

자외선 경화형 인계 단량체를 이용한 면직물의 방염가공

장진호[†] · 정용균

금오공과대학교 나노바이오텍스타일공학과

Flame-retardant Finish of Cotton Fabrics Using UV-curable Phosphorous-containing Monomers

Jinho Jang[†] and Yong-Kyun Jeong

Dept. of Nano-Bio Textile Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Kumi, Republic of Korea

(Received: June 26, 2008/Revised: August 5, 2008/Accepted: August 13, 2008)

Abstract— Flame-retardant cotton fabrics were prepared by UV curing of photocurable aqueous formulations of phosphorous-containing methacrylate monomers and 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone as flame retardants and a photoinitiator respectively, which is an environmentally friendly and energy-saving process. The characterization of the UV-coated cotton fabric was made by ATR, TGA and limited oxygen index measurement. UV cured coating onto cotton fabrics reduced the first thermal decomposition temperature and mass loss as well as increase in the amount of char residue compared with the untreated cotton fabric presumably due to modified thermal decomposition process. The LOI values up to 28.5 and 27.2 were obtained by the UV curing of MMEP and TMEP respectively. The treatment was durable to five laundering cycles, which was more prominent in the case of trifunctional TMEP treatment.

Keywords: cotton, flame retardancy, UV curing, LOI, MMEP, TMEP

1. 서 론

면, 레이온 등 셀룰로스계 섬유는 불꽃이나 열에 의해 쉽게 연소되는 가연성 물질 중 하나로 의류나 침장류, 가구류 등에 다양한 용도에서 화재 전파 능력을 가지므로 이를 감소시키기 위해 세계 각국에서는 섬유제품에 대한 각종 방염규제와 법령이 제정되어 있고 방염가공에 대한 소비자들의 관심과 요구도 점차 확대되고 있다¹⁻⁸⁾.

일반적으로 후가공에 의한 섬유의 방염처리는 유기 인 화합물 또는 할로젠 화합물을 이용하여 내구성 있는 자기소화성을 부여한다. 하지만 할로젠계 방염제의 경우 자체 독성과 연소 시 할로젠 산 등 부식가스로 인해 인체와 환경에 악영향을 줄 수 있기에 사용이 점차 제한되고 있는 추세이다. 따라서 최근에는 무기계 입자나 유기 인계 방염제를 이용한 방염가공에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 인 화합물의 경우 열분해 경로를 바꾸어

발열량을 감소시키고 잔류탄화물의 양을 증가 시키는 응축상 메커니즘으로 작용하므로 할로젠 화합물과는 달리 연소과정 중에 부식가스를 다량 발생시키지 않는다. 또한 섬유제품에 방염성을 부여하기 위한 새로운 후가공 기술도 보고되고 있는데 대부분이 방염제의 불용화나 코팅, 그래프팅, 가교를 형성함으로써 얻어진다. 특히, 방염코팅은 knife나 roller로 일면에만 처리하는 후면 코팅, 가공제의 사용량을 절감시키는 거품 코팅 등을 이용하여 고기능성 섬유제품에 적용할 수 있다는 장점을 갖는다. 하지만 섬유제품에 대한 방염코팅은 대부분 열을 에너지원으로 사용하여 경화하므로 다량의 물 및 용제 사용, 이로 인한 환경오염의 발생, 고온의 열처리에 의한 높은 에너지소비 및 섬유물성 저하 등 단점이 있어 열경화 방식에 의한 코팅 공정을 대체할 수 있는 보다 친환경적이고 에너지 절감형 코팅기술 개발이 요구되고 있다⁹⁾.

[†]Corresponding author. Tel.: +82-54-478-7715; Fax.: +82-54-478-7710; e-mail: jh.jang@kumoh.ac.kr

자외선 경화기술은 섬유나 플라스틱을 비롯하여 금속, 나무, 종이 등 다양한 재료에 접착, 코팅, 인쇄 등 다양한 산업 분야에 성공적으로 도입되었을 뿐만 아니라 높은 경화속도, 친환경성 및 높은 에너지 절감효과로 인해 다양한 분야에서 기존의 열경화 방식을 대체하고 있으며 이 기술을 응용한 신제품이 개발되어 관련 분야의 성장이 크게 확대되고 있다. 광중합이나 광가교 반응을 기반으로 한 UV 코팅은 면직물의 DP가공¹⁰, 양모의 방축 가공¹¹, 면직물의 친환경적 무염(無鹽) 염색¹², 양모/면 혼방 직물의 유니온 염색¹³, PET 니트의 편면 발수 가공¹⁴, 광그라프트된 PET 직물의 산성염료 염색¹⁵ 등 고기능성 섬유제품 제조에 응용되고 있다. 또한 환경문제 유발, 에너지 과소비, 과도한 이산화탄소 배출 등의 염색가공산업의 원인이 되고 있는 기존 열경화 방식을 대체하는 새로운 가공 기술 개발이 요구되는데, UV 코팅을 이용한 섬유 가공은 하나의 대안이 될 것으로 보인다. 본 연구에서는 phosphorous oxychloride와 hydroxyethyl methacrylate의 반응을 통해 합성한 자외선 경화형 인계 모노머인 tris[2-methacryloyloxy ethyl] phosphate (TMEP)와 2-[methacryloyloxy ethyl] phosphate(MMEP)를 이용하여 면직물에 방염성을 부여하였다. 방염 가공 중 가공제 종류와 농도에 따른 고착율과 고착효율을 측정하였고, 열중량 분석으로 방염제내 인 함량에 따른 최대 열분해 온도, 잔류 탄화물 양, N_r(residue number)를 측정하여 자외선 경화형 인계 방염제로 처리된 면직물이 어떤 방염기구를 따르는지 살펴 보았으며 방염처리 된 면직물의 세탁에 대한 내구성도 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

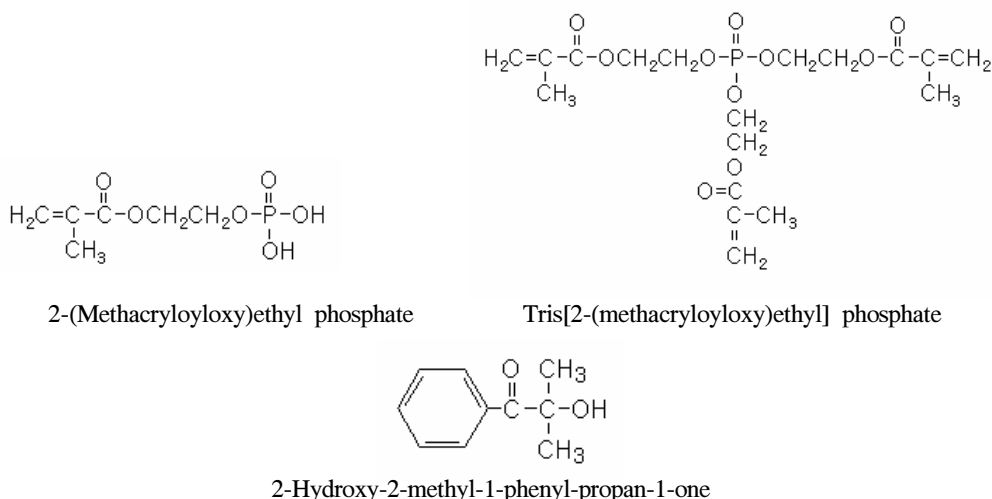
직물은 정련 및 표백된 평직 면직물(115g/m², 경사 35 threads(16.5 tex)/cm, 위사 31 threads(14 tex)/cm)을 사용하였고 자외선 경화형 인계 모노머는 phosphorous oxychloride와 2-hydroxyethyl methacrylate를 반응시켜 직접 합성하였다. 자외선 경화에 사용한 광개시제는 2-hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-one(Darocur 1173)을 사용하였다. 사용된 자외선 경화형 인계 방염제와 광개시제의 구조는 Scheme 1과 같다.

2.2 자외선 경화형 방염 가공

광개시제는 자외선 경화형 인계 단량체에 대해 무게 대비 7%로 고정하였으며¹⁶ 분산제로서 Triton-X 100을 1g/L로 첨가하여 가공제액을 제조하였다. 이후 직물을 침지하고 실험실용 롤러를 사용하여 패딩비(WPU)를 90%로 고정하여 실험실용 텐터(Daelim)로 80°C에서 3분간 건조하였다. 자외선 조사는 80W/cm의 출력을 가지는 연속식 자외선 조사기(continuous UV-curing machine)를 사용하였으며 각 직물 면에 0.8J/cm²씩 조사하여 방염 가공된 면직물을 제조하였다. 방염가공 중 직물의 무게변화를 측정하여 아래 식을 통해 고착율(add-on, A%)과 고착효율(add-on efficiency, AE%)을 구하였고, 이는 각각 직물에 경화된 가공제의 비와 부여량에 대한 고착가공제의 비율이다.

$$A (\%) = (W_3 - W_1) / W_1 \times 100$$

$$AE (\%) = (W_3 - W_1) / (W_2 - W_1) \times 100$$



Scheme 1. Molecular structures of finishing agents.

위의 식에서 W_1 은 광경화 전의 시료무게이고 W_2 는 광경화후 수세전 시료무게이며 W_3 는 광경화된 시료의 수세 후 무게이다.

2.3 ATR 및 FE-SEM 분석

적외선 분광분석기(FT-IR 300E, JASCO)를 이용한 ATR분석은 미처리와 방염가공된 면직물을 45° Ge crystal의 한쪽 면에 접촉시켜 일정한 압력을 가한 후 측정하였고, 미처리 직물의 스펙트럼을 처리 시료의 흡광도에서 소거하여 차감 스펙트럼을 구하여 광경화 여부를 평가하였다. 또한 가공제 처리 조건에 따른 방염가공된 면직물의 표면 상태를 관찰하기 위해 주사전자현미경(JEOL 7000E, Japan)을 사용하였다.

2.4 열중량 분석

방염가공된 면직물의 열적거동을 확인하기 위하여 열중량 분석기(TGA Q500, TA)로 질소 기류하 승온속도 20°C/min로 상온에서 800°C까지 측정하여 중량 감소율 곡선과 이에 대한 미분곡선을 구하여 평가하였다. 또한 방염제가 면 직물의 잔류탄화물 증가에 기여한 정도를 평가하기 위해 residue number (N_r)를 계산하며 합성한 인계 방염제의 방염기구를 확인하였다.

$$\text{Residue number } (N_r) = (R_f/F) / (R_u)$$

위의 식에서 R_u 와 R_f 는 각각 미처리와 가공된 직물의 잔류탄화물 양(%)이고 F 는 가공된 직물 중 섬유만의 무게비이다.

2.5 한계산소지수(LOI)의 측정

방염가공된 면직물의 방염성 측정은 한계산소 지수 측정기(Yasuda Seiki Seisakusho, Japan)를 이용하여 ISO 4589:2000법으로 섬유 시료가 연소를 지속시키기 위해 필요한 최소 산소부피 함량비인 LOI (limiting oxygen index)를 측정하였다. 세탁 내구성은 세탁견뢰도 시험기(Launder-O-meter, Daelim)로 ISO 105-A01(Tests for colour fastness-part A01) 법으로 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 인계 단량체의 자외선 경화성

자외선 경화형 방염제의 고착율(A%)과 고착효율(AE%)은 Fig. 1과 같다. 동일한 광개시제 농도

(7w/w%)와 자외선 조사량 (0.8J/cm²)에서 면직물에 경화된 방염제의 경화성능은 가공제 농도가 증가함에 따라 향상되었다. 고착율의 경우 단량체 농도가 증가함에 따라 지속적으로 증가하였다. 하지만 고착효율의 경우 MMEP는 대체로 비례하여 증가함에 비해 TMEP는 30% 이상 단량체 농도에서도 고착효율이 90% 이상이 되었다. 이는 삼관 능성 단량체인 TMEP가 단관능성 단량체인 MMEP보다 광경화성이 우수하고 조사 후 수세조건에서도 치밀한 가교구조로 인해 면직물에서 탈리되지 않기 때문으로 사료된다.

3.2 방염가공된 면직물의 표면분석

자외선 경화형 단량체를 처리한 면직물의 경화 특성을 적외선 분광분석을 통해 확인하였다(Fig. 2). 단량체 중의 하나인 TMEP의 경우 인의 P=O와 P-O-C 신축진동이 각각 1250 cm⁻¹와 1033 cm⁻¹ 및 989 cm⁻¹에서 보이고, 메타크릴레이트기의 C=O와 C-C-O, O-C-C 진동은 각각 1716 cm⁻¹, 1170 cm⁻¹,

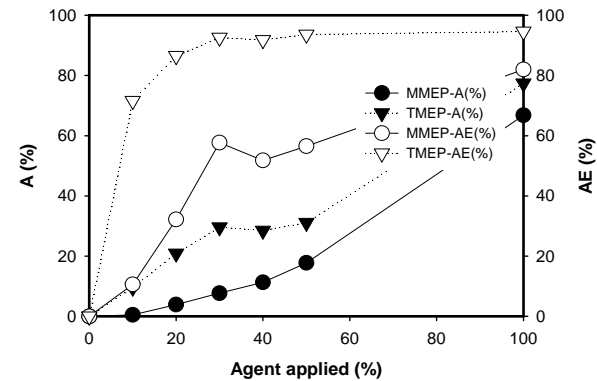


Fig. 1. Add on and add-on efficiency of UV-cured cotton fabrics.

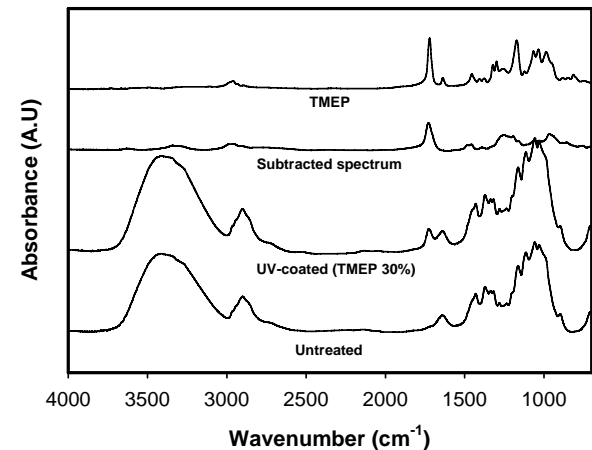


Fig. 2. Infrared spectra of uncured and UV-coated cotton fabrics.

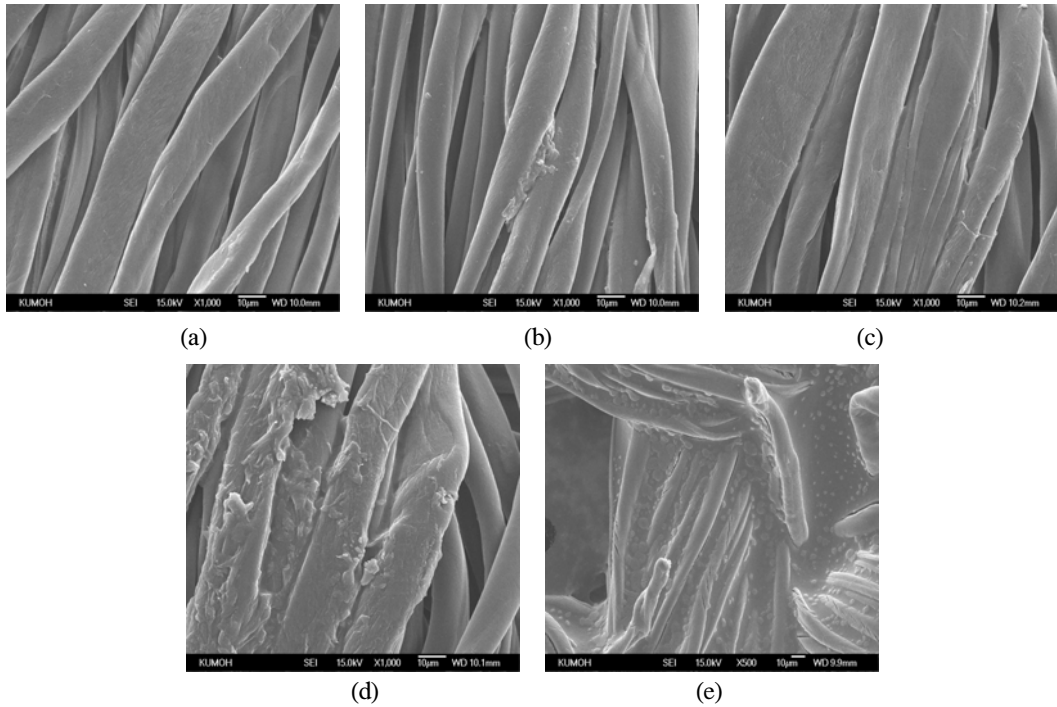


Fig. 3. SEM images of TMEP-coated cotton fabrics : (a) untreated, (b) 10%, (c) 30%, (d) 50% and (e) 100%.

1060 cm^{-1} 에서 확인할 수 있다. TMEP로 가공된 면직물의 경우 1716 cm^{-1} 의 C=O 신축진동이 나타나는 것 외에는 미처리 스펙트럼과 유사해 보이지만 차감 스펙트럼을 통해 TMEP의 인과 메타 크릴레이트기의 진동피크를 확인하여 면직물 표면에 TMEP가 존재하는 것을 알 수 있다. 또한 주사 전자 현미경(Fig. 3)으로 표면 구조를 관찰한 경우 가공제 농도에 따라 고착율과 고착효율의 증가에도 불구하고 가공된 면직물은 방염제 농도 30%까지는 미처리와 거의 유사하였고 이는 방염제가 면직물 내부에서 일부 경화되었기 때문으로 사료되며 이에 비해 50% 이상의 방염제 농도에서는 직물 표면에서도 경화된 TMEP를 확인할 수 있다.

3.3 방염가공된 면직물의 열적거동

자외선 경화형 인계 단량체로 가공된 방염직물의 열적거동을 열중량 분석을 통해 확인하였다. TMEP로 가공된 면직물의 열적 거동은 Fig. 4에 제시되었고 MMEP의 경우 Fig. 5와 같으며 구체적인 값은 Table 1에 정리하였다. 미처리 면직물의 경우 최대 열분해가 329°C에서 시작되어 408°C까지 급격하게 발생하고 열분해 피크온도는 391°C임에 비해, 삼관 능성 인계 단량체인 100%의 TMEP 농도로 처리된 면직물의 경우 열분해 온도가 낮아져 258°C에서 317°C까지 일어났으며 피크온도는 294°C이었다.

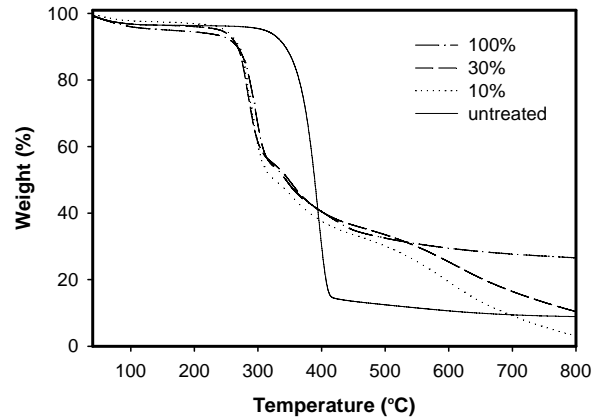


Fig. 4. TGA thermodiagrams of UV-cured cotton fabrics with TMEP.

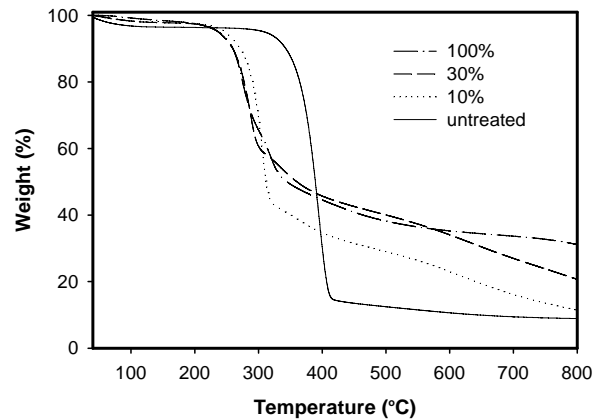


Fig. 5. TGA thermodiagrams of UV-cured cotton fabrics with MMEP.

Table 1. TGA and DTGA data of UV-cured cotton fabrics with TMEP

Monomer applied	First thermal decomposition			Second thermal decomposition			Char yield at 800°C (%)
	Range (°C)	DTGA peak (°C)	Mass loss (%)	Range (°C)	DTGA peak (°C)	Mass loss (%)	
Untreated	329~408	391	76.7	-	-	-	8.9
MMEP(10%)	257~323	306	50.0	323~432	368	10.4	11.5
MMEP(30%)	244~296	287	31.2	296~424	334	17.3	20.7
MMEP(100%)	245~301	274	28.2	301~420	320	22.9	31.1
TMEP(10%)	262~314	289	40.2	314~437	356	13.9	3.2
TMEP(30%)	257~305	282	34.1	305~441	355	21.9	10.4
TMEP(100%)	258~317	294	36.4	317~440	344	19.5	26.6

또한 가공된 면직물은 미처리와 달리 두 개의 열분해 영역을 가지는데 일차 열분해는 자외선 경화형 모노머 내의 인이 셀룰로스의 탈수와 가교 작용을 일으켜 열분해 물질의 생성경로가 변경되어 열분해 온도가 낮아지는 것이고, 이차 열분해는 생성된 탄화물이 고온에서 다시 열분해되기 때문으로 사료된다. 이와 동시에 열분해 속도 또한 감소하여 가연성 물질의 양을 적게 배출할 뿐 아니라 전체적인 발열량을 줄이는 데 기여함을 알 수 있다. 따라서 면직물의 잔류탄화물 양이 가공에 의해 증가하는데 800°C에서 미처리의 잔류탄화물의 양이 8.9%인 것에 비해 TMEP로 처리된 면직물은 최대 26.6%까지 잔류탄화물의 양이 증가하였다. 하지만 10% 단량체 농도에서는 오히려 잔류탄화물의 양이 미처리 보다 감소하는 것으로 보아 방염제의 농도가 일정량 이상일 때 효과적으로 열분해 경로를 바꾸어 줄 수 있을 것이라 여겨진다. TMEP보다 상대적으로 더 높은 인 함량을 가지는 단관능성 인계 단량체인 MMEP로 가공된 면직물의 경우에도 열분해 시작온도가 낮아지고 열분해속도가 감소하는 경향은 같았지만, 100% 처리농도에서 TMEP로 처리된 면직물보다 열분해 속도와 피크온도가 더욱 감소하여 열분해 영역이 245°C에서 301°C이고 피크 온도는 274°C이었으며 잔류 탄화물의 양은 31.1%까지 증가하였다. 따라서 자외선 경화로 방염가공된 면직물의 열적거동은 단량체 내의 인 함량과 관련됨을 확인하였다.

3.4 방염가공된 면직물의 방염기구와 세탁 내구성

방염가공된 면직물의 방염성능을 확인하기 위해 한계산소지수와 residue number (N_r)를 측정하였다 (Table 2). 미처리 면직물의 한계산소지수는 18.4

이었는데 단량체 처리 농도가 증가할수록 한계 산소지수가 증가하여 MMEP와 TMEP로 처리한 면직물의 최대 한계산소지수는 각각 28.5와 27.2으로 자기소화성이 부여됨을 알 수 있다.

방염가공된 면직물의 N_r 의 경우 자외선 경화에 의해 10이상까지 증가하였다. 이것은 방염제 내의 인이 열분해 과정 중에 폴리메타인산을 형성하여 면직물의 촉매 탈수작용과 가교작용에 의해 탄화피막을 형성하여 연소를 지연시키기 때문이다.

Table 2. Residue numbers and LOI values of UV-cured cotton fabrics

Monomer	Agent applied (%)	F	N_r	LOI
Untreated	-	1.000	1.00	18.4
MMEP	10	0.995	1.30	21.1
	30	0.923	2.52	23.7
	100	0.332	10.53	28.5
TMEP	10	0.904	0.40	21.9
	30	0.704	1.66	23.2
	100	0.226	13.22	27.2

Table 3. Laundering durability of flame-retardant fabrics

Monomer	Agent applied (%)	Laundering cycles		
		1	3	5
Untreated	0	18.4	18.0	18.4
MMEP	10	20.6	20.6	20.2
	30	23.2	22.8	22.8
	100	28.1	27.6	27.6
TMEP	10	21.9	21.5	21.5
	30	23.2	23.2	22.8
	100	27.2	26.8	27.2

따라서 자외선 경화형 방염가공은 면직물의 열분해 온도를 낮추고 가연성 물질의 배출을 억제함으로써 발열량을 감소시켜 열분해 경로를 변경시키는 응축상 방염기구를 따르는 것을 알 수 있다. 또한 방염 가공된 면직물의 세탁 내구성을 확인하기 위해 세탁 후 한계산소지수를 측정하였는데(Table 3) 모든 방염가공 시료가 5회 세탁에 대한 내구성을 보유하고 있었다. 일반적으로 자외선 경화성 단량체 분자당 관능기수가 많으면 경화 후 가교도가 높아지지만 두 단량체로 처리된 시료의 세탁에 대한 내구성은 유사하였다.

4. 결 론

면직물에 자외선 경화형 인계 단량체를 처리함으로써 제조된 방염직물의 경화성능, 표면특성 및 열적거동을 확인한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 삼관능성인 TMEP가 면직물에서의 고착율과 고착효율이 단관능성인 MMEP보다 우수하였고 ATR 및 SEM 분석을 통해 단량체가 광중합됨을 확인하였다. 열중량 분석 결과 방염가공된 면직물은 모두 미처리보다 낮은 온도에서 열분해가 일어났으며 열분해속도는 감소하여 잔류탄화물의 양과 N₂이 증가하므로 응축상 방염기구를 따름을 알 수 있다. 또한 MMEP와 TMEP의 한계산소지수가 각각 28.5와 27.2까지 증가하여 방염성이 부여되었음을 확인하였고 방염성능은 인 함량이 높은 MMEP가 더 우수하였다. 인계 단량체로 방염 가공된 직물은 5회 세탁에 대한 내구성을 보유하고 있었다. 자외선 경화를 이용한 면직물의 방염가공은 기존 열경화 방식을 대체할 수 있는 새로운 방염가공으로 적용될 수 있다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 지방기술혁신사업 (RTI04 01-04) 지원으로 수행되었음.

참고문헌

1. I. Holme, "Textile Finishing", D. Heywood(Ed.), Society of Dyers & Colourists, Bradford, U.K., pp.224-250, 2003.
2. M. J. Tsafack and J. Levalois-Grützmacher, Plasma-induced Graft-polymerization of Flame Retardant Monomers onto PAN Fabrics, *Surf. & Coat. Technol.*, **200**, 3503-3510(2006).

3. M. J. Tsafack and J. Levalois-Grützmacher, Flame retardancy of cotton textiles by plasma-induced graft-polymerization(PIGP), *Surf. & Coat. Technol.*, **201**, 2599-2610(2006).
4. W. D. Schindler and P. J. Hauser, "Chemical Finishing of Textiles", Woodhead Publishing, Abington, U.K., pp.98-116, 2004.
5. T. Randoux, J. C. Vanovervelt, H. V. D. Bergen and G. Camino, Halogen-free flame retardant radiation curable coatings, *Prog. Organic Coating*, **45**, 281-289(2002).
6. T. S. Choi and S. W. Ko, Sythesis of Flame Retardants for Polyester and Their Flame Retardancy, *Text. Sci. Eng.*, **31**(1), 44-49(1994).
7. S. Gaan and G. Sun, Effect of Phosphorus Flame Retardants on Thermo-oxidative Decomposition of Cotton, *Polym. Degrad. Stabil.*, **92**, 968-974(2007).
8. W. Wu and C. Yang, Comparison of Different Reactive Organophosphorus Flame Retardant Agents for Cotton Part II: Fabric Flame Resistant Performance and Physical Properties, *Polym. Degrad. Stabil.*, **92**, 363-369(2007).
9. P.R.S. Reddy, G. Agathian and A. Kumar, Ionizing Radiation Graft Polymerized and Modified Flame Retardant Cotton Fabric, *Radiat. Phys. Chem.*, **72**, 511-516(2005).
10. J. Jang, K.C. Yoon and S.W. Ko, Durable Press Finish of Cotton via Dual Curing using UV Light and Heat, *Fibers & Polymers*, **2**, 176-185(1999).
11. J. Jang and C.M. Carr, The Application of UV-curable Polymers to Wool Fabric, *J. Text. Inst.*, **90**, 412-418(1999).
12. J. Jang, S.W. Ko, and C.M. Carr, Investigation of The Improved Dyeability of Cationised Cotton via Photografting with UV Active Cationic Monomers, *Coloration Tech.*, **117**, 139-146(2001).
13. J. Jang and C.M. Carr, Single-bath Level Dyeing of Wool/Cotton Blend Fabric Cationized via UV Curing Technique using a Reactive Dye, *Text. Sci. Eng.*, **36**, 82-89(1999).
14. Y.K. Jeong, Y. Jeong and J. Jang, Preferential Face Coating of Knitted PET Fabrics via UV Curing for Water- and Oil-repellent Finish, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **17**, 27-35(2005).

15. J. Son and J. Jang, Dyeability of Cationized PET fabrics to Acid Dyes via Photografting, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **20**, 66-74(2008).
16. J. Jang, Y.M. Kim, Y.K. Jeong and Y.S. Nam, Flame-retardant Coating of Cotton Fabric via UV Curing of DMEP, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **19**, 227-233(2007).