

공중합에 의한 Acrylonitrile 수지의 난연화 연구

이 상 완 · 박 인 환 · 정 진 철

한국화학연구소 고분자제2연구실
(1987년 7월 10일 접수)

A Study on the Flame Retardation of Poly(acrylonitrile)

Sang Wan Lee, Inwhan Park, and Jin Chul Jung

Korea Research Institute of Chemical Technology, P. O. Box 9, Daedeog-Danji
Taejeon, Chungnam 300-31, Korea

(Received July 10, 1987)

요 약 : Acrylonitrile(AN)수지의 난연화 연구를 위해 난연화 기능이 있는 2,4,6-tribromophenyl acrylate(TBPhA)와 bis(β -chloroethyl)vinyl phosphonate (CEVP)등의 단량체들과 AN단량체를 2,2'-azobisisobutyronitrile(AIBN)을 촉매로 60℃의 benzene 용액에서 공중합시키고 공중합 반응성비를 측정하였다. 얻어진 AN 공중합체의 열안정성을 thermogravimetric analysis (TGA)로 살펴본 결과 AN 공중합체중의 TBPhA 및 CEVP 함량이 늘어감에 따라 homopoly (AN)보다 더욱 나빠짐을 보였다. Limit oxygen index(LOI)에 의한 난연효과 실험에서는 AN 공중합체 내에 TBPhA 및 CEVP가 각각 32wt.% 및 47wt.%가 되었을때 자소성을 보였으며 각 단량체의 난연화 원소들만의 무게 분율을 서로 비교했을 때는 CEVP중에 있는 염소와 인 사이에는 난연화 상승효과가 있는 것으로 판단되었다.

Abstract : To prepare flame retardant acrylonitrile(AN) copolymers, AN was radically copolymerized with 2,4,6-tribromophenyl acrylate (TBPhA) and bis(β -chloroethyl)vinyl phosphonate(CEVP) in benzene and the copolymerization reactivity ratios were determined. Thermal stabilities were measured by thermogravimetric analysis(TGA) and it was found that the increase of the comonomer contents decreased the thermal stabilities of the copolymers. In limit oxygen index(LOI) measurements the copolymers showed selfextinguishability when their TBPhA or CEVP content reached 32wt.% or 47wt.%, respectively. When the contributions to the LOI of the flame retarding elements in CEVP, phosphorus and chlorine, a synergistic effect between the two elements could be detected.

서 론

Poly(acrylonitrile)수지는 열을 받으면 6원환 고리를 형성하면서 수축하여 많은 열에너지를 흡수하기 때문에 점화되기 어려우나 연소시에는 AN

단량체, HCN, cyanogen, NO, NO₂등의 유독한 기체가 발생하여 독성을 주거나 질식 치사케하므로 acrylonitrile(AN)수지를 난연화시켜 연소를 지연시키거나 불연화해야할 필요성이 있다.

지금까지 AN수지 및 섬유에 대한 난연화 연구

들은 공정이 간편한 첨가제 방식²⁻¹²을 대부분 이용하여 실용화하고 있는데 이 경우 세척이나 용해등으로 시간이 경과함에 따라 난연화 효과가 떨어지고 있다. 한편 반응형 방식은¹³⁻¹⁹ 지방족 유기 할로겐 화합물들을 난연화 단량체로 이용했기 때문에 연소시 쉽게 유리되어 나와 피부염 및 발암의 원인이 되는등 부작용이 있어 문제가 되어 왔다.

따라서 본 연구에서는 실온에서 쉽게 분해되지 않고 안정한 방향족 단량체인 2,4,6-tribromophenyl acrylate(TBPhA)와 인과 염소 원자를 동시에 함유하고 있는 bis(β -chloroethyl) vinyl phosphonate(CEVP)를 AN과 각각 공중합 반응시켜 각 단량체 쌍들의 반응성비를 결정하였으며 이 공중합체가 각기 다른 난연성 원소를 함유하고 있는 점을 감안하여 열안정성을 조사하고, 산소지수(LOI)를 측정하여 공중합체의 난연화정도를 검토하였다.

실 험

시 약

Acrylonitrile(AN) : Jun Sei Chemical Co.의 1급 시약을 dil. H_2SO_4 와 dil. $Na_2CO_3(aq)$ 로 세척하고 증류수로 2-3회 세척한 후 $CaCl_2$ 로 완전 건조시킨 후 이를 78°C에서 분별 증류하였다.

2,4,6-Tribromophenylacrylate(TBPhA) : Phenol을 물 / MeOH(20 / 80) 혼합용액에서 브롬화하여 tribromophenol(TBP)을 만들고 이때 부생되는 HBr은 H_2O_2 를 써서 다시 bromine으로 산화시켰고 이때 얻어진 TBP에 acryloyl chloride를 ether 용액에서 triethylamine 존재하에서 반응시켜 TBPhA를 제조하였으며 이를 MeOH에 재결정시켜 정제하고 전체수율 70%의 백색 결정($m.p=75\sim 76^\circ C$)을 얻었다.

Bis(β -chloroethyl) vinyl phosphonate(CEVP)는 Dai Hachi Chemical Co.의 1급 시약에 p-methoxyphenol을 inhibitor로 소량 넣고 감압증류(135°C / 4mmHg)하였다.

기타 시약 : 상기 시약외에 MeOH, benzene, 2,2-azobisisobutyronitrile(AIBN)등은 1급의 시약을 액체의 경우 증류하여 쓰고 고체의 경우 재결정 후 사용하였다.

공중합체 합성

AN / TBPhA, AN / CEVP의 공중합은 15wt. / vol.%의 monomer 농도로 benzene 용매중에서 0.5wt.% AIBN을 개시제로 사용하여 60°C에서 용액중합을 하여 약 5% 전후의 낮은 conversion이 되도록 반응을 중지시키고 MeOH에 침전시켜 건조한 후 다시 한번 benzene / MeOH에서 재침전시켜 시료로 사용하였다.

공중합체 분석

Elemental Analysis : AN이 들어간 공중합체의 정량분석을 위하여 Perkin Elmer사의 Element Analyzer 240을 이용하여 질소함량(wt.%)을 정량하고 공중합체 성분의 조성비를 계산하였다.

IR Spectroscopy : 공중합체의 정성분석을 위하여 Perkin Elmer사의 IR Spectrophotometer 753D를 이용하였다.

공중합체의 열적성질 및 난연성 조사

Thermogravimetric Analysis(TGA) : 공중합체의 열중량분석(TGA)은 Du Pont사의 Thermogravimetric Analyzer 951을 이용하여 5mg의 시료를 공기 기류하에서 10°C / min의 속도로 승온시키면서 조사하였다.

Limit Oxygen Index(LOI) : ASTM D 2863-77의 방법으로 MKM사의 Oxygen Index Flammability Tester JD-14를 이용하였다.

결과 및 고찰

AN과 합성된 TBPhA 및 구입한 CEVP를 벤젠용액에서 공중합하고 이들의 공중합 가능성을 살펴보기 위해 IR에 의한 성분 분석으로 공중합 가부를 확인한 뒤 각각의 반응성비를 Kelen-Tüdös 방법에 의하여 구하였으며 아울러 같은 방법으로 합성된 난연화 AN 수지인 poly(AN-co-TBPhA)

와 poly(AN-co-CEVP)의 열안정성과 난연화 정도를 TGA 분석 및 LOI test를 통해 검토하였다.

공 중 합

상기의 각기 다른 예비 공중합체들을 IR 분광 분석을 통해 조사해보면 Fig. 1~2와 같았다. Fig. 1~2에서 보는 바와 같이 AN의 특성 띠로 $\text{-C}\equiv\text{N}$ 이 2240cm^{-1} 에, TBPhA 특성 띠로 C=O 가 1740cm^{-1} 에, CEVP 특성 띠로 P=O 가 1220cm^{-1} 에, P-O 가 $1000\text{-}1100\text{cm}^{-1}$ 에, $\text{-CH}_2\text{-Cl}$ 이 750cm^{-1} 등에서 각각 나타나 각각의 성분을 확인할 수 있었다.

공중합 반응성비

먼저 AN과 TBPhA와의 공중합 반응성비를 측정하기 위하여 벤젠용액, 60°C 에서 AIBN을 촉매로 공중합시키고 얻어진 공중합체의 조성을 질소

함량 분석을 통해서 구하였다. 이 결과는 Table 1에 나와 있다. Table 1에 나와 있는 측정치를 활용하여 공중합 반응성비를 계산하기 위하여 Kelen-Tudos 방법을 적용한 결과는 Table 2에 제시하였고 얻어진 반응성비 값은 $\gamma_{\text{AN}}=1.77$, $\gamma_{\text{TBPhA}}=2.97$ 이었다.

마찬가지로 AN과 CEVP와의 공중합 조건과 공중합체 조성은 Table 3에 나타내었고 Kelen-Tudos 취급은 Table 4에 보였다. 얻어진 값은 $\gamma_{\text{AN}}=3.75$ 및 $\gamma_{\text{CEVP}}=0.05$ 였다. Table 3에서 공중합체 조성은 질소 함량에 의해 구한 것이다. 인함량도 측정했으나 이에 의해 공중합체 조성을 구해 본 결과 질소함량 보다 오차가 많았다. 이것은 공중합체중의 인함량이 상대적으로 적고 또한 인은 습식으로 분석했기 때문에 질소분석보다 정확성이

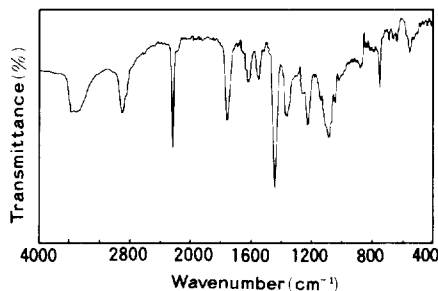


Fig. 1. IR spectrum of copolymer of AN with TBPhA, [KBr].

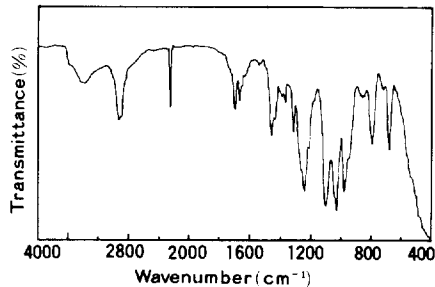


Fig. 2. IR spectrum of copolymer of AN with CEVP, [NaCl].

Table 1. Copolymerization^{a)} of Acrylonitrile (AN : M_1) and 2,4,6-Tribromophenyl Acrylate (TBPhA : M_2)

Exp. No.		1	2	3	4	5	6
Feed	wt. of M_1 (g)	0.100	0.380	0.730	1.030	2.100	3.360
	wt. of M_2 (g)	5.900	5.670	5.270	4.970	3.900	2.680
	M_2 / M_1^b	8.1376	2.0580	0.9956	0.6655	0.2561	0.1100
Conversion (wt. %)		4.70	5.45	5.17	2.08	5.50	4.60
Copolymer	N content (wt. %)	0.17	0.96	2.20	3.87	10.85	16.41
	m_2 / m_1^c	21.2691	3.6529	1.5163	0.8024	0.1975	0.0838

a) Copolymerization in benzene (15wt. / vol. %) at 60°C using 0.5wt. % AIBN as initiator.

b) M_2 / M_1 : mole ratio of M_2 and M_1 in feed.

c) m_2 / m_1 : mole ratio of M_2 and M_1 in the copolymer.

낮았던 것으로 생각된다.

한편 상기의 공중합 반응성비 결과들과 관련하여 각 공중합 과정에서 반응이 진행됨에 따른 공급원료와 공중합체의 순간적 조성을 도시하면 Fig. 3과 같았다. 여기서 poly(AN-co-TBPhA)의 경우에는 대각선을 중심으로 하여 S 자 곡선이었고 AN 단량체의 mol 분율이 0.7이 되는 부근에서 azeotropic copolymerization이 일어남을 보였다. 또 poly(AN-co-CEVP)는 대각선을 중심으

로 위쪽으로 큰 타원호를 나타내어 반응성비들의 차이가 큼을 보였다.

한편 AN/CEVP 공중합에서는 Fig. 4에 AN 단량체의 mol 분율이 0.4인 부근까지만 표시되어 있는데 0.4이하의 구간에서는 전혀 공중합반응이 진행되지 않았기 때문이다. CEVP가 많이 feed되면 공중합이 진행되지 않는 이유는 무엇보다도 CEVP의 염소가 chain-transfer를 일으키기²⁰ 때문

Table 2. Copolymerization of Acrylonitrile(AN : M₁) and 2,4,6-Tribromophenyl Acrylate (TBPhA : M₂), Kelen-Tüdös Treatment of the Data*

Exp. No.	1	2	3	4	5	6
Y =	0.1229	0.4859	1.0044	1.5026	3.9047	9.0909
M ₁ / M ₂						
Y =	0.0470	0.2738	0.6595	1.2462	5.0637	11.9273
m ₁ / m ₂						
F	0.3214	0.8623	1.5297	1.8118	3.0110	6.9290
G	-2.4920	-1.2888	-0.5186	0.2969	3.1336	8.3287
ξ	0.1772	0.3662	0.5062	0.5483	0.6686	0.8228
η	-1.3740	-0.5474	-0.1716	0.0899	0.6958	0.9890

$$F = \frac{X^2}{Y}, G = \frac{X(Y-1)}{Y}, \xi = \frac{F}{\alpha + F}, \eta = \frac{G}{\alpha + F}$$

$$\gamma_1 = 1.77, \gamma_2 = 2.97; \eta = \gamma_1 \xi - \frac{\gamma_2}{\alpha} (1 - \xi)$$

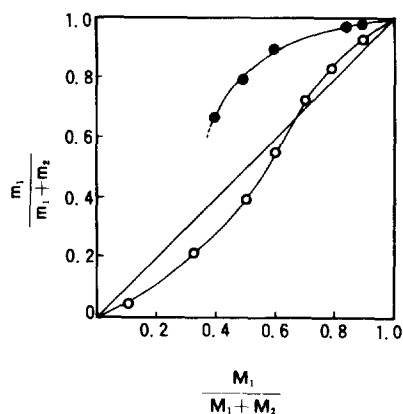


Fig. 3. Instantaneous composition of copolymer as a function of monomer composition.

(○) : poly(AN-co-TBPhA)

(●) : poly(AN-co-CEVP)

Table 3. Copolymerization^{a)} of Acrylonitrile (AN : M₁) and Bis(β-chloroethyl) vinyl Phosphonate (CEVP : M₂)

Exp. No.		1	2	3	4	5
Feed	wt. of M ₁ (g)	1.140	1.530	2.86	3.38	4.03
	wt. of M ₂ (g)	4.880	4.470	3.14	2.62	1.97
	M ₂ / M ₁ ^b	0.9747	0.6652	0.2500	0.1765	0.1113
Conversion(wt. %)		1.66	1.50	1.30	2.00	4.30
Copolymer	N content(wt. %)	12.91	17.38	21.00	21.89	23.44
	m ₂ / m ₁ ^c	0.2377	0.1180	0.0584	0.0468	0.0286

a) Copolymerization in benzene(15wt. / vol. %) at 60℃ using 0.5wt. % AIBN as initiator.

b) M₂ / M₁ : mole ratio of M₂ and M₁ in feed.

c) m₂ / m₁ : mole ratio of M₂ and M₁ in the copolymer.

Table 4. Copolymerization of Acrylonitrile (AN: M_1) and Bis(β -chloroethyl) vinyl Phosphonate (CEVP: M_2) Kelen-Tüdös Treatment of the Data*

Exp. No.	1	2	3	4	5
$Y=M_1/M_2$	1.0260	1.5033	4.0000	5.6657	8.9847
$Y=m_1/m_2$	4.2076	8.4762	17.1262	21.3865	34.9529
F	0.2502	0.2666	0.9342	1.5010	2.3095
G	0.7822	1.3259	3.7664	5.4008	8.7276
ξ	0.2476	0.2596	0.5513	0.6638	0.7524
η	0.7741	1.2913	2.2229	2.3885	2.8431

$$\gamma_1=3.75, \quad \gamma_2=0.05$$

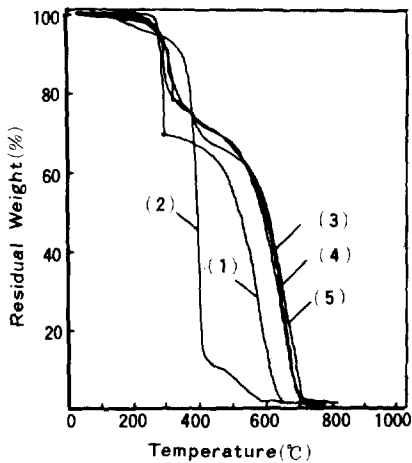


Fig. 4. TGA thermogram of PAN and poly(AN-co-TBPhA).
Heating rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$ in air atmosphere
(1) 100 % PAN
(2) 100 % poly(TBPhA)
(3) copolymer(95 % AN+5 % TBPhA)
(4) copolymer(90 % AN+10 % TBPhA)
(5) copolymer(80 % AN+20 % TBPhA)

일 것으로 생각된다. 이 chain-transfer 때문에 CEVP는 homopolymer를 얻을 수 없다는 사실이 알려져 있는 것이다.²⁰

AN 공중합체의 열적성질

난연화 단량체들에 의해서 합성된 AN 공중합

체 수지들에 대한 열적성질을 조사하기 위하여 공기 기류하에서 일정한 승온속도로 가열하면서 가열온도에 따른 무게의 감량으로 정량분석하여 조사하였다.

Fig. 4는 poly(AN-co-TBPhA)의 열안정성을 살펴보기 위해 TGA 분석을 한 결과인데 이로 부터 poly(AN)은 300°C 부근에서 초기 분해가 일어났지만 TBPhA가 포함된 poly(AN-co-TBPhA)는 더 낮은 온도에서 초기 분해가 이루어져서 TBPhA가 포함되면 Br이 쉽게 유리되어 열안정성은 나빠짐을 알 수 있다. 그러나 TBPhA의 함량이 증가된 poly(AN-co-TBPhA)일수록 열분해에 의한 중량 감소는 지연되는 것을 알 수 있었다.

또 poly(AN-co-TBPhA)의 열안정성을 살펴보기 위한 TGA 분석 결과는 Fig. 5와 같았는데 이 그림에서 보는 바와 같이 poly(AN)은 300°C 부근에서 초기분해가 일어나지만 CEVP의 함량이 증가된 poly(AN-co-CEVP)일수록 점점 더 낮은

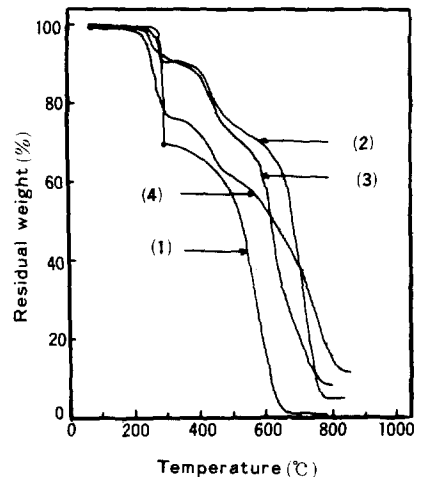


Fig. 5. TGA thermogram of PAN and poly(AN-co-CEVP).
Heating rate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$, in air atmosphere
(1) 10 % PAN
(2) copolymer(90 % AN+10 % CEVP)
(3) copolymer(80 % AN+20 % CEVP)
(4) copolymer(49 % AN+51 % CEVP)

온도에서 초기분해가 일어나는 것으로 보아 CEVP가 포함될때도 열안정성이 나빠짐을 알 수 있었다.

이는 CEVP가 지방족 할로젠 화합물로서 쉽게 염소가 유리되기 때문 것으로 생각되었다. 그러나 CEVP 함량이 증가된 poly(AN-co-CEVP)일수록 상기의 poly(AN-co-TBPhA)와 마찬가지로 열분해에 의한 중량감소는 지연되었다. 즉 이들은 공통적으로 할로젠원소의 쉬운 이탈에 따라 초기 열안정성이 나빠 졌지만 중량 감소가 서서히 이루어져 난연효과를 보이는 것으로 생각된다.

난연효과 비교

공중합 반응결과들로부터 AN 공중합체의 난연성을 알아보기 위해 CEVP나 TBPhA의 중량비율(wt.%)에 따른 LOI값들을 Fig. 6에 도시하였다. 이 그림에서 점선은 poly(AN-co-TBPhA)중에 포함된 TBPhA의 wt.%에 대한 LOI 값이며 실선은 poly(AN-co-CEVP)중에 포함된 CEVP의 wt.%에 대한 LOI 값이다. 일반적으로 poly(AN)수지가 자소성을 갖기 위해서는 LOI가 27 이상이어야 한다.²¹

따라서 이들 공중합체가 자소성을 가지려면 TBPhA 함량은 32wt.%, CEVP는 47wt.%이상이어야 한

다. 이때 TBPhA가 CEVP보다 난연효과면에서 좋은것은 TBPhA에는 브롬이 63.3wt.%가 포함되어있고 CEVP에는 인이 13.29wt.%, 염소가 30.44wt.% 포함되어 있어 난연성을 부여하는 원소량의 비율이 CEVP보다 TBPhA에서 더 크기 때문인 것으로 생각된다.

그러나 상기 결과에 따르면 각 중합체중의 난연화 단량체 비율이 모두 15wt.%를 넘고 있어 아크릴 섬유의 전제조건인²¹ AN 함량 85wt.% 이상의 영역에서는 자소성을 갖기 어려우나 modacryl 영역에 자소성이 있음을 알수 있었다.

한편 각 공중합체 중에서 난연에 기여하는 원소들만의 함량(wt.%)에 대한 난연기능을 알아보기 위해 LOI값과 관계를 지어보면 Fig. 7과 같다. 이 그림에서 보는 바와 같이 난연에 기여하는 원소들만의 함량(wt.%)에 대한 LOI 값은 각 공중합체에서 난연화 단량체 함량(wt.%)에 관계없이 비슷한 것으로 나타났다. 이로 부터 CEVP 구조에는 기상난연제로 브롬의 절반정도 난연효과를 지니는 염소^{22,23} 원소가 있음에도 불구하고 고상 및 액상 난연제인 인이 함께 작용하면 브롬 원소와 거의 동일한 난연효과를 나타냄을 알수 있으

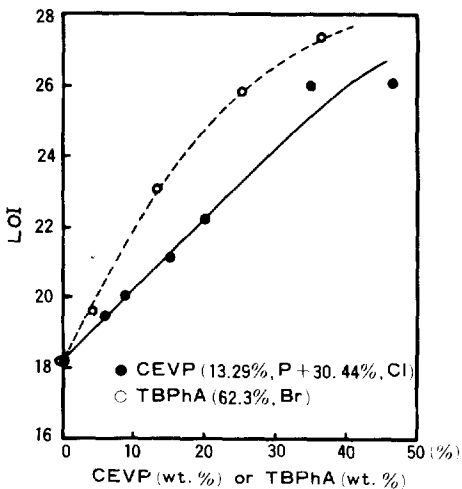


Fig. 6. LOI data of poly(AN-co-TBPhA) and poly(AN-co-CEVP).

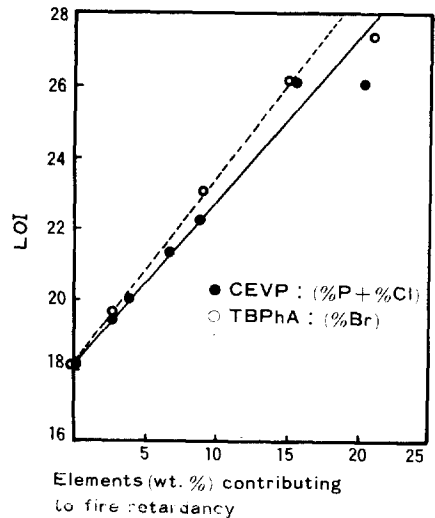


Fig. 7. LOI data of poly(AN-co-TBPhA) and poly(AN-co-CEVP).

며 따라서 이들 CEVP 구조중 염소와 인간에는 상승효과(synergistic effect)²⁴가 있다고 판단된다.

결 론

AN 수지의 난연화를 위해 TBPhA 및 CEVP 등 난연기능이 있는 단량체와 공중합하고 각각의 반응성비를 구했으며 아울러 난연화 단량체들에 의한 AN 수지의 열안정성과 난연효과를 각각 비교 검토 하였다.

1) 60℃ 벤젠용액에서 AN을 TBPhA 및 CEVP와 공중합시키고 이들의 공중합 반응성비를 Kelen-Tüdös방법에 의해 구하면 다음과 같았다.

$$\gamma_{AN}=1.77 \quad \gamma_{TBPhA}=2.97$$

$$\gamma_{AN}=3.75 \quad \gamma_{CEVP}=0.05$$

2) TGA 실험결과에 의한 열안정성은 poly(AN)>poly(AN-co-TBPhA)>poly(AN-co-CEVP) 순서였으며 AN 공중합체 내의 TBPhA와 CEVP 함량이 많아 질수록 공중합체의 열안정성은 나빠졌다.

3) 공중합체를 가열 압축성형을 하여 bar의 형태로 만들어 LOI 값을 측정하여 난연기능을 비교 분석한 결과 AN 공중합체가 자소성을 가지려면 TBPhA와 CEVP가 각각 32wt.%, 47wt.%가 함유되어야 했다.

한편 난연효과를 주기 위한 공단량체로서는 CEVP보다 TBPhA가 좋았으며 또 난연에 기여하는 원소들만의 함량(wt.%)에 따라서는 난연효과가 비슷하였기 때문에 브롬이 염소보다 2배 난연효과를 가지는 것을 감안해 볼 때 CEVP류는 염소와 인간에 synergistic effect가 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. J. N. Hay, *J. Poly. Sci.*, **56**, 186(1962).

2. J. M. Perri, *Ger. Pat.* 1,221, 761(1966).

3. T. W. Tarkington and N. T. Anderson, *USP* 2,949,432(1960).

4. G. Dalethorpe, *USP* 3,318,978(1967).

5. P. R. Grahame, *USP* 2,881,147(1959).

6. P. J. Lowes, *USP* 3,242,124(1966).

7. W. A. Blackfurm and C. H. Anderson, *USP* 3,313,867(1967).

8. F. J. Lowes, *USP* 3,213,052(1965).

9. *ibid*, *USP* 3,271,343(1966).

10. *ibid*, *USP* 3,271,344(1966).

11. G. Birum, *USP* 3,058,941(1962).

12. 平岡三郎, 三村公三, *Jap. Pat.* 47-2772(1972).

13. H. W. Coover, Jr. and J. B. Dickey, *USP* 2,636,027(1953).

14. V. E. Shashona, *USP* 2,888,434(1959).

15. J. B. Dickey and H. W. Coover, *USP* 2,559,854(1951).

16. F. E. King, V. F. G. Coover, and J. Lincoln, *USP* 2,999,085(1961).

17. J. B. Oickey and H. W. Coover, *USP* 2,721,876(1957).

18. H. W. Coover, *USP* 2,827,475(1958).

19. P. Bajaj and M. Padmanaban, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A21**, 519(1984).

20. J. N. Hay, *J. Poly. Sci.*, Part A-1, **6**, 2127(1968).

21. J. C. Jung, E. O. Lee and I. H. Park, *KRICT Report BS R* 82-044(1982).

22. R. Arie and O. Arie, *J. Appl. Poly. Sci.*, **23**, 797(1979).

23. Kirk-Othmer, *Encycl. of Chem. Tech.*, 3rd. Ed., **10**, 382(1980).

24. J. J. Pitts, *J. Fire & Flammability*, **3**, 51(1972).