

[Research Paper]

붕소/실리콘 졸 화합물로 도포된 편백 목재의 연기유해성 평가

진 의 · 정영진^{*†}

강원대학교 소방방재연구센터 책임연구원, *강원대학교 소방방재공학과 교수

Smoke Hazard Assessment of Cypress Wood Coated with Boron/Silicon Sol Compounds

Eui Jin · Yeong-Jin Chung^{*†}

Senior Researcher, Fire & Disaster Prevention Research Center, Kangwon National University,
^{*}Professor, Department of Fire Protection Engineering, Kangwon National University

(Received January 3, 2020; Revised February 11, 2020; Accepted February 11, 2020)

요 약

본 연구는 건축 및 내구재용 목재인 편백 목재에 붕소/실리콘 졸 화합물을 처리한 후 화재위험성을 연기 유해성에 대하여 연기성능지수(SPI), 연기성장지수(SGI)와 연기강도(SI)를 중심으로 조사하였다. 화합물은 Tetraethoxyorthosilicate를 Boronic acid와 Boric acid 유도체와 반응시켜 합성하였다. 연기 특성은 편백목재에 대하여 Cone calorimeter (ISO 5660-1) 장비를 이용하여 조사하였다. 화재강도는 50 kW/m²의 외부 열 유속(External heat flux)으로 고정시켰다. 연소 반응 후 측정된 연기성능지수는 편백목재와 비교하여 13.4~126.7% 증가하였다. 연기성능지수에 의한 화재위험성은 편백목재, PBA/Si, IBBA/Si, BA/Si 순서로 감소하였다. 연기성장지수는 편백목재와 비교하여 12.0~57.5% 감소하였다. 연기성장지수에 의한 화재위험성은 편백목재, PBA/Si, IBBA/Si, BA/Si 순서로 낮아졌다. 연기강도에 의한 화재위험성은 3.2~57.8% 감소하였으며 편백목재, PBA/Si, IBBA/Si, BA/Si 순서로 낮아졌다. CO_{peak} 농도는 85~93 ppm였으며 공시편과 비교하여 37~43% 감소하였다. 화재위험성을 연기유해성에 대해 종합적으로 평가하면 편백목재, PBA/Si, IBBA/Si, BA/Si 순서로 낮아졌다.

ABSTRACT

In this study, boron/silicon sol compounds were applied to wood for construction and durable materials, and fire risks were investigated in terms of smoke performance index (SPI), smoke growth index (SGI), and smoke intensity (SI). The compound was synthesized by reacting tetraethoxyorthosilicate with boric acid and boronic acid derivatives. Smoke characteristics were investigated using a cone calorimeter (ISO 5660-1) equipment for cypress wood. The fire intensity fixed the external heat flux at 50 kW/m². The smoke performance index measured after the combustion reaction increased between 13.4% and 126.7% compared with cypress wood. The fire risk due to the smoke performance index decreased in the order of cypress, phenylboronic acid/silicon sol (PBA/Si), (2-methylpropyl) boronic acid/silicon sol (IBBA/Si), boric acid/silicon sol (BA/Si). The smoke growth index decreased between 12.0% and 57.5% compared to the base specimen. The risk of fire caused by the smoke growth index decreased in the order of cypress, PBA/Si, IBBA/Si, BA/Si. The fire risk due to smoke intensity decreased between 3.2% and 57.8%, and in the order of cypress, PBA/Si, IBBA/Si, BA/Si. CO_{peak} concentrations ranged between 85 and 93 ppm, and decreased between 37% and 43% compared to the base specimen. A comprehensive assessment of the fire risk on smoke hazards decreased in the order of cypress, PBA/Si, IBBA/Si, BA/Si.

Keywords: Smoke production rate, Smoke performance index (SPI), Smoke growth index (SGI), Smoke intensity (SI), Boron/silicon sol

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

© 2020 Korean Institute of Fire Science & Engineering. All right reserved.

1. 서 론

목재는 화재 또는 고강도 열원과 접촉 시 열분해 및 연소에 취약하여 목재 방염성의 개선이 더 중요해지고 있다. 목재의 방염성을 개선하기 위한 많은 연구가 수행되었지만 표면 코팅의 함침, 혼입 및 형성을 포함한 세 가지 주요 접근법이 실제로 효율적이고 실현 가능한 것으로 간주되고 있다⁽¹⁻³⁾. 실외 및 실내용 비독성, 내구성, 안전 및 내화성 목재 제품의 개발이 매우 중요하며 목재의 보호를 강화하기 위해 최근 수십 년 동안 다양한 유기 및 무기 화합물이 연구되었다. 특히 무기 재료로 코팅된 목재 표면 코팅은 경제적이고 실용적인 측면으로 인해 방염성을 증가시키는 좋은 방법이다⁽⁴⁻⁹⁾. 그러나 대부분의 처리는 처리된 목재가 높은 수분, 변색 또는 부식에 노출될 때 난연재의 누출로 인해 습기에 민감해짐에 따라 내구성 및 목재의 기계적 강도도 저하될 수 있다. 혼합된 금속 실리케이트는 화학적 불활성, 높은 용점, 광학 투명도 및 절연 특성으로 인해 많은 응용 산업 분야에서 사용되고 있다. 이러한 재료는 대부분 졸-겔 공정에 의하여 생성되고 고온에서 시너지 효과로 인해 적용되는 다양한 처리 조건에 따라 물리 화학적 특성을 추가로 조정할 수 있다. 규산염 화합물을 사용하여 목재를 변형시키면 탄성, 치수 안정성 및 기계적 특성이 개선되고 목재 재료의 수분 흡수를 감소시킬 수 있다. 졸-겔 공정은 선택된 보호 특성을 갖는 코팅 개발을 위한 간단한 방법이며, 기질의 환경 친화적인 표면 기능화 및 산업 규모 생산의 기존 가공 라인의 마무리 공정에 쉽게 적용할 수 있는 장점이 있다⁽¹⁰⁻¹³⁾.

최근에, 붕소를 함유한 실리카 졸을 사용하여 절연층, 증가된 숯 잔류물 및 우수한 연기 억제성을 가진 난연성 원단을 제조하였다⁽¹⁴⁾. 이전의 일부 연구에서는 단일 난연 시스템에 인/질소⁽¹⁵⁻¹⁷⁾, 인/붕소^(18,19) 및 붕소/질소⁽²⁰⁾와 같은 다중 방염재의 혼입이 방염 효율을 더 많이 향상시킬 수 있다는 것을 제안하였으며, 단일 시스템에서 실리카, 인 및 질소의 존재는 직물의 열 산화 안정성 및 난연 특성 모두를 증가시킨다는 것을 발견했다⁽²¹⁾. 그러나 실리카 졸에 무기 붕소를 혼합시킨 연구는 미비하므로 친환경적인 붕소 원소를 포함하는 방염재에 대한 응용 연구를 확대할 필요가 있다.

방염재의 사용은 화재위험성을 감소시키게 되는 효과가 있지만 일부 할로겐화합물로 구성된 방염재는 인체에 유해함이 밝혀져 사용을 금지하고 있다. 방염재의 개발 방향은 세계적으로 환경 친화적인 연구로 집중되고 있으며 인체에 해가 없는 방염재의 개발이 시급하다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 내열성 및 소재와의 친화성이 좋고, 환경 친화적이며 높은 효율의 감연성을 제공하기 위한 목적으로 친수성이 높은 붕소/실리콘 졸 화합물을 합성 후 사용하였다.

화재 시 물질의 열분해로 인해 생성되는 연기량은 빛의 흡수에 의해 측정되고, 그것은 탄소를 포함한 입자, 액체입

자(타르), 무기입자, 증기 등을 포함한다. 화재 시 가연성 재료의 비 열적 유해 요소는 연기, 냄새, 부식, 독성 등에 의한 것이다. 비 열적 유해 요인으로 인한 화재 피해는 화염에 직접 노출되는 것 보다 피해자들의 약 75~80%가 산소결핍과 연기 및 독성가스 등의 흡입에 의한 것으로 밝혀졌다⁽²²⁾. 목재의 연소는 일산화탄소(Carbon monoxide, CO), 휘발성 유기 화합물(Volatile organic compounds, VOC) 및 다환성 방향족 탄화수소(Polycyclic aromatics hydrocarbons, PAH)와 같은 일부 독성 물질이 중요한 독성 배출원으로 알려져 있다. 이들은 모두 불완전 연소로 인한 생성물이고 다환성 방향족 탄화수소는 발암성 화합물로 밝혀진 이후 널리 연구되고 있다. 불완전 연소는 니트로-PAH, 옥시-PAH 및 아자렌과 같은 PAH 유도체도 생성한다⁽²³⁻²⁵⁾. 이러한 독성 가스의 배출은 화재 조건과 재료 자체의 열분해에 영향을 받는다.

콘칼로리미터를 이용한 연기측정 시험방법은 기본원리가 Beer-Bourguer-Lambert 법칙이다⁽²⁶⁾. 화재동안 발생된 연기는 사람의 가시도를 감소시키기 때문에 탈출 하는데에 문제가 있으며 배출된 기체는 부식성이기 때문에 인체에 치명적인 유해한 위험성을 안고 있다. 플래쉬오버에 도달하는 대부분의 일반적인 화재는 화상의 유무와 무관하게 사람에게 유해한 농도의 일산화탄소를 발생시킨다. 생성된 독성가스 및 연기는 사람에게 매우 치명적이므로 집중적으로 연구할 필요성이 있다. 연기생성을 나타내는 척도로 연기발생률, 총연기방출률, 연기인자, 비감쇠면적 등이 사용되고 있지만⁽²⁷⁻²⁹⁾ 이와 같은 방법은 시간이 변화됨에 따른 제한된 방법으로써 연기발생에 대한 정량적인 평가가 미흡하고 연기 유해성 평가를 구현하기에는 아직 충분하지 못한 점이 많다.

본 연구에서는 붕소/실리콘 졸을 합성하여 Chung's equations⁽³⁰⁾에 의한 연기성능지수(Smoke performance index, SPI), 연기성장지수(Smoke growth index, SGI), 연기강도(Smoke intensity, SI)를 이용하여 연기유해성을 새로운 연기유해성 평가 방법으로 평가하였다. 이것은 화재초기 연기유해성을 제시하기 위한 것으로 새로운 세 가지 연기지수를 바탕으로 하여 지수간의 상관관계를 확장시킴으로써 연기등급을 종합적으로 평가하기 위한 기초 자료로 사용하기 위함이다.

2. 실험 재료 및 방법

2.1 재료

본 연구에서 사용한 편백목재는 일반적인 건재용을 시중에서 구입한 후 기 보고된 방법에⁽³¹⁾ 의하여, 목재 시편의 두께는 10 mm를 선별하여 사용하였다. 화학첨가제로 사용된 Boric acid (BA, 순도 99.5%)는 Kanto chemical사에서, (2-methylpropyl) Boronic acid (IBBA, 순도 99.9%), Penylboronic acid (PBA, 순도 99.9%)는 동경화성에서, Tetraethoxyorthosilicate (TEOS, 순도 98.5%)는 대정화학에서 구입하여 그대로 사용

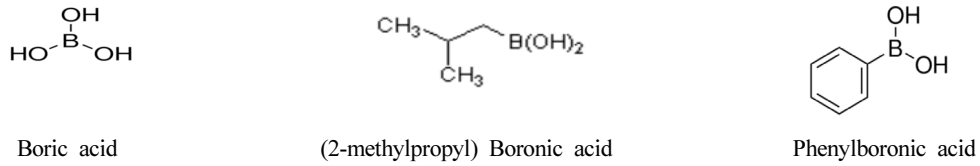


Figure 1. The chemical structure of boron derivatives.

Table 1. Specification of Cypress Wood Coated with Boron/Silicon Sol Compounds⁽³¹⁾

| Materials (Cypress) | Initial Mass (g) |
|---|------------------|
| Uncoated Specimen | 41.80 |
| Boric Acid/Tetraethoxyorthosilicate Sol (BA/Si) | 44.35 |
| (2-methylpropyl)boronic acid/Tetraethoxyorthosilicate Sol (IBBA/Si) | 45.25 |
| Penylboronic Acid/Tetraethoxyorthosilicate Sol (PBA/Si) | 45.05 |

하였다. Figure 1에 붕소 화합물인 화학첨가제의 화학구조를 제시하였다.

붕소/실리콘 졸은 에탄올 3.8 mL와 TEOS 22.36 mL를 Three neck flask에 넣은 후, 여기에 붕소 유도체 0.024 mol을 첨가하였다. 혼합물은 70 °C에서 환류냉각을 1.5 h동안 시킨 후 산촉매를 플라스크에 적가 하였다. 적가과정은 3.5 h동안 반응을 유지하였으며, 그 후 최종 합성생성물을 얻기 위해 1 h동안 80 °C에서 더 반응 시켰다⁽³¹⁾.

함수율은 일정량의 목재시편을 105 °C 온도의 건조기에 서 오랜 시간 건조시키고 시료의 질량을 4 h 간격으로 측정하여 더 이상 질량변화가 없을 때까지 측정하였다⁽³²⁾. 실온에서 자연 건조된 편백목재의 함수율은 7.3 wt%로 얻어졌다. 방염재로 도포된 편백목재 시편의 초기무게는 Table 1에 나타내었다.

2.2 목재시편의 제조

목재시편의 제조 방법은 합성된 물질 원액을 목재 시편의 한쪽 면에 붓칠한 후 상온에서 6 h 동안 자연 건조시키고 같은 방법을 사용하여 2회 더 실시하였다. 기준 시편은 편백 목재를 증류수를 이용하여 붓칠한 후 위에서 사용한 같은 방법으로 건조시켰고 이것을 비교 데이터로 사용하였다⁽³¹⁾.

2.3 콘칼로리미터 시험

연소 성질에 대한 시험은 ISO 5660-1의 표준방법에 근거하여 Fire Testing Technology사의 Dual cone calorimeter를 사용하여 50 kW/m² 외부 열 유속(External heat flux) 조건에서 진행 하였다⁽²⁶⁾. 사용한 시편의 두께는 10 mm이고 시편은 100 mm × 100 mm (±%) 크기의 규격으로 절단하였으며, 연소 반응 후 화재 유해성 평가 분석에 필요한 연기 인자 관련 지수를 구하였다. Table 2에 콘칼로리미터 실험 조건을 제시하였다.

Table 2. Experimental Condition for Cone Calorimeter Test⁽³¹⁾

| 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 |

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 편백목재의 화재위험성을 평가하기 위한 부분으로 연기 특성을 중심으로 평가하였다. 연기방출 특성과 관련된 요소로 TTI, SPI, SGI, SI 및 일산화탄소 독성농도 등을 측정 후 연기유해성을 평가하였다. 그에 대한 데이터를 Table 3에 제시하였다.

3.1 연기생성속도(Smoke production rate, SPR)

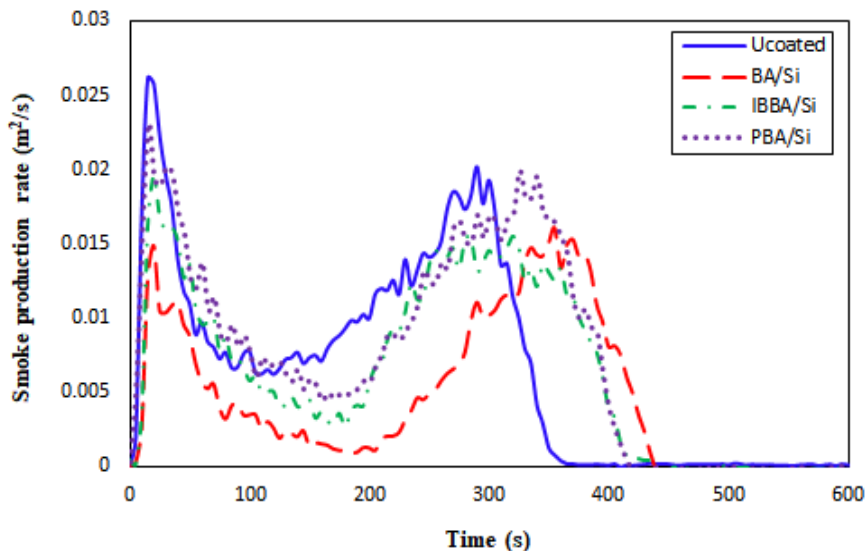
시간 변화에 따른 연기생성속도(SPR)은 배기 덕트에서 연기의 체적유량과 감쇠계수와와 곱으로 계산된다. Figure 2에 나타난 바와 같이 공시편의 연기 방출 속도는 20 s와 305 s에서 두 개의 피크가 나타났다. 이는 대부분의 목재의 열분해 부분과 잘 일치한다. 이것은 화재에 더 많은 표면이 노출됨으로써 나타나는 목재의 균열과 연소가스의 갑작스런 방출의 결과이다.

붕소/실리콘 졸 방염재로 도포된 시편의 첫 번째 연기생성속도(SPR_{1st-peak})은 0.148~0.230 m²/s였으며 공시편과 비교하여 11.9~43.2% 감소하였다. 이것은 화재초기의 순간 연기생성속도를 저하시켰으므로 방염재가 연소반응에 대해 억제 효과가 있음을 나타낸다. 방향족 유도체를 가진 PBA/Si보다 지방족 유도체를 가진 IBBA/Si가 순간 연기생성속도가 더 많이 감소되었다. 두 번째 연기생성속도(SPR_{2nd-peak})는 0.0155~0.0199 g/s 였으며 공시편 0.0201 g/s 보다 1~22.9% 감소하였다. 화재초기 연기생성속도의 감소는 2차 연기생성속도

Table 3. Combustion Properties of Cypress Wood Coated with Boron/Silicon Sol Compounds

| Materials (Cypress) | TTI ^a (s) | SPR _{1st-peak} ^b (g/s) at time (s) | SPR _{2nd-peak} (g/s) at time (s) | MARHE ^c (kW/m ²) | |
|---------------------|---------------------------------------|--|---|---|---|
| Uncoated | 7 | 0.0261/15 | 0.0202/290 | 128.28 | |
| BA/Si | 9 | 0.0148/20 | 0.0160/355 | 111.13 | |
| IBBA/Si | 7 | 0.0196/20 | 0.0155/320 | 126.40 | |
| PBA/Si | 7 | 0.0230/15 | 0.0199/325 | 129.32 | |
| Materials (Cypress) | SEA ^d (m ² /kg) | CO _{peak} (ppm) | CO _{2peak} (ppm) | CO/CO ₂ | O ₂ 2nd-peak depletion conc. (%) |
| Uncoated | 100.56 | 148 | 3994 | 0.037 | 20.529 |
| BA/Si | 49.02 | 85 | 4142 | 0.021 | 20.510 |
| IBBA/Si | 80.75 | 93 | 4750 | 0.020 | 20.458 |
| PBA/Si | 96.45 | 90 | 4955 | 0.018 | 20.460 |

^aTime to ignition; ^b1st-peak smoke production rate; ^cMaximum average rate of heat emission; ^dSpecific extinction area

**Figure 2.** Smoke production rate (m²/s) curves of cypress wood coated with boron/silicon sol compounds.

를 낮추는 결과를 가져왔다. 2차 연기생성속도 도달시간은 320~355 s이므로 공시편 보다 10.3~22.43% 지연되었다. 이는 방염재에 의해 숯이 생성됨에 따라 연소억제 효과가 증가되었기 때문이라 판단된다. 붕소/실리콘 졸 화합물에 의해 형성된 숯은 목재보다 열전도율이 낮기 때문에 목재의 아래쪽 부분에 열침투를 방해한다⁽³³⁾. 숯이 증가함에 따라 열분해 전단과 열유속에 노출된 목재 표면 사이에서 열적 저항이 증가되므로 연기생성속도를 저하시키는 결과를 초래한 것으로 판단된다. 이것은 연소 억제 효과를 향상시켰다. 방염 처리된 모든 시험편의 최대 연기생성속도는 편백나무보다 11.8~38.6% 감소되었으며 BA/Si 줄이 가장 많이 감소되었다. BA/Si의 최대연기생성속도 도달시간은 다른 시험편들이 1차 연기생성속도에서 나타나는 것과는 달리 목재의 2차 열분해 영역인 355 s에서 나타났다. 이는 화재 초기 순간 화재에 유해성이 낮으며 화재의 세기가 가장 약

하다는 것을 제시한다. 화재초기 최대연기생성속도에 의한 연기유해성은 편백나무, PBA/Si, IBBA/Si, BA/Si 순으로 감소하였다.

3.2 비감쇠면적(Specific extinction area, SEA)

비감쇠면적(SEA)은 연기관련 지수로 많이 연구되고 있으며 질량감소율(MLR)로 연기생성율(SPR)을 나눈 값이다. 이 값은 휘발 과정과 열분해동안 가연성 재료의 단위 질량당 연기배출량을 나타내며 화재 유해성에서 연기 발생에 대한 중요한 지수이다. Table 3에 나타난 바와 같이 외부열 유속 50 kW/m²에서 편백나무는 100.56 m²/kg였으며 붕소/실리콘 졸 화합물은 4.0~51.2% 감소되었다. 방염재의 역할은 연기생성속도를 감소시킴으로써 비감쇠면적을 감소시키는 것으로 판단된다. PBA/Si, IBBA/Si, BA/Si순으로 감소되었으며 붕소/실리콘졸 화합물은 목재의 저발연성 촉진

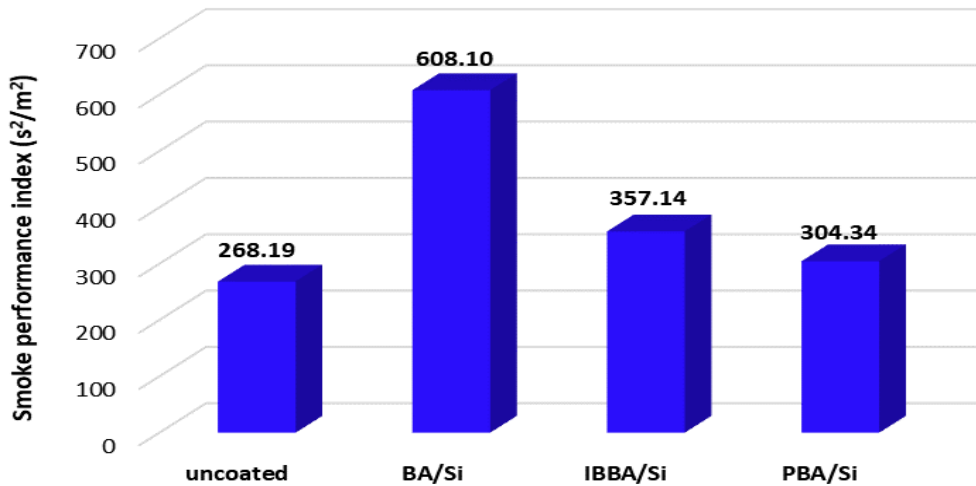


Figure 3. Smoke performance index of cypress wood coated with boron/silicon sol compounds.

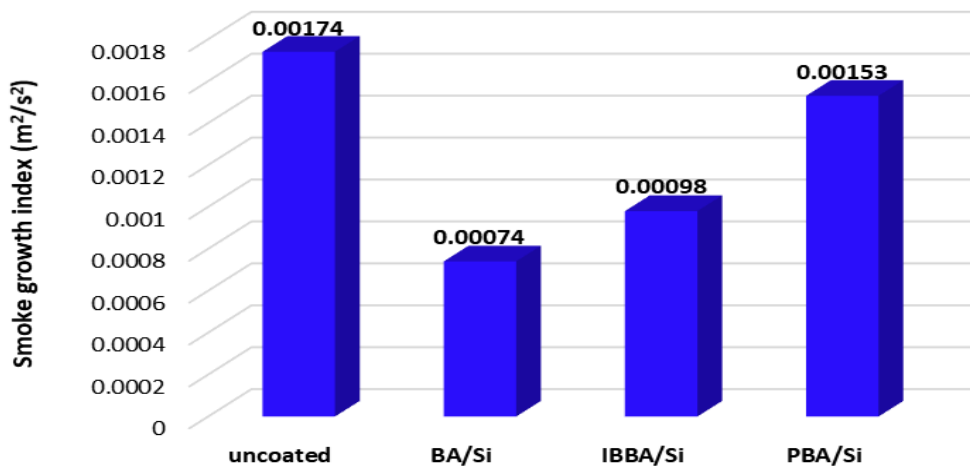


Figure 4. Smoke growth index of cypress wood coated with boron/silicon sol compounds.

시키는 방염제임을 알 수 있었다. 방향족 유도체를 가진 PBA/Si보다 지방족 탄화수소 유도체를 가진 IBBA/Si가 비감쇠면적이 더 많이 감소되었다.

3.3 연기 성능 지수(SPI), 연기 성장 지수(SGI)와 연기강도(SI)

SPI와 SGI는 측정된 데이터를 이용하여 계산함으로써 얻어지는 값으로, 콘칼로리미터 실험에서 가연물질의 연기 유해성을 파악하는 종합적인 평가 방법으로 판단된다. 착화시간 및 초기 최대연기생성속도는 가연성 재료의 화재 유해성을 잘 설명해 주며 이는 목재의 플래시오버의 시간과 상관관계가 있다. SPI 값이 높아질수록 화재 안전성 또한 높아지고 SPI가 낮아질수록 연기유해성은 높아진다⁽³⁰⁾. SPI를 구하는 방법은 다음 식(3)과 같다.

$$SPI = \frac{TTI (s)}{SPR_{peak} (m^2/s)} \quad (3)$$

Figure 3에 제시한 바와 같이 붕소/실리콘졸 화합물로 처리한 목재의 SPI는 기준시편보다 13.4~126.7% 증가하였다. 이것은 붕소/실리콘졸 화합물로 처리한 목재의 연기위험성이 낮아진다는 것을 제시한다. 연기유해성은 편백나무, PBA/Si, IBBA/Si, BA/Si 순으로 감소하였다. BA/Si 화합물이 연기 유해성이 가장 작은 것은 친수성 및 분자크기가 작아 침투성이 높으므로 착화시간이 지연되고 최대연기생성속도 값이 가장 낮게 나타났기 때문이다. 또한 지방족탄화수소 붕소화합물(IBBA/Si)이 방향족탄화수소 붕소화합물(PBA/Si)보다 목재와의 친화성이 커 결합력이 높아 연기유해성이 낮은 것으로 나타났다.

SGI는 최대연기생성속도와 최대연기생성속도에 도달하는 시간으로 정의된다. SGI 값이 작을수록 최대연기생성속도에 도달하는 시간이 늦어지며, 그 물질의 연기 유해성 및 화재 유해성이 작아진다⁽³⁰⁾.

SGI를 구하는 방법은 다음 식(4)와 같다.

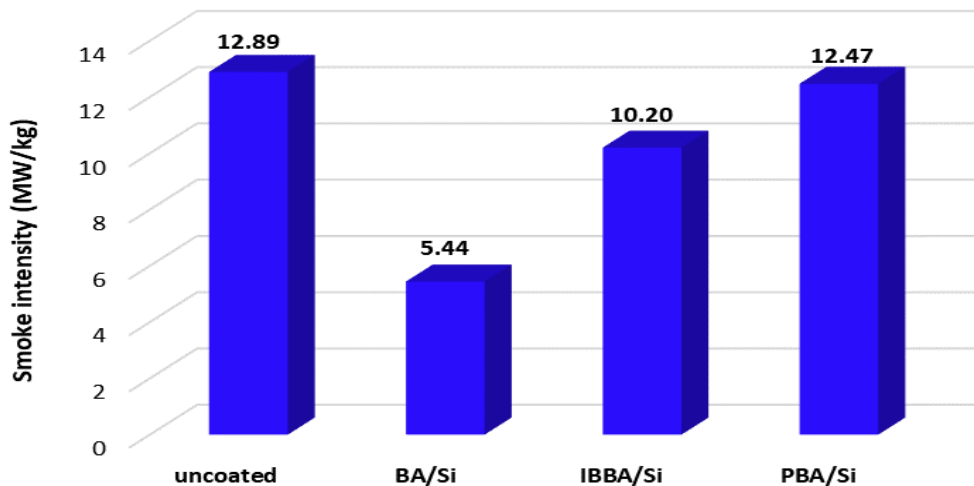


Figure 5. Smoke intensity of cypress wood coated with boron/silicon sol compounds.

$$SGI = \frac{SPR_{peak} (m^2/s)}{Time\ to\ SPR_{peak} (s)} \quad (4)$$

열유속 50 kW/m²에서는 Figure 4에 제시한 바와 같이 붕소/실리콘 졸로 도포된 시험편의 SGI는 기준시편 보다 12~57.5% 감소하였다. 편백목재의 연기성장지수의 값이 클수록 화재 안정성은 낮아지고 연기 유해성은 높아지므로 연기유해성은 편백나무, PBA/Si, IBBA/Si, BA/Si 순으로 감소하였다. BA/Si 화합물이 연기유해성이 가장 많이 감소된 것은 침투성이 높아 최대연기생성속도가 가장 낮고 최대연기생성속도에 도달하는 시간이 늦게 나타났기 때문이다. 작용기가 없는 BA가 분자크기가 작고 친수성이 크므로 방염재로서의 작용이 큰 것으로 판단된다.

또 화재/연기의 유해성을 예측하기 위한 지수로 SI를 측정하였다. SI는 전체적인 규모의 화재에서 생성될 수 있는 연기의 잠재적인 양을 예측하는 데 사용될 수 있다. 연기강도(SI)는 초기연소 ISO 5660-1의 SEA와 열방출 관련 시험에서 관찰된 최대평균열방사율(Maximum average rate of heat emission, MARHE)을 곱하여 계산된 요인으로, 실물화재 시험에서 생성될 수 있는 연기의 경향성을 미리 추측할 수 있는 데이터이다⁽³⁰⁾.

SI를 구하는 방법은 식(5)와 같다.

$$SI = MARHE (kW/m^2) \cdot SEA (m^2/kg) \quad (5)$$

Figure 5에 나타낸 바와 같이 SEA와 MARHE를 곱하여 구한 SI는 기준시편이 12.89 MW/kg으로 가장 크게 나타나 실물 화재 시험에서의 연기유해성이 가장 클 것으로 추정되며, 이와 반대로 붕소/실리콘 졸 화합물로 처리된 시험편은 기준시편보다 3.2~57.8% 감소되어 화재 및 연기 유해성이 낮아지는 것으로 예측된다. BA가 연기강도가 제일 낮았으며 PBA가 연기 강도가 가장 높았다. 지방족탄화수소 붕

소화합물(IBBA/Si)이 방향족탄화수소 붕소화합물(PBA/Si)보다 목재와의 친화성이 높아 연기위험성이 낮은 것으로 나타났다⁽³⁴⁾.

3.4 일산화탄소, 이산화탄소와 산소 농도(Carbon Monoxide, Carbon Dioxide and Oxygen Concentration)

일산화탄소(CO)는 목재와 화염 사이에서 발생하는 휘발성물질의 불완전연소 생성물이다. 휘발성 물질의 열분해속도를 측정하는 하나의 방법인 열방출속도가 높아지는 것은 동반된 CO가스 생성이 증가하는 것으로 설명 가능하다. Table 3 및 Figure 6에 나타낸 바와 같이 붕소/실리콘 졸 화합물 첨가제로 처리한 시험편의 CO_{peak}농도는 85~93 ppm으로 공시편의 CO_{peak}농도인 148 ppm과 비교하여 37~43% 낮게 나타났다.

이것은 미국직업안전위생관리국(Occupational safety and health administration, OSHA)의 허용기준 (Permissible exposure limits, PEL)인 50 ppm과 비교하면 1.7~1.9배의 치명적인 독성을 생성하는 것으로 나타났다. OSHA의 허용농도 값인 50 ppm 이하의 값으로 저하시키진 못하였지만 편백목재 자체보다 CO 농도가 낮아졌으므로 붕소/실리콘 졸 화합물로 인한 연소 억제성이 향상된 것이라 판단된다.

CO_{2peak}농도는 Table 3 및 Figure 7에 나타낸 바와 같이 붕소/실리콘 졸 화합물 첨가제로 도포된 시험편에 대하여 4142~4955 ppm였다. 공시편의 CO_{2peak} 농도인 3994 ppm과 비교하여 4~24% 높게 나타났다. 이것은 불완전연소보다 완전연소가 더 많이 일어나는 것으로 판단된다. 모든 시험편은 OSHA의 허용기준(PEL)인5000 ppm 보다 낮게 나타났다. 이것은 CO₂ 자체로서의 유해성 보다는 호흡을 자극하여 생기는 과호흡을 발생시킬 소지가 크다. 광산안전보건청(Mine safety and health administration, MSHA)⁽³⁵⁾에 의하면, 이산화탄소는 단순한 질식을 일으키고 잠재적 흡입 독

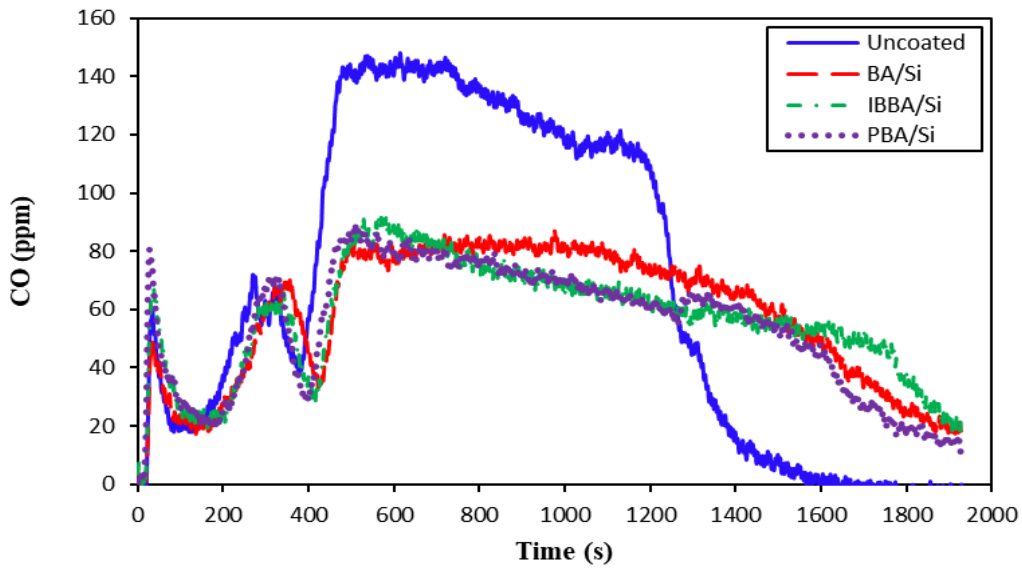


Figure 6. CO Concentration (ppm) curves of cypress wood coated with boron/silicon sol compounds.

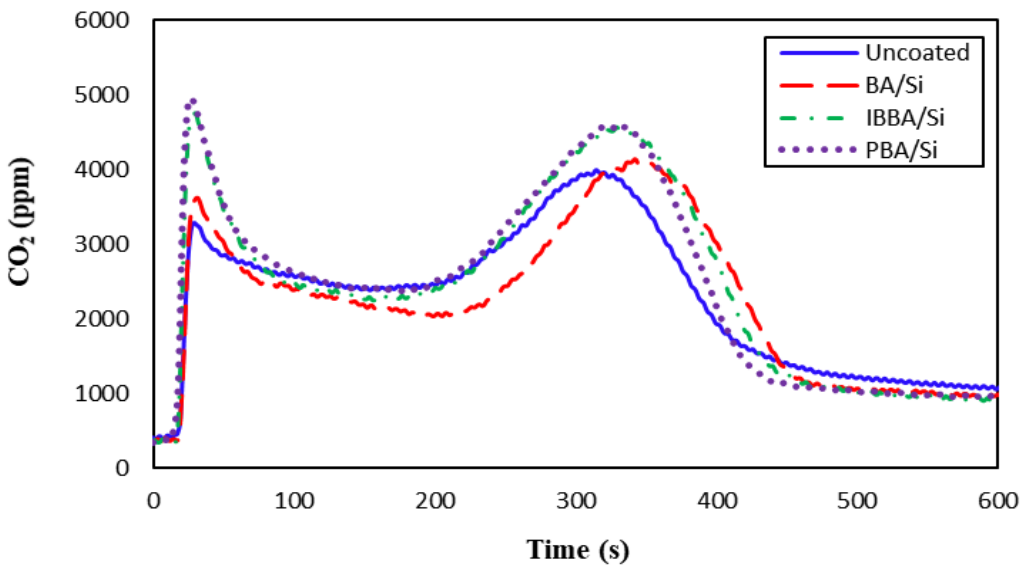


Figure 7. CO₂ Concentration (ppm) curves of cypress wood coated with boron/silicon sol compounds.

성 물질이다.

Table 3 및 Figure 8에 제시한 바와 같이 붕소/실리콘 졸로 처리된 시험편의 최대산소결핍 농도는 20.458~20.510%으로 비교적 큰 값을 얻을 수 있었다. 이것은 기준 시험편 (20.529%)과 비교하여 특별한 차별성은 없지만, 최대일산화탄소(CO_{peak}) 농도와 비교하면 산소는 붕소/실리콘 졸 화합물로 도포 시 일산화탄소(CO) 발생량을 저하시킴으로써 일산화탄소(CO)의 독성도를 저하시키는 역할을 한다는 것을 알 수 있다. 또한, 최대산소결핍 농도가 인체에 치명적일 수 있는 농도인 15%⁽³⁶⁾보다는 훨씬 큰 값으로 나타났으므로 그로 인한 인체위험성은 제외되었다. 결과적으로 붕소/실리콘 졸 화합물로 도포된 목재는 연소성이 억제되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 붕소 유도체와 Tetraethoxyorthosilicate를 반응시켜 3종의 BA/Si, IBBA/Si, PBA/Si을 합성하였다. 합성된 화합물로 도포한 편백목재 시험편의 연기유해성을 ISO 5660-1 표준규격에 따라 콘칼로리미터를 사용하여 진행하였으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 붕소/실리콘 졸 화합물로 도포한 시편의 첫 번째 연기 생성속도(SPR_{1st-peak})는 0.148~0.230 m²/s였으며 공시편과 비교하여 11.9~43.2% 감소하였다. 이것은 화재초기의 순간 연기생성속도를 감소시켰으므로 방염재가 연소 억제 효과가 있음을 알 수 있었다.

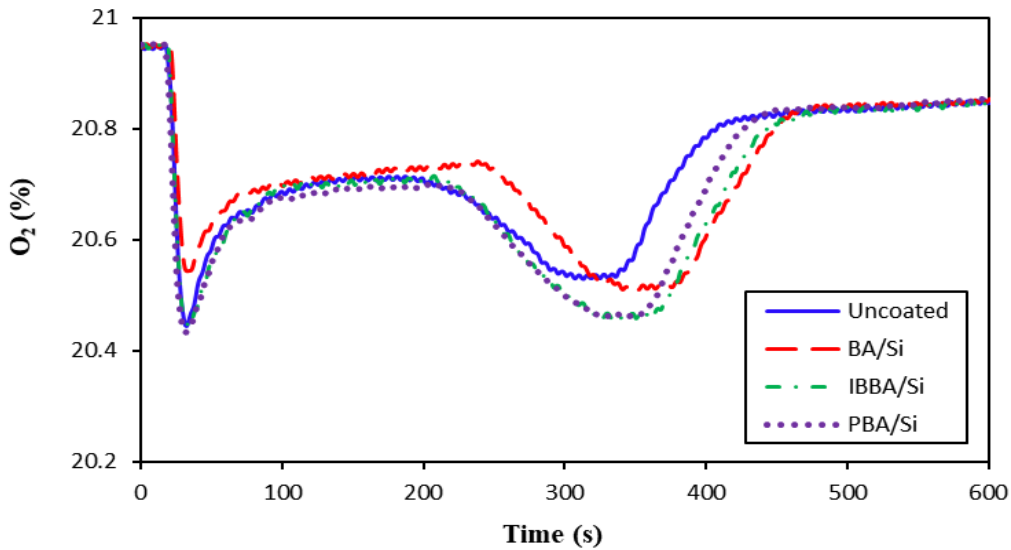


Figure 8. O_2 Concentration (%) curves of cypress wood coated with boron/silicon sol compounds.

2) 붕소/실리콘 졸 화합물로 처리한 시편의 비감쇠면적은 공시편과 비교하여 4.0~51.2% 감소되었다. PBA/Si, IBBA/Si, BA/Si 순으로 감소되었으며 붕소/실리콘 졸 화합물은 목재의 저발연성을 촉진시키는 방염재임을 알 수 있었다.

3) 붕소/실리콘 졸 화합물로 도포한 시험편의 연기성능지수(SPI)는 기준시편보다 13.4~126.7% 증가하였다. 연기유해성은 편백나무, PBA/Si, IBBA/Si, BA/Si 순으로 감소하였다. BA/Si 화합물의 화재초기 연기유해성이 낮은 것은 높은 침투성과 친수성으로 인해 착화시간이 지연되고 최대연기생성 속도값이 가장 낮게 나타났기 때문이다.

4) 붕소/실리콘 졸 화합물로 처리된 시험편의 연기성장지수(SGI)는 공시편보다 12~57.5% 감소하였다. 연기유해성은 편백나무, PBA/Si, IBBA/Si, BA/Si 순으로 감소하였다. BA/Si 화합물이 연기유해성이 가장 낮은 것은 작용기가 없는 BA가 분자크기가 작고 침투성이 높아 최대연기생성속도가 가장 낮고 최대연기생성속도에 도달하는 시간이 늦게 나타났기 때문이다.

5) 붕소/실리콘 졸 화합물로 도포된 시험편의 연기강도(SI)는 기준시편보다 3.2~57.8% 감소되어 연기 및 화재 위험성이 낮아졌다. BA가 연기강도가 제일 낮은 것은 분자크기가 작고 침투성이 높아 연기억제성이 증가하기 때문이다. 또한 지방족탄화수소 붕소화합물(IBBA/Si)이 방향족탄화수소 붕소화합물(PBA/Si)보다 목재와의 친화성이 높아 연기유해성이 낮은 것으로 나타났다.

6) 붕소/실리콘 졸 화합물로 처리된 시험편의 CO_{peak} 농도는 37~43% 감소되었고, 미국직업안전위생관리국(OSHA) 허용기준(PEL)인 50 ppm보다 1.7~1.9배 큰 치명적인 독성을 생성하는 것으로 나타났다.

7) 붕소/실리콘 졸 화합물로 처리된 시험편의 최대산소결핍농도는 약 20.5%로 비교적 높은 수치로 얻어졌다. 이

것은 인체에 치명적일 수 있는 농도인 15%보다 훨씬 크게 나타났으므로 그로인한 유해성은 제외되었다.

화재위험성을 연기유해성 중심으로 종합적으로 판단하면 붕소/실리콘 졸 화합물은 연기유해성을 감소시키는 방염재이며, 방향족 탄화수소 붕소화합물이 지방족 탄화수소 붕소화합물보다 연기유해성이 높았다. 연기유해성은 편백나무, PBA/Si, IBBA/Si, BA/Si 순으로 감소하였다.

후 기

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

References

1. I. Šimkovic, H. Martvoňová, D. Maníková and O. Grexa, "Flame Retardance of Insolubilized Silica Inside of Wood Material", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 97, No. 5, pp. 1948-1952 (2005).
2. H. Miyafuji and S. Saka, "Fire-resisting Properties in Several TiO_2 Wood-Inorganic Composites and Their Topochemistry", *Wood Science and Technology*, Vol. 31, No. 6, pp. 449-455 (1997).
3. S. Bourbigot and S. Duquesne: "Fire Retardant Polymers: Recent Developments and Opportunities", *Journal of Material Chemistry*, Vol. 17, No. 22, pp. 2283-2300 (2007).
4. C. Mai and H. Militz: "Modification of Wood with Silicon Compounds. Treatment Systems based on Organic Silicon

- Compounds - a Review”, *Wood Science and Technology*, Vol. 37, No. 6, pp. 453-461 (2004).
5. J. Giancaspro, P. Balaguru and R. Lyon, “Fire Protection of Flammable Materials Utilizing Geopolymer”, *SAMPE Journal*, Vol. 40, No. 5, pp. 42-49 (2004).
 6. Q. Liu, C. Lv, Y. Yang, F. He and L. Ling: “Investigation on the Effects of Fire Retardants on the Thermal Decomposition of Wood-Derived Rayon Fiber in an Inert Atmosphere by Thermogravimetry-Mass Spectrometry”, *Thermochimica Acta*, 2004, Vol. 419, No. 1-2, pp. 205-209 (2004).
 7. F. Ximenes and P. Evans: “Protection of Wood using Oxy-Aluminum Compounds”, *Forest Products Journal*, Vol. 56, No. 11-12, pp. 116-122 (2006).
 8. J. Li, H. Yu, Q. Sun, Y. Liu, Y. Cui and Y. Lu: “Growth of TiO₂ coating on Wood Surface using Controlled Hydrothermal Method at Low Temperatures”, *Applied Surface Science*, Vol. 256, No. 16, pp. 5046-5050 (2010).
 9. M. Saxena, R. Morchhale, P. Asokan and B. Prasad: “Plant Fiber - Industrial Waste Reinforced Polymer Composites as a Potential Wood Substitute Material”, *Journal of Composite Materials*, Vol. 42, No. 4, pp. 367-384 (2008).
 10. B. Mahltig, H. Haufe and H. Botcher, “Functionalisation of Textiles by Inorganic Sol-Gel Coatings”, *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 15, No. 41, pp. 4385-4398 (2005).
 11. H. Schmidt, “Considerations about the Sol-Gel Process: from the Classical Sol-Gel Route to Advanced Chemical Nanotechnologies”, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 40, No. 31, pp. 115-130 (2006).
 12. N. Sharma, C. Verma, V. Chariar and R. Prasad, “Eco-Friendly Flame-Retardant Treatments for Cellulosic Green Building Materials”, *Indoor and Built Environment*, Vol. 24, No. 3, pp. 422-432 (2015).
 13. D. Baer, P. Burrows and A. El-Azab, “Enhancing Coating Functionality using Nanoscience and Nanotechnology”, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 47 No. 3-4, pp. 342-356 (2003).
 14. Q. Zhang, W. Zhang, J. Huang, Y. Lai, T. Xing, G. Chen, W. Jin, H. Liu and B. Sun, “Flame Retardance and Thermal Stability of Wool Fabric treated by Boron containing Silica Sols”, *Materials and Design*, Vol. 85, pp. 796-799 (2015).
 15. S. Yang, J. Wang, S. Huo, J. Wang and Y. Tang, “Synthesis of a Phosphorus/Nitrogen containing Compound based on Maleimide and Cyclotriphosphazene and its Flame Retardant Mechanism on Epoxy Resin”, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 126, pp. 9-16 (2016).
 16. X. Wang, Y. Hu, L. Song, W. Xing, H. Lu, P. Lv and G. Jie, “Effect of a Triazine Ring containing Charring Agent on Fire Retardancy and Thermal Degradation of Intumescent Flame Retardant Epoxy Resins”, *Polymers Advanced Technologies*, Vol. 22 No. 12, pp. 2480-2487 (2011).
 17. G. You, Z. Cheng, H. Peng and H. He, “The Synthesis and Characterization of a Novel Phosphorus-Nitrogen containing Flame Retardant and its Application in Epoxy Resins”, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 131 No. 22, pp. 1-10 (2014).
 18. M. Dogan and S. M. Unlu, “Flame Retardant Effect of Boron Compounds on Red Phosphorus containing Epoxy Resins”, *Polymer Degradation Stability*, Vol. 99, pp. 12-17 (2014).
 19. Y. Zhou, J. Feng, H. Peng, H. Qu and J. Hao, “Catalytic Pyrolysis and Flame Retardancy of Epoxy Resins with Solid Acid Boron Phosphate”, *Polymer Degradation Stability*, Vol. 110, pp. 395-404 (2014).
 20. T. Zhang, W. Liu, M. Wang, P. Liu, Y. Pan and D. Liu, “Synthesis of a Boron/Nitrogen containing Compound based on Triazine and Boronic Acid and its Flame Retardant Effect on Epoxy Resin”, *High Performance Polymers*, Vol. 29, No. 5, pp. 513-523 (2017).
 21. J. Alongi, C. Colleoni, G. Rosace and G. Malucelli, “Thermal and Fire Stability of Cotton Fabrics coated with Hybrid Phosphorus-doped Silica Films”, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 110, pp. 1207-1216 (2012).
 22. R. H. White and M. A. Dietenberger, “Wood Handbook: Wood as an Engineering Material, Ch.17: Fire Safety”, Forest Product Laboratory U.S.D.A., Forest Service Madison, Wisconsin, USA (1999).
 23. G. Shen, S. Tao, S. Wei, Y. Zhang, R. Wang, B. Wang, W. Li, H. Shen, et al., “Emissions of Parent, Nitro, and Oxygenated Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Residential Wood Combustion in Rural China”, *Environmental Science and Technology*, Vol. 46, No. 15, pp. 8123-8130 (2012).
 24. J. Ding, J. Zhong, Y. Yang, B. Li, G. Shen, Y. Su, C. Wang, W. Li, et al., “Occurrence and Exposure to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and their Derivatives in a Rural Chinese Home through Biomass Fuelled Cooking”, *Environmental Pollution*, Vol. 169, pp. 160-166 (2012).
 25. G. Shen, S. Tao, S. Wei, Y. Chen, Y. Zhang, H. Shen, Y. Huang, D. Zhu, et al., “Field Measurement of Emission Factors of PM, EC, OC, Parent, Nitro-, and Oxy-Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for Residential Briquette, Coal Cake, and Wood in Rural Shanxi, China”, *Environmental Science and Technology*, Vol. 47 No. 6, pp. 2998-3005 (2013).
 26. 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).
27. B. Tawiah, B. Yu, R. K. K. Yuen, Y. Hu, R. Wei, J. H. Xin and B. Fei, "Highly Efficient Flame Retardant and Smoke Suppression Mechanism of Boron Modified Graphene Oxide/Poly (Lactic Acid) Nanocomposites", *Carbon*, Vol. 150, pp. 8-20, (2019).
 28. L. Yan, Z. Xu and N. Deng, "Effects of Polyethylene Glycol Borate on the Flame Retardancy and Smoke Suppression Properties of Transparent Fire-Retardant Coatings Applied on Wood Substrates", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 135, pp. 123-134 (2019).
 29. T. Fateh, T. Rogaume, J. Luche, F. Richard and F. Jabou, "Characterization of the Thermal Decomposition of Two Kinds of Plywood with a Cone Calorimeter-FTIR Apparatus", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 107, pp. 87-100 (2014).
 30. Y. J. Chung and E. Jin, "Smoke Generation by Burning Test of Cypress Plates Treated with Boron Compounds", *Applied Chemistry for Engineering*, Vol. 29, No. 6, pp. 670-676 (2018).
 31. E. Jin and Y. J. Chung, "Heat Risk Assessment of Wood Coated with Boron/Silicon Sol", *Fire Science and Engineering*, Vol. 33, No. 2, pp. 9-19 (2019).
 32. U. S. Forest Service (USFS), "Wood Handbook: Wood as an Engineering Material", U. S. Department of Agriculture, Forest Products Laboratory, Madison, WI, USA (1999).
 33. Q. Wang, J. Li and J. Winandy, "Chemical Mechanism of Fire Retardance of Boric Acid on Wood", *Wood. Science and Technology*, Vol. 38, No. 5, pp. 375-89 (2004).
 34. F. Zhou, T. Zhang, B. Zou, W. Hu, B. Wang, J. Zhan, C. Ma and Y. Hu, "Synthesis of a Novel Liquid Phosphorus-containing Flame Retardant for Flexible Polyurethane foam: Combustion Behaviors and Thermal Properties", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 171, pp. 109029-109039 (2020)
 35. MSHA, "Carbon Monoxide, MSHA's Occupational Illness and Injury Prevention Program Topic", U. S. Department of Labor, USA (2015).
 36. D. A. Purser, "A Bioassay Model for Testing the Incapacitating Effects of Exposure to Combustion Product Atmospheres using Cynomolgus Monkeys", *Journal of Fire Science*, Vol. 2, pp. 20-26 (1984).