphinic acid계인 Scheme 1⁽²¹⁾의 [bis-(dimethylaminomethyl) phosphinic acid (DMDAP) 1]와 alkylenediaminoalkyl-bis-phosphonic acid계인 Scheme 2⁽²²⁾의 N,N-dimethylethylenediaminomethyl-bis-phosphonic acid (DMDEDAP) 2, piperazinomethyl-bis-phosphonic acid (PIPEABP) 3, methylpiperazinomethyl-bis-phosphonic acid (MPIPEABP) 4를 택하여 그들의 효과를 비교하였다.

인을 포함하는 첨가제는 연소시 열분해되어 H₃PO₄를 생성하여 탈수탄화 작용에 의하여 고체 숯을 생성한다. 이 숯은 산소와 열의 확산을 차단하고, 화염전단으로부터 또는 화염전단에 연소성 분해생성물의 확산을 차단한다⁽²⁾. 또한 H₃PO₄은 열분해되어 PO 라디칼을 생성하며 연소 중 연쇄반응을 일으키는 H라디칼 또는 OH라디칼을 안정화시킨다⁽²³⁾.

본 연구에서는 목재의 효과적인 활용에 대한 화재 위험성을 개선하기 위하여 전술한 방법 중 목질재료의 특성상 화학 첨가제를 첨가하는 방법을 택하였고, 콘칼로리미터 (ISO 5660-1)⁽¹⁹⁾를 이용하여 연소시간(combustion time)을 측정하고, 방염성능 시험(소방방재청 고시 제 2012-34호)⁽²⁶⁾ 및 방염액의 VOCs 함량 분석(KS M ISO 11890-2)⁽²⁵⁾을 통하여 난연제 설계의 기초적인 정보를 제시하고자 한다.

2. 실험

2.1 재료

본 연구에 시험편으로 사용된 중밀도섬유판(Ultra Super

Board, USB)은 밀도 550 kg/m³로서 시중에서 일반 건자재 용을 구입하여 사용하였다. 화학 첨가제로서 DMDAP⁽²¹⁾와 alkylenediaminoalkyl-bis-phosphonic acid derivatives⁽²²⁾는 기 합성된 것을 사용하였다. 그리고 앞의 연구에서 시험한 연소성질 일부^(21,22,26)를 참고하였다. 기타 시약은 Samchun Pure Chemical Co., LTD에서 특급시약을 구입하여 정제 없이 그대로 사용하였다.

순수 MDF의 함수율은 일정량의 시료를 105 °C의 건조기에서 장시간 건조시키면서 시료의 중량을 4 h 간격으로 더 이상 중량변화가 없을 때까지 측정하고 계산하였다⁽²⁷⁾. 건조된 MDF의 함수율은 10.6 wt% (49.8 g)였다.

2.2 비스-디메틸아미노메틸 포스핀산과 알킬렌디아미노 알킬-비스-포스핀산 처리 방법

15 wt%의 화학첨가제 수용액으로 시험편의 한 면에 붓 칠하고 난 뒤 24 h 동안 상온에서 자연 건조시킨 후, 다시 같은 방법으로 2회 더 실시하였다. 이를 오븐에서 55 °C, 23 h 동안 건조 시켜 측정 시험편으로 하였다. 화학 첨가제의 농도는 모든 시험편에 대하여 15 wt%로 일정하게 조절 하였다. 공시험은 같은 목재를 증류수로 붓칠한 후 위와 같은 방법으로 건조시켜 비교 데이터로 이용하였다. MDF 시험편에 DMDAP 1, MDEDAP 2, PIPEABP 3, MPIPEABP 4를 처리한 시험편의 무게는 각각 51.8 g, 51.5 g, 50.9 g, 50.9 g으로 나타났다.

2.3 콘칼로리미터 시험

연소특성 시험은 ISO 5660-1의 방법에 의해 dual cone

calorimeter (Fire Testing Technology)를 이용하여 열유속 (heat flux) 25 kW/m² 조건에서 수행 하였다⁽¹⁹⁾. 사용한 시험편의 두께는 18.3 mm로서 크기는 100 mm × 100 mm (±)의 규격으로 제작하였으며, 시험조건은 온도 23 ± 2 °C, 상대습도 50 ± 5%에서 함량이 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/s 로 설정하였다.

시험편은 단열체인 저밀도 유리섬유를 이용하여 높이를 조절하였으며, 시험 홀더로의 열손실을 감소시키기 위하여 전도도가 낮은 고밀도 세라믹판 재료로 절연시켰다. 시험 홀더는 수평방향으로 위치시켰다. 시험의 체적밀도는 시험 하기 전에 부피와 무게를 측정하여 계산하였다. 연소시험은 지속적인 불꽃 연소가 시작된 때부터 30 min 경과 후에 종료하였으며, 추가로 2 min간의 데이터 수집시간을 부여하였다.

본 연구에서 선정된 시험편은 콘칼로리미터에 수평으로 설치하고 외부 점화장치를 부착한 상태로 25 kW/m² 외부 열 유속에 수십 분 동안 노출시켜 착화되는 시간과 착화된 시료로부터 열방출률 및 연기 관련 지수를 구하였다.

2.4 방염성능시험

방염성능시험은 소방방재청 고시 제 2012-34호(2012. 2. 9) 방염성능의 기준⁽²⁴⁾에 의하여 진행하였다. 이는 목재시험(합판 및 목재등)에 해당하며 아래 그림 과 같은 45° 맥 켈버너법으로, 시험체(MDF)에 시료를 도포후 항온건조

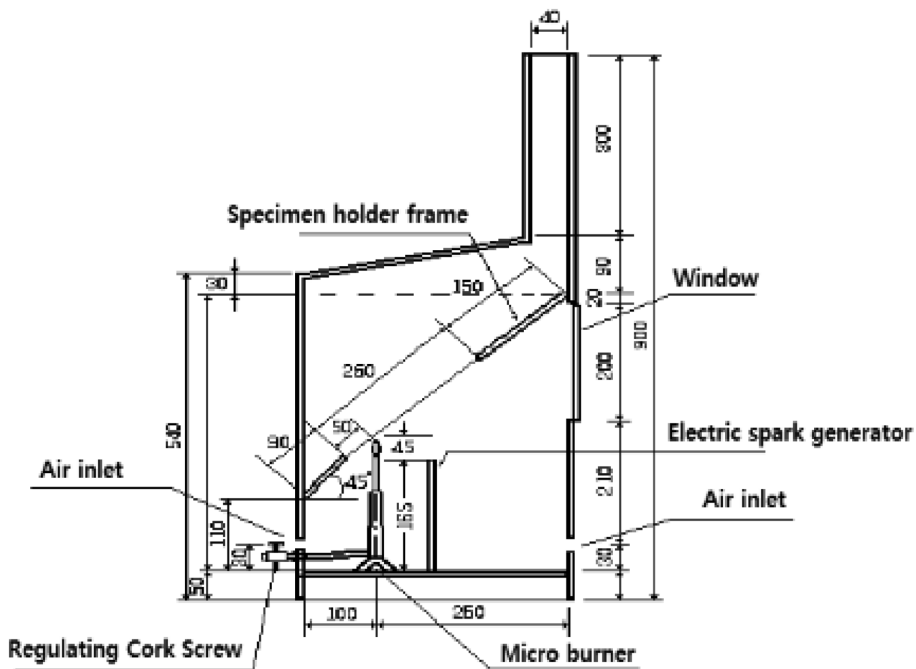


Figure 1. Flame performance tester by 45° Mekgel burner.

기(40 °C × 24 h)에서 건조시키고, 45° 연소성시험기에서 시험(2 min간 불꽃길이는 65 mm)한다.

2.4.1 방염성능시험방법

방염성능시험은 아래와같은 순서로 진행되어진다.

- ① 시편을 45° 방염시험기에 설치하고 불꽃길이를 65 mm로 조정한다.
- ② 시험체를 시험체 받침틀에 고정하고 2 min 동안 가열한다.
- ③ 잔염시간, 잔신시간, 탄화면적, 탄화길이를 측정한다.

2.4.2 평가기준

잔염시간의 경우 10 s 이내, 잔신시간의 경우 30 s 이내, 탄화면적의 경우 50 m² 이내, 탄화길이의 경우 20 cm 이내이어야 한다. 탄화면적의 경우 플라리메터를 사용하여 측정한다.

2.5 방염액 및 방염도료의 VOCs 함량 분석

도료와 바니시 및, 원료 물질의 휘발성 유기 화합물(VOC)을 측정하는 시험 방법인 KS M ISO 11890-2⁽²⁵⁾에 준하여 시험을 실시하였다.

도료 중 VOC의 함유량은 다음의 식을 이용하여 산정한다.

VOC 함유량(g/L)

$$\frac{[(100 - NV - Mw - \sum Es) \times ps \times 10 + \text{최대희석비} \times \frac{100 - Mwt - \sum Est}{100} \times pd \times 10]}{(100 + \text{최대희석비})/100}$$

여기서,

NV: 불휘발분 함량(wt%), 이때 NV는 KSM ISO 3251⁽²⁸⁾에 따라 시험한다.

Mw: 수분함량(wt%)

Mwt: 희석용제의 수분함량(wt%), 이때 Mw와 Mwt는 KS M 5000(시험방법 2261)⁽²⁹⁾ 또는 KS M ISO 0034⁽³⁰⁾의 칼 피셔적정법에 따라 시험한다.

$\sum Es$: 도료 함유 VOC 면제물질 총량(wt%),

$\sum Est$: 희석용제 중 VOC 면제물질 총량(wt%)

이때, $\sum Es$ 와 $\sum Est$ 는 KS M ISO 11890-2에 따라 시험한다.

ps: 23 °C에서의 도료밀도(g/mL)

pd: 23 °C에서의 도료밀도(g/mL), 이때 ps 및 pd는 KS M ISO 2811⁽³¹⁾에 따라 시험한다.

2.5.1 시험방법

- 1) 교정할 때와 같이 기기 변수를 최적화하도록 한다.
- 2) VOC를 끓는 점이 규정된 최고한계(101.3 kPa)의 표준 압력에서 끓는 점이 250 °C까지인 휘발성 유기 화합물 미만인 화합물에 사용하는 경우, 표시 화합물의 체류시간은

별도의 GC분석으로 결정한다. 이 체류 시간은 크로마토그램에서 VOC 측정의 적분 끝점으로 정의한다.

3) 시험 시료를 기체 크로마토그래프에 (0.1~1) μL 주입하고, 크로마토그램을 기록한다. 각 화합물에 대해 피크 면적을 측정하거나 VOC를 끓는점이 규정된 최고 한계 미만인 화합물에 사용하는 경우, 체류 시간이 표시 화합물보다 짧은 모든 화합물의 피크 면적을 측정한다. 다음 식을 사용하여 제품 1 kg에 존재하는 모든 화합물의 질량을 측정한다.

$$m_i = \frac{r_i \times A_i \times m_{is}}{m_s \times A_{is}}$$

여기에서

m_i : 제품 1 g에 있는 화합물의 i의 질량(g)

r_i : 화합물 i의 반응인자

A_i : 화합물 i의 피크면적

A_{is} : 내부 표준 물질의 피크면적

m_{is} : 시료 내 내부 표준 물질의 질량(g)

m_s : 시료의 질량(g)

위의 식을 사용하여 시험 시료 내의 용매의 양을 구할 수 있다.

- 4) 이 시험 과정을 반복한다.

3. 결과 및 고찰

3.1 연소 및 방염성능 특성

목재가 연소될 때의 에너지 방출 속도, 연기생성, 가스 독성은 목재의 종류, 밀도, 수분함량, 열 침투성 및 열적특성 등에 따라 결정된다^(27,32). 시험하는 동안에 측정되는 주 연소특성은 열방출률이다. 그것은 시료 표면적당 발생한 순간적인 열량의 크기이며, 재료의 연소 위험성을 가장 잘 나타낼 수가 있는 요소이다. 가연물과 관련하여 연소 특성의 이해를 돕는 다른 중요한 성질은 연소시간(combustion time, CT)과 연기관련 지수이다. Table 1은 측정된 시험편들의 연소성질을 나타내었다.

연소시간은 시험편의 열원에 의한 노출로부터 지속적인 불꽃연소의 시작(착화시간, time to ignition)부터 불꽃 소멸시간(time to flameout) 까지를 말한다. 각각 비스-디알킬아미노알킬 포스핀산(1)과 알킬렌디아미노알킬-비스-포스핀산(2~4)처리에 대하여 Table 1에 나타내었다. MDF에 화학 첨가제가 처리된 경우(2~4), CT값이 442 s~492 s로서 무처리 시험편의 CT의 값(409 s)보다 평균 8~20%의 매우 긴 시간으로 측정되었다.

시험편의 표면에 대한 외부 열유속과 화염으로부터의 열유속은 시험편의 열방출률이 최대가 되도록 빨리 다다르게 한 다음, 열분해 전단이 시편의 안쪽으로 이동함에 따라 숯층이 점진적으로 생성된다. 이 숯층은 외부 열속에

Table 1. Combustive Properties of MDF Painted with 15 wt% Solution of the Alkylenediaminoalkyl-Bis-Phosphonic Acids and Bis-(Dimethylaminomethyl) Phosphonic Acid Solutions at 25 kW/m² External Heat Flux, Respectively

Samples		Combustion time (s)	^a SEA _{mean} (m ² /kg)	Smoke density	Char area (cm ²)
Untreated		409	-426.5	-	-
DMDAP	1	394	21.5	237.3	61.33
DMDEDAP	2	492	21.8	437.9	47.33
PIPEABP	3	442	5.0	234.7	48.00
MPIPEABP	4	492	16.8	340.3	44.33
Samples		Char length (cm)	^b AFT (s)	Glow time (s)	^c VOCs (g/L)
Untreated		-	-	-	-
DMDAP	1	11.67	2.33	0	0.303
DMDEDAP	2	11.67	0	0	0.333
PIPEABP	3	10.67	0	0	0.319
MPIPEABP	4	10.33	0	0	0.188

^aSmoke extinction area; ^bafter flame time; ^cvolatile organic compounds.

노출된 표면과 열분해 전단 사이에 증가되는 열적 저항을 형성한다. 결과적으로 불꽃소멸시간이 지속적으로 감소되는 것으로 본 시험결과와 일치한다^(3,14,33). 이것은 인을 포함하는 난연제는 PO 라디칼을 생성하여 H 라디칼 또는 OH 라디칼을 안정화시키기 때문이고, 또 하나는 phosphate의 열분해 시에 HPO₃의 생성에 의한 숯불표면에 유리(glass)상의 피막을 이루어 공기중의 산소(O₂) 차단효과로 설명되어 질 수 있다⁽²⁾.

그러나 DMDAP(1)로 처리한 시험편의 연소시간은 394 s로서 무처리 시험편보다 더 짧았다.

이것은 N-P-N의 분자구조의 N:P의 2:1의 결합에 의한 효과적인 연소억제 작용을 하는 것으로 보인다. 그러나 P-N-N-P의 구조로된 화합물 2~4는 상당시간 동안 연소시간이 유지되면서 연소억제 작용을 하였다.

이것은 시험편의 연소 시 알킬렌디아미노알킬-비스-포스핀산과 비스-디알킬아미노알킬 포스핀산의 연소억제 효과가 우수하다는 것으로 설명되어진다^(22,23,33). 이와 같은 예는 베니아에 암모늄염을 처리하여 동일한 결과를 얻었고⁽¹⁴⁾, 또 폴리우레탄에 유기인 화합물을 반응시켜 얻은 화합물도 같은 결과를 나타내었다⁽¹³⁾.

정적 연기밀도(smoke density)⁽³⁴⁾는 무차원 계수로서 Table 1에서 보여준 바와 같이 화학 첨가제로 처리한 시험편(1~4)은 234.7~437.9로 나타났다^(21,22). 이와 같은 수치는 연소억제 작용의 효과가 있는 것으로 이해된다. DMDEDAP(2)의 연기밀도는 437.9로서 가장 높았다. 이것은 개환 분자 구조로서 비교적 여러개의 탄화수소를 가지고 있기 때문으로 판단된다. 그러나 DMDAP(1), PIPEABP(3)로 처리한 시험편의 연기밀도는 각각 234.7, 237.3으로서 상대적으로 작은 값을 나타내는 것은 감연효과가 있는 것으로 판단된다. 따라서 화합물 1, 3, 4으로 처리한 결과는 소방방재청 고시 제 2012-34호 방염성능시험 평가기준(연기밀도

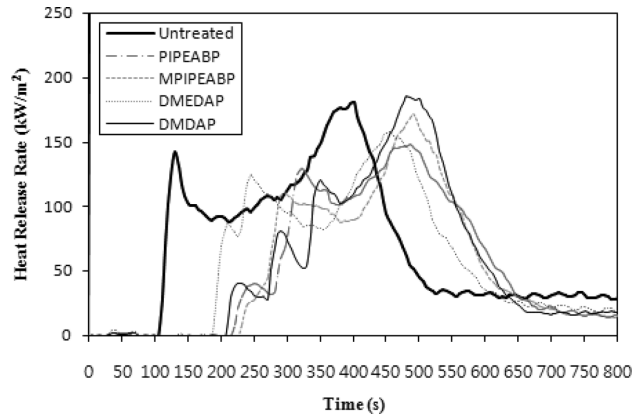


Figure 2. Heat release rate curves of MDF plates painted with 15 wt% solution of the bis-(dimethylaminomethyl) phosphonic acid and alkylenediaminoalkyl-bis-phosphonic acid solutions at 25 kW/m² external heat flux, respectively.

400 이하)⁽²⁴⁾에 의하여 적합하나 2의 경우는 부적합하였다.

이러한 경향은 동적 연기밀도 측정의 경우와 유사하였다⁽²⁶⁾.

Figure 2의 열방출률 커브는 시험편의 모든 표면에 열파(thermal wave)가 시험편의 뒤쪽에서 반사 되므로써 시험편의 연소속도가 증가하는 후면효과(back effect)에 의하여 발생한다. 두 피크 사이의 연기발생 속도 및 연기 농도는 탄화과정 동안에 걸쳐서 낮아진다. Ishihara는 목재와 합판이 연소하는 동안에 가열온도가 상승되면 증가하는 질량감소속도에 따라 연기발생 및 연기농도가 증가한다고 보고하였다⁽³⁵⁾.

연기량은 빛 흡수에 의해 연기밀도 시험기에서 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 생각시키는 원인이 되며 불꽃 영역으로부터 불완전연소를 만드는 연기로 되어 탈출한다. 무처리한 공시편 및 화학 첨가제로 처리된 MDF의 연기 생성 거동은 열방출 영역에서 연기가 생성되었으며, 연기생성 속도는 열방출률이 높은 곳에서 초기 연기 생성 속도보다 증가하였다.

Table 1에 나타낸 바와 같이 MDF에 화학 첨가제가 처리된 시험편(2~4)에서 탄화면적은 (44.33~48.00) cm²로서 무처리한 시험편의 탄화면적(전소하여 없음)에 비하여 높게 나타났고, 특히 DMDAP(1)로 처리한 경우는 61.33 cm²로서 더 높았다. 이것은 P-N-N-P의 구조를 가지는 (2~4)의 에 비교하여 P-N-P 구조의 구조를 갖는 화합물(4)이 숯을 생성하는 데에 더 유리한 것으로 예상된다. 그러나 (2~4)로 처리한 시험편은 소방방재청 고시 제 2012-34호 방염성능시험 평가기준(탄화면적 50 cm² 이내)⁽²⁴⁾보다 좁게 측정되었으므로 적합하나 1로 처리한 경우는 더 넓게 측정되었으므로 부적합하였다.

시험편(1~4)에서 탄화길이는 (10.33~11.67) cm로서 무처리한 시험편의 탄화길이(전소하여 없음)에 비하여 높게 나타났고, 특히 DMDAP(1), DMDEDAP(2)로 처리한 경우는 동일한 11.67 cm로서 더 높았다. 이것은 P-N-N-P의 구조를 가지는 (2)와 P-A-P 구조 (1)의 구조를 갖는 화합물이 연소 억제작용이 양호한 것으로 예상된다. 이들은 소방방재청 고시 제 2012-34호 방염성능시험 평가기준(탄화길이 20 cm 이내)⁽²⁴⁾보다 짧은 거리로 측정되었으므로 적합하였다.

시험편(2~4)의 잔염시간(AFT)은 0 s로서 시험편에 불이 붙지 않는 것으로서 난연효과가 탁월한 것으로 판단된다. 이것은 P-N-N-P의 구조를 가지는 화합물의 난연작용이 매우 효과적인 것으로 판단된다.

그리고 DMDAP(1)로 처리한 경우는 2.33 s로 측정되었다. 이것은 이 화합물의 P-N-P 구조 (1)의 난연효과가 더 불리한 것으로 예상된다. 즉, P-N=2:2의 분자구조가 P:N=2:1의 분자구조 보다 난연성이 우수하였다.

잔염시간은 버너의 불꽃을 제거한 때부터 불꽃을 올리며 연소하는 상태가 그칠 때까지의 시간을 말하며 소방방법염성능시험 평가기준(법률시행령 제20조 제2항)에 의하여 20 s 이내⁽⁶¹⁾로 되어있으므로 매우 양호하였다.

시험편(1~4)의 잔신시간(glow time)은 0 s로서 시험편에 불이 붙지 않는 것으로서 난연효과가 탁월한 것으로 판단된다.

잔신시간은 버너의 불꽃을 제거한 때부터 불꽃을 올리지 아니하고 연소하는 상태가 그칠 때까지 시간은 30 s 이내이다(소방방재청 고시 제 2012-34호 방염성능시험 평가기준)⁽²⁴⁾. 따라서 지극히 짧은 짧은 시간으로 측정되었으므로 매우 적합하였다.

이것은 N-P-N, P-N-N-P의 구조를 가지는 화합물의 난연작용이 매우 효과적인 것으로 판단된다.

휘발성 유기화합물(volatile organic compounds, VOC)은 탄소와 수소를 포함하고 있는 유기화합물로 대기 중에서 0.02 psi 이상의 증기압을 갖거나 끓는점이 100°C 미만인 유기화합물이다. 주로 도장, 인쇄, 세탁시설, 유기합성 및 석유정제 등에 사용되는 용제에 많이 함유되어 있으며, 차량 배기가스로도 발생하는 벤젠, 톨루엔, 등의 방향족 화합물이나 부탄, 프로판, 나프타 등이 규제대상에 포함되어 있다.

본 연구에서는 수행한 방염제는 도료 중 하나이므로 VOC 측정을 통해 방염제의 친환경성 시험을 수행하였다. 시험된 방염제에 대한 VOCs 함량시험의 결과는 Table 2 및 Figure 3, 4에 나타내었다. 여기에서 DMDAP, DMEDAP, PIPEABP, MPIPEABP로 처리한 VOCs의 측정값은 (0.188~0.333) g/L로서 각각 특별한 차이가 없으며, 목조문화재용 방염제 검정기준 지침(KSM ISO 11890-2)에 의하여 VOCs 함량(50 g/L 이내, head space법) 기준⁽²⁵⁾에 적합하였다.

VOCs의 성분은 각 화합물에 대하여 Dimethyl carbonate, Benzene, Toluene, p-Chlorobenzotrifluoride, Ethylbenzene, Diethylene glycol dimethyl ether, 2-Ethylhexanol이 공통적으로 발생하였고, m,p-Xylene, o-Xylene은 MPIPEABP

Table 2. VOCs Data of MDF Plates Painted with 15 wt% Solution of the Alkylenediaminoalkyl-Bis-Phosphonic Acid and Bis-(Dimethylaminomethyl) Phosphonic Acid Solutions by Gas Chromatography, Respectively

Samples	Results (g/L)	VOCs components
DMDAP	0.303	Dimethyl carbonate, Benzene, Toluene, p-Chlorobenzotrifluoride, Ethylbenzene, m,p-Xylene, o-Xylene, Diethylene glycol dimethyl ether, 2-Ethylhexanol
DMEDAP	0.333	Dimethyl carbonate, Benzene, Toluene, p-Chlorobenzotrifluoride, Ethylbenzene, m,p-Xylene, o-Xylene, Diethylene glycol dimethyl ether, 2-Ethylhexanol
PIPEABP	0.319	Dimethyl carbonate, tetrahydrofran, Benzene, tert-Buthyl acetate, p-Chlorobenzotrifluoride, Ethylbenzene, m, p-Xylene, o-Xylene, Diethylene glycol dimethyl ether, 2-Ethylhexanol
MPIPEABP	0.188	Dimethyl carbonate, Benzene, Toluene, tert-Buthyl acetate, p-Chlorobenzotrifluoride, Ethylbenzene, Diethylene glycol dimethyl ether, 2-Ethylhexanol

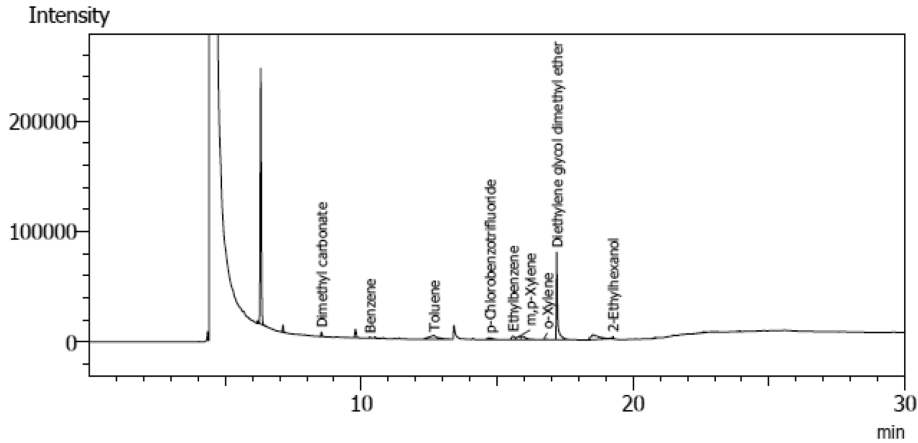


Figure 3. VOCs chromatogram of MDF plates painted with 15 wt% solution of the bis-(dimethylaminomethyl) phosphonic acid (DMDAP) by gas chromatography, respectively.

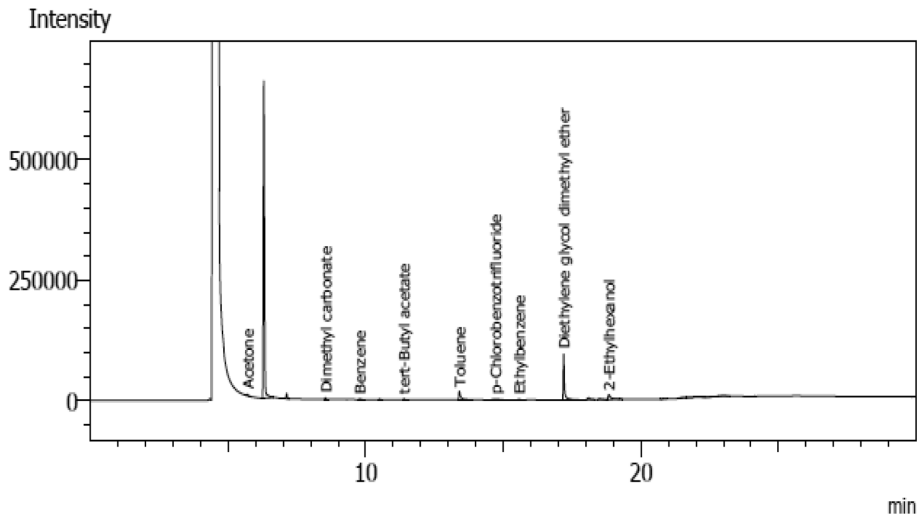


Figure 4. VOCs chromatogram of MDF plates painted with 15 wt% solution of the methylpiperazinomethyl-bis-phosphonic acid (MPIPEABP) by gas chromatography.

를 제외하고 DMDAP, DMEDAP, PIPEABP에 대하여 발생하였다. 따라서 MPIPEABP는 VOCs의 함량 및 성분이 가장 적은 화합물로 측정되었다.

VOC는 각각의 성분이나 대기 중 반응형태에 따라 대류권 오존오염, 성층권 오존파괴 및 지구온난화 등으로 삼림 피해에도 영향을 미치고 있다. 또한 휘발성 유기화합물은 대기오염 뿐만 아니라 암을 유발시키고 지구온난화의 원 인물질이기도 하다. VOC는 주로 도료의 유해화합물 측정에 주로 사용된다.

4. 결 론

1종의 비스-디알킬아미노알킬 포스핀산과 3 종의 알킬렌디아미노알킬-비스-포스핀산으로 처리한 MDF의 연소특성에 관한 실험을 ISO 5660-1 표준에 따른 콘칼로리미터 시험, 방염성능시험 평가(소방방재청 고시 제 2012-

34호), 휘발성 유기화합물 측정시험(KS M ISO 11890-2)을 이용하여 수행하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) MDF에 P-N-N-P 구조의 DMEDAP, PIPEABP, MPIPEABP로 처리한 경우 연소시간이 442 s~492 s로서 P-N-P 구조의 DMDAP(394 s)를 제외하고 무처리 시험편의 연소시간(409 s)보다 평균 8~20%의 긴 시간으로 측정되었다. 즉, P-N-N-P의 구조로된 화합물의 처리는 연소억제 작용에 의하여 연소시간을 연장시켰다.

2) MDF에 DMEDAP, PIPEABP, MPIPEABP이 처리된 시험편에서 탄화면적은 (44.33~48.00) cm²으로서 무처리한 시험편의 탄화면적(전소하여 없음)에 비하여 높게 나타났다. 그러나 DMDAP로 처리한 경우는 61.33 cm²로서 더 높았다. 이것은 DMEDAP, PIPEABP, MPIPEABP이 처리된 경우를 제외하고, 방염성능시험 평가기준(탄화면적 50 cm² 이내)보다 넓게 측정되었으므로 부적합하였다. 또한 이들 시험편의 탄화길이는 (10.33~11.67) cm로서 무처리

한 시험편의 탄화길이(전소하여 없음)에 비하여 높게 나타났고, 이들은 소방방재청 고시 제 2012-34호(2012. 2. 9) 방염성능시험 평가기준(탄화길이 20 cm 이내)보다 짧은 거리로 측정되었으므로 적합하였다.

3) DMEDAP, PIPEABP, MPIPEABP로 MDF에 처리된 시험편의 잔염시간(AFT)은 0 s로서 시험편에 불이 붙지 않는 것으로서 난연효과가 탁월한 것으로 판단된다. 그리고 DMDAP로 처리한 경우는 2.33 s로 측정되었다. 방염성능시험 평가기준(법률시행령 제20조 제2항)에 의하여 20 s 이내로 되어 있으므로 매우 양호하였다.

또한 각 시험편의 잔신시간(glow time)은 0 s로서 시험편에 불이 붙지 않는 것으로서 난연효과가 탁월한 것으로 판단된다. 이 결과는 방염성능시험 평가기준에 의하여 30 s 이내 이므로 매우 적합하였다. 이것은 화합물의 난연작용이 매우 효과적인 것으로 판단된다.

4) DMDAP, DMEDAP, PIPEABP, MPIPEABP로 처리한 VOCs의 측정값은 (0.188~0.333) g/L로서 각각 특별한 차이가 없으며, 목조문화재용 방염제 검정기준 지침(KSM ISO 11890-2)에 의하여 VOCs 함량(50 g/L 이내, head space법) 기준에 적합하였다.

References

1. E. Baysal, M. Altinok, M. Colak, S. K. Ozaki and H. Toker, "Fire Resistance of Douglas Fir (*Pseudotsuga Menziesii*) Treated With Borates and Natural Extractives", *Bioresour. Technol.*, Vol. 98, pp. 1101-1105 (2007).
2. O. Grexa, E. Horvathova, O. Besinova and P. Lehocky, "Flame Retardant Treated Plywood", *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 64, pp. 529-533 (1999).
3. Y. J. Chung, "Comparison of Combustion Properties of Native Wood Species Used for Fire Pots in Korea", *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 16, pp. 15-19 (2010).
4. Article 43 of Building Code, Article 61 of Enforcement Ordinance, "The Internal Finish Material of the Building" (2004).
5. Article 12 of Firefighting Basic Law, Article 20 of Decree, "The Subject Merchandise Flame and Flame Performance Standard" (2005).
6. P. W. Lee and J. H. Kwon, "Effects of the Treated Chemicals on Fire Retardancy of Fire Retardant Treated Particleboards", *Mogjae-Gonghak*, Vol. 11, pp. 16-22 (1983).
7. T. S. Mcknight, "The Hygroscopicity of Wood Treated With Fire-Retarding Compounds", *Fore. Prod. Res. Branch, Dep. of Forestry, Canada. Report No. 190* (1962).
8. 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.*, Vol. 15, pp. 463-467 (1965).
9. S. L. Levan and J. E. Winandy, "Effects of Fire Retardant Treatments on Wood Strength: A Review", *Wood Fiber Sci.*, Vol. 22, pp. 113-131 (1990).
10. C. A. Holmes, "Effect of Fire-Retardant Treatments on Performance Properties of Wood", *Wood Technology: Chemical Aspects*, ACS (1970).
11. R. Kozlowski and M. Hewig, "1st Int Conf. Progress in Flame Retardancy and Flammability Testing", *Institute of Natural Fibres, Poznan, Poland* (1995).
12. R. Stevens, S. E. Daan, R. Bezemer and A. Kranenbarg, "The Structure-Activity Relationship of Retardant Phosphorus Compounds in Wood", *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 91, pp. 832-841 (2006).
13. Y. J. Chung, Y. H. Kim and S. B. Kim, "Flame Retardant Properties of Polyurethane Produced by the Addition of Phosphorous Containing Polyurethane Oligomers (II)", *J. Ind. Eng.*, Vol. 15, pp. 888-893 (2009).
14. Y. J. Chung, "Flame Retardancy of Veneers Treated by Ammonium Salts", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, Vol. 18, pp. 251-255 (2007).
15. M. L. Hardy, "Regulatory Status and Environmental Properties of Brominated Flame Retardants Undergoing Risk Assessment in the EU: DBDPO, OBDPO, PeB-DPO and HBCD", *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 64, pp. 545-556 (1999).
16. Y. Tanaka, "Epoxy Resin Chemistry and Technology", *Marcel Dekker, New York* (1988).
17. V. Babrauskas, "New Technology to Reduce Fire Losses and Costs", In: S. J. Grayson and D. A. Smith (eds.), *Elsevier Applied Science Publisher, London, UK* (1986).
18. M. M. Hirschler, "Thermal Decomposition and Chemical Composition", 239, *American Chemical Society Symposium Series 797* (2001).
19. ISO 5660-1, "Reaction-to-Fire Tests-Heat Release, Smoke Production and Mass Loss Rate - Part 1: Heat Release Rate (Cone Calorimeter Method)", *Genever* (2002).
20. C. H. Lee, C. W. Lee and J. W. Kim, "Organic Phosphorus-Nitrogen Compounds, Manufacturing Method and Compositions of Flame Retardants Containing Organic Phosphorus-Nitrogen Compounds", *Korean Patent 10-2011-0034978* (2011).
21. Y. J. Chung and E. Jin, "Synthesis of Dialkylaminoalkyl Phosphonic Acid and Bis (dialkylaminoalkyl) Phosphonic Acid Derivatives", *Appl. Chem. Eng.*, Vol. 23, pp. 383-387 (2012).
22. Y. J. Chung and E. Jin, "Synthesis of Alkylenediaminoalkyl-Bis-Phosphonic Acid Derivatives", *J. of Korean Oil Chemist's Soc.*, Vol. 30, pp. 1-8 (2013).
23. Cischem Com, "Flame Retardants", *Chischem. Com. CO., Ltd.* (2009).
24. NEMA Notice No. 2012034, "Test for Flame Retardant"

- (2012).
25. KS M ISO 11890-2, "Paints and Vanishes-Determination of application of Paints and Related Products-Determination of Volatile Organic Compound (VOC) Content-Part 2 Gas-Chromatography" (2012).
 26. E. Jin and Y. J. Chung, "Combustive Properties of Medium Density Fibreboard (MDF) Specimens Treated with Alkylenediaminoalkyl-Bis-Phosphonic Acid Derivatives", *Fire Sci. Eng.*, Vol. 28, No. 4, pp. 57-63 (2014).
 27. W. T. Simpo, "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., pp. 1-21 (1987).
 28. KS M ISO 3251, "Paints and Vanishes non-Volatile Matter of Paints", *Vanishes and Binders for Paints and Vanishes* (2011).
 29. KS M 5000, "Testing Method for Organic Coatings and Their Related Materials" (2009).
 30. KS M ISO 0034, "General Results for Methods for Potentiometric, Amperometric", Coulometric and Karl-Fischer Titrations (2013).
 31. KS M ISO 2811, "Paints and Vanishes-Determination of Density-Part 1: Pyknometer Method" (2012).
 32. M. J. Spearpoint, "Predicting the Ignition and Burning Rate of Wood in the Cone Calorimeter Using an Integral Model", NIST GCR 99-775, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, U.S.A., pp. 30-46 (1999).
 33. V. Babrauskas, "Heat Release Rate", Section 3, *The SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, 4th ed., National Fire Protection Association, Massachusetts, U.S.A. (2008).
 34. ASTM E 662, "Test Method for Specific Optical Density of Smoke Generated by Solid Materials" (2009).
 35. S. Ishihara, "Smoke and Toxic Gases Produced During Fire", *Wood Research and Technical Notes*, Vol. 16, No. 5, pp. 49-62 (1981).