

[Research Paper]

유-무기 하이브리드 방염제의 성능특성에 관한 연구

조경래 · 김시국[†]

호서대학교 소방방재학과

Study on the Performance Characteristics of Organic-Inorganic Hybrid Flame Retardants

Kyeong-Rae Cho · Si-Kuk Kim[†]

Department of Fire and Disaster Protection Engineering, Hoseo University

(Received August 7, 2017; Revised August 21, 2017; Accepted August 21, 2017)

요 약

본 논문은 유-무기 하이브리드 방염제의 성능특성에 관한 연구로서 건축물의 실내장식물로 많이 사용되고 있는 MDF 합판을 이용하여 유-무기 하이브리드 방염제 처리 유·무에 따른 실험시료를 제작하였다. 그 후 45° 연소시험기를 이용한 방염성능 측정실험과 콘칼로미터를 이용한 연소특성 측정실험을 진행을 진행하여 유-무기 하이브리드 방염제의 성능특성을 확인하였다. 실험결과 유-무기 하이브리드 방염제의 경우 무기물 및 유기물의 장점 모두 가지고 있어 내열성 및 내구성, 부착성이 크게 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 연소가스 발생량의 저감효과와 연기 발생의 감연효과 등 방염성능이 우수하게 나타났다.

ABSTRACT

The present paper is a study on the performance characteristics of organic-inorganic hybrid flame retardants. MDF plywood has been used, that are being used for the interior decoration of building structures, to make the samples for experiment according to the existing or non-existing treatment of organic-inorganic hybrid flame retardants. Later, the experiment on the measurement of flame retardant performance using a 45° flammability tester and the experiment on the measurement of combustion characteristic using a cone calorimeter have been proceeded to confirm the performance characteristic of organic-inorganic hybrid flame retardants. From the result of experiments, it has been confirmed that both organic-inorganic hybrid flame retardants have merits of inorganic and organic substances, and that heat resistance, durability and adhesiveness have been largely improved. The performance on the flame retardant has also appeared with excellent effect such as the reduced generation of combustion gas and the decreased generation of smoke.

Keywords : Organic-inorganic Hybrid Flame Retardants, Performance Characteristics, Heat Resistance, Durability, Adhesiveness

1. 서 론

방염이란 화재위험성이 높은 유기물질(Organic matter)에 방염액, 방염도료, 방염물질 등의 방염제를 처리하여 화염 착화를 지연시키기 위해 물리·화학적으로 난연성 및 자기 소화성을 부여한 것으로 화재로 인한 인명피해를 최소화 시키는데 주목적이 있다.⁽¹⁻³⁾ 현재 방염제의 대부분은 가격이 저렴하고 방염효과가 우수한 할로겐 화합물인 브롬계 방염제(유기계)를 사용하고 있다. 브롬계 방염제는 다양한 물질에 적용할 수 있고, 소량으로도 높은 방염효과가 나타나, 가격 대비 성능 면에서 현재 근접할 수 있는 방염제가

없지만, 유럽국가에서는 할로겐계 화합물을 환경규제 물질로서 규정하여 점차 적용범위를 확대하고 있다. 브롬화합물의 경우도 연소 시 부수적으로 다이옥신(Dioxine)을 유발할 수 있기 때문에 유독성문제 및 분해 시 그을음과 연기 발생의 문제가 나타나 비할로겐 방식의 대체물질 개발의 필요성이 증대되고 있는 추세이다. 이로 인해 현재 인계 방염제가 저독성 및 고성능의 두 가지 측면을 만족시켜 할로겐계 방염제의 대체품으로 각광받고 있다. 하지만 인계 방염제의 경우 원료 및 방염제를 가공하기 위한 처리비용의 고가 및 백화현상 그리고 연기발생량 증대의 문제점이 나타나고 있다.⁽⁴⁾ 반면, 무기계 방염제의 경우 무기물질

[†] Corresponding Author, E-Mail: kimsikuk@hoseo.edu, TEL: +82-41-540-5736, FAX: +82-41-540-5738

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



Figure 1. Experimental samples.

(Inorganic matter)의 장점인 우수한 내열성을 가지고 있으며, 저발연성 및 저독성으로 환경친화적인 방염제이지만, 다량의 충전제 및 많은 양을 사용해야 되는 단점과 부착성 문제, 특히 수분증발로 인한 균열(Crack) 문제가 대두되어 우수한 장점에 비해 실용성이 떨어지고 있는 실정이다. 또한, 기존 유기계 및 무기계 방염제 대부분은 첨가형 방염제로 주성분에 용해되지 않고 방염성분의 침전이나 층 분리 현상 등 합성 시 균질도 문제가 발생되고 있다.^(4,6) 최근 방염제의 연구동향은 환경친화적인 비할로겐 방식으로 저발연성을 구현할 수 있고, 우수한 내열성 및 다기능을 구비하고, 가공성이 우수하며, 무기재료에 접근할 수 있는 고난연성 방염제를 요구하고 있다. 국내에서도 할로겐계 방염제를 대체하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있지만, 대부분 인계 난연제를 이용한 연구가 주를 이루고 있다. 반면, 무기계 방염제의 경우 환경친화적으로 고난연성을 실현할 수 있는 큰 장점을 가지고 있음에도 불구하고 균열문제로 실용성이 떨어져 현재까지 연구가 미비하며, 무기계 방염제 대부분은 현재 수입에 의존하고 있는 실정이다. 이에 본 연구에서는 현재까지 연구가 미비한 무기물질을 이용한 고난연성 방염제에 대한 기초연구로서 기존 무기계 방염제의 단점인 균열 및 부착성 문제를 침투성 및 부착성이 우수한 유기물을 바인더(Binder)로 결합함으로써 균열발생을 최소화하고, 기존 첨가형 방염제의 균질도 문제를 해결할 수 있도록 유기물과 무기물의 장점을 합성시킨 유-무기 하이브리드(Hybrid) 방염제에 대한 성능연구를 진행하고자 한다.

따라서 본 논문에서는 유-무기 하이브리드 방염제의 성능특성을 연구하기 위해 건축물의 실내장식물로 많이 사용되고 있는 Medium Density Fiberboard (MDF) 합판을 이용하여 유-무기 하이브리드 방염제 처리 유·무에 따른 실험시료를 제작하고, 45° 연소시험기를 이용한 방염성능 측정실험과 콘칼로미터를 이용한 연소특성 측정실험을 진행을 진행하여 유-무기 하이브리드 방염제의 성능특성을 확인하였다.

2. 유-무기 하이브리드 방염제

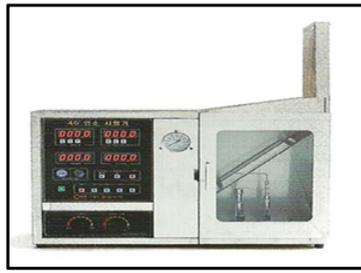
본 연구에 사용된 유-무기 하이브리드 방염제는 기존 연

구를 통해 개발된 방염제⁽⁶⁾로써 가격이 저렴하여 공업용으로 판매되고 있고 내열성이 우수한 무기물질인 소디움실리케이트(Sodium silicate; 물유리)용액과 내구성 및 부착성이 우수한 유기물질인 아미노실란화합물(Aminosilane coupling agent)을 졸-겔법(Sol-gel method)으로 합성시킨 비할로겐 방식의 유-무기 하이브리드 방염제이다. 일반적으로 고온도로의 바인더로 흔히 쓰이는 무기질의 실리케이트는 고온으로 상승할수록 클러스터(Cluster) 발생으로 인해 입자끼리 엉성하게 얽혀서 쉽게 균열이 발생하고, 수분이 증발하면 미세균열의 문제가 발생되어 사용할 수 없는 문제가 나타나지만, 친수성 및 내구성이 우수한 아미노실란화합물을 바인더로 결합함으로써 공간내부에 존재하는 수분이 빠져나가도 치밀한 Si-O-Si 3차원 망상구조(network structure)를 이루게 되어 균열을 최소화 할 수 있는 특징이 있다. 즉, 기존 무기계 방염제는 수분 증발시 균열이 발생하는 심각한 문제가 나타났지만, 유-무기 하이브리드 방염제는 실란화합물이 바인더 역할을 해서 무기물인 실리케이트를 단단하게 잡고 있어 균열 문제를 크게 개선시킬 수 있는 특징이 있다. 유-무기 하이브리드 방염제의 방염효과는 방염제 표면에 무기물인 SiO₂가 코팅되어 산소 및 열 차단을 통해 열분해를 억제시켜 내열성 및 난연성을 극대화시키고, 실란화합물의 강한 접착성으로 인해 균열방지, 내구성 및 부착성 등을 향상시키게 된다.

3. 실험

3.1 실험시료

건축물 내의 공간구획 및 실내장식물로 많이 사용되고 있는 MDF 합판을 이용하여 실험시료를 제작하였다. 실험시료의 경우 MDF 합판에 유-무기 하이브리드 방염제(이하; 하이브리드 방염제)의 처리 유·무에 따른 성능특성을 분석하기 위해 비치리 시편과 하이브리드 방염제를 처리한 시편으로 분류하였다. Figure 1은 실험시료의 사진을 나타낸 것으로 M-U 시료의 경우 MDF 합판 표면에 아무런 처리를 하지 않은 공시편 그대로 사용하였고, M-F 시료의 경우 하이브리드 방염제를 MDF 합판 표면에 1회 도포하였



(a) 45° flammability tester



(b) combustion gas analyzer

(c) H₂S gas detector**Figure 2.** Experimental equipments.

다. 실험시료의 크기는 45° 연소시험기를 이용한 방염성능 측정실험의 경우 방염성능기준에 의거하여 가로 290 mm×세로 190 mm×두께 10 mm의 크기로 제작, 콘칼로리미터를 이용한 연소특성 측정실험의 경우 시험규격에 의해 가로 100 mm×세로 100 mm×두께 10 mm 크기로 제작하여 사용하였다.

3.2 실험방법

3.2.1 45° 연소시험기를 이용한 방염성능 측정실험

Figure 2는 하이브리드 방염제의 성능특성 중 방염성능 측정을 위해 사용한 실험장비를 나타낸 것이다. Figure 2(a)는 45° 연소시험기를 나타낸 것으로 45° 연소시험기를 이용하여 MDF 합판의 방염성능기준⁽⁷⁾인 잔염시간(After Flame Time; AFT) 10 s 이내, 잔신시간(After Glow Time; AGT) 30 s 이내, 탄화길이(Carbonization Length; CL) 20 cm 이내, 탄화면적(Carbonization Area; CA) 50 cm² 이내의 성능기준에 적합하지 측정하였다. 실험 전 모든 실험시료는 40±2 °C의 항온건조기 안에서 24시간 건조한 후 데시케이터 안에서 2시간 동안 보관하여 실험에 사용하였다. 실험 방법은 45° 연소시험기 내의 시험체 받침틀에 실험시료를 장착 후 버너 불꽃길이가 65 mm가 되도록 한 후, 불꽃 끝이 실험시료 중앙하단에 접하도록 하였다. 가열시간은 2 min 동안 진행하였고, 가열시간 중에 착염 될 경우 착염 후 2 s 후에 버너를 제거하였다.

추가적으로 하이브리드 방염제를 처리한 MDF 합판의 연소가스 감소량을 측정하고자 45° 연소시험기 상단 연기 배출구 부분에 연기포집구를 만들어 Figure 2(b)의 연소가스분석기(Wholer A 550L, WOHLER Co., USA) 및 Figure 2(c)의 황화수소 가스감지기(GASTiger 2000, WANDI Co., China)를 설치하여 실험 시 발생하는 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO₂), 일산화질소(NO), 이산화질소(NO₂), 황화수소(H₂S)의 농도를 측정하였다. 이때, 실험의 재현성 및 신뢰성을 위해 45° 연소시험과 동일하게 2 min 간 진행한 후 잔염시간 및 잔신시간을 배제한 상태에서, 문을 밀폐한 상태 그대로 1 min 간 추가적으로 데이터를 측정하여 총 3 min 동안 발생하는 연소가스의 발생량을 측정하였다. 모든 실험

**Figure 3.** Dual cone calorimeter.

험은 재현성 및 신뢰성을 위해 3회 실시 후 평균값으로 나타내었다.

3.2.2 콘칼로리미터를 이용한 연소특성 측정실험

Figure 3은 하이브리드 방염제의 성능특성 중 연소특성 측정을 위해 사용한 콘칼로리미터(Dual cone calorimeter, Fire Testing Technology Co., UK)를 나타낸 것이다. 연소특성 측정실험은 KS F ISO 5660-1 (제1부: 열방출률 콘칼로리미터법)⁽⁸⁾ 및 KS F ISO 5660-2 (제2부: 연기발생률 동적 측정)⁽⁹⁾의 방법에 의해 진행하였다. 실험 전 모든 실험시료는 온도 23±2 °C, 습도 50±5%에서 향량이 될 때 까지 유지한 다음, 알루미늄호일로 실험시료의 비노출면을 감싼 후 실험을 진행하였다. 실험은 복사열유속(Radiation heat flux) 50 kW/m²를 노출된 시편에 인가하여 지속적인 불꽃연소가 시작된 때부터 30 min 경과 후 종료하였고, 추가로 2 min 간의 데이터 수집시간을 부여하여 총 32 min (1920 s) 동안 진행하였다.^(8,9) 이때, 연소특성은 열과 관련된 데이터인 착화시간(Time To Ignition; TTI), 열방출률(Heat Release Rate; HRR), 총방출열량(Total Heat Release; THR), 질량감소율(Mass Loss Rate; MLR)을 측정하였고, 연기와 관련된 데이터인 일산화탄소(CO) 및 이산화탄소(CO₂) 발생량, 총연기방출률(Total Smoke Release; TSR), 연기발생속도(Smoke Production Rate; SPR)를 측정하였다. 그리고 추가적으로 화재위험성을 판단할 수 있는 화재성능지수(Fire Performance Index; FPI)와 화재성장지수(Fire Growth Index; FGI)를 구하였

Table 1. Measurement Results of AFT, AGT, CL and CA

Experiment Samples	After Flame Time	After Glow Time	Carbonization Length	Carbonization Area
M-U	9 s	0 s	12.94 cm	104.58 cm ²
M-F	0 s	0 s	5.8 cm	16.0 cm ²

Table 2. Maximum Production Rate of Combustion Gas

Experiment Samples	CO _{max}	CO _{2max}	NO _{max}	NO _{2max}	H ₂ S _{max}
M-U	2,179 ppm	15,000 ppm	71 ppm	75 ppm	1.5 ppm
M-F	1,651 ppm	9,000 ppm	59 ppm	62 ppm	1.1 ppm

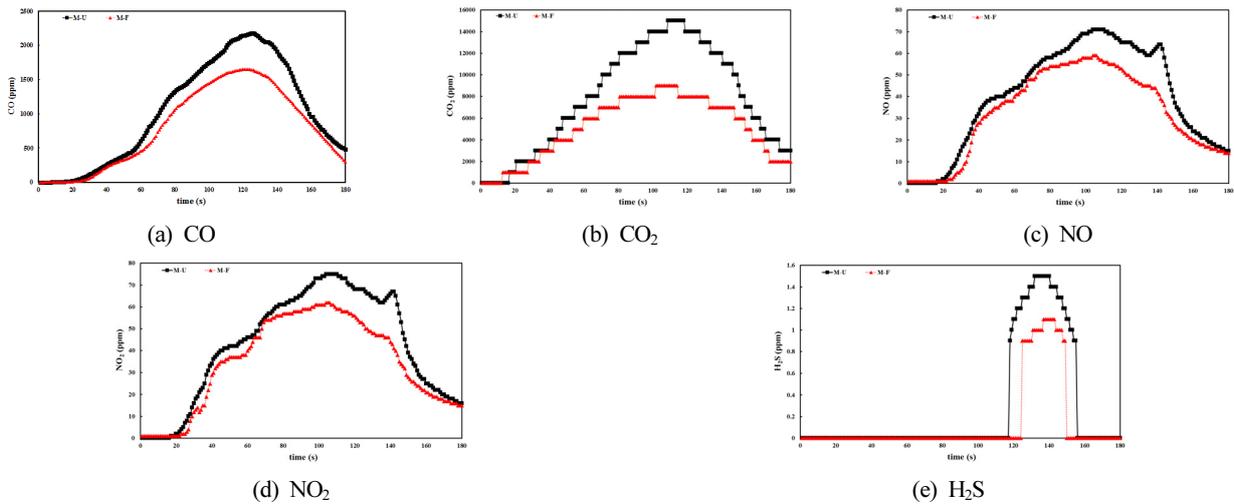


Figure 4. Production rate graph of combustion gas.

다.⁽¹⁰⁻¹²⁾ 모든 실험은 재현성 및 신뢰성을 위해 3회 실시 후 평균값으로 나타내었다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1 45° 연소시험기를 이용한 방염성능 측정실험결과

Table 1은 45° 연소시험기를 이용한 방염성능 측정실험의 결과를 나타낸 것이다. 잔염시간(AFT)의 경우 비치리 시편인 M-U 시료 9 s, 하이브리드 방염제를 처리한 M-F 시료 0 s로 측정되어 모두 방염성능기준을 만족하는 것으로 나타났지만, 하이브리드 방염제를 처리한 경우 무기질 바인더의 코팅으로 인해 비치리 시편보다 내열성이 크게 향상되어 버너불꽃의 제거와 동시에 불꽃이 즉시 소멸되는 것을 볼 수 있었다. 잔신시간(AGT)의 경우 M-U 시료 및 M-F 시료 모두 0 s로 측정되었는데, 이는 본 연구에 사용된 공시편인 MDF 합판의 경우 고온에서 해섬하여 얻은 목섬유(Wood fiber)를 합성수지 접착제로 결합시켜 성형 및 열압하여 제조되었기 때문에 내부조직 밀도가 상대적으로 높아 일정 수준이상의 내열성을 지니고 있기 때문에 잔염시간 후에 나타나는 잔신시간이 발생되지 않아, 공시편인 MDF 합판이 방염성능기준을 자체적으로 만족하고 있는

것으로 생각된다. 탄화길이(CL)의 경우 M-U 시료 12.94 cm, M-F 시료 5.8 cm로 측정되어 방염성능기준을 모두 만족하는 것으로 나타났지만, 하이브리드 방염제를 처리한 M-F 시료가 내열성 증가로 인해 비치리 시편인 M-U 시료보다 탄화길이에서 55.2% 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 탄화면적(CA)의 경우 M-U 시료 104.58 cm²로 측정되어 방염성능기준인 50 cm²를 초과하는 것으로 나타났다. 반면, M-F 시료는 16.0 cm²로 측정되어 방염성능을 만족하고 있으며, 비치리 시편인 M-U와 비교했을 때 하이브리드 방염제를 처리한 M-F 시료가 탄화면적에서 84.7% 감소되어 내열성이 크게 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

이상과 같은 결과 하이브리드 방염제를 처리한 MDF 합판의 경우 무기물인 SiO₂가 표면에 코팅되어 산소 및 열 차단을 통해 열분해를 억제시켜 내열성을 극대화시키고, 유기물인 실란화합물의 강한 접착성으로 인해 무기물의 단점인 표면균열을 최소화시킴과 동시에 내구성 및 부착성을 향상시켜 전체적인 난연성이 크게 증가된 것으로 생각된다.

Table 2는 하이브리드 방염제를 처리한 MDF 합판의 연소가스 감소량을 측정하기 위해 45° 연소시험기를 이용한 방염성능 측정실험동안 발생한 연소가스의 최대 발생량을 나타낸 것이다. CO_{max}의 경우 M-U 시료 2,179 ppm, M-F 시

Table 3. Measurement Results of TTI, HRR, THR and MLR

Experiment Samples	TTI (Time to Ignition)	HRR (Heat Release Rate)		THR (Total Heat Release)	MLR (Mass Loss Rate)	
		HRR _{peak}	HRR _{mean}		MLR _{peak}	MLR _{mean}
M-U	12 s	325.0 kW/m ² (at 35 s)	65.9 kW/m ²	110.8 MJ/m ²	0.254 g/s (at 35 s)	0.032 g/s
M-F	14 s	283.8 kW/m ² (at 38 s)	52.2 kW/m ²	94.2 MJ/m ²	0.224 g/s (at 38 s)	0.027 g/s

료 1,651 ppm으로 측정되어, 하이브리드 방염제 도포로 인해 CO_{max} 발생량이 24.2% 감소되는 것으로 나타났다. CO_{2max}의 경우도 M-U 시료 15,000 ppm, M-F 시료 9,000 ppm 으로 측정되어, 하이브리드 방염제 도포로 인해 CO_{2max} 발생량이 40.0% 감소되는 것으로 나타났다. NO_{max}의 경우 M-U 시료 71 ppm, M-F 시료 59 ppm으로 측정되어, 하이브리드 방염제 도포로 인해 NO_{max} 발생량이 16.9% 감소되는 것으로 나타났다. NO_{2max}의 경우도 M-U 시료 75 ppm, M-F 시료 62 ppm으로 측정되어, 하이브리드 방염제 도포로 인해 NO_{2max} 발생량이 17.3% 감소되는 것으로 나타났다. H₂S_{max}의 경우 M-U 시료 1.5 ppm, M-F 시료 1.1 ppm으로 측정되어, 하이브리드 방염제 도포로 인해 H₂S_{max} 발생량이 26.7% 감소되는 것으로 나타났다. 추가적으로 Figure 4는 실험시간동안 측정된 연소가스의 발생량 그래프를 나타낸 것이다.

이상과 같은 결과 공시편인 MDF 합판에서 기존 발생되었던 연소가스가 하이브리드 방염제를 도포함으로써 연소가스가 크게 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 연소가스의 억제효과는 화재 시 인명피해의 저감과 긴밀성이 있기 때문에 우수한 방염제로 활용될 수 있을 것으로 생각된다.

4.2 콘칼로리미터를 이용한 연소특성 측정실험결과

Table 3은 콘칼로리미터를 이용한 연소특성 측정실험결과 중 열과 관련된 데이터인 착화시간(TTI), 열방출률(HRR), 총방출열량(THR), 질량감소율(MLR)을 측정한 결과를 나타낸 것이다. 최초 착화시간인 TTI는 가연물의 연소 특성을 이해하고 돕는 중요한 성질로써 실험시료가 열원에 노출되어 지속적인 불꽃연소가 시작되기 전까지를 의미한다.⁽¹³⁻¹⁵⁾ TTI의 경우 M-U 시료 12 s, M-F 시료 14 s로 측정되어, MDF 합판에 하이브리드 방염제를 처리한 M-F시료가 최성기의 화재조건인 50 kW/m²의 복사열유속⁽¹⁰⁾ 하에서 비처리 시편인 M-U보다 2 s정도 착화가 지연되는 것으로 나타났다. 열방출률인 HRR은 실험시료의 표면적당 발생하는 순간적인 열량의 크기로서 건축재료의 연소위험성을 보여줄 수 있는 주요요소로 화재모델링을 위한 중요한 측정값으로 활용된다.^(16,17) 또한, HRR 값이 낮을 수록 화재 시 연소억제효과를 기대할 수 있으며,⁽¹⁸⁾ 최대열방출률인 HRR_{peak}는 시료표면적당 발생한 순간적인 최대 열량의 크

기로써 시료의 연소위험성을 가장 잘 나타낼 수 있는 요소이다.⁽¹⁹⁾ HRR_{peak}의 경우 M-U 시료 325.0 kW/m² (at 35 s), M-F 시료 283.8 kW/m² (at 38 s)로 측정되어, MDF 합판에 하이브리드 방염제를 처리할 경우 비처리 시편보다 12.7% 감소되는 것으로 나타났다. 실험시간인 1920 s 동안 발생된 평균열방출률인 HRR_{mean}의 경우 M-U 시료 65.9 kW/m², M-F 시료 52.2 kW/m²로 측정되어, 하이브리드 방염제를 처리할 경우 비처리 시편보다 20.8% 감소되는 것으로 나타났다. 총방출열량인 THR은 화재 시 발생하는 열의 총량을 의미하며, 이는 시료 표면적당 시간에 대한 함수로 표현되는 열방출을 시간으로 적분하여 계산된 값이다.⁽¹²⁾ THR의 경우 M-U 시료 110.8 MJ/m², M-F 시료 94.2 MJ/m²로 측정되어, 하이브리드 방염제를 처리할 경우 비처리 시편보다 15.0% 감소되는 것으로 나타났다. 질량감소율인 MLR은 가연물의 연소특성을 이해하는 또 다른 주요요소로 화재거동에 대한 추가적인 정보를 보여준다.⁽²⁰⁾ 최대질량감소율인 MLR_{peak}의 경우 M-U 시료 0.254 g/s (at 35 s), M-F 시료 0.224 g/s (at 38 s)로 측정되어, 하이브리드 방염제를 처리할 경우 비처리 시편보다 11.8% 감소되는 것으로 나타났다. 실험시간인 1920 s 동안 발생된 평균질량감소율인 MLR_{mean}의 경우 M-U 시료 0.032 g/s, M-F 시료 0.027 g/s로 측정되어, 하이브리드 방염제를 처리할 경우 비처리 시편보다 15.6% 감소되는 것으로 나타났다.

이상과 같은 결과 하이브리드 방염제의 경우 무기물의 가장 큰 장점인 우수한 내열성을 지니고 있기 때문에 연소 억제효과로 인해 난연성이 크게 상승된 것으로 생각된다.

Figure 5는 50 kW/m²의 복사열유속 하에 노출된 실험시료의 전체적인 HRR 및 MLR 그래프를 나타낸 것이다. 실험시료인 MDF의 경우 목재의 연소특성인 1차 및 2차 피크를 나타내는 것을 볼 수 있었다. 최초 착화 시 발생하는 1차 피크가 상대적으로 2차 피크보다 높게 나타났는데, 이는 1차 피크의 경우 복사열의 가열로부터 착화되어 시료표면 자체의 연소가 활발히 진행되면서 발생되었고, 2차 피크는 시료의 모든 표면에 열파(Thermal wave)가 시료 뒤편에서 반사되어 시료의 연소속도가 증가하는 후면효과(Back effect)에 의해 발생된 것이다.^(11,20) 이로 인해 1차 및 2차 피크사이의 최대열방출률 및 최대질량감소율은 탄화과정이 진행되면서 낮아지며, 최종 구간에서는 훈소형태의 화재로

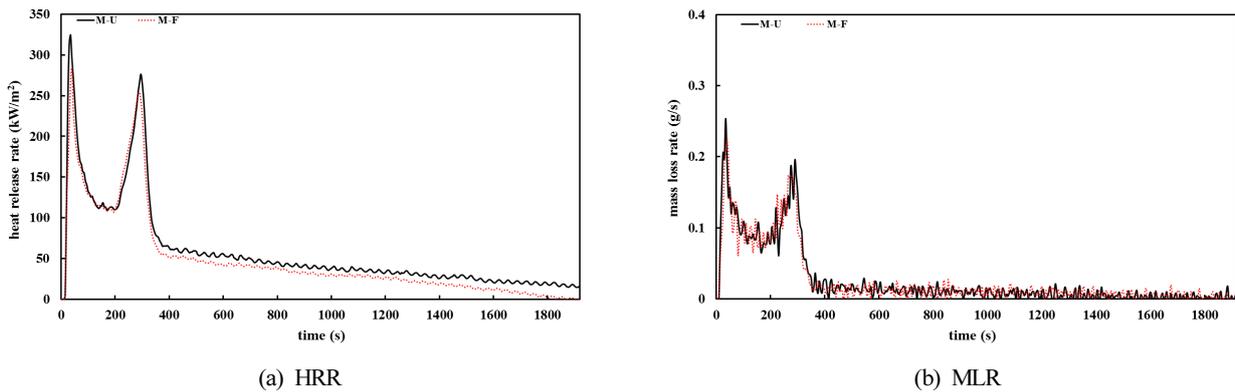


Figure 5. HRR and MLR graph due to the 50 kW/m² radiation heat flux.

Table 4. Measurement Results of CO_{mean}, CO_{2mean}, TSR and SPR

Experiment Samples	CO _{mean}	CO _{2mean}	Total Smoke Release (TSR)	Smoke Production Rate (SPR)	
				SPR _{peak}	SPR _{mean}
M-U	0.059 kg/kg	1.409 kg/kg	411.2 m ² /m ²	0.030 m ² /s (at 295 s)	0.0018 m ² /s
M-F	0.049 kg/kg	1.404 kg/kg	357.8 m ² /m ²	0.026 m ² /s (at 290 s)	0.0016 m ² /s

진행되면서 열방출률 및 질량감소율이 서서히 감소되는 것으로 나타났다.

Table 4는 콘칼로리미터를 이용한 연소특성 측정실험결과 중 연기와 관련된 데이터인 일산화탄소(CO) 및 이산화탄소(CO₂) 발생량, 총연기방출률(TSR), 연기발생속도(SPR)를 측정된 결과를 나타낸 것이다. 평균 CO_{mean} 발생량의 경우 M-U 시료 0.059 kg/kg, M-F 시료 0.049 kg/kg으로 측정되어, MDF 함판에 하이브리드 방염제를 처리한 M-F시료가 최성기의 화재조건인 50 kW/m²의 복사열유속^(10,21) 하에서 비처리 시편인 M-U보다 16.9% 감소되는 것으로 나타났다. 평균 CO_{2mean} 발생량의 경우 M-U 시료 1.409 kg/kg, M-F 시료 1.404 kg/kg으로 측정되어, 하이브리드 방염제를 처리할 경우 비처리 시편보다 0.4% 감소되는 것으로 나타났다. CO와 CO₂의 인체 유독성만을 가지고 비교했을 때, CO의 유독성이 더 크기 때문에 하이브리드 방염제를 처리할 경우 CO 발생량의 저감효과가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 총연기방출률인 TSR의 측정방법은 Bouger의 실험에 의해 연기를 투과하는 빛의 세기는 거리에 따라 지수 함수적으로 감소되는 기본원리⁽²²⁾로 측정하며, 연기는 화재 시 발생하는 연소생성물 중 인명피해에 가장 큰 비중을 차지하는 위험요소이다. TSR의 경우 M-U 시료 411.2 m²/m², M-F 시료 357.8 m²/m²로 측정되어, 하이브리드 방염제를 처리할 경우 비처리 시편보다 13.0% 감소되는 것으로 나타났다. 연기발생속도인 SPR은 배기덕트에서 연기체적유량의 곱으로 계산된다. 최대연기발생속도인 SPR_{peak}의 경우 M-U 시료 0.030 m²/s (at 295 s), M-F 시료 0.026 m²/s (at 290

s)로 측정되어, 하이브리드 방염제를 처리할 경우 비처리 시편보다 13.3% 감소되는 것으로 나타났다. 실험시간인 1920 s 동안 발생된 평균연기발생속도인 SPR_{mean}의 경우 M-U 시료 0.0018 m²/s, M-F 시료 0.0016 m²/s로 측정되어, 하이브리드 방염제를 처리할 경우 비처리 시편보다 11.1% 감소되는 것으로 나타났다.

이상과 같은 결과 하이브리드 방염제를 처리할 경우 무기계의 장점인 우수한 내열성이 SiO₂의 세라믹스가 MDF 표면에 형성되고, 유기계의 장점인 부착성이 실란화합물의 합성을 통해 바인더로 작용되어 CO 발생량 저감 및 연기 발생의 감연(Decrease of smoke)효과가 우수해 지는 것을 확인할 수 있었다.

추가적으로 위 측정된 결과데이터들을 이용하여 화재성능지수인 FPI와 화재성장지수인 FGI를 구하였다. 즉, FPI와 FGI는 측정된 데이터를 이용하여 계산되어 얻어지는 값으로, 콘칼로리미터 실험에서 실험시료의 화재안전성을 파악하는데 종합적인 평가를 얻을 수 있다.⁽²³⁾ FPI는 최초착화 시간인 TTI와 최대열방출률인 HRR_{peak}로 정의되며, MDF 목재의 FPI 값과 플래시오버(Flash over) 시간과의 상관관계를 얻을 수 있다.⁽²⁴⁾ 일반적으로 FPI 값이 증가할수록 화재안전성이 증가되며,⁽²⁵⁾ FPI 값이 감소할수록 플래시오버 시간은 늘어나 화재위험성이 더욱 높아지게 된다. FPI는 식(1)을 이용하여 계산된다.

$$FPI = \frac{TTI}{HRR_{peak}} [s \cdot m^2/kW] \quad (1)$$

Table 5. Measurement Results of FPI and FGI

Experiment Samples	TTI	HRR _{peak}	Fire Performance Index (FPI)	HRR _{peak}	HRR _{peak} Time	Fire Growth Index (FGI)
M-U	12 s	325.0 kW/m ²	0.037 s·m ² /kW	325.0 kW/m ²	35 s	9.286 kW/m ² ·s
M-F	14 s	283.8 kW/m ²	0.049 s·m ² /kW	283.8 kW/m ²	38 s	7.468 kW/m ² ·s

FGI는 최대열방출률인 HRR_{peak}과 최대열방출률 도달시간인 HRR_{peak} Time으로 정의되며, 일반적으로 FGI 값이 감소할수록 화재안전성이 증가되며, FGI 값이 증가할수록 MDF 목재가 HRR_{peak}에 도달하는 시간이 감소되어 화재위험성이 증가하게 된다.⁽²⁶⁾ FGI는 식(2)을 이용하여 계산된다.

$$FGI = \frac{HRR_{peak}}{HRR_{peak} Time} [kW/m^2 \cdot s] \quad (2)$$

Table 5는 화재성능지수인 FPI와 화재성장지수인 FGI를 측정된 결과를 나타낸 것이다. FPI의 경우 M-U 시료 0.037 s·m²/kW, M-F 시료 0.049 s·m²/kW로 측정되어, 하이브리드 방염제를 처리한 M-F 시료가 비처리 시편인 M-U 시료보다 FPI가 1.3배 증가되면서 플래시오버 시간 감소로 화재위험성이 낮아지는 것으로 나타났다. FGI의 경우 M-U 시료 9.286 kW/m²·s, M-F 시료 7.468 kW/m²·s로 측정되어, 하이브리드 방염제를 처리한 경우 비처리 시편보다 FGI가 19.6% 감소되어 화재안전성이 높아지는 것으로 나타났다.

5. 결 론

본 논문은 유-무기 하이브리드 방염제의 성능특성에 관한 연구로써 MDF 합판을 이용하여 유-무기 하이브리드 방염제 처리 유·무에 따른 실험시료를 제작하고, 45° 연소시험기를 이용한 방염성능 측정실험과 콘칼로미터를 이용한 연소특성 측정실험을 진행하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

첫째, 45° 연소시험기를 이용한 방염성능 측정실험 결과 하이브리드 방염제를 처리한 M-F 시료가 비처리 시편인 M-U 시료보다 잔염시간의 경우 9 s 감소된 0 s로 측정되었고, 탄화길이의 경우 55.2% 감소, 탄화면적의 경우 84.7% 감소되는 것으로 나타났다. 반면 잔신시간의 경우 모두 0 s로 측정되었는데, 이는 공시편으로 사용된 MDF 합판 자체가 내부조직밀도가 높아 내열성을 일정수준 가지고 있어 나타난 것으로 생각된다. 추가적으로 45° 연소시험기를 이용한 방염성능 측정실험동안 발생한 연소가스의 발생량 측정결과 하이브리드 방염제를 처리한 M-F 시료가 비처리 시편인 M-U 시료보다 CO_{max} 발생량 24.2% 감소, CO_{2max} 발생량 40.0% 감소, NO_{max} 발생량 16.9% 감소, NO_{2max} 발생량이 17.3% 감소, H₂S_{max} 발생량이 26.7% 감소되는 것으로 나타났다.

둘째, 콘칼로미터를 이용한 연소특성 측정결과 열과 관련된 데이터에서 하이브리드 방염제를 처리한 M-F 시료가 비처리 시편인 M-U 시료보다 착화시간인 TTI의 경우 2 s 지연되었고, 열방출률인 HRR의 경우 HRR_{peak} 12.7% 감소, HRR_{mean} 20.8% 감소, 총방출열량인 THR의 경우 15.0% 감소, 질량감소율인 MLR의 경우 MLR_{peak} 11.8% 감소, MLR_{mean} 15.6% 감소되는 것으로 나타났다. 연기와 관련된 데이터에서 하이브리드 방염제를 처리한 M-F 시료가 비처리 시편인 M-U 시료보다 평균 CO_{mean} 발생량의 경우 16.9% 감소, 평균 CO_{2mean} 발생량의 경우 0.4% 감소, 총연기방출률인 TSR의 경우 13.0% 감소, 연기발생속도인 SPR의 경우 SPR_{peak} 13.3% 감소, SPR_{mean} 11.1% 감소되는 것으로 나타났다. 추가적으로 화재성능지수인 FPI와 화재성장지수인 FGI 측정결과 하이브리드 방염제를 처리한 M-F 시료가 비처리 시편인 M-U 시료보다 FPI의 경우 1.3배 높게 측정되면서 플래시오버 시간 감소로 화재위험성이 낮아졌으며, FGI의 경우 19.6% 감소되어 화재안전성이 높아지는 것으로 나타났다.

이상과 같은 결과 유-무기 하이브리드 방염제의 경우 무기물의 장점인 우수한 내열성과 유기물의 장점인 우수한 내구성 및 부착성을 모두 가지고 있는 방염제로써 방염성능의 주요요소인 내열성 및 내구성이 크게 향상되어 난연성이 우수한 방염제로 활용가치가 높을 것으로 생각된다. 또한, 연소가스 발생량의 저감효과와 연기발생의 감연효과 등 발연성이 우수하여 화재 시 인명 피해의 주요원인인 연기발생량을 감소시킬 수 있기 때문에 향후 다양한 실내장식물의 방염제로 확대 적용될 경우 인명피해 저감효과가 크게 나타날 수 있을 것으로 판단된다.

References

1. 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).
2. I. B. Kim, "A Study on the Flame Resistance and Combustion Characteristics of MDF Plywood", Korean Chemical Engineering Research (HWAHAK KONGHAK), Vol. 52, No. 2, pp. 256-260 (2014).
3. J. W. Ha, "The Method and Evaluation of Flame

- Retardancy for PVC Interior Film”, Theories and Applications of Chemical Engineering, Proceeding KICChE Meetings, Vol. 10, No. 2, pp. 1143-1146 (2007).
4. J. S. Kim, “Additives to Retard a Combustion”, Korea Fire Institute, Fire Technology Research, pp. 240-255 (2008).
 5. 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).
 6. K. R. Cho, C. H. Lee and S. K. Kim, “Study on the Smoke Density Characteristics of Flame Retardant Sol Manufactured by a Sol-gel Method”, Fire Science and Engineering, Vol. 31, No. 3, pp. 1-8 (2017).
 7. Ministry of Public Safety and Security (No. 2016-138), “Flame Retardant Performance Standard” (2016).
 8. KS F ISO 5660-1, “Reaction to Fire Test - Heat Release, Smoke Production and Mass Loss Rate - Part 1 : Heat Release Rate (Cone Calorimeter Method)” (2013).
 9. KS F ISO 5660-2, “Reaction to Fire Test - Heat Release, Smoke Production and Mass Loss Rate - Part 2 : Smoke Production Rate (Dynamic Measurement)” (2013).
 10. J. S. You, “A Fire Risk Assessment of Plastics by Using the Cone Calorimeter and Smoke Density Chamber”, The Graduate School of Kangwon National University, Academic Thesis, pp. 1-62 (2016).
 11. E. Jin, Y. J. Chung and S. K. Kim, “Combustion Properties of Wood Treated by Combining Phosphorus-Nitrogen Compounds”, Applied Chemistry for Engineering, Vol. 27, No. 1, pp. 39-44 (2016).
 12. Y. J. Chung, “Combustion Characteristics of Pinus Rigida Plated Painted with Alkylenediaminoalkyl-Bis-Phosphonic Acid Derivatives”, Fire Science and Engineering, Vol. 27, No. 5, pp. 57-63 (2013).
 13. M. J. Spearpoint, “Predicting the Ignition and Burning Rate of Wood in the Cone Calorimeter using an Integral Model”, NIST GCR 99-775, USA, pp. 30-46 (1999).
 14. E. M. Pearce, Y. P. Khanna and D. Raucher, “Thermal Analysis in Polymer Flammability”, Chap. 8, Thermal Characterization of Polymeric Materials, Academic Press, New York, USA (1981).
 15. J. D. DeHaan, “Kirks’s Fire Investigation”, 5th Edition, Prentice Hall, pp. 84-112 (2002).
 16. J. G. Quintiere, “Principles of Fire Behavior”, Chap. 5, Cengage Learning, Delmar, USA (1998).
 17. M. Delichatsios, B. Paroz and A. Bhargava, “Flammability Properties for Charring Materials”, Fire Safety Journal, Vol. 38, No. 3, pp. 219-228 (2003).
 18. V. Babrauskas, “Development of the Cone Calorimeter-A Bench-Scale Heat Release Rate Apparatus Based on Oxygen Consumption”, Fire and Materials, Vol. 8, No. 2, pp. 81-95 (1984).
 19. Y. J. Chung and E. Jin, “Combustive Characteristics of Pinus Rigida Treated with Ammonium Salts”, Fire Science and Engineering, Vol. 24, No. 5, pp. 115-121 (2010).
 20. M. J. Spearpoint and J. G. Quintiere, “Predicting the Burning of Wood Using an Integral Model”, Combustion and Flame, Vol. 123, No. 3, pp. 308-325 (2000).
 21. C. K. Lee, W. S. Jung and D. H. Lee, “Fire Characteristics of Composites for Interior Panels Using Cone Calorimeter”, Journal of the Korean Society for Railway, Vol. 7, No. 1, pp. 140-144 (2004).
 22. R. S. Berns, “Billmeyer and Saltzman’s Principles of Color Technology 3rd Edition”, John Wiley, New York, USA (2000).
 23. S. Fang, Y. Hu, L. Song, J. Zhan and Q. He, “Mechanical Properties, Fire Performance and Thermal Stability of Magnesium Hydroxide Sulfate Hydrate Whiskers Flame Retardant Silicone Rubber”, Journal of Materials Science, Vol. 43, Issue. 3, pp. 1057-1062 (2008).
 24. B. Wang, Q. Tang, N. Hong, L. Song, L. Wang, Y. Shi and Y. Hu, “Effect of Cellulose Acetate Butyrate Microencapsulated Ammonium Polyphosphate on the Flame Retardancy, Mechanical, Electrical, and Thermal Properties of Intumescent Flame-Retardant Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer/Microencapsulated Ammonium Polyphosphate/Polyamide-6 Blends”, ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol. 3, Issue. 9, pp. 3754-3761 (2011).
 25. C. Jiao, X. Chen and J. Zhang, “Synergistic Effects of Fe₂O₃ with Layered Double Hydroxides in EVA/LDH Composites”, Journal of Fire Sciences, Vol. 27, Issue 5, pp. 465-479 (2009).
 26. A. Coudreuse, P. Noireaux, R. Noblat and A. Basfar, “Influence of Radiation Cross-linking and Nano-filler on the Flammability of Ethylene Vinyl Acetate and Low Density Polyethylene Blends for Wire and Cable Applications”, Journal of Fire Sciences, Vol. 28, Issue 6, pp. 497-507 (2010).