18CTAP-C
133412-02

나노 복합소재 기술을 이용한 저독-난연성 구조용 Cross Laminated Timber 제조 기술 개발

최종보고서

2019

국토교통과학기술진흥원

국토교통부

보안 과제( ), 일반 과제(0) / 공개(0), 비공개( )
국토교통기술촉진연구사업 사업 제2차 연도 최종보고서

R&D / 18CTAP-C133412-02

나노 복합소재 기술을 이용한 저독-난연성 구조용 Cross Laminated Timber 제조 기술 개발 최종보고서

2019. 02. 12.

주관연구기관 / 서울대학교 산학협력단
협동연구기관 / 한국생산기술연구원
한국건설생활환경시험연구원

국 토 교 통 부
국토교통과학기술진흥원

제출문

제 출 문

국토교통기술진흥원장 귀하

'나노 복합소재 기술을 이용한 저독-난연성 구조용 Cross-Laminated Timber 제조기술 개발'
(연구개발 기간 : 2017. 06. 30. ~ 2018. 12. 31.) 과제의 최종보고서 10부를 제출합니다.

2019. 2. 12.

주관연구기관명 : 서울대학교 산학협력단 (대표자) 윤의준 (인)
협동연구기관명 : 한국생산기술연구원 (대표자) 이성일 (인)
한국건설생활환경시험연구원 (대표자) 윤갑철 (인)

주관연구기관책임자: 박지원 연구조교수
공동연구기관책임자: 김형준 선임연구원
공동연구기관책임자: 신승한 수석연구원

국토교통부소관 연구개발사업 운영규정 제29조에 따라 최종보고서 열람에 동의합니다.

보고서 요약서

보고서 요약서

과제 고유 번호	C13341202	해당 단계 연구 기간	2018.01.01 - 2018.12.31	단계구분	2/2
연구사업명	중사업명	2017년 국토교통기술촉진연구사업 창의도전연구분야			
연구과제명	세부과제명	나노 복합소재 기술을 이용한 저독-난연성 구조용 Cross Laminated Timber 제조 기술 개발			
연구책임자		해당단계 참여연구원 수	총: 9명 내부: 9명 외부: 명	해당단계 연구개발비	정부:220,000천원 정부외:50,000천원 계:270,000천원
		총 연구기간 참여연구원 수	총: 9명 내부: 9명 외부: 명	총 연구개발비	정부:370,000천원 정부외:75,000천원 계:445,000천원
연구기관명 및 소속 부서명	서울대학교 농업생명과학연구원			참여기업명	
국제공동연구	상대국명:			상대국 연구기관명:	
위탁연구	연구기관명:			연구책임자:	

※ 국내·외의 기술개발 현황은 연구개발계획서에 기재한 내용으로 갈음

연구개발성과의 보안등급및사유	일반 - 원천기술 확보를 통한 기술 보급을 주목적을 함

9대 성과 등록·기탁번호

구분	논문	특허	보고서 원문	연구시설·장비	기술요약 정보	소프트웨어	화합물	생명자원		신품종	
								생명 정보	생물 자원	정보	실물
등록·기탁 번호											

국가과학기술종합정보시스템에 등록한 연구시설·장비 현황

구입기관	연구시설·장비명	규격 (모델명)	수량	구입연월일	구입가격 (천원)	구입처 (전화)	비고 (설치장소)	NTIS 등록번호
-	-	-	-	-	-	-	-	-

요약

본 연구는 기존의 목재구조물 및 목재의 난연 처리 기술의 개념을 완전히 변화시킨 기술로 친환경의 기술로 적용 할 수 있을 뿐 아니라, 실제 산업에서도 직접적으로 활용할 수 있는 구조를 제안하였다. 현존 소재를 활용한 공정 기법 개발에 한정되지 않고, 새로운 소재를 도입하고자 하였으며, 유무기 혼합 시스템과 나노 입자 시스템을 동시에 적용하여 고성능 건축 소재를 개발하고자 제안하였다. 현재 국내 CLT 기반 제조 공정 기술이, 현존 접착소재를 적용하는데 한정적이며 이는 세계 시장에서도 동일하게 적용되고 있는 상황이다. 따라서 기술의 개발과 적용성 검증을 통해 원천 기술의 확보가 가능한 기술로 평가된다.

보고서 면수

117 쪽

요약문

연구의 목적 및 내용	Intumescent/Nano-clay (INC) 복합재료 기술을 활용한 저독/난연성의 CLT 제조 기술 개발 및 CLT 구조체의 연소 특성 tracking 시스템 연구 ■ 고분산성의 Intumescent 입자 설계 및 복합재료화 기술 개발 ■ Nano-clay 고분산화 연구 및 복합재료화 기술 개발 ■ INC 복합재료 제조 기술 개발 ■ INC 복합재료 기반 Sheet 제조 기술 개발 ■ INC Sheet를 활용한 CLT 제조 공정 기술 개발 ■ 난연 CLT의 연소 특성 및 독성 특성에 대한 DB 개발
연구개발성과	■ 신규 INC 원천 소재 및 복합재료 기술 ■ INC 복합재료를 적용한 다층 구조의 신개념 CLT ■ CLT 구조체의 연소 특성 및 독성 물질 tracking 에 관한 70종 이상의 데이터베이스 ■ 6건 이상의 논문 (SCI 4편 이상) 및 신규 특허 등록 (1건 이상)
연구개발성과의 활용계획 (기대효과)	■ 국내 목조 건축 성장의 기초 역량 확보 ■ 기술 보급 확대를 위한 산학연 협력 연구 체계 추진 ■ 국외 주요 목구조활용 그룹들과의 교류를 통한 기술의 국외 선전 ■ 연구 역량 강화를 위한 다양한 응용연구방안 설립 ■ CLT 기술의 국산화 및 신규기술의 해외 기술 시장 선점 ■ 친환경 건축 자재의 보급화 확산

국문핵심어 (5개 이내)	교호 집성목	내화성	무독성	나노복합재료	팽창형 난연재
영문핵심어 (5개 이내)	Cross Laminated Timber	Flame Retardant	Non-Toxic	Nano Composites	Intumescent Agent System

※ 국문으로 작성(영문 핵심어 제외)

〈 목 차 〉

1. 연구개발과제의 개요 ·····6

2. 연구수행내용 및 성과 ·····21

3. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도 ·····102

4. 연구개발성과의 활용 계획 등 ·····105

붙임. 참고 문헌 ·····108

<별첨> 주관연구기관의 자체평가 의견서

1. 연구개발과제의 개요

가. 연구개발 목적 및 필요성

(1) 친환경 기술과 목조 건축

과거로부터 목조주택 문화권으로 있었던 한국은 1960년대 이후, 목조주택이 점차 사라지고, 대부분 콘크리트나 벽돌로 지어지고 있으며, **2010년을 전후로 하여 21C친환경이라고 하는 표어로 서울근교에 다시 목조주택이 공급**되고 있다 (Ahn, 2013).

목조건축물은 식물질 건축재로서 생명을 담았던 물질 특유의 친화력과 철학적 깊이를 갖는다. 철근이나 콘크리트에 비해 상대적으로 공법이 간단하며 간벌 내지는 계획적 벌채를 통한 산림자원의 효율적 활용이 가능하다. 또한, 탄소 고정화로 지구 온난화로 인해 세계적으로 진행되고 있는 이산화탄소 규제 제도에도 기여가 가능하다. 이러한 **목조건축물의 장점은 목조건축시장의 새로운 가능성을 제시**하고 있다.

일본은 전체 주택 시장 (단독주택+공동주택)에 **목조주택이 44%**, 비목조주택이 56% 를 차지하고 있으며, 목조 주택에서도 일본식 재래목조가 약 70%, 프리패브· 공업화주택(2 × 4 구법도 포함)이 약30%를 차지하고 있다. 현재 일본의 목조주택은 공업화와 합리화로 획일화된 주택이라고 불리지만, 각 지역의 기후와 주거생활 습관 등 여러 조건에 의해 동일한 구법이라 하더라도 지역에 따라 지역실정에 맞게 구법이 개발되고 **그 활용이 지속적으로 증가하고 있는 추세**이다.

또한, 최근 지진 등의 자연재해에 대한 관심이 증가하면서 **구조적인 강점을 가지고 있는 목조건축물의 가능성이 재평가** (실물 사이즈 6층 목조 건축물이; 진도 6이상의 지진에서 완벽하게 구조를 유지하는 실험이 진행되었음) 되고 있으며, 이는 건축시장에서의 새로운 시장 확대의 가능성을 제시해주고 있다.



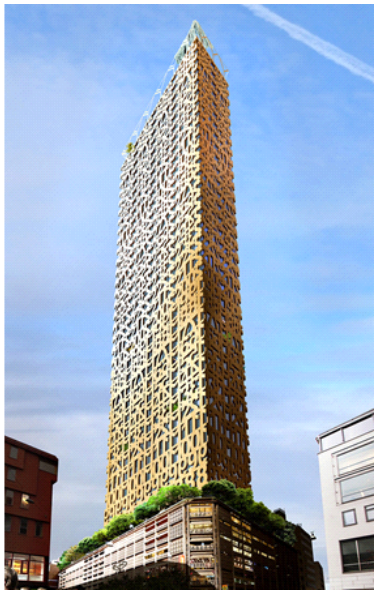

<CLT를 활용한 대형 건출물, (좌)Stadthaus, Murray Grove, in London, England (우) 호주 멜버른에 위치한 CLT 건물>

(2) 목조 건축물의 고층화

최근 목조 건축기술에서 가장 이슈가 되고 있는 것은, 목조 건축의 고층화 기술이다. 기존의 공업화 주택이 2~3층 구조물에 국한되어 있고, 대부분의 대형 건축물 또한 단일구조의 체육관이나 돔 등의 구조물에 한정적이라는 특징이 존재 했다.

하지만 최근 일본의 3층 이상의 목조 주택 규제의 완화 및 유럽의 조립형 구조물의 다층화연구 등이 말해주듯이, **목조 구조물의 고층화 진행은 더욱 가속화 될 것으로 예상**되고 있다. 영국 런던이나 호주 멜버른 등에 지어진 목조 고층 건축물은 기존의 목조 건축물의 고정관념을 무너뜨렸으며, 고층 건축물 건조의 가능성을 제시해 주고 있다.

또한, **스웨덴 등에서는 20층 이상의 고층 목조건축물의 설계 및 조감도 등을 제시**하고 있으며, 이러한 흐름은 **목조기반의 고층 건설 기술이 기존의 연구 수준이 아닌 일상으로의 확장을 의미하는 시발점**이 되어 주고 있다.

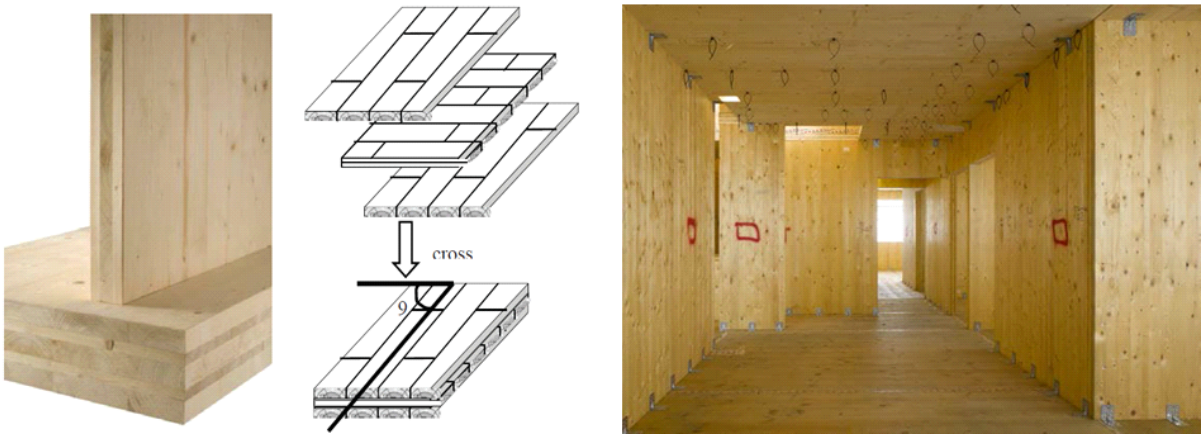



<CLT를 활용한 목조 초 고층 건축물 디자인 (좌) Wooden Highrise apartment (우) 133-metre wooden skyscraper>

(3) 구조용 집성재와 CLT (Cross Laminated Timber)

목조건축물의 내장재로써 가장 널리 사용되고 있는 재료는 구조용집성재이다. **집성재란 제재판 또는 소각재 등의 섬유방향을 서로 평행으로 하여 길이, 폭 및 두께 방향으로 집성 접착한 재료**이다. 건축용 집성재에 사용되는 원재료는 침엽수가 널리 사용되고 있으며 접착제로는 Phenol Resorcinol Formaldehyde (PRF) 및 Phenol Urea Formaldehyde (MUF)이 사용되고 있다.

구조용 집성제 시장은 원목 그대로 사용한 것이 초기 단계였으나 국내 목재 시장의 한계와 재료 손실로 인해 제재목, Veneer, 파티클, Strand 단계로 변화하여 왔으며 2000년대 초반 집성목재의 한 종류로 집성 층재(Lamina)를 교차시켜 접착 가공한 **판상형 목재 교호 집성재(Cross Laminated Timber, CLT)가 가장 큰 주목을 받고** 있다.



<CLT의 기초 구조 (좌) 및 CLT를 활용한 벽체 제조 사례 (우)>

CLT는 건축물의 벽이나 바닥을 구성하는 판재에 사용되며 최근 선형부재에 이용하기 위한 연구도 활발히 진행 중이다. CLT는 높은 단열 성능을 갖으며 쾌적한 실내 환경을 보장할 수 있다. 또한, 면 내 팽윤 및 수축이 낮고 건조 응력을 울이기 위해 틈과 흠을 낼 수 있다. 면 내 또는 면 외에서 높은 내력 성능을 가지며 콘크리트 슬래브와 같이 2방향 거동이 가능하여 콘크리트를 대체할 수 있다. 기존의 건축 공정에 비해 기간이 짧기 때문에 건설비용을 감소시킬 수 있다. 이와 같은 장점들로 인해, **국외에서는 CLT를 이용한 대형 목조건축물들의 수가 급증하고 있는 추세**이다.

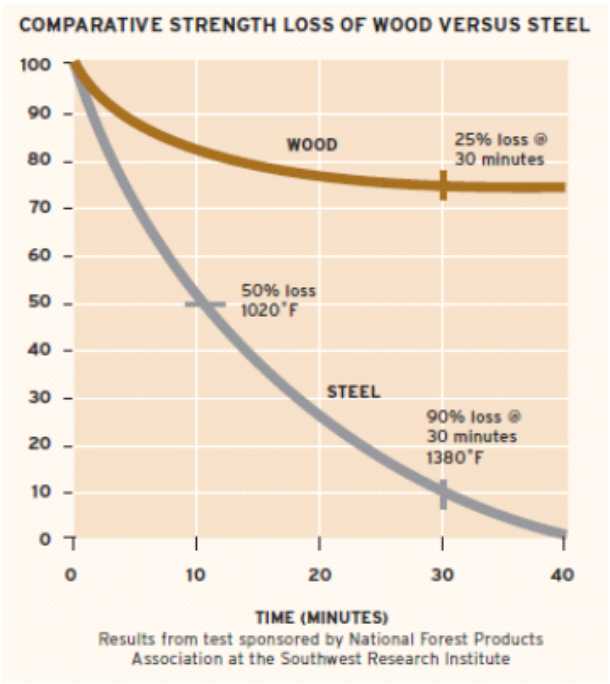
(4) 나노 복합재료 기술을 활용한 난연성 부여 기술

일반적으로 목조 건축물이 콘크리트 구조물에 비해 약한 내화특성을 가지고 있다고 인식되어 있다. 하지만 **실제 목조 건축물과 철근-콘크리트 구조물의 내화 강도 특성을 평가하면 목조 건축물의 내구성이 상대적으로 매우 우수한 것으로 평가**되고 있다. 이는 1) 목조 구조물 자체의 난연 특성 부여와 2) 표면에서의 탄화층 형성에 따른 단열 효과에 의한 것으로 평가된다.

난연성을 부여하는 기술은 실제 건축물의 안정성을 확보 할 뿐 만 아니라, 화재 환경에서 거주자의 피난 시간의 확보 및 flashover를 지연하는 효과를 가지기 때문에 **필수적으로 적용되어야 하는 기술**이다.

화재 환경에서 인명피해가 발생하는 주요 원인은 화재에 의한 직접적인 피해보다 유독 가스에

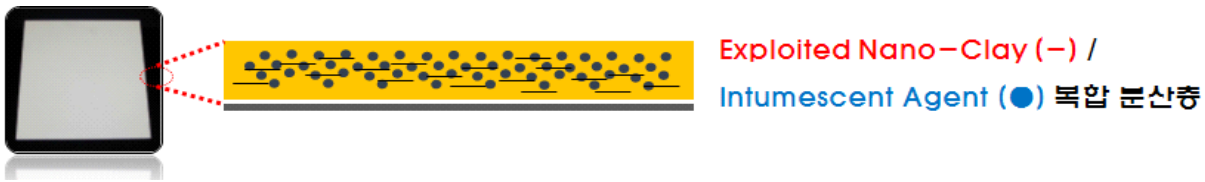
의한 기관지 피해 및 질식으로 판단되며, 이러한 문제는 다양한 내장재 및 건축자제가 화재환경에서 발생시키는 연소물질들에 의한 것이다. 일반적으로 난연 특성을 위해 할로겐계 물질을 처리하는 것이 가장 효과적인 것으로 알려져 있으나, 연소에 의한 2차 피해의 가중으로 현재는 비할로겐계 난연물질의 활용이 대중화 되고 있다. 인계 난연 물질이 대표적으로 알려져 있으나, 기존이 할로겐계 난연 소재에 비교하면 그 성능은 매우 미비한 것으로 판단되고 있다.





<목조 구조물과 철근-콘크리트 구조의 내열강도 변화 평가 및 목조 벽체의 연소 후 탄화물 생성>

Intumescent/Nano-Clay (INC) 복합재료는 발포/탄화/clay insulation의 기술을 하나의 연계된 시스템에 구현한 소재로써, 차세대 난연 소재로 평가를 받고 있는 시스템이다. 이러한 INC 복합재료는 2000년 후반부터 유럽을 중심으로 그 연구가 확장되고 있다. **EU-FP7 프로그램**하의 과제인 Life Cycle Assessment of Environment - Compatible Flame Retardants (Prototypical case study)에서는 브롬계 난연제의 유독성 등의 문제점대비 저독성 대체물질 (나노 클레이, intumescent agents 및 금속계 난연제) 의 정확한 평가 정보 및 환경안전성 그리고 life-cycle에 대한 평가를 수반하고 있다.



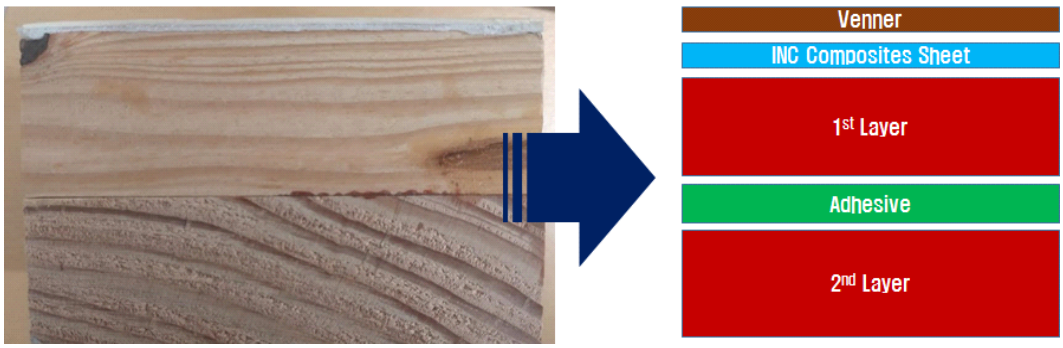
<Intumescent/Nano-Clay (INC) 복합재료의 구조>

INC 복합재료는 초기 발포와 동시에 **탄화층을 형성**하는 메커니즘을 가지고 있으면서 , 동시에 exploration 되어 있는 nano-clay가 표면에 **re-arrange stacking** 하는 과정에서 외부의 에너지를 차단하는 **isolation layer**를 형성하는 시스템을 동시에 구현하기 때문에, 연소과정의 지연과 연소 차단효과를 동시에 가지게 된다. Intumescent 시스템은 방화 도료 등에 직접 적용되고 있는 기술로, 나노 기술과의 접목을 통해 성능이 극대화 되는 구조를 가지고 있다.

(5) 난연 특성 CLT의 제조

INC 복합재료는 Sheet 상으로 제조 가능한 특징을 가지고 있다. 특히 matrix의 종류에 따라 그 형상과 특징이 변화하게 되는데, EVA (ethylene vinyl acetate)와 같은 물질을 matrix로 사용할 경우 유연성 및 열융착 특성을 가지는 필름으로 제조가 가능하다.

CLT는 다층 구조로 형성되어 있으며 기본적으로 열압착 과정으로 제조 되는데 이때 층간 결합을 위한 소재로 **INC 복합재료를 활용가능**하다. 구조재로써의 역할을 수행해야 하는 중심부에는 기존의 접착소재를 활용하고, 표면에 **veneer 및 INC 복합재료를 추가적으로 결합시킴으로써, 난연성능이 극대화된 CLT를 제조** 할 수 있을 것으로 기대 된다.



<INC 복합재료를 활용한 난연 CLT의 구조도>

CLT이 난연 성능을 구현하기 위해 일반적인 난연 약제의 주입등도 생각할 수 있으나, 표면의

오염 및 외관의 문제 등을 고려 할 경우 그 접근 방법이 한정적이라 할 수 있다. 또한 성능을 구현하기 위해서는 주입량이 매우 많아야 하며, 이는 구조체의 중량 증가와 제조 가격 상승의 원인이 되기 때문에, 실적용 과정에서 큰 문제점으로 작용한다. 따라서 이러한 **복합재료 기술을 기반으로 한 기능성 구조체의 제조는 그 기대효과가 매우 클 것으로 평가**된다.

나. 연구개발 범위

(1) 시장 에서의 난연 소재 변화 요구

현재 난연 기술은 1세대에서 완전히 탈피하여 2세대에 진입해 있는 상황이다. 하지만 처리기술의 한계와 성능적인 한계에 부딪혀 있는 상황이며, 새로운 소재의 적용을 요구하고 있다. 3세대형 난연기술로는 탄소소재기술, 유리막코팅 기술 및 발포성 기술 등이 있으며, 이러한 기술들에 대한 개발 요구가 지속적으로 진행되고 있다.



(2) 고분산성의 Intumescent 입자 설계 및 복합재료화 기술 개발

- **극복 문제** : Intumescent 시스템은 유무기 소재를 복합적으로 활용하는 재료 시스템이다. 유무기소재를 하나의 매트릭스에 고정시키기 때문에 혼용성의 문제가 발생할뿐더러, 일부 무기소재의 열화 온도가 낮아 제조 과정에서의 불균일성을 유도 할 수 있다.
- **극복 방안** : 고분자구조에 유무기 시스템을 곁사슬로 고정 시키거나, macromer 구조의 새로운 구조체를 제안하여, 안정성 및 혼용성을 극대화 시키고자 한다.
- **구체적 접근 방법** : 신규 물질 설계 및 합성을 수행하고, 반응형 압출기법 등을 활용하여 새

로운 구조의 소재를 제조한다.

- **대응 기관** : 주관기관, 위탁연구기관

(3) Nano-clay 고분산화 연구 및 복합재료화 기술 개발

- **극복 문제** : Nano-clay 복합재료의 성능을 극대화하기 위해서는 적층구조를 형성하고 있는 nano-clay를 전부 박리시켜내야 한다. 이러한 박리과정의 경우 박리자체를 수행하는 것은 상대적으로 용이하지만, 박리 상태를 유지하고 이를 고루 분산 시키는 기술은 매우 까다롭다.
- **극복 방안** : Nano-clay의 표면 처리 기술을 정리하고, 선분산 기술을 확보하여 보다 우수한 복합재료를 제조하고자 한다.
- **구체적 접근 방법** : Nano-clay의 유기화 처리 기술 및 선분산 마스터 배치 제조 기술 도입하여 분산성을 강화하고 다양한 nano-clay의 적용이 가능하도록 유도 할 예정이다.
- **대응 기관** : 주관기관, 위탁연구기관



<INC 복합재료의 성능 구현 모식도>

(4) INC 복합재료 제조 기술 개발

- **극복 문제** : Intumescent 시스템과 nano-clay 시스템을 혼용시키기 위해서 분산성이 크게 문제가 된다. 기존의 마스터 배치를 그대로 활용하더라도 intumescent 시스템을 적용하는 과정에서 분산물질이 재결합하는 경우가 발생하거나 유무기 입자들 자체의 혼합문제가 야기 될 수 있다.
- **극복 방안** : 다중 압출 기법 및 마스터 배치 최적화기술을 도입하고, coupling agent 시스템을

도입하고자 한다.

- **구체적 접근 방법** : 각각의 분산체를 독립적으로 제조하고, 이를 2차 프로세스 과정에서 다시 혼합하는 기법을 적용 할 수 있으며, 이러한 기술적인 접근을 통해 고분산성 및 재료의 안정성을 확보하고자 한다.
- **대응 기관** : 주관기관, 위탁연구기관

(5) INC 복합재료 기반 Sheet 제조 기술 개발

- **극복 문제** : CLT 구조체에 적용을 하기 위해서는 코팅이 가능한 액상이거나 sheet와 같은 필름 형태를 가져야 한다. 고분자 복합재료의 특성상 필름형태의 형상이 가장 적합하다. 필름을 제조하는 방식은 다양하게 있으며, 각 방식별 장단점이 존재하기 때문에 점검이 필요하다.
- **극복 방안** : sheet 제조 방식별 소재의 성능 변화를 점검하고, 최종적으로 가장 적합한 기술을 선정한다.
- **구체적 접근 방법** : 기본적으로 Pressing 기법과 T-die 사출을 활용할 수 있다. Aic blowing의 경우는 소재의 흐름성이나 인장성이 좋아야 하는데, 이때 복합재료의 구성이 파괴 될 수 있다.
- **대응 기관** : 주관기관

(6) INC Sheet를 활용한 CLT 제조 공정 기술 개발

- **극복 문제** : CLT를 제조하기 위한 최적 환경조건을 탐색하고, 기존에 제조된 경험이 전혀 없기 때문에 공정상에서 발생하는 이슈를 확인하고 이를 기반으로 한 DB 구축의 필요성이 요구되고 있다.
- **극복 방안** : 다양한 제조 환경에 따른 물성의 변화와 구조체로서의 안정성을 점검하고자 한다.
- **구체적 접근 방법** : 열압 (온도 및 압력) 조건에 대한 DB, 다층 구조에서 층간 결합력 변화에 대한 DB 및 sheet상의 복합재료의 안정성에 대한 DB를 구축하고자 한다.
- **대응 기관** : 주관기관

(7) 난연 CLT의 연소 특성 및 독성 특성에 대한 DB 개발

- **극복 문제** : CLT등을 활용한 연구사례는 최근 확대되기 시작하였으며, CLT의 구조적인 특징 등에 따른 연소 특성이나 독성 특성에 대한 보고가 전무한 상황이다. 따라서, 이러한 평가에 대한 시스템을 구축하고 연구개발된 소재의 특성을 지속적으로 평가하여 소재의 특성과 구조에 따른 DB를 구축 해야 한다.
- **극복 방안** : 난연성능을 평가하는 방안을 모색하고, 독성평가의 지표를 개발한다.
- **구체적 접근 방법** : 한국건설생활환경시험연구원이 보유하고 있는 콘칼로리미터 및 실물화재 평가 장비를 활용하여 CLT의 연소특성을 확보하고, 동경이과대학등과의 공동연구를 통해 독성 평가 방안을 모색해 보고자 한다.
- **대응 기관** : 공동연구기관

다. 국내외 기술 개발 현황

(1) 국내 기술 동향 및 수준

- 국내에서는 정부와 민간의 적극적인 주도하에 플라스틱 소재에 대한 수많은 연구가 진행되어 왔으며, 현재도 계속적으로 증가하고 있다. 이렇게 많은 연구 가운데에서도 최근 플라스틱 소재의 난연성능과 관련되어서는 약 130여개의 연구사업이 완료되거나 진행 중에 있는데, 화재성능이 취약한 플라스틱소재에 규제물질을 대체할 수 있는 난연제의 개발 또는 난연성 무기물의 함량을 높여 난연성능을 향상시키는 연구가 그 대부분을 차지하고 있다.

- 화재상황에서 그림과 같이 발포되어 탄화층을 형성하고 이로 인해 우수한 단열성능을 구현하는 기술과 관련하여서는 강구조 적용 목적의 내화피복의 한 종류인 intumescent coating이 산업적으로도 널리 보급되어 있으며, 현재는 내화성능을 극대화하려는 고도화 단계에 접어들어 그 기반 기술이 상당부분 세계 제품과 경쟁이 가능한 수준까지 향상되고 있는 추세이다. 그러나 각각의 건축 부재에 대한 연구 및 결과 활용이 독립적으로 이루어지는 국내 건설 분야의 특성상 이러한 intumescent 관련기술이 다른 분야로 쉽게 파급되지 못하여 왔다. 하지만 2010년 한국건설생활환경시험연구원 및 Univ. of Ulster의 국제공동 R&D 타당

성조사를 통해 나노입자 충진 난연 intumescent 플라스틱 제조기술에 대한 조사연구를 시작으로 국제적인 intumescent 플라스틱에 대한 연구의 흐름은 국내에 소개되었으며 조사연구의 결과는 관련 기업 및 전문인력의 관심을 얻어내기도 하였다.

- 나노클레이 기술과 관련하여 2000년 미국 클린턴 대통령의 나노백서(Nano Initiative) 발표 이후 국내에서의 나노구조체, 나노입자의 합성 및 그를 이용한 복합체 디자인과 특성화에 관한 관심이 급증하여 최근 15년간 다양한 나노구조체의 산업적 응용이 활발히 연구되고 있다.

- 서울대학교에서는 nano-clay를 분산시키기 위해 유기화 처리한 clay를 활용하여, 수계 및 UV-bulk중합을 통한 선분산 연구를 진행하였으며, 고분자의 내열성 향상에 대한 연구를 발표한바 있다. WAXD 분석결과를 통해서 점착제 내에 clay가 박리되어 분산된 것을 확인 할 수 있었으며 클레이 함량이 증가할수록 저장탄성율과 내열성이 향상되는 것을 확인하였다. Clay의 함량은 소재물성에도 크게 영향을 주는 것을 확인하였는데 0.1 wt%내외에서 물성에 크게 영향을 주는 것으로 분석했다. 부가적으로 clay의 형태적 특성으로 인해 산소 차단 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구를 통해서 nano-clay를 이용하여 열안정성, 산소 차단성, 소재 물성이 향상된 고성능 복합소재 개발이 가능함을 제시하고자 하였다.

- 서울대학교 및 금오공과대학교 등 에서는 압출 성형기를 통한 상용 고분자의 혼용성에 대한 연구를 진행하였으며 고분자 처리를 통한 계면결합력 향상에 대한 연구를 진행한바 있다. 현재 서울대학교에서는 범용고분자와 bio-plastics 그리고 나노 충전제를 이용 분산기술에 대한 것을 개발 중에 있으며 hybrid bio-plastics의 물성을 향상시키기 위한 방법 개발에 대한 방향성을 제시하고 있다. 이중에서도 nano/micro로 충전제가 첨가된 hybrid bio-composites 제조 기술 개발 및 계면에서 결합력을 증가시키기 위해 결합제(coupling agent) 제조 및 생분해성 고분자 표면처리 및 신뢰성 향상 평가기술 개발을 진행 중에 있다.

- 국내에서는 intumescent nano-clay plastic 소재에 대한 인식이 자리 잡히지 않았기에 직접

적인 연구가 거의 진행된 바가 없는 상황이지만, 해당 소재의 개발에 필요한 nano-clay 분산 및 복합체 구성기술, intumescent 형성, 분석 및 modeling과 같은 각 분야에서의 요소 기술을 확보하고 있으므로 이를 접목하고 더불어 intumescent nano-clay plastic에 대한 연구를 활발히 진행해 온 해외 유관기관의 경험과 수치해석 기법을 빠르게 흡수한다면 해외 우수 기관의 연구 성과 및 기술수준에 도달함은 물론 수년 내에 앞서 나가는 것이 가능하다고 여겨지는 상황이다.

- 국내 산림과학원을 중심으로 하여 CLT 활용에 대한 연구가 지속적으로 확대되고 있다. 아직 국내에 CLT 에 대한 사용량이 많지 않지만 장기적인 시장에서의 성장이 전망되고 있기 때문에 이에 대한 연구 관심도가 높아지고 있는 추세이다.

(2) 국외 기술 동향 및 수준

- 2000년대 이후 내화발포 플라스틱에 대한 국제적 연구결과는 활발하게 증가하고 있다. 기존 내화성능 확보를 위한 기술들과 대비하여 화재상황에서의 난연성능, 유독가스 생성량 및 자체발열량의 획기적 감소는 화재안전연구에 있어서 핵심연구 분야로 대두되고 있으며 또한 나노기술의 도입을 통한 탄화층의 강도 증진은 내화발포 플라스틱에 대한 성능 향상의 주요 기술로 대두되고 있다. 이에 대한 결과물의 해외 적용연구 및 사례는 전선피복, 자동차 및 건축구조물 내장재로부터 조선, 전자 및 항공 산업에 이르기까지 광범위하게 진행되고 있는 상황이다.

- 최근, 국외 학계에서 발표되는 나노클레이 구조체 및 고분자 복합체와 관련된 기술 연구는, Prof. Fabrice Leroux (Blaise Pascal, UMR CNRS, France), Prof. Charles A. Wilkie (Department of Chemistry, Marquette university, USA), Prof. D. Q. Li (Key Laboratory, Beijing University of Chemistry and Technology, China) 그룹이 대표적이다.

- Prof. Fabrice Leroux 연구팀은 클레이 함유 nano-filler의 automotive 코팅에 관한 연구, Pro

f. Charles A. Wilkie 연구팀은 클레이를 이용한 fire-retardancy, fire-performance에 관한 연구, Prof. D. Q. Li 연구팀은 클레이 함유한 thermoplastics, curable 고분자의 thermal degradation, fire retardancy에 관한 연구를 수행중이다.

- 전 세계적으로 전통적인 몬모릴로나이트(montmorillonite)계 클레이 함유한 발열량저감 고분자 소재 연구는 활발히 이루어졌으나, 음이온성 나노클레이를 활용한 연구 특히, intumescent 음이온성 나노클레이 내화발포 고분자 소재 연구 동향은 시작단계로 판단된다.

- 현재 시장에 사용되는 발포제의 주요 생산업체는 클라리언트 (Clariant), 브덴하임 (Bdenheim) 및 시카 (Sika)와 같은 다국적 회사들과 아시아권에서는 일본의 아사히 덴카(Asahi Denka)등이 존재하고 있다. 또한 이와 관련된 국제 규제에 따른 대체 발포제 및 성능향상을 위한 연구는 영국 얼스터 대학의 Paul Joseph 교수와 볼튼 대학의 Hull 교수, 세필드 대학의 Ebdon, Hunt 박사 등에 의해 진행되고 있다.

- 또한, Central Lancashire 대학 및 Salford대학의 신진 연구자들의 연구동향과 현재의 요소기술에 대한 연구성과 들을 고려한다면 향후 주목되는 결과들이 도출될 것으로 예상된다. 탄화층의 형성과 이와 관련된 평가에 관하여서는 미국 포드 연구소의 Golovoy 박사와 Marquette 대학의 Wilkie 교수가 제품에 대한 적용 및 성능평가와 관련하여 10여년 이상의 연구결과를 지속적으로 발표하는 것으로 분석된다.

- 나노 충진제 적용연구는 영국 Univ. of Ulster의 Delichatsios 교수의 주관 하에 EU FP6를 통한 유럽의 15개 산학연 총괄연구가 2005~2008년 동안 수행되었다. 과제의 주요목표는 실물 대형화제 상황에서 나노입자 충진 플라스틱의 거동을 실험실 규모의 중·소형 실험을 통해 검증 및 예측하였다.

- 영국 Univ. of Bolton의 Shonali Nazare 박사의 연구그룹(Center for Materials Research and

Innovation)에서는 이미 상당한 수준의 성능을 구현하는 나노클레이 분산 및 유기화 기술, 여러 수지와의 혼합 및 적정 발포제 선정 및 함량 조절 기술 등을 비롯한 전반적인 나노입자 분산 intumescent 플라스틱 제조 및 이에 대한 분석 기술을 확보하여 난연성능이 크게 향상된 시험결과를 발표하고 지속적인 연구를 수행하고 있다.

- 이와 같은 미국과 유럽의 대규모 연구결과들은 효과적인 난연성능을 발휘하는 나노입자로서 나노클레이의 사용에 대한 중요성을 언급하고 있으며 효과적인 분산 및 나노 입자로서의 성능의 발휘를 목적으로 유기화합물이 화학적으로 결합된 나노입자 사용의 실효성에 대하여 기술하고 있다. 이와 더불어 유기나노클레이와 알루미늄 산화물 및 마그네슘 산화물 등을 혼합하여 시너지효과를 발생시켜 난연성능을 극대화시킨 주목할 결과를 발표하고 있는 상황이다.

- 기업으로서는 Dow Chemical이 이에 대해 상당한 원천특허를 확보하고, 활발한 연구를 진행하고 있으며, Alexander B. Morgan은 최근 10년간 활발한 연구를 발표하고 있다. 대표적으로는 EVA, PP에 나노 클레이 및 발포제를 첨가하여 화재성능을 크게 개선한 결과들을 보유하고 있으며, 특히 organoclay 분산 및 이의 분석에서도 매우 뛰어난 기술을 보유하고 있는 것으로 확인된다.

- Intumescent 탄화층의 형성과 관련하여 영국 얼스터 대학은 주변 gas 분위기를 조절 가능한 콘칼로리미터를 보유함으로서 실내 화재 상황에서의 산소 유입율에 따른 플라스틱 발포 내화재의 시험이 가능하며 이와 관련된 적용기술은 이미 팽창형 내화도료 및 목구조체에 대한 연구 결과를 관련 SCI급 연구저널에 다수 발표한 바와 같이 성공적으로 입증되었다. 향후 관련 연구가 진행된다면 얼스터 대학의 콘칼로리미터, SBI (Single Burning Item) 시험 등을 통하여 공신력 있는 연구의 진행에 도움이 되리라 여겨진다.

- 실험적 성능평가기술과 동시에 수치해석을 통한 분석방식은 연구 대상 소재에 국한된 결과를 향후 다양한 소재에 접목할 수 있는 경제적이며 광범위한 적용기술이다. 발포와 연소가

동시에 일어나며 다공성 탄화층이 형성되는 구조에 대한 해석을 위하여 필수적인 기술로서는 수치해석기술 (Finite Element Method)이 적용 가능하며 이는 영국, 이태리 등 소수의 국가에서 적용되고 있다. 영국얼스터대학교는 이에 대한 해석을 위한 기반기술로서 내화발포도료에 대한 유한요소 해석기술을 접목한 강구조의 화재거동분석에 대한 연구들을 수행한 바 있다.

- 현재 clay를 이용한 nano-composites의 경우 일본 Toyota 중앙연구소가 선두주자라고 평가되고 있으며, 이 연구소에서 세계 최초로 중합법 및 용융중합법에 의해서 clay 분산 고분자 nano-composites의 개발을 성공시켰다. 이들은 20년 이상의 연구 노하우를 가지고 있으며, 1987년 nylon 모노머를 silicate 층 사이에 삽입시키고 이의 층간중합을 유도함으로써 층간거리가 100 Å 정도 증가하는 박리현상을 보고한 바 있으며, 1997년에는 compounding 방법으로 polypropylene 박리형 nano-composites 제조법을 발표하였다.

- Okada 박사와 Kamigaito 박사를 중심으로 하는 일본 Toyota 중앙연구소 nano-clay composites 연구팀 이외에도 미국 Ohio주의 고분자 관련 주요 대학 5개의 30명의 교수진들로 이루어진 EPIC 나노 복합재료 컨소시움, 80년대부터 이루어진 미국 북부 및 동부지역에서 Michigan주립대의 Pinavaia 교수와 Cornell대의 Giannelis 교수를 주축으로 하는 nano-composites 연구 그룹이 형성되어 있다. 고분자의 clay 층 사이로의 삽입과정 및 clay층의 박리 현상에 대해서 연구하기 위하여 주로 X-선 회절법, IR, NMR, TEM 및 열분석 등의 방법을 사용하여, clay층의 삽입과 박리현상의 메커니즘에 대한 연구를 진행 중이다.

2. 연구수행내용 및 성과

(1) Intumescent agent를 활용하는 복합재료 및 CLT 적용성 평가

- 우리나라는 도시형 화재에 매우 취약하게 노출되어 있다. 밀집된 건물 구조와 부족한 도로구조에 따라 화재의 성장이 빠르고 쉽게 전이 될 뿐 아니라 요구자들의 생명을 보장할 수 있는 시간 또한 부족한 실정이다. 이러한 도시형 화재는 큰 사회적 비용을 수반 할 뿐 아니라 생명의 큰 위협이 되기 때문에, 그 보완책의 중요성이 크게 부각되고 있다. 화재의 성장과 구조 시간의 확보를 결정짓는 요소는 화원의 flashover라고 할 수 있다. Flashover는 화재성장의 폭발적 성장이 진행되는 시점을 의미하며, flashover의 전후를 기준으로 인명구조의 확률이 크게 변화한다고 할 수 있다. 따라서 Flashover 시점의 연장은 구조 활동 가능시간의 연장을 의미한다. 이러한 화재성장지연을 위해 난연 기술을 활용한다.

- 초기 난연 기술은 할로겐 치환체를 활용하는 방식으로 접근되었다. 할로겐 치환체는 연소과정에서 라디칼의 안정제 역할을 하면서 연소가 진행되는 것을 효율적으로 방지 할 수 있었다. 하지만 안정제 효과가 모두 소진되고 연소에 진입하면, 할로겐 물질에 의한 연소물은 인체에 치명적인 영향을 미치게 되므로, 화재에 의한 인명 피해가 아닌 질식에 의한 인명피해의 주된 원인으로 작용하게 되었다. 이러한 단점을 극복하기 위해 비할로겐 계열의 소재를 적용하는 난연 소재가 소개되기 시작하였으며, 대표적으로 인 (Phosphate)계 물질을 활용한 난연 소재가 다양하게 개발되었다. 하지만 인계소재를 통한 난연성을 확보하기 위해서는 기존의 난연처리 재료보다 많은 재료를 활용해야하기 때문에, 재료 적용의 한계점으로 지적받게 되었다.

- Intumescent 시스템은 고분자 발포/탄화층 형성을 복합적으로 활용하는 난연 시스템이다. 탄화층과 공기층을 동시에 가지고 있어 강한 격리 구조를 형성하게 된다. 소재 자체의 난연 특성을 강하게 부여하는 기술은 아니지만 표면에서 심부로 연소되는 시간을 지연시키기 때문에, 최대 발열량의 감소와 flashover 도달지연에 효과적인 기술로 평가된다. Intumescent 시스템은 독립적인 구조에서 활용되지 못하기 때문에, 고분자 복합재료로 구성되며 도장막이나 시트의 형태로 적용되는 것이 유용하다. 최근에는 표면 탄화층을 보다 견고하게 구현시키기 위해 나

노 복합재료로 구현하는 연구가 제안되고 있다. 나노입자를 내부에 분산시킴으로써 연소지연 효과를 부여할 뿐만 아니라 표면 탄화층 구조에서 새로운 복합구조체 형상을 유도함으로써 격리구조를 보다 강화하는 형태로 사용된다.

표 1-1 Characteristics of clay (S1ME) used in nanocomposites

Structure	Na0.7(Mg2.65Si4)O10F2
Cation exchange capacity (meq/100g clay)	101.7
d001 (Å)	12.6
Particle size (nm)	*~1200*

- EVA는 VS420 (LOTTE CHEMICAL, Korea)을 사용하였으며, VA의 함량은 21.5% 이고 용융지수가 2.0g/10min으로 foam을 형성시키기에 적합한 특성을 가지고 있다. Intumescent 시스템을 구현하기 위해서는 Foaming agent, Carbide foamer, Catalyst가 필요하다. 각각의 소재가 발포와 탄화층 형성이 연속적으로 발생되어 표면의 탄화층과 발포층에 따른 난연성을 극대화 시키는 구조를 가지고 있다. Foaming agent로는 Pentaerythritol (PER, Aldrich ,USA)을 사용하였고, carbide foamer로는 Melamine (MEL, Aldrich, USA)을 catalyst 로는 Ammonium phosphate monobasic (APP, Aldrich, USA)를 사용하였다.

- EVA/Intumescent 복합재료의 난연 특성을 분석하기 위해 EVA 와 intumescent agent만 활용한 복합재료를 제조 하였다. Intumescent 시스템에서 foaming agent, carbide foamer, catalyst의 비율 제어는 발포 및 탄화층 형성에 크게 영향을 주게 된다. 기존의 연구에 따르면 catalyst의 함량이 가장 많아야 하며, foaming agent와 carbide foamer가 조금 더 많이 적용되는 것이 가장 효율적이라고 알려져 있다. 본 연구에서는 foaming agent, carbide foamer, catalyst의 각각의 비율을 1:1:3으로 설정하여 재료를 제조하였다. 압출을 통해 분산을 진행하였는데, 분산 온도가 높아지면 크게 두가지 문제가 발생할 수 있다. 우선 EVA가 열화를 진행하면서 분자량의 감소와 성능 감소가 예상된다. 또한 intumescent agent 일부가 반응을 하여 발포가 되거나 탄화층을 형성하면서 재료 제조의 문제가 발생 할 수 있다. 따라서 혼용성을 확보 할 수 있는 최저온도에서 분산을 수행해야 한다. 본 연구에서는 가장 높은 온도를 요구하는 blending 구간의 온도를 100℃로 한정하여 압출을 진행했다.

표 1-2 Composition ratio of EVA / intumescent / Nano-clay composite

Samples	Clay (20%) Pre-dispersion EVA (wt.%)	EVA (wt.%)	MA-g-EVA (phr)	PER:MEL:APP [1:1:3](phr)
Pure EVA	0	100	0	0
Intumescent 10	0	100	0	10
Intumescent 20	0	100	0	20
Intumescent 30	0	100	0	30
Intumescent 40	0	100	0	40
Clay 1	5	95	5	40
Clay 3	15	85	5	40
Clay 5	25	75	5	40
Clay 7	35	65	5	40

- 표면의 난연성을 극대화시키기 위해 nano-clay를 활용하고자 하였다. nano-clay와 같은 판상의 소재를 적용할 경우 표면 탄화층 형성과정에서 추가적인 레이어 형성을 기대 할 수 있다. nano-clay는 S1ME (Synthetic MMT, CO-OP Chemicals, Japan)를 사용하였으며, 그 특성은 표 1-1 에 표기 하였다. EVA고분자와의 혼용성을 cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB, Aldrich, USA)을 이용하여 표면 처리를 진행하여 표면 처리된 clay (ME-CTA, LG Chem, Korea)를 준비하였다. 준비된 ME-CTA의 분산성을 극대화하여 균일한 특성을 가진 복합재료를 제조하기 위해 용매 혼용 기법을 활용하여 EVA/Nano-clay 마스터 배치 (Clay dispersioned EVA) 를 제조 하였다.

- 복합재료화를 위해 앞선 방법과 동일하게 압출 장비를 활용하였으며, 전체 구간의 온도 편차를 두어 EVA의 열변형을 최소화 하고 물질간의 혼용성을 최대화 할 수 있도록 하였다. 선분산체와 Pure EVA 간의 결합력을 높여주기 위해 maleic anhydride-grafted EVA (MA-g-EVA)를 활용하였다. Clay가 적용된 복합재료에서는 intumescent agent의 함량을 40 phr로 고정하여 난연성이 극대화된 조건에서 nano-clay의 영향을 분석해보고자 하였다. 전체적인 소재의 혼합 비율은 표 1-2에 나타내었다.

- 난연성을 부여하기 위하여 intumescent 시스템을 적용한 EVA 수지의 열분해 특성과 난연특성

을 분석했다. 우선 thermogravimetric Analysis (TGA)를 통해 intumescent 시스템이 적용된 EVA 수지의 주요 열분해 특성을 확인했다. TGA평가를 위해 사용된 샘플은 nano-clay가 적용되지 않은 소재로, intumescent 시스템의 독자적인 열분해 특성을 확인해보고자 하였다. Intumescent 복합재료는 200도에서 부터 초기 열분해가 진행되는 것을 확인 할 수 있다 (그림 1-1). 이 이점은 APP가 분해를 시작하는 온도로 초기 발포 및 gas 생성이 형성되는 지점이 화재 환경에 비해 매우 낮은 온도임을 확인 할 수 있다. 열분해가 진행된 이후 500도 이상에서는 잔해가 남는 것을 확인 할 수 있다. Intumescent 시스템에 적용된 3개의 물질 (APP, PER, MEL)은 독립적으로 활용될 경우 모두 열분해를 통해 잔존물을 형성시키지 않는다. 하지만 500도 이상에서 10%이상까지 증가하는 잔존물이 확인되는 것으로 보아, 3개의 시스템을 통해 표면 탄화층이 형성되고 있음을 확인 할 수 있다.

- 콘칼로리미터 시험을 통해 EVA/intumescent 복합재료 의 연소 특성을 분석했다. 우선 intumescent 시스템만 적용된 소재를 통해 연소특성을 확인해보았다. 우선 초기 열분해 시점이 pure EVA에 비해 20~30초가량 앞당겨 지는 경향을 보인다. 이러한 경향은 크게 두 가지 원인에 의해 발생하는 것으로 평가된다. 우선 복합재료를 제조하는 거치는 과정에서 EVA 분자에 열화가 발생하고 상대적으로 작아진 분자량 등에 의해 연소에 취약해졌기 때문으로 해석할 수 있다. 또한 앞서 TGA의 평가 결과처럼 intumescent 시스템의 물질들이 초기 연소에 빠르게 반응하기 때문으로 해석 할 수 있다.

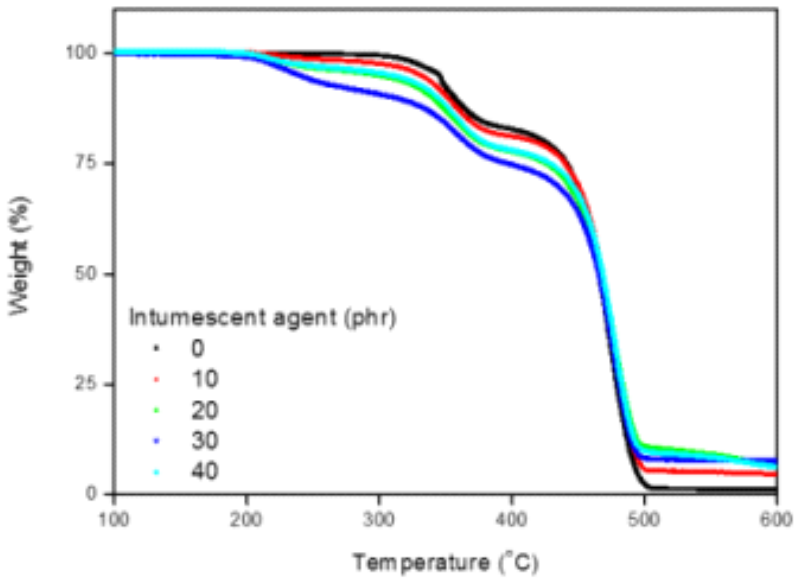


그림 1-1 TGA evaluation result of EVA / Intumescent composite material

- 반면 최대 열 방출량은 급격하게 감소하는 것을 확인 할 수 있다. 최대 열방출량이 화재의 flas hover등과 직접적으로 연결되기 때문에, 이러한 경향은 화재의 성장에 대한 매우 효과적 결과라 해석 할 수 있다. 추가적으로 연소 지연 효과도 크게 나타나고 있음을 확인 할 수 있다. 60 ~ 80초 정도의 연소 시간이 지연되는 것을 확인 할 수 있는데 이는 화재 환경에서 인명의 대피 시간의 확보와 화재 초기진압의 가능성을 높여주는 효과라 할 수 있다. 본 연구에서 사용된 콘칼로리미터의 연소조건은 완전 연소가 가능한 50kW 조건으로 일반적인 고분자는 최대 연소조건 도달 후 급격하게 연소를 진행하고 빠르게 연소가 종결된다. 하지만 intumescent를 적용한 시스템에서는 이러한 현상이 크게 딜레이 되는 경향을 확인 할 수 있다.

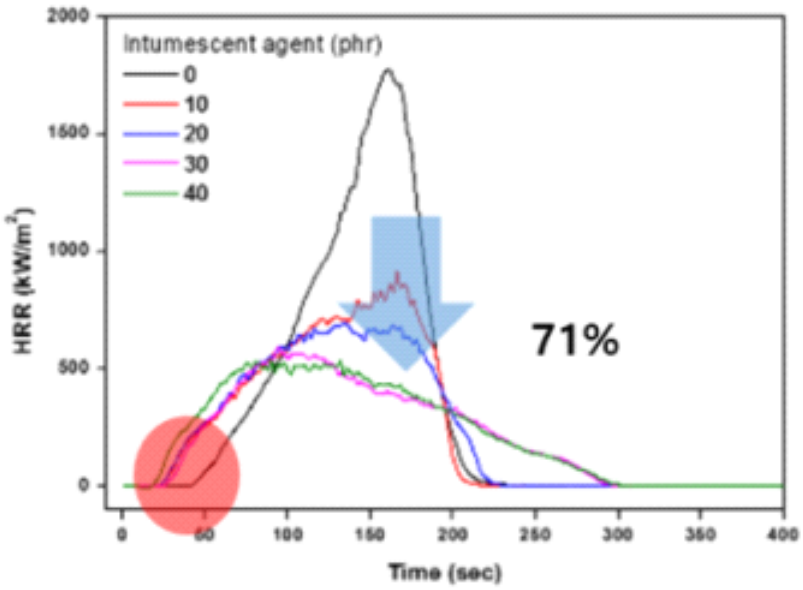


그림 1-2 Cone calorimeter evaluation results of EVA composit e material with Intumescent

- 집성재는 목질재료를 기반으로 한 대표적인 건축 재료로 분류된다. 그 중에서도 Cross Laminated Timber (CLT) 는 대면적 목재를 적층한 구조체로 구조물의 벽체/기둥의 역할을 동시에 할 수 있는 건축 재료로 분류된다. 집성재/CLT와 같은 적층형 구조의 소재가 화재에 노출 될 경우 층간의 내부 응력이 변화하기는 하지만 기본적인 성능은 유지하는 특징을 가지고 있다 . 표층에서 탄화층이 형성되어 내부로의 화재연소전이를 방지하는 역할을 수행하기 때문이다. 하지만 연소과정에서 화원으로 역할을 할 수 있을 뿐 아니라 열에 의한 다음과 같은 문제점이 예상된다.

■ 접착재의 열화에 따른 층간 박리 유도 :벽체의 박리 발생, 내부 구조체 붕괴에 의한 요구조자의 고립문제 발생

■ 열화된 접착소재의 내부 연소에 따른 폭발 : 갑작스런 건축물의 붕괴원인, 최근 대형 건축물 화재 등에서의 주요 연구 이슈로 평가됨

■ 열화된 접착소재의 유독성 발현 :화재 환경에서 주요 인명피해 요인으로 작용, 대피 이후에도 지속적인 피해로 연결 가능

- 따라서, 집성재/CLT가 건축 재료로 그 활용이 증가하기 위해서는 표면에서의 탄화를 지연시키고 방지 할 수 있는 난연 기술이 필요하다고 할 수 있다. 본 연구에서는, intumescent 시스템 및 나노nano-clay를 활용한 나노복합재료를 제작하고, 이를 이용하여 CLT 표면에 난연특성/화재지연특성을 유도하고자 하였다. 제조된 샘플들의 연소특성을 확인하고 intumescent 시스템의 표면적용 가능성을 검토하고자 하였다.

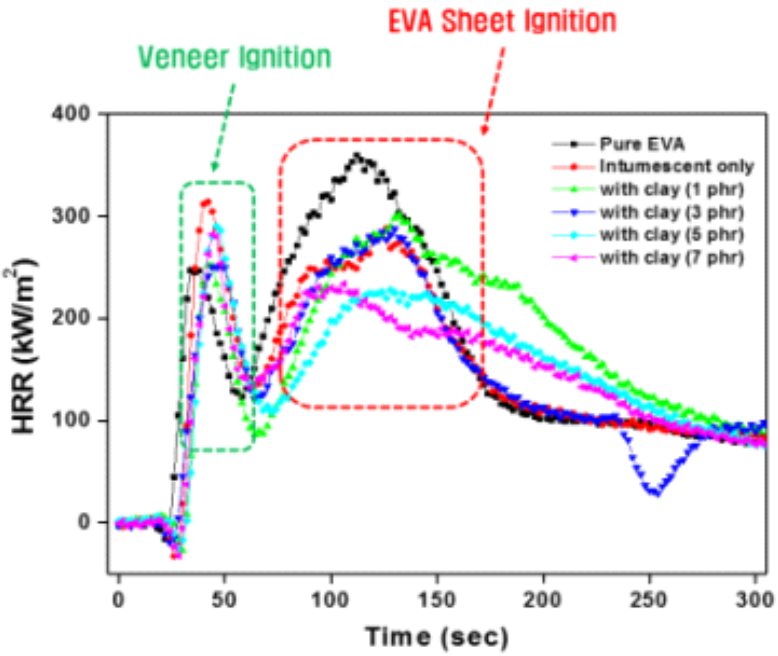


그림 1-3 Analysis of Cone Calorimeter Combustion Characteristics of CLT with EVA Composites

- 그림 1-3은 EVA/Face veneer를 적용한 CLT의 연소특성을 분석한 결과이다. 기존의 재료의 연소와는 다른 경향을 보임을 확인 할 수 있다. 일반적인 단일 구조체의 연소에서는 초기 연소 시작이후 최대점 도달과 연소열 감소가 연속적으로 진행된다. 단일 peak 구조를 가지는 것이 일반적이며, 이러한 경우에 있어서 최대 발열량과 총 발열량, 발열 시간 등을 평가하게 된다. 하지만 본 시스템에서는 CLT 표면에 Veneer와 EVA를 부착한 형태로 제조되어 있으며, 50 kW의 완전 연소조건에서 표면층의 초기 발화 및 2차 심부 발화 2단계의 발화가 일어나는 특성을 보이고 있다. 초기 발화과정에서는 순수한 EVA를 활용한 것보다 복합재료로 제조 한 경우에 연소가 상대적으로 가속화되는 것을 확인 할 수 있다. 이는 크게 두 가지 이유로 해석될 수 있는데, 우선 EVA 분자크기의 감소에 따른 연소 가속화 현상에 의한 것과 intumescent

시스템의 작동에 의한 표면 발포와 이에 따른 연소면적 증가에 따른 결과로 해석 할 수 있다. Veneer의 연소과정에서 intumescent 시스템이 연소되고 있는 veneer를 구조적으로 표면에 개방시키는 형태로 작용하기 때문으로 해석된다.

- Core 구조의 보호를 목적으로 설계된 시스템이기 때문에 이에 대한 효과를 2차 peak 분석을 통해 확인 할 수 있다. 2차 Peak 평가에서는 Intumescent 시스템을 활용한 경우에 peak높이가 크게 감소하는 것을 확인 할 수 있다. PHRR 을 비교한 그림 3-2에 따르면 intumescent 시스템만 활용한 경우에 10% 수준의 발열량 감소효과가 있는 것으로 확인 되었으며, 동시에 nano-clay를 적용한 경우 감소량이 지속적으로 증가해 최종적으로 35% 이상의 감소 효과가 있음을 확인 할 수 있었다.

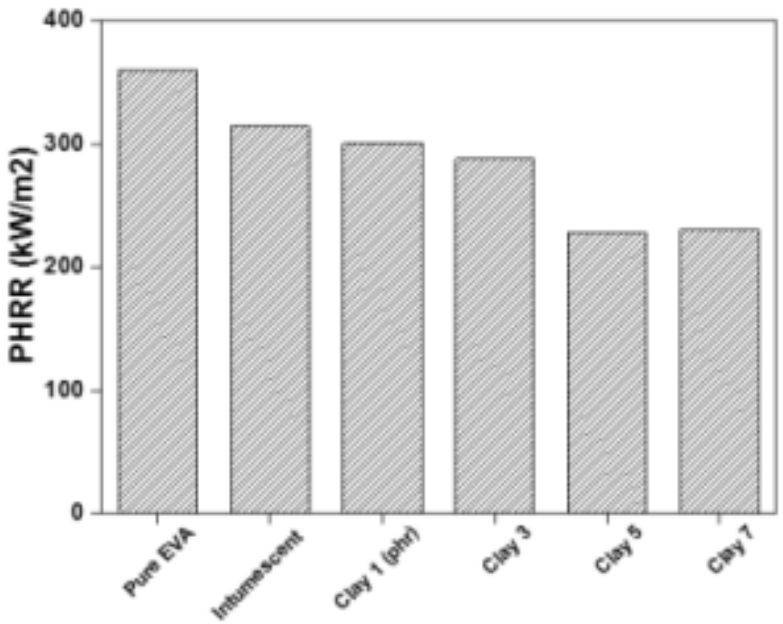


그림 1-4 Evaluation of peak of calorific value (PHRR, Peak of Heat Release Rate) of CLT using EVA composite material

- 이러한 결과는 최대 발열량의 감소를 통해 flashover 현상을 지연 시키고 동시에 화재 확산을 감소시킬 수 있는 실험 결과로 분석된다. 총발열량 평가에서는 발열량 감소가 크게 진행되지 않았다 (그림 1-4). 우선 veneer 구조체의 연소가 크게 발생하였기 때문에 초기 발열 곡선 그래프 성장은 비슷한 경향을 보이고 있으며 (70s 구간까지) 이후에 순수한 EVA를 활용한 경우

보다 완만한 곡선을 그리고 있으나 최종적으로는 10%수준의 감소량만 보이고 있다. 우선 intumescent 구조체의 두께가 발포층을 충분히 형성할 만큼 두껍지 않고, veneer가 본 단계에서는 연소에 매우 취약하기 때문에, 심부의 연소를 완전히 막아준다고 보기 힘들다. 따라서 심부의 연소 또한 지속적으로 진행된다고 할 수 있다.

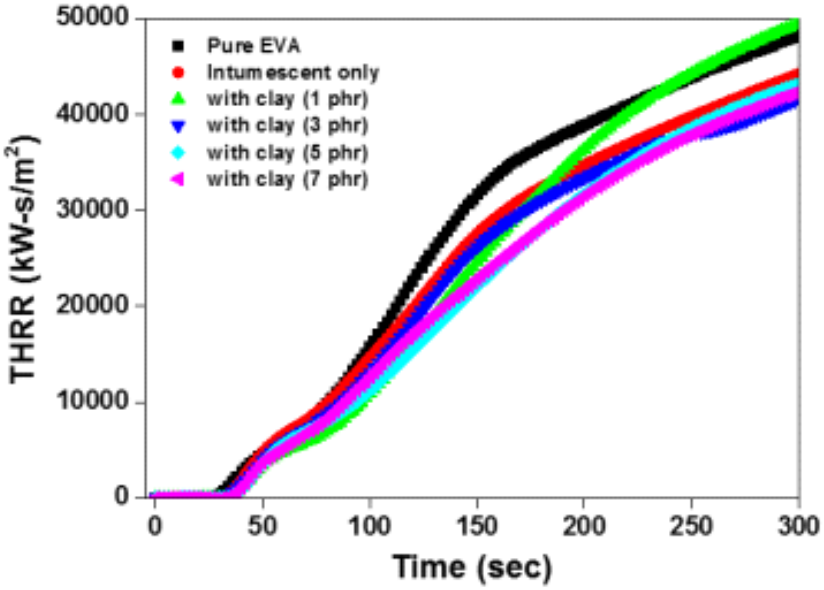


그림 1-5 Evaluation of total calorific value (THRR, Total Heat Release Rate) of CLT using EVA composite material

(2) Intumescent agent 및 NF를 활용하는 난연복합재료의 성능 예측 모델과 난연 특성 분석

- Intumescent agent는 입자상 물질로 복합 재료 공정에서 재료의 강도를 감소시킨다. 특히, 매트릭스의 강도가 약한 경우,이 특성은 재료의 안정성 및 성형 특성의 저하와 같은 큰 문제를 야기한다. 따라서, 이러한 단점을 극복 할 수 있는 강도 보강 기술이 필요하다. 섬유 복합 재료는 강도 향상을 위한 가장 대표적인 기술입니다. 특히, 최근 환경을 보완하기 위해 바이오매스 기반 섬유를 이용하는 다양한 복합 재료가 연구되고 있다.

- 섬유 강화 플라스틱은 매트릭스의 기계적 강도를 향상시키는 전형적인 복합 재료이다. Intume

scent / EVA 복합재의 강도를 향상시키기 위해 천연 섬유가 사용되는 경우가 다양하게 보고되고 있다. 이 연구에서 사용 된 섬유는 kenaf 섬유다. Kenaf는 또한 데칸 (Deccan) 대마와 자바 황마라고 불리는 아욱과 (Archaeaceae)에 속하는 식물이다. 방글라데시에서 수입 한 Kenaf 섬유는 분쇄기에 의해 40 메쉬 크기의 필터를 통과 할 수있는 크기로 미세하게 분쇄하였다.

- 복합체는 이축 스크류 압출기를 통해 제조되었다. Intumescent / EVA 복합재료를 먼저 블랜딩하였다. 그 중에서도 kenaf를 사용한 복합재는 40 phr의 Intumescent 시험편을 사용하여 준비하였으며, 가장 우수한 난연성과 최악의 기계적 성능을 가지는 것으로 선택하였다. 재료의 조성비는 표 2-1에 열거했다.

표 2-1 Sample preparation ratio (Compare group 1 : Sample 1~5, group 2: 5~8)

Sample List	EVA	APP:PER:MEL [3:1:1] (phr)	Kenaf Fiber
1	100	0	0
2	100	10	0
3	100	20	0
4	100	30	0
5	100	40	0
6	100	40	5
7	100	40	10
8	100	40	20

- Intumescent 와 kenaf 복합 재료의 성능을 예측하기 위해 성능 예측 모델과 실험 결과를 비교했습니다. Intumescent agent 만 사용하여 복합 재료의 성능을 평가하기 위해 입자에 미치는 영향 요인을 분석 할 수있는 모델을 선택하려고 했습니다. 첫째, 탄성 계수를 분석하기 위한 가장 간단한 모델로 알려진 Einstein 방정식이 성능 차이를 분석하는 데 사용되었다.

$$E = E_m(1 + 2.5\,V_f) \qquad (1)$$

- 위의 모델은 입자가 채워진 고형물의 작은 변형률 MOE를 예측합니다. Em은 매트릭스 물질의 탄성 계수이고, Vf는 부피 분율 필러이다. Guth & Simha와 Govindjee & Simo라는 수정 된 모델을 강체 입자를 기반으로 사용했다.

$$E = E_m(1 + 2.5\,V_f + 14.1\,V_f^2) \quad (2)$$

$$E = E_m \frac{1 - V_f/2}{1 - V_f} \quad (3)$$

- 위의 세 모델은 함께 사용되는 입자의 부피비에 따라 모듈러스의 변화를 예측합니다. 입자 상 입자는 모듈러스 분석과 관련하여 이방성 특성을 갖지 않습니다. 부피에 기초한 탄성 계수 모델은 매트릭스보다 높은 모듈러스를 갖는 입자가 이용 될 때에 만 이용 될 수 있다. 세 가지 기본 모델 모두에서 탄성 계수는 필러 내용이 증가함에 따라 증가합니다. Intumescent agent의 함량이 증가할수록 탄성률은 증가하는 경향이 있다. 순수한 EVA는 12.21 MPa로 추정되었고, 팽창제 함량이 40 phr 일 때, 60 % 증가하여 19.59 MPa였다. Intumescent agent의 평균 밀도는 1.674 g/cm^{3}이었고 EVA의 평균 밀도는 0.94 g/cm^{3}이었다. 팽창제의 함량이 5, 10, 20, 30 및 40 phr으로 증가하면 Intumescent agent의 부피비는 2.7, 5.3, 10.0, 14.4 및 18.3 %로 나타났다 (그림 2-1).

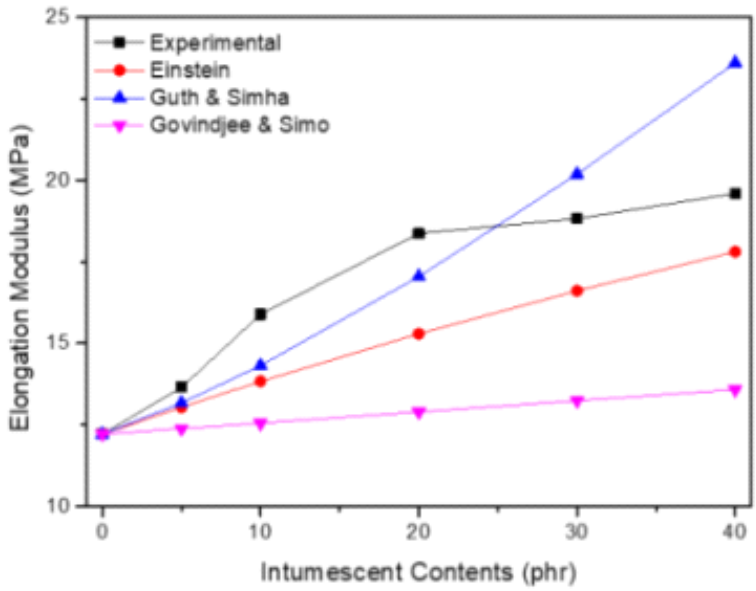


그림 2-1 Elastic modulus of intumescent/EVA composites

- Intumescent agent는 모듈러스가 높은 무기 기반 물질이다. 이들 물질의 함량이 증가함에 따

라, 복합체의 탄성 계수는 일반적으로 증가한다. 3 가지 모델의 특징은 바인더와 필러 사이의 영향이 적고 필러의 분율이 작을 때 사용할 수 있다. 부피 비율에 따라 달라지는 Govindjee & Simo 모델의 경우 변동 범위가 가장 작다. 필러와 매트릭스 사이의 결합력이 거의 없을 때 가장 적합한 모델로 사용할 수 있다. 반면에 Einstein 모델과 Guth & Simha 모델은 필러의 영향으로 탄성 계수가 증가하는 것을 기반으로하며 두 모델은 실험 결과와 매우 유사하다는 것을 확인할 수 있다. 그러나, 실험 결과는 탄성률의 증가율이 감소하는 경향이 있으며, 이는 충전제 함량의 증가로 인한 이질성의 증가에 따른 결과로 기대된다. 필러 내용물이 증가함에 따라, 필러 - 필러 결합이 필러 - 매트릭스 결합에 비해 증가하고, 이러한 경향은 실제 예측 모델과 차이를 일으킨다.

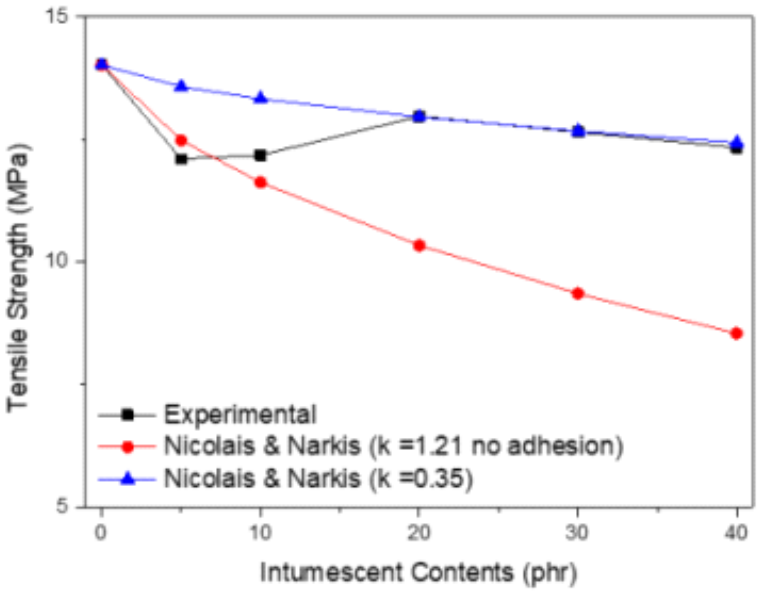


그림 2-2 Tensile strength of intumescent/EVA composites

- Nicolais & Narkis 모델을 사용하여 다양한 입자 함량으로 복합체의 강도 변화를 예측했다.

$$f_{com} = f_m(1 - k V_f) \qquad (4)$$

- f_{com}은 복합 재료의 인장 강도, fm은 매트릭스의 인장 강도, k는 필러와 매트릭스 사이의 상호작용에 대한 계수다. Nicolais & Narkis 모델의 특성은 k가 재료 간의 결합 강도에 따라 달라질 수 있다는 것이다. 일반적으로 k = 1.21은 한계 값 (하한)으로 모델링되어 상호 결합력이 없음

을 의미한다. 팽창제와 EVA 사이에 결합력이 없다고 가정하면 강도 감소는 그림 2와 같을 것으로 예상된다. 그러나 실험 결과는 위의 예측 모델과 큰 차이가 있다. 이것은 매트릭스와 필러가 완벽하게 분리되어 있지 않다는 것을 의미한다. 실험 결과로부터, k가 약 0.35이고, 결과가 인자에 의해 맞추어지면 결과는 실제 결과와 매우 유사하다고 예측된다. k가 작을수록 매트릭스와 필러 사이의 결합이 강해진다. k의 결과는 절대 값으로 표현 될 수 없지만, 일반적으로 입자를 사용하는 복합 재료에서 k는 약 0.2 내지 0.5의 값을 갖는다.

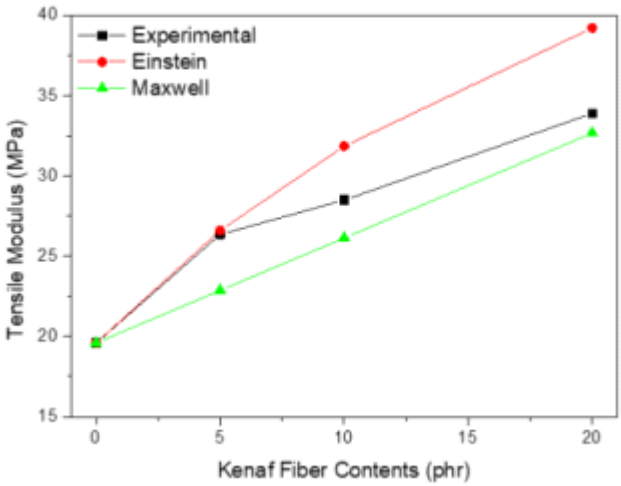


그림 2-3 Elastic modulus of intumescent/EVA/kenaf composites

- 상기에서 평가 된 Intumescent / EVA 복합 재료에 기초하여, kenaf로 보강 된 재료의 강도 변화를 평가 하였다. kenaf의 함량이 19.9 MPa에서 32.3 MPa로 증가함에 따라 초기 탄성 계수가 지속적으로 증가했다 (그림 2-3). 이는 FRP의 특성을 반영한 결과로 평가된다. 모델링은 매트릭스 재료가 팽창제와 EVA가 10 : 4의 비율로 혼합 된 복합 재료 인 것으로 가정하여 수행되었다. 상기 입자 기반 복합 재료의 모델링 평가에서 아인슈타인 모델은 실험 결과, 복합 재료 평가는 예측 된 결과보다 낮은 경향을 나타낸다. 이것은 FRP의 섬유 강화 효과가 없다는 것을 의미하고, 입자와 섬유 사이의 상호 작용이 가정 단계에서 무시되기 때문이다. 한편, 섬유를 사용한 복합 재료의 탄성율의 예측 모델 인 Maxwell 모델을 사용하면, 실험 결과와의 차이가 매우 작다는 것을 확인할 수 있다. Maxwell 모델의 경우 필러의 탄성 계수가 예측 모델에 반영된다.

- 강도 평가에서, 내용물이 초기 12.4 MPa에서 최종 11.1 MPa로 증가함에 따라 감소하는 경향이 있다 (그림 2-4). 일반적으로 강도 보강 효과를 위해 준비된 FRP는 섬유 함량이 증가함에 따라 강도가 증가한다. 이 결과는 daniel & ishai 모델에서 볼 수 있다.

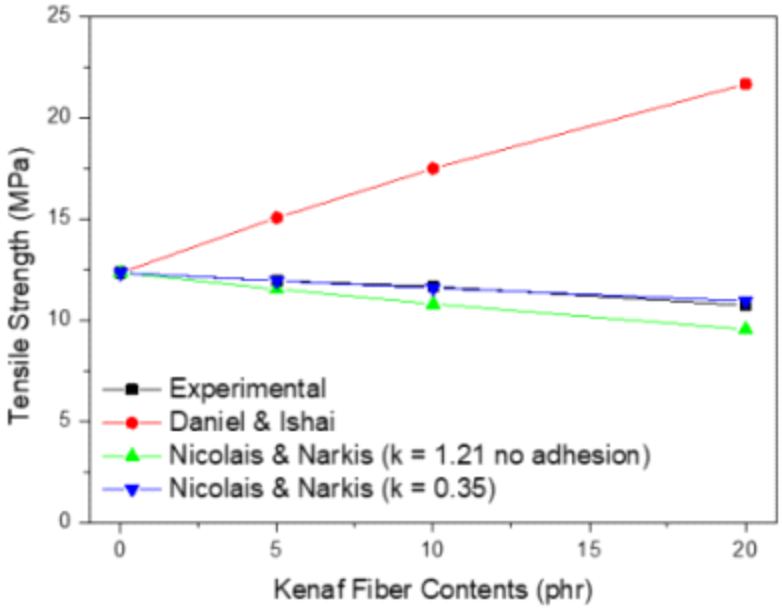


그림 2-4 Tensile strength of intumescent/EVA/kenaf composites

$$f_{com} = f_{fib} V_f + f_m (1 - V_f) \qquad (6)$$

- f_{fib}는 섬유의 인장 강도를 의미한다. 즉, 혼합 될 두 물질의 체적 분율과 강도 곱셈의 합이 복합 재료의 강도다. Daniel & Ishai 모델에서 사용 된 kenaf 섬유의 인장 강도는 62 MPa이고 벌크 섬유 강도는 전처리 없이 사용되었다. 인장 강도 / EVA (12.4 MPa) 복합 재료에 비해 매우 높은 인장 강도를 갖는 kenaf를 사용하기 때문에 이전 모델을 사용할 때 강도가 매우 큰 경사면에서 선형 적으로 증가해야한다. 그러나 본 결과에서 강도가 감소하기 때문에 본 모델의 적용이 적합하지 않다고 할 수 있다. 이 모델을 올바르게 사용하려면 섬유와 매트릭스 사이의 결합이 우수해야하며 섬유와 매트릭스 사이의 에너지 전달이 용이해야한다. 그러나 결과를 토대로 두 물질 간의 접합 강도를 추론하면 에너지 전달에 충분하지 않은 것으로 간주된다.

- 두 재료 사이의 낮은 응집력을 기반으로 시스템을 분석하는 Nicolais & Narkis 모델을 사용한 시스템 분석은 매우 유사한 경향을 보여준다. K = 1.21의 경우, 실험에서의 감소보다 더 큰 감소가 확인 될 수 있다. 실험 결과에 따르면, k = 0.35가 얻어 질 수 있다. 이전 입자 복합 재료와 마찬가지로 섬유의 사용은 시스템의 강도 변화에 부정적인 영향을 미친다는 것을 알 수 있습니다. 그 결과, 복합 재료와 kenaf의 결합이 충분히 진행되지 않는 것을 확인할 수 있다. 일반적으로, 천연 섬유 강화 복합 재료에서의 천연 섬유와 매트릭스 사이의 결합 강도는 복합 재료 제조 공정에서 큰 문제다. 상호 결합력이 약하기 때문에, 섬유 복합 재료의 효과를 기대하기는 어렵다. 이러한 문제는 일반적으로 섬유와 매트릭스 사이의 상이한 극성 및 천연 섬유의 표면상의 이물질에 의해 야기된다. 이 문제를 극복하기 위해서는 섬유 표면 개질제와 커플링제를 공정 중에 사용해야한다. 이 연구에서, 섬유는 이러한 공정 이 직접 사용되었기 때문에 섬유와 매트릭스 사이의 결합력은 매우 낮다. 동시에, 이전에 사용 된 입자는 섬유 경계면에서 불특정 현상을 유발한다. 이러한 결과는 강도 감소에 영향을 미친 것으로 간주된다.

(3) Intumescent agent를 적용한 CLT의 연소 특성 평가 (국제 협력 활동)

- 집성재는 목재 재료를 기반으로 한 전형적인 건축 재료이다. 이 중 교호집성재 (CLT)는 대면적 목재의 적층 구조이며 동시에 구조물의 벽 / 기둥으로 사용할 수 있는 건축 자재다. 건물의 건축 자재로는 다양한 재질이 사용되며 재질의 모양에 따라 외부에 노출되는 경우가 있다. 일반적으로 나무는 구조를 외부에 노출시켜 별도의 장식없이 외부 재료로 사용한다. 따라서 내구성 및 안전성에 대한 다양한 표면 처리 연구가 수행되고 있다. 집 전체 / CLT와 같은 적층 구조의 재료가 화재에 노출되면 층 사이의 내부 응력은 변화하지만 기본 성능은 유지된다. 표면층에 탄화 층이 형성되어 내부 연소물로의 전이를 방지하기 때문에 그러나 연소하는 동안 화재 원인으로 작용할뿐만 아니라, 접착 물질의 박리, 열화 된 물질의 내연 연소로 인한 폭발 및 이들의 독성에 기인 한 여러 가지 문제가 발생할 수 있다. 접착제. 나무와 같은 벽을 사용하는 건물은 쉽게 화재에 노출된다. 특히 인위적인 화재는 다양한 방법으로 발생한다. 인위적 화재는 일반적으로 벽에 가벼운 불꽃으로 시작하고 초기 화재가 커지면 사고의 크기가 결정된다. 따라서 초기 화재 발생 지연은 사고 예방의 핵심 요소이다.

- Intuemescent 시스템을 구현하기 위한 화학적 메커니즘은 시스템에 따라 다양하게 알려져있

다. 열분해의 화학적 메커니즘은 온도에 따라 달라질 수 있습니다. Intuemescent 시스템을 구현하기 위한 화학적 변화 메커니즘은 온도에 따라 달라질 수 있으며 이러한 메커니즘 변화에 따라 성능 차이가있을 수 있다. 또한, 부착 된 표면을 함께 연소시킴으로써 부가 적으로 형성된 부산물에 따른 메카니즘의 변화도 예상된다.

- 열분해 산물 추적은 일반적으로 Py-GC/MS를 사용하여 수행되며, 연소 특성 및 열분해 특성을 분석하기 위한 핵심 기술이다. 열분해로부터 생성물을 추적하는 능력은 특정 온도에서 상대적 정확도로 열분해 생성물을 결정하는데 사용될 수 있다. 그러나, 난연 메커니즘을 고려하여 매크로 크기 특성을 평가하는 데는 한계가 있습니다. 푸리에 변환 적외선 (FT-IR) 기술은 화학 물질을 추적하는 데 매우 효율적인 기술이며 많은 세대의 화학 분석을 수행하는 데 사용할 수 있다. ISO 5659 및 FT-IR을 기반으로 한 연기 밀도 테스트 (SDT)를 사용함으로써 실제 화재 환경에서 화학 물질을 추적 할 수 있다.
- 기존의 목제 벽을 이용한 난연성에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. 일반적인 난연 기술을 기반으로 한 본 연구에서는 초기 화재 지연 및 화재 확산 속도의 변화를 평가하기 위해 난연 처리가 사용되었다. 이 연구는 단단한 목재 또는 표면 처리가 쉬운 WPC에 초점을 맞 추고자 하였다. CLT와 같은 물질의 표면 처리의 한계와 이러한 한계를 극복하기 위한 연구가 최근 진행 중이며 이 연구 과정에서 요구되는 난연 메커니즘 분석은 초기 단계에 있다 .

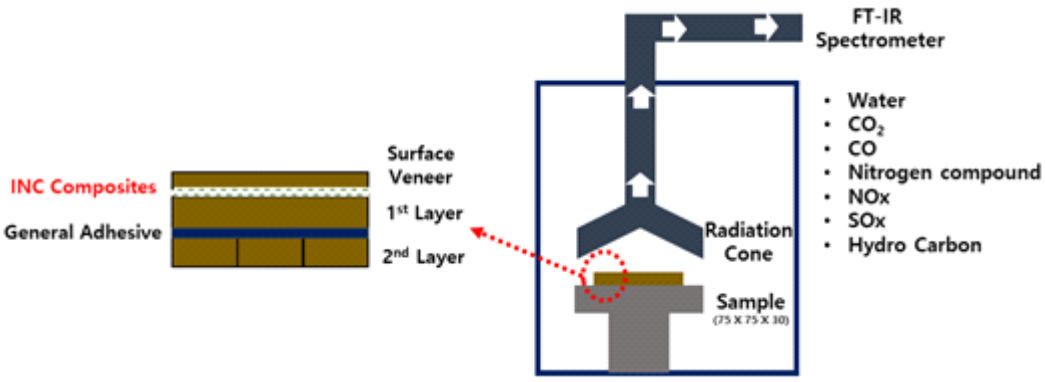


그림 3-1. SDT / FT-IR test schematic and specimen structure

- 그림 3-1은 SDT / FT-IR 테스트 장비 및 테스트 표본의 개략도를 보여준다. 화학 조성은 SDT 챔버에서 생성 된 가스를 FT-IR 장비에 직접 연결하여 확인할 수 있습니다. FT-IR은 물, CO2,

CO, 질소 화합물, NOx, SOx 및 탄화수소를 검출 할 수 있습니다. 센서는 질소 가스를 통해 24 시간 동안 영점 조정을 받았다. 연기 밀도 챔버에서 발생 된 가스를 2-μm 필터로 여과 한 후 주변 압력 조건에서 4 L/min의 속도로 가스를 흐르게 하였다.

- 목재와 관련하여 화학적 산소 상태 및 연소 조건을 추적하는 연구가 수행되었다. 또한 연기 실과의 연결을 통해 실내 규모 화재의 연소 거동을 분석 하였다. 연소 특성은 화학 성분, 특히 표적 물질의 변화를 통해 측정 될 수 있다. 본 연구에서는 H2O 및 CO2 열분해 부산물을 조사하고 팽창 시스템의 주요 메커니즘을 유도하는 물질 인 NH3를 관찰하여 물질 변화 및 환경 변화에 따른 팽창성 발현 특성을 관찰 하였다.

- 제조 된 INC 난연 복합 재료는도 1에 도시 된 바와 같이 2 층 구조의 목재 시편의 표면에 사용되었다. Larix leptolepis ((S. etz.) Gordon)를 30mm 두께의 단판 (경남, 대한민국)으로 준비하여 CLT 모델을 준비 하였다. 기존 CLT와 같은 다층 구조 시험편을 대체하여 열분해 평가를 수행하여 제작되었습니다. 하부에 폴리 우레탄 접착제를 사용하여 2 층 직교 구조물을 제작하고 두께가 1 인 INC 복합 성형품을 사용하여 Douglas-fir를 사용하여 2mm의 표면 판 (경남, 대한민국)을 형성 하였다 mm. 적층 체를 층간 적층을 위해 120 ℃에서 10 분간 고온 압축시켰다. 화재가 표면 베니어의 열분해 후 내부로 전파 될 때 INC 복합 재료의 난연 효과를 평가하기 위해 설계되었습니다. 샘플 면적은 75 mm × 75 mm.

- 복사 강도는 화재 환경을 시뮬레이션하여 설명합니다. 25-30 kW는 화염 노출 조건을 나타내며 50 kW는 완전한 연소 조건을 나타냅니다. 본 연구에서는 25 kW와 50 kW에서 표면 연소 특성을 분석 하였다. 앞서 언급했듯이 벽의 초기 화재 성장 추세는 중요하며 초기 성장을 지연시키는 기술이 중요합니다. 초기 단계에서의 지연된 화재 성장의 영향은 25 kW 조건을 통해 조사된다. 또한 50kW 조건의 실험을 통해 화재 진압시 팽창 시스템의 화학적 메커니즘 변화를 조사 하였다. 연소 환경에 따른 팽창 계의 변화는 두 가지 다른 환경 조건에서 부산물의 변화를 통해 관찰되었다.

- 열분해 및 중력의 평가는 30 분 동안 수행되었다. 일반적으로 목재는 오래 지속되는 연소를 특징으로하므로 장기간의 관찰이 필요하다. 그러나이 시험에서 주요 목적은 표면 연소 및 팽창 시스템의 특성을 관찰하는 것이 었습니다.

- 팽창 시스템을 구성하는 촉매와 발포제의 반응에서 다양한 저 분자량 부산물이 형성되고 발포 및 탄화 층이이 공정에서 형성됩니다. 그림 2는 촉매로 APP의 열 분해 메커니즘을 보여줍니다. 그림 2 (a)에서 APP는 결합하는 동안 수증기 (H2O)와 암모니아 (NH3)를 방출하고 2 (b)에서는 발포제 (펜타 에리트 리톨)와 반응하여 더 많은 H2O와 NH3를 방출한다. 이 분해 메커니즘은 팽창 시스템의 핵심 요소이며, FT-IR 추적은이 과정에서 생성 된 물질의 양을 나타냅니다.

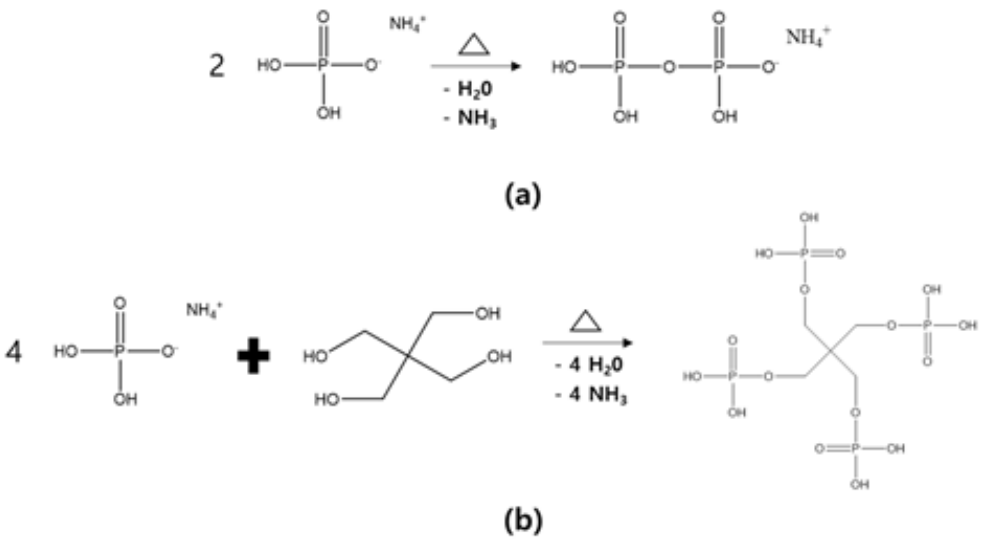


그림 3-2. Thermal degradation mechanism of catalyst (APP). (a) self-condensation; (b) with foaming agent (PER).

- FT-IR 시험 결과의 첫 번째 세트는 초기 단계에서 일반 화재 노출 표면에 대해 25 kW에서 수행되었습니다. 그림 3-3는 증기로 방출되는 수분에 대한 데이터를 보여줍니다. 그림 3-3 (a)는 총 테스트 시간 동안 방출 된 물의 양을 보여 주며 순수한 EVA를 사용할 때 가장 많은 수

분이 생성되었음을 확인합니다. 열분해의 결과로 H2O가 생성 될 수 있지만이 수분은 열분해 중에 방출되는 목재 자체의 수분에서도 발생할 수 있습니다.

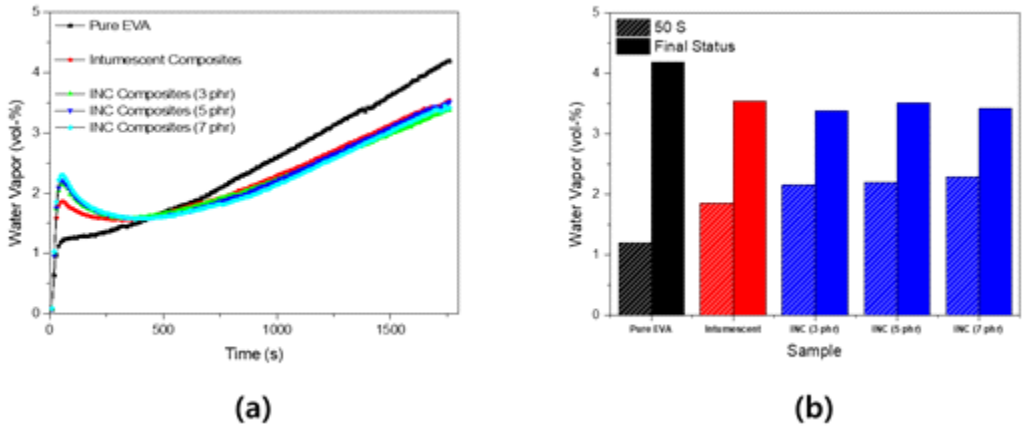


그림 3-3. H2O generation at 25 kW. (a) total time; (c) 50s / final yield comparison

- 열화의 초기 단계에서는 팽창 시스템을 사용할 때 H2O 배출량이 순수한 EVA의 배출량보다 높고 나노 점토를 사용할 때 H2O가 더 많이 생성됩니다. 그림 3-3 (b)는 초기 단계와 최종 단계에서 생성 된 H2O의 양의 차이를 보여준다. 생성 된 H2O의 양은 청정 EVA에서 팽창 시스템, INC 시스템으로 갈수록 감소합니다. 팽창 시스템은 초기 단계의 깔끔한 EVA와 비교하여 높은 H2O 배출을 보여 주며 이는 위에서 언급 한 촉매 및 발포제의 열화 메커니즘 (그림 2)의 영향을받습니다. 이에 비해 INC 시스템에서 수분 함량이 지속적으로 증가하는 이유는 두 가지 요소가 있습니다. 이 시스템에서 사용되는 나노 클레이의 표면은 수산기로 덮여 있으며, 표면 치환 물질이 열분해 과정을 떠나는 경우가 우선 순위를 갖는다. H2O가 고온에 노출되면 INC 시스템에 따른 열분해 지연 효과로 최대 발열량이 감소하고 CLT의 수분이 자연적으로 방출되므로 직접 분해가 진행됩니다. 열분해가 계속되면 팽창 시스템의 수분 함량이 감소하고 Pure EVA 시스템의 수분 함량이 증가합니다. 이것은 표면 열분해가 진행된 후에 깊은 연소가 진행되기 때문에 깊은 목재의 열분해로 인한 물의 발생으로 판단 할 수 있습니다. 2 단계에 걸친 열분해 특성은 Park et al.에 의해 논의되었으며, 원뿔 열량계의 이중 피크가이 현상을 설명한다..

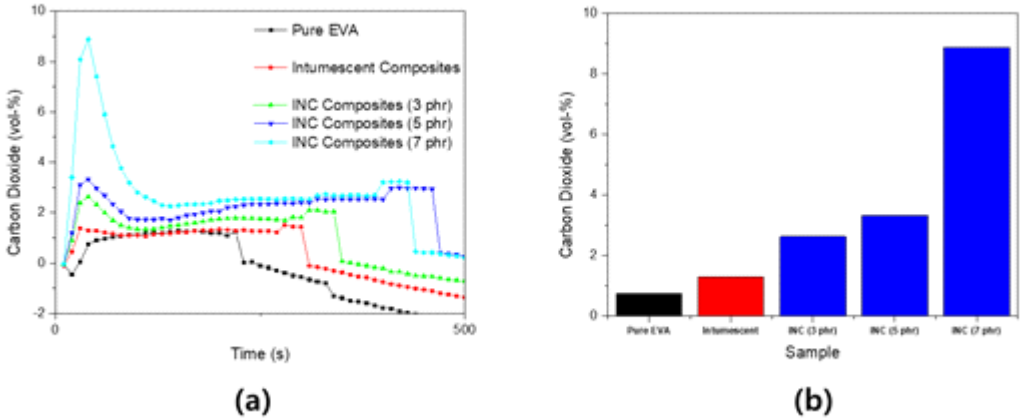


그림 3-4. CO2 emission at 25 kW. (a) Initial reaction; (b) maximum emission

- 그림 3-4는 25kW 조건에서 생성 된 이산화탄소 (CO2)의 양을 나타내며 이산화탄소는 완전 연소 지수로 사용됩니다. 전체 연소를 증가시키기 위해, 주요 가연성 물질의 연소는 산소로 진행되어야한다. 팽창 시스템과 INC 복합 재료를 사용하면 최대 발열량이 낮아집니다. 목재를 구성하는 셀룰로오스는 열분해 과정에서 다양한 부산물을 만든다. 온도가 낮을수록 CO2와 CO의 생산량이 많아지고 온도가 높을수록 수소와 탄화수소의 생성량이 많아집니다. CO2 배출량 증가는 팽창 시스템에 의해 온도가 낮아진다는 것을 의미합니다..

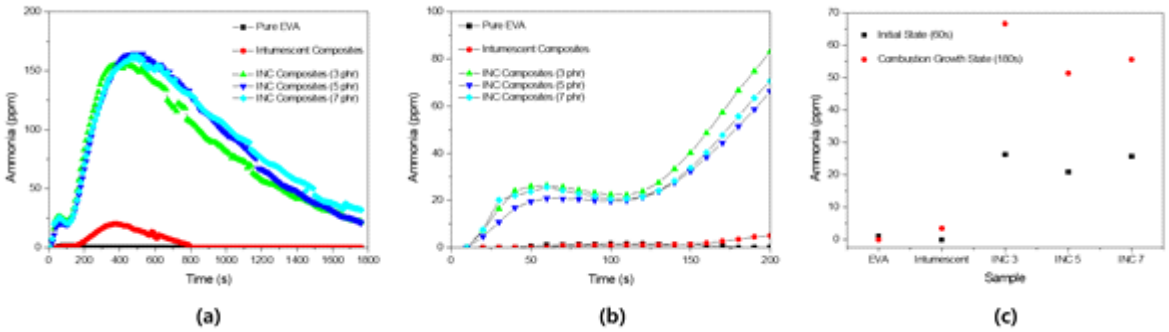


그림 3-5. NH3 generated at 25 kW. (a) Total time; (b) initial reaction (c) 50s / maximum emission comparison

- 그림 3-5은 열분해 공정의 NH3 추적 결과를 보여줍니다. 우리는 이전에 팽창 시스템에서 분해가 진행될 때 NH3가 생성된다고 설명했다. 청정한 EVA가 사용되는 경우, 전체 열분해 공정에서 NH3가 생성되지 않는다. 그 결과, 목재의 열분해 공정에서 NH 3이 발생하지 않음을 확인할 수 있었다. 목재는 다양한 재료를 포함하고 있으며,이 시스템에 사용되는 목재 샘플은 팽창

시스템에서 NH3를 추적하는 데 적합하다고 평가할 수 있습니다. 반면에, 팽창 시스템이 사용되면 열 분해가 진행됨에 따라 NH3가 생성됩니다. 그림 3-5 (a)는 팽창 시스템이 200-800 초의 열분해에서 NH3를 발생시키고이 기간 동안 주 메커니즘이 진행 중임을 보여줍니다. INC 복합 재료의 경우 NH3의 양이 증가 할뿐만 아니라 열분해가 끝날 때까지 생성이 계속됩니다. 이러한 NH3 경향은 두 가지 요인에 의해 영향을받습니다. 첫째, NH3의 공급원 인 APP의 경우 OH 기와의 결합이 NH3의 생성에 중요하다. 따라서 점토를 사용하면 OH 결합이 촉진됩니다. 또 다른 요인은 열분해 공정에서 NH3의 산화이다. NH3는 고온에서 산소에 결합하여 아산화 질소 (N2O)를 형성한다 (그림 3-6). NH3는 NOx / NxO를 형성하기위한 전구체로서 작용한다. NH3 발생 과정에서는 주변부에 존재하는 물질의 조성 및 온도에 따라 다양한 형태로 변화한다. 그 중 N2O는 NH3의 전형적인 열 반응 생성물입니다. INC 시스템에서는 내부 온도가 낮으므로 NH3 전환율이 감소하는 경향이있어 생성 된 NH3 량이 증가하게된다. 점토 함량이 증가하면 NH3가 더 빨리 생성됩니다. 매트릭스 구조에서, 점토는 넓은 표면적을 갖는 넓은 판상 입자이며, 따라서 APP의 열분해 반응을 촉진시킨다. 또한, 이전의 CO2 발생과 마찬가지로 점토를 사용하여 시스템의 온도를 낮추고 NH3가 변화없이 가스로 빠져 나갈 수 있습니다.

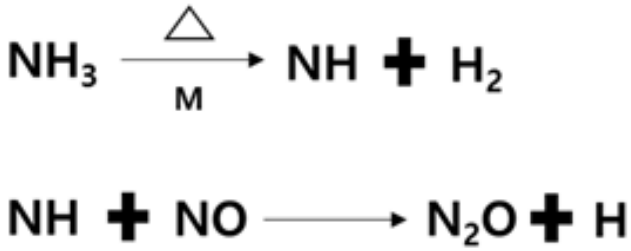


그림3-6. Reaction mechanism of N2O production b

ased on NH3

- 25 kW 초기 점화 상태가 아닌 완전한 연소 조건의 경향을 조사하기 위해 연소가 또한 조사되었고 연소 물질은 50 kW 조건 하에서 분석하였다. 그림 3-7은 25 / 50kW의 조건에서 외부 열유속 노출 후 시편의 이미지를 보여준다. 노출 조건이 더욱 심각 해지면 표면의 노출 조건이 갑자기 바뀝니다. 25 kW에서 순수한 EVA를 사용하는 경우, 팽창 시스템을 적용하고 표면을 완전히 덮었을 때 표면층에 형성되는 구조를 확인할 수 있습니다. 탄화 영역의 형성으로 인해 열분해 층이 내부로 더 이상 자라지 않습니다. 팽창 시스템은 거품 특성을 갖기 때문에, 표면은 열분해로 인해 열립니다. 그러나, 점토와 같은 스태킹 제로 작용할 수있는 물질이 함께 사

용되면, 탄화 층이 표면 상에 형성 될 수있다. 이러한 특성에 따라, INC 복합 재료의 표면은 완전히 열리지 않지만 층으로부터 보호됩니다. 한편, 50 kW의 순수한 EVA의 경우, 열분해에 의해 CLT가 크랙킹되는 현상이 확인 될 수있다. 팽창 시스템이 적용됨에 따라 열분해 층의 성장은 감소하지만 전체 표면의 열분해가 확인 될 수 있습니다. 팽창 시스템이 난연 효과를 나타 내기 위해서는 성형 숯이 표면에 남아 있어야합니다. 표면층의 형성은 50 kW의 조건 하에서 진행되었지만, 구조는 25 kW의 조건보다 작다는 것이 확인되었다. 표면의 챠르 형성 구조는 표면의 열유속의 변화에 따라 변한다는 것을 알 수있다. 발포 구조가 강한 에너지로 인해 형성되지 않고 모두 개방되어있을 때 팽창은 그 효과를 발휘하기 어렵다. 팽창 조건의 변화에 따라 팽창 시스템의 메커니즘 거동이 변화한다고 결론 지을 수있다.

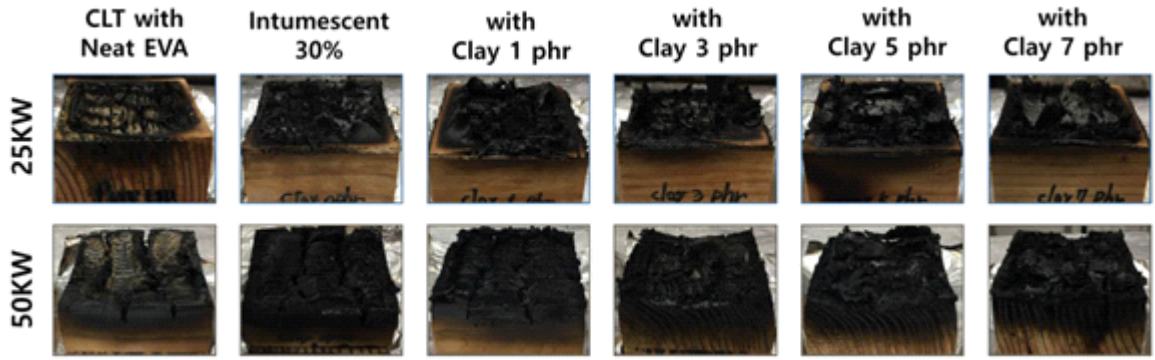


그림3-7. Images of post- pyrolysis surfaces

- 그림 3-8에서 볼 수 있듯이 H2O 및 NH3 배출량은 팽창 시스템의 경우 만 제외하고 50kW에서 유사합니다. 열분해가 끝나면 EVA의 경우와 비교하여 더 많은 H2O가 생성됩니다. 탈수 반응은 CLT의 깊은 부분이 열분해에 노출되고 팽창제와 점토가 열분해에 노출되어 H2O의 양이 증가함에 따라 진행되었다. 이 결과는 선행 25kW 조건 하에서 시간 경과에 따른 순수 EVA 샘플의 수분량 증가와 관련이있다. 강한 열 에너지에 의해 심한 열 반응이 촉진되고, 심한 연소 물질이 대량으로 생성되어 팽창 시스템에서 발생하는 수분에 대한 영향이 강하지 않다. 이 열분해 촉진 현상은 팽창 시스템의 특징 인 NH3 생성에도 영향을 미친다.

- 50 kW의 조건에서 NH3의 방출량을 25 kW의 조건과 비교하면 매우 적은 양의 NH3 만 생성된

다. 25kW에서 최대 NH3 배출량은 350ppm을 초과하는 반면 전체 시스템은 50kW에서 <10ppm을 나타냅니다. APP 열분해는 NH3를 생성 할 수 있지만 순간 산화를 예측할 수도 있습니다. 이전에는 NH3의 산화 중에 N2O가 생성되는 것으로보고되었습니다. 따라서 N2O 추적을 이용하여 NH3 배출량의 감소를 분석 할 수 있습니다.

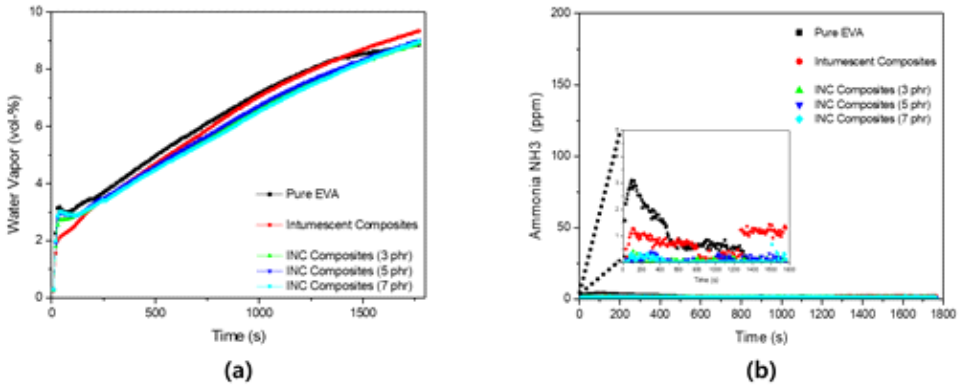


그림3-8. Gas emission at 50 kW. (a) Water vapor (b) NH3

- 그림 10은 25kW와 50kW에서 N2O 발생 추적 결과를 보여줍니다. 25 kW에서 순수한 EVA는 N2O를 형성하지 않습니다. EVA 만 사용하면 NH3가 생성되지 않고 연속 반응에서 N2O를 생성 할 수 없다. 따라서 본 연구에서 생성 된 N2O는 팽창 시스템에서 생성 된 NH3의 열 반응이라고 할 수있다. 반면에, NH3 생성에 유리한 INC 복합체는 N2O 생성을 가속화시킨다. 50 kW에서 EVA 만 사용하는 경우 25 kW의 경우와 같이 N2O가 생성되지 않습니다. 반면에, 팽창 시스템을 사용하면 N2O의 존재가 확인되고 25kW의 경우에 비해 N2O의 양이 증가합니다. 이전의 NH3 평가에서, NH3 산화의 발생으로 인해 열분해 조건이 더 심해 짐에 따라 NH3의 양은 급격히 감소했다.

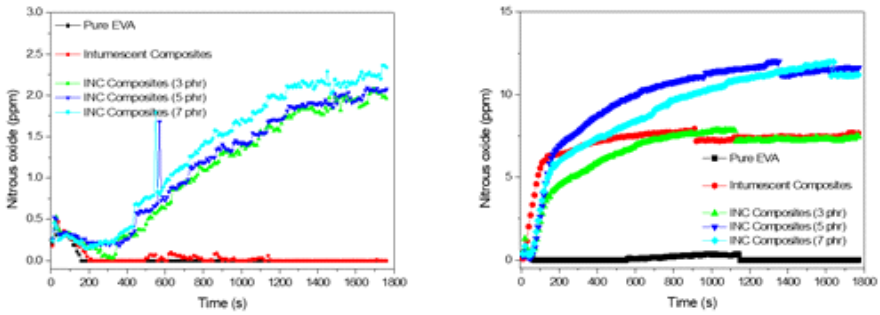


그림3-9. Comparison of the amount of N2O generated by pyrolysis conditio ns. (a) 25 kW; (b) 50 kW

- N2O와 NH3의 추적 결과를 토대로, 팽창 계의 성능은 열유속 조건에 따라 달라질 수 있습니다. NH3의 형성은 숯을 형성하는 중요한 단계입니다. 이 단계에서 열 반응에 의해 NH3가 고갈되고 다양한 반응성 가스가 형성되고 챠르의 형성이 방해되거나 형태가 파괴되는 것을 확인한다.

- 그림 11은 SO2 배출량의 비교를 보여준다. SO2는 대기 중의 수분과 반응하여 강한 독성 물질을 형성하는 전형적인 불연성 화합물입니다. SO2는 목재 또는 점토에 함유 된 유기 황 화합물의 산화 반응에 의해 생성된다. 이 실험에서, 열분해 조건이 약하거나 점토가 사용되면 SO2 발생량이 증가한다. SO2는 고열 원에서 SO3로 산화된다. 50 kW의 조건에서이 산화 반응에 의해 SO2의 생성이 감소한 것으로 판단 할 수 있다.

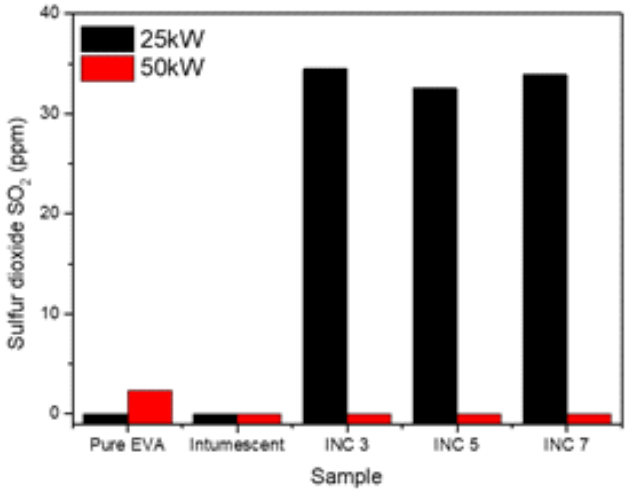


그림3-10. Comparison of SO2 emission at 25kW / 50kW

- 열분해 공정 중에 생성되는 탄화수소 유해 물질에는 포름 알데히드, 아크롤레인 및 페놀이 포함됩니다. 탄소, 산소 및 수소의 조합에 의해 생성 된 유해 물질은 팽창 시스템을 사용하는 과정에서 감소하는 경향이있다. 목재에 존재하는 다양한 탄화수소 결합은 열분해시 모양이 다양합니다. 팽창 시스템이 열분해에 참여함에 따라 질소 화합물이 증가합니다 (그림 12). 따라서, 탄화수소는 상대적으로 감소된다. 또한, 팽창 시스템에 의해 열분해가 지연되므로 셀룰로오스와 같은 분해 생성물이 감소되고 탄화수소 생성이 감소된다. 한편, 생성되는 페놀의 양은 시스템에 따라 크게 변하지 않는다. 페놀은 목재에 존재하는 리그닌의 주요 열분해 산물입니다. 페놀 생성은 목재에 의해 직접적으로 영향을 받기 때문에 편차가 작습니다. 열분해 가혹한 환경에서는 아크롤레인과 페놀의 생성량이 급격히 감소합니다. 구조적으로 안정화 되나, 아크롤레인, 페놀과 같은 안정한 구조의 형성은 고온 환경에서 H2 및 CO에 대한 분해율이 증가함에 따라 감소된다.

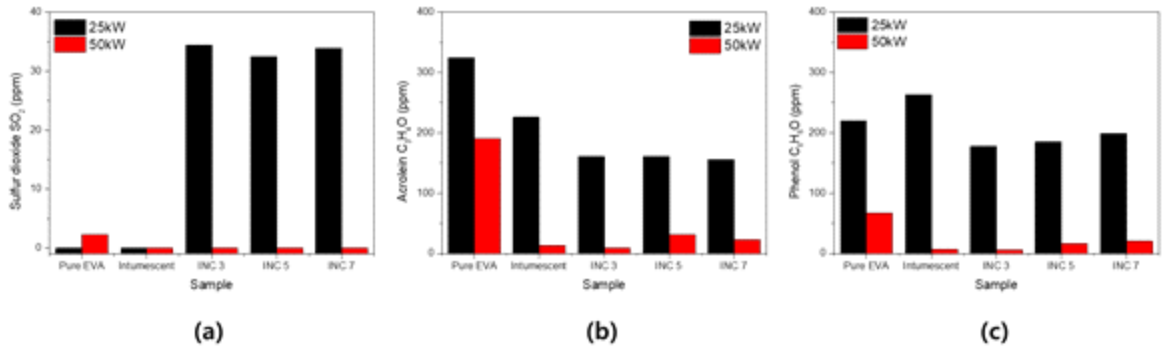


그림 3-11. Comparison of gas emission with C/H/O at 25kW / 50kW (a) formaldehyde (b) acrolein (c) phenol

- 수소 시안화물은 무색의 매우 독성이 강한 화합물이며 휘발성이 있습니다. 시안화 수소는 열분해 표적 물질의 조성에 따라 변화하는 질소 화합물이다. 순수한 EVA 만 사용하면 HCN이 발생하지 않으며 점토의 함량이 증가함에 따라 생성 된 HCN의 양이 증가합니다 (그림 13). 25 kW의 경우, 발생량은 시간이 지남에 따라 전체적으로 증가하는 경향이있다. 표면 열분해 후 중간에 위치한 팽창 층이 열화되기 시작하여 인산 암모늄에 의한 질소 화합물이 증가합니다. HCN이 표면 비니어 (surface veneer)에 의해 생성되는 경우 HCN의 발생은 순수한 EVA 표본에서도 측정되어야합니다. 그러나, 순수한 EVA가 사용되는 경우, 초기 공급량이 생성 된 후에 전체적으로 발생하지 않는 경향이있다. 점토를 사용하는 팽창 시스템에서 HCN의 양은 점토 함량이 증가함에 따라 증가합니다. 점토가 인산 암모늄의 열분해 과정에 관여한다는 결론을 얻을 수있다. 이것은 Clay 표면의 수산기와의 반응에 의해 인산 암모늄의 축합 반응이 촉진되어보다 적극적으로 암모니아 가스가 생성되기 때문이다. 30 분의 열분해에서 50kW에서 생성 된 HCN의 양은 25kW보다 현저히 낮지 만 전체적인 경향은 상당히 다릅니다. 그림 13 (c)에서 볼 수 있듯이 초기 단계에서는 50kW의 피크가 관측되어 점차적으로 감소한다. 50 kW 환경에서 열분해 속도는 상대적으로 빠르며 심층까지 진행됩니다. 열분해가 시작될 때, 모든 팽창 층은 반응에 참여하는 것으로 평가되었다. 따라서, 열분해가 심층 부분으로 전달됨에 따라 HCN 발생량이 감소하는 것으로 추정된다. 이러한 평가를 통해 외부 환경에 따른 난연제 층에 의한 열분해 지연 효과 및 열분해율을 예측할 수있다..

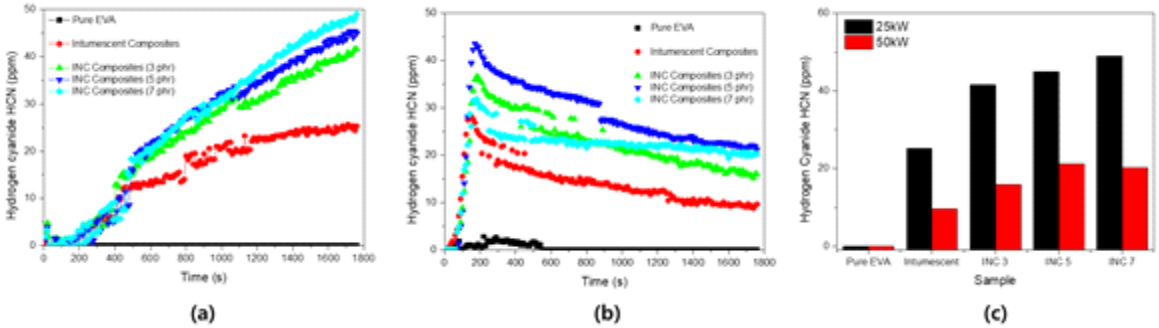


그림 3-12. Comparison of the amount of HCN generated by pyrolysis conditions. (a) 25 kW; (b) 50 kW (c) Comparison in the final state

- INC 복합 소재는 SDT / FT-IR 데이터를 기반으로 CLT에 성공적으로 적용되었습니다. INC 복합 재료는 25kW에서 강한 난연 효과를 나타 냈습니다. 촉매와 발포제의 화학적 메커니즘의 산물은 팽창 시스템의 주요 메커니즘에 영향을 미쳤다. 찰흙의 이용은 OH 그룹의 상승 작용이 증가한 ㄴ다는 것을 나타내었다. 이 과정에서 생성 된 NH3와 N2O를 추적하면 열분해 환경이 심각해질 때 1 차 열분해 부산물로 2 차 산화물이 형성되었음을 확인했다. 또한, 열분해 부산물을 확인함으로써, 열분해 / 연소 환경이 난연 처리 기술에 의해 변경 될 수 있음이 확인되었다. 특히, INC 복합 재료의 사용은 온화한 환경에서 열분해가 지연 될 수 있음을 보여주었습니다. CLT의 표면 열분해 특성을 SDT / FT-IR로 평가하여 열분해에 의한 산화물의 변화를 확인 하였다. SDT / FT-IR은 팽창 시스템이 접착 재료의 형태로 목재 표면에 적용될 때 열분해 메커니즘을 확인할 수있었습니다. 이러한 기술은 열분해 환경에서 생성 된 독성 물질을 분석할 수 있으며보다 안전하고 효과적인 난연성 물질을 개발하기위한 기초가 될 것입니다.

(4) Furan 기반 신규 난연소재의 개발과 복합재료화 연구

- 지난 세기 동안, 화석 연료는 고분자 생산의 핵심 원천이었고, 화석 연료로부터 95 % 이상의 고분자 제품이 생산되었다. 그러나 화석 연료의 고갈과 환경 요인의 한계로 인해 바이오매스가 화석 연료를 대체 할 수 있는 환경친화적 자원으로 대두되고 있다. 최근에는 lignocellulose를 활용하여 다양한 고부가가치 platform chemical 합성이 시도되는 데 isosorbide, furan, levulinic acid 등이 대표적이다. 특히, 5-(hydroxymethyl)-furfural (HMF)는 산성 촉매에 의한 셀룰로오스의 가수 분해로부터 형성된다. 셀룰로오스 가수 분해 공정은 (i) 다당류의 가수 분해, (ii) 산성 탈수 생성물로서의 HMF의 형성을 포함한다. HMF는 알데히드와 1차 알콜이라는 두 가지 다른 반응기를 가지고 있어 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA)나 2,5-bis(hydorxymethyl) furan (BHF)로 쉽게 전환될 수 있다.

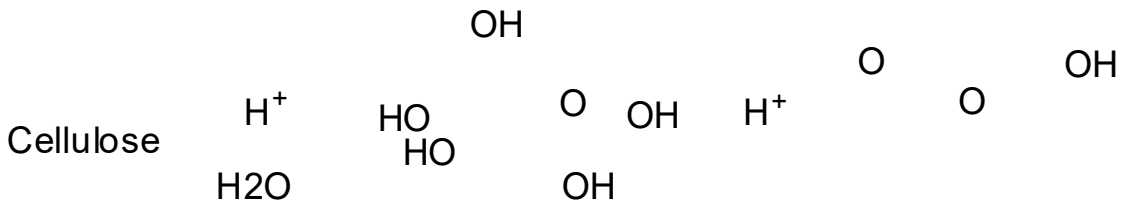


그림 4-1. Cellulose로부터 제조되는 5-(hydroxymethyl)-furfural.

- 한편, Furan계 화합물은 furan 기반 에폭시 및 아민 경화제와 같은 furan계 에폭시 열경화성 중합체를 제조하기위한 출발 물질로도 사용되는데, 에폭시 말단기를 갖는 furan 화합물을 이용하여 폴리카보네이트 접착에 사용하였고, furan 기반 diepoxy를 아민 경화제를 사용하여 경화된 수지는 bisphenol-A 기반 DGEBA계 에폭시의 유리전이온도 및 탄성률에 비해 약간 증가된 값을 보였다. 이러한 에폭시 수지가 일반 건축분야에서 전기전자와 같이 다양한 분야에 사용되기 위해서는 우수한 기계적, 전기적 특성, 내화학성, 내열성뿐만 아니라 난연성도 갖추어야 한다.

- DGEBA계 에폭시 수지의 일반적인 난연성 향상방법으로는 biphenol-A와 phosphoryl의 축중합으로 hyperbranced polyphosphate ester (HPE)를 합성하고 이를 일정한 비율로 블렌딩하여 제한산소지수 (Limited oxygen index, LOI)가 증가시키는 방법이 있다. 그러나 지금까

지 바이오기반 소재를 이용한 에폭시 난연에 대한 연구는 매우 드물다. 대표적인 것이 itaconic acid로부터 인 함유 바이오 기반 에폭시 수지를 제조한 것이며, 이 폴리머는 높은 바이오매스도와 우수한 난연효과 및 기계적 성질을 보였다. 또한 과일껍질에서 추출되는 phloroglucinaol을 이용하여 인을 함유한 난연제 제조, 재생 cardanol기반 인산염 제조가 보고 되었으며, 최근에는 vanilin을 출발물질로 이용하여 새로운 난연 에폭시 수지 합성이 보고된 바 있다.

- 본 논문에서는 바이오기반 소재를 이용한 난연 에폭시 개발을 위해 HMF로부터 난연성을 갖는 아민 경화제(Furan-based flame retardant, FBF)를 합성하였다. FBF 구조는 ^{1}H-, ^{13}C-, ^{31}P-NMR로 확인하였고, DGEBA를 에폭시 수지로 사용하여 DGEBA와 FBF 사이의 경화반응을 DSC를 사용하여 관찰하였다. DGEBA-FBF 시스템은 인장 강도 및 인장 탄성율 및 제한 산소 지수 (LOI)를 측정하여 상용 에폭시 수지인 DGEBA-IPDA (isophorondiamine)과 비교하였다.

- 250 mL 둥근 바닥 플라스크를 이용하여 8.25 g HMF를 75 mL EtOH에 용해 시켰다. 6.0 g의 4,4-diaminodiphenylmethane을 45 mL EtOH에 용해시킨 다음, 실온에서 HMF 용액에 천천히 첨가 하였다. 첨가 후, 반응 온도를 40 ℃로 증가시켰으며, 4 시간 후 diethyl phosphite 13.53 g과 $ZnCl_2$ 0.25 g을 반응에 직접 투입하여 온도를 80 ℃로 올리고 14 시간 동안 반응시켰다. 반응이 종결 된 후, 회전 증발에 의해 EtOH를 제거하고 에틸 아세테이트 및 염화나트륨 용액 (3 회)으로 생성물을 추출하고, 최종 생성물을 플래시 칼럼 크로마토 그래피 (에틸 아세테이트 : 메탄올 10 : 1)로 정제하여 얻었으며, 수율 83 %였다.

- 합성된 화합물은 ^{1}H NMR ($CDCl_3$ 300 MHZ): 6.98-6.80 (d, 4H), 6.60-6.40 (d, 4H), 6.34-6.24 (t, 2H), 6.21-6.11 (t, 2H), 4.90-4.81 (d, 1H), 4.80-4.71 (d, 1H), 4.58-4.40 (m, 4H), 4.23-3.93 (m, 8H), 3.93-3.74 (m, 2H), 3.74-3.60 (s, 2H), 1.30-1.22 (t, 6H), 1.32-1.14 (t, 6H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$ 300 MHz): 154.9 (2C), 148.7 (2C), 144.2 (2C), 132.1 (4C), 129.5 (4C), 114.0 (4C), 10

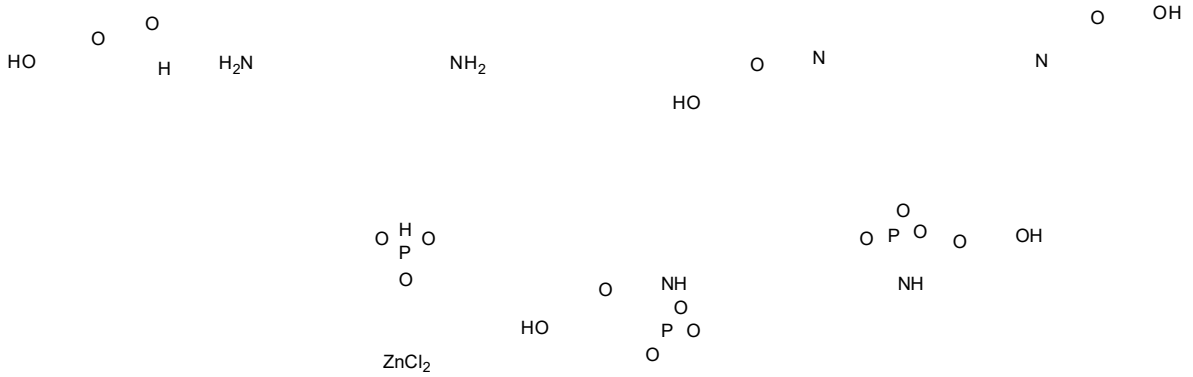


그림 4-2. 인 함유 퓨란 기반 난연 에폭시 경화제 (FBF) 합성 경로

9.5 (2C), 108.4 (2C), 63.5 (4C), 56.9 (2C), 51.5 (1C), 49.4 (1C), 40.1 (1C), 16.3 (4C). ^{31}P NMR ($CDCl_3$ 300 MHz): 20.4 (2P) 로 평가 완료하였다.

- DGEBA를 사용하였고, DGEBA:FBF의 중량비는 1:1.2이고, 2-methylimidazole을 촉진제로서 사용하였다. DGEBA:IPDA의 중량비는 1:0.25, DGEBA:DDM은 1 : 0.29로 하였다. FBF와 2-methylimidazole을 80 ℃에서 혼합 한 후, DGEBA를 첨가하고 2000 rpm에서 10 분간 혼합기로 혼합하였다. 그 후, 혼합물을 미리 가열된 몰드에 넣고 80 ℃에서 1 시간, 100 ℃, 120 ℃, 140 ℃, 160 ℃에서 각각 2 시간 경화시키고 180 ℃에서 후경화시켰다. 기준 시료인 DGEBA-IPDA, DGEBA-DDM도 동일한 조건에서 경화되었다.

- ^{1}H, ^{13}C 및 ^{31}P NMR 스펙트럼은 300 MHz 핵자기공명분광기 (Nuclear magnetic resonance spectroscopy, Avance, Bruker, Switzerland)를 사용하여 $CDCl_3$를 용매로 측정되었다. 시차 에폭시 혼합물의 경화거동은 주사열량계 (Dynamic scanning calorimetry, DSC, PekinElmer DSC 8000, USA)을 이용하여 질소 대기하에서 수행하였다. 3-5 mg의 에폭시 혼합물을 사용하여 2.5, 5.0, 7.5, 10.0 및 20.0 ℃/min의 다양한 승온속도로 25-250 ℃ 범위의 열 스캔을 수행했다. 경화물의 동적 점탄성 분석은 DMA (Dynamic mechanical analysis, Triton Technology, USA)를 사용하여 인장모드로 측정하였으며, 30 mm × 3 mm × 0.78 mm 크기의 DMA 샘플을 온도 범위 0-250 ℃, 승온속도 10 ℃/min로 측정하였다.

- 경화물의 인장물성은 63.50 mm × 3.18 mm × 3.40 mm (ASTM D638 type V)의 치수를 갖

는 샘플을 제조하여, UTM (Universal mechanical testing machine, Zwick Roell-Z005, Germany)을 사용하여 0.5 mm/min의 속도로 측정하였다. 각 샘플의 인장특성은 5 회 측정하였다. 열적 안정성 측정을 위해 TGA (Thermo gravimetric analysis)를 사용하였는데 약 3-5 mg의 샘플을 질소 하에서 10 ℃/min의 가열 속도로 30-800 ℃까지 측정하였다. 난연성 지표인 한계 산소지수 (LOI)는 샘플 치수 80 mm × 6.5 mm × 3 mm를 사용하여 측정되었다.

- FBF는 에폭시와 경화할 수 있는 2차 아민과 1차 알코올을 가지고 있다. 그림 3을 보면, 첫 번째 피크는 2 차 아민과 에폭시 사이의 반응이어야 하고 두 번째 피크는 1 차 알코올과 에폭시 사이의 반응이어야 한다. 촉진제가 첨가되면, 이미다졸은 에폭시 작용기와 반응하여 메카니즘의 제 1 단계에서 adduct를 형성하며, 이 adduct는 에폭시와 아민 및 1 차 알코올과 반응하여 최종 경화물을 제조하게 된다. 경화촉진제 함량이 증가할수록 발열 피크는 낮은 온도로 이동하였다.

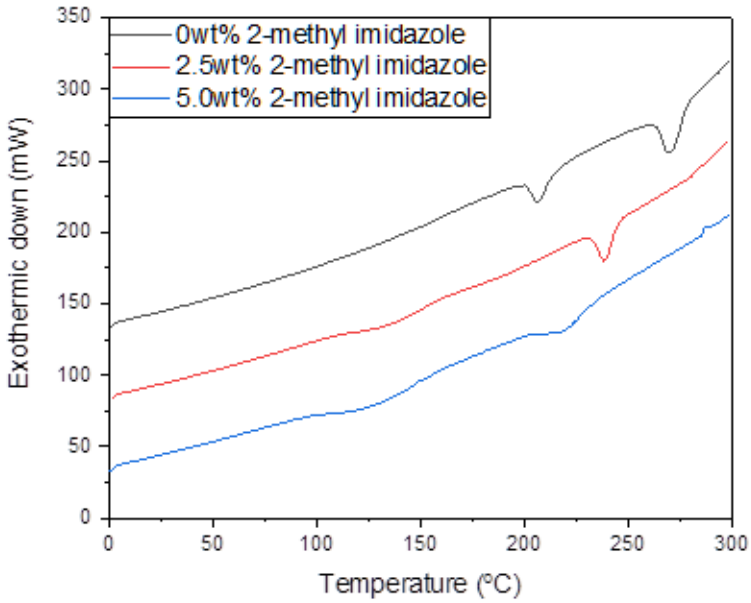


그림 4-3. 경화촉진제 함량에 따른 DGEBA-FBF 경화 거동의 변화

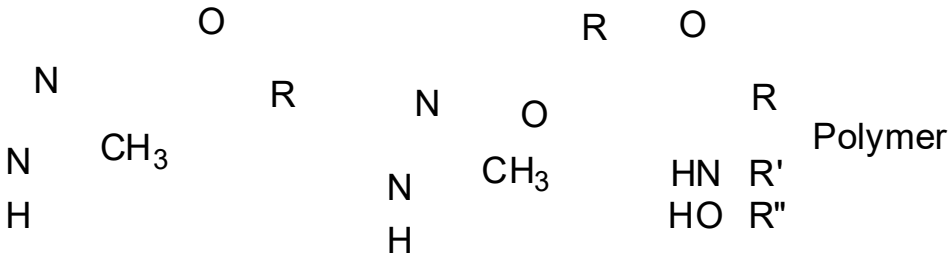


그림 4-4. 이미다졸에 의한 에폭시 경화 반응

- 본 실험의 경우 첫 번째 발열 피크를 기준으로 경화반응을 위한 활성화에너지를 계산하였다. 이를 위해 아래와 같은 Kissinger, Ozawa 방정식을 사용하였다.

$$-\ln (q/T_p) = E - RT - \ln (AR/E_a) \text{ (Kissinger 방정식)}$$

$$\ln q = -1.052E_a/RT_p + \ln (AE_a/R) - 1nF(x) - 5.331 \text{ (Ozawa 방정식)}$$

여기서, q는 가열 속도, T_p는 제 1 발열 피크 온도, E_a는 활성화 에너지, R은 기체 상수, A는 pre-exponential factor, F(x)는 변환 의존 항이다.

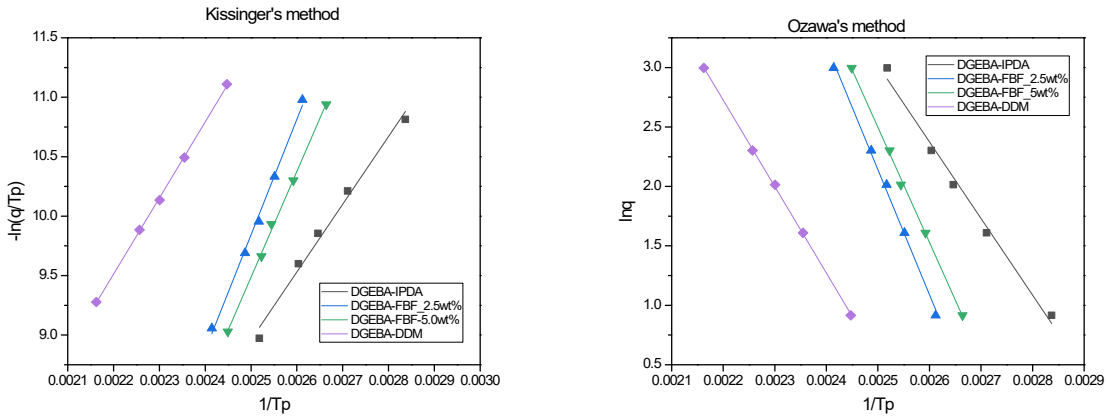


그림 4-5. Kissinger와 Ozawa 방법에 의한 활성화 에너지 계산

표 4-1. DGEBA-IPDA, DGEBA-DDM, DGEBA-FBF의 활성화에너지 및 frequency factor

	Linear equation		Activation energy (kJ/mol)	
Sample	Ozawa	Kissinger	Ozawa	Kissinger
DGEBA-IPDA	y=-6444.5x+19.13 R^2 =0.9908	y=5697.8x-5.2839 R^2 =0.9888	50.9	47.4
DGEBA-DDM	y=-7269.8x+18.719 R^2 = 0.9997	y=6401.1x-4.5699 R^2 = 0.9995	57.5	53.2
DGEBA-FBF (2.5% 2-methylimidazole)	y=-10513x+28.423 R2=0.9967	y=9716.4x-14.448 R2=0.996	83.08	80.79
DGEBA-FBF (5% 2-methylimidazole)	y=-9677.9+26.692 R2=0.9986	y=8895.6x-12.753 R2=0.9983	76.48	73.96

- DGEBA-FBF 경화 시스템은 DGEBA-IPDA 및 DGEBA-DDM과 비교하여 더 높은 활성화 에너지를 가지며 이는 시스템에 1차 아민이 없기 때문이며, 경화촉진제가 추가되면 활성화 에너지는 감소하였다.

- 그림 4-ㅊ'6은 DGEBA-FBF 시스템의 storage modulus 및 tan δ 를 보여주고 있으며, 가교밀도 (ν_e)는 아래 식을 이용하여 계산하였다.

$$\nu_e = E' /3RT$$

- 여기서 E'는 rubbery plateau (T_g + 45 ℃)에서의 strorage modulus, R은 이상 기체상수, T는 T_g + 45 ℃이며, T_g는 tan δ 의 최고 온도를 취하였다.

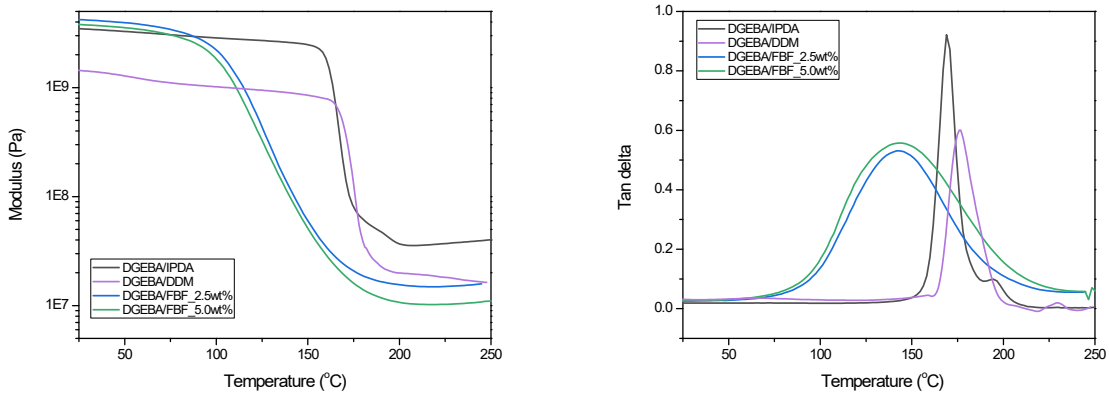


그림 4-6. DGEBA-IPDA, DGEBA-DDM, DGEBA-FBF 시스템의 storage modulus와 loss tan δ

표 4-2. DGEBA-IPDA, DGEBA-DDM, DGEBA-FBF의 유리전이온도와 경화밀도

Sample	E' (MPa)	Tg (℃)	ν_e (mol.cm^{-3})
DGEBA-IPDA	34.6	168.9	0.29487
DGEBA-DDM	18.2	174.1	0.16324
DGEBA-FBF_2.5wt%	17.0	142.2	0.15517
DGEBA-FBF_5wt%	11.9	144.2	0.10914

- DGEBA-FBF_2.5 wt%, _5.0 wt% 샘플은 DGEBA-IPDA에 비해 매우 낮은 T_g를 보이는데 이는 FBF가 2차 아민의 수소 2 개뿐이므로 IPDA의 4 수소와 비교하여 가교점이 부족하기 때문이다. 이는 또한 가교 결합제로서 BGEBA-IPDA와 비교하여 DGEBA-FBF 시스템의 낮은 가교 밀도의 이유이기도하다. 저장 탄성률은 300 ℃까지 안정한 상태를 유지하는데, 더 이상 가교 반응이 일어나지 않음을 의미한다.

- 그림 4-7을 보면, DGEBA-IPDA의 경우 단일 분해 반응을 보이는 반면 FBF를 사용한 경우에는 분해반응이 3 단계로 이루어짐을 알 수 있다. 300 ℃에서 400 ℃까지 진행되는 초기 단계에서는 O=P-O의 분해가 진행되고, 이는 에폭시 중합체의 표면을 덮는 인산 및 피로 인산염 구조를 생성한다. 온도가 지속적으로 증가하면 두 번째 단계로 backbone 폴리머의 분해가 시작된다. 그러나 에폭시의 표면에 인산과 피로 인산염이 존재하기 때문에 에폭시 수지상의 OH 기의 탈수 반응을 촉진시켜 C=C 이중 결합을 형성한다. 온도가 지속적으로 증가하면, C=C 이중 결합 화합물이 분해되고 탄소성 잔류물 (char)이 형성되는데, 인산염 음이온 (pyro 및 polyphosphate)의 존재 하에서 탄소성 잔유물은 격리되어 화재에 대해 보호되고 연소를 촉발시키는 새로운 라디칼의 형성을 방해하게 된다. 이것은 DGEBA-FBF를 함유하는 인이 높은 char를 갖는 이유이기도 하다. Char residue는 인 함유에 의존하지만 중합체 구조 역시 최종 char residue에 영향을 미친다. 그림 4-7을 보면, 2.5 wt% 샘플의 더 높은 가교 밀도로 인해, 2.5 wt% 샘플의 char residue는 5.0 wt% 샘플보다 약간 더 높음을 알 수 있다.

그림 4-7. DGEBA-IPDA와 DGEBA-FBF의 TGA thermograms

- 표 4-3은 경화된 샘플의 기계적 특성을 보여준다. 2.5 wt% 샘플의 가교밀도는 5.0 wt% 샘플보다 높으므로 2.5 wt% (81.96 MPa) 샘플의 인장 강도는 5.0 wt% 샘플 (68.85 MPa)보다 높았다. 경화촉진제 농도가 낮을수록 더 밀도가 높은 네트워크가 생성되었다. 가교 결합 분자량은 반응물의 몰/개시제(촉진제) 몰의 비율에 의존하며, 2.5 wt% 샘플 가교 결합 분자량은 5.0 wt% 샘플보다 높아야한다. 2.5 wt% 샘플의 인장 강도는 에폭시 폴리머의 높은 기계적 특성을 보여 주며, BDEGA-IPDA 및 BDEGA-DDM 시스템과 거의 동일한 값을 갖는 것을 알 수 있다.. FBF가 유연한 인산염 관능기를 가지고 있음에도 불구하고 2.5 wt% 샘플 (1721 MPa) 및 5.0 wt% 샘플 (1714 MPa)의 인장 탄성률은 DGEBA-IPDA 및 BDEGA-DDM보다 훨씬 높았다. 이는 1 차 알코올 분자간 수소 결합에 기인한 것으로 판단된다.

표 4-3. DGEBA-IPDA, DGEBA-DDM, DGEBA-FBF의 인장물성

	Tensile strength (MPa)	Tensile modulus (MPa)	Elongation at break (%)
DGEBA-IPDA_180	83.59±2.2	1090±57.4	9.40±0.92
DGEBA-DDM	84.06±9.5	1160±50.0	9.08±1.46
DGEBA-FBF_2.5wt% 2-methylimidazole	81.96±3.4	1721±41.6	5.30±0.37
DGEBA-FBF_5wt% 2-methylimidazole	68.85±7.6	1714±32.9	4.58±0.50

- 합성된 FBF에 의한 난연성은 경화물의 LOI를 측정하여 확인하였다. 각 경화물의 LOI값은 표 4-에 제시되어 있다. 이로부터 DGEBA-FBF 시스템이 난연성을 보임을 하였다.

표 4-4. DGEBA-IPDA, DGEBA-DDM, DGEBA-FBF의 LOI

Samples	LOI value
DGEBA-IPDA	20.3
DGEBA-DDM	24.6
DGEBA-FBF_2.5% 2-methylimidazole	29.7

- 바이오기반 소재인 HMF와 DDM을 반응시킨 다음 diethyl phosphite를 도입하여 신규 형태의 난연성 에폭시 경화를 합성하였다. 합성된 신규 경화제인 FBF는 2차 아민과 1차 알코올로 구성되어 있어 기존 IPDA, DDM 경화제 대비 높은 활성화 에너지가 필요하였으며, 경화촉진제를 추가하면 상대적으로 낮은 온도에서 경화가 가능하였다. DGEBA를 이용한 경화물의 동적 점탄성 분석 결과 기존 IPDA, DDM 대비 낮은 T_g를 보였으나, 경화촉진제 2.5 wt%의 경우에는 경화밀도와 인장강도는 거의 유사한 값을 보였다. TGA 분석을 통한 내열특성 측정결과 FBF를 이용하여 경화된 경화물은 상대적으로 높은 char yield (40% *vs* 10%)를 보였으며, 제한 산소지수 (LOI) 역시 29.7로 IPDA (20.3), DDM (24.6) 대비 높은 값을 보여 DGEBA-FBF 시스템이 난연성을 보임을 확인하였다.

(5) Nanoclay의 구조 제어를 통한 CLT용 난연 복합재료의 연구

- 교차 적층 목재 (cross laminated timber, CLT)는 1990 년대 중반 오스트리아와 독일에서 도입 된 공학 목재 건축 자재이다. 2000 년대 초, CLT의 건설은 녹색 건축 운동, 효율성 향상, 제품 승인, 마케팅 및 유통 채널 개선에 크게 기여했다. 또한 최근의 지진 및 홍수와 같은 자연 재해에 대한 관심이 증가하고 구조적 강점을 지닌 목조 건물이 재평가되어 건물 시장의 새로운 시장 가능성이 제시됩니다. 목조 구조의 내부 재료로 가장 널리 사용되는 재료는 목재 보드, 베니어, 입자 및 교차 교차 교차 재료를 교차하는 CLT입니다. 이전의 본격적인 화재 테스트에서 CLT 패널은 목재 자체 및 탄화 층 형성으로 인한 단열 효과로 인해 철근 콘크리트 건물의 일반적인 중장비 조립품과 비교하여 우수한 내화성을 나타낸다. 그러나 화재로 인한 인명 피해의 주요 원인은 화재로 인한 피해보다 유독 가스에 의한 기관지 손상 및 독성 가스에 의한 질식이다. 페놀 레조 르시 놀 포름 알데히드 (PRF)는 CLT 접착제에 가장 많이 사용되며 PRF의 포름 알데히드는 화재 환경에서 유기적 인 자극제 중 하나입니다. 최근 독성 가스 문제를 해결하기 위해 비 할로겐 계 난연제 연구가 활발히 진행되고 있으나 할로겐 계 난연제의 성능을 만족시킬 수 없다. 또한, 포름 알데히드 수지에 의한 목재의 내화성을 콘 칼로리 미터로 조사하였으나, 유의 한 향상뿐만 아니라 독성의 결과도 없었다.

- 에틸렌 비닐 아세테이트 (EVA)는 와이어, 케이블, 포장지, 접착제 및 의약품 산업과 같은 산업 분야에서 널리 사용된다. 특히, 개발 된 친환경 접착제, 용융 지수의 가치 변화 및 우수한 접착력에 관심이 있어 EVA 핫멜트 접착제 (HMA)에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 그러나 EVA는 내연성이 낮고 발열량이 높기 때문에 내화성을 높여 다양한 산업 분야에서 한계가 될 수 있다.

- Clay는 판재 같은 2 차원 (2D) 나노 필러로, 경쟁력있는 비용, 저밀도 및 적절한 강성 / 강도로 인해 다양한 폴리머를 보강하는 데 널리 사용된다. 그것은 다른 협력자들에 비해 저렴한 비용으로 지난 몇 년 동안 가장 우수한 난연 첨가제 중 하나로 여겨지고 있다. 깨끗한 점토는 높은 친수성을 가지며 유기 고분자와 잘 호환되지 않습니다. 낮은 상용 성은 점토의 분

산성을 저하 시키므로 기계적, 장벽, 열 및 가연성과 같은 최종 제품의 특성을 저하시킵니다. 이러한 이유로 점토 표면을 화학적으로 변성시켜 친수성 스멕타이트와 소수성 고분자 사이의 친 화성을 향상시키기위한 학계와 산업계의 연구가 진행되고 있다. 이 연구에서, 원래의 점토는 알킬 암모늄 양이온, 친수성을 소수성으로 대체하는 전형적인 방법으로 유기 개질되었다.

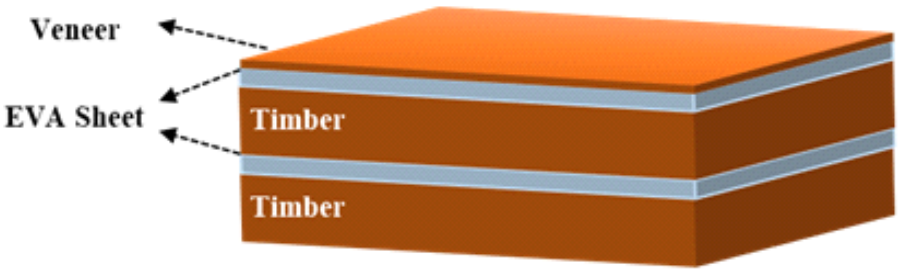


그림 5-1. Scheme of structure for CLT via EVA adhesive sheet

- 이 연구에서는 세틸 트리메틸 암모늄 브로마이드 (CTAB)를 사용하여 입자 크기 분포가 다른 깨끗한 점토를 유기 개질하여 샘플을 분석했습니다. 개질 후, 먼저 점토를 EVA / 톨루엔 용액에 예비 분산시킨 다음, EVA 중합체와 용융 혼합하여 CLT 용 점착 시트를 제조 하였다. EVA 시트를 통한 CLT의 구조는 그림 5-1에 제시되어있다.이 논문에서는 CLT에 대한 적용 가능성을 확인하기 위해 EVA / 점토 접착 시트에 대해서만 공부했다. 점토의 입자 크기 분포 및 제타 전위는 zetasizer로 분석 하였다. 접착 시트 내의 점토의 유기 개질 분석 및 분산을 XRD를 통해 조사 하였다. 접착 시트의 열 특성은 TGA에 의해 결정되었다. EVA / 점토 접착제의 난연성은 콘 칼로리 미터에 의해 평가되었다.

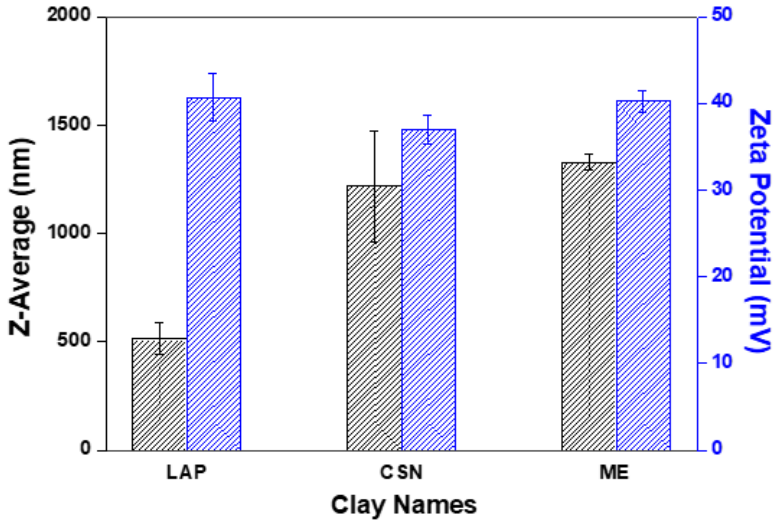


그림 5-2. Particle size and zeta potential of clays in DI water.

- 그림 5-2는 동적 광산란 (DLS)에 의해 조사 된 입자 크기 분포 및 제타 전위를 도시한다. LAP의 입자 크기는 약 500 nm이고 CSN과 ME의 입자 크기는 1200-1300 nm에서 거의 동일하다. 그러나 CSN은 ME보다 표준 편차가 크기 때문에 크기 분포가 ME보다 훨씬 큽니다. LAP의 경우 CSN과 ME가 단 하나의 피크를 나타내는 반면 두 개의 피크를 나타내는 경향이있었습니다. 이것은 다른 나노 입자보다 작은 나노 입자 크기의 입자에서 응집이 발생했기 때문입니다. 이러한 경향은 다른 공표 된 연구와 일치하여 입자 크기가 감소함에 따라 초기 특정 용량을 감소시키는 경향이 있으며 작은 나노 입자의 응집 증가 때문일 수 있습니다. 제타 전위 결과는 또한 그림 4에 제시되어 있습니다. 그것은 다른 나노 크기 입자의 분 산성을 확인하기 때문에 분산 시스템의 콜로이드 안정성을 측정했습니다. 점토의 모든 값은 30 mV를 초과했으며 값은 거의 비슷했습니다. 이전 연구에서 제타 전위가 30mV 이상인 분산액은 정전 기적으로 안정적이었습니다. 이 결과로부터, 모든 현탁액은 정전 기적으로 안정하지만, 약 500 nm의 LAP에서는 부분 응집 현상이 확인되었다.

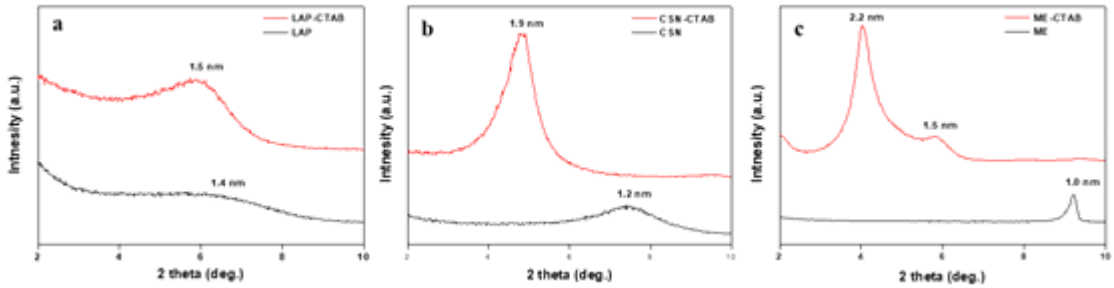


그림 5-3. XRD pattern of pristine clays and organic modified clays: (a) LAP, (b) CSN, (c) ME.

- 점토의 조직화 정도는 일반적으로 XRD를 사용하여 층간 간격을 변경하여 확인할 수 있습니다. 티안 (Tian) 등은 유기물은 몬테 모 릴로 나이트 (octodecylammonium, ODA)로 montm orillonite (MMT)를 변형시킨 다음 XRD를 사용하여 초기 MMT와 유기 변형 MMT (OMMT) 사이의 층간 변화를 비교했다. 원래의 MMT와 OMMT의 층간 간격은 각각 1.50과 2.01 nm이다. OMMT의 층간 간격은 ODA가 실리케이트 층 갤러리로 인터칼레이션 (intercalated)되어 증가했다. 2θ = 2-10o 범위의 초기 점토 및 유기 개질 점토의 XRD 패턴도 5-3에 나타내었다. 그래프에서 볼 수 있듯이, 점토 혈소판 간의 층간 간격은 도입 유기 개질 물로서 증가하였다. 특히, 점토의 입자 크기가 작을수록 그 값이 약간 크다는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 이전 연구에서 유사한 결과를 확인했다. CTAB를 사용한 수정 된 LAP는 층간 간격을 1.4 nm에서 1.5 nm로 바 꾸었습니다. CSN의 층간 간격도 1.2nm에서 1.9nm로 유기물 변형을 도입함에 따라 변했다. 또한, 유기 변성 ME는 1.0 nm에서 1.5 nm 및 2.2 nm 사이의 층간 간격 변화를 나타내었다. 이러한 결과로부터, 조직 처리의 동일한 농도에서 입자 크기에 따라 층간 간격이 변화한다는 것이 확인되었다.특히 ME의 층간 간격은 점토 중에서 가장 높은 값 (1.2 nm)이고 낮은 입자 크기를 갖는 LAP의 값은 가장 낮은 값 (0.2 nm)이다다.

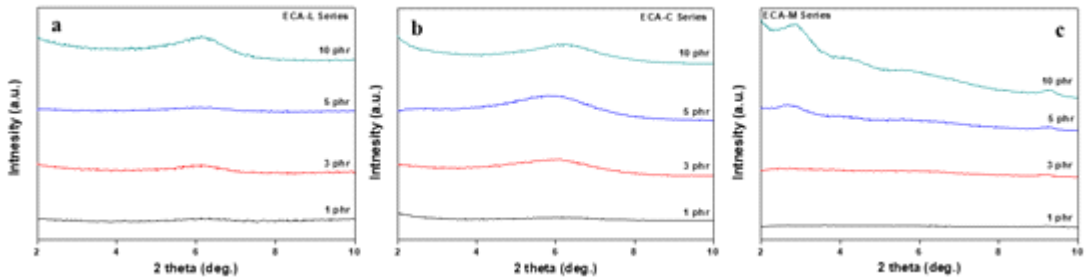


그림 5-4. XRD pattern of ECA as a function of organic modified clays contents: (a) ECA -L, (b) ECA-C, (c) ECA-M.

- 그림 5-4은 유기 수정 된 점토 내용물의 함수로서 EVA / 점토 접착제 (ECA) 시트의 XRD 패턴을 보여줍니다. 점토 함유량이 1phr 인 ECA는 각 점토 피크가 사라 졌음을 보여 주었는데 점토가 삽입되었다는 증거입니다. 점토 더미는 고분자 사슬에 의해 퍼지고 점토판은 무작위로 분산되어 XRD 강도가 사라지거나 넓어집니다. 이전의 많은 연구에서, 점토의 삽입은 낮은 점토 내용물에서 발생되었다. 그러나, XRD 반사는 점토의 3phr 이상으로 증가하기 시작하였고, 점토의 응집을 발생시켜 점토 함량을 증가시키는 것으로 일관되게 증가 하였다. 응집은 점토의 양이 과부하로 인해 발생하였고 응집 현상은 양이 증가함에 따라 지속적으로 증가했다.

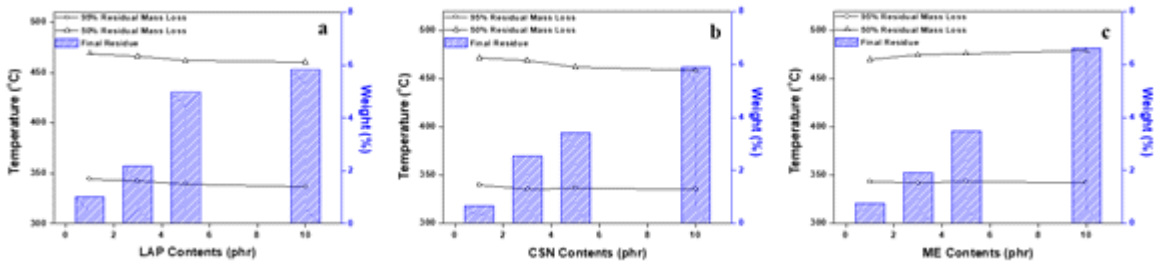


그림 5-5. TGA results of ECA as a function of organic modified clays contents: (a) ECA-L, (b) ECA-C, (c) ECA-M.

- 그림 5-5은 청정한 EVA 및 ECA 시트 모두에 대한 TGA 곡선을 나타낸것이다. 크기에 관계없이 모든 샘플의 최종 잔류 물은 점토 함량이 증가함에 따라 지속적으로 증가했습니다. 이러한 결과는 이전 연구에서도 확인되었다. 그러나 ME의 경우 클레이 함량이 증가함에 따라 열분해 온도가 300 ℃에서 600 ℃까지 지속적으로 상승하는 반면, LAP와 CSN은 같은 구간에서 경향이 나타나지 않는다. 이 결과로부터 점토의 유기물 개질시 유기물의 정도가 점토

의 크기에 따라 일정하지 않고 균일 한 열 안정성을 가지지 않음을 알 수 있었다.

- 온도 특성은 점토의 종류에 따라 특정 질량 손실, 95 % 및 50 % 잔류 질량 손실 및 최종 잔류물의 온도 변화를 분석했다. 95 %와 50 %의 질량 손실 온도는 각각 열 안정성과 내열성을 의미합니다. 그래프에서 확인할 수 있듯이, 점토의 크기와 함량 간에는 아무런 관련이 없으며, 질량 손실이 95 %와 50 % 인 경우 모두 비슷한 값을가집니다. 천연 암석 또는 토양 물질로부터 얻을 수 있기 때문에 연소시 열 반응을 일으키지 않으며 화학적 반응을 일으키지 않습니다. 한편, 최종 잔류 물은 점토 함량이 증가함에 따라 지속적으로 증가하는 경향을 보였다. Clay는 위에서 언급 한 것처럼 화학 반응이없고 연소하는 동안 생성 된 에너지를 물리적으로 차단합니다. 거기에는 난연제를 사용하고이 양을 늘리면 난연제가 증가한 것입니다. 그러나 크기에 따른 최종 잔류 물의 경우 5 phr의 양에 큰 차이를 보였다. ECA-L의 경우, ECA-M 및 ECA-C보다 최종 잔류 물 값이 더 컸다. 그 이유는 크기가 큰 EVA-M과 ECA-C가보다 유기적으로 변형되어 콘텐츠 당 대량의 연소 물질을 포함하고 있기 때문입니다. 또한, 일반적으로 널리 사용되는 CSN에 비해 ME의 경우, 10 phr의 함량이 약간 더 높은 최종 잔류 함량을 나타냈다.

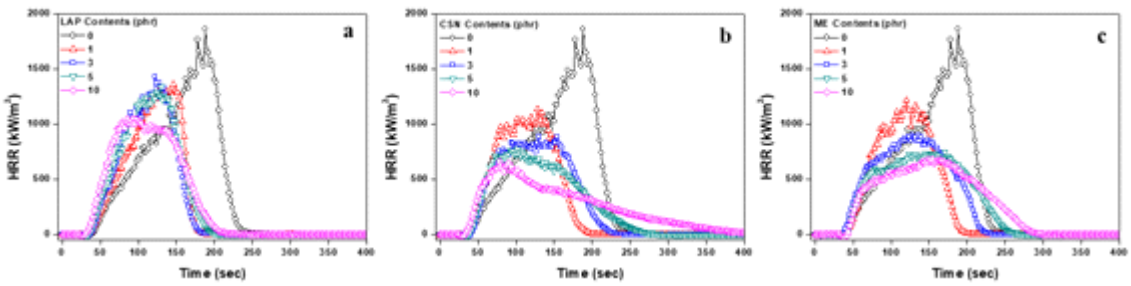


그림 5-6. HRR of ECA as a function of organic modified clays contents: (a) ECA-L, (b) ECA-C, (c) ECA-M.

- 재료의 난연제를 측정하기 위해 가장 널리 사용되는 열량계가 사용되었습니다. 점토의 종류에 관계없이, 모든 ECA 시리즈는 점토 함량이 증가함에 따라 열 방출율 (heat release rate, HRR)을 감소시키는 경향을 보였다 (그림 5-6). 그러나, 클레이 함량이 증가함에 따라 상대적으로 작은 크기의 LAP에 비해 크기가 큰 CSN 및 ME의 경우 HRR이 크게 감소하는 것으로 확인되었다. TGA 결과와 비교하여, LAP (5 phr)을 갖는 샘플의 최종 잔류 물은 CSN

또는 ME를 갖는 샘플보다 훨씬 더 높았다. 그러나 콘 칼로리 미터 검사에서의 HRR의 경우에는 그 반대의 결과가 나타났다. 상기 한 바와 같이 화학 반응이없고 연소시 발생하는 에너지를 물리적으로 차단하여 배리어 성을 발휘하므로 최종 잔량이 적더라도 점토의 크기가 크면 클수록 난연성이 우수하다. 이러한 이유로 최대 열 방출율 (PHRR) 값을 비교할 때, 큰 점토로 제조 된 EVA 시트는 작은 것보다 PHRR이 훨씬 낮았다. 그림 5-6은 피크 발열량 시점이 청정 EVA보다 빠르다는 것을 보여줍니다. 이러한 현상은 EVA / 점토 접착제의 압출 과정에서 고온 조건 하에서 탈 아세틸 화되어 EVA 분자가 분해되어 분자량이 감소되거나 내부적으로 이중 결합 구조를 갖는 EVA가 생성되는 현상이다.

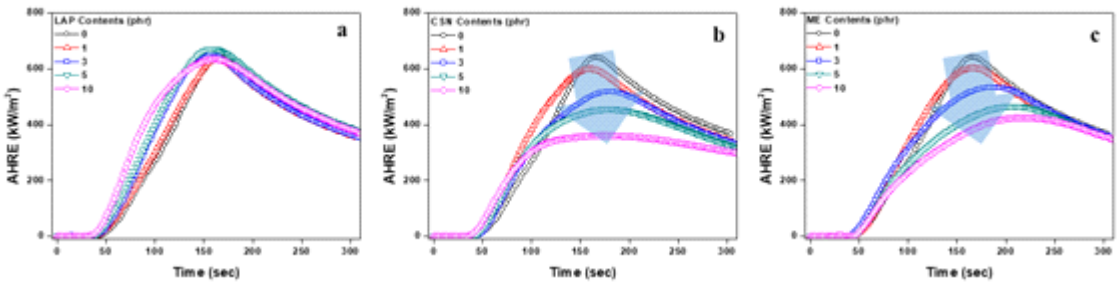


그림 5-7. CO production rate of ECA as a function of organic modified clays contents: (a) ECA-L, (b) ECA-C, (c) ECA-M

- 그림 5-7은 평균 발열량 (AHRE) 곡선을 보여줍니다. 이 매개 변수는 축적 된 열 방출을 시간으로 나눈 값이며 실제 조건에서 화재 발생 경향을 조사하기 위해 제안되었습니다. 최대 열 방출율 (MAHRE)은 실제 연소 경향을 확인하는 중요한 지표이기도합니다. ECA-L의 MAHRE 값은 내용물이 증가함에 따라 큰 차이를 보이지 않지만, 10 phr까지 첨가 될 때 약 2 % 만 감소한다. 반면에, ECA-C와 ECA-M의 MAHRE 값은 점토 함량이 증가함에 따라 지속적으로 감소하였고 MAHRE는 각각 약 44 %와 34 % 감소 하였다. 이러한 결과로부터, 점토의 입자 크기 및 크기 분포가 AHRE에 영향을 미치고, 입자 크기가 비교적 크고 크기 분포가 균일하므로 MAHRE 값이 감소한다는 것이 확인되었다.

- 화재로 인한 연기와 유독 가스도 화재 안전에 중요한 요소입니다. 연기는 사람의 도주를 지연시킬 수있는 잠재 성이 있기 때문에 유독 가스로 인하여 부상을 입을 수 있습니다. ECA-L의 CO 생성은 약 20 % 감소하였으나 LAP의 함량에 따라 유의 한 차이가 없었고 CO 생성

의 종점은 약간 지연되었다. ECA-C와 ECA-M의 값은 점토 함량이 증가함에 따라 급격히 감소하는 반면, CO 생성 속도의 종점은 지속적으로 지연되었다. 종점의 지연은 탈출 시간이 확보 될 수 있음을 의미하며 이는 화재 안전과 밀접한 관련이 있습니다. 그림 13은 연소 중 ECAs의 연기 발생률 (smoke production rate, SPR)을 보여준다. ECA-L의 SPR 값은 청정 EVA의 SPR 값보다 약 8 % 높았다. 이러한 결과로부터, LAP은 HRR을 약간 감소시키는 장벽 특성을 가지지 만, 너무 작은 입자 크기를 갖는 점토는 SPR 값을 증가 시킨다는 것을 알 수있다. 반면에 ECA-C와 ECA-M의 값은 각각 약 18 %와 26 %로 현저히 감소했다. 또한, 점토 함유량이 증가함에 따라 SPR의 종료 시점이 지연되는 것이 확인되었다. 이 결과로부터 입자 크기가 클수록 CO 생성률 및 SPR이 유리하고 크기 분포는 입자 크기에 비해 큰 차이는 보이지 않지만 균질 입자 분포가보다 효과적이었다.

- 연소하는 동안 EVA / 점토 시트는 다층 탄소 질 규산염 구조로 변합니다. 이 구조는 열분해에 의해 EVA 중합체 매트릭스가 제거되고 점토 입자가 남아 있기 때문에 형성된다. 연소 중에 표면에 생성 된 탄소 질 숯은 규산염에 의해 강화되어 열과 산소를 차단하고 중합체 분해에 의해 생성되는 가연성 휘발성 물질의 배출을 지연시키는 우수한 물리적 장벽을 만듭니다. 도 14a는 콘 칼로리 미터를 사용하여 연소 전후의 순수한 EVA를 도시한다. 기대했던대로, 순수한 EVA 중합체로 형성된 접착 시이트는 연소 중에 잔류 물없이 완전히 휘발되었다. EVA 시트를 연소시킨 후에 생성 된 탄소 질의 숯의 사진과 점토의 함량을 비교하면 CSN과 ME로 강한 탄층이 형성되었음을 확인할 수 있다.

- 그림 5-8 (a)와 (b)는 각각 ECA의 유기 개질 점토 및 난연성의 이상적인 메커니즘을 보여준다. 그림 15 (a)는 입자 크기에 따른 조직화 정도의 차이를 보여준다. 큰 입자 크기를 갖는 CSN 및 ME에서,도 5의 XRD 결과에서 층간 간격 변화를 관찰함으로써 이해 될 수있는보다 작은 입자 크기를 갖는 LAP와 비교할 때, 조직화 처리 정도가 더 크다. 또한,도 9는 열 점토 내용물 5 phr을 함유 한 ECA의 특성. 이러한 결과에서, LAP의 최종 잔류 물은 점토의 큰 크기로 인해 ME 및 SCN의 그것보다 더 높다. 도 15 (b)는 ECA의 난연성에서 점토의 입자 크기의 함수로서의 이상적인 메카니즘을 도시한다. 일반적으로 점토는 화학적으로 반응하

지 않고 연소 시 발생하는 에너지를 물리적으로 차폐하여 난연성을 나타내므로 입자 크기가 클수록 차단성이 높아져 난연성이 우수하다.

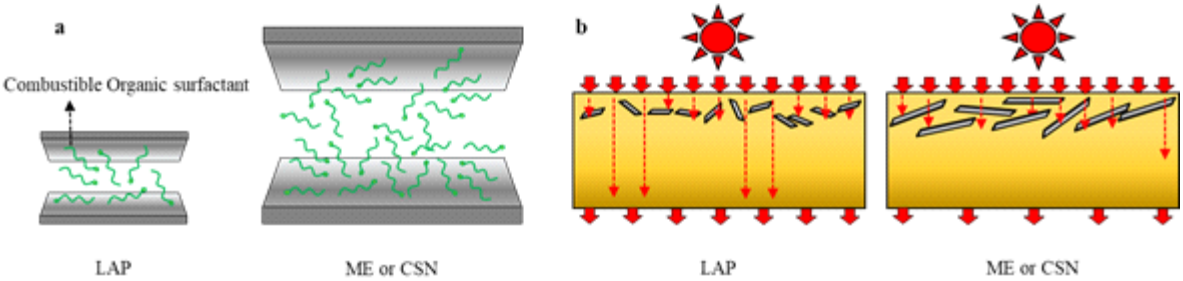


그림 5-8. Ideal mechanism as a function of clays: (a) organic modified clays, (b) flame retardancy of ECAs

- 본 연구에서는 EVA / 점토 접착 시트를 작성하여 CLT의 난연성에 미치는 점토 크기 분포의 영향 가능성을 확인하고 확인하였다. 초기 및 유기 변형 점토 및 EVA / 점토 접착 시트를 조사하기 위해 Zeta sizer 및 XRD를 수행했습니다. TGA와 콘 칼로리 미터 테스트는 EVA / 점토 접착 시트의 열적 특성과 난연성을 다른 점토 크기 분포의 함수로 결정하기 위해 수행되었다.

- 제타 사이 저 결과로부터, 점토는 상이한 입자 크기 및 분포를 가지며 또한 30mV 이상의 제타 전위 값을 갖는 것으로 확인되었다. 모든 점토의 XRD 결과는 점토 층 사이의 층간 간격을 증가시키는 것을 보여 주었다. 점토 중에서 ME-CTAB은 가장 큰 변화를 보였다. 이는 점토의 크기 분포가 동일한 조건에서 유기체 변형의 정도에 영향을 미칠 수 있음을 의미합니다. 유기 개질 점토가 EVA와 블렌딩 된 경우, EVA 매트릭스에 잘 분산 된 점토로 인해 XRD 결과가 넓은 곡선을 보였다. TGA 시험에 따르면 모든 샘플의 최종 잔류 물은 점토 함량이 증가함에 따라 증가했다. 그러나, ME 샘플 만이 온도 스위프 동안 연속적인 열적 특성 변화를 보였다. 또한 5phr의 LAP 최종 잔유물은 CSN 및 ME보다 훨씬 높습니다. 입자 크기 및 크기 분포가 열 특성에 영향을 미치는 것이 확인되었다. 콘 칼로리 미터 검사와 관련하여, 점토 내용물이 증가함에 따라 HRR은 감소했다. 특히 크기가 훨씬 큰 CSN과 ME는 HRR을 낮추는 것보다 효과적이었다. 이러한 결과로부터, 점토의 크기 및 크기 분포는 EVA / 점토 접착 시트에서 중요한 요소이다. 또한, EVA / 점토 접착 시트는 CLT 용 접착제 재료를

사용할 가능성이 있음이 확인되었다.

(6) 새로운 구조를 가지는 Modified nanoclay의 설계 및 합성

- 비 할로겐 계열의 난연 소재들 가운데 현재 가장 많이 이용되고 있는 것은 Aluminum trihydrate (ATH)계 필러로, 알루미늄 금속에 3개의 hydroxide가 결합되어있어 화재상황에서 hydroxide 들이 수증기의 형태로 기화되어 이를 통해 소재에서의 열의 전달을 감소시키며, 피화 배출물의 독성이 거의 없다는 큰 장점을 가진다. 그러나 실제로 이와 같은 메커니즘이 작동하기 위해서는 베이스 소재에 ATH가 질량대비 최소 40% 이상이 포함되어야 하므로, 소재의 물리적 성능을 급격하게 감소시키기 때문에, 큰 응력을 받는 건물의 구조체 등에는 적용하는데 어려움이 따른다.

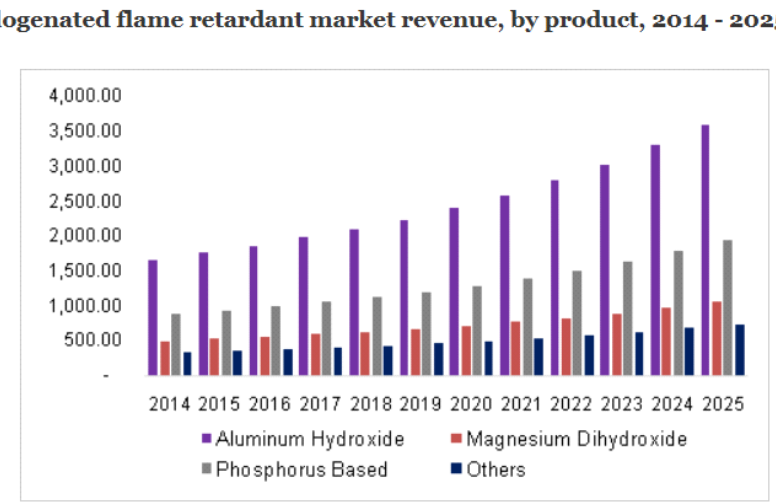


그림 6-1 비 할로겐 계 난연소재 시장 조사 및 예측 자료

(https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/flame-retardant-market)

- 반면 무기계 클레이 필러의 경우 표면 Silicate 구조로 인해 높은 내열/난연 성능을 가질 뿐 아니라, 많은 종류의 클레이 필러(Montmorillonite, Bentonite, Smectite, Laponite 등)들은 Tetrahedra silicate - Alumnium(Magnesium) hydroxide Octahedral sheet 의 층상-판형 구조를 가지며 판상 aspect ratio 도 매우 높아, 단위 질량 대비 표면적(비표면적)이 다른 필러에 비하여 매우 우수하다. 따라서 ATH 등에 비교해 투입량이 매우 낮더라도(질량대비 5% 이내) 충분한 난연 성능을 발휘할 수 있으며, 고온에서도 탄화가 일어나지 않으며 Calcination에 의한 클레이의 열분해가 일어나기 위해서는 700℃ 이상의 온도가 필요하므로, 유독한 VOC

혹은 배출물이 발생하지 않는다는 장점 또한 매력적이다.

- 다만 무기계 클레이 필러는 표면의 silicate 가 산화되어있어 수용액, 용제 내에서 쉽게 표면에 수산화기를 함유하기 때문에 친수성을 갖고 있고, 이로 인해 여러 소수성 고분자 물질과의 혼용시에 표면에서의 계면결합력이 좋지 않고 따라서 분산성, 상용성 등이 저하되어, 복합재료에서 분리, 용출, 덩어리지는 현상 등이 발생하기 쉽다. 이러한 상분리, 결합실패 등의 문제는 복합재의 물리적 성능을 감소시킬 뿐 아니라, 난연/내열 특성이 Matrix polymer에서 고르게 나타나지 못하게 하여 탄화층 형성을 방해하며 필러가 없는 부분에서의 local flammability 가 소재 전체로의 flame spreading을 야기한다. 따라서 이러한 현상을 방지하기 위해 클레이 필러와 Matrix polymer 간의 계면결합력을 향상시켜야 하며, 이를 위해 필러의 표면특성을 개질하는 방안에 대해 많은 연구가 이루어지고 있다.

- Silicate Surface의 표면특성을 개질하는 방법 가운데 가장 많이 연구가 된 방법은 바로 Silicate의 표면 수산화기와 다른 Silane monomer 간의 SN2 반응을 유도하여 Si-O-Si linkage를 형성하는 Silylation 이다. Silane monomer는 화학적으로 합성된 유도체들로, carbohydrate를 가져 inorganic-organic linkage를 형성하는 역할을 수행한다. Penta-coordinated silicon intermediate 가 형성되면 silicate surface 수산화기의 nucleophilic attack 에 의하여 클레이 Silicate에 Silane monomer 가 그라프팅된다.

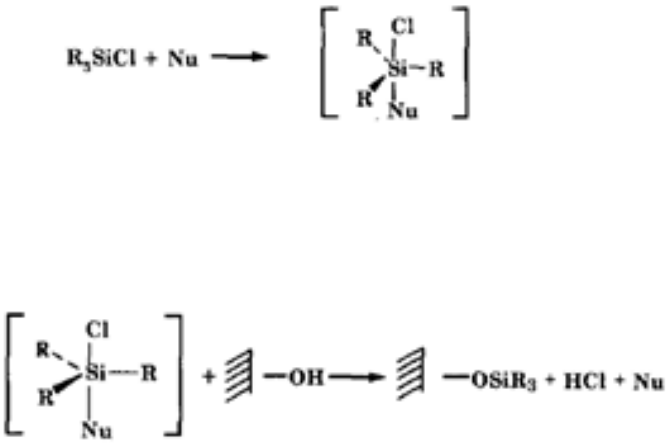


Fig. 6. Proposed nucleophilic reaction by analogy with the solution mechanism.

그림 6-2 Surface Grafting (Silylation) Mechanism

(Michael L. Hair, *Physical Chemistry*, 1968)

- 이렇게 클레이의 표면에 공유결합을 형성한 Silane monomer 들은 실란 분자들간의 conden sation 에 의하여 견고한 polysiloxane layer를 형성하여 클레이 필러의 표면특성을 바꾸게 된다. 이 뿐만 아니라, 본래 powder 형태로 존재하는 고체 클레이 필러의 경우 판상 구조가 Stacking 되어 있어 쉽게 agglomeration 이 일어나고 Matrix polymer 내에서의 Interaction site도 제한적인데, 위와 같이 Free-volume 이 큰 silane monomer 들의 Silylation 이 발생하면 Clay layer 간의 벌어짐 현상이 발생하여, 분산성이 향상되는 효과 또한 존재한다(그림 6.3).

- 이때 사용한 Silane monomer 가 어떠한 종류의 organic moeity를 가지고 있는지에 따라 hyd rophobicity, hydrophilicity, Amphiphilicity를 조절할 수 있으며, 최근에는 특수한 작용기를 가지고 있는 Silane monomer를 사용하여 Surface-Initiated ATRP(Atom Transfer Radical Po lymerization), RAFT(Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization), RO MP(Ring Opening Metathesis Polymerization) 등의 advanced technique을 적용하는 연구사례가 많이 보고되고 있다(Xiangyu Tian, *Polymers*, 2018).

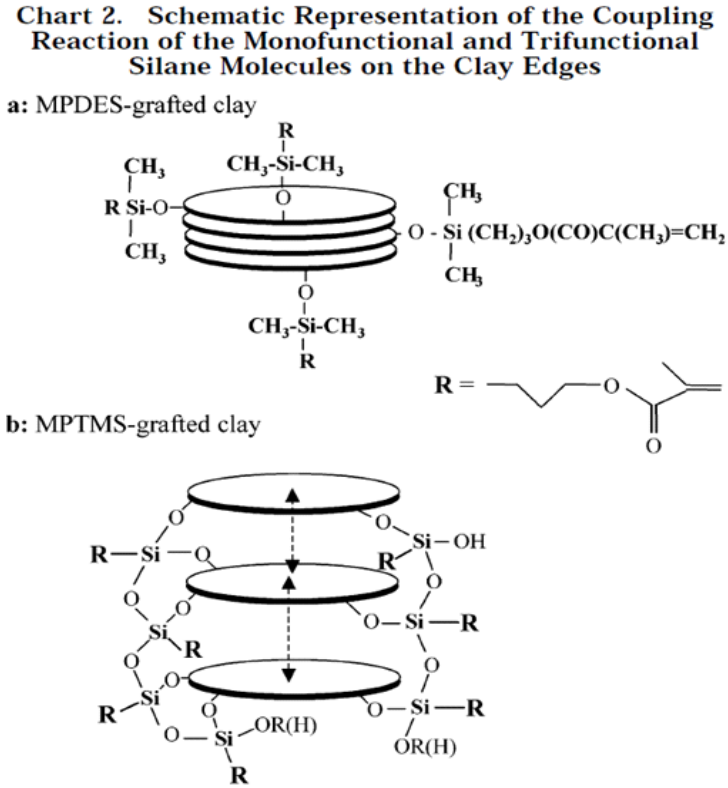


그림 6-3 Silylation 에 따른 Clay Layer Isolation

(N.N. Herrera, Langmuir, 2004)

- 특히 Matrix Polymer와의 상용성을 높이기 위해 제안된 많은 실험들에서, specialized silane monomer 로서 vinyl-group을 가지고 있는 vinyltrimethoxysilane을 사용하여 클레이 필러와의 Silylation을 유도하여, 클레이 표면에 vinyl-modified polysiloxane layer를 형성한다. 이러한 vinylsilane은 Polymerizable moeity로서, 개시제와 단량체를 투입함으로써 고분자 중합을 할 때 공중합될 수 있는 가능성이 있다. 즉 Silane linkage를 활용하여 클레이 필러의 표면에서부터(Grafting-from) 고분자를 중합할 수 있다. 이와 같은 기작으로 Silica nanoparticle의 표면에 vinylsilane을 붙이고 이를 vinyl acetate monomer 와 함께 벌크중합한 연구사례가 보고된 이후로(Xin Jia, *European Polymer Journal*, 2007), 많은 무기 필러, 기능성 실란, 단량체에 따른 Surface Grafted Polymerization 방법이 연구되고 있다.

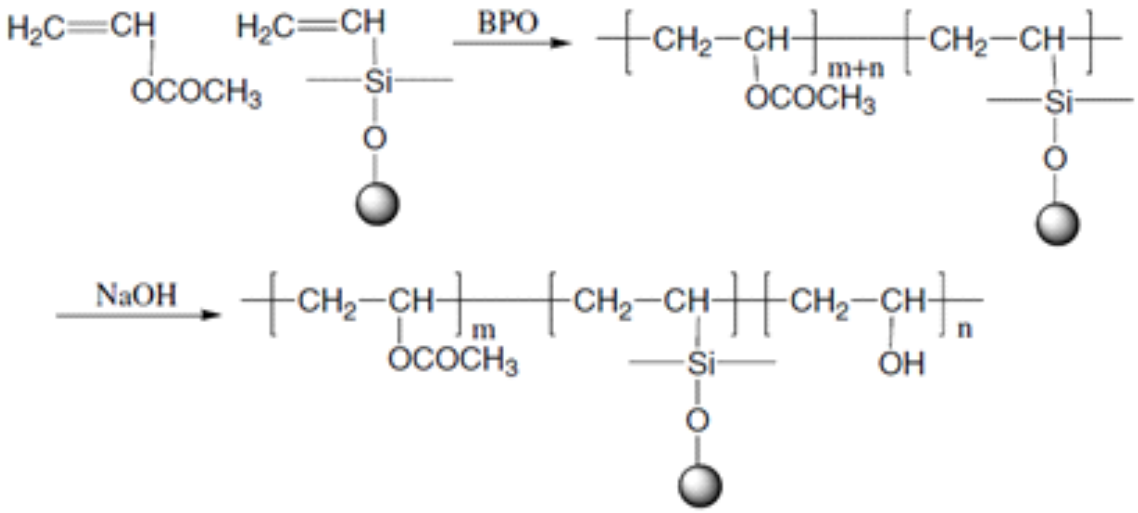


그림 6.4 Silylated Silica Nanoparticle 과 Vinyl acetate 간의 공중합 메커니즘

(Xin Jia, *European Polymer Journal*, 2007)

- 본 연구에서는 클레이 필러와 Matrix Polymer 간의 계면결합을 높일 뿐 아니라, Matrix polymer 에서의 난연/내열 성능을 극대화시키기 위하여 phosphorus based polymer와 vinylsilane 과의 공중합을 일으키고자 한다. Phosphorus based polymer/macromolecule 의 경우 비할로겐 계 유기물 가운데 가장 난연/내열 성능이 우수한 것으로 평가받고 있으며, 이미 무기계열의 난연소재의 뒤를 이을 주자로 평가받고 있다(그림 6.1). 특히 최근에 개발된 DOPO (9,10-Dihydro-9-oxa-10- phosphaphenanthrene-10-oxide) 의 경우 유기물질임에도 불구하고 여러 개의 Phenol ring 과 phosphorus group 으로 인해 세계 최고등급의 난연/내화성능(LOI≥40)을 가지는 것으로 평가받고 있다(B.Ferret, *European Polymer Journal*, 2011). 다만 DOPO 의 경우 Clay에 비하여 가격이 매우 비싸고(DOPO: $23,000/Ton, Clay: $500/Ton), 분자구조 상 혼용이 가능한 Matrix 가 제한적이므로, 본 연구에서는 클레이의 표면에 phosphorus-based polymer를 그라프팅 혹은 중합시키는 방식을 채택하였다.

-본 연구에서 사용한 phosphorus-base monomer는 vinylphosphonic acid와 dimethyl vinylphosphonate 두 종류로, 각각 단량체의 vinyl group에 phosphonic acid와 dimethyl phosphonate 가 달려있어, 중합 시 Repeat Unit 에 따라 많은 양의 phosphonate를 함유하는 고분자가 형

성되므로 높은 난연/내열 성능을 기대할 수 있다. 다만 이 단량체들은 전하밀도가 낮아 라디칼을 형성하였을 때의 라디칼 안정성이 낮고, 따라서 Free-radical polymerization 시에 높은 확률로 self-termination 하게 되어 높은 분자량으로 만드는 것이 매우 어렵다. 이 단량체들을 활용한 본격적인 중합에 대한 보고가 된 것이 고작 10년이 조금 지났을 정도로(Bahar Bingol, Macromolecular Rapid Communications, 2006), 종래의 고분자 물질들에 비하여 합성방법에 대하여 아직 더 많은 연구가 필요하다.

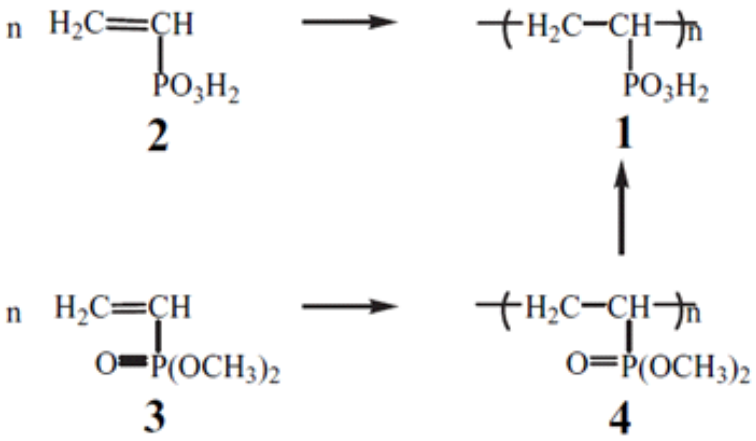


그림 6.5 Vinylphosphonic acid(2) 와 Dimethyl vinylphosphonate(3)을 이용한 Polyvinylphosphonic acid(3) 의 중합 메커니즘

(Bahar Bingol, Macromolecular Rapid Communications, 2006)

- 따라서 본 연구에서는 이 phosphorus-based monomer 들을 전하밀도가 높은 Ionic solution 에서 수계(O/W)에멀젼 중합방법을 통하여 높은 Conversion을 갖는 중합방법을 고안하였으며, 계면활성제가 없는 에멀젼 시스템에서 클레이 입자들이 표면전하, pH, 반응온도 등에 따라 응집되는 특성을 활용하여, 에멀젼 분산 안정제로 기능하도록 만들어주었다. 이에 따라 mini-Emulsion polymerization 에서의 Droplet nucleation, Homogeneous coagulative nulceation 에 의해 만들어진 고분자 라텍스가 silane linkage와 공중합하여 공유결합을 이루고, 다시 Silylated 클레이 필러에 부착된 Complex unity 를 형성하고자 한다. 에멀젼 중합을 이용하여 클레이 필러에 고분자를 부착하는 연구는 최근 10년 동안 많이 진행되고 있으나, 대부분 Polystyrene, PMMA 와 같은 중합이 쉬운 편이며(R. Ianchis, *Applied Clay Science*, 200

9), 고분자와 Clay 간의 결합이 Clay의 표면개질 없이 클레이 표면 전하 상호작용에 따른 정적기적 인력에만 의존하고 있어 Armored Clay Structure의 안정성에 관한 연구는 많이 진행된 바가 없다.

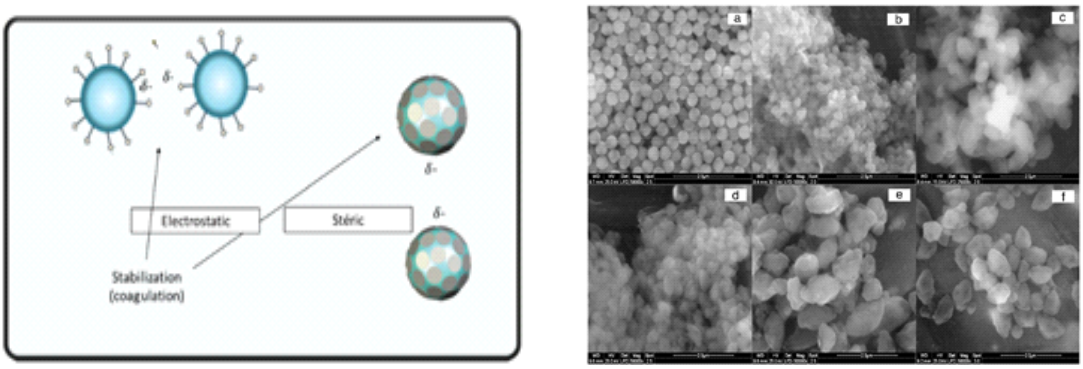


그림 6.6 Clay-stabilized Emulsion Polymerization 의 모식도(좌)
PSt/PMMA Latex-Clay Particle의 SEM 사진(e,f) (우)
(R. Ianchis, Applied Clay Science, 2009)

- 본 연구에서는 Phosphorus-based Polymer 중합과 In situ-Emulsion Grafting방식을 활용하여 비 할로겐 계 난연 신소재의 합성을 시도하고자 한다. 클레이 필러의 Silylation, Emulsion Polymerization 의 조건에 따른 합성 관련 기초 연구를 현재 진행 중이며, 이후에 신규 modified 난연 소재를 INC 복합재료 Sheet와 CLT 구조체에 적용하여 연소평가를 진행 했다.

- 유기 - 무기 하이브리드 재료의 형성은 경질 무기 충전재와 연질 중합체 재료의 혼합에 의해 얻어지는 다양한 맞춤형 특징 때문에 주목을 끌고있다. 특히 고분자 - 실리카 또는 고분자 - 클레이 나노 복합체는 최근 몇 년 동안 광범위하게 연구되어왔다. 중합체 매트릭스와 무기 충진제 사이의 약한 상호 작용을 극복하기위한 한가지 주목받는 방법은 중합체 - 클레이 나노 복합체 시스템 내에서 충분한 정도의 분산 및 인터컬레이션이 달성 될 수 있도록 유제 중합에 무기 충진제를 혼입시켜 공간을 팽창시크는 것이다.

- 고분자/클레이 나노 복합체에 사용 된 유화 중합 방법 중에서 계면 활성제가없는 유제 중합은 오일 및 물 계면에서 콜로이드 입자를 안정화시켜 상을 분리하는 방법으로, 표면 전하

밀도가 높여야 하므로 안정제로 클레이 입자를 사용했다. 실리카 나노 입자, 카올리나이트 (kaolinite), 라포 나이트 (laponite) 및 몬트모릴로나이트 클레이 (montmorillonite clay) 입자를 비롯한 다양한 종류의 무기 물질로 안정화 된 많은 Pickering 유화 중합기법을 통해 라텍스 입자를 제조하기도 하였다.

- 여전히, 소수성 단량체로부터 고분자 클레이 나노 복합체를 합성하는 것은 매우 어렵다고 알려져 있다. 이는 피커링 안정 화제의 오일 (단량체) 위상에 대한 낮은 젖음성 문제 및 무기 고체 안정화제의 표면상에 불균일한 흡착에 따른 결과이다 . 이들 사이의 화학적 친 화성 및 상호 작용을 향상시키기 위해 클레이 입자 표면의 화학적 변형은 유화 중합의 조건에 따라 제어되어야 한다.

- 소위 실란 관능화 (silane functionalization)라고 불리는 클레이 입자 표면에 유기 실란 분자를 공유 결합시키는 기술은 상대적으로 가혹한 조건에서 실릴 그룹에 의한 높은 안정성과 제품의 선택의 폭이 넓다는 강점을 기반으로 한 우수한 상업성으로 부터 화학적 성분의 선택의 자유를 가져다준다.

- 실란 그라프팅은 클레이 입자의 내부 및 외부 표면에서 일어나며, 특히 외부 하이드록실그룹과 반응하는 실란에 의해 입자에서 반응하기 유리한 모서리에서 진행된다. 클레이 입자 가장자리에 존재하는 하이드록실그룹은 가수 분해 반응을 통해 다작 용성 실란 커플 링제와 반응 할 수 있다. 연쇄 그라프 팅의 경우 외부 표면과 입자 가장자리에서 실릴화를 통해 발생한다. 후자는 실릴화 반응이 층간 공간의 외부 부분을 관통하여 클레이 시트를 분리시킬 수있는 실란 분자를 생성한다는 가정에 기초하여 클레이의 기저 간격을 증가시킨다. 성공적인 그라프팅은 부피가 큰 소수성 분자의 클레이 물질로의 인터칼레이션을 크게 향상시킨다.

표 6.1. Characteristics of Various Silane Functionalized Clay Platelets with Different Amount of Initial Silane Agents Input

Entry	Abbreviation	Silane Agent	Initial Silane Input [mmol/g clay]	Grafted Silane Amount a [mmol/g clay]	d z b [μm] (PdI)	Zeta Potential c [mV]	Log (K SW)d
1	C.Pristine	-	-	-	0.24 (0.35)	-41.8	-
2a	C.ETMS(1)	Ethyltrimethoxysilane (ETMS)	1	0.70	2.94 (0.51)	-36.7	0.65
2b	C.ETMS(2)		2	1.60	64.27 (0.59)	-36.6	1.07
2c	C.ETMS(5)		5	3.60	64.08 (0.59)	-37.3	1.66
2d	C.ETMS(10)		10	7.97	59.20 (0.59)	-37.5	1.75
3a	C.VTMS(1)	Vinyltrimethoxysilane (VTMS)	1	0.34	1.41 (1)	-35.0	0.21
3b	C.VTMS(2)		2	0.59	1.64 (0.98)	-36.6	0.73
3c	C.VTMS(5)		5	2.23	37.41 (0.80)	-38.8	1.58
3d	C.VTMS(10)		10	3.17	75.88 (0.81)	-39.1	1.86
4a	C.DMEVS(1)	Dimethylethoxy vinylsilane (DMEVS)	1	0.14	1.35 (1)	-35.1	-0.88
4b	C.DMEVS(2)		2	0.16	1.34 (0.95)	-34.6	-0.72
4c	C.DMEVS(2)		5	0.15	1.36 (0.91)	-34.4	-0.51
4d	C.DMEVS(10)		10	0.19	1.44 (0.97)	-33.1	-0.45
5a	C.ATMS(1)	Allyltrimethoxysilane (ATMS)	1	0.83	2.01 (1)	-35.2	0.10
5b	C.ATMS(2)		2	1.35	5.04 (1)	-34.9	1.02
5c	C.ATMS(5)		5	2.40	54.04 (0.51)	-35.3	1.42
5d	C.ATMS(10)		10	4.62	63.09 (0.60)	-35.5	1.48

a Determined by elemental analysis on the basis of the difference between the carbon

contents of the C.Pristine and the silylated clay platelets (see Supplementary materials for details). b Z -average particle size and polydispersity index determined by DLS. c Determined by zeta potential measurement. d Styrene /water partition coefficient determined by gravimetric analysis on the concentration of the clay platelets dissolved within the two immiscible phase, styrene and water (see Supplementary materials for details).

- 클레이의 실란 작용화 전에, 10g의 Cloisite-Na +를 탈 이온수에 넣고 티타늄 합금 진동 프로브가 장착 된 Vibra-CellTM Ultrasonicator (Sonics, USA)에 의해 20 kHz에서 1 시간 동안 기계적으로 교반하고 초음파 처리 하였다. 그 후 완전히 분산 된 용액을 원추형 튜브에 분배하고 4,000 rpm에서 10 분간 원심 분리하여 초기 Cloisite®-Na +로부터 불순물을 제거했습니다. 상등액을 수집하고, 적어도 2 일 동안 80 ℃에서 건조시켰다. 연속 정제 후, 완전히 건조 된 클레이 분말 (C.Pristine)을 실란의 관능 화 및 유화 중합에 사용 하였다.

- 재킷 형 반응기에서 실란 분자의 클레이에 대한 화학적 그래프트 반응, 즉 실릴 화를 수행하였다. HCl에 의해 환원 된 pH 5의 에탄올 : 물 (7 : 3) 용액 1L에 C.Pristine 10g을 넣었다. 반응기를 질소로 30 분 동안 퍼징 한 다음 60 ℃까지 가열 하였다. 온도에 도달하면 에탄올 10ml에 희석 된 주어진 양의 다양한 실란 분자를 반응 매질에 적가하고 12 시간 내에 200rpm의 자기 교반하에 반응시켰다. 반응 매질을 셀룰로오스 여과지 (Advantec, 5C 등급)로 여과하고, 에탄올로 집중 세정하여 매질 내의 유리 실란 분자를 제거 하였다. 습식 클레이 입자는 클레이 판 상체에 화학적으로 그라프 팅 된 비닐 기의 라디칼 반응을 방지하기 위해 주위 조건 하에서 진공 오븐에서 건조시켰다. 최종 완전 건조 된 클레이 입자를 특성화하여 실란의 기능화를 확인 하였다.

- 수중 클레이 입자의 완전한 박리를 위해, 0.50g의 각각의 클레이 입자를 180.0g의 탈 이온수에 분산시켰다. 인산 나트륨 (0.094mol, 5wt %)을 첨가하고, 용액을 연속적으로 냉각하면서 용매를 증발 및 그 결과 응집을 방지하면서 상기 장치로 1 시간 동안 초음파 처리 하였다. 생성 된 배지를 콘덴서가 장착 된 5 구 250mL 재킷 유리 용기에 넣고, 적하 깔때기, 온도계,

질소 주입 튜브 및 3 중 블레 이드 스테인레스 스틸 앵커로 채웠다. 반응 매질을 400 rpm으로 고정 된 교반 속도로 30 분 동안 질소로 버블 링시키고, 외부 수조에 의해 70 ℃로 가열하였다. 온도에 도달하면, 10.0g의 물에 용해 된 0.26g의 KPS를 첨가하여 유화 중합을 개시하고, 주어진 시간 간격에서, 분취 물을 격벽을 통해 반응 매질로부터 수집하고, 단량체 전환 및 입자 크기 분석. 최종 생성물에 대한 정보를 정리 하였다.

표 6.2. Characteristics of Final Latexes from Emulsion Polymerization with Different Monomer Composition and Types of Clay Platelets as Pickering Stabilizer.

Entry	Monomer	Pickering Stabilizer	Emulsion Stability a	Conv.b [%]	M w c [10 3 g/mol]	M w /M n c	d z d [n m] (PdI)	Initial / Final pH	Initial / Final Zeta Potential e [mV]
6	Sty	-	◎	53.3	155.2	5.29		5.1 / 3.5	-14.8 / 0.28
7		C.Pristine	◎	78.9	190.5	3.72		5.0 / 3.5	-25.4 / -55.4
8a		C.ETMS(1)	◎	68.9	120.6	3.80		5.0 / 3.0	-56.1 / -70.1
8b		C.ETMS(2)	◎	87.9	255.9	4.98		5.1 / 2.9	-46.1 / -63.6
8c		C.ETMS(5)	◎	60.3	230.3	4.40		5.0 / 3.4	-48.2 / -64.3
8d		C.ETMS(10)	◎	55.5	150.6	3.76		5.0 / 2.9	-36.4 / -50.4
9a		C.VTMS(1)	○	54.2	211.0	4.28		4.9 / 3.9	-47.8 / -43.3
9b		C.VTMS(2)	◎	93.4	231.3	3.25		5.0 / 2.9	-64.9 / -55.0
9c		C.VTMS(5)	◎	93.1	236.7	3.52		5.0 / 2.9	-42.6 / -60.2
9d		C.VTMS(10)	◎	79.1	209.6	3.79		4.9 / 2.6	-56.0 / -54.8
10		C.DMEVS(10)	◎	89.1	243.7	3.57		5.0 / 3.5	-52.8 / -56.2
11		C.ATMS(10)	△	32.1	113.5	3.67		5.0 / 2.9	-39.3 / -58.7
12	Sty/n-BA	-	○	70.0	149.5	2.99		5.1 / 2.8	-52.1 / -54.7

13		C.Pristine	◎	99.8	207.3	2.97		5.0 / 3.0	-56.3 / -60.4
14a		C.VTMS(1)	△	81.1	153.2	2.96		5.0 / 3.0	-44.4 / -52.6
14b		C.VTMS(2)	△	56.2	147.4	2.87		5.0 / 2.6	-44.0 / -51.0
14c		C.VTMS(5)	○	47.2	192.5	2.85		4.9 / 3.1	-41.6 / -52.4
14d		C.VTMS(10)	◎	46.5	158.4	2.85		5.0 / 2.5	-50.8 / -55.5
15	↑ n-BA ↓	-	▲	-	-	-	-	-	-
16		C.Pristine	△	86.3	203.4	2.58		5.1 / 2.9	-35.7 / -46.9
17		C.ETMS	▲	-	-	-	-	-	-
18		C.VTMS	▲	-	-	-	-	-	-
19		C.DMEVS	▲	-	-	-	-	-	-
20		C.ATMS	▲	-	-	-	-	-	-

a Evaluated on the final latexes stored in 50 ml vial; ◎ excellent; ○ good; △ fair; ▲ aggregated. b Overall monomer conversion was determined by gravimetric analysis on the final latexes. c Weight -averaged molecular weight and polydispersity determined by GPC. d Z -average particle size and polydispersity index of the final latexes determined by DLS. e Determined by zeta potential measurement.

- Brunauer-Emmett-Teller (BET) 등온선 방정식에서 P는 77.35 K에서 표면을 갖는 흡착 기체의 부분 증기압이고, P_0는 흡착 기체의 평형 증기압이며, V_a는 표준 온도에서 흡착 된 기체의 체적이며, V_m은 단층을 표면에 덮기위한 흡착 가스의 최대 부피이고, c는 탈착 엔탈피와 증발 엔탈피의 차이 지수의 상수이다.

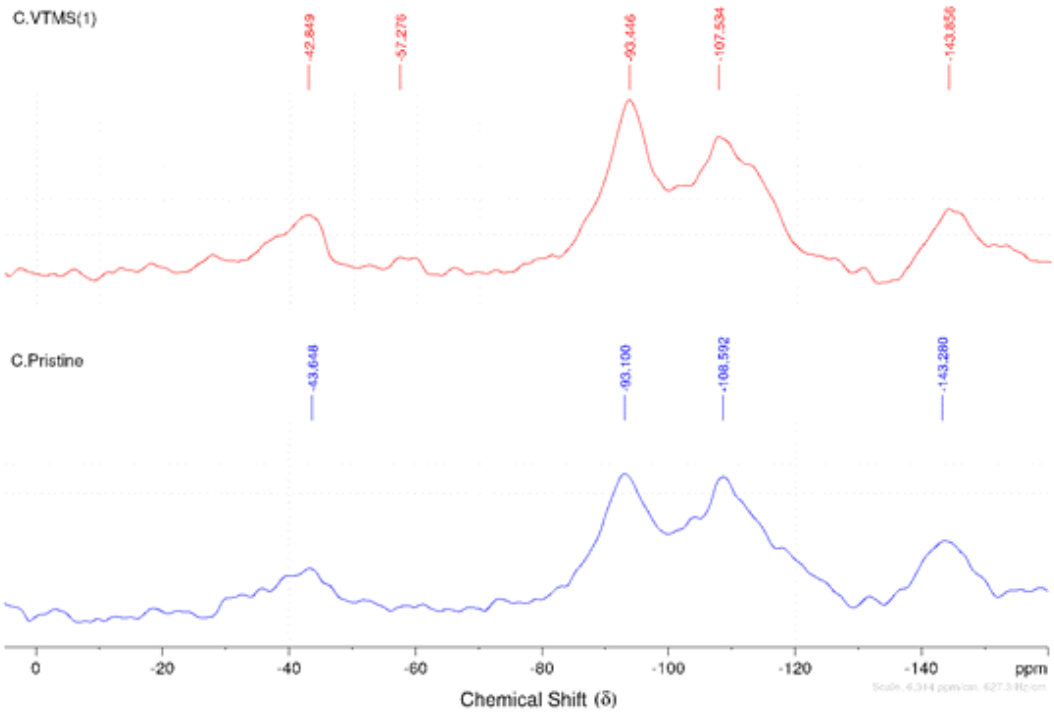


그림 6.7.[29]Si CP/MAS solid-state NMR spectra of vinyltrimethoxysilane-functionalized clay platelets (top) and pristine clay platelet (bottom).

- 데이터는 상대 압력 (P0 / P, x 축) 및 흡착 량 (Va, y 축)의 등온선 선형 그림에서 선 택되었으며 기울기 값을 얻기 위해 선형 그래프가 다시 그려지고 회귀 분석이 수행되었습니다 및 y 절편. 점토 혈소판의 비 표면적은 다음과 같이 정의된다.

$$\text{Specific Surface Area} = N \cdot a_0 \cdot \frac{1}{m}$$

$$= n^* \cdot N_{Av} \cdot a_0 \cdot \frac{1}{m}$$

- 여기서 N은 흡착 기체 분자의 수이고, a0는 하나의 기체 분자가 차지하는 표면적을 나타내는 분자 단면적 (0.162 nm2)이며, n *은 단일 분자 표면에 흡착 된 최대 분자 수이며, STP에서 흡착 기체의 1 몰이 차지하는 부피에 대한 Vm으로부터 계산되며, NAv는 아보가드로 상수이고, m은 클레이 입자의 질량이다.

- 충분한 R 제곱 값 (0.99987)을 사용하면 산란 데이터의 선형 적합이 달성되고 슬로프 및 절편의 결과 값이 1.3241 (± 4.778E-3) 및 0.0056 (5.7825E-4)로 얻어지는 것을 확인 할 수 있다.

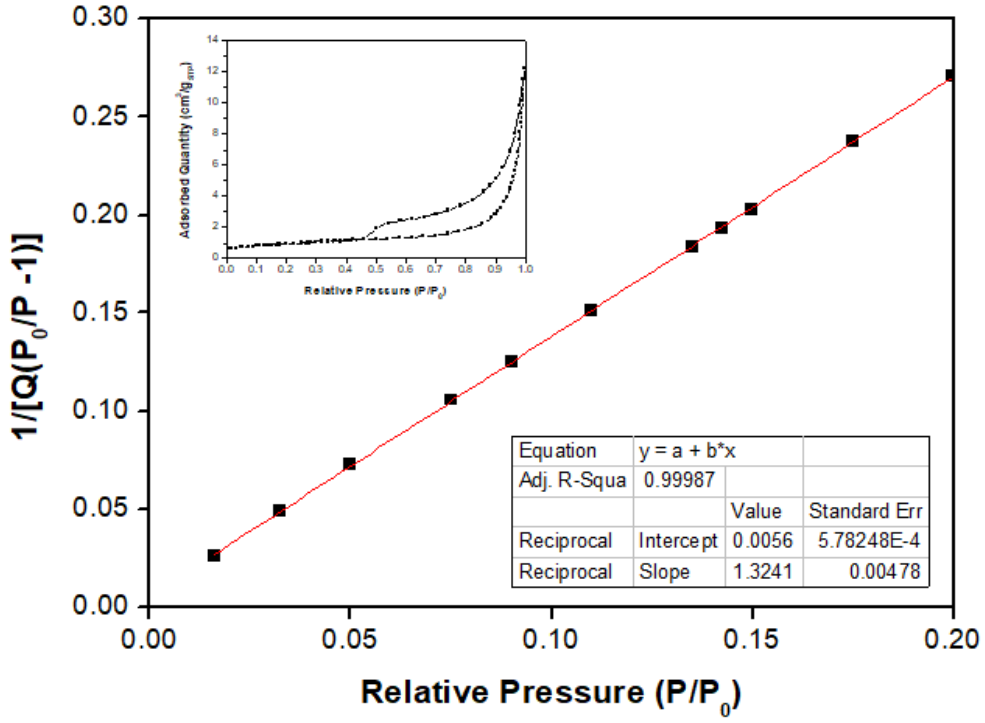


그림 6.9. Logarithmic Transformation of BET Isotherm Curve

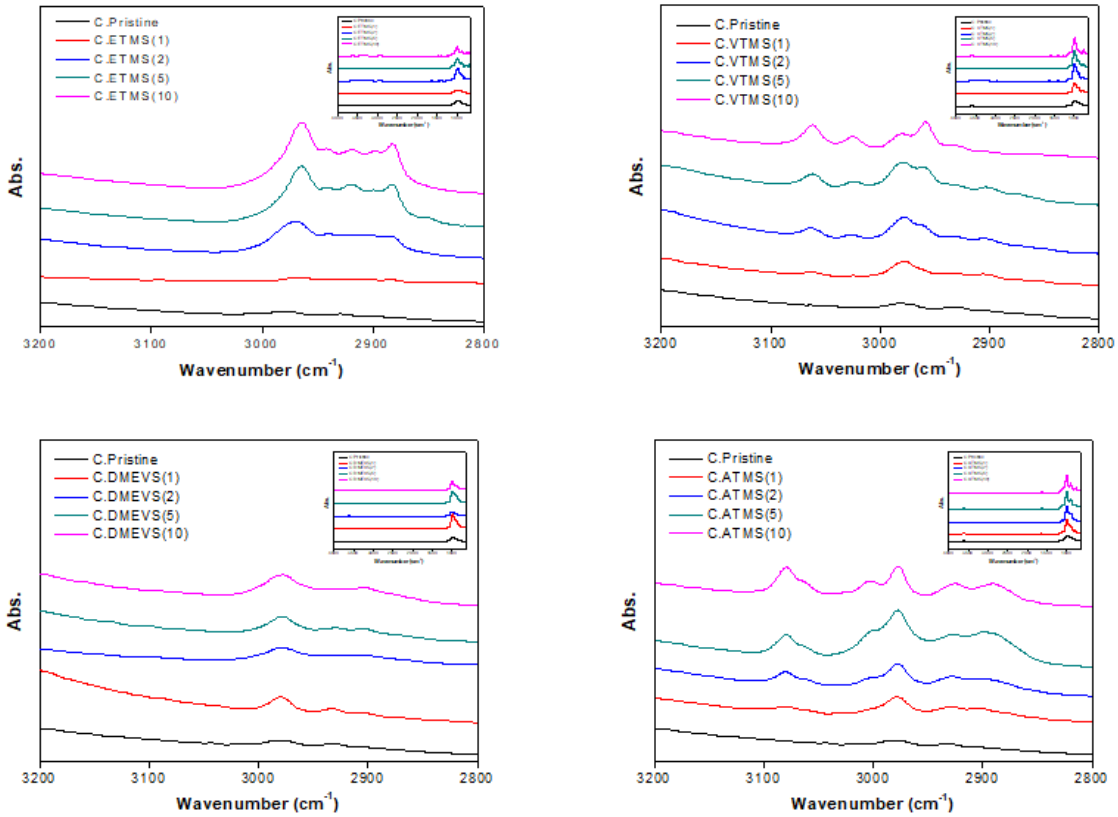


그림 6.9. FT-IR spectra range of 2800-3200 cm-1 of the pristine clay and the silane-functionalized clay platelets with different species of silane agents; ethyltrimethoxysilane (top, left), vinyltrimethoxysilane (top, right), dimethylethoxyvinylsilane (bottom, left) and allyltrimethoxysilane (bbottom, right), each with different initial concentration of silane agents; a) Pristine Clay, b) 1, c) 2, d) 5, e) 10 mmol silane per gram clay. The legend in each graph represents the full range of FT-IR spectra, 650-4000 cm-1.

- 기존의 클레이 입자표면에 그라프팅 된 실란의 양은 유기 실란의 탄소 그룹으로부터 기인한 탄소 함량의 증가에 의해 계산되었다. 원소 분석에 기초하여, 점토 혈소판 표면에 부착된 실란 분자의 수를하기와 같이 계산 하였다

$$\text{Grafted amount} = \frac{10^3 \cdot \Delta C}{[1200 N_C - \Delta C(M-1)]}$$

- 여기서, ΔC (wt %)는 이식 후 및 기존의 클레이 표면의 탄소 함량의 차이이고, Nc는 그라프팅 된 실란 제제의 탄소 원자 수이고, M (g / mol)은 그라프팅 된 실란 제의 분자량이다.

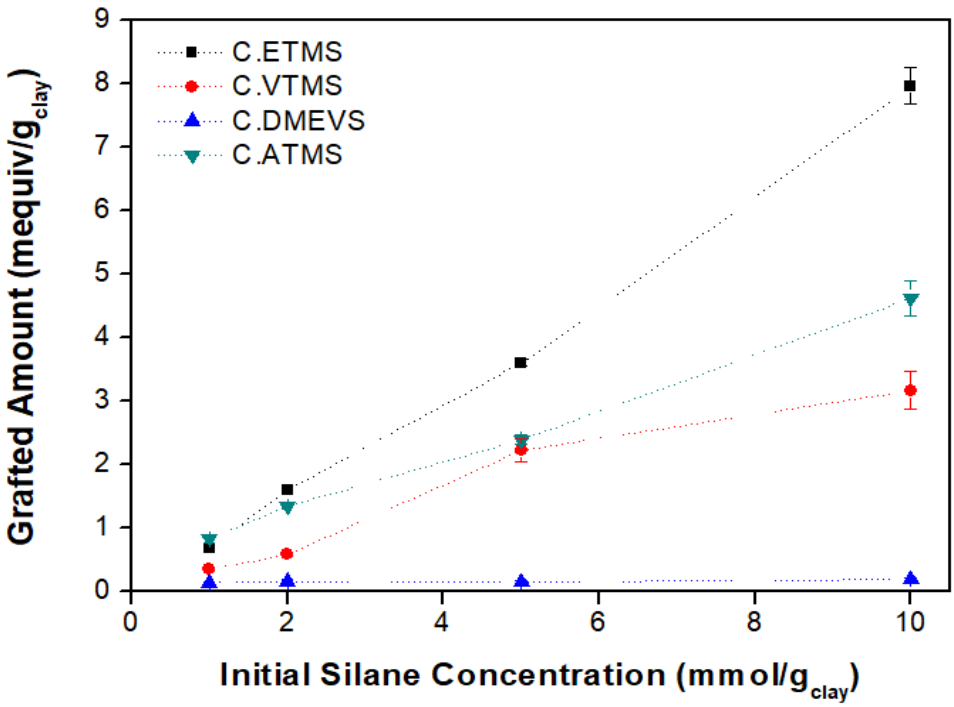


그림 6.10. Grafted amount of the silane agents onto the pristine platelets with different species of silane agents; ethyltrimethoxysilane (black), vinyltrimethoxysilane (red), dimethylethoxyvinylsilane (blue), and allyltrimethoxysilane (cyan).

- 유기 화합물의 친유성을 나타내는 1- 옥탄올/물 매개 변수 대신 o/w 에멀젼 시스템 내에서 피커 안정제의 분배 거동을 기술하기 위해 스티렌 / 물 분배 계수를 사용했다. 다른 많은 이전 논문들, 안정제의 상호 작용 및 습윤성으로부터 유래 된 단량체 또는 유기 상과 연속 수상의 계면 장력을 감소시키는 Pickering 안정화 효과가 Fowke의 모델을 사용하여 접촉각의 평가에 의해 제시되었다.

- 이 모델은 재료의 표면 장력을 분산 및 극 부분으로 나누어 고분자 재료 (보통 폴리머)와 높은 표면 전하를 갖는 무기 안정제의 표면 장력과 계면 장력을 성공적으로 설명한다고 가정한다. 그러나, 정착 적하 방법의 본질적인 제한 때문에, 상기 방법은 건조 된 중합체 필름 또는 무기 물질의 압착 된 층 (γS), (표면의 거칠기를 제어하기 매우 어렵다), 단량체 또는 물 물방울 (γL)과 공기상 (γV)의 차이를 보여 주며 이는 o / w 피커링 에멀션 시스템과는

약간 다른 상황이다. 반면에 Pickering stabilizer의 단량체 입자 및 연속상과 상호 작용하기 위한 분배 거동에 대한 정량 분석은 접촉 식 측정보다 오직 시스템 내에서 Pickering 안정기의 상호 작용을 설명하는 데 직관적 인 것처럼 평가된다.

- o/w 에멀젼 시스템을 모방하기 위해, 탈 이온수 36.0g 및 스티렌 4.0g (> 99.5 %)을 폴리 프로필렌 캡으로 덮인 50ml 바이알에 넣었다. 버블이나 마이크로 크기의 기공 형성을 막기 위해 모든 화학 물질을 부드럽게 부으며 가능한 외부 충격과 원치 않는 변수를 제거하고자 했다. 스티렌과 수층 사이의 평형 상태를 얻기 위해 바이알을 24 시간 동안 등온 - 이염 조건(23 ℃, 55 RH %)하에 보관했다. 이후, 0.10g의 초기 및 실란/클레이 입자를 바이알에 넣고 생성 된 용액을 유화 중합 법과 동일한 비율로 수득 하였다. 바이알을 평형 상수를 달성하기 위해 1, 6, 12 및 24 시간의 시간 간격으로 50 rpm의 상업용 Digital Orbital Shaker (DAIHAN Science, South Korea)로 연속적으로 흔든다. 분량의 스티렌 상 (약 4.40 ml, 층 두께 1.2 cm)을 조심스럽게 취하여 알루미늄 접시에 옮기고 150 ℃에서 완전히 건조시켜 중량 분석을 실시했다.

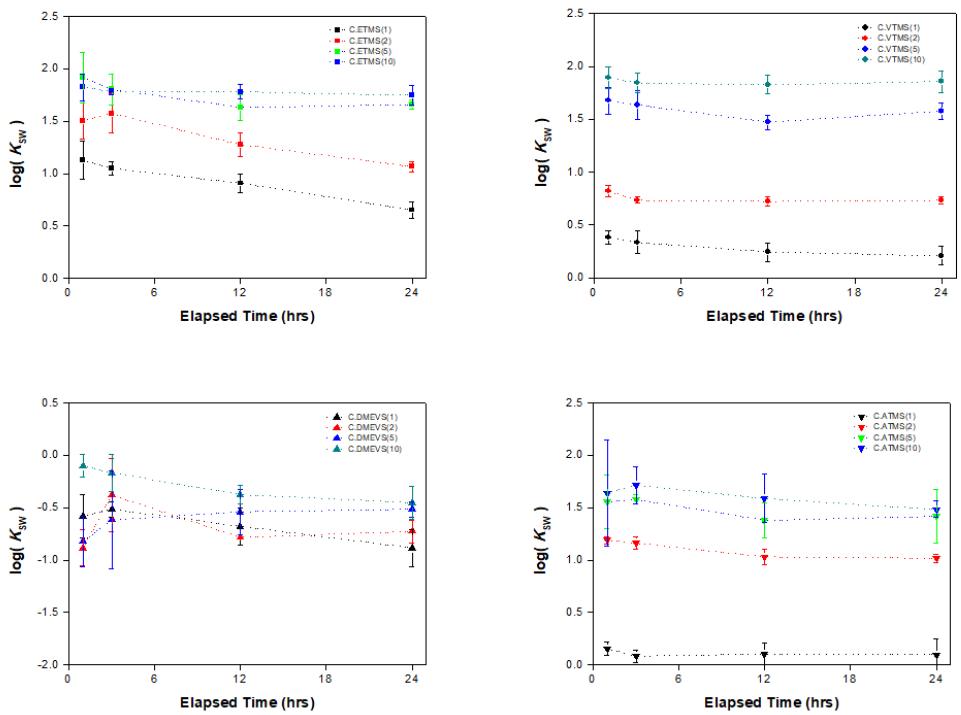


그림 6.11. Logarithm of styrene/water coefficient versus elapsed time of different clay platelets

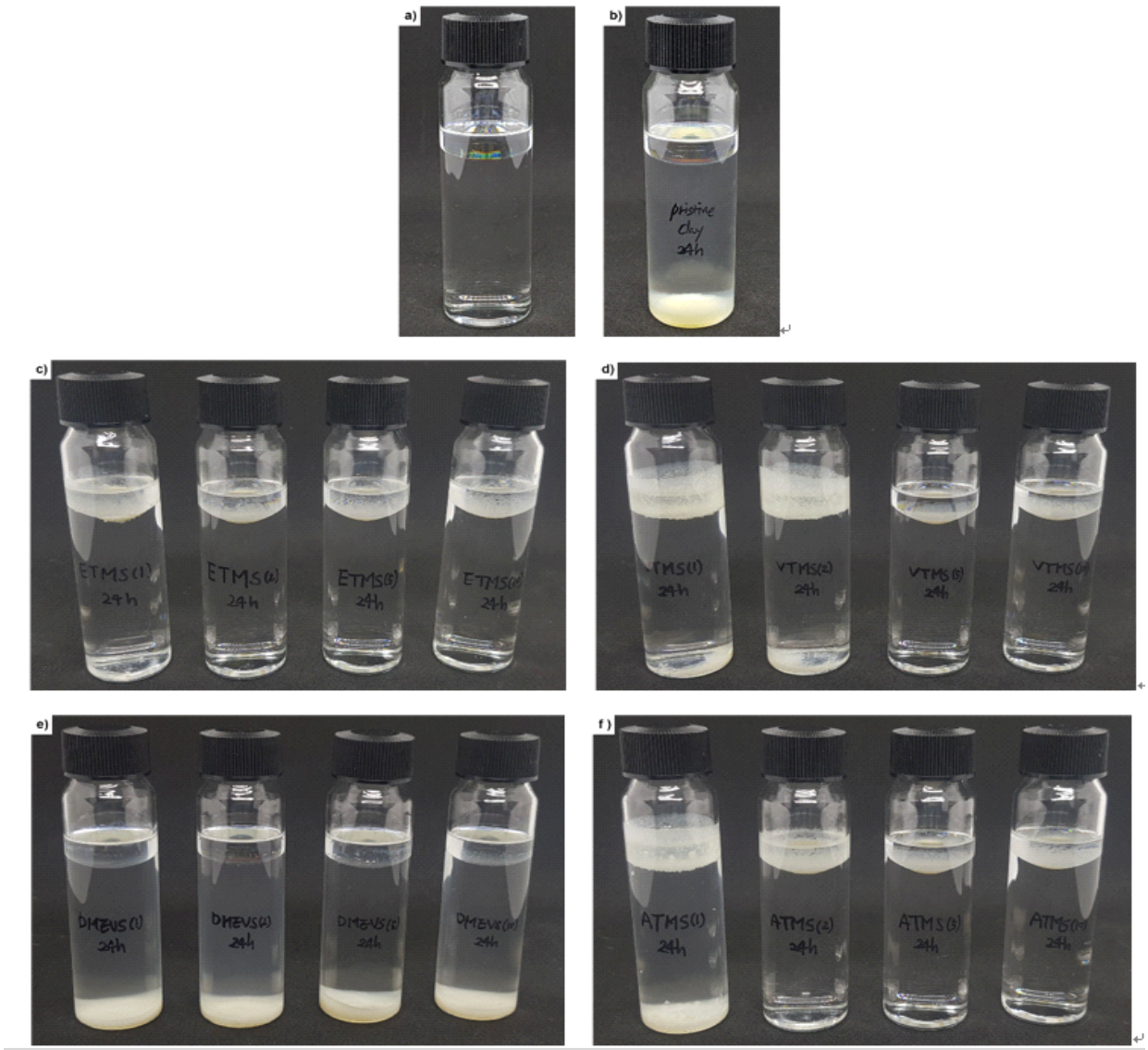


그림 6.12. Pictures of vials containing the mixture for styrene/water partition tests; a) a mixture of styrene and water at equilibrium after stored for 24 hours, b) C.Pristine, c) C.ETMS d) C.VTMS, e) C.DMEVS, f) C.ATMS with a different silane concentrations (1, 2, 5, and 10 mmol/gclay) after 24 hours of gentle shaking.

- 정량 실란 처리된 클레이를 사용한 Pickering 에멀젼 방식을 통하여, 클레이로 보강된 형태의 폴리머 라텍스의 합성이 가능했으며 기존의 미처리된 클레이를 유화제로 사용하였을 때보다 더 빠른 속도, 더 많은 yield의 conversion 을 보였다. 이를 통해 나노 사이즈에서의 polymer-clay 간의 interaction 을 증대시킬 수 있을 것으로 기대한다.

7. 새로운 구조의 난연 복합재료의 연구와 적용성 평가

- 중간 삽입층을 형성하는 기법으로 난연성을 부여하는 과정에서 표면 단판의 연소가 가장큰 문제점으로 지적되었다. 초기 연소에 의한 연소 전파등이 발생할 수 있으므로 이를 최소화 할 수 있는 기법이 요구된다. 이러한 문제점에 대응하기 위해 단판 표면에 얇은 투명막을 코팅하는 기법을 도입하고자 하였다. 투명막 코팅을 위해 1) 유리막 코팅, 2) UV 코팅 기법을 후보군으로 검토하였다.

- UV 경화 기술은 1960년대 UV 도료에의 적용을 시작으로 1970년대 이후 무공해, 에너지 절약, 고생산성의 요구에 따라 점착제에도 도입되었다. UV 경화형 점착제는 oligomer, monomer, photoinitiator 를 주요 구성성분으로 하며, UV가 조사되었을 때 반응을 일으켜 경화되는 점착제를 말한다. 반응을 일으킬 수 있는 UV 의 감광파장 영역은 200~400 nm이다. 열을 통한 용액중합으로 합성된 UV 경화 가능한 관능기가 도입된 oligomer 또는 pre-polymer에 UV를 조사하여 경화시키게 된다. 처음부터 용제 없이 UV 조사를 통한 bulk 중합으로 진행하여 pre-polymer를 만든 후, 추가적으로 반응성 희석제나 광개시제를 첨가하여 마찬가지로 UV를 통해 경화시킬수 있으므로 친환경 기술로의 적용이 가능하다.



그림 7.1. 표면 처리 기법 확인을 위한 시험편

- Thiol 기술은 UV 경화 속도를 제어 할 수 있는 기술로 Thiol에 의한 반응 전이 효과를 통해 빠른 경화속도와 높은 전환율을 구현하는 기술이다. 아래 그림과 같은 메커니즘이 작용하게 되는데, 가장 주요한 특징은 SH 관능기가 라디칼을 전이하면서 지속적인 반응을 유도한다는 점이다.

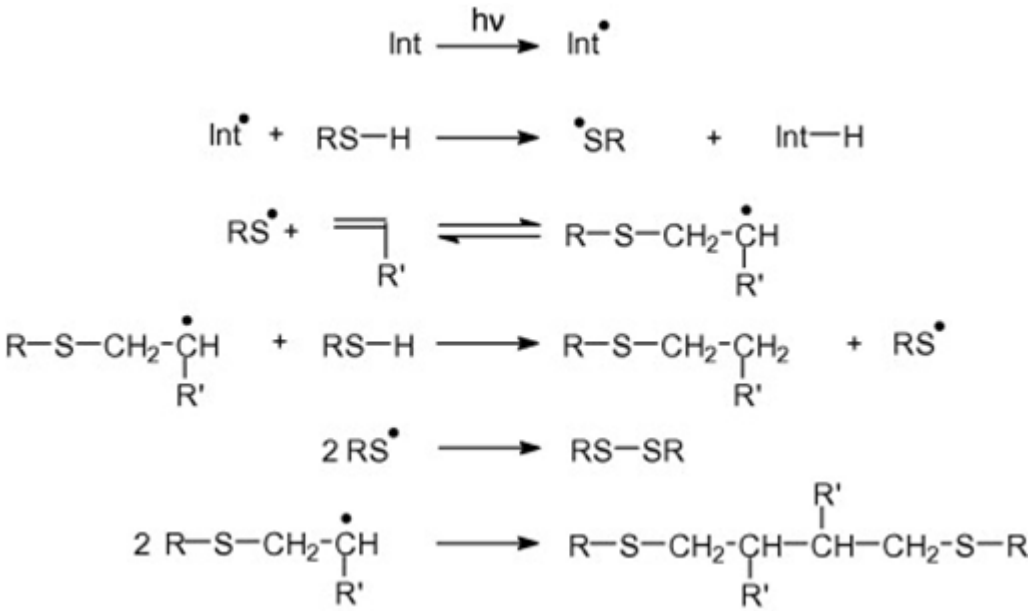


그림 7.2. Thiol을 통한 고반응성 UV 소재의 반응 메커니즘

- Thiol 기술을 적용하게 된 가장 큰 이유는 목재 표면에서의 불안정한 경화문제를 해결하기 위한 접근안으로 경화 속도는 늦어지지만 안정적인 반응을 유도 할 수 있고 이를 통해 높은 가교 밀도를 얻고 최종적으로 난연성이 향상된 표면 특성을 얻을수 있을것으로 기대 했다.

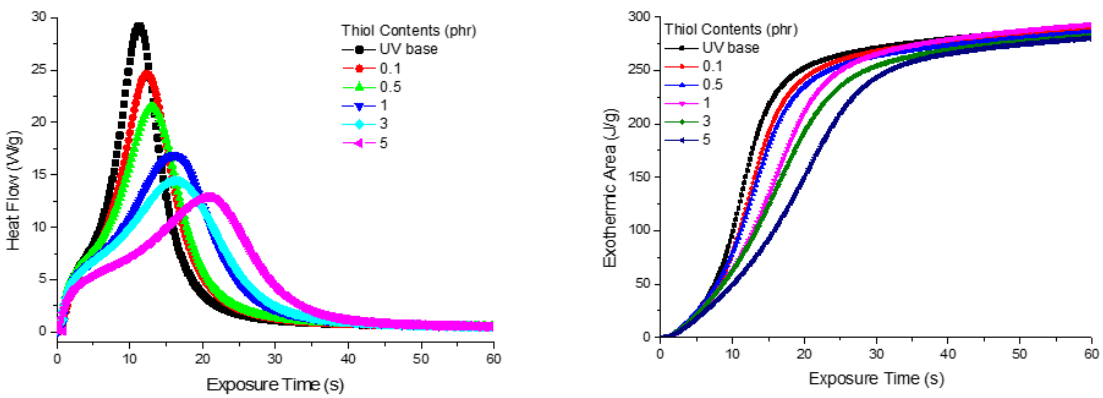


그림 7.3. Photo-DSC를 통한 UV 경화 코팅소재의 경화도 분석

-Photo-DSC를 이용한 반응속도 평가결과를 살펴보면 thiol의 함량이 증가함에 따라 반응속도

가 늦어지는 것을 확인 할 수 있다. heat flow 평가에서 높이는 순간적인 반응속도를 최대접의 위치는 반응지연속도를 의미한다. 함량이 증가함에 따라 peak는 감소하지만 위치는 계속해서 뒤로 가게 된다. 이러한 반응 지연은 일반적으로 전체적인 반응도를 높일수 있는 기법으로 알려져 있다. 반응이 너무 빠르면 미반응 구조체가 많이 남게 된다.

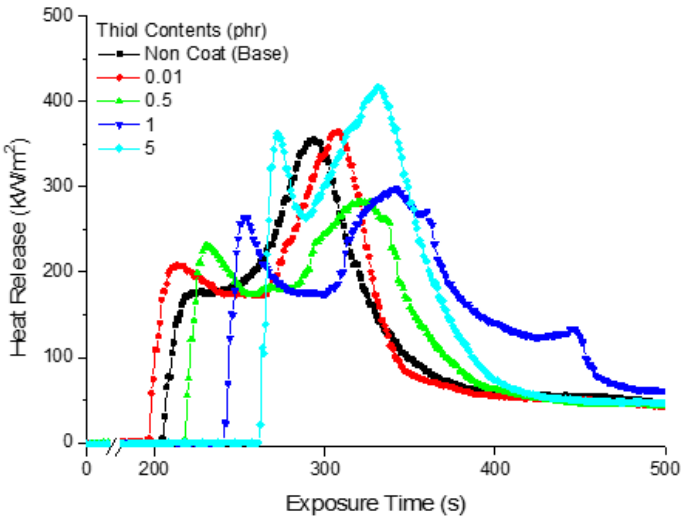


그림 7.4. UV 경화형 소재의 표면 연소 특성 변화 평가

- Thiol을 활용하게 되면 표면 연소 특성또한 변화하는 것을 확인 할 수 있다. 무처리 시편의 경우 연소 peak는 하나만 나타나게 되며, 300초 정도에 최대 발열량을 가지게 된다. 반면 thiol의 함량이 최소화된 경우에 오히려 초기 연소는 빨라지게 되며, 최대 발열량 또한 변화하지 않는다.

- 하지만 thiol의 함량이 증가하면서 초기 연소가 계속해서 뒤로 밀려가는 특징이 보인다. 높은 가교도를 형성하기 때문에 상대적으로 초기 연소에 강해지는 특징을 보인다. 하지만 총 발열량이 변화하지는 않는다. UV 경화 소재 자체가 불연소 물질이 아니기 때문에 연소가 지연될 뿐 총 연소량이 변화하지는 않는 것이다.

(8) 난연소재의 연소 데이터 베이스 구축

- 국내 시험연소장비 및 동경이과대학의 시험장비등을 복합적으로 활용하여, 본 연구과정에서 발생하는 샘플들의 다양한 물성 DB를 구축하고자 하였다. 특히, 난연성능/독성 특성등을 종합적으로 분석할 수 있는 방안을 구축하기 위해 다양한 시험방법을 지속적으로 검토하고자 하였다.

- 주요 시험 데이터는 cone-calorimeter, 가스 성분 분석, SDC (연기 밀도 분석) 등이며 시험보고서에 언급된 cone-calorimter를 제외한 시험결과의 일부를 하기와 같이 정리하였다.

데이터 베이스 구축 리스트

독성 평가를 위한 CLT 의 FT-IR 실험 샘플




Pure EVA (50kW)



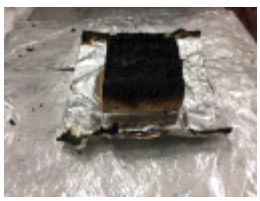

Pure EVA (25kW)




Intumescent 40phr (50kW)




Intumescent 40phr (25kW)

Clay 1 phr (50kW)




Clay 1 phr (25kW)




Clay 3 phr (50kW)



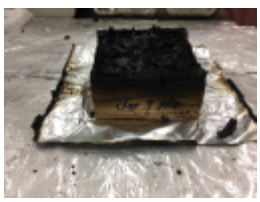

Clay 3 phr (25kW)




Clay 5 phr (50kW)




Clay 5 phr (25kW)

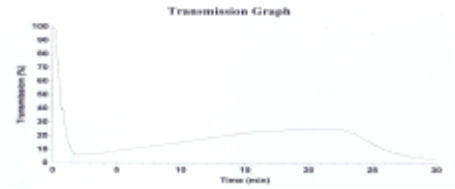



Clay 7 phr (50kW)




Clay 7 phr (25kW)

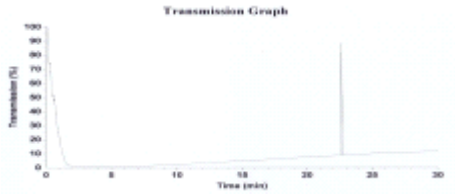
SDC(smoke density chamber, ISO5659)



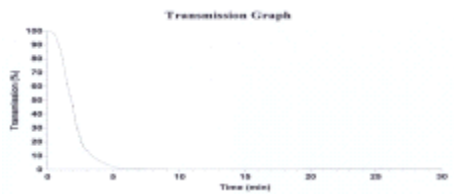
Pure EVA (50kW)



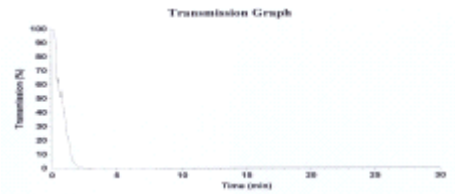
Pure EVA (25kW)



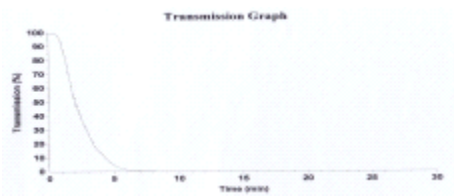
Intumescent 40phr (50kW)



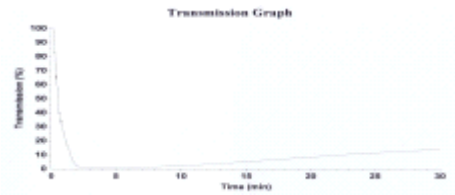
Intumescent 40phr (25kW)



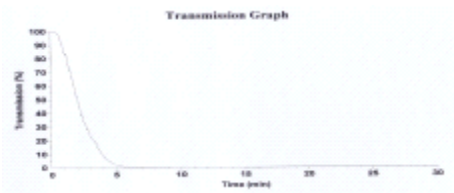
Clay 1 phr (50kW)



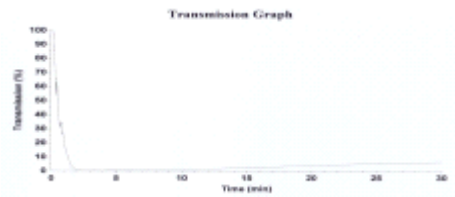
Clay 1 phr (25kW)



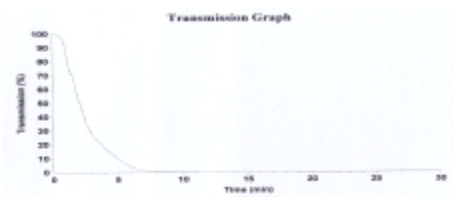
Clay 3 phr (50kW)



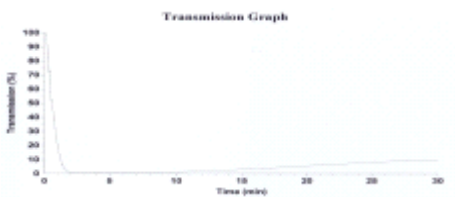
Clay 3 phr (25kW)



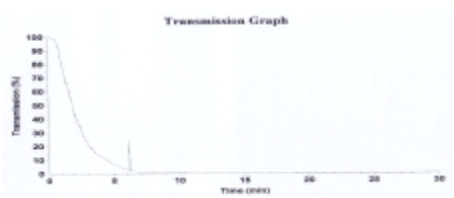
Clay 5 phr (50kW)



Clay 5 phr (25kW)

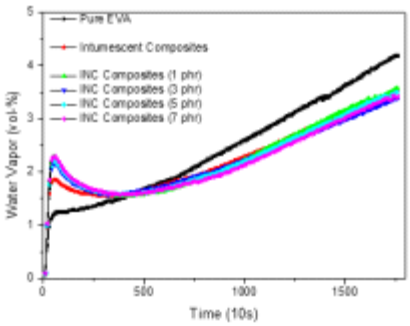


Clay 7 phr (50kW)

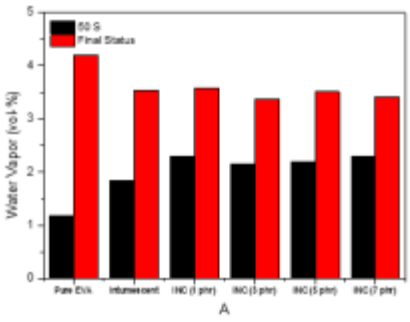


Clay 7 phr (25kW)

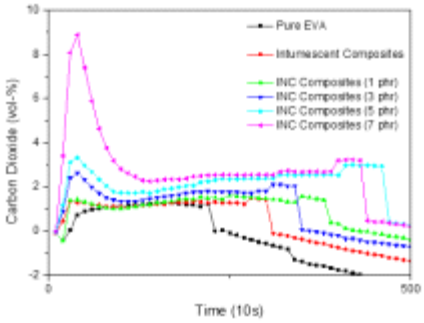
FT-IR Tracking Test



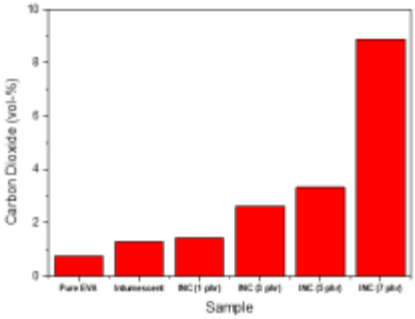
Water Vapor (25kW)



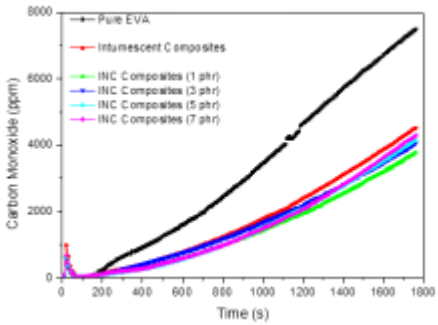
Water Vapor (25kW)



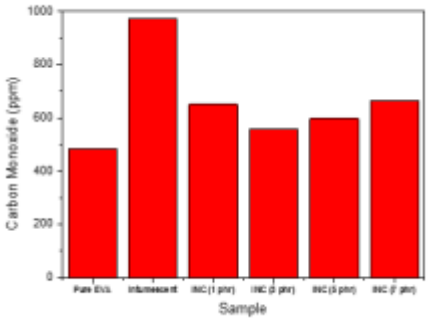
Carbon Dioxide (CO2) (25kW)



Carbon Dioxide (CO2) (25kW)

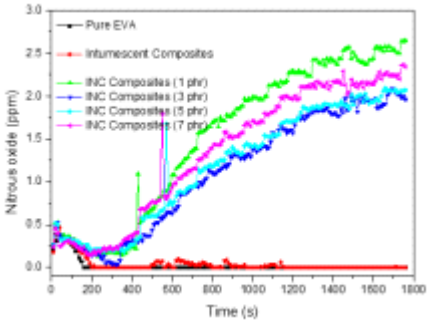


Carbon Monoxide (CO) (25kW)

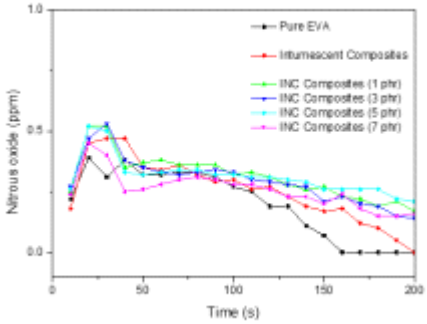


Carbon Monoxide (CO) (25kW)

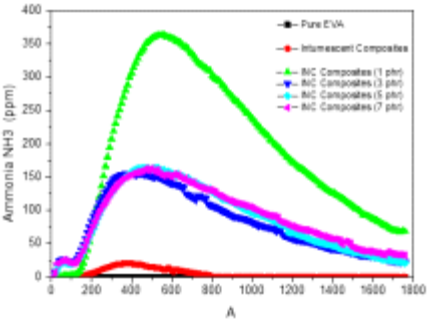
FT-IR Tracking Test



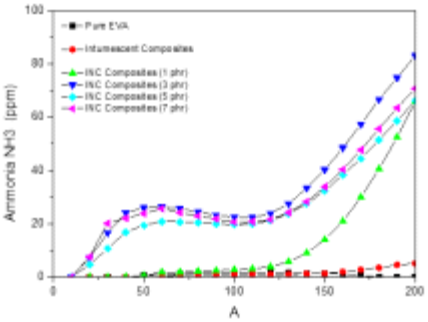
Nitrous oxide (N2O) (25kW)



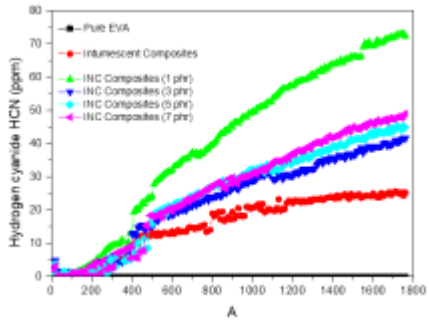
Nitrous oxide (N2O) (25kW)



Ammonia (NH3) (25kW)

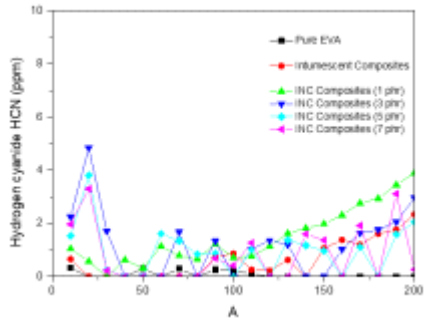


Ammonia (NH3) (25kW)



Hydrogen cyanide (HCN)

(25kW)



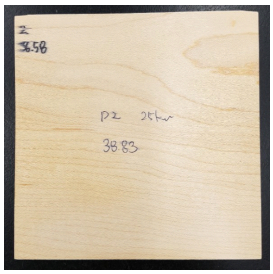
Hydrogen cyanide (HCN)

(25kW)

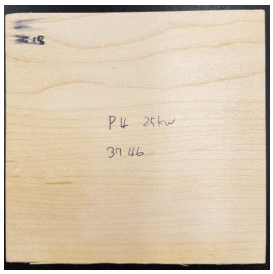
UV Coaitng 기법의 콘칼로리미터 분석 결과



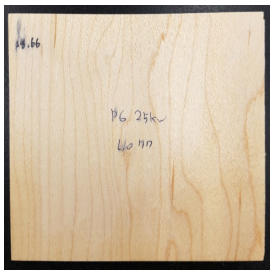

Base Wood with 25 kW



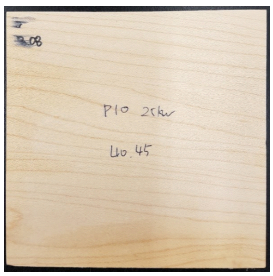

Base Coat with 25 kW



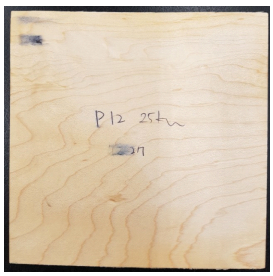

UV type 1 with 25 kW




UV type 2 with 25 kW



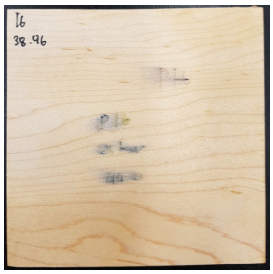

UV type 4 with 25 kW



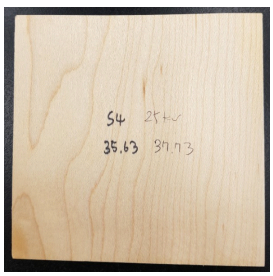

UV type 5-1 with 25 kW



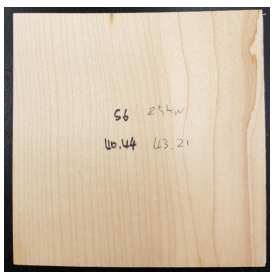

UV type 5-2 with 25 kW



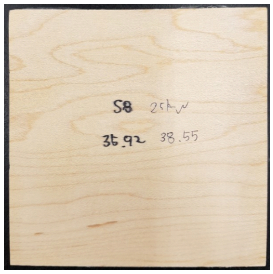

UV type 5-3 with 25 kW



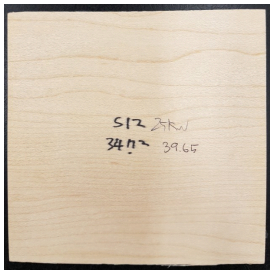

UV with Silica 2 with 25 kW




UV with Silica 3 with 25 kW



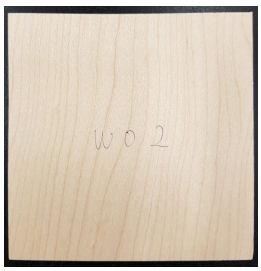
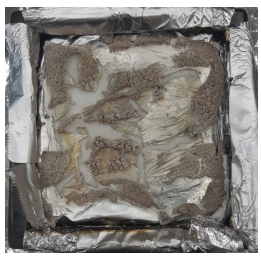

UV with Silica 4 with 25 kW



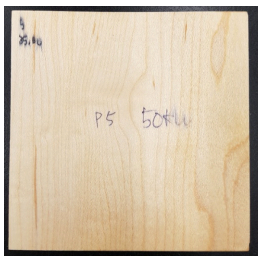

UV with Silica 5-2 with 25 kW



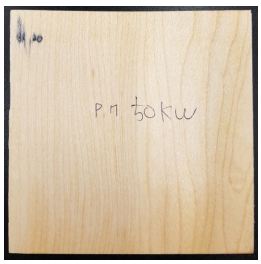

UV with Silica 5-3 with 25 kW

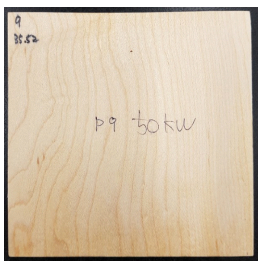
Base Wood with 50 kW




UV type 2 with 50 kW



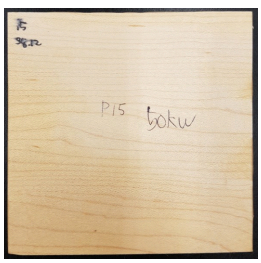

UV type 3 with 50 kW



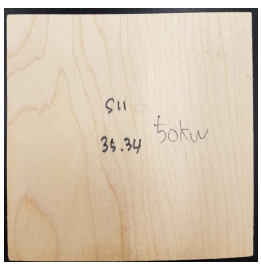

UV type 4 with 50 kW




UV type 5-1 with 50 kW




UV type 5-3 with 50 kW




UV with Silica 5-2 with 50 kW





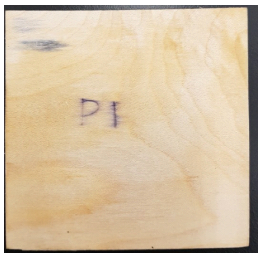


Intumescent Composites with 50kW

UV Coaitng 기법의 FT-IR 분석 결과



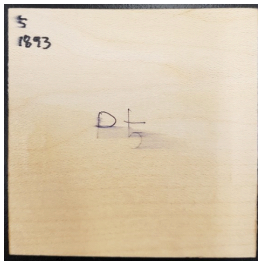

Base Wood with 25 kW




Base Coat with 25 kW



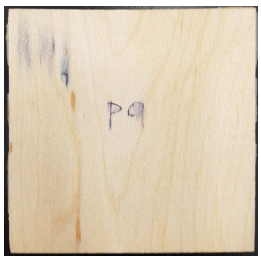

UV type 1 with 25 kW




UV type 2 with 25 kW




UV type 3 with 25 kW




UV type 4 with 25 kW




UV type 5 with 25 kW




HDM type with 25 kW


UV with Silica 1 with 25 kW


UV with Silica 2 with 25 kW


UV with Silica 3 with 25 kW


UV with Silica 4 with 25 kW



Base Coat
with 50 kW



UV type 1
with 50 kW



UV type 2
with 50 kW



UV type 3
with 50 kW



UV type 4
with 50 kW



UV type 5
with 50 kW



UV with Silica 1
with 50 kW



UV with Silica 2
with 50 kW



UV with Silica 3
with 50 kW



UV with Silica 4
with 50 kW

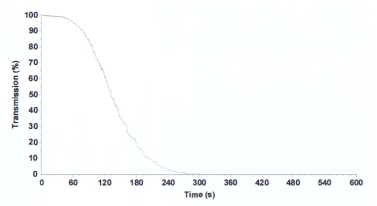


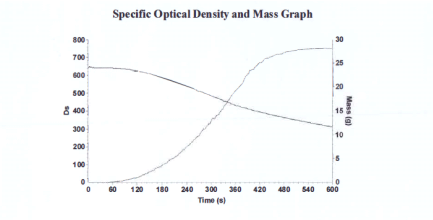
UV with Silica 5
with 50 kW



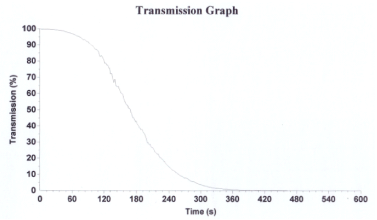
Base Wood
with 50 kW

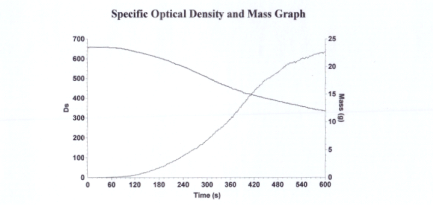
SDC (smoke density chamber, ISO5659)



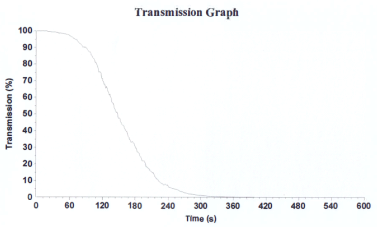


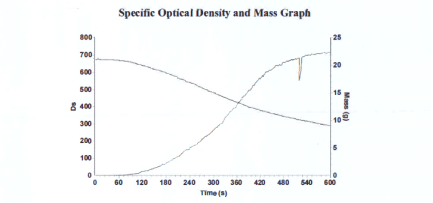
UV base with 25kW



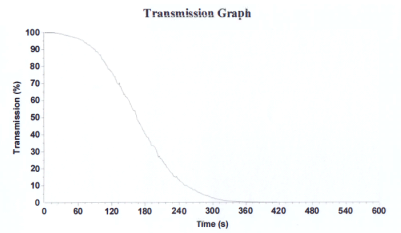


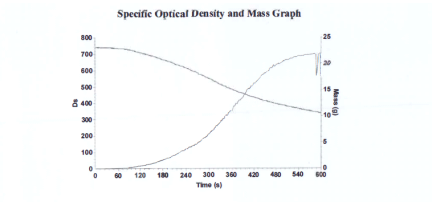
UV Type 1 with 25kW



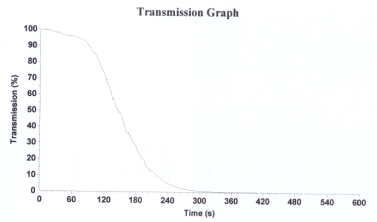


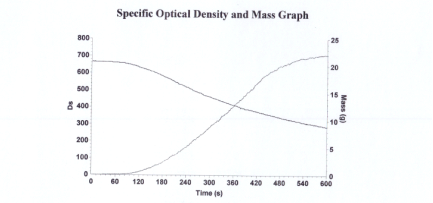
UV Type 2 with 25kW



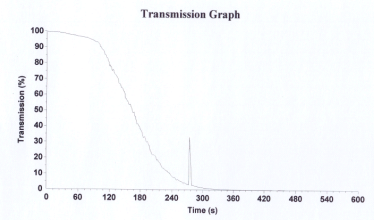


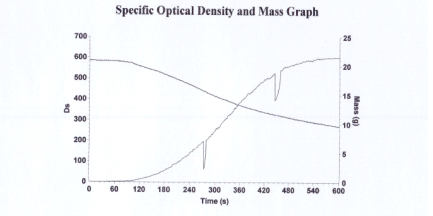
UV Type 3 with 25kW





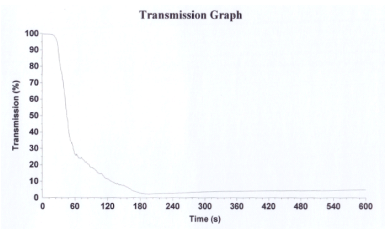
UV Type 4 with 25kW

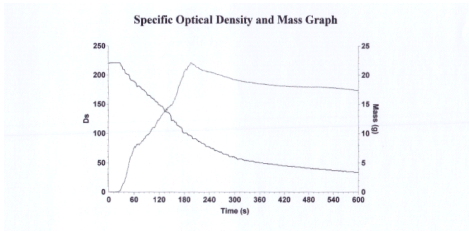




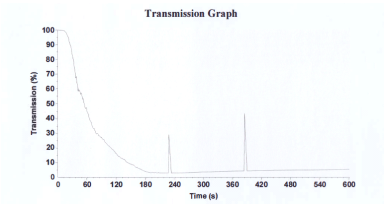
UV Type 5 with 25kW

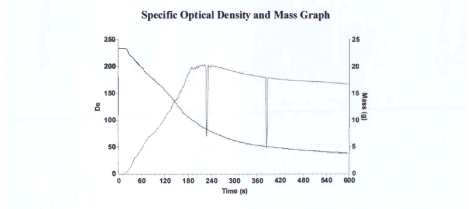
SDC (smoke density chamber, ISO5659)



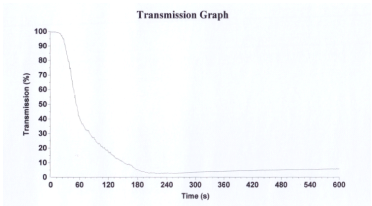


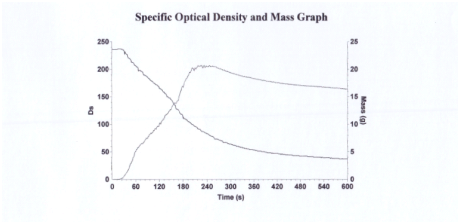
UV base with 50kW



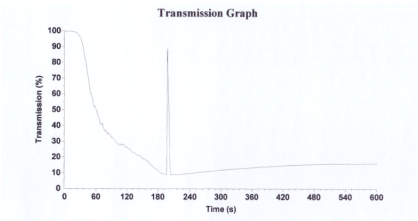


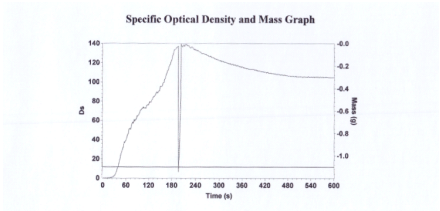
UV Type 1 with 50kW



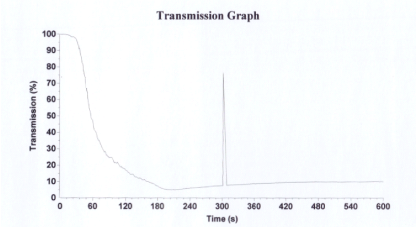


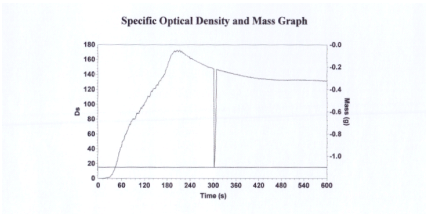
UV Type 2 with 50kW



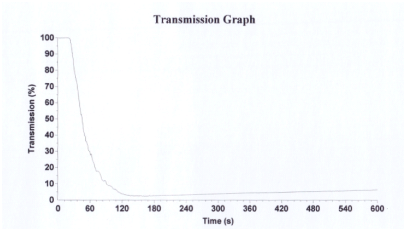


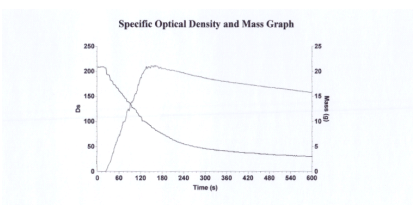
UV Type 3 with 50kW





UV Type 4 with 50kW





UV Type 5 with 50kW

(9) 경제성 분석

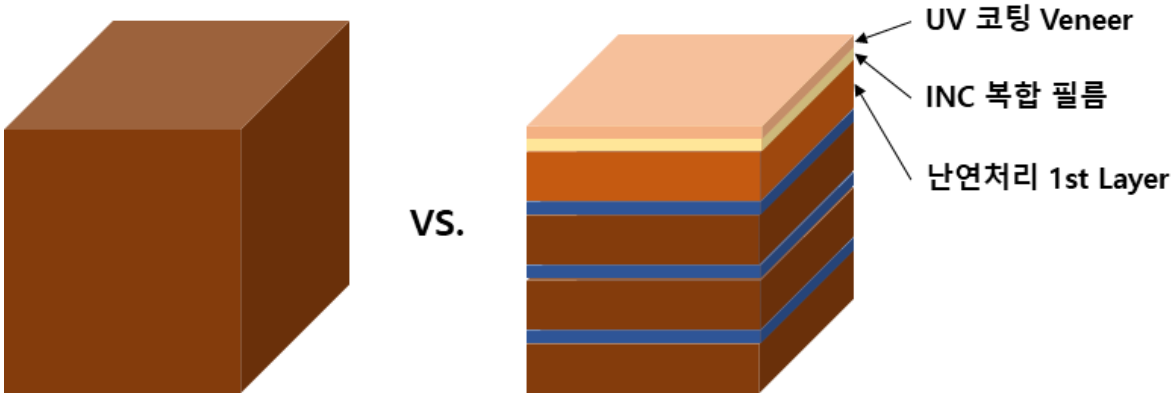


그림 8.1. 솔리드 wood와 CLT 구조에서의 난연제 가격 경쟁력 비교 구조도

- Solid wood를 기반으로 한 난연 처리 기술과 CLT의 접착소재 기반의 난연 처리 기술과의 경제성을 비교해보고자 하였다. 일반적으로 Solid wood 의 1 입방미터의 부피에 50~200kg 가량의 난연제를 주입하게 된다. 해당 주입량을 기반으로 CLT 난연 처리를 진행하게 되면, 약 20cm 두께의 벽체에 1 제곱미터당 10~40kg 의 난연제가 요구된다.

- 해당 기술을 기반으로 한 CLT의 경우 난연재 처리 구조가 각 층간에 삽입하거나 표면에만 삽입을 하게 되는데, 이때 사용하는 시트는 밀도가 입방미터당 900kg 수준이며 평균 3mm의 두께를 가진다. 본 연구의 핵심 방향 중 하나인 표면 veneer와의 조합을 고려 할 경우 시트 하나를 사용하게 되는데 이 때 약 입방 미터당 3kg 정도의 난연재를 활용하게 된다.

- 이를 기반으로 가격적인 부분을 다음과 같이 비교해보았다. 동일한 부피의 벽체를 제조한다는 관점에서 다음과 같이 계산되었다.

표 8.1. 기초 배합조건에서의 가경 경쟁력 비교

항목	기존 주입재	개발 제품
사용량 (20cm 벽체, 1X1 m2 기준)	10 ~ 40kg	3kg
원가 (원/kg)	1,500	2,500
총비용 (원/m2)	15,000 ~ 60,000	7,500원
부가적 항목	별도의 주입공정 요구	벽체 조립과정에서 일체화 공정으로 별도의 에너지/시간 필요없음.

- 기존 난연 처리에 비해 월등하게 저렴한 가격적인 경쟁력을 가지게 된다. 이러한 난연 처리 방법은 가격적인 부분뿐만 아니라 공정적인 부분에서도 매우 큰 장점을 가진다. 별도의 가압 처리 공정 등을 요구하지 않기 때문에 재료의 보관과 처리 과정이 손쉽고, 제조 시간 또한 매우 빨라진다는 강점을 가지게 된다. 또한 가압 장비에서 소비되는 에너지 또한 고려하지 않아도 되기 때문에 매우 큰 장점으로 해석된다.

- 이러한 가격 경쟁력 비교는 가장 기본적인 배합조건에서의 가격 경쟁력을 비교한 것으로 신기술을 적용할 경우 가격이 더욱 상승하는 문제가 발생하게 된다. 이러한 이슈를 기반으로 다음과 같은 추가적인 가격 발생 문제를 고려하여 가격 경쟁력을 비교해보았다.

- System 1: 표면 단판을 사용하는 경우에 있어 연소 가속효과가 발생할 수 있다. 따라서 표면 단판에 대한 난연 처리를 진행해야 한다. 이 경우 두 가지 방안으로 접근 할 수 있는데 본 시스템에서는 표면 UV 코팅 기법을 활용하고자 했다. 일반적으로 UV 코팅 도막을 100um 정도로 구성하게 된다. UV 코팅 라인이 요구되지만 경화에 필요한 에너지가 매우 짧기 때문에 에너지 소요 부분은 크게 고려하지 않아도 된다.

표 8.2. 표면 UV 코팅 기술을 조합한 시스템에서의 가경 경쟁력 비교

항목	개발 제품	System 1
사용량 (20cm 벽체, 1X1 m2 기준)	3kg	0.1kg
원가 (원/kg)	2,500	15,000
총비용 (원/m2)	7,500원	9,000원
부가적 항목	-	UV 코팅 장비 요구

- UV 코팅 기술을 적용하는 것은 매우 효과적인 기술적 접근이라는 것을 확인 할 수 있다. 소재의 가격적인 장점을 가짐과 동시에 성능을 향상 시킬 수 있는 방안이라는 부분을 확인할 수 있다. 하지만 UV 코팅기술이 난연 성능을 보조하는 수준이지 소재 자체의 난연성을 크게 향상 시켜주는 기술이라고 판단 할 수는 없다. 따라서 난연 특성을 강화한 INC 복합재료를 사용하는 경우에서의 경쟁력을 분석했다.

- System 2: 소재의 분산성과 균일도를 향상 시키고 시트 제조 특성을 강화하기 위해 본 연구에서는 실란 기반의 클레이 난연 처리 기술을 도입했다. 클레이난연 처리 기술의 가격을 분석하여 새로운 기술 도입에 대한 가격 상승 요인을 분석했다.

- 나노 클레이의 가격은 1kg당 40,000원 수준이며, 실란 처리를 위해 kg당 40,000원 규모의 비용이 소모되는 것으로 판단했다. 이 과정에서 동일한 성능을 구현하기 위해 보다 작은양의 클레이를 적용 할 수 있기 때문에 5 phr에서 3 phr 적용으로 비율을 적용했다.

표 8.3. 나노 클레이를 적용한 시스템에서의 가경 경쟁력 비교

항목	개발 제품	나노 클레이 적용	System 2
사용량 (20cm 벽체, 1X1 m2 기준)	3kg	0.15kg	0.09kg
원가 (원/kg)	2,500	40,000	80,000
총비용 (원/m2)	7,500원	13,500원	14,700원
부가적 항목	-	원재료 그대로 적용 (5 phr 적용 기준)	표면 처리재의 경우 적은비율 사용 가능

- 나노 클레이를 적용하는 경우 가격 상승은 눈에 띄게 증가하게 된다. 기존 시스템 대비 2배 가까이 비용이 증가하는 이슈가 발생한다. 사용량이 작음에도 불구하고 원소재가격의 차이가 크기 때문이다. 하지만 기존 주입재에 비하면 여전히 가격 경쟁력을 가진다고 할 수 있다. 구조체의 가격적인 이슈에 따라 기술의 채용도가 변화한다고 할 수 있다.

- 실제 난연 성능을 극대화 하기 위해 기존의 난연 처리 방식과 병행하는 시스템도 사용 할 수 있다. CLT의 경우 적층체 이기 때문에 표면재에 대해서 난연 처리를 강화하여 심부의 안정성을 확보하는 방안도 고려할 수 있다.

- System 3: 최외각 CLT 판재를 난연처리하여 표면에 강한 난연성을 부여하는 시스템을 적용하는 방안을 고려해 보았다. 표면 판재 두께를 3cm로 가정하고 해당 판재에 난연수지를 주입하고 이에 INC 복합재료를 병행하여 사용하는 경우에 대한 경쟁력을 분석해보았다.

표 8.4. 하이브리드 구조체에서의 가경 경쟁력 비교

항목	개발 제품	System 3
사용량 (20cm 벽체, 1X1 m2 기준)	3kg	3kg
원가 (원/kg)	2,500	1,500
총비용 (원/m2)	7,500원	12,000원
부가적 항목	-	난연 처리에 따른 층간 박리력 이슈 발생 가능

- 개발 제품 대비 가격 상승 요인이 크게 발생하게 된다. 하지만 기존 시스템과 비교하면 우수한 가격 경쟁력을 가진다고 할 수 있다. 하지만 난연제 주입에 따른 층간 박리문제는 여전히 남기 때문에 이에 대한 기술적 대응책이 요구된다.

- 다양한 경우를 기반으로 가격적인 경쟁력을 비교해 보았다. 개발 기술이 소재적인 부분에서의 가격경쟁력을 강하게 가지는 것을 확인 할 수 있었다. 뿐만 아니라 개발기술의 적용 방식이 매우 단순하기 때문에 제품화 과정에서 그 사용이 용이하고 이에 따라 가격 상승요인이 매우 작다는 것을 예측 할 수 있다.

- 이러한 강점은 시공과정에서도 매우 유리하게 작용한다. CLT를 벽체로 활용하는 과정에서 CLT 자체에 대한 기계적 성능 변화가 발생하지 않는다. 이러한 강점은 구조체 설계에 있어 큰 강점을 가지게 된다.

- 일반적으로 CLT와 같은 벽체에 난연재를 주입하게 되면 CLT 층간의 결합력 문제가 발생하게 된다. 본 기술을 적용함으로써 이러한 단점을 해결 할 수 있기 때문에 그 활용성이 매우 크다고 판단된다.

(10) 내구 연한 분석

- 본 연구에서 제안하는 기술 중 내부환경에 의해 노화가 가장 크게 발생 할것으로 예상되는 시스템은 UV 코팅 시스템이다. 최외각 소재는 지속적으로 표면이 노출될 뿐만 아니라 다양한 오염물에 대한 노출 또한 예상되기 때문이다. UV 코팅에 관한 내구연한 평가는 다양하게 진행 될 수 있다. 이에 관하여 본 연구 그룹에서 진행했던 기반 기술을 통해 노화 특성에 대한 평가법과 가능성을 설명하고자 한다.

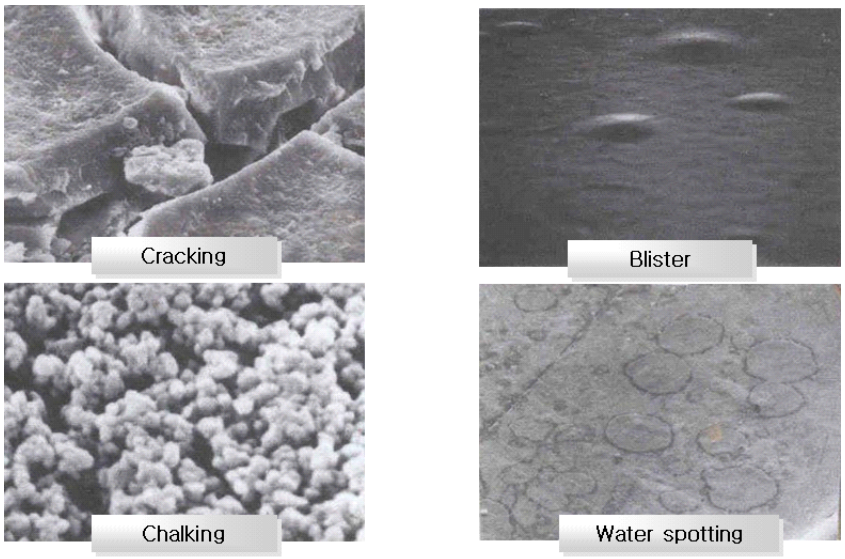


그림 10.1. UV 코팅면의 내후성 평가 이후 표면 변화 예시

- UV코팅면은 표면 노화 과정에서 다양한 파괴현상이 발생한다. 표면이 깨지거나 부풀어 오르는 등 외형적인 변화가 발생하게 된다. 이러한 변화는 초기단계에 마이크로 사이즈로 형성되며 그 정도를 정확하게 예측하기 어렵다. 표면 거칠기 변화는 광학적인 이슈로 분석하거나 기계적 물성 변화를 통해 관찰 할 수 있는데, 우선 표면의 광학적 특성 변화를 기반으로 그 변화를 분석했다. 내후성 환경을 유도하기 위해 제논 아크램프를 활용해 표면에 UV 노화 환경을 구성했다.

- UV에 고분자가 지속적으로 노출되면 고분자 사슬 결합이 끊어지면서 단분자화 되고 기계적인 물성이 하락하는 문제가 발생한다. 이러한 소재적인 변화는 앞서 언급한 다양한 표면 문제를 발생시키게 된다.

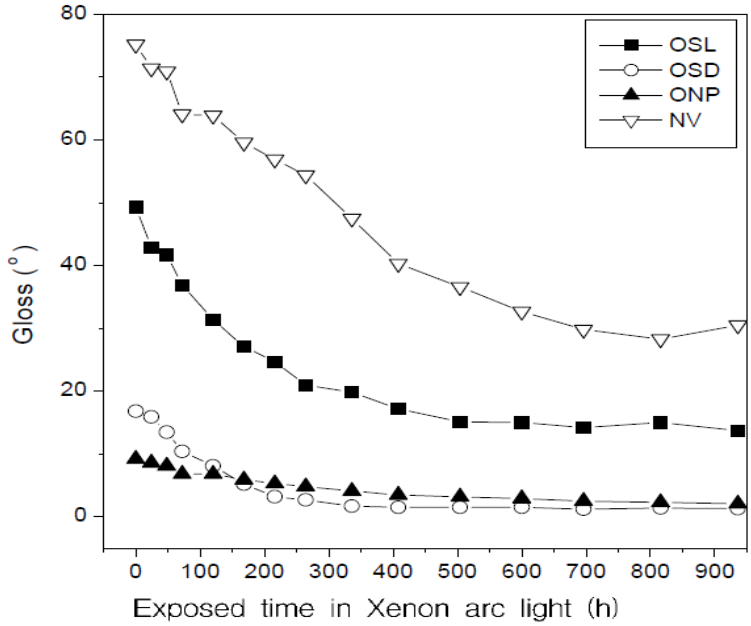


그림 10.2. 광택 분석을 통한 코팅면의 노화 특성 분석 (Kim, 2005/2017)

- 광택 분석을 통해 표면 노화 특성을 시간에 따라 관찰 할 수 있었다. 초기 단계에서는 그 감소량이 급격하게 증가하지만 일정 시간 (약 500시간, 3주) 이후에는 그 감소폭이 크지 않게 나타난다. 광택은 표면의 불균일성에 의해 감소하는 경향을 가지게 된다. 표면 파괴에 의한 불규칙 반사에 의한 결과로 판단 할 수 있다.

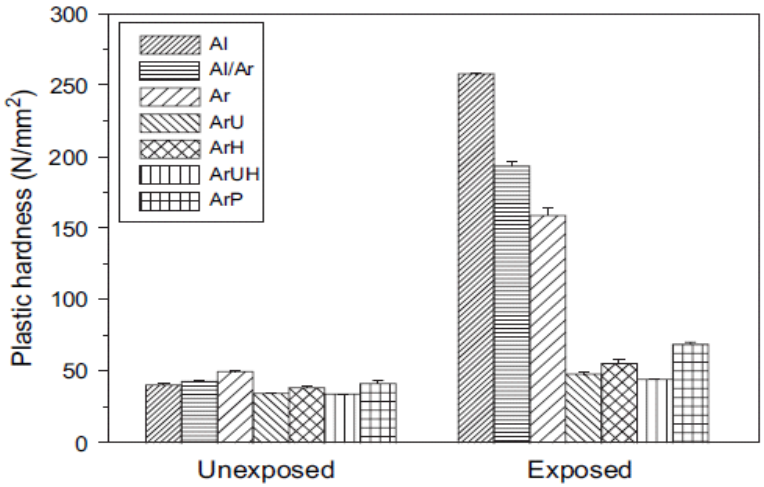


그림 10.3. 기계적 강도 변화를 통한 노화 특성분석 (Kim, 2006/2016)

- 기계적 강도 또한 크게 변화하게 된다. 특징적인 것은 노화에 따라 오히려 기계적 강도가 증가하는 경향을 보인다. 이는 UV 노출에 따라 내부 고분자의 가교 구조가 형성되고 이러한 특성에 따라 rigidi한 구조체를 형성하기 때문으로 해석 할 수 있다.

(11) 연구 개발 성과

- 논문 게재 성과

연번	성과유형	게재 연도	논문명	저자명	학술지명	상태
1	비 SCI (KCI급)	2018	난연특성을 가지는 EVA/Intumescent/나노클레이 복합재료 제조 및 교호집성재(Cross Laminated Timber) 적용 기술	최요석, 박지원, 이정훈, 신재호, 장성욱, 김현중	목재공학	게재 완료 46(2)
2	비 SCI (KCI급)	2018	Evaluation of Mechanical Performance and Flame Retardant Characteristics of Biomass-based EVA Composites using Intumescent Flame Retardant Technology	박지원, 김훈, 이정훈, 장성욱, 김현중	목재공학	게재 완료 46(3)
3	SCI	2018	Synthesis and characterization of a new phosphorus containing furan-based epoxy curing agent as a flame retardant	마이뜨완, 박지원, 김형준, 신승한	Polymers for Advanced Technologies	Under Review
4	SCI	2019	FT-IR Analysis of Surface Combustion Characteristics in Flame Retardant Cross Laminated Timber with Intumescent Nano-Clay Composites	박지원, 김훈, 이정훈, 장성욱, 김현중, 이재영, 정종진, 오미야, 요시후미	Materials	Under Review
5	SCI	2018	Thermal properties and flame retardancy comparison of particle size and size distribution of clays in EVA adhesive sheets for cross-laminated timber (CLT)	이정훈, 박지원, 김훈, 장성욱, 김현중, 최정윤	European Journal of Wood and Wood Products	Under Review (HARW-D-18-00340)
6	SCI	2019	Clustered Polystyrene-clay Latex Particles from Pickering Emulsion Polymerization Stabilized by Vinylsilane-functionalized Montm	신재호, 박지원, 김현중	Journal of Colloid and Interface Science	Under Review (JCIS-19-1460)

			orillonite Platelets			
7	국내 학술발표	2018	FT-IR을 활용한 Intumescent 복합 난연 시스템의 연소 특성	박지원, 신재호, 김훈, 이정훈, 김현중	2018년도 한국목재공학회 정기총회 및 학술발표대회	구두 발표
8	국외 학술발표	2018	Development of Flame Retardant Cross Laminated Timber with Intumescent / Nano-Clay Hybrid Composite	김훈, 박지원, 신재호, 김현중	The 10th International Conference on Green Composites (ICGC-10)	구두 발표
9	국외 학술발표	2018	Adhesion Performance and Thermal Decomposition Behavior of Intumescent Flame-Retardant Poly(ethylene-co-vinyl acetate) System for Wood Lamination	신재호, 한애란, 박지원, 김현중	6th World Congress on Adhesion and Related Phenomena (6th WCARP)	구두발표
10	국외 학술발표	2018	Preparation of Intumescent Flame-Retardant Poly(ethylene-co-vinyl acetate) Sheet and its Mechanical Behavior upon Tensile and Flexural Load	신재호, 백두영, 박지원, 김현중	6th World Congress on Adhesion and Related Phenomena (6th WCARP)	포스터 발표

- 특허 성과

연번	성과유형	출원 연도	출원번호	특허명	발명자명	출원국	비고
1	출원	2017	10-2017-0092187	난연시트 및 그 제조방법과 그 난연시트가 적용된 CLT	박지원 이정훈 김현중	대한민국	특허 심사 1차 대응

- 국제 공동 연구 성과

연번	성과유형	방문일시	방문국	방문대상	참여자	내용
1	연구협력	2017.11	일본	동경이과대학	박지원,	INC 복합재료

					신승한, 김형준	연소 특성 분석
2	연구협력	2018.12	일본	동경이과대학	박지원, 신승한	UV 코트 표면 처리 연소 특성 분석

- 대학원생 배출 실적

연번	성과유형	졸업년월	이름
1	학사졸업	2019.02	방이철
2	석사졸업	2019.08 (예정)	황진욱
3	박사졸업	2020.02 (예정)	이정훈

(10) 연구 결과 총괄

기술적 측면

: 대상기술은 복합 소재의 개발 및 화재안전성에 대한 기술적 평가를 통한 검증을 통하여 직접적인 산업 적용이 가능한 기술이다. 본 연구 사업을 통한 해당 기술의 개발은 원천 기술을 국가가 확보함으로서 이를 필요로 하는 기업에 대한 이용을 자유롭게 함으로서 관련 국내 기업들의 자유로운 기술 이전, 개별기업의 관련 기술 중복 개발을 통한 경제적 손실 방지 및 소재개발을 통한 관련분야의 국가 경쟁력 확보가 가능한 기술로 평가하고 있다.

경제적·산업적 측면

: 대상 기술은 기존의 고분자 소재의 경우 난연 성능과 기계적 물성을 확보하기 위한 재료들을 동시에 포함한 형태의 난연과 기계적 물성을 동시에 보유하는 형태의 재료만을 적용하는 형태로서 공정의 단순화 및 재료사용의 저감을 통한 경제성이 확보 가능한 형태의 기술로 예상된다. 또한 대상 기술을 통한 개발된 소재의 경우 첨가 재료의 안전성으로 인하여 재활용 시장의 증대를 도모 가능하며 이는 한정된 소재의 재사용을 통한 에너지 절감의 효과도 확보 가능하다.

사회적 측면

: 개발 대상 기술의 경우 현재 미국과 유럽 등 기술선진국들에서 동시에 개발 중인 기술로

서 그들의 기술개발이 완료될 경우 향후 ROHS 등의 규제 강화를 통한 기술무역장벽의 생성 가능성이 높다. 국가주도의 조속한 기술개발과 학술지 발표, 지식재산권 확보 등을 통하여 향후 예상 가능한 장애요소를 원천적으로 차단할 필요가 있다. 본 연구가 성공적으로 완료될 경우 우수한 성능의 고분자 복합소재 개발을 통한 건축재료 시장의 신규 소재시장을 우선적으로 확보함으로서 관련 국내시장의 선점과 해외시장 개척에 있어서 독자기술을 통한 수출시 로열티 및 국제 기술 특허 분쟁 문제 소지를 원천적으로 차단 가능하다.

3. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도

가. 목표

(1) 정량적 성과 목표

성과지표	성과 목표	최소 성과 목표
SCI(E)급 학술지 게재(2점)	**4건**	**2건**
일반학술지게재(1점)	**3건**	**2건**
특허출원(1점)	**4건**	**1건**
특허등록(2점)	**2건**	**1건**
디자인 등록(1점)		
소프트웨어(1점)		
하드웨어(1점)		
기타(1점)		
소계(점수)	19점	9점

(2) 정성적 성과 목표

최종 목표 : Intumescent/Nano-clay (INC) 복합재료 기술을 활용한 저독/난연성의 CLT 제조기술 개발 및 CLT 구조체의 연소 특성 tracking 시스템 개발

○ 고분산성의 Intumescent 입자 설계 및 복합재료화 기술 개발

- 신규 난연소재 합성
- 난연소재 기반 복합재료 연구

○ Nano-clay 고분산화 연구 및 복합재료화 기술 개발

- 고분산 시스템 연구
- 고분자화를 위한 표면 처리 연구

○ INC 복합재료 제조 기술 개발

- 복합재료 공정조건 탐색
- 복합재료 성능 평가

○ INC 복합재료 기반 Sheet 제조 기술 개발

- 시트화 소재 개발

- 시트 성능 평가

○ INC Sheet를 활용한 CLT 제조 공정 기술 개발

- 시트 기반 CLT 제조 및 성능 변화 평가

○ 난연 CLT의 연소 특성 및 독성 특성에 대한 DB 개발

- 주요 개발 소재에 대한 연소 특성 평가

- 독성 평가 tracking 및 데이터 베이스 구축

나. 목표 달성여부

구분		목표	달성도(%)	비고
국외 논문 게재	SCI	4편	20%	SCI 급 논문 4건 투고 완료 및 심사 중
	비SCI	3건	-	국제 학술대회 3건 발표
	계			
국내 논문 게재	SCI	KCI 2편	100	논문 2건
	비SCI	1건	-	국내 학술대회 1건 발표
	계			
특허 출원	국내	2건	50%	출원 1건 준비중 1건 심사 대응 중
	국외			
	계			
특허 등록	국내	1건	0%	-
	국외			
	계			
인력 양성	석사	1건		2019.08 졸업
	박사	1건		2020.02 졸업
	계			

다. 목표 미달성 시 원인 및 차후대책

논문 및 특허에 대한 연구의 양적 결과물에 대한 달성도가 미흡합니다. 최종적으로 논문이 등록되어 실적이 나올 수 있도록 관리가 필요합니다. 총 4건의 논문이 심사 중에 있으며, 추가적인 논문이 준비 중에 있습니다. 논문 진행에 대해 결과가 늦어진 부분과 관련하여 연소 특성

평가에 대한 시간소요가 크게 문제가 되었습니다. 장비의 관리와 평가에 있어 샘플 시리즈 등 작게는 2달에서 많게는 4달 이상 소요되는 문제가 있어 연구 기간 이후에도 지속적으로 결과를 도출해내고 있는 중입니다. 데이터베이스 구축에는 문제가 없었으나 논문화를 위한 질적인 연구 평가에 대해 보다 많은 시간이 소요되었음을 말씀 드립니다. 이러한 상황이지만 본 연구를 위해 국제협력방안을 모색하는 등의 연구 수행의 적극성을 발휘하였으며, 우수한 시험 결과를 얻을 수 있어 향후 우수한 IF (3.0이상)의 논문 확보가 가능하도록 지속적인 관리를 할 예정입니다.

4. 연구개발성과의 활용 계획 등

가. 기술 보급 확대를 위한 산학연 협력 연구 체계 추진

(1) 산학 협력 프로그램 추진

: 현재 국내 집성재 보급을 주도하고 있는 기업들과의 협업을 추진할 예정이다. 특히, 국내 보급량을 주도하고 있는 '경민산업' 과의 기술적 협업의 기초 단계를 수행하고 있다. 본 연구를 수행하기 위한 산업자재의 제공 및 기존 구조물에 활용되고 있는 목재의 공급을 도와주고 있으며, 향후 특허 등이 발생할 때 적극적으로 사업에 참여할 의지를 가지고 있다.



<국내 건축물의 협업기관 집성재 활용 사례>

(2) 소재기술의 강화를 위한 연구기관 협업 추진

: 본 과제에서 제안하고 있는 신규 소재개발과 관련하여 지속적인 기술의 향상과 적용 방안의 확대를 모색하기 위해 연구소들과의 지속적인 협업을 진행할 계획이다. 특히, 본 사업에 참여하고 있는 '한국생산기술연구원' 등과의 협업을 통해 소재의 강점을 강화하고, 지재권 확보에 대한 방안을 지속적으로 협의 해 나가고자 한다.

(3) 국제 특허 출원 및 국제적 경쟁력 검토

: 국내 특허를 기반으로 목재 구조물의 활용이 훨씬 많은 북미 및 유럽지역에 대한 국제 특허 진행에 대한 검토 진행 예정하고 있다. 현재 CLT의 수요가 많은 지역에 대한 기술의 파급효과를 기대하고 있으며, 기술 선점을 통해 국외 수출 활로 개척을 진행하고자 한다.

나. 국외 주요 목구조활용 그룹들과의 교류를 통한 기술의 국외 선전

(1) 국제 학술 대회 참여

: 국내의 CLT 연구 수준은 아직 걸음마 단계로써, 다양한 기반 여건이 부족한 실정이다. 다양한 국제 대회를 참여하여 국외 주요 연구 그룹들과의 정보를 교류하고 선진 그룹들이 건축물등에 적용하고 있는 기술들에 대한 검토를 수행하고자 한다.



<현재 본 연구팀이 참여하고자 하는 세계 공학 목재 학술대회>

(2) 일본 건축/화재 연구 그룹과의 협업 추진

: 현재 목재 구조물의 활용을 선도하고 있는 그룹이며 동시에 재난 등의 환경평가를 가장 우선하고 있는 그룹은 일본이다. 일본의 주요 연구 그룹 '동경이과대학' '교토대학' 등과의 협업을 추진하고 지속적인 정보 교류 기회를 만들어 내고자 한다.



<현재 본 컨소시움이 참여하고 있는 일본 국제 공동연구 사례>

다. 연구 역량 강화를 위한 다양한 응용연구방안 설립

(1) 소재 중심의 원천 기술 확보 연구 제안

: 기 연구된 소재 기술의 적용 분야 확대 (주요 건축 분야, 내장재 분야, 외장재 분야 및 중공업 분야 등)를 위한 연구과제를 제안하고, 지속적인 연구 개발을 통해 확장성을 가지는 지재권을 확보하고자 한다.

(2) 사회적 이슈 해결을 위한 응용 연구로의 발전 제안

: 개발된 재료는 친환경 특성을 가지고 있으며, 빠른 건축 공법과 경량 건축이 가능한 특징을 가지고 있다. 이러한 기술적인 강점을 바탕으로 건강한 주택 보급 이라는 사회적 이슈에 대응 하고, 기술의 사회적 기여를 위한 연구 방안을 지속적으로 모색하고자 한다.

붙임. 참고문헌

1. Gagnon S, Bilek EM(Ted), Podesto L, Crespell P. CLT Handbook: cross-laminated timber, Ch apter 1, Introduction to cross-laminated timber, U.S. edition; Karacebeyli, E, Douglas, B. Ed s.; FPInnovations: Canada, 2013.
2. Mohammad M, Ganon S, Douglas BK, Podesto L. Introduction to cross-laminated timber. Wo od Des Focus 2012;22:3-13.
3. Emberley R, Putynska CG, Bolanos A, Lucherini A, Solarte A, Soriguer D, Gonzalez MG, Hu mphreys K, Hidalgo KP, Maluk C, Law A, Torero JL. Description of small and large-scale cross laminated timber fire tests, Fire Saf J 2017;91:327-35.
4. Yue K, Chen Z, Lu W, Liu W, Li M, Shao Y, Tang L, Wan L. Evaluating the mechanical and fire-resistance properties of modified fas-growing Chinese fir timber with boric-phenol -formaldehyde resin, Constr Build Mater 2017;154:956-62.
5. Wang L, Li B, Zhao X, Chen C, Cao J. Effect of rare earth ions on the properties of compo sites composed of ethylene vinyl acetate copolymer and layered double hydroxieds, PLoS O ne 2012;7:e37781.
6. He X, Lu X, Chen Q, Zhang R. Adhesive and viscoelastic performance of surface functional ized nano-Fe3O4 induced orientated ethylene vinyl-acetate composite hot melt adhesives, J Appl Polym Sci 2016;133(38):43931.
7. Hoang T, Chinh NT, Trang NTT, Hang TTX, Thanh DTM, Hung DV, Ha C-S, Aufray M. Eff ects of maleic anhydride grafted ethylene/vinyl acetate copolymer (EVA) on the properties of EVA/silica nanocomposites, Macromol Res 2013;21(11):1210-17.
8. Wang B, Wang X, Shi Y, Tang G, Tang Q, Song L, Hu Y. Effect of vinyl acetate content and electron beam irradiation on the flame retardancy, mechanical and thermal properties of intumescent flame retarndat ethylene-vinyl acetate copolymer, Radiat Phys Chem 2012;8 1 (3):308-315.
9. Ray SS, Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing, Prog Polym Sci 2003;28:1539-641.

10. Montazeri A, Kamrava S, Yeganeh MHH. Assessment of dominant factors affecting the fracture toughness of polymer/clay nanocomposites using finite element method, J Reinf Plast Comp 2017;36(21):1545-1553.
11. Tang Y, Hu Y, Wang S, Gui Z, Chen Z, Fan W. Intumescent flame retardant-montmorillonite synergism in poly-propylene-layered silicate nanocomposites, Polym Int 2003;52(8):1396-400.
12. Hu Y, Wang X, Li J. Regulating effect of exfoliated clay on intumescent char structure and flame retardancy of polypropylene composites, Ind Eng Chem Res 2016;5892-901.
13. Jian X, Xuebing W, Bingyao D, Quingsheng L. Nonisothermal crystallization kinetics of polyphenylene sulfide composites based on organic clay modified by benzimidazolium salt, High Perform Polym 2016;28(7):761-72.
14. Kiliaris P, Papaspyrides CD. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: an overview of flame retardancy, Prog Polym Sci 2010;35:902-58.
15. Yan L, Xu Z, Wang X. Synergistic effects of organically modified montmorillonite on the flame-retardant and smoke suppression properties of transparent intumescent fire-retardant coatings, Prog Org Coat 2018;122:107-18.
16. Cen Y, Qin Q, Sisson RD, Liang J. Effect of particle size and surface treatment on Si/graphene nanocomposite lithium-ison battery anodes, Electrochim Acta 2017;251:690-8.
17. Liu W-R, Guo Z-Z, Young W-S, Shieh D-T, Wu H-C, Yang M-H, Wu N-L. Effect of electrode structure on performance of Si anode in Li-ion batteries: Si particle size and conductive additive, J. Power Sources 2005;140:139-44.
18. Vo ML, Plank J. Evaluation of natural rubber latex as film forming additive in cementitious mortar, Constr Build Mater 2018;169:93-9.
19. Somasundaran P. in: Encyclopedia of surface and colloid science, CRC Press, 2006.
20. Tian Y, Yu H, Wu S, Ji G. Study on the structure and properties of EVA/clay nanocomposites, J Mater Sci 2004;39:4301-3.
21. Khodaeimehr R, Peighambardoust SJ, Peighambardoust SH. Preparation and characterizatio

n of corn starch/clay nanocomposite films: effect of clay content and surface modification, Starch 2018;70:1700251.

22. Oueslati W, Rhaiem HB, Lanson B, Amara ABH. Selectivity of Na-montmorillonite in relati on with the concentration of bivalent cation (Cu2+, Ca2+, Ni2+) by quantitative analysis of XRD patterns, Appl Clay Sci 2009;43:224-7.
23. Bruna JE, Penaloza A, Guarda A, Rodriguez F, Galotto MJ. Development of MtCu2+/LDPE nanocomposites with antimicrobial activity for potential use in food packaging, Appl Clay Sc i 2012;58:79-87.
24. Akin O, Tihminlioglu F. Effects of organo-modified clay addition and temperature on the water vapor barrier properties of polyhydroxy butyrate homo and copolymer nanocomposit e films for packaging applications, J Polym Environ 2018;26:1121-32.
25. Cervantes-Uc JM, Cauich-Rodriquez JV, Vazquez-Torres H, Garfias-Mesias LF, Paul DR. Thermal degradation of commercially available organoclays studied by TGA-FTIR, Thermoc him Acta 2007;457:92-102.
26. Gatos KG, Karger-Kocsis J. Effect of the aspect ratio silicate platelets on the mechanical and barrier properties of hydrogenated acrylonitrile butadiene rubber (HNBR)/layered silicat e nanocomposites, Eur Polym J 2007;43:1097-104.
27. Tsai T-Y, Bunekar N, Yen C-H, Lin Y-B. Synthesis and characterization of vinyl ester/inor ganic layered material nanocomposites, RSC Adv 2016;6:102797-803.
28. Nyambo C, Kandare E, Wilkie CA. Thermal stability and flammability characteristics of eth ylene vinyl acetate (EVA) composites blended with a phenyl phosphonate-intercalated layer ed double hydroxide (LDH), melamine polyphosphate and/or boric acid, Polym Degrad Stabil 2009;94 (4):513-20.
29. Wu Q, Zhu W, Zhang C, Liang Z, Wang B. Study of fire retardant behavior of carbon nan otube membranes and carbon nanofiber paper in carbon fiber reinforced epoxy composites, Carbon 2010;48:1799-806.
30. Beyer G. Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers, Plast Addit Comp

d 2002;4(10):22-8.

31. Jeffrey WG. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposies, Appl Clay Sci 1999;15(1-2):31-49.
32. Leszczynska A, Njuguna J, Pielichowski K, Banerjee JR. Polymer/montmorillonite nanocomp osites with improved thermal properties. Part I. Factors influencing thermal stability and m echanisms of thermal stability improvement, Thermochim Acta 2007;453(2): 75-96.
33. Leszczynska A, Njuguna J, Pielichowski K, Banerjee JR. Polymer/montmorillonite nanocomp osites with improved thermal properties. Part II. Thermal stability of montmorillonite nanoc omposites based on different polymeric matrixes, Thermochim Acta 2007;454(1):1-22.
34. Kiliaris P, Papaspyrides CD. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy, Prog Polym Sci 2010;35:902-58.
35. Alexandre M, Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials, Mater Sci Eng 2000;28:1-63.
36. Zanetti M, Bracco O, Costa L. Thermal degradation behavior of PE/clay nanocomposites, Polym Degrad Stabil 2004;85:657-65.
37. Wang J, Du J, Zhu J, Wilkie CA. An XPS study of the thermal degradation and flame retar dant mechanism of polystyrene-clay nanocomposites, Polym Degrad Stabil 2002;77: 249-52.
38. Du J, Zhu J, Wilkie CA, Wang J. An XPS investigation of thermal degradation and charring on PMMA clay nanocomposites, Polym Degrad Stabil 2002;77:377-81.