

# 메틸렌피페라지노메틸-비스-포스폰산 금속염으로 처리된 시험편의 연소성

정영진<sup>\*,\*\*</sup>

\*강원대학교 소방방재공학과, \*\*강원대학교 소방방재연구센터  
(2015년 6월 9일 접수, 2015년 6월 22일 심사, 2015년 7월 6일 채택)

## Combustive Properties of Specimens Treated with Methylene-piperazinomethyl-Bis-Phosphonic Acid ( $M^{n+}$ )s

Yeong-Jin Chung<sup>\*,\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Dept. of Fire Protection Engineering, Kangwon National University, Gangwon-do 245-710, Korea  
<sup>\*\*</sup>Fire & Disaster Prevention Research Center, Kangwon National University, Gangwon-do 245-711, Korea  
(Received June 9, 2015; Revised June 22, 2015; Accepted July 6, 2015)

### 초 록

이 연구에서는 메틸렌피페라지노메틸-비스-포스폰산 금속염(PIPEABPM<sup>n+</sup>)과 메틸렌피페라지노메틸-비스-포스폰산(PIPEABP)으로 처리된 리기다 소나무의 연소성을 시험하였다. 15 wt%의 메틸렌피페라지노메틸-비스-포스폰산 금속염과 메틸렌피페라지노메틸-비스-포스폰산 수용액으로 각각 리기다 소나무에 3회 붓칠하여 실온에서 건조시킨 후, 콘칼로리미터(ISO 5660-1)를 이용하여 연소성을 시험하였다. 그 결과, 메틸렌피페라지노메틸-비스-포스폰산 금속염으로 처리한 시험편은 메틸렌피페라지노메틸-비스-포스폰산을 처리한 시험편에 비해 최대질량감소율(MLR<sub>peak</sub>)이 (0.104~0.121) g/s으로 낮았다. 그리고 금속염으로 처리한 시험편(PIPEABPM<sup>n+</sup>)은 메틸렌피페라지노메틸-비스-포스폰산 알루미늄염(PIPEABPAI<sup>3+</sup>)으로 처리한 시험편을 제외하고, 금속염으로 처리하지 않은 시험편(PIPEABP)보다 낮은 총연기발생률(TSRR), (224.4~484.0) m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>과 낮은 CO<sub>mean</sub> (0.0537~0.0628) kg/kg 값을 보였다. 특별히 금속염 처리 시험편(PIPEABPM<sup>n+</sup>)의 2차 연기발생속도(2nd-SPR)는 (0.0117~0.0146) m<sup>2</sup>/s으로서 금속염으로 처리하지 않은 시험편(PIPEABP)에 비하여 낮았다. 따라서 메틸렌피페라지노메틸-비스-포스폰산 금속염으로 처리한 시험편은 처리하지 않은 시험편과 비교하여 연소 억제성을 부분적으로 향상시켰다.

### Abstract

This study was performed to test the combustive properties of *pinus rigida* specimens treated with methylenepiperazinomethyl-bis-phosphonic acid  $M^{n+}$  (PIPEABPM<sup>n+</sup>)s and methylenepiperazinomethyl-bis-phosphonic acid (PIPEABP). Each *pinus rigida* plates were painted three times with 15 wt% PIPEABPM<sup>n+</sup>s or PIPEABP solutions at the room temperature. After drying specimens treated with chemicals, combustive properties were examined by the cone calorimeter (ISO 5660-1). It was indicated that the speed to peak mass loss rate (MLR<sub>peak</sub>), (0.104~0.121) g/s for specimens treated with PIPEABPM<sup>n+</sup>s was lower than that of PIPEABP plate. In addition, the total smoke release rate (TSRR), (224.4~484.0) m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup> for PIPEABPM<sup>n+</sup>s treated specimens except specimen treated with PIPEABPAI<sup>3+</sup> and CO<sub>mean</sub> production (0.0537~0.0628) kg/kg was smaller than that of PIPEABP plate. In particular, for the specimens treated with PIPEABPM<sup>n+</sup> by reducing the smoke production rate, the second-smoke production rate (2nd-SPR) (0.0117~0.0146) m<sup>2</sup>/s was lower than that of PIPEABP plate. It can thus be concluded that combustion-retardation properties of the treated PIPEABPM<sup>n+</sup>s were partially improved compared to those of the virgin plate.

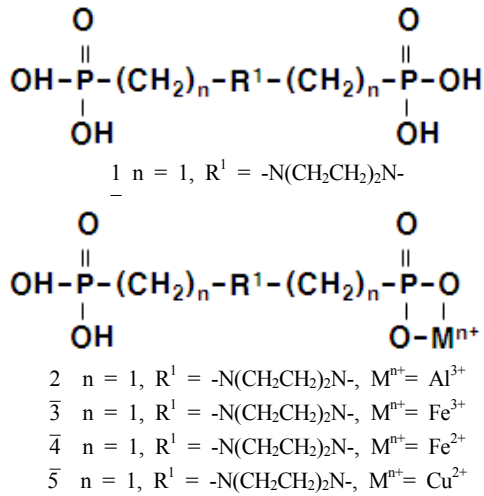
**Keywords:** methylenepiperazinomethyl-bis-phosphonic acid  $M^{n+}$  (PIPEABPM<sup>n+</sup>), peak mass loss rate (MLR<sub>peak</sub>), total smoke release rate (TSRR), CO<sub>mean</sub> production

## 1. 서 론

목재는 천연재료로서 친환경적인 건축자재 및 내구재로 각광받고 있다. 그러나 화재 시 용이한 연소성 때문에 화재 안전성을 개선해야

하며 주로 사용되는 방법이 난연화 처리이다. 목재의 난연화 연구는 내화처리 파티클보드의 내화도에 미치는 약제의 영향을 보고한 바 있으며[1], 여러 종류의 암모늄계 내화제로 처리한 목재의 흡습성에 관하여 연구하였다[2]. 또한 목질 제품에 대한 내화제로서 붕소와 다른 무기염들의 특성에 관하여 보고된 바 있다[3]. 그리고 인산 및 di-cyandiamide를 혼합한 내화성 수용액이 제조되어 목재를 침적 처리한 후 내수성, 칫수 안정성, 강도 및 함수율 등에 관하여 연구되었고 종래의 암모늄계 약제에 비하여 흡수율이 30% 정도 감소한다고 보고하였다[4].

Author: Kangwon National University,  
Dept. of Fire Protection Engineering, Gangwon-do 245-710, Korea  
Tel: +82-33-540-3121 e-mail: yjchung@kangwon.ac.kr



Scheme 1. Methyleneperazinomethyl-bis-phosphonic acid ( $\text{M}^{n+}$ )s.

근래에는 난연성 향상을 위해 인화합물계, 질소화합물계, 붕소화합물계 등을 단독 또는 혼합하여 목재 및 목질재료에 주입, 도포, 침지 등의 방법을 이용한다[5,6].

최근 난연제에 대한 관심은 단순히 난연 효과 뿐만 아니라 저유해성, 저발연성, 저부식성, 그리고 내열성을 모두 만족시키는 쪽으로 관심이 모아지고 있으며[7,8], 이 같은 이유로 인해 그동안 주로 사용되어 오던 할로겐 계통의 난연제 중 특히 브롬계통의 난연제가 유해성 문제로 인해 규제를 받고 있다[9,10].

소재에서의 난연성 평가는 한계산소지수(limited oxygen index, LOI) 및 연소테스트(UL94)에서 매겨진 등급으로 난연성 수준을 평가하기도 하지만, 실제 화재발생 시 가연물의 안정성은 화재조건에 노출되었을 때의 착화성, 열방출률, 화재의 전파 및 연소가스의 유해성 등으로 평가할 수 있다. 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 기술이 발전되어 왔는데 그중의 하나가 콘칼로리미터(cone calorimeter)이다[11]. 콘칼로리미터에 의한 열방출률 측정은 대부분의 유기재료가 연소 중에 산소 1 kg이 소비되면 약 13.1 MJ의 열이 방출되는 산소 소비 원리를 바탕으로 하고 있다[12]. 화재 발생시 가연물의 안전성은 화재조건에 노출되었을 때의 착화성, 열방출률, 화재의 전파 및 연소가스의 유해성 등으로 평가할 수 있다[13].

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  $\text{NX}_1\text{-NX}_2$ 의  $\text{X}_1$  및  $\text{X}_2$ 에 대하여 열안정성이나 내구성 면에서 아직 개선의 여지가 많다[14].

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

본 실험에서 사용된 난연제는 인-질소(P-N) 구조의 기 보고된 [15-17] Scheme 1의 methylenepiperazinomethyl-bis-phosphonic acid (PIPEABP) 1와 methylenepiperazinomethyl-bis-phosphonic acid  $\text{Al}^{3+}$  (PIPEABP $\text{Al}^{3+}$ ) 2, methylenepiperazinomethyl-bis-phosphonic acid  $\text{Fe}^{3+}$  (PIPEABP $\text{Fe}^{3+}$ ) 3, methylenepiperazinomethyl-bis-phosphonic acid  $\text{Fe}^{2+}$  (PIPEABP $\text{Fe}^{2+}$ ) 4, methylenepiperazinomethyl-bis-phosphonic acid  $\text{Cu}^{2+}$

(PIPEABP $\text{Cu}^{2+}$ ) 5를 택하여 그들의 효과를 비교하였다.

인을 포함하는 첨가제는 연소 시 열분해되어  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 를 생성하여 탈수탄화 작용에 의하여 고체 숯을 생성한다. 이 숯은 산소와 열의 확산을 차단하고, 화염전단으로부터 또는 화염전단에 연소성 분해생성물의 확산을 차단한다[18]. 또한  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 는 열분해되어 PO 라디칼을 생성하며 연소 중 연쇄반응을 일으키는 H라디칼 또는 OH라디칼을 안정화시킨다[19].

본 연구에서는 목재의 효과적인 활용에 대한 화재 위험성을 개선하기 위하여 전술한 방법 중 목질재료의 특성상 화학 첨가제를 첨가하는 방법을 택하였고, 콘칼로리미터(ISO 5660-1)를 이용하여 열방출률 및 연기관련 값을 측정 비교하여 난연제 설계의 기초적인 정보를 제시하고자 한다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 재료

본 연구에 사용된 시험편은 리기다 소나무로서 시중에서 일반 건자재 용을 구입하였다. 이 시험목은 제재 작업 전 1 yr 동안 자연건조 되었다. 화학적 첨가제로서 PIPEABP, 1[15], PIPEABP $\text{Fe}^{2+}$ , 4[17], PIPEABP $\text{Cu}^{2+}$ , 5[17], PIPEABP $\text{Al}^{3+}$ , 2[16], PIPEABP $\text{Fe}^{3+}$ , 3[16]은 기 합성된 것을 사용하였다. 이들의 금속이온 함량은  $\text{Al}^{3+}$  (0.10 wt%),  $\text{Fe}^{3+}$  (14.09 wt%),  $\text{Fe}^{2+}$  (6.07 wt%),  $\text{Cu}^{2+}$  (6.44 wt%)였다. 또한  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ 의 표준환원 전위,  $E^\circ$ [20]는 각각 -1.66, +0.71, -0.44, +0.337 V로서,  $E^\circ$  값이 양의 값으로 크면 환원이 용이함을 의미하며, 또한 전기음성도도 크다는 것을 의미한다. 그리고 Table 1의 PIPEABP, PIPEABP $\text{Fe}^{2+}$ , PIPEABP $\text{Cu}^{2+}$ 로 처리된 시험편의 연소성은 기 보고된[21] 자료를 이용하였다.

기타 시약은 Samchun Pure Chemical Co., LTD에서 특급시약을 구입하여 정제 없이 그대로 사용하였다.

### 2.2. 메틸렌피페라지노메틸-비스-포스폰산 금속염 처리 방법

15 wt% 메틸렌피페라지노메틸-비스-포스폰산염 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 건조 시켜 측정 시험편으로 하였다. 첨가제의 농도는 모든 시험편에 대하여 15 wt%로 일정하게 조절하였다. 공시험편은 같은 목재를 증류수로 붓칠한 후 위와 같은 방법으로 건조시켜 비교 데이터로 이용하였다.

건조 후 시험편의 무게는 PIPEABP 1 (30.15 g), PIPEABP $\text{Al}^{3+}$  2 (30.70 g), PIPEABP $\text{Fe}^{3+}$  3 (31.16 g), PIPEABP $\text{Fe}^{2+}$  4 (30.20 g), PIPEABP $\text{Cu}^{2+}$  5 (30.44 g)이었다[16].

### 2.3. 콘칼로리미터 시험

연소특성 시험은 ISO 5660-1[13], ISO 5660-2[22]의 방법에 의해 듀얼 콘칼로리미터(dual cone calorimeter, Fire Testing Technology)를 이용하여 열유속(heat flux) 25 kW/m<sup>2</sup> 조건에서 수행하였다[12]. 사용한 시험편의 두께는 10 mm로서 크기는 100 mm × 100 mm ( $\pm 0.2$ )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)% 되도록 교정하고 배출유량을 (0.024 ± 0.002) m<sup>3</sup>/s로 설정하였다.

시험편은 단열제인 저밀도 유리섬유를 이용하여 높이를 조절하였

**Table 1. Combustive Properties of *Pinus Rigida* Specimens Painted with 15 wt% Methylene-piperazinomethyl-Bis-Phosphonic Acid ( $M^{n+}$ ) Solutions at 25 kW/m<sup>2</sup> External Heat Flux**

Samples	MLR <sup>a</sup> <sub>peak</sub> (g/s)/(s)	1st-HRR <sup>b</sup> <sub>peak</sub> (kW/m <sup>2</sup> )/(s)	2nd-HRR <sub>peak</sub> (kW/m <sup>2</sup> )/(s)	CO <sub>mean</sub> (kg/kg)	CO <sub>peak</sub> (g/s)/(s)	
PIPEABP	1	0.129/420	67.90/145, 99.09/210	187.56/430	0.0765	0.0042/675
PIPEABPAI <sup>3+</sup>	2	0.122/350	105.98/50	173.48/375	0.0553	0.0039/585
PIPEABPFe <sup>3+</sup>	3	0.127/330	127.69/80	160.43/330	0.0549	0.0046/485
PIPEABPFe <sup>2+</sup>	4	0.113/300	129.86/75	160.02/300	0.0613	0.0032/450
PIPEABPCu <sup>2+</sup>	5	0.104/290	115.88/55	145.35/310	0.0628	0.0036/465

Samples	CO <sub>2</sub> <sub>mean</sub> (kg/kg)	CO <sub>2</sub> <sub>peak</sub> (g/s)/(S)	TSRR <sup>c</sup> (m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )	1st-SPR <sup>d</sup> (m <sup>2</sup> /s)/(s)	2nd-SPR (m <sup>2</sup> /s)/(s)	
PIPEABP	1	1.84	0.1563/420	526.1	0.0124/130	0.0183/435
PIPEABPAI <sup>3+</sup>	2	1.84	0.1502/355	1048.4	0.0053/105	0.0161/375
PIPEABPFe <sup>3+</sup>	3	1.71	0.1433/325	341.8	0.0056/80	0.0100/350
PIPEABPFe <sup>2+</sup>	4	2.27	0.1331/295	224.4	0.0089/70	0.0167/345
PIPEABPCu <sup>2+</sup>	5	2.39	0.1105/285	315.6	0.0107/50	0.0117/315

<sup>a</sup>Peak mass loss rate; <sup>b</sup>peak heat release rate; <sup>c</sup>total smoke release rate; <sup>d</sup>smoke production rate

으며, 시편 홀더로의 열손실을 감소시키기 위하여 전도도가 낮은 고밀도 세라믹판 재료로 절연시켰다. 시편홀더는 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.

본 실험의 연기측정 시험법은 공기의 흐름이 있는 상태로써 대부분 시편을 외기에 노출시킨 상태에서 연소를 실시하므로 실제 화재와 유사한 특성을 조사할 수 있다는 장점이 있다. 연기 발생률의 측정 원리는 감쇠 계수 k로서 다음과 같이 정의된다.

$$k = \ln(I_0 / I) L^{-1} \quad (1)$$

여기에서 I : 감쇠된 빛 세기

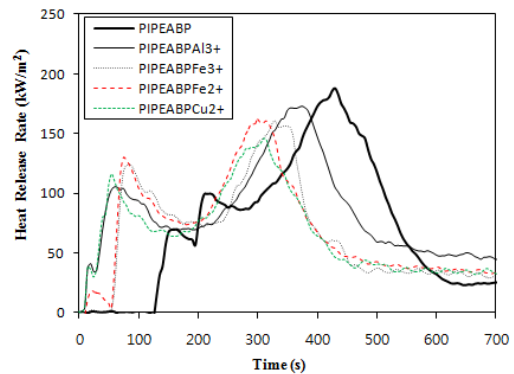
I<sub>0</sub> : 연기가 없을 때의 빛의 세기

L : 배기가 덕트를 횡단하는 광로의 길이

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 콘칼로리미터 시험

최대질량감소율(peak mass loss rate, PMLR)은 화재거동에 대하여 추가적인 정보를 준다[23]. Table 1에 나타난 리기다 소나무에 금속염 첨가제로 처리한 시험편에 대하여 MLR<sub>peak</sub>은 각각 PIPEABPMgAl<sup>3+</sup> 2 (0.122 g/s at 350 s), PIPEABPFe<sup>3+</sup> 3 (0.127 g/s at 330 s), PIPEABPFe<sup>2+</sup> 4 (0.113 g/s at 300 s), PIPEABPCu<sup>2+</sup> 5 (0.104 g/s at 290 s)로서 금속이온이 함유되지 않은 시험편 PIPEABP 1 (0.129 g/s at 420 s)에 비교하여 (1.6~19)% 낮았다. 이것은 금속이온 첨가제가 금속이온이 함유되지 않은 첨가제보다 목재에 쉽게 침투하여 난연작용이 나타나는 것으로 이해된다. 그러나 각 금속이온 첨가제로 처리한 시험편의 PMLR에 다르지는 시간이 단축되는 것은 금속이온 자체의 열전도성으



**Figure 1. Heat release rate curves of *pinus rigida* specimens painted with 15 wt% methylenepiperazinomethyl-bis-phosphonic acid ( $M^{n+}$ ) solutions at 25 kW/m<sup>2</sup> external heat flux.**

로 인한 것으로 이들의 난연성과 서로 충돌하는 것으로 생각된다. 이에 대하여 MLR ( $\dot{m}$ )은 다음과 같은 관계식으로 주어진다[24].

$$\dot{Q} \text{ (HRR)} = \dot{m} \cdot \Delta h_c \text{ 또는 } \dot{m} = \dot{Q} \text{ (HRR)} / \Delta h_c \quad (2)$$

여기에서  $\dot{Q}$  (kW) = HRR;  $\dot{m}$  (kg/s) = MLR;  $\Delta h_c$  (kJ/kg) = EHC으로 표시된다.

MLR은 HRR을 유효연소열(effective heat of combustion, EHC)로 나눈 값으로 표시된다.

Table 1 및 Figure 1의 초기 1st-HRR<sub>peak</sub>은 PIPEABPAI<sup>3+</sup> (105.98 kW/m<sup>2</sup> at 50 s), PIPEABPFe<sup>3+</sup> (127.69 kW/m<sup>2</sup> at 80 s), PIPEABPFe<sup>2+</sup> (129.86 kW/m<sup>2</sup> at 75 s), PIPEABPCu<sup>2+</sup> (115.88 kW/m<sup>2</sup> at 55 s)로서 금속이온이 함유되지 않은 시험편 PIPEABP (67.90 kW/m<sup>2</sup> at 145 s, 99.09 kW/m<sup>2</sup> at 210 s)에 비교하여 높았다. 그러나 2nd-HRR<sub>peak</sub>은 PIPEABPAI<sup>3+</sup> (173.48 kW/m<sup>2</sup> at 375 s), PIPEABPFe<sup>3+</sup> (160.67 kW/m<sup>2</sup> at 315 s), PIPEABPFe<sup>2+</sup> (162.02 kW/m<sup>2</sup> at 300 s), PIPEABPCu<sup>2+</sup> (145.35 kW/m<sup>2</sup> at 310 s)로서 금속이온이 함유되지 않은 시험편 PIPEABP (187.56 kW/m<sup>2</sup> at 430 s)에 비교하여 (7.5~22.5)% 낮았다. 이것은 연소초기에 금속이온의 열전도성으로 인하여 최대열방출률이

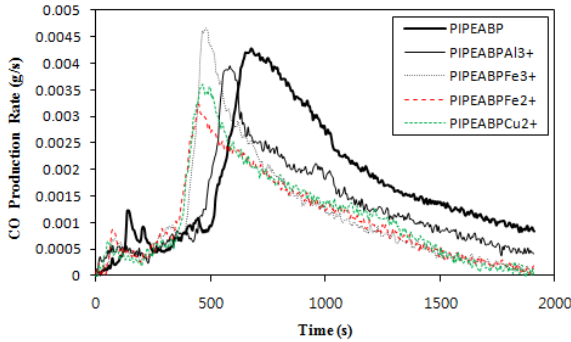


Figure 2. CO production rate curves of *pinus rigida* specimens painted with 15 wt% methylenepiperazinomethyl-bis-phosphonic acid ( $M^H+$ ) solutions at 25 kW/m<sup>2</sup> external heat flux.

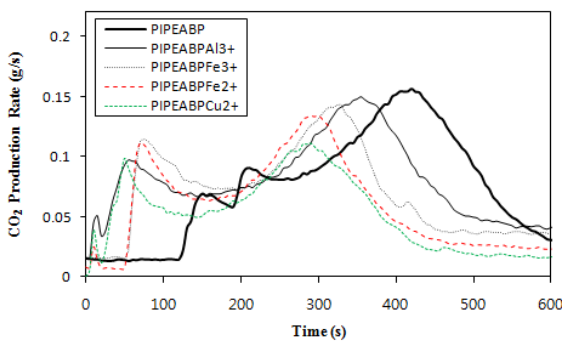


Figure 3. CO<sub>2</sub> production rate curves of *pinus rigida* specimens painted with 15 wt% methylenepiperazinomethyl-bis-phosphonic acid ( $M^H+$ ) solutions at 25 kW/m<sup>2</sup> external heat flux.

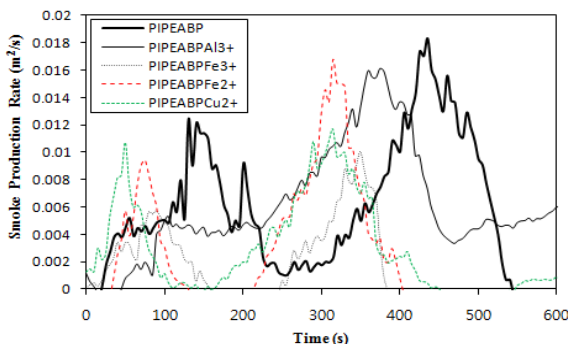


Figure 4. SPR curves of *pinus rigida* specimens painted with 15 wt% methylenepiperazinomethyl-bis-phosphonic acid ( $M^H+$ ) solutions at 25 kW/m<sup>2</sup> external heat flux.

높은 것으로 이해된다. 그러나 목재는 셀룰로오스 조직으로 구성되어 있어서 금속이온이 함유된 첨가제의 침투가 용이함으로 인하여 연소 억제 작용이 향상된 것으로 판단된다. 특히 PIPEABPCu<sup>2+</sup>로 처리된 시험편의 2nd-최대열방출률이 낮은 것은 Cu<sup>2+</sup>의 전기음성도[20] 및 높은 첨가제 함량에 의한 효과로 설명될 수 있다.

유효연소열(EHC)은 한 가지의 분해 형태를 갖는 균일한 시편의 연소시간 동안의 상수로서 이론적인 순연소열의 값보다 적다[23]. 한 가지 이상의 분해형태를 갖는 재료나 복합재료 또는 비균일한 재료의 유효연소열은 반드시 일정하지는 않다.

CO는 화염과 목재사이에서 휘발성물질의 불완전연소의 반응생성

물이다. 그러므로 휘발성 물질의 분해속도의 한 측정법인 열방출률이 증가하는 것은 CO 가스 수율의 증가가 동반된다[25]. Table 1에 나타난 바와 같이 리기다 소나무에 금속염 첨가제를 처리한 시험편에서 CO<sub>mean</sub> 발생량은 (0.0549~0.0628) kg/kg으로서 금속염이 함유되지 않은 난연제 처리 시험편의 CO<sub>mean</sub> 발생량(0.0765 kg/kg)에 비교하여 (18~28)% 낮게 나타났다. 이것은 시험편의 무기물 함량에 의한 연소 억제 효과로 인해 연기발생이 감소되는 것과 같은 맥락으로 이해된다 [26-28].

CO<sub>peak</sub>는 PIPEABP<sup>H+</sup> (0.0032 g/s~0.0039 g/s)으로서 금속이온이 함유되지 않은 시험편 PIPEABP (0.0042 g/s at 675 s)에 비하여 낮은 값을 나타내었다. 그러나 PIPEABPFe<sup>3+</sup>으로 처리한 시험편(0.0046 g/s)은 예외적으로 높았다. 이것은 Fe<sup>3+</sup>의 목재에 대한 침투성이 강하여 일부 불완전 연소효과를 나타내는 것으로 이해된다.

CO<sub>2 mean</sub> 발생량은 금속염 첨가로 처리한 시험편(4~5)에 대하여 (2.27~2.39) kg/kg으로서 금속염이 함유되지 않은 시험편(1)의 CO<sub>2 mean</sub> 발생량(1.84 kg/kg)에 비하여 비교적 높게 나타났다. 또 이에 반하여 Figure 3에서 CO<sub>2 peak</sub>는 PIPEABPAI<sup>3+</sup> 2 (0.1502 g/s at 355 s), PIPEABPFe<sup>3+</sup> 3 (0.1433 g/s at 325 s), PIPEABPFe<sup>2+</sup> 4 (0.1331 g/s at 295 s), PIPEABPCu<sup>2+</sup> 5 (0.1105 g/s at 285 s)로서 금속이온이 함유되지 않은 시험편 PIPEABP 1 (0.1563 g/s at 420 s)에 비하여 낮았다. 이것은 알킬렌디아미노알킬-비스-포스폰산 금속염에 의하여 열전도성 증가로 인하여 초기에 연소가 이루어지지만 연소억제 효과는 알킬렌디아미노알킬-비스-포스폰산보다 향상된 것으로 예상된다.

연기는 연소열과 더불어 건물화재에 있어서 심각한 위협이다. 연기 측정 시험방법은 일반적으로 연소 생성물을 투과하는 빛의 세기가 거리에 따라 지수함수적으로 감소한다는 Bouger의 실험을 기본원리로 한다[29]. 연기방출률에 대하여 Table 1에 나타난 바와 같이 금속염 난연제로 처리한 시험편(3~5)의 총연기방출률은 (224.4~341.8) m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>로 무처리한 시험편(1)의 총연기방출률 526.1 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>에 비하여 낮은 수치를 나타내는 것은 연소 시 감연작용의 효과가 있는 것으로 이해된다[26,27].

그러나 PIPEABPAI<sup>3+</sup> 2로 처리한 시험편의 총연기방출률(1084.4 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>)은 예외로 나타났다. 이에 대하여 Al<sup>3+</sup>을 함유한 시험편의 난연 효과는 존재하나 연기 억제력은 매우 빈약한 것으로 판단된다.

Figure 4는 시간에 따른 연기발생 속도(smoke production rate, SPR)를 나타내었다. SPR은 감쇠계수와 베기덕트에서 연기의 체적유량의 곱으로 계산된다. SPR 커브는 2개의 피크를 갖는다. 첫 번째 피크는 목재의 가열로부터 착화기간 동안에 일어난다. 그리고 두 번째 피크는 시험편의 모든 표면에 열파(thermal wave)가 시험편의 뒤쪽에서 반사됨으로써 시험편의 연소속도가 증가하는 후면효과(back effect)[30]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[31].

시험편의 착화 후 1st-SPR은 PIPEABPAI<sup>3+</sup> (0.0053 g/s at 105 s), PIPEABPFe<sup>3+</sup> (0.0053 g/s at 105 s), PIPEABPFe<sup>2+</sup> (0.0089 g/s at 70 s), PIPEABPCu<sup>2+</sup> (0.0107 g/s at 50 s)로 나타났다. 금속염이 함유되지 않은 시험편은 1st-SPR이 0.0124 g/s (at 130 s)로 비교적 높게 나타났으나 시간이 지연되어 나타났다. 또 2nd-SPR에 대하여 각각 PIPEABPAI<sup>3+</sup> (0.0161 g/s at 375 s), PIPEABPFe<sup>2+</sup> (0.0100 g/s at 350 s), PIPEABPCu<sup>2+</sup> (0.0117 g/s at 315 s)로 나타났다. 금속염 첨가제가 함유되지 않은 시험편(PIPEABP)은 0.0183 g/s (at 435 s)로 나타났다.

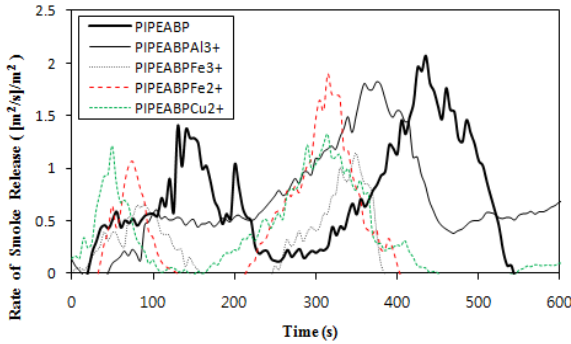


Figure 5. RSR curves of *pinus rigida* specimens painted with 15 wt% methylenepiperazinomethyl-bis-phosphonic acid ( $M^H$ ) solutions at 25  $\text{kW/m}^2$  external heat flux.

이것은 셀룰로오스로 구성된 목재 조직에 금속염 첨가제의 침투성과 열전도의 용이함에 의하여 연기발생속도가 (14~57)% 낮아졌으나, 시간이 경과함에 따라 연기발생 시간은 단축되었다. 이것은 금속염으로 처리한 시험편보다 무처리한 시험편의 표면에 숯의 생성이 용이함으로 인한 back effect가 우세한 것으로 판단된다.

또한 Figure 5에는 연소 시간에 따른 연기의 발생량을 실험에 사용된 시험편의 노출면적으로 나눈 값으로서 단위 면적당 연기발생속도(rate of smoke release, RSR)로 나타내었다. 이들은 앞서 설명된 시간에 따른 연기발생 속도와 유사한 경향을 나타내었다. 즉, 최대 RSR에 대하여 각각 PIPEABPAI<sup>3+</sup> (1.824 [ $\text{m}^2/\text{s}/\text{m}^2$  at 375 s), PIPEABPFe<sup>3+</sup> (1.142 [ $\text{m}^2/\text{s}/\text{m}^2$  at 350 s), PIPEABPFe<sup>2+</sup> (1.894 [ $\text{m}^2/\text{s}/\text{m}^2$  at 315 s), PIPEABPCu<sup>2+</sup> (1.326 [ $\text{m}^2/\text{s}/\text{m}^2$  at 315 s)로 나타났다. 금속염 첨가제가 함유되지 않은 시험편(PIPEABP)은 2.070 [ $\text{m}^2/\text{s}/\text{m}^2$  (at 435 s)로 비교적 높게 나타났다. 이것은 셀룰로오스로 구성된 목재 조직에 금속염 첨가제의 침투성과 열전도의 용이함에 의하여 연기발생속도가 비교적 낮았으나, 시간이 경과함에 따라 연기발생 시간은 단축되었다.

연기량은 빛 흡수에 의해 콘칼로리미터에서 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 냉각시키는 원인이 되며 불꽃 영역으로부터 불완전연소를 만드는 연기로 되어 탈출한다. 화학 합성물로 처리된 리기다 소나무의 연기 생성 거동은 열방출 영역에서 연기가 생성되었으며, 연기생성 속도는 열방출률이 높은 곳에서 초기 연기 생성 속도보다 증가하였다.

#### 4. 결 론

4종의 메틸렌피페라지노메틸-비스-포스포산염과 1종의 메틸렌피페라지노메틸-비스-포스포산으로 처리한 리기다 소나무 시험편의 연소특성에 관한 실험을 ISO 5660-1 표준에 의한 콘칼로리미터를 이용하여 수행하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 리기다 소나무에 금속염이 함유된 첨가제로 처리한 시험편에 대하여 MLR<sub>peak</sub>은 각각 PIPEABPAI<sup>3+</sup> 2 (0.122 g/s at 350 s), PIPEABPFe<sup>3+</sup> 3 (0.127 g/s at 330 s), PIPEABPFe<sup>2+</sup> 4 (0.113 g/s at 300 s), PIPEABPCu<sup>2+</sup> 5 (0.104 g/s at 290 s)로서 금속이온이 함유되지 않은 시험편, PIPEABP 1 (0.129 g/s at 420 s)에 비교하여 (1.6~19)% 낮았다. 이것은 금속이온을 포함한 첨가제가 셀룰로오스로 구성된 목재

조직에 쉽게 침투하여 연소억제 효과가 나타나는 것으로 이해된다.

2. 금속염이 함유된 시험편(PIPEABPM<sup>H</sup>)의 CO<sub>mean</sub> 발생량은 0.0549~0.0628 kg/kg으로서 금속염이 함유되지 않은 시험편(PIPEABP)의 CO<sub>mean</sub> 발생량(0.0765 kg/kg)과 비교하여 (18~28)% 낮게 나타났다.

3. 금속염이 함유된 첨가제로 처리한 시험편(PIPEABPM<sup>H</sup>)의 총연기방출률은 (224.4~484.0)  $\text{m}^2/\text{m}^2$ 로서 무처리한 시험편(PIPEABP)의 총연기방출률 526.1  $\text{m}^2/\text{m}^2$ 에 비하여 낮은 수치를 나타내었다. 이것은 알킬렌디아미노알킬-비스-포스포산 금속염의 감연작용에 의한 것으로 판단된다. 그러나 PIPEABPAI<sup>3+</sup>로 처리한 시험편(1048.4  $\text{m}^2/\text{m}^2$ )은 예외로 높게 나타났다. 이에 대하여 Al<sup>3+</sup>을 함유한 시험편은 난연효과는 존재하나 감연작용은 빈약한 것으로 판단된다.

4. 금속염이 함유된 첨가제로 처리한 시험편의 1, 2차 연기발생률(1st-SPR, 2nd-SPR)은 각각 PIPEABPAI<sup>3+</sup> (0.053  $\text{m}^2/\text{s}$  at 105 s, 0.0161  $\text{m}^2/\text{s}$  at 375 s), PIPEABPFe<sup>3+</sup> (0.0056  $\text{m}^2/\text{s}$  at 80 s, 0.0100  $\text{m}^2/\text{s}$  at 350 s), PIPEABPCuFe<sup>2+</sup> (0.0089  $\text{m}^2/\text{s}$  at 70 s, 0.0167  $\text{m}^2/\text{s}$  at 345 s), PIPEABPCu<sup>2+</sup> (0.0107  $\text{m}^2/\text{s}$  at 50 s, 0.0117  $\text{m}^2/\text{s}$  at 345 s)로 나타났다. 그러나 금속염 첨가제가 함유되지 않은 시험편(PIPEABP)은 0.0124 g/s (130 s), 0.0183  $\text{m}^2/\text{s}$  (at 315 s)로서 비교적 높게 나타났다. 이것은 금속염 첨가제의 목재에 대한 침투성과 열전도의 용이함에 의하여 초기에는 연기발생속도가 (14~57)% 낮았으나, 연소시간이 경과함에 따라 연기발생 시간이 단축되며 최대연기발생속도가 비교적 높게 상승하였다.

#### References

1. P. W. Lee and J. H. Kwon, Effects of the Treated Chemicals on Fire Retardancy of Fire Retardant Treated Particle Boards, *Mogjae-Gonghak*, **11**(5), 16-22 (1983).
2. T. S. Mcknight, The Hygroscopicity of Wood Treated With Fire-Retarding Compounds, Fore. Prod. Res. Branch, Dep. of Forestry, Canada. Report No. 190 (1962).
3. 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.*, **15**(12), 463-467 (1965).
4. I. S. Goldstein and W. A. Dreher, A. Non-Hygroscopic Fire Retardant Treatment for Wood, *Froe. Prod. J.*, **11**(5), 235-237 (1961).
5. R. Kozlowski and M. Hewig, 1st Int Conf. Progress in Flame Retardancy and Flammability Testing, Pozman, Poland, Institute of Natural Fibres (1995).
6. R. Stevens, S. E. Daan, R. Bezemer, and A. Kranenbarg, The Structure-Activity Relationship of Retardant Phosphorus Compounds in Wood, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**(4), 832-841 (2006).
7. 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.*, **15**(6), 888-893 (2009).
8. Y. J. Chung, Flame Retardancy of Veneers Treated by Ammonium Salts, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **18**(3), 251-255 (2007).
9. M. L. Hardy, Regulatory Status and Environmental Properties of Brominated Flame Retardants Undergoing Risk Assessment in the EU: DBDPO, OBDPO, PeBDPO and HBCD, *Polym. Degrad. Stab.*, **64**(3), 545-556 (1999).
10. Y. Tanaka, Epoxy Resin Chemistry and Technology, Marcel Dekker, New York (1988).

11. 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).
12. M. M. Hirschler, Thermal Decomposition and Chemical Composition, 239, ACS Symposium Series 797 (2001).
13. ISO 5660-1, Reaction-to-Fire Tests-Heat Release, Smoke Production and Mass Loss Rate-Part 1: Heat Release Rate (Cone Calorimeter Method), Geneva (2002).
14. Korean Patent, Organic Phosphorus-Nitrogen Compounds, Manufacturing Method and Compositions of Flame Retardants Containing Organic Phosphorus-Nitrogen Compounds, No. 10-2011-0034978 (2011).
15. Y. J. Chung and E. Jin, Synthesis of Alkylenediaminoalkyl-Bis-Phosphonic Acid Derivatives, *J. of Korean Oil Chemist's Soc.*, **30**(1), 1-8 (2013).
16. M. H. Park and Y. J. Chung, Combustive Properties of Pinus Resids Plates Painted with Alkylenediaminoalkyl-Bis-Phosphonic Acid ( $M^{2+}$ ), *Fire Sci. Eng.*, **28**(6), 28-34 (2014).
17. E. Jin and Y. J. Chung, Combustion Characteristics of *Pinus Rigida* Plates Painted with Alkylenediaminoalkyl-Bis-Phosphonic Acid ( $M^{2+}$ ), *Fire Sci. Eng.*, **27**(6), 70-76 (2013).
18. O. Grexa, E. Horvathova, O. Besinova, and P. Lehocky, Flame Retardant Treated Plywood, *Polym. Degrad. Stab.*, **64**(3), 529-533 (1999).
19. Cischem Com, Flame Retardants, Chischem. Com. CO., Ltd, (2009).
20. J. C. Kotz, P. M. Treichel, and G. C. Weaver, electron Transfer Reactions, Chemistry & Chemical Reactivity, Sixth Ed., Thomson Learning, Inc., Toronto, Canada (2006).
21. E. Jin and Y. J. Chung, Combustion Characteristics of Wood Specimens Treated with Methylenepiperazinomethyl-Bis-Phosphonic Acid ( $M^{n+}$ ), *Fire Sci. Eng.*, **28**(3), 55-61 (2014).
22. ISO 5660-2, Reaction-to-Fire Tests - Heat Release, Smoke Production and Mass Loss Rate-Part 2: Smoke Production Rate Heat (Dynamic Measurement), Geneva (2002).
23. V. Babrauskas, The SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, Fourth Ed., National Fire Protection Association, Massachusetts, U.S.A. (2008).
24. J. G. Quintire, Principles of Fire Behavior, Chap. 5, Cengage Learning, Delmar, U.S.A. (1998).
25. A. P. Mourituz, Z. Mathys, and A. G. Gibson, Heat Release of Polymer Composites in Fire, *Composites: Part A*, **38**(7), 1040-1054 (2005).
26. M. M. Hirschler, Reduction of smoke formation from and flammability of thermoplastic polymers by metal oxides, *Polymer*, **25**, 405-411 (1984).
27. J. Zhang, D. D. Jiang, and C. A. Wilkie, Thermal and flame properties of polyethylene and polypropylene nanocomposites based on an oligomerically-modified clay, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 298-304 (2006).
28. Y. J. Chung, H. M. Lim, E. Jin, and J. K. Oh, Combustion-retardation properties of low density polyethylene and ethylene vinyl acetate mixtures with magnesium hydroxide, *Appl. Chem. Eng.*, **22**, 439-443 (2011).
29. R. S. Berns, Billmeyer and Saltzman's Principles of Color Technology, Wiley Intersciences (2000).
30. M. J. Spearpoint and G. J. Quintiere, Predicting the Burning of Wood Using an Integral Model, *Combustion and Flame*, **123**, 308-325 (2000).
31. S. Ishihara, Smoke and Toxic Gases Produced During Fire, *Wood Resh. Tech. Notes*, **16**(5), 49-62 (1981).