

[Research Paper]

## 졸-겔법으로 제조된 방염제졸의 연기밀도 특성에 관한 연구

조경래 · 이춘하 · 김시국<sup>†</sup>

호서대학교 소방방재학과

### Study on the Smoke Density Characteristics of Flame Retardant Sol Manufactured by a Sol-gel Method

Kyeong-Rae Cho · Chun-Ha Lee · Si-Kuk Kim<sup>†</sup>

Department of Fire and Disaster Protection Engineering, Hoseo University

(Received April 7, 2017; Revised April 25, 2017; Accepted May 4, 2017)

#### 요 약

본 연구에서는 건축물 내에 사용되는 실내장식물의 가연성으로 인해 화재 시 발생하는 연기로 인한 인명피해를 사전에 예방하기 위해 무기물의 실리케이트와 유기물의 실란커플링제를 졸-겔법으로 합성하여 방염성을 부여할 수 있는 비할로겐 방식의 유-무기 하이브리드 방염제졸을 새롭게 제조하였다. 제조된 방염제졸의 성능확인을 위해 방염 성능기준에 의거한 연기밀도 측정기준인 ASTM E 662의 시험장치 및 절차에 따라 혼소모드 실험 및 불꽃모드 실험을 진행하여 성능을 확인하였다. 결과적으로 제조된 방염제졸은 기존의 방염제의 물성과 내열성을 높여 화재 시 연기발생량을 감소시킬 수 있기 때문에 향후 다양한 실내장식물에서도 확대적용 함으로써 연기에 의한 피해에 있어 긍정적인 효과를 발휘할 것으로 생각된다.

#### ABSTRACT

In this study, a non-halogen type organic-inorganic hybrid flame retardant sol, which can impart flame resistance to synthesize silicate of inorganic material and silane coupling agent of organic material by a sol-gel method, were newly manufactured. The addition of flame retardant will prevent loss of life in a fire because smoke from the flammability of interior finishing materials used as the construction materials poses a major danger. The smoke density measurement standard based on flame retardant performance standards, experiments were conducted according to the test equipment and procedures of ASTM E 662. The non-flaming mode experiment and the flaming mode experiment were conducted to confirm the performance of the manufactured flame retardant sol. As a result, the manufactured flame retardant sol improved the physical properties and heat resistance of existing flame retardants, and decreased the smoke production of the fire. Therefore, it may be possible to reduce the damage caused by smoke and expand the applications to various interior finishing materials.

**Keywords :** Flame Retardants Sol, Sol-gel Method, Smoke Density, Non-flaming Mode, Flaming Mode

#### 1. 서 론

국민안전처 국가화재정보센터의 화재통계자료<sup>(1)</sup>에 따르면 2016년도 화재로 인한 인명피해는 총 2,024명(사망자 306명, 부상자 1,718명)으로 사상원인별로 분석해보면, 화상으로 인한 사상자가 43.33%(877명)로 가장 높았고, 그 다음으로 연기 및 유독가스 흡입(흡입으로 인한 화상포함)으로 인한 사상자가 39.87%(807명)로 나타났다. 하지만 사망자만 단독으로 분석해보면 연기 및 유독가스 흡입(흡입으로 인한 화상포함)으로 인한 사망자가 61.11%(187명)로 가장 높은 비중을 차지하면서, 화재 시 발생하는 연기 및 연

기에 포함된 유독가스 등이 인간의 생명에 있어서 가장 위협적인 화재위험 요소임을 확인할 수 있다. 2003년 대구지하철화재, 2012년 부산서면노래방화재, 2014년 장성요양병원화재 및 고양종합버스터미널화재, 2015년 의정부아파트화재, 2017년 동탄메타폴리스화재 등은 화재 시 발생된 연기 및 유독가스로 인해 사상자가 많이 발생된 것을 간접적으로 보여주는 사례이다. 이로 인해 건축물들은 연기 및 유독가스의 다량 방출을 방지하기 위한 화재예방대책이 필요하지만, 실내의 화려함과 고급화를 추구하기 위해 다양한 실내장식물을 사용함으로써 화재위험성이 더욱 가속화되고 있다. 특히, 불특정 다수인들이 출입하는 다중이용업소

<sup>†</sup> Corresponding Author, E-Mail: [kimsikuk@hoseo.edu](mailto:kimsikuk@hoseo.edu), TEL: +82-41-540-5736, FAX: +82-41-540-5738

© 2017 Korean Institute of Fire Science & Engineering. All right reserved.

**Table 1.** Application Field

Item	Apply field
Mechanical and optical	Hard Coating, Fiber Reinforced Plastic Lens: High Refraction Lens, Glasses Lens Communication: Wave Guide, Optical Fibers, Micro Lenses Hologram: 3D Display, Memory
Heat	High Temperature Material, Thin Film and Coating for Infrared Reflection
Electromagnetism	LCD Spacers, LCD Substrate, LCD Color Filter
Chemistry, Somatology, Medicine	Catalyst (for Automobile, for Polymerization), Structure Control Synthesis, Filter, Separation Membrane, Artificial Bone and Implant
Surface	Anti-stain Coating, Anti-corrosive Coating, Paint, Coating for Architecture and Construction

의 경우 공간구획 및 실내 인테리어를 위해 합판 및 목재 등의 다양한 실내장식물 등을 다량 사용함으로써 화재 시 발열량 및 연기발생량이 증가되는 문제점이 나타나게 된다. 이러한 건축물에 사용되는 대부분의 실내장식물은 탄소(C), 수소(H), 산소(O)로 구성된 유기물질로 연소가 쉬운 문제점이 있으며, 다량의 연기 및 유독가스가 발생하여 화재로 인한 인명피해를 가중시키며, 피난 시 다량의 연기로 인한 시야확보의 저하로 피난실패가 나타날 가능성이 매우 높다<sup>(2)</sup>. 현재 이와 같은 문제점을 극복하기 위해 난연성 및 자기소화성을 부여한 방염처리 대상을 화재예방, 소방시설 설치유지 및 안전관리에 관한 법률 제12조(소방대상물의 방염 등)에 의거하여 규정하고 있으며, 방염처리 대상에 따라 방염 선처리 물품과 후처리 물품으로 대상물품을 분류하고 있다. 방염 선처리 물품은 제작 시 방염성능을 첨가하는 것으로 커튼, 침구류, 카펫, 벽지, 압막, 소파, 의자 등의 실내장식물이 해당되며, 방염 후처리 물품은 가공 후 현장에서 방염처리를 하는 것으로 합판 및 목재 등의 실내장식물이 해당된다. 하지만, 현재 방염처리용으로 사용하고 있는 방염제의 대부분은 가격이 저렴하고, 방염효과가 우수한 할로젠 화합물계의 방염제가 사용되고 있으나, 유독가스 및 독성가스를 발생시켜 환경오염 및 인명피해의 원인이 되는 문제점이 나타나고 있다<sup>(4,5)</sup>. 또한, 기존의 첨가형 방염제의 경우 주성분에 용해되지 않고, 침전이나 층 분리 현상의 문제점이 발생하고 있다. 이로 인해 향후 방염제의 개발 추세는 단순 방염성능의 부가만이 아닌 방염대상 재료와 용화도가 높고 환경과 인체에 무해한 비할로젠 방식의 방염제의 필요성이 증대되고 있다<sup>(6,7)</sup>.

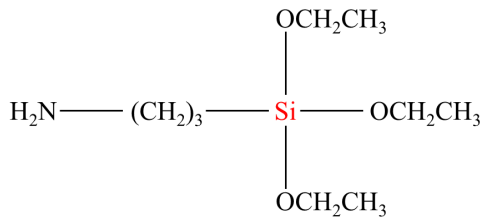
따라서 본 논문에서는 졸-겔법(sol-gel method)을 이용하여 기 연구된 방염제졸<sup>(3)</sup>의 성능을 개선시켜, 무기물질의 장점인 우수한 내열성을 가진 실리케이트용액(silicate solution; SS)과 내구성 및 부착성의 우수한 특성을 가지고 있는 실란화합물 중 하나인 아미노기(amino group; AG)의 실란커플링제(silane coupling agent; SCA)인 KBE-903을 이용하여, 방염제의 중요 성능인 내열성 및 내구성 등을 향상시킨 유기 하이브리드(hybrid) 방식의 방염코팅제졸을 새롭게 제조

하였다. 그 후 화재 시 인간의 생명에 가장 중요한 영향을 미치는 연기발생량의 저감을 확인하기 위해 건축물의 실내장식물로 많이 사용되고 있는 중밀도섬유판인 medium density fiberboard (MDF) 대상으로 실험시료를 제작한 후, 방염코팅제졸의 방염성능 측정을 위해 방염성능기준에 의거하여 방염물품의 연기밀도(density of smoke;  $D_s$ ) 측정 기준인 ASTM E 662의 시험장치 및 절차에 따라 실험을 진행하여 성능을 확인하였다.

## 2. 방염코팅제의 제조

졸-겔법을 이용하여 무기물인 금속 알콕사이드(alkoxide)와 유기물인 유기실란(organosilane)을 혼합하고 유-무기 성분 사이에 화학반응을 일으켜 화학적 균질성과 환경친화적인 물성을 지닌 하이브리드 재료는 70년대 초에 울다스(Yoldas)<sup>(8,9)</sup>에 의하여 저온합성법이 처음 제안되었다. 최근에는 하드코팅, 고굴절률코팅, 가스차단코팅, 적외선 반사용코팅, 오염방지코팅, 대전방지코팅, 김서림방지제 등 다양한 기능성 분야에서 활발한 연구가 진행되고 있으며, 기계적·광학적 처리, 열처리, 전자기처리, 화학·생체·의학 처리, 표면처리 등 Table 1과 같이 다양한 분야로 응용되고 있다. 또한, 졸-겔법으로 제조된 하이브리드 재료는 용액상 태에서 제조되어 용액에 다양한 실란화합물의 적용이 가능한 특징이 있다. 일반적으로 합성시에는 실리콘알콕사이드(silicon alkoxide)를 사용하며, 경우에 따라 변성실란, 티타늄, 지르코늄 등을 함유하는 킬레이트제(chelating agent)를 사용하고 있다<sup>(10,11)</sup>.

이 하이브리드형 바인더(binder)는 각종 기재에 따라 설계가 달라지며 각종 도포방법에 따라 배합도 달라지는데 이 부분은 노하우에 해당된다. 특히, 기능성 나노분말 분산액을 바인더와 혼합 및 결합시킬 때 여러 가지의 화학공정들이 가능하게 되고, 이로 인해 다양한 기능 및 물리적 성질이 나타나지만, 형성된 도포면이 건조과정 중 수축되어 크랙(crack)이 나타나는 등 개선의 소지가 많이 발생한다. 이러한 문제점을 개선하기 위해서는 실란커플링제(SCA)를



APTES (aminopropyltriethoxysilane)

Figure 1. The chemical structure of SCA.

일정크기의 나노입자를 가지고 있는 실리케이트(silicate)와 반응을 시켜 표면 부착성을 높여, 방염성능이 우수한 방염제로도 사용 가능할 것으로 판단된다. 즉, 기존 하이브리드형 바인더 제조공정에서 발생되었던 수축과 크랙 등의 결함은 졸-겔법을 통하여 환경친화적으로 개선가능하며, 방염성과 부착성을 향상시켜 내열성과 내구성이 우수한 방염제로 사용 가능할 것으로 생각된다<sup>(12)</sup>.

본 연구에서 방염성능이 우수한 비할로젠 방식의 방염제를 제조하기 위하여, 실란화합물과 반응할 수 있고 공업용으로 판매되고 있으며, 무기물질의 장점인 우수한 내열성을 가진 실리케이트용액(SS)을 사용하였다. 또한, 코팅용액의 관능기(functional group; FG)가 다양한 소재와의 강력한 접착력과 바인더로서의 방염성능을 나타내기 위한 실험을 진행하면서 코팅용액 합성 시에 나타나는 물성변화와 도포 후 도포면의 방염상태 변화가 실리케이트(silicate)의 량에 따라서 다르다는 것을 볼 수 있었다.

졸-겔법을 이용하여 코팅제를 합성하는 방법은 2가지 있으며 다음과 같다. 상온에서 우수한 반응성을 갖는 금속 알콕사이드 전구체를 이용하여 졸에서 겔로 반응시킨 후 균일한 무기 산화물을 얻는 방법과 콜로이드(colloid) 상태의 졸을 이용하여 반데르발스 힘에 의해 해고를 이용한 방법이 있다. 이 중 알콕사이드 전구체는 반응성이 좋으나 가격이 비싸다는 단점과 안정성이 떨어진다. 하지만 콜로이드 졸을 이용할 때에는 가격이 싼 원료를 사용하다는 장점이 있으나, 해고 시간이 오래 걸리는 단점이 있다<sup>(8)</sup>. 또한, 졸-겔법은 물과 촉매 양이 중요하다. 특히, 금속 알콕사이드로 졸-겔법을 이용할 시 물 양이 많아지면 내화화성이나 경도 등 물성이 떨어지므로 물 양을 최적화할 필요가 있으며, 촉매량이 많아질 경우 반응성은 빨라지나 용액의 안정성이 떨어져 겔화될 확률이 높고, 적으면 반응시간도 늦어지고 입자크기가 커지는 현상이 나타날 수 있기 때문에 다양한 조건의 최적화 실험이 필요하다. 촉매 종류는 산촉매와 염기촉매 두 종류로 나뉘는데 일반적인 산촉매는 염산이나 질산 등 산 종류이고, 염기촉매는 암모니아수, 수산화칼륨 등이 해당된다<sup>(13)</sup>.

Figure 1은 실험에 사용한 실란커플링제(SCA)로써 아미노기(AG)를 가지는 친수성 물질인 KBE-903을 사용하였고, 유기물인 중밀도섬유판(MDF)과 무기물인 실리케이트

Table 2. General Properties of SCA (KBE-903 APTES)

Chemical name	3-Aminopropyltriethoxysilane
CAS no.	919-30-2
EINECS no.	213-048-4
Empirical formula	C <sub>9</sub> H <sub>23</sub> NO <sub>3</sub> Si
Appearance	Colorless transparent liquid
Density (ρ 20, g/cm <sup>3</sup> )	0.9510±0.005
Refractive index (n <sub>25</sub> D)	1.4225±0.005
Purity	98%

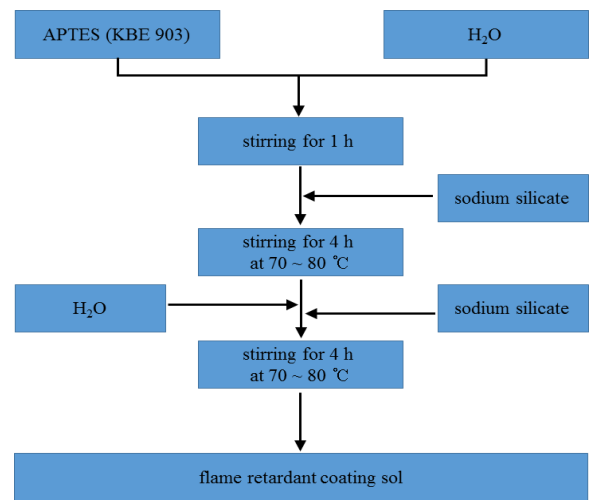


Figure 2. Manufacturing process of flame retardant coating sol.

(silicate)를 연결해주는 중간 매개체 역할을 한다. Table 2는 실란커플링제(SCA) KBM-903의 일반적인 속성을 나타낸 것이다<sup>(14)</sup>.

Figure 2는 방염효과를 나타내는 방염코팅제(이후; 방염제)의 제조공정을 나타낸 것이며, 방염제의 합성을 위한 물비 계산은 바인더의 기준을 정하고 기능성 물질을 나중에 계산하였다. 예를 들어 실란화합물을 기준으로 하였을 때 3개의 관능기가 있으므로 물이 3이 된다. 용매는 점도조절이나 안정성을 위해 적당한 양을 사용하고, 촉매는 너무 많은 양을 사용하면 안정성이 떨어지므로 최적화 비율을 찾아 진행하였다. 방염제의 합성방법은 물 34.5 g과 실란화합물 30.2 g을 넣은 후 상온에서 1시간 동안 교반시킨다. 그 후 1차적으로 실리케이트[mNa<sub>2</sub>O·nSiO<sub>2</sub>·(100-m-n)H<sub>2</sub>O, 여기서 m은 9.0~10.0, n은 28.0~30.0] 30.4 g을 첨가하고 온도를 70~80 °C로 승온 시키면서 4시간 동안 축합 반응시켰다. 2차적으로 물 47.6 g과 실리케이트 57.5 g 첨가하고 온도를 다시 70~80 °C로 하여 4시간 동안 축합 반응시키면 최종적으로 합성된 방염제질을 제조하였다.

Figure 3은 푸리에변환 적외선 분광광도계(Fourier transform infrared spectroscopy; FT-IR)를 이용하여 제조된 방염제질의 적외선 흡수 스펙트럼을 관찰한 결과를 나타낸

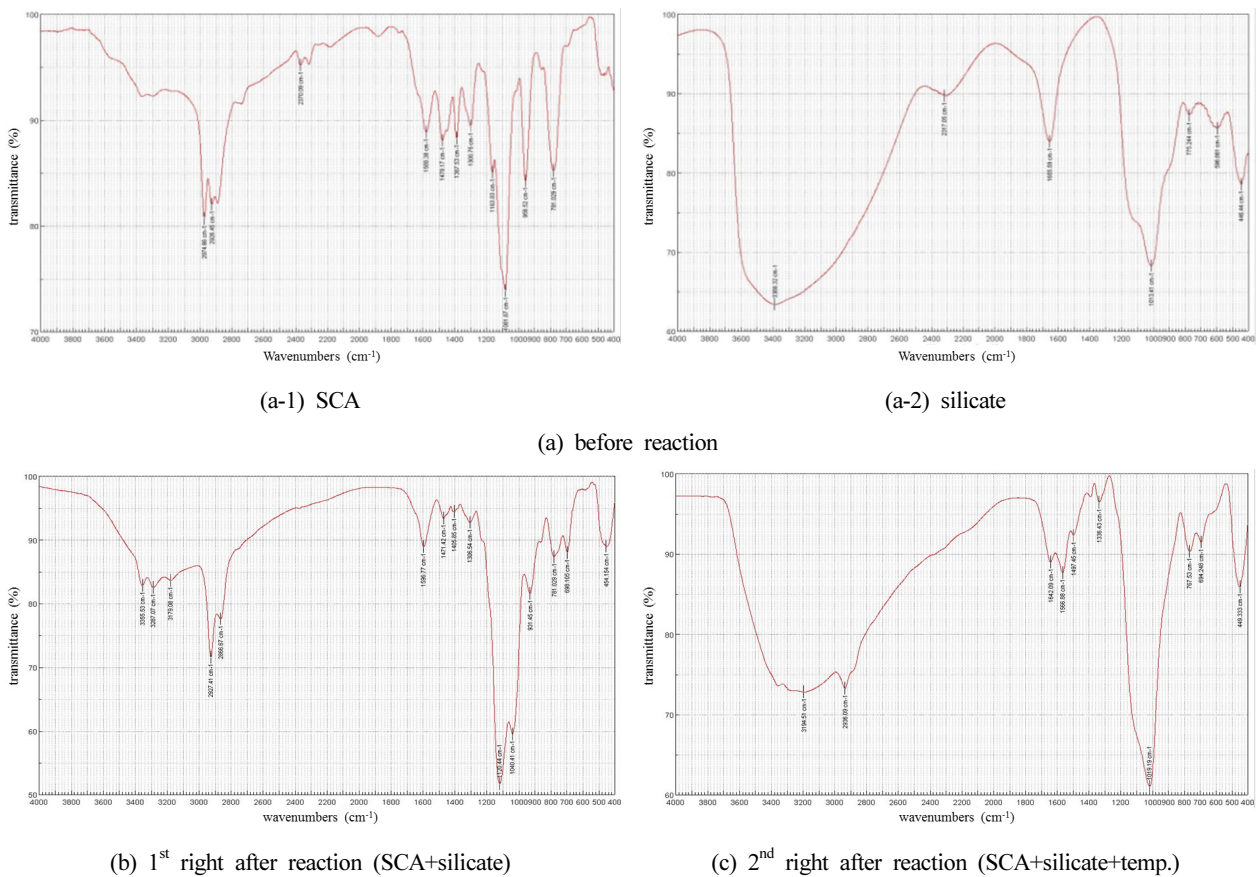


Figure 3. Results of FT-IR spectrum.

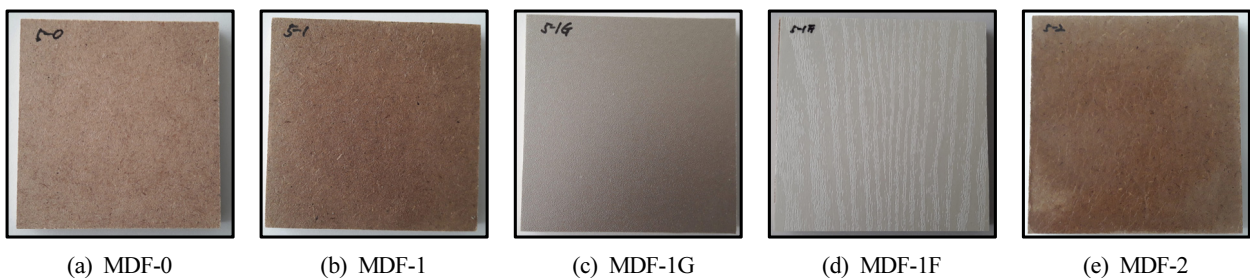


Figure 4. Experimental samples.

것이다. Figure 3(a)는 실란커플링제(SCA)와 실리케이트의 반응전 각각의 흡수 스펙트럼을, Figure 3(b)는 실리케이트를 일정량 첨가한 직후 실란커플링제(SCA)의 1차 흡수 스펙트럼을, Figure 3(c)는 70~80 °C의 온도로 4시간 동안 축합반응 후의 실란커플링제(SCA)의 2차 흡수 스펙트럼을 각각 나타낸 것이다. 가수분해 및 축합반응 후 SiOCH<sub>3</sub> peak가 1169.76 cm<sup>-1</sup>, 1100 cm<sup>-1</sup>에서 사라졌으며, SiOH peak가 3340 cm<sup>-1</sup>, 1080 cm<sup>-1</sup>에서 생성되었고, Si-O-Si peak가 1077 cm<sup>-1</sup>, 945 cm<sup>-1</sup>에서 생성되는 것을 관찰할 수 있으므로 위의 조건에서 실리카의 가수분해 및 축합반응이 진행된 것으로 나타났다.

### 3. 실험

#### 3.1 실험시료

줄-겔법에 의해 제조된 방염제질의 성능실험을 위하여 건축물의 실내장식물로 많이 사용되고 있는 중밀도섬유판인 MDF를 이용하여 다음과 같이 실험시료를 제작하였다. Figure 4는 실험시료를 나타낸 것으로 연기밀도 측정실험을 위하여 ASTM E 662 규격에 의해 가로 75 mm×세로 75 mm×두께 10 mm 크기로 각 시료별 10개씩 제작한 후 실험에 사용하였다. MDF-0 시료의 경우 MDF 표면에 아무런 처리를 하지 않았고, MDF-1 시료의 경우 제조된 방염제질을 MDF 표면에 1회 도포하였다. MDF-1G 시료의 경우



(a) appearance (b) internal

Figure 5. Smoke density chamber (ASTM E 662).

MDF-1 시료에 일반적으로 사용되는 일반 비방염 PVC필름을 아크릴계 접착제로 프라이머(primer) 처리하여 붙였고, MDF-1F 시료의 경우 MDF-1 시료에 일반적으로 사용되는 할로젠계 방염 PVC필름을 아크릴계 접착제로 프라이머 처리하여 붙였다. MDF-2 시료의 경우 제조된 방염제질을 도포 횟수에 따른 성능 차이를 추가적으로 관찰하기 위해 MDF 표면에 2회 도포하여 제작하였다.

### 3.2 연기밀도 측정실험

줄-겔법에 의해 제조된 방염제질의 성능실험은 방염성능기준<sup>(15)</sup>에 의거하여 방염물품의 연기밀도( $D_s$ ) 측정 기준

인 ASTM E 662(고체물질에서 발생하는 연기의 비광학밀도를 위한 표준시험방법)<sup>(16)</sup>의 시험장치 및 절차에 따라 진행하였다. Figure 5는 연기밀도 측정실험에 사용한 연기밀도시험기(NBS Smoke Density Chamber, Fire Testing Technology Ltd, UK)를 나타낸 것으로 밀폐된 챔버 내부에 실험시료를 복사가열기 전면에 수직으로 세워 장착한 후 혼소(non-flaming)모드와 불꽃(flaming)모드로 실험을 진행하였다. 혼소모드 실험의 경우 복사가열기를 이용하여  $25 \text{ kW/m}^2$ 의 복사열만 인가하였고, 불꽃모드 실험의 경우  $25 \text{ kW/m}^2$ 의 복사열 인가와 함께 설치된 버너를 이용하여 가스( $50 \text{ cm}^3/\text{min}$ )와 공기( $500 \text{ cm}^3/\text{min}$ )의 유량조절을 통해 길이 6.4 mm의 불꽃을 실험시료 하단에 인가하였다. 각 모드별 실험은 20분 동안 진행하였고, 연소시 발생하는 연기를 챔버 내부에 수직으로 설치된 광학장치를 이용하여 통과된 연기로 인한 빛의 강도(투과율)변화를 측정하고, 연속적으로 연기밀도를 ASTM E 662에서 규정하고 있는 식 (1)을 이용하여 산출하였다.

$$D_s = G[\log_{10}(100/T) + F], \quad G = V/(A \times L) \quad (1)$$

여기서,  $D_s$ 는 연기밀도,  $G$ 는 연소챔버형상,  $T$ 는 광선투과율[%],  $F$ 는 광선투과필터[사용시 "0", 미사용시 "1"],  $V$ 는 시험장치 챔버체적[m<sup>3</sup>],  $A$ 는 시편 노출면적[m<sup>2</sup>],  $L$ 은 광선투과 길이[m]를 의미한다.

식 (1)에 따라 광선투과필터를 사용하여  $F$ 는 0을 대입하였고, ASTM E 662의 규정에 따라 단일 연소챔버를 사용하

Table 3. Measurement Results of Smoke Density ( $D_s$ ) by Non-Flaming Mode

Experiment samples	$D_s$ (90 s)	$D_s$ (240 s)	$D_s$ (600 s)	$D_{sm}$
MDF-0	5.82	170.53	473.13	510.11
MDF-1	7.27	177.12	309.78	330.85
MDF-1G	16.19	250.00	412.78	472.34
MDF-1F	16.25	181.24	352.71	424.22
MDF-2	7.47	252.72	370.38	396.13

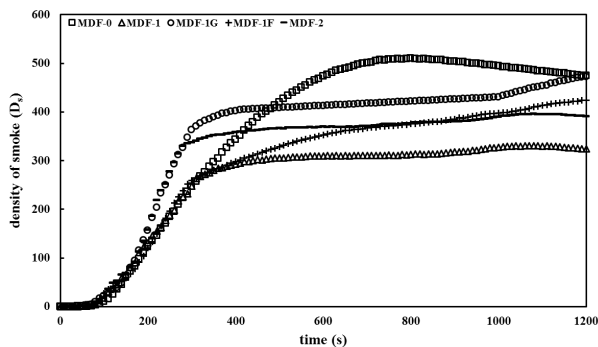


Figure 6. Result graph of non-flaming mode.

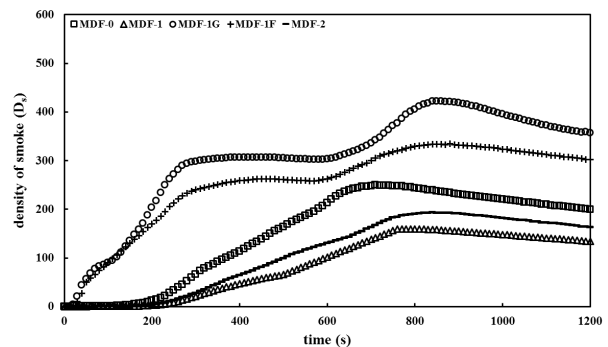


Figure 7. Result graph of flaming mode.

**Table 4.** Measurement Results of Smoke Density (Ds) by Flaming Mode

Experiment Samples	D <sub>s</sub> (90 s)	D <sub>s</sub> (240 s)	D <sub>s</sub> (600 s)	D <sub>sm</sub>
MDF-0	1.17	27.89	213.23	249.34
MDF-1	0.33	6.80	101.93	159.72
MDF-1G	85.82	262.61	303.41	422.30
MDF-1F	82.17	205.14	262.62	334.36
MDF-2	0.33	10.89	130.50	194.13

여 G의 값을 132로 적용하면, 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$D_s = 132 \log_{10} (100/T) \quad (2)$$

실험은 실험시작 후 90 s, 240 s, 600 s의 정적인 연기밀도(D<sub>s</sub>) 값과 실험동안 발생된 연기의 최대연기밀도(D<sub>sm</sub>) 값을 측정하였고, 각 모드별 실험시료를 대상으로 총 5회 실시한 후 평균값으로 결과를 나타내었다.

### 3.3 연기밀도 측정실험결과

Table 3과 Figure 6은 혼소모드 실험 시 발생된 연기밀도(D<sub>s</sub>)의 정적인 측정값과 유동적인 변화량을 그래프로 나타낸 것이다. 실험시작 90 s의 정적연기밀도는 표면에 아무처리도 하지 않은 MDF-0 시료가 5.82로 초기 연기발생량이 가장 적었고, MDF-1 시료 7.27, MDF-2 시료 7.47, MDF-1G 시료 16.19, MDF-1F 시료 16.25 순으로 나타났다. 실험시작 90 s부터 열분해가 활발히 진행되면서 모든 시료의 연기 발생량이 크게 증가되기 시작했고, 실험시작 240 s의 정적연기밀도는 MDF-0 시료 170.53, MDF-1 시료 177.12, MDF-1F 시료 181.24, MDF-1G 시료 250.00, MDF-2 시료 252.72 순으로 측정되었다. 실험시작 600 s의 정적연기밀도는 MDF-1 시료 309.78, MDF-1F 시료 352.71, MDF-2 시료 370.38, MDF-1G 시료 412.78, MDF-0 시료 473.13 순으로 측정되었다.

방염성능에서 가장 중요한 최대연기밀도(D<sub>sm</sub>)는 MDF-1 시료 330.85로 가장 낮게 측정되었고, MDF-2 시료 396.13, MDF-1F 시료 424.22, MDF-1G 시료 472.34, MDF-0 시료 510.11 순으로 측정되었다. 실험결과 복사열만 인가한 혼소모드 실험의 경우 방염제졸을 바르거나 일반필름과 방염필름을 붙인 표면보다 순수한 MDF 목재 자체표면이 상대적으로 열분해가 힘들기 때문에 초기 연기밀도가 낮게 측정되지만, 지속적인 복사열 축적과 함께 열분해가 활발히 진행되면서 연기발생량이 급격히 증가되어 600 s에서의 정적 연기밀도 및 최대연기밀도는 MDF-0 시료가 가장 높게 나타났다. 표준시료인 MDF-0 시료의 최대연기밀도를 기준으로 최대연기밀도(D<sub>sm</sub>) 감소율을 분석해 보면, MDF-1 시료 감소율 35.14%, MDF-2 시료 감소율 22.34%, MDF-1F 시료 감소율 16.84%, MDF-1G 시료 감소율 7.40% 순으로 나타났다. 결과적으로 제조된 방염제졸을 1회 도포한 MDF-1 시료가 최대연기밀도가 가장 적게 나타나 방염성능이 가장

우수한 것으로 나타났고, 2회 도포 했을 때 보다 1회 도포 했을 때 난연성이 더 크게 향상되는 것으로 측정되었다. 또한, 기존의 할로겐계 방염 PVC필름보다 성능이 크게 개선된 것을 확인할 수 있었으며, 방염제졸을 단독으로 사용했을 때 연기발생량이 크게 감소되면서 방염성능이 더욱 우수한 것으로 나타났다. 특히, 혼소모드 실험의 경우 제조된 방염제졸을 단독으로 사용한 MDF-1 및 MDF-2가 실험시료 중 유일하게 방염성능기준인 최대연기밀도 400 이하로 성능을 만족하는 것을 확인하였다.

Table 4와 Figure 7은 불꽃모드 실험 시 발생된 연기밀도(D<sub>s</sub>)의 정적인 측정값과 유동적인 변화량을 그래프로 나타낸 것이다. 실험시작 90 s의 정적연기밀도는 제조된 방염제졸을 MDF 표면에 1회와 2회 도포한 MDF-1 및 MDF-2 시료가 0.33으로 초기 연기발생량이 가장 적었고, MDF-0 시료 1.17, MDF-1F 시료 82.17, MDF-1G 시료 85.82 순으로 나타났다. 실험시작 240 s의 정적연기밀도는 MDF-1 시료 6.80, MDF-2 시료 10.89, MDF-1 시료 27.89, MDF-1F 시료 205.14, MDF-1G 시료 262.61 순으로 측정되었다. 실험시작 600 s의 정적연기밀도는 MDF-1 시료 101.93, MDF-2 시료 130.50, MDF-0 시료 213.23, MDF-1F 시료 262.62, MDF-1G 시료 303.41 순으로 측정되었다.

방염성능에서 가장 중요한 최대연기밀도(D<sub>sm</sub>)는 MDF-1 시료 159.72로 가장 낮게 측정되었고, MDF-2 시료 194.13, MDF-0 시료 249.34, MDF-1F 시료 334.36, MDF-1G 시료 422.30 순으로 측정되었다. 실험결과 복사열과 함께 불꽃을 인가한 불꽃모드 실험의 경우 전체적인 연기발생량이 혼소모드 실험보다 적게 나타나는 것을 확인할 수 있었으며, 이는 MDF 목재의 경우 불꽃에 의한 완전연소시가 혼소에 의한 불완전연소시 보다 발생하는 연기량이 상대적으로 적기 때문으로 판단된다. 또한, 혼소모드 실험의 경우 표면에 어떠한 처리도 하지 않은 MDF-0 시료의 연기발생량이 가장 많았지만, 불꽃모드 실험의 경우는 표준시료인 MDF-0 시료보다 최대연기밀도가 일반 비방염 PVC필름을 붙인 MDF-1G 시료의 경우 169.37%까지 증가되었고, 특히 할로겐계 방염 PVC필름을 붙인 MDF-1F 시료의 경우도 134.10% 증가되어, 오히려 할로겐계 방염 PVC필름이 연기발생량을 가중시키는 결과를 초래하였다. 즉, 불꽃모드 실험의 경우 할로겐계 방염 PVC필름을 붙인 MDF-1F 시료도 방염성능기준에 의거하여 최대연기밀도 400 이하로 성능

**Table 5.** Smoke Density (D<sub>s</sub>) Increment by Non-Flaming and Flaming Mode (Standard MDF-1)

Item	Non-Flaming Mode	Flaming Mode
MDF-0	+510.11	+249.34
Manufactured Flame Retardant Sol=(MDF-1)-(MDF-0)	-179.26	-89.62
Non-Flame Retardant PVC Film [G]=(MDF-1G)-(MDF-1)	+141.49	+262.58
Flame Retardant PVC Film [F]=(MDF-1F)-(MDF-1)	+93.37	+174.64
MDF-0G (Estimation)	651.30	511.92
MDF-0F (Estimation)	603.48	423.98

은 만족하지만, 방염 PVC필름에 의해 연기발생량이 증가되는 문제점이 나타났다. 반면, 제조된 방염제질을 1회 도포한 MDF-1 시료의 경우 표준시료인 MDF-0 시료보다 최대연기밀도가 35.94% 감소되어 가장 우수한 성능이 나타났으며, 제조된 방염제질을 2회 도포한 MDF-2 시료의 경우도 MDF-0 시료보다 최대연기밀도가 22.14% 감소되면서 방염성능이 우수해 지는 것을 확인할 수 있었고 혼소모드와 마찬가지로 제조된 방염제질을 1회 도포하는 것이 2회 도포했을 때보다 방염성능이 더 크게 향상되는 것으로 측정되었다.

이상과 같은 결과 제조된 방염제질의 경우 기존 할로겐계 방염 PVC필름보다 난연성이 매우 우수하며, 특히 최대 연기발생량이 방염 PVC필름에 의해 발생하는 연기량보다 1/2로 감소되어 전체적인 방염성능이 크게 개선된 것을 볼 수 있었다. 또한, 방염제질을 단독으로 사용했을 때 그 효과가 극대화 되는 것으로 나타났다. 화재 시 발생하는 연기는 인명피해에 있어 가장 큰 위험 요소이기 때문에 연기발생을 최소화 할 수 있는 비할로겐 방식의 방염제질의 필요성이 크게 증가 할 것으로 생각된다.

Table 5는 연기밀도 성능이 가장 우수한 MDF-1 시료를 기준으로 소재별 연기밀도 증가량을 추정한 것으로 방염제질의 도포 횟수에 따른 성능비교를 위해 사용한 MDF-2 시료는 분석에서 제외하였고, 추가적으로 본 실험에서 제외된 표준시료인 MDF-0 시료에 비방염 PVC필름을 붙인 MDF-0G 시료 및 MDF-0 시료에 방염 PVC필름을 붙인 MDF-0F 시료의 혼소모드 및 불꽃모드 실험의 연기밀도를 추정하였다. 혼소모드 실험의 경우 표준시료인 MDF-0 시료로 인해 발생하는 연기밀도는 +510.11, 제조된 방염제질로 인해 감소되는 연기밀도는 -179.26, 비방염 PVC필름 소재로 인해 발생하는 연기밀도는 +141.49, 방염 PVC필름 소재로 인해 발생하는 연기밀도는 +93.37로 추정되었다. 이에 따라 혼소모드 실험을 진행하지 않은 MDF-0G 시료의 연기밀도를 추정해 보면 651.30, MDF-0F 시료의 연기밀도를 추정해 보면 603.48로 추정할 수 있다. 불꽃모드 실험의 경우 표준시료인 MDF-0 시료로 인해 발생하는 연기밀도는 +249.34, 제조된 방염제질로 인해 감소되는 연기밀도는 -89.62, 비방염 PVC필름 소재로 인해 발생하는 연기밀도는 +262.58, 방염 PVC필름 소재로 인해 발생하는 연기밀도는

+174.64로 추정되었다. 이에 따라 불꽃모드 실험을 진행하지 않은 MDF-0G 시료의 연기밀도를 추정해 보면 511.92, MDF-0F 시료의 연기밀도를 추정해 보면 423.98로 추정할 수 있다.

이상과 같은 결과 개발된 방염제질은 단독으로 사용 시 가장 우수하나, 기존 비방염 PVC필름 및 방염 PVC필름과 같이 사용하여도 연기발생량을 줄일 수 있기 때문에 화재안전상 우수한 방염효과를 나타낼 수 있을 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 논문은 비할로겐 방식의 내열성 및 내구성이 향상된 유-무기 하이브리드 방염제질을 졸-겔법을 이용하여 새롭게 제조하고, 건축물의 실내장식물로 많이 사용되고 있는 중밀도섬유판인 MDF를 이용하여 실험시료를 제작하여, 방염성능기준에 의거한 연기밀도 측정기준인 ASTM E 662의 시험장치 및 절차에 따라 혼소모드 실험 및 불꽃모드 실험을 진행하여 성능을 확인해 본 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

첫째, 혼소모드 실험의 경우 최대연기밀도는 제조된 방염제질만 1회 도포한 MDF-1 시료가 330.85로 가장 낮게 측정되었고, 제조된 방염제질만 2회 도포한 MDF-2 시료가 396.13, MDF-1 시료에 할로겐계 방염 PVC 필름을 붙인 MDF-1F 시료가 424.22, MDF-1 시료에 비방염 PVC필름을 붙인 MDF-1G 시료가 472.34, MDF 표면에 아무런 처리를 하지 않은 MDF-0 시료 510.11 순으로 측정되었다. 결과적으로 제조된 방염제질을 단독으로 사용한 MDF-1 및 MDF-2가 실험시료 중 유일하게 방염성능기준인 최대연기밀도 400 이하로 성능을 만족하는 것을 확인할 수 있었다.

둘째, 불꽃모드 실험의 경우 최대연기밀도는 MDF-1 시료가 159.72로 가장 낮게 측정되었고, MDF-2 시료가 194.13, MDF-0 시료 249.34, MDF-1F 시료 334.36, MDF-1G 시료 422.30 순으로 측정되었으며, 전체적인 연기발생량이 불완전연소시의 혼소모드 실험보다 적게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 실험결과 MDF-1 시료 및 MDF-2 시료, MDF-1F 시료가 최대연기밀도 400 이하로 성능을 만족하였지만, 방염 PVC필름을 붙인 MDF-1F 시료의 경우 표준시료인 MDF-0보다 방염필름에 의해 연기발생량이 증가되

는 문제점이 나타났다.

셋째, 혼소모드 및 불꽃모드 실험에서 제조된 방염제율을 1회 도포한 MDF-1 시료가 최대연기밀도가 가장 적게 나타나 방염성능이 가장 우수한 것으로 나타났고, 2회 도포했을 때 보다 1회 도포했을 때 난연성이 더 크게 향상되는 것은 MDF 자체의 방염제율의 수분으로 인하여 내수성이 약하여, MDF 자체의 결집력이 약해진 결과로 발생한 것이라고 판단된다.

이상과 같은 결과 연기는 화재발생시 인명피해에 있어서 제일 큰 비중을 차지하므로 비할로겐 방식으로 내열성 및 내구성을 강화시킨, 유-무기 하이브리드 방염제율을 사용할 경우 혼소모드 실험방식이나, 불꽃모드 실험방식에서 본 실험에 사용한 시료 중 연기발생량이 가장 적게 나타나, 연기밀도에서 우수한 방염성능을 가지고 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 개발된 방염제율은 단독으로 사용 시 발연성에서 가장 우수하나, 기존 비방염 PVC 필름 및 방염 PVC 필름과 같이 사용하여도 연기발생량을 줄일 수 있기 때문에 향후 다양한 실내장식물에도 방염제의 확대적용으로 연기에 의한 피해감소에 있어 긍정적인 효과를 발휘할 것으로 보인다.

## References

1. Ministry of Public Safety and Security, "National Fire Information Center E-Fire Statistics" (2016).
2. Y. G. Park, "Toxicity Evaluation of Combustion Gases from the Interior Materials by NES 713", Korea Fire Service Association, Fire Protection Technology, No. 28, pp. 41-47 (2000).
3. K. R. Cho, S. E. Lee, C. H. Lee and S. K. Kim, "Study on the Excellent Heat Resistance Organic-Inorganic Hybrid Flame Retardant", Fire Science and Engineering, Vol. 30, No. 3, pp. 67-72 (2016).
4. J. Chae and S. C. Woo, "The Study on the Effectiveness Improvement of Fire Safety in Multiplex Available Premises", Korean Review of Crisis & Emergency Management, Vol. 6, No. 3, pp. 30-44 (2010).
5. J. M. Cha, S. H. Hyun, I. B. Kim and M. O. Yoon, "A Study on the Flame Retardant Performance of MDF Wood According to Flame Retardant Treatment Method", Fire Science and Engineering, Vol. 25, No. 6, pp. 146-155 (2011).
6. Y. J. Park, H. P. Lee, H. R. Kim, W. S. Lee, Y. S. Yang and M. L. Lee, "A Study on Combustion Gas Toxicity of Architecture Surface Material", Proceedings of 2011 Spring Annual Conference, Korean Institute of Fire Science & Engineering, pp. 441-446 (2011).
7. H. J. Kim and S. E. Lee, "An Experimental Study on the Effect of Flame Resistant Treated in Gosiwon Fires", Journal of The Korean Society of Hazard Mitigation, Vol. 14, No. 6, pp. 259-265 (2014).
8. B. E. Yoldas, "Hydrolysis of Aluminium Alkoxides and Bayerite Conversion", Journal of Applied Chemistry and Biotechnology, Vol. 23, Issue 11, pp. 803-809 (1973).
9. B. E. Yoldas, "Alumina Sol Preparation from Alkoxides", Ceram. Bull, Vol. 54, No. 3, pp. 289-290 (1975).
10. C. J. Brinker, G. W. Scherer, "SOL-GEL SCIENCE; The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", ACADEMIC PRESS, INC., San Diego, USA (1950).
11. K. C. Song, J. K. Park, H. U. Kang and S. H. Kim, "Synthesis of Hydrophilic Coating Solution for Polymer Substrate Using Glycidoxypropyltrimethoxysilane", Journal of Sol-Gel Science and Technology, Vol. 27, Issue 1, pp. 53-59 (2003).
12. J. K. Park, K. C. Song, H. U. Kang and S. H. Kim, "Preparation of Hydrophilic Coating Film Using GPS (Glycidoxypropyl Trimethoxysilane)", Korean Chemical Engineering Research (HWAHAK KONGHAK), Vol. 40, No. 6, pp. 735-740 (2002).
13. D. P. Kang, H. Y. Park, M. S. Ahn, I. H. Myung, T. J. Lee, J. H. Choi and H. J. Kim, "Properties of Sol-Gel Materials Synthesized from Colloidal Silica and Alkoxy Silanes", Polymer Korea, Vol. 29, Issue 3, pp. 242-247 (2005).
14. Shin-Etsu Chemical Co., Ltd., "Shin-Etsu Silicone; Silane Coupling Agents", Tyokyo, Japan (2010).
15. Ministry of Public Safety and Security (No. 2016-138), "Flame Retardant Performance Standard" (2016).
16. ASTM E 662, "Standard Test method for Specific Optical Density of Smoke Generated by Solid Materials" (2009).