알킬렌디아미노알킬-비스-포스폰산 금속염으로 처리된 리기다 소나무 시험편의 연소특성

진의** · 정영진***†

*강원대학교 소방방재공학과, **강원대학교 소방방재연구센터

Combustion Characteristics of *Pinus rigida* Plates Painted with Alkylenediaminoalkyl-Bis-Phosphonic Acid (M^{n+})

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 November 15, 2013; Revised December 4, 2013; Accepted December 6, 2013)

요 약

새로운 4종의 피페라지노메틸-비스-포스폰산염을 합성하였다. 그리고 이들을 가지고 처리된 리기다 소나무 시험편의 연소성을 시험하였다. 15 wt%의 알킬렌디아미노알킬-비스-포스폰산염 수용액으로 리기다 소나무에 3회 붓칠한 시험편은 실온에서 건조시킨 후, 콘칼로리미터(ISO 5660-1)를 이용하여 그의 연소성을 시험하였다. 그 결과, 알킬렌디아미노알킬-비스-포스폰산염으로 처리한 시험편은 피페라지노메틸-비스-포스폰산염으로 처리한 시험편에 비하여 그의 연소 억제성을 향상시켰다. 특히 알킬렌디아미노알킬-비스-포스폰산염으로 처리한 시험편은 알킬렌디아미노알킬-비스-포스폰산염으로 처리한 시험편보다 각각 낮은 최대열방출률($162.02 \sim 145.36$) kW/m^2 과 낮은 총열방출률($73.0 \sim 67.4$) MJ/m^2 을 나타내었다. 그러나 알킬렌디아미노알킬-비스-포스폰산염으로 처리한 시험편은 열전도성 증가에 의하여 알킬렌디아미노알킬-비스-포스폰산염으로 처리한 시험편에 비해 각각 빠른 착화시간($67 \sim 23$) s과 짧은 불꽃소멸시간($472 \sim 433$) s을 나타내었다.

ABSTRACT

Four kinds of new piperazinomethyl-bis-phosphonic acid M^{n+} (PIPEABPM $^{n+}$) were synthesized and their combustive properties of *Pinus rigida* plates treated with PIPEABPM $^{n+}$ were tested. *Pinus rigida* specimens were painted in three times with 15 wt% PIPEABPM $^{n+}$ solutions at the room temperature. After drying specimen treated with chemicals, combustive properties were examined by the cone calorimeter (ISO 5660-1). As a result, the combustion-retardation properties were increased by due to the treated PIPEABPM $^{n+}$ solutions in the virgin *pinus rigida*. Especially, the specimens treated with PIPEABPM $^{n+}$ showed both the lower peak heat release rate (HRR $_{\text{peak}}$) ($162.02 \sim 145.36$) s and total heat release rate (THRR) ($73.0 \sim 67.4$) MJ/m^2 than those of virgin piperazinomethyl-bis-phosphonic acid (PIPEABP)-plate. Compared with virgin PIPEABP-plate, the specimens treated with the PIPEABPM $^{n+}$ showed low combustive properties. However the specimens treated with PIPEABPM $^{n+}$ showed both the shorter time to ignition (TTI) ($67 \sim 23$) s and the time to flameout (Tf) ($472 \sim 433$) s than those of virgin PIPEABP-plate by increasing the thermal conductivity.

Keywords : Alkylenediaminoalkyl-bis-phosphonic acid M^{n+} (PIPEABPM $^{n+}$), Time to ignition (TTI), Total heat released rate (THRR), Peak heat release rate (PHRR)

1. 서 론

건축재료로 사용되는 목재는 화재시 발생하는 대류열과 복사열에 의해 가열되면 연소되기 쉬운 특성이 있다^(1,3). 이로 인해 목재는 건축재료로 선택하는데 있어 충분한 검토가 필요하다^(4,5). 이들 목재의 연소성에 대한 문제점을

보완하기 위해서는 목재의 화재 안전성을 개선하여야 하며 주로 사용되는 방법이 난연화 처리이다. 목재의 난연화에 대하여 Lee 등은 내화처리 파타클보오드의 내화도에 미치는 약제의 영향을 보고한 바 있으며⁽⁶⁾, McKnight는 여러 종류의 암모늄계 내화제로 처리한 목재의 흡습성에 관하여 연구하였다⁽⁷⁾. Middleton 등은 목질 제품에 대한

† 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.2013.27.6.070>

내화재로서 붕소와 다른 무기염들의 특성에 관하여 발표하였다⁽⁸⁾. 또한 인화합물의 도입에 의하여 목재의 난연성이 향상되어짐을 보고하였다^(9,10).

근래에는 난연성 향상을 위해 인화합물계, 질소화합물계, 붕소화합물계 등을 단독 또는 혼합하여 목재 및 목질재료에 주입, 도포, 침지 등의 방법을 이용한다^(11,12).

최근 난연재에 대한 관심은 단순히 난연 효과 뿐만 아니라 저유해성, 저발연성, 저부식성, 그리고 내열성을 모두 만족시키는 쪽으로 관심이 모아지고 있으며^(13,14), 이 같은 이유로 인해 그 동안 주로 사용되어오던 할로겐 계통의 난연재 중 특히 브롬계통의 난연재가 유해성 문제로 인해 규제를 받고 있다^(15,16).

실제 화재발생 시 가연물의 안정성은 화재조건에 노출되었을 때의 착화성, 열방출률, 화재의 전파 및 연소가스의 유해성 등으로 평가할 수 있다⁽¹⁷⁾. 이들 중 건자재의 중요한 성질은 연소하는 동안에 발생하는 열방출률(heat release rate)이다. 열방출률은 화재시에 대상 물질의 잠재위험성을 나타내기 때문에 중요하다. 열방출률을 측정하기 위하여 많은 기술들이 발전되어 왔는데 그 중의 하나가 콘칼로리미터(cone calorimeter)이다⁽¹⁸⁾. 콘칼로리미터에 의한 열방출률 측정은 대부분의 유기재료가 연소 중에 산소 1 kg이 소비되면 약 13.1 MJ의 열이 방출되는 산소 소비원리를 바탕으로 하고 있다⁽¹⁹⁾.

난연재로서 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⁽²⁰⁾.

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.

Scheme 1. Alkylenediaminoalkyl-bis-phosphonic acid (Mⁿ⁺).

본 실험에서 사용된 난연재는 인-질소(P-N) 구조의 기 보고된 Scheme 1의 piperazinomethyl-bis-phosphonic acid (PIPEABP) 1⁽²¹⁾와 piperazinomethyl-bis-phosphonic acid Mg²⁺ (PIPEABPMg²⁺) 2, piperazinomethyl-bis-phosphonic acid Fe²⁺ (PIPEABPFe²⁺) 3, piperazinomethyl-bis-phosphonic acid Ni²⁺ (PIPEABPNi²⁺) 4, piperazinomethyl-bis-phosphonic acid Cu²⁺ (PIPEABPCu²⁺) 5를 신물질로 합성하여 그들의 효과를 비교하였다. 인을 포함하는 첨가제는 연소시 열분해되어 H₃PO₄를 생성하여 탈수탄화 작용에 의하여 고체숯을 생성한다. 이 숯은 산소와 열의 확산을 차단하고, 화염전단으로부터 또는 화염전단에 연소성 분해생성물의 확산을 차단한다⁽²⁾. 또한 H₃PO₄은 열분해되어 PO 라디칼을 생성하며 연소 중 연쇄반응을 일으키는 H라디칼 또는 OH 라디칼을 안정화시킨다⁽²²⁾.

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 착화성, 열방출률 관련 값을 측정하여 비교 하여 난연재 설계의 기초적인 정보를 제시하고자 한다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

Formaldehyde (3638)%는 Showa, HCl은 Junsei 제품을 정제 없이 사용하였으며, piperazine (99.5%), H₃PO₃ (98%) 시약들은 Dae Jung사의 제품을 사용하였다. MgCl₂·6H₂O (98%), FeCl₂·4H₂O (99%), NiCl₂·6H₂O (97%), CuCl₂·2H₂O (98%)는 Junsei 제품을 정제 없이 사용하였으며 모든 시약은 특급 또는 1급 시약을 사용하였다.

본 연구에 사용된 시험편은 리기다 소나무로서 시중에서 일반 건자재용을 구입하였다. 이 시험목은 제재 작업 전 1 yr 동안 자연건조 되었다. 화학적 첨가제로서 PIPEABP, 1⁽²¹⁾은 기 합성된 것을 사용하였고, PIPEABPMg²⁺, 2, PIPEABPFe²⁺, 3, PIPEABPNi²⁺, 4, PIPEABPCu²⁺, 5는 저자가 신물질로 합성하여 사용하였다.

2.2 화합물의 합성

2.2.1 피페라지노메틸-비스-폰스산염(Mg²⁺), 2의 합성

MgCl₂·6H₂O 8.13 g (0.0400 mol)을 물 25 mL와 에탄올 175 mL에 녹인다. PIPEABP 10.97 g (0.04 mol)에 녹인 MgCl₂·6H₂O 용액을 가한 후 상온에서 3 h 동안 반응시킨다. 침전물을 여과하고 건조시킨다(흰색, 수득율 32.8

wt%).

2.2.2 피페라지노메틸-비스-폰스산염(Fe^{2+}), 3의 합성

$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 7.95 g (0.0400 mol)을 물 25 mL와 에탄올 175 mL에 녹인다. PIPEABP 10.97 g (0.04 mol)에 녹인 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 용액을 가한 후 상온에서 3 h 동안 반응시킨다. 침전물을 여과하고 건조시킨다(회색, 수득율 71.1 wt%).

2.2.3 피페라지노메틸-비스-폰스산염(Ni^{2+}), 4의 합성

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 9.50 g (0.0400 mol)을 물 25 mL와 에탄올 175 mL에 녹인다. PIPEABP 10.97 g (0.04 mol)에 녹인 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 용액을 가한 후 상온에서 3 h 동안 반응시킨다. 침전물을 여과하고 건조시킨다(녹색, 수득율 32 wt%).

2.2.4 피페라지노메틸-비스-폰스산염(Cu^{2+}), 5의 합성

$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 6.82 g (0.0400 mol)을 물 25 mL와 에탄올 175 mL에 녹인다. PIPEABP 10.97 g (0.04 mol)에 녹인 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 용액을 가한 후 상온에서 3 h 동안 반응시킨다. 침전물을 여과하고 건조시킨다(녹색, 수득율 29.7 wt%).

2.3 금속 성분의 확인

전이금속 및 금속을 포함한 방염제 4종을 합성하여 금속의 함량을 유도결합플라즈마 원자방출분광기(ICP-AES)를 이용하여 분석하였다. 분석기기는 Varian사의 Vista Pro 모델을 사용하였다.

2.4 함수율 측정

함수율은 일정량의 시료를 105 °C의 건조기에서 장시간 건조시키면서 시료의 중량을 4 h 간격으로 더 이상 중량변화가 없을 때까지 측정하고 다음 식을 이용하여 계산하였다⁽²³⁾.

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

W_m : 함수율을 구하고자하는 시험편의 중량

W_d : 건조시킨 후의 절대건조 중량

자연 건조된 리기다 소나무의 함수율은 10.6 wt%였으며, 알킬렌디아미노알킬-비스-포스포산 처리후의 함수율은 별도로 측정하지 않고 리기다 소나무를 건조시킨 후 3회 붓칠한 것을 사용하였다. 리기다 소나무 시험편에 Table 1에 나타낸 바와 같이 PIPEABP 1, PIPEABPMg²⁺ 2, PIPEABPFe²⁺ 3, PIPEABPNi²⁺ 4, PIPEABPCu²⁺를 처리한 시험편의 무게는 각각 30.70 g, 30.90 g, 30.20 g, 30.51 g, 30.44 g으로 나타났다.

Table 1. Specification of *Pinus rigida* Plates Painted with 15 wt% Piperazinomethyl-Bis-Phosphonic Acid (M^{n+}) Solutions

Samples (<i>Pinus rigida</i>)		MC (%)	Mass of specimen (g)
Untreated		10.6	30.15
PIPEABP	1	-	30.70
PIPEABPMg ²⁺	2	-	30.90
PIPEABPFe ²⁺	3	-	30.20
PIPEABPNi ²⁺	4	-	30.51
PIPEABPCu ²⁺	5	-	30.44

2.5 콘칼로리미터 시험

연소특성 시험은 ISO 5660-1의 방법에 의해 dual cone calorimeter (Fire Testing Technology)를 이용하여 열 유속(heat flux) 25 kW/m² 조건에서 수행 하였다⁽¹⁷⁾. 사용한 시험편의 두께는 10 mm로서 크기는 100 mm × 100 mm (±½)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. 시험 홀더는 수평방향으로 위치시켰다. 시험의 체적밀도는 시험하기 전에 부피와 무게를 측정하여 계산하였다. 연소시험은 지속적인 불꽃 연소가 시작된 때부터 30 min 경과 후에 종료하였으며, 추가로 2 min간의 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.

3. 결과 및 고찰

3.1 피페라지노메틸-비스-포스포산염의 합성

새로운 4종의 피페라지노메틸-비스-포스포산염을 수득률(29.7~71.1) wt%로 합성하였다. Cu²⁺가 결합된 금속염 5는 가장 적은 수득률(29.7 wt%)을 보였으나 Fe²⁺가 결합된 금속염 4는 비교적 높은 수득률(71.1 wt%)을 보였다. 이것은 Fe²⁺이 산소원자와 결합력이 높다는 것을 의미한다. 이들의 금속이온 함량은 Table 2에서 보는 바와 같이 Mg²⁺ (0.78 wt%)이 가장 적었으나 Cu²⁺ (6.44 wt%)가 비교적 높았다. 또한 Mg²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺의 표준환원전위, E^o⁽²⁴⁾는 각각 -2.37, -0.44, -0.25, +0.337 V로서, E^o 값이 양의 값으로 크면 환원이 용이함을 의미하며, 또한 전기음성도

Table 2. The Metal Ion Contents of Piperazinomethyl-Bis-Phosphonic Acid (M^{n+})

Metal ion	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺
Contents (%)	0.78	6.07	3.16	6.44

도 크다는 것을 의미한다.

3.2 열방출율 및 착화 특성

목재가 연소될 때의 에너지 방출 속도, 연기생성, 가스 독성은 목재의 종류, 밀도, 수분함량, 열 침투성 및 열적 특성 등에 따라 결정된다^(25,26). 시험하는 동안에 측정되는 주 연소특성은 열방출율이다. 그것은 시료 표면적당 발생한 순간적인 열량의 크기이며, 재료의 연소 위험성을 가장 잘 나타낼 수가 있는 요소이다. 열방출율이 낮은 건축 재료를 사용할 경우 화재발생시 연소억제 효과를 기대할 수 있다. 따라서 연소모델링을 위한 중요한 측정값이다^(27,28). 가연 물과 관련하여 연소 특성의 이해를 돕는 다른 중요한 성질은 착화시간(time to ignition, TTI)과 질량감소율(mass loss rate, MLR)이다. Table 3은 측정된 시험편들의 연소 성질을 나타내었다.

연소 착화시간은 시험편의 열원에 의한 노출로부터 지속적인 불꽃연소의 시작전까지를 나타내며, 각각 비스-디알킬아미노알킬 포스폰산 처리에 대하여 Table 3에 나타내었다. 리기다 소나무에 화학 첨가제인 알킬렌디아미노알킬-비스-포스폰산 금속염(2~5)을 처리한 경우, TTI 값이 (67~23) s로서 PIPEABP, 1 시험편의 TTI의 값(148 s)보다 매우 짧은 시간으로 측정되었다. 이것은 시험편의 연소 시 알킬렌디아미노알킬-비스-포스폰산 금속이온의 전기전도성 및 열전도성 때문으로 판단된다. 특히 PIPEABPCu²⁺로 처리된 시험편의 착화시간이 짧은 것은 Cu²⁺의 목재에 대한

Figure 1. Heat release rate curves of *Pinus rigida* specimens painted with 15 wt% alkylendiaminoalkyl-bis-phosphonic acid (M^{n+}) solutions at 25 kW/m² external heat flux.

침투력(6.44%)에 의한 것으로 이해된다⁽²⁴⁾.

Table 3 및 Figure 1에서 보여준 바와 같이 25 kW/m²의 외부 열원에서 시험한 시험편의 평균열방출율(mean heat release rate, HRR_{mean})은 PIPEABP, 1로 처리한 시험편에 대하여 42.74 kW/m²로 나타났으며, PIPEABPNi²⁺(2.80 kW/m²)을 제외하고, 금속이온이 결합된 시험편에 대하여 HRR 값들은 (40.6537.01) kW/m²으로서 비교적 낮게 나타내었다. 이것은 목재에 PIPEABPⁿ⁺의 침투가 용이하여 시험편의 연소억제 효과에 의해 HRR 커브가 낮아지는 것으로 설명될 수 있다⁽²⁹⁾.

그리고 최대열방출율(Peak heat release rate, HRR_{peak})은 PIPEABP 1로 처리 시험편에 대하여 187.57 kW/m² (at 430 s)이다. 그러나 금속이온으로 결합된(2~5) 시험편에 대하여 (162.02~145.36) kW/m²으로 낮게 나타났다. 이것은 금속염이 시험편의 연소 억제효과에 기여하여 HRR_{peak}

Table 3. Combustive Properties of *Pinus Rigida* Specimens Painted with 15 wt% Alkylendiaminoalkyl-Bis-Phosphonic Acid (Mn^{n+}) Solutions at 25 kW/m² External Heat Flux

Samples		TTI ^a (s)	MLR ^b _{mean} (g/s)	HRR ^c _{mean} (kW/m ²)	HRR ^d _{peak} (kW/m ²)
PIPEABP	1	148	0.024	42.74	187.57
PIPEABPMg ²⁺	2	65	0.019	40.65	159.67
PIPEABPFe ²⁺	3	55	0.019	37.01	162.02
PIPEABPNi ²⁺	4	67	0.026	52.80	154.57
PIPEABPCu ²⁺	5	23	0.018	40.53	145.36
Samples		PHRR Time (s)	THRR ^e (MJ/m ²)	EHC ^f (MJ/kg)	Tf ^g (s)
PIPEABP	1	430	75.7	15.6	633
PIPEABPMg ²⁺	2	330	69.2	18.6	454
PIPEABPFe ²⁺	3	300	67.4	17.5	472
PIPEABPNi ²⁺	4	335	72.4	18.2	433
PIPEABPCu ²⁺	5	310	73.0	20.4	457

^atime to ignition; ^bmass loss rate; ^cmean heat release rate; ^dPeak heat release rate; ^etotal heat release rate; ^feffective heat of combustion; ^gtime to flameout.

이 낮아진 것으로 설명된다. 시험편의 표면에 대한 외부 열유속과 화염으로부터의 열유속은 시험편의 열방출률이 최대가 되도록 빨리 다다르게 한 다음, 열분해 전단이 시험편의 안쪽으로 이동함에 따라 숯층이 점진적으로 생성된다. 이 숯층은 외부 열속에 노출된 표면과 열분해 전단 사이에 증가되는 열적 저항을 형성한다. 결과적으로 열방출률이 지속적으로 감소되는 것으로 본 시험결과와 일치한다^(3,14,29). 이것은 인을 포함하는 난연제는 PO 라디칼을 생성하여 H 라디칼 또는 OH 라디칼을 안정화시키기 때문이고, 또 하나는 phosphate의 열분해 시에 HPO_3 의 생성에 의한 숯층표면에 유리(glass)상의 피막을 이루어 공기중의 산소(O_2) 차단효과로 설명되어 질 수 있다⁽²⁾. HRR은 질량감소율(mass loss rate, MLR)과 유효연소열(effective heat of combustion, EHC)의 함수이며, 다음과 같은 식으로 설명되어진다⁽²⁹⁾.

$$\dot{Q} \text{ (HRR)} = \dot{m} \cdot \Delta h_c \quad (2)$$

여기에서 $\dot{Q}$ (kW) = 열방출율; $\dot{m}$ (kg/s) = 질량감소율; Δh_c (kJ/kg) = 유효연소열로 표시된다. 질량감소율은 화재거동에 대하여 추가적인 정보를 준다⁽³⁰⁾.

Table 3 및 Figure 2에 나타난 바와 같이 PIPEABP 1 처리 시험편에서 MLR_{mean} 은 0.024 g/s으로 측정되었다. PIPEABP 금속염 처리 시험편에서 MLR_{mean} 이 감소하였다. 그러나 PIPEABPNi²⁺의 경우는 기대와는 다르다. 예로서 Hagen 등도 질량감소율에 대하여 앞에서 설명한 것과 일치하는 보고를 하였다⁽³¹⁾. 이것은 비스-디알킬아미노알킬 포스폰산염 처리 시험편의 휘발성 유기물의 기능과 숯 생성에 의한 연소억제 효과가 서로 충돌하는 것으로 보인다.

유효연소열은 질량감소율과 함께 물질의 화재거동에 추가적인 정보를 제공해 주기 위하여 사용될 수 있다. 유효연소열은 한 가지의 분해형태를 갖는 균일한 시험편의 연소시간 동안의 상수로서 이론적인 순연소열의 값보다 적다⁽³²⁾. 한 가지 이상의 분해형태를 갖는 재료나 복합재료 또는 비균일한 재료의 유효연소열은 반드시 일정하지는 않다.

Figure 2. Mass loss rate curves of *Pinus rigida* specimens painted with 15 wt% alkylendiaminoalkyl-bis-phosphonic acid (M^{n+}) solutions at 25 kW/m² external heat flux.

Table 3에 나타난 바와 같이 PIPEABP 1로 처리된 시험편의 EHC는 15.6 MJ/kg이었다. 그러나 금속이온이 결합된 시험편(2, 3, 4, 5)은 (20.4~17.5) MJ/kg으로서 비교적 높았다. 이것은 전술한 바와 같이 금속이온의 전기 및 열전도도가 높으므로 인하여 기대한 바와 다른 결과를 나타내었다.

불꽃소멸시간(time to flameout: Tf)은 가연성 물질의 연소반응 지속시간을 예측할 수 있는데, 시험편에 PIPEABPMg²⁺, PIPEABPFe²⁺, PIPEABPNi²⁺, PIPEABPCu²⁺를 처리한 경우, Tf 값이 각각 454 s, 472 s, 433 s, 457 s로서 PIPEABP 1 처리 시험편의 Tf의 값(633 s)보다 짧은 시간 동안 연소하였다. 이것은 앞서 설명된 금속이온의 전기전도성 및 열전도성 효과로 연소시간이 짧아지는 것으로 이해된다. 착화 후 불꽃이 소멸 될 때까지의 시간을 연소 지속시간으로 계산한 결과 연소 지속 시간은 PIPEABP, PIPEABPMg²⁺, PIPEABPFe²⁺, PIPEABPNi²⁺, PIPEABPCu²⁺를 처리한 경우 각각 485 s, 389 s, 417 s, 366 s, 433 s로 나타났으며 금속이온이 결합됨으로써 불꽃 연소 지속시간이 단축됨을 알 수 있었다.

총열방출률(total heat released rate, THRR)은 각 실험에서 실험재료의 연소로 인해 방출된 열량으로서 시료 표면 적당 시간에 대한 함수로 표현되는 열방출을 주어진 시간을 적분하여 계산하였다. Table 2 및 Figure 3에 나타난 바와 같이 PIPEABPMⁿ⁺를 처리한 경우, THRR 값이 (73.0~67.4) MJ/m²으로서 PIPEABP 시험편의 THRR의 값(75.7 J/m²)과 차이가 있다, 이것은 금속이온의 결합에 의하여 전반적으로 연소억제 효과가 있음으로 이해된다.

Figure 4에 시험편의 연소 종료후 탄화된 형태로서 5 종류 시험편의 잔여물 사진을 나타내었다. 이들은 잔여물의 비교는 시험편들 사이의 연소거동 차이와 일치한다^(3,14). PIPEABP 시험편(a)의 연소후 겉보기 잔여물은 흰색에 가까운 면화 형태 및 검정색 숯의 잔여물로 남았다. PIPEABPMⁿ⁺로 처리된 시험편(b, c, d, e)은 흰색에 가까운 옅은 회색 및 검정색의 탄화물로 혼재되었다. 그러나

Figure 3. Total heat released rate curves of *Pinus rigida* specimens painted with 15 wt% alkylendiaminoalkyl-bis-phosphonic acid (M^{n+}) solutions at 25 kW/m² external heat flux.

Figure 4. Residues after combustion of *Pinus rigida* specimens painted with 15 wt% alkylendiaminoalkyl-bis-phosphonic acid (M^{n+}) solutions at 25 kW/m^2 external heat flux.

PIPEABPMⁿ⁺로 처리된 시험편과 PIPEABP 시험편과는 육안으로 구분이 선명하나, 각각의 시험편간에는 특징적으로 구분하기가 어렵다.

4. 결 론

4종의 새로운 알킬렌디아미노알킬-비스-포스폰산염을 (29.7~71.1) wt%의 수율로 합성하였다. 그리고 이들을 가지고 처리한 리기다 소나무 시험편의 연소특성에 관한 실험을 ISO 5660-1 표준에 따른 콘칼로리미터를 이용하여 수행하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 착화시간은 리기다 소나무에 화학 첨가제인 PIPEABPMg²⁺, PIPEABPFe²⁺, PIPEABPNi²⁺, PIPEABPCu²⁺을 처리한 경우, TTI 값이 (67~23) s로서 PIPEABP 시험편의 TTI 값(148 s)보다 매우 감소하였다. 이것은 목재에 침투된 PIPEABPMⁿ⁺의 전기전도성과 열전도성에 의하여 착화가 용이하도록 하는 것으로 설명될 수 있다.

2) PIPEABPMⁿ⁺로 처리된 시험편에 대하여 HRR_{peak} 은

(162.02~145.36) kW/m^2 으로 PIPEABP 시험편의 $HRR_{peak} = 187.57 \text{ kW/m}^2$ (at 430 s)에 비하여 낮게 나타났다. 이것은 목재에 PIPEABPMⁿ⁺의 효과적인 침투로 숯의 생성에 의한 연소억제 효과로서 HRR_{peak} 이 낮아진 것으로 설명된다.

3) PIPEABPMⁿ⁺로 처리된 시험편의 총열방출률은 (73.0~67.4) MJ/kg로서 PIPEABP 처리 시험편(75.7 MJ/kg)보다 낮았다. 이것은 전술한 바와 같이 HPO₃의 생성에 의한 숯표면에 유리(Glass)상의 피막을 이루어 공기 중의 산소(O₂) 차단효과로 그의 연소억제 효과가 나타남으로 판단된다.

4) PIPEABPMⁿ⁺로 처리된 시험편은 불꽃소멸시간이 (472~433) s로서 PIPEABP 처리 시험편의 Tf의 값(633 s)보다 감소하였다. 이것은 앞서 설명된 목재 속에 금속이온에 의한 난연재 침투작용으로 연소시간이 감소되는 것으로 이해된다.

5) 따라서 PIPEABPMⁿ⁺은 목재 속에 금속이온의 침투 효과로 인하여 착화시간은 짧아지나 난연 효과는 향상되어지는 것으로 판단된다.

References

1. E. Baysal, M. Altinok, M. Colak, S. K. Ozaki and H. Toker, "Fire Resistance of Douglas Fir (*Pseudotsuga menziesii*) Treated With Borates and Natural Extractives", Bioresour. Technol., Vol. 98, No. 5, pp. 1101-1105 (2007).
2. O. Grexa, E. Horvathova, O. Besinova and P. Lehocky, "Falme Retardant Treated Plyood", Polym. Degrad. Stab., Vol. 64, No. 3, pp. 529-533 (1999).
3. Y. J. Chung, "Comparison of Combustion Proprieties of Native Wood Species Used for Fire Pots in Korea", J. Ind. Eng. Chem., Vol. 16, No. 1, pp. 15-19 (2010).
4. Article 43 of Building Code, Article 61 of Enforcement Ordinance, "The Internal Finish Material of the Building" (2004).
5. Article 12 of Firefighting Basic Law, Article 20 of Decree, "The Subject Merchandise Flame and Flame Performance Standard" (2005).
6. P. W. Lee and J. H. Kwon, "Effects of the Treated Chemicals on Fire Retardancy of Fire Retardant Treated Particleboards", Mogjae-Gonghak, Vol. 11, No. 5, pp. 16-22 (1983).
7. T. S. Mcknight, "The hygroscopicity of Wood Treated With Fire-Retarding Compounds", Fore. Prod. Res. Branch, Dep. of Forestry, Canada. Report No. 190 (1962).
8. 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, No. 12, pp. 463-467 (1965).
9. S. L. Levan and J. E. Winandy, "Effects of Fire Retar-

- dant Treatments on Wood Strength : A Review", *Wood Fiber Sci.*, Vol. 22, No. 1, pp. 113-131 (1990).
10. C. A. Holmes, "Effect of Fire-Retardant Treatments on Performance Properties of Wood", *Wood Technology: Chemical Aspects*, ACS (1970).
 11. R. Kozlowski and M. Hewig, "1st Int Conf. Progress in Flame Retardancy and Flammability Testing", Institute of Natural Fibres, Pozman, Poland (1995).
 12. 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, No. 4, pp. 832-841 (2006).
 13. 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, No. 6, pp. 888-893 (2009).
 14. Y. J. Chung, "Flame Retardancy of Veneers Treated by Ammonium Salts", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, Vol. 18, No. 3, pp. 251-255 (2007).
 15. 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, No. 3, pp. 545-556 (1999).
 16. Y. Tanaka, "Epoxy Resin Chemistry and Technology", Marcel Dekker, New York (1988).
 17. ISO 5660-1, "Reaction-to-Fire Tests-Heat Release, Smoke Production and Mass Loss Rate - Part 1: Heat Release Rate (Cone Calorimeter Method)", Genever (2002).
 18. V. Babrauskas, "New Technology to Reduce Fire Losses and Costs", Eds. S. J. Grayson, D. A. Smith, Elsevier Applied Science Publisher, London, UK. (1986).
 19. M. M. Hirschler, "Thermal Decomposition and Chemical Composition", 239, American Chemical Society Symposium Series 797 (2001).
 20. Korean Patent, "Organic Phosphorus-Nitrogen Compounds, Manufacturing Method and Compositions of Flame Retardants Containing Organic Phosphorus-Nitrogen Compounds", No. 10-2011-0034978 (2011).
 21. Y. J. Chung and E. Jin, "Synthesis of Alkylenediaminoalkyl-Bis-Phosphonic Acid Derivatives", *J. of Korean Oil Chemist's Soc.*, Vol. 30, No. 1, pp. 1-8 (2013).
 22. Cischem Com, "Flame Retardants", Chischem. Com. CO., Ltd. (2009).
 23. W. T. Simpso, "Drying and Control of Moisture Content and Dimensional Changes", Chap. 12, *Wood Handbook-Wood as an Engineering Material*, Forest Product Laboratory U.S.D.A., Forest Service Madison, Wisconsin, U.S.A. (1987).
 24. J. C. Kotz, P. M. Treichel and G. C. Weaver, "Electron Transfer Reactions", *Chemistry & Chemical Reactivity*, Sixth Ed., Thomson Learning, Inc., Toronto, Canada (2006).
 25. M. J. Spearpoint, "Predicting the Ignition and Burning Rate of Wood in the Cone Calorimeter Using an Integral Model", NIST GCR 99-775, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, U.S.A. pp. 1-21 (1999).
 26. J. D. DeHaan, "Kirks's Fire Investigation", Fifth Edition, Prentice Hall, New Jersey, U.S.A. (2002).
 27. V. Babrauskas, "Development of Cone Calorimeter-A Bench-Scale Heat Release Rate Apparatus Based on Oxygen Consumption", *Fire and Materials*, Vol. 8, No. 2, pp. 81-95 (1984). doi:1002/fam.810080206.
 28. V. Babrauskas and S. J. Grayson, "Heat release in Fires", E & FN Spon (Chapman and Hall), London, UK (1992).
 29. V. Babrauskas, "Heat Release Rate", Section 3, *The SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, Fourth Ed., National Fire Protection Association, Massachusetts, U.S.A. (2008).
 30. M. J. Spearpoint and G. J. Quintiere, "Predicting the Burning of Wood Using an Integral Model", *Combustion and Flame*, Vol. 123, No. 3, pp. 308-324 (2000).
 31. M. Hagen, J. Hereid, M. A. Delichtsios, J. Zhang and D. Bakirtzis, "Flammability Assesment of Fire-Retarded Nordic Spruce Wood Using Thermogravimetric Analyses and Cone Calorimetry", *Fire Safety J.*, Vol. 44, No. 8, pp. 1053-1069 (2009).
 32. J. G. Quintire, "Principles of Fire Behavior", Chap. 5, Cengage Learning, Delmar, U.S.A. (1998).