

가구소재의 화재전파해석을 위한 열해리 물성 평가

김성찬

경일대학교 소방방재학과

Estimation of Pyrolysis Properties for Fire Propagation Analysis of Furniture Materials

Sung-Chan Kim

Dept. of Fire Safety, Kyungil Univ.

(Received August 26, 2013; Revised August 28, 2013; Accepted August 28, 2013)

요 약

본 연구는 가구류를 구성하는 주요 재료의 열적조건에 따른 반응특성과 화염전파해석에 필요한 열해리 물성을 제공하기 위해 열중량분석을 수행하였다. 실험대상 시편은 가구류에 널리 적용되는 MDF 판재와 코팅재, 합성피혁과 쿠션재 등이며 가열을 10 °C/min, 최대 온도 600 °C까지 실험을 수행하였다. 실험결과 MDF 소재의 경우 324 °C에서 피크 반응을 나타냈었으며 MDF 코팅재의 경우 초기 피크반응온도가 270~280 °C로 감소하였다. 합성피혁과 폼 소재의 경우 재료를 구성하는 폴리머의 종류에 따라 기준온도와 기준 반응율이 차이를 보였으나 기준온도는 270 °C와 420 °C 정도로 비교적 유사한 경향을 나타냈다. Lyon 등이 제시한 방법에 의해 반응상수와 활성화 에너지를 산정하기 위해 시편의 기준 온도와 기준 반응율을 제시하였으며 이러한 기초 물성연구를 통해 화염전파특성을 이해함과 동시에 화재해석의 신뢰성을 향상시키는데 기여하고자 한다.

ABSTRACT

The present study has been conducted to investigate the reaction kinetics and pyrolysis parameters for flame propagation analysis of furniture material components. TGA measurement for component materials such as MDF (medium density fiberboard) panel including coating material, synthetic leather and foam cushion are performed under maximum temperature of 600 °C and heating rate of 10 °C/min. The results of TGA have shown that the peak temperature of MDF panel was 324 °C and the initial peak temperature of coating material decreased by 270~280 °C. In the case of synthetic leather and foam materials, the reference temperature and reference rate depend on the type of polymer consisting the sample, the initial kinetic characteristics was classified into 2 categories of about 270 °C and 420 °C of reference temperature for the tested synthetic materials. The present study showed the pyrolysis parameters of reference temperature and reference rate proposed by Lyon to evaluate the pre-exponential factor and activation energy. The present study can contribute to improve the reliability of computational fire analysis and enhance the understanding of fire propagation phenomena based on the thermal properties study of material.

Keywords : Thermo-gravimetric analysis, Pyrolysis, Thermal decomposition, Fire propagation

1. 서 론

화재해석에 있어서 화원(fire source)은 공간 내 화재거동특성에 가장 큰 영향을 미치는 인자로서 해석결과의 실효성을 확보하기 위해서는 실제 화재 특성을 잘 반영할 수 있도록 모델링 되어야 한다. 일반적으로 화재해석 시 화원의 설정은 풀화재나 가스화재와 같이 화원의 면적이 일정한 상태에서 공급되는 연료의 양에 의해 화재의 크기를 설

정하는 방법^(1,2)과 고체화재와 같이 연료 증기(fuel vapor)의 생성이 가연물 주위의 열전달과 고체물질의 열해리(pyrolysis) 특성에 따라 결정되며 가연물을 따라 화염전파를 고려하는 방법으로^(3,4) 구분할 수 있다. 전자의 경우 화재의 크기가 사용자에 의해 결정되나 후자의 경우 가연물의 물리적 특성뿐만 아니라 화학적 특성에 의해서 결정되기 때문에 다양한 물성 데이터를 필요로 하고 연소 이전에 연료증기의 생성과정에 대한 추가적인 모델이 필요하기

때문에 상대적으로 복잡하고 어려운 해석과정을 수행해야 한다. 기본적으로 고체가연물에서 생성되는 연료증기의 양은 고체가연물의 열적조건에 따른 반응율에 의존하며 다음과 같이 Arrhenius식으로 계산될 수 있다⁽⁵⁾.

$$r_j = Y_{s,j}^{n_j} A_j \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right) \quad (1)$$

여기서 $Y_{s,j}$ 는 초기질량에 대한 질량분율, A_j 는 반응상수(pre-exponential factor), E_j 는 활성화에너지(activation energy), n_j 는 반응차수(reaction order)를 의미한다. 고체가연물의 화염전파 해석을 위해서는 앞서 언급한 열해리 반응과 관련된 인자들에 대한 정보를 필요로 하며 일반적으로 열중량분석(Thermo-Gravimetric Analysis)을 통해 정량화 된다⁽⁵⁾.

Lyon^(6,7)은 고체가연물의 열분해 반응을 해석하기 위해 반응상수와 활성화 에너지를 피크 반응율과 피크 온도에 기초하여 계산하는 방법을 제시하였으며 FDS 모델을 비롯한 다양한 연구에 적용되고 있다. Hostikka⁽⁸⁾ 등은 목재 가연물에 대해 열해리 모델을 적용하여 화재해석을 수행하였으며 외부에서 가해지는 열유속이 큰 경우 FDS 모델에 의해 계산된 점화시간과 연소율 등이 실험과 비교적 잘 일치하는 결과를 얻었다. 그러나 고체가연물의 열해리 모델을 적용한 검증 연구는 단순 가연물에 대해 제한적으로 이루어지고 있으며 해석에 필요한 열해리 물성도 매우 부족한 실정이다. 그럼에도 불구하고 실무분야에서는 복잡 다양한 고체가연물에 대해 화염전파해석이 이루어지고 있으나 화재해석결과의 신뢰성을 확보하기 위해서는 열적 특성에 따른 다양한 가연물의 열해리 물성에 관한 정보와 물리적 해석 모델에 대한 지속적인 검증과정이 선행되어야 한다.

본 연구에서는 주거 공간 내 주요 가연물인 가구류 소재의 열적조건에 따른 반응특성을 파악하기 위해 열중량분석을 수행하고 이를 정량화하여 가구류의 화염전파해석을 위한 열해리 물성을 제공하고자 한다. 이러한 기초 물성연구를 통해 화염전파특성을 이해함과 동시에 화재해석의 신뢰성을 향상시키는데 기여하고자 한다.

2. 실험

2.1 가연물 시편

실험대상 가연물은 거주공간의 가구류에 널리 이용되는 MDF, 가죽의피류, 내장 쿠션재등이다. MDF 소재의 경우 디자인과 방수 및 내구성강화등의 기능을 보강하기 위해 MDF 원판에 시트지가 부착된 MDF와 시트지에 고광택처리를 한 하이그로시 MDF 등이 가구 및 내장재로 널리 적용되고 있다. 본 실험에서는 MDF 원판소재와 시트지, 하이그로시 코팅된 MDF에 대한 열중량분석을 실시하였다. 가죽 의피류는 주로 인조가죽이며 사무용 의자, 사무용 소파, 가정용 소파등에 널리 이용되는 제품을 무작위로 선정하였다. 내장 쿠션재로는 매우 다양한 소재가 적용되고 있으나 폴리우레탄폼이나 폴리프로필렌폼등이 널리 적용되고 있으며 동일 가구류에 대해서도 몇가지 쿠션재를 용도에 따라 혼용하는 것으로 나타났다. Table 1은 실험대상 시편의 종류를 나타내며 Figure 1은 시트지 코팅 MDF와 하이그로시 MDF, 사무용의자, 가정용 소파의 절단면의 사진을 보여준다.

2.2 열중량분석

본 연구에서는 열중량분석(TGA, Thermo-Gravimetric

Table 1. List of the Tested Sample Materials for TGA

Sample No.	Material Type	Sampling Source
M-1	MDF	MDF board
M-2		Decorative Sheet
M-3		High glossy coating
L-1	Synthetic Leather	Office Chair
L-2		Living Room Sofa
L-3		Office Sofa
F-1	Foam	Office Chair
F-2		Living Room Sofa
F-3		Office Sofa 1
F-4		Office Sofa 2

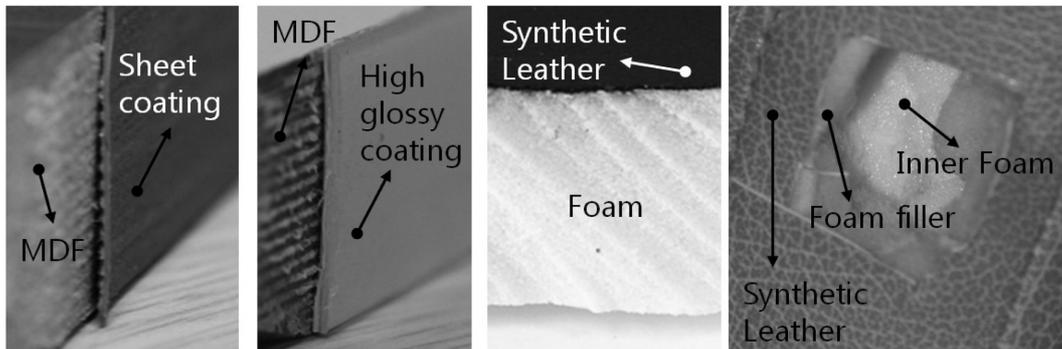


Figure 1. Photographs of cutting view of the tested samples.

Analysis)을 통해 열적 조건변화에 따른 가연물의 열분해 반응특성을 파악한다. 열중량분석은 주어진 온도변화에 따라 시편의 미세중량변화를 파악하여 물질의 열분해 특성을 분석할 수 있으며 열중량분석에 적용된 측정장치는 TA Instruments 사의 Q600 모델이며 시편의 최대 질량은 200 mg, 저울의 민감도는 0.1 mg, 온도정확도는 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 이다. 실험은 공기조건에서 수행되었으며 가열율(heating rate)는 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 최대가열온도는 600°C 까지 진행하였다. 시편의 질량분율은 초기 가연물의 질량(m_0)에 대한 가열과정 중의 온도변화에 따른 가연물의 질량(m)의 비로서 다음과 같이 정의 된다⁽⁵⁾.

$$Y_s = \frac{m}{m_0} \quad (2)$$

반응율은 시간변화에 따른 가연물의 질량분율 변화로 다음과 같이 정의된다.

$$r = \frac{dY_c}{dt} \quad (3)$$

앞서 식(1)에서 언급한 바와 같이, 고체가연물의 열해리 과정은 주요인자인 반응차수(n_j), 반응상수(A_j) 그리고 활성화에너지(E_j) 등에 의해 결정되며 Lyon^(6,7) 등은 1차 반응에 대해 기준반응율과 기준온도를 이용하여 A_j 와 E_j 를 결정하는 방법을 제시하였으며 FDS 모델을 비롯하여 많은 고체가연물의 열해리해석에 적용되고 있다. 활성화 에너지와 반응상수는 다음과 같이 계산된다.

$$E_j = \frac{e r_{p,j} R T_{p,j}^2}{Y_{s,o} (dT/dt)} \quad (4)$$

$$A_j = \frac{e r_{p,j}}{Y_{s,o}} \exp\left(\frac{E_j}{RT_{p,j}}\right) \quad (5)$$

여기서 r_p 와 T_p 는 피크반응율과 피크반응이 일어나는 온

도를 의미하며 FDS 열해리 모델에서는 기준온도(reference temperature)와 기준반응율(reference reaction rate)로 정의 된다.

3. 실험결과

3.1 시험조건 검증

가열율과 샘플의 크기는 열중량분석에 있어서 중요한 시험 인자중의 하나이다. 주어진 샘플크기에 대해 다양한 가열율 조건하에서 다수의 반복실험을 수행하여 실험결과를 얻는 것이 이상적인 방법이지만 화재 열해리 물성 측정에서는 $10\text{ K}/\text{min}$ 정도의 가열율이 널리 적용되고 있다⁽⁹⁾. 본 연구에서는 가열율이나 샘플크기등의 실험조건 타당성을 확인하기 위하여 기본적인 시편의 재료가 동일한 목재펠렛의 이전 TGA 분석 결과⁽¹⁰⁾를 비교하였다.

Figure 2는 온도에 따른 중량감소율(X)과 중량감소의 시간변화율(dX/dt)을 비교하여 나타낸다. 중량감소분율(weight loss fraction)은 실험진행 동안의 전체중량변화($W_0 - W_\infty$)에 대한 임의 시간에서의 중량변화($W_0 - W_t$)의 비를 나타내며 다음과 같이 정의된다.

$$X = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_\infty} \quad (6)$$

전체적으로 본 연구의 MDF시편에 대한 중량감소 결과와 이전의 목재펠렛의 실험결과는 매우 잘 일치하는 결과를 보여주고 있다. 가열초기 100°C 부근에서의 차이는 시험시편의 수분정도나 시편의 조밀도의 차이에 따라 발생하는 것으로 판단되며 열해리 물성에서 활성화에너지와 반응상수를 결정하는데 있어서 가장 중요한 인자인 피크온도와 피크반응율은 매우 유사한 결과를 보여주고 있다. 본 연구에서 측정된 MDF의 피크반응율은 0.0992 min^{-1} , 피크온도는 324°C 이며 이전연구에서 측정된 목재펠렛에 대한 피크반응율은 0.0977 min^{-1} , 피크온도는 329°C 로서

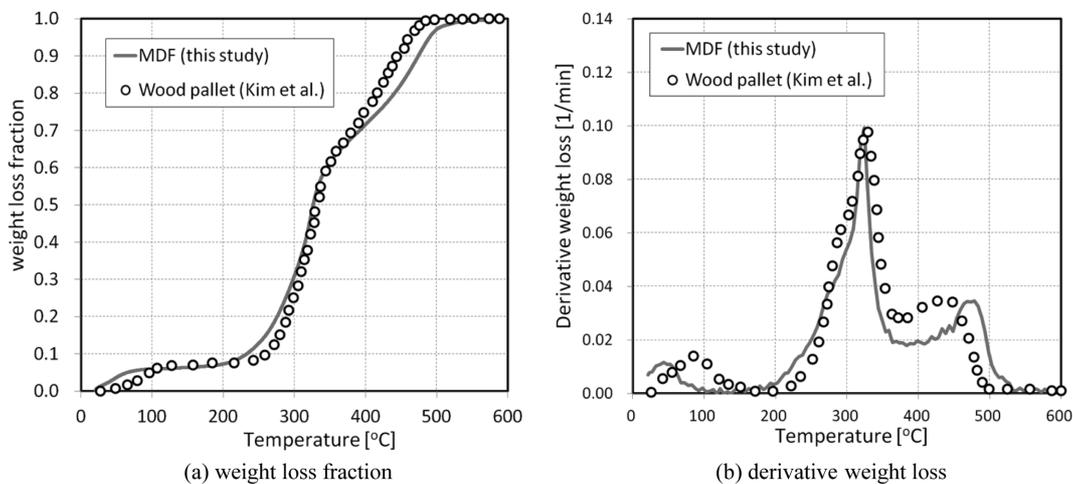


Figure 2. Comparison of TGA result between MDF and wood pallet.

피크온도의 경우 약 5 °C, 반응율의 경우 약 1.5 % 정도의 차이를 나타내어 실험조건의 타당성을 확인하였다.

3.2 열중량분석 결과

Figure 3는 MDF 판재와 시트지 코팅, 하이그로시 코팅의 TGA 분석결과를 나타낸다. 코팅재의 경우 수분함량이 거의 없으나 MDF 판재의 경우 100 °C 부근에서 중량감소를 볼 때 약 6 % 정도의 수분이 함유된 것으로 판단된다. MDF의 경우 600 °C까지 가열하여 잔존물이 거의 남지 않았으나 시트지 코팅의 경우 약 10 %, 하이그로시 코팅의 경우 약 6 %의 잔존물이 남았다. Figure 3(b)는 온도변화에 따른 반응율을 나타낸다. MDF 판재의 경우 피크반응은 약 324 °C에서 최대 피크값을 나타내고 있으며 470 °C 정도에서 추가적인 피크가 일어났다. 각각의 피크온도에 대한 반응율은 $1.65 \times 10^{-3} s^{-1}$ 과 $5.70 \times 10^{-4} s^{-1}$ 이다. 시트지 코팅의 경우 2개의 피크반응은 272 °C와 510 °C 정도에서 일어났으며 각각의 반응율은 $4.19 \times 10^{-3} s^{-1}$ 과 $2.67 \times 10^{-3} s^{-1}$ 이다. 하이그로시 코팅의 경우 상대적으로 복잡한 반응단계를 보였으며 주요피크반응은 280 °C에서 $1.48 \times 10^{-3} s^{-1}$,

430 °C에서 $1.36 \times 10^{-3} s^{-1}$ 의 반응율을 보였다.

Figure 4는 MDF 판재와 시트지가 코팅된 MDF의 TGA 분석결과를 나타낸다. 시트지 코팅 MDF의 경우 시편은 판재의 모서리 부분에서 채취되었으며 시트지 코팅과 MDF 시료의 양이 임의적인 상태이다. 온도상승에 따른 중량감소의 경향을 보면 전체적으로 유사한 경향을 보이고 있으나 시트지 코팅 MDF가 보다 복잡한 반응단계를 거치고 있음을 보여준다. 그러나 Figure 4(b)의 반응율 분석 결과를 보면, 두 시편 모두 320 °C와 470 °C 부근에서 공통된 피크반응율을 보이고 있으나 시트지 코팅 MDF의 경우 280 °C 근처에서 추가적인 피크반응율을 나타내고 있으며 이는 시트지의 주요소재인 PVC에 기인한 것으로 판단된다.

Figure 5는 소파나 의자등에 널리 적용되는 합성피혁 소재의 TGA 분석결과를 나타낸다. 일반적으로 합성피혁은 직물이나 부직포등의 섬유소재 원단에 주로 PU나 PVC 등을 코팅한 것으로 코팅 소재 뿐만 아니라 섬유원단에 따라서 열적 반응특성이 영향을 받는다. 합성피혁의 경우 초기반응이 명확한 차이를 보이는데 가정용 거실소파나 사

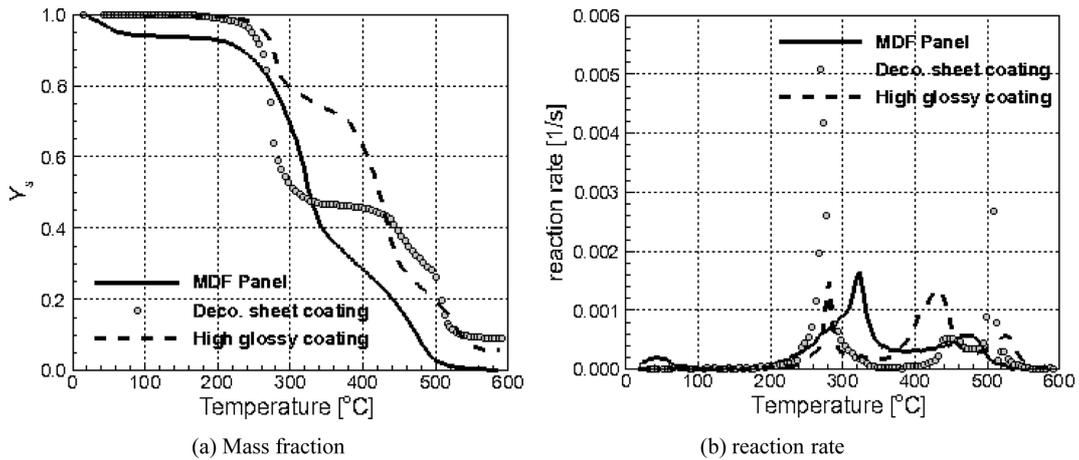


Figure 3. Comparison of mass fraction and reaction rate of MDF Panel, decorative sheet coating and high glossy coating material.

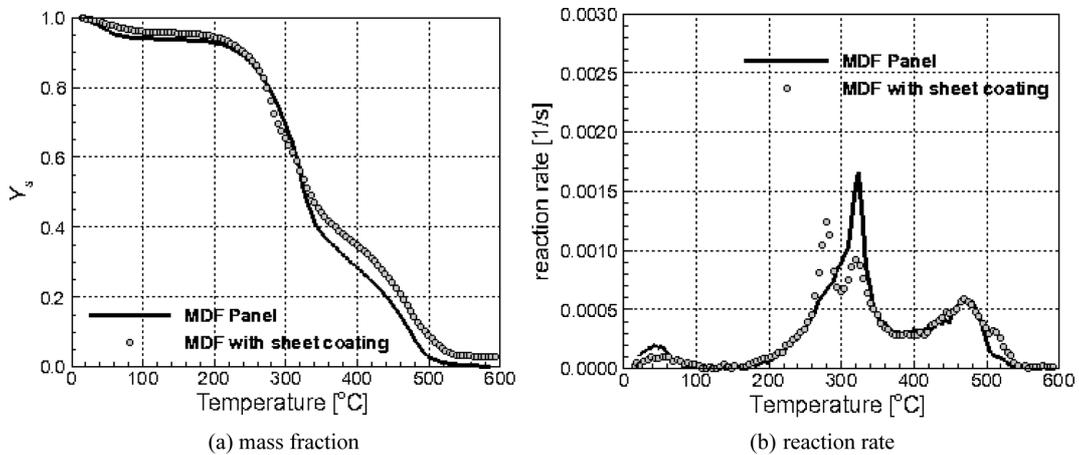


Figure 4. Comparison of mass fraction and reaction rate of MDF panel and MDF with sheet coating.

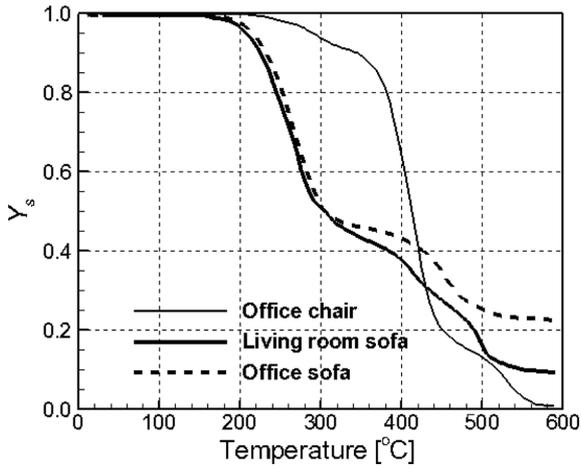


Figure 5. Comparison of mass fraction of artificial leather.

무용 소파의 합성피혁의 경우 270°C 부근에서 초기반응이 이루어지며 이는 코팅재료의 PVC 소재에 기인한 것으로 판단된다. 사무용 의자에 적용된 합성피혁의 경우 400°C 이상에서 초기 반응이 이루어지는 것으로 나타났다. 가정용 및 사무용 소파에 적용된 합성피혁의 경우 첫 번째 피크반응이 약 270°C 정도에서 일어났으며 피크반응율은 약 $1.20 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 으로 유사한 결과를 나타냈다. 그러나 400°C 이상의 반응에서는 섬유소재 원단, 접착제 등의 영향으로 인해 큰 차이를 보였으며 특히 600°C까지 가열시 유사 코팅재료의 합성피혁이라도 잔존물의 양은 2배 이상의 차이를 보였다. 사무용 의자에 적용된 합성피혁의 경우 415°C에서 피크 반응을 보였으며 이때의 피크반응율은 $2.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 으로 나타났다. 따라서 유사소재의 합성 피혁의 경우 초기반응의 피크온도와 피크반응율은 어느 정도 공통된 특성을 가지는 것으로 나타났으나 잔존물이나 고온의 영역에서의 반응은 소재에 따라 다소 차이가 있음을 보여준다.

Figure 6은 소파나 의자등의 쿠션재로 이용되는 폼(foam)의 TGA 분석결과를 나타낸다. 폼의 소재로는 PU,

PVC, PP, PE 등 다양한 폴리머 소재가 적용되고 있으며 본 연구에서는 합성피혁의 샘플 채취 시 동일 가구에 대해 시편 수집이 이루어졌다. 사무용 의자의 경우 합성피혁 내 단일 폼이 적용되었으나 소파류의 경우 몇 가지 종류의 폼이 혼용되어 층을 구성하고 있다. Figure 6(a)에서 보는바와 같이, 사무용 소파의 내부 폼과 가정용 소파의 폼은 매우 유사한 열분해특성을 가지고 있으며 Figure 6(b)에서 사무용 의자의 폼도 초기 피크반응온도가 유사한 경향을 나타냈다. 사무용 소파의 경우 합성피혁과 내부 쿠션재 사이에 적용된 충전재의 경우 열분해 특성이 다른 경향을 나타냈다. 사무용 의자와 소파의 내부 쿠션재의 경우 피크반응율이 $2.84 \times 10^{-3} \sim 4.39 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 사이로 나타났으며 피크반응온도는 265~288°C 정도로 나타났다. 사무용 소파의 충전재의 경우 428°C의 피크온도에서 $1.83 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 의 피크반응율을 보였다. 가구류에 적용되는 내부 쿠션 소재의 경우 초기 피크반응온도는 유사한 경향을 보였으나 반응율은 차이를 보였으며 특히 쿠션을 구성하는 재료나 제조 방식에 따라 열해리 물성은 큰 차이를 나타냈다.

4. 결 론

본 연구는 가구류 소재로 널리 이용되는 MDF 계열 판재와 합성피혁, 쿠션재등의 열적조건에 따른 반응특성을 파악하기 위한 기초연구로서 열중량분석을 통해 고체가연물의 화염전파를 해석하기 위한 열해리 모델에 적용되는 물성을 정량화함과 동시에 가연물의 열적조건에 따른 반응특성을 파악하였다. 본 연구를 통해 얻은 결론은 다음과 같다.

- 열해리 모델에 적용하기 위한 물성을 정량화하기 위하여 열중량분석을 수행하였으며 Lyon 등이 제시한 모델에 의해 반응상수와 활성화에너지를 산정하기 위한 기준온도와 기준반응율을 측정하였으며 가구류 소재에 대한 측정값은 Table 2와 같이 도출하였다.

- MDF 소재의 경우 기본적인 MDF 판재 이외에 코팅소

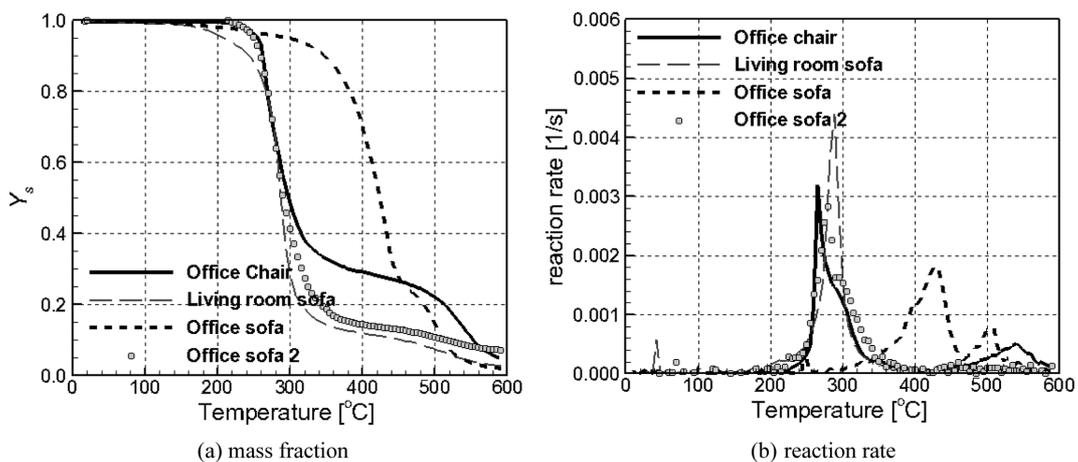


Figure 6. Comparison of mass fraction and reaction rate of foam materials used in furniture cushion.

Table 2. Summary of TGA Result of the Tested Furniture Materials

Sample No.	Material Type	Sample description	Reference temperature [$^{\circ}$ C]	Reference rate [1/s] $\times 10^{-3}$
M-1	MDF	MDF board	324	1.65
M-2		Decorative Sheet	272	4.19
M-3		High glossy coating	280	1.48
	430		1.36	
L-1	Synthetic Leather	Office Chair	415	2.00
L-2		Living Room Sofa	270	1.25
L-3		Office Sofa	271	1.15
F-1	Foam	Office Chair Foam	265	3.19
F-2		Living Room Sofa Foam	288	4.39
F-3		Office Sofa Foam	280	2.84
F-4		Office Sofa Filler	428	1.83

재에 따라 반응특성이 크게 영향을 받는 것으로 나타났으며 특히 시트지 코팅이나 하이그로시 코팅에서 적용되는 PVC 필름의 열해리 특성이 초기 반응에 상대적으로 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다.

· 합성피혁과 폼 소재의 경우 재료를 구성하는 폴리머의 종류에 따라 기준온도와 기준반응율은 큰 차이를 보였으며 폴리머 종류가 유사한 경우 초기반응특성은 비교적 유사한 경향을 보였다. 유사 소재의 합성피혁의 경우 초기반응의 피크온도와 피크반응율은 어느 정도 공통된 특성을 가지는 것으로 나타났으나 복합재료가 적용되어 고온에서의 반응특성과 잔존물의 양이 큰 차이를 보였다.

결론적으로, 열해리 물성은 가연물을 구성하는 재료에 따라 차이를 보이기 때문에 기존연구나 문헌조사를 통해 불확실한 물성을 해석과정에 적용할 경우 실제 화재현상과 달리 상당한 오차를 야기할 수 있다. 열해리 모델을 고려한 화염전파해석의 타당성을 확보하기 위해서는 다양한 재료의 열해리 물성에 대한 지속적인 연구를 통해 가연물의 물성을 데이터베이스화 할 필요가 있으며 해석모델의 검증을 통해 신뢰성 높은 모델의 개발이 병행되어야 한다.

후 기

본 연구는 2013년도 소방방재청의 차세대핵심소방안전 기술개발사업의 지원을 받아 수행되었으며, 관계제위께 감사드립니다.

References

1. C. H. Hwang, "Effects of Change in Heat Release Rate on Unsteady Fire Characteristics in a Semi-Closed Compartment", *Journal of Korean Institute of Fire Science & Engineering*, Vol. 26, No. 2, pp. 75-83 (2012).
2. S. C. Kim, G. H. Ko and S. H. Lee, "On the Reliability

- of the Computational Fire Model Based on the Yield Rate Concept of Combustion Gases", *Journal of Korean Institute of Fire Science & Engineering*, Vol. 23, No. 4, pp. 130-136 (2009).
3. C. S. Ahn, H. Y. Kim, Y. H. Yoo and H. J. Kim, "A Numerical Analysis for Fire Spread Mechanism of Residential Building Fire", *Journal of Korean Institute of Fire Science & Engineering*, Vol. 26, No. 1, pp. 31-37 (2012).
4. S. C. Kim and S. H. Lee, "Assessment of Grid Sensitivity in the FDS Field Model to Simulate the Flame Propagation of an Electric Cable Fire", *Journal of the Korean Society of Safety*, Vol. 23, No. 4, pp. 30-35 (2008).
5. K. McGrattan, R. McDermott, S. Hostikka and J. Floyd, "Fire Dynamics Simulator (Version 5) Technical Reference Guide", NIST Special Publication 1018-5, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD (2010).
6. R. E. Lyon, "An Integral Method of Nonisothermal Kinetic Analysis", *Thermochimica Acta*, Vol. 297, No. 1, pp. 117-124 (1997).
7. R. E. Lyon, "Heat Release Kinetics", *Fire and Materials*, Vol. 24, No. 4, pp. 179-186 (2000).
8. S. Hostikka and K. B. McGrattan, "Large Eddy Simulation of Wood Combustion", *Proceedings of 9th International Interflam Conference*, pp. 755-762 (2001).
9. T. Fateh, T. Rogaume, J. Luche, F. Richard and F. Jabouille, "Kinetic and Mechanism of the Thermal Degradation of a Plywood by Using Thermogravimetry and Fourier-transformed Infrared Spectroscopy Analysis in Nitrogen and Air Atmosphere", *Fire Safety Journal*, Vol. 58, pp. 25-37 (2013).
10. D. W. Kim, J. M. Lee, J. S. Kim and P. K. Seon, "Study on the Combustion Characteristics of Wood-pellet and Korean Anthracite Using TGA", *Korean Chemical Engineering Research*, Vol. 48, No. 1, pp. 58-67 (2010).