

[Research Paper]

실리콘 화합물로 도포된 목재의 열위험성 평가

진의 · 정영진^{*†}

강원대학교 소방방재연구센터 선임연구원, *강원대학교 소방방재공학과 교수

Heat Risk Assessment of Wood Coated with Silicone Compounds

Eui Jin · Yeong-Jin Chung^{*†}

Senior Research Engineer, Fire & Disaster Prevention Research Center, Kangwon National University,

*Professor, Department of Fire Protection Engineering, Kangwon National University

(Received March 25, 2019; Revised April 11, 2019; Accepted April 11, 2019)

요 약

실리콘 화합물 4종으로 처리한 편백목재 시험편의 연소특성에 관한 실험을 ISO 5660-1 표준에 따른 콘칼로리미터를 이용하여 수행하였다. 난연제는 소듐실리케이트와 아미노실란을 이용하여 합성하였다. 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS), 3-(2-aminoethylamino)propylmethyldimethoxysilane (AEA-PMDMS), 3-(2-aminoethylamino)propyltrimethoxysilane (AEAPTMS)을 실란 화합물로 사용하였다. 외부열유속 50 kW/m²에서 연소후 측정된 실리콘 졸로 처리한 시험편의 착화시간은 9~11 s로 늘어졌으며 공시편보다 3~5 s 지연되었다. 최대열방출율은 공시편과 비교하여 5~20% 감소되었고 화재초기위험성은 AEAPMDMS가 가장 높았다. 총열방출량은 1~22% 감소되었다. 화재성능지수(FPI)는 공시편보다 1.5~2.2배 증가하였다. 화재성장지수(FGI)는 AEAPMDMS로 처리된 시험편은 20% 증가하였고 나머지 시험편은 93~94% 감소하였다. 따라서 실리콘화합물로 처리한 목재의 화재위험성은 열위험성 측면에서 개선되었다.

ABSTRACT

Experiments on the combustion characteristics of untreated wood specimens and those treated with four types of silicone compounds were carried out using a cone calorimeter according to the ISO 5660-1 standard. 3-Aminopropyltrimethoxysilane (APTMS), 3-(2-aminoethylamino) propylmethyldimethoxysilane (AEAPMDMS), and 3-(2-aminoethylamino) propyltrimethoxysilane (AEAPTMS) were used as the silane compounds. The flame retardants were synthesized with sodium silicate and amino silane compounds. The measured time to ignition after combustion at an external heat flux of 50 kW/m² was 9 s to 11 s. Time to ignition was marked with a delayed value in the 3 s to 5 s range. The peak heat release rate (HRR_{peak}) was reduced by 5 to 20% compared with the uncoated specimen, and AEAPMDMS showed the highest initial fire risk. The total heat release (THR) was decreased by 1 to 22%. Compared to the untreated specimen, the fire performance index (FPI) of the specimens coated with silicone sol compounds increased by 1.5 to 2.2 fold. The fire growth index (FGI) of the AEAPMDMS specimen was increased by 30% and the others were decreased by 93 to 94%. Therefore, the fire risk of wood coated with silicone compounds was improved in terms of the heat risk properties.

Keywords : Fire performance index (FPI), Fire growth index (FGI), Fire safety, Silicon sol, Sodium silicate

1. 서 론

목재는 천연재료로 폭넓게 사용되고 있고 가장 중요한 것 중의 하나이다. 천연자원의 위기와 환경적 문제는 세계적으로 심각하지만 목재는 환경 친화적 재료이고 재생 가능한 성질로 인해 많은 주목을 받고 있다. 그러나 가연성으로 인해 폭넓게 사용하는 것에는 제한이 따른다, 목재는

300 °C 이상에서 많은 가연성 기체로 열분해되어 화재가 발생하기 쉽고 불꽃에 격렬하게 반응한다. 그러므로 목재의 내화성을 개선하는 것은 중요하다. 화재 예방의 목적은 착화시간을 지연시키고, 연소 시 열방출율을 감소시키고 목재 표면에서 불꽃의 확산을 억제하기 위한 것이다. 화재에 취약한 목재의 화재안전성을 높이기 위한 방법으로 난연 처리 방법이 많이 연구되고 있으며, 목재의 난연 처리는

[†] Corresponding Author, E-Mail: yjchung@kangwon.ac.kr, TEL: +82-33-540-3121, FAX: +82-33-540-3119

© 2019 Korean Institute of Fire Science & Engineering. All right reserved.

인화합물계, 질소화합물계, 붕소화합물계, 실리콘화합물계 등을 단독 또는 혼합하여 사용하는 방법들이 연구되어 왔다⁽¹⁻⁵⁾. 목재의 난연 처리는 난연재를 목재에 주입, 도포, 침지시키는 방법을 이용한다⁽⁶⁻¹⁰⁾. 난연재인 인화합물은 숯 형성을 촉진하는데 효과가 있고 불꽃에서 자유 라디칼 발생을 감소시키는 것으로 알려져 있다. 질소 화합물은 인 혹은 황과 조합해서 사용하고⁽¹¹⁾ 실리콘 화합물은 목재 난연재로는 비교적 새로운 것이다. 이 화합물들은 열, 화재, 부식에 잘 견디는 물질로 표면에 처리하여 사용한다⁽¹²⁾.

유기(에폭사이드, 아크릴릭등) 및 무기물질(실리케이트, 붕산염, 인고분자등) 등은 화재에 잘 견디기 위해 함침법이 적용된다. 일반적으로 무기물 처리는 유기물로 처리한 것보다 그들의 비연소적인 화학적 성질에 의해 화재 활성에 대해 더 좋은 거동을 보인다. 나노 복합체 및 유기-무기 하이브리드 재료는 보호 코팅재로서 광범위하게 연구되고 있으며 특히 유기-무기 하이브리드 재료는 기계적 성질은 물론 스크래치, 마모, 열 안정성, 난연성 및 방오성에 대한 내성을 비롯한 다양한 코팅 특성에서 얻어진 개선으로 최근에 상당한 관심을 모으고 있다. 하이브리드 재료의 성질은 개개의 유기 및 무기 성분의 화학적 성질 및 계면에서의 상호 작용에 의해 결정되며 유기 및 무기 빌딩 블록 사이에 강한 화학적 결합을 형성함으로써 분자 수준의 혼합이 이루어진다. 목재의 친수성은 리그닌 및 셀룰로스의 히드록시기와 응축 될 수 있는 적합한 작용기의 존재를 필요로 한다. 목재에 적용 가능한 접근 방법은 졸-겔 과정으로 만들어진 무기 혹은 하이브리드 코팅을 사용하는 것이다⁽¹³⁾. 나노 크기의 실리카 입자들은 열적, 기계적, 난연성과 차원적 안전성의 개선으로 폭넓게 사용되고 있으며 나노입자의 최소 산란으로 인해 일반적으로 투명한 재료이다⁽¹⁴⁻¹⁵⁾. 투명한 코팅은 나무의 결을 그대로 살릴 수 있는 장점이 있으며 졸-겔 침착은 나무에 있어서 몇 가지 단계로 구성된다. 첫 번째 단계는 목재의 세포벽 속에 있는 물에 의해 실리콘 혹은 금속 알콕사이드의 알콕시 그룹이 가수분해 되어 실란올과 알콜을 형성한다. 두 번째 단계는 실란올은 폴리실란올을 형성하기 위해 축합과정을 일으켜 목재 표면에 수소결합을 형성한다. 마지막으로 표면에 수소결합된 폴리실란올은 응축되고 물을 잃어 목재 표면에 공유결합을 형성한다⁽¹⁶⁾. 실리콘을 포함하는 화합물의 난연 메커니즘은 낮은 표면에너지로 가진 실리콘 원소가 열 조건에서 표면으로 이동하고 표면에 실리카 층을 형성한다고 알려져 있다⁽¹⁷⁾. 실리카 잔여물은 절연체로서 제공되고 이것은 분해생성물의 휘발성을 지연시키는 질량 운송 장벽으로 작용된다. 그러므로 기체상에서 타는 동안 휘발성 물질의 양을 감소시켜 표면에 열의 양을 감소시킬 수 있다.

실제 화재 발생 시 열방출율은 대상물질의 화재 잠재 위험성을 나타내므로 매우 중요하다. 연소특성을 측정하기 위하여 많은 기술들이 발전되어 왔는데 그 중의 하나가 콘칼로리미터(Cone calorimeter)이다⁽¹⁸⁾. 콘칼로리미터에 의한

열방출률 측정은 대부분의 유기재료가 연소 중에 산소 1 kg 이 소비되면 약 13.1 MJ의 열이 방출되는 산소 소비 원리를 바탕으로 하고 있다.

난연재의 사용은 화재위험성을 감소시키는 효과는 있으나 일부 할로젠화합물 난연재는 인체 유해성이 밝혀져 사용이 금지되고 있다. 환경 친화적인 난연재의 개발 방향으로 연구가 진행 중이며 인체에 무해한 난연재의 개발이 시급하다. 난연재로는 인계화합물을 중심으로 많이 연구되어 왔으나 환경적인 면과 가수분해, 열안정성 혹은 내구성 면에서 아직 개선의 여지가 많다⁽¹⁹⁾. 이러한 문제점을 해결하기 위해 환경 친화적이며 소재와의 친화성 및 내열성이 좋고, 효율 높은 감연성을 제공할 목적으로 친수성의 실리콘 졸 화합물을 사용하였다.

본 연구에서는 실리콘 졸 화합물을 건축물의 내장재로 주로 사용되고 있는 편백목재에 도포한 후 콘칼로리미터를 이용하여 외부 복사열원에 의한 열방출률, 질량감소속도, 총열방출량 등을 측정하였다. 환경 친화적인 소듐실리케이트와 알콕시실란을 이용하여 가수분해 시키고 축합시킨 후 화재위험성을 열위험성 중심으로 평가하였고 난연 목재로서의 초기 화재 시 화재지연 효과가 있는지를 확인하였다.

2. 실험 방법 및 조건

2.1 실험방법

연소특성 시험은 ISO 5660-1의 방법에 의해 Dual cone calorimeter (Fire Testing Technology)를 이용하여 열 유속 (Heat flux) 50 kW/m² 조건에서 수행 하였다⁽¹⁸⁾. 사용한 시험편의 두께는 10 mm로서 크기는 100 mm × 100 mm (±2)의 규격으로 제작하였으며, 시험조건은 온도 23 ± 2°C, 상대습도 50 ± 5%에서 향량이 될 때까지 유지한 다음 알루미늄 호일로 비노출면을 감쌌다. 시험에 앞서 콘히터의 열량이 설정값 ± 2% 이내, 산소분석기의 산소농도가 20.95 ± 0.01%가 되도록 교정하고 배출유량을 0.024 ± 0.002 m³/s로 설정하였다. 시험편은 단열재인 저밀도 유리섬유를 이용하여 높이를 조절하였으며, 시편 홀더로의 열손실을 감소시키기 위하여 전도도가 낮은 고밀도 세라믹판 재료로 절연시켰다. 배출량 중 분석기로 들어가는 공기 유속을 3.5 L/min이 되도록 일정하게 유지시켰으며 시험편은 충분히 연소가 될 수 있도록 공기 중에 그대로 노출시켰다. 시편의 체적밀도는 시험하기 전에 부피와 무게를 측정하여 계산하였다. 연소 시험은 지속적인 불꽃 연소가 시작된 때부터 30 min 경과 후에 종료하였으며, 추가로 2 min간의 데이터 수집시간을 부여하였다. 3회 실험값을 평균하여 데이터로 이용하였다. Table 1에 콘칼로리미터 실험조건을 나타내었으며 Figure 1에 콘칼로리미터 장비 사진을 나타내었다. 장비에서 콘히터 부분은 외부열유속을 유지하며, 장착된 스파크 점화기는 시편을 점화시킬 때 이용한다. 또한 장착된 저울은 연소되는 시편의 질량을 측정한다. 연소 시킨 후 화재 해석에



Figure 1. The photograph of cone calorimeter equipment.

Table 1. Experiments Conditions for Cone Calorimeter Test

Contents	ISO 5660-1
Sample Size (mm)	100 × 100 × 10
External Heat Flux (kW/m ²)	50
Orientation	Horizontal Face Upwards
Test Time (s)	1800

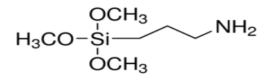
필요한 인자인 열 관련 지수를 구하였다.

합성의 확인 방법은 푸리에변환 적외선 분광광도계(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)를 이용하여 제조된 실리콘졸의 투과율을 측정하였다. 분석기기는 Burker사의 Vetex 70 모델을 사용하였다. 소듐 및 실리콘의 함량을 유도 결합플라즈마 원자방출분광기(Inductively coupled plasma-Atomic emission spectrometer)를 이용하여 분석하였다. 분석기기는 Varian사의 Vista Pro 모델을 사용하였다. 입자크기는 전계방사형주사현미경(Field emission scanning electron microscope, FE-SEM)을 이용하여 분석하였으며 분석기기는 Jeol사의 JSM-6701F 모델을 사용하였다.

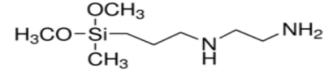
목재시험편의 제조 방법은 목재 시험편의 한 면에 실리콘졸을 붓칠하고 난 뒤 6 h 동안 상온에서 자연 건조시킨 후, 같은 방법으로 2회 더 실시하였다. 공시험편은 같은 목재를 증류수로 붓칠한 후 위와 같은 방법으로 건조시켜 비교 데이터로 이용하였다.

2.2 실험 재료의 조건

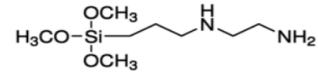
소듐실리케이트는 $m\text{Na}_2\text{O}$ 와 $n\text{SiO}_2$ 의 비율이 1:3.2이고, Na_2O 는 9~10%, SiO_2 는 28~30%를 함유한 용액을 사용하였다. 실란화합물은 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS, 순도 97%), 3-(2-aminoethylamino)propylmethyldimethoxysilane (AEAPMDMS, 순도 97%), 3-(2-aminoethylamino) propyltrimethoxysilane (AEAPTMS,



3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS)



3-(2-aminoethylamino)propylmethyldimethoxysilane (AEAPMDMS)



3-(2-aminoethylamino)propyltrimethoxysilane (AEAPTMS)

Figure 2. The chemical structure of aminosilane compounds.

순도 96%)로서 Alfa Aesar사에서 특급시약을 구입하였고 정제 없이 그대로 사용하였다. Figure 2에 아미노실란화합물의 화학구조를 나타내었다.

실리콘 졸은 증류수 34.5 g과 실란화합물 30.2 g을 넣은 후 상온에서 1 h 동안 교반 시켰다. 그 후 소듐실리케이트 30.4 g을 첨가하고 온도를 70~80 °C로 온도를 증가시켜 4 h 동안 축합반응 시켰다. 4 h간 반응 후 증류수 47.6 g과 실리케이트 57.5 g을 첨가하고 반응온도 70~80 °C에서 4 h 동안 반응시켰다⁽²⁰⁾. 반응조건은 염기성 용액에서 그대로 진행하였다.

목재는 편백나무로서 시중에서 일반 전자재용을 구입한 후 2년 동안 자연건조 시킨 후 사용하였다. 목재시험편은 105 °C의 건조기에 일정량의 시료를 장시간 건조시키면서 시료의 중량을 4 h 간격으로 더 이상 중량변화가 없을 때까지 측정하고 다음 식을 이용하여 함수율을 계산하였다⁽²¹⁾.

$$MC (\%) = \frac{Wm - Wd}{Wd} \times 100 \tag{1}$$

Wm: 함수율을 구하고자하는 시험편의 중량

Wd: 건조시킨 후의 절대건조 중량

자연 건조된 편백나무의 함수율은 7.3 wt%였으며 평균 밀도는 370.02 kg/m³였다. 화학첨가제로 처리된 편백나무 시험편의 초기무게는 Table 2에 나타난 바와 같이 APTMS, AEAPMDMS, AEAPTMS에 대하여 44.87 g, 44.07 g, 45.00 g으로 나타났다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 목재의 화재위험성 평가를 하기 위한 한 부분으로 열방출 특성을 중심으로 평가하였다. 열방출 특성 관련 요소로 착화시간(Time to ignition, TTI), 질량감소율(Mass loss rate, MLR), 열방출률(Heat release rate, HRR), 총

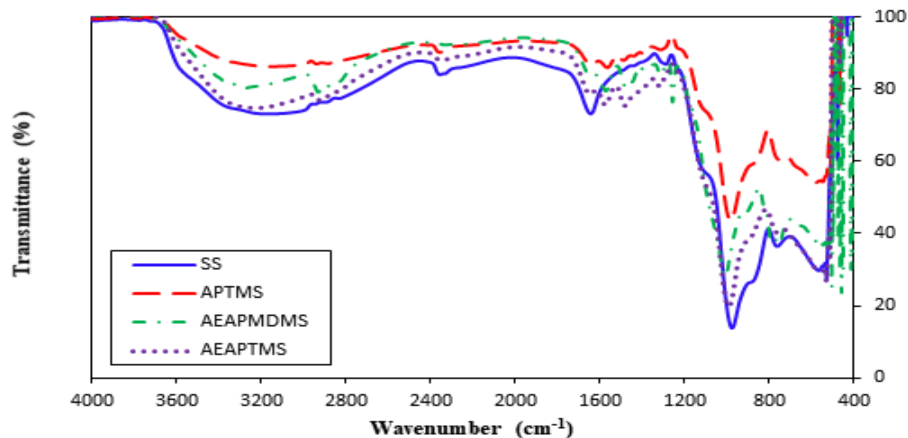
Table 2. Specification of Cypress Specimens Coated with Silicone Sol Compounds

Materials (Cypress)	Initial Mass (g)
Uncoated Specimen	38.83
Sodium Silicate (SS), <u>1</u>	40.57
3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS) sol, <u>2</u>	44.87
N-2-(aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxy silane (AEAPMDMS) sol, <u>3</u>	44.07
N-2-(aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxy silane (AEAPTMS) sol, <u>4</u>	45.00

Table 3. Combustion Properties of Cypress Specimens Coated with Silicone Sol Compounds

Materials (Cypress)	TTI ^a (s)	Mass lost (g)	MLR _{peak} ^b (g/s)	Time to MLR _{peak} ^b (s)
Uncoated	6	38.83	0.1367	20
SS	11	38.60	0.1293	270
APTMS	11	43.33	0.1324	15
AEAPMDMS	9	44.07	0.1685	20
AEAPTMS	9	43.63	0.1591	20
Materials (Cypress)	EHC ^c (MJ/kg)	HRR _{peak} ^d (kW/m ²) / at Time (s)	THR ^e (MJ/m ²)	FBT ^f (s)
Uncoated	20.92	210.65 / 25	91.20	369
SS	16.63	172.57 / 295	71.25	436
APTMS	18.90	181.33 / 355	90.27	441
AEAPMDMS	17.40	202.76 / 20	85.12	445
AEAPTMS	17.12	185.32 / 355	83.72	441

^aTime to ignition; ^bPeak mass loss rate; ^cEffective heat of combustion; ^dPeak heat release rate; ^eTotal heat release; ^fFlame burning time

**Figure 3.** FT-IR spectra of silicone sol compounds.

열방출량(Total heat released, THR), 유효연소열(Effective heat of combustion, EHC) 등을 측정 후 평가하였다. Table 3에 데이터를 제시하였다.

3.1 실리콘 화합물의 확인

Figure 3은 푸리에변환 적외선 분광광도계를 이용하여 제조된 방염제질의 적외선 흡수 스펙트럼을 관찰한 결과를 나타내었다. 소듐실리케이트의 특성 피크는 두가지로 나눌 수 있다. 400~1400 cm⁻¹ 부분은 다른 결합 배열에 의한 실

리케이트 네트워크 그룹에 기인하는 흡수밴드이고 1400~4000 cm⁻¹ 영역은 물, 수산기, SiOH 그룹에 기인하는 진동 밴드이다. 소듐실리케이트의 1020과 1000 cm⁻¹ 사이에 있는 1010 cm⁻¹는 [SiO(OH)₃]와 [SiO₂(OH)₂]의 Si-O 신축진동을 나타내며 더 낮은 960 cm⁻¹은 산소인접 원자가 Si일 경우인 것으로 Si-O-Si 밴드가 이동된 것을 나타내었다. 또한 600~400 cm⁻¹ 사이의 더 낮은 파수는 O-Si-O의 흔들림 진동으로 Na⁺이온과 Si가 산소와 결합한 것으로 판단된다. 주요 흡수 띠는 1010 cm⁻¹과 890 cm⁻¹에서 관찰되었으며 이는

Table 4. The Metal Ion Contents of Silicone Sol Compounds

Metal Ion	SS	APTMS	AEAPMDMS	AEAPTMS
Na ⁺ Contents (%)	0.25	3.01	2.50	2.88
Si ⁴⁺ Contents (%)	0.59	10.02	9.08	9.57

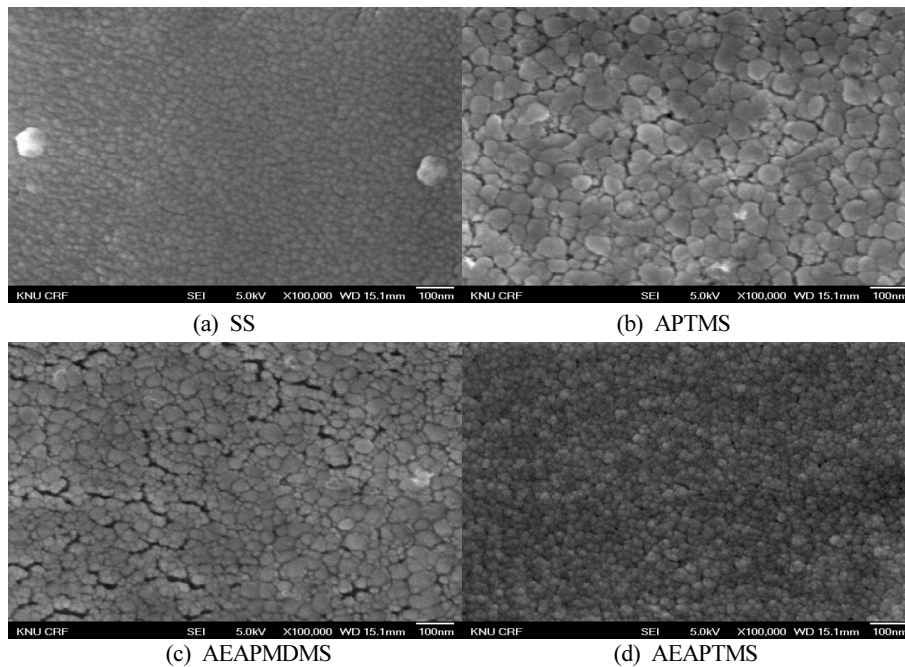


Figure 4. SEM photography of silicone sol compounds.

[SiO(OH)₃]⁻와 [SiO₂(OH)₂]⁻의 존재를 나타내며 소듐실리케이트의 주요 실리케이트 네트워크 그룹을 나타낸다. 3440 cm⁻¹과 1647 cm⁻¹은 물 분자 및 OH 굽힘 진동과 신축진동을 나타낸다. 2400~2100 cm⁻¹은 Si(OH)₄와 실리케이트 격자사이의 수소결합에 대한 진동을 나타낸다⁽²²⁾. 실란화합물과 결합시 SiO 신축진동은 더 높은 파수로 이동되었으며 1647 cm⁻¹의 OH 굽힘 진동은 세기가 감소하여 축합반응이 진행되었음을 알 수 있었다. 2400~2100 cm⁻¹에서 피크가 관찰되어 수소결합을 확인할 수 있었다.

Table 4에 실리콘 졸의 소듐과 실리콘 함량을 나타내었으며 AEAPTMS, AEAPMDMS, APTMS 순으로 함량이 증가하였다.

Figure 4에 합성된 실리콘 졸의 표면 사진을 제시하였다. 소듐실리케이트는 나노졸이며 강한 염기성 조건에서만 안정한 수용액이고 물 혹은 산 조건에서 가수분해 된다. 소듐실리케이트는 입자크기가 9~10 nm로 구형이었고, APTMS는 소듐실리케이트와의 반응으로 입자들끼리 응집(Aggregation)이 일어나 입자크기가 35~55 nm 범위에서 관찰되었다. AEAPMDMS는 입자들끼리 응집이 일어났지만 APTMS보다 덜 일어나 12~35 nm의 크기로 관찰되었다. AEAPTMS는 입자들끼리 약간의 응집이 관찰되었고 9~18 nm의 크기로 관찰되었다. 가수분해된 화학종은 더 큰 입자로 응집될 수

있고 이것은 더 작은 표면적을 가지게 되며 더 큰 구멍(pore)을 형성한다⁽²³⁾. 따라서 입자들의 표면적은 화재 억제에 영향을 끼칠 것으로 예측된다.

3.2 착화 시간(Time to ignition, TTI)

Figure 5에 나타난 바와 같이 열유속 50 kW/m²에서 공시편은 6 s 후에 착화했다. 실리콘졸로 처리된 시험편의 착화시간(TTI)은 공시편 보다 3~5 s 정도 지연되었고 SS와 APTMS는 11 s로 83.3% 더 긴 착화시간을 나타내었다. 이는 분자량이 더 작은 APTMS가 더 낮은 분해온도를 가짐으로써 착화시간이 빨라질 것이라 예측되지만⁽²⁴⁾ 이와 다르게 친수성이 크고 분자량이 작아 목재와의 침투성이 크므로 착화시간이 지연된 것으로 판단된다. 실리콘 화합물 중 APTMS의 입자크기는 다른 물질들보다 커 표면적이 작으므로 착화시간에 대한 화재활성이 작은 것으로 나타났다. AEAPMDMS와 AEAPTMS는 APTMS에 비해 구조적으로 질소 원자가 2개 존재하지만 유기 분자량의 크기가 지배적으로 작용하여 착화시간을 지연시키는 것에는 큰 역할을 하지 못하는 것으로 판단된다. 그러나 실리콘졸의 도포는 공시편에 비해 모든 시험편의 착화시간이 지연되므로 착화를 억제시키는 역할을 한다는 것을 알 수 있다.

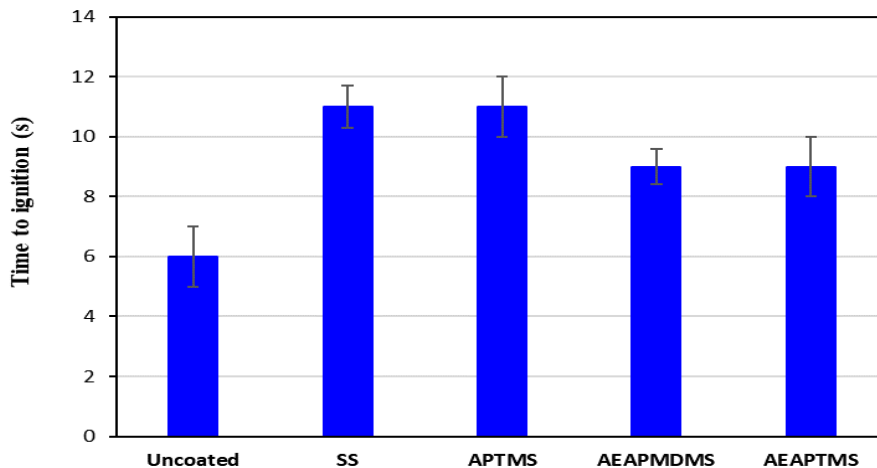


Figure 5. Time to ignition of silicone sol compounds.

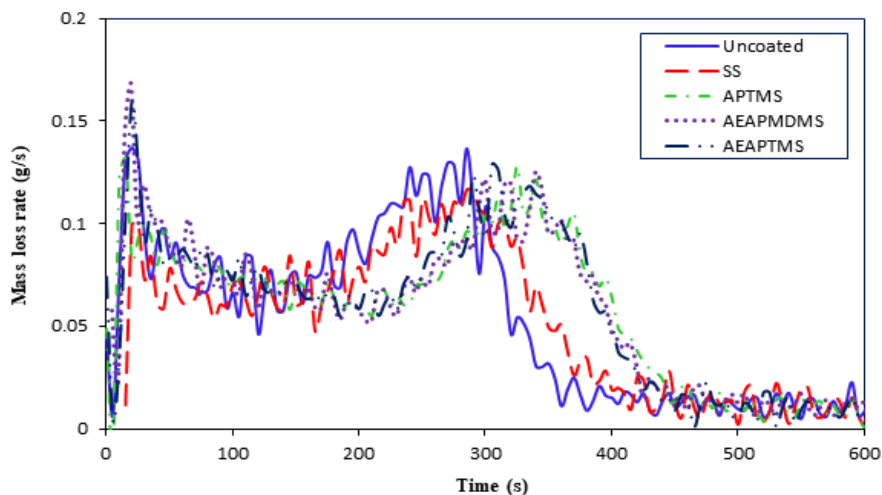


Figure 6. Mass loss rate curves of cypress specimens coated with silicone sol compounds during cone calorimeter test.

3.3 질량감소율(Mass loss rate, MLR) 및 열방출율(Heat release rate, HRR)

가연물과 관련하여 연소 특성의 이해를 돕는 또 다른 중요한 성질은 질량감소율(MLR)이다. 질량 감소율은 일정한 열유속하에서 샘플의 열분해, 휘발 및 연소의 수준을 나타내며 열방출율, 비감쇠면적, CO생산량과 밀접하게 관련되어 있다. 질량 감소율이 클수록 화염이 확산될 가능성이 높다는 것을 나타낸다⁽²⁵⁾. Figure 6에서 보듯이 시료가 착화될 때 질량감소율은 급격히 증가하고 점차적으로 감소하다가 2차 열분해 영역에서 다시 증가하는 경향성을 보였다. 불이 꺼진 후에는 질량감소율이 변화없이 일정하게 유지되었다. 편백나무의 질량 감소 속도 곡선의 피크는 20 s와 285 s에서 나타났으며 각각 목재의 열분해 영역과 일치 하였다. SS와 APTMS는 최대질량감소율이 각각 5.4%, 3.1% 감소하였으며 AEAPMDMS와 AEAPTMS는 23.3%, 16.4% 증가하였다. AEAPMDMS와 AEAPTMS는 최대질량감소속도가 증가하였으므로 화염이 확산될 가능성이 높았으며 AEAPMDMS

의 질량감소속도가 화재초기에 가장 크므로 초기화재 위험성이 가장 높은 것으로 나타났다. 친수성이 큰 SS와 분자량이 작은 APTMS는 목재에 대한 침투성이 커 질량감소속도가 감소되는 것으로 판단된다. SS는 최대질량감소속도에 도달하는 시간이 270 s로 지연되므로 다른 시편에 비하여 초기 화재에 대한 위험성이 낮았다.

Table 3에 나타낸 바와 같이 첨가제로 처리한 시험편의 연소시간(FBT)은 공시편보다 18~21% 증가되었다. 이것은 실리콘 난연제가 열분해 시 실리콘 원자로 숯에 잔여물을 형성하여 연소 억제작용 효과를 높여 연소시간이 증가되는 것으로 이해된다. 목재의 열분해로 생성된 자유라디칼은 폴리머화 및 방향족화를 수행함으로써 더 많은 숯을 생성하고 숯의 무연연소가 지연됨으로써 연소 억제 효과가 향상된다고 할 수 있다.

Figure 7에 나타낸 바와 같이 열방출율은 두 개의 피크를 보인다. 최대열방출율(HRR_{peak})은 시료 표면적당 발생한 순간적인 열량의 크기로 물질의 연소위험성을 가장 잘 나타

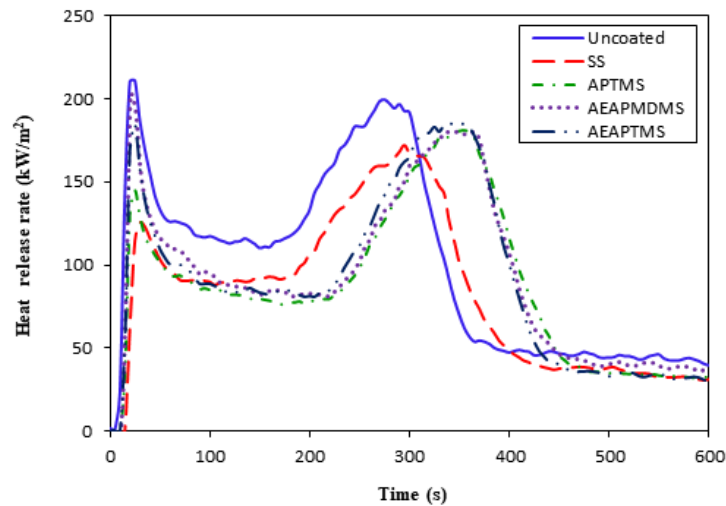


Figure 7. Heat release rate curves of cypress specimens coated with silicone sol compounds during cone calorimeter test.

낼 수 있는 요소이다. 목재의 열분해로 인해 생성된 휘발성 물질로부터 착화가 발생하고 첫 번째 열방출 피크가 형성된다. 그런 다음 표면에 절연 층인 숯 층이 형성된다. 숯은 목재보다 열전도율이 낮으므로 숯 밑의 목재에 열이 침투하는 것을 방해한다. 그러므로 Figure 7에서 보여 준 바와 같이 연소가스의 생산이 억제됨으로써 목재의 열방출율을 감소시킨다. 그 후 축적된 열에 의해 숯 층 밑에 있는 재료가 면내 팽창됨으로써 숯 층이 균열된다. 이러한 균열은 더 많은 휘발성 기체의 통로를 제공하고 HRR은 다시 증가하기 시작한다. 휘발성 가스 량이 고갈되면 불꽃 연소는 끝이 나고 백열 현상이 된다. 이것은 불꽃의 부재에서 열에 의해 야기되는 고체 상태에서의 산화이다. 두 번째 최대 열방출 피크는 AEAPMDMS를 제외하고 숯의 연소로 인해 295~355 s 영역에서 발생하였다. 실리콘졸로 처리된 시편의 최대 열방출 피크는 AEAPMDMS가 20 s에서 202.76 kW/m²으로 나타났으며 이것으로 초기화재위험성이 가장 높음을 알 수 있다. 나머지 시편은 최대열방출을 도달시간이 2차 열분해 영역에서 나타났다. 이것은 공시편의 25 s 보다 11.8~14.2배 지연 효과가 있으므로 초기화재의 위험성을 낮출 수 있었다. 또한 모든 시편에 대한 최대 열방출율은 공시편과 비교하여 14~18% 감소되었다. 열방출율의 감소는 질량감소율의 감소에 의한 것이며 가연성 기체 생성이 감소하기 때문으로 판단된다.

3.4 총열방출량(Total heat release, THR) 및 유효연소열(Effective heat of combustion, EHC)

총열방출량(THR)은 각 실험에서 실험재료의 연소로 인해 방출된 총열량이다. 이것은 화재발생 시 발생하는 열의 총량을 의미하며 시료 표면적당 시간에 대한 함수로 표현되는 열방출을 주어진 시간을 적분하여 계산한 값이다²⁶⁾. Table 3에서 제시한 바와 같이 실리콘졸로 처리된 목재의 총열방출량은 공시 편과 비교하여 1~22% 감소되었다. SS가 가장 작은 값을 갖는 이유는 유기 작용기가 존재하지 않

아 친수성이 크고 침투성이 커 가연성 기체 발생이 작아지므로 목재의 탄화 층을 증가시키는 것으로 판단된다. Table 3의 질량 손실 값과 비교하면 질량 손실 값이 증가 하여도 총열방출량이 감소한 것은 난연재가 연소억제 효과가 있음을 나타낸다. Figure 8에는 총열방출량 곡선을 나타내었다. 편백나무는 350 s 부근까지 급격한 기울기를 보이며 실리콘 화합물로 처리한 시편은 400~450 s 부근까지 급격한 기울기를 보인다. 이것은 목재시편들이 질량감소율이 발생하는 곳에서 총열방출량이 증가 되며 질량손실이 다 진행된 이후에는 총열방출량의 기울기가 완만해 짐을 알 수 있다.

유효연소열(EHC)은 한 가지의 분해 형태를 갖는 균일한 시편의 연소시간 동안의 상수로서 이론적인 순연소열의 값보다 적다²⁷⁾. 한 가지 이상의 분해형태를 갖는 재료나 복합 재료 또는 비 균일한 재료의 유효연소열은 반드시 일정하지 않다. 유효연소열은 목재의 단위 질량당 연소 반응에 의해 발생된 에너지이며 이것은 열방출율과 질량손실율의 비로써 나타낸다. 이 값은 불꽃에서 휘발성 물질의 연소세기를 제시하고 화재 억제성의 연구에 도움을 준다. 실리콘졸로 처리된 목재의 유효연소율은 공시편과 비교하여 10~21% 감소되었다. 이는 실리콘 원자가 기체 상태로 휘발되지 않고 재료 표면 위에 숯으로 형성되어 열 발생을 억제시키고 질량손실율을 감소시키기 때문으로 판단된다. 난연재 중 APTMS가 분자량이 작아 시간이 화재 시 휘발성 성분으로 인하여 연소 세기가 가장 높았으며 SS는 무기물로만 구성되어 있어 화재 억제성이 큰 것으로 판단된다.

3.5 화재 성능 지수(Fire performance index, FPI) 와 화재 성장 지수(Fire growth index, FGI)

본 연구에서는 실리콘졸 화합물의 화재위험성을 평가하기 위하여 화재성능지수와 화재성장지수를 검토하였다. FPI와 FGI는 측정된 데이터를 이용해 계산하여 얻어지는 값으로, 콘칼로리미터 실험에서 재료의 화재 안전성을 파악하

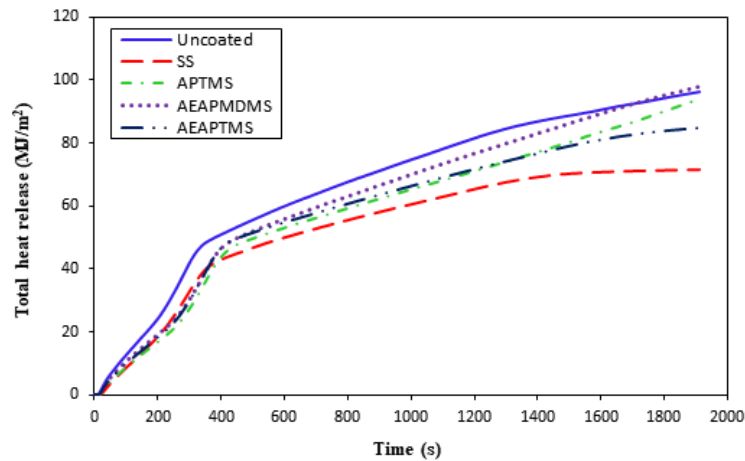


Figure 8. Total heat release curves of cypress specimens coated with silicone sol compounds during cone calorimeter test.

Table 5. Fire Performance Index of Cypress Specimens Coated with Silicone Sol Compounds During Cone Calorimeter Test

Materials	TTI (s)	HRR _{peak} (kW/m ²)	FPI (s·m ² /kW)
Uncoated	6	210.65	0.0285
SS	11	172.57	0.0637
APTMS	11	181.33	0.0607
AEAPMDMS	9	202.76	0.0444
AEAPTMS	9	185.32	0.0486

는데 종합적인 평가로 볼 수 있다⁽²⁸⁾. 착화시간 및 초기 열 방출률의 최대값은 물질의 화재 위험성을 특성화한다. 이는 목재의 화재성능지수 값과 플래시오버의 시간과 상관성이 있으며⁽²⁹⁾, FPI 값이 증가할수록 화재 안전성 또한 증가된다⁽³⁰⁾. 즉 화재성능지수가 감소할수록 화재위험성은 증가한다.

FPI를 구하는 방법은 식(2)와 같다.

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

Table 5에 나타난 바와 같이 실리콘졸 화합물로 처리한 시험편의 화재성능지수는 공시편보다 1.5~2.2배 증가하였다. 이것은 실리콘졸 화합물로 처리한 목재의 화재 위험성이 낮아진다는 것을 제시한다. 화재안전성은 편백나무 < AEAPMDMS < AEAPTMS < APTMS < SS 순으로 증가하였다. 이와 같이 실리콘 화합물 중심원자 Si에 알콕시기 (-OCH₃)의 도입은 분자구조의 안전성을 제공 하므로 화재 억제성에 기여하는 것으로 판단된다.

화재성장지수(FGI)는 HRR_{peak}와 HRR_{peak}에 도달하는 시간으로 정의된다. 화재성장지수 값이 클수록 HRR_{peak}에 도달하는 시간이 짧아지며, 그 재료의 화재 위험성이 커진다⁽³¹⁾.

FGI를 구하는 방법은 식(3)과 같다.

$$FGI = \frac{HRR_{peak} \quad (\text{kW}/\text{m}^2)}{\text{Time to } HRR_{peak} \quad (\text{s})} \quad (3)$$

50 kW/m²의 열유속에서는 Table 6에 나타난 바와 같이 AEAPMDMS로 처리된 시험편의 FGI는 공시편 보다 20% 증가하였으며 나머지 시험편은 93~94% 감소하였다. 편백목재의 FGI의 값이 클수록 화재 위험성은 높아지고, 화재 안정성은 낮아지므로 AEAPMDMS를 제외한 실리콘졸로 처리한 목재의 화재 위험성은 낮아졌다. 화재안전성은 AEAPMDMS < 편백나무 < SS < AEAPTMS < APTMS 순으로 증가하였다. 이것은 실리콘졸화합물이 화재성장의 위험성을 개선한 것으로 HRR_{peak} 값이 연소후기에 나타났기 때문이다. 위와 같은 맥락으로 난연재 분자구조의 안정성 증대는 화재 억제성에 기여하는 것으로 판단된다.

Table 7에 연소 실험 후 편백나무를 기준으로 한 변화량 데이터를 요약하여 제시하였다.

연소 후 잔여물의 비교는 시험편들 사이의 연소거동의 차이를 잘 설명해준다⁽³²⁾. 연소형태, 잔여물의 구조와 물질의 연소능력과의 상관관계는 매우 중요하다. 연소 시 재료의 표면에 형성되는 숯은 불꽃의 소화를 촉진하는 열적 절연체로서 작용한다. 이는 불꽃으로부터 연소 가스를 방해하고 타고 있는 물질로부터 산소를 분리할 수도 있다. 탄소로 구성

Table 6. Fire growth index of Cypress Specimens Coated with Silicone Sol Compounds During Cone Calorimeter Test

Materials	HRR _{peak} (kW/m ²)	Time to HRR _{peak} (s)	FGI (kW/m ² ·s)
Uncoated	210.65	25	8.426
SS	172.57	295	0.585
APTMS	181.33	355	0.511
AEAPMDMS	202.76	20	10.140
AEAPTMS	185.32	355	0.522

Table 7. Summary of Percent Variation Amounts in Cone Calorimeter Test

Materials	TTI (±%)	EHC (±%)	HRR _{peak} (±%)	THR (±%)	FPI (s·m ² /kW)	FGI (kW/m ² ·s)
Uncoated	6 (s)	20.92 (MJ/kg)	210.65 (kW/m ²)	91.20 (MJ/m ²)	0.0285 (s·m ² /kW)	8.426 (kW/m ² ·s)
SS	+83	-20.5	-18	-22	+124	-93
APTMS	+83	-9.7	-14	-1	+113	-94
AEAPMDMS	+50	-16.8	+4	-7	+56	+20
AEAPTMS	+50	-18.2	-12	-8	+71	-94

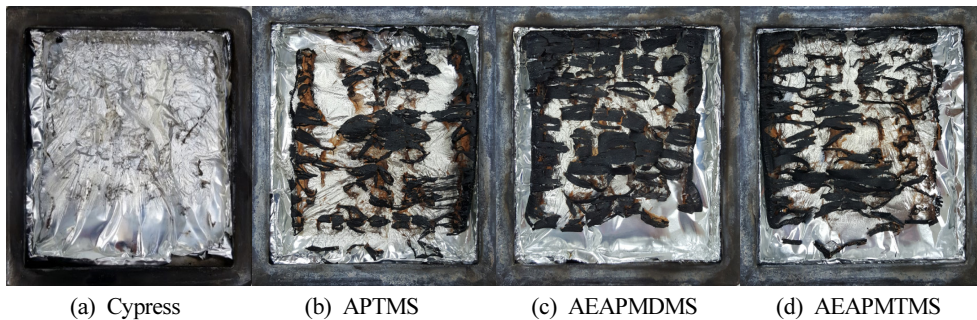


Figure 9. The residues after combustion of wood specimens.

된 숯이 형성되고 파괴되는 것은 연소 시 경쟁적으로 일어나므로 잔여물은 최종적으로 만들어진 탄화물이다. Figure 9에 연소 후 탄화된 형태의 잔여물 사진을 나타내었다. 편백나무 시험편의 연소 후 겉보기 잔여물은 거의 없었다. 그 외 시험편은 난연재 효과로 인해 약간의 숯을 얻을 수 있었으며 표면은 검은색으로 안쪽은 갈색으로 나타났다.

4. 결론

4종의 실리콘 졸 화합물로 처리한 편백나무 시험편의 연소특성을 ISO 5660-1 표준에 따라 콘칼로리미터를 이용하여 수행하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 실리콘졸 화합물로 처리된 시험편의 착화시간(TTI)은 공시험편보다 50~83.3% 정도 지연되었고 SS와 APTMS는 목재와의 침투성이 크므로 더 긴 착화시간을 나타내었다.

2) 실리콘졸 화합물로 처리된 시험편의 최대열방출율은 AEAPMDMS를 제외하고 공시험편과 비교하여 14~18% 감소되었다. 화재 초기 위험성은 AEAPMDMS가 20 s에서 4% 증가함으로써 가장 위험한 물질로 나타났다.

3) 실리콘졸 화합물로 처리된 시험편의 총열방출량은 1~22% 감소되었으며, SS가 가장 작은 값으로 얻어졌다. 친수성이 큰 물질이 목재에 대한 침투성이 커 가연성 기체 발생을 억제하므로 목재의 탄화 층을 증가시키는 것으로 판단된다.

4) 실리콘졸 화합물로 처리한 시험편의 FPI는 공시험편보다 1.5~2.2배 증가하였다. 화재안전성은 편백나무 < AEAPMDMS < AEAPTMS < APTMS < SS 순으로 증가하였다. 이와 같이 실리콘 화합물 중심원자 Si에 알콕시기(-OCH₃)의 도입은 분자의 안전성을 제공 하므로 화재 억제성에 기여하는 것으로 판단된다.

5) AEAPMDMS로 처리된 시험편의 FGI는 공시험편보다 20% 증가하였고 나머지 시험편은 93~94% 감소하였다. 화재안전성은 AEAPMDMS < 편백나무 < SS < AEAPTMS < APTMS 순으로 증가하였다. 위와 같은 맥락으로 난연재의 구조의 안정성은 화재안전성을 제공하였다.

따라서 실리콘졸 화합물로 처리한 목재의 화재위험성은 감소되었고 탄화수소로 치환된 화합물 중 APTMS가 가장 좋은 난연재였으며 전반적으로 열위험성이 개선되었다.

후 기

이 논문은 2016년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임(No. NRF-2016R1D1A3B03933993).

References

1. P. Zhao, C. Guo and L. Li, "Exploring the Effect of Melamine Pyrophosphate and Aluminum Hypophosphite on Flame Retardant Wood Flour/Polypropylene Composites", *Construction and Building Materials*, Vol. 170, pp. 193-199 (2018).
2. T. Harada, D. Kamikawa, A. Miyatake, K. Shindo, N. Hattori, K. Ando and M. Miyabayashi, "Two-hour Fireproof Performance of Cross Laminated Timber (CLT) Covered with Fire-retardant Impregnated Wood", *Mokuzai Gakkaishi*, Vol. 65, No. 1, pp. 46-53 (2019).
3. J. Jiang, J. Z. Li, J. Hu and D. Fan, "Effect of Nitrogen Phosphorus Flame Retardants on Thermal Degradation of Wood", *Construction and Building Materials*, Vol. 24, No. 12, pp. 2633-2637 (2010).
4. T. Jiang, X. Feng, Q. Wang, Z. Xiao, F. Wang and Y. Xie, "Fire Performance of Oak Modified with N-methylol Resin and Methylolated Guanylurea Phosphate/Boric Acid-Based Fire Retardant", *Construction and Building Materials*, Vol. 72, pp. 1-6 (2014).
5. C. E. Hobbs, "Recent Advances in Bio-Based Flame Retardant Additives for Synthetic Polymeric Materials", *Polymers*, Vol. 11, pp. 224-255 (2019).
6. J. G. Gwon, S. Y. Lee, G. H. Doh and J. H. Kim, "Characterization of Chemically Modified Wood Fibers using FT-IR Spectroscopy for Biocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 116, No. 6, pp. 3212-3219 (2010).
7. K. G. Pabeliña, C. O. Lumban and H. J. Ramos, "Plasma Impregnation of Wood with Fire Retardants", *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, Vol. 272, pp. 365-369 (2012).
8. S. Kumar, "Chemical Modification of Wood", *Wood Fiber Science*, Vol. 26, No. 2, pp. 270-280 (1994).
9. R. M. Rowell, "Chemical Modification of Wood: a Short Review", *Wood Material Science and Engineering*, Vol. 1, pp. 29-33 (2006).
10. G. Canosa, P. V. Alfieri and C. A. Giudice, "Hybrid Intumescent Coatings for Wood Protection Against the Fire Action", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 50, No. 21, pp. 11897-11905 (2011).
11. H. Horacek and R. Grabner, "Advantages of Flame Retardants based on Nitrogen Compounds", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 54, pp. 205-215 (1996).
12. J. W. Gilman, T. Kashiwagi, R. Harris, S. Lomakin, J. Lichtenhan, A. Bolf and P. Jones, "Char Enhancing Approaches to Flame Retarding Polymers", *Chemistry and Technology of Polymer Additives*, Blackwell Science Inc., Malden, pp. 135-150 (1999).
13. K. Binnemans, "Lanthanide-Based Luminescent Hybrid Materials", *Chem Rev.*, Vol. 109, No. 9, pp. 4283-4374 (2009).
14. H. L. Tyan, C. M. Leu and K. H. Wei, "Effect of Reactivity of Organics-Modified Montmorillonite on the Thermal and Mechanical Properties of Montmorillonite/Polyimide Nanocomposites", *Chemical Materials*, Vol. 13, No. 1, pp. 222-226 (2001).
15. E. P. Giannelis, "Polymer Layered Silicate Nanocomposites", *Advanced Materials*, Vol. 8, pp. 29-35 (1996).
16. M. A. Tshabalala, P. Kingshott, M. R. VanLandingham and D. Plackett, "Surface Chemistry and Moisture Sorption Properties of Wood Coated with Multifunctional Alkoxysilanes by Sol-Gel Process", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 88, No. 12, pp. 2828-2841 (2003).
17. Y. L. Liu and C. I. Chou, "The Effect of Silicon Sources on the Mechanism of Phosphorus-Silicone Synergism of Flame Retardation of Epoxy Resins", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 90, pp. 515-522 (2005).
18. ISO 5660-1, "Reaction-to-Fire Tests-Heat Release, Smoke Production and Mass Loss Rate-Part 1: Heat Release Rate (Cone Calorimeter Method) and Smoke Production Rate (Dynamic Measurement)", Geneva, Switzerland (2015).
19. 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).
20. K. R. Cho, C. H. Lee and S. K. Kim, "Study on the Smoke Density Characteristics of Flame Retardant Sol Manufactured by Sol-Gel Method", *Fire Science and Engineering*, Vol. 31, No. 3, pp. 11-18 (2017).
21. U. S. Forest Service (USFS), "Wood Handbook: Wood as an Engineering Material", U. S. Department of Agriculture, Forest Products Laboratory, Madison, WI, USA (1999).
22. A. Bobrowski, B. Stypuła, B. Hutera, A. Kmita, D. Drożyński and M. Starowicz, "FTIR Spectroscopy of Water Glass-the Binder Moulding Modified by ZnO Nanoparticles", *Metalurgia*, Vol. 51, No. 4, pp. 477-480 (2012).
23. K. Sinkó, "Influence of Chemical Conditions on the Nanoporous Structure of Silicate Aerogels", *Materials*, Vol.

- 3, pp. 704-740 (2010).
24. S. H. Chiu and W. K. Wang, "Dynamic Flame Retardancy of Polypropylene Filled with Ammonium Polyphosphate, Pentaerythritol and Melamine Additives", *Polymer*, Vol. 39, No. 10, pp. 1951-1958 (1997).
25. V. Babrauskas and S. J. Grayson, "Heat Release in Fires", Interscience Communications Ltd, London (1992).
26. Y. J. Chung, "Combustion Characteristics of *Pinus rigida* Plates Painted with Alkylenediaminoalkyl-Bis-Phosphonic Acid Derivatives", *Fire Science and Engineering*, Vol. 27, No. 5, pp. 57-63 (2013).
27. J. D. Dehaan, "Kirks's Fire Investigation", Fifth Ed., Prentice Hall, New Jersey, U.S.A. pp. 84-112 (2002).
28. 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", *J. Material Science*, Vol. 43, No. 3, pp. 1057-1062 (2008).
29. 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, No. 9, pp. 3754-3761 (2011).
30. C. Jiao, X. Chen and J. Zhang, "Synergistic Effects of Fe₂O₃ with Layered Double Hydroxides in EVA/LDH Composites", *Fire Science & Engineering*, Vol. 27, No. 5, pp. 465-479 (2009).
31. L. Liu, J. Hu, J. Zhuo, C. Jiao, X. Chen and S. Li, "Synergistic Flame Retardant Effects between Hollow Glass Microspheres and Magnesium Hydroxide in Ethylene-Vinyl Acetate Composites", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 104, No. 6, pp. 87-94 (2014).
32. M. H. Park and Y. J. Chung, "Combustive Properties of *Pinus rigida* Plates Painted with Alkylenediaminoalkyl-Bis-Phosphonic Acid Salts (Mn⁺)", *Fire Science & Engineering*, Vol. 28, No. 6, pp. 28-34 (2014).