

FTIR 가스분석에 의한 고분자재료의 연소가스독성 평가

A study on combustion gas toxicity of polymeric materials
using FTIR gas analysis

이 두 형* / 공 영 건**

Lee, Doo-Hyung / Kong, Young-Kun

Abstract

When polymeric materials are exposed to fire condition, a lot of heat and toxic gases evolved and cause damage to property and human being. Especially toxic gases are major hazard to life safety. This study FTIR(Fourier Transform Infrared) spectrometer analysis was performed to determine the gas analysis and the concentration of gases evolved from PVC, FRP, SMC and Urethane foam using ASTM E 1678 fire model. And FED toxicity index calculated from FTIR data also presented. By the comparison of animal test adopted in KS F 2271 and FTIR gas analysis method, FTIR gas analysis method can replace current animal toxicity test and produce precise and quantitative combustion gas data.

key words : polymeric material, combustion gas, toxicity, FTIR gas analysis, FED, animal test

요 지

건축물, 운송수단에 많이 사용되는 고분자재료는 화재에 노출되면 다량의 열 및 연소가스를 발생시켜 피해를 야기시키는데 특히 유독성 연소가스는 인명피해의 주된 원인이 된다. 본 연구에서는 화재시 발생하는 다양한 종류의 연소가스를 동시에 연속적으로 분석할 수 있는 새로운 분석방법인 FTIR(Fourier Transform Infrared) 분석방법을 이용하여 ASTM E 1678 실험장치에서 발생시킨 PVC, FRP, SMC 및 Urethane foam 4종의 고분자재료 연소가스를 분석하였고, 분석된 연소가스 데이터를 NIST에서 개발한 FED 독성 모델에 적용하여 연소가스 유해성을 정량적으로 제시하였다. 또한 현재 우리나라에서 사용되고 있는 마우스를 사용한 KS F 2271 가스유해성 실험결과와 비교분석을 하였으며, FTIR연소가스 분석방법을 이용하면 동물을 사용하지 않고서도 연소가스 유해성을 정량적이고 정확하게 평가할 수 있음을 알 수 있었다.

핵심용어 : 고분자재료, 연소가스, 독성, FTIR 가스분석, FED, 동물실험

1. 서 론

최근 건축물의 대형화, 고층화, 복합화됨에 따라 플라스틱과 같은 고분자재료의 사용이 늘어나고 있다. 그러나 고분자재료는 화재에 노출될 경우 고분자가 열분해 됨에 따라 착화화 연소가 용이하고 연소시 다량의 열과 연소가스를 발생시켜 건축물, 운송수단등의 내장재료로 사용될 경우 커다란 피해를 야기시키는 원인이 될 수 있다. 화재가 발생했을 때 위험요인은 열, 연기,

유독가스의 3가지로 분류할 수 있으며, 유독성 가스의 질식에 의한 것이 화재로 인한 사망자의 주된 원인이 된다. 화재시 발생하는 유독성 연소가스로 인한 피해를 방지하기 위해서는 과학적이고 정확한 분석기법이 필수적이다. 지금까지는 연소가스 시험방법으로 우리나라와 일본의 마우스를 이용한 가스유해성시험방법(KS F 2271)⁽¹⁾, 프랑스의 NF X70-100, 영국의 NES 713등이 널리 활용되어 왔다. 그러나 이들 방법들은 단순히 개 합격, 불합격 여부만 판단하거나 측정데이터의 정확

* 정희원 · 방재시험연구원 책임연구원 (e-mail : dh11775@kfpa.or.kr)
** 경기대학교 자연과학부 화학과 교수

도가 낮은 문제점이 제기되어 왔다.⁽²⁾ 최근들어 화재분야에서도 기존의 사양규격에서 성능규격(performance-based standard)으로 변하고 있고, 현재 다양한 형태의 화재실험 FTIR(Fourier Transform Infrared) spectrometer를 부착하여 동시에 연소가스를 분석하고 분석된 연소가스 데이터를 정량적으로 제시함으로써 방재 대상물의 위험성평가에 적용하는 연구가 세계적으로 활발히 진행되고 있다.⁽³⁾ 이러한 관점에서 FTIR을 이용한 연소가스 분석방법은 지금까지 개발되어 사용되었던 여러가지 방법들중 가장 최신의 분석기법으로서, 역학적인 모드에서 다양한 종류의 연소가스를 동시에 정성, 정량 분석할 수 있는 장점을 갖고 있다.

본 연구에서는 건축용, 운송수단등에서 널리 사용되고 있는 고분자재료에 대하여 FTIR 연소가스 분석방법을 적용하여 연소가스발생 특성을 제시함으로써 각종 고분자재료의 개발연구 및 방재대상물의 화재위험성 연구에 활용하고자 하였다.

2. 실험

2.1 실험재료

실험에 사용한 고분자 재료는 PVC, FRP, SMC 및 우레탄폼 4종으로서 각 시료의 물성을 Table 1에 제시하였다. PVC 시료는 구성성분은 PVC 수지가 82%이고 안정제와 Filler가 각각 9%로 구성되었고, FRP 시료의 경우 불포화폴리에스테르 수지 약 60%, 유리섬유가 약 30% 및 난연제등이 10%이며, SMC의 경우 불포화수지 약 25%, Filler 약 45%, 유리섬유 약 20% 및 첨가제 약 30%로 구성되어 있다.

Table 1. Physical properties of samples

시 실험 체 명	두께 (mm)	밀도 (kg/m ³)
PVC	4.0	331.2
FRP	4.0	1855.1
SMC	2.1	1712.5
Urethane Foam	50.0	47.0

2.2 실험방법 및 실험장치

본 연구에서는 고분자재료의 연소가스를 발생시키는 화재 실험장치로서 ASTM E 1678⁽⁴⁾ 실험장치를 사용하였다. 고분자 재료 시편은 76×127×50mm 크기로 제작하여 50kW/m²의 복사열에 15분간 연소시키고 발생된 가스는 샘플링 라인을 통해 FTIR분석기로 도입시켜 연소가스의 성분과 농도를 분석하였다.(Fig. 1, Fig. 2 참조) 연소가스의 정성, 정량분석에 사용된

FTIR 연소가스분석기는 미국 MIDAC사의 제품을 사용하였다.

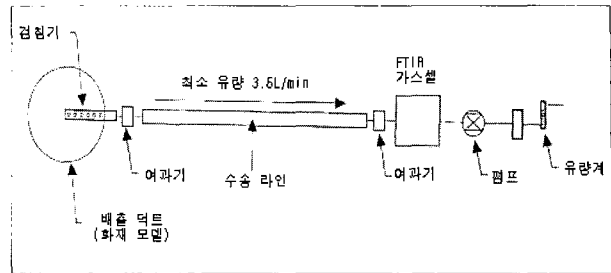


Fig. 1 Schematic diagram of FTIR gas sampling system

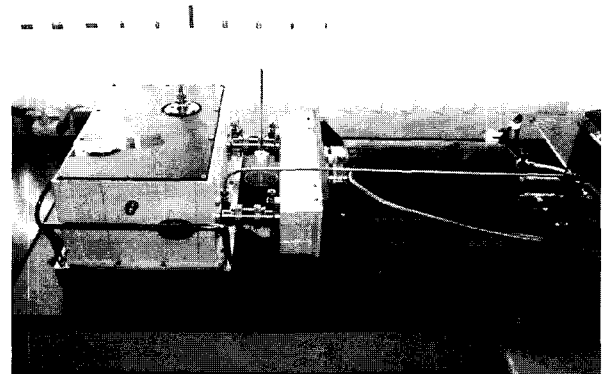


Fig. 2 Photograph of FTIR gas analysis system

실험절차는 ASTM E 1678 FTIR 연소가스 분석방법은 NT FIRE 047⁽⁵⁾의 절차를 따랐다. 분석조건으로 스펙트럼 범위는 7800~650cm⁻¹, 파장의 분해능은 0.01 cm⁻¹로 설정하였고 검출기는 DTGS(Deuterated Triglycine Sulfate), IR광원은 1650oK의 SiC를 사용하였다. 또한 가스셀은 10m 길이의 ZnSe를 140℃로 가열하여 사용하였으며 소프트웨어는 상용 프로그램인 AutoQuant와 Grams/32를 사용하였다. 각 가스성분의 분석을 위해 사용된 스펙트럼 범위의 흡광도 범위와 흡수 스펙트럼을 Fig. 3에 나타내었다.

3. 결과 및 논의

3.1 FTIR 분석방법을 이용한 연소가스 분석결과

ASTM E 1678 실험방법에 따라 시편을 50kW/m²의 복사열 조건에 15분간 노출시키고 이때 발생된 가스를 FTIR분석기에 도입시켜 8초 간격으로 30분간 데이터를 수집하여 이산화탄소(CO₂), 일산화탄소(CO), 시안화수소(HCN), 브롬화수소(HBr), 염화수소(HCl) 가스를 분석하였다. (Table 2 참조) Table 2에 나타난 바와 같이 PVC의 경우 CO₂가 가장 높은 농도로 분석되었고, 특히 HCl은 1,452 ppm으로 시료중 가장 높은 농도

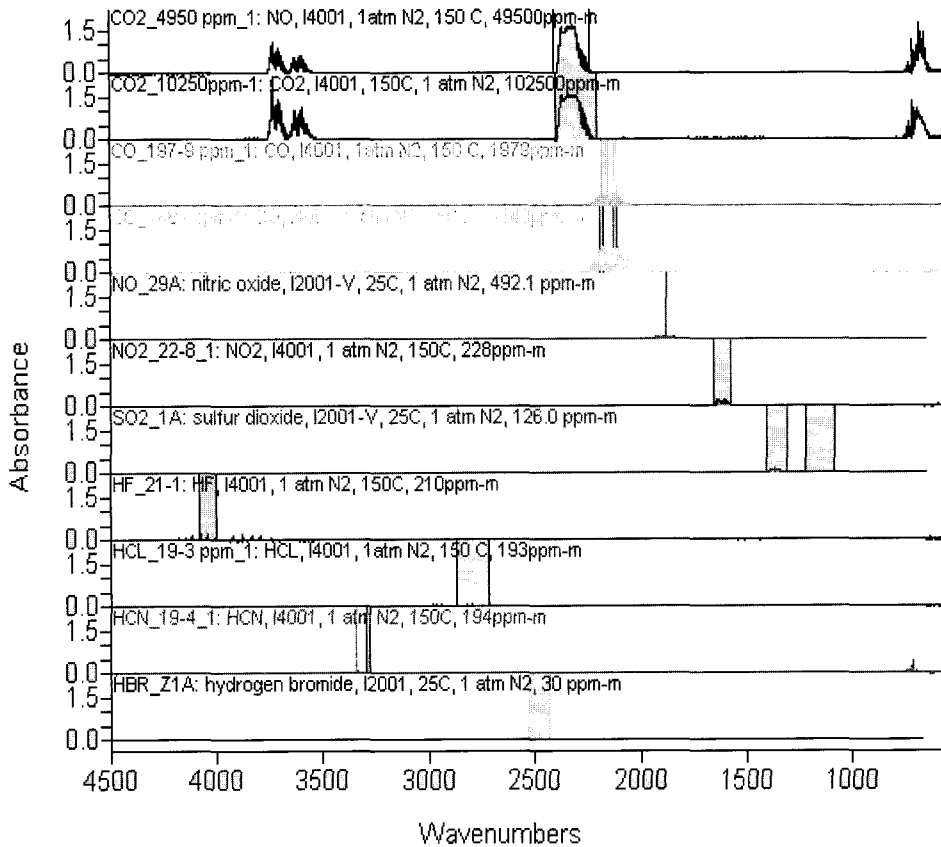


Fig. 3 FTIR calibration spectra of fire gases

Table 2. Average concentration of measured gas by FTIR gas analysis

	Average concentration (ppm)					
	CO ₂	CO	HCN	HBr	HCl	O ₂ (%)
PVC	2065.34	735.22	41.38	0.46	1452.13	15.9
FRP	4682.57	755.71	15.39	1.06	9.39	13.4
SMC	3744.46	704.23	24.77	0.59	38.72	14.9
Urethane Foam	4021.43	803.46	153.82	0.76	137.29	14.6

로 나타났다. 이는 PVC가 열분해되면서 방출된 구성 성분중의 염소이온이 수소와 결합하여 고농도로 검출된 것으로 판단된다. 또한 FRP와 SMC의 경우에는 CO₂와 CO가 주된 가스였으며, 우레탄폼 시료는 CO₂가 4,021 ppm으로 가장 많이 검출되었고, HCN이 153 ppm, HCl이 137 ppm의 순으로 높게 검출되었으며 HCN은 LC₅₀보다 높은 위험한 농도이다.

Fig. 4 ~ Fig. 7은 각 시료가 연소시 방출하는 시간에 따른 연소가스 농도를 그래프로 나타낸 것이다. 이 그래프에 나타난 바와 같이 FTIR 분석방법은 시간에 따른 연소가스 농도변화 데이터를 연속적으로 얻을 수 있는 장점이 있음을 알 수 있다. 또한 이러한 분석 데이터는 화재 및 시물레이션연구에 입력 데이터로 직접 활용이 가능할 것으로 생각된다.

3.2 FED Model에 의한 연소가스 위험성 평가^{(6),(7)}

FED Model은 화재시 발생하는 유독가스 각각의 값들을 더하여 하나의 지수 값으로 표현함으로써 연소독성가스들의 효과를 결합시킬 수 있는 모델이다. 즉 연소시 발생하는 가스의 농도를 정확히 측정하고 각 가스의 치사농도로 나눈 비율들을 더하여 구하는 방식이다. 이 모델은 더 이상 동물들을 죽이지 않고서도 측정된 가스농도 데이터와 지금까지 축적된 데이터를 바탕으로 제시된 LC₅₀ 값으로 나누어 FED값을 구하고 이 값에 따라 연소가스의 위험성을 평가하기 때문에 선형성이 좋고 적용이 간단한 방법이다.

본 연구에서 사용한 4가지 시료의 FED (Fractional Exposure Dose)는 FTIR에 의해 분석한 이산화탄소(CO₂), 일산화탄소(CO), 시안화수소(HCN), 브롬화수소

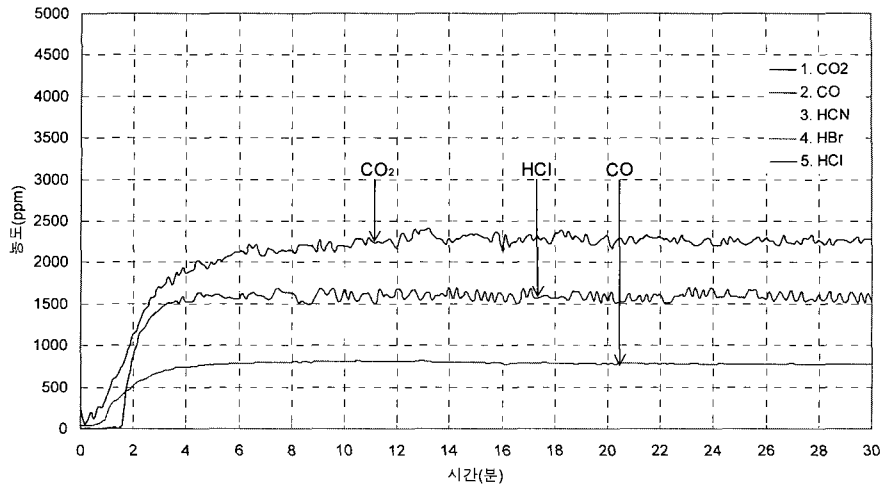


Fig. 4. Gas concentration-time curve of PVC

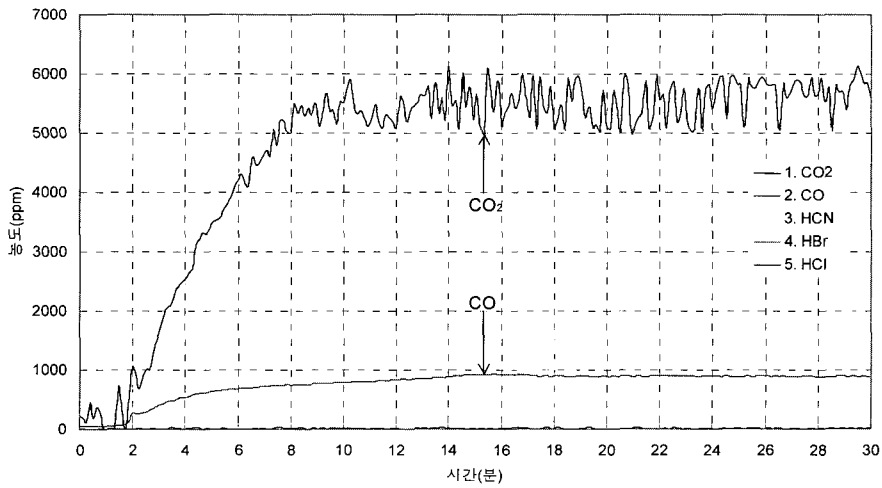


Fig. 5. Gas concentration-time curve of FRP

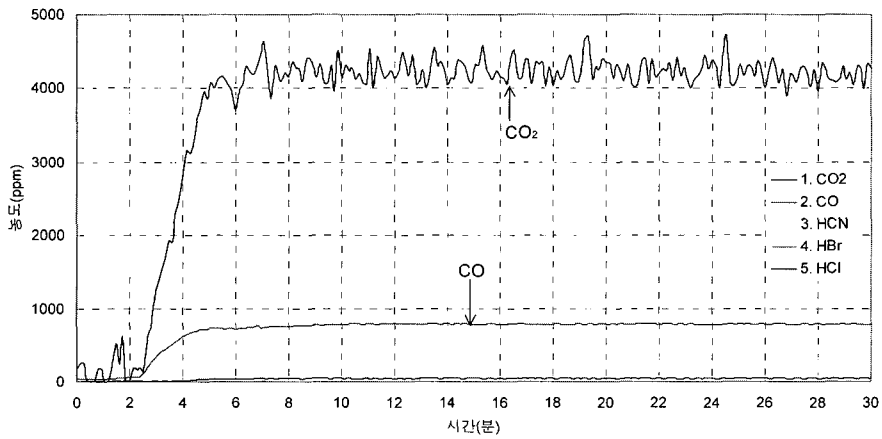


Fig. 6. Gas concentration-time curve of SMC

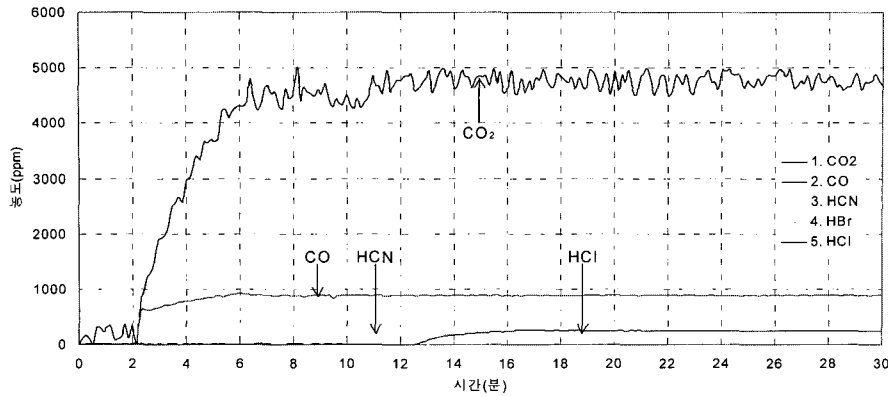


Fig. 7. Gas concentration-time curve of Urethane Foam

(HBr), 염화수소(HCl) 가스의 농도를 이용하여 식 (1)에 따라 구하였다.

$$\begin{aligned}
 FED &= \frac{m[CO]}{[CO_2]-b} + \frac{21-[O_2]}{21-LC_{50}O_2} \\
 &+ \frac{[HCN]}{LC_{50}HCN} + \frac{[HCl]}{LC_{50}HCl} + \frac{[HBr]}{LC_{50}HBr} \\
 &= \frac{m[CO]}{[CO_2]-b} + \frac{21-[O_2]}{(21-5.4)\%} + \frac{[HCN]}{150ppm} \quad (1) \\
 &+ \frac{[HCl]}{3700ppm} + \frac{[HBr]}{3000ppm}
 \end{aligned}$$

m과 b의 값은 CO₂의 농도에 의존한다. 만약 [CO₂] ≤ 5%이면, m은 -18, b는 122,000이며 [CO₂] > 5%이면, m은 23, b는 -38,600이다.

식(1)에 의해 계산된 FED 값은 PVC가 1.11, FRP는 0.90, SMC의 경우 0.89, 우레탄폼이 1.65로 나타났다. 우레탄폼의 경우 FED 값에 기여도가 큰 HCN의 농도가 30분 노출시의 치사농도를 초과하여 다른 시료에 비해 상대적으로 높은 1.65로 나타났고, SMC와 FRP는 각각 0.89와 0.90으로 비슷한 값을 갖는 것으로 나타났다.

3.3 마우스를 이용한 연소가스 유해성

현재 국내에서 사용되고 있는 KS F 2271 연소가스의 유해성시험에서는 살아있는 마우스를 연소가스에 노출시켜 마우스의 행동 정지시간에 의해 가스유해성 여부를 판단하고 있다. 즉 8 마리의 마우스가 연소가스를 흡입하였을 때 실험에 사용한 마우스가 연소가스 흡입에 의해 행동정지에 도달하는 시간이 9분 이상이면

면 가스유해성 시험에 적합한 것으로 판정한다. 본 연구에서 4종의 고분자재료에 대해 마우스를 이용한 가스유해성 실험을 실시한 결과 마우스 평균 행동정지시간은 PVC가 7분 30초, FRP는 8분 30초, SMC의 경우 8분 35초, 우레탄폼이 5분 3초로 나타났으며 KS F 2271에 의한 가스유해성 판정기준을 충족시키지는 못하였다. 마우스가 행동정지에 도달하는 시간은 우레탄폼이 5분 3초로 가장 빠르게 나타났고 PVC, SMC, FRP 순서로 나타났고, SMC와 FRP는 비슷한 행동정지시간을 갖는 것으로 나타났다. 이 같은 경향은 FTIR 분석 데이터를 이용하여 계산한 FED 값에 의한 위험성 평가결과와도 일치하는 결과로 나타났다.

3.4 동물실험과 FTIR 분석방법에 의한 연소가스 유해성 평가방법의 비교

살아있는 마우스의 행동정지시간에 따라 가스유해성의 적합여부를 판단하는 방법은 적합/부적합 여부만을 판단하는 사양규정적 측면에서는 의미가 있으나 그 유해성의 정도를 정량적으로 표현하기 어렵기 때문에 제품개발 측면에서나 화재안전 공학적 측면에서는 많은 문제점을 갖고 있다. 반면 분석기기를 이용하는 FTIR 연소가스 분석방법은 동물을 사용하지 않으면서 연소가스의 종류와 농도를 정성적, 정량적으로 표현이 가능하고, 연소가스의 위험성을 FED 계산과 같은 위험성 평가모델로서 표현할 수 있는 장점이 있다.

또한 NFPA에서는 인명안전코드 핸드북 5.2절의 성능위주 사양기준에서 FED값에 의한 유해성 판단기준으로 FED값이 0.8이상이면 유해한 것으로 규정하고 있다. 실험결과를 KS F 2271의 가스유해성 판단기준과 NFPA의 FED 기준에 의해 상호비교하면 시료 모두 KS F 2271의 마우스 행동정지시간이 9분에 미달하

었고, 또한 FED 값이 0.8을 초과하여 NFPA의 유해성 기준도 충족시키지 못하였다. (Table 3 참조) 그러나 Table 3에 나타난 바와 같이 FED 값과 마우스 행동정지시간은 서로 일치되는 경향성을 갖는 것을 알 수 있다. 마우스 행동정지시간이 5분 17초로 가장 짧은 우레탄폼의 FED 값이 1.65로 가장 높게 나타났고, 마우스 행동정지시간이 8분 23초인 FRP의 FED가 0.9, 8분 38초인 SMC의 FED가 0.89로 나타나 마우스 행동정지시간과 FED값 간에 상관관계가 있음을 알 수 있다.

Table 3. Comparison of FED value and mouse incapacitation time

구분	FED Value	Mouse incapacitation time
PVC	1.11	07분33초
FRP	0.90	08분23초
SMC	0.89	08분38초
Urethane Foam	1.65	05분17초

4. 결 론

본 연구에서는 고분자재료 4종에 대해 ASTM E 1678 실험장치를 이용하여 FTIR 연소가스 분석실험을 통하여 발생하는 연소가스의 종류 및 농도를 분석하였고, 분석된 데이터를 FED Model을 적용하여 연소가스의 위험성을 평가하였다. 또한 현재 우리나라에서 사용되고 있는 마우스에 의한 가스유해성실험과 FED Model에 의한 비교분석을 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. FTIR 연소가스 분석에 의해 측정된 주된 연소가스는 PVC의 경우 CO₂가 2,065ppm, HCl은 1,452 ppm으로 나타났고, FRP의 경우 CO₂가 4,682ppm, CO가 755ppm 검출되었으며, SMC의 경우에는 CO₂와 CO가 각각 3,744ppm, 704ppm 검출되었다. 또한 우레탄폼의 경우 CO₂가 4,021 ppm, HCN이 153 ppm, HCl이 137 ppm 검출되었으며, 특히 흡입시 인체에 매우 위험한 HCN이 153 ppm 이나 검출되었다. 따라서 고분자 재료로부터 연소가스의 발생을 감소시키기 위한 대책이 필요하며, 선진국에서 활발한 연구가 진행 중인 나노복합재료와 같은 새로운 고분자 재료를 개발하기 위한 적극적인 연구가 필요하다고 판단된다.

2. FTIR 분석방법에 의해 측정된 데이터를 이용하여 적용한 FED Model에 의한 연소가스 독성평가 결과와 현행 KS F 2271에 의한 가스유해성 시험의 결과는 마우스 행동정지시간이 5분 17초로 가장 짧은 우레탄폼의 FED 값이 1.65로 가장 높게 나타났고, 마우스 행동정지시간이 8분 23초인 FRP의 FED가 0.9, 8분38초인 SMC의 FED가 0.89로 나타나 마우스 행동정지시간과 FED 값 간에 상관관계가 있음을 알 수 있었다.
3. 현재 국제적으로 고비용의 해소 및 동물보호 측면에서 동물실험에 의한 연소가스 독성실험을 최소화하는 추세이다. 본 연구결과로 볼 때 FTIR 가스분석방법에 의한 연소가스 유해성 평가방법은 현재 사용되고 있는 마우스시험을 대체할 수 있는 좋은 평가방법이라고 생각된다.

참 고 문 헌

- KS F 2271 (1998) 건축물의 내장재료 및 구조의 난연성 시험방법.
- ASTM E 800, Guide for measurement of gases present or generated during fires, ASTM.
- ASTM E 1678 (1997) Standard test method for measuring smoke toxicity for use in fire hazard analysis, ASTM.
- Gordon E. Hartzell, "Combustion products and their effects or life safety", NFPA handbook toxicology section 4, chapter 2, NFPA.
- ISO TR 9122-5 (1993) Toxicity testing of fire effluents : Part 5 : Prediction of toxic effects of fire effluents, ISO.
- NT FIRE 047 (1993) Combustible products : Smoke gas concentrations, continuous FTIR analysis, NORDTEST.
- Tuula Hakkarainen (1999) Smoke gas analysis by fourier transform infrared spectroscopy, Final report of the SAFIR project, VTT building technology.

- ◎ 논문접수일 : 2005년 11월 26일
- ◎ 심사의뢰일 : 2005년 11월 30일
- ◎ 심사완료일 : 2005년 12월 22일