

〈研究論文(技術)〉

## 인 화합물에 의한 나일론 직물의 방염가공

김수창

영남전문대학 섬유과  
(1998년 7월 8일 접수)

### Flame Retardant Finishing for Nylon Fabric with Phosphate Compound

Soo Chang Kim

*Dept. of Textile, Yeungnam Junior College, Taegu, Korea*  
(Received July 8, 1998)

**Abstract**—The need for the effective flame retardant finishing for synthetic fiber is required. This paper is focussed on the analysis of physical properties of nylon 6 fabric treated with tris(2-chloroethyl)phosphate(TCEP) in comparison with the untreated fabric.

In order to evaluate the flame retardance effect, limiting oxygen index and burn rate were determined. Above 20% add-on of TCEP on nylon 6 fabric, reasonable flame retardancy was observed. Thermal stability of the treated nylon 6 fabric was evaluated by TGA. It seems that TCEP acts via a condensed phase mechanism. Tenacity and moisture regain of the treated fabrics were not changed and washfastness of those was excellent.

### 1. 서 론

섬유로 사용하는 대부분의 고분자물질은 자기소화성이 없는 가연성의 재료로서 방염가공이 필요하다. 방염가공에 대한 최초의 기록은 기원전 450년경, 그리이스의 역사가 Herodotus가 언급한 이집트인들의 명반액을 사용한 목재의 방염화에 관한 것이다<sup>1)</sup>. 20세기 초에 와서는 William Henry Perkin 에 의해 섬유의 방염화에 대한 기초적인 연구가 본격적으로 시작되었는데 그는 방염기구를 체계적으로 연구한 최초의 인물로서, 요즈음 사용하고 있는 목재, 면, 종이 특히 플라스틱의 방염가공제 개발에 큰 공헌을 하였다<sup>2)</sup>.

그런데 이와같은 직물의 연소성을 감소시키기 위한 시도는 오랫동안 섬유소 섬유에만 집중되어 왔다. 나일론을 비롯한 합성섬유는 사용량이 매년 증가하고 있으나 이들은 열적 안정성이 낮기 때문에 화재시에 유독기체를 발생하여 인명피해나 환경오염과 같은 사회적인 문제점을 일으킨다. 그래서 여러 선진국에서는 소방안전 법규를 강화하는 한편 규제범위를 확대하고 있어<sup>3,4)</sup> 각종 섬유제품과 고분자 재료의 방염가공에 관한 연구는 매우 절실한 실정이다.

섬유에 방염성을 부여하는 방법으로는 섬유 고분자를 합성할 때 방염성 단량체를 공중합시키는 방법, 방사할 때 방사원액에 방염제를 첨가하는 방법, 물에 불용성인 고체 방염제를 binder로 고착시키는 방법,

방염 가공제를 후처리하여 섬유에 가공하는 방법 등이 있다<sup>5-7)</sup>.

섬유고분자에 방염성을 부여할 수 있는 원소는 P, S, Sb, N, B, 할로젠 등이 있는데 특히 인이나 할로젠 화합물이 효과적인 것으로 알려져 왔다. 그러나 할로젠 화합물은 연소시에 HBr이나 HCl을 다량 생성시킬 뿐만 아니라 산소가 없는 조건에서 연소시킬 경우 인체에 매우 해로운 맹독성 발암물질을 생성하므로 비할로젠계 방염제의 사용이 늘어나는 추세이다<sup>8)</sup>.

결국 인 화합물이 주로 쓰이는데 인 화합물은 탄화물의 생성을 촉진시켜 물질의 분해중에 가연성 기체 생성을 억제시키는 동시에 glass 상의 불연성 피막을 형성하여 연소시 발열량을 감소시키는 성질이 있다<sup>8-11)</sup>. 인 화합물 가운데서도 인산에스테르계 화합물은 내가수분해성과 열안정성이 양호하여 합성섬유의 후가공 방염가공 약제로서 많이 사용하고 있다.

본 연구에서는 우수한 기계적 특성을 가져 의류 및 산자용 소재로서 수요가 많은 나일론 6 직물에 인 화합물인 Tris(2-chloroethyl)phosphate(이하 TCEP로 약함)를 처리한 후 처리 직물의 한계산소지수와 연소속도를 조사하여 방염효과를 검토하였다. 또 처리직물의 열적인 성질을 규명하기 위해 열분석을 하였으며 처리 후의 섬유 물성변화도 조사하였다.

## 2. 실 험

### 2.1 시료 및 시약

시판 나일론 6직물을 0.2% 중성세제로 40℃에서 60분간 정련한 다음 증류수로 수세하여 시료로 사용하였으며 시료의 특성은 아래 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristics of fabric

Weave	Denier		Density (picks/inch)		Weight (g/yd)	Thickness (mm)
	WP	WT	WP	WT		
Oxford	210	210	66	52	165	0.2

방염가공제로 사용한 TCEP는 감압 증류방법으로 정제하여 사용하였고 ethylalcohol은 시판 특급품을 그대로 사용하였다.

### 2.2 실험방법

#### 2.2.1 가공액 처리와 큐어링

Ethylalcohol을 용매로 TCEP 10, 20, 40, 80wt% 용액을 만들고 패딩기(Rapid LABORTEX Co., LTD : MODEL P-A1, Taipei)를 써서 3Kg/cm<sup>2</sup> 압력에서 2dip-2nip 방식으로 각각 처리하였으며 예비건조는 건조기(EYELA : MODEL WFO-600SD, Japan)로 100℃에서 5분간 하였다.

그 다음 Mini Dryer(Rapid LABORTEX Co., LTD : MODEL R-3, Taipei)를 이용하여 소정 온도에서 3분 동안 큐어링하고 ethylalcohol로 세정 후 자연 건조하였다.

#### 2.2.2 내세탁성과 부착량 측정

시료의 세탁은 가정용 전기세탁기를 사용하여 KS K 0465에 준하여 40±3℃에서 욕비 30 : 1, 세제농도 0.2%로 세탁하여 내세탁성을 조사하였고 부착량은 무게백분율로부터 계산에 의해 구하였다.

#### 2.2.3 수분율

Isotemp Programmable Oven(Fisher Scientific Co., : MODEL 838F, USA)을 써서 KSK 0220 법으로 측정하였다.

#### 2.2.4 한계산소지수(LOI)와 연소속도

한계산소지수는 산소지수시험기(ATLAS ELECTRIC : MODEL Atlas Model LOI, USA)를 써서 ASTM D-2863의 B-2법으로, 연소속도는 HORIZONTAL FLAME CHAMBER(Shirley Developments Limited : MODEL HMV, UK)에서 각각 3회 측정하여 그 평균값을 구하였다.

#### 2.2.5 강도 측정

만능인장시험기(INSTRON Co. : MODEL 4466 series, USA)를 사용하여 직물 중앙부에서 채취한 단사 시료의 길이를 5cm로 하여 아래의 조건으로 각각의 시료에 대해 10회 이상 측정하여 그 평균값을 구하였다.

Sample Rate : 10pts/secs, Crosshead Speed : 100mm/min, Full Scale Load Range : 5 kgf

2.2.6 TGA 분석

열분석기(Perkin-Elmer Co. : MODEL Pyris 1 TGA, USA)를 이용하여 질소 분위기에서, 온도범위 50~600°C, 승온속도 10°C/min의 조건으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 처리조건에 따른 부착량

가공제의 농도와 큐어링 온도가 처리직물의 부착량뿐만 아니라 세탁 전후의 부착량에도 영향을 미칠것으로 예측되어 가공제 농도와 큐어링 온도를 달리한 소정조건에서 부착량에 미치는 영향을 검토하였다.

Fig. 1은 가공제 농도와 큐어링 온도를 달리하여 처리한 다음, 나일론 6 직물에 대한 TCEP의 부착량 변화를 나타낸 것이다. 세탁 전후에 있어서 모두 가공제 농도가 증가함에 따라 부착량이 직선적으로 증가하는 것을 볼 수 있었으며 80% 농도에서 처리한

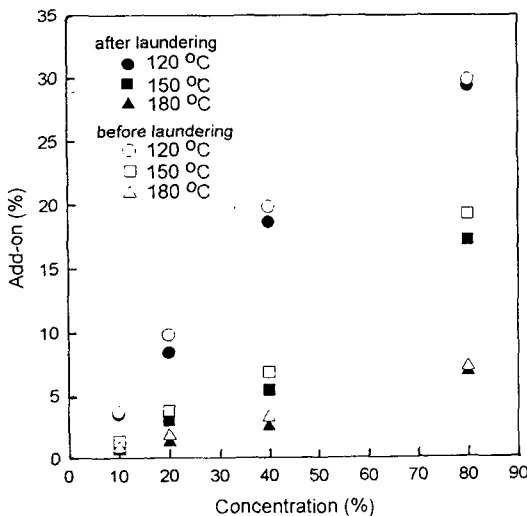


Fig. 1 Relationship between the concentration of treating solution and add-on of treated nylon 6 fabrics dry cured for 3mins.

시료는 큐어링 후에 가장자리에 옅은 얼룩이 나타났다. 이것은 TCEP의 농도가 증가할수록 처리시료에 침투하는 TCEP의 양이 증가한 결과라고 생각한다. 그리고 같은 농도에서 큐어링 온도가 높아짐에 따라 부착량은 크게 낮아지고 180°C의 큐어링 온도에서는 처리농도가 높아도 부착량이 7% 수준인 것으로 보아 가공제인 TCEP가 고온에서는 분해한 것으로 추측이 된다. 결국 TCEP의 최적 큐어링 온도는 120°C인 것으로 생각한다. 또 세탁 전후에 있어서의 부착량은 1% 정도의 근소한 차이만 보여 TCEP가 나일론 6 직물의 내세탁성 가공제로 사용할 수 있음을 알 수 있다.

3.2 부착량에 따른 방염효과

고분자 물질의 연소는 격렬한 반응으로 기질의 분해, 휘발분의 확산, 산화반응 등 복잡한 단계를 거쳐 일어나므로 화학적으로나 물리적으로 반응을 조절하는 인자는 많다. 연소반응에서는 고분자의 분해에 의해 생긴 methane, benzene 등의 휘발성 물질이 확산하는 산소와 반응하여 격렬한 발열반응을 일으키는 것으로 알려져 있다<sup>12)</sup>.

고분자 기질의 열분해 경로를 바꿔 가연성 연료의 생성을 감소시키고 탄소잔사나 CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O 등의 생성을 촉진하는 방향으로 분해반응을 유도하는 역할을 하는 것이 방염가공제이다.

나일론을 비롯한 합성섬유의 연소성을 시험하는 방법은 여러 가지가 있는데 이 연구에서는 방염성능을 평가하는 수단으로서 LOI 값과 연소속도를 측정하였다.

TCEP의 처리조건에 따른 부착량과 LOI 값을 Fig. 2에 나타내었다. 부착량이 증가함에 따라 LOI값이 직선적으로 커지고 있는 것으로 보아 TCEP가 나일론 6 직물에 방염성을 부여한다는 것을 알 수 있다. 이것은 연소가 일어나는 동안 고분자 표면에 형성된 인이 연소물질 표면에 풍부한 불연성의 탄화층(char layer)을 형성하여 산소의 접근과 가연성 기체의 확산을 저지함으로써 화염의 확산을 억제하기 때문인 것으로 생각한다.

일반적으로 연소의 개시와 동시에 고분자표면은

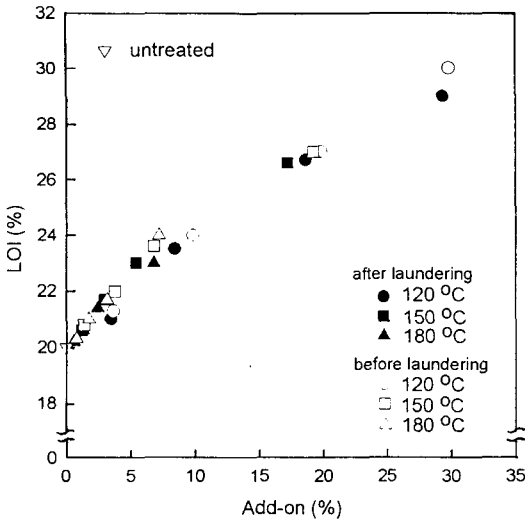


Fig. 2 Relationship between LOI and add-on of treated nylon 6 fabrics dry cured for 3 mins.

바로 탄화가 일어나고 이것이 얇은 층으로 되어 탄화층이 생성하며, 탄화층이 형성되면 연소시 발생한 복사열에 의한 시료의 온도상승이 낮아지는 동시에 고분자의 분해가 억제되어 시료내부로부터 저분자 물질의 휘발도 낮아진다. 그리고 탄화층은 고분자물질 표면에서, 휘발성 고분자 분해생성물이 확산하는 산소와 반응하여, 발열반응때 생성한 열을 차단하는 한편 고분자 내부에서 발생한 휘발성 분해 생성물이 고분자물질 표면으로 확산하는것을 막는것으로 알려져 있다<sup>4,12)</sup>.

20wt% 이하의 낮은 부착율에서 방염효과가 없는 것은 나일론 6 직물표면에 생긴 미량의 잔사가 섬유 표면으로부터 대기중으로 이동해 버리기 때문으로 추측한다<sup>10)</sup>.

그러나 부착량 20wt% 이상에서는 방염성이 있다고 인정하는 LOI 값 27에 도달하고 있다. 이것은 TCEP를 함유한 처리직물이 미처리 시료보다 낮은 온도에서 열분해를 일으켜 응축상에서 절연체로서 잔사 생성을 촉진시키고 glassy coating을 형성시켜 산소의 접근을 저지함으로써 가연성 기체인 CO와 이산화탄소 생성을 막아 연소를 방해한다는 것을 시사하고 있다고 생각한다.

한편 자동차 내장제로 사용하는 섬유류의 방염성능 판정기준인 Motor Vehicle Safety Standard No.302에

의거하여 측정된, 미처리직물과 LOI 값 27 이상인 처리직물의 연소속도를 Table 2에 나타내었다. 미처리 직물은 쉽게 연소를 일으켜 방염성을 보이지 않았으나 부착율이 18.6% 이상인 시료는 모두 LOI 값이 27이상이며 자기소화성이 있음을 보이고 있다. 여기서도 방염 가공제로 사용한 TCEP가 열분해시 잔사 생성을 촉진하고 가연성 기체 생성을 억제하므로써 연소속도가 크게 낮아졌음을 알 수 있다.

Table 2. Effect of Add-on on the Burn Rate and LOI Values for Nylon 6 Fabrics

Add-on(%)	Burn Rate	LOI(%)
0	B4 <sup>1)</sup>	20
18.6	SE <sup>2)</sup>	27
19.2	SE	27
19.8	SE	27
29.3	SE	29
29.8	SE	30

<sup>1)</sup>B4 : Burn Rate of 4 inches per minutes.

<sup>2)</sup>SE : Self-Extinguishing

### 3.3 큐어링 온도에 따른 방염성

다른 합성섬유와 마찬가지로 나일론 6 직물도 큐어링 온도가 달라지면 가공효과도 달라진다. Fig. 3은 큐어링 온도를 변화시켰을 때 처리농도에 따른 LOI 값의 변화를 나타낸 것이다.

큐어링 온도가 높아짐에 따라 세탁 전후 모든 시료의 LOI 값이 낮아지고 있는데 이 경향은 처리농도가 낮은 시료보다 처리농도가 가장 높은 80%에서 심하게 나타났다. 이것은 나일론 6 직물에 침투한 TCEP 대부분이 고온에서 분해나 휘발을 일으켰기 때문으로 여겨진다.

120°C에서 큐어링 한 시료가 세탁 전후에 있어 LOI 값이 가장 높은 것으로 보아 여기에서도 나일론 6 직물의 최적 큐어링 온도는 120°C임을 알 수 있다.

### 3.4 강도변화

일반적으로 열가소성 섬유인 나일론 직물은 가공제 농도와 큐어링 온도가 변화하면 물성도 달라진다. Fig.

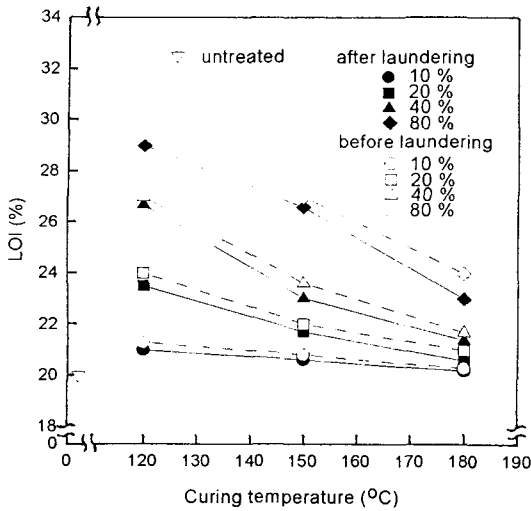


Fig. 3 Relationship between LOI and curing temperature of treated nylon 6 fabrics dry cured for 3mins.

4와 5는 큐어링 온도에 따른 처리직물의 경사·위사 방향 강도변화를 나타낸 것이다. 세탁 전후의 경사·위사의 강도는 큰차가 없었으며, 경사의 경우는 처리농도가 낮은 시료가 미처리 시료보다 다소 높은 강도 값을 보이고 있다. 이것은 섬유 사이에 부착한

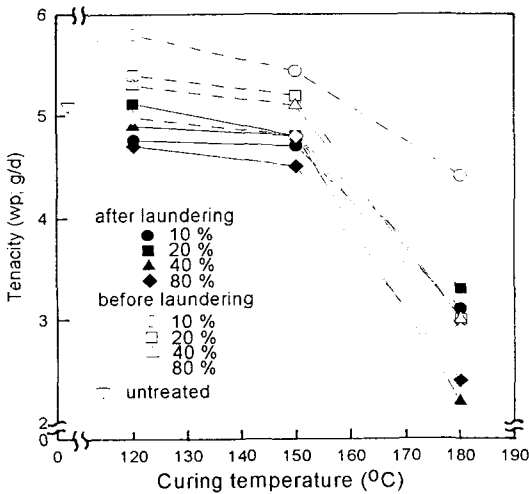


Fig. 4 Relationship between tenacity of warp and curing temperature of treated nylon 6 fabrics dry cured for 3mins.

가공제가 섬유사이의 마찰계수 감소에 기여하여, 섬유 집합체들의 미끄러짐을 좋게 하는 윤활제적인 작용을 하기 때문인 것으로 생각하며 Nakanishi 등의 실험결과<sup>13,14)</sup>와 일치한다.

180°C에서 큐어링한 시료의 강도 저하가 심하게 나타난 것은 고온에서 나일론 6 직물이 취화를 일으켰기 때문으로 여겨지며 이 경향은 경사쪽이 심하다. 따라서 강도 저하가 적은 효과적인 가공을 하기 위해서는 가혹한 큐어링 조건을 피해야 할 것으로 보여진다.

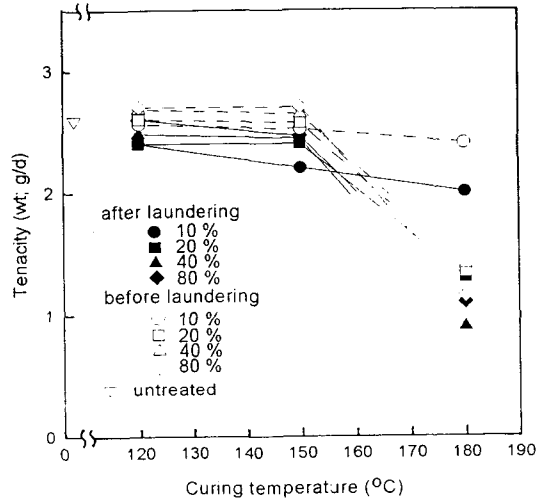


Fig. 5 Relationship between tenacity of weft and curing temperature of treated nylon 6 fabrics dry cured for 3mins.

3.5 부착량과 수분율

Fig. 6은 TCEP의 부착량에 따른 나일론 6 직물의 수분율 변화를 나타낸 것이다. 세탁을 한 시료는 부착율에 관계없이 미처리 시료와 비슷한 수준의 수분율을 값을 나타내고 있다. 그러나 가공제로 처리한 다음 세탁을 하지 않은 시료는 미처리 시료보다 약간 높은 수분율 값을 보이는데 부착율이 높아지면 이 경향이 낮아진다. 이것은 나일론 직물에 부착한 TCEP가 소수성 수화를 일으킨 때문으로 추정되지만 이 부분은 보다 깊은 고찰이 필요하다고 생각한다.

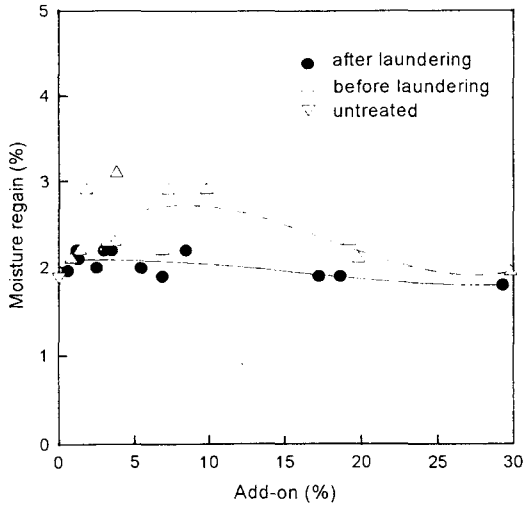


Fig. 6 Relationship between the moisture regain and add-on of treated nylon 6 fabrics dry cured for 3mins.

3.6 TGA curve

방염 가공제로서 TCEP를 나일론 6 직물에 처리하여, 처리직물의 열안정성을 살펴 보았다. Fig. 7은 미처리 직물과 TCEP 처리 직물의 TGA 곡선인데, 미처리 직물은 320°C 부근에서 분해를 시작하여 잔사를 거의 남기지 않는다. 그러나 TCEP로 처리한 직물은 1차 분해 온도가 저온 영역으로 이동하였고 최종적으로 남은 잔사량도 증가하였으며 분해가 2 단계로 일어난다. 이것은 TCEP가 나일론 6 직물의

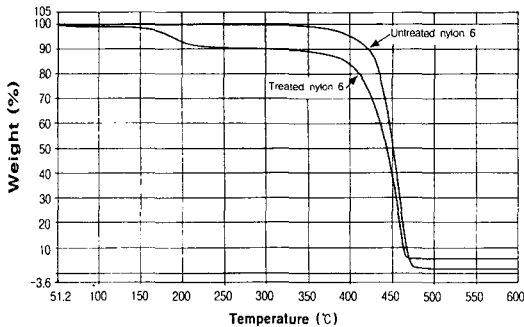


Fig. 7 TGA thermograms of nylon 6 fabric and TCEP treated fabric under the heating speed of 10°C/min in N2 gas.

분해단계에서 작용하여, 처리 직물이 미처리 직물 보다 낮은 온도에서 분해가 일어나 발화점에 이르기 전에 가연성 기체를 발생하고 많은 잔사를 남긴 것으로 보여진다. 처리직물의 2차 분해가 일어나는 350°C 부근의 생성물은 CO<sub>2</sub>인 알려져 있다<sup>10)</sup>. 따라서 나일론 6 직물에 대한 TCEP의 방염제로서의 작용은 응축상 방염기구가 우세하게 작용함을 알 수 있다.

이러한 현상은 고분자 기질에 인 화합물을 도입하면 1차 분해 온도를 낮게 하고, 고온에서 char 생성을 촉진시킨다고 하는 보문<sup>17-18)</sup>과 잘 일치하는 것이다.

4. 결 론

방염가공제로 비할로젠 화합물인 TCEP를 사용하여 나일론 6 직물에 PDC법으로 처리한 결과, 처리직물은 부착량 20wt% 이상에서 뚜렷한 방염효과를 발휘하였으며 큐어링 온도는 120°C가 가장 적합하였다. TCEP 처리직물의 강도저하나 수분을 변화는 보이지 않았고 가공제의 내세탁성은 매우 좋은 것으로 나타났다.

열중량분석 결과 인산에스테르 화합물인 TCEP가 응축상 기구에 의해 나일론 6 직물에 방염성을 부여하는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1997학년도 영남전문대학 연구조성비 지원에 의하여 수행되었음. 그리고 실험에 도움을 주신 삼성종합화학의 김제윤 연구원에게 감사의 뜻을 표합니다.

참고문헌

1. G. L. Nelson, "Fire and Polymers", Chap.7, American Chemical Society, Washingt on DC, (1990).
2. J rgen Troitzsch, "International Plastics Flammability Handbook", Chap.1, HANSER PUBLISHERS(1983).
3. A. R. Horrocks, M. Tunc, and D. Price, *Textile Progress*, 18, 2(1987).

4. S. V. Levchik, G. F. Levchik, G. Camino, and L. Costa, *J. Fire Sci.* 13, 43(1995).
5. Wenjeng Guo, *J. Polym. Sci., part A*, 30, 819 (1992).
6. K. G. Song, E. S. Lee, and S. W. Ko, *J. Kor. Fib. Soc.*, 27, 86(1990).
7. W. Flügel, *Melliand Textilber*, 71, 219(1990).
8. YING-LING LIU, GING-HO HSIUE, YIE-SHUN CHIU, RU-JONG JENG, and CHONG MA, *J. Appl. Polym. Sci.*, 59, 1619(1996).
9. G. F. Levchik, S. V. Levchik and A. I. Lesnikovich, *Polym. Deg. and Stab.* 54, 361 (1996).
10. S. V. Levchik, G. Camino, L. Costa, and G. F. Levchik, *Fire and Mater.* 19, 1(1995).
11. S. V. Levchik, G. F. Levchik, G. Camino, L. Costa, and A. I. Lesnikovich, *Fire and Mater.* 20, 183(1996).
12. Shigeki Takayama, Fumiko Amemiya, and Kunihiko Takeda, *Kobunshi Ronbunshu*, 53(7), 406(1996).
13. 中西戊子, 増子富美, *家政學雜誌(日本)*, 36(8), 631(1985).
14. S. Nakanishi and E. J. McIntyre, *Jpn. Res. Assn. Text.End-Uses*, 33(5), 261(1992).
15. S. R. Hobart and C. H. Mack, *Text. Res. J.*, 45, 667(1975).
16. M. Lewin, S.M. Atlas and E.M. Pearce, "Flame Retardant Polymeric Materials", Vol.2, Chap.4, Plenum Press. New York(1978).
17. N. Inagaki and K. Katsuura, *J. Appl. Polym. Sci.*, 24, 249(1979).
18. M. Day, T. Suprunchuk, and D. M. Wiles, *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 3085(1981).