

알킬렌디아미노알킬-비스-포스폰산 유도체에 의해 처리된 중밀도섬유판의 연소성

진의** · 정영진*·**†

*강원대학교 소방방재공학과, **강원대학교 소방방재연구센터

Combustive Properties of Medium Density Fibreboard (MDF) Specimens Treated with Alkylenediaminoalkyl-Bis-Phosphonic Acid Derivatives

Eui Jin** · Yeong-Jin Chung*·**†

*Dept. of Fire Protection Engineering, Kangwon National University, Gangwon-do 245-710, Korea

**Fire & Disaster Prevention Research Center, Kangwon National University, Gangwon-do 245-711, Korea

(Received July 19, 2014; Revised August 4, 2014; Accepted August 14, 2014)

요 약

이 연구에서는 피페라지노메틸-비스-포스폰산(PIPEABP), 메틸피페라지노메틸-비스-포스폰산(MPIPEABP), N,N-디메틸렌디아미노메틸-비스-포스폰산(MDEDAP), 비스-디알킬아미노알킬 포스폰산(DMDAP)으로 처리된 중밀도섬유판(MDF)의 연소성을 시험하였다. 15 wt%의 알킬렌디아미노알킬-비스-포스폰산 수용액으로 MDF에 3회 붓칠하여 실온에서 건조시킨 후, 콘칼로리미터(ISO 5660-1)를 이용하여 그의 연소성을 시험하였다. 그 결과, 알킬렌디아미노알킬-비스-포스폰산 및 비스-디메틸아미노메틸 포스피닉산(DMDAP)로 처리한 시험편은 연소속도 감소에 의하여 무처리한 시험편에 비해 최대질량감소를 도달시간(TMLR_{peak}) = (340475) s을 지연시켰다. 게다가 CO_{mean}은 (0.0883~0.0963) kg/kg으로서 무처리한 시험편(0.0612 kg/kg)보다 높게 측정되었다. 특별히 화학 첨가제 수용액으로 처리한 시험편의 비소화면적(SEA_{mean} = 5 m²/kg~21.5 m²/kg)은 무처리한 시험편의 비소화면적(-426.8 m²/kg) 보다 높았다. 따라서 알킬렌디아미노알킬-비스-포스폰산 및 비스-디알킬아미노알킬 포스폰산으로 처리된 MDF의 시험편은 무처리한 MDF 시험편의 난연성을 향상시킨 것으로 판단된다. 그러나 연기발생량 감소에는 부정적인 영향을 주었다.

ABSTRACT

This study was performed to test the combustive properties of Medium Density Fibreboard (MDF) specimens treated with piperazinomethyl-bis-phosphonic acid (PIPEABP), methylpiperazinomethyl-bis-phosphonic acid (MPIPEABP), and N,N-dimethylethylenediaminomethyl-bis-phosphonic acid (MDEDAP). MDF Plates were painted in three times with 15 wt% solution of the alkylenediaminoalkyl-bis-phosphonic acids at the room temperature, respectively. After drying specimen treated with chemicals, combustive properties were examined by the cone calorimeter (ISO 5660-1). It was indicated that the specimens treated with chemicals showed the later time to peak mass loss rate (TMLR_{peak}) = (340475) s than that of virgin plate by reducing the burning rate. In addition, the specimens treated with chemicals showed the higher CO_{mean} production (0.0883~0.0963) kg/kg than that of virgin plate. Especially, the specimens treated with chemicals showed the higher mean smoke extinction area (SEA_{mean}) (5 m²/kg~21.5 m²/kg) than that of virgin plate. Thus, It is supposed that the combustion-retardation properties were improved by the partial due to the treated alkylenediaminoalkyl-bis-phosphonic acids in the virgin MDF Plate. However, It gave a negative effect on smoke reduction.

Keywords : Alkylenediaminoalkyl-bis-phosphonic acid, Time to peak mass loss rate (TMLR_{peak}), Mean smoke extinction area (SEA_{mean}), CO_{mean} production

1. 서 론

건축 및 내구재로 사용되는 중밀도섬유판(medium density fibreboard, MDF)은 안정성 및 가공성이 좋고 재질이 가

벼우면서도 강하며 표면이 평편하여 도장성과 제작성이 우수하다. 그러나 화재시 연소성이 용이하여^(1,2), 건축재료로 선택하는데 있어 충분한 검토가 필요하다^(3,4). 이들 MDF의 연소성에 대한 문제점을 보완하기 위해서는 목재

† Corresponding Author, E-Mail: yjchung@kangwon.ac.kr
TEL: +82-33-540-3121, FAX: +82-33-540-3129

ISSN: 1738-7167
DOI: http://dx.doi.org/10.7731/KIFSE.2014.28.4.057

의 화재 안전성을 개선하여야 하며 주로 사용되는 방법이 난연화 처리이다. 이를 위하여 내화처리 파티클보오드의 내화도에 미치는 약제의 영향을 보고한 바 있으며⁽⁵⁾, 여러 종류의 암모늄계 내화제로 처리한 목재의 흡습성에 관하여 연구한 바 있다⁽⁶⁾. Middleton 등은 목질 제품에 대한 내화제로서 붕소와 다른 무기염들의 특성에 관하여 발표하였다⁽⁷⁾. 또한 인화합물의 도입에 의하여 목재의 난연성이 향상되어짐을 보고하였다⁽⁸⁾.

근래에는 난연성 향상을 위해 인화합물계, 질소화합물계, 붕소화합물계 등을 단독 또는 혼합하여 목재 및 목질재료에 주입, 도포, 침지 등의 방법을 이용한다⁽⁹⁾. 최근 난연제에 대한 관심은 단순히 난연 효과 뿐만 아니라 저유해성, 저발연성, 저부식성, 그리고 내열성을 모두 만족시키는 쪽으로 관심이 모아지고 있으며^(10,11), 이 같은 이유로 인해 그동안 주로 사용되어오던 할로겐 계통의 난연제 중 특히 브롬계통의 난연제가 유해성 문제로 인해 규제를 받고 있다⁽¹²⁾.

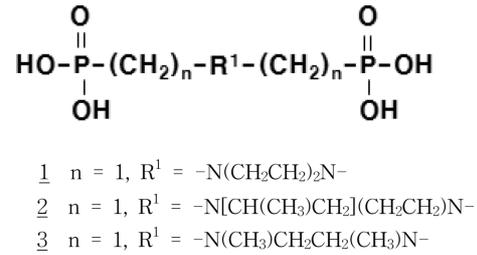
실제 화재발생 시 가연물의 안정성은 화재조건에 노출되었을 때의 착화성, 열방출률, 화재의 전파 및 연소가스의 유해성 등으로 평가할 수 있다⁽¹³⁾. 이들 중 건자재의 중요한 성질은 연소하는 동안에 발생하는 열방출률(heat release rate, HRR)이다. 열방출률은 화재시에 대상 물질의 잠재 위험성을 나타내기 때문에 중요하다. 열방출률을 측정하기 위하여 많은 기술들이 발전되어 왔는데 그 중의 하나가 콘칼로리미터(cone calorimeter)이다⁽¹⁴⁾. 콘칼로리미터에 의한 열방출률 측정은 대부분의 유기재료가 연소 중에 산소 1 kg이 소비되면 약 13.1 MJ의 열이 방출되는 산소 소비 원리를 바탕으로 하고 있다⁽¹⁵⁾.

난연제로서 유기-질소계 구조를 갖는 화합물은 인계 화합물에 질소를 도입한 점에서 진일보한 것으로 평가될 수는 있으나, P(인)-A-P(인)의 구조에서 A에 대한 -N=N-의 2중 결합 및 NX₁-NX₂의 X₁ 및 X₂에 대하여 열안정성이나 내구성 면에서 아직 개선의 여지가 많다⁽¹⁶⁾.

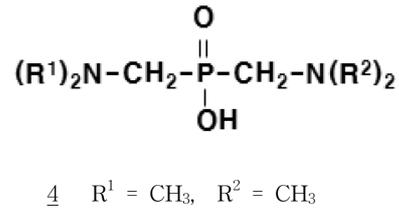
이러한 문제점을 해결하기 위하여, 내열성, 소재와의 친화성이 뛰어난 형태의 효율 높은 감연성을 제공하기 위해, 인 화합물에 질소 화합물과 수산기 및 이온성을 부여하여 그들의 시너지 효과를 통해 이러한 문제점을 해결할 수 있다고 판단하였다.

본 실험에서 사용된 난연제는 인-질소(P-N) 구조의 기 보고된 Scheme 1⁽¹⁷⁾, 2⁽¹⁸⁾의 piperazinomethyl-bis-phosphonic acid (PIPEABP) 1, methylpiperazinomethyl-bis-phosphonic acid (MPIPEABP) 2, N,N-dimethylethylenediaminomethyl-bis-phosphonic acid (MDEDAP) 3, bis-(dimethylaminomethyl) phosphinic acid (DMDAP) 4를 택하여 그들의 효과를 비교하였다.

인을 포함하는 첨가제는 연소시 열분해되어 H₃PO₄를 생성하여 탈수탄화 작용에 의하여 고체 숯을 생성한다. 이 숯은 산소와 열의 확산을 차단하고, 화염전단으로부터 또



Scheme 1. Alkylenediaminoalkyl-bis-phosphonic acid derivatives.



Scheme 2. Bis-(dialkylaminoalkyl) phosphonic acid.

는 화염전단에 연소성 분해생성물의 확산을 차단한다⁽¹⁾. 또한 H₃PO₄는 열분해되어 PO 라디칼을 생성하며 연소 중 연쇄반응을 일으키는 H라디칼 또는 OH라디칼을 안정화시킨다⁽¹⁹⁾.

본 연구에서는 목재의 효과적인 활용에 대한 화재 위험성을 개선하기 위하여 전술한 방법 중 목질재료의 특성상 화학 첨가제를 첨가하는 방법을 택하였고, 콘칼로리미터(ISO 5660-1)를 이용하여 최대질량감소를 도달시간, 1, 2차 최대 열방출률, 발생가스 및 연기관련 값을 평가하므로써 난연제 설계의 기초적인 정보를 제시하고자 한다.

2. 실험

2.1 재료

본 연구에 시험편으로 사용된 중밀도섬유판(Ultra Super Board, USB)은 밀도 550 kg/m³로서 시중에서 일반 건자재용을 구입하여 사용하였다. 화학 첨가제로서 alkylenediaminoalkyl-bis-phosphonic acid derivatives⁽¹⁷⁾와 DMDAP⁽¹⁸⁾는 기 합성된 것을 사용하였다. 그리고 앞의 연구에서 DMDAP를 사용하여 시험한 연소성질 일부⁽²⁰⁾를 참고하였다. 기타 시약은 Samchun Pure Chemical Co., LTD에서 특급시약을 구입하여 정제 없이 그대로 사용하였다.

2.2 알킬렌디아미노알킬-비스-포스포산 처리 방법

15 wt% 알킬렌디아미노알킬-비스-포스포산 수용액으로 시험편의 한 면에 붓칠하고 난 뒤 24 h 동안 상온에서 자연 건조시킨 후, 다시 같은 방법으로 2회 더 실시하였다. 이를 오븐에서 55 °C, 23시간 동안 건조 시켜 측정 시험편으로 하였다. 화학 첨가제의 농도는 모든 시험편에 대하여 15 wt%로 일정하게 조절하였다. 공시험은 같은 목재를 중

류수로 붓칠한 후 위와 같은 방법으로 건조시켜 비교 데이터로 이용하였다.

2.3 콘칼로리미터 시험

연소특성 시험은 ISO 5660-1의 방법에 의해 dual cone calorimeter (Fire Testing Technology)를 이용하여 열유속 (heat flux) 25 kW/m² 조건에서 수행 하였다⁽¹⁵⁾. 사용한 시험편의 두께는 18.3 mm로서 크기는 100 mm × 100 mm (±⁰)의 규격으로 제작하였으며, 시험조건은 온도 23 ± 2 °C, 상대습도 50 ± 5%에서 함량이 될 때까지 유지한 다음 알루미늄 호일로 비노출면을 감싼다. 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, 시험 홀더로의 열손실을 감소시키기 위하여 전도도가 낮은 고밀도 세라믹판 재료로 절연시켰다. 시험홀더는 수평방향으로 위치시켰다. 시험의 체적밀도는 시험하기 전에 부피와 무게를 측정하여 계산하였다. 연소시험은 지속적인 불꽃 연소가 시작된 때부터 30분 경과 후에 종료하였으며, 추가로 2분간의 데이터 수집시간을 부여하였다.

본 연구에서 선정된 시험편은 콘칼로리미터에 수평으로 설치하고 외부 점화장치를 부착한 상태로 25 kW/m² 외부 열 유속에 수십 분 동안 노출시켜 착화되는 시간과 착화된 시료로부터 열방출률 및 연기 관련 지수를 구하였다.

2.4 함수율 측정

순수 MDF의 함수율은 일정량의 시료를 105 °C의 건조기에서 장시간 건조시키면서 시료의 중량을 4시간 간격으

Table 1. Specification of MDF Specimens Painted with 15 wt% Solution of the Alkylendiaminoalkyl-Bis-Phosphonic Acids and Bis-(Dimethylaminomethyl) Phosphonic Acid at 25 kW/m² External Heat Flux, Respectively

Samples		MC (%)	Mass (g)
Untreated		10.6	49.8
PIPEABP,	1	-	50.9
MPIPEABP,	2	-	50.9
MDEDAP,	3	-	51.5
DMDAP,	4	-	51.8

로 더 이상 중량변화가 없을 때까지 측정하고 다음 식을 이용하여 계산하였다⁽²¹⁾.

$$MC (\%) = \frac{W_m - W_d}{W_d} \times 100 \quad (1)$$

W_m: 함수율을 구하고자 하는 시험편의 중량

W_d: 건조시킨 후의 절대건조 중량

건조된 MDF의 함수율은 10.6 wt%였으며, 알킬렌디아미노알킬-비스-포스폰산 처리후의 함수율은 별도로 측정하지 않고 MDF를 건조시킨 후 3회 붓칠한 것을 사용하였다. MDF 시험편에 Table 1에 나타난 바와 같이 PIPEABP 1, MPIPEABP 2, MDEDAP 3, DMDAP 4를 처리한 시험편의 무게는 각각 50.9 g, 50.9 g, 51.5 g, 51.8 g으로 나타났다.

3. 결과 및 고찰

3.1 콘칼로리미터 시험

질량감소율(mass loss rate, MLR)은 화재거동에 대하여

Table 2. Combustive Properties of Pinus Rigida Plates Painted with 15 wt% Solution of the Alkylendiaminoalkyl-Bis-Phosphonic Acids and Bis-(Dimethylaminomethyl) Phosphonic Acid Solutions at 25 kW/m² External Heat Flux, Respectively

Samples		^a TMLR _{peak} (g/s)/(s)	1st- ^b HRR _{peak} (kW/m ²)/(s)	2nd-HRR _{peak} (kW/m ²)/(s)	^c EHC (MJ/kg)	CO _{mean} (kg/kg)
Untreated		0.140/375	141.76/130	180.94/400	16.18	0.0612
PIPEABP	1	0.137/430	129.39/320	147.62/485	13.00	0.0883
MPIPEABP	2	0.136/470	110.25/295	171.75/490	13.86	0.0963
DMEDAP	3	0.128/455	124.66/245	157.41/455	13.85	0.0903
DMDAP	4	0.145/475	80.88/290	185.08/480	13.66	0.0931

Samples		CO _{2 mean} (kg/kg)	CO _{2 peak} (g/s)/(s)	^d TSRR (m ² /m ²)	^e SEA _{mean} (m ² /kg)
Untreated		1.34	0.149/390	133.1	-426.8
PIPEABP	1	1.14	0.116/480	158.0	21.5
MPIPEABP	2	1.12	0.131/485	137.1	21.8
DMEDAP	3	1.11	0.122/445	142.1	5.0
DMDAP	4	1.18	0.152/480	128.4	16.8

^aTime to peak mass loss rate; ^bpeak heat release rate; ^cpeak effective heat of combustion; ^dtotal smoke release rate; ^esmoke extinction area.

추가적인 정보를 준다⁽²²⁾. Table 2에 나타난 MDF에 화학 첨가제로 처리한 시험편에 대하여 MLR_{peak} 은 각각 PIPEABP 1 (0.140 g/s at 430 s), MPIPEABP 2 (0.136 g/s at 470 s), DMEDAP 3 (0.128 g/s at 455 s)으로 무처리한 시험편 (0.140 g/s at 375 s)에 비하여 낮았다. 그러나 DMDAP 4로 처리한 시험편은 0.145 g/s at 475 s로서 미약한 정도로 더 높았다. 그러므로 MLR_{peak} 의 값으로 차별성을 구분하기는 어렵다. 그러나 MLR_{peak} 에 도달되는 시간에 대하여 화학 첨가제로 처리한 시험편(430 s~475 s)은 무처리한 시험편(375 s)과 명백한 차별성이 있었다. 이것은 시험편에 처리된 화학 첨가제(1~3)의 분자 구조상 P-N-N-P의 구조에 의하여 숯생성이 용이하므로 시험편 표면에 열 및 산소공급을 차단하여 연소억제 효과가 우수한 것으로 이해된다. 또 4로 처리된 시험편은 N-P-N의 구조로서 위와 유사하게 연소억제 효과가 우수한 것으로 이해된다. 즉, 최대 질량감소율 도달 시간이 지연되는 것은 초기의 연소억제 효과에 의해 back effect가 나중에 나타나는 것으로 이해된다⁽²³⁾. 예로서 Hagen 등도 질량감소율에 대하여 앞에서 설명한 것과 일치하는 보고를 하였다⁽²⁴⁾.

이에 대하여 MLR (\dot{m})은 다음과 같은 관계식으로 주어진다⁽²⁵⁾.

$$\dot{Q} (HRR) = \dot{m} \cdot \Delta h_c \text{ 또는 } \dot{m} = \dot{Q} (HRR) / \Delta h_c \quad (3)$$

여기에서 \dot{Q} (kW) = HRR; \dot{m} (kg/s) = MLR; Δh_c (kJ/kg) = EHC으로 표시된다.

MLR은 HRR을 유효연소열(effective heat of combustion, EHC)로 나눈 값으로 표시된다.

Table 2 및 Figure 1의 초기 1st- HRR_{peak} 은 알킬킬렌아미노 알킬비스-포스핀산 처리 시험편에 대하여 각각 PIPEABP 1 (129.39 kW/m² at 320 s), MPIPEABP 2 (110.25 kW/m² at 295 s), DMEDAP 3 (124.66 kW/m² at 245 s)으로 나타난 바와 같이 무처리한 시험편(141.76 kW/m² at 130 s)에

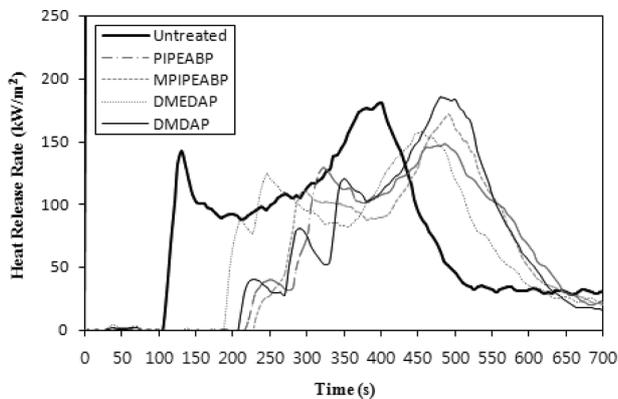


Figure 1. Heat release rate curves of MDF plates painted with 15 wt% solution of the alkylendiaminoalkyl-bis-phosphonic acid and bis-(dimethylaminomethyl) phosphonic acid solutions at 25 kW/m² external heat flux, respectively.

비하여 낮았다. 그러나 2nd- HRR_{peak} 의 경우는 DMDAP 4로 처리된 시험편을 제외하고, 무처리한 시험편(187.57 kW/m² at 400 s)보다 PIPEABP (159.67 kW/m² at 485 s), MPIPEABP (162.02 kW/m² at 490 s), DMEDAP (154.57 kW/m² at 455 s)로서 각각 낮아지고, 시간도 지연되었다. DMDAP 4로 처리된 시험편(2nd- HRR_{peak} = 185.08 kW/m² at 480 s)은 오히려 2.2% 높게 나타났다. 이것은 많은 숯의 생성으로 인한 열축적 후 back effect⁽²³⁾로서 2차 연소확대로 이어지면서 HRR커브가 최대 높아진 것으로 이해되고, 또 자체의 휘발성에 의한 영향도 미친 것으로 설명될 수 있다.

유효연소열(EHC)은 한 가지의 분해 형태를 갖는 균일한 시험편의 연소시간 동안의 상수로서 이론적인 순연소열의 값보다 적다⁽²⁵⁾. 한 가지 이상의 분해형태를 갖는 재료나 복합재료 또는 비균일한 재료의 유효연소열은 반드시 일정하지는 않다. Table 2에 나타난 바와 같이 화학 첨가제 수용액으로 붓칠한 시험편(1~4)은 EHC_{peak} = (13.00~13.86) MJ/kg으로서 무처리한 시험편(16.18 MJ/kg)보다 낮았었고, 이것은 연소 억제성에 의하여 유효연소열이 낮게 나타난 것으로 설명될 수 있다.

이것은 전술한 바와 같이 HPO₃의 생성에 의한 숯표면에 유리(glass)상의 피막을 이루어 공기 중의 산소(O₂) 차단효과로 그의 연소억제 효과가 나타냄으로 이해된다⁽¹⁾. 이와 같은 예는 베니어에 암모늄염을 처리하여 동일한 결과를 얻었고⁽¹¹⁾, 또 폴리우레탄에 유기인 화합물을 반응시켜 얻은 화합물도 같은 결과를 나타내었다⁽¹⁰⁾.

CO는 화염과 목재사이에서 휘발성물질의 불완전연소의 반응생성물이다. 그러므로 휘발성물질의 분해속도의 한 측정법인 열방출률이 증가하는 것은 CO 가스 수율의 증가가 동반된다⁽²⁶⁾. Table 2에 나타난 바와 같이 MDF에 화학 합성물이 처리된 시험편(1~4)에서 CO_{mean} 발생량은 0.0883~0.0963 kg/kg 으로서 무처리한 시험편의 CO_{mean} 발생량 (0.0612 kg/kg)에 비하여 높게 나타났다. 또 이것에 대하여

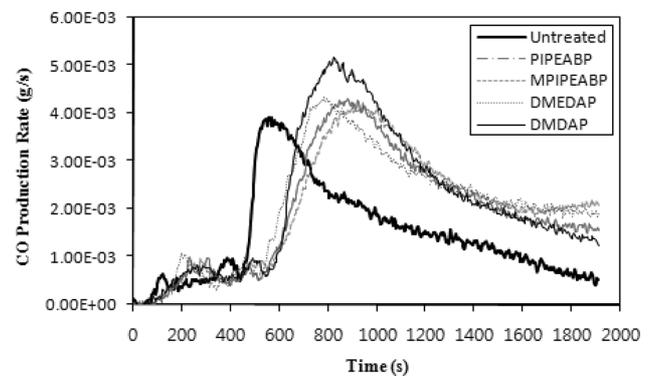


Figure 2. CO production rate curves of MDF plates painted with 15 wt% solution of the alkylendiaminoalkyl-bis-phosphonic acids and bis-(dimethylaminomethyl) phosphonic acid solutions at 25 kW/m² external heat flux, respectively.

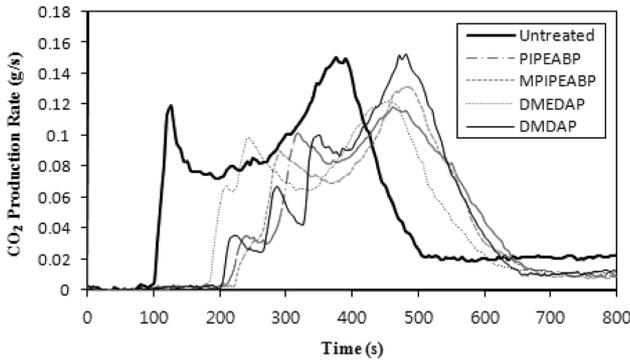


Figure 3. CO₂ production rate curves of MDF plates painted with 15 wt% solution of the alkylendiaminoalkyl-bis-phosphonic acids and bis-(dimethylaminomethyl) phosphonic acid solutions at 25 kW/m² external heat flux, respectively.

연소시간 측면에서 고려하면 Figure 2에서 보여준 바와 같이 시험편의 착화후 CO_{peak}는 PIPEABP (0.116 g/s at 480 s), MPIPEABP (0.131 g/s, at 485 s), DMEDAP (0.122 g/s at 445 s)가 무처리 시험편(0.0028 at 545 s)에 비하여 급격한 CO_{peak} 발생속도를 보였다. 이것은 인을 포함한 알킬렌디아미노알킬-비스-포스폰산과 비스-디아알킬아미노알킬 포스폰산이 연소시에 CO의 발생으로 말미암아 연소 억제성을 나타내는 것으로 판단된다.

그러나 DMDAP (0.152 g/s at 480 s)의 경우는 외려 더 높다. 이것은 초기의 연소억제 효과에 의해 back effect가 나중에 나타나는 것으로 이해된다⁽²³⁾.

CO_{2 mean} 발생량은 화학 첨가제가 처리된 시험편(1~4)에 대하여 1.11~1.18 kg/kg으로 무처리한 시험편의 CO_{2 mean} 발생량(2.24 kg/kg)에 비하여 비교적 낮게 나타났다. 또 이것에 대하여 CO₂ 발생속도 측면에서 고려하면 Figure 3에서 보여준 바와 같이 시험편의 착화 후 비스-디아알킬아미노알킬 포스폰산 처리 시험편의 1차-최대 CO₂ 발생속도는 PIPEABP (0.0683 g/s at 160 s), MPIPEABP (0.0756 at 90 s), DMEDAP (0.0706 at 115 s)에 비하여 무처리한 시험편(0.01219 g/s at 85 s)보다 낮게 나타났다. 이것은 CO₂ 발생속도가 비스-디아알킬아미노알킬 포스폰산 처리가 초기에는 시험편의 연소억제에 효과가 있는 것으로 판단된다. 그러나 시간이 경과함에 따른 연소가 확대되면 시험편의 많은 열에너지 축적으로 상황이 역전되어 연소억제 효과가 감소되는 것으로 판단된다. 그러나 DMDAP (0.1076 g/s 50 s) 처리 시험편이 무처리 시험편보다 먼저 1차-최대 CO₂ 발생속도에 도달되는 것은 오히려 그 자체의 분자구조(N-P-N)에 의하여 연소가 용이한 것으로 설명될 수 있다.

연기는 연소열과 더불어 진화화재에 있어서 심각한 위협이다. 연기방출률에 대하여 Table 2 및 Figure 4에서 보여준 바와 같이 화학 첨가제로 처리한 시험편(1~3)의 총연기방출률(total smoke release rate, TSRR) 133.1 m²/m²에 비하여 높은 수치를 나타내는 것은 연소억제 작용의 효과

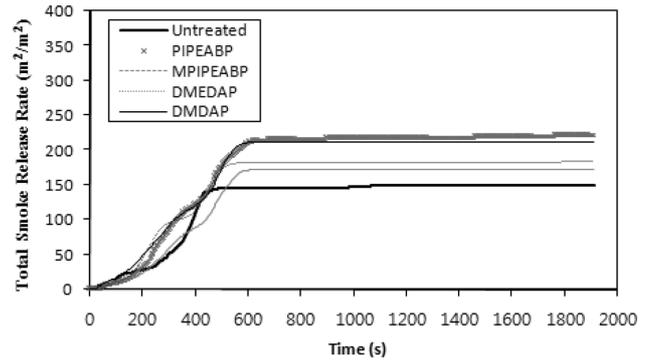


Figure 4. TSRR curves of MDF plates painted with 15 wt% solution of the alkylendiaminoalkyl-bis-phosphonic acids and bis-(dimethylaminomethyl) phosphonic acid solutions at 25 kW/m² external heat flux, respectively.

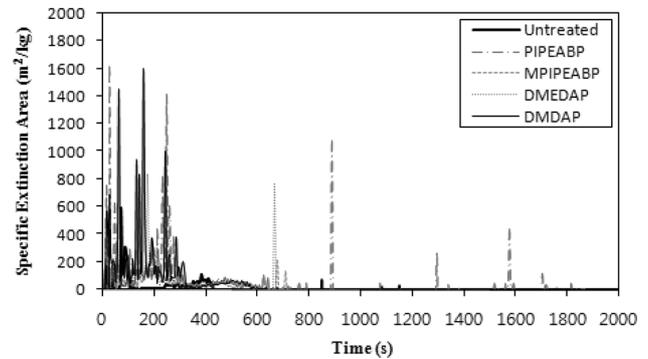


Figure 5. SEA peakes of MDF plates painted with 15 wt% solution of the alkylendiaminoalkyl-bis-phosphonic acids and bis-(dimethylaminomethyl) phosphonic acid solutions at 25 kW/m² external heat flux, respectively.

가 있는 것으로 이해된다. 그러나 화합물 4로 처리한 시험편은 128.4 m²/m²으로서 더 낮게 나타났다. 이것은 연소시 감연작용의 효과가 있는 것으로 이해된다. 그러나 이들 값의 차이는 시험편의 단위 면적당 연기 발생량으로서 연기 방출 특성을 정량적으로 설명하기에는 부족하다. 일반적으로 연기차폐는 비소화면적(smoke extinction area, SEA)으로 설명된다.

SEA에 대하여 Table 2 및 Figure 5에서 보여준 바와 같이 화학 첨가제로 처리한 시험편(1~4)의 SEA는 (5.0~21.8) m²/kg으로 무처리한 시험편의 SEA_{mean} (-426.8 m²/kg)에 비하여 높은 수치를 나타낸 것은 연소억제 작용의 효과가 있는 것으로 이해된다.

Figure 5는 시간에 따른 비소화면적을 나타내었다. SEA_{peak}는 여러개의 피이크를 갖는다. 첫 번째 피이크는 목재의 가열로부터 착화기간 동안에 일어난다.

그리고 두 번째, 세 번째 피이크는 시험편의 모든 표면에 열파(thermal wave)가 시험편의 뒤쪽에서 반사되므로써 시험편의 연소속도가 증가하는 back effect에 의하여 발생한다. 두 피이크 사이의 연기발생 속도 및 연기 농도

는 탄화과정 동안에 걸쳐서 낮아진다. Ishihara는 목재와 합판이 연소하는 동안에 가열온도가 상승되면 증가하는 질량감소속도에 따라 연기발생 및 연기농도가 증가한다고 보고하였다⁽²⁷⁾.

연기량은 빛 흡수에 의해 콘칼로리미터에서 측정되기 때문에 그것은 액체입자(타르), 증기, 무기입자, 탄소를 포함한 입자들이 나타날 수 있다. 이 연기는 불꽃연소에서 형성되고 목재의 열분해로부터 생성된 가연성가스는 불꽃 영역 내에 숯을 생성하는 다환성 방향족 탄화수소로 구성된다. 그리고 타지 않은 숯은 빛을 냉각시키는 원인이 되며 불꽃 영역으로부터 불완전연소를 만드는 연기로 되어 탈출한다. 무처리한 공시편 및 화학 첨가제로 처리된 MDF의 연기 생성 거동은 열방출 영역에서 연기가 생성되었으며, 연기생성 속도는 열방출률이 높은 곳에서 초기 연기 생성 속도보다 증가하였다.

4. 결 론

3종의 알킬렌디아미노알킬-비스-포스포닉산과 1종의 비스-디알킬아미노알킬 포스폰산으로 처리한 MDF 시험편의 연소특성에 관한 실험을 ISO 5660-1 표준에 따른 콘칼로리미터를 이용하여 수행하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 최대질량감소율 도달시간은 알킬렌디아미노알킬-비스-포스포닉산으로 처리한 시험편에 대하여 각각 PIPEABP (430 s), MPIPEABP (470 s), DMEDAP (455 s), DMDAP (475 s)로서 무처리한 시험편(375 s)보다 (55100) s의 지연된 시간으로 측정되었다. 이것은 시험편에 처리된 화학 첨가제의 P-N-N-P 및 N-P-N의 분자구조에 의하여 숯생성이 용이하므로, 이에 의하여 시험편 표면에 열 및 산소공급을 차단하여 연소억제 효과가 우수한 것으로 예상된다.

2) 알킬렌디아미노알킬-비스-포스포닉산과 비스-디알킬아미노알킬포스폰산비스-디알킬아미노알킬 포스폰산 수용액으로 처리한 시험편의 CO_{mean} 은 (0.0883~0.0963) kg/kg으로서 무처리한 시험편의 CO_{mean} (0.0612 kg/kg)보다 높게 측정되었다. 이것은 시험편에 처리된 화학 합성물들의 연소 억제성이 작용하여 일산화탄소 발생률이 (0.0271~0.0351) kg/kg으로 높아지는 것으로 이해된다.

3) 알킬렌디아미노알킬-비스-포스포닉산과 비스-디알킬아미노알킬포스폰산비스-디알킬아미노알킬 포스폰산 수용액으로 처리한 시험편의 CO_2 $_{mean}$ 은 (1.11~1.18) kg/kg으로서 무처리한 시험편의 CO_2 $_{mean}$ (1.34 kg/kg)보다 (0.16~0.23) kg/kg 낮게 측정되었다. 이것은 시험편에 처리된 화학 첨가제들의 연소 억제성이 작용하여 이산화탄소 발생률이 낮아지는 것으로 이해된다.

4) 화학 첨가제 수용액으로 처리한 시험편(1~3)의 총연기방출률은 DMDAP로 처리한 시험편(4) (128.4 m²/m²)을 제외하고(142.1~158.0) m²/m²으로 측정되었으며, 무처리

한 시험편의 총연기방출률 133.1 m²/m²에 비하여 (924.9) m²/m²의 높은 수치를 나타내었다. 또한 이들 화학 첨가제로 처리한 시험편(1~4)의 비소화면적(5 m²/kg~21.5 m²/kg)은 무처리한 시험편의 비소화면적(-426.8 m²/kg)보다 높았다. 따라서 알킬렌디아미노알킬-비스-포스포닉산 및 비스-디알킬아미노알킬 포스폰산으로 처리된 MDF 시험편의 난연성을 향상시킨 것으로 판단된다. 그러나 연기발생량 감소에는 부정적인 영향을 주었다.

References

1. O. Grexa, E. Horvathova, O. Besinova and P. Lehocky, "Falme Retardant Treated Plyood", Polym. Degrad. Stab., Vol. 64, pp. 529-533 (1999).
2. Y. J. Chung, "Comparison of Combustion Proprieties of Native Wood Species Used for Fire Pots in Korea", J. Ind. Eng. Chem., Vol. 16, pp. 15-19 (2010).
3. Article 43 of Building Code, Article 61 of Enforcement Ordinance, "The Internal Finish Material of the Building" (2004).
4. Article 12 of Firefighting Basic Law, Article 20 of Decree, "The Subject Merchandise Flame and Flame Performance Standard" (2005).
5. P. W. Lee and J. H. Kwon, "Effects of the Treated Chemicals on Fire Retardancy of Fire Retardant Treated Particleboards", Mogjae-Gonghak, Vol. 11, pp. 16-22 (1983)
6. T. S. Mcknight, "The hygroscopicity of Wood Treated With Fire-Retarding Compounds", Fore. Prod. Res. Branch, Dep. of Forestry, Canada. Report No. 190 (1962).
7. J. C. Middleton, S. M. Dragoner and F. T. Winters, Jr. "An Evaluation of Borates and Other Inorganic Salts as Fire Retardants for Wood Products", Fore. Prod. J., Vol. 15, pp. 463-467 (1965).
8. S. L. Levan and J. E. Winandy, "Effects of Fire Retardant Treatments on Wood Strength: A Review", Wood Fiber Sci., Vol. 22, pp. 113-131 (1990).
9. R. Stevens, S. E. Daan, R. Bezemer and A. Kranenbarg, "The Structure-Activity Relationship of Retardant Phosphorus Compounds in Wood", Polym. Degrad. Stab., Vol. 91, pp. 832-841 (2006).
10. Y. J. Chung, Y. H. Kim and S. B. Kim, "Flame Retardant Properties of Polyurethane Produced by the Addition of Phosphorous Containing Polyurethane Oligomers (II)", J. Ind. Eng., Vol. 15, pp. 888-893 (2009).
11. Y. J. Chung, "Flame Retardancy of Veneers Treated by Ammonium Salts", J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 18, pp. 251-255 (2007).
12. M. L. Hardy, "Regulatory Status and Environmental Properties of Brominated Flame Retardants Undergoing Risk Assessment in the EU: DBDPO, OBDPO, PeBDPO and HBCD", Polym. Degrad. Stab., Vol. 64, pp. 545-556 (1999).

13. V. Babrauskas, "New Technology to Reduce Fire Losses and Costs", In: S. J. Grayson and D. A. Smith (eds.), Elsevier Applied Science Publisher, London, UK (1986).
14. M. M. Hirschler, "Thermal Decomposition and Chemical Composition", 239, American Chemical Society Symposium Series 797 (2001).
15. ISO 5660-1, "Reaction-to-Fire Tests-Heat Release, Smoke Production and Mass Loss Rate - Part 1: Heat Release Rate (Cone Calorimeter Method)", Geneva (2002).
16. C. H. Lee, C. W. Lee and J. W. Kim, "Organic Phosphorus-Nitrogen Compounds, Manufacturing Method and Compositions of Flame Retardants Containing Organic Phosphorus-Nitrogen Compounds", Korean Patent 10-2011-0034978 (2011).
17. Y. J. Chung and E. Jin, "Synthesis of Alkylenediaminoalkyl-Bis-Phosphonic Acid Derivatives, J. of Korean Oil Chemist's Soc., Vol. 30, pp. 1-8 (2013).
18. Y. J. Chung and E. Jin, "Synthesis of Dialkylaminoalkyl Phosphonic Acid and Bis (dialkylaminoalkyl) Phosphonic Acid Derivatives", Appl. Chem. Eng., Vol. 23, pp. 383-387 (2012).
19. Cischem Com, "Flame Retardants", Chischem. Com. CO., Ltd. (2009).
20. E. Jin and Y. J. Chung, "Combustive Characteristics of Pinus Rigida Treated With Bis-(dialkylaminoalkyl) Phosphonic Acid Derivatives", Appl. Chem. Eng., Vol. 24, pp. 633-638 (2013).
21. W. T. Simpson, "Drying and Control of Moisture Content and Dimensional Changes, Chap. 12, Wood Handbook-Wood as an Engineering Material", pp. 1-21, Forest Product Laboratory U.S.D.A., Forest Service Madison, Wisconsin, U.S.A. (1987).
22. M. Delichatsios, B. Paroz and A. Bhargava, "Flammability Properties for Charring Materials", Fire Safety Journal, Vol. 38, No. 3, pp. 219-228 (2003).
23. M. J. Spearpoint, "Predicting the Ignition and Burning Rate of Wood in the Cone Calorimeter Using an Integral Model", NIST GCR 99-775, pp. 30-46. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, U.S.A. (1999).
24. M. Hagen, J. Hereid, M. A. Delightsios, J. Zhang and D. Bakirtzis, "Flammability Assessment of Fire-Retarded Nordic Spruce Wood Using Thermogravimetric Analyses and Cone Calorimetry", Fire Safety J., Vol. 44, pp. 1053-1069 (2009).
25. V. Babrauskas, "Heat Release Rate", Section 3, The SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, 4th ed., National Fire Protection Association, Massachusetts, U.S.A. (2008).
26. A. P. Mourituz, Z. Mathys and A. G. Gibson, "Heat Release of Polymer Composites in Fire", Composites: Part A, Vol. 38, No. 7, pp. 1040-1054 (2005).
27. S. Ishihara, "Smoke and Toxic Gases Produced During Fire", Wood Research and Technical Notes, Vol. 16, No. 5, pp. 49-62 (1981).