

# 수용성 Cyclophosphazene 유도체를 이용한 견섬유의 이중경화형 방염가공

## Dual-curable Flame-Retardant Finish of Silk Fabrics Using a Water-soluble Cyclophosphazene Derivative

\*Corresponding author

Jinho Jang

(jh.jang@kumoh.ac.kr)

김정환, 백지윤, 장진호\*

금오공과대학교 소재디자인공학과

Jeong-Hwan Kim, Ji-Yun Baek, and Jinho Jang\*

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

Received\_September 23, 2022

Revised\_October 13, 2022

Accepted\_December 21, 2022

Textile Coloration and Finishing

TCF 34-4/2022-12/217-223

© 2022 The Korean Society of

Dyers and Finishers

**Abstract** Flame-retardant finished silk fabrics could release carcinogenic formaldehyde resulting from the conventional finishing agents. New water-soluble cyclophosphazene derivative can be used as a formaldehyde-free flame retardant for the silk protein. Dichloro tetrakis{*N*-[3-dimethylamino)propyl]methacrylamido}cyclophosphazene(DCTDCP) can be cured by heat or UV irradiation as a durable flame retardant for the silk fabrics. Treatment conditions were optimized including curing temperature and time, finishing formulations, and UV energy. At the 30% DCTDCP application, peak HRR and THR decreased by 42.6% and 49.6% respectively compared to the pristine silk fabrics. Also char residue increased up to 48% from 11% indicating solid-phase retarding mechanism. The flame-retardant silk fabrics showed a LOI of 31.1 and the washed sample maintained a LOI of 26.8 even after ten laundering cycles.

**Keywords** dual-curable, flame-retardant, silk, phosphazene, formaldehyde-free

### 1. 서 론

단백질 섬유인 견섬유는 우수한 착용감, 광택, 드레이프성 등을 가져 한복, 드레스, 스카프, 넥타이 등 다양한 의류소재에 널리 사용된다. 견섬유는 질소와 황을 포함하여 쉽게 발화하지 않지만, 한계산소지수가 약 24이하로 낮고 연소 시 유독성 기체가 발생하므로 화재전파를 방지하고 인체를 보호하는 방염가공이 요구된다<sup>1)</sup>. 특히 침구류, 실내가구류, 잠옷, 벽지 등에 사용되는 견직물의 경우 관련 안전규제에 따라 내구성 방염가공이 요구되고 있다.

최근 연소과정에서 할로젠 산 등을 유리하는 할로젠계 방염제 사용이 금지되었고, 사용과정에서 발암가능성이 있는 포름알데히드(Formaldehyde), 할로젠 함유 물질 등 유해물질을 유리하지 않는 친환경 방염제 개발과 이를 이용한 자기소화성을

갖는 방염 섬유제품의 개발이 요구되고 있다<sup>2)</sup>.

견섬유와 양모섬유 등 단백질 섬유의 방염가공에는 질소, 황, 붕소, 실리콘, 인 등을 함유한 다양한 방염제가 사용될 수 있지만<sup>3)</sup>, 인계 방염제의 우수한 방염성으로 광범위하게 적용되고 있으며, 이는 고온에서 유리한 인산에 의한 탈수와 가교 작용이 주요한 방염메커니즘으로 작용한다<sup>4,5)</sup>.

셀룰로스 섬유의 내구성 방염가공에 사용되는 대표적인 내구성 인계 방염제인 “[*N*-hydroxymethyl (3-dimethyl phosphono) propionamide (Pyrovatex CP)]”와 “Tetrakis (hydroxy-methyl) phosphonium salt/urea condensate (Proban)/ ammonia”는 견섬유에도 효과적으로 작용하지만, 가공 전·후 포름알데히드가 유리되는 단점을 가지고 있다<sup>6-8)</sup>.

견섬유의 친환경 방염가공에 적합한 방염제에 대한 연구로는 Hydroxy기를 갖는 polyphosphate<sup>9)</sup>나 Tetraethoxysilane/붕산/요소 졸겔 촉합물<sup>1)</sup>의 1,2,3,4-Butanetetracarboxylic acid

(BTCA)의 가교, 비내구성 인계 방염제의 Argon 플라즈마 그래프트 공중합<sup>3)</sup> 또는 Dimethyl methacryloyloxyethyl phosphate의 ATRP 그래프트<sup>10)</sup>, 마(Dioscorea cirrhosa)나 포도씨에서 추출한 축합형 탄닌 처리<sup>11,12)</sup> 또는 포도당 유래 카라멜 화합물 흡착<sup>13)</sup>, 인 함유 천연물질인 피트산(Phytic acid)나, 암모늄 피테이트(Ammonium phytate) 처리<sup>14,15)</sup>, 키토산과 비타민 B2 포스페이트의 LbL(layer by layer) 코팅<sup>16)</sup>, Glutaraldehyde를 이용한 Diethyl phosphite 고정<sup>17)</sup>, Citric acid를 이용한 Glycerol borate 반응<sup>18)</sup>, Glutaraldehyde ammonium sulfamate diethyl phosphate salt<sup>19)</sup> 등이 있다.

하지만 에스테르 가교에 의한 세탁내구성 부족, 특수 장치 사용, 복잡한 가공공정, 염색을 수반하는 가공제 등 다양한 특성으로 인해 새로운 방염가공이 필요하다고 볼 수 있다. 또한 이전 연구에서 포름알데히드가 없는 방염제인 Hexachlorocyclotriphosphazene와 Methacrylamide 유도체를 반응시켜 새로운 복합경화형 인계 방염제를 합성하여 면섬유와 양모섬유에 내구성 방염가공을 실현하였다<sup>20-22)</sup>.

본 연구에서는 친환경 인계 방염제인 다관능성 사이클로포스파젠 유도체를 이용하여 견섬유에 대한 내구성 방염가공을 실시하였다. 고착률과 한계산소지수를 측정하여 가공 직물의 방염효율도를 평가하였다. 또한 열중량 분석(TGA)으로 열분해 온도, 잔류탄화물 양, Nr(residue number)을 분석하였고, 마이크로 연소(MCC)를 통해 최대 발열 속도(peak HRR)와 총 발열량(THR)을 분석하였다. 또한 방염가공한 견섬유의 세탁 전·후 원소분석을 통해 세탁내구성도 평가하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

사용된 견섬유는 평직의 정련, 표백된 견섬유(33g/m<sup>2</sup>)이다. Hexachloro cyclophosphazene와 *N*-[3-(Dimethylamino)propyl]methacrylamide는 모두 Tokyo Chemical Industry에서 구매하였다. 이전 연구에서 보고한 대로<sup>21)</sup> Dichloro tetrakis[*N*-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamido]cyclophosphazene (DCTDCP) 등 수용성 cyclophosphazene 유도체를 합성하여 수용성 방염제로 사용하였다.

### 2.2 DCTDCP를 이용한 방염가공

DCTDCP 수용액에 견섬유를 침지하고 WPU 95%로 부여한 직물을 120°C에서 10분 동안 Steam-curing한 후 건조하였다. 자외선 조사기를 사용하여 광경화한 후 수세 및 건조하였다. 다음 식(1)에 따라 고착율을 계산하였다.

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

where,

$W_2$  and  $W_1$ : Indicate the weights of untreated fabric and the finished fabric after rinsing respectively

### 2.3 원소 분석 및 FE-SEM 분석

가공직물의 인 함량은 유도결합 플라즈마 분광계(Optima 7300DV, Varian, USA)로 분석하였다. 또한 FE-SEM(JSM 6500F, JEOL, Japan)을 사용하여 FR 견섬유의 표면 미세 구조를 관찰하였다.

### 2.4 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 견섬유의 탄화물 형성에 미치는 영향을 평가하기 위해, 잔류 탄화물 수(Nr)를 다음 식(2)으로 계산하였다.

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

where,

$R_f$ ,  $R_u$ : The weights of the residual carbonaceous char in the finished and pristine fabrics after pyrolysis at 600°C respectively

$F$ : The weight fraction of the fibers in the fabrics

### 2.5 방염성 및 세탁내구성 분석

가공된 직물의 방염성 측정 방법은 한계산소지수측정기(Ysuda Seiki Sesakusho Ltd., Japan)를 이용하여 연소가 지속되기 위해 필요한 최소 산소 부피 함량 비인 한계산소지수(Limiting Oxygen Index, LOI)를 ISO 4589:2000에 따라 측정하였다. 방염효율도(EFF)는 FR 직물의 1% 인(P) 함량 당 LOI의 증가량이다. 방염 가공된 직물의 세탁 내구성은 Launder-O-meter(Daelim, Korea)를 사용하여 AATCC TM 61-2006 2A에 제시된 방법에 따라 평가하였다.

### 2.6 연소열량 분석

방염가공된 직물의 연소성은 마이크로연소열량계(Micro Combustion Calorimeter, MCC, 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 가스를 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.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 DCTDCP첨가가 방염가공에 미치는 영향

Scheme 1에 제시된 바와 같이 DCTDCP의 P-Cl결합은 견섬유의 아미노기와 치환반응을 통해 가교될 수 있다. 또한 자외선 조사에 의해 DCTDCP의 메타크릴기는 라디칼중합에 참여할 수 있고, 견섬유의 아미노기와 Michael 첨가반응도 할 수 있다. DCTDCP와 견섬유의 반응은 표면에서 라디칼 반응이 많이 일어나며, 3차원 가교구조를 형성하여 내구성있는 방염가공이 가능한 것으로 보인다.

DCTDCP 농도에 따른 고착율과 LOI의 변화는 Figure 1에 나타내었다. 견섬유를 DCTDCP를 30%로 처리한 경우 LOI 31.1이고 고착율은 23.53%으로 가장 효과적인 것으로 보인다. 그 이상으로 DCTDCP를 증가시키면 고착율은 증가하지만 LOI는 감소한다.

#### 3.2 SEM 분석

미처리와 방염가공된 견섬유의 표면 미세구조는 SEM을 통해 분석하였다(Figure 2). 미처리 견섬유(a)와 가공 직물 (b)와 (c)는 LOI 및 고착율 차이가 있으나 SEM images에서는 큰 차이 없으므로, 견섬유 내부까지 방염제가 흡수된 것을 알 수 있다.

#### 3.3 방염가공된 견섬유의 원소분석

방염가공 전·후 견섬유의 인 함량을 보면(Table 1), DCTDCP 농도를 30%까지 증가시키면서 처리한 경우 고착률 25%이었으나 10회 세탁 후 21%로 감소하여 약 17% 감소하였다. 또한 DCTDCP 30% 처리농도에서 LOI가 31.0에서 26.8로 약 14% 감소하여 방염가공 효과가 10회 세탁까지 유지되는 것을 알 수 있다. 이는 DCTDCP가 견 피브로인의 아미노산 잔기 중 아미노기와 치환반응(Scheme 1) 또는 Michael 첨가반응을 통해 공유결합에 의한 가교구조가 형성되어 세탁과정에서 탈락되지 않는 것으로 판단된다. 고착률과 LOI와 마찬가지로 방염

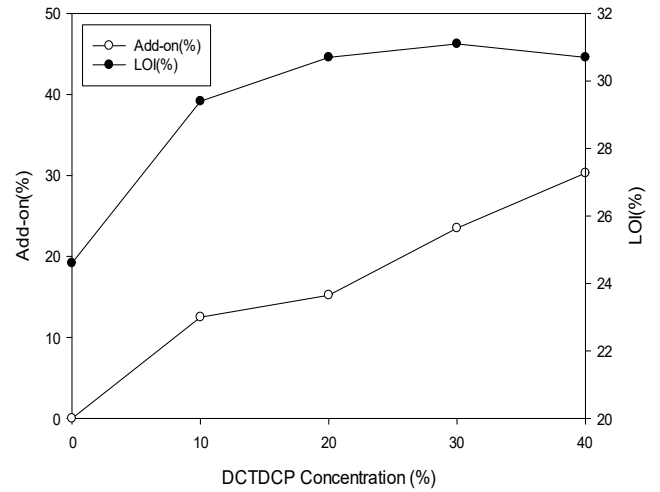


Figure 1. Effect of DCTDCP concentration on add-on and LOI.

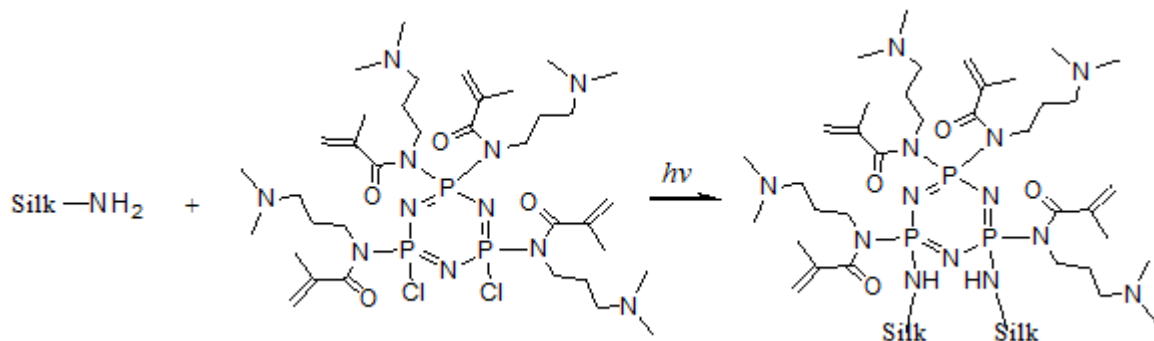
효율도(EFF)는 DCTDCP농도 30%에서 2.8이고 세탁 후에도 2.3으로 상당한 내구성이 유지됨을 알 수 있다.

#### 3.4 열분해 특성

방염가공된 직물의 열분해 특성 변화는 열중량 분석기를 이용하여 조사해 Table 2와 Figure 3에 나타내었다.

미처리 직물의 최대 열분해 온도는 343°C이었으나, 30% DCTDCP를 처리한 후 318°C로 감소하였다. 또한 열분해 속도도 감소하였고 잔류 탄화물은 미처리 견섬유의 31%에서 42%로 증가하였다. 방염가공된 견섬유의 탄화물 수(Nr)도 1.0에서 1.8로 증가하였다.

따라서 견섬유 및 DCTDCP가 고온에서 열분해되어 인산을 생성한 후 견의 탈수 및 가교 반응을 촉진함으로써 가연성 물질의 양을 줄이고 전체 발열량 감소에 기여한다고 볼 수 있다. 또한 방염제의 가교 네트워크 열분해에 의해 발생한 인산은 견섬유의 탈수 및 가교에 상승적으로 작용하여 견섬유 자체의 열



Scheme 1. Crosslinked silk fibers with DCTDCP.

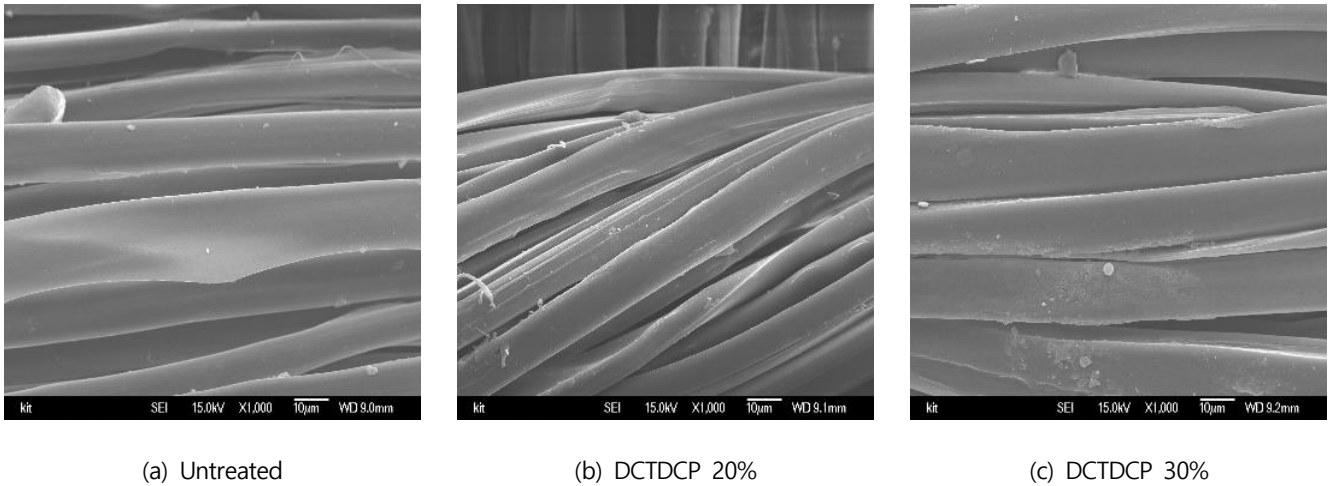


Figure 2. SEM images of FR silk fabrics; (a) untreated, (b) DCTDCP 20%, (c) DCTDCP 30%.

분해 경로를 변화시킴으로써 잔류 탄화물 양을 증가시킨 것으로 판단된다.

### 3.5 연소열량 분석

마이크로연소열량계를 통해 가공된 직물의 연소성을 평가하였으며, 연소열량 곡선을 통해 최대 발열 속도(Peak HRR), 총 발열량(THR) 및 최대 연소 온도(Peak HR temperature)를 구하였다(Table 3, Figure 4).

미처리 직물의 최대 열분해 온도는 329.1°C이고 최대 발열 속도는 117.2W/g이고 총 발열량은 6.82kJ/g이었다. 반면 20% DCTDCP 처리 직물과 30% DCTDCP 처리된 직물의 최대 열분해 온도는 각각 321.2°C와 313.2°C이었고, Peak HRR은 각각 91.0W/g과 67.3W/g이었다. 또한 총 발열량의 경우에도 미처

리 대비 각각 6.82kJ/g와 3.44kJ/g로 감소하였다.

직물의 잔류 재의 양의 경우 미처리 직물이 11.1%에서 48.2%로 증가하였다. 따라서 방염가공은 인산에 의한 탈수 및 가교 반응에 의해 최대 연소온도와 속도를 감소시켜 총 연소열이 감소됨을 확인하였다. 방염가공된 직물은 비가연성 물질과 잔류 탄화물의 양을 증가시켜 열분해 및 화재 전파에 필요한 전체 연소열을 획기적으로 감소시키는 것으로 판단된다. 또한 가공제 분해로 생성된 인과 질소는 견섬유의 열분해 경로를 효과적으로 변경시켜 연소에 의한 총 발열량을 줄임으로써 견섬유의 가연성을 효율적으로 억제할 수 있다는 것을 알 수 있다.

### 3.6 세탁 내구성

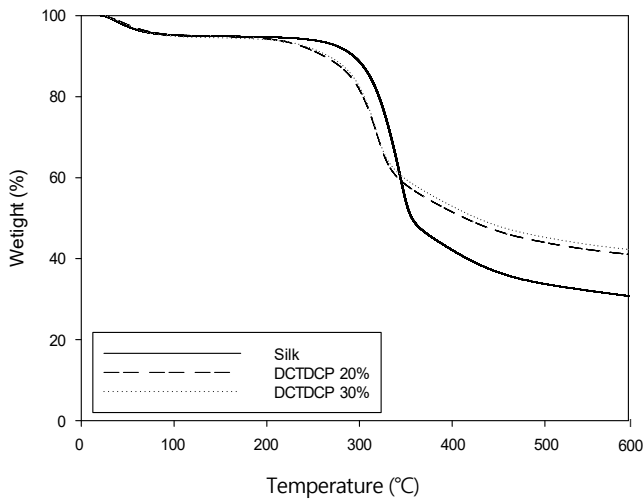
세탁 내구성은 AATCC TM 61법에 의한 반복 세탁 후 LOI

Table 1. EA and ICP data of FR silk fabrics

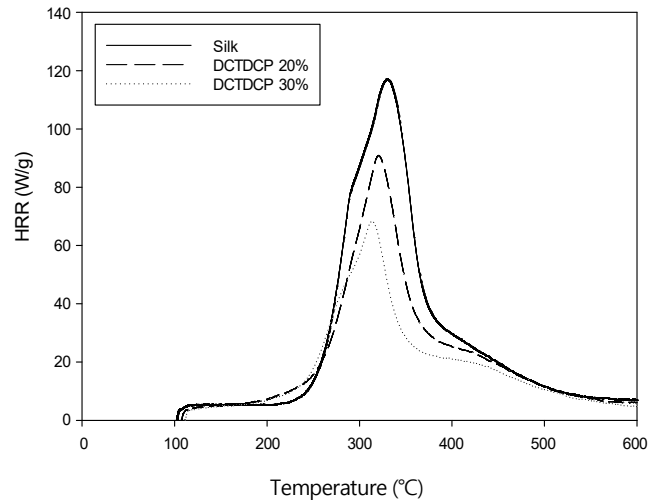
Treatment	P (%)	Add-on (%)	LOI	EFF
Silk	-	-	24.6	-
DCTDCP 20%	2.1	11.8	30.7	2.9
DCTDCP 30%	2.3	25.0	31.1	2.8
After ten laundering cycles				
DCTDCP 20%	0.6	8.4	25.4	1.3
DCTDCP 30%	0.8	20.7	26.8	2.3

**Table 2.** TGA data of FR silk fabrics

Treatment	DTGA peak (°C)	Char yield at 600°C (%)	F	Nr
Silk	343	31	1.00	1.0
DCTDCP 20%	319	41	0.85	1.5
DCTDCP 30%	318	42	0.76	1.8



**Figure 3.** TGA thermograms of FR silk fabrics.



**Figure 4.** HRR curves of the FR silk fabrics.

**Table 3.** The MCC data of the FR silk fabrics

Treatment	Peak HR temperature (°C)	Peak HRR (W/g)	THR (kJ/g)	Char residue (%)
Silk	329.1	117.2	6.82	11.1
DCTDCP 20%	321.2	91.0	4.44	45.2
DCTDCP 30%	313.2	67.3	3.44	48.2

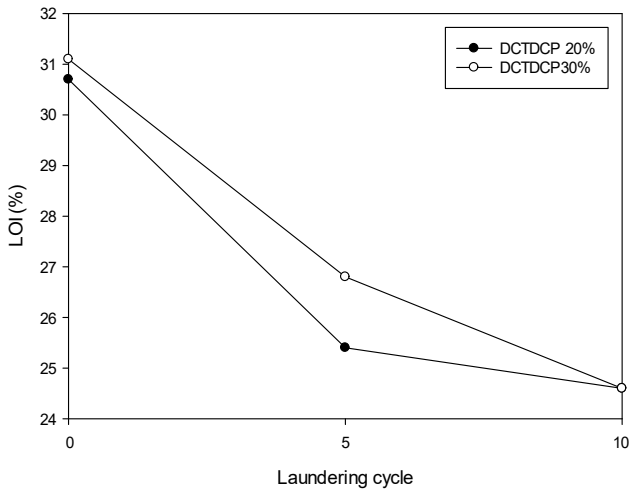


Figure 5. Effect of laundering cycles on the LOI.

변화를 통해 조사하였다(Figure 5). DCTDCP 20% 처리한 직물의 경우 5회 세탁 후 LOI가 25.4로 감소하여 세탁 내구성이 없었다.

하지만 DCTDCP 30% 처리한 직물의 경우 5회 세탁 후 LOI가 26.8으로 방염성이 유지되었다. 이는 방염제의 가교 네트워크가 강화되어 전체 고착량이 증가하기 때문이다.

#### 4. 결 론

자외선 조사 및 고열에 의해 반응할 수 있는 이중경화형 방염가공제인 DCTDCP를 이용하여 견직물에 내구성 방염 가공을 실현하였다. 사용한 가공제와 관련하여 고착율, LOI, 세탁 내구성, 열분해 및 연소 특성을 조사하였다. DCTDCP를 30%로 가공한 경우 LOI가 31.1이고 10회 세탁 후에도 26.8을 유지하여 내구성을 갖는 방염가공이 가능하였다. 방염제의 열분해에 의해 발생한 인산이 견섬유의 탈수 및 가교하여 잔류 탄화물 양을 증가시키고 가연성 기체의 양을 감소시켜 총 연소열도 감소시켜 방염성이 부여될 수 있음을 확인하였다.

#### References

1. Q. Zhang, G. Chen, and T. Xing, Silk Flame Retardant Finish by Ternary Silica Sol Containing Boron and Nitrogen, *Applied Surface Science*, **421**, 52(2017).
2. K. L. Mittal and T. Bahners, "Textile Finishing: Recent Developments and Future Trends", Scrivener Publishing, USA, pp.69-77, 2017.
3. C. Chaiwong, S. Tunma, W. Sangprasert, P. Nimmanpipug, and D. Boonyawan, Graft Polymerization of Flame-Retardant Compound onto Silk Via Plasma Jet, *Applied Surface Science*, **204**, 2991(2010).
4. A. Morgan, "Non-Halogenated Flame Retardant Handbook", Scrivener Publishing, USA, pp.50-55, 2014.
5. J. Alongi and G. Malucelli, Cotton Flame Retardancy: State of the Art and Future Perspectives, *RSC Adv.*, **5**, 24239 (2015).
6. K. L. Mittal and T. Bahners, "Textile Finishing: Recent Developments and Future Trends", Scrivener Publishing, USA, pp.78-127, 2017.
7. K. A. Salmeia, S. Gaan, and G. Malucelli, Recent Advances for Flame Retardancy of Textiles Based on Phosphorus Chemistry, *Polymers*, **8**, 319(2016).
8. J. Guan and G. Chen, Flame Retardancy Finish with an Organophosphorus Retardant on Silk Fabrics, *Fire Mater.*, **30**, 415(2006).
9. J. Guan, C. Q. Yang, and G. Chen, Formaldehyde-free Flame Retardant Finishing of Silk Using a Hydroxyl-functional Organophosphorus Oligomer, *Polym. Degrad. Stabil.*, **94**, 450(2009).
10. T. Xing, W. Hu, S. Li, and G. Chen, Preparation Structure and Properties of Multi-functional Silk via ATRP Method, *Applied Surface Science*, **258**, 3208(2012).
11. T. Yang, J. Guan, R. Tang, and G. Chen, Condensed Tannin from *Dioscorea cirrhosa* Tuber as an Eco-friendly and Durable Flame Retardant for Silk Textile, *Industrial Crops and Products*, **115**, 16(2018).
12. L. Guo, Z. Yang, R. Tang, and H. Yuan, Grape Seed Proanthocyanidins: Novel Coloring, Flame-Retardant, and Antibacterial Agents for Silk, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **8**, 5966(2020).
13. X. Cheng, Y. Huang, C. Zhang, W. Gu, Y. Ma, F. Shi, and J. Guan, Caramel Product from Glucose as a Sustainable and Effective Flame Retardant for Silk Fabric, *Journal of Cleaner Production*, **266**, 121977(2020).
14. X. Zhang, X. Zhou, X. Cheng, and R. Tang, Phytic Acid as an Eco-friendly Flame Retardant for Silk/Wool Blend: A Comparative Study with Fluorotitanate and Fluorozirconate, *Journal of Cleaner Production*, **198**, 1044(2018).
15. Y. Huang, W. Jin, J. Guan, X. Cheng, and G. Chen, Functionalization of Silk Fabric Using Phytate Urea Salt for Durable Flame Retardant Performance, *Materials Today Communications*, **28**, 102673(2021).
16. Z. Lv, Y. Hu, J. Guan, R. Tang, and G. Chen, Preparation of a Flame Retardant, Antibacterial, and Colored Silk Fabric with Chitosan and Vitamin B2 Sodium Phosphate by Electrostatic Layer by Layer Assembly, *Mater. Lett.*, **241**, 136(2019).

17. X. Cheng, W. Jin, C. Zhang, Y. Wu, and J. Guan, A Facile and Durable Flame Retardant Approach for Silk Fabric through Kabachnik-Fields Reaction, *Thermochimica Acta*, **700**, 178929(2021).
18. X. Cheng, Y. Wu, Y. Huang, J. Jiang, J. Xu, and J. Guan, Synthesis of a Reactive Boron-Based Flame Retardant to Enhance the Flame Retardancy of Silk, *Reactive and Functional Polymers*, **156**, 104731(2020).
19. X. Cheng, Q. Zhu, W. Jin, C. Zhang, and J. Guan, Durable Functional Modification of Silk Fabric with Reactive P/N/S-containing Flame Retardant, *Thermochimica Acta*, **707**, 179115(2022).
20. 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).
21. 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).
22. 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).

## Authors

**김정환** 금오공과대학교 소재디자인공학과 석사과정 학생  
**백지윤** 금오공과대학교 소재디자인공학과 학사과정 학생  
**장진호** 금오공과대학교 소재디자인공학과 교수