

# 수용해성 사이클로포스파젠 유도체를 이용한 면섬유의 내구성 방염가공

## Durable Flame-Retardant Finish of Cotton Fabrics Using a Water-soluble Cyclophosphazene Derivative

\*Corresponding author

Jinho Jang  
(jh.jang@kumoh.ac.kr)

김정환, 장진호\*

금오공과대학교 화학소재공학부 소재디자인공학전공

Jeong-Hwan Kim and Jinho Jang\*

Department of Materials Design Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Korea

Received\_June 02, 2021

Revised\_June 21, 2021

Accepted\_June 23, 2021

**Abstract** Large amount of formaldehyde could be released inevitably during the flame-retardant (FR) treatments or from the finished fabrics using Provatex reagent and Proban polymers which have been used as durable FRs for cotton. A water-soluble cyclophosphazene derivative was synthesized as an ecofriendly phosphorus-based FR for cotton fibers. Dichloro tetrakis{N-[3-(Dimethylamino)propyl]methacrylamido} cyclophosphazene (DCTDCP) was synthesized through the substitution reaction of Hexachloro cyclophosphazene and N-[3-(Dimethylamino)propyl] methacrylamide at a mole ratio of 1 : 4, which can be cured dually by both alkaline treatment and UV irradiation. More crosslinked networks were produced through the addition of Triacryloyl hexahydrotriazine and Acrylamide as a UV-curable crosslinker and a comonomer respectively. Both flame retardancy and washing durability of the FR cotton were improved synergistically. The durability improvement may be caused by the covalent bond formation of the FR with cellulose and the high degree of polymerization of DCTDCP, which can be verified by the pyrolysis and combustion behaviors analyzed by LOI, TGA, and microcalorimeter.

Textile Coloration and Finishing

TCF 33-2/2021-06/64-71

© 2021 The Korean Society of  
Dyers and Finishers

**Keywords** formaldehyde-free, durable, flame retardant, cotton, crosslink

### 1. 서 론

면섬유는 발화온도가 낮고 연소성이 높기 때문에 화재 전파의 매개체가 되기 쉬우므로 방염가공된 면직물이 화재위험시설의 작업자를 위한 안전보호복용 소재로 활발히 사용되고 있다<sup>1)</sup>. 최근 섬유제품 제조과정 및 유통 단계에서 포름알데히드(Formaldehyde), 아릴아민, 중금속, 가소제, 저분자량 할로겐 방염제 등 유해물질 유리에 대해 REACH 등 국내외 규제가 강화되고 있어 새로운 친환경 가공제와 섬유가공기술 개발이 요구되고 있다<sup>2,3)</sup>.

섬유용 방염제는 가공 후 섬유제품의 강도, 촉감, 외관 등 물성 저하를 최소화하면서도 할로겐산, 포름알데히드 등 인체에

유해한 물질을 유리시키지 않아야 한다.

따라서 면섬유에 대한 내구성 방염가공에는 주로 반응성 인계 방염제가 사용되어 왔고<sup>1,2)</sup>, 현재 상업적으로 활발히 사용되는 반복 세탁에 견딜 수 있는 방염가공제로는 “N-Methylol dimethylphosphonopropionamide”, “Tetrakis(hydroxy-methyl) phosphonium salt/urea 초기 축합물” 등이 대표적이다<sup>4,5)</sup>. 전자는 방염가공 전후 포름알데히드가 유리될 수 있고, 후자는 세탁 내구성이 매우 우수하나, 생산과정에서 암모니아 기체 사용, 포름알데히드 유리 등 단점이 있어 유해물질이 유리되지 않는 새로운 친환경 방염제 및 이를 이용한 내구성 방염가공기술 개발이 세계적으로 진행되고 있다.

저분자량 할로겐계 방염제의 경우 잠재적 독성으로 사용이 제한되므로, 할로겐을 함유하지 않는 유기 인계 화합물을 비

로하여 질소계 화합물이 방염제로 개발되고 있다. '인(P)'은 산화상태에 따라 red phosphorus, phosphine, phosphonium, phosphine oxide, phosphite, phosphonate, phosphate 등으로 구분되고<sup>6-10)</sup>, 적용방식에 따라 물리적 첨가제와 반응성 화합물로 나뉜다. 고분자 용융액이나 용해액에 방염물질을 첨가하고 방사하는 경우 내세탁성 및 마모저항성이 낮아 섬유제품용 방염가공제로 적용하기 어렵고, 중합반응에 의한 방염성 고분자의 경우 방사하여 섬유화하고 섬유제품을 제조할 수 있지만 후가공에 비해 상대적으로 경제성이 낮다. 또한 섬유제품 제조 후 방염가공하는 경우 우수한 방염성과 함께 기계적 물성 감소를 줄이는 장점도 있다.

면섬유에 대한 반응성 인계 방염제는 Dichlorotriazinyl phosphonate<sup>10)</sup>, Vinyl phosphonic acid<sup>11)</sup>, Cyclotriphosphazene(CTP), 폴리포스파젠 유도체 등이 있다. 특히 CTP유도체는 인 및 질소 함량이 높고 한계산소지수가 높아 많은 플라스틱 소재에 대한 첨가제, 코팅 물질 등으로 널리 사용되고 있지만 수용해성이 없어 섬유용 방염가공제로의 적용은 제한적이다<sup>6,12)</sup>. 특히 Hexachloro CTP(HCCP)는 hydroxyl, amino, epoxy, vinyl, acryl, allyl 등 다양한 반응기를 가진 유도체를 합성할 수 있어, 에폭시, PET, PP, Polybenzoxazine, ABS 등 다양한 소재에 대한 방염가공제로서 적용되었다<sup>13-19)</sup>.

셀룰로스의 경우 CTP/HMM 유도체<sup>20)</sup>, Hexakis[3-(triethoxysilyl)propyloxy] CTP<sup>21)</sup> 등을 이용한 내구성 방염가공 등도 연구되었다. 또한 수용해성을 증가시키기 위해 Hexa(allylamino) CTP를 합성하여 다양한 섬유에 대한 광중합형 방염가공에 대한 연구도 진행되었다<sup>22)</sup>.

본 연구에서는 포름알데히드를 발생시키지 않는 반응성 유기인계 방염제로서 HCCP와 N-[3-(Diethylamino)propyl]methacrylamide를 반응시켜 수용해성을 갖는 DCTDCP를 합성하고, 열과 자외선 조사에 의해 DCTDCP의 치환반응과 광중합 반응을 통해 면직물을 방염가공하였다. 또한 가교제와 공단량체를 첨가하여 가공함으로써 가교된 고분자 네트워크를 형성함으로써 세탁내구성이 크게 향상시켰다. 방염가공된 면직물의 열분해 거동은 열중량분석기로 분석하였고, 연소 특성은 마이

크로열량계를 이용해 분석하였다. 방염가공된 직물의 세탁내구성은 한계산소지수와 원소조성비 변화를 통해 확인하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

사용된 직물은 평직의 정련, 표백된 면직물(120g/m<sup>2</sup>)로 사용하였다. TCI에서 구매한 유기 인계 방염제로 Hexachloro cyclophosphazene (HCCP), 합성 단량체로 N-[3-(Dimethylamino)propyl]methacrylamide (DMAPMA)를 사용하였다. 방염성과 세탁 내구성 향상을 위해 1,3,5-Triacryloylhexahydro-1,3,5-triazine(TAHT)와 Acrylamide(AAm)를 가교제와 가공용 단량체로 이용하였다. 그리고 Triethanol amine(TEA)와 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 각각 합성 및 가공용 촉매로 이용하였다.

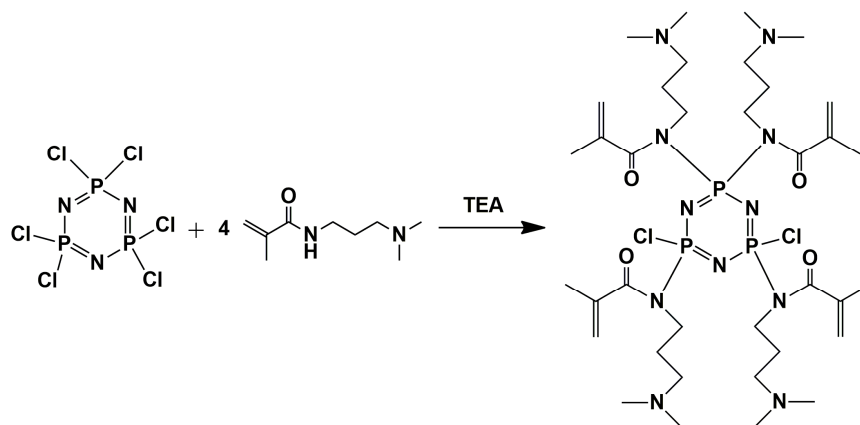
### 2.2 HCCP와 DMAPMA를 이용한 UV경화형 방염제 DCTDCP의 합성

HCCP을 THF에 먼저 녹인 후 DMAPMA과 Triethanolamine을 녹인 THF용액과 혼합하여 상온에서 10시간 이상 교반하였다. 이 때 HCCP에 대한 DMAPMA의 당량비는 6 : 4로 고정하였다. 치환반응이 종료한 후 침전을 필터로 여과하고 용제를 증발시켜 제거한 후 수용해성 Dichloro Tetrakis[N-[3-(Dimethylamino)propyl]-N-methacryloyl] cyclophosphazene (DCTDCP)을 제조하였다.

Scheme 1은 HCCP와 DMAPMA의 몰비가 1 : 4로 반응하여 DCTDCP가 합성됨을 알 수 있다.

### 2.3 DCTDCP, TAHT와 AAm을 이용한 면섬유 방염가공

면직물을 20%(w/w) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 알칼리 수용액에 침지 후 실험실용 롤러로 압착하고 30%(w/w) DCTDCP수용액에 다시 침지하고 압착하였다. 패드된 면직물은 120°C에서 10분 동안 습열 처리한 후 건조하였다. 그리고 다양한 농도의 THAT와 AAm



Scheme 1. Synthesis of a water-soluble flame retardant, DCTDCP.

및 광개시제를 녹인 수용액에 침지한 후 압착하였다. 이후 80W/cm D-bulb로 25J/cm<sup>2</sup>의 자외선 에너지를 조사한 후 수세하였다. 다음 식(1)에 따라 고착율(A)을 계산하였다.

$$A(\%) = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 \quad (1)$$

where,

W<sub>1</sub> : The weight of the untreated cotton

W<sub>2</sub> : The weight of the cured fabric after water rinsing

### 2.4 원소 분석

처리된 직물의 질소 및 인 함량은 각각 원소 분석기(Flash 2000, Thermo Fisher, USA)와 유도결합 플라즈마 분광계(Optima 7300DV, Varian, USA)를 이용하여 분석하였다.

### 2.5 FT-IR 및 FE-SEM 분석

FT-IR (FT-IR 300E, JASCO, Japan) 분석은 KBr pellet을 사용하여 면 섬유의 작용기 변화를 관찰하였다. 또한 FE-SEM (JSM 6500F, JEOL, Japan)을 사용하여 가공 전후 면직물의 표면 미세구조를 관찰하였다.

### 2.6 열중량 분석

방염가공된 직물의 열적 거동을 확인하기 위해 열중량분석기(TGA Q500, TA Instruments, USA)를 사용하여 20°C/min의 승온속도로 실온에서 600°C까지의 중량 변화를 측정하였다. 또한 인계 방염제가 면의 탄화물 형성에 미치는 영향을 평가하기 위해, 잔류 탄화물 수(N<sub>r</sub>)를 다음 식(2)으로 계산하였다.

$$Residue\ number\ (N_r) = \left( \frac{R_f}{F} \right) / R_u \quad (2)$$

where,

R<sub>f</sub>, R<sub>u</sub> : The weight percentages of the residual carbonaceous char of the treated and untreated fabrics after

pyrolysis respectively

F : The weight fraction of the cotton in the treated fabrics

### 2.7 연소열량 분석

방염가공된 직물의 연소성은 미세 연소열량 분석기(PCFC, Fire Testing Technology Ltd, UK)를 이용해 평가하였다. 승온속도는 1°C/sec이고 온도 범위는 75°C에서 750°C까지이다. 가스 유량은 20/80의 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 혼합 기체를 100cm<sup>3</sup>/min으로 주입하였고, 시료의 무게는 6±0.5mg이다. 승온에 따른 연소열량 곡선을 통해 최대 발열 온도, 최대 발열 속도(Peak HRR) 및 총 발열량(THR)이 측정되었다.

### 2.8 방염성 분석

가공된 직물의 방염성 측정 방법은 한계산소지수측정기(Ysuda Seiki Sesakusho Ltd., Japan)를 이용하여 연소가 지속되기 위해 필요한 최소 산소부피 함량비인 한계산소지수(LOI)를 ISO 4589:2000에 따라 측정하였다. 방염효율도(EFF)는 FR 직물의 1% 인(P) 함량 당 LOI의 증가량이다. 상승효과(SE)는 식(3)에 따라 각 성분 (FR 또는 A)으로 처리된 면직물의 LOI 합에 대한 FR 혼합물 (FR+A)를 갖는 처리된 직물의 측정된 LOI의 비이다.

$$SE = \frac{[LOI(F+FR+A) - LOI(F)]}{[LOI(F+FR) - LOI(F)] + [LOI(F+A) - LOI(F)]} \quad (3)$$

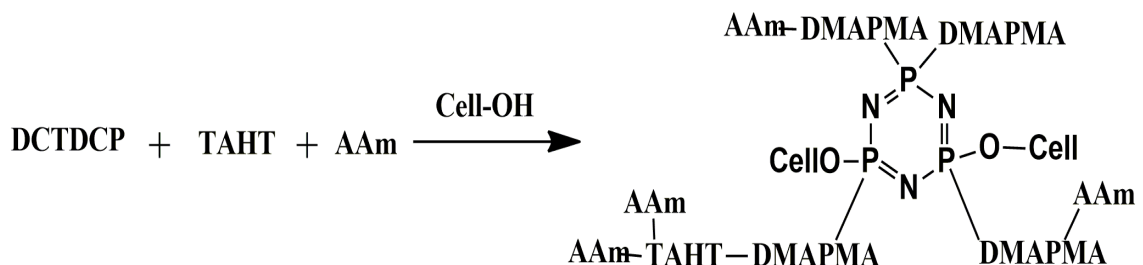
where,

LOI(F) : The LOI of the fiber alone

LOI(F+FR), LOI(F+A), LOI(F+FR+A) : The LOIs of the fabrics treated with flame retardant(FR), the additive(A), and both the flame retardant and additive, respectively

### 2.9 세탁 내구성 시험

방염 가공된 직물의 세탁 내구성은 Launder-O-meter (Daelim, Korea)를 사용하여 AATCC TM 61-2006 2A에 제시된 방법에 따라 평가하였다.



Scheme 2. Crosslinked cotton fiber treated with DCTDCP, TAHT and AAm.

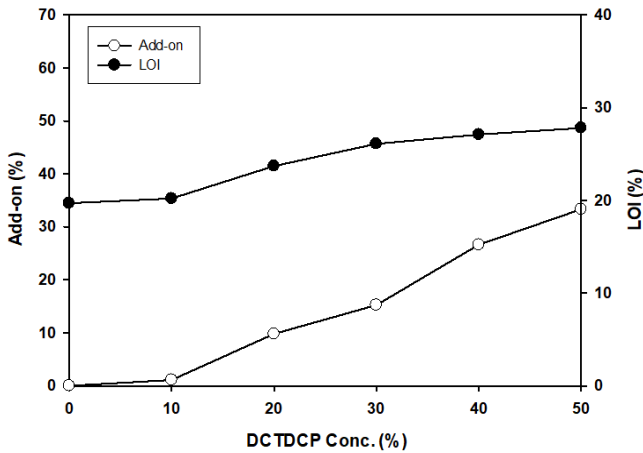


Figure 1. Effect of DCTDCP concentration on add-on and LOI.

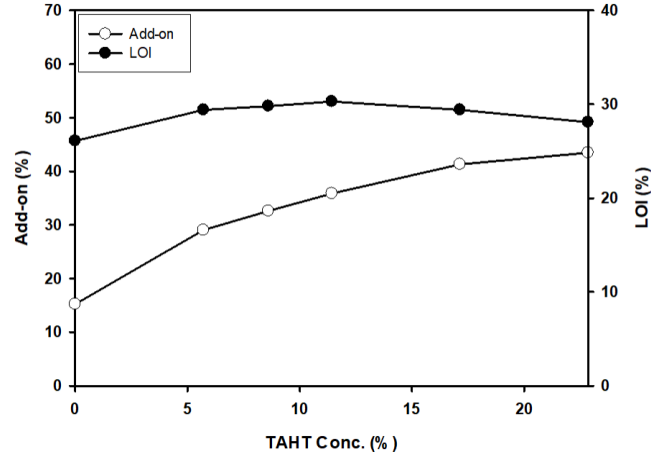


Figure 2. Effect of TAHT concentration with 30% DCTDCP on add-on and LOI.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 TAHT와 AAm 첨가가 DCTDCP 방염가공에 미치는 영향

수용해성을 갖는 DCTDCP는 4개의 메타크릴아미드기를 보유하여 UV조사에 의해 개시된 라디칼에 의한 광라디칼 중합반응 뿐 아니라, 알칼리 조건에서 셀룰로세이트(cellulosate) 음이온과의 치환반응도 가능하다. 하지만 면섬유 표면에서 라디칼 중합된 DCTDCP고분자는 가공제의 높은 수용성으로 인해 방염가공된 섬유의 세탁내구성이 낮다.

따라서 각각 가교제와 공단량체인 TAHT와 AAm을 첨가되면 전체적으로 반응효율이 증가할 뿐 아니라 가교된 DCTDCP의 고분자 네트워크를 강화할 수 있다. 세탁 내구성을 향상시키기 위해, 추가된 TAHT와 AAm의 한 분자 당 각각 3개와 1개의 메타아크릴아미드기가 있으며, Scheme 2와 같이 DCTDCP와

공중합 반응에 참여할 수 있으므로 가공된 면섬유의 세탁내구성을 강화시킬 수 있을 것으로 예상된다.

Figure 1은 DCTDCP농도에 따른 처리 면직물의 고착량과 LOI를 조사한 것으로 처리농도가 증가할수록 고착량과 한계산소지수가 각각 33.3%와 27.8%까지 비례적으로 증가함을 알 수 있다.

Figure 2의 경우 30% DCTDCP에 다양한 농도의 TAHT를 첨가하였는데, TAHT농도가 증가하면 고착률은 43.5%까지 지속적으로 증가하였다. 하지만 LOI의 경우 TAHT 11.4%까지는 30.3%로 최대를 보이지만 그 이상에서는 오히려 감소하였다. 그래서 TAHT를 추가하면 처리직물의 고착량이 증가하여 인과 질소함량이 증가함으로써 방염성이 증가하지만 일정 농도에서는 고착량이 증가함에도 불구하고 한계산소지수가 오히려 감소하므로 TAHT에 의한 DCTDCP의 추가적인 고정효과는 크지 않음을 알 수 있다.

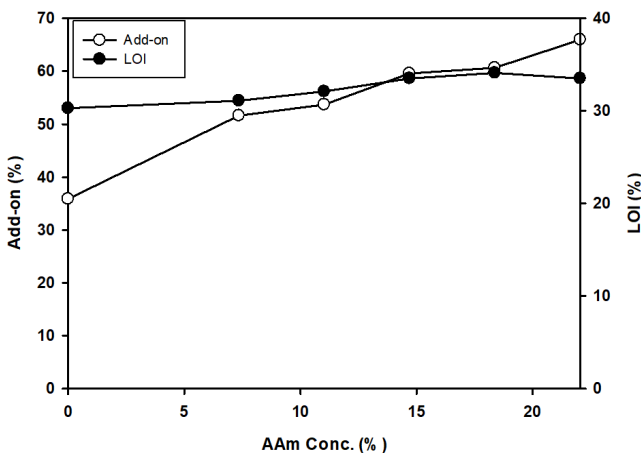


Figure 3. Effect of AAm concentration with 30% DCTDCP and 11.4% TAHT on add-on and LOI.

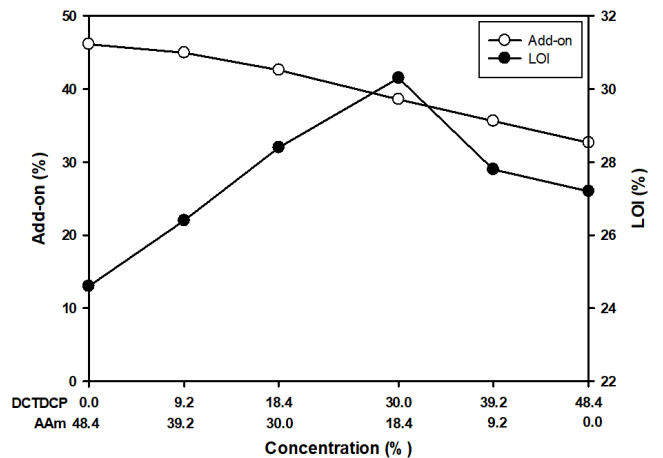


Figure 4. Synergistic effectiveness of DCTDCP and AAm treatment.

Figure 3은 DCTDCP와 THAT를 30%와 11.4%로 고정하고 AAm를 추가하여 처리하였는데, AAm농도가 증가하면 고착율은 지속적으로 증가하였지만 AAm농도 18.4%에서 고착율은 60.6%까지 증가하였고 LOI는 34.1%로 최대치를 보였다. 이는 AAm 농도 증가는 THAT와 마찬가지로 질소 함량 증가에 기여하나 DCTDCP를 추가적으로 고정하는 효과가 미미함을 알 수 있다.

Figure 4와 같이 면 섬유에 DCTDCP를 48.4%로 단독 처리한 경우 LOI 27.2이고 고착율은 32.7%이었으며, AAm를 단독으로 처리한 경우 LOI 24.6%이고 고착율은 46.1%이었다. DCTDCP와 AAm의 물 비를 조절하여, 방염성이 향상되는 효과를 볼 수 있었다. 특히 DCTDCP 대비 1:7.5 물 비에 해당하는 18.4% AAm에서 LOI는 30.3%이고 고착율 38.6%로 최적의 효과를 보였다. 이 때 방염효율도는 2.0, 상승효과(SE) 지수가 1.8을 보여 두 물질간에는 상승효과가 작용함을 확인하였다.

따라서 DCTDCP 한 분자에 4개의 C=C와 반응할 수 있기 때문에 DCTDCP와 AAm의 가교는 1:7.5 물 비에서 가장 효과적인 것으로 보인다.

### 3.2 FT-IR과 SEM 분석

DCTDCP 30%/TAHT 11.4%/AAm 18.4%로 방염가공된 면织물의 특성을 적외선 분광법을 통해 분석하여 Figure 5에 나타내었다.

TAHT의 C=O와 C=C는 1655cm<sup>-1</sup>와 1610cm<sup>-1</sup>에서 나타났으며, AAm의 N-H와 C=O, C=C는 각각 3334cm<sup>-1</sup>, 1667cm<sup>-1</sup>, 1610cm<sup>-1</sup>에서 나타났다. DCTDCP는 1636cm<sup>-1</sup>에서 C=O 신축진동, 1184cm<sup>-1</sup>에서 P=N 진동이 보였다. 방염가공 면织물은 DCTDCP와 TAHT, AAm 피크가 모두 나타났다. 처리 면织물의 스펙트럼에서 미처리 직물을 차감한 그래프에서 N-H와 C=O 신축진동이 도입되고 C=C 진동이 감소하여 가공액의 DCTDCP, THAT 및 AAm가 반응하였음을 알 수 있다.

미처리와 방염가공된 면织물의 표면 미세구조는 SEM을 통해 분석하여 Figure 6에 나타내었다. 미처리 면(a)에 비해 가공

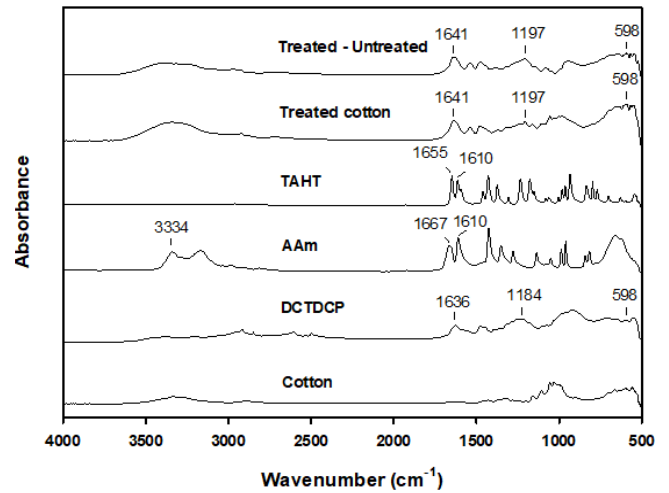


Figure 5. Infrared spectra of FR cotton fabrics.

직물 (b)와 (c)는 가공제 양이 증가할수록 섬유의 표면 경화층이 증가하였는데, 이는 DCTDCP가 면섬유 표면의 셀룰로스와 반응하여 방염제의 가교가 형성되고 첨가된 TAHT와 AAm 양이 증가함에 따라 방염제의 가교 네트워크가 강화되어 전체 고착량이 증가하기 때문이다.

### 3.3 방염가공된 면织물의 P와 N 함량 및 특성

방염가공 전후 인(P)과 질소(N) 함량 변화를 보면 DCTDCP 대비 TAHT와 AAm 첨가량을 증가시키면 질소 함량과 인 함량 모두 증가하여 DCTDCP의 고착율 향상에 기여함을 알 수 있다 (Table 1).

셀룰로스는 DCTDCP와 반응하여 인 함량이 5.2%까지 증가하고 여기에 TAHT와 AAm를 더 첨가하면 인 함량이 7.3%로 DCTDCP 단독에 비해 약 29% 증가하였고, TAHT와 AAm가 부가적으로 DCTDCP와 반응하여 가교구조가 도입되므로 고착

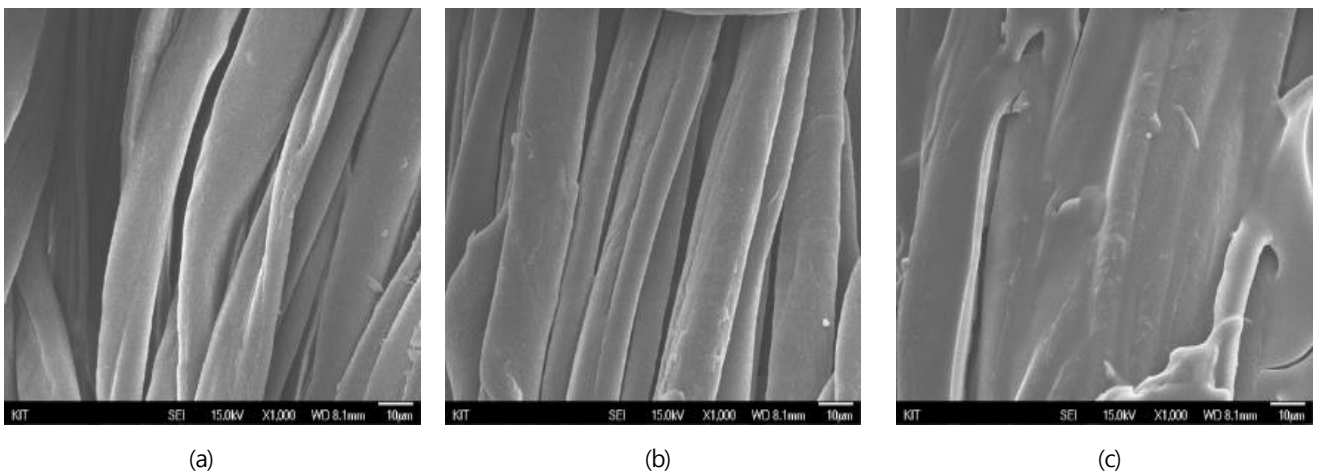


Figure 6. SEM images of FR-cotton; (a) untreated, (b) DCTDCP 30% and (c) DCTDCP 30% + TAHT 11.4% + AAm 18.4%.

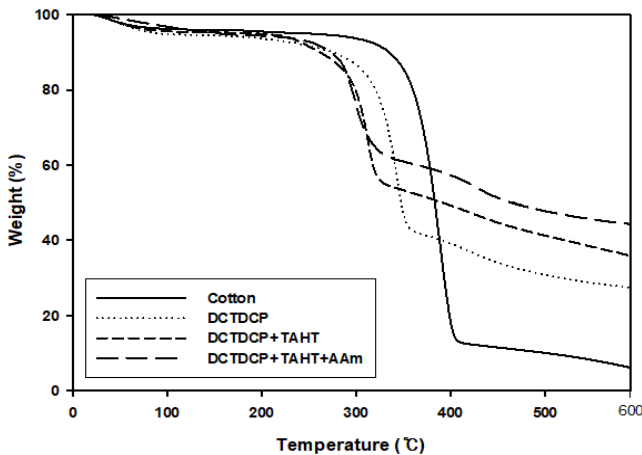
**Table 1.** EA and ICP data of FR-finished cotton fabrics

Fabric	Molar ratio	P (%)	N (%)	N+P (%)	Add-on (%)	LOI	EFF	SE
Cotton	-	-	-	-	-	19.7	-	-
D30	-	5.2	3.9	9.1	15.2	26.1	1.2	-
D30+T11.4	-	6.9	4.0	10.9	35.9	30.3	1.5	-
D30+T11.4+A18.4	-	7.3	5.7	13.0	60.6	34.1	2.0	1.8
After 10 laundering cycles								
D30	-	0.8	0.8	1.6	1.7	20.2	-	-
D30+T11.4	-	1.5	2.0	3.5	6.1	21.9	1.5	-
D30+T11.4+A18.4	-	3.8	2.9	6.7	14.8	28.9	2.4	18.4

률과 방염성이 획기적으로 증가하였다. 또한 DCTDCP 단독 처리는 세탁 전 고착률이 15.2%이지만 DCTDCP가 반복 세탁에 의해 쉽게 탈리되어 1.7%로 감소하여 방염성이 없어지지만, TAHT와 AAm를 첨가한 경우 10회 세탁 후에도 고착률 14.8%와 LOI 28.9을 유지하여 세탁내구성을 갖는 방염가공이 달성할 수 있었다. 한편 DCTDCP 단독 처리의 방염효율도(EFF)는 1.2이었지만, TAHT와 AAm의 첨가량이 증가됨에 따라 2.0까지 증가하고 상승효과가 있으며, 세탁 후에도 우수한 방염효율도와 상승 효과가 유지됨을 알 수 있다.

**3.4 방염가공된 면직물의 열분해 특성**

방염가공된 직물의 열분해 특성 변화는 열중량 분석기(TGA)를 이용하여 조사하였다(Figure 7, Table 2). 미처리 직물의 최대 열분해 온도는 389°C이었으나, 30% DCTDCP와 11.4% TAHT, 18.4% AAm로 처리한 후 300°C로 크게 감소하였다. 또한 최대 열분해 속도도 크게 감소하였고 잔류 탄화물은 미처리 면의 6%에서 44%로 크게 증가하였다. 방염가공된 면 섬유



**Figure 7.** TGA thermodiagrams of FR-finished cotton fabrics.

의 잔류 탄화물 수(Nr)도 1.0에서 18.6으로 증가하였다.

따라서 셀룰로스 및 TAHT와 AAm의 치환반응을 통해 가교된 DCTDCP가 고온에서 열분해되어 인산을 생성한 후 셀룰로스의 탈수 및 가교 반응을 촉진함으로써 가연성 물질의 양을 줄이고 전체 발열량 감소에 기여한다고 볼 수 있다. 또한 방염제의 가교 네트워크의 열분해에 의해 발생한 인산과 암모니아는 셀룰로스의 탈수 및 가교에 상승적으로 작용하여 셀룰로스 자체의 열분해 경로를 변화시킴으로써 잔류 탄화물 양을 증가시켰다. 그래서 방염가공 직물은 인과 질소의 작용을 통한 응축 방염기구를 따름을 알 수 있다.

**3.5 연소열량 분석**

마이크로 연소열량계를 통해 가공된 직물의 연소성을 평가하였는데, 순수한 면과 방염 가공된 직물의 연소열량 곡선(Figure 8)을 통해, 최대 발열 속도(peak HRR), 총 발열량(THR) 및 최대 연소 온도(Peak HR temperature)는 구하여 Table 3에 나타내었다.

미처리 면의 최대 열분해는 336.1°C이고 최대 발열속도는 152.6W/g이고 총 발열량은 10.7kJ/g이었다. 반면 30% DCTDCP 처리 직물과 30% DCTDCP 및 11.4% TAHT와 18.4% AAm로 처리된 직물의 최대 열분해 온도는 각각 271.9°C와 244.3°C이었고, Peak HRR은 각각 78.2W/g과 46.6W/g이었는데 이는

**Table 2.** TGA data of FR-finished cotton fabrics

Treatment	DTGA peak(°C)	Char yield at 600°C(%)	F	Nr
Cotton	389	6	1.00	1.0
DCTDCP	343	27	0.85	5.3
D+T (1:1.33)	312	36	0.64	9.2
D+T+A (1:1.33:7.5)	300	44	0.39	18.6

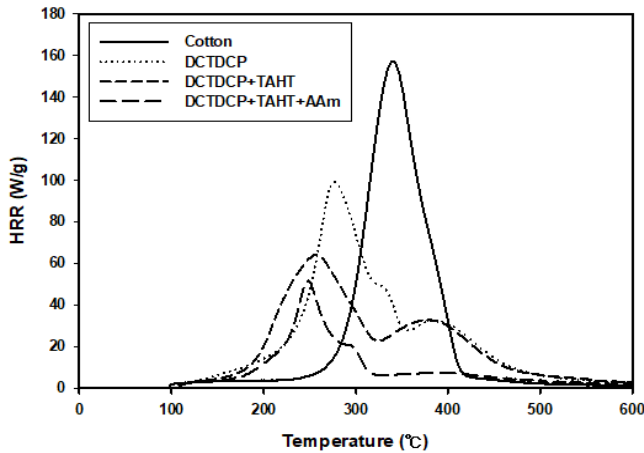


Figure 8. HRR curves of the FR-finished cotton fabrics.

미처리 대비 각각 49%와 69% 감소한 것이다. 총 발열량의 경우에도 미처리 대비 각각 55%와 77% 감소하였다. DCTDCP 처리 직물과 30% DCTDCP 및 11.4% TAHT, 18.4% AAm로 처리된 직물의 잔류 재의 양은 순수한 면의 4.0%에서 각각 38.7%와 51.8%로 증가하였다. 그래서 방염가공은 인산에 의한 탈수 및 가교 반응에 의해 최대 연소 온도와 속도를 감소시켜 총 연소열량을 감소시킴을 확인하였다.

따라서 방염가공된 직물은 비가연성 물질과 잔류 탄화물의 양을 증가시켜 열분해 및 화재 전파에 필요한 전체 연소 엔탈피를 획기적으로 감소시키는 것으로 추정된다. 또한 가공제 분해로 생성된 인과 질소는 셀룰로스의 열분해 경로를 효과적으로 변경시켜 연소에 의한 총 발열량을 줄임으로써 면섬유의 가연성을 효율적으로 억제할 수 있다는 것을 알 수 있다.

### 3.6 세탁 내구성

방염가공된 면직물의 세탁 내구성은 AATCC TM 61법에 의한 반복 세탁 후 LOI 변화를 통해 조사하여 Figure 9에 나타내었다. DCTDCP만 처리한 직물은 10회 세탁 후 LOI가 20.2로 감소하여 세탁에 대한 내구성이 없었다. 하지만 11.4% TAHT,

Table 3. The MCC data of the FR-finished cotton fabrics

Treatment	Peak HR Temperature (°C)	Peak HRR (W/g)	THR (kJ/g)	Char Residue (%)
Cotton	336.1	152.6	10.7	4.0
DCTDCP	271.9	78.2	4.8	38.7
D+T (1:1.33)	252.5	59.9	3.3	45.9
D+T+A (1:1.33:7.5)	244.3	46.6	2.5	51.8

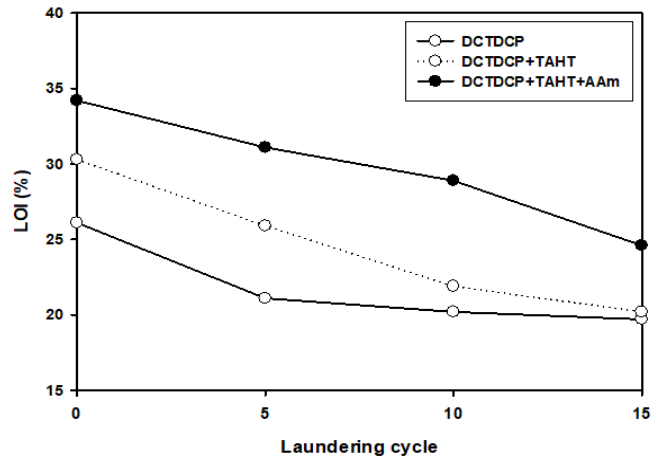


Figure 9. Effect of laundering cycle on the LOI of the FR-finished fabrics.

18.4% AAm를 추가하여 방염가공한 경우 이에 비례하여 내세탁성이 증가하였고, 10회 세탁 후에도 방염성이 유지되었다 (LOI 28.9).

이는 앞서 설명한 대로 첨가된 TAHT, AAm가 DCTDCP와의 추가적인 치환반응을 통해 방염제의 가교 네트워크를 강화함으로써, 반복 세탁에 의한 DCTDCP 탈리를 효과적으로 방지하였기 때문이다.

## 4. 결론

HCCP의 치환반응을 통해 수용해성을 갖는 UV 경화성 방염 가공제인 DCTDCP로 합성하였으며, 가교제와 단량체인 TAHT와 AAm를 이용하여 가교구조를 도입하여 면직물의 내구성 방염 가공을 실현하였다. 사용한 첨가제와 관련하여 고정, 열적 거동 및 세탁 내구성을 조사하였다. DCTDCP만 단독 가공하면 LOI 26.1으로 증가하지만 세탁 10회 후에는 LOI 20.2로 방염성이 유지되지 않는다. 그러나 여기에 11.4% TAHT와 18.4% AAm를 첨가하여 가공하면 3차원 가교 네트워크 도입으로 인해 LOI가 상승될 뿐 아니라, 세탁 10회 후에도 LOI 28.9로 유지되어 세탁 내구성도 향상시켰다.

## 감사의 글

이 논문은 2018년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업입니다(과제 번호: 2018R1A2B6007800).

## References

1. J. Alongi and G. Malucelli, Cotton Flame Retardancy: State

- of the Art and Future Perspectives, *RSC Adv.*, **5**, 24239 (2015).
2. K. L. Mittal and T. Bahners, "Textile Finishing: Recent Developments and Future Trends", Scrivener Publishing, USA, pp.69-127, 2017.
  3. H. J. Choi, D. J. Gong, C. Youn, and S. Y. Yeo, Preparation of Flammability Artificial Hair based on Super Engineering Plastic, *Textile Coloration and Finishing*, **32**, 103(2020).
  4. A. Morgan, "Non-Halogenated Flame Retardant Handbook", Scrivener Publishing, USA, pp.50-55, 2014.
  5. K. A. Salmeia, S. Gaan, and G. Malucelli, Recent Advances for Flame Retardancy of Textiles Based on Phosphorus Chemistry, *Polymers*, **8**, 319(2016).
  6. S. Lu and I. Hamerton, Recent Developments in the Chemistry of Halogen-free Flame Retardant Polymers, *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 1661(2002).
  7. D. H. Lee and J. Jang, Synergistic Flame-Retardant Finishing of Cotton Using Dichlorotriazinyl Phosphonate and Triethanolamine, *Fibers and Polymers*, **21**, 343(2020).
  8. S. H. Lee, Fabrication and Characteristics of Flame Retardant Fabric Developed by using Bicomponent Filament, *Textile Coloration and Finishing*, **25**, 110(2013).
  9. M. Kim and H. D. Ghim, Radical Addition Reaction of Phosphorous based Flame Retardant with End Groups of PET (1) -Reaction of Bisphenol A bis(diphenyl phosphate)-, *Textile Coloration and Finishing*, **24**, 33(2012).
  10. M. Kim, K. H. Sohn, and H. D. Ghim, Radical Addition Reaction of Phosphorous based Flame Retardant with End Groups of PET (2) -Reaction of Resorcinol Bis(diphenyl phosphate)-, *Textile Coloration and Finishing*, **24**, 39(2012).
  11. S. J. Kim and J. Jang, Synergistic UV-Curable Flame-retardant Finish of Cotton Using Comonomers of Vinylphosphonic Acid and Acrylamide, *Fibers and Polymers*, **18**, 2328(2017).
  12. J. H. Kim and J. Jang, Formaldehyde-Free Durable Flame-Retardant Finish of Cotton Using Hexachlorocyclophosphazene and Triethanolamine, *Textile Coloration and Finishing*, **32**(3), 150(2020).
  13. G. Yanga, W. H. Wu, Y. H. Wang, Y. H. Jiao, L. Y. Lu, H. Q. Qua, and X. Y. Qin, Synthesis of a Novel Phosphazene-based Flame Retardant with Active Amine Groups and Its Application in Reducing the Fire Hazard of Epoxy Resin, *J. Hazardous Mater.*, **366**, 78(2019).
  14. X. Zhang, Y. Zhong, and Z. Mao, The Flame Retardancy and Thermal Stability Properties of Poly(ethyleneterephthalate) /Hexakis(4-nitrophenoxy) Cyclotriphosphazene Systems, *Polym. Degrad. Stabil.*, **97**, 1504(2012).
  15. T. Li, S. Li, T. Ma, Y. Zhong, L. Zhang, H. Xu, B. Wang, X. Feng, X. Sui, Z. Chen, and Z. Mao, Novel Organic-Inorganic Hybrid Polyphosphazene Modified Manganese Hypophosphite Shuttles towards the Fire Retardance and Anti-dripping of PET, *Eur. Polym. J.*, **120**, 109270(2019).
  16. Z. Zhang, Z. Han, Y. T. Pan, D. Li, D. Y. Wang, and R. Yang, Dry Synthesis of Mesoporous Nanosheet Assembly Constructed by Cyclomatrix Polyphosphazene Frameworks and Its Application in Flame Retardant Polypropylene, *Chem. Eng. J.*, **395**, 125076(2020).
  17. Y. J. Shin, M. J. Shin, and J. S. Shin, Flame Retardant Properties of Cyclotriphosphazene Derivatives for ABS, *Polym. and Polym. Composites*, **26**, 309(2018).
  18. L. Zhao, C. Zhao, M. Wu, Y. Li, H. Li, D. Xianga, and C. Guoa, Curing Kinetics of Phenolphthalein based Polyphosphazene towards Thermal Stability and Flame Retardancy of Polybenzoxazine, *RSC Adv*, **9**, 31583(2020).
  19. O. Dagdag, A. E. Harfi, A. Essamri, M. E. Gouri, S. Chraibi, M. Assouag, B. Benzidia, O. Hamed, H. Lgaz, and S. Jodeh, Phosphorous-based Epoxy Resin Composition as an Effective Anticorrosive Coating for Steel, *Int. J. Ind. Chem*, **9**, 231(2018).
  20. M. Lv, C. Yao, D. Yang, and H. Zeng, Synthesis of a Melamine-Cyclotriphosphazene Derivative and its Application as Flame Retardant on Cotton Gauze, *J. Appl. Polym. Sci.*, **133**, 43555(2016).
  21. M. Dutkiewicz, M. Przybylak, R. Januszewski, and H. Maciejewski, Synthesis and Flame Retardant Efficacy of Hexakis(3-(triethoxysilyl)propyloxy)cyclotriphosphazene/Silica Coatings for Cotton Fabrics, *Polym. Degrad. Stabil.*, **148**, 10(2018).
  22. T. M. Gall, D. Plohl, L. Derksen, D. Lauer, P. Neldner, W. Ali, S. Fuchs, J. S. Gutmann, and K. Opwis, A Green Water-Soluble Cyclophosphazene as a Flame Retardant Finish for Textiles, *Molecules*, **24**, 3100(2019).

## Authors

- 김정환** 금오공과대학교 화학소재공학부 소재디자인공학 전공 학부과정 학생
- 장진호** 금오공과대학교 화학소재공학부 소재디자인공학 전공 교수