PALONESTOAINEET PUUN SUOJAAMISESSA JA NIIDEN TOIMINTAMEKNISMIT SEKÄ YLEISIMMÄT ONGELMAT

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

Kemiantekniikan kandidaatintyö

2026

Emmi Möller

Tarkastaja: Yliopisto-opettaja Maaret Paakkunainen

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan–Lahden teknillinen yliopisto LUT

LUTin insinööritieteiden tiedekunta

Kemiantekniikka

Emmi Möller

Palonestoaineet puun suojaamisessa ja niiden toimintamekanismit sekä yleisimmät ongelmat

Kemiantekniikan kandidaatintyö

2026

39 sivua, 9 kuvaa, 1 taulukko ja 0 liitettä

Tarkastaja: Yliopisto-opettaja Maaret Paakkunainen

Avainsanat: palonestoaineet, fosforipohjaiset palonestoaineet, halogenoidut palonestoaineet

Tässä kandityössä perehdytään puun palamiseen ilman palonestoaineita ja niiden kanssa. Lisäksi tarkastellaan erityisesti fosforipohjaisia palonestoaineita, ja niiden ongelmia verrataan halogenoitujen palonestoaineiden ongelmiin. Tämä kandidaatintyö on kirjallisuuskatsaus, jonka tavoitteena oli perehtyä fosforipohjaisiin palonestoaineisiin puun suojaamisessa ja löytää perusteita sille miksi ne voisivat korvata halogenoidut palonestoaineet.

Puu on suosittu materiaali rakentamisessa, mutta sen palaminen voi aiheuttaa suuria haittoja ihmisille ja ympäristölle. Puun palamiseen vaikuttaa sen rakenne, ominaisuudet ja ympäristö. Puun palaessa sen eri osat hajoavat ja palotuotteita syntyy. Palonestoaineet toimivat eri mekanismeilla. Näitä mekanismeja yhdistämällä voidaan luoda yhteisvaikutus, joka tehostaa palonestokykyä. Palonestoaineiden tarkoitus on estää tulipalon syttyminen tai hidastaa palamista. Halogenoitujen palonestoaineiden haittavaikutuksia on tutkittu jo pitkään ja niille on etsitty sopivia korvaajia. Yksi potentiaalisin korvaaja voisi olla fosforipohjaiset palonestoaineet. Halogenoitujen palonestoaineiden suurin ongelma on niiden taipumus lisätä savun tuottoa ja siten vapauttaa myrkyllisiä kaasuja. Fosforipohjaisten palonestoaineiden haitat liittyvät enemmänkin niiden käytettävyyteen, kuten helppoon haihtuvuuteen ja heikkoon lämmönkestävyyteen. Lisäksi fosforipohjaisista palonestoaineista etenkin organofosforiset palonestoaineet voivat olla myrkyllisiä. Vaikka fosforipohjaisten palonestoaineiden kirjoitetaan voivan korvata halogenoidut palonestoaineet, niissä on kuitenkin huomioimisen arvoisia ongelmia, jotka tulisi ottaa tarkasteluun.

ABSTRACT

Lappeenranta–Lahti University of Technology LUT

LUT School of Engineering Science

Chemical Engineering

Emmi Möller

Flame retardants in wood protection and their work mechanisms and drawbacks

Bachelor's thesis

2026

39 pages, 9 figures, 1 table and 0 appendices

Examiners: University Lecturer Maaret Paakkunainen

Keywords: flame retardants, phosphorus-based flame retardants, halogenated flame retardants

This bachelor's thesis examines the combustion of wood both without and with flame retardants. In addition, it focuses specifically on phosphorus-based flame retardants and their drawbacks, which are compared to the problems associated with halogenated flame retardants. This thesis is a literature review aimed at exploring phosphorus-based flame retardants used in wood protection and identifying reasons why they could potentially replace halogenated flame retardants.

Wood is a popular material, but its combustion can cause significant harm to both humans and the environment. Wood combustion is influenced by its structure, properties, and the surrounding conditions. As wood burns, its components decompose and combustion products are formed. Flame retardants operate through several mechanisms, and combining these mechanisms can create a synergistic effect that enhances fire protection. The purpose of flame retardants is to prevent ignition or slow down combustion. The adverse effects of halogenated flame retardants have been studied for a long time, and suitable alternatives have been sought. One of the most promising alternatives could be phosphorus-based flame retardants. The major drawback of halogenated flame retardants is their tendency to increase smoke production and thereby release toxic gases. The disadvantages of phosphorus-based flame retardants are more related to their usability, such as their volatility and limited thermal stability. In addition, phosphorus-based flame retardants, especially organophosphorus compounds, can be toxic. Although phosphorus-based flame retardants are often described as potential replacements for halogenated flame retardants, they still present noteworthy issues that should be carefully considered.

LYHENNELUETTELO

APP	ammoniumpolyfosfaatti (ammonium polyphosphate)
BFR	bromattu palonestoaine (brominated flame retardant)
CFR	kloorattu palonestoaine (chlorinated flame retardant)
IMO	Kansainvälinen merenkulkujärjestö (International Maritime Organization)
OPFR	organofosforinen palonestoaine (organophosphorus flame retardant)
PAH	polyaromaattinen hiilivety (polycyclic aromatic hydrocarbon)
PFR	fosforipohjainen palonestoaine (phosphorus-based flame retardant)
RP	punainen fosfori (red phosphorus)

Sisällysluettelo

Tiivistelmä

Abstract

Lyhenneluettelo

Ilmoitukset

1 Johdanto 8
2 Puun koostumus ja palaminen 9
2.1 Puun koostumus 9
2.2 Puun palaminen ja sen kemiallinen tausta 11
2.3 Puun palamisreaktion haitat 13
3 Palonestoaineet ja puun palaminen niiden kanssa 14
3.1 Palonestoaineet 14
3.1.1 Puun käsittely palonestoaineilla 16
3.1.2 Palonestoaineilla käsitellyn puun kierrättäminen 16
3.1.3 Puun palaminen palonestoaineiden kanssa 17
4 Fosforipohjaiset palonestoaineet 19
4.1 Fosforipohjaiset palonestoaineet yleisesti 19
4.2 Fosforipohjaisten palonestoaineiden vaikutukset puun palamiseen 21
4.3 Fosforin yhteisvaikutus palonestoaineiden kanssa 22
4.3.1 Fosfori-typpi-palonestoaineet 23
4.3.2 Fosfori-boori-palonestoaineet 23
4.3.3 Fosfori-pii-palonestoaineet 24
4.3.4 Fosfori-bromi-palonestoaineet 25
5 Halogenoidut palonestoaineet 26
5.1 Halogenoidut palonestoaineet yleisesti 26
5.2 Halogenoitujen palonestoaineiden vaikutukset puun palamiseen 26
6 Fosforipohjaisten ja halogenoitujen palonestoaineiden haittoja 27
6.1 Fosforipohjaiset ja halogenoidut palonestoaineet 27
6.1.1 Käyttöä haittaavat ongelmat 27
6.1.2 Haitat ihmisille ja ympäristölle 28

7 Yhteenveto ja johtopäätökset 31
Lähteet 33

ILMOITUKSET

Turnitin

Tämän opinnäytetyön alkuperäisyys on tarkistettu Turnitin – samankaltaisuuden tarkastuspalvelun avulla.

Tekoäly

Tämän opinnäytetyön kirjoittaja Emmi Möller on käyttänyt seuraavia tekoälytyökaluja opinnäytetyön tekemisessä:

1. Microsoft Copilot
    a. Työkalun käytön tarkoitus: tekstin kääntäminen
    b. Selvitys työkalun käytöstä: käytettiin englanninkielisten lähteiden kääntämisessä suomeksi

Vastuu

Kirjoittaja, Emmi Möller, ottaa täyden vastuun tämän opinnäytetyön sisällöstä ja on tarkistanut ja muokannut mahdollisen tekoälytyökalujen käytön myötä syntyneen sisällön.

1 Johdanto

Puun käyttöä raaka-aineena rajoittaa sen helppo syttyvyys (Jiang et al. 2010). Tämä johtaa usein ei haluttuihin tulipaloihin ja niistä johtuviin harmeihin. Lisäksi tulipalossa syntyvä savu aiheuttaa turvallisuusriskejä monesta näkökulmasta. (Lowden & Hull 2013) Resurssi- ja ympäristöongelmien muuttuessa vakaviksi materiaalien kehittäminen on yksi suurimmista globaaleista haasteista. Valittaessa kestävää, uusiutuvaa, taloudellisesti kilpailukykyistä ja merkittävän osan ihmisten tarvitsemista resursseista tarjoavaa materiaalia, puu on eturintamassa. (Jiang et al. 2015) Materiaalina puu on helposti työstettävää, kestävää ja uusiutuvaa, joten sen käyttöä rakennusmateriaalina on suosittu jo vuosituhansien ajan (Lowden & Hull 2013). Puumateriaalin paloestokyvyn parantamisesta on tullut tärkeämpää ja siihen kiinnitetään enemmän huomiota kuin koskaan aiemmin (Park et al. 2024).

Palonestoaineet vaikuttavat eri mekanismeilla, jotka voivat muuttaa puun hajoamista, estää liekin kemiallisia reaktioita tai heikentää palamiseen tarvittavia olosuhteita (Lowden & Hull 2013). Vaikka palonestoaineilla pyritään palavien materiaalien turvallisuuden lisäämiseen, niiden palamisessa voi syntyä myös paljon ihmisille ja luonnolle haitallisia kaasuja. Etenkin bromia, klooria, fosforia, booria, typpeä tai näiden yhdistelmiä sisältävät aineet on tunnistettu tehokkaiksi palonestoaineiksi. (Park et al. 2024) Huoli ympäristönsuojelemisesta on lisääntynyt, joten kloori- ja bromipitoisiin halogenoituihin yhdisteisiin perustuvien tehokkaiden palonestoaineiden käyttöä on rajoitettu voimakkaasti puuteollisuudessa (Jiang et al. 2015). Etenkin bromatuille palonestoaineille (BFR) mahdollinen korvaaja on fosforipohjaiset palonestoaineet (PFR) (van der Veen & de Boer 2012).

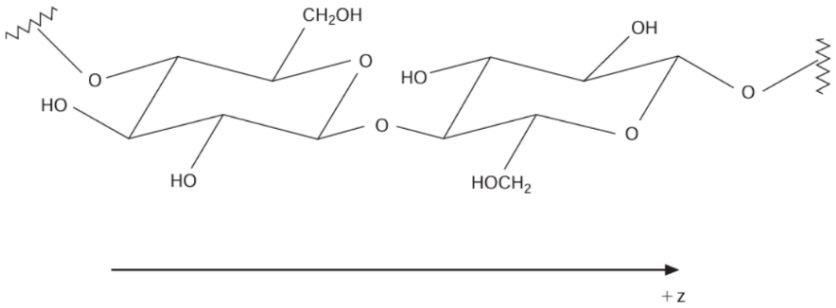
Tässä työssä tarkastellaan aiempien tutkimustulosten perusteella palonestoaineiden toimintamekanismeja ja niiden yhteisvaikutuksia. Sekä etenkin fosforipohjaisten palonestoaineiden toimintaa sekä fosforipohjaisten ja halogenoitujen palonestoaineiden aiheuttamia ongelmia. Työn tavoitteena on tutkia, voivatko fosforipohjaiset palonestoaineet korvata halogenoidut sekä pohtia fosforipohjaisten palonestoaineiden etuja ja haittoja. Kandidaatintyön oleellisimmat tutkimuskysymykset ovat: Miten puu palaa palonestoaineiden kanssa ja ilman, miksi fosforipohjaiset palonestoaineet voisivat korvata halogenoidut palonestoaineet ja mitä haittoja fosforipohjaisista palonestoaineista voi olla?

2 Puun koostumus ja palaminen

Tässä luvussa käsitellään yleisesti puunpalamisen taustaa ilman palonestoaineita. Luvussa käydään läpi puun osat ja niiden osuus palamisreaktiossa sekä puun palamisprosessin eri vaiheet.

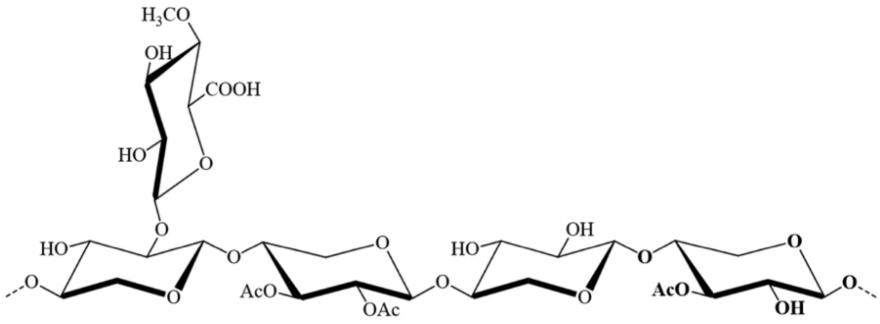
2.1 Puun koostumus

Puu koostuu selluloosasta, hemiselluloosasta, ligniinistä, uuteaineista ja eritteistä (Mensah et al. 2023). Uuteaineita ovat esimerkiksi lignaanit, flavonoidit ja tanniinit (Lepetit N'Guessan et al. 2023). Eritteet voivat olla nestemäisiä kuten lateksi ja mahla tai kiinteitä ja puolikiinteitä kuten pihka ja kumit (Lago et al. 2016). Puun tarkka koostumus on lajikohtaista. Kuitenkin noin 60 % puusta on selluloosaa eli noin 10000 beetasidoksisen glukoosimonomeerin sarja. Kuvassa 1 esitetty selluloosan toistuva rakenneyksikkö. Hemiselluloosa puolestaan muodostaa noin 15–25 % puusta ja on viisi- ja kuusihiilisten sokerien seos, jossa on noin 100 sokeriyksikköä polymeeriä kohden. Kuvassa 2 on esitetty lehtipuiden yleisin helmiselluloosarakenne ja kuvassa 3 havupuiden yleisin hemiselluloosarakenne. Toiset 15–25 % puusta on ligniiniä, joka on pääasiassa sinapyylialkoholista, koniferyylialkoholista ja kumaryylialkoholista muodostuva polymeeri. Näitä ligniinityyppejä yhdistää yhteinen aromaattinen rakenne, joka on samalla puun ainoa aromaattinen rakenne. Kuvassa 4 on esitetty ligniinin kolme päärakenneosaa. Puun koostumuksesta pieni osa on muita aineita kuten piitä, kalsiumia, karbonaattia ja natriumia. (Avery et al. 2023)

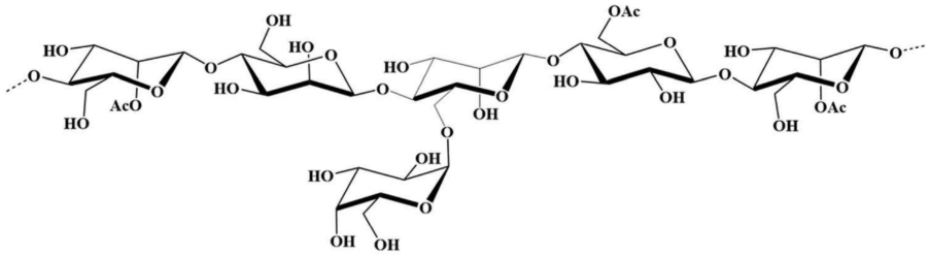


Kuva 1. Selluloosan toistuva rakenneyksikkö. (O'Sullivan 1997)

Selluloosa on luontaisessa tilassaan lineaarinen polymeeri, jolla on todella korkea polymeroitumisaste noin 8000–15000 välillä (Roffael 2016).

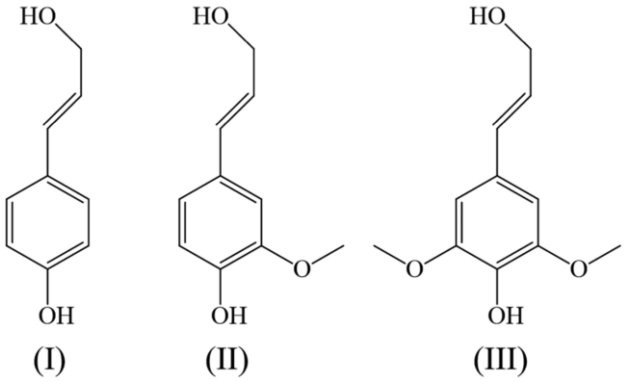


Kuva 2. Lehtipuiden yleisin hemiselluloosa rakenne O-asetyloitu 4-O-metyyliglukuronoksylani. (Yaich et al. 2017)



Kuva 3. Havupuiden yleisin hemiselluloosa rakenne O-asetyloitu galaktoglukomannaani. (Yaich et al. 2017)

Hemiselluloosat ovat lyhytketjuisia haarautuneita polymeerejä ja niiden polymeroitumisaste on välillä 150–250 (Roffael 2016).



Kuva 4. Ligniinin rakenteen perusosat. Osat ovat nimeltään p-kumaryylialkoholi (I), koniferyylialkoholi (II) ja sinapyylialkoholi (III). (Yaich et al. 2017)

Ligniini on ristiinlinkittynyt polymeeri, jonka makromolekyylirakenne on monimutkainen ja epäsäännöllinen. Se sisältää aromaattisia ja alifaattisia osia, jotka koostuvat pääosin kolmesta kuvassa 4 esitetystä monomeerista. (Yaich et al. 2017)

2.2 Puun palaminen ja sen kemiallinen tausta

Puuta lämmittäessä siinä tapahtuu lämpöhajoaminen ja palaminen, joka synnyttää kaasuja, höyryjä, hiiltä ja tervaa. Hajoamisprosessi täytyy tuntea tarkasti, jotta voidaan ymmärtää ja tarvittaessa vaikuttaa puun palokäyttäytymiseen. (Lowden & Hull 2013) Puun palaessa ilman palonestoaineita, enemmän happea ja polttoainetta kuluu palolle nopeammin. Tämän seurauksena myös epätäydellisen palamisen tuotteita syntyy nopeammin. Epätäydellisen palamisen tuotteita ovat esimerkiksi polyaromaattiset hiilivedyt eli PAH-yhdisteet. (Osimitz et al. 2022)

Puun palamisprosessi koostuu erilaisista vaiheista, joihin kuuluvat pyrolyysi, lämpöoksidatiivinen hajoaminen, syttyminen, lämmönvapautuminen ja sammuminen (Demirbas & Arin 2002). Lämpöoksidatiivisella hajoamisella tarkoitetaan eksotermista reaktiota, jossa ensin selluloosa, hemiselluloosa ja ligniini hajoavat, ja sitä seuraa hiilen hapettuminen. Puun

syttymiseen ja palamiseen vaikuttavat monet puun omat ominaisuudet kuten sen huokoisuus, tiheys ja laji. Myös muut palamisen ulkopuoliset parametrit vaikuttavat merkittävästi, kuten lämmölle altistumisaika ja kosteuspitoisuus. (Mensah et al. 2023)

On tutkittu, että puuhun imeytynyt vesi alkaa haihtua ennen 100 °C lämpötilaa, jonka jälkeen 180 °C ja 300 °C välillä tapahtuu lämpöhajoamisprosessi, ja lopulta yksittäisten aineiden lämpöhajoaminen. Noin 180–350 °C lämpötilassa hemiselluloosa hajoaa, kun taas selluloosa vaati korkeamman noin 275–350 °C lämpötilan. (Mensah et al. 2023) Ligniini puolestaan tarvitsee hajotakseen noin 250–500 °C lämpötilan. Sen lämpöstabiiliuden uskotaan johtuvan vahvasti ristisilloitetusta rakenteesta ja suuresta moolimassasta. (Lowden & Hull 2013) Puun koostumuksessa olevat pienet määrät muita aineita voivat vaikuttaa sen pyrolyysiin katalyyttisillä ominaisuuksillaan tai lämmönsiirtoa muuttamalla (Avery et al. 2023).

Pyrolyysiprosessissa polymeeri hajoaa pienemmiksi molekyyleiksi, jotta palaminen on mahdollista. Nämä molekyylit voivat esiintyä myös kaasufaasissa ympäristön olosuhteissa. Palamisen täytyy tuottaa riittävästi lämpöä, jotta reaktio voi ylläpitää itseään ja jatkaa haihtuvien aineiden tuottoa. (Bartlett et al. 2019) Prosessi voi tapahtua hapen kanssa tai ilman (Pereira et al. 2022). Olosuhteiden mukaan pyrolyysiprosessi voidaan jakaa alaluokkiin nopea pyrolyysi, välitön pyrolyysi (flash-pyrolyysi) ja perinteinen pyrolyysi (hiillytys) (Demirbas & Arin 2002).

Tutkimukset näyttävät suurimman osan puun pyrolyysistä alkavan yleensä noin 225 °C ja päättyvän alle 500 °C lämpötilassa, vaikka puun hiiltynyt pinta voi olla jopa 800 °C lämmin (Lowden & Hull 2013). Puun pyrolyysituotteet voivat olla peräisin puun omien komponenttien hajoamistuotteista tai näiden tuotteiden välisistä reaktioista (Avery et al. 2023). Selluloosan hajoamisessa hiilirenkaan sidos katkeaa ja polymeeriketju sitoutuu uudelleen sekä tuottaa pyrolyysiin lopputuotteet (Mensah et al. 2023; Kuritani et al. 2020). Ristisilloitusreaktioiden seurauksen selluloosa kuivuu (Lowden & Hull 2013). Tuotteena saadut pyrolysaatit ovat anhydrosokeri levoglukosaania, haihtuvia kaasuja ja hiilipitoisia jäännöksiä (Mensah et al. 2023; Kuritani et al. 2020). Noin 500 °C lämpötilassa, selluloosan hajoamisesta syntynyt levoglukosaani aloittaa aromaattistenrakenteiden tuottamisen ja syntyy grafiittisia hiilirakenteita (Lowden & Hull 2013). Lopputuotteena syntyvät kaasut voivat olla kondensoituvia kuten terva ja pyroligniinihappo sekä kondensoitumattomia kuten hiilimonoksidi, metaani ja vety (Pereira et al. 2022). Lopputuotteena puun pyrolyysissä syntyvät kaasumaiset tuotteet voivat olla joko helposti kiinteästä jäännöksestä karkaavia tai eivät. Melkein kaikki

selluloosasta ja ligniinistä pyrolyysin aikaisemmissa vaiheissa hajoavat, karkaavat tuotteet, sisältävät enemmän happea, vetyä tai molempia, verrattuna alkuperäisiin polymeeriketjuihin. Haihtumaton aines vuorostaan rikastuu hiilestä. Monimutkaisten kaasumaisten tuotteiden, jotka eivät karkaa helposti kiinteästä jäännöksestä, pyrolyysi jatkuu eksotermisesti. Tämän seurauksena syntyy enemmän hiilipitoista jäännöstä ja muodostuu sekundäärinen hiilikerros. Hiilen muodostuminen vaikuttaa puun hajoamiseen hidastamalla sitä. Se ei lisää materiaalin lujuutta, mutta toimii lämmöneristeenä alla olevan puun ja pyrolyysirintaman välillä. Tällöin lämpöteho pienenee ja muodostuu muuri ilmasta tulevalle hapelle ja vapautuville, haihtuville yhdisteille. (Lowden & Hull 2013)

2.3 Puun palamisreaktion haitat

Tulipaloissa ihmisille suurimman riskin aiheuttavat siitä syntyvät haitalliset kaasut, jotka aiheuttavat tukehtumisriskin, eivätkä niinkään itse liekit. Kansainvälisen merenkulkujärjestön (IMO) laatiman listan mukaan kahdeksan ihmisille myrkyllisintä, hengenvaaran aiheuttavaa kaasua, joita palaminen voi tuottaa ovat hiilimonoksidi, typpimonoksidi, typpioksidi, rikkioksidi, vetykloridi, vetysyanidi, vetyfluoridi ja vetybromidi. (Park et al. 2024) Sen lisäksi, että tulipalo voi aiheuttaa liekkeihin liittyviä vammoja ja savu vakavia terveyshaittoja, myrkylliset kaasut voivat aiheuttaa ihmisissä tajunnan menetyksen ja sitä kautta tuhota täysin mahdollisuudet tulipalolta pakenemiseen. Myös suurin osa tulipalon aiheuttamista ympäristöhaitoista johtuu palon aikana syntyneistä myrkkykaasuista. (Kiliaris & Papaspyrides 2014)

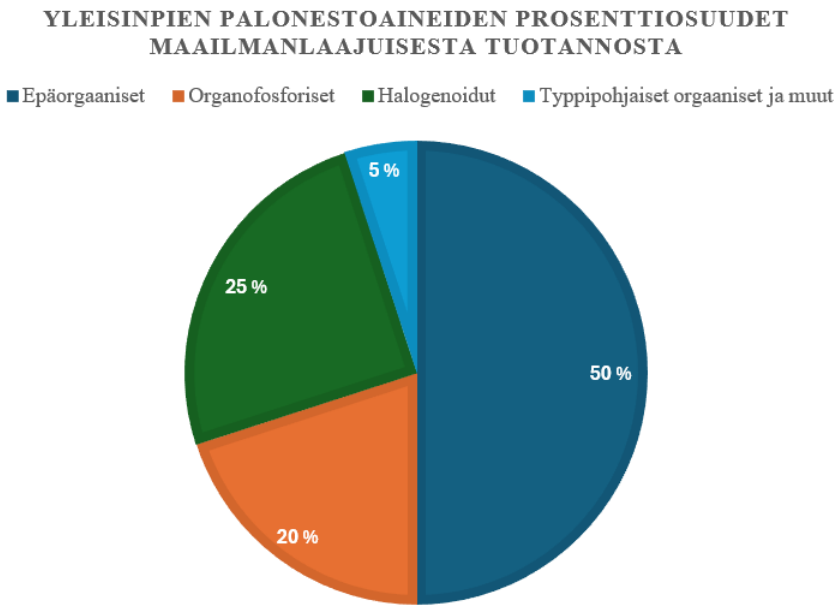
3 Palonestoaineet ja puun palaminen niiden kanssa

Luvussa kerrotaan yleistietoa palonestoaineista ja puun käsittelystä palonestoaineilla. Lisäksi tarkastellaan, miten puun palaminen eroaa palonestoaineiden kanssa sen palamisesta ilman niitä. Palonestoaineet toimivat usein samoilla mekanismeilla, joten luvussa esitetään myös yleisiä palonestoaineiden toimintamekanismeja.

3.1 Palonestoaineet

Palonestoaineet ovat erilaisia aineita, joita voidaan lisätä syttyviin materiaaleihin estämään tulipalon syttymistä tai hidastamaan palon leviämistä. Palonestoaineiden käytön tavoitteena on saada ihmisille lisäaikaa paeta tulipaloa. Palonestoaine-termillä viitataan aineen ominaisuuteen eikä niinkään kemikaaliryhmään. (Chemical Safety Facts 2026) Palonestoaineisiin lukeutuu laaja joukko kemikaaleja, mutta yleensä ne ovat bromi-, kloori- tai fosforipohjaisia. Niitä käytetään laajalti eri tuotteissa palamisen estoon. Jotkut palonestoaineista voidaan sitoa materiaaliin kovalenttisesti, mutta yleisimmin ne toimivat lisäaineina. (Papachlimitzou et al. 2012)

Palonestoaineet voidaan jakaa neljään pääryhmään niiden maailmanlaajuisen tuotantomäärän mukaan. Kuvassa 5 näiden ryhmien prosentuaaliset osuudet ovat esitettynä piirakkakuvaajan muodossa.



Kuva 5. Yleisimpien neljän palonestoaineryhmän prosenttiosuudet maailmanlaajuisesta tuotannosta esitettynä piirakkakuvaajana.

Epäorgaaniset palonestoaineet kattavat noin 50 % maailman tuotannosta. Organofosforiset palonestoaineet puolestaan kattavat noin 20 % maailmanlaajuisesta tuotannosta. Halogenoidut palonestoaineet kattavat noin 25 % maailmassa tuotetuista palonestoaineista. Typpipohjaiset orgaaniset palonestoaineet ja muut kattavat loput noin 5 %. (Zaikov & Lomakin 2002)

Uusia palonestoaineita kehitetään koko ajan ja esimerkiksi nanokomposiittipinnoitteilla voi olla lupaava tulevaisuus puun suojaamisessa tulipaloilta. Näiden lisäksi on tutkittu myös muita mahdollisuuksia, esimerkiksi epäorgaania mineraaleja kuten serikriittiä, ja metallifolioita yhdessä lämmössä laajenevien tuotteiden kanssa. (Lowden & Hull 2013) Erityistä huomiota ovat saaneet myös biomassapohjaiset palonestoaineet, jotka tulevat todennäköisesti yleistymään tulevaisuudessa. Tämä johtuu esimerkiksi niiden myrkyttömyydestä ja hyvistä kierrätysmahdollisuuksista. (Liang et al. 2023)

3.1.1 Puun käsittely palonestoaineilla

Puu voidaan käsitellä palonestoaineilla joko pinnoittamalla puun pinta tai kyllästämällä puu. Puun kyllästämiseen käytetään yleisimmin vakuumipainetekniikkaa, mutta muitakin tekniikoita on, ja niitä pyritään kehittämään. Tavoitteena puun kyllästämisessä on puunsolujen seinämien peittäminen palonestoaineella. Vakuumin tehtävänä on poistaa ilma puun solun onteloista, jotta ne voidaan täyttää palonestoaineella, pakottamalla se syvälle puuhun korkealla paineella. Tämä prosessi toistetaan niin usein, kunnes saadaan haluttu palonsuojaustaso ja palonestoaine halutun syvälle puuhun. (Lowden & Hull 2013) Toinen esimerkki puun kyllästämistekniikasta on paineeton kuuma-kylmä-upotusmenetelmä, jossa kylmä eli huoneenlämpöinen, esimerkiksi vaneri upotetaan kuumaan noin 60–80 °C palonestoaineeseen. Kyllästäminen voidaan suorittaa myös niin päin, että kuuma vaneri upotetaan huoneenlämpöiseen palonestoaineeseen. (Depczynska & Burawska 2025) Jos taas puu pinnoitetaan palonestoaineella, se tehdään usein sivelemällä, suihkuttamalla tai upottamalla puu palonestoaineeseen (Lowden & Hull 2013).

3.1.2 Palonestoaineilla käsitellyn puun kierrättäminen

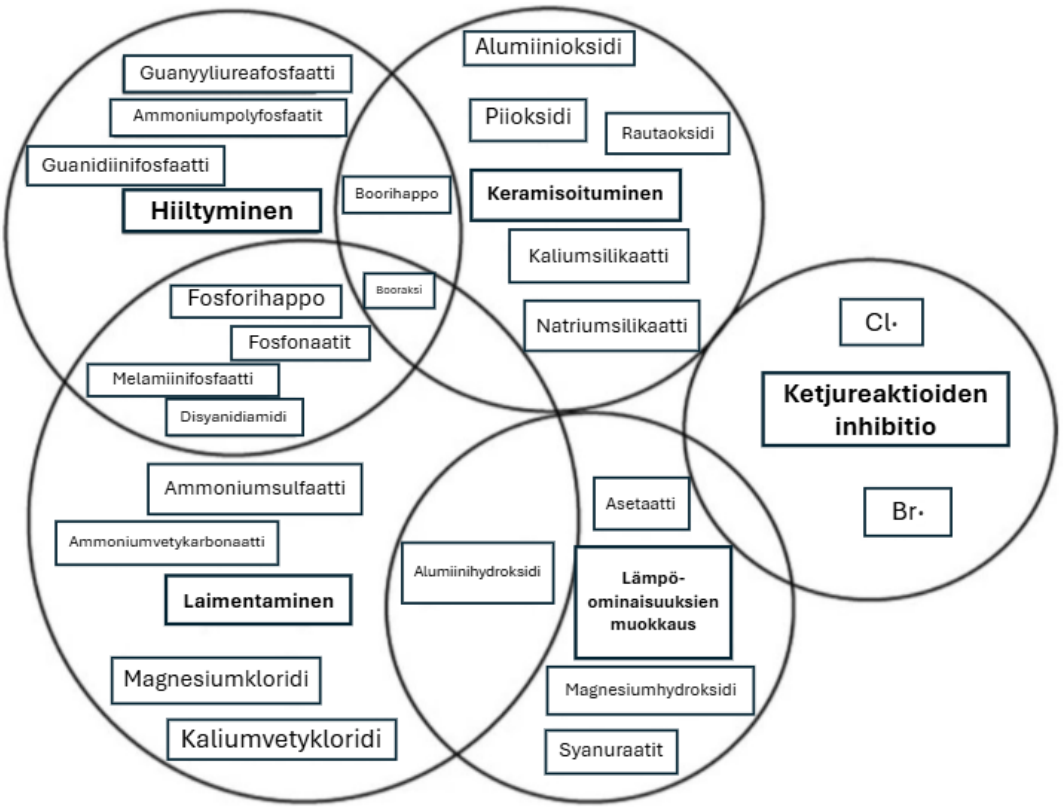
Suurin osa puujätteestä on vaikeasti kierrätettävää lisäaineiden kuten palonestoaineiden takia. Puutuotteista on poistettava pinnoitteet tai siihen imeytyneet aineet, kuten palonestoaineet, jotta kierrätys on mahdollista. Halogenoiduilla palonestoaineilla käsiteltyä puuta ei voida kierrättää, koska palonestoaineen erottaminen puusta on vaikeaa ja ne saastuttavat raaka-ainevirtoja. Halogeenittomia palonestoaineita voidaan puolestaan kierrättää. Halogeenittomien palonestoaineiden kierrätys voidaan jakaa mekaaniseen ja kemialliseen kierrätykseen. Mekaanisessa kierrätyksessä materiaali käsitellään fysikaalisesti muuttamatta sen kemiallista rakennetta, kun taas kemiallisessa kierrätyksessä palonestoaine hajotetaan, niin että sen monomeerit, raaka-aineet ja toiminnalliset komponentit voidaan palauttaa. Kemiallinen kierrätys on kuitenkin vielä tällä hetkellä kehitysvaiheessa laboratorioissa ja pilottihankkeissa. Halogeenittomien palonestoaineiden kierrättämisessä on ongelmana niiden aiheuttama sivutuotteiden ja sekundääristen epäpuhtauksien muodostuminen sekä kierrätyksen huono tehokkuus. (Heo et al. 2026)

3.1.3 Puun palaminen palonestoaineiden kanssa

Palonestoaineista vapautuvat kaasut voivat joko laimentaa puun tuottamia palavia kaasuja ja siten estää syttyvän seoksen muodostumisen, tai estää liekeissä tapahtuvia kemiallisia reaktioita, jolloin palaminen on epätäydellistä ja palamista ylläpitävä lämmönmäärä vähenee (Lowden & Hull 2013). Palonestoaineiden käyttö muuttaa etenkin puun pyrolyysiä. Käytettäessä palonestoaineita, pyrolyysireaktiossa voi muodostua enemmän hiiltä ja happea verrattuna palamisreaktioon, jossa palonestoaineita ei ole mukana. Palonestoaineet voivat vaikuttaa pyrolyysireaktioon myös lämpöä alentavasti ja vähentämällä syttyvän kaasun syntymistä. (Yunchu et al. 2000)

Puun palaessa syntyy pääosin hiilidioksidia, hiilimonoksidia ja vettä. Muidenkin aineiden vapautuminen on kuitenkin mahdollista. Esimerkiksi, jos reaktiossa esiintyy heteroelementtejä kuten typpeä tai halogeeneja, vetysyanidin ja vetyhalidien vapautuminen on mahdollista. Näiden kaltaisia halogeeneja tai muita inhibiittoreita sisältävien palonestoaineiden käyttö voi lisätä myös savun ja muiden myrkyllisten aineiden tuottoa. Täytyy kuitenkin ottaa huomioon, että palonestoaineet hidastavat palamisnopeutta ja siten myös mahdollisesti vähentävät savun ja vaarallisten kaasujen tuottoa. Palonestoaineisiin on mahdollista lisätä myös savuntorjunta-aineita, savun tuotannon vähentämiseksi. Niitä ovat esimerkiksi sinkkiboraatti sekä molybdeeni- ja tinayhdisteet. (Lowden & Hull 2013) Savuntorjunta-aineet voivat toimia esimerkiksi tukemalla palonestoaineen savun hillitsemisominaisuuksia kuten hiilen muodostamista (Yan et al. 2019).

Kuvassa 6 on esitetty Venn-diagrammi, jossa on esimerkkejä palonestoaineista, jotka toimivat eri mekanismeilla.



Kuva 6. Venn-diagrammi, jossa on esimerkkejä eri mekanismeilla toimivista palonestoaineista. Muokattu (Lowden & Hull 2013)

Kuvassa 6 on annettu erilaisia esimerkki palonestoaineita ja ne on jaoteltu eri toimintamekanismien mukaan ympyröihin. Diagrammissa esitetyt mekanismit ovat hiiltyminen, keramisoituminen, laimentaminen, lämpöominaisuuksien muokkaus ja ketjureaktioiden inhibitio. Kuvasta nähdään, että esimerkiksi fosforihappo on sekä hiiltyminen että laimentaminen ympyrän sisällä. Tämä tarkoittaa sitä, että se voi toimia molemmilla mekanismeilla. Samalla periaatteella booraksi, joka on hiiltyminen, keramisoituminen ja laimentaminen ympyröiden sisällä, voi toimia kaikilla kolmella mekanismilla.

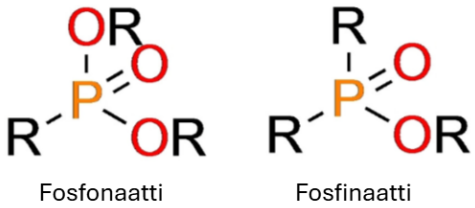
4 Fosforipohjaiset palonestoaineet

Tämän luvun tarkoitus on kertoa fosforipohjaisista palonestoaineista ja niiden vaikutuksista puun palamiseen. Lisäksi kerrotaan esimerkkejä fosforipohjaisista palonestoaineista. Luvussa kerrotaan myös fosforin yhteisvaikutuksesta muiden aineiden kanssa.

4.1 Fosforipohjaiset palonestoaineet yleisesti

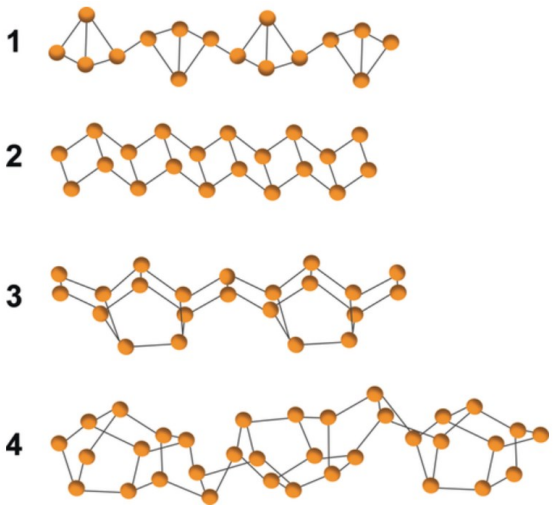
Fosforipohjaisia palonestoaineita on paljon ja ne on mahdollista jakaa pääryhmittäin epäorgaanisiin, orgaanisiin ja halogeeniä sisältäviin. Epäorgaanisiin palonestoaineisiin kuuluvat esimerkiksi ammoniumpolyfosfaatti (APP) ja punainen fosfori (RP). Orgaanisia fosforipohjaisia palonestoaineita puolestaan ovat esimerkiksi organofosforiset esterit, fosfonaatit ja fosfoniitit. (van der Veen & de Boer 2012; Zaikov & Lomakin 2002) Erityisesti polymeereille hyvän palosuojan antavia fosforipohjaisia palonestoaineita on paljon erilaisia. Tämä johtuu fosforin useiden hapetustilojen olemassaolosta, joita ovat 0, +3 ja +5. Lisäksi fosforilla on monia mahdollisia rakenteista, jotka voivat kiinnittyä atomiin viidellä kemiallisella sidoksella. (Lowden & Hull 2013)

Yleisiä fosforipohjaisia palonestoaineita ovat punainen fosfori, fosfonaatit ja fosfinaatit. Kuvassa 7 on esitetty fosfonaatin ja fosfinaatin rakenteet. Kuvassa 8 on esitetty punaisen fosforin neljä mahdollista kemiallista rakennetta.



Kuva 7. Fosfonaatin kemiallinen rakenne ja fosfinaatin kemiallinen rakenne. Muokattu (Lamberink-Ilupeju et al. 2024)

Kuvassa 7 näkyvät yleisimpiin fosforipohjaisiin palonestoaineisiin kuuluvien fosfonaatti- ja fosifinaattiyhdisteiden kemialliset rakenteet. Fosfonaatissa fosforiatomi on sitoutunut kaksoissidoksella yhteen happiatomiin ja sen lisäksi sillä on kaksi happisiltaa sekä mahdollisesti hiiliketju. Fosfinaatissa puolestaan on muuten sama rakenne mutta ainoastaan yksi happisilta.



Kuva 8. Punaisen fosforin neljä mahdollista rakennetta. Rakenne 1 on kaksoiskolmio P_4, rakenne 2 siksak-tikas P_4, rakenne 3 P_8P_2 ja rakenne 4 $P_{10}P_2$. (Zhang et al. 2019)

Punaiselle fosforille on olemassa neljä mahdollista muotoa, jotka on esitetty kuvassa 8. Sille ei ole tiedossa yhtä ainoaa rakennetta sen amorfisen luonteen takia. (Zhang et al. 2019) Punaisen fosforin lisäksi fosforipohjaisista palonestoaineista vähiten ongelmalliseksi on todettu ammoniumpolyfosfaatti (van der Veen & de Boer 2012).

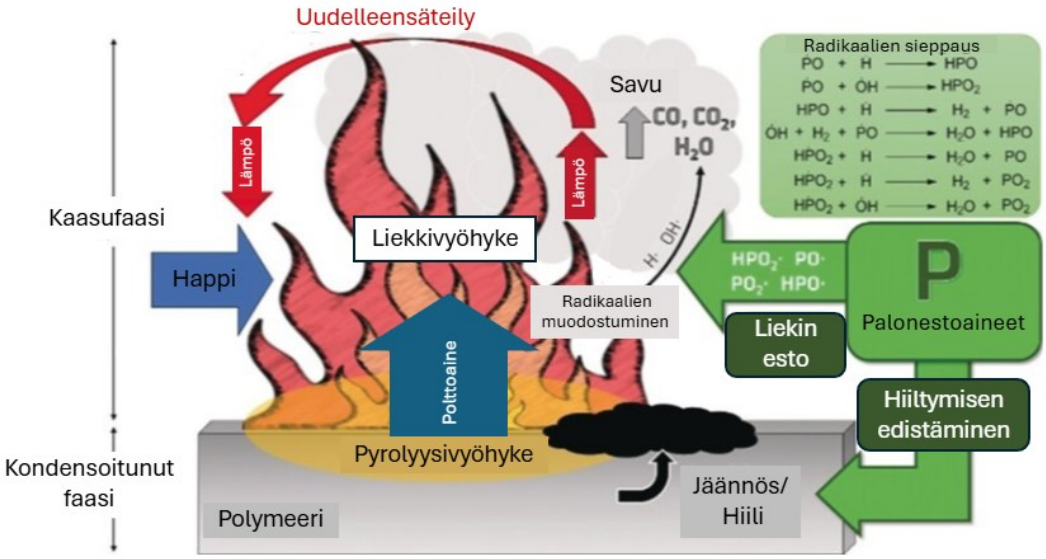
Organofosforiset palonestoaineet (OPFR) koostuvat pääosin fosfaattiestereistä ja voivat sisältää bromia tai klooria (Zaikov & Lomakin 2002). Joidenkin organofosforisten palonestoaineiden uskotaan olevan tarpeeksi stabiileja voidakseen toimia liekehtivissä olosuhteissa fysikaalisen kaasufaasimekanismin kautta ja luoda liekin ympärille suojan, joka estää hapen pääsyn siihen. Organofosforisia palonestoaineita ei usein käytetä puun suojaamisessa. Yksi syy tähän on se, että osan niistä tunnetaan olevan helposti höyrystyviä. (Lowden & Hull 2013)

4.2 Fosforipohjaisten palonestoaineiden vaikutukset puun palamiseen

Palonestoaineilla käsitellyn puun tutkimuksissa on todettu suurimman osan puun suojaamisessa käytetyistä palonestoaineista sisältävän fosforiyhdisteitä (Stevens et al. 2006). Fosforipohjaiset palonestoaineet ovat myös yksiä parhaista puun suojauksessa käytettävistä palonestoaineista. Fosforia sisältävistä palonestoaineista tehokkaita tekee niiden kyky muuttaa puun lämpöhajoamisprosessia. Fosforiyhdisteet tekevät sen alentamalla puun hajoamislämpötilaa ja muodostamalla fosforihappoja, jotka tiivistyessään muodostavat pyrofosfaattia ja vettä. Vapautuva vesi laimentaa hapokasta kaasufaasia. Fosforihappo ja pyrofosfaatti edistävät puussa olevien terminaalisten alkoholien kuivumista, selluloosa silloittuu ja hiilipitoisten jäännösten syntyminen edistyy. Hiiltyneistä jäännöksistä muodostuu lämpöä eristävä kerros ja diffuusioeste hapelle sekä haihtumiselle alttiille palaville komponenteille. Fosforiyhdisteiden uskotaan myös estävän palavien komponenttien muodostumista. Kondensoitumisen kanssa yhtä aikaa tapahtuva fosforihapon vapautuminen jäähdyttää puuta ja laimentaa haihtuvia pyrolyysikaasuja. (Stevens et al. 2006; Lowden & Hull 2013)

Puun suojaamisessa käytetään usein fosforia sen epäorgaanisessa muodossa, joka estää enemmänkin hiilen muodostumista eikä niinkään palamista kaasufaasissa (Lowden & Hull 2013). Yleisimpiä ja vanhimpia puunsuojauksessa käytettyjä fosforipohjaisia palonestoaineita ovat fosforihappo ja mono- sekä diammonium(poly)sulfaattisuolat. Muita yleisesti käytettyjä orgaanisia yhdisteitä sisältäviä palonestoaineita ovat puolestaan typen fosfaattisuolat kuten guanyyliurea, urea, guanidiini ja melamiini. (Stevens et al. 2006)

Kuvassa 9 on esitetty fosforipohjaisten palonestoaineiden rooli palamisreaktiossa.



Kuva 9. Fosforipohjaisten palonestoaineiden vaikutus polymeerisen materiaalin palamiseen. Muokattu (Velencoso et al. 2018)

Kuvasta 9 nähdään polymeerin palamisprosessi ja sen eri osat sekä fosforipohjaisten palonestoaineiden vaikutukset tähän prosessiin. Näkyvillä on myös palonestoaineiden vaikutus radikaaliensieppaukseen ja liekin inhibitioon. Sama prosessi pätee myös puun palamiseen fosforipohjaisten palonestoaineiden kanssa.

Radikaaliensieppaus ja liekin inhibitio voi tapahtua, jos palamisessa muodostuu vety- ja hydroksidiradikaaleja, jotka edistävät palamisreaktiota eksotermisen reaktion kautta. Fosforipohjaiset palonestoaineet muodostavat hajotessaan fosforiradikaaleja, jotka sitovat palossa syntyneitä hydroksidiradikaaleja. Näiden liekkiä ylläpitävien hydroksyyliradikaalien poistuessa, palaminen hidastuu tai loppuu kokonaan. (Velencoso et al. 2018)

4.3 Fosforin yhteisvaikutus palonestoaineiden kanssa

Palonestoaineet toimivat eri mekanismeilla, kuten kaasufaasin inhibitio, hiilen muodostaminen ja lämmön imeytyminen. Eri aineiden yhdistäminen voi saada palossa aikaan reaktion, jonka seurauksena syntyy voimakkaampi suojakerros, joka voi eristää lämpöä, estää hapen pääsyn liekkeihin sekä hidastaa palamista, ja siten parantaa yhdistelmän palonestokykyä. Aineet voivat reagoida keskenään tai esimerkiksi polymeerin hajoamistuotteiden kanssa.

Yksi palonestoaine voi myös katalysoida toisen toimintaa tehostaen sen suojaamisomisnaisuuksia. Aineiden yhdistäminen voi myös parantaa palonestoaineen dispergoitumista eli palonestoaine kykenee vaikuttamaan tasaisemmin. Yhteisvaikutuksen ymmärtäminen ja yhdessä toimivien yhdistelmien löytäminen, sekä niiden toimintamekanismien selvittäminen tehostaa palonestoaineiden kehittämistä. (Murad et al. 2025)

Fosfori voi vaikutta yhdessä esimerkiksi halogeenien, typen ja boorin kanssa. Yleisesti käytettyjä yhteisvaikutuksella toimivia palonestoaineita, joissa on mukana fosfori ovat tri(2-kloroetyyli)fosfaatti, tri(2,3-diklooripropyyli)fosfaatti, tri(2-bromipropyyli)fosfaatti, tri(bromiklooripropyyli)fosfaatti sekä halogenoidut polyfosfaattiesterit. Lisäksi on löydetty lupaavia vaihtoehtoja fosfaattimelamiinisuoloista, jotka sisältävät bromia, fosforia ja typpeä. (Yin et al. 2025)

4.3.1 Fosfori-typpi-palonestoaineet

Fosfori ja typpi komponentteja käytetään yleisesti yhdessä, kun suojataan puuta palamiselta. Näiden yhdistelmää suositaan, koska niiden välisen yhteisvaikutuksen on osoitettu parantavan kummankin komponentin palonestokykyä merkittävästi. Typen lisääminen fosforipohjaiseen palonestoaineeseen saa aikaan yhteisvaikutuksen, jossa lämpötilan noustessa ammoniakkia vapautuu endotermisesti. Tämän seurauksena liekin polttoaine laimentuu kaasufaasissa, viivästyttäen syttymistä. Myös liekin leviämisnopeus hidastuu ja palonestoainetta voidaan tarvita pienempi määrä. (Lowden & Hull 2013) Esimerkkejä fosfori-typpi-palonestoaineista, joita käytetään puun suojaamisessa ovat ammoniumpolyfosfaatti, guanyyliureafosfaatti, sekä fytiinihapon ja typpiyhdisteiden synteettiset tuotteet ja niiden johdannaiset (Yuan et al. 2026). Lisäksi fosfori-typpi-rikki-palonestoaineilla voi olla paljon potentiaalia tulevaisuuden kannalta. Syy tähän on niiden erinomainen kyky muodostaa palolta suojaavia hiilikerroksia. (Liang et al. 2023)

4.3.2 Fosfori-boori-palonestoaineet

Fosfori voi toimia myös boorin kanssa yhteisvaikutuksessa muodostaen borofosfaattilasia. Boorin sisällyttäminen fosforijäännökseen stabiloimistarkoituksessa nostaa hiilen lämpöstabiiliutta yli 600 °C lämpötilassa. Tämä yhteisvaikutus on tärkeää korkean suorituskyvyn

saavuttamisen kannalta. Yhteisvaikutuksessa saadaan rakenteellisesti eheä hiilikerros, joka säilyy tulikuormituksen ajan. Lämpötilan, hapettumisen ja hydrolyysin kannalta pelkkiä fosfaatti- tai booriverkostoja stabiilimpi, on ristisilloitetussa verkossa muodostuva fosfori-happi-boori-sidos. Myös fosforin ja typen yhteisvaikutusta hyödynnetään booratuissa palonestoaineissa. (Wang & Shi 2026) Booriyhdisteiden heikkoutena on niiden taipumus kerätä kosteutta ja siten vaikuttaa puun kykyyn säilyttää muotonsa ja mittansa. Booriyhdisteet voivat myös mahdollista aiheuttaa haittoja ihmisille ja ympäristölle. (Wang et al. 2018) Tietyt boraatit voivat olla esimerkiksi haitallisia lisääntymisterveydelle (Wang & Shi 2026).

4.3.3 Fosfori-pii-palonestoaineet

Fosfori voi toimia palonestoaineena yhdessä piin kanssa tai piin ja typen kanssa (Yu et al. 2023). Fosfori- ja piipohjaisten palonestoaineiden yhteisvaikutukset ovat lupaavia niiden tehokkuuden ja ympäristöystävällisyyden ansiosta (Murad et al. 2025). Pii-fosfori-palonestoaineiden monista hyödyistä huolimatta ne eivät ole yleisesti teollisuuskäytössä, niiden hankalan valmistusprosessin ja korkeiden kustannusten takia (Yu et al. 2023). Pii nähdään kuitenkin mahdollisena boorin korvaajana, boorin myrkyllisten ominaisuuksien takia (Lowden & Hull 2013). Myös fosfori-typpi-pii-yhteisvaikutus on mahdollinen (Yu et al. 2023). Niiden palonestovaikutus on toimiva, koska fosfori, typpi ja pii voivat vaikuttaa yhdessä sekä kondensoituneessa faasissa että kaasufaasissa (Chen et al. 2022).

Piiyhdisteitä käytetään puun pinnoittamisessa. Ne muodostavat puulle tasaisen ja suhteellisen kovan pinnoitteen, joka suojaa tulelta, kuumuudelta, hankaukselta ja lahoamiselta. Lämmön ja hapen vaikutuksen alaisena muodostuu epäorgaanista piioksidia. Piioksidi kerros suojaa puuta lämpösäteilyltä hidastaen pyrolyysituotteiden syntymistä. Siten pyrolyysituotteet eivät pääse ruokkimaan palamisreaktiota. Silikonit ovat piipohjaisia yhdisteitä. (Lowden & Hull 2013) Yksi yleinen silikonipohjainen pinnoite on silikonihartsi. Silikonihartsin etuja muihin pinnoitteisiin verrattuna ovat sen loistava säänkestävyys ja liuottimenkestävyys. Sen rakenteessa oleva jäykkä bentseenirengas tekee merkittävän sterisen esteen, ja vesimolekyylit eivät pääse tunkeutumaan hartsirakenteeseen. Lisäksi silikoni ja sen johdannaiset kykenevät hajoamaan ja samalla muodostamaan stabiileita palonestokyvyn tuottavia hiilijäämiä. Ongelmana silikonihartsissa on kuitenkin sen epävarmat mekaaniset ominaisuudet ja heikko tarttuvuus. (Chen et al. 2022) Puun pinnalle voidaan levittää silikonipohjainen kerros, muita

piiyhdisteitä sisältäviä kerroksia sekä piioksidin ja fosforihappoliuoksen yhteisvaikutuksella luotu kerros. Tällöin saadaan aikaan pinnoite, joka suojaa puuta palamiselta ja vähentää palamisesta aiheutuvan savun muodostumista. (Lowden & Hull 2013)

4.3.4 Fosfori-bromi-palonestoaineet

Fosforin ja bromin yhdistäminen voi tarjota merkittävän potentiaalin, jos ne yhdistetään samaan reaktiiviseen molekyyliin. Yhdistämisellä voidaan saavuttaa huomattavasti tehokkaampi ja toisiaan täydentävä palonestovaikutus kaasufaasissa. Verrattuna perinteisiin palonestoaineisiin, joissa bromi on additiivisena, sisällyttämällä bromia reaktiiviseen rakenteeseen voidaan pienentää sen migraatiota ja ympäristöhaittoja. Tämä parantaa mahdollisuutta saada tasapainoinen palonestoaine niin palonestotehon kuin ympäristön kestävyyden kannalta. Additiiviset bromatut ja fosforipohjaiset palonestoaineet ovat suosittuja ainakin polymeerien käsittelyssä, niiden hyvän palonestotehon ja matalien kustannusten takia. (Qin et al. 2025) Näiden yhteisvaikutus näkyy myös korkean lämpötilan kestävyydessä. Bromia ja fosforia sisältävät näytteet ovat todistetusti säilyttäneet palonestotehonsa paremmin verrattuna bromin tai fosforin käyttöön yksin. (Nakanishi et al. 1991)

5 Halogenoidut palonestoaineet

Luvussa kerrotaan halogenoiduista palonestoaineista ja kuinka ne vaikuttavat puun palamiseen.

5.1 Halogenoidut palonestoaineet yleisesti

Yleisimpiä halogenoituja palonestoaineita ovat bromatut palonestoaineet (BFR) ja klooratut palonestoaineet (CFR), joista etenkin bromattujen on havaittu aiheuttavan merkittävän riskin ympäristölle ja ihmisille (Chemical Safety Facts 2026; Lowden & Hull 2013). Myös fluoratut ja jodia sisältävät palonestoaineet ovat halogenoituja (Kiliaris & Papaspyrides 2014). Bromattujen ja kloorattujen palonestoaineiden käyttö maailmanlaajuisesti on lisääntynyt palosuojauksen säädösten määrän kasvaessa. Esimerkiksi vuosien 2001 ja 2008 välillä BFR:ien maailmanlaajuinen tuotanto kaksinkertaistui noin 200 000 tonnista 410 000 tonniin vuodessa. Vastaavasti CFR:ien tuotanto kasvoi vuosien 2005 ja 2008 välillä noin 82 000 tonnista 190 000 tonniin. Bromatut ja klooratut palonestoaineet ovat edullisia ja siten halvin tapa täyttää paloturvallisuusvaatimukset. (Shaw et al. 2010)

5.2 Halogenoitujen palonestoaineiden vaikutukset puun palamiseen

Bromattuja palonestoaineita on monenlaisia, mutta niiden palonestomekanismi on yleensä pohjimmiltaan sama kaikilla yhdisteillä. Niiden tehokkuudessa on huomattu kuitenkin eroja. Yleensä alifaattiset bromiyhdisteet ovat helpommin hajoavia ja tehokkaampia matalissa lämpötiloissa, mutta aromaattisia palonestoaineita vähemmän lämpöä kestäviä. (Zaikov & Lomakin 2002) Halogenoidut palonestoaineet toimivat kemiallisesti häiritsemällä palamisessa kaasufaasissa tapahtuvaa radikaaliketjureaktiota. Palonestoaineesta vapautuva halogeeni poistaa muodostuvat korkeaenergiset OH- ja H-radikaalit. (Zaikov & Lomakin 2002) Bromatut ja klooratut palonestoaineet toimivat vapauttamalla kaasumaisia vetyhalideja ilmaan, eristämällä hapen ja reagoimalla aktiivisten vapaiden OH- ja H-radikaalien kanssa (Liang et al. 2023). Halogenoitujen palonestoaineiden läsnäolo muuttaa polymeerin fysikaalisia ominaisuuksia (Zaikov & Lomakin 2002).

6 Fosforipohjaisten ja halogenoitujen palonestoaineiden haittoja

Fosforipohjaiset palonestoaineet voidaan nähdä parempana vaihtoehtona muihin, etenkin halogenoituihin, palonestoaineisiin aineisiin verrattuna. Niidenkään käyttö ei ole kuitenkaan täysin ongelmatonta. Luvussa vertaillaan fosforipohjaisten ja halogenoitujen palonestoaineiden ongelmia ja pyritään havainnoimaan, ovatko fosforipohjaisten palonestoaineiden haitat pienempiä kuin halogenoitujen.

6.1 Fosforipohjaiset ja halogenoidut palonestoaineet

Jo pitkään on vertailtu halogenoituja ja halogeenittomia palonestoaineita (Gopal & Sudarshan 2024). Fosforia sisältävät palonestoaineet ovat yksi yleisimmistä ja mahdollisesti nopeitten kasvava palonestoaineryhmä. Tämä johtuu etenkin niiden monipuolisuudesta ja halogenoitujen palonestoaineiden käytön haitoista. Fosforipohjaisia palonestoaineita on paljon erilaisia, joten niillä on monipuoliset käyttömahdollisuudet. (Kiliaris & Papaspyrides 2014) Verrattuna halogenoituihin palonestoaineisiin, kuten bromattuihin, palamiskaasut eivät saastu syövyttävillä kaasuilla, kun käytetään fosforipohjaisia palonestoaineita. Fosforipohjaisten palonestoaineiden on uskottu voivan korvata bromatut palonestoaineet. On kuitenkin oltava tarkkana minkä fosforipohjaisen palonestoaineen valitsee, jotta ei päädy ratkaisuun, joka on pysyvämpi, biokertyvämpiä tai myrkyllisempiä ihmisille ja ympäristölle. (van der Veen & de Boer 2012)

6.1.1 Käyttöä haittaavat ongelmat

Fosforipohjaisten palonestoaineiden heikkouksia ovat ainakin niiden heikko lämmönkestävyys, korkea haihtuvuus, huono yhteensopivuus joidenkin materiaalien kanssa ja pisaroiden muodostuminen palon aikana (Oceanchem Group Limited 2024). Fosforisuolat lisäävät tehokkaasti puun palonestokykyä lyhyellä aikavälillä, mutta niiden luonnollisen veteen liukenemisominaisuuden takia ne huuhtoutuvat helposti etenkin ulkotiloissa. Tämän seurauksena palonestokyky heikkenee ajan kuluessa ja materiaali vaatii uudelleenkäsittelyjä. Tämä ongelma voidaan minimoida edistämällä veden hylkimiskykyä muilla aineilla. Puun

hydrofobisuutta pyritään lisäämään esimerkiksi käyttämällä alkyyli- tai fenyyliryhmiä lisäaineena. (Stevens et al. 2006) Vedelle alttiuden vuoksi fosforipohjaisia palonestoaineita käytetään myös usein pelkästään sisätiloissa käytettävien puutuotteiden kuten huonekalujen suojaamisessa (Chia-Feng et al. 2022). Eräs vakava ongelma joissain fosforipohjaisissa palonestoaineissa kuten monoammoniumfosfaatissa, on sen aiheuttama puumateriaalin heikentyminen. Ongelma ilmenee etenkin vanerisissa kattolaudoituksissa, kun kattomateriaali altistuu korkealle lämpötilalle auringonvaikutuksesta. (Lowden & Hull 2013) Punaisen fosforin suurin ongelma on sen punainen väri, joka voi aiheuttaa materiaalissa optista epäyhtenäisyyttä eli se voi muuttaa materiaalin ulkonäköä voimakkaasti (Kiliaris & Papaspyrides 2014). Epäorgaanisia fosforipohjaisia palonestoaineita puolestaan vaaditaan toisinaan suuria määriä riittävän paloneston saavuttamiseksi, mikä heikentää niiden toimintakykyä ja lisää kustannuksia (Fan et al. 2023).

Bromattujen palonestoaineiden myrkyllisyys on johtanut niiden kireämpään säännöstelyyn ja käytön rajoittamiseen. Joidenkin bromattujen palonestoaineiden markkinoilta poistamisen takia on syntynyt suuri tarve luoda uusia palonestoaineita. Tämä on välttämätöntä, jotta tarvittava palonsuojaustaso voidaan säilyttää. (Papachlimitzou et al. 2012)

6.1.2 Haitat ihmisille ja ympäristölle

Monilla yleisesti käytetyillä palonestoaineilla, mukaan lukien fosforipohjaiset, on useita ympäristön kannalta haitallisia ominaisuuksia (Zaikov & Lomakin 2002). Halogenoidut palonestoaineet ovat olleet pitkän aikaa käytössä niiden savun ja liekkien tukahdutuskyvyn takia. Ne voivat kuitenkin aiheuttaa merkittäviä ympäristö- ja terveyshaittoja. (Gopal & Sudarshan 2024)

Fosforipohjaisten palonestoaineiden vaikutukset ihmisiin ja ympäristöön vaihtelevat fosforia sisältävän yhdisteen mukaan. Esimerkiksi fosforipohjaiset palonestoaineet, joihin on lisätty klooria ovat karsinogeenisiä. (van der Veen & de Boer 2012) Punaisella fosforilla on taipumus reagoida sen huonon lämpöstabiiliuden seurauksena, veden ja kosteuden kanssa. Tämä johtaa ihmisille ja ympäristölle myrkyllisen fosfiinin vapautumiseen. (Kiliaris & Papaspyrides 2014) Organofosforiset palonestoaineet (OPFR) ovat herättäneet huolta niiden mahdollisesta myrkyllisyydestä eläimille, ihmisille ja ympäristölle. OPFR aineita on löydetty laajalti ympäristöstä esimerkiksi ilmasta, pölystä, vedestä, sedimenteistä ja maaperästä.

Niiden käytön huonekaluissa ja tekstiileissä sekä elektroniikassa takia niitä on löydetty myös sisätiloista kuten toimistoista ja kaupoista. Organofosforisten palonestoaineiden konsentraatiot ja koostumukset eroavat merkittävästi eri paikoissa. OPFR pitoisuudet voivat vaihdella paikan mukaan nanogrammoista litrassa milligrammoihin litrassa. Niitä on havaittu myös useissa vesistöissä kuten joissa, pohjavesissä, merivesissä ja sadevesissä. Organofosforisten palonestoaineiden biologisista haitoista on vain rajallisesti tietoa. OPFR:t aiheuttavat kuitenkin tiedetysti terveyshaittoja nisäkässoluille monin eri tavoin. Niille voi altistua pääosin hengitysteiden kautta, mutta lisäksi ne voivat imeytyä ruuan mukana, tai vesinisäkkäisiin kidusten kautta. Ne ovat myös merkittävä ympäristöpäästöjen lähde. (Du et al. 2019; Wei et al. 2015)

Halogenoidut palonestoaineet lisäävät savun tuottoa ja siten myrkkykaasuja vapautuu enemmän. Vastaavasti halogeenittomat palonestoaineet voivat vähentää savunmuodostumista. (Gopal & Sudarshan 2024) Useat palonestoon käytetyt kemikaalit on tunnistettu maailmanlaajuisiksi saasteiksi. Syynä tähän on niiden haitalliset terveysvaikutukset ihmisille ja eläimille. Niiden on todettu aiheuttavan esimerkiksi syöpää ja hormonitoiminnan häiriöitä. Niillä on huomattu myös olevan heikentäviä vaikutuksia sikiöiden sekä lasten kehityksessä. Joidenkin tällaisten myrkyllisten palonestoaineiden käyttö on myös kielletty kokonaan. Nämä vaarallisimmat palonestoaineet ovat yleensä halogenoituja. (Shaw et al. 2010)

Taulukossa 1 on esitetty bromattujen ja kloorattujen palonestoaineiden vertailu fosforipohjaisten palonestoaineiden kanssa. Taulukossa yhdisteet on eritelty halogenoituihin ja halogeenittomiin palonestoaineisiin. Vertailun kohteena on yhdisteiden reaktiomekanismit, hyödyt ja haitat.

Taulukko 1. Halogenoitujen ja fosforipohjaisten palonestoaineiden vertailu

Kategoria	Halogeeni	Halogeeniton
Yhdiste	Bromattu, kloorattu	Fosforipohjainen
Reaktiomekanismi	Vapauttaa kaasumaisia vetyhalideja ilmaan, eristää hapen ja reagoi aktiivisten vapaiden OH• ja H• radikaalien kanssa (Liang et al. 2023)	Aktiiviset fosforia sisältävät radikaalit, kuten PO• ja PO_2• toimivat kaasufaasissa reagoiden vapaiden OH• radikaalien kanssa (Liang et al. 2023)
Hyödyt	Edullinen, korkea palonkestokyky ja laaja sovellettavuus (Liang et al. 2023)	Korkea hyötysuhde, stabiilimpi valon vaikutuksenalaisena ja estää uudelleensyttymistä (Liang et al. 2023)
Haitat	Tuottaa palaessaan suuria määriä savua sekä myrkyllisiä ja syövyttäviä kaasuja (Liang et al. 2023)	Korkea haihtuvuus, huono lämmön kestävyys ja huono yhteensopivuus (Liang et al. 2023)

Taulukko 1 tiivistää halogenoitujen ja fosforipohjaisten palonestoaineiden keskeisimmät erot. Vaikka halogenoidut palonestoaineet ovatkin tehokkaita palon hidastamisessa, etenkin niiden aiheuttamat terveys haitat ovat suuret. Fosforipohjaisten palonestoaineiden haitat liittyvät enemmän niiden kestävyyteen, mikä luo esimerkiksi tarpeen lisätä palonestoainetta ajan kuluessa.

7 Yhteenveto ja johtopäätökset

Puu on suosittu rakennusmateriaali sen kestävyyden, työstettävyyden ja uusiutuvuuden ansiosta. Materiaalina se on kuitenkin helposti syttyvää ja voi siten aiheuttaa monia vaaroja. Puun syttyvyyteen vaikuttavat monet asiat kuten sen omat ja ulkoiset ominaisuudet, mutta myös sen käsittely tai käsittelemättömyys. Puun palaminen on monimutkainen prosessi, jossa puun eri osat hajoavat ja lopputuotteita syntyy. Lopputuotteet ovat usein terveydelle haitallisia kaasuja. Ne voivat yleensä aiheuttaa ihmisille suuremmat haitat kuin tulipalossa leviävät liekit.

Palonestoaineilla on useita eri toimintamekanismeja, mutta yleisimmät palonestoaineet toimivat pitkälti samoilla mekanismeilla esimerkiksi hiiltymisellä, laimentamisella tai ketjureaktion inhibitiolla. Palonestoaineita on paljon, mutta kaikki eivät ole yhtä turvallisia kuin toiset. Jotkut palonestoaineet ovat tehokkaampia estämään liekkien leviämisen, mutta tuottavat samalla suuremman määrä myrkyllisiä kaasuja. Toiset palonestoaineet taas hidastavat liekkejä, mutta lisäksi ne tuottavat vähemmän tai laimentavat myrkyllisiä kaasuja.

Fosforipohjaisilla palonestoaineilla on todettu olevan mahdollisuus korvata halogenoidut palonestoaineet. Koska ne ovat olleet pitkään käytössä, niitä on myös tutkittu paljon ja niiden toimintamekanismit ovat tuttuja. Fosforipohjaiset palonestoaineet ovat etenkin monipuolisia ja lisäksi ne estävät tehokkaasti materiaalin uudelleensyttymisen. Fosforipohjaisten palonestoaineiden käyttö ei kuitenkaan ole täysi ongelmatonta ja myrkytöntä. Fosforipohjaisten palonestoaineiden suurimmat ongelmat ovat niiden käytön haasteissa. Niiden teho voi heikentyä esimerkiksi veden, valon tai ajan vaikutuksesta, mikä luo tarpeen lisätä palonestoainetta, ja siten tuottaa suuremmat kustannukset. Fosforipohjaisten palonestoaineiden toiminnan tehoa voidaan lisätä esimerkiksi lisäaineilla, jotka parantavat niiden vedensietokykyä. Fosfori voi myös toimia yhteisvaikutuksessa jonkun muun aineen kanssa luoden toimivamman palonestoaineen kuin mitä se voisi yksin olla. Fosforipohjaisilla palonestoaineilla voi olla myös haittoja ihmisille ja ympäristölle. Etenkin organofosforiset palonestoaineet ovat melkein yhtä haitallisia ihmisille ja ympäristölle kuin halogenoidut. Halogenoitujen palonestoaineiden terveys- ja ympäristövaaroja on tutkittu paljon. Tämän seurauksena halogenoitujen palonestoaineiden käyttöä on rajoitettu tai jopa kielletty, ja on syntynyt tarve kehittää uusia turvallisempia palonestoaineita. Halogenoidut palonestoaineet voivat olla merkittävä vaara

ympäristölle ja ihmisille. Niiden käyttöä kuitenkin suositaan edullisten kustannusten ja tehokkuuden ansiosta.

Palonestoaineella käsitellyn puun kierrättäminen on haastavaa. Sen kierrättäminen vaatii palonestoa varten lisätyn pinnoitus- tai kyllästysaineen poistamisen. Halogenoiduilla palonestoaineilla käsiteltyä puuta ei voida kierrättää. Joten, jos halutaan ekologisempia vaihtoehtoja, ne täytyy korvata halogeenittomilla kierrätettävillä palonestoaineilla. Halogeenittomilla palonestoaineilla käsitellyn puun kierrätysvaihtoehtoja kehitetään ja niitä ovat ainakin mekaaninen kierrätys ja kemiallinen kierrätys.

Kirjallisuuden tutkimuksen perusteella fosforipohjaiset palonestoaineet eivät ole täydellisiä, mutta niiden terveydelle ja ympäristölle aiheutuvat haitat ovat melko pieniä halogenoitujen palonestoaineiden haittoihin verrattuna. Näiden lähteiden perusteella fosforipohjaiset palonestoaineet vaikuttavat huomattavasti turvallisemmilta kuin halogenoidut. Suuri vaikutus on kuitenkin sillä mistä fosforipohjaisesta palonestoaineesta puhutaan. Valitsemalla väärän fosforipohjaisen palonestoaineen voi saada aikaan yhtä paljon haittoja kuin käyttämällä halogenoituja palonestoaineita. Tämä aihe vaatii siis lisää vertailevaa tutkimusta ja selkeää tietoa kaikkien palonestoaineiden haitoista, jotta voidaan tehdä rajaus, mitkä palonestoaineet ovat oikeasti parempia vaihtoehtoja kuin halogenoidut.

Lähteet

Avery, A.M., Fawaz, M., Williams, L.R., Bond, T. & Onasch, T.B. 2023. Chemically distinct particle-phase emissions from highly controlled pyrolysis of three wood types. Atmospheric Chemistry and Physics, 23, 15, 8837-8854. Saatavissa DOI: 10.5061/dryad.pk0p2ngt6.

Bartlett, A.I., Hadden, R.M. & Bisby. 2019. L.A. A Review of Factors Affecting the Burning Behaviour of Wood for Application to Tall Timber Construction. Fire Technol, 55, 1–49. Saatavissa DOI: 10.1007/s10694-018-0787-y.

Chemical Safety Facts. 2026. Flame Retardants. Viitattu: 15.6.2026. Saatavissa: https://www.chemicalsafetyfacts.org/chemicals/flame-retardants/

Chen, L., Zeng, S., Xu, Y., Nie, W., Zhou, Y. & Chen, P. 2022. Epoxy-modified silicone resin based N/P/Si synergistic flame-retardant coating for wood surface. Progress in Organic Coatings, 170. Saatavissa DOI: 10.1016/j.porgcoat.2022.106953.

Chia-Feng, L., Karlsson, O., Kim, I., Myronycheva, O., Rhoda, A.M., Försth, M., Das, O., Mantanis, G.I., Jones, D. & Sandberg, D. 2022. Fire Retardancy and Leaching Resistance of Furfurylated Pine Wood (Pinus sylvestris L.) Treated with Guanyl-Urea Phosphate. Polymers, 14, 9. Saatavissa DOI: 10.3390/polym14091829.

Demirbas, A. & Arin, G. 2002. An Overview of Biomass Pyrolysis. Energy Sources, 24, 5, 471–482. Saatavissa DOI: 10.1080/00908310252889979.

Depczynska, E. & Burawska, I. 2025. Overview and Evaluation of Chemicals and Methods for Flame Retardancy in Glued Laminated Wood Systems. Polymers, 17, 11, 1459. Saatavissa DOI: 10.3390/polym17111459.

Du, J., Li, H., Xu, S., Zhou, Q., Jin, M. & Tang, J. 2019. A review of organophosphorus flame retardants (OPFRs): occurrence, bioaccumulation, toxicity, and organism exposure. Environmental Science and Pollution Research, 26, 22126–22136. Saatavissa DOI: 10.1007/s11356-019-05669-y.

Fan, C., Gao, Y., Li, Y., Yan, L., Zhu, D., Guo, S., Ou, C. & Wang, Z. 2023. A flame-retardant densified wood as robust and fire-safe structural material. Wood Science and Technology, 57, 111–134. Saatavissa DOI: 10.1007/s00226-022-01415-9.

Heo, S., Kim, H. J. & Lee, J. 2026. Role of halogen-free fire retardant recycling in enhancing the sustainability of building materials. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 56, 3, 137–163. Saatavissa DOI: 10.1080/10643389.2025.2592688.

Gopal, L. & Sudarshan, T. 2024. Non Halogenated Flame Retardants. Sage Journals, 40, 9-10. Saatavissa DOI: 10.1177/02670844241296887.

Jiang, J., Li, J., Hu, J. & Fan, D. 2010. Effect of nitrogen phosphorus flame retardants on thermal degradation of wood. Construction and Building Materials, 24, 12, 2633-2637. Saatavissa DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2010.04.064.

Jiang, J., Li, J. & Gao, G. 2015. Effect of flame retardant treatment on dimensional stability and thermal degradation of wood. Construction and Building Materials, 75, 74-81. Saatavissa DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.10.037.

Kiliaris, P. & Papaspyrides, C.D. 2014. P. Polymers on Fire. Polymer Green Flame Retardants. Amsterdam: Elsevier. Viitattu: 15.6.2026. Saatavissa: https://app.knovel.com/hotlink/pdf/rcid:kpPGFR0005/id:kt00CRRJZ3/polymer-green-flame-retardants/polymers-on-fire

Kuritani, Y., Sato, K., Dohra, H., Unemura, S., Kitaoka, M., Fushinobu, S. & Yoshida, N. 2020. Conversion of levoglucosan into glucose by the coordination of four enzymes through oxidation, elimination, hydration, and reduction. Scietific Reports, 10, 20066. Saatavissa DOI: 10.1038/s41598-020-77133-8.

Lago, J.H.G., Tezoto, J., Yazbek, P.B., Cassas, F., Santos J. de F. L. & Rodrigues, E. 2016. Exudates used as medicine by the “caboclos river-dwellers” of the Unini River, AM, Brazil - classification based in their chemical composition. Revista Brasileira de Farmacognosia, 26, 379–384. Saatavissa DOI: 10.1016/j.bjp.2016.03.001.

Lamberink-Ilupeju, J.-W., Ragogna, P.J. & Blacquiere, J.M. 2024. Hydrophosphorylation of C=O/N Bonds Using Organophosphine Oxides or Sulfides. European Journal of Inorganic Chemistry, 27, 9. Saatavissa DOI: 10.1002/ejic.202300444.

Lepetit N'Guessan, J. L., Niamké, B. F., Claude Yao, N. J., & Amusant, N. 2023. Wood Extractives: Main Families, Functional Properties, Fields of Application and Interest of Wood Waste. Forest Products Journal, 73, 3, 194–208. Saatavissa DOI: 10.13073/FPJ-D-23-00015.

Liang, Y., Jian, H., Deng, C., Xu, J., Liu, Y., Park, H., Wen, M. & Sun, Y. 2023. Research and Application of Biomass-Based Wood Flame Retardants: A Review. Polymers, 15, 4, 950. Saatavissa DOI:10.3390/polym15040950.

Lowden, L.A. & Hull, T.R. 2013. Flammability behaviour of wood and a review of the methods for its reduction. Fire Science Reviews, 2, 4. Saatavissa DOI: 10.1186/2193-0414-2-4.

Mensah, R.A., Jiang, L., Renner, J.S. & Xu, Q. 2023. Characterisation of the fire behaviour of wood: From pyrolysis to fire retardant mechanisms. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 148, 1407-1422. Saatavissa DOI: 10.1007/s10973-022-11442-0.

Murad, M.S., Hamzat, A.K., Asmatulu, E. & Asmatulu, R. 2025. Flame-retardant fiber composites: synergistic effects of additives on mechanical, thermal, chemical, and structural properties. Advanced Composites and Hybrid Materials, 8, 31. Saatavissa DOI: 10.1007/s42114-024-01111-1.

Nakanishi, S., McIntyre, E.J. & Holme, I. 1991. Synergistic Effects of Bromine and Phosphorus on Flame Retardancy of Polyester Fibers. JOURNAL of the JAPAN RESEARCH ASSOCIATION for TEXTILE END-USES, 32, 12, 588-598. Saatavissa DOI: 10.11419/senshoshi1960.32.588.

Oceanchem Group Limited. 2024. Common Flame Retardants Suitable For Polypropylene And Their Advantages And Disadvantages**.** Viitattu: 14.6.2026. Saatavissa: http://fi.ocean-chemgroup.com/news/common-flame-retardants-suitable-for-polypropy-74808341.html

Osimitz, T. G., Droege, W., Hendriks, G., & Blais, M. S. 2022. Evaluation of potential toxicity of smoke from controlled burns of furnished rooms – effect of flame retardancy. Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A, 85, 19, 783–797. Saatavissa DOI: 10.1080/15287394.2022.2087812.

O'Sullivan, A.C. 1997. Cellulose: the structure slowly unravels. Cellulose, 4, 173–207. Saatavissa DOI: 10.1023/A:1018431705579.

Papachlimitzou, A., Barber, J.L., Losada, S., Bersuder, P. & Law, R.J. 2012. A review of the analysis of novel brominated flame retardants, Journal of Chromatography A, 1219, 15-28. Saatavissa DOI: 10.1016/j.chroma.2011.11.029.

Park, H.-J., Jian, H., Wen, M. & Jo, S.-U. 2024. Toxic Gas and Smoke Generation and Flammability of Flame-Retardant Plywood. Polymers, 16, 4. Saatavissa DOI: 10.3390/polym16040507.

Pereira, E.G., Fauller, H., Magalhães, M., Guirardi, B. & Martins, M.A. 2022. Potential use of wood pyrolysis coproducts: A review. Environmental Progress & Sustainable Energy, 41, 1. Saatavissa DOI: 10.1002/ep.13705.

Qin, R., Yuan, W., Fu, J., Zhou, W., Zhang, Z., Yuan, Y. & Zhang, H. 2025. Preparation and properties of phosphorus/bromine-based gas-phase cooperative flame-retardant polyamide 6. European Polymer Journal, 239. Saatavissa DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2025.114279.

Roffael, E. 2016. Significance of wood extractives for wood bonding. Applied Microbiology and Biotechnology, 100, 1589–1596. Saatavissa DOI: 10.1007/s00253-015-7207-8.

Shaw, S.D., Blum, A., Weber, R., Kannan, K., Rich, D., Lucas, D., Koshland, C.P., Dobraca, D., Hanson, S. & Birnbaum, L.S. 2010. Halogenated Flame Retardants: Do the Fire Safety Benefits Justify the Risks? Reviews on Environmental Health, 25, 4, 261-306. Saatavissa DOI: 10.1515/REVEH.2010.25.4.261.

Stevens, R., van Es, D.S., Bezemer, R. & Kranenbarg, A. 2006. The structure–activity relationship of fire retardant phosphorus compounds in wood. Polymer Degradation and Stability, 91, 4, 832-841. Saatavissa DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2005.06.014.

Yan, L., Xu, Z. & Wang, X. 2019. Synergistic flame-retardant and smoke suppression effects of zinc borate in transparent intumescent fire-retardant coatings applied on wood substrates. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 136, 1563–1574. Saatavissa DOI: 10.1007/s10973-018-7819-1.

Yu, M., Zhang, T., Li, J., Tan, J. & Zhu, X. 2023. Synthesis of a Multifunctional Phosphorus/Silicon Flame Retardant via an Industrial Feasible Technology. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 11, 32, 11965–11977. Saatavissa DOI: 10.1021/acssuschemeng.3c02140.

Yuan, L., Zhang, S., Yu, J., Sun, Y., Fan, Y., Qiao, J. & Huang, Z. 2026. In-Situ synthesis of a self-developed phosphorus-nitrogen flame retardant in wood for superior and durable fire safety, Industrial Crops and Products, 240. Saatavissa DOI: 10.1016/j.indcrop.2026.122671.

Yunchu, H., Peijang, Z. & Songsheng, Q. 2000. TG-DTA studies on wood treated with flame-retardants. Holz als Roh-und Werkstoff, 58, 35-38. Saatavissa DOI: 10.1007/s001070050382.

van der Veen, I. & de Boer, J. 2012. Phosphorus flame retardants: Properties, production, environmental occurrence, toxicity and analysis. Chemosphere, 88, 10, 1119-1153. Saatavissa DOI: 10.1016/j.chemosphere.2012.03.067.

Velencoso, M. M., Battig, A., Markwart, J. C., Schartel, B. & Wurm, F. R. 2018. Molecular Firefighting—How Modern Phosphorus Chemistry Can Help Solve the Challenge of Flame Retardancy. Angewandte Chemie International Edition, 57, 33, 10450-10467. Saatavissa DOI: 10.1002/anie.201711735.

Wang, W., Zammarano, M., Shields, J.R., Knowlton, E.D., Kim, I., Gales, J.A., Hoehler, M.S. & Li, J. 2018. A novel application of silicone-based flame-retardant adhesive in plywood. Construction and Building materials, 189, 448-459. Saatavissa DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2018.08.214.

Wang, X. & Shi, S.Q. 2026. Boron-based fire retardancy for natural polymeric materials. Frontiers in Chemistry, 14. Saatavissa DOI: 10.3389/fchem.2026.1777619.

Wei, G., Li, D., Zhuo, M., Liao, Y., Xie, Z., Guo, T., Li, J., Zhang, S. & Liang, Z. 2015. Organophosphorus flame retardants and plasticizers: Sources, occurrence, toxicity and human exposure. Environmental Pollution, 196, 29-46, Saatavissa DOI: 10.1016/j.envpol.2014.09.012.

Yaich, A.I., Edlund, U. & Albertsson, A.-C. 2017. Transfer of Biomatrix/Wood Cell Interactions to Hemicellulose-Based Materials to Control Water Interaction. Chemical Reviews, 117, 12, 8177–8207. Saatavissa DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00841.

Yin, Z., Jiang, Z. & Wu, T. 2025. The development and application of contemporary phosphorus flame retardants: a review. Frontiers in Materials, 12. Saatavissa DOI: 10.3389/fmats.2025.1508000.

Zaikov, G.E. & Lomakin, S.M. 2002. Ecological issue of polymer flame retardancy. Journal of Applied Polymer Science, 86, 10, 2449–2462. Saatavissa DOI: 10.1002/app.10946.

Zhang, S., Qian, H.-j., Liu, Z., Ju, H., Lu, Z.-y., Zhang, H., Chi, L. & Cui, S. 2019. Angewandte Chemie International Edition, 58, 6, 1659-1663. Saatavissa DOI: 10.1002/anie.201811152.