알킬렌디아미노알킬-비스-포스폰산으로 처리된 중밀도섬유판의 연소특성

박명호 · 정영진^{*,†}

강원대학교 기계공학과, *강원대학교 소방방재공학과
(2014년 6월 30일 접수, 2014년 7월 14일 심사, 2014년 7월 18일 채택)

Combustion Characteristics of Medium Density Fibreboard (MDF) Painted with Alkylenediaminoalkyl-Bis-Phosphonic Acids

Myung-Ho Park and Yeong-Jin Chung^{*,†}

Department of Mechanical Engineering, Kangwon National University, Gangwon-do 245-710, Korea

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

(Received June 30, 2014; Revised July 14, 2014; Accepted July 18, 2014)

초 록

이 연구에서는 피페라지노메틸-비스-포스폰산, 메틸피페라지노메틸-비스-포스폰산, N,N-디메틸렌디아미노메틸-비스-포스폰산으로 처리된 중밀도섬유판의 연소성을 시험하였다. 15 wt%의 알킬렌디아미노알킬-비스-포스폰산 수용액으로 중밀도섬유판에 3회 붓칠하여 실온에서 건조시킨 후, 콘칼로리미터(ISO 5660-1)를 이용하여 연소 특성을 고찰하였다. 그 결과, 알킬렌디아미노알킬-비스-포스폰산으로 처리한 시험편이 무처리 시험편과 비교하여 연소 억제성을 향상시켰다. 특히 알킬렌디아미노알킬-비스-포스폰산으로 처리한 시험편은 연소속도 감소에 의하여 무처리 시험편과 비교하여 각각 지연된 착화시간(148 s ~ 116 s), 긴 불꽃소멸시간(633 s ~ 529 s), 그리고 낮은 총열방출률($61.1 \text{ MJ/m}^2 \sim 67.0 \text{ MJ/m}^2$)을 나타내었다. 따라서 알킬렌디아미노알킬-비스-포스폰산으로 처리한 시험편은 중밀도섬유판 시험편에 비하여 낮은 연소성질을 나타내었다. 그러나 피페라지노메틸-비스-포스폰산으로 처리한 시험편은 무처리 시험편과 비교하여 높은 최대열방출률(75.7 kW/m^2)을 나타내었다.

Abstract

This study was performed to test combustive properties of medium density fibreboard (MDF) plates treated with piperazinomethyl-bis-phosphonic acid (PIPEABP), methylpiperazinomethyl-bis-phosphonic acid (MPIPEABP), and N,N-dimethylethylenediaminomethyl-bis-phosphonic acid (MDEDAP). MDF specimens were painted three times with 15 wt% solution of the alkylenediaminoalkyl-bis-phosphonic acids at room temperature. After drying specimen treated with chemicals, combustive properties were examined using the cone calorimeter (ISO 5660-1). As a result, combustion-retardation properties increased due to the treatment of bare MDF with alkylenediaminoalkyl-bis-phosphonic acid solution. Especially, the specimens treated with chemicals showed the ignition (TTI) (148 s ~ 116 s) was retarded and the flameout (Tf) (633 s ~ 529 s) time increased, while the total heat release rate (THRR) ($61.1 \sim 67.0 \text{ MJ/m}^2$) was lowered than those of using virgin plate by reducing the burnig rate. Compared with virgin MDF plate, the specimens treated with the alkylenediaminoalkyl-bis-phosphonic acids showed low combustive properties. However the specimens treated with bis-(dimethylaminomethyl) phosphinic acid (DMDP) showed the higher peak heat release rate (PHRR) (185.08 kW/m^2) than that of the virgin plate.

Keywords: Alkylenediaminoalkyl-bis-phosphonic acids, time to ignition (TTI), total heat released rate (THRR), peak heat release rate (PHRR)

1. 서 론

건축 및 내구재로 사용되는 중밀도섬유판(medium density fibre-board, MDF)은 안정성 및 가공성이 좋고 재질이 가벼우면서도 강하

며 표면이 평탄하여 도장성과 제작성이 우수하다. 그러나 화재 시 연소성이 용이하여[1-3], 건축재료로 선택하는데 있어 충분한 검토가 필요하다[4,5]. 이들 MDF의 연소성에 대한 문제점을 보완하기 위해서는 목재의 화재 안전성을 개선하여야 하며 주로 사용되는 방법이 난연화 처리이다. 이를 위하여 내화처리 파티클보드의 내화도에 미치는 약제의 영향을 보고한 바 있으며[6], 여러 종류의 암모늄계 내화제로 처리한 목재의 흡습성에 관하여 연구한 바 있다[7]. Middleton 등은 목질 제품에 대한 내화제로써 붕소와 다른 무기염들의 특성에 관하여 발표하였다[8]. 또한 인화합물의 도입에 의하여 목재의 난연성이 향상되어짐을 보고하였다[9,10].

† Corresponding Author: Kangwon National University,
Department of fire Protection Engineering, Samcheok-city, Gangwon-do
245-710, Korea
Tel: +82-33-540-3121 e-mail: yjchung@kangwon.ac.kr

- 1 $n = 1$, $\text{R}^1 = -\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}-$
 2 $n = 1$, $\text{R}^1 = -\text{N}[\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2](\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{N}-$
 3 $n = 1$, $\text{R}^1 = -\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{N}-$

Scheme 1. Alkylendiaminoalkyl-bis-phosphonic acid derivatives.

Scheme 2. Bis-(dialkylaminoalkyl) phosphonic acid (DMDAP).

근래에는 난연성 향상을 위해 인화합물계, 질소화합물계, 붕소화합물계 등을 단독 또는 혼합하여 목재 및 목질재료에 주입, 도포, 침지 등의 방법을 이용한다[11,12]. 최근 난연제에 대한 관심은 단순히 난연 효과 뿐만 아니라 저유해성, 저발연성, 저부식성, 그리고 내열성을 모두 만족시키는 쪽으로 관심이 모아지고 있으며[13,14], 이 같은 이유로 인해 그동안 주로 사용되어오던 할로겐 계통의 난연제 중 특히 브롬계통의 난연제가 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, HRR)이다. 열방출률은 화재 시에 대상 물질의 잠재 위험성을 나타내기 때문에 중요하다. 열방출률을 측정하기 위하여 많은 기술들이 발전되어 왔는데 그중의 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 소비 원리를 바탕으로 하고 있다[19].

난연제로써 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 $\text{NX}_1\text{-NX}_2$ 의 X_1 및 X_2 에 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.

본 실험에서 사용된 난연제는 인-질소(P-N) 구조의 기 보고된 scheme 1[21], 2[22]의 piperazinomethyl-bis-phosphonic acid (PIPEABP) 1, methylpiperazinomethyl-bis-phosphonic acid (MPIPEABP) 2, N,N-dimethylethylenediaminomethyl-bis-phosphonic acid (MDEDAP) 3, bis-(dimethylaminomethyl) phosphonic acid (DMDAP) 4를 택하여 그들의 효과를 비교하였다.

인을 포함하는 첨가제는 연소시 열분해되어 H_3PO_4 를 생성하여 탈수탄화 작용에 의하여 고체 숯을 생성한다. 이 숯은 산소와 열의 확산을 차단하고, 화염전단으로부터 또는 화염전단에 연소성 분해생성물의 확산을 차단한다[2]. 또한 H_3PO_4 는 열분해되어 PO 라디칼을 생성하며 연소 중 연쇄반응을 일으키는 H라디칼 또는 OH라디칼을 안정

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

화시킨다[23].

본 연구에서는 MDF의 효과적인 활용에 대한 화재 위험성을 개선하기 위하여 전술한 방법 중 MDF의 특성상 화학 첨가제를 첨가하는 방법을 택하였고, 콘칼로리미터(ISO 5660-1)를 이용하여 착화성, 열방출률 관련 값을 측정 비교하여 난연제 설계의 기초적인 정보를 제시하고자 한다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에 사용된 시험편은 중밀도섬유판(Ultra Super Board, USB)은 밀도 550 kg/m³로써 시중에서 일반 건자재용을 구입하여 사용하였다. 화학 첨가제로써 alkylendiaminoalkyl-bis-phosphonic acid derivatives[21]와 DMDAP[22]는 기 합성된 것을 사용하였다. 그리고 앞의 연구에서 DMDAP를 사용하여 시험한 연소성질 일부[24]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, 23 h 동안 건조 시켜 측정 시험편으로 하였다. 화학 첨가제의 농도는 모든 시험편에 대하여 15 wt%로 일정하게 조절하였다. 공시험편은 같은 목재를 증류수로 붓칠한 후 위와 같은 방법으로 건조 시켜 비교 데이터로 이용하였다.

2.3. 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 수행하였다[19]. 사용한 시험편의 두께는 18.3 mm로써 크기는 100 mm × 100 mm (±2)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 단열제인 저밀도 유리섬유를 이용하여 높이를 조절하였으며, 시편 홀더로의 열손실을 감소시키기 위하여 전도도가 낮은 고밀도 세라믹판 재료로 절연시켰다. 시편홀더는 수평방향으로 위치시켰다. 시편의 체적밀도는 시험하기 전에 부피와 무게를 측정하여 계산하였다. 연소시험은 지속적인 불꽃 연소가 시작된 때부터 30 min

Table 2. Combustive Properties of MDF Specimens Painted with 15 wt% Solution of the Alkylenediaminoalkyl-Bis-Phosphonic Acids and Bis-(Dimethylaminomethyl) Phosphinic Acid at 25 kW/m² External Heat Flux, Respectively

Samples	TTI ^a (s)	MLR ^b _{mean} (g/s)	HRR ^c _{mean} (kW/m ²)	HRR ^d _{peak} (kW/m ²)
Untreated	106	0.025	45.72	180.94
PIPEABP 1	254	0.025	36.89	147.62
MPIPEABP 2	235	0.024	36.99	171.75
DMEDABP 3	194	0.025	39.09	157.41
DMDAP 4	263	0.025	39.83	185.08
Samples	PHRR Time (s)	THRR ^e (MJ/m ²)	EHC ^f (MJ/kg)	TI ^g (s)
Untreated	397	83.4	16.18	515
PIPEABP 1	485	61.1	13.00	696
MPIPEABP 2	490	64.1	13.86	717
DMEDABP 3	455	67.0	13.85	686
DMDAP 4	480	65.6	13.66	657

^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

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

경과 후에 종료하였으며, 추가로 2 min간의 데이터 수집시간을 부여하였다.

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

2.4. 함수율 측정

순수 MDF의 함수율은 일정량의 시료를 105 °C의 건조기에서 장시간 건조시키면서 시료의 중량을 4 h 간격으로 더 이상 중량변화가 없을 때까지 측정하고 다음 식을 이용하여 계산하였다[25].

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

W_m : 함수율을 구하고자하는 시험편의 중량

W_d : 건조시킨 후의 절대건조 중량

건조된 MDF의 함수율은 10.6 wt%였으며, 알킬렌디아미노알킬-비스-포스폰산 처리 후의 함수율은 별도로 측정하지 않고 MDF를 건조시킨 후 3회 붓칠한 것을 사용하였다. MDF 시험편에 Table 1에 나타난 바와 같이 PIPEABP 1, MPIPEABP 2, DMEDAP 3, DMDAP 4를 처리한 시험편의 무게는 각각 50.9, 50.95, 51.5, 51.8 g으로 나타났다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열방출 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 열방출률이다. 그것은 시료 표면적당 발생한 순간적인 열량의 크기이며, 재료의 연소 위험성을 가장 잘 나타낼 수가 있는 요소이다. 열방출률이 낮은 건축 재료를 사용할 경우 화재발생시 연소억제 효과를 기대할 수 있다. 따라서 연소모델링을 위한 중요한 측정값이다[27,28]. 가연물과 관련하여 연소 특성의 이해를 돕는 다른 중요한 성질은 착화시간(time to ignition, TTI)과 질량감소율(mass loss rate, MLR)이다. Table 2는 측정된 시험편들의 연소성질을 나타내었다.

연소 착화시간은 시험편의 열원에 의한 노출로부터 지속적인 불꽃 연소의 시작전 까지를 나타내며, 각각 알킬렌디아미노알킬-비스-포스폰산(1~3)과 비스-디아미노알킬-비스-포스폰산(4) 처리에 대하여 Table 2에 나타내었다. MDF에 화학 첨가제가 처리된 경우(1~4), TTI 값이 194 s ~ 263 s로써 무처리 시험편의 TTI의 값(106 s)보다 평균 2.3배의 매우 긴 시간으로 측정되었다. 이것은 시험편의 연소 시 알킬렌디아미노알킬-비스-포스폰산과 비스-디아미노알킬-비스-포스폰산의 연소억제 효과가 우수하다는 것으로 설명되어진다[22,23,29]. 이와 같은 예는 베니어에 암모늄염을 처리하여 동일한 결과를 얻었고[14], 또 폴리우레탄에 유기인 화합물을 반응시켜 얻은 화합물도 같은 결과를 나타내었다[13].

Table 2와 Figure 1에서 보여준 바와 같이 같이 25 kW/m²의 외부 열원에서 시험한 시험편의 평균 열방출률(mean heat release rate, HRR_{mean})은 무처리한 시험편과 비교하여 45.72 kW/m²를 나타냈으며, 위의 화학첨가제(1~4)로 처리된 시험편에 대하여 HRR 값들은 36.89

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

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

~39.89 kW/m²으로써 평균 16.4%로 비교적 낮게 나타내었다. 이것은 시험편의 숯생성에 의한 연소억제 효과에 의해 HRR 커브가 낮아지는 것으로 설명될 수 있다[30].

그리고 최대열방출률(peak heat release rate, HRR_{peak})은 무처리 시험편에 대하여 180.94 kW/m² (at 397 s)이다. 그러나 화학 첨가제(1~3)로 처리된 시험편에 대하여 147.62 kW/m²~171.85 kW/m²로 평균 12.2% 정도 낮게 나타났다. 이것은 숯의 생성에 의한 연소억제 효과에 의해 HRR_{peak}이 낮아진 것으로 설명된다. 그러나 DMDAP 4로 처리된 시험편은 185.08 kW/m²으로써 오히려 2.2% 높게 나타났다. 이것은 많은 숯의 생성으로 인한 열축적 후 back effect[26]로써 2차 연소확대로 이어지면서 HRR 커브가 최대로 높아진 것으로 이해된다. 또 자체의 휘발성에 의한 영향도 미친 것으로 설명될 수 있다[31].

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[3,14,30]. 이것은 인을 포함하는 난연제는 PO 라디칼을 생성하여 H 라디칼 또는 OH 라디칼을 안정화시키

기 때문이고, 또 하나는 phosphate의 열분해 시에 HPO₃의 생성에 의한 숯표면에 유리(glass)상의 피막을 이루어 공기 중의 산소(O₂) 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[30].

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

여기에서 $\dot{Q}$ (kW) = 열방출율; $\dot{m}$ (kg/s) = 질량감소율; Δh_c (kJ/kg) = 유효연소열로 표시된다.

질량감소율은 화재거동에 대하여 추가적인 정보를 준다[32]. Table 2에 나타난 바와 같이 MDF 시험편에서 MLR_{mean}은 0.025 g/s로 측정되었다. 그러나 화학 첨가제로 처리한 시험편에 대하여 뚜렷한 화를 찾기 어려우며, 이 값은 기대와는 다르다. 그러나 Figure 2에서 보여준 바와 같이 연소초기에 화학 첨가제로 처리한 시험의 질량감소율이 현저히 낮은 것을 보여 주었다. 전술한 바와 같이 2차 최대열방출률의 경우에서 보여주는 바와 유사하다. 예로써 Hagen 등도 질량감소율에 대하여 앞에서 설명한 것과 일치하는 보고를 하였다[33].

유효연소열은 질량감소율과 함께 물질의 화재거동에 추가적인 정보를 제공해 주기 위하여 사용될 수 있다. 유효연소열은 한 가지의 분해형태를 갖는 균일한 시험편의 연소시간 동안의 상수로써 이론적인 순연소열의 값보다 적다[30]. 한 가지 이상의 분해형태를 갖는 재료나 복합재료 또는 비균일한 재료의 유효연소열은 반드시 일정하지는 않다. Table 2에 나타난 바와 같이 화학첨가제 수용액으로 처리한 시험편의 유효연소열은 13.00 MJ/kg~13.86 MJ/kg으로써 무처리한 시험편(16.18 MJ/kg)보다 15.6% 낮았다. 이것은 전술한 바와 같이 HPO₃의 생성에 의한 숯표면에 유리(glass)상의 피막을 이루어 공기 중의 산소(O₂) 차단효과로 그의 연소억제 효과가 나타남으로 이해된다[2].

불꽃소멸시간(time to flameout, Tf)은 가연성 물질의 연소반응 지속 시간을 예측할 수 있는데, 시험편에 화학첨가제, 1~3으로 처리한 경우, Tf 값이 686 s~717 s으로써 무처리 시험편의 Tf의 값(515 s)보다 1.3배의 긴 시간 동안 연소하였다. 이것은 앞서 설명된 P-A-P 구조[20]에 비교하여 P-N-N-P 구조에 의해서 상당한 시간동안 연소시간이 유지되는 것으로 이해된다. 또한 화학첨가제, 4로 처리한 시험편도 657 s로 측정되었다. 이것은 N-P-N 구조로써 연소억제 효과가 P-N-N-P 구조에 뒤이어 비교적 양호한 것으로 이해된다.

총열방출률(total heat released rate, THRR)은 각 실험에서 실험재료의 연소로 인해 방출된 열량으로써 시료 표면적당 시간에 대한 함수로 표현되는 열방출을 주어진 시간을 적분하여 계산하였다. Table 2 및 Figure 3에 나타난 바와 같이 화학첨가제(1~4)로 처리된 경우, THRR 값이 61.1 MJ/m²~67.0 MJ/m²로써 처리되지 않은 시험편의 THRR의 값(83.4 MJ/m²)과 2.7%의 큰 감소효과가 있다. 이것은 앞에서 설명된 P-N-N-P 구조 및 N-P-N 구조의 영향인 것으로 이해된다.

Figure 4에 시험편의 연소 종료 후 탄화된 형태로써 4종류 시험편의 잔여물 사진을 나타내었다. 이들은 잔여물의 비교는 시험편들 사이의 연소거동 차이와 일치한다[3,14]. 순수 MDF 시험편의 연소 후 잔여물은 남아있지 않으며, 화학 첨가제로 처리된 시험편(1, 2, 3, 4)은 얼은 회색 및 진한 회색과 검정색의 탄화물로 혼재되었다. 따라서 각각의 화학 첨가제로 처리된 시험편 간에는 특징적으로 구분하기가 어려웠다.

감 사

본 연구는 2014년도 강원대학교 전임교원 기본연구비 지원계획으로 수행되었습니다.

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.*, **98**, 1101-1105 (2007).
2. O. Grexa, E. Horvathova, O. Besinova, and P. Lehocky, Flame Retardant Treated Plywood, *Polym. Degrad. Stab.*, **64**, 529-533 (1999).
3. Y. J. Chung, Comparison of Combustion Properties of Native Wood Species Used for Fire Pots in Korea, *J. Ind. Eng. Chem.*, **16**, 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*, **11**, 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.*, **15**, 463-467 (1965).
9. S. L. Levan and J. E. Winandy, Effects of Fire Retardant Treatments on Wood Strength: A Review, *Wood Fiber Sci.*, **22**, 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, Poznan, 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.*, **91**, 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.*, **15**, 888-893 (2009).
14. Y. J. Chung, Flame Retardancy of Veneers Treated by Ammonium Salts, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **18**, 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.*, **64**, 545-556 (1999).
16. Y. Tanaka, *Epoxy Resin Chemistry and Technology*, Marcel Dekker, New York (1988).
17. V. Babrauskas, *New Technology to Reduce Fire Losses and Costs*, In: S. J. Grayson and D. A. Smith (eds.), Elsevier Applied Science

Figure 4. Residues after combustion of MDF specimens painted with 15 wt% solution of the alkylendiaminoalkyl-bis-phosphonic acids and bis-(dimethylaminomethyl) phosphinic acid at 25 kW/m² external heat flux, respectively.

4. 결 론

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

1) 착화시간은 중밀도섬유판에 화학 첨가제인 PIPEABP, MPIPEABP, DMEDAP, DMDAP로 처리된 경우, TTI 값이 각각 194 s~263 s로써 무처리 시험편의 TTI의 값(106 s)보다 88 s~157 s의 매우 긴 시간으로 증가하였다. 또 PIPEABP, MPIPEABP, DMEDAP, DMDAP로 처리된 시험편은 불꽃소멸시간이 657 s~717 s로써 무처리 시험편의 TF의 값(515 s)보다 142 s~202 s의 매우 긴 시간 동안 연소하였다. 이것은 시험편의 연소 시 알킬렌디아미노알킬-비스-포스폰산을 구성하고 있는 P-N-N-P 및 N-P-N의 분자구조에 의한 연소억제 효과로 설명될 수 있다.

2) 화학 첨가제(PIPEABP, MPIPEABP, DMEDAP)로 처리된 시험편에 대하여 HRR_{peak}은 147.62 kW/m²~171.75 kW/m²으로 무처리 시험편의 HRR_{peak} = 180.94 kW/m² (at 397 s)에 비하여 낮게 나타났다. 이것은 숲의 생성에 의한 연소억제 효과에 의해 HRR_{peak}이 낮아진 것으로 설명된다. 그러나 DMDAP (185.08 kW/m² at 430 s)는 오히려 더 높게 나타났다. 이것은 많은 숲의 생식으로 인한 열축적(back effect) 후 2차 연소확대로 이어지면서 HRR커브가 최대 높아진 것으로 이해된다.

3) PIPEABP, MPIPEABP, DMEDAP, DMDAP로 처리한 시험편의 유효연소열은 각각 13.00 MJ/kg~13.86 MJ/kg로써 무처리 시험편 (16.18 MJ/kg)보다 낮았다. 이것은 것은 전술한 바와 같이 HPO₃의 생성에 의한 숯불표면에 유리(glass)상의 피막을 이루어 공기 중의 산소(O₂) 차단효과로 그의 연소억제 효과가 나타남으로 판단된다.

- Publisher, London, UK. (1986).
18. M. M. Hirschler, *Thermal Decomposition and Chemical Composition*, 239, American Chemical Society Symposium Series 797 (2001).
 19. SO 5660-1, *Reaction-to-Fire Tests - Heat Release, Smoke Production and Mass Loss Rate-Part 1: Heat Release Rate (Cone Calorimeter Method)*, Geneva (2002).
 20. 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).
 21. Y. J. Chung and E. Jin, Synthesis of Alkylenediaminoalkyl-Bis-Phosphonic Acid Derivatives, *J. of Korean Oil Chemist's Soc.*, **30**, 1-8 (2013).
 22. Y. J. Chung and E. Jin, Synthesis of Dialkylaminoalkyl Phosphonic Acid and Bis (dialkylaminoalkyl) Phosphonic Acid Derivatives, *Appl. Chem. Eng.*, **23**, 383-387 (2012).
 23. Cischem Com, *Flame Retardants*, Chischem. Com. CO., Ltd, (2009).
 24. E. Jin and Y. J. Chung, Combustive Characteristics of *Pinus Rigida* Treated With Bis-(dialkylaminoalkyl) Phosphonic Acid Derivatives, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 633-638 (2013).
 25. W. T. Simpso, Drying and Control of Moisture Content and Dimensional Changes, Chap. 12, *Wood Handbook-Wood as an Engineering Material*, 1-21, Forest Product Laboratory U.S.D.A., Forest Service Madison, Wisconsin, U.S.A. (1987).
 26. M. J. Spearpoint, *Predicting the Ignition and Burning Rate of Wood in the Cone Calorimeter Using an Intergral Model*, NIST GCR 99-775, 30-46. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, U.S.A. (1999).
 27. J. D. DeHaan, *Kirks's Fire Investigation*, 5th ed., 84-112, Prentice Hall (2002).
 28. V. Babrauskas, Development of Cone Calorimeter-A Bench-Scale Heat Release Rate Apparatus Based on Oxygen Consumption, *Fire and Materials*, **8**, 81-95 (1984). doi:1002/fam.810080206.
 29. V. Babrauskas and S. J. Grayson, *Heat release in Fires*, E & FN Spon (Chapman and Hall), London, UK. (1992).
 30. 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).
 31. M. Risholm-Sundman, M. Lundgren, E. Vestin, and P. Herder, Emissions of Acetic Acid and Other Volatile Organic Compounds From Different Species of Solid Wood, *Holz als Rohund Werkstoff*, **56**, 125-129 (1998).
 32. M. J. Spearpoint and G. J. Quintiere, Predicting the Burning of Wood Using an Integral Model, *Combust. Flame*, **123**, 308-324 (2000).
 33. M. Hagen, J. Hereid, M. A. Delightsios, J. Zhang, and D. Bakirtzis, Flammability Assesment of Fire-Retarded Nordic Spruce Wood Using Thermogravimetric Analyses and Cone Calorimetry, *Fire Safety J.*, **44**, 1053-1069 (2009).