(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0117363
(43) 공개일자 2018년10월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D06M 11/44 (2006.01) *D06M 10/00* (2006.01)
D06M 10/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
D06M 11/44 (2013.01)
D06M 10/003 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0050359
(22) 출원일자 2017년04월19일
심사청구일자 2017년04월19일

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
이병규
울산광역시 남구 문수로335번길 27, 102동 1604호 (옥동, 롯데인벤스로얄아파트)
쩐 티 비엣하
울산광역시 남구 대학로 93 (무거동, 울산대학교)
(74) 대리인
특허법인다나

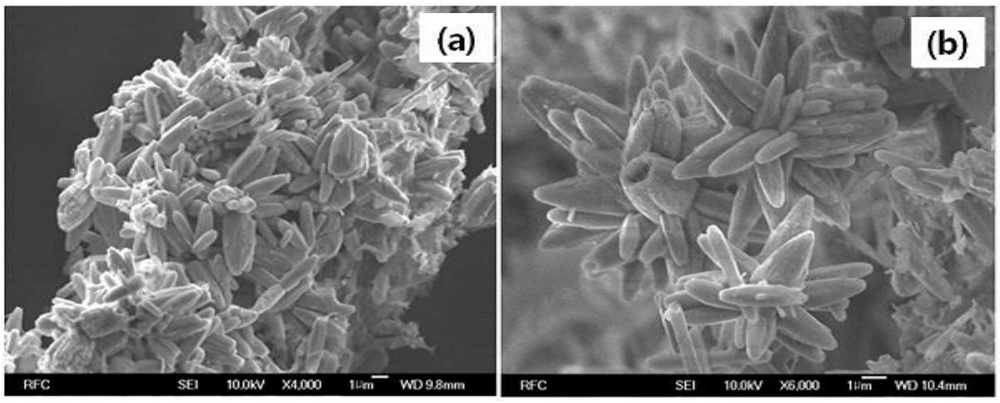
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **산화아연 흡착층을 포함하는 친수성 복합체 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 산화아연 흡착층을 포함하는 친수성 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상기 복합체는, 자외선 차단 능력 및 자가세척 능력이 우수하여 자외선 차단 섬유 및 자가세척 섬유로 용이하게 활용될 수 있고, 상기 복합체의 제조방법은 마이크로파를 이용한 간단한 방법을 통해 제조되어 공정성이 향상되는 효과가 있다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
D06M 10/02 (2013.01)
D06M 2200/25 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1425103057
부처명 중소기업청
연구관리전문기관 중소기업기술정보진흥원
연구사업명 산학연협력기술개발
연구과제명 금속산화물이 도핑된 활성탄 섬유를 이용한 수중 페놀류 및 휘발성유기화합물질 제거
기 여 율 1/1
주관기관 울산대학교산학협력단
연구기간 2016.05.01 ~ 2017.04.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

섬유; 및 상기 섬유 표면에 하나 이상의 산화아연 입자를 포함하는 흡착층을 포함하고,

수 접촉각이 100° 이하인 것을 특징으로 하는 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 섬유는 셀룰로오스계 섬유, 레이온 섬유, 나일론, 아라미드, 폴리에스테르 및 폴리프로필렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

흡착층은 평균 두께가 1㎛ 내지 10㎛인 것을 특징으로 하는 복합체.

청구항 4

제1항에 있어서,

산화아연 입자는 덴드라이트 형의 입자구조인 것을 특징으로 하는 복합체.

청구항 5

산화아연 전구체 및 아민 화합물을 포함하는 혼합액에 섬유를 담궈 섬유에 산화아연 전구체를 함침시키는 단계; 및

산화아연 전구체가 함침된 섬유를 초음파(마이크로웨이브) 처리하여 산화아연 입자가 형성된 복합체를 제조하는 단계를 포함하고,

제조된 복합체는 수 접촉각이 100° 이하인 것을 특징으로 하는 복합체의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 산화아연 입자는 덴드라이트 형의 입자구조인 것을 특징으로 하는 복합체의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

혼합액은 pH가 5.5 내지 12인 것을 특징으로 하는 복합체의 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

산화아연 전구체는 아세트산 아연(zinc acetate), 질산 아연(zinc nitrate) 및 염화 아연(zinc chloride)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 복합체의 제조방법.

청구항 9

제5항에 있어서,

아민 화합물은 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH), 수산화암모늄(NH_4OH), 헥사메틸렌테트라아민(HMTA), 수산화 리튬(LiOH), 수산화루비듐(RbOH), 수산화세슘(CsOH), 수산화칼슘($Ca(OH)_2$) 및 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 복합체의 제조방법.

청구항 10

제5항에 있어서,

섬유에 산화아연 전구체를 함침시키는 단계 이전에,

섬유를 초음파 처리하여 표면의 불순물을 제거하는 단계를 더 포함하는 복합체의 제조방법.

청구항 11

제1항에 따른 복합체를 포함하는 자외선 차단 섬유.

청구항 12

제11항에 있어서,

자외선 차단 섬유는 KS K 0850:2014(텍스타일의 자외선 차단율 및 차단지수 시험방법)에 의거한 자외선 차단지수(UPF)가 100 이상인 것을 특징으로 하는 자외선 차단 섬유.

청구항 13

제1항에 따른 복합체를 포함하는 자가세척 섬유.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 산화아연 흡착층을 포함하는 친수성 복합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 위생적이고, 자가 살균 능력이 있으며, 오염이 없는 표면을 갖는 물질에 대한 수요가 증가하면서, 자가세척 물질 특히 자가세척 섬유의 개발에 대한 관심은 2000년대 이후로 빠르게 증가하고 있다. 2004년부터 자가세척(self-cleaning) 섬유의 개념이 처음 소개되었을 때, 많은 혁신적인 섬유 직물이 과학자와 기술자에 의해 개발되었다. 자가세척 섬유를 사용하면, 에너지 비용 절감 및 세제 사용 감소 등의 환경 친화적인 이점을 제공할 것으로 예상된다. 나아가 자가세척 섬유는 셀프 클리닝, 항균, 오염방지 및 자외선 차단 등의 환경 친화적인 이점을 제공할 것으로 기대되고 있다.

[0003] 현재 실크, 양털, 깃털, 모발 등의 단백질 섬유소재나 합성섬유(폴리에스테르, 폴리아미드, 활성탄소섬유 등)에 대한 집중적인 연구가 진행되고 있다. 그러나, 상기 섬유는 고비용, 낮은 코팅량 및 낮은 열 안정성으로 인해 사용이 제한적이다.

[0004] 셀룰로오스 섬유(면, 아마, 대나무 등)는 저렴한 가격과 높은 안정성으로 인해 연구자들에게 이상적인 소재로 인정받고 있다. 그 중 면직물(cotton fabric)은 흡수율이 매우 높은 다공성의 거칠고 유연한 친수성 표면으로 잘 알려져 있다. 면직물은 부드럽고, 유연하며 가벼운 특성 때문에 실제로 구리 또는 스테인리스강 같은 단단한 기재에 비해 응용 프로그램의 설계가 용이한 이점이 있다. 또한, 셀룰로오스 섬유는 표면에 TiO_2를 고정시키기에 적합한 작용기로 구성되어 다른 유형의 섬유와 비교하여 더 높은 광촉매 특성을 이끌어 낸다는 이점을 가지고 있어, 면직물 표면의 작용기는 산화아연 입자를 형성하는데 적합하다.

[0005] 한편, 친수성 자가 세정 표면(광촉매 효과 라고도 함)은 광촉매 및 광 환원 반응을 통해 광 조사 하에서 오염물질을 파괴하기 위해 광활성 촉매를 사용한다. 종래의 가장 잘 알려진 광촉매인 TiO_2는 친수성 자가세척 섬유 표면을 만들기 위해 사용되어 왔다.

[0006] 산화아연(ZnO)은 TiO_2와 비교하여 물리적 및 화학적 안정성, 저비용 및 무독성과 같은 우수한 특성 때문에 유망한 광촉매 중 하나로 주목받고 있다. 산화하연 광촉매는 태양 에너지의 이용, 깨끗하고 재생 가능한 화학 연료의 생성 및 환경오염 개선에 우수한 특성을 가지고 있어 최근 연구자들에게 관심을 받고 있다. 또한 산화아연은 TiO_2에 비해 높은 열적 안정성을 가지며 합성이 용이한 이점이 있으며, 자외선 차단, 항균 또는 소독 특성으로 인해 자외선 차단제의 성분으로 사용 가능하여 섬유 소재와 결합하여 자가세척 섬유를 만드는데 용이하다. 산화아연은 또한 6각형(hexagonal) 결정구조, 울츠광(wurtize) 결정구조, 막대(rod) 결정구조, 기둥(pillar) 결정구조, 선형(wire) 결정구조, 벨트 결정구조, 플레이크(flake) 결정구조, 꽃형태(flower-like) 결정구조 등과 같은 유형의 다양한 구조를 가지고 있다. 상기 산화아연의 습윤성은 결정구조에 크게 의존하기 때문에, 산화아연의 습윤성을 조절하기 위해서는 산화아연의 모양과 크기를 제어하는 것이 필수적이다.

[0007] 그러나, 종래에 산화아연의 합성을 위한 금속 유기 화학 증착법, 전기 화학 증착법 또는 펄스 레이저 증착법 등의 방법들은 고온 또는 고압의 조건에서 복잡한 장비를 필요로 하기 때문에 공정성이 저하되고 비용이 상승되는 문제점이 있다.

[0008] 따라서, 산화아연을 간단하고 안전한 방법으로 합성하여 우수한 자외선 차단 능력 및 자가세척 능력을 갖는 섬유의 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2007-0035091호.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 산화아연을 간단하고 안전한 방법으로 합성하여 친수성 특성을 갖는 복합체 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0011] 또한, 본 발명의 목적은 상기 복합체를 포함하는 자외선 차단 섬유 및 자가세척 섬유를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 과제를 해결하기 위해 본 발명은, 섬유; 및 상기 섬유 표면에 하나 이상의 산화아연 입자를 포함하는 흡착층을 포함하고, 수 접촉각이 100° 이하인 것을 특징으로 하는 복합체를 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은 산화아연 전구체 및 아민 화합물을 포함하는 혼합액에 섬유를 담궈 섬유에 산화아연 전구체를 함침시키는 단계; 및 산화아연 전구체가 함침된 섬유를 초음파(마이크로웨이브) 처리하여 산화아연 입자가 형성된 복합체를 제조하는 단계를 포함하고, 제조된 복합체는 수 접촉각이 100° 이하인 것을 특징으로 하는 복합체

의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따른 복합체는, 자외선 차단 능력 및 자가세척 능력이 우수하여 자외선 차단 섬유 및 자가세척 섬유로 용이하게 활용될 수 있고, 상기 복합체는 마이크로파를 이용한 간단한 방법을 통해 제조되어 공정성이 향상되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 실시예 1에 따른 복합체의 제조과정을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 2 내지 4는 각각 실시예 1 내지 3에 따른 복합체의 FE-SEM 사진이다.

도 5 내지 7은 각각 비교예 1 내지 3에 따른 복합체의 FE-SEM 사진이다.

도 8은 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에 따른 복합체의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 9는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에 따른 복합체의 수 접촉각을 보여주는 사진이다.

도 10은 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에 따른 복합체의 커피혼합물에 대한 자가세척 능력 평가 결과를 보여주는 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.

[0017] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0018] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0019] 또한, 본 발명에서 첨부된 도면은 설명의 편의를 위하여 확대 또는 축소하여 도시된 것으로 이해되어야 한다.

[0020] 이하, 본 발명에 대하여 도면을 참고하여 상세하게 설명하고, 도면 부호에 관계없이 동일하거나 대응하는 구성요소는 동일한 참조 번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다.

[0021] 이하, 본 발명에 따른 복합체를 상세하게 설명하기로 한다.

[0022] 본 발명에 따른 복합체는, 섬유; 및 상기 섬유 표면에 하나 이상의 산화아연 입자를 포함하는 흡착층을 포함하고, 수 접촉각이 100° 이하이다.

[0023] 본 발명에서 '흡착층'이란 하나 이상의 산화아연 입자가 섬유 표면에 흡착되어 섬유 표면을 80%이상 덮고 있는 층을 의미할 수 이다. 구체적으로 상기 흡착층은 산화아연 입자가 섬유 표면의 면적을 기준으로 80% 이상, 80% 내지 100%, 90% 내지 100% 혹은 95% 내지 99% 흡착되어 있는 구조일 수 있다.

[0024] 상기 수 접촉각(WCA, water contact angle)은 정적 접촉각(static contact angle)을 의미하는 것일 수 있다. 하나의 예로서, 5㎕의 물방울을 이용한 스마트 드롭 접촉각 시스템을 이용하여 수 접촉각을 측정하였을 때, 수 접촉각이 0 내지 100° , 1 내지 95° , 3 내지 92° , 5 내지 90° , 10 내지 88° , 12 내지 85° , 15 내지 82° , 20 내지 81° , 25 내지 80° , 30 내지 79° , 35 내지 78° , 40 내지 50° , 70 내지 80° , 40 내지 77° 혹은 40 내지 47° 일 수 있다. 상기 수 접촉각은 물방울을 떨어뜨리고 0초가 경과했을 때 또는 1초가 경과하기 전에 측정된 수 접촉각 일 수 있다.

[0025] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 복합체는 5㎕의 물방울을 이용한 스마트 드롭 접촉각 시스템을 이용하여 물방울을 떨어뜨리고, 5초 경과 후 수 접촉각을 측정하였을 때, 수 접촉각은 0 내지 10° 혹은, 0,1 내지 1° 일 수 있으며, 실질적으로 물방울이 복합체로 모두 흡수되어 수 접촉각이 측정되지 않을 수 있다. 이러한 수 접촉각을 만족하는 복합체는 우수한 친수성을 가지므로, 자가세척 섬유로 적용 시 우수한 자가세척 능력을 가진다.

[0026] 상기 섬유는 셀룰로오스계 섬유, 레이온 섬유, 나일론, 아라미드, 폴리에스테르 및 폴리프로필렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있으며, 구체적으로 상기 섬유는 셀룰로오스계 섬유일 수 있으며, 더욱 구체적으로 면섬유 일 수 있다. 또한, 상기 섬유는 면직물, 페브릭 또는 텍스타일을 포괄하는 의미일 수 있다.

[0027] 본 발명에 따른 흡착층은 평균 두께가 1㎛ 내지 10㎛일 수 있다. 구체적으로 상기 흡착층의 평균 두께는, 1.5㎛ 내지 9.5㎛, 2㎛ 내지 9.3㎛, 2.5㎛ 내지 9.1㎛, 3㎛ 내지 9㎛ 혹은 3.5㎛ 내지 8.5㎛일 수 있다. 산화아연 입자를 포함하는 흡착층의 평균 두께가 상기 범위일 경우, 복합체의 자가 세척 능력 또는 자외선 차단 능력이 월등히 향상되는 효과가 있다.

[0028] 본 발명에 따른 산화아연 입자는 덴드라이트 형의 입자구조일 수 있다.

[0029] 본 발명에서, "덴드라이트형의 입자구조"란, 산화아연 입자가 수지상의 골격으로 및/또는 응집된 구조를 나타내며, 그 표면은 나뭇잎(leaf) 또는 꽃(flower)의 형상을 나타낼 수 있다.

[0030] 또한, 본 발명에서, "비정질 입자구조"란, 균일한 조성을 가지고 있으나, 원자 또는 분자의 배열 상태가 주기적 규칙성이 결여된 구조를 나타낸다.

[0031] 나아가, 본 발명에서, 산화아연 입자는 평균 입도가 1㎛ 내지 20㎛, 1.2㎛ 내지 18㎛, 1.5㎛ 내지 17㎛, 1.8㎛ 내지 15㎛, 2㎛ 내지 13㎛, 2.2㎛ 내지 10㎛ 혹은 2.5㎛ 내지 6㎛일 수 있다. 상기 범위의 평균 입도를 갖는 산화아연이 흡착층을 형성함으로써 상기 복합체는 친수성 표면을 가지게 된다.

[0032] 이하, 본 발명에 따른 복합체의 제조방법을 상세하게 설명하기로 한다.

[0033] 본 발명에 따른 복합체의 제조방법은, 산화아연 전구체 및 아민 화합물을 포함하는 혼합액에 섬유를 담궈 섬유에 산화아연 전구체를 함침시키는 단계; 및 산화아연 전구체가 함침된 섬유를 초음파(마이크로웨이브) 처리하여 산화아연 입자가 형성된 복합체를 제조하는 단계를 포함하고, 제조된 복합체는 수 접촉각이 100° 이하이다.

[0034] 상기 산화아연 전구체를 함침시키는 단계에서 혼합액은 산화아연 전구체 용액 100중량부를 기준으로 아민 화합물이 10 내지 150중량부, 30 내지 140중량부, 50 내지 130중량부, 60 내지 120중량부, 80 내지 110중량부, 85 내지 105중량부, 90 내지 110중량부, 95 내지 100중량부 혹은 100중량부로 혼합된 것일 수 있다. 또한, 상기 산화아연 전구체는 용매에 0.05M 내지 0.9M, 0.08M 내지 0.8M, 0.1M 내지 0.5M 혹은 0.2M의 농도로 혼합된 것일 수 있다.

[0035] 상기 산화아연 전구체를 함침시키는 단계에서 혼합액의 온도는 10℃ 내지 60℃, 15℃ 내지 50℃, 20℃ 내지 40℃, 25℃ 내지 35℃ 혹은 30℃ 일 수 있다. 또한, 산화아연 전구체를 함침시키는 단계는 2 내지 15시간, 3 내지 12시간, 4 내지 10시간, 5 내지 8시간 혹은 6시간 동안 수행할 수 있다.

[0036] 상기 수 접촉각(WCA, water contact angle)은 정적 접촉각(static contact angle)을 의미하는 것일 수 있다. 하나의 예로서, 5㎕의 물방울을 이용한 스마트 드롭 접촉각 시스템을 이용하여 수 접촉각을 측정하였을 때, 수 접촉각이 0 내지 100°, 1 내지 95°, 3 내지 92°, 5 내지 90°, 10 내지 88°, 12 내지 85°, 15 내지 82°, 20 내지 81°, 25 내지 80°, 30 내지 79°, 35 내지 78°, 40 내지 50°, 70 내지 80°, 40 내지 77° 혹은 40 내지 47° 일 수 있다. 상기 수 접촉각은 물방울을 떨어뜨리고 0초가 경과했을 때 또는 1초가 경과하기 전에 측정된 수 접촉각 일 수 있다.

[0037] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 복합체는 5㎕의 물방울을 이용한 스마트 드롭 접촉각 시스템을 이용하여 물방울을 떨어뜨리고, 5초 경과 후 수 접촉각을 측정하였을 때, 수 접촉각은 0 내지 10° 혹은, 1 내지 1° 일 수 있으며, 실질적으로 물방울이 복합체로 모두 흡수되어 수 접촉각이 측정되지 않을 수 있다. 이러한 수 접촉각을 만족하는 복합체는 우수한 친수성을 가지므로, 자가세척 섬유로 적용 시 우수한 자가세척 능력을 가진다.

[0038] 상기 산화아연 입자는 덴드라이트 형의 입자구조일 수 있다.

[0039] 본 발명에서, "덴드라이트형의 입자구조"란, 산화아연 입자가 수지상의 골격으로 및/또는 응집된 구조를 나타내며, 그 표면은 나뭇잎(leaf) 또는 꽃(flower)의 형상을 나타낼 수 있다.

[0040] 또한, 본 발명에서, "비정질 입자구조"란, 균일한 조성을 가지고 있으나, 원자 또는 분자의 배열 상태가 주기적 규칙성이 결여된 구조를 나타낸다.

[0041] 나아가, 상기 산화아연 입자는 평균 입도가 1㎛ 내지 20㎛, 1.2㎛ 내지 18㎛, 1.5㎛ 내지 17㎛, 1.8㎛ 내지 15

㎛, 2㎛ 내지 13㎛, 2.2㎛ 내지 10㎛ 혹은 2.5㎛ 내지 6㎛일 수 있다. 상기 범위의 평균 입도를 갖는 산화아연이 흡착층을 형성함으로써 상기 복합체는 친수성 표면을 가지게 된다.

[0042] 본 발명에 따른 복합체의 제조방법에서, 상기 혼합액은 pH가 5.5 내지 12일 수 있다. 구체적으로 상기 혼합액의 pH는 5.5 내지 7.5, 5.5 내지 7, 6 내지 6, 7.5 내지 9.5, 8 내지 9.5, 8 내지 9, 9.5 내지 12, 9.5 내지 11, 10 내지 12, 10 내지 11, 5.5 내지 11, 6 내지 11, 7.5 내지 11, 혹은 8 내지 11일 수 있다. 이때, 혼합액의 pH를 조절하기 위해 아민 화합물 외에 HCl 등의 산선용액이 첨가될 수 있다. 본 발명에서 산화아연 전구체 및 아민 화합물을 포함하는 혼합액의 pH가 상기 범위일 경우, 제조되는 복합체는 친수성 성질을 나타내게 되며, 이에 따라 자외선 차단 특성 및 자가 세척 특성이 향상된다.

[0043] 상기 산화아연 전구체는 아세트산 아연(zinc acetate), 질산 아연(zinc nitrate) 및 염화 아연(zinc chloride)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다. 구체적으로 상기 산화아연 전구체로는 아세트산 아연이 사용될 수 있다.

[0044] 상기 아민 화합물은 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH), 수산화암모늄(NH_4OH), 헥사메틸렌테트라아민(HMTA), 수산화 리튬(LiOH), 수산화루비듐(RbOH), 수산화세슘(CsOH), 수산화칼슘($Ca(OH)_2$) 및 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 아민 화합물로는 수산화암모늄(NH_4OH)이 사용될 수 있으며, 수산화 암모늄은 산화아연 전구체 및 아민 화합물을 포함하는 혼합액 제조 시에 혼합액의 pH를 조절하여 친수성의 복합체를 제조할 수 있다.

[0045] 상기 산화아연 입자가 형성된 복합체를 제조하는 단계에서, 초음파(마이크로웨이브) 처리는, 30 내지 100초 동안 2450MHz 및 1000 내지 1200W의 세기로 마이크로웨이브를 가하는 것일 수 있다. 구체적으로 산화아연 입자가 형성된 복합체를 제조하는 단계는 30 내지 100초 동안 2450Hz 및 1000 내지 1200W 혹은 1120W의 세기로 마이크로웨이브를 가한 후 10 내지 60초 동안 마이크로웨이브를 가하지 않는 과정을 2 내지 6회 반복하는 과정을 수행할 수 있다.

[0046] 상기 마이크로웨이브 방법은, 짧은 시간에 온도상승이 이루어지며 간단한 조작으로도 효과적으로 산화아연 입자를 효과적으로 합성하여 시간 및 에너지를 절약할 수 있으며, 우수한 품질의 산화아연을 합성하는데 용이하다. 또한, 마이크로웨이브 방법은 짧은 시간에 온도가 상승되기 때문에 필요치 않은 반응을 최소화하여 품질은 높고 불순물의 농도는 낮은 복합체를 제조할 수 있다. 또한, 마이크로웨이브 방법은 반응 시간이 단축되어 에너지를 효과적으로 절약할 수 있고, 가열 자켓이나 장갑을 필요로 하지 않는 안전한 방법이다.

[0047] 본 발명에 따른 복합체의 제조방법은 상기 마이크로웨이브 방법을 수행하여 제조함으로써 빠르고 간단하며, 시간 및 에너지를 절약할 수 있어 공정성이 향상된다. 또한, 상기 방법으로 제조된 복합체는 불순물의 농도가 낮으며 산화아연 입자가 잘 형성되어 우수한 품질을 나타내게 된다.

[0048] 상기 복합체의 제조방법에서 섬유에 산화아연 전구체를 함침시키는 단계 이전에, 섬유를 초음파 처리하여 표면의 불순물을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이때, 불순물을 제거하는 단계는 메탄올과 물의 혼합물로 초음파 처리하여 수행될 수 있으며, 수행 시간은 0.5 내지 5시간, 1 내지 3시간 혹은 2시간 수행될 수 있다

[0049] 본 발명은 상기 복합체를 포함하는 자외선 차단 섬유를 제공한다.

[0050] 상기 자외선 차단 섬유는 KS K 0850:2014(텍스타일의 자외선 차단율 및 차단지수 시험방법)에 의거한 자외선 차단지수(UPF)가 100 이상일 수 있다. 구체적으로 상기 자외선 차단 섬유의 자외선 차단지수는 100 내지 300, 120 내지 280, 130 내지 250, 140 내지 240, 150 내지 230, 155 내지 220, 170 내지 218 혹은 200 내지 220일 수 있다. 본 발명에 따른 자외선 차단 섬유는 자외선 차단 지수가 상기 범위를 만족함으로써 자외선으로부터 피부 보호 효과를 갖는 다양한 형태의 의류로 제공될 수 있다.

[0051] 본 발명은 상기 복합체를 포함하는 자가세척 섬유를 제공한다.

[0052] 하나의 예로서, 상기 자가세척 섬유는 물 100중량% 기준으로 믹스커피 12중량%를 혼합한 커피혼합물 2㎕을 떨어뜨리고 90%의 습도조건에서, 220V, 20W의 블랙 램프(Alim Industrial Co., Ltd.)를 이용하여 자외선을 15시간(15h) 동안 조사한 후, 육안으로 관찰하였을 때, 초기 섬유의 단위면적당 색상이 변화된 면적의 비율이 10% 미만일 수 있다. 이는 커피혼합물의 얼룩이 90% 이상 제거된 것을 의미할 수 있다. 본 발명에 따른 자가세척 섬유는 상기 자가세척 특성을 만족함으로써, 자외선 조사에 의해 효과적으로 자가 세척이 가능한 다양한 형태의 의류로 제공될 수 있다.

[0053] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0054] **실시예 1**

[0055] 1) 면직물 전처리 단계

[0056] 시중에서 구입한 면직물(제품명: 100% cotton, 제조사: Daiso)을 10cm X 10cm 으로 잘라 메탄올 150ml과 물 150ml의 혼합물(메탄올:물=1:1)로 2시간 동안 초음파 처리하였다. 그런 다음 초음파 처리한 면직물을 탈 이온수로 3회 이상 세척한 후 50℃의 공기오븐(air oven)에서 24시간 동안 건조하였다.

[0057] 2) 산화아연 입자를 포함하는 흡착층 형성 단계

[0058] 25% 수산화암모늄(NH_4OH) 100ml을 0.2M 아세트산 아연 수화물($Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) 100m에 천천히 적가하면서 pH를 10 내지 11로 조절하여 산화아연 전구체와 아민 화합물의 혼합액(산화아연 전구체 용액)을 제조하였다. 이때 혼합액의pH 조절에는 염화수소(HCl)와 수산화암모늄(NH_4OH)이 사용되었다. 그런 다음 제조된 산화아연 전구체 용액에 상기 전처리된 면직물을 담근 후 30℃에서 6시간 동안 천천히 교반하고, 반응 플라스크에 담아 통상적인 마이크로웨이브 오븐(Daewoo KR-G20EW)에 넣고 60초 동안 2450MHz, 1120W하에서 돌려준 후 30초 동안 정지하는 과정을 3회 반복하였다. 그런 다음 면직물을 꺼내어 증류수로 세척한 후 50℃ 공기오븐에서 12시간 동안 건조하여 산화아연 입자를 포함하는 흡착층이 형성된 복합체를 제조하였다.

[0059] 도 1은 상기 실시예 1내지 3에 따른 복합체의 제조과정을 개략적으로 나타낸 것이다.

[0060] 도 2는 상기 실시예 1에 따라 제조된 복합체의 FE-SEM관찰 결과로, 산화아연 입자가 꽃 형태로 흡착된 것을 볼 수 있다.

[0061] **실시예 2**

[0062] 산화아연 입자를 포함하는 흡착층 형성 단계에서, 산화아연 전구체 용액의 pH를 8 내지 9로 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합체를 제조하였다.

[0063] 도 3은 상기 실시예 2에 따라 제조된 복합체의 FE-SEM관찰 결과이다.

[0064] **실시예 3**

[0065] 산화아연 입자를 포함하는 흡착층 형성 단계에서, 산화아연 전구체 용액의 pH를 6 내지 7로 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합체를 제조하였다.

[0066] 도 4는 상기 실시예 3에 따라 제조된 복합체의 FE-SEM관찰 결과이다.

[0067] **비교예 1**

[0068] 산화아연 입자를 포함하는 흡착층 형성 단계에서, 산화아연 전구체 용액의 pH를 4 내지 5로 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합체를 제조하였다.

[0069] 도 5은 상기 비교예 1에 따라 제조된 복합체의 FE-SEM관찰 결과이다.

[0070] **비교예 2**

[0071] 산화아연 입자를 포함하는 흡착층 형성 단계에서, 산화아연 전구체 용액의 pH를 2 내지 3으로 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 복합체를 제조하였다.

[0072] 도 6은 상기 비교예 2에 따라 제조된 복합체의 FE-SEM관찰 결과이다.

[0073] **비교예 3**

[0074] 실시예 1에서 사용한 것과 동일한 면직물을 10cm X 10cm으로 잘라 준비하였다.

[0075] 도 7은 상기 비교예 3에 따른 면직물의 FE-SEM관찰 결과이다.

[0076] **실험예 1: XRD 분석**

[0077] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에 따른 복합체 또는 면직물의 산화아연 입자를 포함하는 흡착층이 형성된 것을 확인하기 위해 XRD분석을 실시하였다. 그 결과는 도 8에 나타내었으며, 상기 실시예 1 내지 3 및 비

교예 1 내지 3에 따른 복합체 또는 면직물의 JCPDS 표준의 산화아연(ZnO) 구조의 XRD 패턴을 나타내었다. 여기서 A 내지 C는 각각 실시예 1 내지 3의 결과이고, D 내지 F는 비교예 1 내지 3의 결과이다. 도 8을 보면, 실시예 1 내지 3에 따른 복합체는 면직물 표면에 산화아연 결정상이 잘 형성된 것을 확인할 수 있다(도 8의 A 내지 C). 2Θ= 14.98° , 16.89° 및 22.86° 의 피크는 면직물의 주성분인 셀룰로오스의 피크에 해당한다. 나머지 상대 피크는 JCPDS 표준 (Jointed Committee Powder Diffraction Standard - 카드 번호 36-1451)의 ZnO 구조와 비교한 결과 ZnO의 육각형 구조에 상응하며, 2Θ= 32.09° , 34.63° , 36.44° , 47.60° , 56.76° , 63.18° , 66.44° , 68.20° 및 69.18° 에서 검출된 피크는 (100), (002), (101), (102), (110), (103), (200), (112) 및 (201)로 나타났다. 또한 XRD 패턴에는 불순물이 발견되지 않아 면직물 표면에 고순도의 ZnO 결정상이 형성된 것을 알 수 있었다. 반면, 비교예 1에 따른 복합체는 (100), (002) 및 (101)에서만 피크가 검출되었으며(도 8의 D), 비교예 2 및 3에 따른 복합체 및 면직물은 산화아연(ZnO) 구조에 해당하는 피크가 검출되지 않았다(도 8의 E 및 F).

[0078] 따라서, 복합체 제조 시 산화아연 전구체 용액의 pH가 5.5 내지 11일 경우, 산화아연 입자가 용이하게 형성되는 것을 알 수 있었다.

[0079] **실험예 2: 수 접촉각 측정**

[0080] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에 따른 복합체 또는 면직물의 친수성 특성을 확인하기 위해, 각 복합체의 수 접촉각(water contact angle, WCA)을 측정하였다. 수 접촉각 측정은 5㎕의 물방울을 이용한 스마트 드롭 접촉각 시스템을 이용하여 수행되었다. 그 결과는 하기 표 1, 도 9에 나타내었다. 도 9에서 A 내지 C는 실시예 1 내지 3의 결과이고, D 내지 F는 비교예 1 내지 3의 결과이다. 실시예 1 내지 3에 따른 복합체(도 9의 A 내지 C)는 면직물에 산화아연(ZnO)이 코팅된 후에 친수성 표면이 되어 물방울이 표면에 접촉하자마자 흡수되어서 상기 스마트 드롭 접촉각 시스템을 통해서는 접촉각을 측정할 수 없었다. 이러한 결과는 비디오 분석을 통해서도 확인되었다.

표 1

[0081]

구분	수 접촉각(°)
실시예 1	측정불가 (<<10)
실시예 2	측정불가 (<<10)
실시예 3	측정불가 (<<10)
비교예 1	137.8
비교예 2	133.9
비교예 3	117.7

[0082] 표 1 및 도 9를 참조하면, 실시예 1 내지 3에 따른 복합체의 경우, 스마트 드롭 접촉각 시스템을 이용하여 5㎕의 물방울을 떨어뜨렸을 때, 물방울이 빠르게 흡수되어 접촉각을 측정할 수 없었다. 도 9를 보아도 실시예 1 내지 3(A 내지 C)의 경우 1초가 지나기 전에 물방울이 흡수되고 있는 모습을 볼 수 있다. 반면, 비교예 1에 따른 복합체의 경우, 스마트 드롭 접촉각 시스템을 이용하여 5㎕의 물방울을 떨어뜨렸을 때 측정된 수 접촉각이 137.8° 로 높은 소수성을 나타냈으며, 물방울을 떨어뜨리고 20초 경과 후에도 수 접촉각은 60±3° 로 높게 나타났고, 25초가 경화하였을 때 물방울이 대부분 복합체로 흡수되었다. 또한, 비교예 2에 따른 복합체의 경우, 물방울을 떨어뜨렸을 때 측정된 수 접촉각이 133.9° 로 높은 소수성을 나타냈으며, 물방을을 떨어뜨린 후 180초가 경과하여도 수 접촉각은 103.8° 로 높게 나타났다. 또한, 비교예 3에 따른 면직물의 경우에도 물방울을 떨어뜨렸을 때 측정된 수 접촉각이 117.7° 로 높은 소수성을 나타냈으며, 물방울을 떨어뜨린 후 180초가 경과하여도 수 접촉각은 89.7° 로 높게 나타났다.

[0083] 따라서, 본 발명에 따른 복합체 제조 시에 산화아연 전구체 용액의 pH를 5.5 내지 11 범위로 조절함으로써 친수성 특성을 갖는 복합체를 제조할 수 있음을 확인하였으며, pH가 9.5 내지 10 범위일 경우 가장 높은 친수성 특성을 가짐을 확인하였다.

[0084] **실험예 2: 자가세척 능력 평가**

[0085] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에 따른 복합체 및 면직물의 자가세척 능력을 평가하기 위해, 습도 및 시간 경과에 따른 커피 얼룩의 제거 정도를 평가하였다. 각각의 복합체(실시예 1 내지 3, 비교예 1 및 2) 및 면직물(비교예 3)에 물 100중량% 기준으로 믹스커피 12중량%를 혼합한 커피혼합물 2㎕을 떨어뜨린 후, 습도 조건

이 30%, 60% 및 90%일 때, 각각의 습도 조건에서 220V, 20W의 블랙 램프(Alim Industrial Co., Ltd.)를 이용하여 자외선을 10시간(10h) 또는 15시간(15h) 동안 조사하였을 경우의 자가세척 능력을 평가하였다. 이때 자외선의 조사는 결과에 영향을 줄 수 있는 불필요한 광원을 최소화하기 위해 0.36m^3(0.6m X 0.6m X 1m) 부피의 석영 반응 챔버 내에서 수행되었다. 자가세척 능력 평가는 육안으로 커피혼합물을 떨어뜨린 부분의 색 변화를 관찰하였으며(도 10 참조), 관찰된 결과는 하기와 같은 기준(자가세척 등급 평가 기준)으로 평가하여 자가세척 등급을 도출하였다. 도출된 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[0086] - 자가세척 등급 평가 기준

[0087] 등급 ①: 초기 백색시료의 단위면적당 색상이 변화된 면적의 비율이 10% 미만임(커피혼합물의 얼룩이 90% 이상 제거됨)

[0088] 등급 ②: 초기 백색시료의 단위면적당 색상이 변화된 면적의 비율이 10% 이상 30% 미만임(커피혼합물의 얼룩이 70% 초과 90% 이하 제거됨)

[0089] 등급 ③: 초기 백색시료의 단위면적당 색상이 변화된 면적의 비율이 30% 이상 내지 50%미만임(커피혼합물의 얼룩이 50% 초과 70% 이하 제거됨)

[0090] 등급 ④: 초기 백색시료의 단위면적당 색상이 변화된 면적의 비율이 50% 이상 80% 이하임(커피혼합물의 얼룩이 20% 초과 50% 이하 제거됨)

[0091] 등급 ⑤: 초기 백색시료의 단위면적당 색상이 변화된 면적의 비율이 80%를 초과함(커피혼합물의 얼룩이 20% 이하 제거됨)

표 2

[0092]

	습도 30%		습도 60%		습도 90%	
	10h	15h	10h	15h	10h	15h
실시예 1	등급 ②	등급 ②	등급 ①	등급 ①	등급 ①	등급 ①
실시예 2	등급 ③	등급 ②	등급 ②	등급 ①	등급 ①	등급 ①
실시예 3	등급 ②	등급 ③	등급 ②	등급 ①	등급 ①	등급 ①
비교예 1	등급 ⑤	등급 ④	등급 ⑤	등급 ⑤	등급 ⑤	등급 ④
비교예 2	등급 ⑤	등급 ④	등급 ⑤	등급 ④	등급 ④	등급 ④
비교예 3	등급 ⑤	등급 ④	등급 ⑤	등급 ④	등급 ④	등급 ④

[0093] 상기 표 2에 나타낸 바와 같이 실시예 1 내지 3에 따른 복합체의 경우 커피혼합물을 떨어뜨리고 10시간 및 15시간 동안 UV광을 조사하였을 때 모든 습도 조건에서 초기 복합체 시료의 단위면적당 색상이 변화된 면적의 비율이 30% 미만으로 나타나 등급 ① 또는 ②의 결과를 보였다. 이는 커피혼합물의 얼룩이 70% 이상 자가세척 되어 제거된 것을 의미한다. 특히 실시예 1의 경우 습도 60% 및 90% 조건에서 모두 등급 ①의 결과를 보였으며, 습도 90% 조건에서는 실시예 1 내지 3 모두 등급 ①의 결과를 보여 우수한 자가세척 능력을 가짐을 확인하였다. 반면, 비교예 1 내지 3의 경우 커피혼합물을 떨어뜨리고 10시간 및 15시간 동안 UV광을 조사하였을 때 모든 습도 조건에서 초기 복합체 시료의 단위면적당 색상이 변화된 면적의 비율이 50% 이상으로 나타나 등급 ④ 또는 ⑤의 결과를 보였다.

[0094] 도 10의 결과를 보면 A 내지 C는 각각 실시예 1 내지 3의 결과이며, D 내지 F는 각각 비교예 1 내지 3의 결과이다. 0시간(0h)은 UV광을 조사하지 않았을 때의 결과이다. 도 10을 보면, 실시예 1 내지 3에 따른 복합체의 경우(도 10의 A 내지 C), UV광조사 시간이 5시간 경과하였을 때 모든 습도 조건에서 커피 얼룩이 옅어진 것을 볼 수 있으며, UV를 15시간 동안 조사한 결과에서는 60% 및 90% 습도 조건에서 실시예 1 내지 3 모두 90% 이상의 커피혼합물 얼룩이 제거된 것을 볼 수 있다. 특히 실시예 1의 경우 15시간 경과 후에는 커피혼합물을 떨어뜨리기 전인 초기 복합체 시료와 동등한 색상을 보였다. 반면, 비교예 1 내지 3의 경우(도 10의 D 내지 F), UV광 조사를 15시간 수행하여도 50% 이상의 커피혼합물 얼룩이 남아있는 것을 볼 수 있다.

[0095] 이러한 결과는, 복합체 제조 시 산화아연 전구체 용액의 pH를 5.5 내지 11 범위로 조절함으로써 복합체의 UV광 조사에 따른 자가세척 능력을 향상시킬 수 있음을 나타내는 것이다. 구체적으로 본 발명에 따른 복합체는 제조 시 산화아연 전구체 용액의 pH를 9.5 내지 11로 조절하여 제조할 경우 가장 높은 자가세척 능력을 나타내었다. 따라서, 복합체 제조 시 산화아연 입자를 포함하는 흡착층 형성 과정에서 산화아연 전구체 용액의 pH는 복합체

의 자가세척 능력에 영향을 미치는 것을 확인하였다.

[0096] **실험예 3: 자외선 차단 특성 평가**

[0097] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에 따른 복합체 및 면직물의 자외선 차단 특성을 평가하기 위해 KS K 0850:2014(텍스타일의 자외선 차단율 및 차단지수 시험방법)에 의거하여 자외선-A(UV-A) 차단율, 자외선-B(UV-B)차단율 및 자외선 차단지수(UPF)를 측정하였다.

[0098] 그 결과 하기 표 3에 나타낸 바와 같이 실시예 1 내지 3에 따른 복합체는 UV-A 차단율 및 UV-B 차단율이 모두 99.99% 이상인 결과를 보였고, 자외선 차단지수(UPF)는 실시예 1 내지 3이 각각 212.21, 173.41 및 217.04로 나타나 우수한 자외선 자단율 및 자외선 차단지수를 나타냈다. 반면, 비교예 1의 경우 UV-A 차단율 및 UV-B 차단율은 비교적 높았으나, 자외선 차단지수(UPF)가 1 미만으로 매우 낮은 결과를 보였으며, 비교예 2 및 3은 UV-A 차단율 및 UV-B 차단율과 자외선 차단지수(UPF) 모두 현저히 낮은 결과를 보였다.

표 3

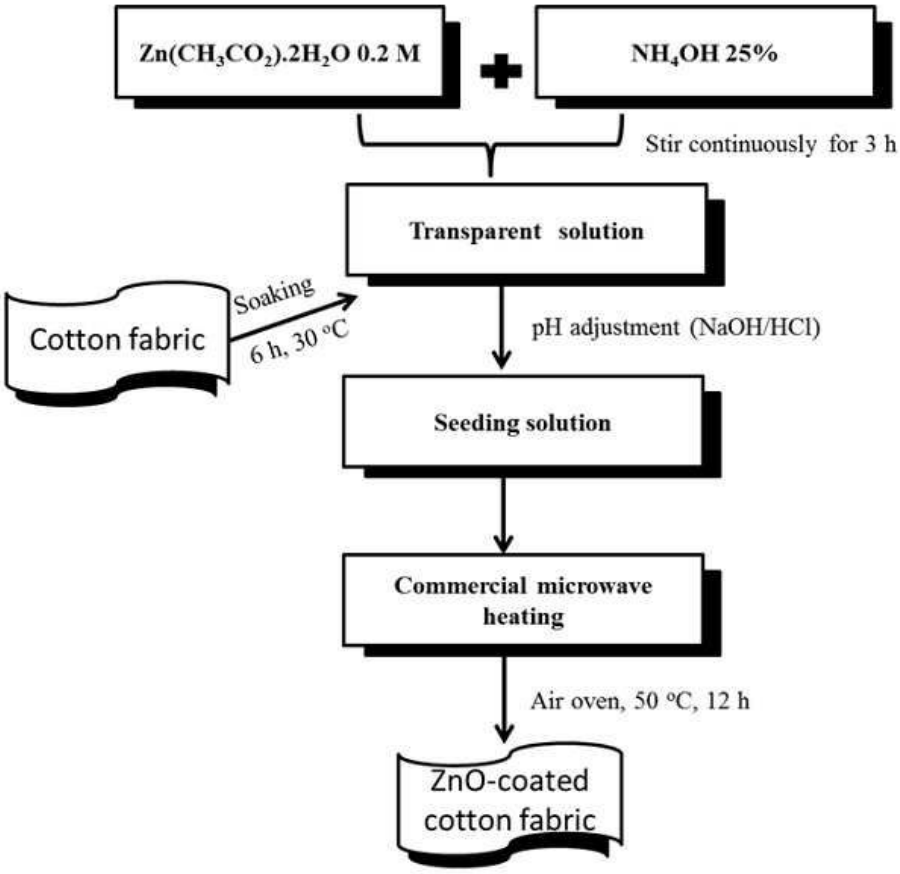
[0099]

	UV-A 차단율 (%)	UV-B 차단율 (%)	자외선 차단지수 (UPF)	UPF 분류
실시예 1	99.99	99.99	212.21	우수(50+)
실시예 2	99.99	99.99	173.41	우수(50+)
실시예 3	99.99	99.99	217.04	우수(50+)
비교예 1	98.98	99.02	< 1	매우낮음
비교예 2	94.78	95.05	< 1	매우낮음
비교예 3	87.56	87.67	< 1	매우낮음

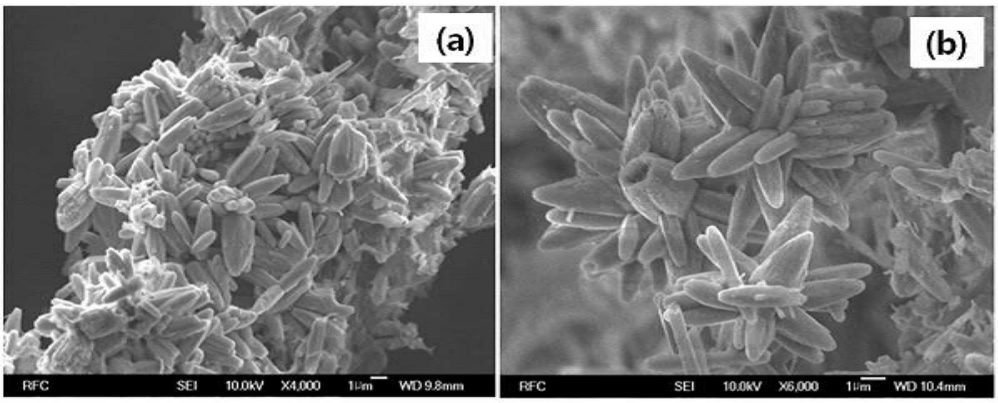
[0100] 이러한 결과는, 복합체 제조 시 산화아연 전구체 용액의 pH를 5.5 내지 11 범위로 조절함으로써 복합체 자외선 차단 특성을 월등히 향상시킬 수 있음을 나타내는 것이다. 구체적으로 본 발명에 따른 복합체는 제조 시 산화아연 전구체 용액의 pH를 9.5 내지 11로 조절하여 제조할 경우 가장 우수한 자외선 차단 특성을 나타내었다. 따라서, 복합체 제조 시 산화아연 입자를 포함하는 흡착층 형성 과정에서 산화아연 전구체 용액의 pH는 복합체의 자외선 차단 특성에 영향을 미치는 것을 확인하였다.

도면

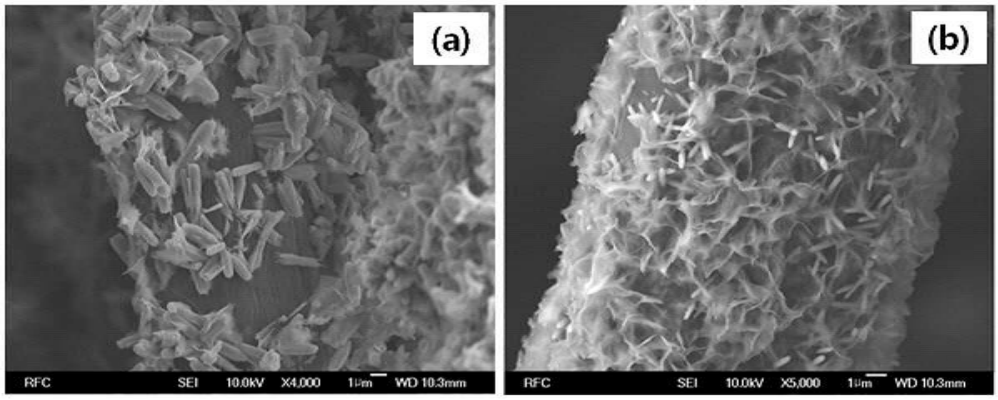
도면1


Zn(CH3CO2).2H2O 0.2 M
NH4OH 25%
Stir continuously for 3 h
Transparent solution
Cotton fabric
Soaking
6 h, 30 °C
pH adjustment (NaOH/HCl)
Seeding solution
Commercial microwave heating
Air oven, 50 °C, 12 h
ZnO-coated cotton fabric

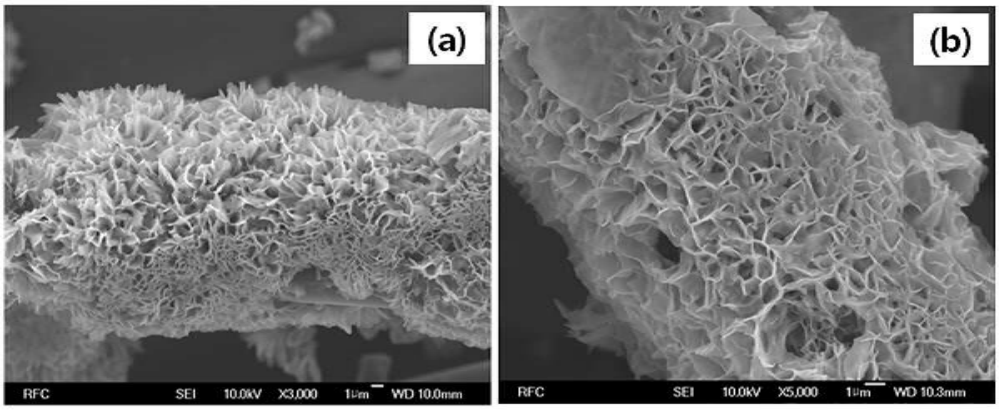
도면2


(a)
(b)

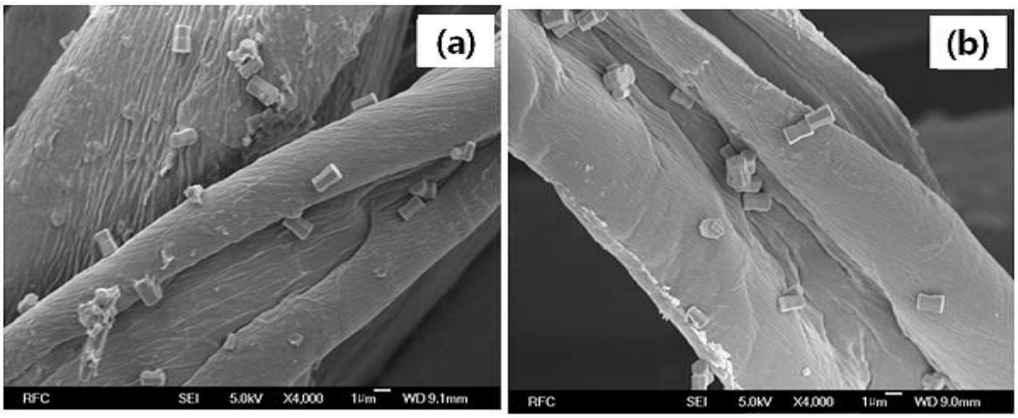
도면3


(a)
RFC SEI 10.0kV X4,000 1μm WD 10.3mm
(b)
RFC SEI 10.0kV X5,000 1μm WD 10.3mm

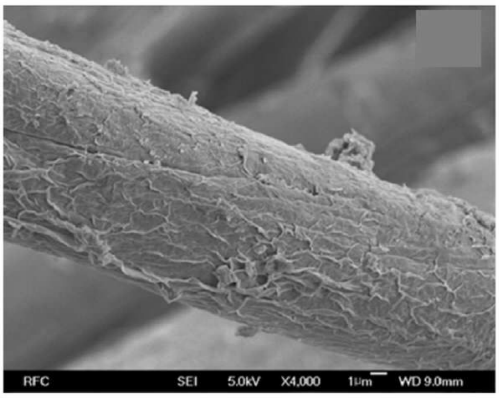
도면4


(a)
RFC SEI 10.0kV X3,000 1μm WD 10.0mm
(b)
RFC SEI 10.0kV X5,000 1μm WD 10.3mm

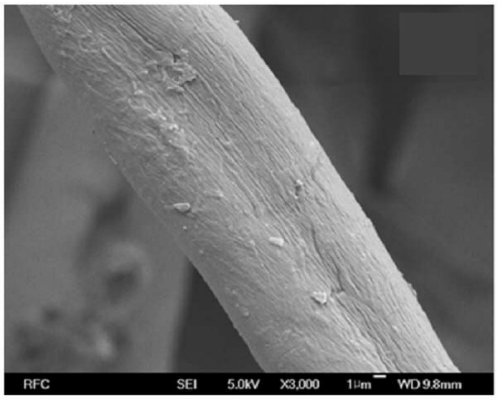
도면5


(a)
RFC SEI 5.0kV X4,000 1μm WD 9.1mm
(b)
RFC SEI 5.0kV X4,000 1μm WD 9.0mm

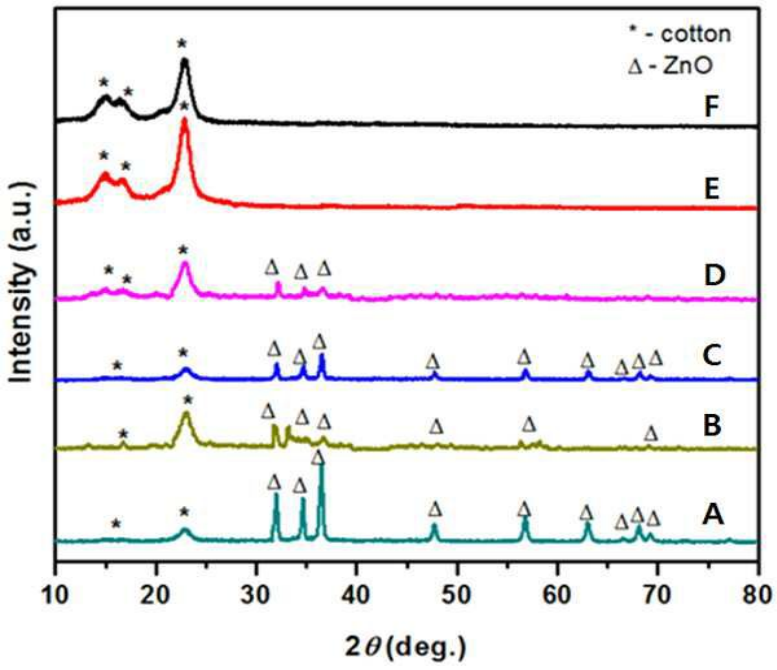
도면6


RFC SEI 5.0kV X4,000 1μm WD 9.0mm

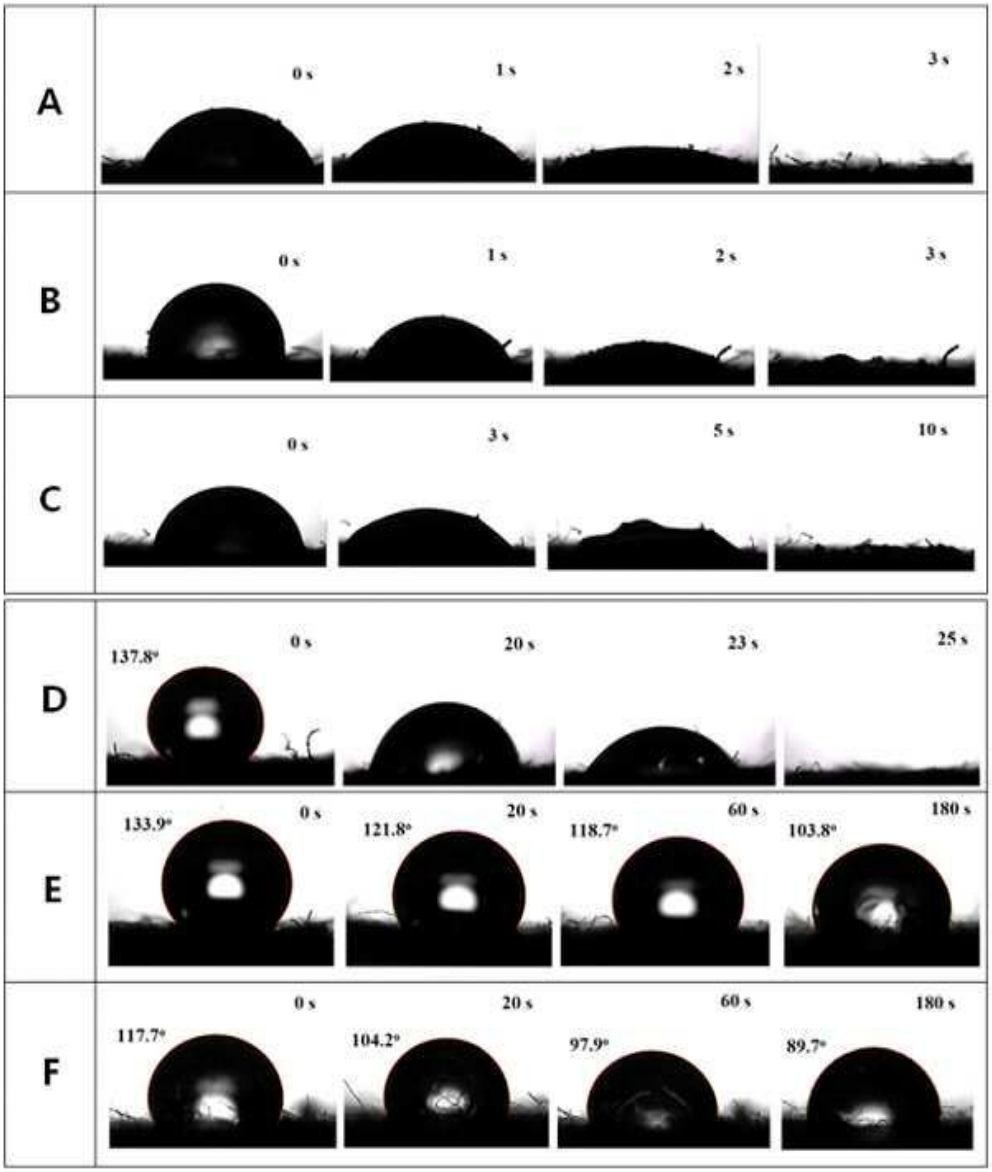
도면7


RFC SEI 5.0kV X3,000 1μm WD 9.8mm

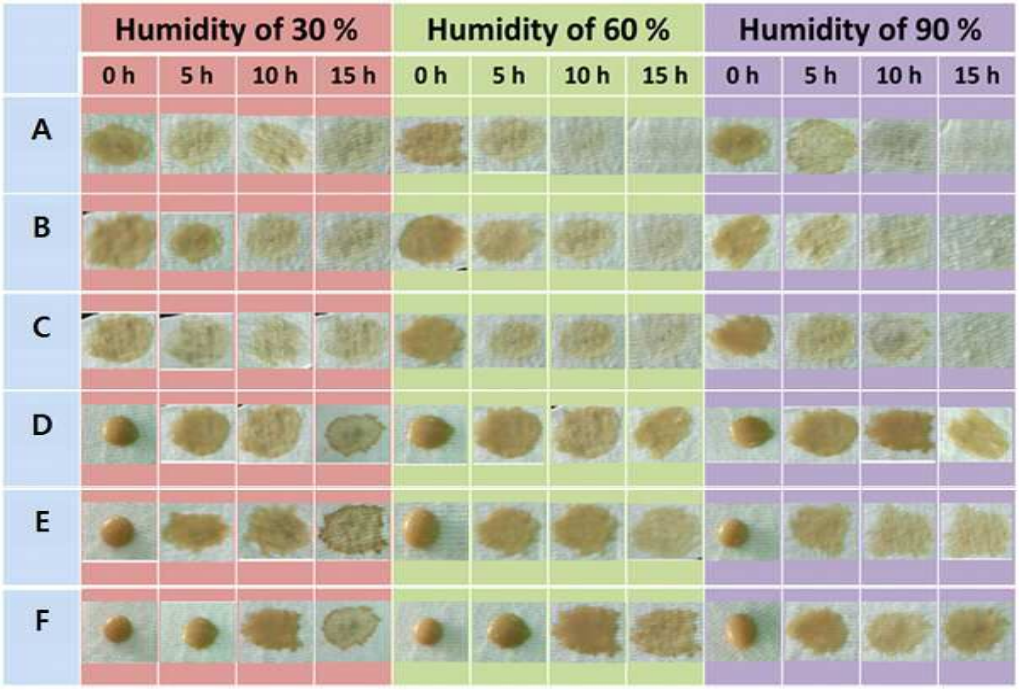
도면8


* - cotton
Δ - ZnO
F
E
D
C
B
A
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ(deg.)

도면9


A
0 s
1 s
2 s
3 s
B
0 s
1 s
2 s
3 s
C
0 s
3 s
5 s
10 s
D
137.8°
0 s
20 s
23 s
25 s
E
133.9°
0 s
121.8°
20 s
118.7°
60 s
103.8°
180 s
F
117.7°
0 s
104.2°
20 s
97.9°
60 s
89.7°
180 s

도면10


Humidity of 30 %
Humidity of 60 %
Humidity of 90 %
0 h
5 h
10 h
15 h
A
B
C
D
E
F