

[Research Paper]

실리콘 화합물로 처리된 목재의 새로운 연기위험성 평가

정영진[†] · 진 의^{*}

강원대학교 소방방재공학과 교수, *강원대학교 소방방재연구센터 책임연구원

New Smoke Risk Assessment on Wood Treated with Silicone Compound

Yeong-Jin Chung[†] · Eui Jin^{*}

Professor, Dept. of Fire Protection Engineering, Kangwon National University,
^{*}Senior Researcher, Fire Prevention Research Center, Kangwon National University

(Received July 9, 2019; Revised August 12, 2019; Accepted August 15, 2019)

요 약

실리콘 화합물인 Sodium silicate, 3-aminopropyltrimethoxysilane 졸, 3-(2-aminoethylamino) propylmethyl-dimethoxysilane 졸, 3-(2-aminoethylamino) propyltrimethoxysilane 졸로 표면 처리한 편백목재 시험편의 연기 및 연소가스 발생에 대한 시험을 하였다. 실리콘 화합물 졸로 각각 편백목재 시험편에 붓으로 3회 칠하였다. 콘칼로리미터(ISO 5660-1)를 사용하여 연기 및 연소가스를 분석하였고 연기는 새로운 연기위험성 평가 방법을 적용하여 평가하였다. 실리콘 화합물로 처리한 목재시험편의 연기성능지수(SPI)는 편백목재보다 1.66~8.42배 증가하였고, 연기성장지수(SGI)는 11.8~88.2% 감소하였다. 연기강도(SI)는 편백목재보다 1.0~50.5% 감소되었고, 연기 및 화재 위험성이 낮아짐을 예측할 수 있었다. 실리콘화합물로 처리한 시험편의 세 번째 최대일산화탄소(CO_{peak})농도는 공시험편보다 22.5~33.3% 감소되었다. 그러나 미국직업안전위생관리국(OSHA) 허용기준(PEL)인 50 ppm보다 1.48~1.72배 높은 치명적인 독성을 발생시키는 것으로 측정되었다. 편백목재 자체는 일산화탄소 생성 농도가 높았지만 실리콘 화합물은 일산화탄소를 감소시키는 역할을 하였다.

ABSTRACT

A burning test was conducted on the smoke and combustion gases generated from cypress wood treated with sodium silicate, 3-aminopropyltrimethoxysilane sol, 3-(2-aminoethylamino)propylmethyl-dimethoxysilane sol, and 3-(2-aminoethylamino)propyltrimethoxysilane sol. The silicone compound sol was applied to each of the cypress wood specimens three times with a brush. The smoke and combustion generation gas were analyzed using a cone calorimeter (ISO 5660-1) and the smoke was also evaluated by applying new smoke risk assessment method. The smoke performance index (SPI) of the cypress treated with silicone compound increased 1.66 to 8.42 times and the smoke growth index (SGI) was 11.8 to 88.2%, respectively. The smoke intensity (SI) is expected to be 1.0~50.5% lower than that of the base specimens, resulting in lower smoke and fire hazards. The third maximum carbon monoxide (CO_{peak}) concentration of the specimens treated with silicone compounds was 22.5~33.3% lower than that of the base specimens. On the other hand, it produced potentially fatal toxicity that was 1.48~1.72 times higher than the US Occupational Safety and Health Administration (OSHA) acceptance standard (PEL). Cypress wood itself produced a high carbon monoxide concentration, but the silicon compound played a role in reducing this level.

Keywords : Silicone compounds, Smoke performance index (SPI), Smoke growth index (SGI), Smoke intensity (SI), Carbon monoxide

1. 서 론

화재에 취약한 목재의 화재위험성을 낮추기 위한 방법으로 난연 처리법이 많이 연구되고 있으며, 목재에 대한 난

연 처리는 질소 화합물 계, 인 화합물 계, 실리콘 화합물 계, 붕소 화합물 계 등을 단독 혹은 혼합하여 이용하는 방법들이 연구되어 왔다⁽¹⁻⁵⁾. 이들 중 실리콘 화합물 첨가제의 목재 난연 재료의 적용은 비교적 새로운 것이다. 이 화합물

[†] Corresponding Author, E-Mail: yjchung@kangwon.ac.kr. TEL: +82-33-540-3121, FAX: +82-33-540-3129

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

들은 부식, 화재, 열에 잘 견디는 재료로 물질 표면에 처리하여 사용한다⁶⁾.

효과적인 난연재 중 할로겐 계 화합물은 독성이 알려져 환경규제 물질로 규정하여 사용금지 품목으로 적용범위가 확대되고 있다. 난연재로서 일부 유기인계 구조를 갖는 화합물은 내구성이나 열안정성 면에서 아직 개선의 여지가 많으며 환경적인 문제도 여전히 대두되고 있다⁷⁾. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 환경 친화적이며 소재와의 내열성 및 친화성이 우수하고, 효율 높은 감연성을 제공할 수 있는 친수성의 실리콘 졸 화합물을 합성하여 사용하였다. 실리콘 화합물의 난연 메카니즘은 표면에너지가 낮은 실리콘 원소가 열 조건에서 표면으로 이동하여 물질 표면에 실리카 층을 형성한다고 알려져 있다⁸⁾. 형성된 실리카 잔여물은 절연체로 작용하고 이것은 분해생성물의 휘발성을 지연시키는 질량 운송 장벽으로 제공된다. 그러므로 기체상에서 타는 동안 휘발성 물질의 양을 감소시켜 표면에 열의 양을 감소시킬 수 있다.

화재 시 화학 물질의 비 열적 위험 요소는 독성, 연기, 냄새, 부식 등에 의한 것이다. 비 열적 위험 요인에 의한 화재 피해는 피해자의 약 75~80%가 화염에 직접 노출되는 것 보다 산소결핍과 독성가스 및 연기 등의 흡입에 의한 것으로 밝혀졌다⁹⁾. 유의한 독성 물질은 HCN, CO 및 산성가스 또는 자극성이다. 이러한 독성 가스의 방출은 재료 자체의 열분해와 화재 조건에 영향을 받는다¹⁰⁾. 목재 및 셀룰로오스의 열분해로 인해 생성되는 독성 가스는 발생하는 목재의 연기가 무엇인가에 따라 복잡해진다. 또한 플래쉬 오버에 도달하는 일반적인 화재의 대부분은 화상의 유무와 관계없이 인체에 위험한 수준의 일산화탄소를 생성한다. 발생한 연기 및 독성가스는 인체에 치명적이므로 연구할 필요성이 있다.

화재 시 발생하는 연기는 화염에 의해 발생되어 떠다니는 기체의 흐름으로 더 이상의 화학반응 없이 지속적으로 공기와 혼합되는 물질이다. 이것은 불꽃 연소 시 숯을 생성하는 다 환성 방향족 탄화수소를 형성하는 목재의 열분해로부터 생성되는 가연성 기체이고, 복사 냉각으로 인해 타지 않은 숯은 불완전 연소하는 불꽃 연소영역에서 연기로 빠져나간다¹¹⁾. 콘칼로리미터를 이용한 연기측정 시험방법은 Beer-bourguer-lambert의 법칙이 기본 원리이며 일반적으로 투과하는 빛의 세기가 거리에 따라 지수 함수적으로 감소한다는 법칙이다¹²⁾. 균질한 투명도의 매질에서 평행 광에서 존재하는 광신호의 세기는 매질에서의 광 경로의 길이의 지수함수로 표현된다. 연기발생률, 총연기방출률, 비감쇠면적, 연기인자 등이 연기발생을 나타내는 척도로 사용되고 있지만¹³⁻¹⁵⁾ 이와 같은 방법은 시간 변화에 따른 제한된 방법으로써 충분히 연기발생에 대한 위해성과 정량적인 평가를 구현하기에는 아직 미흡한 점이 많다. 이에 따른 개선 방법으로 2개 이상의 변수에 대한 상관관계를 구사하는 식을 개발함으로써 연기위험성을 평가하는 새로운 방법

을 제시하였다. 이것은 세 가지 연기지수를 바탕으로 시간의 상관관계를 확장시킴으로써 종합적인 연기등급을 평가하기 위한 기초 자료로 사용하기 위함이다.

화재 시 발생하는 독성가스 중 일산화탄소는 서서히 퍼지는 유독한 기체로서 인체 내의 헤모글로빈과의 강한 결합을 생성함으로써 적은 양으로도 인체에 매우 치명적이다⁹⁾. 일산화탄소는 Carboxyhemoglobin (COHb)을 형성함으로써 저산소증(Hypoxia)을 일으키고 Oxyhemoglobin의 해리를 일으키는 것으로 알려져 있다¹⁶⁾. CO에 대한 노출 정도는 초기 단계인 10~30% COHb의 혈중 농도에서 현기증, 일시적 두통 및 숨가쁨 현상 등의 증상을 야기하며, 2 단계인 중간 정도의 30~50% COHb 혈중 농도는 나약함, 심각한 두통, 메스꺼움, 현기증, 구토, 심박 급속증, 실신 등의 증상을 일으킨다. 마지막 단계인 50~80% COHb 농도에서는 발작, 실신, 심혈관 중독, 혼수상태, 사망 및 호흡실패 등의 더욱 심각한 증상을 야기한다¹⁷⁾.

일산화탄소(CO₂)는 일산화탄소처럼 화재 시 발생하며, 일산화탄소의 농도가 5% 이하인 경우 일산화탄소만큼 유독하지는 않지만 호흡을 자극하여 사람의 호흡량을 증가시킨다. CO₂의 농도가 3% 정도인 경우는 분당호흡량 값이 두 배 정도로 상승되고, 5% 정도의 경우는 세 배 정도 상승된다. 이러한 결과는 과 호흡(Hyperventilation)을 일으킴으로써 다른 유독한 독성 가스인 일산화탄소와 같은 가스의 흡수를 촉진 시키는데 중요한 역할을 하게 된다¹⁸⁾. 일산화탄소는 독성 물질로 작용할 뿐만 아니라 저산소증에 의한 질식을 유발한다. 고농축 농도에서는 1 분 이내에 순간적으로 의식을 잃으며 호흡 정지를 야기하는 것으로 밝혀졌다¹⁹⁾. 5% 초과 농도인 고농축에서는 호흡성 산증(Respiratory acidosis)과 탄산과잉증(Hypercapnia)이 발생한다. 심한 산증은 아세틸콜린에스테라아제에 의해 생기는 아세틸콜린의 가수 분해를 방해함으로써 호흡과 순환을 저해하는 부교감 신경의 활동 효과를 증가시킨다.

화재발생 시 낮은 산소(O₂)농도에 노출된 사람들은 저산소증을 일으키게 된다. 사람을 대상으로 한 실험에 대한 노출 정도는 4단계에 의하며²⁰⁾, 첫 번째 단계(Indifferent phase)는 O₂농도가 약 14.4~20.9% 사이에 존재하며, 15%의 농도에 근접할수록 운동부하(Exercise tolerance)의 초기단계의 증상이 나타나는 등의 경미한 영향이 발생한다. 마지막 단계(Critical hypoxia phase)의 경우 O₂농도는 약 7.8~9.6%로 판단력 및 이해력의 파괴로 인하여 의식불명 상태로 진행되며, 이어 호흡이 중단되고 최종적으로 사망에 이르게 된다.

따라서 화재시험을 통하여 화재 시 생성되는 유독가스에 대한 정량적 연구가 필요하다. 화재조건에 노출되었을 때 가연물의 화재위험성은 연소 성능을 효과적으로 평가할 수 있는 핵심요인인 열방출률, 착화성, 연소가스의 유해성 및 화재의 전파 등으로 평가할 수 있다. 열방출률은 화재 시 대상 물질의 잠재 위험성을 나타내므로 매우 중요하다. 열방출률을 측정하기 위한 많은 기술들이 발전되었으며 콘

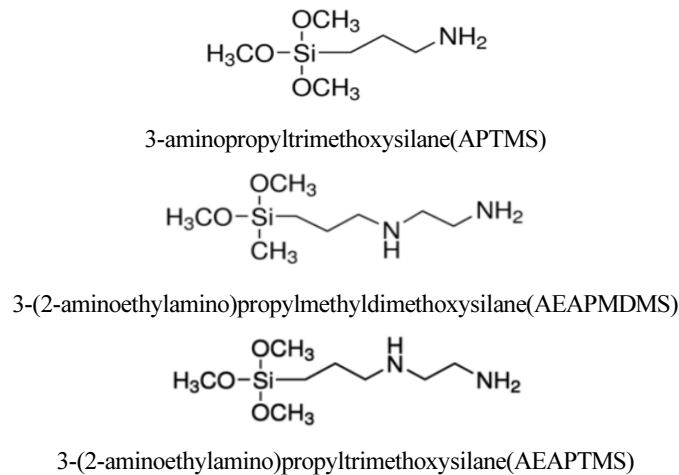


Figure 1. The chemical structure of aminosilane compounds.

칼로리미터(Cone calorimeter)가 그 중의 한 방법이다⁽²¹⁾. 이것은 실 화재 현상을 가장 근접하게 모사한 방법이며 대부분의 유기재료가 연소 시 산소 1 kg이 소비되면 약 13.1 MJ의 열이 방출되는 산소 소비 원리를 기본으로 하고 있다⁽²²⁾.

본 연구에서는 실리콘 졸 화합물을 건축물의 주요 내장재인 편백목재의 표면에 도포한 후 ISO 5660-1의 규격기준에 따라 콘칼로리미터(Cone calorimeter)를 사용하여 외부 복사열원에 따른 연소특성을 측정 하였다. 그리고 Chung의 방정식⁽²³⁾에 의한 연기성능지수(Smoke performance index, SPI), 연기성장지수(Smoke growth index, SGI), 연기강도(Smoke intensity, SI) 및 연소 가스 등을 평가하여, 초기 화재 시 난연 목재로서의 연기 및 가스 독성으로 인한 피해의 위험성을 예측하고자 하였다.

2. 실험 방법 및 조건

2.1 실험 재료의 조건

소듐실리케이트는 $m\text{Na}_2\text{O}$ 와 $n\text{SiO}_2$ 의 비율이 1 : 3.2이고, Na_2O 는 9~10%, SiO_2 는 28~30%를 함유한 용액을 사용하였다. 실란화합물은 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS, 순도 97%), 3-(2-aminoethylamino) propylmethyldimethoxysilane (AEAPMDMS, 순도 97%), 3-(2-aminoethylamino) propyltrimethoxysilane (AEAPTMS, 순도 96%)로서 Alfa Aesar 사에서 특급시약을 구입하여 정제 없이 그대로 사용하였다. Figure 1에 아미노실란화합물의 화학구조를 나타내었다.

실리콘 졸은 증류수 34.5 g과 실란화합물 30.2 g을 넣은 후 상온에서 1 h 동안 교반 시켰다. 그 후 소듐실리케이트 30.4 g을 첨가하고 온도를 70~80 °C로 유지시켜 4 h 동안 축합반응 시켰다. 4 h간 반응 후 실리케이트 57.5 g과 증류수 47.6 g을 첨가하고 반응온도 70~80 °C에서 4 h 동안 반응 시켰다⁽²⁴⁾. 반응조건은 연기성 용액에서 그대로 진행하였다⁽²⁵⁾.

목재는 편백나무를 사용하였으며 시중에서 일반 건자재

용을 구입한 후 2년 동안 자연건조 시켜 사용하였다. 목재 시험편은 105 °C의 건조기에 일정량의 시료를 장시간 건조 시켰으며 시료의 중량을 4 h 간격으로 측정하여 더 이상 중량변화가 없을 때까지 측정하였고 다음 식 (1)을 이용하여 함수율을 계산하였다⁽²⁶⁾.

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

W_m : 함수율을 구하고자하는 시험편의 중량

W_d : 건조시킨 후의 절대건조 중량

자연 건조된 편백나무의 함수율은 7.3 wt%였으며 평균 밀도는 370.02 kg/m³였다. Table 1에 나타낸 바와 같이 화학첨가제로 표면 처리된 편백나무 시험편의 초기질량은 APTMS, AEAPMDMS, AEAPTMS에 대하여 44.87 g, 44.07 g, 45.00 g으로 나타났다.

2.2 콘칼로리미터 시험

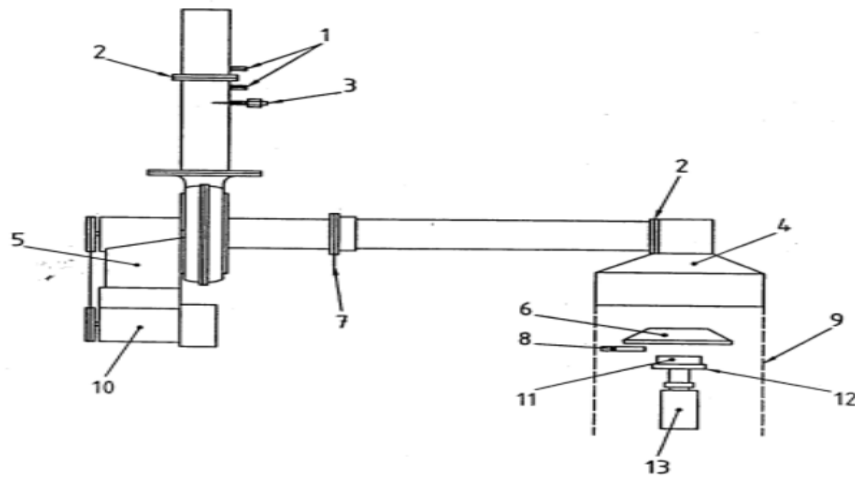
연소특성 시험은 ISO 5660-1의 표준방법에 의해 Dual cone calorimeter (Fire testing technology)를 이용하였으며 열유속(Hat flux) 50 kW/m² 조건에서 수행 하였다⁽¹²⁾. 사용한 시험편의 두께는 10 mm였고, 시험편의 크기는 100 mm × 100 mm (± 0.5)의 규격으로 제작하였으며, 시험조건은 상대습도 50 ± 5%, 온도 23 ± 2 °C에서 향량이 될 때까지 유지한 다음 알루미늄 호일로 시험편의 비노출면을 감쌌다. 시험에 앞서 콘히터의 열량은 설정값 ± 2% 이내, 산소분석기의 산소농도는 20.95 ± 0.01%가 되도록 교정하고 배출유량은 0.024 ± 0.002 m³/s로 설정하였다. 시험편은 단열재인 저밀도 유리섬유를 사용하여 높이를 조절하였으며, 시험 홀더로의 열손실을 낮추기 위하여 열전도도가 낮은 고밀도 세라믹 판으로 단열시켰다. 배출량 중 분석기로 들어가는 공기 유속을 3.5 L/min이 되도록 일정하게 유지시켰으며

Table 1. Specification of Cypress Specimens Coated with Silicone Sol Compounds

| Materials (Cypress) | Initial Mass (g) |
|---|------------------|
| Uncoated Specimen | 38.83 |
| Sodium Silicate (SS), <u>1</u> | 40.57 |
| 3-aminopropyltrimethoxysilane (APTMS) sol, <u>2</u> | 44.87 |
| N-2-(aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxy silane (AEAPMDMS) sol, <u>3</u> | 44.07 |
| N-2-(aminoethyl)-3-aminopropyltrimethoxy silane (AEAPTMS) sol, <u>4</u> | 45.00 |

Table 2. Experiments Conditions for Cone Calorimeter Test

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



- | | | |
|--|----------------------------|---------------------------------|
| 1. Pressure ports | 5. Blower | 10. Blower motor |
| 2. Orifice plate | 6. Heater | 11. Retainer frame and specimen |
| 3. Thermocouple (located on stack centreline) | 7. Gas sampling ring probe | 12. Specimen holder |
| 4. Hood | 8. Spark plug | 13. Weighing device |
| | 9. Optional screens | |

Figure 2. Schematic diagram of cone calorimeter equipment⁽¹⁷⁾.

시험편은 공기 중에서 충분히 연소가 될 수 있도록 그대로 노출시켰다. 시험편의 평균밀도는 시험하기 전에 부피와 질량을 측정하여 계산하였다. 연소시험은 지속적인 불꽃 연소가 시작된 때부터 30 min 후에 종료하였으며, 2 min간의 데이터 수집시간을 추가적으로 부여하였다. 3회 실험한 데이터의 평균값을 데이터로 이용하였다. Table 2에 콘칼로리미터 실험조건을 나타내었으며 Figure 2에 콘칼로리미터 개략도를 나타내었다. 장비내의 콘히터 부분은 외부열유속을 유지시키며, 스파크 점화기는 시험편을 점화시킬 때 사용하기 위해 장착되어 있다. 또한 저울을 이용하여 연소되는 시험편의 무게를 측정하고 연소 시킨 후 화재 해석에 필요한 인자인 연기 관련 지수를 분석하였다.

콘칼로리미터용 목재시험편의 제조 방법은 목재 시험편

의 한 면에 실리콘 졸을 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.

2.3 새로운 연기위험성 평가 방법

2.3.1 연기성능지수(Smoke performance index)

고안한 연기성능지수 식은 다음 식(2)에 나타내었다⁽²³⁾.

$$SPI = \frac{TTI(s)}{SPR_{peak}(m^2/s)} \quad (2)$$

Time to ignition (TTI)는 착화시간이며, Peak smoke production rate (SPR_{peak})는 최대연기발생속도이다. 착화시간과 실시간 연기발생속도를 조합하여 두변수로 연기 상관관계를 표현하였다. 착화시간은 연기 및 가연성 가스의 충분한 발생을 의미하며 최대연기발생속도는 연기로 인한 실시간 최대 위험정도를 잘 표현해 준다. 기존의 화재성능지수(Fire performance index)는 재료의 플래쉬오버 시간과 상관관계가 있고 화재성능지수가 낮으면 플래쉬오버 시간이 빨라진다⁽²⁷⁾. 그러므로 재료의 화재성능지수가 작으면 화재위험성이 더 높아진다. 이는 연기성능지수와 같은 맥락으로 연기성능지수가 작으면 연기위험성도 높아지므로 화재위험성이 높은 것으로 이해할 수 있다.

2.3.2 연기성장지수(Smoke performance index)

고안한 연기성장지수 식은 다음 식(3)에 나타내었다⁽²³⁾.

$$SGI = \frac{SPR_{peak} (m^2/s)}{Time\ to\ SPR_{peak} (s)} \quad (3)$$

Time to peak smoke production rate (Time to SPR_{peak})는 최대 연기발생속도에 도달하는 시간이며 Ppeak smoke production rate (SPR_{peak})는 최대연기발생속도이다. 최대연기발생속도 시간과 실시간 연기발생속도를 조합하여 두변수로 연기 상관관계를 표현하였다. 최대연기발생속도에 도달하는 시간은 초기화재에 대응하는 시간을 알 수 있으며 연기위험성에 도달하는 속도를 간접적으로 예측할 수 있는 값이다. 화재성장지수(Fire growth index)는 열방출율과 상관관계가 있으며 화재성장지수가 높은 것은 최대열방출율에 도달하는 시간이 짧다는 것으로 이해되며 더 큰 화재위험성을 가짐을 나타낸다. 이는 연기성장지수와 같은 맥락으로 연기성능지수가 크면 연기위험성이 높아지므로 화재위험성이 높은 것으로 이해할 수 있다.

2.3.3 연기강도(Smoke intensity)

고안한 연기강도 식은 다음 식(4)에 나타내었다⁽²³⁾.

$$SI = MARHE (kW/m^2) \cdot SEA (m^2/kg) \quad (4)$$

Mmaximum average rate of heat emission (MARHE)는 최대평균열방사율이며 Specific extinction area (SEA)는 비감쇠면적이다. 착화시간의 지연과 총열방출량의 감소는 전체적으로 화재에 대한 개선이고 이것은 평균열방사율 (Average rate of heat emission; ARHE)의 변화에 반영된다. 이 파라미터는 측정된 열방사를 시간으로 나눈 값으로 정의되며 최대값은 실제 화재 조건에서 화재전개에 대한 경향성을 잘 보여준다. 최대평균열방사율 값이 높을수록 시편의 화재 위험 수준이 높다는 것을 나타낸다⁽²⁸⁾. 평균열방사율은 다음 식(5)로부터 구할 수 있다.

$$ARHE(t_n) = \frac{\sum_2^n ((t_n - t_{n-1}) \times \frac{q_n + q_{n-1}}{2})}{t_n - t_0} \quad (5)$$

t_n 은 시간이며 q_n 은 t_n 에서의 열방출율이다. 비감쇠면적은 연기발생속도(Smoke production rate, SPR)를 질량감소율 (Mass loss rate, MLR)로 나눈 값이다. 이 값은 열분해와 휘발 과정동안 연소 물질의 단위 질량당 연기발생량을 나타내며 화재 유해성에서 연기 생성에 대한 중요한 지수이다. 최대평균열방사율과 비감쇠면적의 두변수를 조합하여 연기강도를 표현하였다. 연기강도는 전체규모의 화재 조건에서 발생할 수 있는 연기의 잠재적 양을 추정하는데 사용될 수 있고 실물화재 시험에서 발생할 수 있는 연기의 성향을 예측할 수 있는 데이터이다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 목재의 화재위험성 평가를 하기 위한 한 부분으로 연기방출 특성을 중심으로 평가하였다. 연기방출 특성 관련 요소로 산소소모율(Oxygen consumption rate), 연기발생속도(Smoke production rate, SPR), 비감쇠면적(Specific extinction area, SEA), 연기성능지수(Smoke performance index, SPI), 연기성장지수(Smoke growth index, SGI), 연기강도(Smoke intensity, SI), CO (ppm), CO₂ (ppm) 등을 측정 후 평가하였다. Table 3에 연소 특성 데이터를 제시하였다.

3.1 산소소모율(O₂ Consumption rate)

연소 시 대부분의 가연성 재료들은 소비되는 산소에 의해 열량을 방출한다⁽¹⁵⁾. Figure 3은 시간 변화에 의한 산소소모율(O₂ Consumption rate)을 제시하였다.

이에 대하여 $\dot{Q} (kW)$ 은 다음과 같은 식(6)으로 주어진다⁽²⁹⁾.

$$\dot{Q} (HRR) = \dot{m} \cdot \Delta h_c \quad (6)$$

여기서, $\dot{Q} (kW) = HRR$, $\dot{m} (kg/s) = MLR$, $\Delta h_c (kJ/kg) = EHC$ 로 표시되며, Hheat release rate (HRR)은 열방출율, Mass loss rate (MLR)은 질량감소율, Effective heat of combustion (EHC)는 유효연소열을 나타낸다.

Table 3 및 Figure 3에 보여준 바와 같이 실리콘 화합물로 처리한 시험편의 두 번째_최대산소소모율(O₂ 2nd-peak)은 0.1150~0.1239 g/s 로서 공시험편보다 5.9~12.6% 감소했다. 이것은 산소가 실리콘 화합물에 작용하여 질량감소가 이루어지기 때문이고, 불리한 연소 조건에서는 산소소모가 낮아진다는 것을 의미한다. 이 현상은 실리콘 화합물이 산소 및 열의 확산을 차단하며 화염전단 혹은 화염전단의 연소 분해생성물의 확산을 차단하기 때문에 산소소모율을 감소시키는 것으로 판단된다⁽³⁰⁾. AEAPTMS로 처리한 목재가 산소소모율이 가장 높게 나타났으며 다른 물질보다 완전연

Table 3. Combustion Properties of Cypress Specimens Coated with Silicone Sol Compounds

| Materials (Cypress) | ^a O ₂ 2nd-peak Consump.(g/s) at Time (s) | ^b SPR 1st-peak (m ² /s) at Time (s) | SPR 2nd-peak (m ² /s) at Time (s) | ^c SEA (m ² /kg) |
|---------------------|--|---|--|---|
| Uncoated | 0.1316/275 | 0.0257/15 | 0.0206 / 290 | 100.561 |
| SS | 0.1150/295 | 0.0056/35 | 0.0150 / 275 | 92.139 |
| APTMS | 0.1204/350 | 0.0142/20 | 0.0152 / 360 | 64.050 |
| AEAPMDMS | 0.1203/345 | 0.0232/15 | 0.0186 / 350 | 70.653 |
| AEAPTMS | 0.1239/340 | 0.0262/20 | 0.0231 / 355 | 120.749 |
| Materials (Cypress) | CO 3rd-peak (ppm) at Time (s) | CO ₂ 2nd-peak (ppm) at Time (s) | CO/CO ₂ | O ₂ 1st-peak Depletion (%) at Time (s) |
| Uncoated | 111/421 | 4553 / 294 | 0.024 | 20.47 / 33 |
| SS | 86/564 | 4223 / 307 | 0.020 | 20.65 / 41 |
| APTMS | 74/584 | 4612 / 347 | 0.016 | 20.57 / 33 |
| AEAPMDMS | 76/600 | 4477 / 347 | 0.017 | 20.43 / 31 |
| AEAPTMS | 77/627 | 4708 / 339 | 0.016 | 20.48 / 33 |

^aO₂ 2nd peak consumption rate; ^bSmoke Production Rate; ^cSpecific Extinction Area

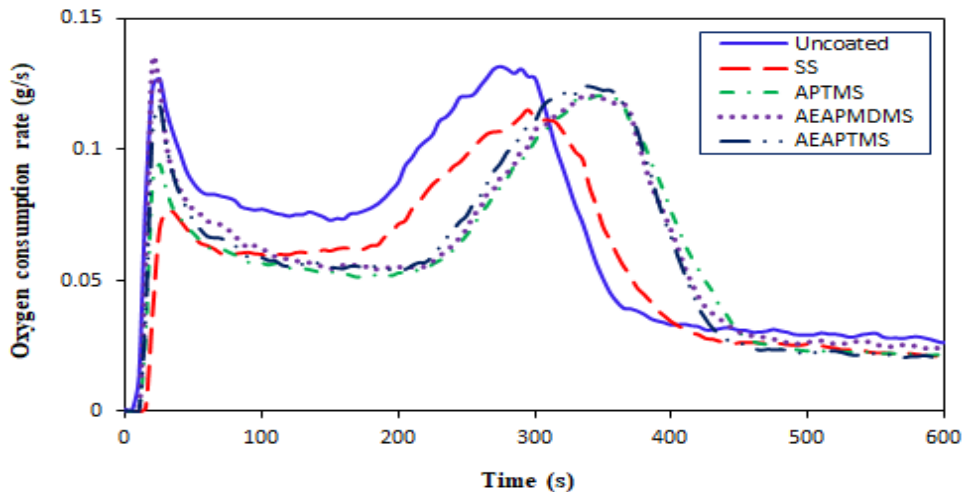


Figure 3. Oxygen (O₂) consumption rate curves of cypress specimens painted with silicone sol compounds of during cone calorimeter test.

소가 잘 이루어질 것으로 판단된다.

3.2 연기발생(Smoke production)

실리콘 화합물로 처리된 시험편 혹은 무처리된 공시편의 연기발생속도(Smoke production rate, SPR)는 연소 시간과 함께 증가한다. Figure 4에 제시한 바와 같이 연기발생속도(SPR)의 첫 번째 피크는 초기에 날카롭게 최대피크에 도달한다. 이 기간에 발생되는 연기는 에어로졸과 헤미셀룰로오스의 분해에서 나오는 가스, 휘발성 목재 추출물 및 수증기로 구성된다. 두 번째 피크는 화염동안에 숯의 재연소에 의하여 도달된다. 2차 연기발생속도(SPR)에 대하여 첨가제로 처리된 목재 시험편은 AEAPTMS 졸로 처리한 시험편을 제외하고, 공시편보다 7.8~19.9% 감소되었다. 이것

은 실리콘 화합물로 인한 연소억제 작용으로 두 번째 피크가 생성되는 것으로 예상된다^(31,32). 두 피크 사이에서는 연기 농도 및 연기발생 속도가 감소되는 것이 관찰되며 이것은 편백목재의 탄화과정이 일어나기 때문으로 판단된다. AEAPTMS 졸의 경우는 중심원자 Si에 4배위 치환체가 열적으로 안정된 결합으로 인하여 연소가 지연된 후 축적된 열에너지가 2차 연소에 사용되기 때문에 연기발생속도(SPR)가 증가하는 것으로 이해된다. Hagen은 목재가 연소하는 동안 가열온도가 상승하면질량감소속도가 증가함에 따라 연기농도 및 연기발생이 증가한다고 보고하였다⁽³³⁾. 그러므로 탄화과정 동안 질량 감소 속도가 낮아짐으로써 연기농도 및 연기발생이 감소되는 것으로 이해할 수 있다. Table 4에 나타난 바와 같이 열유속 50 kW/m²에서 공시편

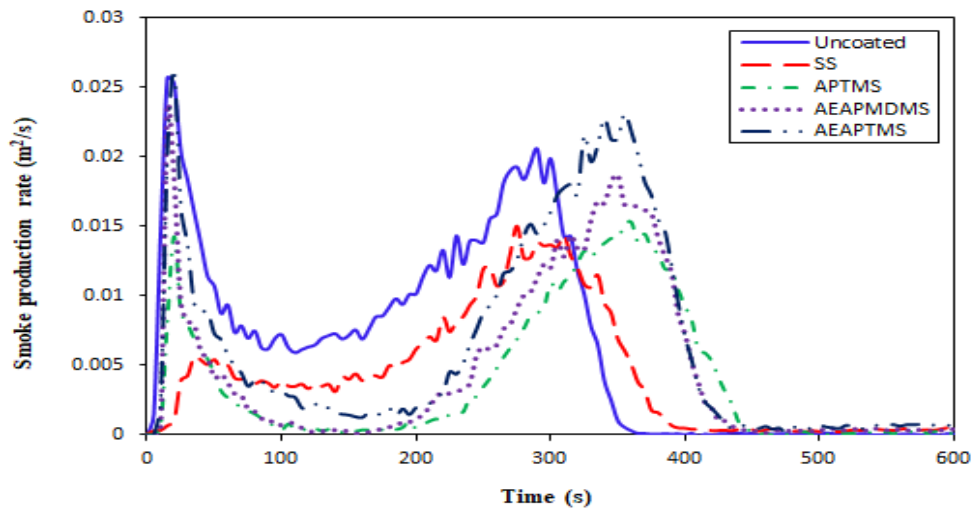


Figure 4. Smoke production rate (m^2/s) curves of cypress specimens painted with silicone sol compounds 15 wt% solutions of during cone calorimeter test.

Table 4. Smoke Performance Index of Cypress Specimens Painted with Solutions of during Cone Calorimeter Test

| Materials (Cypress) | TTI (s) | SPR _{1st-peak} (m^2/s) | SPI (s^2/m^2) |
|---------------------|---------|---|---------------------------------|
| Uncoated | 6 | 0.0257 | 233.4 |
| SS | 11 | 0.0056 | 1,964.2 |
| APTMS | 9 | 0.0142 | 633.8 |
| AEAPMDMS | 9 | 0.0232 | 387.9 |
| AEAPTMS | 11 | 0.0262 | 419.8 |

은 6 s 후에 착화했다. 실리콘 화합물로 처리된 시험편의 착화시간(Time to ignition, TTI)은 공시편보다 50~83.3% 정도 지연 되었고⁽²⁵⁾, 사용된 데이터인 열방출률(HRR)의 초기 피크의 최대값 및 착화시간은 물질의 화재위험성을 특성화한다⁽¹⁵⁾. 또한 연기위험성도 맥을 같이 하는 것으로 예측된다. 따라서 본 연구에서는 실리콘 화합물의 연기안전성을 예측하기 위해 연기성능지수(Smoke performance index, SPI)를 채택하였다⁽²³⁾. 연기성능지수(SPI)는 착화시간(TTI)을 최대연기발생속도(SPR_{peak})로 나눈값으로 정의된다.

이는 목재의 화재성능지수(Fire performance index, FPI)와 플래시오버의 시간과 상관관계가 있으므로, 화재성능지수(FPI) 값이 증가할수록 화재안전성이 증가하는 것과 같이 연기성능지수(SPI)값이 증가할수록 연기안전성 또한 증가하는 것을 의미한다. 이 연구에서 공시편의 연기성능지수(SPI)는 Table 4에 제시한 바와 같이 가장 작은 연기성능지수(SPI) 값이 얻어졌고, 반면에 실리콘 화합물의 연기성능지수(SPI)는 공시편 보다 1.66~8.42배 증가하였다. 이것은 실리콘 화합물로 처리한 목재의 연기위험성이 낮아졌음을 의미한다. SS가 가장 높은 이유는 순수 무기물이므로 자체 연기 발생량이 적기 때문으로 이해된다.

이어서 연기위험성을 예측하기 위하여 연기성장지수(Smoke growth index, SGI)를 이용하였다⁽²³⁾. 연기성장지수

(SGI)는 최대연기발생속도(SPR_{peak})값을 최대연기발생속도(SPR_{peak})에 도달하는 시간으로 나눈 값으로 정의된다. 연기성장지수(SGI) 값이 클수록 최대연기발생속도(SPR_{peak})에 도달하는 시간이 짧아지며, 그 재료의 연기위험성이 커지는 것으로 예측된다. 이는 화재위험성이 커지는 것과 맥을 같이한다⁽³⁵⁾.

Figure 4와 Table 5에 나타난 바와 같이 50 kW/m²의 열유속에서는 실리콘 화합물의 처리는 공시편보다 11.8~88.2% 감소하였다. 이것은 실리콘 화합물로 처리한 목재의 연기위험성이 낮아졌음을 의미한다. SS가 가장 낮은 이유는 순수 무기물질이라 연기발생량이 작고 최대연기발생속도에 도달하는 시간이 다른 물질에 비해 지연되기 때문이다. 따라서 편백목재의 연기성장지수(SGI)의 값이 증가할수록 화재위험성은 높아지고, 화재안전성은 감소되는 것을 알 수 있었다. 연기성능지수(SPI)와 연기성장지수(SGI)는 측정된 데이터를 이용하여 계산해서 얻어지는 값이므로, 콘칼로리미터 실험에 의해 재료의 연기안전성을 파악하는 종합적인 평가로 볼 수 있다.

또한 연기/화재의 위험성을 예측하기 위한 지수로 연기강도(Smoke intensity, SI)를 채택하였다⁽²³⁾. 연기강도(SI)는 연소초기 ISO 5660-1의 열방출 특성 시험에서 얻어진 최대평균열방사율(Maximum average rate of heat emission, MARHE)

Table 5. Smoke Growth Index at 50 kW/m² External Heat Flux

| Materials (<i>Cypress</i>) | SPR _{1st-peak} (m ² /s) | Time to SPR _{1st-peak} (s) | SGI (m ² /s ²) |
|------------------------------|---|-------------------------------------|---------------------------------------|
| Uncoated | 0.0257 | 15 | 0.0017 |
| SS | 0.0056 | 35 | 0.0002 |
| APTMS | 0.0142 | 20 | 0.0007 |
| AEAPMDMS | 0.0232 | 15 | 0.0015 |
| AEAPTMS | 0.0262 | 20 | 0.0013 |

Table 6. Smoke Intensity at 50 kW/m² External Heat Flux

| Materials (<i>Cypress</i>) | MARHE _{peak} (kW/m ²) | SEA (m ² /kg) | SI (MW/kg) |
|------------------------------|--|--------------------------|------------|
| Uncoated | 141.6 | 100.561 | 14.239 |
| SS | 114.4 | 92.139 | 10.540 |
| APTMS | 110.0 | 64.050 | 7.045 |
| AEAPMDMS | 116.1 | 70.653 | 8.202 |
| AEAPTMS | 116.7 | 120.749 | 14.091 |

과 비감쇠면적(Specific extinction are, SEA)의 곱으로 계산된 요소로서, 실물화재 시험에서 발생하는 연기의 특성을 예측할 수 있는 데이터이다. 평균열방사율(Average rate of heat emission, ARHE)은 총열방출률을 시간으로 나눈 값으로 정의되고 최대값인 MARHE는 실제 화재 상황에서 화재 발생 경향성을 보여주는 좋은 척도로 제안되고 있다.

Table 6에 나타난 연기강도(SI)는 공시편이 14.239 MW/kg으로 가장 높게 나타나 실물 화재 시험에서 연기위험성이 가장 높은 것으로 예측되며, 실리콘화합물로 처리된 시편은 공시편보다 1.0~50.5% 낮아져 연기 및 화재 위험성이 감소되는 것으로 예측된다.

비감쇠면적(Specific extinction area, SEA)은 연기발생속도(Smoke production rate, SPR)를 질량감소율(MLR)로 나눈 값으로 연기관련 지수로 많이 연구되고 있다. Table 2에 나타난 바와 같이 실리콘 화합물로 처리한 경우는 AEAPTMS로 처리한 시험편을 제외하고, 공시편보다 8.4~36.3% 감소하였다. 이것은 저발연 작용을 하는 것으로 분석된다. AEAPTMS는 중심원자 Si에 치환체인 유기물 분자가 크므로 비교적 연기가 많이 발생한 것으로 이해된다.

3.3 일산화탄소, 이산화탄소, 산소농도(Carbon monoxide, carbon dioxide and oxygen concentration)

일산화탄소(Carbon monoxide, CO)는 연소 시 화염과 목재사이에서 발생하는 휘발성물질의 불완전연소 생성물이다. 따라서 휘발성 물질의 분해속도의 한 측정법인 열방출률이 증가하는 것은 동시에 발생하는 CO가스 발생이 증가하는 것으로 설명된다⁽³⁶⁾. Table 3 및 Figure 5에 나타난 바와 같이 실리콘 화합물로 처리한 시험편의 최대일산화탄소(CO_{peak})농도는 74~86 ppm으로 공시편의 최대일산화탄소(CO_{peak})농도인 111 ppm과 비교하여 22.5~33.3% 낮게 나타

났다. 이것은 미국직업안전위생관리국(Occupational safety and health administration, OSHA)의 허용기준(Permissible exposure limits, PEL)인⁽³⁷⁾ 50 ppm보다 1.48~1.72배의 치명적인 독성을 발생하는 것으로 나타났다. 허용농도인 50 ppm이하의 CO 농도로 감소시키진 못하였지만 편백나무 자체보다 감소되었으므로 실리콘 화합물로 인하여 연소 억제성이 향상된 것이라고 판단할 수 있다.

Figure 6에 제시한 바와 같이 이산화탄소(Carbon dioxide, CO₂)농도 커브는 2개의 피크를 보인다. 첫 번째 피크는 목재의 가열로부터 착화기간 동안에 일어나며, 두 번째 피크는 시험편의 모든 표면에 열파(Thermal wave)가 시험편의 뒤쪽으로부터 반사됨으로써 시험편의 연소율이 증가하는 후면효과⁽³⁸⁾에 의하여 발생한다. 두 피크 사이의 이산화탄소(CO₂)농도는 목재의 탄화과정 동안 낮아진다. 목재가 타는 동안 가열온도가 상승되면 질량감소속도가 증가하게 됨으로써 이산화탄소(CO₂)농도도 증가한다. 이것은 셀룰로오스로 구성된 목재 조직 자체가 함유한 산소에 의하여 초기에 최대 이산화탄소(CO_{2peak})농도가 높지만 시간이 경과함에 따라 시험편의 질량이 감소함으로써 최대이산화탄소(CO_{2peak})농도가 낮아지는 것으로 판단된다.

두 번째 최대이산화탄소(CO_{2 2nd-peak})농도는 Table 3 및 Figure 6에 제시한 바와 같이 실리콘 화합물 첨가제를 처리한 시험편에 대하여 4223~4708 ppm였다. 공시편의 두 번째 최대이산화탄소(CO_{2 2nd-peak})농도인 4553 ppm과 비교하여 뚜렷한 변화는 없었다. 그러나 두 번째 최대이산화탄소(CO_{2 2nd-peak}) 도달 시간은 1.0~1.2배 지연됨으로써, 난연 효과가 나타나는 것으로 판단된다. 이것은 미국직업안전위생관리국(OSHA)의 허용기준(PEL)⁽³⁹⁾ 5000 ppm 보다 낮게 나타났다. CO₂ 자체의 유독성 보다는 호흡을 자극하여 과호흡을 일으킬 소지가 있는 것으로 예측된다. 광산안전보

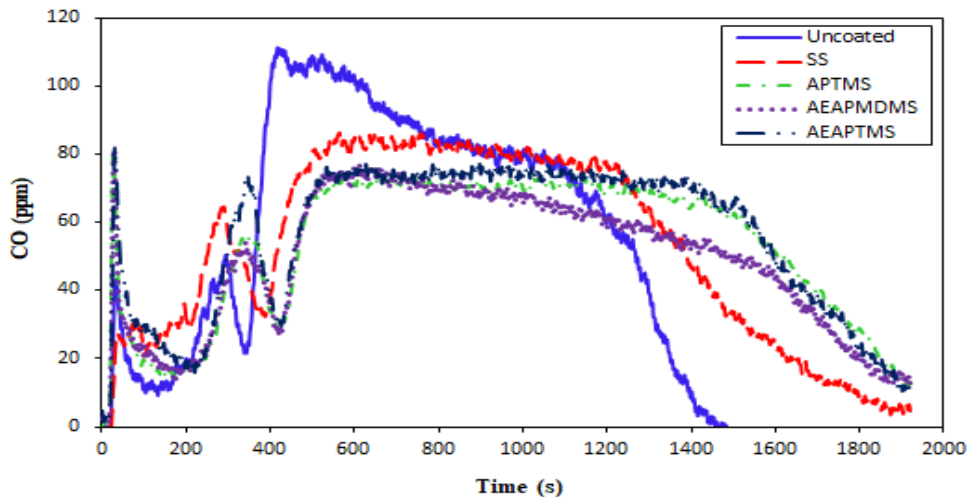


Figure 5. CO concentration (ppm) curves of cypress specimens painted with silicone sol compounds of during cone calorimeter test.

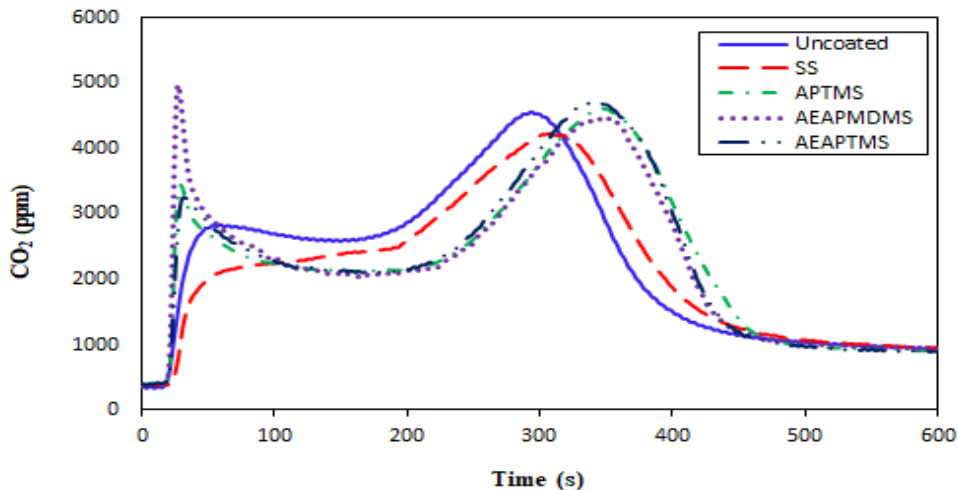


Figure 6. Emission concentration (ppm) curves of CO₂ from cypress specimens painted with silicone sol compounds of during cone calorimeter test.

건청(Mine safety and health administration, MSHA)⁽⁴⁰⁾에 의하면, 이산화탄소는 잠재적 흡입 독성 물질로서 단순한 질식을 가져다준다. Table 3에 CO/CO₂ 비를 나타내었다. 각 시험편의 특성에 따라 특별한 차별성은 없었지만 실리콘 화합물로 처리한 시험편은 공시험보다 0.016~0.020의 작은 값을 가지므로 상대적으로 독성이 낮아짐을 알 수 있다.

시험편의 최대산소결핍농도는 Table 3 및 Figure 7에 나타내었다. 여기에서 실리콘 화합물 첨가제로 처리한 목재의 최대산소결핍농도는 20.43~20.65%로 비교적 높은 수치를 나타내었다. 이것은 무처리한 시험편(20.47%)과 특별한 차별성이 없는 것으로 나타났다. 그러나 최대일산화탄소(CO_{peak})와 비교하면 산소는 실리콘 화합물로 처리 시 일산화탄소(CO) 생성량을 감소시킴으로써 일산화탄소(CO)의 독성도를 감소시키는 역할을 하는 것임을 알 수 있다. 또한, 최대산소결핍 농도가 사람에게 치명적일 수 있는 수준

인 15%⁽¹³⁾보다는 훨씬 높게 측정되었으므로 그로 인한 위험성은 매우 낮은 것으로 나타났다. 결과적으로 실리콘 화합물로 처리한 목재는 부분적으로 연소성이 억제되었다.

4. 결 론

실리콘 화합물인 SS, APTMS 졸, AEAPMDMS 졸, AEAPTMS 졸로 처리한 편백목재의 연기 및 연소가스 발생에 관한 실험을 ISO 5660-1 표준에 의해 콘칼로리미터를 이용하여 수행하였으며, 새로운 연기위험성 평가방법을 적용한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 실리콘 화합물로 표면 처리한 시험편의 두 번째 최대 산소소모율은 0.1150~0.1239 g/s 로서 공시험보다 5.9~12.6% 감소했다. 이것은 실리콘 화합물이 목재에 피막을 형성하여 산소소모율을 감소시키는 것으로 이해된다.

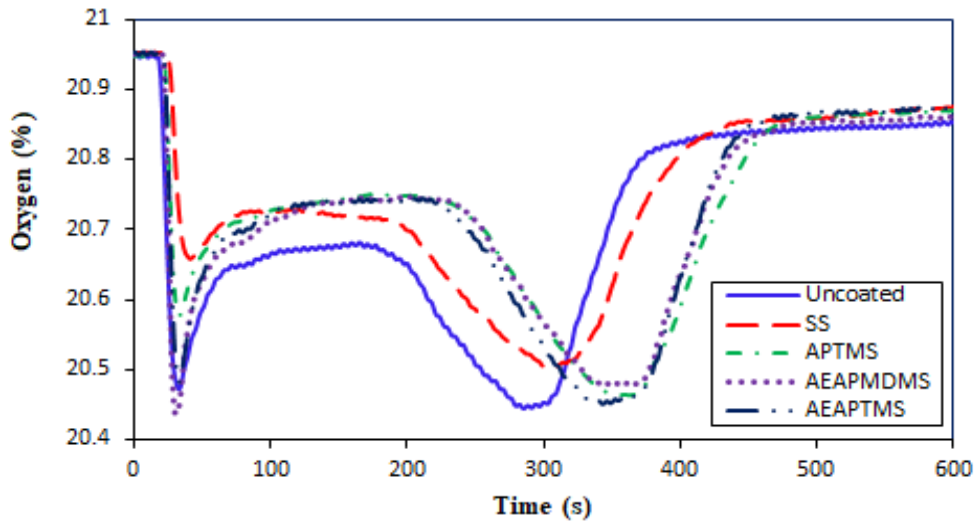


Figure 7. O₂ depletion (%) curves of cypress specimens painted with silicone sol compounds of during cone calorimeter test.

2) 실리콘 화합물의 연기성능지수(SPI)는 공시편보다 1.66~8.42배 증가하였다. 이것은 실리콘 화합물로 처리한 편백 목재의 연기안전성이 증가하는 것으로 이해된다.

3) 실리콘 화합물로 처리한 시편의 연기성장지수(SGI)는 공시편보다 11.8~88.2% 감소하였다. 이것은 실리콘 화합물로 처리한 편백목재의 연기위험성이 낮아지는 것으로 이해된다.

4) 공시편의 연기강도(SI)는 14.239 MW/kg으로 가장 높게 나타나 실물 화재 시험에서 연기위험성이 가장 높은 것으로 예측되며, 실리콘 화합물로 처리된 시편은 공시편보다 1.0~50.5% 감소되어 연기 및 화재위험성이 낮아지는 것으로 예상된다.

5) 실리콘 화합물로 처리한 시험편의 CO_{peak} 농도는 22.5~33.3% 감소되었고, 미국직업안전위생관리국(OSHA) 허용기준(PEL)인 50 ppm보다 1.48~1.72배 높은 치명적인 독성을 발생하는 것으로 측정되었다.

6) 실리콘 화합물로 처리한 시험편의 최대산소결핍농도는 20.43~20.65%으로서 비교적 높은 수치를 나타내었다. 이것은 사람에게 치명적일 수 있는 수준인 15%보다 훨씬 높게 측정되었으므로 그로 인한 위험성은 매우 낮았다.

따라서 새로운 연기위험성 평가방법을 적용한 결과 실리콘 화합물은 편백나무의 연기안전성을 증가시켰으며 화재위험성을 감소시켰다. 독성가스인 최대일산화탄소 발생에 대하여 22.5~33.3% 억제하였다. 편백목재 자체는 일산화탄소 생성 농도가 높았지만 실리콘 화합물은 일산화탄소를 감소시키는 역할을 하였다.

후 기

이 논문은 2016년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업(No. NRF-2016R1D1A3

B03933993)비로 연구하였음.

References

1. P. Zhao, C. Guo and L. Li, "Exploring the Effect of Melamine Pyrophosphate and Aluminum Hypophosphite on Flame Retardant Wood Flour/Polypropylene Composites", *Construction and Building Materials*, Vol. 170, pp. 193-199 (2018).
2. T. Harada, D. Kamikawa, A. Miyatake, K. Shindo, N. Hattori, K. Ando and M. Miyabayashi, "Two-hour Fireproof Performance of Cross Laminated Timber (CLT) Covered with Fire-retardant Impregnated Wood", *Mokuzai Gakkaishi*, Vol. 65, No. 1, pp. 46-53 (2019).
3. J. Jiang, J. Z. Li, J. Hu and D. Fan, "Effect of Nitrogen Phosphorus Flame Retardants on Thermal Degradation of Wood", *Construction and Building Materials*, Vol. 24, No. 12, pp. 2633-2637 (2010).
4. T. Jiang, X. Feng, Q. Wang, Z. Xiao, F. Wang and Y. Xie, "Fire Performance of Oak Modified with N-Methylol Resin and Methylolated Guanylurea Phosphate/Boric Acid-Based Fire Retardant", *Construction and Building Materials*, Vol. 72, pp. 1-6 (2014).
5. C. E. Hobbs, "Recent Advances in Bio-Based Flame Retardant Additives for Synthetic Polymeric Materials", *Polymers*, Vol. 11, No. 2, pp. 224-255 (2019).
6. J. W. Gilman, T. Kashiwagi, R. H. Harris, Jr., S. Lomakin, J. D. Lichtenhan, A. Bolf and P. Jones, "Char Enhancing Approaches to Flame Retarding Polymers", *Chemistry and Technology of Polymer Additives*, Blackwell Science Inc., Malden, pp. 135-150 (1999).

7. 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).
8. Y. L. Liu and C. I. Chou, "The Effect of Silicon Sources on the Mechanism of Phosphorus-Silicon Synergism of Flame Retardation of Epoxy Resins", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 90, pp. 515-522 (2005).
9. R. H. White and M. A. DiTenberger, "Wood Handbook: Wood as an Engineering Material, Ch.17: Fire safety", Forest Product Laboratory U.S.D.A., Forest Service Madison, Wisconsin, USA (1999).
10. D. A. Purser, in: P. J. DiNenno et al. (Eds.), "Toxic Assessment of Combustion Products, The SFPE Handbook of Fire Protection Engineering", Third ed., National Fire Protection Association, Quincy, MA, USA, pp. 83-171 (2002).
11. M. A. Delichatsios, "Smoke Yields from Turbulent Buoyant Jet Flames", *Fire Safety Journal*, Vol. 20, pp. 299-311 (1993).
12. 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, Switzerland (2015).
13. B. Tawiah, B. Yu, R. K. K. Yuen, Y. Hu, R. Wei, J. H. Xin and B. Fei, "Highly Efficient Flame Retardant and Smoke Suppression Mechanism of Boron Modified Graphene Oxide/Poly(Lactic acid) Nanocomposites", *Carbon*, Vol. 150, pp. 8-20 (2019).
14. L. Yan, Z. Xu and N. Deng, "Effects of Polyethylene Glycol Borate on the Flame Retardancy and Smoke Suppression Properties of Transparent Fire-Retardant Coatings applied on Wood Substrates", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 135, pp. 123-134 (2019).
15. T. Fateh, T. Rogau, J. Luche, F. Richard and F. Jabou, "Characterization of the Thermal Decomposition of Two Kinds of Plywood with a Cone Calorimeter - FTIR Apparatus", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 107, pp. 87-100 (2014).
16. A. Ernst and J. D. Zibrak, "Carbon Monoxide Poisoning", *New England Journal Medicine*, Vol. 339, pp. 1603-1608 (1998).
17. R. Von Burg, "Toxicology Update", *Journal of Applied Toxicology*, Vol. 19, No. 5, pp. 379-386. USA (1999).
18. U. C. Luft, "Aviation Physiology: the Effects of Altitude in Handbook of Physiology", American Physiology Society, Washington DC, USA, pp. 1099-1145 (1965).
19. N. Ikeda, H. Takahashi, K. Umetsu and T. Suzuki, "The Course of Respiration and Circulation in Death by Carbon Dioxide Poisoning", *Forensic Science International*, Vol. 41, No. 1-2, pp. 93-99 (1989).
20. D. A. Purser, "A Bioassay Model for Testing the Incapacitating Effects of Exposure to Combustion Product Atmospheres using Cynomolgus Monkeys", *Journal of Fire Science*, Vol. 2, No. 1, pp. 20-26 (1984).
21. V. Babrauskas, "New Technology to Reduce Fire Losses and Costs", S. J. Grayson and D. A. Smith (Eds.), Elsevier Applied Science Publisher, London, UK. (1986).
22. M. M. Hirschler, "Fire Performance of Organic Polymers, Thermal Decomposition and Chemical Composition", *ACS Symposium Series 797*, pp. 293-306 (2001).
23. Y. J. Chung and E. Jin, "Smoke Generation by Burning Test of Cypress Plates Treated with Boron Compounds", *Applied Chemistry for Engineering*, Vol. 29, No. 6, pp. 670-676 (2018).
24. K. R. Cho, C. H. Lee and S. K. Kim, "Study on the Smoke Density Characteristics of Flame Retardant Sol Manufactured by Sol-Gel Method", *Fire Science and Engineering*, Vol. 31, No. 3, pp. 11-18 (2017).
25. E. Jin and Y. J. Chung, "Heat Risk Assessment of Wood Coated with Silicone Compounds", *Fire Science and Engineering*, Vol. 33, No. 2, pp. 9-19 (2019).
26. W. T. Simpo, "Wood Handbook-Wood as an Engineering Material, Chapter 12", Forest Product Laboratory U.S.D.A., Forest Service Madison, Wisconsin, USA (1987).
27. 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 Ethylenevinylacetate Copolymer/Microencapsulated Ammonium Polyphosphate/Polyamide-6 Blends", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 3, pp. 3754-3761 (2011).
28. 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).
29. V. Babrauskas, "The SFPE Handbook of Fire Protection Engineering", Fourth Ed., National Fire Protection Association, Massachusetts, USA (2008).
30. T. Balakrishnan, G. Bhagannaryana and K. Ramamurthi, "Growth, Structural, Optical, Thermal and Mechanical Properties of Ammonium Pentaborate Single Crystal", *Spectrochimica Acta Part A*, Vol. 71, No. 2, pp. 578-583 (2008).
31. O. Grexa, E. Horvathova, O. Besinova and P. Lehocky, "Flame Retardant treated Plywood", *Polymer Degradation*

- Stability, Vol. 64, No. 3, pp. 529-533 (1999).
32. Q. Wang, J. Li and J. E. Winady, "Chemical Mechanism of Fire Retardance of Boric Acid on Wood", *Wood Science and Technology*, Vol. 38, pp. 375-389 (2004).
 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 Journal*, Vol. 44, No. 8, pp. 1053-1069 (2009).
 34. C. Jiao, X. Chen and J. Zhang, "Synergistic Effects of Fe₂O₃ with Layered Double Hydroxides in EVA/LDH Composites", *Polymer Engineering and Sciences*, Vol. 27, No. 5, pp. 465-479 (2009).
 35. L. Liu, J. Hu, J. Zhuo, C. Jiao, X. Chen and S. Li, "Synergistic Flame Retardant Effects between Hollow Glass Microspheres and Magnesium Hydroxide in Ethylene-Vinyl Acetate Composites", *Polymer Degradation Stability*, Vol. 104, pp. 87-94 (2014).
 36. A. P. Mourituz, Z. Mathys and A. G. Gibson, "Heat Release of Polymer Composites in Fire", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 37, No. 7, pp. 1040-1054 (2005).
 37. OSHA, "Carbon monoxide", OSHA fact sheet, United States National Institute for Occupational Safety and Health, September 14, USA (2009).
 38. M. J. Spearpoint and G. J. Quintiere, "Predicting the Burning of Wood Using an Integral Model", *Combustion and Flame*, Vol. 123, No. 3, pp. 308-325 (2000).
 39. OSHA, "Carbon Dioxide", Toxicological Review of Selected Chemicals, Final Rule on Air Comments project, OSHA's Comments, January 19, USA (1989).
 40. MSHA, "Carbon Monoxide", MSHA's Occupational Illness and Injury Prevention Program Topic, U.S. Department of Labor, USA (2015).