

유기변성 LDH를 사용한 난연 ABS 나노복합재료의 열적 및 기계적 물성

김 석 준

군산대 공대 신소재·나노화학공학부 나노화학공학전공
(2008년 9월 1일 접수, 2008년 12월 2일 수정 및 채택)

Thermal and Mechanical Properties of Flame Retardant ABS Nanocomposites Containing Organo-Modified Layered Double Hydroxide

Seogjun Kim

Department of Nano & Chemical Engineering, Kunsan National University,
San #68, Miryong-dong, Kunsan, Chonbuk 573-701, Korea

(Received September 1, 2008, Revised & Accepted December 2, 2008)

요 약 : 올레인산으로 유기변성된 ZnAl-LDH(SO-ZnAl LDH)를 합성하여 브롬화 에폭시 수지(BER) 및 산화안티몬을 포함하는 난연 ABS 컴파운드에 첨가하였다. 난연 ABS 컴파운드는 동일방향으로 회전하는 이축압출기를 통해 제조되었고 난연성 및 기계적 성질을 측정하기 위한 시편으로 사출성형 되었다. ABS 나노복합재료의 XRD 패턴에서는 피크가 나타나지 않았다. SO-ZnAl LDH를 포함하는 난연 ABS 나노복합재료는 TGA 시험 결과 향상된 내열성을 보였다. 그러나, 난연 ABS 나노복합재료들은 UL 94 수직시험(1.6 mm 두께)시 등급을 얻지 못했다. BER를 1.5 wt% 이상 더 첨가한 경우들에서만 UL 94 V0 등급을 얻을 수 있었다. SO-ZnAl LDH의 첨가량에 비례하여 난연 ABS 나노복합재료의 노치드 아이조드 충격강도, 인장탄성률 및 신율은 증가하였으나 유동지수는 감소하였다.

ABSTRACT : ZnAl-LDH(layered double hydroxide) modified with oleic acid(SO-ZnAl LDH) was synthesized and added to the flame retardant ABS compounds containing brominated epoxy resin(BER) and antimony trioxide(Sb₂O₃). Flame retardant ABS compounds were manufactured by using a twin-screw co-rotating extruder and subsequently injection molded into several specimen for flame retardancy and mechanical properties. The XRD patterns of ABS nanocomposites showed no peaks. The thermal stability of ABS nanocomposites was enhanced by the addition of SO-ZnAl LDH as shown in TGA results. However, these nanocomposites showed no rating in the UL 94 vertical test at 1.6 mm thickness. Only ABS nanocomposites with additional BER more than 1.5 wt% showed UL 94 V0 rating. Notched Izod impact strength, tensile modulus, and elongation at break of flame retardant ABS nanocomposites increased with the proportion of So-ZnAl LDH whereas their melt index decreased.

Keywords : LDH, ABS, brominated epoxy resin, nanocomposites, flame retardancy

† 대표저자(e-mail : sjkim@kunsan.ac.kr)

I. 서 론

최근 나노입자를 고분자에 첨가함으로써 제조된 고분자 나노복합재료(nanocomposites)에서 기계적 물성, 가스 차단성 및 난연성이 향상되는 효과를 입증한 바 있다.¹⁻⁴ 고분자에 사용되는 나노입자에는 탄소 나노튜브(carbon nanotubes, CNT), montmorillonite(MMT, layered silicates, phyllosilicates or nanoclay), LDH(layered double hydroxides or hydrotalcites), HDS(hydroxy double salts) 등이 있다. 고분자 매트릭스에서 나노입자들의 분산성을 높이기 위해 유기변성을 시키거나 분산 첨가제를 사용하는 방법 등이 주로 사용되고 있다. 이온성 클레이인 MMT, LDH 및 HDS 층상 결정의 유기변성 방법은 유기 이온(MMT에는 양이온, LDH 및 HDS에는 음이온)을 층간에 삽입(intercalation)시키는 방법을 사용하고 있다. LDH는 두 가지 금속의 수산화물을 포함하는 층상 결정으로 일반 화학식이 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}[A^n]_{x/n} \cdot yH_2O(M^{2+}=Mg, Ca, Co, Ni, Cu, Zn, Fe(II) \text{ 등}; M^{3+}=Al, V, Cr, Mn, Fe(III), Ga, In \text{ 등})$ 로 주어지고 음이온(A^n)으로는 무기계로 OH, Cl, Br, NO₃⁻, ClO₄⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻ 등이 유기계로는 카르복실레이트(carboxylate), 설페이트(sulfate), 설포네이트(sulfonate), 포스페이트(phosphate) 등이 주로 사용된다. 양이온 클레이인 LDH에 음이온을 층간삽입(intercalation)하는 방법에는 공침(coprecipitation)법, 이온교환(ion-exchange)법, 소성(calcination)법 등이 있다.⁵ 공침법으로 수용성이 있는 금속 염화물 또는 질산염(nitrate)을 이용하여 LDH 및 유기변성 LDH를 제조하고 있으며 상업적으로는 금속 수산화물 또는 산화물을 원료로 하여 다양한 방법으로 제조하고 있는 것으로 알려져 있다. Mg과 Al, 그리고 Zn와 Al의 조합이 가장 많이 사용되는 금속 조합 방식이다. 다양한 금속의 조합으로 제조된 LDH는 수처리,^{6,7} 생물학적 응용,^{8,9} 약물방출 조절,¹⁰ 촉매,^{11,12} 고분자 첨가제¹³⁻¹⁶ 등으로 광범위하게 활용되고 있으며 이에 대한 응용 연구가 급증하는 추세에 있다.

고분자 분야에서는 LDH(MgAl-CO₃ 또는 ZnAl-CO₃)가 자체의 알칼리성을 이용한 PVC 열안정제

^{13,14}로서의 응용이 이미 상업적으로 성공하였고 유기변성 LDH는 UV 안정제^{15,16} 및 고분자 나노강화제(nanoreinforcement)¹⁷⁻²⁴로 연구된 바 있다.

각종 고분자에 다양한 LDH를 적용하여 유기변성 MMT와 유사하게 열안정성 증가 효과를 얻은 바^{17-20,23-34} 있다. 그러나, 일부 연구에서는 LDH 첨가에 따른 내열성 저하(즉, 분해온도의 감소)를 보인 바^{22,33,35,36} 있는데 Poly(ϵ -caprolactone)에 hydroxydodecanoate 변성 Mg-Al LDH를 첨가한 경우²²는 유기변성체의 열분해가 내열성 저하의 주원인이었고 Nylon 6에 SDBS(sodium dodecylbenzenesulfonate) 변성 Mg₆Al LDH를 5 wt% 첨가한 경우³⁵에는 DBS 음이온의 핵친화적 공격(nucleophilic attack)에 의한 Nylon 6의 분해를 주원인으로 설명하였다. 특히 LDH 함량이 10 wt% 이상인 경우^{33,36} LDH 흡착수 및 층간수(interlayer water)의 탈수에 의한 중량감소 및 유기변성체의 분해가 120~300 °C 부근에서 확대되어 순수한 고분자에서 보다 중량감소가 빠른 경향을 보였다. 고분자의 열적 안정성에 대한 LDH의 영향은 유기변성 물질의 내열성 및 그 함량에 의존하여 복잡한 경향을 보인다고 할 수 있다.

LDH 자체는 금속 수산화물로 가열시 탈수 반응이 수반되며 사용된 무기 음이온에 따라 이산화탄소 또는 NO_x(질소산화물) 등이 발생하므로 그 자체만으로도 금속 수산화물 난연제를 대체할 수 있고 동시에 내열성 및 기계적 물성이 상승될 수 있다. LDH-CO₃(LDH carbonate)는 가열시 물과 이산화탄소(decarbonation)의 방출 현상이 동시에 일어나므로 난연제로서 매우 적합하다 할 수 있다. EVA(ethylene-vinyl acetate copolymer)의 경우에는 Mg-Al LDH를 8 wt%까지 첨가하여 LOI(limited oxygen index, 한계산소지수)의 증가 및 UL(Underwriter's Laboratory) 94 수직시험에서 V-1 수준에 도달한 바³⁷ 있으며 Mg-Al LDH-CO₃ 또는 Mg-Al/Fe LDH-CO₃를 50% 첨가하여 Mg 대 Al의 몰비가 3:1 이고 Al³⁺ 대 Fe³⁺ 함량이 3:1에서 가장 높은 LOI(41.2%)와 UL-94 수직시험(sheet 시험)에서 V0 등급을 확인한 바³⁸ 있다. DS(dodecyl sulfate) 변성 LDH(DS-MgAl LDH)는 Nylon 6에 20 wt%까지 첨가한 경우 LDH 함량 증가에 비례하여 내열성은

알칼리 촉매 분해작용으로 감소하였으나 콘 열량계(cone calorimetry) 실험에서 HRR(heat release rate), PHRR(peak of heat release rate) 및 MLR(mass loss rate)은 감소하였다.³⁹ SDBS(sodium dodecylbenzenesulfonate) 변성 LDH(SDBS-MgAl LDH)는 LDPE에 20 wt%까지 첨가할 경우 LDH 함량 증가에 따른 내열성 증가, 잔류량(residue) 증가와 HRR, PHRR 및 THR(total heat release)의 감소와 착화시간(time-to-ignition) 증가, LOI 증가 및 연소속도의 감소가 보고된 바⁴⁰ 있다. 또한, 스테아린산(sodium stearate) Zn-Al LDH를 PE에 5 wt% 첨가한 연구에서는 내열성의 향상과 HRR (55% 감소) 및 MLR의 감소 효과를 얻은 바 있다.⁴¹ ABS(3-aminobenzene-sulfonate) 변성 또는 TS(4-toluenesulfonate) 변성 LDH를 에폭시에 5 wt% 첨가한 경우 UL94 HB(horizontal burning) 시험에서 자체소화성을 보였고 콘 열량계(cone calorimetry) 시험에서는 유기변성 MMT보다도 PHRR의 감소폭이 컸으며 APP(ammonium polyphosphate)와의 상승작용을 보였다.⁴² 이와 반대로 PE, EVA 및 PS에 탄소나노튜브(CNT), 유기변성 MMT 또는 유기변성 LDH를 소량 첨가하여 측정된 콘 열량계 실험에서는 PHRR의 감소폭이 PE 및 EVA에서는 CNT, 유기변성 MMT 그리고 유기변성 LDH 순으로 높았으며 PS에서는 유기변성 MMT가 가장 우수하였고 CNT, LDH 순으로 나타났다. 이 경우 EVA와 PS에서는 유기변성 MMT만이 분해 생성물의 조성을 변화시키는 결과를 보였다.⁴³

LDH와 난연제를 각각 고분자에 첨가하여 난연성을 상승시키는 역할에 대한 연구도 이미 수행되었다. Poly(vinyl alcohol) 수지에 난연제로 APP 15 wt%를 사용하고 Zn-Al, Zn-Fe, Ni-Al, Ni-Fe LDH carbonate를 각각 0.3 wt% 첨가하여 LOI 및 UL 94 수직시험의 등급을 최대로 상승시킨 결과가 보고된 바 있다.⁴⁴ 이 경우 인장 특성 및 내열성도 난연성과 동반하여 상승하였다. EVA 100 phr에 수산화마그네슘 미립자(직경이 0.1~1.0 μm)와 LDH 함량(2, 5, 10 또는 15 phr)의 합이 100 phr이 되도록 일정하게 첨가하는 경우에서도 SDS(sodium dodecyl sulfate) 변성 Mg₃Al LDH를 15 phr 첨가하는 처방

에서 LOI가 최대값(34)을 나타냈다.⁴⁵ 또한, LDPE와 EVA의 블렌드에서 수산화마그네슘, 적인 및 SDS 변성 LDH를 같이 적용하는 경우와 수산화마그네슘, 팽창흑연(expandable graphite) 및 SDS 변성 LDH를 같이 적용하는 경우에 모두 인장강도 향상, UL 94 수직시험(sheet)에서의 V0 등급 및 적하방지(no dripping), 내열성의 향상 결과들을 보였다.⁴⁶ 인튜메스트 난연 코팅(APP+Pentaerythritol+Melamine)에서는 MgAl LDH CO₃를 1.5 wt% 첨가하는 경우에 코팅의 접착강도를 크게 향상시키면서 화재-저항 시간(fire-resistance time)을 증가시키는 결과를 가져왔다.⁴⁷

난연 플라스틱 중에서도 난연 ABS 수지는 가전 및 사무자동화(컴퓨터, 팩시밀리, 복사기 등) 제품의 하우징으로 주로 사용되고 있으며 보통 1/16인치 두께에서 UL 94 수직시험(vertical test) 시 V0 등급의 난연성을 갖도록 제조하는 것이 일반적이다. 본 연구에서는 아연(Zn)과 알루미늄(Al)의 질산염 수화물과 올레인산 나트륨을 이용한 공침법으로 제조된 유기변성 LDH를 브롬화 에폭시 수지(brominated epoxy resin, 이하에서 BER로 약칭) 난연제 및 산화안티몬(Sb₂O₃)과 같이 ABS에 첨가하여 XRD(X-ray diffractometry)로 LDH의 분산 정도를 알아보고 또한 내열성(Thermogravimetric Analysis, TGA), 인장 물성(tensile properties) 및 난연성(UL 94 수직시험)의 변화를 알아보고자 한다.

II. 재료 및 실험

1. 재 료

LDH는 Zn(NO₃)₂ · 6H₂O(CR급, Kanto Chemical사, 일본), Al(NO₃)₃ · 9H₂O(EP급, Junsei Chemical사, 일본), NaOH(GR급, 동양제철화학) 및 올레인산 나트륨(sodium oleate, EP급, Junsei Chemical사, 일본)을 구입한 그대로 사용하여 제조하였다.

ABS 및 SAN은 LG화학에서 생산하는 DP-270 및 81HF를 각각 사용하였으며 난연제인 브롬화 에폭시 수지(BER)는 우진고분자에서 생산하는 CXB 3000H(분자량 약 3만, Br 함량 53 wt%)를 입수한 그대로 사용하였다. 산화안티몬(Sb₂O₃)은 일성안티

Table 1. Recipes and Properties of Flame Retardant ABS Compounds Containing SO-ZnAl LDH or Talc

Compound Number	ABS-1	ABS-2	ABS-3	ABS-4	ABS-5	ABS-6
ABS DP 270	40	40	40	40	40	40
SAN 81HF	37.8	36.8	35.8	35.8	34.3	32.8
BER(CXB-3000H)	16	16	16	16	17.5	19
Sb ₂ O ₃	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
SO-ZnAl LDH	-	1	2	-	2.0	2.0
Talc(Micro Ace P-3)	-	-	-	2	-	-
TiO ₂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
EBA	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Songnox 21B	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
Teflon 800J	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Sum(wt%)	100	100	100	100	100	100
Br content(wt%)	8.48	8.48	8.48	8.48	9.28	10.07
UL 94 Vertical(1.6 mm) (seconds)	V0 (40)	No Rating	No Rating	V0 (14)	V0 (42)	V0 (14)
MI(230°C, 3.0 kg)	3.7	2.8	2.6	2.4	2.7	2.4
Tensile Strength(kg/cm ²)	274	275	266	278	233	240
Tensile Modulus(kg/cm ²)	9720	10310	10460	11130	9830	9650
Elongation at Break(%)	15.0	19.9	17.6	8.0	27.7	22.9
Izod Impact Strength (Notched)(kg·cm/cm)	10.3	11.9	12.7	7.7	12.1	12.3

본의 ANTIS-W를 그리고, 탈크로는 일본 탈크사의 Micro Ace P-3(평균입도 5.0 μm)를 구입하여 건조하지 않은 그대로 사용하였다. 또한, 모든 컴파운드에는 안정제로 1차 및 2차 산화방지제의 1:2 블렌드인 Songnox 21B(송원산업)를 적당량 첨가하였으며 활제(EBA=ethylene bisstearamide), 드립방지제(teflon 800J, 듀폰사), 백색안료(이산화티탄R-350, 듀폰사)도 Table 1에 주어진 함량으로 각각 첨가하였다.

2. 제조 방법

올레인산 나트륨으로 유기 변성시킨 LDH(SO-ZnAl LDH)는 온도조절기 및 교반기(stirrer)가 장치된 5 리터 반응기에 약 2L의 끓인 증류수를 넣고 75 °C로 온도를 유지하면서 올레인산 나트륨 121.6 g(0.4 M)을 먼저 용해시킨 다음 Zn(NO₃)₂ · 6H₂O 119.0 g(0.4 M)과 Al(NO₃)₃ · 9H₂O 75.0 g(0.2 M)을 약 1L

의 끓인 증류수에 용해시킨 수용액과 NaOH 1M 수용액을 별도로 준비하여 pH 10±0.2를 유지하면서 반응기에 적하시키는 공침(coprecipitation) 방법으로 제조하였다. 질산염 수용액에서 Zn와 Al의 몰비는 2:1로 하였으며 올레인산 나트륨은 필요한 양보다 2배 많은 양을 사용하였다. ZnAl-LDH는 올레인산 나트륨을 사용하지 않고 동일한 방법으로 제조하였다. 합성된 LDH는 75 °C에서 약 20시간 동안 교반하여 수열 결정화(hydrothermal crystallization)를 시킨 다음 여과하고 끓인 증류수로 여과액이 중성이 될 때까지 세척한 다음 60 °C에서 24시간 건조하였다. 건조된 LDH는 막자사발에서 곱게 간 다음 120 mesh 체로 걸러서 XRD(X-ray diffraction) 분석 및 난연 ABS 컴파운드 제조에 사용하였다.

난연 ABS 컴파운드는 처방(Table 1)에 따라 수지를 포함한 모든 재료의 총 질량이 2.0 kg 정도가

되도록 칭량한 다음 건식으로 혼합하여 이축 압출기(한국EM 주식회사, 모델명 STS-25-40-2V)에서 최대온도 230 °C에서 압출하여 펠렛화 한 다음 60 °C에서 5시간 이상 건조한 후 사출기(대한전선 LDH-75N, 75톤)에서 시편급형을 이용 사출하였다.

3. 분석 방법

합성된 ZnAl-LDH, SO-ZnAl LDH와 이를 포함하는 난연 ABS 컴파운드 필름에 대한 XRD(X-ray diffraction) 측정은 Cu K α ($\lambda=0.1542$ nm)가 장착된 PANalytical사 XRD(X-ray diffractometer, X'Pert Pro, Netherlands)를 이용하여 40 kV, 30 mA 조건에서 측정하였다. TGA(thermogravimetric analysis) 실험은 미국 TA Instrument사의 SDT Q600 모델을 이용하였으며 10 \pm 0.5 mg의 시료를 Alumina 팬에 담아 100 ml/min의 흐름속도의 고순도 공기를 분위기로 사용하여 20 °C/min의 승온 속도로 40 °C에서 800 °C까지의 온도범위에서 측정하였다.

4. 난연 ABS 컴파운드의 물성 시험

사출된 1/16 인치(1.6 mm) 두께를 갖는 5개의 막대 시편을 1세트로 하여 UL 94 수직시험(ASTM D3801)에 의해 난연성을 시험하였고 용융흐름지수(melt flow index, MI)는 ASTM D1238에 따라 230 °C, 3.0 kg 하중에서 g/10min 단위로 측정하였다. 인장특성은 ASTM D638에 따라 인장강도(kg/cm²), 인장탄성률(kg/cm², 1% 신율에서 측정) 및 신율(%)을 측정하였고 노치드 아이조드 충격강도는 ASTM D256에 따라 1/8인치 두께의 막대시편을 이용하여 상온에서 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

합성된 ZnAl-LDH 및 SO-ZnAl LDH에 대한 XRD 패턴을 Figure 1에 도시하였다. 유기물이 없는 순수한 ZnAl-LDH는 (001)면의 회절 피크가 2 θ =11.6°에서 그리고, (002)면에 해당되는 것은 2 θ =23.6°에서 나타났다. 이는 층간거리(d-spacing)가 0.76 nm인 층상 결정이 형성되었음을 뜻하고 염화물로 제조된 ZnAl LDH(Zn:Al 몰비가 3:1)에서 측

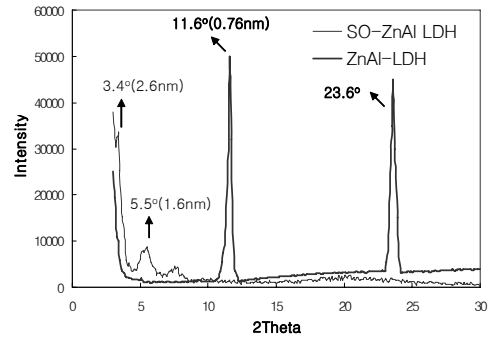


Figure 1. XRD patterns of ZnAl-LDH and SO-ZnAl LDH.

정된 0.76 nm⁴⁸와 잘 일치하나 ZnAl-탄산염 LDH에서 측정된 0.89 nm⁴¹ 보다는 작게 형성되었다. 또한, 올레인산으로 변성된 SO-ZnAl LDH는 각각 3.41°와 5.51°에서 두 개의 회절피크가 관찰되었고 층간거리가 각각 2.6 nm 및 1.6 nm에 해당되므로 형성된 LDH가 두 가지 결정상의 혼합물로 판단된다. 기존 연구에서 도데실 설페이트(dodecyl sulfate)로 유기변성된 ZnAl-LDH에서는 각각 2.54 nm⁴⁸, 2.58 nm²⁹, 2.63 nm³²의 층간 거리가 얻어졌고 스테아린산으로 변성시킨 Zn₂Al-탄산염 LDH에서는 3.05 nm 단독의 층간 거리가 보고되었다.⁴¹ 본 연구에서 올레인산에 의해 층간 거리가 0.76 nm에서 1.6 nm 또는 2.6 nm로 증가하였으므로 올레인산이 LDH 결정의 층간에 삽입되었음을 알 수 있고 삽입된 올레인산은 사슬길이가 최대 3.1 nm이므로 층 방향에 수직방향이 아닌 경사를 이루고 삽입되었음을 알 수 있다. SO-ZnAl LDH를 1 wt% 또는 2 wt% 포함하는 난연 ABS 컴파운드 필름에 대한 XRD 패턴을 Figure 2에 도시하였다. 2 θ 값이 3°와 25° 사이에 회절 피크가 나타나지 않으므로 LDH의 층상구조가 파괴된 나노복합재료가 형성되었음을 알 수 있다. LDH의 분산 상태를 보다 정밀하게 파악하기 위해서는 투과전자현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM) 관찰이 필요하나 일반적으로 유기변성된 ZnAl-LDH의 경우 고분자가 층간 삽입된 나노복합재료(intercalated nanocomposite)의 TEM 사진에서도 고분자 매트릭스내에서 LDH가 잘 박리된 구조를 보이므로²⁴ 본 연구에서는 수

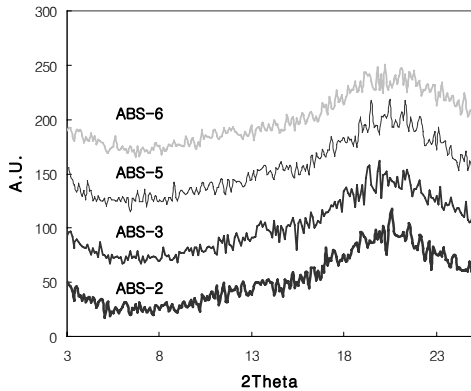


Figure 2. XRD patterns of flame retardant ABS compounds containing SO-ZnAl LDH.

행하지 않았다. 유기변성된 MMT(montmorillonite)인 Cloisite 30B, 25A 및 20A는 ABS 또는 SAN에 약 3 wt% 첨가한 경우 층상결정이 완전 박리되지 않고 단지 층간거리가 증가하는 삽입된 나노복합 재료를 형성하였으며 ABS/MMT의 STEM(Scanning Transmission Electron Microscopy) 사진에서는 유기 변성된 MMT가 고무입자 표면에 축적되거나 SAN 영역에 분산된 것으로 보고되었다.⁴⁹

난연 ABS 컴파운드의 열안정성을 논하기에 앞서 본 연구에 사용된 SO-ZnAl LDH의 TGA 결과를 ZnAl-LDH와 같이 Figure 3에 도시하였다. 또한, Table 2에는 각각 10%, 50% 및 90% 중량감소 온도인 T₁₀, T₅₀, T₉₀을 표시하였고 750 °C에서 남아있는 시료의 중량 퍼센트인 잔류량(residue) 값을 모두 표시하였다. 여기서 T₁₀은 열분해 개시 온도(onset temperature)로 T₅₀은 열분해 중간점에서의 온도로 각각 중요한 값들로 볼 수 있다. 두 가지 LDH 모두 100 °C 부근에서 흡착수가 증발하였고 185 °C 부근에서는 층간수가 증발하였다. 본 실험에서 제조된 ZnAl-LDH의 화학식은 Zn₂Al(OH)₆(NO₃)₂·yH₂O로 쓸 수 있고 TGA 분석 결과 약 2.9 wt%의 흡착수와 8.3 wt%의 층간수(yH₂O)를 포함하고 있으며 수산기와 질산기는 220 °C 이상에서 물과 NO_x로 분해되어 최종적으로 76.0%의 잔류량(주성분은 금속산화물)을 갖는 것으로 나타났다(Table 2 및 Figure 3). 올레인산으로 유기변성된

Table 2. TGA Parameters of Raw Materials and Flame Retardant ABS Compounds Under Air Atmosphere

Materials	T ₁₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	T ₉₀ (°C)	Residue*(wt%)
Oleic acid	248.1	312.2	474.6	0.0
BER (CXB 3000H)	365.8	373.9	520.9	0.0
ZnAl-LDH	201.7	Not Available	Not Available	76.0
SO-ZnAl LDH	194.3	440.5	Not Available	31.1
ABS-1	352.5	423.0	547.6	0.7
ABS-2	354.6	423.7	570.9	1.5
ABS-3	357.7	423.9	594.1	2.0
ABS-4	352.3	425.3	553.3	2.5
ABS-5	356.7	422.8	583.5	1.5
ABS-6	354.0	419.6	589.9	1.5

* The residue was measured as a mass percent at 750 °C.

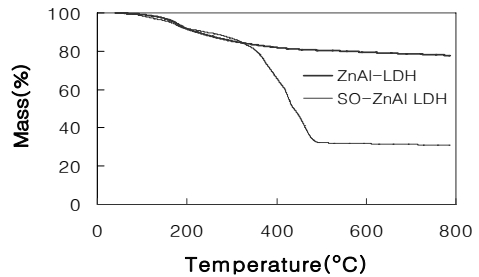


Figure 3. TGA curves of ZnAl-LDH and SO-ZnAl LDH. Heating rate 20 °C/min, in air flow.

SO-ZnAl LDH는 Zn₂Al(OH)₆[CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇COO]_{1-x}(NO₃)_x·yH₂O로 주어지고 약 5 wt%의 흡착수와 5.4 wt%의 층간수를 포함하며 약 44.9 wt%의 올레인산을 포함하는 것으로 분석되었다(Table 2 및 Figure 3). 올레인산이 거의 100% 변성된 것으로 가정하면 SO-ZnAl LDH의 화학식은 Zn₂Al(OH)₆[CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇COO]₂·2H₂O로 나타내어진다.

합성된 SO-ZnAl LDH를 이용한 난연 ABS 컴파운드의 열안정성 변화를 알아보기 위하여 TGA 분석을 수행하였으며 그 결과를 Figure 4 및 5에 도시하였고 Table 2에 나타내었다. 난연 ABS 컴파운

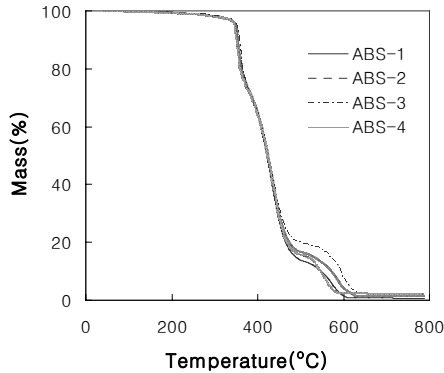


Figure 4. TGA curves of flame retardant ABS compounds containing SO-ZnAl LDH or talc(ABS-1, ABS-2, ABS-3, and ABS-4). Heating rate 20 °C/min, in air flow.

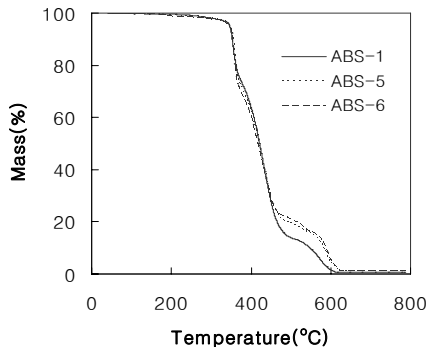


Figure 5. TGA curves of flame retardant ABS compounds containing SO-ZnAl LDH(ABS-1, ABS-5, and ABS-6). Heating rate 20 °C/min, in air flow.

드의 열분해는 DTG(Derivative Thermogravimetry) 분석 결과 세 단계로 이루어지고 ABS-1 컴파운드의 경우에는 354 °C, 431 °C 및 575 °C에서 최대점을 갖는 세 단계의 분해과정이 나타났으며 이들은 공기 중에서 모두 발열반응이었고 Table 2의 10%, 50% 및 90% 분해온도(T_{10} , T_{50} 및 T_{90})와 유사한 값을 갖는다. Figure 4에 나타난 바와 같이 SO-ZnAl LDH가 포함된 ABS-2(첨가량 1 wt%)와 ABS-3(첨가량 2 wt%)는 이를 포함하지 않는 ABS-1에 비해 340~380 °C 온도 구간 및 425~625 °C 온도 구간에서 높은 내열성을 보였다. 두 개의 온도 구간에서의 내열성 향상 정도는 Table 2에 주어진 T_{10} 과 T_{90} 을 비교하면 쉽게 알 수 있고 ABS-3의 경우

ABS-1에 비해 T_{10} 이 3.2 °C 증가하였고 T_{90} 은 47.5 °C 증가하였다. 이는 잘 분산된 SO-ZnAl LDH의 차단효과(barrier effect)^{23,29,31,48}로 사료되며 산소의 전달 및 열분해 기체의 확산을 SO-ZnAl LDH가 효과적으로 차단 또는 지연시키기 때문으로 생각된다. Octadecyl trimethyl ammonium으로 유기변성된 MMT를 BER-Sb₂O₃를 난연시스템으로하는 ABS 수지에 2 wt% 첨가한 경우에도 본 연구와 유사한 내열성 향상효과를 나타내었다.⁵⁰ SO-ZnAl LDH 대신에 탈크를 2 wt% 첨가한 ABS-4의 경우는 T_{10} 과 T_{50} 이 ABS-1과 거의 유사하나 T_{90} 이 약 6 °C 증가하였고 TGA 곡선(Figure 4)에서도 세 번째 분해단계의 초기부분에서 높은 내열성을 보이는 것으로 보아 백색 차(char)로서 열분해 종료 시점에서만 약간의 보호 기능이 있는 것으로 판단할 수 있으나 그 효과는 SO-ZnAl LDH에 비해서 매우 작았다. SO-ZnAl LDH는 2 wt%로 같은 함량이나 브롬화 에폭시 수지(BER CXB-3000H)를 1.5 wt% 및 3 wt% 더 포함하는 ABS-5 및 ABS-6의 T_{50} 은 BER의 낮은 내열성 때문에(즉, BER의 T_{50} 이 373.9 °C) ABS-1에서 보다 약간 낮게 나타났으며 첫 번째 및 마지막 열분해 단계(T_{10} 및 T_{90} 이 ABS-3에 비해 상대적으로 감소)에서도 ABS-3에 비해 차단 효과가 감소하는 것으로 나타났다(Table 2 및 Figure 5).

난연 ABS 컴파운드에 대한 난연성 및 기계적 물성 결과는 Table 1에 정리하였다. 난연성은 1.6 mm 두께에서 UL 94 수직시험(vertical test)에 따라 측정하였다. 난연 시험 결과 SO-ZnAl LDH를 포함하는 ABS-2와 ABS-3의 경우 5개 시편 모두에서 처음 10초간 연소 후에는 바로 꺼지나 두 번째 10초간 연소 후에는 완전히 연소하는 매우 낮은 난연성(No Rating)을 보였다. 이는 LDH를 포함하지 않는 ABS-1에서 V0를 보인 결과에 비해 매우 나쁜 결과를 보인 것이다. 이에 비해 탈크는 2 wt% 첨가하였을 경우 V0의 등급이었으며 연소 총시간이 14초로 ABS-1에서의 40초 보다 월등히 우수한 난연성을 보였다. 탈크는 이미 브롬계 난연제를 사용한 ABS에서 난연 상승제 역할을 확인한 바⁵¹ 있다. LDH만을 난연제로 사용한 경우와 난연제와 같이 사용한 다른 연구들³⁷⁻⁴³에서는 콘열량계, UL 94

수직시험 및 LOI 시험에서 모두 우수한 난연성을 보였다. 또한, LDH를 난연제와 병용한 경우에서도 Poly(vinyl alcohol)/APP,⁴⁴ EVA/수산화마그슘,⁴⁵ LDPE/EVA/수산화마그네슘+적인 또는 팽창흑연⁴⁶ 시스템에서 난연 상승작용을 보였으며 일부 연구⁴⁶에서는 여기에 더하여 점도 증가에 따른 적하방지 성능을 보였다. SO-ZnAl LDH를 포함하는 ABS-2와 ABS-3 난연 컴파운드에서 난연성이 저하된 원인은 LDH 자체가 금속 수산화물로 난연제에서 방출된 HBr과 반응하기 때문으로 판단된다. BER-Sb₂O₃를 난연시스템으로 사용한 ABS 수지에 Octadecyl trimethyl ammonium으로 유기변성된 MMT를 2 wt% 첨가한 경우에는 고분자가 층간 삽입된 나노복합재료 (intercalated nanocomposite)를 형성함에도 불구하고 LOI가 2.2 정도만 향상되었으며 난연 상승효과는 나노클레이의 차단효과 및 보호효과, 그리고 음이온을 띠는 층상실리케이트, 산화안티몬 및 NaBr의 화학반응에 의한 SbBr₃의 형성 등으로 설명되었다.⁵⁰ 또한, LDH를 난연제와 같이 사용할 경우에도 MMT와 같은 차단 효과와 점도 증가 등에 기인하는 난연성 상승효과를 기대할 수 있지만 LDH의 경우에는 그 자체가 금속 수산화물인 알칼리성 물질이므로 일부 고분자의 경우 분해반응을 촉진하였고³⁵ 할로겐계 난연제와는 중화반응을 통하여 브롬 함량을 대폭 줄일 것으로 생각된다. PVC에 Zn₂Al(OH)₆(CO₃)_{0.48}(Oleate)_{0.04} · 2H₂O를 4 wt% 첨가한 실험에서는 LDH와 HCl이 반응하여 LDH 1몰당 2몰의 ZnCl₂와 1몰의 AlCl₃가 형성되었고 이들 염화물이 탈염화수소반응을 촉진하는 것으로 제시되었다.¹⁴ 앞에서 계산된 SO-ZnAl LDH의 화학식을 이용하고 완전한 중화반응을 통해 2몰의 ZnBr₂와 1몰의 AlBr₃를 형성한다고 가정하면 2 wt% 함량일 때 약 3.5 wt%의 난연제가 더 요구된다. 이러한 예상에 따라 BER(CXB-3000H) 난연제를 1.5 wt% (ABS-5) 또는 3 wt%(ABS-6) 더 첨가한 처방으로 난연 ABS 컴파운드를 제조하여 난연시험을 수행한 결과 두 컴파운드 모두에서 UL 94 V0 등급을 보였다. 특히 BER을 1.5 wt%만 더 첨가한 경우에도 V0를 보인 것은 차단 효과와 점도 증가에 기인한 난연 상승효과가 작용하였기 때문으로 판단된다.

기존 연구에서 LDH를 포함하는 나노복합재료는 네트워크 구조 형성⁵²에 따라 점도가 증가하는 것으로 보고된 바 있다. 본 연구에서도 SO-ZnAl LDH의 함량 증가에 따라 MI(melt index)가 감소하는 경향을 보였다(Table 1). 탈크(Micro Ace P-3)의 경우는 2 wt%의 동일 함량에서 SO-ZnAl LDH 보다 0.2 정도 더 감소하였다.

난연 ABS 나노복합재료의 노치드 아이조드 충격강도는 SO-ZnAl LDH 함량에 비례하여 크게 증가하였다(Table 1 및 Figure 6). 일반적으로 탈크와 같은 무기 필러는 고분자에 첨가할 경우 충격강도가 크게 감소하는 것⁵¹으로 알려져 있고 본 연구에서도 탈크(Micro Ace P-3) 2 wt% 첨가 시 충격강도가 25% 감소하는 것으로 나타났다. 그러나, 유기 변성된 LDH의 경우 나노 구조 형성에 따른 파괴 메카니즘의 변화로 크랙 전파에 대한 저항성이 증가한 것⁵³에 기인해 충격강도가 증가한 것으로 판단된다.

Table 1에 나타낸 바와 같이 SO-ZnAl LDH의 함량이 증가함에 따라 인장강도는 거의 동일하게 나타났다으나 인장 탄성률(1% 신율에서 측정)은 2 wt% 함량(ABS-3)에서 약 8% 증가하였으며(Figure 7) 신율 또한 약 17% 증가하였다(Figure 8). 유기 변성 LDH를 고분자에 첨가하는 경우 인장강도 및 인장 탄성률은 증가하고 신율은 감소하거나(EVA/Lauryl Sulfate-ZnAl LDH¹⁷, EVA/Dodecyl Sulfate-MgAl LDH¹⁸ 및 PET/5-Sulfoisophthalate-MgAl LDH²⁰), 함량에 따라 1 wt%에선 인장강도 및 신율이 크게

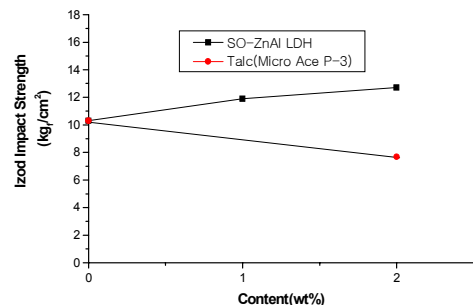


Figure 6. Notched Izod impact strength of flame retardant ABS compounds containing SO-ZnAl LDH or talc(ABS-1, ABS-2, ABS-3, and ABS-4).

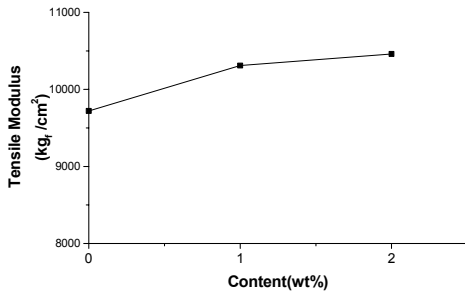


Figure 7. Tensile modulus of flame retardant ABS compounds containing SO-ZnAl LDH(ABS-1, ABS-2, ABS-3).

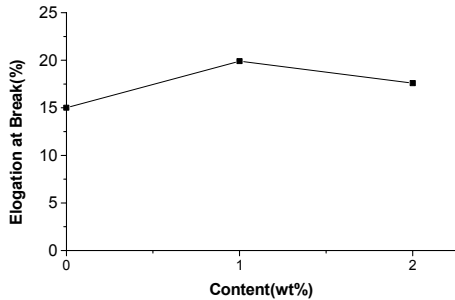


Figure 8. Elongation at break of flame retardant ABS compounds containing SO-ZnAl LDH(ABS-1, ABS-2, ABS-3).

증가하나 8 wt%에선 두 물성 모두 감소한 경우 (EVA/Dodecyl Sulfate-MgAl LDH)¹⁹가 보고된 바 있다. 또한, 세 가지 인장 특성이 모두 증가한 경우 (Epoxy/4-Aminobenzoate-Mg₂Al LDH)²¹, LDH 함량에 따라 복잡한 경향을 보이는 경우(PCL/Hydroxydodecanoate-MgAl LDH)²², PET 수지에서 유기변성제 종류(dodecyl sulfate, octyl sulfate 및 dodecylbenzenesulfonate) 및 LDH 함량에 따라 인장강도와 인장탄성률은 복잡한 경향을 보이나 신율은 모두 감소한 경우²³, 신율은 약간 증가하나 인장강도는 대폭 증가한 경우(PMA/Dodecyl Sulfate-MgAl LDH)²⁴ 등이 보고되었다. 전반적으로 유기변성 LDH에 의해 인장강도 및 인장탄성률은 증가하였고 신율은 감소하는 경향을 보였다. BER 난연제 함량이 많은 ABS-5와 ABS-6의 경우에는 난연제에 의해 ABS-3 보다 인장강도와 인장탄성률은 약간 감소하였으

나 신율은 크게 증가하였다(Table 1).

LDH를 포함하는 고분자 나노복합재료의 기계적 물성은 다른 물성과 마찬가지로 LDH의 원료(금속 및 무기음이온 종류) 및 함량, 유기변성제, 유기변성제의 함량, 결정 크기 및 구조 등에 따라 그리고 고분자 종류에 따라 물성 결과가 달라질 것으로 판단된다. 본 연구 및 기존 연구를 통해 유기변성 LDH는 전반적으로 나노강화제(nanoreinforcements)로서의 기능을 갖는 것으로 판단할 수 있으나 통일된 효과를 유도하기에는 많은 시간과 연구가 필요할 것으로 사료된다.

IV. 결 론

본 연구에서는 올레인산으로 유기변성한 SO-ZnAl LDH를 제조하여 BER(CXB-3000H) 난연제 및 산화안티몬 난연시스템을 적용한 난연 ABS 컴파운드에 첨가하여 난연 성능의 감소와 충격강도, 인장탄성률 및 신율의 상승효과를 확인하였다. 난연 성능의 감소는 알칼리성인 LDH가 HBr과 반응하여 난연제의 실효 함량이 감소한 것으로 판단하였고 BER 난연제 함량을 증가시키기에 따라 1.6 mm 두께에서 UL 94 V0의 난연성을 얻을 수 있었다. 따라서, 올레인산 유기변성 ZnAl-LDH를 나노강화제로 이용한다면 난연 ABS 컴파운드의 충격강도, 인장탄성률 및 신율을 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. L. A. Utracki, M. Sepehr, and E. Boccaleri, "Synthetic, Layered Nanoparticles for Polymeric Nanocomposites", *Polymers for Advanced Technologies*, **18**, 1 (2007).
2. A. B. Morgan, "Flame Retarded Polymer Layered Silicate Nanocomposites: A Review of Commercial and Open Literature Systems", *Polymers for Advanced Technologies*, **17**, 206 (2006).
3. J. Njuguna and K. Pielochowski, "Polymer Nanocomposites for Aerospace Applications: Fabrication", *Advanced Engineering Materials*, **6**, 193 (2004).

4. S. S. Ray and M. Okamoto, "Polymer/layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing", *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1539 (2003).
5. J. Zhang, F. Zhang, L. Ren, D. G. Evans, and X. Duan, "Synthesis of Layered Double Hydroxide Anionic Clays by Carboxylate Anions", *Materials Chemistry and Physics*, **85**, 207 (2004).
6. K-H. Koh, T-T. Lim, and Z. Dong, "Application of Layered Double Hydroxides for Removal of Oxyanions: A Review", *Water Research*, **42**, 1343 (2008).
7. S. Nandal and S. Mayadevi, "Adsorption of Fluoride Ions by Zn-Al Layered Double Hydroxides", *Applied Clay Science*, **40**, 54 (2008).
8. C-H. Chan, J-K. Chen, and F-C. Chang, "Specific DNA Extraction through Fluid Channels with Immobilization of Layered Double Hydroxides on Polycarbonate Surface", *Sensors and Actuators B*, **133**, 327 (2008).
9. S. Y. Kwak, Y. J. Jeong, J. S. Park, and J. H. Choy, "Bio-LDH nanohybrid for Gene Therapy", *Solid State Ionics*, **151**, 229 (2002).
10. V. Ambrogi, G. F. Ardella, G. Grandolini, and L. Perioli, "Intercalation Compounds of Hydrotalcite-like Anionic Clays with Anti-inflammatory Agents-I. Intercalation and In Vitro Release of Ibuprofen", *International Journal of Pharmaceutics*, **220**, 23 (2001).
11. P. Liu, H. Wang, Z. Feng, P. Ying, and C. Li, "Direct Immobilization of Self-assembled Polyoxymetalate Catalyst in Layered Double Hydroxide for Heterogeneous Epoxidation of Olefins", *Journal of Catalysis*, **256**, 345 (2008).
12. M. Veronica, B. Graciela, A. Norma, and L. Miguel, "Ethanol Steam Forming Using Ni(II)-Al(III) Layered Double Hydroxides Layered Double Hydroxide as Catalyst Precursor: Kinetic Study", *Chemical Engineering Journal*, **138**, 602 (2008).
13. Y-J. Lin, D-Q. Li, D. G. Evans, and X. Duan, "Modulating Effect of Mg-Al-CO₃ Layered Double Hydroxides on The Thermal Stability of PVC Resin", *Polymer Degradation and Stability*, **88**, 286 (2005).
14. Z. P. Xu, S. K. Saha, P. S. Braterman, and N. D'Souza, "The Effect of Zn, Al Layered Double Hydroxide on Thermal Decomposition of Poly(vinyl chloride)", *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 3237 (2006).
15. L. Zhang, Y. Lin, Z. Tuo, D. G. Evans, and D. Li, "Synthesis and UV Absorption Properties of 5-Sulfosalicylate-Intercalated Zn-Al Layered Double Hydroxide", *Journal of Solid State Chemistry*, **180**, 1230 (2007).
16. L. Perioli, V. Ambrogi, C. Rossi, L. L. Atterini, M. Nocchetti, and U. Costantino, "Use of Anionic Clays for Photoprotection and Sunscreen Photostability: Hydrotalcites and Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **67**, 1079 (2006).
17. M. Zhang, P. Ding, L. Du, and B. Qu, "Structural Characterization and Related Properties of EVA/ZnAl-LDH Nanocomposites Prepared by Melt and Solution Intercalation", *Materials Chemistry and Physics*, **109**, 206 (2008).
18. T. Kulia, H. Acharya, S. K. Srivastava, and A. K. Bhowmick, "Effects of Vinyl Acetate Content on the Mechanical and Thermal Properties of Ethylene Vinyl Acetate/MgAl Layered Double Hydroxide Nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, **108**, 1329 (2008).
19. T. Kulia, H. Acharya, S. K. Srivastava, and A. K. Bhowmick, "Synthesis and Characterization of Ethylene Vinyl Acetate/Mg-Al Layered Double Hydroxide Nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, **104**, 1845 (2007).
20. W. D. Lee and S. S. Im, "Thermomechanical Properties and Crystallization Behavior of Layered Double Hydroxide/Poly(ethylene terephthalate) Nanocomposites Prepared by In-situ Polymerization", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **45**, 28 (2007).
21. C-H. Tseng, H-B. Hsueh, and C-Y. Chen, "Effect of reactive Layered Double Hydroxides on the Thermal and Mechanical Properties of LDH/Epoxy Nanocomposites", *Composites Science and Technology*, **67**, 2350 (2007).
22. R. Pucciariello, L. Tammamo, V. Villani, and V.

- Vittoria, "New Nanohybrids of Poly(ϵ -caprolactone) and a Modified Mg/Al Hydrotalcite: Mechanical and Thermal Properties", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **45**, 945 (2007).
23. W. D. Lee, S. S. Im, H-M. Lim, and K-J. Kim, "Preparation and Properties of Layered Double Hydroxide/Poly(ethylene terephthalate) Nanocomposites by Direct Melt Compounding", *Polymer*, **47**, 1364 (2006).
 24. W. Chen and B. Qu, "Enhanced Thermal and Mechanical Properties of Poly(methyl acrylate)/ZnAl Layered Double Hydroxide Nanocomposites Formed by In-situ Polymerization", *Polymer Degradation and Stability*, **90**, 162 (2006).
 25. S. Martinez-Gallegos, M. Herrero, and V. Rives, "In Situ Microwave-Assisted Polymerization of Polyethylene Terephthalate in Layered Double Hydroxides", *Journal of Applied Polymer Science*, **109**, 1388 (2008).
 26. T-M. Wu, S-F. Hsu, Y-F. Shih, and C-S. Liao, "Thermal Degradation Kinetics of Biodegradable Poly(3-hydroxybutyrate)/Layered Double Hydroxide Nanocomposite", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **46**, 1207 (2008).
 27. T-Y. Tsai, S-W. Lu, and F-S. Li, "Preparation and Characterization of Epoxy/Layered Double Hydroxide Nanocomposites", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **69**, 1386 (2008).
 28. F-A. He and L-M. Zhang, "New Polyethylene Nanocomposites Prepared by In-Situ Polymerization Method Using Nickel a-Dimine Catalyst Supported on Organo-Modified ZnAl Layered Double Hydroxide", *Composite Science and Technology*, **67**, 3226 (2007).
 29. P. Ding and B. Qu, "Synthesis of Exfoliated PP/LDH Nanocomposites via Melt-Intercalation: Structure, Thermal Properties, and Photo-Oxidative Behavior in Comparison with PP/MMT Nanocomposites", *Polymer Engineering and Science*, **46**, 1153 (2006).
 30. L-C. Du and B-J. Qu, "Preparation of LLDPE/MgAl-LDH Exfoliation Nanocomposites with Enhanced Thermal Properties by Melt Intercalation", *Chinese Journal of Chemistry*, **24**, 1342 (2006).
 31. L. Qiu, W. Chen, and B. Qu, "Morphology and Thermal Stabilization Mechanism of LLDPE/MMT and LLDPE/LDH Nanocomposites", *Polymer*, **47**, 922 (2006).
 32. P. Ding and B. Qu, "Structure, Thermal Stability, and Photocrosslinking Characterization of HDPE/LDH Nanocomposites Synthesized by Melt-Intercalation", *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, **44**, 3165 (2006).
 33. P. Ding and B. Qu, "Synthesis and Characterization of Exfoliated Polystyrene/ZnAl Layered Double Hydroxide Nanocomposite via Emulsion Polymerization", *Journal of Colloid and Interface Science*, **291**, 13 (2005).
 34. W. Chen and B. Qu, "In Situ Synthesis of Poly(methyl methacrylate)/MgAl Layered Double Hydroxide with High Transparency and Enhanced Thermal Properties", *Solid State Communications*, **130**, 259 (2004).
 35. M. Zammarano, S. Bellayer, J. W. Gilman, M. Franceschi, F. L. Beyer, R. H. Harris, and S. Meriani, "Delamination of Organo-Modified Layered Double Hydroxides in Polyamide 6 by Melt Processing", *Polymer*, **47**, 652 (2006).
 36. N. S. Kottegodo and W. Jones, "Preparation and Characterisation of Li-Al-glycine Layered Double Hydroxides (LDHs)-Polymer Nanocomposites", *Macromol. Symp.*, **222**, 65 (2005).
 37. B. Ramaraj and K. R. Yoon, "Thermal and Physical Properties of Ethylene-vinyl Acetate Copolymer and Layered Double Hydroxide Composite", *Journal of Polymer Science*, **108**, 4090 (2008).
 38. C-M. Jiao, Z-Z. Wang, X-L. Chen, and Y. Hu, "Synthesis of a Magnesium/Aluminum/Iron Layered Double Hydroxide and Its Flammability Characteristics in Halogen-Free, Flame-Retardant Ethylene/Vinyl Acetate Copolymer Composites", *Journal of Polymer Science*, **107**, 2626 (2008).
 39. L. Du, B. Qu, and M. Zhang, "Thermal Properties and Combustion Characterization of Nylon 6/MgAl-LDH Nanocomposites via Organic Modification and Melt Intercalation", *Polymer Degradation and Stability*, **92**, 497 (2007).

40. F. R. Costa, U. Wagenknecht, and G. Heinrich, "LDPE/Mg-Al Layered Double Hydroxide Nanocomposite: Thermal and Flammability Properties", *Polymer Degradation and Stability*, **92**, 1813 (2007).
41. U. Costantino, A. Gallipoli, M. Nocchetti, G. Camino, F. Bellucci, and A. Frache, "New Nanocomposites Constituted of Polyethylene and Organically Modified ZnAl-hydrotalcites", *Polymer Degradation and Stability*, **90**, 586 (2005).
42. M. Zammarano, M. Franceschi, S. Bellayer, J. W. Gilman, and S. Meriani, "Preparation and Flame Resistance Properties of Revolutionary Self-Extinguishing Epoxy Nanocomposites Based on Layered Double Hydroxides", *Polymer*, **46**, 9314 (2005).
43. M. C. Costache, M. J. Heidecker, E. Manias, G. Camino, A. Frache, G. Beyer, R. K. Gupta, and C. A. Wilkie, "The Influence of Carbon Nanotubes, Organically Modified Montmorillonites and Layered Double Hydroxides on Thermal Degradation and Fire Retardancy of Polyethylene, Ethylene-Vinyl Acetate Copolymer and Polystyrene", *Polymer*, **48**, 6352 (2007).
44. C-X. Chao, Y. Liu, D-Y. Wang, D-L. Wang, and Y-Z. Wang, "Synergistic Effect of Ammonium Polyphosphate and Layered Double Hydroxide on Flame Retardant Properties of Poly(vinyl alcohol)", *Polymer Degradation and Stability*, **93**, 1323 (2008).
45. G. Zhang, P. Ding, M. Zhang, and B. Qu, "Synergistic Effects of Layered Double Hydroxide with Hyperfine Magnesium Hydroxide in Halogen-Free Flame Retardant EVA/HFMH/LDH Nanocomposites", *Polymer Degradation and Stability*, **92**, 1715 (2007).
46. L. Ye, P. Ding, M. Zhang, and B. Qu, "Synergistic Effects of Exfoliated LDH with Some Halogen-Free Flame Retardants in LDPE/EVA/HFMH/LDH Nanocomposites", *Journal of Applied Polymer Science*, **107**, 3694 (2008).
47. Z. Wang, E. Han, and W. Ke, "Influence of Nano-LDHs on Char Formation and Fire-Resistant Properties of Flame-Retardant Coating", *Progress in Organic Coatings*, **53**, 29 (2005).
48. L. Qiu, W. Chen, and B. Qu, "Structural Characterization and Thermal Properties of Exfoliated Polystyrene/ZnAl Layered Double Hydroxide Nanocomposites Prepared by Solution Intercalation", *Polymer Degradation and Stability*, **87**, 433 (2005).
49. H. A. Stretz, D. R. Paul, and P. E. Cassidy, "Poly(styrene-co-acrylonitrile)/Montmorillonite Organoclay Mixtures: A Model System for ABS Nanocomposites", *Polymer*, **46**, 3818 (2005).
50. H. Ma, Z. Fang, and L. Tong, "Preferential Melt Intercalation of Clay in ABS/Brominated Epoxy Resin-Antimony Oxide(BER-AO) Nanocomposites and Its Synergistic Effect on Thermal degradation and Combustion Behavior", *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 1972 (2006).
51. Seogjun Kim, "Phyllite as a New Flame Retardant Synergist for ABS Resin Containing Bromine Flame Retardant", *Elastomer*, **41**, 172 (2006).
52. F. R. Costa, M. Abdel-Goad, U. Wagenknecht, and G. Heinrich, "Nanocomposites Based on Polyethylene and Mg-Al Layered Double Hydroxide. I. Synthesis and Characterization", *Polymer*, **46**, 4447 (2005).
53. F. R. Costa, B. K. Satapathy, U. Wagenknecht, R. Weidisch, and G. Heinrich, "Morphology and Fracture Behavior of Polyethylene/Mg-Al Layered Double Hydroxide", *European Polymer Journal*, **42**, 2140 (2006).