



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0077014
(43) 공개일자 2024년05월31일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
D06M 15/11 (2006.01) D06M 11/79 (2006.01)
D06M 15/263 (2006.01) D06M 101/06 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
D06M 15/11 (2013.01)
D06M 11/79 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-0159047
(22) 출원일자 2022년11월24일
심사청구일자 2022년11월24일
- (71) 출원인
국립창원대학교 산학협력단
경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20(퇴촌동)
- (72) 발명자
구본훈
경남 창원시 성산구 원이대로 495
레호만지산우르
경남 창원시 의창구 창이대로343번길 87
- (74) 대리인
김종석

전체 청구항 수 : 총 12 항

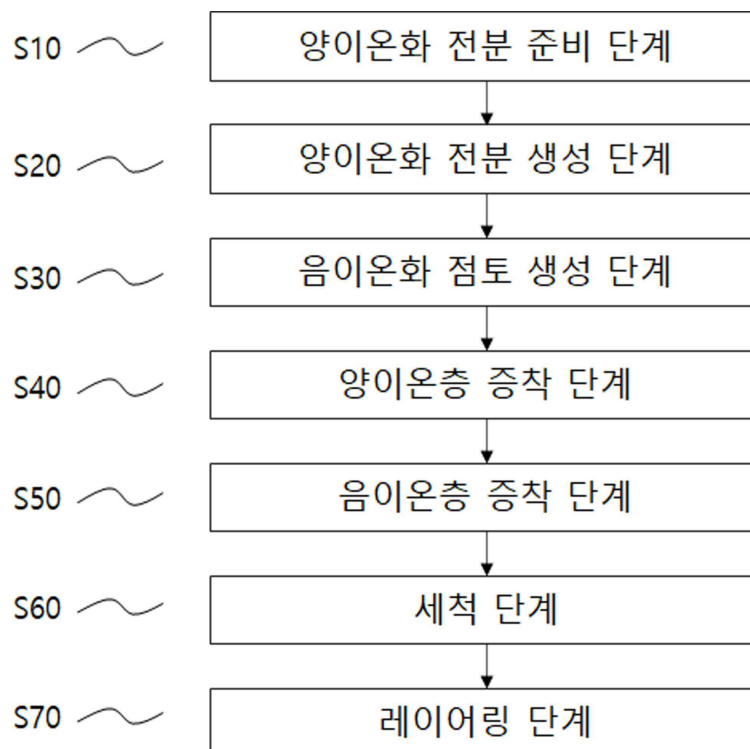
(54) 발명의 명칭 생체 분자를 이용하여 면직물에 우수한 난연성 코팅 증착을 위한 코팅 방법

(57) 요약

본 발명은 난연성이 우수한 면직물 제조를 위한 코팅 형성 방법 및 이를 이용하여 제조된 난연성 면직물에 관한 것으로, 면직물은 화재에 취약한 문제점이 있으므로 산업 건물 및 가정에서 심각한 화재 사고와 치명적인 인명 피해를 막을 수 있도록 난연성이 우수한 면직물을 제공할 수 있다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



본 발명에 따른 난연성이 우수한 면직물 제조를 위한 코팅 형성 방법은, 염기 조건에서 전분을 혼합하여 슬러리를 생성하는 양이온화 전분 준비 단계; 상기 슬러리에 상기 테트라부틸암모늄 브롬화물(tetrabutylammonium bromide, TBAB)와 혼합하여 상기 전분을 양이온화시키는 양이온화 전분 생성 단계; 탈이온수에 질석(Vermiculite, VMT) 점토 및 몬모릴로나이트(Montmorillonite, MMT) 점토를 혼합하여 상기 점토를 음이온화시키는 음이온화 점토 생성 단계; 면직물에 상기 양이온화된 전분을 증착하여 양이온층을 형성하는 양이온층 증착 단계; 상기 양이온층에 상기 음이온화된 점토를 증착하여 음이온층을 형성하는 음이온층 증착 단계; 상기 양이온층 증착 단계와 음이온층 증착 단계 후, 탈이온수에 세척하는 세척 단계; 및 상기 양이온층 증착 단계, 음이온층 증착 단계 및 세척 단계를 반복적으로 수행하여 LBL(Layer-By-Layer) 공정을 수행하는 레이어링 단계;를 포함하여 수행되는 것을 특징으로 한다.

(52) CPC특허분류

D06M 15/263 (2013.01)

D06M 2101/06 (2013.01)

D06M 2200/30 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345295563
과제번호	2018R1A6A1A03024509
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명	신소재 연구센터
기 여 율	1/1
과제수행기관명	창원대학교
연구기간	2019.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

염기 조건에서 전분을 혼합하여 슬러리를 생성하는 양이온화 전분 준비 단계;

상기 슬러리에 상기 테트라부틸암모늄 브로마이드(tetrabutylammonium bromide, TBAB)와 혼합하여 상기 전분을 양이온화시키는 양이온화 전분 생성 단계;

탈이온수에 질석(Vermiculite, VMT) 점토 및 몬모릴로나이트(Montmorillonite, MMT) 점토를 혼합하여 상기 점토를 음이온화시키는 음이온화 점토 생성 단계;

면직물에 상기 양이온화된 전분을 증착하여 양이온층을 형성하는 양이온층 증착 단계;

상기 양이온층에 상기 음이온화된 점토를 증착하여 음이온층을 형성하는 음이온층 증착 단계;

상기 양이온층 증착 단계와 음이온층 증착 단계 후, 탈이온수에 세척하는 세척 단계; 및

상기 양이온층 증착 단계, 음이온층 증착 단계 및 세척 단계를 반복적으로 수행하여 LBL(Layer-By-Layer) 공정을 수행하는 레이어링 단계;를 포함하여 수행되는 것을 특징으로 하는, 난연성이 우수한 면직물 제조를 위한 코팅 형성 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 양이온화 전분 준비 단계에서,

상기 염기 조건은 황산나트륨(Na_2SO_4)을 알칼리성 에탄올과 혼합한 것을 특징으로 하는, 난연성이 우수한 면직물 제조를 위한 코팅 형성 방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 양이온화 전분 준비 단계는,

45 내지 55 °C의 온도에서 5 내지 15분 동안 가열하는 것을 특징으로 하는, 난연성이 우수한 면직물 제조를 위한 코팅 형성 방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 양이온화 전분 생성 단계는,

45 내지 55 °C의 온도에서 5.5 내지 6.5 시간 동안 가열하는 것을 특징으로 하는, 난연성이 우수한 면직물 제조를 위한 코팅 형성 방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 양이온화 전분 생성 단계에서

상기 전분 1 중량부에 대하여 상기 테트라부틸암모늄 브롬화물(tetrabutylammonium bromide, TBAB) 0.1 내지 0.2 중량부를 혼합하는 것을 특징으로 하는, 난연성이 우수한 면직물 제조를 위한 코팅 형성 방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 양이온화 전분 생성 단계에서,

상기 슬러리와 테트라부틸암모늄 브롬화물(tetrabutylammonium bromide, TBAB)와 혼합하여 생성된 혼합물은 산성 알코올 용액으로 중화한 후, 여과하는 것을 특징으로 하는, 난연성이 우수한 면직물 제조를 위한 코팅 형성 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 면직물은,

pH 1.8의 폴리아크릴 용액에 담가 전처리를 수행한 것을 특징으로 하는, 난연성이 우수한 면직물 제조를 위한 코팅 형성 방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 양이온층 증착 단계에서,

상기 양이온화된 전분은 탈이온수에 녹인 현탁액을 45 내지 50 시간 동안 교반하여 균질화 하여 하이드로겔로 생성한 후,

상기 면직물에 상기 하이드로겔을 4 내지 6분 동안 침지하는 것을 특징으로 하는, 난연성이 우수한 면직물 제조를 위한 코팅 형성 방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 음이온층 증착 단계에서,

상기 양이온층에 상기 음이온화된 점토를 4 내지 6분 동안 침지하는 것을 특징으로 하는, 난연성이 우수한 면직물 제조를 위한 코팅 형성 방법.

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 레이어링 단계에서,

상기 양이온층 증착 단계 및 음이온층 증착 단계는 1 내지 3분 동안 침지하는 것을 특징으로 하는, 난연성이 우수한 면직물 제조를 위한 코팅 형성 방법.

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 레이어링 단계에서,

상기 반복적으로 수행하는 양이온층 증착 단계, 음이온층 증착 단계 및 세척 단계는 4 내지 6회를 수행하는 것을 특징으로 하는, 난연성이 우수한 면직물 제조를 위한 코팅 형성 방법.

청구항 12

제 1항 내지 제 11항의 방법에 의해 코팅되는 것을 특징으로 하는, 난연성이 우수한 면직물.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 난연성이 우수한 면직물 제조를 위한 코팅 형성 방법 및 이를 이용하여 제조된 난연성 면직물에 관한 것으로, 면직물은 화재에 취약한 문제점이 있으므로 산업 건물 및 가정에서 심각한 화재 사고와 치명적인 인명 피해를 막을 수 있도록 난연성이 우수한 면직물을 제공할 수 있다.

배경 기술

[0003] 난연제에 생체 분자를 사용하는 것은 기존 합성 재료의 화재 위험과 함께 제품의 화재 취약성에 대처하기 위한 지속적이고 즉각적인 요구이다. 국내에서 가장 화재에 취약하고 첨단 기술 분야에서 점점 더 많이 고려되고 있지만, 면직물은 가장 화재에 취약하다. 면직물은 모든 문명의 사람들에게 알려져 있으며 풍부하고 인간과의 관계 및 환경친화적인 측면으로 인해 다른 더 나은 대안이 없기 때문에 엄청난 양으로 사용된다. 그러나 현재 사용과 미래의 응용 분야는 제한 산소 지수(LOI) ~ 19.0 및 더 낮은 연소 온도(360 ~ 425 °C)와 같은 더 낮은 가연성 등급을 선호하는 제한된 화학 물질로 인해 위협을 받고 있다. 이러한 제품의 화재 취약성은 산업 건물 및 가정에서 심각한 화재 사고 및 사망을 유발할 수 있다. 그러나 자연에서 얻은 면화의 화학적 성질은 거의 변하지 않는다. 따라서 이러한 문제에 대처하기 위해 외부 전략, 표면 그래프팅 기술, 폴리머의 자외선 경화, 난연성 마감 처리, 박막 증착의 줄겔 방법, 플라즈마 처리 및 LBL(layer-by-layer) 코팅 기술이 적용된다.

[0004] 이러한 방법은 성공적인 결과를 제공했지만, 상업화를 향한 주요 목표는 합성 재료의 사용, 비용 문제, 작업 복잡성 및 면 기재의 기계적 특성 변화와 같은 몇 가지 주요 결함으로 인해 방해받았다. 이에 비해 LBL 공법은 난연 분야에 새롭게 진출했지만 우수한 성능을 보였다. 일반적으로 LBL 방법론은 지난 20년 동안 여러 연구 그룹에서 광범위하게 개발되고 연구되었다. 이 방법에 따르면, 고분자 또는 입자 기반 고분자 전해질 묶은 수용액/혼합물의 현탁액/용액에 대상 물질을 교대로 침지 또는 분무하는 공정에 의해 기관 상에서 박막의 나노 아키텍처를 수행할 수 있다(<1wt% 고체). 정전기 상호작용, 수소 결합 공여체/수용체 상호작용 및 공유 연결과 같은 몇 가지 약하고 강한 화학적 상호작용은 이러한 다층 필름의 제조에 중요한 역할을 할 수 있다. 이러한 요인의 잠재력과 크기는 층 구성 요소의 화학, 반대 이온, 분자량, 이온 강도, 침지 용액/혼합물의 pH, 실험 온도와 관련된 제형 및 섬세한 조건에 의해 실질적으로 영향을 받는다. 이는 일반적으로 1-100 nm 범위인 코팅 두께를 제어하는 역할을 할 수 있다.

[0005] LBL 공정을 기반으로 한 난연 코팅을 얻기 위해 키토산, 리그닌, 탄닌산, 테옥시리보핵산, 셀룰로오스 나노섬유, 전분 및 피트산과 같은 식물이나 동물에서 얻은 친환경 재료는 식물 및 개별 고분자 재료에 대한 낙관적이고 실용적인 잠재적 난연제 구성 요소 선택이 되었다. 그 중, 전분은 가장 큰 천연 매장량 중 하나입니다. 즉, 무수 포도당 단위, 아밀로스 및 아밀로펙틴으로 구성된 두 개의 생체 분자를 구성하는 혼합물이다. 생체 이용률 등을 고려하여 난연성 연구 응용 분야에 전분(열가소성 전분)을 사용하는 것은 Kun Wu et al.에 의해 시작되었으며, 다양한 화학 복합체를 가진 FR 복합 재료를 촉발하는 데 도움이 되었다. 이 합성물은 V-0 등급을 획득했다.

[0006] 전분 기반 코팅은 전분과 폴리보산나트륨(SPB)을 전해질로 사용하여 Tsuyumoto et al.에 의해 처음 준비되었다. 이 소재는 퍼시스턴트 폴리우레탄(RPU) 폼, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 및 폴리프로필렌(PP) 위에 적용되

었다. 연소 시험 전반에 걸쳐 코팅된 기관(10mm 두께)은 12분 이상 미리 혼합된 화염(길이~100mm)을 반발하는 것으로 나타났다. Davis 등은 전분-붕산-MMT 점토 매트릭스를 사용하여 폴리우레탄 폼에 유연한 내화성 박막을 생성하는 데 도움이 되는 원 포트 방법의 사용을 보여주었다. 여기서는 가연성 값에서 63% 감소를 얻었다. Carosio 등은 처음으로 폴리(인산)과 병합된 전분을 사용하여 면에 LBL 기반 코팅을 준비했다. 잔류량의 30% 증가를 개선했다. 그러나 저자는 추가 합성 고분자 전해질을 사용하여 290 °C의 매우 낮은 분해 온도를 얻었다. Mallick 등은 접목된 전분과 온도 시스템을 사용하여 유화 중합 기술을 통해 나노 복합 하이드로겔을 형성하고 지연된 점화 시간과 최대 열 방출 속도를 얻었다. 그 후 Choi 등은 면 섬유에 전분 점토(MMT; montmorillonite)로 구성된 새로운 고분자 전해질 시스템을 조사하고 VFT 분석에서 개선된 잔광 시간과 숯 과편을 획득했다. 보다 최근에는 Owodunni et al. 코코넛 섬유로 파티클보드를 제조하기 위해 전분 결합제를 사용하고 향상된 난연 특성을 얻었다고 보고했다. 그러나 이러한 모든 노력에도 불구하고 이러한 전분 기반 재료를 연구하는 과학자들은 용이한 가수분해 및 재료의 중성(비이온성) 특성과 같은 본질적인 결함으로 인해 이러한 재료가 난연성 재료로 완전히 출현할 것으로 여전히 기대하고 있다.

[0007] 전분의 비이온성 문제를 해결하기 위해 화학적(후) 개질은 (거대) 분자 구조에 전하를 부여하여 여러 응용 분야에 대한 사용을 검증하기 위한 잘 알려진 전제 조건이다. 화학적 개질은 일반적으로 전분 기반 물질을 개질제로 자주 처리하여 수행된다. 이러한 화학 물질은 수산기와 반응하도록 설계되었다. 그들은 다른 일반적인 폴리머와 접목될 수 있다. 양이온화는 양전하를 띤 성질의 달성을 의미한다. 이것은 전분 유도체가 광범위한 pH 값을 통해 단량체 단위 내에서 플러스 전하(+) 원자 또는 원자 그룹(예: $+NH^+$, $+NH_4$ 등)을 유지할 수 있는 간단하고 알려진 프로토콜이다. 더욱이, 양이온성 그룹의 유도는 전분의 빌딩 블록에 상당한 미네랄 결합 특성을 부여할 수 있다. 양이온화된 전분은 LBL 코팅을 형성하기 위해 점토, 나노구조 및 유기 성분과 같은 적절한 다중음이온성 물질과 함께 추가로 사용될 수 있다.

[0008] 질석($(MgFe, Al)_3(Al, Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$) 및 몬모릴로나이트 점토계 재료($(Na, Ca)_{0.33}(Al, Mg)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$, MMT)는 이러한 난연성 복합재료의 성분으로 간주될 수 있는 일반적이고 비교적 저렴한 재료이다. 이들은 LBL 방법을 기반으로 하여 전분 위에 난연성 매트릭스를 형성하는 데 도움이 되는 중요한 관심사이다. 질석 점토(VMT)는 뛰어난 난연성 기능을 가지고 있다. 예를 들어, VMT가 과도한 열 에너지(>200°C)에 노출되면 화학 구조가 파괴된다. 특히, 물질은 구조 내에서 물 분자를 방출하며, 분자는 중간층 시트 내에 위치한다. 열에 노출될 때 열 전달 및 분자 이동을 억제하는 VMT와 같은 재료의 이러한 구조적 파괴 현상은 이러한 재료가 상당한 난연성을 나타내도록 하고 자기 팽창성 재료로 분류된다. 매우 최근의 연구 보고서는 LBL 기반 난연성 코팅을 위한 VMT 및 MMT 점토의 효과적인 모델을 제안했다. 결과적으로, 여기에서 (수용액)에 있는 VMT/MMT 점토(1/1%)의 기타 네트워크가 음이온 공급원으로 사용되었고 전분(양이온화된 형태)은 대응하는 반대 이온 종으로 사용되어 면 조직에 난연성 나노 복합 박막 소재로 새로운 불꽃을 생성하는 데 도움이 되었다. 더욱이, 전분은 다양한 농도의 4차 암모늄 염을 사용하여 화학적으로 양이온화(위 참조)된 다음 LBL 코팅에 사용되었다. 양이온화제의 다양한 농도가 코팅의 물성과 난연성 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) (비특허문헌 1) S. Ortelli, G. Malucelli, F. Cuttica, M. Blosi, I. Zanoni and A. L. Costa, Cellulose, 2018, 25, 2755-2765.
- (특허문헌 0002) (비특허문헌 2) S. Ortelli, G. Malucelli, M. Blosi, I. Zanoni and A. L. Costa, J. Colloid Interface Sci., 2019, 546, 174-183.
- (특허문헌 0003) (비특허문헌 3) K. Apaydin, A. Laachachi, V. Ball, M. Jimenez, S. Bourbigot and D. Ruch, Colloids Surf., A, 2015, 469, 1-10.
- (특허문헌 0004) (비특허문헌 4) S. Qin, M. G. Pour, S. Lazar, O. Kokl " ukaya, J. Gerringer, " Y. Song, L. Wagberg and J. C. Grunlan, " Adv. Mater. Interfaces, 2019, 6, 1801424.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 상기의 문제점을 해결하기 위해서 안출된 것으로서, 본 발명의 목적은 화제에 취약한 문제점이 있는 면직물로 인해 산업 건물 및 가정에서 심각한 화재 사고와 치명적인 인명 피해가 생길 수 있으므로, 난연성이 우수한 면직물을 제공하는 것이다.
- [0012] 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명에 따른 난연성이 우수한 면직물 제조를 위한 코팅 형성 방법은,
- [0015] 염기 조건에서 전분을 혼합하여 슬러리를 생성하는 양이온화 전분 준비 단계;
- [0016] 상기 슬러리에 상기 테트라부틸암모늄 브롬화물(tetrabutylammonium bromide, TBAB)와 혼합하여 상기 전분을 양이온화시키는 양이온화 전분 생성 단계;
- [0017] 탈이온수에 질석(Vermiculite, VMT) 점토 및 몬토릴로나이트(Montmorillonite, MMT) 점토를 혼합하여 상기 점토를 음이온화시키는 음이온화 점토 생성 단계;
- [0018] 면직물에 상기 양이온화된 전분을 증착하여 양이온층을 형성하는 양이온층 증착 단계;
- [0019] 상기 양이온층에 상기 음이온화된 점토를 증착하여 음이온층을 형성하는 음이온층 증착 단계;
- [0020] 상기 양이온층 증착 단계와 음이온층 증착 단계 후, 탈이온수에 세척하는 세척 단계; 및
- [0021] 상기 양이온층 증착 단계, 음이온층 증착 단계 및 세척 단계를 반복적으로 수행하여 LBL(Layer-By-Layer) 공정을 수행하는 레이어링 단계;를 포함하여 수행되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0023] 상기 과제의 해결 수단에 의해, 본 발명은 화제에 취약한 문제점이 있는 면직물로 인해 산업 건물 및 가정에서 심각한 화재 사고와 치명적인 인명 피해가 생길 수 있으므로, 난연성이 우수한 면직물을 제조할 수 있다.
- [0024] 본 발명은 전분, 키토산 및 친환경 성분과 같은 바이오 재료의 사용을 이용하여 난연성이 우수한 면직물을 제공하여, 방화 산업 및 시장에 진입이 용이한 효과가 있다.
- [0025] 또한, 본 발명은 경제적인 비용으로 합성 재료를 제공하여 난연 재료의 환경 문제에 대처할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 본 발명의 난연성이 우수한 면직물 제조를 위한 코팅 형성 방법을 보여주는 순서도이다.
- 도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 테트라부틸암모늄 브롬화물(tetrabutylammonium bromide, TBAB)의 양이온화 단계를 나타내는 모식도이다.
- 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 전분의 양이온화 단계를 나타내는 모식도이다.
- 도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 양이온화 된 전분의 LBL(layer-by-layer) 층화 단계를 나타내는 모식도이다.
- 도 5는 본 발명의 일실시예에 따른 질석(Vermiculite, VMT) 및 몬토릴로나이트(Montmorillonite, MMT) 증착 단계를 나타내는 모식도이다.
- 도 6은 본 발명의 일실시예에 따른 난연성을 포함한 면직물을 나타내는 모식도이다.

도 7은 본 발명의 일실시예에 따른 전분의 양이온화 반응을 나타내는 메커니즘이다.

도 8은 본 발명의 일실시예에 따른 코팅되지 않은 직물(a)과 코팅된 직물(b-e) 샘플의 LV-SEM 표면 형태 사진이다.

도 9는 본 발명의 일실시예에 따른 코팅되지 않은 직물(a)과 코팅된 직물(b-e) 샘플의 LV-SEM 상세한 표면의 형태 사진이다.

도 10은 본 발명의 일실시예에 따른 코팅되지 않은 직물(a)과 코팅된 직물(b-e) 샘플의 EDX 프로파일이다.

도 11은 본 발명의 일실시예에 따른 질소 분위기에서 코팅되지 않거나 코팅된 직물의 TGA(a) 및 DTG(b) 곡선이다.

도 12는 본 발명의 일실시예에 따른 MCC에서 얻은 열 방출 곡선으로, (a) HRR 대 "T" 곡선; (b) HRR 대 "t"(THR는 곡선 아래 영역) 곡선이다.

도 13은 본 발명의 일실시예에 따른 열 매개변수로, (a) 코팅된 각 샘플의 HRC값; (b) Hc; (c) LOI(d) FIRGR이다.

도 14는 본 발명의 일실시예에 따른 샘플의 수직 화염(UL-94) 테스트로, 15초 후의 이미지와 잔여 숯의 최종 이미지이다.

도 15는 본 발명의 일실시예에 따른 숯 잔류물의 연소 후 LV-SEM 표면 형태 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 본 명세서에서 사용되는 용어에 대해 간략히 설명하고, 본 발명에 대해 구체적으로 설명하기로 한다.
- [0029] 본 발명에서 사용되는 용어는 본 발명에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 당 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 관례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.
- [0030] 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 “포함” 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.
- [0031] 아래에서는 첨부한 도면을 참고하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.
- [0032] 본 발명에 대한 해결하고자 하는 과제, 과제의 해결 수단, 발명의 효과를 포함한 구체적인 사항들은 다음에 기재할 실시예 및 도면들에 포함되어 있다. 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다.
- [0033] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 보다 상세히 설명하기로 한다.
- [0035] 본 발명인 난연성이 우수한 면직물 제조를 위한 코팅 형성 방법은, 도 1에 나타난 바와 같이, 아래의 방법에 의해 수행된다.
- [0036] 먼저, 제1단계(S10)는 양이온화 전분 준비 단계이다. 상기 제1단계(S10)는 염기 조건에서 단위 전분을 혼합하여 슬러리를 생성한다.
- [0037] 상기 제1단계(S10)는 상기 염기 조건은 황산나트륨(Na_2SO_4)을 알칼리성 에탄올과 혼합한 것이 바람직하다. 상기 알칼리성 에탄올은 수산화나트륨(NaOH)과 혼합한 에탄올이다.
- [0038] 보다 구체적으로, 상기 전분 1 중량부에 대하여 상기 황산나트륨(Na_2SO_4) 0.5 내지 0.7 중량부, 수산화나트륨(NaOH) 0.1 내지 0.15 중량부를 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0039] 또한, 상기 제1단계(S10)는 45 내지 55 °C의 온도에서 5 내지 15분 동안 가열한다. 보다 바람직하게는, 50 °C의 온도에서 10분 동안 가열한다.

- [0040] 상기 염지조건으로, 더 높은 수준의 화학적 치환(DS) 및 이에 따른 HK를 달성하려면 완전한 양이온화가 필요하다. 상기 수산화나트륨(NaOH)의 양은 전분 거대분자의 외부 -OH 그룹에 대한 영향을 유발하는 데 도움이 하기에 충분해야 한다. 만약, 수산화나트륨(NaOH)의 농도를 증가시키면 머셔화(mercerization)가 발생할 수 있으며, 이로 인해 폴리머 구조가 어느정도 달라지게 된다. 또한, 상응하는 염기성 용액에서 전분 분해 뿐만 아니라 치환도를 증가시키기에 충분하다고 생각되는 화학 반응 캡이 필요하다.
- [0042] 다음으로, 제2단계(S20)는 양이온화 전분 생성 단계이다. 상기 제2단계(S20)는, 도 2 및 도 3에 나타난 바와 같이, 상기 슬러리에 상기 테트라부틸암모늄 브롬화물(tetrabutylammonium bromide, TBAB)와 혼합하여 전분을 양이온화한다.
- [0043] 보다 구체적으로, 상기 제2단계(S20)는 45 내지 55 °C의 온도에서 5.5 내지 6.5 시간 동안 가열한다. 보다 바람직하게는, 50 °C의 온도에서 6 시간 동안 가열한다.
- [0044] 또한, 상기 전분 1 중량부에 대하여 상기 테트라부틸암모늄 브롬화물(tetrabutylammonium bromide, TBAB) 0.1 내지 0.2 중량부를 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0045] 또한, 상기 슬러리와 테트라부틸암모늄 브롬화물(tetrabutylammonium bromide, TBAB)을 혼합하여 생성된 혼합물은 산성 알코올 용액으로 중화한 후, 여과하고, 원심분리를 수행하여 상등액을 따라내어 정제한다. 상기 산성 알코올 용액은 3N의 염화수소(HCl)에 에탄올을 혼합한 것이다.
- [0046] 상기 제2단계(S20)의 양이온화 전분 생성 단계는, 도 7에 나타난 메커니즘으로 제안할 수 있다. 상기 전분의 양이온화 조건으로서, 전분 단위 셀에서 산소 원자 "O"의 부분적인 음전하와 탄소-6 "C6"의 양전하로 인해 이 화학 그룹은 4차 암모늄 브로마이드에 의한 친핵성 공격에 더 취약하다. 도 7과 같이 양이온화 과정에서 전분의 "C6" 원자, 특히 쉽게 접근할 수 있는 전분 선형 사슬의 "C6" 원자는 첨가된 NaOH 농도에서 OH 이온 또는 개시 이온을 통해 활성화된다. "C6"에서 "O"가 활성화되면 "C6"과 "O" 원자 사이의 "k" 결합의 분극 강도가 더 증가한다. 이때 친핵체 에너지가 "jc"를 끊기에 충분할 때 "C6"과 "O" 사이의 결합, 친핵체의 공격은 "C6"에서 발생하고 "C6" 위치의 전분에 부착된다. NaOH는 OH를 탈양성자화하고 나트륨 알콕사이드 단위를 허용하고 부산물로 NaBr 이온을 제거하여 암모늄 알콕사이드로 덮인다.
- [0047] 본 발명에서 상기 테트라부틸암모늄 브롬화물(tetrabutylammonium bromide, TBAB)은 양이온화제로 사용되었으며, 전분 입자에 대해 양이온화를 제어할 수 있다. 상기 TBAB의 높은 몰비 값은 리젠트의 가용성을 높이고 화학적 치환(DS)을 높일 수 있다.
- [0049] 다음으로, 제3단계(S30)는 음이온화 점토 생성 단계이다. 상기 제3단계(S30)는 탈이온수에 질석(Vermiculite, VMT) 점토 및 몬모릴로나이트(Montmorillonite, MMT) 점토를 혼합하여 상기 점토를 음이온화한다.
- [0050] 보다 구체적으로, 상기 질석(Vermiculite, VMT) 점토 및 몬모릴로나이트(Montmorillonite, MMT) 점토는 동량을 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0051] 상기 몬모릴로나이트(Montmorillonite, MMT) 점토는 4면체로 배위된실리케이트[SiO₄]⁴⁻시트의 두 시트 사이에 끼워진 팔면체로 배위된 알루미늄[Al₂(OH)₆] 시트로 구성된다. 중요한 특성으로, 상기 MMT는 사면체 쉬어에서 Si⁴⁺에 대한 Al³⁺ 및 팔면체 시트에서 Al³⁺ 양이온에 대한 Mg²⁺의 교환으로 인한 구조의 전하 불균형으로 인해 발생하는 M⁺ 양이온 교환에 대한 높은 효율성에서 비롯된다.
- [0052] 상기 질석(Vermiculite, VMT) 점토는 수화된마그네슘-철-알루미늄 삼팔면체 시트 규산염이다. 기본 단위 구조는 MMT와 동일하다. 그러나 교환 가능한 양이온의 비율이 다르다.
- [0054] 다음으로, 제4단계(S40)는 양이온층 증착 단계이다. 상기 제4단계(S40)는, 도 4에 나타난 바와 같이, 면직물에 상기 양이온화된 전분을 증착하여 양이온층을 형성한다. 상기 전분의 양전하로 인해 상기 양이온층은 상기 면직물에 쉽게 부착된다. 도 4에서 상기 제4단계(S40)의 양이온층 증착을 통해 제1양이온층을 생성한다.

- [0055] 상기 면직물은 pH 1.8의 1.2%(w/w) 폴리아크릴 용액에 15 내지 25분 동안 담가 전처리를 수행하는 것이 바람직하다.
- [0056] 또한, 상기 양이온화된 전분은 탈이온수에 녹인 현탁액을 45 내지 50 시간 동안 교반하여 균질화 하여 하이드로겔로 생성한 후, 상기 면직물에 상기 하이드로겔을 4 내지 6분 동안 침지하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는, 탈이온수에 녹인 현탁액을 48 시간 동안 교반하여 균질화 하여 하이드로겔로 생성한 후, 상기 면직물에 상기 하이드로겔을 5분 동안 침지한다.
- [0058] 다음으로, 제5단계(S50)는 음이온층 증착 단계이다. 상기 제5단계(S50)는, 도 5에 나타난 바와 같이, 상기 양이온층에 상기 음이온화된 점토를 증착하여 음이온층을 형성한다. 도 5에서 상기 제5단계(S50)의 음이온층 증착을 통해 제1음이온층을 생성한다.
- [0059] 상기 제5단계(S50)는 상기 양이온층에 상기 음이온화된 점토를 4 내지 6분 동안 침지한다. 보다 바람직하게는, 상기 양이온층에 상기 음이온화된 점토를 5분 동안 침지한다.
- [0061] 다음으로, 제6단계(S60)는 세척 단계이다. 상기 제6단계(S60)는 상기 양이온층 증착 단계와 음이온층 증착 단계 후, 탈이온수에 세척한다.
- [0063] 다음으로, 제7단계(S70)는 레이어링 단계이다. 상기 제7단계(S70)는 상기 양이온층 증착 단계, 음이온층 증착 단계 및 세척 단계를 반복적으로 수행하여 LBL(Layer-By-Layer) 공정을 수행한다.
- [0064] 상기 제7단계(S70)는 상기 양이온층 증착 단계 및 음이온층 증착 단계는 1 내지 3분 동안 침지한다. 보다 바람직하게는, 상기 양이온층 증착 단계 및 음이온층 증착 단계는 2분 동안 침지한다. 상기 세 단계(양이온층 증착, 음이온층 증착 및 세척)를 수행하여 한 주기가 완료된 것으로 한다. 상기 LBL 공정을 통한 층 형성은 침전물 형성과 균일한 층 매트릭스 형성의 두 가지 모드에서 얻을 수 있다. 침전의 침전 모드는 상호 입자/고분자 전해질 및 입자/입자 상호작용으로 인해 발생할 수 있다. 이러한 상호 작용 이온은 면 섬유에 무작위로 부착될 수 있는 응집된 종을 형성한다.
- [0065] 상기 반복적으로 수행하는 양이온층 증착 단계, 음이온층 증착 단계 및 세척 단계는 4 내지 6회를 수행한다.
- [0067] 또한, 본 발명인 난연성이 우수한 면직물은 상기 난연성이 우수한 면직물 제조를 위한 코팅 형성 방법에 의해 코팅되어, 도 6에 나타난 바와 같이, 면직물(100)에 코팅층을 형성하여 난연층(700)이 마련되는 것을 특징으로 한다.
- [0068] 보다 구체적으로, 먼저 염기 조건에서 상기 단위 전분(20)을 혼합하여 슬러리를 생성한 후, 도 3에 나타난 바와 같이, 상기 슬러리에 상기 TBAB(10)와 혼합하여 양이온화 된 전분(21)을 생성한다.
- [0069] 다음으로, 상기 탈이온수에 상기 질석 점토(V) 및 몬모릴로나이트 점토(M)를 혼합하여 음이온화 된 점토를 생성한다.
- [0070] 다음으로, 도 4에 나타난 바와 같이, 상기 면직물(100)에 상기 양이온화 된 전분(21)을 증착하여 제1양이온층(210)을 형성하고, 상기 제1양이온층(210)에 상기 음이온화된 점토를 증가하여 제1음이온층(220)을 형성한다. 상기 제1양이온층(210) 및 제1음이온층(220)은 제1코팅층(200)으로 명명한다.
- [0071] 다음으로, 도 5에 나타난 바와 같이, 상기 제1코팅층(200)에 제2양이온층(310) 및 제2음이온층(320)을 증착하여 제2코팅층(300)을 형성하고, 도 6에 나타난 바와 같이, 순차적으로 증착하여 최종적으로 제5코팅층(600) 내지 제7코팅층(700)을 형성할 수 있다.
- [0073] 이하, 기존의 방법으로 제조된 비교예와 실시예를 비교하고 실험예를 통하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 본 발명의 목적, 특징, 장점은 이하의 실시예를 통하여 쉽게 이해될 것이다. 본 발명은 여기서 설명하는 실시예에 한정되지 않고, 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 여기서 소개되는 실시예는 본 발명이 속하는

기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다. 따라서 이하의 실시예에 의해 본 발명이 제한되어서는 안 된다.

[0075] 실시예 1 : 전처리

[0076] 달리 언급되지 않는 한 모든 재료는 상업적 출처에서 얻은 대로 사용되었다. 몬모릴로나이트(MMT, 99%)는 Sigma Aldrich에서 입수했다. 질석(VMT) 점토와 면직물은 현지 회사에서 구입했다. 전도도가 $\sim 1.4 \mu\text{s cm}^{-1}$ 인 탈이온수를 새로 준비한다. 폴리아크릴 용액(25%)은 Fujifilm Wako에서 얻었고 1.8의 pH를 유지하기 위해 1.2%에 도달할 때까지 추가로 수화되었다. 양이온화 공정을 위해 사용된 화학 물질은 TBAB($\geq 98.0\%$), NaOH(시약 등급, $\geq 98\%$), Na_2SO_4 ($\geq 99\%$)를 각각 Sigma Aldrich에서 입수했다.

[0077] 본 발명에서는 순수 면직물(100% , 180 g/m^2)을 기재로 사용하여 치수(높이/너비 $230 \text{ mm}/120 \text{ mm}$)로 절단한 후, 세척 및 건조하여 폴리아크릴 용액(1.2%, pH; 1.8)에서 20분간 전처리하였다.

[0079] 실시예 2 : 양이온성 전분 제조

[0080] 전분의 개별 단위의 화학적 양이온화 과정은 이전에 보고된 잘 알려진 프로토콜을 사용하여 수행되었다. 그러나 양이온화 과정을 수행하기 위해 새로운 주입제를 사용하고 조사했다. 이 절차에 따라 계산된 값에 따라 요구되는 대로 12.0g의 감자 전분과 8g의 Na_2SO_4 를 25mL의 알칼리성 에탄올(1.7g NaOH)에 혼합하여 슬러리를 만든다. 이 혼합물을 10분 동안 가열하면서 진탕시켰다. 가열은 50°C 의 일정한 온도의 수조에서 간단하게 수행하였다.

[0081] 그 후, 2.0g의 테트라부틸암모늄 브로마이드(TBAB)를 용액에 첨가하여 화학적 양이온화를 수행하였다. 이어서, 얻어진 덩어리를 격렬하게 블렌딩한 다음 동일한 온도에서 다음 6시간 동안 인큐베이션하였다.

[0082] 마지막으로, 산성 알코올 용액(에탄올 중 3N HCl)을 사용하여 전체 스톱을 중화한 후, 여과하고, 분리하고, 원심분리를 통해 세척하고 상등액을 따라내어 정제했다.

[0083] 주입 시약(TBAB)의 농도를 0.5-2.0g으로 변경하여 동일한 과정을 반복했다. 그런 다음 준비된 양이온화된 분말을 각 LBL 공정에 사용했다.

[0085] 실시예 3 : 양이온 용액 제조

[0086] 본 발명에서 양이온성 용액은 양이온화 이온화 공정을 통해 얻은 양이온성 전분으로부터 제조하였다. 다음 양이온 용액에서 전분 표면의 전하를 얻기 위해 양이온 이온화 과정을 사용하였으며, DI water에 녹인 전분 용액의 1%를 다중양이온 용액으로 사용하였다. 양이온성 전분 3g을 사용하여 총 300ml의 용액을 제조하였다.

[0088] 실시예 4 : 음이온성 용액 제조

[0089] 본 발명에서 음이온성 용액은 탈이온수에서 각 점토의 중량(1%) 비율을 사용하여 천연 점토 재료, 즉 질석/몬모릴로나이트를 사용하여 제조되었다. 질석 3g과 몬모릴로나이트 3g을 사용하여 총 300ml의 용액을 제조하였다.

[0091] 실시예 5 : LBL(Layer-by-Layer) 코팅

[0092] LBL 코팅을 얻기 위해 음이온 현탁액(1%)은 동일한 양의 몬모릴로나이트(MMT)와 질석(VMT) 점토를 탈이온수에 혼합하여 준비했다. 음이온성 용액과 달리 양이온성 전분의 2% 현탁액을 양이온성 용액에 사용하였다. 현탁액을 약 48시간 동안 지속되는 연장된 교반 기간을 통해 균질화하였다. 교반 과정을 거쳐 최종적으로 반투명한 하이드로겔을 얻었다. 면직물(100% , 180g/m^2)을 조심스럽게 조각(높이/너비 $230 \text{ mm}/120 \text{ mm}$)으로 나누고 세척한 후 건조시킨 후 실험용으로 사용하였다. LBL 기술의 경우 건조된 면을 폴리아크릴 용액(1.2%, pH, 1.8)에서 다음 20분 동안 전처리했다.

[0093] 본 발명에서는 LBL 공정을 적용하여 면직물에 코팅을 제조하였다. LBL 조립 프로세스는 박막의 반복적인 증착이

이전 레이어 위에 한 층이 증착되도록 할 수 있는 레이어별 접근 방식을 포함한다. 전처리된 면직물을 먼저 MMT/VMT(음이온성) 현탁액보다 양이온성 용액에 5분 동안 침지시켰다.

[0094] 마지막으로, 탈이온수에서 행굼 단계가 있었고, 필요한 코팅을 얻기 위해 여러 번의 눈 작업이 수행되었다.

[0096] 실시예 6 : LBL 레이어링

[0097] 본 발명에서는 직물 기재를 각 용액에 5분 동안 침지시켜 제1코팅층을 형성하였다. 그러나 두 번째 단계는 각 침지당 2분 동안만 수행되었으며, 매번 기관의 행굼 및 건조 단계를 수행했다. TBAB 농도(0.5-2.0g)의 각 조건에서 총 7개의 이중층을 기관에 증착하였다.

[0099] 실험예 1 : 표면 형태 조사

[0100] 저전압 주사 전자현미경(LV-SEM, Merlin compact)을 사용하여 코팅된 직물과 처리되지 않은 직물 샘플의 표면 형태와 스킷 잔류물을 조사했다. EDX(에너지 분산 X-선 분광법)는 LV-SEM과 함께 특성화의 결합 수단으로 사용되어 코팅 표면의 원소 조성을 조사하는 데 도움이 되었다. 효과적인 표면 현미경을 위해 코팅된 직물 샘플을 3분의 짧은 기간 동안 Pt-스퍼터링하고 직물 표면으로 전도를 전달하는 데 도움이 되도록 고진공을 가했다.

[0102] 실험예 2 : 연소 분석

[0103] 마이크로 스케일 연소 분석은 ASTM D7309-13 제안 지침에 따라 FTT 마이크로 스케일 연소 열량계(MCC)를 사용하여 수행되었다. 약 10-15mg 무게의 각 샘플을 백금 팬에 넣고 ~ 100 °C에서 최소 5분 동안 가열한 다음 산소/질소 흐름 속도를 20/80 (mL)로 유지하면서 20 °C/min⁻¹에서 최대 600 °C까지 연소(세 번 측정)한다.

[0104] 수직 화염 시험과 같은 거시 연소 시험(VFT)은 문서화된 ASTM D6413 표준에 따라 코팅된 각 시료와 대조 시료에 대해 수행되었다. 따라서 샘플은 분젠 버너 화염을 사용하여 실험실에서 만든 수직 가연성 상자(300 mm X 120 mm)에서 연소되었다. 화염은 직물 샘플 아래 정확히 20 mm인 10초 동안 적용되었고 프로세스는 고속 광학 카메라를 사용하여 기록되었다.

[0106] (1) 미세구조 분석 및 재료 분석 결과

[0107] 생성된 코팅된 재료는 이미지화되었으며 코팅 형태는 이 이미지화 데이터에서 설명될 수 있다. 코팅된 직물과 코팅되지 않은(대조군) 직물의 형태는 도 8에 나와 있다.

[0108] 도 8(a)에 나타난 바와 같이, 코팅되지 않은 샘플의 표면은 매우 매끄럽고 연마된 토폴로지를 가지고 있다. 반대로, 도 8(b-3)에 나타난 바와 같이, 코팅된 직물의 표면은 관찰된 거칠고 들쭉날쭉한 토폴로지에 기여하는 전해질 성분에 의해 층에 의해 균일하게 덮인 것으로 볼 수 있다. 섬유는 그래프에서 화살표로 표시된 것처럼 침지 과정으로 인해 여러 위치에서 끊어진 것으로 볼 수 있다. 시트와 같은 구조는 표면에서도 관찰할 수 있으며 VMT 층으로 여겨진다.

[0109] 도 9(그림 4a-e)에 나타난 바와 같이, 단일 섬유 이미지에서 대체 층과 내장된 VMT/MMT 입자의 단면 유사귀를 관찰할 수도 있다. 코팅된 시편은 표면에 격자 모양의 레이어가 있는 반면 코팅되지 않은 샘플은 매끄럽고 단일한 토폴로지를 가지고 있음을 알 수 있다.

[0111] 또한 LBL 레이어는 두 가지 증착 모드인 침전물 형성 및 균일한 층 매트릭스 형성을 따를 수 있다고 가정한다. 침전물 형성 모드는 다른 곳에서 보고된 바와 같이 상호 입자/고분자 전해질 및 입자/입자 상호작용으로 인해 발생할 수 있다. 이러한 상호 작용은 먼 섬유에 무작위로 부착될 수 있는 응집된 층을 형성한다.

[0112] 도 9(c) 및 도 9(d)에 나타난 바와 같이, 단일 섬유 이미지에서 코팅층이 TBAB-0.7 및 TBAB-1.0에서 더 분명하여 용액 중의 우수한 흡착을 시사함을 추가로 알 수 있다. 이에 비해, 도 9(b) 및 도 9(e)에 나타난 바와 같이, TBAB-0.5 및 TBAB-2.0 재료의 샘플은 용액 중의 더 낮은 흡착으로 인해 상대적으로 매끄럽다. TBAB-2.0에 대한

더 낮은 흡착은 다량의 4차 분자가 부착될 때 전분 중합체 사슬의 거시적 크기로 인해 발생했을 수 있다. 즉, 부피가 큰 층은 용액 성분(VMT/MMT)의 더 많은 증착을 암시하며, 이는 시험 시 우수한 난연 효과를 유발할 수 있다.

[0113] 본 발명에서와 같이 소수의 층(7BL)에 대해 교차 오염은 교환 및 흡착 과정에 미미한 영향을 미치는 것으로 나타났다. 따라서 최종 코팅의 두께에 미미한 영향을 미친다. 그러나 증가된 레이어 수의 경우 교차 오염 효과를 고려해야 하며 재료에 의해 경험되는 전하 변경 횟수로 인해 두께에 미치는 영향을 고려해야 한다.

[0115] (2) EDX 스펙트럼 결과

[0116] 모든 샘플의 EDX 스펙트럼은 도 10(에서 명확하게 관찰할 수 있다. 조성 비율은 표 1에 요약되어 있다.

[0117] 코팅되지 않은 직물은 코팅층이 없으므로 용액 성분의 피크를 나타낼 수 없다. 이에 반해 전분 및 점토층은 성분(C, O, Co, Na, Mg, Al, Si, K, S, Ca 등)의 피크에서 확인할 수 있다. 점토층의 피크 강도로부터 TBAB 농도에 따라 선형적으로 증가하는 경향을 알 수 있다.

[0118] TBAB-0.7에 대해 원으로 둘러싸인 중(Al, Si 등)의 가장 높은 강도를 얻을 수 있다. 그러나 TBAB 농도의 추가 증가는 전분의 양이온화 강도에 더 이상 중요한 역할이 없음을 시사하는 점토 성분의 섭취에 유의미한 변화를 일으키지 않았다. EDX 프로파일에 점토 성분 요소가 있으면 연구자가 코팅되지 않은 샘플(대조군 샘플)과 비교하여 면 섬유의 향상된 난연 성능을 예측하는 데 도움이 될 수 있다.

표 1

[0120]

Element	Uncoated	TBAB-0.5	TBAB-0.7	TBAB-1.0	TBAB-2.0
C	48.82	48.95	47.60	46.95	49.36
O	51.18	59.01	46.43	47.52	48.37
Na		0.70	1.15	0.06	0.64
Mg		0.35	1.06	1.01	0.50
Al		1.09	2.10	2.08	0.91
Si		0.97	3.36	2.24	1.28
S		0.13	0.09	0.04	0.10

[0122] (3) 열 안정성 결과

[0123] 열 및 열산화 안정성 분석을 돕기 위한 TGA 및 DTGA 곡선은 도 11에 나타내었다. 요약된 데이터는 표 2에 제공한다.

[0124] TGA 곡선은 체중 감소와 관련하여 T_{onset} , 주요 열분해 지역 및 T_{offset} 의 세 부분으로 나눌 수 있다. 중간 지역과 T_{offset} 의 무게 손실은 T_{onset} 의 값에 비해 매우 공격적임을 알 수 있다. 도 11(c)에 나타난 바와 같이, $T_{onset} \sim 329.9^\circ\text{C}$ 및 $T_{offset} \sim 394.5^\circ\text{C}$ 의 가장 높은 값은 TBAB-0.7에서 관찰된다. 이것은 연소 과정에 대한 우수한 거동을 시사한다.

표 2

[0126]

sample	T_{onset}	T_{offset}	T_{peak1}	T_{peak2}	Total decomposition (%)
Uncoated	315.35	379.56	338.98	—	3.75
TBAB-0.5	310.32	383.40	356.41	368.03	8.32
TBAB-0.7	329.92	394.48	335.26	365.50	17.02
TBAB-1.0	316.86	370.43	342.71	360.51	12.86
TBAB-2.0	318.37	390.97	350.16	—	9.44

[0128] 주요 분해 영역의 범위는 전분 기반 LBL 시스템에 대해 다양한 저자에 의해 다르게 보고되었다. Choi 등은 20BL에 대해 280 ~ 380 °C의 범위를 얻은 반면 Carosio 등은 현재 범위보다 덜 보호되는 261 ~ 293 °C 범위를 얻었다. 그러나 이러한 열화 경향은 세라믹 및 심지어 팽창성 폴리머 층에 대해 얻은 결과와 매우 유사하다. 이 두 연구와 달리, 현재 보고서는 더 이른 분해를 유발할 수 있는 질소 또는 인 기반 중의 부재료 인해 코팅의 침착으로 T_{onset} 의 감소를 입증할 수 없었다. 얻어진 최종 잔류물은 샘플의 난연성 거동을 보정할 필요성을 고려할 때 매우 중요하다. 잔류 질량은 코팅되지 않은 3.75% < TBAB 0.5-8.32% < TBAB 2.0-9.44 < TBAB 1.5-12.9 < TBAB 0.7에서 17.0으로 순위가 매겨질 수 있다. 피크 잔류 질량 값은 TBAB 0.7-17.02에서 얻어졌으며, 이는 코팅되지 않은 시편보다 약 5배 더 많다.

[0129] 이에 비해 잔류물 결과는 박리된 층상 이중 수산화물과 알지네이트를 사용하여 Pan et al이 얻은 값(각각 500°C 및 700°C)보다 2% 및 6% 우수한 것으로 나타났다. 마찬가지로 Fang 등은 알긴산 칼륨/폴리헥사메틸렌 구아니딘 포스페이트 용액을 사용하고 5BL 및 20BL에 대해 3.9% 및 12.75%의 잔류물을 얻었으며, 이는 분명히 이 작업(잔기 17.02%, 7BL)의 상당한 우월성을 시사한다.

[0130] 이 결과는 조밀하고 MMT/VMT가 풍부한 코팅층으로 인해 TBAB-0.7의 우수한 보호에 기인할 수 있다. 코팅된 시편의 경우 상당히 높은 T_{onset} 과 비교하여 TBAB-0.7의 최대 분해 온도는 가장 낮은 335.26 °C로 나타났다. 그러나 도 11(b)에서 알 수 있는 바와 같이 훨씬 더 낮은 분해 강도를 갖는다. 이것은 보호 숯을 형성하는 데 도움이 되는 코팅 내용물의 조기 피크 분해로 인해 가능할 수 있다. T_{peak1} 에서 최대량의 휘발성 가스 및 숯을 생성하여 탈수 및 탈카르복실화로 인해 주요 중량 손실이 발생했다. T_{peak2} 는 숯 함량의 저하로 인해 얻은 값으로 TBAB-0.7에서 가장 높은 값을 나타내어 안정적인 숯을 나타내므로 잔류물 값에서 반영될 수 있는 열적 안정성을 시사한다.

[0132] (4) 열분해 연소 분석 결과

[0133] 코팅 및 코팅되지 않은 직물의 미세 연소 열량(Micro-Combustion calorimetry, MCC) 분석을 수행하여 도 12와 같은 열 방출 곡선을 얻고 열 연소 특성을 예측했다. 각 테스트에 대한 HRR의 피크를 늘리는 기간은 도 12(b)와 같이 증가한다. 그러나, TBAB-0.7의 경우, HRR의 피크 값은 최대 이동이 일어질 때까지 꾸준히 감소한다. 여기에서 연구된 모든 코팅의 최대 열분해는 TGA의 결과와 일치하는 300~420 °C의 뚜렷한 온도 한계에서 발생했다. 코팅되지 않은 샘플의 286.1 W g⁻¹과 비교하여 TBAB-0.7의 최저 피크 HRR 220.69 W g⁻¹은 PHRR 값의 23% 감소를 설명한다. 이 감소는 매우 유사한 것으로, HRR 값이 클수록 재료 표면에서 휘발성 종의 이동이 더 많다. 이 개념은 연소 및 열분해의 가속화를 예상하게 한다. 따라서 TBAB-0.7에 대한 HRR 값의 현저한 감소는 면직물을 열화로부터 보호하는 효과적인 역할을 나타낸다.

[0134] 2단계 열화 현상과 숯 수율은 결과의 실용성을 나타내는 데 도움이 되는 TGA 및 MCC 테스트 모두에서 얻어졌다는 점에 유의하는 것이 중요하다. 또한 Carosio et al은 COT 400 표본에 대해 PHRR 및 THR 값에서 각각 23% 및 30% 감소로 얻은 결과와 비교하여, 고가의 합성 분지형 폴리에틸렌 이민(BPEI)이 전분과 함께 사용되었지만, 9% 및 11% 감소를 얻었음을 언급할 필요가 있다.

[0135] 총 열 방출(THR)은 도 12와 같이 HRR 프로파일의 시간 적분에서 파생되었다. THR 값에서 코팅된 샘플에 대해 현저한 감소가 관찰될 수 있으며, 이는 코팅되지 않은 샘플에 비해 열 함량이 낮고 그에 따라 강도와 비교하여 연소 속도가 더 낮다는 것을 나타낸다. THR은 코팅되지 않은 직물의 경우 17.8 kJg⁻¹에서 TBAB-0.7의 경우 12.5 kJg⁻¹으로 감소했으며, 이는 표 3에 표시된 대로 샘플의 THR 값에서 30% 감소를 설명한다. 예를 들어, Fang et al은 인산염 기반 LBL 코팅을 사용하여 20BL에 대해 THR 값을 23%만 감소시켰다. 이러한 감소는 주요 열분해 영역(300~420 °C)에서 발생할 수 있다고 예상된다. 이것은 코팅층에 의한 휘발성 가스의 억제로 원인을 암시한다. 마찬가지로, 가장 낮은 THR 값 12.5는 이전에 보고된 다양한 저자가 얻은 값보다 우수한 것으로 나타났다. 또한, THR과 char 수율은 강한 반비례 관계에 있다고 믿어진다. 따라서 더 높은 숯 수율을 달성하려면 연소/열분해 과정 중 최소 열 방출이 필요하며 이는 TBAB-0.7 샘플에서 확인할 수 있다. TBAB-0.7 샘플에 대한 THR 값의 현저한 감소는 LBL 층에 의한 모든 연소 반응(산화, 열분해 및 연소) 메커니즘에 대한 억제 및 저항이 향상

되었음을 시사한다.

표 3

	Uncoated	TBAB-0.5	TBAB-0.7	TBAB-1.0	TBAB-2.0
PHRR (W g^{-1}) reduction (%)	286.61	232.75 (18)	220.69 (23)	225.48 (21)	239.61 (16)
THR (kJ g^{-1}) reduction (%)	17.79	17.23 (3)	12.45 (30)	15.28 (14)	14.94 (16)
TPHRR ($^{\circ}\text{C}$)	371.73	380.16	381.35	380.9	381.5
T_{shou}	—	505.4	505.7	506.5	512.6
H_c (kJ g^{-1})	18.73	18.4	13.51	16.4	15.73
FIRGR ($\text{PHRR}/t_{\text{max}}$)	0.771	0.612	0.615	0.591	0.628
m0	13.9	13.5	13.4	13.8	13.9
mf	0.7	0.9	2.1	1	0.7
Char yield (%)	5	6.6	15.7	7.2	5
HRC ($\text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$)	408.35	372.16	356.4	391.79	390.58
LOI	21.795	22.74	23.22	22.2	22.24

코팅에 의해 내화성이 향상되는 가능한 이유는 다음과 같다. TBAB 양이온화제의 최적화된 농도는 고하전 전분 생성을 돕고 따라서 점토 및 해당 하전 전분의 강한 정전기적 인력의 결과로 LBL 매트릭스에 대한 점토 종의 섭취를 증가시킨다. 반대로 TBAB를 증가시키면 전분의 가수분해가 양이온화 과정보다 한 단계 앞서서 LBL 과정에서 느린 상호작용력을 유발하거나 더 높은 양이온화 값으로 인해 더 큰 전분 분자 중량을 유발할 수 있다. 상호작용력의 감소 또는 무거운 중량은 VMT/MMT 입자의 최소 섭취 및 매트릭스에서 원치 않는 구조적 통합의 형성을 초래할 수 있으며, 이는 다양한 나노 영역을 차폐되지 않고 남아 있는 차폐 영역보다 연소하기 더 쉽게 남길 수 있다.

그림/도의 연소의 결과로 손실된 중량값은 열 방출 용량(HRC)으로 나타낼 수 있고 도 13에 표시된 대로 플롯할 수 있는 열분해 간격에서 온도 상승으로 이어진다. HRR 및 THR과 달리 HRC는 해당 시편의 유형, 질량 및 가열 흐름이 없는 것으로 간주되며 이전에 보고된 식 (2)를 통해 얻을 수 있다. HRC 값은 연소/열분해 동안 온도에 대한 각 도마다 열 상승을 생성할 수 있는 재료와 관련하여 보다 신뢰할 수 있는 지표로 간주될 수 있다. 열 방출 용량을 관찰할 수 있으며 코팅되지 않은 TBAB-0.7 샘플의 경우 $408.4 \text{ J g}^{-1} \text{K}^{-1}$ 에서 $356.4 \text{ J g}^{-1} \text{K}^{-1}$ 으로 크게 감소했다. 그러나 TBAB 농도의 추가 증가는 HRC 값의 유의미한 변화를 야기할 수 없었다. HRR 및 THR과 대조적으로 HRC 값의 즉각적인 극적인 증가는 코팅되지 않은 TBAB-1.0 및 TBAB-2.0 샘플의 경우 더 높은 값으로 관찰될 수 있다. 이것은 TBAB-1.0 및 TBAB-2.0의 열 함량이 코팅에 의해 크게 감소할 수 없었지만, 코팅에 의해 지연되었음을 시사한다. THR 및 HRR에 대해 얻은 결과와 일치하여 TBAB-0.7에 대해 총 12.7% 감소가 발생했다.

HRC 외에도 총 연소열(hc)의 합은 HRR 실험을 통해 기체 물질과 숯 잔류물로 전달된 재료 스택에서 방출되는 총 열을 평가하는 데 도움이 된다. PHRR 발생 온도(T_{max}) 및 잔류물은 표 3에 나와 있다. 총 연소열(hc)은 보고된 대로 측정할 수 있다.

[식 1]

$$h_c = \frac{THR}{1-r_p}$$

식 (1)에서 THR(kJ g^{-1})은 샘플의 총 열 방출인 반면, 결과 HRR 곡선 아래의 면적, "Yp"는 남은 열분해(g g^{-1})를

나타낸다. 도 13(b)에 도시된 바와 같이, 총 연소열(열분해) 부분과 샘플의 연소 구역(h_c)은 코팅되지 않은 샘플의 18.7에 비해 13.5 kJ g^{-1} 의 값으로 감소하여 27.9% 감소를 설명한다. 관찰된 바와 같이, TBAB-0.7에 대한 THR 감소는 30% 더 높았으며, 이는 차이가 숯 잔류물의 산화에 의해 야기되었을 수 있음을 시사한다.

[0147] 도 13(c)에 나타난 바와 같이, 제한 산소 지수(LOI) 값은 여기에서 파생된 모든 코팅에 대해 얻어졌다. LOI 값의 증가는 TBAB-0.7에 대해 관찰될 수 있지만 양이온화제를 추가로 증가시키면 LOI 값이 감소하는 것으로 나타났다. 더 중요한 것은 LOI 값의 감소가 THR 및 h_c 값에 대해 발생한 것처럼 급격하게 발생할 수 없다는 것이다. 따라서 LOI 값의 감소는 0.7g 이상의 고도로 양이온화된 전분에 대한 코팅의 내연성이 크게 개선되지 않았음을 시사한다. LOI의 Lyon 방정식은 화염 연소에 대한 최소 산소 농도를 예측하는 데 도움이 될 수 있으며 아래 세 가지 개별 기여에 대해 시각화할 수 있다.

[0149] [식 2]

$$LOI = OI + \frac{aT_{PHRR}^4}{a} + \frac{HRR^* \eta_g / aX^2}{(1-\mu)^2 HRC}$$

[0150]

[0152] 첫째는, 상대적으로 낮은 가연성 한계에서 기체 연료의 연소에 필요한 최소 산소량, 두 번째는 점화 저항($sT4PHRR$)이며 마지막이지만 중요한 것은 연소에 대한 저항성(연소율/열분해)이다. 따라서 LOI 값의 향상 또는 감소는 Lyon 방정식의 이 세 부분 모두에 연결될 수 있다. LOI 값이 높은 코팅은 LOI가 낮은 코팅과 달리 연소 및 발화 과정에 대한 저항력이 더 우수하다고 명시되어 있다.

[0153] 도 13(c)로부터, TBAB-0.7이 가장 높은 값을 가지며 모든 코팅된 샘플의 가장 우수한 후보로 간주될 수 있음을 시사한다. LOI 값은 재료의 난연 특성을 평가하는 "기준"으로 간주된다. 재료의 LOI 값이 > 26인 경우 재료는 완전 난연성으로 분류된다. 현재 프로젝트에서는 달성할 수 없었지만 코팅되지 않은 샘플을 참조하여 LOI 값의 상당한 증가를 관찰할 수 있다.

[0154] 마지막으로 PHHR을 tPHHR로 나눈 화재 성장률(FIGRA)을 도 13(d)와 같이 표시했다. 화재가 발화함에 따라 성장 단계는 특히 화염 확산이 발생할 때 매우 빠르게 발생할 수 있다. 인접한 열 피드백, 연료 및 산소를 쉽게 사용할 수 있다. 따라서 화재 성장 단계에서 화재는 연료 공급원을 차단하여 화재의 성장 속도를 늦추는 데 도움이 되는 신규 코팅의 존재를 통해 연료(샘플)를 보호함으로써 크게 제어될 수 있다고 예상된다. FIGRA의 값은 코팅 성능에 반비례한다. 표 3에 나타난 바와 같이, TBAB-0.7의 경우 다른 코팅된 모든 샘플 중 가장 낮은 값이 관찰되었으며; 따라서 이것은 우수한 코팅 증착으로 간주된다.

[0155] 코팅/비코팅 직물의 가연성을 더 잘 조사하기 위해 수직 화염 시험(UL-94), (ASTM D6413)을 수행했으며 그 결과를 도 14에서 볼 수 있다. VFT 테스트를 위해 직물 샘플 아래의 부탄 토치를 10초 동안 사용했다. 코팅되지 않은 샘플은 화재를 견딜 수 없었고 점화 후 2초 이내에 재로 전환되어 빠르게 연소되었다. 이에 반해 코팅된 시료는 화염에 견디고 재가 아닌 숯으로 변하여 코팅층이 연소과정을 성공적으로 억제하였음을 알 수 있다. 도 14에서 보는 바와 같이 15초의 점화 후 TBAB-0.5의 화염 확산은 다른 코팅시료에 비해 가장 높은 값을 보였다. 그러나 TBAB-0.7의 경우 화염 확산이 도 14(b)와 같이 가장 낮은 값으로 감소했다. 감소된 화염 확산 속도는 효과적인 양이온화 및 이에 따른 개선된 흡착의 결과로 효과적인 중합체-점토-나노입자 매트릭스(TBAB-0.7)에서 생성된 물리적 장벽 층의 결과로 얻어질 수 있다. TBAB 함량을 0.7g L1 이상으로 증가시키면 화염 확산 속도가 TBAB-1.0 및 TBAB-2.0에 대해 추가로 증가하여 화염 테스트 동안 열등한 저항을 시사한다. 또한, 숯 이미지도 14에서 코팅되지 않은 샘플은 연소 과정 후 사라지고 숯이 남지 않음을 추가로 알 수 있다(총 손실/화재 테스트). 그러나, 샘플(코팅된)은 도 14(f)에서 볼 수 있는 바와 같이 TBAB-0.7에 대해 가장 높은 값을 갖는 숯 길이의 상당한 형성을 나타내었다.

[0156] 면섬유가 파손되는 데에는, (i) 고유 인장 응력 및 (ii) 홀더에 의해 부여된 외부 응력으로, 두 가지 이유가 있을 수 있다. 고유 응력으로 인해 중간 지점에서 직물이 끊어질 수 있는 반면 홀더 부착으로 인한 외부 응력으로 인해 가장자리가 끊어진다. 관찰 결과 TBAB-0.7을 제외한 나머지 샘플(코팅된)은 중간 지점에서 파손되었으며, 이는 연소 과정 후에도 손상되지 않은 채로 남아 있어 코팅이 효과적인 구조적 통합 역할을 수행함을 시사한다.

모든 난연제는 셀룰로오스 섬유의 열 제거, 가스 발생 감소 및 연소를 촉진하여 숯 형성을 촉진하고 화염에 대한 산소의 접근을 방지하며 가연성 물질의 산화를 변조하는 기능을 가지고 있다. 그 후, 면화용 난연제(최적)는 코팅 탈수(수분 제거) 과정을 촉발하는 능력을 가지므로 TBAB-0.7의 경우에서 입증된 바와 같이 응축 기간 이전에 숯으로 기능하다. 상응하는 TBAB-0.7 샘플에 대한 HRR/THR 값의 실질적인 감소가 있는 것으로 조사되었으며, 그럼에도 불구하고 코팅은 수직 화염의 "분출"을 방지하지 못할 수 있다. 이것은 일부 매개변수에 대한 MCC와 UL-94 테스트 간의 100% 상관 관계가 없기 때문에 가능할 수 있다. 화염 확산 결과는 MCC 데이터에서 계산된 성장률 결과와 상당히 일치하여 실험 과정의 일관성과 가연성 및 MCC 테스트의 만족스러운 상관 관계를 확인하였다.

[0158] (5) 연소 후 표면 분석

[0159] 도 15는 수직 화염 시험에서 얻은 숯의 LV-SEM 분석을 설명할 수 있다. 삽입된 이미지는 관심 영역의 클로즈업으로 확대하였다. 샘플 간의 차이는 숯 섬유, 파손된 부분 및 파편의 존재에 대한 구조적 수차에서 명확하게 관찰될 수 있다. 모든 메쉬의 구조는 연소 과정에서 수축됨을 알 수 있다. 화재 파편은 화살표로 표시된 단일 메쉬 내부에서 볼 수 있다. 그러나 TBAB-0.7에서는 이러한 메쉬 구조의 수축을 관찰할 수 없으며, 이는 화염면이 실험 재료의 메쉬 내부 깊숙이 접근하기 위한 장애물임을 시사한다.

[0160] 또한, 메쉬 대칭은 연소 과정에 의해 크게 손상되었다. 이것은 소성 변형 때문일 수 있다. 따라서 메쉬 사이의 빈 영역은 레코딩 과정으로 인해 많이 잘못 배치되었다. 그러나 TBAB-0.7의 경우 소성 시 파손된 부분이나 메쉬 대칭의 변화가 보이지 않아 소성 과정에 대한 샘플의 상당한 기계적 안정성을 시사한다.

[0161] 또한 TBAB-0.7의 표면층은 조밀하고 조밀하여 뜨거운 가스의 통과와 흐름을 방해하는 역할을 한다고 생각된다. 이는 차례로 CO 및 CO₂를 포함하여 일반적으로 형성되는 가스의 생성을 줄이는 데 도움이 된다.

[0162] TBAB-0.7에서 관찰된 낮은 HRR과 관찰된 분해 온도는 처리되지 않은 물질의 온도와 다르기 때문에 잠정적인 설명이 필요하다. 따라서 생성된 숯의 침착은 이 양이온화된 전분 물질의 열분해 메커니즘의 결과이다. 숯은 생성되는 가연성 가스의 부피/농도에 영향을 미친다.

[0163] 도 15(b)의 삽입 플롯과 얻은 표면 형태를 비교하면 본 연구에서 발생한 파손 부분과 구조적 수차가 상당히 달라서 현재 코팅된 샘플의 구조적 통합이 향상되었음을 시사한다.

[0165] 새로운 양이온화 시약의 구현과 전분의 백본에의 결합은 놀라운 미시적 및 거시적 난연성 특성으로부터 확인되어 성공적으로 수행되었다. 면직물 표면의 변형된 전분 기반 LBL 코팅의 형태 및 국부적 조성 분석은 LV-SEM 및 EDX를 사용하여 수행되었다. 매우 균일한 코팅층 및 중간 주입 시약 농도에 대한 용액 종의 흡수를 확인했다. 대상 샘플은 열중량 분석(TGA), 미세연소 실험(MCC), 화염 테스트(VFT) 및 연소 후 측정을 통해 추가로 분석되었다. 분해의 피크 범위는 TBAB-0.7-17.02%에 대한 상당한 질량 잔류물과 함께 더 낮은 범위에서 더 높은 범위(329.92-394.48 °C)로 크게 개선되었다. 더욱이, 0.7g의 TBAB 부하에 대해 절대 열 손실(THR 30%), 방열 능력(HRC 27.86%) 및 최대 열 출력(PHRR 23%)이 크게 감소했다. 결과는 한계산소지수(LOI)가 23.2의 더 높은 비율로 증가하고 VFT 및 연소 후 분석에서 얻은 구조적 완전성 및 숯의 품질이 향상됨에 따라 추가로 확인되었다.

[0166] TBAB-0.7의 경우 열 매개변수(PHRR 23%, THR 30%, Hc 27.9%)에서 상당한 감소가 얻어졌으며, 이는 샘플의 향상된 내화성 역할을 제안하고 TGA 결과와 일치한다. LOI 값은 양이온화제에 따라 TBAB-0.7에 대한 최대값으로 증가하는 것으로 관찰되었다. VFT 테스트와 연소 후 분석은 코팅되지 않은 샘플에 대한 탄화 물질의 부족을 보여주었다. 그러나 TBAB-0.7에서는 기계적 안정성과 무결성이 강화된 최대 숯이 달성되었다.

[0168] 상기 과제에 해결 수단에 의해, 본 발명은 화제에 취약한 문제점이 있는 면직물로 인해 산업 건물 및 가정에서 심각한 화재 사고와 치명적인 인명 피해가 생길 수 있으므로, 난연성이 우수한 면직물을 제조할 수 있다.

[0169] 본 발명은 전분, 키토산 및 친환경 성분과 같은 바이오 재료의 사용을 이용하여 난연성이 우수한 면직물을 제공하여, 방화 산업 및 시장에 진입이 용이한 효과가 있다.

[0170] 또한, 본 발명은 경제적인 비용으로 합성 재료를 제공하여 난연 재료의 환경 문제에 대처할 수 있다.

[0172] 이와 같이, 상술한 본 발명의 기술적 구성은 본 발명이 속하는 기술분야의 당업자가 본 발명의 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.

[0173] 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해되어야 하고, 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타나며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

- [0175]
- 10. TBAB
 - 20. 단위 전분(20)
 - 21. 양이온화 된 전분
 - 100. 면직물
 - 200. 제1코팅층
 - 210. 제1양이온층
 - 220. 제1음이온층
 - 300. 제2코팅층
 - 310. 제2양이온층
 - 320. 제2음이온층
 - 400. 제3코팅층
 - 410. 제3양이온층
 - 420. 제3음이온층
 - 500. 제4코팅층
 - 510. 제4양이온층
 - 520. 제4음이온층
 - 600. 제5코팅층
 - 610. 제5양이온층
 - 620. 제5음이온층
 - 700. 난연층
 - M. 몬모릴로나이트 점토
 - V. 질석 점토
 - S10. 양이온화 전분 준비 단계
 - S20. 양이온화 전분 생성 단계
 - S30. 음이온화 점토 생성 단계
 - S40. 양이온층 증착 단계

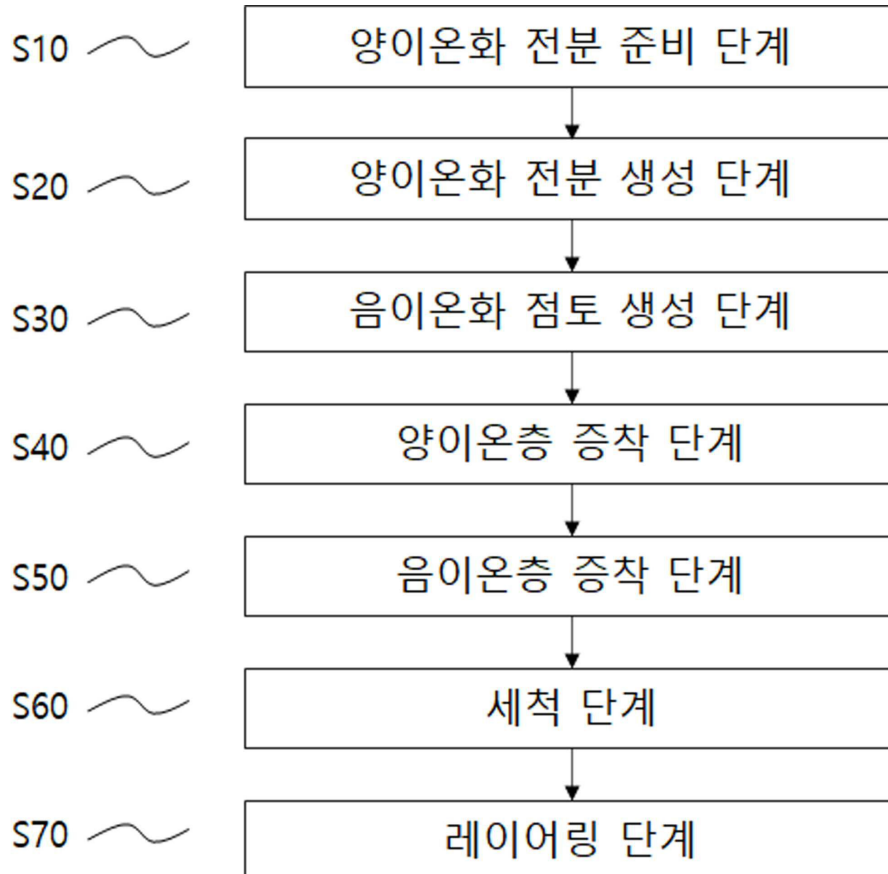
S50. 음이온층 증착 단계

S60. 세척 단계

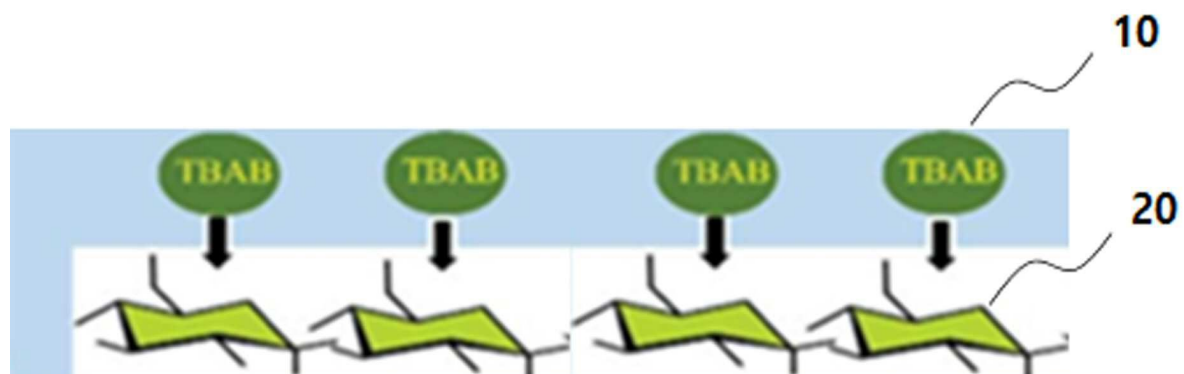
S70. 레이어링 단계

도면

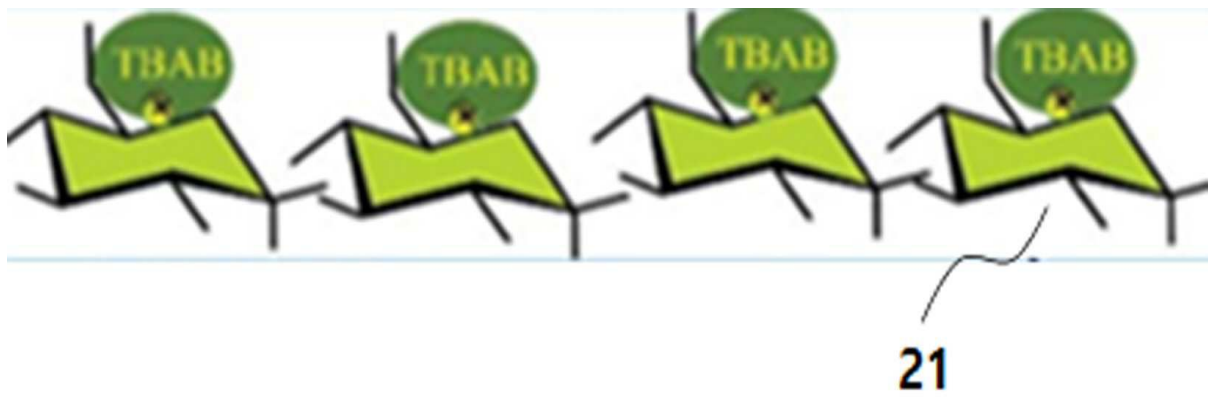
도면1



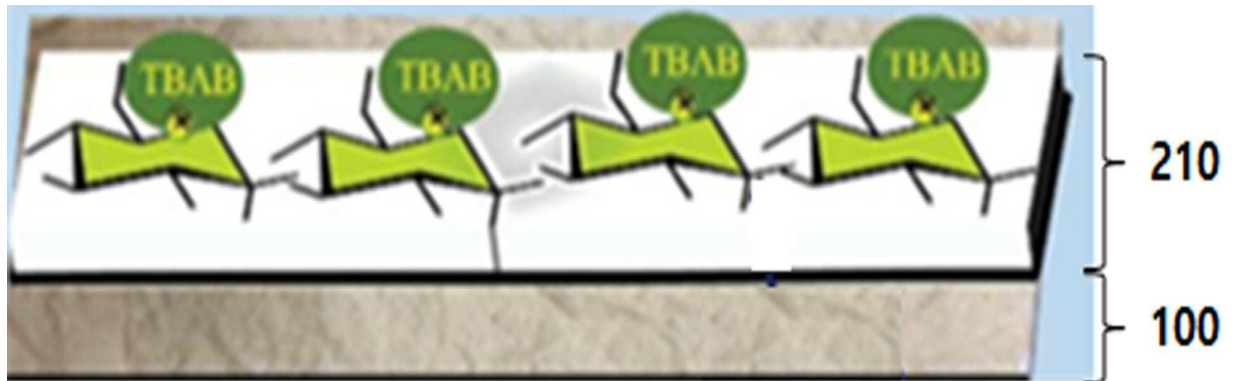
도면2



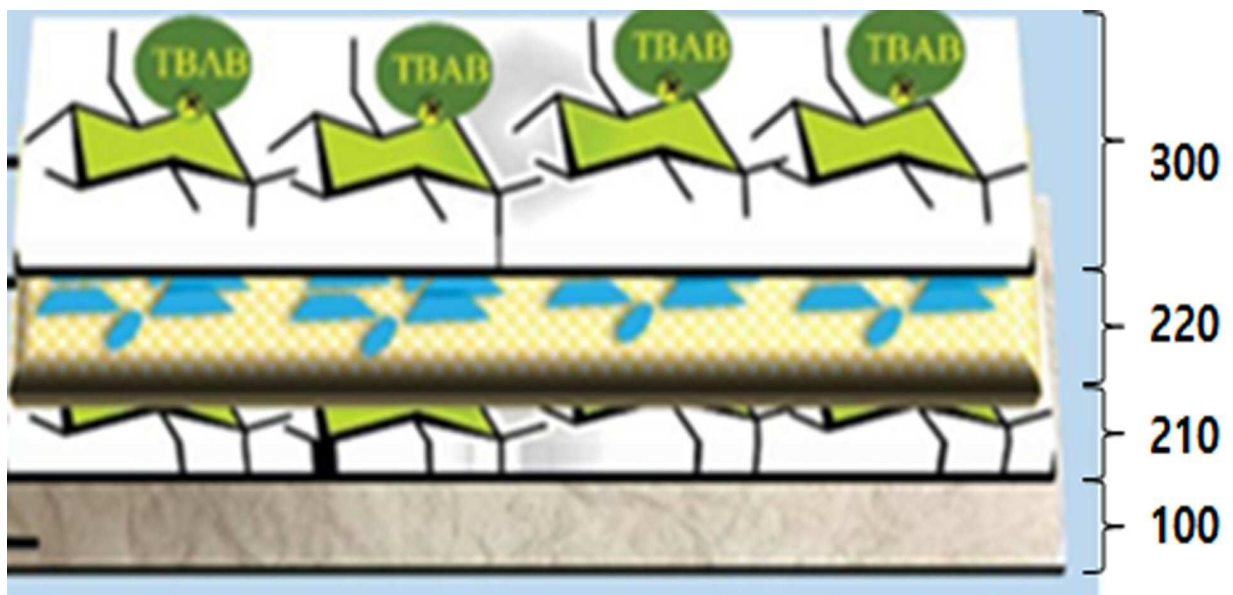
도면3



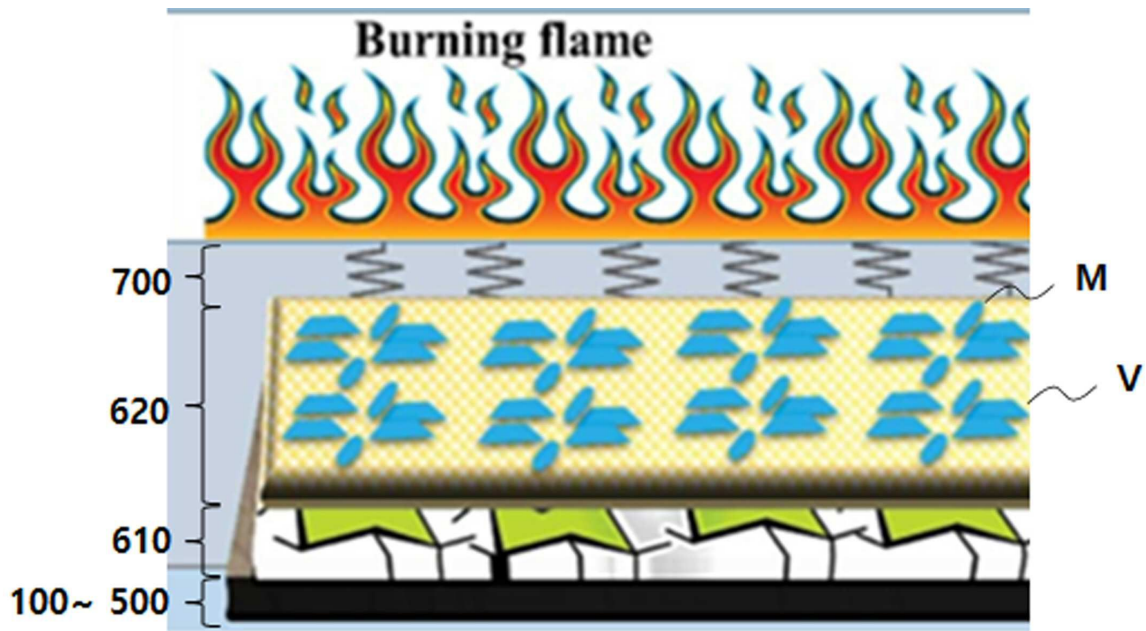
도면4



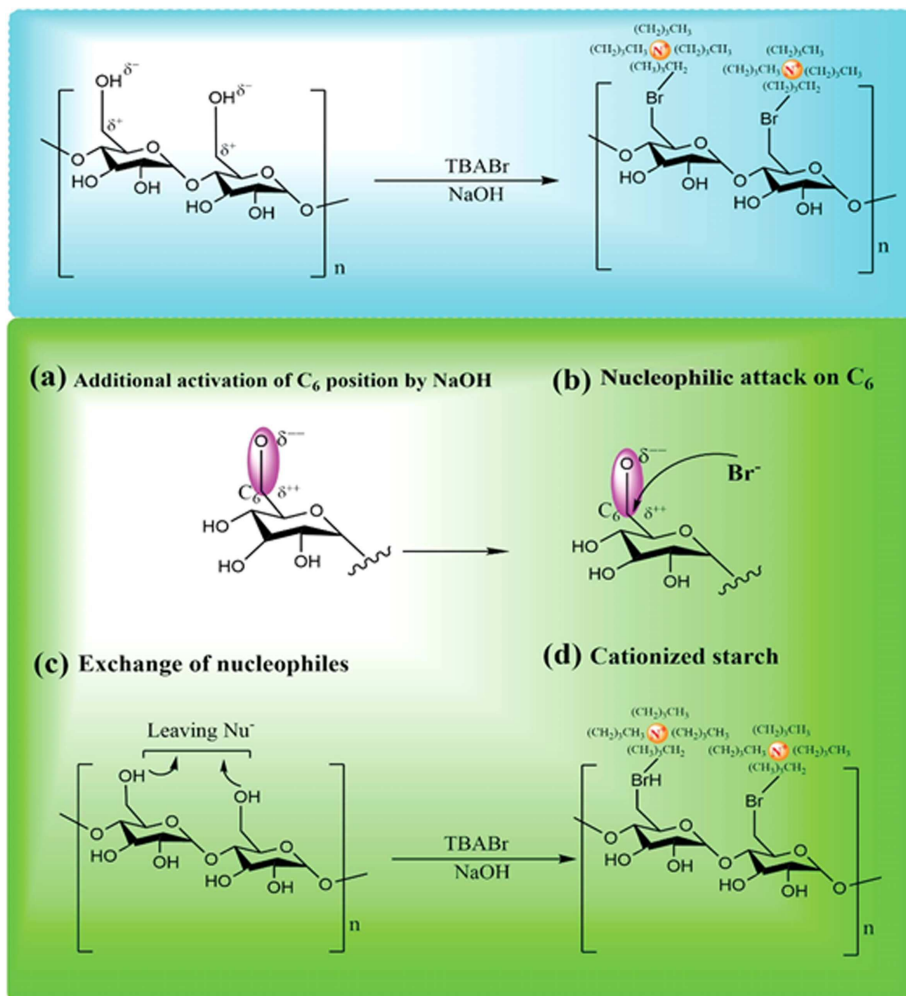
도면5



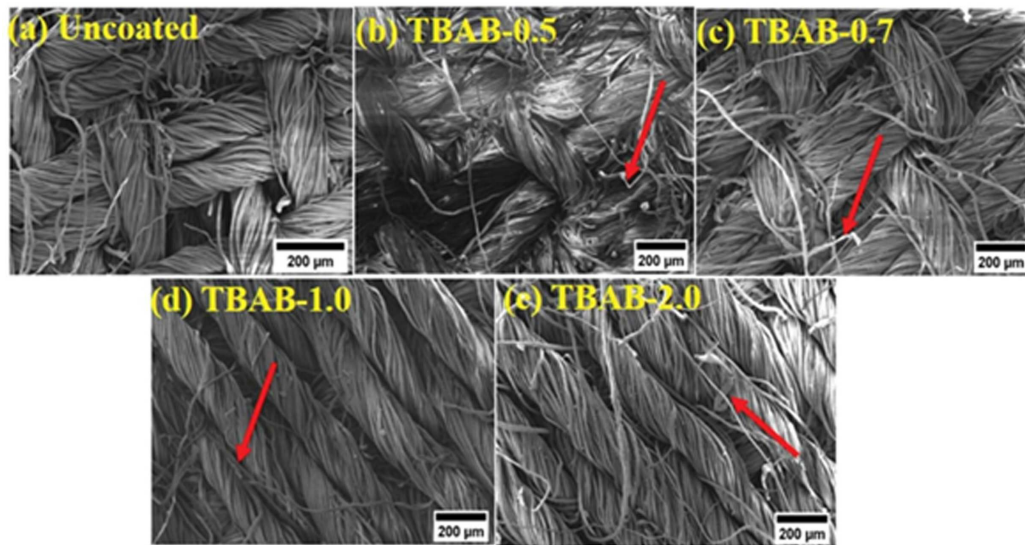
도면6



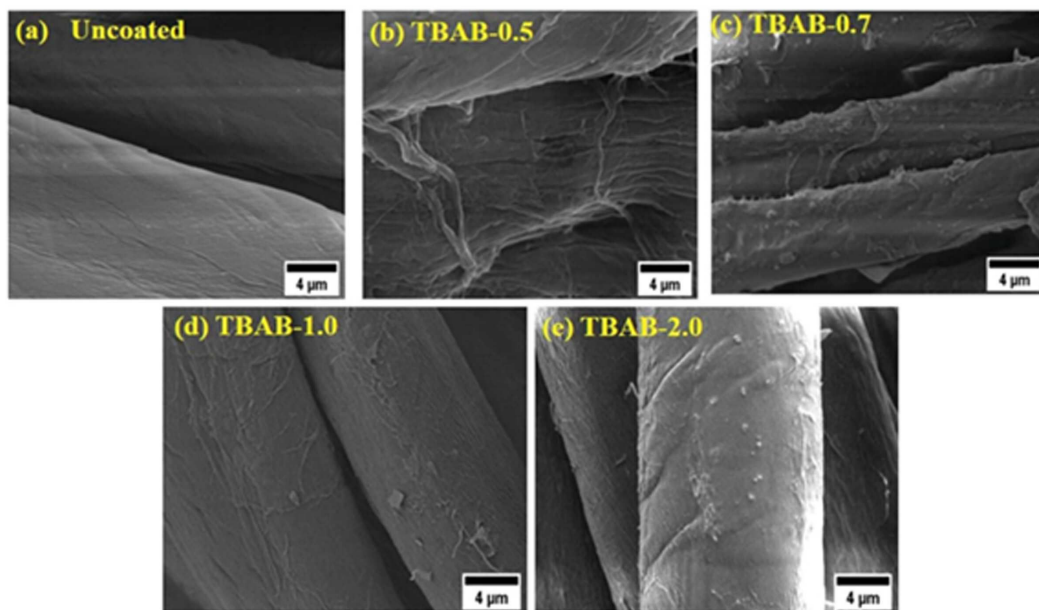
도면7



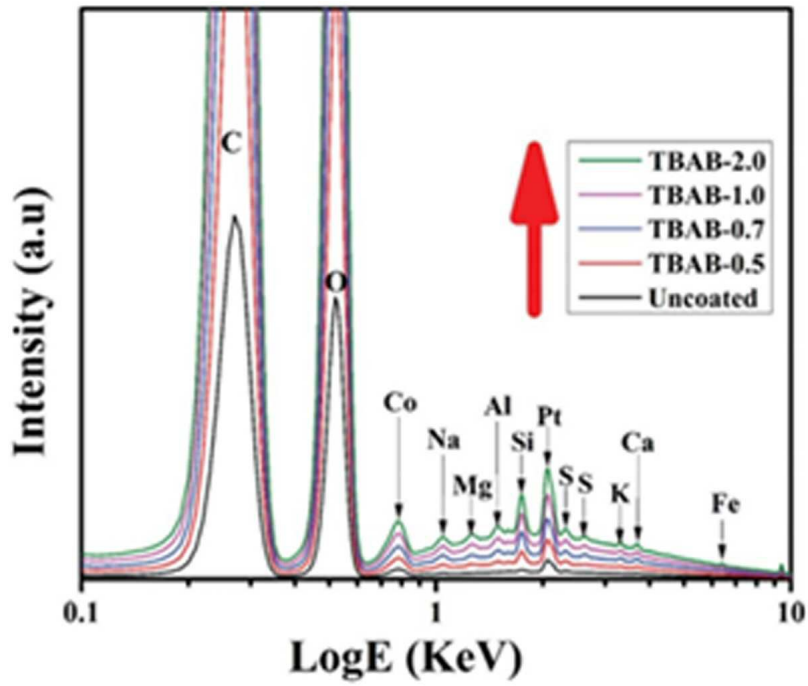
도면8



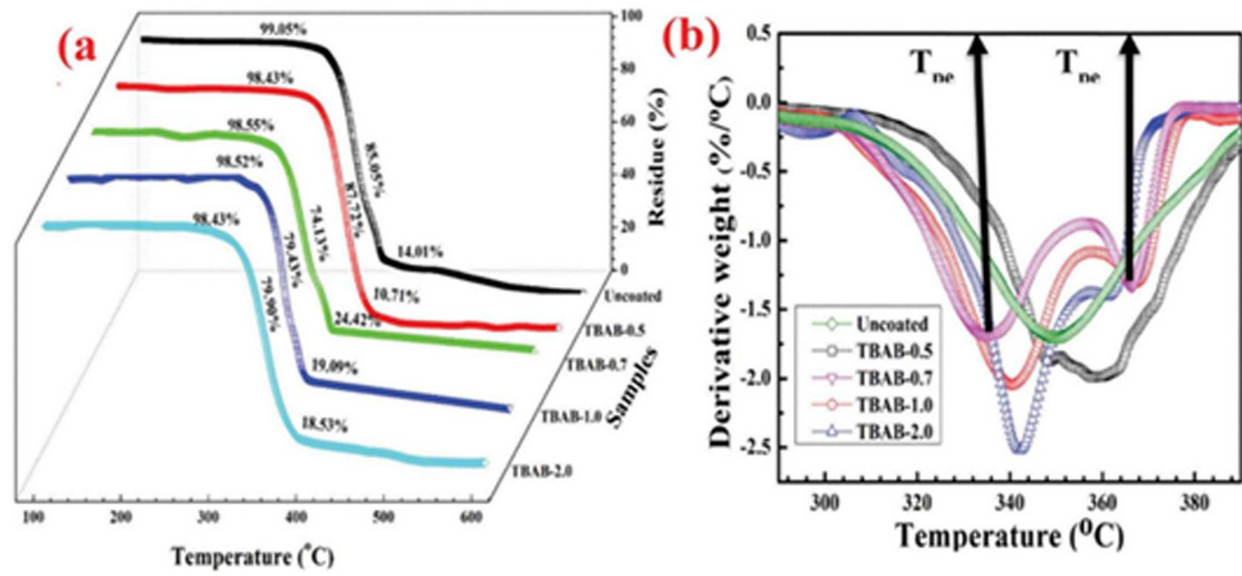
도면9



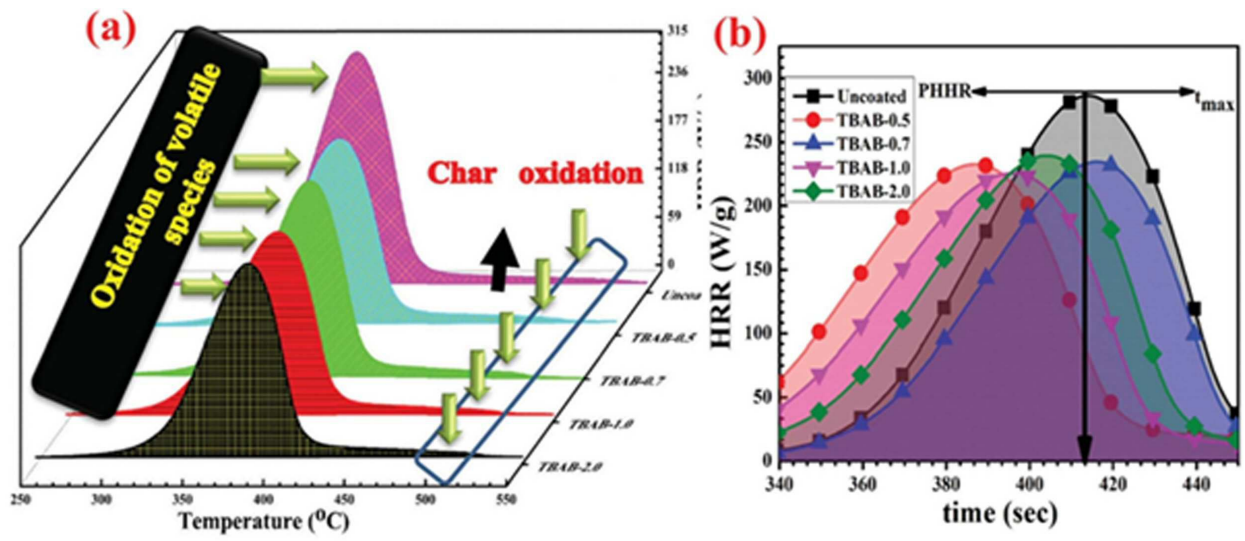
도면10



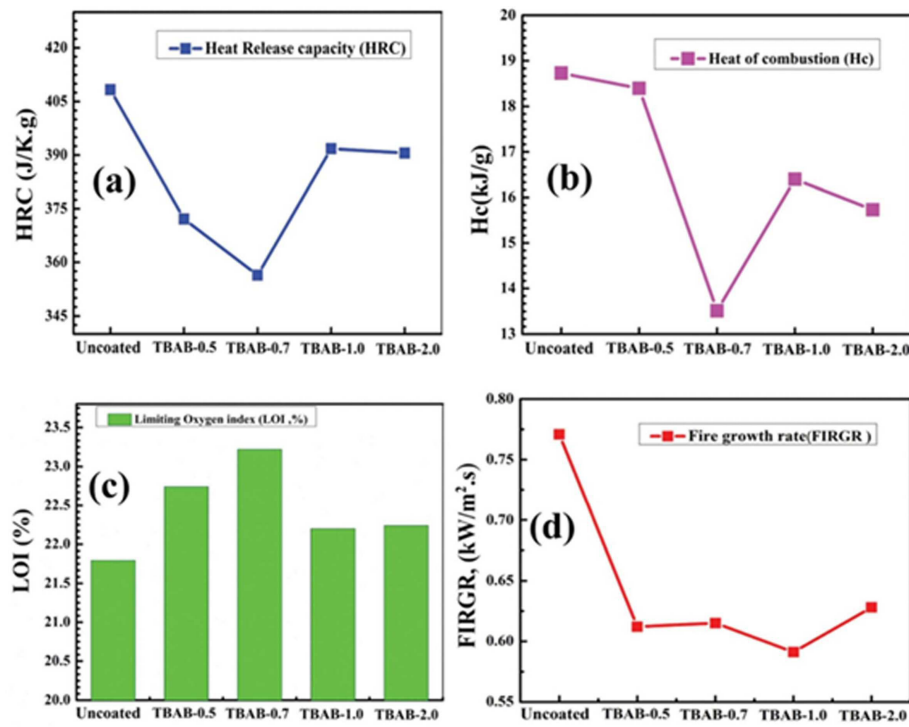
도면11



도면12



도면13



도면14



도면15

