

건축자재용 폴리락타이드의 난연성 향상에 관한 연구

A Study on the Improvement of Flame Retardancy of Polylactide for Construction Materials

차 상 호*

Cha, Sang-Ho*

Associate Professor, Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, Yeongtong-Gu, Suwon, 16227, Korea

Abstract

Polymers are widely applied to construction materials due to their lightweight and excellent mechanical properties. However, owing to the combustible properties, polymers are one of the biggest reason of spreading large fires in fire accidents that occur frequently in the construction industry. Therefore, as a solution to this problem, many research has been conducted to impart flame retardancy by incorporating flame retardants to polymer matrix. Among these flame retardants, organic phosphorus-containing flame retardants have been attracting much attention because they have excellent compatibility with polymer matrix and low toxicity compared with halogen or inorganic-containing flame retardants. Accordingly, this study aims to design and synthesize an alkoxyamine-based organic phosphorus flame retardant to improve flame retardancy of polylactide which is an eco-friendly polymer used for construction materials.

Keywords : building construction materials, flame retardant, polylactide

1. 서 론

1.1 연구의 필요성

환경 법규에 관한 기준이 강화됨에 따라 친환경 소재에 대한 사회적 인식이 높아지면서 석유계 플라스틱을 대체할 수 있는 친환경 바이오 플라스틱의 관심이 증대되고 있다[1]. 이러한 친환경 바이오 플라스틱 중에서도 폴리락타이드(polylactide)는 우수한 기계적 강도와 완전한 생분해 특성을 가지고 있어 일회용 용품, 식품포장용기, 위생용품 등에서 주목을 받고 있다[2]. 특히나 친환경 및 분해성이 요구되는 토목 건축자재 혹은 자동차 부품 소재 분야에서도 적용 가능할 것으로 기대되고 있는 소재이다[1,2]. 이에 따라 실제 폴리락타

이드의 적용처는 건축 산업 및 자동차 산업까지 확장되고 있으며, 이에 관한 연구들이 활발히 진행되고 있다[3-5]. 그러나 이러한 고분자 소재들은 우수한 경량성 및 강성에도 불구하고 열에 취약한 특성으로 인해 건축 산업 및 자동차 산업 분야에 적용 시 대형 화재로의 확산을 불러일으키는 문제를 가지고 있다[6]. 이를 해결하기 위한 방안 중 하나가 고분자 소재에 난연제를 첨가함으로써 난연 특성을 부여하는 것이다[7].

난연제란 고분자 소재에 적용되어 연소를 늦춰주거나 막아 주는 역할을 하는 물질로, 할로젠, 인, 무기물 등이 해당된다 [8,9]. 초기에 개발된 할로젠 난연제는 가장 우수한 난연 특성에도 불구하고 인체 및 환경에 유해한 성분을 발생시키는 단점으로 인해 세계적으로 사용이 규제되고 있는 실정이다[10]. 따라서 할로젠 난연제의 대체제로써 유기 인 혹은 무기물 난연제에 대한 관심이 급증하고 있다. 이 중에서 무기물 난연제는 연소 시 다이옥신과 같은 유해 가스를 발생시키지 않는 장점이 있지만, 제조 과정에서 고온의 열처리를 필요로 하며 고분자 소재와의 혼화성이 낮기 때문에 균일한 난연 복합재를 제조하는데 어려움이 있다[11]. 반면, 유기 인계 난연제는 무

Received : December 29, 2020

Revision received : March 25, 2021

Accepted : April 3, 2021

* Corresponding author : Cha, Sang-Ho

[Tel: 82-31-249-9783, E-mail: sanghocha@kgu.ac.kr]

©2021 The Korea Institute of Building Construction, All rights reserved.

기물 난연제와 비교하여 고분자와의 혼화성이 상대적으로 우수한 장점이 있어 최근에 유기 인계 난연제를 사용함으로써 고분자의 난연 성능을 향상시키는 연구가 많이 진행되고 있다. 특히, 유기 인계 난연제는 낮은 독성과 더불어 적은 함량으로 우수한 난연 성능을 확보 가능하기 때문에 산업 분야에 적용 시 폭넓은 적용 방안이 기대된다[12,13]. 본 연구에서 적용하고자 하는 고분자 매트릭스인 폴리락타이드는 유기 인계 난연제와의 수소 결합 형성을 통해 혼화성을 향상시킬 수 있다. 따라서 본 연구에서 개발하는 유기 인계 난연제는 건축 자재용 폴리락타이드의 난연 성능 향상을 달성하기에 적합하다.

1.2 연구의 목적

본 연구에서는 친환경 고분자인 폴리락타이드가 건축 자재로의 적용이 가능하도록 유기 인계 난연제를 합성하여 폴리락타이드의 난연 성능을 확보하는 것을 목표로 한다. 이때, 유기 인계 난연제는 phosphonate 작용기를 포함하도록 하였으며 난연성을 극대화하기 위하여 라디칼 포획 능력을 지니는 TEMPO moiety를 가지도록 구조를 설계하였다. 합성된 알콕시 아민 기반의 유기 인계 난연제는 용액 캐스팅법을 통해 폴리락타이드에 적용하였으며, 이의 난연 특성은 한계산소지수 시험기를 사용하여 분석하였다.

2. 실험

2.1 재료

본 연구에서 사용한 폴리락타이드는 NatureWorks사의 4032D(pellet)를 사용하였다. 알콕시아민 기반의 유기 인계 난연제 합성은 총 두 단계 반응을 통해 합성되었으며, 각 반응 단계에 필요한 재료는 Table 1과 Table 2에 각각 정리하였다. 합성 과정 이외에 사용된 재료로는 황산마그네슘(MgSO₄; magnesium sulfate), 디클로로메탄(MC; dichloromethane), 노르말헥산(n-hexane), 그리고 클로로포름(chloroform)이 있다.

Table 1. Materials for synthesis of alkoxyamine-based phosphorus-containing flame retardant; First step

First step	Materials
	Eugenol
Reactants	Phenylphosphonic dichloride (PPDC) Triethylamine (TEA)
Solvents	Ethyl acetate (EA)

Table 2. Materials for synthesis of alkoxyamine-based phosphorus-containing flame retardant; Second step

Second step	Materials
Reactants	4-hydroxy TEMPO; 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl) di-tert-butyl peroxide
Solvents	-

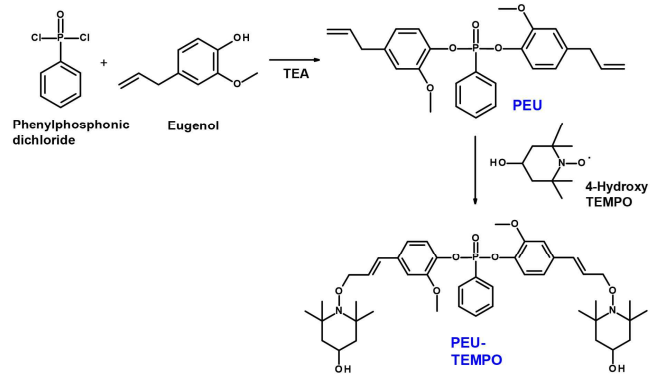


Figure 1. Synthesis of PEU and PEU-TEMPO

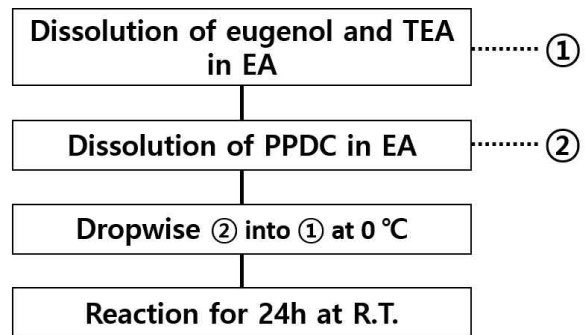


Figure 2. Flow chart of synthesis of PEU

2.2 알콕시아민 기반의 유기 인계 난연제 합성

알콕시아민 기반의 유기 인계 난연제 합성을 위해 총 두 단계의 합성 단계를 설계하였으며, 합성 방법은 다음에 제시하였다. 첫 번째 합성 단계는 eugenol과 PPDC간의 축합반응으로, 합성을 위한 반응 용매는 EA를 사용하였다. Eugenol과 TEA를 EA에 용해시킨 후, 둥근 바닥 플라스크에 투입하고 교반하였다. 충분히 교반 후, 적하 깔때기를 연결하고 EA에 용해시킨 PPDC 용액을 적하 깔때기에 투입하였다. 이후, 0°C에서 PPDC용액을 둥근 바닥 플라스크에 천천히 적하하였다. 적하 완료 직후, 상온에서 24시간 교반하여 반응을 진행하였다. 본 반응을 진행하는 과정에서 생성되는 HCl 가스는 TEA에 의해 TEA salt가 형성되며 제거되었다. 반응 완료 후,

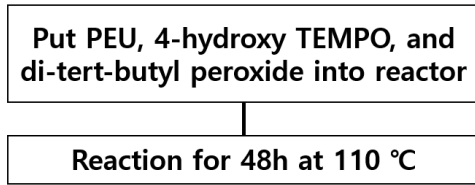


Figure 3. Flow chart of synthesis of PEU-TEMPO

미반응 물질은 EA와 증류수를 사용하여 여러 차례 정제하였다. 이후, 생성물이 용해되어 있는 EA 층을 얻어 $MgSO_4$ 으로 수분을 제거한 뒤, 진공회전농축기를 사용하여 용매를 제거함으로써 첫 번째 합성 단계의 생성물을 얻는다. 위 과정의 생성물은 PEU로 명명하였다(Figure 1, Figure 2).

두 번째 합성 단계는 첫 번째 합성 단계에서 얻어진 생성물인 PEU와 4-hydroxy TEMPO간의 반응을 통해 진행하였으며, 반응 개시를 위해 di-tert-butyl peroxide를 사용하였다. 둥근 바닥 플라스크에 PEU, 4-hydroxy TEMPO, 그리고 di-tert-butyl peroxide를 투입한 뒤, $110^\circ C$ 에서 48시간 동안 교반하였다. 반응 완료 후, MC와 증류수를 사용하여 추출함으로써 미반응 물질을 제거하였다. 이후, 생성물이 용해되어 있는 MC 층을 얻어 $MgSO_4$ 으로 수분을 제거한 뒤, 진공회전농축기를 사용하여 용매를 제거함으로써 두 번째 합성 단계의 생성물을 얻는다. 추가적으로 고 순도의 생성물을 얻기 위해 컬럼 크로마토그래피를 사용하였다. 컬럼 크로마토그래피에서 사용된 이동상 용매는 EA와 n-hexane의 1:1 부피비로 설정하였으며, 고정상은 실리카를 사용하였다. 최종적으로 컬럼 크로마토그래피로 정제함으로써 본 연구에서 적용하는 알록시아민 기반의 유기 인계 난연제를 얻는다. 최종 생성물은 PEU-TEMPO로 명명하였다(Figure 1, Figure 3).

2.3 난연 폴리락타이드 제조

난연 폴리락타이드의 포몰레이션 조건은 Table 3에 나타내었으며, 용액 캐스팅법(solution casting method)을 통해 제조하였다. 폴리락타이드와 PEU-TEMPO를 각각 클로로포름에 용해시킨 후, 두 용액을 혼합하여 1시간 동안 교반하였다. 교반이 완료된 후, 유리 몰드에 혼합물을 투입하여 상온에서 24시간, $50^\circ C$ 에서 24시간 건조하여 다양한 함량을 가지는 난연 폴리락타이드(3, 5, 7 중량 퍼센트의 PEU-TEMPO 함유)를 제조하였다. 본 연구를 통해 합성된 PEU-TEMPO의 난연 효과를 비교 실험하기 위하여 대조군으로써 PEU-TEMPO가 첨가되지 않은 순수 폴리락타이드 시편도 용액

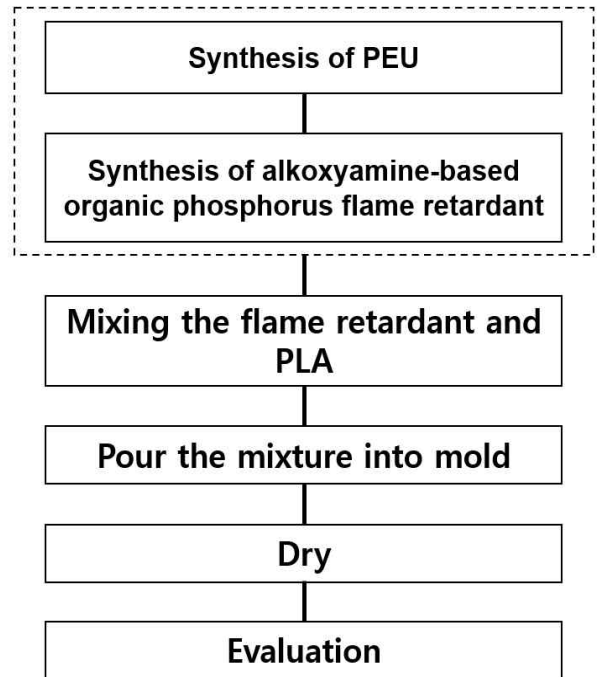


Figure 4. Flow chart of synthesis of PEU

캐스팅법을 통해 제조하였다(Figure 4).

2.4 분석

합성된 PEU 및 PEU-TEMPO의 화학적 구조 분석은 Bruker사의 1H -NMR(400 MHz spectrometer)를 이용하였으며, 분석을 위한 용매는 $CDCl_3$ 를 사용하였다. 또한, 추가적인 화학적 구조 분석을 위하여 Bruker사의 (ATR)-FTIR(Alpha-Platinum)을 이용하였다. PEU 및 PEU-TEMPO의 열적 특성은 Perkin Elmer사의 TGA(TGA 4000)를 이용하였으며, $10^\circ C/min$ 의 승온속도로 질소 분위기 하에서 상온부터 $700^\circ C$ 까지의 범위에서 측정하였다. 제조된 난연 폴리락타이드의 난연 특성은 한계 산소 지수(LOI; limiting oxygen index)를 평가함으로써 분석하였으며, 페스텍(주)사의 산소지수시험기(FT-LOI-404)를 이용하여 ASTM D 2863에 따라 진행하였다.

Table 3. Formulation of the neat PLA and flame retarded PLA

Sample	PLA (wt%)	PEU-TEMPO (wt%)
PLA-0	100	-
PLA-3	97	3
PLA-5	95	5
PLA-7	93	7

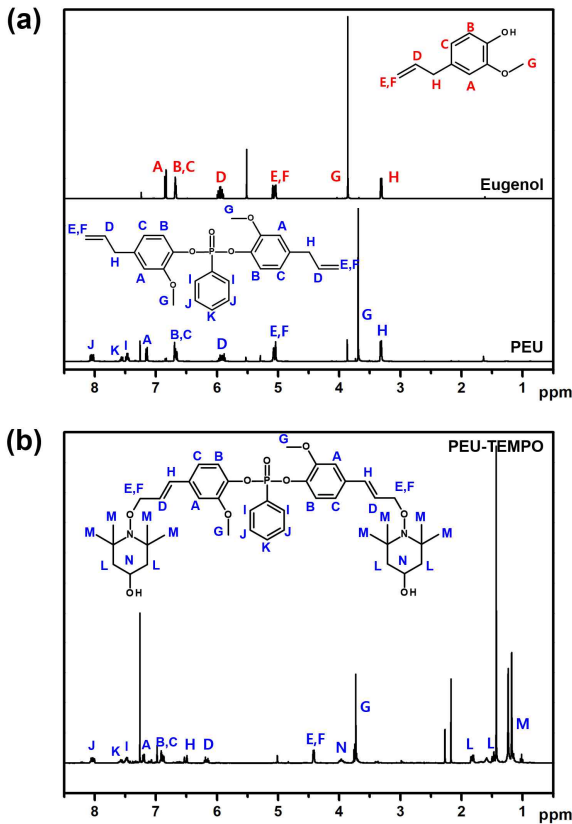


Figure 5. ¹H-NMR spectra of (a) eugenol and PEU, and (b) PEU-TEMPO

3. 실험 결과 및 분석

3.1 알콕시아민 기반의 유기 인계 난연제 합성 및 구조 분석

합성된 PEU 및 PEU-TEMPO의 화학적 구조를 ¹H-NMR을 이용하여 분석하였다(Figure 5). Eugenol의 벤젠 고리의 수소(6.6-6.9 ppm)를 나타내는 특징적인 피크가 첫 번째 합성 단계를 통해 6.6-7.2 ppm으로 화학적 위치 이동이 발생한 것으로 보아 PEU의 합성이 진행되었음을 확인하였다. 또한, Ph-O-CH₃의 수소 피크의 위치 이동이 관찰되며, 7.4-8.1 ppm에서 PPDC의 벤젠 고리에 기인하는 수소 피크가 관찰되는 것을 통해 PPDC와 eugenol의 축합반응이 성공적으로 진행되었음을 알 수 있다. O=P-C₆H₅와 CH₂=CH-의 적분 값 비교를 통해 PPDC와 eugenol이 1:2 비율로 결합한 것을 확인하였다. PEU와 4-hydroxy TEMPO간의 반응을 통해 합성된 PEU-TEMPO의 ¹H-NMR spectrum은 Figure 5(b)에 나타내었다. PEU-TEMPO 합성 과정을 통해 PEU의

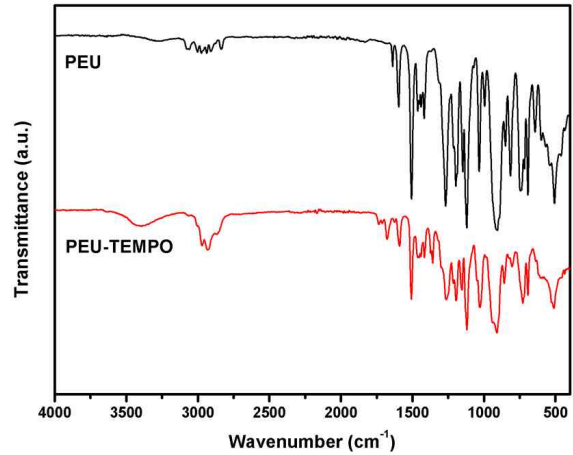


Figure 6. FTIR spectra of PEU and PEU-TEMPO

CH₂=CH-가 사라지고, 새로운 이중결합(6.1-6.6 ppm)이 형성된 것을 볼 수 있으며, 1.1-1.9 ppm 및 4.0 ppm에서 TEMPO moiety의 특징적인 수소 피크가 관찰되는 것을 통해 PEU-TEMPO가 합성되었음을 알 수 있다.

추가적으로 PEU와 PEU-TEMPO의 화학적 구조를 확인하기 위하여 FTIR 분석을 진행하였다(Figure 6). PEU와 PEU-TEMPO 모두 916 cm⁻¹에서 유기 인계 난연제의 특징적인 작용기인 P-O-C group이 관찰된다. 그러나 PEU-TEMPO의 경우, PEU에서는 존재하지 않는 -OH group이 3414 cm⁻¹에서 관찰되는 것을 통해 PEU와 4-hydroxy TEMPO간의 반응을 통해 PEU-TEMPO가 성공적으로 합성되었음을 알 수 있다.

3.2 알콕시아민 기반의 유기 인계 난연제의 열적 특성

합성된 PEU 및 PEU-TEMPO의 열적 특성을 조사하기 위하여 TGA 분석을 진행하였으며, 이에 대한 결과는 Figure 7에 제시하였다. PEU 및 PEU-TEMPO는 약 160°C 부근에서 질량 감소가 발생하기 시작하며, 이는 일반적으로 열 안정성이 낮은 유기 인계 난연제의 특징으로 볼 수 있다[14]. 한편, PEU-TEMPO는 300°C 이하의 온도 범위에서 보다 큰 질량 감소가 관찰되는 결과는 PEU-TEMPO가 PEU에 비해 열 안정성이 낮은 것을 나타낸다. 이러한 원인은 열에 의해 cleavage가 발생하는 TEMPO moiety의 특성 때문으로 사료된다. 일반적으로 TEMPO moiety는 120°C 이상의 온도로 열을 가했을 때, C-O 결합이 깨지는 것으로 잘 알려져 있다[15]. 이로 인해서 PEU-TEMPO가 PEU에 비해 열 안정성이 낮은 것을 알 수 있다. 그러나 700°C의 고온에서는 PEU

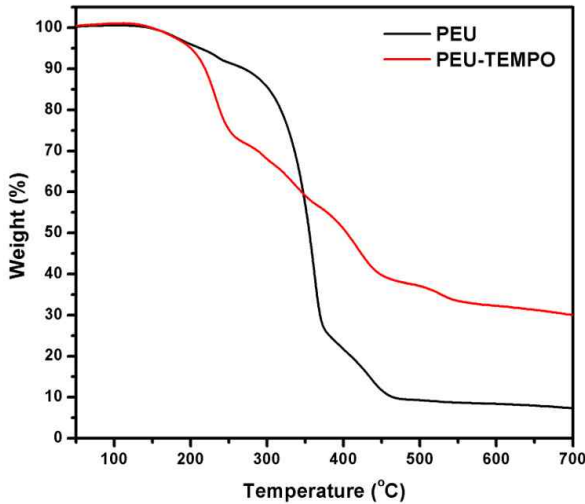


Figure 7. TGA curves of PEU and PEU-TEMPO

보다 PEU-TEMPO가 더 많은 양의 차르(char)를 형성하는 결과를 얻었다. 예를 들면, PEU는 700°C에서 약 7wt%의 잔여량을 가지는 반면, PEU-TEMPO는 약 30wt%의 상당한 양의 잔여량을 가진다. 이는 PEU-TEMPO 구조 내의 phosphonate group이 차르를 형성함과 더불어 라디칼 스캐빈저 역할이 가능한 TEMPO moiety가 연소 시 발생하는 라디칼을 제거함으로써 연소를 방해하기 때문이다[16]. 따라서 PEU-TEMPO는 고분자 소재에 첨가되었을 때, 응축상 난연 메커니즘과 더불어 우수한 기체상 난연 메커니즘이 동시에 작용 가능할 것으로 기대되어 난연 효과를 극대화 할 것이라 판단하였다.

3.3 난연 폴리락타이드의 난연 특성

우수한 차르 형성 특성을 가지는 PEU-TEMPO를 폴리락타이드에 적용하여 난연 효과를 확인하고자 용액 캐스팅법을 통해 3, 5, 7wt%의 PEU-TEMPO를 포함하는 난연 폴리락타이드를 제조하였다. 이때, 순수 폴리락타이드 시편도 함께 제조하여 비교 실험을 진행하였다. 순수 폴리락타이드 및 난연 폴리락타이드의 난연 효과는 대표적인 고분자 난연성 평가 시험인 LOI 분석을 통해 평가하였으며[17], 이는 ASTM D2863에 따라 진행하였다(Figure 8). 통상적으로 LOI 값은 26% 이상일 때, 그 물질이 난연 특성을 지닌다고 말한다[18]. 순수 폴리락타이드의 LOI 값은 19%로, 난연성이 전혀 없음을 확인하였다. 반면에, PEU-TEMPO가 첨가된 난연 폴리락타이드는 약 30% 이상의 높은 LOI 값을 보여준다. 예를 들면, 폴리락타이드에 3wt% PEU-TEMPO가 첨가되었을 때, LOI

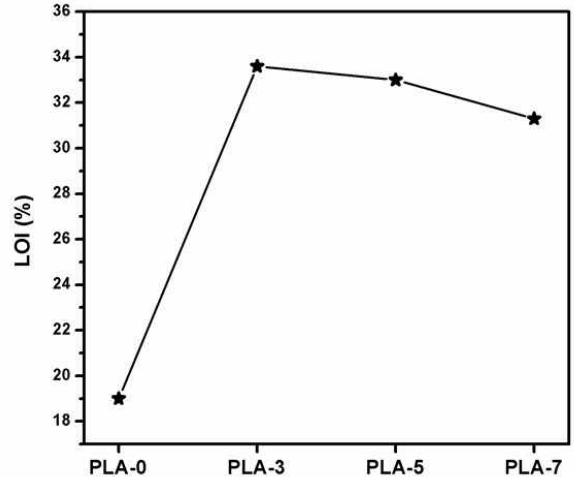


Figure 8. LOI value of neat and flame retarded PLA according to amount of PEU-TEMPO

값이 33.5%까지 향상된 것을 볼 수 있다. 즉, 극히 적은 함량의 PEU-TEMPO가 폴리락타이드에 첨가되었음에도 상당히 우수한 난연 특성을 부여할 수 있음을 보여주는 결과이다. 한편, PEU-TEMPO의 함량이 증가함에 따라 LOI 값이 감소하는데, 이는 폴리락타이드 내의 과량의 PEU-TEMPO의 뭉침 현상에 의한 것으로 판단된다. 그러나 이러한 뭉침 현상에도 불구하고 여전히 30% 이상의 LOI 값을 유지하는 것으로 보아 PEU-TEMPO는 폴리락타이드에 적합한 난연제인 것을 알 수 있다.

이전 결과들을 종합하였을 때, PEU-TEMPO가 폴리락타이드에 우수한 난연 성능을 부여할 수 있는 이유는, PEU-TEMPO의 화학적 구조에 기인한 것으로 판단된다. 인계 난연제의 난연 메커니즘은 크게 두 가지로 분류할 수 있다: 기체상 난연 메커니즘, 응축상 난연 메커니즘[19]. 난연 고분자 시스템은 연소 시 응축상에서 고분자 표면에 보호막 역할을 할 수 있는 차르를 형성함으로써 더 이상 열 전달이 이루어 지지 않도록 도와준다[20]. 기체상에서는 난연제 분해와 동시에 생성되는 PO 라디칼이 가연성 연소 가스 상의 라디칼을 제거함으로써 연소를 방해한다[20]. 따라서 난연 폴리락타이드의 연소 시 PEU-TEMPO 구조 내의 phosphonate group이 상기 언급한 난연 작용을 통해 폴리락타이드에 난연 효과를 부여한다. 이와 더불어 본 연구에서 합성된 PEU-TEMPO는 추가적인 라디칼 스캐빈저 역할이 가능한 TEMPO moiety를 포함하고 있기 때문에 연소 가스 상의 라디칼을 포획하는 능력이 극대화됨으로써 적은 함량으로도 우수한 난연 성능을 보유할 수 있는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 건축자재용으로 사용되는 폴리락타이드의 난연 성능을 향상시키고자 알콕시아민 기반의 유기 인계 난연제를 설계 및 합성하였다.

- 1) 알콕시아민 기반의 유기 인계 난연제는 유제놀, 페닐포스포닉 디클로라이드, 히드록시 템포를 시작물질로 하여 총 두 단계 반응을 통해 성공적으로 합성되었다.
- 2) 합성된 알콕시아민 기반의 유기 인계 난연제는 phosphonate 작용기를 포함하여 난연 성능을 발휘할 수 있을 뿐만 아니라, 기체상 라디칼 포획 능력이 가능한 템포 구조를 포함하고있기 때문에 난연 효과를 극대화할 수 있을 것으로 기대하였다.
- 3) 알콕시아민 기반의 유기 인계 난연제의 열적 안정성을 평가하였을 때, 상대적으로 내열성이 낮은 유기 인 화합물 및 TEMPO로 인해 초기 분해 온도가 낮지만, 고온에서의 우수한 차르 형성 능력을 보유하고 있으므로 실제 화재 시 우수한 난연 성능을 가질 것으로 기대된다.
- 4) 실제 폴리락타이드에 0부터 7wt%까지 첨가되었을 때, 적은 함량으로도 폴리락타이드의 한계산소지수(LOI)가 크게 증가하였다. 예를 들면, 순수 폴리락타이드는 19%의 LOI 값을 가지지만, 3wt% 난연제가 첨가된 난연 폴리락타이드는 33.5%의 LOI 값을 가진다. 즉, 합성된 알콕시아민 기반의 유기 인계 난연제는 우수한 차르 형성 및 라디칼 포획 능력으로 인해 폴리락타이드에 적용하였을 때, 뛰어난 난연 특성을 부여할 수 있는 것으로 나타났다.

요 약

고분자는 고유의 경량성 및 강성으로 인해 건축 자재에 두루 적용되는 소재이다. 그러나 건축 산업에서 빈번히 발생하는 화재 사고에서 대형 화재로의 확산을 일으키는 가장 큰 원인 중 하나가 가연 특성을 지니는 고분자라고 할 수 있다. 따라서 이를 해결하기 위한 방안으로 고분자 소재에 난연제를 첨가하여 난연 특성을 부여하는 연구가 활발히 진행되고 있는 추세이다. 이 중에서도 유기 인계 난연제는 고분자와의 혼화성이 우수하며, 독성이 낮은 장점을 가지고 있어 많은 주목을 받고 있다. 이에 따라 본 연구에서는 건축자재용으로 사용되는 친

환경 고분자인 폴리락타이드의 난연성능을 확보하기 위하여 알콕시아민 기반의 유기 인계 난연제 구조를 설계 및 합성하여 이의 효과를 확인하는 것을 목적으로 둔다.

키워드 : 건축 자재, 난연성, 난연제, 폴리락타이드

Funding

This work was supported by Kyonggi University Research Grant 2019.

ORCID

Sang-Ho Cha, <https://orcid.org/0000-0001-6066-3859>

References

1. Kim DK, Cho DH. Processing and mechanical, thermal and morphological properties of poly(lactic acid)/poly(butylene succinate) blends. *Journal of Adhesion and Interface*. 2014 Mar;15(1):14-21. <http://dx.doi.org/10.17702/jai.2014.15.1.014>
2. Lee B, Kim YW, Lee WK. Syntheses and characterization of UV-curable polyurethane acrylates with eco-friendly polyols. *Journal of Adhesion and Interfaces*. 2019 Dec;20(4):140-5. <https://doi.org/10.17702/jai.2019.20.4.140>
3. Lee GH, Roh JU, Lee WI. Processing and flexural properties of chopped jute fiber reinforced PLA sandwich composites. *The Korean Society for Composite Materials*. 2014 Jun;27(3):96-102. <https://doi.org/10.7234/composres.2014.27.3.096>
4. Buckmaster D, Hwang TW. Pedestrian safety validation of a high performance thermoplastic composite hood. *Proceeding of the 7th automotive composites conference exhibition*; 2007 Sep 11-13; Troy, Michigan, USA. Troy, Michigan (USA): SPE Automotive and Composites Divisions; 2007. p. 589-605.
5. Holbery J, Houston D. Natural-fiber-reinforced polymer composites in automotive applications. *Journal of The Minerals, Metals and Materials Society*. 2006 Nov;58:80-6. <https://doi.org/10.1007/s11837-006-0234-2>
6. Yoon CR, Lee JH, Bang DS, Won JP, Jang IY, Park WY. Preparation and characterization of fire-resistant silicone polymer composites containing inorganic flame retardants. *Elastomers and Composites*. 2010 Jun;45(2):87-93.
7. Chung YJ. Flame retardants properties of polyurethane by the addition of phosphorus compounds. *Fire Science and Engineering*

-
- ng. 2006 Dec;20(4):110-5.
8. Sim MJ, Cha SH. Synthesis and characterization of reactive-phosphorus/nitrogen flame retardant for epoxy resin. *Polymer Korea*. 2019 Mar;43(2):204-10. <https://doi.org/10.7317/pk.2019.43.2.204>
 9. Kwon EH, Yoon YS, Jeon TW, Lee YK, Bae JS. Study on thermal treatment of chlorinated flame retardant in waste containing halogen flame retardant. *Journal of the Korean Society of Hazard Mitigation*. 2018 Dec;18(7):655-63. <https://doi.org/10.9798/KOSHAM.2018.18.7.655>
 10. Han YG, Min SK, Park CY. Synthesis and characterization of non-halogen type phosphorus-based flame retardants. *Elastomer and Composites*. 2014 Dec;49(4):313-22. <https://doi.org/10.7473/EC.2014.49.4.313>
 11. Chung YJ, Lim HM, Jin E, Oh J. Combustion-retardation properties of low density polyethylene and ethylene vinyl acetate mixtures with magnesium hydroxide. *Applied Chemistry for Engineering*. 2011 Aug;22(4):439-43.
 12. Kim S, Kang W. Flame retardants application trend at interior component of vehicle. In: Lim WS, Kang S, Koo S, Kim N, Kim J, Kim JC, Kim J, Kim HC, Kim HS, Kim HK, Park SH, Song HH, Ahn C, Yang C, Yang C, Yun JE, Lee B, Lee S, Lee SW, Lee JU, Jang S, Chon MS, Joo S, Choi BH, Choi Y, Choi JW, Han SC, Heo I, Kim D, Inui M, Kwon P, Butala P, Udiljak T, Filaretov V, Fu Y, editors. *The Transactions of the Korean Society Automotive Engineers. KSAE 2010 Annual Autumn Conference and Exhibition; 2010 Nov 24-26; Daegu, Korea*. Seoul (Korea): The Korean Society of Automotive Engineers; 2010 p. 2846-51.
 13. Kim CB, Seo WJ, Kwon OD, Kim SB. Flame retardancy of novel phosphorus flame retardant for polyurethane foam. *Applied Chemistry and Engineering*. 2011 Oct;22(5):540-44.
 14. Chung YJ, Jin E. Smoke generation by burning test of cypress plates treated with boron compounds. *Applied Chemistry for Engineering*. 2018 Dec;29(6):670-6. <https://doi.org/10.14478/ace.2018.1076>
 15. An Q, Wessely ID, Matt Y, Hassan Z, Brase S, Tsotsalas M. Recycling and self-healing of dynamic covalent polymer networks with a precisely tuneable crosslinking degree. *Polymer Chemistry*. 2019;10(6):672-8.
 16. Wang X, Xu M, Zhang Z, Leng Y, Li B. Synthesis of a novel N-alkoxyamine containing compound and its application as an effective flame retardant for polypropylene film by quenching free radical. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2018 Sep;134:243-53. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.06.014>
 17. Song YH, Chung KS. Assessment on the flame retardancy for polyethylene/montmorillonite nanocomposite. *Journal of Korean Institute of Fire Science and Engineering*. 2006 Dec;20(4):72-6.
 18. Du L, Qu B, Xu Z. Flammability characteristics and synergistic effect of hydrotalcite with microencapsulated red phosphorus in halogen-free flame retardant EVA composite. *Polymer Degradation and Stability*. 2006 May;91(5):995-1001. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.08.004>
 19. Kim KY, Seo WJ, Lee JC, Seo JS, Kim SB. Effect of flame retardants on flame retardancy of rigid polyurethane foam. *Journal of the Korean Institute of Gas*. 2013 Oct;17(5):75-80. <https://doi.org/10.7842/kigas.2013.17.5.75>
 20. Kim MK, Sohn KH, G HD. Radical Addition Reaction of Phosphorous based Flame Retardant with End Groups of PET (2) - Reaction of Resorcinol bis(diphenyl phosphate). *Textile Coloration and Finishing*. 2012 Mar;24(1):39-44.