

Polyester/Cotton 혼합직물 방염처리를 위한 poly-2, 3-dibromopropyl acrylate (PDBPA)의 응용

晋 洪 起*

1. 서 론

미국 CONSUMER PRODUCT SAFETY Commission(CPSC)는 6 가지 직물 종류의 방염에 관하여 엄격한 표준규격을 만들었다. 이것을 보며는 여자의 night-gowns는 1976년 9월 1일 여자들의 Robes and Housecoats는 1977년 9월 1일 여자들과 남자들의 잠옷은 1978년 9월 1일 여자와 어린이들의 옷은 1979년 9월 1일, 여자들과 남자들의 shirts는 1980년 9월 1일, 그리고 여자들과 남자들의 바지는 1981년 9월 1일이다. 이 6 가지 종류들 중에서 가장 많이 사용되는 것은 polyester/cotton 혼합직물이다. 이 polyester/cotton 혼합직물의 방염제로써는 polyester가 흡습성이 거의없는 관계로 resin을 사용하여 방염물질을 부착시키던지 혹은 resin 자체가 방염을 주는것이 필요하다. 우리가 섬유제품을 수지가 가공처리 할 때 Acrylic homopolymer나 Copolymer를 촉감을 변경시키거나 접착제등 여러가지 목적에 많이 사용한다. 우리가 Acrylic resin 자체에 halogens를 포함시키면 방염효과를 얻을 수 있고 이중 Bromine과 Iodine의 가장 큰 효과를 나타낸다. Monomer가 Aromatic bromine structure를 가지고 있는 것이 가장 방염효과가 좋으나 polymerization하기가 힘들고 가격문제로 상업적인면에서는 아직까지는 생각하기가 힘들다. 2-3-dibromopropyl acrylate는 emulsion polymerization을 할 수 있고 이 latex는 섬유가공에 잘 응용될 수 있다. 이 PDBPA의 몇가지 성질은 표 1과 같다.

표 1. Characterization of DBPA Emulsion Polymer^a.

% solids	40
Viscosity	50cps
Tg (By DSC)	-10°C
Avg particl size	0.13 μ
% Br (theoretical)	21

^aDur-O-Cryl® BL-1 from C. S. Tanner.

2. 실험 방법

특별히 규정하지 않는한 이 실험직물은 78×54 50/50 polyester/cotton 4.10 oz/yd²이다. 염색한 직물은 표백한후 Vat & disperse dyes를 사용하여 blue한 색상을 나타나게 하였다. 모든 실험은 정상적인 Pad-Dry-Cure를 사용하였다. 4 가지 다른 종류의 phosphonium system와 몇 가지 종류의 resins를 포함하고 있는 emulsion에 관하여 고찰하였고 그 결과 Fireaway 3(Valchem Div, United merchants & Manufactures)와 THPS-70 [Tetrakis (hydroxy methyl) (phosphonium Sulfate) (Hooker chemical Co)]은 PDBPA latex와 잘 섞이지 않는 관계로 깊이 고찰하여 보지 않고 fireaway 2 (Valchem Div, United Merchants & manufactures)와 Pyroset TKO (American Cyanamid Co)는 PDBPA latex와 섞일 수 있었다. Photochemical Test Date는 AATCC 표준방법을 사용하였고 광선에 의한 Colorfastness는 AATCC Test Method 16E-1964를 사용하였다. (Colorfastness to light: water-cooled Xenon-Arc lamp, Continuous light) 강력저하는 white sample만 측정하였고 ASTM Test Method 5100을 사용하였다. 그리고 ozone과 대기중의 질소산화물에 의한 Colorfastness는

*경희대학교 공과대학 섬유공학과

표 2. Print Trial Formulations

	Percent of Total Weight of Agents Added		
	Trial 1	Trial 2	Trial 3
Water	29.25	21.55	13.86
Ethoxylated Octaphenol ^a	0.69	0.69	0.69
Hydroxyethyl Cellulose ^b	30.79	30.79	30.79
PDBPA ^c	23.10	30.79	38.49
Glyoxal Resin ^d	7.70	7.70	7.70
Ethoxylated Wetting Agent ^e	0.62	0.62	0.62
Tn methylol melamine ^f	0.92	0.92	0.92
Zinc Nitrate	1.23	1.23	1.23
Acetic Acid	0.15	0.15	0.15
Pigment Orange Sample A _s	5.39	5.39	5.39
Pigment Purple. Sample B ^h	5.39	5.39	5.39

^aTrycol OP-407 (Trylon Chemical)

^bNatrosol HHR (2.5% clear) (Hercules)

^cDur-O-Cryl BL-1 (Chas S. Tanner Co)

^dPermatresh LF (Sun Chemical Corp)

^eMCC-200 (Monsantol).

^f92 20% Acramin Yellow 2GN/(C1 Pigment Yellow 14, Verona)+2.79% Acramin Rec BRN (Verona)

^gTMM (Monsanto)

^h80% Acramin Navy RN+20% Acramin Red BRN

AATCC Test method 109-1963 (Colorfastness to ozone in the atmosphere under low humidity)과 AATCC Test Method 23-1962 (colorfastness to burnt gas Fumes)를 각각 사용하였다. Print Trial formulations는 표 2와 같다.

이 처방을 가지고 printing을 한 다음 Curing을 하고 Washing을 한다. 그후 AATCC Test Method 61-1969 III A (Colorfastness to Washing Domestic and Laundering Commercial: Accelerated) and AATCC Test Method 8-1969 (Colorfastness to crocking: AATCC crocking Method)를 각각 사용하여 실험하였다.

Phosphonium Salt Flame Retardants와의 응용

polyester/cotton 혼성 직물은 THPLC, Urea와 polyvinyl bromide (PVBR) emulsion solution을 Pad-Dry-Curing하여 방염효과를 얻을 수 있다. 예를들어 보며는 50/50 polyester/cotton 혼성직물에 26~30% THPC-Urea (1:1 mole ratio of THPC:Urea), 4.0% disodium Hydrogen

Phosphate와 6.4% PVB emulsion solution을 50% NaOH solution을 사용하여 pH 6으로 만들어서 사용한다. 이때 Drying Temperature는 85°C이고 90초 동안 160°C에서 curing한다. 이와같은 처리를 한 직물을 약간 딱딱하여 지나 주로 Breaking strength는 거의 저하가 없고 Tearing strength는 약 45% 정도가 감소된다. 50번 세탁후에도 U.S.A. Department of Commerce (DOC) FF3-71 Flame Test를 합격할 수 있다. 그러나 curing하는 도중 노란색갈을 직물에 주는 관계로 큰 결점이 되고 이 노란색갈은 Hypochlorite Bleaching으로만 제거할 수 있다. 이 노란색갈을 주는 이유는 PVBR로 부터 발생하는 것으로 열에 좀 더 안정한 Vinyl Bromide와 Vinyl Chloride의 Copolymer를 사용하면 변화가 훨씬 적어진다.

P(VBR/VCL) Copolymer에 있어서 Vinyl Bromide가 Vinyl Chloride보다 약간 많다. Polyvinyl Bromide와 Polyvinyl Chloride Blend를 사용하여도 PVB 단독으로 사용하는 것보다는 색

표 3. Properties of P/C Fabrics Finished with Pad Bath Formulation I (Phosphonium Condensate and PDBPA)^a

Property	50/50 Poplin	50/50 Denim	65/35 Twill
Wet Pick-up(%)	113	69	71
Tensile (Warp) (lb)	100	175	1.9
Tear (Warp) (lb)	3	4.6	5.5
Wrinkle Recovery Angle (W+F)	223	—	—
Char Length (in)			
Initial Warp	3.3	0.8	1.3
Fill	5.6	0.7	0.4
50HL Warp ^b	2.6	0.8	0.9
Fill	3.1	0.8	1.1
Aftertime (sec)			
Initial Warp	18	0	0
Fill	19	0	0
50HL Warp ^b	16	0	0
Fill	18	0	0

^aFormulation I: phosphonium condensate (Fireaway 2), 300g TMM (Valmel 40), 100g/l urea, 100g/l Amine hydrochloride (Valcat AHO), 20g/l PDBPA (Dur-O-Cryl BL-1), 350g/l Wetting agent (Valpet 4016), 10g/l

^bAfter 50 home launderings.

표 4. Properties of P/C Fabrics Finished with Pad Bath Formulation II (Phosphonium Condensate and PDBPA)^a

Property	50/50 Poplin	50/50 Twill	65/35 Twill
Wet Pick-up(%)	114	69	70
Tensile (Warp)	99	214	219
Tear (Warp)	3.7	9.5	7.9
Wrinkle Recovery Angle (W+F)	267	—	—
Char Length (in)			
Initial Warp	3.5	1.0	1.2
Fill	5.7	1.3	2.4
50HL, Warp ^b	BEL	1.4	1.9
Fill	BEL	1.0	1.3
Aftertime (sec)			
Initial Warp	25	1.0	1.0
Fill	7	0	12
50HL, Warp ^b	BEL	4	19
Fill	BEL	4	0

^aFormulation II: phosphonium condensate (Fireaway 2), 300g/l, TMM (Valmel 40), 100g/l; amine hydrochloride (Valcat AHO) 20g/l; Wetting agent (Valdet 4016), 10g/l; PDBPA (Dur-O-Cryl BL-1), 350g/l

^bAfter 50 home launderings.

상의 변화가 적으나 P(VBR/VCL)을 사용할 때 보다 효과는 적어진다. 이상과 같이 THPC-Urea 와 PVB, P(VBR/VCL) 혹은 PVBR-PVCL Blend 를 사용하는 방법은 두꺼운 직물이나 softer

yarn 을 사용하여 만든 직물은 DOCCF 3-71 Test 를 만족하나 그렇지 않은 직물은 만족하지 않는 경우도 많다. 이상과 같은 결정을 보완하기 위하여 trimethylol melamine 이나 trimethylolgl-

ycourea 을 가입하여 주며는 좀 더 많은 양의 방염제가 직물에 부착되므로 훨씬 좋은 효과를 얻을 수 있다. 표 3과 4는 Phosphonium Condensates 와 trimethyl 이 melamine 을 사용한 washing 에 강한 방염제의 처방과 방염물질의 물리적 성질을 표시한다. Poplin 과 같이 수지가공하기가 힘든 것은 washing 에 강하기 위하여 urea 를 넣어주는 것이 필요하다. Denim 은 polyester/cotton 50/50 10 oz/yd² 이고 Twill 은 polyester/

cotton 65/35 7.5 oz/yd² 이다.

이 두 처방을 사용하면 직물에 많은 방염제를 부착시키는 관계로 직물이 딱딱하게 되고 이를 제거하기 위한 적당한 softness 는 아직까지 없으며 가장 좋은 것이 reactive silicone softness 이지만 이것을 사용하며는 방염효과를 떨어뜨린다.

Decabromodiphenylene Oxide 와의 응용

polyester/cotton 혼합직물의 방염효과를 주는 다른 방법은 F/B P44 (an aqueous dispersion of

표 5. Physical Properties of 50/50 Blend Treated with F/R P44 and P(DBPA).

Add-on	0	21.8	(1)
Tensile strength (lbs)	79×67		68×57
Tensile strength (lbs)	7.3×6.4		7.2×5.6
Wrinkle recovery (W+F)		282	
Char length (in) initial	BEL	2.4	2.5
50 Launderings	BEL	6.6	REL
Bromine initial		8.7	6.5
		6.4	4.7
50 Launderings			

(1) Mill Run

표 6. Pad Bath for F/R P-44* and P(DBPA).

	% by wt
Decabromobiphenylene oxide/antimony oxide (1)	34.8
P(DBPA) (2)	11.5
Emulsifier (3)	0.7
Glyoxal Resin (4)	8.0
Catalyst for Glyoxal Resin (5)	1.3
Reactive Silicone Softener (6)	4.6
Crosslinker for Softener (7)	0.5
Catalyst for Softener (8)	0.5
Trimethylol Melamine (9)	0.5
Glacial Acetic Acid	0.5
Water	37.3

(1) F/P P-44* White Chemical Company

(2) Dur-O-Cryl* BL-1, Chas. S. Tanner, Division of Ciba-Geigy.

(3) Trycol* OP-407, Emery Industries.

(4) Permafresh* LF, Sun Chemical Company.

(5) Zn (NO₃)₂, Catalyst X-4, Sun Chemical Company.

(6) DC 1111 Emulsion*, Dow Corning Corporation.

(7) DC T4-0149* Dow Corning Corporation.

(8) DC 182A*, Dow Corning Corporation.

(9) MCC-200, Monsanto Chemical Company.

45 wt % decabromobiphenylene oxide 와 22.5 wt % antimony trioxide)와 PDBPA 를 사용하는 방법이다. 이 방법은 방염효과는 좋으나 washing 에 약한 관계로 적은 양의 trimethylol melamine (TMM)을 가입하여 주어 washing에 강하게 하여 준다. 이 처방은 또한 glyoxal resin과 혼합할 수 있으므로 동시에 flame-resistance와 durable press 효과를 얻을 수 있다. 직물을 부드럽게 하기 위하여 reactive silicone softness도 같이 사용할 수 있다.

표 5와 6은 75 foot tenter frame에서 230°F에서 Dry하고 310°F에서 3분동안 loop 형태로 curing을 하고 soap washing한 polyester/cotton 혼합직물의 성질과 padding formula를 표시한 것이다.

이상에 말한 방법은 색상도 변하지 않고 강력

도 떨어지지 않고 방염효과도 좋으나 mechanical agitation을 사용하는 home laundry condition에 약한 것이 큰 결점이다. 그 이유는 F/R P44가 Bromine을 home laundry condition에서 잃어버리는 관계이고 PCBPA는 Bromine을 잃어버리지 않는다. 이와같이 생각하는 것은 PDBPA가 포함하고 있는 양보다 더 많은 양의 Bromine을 home laundry condition에서 잃어버리는 관계이다. 이 결점을 보강하기 위하여 Crosslinking을 증가시키며는 Bromine을 잃어버리는 양은 적으나 직물을 딱딱하게 하므로 곤란한 점이 있다. 두꺼운 직물은 많은 양의 방염제를 부착시켜도 직물을 딱딱하게 만들지 않으므로 많은 양의 방염제를 부착시켜 문제를 해결할 수 있고 tents에 사용하는 직물은 home laundry condition을 따를 필요가 없는 관계로 걱정할 필

표 7. Test Date after Fabrics Were Exposed to Xenon Arc, Oxone or Oxides of Nitrogen

Finish	No.	Color or Shade	Dye ^a		Llehitnese		Shade Change	Strength Lese(%) ^b		Ozone		N Oxides	
			Cotton	Polyester	20hr	40hr		20hr	40hr	2 cycles	4 cycles	2 cycles	4 cycles
THPS	I	White	—	—	4	3-4	2-3	1.03	0.00	4°	4°	3°	3°
PDBPA	II	Brown	5.5% V	1.5% D	4	3-4	2			3-4	3-4	3-4	4
	III	Navy	9.5% V	1.8% D	4-5	4	3-4			4	4	4	4
	IV	Lt. Blue	0.5% V	0.07% D	3-4	3	3-4			4	4	4	4
	V	Red	2.3% V	4.02% D	2	1-2	3			4	4	3	3-4
	VI	Dark Green	5.1% V	1.5% D	3	2-3	4			4	4	4	3-4
	VII	Dark Red	0.3% ACAD	0.8% D	2-3	2	3-4			4	4	3-4	3
	VIII	Turquoise	0.2% R	0.4% D	2	1-2	2			4-5	4-5	4	4
	IX	Dark Brown	7.1% S	3.4% D	3	2-3	2			4-5	4-5	4	4
	X	Navy	8.9% S	3.7% D	3	2-3	1-2			4-5	4-5	3	2-3
POBPA	I	whito	—	—	4	3-4	3-4	4.08	1.02	4°	3-4°	3°	3°
	II	Brown	9.5% V	1.5% D	3-4	3	3			4	4	3-4	3-4
	III	Navy	9.5% V	1.8% D	4-5	4	3-4			4	3-4	4	3-4
	IV	Lt. Blue	0.5% V	0.07% D	3-4	3	3-4			4	3-4	4	3-4
	V	Rad	2.3% V	4.02% D	3-4	3	3-4			4-5	4-5	3	3
	VI	Dark Green	5.1% V	1.5% D	3	3	4-5			4-5	4-5	3-4	4
	VII	Dark Red	0.3% ACAD	0.8% D	3	2-3	4			4-5	4	4	3-4
	VIII	Turquoise	0.2% R	0.4% D	3	2	3			2-3	2	2	1-2
	IX	Dark Brown	7.1% S	3.4% D	3-4	3	3			2-3	2-3	2	1-2
	X	Navy	8.9% S	3.7% D	4	3-4	4			4-5	4	3-4	3

^aDyes V-vat; AC=azic coupler; AD=azoic diazo; R=reactive; S=sultur; D=disperse.

^bNo significant strength loss exhibited by tabric having and initial strength of 98lb

^cNo loss in strength

요가 없다.

Polyester 직물의 Hand Builder로서의 응용

많은 합성섬유제품 특히 polyester 직물은 2,3-dibromopropyl phosphate (TRIS)와 같은 것을 사용하면 DOC FF 3-71 Test 을 충분히 만족시킬 수 있다. 그러나 TRIS가 polyester 직물에는 plasticizer 로 작용하므로 많은 경우에 직물을 유연하게 만든다. 그런 관계로 이런 효과를 없애기 위하여 Hand Builder 를 방염처리할때 가입하여 주어야 하나 대부분의 Hand Builders 가 유기 분자물질로써 가연성 물질이므로 방염효과를 크게 떨어뜨린다. PDBPA 를 polyester 직물의 Hand Builder 로 사용하면 최소한 방염효과를 감소시키지는 않는다.

PDBPA 가 염색한 직물에 미치는 photochemical effects

Bromine 을 포함하고 있는 물질을 섬유물질에 이용할 때는 항상 photofading 과 phototendering 영향을 준다고 많은 사람들이 의심한다. 이 문제를 관찰하기 위하여 두가지 다른 종류의 가공 방법과 흰색으로부터 여러가지 다른 색상의 직물을 사용하였다. 한 수지가공은 THPS condensates-PDBPA 하였고 다른 것은 PDBPA 만 사용하였다.

표 7 을 볼것 같으면 PDBPA 로 처리한 직물은 40시간 광선을 받은것은 20시간 광선을 받은 것보다, 더 강력저하가 적은 것으로 나타나 있지만 이것은 실험 방법 오차와 직물자체가 가지고 있는 강력오차에 의한 것이고 강력이 적게 감소되었다고는 충분히 보기 힘들다. 결론을 말하며 흰색직물은 광선을 받음으로써 강력저하는 발생하지 않는다.

Lightfastness Data 를 볼것 같으면 PDBPA 만을 처리한 직물은 별로 문제가 되지 않으나 THPS Condensates-PDBPA 를 사용한 가공은 몇가지 종류의 염료를 예들들면 vat dyes, azoic dyes reactive dyes 와 유화염료들은 lightfastness 에 영향을 미친다. THPS condensates 가 색상의 fading 영향을 미치는 것이다. ozone 과 질소산화물에 의한 변화에 있어서 PDBPA 로 가공한 직물은 reactive dye 와 sulfur dye 에 크게 fading 이 생

긴다. 결론적으로 말하여 PDBPA 가 photofading 을 약간 하지만 크게 영향을 미치지 않는 염료를 조심히 선택하므로써 photofading 을 피할 수 있다.

Printing Builder로서의 역할

polyester/cotton 직물의 printing 에 있어서 PD BPA 가 pigment binder 로써 사용한다는 것은 washing 에 약한 관계로 곤란하다. 표 2의 모든 Trials가 washing 에 약하였고 많은 양의 pigment 를 사용한 것이 그 원인중의 하나가 될 수도 있다. Crocking Test 는 Class 3 을 모든 Trials 가 표시하였다. PDBPA 를 pigment binder 로 사용하는 것은 좀더 많은 연구가 필요하다.

PDBPA 가 Soil Release treatment 를 한 직물에 미치는 영향

Soil Release Treatment 를 한 직물에 PDBPA 로 Topping 을 하며는 Soil Release Properties 를 크게 떨어뜨리고 PDBPA 만으로 처리한 것의 Soil Release properties 는 아무런 수지가공을 하지 않은 plain 직물보다도 더 나쁘다.

Toxicology of PDBPA

이 PDBPA 의 Toxicity Test 결과는 아직 알려져 있지 않지만 monomer 인 2-3 dibromopropyl Acrylate (DBPA)의 Toxicity 는 거의 없는 것으로 알려져 있는. polymer 의 Toxicity 는 monomers 보다 더 적은 것이 대부분의 경우이므로 PDBPA 가 Toxicity 를 가지고 있는 물질이라고 보기 힘들다.

3. 요약과 결과

poly-2,3-dibromopropyl acrylate (PDBPA)는 stable 한 emulsion 으로 만들 수 있고 polyester/cotton 혼합직물에 방염효과를 주는 여러가지 응용에 사용하여 보았다. THPC-Urea-P (VBR/VCL)을 사용하는 방염방법에는 P(VBR/VCL) 대신에 PDBPA 를 사용할 수도 있고 THPS condensates, urea 와 Melamine resin 과 같이 사용하면 딱딱한 촉감을 주나 washing 에 강한 방염효과를 얻을 수 있다. 또한 decabromodiphenylene oxide 와 antimony oxide 의 binder 로 사용할 수 있고 방염효과를 크게 증진시킨다. 여기

에 Melamine resin 과 gloxal resin 을 더 첨가하면 촉감이 좋고 강력저하가 없고 washing 에 강하고 Durable press 성질을 가진 직물을 얻는다. PDBPA 는 100 % polyester 의 직물을 방염처리 시 Hand Builder 르 사용할 수 있고 PDBPA 는 curing 도중 직물의 색상을 변화시키지 않는다. 또한 PDBPA 가 phototendering 이나 photofading 을 일으키는 정도는 크다고 볼 수 없다.

Soil Release treatment 한 직물은 PDBPA 를 사용하면 안된다. monomer 인 2,3-dibromopropyl acrylate (DBPA)가 적은 toxicity 를 가지고 있는 관계로 PDBPA 는 effects 가 적다고 보아도 무방하다.

인 용 문 헌

(1) 1976 Intersectional technical paper compet-

ition Research Report: Palmetto section, *textile chemist and colorist*, Vol 9, 1977 p. 42

(2) D. J. Donaldson, F. L. Normand, G. L. Drake, Jr. and W. A. Reeves, *American Dyestuff Reporter*, Vol 61, 1975, p. 30

(3) A. J. Hall, *Textile Finishing*, Heywood Books, London, 1966, p. 378

(4) George L. Drake Jr., *Textile Chemist and Colorist*, Vol 8, 1976, p. 17

(5) Christine W. Jarvis, Robert H Barker., and V. Mischitin., *J. Coated Fabrics*, Vol 6, 1977, p. 182

(6) R. B. Le Blanc and J. W. Weaver., *Textile chemist and colorist*, Vol 8, 1976, p. 144