

기획특집 - 최신 난연재료 개발동향

난연성 고분자 재료의 기술개발 동향

황 택 성[†] · 이 범 재 · 양 윤 규 · 최 재 훈* · 김 현 중*

충남대학교 신소재공학부, *서울대학교 산림과학부 환경재료과학전공

The R&D Trends of Polymer Flame Retardants

Taek-Sung Hwang[†], Bum-Jae Lee, Yun-Kyu Yang, Jae-Hoon Choi*, and Hyun-Joong Kim*

School of Advanced Material Engineering, College of Engineering, Chungnam National University

*Lab. of Adhesion & Bio-Composites Major in Environmental Materials Science,

College of Agricultural and Life Sciences, Seoul National University

Abstract: 고분자 재료가 다양한 용도로 사용됨에 따라 기능성 첨가제에 대한 연구도 활발히 진행되고 있으며, 특히 열에 약한 고분자 물질의 단점을 보완하기 위하여 난연제 및 난연성 고분자 물질의 연구 및 개발이 진행되고 있다. 고분자 재료의 난연성을 증대시키기 위한 난연제의 종류 및 난연 메커니즘을 살펴보고, 나노복합재료의 적용에 관해서도 알아본다. 그리고 현재 진행되고 있는 난연제 관련 국내외의 특허 출원현황과 특허가 출원되는 내용을 확인하여 난연성 고분자재료의 연구에 대한 국내외의 연구방향에 대해 살펴본다. 특히, 한국과 미국, 일본의 연구방향을 중점적으로 알아본다. 특허를 통한 살펴본 난연제에 대한 연구는 다소 침체되었다가 응용분야에 대한 연구가 다시 활발해지고 있고, 나노 clay를 이용한 나노복합재에 대한 연구도 활발하나 제조기술과 가격상의 문제로 인해 아직은 상업화는 미진한 편이다. 현재 국내에서의 연구도 활발하게 진행되어 다양한 분야에서의 기술향상과 상업화가 이루어질 전망이다.

Keywords: 난연제, 나노 기술, 난연성 고분자, 불연성 충전제, 특허

1. 서 언

최근 플라스틱 고분자 또는 합성수지의 용도가 매우 다양해짐에 따라 기능성 첨가제의 연구도 활발히 진행되고 있다. 특히, 화재 발생 시 건축 내장재의 연소에 따른 유독 가스로 인해 2차 인명피해가 급증함에 따라 난연제 및 난연성 고분자 물질의 개발의 필요성이 증대되어 왔다.

난연제란 연소하기 쉬운 성질을 가진 플라스틱을 물리, 화학적으로 개선하여 연소가 원활히 진행되지 못하도록 첨가하는 물질을 말한다. 현재 사용되는 난연제는 구성 성분에 따라 유기계와 무기계로 분류되며, 사용법에 따라 물리적으로 플라스틱에 난연제를 첨가하는

방식의 첨가형과 난연제를 첨가하여 화학반응을 시키고 난연성을 향상시키는 방법인 반응형으로 나뉜다. 또한, 고분자 재료의 난연성을 부여하는 방법은 불연성 물질의 첨가, 표면의 물리 화학적 처리 및 불연성 충전제(filler)의 첨가에 의한 방법 등의 세 가지로 나눌 수 있다.

본 글에서는 고분자의 난연화 기술에 관한 전반적인 기술을 기존 발표된 내용의 요약과 함께 문헌 및 특허 분석을 통하여 그 이후 새롭게 개발된 국·내외 연구 성과에 관하여 종합적으로 고찰하고자 한다.

[†] 주저자 (E-mail : tshwang@cnu.ac.kr)

2. 고분자재료의 난연화

2.1. 난연제

2.1.1. 분류

난연제는 크게 첨가형과 반응형으로 나뉘고 첨가형은 다시 유기와 무기난연제로 구분된다. 무기계(첨가형)는 난연제 시장의 가장 큰 부분을 차지하는데 가격이 싸고 할로겐화 유기 화합물과 상승작용을 일으키며 충전제로 사용할 수 있기 때문이다. 유기계(첨가형)는 고분자와 컴파운딩 쉽다는 장점이 있으며, 반응형은 난연 효과는 뛰어나지만 실제로는 코폴리머로서 작용하기 때문에 비용이 비싸고 제조하는 데 시간이 많이 드는 단점이 있다.

2.1.2. 무기계 난연제

열에 의해 휘발되지 않으며 분해되어 물, 이산화탄소, 이산화황, 염화수소와 같은 불연성 기체를 방출하게 되며 흡열반응을 한다. 기체 상에서는 가연성기체를 희석시켜 플라스틱 표면을 도포하여 산소의 접근을 방지하고, 동시에 고체상 표면에서 흡열반응을 통하여 플라스틱 냉각 및 열분해 생성물의 생성을 감소시키는 효과가 있다.

수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 산화안티몬, 수산화주석, 산화주석, 산화몰리브덴, 지르코늄 화합물, 붕산염, 칼슘염 등이 있는데 그 중에서 수산화알루미늄, 산화안티몬, 수산화마그네슘의 수요가 가장 크다. 수산화알루미늄은 가격이 저렴하며, 분해온도가 낮아 가공온도가 230 °C 정도로 낮은 플라스틱에만 사용가능하다. 또한, 흡열분해에 의해 물을 생성하여 난연효과를 얻고, 생성수에 의한 냉각작용에 의해 연소를 방지한다.

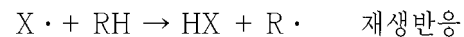
수산화마그네슘은 적당한 가격과 사용의 편리, 낮은 부식성과 유독성의 특징을 가지고 있으며, 수산화알루미늄보다 약 100 °C 정도 분해온도가 높다. 수산화알루미늄은 약 230 °C에서 분해하는 반면 수산화마그네슘은 약 330 °C에

서 분해한다.

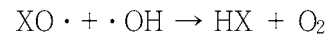
2.1.3. 할로겐계 난연제

할로겐계 화합물은 근본적으로 기체상에서 발생하는 라디칼을 안정화시켜 난연효과를 가지게 된다.

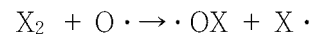
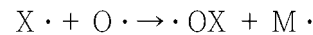
1) 반응 메카니즘



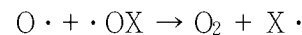
⇒ 연쇄반응의 정지



⇒ 활성 $\text{O} \cdot$, $\text{OH} \cdot$ 의 농도를 줄이고 연쇄 반응을 정지시켜 난연효과



⇒ 분해 시 불연성 가스를 발생, 산소를 차단하는 효과



연소 시 $\text{OH} \cdot$ 라디칼과 같은 활성화 라디칼은 화학반응을 통하여 열을 발생하게 되며 이때 발생된 잠열은 주위 인화성물질이 연소하는데 소요되는 에너지원으로 작용하게 된다. 난연제는 위 메카니즘처럼 활성라디칼인 $\text{OH} \cdot$ 및 $\text{O} \cdot$ 의 농도를 줄이고 연쇄반응을 정지시켜 난연효과를 부여하게 되는데 연소 시 C-X결합의 절단은 흡열반응으로 가연성물질의 연소열을 감소시키는 효과가 있다. 또한 분해 시 불연성 기체를 발생시켜 산소를 차단하는 효과도 있다. 그러므로 실제적인 난연효과는 HX가 부여하게 되며 반응하여 저에너지원의 X 라디칼로 전환된다.

또한, 할로겐 함유 난연제는 고체상에서도 난연효과를 나타내며 HX는 가연성 물질의 산화 촉매로 작용하여 산화된 물질은 환 구조화되어 결과적으로는 탄소화합물을 생성하게 된다.

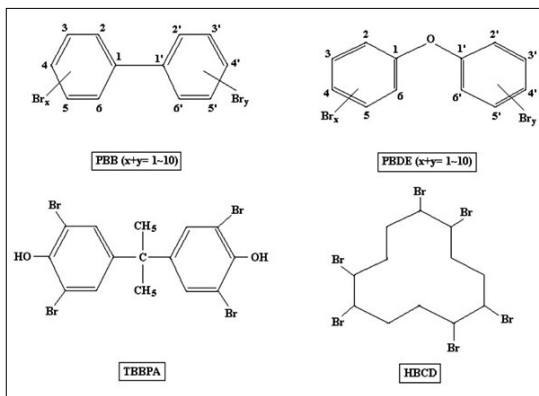


Figure 1. 브롬계 난연제의 화학구조.

이렇게 생성된 탄소화합물은 산소 및 잠열을 차단하여 가연성 물질이 연소영역 이하에 있도록 도와주는 역할을 하게 된다.

특히, 염소는 액상, 고상에서는 무거운 가스로써 표면을 덮어 열과 산소를 차단하는 효과, 탄화하기 쉬운 이중결합을 가진 화합물의 생성작용을 한다. 난연성 우수 순서는 aliphatic > acrylic > aromatic이다. 지방족 할로겐 화합물은 방향족 할로겐 화합물보다 효과가 더 좋다. 그것은 할로겐의 결합에너지 차이 때문이다. 즉 결합에너지가 강하면 할로겐원소가 벗어나기 어렵기 때문에 난연효과가 나쁘게 된다.

2) 브롬계 난연제

브롬계 난연제에는 트리브로모페녹시에탄(상품명 FF-680), 테트라브로모비스페놀A (TBBA)가 주로 사용되며, TBBA는 가격이 낮고, 열안정성이 낮다. 브롬화페록시의 경우 TBBA를 출발물질로 하여 중합공정을 거쳐 제조되는데 분자량 조절에 따라 다양한 물성을 갖는 난연 플라스틱의 제조가 가능하다. 강성이 취약한 단점이 있다. 일반적으로 사용되는 브롬계 난연제의 화학구조는 Figure 1에 나타나 있다.

3) 염소계 난연제

염소계 난연제에는 염소화파라핀, 염소화폴리에틸렌, 지방족 염소계 난연제 등이 있다.

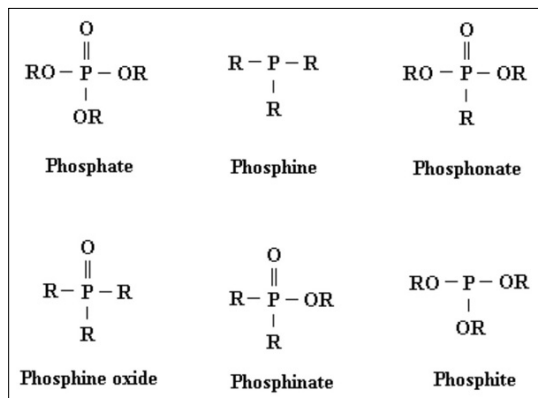


Figure 2. 인계 난연제의 화학구조.

염소계파라핀 및 폴리에틸렌의 경우 가격이 저렴하지만 열안정성 취약하며, 지방족 난연제의 경우 가격이 다소 비싸다. 또한, 브롬계에 비해 난연 효율성이 다소 낮다.

2.1.4. 인계 난연제

인계 난연제는 연소할 때 인화합물은 열분해에 의해 폴리메타인산을 생성하고 이것이 보호층을 형성하는 경우와 폴리메타인산이 생성될 때의 탈수작용에 의해서 생성되는 탄소피막이 산소를 차단하여 연소를 막는다. 대표적인 예를 Figure 2에 나타내었다.

1) 인계 난연제

(1) 산소를 다량 함유하고 있는 플라스틱에서 우수한 난연효과를 보인다.

(2) 먼저 열분해에 의하여 폴리인산이 생성되고 이것은 에스테르화 및 탈수소화하여 숯을 생성하며 이렇게 생성된 숯이 산소와 열을 차단하는 메카니즘이다.

(3) 비휘발성의 고분자량 폴리인산은 탄소층을 형성시켜 산소 및 잠열을 차단하여 열분해 반응을 감소시키는 역할을 한다. Phosphine은 폴리인산의 첨가 시에 숯 형성에 도움이 된다.

(4) 적인은 독성이 없고 열적으로 안정하나 물과 접촉할 경우 독성이 강하고 밀폐공간에서 폭발 위험이 있는 포스핀 가스를 방출하

Table 1. 난연제의 구분

사용법에 의한 분류		구성성분에 의한 구분		비 고
첨가형	유기계	유기계	인계	비할로젠계
			질소계(멜라민계)	
	무기계		인계+할로젠계	할로젠계
			할로젠계+브롬화합물, 염소화합물	
반응형	비닐기를 갖는 것	무기계	금속수산화물계	비할로젠계
	카르복실기를 갖는 것		- 수산화알루미늄 - 수산화마그네슘	
	수산기를 갖는 것		안티몬계	
	에폭시기를 갖는 것		기타(Molybder계, Zinc borate계)	

로 주의해야 한다.

2) 인/할로겐 난연제

(1) 저휘발성, 무색, 무취이고 물에 대해 비교적 안정하지만 내열성이 좋지 않다. 폴리우레탄폼과 아크릴수지에 사용된다.

(2) phosphorus halide와 oxyhalide은 하이드로겐 할라이드보다 우수한 라디칼 인터셉터이며 끓는점이 높고 고비중으로 연소영역에 머무르는 시간이 길기 때문에 기체상태에서 난연상승효과를 주며 연소를 억제시킨다.

3) 인/질소 난연제

(1) 내열성, 내착색성, 내가솔린성이 우수하며 가소화 효과를 부여하며 엔프라, PVC, 셀룰로오스 아세테이트 등에 사용된다.

(2) 요소나 질소화합물은 폴리인산의 열적 축중합을 촉진시켜 고분자 폴리인산을 생성한다. 생성된 고분자 폴리인산은 탈수소축매로 작용하여 숯 형성을 유도한다.

미국, 유럽, 일본 등의 선진국에서 가전제품 등에 대한 안전제 규제가 강화됨에 따라 난연제는 다른 첨가제에 비해 비교적 높은 시장 성장을 해온 분야이다. 특히, PC 시장 및 통신 장치의 경기 호황으로 두드러진 판매 성장을 보여주고 있다. 현재 사용되는 난연제는 Table 1과 같이 구분할 수 있으며 구성 성분

에 따라 유기계와 무기계로 분류되고, 유기계는 주로 인계, 브롬계, 염소계로 분류되고 무기계는 수산화 알루미늄, 수산화 마그네슘 등으로 분류된다. 또한, 사용 방법에 의해 첨가형과 반응형으로 분류되는데, 첨가형은 물리적으로 플라스틱에 난연제를 첨가하여 난연 특성을 향상시키는데, 반응형은 플라스틱을 제조할 때 일부에 난연제를 첨가해서 화학반응을 시키고 난연 특성을 향상시키는 것이다. 일반적인 난연화는 난연제 첨가에 의한 것이 주를 이루고 있다.

고분자 재료에 난연성을 부여하기 위한 방법에는 크게 불연성 물질의 첨가, 표면의 물리화학적 처리, 첨가제의 첨가에 의한 방법 등으로 나뉘어지며 또한, 일반적인 플라스틱 재료의 난연 메카니즘은 크게 5가지로 나뉜다. 첫째는 활성 라디칼(free radical)의 포획으로 화학적 연소를 방지하는 방법인데, 이는 고분자 물질의 연소 과정에서 생성되어 연소의 화학반응을 촉진하는 활성 라디칼을 포획하여 연소를 억제하는 것으로, 활성 라디칼에 의한 열분해 반응은 페놀류, 아민계 및 할로젠을 함유하는 유기물 등의 연쇄이동제의 첨가에 의해 억제된다. 연쇄이동 반응에 의한 활성 라디칼이 안정화되어 열분해 반응이 억제된다. 둘째는 열전도 및 복사열을 차단하는 것이다. 인을 함유하는 화합물은 열분해에 의해, 인산을 생

Table 2. 고분자 재료의 난연 방법

종 류	방 법	난연제의 예
냉각	첨가제에 의해 연소과정에서 유지되어야 하는 열에너지를 소비 시킴으로서 연소를 억제시키는 방법	수산화알루미늄
방어막 형성 (코팅)	가연성물질(플라스틱)이 기체와 접촉하지 못하도록 고체나 기체로 응축시켜 방어막 형성	인화합물
회석	연소 시 불연성 중질가스를 생성시켜 연소를 진행시키는 가스들 끼리의 반응을 억제시킴으로써 소화작용을 함 자기소화성 플라스틱의 원리	수산화알루미늄, 삼산화안티몬
활성라디칼 흡수	연소반응에 참가하는 H, OH와 같은 라디칼을 난연제가 흡수해서 연속반응을 억제	할로젠계 화합물

성하고 meter 인산을 거쳐 중합체의 피막을 형성하므로 열차단 장벽으로 작용한다. 셋째는 가연성 가스의 회석 방법인데, 이는 메탄과 공기의 혼합가스에 38 mol% 이상의 질소 가스를 혼합하면 불연성이 되는 원리를 이용한 것이다. 이와 같은 회석제는 일종의 방열제로 작용하고 발열로 불꽃의 온도 저하가 수반되며, 그 결과 연소 영역은 냉각되어 불꽃이 소멸한다. 넷째는 연소열을 억제하는 것인데, 흡열 반응을 동반하여 열분해하는 플라스틱 재료는 연소계 전체의 온도 상승을 억제하여 연소 속도를 늦추는 것이다. 연소열에 의한 불꽃 주변의 플라스틱 열분해가 촉진되기 때문에, 불꽃 온도의 저하는 연소의 억제 효과를 갖게 된다. 할로젠을 함유하는 모노머나 반응성을 갖는 중간체를 플라스틱 연소계에 도입하면 연소열이 저하되는 것으로 알려져 있다. 예를 들면, styrene으로 가교시킨 polyester 수지의 비열이나 연소열의 측정에 의하면 polyester 분자는 염소를 도입함에 따라 연소열이 저하되고, 착화 온도는 상승하는 것으로 알려져 있다. 마지막으로 분진의 벽면 효과를 들 수 있다. 불활성인 분진에 의한 연소억제 작용은 분진의 가열에 연소열이 소비되어 화염의 온도를 저하시킴에 따라 연소를 억제한다. 가연 가스 중에 충분한 양의 분진이 존재하면 화재의 확대 전파가 어려워지기 때문이다. 산화안티몬을 유기

할로젠계 난연제와 병용하면 난연화 작용의 상승효과에 의한 난연화 방법이 널리 이용되고 있다. 연소화 과정에서 산화안티몬은 할로젠화 수소와 반응하여 할로젠화 안티몬을 생성하여, 이것이 연소화 온도 영역에서 열분해하여 산화안티몬 입자를 생성한다. 이러한 메카니즘을 Table 2에 간단히 정리하였다.

2.2. 불연성 충전제

고분자 재료의 기계적 물성과 난연 특성을 향상시키기 위한 방법의 하나로 유/무기 재료와의 복합화를 들 수 있다. 특히, 나노 유/무기 재료에는 calcium carbonate, barium sulphate, silica, clay, talc, diatomaceous earths, glass microspheres 등 여러 가지가 있는데, 가장 많이 사용되는 재료는 calcium carbonate와 silica 및 clay 등이다. 고분자 나노 복합재료 제조에 사용되는 나노메타 크기의 충전제 또는 보강제로는 층상 실리케이트, 실리콘(POSS)나노입자, 탄소나노튜브(CNT), 금속 또는 무기물의 나노입자 등 다양한 물질들이 사용될 수 있으며 이 중에서 나노고분자 복합재료로 가장 활발히 사용되고 있는 입자로는 층상실리케이트를 들 수 있다.

Polymer-nanocomposite의 핵심 기술은 층상 물질인 clay를 어떻게 변화시켜 목표 polymer가 용이하게 intercalation이 되도록 하는 것이

Table 3. 각종 유기화제의 종류

Chemical formular	Nomenclature
$\text{CH}_3\text{NH}_2\text{Cl}$	Methylamine hydrochloride
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$	Propyl amine
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$	Butyl amine
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{NH}_2$	Octyl amine
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{NH}_2$	Decyl amine
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$	Dodecyl amine
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{NH}_2$	Hexadecyl amine
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{NH}_2$	Octadecyl(or Stearyl) amine
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_5\text{NH}_2$	6-Aminohexanoic acid
$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$	12-Aminohexanoic acid
$(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$	Tetramethyl ammonium chloride
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}(\text{CH}_3)$	N-Methyl octadecyl amine
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$	Octadecyl trimethyl ammonium bromide
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})\text{Br}$	1-Hexadecylpyridium bromide
$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	1, 6-Hexamethylene diamine
$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_{12}\text{NH}_2$	1, 12-Dodecane diamine

다. 이 clay의 대부분은 층상 실리케이트(layered silicate)로서 기본구조는 silica tetrahedral sheet와 alumina octahedral 시트의 조합으로 이루어져 있는데 그 층간에는 Na^+ , Li^+ 등의 이온으로 채워져 있고 또 sheet의 말단에는 -OH group이 존재한다. 즉 매우 극성인 친수성 구조로서 대부분의 친유성인 고분자로서는 쉽게 intercalation이 될 수 없다. 이와 같은 이유로 이 극성 실리케이트를 각종 고분자의 특성에 맞게 변형시킨 것이 유기화된 층상 실리케이트(OLS: organically modified layered silicate)이다. 즉, 양이온 성격의 head group은 MMT 표면에 존재하는 Na^+ 이온을 교환하는 역할을 하며 친유성의 tail group은 유기물과의 상호 친화력을 증대시키고 실리케이트 층간거리를 증가시켜 유기물의 층간 침투를 용이하게 한다.

종전에는 이 OLS를 실험실에서 만드는 것

이 상당히 고난도의 기술이었으나 지금은 각종 용도에 따른 OLS가 대부분 상업화되어 있다. 그러나 특수한 polymer나 용도에 있어서는 실리케이트의 종류나 구조를 선택적으로 변형시켜야 한다. Table 3은 현재 세계적으로 사용되고 있는 유기화제의 종류를 나타낸 것이다.

특히, clay silicate와 같이 나노미터 크기에서 규칙적 구조를 가지는 무기 재료를 이용하여 층 내에 유기물을 삽입할 경우 규칙적 구조를 가지는 나노 복합재료는 응용적인 면에서 더욱 큰 관심을 끌고 있다. 예를 들어 실리케이트 층상구조(layered structure)를 가지는 clay의 일종 montmorillonite (MMT)에 고분자가 삽입되어 고분자/clay 나노 복합재료를 제조할 수 있다.

잘 알려진 바와 같이, clay의 기본구조는 silica tetrahedral 시트와 alumina octahedral 시

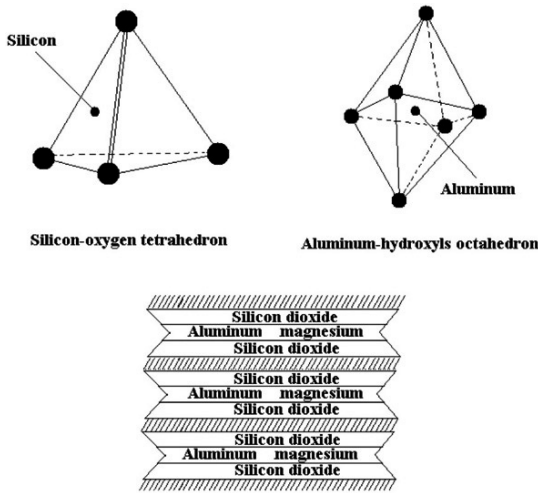


Figure 3. 몬모릴로나이트의 화학적 구조.

트의 조합으로 이루어져 있다. 또한, 내부의 음전하량에 따라 vermiculite, MMT 등 몇 가지 그룹으로 분류된다.

Figure 3은 montmorillonite (MMT)의 화학적 구조를 나타낸 것으로 MMT의 화학식은 $(Al_{3.15}Mg_{0.85})Si_6O_{20}(OH)_4X_{0.85} \cdot nH_2O$ 이고, 4면체 silica 층에서 Si^{4+} 대신에 원자가가 낮은 Al^{3+} 가 치환되고, 8면체 gibbsite 층에서 Al^{3+} 대신에 원자가가 낮은 Fe^{2+} , Mg^{2+} 이온이 치환되어 구조가 전체적으로 음전하를 띠게 되어 양이온이 흡착되게 된다.

다른 종류의 대표적인 충전재의 하나인 실리카는 탄성체에 투입 시 우수한 보강성과 다양한 색상의 구현이 가능하고 열적 성질이 우수하며, 또한 낮은 온도에서도 부드러움을 잃지 않는 장점으로 인하여 탄성체에 사용되는 충전제로서 실리카를 이용한 연구가 많이 보고되고 있다. 그러나 실리카 표면은 실라놀기(Si-OH)에 의한 친수성으로 높은 극성과 낮은 비극성을 나타내어, 매트릭스의 상호작용보다 실리카 입자간의 상호 뭉치는 성질이 강하여 매트릭스 내에 불균일한 분산으로 인해 기대만큼 우수한 가공 물성을 나타내지 못하는 단점이 있다. 또한, 친수성인 실리카를 그대로

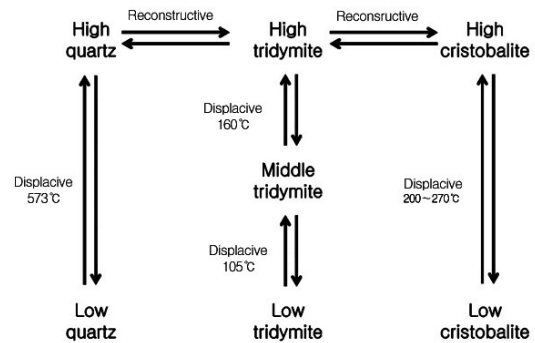


Figure 4. 나노 실리카의 동질이상형과 상변태 과정.

폴리우레탄 내에 충전하게 되면 실리카 표면의 수분에 의해 복합재료 내에 발포 현상이 일어나 오히려 기계적 물성이 저하되므로 이를 소수성으로 개질시켜 충전해야 한다. 실리카를 소수성으로 개질시키는 방법은 화학적 표면처리, 플라즈마 처리, 열처리 등의 세 가지로 분류된다. 또한, Figure 4는 이러한 실리카의 여러 동질이상형과 결정의 상변태 과정을 나타낸 것으로 망목형 구조를 갖는 실리카는 온도변화에 따라 여러 가지의 동질이상형을 나타낼 수 있다. 구조적으로 quartz, tridymite, cristobalite의 세 가지 주형(principal form)이 있고, 각주형에는 몇 개의 저온형(α -form)과 고온형(β -form)으로 나뉘는 수식형(modification)이 존재한다. SiO_2 의 여러 구조는 $[SiO_4]^{-4}$ 사면체의 연결방식과 Si-O-Si의 결합각의 차이에 의하여 생기는 것이다.

Quartz, tridymite, cristobalite 주형간의 상변이는 원자간의 결합이 끊어져서 새로운 구조를 형성하기 위하여 재결합하여야 하는 과정을 겪어야 하므로 상변이 과정에 많은 에너지가 요구되며 변이 자체는 상당히 느리게 진행된다.

이에 반하여 각 주형의 수식형의 구조를 보면 $[SiO_4]^{-4}$ 사면체의 연결상태에는 변함이 없고, 다만 사면체의 변위 또는 회전에 의하여 Si-O-Si의 결합각이 변화한데 지나지 않으므로, 이 수식형간의 전이(inversion)는 매우 빠

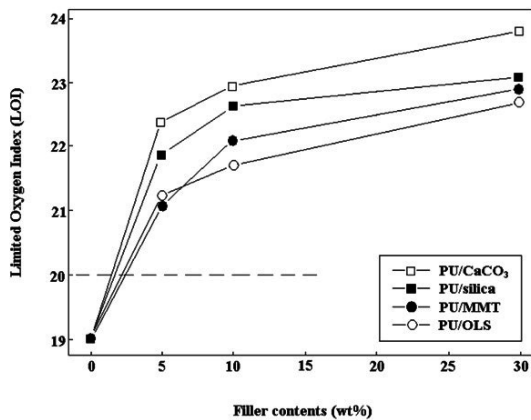


Figure 5. 불연성 첨가제의 함량에 따른 한계산소지수 값의 변화.

르고 가역적(reversible)이다.

시트상의 실리케이트를 이용한 고분자 나노 복합재료는 clay의 실리케이트층 사이에 고분자를 삽입시키는 삽입형(intercalated) 나노 복합재료와 실리케이트층을 완전히 분산시키는 박리형(exfoliated) 나노 복합재료 두 종류가 있다. 이러한 나노 복합재료의 제조에는 사용되는 clay의 형태, 이온교환능력, 전하밀도, 색깔, 순도는 물론이고 특히, 고분자와 같은 유기물의 층간 침투를 용이하게 하기 위해 clay의 친유성(organophilicity)이 대단히 중요한 요인이다. clay의 친수성뿐만 아니라, 보통 콜로이드 입자에 해당하는 clay의 층 전체 크기는 1000 nm에 이르는 것도 있으나, 층간 거리는 불과 1 nm로 이 때문에 고분자와 같은 유기물의 층간 침투가 쉽지 않다. 이러한 경우, methylamine hydrochloride나 propylamine과 같은 hydrochloride나 amine 유도체들은 유기화제로 사용하기도 한다.

한계산소지수(LOI)란 산소와 질소의 혼합 기체를 사용하여 플라스틱을 연소시킬 때의 필요한 산소 농도를 말하며, 한계산소지수가 19 이하일 때를 가연성 영역, 20 이상일 때를 난연성 영역이라고 한다. 일반적으로 폴리우레탄에 충전재를 첨가하여 제조한 복합재의 난

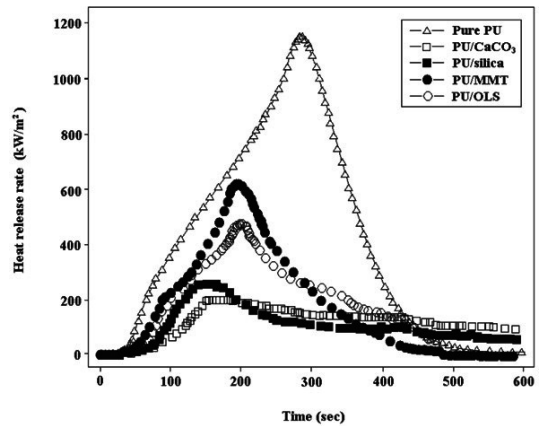


Figure 6. 시간에 따른 열 방출 속도.

연 특성이 향상되는 이유는 매트릭스인 폴리우레탄은 연소하지만 무기물인 충전재는 연소되지 않고, 표면에 축적되어 barrier를 형성하여 외부의 열과 산소를 차단하게 되고, 이로 인해 연소되는 것을 방해하기 때문이다. Figure 5는 폴리우레탄에 각각 네 가지 종류의 충전재를 첨가하였을 때, 이들의 함량에 따른 한계산소지수를 나타낸 것이다. Figure 8에서 보는 바와 같이 함량을 각각 0~30 wt% 첨가하였을 때의 한계산소지수는 모두 21 이상으로 증가하는 것을 볼 수 있었는데, 이는 폴리우레탄의 연소 특성이 충전재가 첨가되어 가연성 영역에서 난연성 영역으로 전이된 것을 의미한다. 특히, 전반적으로 충전재의 종류에 따른 난연효과는 CaCO₃, silica, MMT, OLS 순으로 동일 함량을 기준으로 하였을 때는 CaCO₃가 가장 우수함을 알 수 있다.

Figure 6은 폴리우레탄 수지에 무기물 입자 강화제인 네 종류의 충전재를 각각 5 wt% 첨가하였을 때의 열발생 속도를 측정한 것이다. 순수 폴리우레탄 수지의 최대 열 방출속도(maximum heat release rate)는 1200 kW/m²이며, MMT, OLS, silica, CaCO₃ 순으로 각각 600, 500, 250, 200 kW/m²로 CaCO₃의 경우는 순수 폴리우레탄 수지에 비해 6배 가까이 감소됨을 확인할 수 있었다. 또한, 연소 시간이

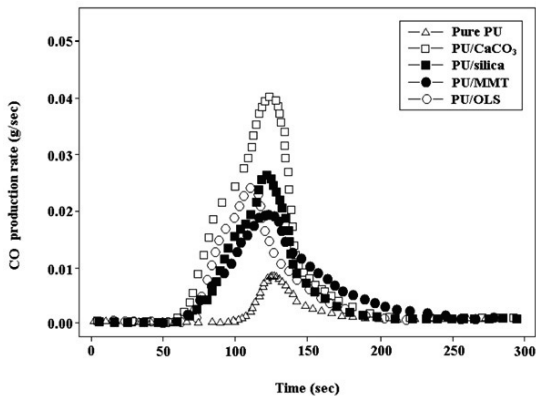


Figure 7. 나노 복합재의 연소시 시간에 따른 CO의 발생율.

100~150 sec에서 열발생 속도 그래프의 기울기가 완만해지는 것을 알 수 있는데, 이는 충전재가 시편의 표면에 barrier를 형성하여 시편이 연소하는 것을 방해하기 때문이다. 즉, 고분자 수지에 나노 입자를 첨가하면 오랜 시간에 걸쳐 서서히 연소하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 시편이 연소됨과 동시에 HRR의 증가를 억제시킴으로써 연소의 급격한 flashover 생성을 차단하여 나타나는 우수한 난연 특성으로 해석할 수 있다.

Figure 7과 8은 폴리우레탄에 입자강화제의 함량을 5 wt%로 하였을 때, 물질 연소시 일산화탄소의 발생량과 연소 후 char 형성 사진을 나타낸 것인데 입자 강화제의 종류에 따라 다른 경향을 보임을 확인할 수 있었다. Figure 10에서 보는 바와 같이 연소 과정이 완전 연소가 아닌 불완전 연소를 유도하므로 일산화탄소의 발생량은 증가하는 것을 알 수 있는데, 이는 무기 충전재가 보강되면서 불연성 가스

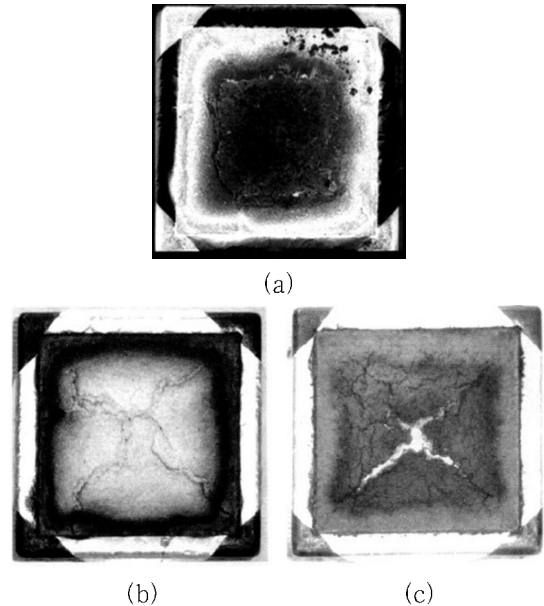


Figure 8. 나노 복합재의 연소 후 char 형성 사진.

에 의해 연소에 필요한 산소의 공급이 차단되어 불완전 연소가 됨으로써 이산화탄소의 양은 감소하고 일산화탄소의 양은 증가하는 것으로 해석할 수 있다.

2.3. 반응형 난연제

고분자 재료의 난연성을 높이기 위한 방법은 기존에는 난연성 첨가제를 사용하였으나, 이러한 첨가제를 이용한 방법은 고분자 재료와의 상용성이 떨어져 제조 시와 사용 중에 손실이 발생하여 난연성이 떨어지는 문제와 난연성을 높이기 위해 난연제를 첨가하는 양이 증가할수록 기계적인 물성이 떨어진다는 문제점이 있다. 이러한 문제점을 개선하는 방법으로 고분자 재료의 주쇄나 펜던트 그룹을

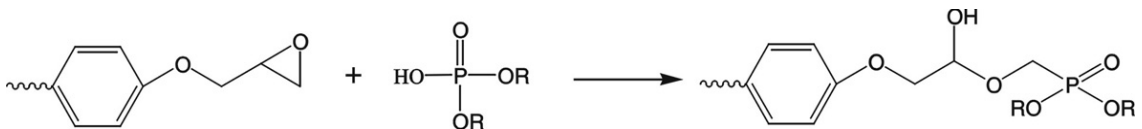


Figure 9. Dialkyl(or aryl) phosphate와 에폭시 레진과의 반응 메카니즘(R: Me, Et, Bu, Ph).

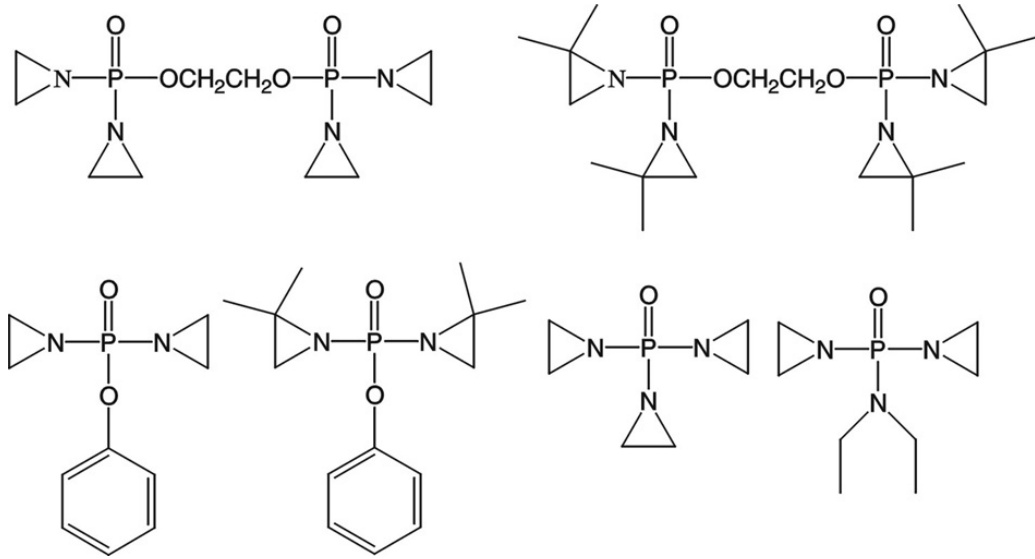


Figure 10. 인을 포함한 수용성 우레탄계 고분자용 aziridinyl 경화제.

난연성을 가지도록 개질시켜 난연성을 영구히 증가시키는 방법이 사용되고 있다. 여기에서는 인을 이용한 반응성 난연 모노머의 이용에 대해 설명하고자 한다.

2.3.1. Epoxy 수지

에폭시 수지는 접착제, 도료, 복합재, 전자산업, 항공우주산업 등 다양한 분야에서 응용되고 있다. 이러한 에폭시 수지의 물성을 떨어뜨리지 않고 난연성을 증가시키기 위해 반응성 난연 모노머를 사용한다. Figure 9는 에폭시 수지의 옥실란 고리(oxirane ring)와 dialkyl (or diaryl) phosphate 타입의 반응형 모노머의 반응과정을 나타낸 것이다. 이때의 함유된 인의 양이 증가함에 따라 LOI의 값이 증가하여 난연성이 증가하게 된다.

2.3.2. Poly(vinyl)계 고분자

반응성 난연제와 비닐계 고분자와 아크릴계 고분자의 반응은 주로 인산화 반응(phosphorilation)과 post-polymerization phosphorylation 반응을 통하여 이루어진다. 특히 서스펜션이나 솔루션 방법을 이용한 poly(vinyl alcohol) (PVOH)와

H_3PO_3 나 H_3PO_4 의 반응하며, 9.4%(w/w)의 인이 펜던트 그룹으로 포함된 PVOH의 LOI는 첨가제 형태로 인이 같은 함량 포함된 PVOH의 LOI의 값의 두배에 해당한다.

2.3.3. Polyurethane계 고분자

우레탄계 고분자는 인을 포함하는 폴리올과 이소시아네이트 그룹간의 반응을 통하여 난연성을 지닌 우레탄계 고분자가 된다. 또한 수용성 우레탄의 경우 인을 포함한 Figure 10과 같은 경화제를 후경화반응 시에 첨가하여 난연성을 증가시키는 것이 보다 효과적이다.

3. 나노복합재

3.1. 난연성 나노복합재

고분자 재료는 산업적 활용도가 매우 높음에 반해, 열과 빛 등에 취약한 단점이 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해 Table 4와 같은 나노 입자(nano-particle)나, 휘스커(whisker), 그리고 섬유(fiber) 형태의 제 2상(second phase)을 기지상에 분산시키거나, in-situ로 가늘고 긴 형태

Table 4. 불연성 첨가제의 종류

Types	Materials
Bead	Calcium Carbonate
	Barium Sulphate
	Silica
	China Clays
	Diatomaceous Earths
	Expanded Silica
	Talc
	Aluminium Hydroxide
Layer	Melamine
	Suzorite Mica
	Wollastonite
	Aluminium flake
	Glass flake
Fiber	Milled glass fiber
	Chopped glass fiber
	Aramid fiber
	Carbon(pan) fiber
	Alumina fiber
	Chopped stainless steel
	Aluminium coated glass fiber
	Calcium sulfate whisker fiber

의 입자를 기지상에 생성시켜 재료를 강화하는 복합재료(composite)화가 급속히 진행되고 있다. 그러나, 고온에서의 물성저하나 치밀화의 어려움, 그리고, 입계 등에 존재하는 불순물에 의한 물성의 저하현상 등, 아직 여러 가지 문제점이 남아 있다. 최근 새로운 개념의 설계방법으로 미세한 입자(sub-micron particles)를 제 2상으로 분산시킨 나노복합재료(nanocomposite)의 물성평가가 이루어졌으며, 아직은 제한적인 재료(Al_2O_3 , Si_3N_4 계 등)에서, 재현성(reliability)에도 문제점을 보이고 있으나, 파괴강도와 인성, 그리고, 고온물성 등에서 우수한 특성을 얻고 있다. 그런데, 나노 복합재료는 치밀화가 매우 어려우며, 기존의 가압소결법은 치밀화에는 효과적이나 경제성이 떨어지고 시편형상의

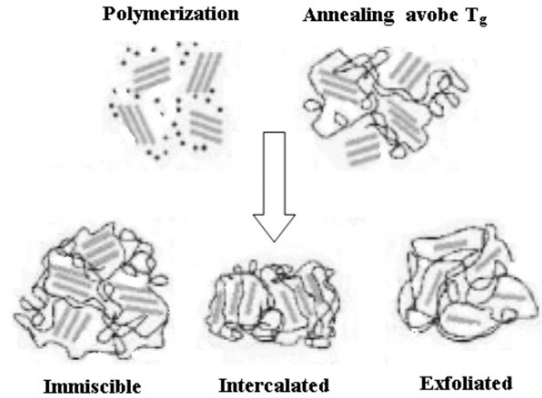


Figure 11. 나노 복합재의 제조 형태에 따른 분류.

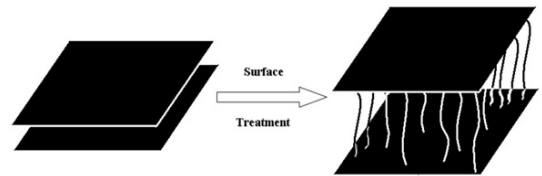


Figure 12. 불연성 충전재의 표면처리 및 층간 삽입.

제한과 대량생산이 곤란한 점 등 실제적인 응용을 위해서는 많은 문제점을 가지고 있다. 따라서, 기존과는 다른 치밀화 방법이 고려되어야만 한다. 아울러, 나노복합재료에서 보이는 우수한 특징에 대한 이해는 아직 많이 부족한 실정이다.

한편, 인성과 같은 기계적 물성과 난연 특성을 동시에 증가시키기 위한 효과적인 것으로 미세조직에 aspect ratio가 큰 입자를 Figure 11~13과 같이 표면처리 및 층간 삽입방법으로 첨가하는 방법이 있으나, 이 역시 치밀화가 매우 어렵다는 문제점을 가지고 있다. 따라서, 소결중에 긴 형태의 입자를 생성시켜 물성증가를 이루는 in-situ toughening 방법이 현재 여러 방향으로 연구되어지고 있다.

이러한 나노복합재는 포장재, 자동차 등의 수송분야, 산업용품, 생활용품 등에 다양하게 사용된다. 포장재에 사용되는 나노복합재 기술은 플라스틱 소재의 산소나 이산화탄소, 화합물, 등의 가스에 대한 차단기능성을 향상시키는 방

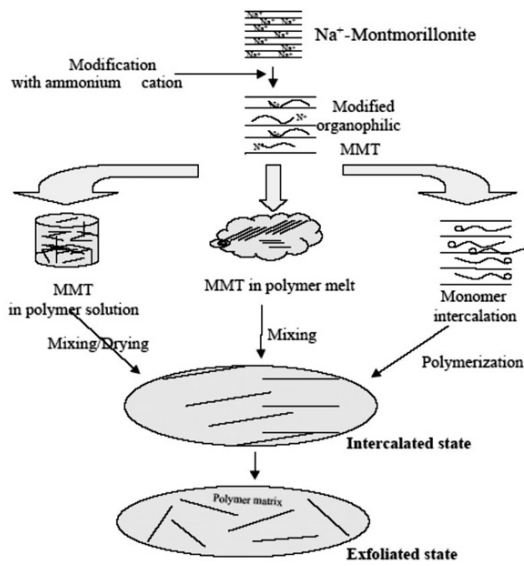


Figure 13. 불연성 첨가제를 이용한 나노 복합재의 제조과정.

법으로 제품을 더 장시간 안정적으로 보관하는 데 이용할 수 있다.

또한, 3만개 가량의 부품이 사용되는 자동차의 경우 다량의 고성능 플라스틱이 사용되고 있으며, 차량 한대 당 평균적으로 약 150 kg 정도의 플라스틱 부품이 사용되고 있다. 이러한 고성능 플라스틱 재료들은 대개 충전제, 열안정제, 난연제 등의 다양한 첨가제를 포함하고 있으며, 이는 차량의 중량을 높여 연료효율을 떨어뜨리게 된다. 나노복합재는 소량의 나노클레이를 첨가하여도 기존 제품과 동등한 수준의 물성을 나타내므로 중량 감소에 매우 효과적이다. 나노복합재를 자동차용 연료탱크에 적용하면, 연료 증기의 휘발을 막아 연료소모를 감소시키고, 대기 중에 방출되는 유해가스의 양을 저감할 수 있다. 또한, 나노복합재는 온도 등의 환경변화에 대하여 강도와 형태의 유지능력이 우수하다. OA기기, 산업용품, 생활용품 등의 고분자 재료가 사용되는 다양한 분야에서 나노복합재료의 다양한 장점을 이용하여 기존 제품의 대체 및 많은 제품 개발

이 가능하다.

3.2. 나노복합재의 산업화

미국의 Honeywell, 독일의 Bayer AG 및 일본의 Ube Industries 등 폴리아미드 생산업체에는 이미 중합에 의한 나일론 6 나노복합체를 대량 생산하는데 성공하였다. 한 예로 Honeywell의 경우 2% nano-clay가 함유된 나일론 6 나노복합체로 Aegis NC가 상품화되어 있는데 코팅용 또는 cast나 blown film용으로 사용될 예정이며 산소포착제(oxygen scavenger)와 나노복합체의 시너지 효과를 노린 Aegis OX도 상품화 되어 있는데 이 제품은 높은 습도에서 기체 차단성이 뛰어나 주된 공략 시장으로 높은 기체 차단성이 요구되는 맥주병, 오렌지 주스 용기로의 사용이 예상되고 있다.

미국의 복합수지 생산업체인 RTP (reinforced thermoplastics)에서도 컴파운딩에 의한 일부 나일론 나노복합체 개발에 성공했다. 또한 기체 차단성 뿐만 아니라 기계적 물성향상 특성을 이용한 고내열, 고강도 대체 소재로 시판되고 있다.

폴리올레핀 나노복합체의 경우 수지업체인 Bawell Polyolefins과 자동차회사인 GM 그리고 Nano-clay 제조회사인 Southern Clay Products와 성형업체인 Blackhawk Automotive Plastics가 공동 개발한 컴파운딩법에 의한 TPO 나노복합체가 2001년도에 선보였으며 2002년도형 Chevrolet Astro, GMC Safari Vans 등의 Step Assist에 사용되고 있다. GM에 의하면 2.5 wt%의 Nano-clay가 함유된 이 나노복합체는 기존의 25 wt%의 탈크 함유 TPO복합체보다 저렴하면서도 20% 이상 가볍고 리사이클이 용이할 뿐만 아니라 내열성, 고강도, 저온 내충격성이 강하다고 주장하고 있다. 현재 컴파운딩법에 의한 폴리올레핀 나노복합체를 대량으로 생산 가능하다고 공표하고 있는 회사는 미국의 PolyOne, Clariant, Gitto Global 등의 컴파운딩회사와 독일의 Kabelwerk Eupen AG가 있으며 자동차 내외장재, 전기전자, 난

연 및 산업용 소재로 사용될 것으로 예상되어 진다.

3.3. 연구 동향

Nano-clay/고분자 나노복합체는 대표적인 플라스틱 신소재로서 최근에 크게 부각되어 연구개발도 매우 활발하게 진행되고 있으나 아직은 가격 및 제조 기술의 문제로 상업화에는 크게 확산되고 있지 않은 상태이다. 비록 틈새 시장이지만 기존 보강재와 유사한 특성을 띄면서 나노복합체의 독특한 성질이 요구되는 분야, 예를 들면 기체 차단성이나 제품의 경량화가 요구되던가 채색성이라든지 투명성이 요구되는 소재로의 응용은 가능하다. Nano-clay 제조회사들의 최근 원가절감 노력과 일부 나노복합체의 상업화를 필두로 다양한 분야로의 전개가 조만간 가시화 될 것으로 예상되며 나노복합체의 독특한 정점을 감안할 때 자동차를 포함한 전기전자, 산업자재 및 안연 등의 여러 부품소재에 엄청난 규모의 대체시장이 형성될 것으로 예상되어진다.

GM의 경우와 같이 대부분의 폴리올레핀 나노복합체의 상업화는 석유화학 대기업체가 주도하는 중합에 의한 폴리올레핀 나노복합체의 제조보다는 복합수지 생산업체와 nano-clay 제조회사 및 end user들이 공동 개발하는 형식의 컴파운딩에 의한 나노복합체의 상업화가 우선적으로 이루어질 것으로 보인다. 이에 대한 가장 큰 이유로는 중합법의 경우 고분자량을 획득하기 위한 적절한 고효율 담지 촉매의 개발이 필수적이고 고순도의 clay를 제조할 수 있는 기술도 병행해야 하며 대량생산을 시도하기 위해서는 기존의 생산라인을 이용해야 하는 부담이 따르기 때문이다.

한편으로 컴파운딩에 의한 방법은 기존의 컴파운딩 장비를 약간의 수정만으로도 사용이 가능하기 때문에 원하는 바에 따라 다양한 종류의 나노복합체 제조가 가능하다. 현재 나노복합체 시장은 아직 소규모이고 적용분야도 한정되어 있으나 미국의 컨설팅업체인 Bind &

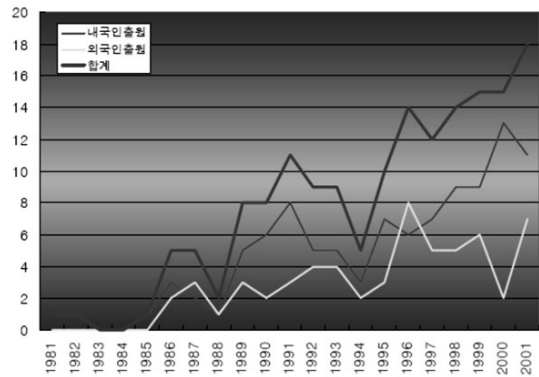


Figure 14. 연도별 출원현황.

Associates에 의하면 2005년까지 자동차 소재 분야에만 연간 약 1만의 폴리올레핀 나노복합체가 사용될 것으로 예측하고 있다.

4. 특허 및 문헌정보 분석

출원된 특허의 총 출원건수는 171건이며 90년대 순차적으로 증가하다가 94년에 감소 후 다시 증가하는 것을 Figure 14를 통해 확인할 수 있다. 대부분이 무기계 난연제의 단독적인 사용보다는 할로젠, 인계 및 기타 난연제에 난연조제 혹은 무기 첨가제로 난연성을 향상시키기 위해서 수산화 금속화합물을 첨가하는 형식의 출원이다. 외국인 출원건은 주로 일본 출원인의 출원이며 전반적으로는 상승하나 회복이 심한 편이다.

Figure 15는 국가별 난연제의 전체출원 동향을 나타낸 것으로 한국은 1988년부터 점점 출원건수가 증가하면서 1995년부터는 급증하고 있는 반면에 미국은 연평균 12~15건으로 일정수준을 유지하고 있다. 한편, 일본은 1980년대 말부터 증가하기 시작하여 미국과는 다르게 1990년대에도 활발한 출원 동향을 보이고 있다.

Figure 16과 17은 한국과 일본의 난연 원소별 난연제의 특허출원의 현황을 나타낸 것으로

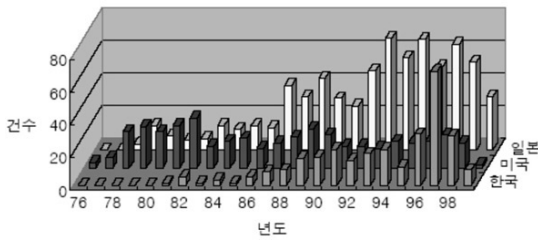


Figure 15. 국가별 난연제의 전체출원 동향.

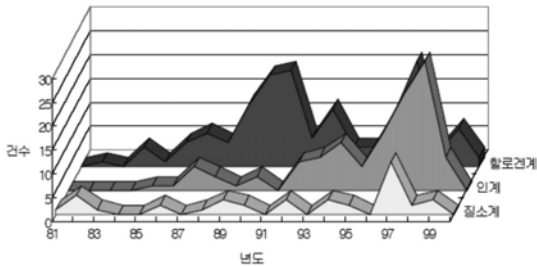


Figure 16. 난연 원소별 난연제의 한국출원 현황.

한국과 일본은 비슷한 양상을 가지고 있다. 한국의 경우 난연성을 부여하기 위하여 사용되는 난연원소별 구성으로 보면, 난연제의 주종을 이루는 할로겐계가 가장 많고 난연제의 비할로겐화 경향에 따라 인계가 그 다음이며, 질소계는 폴리아미드, 우레탄 등 일부 수지를 중심으로 전개되고 있어 그 다음 순위를 차지하고 있다.

인계 난연제는 초기에는 PVC용 난연성 가소제로 적용되어 오다가 1980년대 후반부터 1990년 이후 출원이 증가하고 있다. 할로겐계 화합물의 유해성에 대한 논란이 심각해지자 비할로겐계 난연제의 대표적인 물질로 관심이 높아져 왔으나, 전체 동향에 언급한 바와 같이 첨가제 제조 방법에 대한 것이라기보다는 응용분야(조성물 및 제품)에 대한 특허의 출원이 이어진 것이다.

질소계 난연제는 1980년대 초 폴리아마이드 용으로 할로겐계의 색상 문제를 해결한 난연제로 중요하게 취급되어 왔다. 이후 난연 코팅용 재료로도 질소계 화합물들이 적용되어 왔

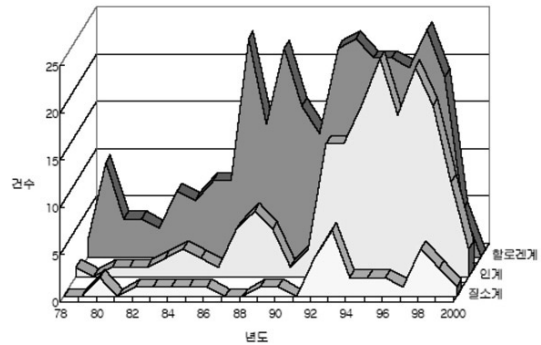


Figure 17. 난연 원소별 난연제의 일본출원 현황.

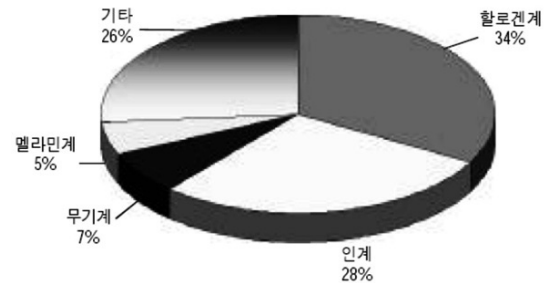


Figure 18. 난연 원소별 난연제의 미국출원 현황.

다. 그러나 용도가 특정수지에 한정되고 첨가제 자체에 대한 연구가 그리 광범위하게 진행되지 않아 특허출원에 있어서는 특별한 경향을 보이고 있지는 않다. 근래에 들어서는 질소계 단독보다는 인계와 복합적으로 사용하는 기술들이 많이 등장했다. 주요 추원인을 보면, 제일모직, 엘지화학, 코오롱, 효성 등 고분자 재료 업체가 주를 이루고 있다.

난연제와 관련된 미국특허는 1567건으로 조사되었으며, Figure 18과 같이 할로겐계가 34%로 가장 큰 비중을 차지하였고, 인계가 28%, 무기계가 7% 등으로 뒤를 잇고 있다.

출원인에 대한 정보는 Figure 19에서와 같이 제일모직과 엘지전선, 엘지씨아이 등이 다수를 차지하고 있다. 출원내용을 살펴보면 제일모직에서는 반도체 밀봉용으로 사용되는 에폭시수지에 첨가하는 무기난연제가 다수를 이루고 있으며 이 무기난연제는 안티몬화합물 또

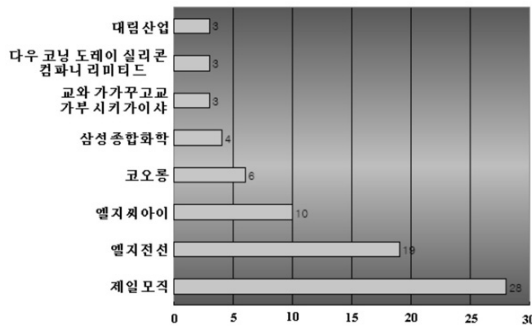


Figure 19. 국내 주요출원인 출원건수.

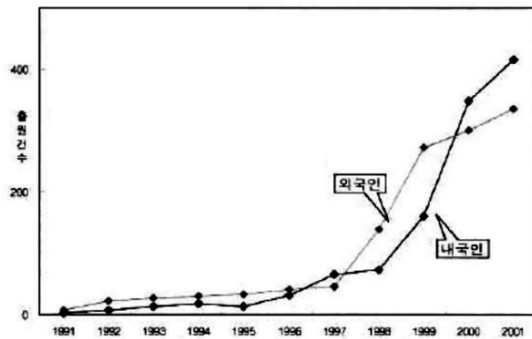


Figure 20. 한국의 내·외국인 NT분야 특허동향.

는 무기충전제로 금속수산화물이 주류를 이루고 있다. 엘지전선에서는 절연 전선케이블에 난연성 무기충전제로서 안티몬, 금속수산화물이 사용되고 있으며, 엘지씨아이에서는 PBT, 폴리에틸렌수지 등에 난연조제로 금속수산화물이 첨가되는 조성물관련 특허이다. 그 밖에 코오롱이나 삼성종합화학에서도 난연조제나 무기충전제로 첨가되는 내용에 관해 출원된 것들이다.

한국에서 내·외국인 NT와 관련된 특허출원은 Figure 20과 같이 1996년까지는 외국인이 내국인보다 앞섰으나, 1997년에 잠시 내국인이 많아졌다가, 2000년도부터는 본격적으로 내국인이 크게 성장하는 양상을 보였다. 특허를 출원하는 주요 외국인으로는 미국(18.4%), 일본(12.7%), 독일(6.3%), 프랑스(6.8%)로 특허 점유율이 44.2%이며, 내국인 전체 특허 점유율(47.8%)과 비슷한 특허 점유율을 보이고

Table 5. 세계 각국에 출원된 나노 기술의 국적별 특허동향 (2003년 기준)

출원국가 출원인국적	미국 (등록)	일본	유럽	한국
미국	15,211 (69.0%)	290 (4.5%)	2,373 (39.3%)	439 (18.4%)
일본	3,141 (14.2%)	5,752 (90.2%)	1,372 (22.7%)	303 (12.7%)
유럽	2,554 (11.6%)	230 (3.6%)	2,048 (34.0%)	444 (18.6%)
한국	217 (1.0%)	86 (1.3%)	59 (1.0%)	1,140 (47.8%)
그 외 국가	919 (4.2%)	18 (0.3%)	179 (3.0%)	60 (2.5%)
전체	22,052 (100%)	6,376 (100%)	6,031 (100%)	2,386 (100%)

있다. 2003년을 기준으로 세계 각국에 출원된 나노기술의 국적별 특허동향은 Table 5와 같다.

5. 결 론

특허의 동향을 통해서 살펴본 난연제에 대한 연구의 동향은 70년대 후반에 피크를 이루었다가 잠시 정체기를 가지다가 90년대 이후 다시 연구가 활발해지고 있다. 그러나 이러한 연구는 난연제의 제조방법에 대한 특허보다는 응용분야, 즉, 조성물 및 제품에 대한 특허가 주를 이루고 있다. 그리고, 국내에서는 서울대, KAIST, KIST, 화학연구원 등 학계 및 출연 연구기관에서 수년 전부터 다양하게 연구개발에 박차를 가하고 있고, 기업연구소에서도 지속적인 기술축척이 이루어지고 있으므로 조만간 국내에서도 여러 분야의 상업화가 이루어질 것으로 예상된다.



참 고 문 헌

1. P. K. Saxena, K. G. Raut, S. R. Srinivasan, S. Sivaram, R. S. Rawat and R. K. Jain, *Constr. Build Mater.*, **5**, 208 (1991).
2. M. Y. L. Chew, X. Zhou and Y. M. Tay, *Polym. Testing*, **20**, 87 (2001).
3. Y. W. Tang, J. P. Santerre, R. S. Labow and D. G. Taylor, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1133 (1996).
4. C. Tonelli, T. Trombetta, M. Scicchitano and G. Castiglioni, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 1031 (1995).
5. J. Boxhammer, *Polym. Testing*, **20**, 719 (2001).
6. M. W. Noh and D. C. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2811 (1999).
7. R. Krishnamoorti and R. A. Vaia, Polymer nanocomposites, ACS symposium series 804, 7, American Chemical Society, Washington, D. C. (2002).
8. M. V. Pandya, D. D. Deshpande, and D. G. Hundiware, *J. Appl. Polym. Sci.*, **32**, 4959 (1986).
9. P. Aranda and E. Ruiz-Hitzky, *Chem. Mater.*, **4**, 1395 (1992).
10. P. Maiti, C. A. Batt, and E. P. Giannelis, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 88, 58 (2003).
11. M. Alexandre and D. Dubois, *Mater. Sci. Eng.*, **28**, 1 (2000).
12. T. K. Chen and K. H. Wei, *Polymer*, **41**, 1345 (2000).
13. G. Oertel, Polyurethane handbook, Hanser Publishers, Munich (1994).
14. H. J. Kim, Plastic 材料講座 [2]: Polyurethane Resin, 大光書林 (1979).
15. T. Kajiyama and W. J. Mcknight, *Macromolecules*, **2**, 254 (1969).
16. W. F. Gun, W. Riese, and H. Ulrich, Reaction polymers, Hanser Publishers, New York (1982).
17. P. Thomas, Polyurethanes, SITA Tech. Ltd. (1999).
18. H. J. Kim, *Rubber Tech.*, **4**, 77 (2003).
19. C. Hepburn, Polyurethane elastomers, Applied Science Publishers, London and New York (1982).
20. J. H. Saunders and K. C. Frisch, Polyurethanes Chemistry and Technology, Interscience, New York (1962).
21. L. H. Peebles, *Macromolecules*, **7**, 872 (1974).
22. L. H. Peebles, *Macromolecules*, **9**, 58 (1976).
23. Y. J. Kim and B. C. Lee, *Polym. Sci. Tech.*, **10**, 589 (1999).
24. M. E. Landis, A. B. Aufdembrink, and M. K. Rubin, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3189 (1991).
25. J. S. Daily and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **4**, 855 (1992).
26. M. Ogawa and K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 2593 (1997).
27. S. Y. Jeong, O. Y. Kwon, J. K. Seo, and H. Jin, *Colloid and Interface Sci.*, **175**, 253 (1995).
28. O. Y. Kwon and S. Y. Jeong, *J. Colloid and Interface Sci.*, **177**, 677 (1996).
29. O. Y. Kwon and S. W. Choi, *Bulletin Korea Chem. Soc.*, **20**, 69 (1999).
30. O. Y. Kwon and H. S. Shin, *Chem. Mater.*, **12**, 1273 (2000).
31. T. J. C. Seferis, An Overview in Composite Systems From Natural and Synthetic Polymers, Elsevier Science B. V., Amsterdam (1986).
32. S. L. Reegen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 1247 (1966).
33. S. W. Paeng, J. Y. Kim, W. S. Huh, K.

- W. Cho, and S. W. Lee, *Polymer*, **28**, 2 (2004).
34. T. Lan and T. J. Pinnavaia, Clay-reinforced epoxy nano-composites, *Chem. Mater.*, **6**, 2216 (1994).
35. T. Agag, T. Koga, and T. Takeichi, *Polymer*, **42**, 3399 (2001).
36. Z. Wang and T. J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **10**, 1820 (1998).
37. Z. S. Detrovigc, I. Jaint, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 133 (2000).
38. R. C. R. Nunes, J. L. C. Fonseca, and M. R. Pereira, *Polym. Testing*, **19**, 93 (2000).
39. W. Zhang and A. I. Leonov, *Polym. J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 2517 (2001).
40. S. J. Park and M. H. Kim, *J. Mater. Sci.*, **35**, 1901 (2000).
41. H. V. Boening, C. B. Miller and J. E. Shottafter, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 523 (1965).
42. S. L. Reegen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 1247 (1966).
43. P. N. Lan, S. Corneillie, E. Schaacht, M. Davies, and A. Shard, *Biomaterials*, **17**, 2273 (1996).
44. KISTI, 나노복합재료, BA023 (2002).
45. H. M. Jeong, B. K. Kim, and Y. J. Choi, *Polymer*, **41**, 1849 (2000).
46. D. J. David and H. B. Staley, *Analytical Chemistry of Polyurethane*, Wiley-Interscience, New York (1969).
47. 고병열, 김은선, 박영서, 심충정보분석보고서-난연제 (2002).
48. ASTM E 1354-94 (1994).
49. ISO 5660-1 (1993).
50. L. J. Goff, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 497 (1993).
51. A. F. Grand, 3076-3078, ANTEC '96.
52. M. Checchin, C. Cellarosi, and F. O. Sam, *Polym. Degrad. Stab.*, **64**, 573 (1999).
53. G. Hernandez-Paron, R. M. Lima, R. Nava, M. V. Garcia-Garduno, and V. M. Castano, *Adv. Polym. Technol.*, **21**, 116 (2002).
54. G. S. Seo, S. G. Ryu, and J. D. Lee, 산·학·연 공동기술 개발 경북지역 컨소시엄 (1994).
55. J. W. Gilman, C. L. Jackson, A. B. Morgan, and R. H. Harris, *J. Chem. Mater.*, **12**, 1866 (2002).
56. G. Camino and L. Costa, *Polym Degrad Stab*, **23**, 359 (1989).
57. M. Kay, A. F. Price, and I. J. Lavery, *J. Fire Retardant Chem.*, **6**, 69 (1979).
58. C. S. Wang and C. H. Lin, *J. Appl. Polymer. Sci.*, **75**, 429 (2000).
59. T. C. Chang, Y. S. Chiu, H. B. Chen, and S. Y. Ho, *Polym Degrad Stab.*, **43**, 375 (1995).
60. C. H. Shao, J. J. Huang, G. N. Chen, J. T. Yeh, and K. N. Chen, *Polym Degrad Stab.*, **65**, 357 (1999).
61. T. Z. Wang and K. N. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2499 (1999).
62. C. H. Shao, T. Z. Wang, G. N. Chen, K. J. Chen, J. T. Yeh, and K. N. Chen, *J Polym. Res, Taiwan.*, **7**, 41 (2000).

✧ 저자 소개



황택성

1981 충남대 화학공학과 학사
1984 충남대 화학공학과 석사
1988 충남대 화학공학과 공학박사
1991~1995 국립천안공업대학 공업화학부
조교수
2004~현재 충남대학교 화학공학과 교수



김현중

1987 서울대 임산공학과 학사
1989 서울대 임산공학과 석사
1995 東京大學 생물재료과학과
고분자재료연구실 박사
1996~1999 미국뉴욕주립대(Stony Brook)
재료공학부 연구조교수
1999~현재 서울대 산림과학부
환경재료과학전공 부교수



이범재

1973~1977 서울대 공업화학부 학사
1997~1999 국방과학연구소 선임연구원
1980~1982 충남대 화학과 석사
1986~1991 The University of Akron,
Polymer Science, Ph.D
2004~2005 CORNELL Univ. 방문교수
2002~현재 충남대학교 정밀공업화학부
교수



최재훈

1997~2002 서울대 생물자원공학부 학사
2002~2004 서울대 임산공학과 석사
2004~현재 서울대 산림과학부
환경재료과학전공 박사과정



양윤규

1997~2004 충남대 화학공학과 학사
2004~현재 충남대 화학공학과 석사과정