

EPDM/PP에 바탕을 둔 에틸렌-프로필렌 디엔 모노머/폴리프로필렌/클레이 나노복합체의 연소특성

정영진[†]

[†]강원대학교 소방방재공학과
(2011년 11월 12일 접수 ; 2011년 12월 8일 채택)

Combustion Properties of Ethylene-propylene diene monomer/polypropylene/Clay Nanocomposites Based on EDPM/PP

Yeong-Jin Chung[†]

[†]Department of Fire Protection Engineering, Kangwon National University, Samcheok-city,
Gangwon-do 245-710, Korea

(Received November 12, 2011 ; Accepted December 8, 2011)

Abstract : Effects of ethylene-propylene diene monomer (EPDM)/polypropylene (PP), zinc oxide, stearic acid, and clay on the combustive properties based on EDPM/PP were investigated. The EDPM/PP/clay nanocomposites was compounded to prepare specimen for combustive analysis by cone calorimeter (ISO 5660-1). It was found that the specific mass loss rate (SMLR) in the nanocomposites decreased due to the fire resistance compared with unfilled EDPM/PP, while the nanocomposites showed the higher total heat release (THR), higher CO production release, and higher specific extinction area (SEA) than those of virgin EPDM/PP. The stearic acid for softening rubber increased the THR and amount of smoke by itself, combustible.

Keywords : clay nanocomposite, total heat release (THR), CO production release, specific extinction area (SEA)

1. 서론

플라스틱 제품은 전선이나 건축내장재로 많이 사용되는데 이들이 화재시에는 화염에 의한 피해보다는 주로 맹독성 가스에 의한 인명 피해를 끼치고 있다. 이러한 고분자 재료의 연소 억제제는 난연제를 사용함으로써 가연성 기체의 발생을 억제시키거나 산소 공급을 안정시켜 연

쇄 반응을 차단시켜 줌으로써 이루어질 수 있다[1,2]. 또한 다른 방법으로 고분자 물질에 층상 clay를 나노 수준으로 분산시켜 이들의 물성을 향상시켜, 산업 전반에 걸쳐 적용시키는 연구노력을 하고 있다[3,4]. 고분자 매트릭스에 층상구조의 점토광물을 나노스케일의 관상으로 분산시킨 고분자/clay 나노복합재료는 분산상의 크기가 수 mm 또는 수 μm 에 도달하는 것으로서, 종래의 복합재료에 비해 소량의 첨가만으로도 획기적으로 물성을 향상시킬 수 있어서 활

[†]주저자 (E-mail : yjchung@kangwon.ac.kr)

발한 연구가 이루어지고 있다[5,6]. 이러한 나노복합재료는 열가소성수지와 열경화성수지를 대상으로 많은 연구가 진행되었으며, 내열성, 내용제성, 난연성, 인장물성, 인장탄성을 등의 물성이 현저하게 향상될 수 있음이 보고되고 있다[7,8].

층상구조를 갖는 점토광물의 일종인 montmorillonite (MMT)는 약 1 mm 정도 두께의 음전하를 갖는 옥사이드 층들이 적층되어 있으며, 이러한 옥사이드 층사이의 중간층(interlayer 또는 gallery)에는 Na^+ 와 같은 양이온이 존재하여 음전하를 띠고 있는 옥사이드층의 전하를 상쇄하고 있는 형태를 하고 있다[9]. 이와 같은 실리케이트 층간의 강한 인력으로 인해 고분자 사슬이 침투하기가 대단히 어렵기 때문에, 말단에 양이온기를 갖는 트리에틸 아민의 염과 같은 저분자량의 알킬암모늄 이온과 같은 계면활성제로 clay를 먼저 처리한 후 고분자 수지와 혼합하는 방법이 사용되고 있다. 이와 같은 범용 소재인 고분자 수지에 층상 clay를 나노 수준으로 분산시켜 강도, 내열성, 방염성, 내용제성 등의 물성을 향상시킬 수 있다면, 건자재 및 내구재로 사용함에 있어 매우 바람직할 것으로 판단된다. 이들이 화재조건에 노출되었을 때에 화재위험성을 평가하기 위하여서는 착화성, 열방출률, 화재의 전파 및 연소가스의 유해성 등으로 평가할 수 있다. 이들의 연소성 평가는 한계산소지수(limited oxygen index, LOI) 및 연소테스트(UL 94)에서 측정된 등급으로 수준을 평가하기도 하지만, 실제 화재 발생 시 가연물의 안정성은 화재조건에 노출되었을 때의 건자재가 연소되는 동안에 발생하는 열방출률(heat release rate)이다. 열방출률은 화재시에 대상 물질의 잠재 위험성을 나타내기 때문에 중요하다. 열방출률을 측정하기 위하여 많은 기술들이 발전되어 왔는데 그 중의 하나가 콘칼로리미터(cone calorimeter)이다[10]. 콘칼로리미터에 의한 열방출률 측정은 대부분의 유기재료가 연소 중에 산소 1kg이 소비되면 약 13.1 MJ의 열이 방출되는 산소 소비 원리를 바탕으로 하고 있다[11].

본 연구에서는 고분자 재료의 화재 위험성을 개선하기 위하여 Na^+ -MMT 및 dimethyl dihydrogenated tallow ammonium salt (2M2HT)로 개질한 실리케이트(C15A)와 Ethylene Propylene Diene Monomer (EPDM),

polypropylene (PP)로 제조된 나노복합체를 콘칼로리미터(ISO 5660-1)를 이용하여 이들의 열방출률 및 연기관련 값을 측정하고 연소성을 검토하였다[12].

2. 실험

2.1. 재료

고무성분인 EPDM은 KEP-359(ENB type)을 사용하였고, 플라스틱 성분으로서 polypropylene (PP) homopolymer는 LG-Caltex사의 H540로서 melt index (MI)가 8g/10 min (230 °C x 2.16 kg)이고 밀도가 0.903 g/cm³인 등급을 선택하였다. Clay는 미국 Southern Clay사의 cloisite 15A를 사용하였다. 고무를 가교시키기 위한 가교제의 처방은 전체 EDPM/PP양 대비 산화아연 (ZnO) 10.0 phr, 스테아르산 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) 1.0 phr, sulfur 0.3 phr로 하였다. 본 연구에 사용된 시험편은 기 제조된 것을 그대로 사용하였다[13]. 그 제조 방법은 internal mixer (Haake Polyab Rheomix 3000)을 이용하여 혼련 작업을 수행하였으며, EPDM과 충전제를 50°C, 60 rpm의 조건으로 토크가 일정해질 때까지 용융 혼합하고 상온에서 가교 약품들을 첨가하여 배합한 후 Hot press (Carver-2518)을 이용하여 160 °C에서 적정가교시간(t_{90})동안 가교시켜 두께 1.2 mm 정도의 sheet 형태로 제조하였다. Table 1,2는 EPDM/PP/ Clay 나노복합체 시험편의 각각의 조성(phr)과 명세를 나타내었다. 시험편의 체적밀도는 시험하기 전에 부피와 무게를 측정하여 계산하였다.

EDPM/PP와 clay 혼합에 있어 EDPM/PP을 clay의 층간 사이로 효과적으로 침투시키기 위해서는 화학적 친화성이 있어야 하며 EDPM/PP 용융체가 clay의 층간 사이로 잘 삽입될 수 있게 초기 층간거리가 충분히 넓어야 한다. clay의 삽입능 및 분산성이 EDPM/PP의 연소성에 영향을 미칠 것이라 생각되었다.

2.2. 콘 칼로리미터 시험[12]

Dual cone calorimeter (Fire Testing Technology)에 의한 열방출률 측정은 설정한 복사열에 노출된 시험편이 착화되어 연소될 때의 열방출률은 연소 생성물 흐름속의 산소 농도와

Table 1. Composition of Ethylene-Propylene Diene Monomer (EPDM)/Polypropylene (PP)/Clay Nanocomposites[14]

Sample	EPDM	PP	ZnO (phr)	Stearic acid (phr)	Clay (phr)
EP	60	40	0	0	0
EPZS	60	40	10	1	0
EPZSC3	60	40	10	1	3
EPZSC5	60	40	10	1	5

Table 2. Specifications of Ethylene-Propylene Diene Monomer (EPDM)/Polypropylene (PP)/Clay Nanocomposites[14]

Sample	Thickness (mm)	Mass (g)	Density (g/cm ³)
EP	7.10	62.63	0.88
EPZS	7.27	69.85	0.96
EPZSC3	7.23	70.50	0.97
EPZSC5	7.35	72.06	0.98

유속으로부터 유도된 산소 소비량을 측정하여 평가하였다. 재료의 연소로 인한 열방출률과 단위면적당 열방출률은 식 (1)과 (2)에 의하여 계산된다.

$$\dot{q}(t) = (\Delta h_c / r_o)(1.10)C \sqrt{\frac{\Delta P}{T_e}} \frac{X^{\circ}O_2 - XO_2}{1.105 - 1.5XO_2} \quad (1)$$

$$q_A(t) = \dot{Q}/A = \dot{q}(t)/A_s \quad (2)$$

이때 $q_A(t)$: 단위면적당 열방출률(kW/m²), $\dot{q}(t)$: 열방출률(열방출속도) (kW), A_s : 실험체의 표면적(m²), Δh_c : 순수연소열(kJ/kg), r_o : 화학양론적 산소 대 연료 질량비, C : 산소소비량 보정상수(m^{1/2}kg^{1/2}K^{1/2}), ΔP : 오리피스스의 압력차(Pa), T_e : 오리피스에서의 기체의 절대온도(K), XO_2 : O₂의 몰분율에 대한 산소분석기 눈금 판독 값, $X^{\circ}O_2$: 산소분석기 눈금의 초기 값이다.

사용한 시험편의 크기는 100 mm x 100 mm x 7 mm (±2 mm)의 규격으로 제작하였으며, 시험조건은 온도 23±2°C, 상대습도 50±5%에서 항량이 될 때까지 유지한 다음 알루미늄 호일로 비호출면을 감싼다. 시험에 앞서 콘히터의 열량이 설정값±2% 이내, 산소분석기의 산소농도가 20.95±0.01%가 되도록 교정하고 배출유량을 0.024±0.002 m³/s로 설정하였다.

시험편은 단열체인 저밀도 유리섬유를 이용하여 높이를 조절하였으며, 시험 홀더로의 열손실을 감소시키기 위하여 전도도가 낮은 고밀도 세라믹판 재료로 절연시켰다. 시험홀더는 수평 방향으로 위치시켰다. 시험의 체적밀도는 시험하기 전에 부피와 무게를 측정하여 계산하였다. 연소시험은 지속적인 불꽃 연소가 시작될 때부터 30 min 경과 후에 종료하였으며, 추가로 2 min간의 데이터 수집시간을 부여하였다.

본 연구에서 선정된 시험목은 콘칼로리미터에 수평으로 설치하고 외부 점화장치를 부착한 상태로 35 kW/m² 외부 열유속에 수신편 동안 노출시켜 착화되는 시간과 착화된 시료로부터 열방출률 및 연기 관련 지수를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시험편의 열방출 성질

가연성 물질이 연소될 때의 에너지 방출 속도, 연기생성, 가스 독성은 가연물의 종류, 밀도, 수분함량, 열침투성 및 열적특성 등에 따라 결정된다[15,16]. 시험하는 동안에 측정되는 주 연소특성은 열방출률이다. 이것은 시료 표면적당 발생한 순간적인 열량의 크기로 표현되며, 재료의 연소 위험성을 가장 잘 나타낼 수가 있는 요소로서, 연소모델링을 위한 중요한 측정

값이다[17,18]. Table 3, 4는 측정된 시험편들의 연소성질을 나타내었다.

총열방출량(total heat release, THR)은 각 실험에서 시험재료의 연소로 인해 방출된 열량으로서 시료 표면적당 시간에 대한 함수로 표현되는 열방출률을 주어진 시간으로 적분하여 계산하였다. Table 3에 나타난 바와 같이 35 kW/m²의 외부 열원에서 시험한 시험편의 EPDM/PP 단독 조성의 총열방출량은 260 MJ/m²로 나타났으며, 가교제인 산화아연과 스테아르산이 첨가된 시험편 EPZS는 263.2 MJ/m²로 나타났다. 여기에 clay로 처리한 나노복합체 EPZSC3, EPZSC5는 각각 276.9, 272.3 MJ/m²으로 나타났다.

단독 조성의 시험편을 제외한 다른 시험편들은 스테아르산을 첨가함으로 인하여 총열방출이 증가하였다. 이것은 스테아르산 자체의 연소성이 크기 때문으로 판단된다. 여기에 난연성 작용을 하는 산화아연을 첨가하였지만 오히려 총열방출량이 증가하였다. 이것은 첨가된 산화아연 보다 스테아르산의 연소성이 더 크게 작용하는 것으로 판단된다. 또 여기에 clay의 처

리에 의한 나노복합체의 경우도 총열방출량이 더욱 증가하였다. 산화아연의 화학 반응성은 천연 고무와 대부분 타입의 합성고무를 경화시키는 공정에서 유기성 촉진제를 활성화하는 데에 사용된다. 또 산화아연의 반응되지 않은 부분은 가황화 하는 동안 형성된 산성 분해물을 생성시키는 황(S)을 중화시키는 데에 염기성으로 비축되어 사용된다. 산화아연은 1975 °C 근처에서 아연(Zn)기체와 산소(O₂)로 분해되므로, 상당한 열적 안정성을 갖으나[19] 난연제로서는 지극히 제한된 효과를 준다[20]. 가연물에 관한 연소 특성 중 다른 중요한 성질중의 하나는 비질량감소율(specific mass loss rate, SMLR)이다. Table 3에 나타난 시험편의 비질량감소율은 14.32-6.39 g/s·m²으로서 EDPM/PP 단독의 시험편(14.94 g/s·m²)에 비하여 낮았다. 이것은 산화아연의 연소 억제성 및 clay의 처리에 의한 나노복합체의 연소억제 효과로써 비질량감소율이 감소되는 것으로 설명될 수 있다. 특히 clay를 첨가시킨 나노복합체의 경우 clay의 함량에 따라 총열방출량이 EDPM/PP 단독 조성에 비하여 비교적 높게 나타났다. 이것은 Na⁺-MMT

Table 3. Combustive Properties of the Specimens of EDPM/PP/Clay Nanocomposites (Part 1)

Specimen (wt%)	SMLR ^a (g/s · m ²)	EHC ^b [14] (MJ/kg)	THR ^c (MJ/m ²)	TSR ^d (m ² /m ²)
EP	14.94	38.5	260.0	2669
EPZS	14.32	37.9	263.2	3356
EPZSC3	8.13	38.3	276.9	3954
EPZSC5	6.39	37.9	272.3	4074

^aspecific mass loss rate; ^beffective heat of combustion; ^ctotal heat release; ^dtotal smoke release

Table 4. Combustive Properties of the Specimens of EDPM/PP/Clay Nanocomposites (Part 2)

Specimen (wt%)	CO _{mean} (kg/kg)	CO _{2 mean} (kg/kg)	CO/CO ₂	SEA ^e (m ² /kg)
EP	0.043	2.77	0.0155	345
EPZS	0.044	2.60	0.0169	475
EPZSC3	0.055	2.64	0.0208	525
EPZSC5	0.056	2.62	0.0213	550

^especific extinction area

를 2M2HT로 개질한 실리케이이트(C15A)에 의해 층간 용이하게 삽입된 유기 고분자 사슬의 유동성 저하에 기인한 열축적 효과로 설명될 수 있다[13,21].

HRR은 비질량감소율, 기화되는 면적 (A)과 유효연소열(effective heat of combustion, EHC)의 함수이며, 다음과 같은 식으로 설명되어진다 [18].

$$\dot{Q} \text{ (HRR)} = \dot{m}'' \cdot A \cdot \Delta h_c \quad (2)$$

여기서, \dot{Q} (kW)= 열방출률; \dot{m}'' (kg/s)= 비질량감소율; A (m²)= 기화되는 면적; Δh_c (kJ/kg)= 유효연소열로 표시된다.

유효연소열은 한 가지의 분해 형태를 갖는 균일한 시편의 연소시간 동안의 상수로서 이론적인 순연소열의 값보다 적다[22]. 한 가지 이상의 분해형태를 갖는 재료나 복합재료 또는 비균일한 재료의 유효연소열은 반드시 일정하지는 않다.

3.3. 연소 생성물 평가

Table 4에 나타낸 바와 EDPM/PP 단독 시험편의 CO_{mean} 발생율은 0.043 kg/kg으로 측정되었다. 여기에 산화아연과 clay로 처리한 시험편에서 CO_{mean} 가스의 평균 발생율은 0.044-0.013 kg/kg으로서 EDPM/PP 단독 시험편의 CO_{mean} 발생량에 비하여 비교적 높게 나타났다. 또 이것에 대하여 연소시간 측면에서 고려한 CO 발생률을 Fig. 1 에서 보여준 바와 같다. 시험편의 착화 후 단독 조성의 시험편은 461 s 근처에서 최대의 CO 발생률(0.0109 g/s) 커브를 보였다. 또 수산화아연과 세테아르산을 첨가한 시험편은 547 s에서 두 번째로 높은 CO 발생률(0.079 g/s)을 나타내었다. Clay로 처리한 시험편은 각각 133-828 s (0.036 g/s 이하), 161-952 s(0.028 g/s 이하)의 넓은 범위의 시간대에서 CO를 발생시켰으며, 이후 2차적으로 다시 CO를 각각 발생시켰다. 이것은 산화아연의 연소억제 효과 및 실리케이이트(C15A)에 의해 층간 용이하게 삽입된 유기고분자사슬의 유동성 저하에 기인한 연소억제 효과로 설명될 수 있다

Table 4에 나타낸 바와 같이 EDPM/PP 단독 조성 시험편의 CO₂ 발생량은 2.77 kg/kg로 측정되었다. 단독 조성의 EDPM/PP에 가교제 및 clay를 처리한 시험편에서 CO₂ 가스의 평균 발생량은 2.60-2.62 kg/kg으로서 단독 조성 시험

편의 CO₂ 발생량에 비하여 비교적 낮게 나타났다. 또 이것에 대하여 연소시간 측면에서 고려한 CO₂ 발생률을 Fig. 2에 보여준 바와 같다. 시험편의 착화후 EDPM/PP 단독 조성의 시험편은 481 s 근처에서 급격한 상승의 CO₂ 발생률(0.63 g/s) 커브를 보였다. 산화아연과 스테아린산을 첨가한 시험편은 564 g/s 근처에서 CO₂의 발생률(0.48 g/s)이 두 번째로 높게 나타났다. 이 것은 산화아연의 첨가에 의한 연소억제 효과에 의하여 CO₂ 발생률을 감소시키는 것으로 판단된다. 여기에 clay를 3 phr 처리한 시험편은 175-874 s 구간 동안 0.19 g/s 이하의 CO₂ 발생률을 보였으며, 5 phr을 처리한 시험편은 231-1018 s 구간에서 0.15 g/s 이하의 CO₂ 발생률을 보였다. 이것은 산화아연 및 clay의 처리에 의한 난연효과로 시험편의 연소가 억제되는 것으로 판단된다.

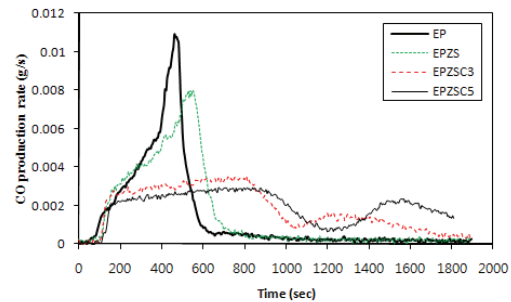


Fig. 1. CO production rate curves of the specimens of ethylene-propylene diene monomer (EPDM)/polypropylene (PP)/clay nanocomposites at 35 kW/m² external heat flux.

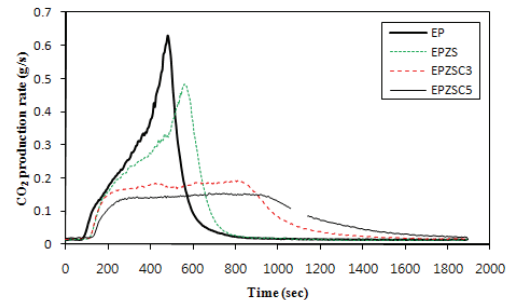


Fig. 2. CO₂ production rate curves of the specimens of ethylene-propylene diene monomer (EPDM)/polypropylene (PP)/clay nanocomposites at 35 kW/m² external heat flux.

또 CO/CO₂에 대하여 Table 4에 나타낸 바와 같이 EDPM/PP 단독 시험편의 경우 0.0155에 비하여, 여기에 수지에 가교제 및 clay를 처리한 시험편에서는 0.0169-0.0213으로 나타났다. 이것은 앞서 설명한 CO 가스 평균 발생량 및 CO₂ 발생량의 설명과 부합된다.

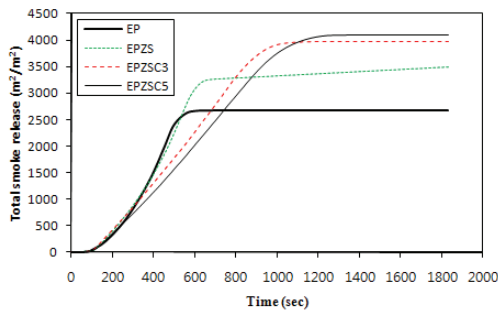


Fig. 3. Total smoke release curves of the specimens of ethylene-propylene diene monomer (EPDM)/polypropylene (PP)/clay nanocomposites at 35 kW/m² external heat flux.

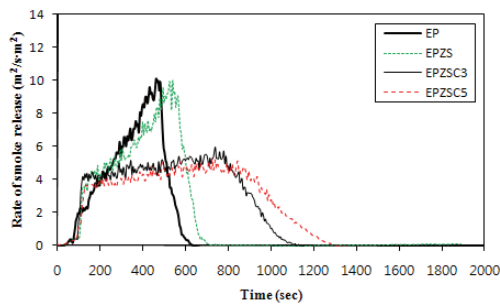


Fig. 4. Rate of smoke release curves of the specimens of ethylene-propylene diene monomer (EPDM)/polypropylene (PP)/clay nanocomposites at 35 kW/m² external heat flux.

단위면적당 총연기발생량(total smoke release, TSR)에 대하여 Table 3에 나타낸 바와 같이 EDPM/PP 단독의 시험편의 단위면적당 총연기발생량은 2669 m²/m²로 측정되었다. 여기에 가교제 및 clay로 처리한 시험편에서 단위면적당 총연기발생량은 3356-4074 m²/m²으로서 단독 조성 시험편의 단위면적당 총연기발생

량에 비하여 비교적 높게 나타났다. 이것에 대하여 연소시간 측면에서 고려한 단위면적당 총연기발생량을 Fig. 4에 보였다. 또 이것에 대하여 연소시간 측면에서 고려한 단위면적당 연기발생율을 Fig. 5에 보였다. 시험편의 착화후 EDPM/PP 단독 조성은 461 s 근처에서 급격한 상승의 단위면적당 연기발생률(10.13 m²/s·m²)의 커브를 나타내었다. 수산화아연 및 스테아르산을 첨가한 시험편은 543 s에서 두 번째로 높은 단위면적당 연기발생률(10.0 m²/s·m²)을 나타내었다. 여기에 clay를 3 phr 처리한 시험편은 105-1105 s 구간 동안 6.01 m²/s·m² 이하의 단위면적당 연기발생률을 보였으며, 5 phr을 처리한 시험편은 103-1267 s 구간에서 5.28 m²/s·m² 이하의 단위면적당 연기발생률을 보였다. 이것은 산화아연 및 clay의 처리에 의한 난연효과로 시험편의 연소가 억제되는 것으로 판단된다[19-21]

연기량은 빛 흡수에 의해 콘칼로리미터에서 측정되기 때문에 그것은 액체입자(타르), 증기, 무기입자, 탄소를 포함한 입자들이 나타날 수 있다. 이 연기는 불꽃연소에서 형성되고 가연물의 열분해로부터 생성된 가연성가스는 불꽃 영역 내에 숯을 생성하는 다환성 방향족 탄화수소로 구성된다. 그리고 타지 않은 숯은 불꽃을 냉각시키는 원인이 되며 불꽃 영역으로부터 불완전연소를 만드는 연기로 된다[23]. 단독 조성 공시험편의 연기 생성 거동은 열방출 영역에서 연기가 생성되었으며, 열방출률이 높은 곳에서 연기발생률이 초기 연기 생성 속도보다 5배 정도 증가하였다.

비감쇠면적(specific extinction area, SEA)은 연기발생률(smoke production rate, SPR)을 질량감소율로 나눈 것으로 연기관련 지수로 많이 연구되고 있다. Table 4에 나타낸 바와 같이 EDPM/PP 단독 조성 시험편의 비감쇠면적은 345 m²/kg로 측정되었다. 여기에 가교제 및 clay로 처리한 시험편에 대하여 비감쇠면적은 475-550 m²/kg으로서 단독 조성 시험편의 비감쇠면적에 비하여 비교적 높게 나타났다. 이것은 가교제 및 clay 처리에 의한 시험편의 연소억제 효과로 설명된다. 특히 clay의 층간 용이하게 삽입된 유기 고분자 사슬의 유동성 저하에 기인한 연소억제 효과로 설명된다. 또 단위면적당 총연기발생량도 이와 유사한 경향을 나타내었다.

4. 결론

EDPM/PP/Clay 나노복합체 시험편의 연소특성에 관한 실험을 ISO 5660-1 표준에 따른 콘칼로리미터를 이용하여 수행하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 총열방출량은 EDPM/PP의 단독조성(THR = 260 MJ/m²)보다 clay처리를 한EDPM/PP/Clay 나노복합체에 대하여 각각 276.9, 273.3 MJ/m²으로 증가하였다. 이것은 시험편의 clay 처리에 의한 나노복합체의 열축적 효과로 판단된다.
2. CO 발생량은 EDPM/PP의 단독조성(0.043 kg/kg)에 비교하여 가교제 및 clay 처리에 의한 시험편에 대하여 0.044-0.056 kg/kg으로 증가하였다.
3. EDPM/PP의 단독 조성 시험편의 비감쇠면적이 345 m²/kg으로 측정 되었으며, 가교제 및 clay 처리에 의한 시험편에 대하여 475-550 m²/kg으로 증가하였다.
4. 본 연구를 통하여 고분자 물질에 clay의 첨가에 의한 나노복합체의 적용은 화재위험성을 저감시킬 수 있을 것으로 판단하였다.

참고문헌

1. G. L. Nelson, "Fire and Polymers", American Chemical Society, Washington DC. (1990).
2. M. Lewis, S. M. Altas, and E. M. Pearce, "Flame-Retardant Polymer Materials", Plenum Press, New York (1975).
3. A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi, and O. Kamigaito, Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for ω -amino acids by ϵ -caprolactam J. Mater. Res., **8**, 1174 (1993).
4. P. B. Massersmith and E. P. Giannelis, Synthesis and Barrier Properties of Poly (ϵ -caprolactone)-Layered Silicate Nanocomposites, J. Polym sci. : Part A : Polym Chem., **33**, 1047 (1995).
5. Z. Wang and T. J. Pinnavaia, Nanolayer Reinforcement of Elastomeric Polyurethane, Chem Mater., **10**, 3769 (1998).
6. R. Krishnamoorti and E. P. Giannelis, Rheology of End-Tethered Polymer Layered Silicate Nanocomposites, Macromolecules, **30**, 4097 (1997).
7. A. Oya and Y. Kurokawa, Factors controlling mechanical properties of clay mineral/polypropylene nanocomposites, J. Mater. Sci., **35**, 1045 (2000).
8. P. B. Massersmith and E. P. Giannelis, Synthesis and Characterization of Layered Silicate-Epoxy Nanocomposites, Chem Mater., **6**, 1719 (1994).
9. T. J. Pinnavaia, Intercalated Clay Catalysts, Science, **220**, 365 (1983).
10. V. Babrauskas, "New Technology to Reduce Fire Losses and Costs", eds. S. J. Grayson and D. A. Smith, Elsevier Applied Science Publisher, London, UK. (1986).
11. M. M. Hirschler, "Thermal Decomposition and Chemical Composition", American Chemical Society Symposium Series 797 (2001).
12. ISO 5660-1, "Reaction-to-Fire Tests - Heat Release, Smoke Production and Mass Loss Rate - Part 1: Heat Release Rate (Cone Calorimeter Method)", Geneva (2002).
13. Y. C. Yang and Y. W. Chang, Fracture Behavior of EPDM/Clay Composite, Applied Chemistry, **4(2)**, 85 (2000).
14. Y. J. Chung, Combustive Properties of Polyurethane/polypropylene/ Clay Nanocomposites, J. of Korean Institute of Fire Sci. & Eng., **25(6)**, in press (2011).
15. Y. J. Chung, Comparison of Combustion Properties of Native Wood Species Used for Fire Pots in Korea, J. Ind. Eng. Chem. **16**, 15 (2010). doi: 10.1016/j.jiec.2010.01.031
16. F. M. Pearce, Y. P. Khanna, and D. Raucher, "Thermal Analysis in Polymer flammability", Chap. 8, Thermal Characterization of Polymeric Materials, Academic Press, New York, U.S.A. (1981).

17. V. Babrauskas, Development of Cone Calorimeter-A Bench-Scale Heat Release Rate Apparatus Based on Oxygen Consumption, *Fire and Materials*, **8(2)**, 81 (1984). doi: 1002/fam.810080206.
18. V. Babrauskas and S. J. Grayson, "Heat Release in Fires", E & FN Spon (Chapman and Hall), London, UK. (1992).
19. N. N. Greenwood and A. Earnshaw, "Chemistry of Elements", Butterworth-Heinemann, Oxford (1997). ISBN 0080379419
20. M. M. Hirscher, Reduction of smoke formation from and flammability of thermoplastic polymers by metal oxides, *POLYMER*, **25(March)**, 405 (1984).
21. J. Zhang, D. D. Jiang, and C. A. Wilkie, Thermal and Flame Properties of Polyethylene and Polypropylene Nanocomposites Based on an Oligomerically-modified Clay, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 298 (2006).
22. J. G. Quintire, "Principles of Fire Behavior", Chap. 5, Cengage Learning, Delmar, U.S.A. (1998).
23. Y. J. Chung, Comparison of Combustion Properties of Pinus Rigida, Castanea Sativa, and Zelkova Serrata, *J. of Korean Instiute of Fire Sci. & Eng.* **23(4)**, 73 (2010).