



## 난연제 종류에 따른 경질 폴리우레탄 폼의 난연 특성

김근영 · 서원진 · 이주찬\* · 서중석\* · †김상범\*\*

현대기아자동차 연구개발총괄본부, \*한국원자력연구원 핵주기시스템공학기술부,  
\*\*경기대학교 화학공학과

(2013년 9월 5일 접수, 2013년 10월 22일 수정, 2013년 10월 22일 채택)

## Effect of Flame Retardants on Flame Retardancy of Rigid Polyurethane Foam

Keunyoung Kim · Wonjin Seo · Ju-Chan Lee\* · Jung-Seok Seo\* · †Sangbum Kim\*\*

Hyundai-Kia Motors Co., Ltd., 772-1, jangduk-dong, Hwaseong-city, Gyeonggi 445-855, Korea

\*Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon, 305-353, Korea

\*\*Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, Suwon 443-760, Korea

(Received September 5, 2013; Revised October 22, 2013; Accepted October 22, 2013)

### 요약

본 연구에서는 인계 난연제가 첨가된 경질 폴리우레탄 폼을 합성하여 난연제의 종류에 따른 난연성능 변화를 고찰하였다. 난연제로는 Tetramethylene bis(orthophosphorylurea) [TBPU]와 Tris(2-chloroethyl)phosphate[TCEP], Tris(2-chloropropyl)phosphate[TCPP], Triethyl phosphate[TEP] 등을 사용하였다. 콘칼로리미터를 이용하여 열방출량, 질량감소율, 연기발생량, CO 및 CO<sub>2</sub> 발생량 등을 측정하였다. 콘칼로리미터 시험 결과 TBPU가 첨가될 경우 평균 발열량, 최대 발열량, 유효연소열, 질량 감소율, CO 및 CO<sub>2</sub> 발생량이 감소하였고 다른 난연제에 비하여 낮은 값을 나타내어 우수한 난연성능을 나타냄을 알 수 있었다.

**Abstract** - In this study, the effect of phosphorus flame retardants on the flame retardancy of the rigid polyurethane foam(PUF) was studied. Tetramethylene bis(orthophosphorylurea)[TBPU] and Tris(2-chloroethyl)phosphate[TCEP], Tris(2-chloropropyl)phosphate [TCPP], Triethyl phosphate[TEP] were used as flame retardant. It was found that TBPU added PUF exhibits low mean heat release rate(HRR), peak HRR, effective heat of combustion(EHC), mass loss rate (MLR), CO yield and CO<sub>2</sub> compared other flame retardants.

**Key words** : rigid polyurethane foam, flame retardant, cone calorimeter, limited oxygen index(LOI)

### 1. 서론

1894년 독일의 Wurtz와 Hoffman이 최초로 하이드록실기(hydroxyl group) 화합물과 이소시아네이트(isocyanate)와의 반응을 발표하면서 세상에 알려진 폴리우레탄은 1937년 Otto Bayer에 의하여 상업적인 용도로 개발되었다. 오늘날 폴리우레탄은 조선(ship-building), 건축, 자동차, 신발에 이르기까지 많은 산업

에서 중요한 역할을 한다. 경질 폴리우레탄 폼은 가정용 냉장고에서 LNG선박 및 저장탱크용 단열제에 이르기까지 다양하게 이용되고 있는 효과적인 단열제이다[1].

하지만 낮은 열전도율과 밀도, 높은 연소열, 다공성의 구조로 인하여 쉽게 착화되고 빠른 화염 전파 속도를 갖으며 화재 시 시안화수소와 일산화탄소 등 다량의 유독 가스를 배출하여 인명과 재산의 손실뿐만 아니라 환경을 오염시키는 단점이 있기 때문에 폴리우레탄의 난연화에 대한 연구가 활발히 진행되어지고 있다[2-5]. 폴리우레탄 폼의 난연성을 향상 시키는

†Corresponding author:ksb@kgu.ac.kr

방법은 난연제를 첨가하는 방법과 인, 질소 또는 할로젠과 같은 난연 성분을 화학적으로 폴리올이나 이소시아네이트에 결합시켜 난연 성능을 지니는 원료를 이용하는 방법이 있다. 현재 난연제를 첨가하여 난연성을 향상시키는 방법이 주를 이루고 있다. 난연제를 폴리우레탄 폼에 첨가하기 위해서는 원재료 및 첨가물과의 혼합성이 좋아야 하고, 최종제품의 기계적 인성질에 영향을 주지 않아야 하며, 연소 시 발연 및 독성 가스의 발생이 적어야 한다.

폴리우레탄 폼에 주로 사용되고 있는 첨가형 난연제로는 할로젠계 난연제, 인계 난연제, 질소계 난연제와 무기계 난연제 등이 있다. TCPP(Tris 2-chloropropyl phosphate), TCEP(Tris 2-chloroethyl phosphate)와 CR530(phosphinyl alkyl phosphate ester)은 폴리우레탄 폼에 대표적으로 사용되어 지는 할로젠 함유 인계 난연제로 난연제 내부의 할로젠과 인 원소로 인하여 난연 효과를 나타낸다. 할로젠 원소는 연소에 의해 가스 상의 분자 또는 원자 상태로 되며 활성 라디칼을 안정화하여 난연 효과를 나타낸다. 그러나 할로젠 원소는 연소 시 발생하는 가스로 인하여 급속을 부식시키고 인체에 유해한 가스를 발생하기 때문에 환경 규제 물질로 사용이 제한되어 지고 있으며 시간이 지남에 따라 난연성이 저하되는 문제를 지니고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 무기계 난연제를 개질하여 첨가하는 방법, 폴리우레탄 사슬에 imide와 isocyanurate와 같이 난연성과 내열성을 지니는 작용기를 첨가하는 방법, 유·무기 하이브리드를 통한 방법, expandable graphite를 첨가하는 방법, 나노클레이를 첨가하는 방법, 폴리우레탄에 난연제를 encapsulation시켜 난연화 하는 방법 등 다양한 방법을 이용하여 폴리우레탄 폼의 난연성을 향상을 위한 연구가 진행되고 있다[6-12].

할로젠계 난연제를 대체하는 난연제로 인계 난연제가 가장 촉망받고 있다[13]. 인 화합물의 주된 난연 메커니즘은 기상과 고상에서 동시 작용하는 것으로 알려져 있으며 열분해에 의해 생성되는 인산에 의한 탈수 및 탄화작용과 인 함유 라디칼의 수소 및 히드록시 라디칼 포획작용이 난연에 기인한다. 특히 폴리우레탄은 주 사슬에 산소 및 벤젠고리가 함유되어 있어서 연소 시 char 형성이 용이하여 유용한 난연 메커니즘을 가지고 있다[14].

인계 난연제의 성능은 난연제 내의 인 함량에 따라 크게 좌우되는데 일반적으로 인 함량이 높을수록 난연 성능이 우수한 것으로 알려져 있다. 특히 인과 질소는 char의 형성을 증가시켜 난연 성능에 있어서 시너지 효과가 나타나기 때문에 인의 함량이 높고 인과 질소를 복합화한 난연제에 대한 연구가 활발히 진행되

고 있다. M. Modesti와 그의 연구원들은 인과 질소를 포함하는 폴리올을 합성하여 폴리우레탄 폼에 적용해 열분해 거동과 LOI를 측정 한 결과 인 함량이 증가하면 높은 온도에서 많은 양의 char가 형성되어 난연성이 증가함을 확인하였다[15].

콘 칼로리미터는 산소소비 원리를 이용한 시험 장치로서 고분자 재료, 건축재료, 항공기 및 선박용 내장 재료, 케이블 등의 연소 특성을 평가하는데 사용된다. 콘칼로리미터에 의한 시험방법은 국제규격(ISO, ASTM, NFTM, MIL등)으로 채택되어 있으며 재료 및 제품의 열 방출율(Heat release rate), 유효연소열(Effective heat of combustion), 질량감소율(Mass loss rate), 연기 발생량(Total smoke release)등을 동시에 측정할 수 있다. 열방출율(HRR)은 화재의 성장과 전파에 직접적인 영향을 미치고 있어 화재 특성 평가 시 중요한 요소로서 인식되어지고 있다. Lee와 그 연구원들은 콘 칼로리미터를 이용하여 플라스틱 단열체의 화재특성에 대하여 연구하였고, Kramer, R.H와 Kwon등은 콘 칼로리미터를 이용하여 연질 폴리우레탄 폼의 열 방출과 구조변화에 대하여 연구하였다[16-18]. Kim등은 인-할로젠 난연제가 경질폴리우레탄 폼의 물성에 미치는 영향을 연구하였으나 아직 콘 칼로리미터를 사용하여 TBPu와 TCEP, TEPP, TEPA의 난연특성을 비교 연구한 결과는 아직 보고되고 있지 않다[19].

본 연구에서는 LNG선박등과 같은 초저온과 방사선 운반용기, 이중 보온관과 같이 상온 및 고온에서 단열체로 사용되는 경질 폴리우레탄 폼의 난연성을 향상시키기 위한 연구의 일환으로 콘 칼로리미터를 이용하여 TBPu와 TCEP, TEPP, TEPA가 첨가된 폴리우레탄 폼의 열방출율(HRR), 연기발생량(TSR) 및 CO, CO<sub>2</sub> 발생량과 산소한계지수(Limited oxygen index, LOI)를 통하여 난연성능을 알아보았다.

## II. 실험

### 2.1. 재료

본 연구에서 난연제로는 TBPu 및 TCEP와 TCPP, TEPA를 사용하였다. 폴리올은 KPX사의 작용기가 3이고 분자량이 400인 글리세린 기반의 폴리에스테르 폴리올을 사용하였다. 이소시아네이트는 BASF사의 NCO(isocyanate)함유량이 31 ± 0.5%인 PMDI(polymeric methylene diphenyl diisocyanate)를 사용하였다. 계면활성제는 Goldschmidt사의 실리콘 계열의 B-8462, 촉매는 Air products사의 아민계 촉매인 PC-8을 사용하였으며 발포제는 Solvay사의 HFC-365mfc/227ea와 증류수를 사용하였다.

**2.2. 폴리우레탄 폼 합성**

PE 발포캡에 폴리올, 계면활성제, 촉매, 발포제, 난연제를 넣고 충분히 교반하여 B액을 만든 후 PMDI를 첨가하고 3000rpm으로 30초간 교반하여 폴리우레탄 폼을 합성하였다. 합성 한 폴리우레탄 폼은 상온에서 24시간 동안 보관한 후 절단하여 사용하였다.

**2.3. 분석**

(1) 콘칼로리미터 측정(Cone Calorimeter) 측정  
 실험에 사용된 난연제의 종류에 따른 폴리우레탄 폼의 난연성을 측정하기 위하여 영국 FTT사의 dual-cone calorimeter를 이용하여 ISO 5660-1 시험 방법에 따라 실험을 진행하였다. 시편은 100 mm(W)×100 mm(L)×8 mm(T)크기로 준비하였으며, heat flux 50 kW/m<sup>2</sup>의 조건하에서 각각 3회 측정하여 평균값을 취하여 시간의 경과에 따른 열방출율(HRR), 총 열 발생량(THR), 유효연소열(EHC), 일산화탄소(CO) 및 이산화탄소(CO<sub>2</sub>) 발생을, 질량 감소율(MLR) 및 연기 발생량(TSR)을 측정하였다.

발열량은 연소 시 소비되는 산소 소비량을 측정하여 발열량을 역으로 산출하는 것으로 일반적으로 연소 시 산소 1 kg당 약 13 MJ의 열방출을 한다고 가정하여 다음의 식을 이용하여 계산한다.

$$q(t) = \left(\frac{\Delta h_c}{r_o}\right)(1.10)C\sqrt{\frac{\Delta P}{T_c}} \frac{X^o O_2 - X O_2}{1.105 - 1.5X O_2}$$

q(t)는 발열량, Δhc는 메탄의 순연소열, r<sub>o</sub>는 양론

적 산소/연료 질량비, C는 오리피스 유량계 교정상수, X<sup>o</sup>O<sub>2</sub>는 산소분석기 초기 값이고 XO<sub>2</sub>는 산소분석기 측정값이다.

(2) 한계산소지수(Limited oxygen index, LOI) 측정  
 시료의 연소가 지속되기 위해 필요한 최소한의 산소농도를 의미하는 한계산소지수는 실험이 간편하고 명확한 화염 특성 값을 나타내는 실험으로 난연성을 평가하는 전통적인 기준의 하나로서 활용되어 왔다. 페스텍인터네이션사의 LOI-2009를 이용하여 ISO 4589 시험 규격에 따라 실험을 진행하였다. 시편의 크기는 10 mm(W)×10 mm(L)×120 mm(T)로 하여 3회 평균값을 취하였다.

**III. 결과 및 고찰**

**3.1. 콘칼로리미터 실험**

가연성 물질의 난연 시험 중 측정되는 주요 연소특성은 열방출 속도이다. 열방출 속도는 시료 표면적당 발생한 순간적인 열량으로 연소 위험성을 가장 잘 나타낼 수 있는 요소이며, 연소모델링을 위한 중요한 측정값이다. Table 2에 평균열방출속도(Mean-HRR), 최대 열방출속도(Peak-HRR) 및 총 열 방출량(THR)을 나타내었다. 난연제를 첨가한 폴리우레탄 폼은 모두 난연제를 첨가하지 않은 폼에 비하여 평균열방출속도와 최대 열방출속도가 감소하였다. 최대 열방출속도는 화재의 확산 속도와 범위를 나타내는 화재의 최대 강도를 가장 잘 나타낸 매개변수이다[20].

**Table 1.** Formulation of PUF

Materials		Contents (g)			
		sample 1	sample 2	sample 3	sample 4
Flame Retardant	TBPU	10	0	0	0
	TCEP	0	10	0	0
	TCPD	0	0	10	0
	TEP	0	0	0	10
Polyol		100			
Catalyst	PC-8	0.7			
Blowing agent	HFC-365mfc/227ea	11.5			
	H <sub>2</sub> O	0.1			
Surfactant	B-8462	1.5			
Isocyanate	M200	114.5			

**Table 2.** Combustion Properties of PUF with Flame Retardants

	PU	PU-TCEP	PU-TCPP	PU-TEP	PU-TBPU
Peak HRR (kW/m <sup>2</sup> )	410.15	394.17	403.45	405.4	353.42
Mean HRR (kW/m <sup>2</sup> )	190.45	34.59	36.59	150.84	32.18
THR (MJ/m <sup>2</sup> )	14.26	8.45	7.33	9.84	9.34
EHC (MJ/kg)	23.38	18.92	19364	22.72	20.02
MLR (g/s)	0.05	0.017	0.012	0.035	0.013
TSR (m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )	140.24	290.45	281.49	238.72	256.57
SEA (m <sup>2</sup> /kg)	234.18	724.62	707.43	620.17	416.64
CO yield (kg/kg)	0.04	0.094	0.091	0.103	0.052
CO <sub>2</sub> yield (kg/kg)	1.883	1.324	1.36	1.50	1.779
CO/CO <sub>2</sub>	0.021	0.071	0.067	0.069	0.029
LOI(%)	18.9	23.8	24.5	19.9	22.3

TBPU가 첨가된 폴리우레탄의 경우 평균 열방출속도와 최대 열방출속도는 각각 32.18 kW/m<sup>2</sup>와 353.42 kW/m<sup>2</sup>로 가장 낮은 값을 가졌다. 이는 높은 인 함량으로 인하여 우수한 난연 성능을 지니는 것으로 사료된다. 하지만 총 열방출량의 경우 9.34 MJ/m<sup>2</sup>로 TEP다 음으로 높은 값을 가지는데 이는 TEP를 제외한 다른 난연제가 첨가된 폴리우레탄 품의 경우 자기소화성이 있어 시간이 지난 후에 화염이 사라진 반면 TBPU가 첨가된 폴리우레탄의 경우 자기소화성이 떨어져 오랫동안 화염이 지속되어 총 열방출량이 높게 나타났기 때문이다[19].

TCEP와 TCPP가 첨가된 폴리우레탄 품의 경우에도 우수한 난연 성능을 나타내었는데 이는 분자내에 인과 할로겐의 시너지효과로 인해 우수한 난연 성능을 나타내는 것으로 판단된다.

유효연소열(EHC)은 질량 감소율과 함께 물질의 화재거동에 추가적인 정보를 제공해 주기 위하여 사용될 수 있다. 유효연소열은 한 가지의 분해형태를 갖는 균일한 시편의 연소시간 동안의 상수로서 이론적인 순연소열의 값보다 적다. 한 가지 이상의 분해형태를 갖는 재료나 복합재료 또는 불균일한 재료의 유효연

소열은 반드시 일정하지는 않다[21]. Table 2에 나타난 바와 같이 난연제가 첨가되지 않은 품의 유효연소열이 23.38 MJ/kg이고 난연제가 첨가된 폴리우레탄 품은 TCEP가 첨가된 PUF로 18.92 MJ/kg을 나타내어 최대 19% 낮은 유효연소열 값을 지니는 것으로 측정되었다. TBPU가 첨가된 폴리우레탄 품의 경우에도 20.02 MJ/kg으로 약 14.5% 감소하였다.

질량감소율(MLR)은 화재거동에 대하여 추가적인 정보를 제공한다[22]. 질량 감소는 총발열량과 밀접한 관계가 있어 질량 감소율이 높은 물질은 그만큼 많은 양의 열을 방출하기 때문에 중요한 의미를 갖는다. TCEP, TCPP, TEP, TBPU가 첨가된 폴리우레탄 품의 질량 감소율은 각각 0.017, 0.012, 0.035, 0.013 g/s으로써 난연제가 첨가되지 않은 폴리우레탄 품(0.05 g/s)에 비하여 현저히 낮은 값을 나타냈다. 이것은 난연제의 연소억제 효과로 인하여 질량 감소율이 낮아지는 것으로 설명할 수 있다[23].

화재 시 발생하는 연기는 인명피해의 주요요인으로 난연 성능 평가 시 연기 발생량의 측정은 필수라 할 수 있다. 시편의 연소 중 발생한 연기 발생량은 PU < PU-TBPU < PU-TEP < PU-TCPP < PU-TCEP 순으로

연기 발생량이 증가하였다. 난연제가 첨가됨에 따라 연소억제 효과에 의하여 많은 연기를 방출하게 된다. 하지만 화재 시 발생하는 연기는 인체한 유독가스이기 때문에 난연성능이 같을 경우 연기 발생량이 낮을 수록 좋은 난연제라 할 수 있다. TCEP와 TCPP의 경우 분자내에 할로젠 원소를 포함하고 있는데 할로젠 원소는 라디칼 흡수를 통하여 연소를 억제함에 따라 많은 연기를 발생시키게 된다. 상대적으로 연기 발생량이 적은 TEP와 TBPU는 라디칼 흡수에 의한 난연효과보다는 char 형성에 의한 난연효과를 나타낸다고 생각할 수 있다. 일산화탄소(CO)와 이산화탄소(CO<sub>2</sub>)의 생성율은 재료의 단위무게 당 일산화탄소가 생성된 비율로서 재료의 연기유해성 평가에서 핵심적인 위험요소이다. 일산화탄소 생성량은 PU < PU-TBPU < PU-TCPP < PU-TCEP < PU-TEP 순서로 증가하였다. TBPU가 난연제 증가장 낮은 일산화탄소 발생량을 나타냈고 CO/CO<sub>2</sub> 값도 0.029로 가장 낮은 값을 기록하였는데 이는 화재 시 유독한 일산화탄소보다는 상대적으로 유독성이 낮은 이산화탄소를 보다 많이 발생시키기 때문이다.

### 3.2. 산소한계지수

산소한계지수 시험(LOI)은 고분자 재료의 연소성 및 난연성을 평가하는 지수로써 재료가 연소를 지속하는데 필요한 최저의 산소 양을 나타낸다. LOI가 클 수록 고분자 재료의 난연성은 우수하다. 난연제 종류에 따른 폴리우레탄 폼의 산소한계지수 값을 Table 4에 나타내었다. 연소가 지속되기 위해 필요한 최소한의 산소농도는 PU < PU-TEP < PU-TBPU < PU-TCEP < PU-TCPP 순서로 증가하였다. TBPU가 첨가됨에 따라서 LOI 값은 증가하지만 TCEP와 TCPP가 첨가된 경우에 비해서는 낮은 값을 나타내었다.

## IV. 결론

새로운 인계 난연제인 TBPU가 경질폴리우레탄의 난연성에 미치는 영향을 알아보기 위해 4종의 난연제를 경질폴리우레탄 폼에 각각 첨가한 후 콘 칼로리미터로 난연성에 관한 실험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. TBPU가 첨가된 폴리우레탄 폼은 다른 난연제가 첨가된 폴리우레탄 폼에 비하여 낮은 평균 열방출속도(32.18 kW/m<sup>2</sup>)와 최대 열방출속도(353.42 kW/m<sup>2</sup>) 값을 나타내었다.

2. 유효연소열은 TBPU가 첨가될 경우 약 15% 감소하였고, 질량 감소율의 경우에는 난연제가 첨가되지

않은 폴리우레탄 폼뿐만 아니라 다른 난연제가 첨가된 경우보다도 낮은 값을 나타냈다.

3. 연기발생량은 TBPU가 첨가될 경우 연기의 양이 증가하였지만 유독가스인 일산화탄소는 타 난연제에 비하여 가장 적은 양을 배출하였다.

4. 산소한계지수는 TBPU가 첨가된 폴리우레탄 폼이 난연제가 첨가되지 않은 폼과 TEP가 첨가된 폼에 비하여 높은 값을 나타내었지만 TCEP와 TCPP가 첨가된 폴리우레탄 폼에 비해서는 낮은 값을 나타냈다.

할로젠계를 대체하기 위해 합성한 TBPU의 난연성을 알아보기 위하여 현재 사용중인 다른 인계 난연제와 화재 특성 및 가스유해성을 비교 분석한 결과 연질 폴리우레탄 폼뿐만 아니라 경질폴리우레탄 폼에서도 뛰어난 난연 효과를 가지고 있음을 알 수 있었다.

## 감사의 글

본 연구는 원자력 연구개발사업의 연구비 지원에 의해 수행되었습니다.

## 참고문헌

- [1] G. Woods, The ICI polyurethane book 2nd ed., John Wiley & Sons, New York (1990).
- [2] D Drysdale, Fire and cellular polymers, Elsevier Applied Science, London, (1987).
- [3] A. Magnusson, S. Lundmark, A. Andersson, *UTECH Europe 2006*, 63 (2006)].
- [4] Z. Tang, M. Valer, J. M. Anderson, J. W. Miller, M. L. Listemann, P. L. McDaniel, and D. K. Morita, W. R. Furlan, *Polymer*, **43**, 6471 (2002).
- [5] S. V. Levchik, and E. D. Weil, *Polym Int.*, **53**, 1585 (2004).
- [6] M. Thirumal, Singha, K. Nikhil, Khastgir, Dipak, *J. Appl. Polym. Sci.*, **116**, 2260 (2010).
- [7] L. Jin, M. Dezhu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 2206(2002).
- [8] L. V. Luchkina, A. A. Askadskii, K. A. Bychko, *Russ. J. Appl. Chem.*, **78**, 1337 (2005).
- [9] H. Mahfuz, V, K. Rangar, M. S. Islam, S. Jeelani, *Composites. Part A*, **35**, 453 (2004).
- [10] W. Zatorski, Z. K. Brzozowski, A. Kolbrecki, *Polym. Degrad. Stab.*, **93**, 2071 (2008).
- [11] M. Thirumal, Dipak Khastgir, Nikhil K. Singha, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **46**, 704 (2009).
- [12] J. Ni, Q. Tai, H. Lu, *Poly. Adv. Technol.*, **21**, 392 (2010).
- [13] J. Kim, K. Lee, J. Bae, J. Yang, S. Hong, *Polym.*

- Degrad. Stab.*, **79**, 201 (2003).
- [14] B. N. Jang, J. H. Choi, *Poly. Sci. Technol.*, **20**, 8 (2009).
- [15] M. Modesti, L. Zanella, A. Lorenzetti, R. Bertani, M. Gleria, *Polym. Degrad. Stab.*, **87**, 287 (2005).
- [16] G. W. Lee, G. E. Kim, *KIFSE*, **17**, 76 (2003).
- [17] R. H. Kramer, M. Zammarano, G. T. Linteris, *Polym. Degrad. Stab.*, **95**, 1115 (2010).
- [18] O. D. Kwon, J. C. Lee, K. S. Seo, C. S. Seo, S. B. Kim, *Appl. Chem. Eng.*, **24(2)**, 208 (2013).
- [19] C. B. Kim, S. B. Kim, *Appl. Chem. Eng.*, **24(1)**, 77 (2013).
- [20] J. G. Quintire, *Principles of Fire Behavior*, Chap. 5, Cengage Learning, Delmar, U.S.A. (1998).
- [21] Y. J. Chung, H. M. Lim, E. Jin, and J. K. Oh, *Appl. Chem. Eng.*, **22(4)**, 439-443 (2011).
- [22] M. Delichatsios, B. Paroz, and A. Bhargava, *Fire Saf. J.*, **38**, 219 (2003).
- [23] M. J. Spearpoint and G. J. Quintiere, *Combust. Flame*, **123**, 308 (2000).