

Thermal residues analysis of plastics by FT-near infrared spectroscopy

So Yun Lee¹, Won Bo Cho², and Hyo Jin Kim² ★

¹National Fire Service Academy, Fire Research Laboratory, 376 Songak-ro, Songak-myun, Asan-si, Chungchungnam-do 31068, Korea

²Department of Pharmacy, Dongduk Women's University, 60 Wharang-ro-13, Sungbuk-gu, Seoul 02748, Korea

(Received December 29, 2016; Revised May 25, 2017; Accepted June 9, 2017)

근적외선분광법을 이용한 플라스틱류의 연소 잔류물 분석

이소연¹ · 조원보² · 김효진² ★

¹중앙 소방학교 소방과학 연구실, ²동덕여자 대학교 약학과
(2016. 12. 29. 접수, 2017. 5. 25. 수정, 2017. 6. 9. 승인)

Abstract: Identifying the components of residues that are not completely burned at the sites of fires site can provide valuable information for tracing the causes of fires. In order to clarify the types of plastic combustion residues found at the scenes of fires, we studied the residue formed after the combustion of polyethylene (PE) and acrylonitrile butadiene styrene (ABS). Plastic samples were burned at 200, 300, 350, 400, and 500 °C for 3 min using a cone calorimeter, and the changes in weight and combustion products were observed. The powder products obtained by lyophilization and pulverization of the combustion products obtained at each temperature were analyzed by a Fourier transform-near infrared (FT-NIR) spectrometer. When the PE samples were burned, the weight did not change up to 350 °C, however a significant change in the weight could be measured above 400 °C. The principal component analysis (PCA) of the FT-NIR spectra of the PE and ABS samples obtained at each temperature confirmed that the combustion residues at each temperature were PE and ABS, respectively. Therefore, the types of unburned plastics found at the sites of fires can be confirmed rapidly by near infrared spectroscopy.

요약: 화재 현장에서 완전 연소하지 않은 잔류물의 성분을 규명하는 것은 화재 원인을 추적하는 중요한 단서가 된다. 화재 현장에서 많이 발견되는 플라스틱 연소 잔류물의 종류를 규명하기 위하여 폴리에틸렌 (Polyethylene, PE) 수지와 Acrylonitrile butadiene styrene (ABS) 수지의 연소 후 잔류물에 관한 연구를 진행 하였다. 콘 칼로리미터 (Cone calorimeter)를 사용하여 플라스틱 시료를 200, 300, 350, 400, 500 °C 로 각각 3분 동안 연소시킨 후 변화된 무게와 연소생성물을 얻었다. 각 온도에서 얻어진 연소생성물을 동결 건조 후 분쇄한 분말 시료를 FT-near infrared (NIR) spectrometer로 스펙트럼을 측정 하였다. 폴리에틸렌 수지 시료를 연소시켰을 때 350 °C까지는 무게의 변화가 없었으나 400 °C 이상에서는 급격한 무게의 변화를 측정 할 수 있었다. 각 온도에서 얻어진 폴리에틸렌 수지 및 ABS 수지 시료의 FT-NIR 측정 스펙트럼을 주성분 분석(Principle component Analysis, PCA)를 통해서 연소 잔유물이 폴리에틸렌과 ABS

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)2-940-4525

E-mail : hyojkim@dongduk.ac.kr

This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

수지임을 확인할 수 있었다. 따라서 근적외선 분광법으로 화재현장에서 발견되는 불연소 플라스틱의 종류를 신속하게 확인할 수 있었다.

Key words: Plastic, Fire residues, Cone calorimeter, Near infrared spectrometer (NIRS), Principle component analysis (PCA)

1. 서 론

현대 사회는 산업 현장이나 가정에서 다양한 종류의 플라스틱류 제품을 사용하고 있다. 이러한 플라스틱류는 화재가 발생되면, 석유류 제품이기에 화재를 빠르게 전달하고, 화염의 크기를 상승시켜 인명 피해에 매우 큰 영향을 끼치고 있다. 따라서 플라스틱류 및 플라스틱 단일체의 화재특성에 관한 연구 및 가연성물질의 화재성상 기전에 대한 보고가 있다.¹ 플라스틱류 재료가 화재에 노출되었을 때 야기되는 화재 위험성은 크게 착화성, 열방출율, 화염의 전파 및 연소가스의 유해성이 있다. 이러한 플라스틱 재료들의 화재위험성을 종합적으로 평가하기 위하여 다양한 연소 조건에 따른 재료의 착화성이나 콘 칼로리미터를 이용한 열방출율 및 마우스를 이용한 연소가스의 유해성실험을 실시한다. 열방출율 측정에 사용하는 콘 칼로리미터는 시료에 외부 열원을 이용하여 일정온도를 가하면서 시료의 착화온도 및 발생 가스를 측정할 수 있다. 플라스틱류가 연소하게 되면 가열 (Heating), 전이(Transition), 감성(Degradation), 분해(Decomposition), 산화(Oxidation)과정을 거치게 된다.² 폴리에틸렌 및 ABS 수지의 발화점 및 열분해 온도는 350°C와 450°C 부근이지만 화재현장에서는 완전 연소나 발화 또는 연소하다가 외부만 연소되고 남은 시료등 다양한 형태의 플라스틱이 존재한다. 따라서 본 연구에서는 화재 현장에서 존재할 수 있는 다양한 형태의 플라스틱을 재현하기 위하여 콘칼로리미터를 이용하여 200, 300, 350, 400, 500 °C까지 각각 3분간 연소시킨 시료를 확보하였다. 이들 확보된 시료들의 성분변화를 측정하기 위하여 근적외선 분광기를 이용하여 스펙트럼을 얻었다. 근적외선 분광법은 가시광선(Visible)과 중적외선(Mid infrared)사이에 존재하는 800부터 2500 nm의 파장 영역에서 주로 C-H, N-H, O-H 그리고 S-H 등의 작용기를 가지는 물질의 측정 및 정량 분석에 널리 사용되고 있다.³ 이 방법은 재현성, 정밀성, 그리고 정확성이 뛰어나 현재에는 농업뿐만⁴ 아니라 식품, 정유, 화학, 생물학, 제약⁵⁻⁷ 등을 포함한 다양한 산업 분야

에 응용되고 있다. 특히 페플라스틱의 선별에 상업적으로 많이 활용하고 있다.⁸ 이러한 플라스틱의 선별에는 각 플라스틱의 특징적인 파장 뿐만 아니라 이들 플라스틱류가 가지는 특징을 PCA (Principal components analysis)을 사용하여 주요한 스펙트럼이외에 잠재 변수를 확인 하는 데 사용한다.^{9,11}

2. 실험

2.1. 실험재료

본 연구에서는 병, 포장재, 전기절연체등 가정용 플라스틱소재로 많이 사용되는 폴리에틸렌(Polyethylene, PE) 수지와 산업현장에서 탱크류, 닥트 및 건물 설비 등의 건축물이나 구조물로 많이 사용되는 플라스틱 재료 중 대표적인 ABS 수지를 선택하였다. 플라스틱 소재에는 제조사에 따라 다양한 첨가제가 포함되므로 순도가 높은 것을 사용하기 위하여 펠렛(Pellet)형의 폴리에틸렌 및 ABS 수지를 사용하였다. 펠렛형 시료는 기본적으로 색상이 없는 흰색 계열을 선택 하였다.

2.2. 실험장치 및 방법

플라스틱시료의 각 연소 온도별 특성 연구를 위하여 콘 칼로리미터(Cone calorimeter, festex international co. ltd, Korea)를 사용하였다. 콘 칼로리미터란 복사열을 이용한 재료의 연소 특성을 연구하는 시험 방법으로, 일정한 크기의 복사열량 조건에 놓여 있을 때 연소가 진행되며 방출시키는 열방출률(Heat release rate, kW/m²) 및 일정 시간 동안의 총 방출 열량(Total heat release, MJ/m²)을 측정할 수 있어, 시료의 화재 시 열적특성을 평가하기 위한 목적으로 국내외에서 널리 사용되고 있으며 현재 ISO566012, ASTM E 135413 기준으로 설정 되어 있다.¹² Fig. 1은 콘 칼로리미터에 대한 개략도로써 콘 형태의 복사전기히터, 시편의 중량을 측정하기 위한 무게 측정 장치, 시편 홀더, 산소 분석 장치, 유량측정장치를 부착한 배출시스템, 스파크 점화회로, 열 플럭스 미터 (Heat flux meter), 교정용버너 및 데이터 수집 및 분석시스템들

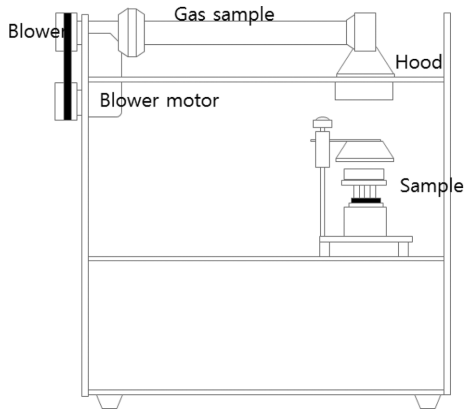


Fig. 1. Schematic diagram of cone calorimeter system.

로 구성되어있다. 실험방법은 먼저 펠렛 시편 8 g을 두께 0.03~0.05 mm, 지름이 100 mm인 알루미늄 호일에 넣고 시편홀더에 장착한다. 다음 ISO5660 방법에 의하여 시료를 50 kW/m^3 크기의 복사 열량조건에 3분간 노출시키면서 총 방출열량 및 이때 연소 후 잔류되는 시료를 근적외선분광법으로 분석한다. 연소후 잔류된 시료는 냉동 밀(Cryogenic freezer/mill, 6875D, USA)을 이용하여 분말로 만들어 측정한다. 실험에 사용한 근적외선 분광 분석기 (MPA FT-NIR spectrometer, Bruker optics, Germany)는 시료분말의 산란으로부터 잡음을 최소화하기 위하여 적분구가 장착된 제품을 사용하였다. 측정조건은 8 cm^{-1} 분해능 (resolution), 32 회의 스캔과 $5,000 \text{ cm}^{-1} \sim 15,000 \text{ cm}^{-1}$ 의 파수에서 스펙트럼을 3회씩 반복 측정을 하였다

3. 결과 및 고찰

3.1. 콘 칼로리미터를 이용한 폴리에틸렌 수지의 열분해

폴리에틸렌 수지는 $250 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 녹기 시작하며 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서부터 열분해가 되기 시작하는 것으로 보고되어있다.¹³ 따라서 본 연구에서는 연소온도를 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 부터 $300, 350, 400, 500 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 각각 3분간 연소시키면서 각 연소 온도에서의 무게 변화를 측정하고 이때 잔류되는 연소물을 확보하였다. Fig. 2는 폴리에틸렌 수지 시료를 각각 온도에서 3분간 연소시킨 후 무게의 변화량이다. $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 부터 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지는 연소 전 후에 무게의 차이가 거의 없지만 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 이후에는 급격히 연소 전 후 무게 차이가 발생한다. 따라서 폴리에틸렌 수지인 경우 발화에 영향을 주는 것은 연소시간보다

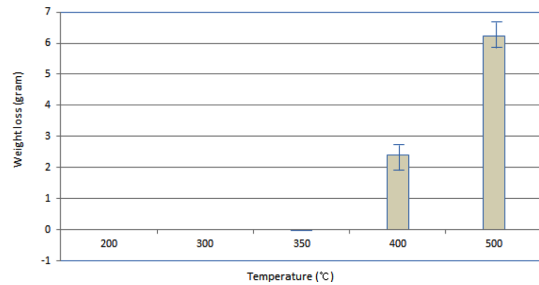


Fig. 2. Graph of weight variation on polyethylene (PE) resin.

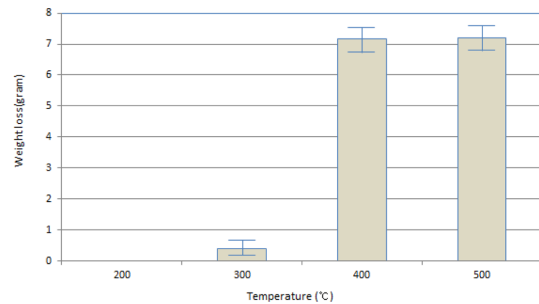


Fig. 3. Graph of weight variation on Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS) resin.

는 연소온도가 큰 영향을 주는 것으로 판단된다.

3.2. 콘 칼로리미터를 이용한 ABS 수지의 열분해

스티렌 계열의 대표적인 플라스틱인 ABS 수지를 폴리에틸렌 수지와 동일한 방법으로 연소 온도에 따른 열분해 특성을 파악하기 위해서 콘 칼로리미터를 사용하여 연소 특성을 조사 하였다. ABS 수지는 열분해가 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지 일어나며 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상에서는 발화되면서 탄화된다고 보고되고 있다.¹ Fig. 3는 ABS 수지 8 g을 콘 칼로리미터를 사용하여 3분간 연소시킨 후 연소 전, 후의 무게변화를 측정하였고 각각의 온도에서 잔류된 연소 잔류물을 확보하였다. 실제 연소 전, 후의 무게변화는 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 부터 확인되었으며 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상에서 급격한 무게 감소가 일어났는데 이는 ABS 수지가 탄화되기 때문이다.

3.3. 폴리에틸렌 수지 연소 잔류물의 근적외선 스펙트럼

콘 칼로리미터를 사용하여 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 부터 $300, 350, 400, 500 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 3분간 연소후 잔류된 폴리에틸렌 수지를 근적외선 분광 분석기로 측정하였다. 각 온도에서 잔류물은 녹거나 탄화되어 있어 직접 근적외선 분광기로 스펙트럼을 측정할 수가 없어 냉동 밀로 분말

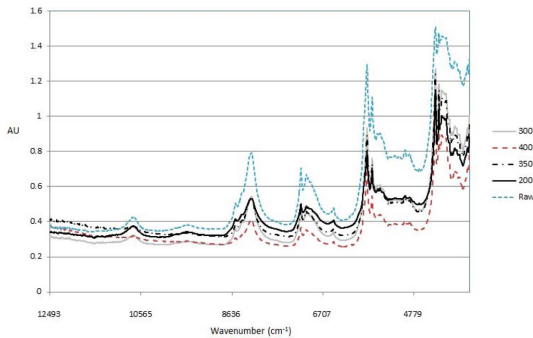


Fig. 4. NIR spectra of polyethylene resin on combustion temperature.

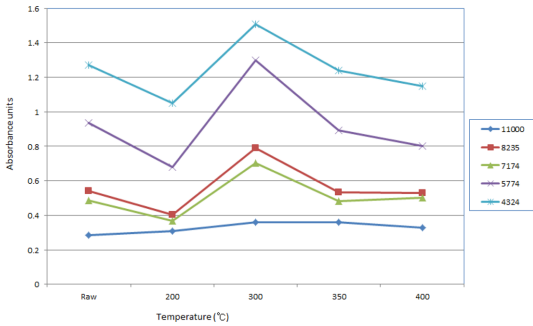


Fig. 5. Absorbance trend of main wavenumbers on combustion temperature.

화 한 후 측정하였다. Fig. 4은 온도 별 연소 한 폴리에틸렌 수지의 전체 근적외선 스펙트럼이다. 연소후 잔류물의 외관은 녹거나 탄화되어 있었으나 스펙트럼은 바탕선의 변화외에는 전체적인 스펙트럼의 파장 변화는 측정되지 않았다. Fig. 5는 보다 자세한 변화를 측정하기 위하여 플라스틱연소 온도의 변화에 따른 주요 파수의 흡광도 경향이다. 측정되는 주요 스펙트럼 영역은 11,000, 8,235, 7,174, 5,774, 4,324 cm^{-1} 대역으로 확인 되었다. 각 연소 온도에서 잔류된 시료의 특징 파수의 변화는 새로운 파수가 나타나거나 특징 파수가 사라지는 등의 큰 변화는 볼 수 없었으며 높은 온도에서 연소 후 얻어진 시료에서는 흡광도가 작아지는 경향을 볼 수 있다. 이러한 차이가 분말의 크기와 형태 등에 따르는 시료의 물리적인 차이에 의한 것인지를 확인하기 위하여 바탕 스펙트럼 보정 방법인 다 산란 보정 (MSC) 방법을 적용하여 보았다. Fig. 6은 다산란 보정 방법에 의하여 NIR 스펙트럼을 얻고 위의 주요 스펙트럼의 변화를 나타낸 것이다. 다 산란 보정을 통해서 흡광도를 확인 한 결과 전체적인 바탕 흡광도가 낮아졌는데 이는 펠렛 상태의 시료가

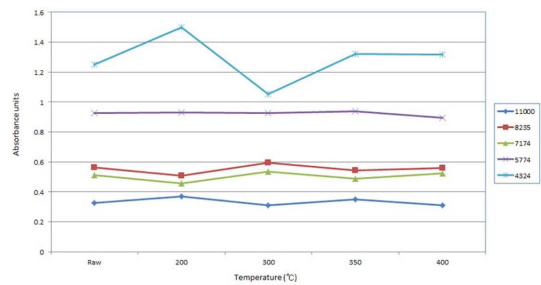


Fig. 6. Absorbance trend of main wavenumbers with MSC treatment.

용융되어 액체상태가 되었기 때문이다. 각 스펙트럼 대역은 C-H str. third overtone, C-H str. second overtone, C-H str + C-H def second overtone, C-H str. first overtone, C-H str + C-H def 로 확인 되었다. 폴리에틸렌의 용점은 132부터 138 $^{\circ}\text{C}$ 이고, 열분해 온도는 약 300 $^{\circ}\text{C}$ 이후이다. 따라서 300 $^{\circ}\text{C}$ 근처에서는 열분해되면서 CO와 CO₂ 가스가 발생한다. 이러한 가스 발생을 통해서 폴리에틸렌 구조가 손실 되면 구조에 연관된 C-H str. third overtone과 C-H str + C-H def 와 흡광도가 감소하다가 온도가 증가 하면서 어느 정도 다시 흡광도가 상승하지만 200 $^{\circ}\text{C}$ 보다는 흡광도는 감소하는 것을 확인 할 수 있었다.

3.4. ABS 수지의 연소 잔류물 근적외선 스펙트럼

콘 칼로리미터를 사용하여 200 $^{\circ}\text{C}$ 부터 300, 350, 400, 500 $^{\circ}\text{C}$ 로 3분간 연소후 잔류된 ABS 수지 시료에 대하여 동일한 방법으로 근적외선 분광 분석기를 사용하여 측정 하였다. Fig. 7은 ABS 수지에 대한 근적외선 스펙트럼중 주요한 파수 대역에 대한 흡광도 경향을 나타내었다. 200부터 300 $^{\circ}\text{C}$ 까지는 8,774, 7,104, 5,990, 5,257, 4,628, 4,327, 4,069, 3,660 cm^{-1}

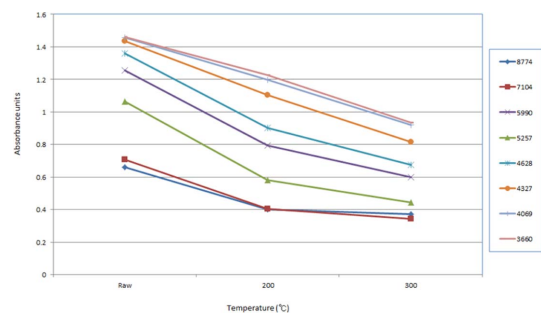


Fig. 7. Absorbance trend of main wavenumbers on ABS resin.

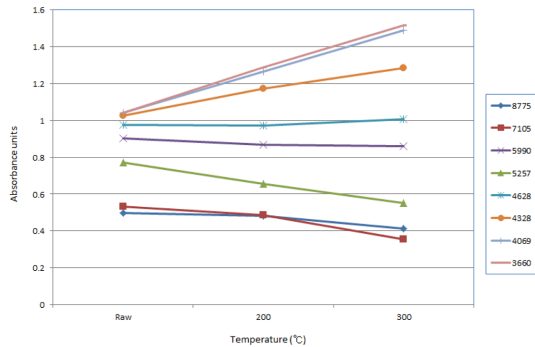


Fig. 8. Absorbance trend of main wavenumbers with MSC treatment.

대역에서 주요한 흡광도가 확인 되었으며 이 스펙트럼 대역은 aromatic C-H str. second overtone, aromatic $2 \times$ C-H str + C-H def, C-H str. first overtone 부분 그리고 $5,990 \text{ cm}^{-1}$ 부터 $3,660 \text{ cm}^{-1}$ 대역은 aromatic CH_2 asym. str. + C= str. 과 aromatic CH_2 sym. str. + CH_2 def 에 대한 기능기로 확인 되었다. 이러한 기능기의 변화는 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 부터 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지는 탄화가 되기 때문에 ABS 수지의 특징적인 스펙트럼 대역이 확인되지 않는 것으로 보였다. 따라서 본 연구에서는 ABS 수지의 특징적인 스펙트럼 대역이 확인 되는 200부터 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지만 가지고 스펙트럼 전처리를 사용하여 흡광도 변화를 확인 하였다. Fig. 8은 분말 입자크기의 변화와 바탕선의 변화를 보정하기 위한 다산란 보정으로 스펙트럼을 전 처리 한 후의 주요한 흡광도 경향으로써, 폴리에틸렌과 달리 ABS 수지는 폴리에틸렌 수지와 달리 $4,628, 4,327, 4,069, 3,660 \text{ cm}^{-1}$ 대역에서는 온도에 따라 흡광도가 증가하는데 열분해 온도가 $285 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상 상승 하더라도 이 파장대역은 계속해서 상승 하는 것을 확인 되는 데 ABS 수지는 나머지에서는 온도 올라 갈수록 흡광도가 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 이중 결합 대역은 열분해로 인하여 사슬이 끊어지기 때문에 흡광도가 감소되지만 결합이 끊어지고, 융점을 지나서 열분해로 가면서 ABS 수지가 녹으면서, 투과력이 높아지면서 파수 대역 높을수록 흡광도가 감소하지만, 낮을수록 흡광도가 증가 한다. 특히 융점이 후에는 각 주요한 결합 밴드 영역인 $4,628, 4,327, 4,069, 3,660 \text{ cm}^{-1}$ 대역의 흡광도가 높아지는 것으로 확인 되었다.

3.5. 연소 온도에 따른 주성분 분석(PCA)

Fig. 9은 연소온도에 따른 두 가지 플라스틱류(폴리

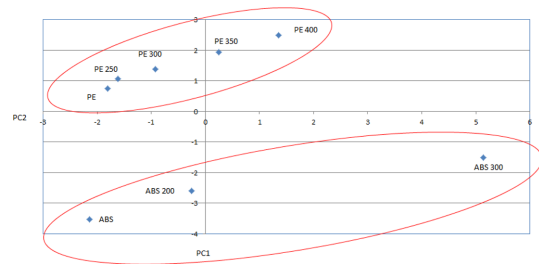


Fig. 9. PCA result of PE and ABS on combustion temperature.

에틸렌 수지, ABS 수지)에 대한 주성분 분석 결과이다. 주성분 분석은 여러 개의 변수를 몇 개의 주성분(PC, Principal components)으로 나타내는 대표적인 차원 축소 방법으로써, 연소 잔류의 변이 중 가장 큰 첫 번째 주성분인 온도가 PC1이 된다. 이 축에 원래 변수를 투영시킨 값을 스코어 (Score) 벡터 라고 한다. 다음은 PC1과 직교하도록 한 다음으로 큰 변이를 갖는 두 번째 주성분인 질량 감소 비율이 PC2로 정한다. 이와 같은 변이가 큰 순서로 PC를 정하면 몇 개의 PC만으로 모든 변수를 대략적으로 나타낼 수 있다. 데이터 행렬, X 는 PCA에 의해 스코어 행렬 T 와 가중치 행렬 P 의 곱으로 나타내어진다.

$$X = \bar{X} + E = \sum_{i=1}^k t_i P_i^T + \sum_{i=1}^k T P_i^T + E$$

여기서 E 는 오차 행렬, k 는 PC수이다. 가중치 벡터 P_i 는 PC_i 에 대해 변수 영향력을 나타내는 가중치 (Loading) 벡터이며, t_i 는 스코어 벡터이다. 즉 X 를 k 개의 축에 투영시킨 값과 그 가중치의 선형적인 합으로 근사한 값이다. 이 주성분 분석을 적용할 경우 폴리에틸렌 수지와 ABS 수지를 200도 부터 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지 다양한 온도에서 연소시켰을 때 연소 후 잔류 시료에 대하여 연소온도에는 상관없이 폴리에틸렌 수지와 ABS 수지로 분류가 되는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 주 성분 정성 분석의 가중치 값(Loading value)을 확인 하였는데, Fig. 10으로 확인이 가능하며, 이때 가중치 값이 큰 파수 대역은 $5,990, 4,628, 4,327, 4,069, 3,660 \text{ cm}^{-1}$ 대역인 것으로 나타났으며, 이 스펙트럼 대역을 통해서 두 가지 플라스틱을 판별 할 수 있었다. 이 파장 대역은 ABS 수지와 폴리에틸렌 수지는 판별에 해당 하는 스펙트럼 대역은 aromatic CH_2 asym. str. + C= str. 과 aromatic CH_2 sym. str. + CH_2 def 그리고 C-H str. first overtone 이 포함된 두 가지 대역으로 판별 되는 것으로 확인 되었다.

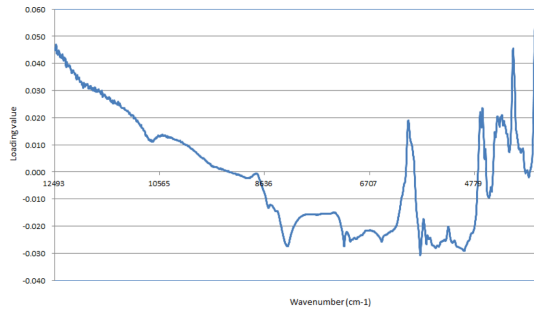


Fig. 10. Loading value of PCA.

4. 결 론

본 연구에서는 화재 현장에서 완전 연소하지 않은 잔류물의 성분을 규명하기 위하여 화재 현장에서 많이 발견되는 폴리에틸렌 수지와 ABS 수지의 연소 후 잔류물에 관한 연구를 수행하였다. 콘 칼로리미터를 사용하여 폴리에틸렌 수지 시료를 연소시켰을 때 350 °C까지는 무게의 변화가 없었으나 400 °C 이상에서는 급격한 무게의 변화를 측정 할 수 있었다. 각 온도에서 얻어진 폴리에틸렌 수지 및 ABS 수지 시료의 FT-NIR 측정 스펙트럼을 주성분 분석을 통해서 연소 잔유물이 폴리에틸렌 수지와 ABS 수지임을 확인할 수 있었다. 따라서 화재현장에서 높은 온도에서 연소가 되더라도 일부 시료가 남아 있을 경우에는 연소 잔류물에서 플라스틱의 종류를 판별 할 수 있으며, 이러한 판별된 데이터를 기초로 해서 화재 원인은 찾을 수 있는 가능성을 제시 하였다.

감사의 글

본 연구는 국민 안전처 소방 학교 연구용역(관리번호 251651078-01)연소 잔류물의 분광분석을 통한 유류화재 감식기법 연구로 이루어 졌으며 사용된 시료를 제공해주신 교통대학교 김홍경 교수님께 감사드립니다.

References

1. K. Lee and K. Kim, *J. Kor. Inst. Fire Sci. & Eng.*, **17**(1), 76-83 (2003).
2. B. Lim and H. An, *J. Kor. Inst. Gas.*, **20**(1), 46-51 (2016).
3. F. T. Walder and M. J. Smith., *Spect. Acta*, **47**, 1202-1216 (1991).
4. Williams, Phil and Norris Karl, "Near-Infrared Technology in the Agricultural and Food Industry", American Association of Cereal Chemists, Inc., Minnesota, U.S.A., 201. 1987.
5. J. W. Hall and A. Pollard, *Clim. Chem.*, **38**(9), 1623-1631 (1992).
6. J. D. Kirsch and J. K. Drennen, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **13**, 1273-1281 (1995).
7. L. Weyer, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **21**, 1-43 (1985).
8. H. Masoumi, S. Safavi and Z. Khani, *Mechatronic and Manufacturing Eng.*, **6**(5), 877-884 (2012).
9. V. Venkatasubramanian, R. Rengaswamy, S. Kavuri and K. Yin, *Comput. Chem. Eng.*, **27**, 327-346 (2003).
10. C. Han and E. S. Yoon, *Chem. Res.*, **43**(25), 8037-8048 (2004).
11. C. W. Brown, P. E. Lynch, R. J. Obremski and D. S. Lavery, *Anal. Chem.*, **54**, 1472 (1982).
12. ISO/FDIS 5660-1, "Reaction to Fire Tests - Heat Release, Smoke Production and Mass Loss Rate - Part 1 : Heat Release (Cone calorimeter method)", ASTM E1354, 2002.
13. CAN/ULC-S135-92, "Standard Method of Test for Determination of Degrees of Combustibility of Building Materials Using an Oxygen Consumption Calorimeter (Cone calorimeter)", National Standard of Canada, Underwriters' Laboratories of Canada, Scarborough, Ont., Canada, 1992.