Preparation of $Mg(OH)_2$ Dispersion and its Application to PET Non-woven Textile as Flame Retardant Coating

Hyung Mi Lim[†], Mi Kyung Hyun, Sang Ok Jeong*, Dong Jin Lee, and Seung-Ho Lee

Eco-Composite Materials Center, Green Ceramics Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

*Nanotech Ceramics Co. Ltd, Busan 618-270, Korea

(Received October 17, 2011; Revised November 7, 2011; Accepted November 9, 2011)

수산화마그네슘 분산상의 제조와 PET 부직포 섬유의 난연 코팅제 적용

임형미[†] · 현미경 · 정상옥* · 이동진 · 이승호

한국세라믹기술원 그린세라믹본부 에코복합소재센터

*(주)나노텍세라믹스

(2011년 10월 17일 접수 ; 2011년 11월 7일 수정 ; 2011년 11월 9일 채택)

ABSTRACT

Magnesium hydroxide as a non-halogen flame retardant has increasing attention due to its non-toxicity, high decomposition temperature and smoke suppressant ability during combustion. For the application of magnesium hydroxide retardant to the textile by soaking and coating method, the prerequisite for the coating is a small particle size, stable dispersion, and adhesion to the textile. The dispersion of $Mg(OH)_2$ particles and stability of the coating was checked by monitoring the change of transmittance and backscattering by varying the types of dispersion agents, binder, solvent, and $Mg(OH)_2$ source, and their compositions in the coating. The $Mg(OH)_2$ dispersion coating was applied to PET(poly(ethylene terephthalate)) non-woven textile. The physical properties are characterized by surface morphology, amount of coating, particle dispersion, and adhesion test. The flame retardant $Mg(OH)_2$ coated textile has been compared by limited oxygen index(LOI) and thermal gravimetry and differential scanning calorimetry(TG-DSC). It was found that phosphorous additive may give synergistic effect on $Mg(OH)_2$ flame retardant coating to make the flame retardant PET non-woven textile.

Key words : *Magnesium hydroxide dispersion, Phosphorous compound, Flame retardant, PET non-woven textile*

1. 서 론

국내·외 매년 수천 건의 화재가 발생하고 있고, 난연 처리가 되어 있지 않은 섬유제품과 고분자 물질로 구성되는 전자재나 실내장식으로 많은 인명피해와 재산 피해가 따르고 있다. 일상 생활 중 섬유 제품이 차지하는 비율은 증가하는 추세이고 섬유 제품의 난연(방염)화 필요성은 높아지고 있다. 이와 같이 섬유 및 고분자 소재의 난연화는 인명과 관련된 만큼 성능, 내구성, 안전성을 엄격히 관리하고 있는데, 화재 예방에 대한 인식이 계속 높아지고 있어, 난연 가공의 연구나 응용 면에서 계속 발전하고 있다.

난연(방염)가공은 섬유에 불꽃을 댈 때는 불이 타지만, 일단 불꽃을 제거하면 스스로 타지 않고 불꽃을 받은 면적만 탄화되고 그 이상으로 화재를 전파, 확대하지 않도록 하는 기능을 부여하는 방법이다.

섬유의 연소는 가열, 분해, 연소, 전파의 과정을 거친다. 먼저, 가열 과정은 흡열반응으로 분해를 일으킬 때까지 섬유의 온도를 높여주는 과정으로 섬유의 온도 상승 속도는 비열, 열전도도, 용융, 승화 등의 영향을 받는다. 분해는 흡열반응으로 충분한 열이 섬유에 가해지는 과정으로 중합체의 구조 중 열적으로 불안정한 결합에서 초기 분해 현상이 일어날 때 타르(tar)와 액체가 생성 되고, 열이 공급되어 분해가 일어난다. 이때 섬유는 고상(固相)과 가연성 가스 및 비가연성 가스가 동시에 생성되는 기상(氣相)으로 분해 되고, 기체의 상대적인 양은 섬유의 종류, 공기, 질소 산소 기류 등의 분해 조건, 첨가제에 따라 달라진다. 연소는 발열반응으로 물질과 산소의 결합에 따라 빛과 열을 수반하는 화학반응 과정으로 착염(flamming), 백열(glowing), 연기(smoldering)으로 구분한다. 전파(propagation)는 가열, 분해, 연소의 조건만 갖춰지면 스스로 일어나는 과정으로 불꽃을 제거했을 때 흡열량이 발열량보다 많으면 자소성(自消性)이 되고, 그 반대가 되면 인접 mass에 열을 공급하여 가열, 분해, 연소과정이 반복된다.

[†]Corresponding author : Hyung Mi Lim

E-mail : lim@kicet.re.kr

Tel : +82-2-3282-2448 Fax : +82-2-3282-7773

유기계 난연제로 대표되는 브롬계 난연제의 연소 시 다이옥신 발생문제로 인하여 할로겐계 난연제와 삼산화안티몬의 사용이 규제되고 있어, 할로겐계 난연제를 대체할만한 친환경 난연제의 개발이 강하게 요구되고 있으며, 고난연, 저유해, 저발연성 난연제의 개발에 주력하고 있다. 환경 친화성 제품으로 인계, 질소계 난연제, 무기계 난연제의 연구가 활발히 진행되고 있으며 특히 무기계 난연제의 경우 수산화마그네슘, 나노클레이, 실리카, 산화아연 등의 적용이 효과가 있다고 보고되고 있으며, 이들의 섬유 적용은 미립화, 균일한 분산성, 고난연성 발현 등에 대해 연구되고 있다.¹⁻⁵⁾

PET(poly(ethylene terephthalate))는 고강도, 고내열성 등 우수한 기계적·열적 특성, 성형성, 내약품성 및 가격 경쟁력으로 인하여 섬유를 비롯하여 필름, 플라스틱 제품 등의 많은 분야에서 다양하게 활용되어 왔으며, 최근에는 PET를 이용한 나노복합체 제조에 관심이 높아지고 있다.^{6,7)} PET 수지로부터 제조한 섬유는 커튼, 카펫, 작업복, 병원 및 호텔 등 공공장소의 내장재, 침구류, 철도의 내장재 및 항공기 내장재 등에 널리 사용되고 있으나, PET 수지가 가지고 있는 연소성으로 인하여 화재 위험성이 크기 때문에 연소효과를 낮출 수 있는 난연화가 요구되고 있다. 이러한 난연화에 대응하기 위하여 난연제가 함유되어 있는 PET 수지를 이용하여 섬유화시키거나 PET 섬유에 난연제를 코팅하는 방법이 시도되고 있다.⁸⁻¹⁰⁾

본 연구에서는 수산화마그네슘 입자의 분산상을 제조하고, 바인더 수지와 혼합하여 난연 코팅액을 제조하고, PET 부직포 섬유에 함침하고 코팅하여, 난연 PET 부직포 섬유를 제조하였다. 수산화마그네슘의 입자 크기와 바인더 수지의 종류, 배합비 및 난연조제의 선택에 따른 난연 특성을 비교하고, 무기계 난연제의 섬유 적용 특성을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1. 수산화마그네슘의 제조 및 분산

시판되고 있는 수산화마그네슘 난연제 2종과 실험실에서 침전법으로 합성된 수산화마그네슘을 사용하여, 분산상을 제조하였다. 시판되는 수산화마그네슘 난연제는 M3(TAJIMA, Nanotech Ceramics)와 K5A(KISMA-5A, Kyowa, Japan)이고, 침전법으로 합성된 수산화마그네슘(KM-P)은 기존 참고문헌에 제시된 바와 같이 1:2 몰비 조건에서 염화마그네슘과 암모니아수의 침전반응으로 생성된 입자로, 실란(Z-6341, Dowcorning)으로 표면개질하여 사용하였다.³⁾

수산화마그네슘 난연제를 vortex mixer를 사용하여 10분 정도 물에 분산하고, 입자의 고형분 함량 대비 약 10% 정도의 분산제(BYK190, BYK)를 첨가하여 분산성을 관찰하였다. 추가적인 평균 입자 크기의 감소와 분산성의 개선을 위해서 밀링 공정을 거치는 경우에는 200 g 수산화마그네슘 분산 슬러리를 볼밀링하여 분산성을 비교하였다. 이때 사용한

지르코니아 비드의 크기는 0.3 μm 을 사용하여, 약 1~3시간 정도 밀링하였다.

2.2. 난연 코팅제의 조제 및 섬유 표면 코팅

Fig. 1의 공정도에서 나타난 것처럼 시판품과 합성한 수산화마그네슘을 배합 비율에 따라 난연 코팅액을 제조하여 PET 부직포에 코팅하였다. 난연 코팅액 제조를 위하여, 수산화마그네슘의 종류에 따라 함량 10%, 20%, 30% 바인더 종류(수계아크릴바인더, EVA 바인더)를 달리하여 바인더와 용매의 비가 1:9가 되도록 배합한 뒤, Homogenizer를 이용하여 30분간 강하게 교반하여 균일한 혼합액을 제조하였다. 인계 난연제(HEXA NON NF2000, 풍림유화공업(주))를 난연 코팅액에 첨가하여 수산화마그네슘과의 혼합성을 확인한 뒤 수산화마그네슘 입자의 함량별로 인계 난연제와 희석제 비율이 1:9가 되게 하여 PET 부직포에 코팅하여 난연성을 비교하였다.

PET 부직포를 20×20 cm 일정 크기로 자른 뒤, 균일하게 배합된 난연 코팅제를 tray에 넣고, PET 부직포를 담근 뒤 24시간 이상 침지시킨다. 24시간이 지난 뒤 padding mangle로 PET 부직포에 코팅하였다. 이때, 압력이 너무 높거나 속도가 빠르거나 느리면 코팅이 균일하지 않으므로 적합한 속도와 압력을 유지 해주는 것이 중요한데, 코팅 압력은 0.3 MPa이고, 속도는 30 rpm으로 유지하였다. 균일하게 코팅된 PET 부직포를 완전 건조하기 위해 60°C 오븐에서 24시간 건조 한 뒤, 100°C 오븐에서 3분간 경화하였다.

Fig. 1. Preparation of flame retardant coating and flame retardant PET non-woven textile.

PET 부직포에 코팅되는 횟수에 따라 함량 변화, 부착성, 난연성을 평가하기 위해 코팅횟수를 1회~5회까지 증가하여, 그 변화를 관찰하였다. 섬유에 코팅된 난연 코팅량을 파악하기 위해서, 코팅량은 일정한 크기의 섬유에 코팅으로 증가된 무게를 전체 코팅된 섬유의 무게로 나눈 값으로 구한다. 부착성은 시편을 3×3 cm 로 자른 뒤 무게를 측정한 뒤, PET 부직포에 테이프를 붙였다가 떼어내어 떨어져 나온 무게를 측정하고, 전체에서 손실된 무게를 제외한 값으로 부착률을 구한다.

$$\text{부착률(\%)} = 1 - \left(\frac{\text{테이프테스트에서 떨어져 나온 무게}}{\text{코팅량}} \right) \times 100 \quad (1)$$

2.3. 난연섬유의 난연성 평가

한계산소지수(limited oxygen Index, LOI)란, 질소와의 혼합기체에 의해 연소가 일어날수 있는 산소의 최소 농도를 말한다. 일반적으로 물질의 점화 또는 발화 저항성이 클수록 산소지수 값은 크다. 혼합기체의 온도는 산소지수에 영향을 미치며, 해수면의 표준대기는 산소농도가 21% 이다.

한계 산소지수 평가는 ISO 4589에 따라 폭 10 mm, 길이 120 mm 로 시편을 제작하여 23±2°C, 50±5% RH 항온·항습 챔버 혹은 데시케이터에서 24시간 동안 전처리 후 실시한다. 한계산소지수 장비에 시편을 수직으로 세운 후, 일정한 유량의 고순도 질소와 산소를 하부에서 유입한다. 시료의 선단에 점화하여 연소 거동을 확인하며, 이때 한계산소지수는 다음과 같이 정의한다.

$$\text{LOI} = \frac{[\text{O}_2]}{([\text{O}_2] + [\text{N}_2])} \times 100, \quad (2)$$

여기서 $[\text{O}_2]$ 는 산소유량(L/min), $[\text{N}_2]$ 는 질소 유량(L/min)이다. 한계산소지수는 시료가 발화되어 90초 동안 꺼지지 않고 타는데 필요한 산소-질소 혼합공기 중 필요한 최소의 산소 부피 함량으로 정의된다.

3. 결과 및 고찰

시판 수산화마그네슘(M3, K5A)과 침전법으로 제조한 수산화마그네슘(KM-P)은 평균입경 4.0 μm, 2.7 μm, 15 μm 수준으로, 침전법으로 제조한 입자의 경우 1차 입자의 크기는 작지만, 분말의 제조과정에서 응집성이 심해서 분산상에서 측정되는 평균입경의 크기는 상대적으로 매우 크다. Fig 2의 SEM 이미지에서 관찰되는 바와 같이 M3는 큰 입자가 분쇄된 형태의 불균일한 형상을 보이며, K5A는 합성품으로 균일한 육각판상 입자 형상을 나타내며, KM-P의 경우 100 nm 정도의 1차 입자는 균일한 판상 형태를 보이지만, 응집성으로 인해 2차 입자의 크기는 상대적으로 크

Fig. 2. SEM images of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (a) commercial M3(5,000 ×), (b) commercial K5A(10,000 ×), and (c) precipitation KM-P(50,000 ×).

다. 이러한 수산화마그네슘을 물에 분산하였을 때, 분산 안정성은 1시간 정도 유지 된다. 더 오랜 시간 분산성을

유지 하기 위해 밀링을 하면, 평균 입경은 약 $0.2\ \mu\text{m}$ 수준으로 감소하게 된다.(Fig. 3) 특히 작은 응집성이 높은 침전법으로 제조된 수산화마그네슘의 경우, 그 평균입경의 감소가 두드러지고, 분산성이 유지되는 시간이 3~7일 정도로 길어진다. 특히 시판 수산화마그네슘보다 1차 입자의 크기가 작은 침전법으로 제조된 입자의 경우 KM-P는 분산성이 7일 이상 유지되어 분산안정성이 가장 뛰어난 것을 확인할 수 있다. TEM 이미지에서와 같이 분산제를 첨가한 조건에서 밀링 후에 응집성이 많이 해소되는 것을 관찰할 수 있다. (Fig. 4)

밀링 전후의 X-선 회절패턴(Fig. 5)을 보면 밀링으로 인하여 수산화마그네슘의 결정상에는 변화가 없었다. 하지만, KM-P의 경우 오히려 피크가 더 높아져서, 결정성이 더 높아진 것으로 보인다. 밀링 과정 중에 발생한 열과 압력으로 인하여, 수산화마그네슘 입자의 용해 및 재결정화 반응이 일어나 입자의 결정성을 증가시키는 데 영향을 준 것으로 보인다. 이것은 Fig. 4의 TEM 이미지에서 관찰되는 바와 같이 밀링 전의 입자의 모양은 길이는 $\sim 200\ \text{nm}$ 이지만 두께는 $10\ \text{nm}$ 이하의 침상의 입자가 여러 개가 다발로 형성된 응집체로 보이나 밀링 후는 전혀 다른 모양의 판상입자로 바뀌었다.

수산화마그네슘 종류에 따라 코팅액에 수산화마그네슘 고형분량이 10, 20, 30% 되도록 증가하여 PET 부직포에

Fig. 3. Particle size distribution of precipitated $\text{Mg}(\text{OH})_2$ before (top) and after milling(bottom).

Fig. 4. TEM images of precipitated $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (KM-P) (a) before and (b) after milling($100,000\times$).

Fig. 5. XRD patterns of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ before and after milling.

코팅되는 양을 확인하였다. 시험된 범위 내에서는 코팅액에 수산화마그네슘 함량이 증가할수록 PET 부직포에 코팅되는 코팅량은 비례하여 증가하는 것을 볼 수 있었다. 코팅액에서 수산화마그네슘 함량이 30%으로 증가하고 코팅량이 37%로 증가하여도 PET 부직포에 부착되는 코팅층의 부착력은 98% 이상으로 우수하였다. 또한 코팅액에서 입자 함량은 30%로 고정하고 코팅 횟수를 증가시켜 PET 부직포에 코팅함량이 증가된 시편을 제조하고, 코팅량의 증가에 따른 LOI 값을 관찰하였다. 코팅 횟수가 증가하여 코팅량이 증가하여도, 두드러진 외관의 변화는 없고 감촉이나 부착성 등의 물성에도 영향을 끼치지 않으며 부착성도 98% 이상으로 우수하였다. 코팅 횟수에 따른 SEM 형상을 보면 코팅 횟수가 증가 할수록 PET 부직포에 부착되는 입자량은 증가하고 고르게 부착되는 것을 볼 수 있다.(Fig. 6)

수산화마그네슘 종류와 바인더 수지의 선택, 코팅함량에 따른 PET 부직포 섬유에의 난연성은 한계산소지수로 평가 하였다. Fig. 7(a)를 보면 아크릴 바인더보다는 EVA 바인더를 적용한 경우에 수산화마그네슘 난연제가 코팅된 PET 부직포 섬유의 난연성은 더 우수하고, 포스포네이트 인계난

Fig. 6. SEM images of PET non-woven textile and flame retardant PET textile.

Fig. 7. LOI of PET non-woven textiles with (a) flame retardant $\text{Mg}(\text{OH})_2$ coating with various binder and (b) various $\text{Mg}(\text{OH})_2$ with EVA binder.

연제를 함께 적용한 경우 LOI 값은 가장 현저하게 증가하였다. 어떠한 구성이든 코팅함량이 증가함에 따라 LOI 값은 계속 증가하는 경향성을 가지며, 인계난연제가 적용된 경우, 코팅함량에 따른 변화가 가장 두드러졌다. 이것은 인계난연제와 수산화마그네슘 난연제의 시너지 효과로 생각되며, 인계난연제는 불완전 연소를 통해 char를 형성하는 반응메커니즘과 수산화마그네슘은 탈수반응을 하면서 흡열하여 연소를 억제하는 흡열메커니즘과 병행하여, 각기 단독으로 적용된 경우보다 더 우수한 특성을 보인다.

Fig. 7(b)에서와 같이 수산화마그네슘의 종류별 PET 섬유 난연화에 미치는 영향을 보면, 적은 양이 코팅되는 경우에는 $\text{K5A} < \text{KM-P} < \text{M3}$ 순으로 난연성이 높아지지만, 코팅함량이 증가할수록 증가하여, 약 35% 내외의 코팅함량으로 코팅되는 경우 수산화마그네슘의 종류에 관계없이 모두 유사한 LOI 값을 나타내었다. 적은 양이 코팅된 시편에서 시판되는 K5A 난연제가 다른 종류에 비해 LOI 값이 낮은 것은 결정성이 좋고 입자의 크기가 커 적게 코팅되면 흡열 반응면적이 적어서 나타난 결과로 보이며, 코팅량을 높이면 충분한 흡열반응면적을 가지기 때문에 다른 시편과 비슷한 LOI 값을 나타낸 것으로 보인다. 또한 M3의 경우 35% 이상의 함량으로 코팅량을 늘리더라도, LOI에 현저한 변화는 없었다. 이것은 무기난연제인 수산화마그네슘이 일정한 두께로 코팅되어 연소를 억제하는 효과를 얻게 되면, 그 이상으로 많은 양을 코팅하더라도 현저하게 향상되지 않는 것으로 이해할 수 있다.

시판 인계난연제를 단독으로 PET 부직포에 코팅하면 35% 내외의 코팅량으로 시편을 제조하는 것이 가능하였고, LOI는 30 이상으로 높은 수치를 나타내었지만, 인계난연제 단독으로 코팅하게 되면, 연소과정에서 불완전 연소로 일

산화탄소 발생 및 연기가 매우 심하게 나는 문제가 있다.¹⁾ 따라서, 인계난연제의 경우 내장재로 적용 시에는 연기밀도 측정 조건을 만족하기 어려울 것으로 예상된다. 인계난연제를 첨가한 경우 수산화마그네슘(M3)에 혼합하여 코팅한 경우 코팅 함량의 증가에 따라 LOI는 현저하게 향상되어 30 이상으로 증가한다. 따라서, 수산화마그네슘 분산상 난연제의 섬유 코팅 공정에 포스포네이트 인계난연제가 난연 조제로 첨가될 경우, 현저한 난연성 향상과 함께 수산화마그네슘의 발연 억제 효과로 인해 효과적인 난연성 달성이 가능하다.

Fig. 8은 PET 부직포와 여기에 수산화마그네슘을 코팅한 난연 PET 부직포(FR PET1, 2)의 TG-DSC 결과를 나타낸 것이다. Fig. 8(a)의 온도변화에 따른 무게감소 거동을 보면, 800°C 잔류 무게가 PET 부직포의 경우 약 10% 내외인 반면, 수산화마그네슘이 코팅된 난연 PET의 경우 약 35% 수준으로, 수산화마그네슘의 탈수반응 후에 잔류하는 MgO 성분과 인계난연제 첨가된 경우 일부 불완전 연소 후 잔류

Fig. 8. Thermogravimetric trace plots of PET non-woven and flame retardant PET non-wovens, FR PET1 and FR PET2: (a) TGA and (b) DSC.

Table 1. Decomposition Temperature of PET Non-woven Textile and Flame Retardant PET (°C)

Non-woven textile		Decomposition temperature (°C)
Sample	Composition	
PET	PET	514
FR PET 1	PET + Mg(OH) ₂	519
FR PET 2	PET + Mg(OH) ₂ + Phosphonate	551

하는 탄소 성분으로 잔류 무게는 상대적으로 높다. Table 1에 정리된 분해온도를 보면, PET 부직포 단독보다 수산화마그네슘을 첨가한 난연섬유(FR PET1)가 더 높은 분해 온도로 이동하였고, 수산화마그네슘과 함께 난연조제로 인계난연제가 첨가된 난연섬유(FR PET2)는 수산화마그네슘이 단독으로 코팅된 섬유(FR PET1)보다 더 높은 분해온도를 나타내었다. 이러한 원인으로는 표면에 코팅된 무기난연제가 포함된 코팅이 섬유의 분해가 시작되는 온도를 높이는 barrier coating으로 작용하였고, 특히 인계난연제가 첨가된 경우, 551°C로 더욱 높아지는데, 이것은 한계산소지수로 본 난연 특성과도 일치하는 결과이다. 특히, 무기계 난연제의 친환경성과 인계난연제의 조합으로 인계난연제가 가지는 발연억제 특성으로, 연소 거동 및 열특성에서 뿐 아니라, 실제 적용효과가 우수할 것으로 기대된다.

4. 결 론

수산화마그네슘 난연제의 종류별 수계 분산 특성을 비교하였다. 침전법으로 제조한 입자의 경우 수계 분산하면, 분산안정성은 1시간 정도 유지되는 수준이나 밀링하여 평균입경을 약 0.2 µm 수준으로 낮추어 분산상을 제조하면, 7일 이상 분산성을 유지하였다.

수산화마그네슘 분산상과 바인더(EVA, 아크릴), 희석제를 무기난연제 함량 10~30%로 적용하여 난연코팅제를 제조하고, PET 부직포에 코팅하면 코팅함량이 20~35% 수준으로 코팅된다. 수계아크릴 바인더보다 EVA가 적용된 난연코팅제가 적용될 때, 난연 PET의 LOI 결과가 더 높아지는 것을 관찰하였다. 코팅횟수를 증가시켜 PET 부직포에 코팅하게 되면 35% 이상의 코팅이 가능하지만, LOI는 더 이상의 향상이 어려웠다.

인계난연제를 수산화마그네슘 난연코팅제에 첨가한 경우에 코팅 함량의 증가에 따라 LOI는 30 이상으로 크게 향상되며, 이와 함께 수산화마그네슘의 발연 억제 효과로 인해 효과적인 난연화가 가능하다. 분해온도도 PET 단독 대비 수산화마그네슘 단독 및 인계 난연제가 함께 코팅된 섬유에서 각각 5, 37°C 상승하는 것을 관찰하였다.

REFERENCES

1. A. R. Horrocks, "Flame Retardant Challenges for Textiles and Fibers: New Chemistry Versus Innovative Solutions," *Polymer Degradation Stability*, **96** 377-92 (2001).
2. H. M. Lim, J. Yoon, S. O. Jeong, D. J. Lee, and S.-H. Lee, "Preparation of Mg(OH)₂-melamine Core-shell Particle and its Flame Retardant Property (in Korean)," *Kor. J. Mater. Res.*, **20** [12] 691-98(2010).
3. H. M. Lim, J. Yun, M. Hyun, Y. Yoon, D. J. Lee, C. M. Whang, S. O. Jeong, and S. H. Lee, "Magnesium Hydroxide Flame Retardant and its Application to a Low-density Polyethylene/ethylene Vinyl Acetate Composite," *J. Ceram. Process. Res.*, **10** [4] 571-76 (2009).
4. F. Carosio, G. Laufer, J. Alongi, G. Camino, and J. C. Grunlan, "Layer-by Layer Assembly of Silica-based Flame Retardant thin Film on PET Fabric," *Progress in Polym. Sci.*, **96** 745-50 (20110).
5. P. Kiliaris and C. D. Papaspyrides, "Polymer/layered Silicate(Clay) Nanocomposites: An Overview of Flame Retardancy," *Progress in Polym. Sci.*, **35** 902-58 (2010).
6. M. Qu, Y. Wang, C. Wang, X. Ge, D. Wang, and Q. Zhou, "A Novel Method for Preparing Poly(ethylene terephthalate)/BaSO₄ Nanocomposites," *Europ. Polymer J.*, **41** [11] 2569-74 (2005).
7. W. Liu, X. Tian, P. Cui, Y. Li, K. Zheng, and Y. Yang, "Preparation and Characterization of PET/silica Nanocomposites," *J. Appl. Polymer Sci.*, **91** [2] 1229-32 (2004).
8. D. Y. Wang, X. Q. Liu, J. S. Wang, Y. Z. Wang, A. A. Stec, and R. Hull, "Preparation and Characterisation of a Novel Fire Retardant PET/ α -zirconium Phosphate Nanocomposite," *Polymer Degradation Stability*, **94** [4] 544-49 (2009).
9. Y. H. Shin, W. D. Lee, and S. S. Im, "Effect of A-zeolite on the Crystallization Behavior of In-situ Polymerized Poly(ethylene terephthalate) (PET) Nanocomposites," *Macromolecular Res.*, **15** [7] 662-70 (2007).
10. Zeng Ke and Bai Yongping, "Improve the Gas Barrier Property of PET Film with Montmorillonite by in Situ Interlayer Polymerization," *Mater. Lett.*, **59** [27] 3348-51 (2005).