

PET 및 PET/면 혼방직물의 내구성 방염가공

김유훈, 이의소*, 고석원

서울대학교 섬유고분자공학과

*인하대학교 섬유공학과

1. 서 론

PET 섬유는 현재 가장 중요한 합성섬유의 하나로 널리 사용되고 있다. PET 섬유의 방염 가공용 가공제로는 그 동안 tris(2,3-dibromopropyl) phosphate(TBPP)가 가공효과의 탁월성과 가공의 용이성 때문에 독점적으로 사용되어져 왔으나 발암물질로 밝혀져 그의 사용이 금지됨에 따라 기존 방염제의 이용에 관한 새로운 검토와 함께 새로운 방염제의 합성이 진행되었다.^{1,2} 그러나 TBPP의 성능에 대등할만한 방염제의 개발은 아직도 미진한 것으로 평가되고 있다.

한편 PET/면(P/C) 혼방직물은 두 섬유의 장점을 함께 이용할 수 있어 다양한 용도로 이용되고, 그 수요도 증가되고 있다. 그러나 P/C 혼방직물은 열을 받아 용융된 PET 섬유가 flame source로부터 녹아 떨어지지 않고 면섬유상에 달라붙어서 어떤 구조를 계속해서 유지하기 때문에 불이 꺼지지 않고 계속해서 불이 붙는 현상, 즉 scaffolding effect³로 인하여 방염성을 부여하기 힘들어 PET 성분이 40% 이상인 혼방직물의 방염가공은 아직 공업적으로 그 기술이 확립되어있지 않다.

본 연구에서는 PET 섬유에 효과적인 방염원소로 알려진 인과 브롬을 포함한 phosphorus oxychloride와 2,4,6-tribromophenol(TBP)을 사용하여 방염제를 합성한 후 이를 IR, ¹H-NMR, DSC, 및 원소분석 등을 통하여 분석하였다. 그리고 이 방염제를 PET 직물에 pad-dry-cure 방법에 의해 처리한 후 처리된 PET 직물의 방염성을 평가하였다. 또한 내세탁성과 처리후의 촉감변화 등을 알아보았고 열분석을 통하여 방염기구를 검토하였다. 또한 전술한 PET용 방염제와 면섬유용 방염제로 널리 상용되는 tetrakis (hydroxymethyl) phosphoniumchloride (THPC)-urea를 P/C 혼방직물에 2욕처리하여 처리된 직물의 방염성, 내세탁성, 강력과 촉감의 변화 및 열분석을 통하여 방염기구를 고찰하였다.

2. 실 험

2. 1 방염제의 합성

온도계, 질소가스 도입관, mechanical stirrer 및 콘덴서를 장치한 4구 플라스크에 TBP 20g을 acetone 200ml에 녹이고 triethylamine 6g을 가한 다음 온도를 50℃까지 올린 후 acetone 50ml에 녹인 phosphorus oxychloride 9.2g을 서서히 가해주었다. 2시간 후에 교반을 멈춰 반응을 끝낸다음 evaporator로 acetone을 증발시키고 얻어진 반응생성물을 3% NaOH 수용액으로 세척하고 건조하여 tribromo-phenyl phosphorus oxychloride(TBPPOC)를 얻어 내었다.

2. 2 PET 직물의 방염가공

합성된 TBPPOC의 농도를 3%, 6%, 9%, 12%, 15%가 되도록 변화시키면서 분산제(SLS) 0.5%, 소포제(Albegal FFD) 0.2% (이상 o.w.b.)로 하여 처리액을 조제한 후 wet pickup이 60±1% 되게 패딩하고, 100±3℃에서 3분간 건조한 후, 160±3℃에서 3분간 열처리하고 수세하였다.

2. 3 P/C 혼방직물의 방염가공

2. 3. 1 TBPPOC 처리

TBPPOC의 농도를 15%(o.w.b.)로 고정하여 위의 2. 2의 방법과 동일한 방법으로 P/C 혼방직물을 처리하였다.

2. 3. 2 THPC-urea 처리

THPC-urea의 초기축합물에 THPC와 urea의 최적몰비로 알려진 THPC:urea의 몰비가 1:1이 되도록 urea를 첨가하고,⁴ 촉매(인산 제1수소 나트륨) 3%, 50% NaOH 수용액(pH 6으로 조정), 유연제(Ultratex FMR) 3%, 침투제(Triton X-100) 0.2% (이상 o.w.b.)를 차례로 넣어 THPC-urea의 농도가 15%, 20%, 25%, 30% 및 35%인 처리액을 만든 후 wet pickup이 60±1% 되게 패딩하고, 100±3℃에서 3분간 건조한 후, 160±3℃에서 3분간 열처리하고 35% 과산화수소 수용액 4ml/l, 액량비 40:1로 하여 상온에서 20분간 산화시키고 수세하였다.

2. 4 방염제와 방염처리된 직물의 분석

원소 분석, 적외선 분광분석, 핵자기 공명 분광분석, 시차주사 열량분석, 열중량분석, 한계 산소 지수(LOI)의 측정, 강연도 측정, 인장강도 시험, 내세탁성 시험

3. 결과 및 고찰

3. 1 TBPPOC의 합성

TBP와 phosphorus oxychloride는 Scheme 1에서와 같이 SN₂ 반응을 통해 ether 결합을 형성한다. 반응이 진행되면서 acetone계에 염이 침전되는 것을 확인할 수 있었으며 얻어진

TBPPOC를 원소분석, IR, 및 $^1\text{H-NMR}$ 을 통하여 확인하였다.

Fig. 1은 TBP와 TBPPOC의 시차주사 열량분석 결과를 보여주고 있다. TBP는 95°C 부근에서, TBPPOC는 147°C 부근에서 용융되는 것을 볼 수가 있다. 방염제를 직물에 용융고착시킬 때 방염제의 용융온도가 열처리 온도보다 약간 낮은 것이 가장 이상적이다. 이는 용융온도가 너무 낮으면 열처리시 분해될 위험이 있고 너무 높으면 용융고착이 불가능하기 때문이다. TBPPOC의 경우에는 이상적인 용융온도를 가졌다고 할 수 있다.

Fig. 2는 TBPPOC와 PET 직물의 열분해거동을 비교하여 보여주고 있다. 방염제의 분해온도는 직물의 분해온도보다 약간 낮은 온도에서 분해되어야만 방염효과를 발휘할 수 있는데 TBPPOC는 PET보다 약간 먼저 분해되기 시작하여 PET 직물이 분해되는 동안 방염원소를 내놓을 수 있어서 효과적으로 방염성을 부여할 수 있을 것이라 예상된다.

3. 2 PET 직물의 방염가공

Fig. 3은 TBPPOC를 농도를 3%에서 15%까지 3%수준으로 변화시켜 처리했을 때의 PET 직물의 한계산소지수(LOI) 값을 나타내고 있다. TBPPOC의 농도가 증가될 수록 LOI 값이 직선적으로 증가하는 것을 볼 수 있다.

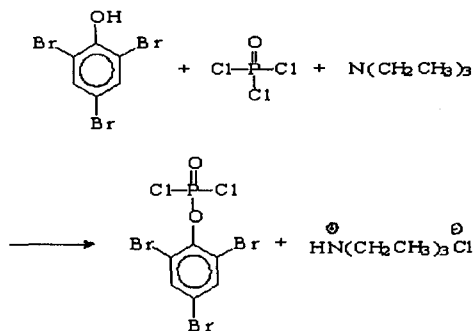
Table 1은 각 TBPPOC의 농도별 add-on(%), char 생성량, Residue Number (N_r) 및 LOI 값을 나타내고 있다. TBPPOC로 PET 직물을 처리했을 때 TBPPOC의 농도가 증가할수록 LOI 값은 커지나 N_r 값은 비교적 일정한 값을 갖는 것으로 보아 TBPPOC는 PET 직물에 가스상기구로 작용함을 알 수 있다.

3. 3 P/C 혼방직물의 방염가공

Fig. 4는 TBPPOC의 농도를 15%로 고정하고 THPC-urea의 농도를 15%, 20%, 25%, 30%, 35%로 변화시켰을때의 LOI 값의 변화를 나타내고 있다. THPC-urea의 농도가 증가할수록 LOI 값은 증가하였고 THPC-urea가 30%이상 들어갔을 때 충분한 자기소화성을 갖는 29이상의 LOI 값을 나타내었고 50회 세탁후에도 자기소화성을 가지고 있었다.

THPC-urea가 직물 내부에 불용성 고분자물을 형성할 때 일어나는 cotton과의 불균일한 가교에 의한 강도 저하를 최소화하기 위해서 NaOH를 사용하여 처리액의 pH를 6정도로 맞추고 유연제를 사용하였다. Fig. 5는 농도별 P/C 혼방직물의 breaking strength retention (%)을 나타내고 있다. 각각의 직물들이 모두 미처리직물 강도의 85%이상을 유지하고 있다.

Table 2에서는 2욕처리된 P/C 혼방직물의 방염기구를 고찰하기 위해 N_r 값과 LOI 값을 TBPPOC와 THPC-urea의 농도별로 나타내었는데 LOI 값이 증가할수록 N_r 값도 증가하는 경향을 보이므로 응축상 기구라고 말할 수 있다. 하지만 전술한 것처럼 PET 직물에는 Br에 의한 가스상기구가 지배적이므로 P/C 혼방직물에는 응축상기구와 가스상기구가 동시에 작용되는 것으로 생각된다.



Scheme 1 Synthesis of TBPPOC

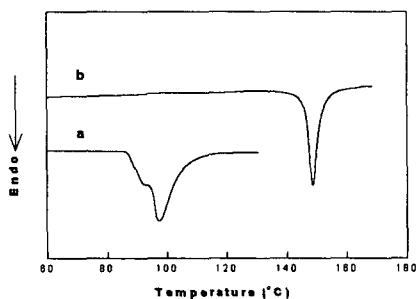


Fig. 1. DSC curves of TBP and TBPPOC.
a : TBP
b : TBPPOC

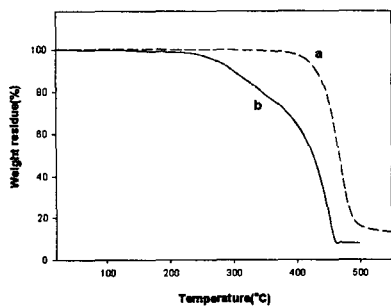


Fig. 2. TGA thermograms of TBPPOC and PET fabric.
a : PET
b : TBPPOC

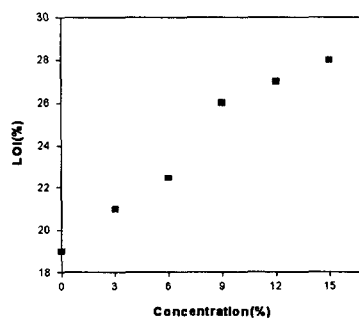


Fig. 3. LOI variation of PET fabrics treated with TBPPOC according to TBPPOC concentration.

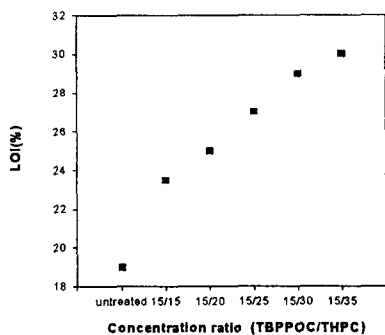


Fig. 4. LOI variation according to concentration ratio for P/C blended fabrics treated with TBPPOC and THPC-urea in 2 bath system.

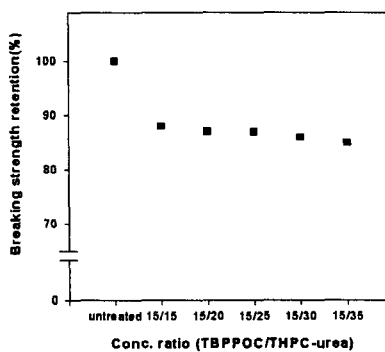


Fig. 5. Relationship between breaking strength retention of P/C blended fabrics and concentration ratio (TBPPOC/THPC-urea).

Table 1. Characteristic values of PET fabrics treated with TBPPOC

Concentration of TBPPOC(%)	add on(%)	R _f (%)	F	N _r	LOI (%)
3	1.7	13.4	0.984	1.04	21
6	2.7	12.8	0.973	1.04	22
9	4.9	13.2	0.953	1.06	26
12	6.7	13.6	0.938	1.11	27
15	8.1	13.8	0.928	1.13	28

R₀(%) = 13.1

Table 2 Characteristic values of P/C blended fabrics treated with TBPPOC and THPC-urea in 2-bath system

Concentration ratio (TBPPOC/THPC-urea)	add on(%)	R _f (%)	F	N _r	LOI (%)
15/15	8.1	19.83	0.927	1.94	23.5
15/20	9.9	20.57	0.908	2.06	25
15/25	14.1	22.15	0.876	2.30	27
15/30	18.2	23.19	0.846	2.49	29
15/35	22.6	24.63	0.819	2.73	30

R₀(%) = 11

4. 결론

PET 섬유에 효과적인 방염원소로 알려진 Br과 P를 함유하는 2,4,6-tribromophenol과 phosphorus oxychloride를 사용하여 TBPPOC를 합성하였다. TBPPOC는 직물의 열처리 온도보다 약간 낮은 이상적인 용융 온도를 갖고 있어 PET 직물에 pad-dry-cure 방식으로 용융 고착이 용이하였으며 처리된 PET 직물은 12% 이상의 TBPPOC 농도에서 자기소화성을 나타내었다. TBPPOC와 THPC-urea를 P/C 혼방직물에 2욕처리 했을 때 THPC-urea 양이 증가함에 따라 처리된 직물의 LOI 값도 증가하였으며, TBPPOC의 농도가 15%이고 THPC-urea의 농도가 30% 이상일 때 충분한 자기소화성을 보였다. 또한 자기소화성이 부여된 P/C 혼방직물은 50회 세탁후에도 자기소화성을 유지하며 우수한 내세탁견뢰도를 나타내었으며, 미처리 직물 강도의 85% 이상을 유지하여 실용성에는 전혀 문제가 없다고 생각된다. 처리된 P/C 혼방직물의 열중량 분석과 N_r 값의 고찰로 부터 P/C 혼방직물에서는 TBPPOC에 의한 가스상 기구와 THPC-urea에 의한 응축상 기구가 함께 작용하고 있음을 알 수 있었다.

5. 참고문헌

1. I. Norihiro, O. Hiroyoshi, K. Hideshi and K. Kakuji, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 217(1977).
2. P. Kannan, Gangadhara and K. Kishore, *Polymer*, **32**, 1909(1991).
3. M. Lewin, "Handbook of Fiber Science and Technology", Vol. 2, Part B, pp. 97-117, Marcel Dekker, New York and Bassel, 1984.
4. D. J. Donaldson, F. L. Normand, G. L. Drake Jr. and W. A. Reeves, *J. Coated Fabrics*, **3**, 250(1974).