

## 난연성 Poly(acrylonitrile-co-vinylidene chloride) 공중합체의 중합 및 습식방사: Vinylidene Chloride 함량의 영향

황재형\*\*\* · 최호원\*\* · 이승현\* · 김가희\* · 정원영\* · 임대영\* · 육지호\*\*<sup>†</sup>

\*한국생산기술연구원 휴먼융합기술그룹, \*\*인하대학교 유기응용재료공학과  
(2018년 7월 20일 접수, 2018년 8월 15일 수정, 2018년 8월 16일 채택)

## Polymerization and Wet-spinning of Flame Retardant Poly(acrylonitrile-co-vinylidene chloride) Copolymers: Effect of Vinylidene Chloride Content

Jae Hyung Hwang\*\*\*, Howon Choi\*\*, Seung Hyun Lee\*, Ga Hee Kim\*, Won Young Jeong\*,  
Dae Young Lim\*, and Ji Ho Youk\*\*<sup>†</sup>

\*Human Convergence Technology Group, Korea Institute of Industrial Technology, Ansan 15588, Korea

\*\*Department of Applied Organic Materials Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea

(Received July 20, 2018; Revised August 15, 2018; Accepted August 16, 2018)

**초록:** 본 연구는 난연성 섬유 소재의 개발을 위한 연구로 다양한 조성의 poly(acrylonitrile-co-vinylidene chloride) (PANVDC) 공중합체를 레독스 개시제를 이용한 단량체 연속 공급방식의 수계 현탁중합법으로 중합하고 이를 습식 방사하였다. PANVDC 공중합체의 중합 전환율은 79.7% 이상으로 높은 중합 수율을 보였으며, 중량 평균 분자량은 150000 g/mol 이상이었다. PANVDC 공중합체의 조성은 <sup>1</sup>H NMR 분석과 연소 이온 크로마토그래피를 이용하여 결정하는 방법을 제시하였으며, 결정된 PANVDC 공중합체 내의 단량체 조성비는 투입한 단량체 몰비와 유사하였다. 중합된 PANVDC 공중합체는 지속 연소 시간이 짧은 자기 소화성을 가지고 있어 poly(acrylonitrile-co-vinyl chloride) 보다는 우수한 난연 특성을 가짐을 확인하였다. PANVDC 공중합체의 습식방사는 dimethyl sulfoxide(DMSO)를 방사용매로 DMSO/물(50/50 w/w)을 응고액으로 이용하여 실시하였다. PANVDC(AN/VDC=7/3 mol/mol) 섬유는 상업적으로도 사용가능할 정도의 인장강도를 보였으나 PANVDC(AN/VDC=6/4 mol/mol)와 PANVDC(AN/VDC=5/5 mol/mol) 섬유는 응고 후 생성된 내부의 많은 기공들로 인하여 매우 낮은 인장강도를 보였다.

**Abstract:** To develop flame retardant fibers, poly(acrylonitrile-co-vinylidene chloride) (PANVDC) copolymers of various compositions were polymerized by aqueous suspension polymerization using a redox initiator and their fibers were wet-spun. The polymerization conversions of PANVDC copolymers were higher than 79.7% and their weight-average molecular weights were higher than 150000 g/mol. The composition analysis of the PANVDC copolymers using <sup>1</sup>H NMR spectroscopy and combustion ion chromatography was suggested, and the monomer composition ratio determined in the PANVDC copolymers was similar to the molar feed ratio of monomers. The PANVDC copolymers had self-extinguishing properties and therefore had better flame retardant properties than poly(acrylonitrile-co-vinyl chloride). PANVDC fibers were wet-spun using dimethyl sulfoxide (DMSO) as a spinning solvent and DMSO/water (50/50 w/w) as a coagulating solution. PANVDC (AN/VDC=7/3 mol/mol) fiber exhibited commercial grade tensile strength, but PANVDC (AN/VDC=6/4 mol/mol) and PANVDC (AN/VDC=5/5 mol/mol) fibers showed very low tensile strength due to the internal pores generated during coagulation process.

**Keywords:** poly(acrylonitrile-co-vinylidene chloride), flame retardant, suspension polymerization, wet spinning process.

### 서 론

산업의 발전과 더불어 산업 종사자들의 작업 안전과 직결

된 난연 작업복에 대한 수요는 매년 지속적으로 증가하고 있다. 현재 난연 작업복 섬유소재로는 난연성이 우수하며 가격 경쟁력과 뛰어난 촉감을 가지고 있는 모다크릴 섬유가 주목을 받고 있는데 실제로 이와 타소재를 혼방하여 상업화되고 있다. 모다크릴 섬유는 고분자 내의 acrylonitrile(AN) 단위의 함량이 35-85 wt%인 아크릴 섬유로 정의되며, 주로 vinyl

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
youk@inha.ac.kr, ORCID<sup>®</sup> 0000-0001-8812-9770  
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

chloride(VC)나 vinylidene chloride(VDC)와 같이 염소(Cl)를 함유한 단량체와 공중합된 것이다.<sup>14</sup> 아크릴 섬유는 일반적으로 18-20% 범위의 한계 산소지수(limiting oxygen index, LOI)를 갖지만, VC나 VDC를 공중합한 모다크릴 섬유의 경우는 LOI 26-31% 범위의 우수한 난연 특성을 갖는다.<sup>5</sup> 이러한 모다크릴은 연소 시 고분자 사슬이 분해되면서 염소 라디칼이 생성되고 이 염소 라디칼이 화염의 전파를 돕는 활성화된 수소 또는 하이드록시 라디칼을 포획함으로써 연속적인 연소가 불가능한 난연 특성을 갖는다.<sup>6,7</sup> 따라서 실제로 VDC를 공중합한 모다크릴이 동일 몰비의 VC 공중합 모다크릴보다 염소의 함량이 높아 더 우수한 난연 성능을 보이며, VDC 공중합체 내의 VDC의 함량이 높을수록 더 우수한 난연 성능을 나타낸다.<sup>8,9</sup>

VDC 단량체는 특유의 달콤한 냄새가 나는 액체로 대부분의 극성 및 비극성 유기 용매에 용해되며 이온이나 자유 라디칼 반응으로 중합이 가능하다. VDC의 자유 라디칼 중합은 용액, 에멀전, 현탁중합 방법으로 가능하며 상업적인 압출성형용 poly(vinylidene chloride)(PVDC)는 현탁중합 방법으로 제조되고 있다.<sup>10</sup> VDC 공중합 모다크릴인 poly(acrylonitrile-co-vinylidene chloride)(PANVDC)의 경우는 레독스 개시제를 이용한 현탁중합법으로 중합하고 이의 열적 특성을 보고한 예가 있다.<sup>9,11</sup> AN과 VDC 단량체의 공명효과를 나타내는  $Q$  값은 각각 0.48과 0.31로 보고되어 있는데,<sup>12</sup> 일반적으로 두 단량체의  $Q$  값이 비슷할수록 공중합이 잘 되는 것으로 알려져 있어 이 두 단량체의 공중합은 잘 이루어질 것으로 판단된다. 그러나 선행 현탁중합에서는 AN과 VDC를 동시에 투입하여 중합함으로써 중합 시간에 따라서 얻어진 PANVDC 공중합체 내의 각 단량체의 분율과 분포가 다르게 된다. 따라서 본 연구에서는 일정한 단량체 분율 및 무작위한 단량체 분포를 갖는 PANVDC 공중합체를 얻기 위하여 두 단량체의 반응성 차이를 고려한 단량체 연속 공급방식으로 수계 현탁중합을 실시하였다. 중합한 PANVDC 공중합체의 조성은 핵자기공명(nuclear magnetic resonance, NMR)법과 연소 이온 크로마토그래피(combustion ion chromatography, C-IC)를 이용하여 결정하였으며 이를 바탕으로 공중합체의 조성에 따른 열적 특성을 비교 분석하였다. 또한 중합한 PANVDC 공중합체를 난연 섬유소재로 이용하기 위하여 dimethyl sulfoxide(DMSO)를 방사용매로 DMSO/물을 응고액으로 사용한 습식 방사법으로 섬유를 제조하였으며 VDC 함량에 따른 PANVDC 섬유의 형태와 물성을 비교 분석하였다.

## 실 험

**시료 및 시약.** AN(Across,  $\geq 99\%$ )은 중합 전에 알루미늄아세틸레이트를 통과시켜서 중합금지제를 제거하고 사용하였다. VDC(Across,  $\geq 99\%$ ), ammonium persulfate(APS, Sigma-Aldrich,



Figure 1. High pressure reactor system used in this study.

$\geq 98.0\%$ ), sodium bisulfite(SBS, Sigma-Aldrich, anhydrous), iron(II) sulfate heptahydrate( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich,  $\geq 99.0\%$ ), sulfuric acid(OCL, 95%), DMSO(Samchun, 99.9%)는 구입한 그대로 정제하지 않고 사용하였다. 비교 난연 공중합체로 사용한 poly(acrylonitrile-co-vinyl chloride) (PANVC)는 AN과 vinyl chloride(VC)의 조성 몰비가 5:5인 상업용 난연 모다크릴이다.

**PANVDC 공중합체의 현탁중합.** PANVDC 공중합체는 Figure 1과 같은 온도조절 유체순환기와 교반기와 장착된 2L 고압반응기를 이용하여 개시제와 단량체를 연속 투입하는 방식으로 중합하였다. 구체적으로 AN과 VDC를 7:3 몰비로 투입한 PANVDC 현탁중합은 다음과 같은 방법으로 진행하였다. 먼저 물 340 mL에 SBS 2.02 g과  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  0.004 g을 녹인 후, 황산 0.3 mL를 넣어 pH를 1.8-2.0으로 맞추고 AN 11.3 mL와 함께 고압반응기에 넣고 반응기를 밀폐하였다. 이후 반응기 내부의 온도를 30 °C에 맞추고 200 rpm의 속도로 교반하면서 VDC 28.95 mL를 추가로 투입하였는데, 이때 반응기 내부의 압력은 0.9 bar였다. 이후 개시제인 APS 0.58 g을 물 90 mL에 녹인 개시제 용액을 고압 피스톤 펌프를 이용하여 0.25 mL/min의 속도로 6시간에 걸쳐 연속 투입하였으며, 동시에 AN 124.64 mL와 VDC 65.16 mL를 섞은 단량체를 다른 연속 투입 라인으로 고압 피스톤 펌프를 이용하여 0.79 mL/min의 속도로 4시간에 걸쳐 연속 투입하였다. 중합 반응 후 얻어진 현탁액을 여과한 후, 물로 2회, 메탄올로 3회 세척하고 60 °C 진공오븐에서 1일간 건조하여 파우더 형태의 중합물을 얻었다. 중합 전환율(conversion)은 건조된 PANVDC 공중합체의 무게를 측정하여 계산하였다.

**습식방사.** Figure 2는 본 연구에서 사용한 PANVC와 PANVDC 섬유의 습식방사 공정의 모식도이다. PANVC나 PANVDC를 29 wt%의 농도로 50 °C에서 DMSO에 완전히 용

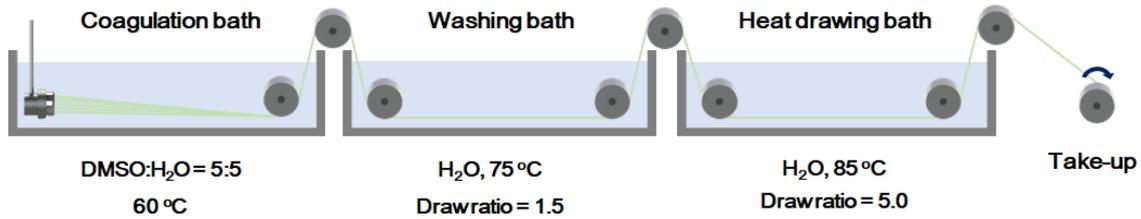


Figure 2. Wet spinning system used for PANVDC copolymers.

해한 후 진공펌프를 이용하여 용액중의 기포를 완전히 제거하여 방사용 원액을 제조하였다. 준비된 방사원액의 온도를 55 °C로 하여 방사구 직경 0.07 mm, 흡수 100개인 노즐로 1.22 cc/min의 속도로 응고욕으로 토출시킨 후 수세와 열수연신의 공정을 거쳐 10 m/min의 속도로 권취하였다. 응고욕으로는 DMSO와 물의 혼합용액(50/50 w/w)을 이용하였으며 수세는 75 °C의 물에서 그리고 열연신은 85 °C의 물에서 실시하였다. 이때 섬유 수세구간에서는 1.5배, 열연신 구간에서는 5.0배로 연신하였다. 제조된 섬유는 60 °C 대류 오븐에서 24시간 동안 건조시켰다.

**분자량 분석.** PANVDC 공중합체의 젤투과크로마토그래피(gel permeation chromatography, GPC)는 영린기기사의 Young Lin SP930D GPC를 이용하여 실시하였다. 측정할 시료의 용액은 10 mM LiBr를 녹인 DMF에 고분자 분말을 약 1%(w/v)의 농도로 녹인 후 0.45 µm PTFE 필터로 여과하여 준비하였다. 유동상으로는 0.01 M LiBr/DMF를 사용하였으며 1.0 mL/min의 유속으로 2개의 컬럼(Shodex GPC KD-806 ×2)을 연결하여 40 °C에서 분석하였다. 표준물질로는 단분산의 분자량 분포를 갖는 poly(methyl methacrylate)를 이용하였다.

**PANVDC 공중합체의 조성 분석.** NMR 분석은 Varian사의 VXR-Unity NMR (400MHz)를 이용하였으며 분석 용매로 DMSO-*d*<sub>6</sub>를 사용하였다. PANVDC 공중합체 내의 염소(Cl) 함량은 C-IC를 이용하여 결정하였다. C-IC는 Mitsubishi chemical analytech사의 AQF-2100H에 Thermo scientific사의 ion chromatography(IC, ICS-1100)를 연결한 시스템이다. 시료를 고온(Inlet 900 °C, Outlet 1000 °C)에서 20분 동안 연소시킨 후 발생하는 가스를 흡수액을 이용하여 흡착 후 IC에서 분석하였다. IC의 유동상으로는 0.045 M KOH를 사용하였으며 1.0 mL/min의 유속으로 컬럼(IonPac® AS19 analytical (4×250 mm))을 연결하여 30 °C에서 분석하였다.

**열적특성 분석.** PANVDC 공중합체의 열중량분석(thermogravimetric analysis, TGA)은 TA사의 TGA Q500를 이용하여 질소 기류 하에 10 °C/min의 승온속도로 30~800 °C까지 실시하였다.

**난연 시험.** PANVDC 공중합체의 난연 특성은 UL 94 (Underwriter's Laboratory, vertical burning test) 규격을 참고한

간이 난연 시험을 통해 분석하였다. 간이 난연 시험용 필름을 준비하기 위하여 PANVDC 공중합체를 DMSO에 32 wt%의 농도로 용해한 후 베이커 어플리케이터(baker applicator)를 이용하여 유리판 위에 25 µm의 두께로 캐스팅하고 이를 100 °C에서 1시간, 150 °C에서 15분 동안 열풍건조기에서 건조하였다. 건조된 필름은 125.0 mm×13.0 mm(두께는 13.0 mm를 초과할 수 없음)의 크기로 잘라서 간이 난연 시험을 실시하였는데, 시편에 3초간 2번 불을 붙인 후 불꽃이 사라지는 시간을 측정하였다. 점화 불꽃의 높이는 20 mm였으며 시편과 발화원 끝 간의 거리는 10 mm였다.

**섬유의 인장특성 분석.** 습식방사된 섬유의 인장특성 및 섬유도는 Texttechno사의 단섬유 인장시험기(favimat fiber test system)를 이용하여 측정하였다. 인장실험은 cross-head speed 20 mm/min, 파지거리 20 mm의 조건으로 10회 실시하였고 그 평균치로 인장특성을 결정하였다.

**섬유의 구조 분석.** 습식방사 한 섬유의 2D wide angle X-ray diffraction(WAXD) 패턴은 Bruker D8 Discovery X-ray diffractometer를 이용하여 100 µA의 전류, 50 kV의 전압의 조건에서 Ni 필터로 여과한 Cu Kα선(λ=0.1542 nm)을 사용하여 얻었다.

## 결과 및 토론

**PANVDC 공중합체의 현탁중합.** PANVDC 공중합체의 수계 현탁중합은 온도조절 유체순환기와 교반기와 장착된 고압반응기를 이용하여 30 °C에서 실시하였다. 단량체의 투입은 일정한 단량체 분율 및 보다 무작위한 단량체 단위의 분포를 갖는 PANVDC 공중합체를 얻기 위하여 두 단량체의 반응성 차이를 고려하여 실시하였다. 반응 초기 일정량의 혼합단량체를 투입하였고 이후 투입 예정 단량체는 혼합하여 연속적으로 투입하면서 중합을 실시하였다. VDC의 끓는점은 32 °C로 반응초기에 VDC의 증기압으로 인하여 고압반응기 안은 0.9 bar의 압력이 걸리며 이 압력은 반응 종결 시점까지도 거의 변화가 없었다. 따라서 투입 단량체 몰비와 동일한 조성의 PANVDC 공중합체를 얻기 위하여 기화한 양만큼의 VDC를 고압반응기 안에 더 넣어주었다. 본 연구에서 이용한 중합 조건에서는 기화한 VDC의 양은 ~20 mL였으며, 이를 고

려하여 반응초기에 예정된 VDC 투입양보다 20 mL를 더 고압반응기에 투입하였다. AN과 VDC의 단량체 반응성비(monomer reactivity ratio)는 중합온도 60 °C에서  $r_1(\text{AN})=0.91$ ,  $r_2(\text{VDC})=0.37$ 로, 중합온도 32 °C에서는  $r_1(\text{AN})=0.59$ ,  $r_2(\text{VDC})=0.39$ 로 보고되어 있다.<sup>13,14</sup> 이 값들은 두 단량체의 공중합에서는 동일 단량체의 연속된 중합보다는 다른 단량체와의 중합이 우세하며, AN이 VDC에 비하여 동일 단량체의 연속된 중합의 확률이 훨씬 높다는 것을 의미한다. 즉, AN과 VDC를 동시에 투입하여 공중합을 실시하면 AN이 먼저 우세하게 중합이 되고 반응 종결부에는 반응하지 않은 VDC가 연속 중합하여 PANVDC 사슬 내에 각 단량체 단위의 분율과 분포가 일정하지 않게 된다. 따라서 본 연구에서는 이러한 단량체 반응성비를 고려하여 반응 초기에 고압반응기에 VDC를 AN보다 몰비로 1.54배 과량 투입하였으며, 나머지 투입 예정인 AN과 VDC 단량체는 따로 혼합하여 고압 피스톤 펌프를 이용하여 반응시간 동안 일정 속도로 공급하였다. 그러나 실제로 수계 현탁중합법을 이용한 공중합체의 중합에서 각 단량체가 물에 일부라도 녹게 되면 각 단량체의 반응성비로 예측한 공중합체 내의 단량체 단위의 분포가 예상치와 차이가 생길 수 있다.<sup>15</sup> VDC의 물에 대한 용해도는 16-90 °C의 온도 범위에서 거의 일정하게 0.25 wt%로 매우 낮은 편이며, AN의 물에 대한 용해도는 상온에서 7.4 wt%이며 온도가 올라감에 따라서 약간씩 증가하는 것으로 알려져 있다.<sup>10</sup> 따라서 AN과 VDC의 수계 현탁중합 중에 AN은 7.4 wt% 정도가 연속 상인 물에 녹은 상태로 중합이 진행되며 VDC는 AN과 상용성이 있어 단일상으로 단량체 액적(monomer droplet)을 이루어 중합에 참여하게 된다.

Table 1은 중합한 PANVDC의 중합 전환율과 분자량 분석 결과를 보여주고 있다. 다양한 조성의 PANVDC의 중합을 위하여 AN과 VDC의 최종투입 몰비를 7/3, 6/4, 5/5의 비율로 조절하여 중합하였으며, 이때 얻어진 PANVDC를 PANVDC(7/3), PANVDC(6/4), PANVDC(5/5)로 각각 약칭하였다. PANVDC(7/3), PANVDC(6/4), PANVDC(5/5)의 중합 전환율은 각각 84.8, 79.7, 84.8%로 대체적으로 높은 중합 수율을 보였다. 중합된 PANVDC 공중합체의 분자량은 투입 단량체의 비율에 의존하는 경향은 보이지 않았으며, 난연 공중합체인 상업적 PANVC 섬유의 중량 평균 분자량인 ~180000 g/mol과 유사하거나 조금 낮은 범위에 있었다. 아크릴계 고분자의 분자량 분산도(polydispersity index, PDI)는 중합방법에

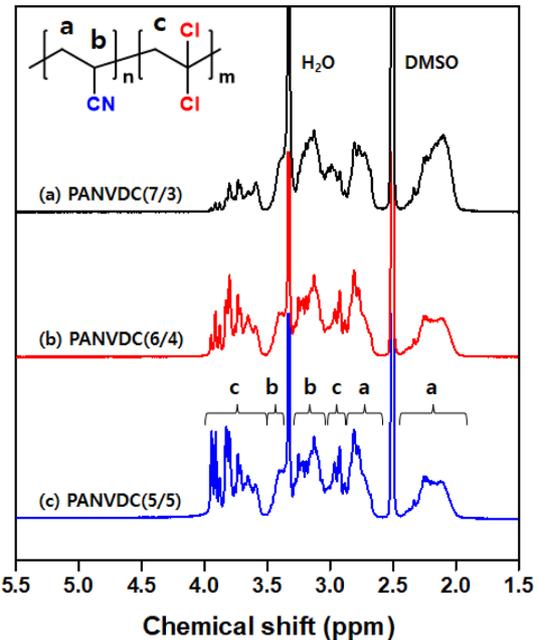


Figure 3. <sup>1</sup>H NMR spectra of PANVDC copolymers.

의존하는 값으로 전형적인 레독스 중합의 경우 2-3 사이의 값을 갖는 것으로 알려져 있다.<sup>11,16</sup> 본 연구에서 얻어진 PANVDC 공중합체의 PDI 값이 2.2~2.6의 범위에 있어 현탁중합이 정상적으로 잘 이루어졌음을 알 수 있다.

중합한 PANVDC 공중합체의 조성은 <sup>1</sup>H NMR 분석과 C-IC를 이용하여 결정하였다. Figure 3은 중합한 PANVDC의 <sup>1</sup>H NMR 스펙트럼으로써 PAN과 PVDC 단독중합체에서 나타나는 피크 이외에도 공중합에 의해 새로운 피크들이 나타났다. PANVDC 공중합체에서 AN 단위의 메틸렌(-CH<sub>2</sub>-) 수소 피크는 PAN 단독중합체에서 나타나는 1.9~2.44 ppm 위치의 피크와 이보다 낮은 장(downfield)으로 화학적 이동된 2.60~2.87 ppm 위치의 피크로 할당하였으며, VDC 단위의 메틸렌 수소 피크는 PVDC 단독중합체에서 나타내는 3.52~4.05 ppm 위치의 피크와 이보다 높은 장(upfield)으로 화학적 이동된 2.87~3.05 ppm 위치의 피크로 할당하였다. 이러한 피크의 이동은 AN 단위의 나이트릴(-CN) 작용기보다 VDC 단위의 두 염소 원자의 전자 당김 효과가 더 크기 때문이다. 이렇게 할당된 메틸렌 수소 피크의 면적을 적분하여 PANVDC 공중합체의 조성비를 계산하였다. 또한 C-IC 분석의 경우는 각

Table 1. Polymerization Results of PANVDC Copolymers

Sample	Feed ratio AN/VDC (mol/mol)	Conversion (%)	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	PDI
PANVDC(7/3)	70/30	84.8	79900	183500	2.29
PANVDC(6/4)	60/40	79.7	58600	152600	2.60
PANVDC(5/5)	50/50	84.0	63000	150700	2.39

**Table 2. Composition Analysis of PANVDC Copolymers Using <sup>1</sup>H NMR and C-IC**

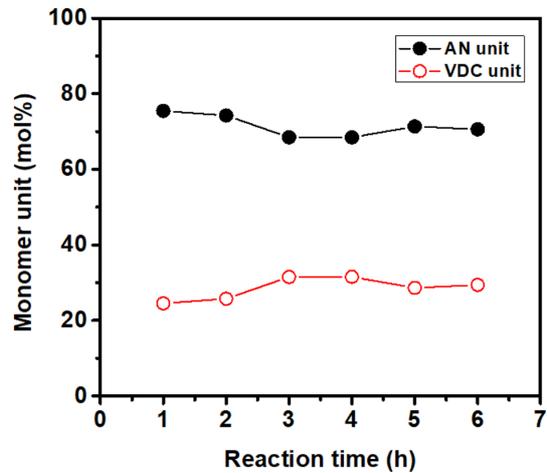
Sample	AN/VDC (mol/mol)	
	<sup>1</sup> H NMR	C-IC
PANVDC(7/3)	70.0/30.0	70.1/29.9
PANVDC(6/4)	57.0/43.0	62.2/37.8
PANVDC(5/5)	48.7/51.3	50.2/49.8

PANVDC 공중합체에서 측정된 Cl의 함량을 식 (1)에 대입하여 각 공중합체의 조성을 계산하였다.

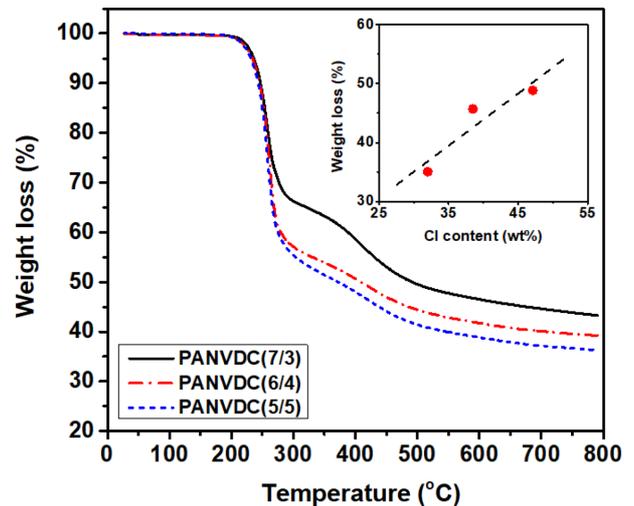
$$\text{Chlorine content (wt\%)} = \frac{M_{Cl} \times f_{VDC} \times 2}{M_{AN} \times f_{AN} + M_{VDC} \times f_{VDC}} \times 100 \quad (1)$$

여기서,  $M_{Cl}$ 은 염소의 분자량,  $M_{AN}$ 과  $f_{AN}$ 은 각각 AN의 분자량과 몰분율,  $M_{VDC}$ 와  $f_{VDC}$ 는 각각 VDC의 분자량과 몰분율을 나타낸다. Table 2는 두 분석법을 이용하여 결정한 PANVDC 공중합체의 조성을 정리한 것이다. 두 분석법으로 결정한 PANVDC 공중합체의 조성이 유사하여 분석의 신뢰성을 확인할 수 있었으며, PANVDC 공중합체 내의 단량체 조성비는 투입한 단량체의 몰비와 유사하여 의도한 조성의 PANVDC의 중합이 가능함을 알았다.

PANVDC 공중합체의 수계 현탁중합의 중합기구를 살펴보기 위하여 AN과 VDC를 7/3의 몰비로 넣고 2,2'-azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile)(V-70)을 개시제로 이용하여 30 °C에서 벌크 중합을 실시하였다. 중합시작 20분 후에 뿌연 침전물이 나타나기 시작하였으며, 이 침전물을 분리하여 분자량을 분석한 결과 중량 평균 분자량으로 ~62000 g/mol (PDI=2.82)이었다. 이는 낮은 분자량의 PANVDC 공중합체는 AN과 VDC 단량체 액적 안에서 용해된 상태로 중합이 잘 진행될 수 있다는 것을 의미한다. 본 연구에서 사용한 레독스 개시제는 수용성 개시제로 일차적으로 물에 녹은 AN의 중합을 개시하게 되며 성장하는 중합체는 용해성의 차이로 인하여 물에서 침전핵을 형성하거나 단량체 액적으로 이동하여 중합이 계속 진행되었을 것으로 추정된다. 또한 Table 1에 정리된 수계 현탁중합 PANVDC 공중합체의 높은 분자량을 고려하면 단량체 액적 안에서 침전핵이 생성된 후에도 중합이 계속 진행된 것으로 판단된다. 보다 정확한 중합 기구의 이해를 위하여 PANVDC(7/3)의 수계 현탁중합을 시간에 따라서 진행하면서 중합된 PANVDC(7/3)의 조성 변화를 추적하였다. Figure 4는 <sup>1</sup>H NMR 분석을 통하여 결정한 중합 시간에 따른 PANVDC(7/3)의 조성의 변화를 보여주고 있다. 중합 2시간까지는 PANVDC(7/3) 공중합체의 사슬 안에서 AN 단량체 단위의 함량이 75% 정도 높지만 3시간 이후로는 70%로 이론적인 투입 몰비와 같게 나타났다. 이는 본 연구에서 이용한 단량체 투입 조건에서도 AN이 약간 먼저 우세하게



**Figure 4.** Change of composition of PANVDC(7/3) with polymerization time.



**Figure 5.** TGA curves of PANVDC copolymers.

중합에 참여하게 되고 이후 2시간 이후에는 VDC의 상대농도가 높아져 VDC의 중합이 더 우세하게 일어나는 것으로 판단된다. 이러한 결과로부터 단량체의 반응성비를 고려한 단량체의 연속투입을 통하여 어느 정도의 일정한 단량체 단위의 분율과 보다 무작위한 분포를 갖는 PANVDC 공중합체의 중합이 가능함을 알 수 있었다.

**열적특성.** Figure 5는 PANVC와 PANVDC의 TGA 분석결과를 보여주고 있다. PANVDC(7/3), PANVDC(6/4), PANVDC(5/5)의 1 wt% 분해온도는 각각 212.5, 206.3, 206.0 °C이며, PANVC의 경우는 이보다 약간 높은 214.5 °C로 측정되었다. Fleming 등은<sup>11</sup> PAN의 열분해는 2단계로 일어나며 첫 번째 열분해는 260 °C에서 시작하여 300 °C까지 약 10 wt%의 질량감소가 일어난다고 보고하였다. 따라서 PANVC와 PANVDC의 210 °C 근처에서의 열분해 시작은 AN 분자구조에 의한

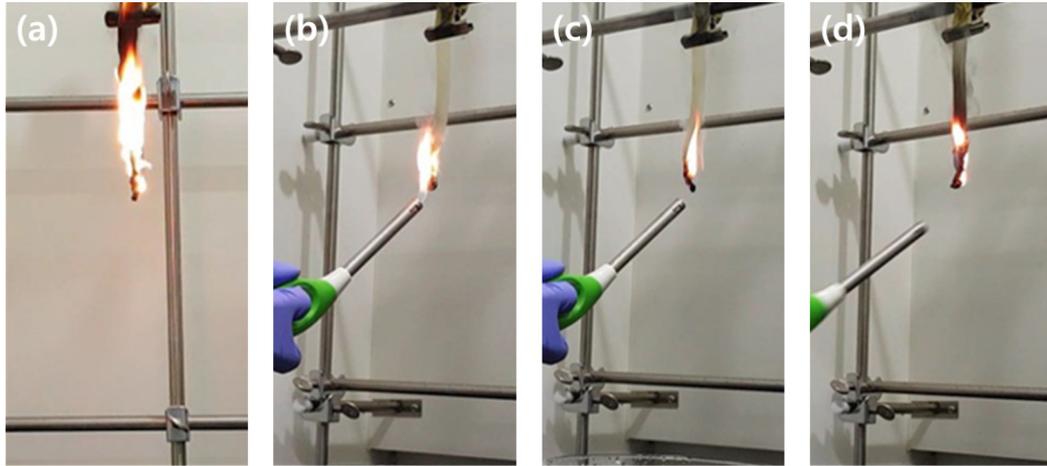


Figure 6. Vertical burning test of PANVDC films.

Table 3. Results of the Vertical Burning Test

Sample	1st burning time (sec)	2nd burning time (sec)	Total burning time (sec)
PANVC(5/5)	18.36(±7.57) <sup>a</sup>	-	-
PANVDC(7/3)	2.30(±0.69)	2.63(±0.94)	4.93
PANVDC(6/4)	1.50(±0.36)	0.70(±0.61)	2.20
PANVDC(5/5)	1.17(±0.24)	0.37(±0.64)	1.54

<sup>a</sup>Complete combustion.

것은 아닌 것으로 생각할 수 있다. 이러한 열분해 시작은 탈수소할로겐화 반응(dehydrohalogenation)에 의한 HCl의 생성에 의한 것으로 보는 것이 타당하며 PANVDC와 PANVC 공중합체 내의 염소의 함량과 직접적인 관련이 있다.<sup>17-19</sup> Figure 5안의 삽입 그림은 PANVC와 PANVDC의 염소의 함량과 첫 번째 중량 감소량( $W_1$ )과의 관계를 나타낸 것으로  $W_1$ 은 공중합체 사슬 내의 염소의 함량에 따라서 일차적인 비례관계에 있음을 보여주고 있다.

**난연 특성.** PANVC와 PANVDC의 난연 특성은 UL 94 규격에 따라서 평가하였다(Figure 6). 각 공중합체 필름에 3초간 불을 붙인 후 불꽃이 사라지는 시간을 측정한 결과를 Table 3에 정리하였다. PANVC의 경우 1차 점화 후에 18.36초 동안에 완전 연소되어 2차 점화 시험을 진행할 수 없었다. PANVDC의 경우는 지속 연소 시간이 짧은 자기 소화성을 보여 PANVC 보다는 난연 특성이 훨씬 우수하였다. 이러한 결과로부터 염소의 함량이 난연 특성의 결정적인 역할을 하고 있음을 확인하였다.

**PANVDC의 습식방사.** 일반적으로 모다크릴은 습식방사 공정을 통하여 섬유로 제조된다. 상업용 PANVC와 중합한 PANVDC는 서로 비슷한 분자량을 가지고 있어서 모두 29 wt% 농도로 DMSO에 녹인 용액을 방사원액으로 같은 방

사조건에서 습식방사를 실시하였다. 각 고분자의 DMSO에 대한 용해도는 PANVC가 가장 우수하며, PANVDC의 경우는 VDC 단위의 함량이 증가할수록 용해도가 떨어졌다. 방사된 PANVC와 PANVDC 원액은 DMSO/물(50/50 w/w)의 혼합 응고욕에서 응고되었으며, 이렇게 얻어진 PANVC, PANVDC(7/3), PANVDC(6/4), PANVDC(5/5) 응고사는 모두 원형의 단면을 가지고 있었다(Figure 7). 응고욕에서의 방사 용매의 섬유 밖으로의 확산 속도가 응고액의 섬유 안으로의 확산속보다 느린 경우는 섬유가 팽윤되며 응고사 표면에는 응고층이 형성되어 원형의 단면을 갖게 되나 응고액의 섬유 내부의 침투에 의한 상분리로 손가락 모양의 기공들이 형성된다.<sup>20,21</sup> 섬유 내의 기공은 탈용매에 의한 것으로 용매의 확산속도를 늦추면 섬유 내 기공의 생성을 최소화할 수 있다.<sup>22</sup> PANVDC(6/4)과 PANVDC(5/5)의 경우 손가락 모양의 많은

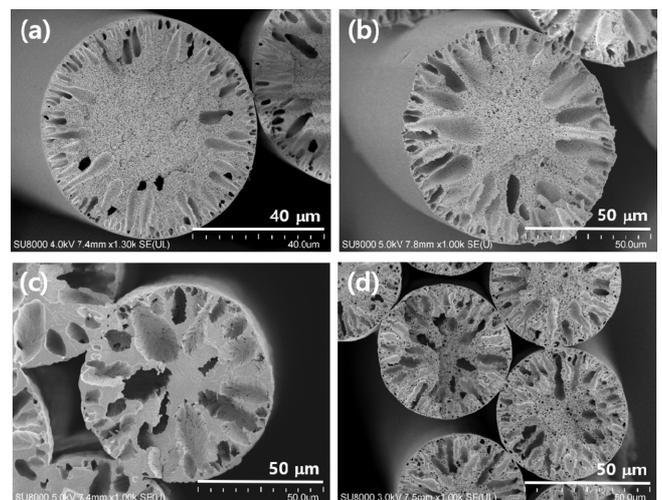
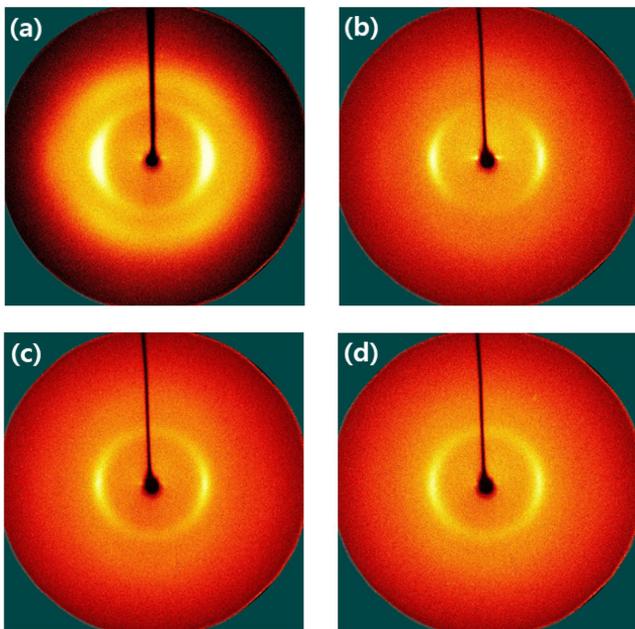


Figure 7. SEM images of (a) PANVC; (b) PANVDC(7/3); (c) PANVDC(6/4); (d) PANVDC(5/5) wet-spun fibers.

**Table 4. Mechanical Properties of PANVC and PANVDC Fibers**

Sample	Fineness (den)		Elongation (%)	Tenacity (g/den)
	Coagulated fiber	Drawn fiber		
PANVC	-	3.89	14.65	2.36
PANVDC(7/3)	21.83	4.21	7.55	2.26
PANVDC(6/4)	20.56	4.97	8.23	1.43
PANVDC(5/5)	19.58	2.23	6.75	1.03



**Figure 8.** 2D WAXD images of (a) PANVC; (b) PANVDC(7/3); (c) PANVDC(6/4); (d) PANVDC(5/5) drawn fibers.

기공들이 섬유 내부까지 형성되어 있는데, 이것은 최종 섬유 물성의 저하를 가져오는 중요한 원인이 된다.<sup>23</sup> PANVC와 PANVDC 응고사는 모두 수세구간에서 1.5배, 열연신 구간에서 5.0배의 연신비로 연신되었으며 이들의 인장특성을 Table 4에 정리하였다. PANVC와 PANVDC(7/3)은 상업적으로도 사용가능할 정도의 비슷한 인장강도를 보였다. 그러나 PANVDC(6/4)와 PANVDC(5/5)는 섬유 내부의 많은 기공들로부터 예상된 것처럼 매우 낮은 인장강도를 보였다. 섬유 내부에 기공이 많을수록 가해진 연신력에 비하여 섬유축 방향의 응력이 약해서 연신성은 감소하게 된다.<sup>20</sup> 연신사의 신장률은 PANVC 연신사가 PANVDC 연신사보다 2배 정도 높았다. Figure 8은 PANVC와 PANVDC 연신사의 2D WAXD 패턴을 보여주고 있다. 2D WAXD 패턴으로부터 PANVC 연신사는 PANVDC 연신사보다는 나은 결정의 형성과 배향의 특성을 갖는 것을 알 수 있으나 전체적으로 모든 연신사의

결정 형성과 배향이 잘 이루어지지 않은 것을 알 수 있었다. 이러한 특징은 Table 4의 연신사의 인장 특성과도 연관된 결과이며, PANVDC 내의 VDC 단위는 부피가 큰 염소 원자가 두 개나 결합되어 있는 화학적 구조를 가지고 있어 PANVDC 섬유의 결정의 성장과 배향이 매우 어려운 것으로 이해된다.

## 결론

PANVDC 공중합체의 수계 현탁중합을 2 L 고압반응기를 이용하여 30 °C에서 실시하였다. AN과 VDC 단량체의 반응성비를 고려하여 반응 초기 고압반응기에 VDC를 AN보다 몰비로 1.54배 과량 투입하였으며, 나머지 투입 예정된 AN과 VDC 단량체는 혼합하여 고압 피스톤 펌프를 이용하여 반응시간 동안 일정 속도로 공급하였다. 중합된 PANVDC(7/3), PANVDC(6/4), PANVDC(5/5)의 중합 전환율은 각각 84.8, 79.7, 84.8%로 높은 중합 수율을 보였으며, 중량 평균 분자량은 150000 g/mol 이상이였다. <sup>1</sup>H NMR 분석과 C-IC를 이용하여 결정된 PANVDC 공중합체의 조성 분석치는 서로 유사하여 두 분석의 신뢰성을 확인하였으며, PANVDC 공중합체 내의 단량체 조성비는 투입한 단량체 몰비와 유사하였다. PANVDC 공중합체는 지속 연소 시간이 짧은 자기 소화성을 가지고 있어 PANVC보다는 우수한 난연 특성을 가짐을 확인하였다. PANVC와 PANVDC 공중합체는 29 wt%로 DMSO에 녹여 DMSO와 물의 혼합용액(50/50 w/w)의 응고욕에 습식방사하여 섬유로 제조하였다. PANVC와 PANVDC(7/3)은 상업적으로도 사용가능할 정도의 인장강도를 보였으나 PANVDC(6/4)와 PANVDC(5/5) 연신사는 방사 후 생성된 응고사 내부의 많은 기공들로 인하여 매우 낮은 인장강도를 보였다. PANVDC 연신사는 PANVC 연신사에 비하여 덜 발달된 결정의 형성과 배향 특성을 갖는 것으로 나타났다.

**감사의 글:** 이 연구는 2018년도 산업통상자원부 및 산업 기술평가관리원(KEIT) 연구비 지원에 의한 연구임(No. 10063549).

## 참고 문헌

1. J. S. Tsai, *J. Mater. Sci.*, **28**, 1161 (1993).
2. H. F. Mark, S. M. Atlas, S. W. Shalaby, and E. M. Pearce, "Combustion of Polymers and Its Retardation", in *Flame-retardant polymeric materials*, E. Pearce, Editor, Springer Science & Business Media, New York, p 1 (2012).
3. D. Price and A. R. Horrocks, "Combustion process of textile fibres", in *Handbook of fire resistant textiles*, F. S. Kilinc, Editor, Elsevier, Philadelphia, p 3 (2013).
4. A. R. Horrocks, "Flame retardant/resistant textile coating and laminates", in *Advances in fire retardant materials*, A. R.

- Horrocks and D. Price, Editors, Elsevier, New York, p 159 (2008).
5. P. Bajaj, A. K. Agrawal, A. Dhand, and N. Kasturia & Hansraj, *J. Macromol. Sci., Part C: Polym. Rev.*, **40**, 309 (2000).
  6. A. B. Morgan and J. W. Gilman, *Fire Mater.*, **37**, 259 (2013).
  7. J. S. Tsai, *J. Mater. Sci. Lett.*, **11**, 953 (1992).
  8. J. S. Tsai, *J. Mater. Sci. Lett.*, **12**, 548 (1993).
  9. J. S. Tsai, D. L. Ho, and S. C. Hung, *J. Mater. Sci. Lett.*, **10**, 881 (1991).
  10. Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, New York, vol **24**, p 882 (1997).
  11. R. Fleming, L. C. Pardini, N. Alves, E. Garcia, and C. B. Júnior, *Polímeros*, **24**, 259 (2014).
  12. G. Odian, *Principles of polymerization*, John Wiley & Sons, New Jersey, 2004.
  13. F. M. Lewis, F. R. Mayo, and W. F. Hulse, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1701 (1945).
  14. L. Marker, O. J. Sweeting, and J. G. Wepsic, *J. Polym. Sci.*, **57**, 855 (1962).
  15. B. Brooks, *Chem. Eng. Technol.*, **33**, 1737 (2010).
  16. J. Masson, *Acrylic fiber technology and applications*, CRC Press, Boca Raton, 1995.
  17. J. S. Tsai, D. L. Ho, and S. C. Hung, *J. Mater. Sci. Lett.*, **10**, 881 (1991).
  18. N. Grassie and R. McGuchan, *Eur. Polym. J.*, **9**, 507 (1973).
  19. B. L. Joesten and N. W. Johnston, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **8**, 83 (1974).
  20. S. Lee, S. S. Park, and Y. S. Oh, *J. Kor. Fiber Soc.*, **36**, 639 (1999).
  21. E. A. Morris, M. C. Weisenberger, and G. W. Rice, *Fibers*, **3**, 560 (2015).
  22. S. M. Yu, H. J. Oh, S.-K. Hwang, Y. S. Chung, H. Y. Hwang, and S. S. Kim, *Compos. Res.*, **26**, 123 (2013).
  23. X. Dong, C. Lu, P. Zhou, S. Zhang, L. Wang, and D. Li, *RSC Adv.*, **5**, 44259 (2015).