

비닐이포스폰산과 아크릴아미드를 이용한 면직물의 포름알데히드-프리 내구성 방염가공

Formaldehyde-Free Durable Flame-Retardant Finish of Cotton Fabrics Using Vinyl Bisphosphonic Acid and Acrylamide

*Corresponding author

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

장미지, 장진호*
금오공과대학교 소재디자인공학과

Mi-Ji Jang and Jinho Jang*
Department of Materials Design Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Korea

Received_March 03, 2022
Revised_March 18, 2022
Accepted_March 21, 2022

Abstract The durable FR treatments such Pyrovatex and Proban have been used for cotton fibers, while the finishes involve toxic ammonia or formaldehyde release during finishing process or finished products. In this study, ecofriendly flame-retardant treatment of cotton fabrics was carried out using UV-curable formulations of Vinyl bisphosphonic acid (VBPA), Acrylamide and Triacryloylhexahydro-1,3,5-triazine, as a monomer, a comonomer and a cross-linking agent respectively, which can introduce a cross-linked copolymer networks. With an optimal finish formulation, the flame retardancy of LOI 29.8 was maintained even after 10 laundering cycles. In TGA analysis, the DTGA peak decreased from 389°C to 252°C and the amount of char yield increased from 6.1% to 46.1% compared to the untreated cotton. In addition, MCC analysis showed that Peak HR and THR decreased by 59.4% and 69.2% respectively, compared to the untreated cotton. The pyrolysis and combustion behaviors of the FR-treated cotton implied a condensed-phase flame-retarding mechanism.

Textile Coloration and Finishing
TCF 34-1/2022-03/1-9
© 2022 The Korean Society of
Dyers and Finishers

Keywords formaldehyde-free, durable, flame-retardant, cotton, vinyl bisphosphonic acid, acrylamid

1. 서 론

인류는 불을 사용함으로써 보온, 조명, 조리, 도구 제작 등 다양한 분야에 적용하여 문명사회를 구축하였다. 불을 안전하게 사용할 때는 매우 유용하지만 제대로 통제하지 않으면 재산과 생명을 위협하는 결과를 초래하기도 한다. 2021년 한국소방청에 따르면 국내에서 38,659건의 화재가 발생하여 사망 등 2,282명의 인명피해와 6,005억원의 재산피해가 발생하였다¹⁾. 따라서 섬유 등 가연성 유기소재에 기반한 제품의 경우 다양한 방염가공이 요구된다.

면섬유는 셀룰로스계 섬유로 우수한 흡습성·보온성·염색성과 생분해성, 부드러운 촉감 등으로 의류나 침장류, 실내장식 등에

널리 사용되고 있다. 그러나 열과 불꽃에 쉽게 발화·연소되는 가연성 물질로 방염가공이 필요하다.

섬유에 대한 방염가공은 섬유에 브롬(Br)과 염소(Cl), 인(P) 등의 방염성을 갖는 원소들을 함유하는 방염제를 처리하여 방염성을 부여한다. 기존 면섬유의 방염가공에는 할로겐계와 인계 방염제가 사용되어 왔다. 할로겐계 방염제는 주로 합성섬유에 사용되며 브롬계와 염소계로 분류된다. 그러나 HBr이나 HCl 등의 인체와 환경에 유해한 독성가스를 유리하기 때문에 사용이 제한되고 있다²⁻⁵⁾.

유기 인계 방염제는 고온에서 열분해를 통해 생성되는 인산이 셀룰로스의 탈수 및 가교 작용을 촉진하여 가연성 물질의 생성을 억제하고 전체 발열량을 감소시켜 잔류탄화물의 양을 증가시키는 것이 주요 메커니즘이다⁶⁾. 인계 방염제에는 포스페

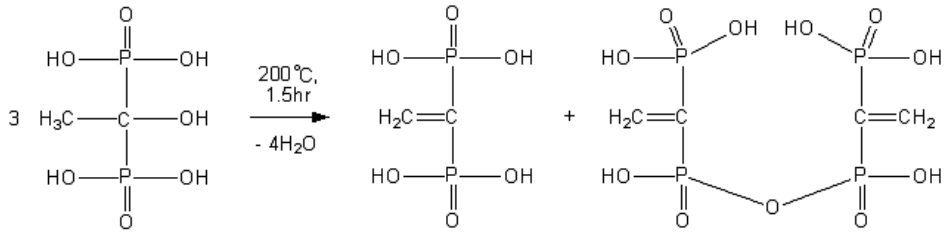


Figure 1. Synthesis of VBPA from HEDP.

이트, 포스포네이트, 포스피네이트 등이 있으며 Pyrovatex와 Proban이 대표적인 내구성 인계 방염제로 사용된다⁷⁻¹²⁾. 이들은 가공과정이나 가공제품에서 평형반응에 의해 포름알데히드가 유리된다. 쥐에 대한 포름알데히드의 경구투여 반수 치사량은 600~800ppm로 강한 독성물질이고 인체에 대한 발암가능성으로 사용이 제한되고 있다¹³⁾.

따라서 할로겐계를 포함하지 않고 포름알데히드를 유리하지 않는 친환경적인 면섬유용 인계 방염제의 필요성이 대두되고 있다. 광중합을 이용한 방염가공에 대한 연구는 VPA와 AAm를 이용한 UV 경화형 방염가공⁶⁾, 수용해성 Cyclophosphazene 유도체를 이용한 내구성 방염가공^{14,15)}, DMEP의 자외선 경화를 이용한 면섬유의 방염가공¹⁶⁾, 벤조페논 광개시제를 이용한 셀룰로스에 대한 아크릴아마이드의 자외선 그래프트중합¹⁷⁾, 자외선 경화형 인계 단량체를 이용한 면직물의 방염가공¹⁸⁾ 등이 있고, HCCP와 TEA를 이용한 면섬유의 포름알데히드-프리 내구성 방염가공¹⁹⁾도 있다.

본 연구에서는 1-Hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid (HEDP)로부터 합성한 포스포산 유도체인 Vinyl bisphosphonic acid(VBPA)를 이용하여 면직물의 광경화형 방염가공을 진행하였다. TAHT와 AAm를 첨가하여 N-P 상승작용을 도입하고 가교구조를 형성하여 세탁내구성을 증가시켰다. 적외선분광 분석과 원소 분석 및 표면 분석을 통해 방염제, 공단량체 및 가교제의 반응을 확인하였다. 또한 열중량 분석과 연소열량 분석을 통해 열적 거동 및 방염 성능을 평가하였다. 방염 가공 후 면직물의 한계산소지수와 고착률을 측정하였고 방염효율도와 상승효과도 측정하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

방염제 합성에 사용된 1-Hydroxyethane-1,1-diphosphonic acid(HEDP, 60% 수용액)와 방염성과 세탁내구성 향상을 위한 가교제와 가공용 단량체로 1,3,5-Triacryloylhexahydro-1,3,5-triazine(TAHT)와 Acrylamide(AAm)는 Tokyo Chemical Industry(TCI, Japan)에서 제공되었다. 광개시제로 2-Hydroxy-1-[3'-(hydroxymethyl)phenyl]-2-methyl-1-prop

anone(API-180)을 Shenzhen UV-ChemTech(China)에서 구매하여 사용하였다. 방염가공에 사용된 직물은 정련 및 표백된 면직물(115g/m²)로서 Testfabrics(USA)에서 제공되었다.

2.2 VBPA의 합성

교반가열판(MaXtir MSH500, DAIHAN, Korea)을 사용하여 HEDP 수용액을 100ml 비커에서 80rpm으로 가열하였다. 상온에서 출발하여 200°C까지 분당 2.5°C씩 승온한 후 온도를 유지하면서 1.5시간동안 가열하여 고온탈수반응을 통해 Vinyl bisphosphonic acid(VBPA)를 합성하였다(Figure 1).

2.3 VBPA와 AAm 및 TAHT를 이용한 면섬유 방염 가공

인계 단량체인 VBPA와 AAm 및 TAHT의 비율을 달리하여 혼합하고 광개시제는 단량체 무게 대비 8%owm(on the weight of monomer)로 고정하였다. 분산제로 Triton-X100를 첨가하여 가공제 수용액을 제조하였다. 이후 면직물을 침지하고 실험실용 물리로 압착하여 패딩비(WPU)를 95%로 고정하였다. LED-UV 조사기(LED Lab Dryer, Phoseon, USA)를 사용하여 25J/cm²의 자외선에너지로 조사하였다. 방염가공 단계에서 W₁, W₂를 측정하여 고착율(add-on, A)을 식(1)로 계산하였다.

$$A(\%) = (W_2 - W_1) / (W_1) \times 100 \quad (1)$$

where,

W₁ : The weight of the untreated fabric

W₂ : The weight of the finished fabric after rinsing

2.4 원소 분석

방염가공 면직물의 성분 분석을 위해 유도결합 플라즈마 분광계(Thermo Scientific, USA)와 원소분석기(Flash 2000, ThermoFisher, USA)를 사용하여 처리된 직물의 '인(P)' 및 '질소(N)' 함량을 분석하여 질소와 인의 비율이 방염 성능에 미치는 영향을 분석하였다.

2.5 적외선분광 분석 및 표면 분석

가공 전후 면직물의 작용기 변화를 적외선분광분석기(FT-IR 300E, JASCO, UK)를 사용하여 관찰하였다. 또한 주사전자현미경(JSM-6380, JEOL, Japan)으로 1,000배로 표면을 측정하여 방염가공된 면직물의 가공제 첨가에 따른 표면 미세구조를 확인하였다.

2.6 열중량 분석

방염가공된 면직물의 열적 거동을 확인하기 위해 열중량분석기(TGA Q500, TA Instruments, USA)를 사용하여 20°C/min의 승온 속도로 실온에서 600°C까지의 중량 변화를 측정하여 중량 변화와 이에 대한 미분곡선을 구하여 평가하였다. 또한 인계방염제가 면직물의 잔류 탄화물 형성에 기여한 정도를 평가하기 위해 Residue number(Nr) 식(2)을 계산하였다.

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

where,

R_u, R_f : The percent weight of the residual carbonaceous char of the untreated and finished fabrics after pyrolysis respectively

F : The weight fraction of the fiber in the finished fabrics

2.7 연소열량 분석

방염가공된 면직물의 연소성은 미세 연소 열량 분석기(PCFC, Fire Testing Technology Ltd, UK)를 이용해 평가하였다. 승온 속도는 1°C/sec이고 온도 범위는 75°C에서 900°C까지이다. 가스 유량은 20/80의 O₂/N₂ 혼합 가스를 100cm³/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 한계산소지수(LOI) 측정

방염가공된 면직물의 방염효과를 보기 위하여 한계산소지수 측정기(Yasuda Seiki Seisakusho, Japan)를 이용하여 ISO 4589:2000법에 따라 시료가 연소를 지속하기 위해 필요한 최소 산소 부피 함량비인 LOI(Limiting Oxygen Index)를 측정하였다. 방염효율도(EFF)는 방염가공 면직물의 1% 인(P) 함량 당 LOI의 증가량이다. 상승효과(SE)는 식(3)에 따라 방염제(FR)와 가공제(A)로 처리된 면직물의 LOI 합에 대한 FR 혼합물(FR+A)을 갖는 처리된 면직물의 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), and LOI(F+FR+A) : The LOIs of the fibers treated with FR, the additive (A), and both the FR and additive, respectively

2.9 세탁내구성 시험

방염가공된 면직물의 내구성은 건뢰도시험기(Daelim, Korea)를 이용하여 AATCC TM 61-2006 2A에 제시된 방법에 따라 평가하였다. 반복된 세탁횟수(Laundering Cycle, LC)에 따른 한계산소지수 등의 변화를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 VBPA를 이용한 면직물의 방염가공

HEDP의 고온탈수반응을 통해 합성된 VBPA를 인계 단량체로 사용하여 면직물에 대한 방염가공을 실시하였다. 자외선 램프에 따른 영향을 알아보기 위해 동일한 가공제 조성으로 부여한 후 D-bulb와 365nm LED를 광원으로 사용하여 방염가공을 실시하였다. 고착율과 산소한계지수, 내구성 등에서 D-bulb가 우수하였지만 가공 후 면직물의 기계적 물성이 감소하였고 심한 황변 등 단점이 발생하였다. 따라서 D-bulb 대신 365nm LED를 선정하였다.

광개시제의 영향을 알아보기 위해 VBPA 16.8%, AAm 15% 및 TAHT 7%로 고정한 후 광개시제의 농도를 12%(owm)까지 조절하여 방염가공을 실시하였다(Figure 2). 광개시제 농도가 증가하여도 일정 농도 이상에서는 더 이상 한계산소지수가 증

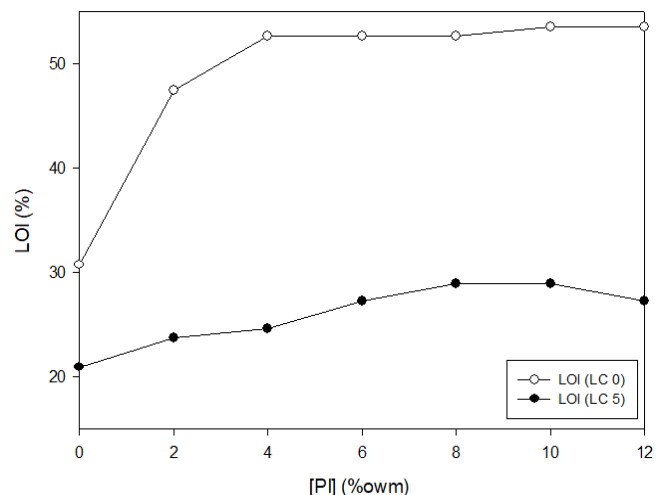


Figure 2. Effect of PI concentration on add-on and LOI of FR-cotton fabric (VBPA 16.8%, AAm 15%, TAHT 7%).

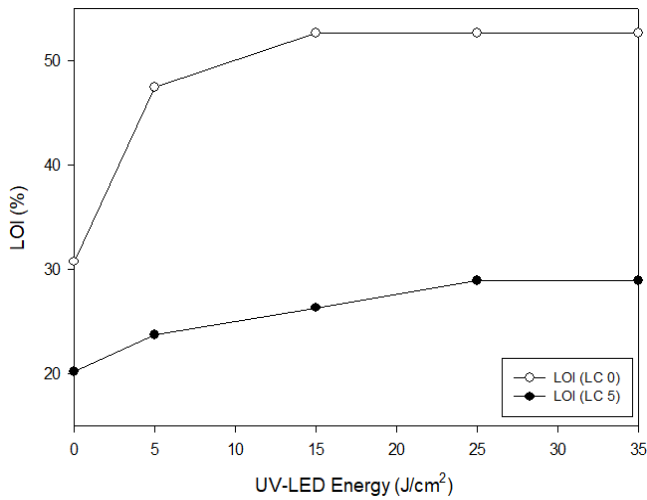


Figure 3. Effect of UV-LED Energy on add-on and LOI of FR-cotton fabric (VBPA 16.8%, AAm 15%, TAHT 7%, PI 8%).

가하지 않는 것을 통해 사용한 가공제 농도에서 8%의 광개시제가 가장 적절함을 알 수 있다.

일반적으로 광개시제 농도가 증가하면 광붕괴한 개시제 라디칼 농도가 증가하여 산소금지작용을 극복하고 더 많은 성장 라디칼을 형성하지만 8% owm 이상에서는 개시제에 의한 정지반응이 활성화되어 중합도가 더 이상 증가하지 않는 것으로 판단된다.

TAHT 7%로 고정한 후 UV-LED 조사량을 35J/cm²까지 조절하여 방염가공을 실시하였다(Figure 3). 25J/cm²의 조사에너지 이상에서 한계산소지수가 더 이상 증가하지 않아 이 조사에

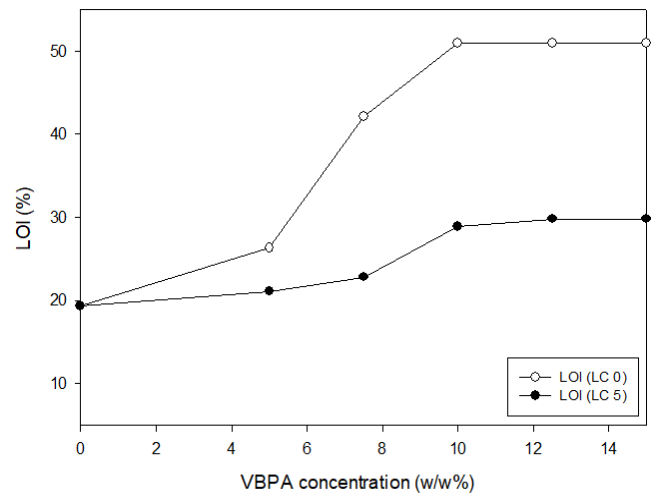


Figure 4. Effect of VBPA concentration on LOI ([VBPA] : [AAm] : [TAHT] = 1.0 : 4.7 : 1.0, PI 8%).

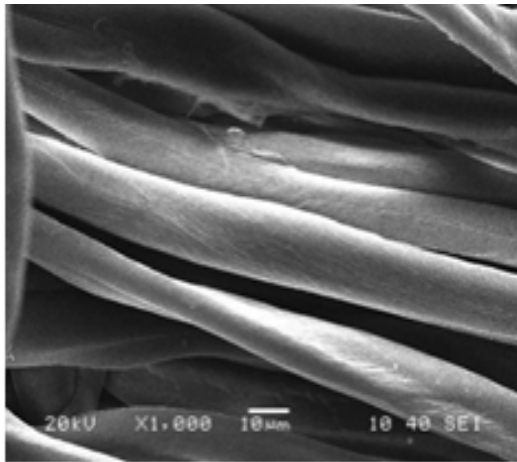
너지가 8% owm 광개시제를 광붕괴시키기 충분함을 알 수 있다. 자외선 조사로 인해 담량체의 라디칼 광중합 반응이 개시되고 성장하면 가교된 고분자 네트워크가 형성될 수 있다.

가교제의 영향을 알아보기 위해 VBPA 대비 AAm의 몰비를 4.7로 고정한 후 TAHT를 15.4%(1.16mol)까지 증가시키면서 방염가공을 실시하였다(Table 1). TAHT는 VBPA 대비 1mol일 때, 고착률과 한계산소지수 값은 각각 58%와 50.9로 가장 좋았다. 또한 5회 세탁 후 한계산소지수도 28.9로 내구성 방염가공이 실현되었다.

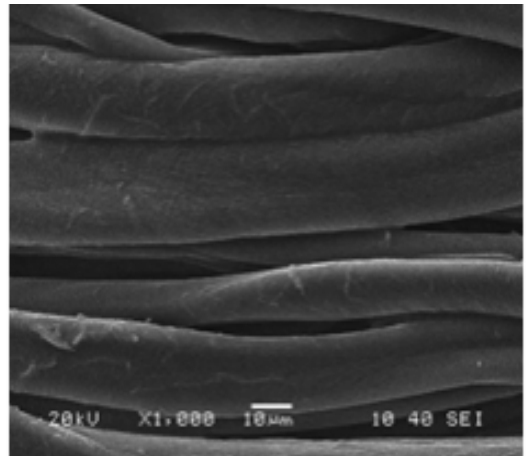
공단량체에 의한 영향을 알아보기 위해 VBPA 대비 TAHT의

Table 1. Effect of TAHT and AAm concentration on Add-on and LOI

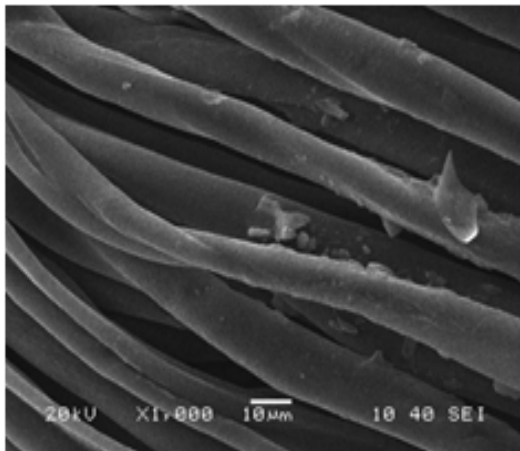
	Concentration (w/w%)	Add-on (%)	LOI (LC 0)	LOI (LC 5)
[TAHT] (VBPA 10.0%, AAm 17.9%, PI 8%)	0	35.0	46.5	23.7
	4.4	34.0	47.4	25.4
	8.8	37.0	49.1	26.3
	13.2	58.0	50.9	28.9
	15.4	56.0	50.0	28.1
[AAm] (VBPA 10.0%, TAHT 13.2%, PI 8%)	0	34.0	30.7	21.1
	4.5	37.0	34.2	22.8
	8.9	39.0	38.6	24.6
	13.4	42.0	43.0	27.2
	17.9	58.0	50.9	28.9
	26.8	55.0	50.9	26.3



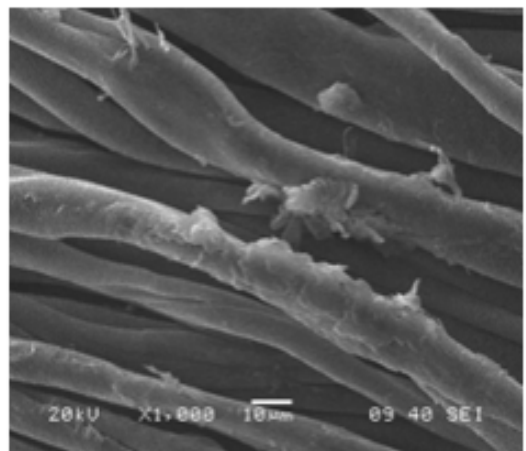
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 5. SEM images of FR-finished cotton fabric; (a) untreated, (b) VBPA 16.8%, (c) VBPA 16.8% + AAm 15.0% and (d) VBPA 16.8% + AAm 15.0% + TAHT 7.0%.

몰비를 1.0으로 고정한 후 AAm 농도를 26.8%(7.17mol)까지 변화시키면서 방염가공을 실시하였다(Table 1). AAm는 VBPA 대비 4.74mol일 때, 고착률이 58%, 한계산소지수의 값은 50.9로 가장 높았다. 하지만 AAm 농도가 17.9% 이상에서는 VBPA와의 공중합보다 AAm의 호모중합으로 인해 경화된 고분자의 수용성이 증가하여 높아 반복 세탁에 의해 탈리되는 것으로 보인다.

다음은 VBPA 대비 AAm와 TAHT 몰비를 각각 4.7과 1.0으로 고정한 후 VBPA 농도를 15%까지 증가시키면서 방염가공을 실시하였다(Figure 4). VBPA 농도가 12.5%일 때, 고착률이 64%, 한계산소지수는 50.9, 10회 세탁 후 한계산소지수가 29.8로 가장 우수하였다. VBPA농도가 10% 이상이 되어야만 공단량체 및 가교제와 충분히 반응할 수 있어 직물의 인함유량이 증가하고 10회 세탁 후 산소지수도 내구성을 가지는 것을

알 수 있다.

3.2 표면 분석

미처리와 방염가공된 면직물의 표면 미세구조는 SEM 분석을 실시하였다(Figure 5). 미처리면 (a)에 비해 가공직물 (b), (c) 및 (d)는 가공제가 첨가될수록 섬유표면에 더 많이 경화되었음을 확인할 수 있다. 이는 자외선 조사를 통해 VBPA가 광중합되어 고착되고 TAHT와 AAm를 첨가하면 방염제의 가교 구조가 도입되어 전체 고착량이 증가하기 때문이다.

3.3 방염가공된 면직물의 P와 N 함량 및 특성

자외선 경화된 직물의 질소와 인의 함량을 분석하기 위하여 원소분석기(EA)를 사용하여 N 함량을 구하고, 유도결합플라스

Table 2. EA and ICP data of FR-cotton fabrics

Fabric	P (%)	N (%)	N+P (%)	Add-on (%)	LOI (%)	EFF	SE
Cotton	-	-	-	-	19.3	-	-
V	5.8	1.0	6.8	1.1	30.7	1.8	-
V+A	7.7	3.4	11.1	36.0	45.6	3.4	-
V+A+T	8.2	6.0	14.2	64.0	50.9	3.9	1.9

After 10 laundering cycles							
Fabric	P (%)	N (%)	N+P (%)	Add-on (%)	LOI (%)	EFF	SE
V	0.3	0.0	0.3	1.2	19.3	-	-
V+A	1.1	3.0	4.1	9.0	23.7	4.0	-
V+A+T	2.8	6.2	9.0	12.1	29.8	3.8	2.4

V : VBPA 12.5% ; V+A : VBPA 12.5% + AAm 22.4% ; V+A+T : VBPA 12.5% + AAm 22.4% + TAHT 16.6%

마 원자방출분광광도계(ICP)를 사용하여 P 함량을 분석하였다 (Table 2). VBPA 단독처리에 비해 AAm 및 TAHT를 추가하여 가공하면 P의 함량이 약 1.4배까지 증가하였다. 이는 공단량체 및 가교제 첨가로 가교구조가 도입되어 VBPA의 고착율과 한계 산소지수가 증가하였음을 알 수 있다.

한편 VBPA 단독 처리한 경우 방염효율도(EFF)가 1.8인데 비해 VBPA와 AAm 및 TAHT로 처리한 면직물의 경우 방염효율

도는 3.9까지 증가하였고 세탁 후에도 우수한 방염효율도를 유지함을 알 수 있다. 질소를 함유한 AAm 및 TAHT를 추가하였을 때 상승효과(SE) 지수는 1.9로 인과 질소의 상승효과가 작용하는 것을 알 수 있다.

3.4 방염가공된 면직물의 열중량 분석

방염가공된 면직물의 열분해 특성 변화는 열중량 분석기

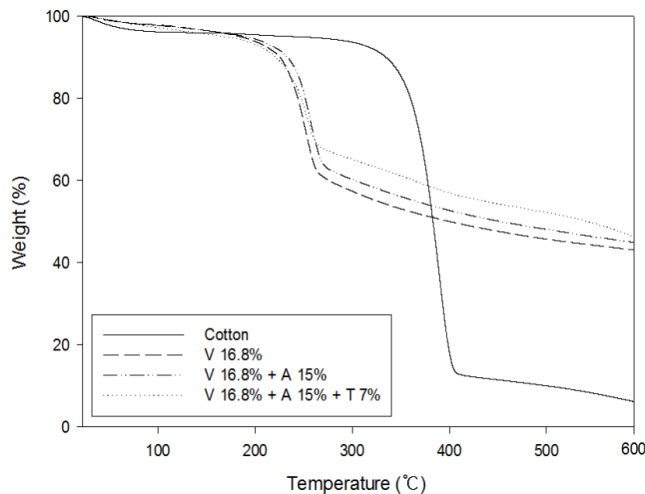


Figure 6. TGA thermograms of FR-finished cotton fabric.

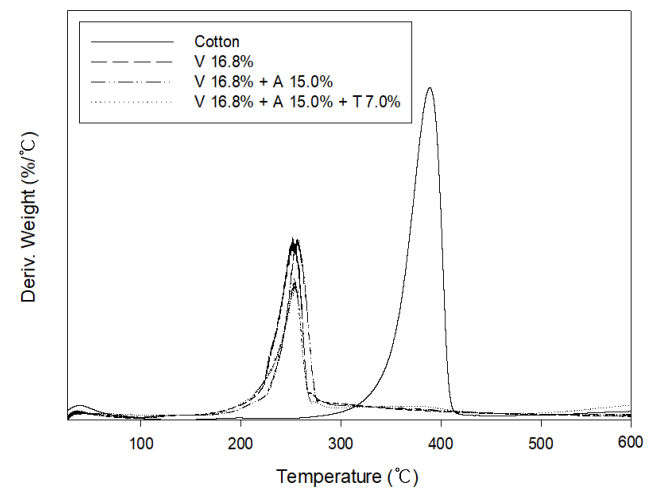


Figure 7. Differential TGA thermograms of FR-finished cotton fabric.

Table 3. TGA data of FR-finished cotton fabrics

Fabric	DTGA peak (°C)	Char yield at 600°C (%)	F	Nr	LOI
Cotton	389.1	6.1	1.00	1.0	19.3
V	256.5	43.2	0.87	8.2	33.3
V+A	254.3	45.0	0.81	9.3	44.7
V+A+T	251.7	46.1	0.60	12.8	50.9

V : VBPA 16.8% ; V+A : VBPA 16.8% + AAm 15.0% ; V+A+T : VBPA 16.8% + AAm 15.0% + TAHT 7.0%

(TGA)를 이용하여 조사하였다. VBPA와 AAm 및 TAHT로 가공된 면직물의 열적거동인 TGA와 DTGA 곡선은 각각 Figure 6과 Figure 7에 제시하고 Table 3에 정리하였다.

미처리 직물의 최대 열분해 온도는 389.1°C이었으나 VBPA로 처리한 경우 256.5°C로 크게 감소하고 AAm와 TAHT를 추가로 첨가하면 251.7°C까지 감소하였다. 잔류 탄화물의 경우도 미처리 면의 6.1%에서 46.1%까지 증가하였다. 이는 VBPA에 TAHT 및 AAm를 추가하면 전체 고착율이 증가하여 인의 함량이 증가할 뿐 아니라 질소화합물이 추가되어 상대적으로 낮은 열분해 온도에서 인산과 암모니아 등 질소화합물을 생성하게 된다. 그러므로 열분해 과정에서 셀룰로스의 탈수 및 가교 반응을 촉진하여 셀룰로스 자체의 열분해 경로를 변화시킴으로써 가연성 물질의 발생이 감소되어 잔류탄화물 양을 증가시킨 것으로 판단된다. 또한 미처리 면직물의 한계산소지수는 19.3이고 VBPA만 처리한 경우 30.7이었는데 AAm과 TAHT를 첨가하면 한계산소지수가 50.9로 증가한다. 미처리 면직물의 Nr 대비 가공 면직물의 Nr이 12.8배까지 증가하였다(Table 3).

이는 VBPA가 고온에서 열분해되면서 인산을 생성하여 셀룰로스의 탈수 및 가교 반응을 촉진함으로써 가연성 물질의 양을 줄이고 전체 발열량 감소에 기여하여 열분해 경로를 변화시켜 잔류 탄화물 양이 증가하는 응축상 방염기구를 따르는 것을 알 수 있다.

3.5 방염가공된 면직물의 연소 열량 분석

방염가공된 면직물의 연소성은 마이크로연소열량계를 사용하여 측정하였다. 순수한 면과 방염가공된 면직물의 연소열량 곡선(Figure 8)을 통해서 최대연소온도(Peak Heat Release Temperature), 최대발열속도(Peak Heat release Rate) 및 총 발열량(Total Heat Release)을 구하였고 Table 4에 정리하였다.

VBPA만 처리하여도 최대발열속도가 저온으로 이동하면서 총 발열량이 대폭 감소하였는데, 이는 200°C 이상에서 생성된 인산의 탈수 및 가교 작용에 의해 가연성 물질 발생이 감소하기 때문이다. 또한 AAm를 추가하여 처리한 경우 인과 질소 함량이 모두 증가함에 따라 400°C 이하의 연소열 피크는 사라지면서 전체적으로 총발열량은 크게 감소하고 잔류 재의 양은 크게

증가하였다.

VBPA와 AAm 및 TAHT를 모두 처리한 경우 264°C에서 연소열이 대폭 감소하였다. 이것은 VBPA와 AAm 및 TAHT 첨가로 더 많이 도입된 인산에 의한 탈수 및 가교작용 때문이다. 미처리 면의 최대발열속도는 152.6W/g이고 총발열량은 10.7 kJ/g이었지만, VBPA 12.5%, AAm 22.4% 및 TAHT 16.6%로 처리된 면직물의 최대발열속도와 총발열량은 각각 61.9W/g과 3.3kJ/g이었는데 이는 미처리 대비 각각 59.4%와 69.2%씩 감소한 것이다. 잔류 재의 양도 미처리 면의 2.7%에서 33.9%로 증가하였다.

따라서 200°C 이상에서 저온 열분해로 발생한 인산의 탈수

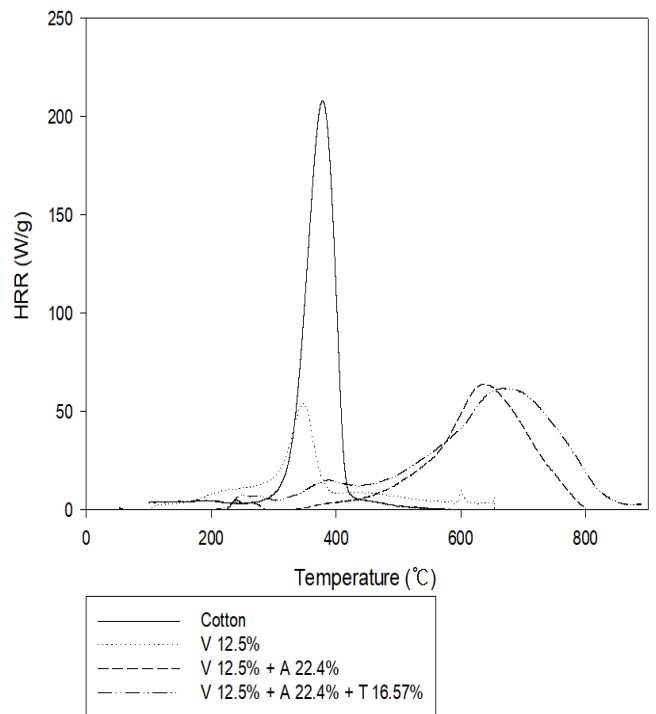


Figure 8. HRR curves of the FR-finished cotton fabrics.

Table 4. MCC data of FR-finished cotton fabrics

Fabric	Peak HR temperature (°C)	Peak HRR (W/g)	THR (kJ/g)	Char residue at 900°C (%)
Cotton	377.9	152.6	10.7	2.7
V	348.5	54.2	2.4	18.0
V+A	637.3	64.1	4.3	21.1
V+A+T	667.3	61.9	3.3	33.9

V : VBPA 12.5% ; V+A : VBPA 12.5% + AAm 22.4% ; V+A+T : VBPA 12.5% + AAm 22.4% + TAHT 16.6%

및 가교 반응에 의해 최대 연소온도와 속도를 감소시켜 총발열량이 감소하였음을 알 수 있다. 또한 500°C 이상의 추가적인 연소열이 발생하는 것을 알 수 있는데, 이는 가공된 직물 내 질소화합물의 열분해로 발생한 암모니아 등의 산화반응에 의한 것으로 판단된다²⁰⁾.

3.6 방염가공된 면직물의 세탁내구성

방염가공된 면직물의 세탁내구성은 AATCC TM 61 법에 의해 최대 10회까지 반복 세탁한 후 LOI 변화를 통해 Table 5에 나타내었다.

VBPA만 처리한 경우 5회 이상 반복하여 세탁하였을 때, 한계산소지수가 19.3%로 세탁내구성이 없었다. VBPA 12.5%에 AAm 22.4%와 TAHT 16.6%를 추가하고 광경화한 경우, 10회 세탁 후에도 한계산소지수가 29.8%까지 유지되어 세탁내구성을 보였다. 이는 광중합 반응에 의해 일부 VBPA가 섬유와 공유결합을 형성할 수 있고 질소를 함유한 AAm가 공중합을 통해 폴리 VBPA-AAm의 중합도를 증가시키면 수불용성이 증가하게 된다. 또한 관능성도가 높은 TAHT가 추가되면 공중합체에 가

교된 구조가 도입되어 수불용성이 강화되고 세탁 시 팽윤과 기계적 변형에 대한 저항성이 모두 증가할 수 있기 때문이다.

4. 결 론

HEDP의 고온탈수반응을 통해 합성한 VBPA를 사용하여 광중합에 의한 내구성 방염가공을 실현하였다. VBPA만 사용하여 단독 가공했을 경우 LOI는 30.7로 증가하지만 세탁 10회 후에는 LOI 19.3으로 방염성이 유지되지 않았다. 그러나 AAm와 TAHT를 첨가하여 가공하면 가교된 공중합체 네트워크가 도입되어 세탁 10회 후에도 한계산소지수가 29.8%까지 유지되어 세탁 내구성을 부여할 수 있었다.

TGA 분석을 통해 미처리 면직물 대비 방염가공된 면직물은 최대 열분해 온도의 감소와 잔류 탄화물의 증가를 확인하였는데, 이는 TAHT에 의해 가교된 VBPA-AAm 공중합체가 고온에서 열분해되어 인산과 암모니아를 생성한 후 셀룰로스의 탈수 및 가교 반응을 촉진함으로써 가연성 물질의 양을 감소시키

Table 5. Laundering durability of flame-retardant fabrics

Fabric	LOI		
	LC 0	LC 5	LC 10
Cotton	19.3	19.3	19.3
V	30.7	19.3	19.3
V+A	44.7	24.6	23.7
V+A+T	50.9	30.7	29.8

V : VBPA 12.5% ; V+A : VBPA 12.5% + AAm 22.4% ; V+A+T : VBPA 12.5% + AAm 22.4% + TAHT 16.6%

고 잔류 탄화물 양을 증가시켰다. 그리고 MCC 분석으로 발열 속도 곡선의 변화를 통해 열분해 경로의 변화가 최대 연소열량의 감소에 기여함을 확인하였다. 또한 사용된 방염제 및 방염 가공은 폼알데히드를 함유하지 않아 기존 방염제를 대체하는 친환경 방염가공으로 사용될 수 있을 것으로 기대된다.

감사의 글

이 연구는 금오공과대학교 대학학술연구비로 지원되었습니다 (2021).

References

1. https://www.nfa.go.kr/nfa/releaseinformation/statisticalinformation/main/?boardId=bbs_0000000000000019&mode=view&cntId=36&category=&pageIdx=&searchCondition=&searchKeyword=.html.
2. Z. Z. Li and B. J. Qu, Flammability Characterization and Synergistic Effects of Expandable Graphite with Magnesium Hydroxide in Halogen-free Flame-retardant EVA Blends, *Polym Degrad Stabil.*, **81**, 401(2003).
3. S. Y. Lu and I. Hamerton, Recent Developments in the Chemistry of Halogen-free Flame Retardant Polymers, *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 1661(2002).
4. B. Lecouvet, M. Sclavons, C. Bailly, and S. Bourbigot, A Comprehensive Study of the Synergistic Flame Retardant Mechanisms of Halloysite in Intumescent Polypropylene, *Polym Degrad Stabil.*, **98**, 2268(2013).
5. L. J. Qian, L. J. Ye, G. Z. Xu, J. Liu, and J. Q. Guo, The Non-halogen Flame Retardant Epoxy Resin Based on a Novel Compound with Phosphaphenanthrene and Cyclotriphosphazene Double Functional Groups, *Polym Degrad Stabil.*, **96**, 1118(2011).
6. S. J. Kim and J. Jang, Synergistic UV-Curable Flame-retardant Finish of Cotton Using Comonomers of Vinyl phosphonic Acid and Acrylamide, *Fibers and Polymers*, **18**, 2328(2017).
7. J. T. Hu, Y. N. Yao, X. S. Liu, Y. H. Ao, and H. X. Zhang, The Application of a Novel Flame Retardant on Viscose Fiber, *Fire and Materials*, **33**, 145(2009).
8. S. Hribernik, M. S. Smole, K. S. Kleinschek, M. Bele, J. Jamnik, and M. Gaberscek, Flame Retardant Activity of SiO₂-coated Regenerated Cellulose Fibre, *Polym Degrad Stabil.*, **92**, 1957(2007).
9. D. Price, A. R. Horrocks, M. Akalin, and A. A. Farooq, Influence of Flame Retardants on the Mechanism of Pyrolysis of Cotton (cellulose) Fabrics in Air, *J. Analytic Appl. Pyrolysis*, **40**, 511(1997).
10. A. Horrocks, D. Price, and M. Akalin, FTIR Analysis of Gases Evolved from Cotton and Flame Retarded Cotton Fabrics Pyrolysed in Air, *Polym Degrad Stabil.*, **52**, 205(1996).
11. S. Zhang and A. R. Horrocks, Substantive Intumescence from Phosphorylated 1,3-Propanediol Derivatives Substituted on to Cellulose, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 3165(2003).
12. O. A. Mohamed and F. A. A. Mohdy, Preparation of Flameretardant Leather Pretreated with Pyrovatex CP, *J. Appl. Polym. Sci.*, **99**, 2039(2006).
13. <https://hvpchemicals.oecd.org/ui/handler.axd?id=5525377e-1442-43d0-8c76-f8cacfadf8bb.html>.
14. J. H. Kim and J. Jang, Durable Flame-Retardant Finish of Cotton Fabrics Using a Water-soluble Cyclophosphazene Derivative, *Textile Coloration and Finishing*, **33**, 64(2021).
15. J. Y. Baek and J. Jang, Eco-friendly Durable Flame-Retardant Finish of Wool Fabrics Using a UV-curable Cyclophosphazene Derivative, *Textile Coloration and Finishing*, **33**, 230(2021).
16. Y. M. Kim, Y. K. Jeong, Y. S. Nam, and J. Jang, Flame-retardant Coating of Cotton Fabric via UV Curing of DMEP, *Textile Coloration and Finishing*, **19**, 227(2007).
17. K. H. Hong, N. Liu, and S. Gang, UV-induced Graft Polymerization of Acrylamide on Cellulose by Using Immobilized Benzophenone as a Photoinitiator, *Eur. Polym. J.*, **45**, 2443(2009).
18. Y. K. Jeong and J. Jang, Flame-retardant Finish of Cotton Fabrics Using UV-curable Phosphorous-containing Monomers, *Textile Coloration and Finishing*, **20**, 8(2008).
19. J. H. Kim and J. Jang, Formaldehyde-Free Durable Flame-Retardant Finish of Cotton Using Hexachlorocyclophosphazene and Triethanolamine, *Textile Coloration and Finishing*, **32**, 150(2020).
20. H. Kobayashi, A. Hayakawa, K. D. Kunkuma, A. Somarathne, and E. C. Okafor, Science and Technology of Ammonia Combustion, *Proceedings of the Combustion Institute*, **37**, 109(2019).

Authors

- 장미지** 금오공과대학교 소재디자인공학과 석사과정 학생
장진호 금오공과대학교 소재디자인공학과 교수