특 집

난연제 및 난연수지 연구 동향

장복남 · 최진환

1. 서론

유기 고분자 수지는 일반적으로 열에 취약하여 연소원(ignition source)이 있을 경우, 열에 의해 고분자사슬이 분해되어 가연성 가스가 다량 발생한다. 이때 생성된 분해물이 산소와 반응하여 연소되며 발생한 열이 다시 고분자를 분해하는 연쇄반응으로 지속적인 연소가 일어나고 다량의 연기(smoke)와 함께 높은 연소열이 발생한다. 유기 합성 고분자는 **표 1**에 나타나 있는 바와 같이 연소열이 천연고분자에 비해 매우 크며 분해에 의해 발생한 가스가 유독하기 때문에 화재 발생시 위험성을 높이는 문제가 있다. 따라서, 유기 고분자의 효율적인 난연화는 지속적인 관심의 대상이 되어 왔다.

유기고분자의 난연화를 이루는 방안은 가연성가스나 산소를 분리하여 연소를 제어하는 방법, 추가 분해속도를 늦출 수 있도록 고상부분(condensed phase)을 냉각하거나 연소되는 고분자의 표면에 단열층을 형성함에 의해 열전달 경로를 차단하며 분해 가스 발생을 억제하는 방법, 연소의 원인이 되는 라디칼을 포획하는 방법과 연소되는 부분을 열원으로부터 분리함에 의한 방법 등으로 난연성을 확보할 수 있다.

주요 난연제로는 aluminumtrihydrate와 같은 금속 수화물 무기계 난연제와 브롬 또는 염소를 함유하고 있는 할로겐계 화합물, 인산에스테르를 중심으로 하는 인계화합물과 멜라민시아누레이트와 같은 질소계 화합물 등이 있다. 난연성을 부여하는 방법에 따라 첨가형과 반응형 난연제로 구분될 수 있다. 첨가형 난연제는 compounding 공정 중에 첨가제로 투입되어 단순 혼합하는 방법이며, 반응형은 고분자의 주사슬에 난연성을 부여할 수 있는 단량체를 도입하여 난연 고분자를 제조하거나 또는 고분자에 반응성기를 도입하여 고분자의 말단 또는 곁사슬에 난연성 물질을 화학적으로 결합하여 난연성을 부여하는 것이다. 사용되고 있는 난연제의 총량 기준으로 했을 때, 무기계 난연제가 가장 많은 양이 사용되며 할로겐 화합물과 인계 난연제의 순으로 적용되고 있다. 일반적으로 수지에 부가되는 난연제에 의해 수지의 열적 또는 기계적 물성이 저하되기 때문에 충분한 난연성의 확보와 더불어 물성 저하를 최소화 하는 것이 난연제 및 난연수지를 연구하는 분야중의 하나이다.

80년대 중반이후 유럽을 중심으로 Halogen 화합물의 발암 물질 발생 가능성이 제기된 이래로 할로겐계 난연제의 독성여부는 현재까지 계속적인 논란의 대상이며,[2,3] 독일의 Blue Angel, 스웨덴의 TCO와 같은 환경 인증제는 할로겐계 난연제의 사용을 더욱 어렵게 하였다. RoHS(Restriction of the use of Haxardous substances)에 수은, 카드늄, 납, 6가크롬을 비롯하여 PBB(polybrominatedibiphenyl)계와 PBDE(polybrominated diphenylether)가 포함되는데 이중 일부 할로겐계 난연제의 구조가 PBDE에 해당한다. Decabrominated diphenylether(DECA)가 대표적인 PBDE계 난연제이며, 장기간의 유

표 1. 주요 고분자의 연소열(Specific Heat of Combustion)[1]

Polymer	Heat of Combustion(ΔH_c kJ/g)
Polyethylene	46.5
Polypropylene	46.5
Polybutadiene	45.2
Polystyrene	41.5
ABS	36.0
PC	31.0
PMMA	26.1
PVC	24.7
PET	22.2
Cotton	17.0
Cellulose	16.7

장복남

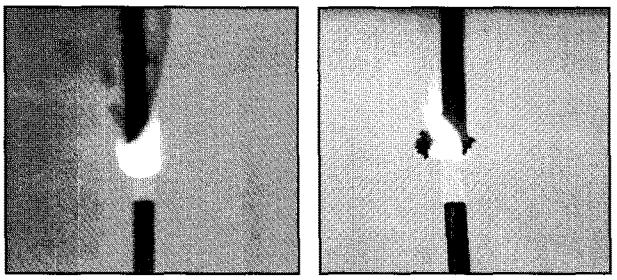
1990 서울대학교 섬유공학과(공학사)
1992 서울대학교 섬유공학과(공학석사)
2005 Marquette University 화학과(이학박사)
1992~현재 제일모직 (주)케미칼 연구소

최진환

1985 서울대학교 섬유공학과(공학사)
1987 서울대학교 섬유공학과(공학석사)
2000 서울대학교 재료공학부(공학박사)
1991~현재 제일모직 (주)케미칼 연구소

Research Trends of Flame Retardant and Flame Retardant Resin

제일모직 케미칼 연구소 (Bok Nam Jang and Jinhwan Choi, Chemical R & D Center, Samsung Cheil Industries Inc., 332-2, Gochun-dong, Euiwang-si, Gyeonggi-do 437-010, Korea) e-mail: boknam.jang@samsung.com



(a) (b)

그림 1. 난연수지의 연소거동. (a) 할로겐계 난연수지 and (b) 비할로겐계 난연수지.

해성 평가에 의하여 2006년 RoHS 대상 물질에서 예외 판정을 받았으나 지속적인 논란의 대상이 되고 있다. 실제로 몇몇 전기 전자업체에서는 할로겐을 사용하지 않은 난연수지를 선호하고 있으며 비할로겐 난연수지를 사용하여 환경 친화 개념을 강조하는 마케팅을 하고 있다.

할로겐계 화합물은 적용되는 수지의 종류에 관계 없이 우수한 난연성을 부여할 수 있는 장점을 갖고 있다. 연소시 화합물이 분해되어 할로겐 라디칼이 발생하고 이들 라디칼이 연소에 영향을 주는 수소 또는 히드록시 라디칼을 포획하고 연소과정을 방해함에 의하여 기상에서 난연 효과를 얻기 때문에 연소시 발생되는 가스량이 상대적으로 많다. 또한, 라디칼 포획과정에서 생성되는 화합물로 부식성이 강한 많은 양의 할로겐화 수소가 배출된다. 이와 같은 문제점으로 할로겐을 전혀 사용하지 않은 난연수지의 연구에 관심이 높아지고 있다. **그림 1**은 할로겐계 화합물을 난연제로 사용한 UL94 V0 난연수지와 할로겐이 함유되지 않은 V0 난연수지의 연소거동을 보인 것으로 난연제에 따른 난연 mechanism의 차이를 전형적으로 보여 준다.

그림 1으로부터 알 수 있는 바와 같이 할로겐이 함유되어 있는 난연수지는 많은 양의 분해가스를 배출하며, 비할로겐계 난연수지의 경우 연소 중 배출되는 가스의 양이 상대적으로 적다. 비할로겐 물질을 적용함에 의해 유기 분해 가스를 줄일 수 있는 방법으로는 무기계와 인계 화합물이 있다. 무기계 난연제는 수지 조성 중 가연성 물질의 비율을 감소시키고 고온에서 물(H_2O)을 방출하는 금속 수화물을 사용하는 것으로 충분한 난연성 확보를 위하여 통상 50 중량% 이상 투입되는 것이 일반적이며, 수지의 기계적 성질을 저하시키는 문제가 있고 물을 방출하는 온도가 250 ℃ 내외로 낮은 수준이기 때문에[4] 상대적으로 낮은 온도에서 가공이 가능한 폴리올레핀계 수지에 한정적으로 적용되고 있다. 기계적 물성 및 외관을 중요시하는 수지나 가공온도가 높은 엔지니어링 고분자 수지에 대해서 무기계 수화물은 난연 효과가 거의 없다. 인산에스테르계 화합물을 중심으로 하는 인계 난연제는 고상과 기상에서 난연 기구를 함께 갖고 있어 효과적이지만, 난연 특성상 고온 연소시 char 형성이 용이한 고분자 물질에 주로 난연 효과가 있다. Char 형성 능력이 없는 올레핀계 수지, 아크릴계 수지 및 스티렌계 수지 자체에 인산에스테르계 화합물을 사용하여 난연성을 부여하는 것은 어렵다.[5,6] 인산에스테르계 난연제로 난연성을 확보할 수 있는 수지는 폴리카보네이트(PC)와 폴리페닐렌에테르(PPE) 또는 폴리우레탄계 수지와 같이 주사슬에 산소결합과 방향족 기를 갖고 있는 것이다.

비할로겐 난연수지로 가장 많이 사용되고 있는 수지는 인산에스테르계 난연제를 적용하고 ABS 또는 HIPS에 연소 중 char 형성이 가능한 PC나 PPE를 블렌드한 수지이며, 80년대 후반부터 수요가 계속 늘어나고 있다. 전기 전자 외장재 부품용으로는 ABS 또는 HIPS에 할로겐계 난연제를 적용한 수지와 PC/ABS 또는 PPE/HIPS에 인산에스테르계 난연제를 적용한 수지가 주로 적용되고 있다.

난연제에 대한 연구는 효율적인 난연성을 부여하는 신물질 연구와 더불어 환경친화 개념을 추가한 연구가 진행되고 있지만, 2008년을 기점으로 신규물질에 대하여 REACH(Registration, Evaluation, Authorization of Chemicals) 등록이 필수 사항으로 유해성 평가 등을 통과하여야 하고 국가별 물질 등록에 시간 및 비용 부담이 증가하여 새로운 구조를 갖는 난연제를 합성하는 연구는 활발하지 않은 것으로 보인다. 그러나, 고분자물질은 REACH 및 유해성 논란에서 비교적 자유롭기 때문에 고분자형 난연제의 연구가 상대적으로 활발히 진행되고 있다.

난연수지의 경우는 난연성 효율화 및 물성 향상과 함께 최종 용도의 요구사항에 부합되는 특성 개발 방향으로 연구가 진행되고 있다. 예를 들면 LCD TV의 design 변화에 따라 고광택 또는 투명성이 요구되고 있어 이에 따른 구성 성분간 상용성 강화, 수지의 투명화와 더불어 내스크래치성이 양호한 난연수지 연구와 같이 용도 지향으로 수지 연구가 수행되고 있다. 본 문헌에서는 기본적인 난연 기구, 난연제 및 난연수지의 연구동향에 대하여 기술하고자 한다.

2. 난연 기구

2.1 Halogen계 화합물의 난연 기구

F << Cl < Br의 순서로 치환된 halogen의 종류에 따라 난연도의 효과가 달라진다. 할로겐계 화합물중 불소(F)는 C-F 결합에너지가 해리시키기에 너무 크기 때문에 난연도 효과가 낮으며, 요오드(iodine)는 결합에너지가 너무 약하기 때문에 난연성을 유지하는데 효율적이지 못하다. 따라서, Cl과 Br을 함유한 화합물이 수지의 난연제로서 이용 가능하며, 이중 고분자의 연소 중 분해가 용이한 브롬 함유 화합물이 난연제로 주로 이용되고 있다. 할로겐계 난연제의 난연 기구는 일반적으로 할로겐 라디칼 X가 기상(gas phase)에서의 난연에 주요한 역할을 한다고 알려져 있으며, 생성된 할로겐 라디칼 X가 H과 OH의 활성화를 방해함으로써 연속적인 연소를 불가능하게 한다.

$$RX \rightarrow R\cdot + X\cdot$$
$$X\cdot + RH \rightarrow R\cdot + HX$$

HX는 반응성이 매우 높은 H·와 OH·의 활성화를 저해한다.

$$HX + H\cdot \rightarrow H_2 + X\cdot$$
$$HX + OH\cdot \rightarrow H_2O + X\cdot$$

소비된 hydrogen halide는 다시 할로겐 라디칼을 발생하며 유기고분자와 연쇄반응을 하게 된다.

$$X\cdot + RH \rightarrow R\cdot + HX$$

2.2 할로겐과 안티몬의 난연 상승효과

Antimony trioxide(Sb_2O_3) 단독으로 사용되어 난연성을 발휘하는 경우는 할로겐이 분자구조에 포함되어 있는 폴리염화비닐(PVC)의 경

우에 한하며, 일반적으로 할로겐계 난연제와 병용되어 난연 상승작용을 보인다.

$Sb_2O_3+2HX \rightarrow 2SbOX+H_2O$ [~250 ℃]

$5SbOX \rightarrow 2SbOX-Sb_2O_3+SbX_3$ [240~300 ℃]

$4(2SbOX-Sb_2O_3) \rightarrow 5(SbOX-Sb_2O_3)+SbX_3$ [340~380 ℃]

$3(SbOX-Sb_2O_3) \rightarrow 4Sb_2O_3+SbX_3$ [380~450 ℃]

연소되는 고분자의 표면온도는 통상 400 ℃ 전후의 값을 보이기 때문에 안티몬계 화합물은 상기 반응에 따라 난연 효율성 측면에서 매우 유리하다. 즉, 할로겐계 화합물만 단독으로 적용하였을 경우는 결합에너지에 따라 특정 조건이 되면 일시에 할로겐계 화합물이 분해되어 소비될 수 있으나, 안티몬계 화합물을 병용함에 따라 연소시 넓은 온도범위에서 난연성을 발휘할 수 있는 환경을 조성해 준다. 또한, 생성된 SbX_3의 비중이 높아 휘산되지 않고 연소영역에서 장시간 머무를 수 있게 되어 할로겐 라디칼이 고온에서 지속적으로 해리되어 hydrogen halide(HX)를 발생하는 역할을 함에 따라 난연성의 상승작용을 나타낸다.

2.3 인계난연제 및 난연 기구

인계 난연제는 환경문제에 대응하는 비할로겐계 난연시스템으로 가장 주목 받고 있다. 적용되고 있는 인함유 화합물로는 적인과 포스파젠, 인산에스테르계열의 화합물 등이 있으며, 적인은 가공 중 유독물질로 알려진 포스핀(PH_3) 발생 가능성으로 인해 표면 처리한 것이 사용되며 색상문제로 인하여 나일론과 PBT 수지를 이용한 내장 부품에 한정 적용되고 있다. 일반적인 인계난연제는 인산에스테르(phosphates) 화합물이다. 화학구조가 안정하고 가소성을 부여하는 효과가 있어, 난연수지의 가공을 용이하게 하고 상용성과 내후성이 양호하지만 내열성이 저하되는 것이 단점이다.

인계 난연의 주된 mechanism은 기상(gas phase)과 고상(condensed phase)에서 동시 작용하는 것으로 알려져 있으며 열분해에 의해 생성되는 인산에 의한 탈수 및 탄화 작용과 인함유 라디칼의 수소 및 히드록시 라디칼 포획작용이 난연에 기여한다. Polyurethane, polycarbonate, phenolics, PPO 등과 같이 주사슬에 산소 및 벤젠고리가 함유되어 연소시 char 형성이 용이한 고분자에 대해 유용한 난연 mechanism을 갖고 있다. 다음과 같은 작용에 의해 난연 효과가 발휘된다.

– Char 및 인산의 표면층 형성

에스테르 교환반응(trans esterification), 탈수소반응(dehydration), 탈수반응(dehydroxylation), 탄화반응(carbonization)에 의하여 char 형성이 촉진되고 연소시 표면에 불연층을 형성함에 의하여 표면에 고분자 수지내부로의 열전달과 연소영역으로의 연료(fuel) 공급을 물리적으로 차단한다.

– 기상에서의 난연 기구

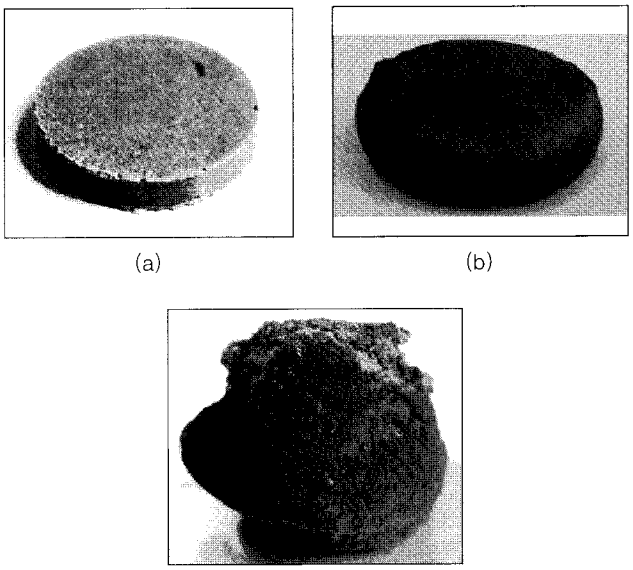
인계 난연제의 열분해에 의해 $PO_2\cdot$와 같은 라디칼이 생성되며,[7,8] 할로겐계 난연제와 유사한 난연 기구에 의해 hydrogen과 hydroxyl radical을 포획하여 기체상에서의 난연 기구를 형성한다.

$PO_2\cdot + H\cdot \rightarrow HPO_2$

$HPO_2 + H\cdot \rightarrow H_2 + PO_2\cdot$

$PO_2\cdot + OH\cdot \rightarrow HOPO_2 + PO\cdot$

$HOPO_2 + H\cdot \rightarrow H_2O + PO_2\cdot$



(a) (b)

그림 2. Intumescent 난연 시스템을 갖는 난연수지의 연소시간에 따른 Sample 변화. (a) 최초 시편 and (b) 연소 후 시편.

– Intumescent 효과

Ammonium polyphosphate(APP)에 대하여 설명되며, **그림 2**에 나타난 바와 같이 sample 표면에 부피가 팽창되는 불연 단열층을 형성하여 난연을 달성한다. Intumescent 난연 시스템은 통상 APP와 같은 인산을 발생할 수 있는 물질과 팽창 단열층을 형성할 수 있는 난연조제인 pentaerithritol과 같은 물질을 투입해 주어야 한다. 연소시에 발연량(smoke generation) 및 발열량(heat generation)이 크게 저하되기 때문에 난연성 및 환경 측면에서 매우 효과적인 결과를 보이지만 첨가량이 50 중량% 정도로 투입되어야 함에 따라 기계적 물성이 크게 저하되어 전기 전자 제품의 외장재와 같이 기계적 물성이 요구되는 분야에서는 적용이 어려운 단점이 있다. Intumescent 난연 기구는 도료 분야에서 적용되고 있다.

2.4 금속 수산화물의 난연 기구

$Al(OH)_3$ 또는 $Mg(OH)_2$가 대표적인 금속수산화물 난연제이며, 가연성수지에 다량 충진하여야 난연이 달성된다. 연소시 발연량이 매우 적기 때문에 환경 측면에서 양호한 난연화 기술이지만, 난연제가 효과를 발휘하기에는 50 중량% 이상 첨가하여야 하며, 이로 인해 수지의 물성이 저하되는 것이 단점이다. 난연 올레핀계 수지의 제조에 적용하고 있다. 가공온도에 따라 EVA(ethylene–vinylacetate co-polymer) 및 EEA(ethylene–ethylacrylate copolymer)에는 $Al(OH)_3$를, 폴리에틸렌과 폴리프로필렌에는 $Mg(OH)_2$를 사용한다. Aluminium trihydroxide는 200 ℃ 이상에서 탈수가 발생하며, magnesium hydroxide는 300 ℃ 영역에서 아래와 같은 반응이며 흡열반응이다.

$2\,Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3\,H_2O$ (180~300 ℃, −1075 kJ/kg)

$Mg(OH)_2 \rightarrow MgO + H_2O$ (300~400 ℃, −1220 kJ/kg)

$2\,AlOOH \rightarrow Al_2O_3 + H_2O$ (400~450 ℃, −700 kJ/kg)

물리적으로 난연 기구가 작용하며, 고상을 냉각시키고 수증기의 발생으로 인한 가연성 기체의 차단 및 연료 희석에 의한 작용으로 난연

성을 발휘한다. 붕소계 수화물도 난연성 부여 효과가 있다고 알려져 있으며 분해시 수증기의 방출과 더불어 표면에 불연의 유리층(low melting glass)을 형성하여 난연성 부여가 가능하다. 무기계 난연제는 연소과정 중 화학적으로 라디칼을 포획하는 효과는 없다.

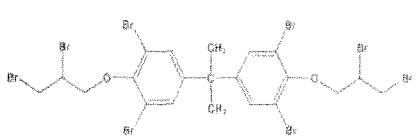
3. 난연제 관련 연구 동향

3.1 할로겐계 난연제

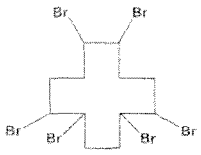
브롬을 함유한 난연제가 유기 고분자 수지에 난연성을 부여하기 위하여 광범위하게 사용되었으며, 80년대 이후로 할로겐계 난연제가 함유된 수지의 경우 소각(incineration)시에 다이옥신(dioxine) 발생 가능성이 제기된 이후 환경유해성 논란이 지속되고 있다. PBDE계 난연제 중의 하나로 가장 많이 적용되었던 DECA는 2005년 RoHS 규제 물질로부터 배제되었으나, 난연수지의 가공공정 중 열분해 탈브롬반응에 의한 octabromodiphenylether(OCTA) 및 nonabromodiphenylether(NONA) 등의 유해규제 물질 가능성으로 논란이 있으며, 해양과 생체내에 축적되는 문제로 DECA를 중심으로 유해성에 대한 많은 문헌이 발표되고 있다.

브롬계 난연제는 브롬함량과 화합물이 가공공정 중 용융되는가에 따라 구분되어 적용된다. 기계적 물성 조절 측면에서 브롬함량이 높고 가공온도에서 용융되는 난연제가 선호된다. 난연제의 열안정성이 수지의 최종수지의 열안정성에 영향을 미치므로 난연수지의 균형된 물성을 유지하기 위하여 열안정제 또는 내후안정제와 같은 다른 첨가제들도 병용된다. 지방족 브롬계 화합물보다 열안정성이 우수한 방향족 브롬화합물의 사용량이 많으며, 어느 경우에도 UL94 V0 획득을 위하여 대략 브롬함량 기준으로 수지 전체에 대하여 10 중량% 적용되고 난연성의 상승 효과를 위한 삼산화 안티몬은 브롬계 난연제 적용량의 20~30%량으로 사용된다.

UL94 V2용 난연제의 경우 연소중 브롬계 화합물의 분해가 수지보다 먼저 이루어지고 분해 산물이 수지의 분해를 가속화하기 때문에 수지의 점도를 급격히 저하시켜서 연소 영역으로부터 적하(dripping)를 촉진하게 된다. 연소중 발생된 할로겐화 수소의 난연 효과와 더불어 연소되는 부분이 적하에 의하여 열원으로부터 분리되는 효과로 난연을 이룬다. 일반적으로 UL 94 V2용 난연제는 V0 용 난연제 대비하여 훨씬 작은 양이 사용되며, 적용되는 수지의 점도 특성과 가공특성을 고려하여 적용된다. 상대적으로 V0용 난연제 대비하여 적은 양이 적용되고 PBDE계 구조를 갖고 있는 난연제가 아니기 때문에 환경 논란에서 벗어나 있었으나 최근 HBCD의 유해성 관련한 연구가 많은 부분에서 진행되고 있다. Tetrabromobisphenol A bis(2,3-dibromopropylether) [1]와 1,2,5,6,9,10-hexabromocyclododecane(HBCD) [2]의 구조가 아래에 표시되어 있으며 UL94 V2용 난연제로 적용되는 대표적인 화합물이다.

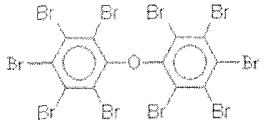


[1]

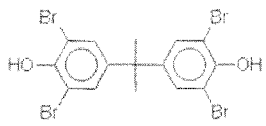


[2]

UL94 V0용 난연제로는 decabromodiphenylether(DECA) [3]와 tetrabromo-bisphenol A(TBBA) [4]가 대표적으로 사용되고 있다. 상용성(compatibility)을 고려하여 DECA는 HIPS 또는 올레핀계 수지에 TBBA는 ABS에 주로 적용되었다.

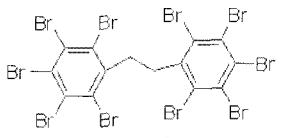


[3]

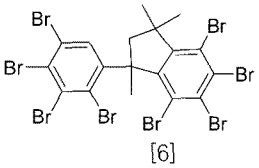


[4]

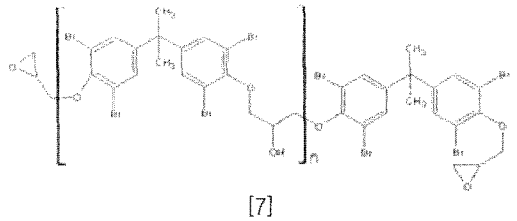
유해성 논란의 대상인 DECA와 TBBA의 대체품으로는 1,2-bis(pentabromophenyl)ethane [5], octabromotrimethylphenyl indane [6] 등이 있으며, TBBA와 epichlorohydrine을 반응하여 제조된 bromonated epoxy oligomer [7] [8]가[9] 있다. TBBA를 난연제로 적용하는 회로기판(printed circuit board)의 경우 TBBA와 epoxy 등과 반응하여 고분자를 형성하여 TBBA 자체의 구조로 존재하지 않기 때문에 환경 유해성 논란에서 벗어나 있다.



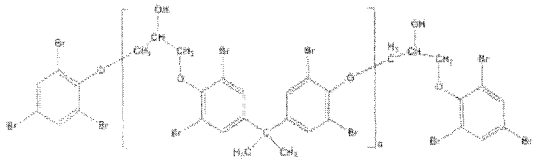
[5]



[6]

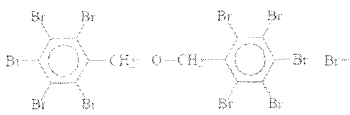


[7]

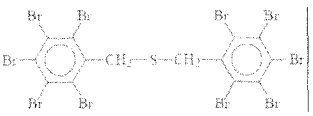


[8]

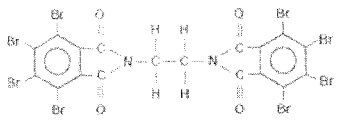
상기 화합물 이외에도 diphenylether 구조를 회피하고자 다음과 같은 여러가지 화합물들 [9,10,11,12]이 상업화 되었거나 개발 추진되고 있으며 브롬 함량 및 열적 특성에 맞추어 수지에 적용되고 있다.[10-12]



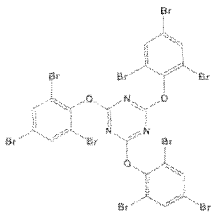
[9]



[10]



[11]

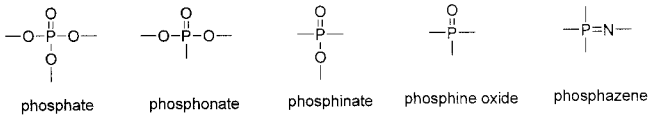


[12]

분자량이 작은 신규 합성물의 경우 유해성 평가와 REACH에 등재 및 물질 등록에 시간과 비용이 많이 소요되는 관계로 고분자형 난연제로 접근하는 방향으로도 연구를 진행하고 있다. 일례로 브롬화 폴리스티렌(brominated polystyrene)을 들 수 있으며, 통상 고분자의 경우 수지와의 상용성을 확보하여야 하기 때문에 브롬화 폴리스티렌에 기능성 곁사슬을 도입하던가 말단을 치환하는 방법에 의하여 여러 종류의 수지에 적용할 수 있도록 개질하는 연구가 진행되고 있다.

3.2 인계 난연제

할로겐계 난연제의 대안으로 현재 인계 난연제가 주목을 받고 있다. 대표적인 인계 난연제는 적인, 인산에스테르 또는 포스페이트(phosphate) [13], 포스포네이트(phosphonate) [14], 포스피네이트(phosphinate) [15], 포스핀옥사이드(phosphine oxide) [16], 포스파젠(phosphazene) [17] 등이 있다.



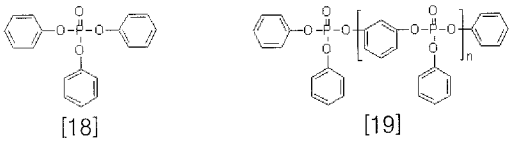
[13] [14] [15] [16] [17]

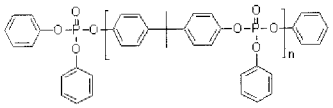
인으로만 이루어진 화합물인 적인은 가공 중에 포스핀(PH_3) 발생 가능성으로 인하여 제한적으로 사용되거나 표면 코팅을 하여 사용되고 있으며 또한, 자체의 색상이 적갈색을 띄기 때문에 다른 색상을 구현하는데 어려움이 있어 용도에 한계를 갖고 있다. 적인의 표면을 처리하여 포스핀 발생을 현저히 저하시킨 제품이 상업화 되었으나 주로 외관과 관계 없는 내장 부품 등에 적용되고 있다.

가장 많이 적용되고 있는 구조는 포스페이트이며 난연 기구에 따르면 인계 난연제는 할로겐계 난연제와는 달리 고상에서의 난연 효과가 중요하기 때문에 연소시에 char 형성을 하지 않는 스티렌계, 아크릴계, 올레핀계 고분자 자체에 난연성을 부여하는 것이 곤란하다. 대부분의 경우 char 형성이 용이한 고분자인 PC, PPE, phenol 수지와 블렌드하여 사용되고 있다.

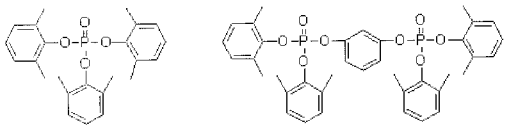
3.2.1 인산에스테르(포스페이트)계 난연제

인산에스테르계 난연제는 수지에 대하여 가소제로 사용이 가능하며, 초기에는 폴라우레탄용 가소제 및 난연제 용도로 사용되었다. Triphenylphosphate(TPP) [18]가 PPE계 및 PC계 블렌드에 대하여 80년대 이후부터 PC/ABS와 PPO/HIPS에 대하여 광범위하게 난연제로 사용되기 시작하였으며, 할로겐 논란 이후로 관심이 더욱 높아지게 되었다. TPP의 경우는 휘발성이 매우 높기 때문에 난연수지 제조 가공 중 휘발하여 가스 몰림 또는 탄화와 같은 외관 불량을 일으키며 또한, 휘발된 가스가 사출품의 모서리 부분에 침적되어 시간이 지남에 따라 crack으로 발전될 가능성이 있다. 따라서, TPP의 대체물로 휘발성을 개선한 분자량을 높인 구조인 resorcinol bis(diphenylphosphate) (RDP) [19]가 90년대 초반 이후 적용되었다. 그러나, RDP는 상대적으로 내가수분해성이 좋지 않아, 연결쇄로 resorcinol 대신 bisphenol A를 적용한 bisphenol A bis(diphenylphosphate) (BDP) [20]가 내가수분해성이 양호하고 가격적으로 경쟁력이 있기 때문에 현재 가장 널리 사용된다. 각각에 대한 난연성은 분자내 인의 함량에 비례하여 효과를 발휘한다.


[18] [19]


[20]

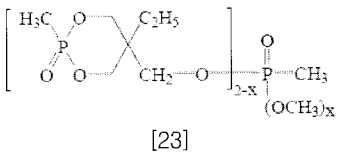
RDP 및 BDP의 경우 단분자 및 oligomer의 혼합물로 상온에서 액상이기 때문에 가공이 다소 어려운 단점을 갖고 있어 상온에서 고체로 존재하는 난연제가 개발되었으며 2,6-알킬 치환된 방향족 포스페이트 [21] [22]가 이에 해당한다. RDP [19]와 BDP [20] 구조에서 n값이 1인 이량체 순수물인 경우 상온에서 고체이다.

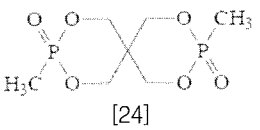

[21] [22]

포스페이트계 난연제의 난연 기구 특성상 PC/ABS 및 PPE/HIPS 블렌드에 난연제로 주로 적용된다. V0 난연성 확보를 위하여 전체 조성중 인함량이 1.0% 내외가 되도록 난연제가 투입되고 있다. V2 난연물성의 경우 phosphate계 난연제를 ABS 또는 HIPS에 대하여 인함량 기준으로 0.5% 정도 투입으로 난연성 확보가 가능하다.[13] 환경 유해성 논란에서 비교적 벗어나 있고 할로겐 난연 시스템의 대체품으로 주목받고 있어 유사한 구조의 인을 함유한 난연물질의 연구가 지속되고 있으나 크게 주목할 만한 결과가 아직 도출되지 않고 있다.

3.2.2 포스포네이트(Phosphonate) 및 포스피네이트(Phosphinate)계 난연제

포스포네이트 또는 포스피네이트계 난연제는 포스페이트계 난연제 대비하여 적용되는 양이 많지 않으며, 구조상 포스페이트계 대비하여 분자내 인함량을 더욱 높일 수 있기 때문에 난연 효율성 측면에서 유리하다. 그러나, 포스포네이트 또는 포스피네이트계 난연제는 구조상 극성이 강하여 분자량이 크지 않을 경우 수용성인 경우가 많아 유기고분자 수지의 난연제로 적용에 한계가 있고, 포스페이트 대비하여 상대적으로 제조 비용이 높다. 아래의 구조는 대표적인 난연제이며 Pentaerithritol을 골격으로 하는 난연제가 주로 개발되고 있다[23] [24].[14]

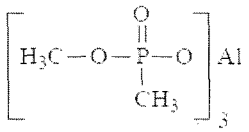

[23]


[24]

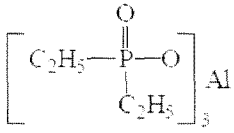
상기 난연제들은 포스페이트계 난연제 대비하여 인함량이 높고 기상 난연 작용으로 인하여 ABS 및 HIPS에 대하여 20~30% 적용시 UL94 V0 난연성이 가능하지만[15] 난연제와 수지의 상용성이 좋지 않아 실질적인 V0 난연수지로의 응용은 곤란하다. 상기의 포스포네이트계 난연제는 5 중량% 이하의 함량에서 ABS와 HIPS에 대하여 UL94 V2 난연성 확보가 가능하다.[16,17]

수용성 문제를 개선하기 위하여 치환체로 페닐기를 도입하여 수지와의 상용성 개선을 이루는 연구가 진행되었으나 인함량의 저하로 원하는 정도의 난연성을 확보하기 위해서는 상대적으로 많은 양의 난연제가 투입되어야 한다.

Clariant사에서 개발된 포스피네이트 또는 포스포네이트의 금속염은 상기의 수용성 문제점을 개선하는데 효과적이다. 금속염(metal salt)형태이기 때문에 용융점이 매우 높아 수지의 내열성을 저하하는 문제는 없지만 수지상에서 입자로 존재하기 때문에 충격강도 등의 기계적 물성이 저하되는 단점을 갖고 있다[25] [26].



[25]

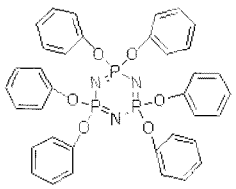


[26]

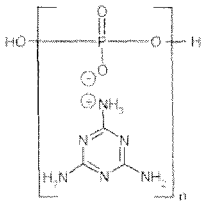
Methylmethylphosphonic acid의 알루미늄 염[25]은 ABS나 HIPS에 대하여 V-2용으로 난연성을 부여하는 것이 가능하며,[18] diethylphosphinic acid의 알루미늄 염[26]의 경우 다른 종류의 난연제와 겸용으로 사용하여 ABS에 대하여 V0 난연성을 확보하였다고 보고되었다.[19]

3.2.3 기타 인함유 난연제

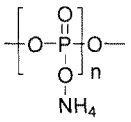
질소와 인이 함유되어 있는 구조는 아래의 화학구조식으로 표시되어 있는 바와 같이 포스파젠[27], 멜라민포스페이트[28], 암모늄 폴리포스페이트[29], 암모늄 포스피네이트 등이 포함된다.



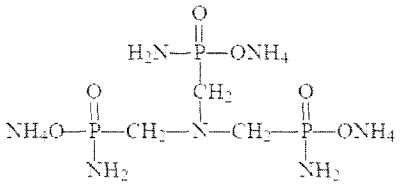
[27]



[28]



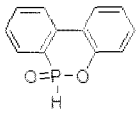
[29]



[30]

포스파젠골격의 대표적인 화합물인 hexaphenoxytricyclophosphazene[27]은 PC/ABS 블렌드에 적용되고 있는 상업화된 난연제로 10 중량% 내외의 함량으로 UL94 V0 난연성 달성이 가능하고 포스페이트계 난연제 대비하여 내열도 저하폭이 작기 때문에 유리한 측면이 있지만 제조 가격이 높아 한정적으로 사용되고 있다. Ammonium polyphosphate(APP) [29]는 스티렌계 및 올레핀계 수지에 응용되는 예는 거의 없으나 intumescent 난연 시스템을 구성하는 대표적인 난연제로 분자량이 낮을 경우 150 ℃에서도 분해가 발생한다. Melamine phosphate(MP) [28]는 이보다 높은 300 ℃에서 분해가 발생 난연효과를 발휘한다. APP 및 MP의 경우 기계적 물성 저하 폭이 매우 크기 때문에 수지에 실제적인 적용은 어렵다. Nitrilotris(methylphosphonamidic acid)의 ammonium 염[30]의 경우 수용성이기 때문에 기계적 물성 측면에서 사용이 곤란하지만 15 중량% 적용으로 ABS에 대하여 V1 난연이 가능하다고 보고되었다.[20]

Phosphophenanthrene 골격의 DOPO(9.10 dihydrro-9-oxa-10-phosphophenanthrene-10-oxide)는 난연 PET의 제조에 사용되고 있으며 DOPO의 수소에 다른 치환체를 도입한 화합물의 난연성 연구 결과가 보고되었다. DOPO는 회로 기판용 난연제로 적용할 수 있어 주목받고 있다.[21]



[31]

4. 난연수지 관련 연구동향

난연성은 난연제 구조와 적용되는 고분자에 따라 달라지며, 수지연소거동 및 분해 거동이 복합적으로 작용하기 때문에 직접 평가하지 않고 예측하는 것은 어렵다. 어떤 난연 기구가 난연에 주요하게 작용하는 가를 판단하는 것은 사용한 난연제, 적용수지의 종류, 첨가제의 종류에 따라 다르다. 난연제는 두개 이상의 조합으로 적용되는 경우도 있으며 이때 작용하는 난연 기구에 따라 상승작용(synergystic), 부가 작용(additive), 저하작용(antagonistic) 등이 발생할 수 있으며 수지의 종류에 따라 전혀 난연효과가 발휘되지 않는 경우도 있다.

할로겐계 난연제를 사용할 경우 주로 기상에서 난연성을 발휘하기 때문에 수지의 종류에 관계없이 난연화 달성이 용이하지만, 환경 유해성 논쟁으로 인하여 전기전자 제품 set maker의 경우 판매 전략으로 비할로겐 수지의 적용에 적극적인 관심을 갖고 있어, 외장재로 많이 적용되는 수지에 대해서는 비할로겐 난연화가 추진되고 있다.

상품화된 비할로겐 난연제를 스티렌계 수지나 올레핀계 수지에 대하여 난연제로 적용할 경우 난연성을 비롯하여 기계적 물성을 보유하는 것이 매우 어렵다. 예를 들면, 인계 난연제의 대표 구조인 방향족 포스페이트를 ABS 및 HIPS에 난연제로 사용할 경우 30 중량% 정도 적용시에 난연성 확보가 가능하지만, 다량의 가소성 첨가제로 인하여 실용적인 내열성을 발현하는 것이 불가하다. 포스포네이트 또는 포스피네이트 난연제의 경우 통상적으로 스티렌계 수지와 상용성이 없기 때문에 난연성을 확보할 수 있다고 할지라도 기계적 물성이 저하되는 문제점이 있다. 난연제를 캡슐화(encapsulation)하여 수지에 분산하는 방법 등이 연구되었으나 성능 문제로 인하여 경쟁력은 갖지 못하고 있다. 적인의 경우 색상문제가 있으며 질소함유 인화합물의 경우 물성 저하문제로 인해 현재 상품화된 비할로겐계 난연제로 스티렌계 수지와 같은 범용 수지에 대하여 양호한 기계적 물성을 보이며 UL94 V0 또는 V1 난연 물성을 부여하는 난연제는 없다. 따라서, 스티렌계 수지의 경우 연소시 char 형성이 용이한 고분자 수지와 블렌드하고 포스페이트계 화합물을 난연제로 사용한 난연수지가 제조되고 있다. PC/ABS/phosphate 조성은 90년대에 광범위하게 개발되었으며, 현재 비할로겐 난연수지 중 가장 많이 사용되고 있는 수지이다. 다음은 HIPS/PPE/phosphate 조성으로 PC/ABS 난연수지보다 먼저 상품화가 이루어졌으나 가공성 및 내후성이 상대적으로 낮기 때문에 사용량이 PC/

ABS 수지 대비 많지 않다. 통상적으로 ABS/PC/phosphate 시스템의 경우 60 중량% 이상의 PC를 사용하여야 하고 HIPS/PPE/phosphate에서는 30 중량% 이상의 PPE가 적용되어야 한다. PC/ABS 및 PPE/HIPS 난연수지의 경우는 주요 관련 특허가 만료되어 제조하는데 큰 제한을 갖고 있지 않아 업체들간 경쟁이 매우 높다. 친환경 난연을 부여하는 연구는 할로겐을 사용하지 않고 난연화를 이루는 연구에 집중되고 있으며, 주로 연구되는 방향은 char 형성 시스템의 효율화, 난연제의 최적화, clay nanocomposite 형성 및 용도에 따른 특화연구로 분류할 수 있다.

4.1 스티렌계 수지에 페놀수지의 도입

스티렌계 수지에 대하여 char 형성용 고분자로 주로 쓰이는 PC 및 PPE의 일부 및 전체를 대체하고자 하는 시도로써 활발히 연구된 고분자가 페놀수지이다. 페놀수지는 크게 노볼락 수지와 레졸 수지로 구분되는데, 특히 노볼락 수지에 대한 연구가 집중되어 있다. 실제로 페놀노볼락 수지는 char 형성 능력이 PC 및 PPE 대비하여 우수하고 한계 산소 지수(limiting oxygen index)도 높기 때문에 상대적으로 적은 함량으로 UL94 V1 또는 V0의 달성이 가능하다. 또한, PC와 PPE 대비하여 가격적인 부분에서도 유리하여 스티렌계 수지의 난연화를 위한 ABS/노볼락 블렌드에서[22] V0 난연성을 구현한 것에 대하여 보고되고 있으며 또한, PPE와 동시에 적용하여 난연성의 향상을 이룬 조성에 대한 연구도 이루어졌다.[23]

페놀수지를 ABS 시스템에 도입할 경우 난연성 측면에서는 만족할 만한 결과를 보이지만 페놀수지 및 적용되는 난연제가 일반적인 방향족 포스페이트일 경우 가소효과에 따른 내열도 저하로 인하여 실용적인 내열도를 갖는 조성을 제조하는 것이 어렵다. 따라서, 내열도 저하폭이 크지 않은 2,6 알킬 치환된 페닐 포스페이트 [21] [22]를 ABS/노볼락 수지 블렌드에 대하여 난연제를 사용한 예가 보고되어 있다. PC, PPE와 페놀수지 이외에도 열가소성 폴리우레탄(TPU),[24] 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 등을[25] char 형성 고분자로 적용한 조성에 대해서도 연구가 실행되었다.

4.2 난연제 최적화

난연제의 종류 및 성상에 따라 열적 성질이 다르며 난연성에 미치는 영향이 다르다. 즉, 휘발성이 높은 난연제는 연소 초기에 난연성 부여가 효과적이고 연소가 지속되면 난연성 면에서 효과가 저하될 수 있다. 따라서, 휘발성이 높은 난연제와 휘발성이 낮은 난연제를 혼용할 경우 효율적인 난연수지 조성을 구성할 수 있다. TPP [18]의 경우 열중량감소 곡선(TGA)에 따르면 200 ℃ 이상에서 휘발이 시작되며 RDP[19]는 300 ℃ 이상에서 휘발이 시작된다. 따라서, TPP와 RDP를 혼용할 경우 한 종류의 난연제만 적용한 것 대비 향상된 난연성을 보인다.

다른 구조를 갖는 난연제를 혼용하여 난연성을 향상시킨 시스템에 대해서도 보고되고 있다. 포스페이트와 포스피네이트 또는 포스파젠, 적인과 포스페이트의 혼용 등에 대해서도 연구가 이루어지고 있다. 난연제는 구조에 따라 가격적인 면에서 큰 차이를 보이므로 성능을 고려하여 혼용된다.

4.3 Clay Nanocomposite

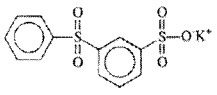
수지 조성의 기계적 물성 저하폭을 줄이기 위하여 수지와 난연제와의 상용성을 개선하고자 혼합형 난연제 보다는 용융형 첨가제가 선호된다. 비할로겐계 난연제로 가장 많이 적용되고 있는 포스페이트계 화합물은 대부분 용융형 첨가제로 수지에 가소 효과도 부여하기 때문에 수지의 내열성을 저하시키는 문제점을 갖고 있다. 따라서, 난연성 확보가 가능하다고 할지라도 내열성 저하문제로 인하여 많은 양의 난연제를 투입하는 것은 실용성 면에서 불가한 경우가 많다.

스티렌계 수지와 clay nanocomposite 제조는 상기의 가소성 저하 문제를 해결할 수 있는 방안중의 하나이다. 실제로 HIPS에 대하여 RDP를 난연제로 사용할 경우 20% 이상 사용하는 것은 가공 및 내열성 측면에서 곤란하다. 여기에 clay를 사용하여 nanocomposite을 제조하면 강성 및 내열성이 향상되어 충분한 양의 난연제 투입이 가능하며, 이경우 V0 난연성을 달성하였다는 것이 보고되었다.[26] 그러나, UL94 V0 난연성을 보이는 조성에서의 실용 내열도는 여전히 낮은 수준이기 때문에 상업화는 어렵지만 방법론을 제시한 것에 의미를 가질 수 있다. Clay와 스티렌계 수지의 nanocomposite 형성함에 의해 cone calorimeter를 이용한 연소 평가에서 발생열량이 현저히 감소하는 것에 대한 많은 결과를 도출하였으나 UL94 난연성과는 다소 차이를 보인다. Clay와 기존의 난연제를 병용으로 사용하여 난연성의 상승효과를 관찰하고자 하는 시도들이 있었으나 이들 결과가 실제적인 난연수지의 제조에 응용된 예는 아직 없다.

Clay nanocomposite이 화재에 대한 안정성을 높이는 것에 대해서는 여러 가지로 해석될 수 있다. Nanocomposite을 형성함에 의하여 화재시에 발열량이 감소하고 이것에 의해 화재가 확산되는 속도를 줄일 수 있는 관점에서 보면 안정성을 높이는 것은 분명한 사실이지만, 일반적으로 clay nanocomposite은 clay가 함유되지 않은 수지 대비하여 빠른 시간에 착화되며 또한, 연소시 더 많은 양의 연기를 발생시키는 잠재적인 문제를 안고 있다. 이와 같은 한계성으로 인하여 난연수지로의 응용은 아직 이루어지지 않은 것으로 보인다. 그러나, 여전히 많은 연구가 지속되고 있으므로 UL94 V0의 난연성을 보유하고 있으며 연소시 발열량도 현저히 감소시킨 조성의 개발이 기대된다.

4.4 촉매형 난연 시스템

폴리카보네이트(PC)에 potassium diphenylsulfone sulfonate (KSS) [31],[27] nonafluorobutanesulfonate potassium(FSK), 방향족 실리콘 화합물을 1중량% 이하로 적용하여도 UL 94 V0 획득이 가능하다. 이는 소량투입으로 효과적인 난연성을 달성하는 개념으로 촉매형 난연화 시스템으로 간주될 수 있다.



[32]

일반 범용 난연수지에는 PC와 같은 난연 효과를 보이는 화합물이 존재하지 않는다. 상기 화합물들은 오직 순수한 PC에만 작용하며 ABS나 기타 고분자가 조금이라도 함유되어 있으면 원하는 난연성을 달성하기 어렵다.

연소 거동과 난연 기구적인 측면에서 보면 고효율의 난연 시스템을 달성하기 위해서는 고상에서의 난연성을 효과적으로 이용하여야 한다. 할로겐계 화합물의 난연 기구인 기상(gas phase)에서의 라디칼 포획에 의한 개념으로 접근하면 연소시 다량이 라디칼이 형성되므로 난연을 위하여 많은 양의 난연제를 사용하여야 하기 때문이다.

고상(Solid phase)에서의 난연 효과를 얻기 위해서는 탈수반응, 탈수소반응, 탄화반응의 3가지 반응이 연소 중 신속하게 이루어져야 한다. 위 3가지 반응은 모두 분자간 반응에 해당하는 것으로써 탈수반

응은 산소 원자의 존재와 관련이 있으며 탈수소반응과 탄화반응의 경우 고분자사슬의 결합력과 관련이 있다. 위 반응들이 효율적으로 발생하게 되면 연소시에 상당한 양의 고분자들이 신속히 불연 물질인 char를 형성하므로 연료의 감소로 이어져 난연성을 확보할 수 있다. 그러나, 라디칼 반응에 의해 고분자가 만들어지고 라디칼 반응에 의해 분해가 이루어지는 범용 수지의 경우 일단 산소 원소가 주사슬에 없고 고분자사슬의 열 분해 안정성도 우수하지 못하기 때문에 촉매 난연화는 매우 어려운 상황이다. 소량의 첨가제에 의한 난연화는 환경 측면에서 특히 바람직하기 때문에 내·외장재로 많이 적용되고 있는 스티렌계 수지 자체의 촉매형 난연 시스템에 대하여 여전히 관심이 집중되고 있다.

4.5 용도에 따른 특화 연구

LCD TV와 같은 display 기기의 경우 제품의 design이 주요 sales point로 이용되기 때문에 용도에 따라 난연수지의 고광택 또는 투명화등이 요구된다. 고광택 표면은 사출 가공시 melt의 융합선(weld 또는 meld)이 잘 드러나고 또한, 스크래치 등에 의하여 쉽게 표면 불량이 발생할 가능성이 높기 때문에 표면성질 및 광학특성을 유지하기 위하여 수지 및 난연제의 상용성과 굴절률을 조절하는 연구가 이루어지고 있다. 특히 내스크래치 성능 측면에서는 폴리(메틸 메타크릴레이트)(PMMA)가 상업화된 고분자 수지중 가장 우수하기 때문에 PMMA에 대한 관심이 높아지고 있으나 PMMA는 분해 특성상 난연성 부여가 가장 어려운 고분자중의 하나이다. 따라서, 난연성 부여가 용이한 PC와의 블렌드를 구성하여 난연성을 확보하고 상용성도 향상시킨 수지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이외로 대전방지성이 향상된 난연수지, 투명 난연수지 등의 특화된 기능이 부가된 난연수지로의 용도가 점차로 확대되고 있는 상황이며, 난연수지를 연구하는 경향이 점차로 자체의 난연성 향상을 위한 시도보다는 부가적인 기능을 달성하고자 하는 연구가 주로 진행되고 있다.

5. 결론

화재에 대한 안정성이 점차로 강조되고 있어 난연제 및 난연수지에 대한 관심은 높아지고 있지만, 지난 수십년간 새로운 개념을 갖는 난연제의 괄목할 만한 연구결과는 발표되지 않고 있다. 좀 더 효율적인 난연성을 부여하는 신규 난연 시스템에 대한 연구는 지속되어야 하며, 아울러 환경 문제로부터 자유로운 난연시스템을 기대하고 있다. 난연수지에 대한 연구는 열적 성질과 기계적 물성을 어느 정도 희생하여 이루어진다고 말할 수 있으나, 최종 용도에 따라 특화된 물성을 확보하기 위한 연구가 계속될 것이다. 최근의 연구는 경제적인 관점과 환경친화적인 관점에서의 연구가 주로 진행되고 있다. 난연화 기술은 환경 유해성과 화재 안정성 문제와 관련하여 현재 전환기에 있다고 말할 수 있다.

할로겐계 난연제의 주류를 이루는 브롬계 난연제는 환경 유해성 논란에도 불구하고 현재 여전히 사용되고 있는 난연제이며 대체물질이 없는 이상 지속적으로 사용될 것이다. 환경에 유익한 화합물은 없으므로, 현재 난연제가 다량 사용되어야 하는 문제점을 해결한 소량의 첨가제로 효율적인 난연화를 이루는 연구가 필요하며, 고분자의 연소 및 분해에 대한 좀 더 과학적이고 체계적인 연구와 저유해 저발연성을 보이는 난연 시스템의 개발을 기대하고 있다.

참고문헌

1. D. W. van Krevelen, in *Properties of Polymers*, 3rd ed., Elsevier, Chapter 26 (1997).
2. J. Green, in *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, A. F. Grand and C. A. Wilkie, Editors, New York: Marcel Deeker, Chap. 5 (2000).
3. G. L. Nelson, in *Fire and Polymers II*, G. L. Nelson, Editor, *ACS Symposium Series*, **599**, 579 (1995).
4. J. Innes and A. Innes, *Plastics Additives & Compounding*, **4**, 22 (2002).
5. J. Green, *J. Fire Science*, **9**, 285 (1991).
6. J. Green, *J. Fire Science*, **12**, 388 (1994).
7. O. P. Korobeinichev, V. M. Shvartsberg, A. G. Shmakov, D. A. Knyazkov, and I. V. Rybitskaya, *Proceedings of the Combustion Institute*, **31**, 2741 (2007).
8. T. M. Jayaweera, C. F. Melius, W. J. Pitz, C. K. Westbrooka, O. P. Korobeinichev, V. M. Shvartsberg, A. G. Shmakov, I. V. Rybitskaya, and H. J. Curran, *Combustion and Flame*, **140**, 103 (2005).
9. J. G. Uhlmann, J. D. Oelberg, K. D. Sikkema, and R. G. Nelb, *Plastics Additives and Compounding*, **May/June**, 38 (1993).
10. G. Titelman, J. Zilberman, S. Antebi, S. Bron, and M. Peled, PCT Patent Application WO 06/006154 (2006).
11. D. DeSchyver, T. DeSoto, R. Dawson, S. D. Landry, and R. Herbiet, in *Frame Retardants 2002*, Interscience, London, pp75-82 (2002).
12. T. Geran, A. Ben-Zvi, J. J. Scheinert, G. Reznik, I. Finberg, and P. Georlette, in *Conference on Recent Advances in Polymeric Flame Reatrdant Materials*, Stamford, CT (2005).
13. T. Akiyoshi and S. Tamura, European Patent Application 1,055,705 (2000).
14. D. Hoang, J. Kim, and B. N. Jang, *Polym. Degrad. Stabil.*, **93**, 2042 (2008).
15. G. Kumar and A. Z. Worku, PCT Patent Application WO 00/17268 (2000).
16. Y. S. Ryu, S. H. Hong, S. H. Ahn, J. H. Yang and S. H. Bae, PCT Patent Application WO 05/012416 (2005).
17. S. H. Bae, J. H. Yang, and S. H. Hong, PCT Patent Application WO 05/017030 (2005).
18. J. Richardson and R. J. Dellar, US Patent 4,972,011 (1990).
19. B. Nass and W. Wanzke, US Patent 6,207,736 (2001).
20. N.S. Zubkova and N.G. Butylkina, US Patent 6,995,201 (2006).
21. C. S. Wang and C. H. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 429 (2000).
22. J. H. Yang, S. H. Hong, G. C. Lee, B. N. Jang, and S. H. Ahn, European Patent Application, 1,409,585 (2004).
23. B. N. Jang, S. J. Kim, Y. K. Chang, and G. C. Lee, US Patent 6,716,900 (2004).
24. S. H. Lee, C. H. Lee, Y. Y. Hwang, K. Y. Nam, and T. H. Kim, PCT Patent Application WO 03/027180 (2003).
25. H. Matsumoto, M. Koyama, and K. Yamauchi, European Patent 1,312,644 (2005).
26. G. Chigwada and C. A. Wilkie, *Polym. Degrad. Stabil.*, **81**, 551 (2003).
27. S. Liu, H. Ye, Y. Zhou, J. He, Z. Jiang, J. Zhao, and X. Huang, *Polym. Degrad. Stabil.*, **91**, 1808 (2006).