

[Research Paper]

## 붕소/실리콘 졸로 도포된 목재의 열위험성 평가

진 의 · 정영진<sup>\*†</sup>

강원대학교 소방방재연구센터 책임연구원, \*강원대학교 소방방재공학과 교수

## Heat Risk Assessment of Wood Coated with Boron/Silicone Sol

Eui Jin · Yeong-Jin Chung<sup>\*†</sup>

Senior Researcher, Fire & Disaster Prevention Research Center, Kangwon National University,

<sup>\*</sup>Professor, Department of Fire Protection Engineering, Kangwon National University

(Received June 1, 2019; Revised June 14, 2019; Accepted June 14, 2019)

### 요 약

본 연구는 붕소/실리콘 화합물을 건축 내장재용 목재에 도포한 후 화재위험성을 열 위험성에 대하여 화재성능지수와 화재성장지수를 중심으로 조사하였다. 화합물은 Boric acid와 Boronic acid 유도체를 Tetraethoxyorthosilicate와 반응시켜 합성하였다. 열방출 성질은 Cone calorimeter (ISO 5660-1)를 사용하여 측정하였으며 편백나무를 사용하였다. 화재강도는 외부 열 유속(External heat flux)을 50 kW/m<sup>2</sup>로 고정시켰다. 연소시킨 후 측정된 화재성능지수는 편백나무와 비교하여 Boric acid/silicone (BA/Si) 솔이 1.6배, Isobutylboronic Acid/silicone 졸 (IBBA/Si)과 Phenyl boronic acid/silicone 졸 (PBA/Si)은 각각 1.1배 증가하였다. 화재성능지수에 의한 화재위험성은 BA/Si < IBBA/Si ≈ PBA/Si 순으로 증가하였다. 화재성장지수는 편백나무와 비교하여 BA/Si와 IBBA/Si는 각각 94%, 8% 감소하였고 PBA/Si는 17% 증가하였다. 화재성장지수에 의한 화재위험성은 BA/Si < IBBA/Si < PBA/Si 순으로 증가하였다. 화재위험성을 종합적으로 평가하면 BA/Si < IBBA/Si < PBA/Si 순으로 높았다.

### ABSTRACT

This study was examined fire risk properties of wood specimen for the constructional interiors, especially focusing on the fire performance index (FPI) and the fire growth index (FGI) as heat hazard characteristics. Flame retardants were synthesized using boric acid, boronic acid and tetraethoxyorthosilicate. Heat release characteristics were measured by using a cone calorimeter (ISO 5660-1) and cypress was used. The external heat flux as fire intensity was maintained at 50 kW/m<sup>2</sup>. The measured fire performance index (FPI) after burning was increased by 1.6 times for boric acid/silicone (BA/Si) sol, each 1.1 times for isobutylboronic acid/silicone (IBBA/Si) sol and phenylboronic acid/silicone (PBA/Si) sol compared with cypress. Fire risk by the fire performance index was increased BA/Si, IBBA/Si ≈ PBA/Si order. The fire growth index was decreased 94% for the BA/Si and 8% for the IBBA/Si sol, and was increased by 17% for the PBA/Si sol. Fire risk by the fire growth index was increased BA/Si, IBBA/Si, PBA/Si order. Overall fire risk was higher in the order of BA/Si < IBBA/Si < PBA/Si.

**Keywords :** Heat release rate, Total heat release, Fire performance index (FPI), Fire growth index (FGI), Boron/silicone sol

### 1. 서 론

목재는 우수한 포괄적인 성능을 보여 주는 재료이며 재생 가능한 자원이고 가연성이며 환경친화적 물질이다. 일반 가정의 내구재 및 주거용 건축물에 이르기까지 건축물의 내·외장재로 널리 사용되고 있다. 목재의 가연성은 화재안전성 측면에서 높은 위험성을 항상 내포하고 있다.

이러한 단점을 보완하기 위해 난연재의 처리가 필요하다. 자주 사용되는 난연재 화합물에서 붕소 성분은 침출성이 좋지 않기 때문에 보조제로만 사용되었다. 그러나 붕소를 함유한 난연 시스템은 할로젠 무 함유, 무색, 무취, 저렴하고 포유류 독성이 낮으며 휘발성이 낮기 때문에 실내 장식재 처리에 주목을 받고 있다. 많은 붕소화합물의 효과로 인하여 붕소는 목재에 난연재로서 사용되고 대나무 소재에

<sup>†</sup> Corresponding Author, E-Mail: [yjchung@kangwon.ac.kr](mailto:yjchung@kangwon.ac.kr). TEL: +82-33-540-3121, FAX: +82-33-540-3119

© 2019 Korean Institute of Fire Science & Engineering. All right reserved.

폭넓게 보고되고 있다<sup>(1-2)</sup>.

난연처리 방법 중 일부 표면개질이 관심의 대상이 됨에 따라 공침전, 열수 처리, 열용매화 방법 및 졸겔 화학 등 광범위한 용액 기술이 발전했다<sup>(3)</sup>. 이 중에 졸겔법은 화학적으로 균일한 전구물질로부터 고체상태 재료를 생성하는 특별한 장점이 있다. 졸겔 재료와 재료의 성질을 디자인하는 것은 화학적 조성 및 분자 빌딩 블록을 변화시키고 그들의 나노 및 마이크로 구조를 개조함으로써 가능해진다. 졸겔 기술은 가수 분해 및 축합 반응으로 구성되며, 대부분 금속 또는 준금속 알콕사이드를 구성하는 가수 분해성 전구체를 기반으로 한다. 졸겔 방법은 표면 개질을 위한 효과적인 방법으로 폭넓게 연구되고 있으며 전통적으로 유기 무기 복합체인 고분자 네트워크를 발전시키기 위해 사용하였다<sup>(4-6)</sup>. 최근에 실리콘붕소 졸이 모섬유 난연제로 사용될 경우 열 절연 장벽으로 작용하며 탄소 잔여물을 증가시키고 좋은 연기 억제성을 가지고 있음이 밝혀졌다<sup>(2)</sup>. 또한, 인/질소<sup>(7-10)</sup>, 인/붕소<sup>(11,12)</sup>와 붕소/질소<sup>(13)</sup>와 같은 여러 원소의 혼입은 난연 효율성을 높이는 결과를 가져왔다. 그러나 실리카졸에 무기 붕소를 혼입시킨 연구는 거의 없으므로 친환경적인 붕소를 포함하는 난연재의 응용은 연구를 확대할 필요성이 있다.

화재발생 시 가연물의 안전성은 화재조건에 노출되었을 때의 착화성, 열방출률, 화재의 전파 및 연소가스의 유해성 등으로 평가할 수 있다. 이들 중 열방출률은 화재 시에 대상 물질의 잠재 위험성을 나타내기 때문에 중요하다. 열방출률을 측정하기 위하여 많은 기술들이 발전되어 왔는데 그 중의 하나가 콘칼로리미터(Cone calorimeter)이다<sup>(14)</sup>. 콘칼로리미터에 의한 열방출률 측정은 대부분의 유기재료가 연소 중에 산소 1 kg이 소비되면 약 13.1 MJ의 열이 방출되는 산소 소비 원리를 바탕으로 하고 있다. 화재성능의 핵심 요소는 내화성 및 화재에 대한 반응성이다<sup>(15)</sup>. 내화성은 재료 혹은 시스템이 단일 및 기계적 무결점 평가를 기초로 하는 고온에서의 노출에 견딜 수 있는 능력이다. 화재반응성은 재료 또는 시스템이 화재에 기여하는 방법을 정의하고 착화성, 연소에 의한 에너지 방출 및 화염 확산을 포함하는 측정을 의미한다. 내화성 및 화재에 대한 반응성을 개선시키기 위한 난연재 처리 방법은 화학 물질의 함입<sup>(16,17)</sup>, 접착제에 난연재의 혼입<sup>(18,19)</sup> 및 난연성 코팅<sup>(20,21)</sup>을 포함하는 세 가지 방법이 일반적으로 사용된다. 화학적 함입 방법에 대한 것으로 가장 폭넓게 사용되는 것은 인 원소를 포함하고 있는 무기염을 사용하는 것이다. 그러나 포스페이트는 목재의 기계적 성질에 역효과를 일으키며 내수성이 좋지 않아 쉽게 침출되므로 환경 및 인체에 유해하다<sup>(17, 22,23)</sup>. 난연재의 혼입 방법은 물질의 점도 및 경화 시간을 증가시키고, 접착제의 결합 강도를 감소시킨다<sup>(24)</sup>. 난연제 코팅법은 재료의 가연성을 감소시키는 편리하고 효과적인 방법이지만 노화와 기계적 마모/충격에 의해 영향을 미칠 수 있다<sup>(20)</sup>. 코팅은 또한 목재의 미적 감각과 외관에 영향을

미치므로 효과적이고 환경 친화적이며 목재 미학을 유지하기 위한 난연 기술의 필요성이 요구된다.

난연재의 사용은 화재위험성을 감소시키는 효과는 있으나 일부 할로겐화합물 난연재는 인체 유해성이 밝혀져 사용이 금지되고 있다. 난연재의 개발 방향은 환경 친화적인 연구로 진행 중이며 인체에 무해한 난연재의 개발이 시급하다. 난연재로는 인계화합물을 중심으로 많이 연구되어 왔으나 환경적인 면과 인체유해성 면에서 아직 개선의 여지가 많다<sup>(25)</sup>. 이러한 문제점을 해결하기위해 환경 친화적이며 소재와의 친화성 및 내열성이 좋고, 효율 높은 감연성을 제공할 목적으로 친수성의 붕소/실리콘 졸 화합물을 사용하였다.

본 연구에서는 붕소실리콘 졸 화합물을 건축물의 내장 재료로 주로 사용되고 있는 편백목재에 도포한 후 콘칼로리미터를 이용하여 외부 복사열원에 의한 질량감소속도, 열방출률, 총열방출량 등을 측정하였다. 환경친화적인 붕소실리콘 졸 화합물을 합성하여 화재위험성을 열위험성 중심으로 평가하였고 난연 목재로서의 초기 화재 시 화재 지연 효과가 있는지를 확인하였다.

## 2. 실험 재료 및 방법

### 2.1 재료

본 연구에 사용된 편백목재는 시중에서 일반 전자재용을 구입한 후 105 °C의 건조기에서 항량이 될 때까지 건조시킨 후 사용하였다. 두께 10 mm로 절단하였으며 용이가 없는 시편으로 선별하여 사용하였다. 화학첨가제로 Boric acid (BA, 순도 99.5%)는 Kanto chemical사에서, Isobutylboronic acid (IBBA, 순도 99.9%), Penylboronic acid (PBA, 순도 99.9%)는 동경화성에서, Tetraethoxyorthosilicate (TEOS, 순도 98.5%)는 대정화학에서 구입하여 사용하였다. 모든 시약은 특급 시약을 구입하였고 정제 없이 그대로 사용하였다. Figure 1에 붕소 화합물의 화학구조를 제시하였다.

붕소실리콘 졸은 TEOS 22.36 mL와 에탄올 3.8 mL를 Three neck flask에 넣고 여기에 붕산 유도체 0.024 mol을 첨가하였다. 혼합물은 1.5 h동안 70 °C에서 환류냉각 시킨 후 2.4 mL 증류수(pH 2.5)를 플라스크에 적가 시켰다. 적가 과정은 3.5 h동안 유지하였다. 그 후 최종생성물을 얻기 위해 80 °C에서 1 h 동안 더 반응 시켰다<sup>(26)</sup>.

함수율은 일정량의 시료를 105 °C의 건조기에서 장시간 건조시키면서 시료의 중량을 4 h 간격으로 더 이상 중량변화가 없을 때까지 측정하고 다음 식을 이용하여 계산하였다<sup>(27)</sup>.

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

$W_m$  : 함수율을 구하고자하는 시험편의 중량

$W_d$  : 건조시킨 후의 절대건조 중량

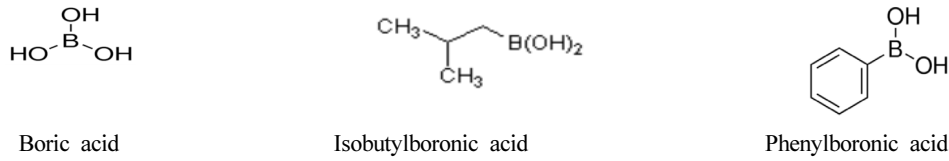


Figure 1. The chemical structure of boron derivatives.

Table 1. Specification of Cypress Specimens Coated with Boron/Silicone Sol

Samples (Cypress)	Initial Mass (g)
Uncoated Specimen	41.80
Boric Acid/Tetraethoxyorthosilicate Sol (BA/Si)	44.35
Isobutylboronic Acid/Tetraethoxyorthosilicate Sol (IBBA/Si)	45.25
Penylboronic Acid/Tetraethoxyorthosilicate Sol (PBA/Si)	45.05

자연 건조된 편백나무의 함수율은 7.3 wt%였다. 방염제로 처리된 편백나무 시험편의 초기무게는 Table 1에 나타내었다.

### 2.2 실험방법

화합물의 확인은 푸리에변환 적외선 분광광도계(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)를 이용하여 제조된 붕소실리콘졸의 투과율을 측정하였다. 분석기기는 Burker사의 Vetex 70 모델을 사용하였다. 소듐 및 실리콘의 함량을 유도결합플라즈마 원자방출분광기(Inductively coupled plasma Atomic emission spectrometer)를 이용하여 분석하였다. 분석기기는 Varian사의 Vista pro 모델을 사용하였다.

목재시험편의 제조 방법은 합성된 물질을 목재 시험편의 한 면에 붓칠하고 난 뒤 6 h 동안 상온에서 자연 건조시킨 후, 같은 방법으로 2회 더 실시하였다. 공시험편은 같은 목재를 증류수로 붓칠한 후 위와 같은 방법으로 건조시켜 비교 데이터로 이용하였다.

연소특성 시험은 ISO 5660-1의 방법에 의해 Dual cone calorimeter (Fire testing technology)를 이용하여 열 유속 (Heat flux) 50 kW/m<sup>2</sup> 조건에서 수행 하였다<sup>(14)</sup>. Figure 2에 콘칼로리미터 장비를 나타내었다. 사용한 시험편의 두께는 10 mm로서 크기는 100 mm x 100 mm (±2)의 규격으로 제작하였으며, 시험조건은 온도 23 ± 2 °C, 상대습도 50 ± 5%에서 항량이 될 때까지 유지한 다음 알루미늄 호일로 비노출면을 감쌌다. 시험에 앞서 콘히터의 열량이 설정값 ± 2% 이내, 산소분석기의 산소농도가 20.95 ± 0.01%가 되도록 교정하고 배출유량을 0.024 ± 0.002 m<sup>3</sup>/s로 설정하였다. 시험편은 단열체인 저밀도 유리섬유를 이용하여 높이를 조절하였으며, 시험 홀더로의 열손실을 감소시키기 위하여 전도도가 낮은 고밀도 세라믹판 재료로 절연시켰다. 시험홀더는 수평방향으로 위치시켰다. 시험편의 체적밀도는 시험하기 전에 부피와 무게를 측정하여 계산하였다. 연소시험은 지속적인 불꽃 연소가 시작된 때부터 30 min 경과 후에 종료

Table 2. Experiments Conditions for Cone Calorimeter Test

Contents	ISO 5660-1
Sample Size (mm)	100 × 100 × 10
External Heat Flux (kW/m <sup>2</sup> )	50
Orientation	Horizontal Face Upwards
Test Time (s)	1800

하였으며, 추가로 2 min간의 데이터 수집시간을 부여하였다. 3회 실험값을 평균하여 데이터로 이용하였다. Table 2에 콘칼로리미터 실험조건을 나타내었으며 Figure 2에 콘칼로리미터 장비의 주요장치를 나타내었다. 장비에서 콘히터 부분은 외부열유속을 유지하며, 장착된 스파크 점화기는 시험편을 점화시킬 때 이용한다. 또한 저울이 장착되어 있어 연소되는 시험편의 질량을 측정한다. 연소 시킨 후 화재 위험성 평가 해석에 필요한 인자인 열 관련 지수를 구하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 붕소/실리콘 화합물의 확인

Figure 3에 FT-IR 데이터를 나타내었다. TEOS가 가수분해 됨으로써 1168 cm<sup>-1</sup>, 812 cm<sup>-1</sup>의 -CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub> 그룹의 흔들림 흡수 띠가 사라졌다. 가수분해로 생성된 SiOH는 3차원적 실리카 네트워크를 형성하기위하여 다 축합 반응을 일으킨다. 다 축합 반응에 영향을 미치는 몇 가지 요인은 pH, 물/TEOS의 비율과 반응 온도이다. 낮은 pH와 물/TEOS의 비율이 4 미만인 경우 SiOH 그룹의 다 축합 반응은 SiOSi 사슬이 긴 Si-O-Si 선형구조를 만든다<sup>(28)</sup>. 그러나 높은 pH 혹은 물/TEOS 비율이 4 이상인 경우는 SiOH 그룹의 3차원적 교차 반응이 더 잘 만들어진다<sup>(29)</sup>. 일반적으로 선형구조와 교차구조가 연속적으로 만들어진다. SiOH의 다축합 반응에 대한 고리와 선형구조의 Si-O-Si 비대칭 신축은 1200 cm<sup>-1</sup>과 1147 cm<sup>-1</sup>에서 관찰되었다. 1147 cm<sup>-1</sup>의 세기가 크며

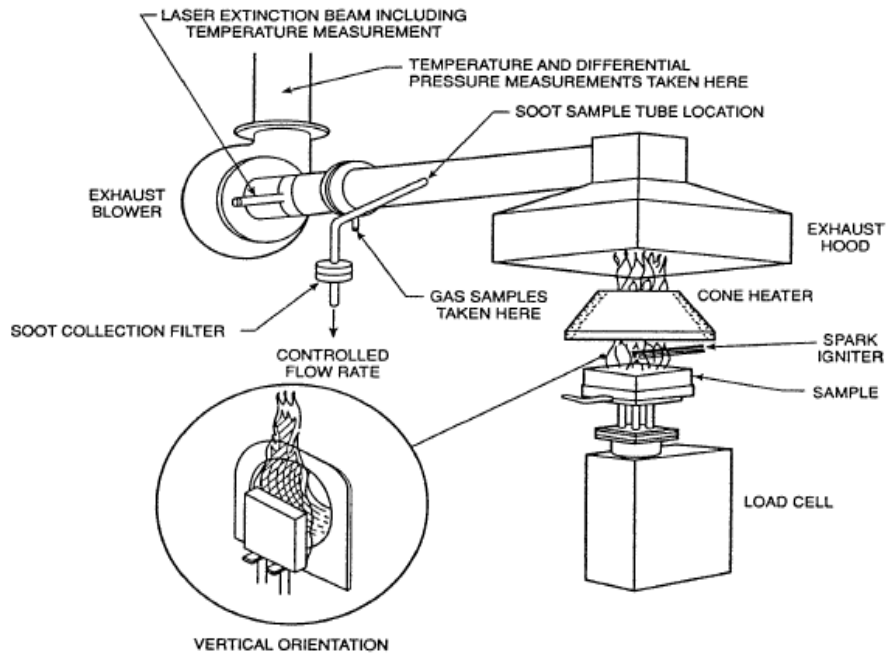


Figure 2. Layout of cone calorimeter equipment.

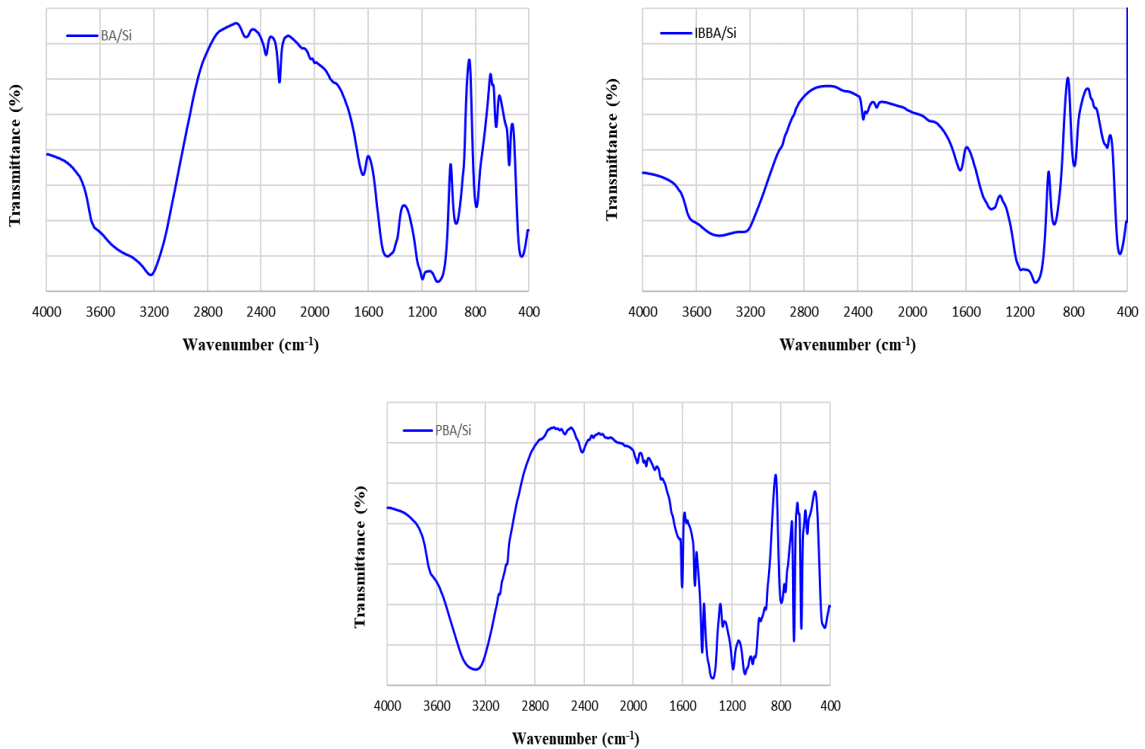


Figure 3. FT-IR spectra of boron/silicon sol compounds.

로 SiOH 그룹의 3차원적 가교 보다는 선형구조가 우선됨을 알 수 있었다. 960  $\text{cm}^{-1}$ 과 920  $\text{cm}^{-1}$ 은 SiOH가 고분자화되지 않고 SiO-로 존재하고 있다는 것을 나타낸다. 이 피크는 940  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 얻어졌다. 790  $\text{cm}^{-1}$ 은 TEOS에서  $\text{SiO}_4$

비대칭 신축과  $\text{SiO}_2$ 에서 SiOSi 굽힘 진동을 나타낸다. 이 흡수는 SiOSi 결합의 형성이기 때문에 사라지지 않는다. 붕소의 확인은 1402  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 삼각형  $\text{BO}_3$ 의 대칭 신축 진동이 확인하였으며 925  $\text{cm}^{-1}$ 에서  $\text{BO}_4$  단위의 진동이 나

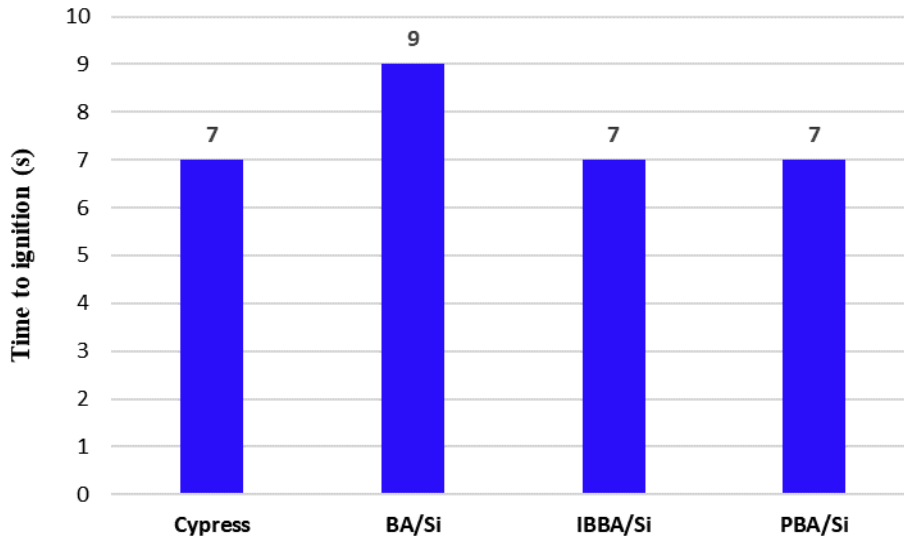
**Table 3.** The Metal Ion Contents of Silicone Sol Compounds

Metal ion	TEOS	BA/Si	IBBA/Si	PBA/Si
B contents (%)	0.00	8.11	4.37	9.01
Si contents (%)	2.40	10.42	17.55	22.15

**Table 4.** Combustion Properties of Cypress Specimens Coated with Boron/Silicone Sol During Cone Calorimeter Test

Materials (Cypress)	TTI <sup>a</sup> (s)	MLR <sup>b</sup> <sub>1st-peak</sub> (g/s) at Time (s)		MLR <sup>b</sup> <sub>2nd-peak</sub> (g/s) at Time (s)		
		Uncoated	7	0.1776 / 20		0.1209 / 305
BA/Si	9	0.1324 / 20		0.1121 / 315		
IBBA/Si	7	0.1358 / 25		0.1279 / 330		
PBA/Si	7	0.1447 / 25		0.1320 / 345		
Materials (Cypress)	HRR <sup>c</sup> <sub>1st-peak</sub> (kW/m <sup>2</sup> ) at Time (s)		HRR <sup>c</sup> <sub>2nd-peak</sub> (kW/m <sup>2</sup> ) at Time (s)		THR <sup>d</sup> (MJ/m <sup>2</sup> )	
	Uncoated	208.49 / 20		164.76 / 320		81.98
BA/Si	159.27 / 25		167.16 / 360		86.20	
IBBA/Si	189.43 / 25		182.41 / 345		110.79	
PBA/Si	191.72 / 20		184.21 / 340		107.75	
		MARHE <sup>e</sup> (kW/m <sup>2</sup> )				
Uncoated			128.28			
BA/Si			111.13			
IBBA/Si			126.40			
PBA/Si			129.32			

<sup>a</sup>Time to Ignition; <sup>b</sup>1st-peak Mass Loss Rate; <sup>c</sup>1st-peak Heat Release Rate; <sup>d</sup>Total Heat Release; <sup>e</sup>Maximum Average Rate of Heat Emission



**Figure 4.** Time to ignition of boron silicone sol compounds.

타났다. 이것은 SiOB의 결합이 생성된 신축진동이므로 실리콘붕소 졸이 합성되었음을 확인할 수 있었다.

Table 3에 붕소실리콘 졸의 붕소와 실리콘 함량을 나타내었다. 붕소의 함량은 IBBA/Si, BA/Si, PBA/Si 순으로 증가하였으며 실리콘 함량은 BA/Si, IBBA/Si, PBA/Si 순으로 증가하였다.

본 연구에서 목재의 화재위험성 평가를 하기 위한 한 부분으로 열방출 특성을 중심으로 평가하였다. 열방출 특성

관련 요소로 착화시간(Time to ignition, TTI), 질량감소율(Mass loss rate, MLR), 열방출률(Heat release rate, HRR), 총 열방출량(Total heat released, THR), 평균열방사율(Average rate of heat emission, ARHE), 화재성능지수(Fire performance index, FPI), 화재성장지수(Fire growth index, FGI) 등을 측정 후 평가하였다. Table 4에 데이터를 제시하였다.

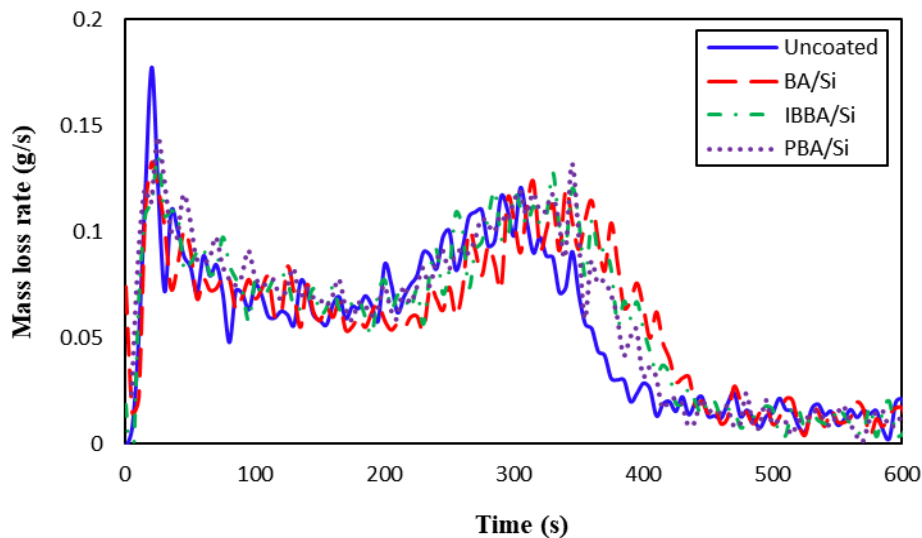


Figure 5. Mass loss rate curves of cypress specimens coated with boron silicone sol compounds during cone calorimeter test.

### 3.2 착화 시간(Time to Ignition, TTI) 및 질량감소율(Mass loss rate, MLR)

착화시간은 시험편의 열원에 의한 노출로부터 지속적인 불꽃연소가 시작 되기 전 까지이며 착화시간이 짧을수록 재료는 더욱 가연성임을 나타낸다. Figure 4에 나타난 바와 같이 열유속  $50 \text{ kW/m}^2$ 에서 공시험편은 7 s 후에 착화했다. 난연재로 처리된 시험편의 착화시간(TTI)은 공시험편보다 2 s 정도 지연되거나 영향이 없었으며 BA/Si 줄은 2 s (29%)로 더 긴 착화시간을 나타내었다. 붕소가 탄소유도체로 치환될수록 착화시간이 짧아졌고 하이드록시기(-OH)가 많을수록 목재와의 친수성으로 인해 침투성이 커 착화시간이 지연되었다.

Figure 5에 나타난 바와 같이 공시험편의 질량 감소 속도 곡선은 두 개의 피크가 나타났으며 대략 20 s와 305 s에서 나타났다. 방출 된 가스는 에어로졸과 케톤, 알데히드, 유기산, 방향족 탄화수소 같은 저 분자량 휘발성 물질 등으로 구성 된다<sup>(30)</sup>. 이것은 연소가스의 갑작스런 방출과 화재에 더 많은 표면이 노출됨으로써 나타나는 목재 균열의 결과이다. 질량 감소율이 클수록 화염이 확산될 가능성이 높다는 것을 나타낸다. Figure 5에서 보듯이 시험편이 착화 될 때 질량감소율은 급격하게 증가하고 점차적으로 감소하다가 2차 열분해 영역에서 다시 증가하는 경향성을 보였다. 450 초 이후에는 거의 재료 속도에 가깝게 일정하게 유지되었다. 첫 번째 질량감소율( $\text{MLR}_{1\text{st-peak}}$ )은 20~25 s에서 관찰되었으며 BA/Si 가 가장 빠른 도달시간을 가졌다. BA/Si는 착화시간이 지연되었으나 분자량이 작아 빠른 시간 내에 질량 감소가 시작되었다. 첫 번째 질량감소율은  $0.1324 \sim 0.1447 \text{ g/s}$  범위에서 관찰되었으며 편백나무보다 19~26% 감소되었다. 이것으로 난연재로 처리된 목재가 화재초기에 순간화재 확산 위험성이 낮아졌음을 알 수 있었다. 두 번째

질량감소율( $\text{MLR}_{2\text{nd-peak}}$ )은 315~345 s에서 관찰되었으며 BA/Si 가 가장 빠른 도달시간을 가졌다. 이것은 첫 번째 질량감소율 도달시간이 짧아짐에 따라 빨라진 것으로 판단된다. 두 번째 질량감소율은  $0.1121 \sim 0.1320 \text{ g/s}$  범위에서 관찰되었으며 BA/Si는 편백나무보다 7% 감소되었다. 그 외의 시험편은 6%~9% 증가되었다. BA/Si는 난연재가 숯 형성을 증가시켜 질량감소율이 감소되는 것으로 판단되며 IBBA/Si와 PBA/Si는 1차 질량감소율이 감소됨에 따라 열이 축적되어 연소속도가 뒷부분으로 옮겨져 두 번째 질량감소율이 증가되기 때문으로 판단된다. 두 종류의 질량감소율 중 최대질량감소속도는 모든 시험편이 첫 번째 질량감소속도에서 관찰되었으므로 붕소실리콘 줄은 화재초기의 화재 확산 위험성을 낮추는데 기여하는 것임을 알 수 있었다.

### 3.3 열방출율(Heat release rate, HRR) 및 평균 열방사율(Average rate of heat emission, ARHE)

열방출율은 재료의 화재거동을 특징지을 수 있는 가장 중요한 인자 중의 하나이다. 건축 재료를 열방출률이 낮은 것으로 사용할 경우 화재발생시 연소억제 효과를 기대할 수 있다<sup>(31)</sup>. 열방출 속도가 높은 불꽃연소는 화재영역을 성장시키고 발전시키므로 화재의 강도를 좌우하며 화재성장 속도와 화재 강도의 표지자이다. Figure 6에서 보여준 바와 같이 편백나무는 25 s와 320 s에서 두 개의 피크가 나타났다. 이는 일반적인 목재의 열분해 영역과 일치한다. 붕소실리콘 줄 화합물로 처리한 시험편의 첫 번째 열방출율( $\text{HRR}_{1\text{st-peak}}$ )은  $159.27 \sim 191.72 \text{ kW/m}^2$ 였으며 8~24% 감소하였다. 이것은 화재초기의 순간 열방출율을 감소시켰으므로 난연재가 연소 억제 효과가 있음을 알 수 있었다. 지방족 탄화수소 유도체를 가진 IBBA/Si가 방향족 유도체를 가진 PBA/Si보다 순간 열방출율이 더 많이 감소되었다. 두 번째

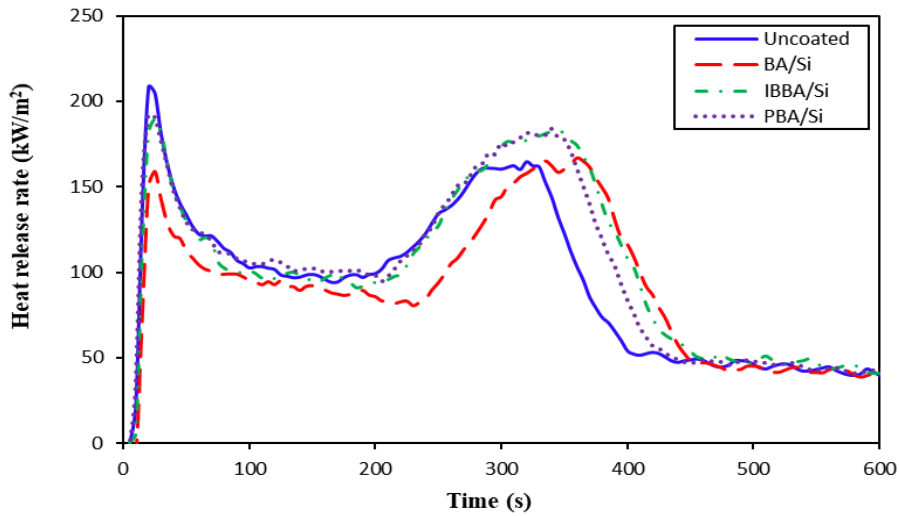


Figure 6. Heat release rate curves of cypress specimens coated with silicone sol compounds during cone calorimeter test.

열방출율(HRR<sub>2nd-peak</sub>)은 167.16~182.41 kW/m<sup>2</sup> 였으며 공시편 164.76 kW/m<sup>2</sup> 보다 1~11% 증가하였다. 화재초기 열방출율의 감소는 더 많은 열을 축적시킴으로써 2차 열방출율을 높이는 결과를 가져왔다. 그러나 2차 열방출율 도달시간은 335~360 s 이므로 공시편 보다 5~13% 지연되었다. 이는 난연재의 숯 생성에 기인하는 연소억제 효과 때문이라 판단된다. 난연 처리된 모든 시험편의 최대 열방출율은 편백나무보다 6~18% 감소되었으며 BA/Si 줄이 가장 많이 감소되었다. BA/Si는 최대열방출율 도달시간은 다른 시험편들이 1차 열방출율에서 관찰된 것과는 달리 목재의 2차 열분해 영역인 360 s에서 관찰되었다. 이는 화재초기 순간 화재에 위험성이 낮으며 화재의 강도가 가장 약하다는 것을 의미한다. 최대열방출율에 의한 화재강도 및 열위험성은 PBA/Si, IBBA/Si, BA/Si 순으로 감소하였다. 숯 생성이 증가하는 것은 난연재와 나무의 세포벽 고분자가 화학적으로 반응하는 것으로 설명될 수 있다. 첫 번째 질량감소율은 NH<sub>3</sub>와 CO<sub>2</sub> 기체를 방출하면서 열분해되기 시작한다. 두 기체는 나무 표면위에 산소 농도를 희석 시킨 다음 붕소실리콘 화합물은 유리막을 형성하여 열과 산소를 배제하는 장벽으로 작용하게 된다. 나무 세포벽의 열분해로부터 생성된 자유라디칼은 열분해 생성물의 고분자화와 방향족화를 수행하기 위해 더 오래 존재한다. 그러므로 더 많은 숯을 생성한다<sup>(32)</sup>. 또한 붕소화합물은 산소를 제거하기 위해 탈수반응을 촉매화 시키며 탄화단계의 활성화에너지를 감소시키고 숯의 무염연소를 지연시킬 수 있다. 숯은 나무보다 열전도율이 낮으므로 나무의 아래쪽 부분에 열침투를 억제한다<sup>(33)</sup>. 숯의 증가는 열유속에 노출된 표면과 열분해 전단 사이에 증가되는 열적 저항을 형성시켜 열방출율을 감소시키는 결과를 초래하였다. 이것은 연소 억제 효과를 향상시켰다.

Figure 7에 기계장치의 노이즈(Noise)에 의한 값의 오차

를 최소화할 수 있는 새로운 열방출률 값인 최대평균열방사율(Maximum average rate of heat emission; MARHE)을 나타내었다. 착화시간의 지연과 총열방출량의 감소는 전체적으로 화재에 대한 개선이고 이것은 평균열방사율(Average rate of heat emission; ARHE)의 변화에 반영된다. 이 파라미터는 축적된 열방사를 시간으로 나눈 값으로 정의되며 최대값은 실제 화재 조건에서 화재전개에 대한 경향성을 잘 보여준다<sup>(34)</sup>. 실제 최대열방사율은 교통등 다른 응용분야에서 규제 목적으로 사용되고 있고 이는 화재안전 파라미터로서 중요한 역할을 한다. 최대열방사율 값이 높을수록 시험편의 화재 위험 수준이 높다는 것을 나타낸다<sup>(35)</sup>. 최대평균열방사율에 관한 Table 4 및 Figure 7의 경우도 열방출율과 유사한 경향을 나타내었다. 평균열방사율은 다음 식으로부터 구할 수 있다.

$$ARHE(t_n) = \frac{\sum_2^n ((t_n - t_{n-1}) \times \frac{q_n + q_{n-1}}{2})}{t_n - t_0} \quad (2)$$

t<sub>n</sub>은 시간이며 q<sub>n</sub>은 t<sub>n</sub>에서의 열방출율이다.

Table 4에 보고된 바와 같이 BA/Si 및 IBBA/Si 로 도포된 시험편의 최대열방사율은 공시편 보다 각각 13.3%, 1.4% 감소하였다. PBA/Si는 1% 증가하여 미미한 영향을 미쳤다. 열위험성은 PBA/Si < 편백나무 < IBBA/Si < BA/Si 순으로 낮아졌음을 알 수 있다.

### 3.4 총열방출량(Total heat release, THR)

총열방출량(THR)은 각 실험에서 실험재료의 연소로 인해 방출된 총열량이다. 이것은 화재발생 시 발생하는 열의 총량을 의미하며 시료 표면적당 시간에 대한 함수로 표현되는 열방출을 주어진 시간을 적분하여 계산한 값이다.

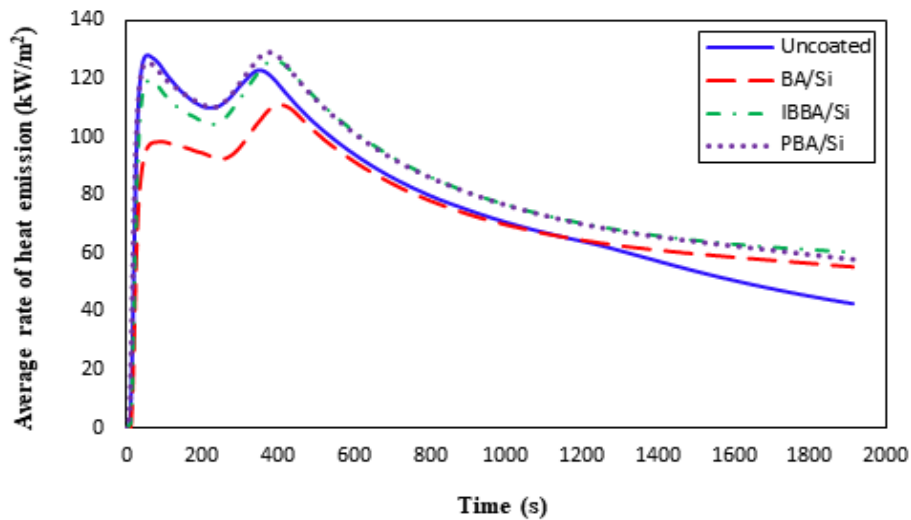


Figure 7. Average rate of heat emission curves of cypress specimens coated with boron/silicone sol compounds during cone calorimeter test.

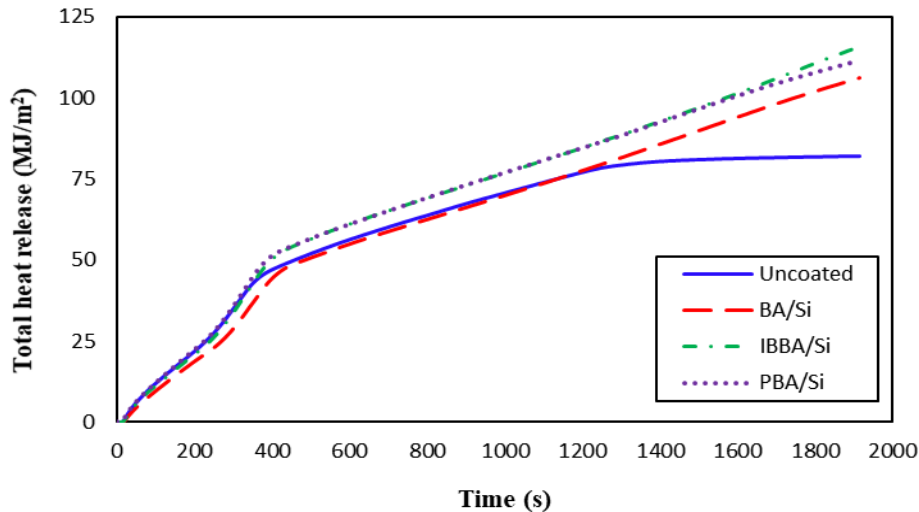


Figure 8. Total heat release curves of cypress specimens coated with boron/silicone sol compounds during cone calorimeter test.

Figure 8에서 나타낸 바와 같이 총 열방출량은 화재초기 급격한 경사를 보이며 증가하였으며 350~400 s 후부터 완만한 증가를 보였다. 이것은 질량감소율과 비교할 때 질량 손실이 끝나는 시점에서 완만한 경사를 보이는 것이다. 붕소/실리콘 졸로 처리된 시험편의 총열방출량은 공시험편보다 5.1~35% 증가되었다. 이것은 붕소/실리콘 화합물이 화재시 화학결합 에너지가 열방출량에 기여함을 나타낸다.

### 3.5 화재 성능 지수(Fire performance index, FPI)와 화재 성장 지수(Fire growth index, FGI)

본 연구에서는 붕소실리콘졸 화합물의 화재위험성을 평가하기 위하여 화재성능지수와 화재성장지수를 검토하였다. 화재성능지수와 화재성장지수는 측정된 데이터를 이용해 계산하여 얻어지는 값으로, 콘칼로리미터 실험에서 재

료의 화재 안전성을 파악하는데 종합적인 평가로 볼 수 있다<sup>(36)</sup>. 착화시간 및 초기 열방출률의 최대값은 물질의 화재 위험성을 특성화하며 이는 목재의 화재성능지수 값과 플래시오버의 시간과 상관성이 있다<sup>(37)</sup>. 화재성능지수 값이 증가할수록 화재 안전성 또한 증가되며 화재성능지수가 감소할수록 화재위험성은 증가한다<sup>(38)</sup>. 화재성능지수(FPI)를 구하는 방법은 식(3)과 같다.

$$FPI = \frac{TTI}{HRR_{peak}} (s \cdot m^2/kW) \quad (3)$$

Figure 9에 나타낸 바와 같이 붕소실리콘졸 화합물로 처리한 시험편의 화재성능지수는 공시험편보다 1.1~1.6배 증가하였다. 이것은 붕소실리콘졸 화합물로 처리한 목재의



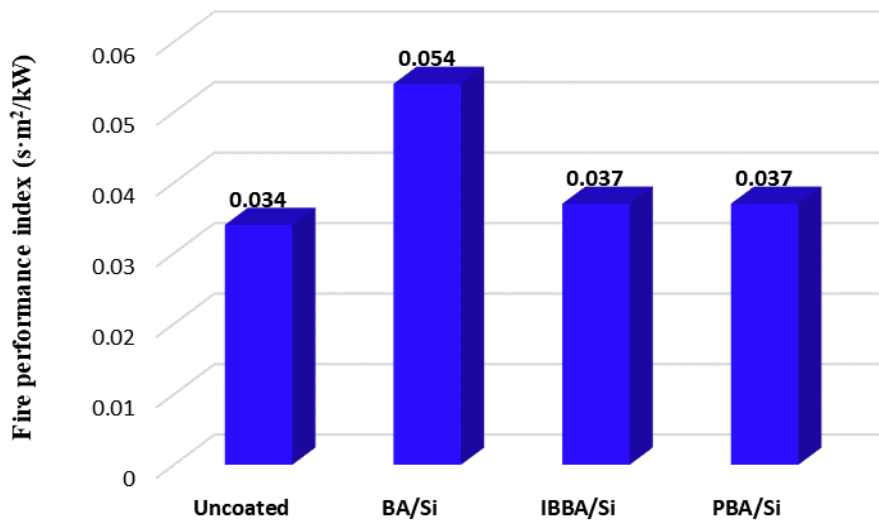


Figure 9. Fire performance index of cypress specimens coated with boron/silicone sol compounds.

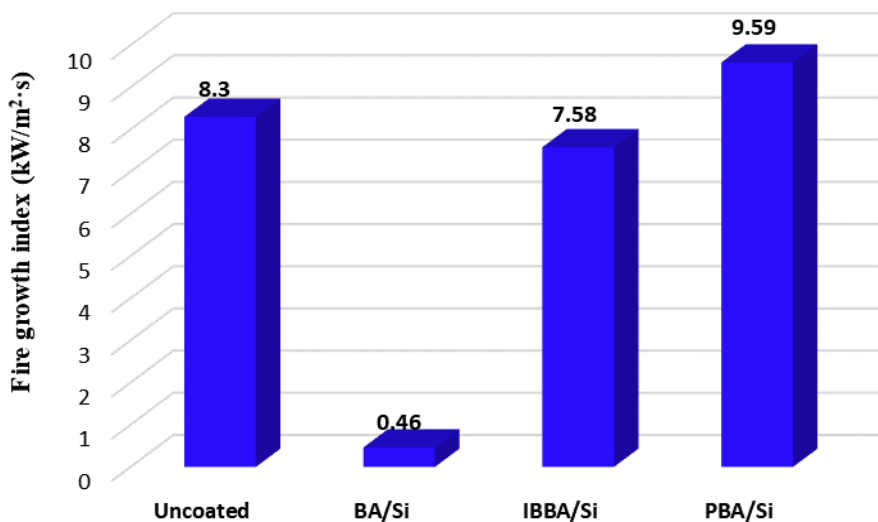


Figure 10. Fire growth index of cypress specimens coated with boron/silicone sol compounds.

화재 위험성이 낮아진다는 것을 제시한다. 화재안전성은 편백나무 < PBA/Si ≈ IBBA/Si < BA/Si 순으로 증가하였다. BA/Si 화합물이 화재 위험성이 가장 낮은 것은 친수성으로 인해 침투성이 높아 착화시간이 지연되고 최대열방출을 값이 가장 낮게 나타났기 때문이다.

화재성장지수(FGI)는 최대열방출율과 최대열방출율에 도달하는 시간으로 정의된다. 화재성장지수 값이 클수록 최대열방출율에 도달하는 시간이 짧아지며, 그 재료의 화재 위험성이 커진다<sup>(32)</sup>.

화재성장지수를 구하는 방법은 식(4)와 같다.

$$FGI = \frac{HRR_{peak} (kW/m^2)}{Time\ to\ HRR_{peak} (s)} \quad (4)$$

50 kW/m<sup>2</sup>의 열유속에서는 Figure 10에 나타난 바와 같이 PBA/Si로 처리된 시험편의 FGI는 공시험편 보다 17% 증가하였으며 BA/Si, IBBA/Si는 각각 94%, 8% 감소하였다. 편백 목재의 화재성장지수의 값이 클수록 화재 위험성은 높아지고, 화재 안정성은 낮아지므로 화재안전성은 PBA/Si < 편백나무 < IBBA/Si < BA/Si 순으로 증가하였다. BA/Si 화합물이 화재성장의 위험성이 가장 낮은 것은 최대열방출율 도달 시간이 연소후기에 나타났기 때문이다. 시험편들 사이의 연소거동의 차이는 연소 후 잔여물의 비교함으로써 설명할 수 있다<sup>(39)</sup>. 연소 시 재료의 표면에 형성되는 숯은

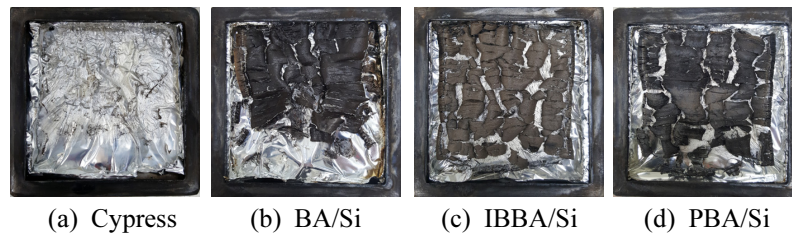


Figure 11. The residues of wood specimens after combustion.

불꽃의 소화를 촉진하는 열적 절연체로서 작용한다. 이는 불꽃으로부터 연소 가스의 생성을 방해하고 타고 있는 물질로부터 산소의 접근을 방해한다. 탄소로 구성된 숯이 형성되고 파괴되는 것은 연소 시 경쟁적으로 일어나므로 잔여물은 최종적으로 만들어진 탄화물이다. Figure 11에 연소 후 탄화된 형태의 잔여물 사진을 나타내었다. 편백나무시험편의 연소 후 겉보기 잔여물은 거의 없었다. IBBA/Si는 난연재 효과로 인해 갈색의 숯이 얻어졌으며 그 외 시편은 표면이 검은색인 탄화물을 얻을 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 붕소 유도체와 tetraethoxyorthosilicate를 반응시켜 3종의 BA/Si, IBBA/Si, PBA/Si을 합성하였다. 합성된 화합물로 처리한 편백나무 시험편의 연소특성을 ISO 5660-1 표준에 따라 콘칼로리미터를 이용하여 수행하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 실리콘졸 화합물로 처리된 시험편의 착화시간(TTI)은 공시편보다 0~29%로 더 긴 착화시간을 나타내었다. 붕소가 탄소유도체로 치환될수록 착화시간이 짧아졌고 하이드록시기(-OH)가 많을수록 목재와의 친수성으로 인해 침투성이 커 착화시간이 지연되었다.

2) 최대 열방출율은 편백나무보다 6~18% 감소되었으며 BA/Si 줄이 가장 많이 감소되었다. BA/Si 화재초기 순간 화재에 위험성이 낮으며 화재의 강도가 가장 약했다. 최대열방출율에 의한 화재강도 및 열위험성은 편백나무 < PBA/Si < IBBA/Si < BA/Si 순으로 감소하였다.

3) BA/Si 및 IBBA/Si 로 도포된 시편의 최대열방사율은 공시편 보다 각각 13.3%, 1.4% 감소하였으며 PBA/Si는 1% 증가하였다. 최대열방사율에 따른 열위험성은 PBA/Si < 편백나무 < IBBA/Si < BA/Si 순으로 감소하였다. 방향족 고리화합물이 지방족 탄화수소보다 열위험성이 큰 것으로 나타났다.

4) 붕소실리콘졸은 그들의 시너지 효과에 의해 FPI 값이 1.0~1.6배 향상되었다. 화재위험성은 BA/Si < IBBA/Si ≈ PBA/Si < 편백나무 순으로 증가하였다.

5) 붕소실리콘졸로 처리된 화합물의 FGI는 BA/Si와 IBBA/Si는 각각 94%, 8% 감소하였고 PBA/Si 줄은 17% 증가하였다. 화재위험성은 BA/Si < IBBA/Si < 편백나무 <

PBA/Si 순으로 증가하였다.

화재위험성을 열위험성 중심으로 종합적으로 판단하면 붕소 방향족 탄화수소가 붕소 지방족 탄화수소 보다 크며 BA/Si < IBBA/Si < PBA/Si 순으로 높았다.

#### 후 기

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

#### References

1. Y. T. Liu, "Synthesis and Application of a Kind of Boron Based Environmental Protection Non-Halogen Flame Retardant", Master Thesis, Hebei University of Science and Technology, Tianjin, China (2016).
2. Q. H. Zhang, W. Zhang, J. Huang, Y. Lai, T. Xing, G. Chen, W. Jin, H. Liu et al., "Flame Retardance and Thermal Stability of Wool Fabric Treated by Boron Containing Silica Sols", *Materials and Design*, Vol. 85, pp. 796-799 (2015).
3. A. E. Danks, S. R. Hall and Z. Schnepf, "The Evolution of 'Sol-Gel' Chemistry as a Technique for Materials Synthesis", *Materials Horizons*, Vol. 3, pp. 91-112 (2016).
4. Z. Altıntaş, E. Cakmakci, M. V. Kahraman, N. K. Apohan and A. Güngör, "Preparation of Photocurable Silica-Titania Hybrid Coatings by an Anhydrous Sol-Gel Process", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 58, pp. 612-618 (2011).
5. J. Alongi, C. Colleoni, G. Malucelli and G. Rosace, "Hybrid Phosphorus-Doped Silica Architectures Derived from a Multistep Sol-Gel Process for Improving Thermal Stability and Flame Retardancy of Cotton Fabrics", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 97, No. 8, pp. 1334-1344 (2012).
6. J. L. Liu, C. S. Wang, Z. I. Jiang, Q. Wang and L. F. Li, "Preparation and Characterization of Water-Base Transparent Flame Retardant Ceramic Coatings for Wood via Sol-Gel

- Method”, *Advanced Materials Research*, Vol. 482-484, pp. 1085-1088 (2012).
7. A. Castellano, C. Colleoni, G. Lacono, A. Mezzi, M. R. Plutino, G. Malucelli and G. Rosace, “Synthesis and Characterization of a Phosphorus/ Nitrogen Based Sol -Gel Coating as a Novel Halogen- and Formaldehyde-Free Flame retardant Finishing for Cotton Fabric”, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 162, pp. 148-159 (2019).
  8. 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 Flameretardant Mechanism on Epoxy Resin”, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 126, pp. 9-16 (2016).
  9. 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 for Advanced Technologies*, Vol. 22, pp. 2480-2487 (2011).
  10. 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 Applied Polymer Science*, Vol. 131, pp. 1-10 (2014).
  11. M. Dogan and S. M. Unlu, “Flame Retardant Effect of Boron Compounds on Red Phosphorus Containing Epoxy Resins”, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 99, pp. 12-17 (2014).
  12. 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 and Stability*, Vol. 110, pp. 395-404 (2014).
  13. 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).
  14. 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, 2015.
  15. K. Izran, M. P. Koh, Y. E. Tan, F. Abood, A. Zaidon and P. Nordin, “Fire Resistance and Reaction-to-Fire of Shorea Macrophylla and Acacia Magnesium Particle Boards Treated with Boron and Phosphorous-Based Fire Retardants”, *Pertanika Journal of Tropical Agricultural Science*, Vol. 35, No. 4, pp. 767-778 (2012).
  16. E. Terzi, S. N. Kartal, R. H. White, K. Shinoda and Y. Imamura, “Fire Performance and Decay Resistance of Solid Wood and Plywood Treated with Quaternary Ammonia Compounds and Common Fire Retardants”, *European Journal of Wood and Wood Products*, Vol. 69, No. 1, pp. 41-51 (2011).
  17. N. Ayrlimis, Z. Candan and R. White, “Physical, Mechanical and Fire Properties of Oriented Standard Board with Fire Retardant Treated Veneers”, *Holz als Roh-und Werkstoff* Vol. 65, No. 6, pp. 449-458 (2007).
  18. W. Wang, Z. Zhang, H. Chen, S. F. Zhang and J. Z. Li, “Synergistic Effect of Synthetic Zeolites on Flame Retardant Wood-Flour/Propylene Composites”, *Construction and Building Materials*, Vol. 79, pp. 337-344 (2015).
  19. W. Wang, W. Zhang, S. F. Zhang and J. Z. Li, “Preparation and Characterization of Microencapsulated Ammonium Polyphosphate with UMF and Its Application in WPCs”, *Construction and Building Materials*, Vol. 65, pp. 151-158 (2014).
  20. C. S. Chou, S. H. Lin and C. I. Wang, “Preparation and Characterization of the Intumescent Fire Retardant Coating with a New Flame Retardant”, *Advanced Powder Technology*, Vol. 20, No. 2, pp. 169-176 (2009).
  21. C. S. Chuang, K. C. Tsai, M. K. Wang, C. C. Ou, V. H. Ko and I. L. Shiau, “Effects of Intumescent Formulation for Acrylic-Based Coating on Flame Retardancy of Painted Red Lauan (*Parashorea* Spp.) Thin Plywood”, *Wood Science and Technology*, Vol. 42, No. 7, pp. 593-607 (2008).
  22. J. E. Winandy, “Thermal Degradation of Fire-Retardant-Treated Wood : Predicting Residual Service Life”, *Forest Product Journal*, Vol. 51, No. 2, pp. 47-54 (2001).
  23. D. T. Nguyen, D. E. Veinot and J. Foster, “Inorganic Intumescent Fire Protective Coatings”, U.S. Patent No. 4,888,057, 19 Dec. 1989.
  24. W. Y. Su, T. Hata, K. Nishimia, Y. Imamura and S. Ishihara, “Improvement of Fire Retardancy of Plywood by Incorporating Boron or Phosphate Compounds in the Glue”, *Journal Wood Science*, Vol. 44, No. 2, pp. 131-136 (1998).
  25. C. H. Lee, C. W. Lee, J. W. Kim, C. K. Suh and K. M. Kim, “Organic Phosphorus-Nitrogen Compounds, Manufacturing Method and Compositions of Flame Retardants containing Organic Phosphorus-Nitrogen Compounds”, Korean Patent 2011-0034978 (2011).
  26. Q. H. Zhang, G. Q. Chen and T. L. Xing, “Silk Flame Retardant Finish by Ternary Silica Sol Containing Boron and Nitrogen”, *Applied Surface Science*, Vol. 421, pp. 52-60 (2017).
  27. U. S. Forest Service (USFS) “Wood Handbook: Wood as an Engineering Material”, U. S. Department of Agriculture, Forest Products Laboratory, Madison, WI, USA (1999).
  28. S. Sakaka and T. Yoko, “Fibers from Gels”, *Journal of*

- Non-Crystalline Solids, Vol. 147&148, pp. 394-403 (1992).
29. S. Sakka and K. Kamiya, "Glasses from Metal Alcoholates", *Journal Non-Crystalline Solids*, Vol. 42, p. 403 (1980).
  30. E. Hedberg, A. Kristensson, M. Ohlsson, C. Johansson, P. A. Johansson, E. Swietlicki, V. Versely, U. Wideqvist et al. *Chemical and Physical Characterization of Emissions from Burch Wood Combustion in a Wood Stove, Atmospheric Environment*, Vol. 36, No. 30, pp. 4823-4837 (2002).
  31. F. M. Pearce, Y. P. Khanna and D. Raucher, "Thermal Analysis in Polymer Flammability, Chap. 8. In : Thermal Characterization of Polymeric Materials", Academic Press, New York, USA (1981).
  32. M. Sacristán, T. R. Hull, A. A. Stec, J. C. Ronda, M. Galià and V. Cádiz, "Cone Calorimetry Studies of Fire Retardant Soybean-Oil-Based Copolymers Containing Silicon or Boron : Comparison of Additive and Reactive Approaches", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 95, No. 7, pp. 1269-1274 (2010).
  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. J. Gray, G. J. Duggan, S. J. Grayson and S. Kumar, "New Fire Classifications and Fire Test Methods for the European Railway Industry", Interscience Communications Ltd., UK (2015).
  35. J. S. Bermejo, L. G. Rovira and R. Fernandez, "Fire-Retardant Performance of Intumescent Coatings Using Halloysites as a novel Fire-Retardant Additive", *Jacobs Journal Nanomedicine and Nanotechnology*, Vol. 1, No. 1, pp. 1-9 (2015).
  36. S. Fang, Y. Hu, L. Song, J. Zhan and Q. He, "Mechanical Properties, Fire Performance and Thermal Stability of Magnesium Hydroxide Sulfate Hydrate Whiskers Flame Retardant Silicone Rubber", *J. Material Science*, Vol. 43, No. 3, pp. 1057-1062 (2008).
  37. B. Wang, Q. Tang, N. Hong, L. Song, L. Wang, Y. Shi and Y. Hu, "Effect of Cellulose Acetate Butyrate Microencapsulated Ammonium Polyphosphate on the Flame Retardancy, Mechanical, Electrical and Thermal Properties of Intumescent Flame-Retardant Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer/Microencapsulated Ammonium Polyphosphate/Polyamide-6 Blends", *ACS Applied Materials and Interfaces*, Vol. 3, No. 9, pp. 3754-3761 (2011).
  38. C. Jiao, X. Chen and J. Zhang, "Synergistic Effects of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with Layered Double Hydroxides in EVA/LDH Composites", *Fire Science & Engineering*, Vol. 27, No. 5, pp. 465-479 (2009).
  39. M. H. Park and Y. J. Chung, "Combustive Properties of Pinus rigida Plates Painted with Alkylenediaminoalkyl-Bis-Phosphonic Acid Salts (Mn<sup>+</sup>)", *Fire Science & Engineering*, Vol. 28, No. 6, pp. 28-34 (2014).