

무기계난연제 첨가형 상용화블렌드/층상실리케이트 나노복합재료의 제조 및 난연특성에 관한 연구

강영구† · 송종혁*

호서대학교 안전시스템공학과 · 리싸이텍코리아(주) 부설연구소
(2005. 12. 6. 접수 / 2006. 2. 8. 채택)

A Study on the Preparation and Flame Retardancy of Compatibilized Blend/Layered Silicate Nanocomposites with Inorganic Flame Retardant

Young-Goo Kang† · Jong-Hyeok Song*

Department of Safety System Engineering, Hoseo University
*Annex Research Institute, Recytechkorea Co., Ltd.
(Received December 6, 2005 / Accepted February 8, 2006)

Abstract : Olefinic compatibilized blend(R-PP/R-PE)/layered silicate composites have been prepared by melt intercalation technique directed from Na⁺ montmorillonite(MMT) or organophilic montmorillonites while using magnesium hydroxide as flame retardant. Morphology and flammability properties were characterized by X-ray diffraction(XRD), transmission electron microscopy(TEM), scanning electron microscopy(SEM), thermogravimetry analysis(TGA), limiting oxygen index(LOI), UL94 test. It is found that the compatibilized blend/layered silicate(Cloisite 20A) nanocomposites have a mixed immiscible-intercalated structure and there is better intercalation when a compatibilizer is combined with the polymer and layered silicate to be melt blended. A very large increase in the LOI value was observed with hybrid filler addition and further enhancement in thermal stability and compatibility of blend was obtained for the compatibilized blend containing small amount of layered silicate.

Key Words : nanocomposite, layered silicate, compatibility, polymer blend, flame retardancy, magnesium hydroxide, LOI, UL94 burning test

1. 서 론

고분자/층상실리케이트 나노복합소재(polymer/layered silicate nanocomposite)는 기존의 고분자복합소재와 비교하여 매우 낮은 충전제(filler) 함량으로도 다양한 물성향상을 나타낼 수 있는 새로운 소재이다¹⁾. 나노복합소재 제조기술은 고분자소재의 기계적 물성뿐 아니라 치수안정성^{2,3)}, 가스투과성^{4,5)}, 열안정성⁶⁾ 및 난연특성⁷⁻⁹⁾을 향상시킬 수 있어 도요타자동차(Toyota Motor Corp.) 중앙연구소에서 개발한 nylon 6/clay 나노컴포지트의 상용화¹⁰⁾를 시초로 많은 연구가 진행되고 있다. 나노복합소재의 제조방법에는 실리케이트 층간에 적절한 단량체를 삽입하여 층간

중합을 거치는 중합법¹¹⁾, 용액 및 용융상태의 고분자사슬을 실리케이트 층간에 삽입하여 용매 반응 및 기계적 혼합에 의해 실리케이트를 분산시키는 용액법¹²⁾ 및 컴파운딩법²⁾이 있으며 나일론 외에 폴리스티렌¹³⁾, 에폭시수지¹⁴⁻¹⁶⁾, 폴리우레탄¹⁷⁾, 폴리이미드¹⁸⁾, 폴리올레핀^{19,21)} 등에 층상실리케이트를 혼합하여 나노복합소재를 제조하는 다양한 연구들이 보고되고 있다.

폴리올레핀(polyolefin)계 나노복합소재는 고분자를 용액 또는 용융상태에서 층상실리케이트 층간에 직접 삽입시키는 방법이 주로 사용되는데 일반적으로 변성되지 않은 실리케이트는 친수성이므로 친수성을 포함하는 에폭시 수지 등에는 직접삽입법에 의한 나노복합소재의 제조가 가능하나 친유성인 폴리올레핀 고분자의 경우는 용이하지 않다. 이러한

† To whom correspondence should be addressed.
ygkang@office.hoseo.ac.kr

문제를 해결하기 위해 고분자가 실리케이트 층간에 적절히 삽입되도록 실리케이트 층간의 Na⁺ 이온을 이온교환반응에 의해 알킬암모늄 이온으로 치환시켜 변성시킨 후 고분자를 삽입하여 제조하는 방법²²⁾을 이용하고 있다. 최근에는 난연소재에 대한 관심이 높아지면서 내열성이 취약한 폴리에틸렌계 수지의 나노복합화에 의한 난연성 향상과 관련된 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나, 대부분 매트릭스 수지에 유기화된 층상실리케이트를 나노복합화하고 난연제로서 할로겐계 화합물을 첨가하여 난연상승효과를 도출하는 연구²³⁾가 대부분이며 매트릭스 수지 또한 단일 폴리머에 한정되어 있다.

따라서, 본 연구에서는 폴리에틸렌계 혼합페플라스틱 블렌드에 층상실리케이트와 무기계 난연제인 수산화마그네슘을 복합필러화하여 충전하고 melt compounding법에 의해 나노복합소재를 가공하였으며, 유기화된 층상실리케이트가 2종의 페플라스틱 블렌드의 상용성과 난연성에 미치는 영향을 평가하였다.

2. 실험

2.1. 원료

본 연구에 사용된 고분자 매트릭스는 페폴리프로필렌과 페폴리에틸렌을 중량비 75:25 비율로 혼합한 후 2종간 매트릭스의 상용성 향상을 위해 상용화제로 PP-g-MAH(CM1120, 호남석유화학), PE-g-MAH(EM-520M, 호남석유화학)를 75:25 비율로 매트릭스 수지 중량대비 10wt(%)를 혼합한 것(이하 상용화블렌드라 칭함)을 사용하였다. 층상실리케이트는 natural sodium montmorillonite(Cloisite Na⁺)와 유기화처리된 dimethyl dehydrogenated ammonium montmorillonite(Cloisite 20A), dimethyl(2-ethylhexyl) ammonium montmorillonite(Cloisite 25A)의 Sothem Clay Product사 원료물질을 사용하였으며 무기계 난연제는 1.7 μ m의 평균입도와 6~10m²/g의 비표면적을 갖는 수산화마그네슘(C-041, DUHOR[®])을 사용하였다.

2.1. 나노복합체 시편 제조

고분자 매트릭스 수지 및 상용화제는 70 $^{\circ}$ C, 층상실리케이트와 수산화마그네슘은 100 $^{\circ}$ C에서 각각 24 Hr동안 건조시킨 후 페폴리에틸렌/페폴리프로필렌/상용화제가 혼합된 상용화블렌드 55wt(%)에 각각 층상실리케이트 3~9wt(%), 수산화마그네슘 42~

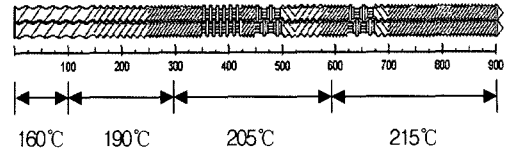


Fig. 1. Twin-screw temperature profile for preparation of nano-composites.

36wt(%)를 double cone mixer에서 혼합하고 이축압출기(Rheocord RC90, Haake)를 이용해 Fig. 1의 온도조건에서 60rpm 속도로 압출하였다. 이를 펠렛가공한 후 200 \times 200mm size의 금형이 부착된 열압착성형기(DAKE, USA)에서 195 \pm 5 $^{\circ}$ C, 200kgf/m²의 온도 및 압력조건으로 성형하였다.

2.3. 나노복합체의 특성 분석

고분자 매트릭스와 무기입자인 층상실리케이트가 복합화된 나노복합체의 구조를 확인하기 위해 X-선 회절분석(X'pert Pro MRD, Phillips)을 수행하였다. 상온에서 2 θ scan을 1.2~10 $^{\circ}$ 범위, 1 $^{\circ}$ /min의 속도로 하였으며 30kV의 가속전압과 35mA의 전류 조건 하에서 X-ray source로 CuK α (λ =1.54056 \AA)를 사용하였다. 또한 층상실리케이트의 분산상태는 TEM(JEOL 1200EX)을 사용하여 확인하였고 고분자 매트릭스의 상용성 및 분산상 확인은 FE-SEM(S-4300, Hitachi)을 사용하였다. 나노복합재료의 열안정성은 TGA(2960SDT, TA Instruments)를 사용하여 질소 분위기하에서 승온속도를 10 $^{\circ}$ C/min으로 하여 25~800 $^{\circ}$ C 범위로 측정하였으며 층상실리케이트와 수산화마그네슘의 formulation에 따른 난연성 측정은 UL94 vertical burning test와 ASTM D2863에 따른 LOI(Limiting Oxygen Index) test를 각각 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 나노복합체의 구조 특성

층상구조를 갖는 화합물의 층간거리(d)는 결정에서 회절이 일어나기 위한 조건을 나타내는 Bragg's law를 이용하여 나타낼 수 있다. Na⁺ type의 층상실리케이트는 일반적으로 11~13 \AA 의 층간 간격을 나타내는 것으로 알려져 있으며²⁴⁾, 본 실험에 사용된 Cloisite Na⁺는 12.2 \AA (2 θ =7.23 $^{\circ}$)의 층간거리를 나타내었다. 유기화 처리된 3종의 층상실리케이트는 Table 1에 나타낸 바와 같이 22.1~31.9 \AA 의 층간거리를 나타내었다. 이는 친수성인 몬토릴로나이트의 Na⁺ 이

온이 암모늄 양이온으로 치환됨으로써 몬모릴로나 이트가 소수화됨과 동시에 층간 간격의 확장으로 매트릭스 수지의 층간 침투를 용이하게 하는 작용을 한다.

Fig. 2(b)는 각각의 층상실리케이트 5wt(%)를 상용화블렌드 95wt(%)와 혼합한 경우의 XRD 측정결과를 나타낸 것이다. Cloisite Na⁺는 7.23°에서 보이던 특성피크가 완전히 사라져 박리형 나노복합소재가 제조되었음을 알 수 있었으며 Cloisite 25A는 특정한 피크가 관찰되지 않고 넓은 영역에서 완만한 피크 특성이 관찰되었는데 이는 실리케이트 층간에 고분자 사슬이 일부만 삽입되면서 불규칙한 d-spacing 증가를 가져온 결과로 사료된다. Cloisite 20A는 3.45°

Table 1. 2θ and d-spacing for layered silicates

Layered silicate	2θ, degree	Basal spacing(Å)
Cloisite Na ⁺	7.23	12.2
Cloisite 20A	3.45	25.6
Cloisite 25A	4.05	21.9

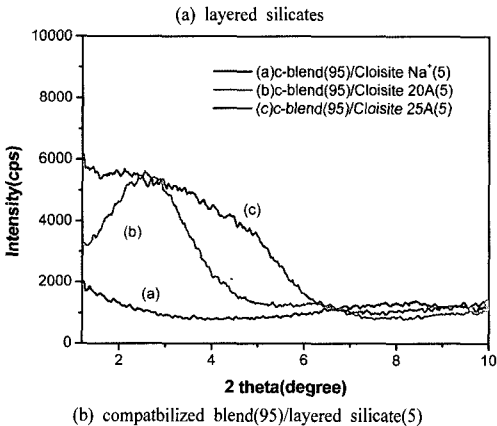
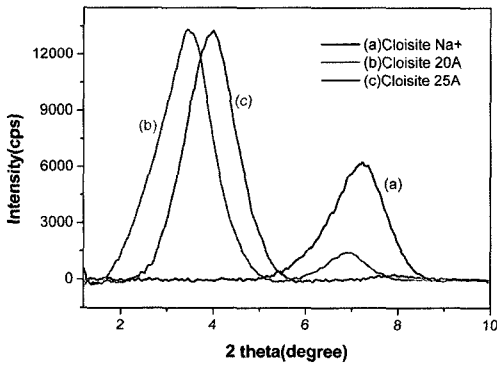


Fig. 2. XRD patterns of layered silicate and c-blend/layered silicate nanocomposites.

에서 2.55°로 특성피크(001)가 이동하였으며 이때의 basal spacing은 34.6Å으로 약 10Å 정도 증가됐음을 알 수 있다. 이는 (001)피크가 왼쪽으로 이동하였으나 피크가 남아 있는 것으로 보아 삽입형 나노복합체 (intercalated nanocomposite)가 형성되었음을 나타낸다. Fig. 3은 Cloisite 20A를 첨가한 복합소재의 formulation에 따른 XRD 측정결과로서 매트릭스 수지에 상용화제를 첨가하지 않은 성형체(a)는 삽입형 나노복합체의 제조가 확인된 성형체(b)와는 달리 층상실리케이트와의 복합화에 따른 특성피크의 변화가 없었으며, 난연제인 수산화마그네슘을 40wt(%) 첨가한 성형체(c)의 경우 특성피크가 성형체(b)와 유사한 패턴을 나타내었으나 intensity가 매우 낮고 완만한 피크특성을 나타내었는데 이는 실리케이트 층간에 매트릭스 수지의 사슬이 삽입되면서 d-spacing이 증가되는 부분과 그렇지 못한 부분이 공존하는 불규칙한 상태를 의미하며 수산화마그네슘의 고충진으로 매트릭스 수지의 유동성이 감소함으로써 성형시 전단응력의 상승으로 실리케이트층이 상당부분 박리된 것으로 추측된다.

Fig. 4는 상용화블렌드에 Cloisite 20A를 5wt(%) 첨가한 나노복합체의 TEM 사진이다. 사진에서 검은 부분은 층상실리케이트를 나타내고 밝은 부분은 매트릭스 수지인 상용화블렌드를 나타내는데, 층상실리케이트 층간에 상용화블렌드가 삽입되어져 있음을 볼 수 있다. 결과적으로, XRD 패턴과 TEM 측정 결과 Cloisite 20A를 첨가한 성형체의 경우 나노복합체가 형성되었음을 확인할 수 있었다.

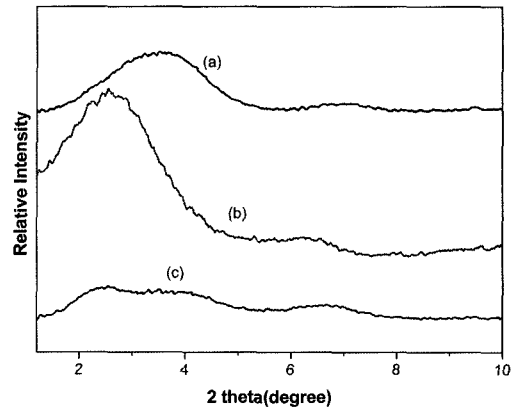


Fig. 3. Comparison of XRD patterns according to formulation of composites ; (a) noncompatibilized blend(95)/Cloisite 20A(5), (b) compatibilized blend(95)/Cloisite 20A(5), (c) compatibilized blend(55)/Cloisite 20A(5)/Mg(OH)₂(40).

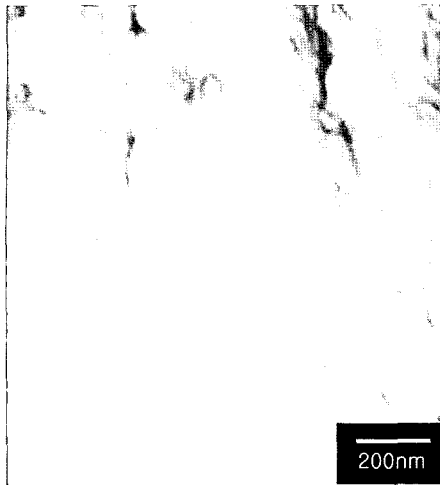


Fig. 4. Transmission Electron Micrograph of the C-blend/Cloisite 20A nanocomposites (X30,000).

3.2. 나노복합체의 모폴로지 특성

2종 이상의 서로 다른 고분자를 블렌드 할 경우 계면에서의 층분리 현상 및 불균일한 분산상에 의한 분산성의 저하로 단일 고분자의 경우보다 기계적 물성 등이 저하된다²⁵⁾. 이러한 이유로 서로 다른 고분자간의 상용성을 향상시키기 위해 상용화제(compatibilizer)를 사용한다. 본 연구에서도 예비실험을 통해 매트릭스 수지에 적합한 상용화제를 적용하였고 추가로 층상실리케이트의 적용이 고분자 매트릭스 수지의 상용성에도 영향을 주는지를 평가하기 위해 SEM을 통한 모폴로지 분석을 수행하였다.

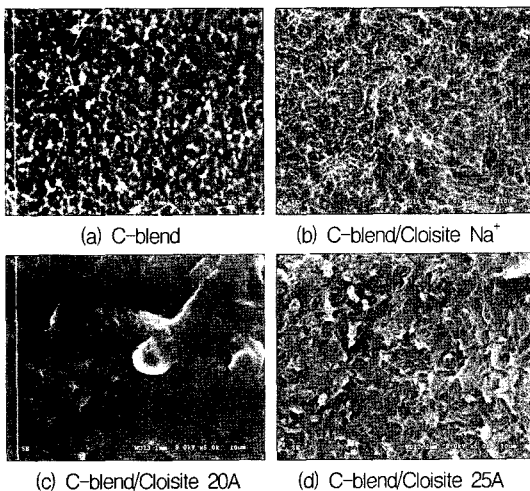


Fig. 5. SEM micrographs of c-blend and c-blend/layered silicate (X5,000).

Fig. 5는 상용화블렌드 및 상용화블렌드에 각각의 층상실리케이트를 첨가한 나노복합체의 파단면 모폴로지를 나타낸 것이다. 상용화블렌드(a)의 경우 상용화제의 첨가로 매트릭스의 안정화가 어느 정도 이루어졌으나 기본 매트릭스 수지인 페PP와 분산상인 페HDPE간의 불균일한 분산상태가 확인되었다. 그러나 층상실리케이트를 첨가한 성형체(b~d)의 경우는 분산상이 균일하게 분산되거나 관찰되지 않는 결과를 나타내었다. 이것은 층상실리케이트가 상이 다른 두 고분자 매트릭스간에 첨가된 상용화제와 함께 두 고분자 계면의 상용성(compatibility)에 영향을 미친다는 것을 의미한다.

수산화마그네슘이 단독으로 45wt(%) 충전된 성형체의 경우 수산화마그네슘의 고충진에 따른 영향으로 파단면의 모폴로지는 Fig. 6(a)에서와 같이 수산화마그네슘이 매트릭스 수지 전체에 불균일하게 분산되어 있는 형태를 나타내었으나 층상실리케이트(Cloisite 20A)를 5wt(%) 복합충진한 나노복합체의 경우 안정된 분산상을 나타내었다. 이는 Fig. 5의 결과에서와 같이 층상실리케이트의 첨가가 고분자 블렌드의 상용성에 시너지효과를 나타낸 결과로 추측되며 무기계 난연제가 고충진 시 성형체의 기계적 물성을 현저히 저하시키는 문제점을 어느 정도 해결할 수 있을 것으로 사료된다.

3.3. 나노복합체의 열적특성

열중량분석(TGA, Thermogravimetric analysis)은 고분자의 열분해와 관련된 중요한 정보를 제공한다. Table 2는 본 연구를 통해 제조된 상용화블렌드와 층상실리케이트가 적용된 나노복합체의 열분해 온도를 나타낸 것이다. 10% 분해가 발생하는 온도 $T_{0.1}$, 50% 분해가 발생하는 온도 $T_{0.5}$ 를 나타내었으며 600°C에서 휘발되지 않은 부분을 char로 표시하였다.

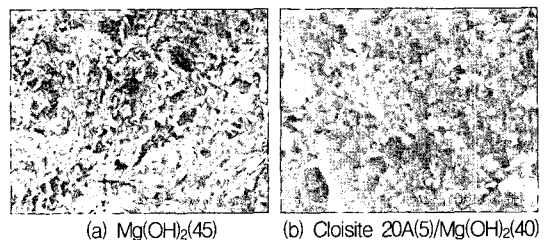


Fig. 6. SEM micrographs of composites with Mg(OH)₂.

Table 2. TGA data of nanocomposites

Formulation	T _{0.1} (°C)	T _{0.5} (°C)	Char at 600°C(%)
c-blend(100)	328	407	0.4
c-blend(95)/Cloisite Na ⁺	375	412	5.2
c-blend(95)/Cloisite 25A(5)	389	425	5.2
c-blend(95)/Cloisite 20A(5)	424	460	5.6
c-blend(55)/Cloisite 20A(5)/Mg(OH) ₂ (40)	423	465	44.5

충진제가 첨가되지 않은 상용화블렌드는 T_{0.1}이 325°C로 보통의 폴리올레핀계 신재 수치보다 매우 낮은 특성을 나타내었다. 이는 본 연구에 사용된 매트릭스 수지가 재활용수지이기 때문에 신재와 비교해 물성의 열화가 크기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 층상실리케이트(Cloisite 20A)가 5wt(%)첨가된 성형체의 경우 약 100°C 가까이 상승되는 결과를 나타내었다(Fig. 7 참조). 이는 매트릭스 수지내에 분산된 층상실리케이트가 나노복합체의 표면에서 물리적인 barrier 역할을 하여 매트릭스수지의 분해를 지연시키는 것으로 사료되며, 층상실리케이트의 종류와 고분자 매트릭스와의 복합화된 구조적 형태가 열적 특성에 영향을 주는 것을 알 수 있었다.

3.4. 나노복합체의 난연 특성

한계산소지수(LOI)란 산소와 질소의 혼합기체를 사용하여 고분자 물질을 연소시킬 때의 필요한 산소 농도를 말하는데, 일반적으로 한계산소지수가 19 이하일 때를 가연성 영역, 20이상일 때를 난연성 영역이라 한다. 문헌상 알려진 폴리프로필렌과 폴리에틸렌의 LOI 값은 17.4~18.0 정도로 알려져 있으며²⁶⁾

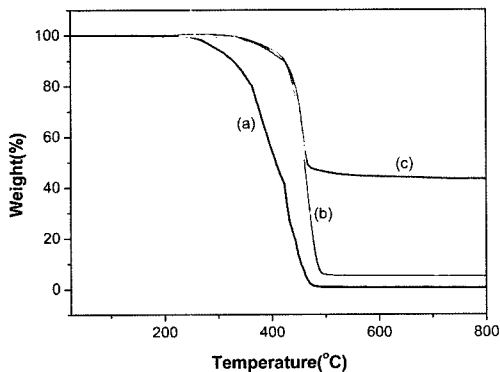


Fig. 7. TGA curves of nanocomposites ; (a) c-blend(100), (b) c-blend(95)/Cloisite 20A(5), (c) c-blend(55)/Cloisite 20A(5)/Mg(OH)₂(40).

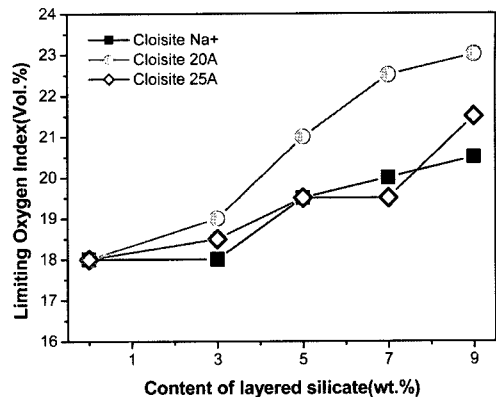


Fig. 8. DSC curves of nanocomposites without Mg(OH)₂ according to the content of layered silicates.

본 실험에 사용된 상용화블렌드는 18.0을 나타내었다. 수산화마그네슘 만을 45wt(%) 첨가한 성형체는 평균 23.5의 LOI 특성을 나타내었고 UL94 vertical burning test에서는 등급에 미달되는 결과를 나타내었다. 층상실리케이트만을 3~9wt(%) 첨가한 나노복합체의 경우 Fig. 8에 나타난 바와 같이 Cloisite Na⁺과 Cloisite 25A가 첨가된 성형체는 뚜렷한 난연특성의 향상을 나타내지 않았으나 층상실리케이트의 함량이 증가함에 따라 소폭 상승하는 것을 알 수 있다. 이는 유기물 함량의 감소에 따른 결과로 볼 수 있으며, 삽입형 나노복합체의 제조가 확인된 Cloisite 20A의 경우는 함량증가에 따라 다른 층상실리케이트와 비교해 높은 증가치를 나타내었다.

Fig. 9는 층상실리케이트와 수산화마그네슘의 총 함량을 45wt(%)로 고정하고 층상실리케이트의 함량 증가에 따른 LOI 특성을 나타낸 것이다. 복합충진제

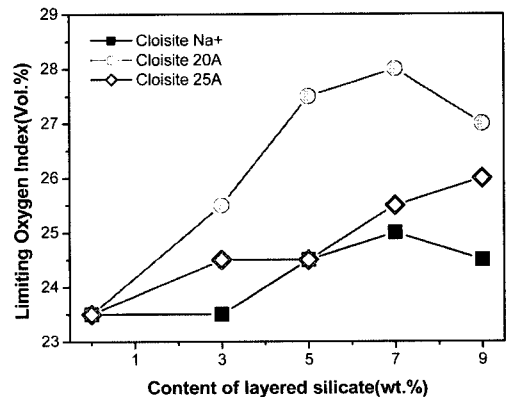


Fig. 9. DSC curves of nanocomposites with Mg(OH)₂ according to content of layered silicates.

로 적용 시 Cloisite Na⁺와 Cloisite 25A는 층상실리케이트의 함량 증가에 따른 유의적인 차이는 확인할 수 없었으며, Cloisite 20A의 경우는 5wt(%)에서도 27.5의 매우 우수한 LOI 특성을 나타내었다. 7wt(%)에서 증가폭이 둔화되고 9wt(%)에서는 오히려 LOI 값이 감소하는 특성을 나타내었는데 이는 난연제인 수산화마그네슘이 난연성능을 나타낼 수 있는 최저혼합비에 미달되었기 때문에 나타나는 결과로 사료되며 복합충진제가 시너지효과를 나타낼 수 있는 최적혼합비는 5/40임을 알 수 있었다.

UL94 vertical burning test에서는 층상실리케이트를 5wt(%) 복합충진제로 적용한 나노복합체는 Cloisite Na⁺와 Cloisite 25A의 경우도 초기 점화 후 5개의 시편 모두 26~28초에 화염전과가 중단되어 V-2 등급의 결과를 나타내었으며, 삽입형 나노복합체가 제조된 Cloisite 20A 적용 시편은 8~10초에 화염전과가 중단되어 V-0 등급의 우수한 결과를 확인할 수 있었다.

이러한 결과는 TGA 분석을 통한 나노복합체의 열적 특성 향상에서도 알 수 있듯이 층상실리케이트가 연소 시 표면에서 물리적 방호역할을 하여 가연성 물질의 휘발이 나노복합체에 분산된 층상실리케이트의 미로효과(labyrinth effect)로 인해 지연됨으로써 연소열에 의한 피드백(feedback) 현상을 감소시켜 주는 것으로 사료된다.

Table 3. LOI values and UL94V rating of composites according to different formulation

c-blend (wt.%)	Layered silicate (wt.%)	Mg(OH) ₂ (wt.%)	LOI (Vol.%)	UL94 Rating
100	-	-	18.0	Fail
55	-	45	23.5	Fail
95	5(Cloisite Na ⁺)	-	19.5	Fail
55	5	40	24.5	V-2
95	5(Cloisite 20A)	-	21.0	Fail
55	5	40	27.5	V-0
95	5(Cloisite 25A)	-	19.5	Fail
55	5	40	24.5	V-2

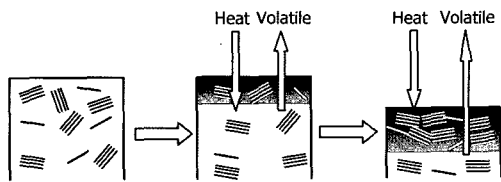


Fig. 10. Schematic representation of the ablative reassembling mechanism of a nanocomposite during combustion²⁷⁾.

4. 결 론

폴리올레핀계 상용화블렌드에 3종의 층상실리케이트와 수산화마그네슘을 복합filler로 충진하여 용융킵다운법으로 제조한 나노복합체는 층상실리케이트의 종류에 따라 다른 특성을 나타냈는데 Cloisite 20A의 경우 삽입형 나노복합체가 제조가 확인되었다. 2종의 고분자블렌드를 매트릭스로 한 복합성형체는 신재가 아닌 재활용 수지를 사용했음에도 층상실리케이트를 이용한 나노복합화에 의해 매우 안정한 모폴로지 특성을 나타냄으로써 상용화제와 함께 적용할 경우 상용성의 향상을 나타내는 것으로 확인되었다. 삽입형 나노복합체(Intercalated nanocomposite)의 경우 마이크로상으로 분산된 경우나 박리형 나노복합체(Exfoliated nanocomposite)와 비교해 열적특성이 우수하였으며 이러한 특성은 난연특성에서도 비슷한 결과를 나타내었다. 무기계 난연제를 첨가한 난연성형체의 고충진에 의한 기계적 물성저하나 원가상승의 문제점을 층상실리케이트와의 복합화로 해결할 수 있을 것이라 사료되며 추후 기계적 물성과 난연성능, 경제성 등을 평가하여 최적 formulation을 도출한다면 향후 규제가 예상되는 할로겐계 난연제의 대체물질로서 친환경 난연성형체 제조에 활용될 수 있으리라 사료된다.

참고문헌

- 1) M. Zanetti, S. Lomakin, G. Camino, "Polymer layered silicate nanocomposites", *Macromol. Mater. Eng.*, Vol. 279, pp. 1~9, 2000.
- 2) E.P. Giannelis, *Adv. Mater.*, Vol. 8, pp. 29~35, 1996.
- 3) E.P. Giannelis, R. Krishnammorti, E. Manias, *Adv. Polym. Sci.*, Vol. 118, pp. 108~147, 1999.
- 4) R. Xu, E. Manias, A.J. Snyder, J. Runt, *Macromol.*, Vol. 34, pp. 337~339, 2001.
- 5) K. Yano, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, Vol. 31, pp. 2493~2498, 1993.
- 6) E.P. Giannelis, *Appl. Organomet. Chem.*, Vol. 12, pp. 675~680, 1998.
- 7) J.W. Gilman, *Appl. Clay Sci.*, Vol. 15, pp. 31~49, 1999.
- 8) S. Bourbigot, M. LeBras, F. Dabrowski, J.W. Gilman, T. Kashiwagi, *Fire Mater.*, Vol. 24, pp. 201~

- 208, 2000.
- 9) J. W. Gilman et al., *Chem. Mater.*, Vol. 12, pp. 1866~1873, 2000.
 - 10) A. Usuki, et al., *J. Mater.*, Vol. 4, pp. 1395, 1992.
 - 11) A. Usuki, et al., *J. Mater. Res.*, Vol. 8, pp. 1179~1184, 1993.
 - 12) D.C. Lee, L.W. Jang, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 61, pp. 1117, 1996.
 - 13) X. Fu, S. Qutubuddin, *Polymer*, Vol. 42, pp. 807~813, 2001.
 - 14) T. Lan, T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, Vol. 6, pp. 2216~2219, 1994.
 - 15) C. Zilg, R. Mulhaupt, J. Finter, *Macromol. Chem. Phys.*, Vol. 200, pp. 661~670, 1999.
 - 16) X. Kornmann, H. Lindberg, L. A. Berglund, *Polymer*, Vol. 42, pp. 4493~4499, 2001.
 - 17) Y. I. Tien, K. H. Wei, *Polymer*, Vol. 42, pp. 3213~3221, 2001.
 - 18) K. Yano, et al., *J. Polym. Chem.*, Vol. 33, pp. 1047, 1995.
 - 19) N. Hasegawa, et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 67, pp. 87~92, 1998.
 - 20) Y. Kurokawa, H. Yasuda, A. Oya, *J. Mater. Sci. Lett.*, Vol. 15, pp. 1481~1487, 1996.
 - 21) G. Galgali, C. Ramesh, A. Lele, *Macromol.*, Vol. 34, pp. 852~858, 2001.
 - 22) Y. Kurokawa, H. Yasuda, and A. Oya, *J. Mater. Sci. Lett.*, Vol. 15, pp. 1481, 1996.
 - 23) J. Gilman, et al., "Flammability studies of polymer layered silicate nanocomposites", *Proceedings of 43rd International SAMPE Symposium*, pp. 1053~1066, 1998.
 - 24) E. Hackett, E. Manias, E. P. Giannelis, *J. Chem. Phys.*, Vol. 108, pp. 7410~7415.
 - 25) 강영구, 송중혁, "폴리올레핀계 페플라스틱/복합 filler 성형체의 난연성 및 기계적 물성 연구, 산업안전학회지, 제18권, 제2호, pp. 56~63, 2003.
 - 26) Arthur F. Crand, Charles A. Wilkie, "Fire Retardancy of Polymeric Materials", MARCEL DEKKER INC, P. 74, 2000.
 - 27) Z. Margo, B. Pierangiola, C. Luigi, "Polymer Degradation and Stability", Vol. 85, pp. 657~665, 2004.