

## 에폭시 복합체의 난연 특성에 미치는 불소화 일라이트의 영향

유혜련 · 정의경 · 김진훈 · 이영석<sup>†</sup>

충남대학교 정밀응용화학과

(2010년 8월 5일 접수, 2010년 9월 2일 수정, 2010년 9월 13일 채택)

### Influence of Fluoro-illite on Flame Retardant Property of Epoxy Complex

Hye-Ryeon Yu, Euigyung Jeong, Jinhoon Kim, and Young-Seak Lee<sup>†</sup>

Department of Fine Chemical Engineering and Applied Chemistry, BK21-E2M,

Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received August 5, 2010; Revised September 2, 2010; Accepted September 13, 2010)

**초록:** 본 연구는 에폭시의 난연 특성을 향상시키기 위하여 친환경, 저가, 고종횡비(high aspect ratio)를 갖는 무기계 난연첨가제인 일라이트를 사용하였고, 친수성 일라이트의 소수성 에폭시 내 분산 문제점을 개선하기 위하여 불소화 반응을 이용하여 일라이트의 소수화 개질을 실시하였다. 일라이트의 불소화 개질에 의하여 경화 전 에폭시 용액 내에서 일라이트의 분산성 및 경화 후 형성된 복합체 내에서의 일라이트 분산성도 향상되었다. 이러한 분산성의 향상은 일라이트 불소화 개질로 인하여 소수화된 일라이트의 에폭시 용액에 대한 친화성 향상과 복합체 형성 시 에폭시 고분자의 일라이트 층간 삽입 혹은 에폭시에 의한 일라이트의 박리현상 등에 의하여 나타난 현상으로 판단된다. 따라서, 한계 산소 지수(limited oxygen index, LOD)는 일라이트의 불소화 영향으로 에폭시만의 값에 비해 약 24% 정도 증가한 것으로 보아, 불소화 일라이트/에폭시 복합체의 제조로 에폭시의 난연 특성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다.

**Abstract:** In this study, illite, an environmental friendly, low cost, and high aspect ratio additive, was used to improve flame retardant property of epoxy and it was fluorinated to enhance dispersion of hydrophilic illite in hydrophobic epoxy by introducing hydrophobic functional groups. Fluorination of illite enhanced illite dispersion in epoxy solution before curing and that in the complex after curing. These enhanced dispersions were attributed to the increased affinity of illite to hydrophobic epoxy solution induced by fluorination of illite and the increased intercalation of epoxy polymer or exfoliation of illite by epoxy curing. Hence, limited oxygen index (LOI) of fluorinated illite/epoxy complex increased by 24%, compared to that of epoxy, suggesting that the preparation of fluorinated illite/epoxy complex increased their flame retardant properties.

**Keywords:** epoxy resin, illite, complex, fluorination, flame retardant.

## 서 론

에폭시는 가공이 용이하며 전기 절연성 및 화학적, 기계적 특성 등이 우수하여 전기, 기계 부분 등 다방면에서 응용되고 있다. 그러나 에폭시는 난연성이 취약한 점으로 인하여 이를 건축자재 및 전기 부품 등에 응용하는데 있어 제한이 있다.<sup>1-3</sup> 이러한 상황에서 에폭시의 난연 특성을 개선하기 위하여 난연첨가제의 사용이 늘어나고 있다.<sup>4,5</sup> 난연첨가제는 크게 인계, 할로젠계, 무기계로 구분할 수 있다. 인계 난연제는 분리 반응으로 탄소가 표면 층(char layer)을 형성하여 물리적으로 플라스틱과 산소를 차폐시키며, 할로젠계 난연제는 기상에서 기능을 발휘하여 불연성 가스를 발생시켜 플라스틱 재료의 분해로 인해 발생하는 가연성 가스를 열과 산소로부터 차단한다. 그러나 이러한 난연제는 우수한 난연 효과가 있음에도 불구하고 고온에서

가공 및 연소 시, 브롬화수소(HBr) 또는 염화수소(HCl) 등의 유해가스 생성 및 방출로 인하여 그 사용에 제한이 있다.

한편, 무기계 난연제의 경우 가열 시 결정수(H<sub>2</sub>O)를 방출하여 분해 및 상변화에 의해서 대량으로 열을 흡수하고 열전도율을 올려 열분산을 도모하며, 유해가스의 방출량이 비교적 적다고 알려져 있다.<sup>6-12</sup> 따라서 무기계 난연제를 나노 사이드로 고분자에 내침시키는 나노 복합재료에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다.<sup>13-15</sup> 이러한 무기계 난연첨가제 중, 나노 천연 점토광물은 주위에서 쉽게 얻을 수 있으며 그 매장량이 풍부하다. 이들 난연첨가제는 층상형태의 구조를 가지며, 고분자 매트릭스내에 내침시 나노 크기의 판상으로 분산이 용이하여 나노 복합재료에 이용되고 있다.

최근 난연첨가제로 많이 사용되고 있는 나노 천연 점토광물은 몬모릴로나이트(montmorillonite, MMT)이다.<sup>16-18</sup> 또한, 일라이트(illite, (K,H<sub>3</sub>O)(Al,Mg,Fe)<sub>2</sub>(Si,Al)<sub>4</sub>O<sub>10</sub>((OH)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O))도 이와 같은 나노 천연 점토광물이며, Figure 1과 같이 실리콘(Si)과 알루미늄(Al)

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: youngslee@cnu.ac.kr

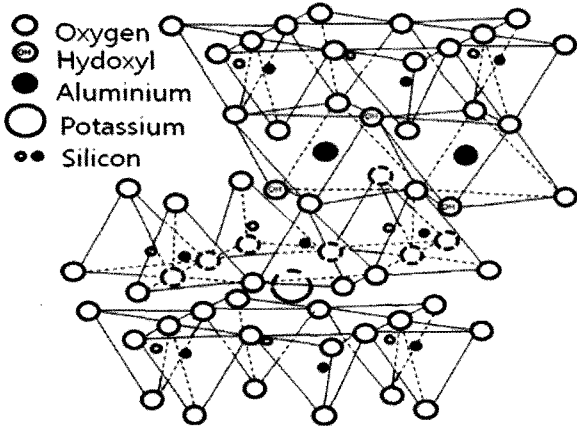


Figure 1. Chemical structure of illite.

이 주성분으로 구성되고, 한 층의 두께가 약 1 nm인 층상 구조를 가지고 있다. 일라이트는 MMT보다 매장량이 더 풍부하며, MMT에 비하여 종횡비(aspect ratio) 값이 크기 때문에 복합체 제조 시 열적, 기계적 특성 및 열안정성을 더 강화시킬 수 있다.<sup>19,20</sup> 그러나 친환경, 저가의 일라이트 점토광물은 고분자 복합체 제조 시 계면간 친화력이 낮으므로 분산에 있어서 큰 문제점을 보여주고 있다.<sup>21,22</sup> 이에 소수성의 고분자 물질 내에 친수성의 점토광물의 분산성 향상을 위하여 점토광물을 소수성으로 개질시켜 계면간의 친화력 향상을 위한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 에폭시의 난연 특성을 향상시키고자 무기계 난연첨가제인 일라이트를 사용하는데 있어서 분산의 문제점을 개선하기 위하여 기상 직접불소화 반응을 이용한 소수화 개질을 실시하였으며, 일라이트 불소화가 일라이트/에폭시 복합체의 난연 특성에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

### 실 험

**실험 재료.** 본 연구에서는 diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA, YD128((주)국도화학))를 에폭시 단량체로 사용하였다. 무기 난연첨가제로서 일라이트(illite, (주)용궁일라이트)를 사용하였고, 일라이트의 분산을 위하여 분산매는 아세톤(99.5%, Samchun pure chemical)을 사용하였다. 일라이트/에폭시 복합체 제조를 위하여 열 경화제로서 G-640을 사용하였다. 또한 불소(99.8%, Messer Griesheim GmbH)와 nitrogen(99.999%)를 이용하여 일라이트의 불소화를 실시하였다.

**일라이트 불소화 및 일라이트/에폭시 복합체 제조.** 직접불소화 반응은 일라이트를 니켈보트에 넣은 후 반응기 내에 장착시켜 상온, 질소 분위기에서 안정화한 후, 반응기 내부를 진공으로 유지시켜 진행하였다. 불소화 정도에 따른 영향을 고찰하고자 각각 상온, 100, 200, 300 °C의 온도 조건과 1 bar 압력 조건에서 불소가스를 사용하여 10분 동안 불소화를 진행하였다. 구체적인 불소화 실험 방법은 본 저자의 기 발표된 논문에서 자세히 설명하였다.<sup>23</sup> 일라이트 불소화 반응 후, 에폭시 30 g과 아세톤 7.5 g의 혼합 용액에 마치리 일라이트와 불소화 일라이트를 각각 1, 3, 5, 7, 9 phr를 첨가하여 50 °C에서 1시간 동안 분산시켰다. 일라이트가 분산된 혼합용액을 60 °C로 가

Table 1. Sample Names Designated by Fluorination Condition

Sample name	Fluorination conditions of illite
Raw-ill	No Fluorination
F-Rt	Fluorinated at room temperature
F100	Fluorinated at 100 °C
F200	Fluorinated at 200 °C
F300	Fluorinated at 300 °C

열하여 1시간 동안 아세톤을 제거하였다. 일라이트/에폭시 혼합물과 경화제 15 g을 혼합한 후 핫 프레스를 이용하여 80 °C, 100 bar에서 40분 동안 경화시켜 일라이트/에폭시 복합체를 제조하였다. 제조된 시료는 Table 1에 나타난 바와 같이 각각 명명하였다.

#### 복합체 특성 평가.

**불소화 일라이트의 화학적 조성 및 결정 구조 분석:** 불소화 정도에 따른 일라이트의 화학 조성변화를 알아보기 위하여 x-ray photoelectron spectroscopy(XPS, MultiLab 2000 spectrometer (Thermo Electron Co., England))를 이용하여 평가하였다. 샘플의 불순물을 제거하기 위하여 10<sup>-9</sup> mbar의 반응 조건에서 진저리를 실시한 후, 광원으로 Al K $\alpha$ (1485.6 eV) x-rays와 14.9-keV anode voltage, 4.6-A filament current, 20-mA emission current를 사용하여 불소화 일라이트의 조성을 분석하였다.

또한 불소화에 따른 일라이트 결정 구조 변화를 확인하기 위하여 x-ray diffraction(XRD)를 이용하여 일라이트의 결정구조를 분석하였다. X-선은 Ni-filtered CuK $\alpha$ ( $\lambda=1.542$  Å) 선을 이용하였으며, 이때 굴곡광선의 강도는 투사각의 함수로 측정하여 기록되었다. 피크의 위치와 높이로부터 그에 해당하는 결정 격자간의 거리와 결정 구조를 예측할 수 있다. 회절각 2 $\theta$ 는 5°와 80° 사이를 측정하여 분석하였다.

**에폭시 용액 내의 일라이트의 분산성 평가:** 에폭시 용액 내에서 불소화에 따른 일라이트 분산효과를 알아보기 위하여 에폭시와 아세톤을 4 : 1의 무게비율로 혼합 후, 각 샘플 Raw-ill, F-Rt, F200을 1 phr로 첨가하여 분산시켰다. 예비 실험 결과, 불소화 전후의 화학적 조성 및 결정구조의 특성에 비하여 불소화 처리온도의 효과가 적어서, 본 연구에는 상온 및 200 °C에서 불소화된 일라이트의 분산성 평가를 수행하였다. 분산된 용액을 UV-vis spectrophotometer (Optizen 2120 UV, Mecasys, Korea)를 이용하여 600 nm에서의 투과량(%)을 30분 간격으로 측정하였다.<sup>22,24</sup>

**일라이트/에폭시 복합체 내의 일라이트의 거동 및 분산 평가:** 에폭시 경화 후 불소화에 따른 일라이트/에폭시 복합체 내의 일라이트와 에폭시의 계면 및 결합상태를 관찰하기 위하여 scanning electron microscope (SEM, Quanta 400F, FEI Co.)와 energy dispersive x-ray spectroscopy (EDS)를 이용하여 복합체를 관찰하였다. SEM을 통하여 각 샘플 Raw-ill, F-Rt를 각각 5 phr 첨가하여 제조된 에폭시 복합체의 모폴로지를 관찰하였으며, EDS를 이용하여 일라이트의 주성분인 Si와 Al 성분에 대하여 mapping하였다.

**불소화 일라이트/에폭시 복합체의 난연 특성 시험:** 복합체의 난연 특성을 알아보기 위하여 한계산소소지수(limited oxygen index, LOI) 측정 장치(HC-2-type)를 이용하여 LOI를 측정하였다. 시편을 10×140×3 mm<sup>3</sup>의 크기로 제조한 후 장치에 수직으로 장착하여 시편의

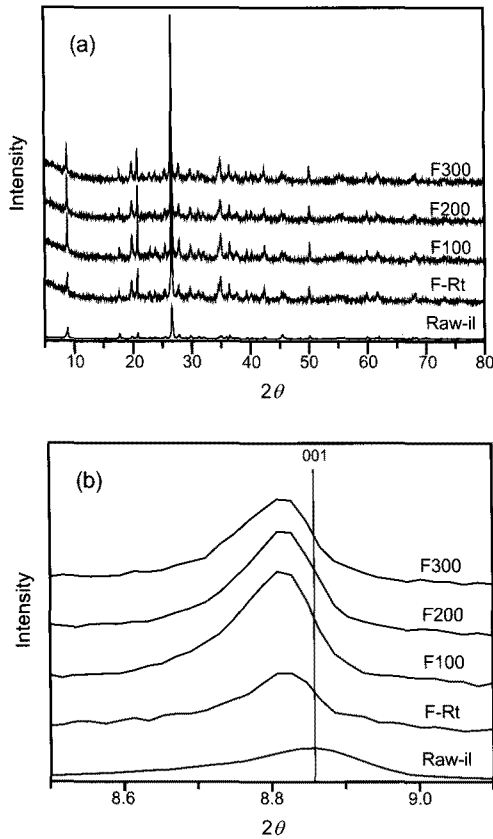
위쪽을 점화하여 LOI를 측정하였다. 이때, 질소와 산소 혼합 가스 유속의 총 합은 11.4 L/min으로 유지하며 시편이 연소되어가는 산소의 최저 농도를 구하여 LOI 결과 값을 계산하였다.<sup>25,26</sup> 예비 실험 결과, 불소화 온도의 효과가 복합체의 난연 특성 향상에 미치는 영향이 미비하여, 본 연구에는 상온 및 200 °C에서 불소화된 일라이트와 에폭시 복합체에 대해서만 기술하였다.

**결과 및 토론**

**불소화에 의한 일라이트의 화학적 조성 및 결정구조의 변화.** 불소화에 따른 일라이트의 화학적 조성을 알아보기 위하여 XPS 분석을 수행하였고 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 일라이트의 특성 피크인 Mg1s, O1s, K2p, C1s, Si2p, Al2p 피크가 모든 샘플에서 관찰되

**Table 2. Chemical Compositions of Raw and Fluorinated Illite with Different Fluorination Temperature**

Component	Elemental content (wt%)						
	Al2p	Si2p	C1s	K2p	O1s	F1s	Mg2p
Raw-il	12.78	21.09	2.30	3.34	60.12	0.00	0.37
F-Rt	11.97	20.10	2.44	3.02	54.14	8.00	0.33
F100	12.22	19.18	2.73	3.03	52.95	9.61	0.28
F200	12.65	18.70	2.47	3.23	52.20	10.46	0.29
F300	13.25	15.65	3.04	3.34	39.83	24.53	0.35



**Figure 2.** XRD patterns of (a) raw and fluorinated illite with different fluorination temperature; (b) its expansion of illite characteristic peak.

있으며, Table 2에 나타난 바와 같이 F1s 피크는 불소처리가 된 샘플에서만 나타난 것을 확인할 수 있었다. 불소화 온도가 증가함에 따라 불소 피크의 세기가 증가하였고, 이에 따라 일라이트에 도입되는 불소 관능기의 증가를 확인할 수 있었다.

불소화에 따른 일라이트의 결정구조 변화를 알아보기 위하여 XRD 분석을 수행하였고 그 결과를 Figure 2에 나타내었다. 일반적으로 일라이트는 층상구조 형태로 층간 거리를 나타내는 (001)면의 특성 피크가 관찰된다. 관찰된 특성 피크의 위치 (2θ)를 통하여, 층상구조 물질의 층간 거리(d)를 Bragg's Law를 이용하여 계산할 수 있으며, Bragg's Law는 식 (1)로 표현된다.<sup>27</sup>

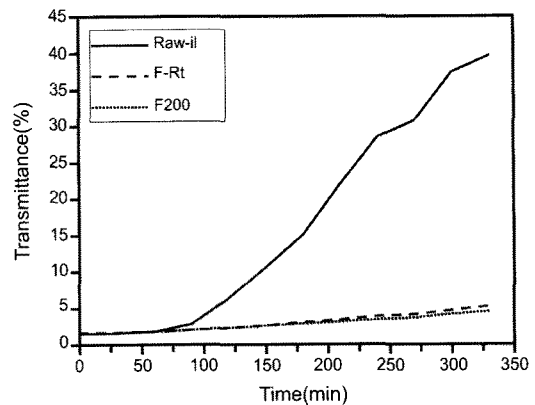
$$d = \lambda / 2 \sin \theta \tag{1}$$

여기서, λ=입사된 X-ray의 파장(1.54 nm), d=결정면의 층간 거리, θ=투과빔과 회절빔 사이의 각의 1/2이다. Table 3에 Bragg's Law를 이용하여 계산된 미처리 및 불소화 일라이트의 층간 거리를 나타내었다. Table 3에 나타난 것처럼 일라이트의 층간 거리가 불소화로 인하여 증가되는 것을 확인할 수 있었다. 이렇게 일라이트의 층간 거리가 증가함에 따라 에폭시와 복합체 형성 시 에폭시 고분자의 층간 삽입(intercalation) 및 에폭시의 경화 중에 발생하는 일라이트의 박리(exfoliation)가 일어나기에 유리할 것으로 사료된다.<sup>28</sup>

**불소화 일라이트의 에폭시 내 분산성 평가.** UV-vis spectrophotometer를 통하여 일라이트와 에폭시 수지 혼합용액의 시간에 따른 빛 투과량(%)을 측정하여 혼합용액 내의 일라이트 분산성을 평가하고 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3에서 나타난 것과 같이 Raw-il 혼합용액의 초기 투과량은 약 1.5%로 나타났으며, 5시간 후 40%로 투과량이 증가하여 분산성이 좋지 않음을 확인하였다. 이

**Table 3. Distances between Layers of Raw and Fluorinated Illite Calculated by Bragg's Law**

Samples	2θ	d (Å)
Raw-il	8.85892	9.9700
F-Rt	8.82094	10.013
F100	8.81492	10.020
F200	8.81254	10.022
F300	8.81141	10.024



**Figure 3.** Dispersion of raw and fluorinated illite in epoxy solution.

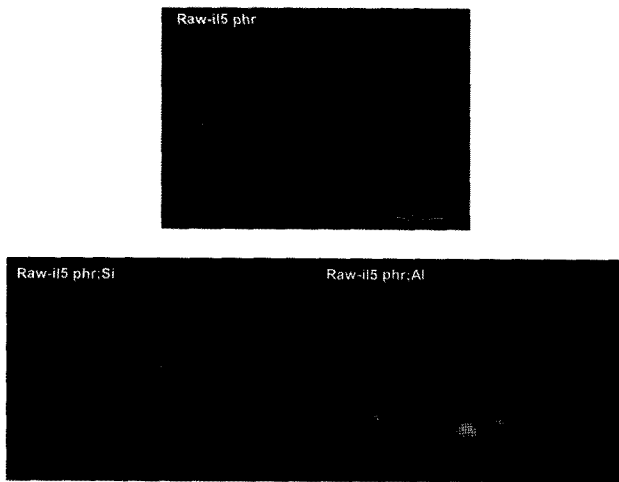


Figure 4. SEM image of 5 phr Raw-ill/epoxy complex and its EDS mapping about Si and Al.

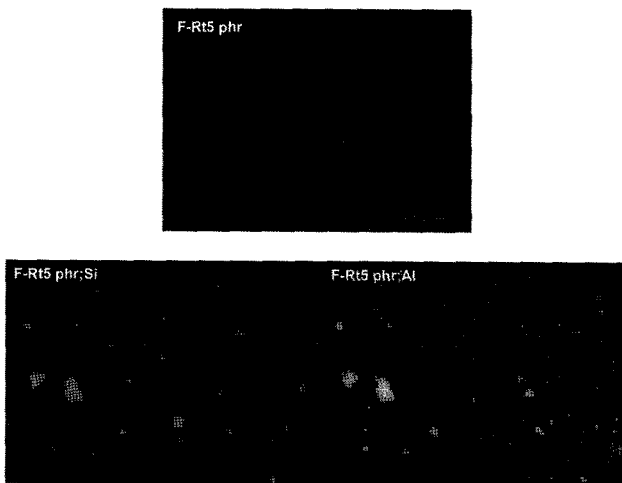


Figure 5. SEM image of 5 phr F-Rt/epoxy complex and its EDS mapping about Si and Al.

에 반하여 F-Rt, F200 혼합용액의 초기 투과량은 Raw-ill 혼합용액과 유사하게 약 1.5%로 나타났으나, 5시간 후에는 약 5%로 투과되어 미처리 일라이트에 비해 약 8배 가량 분산성이 향상됨을 알 수 있었다. 이는 불소화로 인한 일라이트의 소수성 개질로 일라이트와 에폭시의 계면간 친화력이 증대되어 경화전 일라이트의 에폭시 내 분산성이 향상된 것으로 판단된다.

또한, SEM과 EDS mapping을 통하여 불소화 여부에 따른 일라이트/에폭시 복합체 내의 일라이트 분산성을 평가하였다. 각 샘플의 SEM 이미지와 Si, Al 성분 mapping 이미지를 Figures 4와 5에 각각 나타내었다. Figure 4는 Raw-ill가 5 phr 첨가된 에폭시 복합체로 SEM 이미지에서 일라이트 입자가 보이는 부분에서만 Si와 Al 성분이 EDS mapping으로 관찰되는 것을 알 수 있었다. 반면, Figure 5는 F-Rt가 5 phr 첨가된 복합체로 SEM 이미지에 관찰되는 일라이트의 입자 부분뿐만 아니라 샘플 전체에 Si와 Al 성분이 관찰된 것을 확인할 수 있었다. 이는 일라이트의 불소화로 인하여 나노 복합체가 형성되어 SEM 이미지에서는 보이지 않는 부분에서도 Si와 Al 성분이 분

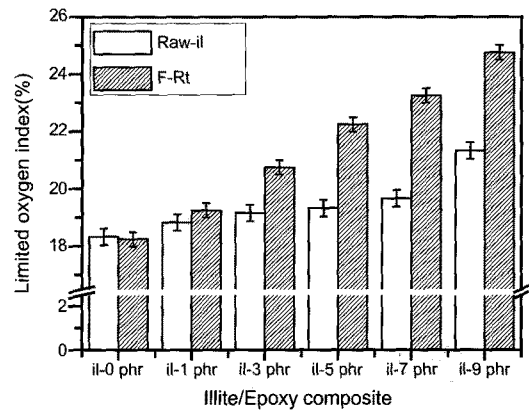


Figure 6. LOI of Raw-ill or F-Rt/epoxy complex with various amounts of illite added.

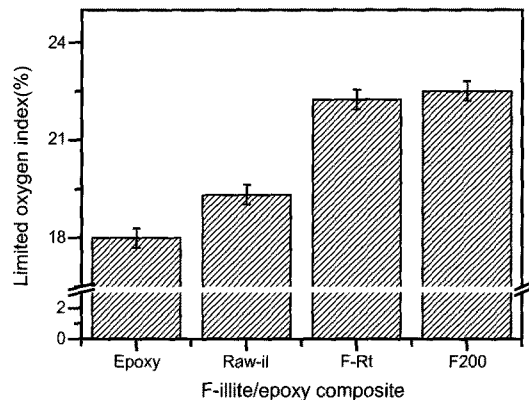


Figure 7. LOI of illite/epoxy complex (5 phr) prepared with different fluorination temperatures.

포되어 있는 것으로 여겨진다. 이렇게 제조된 나노 복합체는 일라이트가 불소화에 의하여 층간 거리가 증가되었고 그에 따라 에폭시 고분자의 층간 삼입 혹은 고분자에 의해 유도된 일라이트의 박리로 인하여 형성되는 것으로 생각된다.

**일라이트/에폭시 복합체의 난연 특성 평가.** 복합체의 난연 특성을 나타내는 한계 산소 지수 (limited oxygen index, LOI)는 식(2)에 의하여 계산하였다.<sup>25,26</sup>

$$LOI = \frac{\text{산소의유량 (L/min)}}{\text{산소의유량 (L/min)} + \text{질소의유량 (L/min)}} \times 100 \quad (2)$$

상기 식으로 계산된 일라이트/에폭시 복합체의 LOI 값을 Figures 6과 7에 나타내었다. Figure 6은 미처리 일라이트와 상온에서 개질된 불소화 일라이트에 대하여 일라이트/에폭시 복합체 내의 각각 함량에 따른 LOI 값을 비교하였다. 그 결과 에폭시 내의 미처리 일라이트의 함량이 증가함에 따라 LOI의 평균 증가량이 약 3%인 반면에 복합체 내 첨가된 불소화 일라이트의 함량이 증가할수록 LOI가 약 6%의 평균 증가량을 보이는 것을 알 수 있었다. 이를 통하여 일라이트의 함량이 증가할수록 복합체의 난연 특성이 향상되며, 일라이트의 불소화 처리 효과로 일라이트/에폭시 복합체의 난연 특성이 미처리 일라이트 첨가시보다 약 2배 향상되는 것을 알 수 있었다. 이는 앞서 고찰한 것과

같이 에폭시 경화 전 일라이트/에폭시 혼합용액에서의 분산성 증가와 에폭시 경화 후 에폭시 고분자의 층간 삽입 혹은 일라이트의 박리에 의한 나노복합체의 형성에 기인한 것으로 여겨진다.

Figure 7에는 미처리 일라이트/에폭시 복합체(5 phr)와 불소화 온도에 따라 개질되어 내첨된 일라이트/에폭시 복합체(5 phr)의 LOI를 비교하여 나타내었다.

그 결과 일라이트가 내첨되지 않은 에폭시만의 LOI는 18.0%를 나타내었고, 일라이트를 5 phr 첨가함으로써 에폭시에 비하여 복합체의 LOI가 19.3%로 증가하였다. 또한, F-Rt와 F200이 첨가된 복합체의 LOI는 22.3 및 22.5%로 에폭시만의 값에 대하여 각각 23%, 25%로 크게 증가하는 것을 알 수 있었다. 따라서, 일라이트의 불소화에 따른 분산성의 향상으로 복합체의 난연 특성이 크게 향상되는 것을 알 수 있었다. 상온 처리된 F-Rt가 첨가된 복합체에 비하여 200 °C에서 불소화 개질된 F200이 첨가된 복합체의 LOI가 0.2% 정도의 값이 증가하는 것으로 보아, 일라이트의 불소화 온도가 일라이트/에폭시 복합체의 난연 특성에 미치는 효과는 불소화 처리 여부에 비하여 다소 적은 것으로 사료된다.

## 결 론

본 연구에서는 불소화를 적용하여 일라이트의 분산성을 향상시키고 불소화 일라이트를 에폭시 내에 첨가하여 난연 특성이 향상된 일라이트/에폭시 복합체를 제조하였다. XPS를 통하여 불소화 정도를 확인하였으며, XRD를 통하여 불소화에 의한 일라이트 층간 거리가 증가한 것을 알 수 있었다. 불소화 일라이트의 에폭시 용액과의 계면 결합력은 미처리 일라이트에 비해 약 10배 증가하였다. 복합체의 난연 특성은 미처리 일라이트 내첨으로 약 7% 증가하였으며, 일라이트의 불소화로 인하여 에폭시만의 LOI 값에 비해 평균 약 24% 증가하였다. 이것은 일라이트가 불소화로 인하여 소수성으로 개질되었으며, 이러한 불소화 일라이트가 소수성 에폭시 내에 더 잘 분산되었기 때문이라고 사료된다. 또한 불소화로 인한 일라이트의 층간 거리 증가로 복합체 제조시 에폭시의 층간 삽입과 일라이트의 박리로 인하여 나노 복합체가 생성된 것으로 판단된다.

결론적으로, 에폭시의 난연 특성이 일라이트를 첨가하기 전보다 일라이트를 불소화하여 첨가함에 따라 크게 향상됨을 알 수 있으며, 이는 앞으로 난연첨가재의 고분자 내에 분산 특성 향상 및 난연 재료 개발 등의 연구에 도움이 될 것으로 기대된다.

**감사의 글:** 본 연구는 중소기업청에서 지원하는 2010년도 산학연 공동기술개발사업(S1058920)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

## 참 고 문 헌

- C. F. Tsang and H. K. Hui, *Thermochim. Acta*, **367**, 93 (2001).
- S. G. Prolongo, M. Campo, M. R. Gude, R. Chaos-Moran, and A. Urena, *Compos. Sci. Technol.*, **69**, 349 (2009).
- G. C. Huang, C. H. Lee, and J. K. Lee, *Polymer(Korea)*, **33**, 530 (2009).
- Y. R. Park, T. H. Yoon, J. I. Yuck, and S. G. Lee, *Polymer(Korea)*, **22**, 901 (1998).
- K. Iqbal, S. Khan, A. Munir, and J. Kim, *Compos. Sci. Technol.*, **69**, 1949 (2009).
- G. Pal and H. Macskasy, *Plastics Their Behavior in Fires*, Elsevier, Amsterdam, 1991.
- V. Babrauskas and S. J. Grayson, Editors, *Heat Release in Fires*, Elsevier, New York, p 535 (1992).
- R. M. Aseeva and G. E. Zaikov, "Combustion of Polymer Materials", in *Russian*, Nauka, Moscow (1981).
- E. L. Schaffer, *Behavior of Polymeric Materials in Fire*, ASTM International, Toronto, 1983.
- F. L. Fire, *Combustibility of Plastics*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1991.
- L. Menachem, *Proceedings of 1993 Conference Sponsored by Business Communications Company*, IV (1993).
- G. L. Nelsion, *Fire and Polymers II*, American Chemical Society, Washington D. C., 1995.
- J. Bujdak, E. Hackett, and E. P. Giannelis, *Chem. Mater.*, **12**, 2168 (2000).
- S. J. Park, D. I. Seo, and C. Nah, *J. Colloid Interface Sci.*, **251**, 225 (2002).
- B. G. Son, T. S. Hwang, and D. C. Goo, *Polymer(Korea)*, **31**, 404 (2007).
- S. B. Kwak, S. D. Hwang, J. E. Nam, J. S. Ko, H. K. Choo, and J. H. Kong, *Polymer(Korea)*, **26**, 260 (2002).
- S. G. Lee, J. C. Won, J. H. Lee, and K. Y. Choi, *Polymer(Korea)*, **29**, 248 (2005).
- J. H. Lee, J. H. Nam, D. H. Lee, M. D. Kim, J. H. Kong, Y. K. Lee, and J. D. Nam, *Polymer(Korea)*, **27**, 569 (2003).
- C. O. Choo, *J. Miner. Soc. Korea(Mineral & Industry)*, **14**, 29 (2001).
- I. M. Kang, H. S. Moon, Y. J. Kim, Y. G. Song, and W. P. Lee, *Proceedings of the Annual Joint Conference*, Petrological Society of Korea and Mineralogical Society of Korea, Cheongju, Korea (2004).
- M. S. Han, Y. K. Lee, H. S. Lee, C. H. Yun, and W. N. Kim, *Chem. Eng. Sci.*, **64**, 4649 (2009).
- J. S. Im, I. J. Park, S. J. In, T. J. Kim, and Y. S. Lee, *J. Fluorine Chem.*, **130**, 1111 (2009).
- J. M. Lee, S. J. Kim, J. W. Kim, P. H. Kang, Y. C. Nho, and Y. S. Lee, *Appl. Chem. Eng.*, **15**, 66 (2009).
- O. K. Park, T. Jeevananda, N. H. Kim, S. I. Kim, and J. H. Lee, *Scripta Mater.*, **60**, 551 (2009).
- S. Liodakis, T. Kakardakis, S. Tzortzakou, and V. Tsapara, *Thermochim. Acta*, **477**, 16 (2008).
- H. K. Park, *Korean Institute of Fire Science and Engineering Fall Meeting*, p.328 (2005).
- S. G. Lee, J. C. Won, J. H. Lee, and K. Y. Choi, *Polymer(Korea)*, **29**, 248 (2005).
- S. Y. Lee and S. J. Kim, *J. Miner. Soc. Korea(Mineral & Industry)*, **14**, 44 (2001).