

## 할로젠 계열의 난연제가 첨가된 폴리프로필렌/몬모릴로나이트 나노복합재료의 난연특성

이종훈 · 남중현 · 이대회 · 김명덕\* · 공정호\*\* · 이영관\*\*\* · 남재도†

성균관대학교 고분자공학과, \*국립과학수사연구소,  
\*\*한화석유화학중앙연구소, \*\*\*성균관대학교 화학공학과  
(2003년 2월 28일 접수, 2003년 10월 2일 채택)

### Flame Retardancy of Polypropylene/Montmorillonite Nanocomposites with Halogenated Flame Retardants

Jong-Hoon Lee, Jung Hyun Nam, Dai-Hoe Lee, Myung-Duk Kim\*,  
Jeong-Ho Kong\*\*, Young-Kwan Lee\*\*\*, and Jae-Do Nam †

Department of Polymer Science and Engineering,  
Sung Kyun Kwan University, Suwon, Kyunggi-do 440-746, Korea  
\*National Institute of Scientific Investigation, Seoul 158-707, Korea  
\*\*Hanwha Chemical R&D Center, Daejeon 305-345, Korea  
\*\*\*Department of Chemical Engineering,  
Sung Kyun Kwan University, Suwon, Kyunggi-do 440-746, Korea  
†e-mail : jdnam@skku.ac.kr  
(Received February 28, 2003; accepted October 2, 2003)

**초록 :** 열가소성 수지인 폴리프로필렌 (PP)과 무기나노입자인 몬모릴로나이트 (MMT)의 나노복합재료에 할로젠 계열의 난연제 데카브로모다이페닐옥사이드 (DBDPO)와 클로로파라핀 왁스 (CPW)를 첨가하였을 때의 난연특성 향상에 대해 실험하였다. 고분자 수지의 난연특성은 난연제의 첨기뿐만 아니라 나노복합화를 통해서도 향상될 수 있는데, 콘 칼로리미터와 한계산소지수 (LOI)의 측정을 통하여 난연제와 무기나노입자의 함량에 따른 폴리프로필렌/몬모릴로나이트 나노복합재료의 난연특성을 정량적으로 측정하였다. 폴리프로필렌에 난연제 DBDPO와 CPW를 첨가하였을 때, 난연특성이 2배 이상 향상되는 것을 관찰하였으며, CPW가 DBDPO보다 약간 우수한 난연특성을 보였다. 한계산소지수 측정결과 폴리프로필렌에 난연제를 첨가하면 폴리프로필렌의 연소특성이 가연성 영역 (LOI<19)에서 난연성 영역 (LOI>20)으로 전이됨을 확인하였다. 특히, 폴리프로필렌에 몬모릴로나이트를 첨가하여 나노복합화를 하였을 때의 난연특성이 3배 이상 향상되었는데, 이로부터 난연제를 단순히 혼합하는 것보다 몬모릴로나이트를 나노복합화한 후 난연제를 첨가하는 것이 난연특성의 향상에 훨씬 유리하였다.

**ABSTRACT :** The flame retardancy was investigated when the halogenated flame retardant, decabromodiphenyl oxide (DBDPO) and chlorinated paraffin wax (CPW), was added to the polypropylene (PP) / montmorillonite (MMT) nanocomposites. The flame retardancy of polymer resin could be improved not only by addition of flame retardant but also with nanoparticles compositions. The effect of the contents of flame retardant and nanoparticles on the flame retardancy of polypropylene/ montmorillonite nanocomposite systems was thoroughly examined in terms of limited oxygen index (LOI) and cone calorimetry. As a results of cone calorimetry, the heat release rate (HRR) was reduced by the flame retardant DBDPO and CPW, and CPW was a little better than DBDPO. The LOI increased from flammable region (LOI<19) to nonflammable region (LOI>20) for all the flame retardants used in this study. Especially, the improvement in flame retardancy by compounding with PP and MMT was better than that by adding flame retardant to polypropylene. So, the addition of flame retardant after compounding with montmorillonite was more efficient than simple addition of flame retardant.

**Keywords :** polypropylene/montmorillonite nanocomposite, cone calorimetry, flame retardancy, limited oxygen index.

## 1. 서론

유기재료 중의 하나인 플라스틱은 금속 및 무기재료에 비해 비중이 낮고, 가공이 용이한 장점이 있지만, 열적 성질 및 내연소성 등의 취약한 단점을 가지고 있다. 따라서 플라스틱의 연소로 인하여 초래되는 인명 및 재산 피해를 줄이고, 연소가스나 공정과정에서 파생되는 환경적인 문제의 해결에 대한 관심이 높아지고 있다.<sup>1,3</sup> 그러나 플라스틱 난연특성의 보강을 위해 난연제를 단순히 혼합하는 것은 고분자 수지 자체의 기계적 물성을 저하시키는 결과를 초래하므로 단순 킴파운딩에서 벗어나 기계적 물성과 난연특성을 동시에 향상시키기 위한 나노복합재료 제조 기술의 도입이 필요하다. 나노복합재료라고 하는 것은 고분자 재료에 나노 사이즈의 입자를 박리, 분산시킴으로써 내충격성, 인성 및 투명성 등의 손상이 없이 강도, 내마모성, 고온안정성, 난연특성 등이 향상된 새로운 개념의 소재이다.

한편, 플라스틱은 대부분 탄소, 수소, 산소로 구성된 유기물질로 연소되기 쉬운 성질을 가지고 있으므로, 이와 같은 성질을 물리, 화학적으로 개선하여 잘 타지 못하도록 첨가하는 물질을 난연제 (flame retardant)라고 한다. 난연제의 역사는 제 2차 세계대전 중 미국이 군용 비행기복의 난연화 연구과정에서 할로젠화 파라핀과 산화안티몬이라는 획기적인 난연제를 발견하면서 급속한 발전을 하게 된다. 그 후 할로젠 화합물과 산화안티몬의 시너지효과에 대한 반응메카니즘이 밝혀짐으로써 할로젠 화합물은 유기재료의 대표적인 난연제로 알려지게 되었다.<sup>1,4,6</sup>

난연효과를 나타내는 할로젠 원소에는 F, Br, Cl, I 등이 있는데, 난연특성은 I>Br>Cl>F의 순으로 우수하다. 불소함유 화합물은 C-F 결합력이 강하고 요오드 함유 화합물의 경우 C-I 결합력이 약하여 가공온도에서 쉽게 분해되어 사용이 어려운 단점이 있다. 브롬 및 염소의 경우 연소시 쉽게 분해가 일어나고 H-X(Br, Cl)가 좁은 영역에서 분해가 발생되며 실제 연소되는 영역에서 농도가 높은 브롬계 화합물이 난연효과가 우수하다. 그리고 브롬계가 염소계보다 비싸지만 보다 우수한 난연효과를 갖고 있으므로 범용 및 엔프라 수지 등에서 광범위하게 사용되고 있다.<sup>2,4,7,8</sup>

할로젠 화합물은 근본적으로 기체상에서 발생하는 라디칼을 안정화시켜 난연효과를 가지게 된다. 고분자 물질은 연소시 ·OH 라디칼과 같은 활성화 라디칼 화학반응을 통하여 열을 발생하게 되며, 이 때 발생된 잠열은 주위의 인화성 물질이 연소하는데 소요되는 에너지원으로 작용하게 된다. 난연제는 이러한 메카니즘에서

활성화 라디칼인 O· 및 ·OH의 농도를 줄이고 연쇄반응을 정지시켜 난연효과를 부여하게 되는데 연소시 탄소원자와 공유결합의 절단은 흡열반응으로 가연성 물질의 연소열을 감소시키는 효과가 있다. 또한 분해시 불연성 기체를 발생시켜 산소를 차단하는 효과도 있다. 그러므로 실제적인 난연효과는 HX가 부여하게 되며 반응하여 저에너지원의 라디칼로 전환된다. 할로젠 함유 난연제는 고체상에서도 난연효과를 나타내며 HX는 가연성 물질의 산화촉매로 작용하며 산화된 물질은 고리 구조화되어 결과적으로 탄소화합물을 생성하게 된다. 이렇게 생성된 탄소화합물은 산소 및 잠열을 차단하여 가연성 물질이 연소영역 이하에 있도록 도와주는 역할을 하게 된다.<sup>9-12</sup>

본 연구에서는 열가소성 수지인 폴리프로필렌과 무기나노입자인 몬모릴로나이트의 나노복합재료에 할로젠 계열의 난연제를 첨가하였을 때의 난연특성 향상에 대해 연구하였다. 고분자 수지의 난연특성은 난연제의 첨가뿐만 아니라 나노복합화를 통해서도 향상될 수 있는데, 이들의 상관관계를 콘 칼로리미터와 한계산소지수의 측정을 통하여 난연제와 무기나노입자의 함량에 따라 조사하였다.

## 2. 실험

**재료.** 열가소성 수지인 폴리프로필렌 (polypropylene, PP)은 폴리미래 (Poly Mirae Co., Ltd.)의 PP-352(MFI = 1.8 g/min)를 사용하였으며, 무기나노입자로는 판상실리케이 트 구조인 몬모릴로나이트 (MMT, Southern Clay Products)를 사용하였다.

난연제는 할로젠 계열로서 현진화학(주)의 마스터 배치 상태인 데카브로모다이페닐옥사이드 (DBDPO)와 클로로파라핀 왁스 (CPW)를 사용하였다. 이것은 마스터 배치로 제조되어 있는데, 각각의 함유된 조성을 살펴보면 DBDPO는 decabromodiphenyl oxide 42%, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 28%, LDPE 15%, CaCO<sub>3</sub> 14%, lubricating oil 1%이며, CPW는 염소함량이 70%이다.

**시편 제작.** 폴리프로필렌과 난연제를 75 °C에서 24시간 건조시킨 후, 폴리프로필렌에 각각 몬모릴로나이트 3, 5, 8 wt%를 혼합하고, 이축압출기 (대창공업(주) DCT-65)를 사용하여 킴파운딩한 후 펠렛 형태의 마스터 배치를 만들었다. 여기에 난연제 DBDPO와 CPW를 각각 5, 10, 15 phr를 혼합한 후 압출혼련기로 시편을 제조하였는데, 이 때, 압출혼련기의 온도는 150 °C로 유지하였다.

**열적특성 측정.** 고분자 수지와 난연제의 조성에 따른

용융온도를 확인하기 위하여 DSC (TA Instruments Ltd., DSC 2910) 측정을 N<sub>2</sub> 분위기 하에서 승온속도 10 °C/min로 250 °C까지 수행하였다.

**콘 칼로리미터 측정.** 열가소성 수지인 폴리프로필렌에 무기나노입자인 몬모릴로나이트와 난연제인 DBDPO와 CPW를 첨가하였을 때의 난연특성을 콘 칼로리미터 (Fire Testing Technology Ltd.)를 사용하여 조사하였다. 콘 칼로리미터는 열발생속도와 산소소모량과의 관계를 조사하는 장치로서 열발생속도 (heat release rate, HRR), 총 열발생량 (total heat release, THR), 일산화탄소와 이산화탄소의 발생속도, 발화시간, 질량감소속도, 단위질량당 연소열, 연기발생량 등을 측정한다.<sup>13-18</sup>

콘 칼로리미터 측정용 시편은 압출혼련기에 100 mm × 100 mm × 4 mm의 크기의 금형을 장착하여 만들었으며, 이 때, 압출혼련기의 온도는 150 °C로 유지하였다. ASTM E1354 및 ISO 5660 규격에 의해 heat flux 50 kW/m<sup>2</sup>, flow rate 0.024 m<sup>3</sup>/sec의 조건으로 열발생속도, 총 열발생량, 일산화탄소 및 이산화탄소의 발생속도 등을 측정하였다.

**한계산소지수 측정.** 한계산소지수 (limited oxygen index, LOI)란 고분자 시료가 산소-질소 혼합공기 내에서 연소할 때 불꽃이 사라지는 산소의 부피 퍼센트를 말하는 데, 산소지수가 클수록 난연특성이 우수함을 의미한다.<sup>13-18</sup> 한계산소지수 측정용 시편은 압출혼련기에 10 mm × 120 mm × 5 mm의 크기의 금형을 장착하여 만들었으며, 이 때, 압출혼련기의 온도는 150 °C로 유지하였다. 시편을 수직으로 장착하여 위쪽을 점화시켜 불이 타들어가는 산소의 최저농도를 구하는 방법으로 측정하였으며 (oxygen index test apparatus, Fire Testing Technology

Ltd.), 유속은 11.4 L/min, 온도는 19 °C이다.

### 3. 결과 및 토론

**열적특성.** Figure 1은 폴리프로필렌에 난연제 DBDPO를 첨가하였을 때 DBDPO의 함량에 따른 DSC의 2차 가열곡선이다. 폴리프로필렌의 용융온도는 약 144 °C이며, DBDPO 함량의 증가에 따라 폴리프로필렌의 용융온도는 거의 변화가 없음을 확인할 수 있다

**폴리프로필렌/난연제의 난연특성.** 열발생속도는 콘 칼로리미터 측정시 시편이 연소될 때의 산소의 소모량을 측정하여 방출되는 열을 계산한 것으로 시료의 단위 표면적 당 발생하는 순간적인 열발생속도이며, 이것이 작을수록 난연특성이 우수함을 의미한다.

Figure 2는 폴리프로필렌에 난연제 DBDPO와 CPW를 첨가하였을 때, 난연제의 함량에 따른 열발생속도를 나타낸 것이다. 난연제의 함량이 증가함에 따라 열발생속

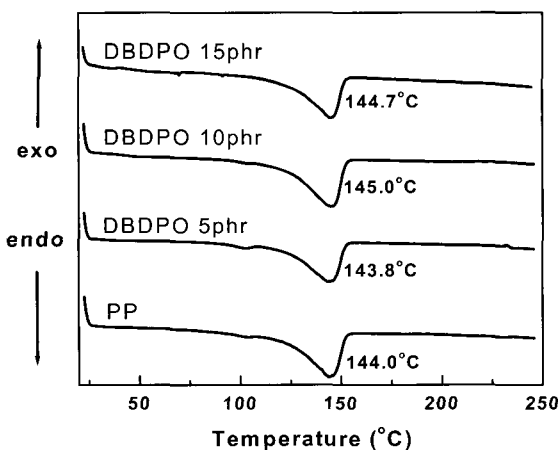
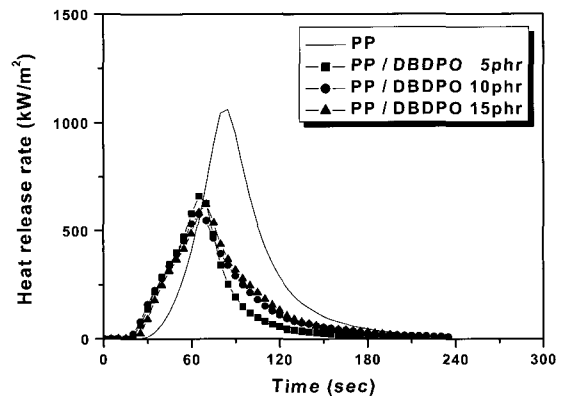
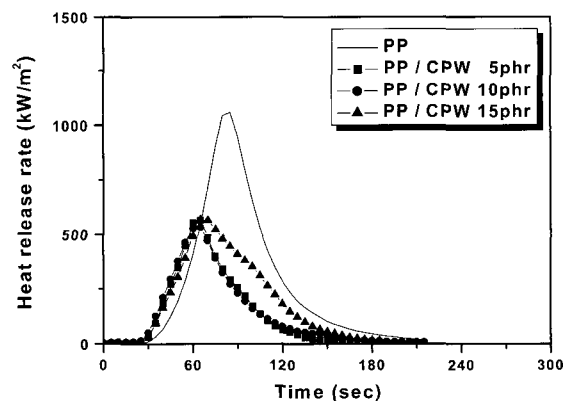


Figure 1. DSC profiles of PP with various DBDPO contents at heating rate of 10 °C.



(a)



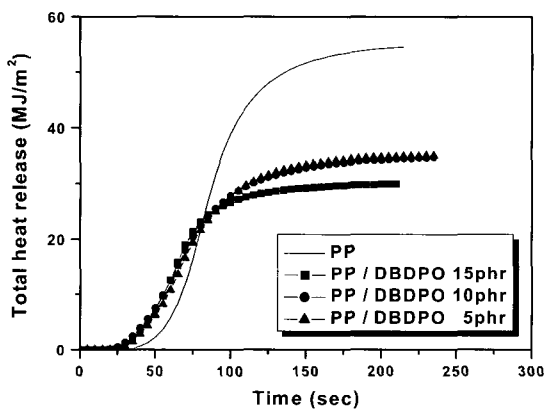
(b)

Figure 2. Heat release rate for PP/flame retardant system with various contents of (a) DBDPO and (b) CPW.

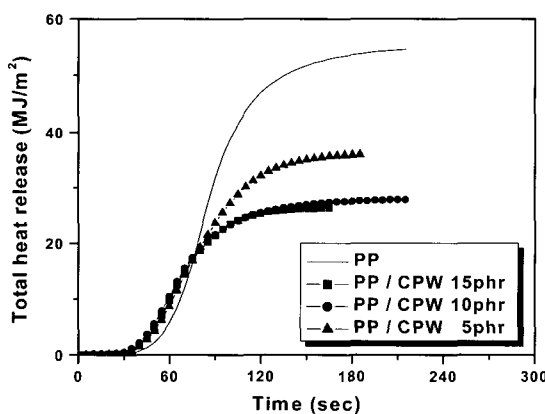
도가 감소하는 것을 확인할 수 있는데, 난연제가 5, 10 phr 이 첨가되었을 때, 최대 열발생속도가 1060 kW/m<sup>2</sup>에서 DBDPO의 경우는 각각 660, 577 kW/m<sup>2</sup>으로, CPW의 경우는 각각 565, 532 kW/m<sup>2</sup>으로 거의 1/2 이상 감소하였다. 이로부터 난연제의 첨가에 의해 난연특성이 2배 이상 향상됨을 알 수 있으며, 난연제의 함량이 10 phr 이상에서는 더 이상의 난연특성의 향상이 없음을 알 수 있다. 또한, 난연제의 종류에 따라서는 CPW가 DBDPO에 비해 난연효과가 약간 우수함을 알 수 있다.

총열발생량은 연소시간 동안의 전체 열발생량을 의미하며 열발생속도를 시간에 따라 적분하여 구할 수 있다. 열발생속도가 작더라도 연소시간이 길면 총열발생량이 증가할 수도 있다.<sup>19-22</sup>

Figure 3은 폴리프로필렌에 난연제 DBDPO와 CPW를 첨가하였을 때, 난연제의 함량에 따른 총열발생량을 나타낸 것으로, 난연제의 함량이 증가함에 따라 열발생속도와 마찬가지로 총열발생량이 감소함을 관찰할 수 있다. 이로부터 난연제가 첨가되면 폴리프로필렌의 연소



(a)



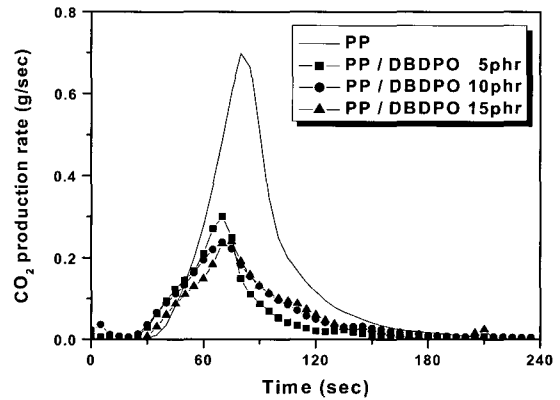
(b)

Figure 3. Total heat release for PP/flame retardant system with various contents of (a) DBDPO and (b) CPW.

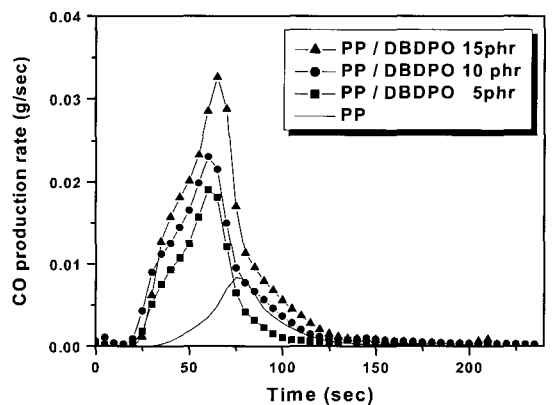
됨에 따라 나타나는 발화현상을 억제하면서 서서히 소화되는 것을 알 수 있다.

한편, 고분자 물질은 대부분 탄화수소로 구성되어 있으므로 산소가 충분히 공급되어 완전연소가 되면 이산화탄소와 물이 발생하고, 산소가 충분히 공급되지 못하여 불완전연소가 되면 일산화탄소가 발생한다. 따라서 이산화탄소와 일산화탄소의 발생량을 측정하면, 그 물질의 연소특성을 알 수 있는데, 이산화탄소의 발생량이 감소할수록, 일산화탄소의 발생량이 증가할수록 난연특성이 우수함을 의미한다.

Figure 4는 폴리프로필렌에 난연제 DBDPO를 첨가하였을 때, 난연제의 함량에 따른 이산화탄소와 일산화탄소의 발생량을 나타낸 것이다. 난연제의 함량이 증가함에 따라 이산화탄소의 양이 감소하고, 일산화탄소의 양이 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 이는 난연제의 함량이 증가함에 따라 할로젠 라디칼 (Br·, Cl·)이나 불연성 가스에 의해 연소에 필요한 산소의 공급이 차단되어



(a)



(b)

Figure 4. CO<sub>2</sub> and CO production rate versus time for PP/DBDPO system exhibiting (a) CO<sub>2</sub> production rate and (b) CO production rate.

불완전 연소가 됨으로써 이산화탄소의 양은 감소하고 일산화탄소의 양은 증가하는 것으로 해석할 수 있다.

한계산소지수란 산소와 질소의 혼합기체를 사용하여 플라스틱을 연소시킬 때의 필요한 산소 농도를 말하는데, 일반적으로 한계산소지수가 19 이하일 때를 가연성 영역, 20 이상일 때를 난연성 영역이라고 한다. Figure 5는 폴리프로필렌에 난연제 DBDPO와 CPW를 첨가하였을 때, 난연제의 함량에 따른 한계산소지수를 나타낸 것이다. 난연제가 5, 10 phr 첨가되었을 때, 한계산소지수가 19.5에서 DBDPO의 경우는 각각 24.0, 24.5로, CPW의 경우는 각각 24.5, 25.0로 증가하였다. 이로부터 폴리프로필렌의 연소특성이 난연제의 첨가에 의해 가연성 영역에서 난연성 영역으로 전이되었음을 확인할 수 있다. 또한, 난연제의 종류에 따라서는 CPW가 DBDPO에 비해 난연효과가 약간 우수함을 알 수 있다.

**폴리프로필렌/몬모릴로나이트의 난연특성.** 폴리프로필렌에 몬모릴로나이트를 첨가하면 고분자 수지인 폴리프로필렌은 연소되지만 무기입자인 몬모릴로나이트는 연소되지 않고 표면에 축적되게 되는데, 이로 인해 시편의 표면에 barrier가 형성되고, 외부로부터 산소공급과 열전달이 차단되어 고분자 수지가 연소되는 것을 방해하기 때문에 난연특성이 향상된다.<sup>23-25</sup>

Figure 6 (a)는 폴리프로필렌에 몬모릴로나이트를 첨가하여 나노복합화하였을 때, 몬모릴로나이트의 함량에 따른 열발생속도를 나타낸 것이다. 몬모릴로나이트가 5, 8 wt%가 첨가되었을 때, 최대 열발생속도가 1060 kW/m<sup>2</sup>에서 각각 350, 329 kW/m<sup>2</sup>으로 감소함을 알 수 있다. 난연제를 첨가하였을 때보다 몬모릴로나이트를 첨가하였을 때의 열발생속도가 현저하게 감소하고 있음을 관찰할 수 있는데, 이로부터 몬모릴로나이트의 나노복합화에 의한 난연특성의 향상이 난연제에 의한

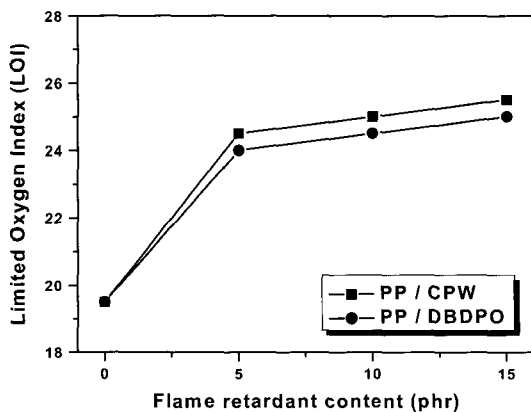


Figure 5. Limited oxygen index for PP/flame retardant system with various contents of DBDPO and CPW.

난연특성의 향상보다 훨씬 우수함을 알 수 있다. 또한, 열발생속도 그래프의 형태가 플랫폼해임을 관찰할 수 있는데, 이는 몬모릴로나이트가 시편의 표면에 barrier를 형성하여 시편이 연소하는 것을 방해하기 때문에 열발생속도는 감소하지만 연소시간은 오래 지속되고 있음을 의미한다. 즉, 고분자 수지에 나노입자를 첨가하면 오랜 시간에 걸쳐 서서히 연소하는 것을 알 수 있다.

난연제에 의한 난연특성의 향상보다 몬모릴로나이트의 나노복합화에 의한 난연특성의 향상이 우수함을 확인하기 위하여 폴리프로필렌에 난연제와 몬모릴로나이트를 동시에 첨가하여 난연특성을 조사하였다. Figure 6 (b)는 폴리프로필렌에 몬모릴로나이트를 5 wt% 첨가하였을 때, 난연제 DBDPO의 함량에 따른 열발생속도를 나타낸 것이다. 난연제의 첨가없이 몬모릴로나이트만 첨가하였을 때의 열발생속도의 감소정도가 매우 현저함을 알 수 있는데, 이로부터 난연제에 의한 난연특성의 향상보다 몬모릴로나이트의 복합화에 의한 난연특

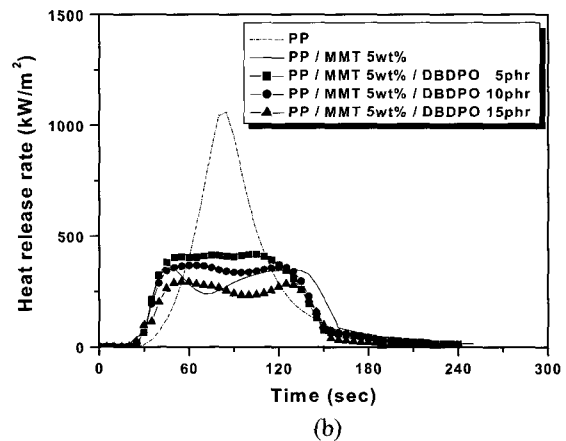
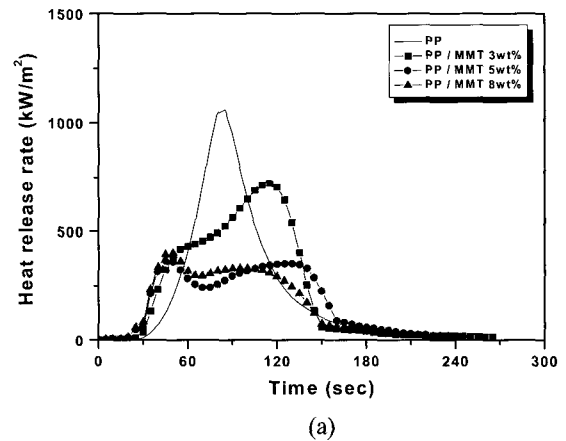


Figure 6. Heat release rate for (a) PP/MMT system with various contents of MMT and (b) PP/MMT/DBDPO system with various contents of DBDPO.

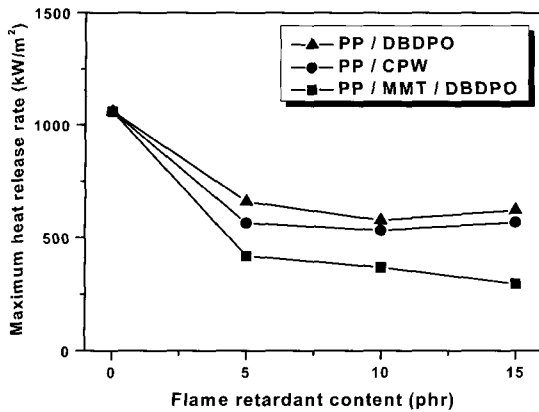


Figure 7. Maximum heat release rate for PP/ MMT/flame retardant system with various contents of DBDPO and CPW.

성의 향상이 훨씬 큼을 다시 한번 확인할 수 있다.<sup>13</sup> 이러한 사실은 난연제만 첨가하였을 때와 몬모릴로나이트를 동시에 첨가하였을 때의 최대 열발생속도를 비교하면 명확하게 확인할 수 있다. Figure 7에서 보듯이 난연제 DBDPO와 CPW만 첨가하였을 때보다 몬모릴로나이트의 첨가에 의해 나노복합화를 하였을 때의 최대 열발생속도가 가장 작게 나타나는 데, 이로부터 난연제를 단순히 혼합하는 것보다 몬모릴로나이트를 나노복합화한 후 난연제를 첨가하는 것이 난연특성의 향상에 훨씬 유리함을 알 수 있다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 열가소성 수지인 폴리프로필렌과 무기나노입자인 몬모릴로나이트의 나노복합재료에 할로젠 계열의 난연제를 첨가하였을 때, 난연제와 무기나노입자가 난연특성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. 폴리프로필렌과 몬모릴로나이트의 기계적 혼합에 의하여 나노복합재료를 제조한 후, 난연제 DBDPO와 CPW를 첨가하여 난연특성을 조사하였다. 고분자 수지의 난연특성은 난연제의 첨가뿐만 아니라 나노복합화를 통해서도 향상될 수 있는데, 이들의 상관관계를 콘 칼로리미터와 한계산소지수의 측정을 통하여 난연제와 무기나노입자의 함량에 따라 연구하였다.

폴리프로필렌에 난연제 DBDPO와 CPW를 첨가하여, 콘 칼로리미터로 열발생속도와 총열발생량을 측정된 결과 난연특성이 2배 이상 향상되는 것을 관찰할 수 있었으며, CPW가 DBDPO보다 약간 우수한 난연특성을 보였다. 한계산소지수(LOI) 측정결과도 콘 칼로리미터와 유사한 난연특성을 보였는데, 폴리프로필렌에 난연

제를 첨가하면 폴리프로필렌의 연소특성이 가연성 영역(LOI<19)에서 난연성 영역(LOI>20)으로 전이됨을 확인할 수 있었다.

폴리프로필렌에 몬모릴로나이트를 첨가하여 나노복합화를 하였을 때의 난연특성의 향상이 난연제의 첨가에 의한 난연특성의 향상보다 훨씬 크게 나타났는데, 이로부터 난연제를 단순히 혼합하는 것보다 몬모릴로나이트를 나노복합화한 후 난연제를 첨가하는 것이 난연특성의 향상에 훨씬 유리함을 알 수 있었다.

감사의 글 : 이 논문은 한국자원재생공사의 2000-2002년도 자원재활용기술개발지원사업(과제번호: 2002-0565-000)에 의하여 연구되었습니다.

#### References

1. Korea Plastic Cooperative Society, *The Monthly Plastic Korea*, **8**, 115 (1994).
2. W. C. Kuryla and A. J. Papa, *Flame Retardancy of Polymeric Materials*, Marcel Dekker, N. Y., vol 1~4 (1973-1978).
3. Y. I. Mok, *Hwahak Konghak.*, **15**, 211 (1977).
4. C. J. Hilado, *Flammability Handbook for Plastics*, 4th ed., Technomic Publishing Co, Pennsylvania, 1990.
5. S.-B. Kwak, C.-H. Jung, J.-D. Nam, J.-H. Kim, M.-A. Choi, and J.-H. Kong, *Polymer(Korea)*, **24**(6), 777 (2000).
6. S.-B. Kwak, S.-D. Hwang, J.-D. Nam, J.-S. Ko, H.-K. Choi, and J.-H. Kong, *Polymer(Korea)*, **26**(2), 260 (2002).
7. J. Green, in *Thermoplastic Polymer Additives*, ed., by J. T. Lutz, Jr., Marcel Dekker, N. Y., Ch. 4 (1989).
8. M. Lewin, S. M. Atlas, and E. M. Pearce, *Flame-Retardant Polymer Materials*, Plenum Press, N. Y., 1975.
9. L. Menachem, *Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials*, Proceedings of 1993 Conference sponsored by Business Communications Company, Inc., vol. IV. (1993).
10. G. L. Nelsion, *Fire and Polymers II*, American Chemical Society, Washington, DC., 1995.
11. G. L. Nelsion, *Fire and Polymers*, American Chemical Society, Washington, DC., 1990.
12. S. J. Kim, *Polym. Sci. Tech.*, **6**, 118 (1995).
13. J. H. Lee, H. S. Park, I. G. An, Y. H. Lee, Y. S. Kim, Y. K. Lee, and J. D. Nam, *Polymer(Korea)*, **27**, 576 (2003).
14. E. L. Schaffer and U.S. Forest Service, *Behavior of Polymeric Materials in Fire*, American Society for Testing and Materials, 1983.
15. G. Pal and H. Macskasy, *Plastics Their Behavior in Fires*, Elsevier Science Publishers Ltd., 1991.
16. F. L. Fire, *Combustibility of Plastic*, Van Nostrand Reinhold.,

- 1991.
17. V. Babrauskas and S. J. Grayson, *Heat Release in Fires*, Elsevier Science Publishers Ltd., 1992.
  18. R. M. Aseeva and G. E. Zaikov, *Combustion of Polymer Materials*, Polytechnic Institute of NY Brooklyn, N. Y. 11201 USA.
  19. S.-B. Kwak and J.-D. Nam, *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 1674 (2002).
  20. O. Grexa and H. Lubke, *Polymer Degradation and Stability*, **74**, 427 (2001).
  21. Y. Tang, Y. Hu, S. F. Wang, Z. Gui, Z. Chen, and W.C. Fan, *Polym. Degrad. Stabil.*, **78**, 555 (2002).
  22. D. Price, Y. Liu, T. R. Hul, G. J. Milnes, B. K. Kandola, and A. R. Horrocks, *Polym. Degrad. Stabil.*, **77**, 213 (2002).
  23. J. W. Gilman, C. L. Jackson, A. B. Morgan, and R. H. Harris, Jr., *Chem. Mater.*, **12**, 1866 (2002).
  24. J. P. Kim, S. G. Lyu, K. S. Bae, and G. S. Sur, *Polymer(Korea)*, **25**, 263 (2001).
  25. Y. U. An, J. H. Chang, Y. H. Park, and J. M. Park, *Polymer (Korea)*, **26**, 381 (2002).