

# 인-질소 첨가제로 처리된 리기다 소나무 시험편의 연소특성

정영진

강원대학교 소방방재공학과, 강원대학교 소방방재연구센터

## Combustion Characteristics of *Pinus rigida* Specimens Treated with Phosphorus-Nitrogen Additives

Yeong-Jin Chung

Dept. of Fire Protection Engineering, Kangwon National University  
Fire & Disaster Prevention Research Center, Kangwon National University

(Received July 31, 2015; Revised October 8, 2015; Accepted October 26, 2015)

### 요 약

이 연구에서는 인(P)-질소(N)의 첨가제로 처리된 리기다 소나무의 연소성을 시험하였다. 15 wt%의 인-질소 첨가제 수용액으로 리기다 소나무에 3회 붓칠하여 실온에서 건조시킨 후, 콘칼로리미터(ISO 5660-1)를 이용하여 연소성을 시험하였다. 그 결과, 인-질소 첨가제로 처리한 시험편은 피로인산/암모니움이온 첨가제로 처리한 시험편을 제외하고, 처리하지 않은 시험편에 비하여 착화시간이 90~148 s으로 길었다. 또 불꽃소멸시간은 556~633 s으로서 길게 측정되었다. 그러나 인-질소 첨가제로 처리한 시험편은 무처리 시험편에 비해 각각 12.5~43.4% 정도 높은 평균열방출률과 11.8~43.1% 정도 높은 총열방출률을 나타내었다. 특히, 인-질소 첨가제로 처리한 시험편의 유효연소열은 15.60~18.37 MJ/kg으로서 순수 리기다 소나무 시험편에 비하여 2.9~17.5% 낮게 나타났다. 따라서 인-질소 첨가제로 처리한 시험편은 순수 리기다 소나무 시험편에 비하여 연소 억제성을 부분적으로 향상시켰다.

### ABSTRACT

This study was performed to test the combustive properties of *Pinus rigida* specimens treated with phosphorus (P) and nitrogen (N) additives. Each *Pinus rigida* specimen was painted three times with 15 wt% P-N additive solutions at room temperature. After drying the treated specimens, the combustion properties were examined using a cone calorimeter (ISO 5660-1). The time to ignition (TTI) for the treated specimens was 90 to 148 s except for the specimen treated with PP/4NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, and the time to flameout (TF) was 556 to 633 s, which was longer than that of virgin plate. While the specimens treated with P-N additives showed 12.5 to 43.4% higher mean heat release rate (HRR<sub>mean</sub>) and 11.8 to 43.1% higher total heat release (THR) than virgin plate. The effective heat of combustion (EHC) was by 2.9 to 17.5% lower than that of virgin plate. It can thus be concluded that the combustion-retardation properties were partially improved compared to those of virgin plate.

**Keywords :** Phosphorus (P)-Nitrogen (N) Additive, Time to Ignition (TTI), Time to Flameout (Tf), Heat Release Rate (HRR<sub>mean</sub>), Effective Heat of Combustion (EHC)

## 1. 서 론

친환경 가구재, 내장재, 전자재로 사용되고 있는 목재는 연소성이 용이하여 화재 시 대류열과 복사열에 의하여 가열되면 분해가스를 방출하며, 장시간 연소한다<sup>(1)</sup>. 이들 목재의 연소성에 대한 문제점을 보완하기 위해서는 목재의 화재 안전성을 개선하여야 하며 주로 사용되는 방법이 난연화 처리이다<sup>(2-5)</sup>.

근래에는 난연성 향상을 위해 인화합물계, 질소화합물계, 붕소화합물계 등을 단독 또는 혼합하여 목재 및 목질재료에 주입, 도포, 침지 등의 방법을 이용한다<sup>(6-9)</sup>.

최근 난연제에 대한 관심은 단순히 난연 효과 뿐 만 아니라 저유해성, 저발연성, 저부식성, 그리고 내열성을 모두 만족시키는 쪽으로 관심이 모아지고 있으며, 이 같은 이유로 인해 그 동안 주로 사용되어오던 할로겐 계통의 난연제 중 특히 브롬계통의 난연제가 유해성 문제로 인해 규제를

받고 있다<sup>(10,11)</sup>. 화재발생 시 가연물의 안정성은 화재조건에 노출되었을 때의 착화성, 열방출률, 화재의 전파 및 연소가스의 유해성 등으로 평가할 수 있다<sup>(12)</sup>. 이들 중 건자재의 중요한 성질은 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 그 중의 하나가 콘칼로리미터(cone calorimeter)이다<sup>(13)</sup>. 콘칼로리미터에 의한 열방출률 측정은 대부분의 유기재료가 연소 중에 산소 1 kg이 소비되면 약 13.1 MJ의 열이 방출되는 산소 소비 원리를 바탕으로 하고 있다<sup>(14)</sup>. 실제 화재발생시 가연물의 안전성은 화재조건에 노출되었을 때의 착화성, 열방출률, 화재의 전파 및 연소가스의 유해성 등으로 평가할 수 있다<sup>(12)</sup>.

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 NX<sub>1</sub>-NX<sub>2</sub>의 X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>에 대하여 열안정성이나 내구성 면에서 아직 개선의 여지가 많다<sup>(15)</sup>.

이러한 문제점을 해결하기 위하여, 내열성 및 소재와의 친화성이 뛰어난 형태의 효율 높은 연기감소 성질을 제공하기 위해, 인 화합물에 질소 화합물과 수산기를 도입하여 그들의 시너지 효과를 통해 이러한 문제점을 해결할 수 있다고 판단하였다.

인을 포함하는 첨가제는 연소 시 열분해 되어 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>를 생성하여 탈수탄화 작용에 의하여 고체 숯을 생성한다. 이 숯은 산소와 열의 확산을 차단하고, 화염전단으로부터 또는 화염전단에 연소성 분해생성물의 확산을 차단한다<sup>(16)</sup>. 또한 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>는 열분해 되어 PO 라디칼을 생성하며 연소

중 연쇄반응을 일으키는 H 라디칼 또는 OH 라디칼을 안정화시킨다<sup>(17)</sup>.

본 연구에서는 목재의 효과적인 활용에 대한 화재 위험성을 개선하기 위하여 Scheme 1의 인-질소(P-N)의 구조로 된 첨가제를 택하여 첨가하는 방법을 택하였고, cone calorimeter (ISO 5660-1)를 이용하여 착화성, 열방출률 관련 값을 측정하여 비교 하여 난연제 설계의 기초적인 정보를 제시하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1 재료

본 연구에 사용된 시험편은 리기다 소나무로서 시중에서 일반 건자재용을 구입하였다. 이 시험편은 제재 작업 전 1 yr 동안 자연건조 되었다. 화학 첨가제로서 methylenepiperazinomethyl-bis-phosphonic acid (PIPEABP) 2는 저자가 기 합성한 것<sup>(18)</sup>을 사용하였고, pyrophosphoric acid (PP, 93%)<sup>(19)</sup> 및 기타 시약은 Junsei 화학 제품의 특급시약을 구입하여 정제 없이 그대로 사용하였으며 화학 첨가제에 대한 분자구조는 Scheme 1에 나타내었다. 첨가제의 기본 정보는 Table 1에 제시하였다.

#### 2.1.1 PP/4NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 1 제조

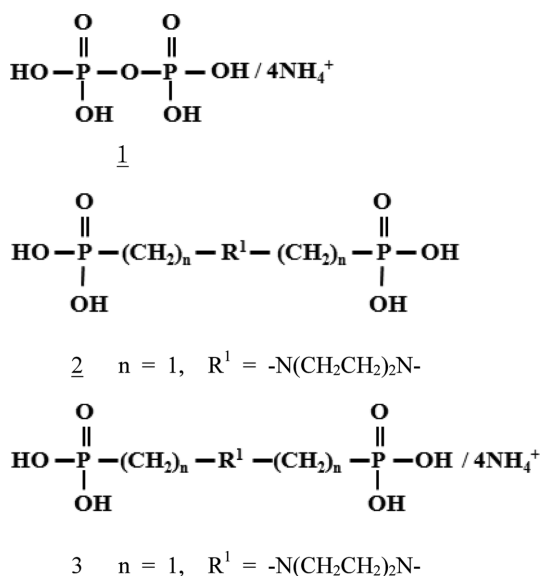
Pyrophosphoric acid 21.40 g (0.120 mol)과 염화암모늄 25.7 g (0.480 mol)을 증류수 300 mL에 녹인 후 2 h 동안 상온에서 혼합(교반)시켜 진공 증발 장치를 이용하여 용액을 농축시켰다.

#### 2.1.2. PIPEABP/4NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 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% 인-질소 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 하였다. 공시험편은 같



**Scheme 1.** The molecular structure of phosphorus (P) - nitrogen (N) additives.

**Table 1.** The Chemical and Physical Properties of Compounds

Properties	Pyrophosphoric acid	PIPEABP
Melting point (°C)	61	-
Boiling point (°C)	Not available	-
Toxicity (mg/kg, mouse)	1,170	-
VOCs (g/L) ISO 11890-2 (2007)	-	0.319 <sup>(20)</sup>

은 목재를 증류수로 붓칠한 후 위와 같은 방법으로 건조시켜 비교 데이터로 이용하였다.

**2.3 콘칼로리미터 시험**

연소특성 시험은 ISO 5660-1의 방법에 의해 dual cone calorimeter (Fire Testing Technology)를 이용하여 열 유속 (heat flux) 25 kW/m<sup>2</sup> 조건에서 수행 하였다<sup>(12)</sup>. 사용한 시험편의 두께는 10 mm로서 크기는 100 mm × 100 mm (±<sub>0.5</sub>)의 규격으로 제작하였으며, 시험조건은 온도 23 ± 2 °C, 상대습도 50 ± 5%에서 함량이 될 때까지 유지한 다음 알루미늄 호일로 비 노출면을 감싼다. 시험에 앞서 콘히터의 열량이 설정값 ± 2% 이내, 산소분석기의 산소농도가 20.95 ± 0.01%가 되도록 교정하고 배출유량을 0.024 ± 0.002 m<sup>3</sup>/s로 설정하였다.

시험편은 단열재인 저밀도 유리섬유를 이용하여 높이를 조절하였으며, 시편 홀더로의 열손실을 감소시키기 위하여 전도도가 낮은 고밀도 세라믹판 재료로 절연시켰다. 시편 홀더는 수평방향으로 위치시켰다. 시편의 체적밀도는 시험하기 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/m<sup>2</sup> 외부 열 유속에 수십 분 동안 노출시켜 착화되는 시간과 착화된

시료로부터 열방출률 및 연기 관련 지수를 구하였다.

**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<sup>(21)</sup>.

$$MC (\%) = \frac{W_m - W_d}{W_d} \times 100 \quad (1)$$

W<sub>m</sub>: 함수율을 구하고자하는 시험편의 중량

W<sub>d</sub>: 건조시킨 후의 절대건조 중량

자연 건조된 리기다 소나무의 함수율은 10.6 wt%였으며, Table 2에 시편의 질량은 Pyrophosphoric acid/ammonium ion (PP/4NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 1)과 Methylenepiperazinomethyl-bis-phosphonic acid (PIPEABP, 2)와 Methylenepiperazinomethyl-bis-phosphonic acid (PIPEABP/4NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 3)가 각각 38.40 g, 46.26 g, 48.40 g임을 나타내었다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1 열방출률 및 착화 특성**

목재가 연소될 때의 에너지 방출 속도, 연기생성, 가스독성은 목재의 종류, 밀도, 수분함량, 열 침투성 및 열적특

**Table 2.** Specification of *Pinus rigida* Specimens Painted with 15 wt% Phosphorus-Nitrogen Additives Solutions

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

**Table 3.** Combustive Properties of *Pinus rigida* Specimens Painted with 15 wt% Phosphorus-Nitrogen Additive Solutions at 25 kW/m<sup>2</sup> External Heat Flux

Samples ( <i>Pinus rigida</i> )	TTI <sup>a</sup> (s)	MLR <sup>b</sup> <sub>mean</sub> (g/s)	HRR <sup>c</sup> <sub>mean</sub> (kW/m <sup>2</sup> )	HRR <sup>d</sup> <sub>peak</sub> (kW/m <sup>2</sup> )	PHRR Time (s)
Untreated	65	0.017	37.52	170.34	153
PP/4NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	56	0.021	42.22	172.55	347
PIPEABP	148	0.024	42.74	195.57	437
PIPEABP/4NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	90	0.026	53.82	207.54	378
Samples ( <i>Pinus rigida</i> )	THRR <sup>e</sup> (MJ/m <sup>2</sup> )	EHC <sup>f</sup> (MJ/kg)	TF <sup>g</sup> (g)	FBT <sup>h</sup> (s)	
Untreated	67.7	18.92	459	394	
PP/4NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	76.0	17.95	599	543	
PIPEABP	75.7	15.60	633	485	
PIPEABP/4NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	96.9	18.37	556	466	

<sup>a</sup>Time to ignition; <sup>b</sup>mass loss rate; <sup>c</sup>heat release rate; <sup>d</sup>peak heat release rate; <sup>e</sup>total heat release rate; <sup>f</sup>effective heat of combustion; <sup>g</sup>time to flameout; <sup>h</sup>flame burning time.

성 등에 따라 결정된다<sup>(22-24)</sup>. 시험하는 동안에 측정되는 주 연소특성은 열방출율이다. 그것은 시료 표면적당 발생한 순간적인 열량의 크기이며, 재료의 연소 위험성을 가장 잘 나타낼 수 있는 요소이다. 열방출율이 낮은 건축 재료를 사용할 경우 화재발생시 연소억제 효과를 기대할 수 있다. 따라서 연소모델링을 위한 중요한 측정값이다<sup>(25,26)</sup>. 가연물과 관련하여 연소 특성의 이해를 돕는 다른 중요한 성질은 착화시간(time to ignition, TTI)과 질량감소율(mass loss rate, MLR)이다. Table 3은 측정된 시험편들의 연소 성질을 나타내었다.

연소 착화시간은 시험편의 열원에 의한 노출로부터 지속적인 불꽃연소의 시작 전 까지를 나타내며, 인-질소 첨가제 처리에 대하여 Table 3에 나타내었다. 리기다 소나무에 인-질소 첨가제를 처리한 경우, TTI 값이 각각 90~148 s로서 미처리 시험편의 TTI의 값인 65 s보다 38.5~127.7%의 긴 시간으로 측정되었다. 이것은 시험편의 숯 생성에 의한 연소억제 효과에 의하여 착화시간이 지연되는 것으로 이해된다. 이와 유사한 예는 내화처리 파티클보오드의 내화도에 미치는 약제의 영향에 대하여 보고된 바 있다<sup>(3)</sup>.

Figure 1에서 보여주는 바와 같이 인-질소 첨가제로 처리한 시험편의 HRR 커브는 미처리 시험편과 비교하여 1차 피이크가 비교적 낮게 나타났고, 2차 피이크는 이와는 반대현상으로 높게 나타났다. 이것은 1차 피이크에 대하여 인-질소 첨가제 처리 시험편의 연소억제 효과에 의해 HRR 커브가 낮아지는 것으로 설명될 수 있다<sup>(27,28)</sup>. 그러나 2차 커브는 시험편의 표면에 열파(external wave)가 시험편의 뒤쪽에서 반사됨으로써 시험편의 연소속도가 증가하는 후면효과(back effect)에 의하여 발생한다<sup>(29)</sup>. 따라서 두 피이크 사이의 최대열방출률은 탄화화 과정 동안에 걸쳐서 낮아지지만, 유기 분자의 첨가제로 처리한 시험편의 연소속도가 증가하여 2차 HRR<sub>peak</sub> 값은 높게 나타났다.

25 kW/m<sup>2</sup>의 외부 열원에서 시험한 시험편의 평균열방출률(mean heat release rate, HRR<sub>mean</sub>)은 미처리한 시험

편에 대하여 37.52 kW/m<sup>2</sup>로 나타났으며, 인-질소 첨가제로 처리된 시험편에 대하여 42.22~53.82 kW/m<sup>2</sup>으로서 12.5~43.4% 정도로 비교적 높게 나타났다. 이것은 화학 첨가제의 휘발성 유기물에 의한 영향으로 설명될 수 있다. 여기서 HRR은 질량감소율에 비례한다. 그리고 Table 3 및 Figure 1에 나타난 바와 같이 최대열방출률(peak heat release rate, HRR<sub>peak</sub>)은 172.55~207.54 kW/m<sup>2</sup>으로서 무처리 시험편의 170.34 kW/m<sup>2</sup>보다 1.3~21.8% 높게 나타났다. 그러나 최대 열방출률에 다다른 시간은 347~437 s로 무처리한 시험편의 153 s보다 127~186% 정도 지연되므로 난연 효과가 크게 작용하는 것으로 이해된다.

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

이 숯 층은 외부 열유속에 노출된 표면과 열분해 전단 사이에 증가되는 열적 저항을 형성한다<sup>(9,10,27)</sup>. 이것은 인을 포함하는 난연제는 PO 라디칼을 생성하여 H 라디칼 또는 OH 라디칼을 안정화시키기 때문이고, 또 하나는 phosphate의 열분해 시에 HPO<sub>3</sub>의 생성에 의한 숯표면에 유리(glass)상의 피막을 이루어 공기 중의 산소(O<sub>2</sub>) 차단효과로 설명되어 질 수 있다<sup>(16,30)</sup>.

HRR은 질량감소율(mass loss rate, MLR)과 유효연소열(effective heat of combustion, EHC)의 함수이며, 이에 대하여 MLR ( $\dot{m}$ )은 다음과 같은 식(3)으로 주어진다<sup>(27)</sup>.

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

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

질량감소율은 화재거동에 대하여 추가적인 정보를 준다<sup>(22)</sup>. Table 3 및 Figure 2에 나타난 바와 같이 리기다 소나무에 인-질소 첨가제로 처리된 시험편에서 MLR<sub>mean</sub>은 각각

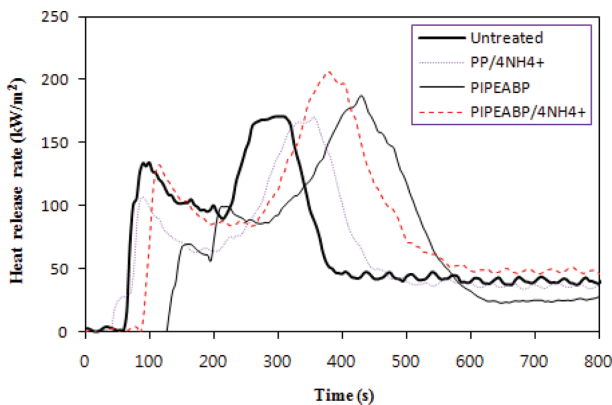


Figure 1. Heat release rate curves of *Pinus rigida* specimens painted with 15 wt% Phosphorus-Nitrogen Additive solutions at 25 kW/m<sup>2</sup> external heat flux.

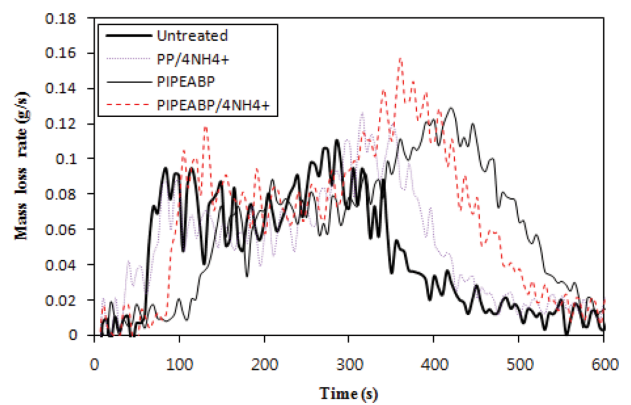


Figure 2. Mass loss rate curves of *Pinus rigida* specimens painted with 15 wt% Phosphorus-Nitrogen Additive solutions at 25 kW/m<sup>2</sup> external heat flux.

0.021~0.026 g/s으로서 무처리 시험편인 0.017 g/s에 비하여 약간 높았다. 이것은 전술한 HRR<sub>mean</sub>의 경우와 같이 인-질소 첨가제 처리 시험편의 휘발성 유기물들에 의하여 MLR이 높아지는 것으로 이해된다. Figure 2는 시간에 따른 질량감소율을 나타내었다. 질량감소율은 2개의 피이크를 갖는다. 1차-피이크 값은 가열시작부터 목재의 착화기간 동안에 발생했다. 그리고 2차 피이크 값은 시편의 모든 표면에 생성된 숯의 산화기간 동안에 발생했다. 2개의 질량감소율 피이크는 열방출률 피이크와 유사한 경향을 나타내었다. 예로서 Hagen 등도 질량감소율에 대하여 앞에서 설명한 것과 일치하는 보고를 하였다<sup>(28)</sup>.

유효연소열은 질량감소율과 함께 물질의 화재거동에 추가적인 정보를 제공해 주기 위하여 사용될 수 있다. 유효연소열은 한 가지의 분해형태를 갖는 균일한 시편의 연소시간 동안의 상수로서 이론적인 순연소열의 값보다 적다<sup>(31)</sup>. 한 가지 이상의 분해형태를 갖는 재료나 복합재료 또는 비균일한 재료의 유효연소열은 반드시 일정하지는 않다. Table 3에 나타난 바와 같이 인-질소 첨가제 수용액으로 처리한 시험편의 유효연소열은 15.60~18.37 MJ/kg으로서 무처리 시험편의 18.92 MJ/kg보다 2.9~17.5% 낮았다. 이것은 생성된 휘발성물질이 기체상에서 탈수 있는 가능성이 낮아지고 HRR의 증가보다 MLR의 증가 효과가 더 크므로 유효연소열이 작아지는 것으로 판단된다. 그리고 전술한 바와 같이 HPO<sub>3</sub>의 생성에 의한 숯불 표면에 유리(glass)상의 피막을 이루어 공기중의 산소(O<sub>2</sub>) 차단효과로 그의 연소억제 효과가 나타남으로 이해된다<sup>(16,30)</sup>.

불꽃소멸시간(time to flameout, TF)은 가연성 물질의 연소반응 속도를 예측할 수 있는데, Table 3에 나타내었다. 인-질소 첨가제로 처리한 시험편의 TF는 556~633 s으로서 무처리 시험편의 459 s보다 21.1~37.9% 정도 증가하였다. 이것은 앞에서 설명한 바와 유사하며, 특히 PIPEABP는 연소속도가 가장 느린 것으로 난연효과가 우수한 것으로 이해된다. 즉, 불꽃소멸시간이 지연되는 것은 연소반응이

지연되는 것으로서 전술한 HRR의 경우와 마찬가지로 시험편의 표면에 생성된 숯 위에 유리상의 피막이 형성되어 연소조건이 불리하기 때문에 판단된다<sup>(16)</sup>.

총열방출률(total heat released rate, THRR)은 각 실험에서 실험재료의 연소로 인해 방출된 열량으로서 시료 표면적당 시간에 대한 함수로 표현되는 열방출률을 주어진 시간을 적분하여 계산하였다. Table 3 및 Figure 4에 나타난 바와 같이 인-질소 첨가제를 처리한 경우, THRR 값이 각각 75.7~96.9 MJ/m<sup>2</sup>으로서 무처리 시험편의 THRR의 값인 67.7 MJ/m<sup>2</sup>보다 11.8~43.1% 높았다. 이것은 HRR의 측정 결과와 유사한 경향성을 보인다. 화학 첨가제의 휘발성 유기물에 의한 영향으로 설명될 수 있다. THRR은 질량감소율에 비례한다. 또한 Table 3에 나타난 연소 지속 시간을 보면 착화시간이 지연되었고 연소지속시간이 18.3~

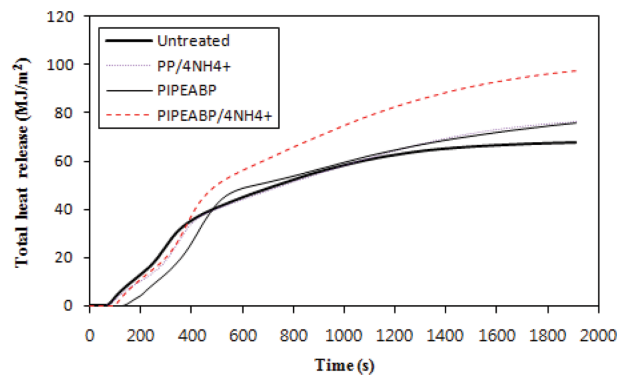


Figure 4. Total heat released rate curves of *Pinus rigida* specimens painted with 15 wt% Phosphorus-Nitrogen Additive solutions at 25 kW/m<sup>2</sup> external heat flux.

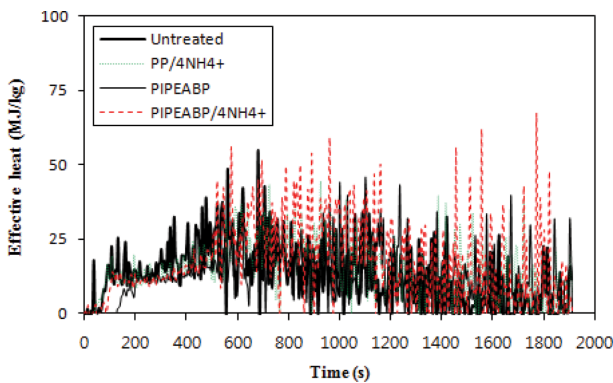


Figure 3. Effective heat rate curves of *Pinus rigida* specimens painted with 15 wt% Phosphorus-Nitrogen Additive solutions at 25 kW/m<sup>2</sup> external heat flux.

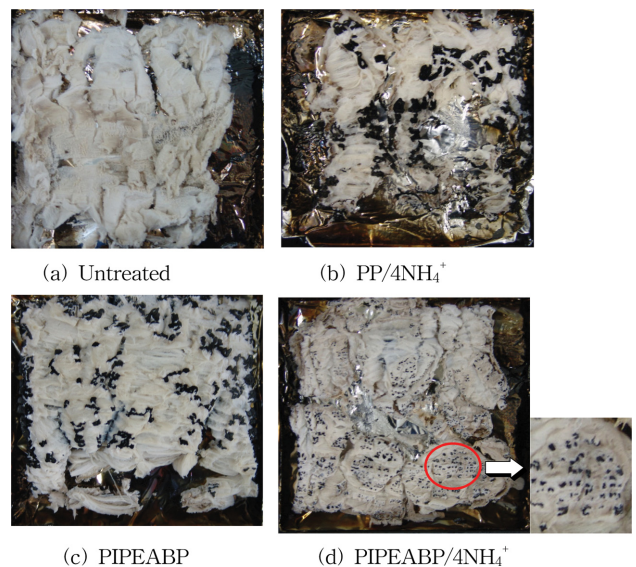


Figure 5. Residues after combustion of *Pinus rigida* specimens painted with Phosphorus-Nitrogen Additive solutions at 25 kW/m<sup>2</sup> external heat flux.

37.8% 정도 증가하여 총열방출률이 증가되는 경향성을 보인다. 이것 또한 연소자연효과로 설명할 수 있다.

Figure 5에 시험편의 연소 종료후 탄화된 형태로서 4 종류 시험편의 잔여물 사진을 나타내었다. 이들 잔여물의 비교는 시험편들 사이의 연소거동 차이와 일치한다<sup>(2,10)</sup>. 인-질소 첨가제로 처리되지 않은 리기다 소나무 시험편(a)의 연소 후 겉보기 잔여물은 흰색에 가까운 면화 형태의 잔여물로 남았다. 화학 첨가제로 처리된 시험편(b, c, d)은 흰색에 가까운 옅은 회색 및 검정색의 탄화물로 혼재되었다. 입자크기가 작은 시료 (d)는 확대하여 검정색의 탄화물이 혼재한 것을 판별하였다. 그러나 화학 첨가제로 처리된 시험편과 무처리 시험편과는 육안으로 구분이 선명하나, 인-질소 첨가제로 처리된 각각의 시험편간에는 특징적으로 구분하기가 어렵다.

#### 4. 결 론

3종의 인-질소 첨가제로 처리한 리기다 소나무 시험편의 연소특성에 관한 실험을 ISO 5660-1 표준에 따른 콘칼로 리미터를 이용하여 수행하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) TTI 측정 값이 리기다 소나무에 인-질소 첨가제를 처리한 경우, 90~148 s로서 무처리 시험편의 TTI 인 65 s보다 긴 시간으로 측정되었다. 이것은 시험편의 숯 생성에 의한 연소억제 효과에 의하여 착화시간이 38.5~127.7% 지연되는 것으로 이해된다.

2) 평균열방출률(HRR<sub>mean</sub>)은 인-질소 첨가제로 처리된 시험편에 대하여 42.22~53.82 kW/m<sup>2</sup>으로서 무처리 시험편의 37.52 kW/m<sup>2</sup>에 비해 12.5~43.4% 정도 높게 나타났다. 또한 총열방출률도 76.0~96.9 MJ/m<sup>2</sup>으로 무처리 시험편인 67.7 MJ/m<sup>2</sup>에 비하여 11.8~43.1% 높았다.

3) 인-질소 첨가제로 처리한 시험편의 유효연소열은 15.60~18.37 MJ/kg으로서 무처리 시험편의 18.92 MJ/kg보다 2.9~7.5% 정도 낮았다.

4) 불꽃소멸시간(TF)은 인-질소 첨가제로 처리한 시험편에 대하여 556~633 s으로서 무처리 시험편의 459 s보다 21.1~37.9% 정도 증가하였다. 이것은 앞에서 설명한 바와 유사하며, 특히 PIPEABP는 연소속도가 가장 느린 것으로 난연효과가 우수한 것으로 나타났고 불꽃소멸시간이 지연되는 것은 시험편의 표면에 생성된 숯 위에 유리상의 피막이 형성되어 연소조건이 불리하기 때문으로 판단된다.

5) 인-질소 첨가제 수용액으로 처리한 시험편은 무처리 리기다 소나무 시험편에 비하여 연소억제 효과가 일부 향상된 것으로 판단된다.

#### References

1. Y. J. Chung, "Comparison of Combustion Properties of

- Native Wood Species Used for Fire Pots in Korea", *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 16, No. 1, pp. 15-19 (2010).
2. P. W. Lee and J. H. Kwon, "Effects of the Treated Chemicals on Fire Retardancy of Fire Retardant Treated Particleboards", *Mogjae-Gonghak*, Vol. 11, No. 5, pp. 16-22 (1983).
3. T. S. Mcknight, "The Hygroscopicity of Wood Treated with Fire-retarding Compounds", *Fore. Prod. Res. Branch, Dep. of Forestry, Canada. Report No. 190* (1962).
4. 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, No. 12, pp. 463-467 (1965).
5. I. S. Goldstein and W. A. Dreher, A. "Non-hygroscopic Fire Retardant Treatment for Wood", *Froe. Prod. J.*, Vol. 11, No. 5, pp. 235-237 (1961).
6. R. Kozlowski and M. Hewig, "1st Int Conf. Progress in Flame Retardancy and Flammability Testing", *Institute of Natural Fibres, Pozman, Poland* (1995).
7. 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, No. 4, pp. 832-841 (2006).
8. 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. Chem. Eng.*, Vol. 15, No. 6, pp. 888-893 (2009).
9. Y. J. Chung, "Flame Retardancy of Veneers Treated by Ammonium Salts", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, Vol. 18, No. 3, pp. 251-255 (2007).
10. 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, No. 3, pp. 545-556 (1999).
11. Y. Tanaka, "Epoxy Resin Chemistry and Technology", *Marcel Dekker, New York* (1988).
12. 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).
13. 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).
14. M. M. Hirschler, "Thermal Decomposition and Chemical Composition", 239, *ACS Symposium Series 797* (2001).
15. 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).
16. O. Grexa, E. Horvathova, O. Besinova and P. Lehocky, "Falme Retardant Treated Plyood", *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 64, Issue 3, pp. 529-533 (1999).
  17. Cischem Com, Flame Retardants, Chischem. Com. CO., Ltd. (2009).
  18. Y. J. Chung and E. Jin, "Synthesis of Alkylenediaminoalkyl-Bis-Phosphonic Acid Derivatives", *J. of Korean Oil Chemist's Soc.*, Vol. 30, No. 1, pp. 1-8 (2013).
  19. Kosha, Chemical materials information, MSDS (2015).
  20. 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)
  21. W. T. Simpso, "Drying and Control of Moisture Content and Dimensional Changes, Chap. 12, 1, Wood Handbook-Wood as an Engineering Material", Forest Product Laboratory U.S.D.A., Forest Service Madison, Wisconsin, U.S.A. (1987).
  22. M. J. Spearpoint and G. J. Quintiere, "Predicting the Burning of Wood Using an Integral Model", *Combustion and Flame*, Vol. 123, No. 3, pp. 308-325 (2000).
  23. F. M. Pearce, Y. P. Khanna and D. Raucher, "Thermal Analysis in Polymer Flammability, Chap. 8, Thermal Characterization of Polymeric Materials", Academic Press, New York, U.S.A. (1981).
  24. J. D. DeHaan, "Kirks's Fire Investigation", Fifth Edition, 84, Prentice Hall, New Jersey, U.S.A. (2002).
  25. V. Babrauskas, "Development of Cone Calorimeter-a Bench-scale Heat Release Rate Apparatus Based on Oxygen Consumption", *Fire Mater.*, Vol. 8, No. 2, pp. 81-95 (1984).
  26. V. Babrauskas and S. J. Grayson, "Heat Release in Fires", 644, E & FN Spon (Chapman and Hall), London, UK (1992).
  27. V. Babrauskas, "Heat Release Rate, Section 3, The SFPE Handbook of Fire Protection Engineering", Fourth ed., National Fire Protection Association, Massachusetts, U.S.A. (2008).
  28. M. Hagen, J. Hereid, M. A. Delightsios, J. Zhang and D. Bakirtzis, "Flammability Assesment of Fire-retarded Nordic Spruce Wood Using Thermogravimetric Analyses and Cone Calorimetry", *Fire Safety J.*, Vol. 44, Issue 8, pp. 1053-1069 (2009).
  29. M. J. Spearpoint and G. J. Quintiere, "Predicting the Burning of Wood Using an Integral Model", *Combustion and Flame*, Vol. 123, pp. 308-325 (2000).
  30. M. H. Park and Y. J. Chung, "Combustive Properties of *Pinus rigida* Plates Painted with Alkylenediaminoalkyl-Bis-Phosphonic Acid Salts ( $M^{n+}$ )", *Fire Sci. Eng.*, Vol. 28, No. 6, pp. 28-34 (2014).
  31. J. G. Quintire, "Principles of Fire Behavior", Chap. 5, Cengage Learning, Delmar, U.S.A. (1998).