

난연성 폴리아크릴로니트릴 고분자 섬유 및 복합소재 연구 동향

김종호* · 구본철*†

A Review of Flame Retarding Polyacrylonitrile (PAN) Fibers and Composites

Jongho Kim*, Bon-Cheol Ku*†

ABSTRACT: Development of flame retarding polymer based materials has been studied actively due to the increase in use of polymers. The post treatment of manufactured fibers or the introduction of flame retardant into fibers is representative method for the way to improve the flame retardancy. Among the polymers, polyacrylonitrile (PAN), which is a precursor of carbon fiber, has been widely used for clothes. Due to low flame retardancy of PAN fiber (LOI value: 17~18%), the improvement of flame retardancy of PAN fiber is needed. In this review paper, we report preparation methods for the fabrication of post-treated (oxidization or chemical reaction) flame-retarding PAN fibers and composites composed of PAN and organic/inorganic materials (SiO₂, 2D materials or CNT).

초 록: 고분자 재료의 사용이 늘어남에 따라 난연성 고분자 재료에 대한 연구가 더욱 활발히 진행되고 있다. 고분자 재료의 난연성 향상을 위한 방법으로 제조된 섬유의 후처리 또는 섬유내 난연제의 도입에 관한 연구가 진행되고 있다. 많은 고분자들 중 탄소섬유 전구체인 폴리아크릴로니트릴(PAN)은 의류용으로도 많이 사용되고 있어서 낮은 난연성을 지닌 PAN으로 이루어진 소재의 난연성 향상이 절실히 요구되고 있다. 본 총설 논문에서는 PAN 섬유의 후처리(안정화 또는 화학반응)을 통한 난연성 PAN 섬유와, 유/무기 소재(실리카, 2차원 소재, 탄소나노튜브)과 함께 혼합하여 섬유로 제조하는 난연성 PAN 복합소재의 제조에 대한 연구를 소개하고자 한다.

Key Words: 난연성(Flame Retardant), 폴리아크릴로니트릴(Polyacrylonitrile, PAN), 유/무기 복합재료(Organic/Inorganic Composite Materials), 안정화(Stabilization), 한계산소지수(Limiting Oxygen Index)

1. 서 론

난연섬유는 한계산소지수(limiting oxygen index, LOI) 값이 28 이상인 것으로 불꽃의 접촉에 의해 연소가 되지만, 불꽃의 제거 이후 연소가 더 이상 진행되지 않도록 스스로 방지 또는 억제하는 섬유를 말한다. 이는 섬유 자체가 연소가 되지 않는 것이 아니라 연소의 불꽃의 전이가 진행되지 않아 화재가 더 이상 커지지 않도록 연소 능력을 상실하게 되

는 섬유이다. 이러한 의미에서 방염 또는 방연 등의 용어로 표현되기도 한다[1,2].

20세기 들어 고분자 재료의 발달에 따라 섬유 소재 뿐만이 아니라 우수한 기계적 물성을 지닌 엔지니어링 플라스틱에서부터 수지에 이르기까지 사회 전반적으로 다양한 분야에서 사용되고 있으며, 현대에는 특히 금속을 대체하기 위해 고분자 재료를 개발하고 사용하는 분야가 더욱 증가하고 있다[3-5]. 그래서 화재에 상대적으로 많이 취약한 고

Received 16 August 2019, received in revised form 16 December 2019, accepted 23 December 2019

*Carbon Composite Materials Research Center, Institute of Advanced Composite Materials, Korea Institute of Science and Technology

†Carbon Composite Materials Research Center, Institute of Advanced Composite Materials, Korea Institute of Science and Technology, Corresponding author (E-mail: cnt@kist.re.kr)

분자 재료의 난연성을 향상시키기 위해 첨가제인 난연제의 개발을 비롯하여 고분자 재료의 표면 화학 처리에 이르기까지 다양한 연구가 활발히 진행되고 있다[6-9]. 특히 고분자 재료의 연소과정에서 유독가스가 발생하기 때문에 고분자 재료의 난연화에 대한 연구는 더욱 시급한 상황이다[10-15].

수많은 고분자 재료들 중, polyacrylonitrile (PAN)은 고성능 탄소섬유의 제조를 위한 전구체로서 사용될 뿐만 아니라, 의류용 섬유로 역시 아주 많이 사용되고 있다. 탄소섬유 전구체인 PAN 섬유는 안정화(stabilization), 탄화(carbonization), 흑연화(graphitization) 공정을 거친다. 이 일련의 과정들 중 안정화 과정에서 PAN 섬유는 분자내 또는 분자간 가교 결합이 발생하여 고온에서 쉽게 용융되지 않는 특성이 나타났다[16-21]. 이는 화재 발생시 용융된 고분자 재료가 흘러내려 불꽃의 전파가 방지될 수 있는 장점을 지닌다[22]. 최근 방열 또는 방염 소재의 난연성 향상을 위해 PAN 섬유 또는 PAN 복합소재에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 총설 논문에서는 우수한 난연성 PAN 소재를 위해 개발된 연구 결과에 대해 보고하고자 한다. 많은 연구 결과들 중에서, 안정화과정을 거친 난연성 PAN 섬유의 제조 방법 및 PAN 섬유의 표면 화학 처리(질소 또는 인을 포함하는 화합물) 방법, 그리고 유/무기 소재(SiO_2 , 2차원 소재, CNT 등)를 포함하는 난연성 PAN 복합재료 제조 방법에 대해서 보고하고자 한다.

2. 본 론

2.1 Polyacrylonitrile (PAN)

Fig. 1에 나타나 있듯, 탄소섬유 제조를 위한 PAN 섬유의 안정화 공정에는 고리화(cyclization), 탈수소화(dehydrogenation), 그리고 가교화(cross-linking) 과정을 거친다. 탄소섬유를 위한 PAN 섬유의 열처리 과정에서 안정화 공정은 탄소섬유

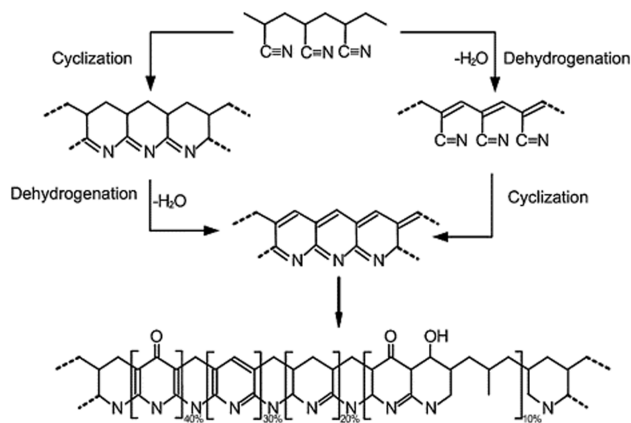


Fig. 1. Chemical reaction process during PAN stabilization. Reproduced with permission [17]. Copyright 2007, Elsevier

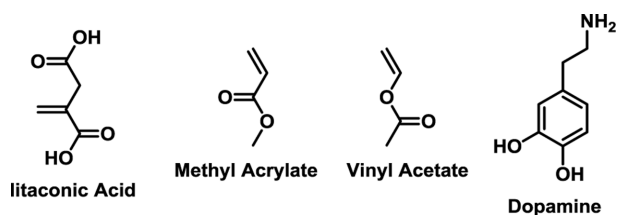


Fig. 2. Chemical structures of comonomers for fabrication of PAN based carbon fiber

의 물성에 지대한 영향을 끼친다[23,24].

따라서, 안정화 공정 온도를 낮추고 효율을 높이기 위해 PAN 고분자를 중합하는 과정에서 다양한 단량체가 함께 사용되며, 가장 대표적으로 사용되고 있는 단량체의 화학구조를 Fig. 2에 나타냈다[25]. 상업적으로 가장 많이 사용되고 있는 단량체는 이타콘산(itaconic acid, IA)이며, 일반적으로 acrylonitrile(AN) 대비 1 mol% 정도 투입된다. 이때, IA에 포함된 카복실산(Carboxylic acid)은 PAN 고분자 사슬의 안정화(고리화 및 가교화) 반응을 가속화시켜 안정화 반응을 유도하는 초기 공정온도를 감소시키고 효율을 향상시킨다. 그로 인해, 안정화 공정을 거친 PAN 섬유의 열안정성 및 탄화 효율이 향상되며, 이는 PAN 섬유의 난연성 향상으로 이어진다. 따라서 더욱 우수한 저온, 고효율의 PAN 섬유 안정화를 위해 IA를 대체할 수 있는 새로운 단량체가 요구되고 있으며, 이는 우수한 난연성 PAN 섬유의 생산과 직접적 관계가 있기 때문에 많은 연구가 진행되고 있다[26-30]. 뿐만 아니라, 도파민(dopamine)을 단량체로서 도입하거나, 고분자 형태(polydopamine)로 코팅하여 연소에 의한 탄소층의 막형성을 통해 난연성 향상을 확인한 연구 역시 많이 보고되고 있다[31-34].

2.1.1 Oxidized PAN

앞서 서론에서 언급했듯, PAN 섬유는 안정화 공정을 통해 난연성 섬유의 제조를 위해 연구/개발되고 있으며, 이 공정의 소요시간에 따라 밀도의 변화가 나타난다. 그리고 이 밀도의 변화에 따라 난연 특성은 많은 차이를 보인다. 이렇게 안정화 공정을 거쳐 만들어진 난연성 PAN 고분자 섬유는 Oxidized PAN (Oxi-PAN)이라 불리며, 섬유 밀도 1.37 g/cm^3 는 LOI가 45%까지 나타났으며, 1.41 g/cm^3 섬유는 LOI가 최대 60%까지 나타났다. 안정화 공정을 거쳐 난연 특

Table 1. Commercial Oxi-PAN fibers and their companies [35-38]

Product name	Company	LOI (%)	Density (g/cm^3)
PANOX [®]	SGL Group	>45	1.37-1.39
ZOLTEK [®] OX	Toray Group	56	1.40
PYROMEX [®]	Teijin	50-60	1.41

성을 보이는 oxidized PAN 섬유는 현재 SGL 그룹의 PANOX®, Toray 그룹의 ZOLTEX® OX, 그리고 Teijin의 PYROMEX®라는 상품명으로 판매되고 있으며 LOI값이 모두 섬유 밀도와 밀접한 관계가 있다(Table 1).

2.1.2 Post-treatment of PAN

PAN 고분자 재료의 난연성 향상을 위한 방법으로 기존의 PAN 섬유의 후처리(post-treatment)하는 방법에 대한 연구들이 보고된 바 있다. 대부분의 연구는 PAN 직물의 표면을 여러 층의 화학처리 과정을 거치고 있으며, 최외곽 층에는 인산기(phosphoric acid)를 도입하여 난연성을 극대화 하였다. 최근 PAN 직물 표면에 다양한 관능기(아민기, 카르복실 산기, 알코올기 등)와 쉽게 공유결합을 형성할 수 있는 에폭시기(epoxy group)가 포함된 glycidyl methacrylate (GMA)을 사용해 그래프트 중합(grafting polymerization) 기술을 통해 많은 수의 에폭시기를 도입하였다[39]. 그리고 말단에 아민기의 도입을 위해 하이드라진 하이드레이트(hydrazine hydrate)와 반응하여 다수의 아민기가 도입된 PAN 직물(Am-PAN-g-GMA)을 제조하였으며, 마지막으로 인산기와 아민기의 반응을 통해 다수의 인산기가 표면에 도입된 난연성 PAN 직물(FR-PAN)을 제조할 수 있었다(Fig. 3). 이렇게 제조된 FR-PAN은 표면처리를 하지 않은 PAN 직물과 비교하여 콘-칼로리미터를 측정된 결과 열 방출과 관련한 다양한 수치들이 낮아졌음을 확인 할 수 있었다. 이는 PAN 직물의 표면처리를 통한 인산기 도입에 의해 난연성이 향상되었음을 알 수 있다. LOI를 비교한 결과, PAN 직물이 17% 인데 반해 다수의 인산기가 표면에 도입된 FR-PAN은 약 188%가 향상된 32.3%인 것으로 나타났다. 또한 FR-PAN을 30회 까지 세탁세제를 사용하여 수세했음에도 LOI는 29.3%를 유지하고 있어서 표면에 처리된 인산기가 세탁후에도 안정

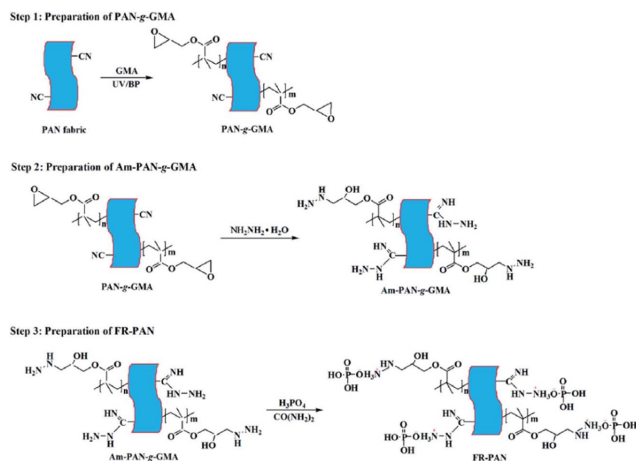


Fig. 3. Scheme of fabrication process of FR-PAN via introduction of phosphoric acid after grafting polymerization of GMA on PAN fibers. Reproduced with permission [39]. Copyright 2014, Royal Society of Chemistry

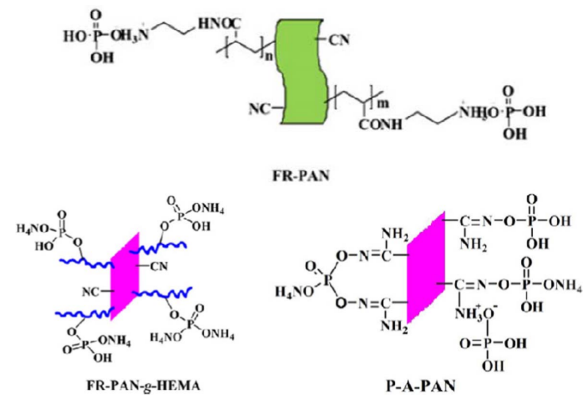


Fig. 4. Scheme of post-treated flame retardant PAN fibers with phosphoric acid. Reproduced with permission [40]. Copyright 2018, John Wiley & Sons, Ltd. Reproduced with permission [41]. Copyright 2018, Elsevier. Reproduced with permission [42]. Copyright 2017, Elsevier

적으로 유지되고 있음을 알 수 있었다. 이러한 방법으로 PAN 직물 표면에 다양한 종류의 단량체((hydroxyethyl methacrylate (HEMA)[40], acrylic acid(AA)[41] 등)를 그래프팅 중합하여 고분자층을 도입하거나, PAN 직물 표면의 나이트릴기(-CN)에 직접적인 공유결합[42]을 통해 인산기와 결합할 수 있는 관능기를 직물 표면에 도입하는 연구가 활발히 진행되고 있다(Fig. 4).

2.2 PAN composites

PAN 고분자 소재에 우수한 난연성을 부여하기 위해 다양한 방법을 통해 PAN 고분자 복합재료에 대해 연구가 많이 진행되고 있다. 그 방법으로는 다른 고분자를 포함하는 복합재료와 다양한 형태의 유/무기 소재를 포함하는 복합재료가 대표적이다.

2.2.1 PAN-PVA composites

최근 PAN 섬유의 기계적 강도와 난연성의 향상을 위해 poly(vinyl alcohol) (PVA)와 함께 복합화 및 질소와 인 성분의 표면 처리에 관한 연구가 보고된 바 있다[43]. Fig. 5에 나타나 있듯, 해당 연구에서는 PAN 복합 섬유를 제조하기 위해 PVA와 혼합하여 섬유로 제작하였다. 그리고 기계적 강



Fig. 5. Scheme of fabrication method for FR-PVA/PAN composite fiber. Reproduced with permission [43]. Copyright 2018, MDPI

도의 향상을 위해 붕산(boronic acid)를 사용하여 섬유내 PVA 고분자 사슬간의 가교를 유도하였으며, (C-PVA/PAN composite fiber) 최종적으로 난연성의 향상에 영향을 줄 수 있는 질소와 인의 함량을 높이기 위해 인산과 우레아를 처리하였다(FR-PVA/PAN composite fiber).

최종적으로, 이렇게 만들어진 FR-PVA/PAN 복합소재 섬유는 PAN 섬유와 비교하여 50%의 기계적 강도 향상을 보인 반면, 가교로 인해 50%의 신율 감소가 나타났다. LOI는 FR-PVA/PAN 복합소재 섬유의 경우 34.3%로 확인 되었으며 이는 PAN 섬유와 비교하여 100% 이상 향상된 것이다. 또한 FR-PVA/PAN 복합소재 섬유를 30회까지 세탁했음에도 불구하고 LOI가 30.6%까지 유지되고 있음을 알 수 있었다.

2.2.2 PAN-SiO₂ composites

규소 산화물(실리카, silica)은 난연성 향상을 위해 다양한 고분자 복합재료에 사용되고 있는 대표적인 필러이다[44-46]. PAN 섬유 역시 난연성 향상을 위해서 섬유내 silica의 도입에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 2017년, PAN 섬유에 규산의 졸-겔 공법(sol-gel technique)을 통해 silica를 도입하고 다시 인 성분의 함량을 늘리기 위해 파이트산(phytic acid)의 처리에 대한 연구가 보고된 바 있다[47].

해당 연구에서는 규산의 졸-겔 공법을 통한 축합 반응에 의해 silica를 PAN 섬유에 도입하여 PAN 섬유의 난연성 향상을 유도했다. 뿐만 아니라, 난연성 향상에 큰 효과를 기대할 수 있는 인과 질소의 도입 역시 파이트산과 우레아를 함께 사용하여 silica 표면의 -OH기와의 반응을 통해 난연성 PAN 섬유(Si-P-N-PAN)를 제조하는 방법을 소개하고 있다. Fig. 6에 나타나 있듯이, 해당 연구에서 제조한 Si-P-N-PAN의 연소과정에서 silica와의 반응을 통해 도입된 다수

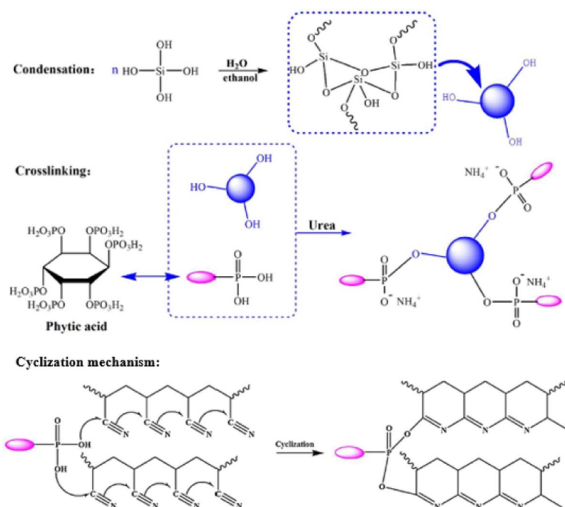


Fig. 6. Scheme of fabrication process of FR-PVA/PAN composite fiber. Reproduced with permission [47]. Copyright 2017, Elsevier

의 인산기에 의해서 PAN의 안정화를 유도하여 열의 내부 침투를 방해함으로써 난연성이 향상될 수 있다고 설명하고 있다. 더욱이 함께 반응에 투입한 우레아에 의해서 도입된 질소 성분이 PAN 섬유의 연소과정에서 암모니아(NH₃)로 형성되어 발생하고, 이로 인해 섬유의 연소를 위한 산소의 접근이 어렵게 함으로서 난연성의 향상을 극대화 할 수 있다고 설명하고 있다.

이와 같은 방법으로 난연성 PAN 섬유를 제조하였을 때, LOI가 34.1%로 PAN 섬유(18%)보다 약 90% 정도 향상되었으며, 4차례의 세탁 후에도 여전히 LOI는 23.4%를 유지하고 있음을 알 수 있었다. 또한, 800°C의 고온처리 후 잔여물은 54%까지 남아 있는 것으로 확인 되었으며 이는 같은 조건에서 38%가 남아있던 PAN 섬유와 비교해서 난연성이 크게 향상되었음을 알 수 있었다.

2.2.3 2D materials-PAN composites

우수한 열안정성과 내화성(fire resistance)을 지닌 2차원 소재를 고분자 복합재료 내에 잘 분산시키면 열 방출을 억제하고 연소과정에서 생성되는 가연성 기체의 확산을 방지하는 효과가 있기 때문에 [48], 2차원 소재의 추가에 의한 난연성 향상에 대한 연구는 오래전부터 진행되었다. 대표적인 2차원 소재로는 클레이(clay) 시트, 그래핀, 층상 이중 수산화물(layered double hydroxides) 등이 있다[49-54]. 그리고 최근 전도성을 비롯한 우수한 물성으로 다양한 분야에서 연구되고 있는 이황화몰리브덴(MoS₂)를 PAN 섬유 제조 과정에서 함께 사용한 연구가 보고되었다[55].

해당 연구에서는 PAN과 혼합에 앞서 아연 이온과 멜라민(melamine), 파이트산 그리고 MoS₂ 나노시트를 혼합하여 샌드위치와 같은 형태의 MoS₂ 하이브리드 필러(MPZSN-MoS₂)를 준비하였다. 그리고 PAN과 함께 혼합하여 난연성 섬유(MPZSN-MoS₂/PAN)를 제조하였다. MPZSN-MoS₂과 PAN의 계면 친화성으로 인해 MPZSN-MoS₂/PAN 섬유 내

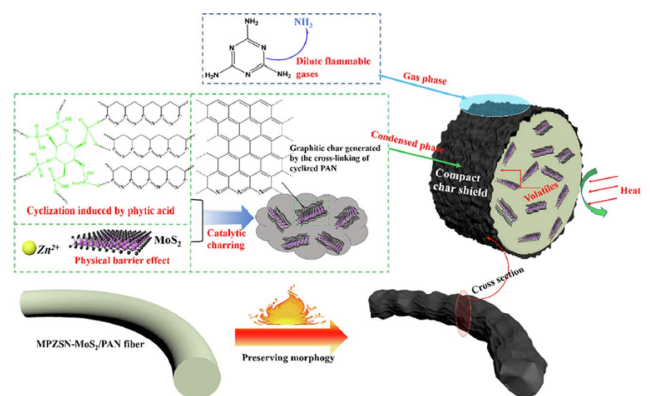


Fig. 7. Schematic illustration of flame retardant mechanism of MoS₂/PAN composite fiber. Reproduced with permission [55]. Copyright 2019, Elsevier

부에 기공이 감소하여 밀도 높은 섬유 제조가 가능했다. 이렇게 만들어진 MPZSN-MoS₂/PAN은 2차원 소재인 MPZSN-MoS₂의 도입으로 인해 인장 강도와 신율을 각각 PAN 섬유 대비 100%와 30% 정도의 향상을 보였다. 또한, 800°C의 열처리 후 잔여량(char yield) 역시 PAN 섬유 대비 약 35% 정도 향상된 것으로 나타났으며, LOI는 26.8%로 보고되었다.

Fig. 7에 나타나있듯, MPZSN-MoS₂/PAN에는 멜라민에 존재하는 다량의 질소와 파이트산에 존재하는 다량의 인으로 인해 연소과정에서 섬유 표면에 암모니아 대기층과 탄소층을 형성하여 열의 접근을 차단하거나 가연성 기체의 농도를 희석하는 역할을 통해 난연성의 향상에 큰 도움이 된다고 보고하였다.

2.2.4 CNT-PAN composites

섬유 제조를 위한 고분자 용액내 탄소 소재의 혼합으로 난연성이 향상되는 연구가 활발히 진행되고 있다. 다양한 탄소 소재 중 CNT를 PAN에 혼합하여 전기방사한 PAN 나노섬유 부직포를 제조한 연구 결과가 보고된 바 있다[56]. 해당 연구에서는 황토색 안료로 오래전부터 사용되었던 층상 구조를 지닌 오키(ochre)와 CNT를 PAN 고분자 함께 혼합하여 전기방사를 통해 나노섬유를 제조하였다. PAN고분자와 CNT, 그리고 오키의 혼합 비율을 조절하고 전기방사를 통해 PAN 복합소재 나노섬유(P-CNT-Oc)를 제조하였으며, 제조된 나노섬유에 다양한 온도에서 안정화 공정을 거쳐 색의 변화와 난연성의 향상에 대한 결과를 확인할 수 있었다. 안정화 과정을 거치기 전에는 P-CNT-Oc의 LOI는 최대 22.5%로 나타났지만, 240°C에서 안정화 과정 후 최대 34.5%까지 향상되었다. 이는 상용화되고 있는 Oxi-PAN 섬유의 LOI 값과 비슷하거나 약간 향상된 결과이다. 인장 강도 역시 안정화 전과 후를 약 80 MPa에서 약 180 MPa로 크게 향상됨을 보였으며, 이 역시 Oxi-PAN 섬유의 인장 강도(176.6 MPa)와 비슷하거나 약간 향상된 값이다. 또한, Fig. 8에서 볼 수 있듯이, 안정화 온도에 따라서 190°C에서 240°C 까지 노랑색에서 아주 진한 황색에 이르기까지 색을 띄는 난연성 PAN 복합 나노섬유의 제조 방법에 대해서 보고 하



Fig. 8. Photograph images of stabilized flame retardant PAN composite electrospun nanofibers including CNT ochre under various temperatures and Oxi-PAN fiber; (a) 190°C, (b) 220°C, (c) 240°C, (d) Oxi-PAN fiber. Reproduced with permission [56]. Copyright 2013, Elsevier

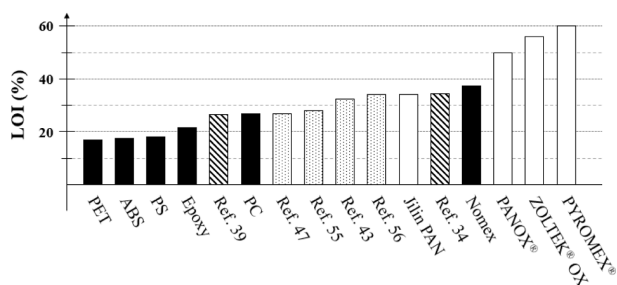


Fig. 9. LOI values of commercial polymers (filled), Oxi-PAN (unfilled), previously reported post-treated PAN fiber (line pattern), and PAN composites (dot pattern)

였다. 이러한 연구 결과는 환경적으로 문제가 발생할 수 있는 섬유의 염색 과정없이 환경친화적인 방법으로 색이 있는 난연성 PAN 섬유의 제조 방법을 제시하였다.

3. 결론

현재 PAN 섬유는 의류 등 다양한 분야에서 사용되며 난연성 향상에 대한 연구가 진행 중이다. 본 총설 논문에서는 탄소섬유 전구체로 사용되고 있는 PAN 섬유의 열처리를 통한 Oxi-PAN 섬유의 제조 또는 다양한 화학적 표면 처리 및 유/무기 소재의 혼합을 통한 난연성 PAN 복합소재의 제조 방법을 소개하였다. PAN 섬유의 안정화를 통해 상용화되고 있는 Oxi-PAN의 경우 50% 내외의 LOI 값을 보였다. 그리고 화학적 표면처리 또는 유/무기 소재와 함께 제조된 PAN 복합소재의 경우, 30% 이상으로 향상된 연구 결과를 보였다. 이는 LOI 값이 17~18%인 아무런 처리를 하지 않은 PAN 섬유와 비교하여 상당히 향상된 수치이며 상용 고분자와 비교해도 높은 값인 것을 알 수 있었다(Fig. 9). 뿐만 아니라, 유/무기 소재를 포함하는 PAN 복합소재의 경우 기계적 물성까지 향상시킬 수 있음을 제시하였다.

후 기

본 연구는 한국과학기술연구원(KIST) 개방형 연구사업(ORP)과 과기정통부의 나노소재기술개발사업 연구과제(2016M3A7B4900120)로 수행된 것이며 지원에 대해 진심으로 감사드립니다.

REFERENCES

- Lu, S.Y., and Hamerton, I., "Recent Developments in the Chemistry of Halogen-Free Flame Retardant Polymers", *Progress in Polymer Science*, Vol. 27, No. 8, 2002, pp. 1661–1712.
- Willard, J.J., and Wondra, R.E., "Quantitative Evaluation of Flame-Retardant Cotton Finishes by the Limiting-Oxygen

- Index (LOI) Technique," *Textile Research Journal*, Vol. 40, No. 3, 1970, pp. 203–210.
- Yu, Z.-Z., Ke, Y.-C., Ou, Y.-C., and Hu, G.-H., "Impact Fracture Morphology of Nylon 6 Toughened with a Maleated Polyethylene-Octene Elastomer," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 76, No. 6, 2000, pp. 1285–1295.
 - FÁvila, A., and Duarte, M.V., "A Mechanical Analysis on Recycled PET/HDPE Composites," *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 80, No. 2, 2003, pp. 373–382.
 - Iwata, T., "Biodegradable and Bio-Based Polymers: Future Prospects of Eco-Friendly Plastics," *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 54, No. 11, 2015, pp. 3210–3215.
 - Leu, T.-S., and Wang, C.-S., "Synergistic Effect of a Phosphorus-Nitrogen Flame Retardant on Engineering Plastics," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 92, No. 1, 2004, pp. 410–417.
 - Xu, S., Zhang, L., Lin, Y., Li, R., and Zhang, F., "Layered Double Hydroxides used as Flame Retardant for Engineering Plastic Acrylonitrile-Butadiene-Styrene (ABS)," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 73, No. 12, 2012, pp. 1514–1517.
 - Levchik, S.V., Bright, D.A., Alessio, G.R., and Dashevsky, S., "New Halogen-Free Fire Retardant for Engineering Plastic Applications," *Journal of Vinyl and Additive Technology*, Vol. 7, No. 2, 2001, pp. 98–103.
 - Hu, Y., Wang, S., Ling, Z., Zhuang, Y., Chen, Z., and Fan, W., "Preparation and Combustion Properties of Flame Retardant Nylon 6/Montmorillonite Nanocomposite," *Macromolecular Materials and Engineering*, Vol. 288, No. 3, 2003, pp. 272–276.
 - Blum, A., "The Fire Retardant Dilemma," *Science*, Vol. 318, No. 5848, 2007, pp. 194–195.
 - Kennedy, D., "Toxic Dilemmas," *Science*, Vol. 318, No. 5854, 2007, p. 1217.
 - Ravichandran, S., Nagarajan, S., Ku, B.-C., Coughlin, B., Emrick, T., Kumar, J., and Nagarajan, R., "Halogen-Free Ultra-High Flame Retardant Polymers through Enzyme Catalysis," *Green Chemistry*, Vol. 14, No. 3, 2017, pp. 819–824.
 - Ranganathan, T., Ku, B.-C., Zilberman, J., Beaulieu, M., Farris, R.J., Coughlin, E.B., and Emrick, T., "Poly(Arylate-Phosphonate) Copolymers with Deoxybenzoin in the Backbone: Synthesis, Characterization, and Thermal Properties," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 45, No. 20, 2007, pp. 4573–4580.
 - Moon, S.C., Ku, B.-C., Emrick, T., Coughlin, E.B., and Farris, R.J., "Flame Resistant Electrospun Polymer Nanofibers from Deoxybenzoin-based Polymers," *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 111, No. 1, 2009, pp. 301–307.
 - Yang, H., Yu, B., Song, P., Maluk, C., and Wang, H., "Surface-Coating Engineering for Flame Retardant Flexible Polyurethane Foams a Critical Review," *Composites Part B*, Vol. 176, 2019, pp. 107185.
 - Lee, S., Kim, J., Ku, B.-C., Kim, J., and Joh, H.-I., "Structural Evolution of Polyacrylonitrile Fibers in Stabilization and Carbonization," *Advances in Chemical Engineering and Science*, Vol. 2, No. 2, 2012, pp. 275–282.
 - Rahaman, M.S.A., Ismail, A.F., and Mustafa, A., "A Review of Heat Treatment on Polyacrylonitrile Fiber," *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 92, No. 8, 2007, pp. 1421–1432.
 - Fu, Z., Liu, B., Sun, L., and Zhang, H., "Study on the Thermal Oxidative Stabilization Reactions and the Formed Structures in Polyacrylonitrile during Thermal Treatment," *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 140, 2017, pp. 104–113.
 - Arbab, S., and Zeinolebadi, A., "A Procedure for Precise Determination of Thermal Stabilization Reactions in Carbon Fiber Precursors," *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 98, 2013, pp. 2537–2545.
 - Lee, H.J., Won, J.S., Lim, S.C., Lee, T.S., Yoon, J.Y., and Lee, S.G., "Preparation and Characterization of PAN-based Carbon Fiber with Carbonization Temperature," *Textile Science and Engineering*, Vol. 53, No. 2, 2016, pp. 103–108.
 - Xue, Y., Liu, J., and Liang, J., "Correlative Study of Critical Reactions in Polyacrylonitrile Based Carbon Fiber Precursors during Thermal-Oxidative Stabilization," *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 98, 2013, pp. 219–229.
 - Hall, M.E., Horrocks, A.R., and Zhang, J., "The Flammability of Polyacrylonitrile and Its Copolymers," *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 44, No. 3, 1994, pp. 379–386.
 - Arbab, S., and Zeinolebadi, A., "Quantitative Analysis of the Effects of Comonomers and Heating Conditions on the Stabilization Reactions of Polyacrylonitrile Fibers as Carbon Fiber Precursors," *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 139, 2017, pp. 107–116.
 - Park, O.K., Lee, S., Joh, H.I., Kim, J.K., Kang, P.H., Lee, J.H., and Ku, B.-C., "Effect of Functional Groups of Carbon Nanotubes on the Cyclization Mechanism of Polyacrylonitrile (PAN)," *Polymer*, Vol. 53, No. 11, 2012, pp. 2169–2174.
 - Lee, J.H., Jin, J.U., Park, S., Choi, D., You, N.H., Chung, Y., Ku, B.-C., and Yeo, H., "Melt Processable Polyacrylonitrile Copolymer Precursors for Carbon Fibers: Rheological, Thermal, and Mechanical Properties," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 71, 2019, pp. 112–118.
 - Fu, Z., Gui, Y., Cao, C., Liu, B., Zhou, C., and Zhang, H., "Structure Evolution and Mechanism of Polyacrylonitrile and Related Copolymers during the Stabilization," *Journal of Materials Science*, Vol. 49, No. 7, 2014, pp. 2864–2874.
 - Ju, A., and Xu, H., "Mechanism and Kinetics of Stabilization Reactions of Poly(acrylonitrile-co- β -methylhydrogen itaconate)," *Journal of Materials Research*, Vol. 27, No. 20, 2012, pp. 2668–2676.
 - Nguyen-Thai, N.U., and Hong, S.C., "Structural Evolution of Poly(acrylonitrile-co-itaconic acid) during Thermal Oxidative Stabilization for Carbon Materials," *Macromolecules*, Vol. 46, No. 15, 2013, pp. 5882–5889.
 - Nguyen-Thai, N.U., and Hong, S.C., "Controlled Architectures of Poly(acrylonitrile-co-itaconic acid) for Efficient Structural Transformation into Carbon Materials," *Carbon*, Vol. 69, 2014, pp. 571–581.
 - Ghorpade, R.V., Cho, D.W., and Hong, S.C., "Effect of Controlled Tacticity of Polyacrylonitrile (co)Polymers on their Thermal Oxidative Stabilization Behaviors and the Properties of Resulting Carbon Films," *Carbon*, Vol. 121, 2017, pp. 502–511.

31. Hobbs, C.E., "Recent Advances in Bio-Based Flame Retardant Additives for Synthetic Polymeric Materials," *Polymers*, Vol. 11, No. 2, 2019, pp. 224.
32. Cho, J.H., Vasagar, V., Shanmuganathan, K., Jones, A.R., Nazarenko, S., and Ellison, C.J., "Bioinspired Catecholic Flame Retardant Nanocoating for Flexible Polyurethane Foams," *Chemistry of Materials*, Vol. 27, No. 19, 2015, pp. 6784–6790.
33. Kim, H., Kim, D.W., Vasagar, V., Ha, H., Nazarenko, S., and Ellison, C.J., "Polydopamine-Graphene Oxide Flame Retardant Nanocoatings Applied via an Aqueous Liquid Crystalline Scaffold," *Advanced Functional Materials*, Vol. 28, No. 39, 2018, pp. 1803172.
34. Nam, K.-H., Jin, J.-U., Lee, J.H., Kim, J., Chung, Y.S., Yeo, H., You, N.-H., and Ku, B.-C., "Highly Efficient Thermal Oxidation and Cross-Linking Reaction of Catechol Functionalized Polyacrylonitrile Copolymer Composites for Halogen-Free Flame Retardant," *Composites Part B*, Vol. 184, 2020, pp.107687.
35. Sayed, U., Jain, H., and Ragupathy, S., "Oxidised Polyacrylonitrile Fibre as a Flame Retardant Material," *International Journal of Advanced Science and Engineering*, Vol. 2, No. 3, 2016, pp. 155–158.
36. <https://www.sglgroup.com/cms/international/products/product-groups/cf/oxidized-fiber/index.html>.
37. <http://zoltek.com/products/pyron/>.
38. <http://www.tohotenax.com/tenax/en/products/pyromex.php>.
39. Ren, Y., Jiang, L., Tian, T., Liu, X., and Hana, Z., "Durable Flame Retardant Polyacrylonitrile Fabric via UV-Induced Grafting Polymerization and Surface Chemical Modification," *RSC Advances*, Vol. 8, No. 72, 2018, pp. 41389–41396.
40. Ren, Y., Huo, T., and Qin, Y., "Preparation of Phosphorus-containing and Nitrogen-containing durable Flame Retardant Polyacrylonitrile Fabric via Surface Chemical Modification," *Fire and Materials*, Vol. 42, No. 8, 2018, pp. 925–932.
41. Zhang, Y., Ren, Y., Liu, X., Huo, T., and Qin, Y., "Preparation of Durable Flame Retardant PAN Fabrics based on Amidoximation and Phosphorylation," *Applied Surface Science*, Vol. 428, 2018, pp. 395–403.
42. Ren, Y., Gu, Y., Zeng, Q., and Zhang, Y., "UV-induced Surface Grafting Polymerization for Preparing Phosphorus-containing Flame Retardant Polyacrylonitrile Fabric," *European Polymer Journal*, Vol. 94, 2017, pp. 1–10.
43. Ren, Y., Tian, T., Jiang, L., Liu, X., and Han, Z., "Polyvinyl Alcohol reinforced Flame-Retardant Polyacrylonitrile Composite Fiber prepared by Boric Acid Cross-Linking and Phosphorylation," *Materials*, Vol. 11, No. 12, 2018, p. 2391.
44. Wu, Q., Zhang, Q., Zhao, L., Li, S. N., Wu, L. B., Jiang, J.X., and Tang, L.C., "A Novel and Facile Strategy for Highly Flame Retardant Polymer Foam Composite Materials: Transforming Silicone Resin Coating into Silica Self-Extinguishing Layer," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 336, 2017, pp. 222–231.
45. Kim, Y.G., Kim, H.S., Jo, S.M., Kim, S.Y., Yang, B.J., Cho, J., Lee, S.H., and Cha, J.E., "Thermally Insulating, Fire-Retardant, Smokeless and Flexible Polyvinylidene Fluoride Nanofibers filled with Silica Aerogels," *Chemical Engineering Journal*, Vol. 351, 2018, pp. 473–481.
46. Xu, W., Wang, G., Liu, Y., Chen, R., and Li, W., "Zeolitic Imidazolate Framework-8 Was Coated with Silica and Investigated as a Flame Retardant to Improve the Flame Retardancy and Smoke Suppression of Epoxy Resin," *RSC Advances*, Vol. 8, No. 5, 2018, pp. 2575–2585.
47. Ren, Y., Zhang, Y., Gu, Y., and Zeng Q., "Flame Retardant Polyacrylonitrile Fabrics prepared by Organic-Inorganic Hybrid Silica Coating via Sol-gel Technique," *Progress in Organic Coatings*, Vol. 112, 2017, pp. 225–233.
48. Jiang, S.-D., Tang, G., Bai, Z.-M., Wang, Y.-Y., Hu, Y., and Song, L., "Surface Functionalization of MoS₂ with POSS for Enhancing Thermal, Flame-Retardant and Mechanical Properties in PVA Composites," *RSC Advances*, Vol. 4, No. 7, 2014, pp. 3253–3262.
49. Chen, H.-B., and Schiraldi, D.A., "Flammability of Polymer/Clay Aerogel Composites: An Overview," *Polymer Reviews*, Vol. 59, No. 1, 2019, pp. 1–24.
50. Kiliaris, P., and Papaspyrides, C.D., "Polymer/Layered Silicate (Clay) Nanocomposites: An Overview of Flame Retardancy," *Progress in Polymer Science*, Vol. 35, No. 7, 2010, pp. 902–958.
51. Yang, Z.-W., Liang, X.-X., Xu, X.-Q., Lei, C., He, X.-I., Song, T., Huo, W.-Y., Ma, H.-C., and Lei, Z.-Q., "PGS@B-N: An Efficient Flame Retardant to Improve Simultaneously the Interfacial Interaction and the Flame Retardancy of EVA," *RSC Advances*, Vol. 6, No. 70, 2016, pp. 65921–65929.
52. Snag, B., Li, Z.-W., Yu, L.-G., and Zhang, Z.-J., "Graphene-based Flame Retardants: A Review," *Journal of Materials Science*, Vol. 51, No. 18, 2016, pp. 8271–8295.
53. Lee, S., Kim, Y.J., Kim, D.H., Ku, B.-C., and Joh, H.I., "Synthesis and Properties of Thermally Reduced Graphene Oxide/Polyacrylonitrile Composites," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Vol. 73, No. 6, 2012, pp. 741–743.
54. Yuan, B., Fan, A., Yang, M., Chen, X., Hu, Y., Bao, C., Jiang, S., Niu, Y., Song, H., and Dai, H., "The Effects of Graphene on The Flammability and Fire Behavior of Intumescent Flame Retardant Polypropylene Composites at Different Flame Scenarios," *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 143, 2017, pp. 42–56.
55. Peng, H., Wang, D., Li, M., Zhang, L., Liu, M., and Fu, S., "N-P-Zn-containing 2D Supermolecular Networks grown on MoS₂ Nanosheets for Mechanical and Flame-Retardant Reinforcements of Polyacrylonitrile Fiber," *Chemical Engineering Journal*, Vol. 372, 2019, pp. 873–885.
56. Moon, S., and Emrick, T., "High Flame Resistant and Strong Electrospun Polyacrylonitrile–Carbon Nanotubes–Ochre Nanofibers," *Polymer*, Vol. 54, No. 7, 2013, pp. 1813–1819.