

Hexachlorocyclophosphazene과 Triethanolamine을 이용한 면섬유의 포름알데히드-프리 내구성 방염가공

Formaldehyde-Free Durable Flame-Retardant Finish of Cotton Using Hexachlorocyclophosphazene and Triethanolamine

*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_August 28, 2020
Revised_September 17, 2020
Accepted_September 17, 2020

Abstract Hexachloro-cyclophosphazene(HCCP), a formaldehyde-free flame retardant (FR), was steam-cured with triethanol amine(TEA) to impart durable flame-retardancy to cotton fabrics. While the HCCP treatment alone showed very limited resistance to repeated laundering cycles, the addition of TEA substantially improved the laundering durability of the FR cotton up to twenty laundering cycles. The extended washing resistance was accomplished by the increased nucleophilic substitution of unreacted P-Cl groups in HCCP by the TEA resulting in the more densely crosslinked FR networks. With increasing molar ratio of TEA to the HCCP up to 2, the flame retarding effectivity and the synergistic effectiveness improved to 2.8 and 1.8 respectively. TGA and microscale combustion calorimetry verified the pyrolysis and combustion behaviors of the FR-cotton, which showed lower maximum pyrolysis and combustion temperatures together with substantially decreased peak pyrolysis and heat release rate, synergistically yielding larger amounts of carbonaceous chars. The formaldehyde-free HCCP and TEA can be a durable FR finishing agents for cotton fabrics acting through a solid-phase flame-retarding mechanism.

Textile Coloration and Finishing
TCF 32-3/2020-9/150-157
© 2020 The Korean Society of
Dyers and Finishers

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

1. 서 론

식물성 섬유 중 셀룰로스 함량이 가장 높은 면섬유(Cotton)는 생분해성을 갖는 자원순환형 고분자소재로서 우수한 기계적 물성, 흡습성, 우수한 촉감, 착용 쾌적성 등을 지니고 있어 세계적으로 가장 많이 이용되고 있다¹⁾.

그러나 다른 섬유에 비해 상대적으로 열분해 온도와 발화온도가 낮은 가연성 소재로서 화재가 발생하는 환경에서 근무하는 작업자 및 소방관의 안전 보호성 강화를 위해 면 섬유의 연소성을 감소시키는 연구가 활발히 진행되고 있다. 최근 할로젠계 방염제 사용 금지와 더불어 발암가능성이 있는 포름알데히드(Formaldehyde) 등 섬유제품의 유해물질 유리에 대한 규제

가 강화되고 있다.

따라서 인체유해 물질을 배출하지 않으면서, 우수한 방염성과 내구성을 가진 새로운 친환경 방염제 개발과 이를 이용한 친환경 섬유제품 개발이 요구되고 있다^{2,3)}.

면 섬유와 공유결합을 형성하여 반복 세탁에 견딜 수 있는 내구성 방염가공제는 가공 후 섬유제품의 강도, 촉감, 외관 등 물성 저하를 최소화하면서도 포름알데히드 등 인체에 유해한 물질을 유리지키지 않아야 한다. 면 섬유에 대한 내구성 방염가공은 주로 반응성 인계 방염제가 사용되어 왔고^{1,2)}, 인계 방염제의 성능은 인 함량이 높을수록 우수하며 고온에서 생성되는 인산에 의한 탈수/가교 작용이 주된 방염 메커니즘으로 알려져 있다.

현재 상업적으로 활발히 사용되는 면섬유에 대한 내구성 방

염가공제에는 “N-Methylol dimethyl phosphonopropionamide(Pyrovatex)”와 “Tetrakis(hydroxymethyl) phosphonium salt/urea condensates(Proban)”가 대표적이다^{4,5)}. 전자는 방염가공 후 포르말데히드가 유리될 수 있으며, 후자는 장기 세탁 내구성이 우수하나, 생산과정에서 암모니아 기체 사용 또는 가공 제품에서 포르말데히드 유리 등 단점이 있어 유해물질이 유리되지 않는 새로운 친환경 방염제 및 내구성 방염가공의 개발이 요구된다.

중요한 방염성 원소인 '인(P)'은 다양한 산화상태로 존재하기 때문에 유기 재료에 사용되는 인계 방염제에는 phosphines, phosphine oxides, phosphoniums, phosphonates, red phosphorus, phosphites, phosphate 등이 있고, 크게 물리적 첨가제나 화학적 반응제로 구분된다⁶⁻¹⁰⁾. 가성비가 높고 적용하기 용이한 물리적 첨가제의 경우 낮은 상용성, 강도 저하 등 단점이 있고, 화학적 반응제 중 중합반응을 통해 방염성 고분자 주쇄 자체를 합성하는 것은 제조공정의 다양성 부족, 높은 개발 비용 등으로 상대적으로 경제성이 낮다. 그리고 기존 고분자 측쇄에 공유결합을 통해 공중합체를 형성하는 방염 가공은 우수한 방염성을 가지면서도 물리적 물성에 대한 영향을 최소화할 수 있다. 반응성을 갖는 유기 인계 방염가공제에는 중합형 인계 단량체¹¹⁾, 선형 폴리포스파젠(Polyphosphazene), 방향족 환상 포스파젠(Aromatic cyclic phosphazene) 등으로 나눌 수 있다. Cyclotriphosphazene(CP)은 인과 질소 이중결합인 phosphazene(P=N) 3개가 연결된 고리형 방향족 화합물로서, 치환기에 따라 다양한 고분자와 반응할 수 있다^{6,12)}. Hexachloro CP는 hydroxyl, amino, epoxy, vinyl, acryl, allyl 등 다양한 반응기를 가진 유도체를 합성할 수 있어, 예폭시¹³⁾, PET^{14,15)}, PP¹⁶⁾, ABS¹⁷⁾, Polybenzoxazine¹⁸⁾, 강철(steel)¹⁹⁾ 등 다양한 소재에 대한 방염 물질로서 적용될 수 있다. 그리고 면직물, 나무 등 셀룰로스 소재에 대한 관련 연구로는 CP/Hexamethylol Melamine 유도체 가공²⁰⁾, Hexakis(3-(triethoxysilyl)propyloxy) cyclotriphosphazene/Silica 코팅²¹⁾, Allyl CP/trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate)/perfluorodecanethiol을 이용한 자외선 경화형 소수성 방염코팅²²⁾, 그리고 Polyphosphazene 유래 미세구(microsphere)와 불화탄소 공중합체를 이용한 초소수성 방염코팅²³⁾ 등도 연구되었다.

본 연구에서는 포르말데히드를 유리하지 않는 반응성 방염제로서 셀룰로스의 히드록시기와 반응할 수 있는 Hexachlorocyclotriphosphazene(HCCP)를 사용하여 방염성과 자기소화성을 부여하였다. 또한 Triethanol amine(TEA)을 첨가하여 3개의 히드록시기가 HCCP와 추가적으로 반응하게 함으로써 HCCP의 가교를 통해 방염제 네트워크를 형성하여 세탁에 대한 내구성을 획기적으로 향상시켰다. 방염 가공된 면직물의 고착률(add-on)과 한계산소지수(LOI)를 측정하였고 방염효율도와 상승효과를 평가하였다. 또한 열중량 분석(TGA)으로 최대 열분해 온도, 잔류탄화물 양 및 Nr(residue number)를 분석하였으며, 마이크로 연소 열량계(MCC)를 이용해 최대 발열 속도(peak HRR)와 총 발열량(THR)을 분석하였다. EA와 ICP를 통해 방염가공된 면직물의 세탁 전후 원소조성비를 확인하였고 방염가공 직

물의 세탁내구성을 확인하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

사용된 섬유는 평직의 정련, 표백된 면직물(115g/m²)이고 Hexachloro cyclophosphazene(HCCP)는 TCI에서 구매하여 방염제로 사용하였다. 방염성과 세탁 내구성 향상을 위해 Triethanol amine(TEA)과 Na₂CO₃를 각각 가교제와 촉매로 이용하였다.

2.2 HCCP와 TEA를 이용한 방염가공

면직물을 20%(w/w) Na₂CO₃수용액에 침지한 후 실험실용 물러를 사용하여 압착하였다. 이후 면직물을 다양한 농도의 TEA와 10%(w/w) Na₂CO₃ 수용액에 침지 후 패드하였다. 그리고 전처리된 면직물은 30% HCCP의 THF용액에 침지 후 다시 압착하였다. 처리된 직물을 120°C에서 10분동안 Steam-curing한 후 건조하였다. 다음 식(1)에 따라 고착율(Add-on)을 계산하였다.

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

where,

W₁ : The weight of the untreated cotton

W₂ : The weight of the cured fabric after water rinsing

2.3 원소 분석

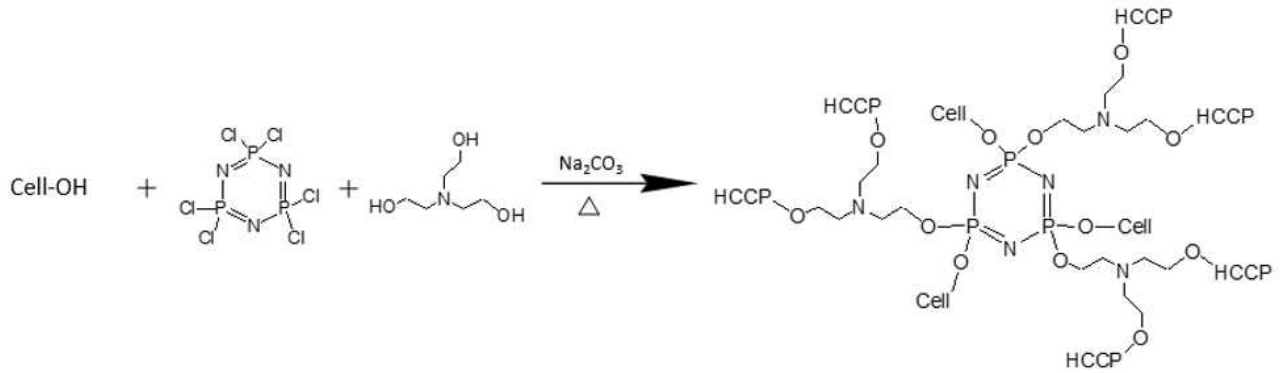
처리된 직물의 질소 및 인 함량은 각각 원소 분석기(Flash 2000, Thermo Fisher, USA)와 유도결합 플라즈마 분광계(Optima 7300DV, Varian, USA)로 분석하였다.

2.4 FT-IR 및 FE-SEM 분석

FT-IR(FT-IR 300E, JASCO, UK) 분석은 KBr pellet을 사용하여 면 섬유의 작용기 변화를 관찰하였다. 또한 FE-SEM(JSM 6500F, JOEL, Japan)을 사용하여 FR 면직물의 표면 미세 구조를 관찰하였다.

2.5 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(Nr)를 아래 식(2)으로 계산하였다.



Scheme 1. Crosslinked cotton fiber treated with HCCP and TEA.

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

where,

R_f, R_u : 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

2.6 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 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.

2.7 방염성 분석

가공된 직물의 방염성 측정 방법은 한계산소지수측정기(Ysuda Seiki Sesakusho Ltd., Japan)를 이용하여 연소가 지속되기 위해 필요한 최소 산소 부피 함량 비인 한계산소지수(LOI)를 ISO 4589:2000에 따라 측정하였다. 방염효율도(EFF)는 FR 직물의 1% 인(P) 함량 당 LOI의 증가량이다. 상승효과(SE)는 아래 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

2.8 세탁 내구성 시험

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

3. 결과 및 고찰

3.1 TEA 첨가가 HCCP 방염가공에 미치는 영향

용액으로 존재하는 HCCP의 P-Cl결합은 알칼리 조건에서 셀룰로스 표면의 O-H기와 치환반응을 할 수 있다. 하지만 Anhydroglucose 반복단위당 3개의 O-H기를 갖는 셀룰로스 표면과 불균일하게 반응하므로 HCCP의 반응도가 낮을 것으로 판단된다.

따라서 3개의 알콜기를 갖는 저분자량의 TEA가 첨가되면 P-Cl기의 치환반응에 부가적으로 참여하여 치환도가 증가함으로써 전체적으로 HCCP의 가교 네트워크를 강화할 수 있다. 다시 말하면 Scheme 1과 같이 HCCP 중 6개의 P-Cl은 셀룰로스 중 히드록시기가 치환하여 HCCP와 셀룰로스의 가교 구조를 형성할 수 있을 뿐 아니라 TEA의 치환반응으로 인해 HCCP 분자간 가교가 추가적으로 도입되어 가교네트워크를 더욱 더 치밀화할 수 있기 때문에 방염가공된 면직물의 세탁 내구성을 강화시킬 것으로 예상된다.

HCCP 처리농도가 가공 직물의 고착률과 한계산소지수에 미치는 영향은 Figure 1에 제시되었는데, 처리 농도가 증가할수록 비례하여 고착과 방염성이 증가하나 30%이상에서는 기울기가 현저히 감소한 것을 알 수 있다. 이는 HCCP 자체는 서로 반응할 수 없고 면직물 표면에 존재하는 히드록시기의 수가 제한되어 있기 때문이다.

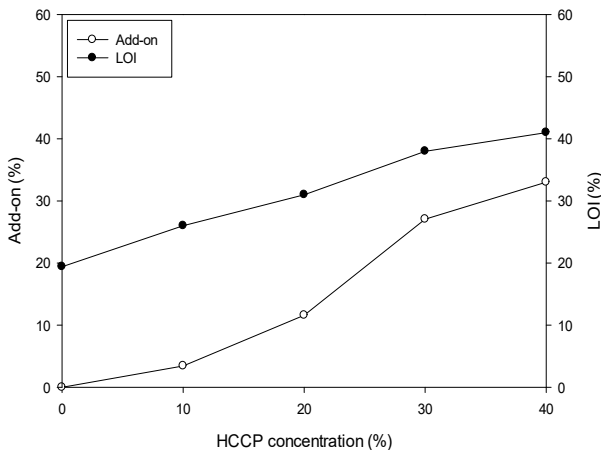


Figure 1. Effect of HCCP concentration on add-on and LOI.

Figure 2는 30% HCCP에 다양한 농도의 TEA를 첨가하여 HCCP 대비 TEA의 몰 비 변화에 의한 영향을 조사한 것이다. HCCP에 대한 TEA의 몰 비가 증가할 수록 방염성이 향상되었지만, 특히 HCCP 대비 1:2 몰 비에 해당하는 25.7% TEA 농도에서 고착율 48.1%이고 LOI 50.9까지 증가하였고 그 이상에서는 감소하였다. 이는 TEA가 HCCP와 추가적으로 반응하여 전술한 바와 같이 방염제의 가교 네트워크를 생성하지만 과량의 TEA는 고착을 향상에 더 이상 기여할 수 없기 때문이다.

Figure 3은 HCCP와 TEA의 상승작용을 살펴본 것으로, HCCP 56%로 단독 처리한 경우 고착율은 15.8%이고 LOI가 30.3%이었지만, TEA 56%만 처리한 경우 반응성이 없어 전혀 고착되지 않았다. 동일한 56%의 혼합처리의 경우 30%HCCP와 25.7%TEA를 혼합하여 처리한 경우 최대 고착율과 LOI를 보여 상승효과가 있음을 알 수 있고, 이 때 방염효율도는 2.8이고 상승효과(SE) 지수가 1.8을 보여 두 물질간에는 상승효과가 작용함을 확인하였다. TEA 한 분자는 HCCP 한 분자에 3개의

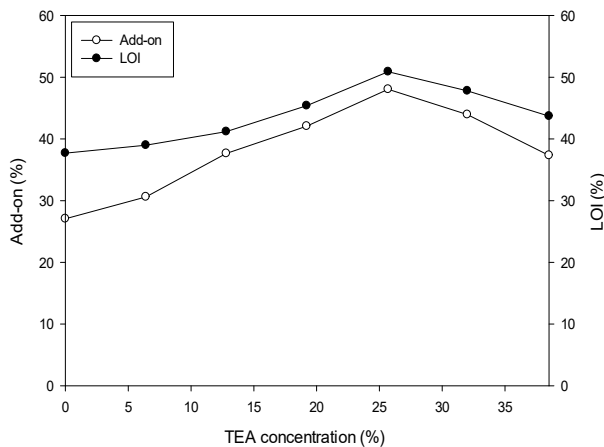


Figure 2. Effect of TEA concentration with 30% HCCP on add-on and LOI.

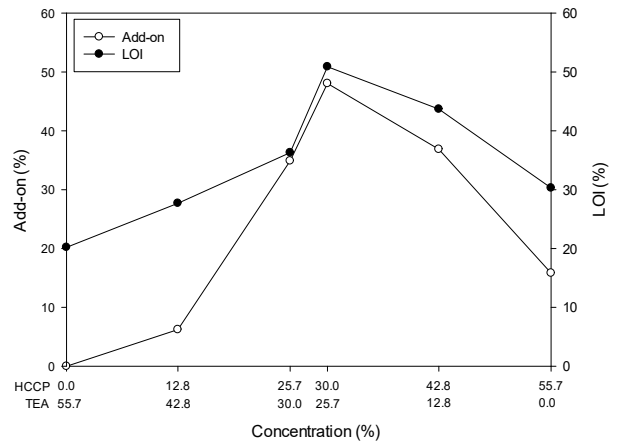


Figure 3. Synergistic effectiveness of HCCP and TEA treatment.

P-Cl과 치환 반응할 수 있기 때문에 HCCP와 TEA간의 가교 반응도 1:2 몰 비에서 가장 효과적인 것으로 추정된다.

하지만 Figure 2와 같이 과량의 TEA를 첨가하면 LOI와 고착율이 감소하는 데, 이는 HCCP의 6개 P-Cl기가 모두 TEA와 반응하면 셀룰로스 표면의 히드록시기와 더 이상 반응할 수 없기 때문이다.

3.2 FT-IR과 SEM 분석

HCCP 30%와 TEA 25.7%로 방염가공한 면직물의 분자구조 변화를 적외선 분광법으로 분석하여 Figure 4에 제시하였다.

TEA의 경우 O-H 및 C-H 신축진동이 각각 3,310cm⁻¹과 2,989cm⁻¹에서 관찰되고, HCCP의 P=N과 P-Cl 결합은 각각 1182cm⁻¹과 598cm⁻¹에서 확인되었다. 방염가공된 면의 경우 HCCP와 TEA 피크가 모두 나타났고, 가공 면직물의 스펙트럼에서 미처리 면의 스펙트럼을 차감한 경우 O-H와 P-Cl 피크가

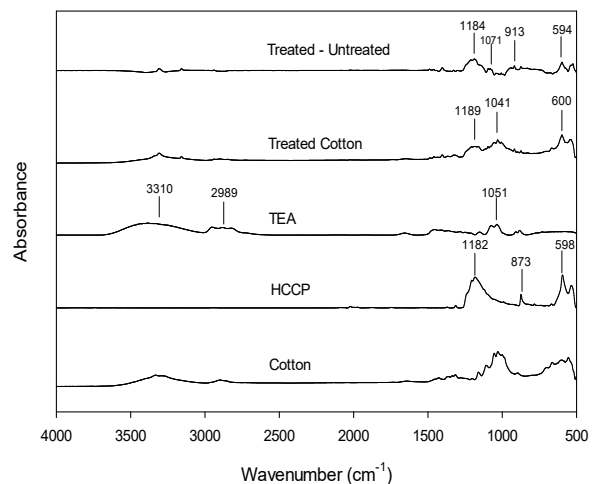


Figure 4. Infrared spectra of FR-finished cotton fabrics.

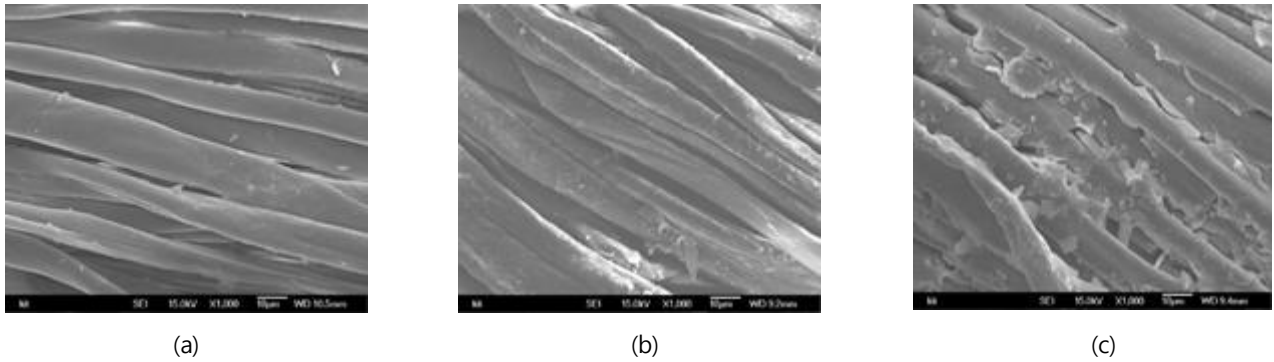


Figure 5. SEM images of FR-cotton: (a) untreated, (b) HCCP 30%, and (c) HCCP 30%+TEA 25.7%.

상당히 감소하므로 HCCP의 P-Cl기가 셀룰로스나 TEA의 OH기와 반응함을 알 수 있었다.

미처리와 방염가공된 면직물의 표면 미세구조는 SEM을 통해 분석하였다(Figure 5). 미처리 면 (a)에 비해 가공 직물 (b)와 (c)는 가공제 양이 증가할 수록 섬유의 표면 경화층이 증가하였는데, 이는 HCCP가 면섬유 표면의 셀룰로스와 반응하여 방염제의 가교가 형성되고 첨가된 TEA 양이 증가함에 따라 방염제의 가교 네트워크가 강화되어 전체 고착량이 증가하기 때문이다.

3.3 방염가공된 면직물의 P와 N 함량 분석

미처리와 방염가공 면직물의 인(P)과 질소(N) 함량(Table 1)을 보면, HCCP 대비 TEA 첨가량을 증가시키면 가공된 면의 질소 함량이 비례하여 증가하였을 뿐 아니라 인 함량도 증가하여 HCCP의 고착을 향상에 기여함을 알 수 있다.

셀룰로스는 인 함량이 매우 높은 HCCP와 반응하므로 인 함량이 7%까지 증가하여 HCCP가 면과의 반응한다는 알 수 있

다. 그리고 TEA의 첨가량이 증가하면 인 함량이 11%로 미첨가 대비 약 57% 증가하므로 TEA가 HCCP와 반응하여 HCCP의 가교구조가 강화되어 48%의 최대 고착률과 약 51의 최대 LOI를 보임을 알 수 있다. 또한 HCCP 단독처리한 면직물의 경우 고착률이 31%에서 20회 세탁 후 3%로 감소하고 방염성을 잃는데 이는 면에 결합한 HCCP가 반복 세탁에 의해 쉽게 탈리되기 때문이다. 하지만 TEA를 첨가한 경우 20회 세탁 후에도 고착률 14%와 LOI 28.1가 유지되어 내구적인 방염성이 부여되었음을 확인하였다. HCCP 단독 처리의 경우 방염효율도(EFF)는 2.4이었지만, TEA의 첨가량이 증가됨에 따라 2.8까지 증가하였고 상승효과(SE)도 1.8까지 증가하였고, 세탁 20회 후에도 우수한 방염효율도와 상승 효과를 유지함을 알 수 있었다.

3.4 방염가공된 면직물의 열분해 특성

방염가공된 직물의 열분해 특성 변화는 열중량 분석기(TGA)를 이용하여 조사하였다(Figure 6, Table 2).

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	-	-
H 30.0	0.0	7.0	1.4	8.4	31.0	36.8	2.4	-
H 30.0 + T 12.6	1.0	8.3	1.6	9.9	35.2	42.0	2.6	1.3
H 30.0 + T 25.7	2.0	11.0	2.5	13.5	48.1	50.9	2.8	1.8
After 20 laundering cycle								
H 30.0	-	1.5	0.7	2.2	3.1	21.1	-	-
H 30.0 + T 12.6	-	2.2	1.2	3.4	5.4	23.2	1.6	2.5
H 30.0 + T 25.7	-	3.2	1.4	4.6	14.1	28.1	2.6	6.0

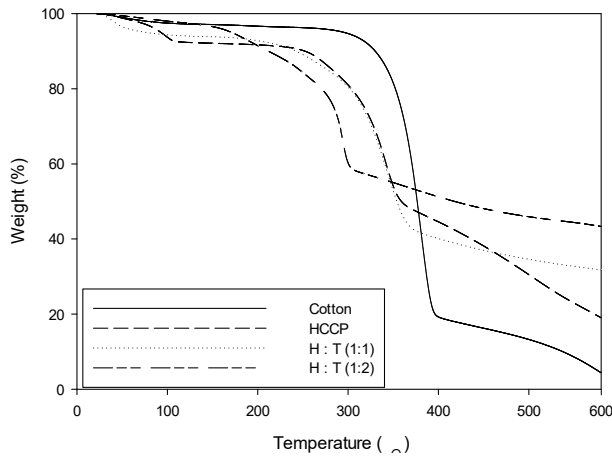


Figure 6. TGA thermograms of FR-finished cotton fabrics.

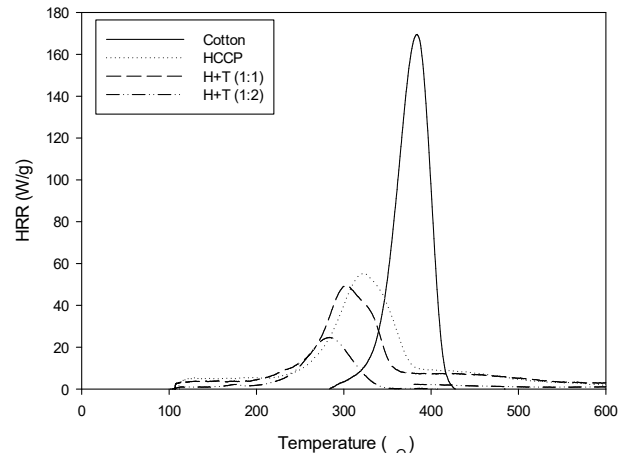


Figure 7. HRR curves of the FR-finished cotton fabrics.

미처리 직물의 최대 열분해 온도는 377°C이었으나, 30% HCCP와 25.7%TEA로 처리한 후 294°C로 크게 감소하였다. 또한 최대 열분해 속도도 크게 감소하였고 잔류 탄화물은 미처리 면의 7%에서 39%로 크게 증가하였다. 또한 방염가공된 면 섬유의 잔류 탄화물 수(Nr)도 1.0에서 10.7로 증가하였다.

따라서 셀룰로스 및 TEA와의 치환반응을 통해 가교된 HCCP가 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 응축상 방염 기구를 따른다고 볼 수 있다.

3.5 연소열량 분석

마이크로 연소열량계(MCC)를 통해 가공된 직물의 연소성을 평가하였는데, 순수한 면과 방염 가공된 직물의 연소열량곡선 (Figure 7)을 통해, 최대 발열속도(peak HRR), 총 발열량 (THR) 및 최대 연소 온도(Peak HR temperature)는 구하였다

(Table 3).

미처리 면의 최대 열분해는 384°C이고, 최대 발열속도는 169.5W/g이고 총 발열량은 7.8kJ/g이었다. 반면 30%HCCP 처리 직물과 30%HCCP+25.7%TEA로 처리된 직물의 최대 열분해 온도는 각각 313°C와 259°C이었고, Peak HRR은 각각 48.1W/g과 24.6W/g이었는데 이는 미처리 대비 각각 72%와 85% 감소한 것이다. 총 발열량의 경우에도 미처리 대비 각각 56%와 77% 감소하였다. 또한 HCCP 처리 직물과 30%HCCP+25.7%TEA로 처리된 직물의 잔류 재의 양은 순수한 면의 6.5%에서 각각 37.0%와 61.2%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 있었다.

3.6 세탁 내구성

방염가공된 면직물의 세탁 내구성은 AATCC TM 61법에 의

Table 2. TGA data of FR-finished cotton fabrics

Treatment	DTGA peak (°C)	Char yield at 600°C (%)	F	Nr
Cotton	377	7	1.00	1.0
HCCP	342	18	0.69	3.7
H+T (1:1)	343	31	0.65	6.8
H+T (1:2)	294	39	0.52	10.7

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	384.1	169.5	7.8	3.6
HCCP	313.3	48.1	3.4	37.0
H+T (1:1)	291.5	43.5	2.9	43.0
H+T (1:2)	259.2	24.6	1.8	61.2

한 반복 세탁 후 LOI 변화를 통해 조사하였다(Figure 8).

HCCP만 처리한 직물은 20회 세탁 후 LOI가 21.1로 감소하여 세탁에 대한 내구성이 없었다. 하지만 25.7%까지 TEA를 추가하여 방염가공한 경우 이에 비례하여 내세탁성이 증가하였고 20회 세탁 후에도 방염성이 유지되었다(LOI 28.1). 이는 앞서 설명한 대로 첨가된 TEA가 HCCP와의 추가적인 치환반응을 통해 방염제의 가교 네트워크를 강화함으로써, 반복 세탁에 의한 HCCP 탈리를 효과적으로 방지한 것으로 판단된다.

4. 결론

HCCP와 TEA의 복합처리를 통해 인해 면직물의 친환경 방염가공을 실현하였다. 첨가된 TEA는 HCCP와의 친핵성 치환반응을 통해 가교된 방염제 네트워크를 치밀하게 형성함으로써 20회 반복 세탁에도 내구한 방염성을 보였다. HCCP 대비 TEA의 몰비 1:2에서 가장 우수한 고착률과 방염성 부여가 가능하였는데, 이는 HCCP 내 미반응 P-Cl기가 TEA의 히드록시기와 추가적으로 반응할 수 있기 때문이다. HCCP만 처리한

경우 우수한 방염성(LOI 36.8)을 보이지만 반복 세탁에 대한 내구성이 없었음(LOI 21.1)에 비해, TEA를 1:2 몰비로 첨가한 경우 추가적인 치환반응으로 방염제의 가교 네트워크가 강화되어 20회 반복 세탁에도 방염성이 유지되었다(LOI 28.1). 또한 사용된 방염제가 포름알데히드를 함유하지 않아 기존 내구성 방염제를 대체하는 친환경 방염제 및 방염가공으로 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

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 Ectardancy: 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

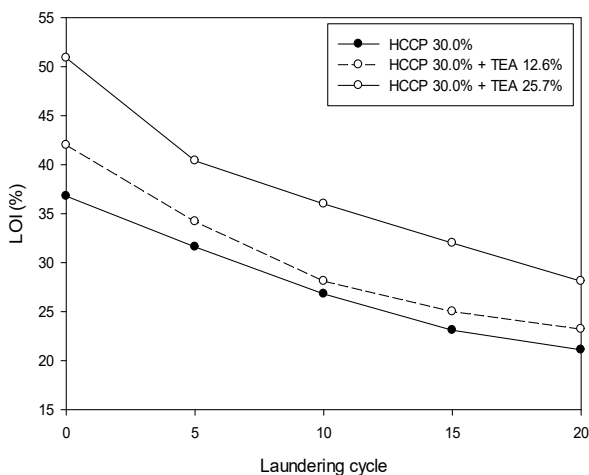


Figure 8. Effect of laundering cycle on the LOI of the FR-finished fabrics.

- 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. R. Januszewski, M. Dutkiewicz, M. Kubicki, G. Dutkiewicz, H. Maciejewski, and B. Marciniak, Synthesis and Characterization of new (Dimethylsilyl)phenoxy and (Dimethyl(vinyl)silyl)phenoxy Substituted Cyclotriphosphazenes, *J. Organometal. Chem.*, **853**, 64(2017).
 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. Xiang, and C. Guo, 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. Chraïbi, 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. Ma, L. Li, Q. Wang, and C. Guo, Construction of Intumescent Flame Retardant and Hydrophobic Coating on Wood Substrates Based on Thiolene Click Chemistry without Photoinitiators, *Composites Part B*, **177**, 107357(2019).
 23. N. A. Liubimsev, A. Deniz, I. V. Elmanovich, M. O. Gallyamov, and A. Pich, Morphology and Properties of Flame-Retardant Superhydrophobic Polymer Coatings Deposited on Cotton Fabrics from Supercritical CO₂, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2**, 2919(2020).

Authors

김정환 금오공과대학교 화학소재공학부 소재디자인공학 전공 학부과정 학생

장진호 금오공과대학교 화학소재공학부 소재디자인공학 전공 교수