



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0031670
(43) 공개일자 2025년03월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 5/18 (2006.01) C08K 3/32 (2006.01)
C09D 4/00 (2006.01) D06M 11/78 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09D 5/18 (2013.01)
C09D 4/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0113427
(22) 출원일자 2023년08월29일
심사청구일자 2023년08월29일

(71) 출원인
국립창원대학교 산학협력단
경상남도 창원시 의창구 창원대학교 20(퇴촌동)
(72) 발명자
구본흔
경남 창원시 성산구 원이대로 495
레호만지산우르
경남 창원시 의창구 창이대로343번길 87
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김중석

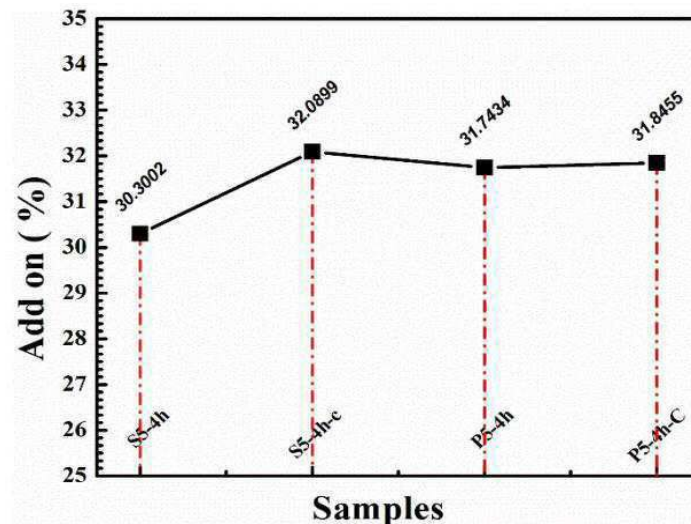
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 인산염 첨가제가 포함된 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제와 이 코팅제를 코팅한 면직물 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 테트라에톡시실란(TEOS)이 혼합된 졸(sol)에 인산염을 첨가한 난연성 코팅제를 이용하여 화염 확산 및 연소의 지연 효과가 우수한 것을 특징으로 하는 인산염 첨가제가 포함된 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제와 이 코팅제를 코팅한 면직물 및 그 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제를 코팅한 면직물은 저비용으로 화염 확산 및 연소 과정의 물리적 및 화학적 지연을 위해서 면직물에 졸-겔 기반의 SiO₂, PO₄, SO₄, P-Si의 나노 복합체 층을 형성시켜 고효율 및 불침투성 성능을 향상시키는 효과가 있고, 또한 연소 시에 포름알데히드를 방출하지 아니하여 친환경적이고, 할로겐계 난연성 재료의 환경오염 문제에 대처할 수 있는 고효율의 난연성 특성을 갖는 효과가 있는 소재로서 일반 생활용품 뿐만 아니라 하이테크 산업의 다양한 제품에 광범위한 널리 적용될 것으로 기대된다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

D06M 11/78 (2013.01)
C08K 2003/321 (2013.01)
D06M 2200/30 (2013.01)
Y10S 57/904 (2013.01)

이화인

경남 창원시 의창구 용동로57번길 20

(72) 발명자

칸 레라

경남 창원시 의창구 창이대로343번길 87

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345348505
과제번호	2021R1I1A1A01055102
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축
연구과제명	새로운 코팅 전략을 사용하여 임플란트 응용 분야를위한 마그네슘 합금 개발
기 여 율	40/100
과제수행기관명	창원대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345363566
과제번호	2018R1A6A1A03024509
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축
연구과제명	신소재 연구센터
기 여 율	40/100
과제수행기관명	창원대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415186444
과제번호	20214000000480
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지인력양성사업(에텍)
연구과제명	청정가스복합화력발전 핵심요소기술 및 국산화 전문인재양성
기 여 율	20/100
과제수행기관명	재단법인경남테크노파크
연구기간	2023.01.01 ~ 2023.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

에탄올과 증류수를 혼합시킨 에탄올 혼합용매에 Si 전구체를 첨가하여 Si 전구체 혼합 졸을 제조하는 단계(S110);

상기 Si 전구체 혼합 졸을 산성 조건 하에서 P 전구체를 첨가하여 P 전구체 혼합 졸을 제조하는 단계(S120); 및

상기 P 전구체 혼합 졸에 N 전구체를 첨가하여 N 전구체 혼합 졸을 제조하는 단계(S130);

를 포함하는 것을 특징으로 하는 인산염 첨가제가 포함된 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제의 제조 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 Si 전구체 혼합 졸 제조 단계(S110)는,

Si 전구체 50~60 vol%, 에탄올 25~30 vol% 및 증류수 15~20 vol%를 혼합한 것을 특징으로 하는 인산염 첨가제가 포함된 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제의 제조 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 P 전구체 혼합 졸 제조 단계(S120)는,

상기 Si 전구체 혼합 졸은 산성 조건 하에서 Si 전구체 혼합 졸 100 부피부에 대하여 P 전구체 2.5~3.0 부피부를 첨가하여 실온에서 3~4 시간 동안 교반하는 것을 특징으로 하는 인산염 첨가제가 포함된 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제의 제조 방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 산성 조건은 Si 전구체 혼합 졸 100 부피부에 대하여 0.5~0.7 부피부의 염산(HCl)을 혼합한 것을 특징으로 하는 인산염 첨가제가 포함된 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제의 제조 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 N 전구체 혼합 졸 제조 단계(S130)는,

상기 단계에서 P 전구체 혼합 졸을 교반하는 동안에 P 전구체 혼합 졸 100 부피부에 대하여 10% 멜라민 용액 7.5~9.5 부피부를 첨가하여 투명한 상태가 될 때까지 교반하는 것을 특징으로 하는 인산염 첨가제가 포함된 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제의 제조 방법.

청구항 6

제 2항에 있어서,

상기 Si 전구체는 테트라에톡시실란(TEOS), 테트라에톡시오르소실리케이트(TEOS) 또는 테트라메톡시오르소실리케이트(TMOS) 중에서 1종 또는 그 이상을 선택하여 사용하는 것을 특징으로 하는 인산염 첨가제가 포함된 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제의 제조 방법.

청구항 7

제 3항에 있어서,

상기 P 전구체는 인산 $[H_3(PO)_4]$ 인 것을 특징으로 하는 인산염 첨가제가 포함된 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제의 제조 방법.

청구항 8

제 3항에 있어서,

상기 N 전구체는 멜라민, 메틸렌디멜라민, 에틸렌디멜라민 또는 트리메틸렌디멜라민 중에서 1종 또는 그 이상을 선택하여 사용하는 것을 특징으로 하는 인산염 첨가제가 포함된 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제의 제조 방법.

청구항 9

상기 제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조되는 것을 특징으로 하는 인산염 첨가제가 포함된 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제.

청구항 10

일정 크기로 절단한 면직물을 폴리아크릴산 용액으로 세척한 다음 건조 처리하는 면직물 전처리 단계(S210);

졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제 용액에 면직물을 침지시켜 면직물을 코팅하는 면직물 침지 코팅 단계(S220); 코팅한 면직물의 오염물을 제거한 다음 오븐에서 가열하는 코팅 면직물 가열 단계(S230); 및,

코팅 면직물에 자외선을 조사하여 코팅층을 경화시키는 면직물 코팅 경화 단계(S240);

를 포함하는 것을 특징으로 하는 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제가 코팅된 면직물의 제조 방법.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 면직물 침지 코팅 단계(S220)는,

코팅제 용액에 면직물을 3~4 시간 동안 침지시키는 것을 특징으로 하는 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제가 코팅된 면직물의 제조 방법.

청구항 12

제 10항에 있어서,

상기 코팅 면직물 가열 단계(S230)는,

60~70℃의 온도로 11~13시간 동안 가열하는 것을 특징으로 하는 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제가 코팅된 면직물의 제조 방법.

청구항 13

제 10항에 있어서,

상기 면직물 코팅 경화 단계(S240)는,

125~135℃에서 50~80초 동안 경화하는 것을 특징으로 하는 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제가 코팅된 면직물의 제조 방법.

청구항 14

상기 제 10항 내지 제 13항 중 어느 한 항의 방법에 따라 코팅되는 것을 특징으로 하는 인산염 첨가제가 포함된 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제가 코팅된 면직물.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 인산염 첨가제가 포함된 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제와 이 코팅제를 코팅한 면직물 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 자세하게는 테트라에톡시실란(TEOS)이 혼합된 졸(sol)에 인산염을 첨가한 난연성 코팅제를 이용하여 화염 확산 및 연소의 지연 효과가 우수한 것을 특징으로 하는 인산염 첨가제가 포함된 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제와 이 코팅제를 코팅한 면직물 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 면직물은 고강한 질감과 편안함, 우수한 흡습성과 생분해성, 통기성 및 정전기 방지 특성과 같은 고유의 특성으로 인해 인간의 생활과 밀접하게 접하는 가정용품에서 하이테크 산업의 다양한 제품에서 광범위하게 적용되는 소재로서 대량 소비되고 있다.

[0005] 그러나 면직물은 고유의 인화성과 높은 발화성과 같은 두 가지의 주요 기능적 결함을 갖는 소재로서, 제한된 산소 지수(LOI, 수치: 19.0) 및 낮은 연소 온도(360 ~ 450℃)와 같은 제한된 가연성 등급으로 인해 면 소재 제품의 화재 취약성은 산업용 건물 및 가정용 주택에서의 심각한 화재 사고를 유발할 수 있으므로 광범위한 응용이 제한되고 있다.

[0007] 한편, 면 직물의 난연성을 향상시키기 위해 새로운 재료 및 기술 기반 코팅 기반의 난연 소재의 개발이 다양하게 진행되고 있지만, 독성 난연제 화학물질, 특히 할로겐 화합물 유도체 및 다음과 같은 인계 조성물의 사용에 대한 법률/규제가 엄격해지고 있기 때문에 THPC(tetrakis hydroxymethyl phosphonium chloride) 또는 MDPA(N-methylol dimethyl phosphono-propionamide)와 같은 화합물은 포름알데히드를 방출할 수 있기 때문에 강력히 권장되고 있지는 않는 실정이다.

[0009] 따라서 우수한 난연제로서의 요구를 충족시킬 수 있는 친환경 무독성 화학물질의 난연제 개발이 절실히 요구되고 있으며, 그 동안 개발된 개발되어 실시되고 있는 기술들은 아래에 설명하는 바와 같다.

- [0011] 면직물에 난연성을 부여하는 방법으로는 표면 개질 접근법을 이용하여 면직물에 다양한 화학 물질을 침착시키고 난연성을 부여하는데 효과적인 것으로 간주되었다. 이와 관련하여 이전에 보고된 바와 같이 층별 기술, 반응성 단량체 또는 중합체 종의 적용, DNA 또는 카제인과 같은 인 함유 생체 분자, UV 경화 또는 플라즈마 경화 시스템 졸-겔 기술 등과 같은 다양한 접근 방식을 사용하여 주요 표면 변형을 생성할 수 있다
- [0013] 졸-겔 공정은 직물의 표면에 유기 화합물과 무기 화합물을 모두 포착할 수 있고, 용이성 등과 같은 몇 가지 이유로 섬유 직물의 표면에 난연성 물질을 침착시키는 졸-겔 공정에 대한 관심이 지난 10년 동안 눈에 띄게 증가하였다. 특히, 졸-겔 유래 하이브리드 구조는 난연체로서 열 절연체 역할을 하는 폴리머 표면을 보호할 수 있어 처리된 기재의 난연성이 향상된다는 것이 명확하게 입증되었다.
- [0015] 보다 구체적으로는, 셀룰로오스계 기재를 참조하면, 주변 영역에서 열을 흡수하는 이러한 무기 구조는 산소 및 열 전달에 대한 물리적 장벽을 생성하여 추가적인 열화를 촉진하는 휘발성 종의 형성을 방해함으로써 폴리머 기재를 보호할 수 있다. 그리고 동시에 탄소질 구조(char)의 형성을 촉진한다.
- [0017] 졸-겔은 물리적/화학적 활성의 흥미로운 조합을 제공하고, 직물의 표면에 나노 변형 및 나노구조를 부여한다. 일반적으로 알콕사이드 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 는 도 1에 도시된 바와 같이 ① 내지 ③의 반응 경로에 따라 가수분해 및 중축합 공정을 통해 졸과 겔을 형성하는 데 사용된다.
- [0019] 반응 조건 및 경로에 따라 선형 가지 또는 콜로이드 요소를 포함하는 유기-무기 하이브리드 중합체가 생성된다. 전구체인 테트라에톡시실란(TEOS)에서 졸-겔 공정을 통해 얻은 실리카는 면의 열 보호를 어느 정도 향상시킬 수 있다. N-based, P-based와 같은 추가적인 모이어티를 사용하면 개별 성능에 비해 개선된 결과가 나타났다. 따라서, 졸-겔 공정 중에 실리카 졸에 난연제 첨가제(N-, B-, P-)를 단순히 도핑하는 대신, 처리된 직물은 세탁 내구성이 낮은 것으로 밝혀져 알콕시실란 전구체의 사용에 대한 관심이 높아지고 있다.
- [0021] 따라서, 본 발명자들은 테트라에톡시실란(TEOS)을 이용한 졸(sol)에 인산염 첨가제를 첨가하여 하이브리드 실리카겔을 형성한 후, 멜라민(N-전구체)을 첨가하여 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제를 제조하는 기술을 개발함으로써 본 발명을 완성하게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0023] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-0660082호(2006.12.14. 등록)
(특허문헌 0002) 유럽등록특허공보 EP3194514호(2018.11.21. 등록)
(특허문헌 0003) 대한민국 등록특허공보 제10-1229721호(2013.01.29. 등록)
(특허문헌 0004) 대한민국 공개특허공보 제10-2022-0169892호(2022.12.28. 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0024] 본 발명은 상기에서와 같은 문제점을 해결하기 위한 방안으로, 테트라에톡시실란(TEOS)이 혼합된 졸(sol)에 인산염을 첨가한 난연성 코팅제를 이용하여 화염 확산 및 연소 과정의 물리적/화학적 지연 효과가 우수한 것을 특징으로 하는 인산염 첨가제가 포함된 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제와 그 제조방법을 제공하는 것을 목적

으로 한다.

[0026] 그리고 본 발명은 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제를 면직물에 코팅함으로써, 저비용으로 화염 확산 및 연소 과정의 물리적 및 화학적 지연을 위해서 면직물에 졸-겔 기반의 SiO_2 , PO_4 , SO_4 , P-Si의 나노 복합체 층을 형성시켜 고효율 및 불침투성 효과를 향상시킨 것을 특징으로 하는 인산염 첨가제가 포함된 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제를 코팅한 면직물 및 그 제조방법을 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0028] 상기의 과제를 달성하기 위한 본 발명의 바람직한 실시 예는 에탄올과 증류수를 혼합시킨 에탄올 혼합용매에 Si 전구체를 첨가하여 Si 전구체 혼합 졸을 제조하는 단계(S110); 상기 Si 전구체 혼합 졸을 산성 조건 하에서 P 전구체를 첨가하여 P 전구체 혼합 졸을 제조하는 단계(S120); 및 상기 P 전구체 혼합 졸에 N 전구체를 첨가하여 N 전구체 혼합 졸을 제조하는 단계(S130);를 포함하는 것을 특징으로 하는 인산염 첨가제가 포함된 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제의 제조 방법을 과제의 해결 수단으로 한다.

[0030] 그리고, 상기 Si 전구체 혼합 졸 제조 단계(S110)는, Si 전구체 50~60 vol%, 에탄올 25~30 vol% 및 증류수 15~20 vol%를 혼합한 것을 특징으로 한다.

[0032] 또한, 상기 P 전구체 혼합 졸 제조 단계(S120)는, 상기 Si 전구체 혼합 졸을 산성 조건 하에서 Si 전구체 혼합 졸 100 부피부에 대하여 P 전구체 2.5~3.0 부피부를 첨가하여 실온에서 3~4 시간 동안 교반하되, 상기 Si 전구체 혼합 졸의 산성 조건은 Si 전구체 혼합 졸 100 부피부에 대하여 0.5~0.7 부피부의 염산(HCl)을 혼합한 것을 특징으로 한다.

[0034] 상기 Si 전구체 혼합 졸 100 부피부에 대하여 0.5~0.7 부피부의 염산(HCl)을 첨가한 다음 P 전구체 2.5~3.0 부피부를 첨가하여 실온에서 3~4 시간 동안 교반하는 것을 특징으로 한다.

[0036] 또한, 상기 N 전구체 혼합 졸 제조 단계(S130)는, 상기 단계에서 P 전구체 혼합 졸을 교반하는 동안에 P 전구체 혼합 졸 100 부피부에 대하여 10% 멜라민 용액 7.5~9.5 부피부를 첨가하여 투명한 상태가 될 때까지 교반하는 것을 특징으로 한다.

[0038] 상기에서 Si 전구체는 테트라에톡시실란(TEOS), 테트라에톡시오르소실리케이트(TEOS) 또는 테트라메톡시오르소실리케이트(TMOS) 중에서 1종 또는 그 이상을 선택하여 사용하고, P 전구체는 인산[$\text{H}_3(\text{PO})_4$]이며, N 전구체는 멜라민, 메틸렌디멜라민, 에틸렌디멜라민 또는 트리메틸렌디멜라민 중에서 1종 또는 그 이상을 선택하여 사용하는 것을 특징으로 한다.

[0040] 한편, 본 발명의 바람직한 다른 실시 예는 일정 크기로 절단한 면직물을 폴리아크릴산 용액으로 세척한 다음 건조 처리하는 면직물 전처리 단계(S210); 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제 용액에 면직물을 침지시켜 면직물을 코팅하는 면직물 침지 코팅 단계(S220); 코팅한 면직물의 오염물을 제거한 다음 오븐에서 가열하는 코팅 면직물 가열 단계(S230); 및, 코팅 면직물에 자외선을 조사하여 코팅층을 경화시키는 면직물 코팅 경화 단계(S240);를 포함하는 것을 특징으로 하는 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제가 코팅된 면직물의 제조 방법을 과제의 다른 해결 수단으로 한다.

[0042] 그리고, 상기 면직물 침지 코팅 단계(S220)는, 코팅제 용액에 면직물을 3~4 시간 동안 침지시키고, 코팅 면직물

가열 단계(S230)는, 60~70℃의 온도로 11~13시간 동안 가열하며, 상기 가열 면직물 경화 단계(S240)는, 125~135℃에서 50~80초 동안 경화하는 것을 특징으로 한다.

[0044] 또한 본 발명의 바람직한 또 다른 실시 예는 상기의 방법에 따라 제조되는 것을 특징으로 하는 인산염 첨가제가 포함된 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제 및 이 코팅제가 코팅된 면직물을 과제의 또 다른 해결 수단으로 한다.

발명의 효과

[0046] 본 발명에 따른 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제를 코팅한 면직물은 저비용으로 화염 확산 및 연소 과정의 물리적 및 화학적 지연을 위해서 면직물에 졸-겔 기반의 SiO_2 , PO_4 , SO_4 , P-Si의 나노 복합체 층을 형성시켜 고효율 및 불침투성 성능을 향상시키는 효과가 있다.

[0048] 또한, 본 발명에 따른 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제를 코팅한 면직물은 연소 시에 포름알데히드를 방출하지 아니하여 친환경적이고, 할로겐계 난연성 재료의 환경오염 문제에 대처할 수 있는 고효율의 난연성 특성을 갖는 효과가 있는 소재로서 일반 생활용품 뿐만 아니라 하이테크 산업의 다양한 제품에 광범위한 널리 적용될 것으로 기대된다.

도면의 간단한 설명

[0050] 도 1은 가수분해 및 중축합 공정을 통한 졸-겔 공정의 반응 메커니즘에 의한 알콕사이드 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 를 제조하는 공정을 설명하기 위한 도면이고,

도 2는 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제의 제조 공정을 설명하기 위한 공정블럭도이며,

도 3은 본 발명의 바람직한 실시예에 따라 P-Si-N계 난연성 코팅제를 면직물에 코팅하는 공정을 설명하기 위한 공정블럭도이며,

도 4는 각 샘플의 코팅 종의 첨가량을 나타낸 그래프이며,

도 5는 각 샘플에 대한 다양한 특성의 숯 잔류물, 열분해율 및 열화 온도를 나타낸 그래프이며,

도 6은 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 과열 성능을 보여주는 코팅된 면직물 샘플을 찍은 광학 이미지이며,

도 7은 다양한 조건에서 얻은 코팅 샘플들의 LV-SEM 광학 이미지이며,

도 8은 코팅 직물 샘플들의 EDS 프로파일을 나타낸 그래프이며,

도 9는 코팅된 면 직물들의 FTIR 분석 프로파일을 나타낸 그래프이며,

도 10은 다양한 조건에서 얻은 코팅 직물들의 열중량 분석 곡선을 나타낸 그래프이며,

도 11은 다양한 조건에서 얻은 코팅 직물들의 DTGA 분석 곡선을 나타낸 그래프이며,

도 12는 10초, 20초 및 최종 연소 후 VFT 이미지 및 화염 확산 상태를 찍은 광학 이미지이며,

도 13은 VFT 데이터에서 얻은 코팅된 샘플들의 연소 시간, 숯 잔류물, 연소 속도 및 화염 확산을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0051] 이하 본 발명은 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예에 따라 상세하게 설명하겠지만 본 발명의 기술 분야의 종사자들이 용이하게 알 수 있는 구성 및 작용에 대해서는 구체적인 설명이 생략될 것이다. 또한, 본 발명은 하기의 실시 예들에 의해 반드시 제한되는 것은 아니며 해당 분야에서 통상의 지식을 가진 자라

면 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 변경할 수 있음에 유의하여야 한다.

- [0053] 본 발명의 바람직한 실시 예에 따른 인산염 첨가제가 포함된 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제(이하, 'P-Si-N계 난연성 코팅제'라 한다.)의 제조방법은 도 3에 도시된 바와 같이, Si 전구체 혼합 졸 제조 단계(S110); P 전구체 혼합 졸 제조 단계(S120); 및 N 전구체 혼합 졸 제조 단계(S130);를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0055] 이하, P-Si-N계 난연성 코팅제의 제조방법을 도 3을 참조하여 각 단계별로 상세하게 설명하면 아래의 내용과 같다.
- [0057] S110 단계는 에탄올과 증류수를 혼합시킨 에탄올 혼합용매에 Si 전구체를 첨가하여 Si 전구체 혼합 졸을 제조하는 단계로서, Si 전구체 50~60 vol%, 에탄올 25~30 vol% 및 증류수 15~20 vol%를 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0059] Si 전구체는 졸-겔 공정을 통해 얻은 Si는 면직물을 코팅 시에 화재로부터 보호하는 보호하는 작용을 하며, 상기 Si 전구체는 테트라에톡시실란(TEOS), 테트라에톡시오르소실리케이이트(TEOS) 또는 테트라메톡시오르소실리케이이트(TMOS) 중에서 1종 또는 그 이상을 선택하여 사용하는 것이 바람직하다.
- [0061] Si 전구체의 혼합량이 상기에서 한정된 범위 미만이 될 경우에는 화재의 발생시에 면직물의 난연 작용이 저하할 우려가 있고, 상기에서 한정된 범위를 초과할 경우에는 상대적으로 인(P)의 혼합량 부족으로 인해 졸-겔 공정 동안 효과적인 가수분해와 축합반응이 충분하게 수행되지 않을 우려가 있다.
- [0063] 에탄올은 면직물에 존재하는 C-H와 O-H에 의해 다양한 스트레칭 및 진동을 발생시키는 작용을 한다.
- [0065] 에탄올의 혼합량이 상기에서 한정된 범위 미만이 될 경우에는 C-H와 O-H에 의해 다양한 스트레칭 및 진동의 발생이 저하되어 코팅 효율이 저하할 우려가 있고, 상기에서 한정된 범위를 초과할 경우에는 상대적으로 증류수의 혼합량이 적어짐에 따라 졸에 분산된 Si 입자의 유동성이 저하되어 코팅 효율이 저하할 우려가 있다.
- [0067] S120 단계는 상기 Si 전구체 혼합 졸을 산성 조건 하에서 P 전구체를 첨가하여 P 전구체 혼합 졸을 제조하는 단계로서, Si 전구체 혼합 졸을 산성 조건 하에서 Si 전구체 혼합 졸 100 부피부에 대하여 P 전구체 2.5~3.0 부피부를 첨가하여 실온에서 3~4 시간 동안 교반하는 것이 바람직하다.
- [0069] 본 단계에서 P 전구체는 가연성 물질과 반응해 면직물 표면에 탄화막을 형성하고, 이 탄화막은 연소에 필요한 산소를 차단하여 난연 효과를 향상시키는 작용을 하며, 본 발명에서 P 전구체는 인산[H₃(PO)₄]인 것이 바람직하다.
- [0071] P 전구체의 혼합량이 상기에서 한정된 범위 미만이 될 경우에는 가연성 물질과 반응해 면직물 표면에 탄화막이 제대로 형성되지 아니하여 난연 효과가 저하할 우려가 있고, 상기에서 한정된 범위를 초과할 경우에는 상대적으로 Si 성분이 저하되어 난연 효과가 저하할 우려가 있다.
- [0073] 또한, 본 단계에서 Si 전구체 혼합 졸에 염산을 첨가하여 산성 조건으로 하는 이유는 겔화 과정을 촉진하기 위한 것으로, Si 전구체 혼합 졸 100 부피부에 대하여 0.5~0.7 부피부의 염산(HCl)을 혼합한 것이 바람직하다.

- [0075] S130 단계는 상기 단계 S120 단계에서 P 전구체 혼합 졸에 N 전구체를 첨가하여 N 전구체 혼합 졸을 제조하는 단계(S130)로서, 상기 단계에서 P 전구체 혼합 졸을 교반하는 동안에 P 전구체 혼합 졸 100 부피부에 대하여 10% 멜라민 용액 7.5~9.5 부피부를 첨가하여 투명한 상태가 될 때까지 교반하는 것이 바람직하다.
- [0077] N 전구체는 다른 난연제 성분보다 연기의 발생이 적은 작용을 하며, 상기에서 N 전구체는 멜라민, 메틸렌디멜라민, 에틸렌디멜라민 또는 트리메틸렌디멜라민 중에서 1종 또는 그 이상을 선택하여 사용하는 것이 바람직하다.
- [0079] N 전구체의 혼합량이 상기에서 한정한 범위 미만일 경우에는 N 전구체의 혼합량 부족으로 인해 화재 시 연기가 다량 발생할 우려가 있고, 상기에서 한정한 범위를 초과할 경우에는 화재 시 연기의 발생량은 적으나 다른 난연 성분들의 부족으로 인해 도리어 난연 효과가 저하할 우려가 있다.
- [0081] 한편, 본 발명의 바람직한 다른 실시 예에 따른 P-Si-N계 난연성 코팅제가 코팅된 면직물의 제조 방법(이하, '코팅 면직물의 제조 방법'이라 한다.)은 도 4에 도시된 바와 같이 면직물 전처리 단계(S210), 면직물 침지 코팅 단계(S220), 코팅 면직물 가열 단계(S230) 및 면직물 코팅 경화 단계(S240)를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0083] 이하, P-Si-N계 난연성 코팅제의 제조방법을 도 4를 참조하여 각 단계별로 상세하게 설명하면 아래의 내용과 같다.
- [0085] S210 단계는 일정 크기로 절단한 면직물을 pH 1.8의 폴리아크릴산 용액(1.2wt%)에서 20~25분간 세척한 다음 건조 처리하는 면직물 전처리 단계로서, 본 단계에서 폴리아크릴산 용액은 면직물을 활성화시켜 침지 과정에서 화학종의 부착을 극대화하는 작용을 한다.
- [0087] S220 단계는 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제 용액에 면직물을 3~4 시간 동안 침지시켜 면직물을 코팅하는 면직물 침지 코팅 단계이다.
- [0089] 본 단계에서 침지 시간이 상기에서 한정한 시간 미만일 경우에는 면직물에 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제가 충분하게 코팅되지 않을 우려가 있고, 상기에서 한정한 시간을 초과할 경우에는 시간의 지연에 따른 면직물에 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제의 코팅 효율이 상승되지 아니하므로 비효율적인 공정이 수행될 우려가 있다.
- [0091] S230 단계는 코팅한 면직물의 오염물을 제거한 다음 오븐에서 60~70℃의 온도로 11~13시간 동안 가열하는 코팅 면직물 가열 단계이다.
- [0093] 본 단계에서 가열 조건이 상기에서 한정한 조건 미만일 경우에는 면직물에 코팅된 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제가 충분하게 건조되지 않을 우려가 있고, 상기에서 한정한 조건을 초과할 경우에는 건조 온도의 상승과 시간의 지연에 따른 면직물에 코팅된 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제가 더 이상 건조되지 아니하여 비효율적인 공정이 수행될 우려가 있다.
- [0095] S240 단계는 코팅 면직물을 자외선을 조사하여 코팅층을 125~135℃에서 50~80초 동안 경화시키는 가열 면직물

경화 단계이다.

[0097] 본 단계에서 경화 조건이 상기에서 한정된 조건 미만일 경우에는 면직물에 코팅된 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제가 충분하게 경화되지 않을 우려가 있고, 상기에서 한정된 조건을 초과할 경우에는 경화 온도의 상승과 시간의 지연에 따른 면직물에 코팅된 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제가 더 이상 경화되지 아니하여 비효율적인 공정이 수행될 우려가 있다.

[0099] 이와 같이 본 발명은 상기에서 설명한 바와 같은 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제의 제조방법에 의해 인산염 첨가제가 포함된 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제가 제조되며, 이 코팅제가 코팅된 면직물이 제조되어진다.

[0101] 따라서, 본 발명의 바람직한 실시 예에 의해 제조된 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제가 코팅된 면직물은 저비용으로 화염 확산 및 연소 과정의 물리적 및 화학적 지연을 위해서 면직물에 졸-겔 기반의 SiO_2 , PO_4 , SO_4 , P-Si의 나노 복합체 층을 형성시켜 고효율 및 불침투성 성능을 향상시키는 효과가 있으며, 또한, 연소 시에 포름알데히드를 방출하지 아니하여 친환경적이고, 할로겐계 난연성 재료의 환경오염 문제에 대처할 수 있는 고효율의 난연성 특성을 갖는 효과가 있는 소재로서 일반 생활용품 뿐만 아니라 하이테크 산업의 다양한 제품에 광범위한 널리 적용될 것으로 기대된다.

[0103] 이하, 본 발명에 따른 인산염 첨가제가 포함된 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제의 제조방법을 아래의 실시예를 통해 구체적으로 설명하면 다음과 같으며, 본 발명은 아래의 실시예에 의해서만 반드시 한정되는 것이 아니다.

[0105] 1. 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제의 제조

[0107] 가. 재료

[0108] 순수한 면직물(100%, 180g m^{-2})을 실험용 기질 재료로 사용하였다. 사용하기 전에 직물을 샘플 조각(높이 × 너비 : $230\text{mm} \times 120\text{mm}$)으로 나누어 세척하고 건조하여 실험에 사용하였다. 에탄올과 HCl은 삼전코리아산업에서 각각 구입하였고, 멜라민과 테트라에톡시실란(TEOS)은 Sigma Aldrich에서 각각 구입하였으며, H_2SO_4 및 H_3PO_4 첨가제는 Aldrich Company에서 각각 구입하였다. 실험에 사용된 DI water는 $18.6\ \Omega \cdot \text{cm}$ 이다.

[0110] 나. P-Si-N계 난연성 코팅제 용액의 제조

[0112] (실시예 1)

[0113] TEOS 55 vol%와 에탄올 30 vol% 및 증류수 15 vol%의 부피 비율로 혼합하여 제조한 200ml의 혼합용액에 HCl(37wt%) 1.2 ml를 첨가한 다음, 첨가제로서 5.5 ml의 H_3PO_4 를 첨가하여 제조한 졸 용액을 실온에서 교반하는 동안에 멜라민 용액(10wt%) 17ml를 첨가하고, 투명한 졸-겔 시스템이 형성될 때까지 실온에서 4시간 동안 교반하여 졸 용액인 인산염 첨가제가 포함된 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제 용액을 제조하였다.

[0115] (비교예 1)

[0116] 상기 실시예 1에서와 같은 방법에 의해 제조한 졸 용액에 첨가제로서 5.5 ml의 H_2SO_4 를 혼합물에 첨가한 다음 상기 실시예 1과 동일한 방법에 의해 황산염 첨가제가 포함된 졸-겔 기반 S-Si-N계 난연성 코팅제 용액을 제조하

였다.

[0118] 2. 면직물의 난연성 코팅제 코팅 처리

[0119] 본 실시예에서 사용하는 순수한 면직물(100%, 180g/m²)은 가로·세로의 크기를 230mm × 120mm의 크기로 절단하고 폴리아크릴산 용액(1.2wt%, pH: 1.8)에서 20분간 세척한 다음 건조 처리하는 전처리 과정을 거친 시료를 사용하였다.

[0121] (실시예 2)

[0122] 상기 1에서 제조한 졸-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제 용액을 200ml의 비이커 넣고, 상기 졸-겔 용액에 면직물을 4 시간 동안 침지시킨 다음 꺼내어 면직물에 스며든 졸-겔 용액을 제거한 다음, 면직물에 남아 있는 용액 종(solution species)은 실험실에서 만든 실험실 패더로 청소를 통해 세척하여 제거한 다음 오븐에서 65℃의 온도로 12시간 동안 가열하여 인(P)과 규소(Si) 및 질소(N)가 코팅된 미경화 면직물(이하, 'P5-4h'라 한다.)을 제조하였다.

[0124] (실시예 3)

[0125] 상기 실시예 2의 방법에 따라 제조한 미경화 코팅된 실시예 2의 P5-4h 샘플의 코팅 면직물에 자외선을 조사하면서 130℃에서 60초동안 코팅층을 경화시켜 인(P)과 규소(Si) 및 질소(N)가 코팅층이 경화된 면직물(이하, 'P5-4h-C'라 한다.)을 제조하였다.

[0127] (비교예 2)

[0128] 상기 1에서 제조한 졸-겔 기반 S-Si-N계 난연성 코팅제 용액을 이용하여 상기 실시예 2와 동일한 방법에 의해 황(S)과 규소(Si) 및 질소(N)가 코팅된 미경화 면직물(이하, 'S5-4h'라 한다.)을 제조하였다.

[0130] (비교예 3)

[0131] 상기 비교예 2의 방법에 따라 제조한 미경화 코팅된 비교예 2의 S5-4h 샘플을 이용하여 상기 실시예 3과 동일한 방법에 의해 황(S)과 규소(Si) 및 질소(N)가 코팅층이 경화된 면직물(이하, 'S5-4h-C'라 한다.)을 제조하였다.

[0133] 3. 코팅 조성물의 평가

[0134] 상기 졸-겔 매트릭스로부터 상기 실시예 2, 3의 Si, P 및 비교예 2, 3의 Si, S의 종(species)을 함유하는 코팅 물질의 증착은 도 4에 나타낸 바와 같이 코팅 물질의 부착/증착으로 인해 시료의 중량이 30% 이상 증가하는 것을 알 수 있다. 증착된 종(species)의 조성을 EDS 분석을 통해 분석하였으며 코팅 매트릭스는 Si, P 등의 화재 차단제로 구성되어 있음을 확인하였다.

[0136] 그리고 각 샘플에 대한 다양한 특성의 숯 잔류물, 열분해율 및 열화 온도를 확인한 결과 도 5에서 관찰할 수 있듯이 H₃PO₄ 기반의 졸-겔 코팅된 실시예 2의 면직물 샘플인 P5-4h의 경우 최대 44.5wt%의 숯 잔류물 값을 얻었으며 마찬가지로 도 12에 도시된 바와 같이 H₃PO₄ 기반의 코팅된 면직물 샘플에 대해서도 자체 소멸 현상이 발생하는 것을 확인할 수 있었다.

[0138] 4. 난연성 코팅제 코팅 면직물의 평가 방법

[0139] 저전압 주사 전자 현미경(LV-SEM, LV-SEM, Merlin compact)을 사용하여 난연제가 코팅된 면직물 샘플과 난연제가 코팅 처리되지 않은 면직물 샘플의 표면 형태를 조사하였다. EDX(energy-dispersive X-ray spectroscopy)는

코팅 표면의 원소 조성을 검사하는데 사용하였다. 효과적인 표면 현미경 검사를 위해 코팅된 직물 샘플을 3 분간 짧은 시간 동안 Pt 스퍼터링하여 직물 표면으로의 전도 전달을 돕기 위해 9.66psi의 고진공에 노출시켰다. 이어서, 코팅된 샘플을 주파수 범위 4000-400 cm^{-1} 의 감쇠 전반사 푸리에 변환 적외선(ATR-FTIR) 스펙트럼(JASCO 6300)에 의해 분석하였다.

[0141] 스펙트럼 프로파일은 4 cm^{-1} 해상도로 32회 스캔 후 기록되었다. 그런 다음 코팅되지 않은 면직물과 코팅된 면직물의 열 안정성을 Sinco 열 중량 분석기(Sinco Thermogravimetric Analyze)(N-1000/1500)를 사용하여 질소 분위기 (20 ml min^{-1})에서 50 ~ 700°C의 온도 범위, 20°C min^{-1} 의 가열 속도로 분석하였다.

[0143] 각 샘플(무게 10 ~ 15 mg)을 빈 Pt 도가니에 넣고 표준 도가니와 균형을 맞추고 가열 챔버에 노출시켰다. 수직 화염 시험(VFT)과 같은 매크로 연소 시험은 각각의 코팅된 샘플 및 대조군 샘플에 대해 문서화된 ASTM D6413 표준에 따라 수행하였다. 따라서 샘플은 실험실에서 만든 수직 가연성 상자(300mm/120mm) 내에서 분젠 버너 화염을 사용하여 연소시켰다. 화염은 면직물 샘플의 20 mm 아래의 위치에서 10 초 동안 불꽃을 가하고, 고속 광학 카메라를 사용하여 그 과정을 기록하였다.

[0145] 5. 코팅 면직물의 평가

[0147] 가. 미세구조 및 물리적 특성

[0148] 다양한 첨가제와 농도 조건 하에서 수득된 난연제가 코팅된 면직물 샘플을 파열 시험한 결과 도 6에 도시된 바와 같다.

[0150] 실시예 2인 P5-4h를 제외하고 인계로 코팅된 샘플인 실시예 3의 P5-4h-C와 황계로 코팅된 샘플인 비교예 2의 5-4h 및 비교예 3의 S5-4h-C가 파단되었음을 확인할 수 있었다. 실시예 2의 P5-4h는 파열 과정에 대해 저항하기 위하여 가능한 최대 힘을 유지하였다. 중요한 것은 비교예 3인 S5-4h-C 및 실시예 3인 P5-4h-C의 경우 면직물의 취성을 암시하는 파단선이 매우 직선적이고 날카롭다는 것을 알 수 있었다.

[0152] 그러나 비교예 2인 S5-4h의 경우 파단선이 날카롭지 않고 대신 섬유가 나란히 맞물리는 것을 확인할 수 있으며, 이는 비교예 2인 S5-4h에서의 파단 정도가 낮다는 것을 확인할 수 있다. 가열 공정은 산과 실리카가 고열의 환경에서 발열 반응을 일으킬 수 있으므로 면직물의 셀룰로오스의 네트워크를 손상시킬 수 있다. 또한 비교예 3인 S5-4h-C 및 실시예 3인 P5-4h-C 샘플의 날카롭고 직선적인 파단선에서 경화 공정으로 인해 파단이 악화되어 코팅된 샘플의 기계적 특성이 현저하게 손상된 것으로 추정할 수 있다. 코팅률(%)은 아래 수학적 식 1을 이용하여 코팅된 샘플과 코팅되지 않은 샘플의 중량 차이로부터 계산되었으며, 그 결과는 도 4에 도시된 바와 같다.

[0154] (수학적 식 1)

$$W_{add-on}(\%) = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100$$

[0155]

[0157] 여기서 W1은 코팅처리하지 않은 직물의 무게이고, W2는 코팅 처리한 직물의 무게이다. 코팅 물질의 30wt% 이상이 면직물에 침적되었음을 알 수 있다. 실시예 3인 P5-4h-C 및 실시예 2인 P5-4h의 경우, 중량 증가는 황 기반 코팅 샘플에 비해 더 높다.

[0159] 코팅된 면직물 샘플은 도 7(a) 내지 도 7(d)에서와 같이 저전압 주사 전자 현미경을 통해 분석하였다. 코팅층의 증착이 마이크로 수준의 규모로 발생했음을 알 수 있으며, 면직물의 모든 섬유가 균일하게 코팅되어 있음이 관찰된다. 또한, 코팅된 두꺼운 시트층으로 천장이나 태핑이 없으며 원단의 원래 미세 구조를 명확하고 특징적으로 볼 수 있다. 실시예 3인 P5-4h-C의 코팅층은 두껍고 다양한 위치에서 면직물 미세구조를 밀봉한 것으로 볼 수 있다.

[0161] 따라서, 실시예 3인 P5-4h-C는 고해상도 이미지에서 코팅층이 패치로 부서진 것을 볼 수 있어 다른 샘플에 비해 코팅층의 두께가 두껍다는 것을 확인할 수 있다. 또한 각 샘플의 고해상도(HR) 이미지에서 볼 수 있듯이 개별 섬유의 이미지에서 미세한 세부 사항을 관찰할 수 있다. HR 이미지는 코팅층과 직물 매트릭스의 두께 수준을 나타낸다.

[0163] 나. 조성 분석

[0164] 코팅된 샘플의 원소 구성 프로파일은 도 8에 도시된 바와 같이 EDS 분석 기술을 통해 조사하였으며 아래 [표 1]에 수치적으로 기재되어 있다. 일반적으로 원소 프로파일에서 C, O, Si, P, S 및 Ca가 얻어졌다. 중요한 것은 Si wt%가 인산염 기반 샘플에서는 5.43과 4.23이었지만 황 기반 샘플에서는 6.25와 8.37로서 더 높은 것으로 나타났다. Si는 주로 TEOS, 졸-겔 전구체로부터 얻어졌다. 과량의 Si의 존재는 개별 섬유에 대한 졸-겔의 증착이 성공적임을 확인할 수 있으며, 따라서 코팅된 직물을 화재로부터 보호하는 데 도움이 될 수 있다.

[0166] 첨가된 산종은 인과 황 모두에 대해 2wt% 이상의 수치 값으로 EDS 스펙트럼에서 얻어졌다. 황 및 인의 존재는 졸-겔 공정 동안 효과적인 가수분해와 축합이 일어나 코팅의 증착이 성공적임을 확인할 수 있다.

표 1

Elements	(비교예 2) S5-4h	(비교예 3) S5-4h-C	(실시예 2) P5-4h	(실시예 3) P5-4h-C
C(wt%)	44.63	41.79	39.72	46.78
P(wt%)	-	-	1.38	2.11
O(wt%)	46.62	46.37	44.91	46.67
Si(wt%)	6.25	8.37	5.42	4.23
S(wt%)	2.36	3.26	-	-
Ca(wt%)	0.15	0.21	0.09	0.21
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

[0170] 난연제가 코팅된 면직물 샘플의 FTIR 분석을 수행한 결과는 도 9에 도시된 바와 같다. 코팅된 난연제 코팅 면직물 샘플의 수득된 피크는 모두 면직물 상에 증착된 코팅 중 사이의 결합 스프링의 다양한 스트레칭 및 진동 모드에 모두 적용될 수 있다.

[0172] 면직물에서 확인되는 주요 모드는 다음과 같다. OH 스트레칭, CH 스트레칭, H₂O 흡수, CH 흡수, CH₂ 굽힘, C-O-O 글리코시드 굴곡 스트레칭, C-H 록 진동. OH와 CH의 스트레칭은 2500 cm⁻¹ 이상의 파수로 얻어지며, 이들 공명의 에너지가 더 낮다는 것을 추정할 수 있다.

[0174] 이러한 진동은 에탄올과 면 직물에 존재하는 C-H와 O-H에 의해 발생하는 것으로 간주된다. 또한 이러한 두 피크의 폭이 코팅 조건에 따라 크게 달라짐을 알 수 있으며, OH가 더 긴 가열 공정에 의해 제거됨을 추정할 수

있다. 졸-겔 공정을 통해 진행된 Si-OR기의 가수분해는 대략 2900 cm^{-1} 에서 알콕시기에 속하는 C-H기의 흡수 피크의 강도를 감소시킬 수 있다.

[0176] 그러나 첨가제의 종류에 따라 감소 정도가 달라지므로 졸-겔 공정의 효율성을 확인할 수 있다. C-H 피크의 감소는 실시예 3인 P5-4h-C 및 실시예 2인 P5-4h에서 더 높았으며, 이는 가수분해 및 졸-겔 공정이 개선되었음을 시사한다. OH 기의 형성은 약 3450 cm^{-1} 에서 -OH 기의 흡수 피크의 강도를 증가시킨다. 제한은 없지만, 이러한 Si-O-Si 및/또는 Si-O-P 네트워크의 형성은 $\sim 1150\text{ cm}^{-1}$ 에서 흡수 피크의 확장을 유도할 수 있다.

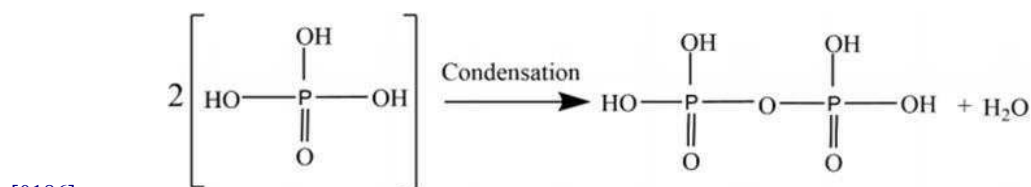
[0178] 또한, 인산염 단위는 IR 스펙트럼에서 네가지의 주요 도메인으로 특징지어진다. 이들은 $1000\sim 1250\text{ cm}^{-1}$ 의 비대칭 스트레칭 모드(ν_{as}), $900\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 의 대칭 스트레칭 모드(ν_s), $500\sim 700\text{ cm}^{-1}$ 의 비대칭 굽힘 모드(δ_{as}), $300\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 의 대칭 굽힘 모드(δ_s)에 해당한다. 결과적으로 이 화합물에서 $1010\sim 1185\text{ cm}^{-1}$ 사이에 위치한 밴드는 삼중축퇴 $\nu_{as}(\text{PO}_4)$ 에 귀속되었고, 962 cm^{-1} 부근에서 관찰된 밴드는 신축 진동 모드 영역의 $\nu_s(\text{PO}_4)$ 에 귀속되었다. 굽힘 모드 영역에서 밴드는 이중 축퇴 $\delta_s(\text{PO}_4)$ ($383\sim 461\text{ cm}^{-1}$) 및 삼중 축퇴 $\delta_{as}(\text{PO}_4)$ ($492\sim 628\text{ cm}^{-1}$) 모드로 인한 것으로 간주되었다.

[0180] 다. 열분석

[0181] 코팅된 면의 열 열화 안정성, 열화 단계 및 재 잔류물을 관찰하기 위해 모든 코팅된 샘플에 대해 TGA 분석을 수행하였다. TGA는 도 11에 나타난 바와 같이 25°C 에서 700°C 까지 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 에서 수행하였다. 도 11에 도시된 바와 같은 TGA 플롯에서 열분해에 의한 고분자 골격(Polymer backbone)의 열분해로 인해 320°C 와 460°C 사이에서 급속한 분해가 발생함을 알 수 있다. 인 기반 샘플에 대해 얻은 숯 수율이 40% 이상이었다는 것이 중요하다.

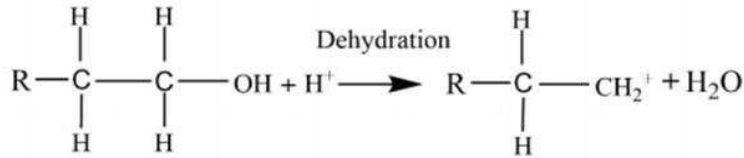
[0183] 잔류물의 가장 높은 값은 실시예 2인 P5-4h ~ 44.5 에 대해 얻어졌고, 실시예 3인 P5-4h-C $\sim 41.99\%$ 가 그 뒤를 이었다. 더 높은 온도($350\sim 500^\circ\text{C}$)에서 인산은 아래 반응식 1과 같이 피로인산염("응축 단계")과 물 분자로 전환되었다. 전자는 면적물 표면에 보호층을 형성하여 재료의 추가 분해를 지연시키는 반면 후자는 산화 기체종을 희석시키는 추가 효과를 가질 수 있다.

[0185] (반응식 1)



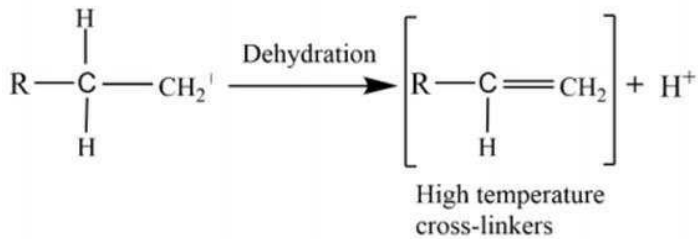
[0188] 또한, 인산은 TGA 플롯에서 흡열 고원으로 표시되는 아래 반응식 2, 3에 나타난 바와 같이 말단 알코올의 탈수 반응에 대한 촉매 역할을 나타낸다. 저온에서 이러한 탈수는 카보 양이온 및 불포화 탄소종을 생성하여 고온에서 안정한 탄화 구조로 전환한다.

[0190] (반응식 2)



[0191]

[0193] (반응식 3)



[0194]

[0196] 또한, 인 종의 촉매 활성의 결과로서 형성된 이들 탄화층은 a) 연료의 휘발을 제한하는 것, b) 면직물 매트릭스의 산소 확산을 제한하는 것, c) 표면으로부터 면직물을 절연시키는 등 다른 몇 가지 중요한 역할이 관찰되었다. 열, 또한 폴리인산과 피로인산의 형성은 규소가 열분해 중에 반응하여 규산염으로 변환되어 보호층을 형성하고 셀룰로오스의 열 산화 연소를 추가로 지연시킨다. 또한 인산은 활성 라디칼 (PO_2^- , PO^- , HPO^-)을 생성하고 H^+ 및 OH^- 의 스캐빈저로 작용하기 때문에 열분해 중에 염소보다 10 배 효과적으로 연소 과정을 억제한다.

[0198] 멜라민(N-Source)은 숯의 생성을 촉매하는 첨가제로 사용되며 P-Si와 함께 열분해 과정을 공동으로 억제한다. 따라서 실리콘과 같은 단독 전구체의 사용은 잔류물 증가의 원인이 될 수 있지만 Si-P-N 네트워크의 조합은 실시예 2인 P5-4h 및 실시예 3인 S5-4h-C 샘플에서 관찰된 바와 같이, 화재에 대한 현저한 내열성과 더 높은 숯 잔류물을 제공하였다. 반대로, 비교예 2인 S5-4h 및 비교예 3인 S5-4h-C에 대해 얻어진 숯 잔류물은 도 10에 도시된 바와 같이 38.8 및 34wt%로 상당히 낮은 것으로 나타났다. 황 종은 Si 및 N과 협력하여 연소 및 열분해 공정에 대한 네트워킹 효과를 형성하지 못하였다.

[0200] TGA 곡선으로부터 DTGA 프로파일을 획득하고, 도 11에 도시된 바와 같이 온도축 상의 최대값 및 최소값을 분석하였다. DTGA 피크의 폭과 길이는 각각 중량 손실이 발생하는 온도 영역과 중량 손실량을 나타낸다. 도 11에서 볼 수 있듯이 각 샘플에 대해 서로 다른 길이의 흡열 피크가 나타났다. DTGA 프로파일 플롯은 세 가지 다른 온도 점에서의 열화를 명확하게 보여준다. 첫 번째 분해 온도는 $100^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ 범위에서 발생하였다. 이것은 융점이 낮은 종과 휘발분으로 인한 것으로 생각되며 다른 샘플과 비교하여 실시예 2인 P5-4h에서 더 두드러진다. 열화는 $200^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 의 범위에서 발생하는데, 이는 면직물의 열분해에 의한 것이다.

[0202] 비교예 2, 3인 S-5 샘플과 비교하여 실시예 2인 P5-4h 및 실시예 3인 P5-4h-C 샘플이 훨씬 가파르지만 폭이 좁고 실시예 2인 P5-4h 및 실시예 3인 P5-4h-C 샘플에서 무게 손실은 적다. 대조적으로, 비교예 2인 S5-4h 및 비교예 3인 S5-4h-C 샘플에서 열화($^\circ\text{C}$)는 매우 가파르지 않고 곡선의 넓은 영역에서 발생하였다. 또한, 비교예 2인 S5-4h 및 비교예 3인 S5-4h-C에 대해 몇 가지 추가 분해 피크를 볼 수 있으며, 이는 중량 손실을 나타낸다. 이는 주요 열화 공정 중에 형성되는 주 보호층과 탄소질 구조로 인해 가능할 수 있다. 반면 앞서 언급한 실시예 2인 P5-4h 및 실시예 3인 P5-4h-C 샘플의 경우와 같이 P-Si-N 네트워크에 의해 형성된 탄소질 숯은 화재에 대해 상당한 지연성을 가진다.

[0204] 코팅된 시료의 열적 특성을 더 분석하기 위해 수직 화염 시험을 수행하였고 화염 버너를 제거한 후 10초, 20초 간격으로 이미지를 촬영하고 최종 숯 화상을 촬영하였다. 도 12에 도시된 바와 같이, 황 기반 샘플 비교예 2인 S5-4h 및 비교예 3인 S5-4h-C는 발화하기 쉽고 화염에 견딜 수 없었다.

[0206] 그리고 비교예 2인 S5-4h 및 비교예 3인 S5-4h-C 샘플에서 연소 확산과 연소 시간은 아래 [표 2]의 기재 내용 및 도 13에 도시된 바와 같이 낮은 성능으로 나타났다. 대조적으로, 인산염 기반으로 코팅된 샘플은 도 13(c, d)에서 볼 수 있듯이 내화성이 뚜렷하였다. 버너를 제거하면 실시예 2인 P5-4h 샘플과 실시예 3인 P5-4h-C 샘플 모두에서 화재가 즉시 꺼졌다. TGA 결과와 일치하여 미경화 샘플인 실시예 2의 P5-4h에 비해 경화 샘플인 실시예 3의 P5-4h-C 샘플의 화염 확산이 더 높다는 것을 확인할 수 있었다.

표 2

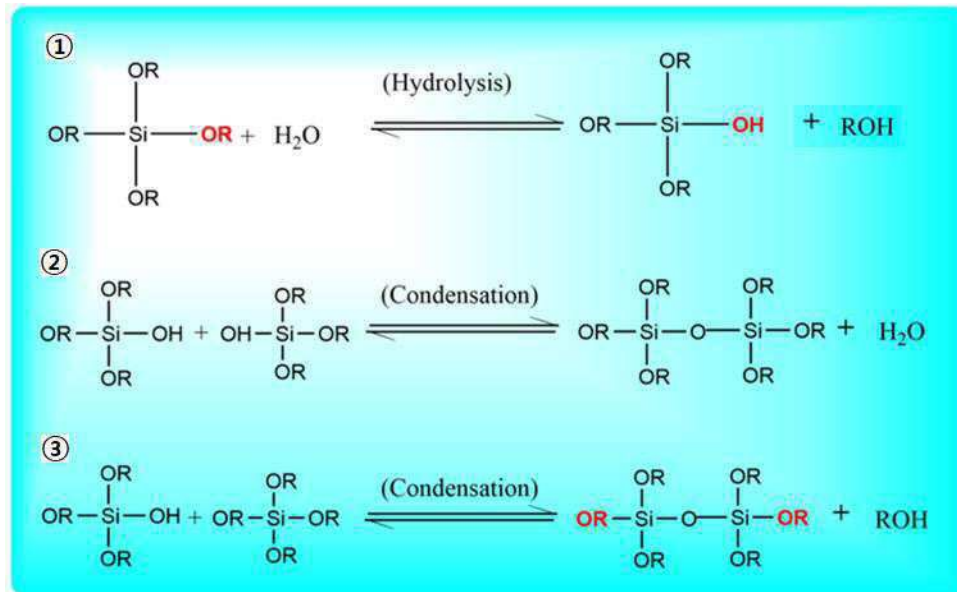
Samples	Flame spread (mm^2/s)	Char Residue (wt%)	Burning rate (g/s)	Burning time (sec)
(비교예 2) S5-4h	7.44	44.06	0.12	25
(비교예 3) S5-4h-C	7.71	51.40	0.16	26
(실시예 2) P5-4h	자체 소멸 현상 발생(Fire Extinguishes)			
(실시예 3) P5-4h-C	자체 소멸 현상 발생(Fire Extinguishes)			

[0210] 본 발명은 상기의 실시예에서 확인된 바와 같이 결론적으로 인산과 황산 첨가제를 사용하여 줄-겔계 난연성 코팅을 면 직물에 증착하는 데 성공하였다. 황산 첨가제는 코팅 증착 후 샘플의 기계적 붕괴 및 코팅된 샘플의 내화성 측면에서 완전히 실패하였다. 그러나 인산염 기반 코팅은 연소 및 열분해 공정에 현저한 내성을 나타내는 것으로 밝혀졌다. 또한, 미경화된 인산염계로 코팅된 샘플. 실시예 2인 P5-4h는 연소 공정 전후에 기계적으로 안정한 것으로 나타났다. 실시예 2인 P5-4h에서 최상의 숯 잔류물을 44.5% 얻었고 분해 피크 온도는 284℃였다. VFT 분석은 실시예 2인 P5-4h 및 실시예 3인 P5-4h-C 샘플 모두에서 완전한 자기 소화성을 확인하여 뛰어난 난연성을 확인할 수 있었다. 인산염 기반 코팅 시료의 우수한 난연성 거동은 P-Si-N의 시너지 효과, 즉 연소 공정과 열분해 중 반응 활성의 조합 때문인 것으로 확인되었다.

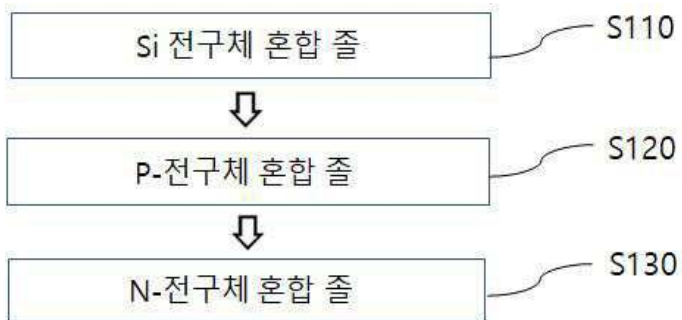
[0212] 상술한 바와 같은, 본 발명의 바람직한 실시 예에 따른 인산염 첨가제가 포함된 줄-겔 기반 P-Si-N계 난연성 코팅제와 이 코팅제를 코팅한 면직물 및 그 제조방법을 설명하였지만 이는 예를 들어 설명한 것에 불과하며 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 변화 및 변경이 가능하다는 것을 이 분야의 통상적인 기술자들은 잘 이해할 수 있을 것이다.

도면

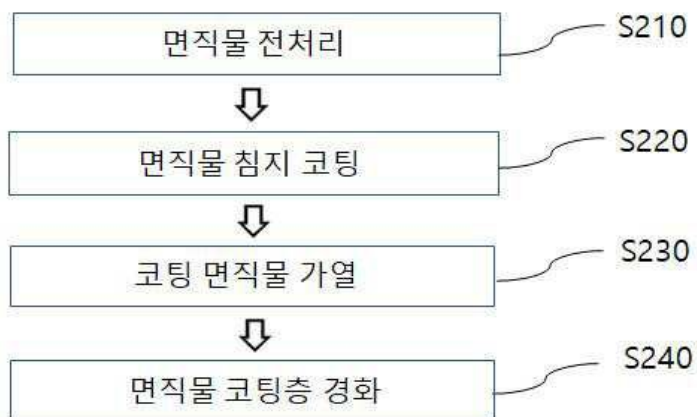
도면1



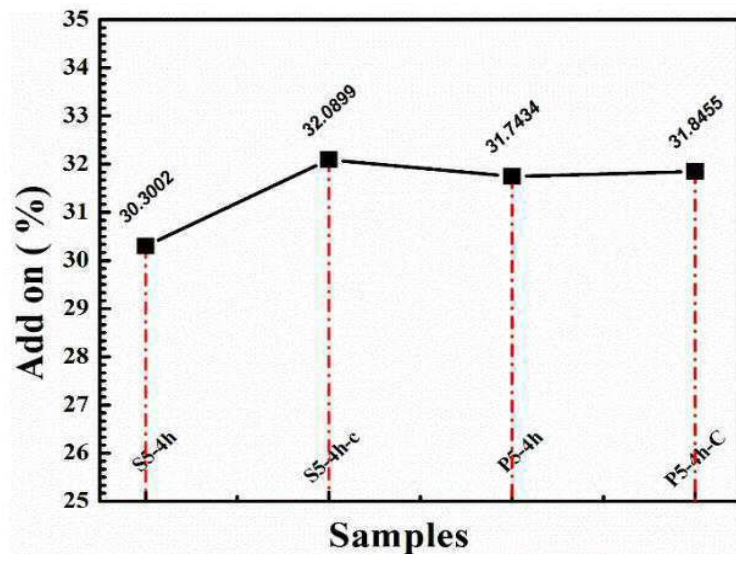
도면2



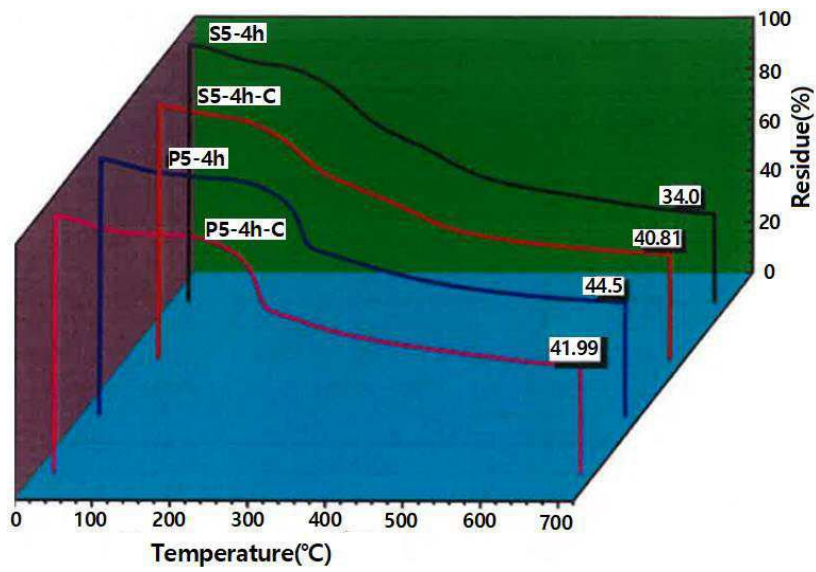
도면3



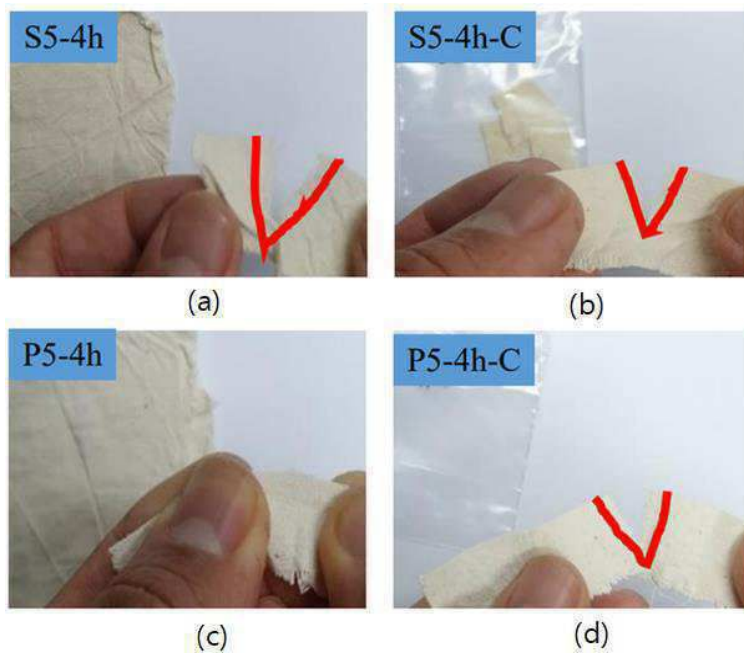
도면4



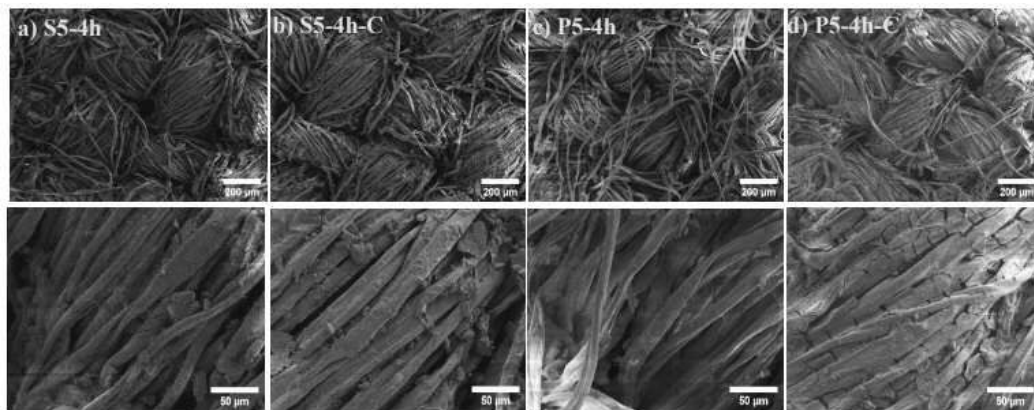
도면5



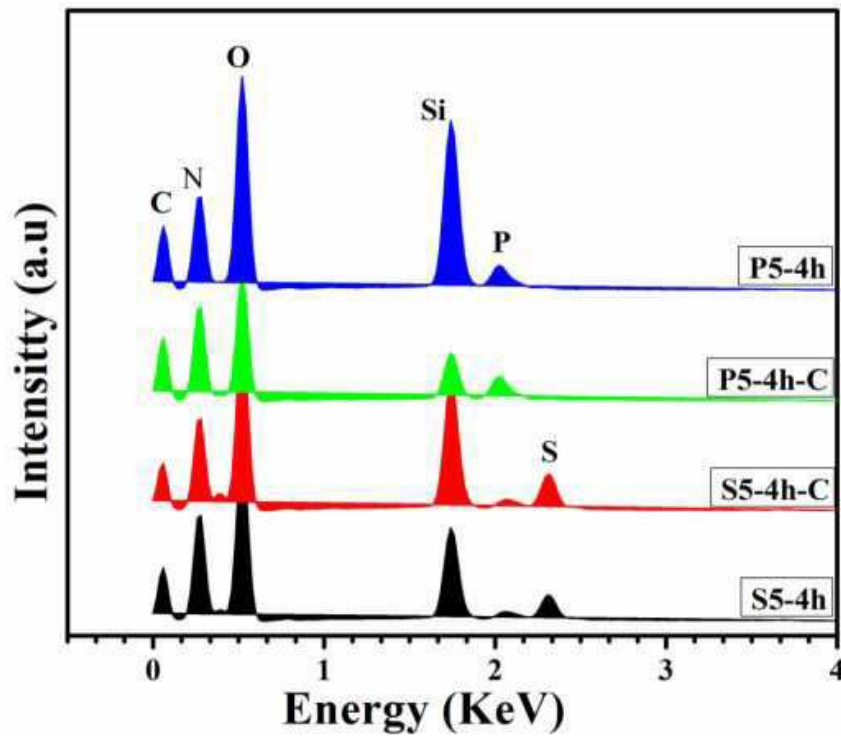
도면6



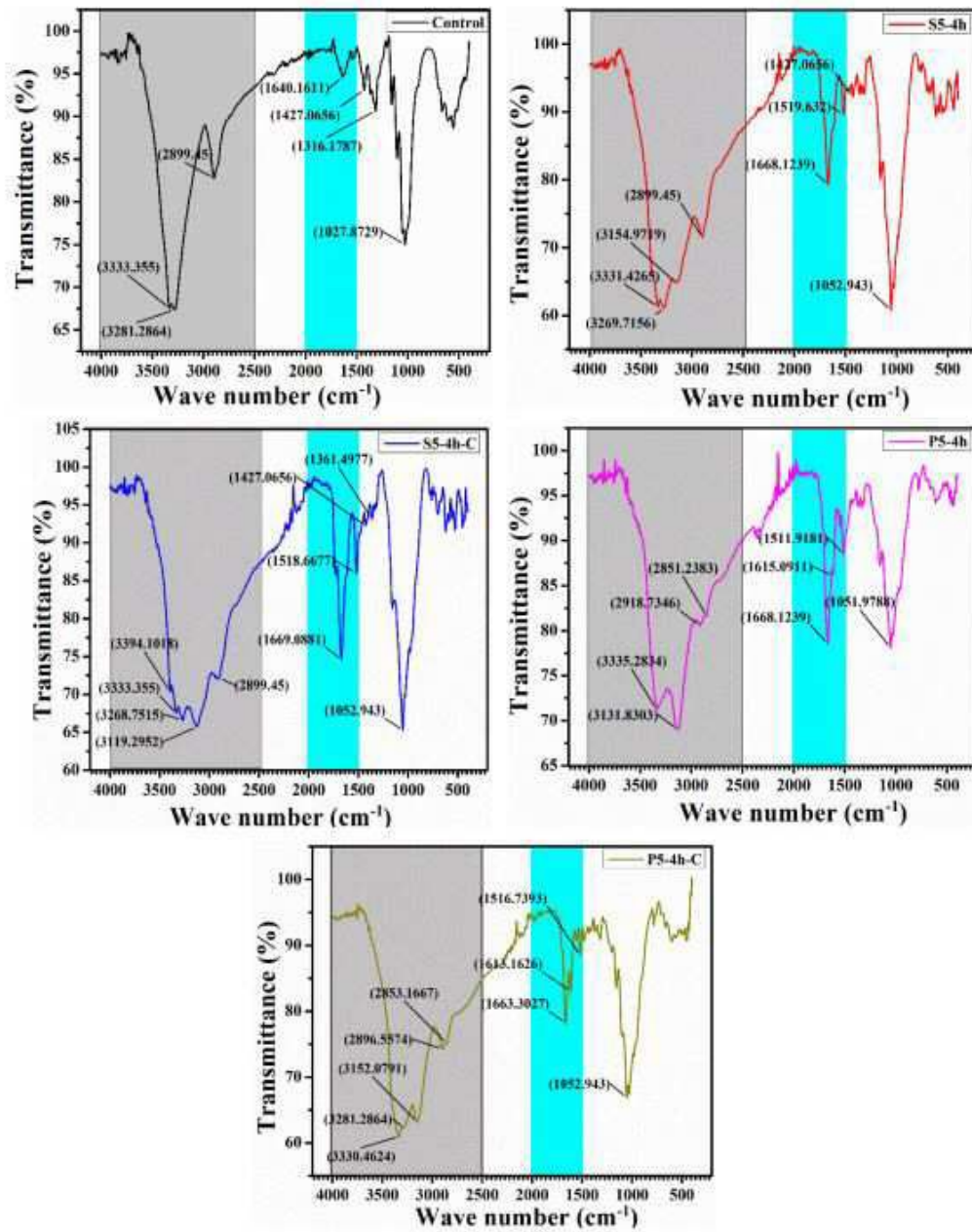
도면7



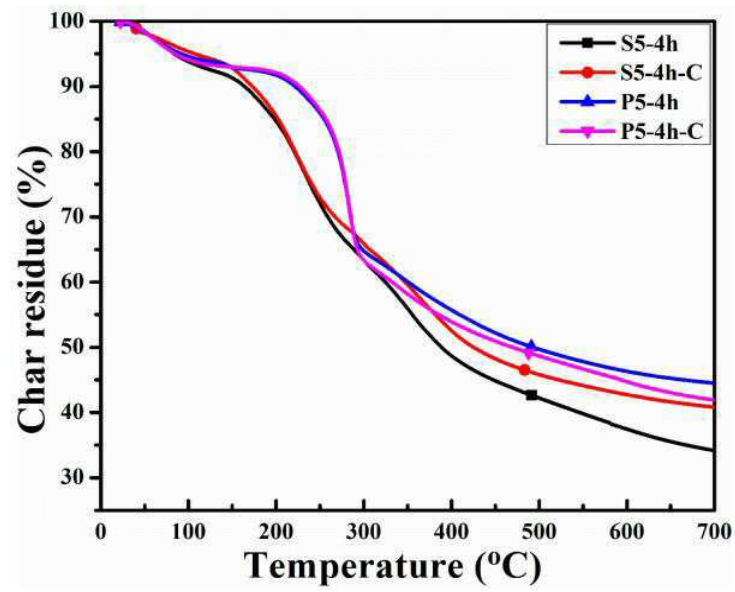
도면8



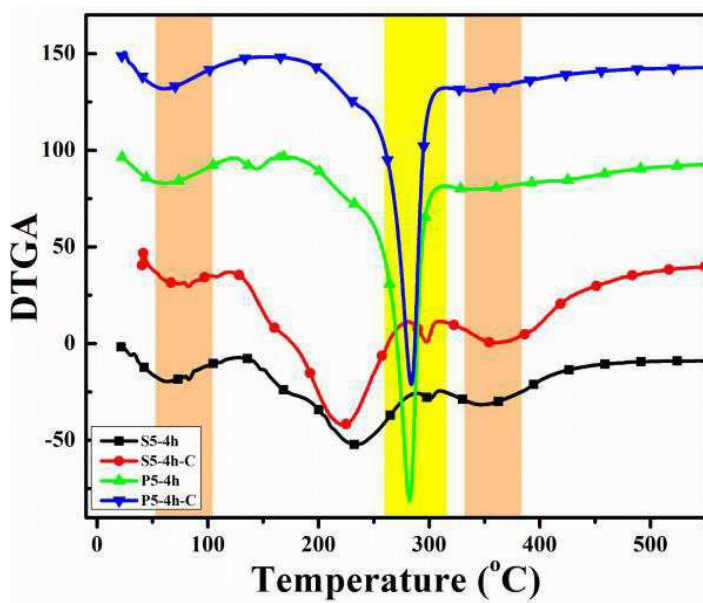
도면9



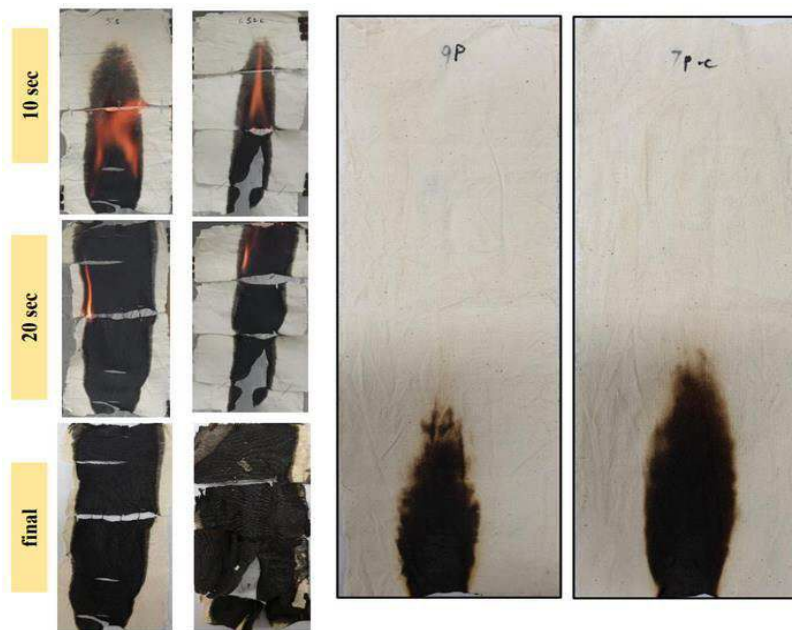
도면10



도면11



도면12



도면13

