



이산화티타늄 광촉매를 처리한 Polyester 섬유의 기능성 연구

최세영

청주대학교 이공대학 응용화학과

접수일(2014년 11월 5일), 수정일(2014년 11월 21일), 게재확정일(2014년 12월 2일)

A study on the Functional Properties of Polyester Fiber Treated Titanium Dioxide Photocatalyst

Sei Young Choi

Department of Applied Chemistry, Cheongju University,
298 Daeseongro, Cheongwon-gu, Cheongju, 360-764, Korea

(Received November 5, 2014, Revised November 21, 2014, Accepted December 2, 2014)

요약 : 본 연구에서는 광촉매 작용을 하는 이산화티타늄 광촉매를 polyester 섬유에 코팅하여 탈취, 항균 및 자외선 차폐에 대한 기능을 부여하고 그 특성을 알아보았다. 그 결과 탈취성능은 세탁 전과 반복 20회 세탁 후에도 97%이상 저감되는 것으로 나타났으며, 항균성은 균수가 99.9%이상 감소되는 것으로 나타났다. 그리고 Polyester 섬유를 20회 반복 세탁을 행하여도 이산화티타늄 광촉매의 이탈 없이 표면에 견고하게 부착되어 있음을 확인하였으며, 또한 가스분해성능도 세탁전과 20회 반복 세탁 후에도 유지하는 것으로 나타나 세탁내구성이 우수함을 확인하였다. 자외선 차폐성도 세탁 전과 비교하여 20회 반복 세탁 후에도 83%이상 차단되는 것으로 나타났다.

ABSTRACT : The functionality such as deodorant, antibacterial, ultraviolet shielding of titanium dioxide self-actuated photocatalyst Weltouch™ treated polyester fiber was characterized in conditions without light. The deodorizing capacity was maintained more than 97% reduction irrespective of before washing and after 20 times repeated washing, and antimicrobial capacity was also retained more than 99.9% reduction. Titanium dioxide self-actuated photocatalyst was still maintained to the surface of polyester fiber without separation even after 20 times repeated washing. According to washing durability of polyester fiber, the reduction effect for ammonia was still retained even after 20 times repeated washing as much as before washing. The ultraviolet shielding capacity was still maintained at least 83% irrespective of before washing and 20 times repeated washing.

Keywords : titanium dioxide self actuated photocatalyst, polyester fiber, deodorization, antimicrobial, uv-shielding, washing durability

I. 서론

최근의 건축물이 단열화, 기밀화 되면서 환기부족 및 실내공기오염이라는 결과를 초래하였고 이로 인한 시크하우스병, 병원성세균 등에 의한 각종 질병들이 만연하고 있다.¹

의류제품이 유해성 오염물질, 악취, 병원균 등 심각한 환경오염에 노출됨에 따라 세계적인 환경관련 규제 강화와 더불어 소비자들이 신체와 정신의 건강을 중시하면서 가격 경쟁력에 의존한 범용 소재가 아닌 친환경적이면서 고감성과 고기능성을 갖춘 기능성 신소재 개발이 요구되고 있다.^{2,4} 이에 따라서 최근 각 섬유제조업체에서는 지구환경에 해롭지 않은 공정기술의 개발과 생활유해물질들로부터 인체를 보호하려는 친환

경, 건강추구 상품들의 개발하는데 관심을 기울이고 있다. 이러한 관심으로 다양한 시도가 이루어지고 있는 가운데 이산화티타늄 (TiO₂)의 광촉매적 특성을 활용하는 연구가 최근 전 세계적으로 활발히 진행되고 있다.⁵

이산화티타늄 광촉매는 일반적으로 태양광중 자외선을 받아 물질 표면에 강력한 산화반응을 일으키는 반도체 물질로써 빛에너지의 이용만으로도 다양한 화학물질을 안전하고 용이하게 분해할 수 있는 장점과 항균, 방취, 초친수성 등의 특성을 지니고 있는 재료로서 21세기 유망기술분야로 크게 각광받고 있다.

이산화티타늄 광촉매는 400nm이하의 자외선을 받게 되면 전자 (e⁻)와 정공 (h⁺)을 형성하고, 공기 중의 물과 산소로부터 hydroxy radical(-OH)과 superoxide anion(O₂⁻)을 생성하고 생성된 히드록실라디칼과 슈퍼옥사이드음이온은 강력한 산화환

† Corresponding Author. E-mail: sychoi@cju.ac.kr

Table 1. Characteristics of polyester fiber.

| Weave structure | Yarn Number | | Fabric counts (thread/5cm) | | Weight (g/m) |
|-----------------|--------------|--------------|----------------------------|------|--------------|
| | Warp | weft | Warp | Weft | |
| Plain | 75D (8.3tex) | 75D (8.3tex) | 210 | 191 | 70±5 |

원력을 가지고 있어 항균, 탈취, 방오성, 각종 유기물의 효과적 분해력 등의 많은 장점을 갖고 있는 물질이다.⁶ 이러한 장점에도 불구하고 광촉매로 사용되고 있는 이산화티타늄은 400 nm 이하의 자외선이 조사되어야만 활성을 나타낸다는 단점을 갖고 있어 실생활에 적용하기에는 어려움이 있다.⁷ 이러한 문제점을 개선하기 위해 최근 많은 연구자들이 바나듐, 크롬 및 철과 같은 전이금속을 이산화티타늄에 도핑하여 가시광을 흡수하는 가시광촉매 제조기술과 함께 이산화티타늄에 전이금속을 첨가하여 금속이온의 도핑에 의한 띠틈격을 변화시키고, 띠틈계를 보다 높은 산화, 환원전위를 형성할 수 있도록 이동시켜 산화티탄의 열역학적 구동력 및 계면에서의 전자전이속도 상수를 증가시키므로서 빛의 유무와 관계없이 전자가 자발적으로 이산화티타늄의 표면으로 계속 이행하여 광촉매 작용을 하도록 하는 연구를 수행하고 있고 상품화도 이루어지고 있다.⁸⁻¹⁴

광촉매의 섬유제품에의 응용에 대해서는 섬유고분자내의 투입에 의한 방법과 표면 코팅에 의한 방법 등이 있다.¹⁵ 그러나 원사 제조 단계에서의 기능성 신소재 개발은 상대적으로 장기적인 개발기간 및 많은 투자를 요구하기 때문에 표면처리, 코팅 등과 같이 섬유 표면의 특성을 변형시켜, 새로운 기능성을 부여하는 표면개질이 중요하다고 인식하고 졸겔법에 의한 광촉매 함유 섬유코팅에 대한 연구가 활발히 검토되고 있다.¹⁶

본 연구에서는 이산화티타늄에 전이금속을 첨가하여 금속이온의 도핑에 의한 띠틈격을 변화시키고, 띠틈계를 보다 높은 산화, 환원전위를 형성할 수 있도록 이동시켜 산화티탄의 열역학적 구동력 및 계면에서의 전자전이속도 상수를 증가시키므로서 빛의 유무와 관계없이 전자가 자발적으로 이산화티타늄의 표면으로 계속 이행하여 광촉매 작용을 하는 이산화티타늄 광촉매 Weltouch™를 polyester 섬유에 처리하여 탈취, 항균, 자외선 차폐 등의 기능을 부여시키는 연구를 통하여, 의류 및 위생용품 등의 직물에의 활용 가능성에 대하여 살펴보고자 하였다.

II. 실험

1. 실험재료 및 시약

본 연구에서 사용된 polyester 섬유는 시판제품을 구입하여

사용하였으며, 그 특성을 Table 1에 나타냈다. 또한 polyester 섬유에 기능성을 부여하기 위해 처리되는 이산화티타늄 광촉매는 넥스캠사 (Korea)에서 제조, 판매되고 있는 Weltouch™를 그대로 사용하였다. SBS가

2. Polyester 섬유에의 광촉매 처리

이산화티타늄 광촉매 Weltouch™는 30배로 희석하여 가공액으로 사용하였으며, 가공처리는 1dip-1nip 방식으로 Wet pick up 80%가 되도록 하였고 dipping 처리온도는 25±5℃에서 10분간 실시하였으며, 열처리에는 120℃에서 3분간 텐터 (tenter)로 하였다.¹⁵

3. 측정 및 분석

3.1 Polyester 섬유의 탈취성능¹⁷

이산화티타늄 광촉매가 처리된 polyester 시험편에 대한 탈취성능을 ISO 규격 DIN EN 20105-C01의 방법으로 세탁하고 상온 (25℃)에서 건조시킨 다음 세탁 전과 20회 반복 세탁 후의 가스분해성능을 가스택검지관법으로 측정하여 비교하였다. 대상가스는 암모니아를 사용하였으며, Gastec사의 암모니아 검지관 (No. 3L)으로 측정하였다. 시험은 세탁전과 20회 반복 세탁한 각각의 시험편을 100 mm×100 mm 크기로 잘라 각각의 테들러백에 넣고 암모니아와 신선한 공기를 주입, 밀봉한 후 빛이 차단된 조건에서 30분간 방치시킨 다음 암모니아 검지관으로 측정하였다.

또한 전자현미경 (JEOL사, JSM-6200)으로 세탁전과 20회 반복 세탁한 시험편의 표면사진을 비교·분석하여 세탁으로 인한 표면변화를 확인하였다.

3.2 Polyester 섬유의 항균성¹⁸

항균성 시험은 이산화티타늄 광촉매를 처리하지 않은 polyester 대조편과 이산화티타늄 광촉매가 처리된 polyester 시험편에 대하여, ISO 규격 DIN EN 20105-C01의 방법으로 세탁하고 상온 (25℃)에서 건조시킨 다음 세탁 전과 20회 반복 세탁 후 각각 0.4 g씩 채취하여 KS K 0693-2011의 방법으로 실시하였다. 공시균은 황색포도상구균 (*Staphylococcus aureus*)으로 하였으며, 이때 사용된 균주는 37±1℃에서 18시간 배양으로

Table 2. Reduction effect of ammonia of Weltouch™ treated polyester fiber with repeated washing times. (Unit : ppm)

| Samples | | Repeated washing times | Start conc. | 0 | 1 | 2 | 5 | 20 |
|-----------------|-------------|------------------------|-------------|----|----|----|----|----|
| | | | | | | | | |
| Polyester fiber | Non-treated | | 80 | 80 | 78 | 78 | 79 | 78 |
| | Treated | | 80 | 0 | 0 | 0 | 1 | 2 |

Table 3. Antibacterial activity of polyester fiber treated by Weltouch™. (Unit : cells/mL)

| Fiber | Times | Before washing | After washing |
|--------------|-----------|-------------------|-------------------|
| None-treated | Early | 1.3×10^5 | 3.0×10^5 |
| | After 24h | 4.3×10^6 | 4.3×10^6 |
| Treated | Early | 1.3×10^5 | 1.3×10^5 |
| | After 24h | <10 | <10 |

31.6배 이상 균주 배양이 되어지는 활성을 가져야 한다. 실험에 의한 균 감소율 (%)은 정균율로서, 이산화티타늄 광촉매를 처리하지 않은 polyester 대조편과 이산화티타늄 광촉매가 처리된 polyester 시험편의 18시간 후의 생균수의 상대적 감소율인 균수 측정법으로, 다음 식과 같이 계산하였다.

$$\text{Bacteriostatic ratio (\%)} = \frac{M_b - M_c}{M_b} \times 100$$

여기에서, M_b : 18시간 배양 후 대조편의 박테리아 수
 M_c : 18시간 배양 후 시험편의 박테리아 수

3.3 Polyester 섬유외의 자외선 차폐성¹⁹⁻²⁰

자외선 차폐성은 이산화티타늄 광촉매가 처리된 polyester 시험편에 대하여 세탁 전과 20회 반복 세탁 후를 KS 규격 K-0850-2009의 방법으로 UV-A, UV-B에 대한 자외선 차단율을 평가하였다. 시료는 KS K ISO 139의 표준상태 (20°C, 상대습도 65%)에서 최소한 4시간 이상 방치한 후 변형이 일어나지 않도록 평편하게 무장력 상태로 spectrophotometer의 광입사구를 충분히 덮을 수 있는 50 mm×50 mm의 크기로 채취하여 표준상태에서 시험하였다. 시험기기는 IM Technology사의 UV/VIS spectrophotometer Optizen 2120uv을 사용하여 파장 290-400 nm를 매 5 nm 파장단위로 주사하면서 시료의 자외선 투과율을 측정한다 다음, 다음 식과 같이 계산하여 자외선 차단율을 구하였다.

$$\text{자외선차단율 (\%)} = 100 - \text{자외선 투과율(\%)}$$

$$\text{UV-A 투과율} = \frac{T_{315} + T_{320} + \dots + T_{395} + T_{400}}{18}$$

$$\text{UV-B 투과율} = \frac{T_{290} + T_{295} + \dots + T_{310} + T_{315}}{6}$$

여기에서, T_λ : 파장 λ 에서의 분광투과율

III. 결과 및 고찰

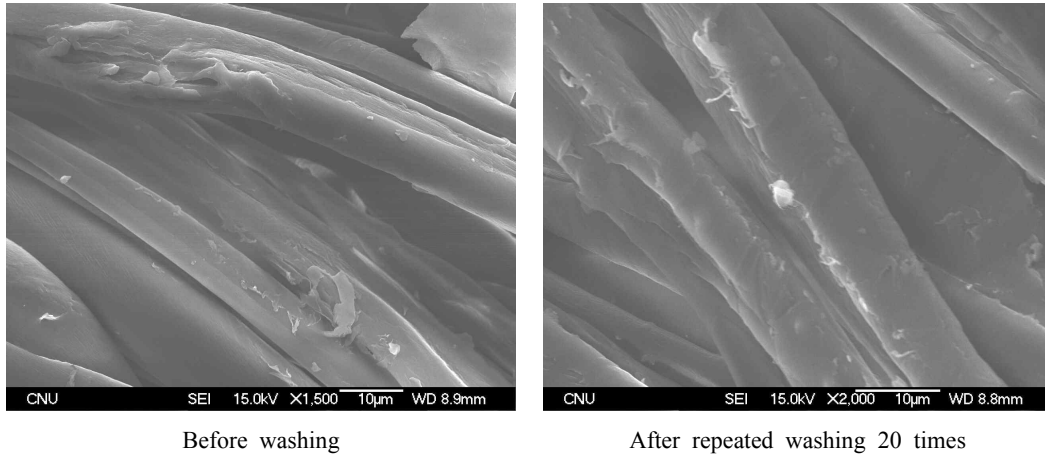
1. Polyester 섬유의 탈취성능

이산화티타늄 광촉매가 처리된 polyester 시험편에 대한 탈취성능은 ISO 규격 DIN EN 20105-C01의 방법으로 세탁한 후에 상온(25°C)에서 건조시킨 다음, 세탁 전과 20회 반복 세탁 후의 가스분해성능을 가스텍검지관법으로 측정하여 Table 2에 나타냈다. Table 2에 나타낸바와 같이 이산화티타늄 광촉매가 처리된 polyester 섬유가 무처리 시험편보다 현저한 암모니아의 감소효과를 나타냈으며, 20회 반복 세탁한 시험편에서도 동일한 저감효과를 보이고 있다. 이 결과로 볼 때 이산화티타늄 광촉매는 반복하여 세탁을 하여도 polyester 섬유 조직내에 탈취되지 않고 견고하게 부착되어 있어 탈취성능을 발휘하고 있음을 확인할 수 있으며, 이것은 이산화티타늄 광촉매가 polyester 섬유기질에 부착되는 강도가 크기 때문이라고 생각된다. 또한 polyester에 처리된 이산화티타늄은 빛이 차단된 조건에서도 전자가 자발적으로 이산화티타늄의 표면으로 계속 이행하여 지속적으로 광촉매작용을 하는 것으로 사료된다. 반면 무처리 시험편도 약간의 암모니아 감소를 나타내고 있는데 이는 그 차이가 미미하여 유의할 만한 수준은 아니라고 생각

Table 4. Ultraviolet shielding with repeated washing times.

(unit : %)

| Repeated washing times | 0 | 1 | 2 | 5 | 20 |
|------------------------|------|------|------|------|------|
| UV-A | 86.8 | 86.7 | 86.7 | 86.2 | 84.9 |
| UV-B | 88.1 | 88.1 | 88.0 | 87.5 | 85.7 |

**Figure 1.** SEM images of polyester fiber before and after repeated washing 20 times for polyester fiber.

된다.

2. Polyester 섬유에의 항균성

항균성 시험은, 이산화티타늄 광촉매를 처리하지 않은 polyester 대조편과 이산화티타늄 광촉매가 처리된 polyester 시험편에 대하여, ISO 규격 DIN EN 20105-C01의 방법으로 세탁하고 상온 (25°C)에서 건조시킨 다음, 세탁 전과 20회 반복 세탁 후 각각 0.4 g씩 채취하여 KS K 0693-2011의 방법으로 실시한 결과를 Table 3에 나타냈다. Table 3에 나타낸바와 같이 이산화티타늄 광촉매를 처리하지 않은 대조편은 황색포도상구균이 세탁 전과 후 모두 1.3×10^5 cells/mL에서 4.3×10^6 cells/mL로 현저하게 증가하였지만, 이산화티타늄 광촉매가 코팅된 polyester 시험편은 세탁 전과 세탁 후 모두 99.9%이상의 정균 감소를 나타냈다. 이 결과 또한 이산화티타늄 광촉매가 반복하여 세탁을 하여도 polyester 섬유 조직내에 탈락되지 않고 견고하게 부착되어 있으며, polyester 섬유에 처리된 이산화티타늄은 빛이 차단된 조건에서도 전자가 자발적으로 이산화티타늄의 표면으로 계속 이행하여, 광촉매작용을 하기 때문에 항균성이 우수하게 나타난 것으로 생각된다.

3. Polyester 섬유에의 자외선 차폐성

자외선 차폐성은, 이산화티타늄 광촉매가 처리된 polyester

시험편에 대하여 세탁 전과 20회 반복 세탁 후, KS 규격 K-0850-2009의 방법으로 UV-A, UV-B에 대한 자외선 차단율을 평가하였으며, 그 결과를 Table 4에 나타냈다. Table 4에 나타낸바와 같이 세탁 전의 UV-A뿐만 아니라 UV-B 모두 86% 이상 자외선 차단율을 보였으며, 20회 반복 세탁 후에는 UV-A, UV-B 모두 약간의 감소를 보였지만 83%이상의 자외선 차단율을 나타냈다. 이러한 결과는 이산화티타늄 광촉매 입자 특유의 밴드갭에너지 때문에 자외선이 흡수된 것으로 추정되며, 이 결과로부터 자외선 차폐성은 섬유표면에 존재하는 이산화티타늄 광촉매 입자의 자외선 흡수능력에 의한 것으로 생각된다. 뿐만 아니라 이산화티타늄 광촉매는 polyester 섬유의 물성에 크게 영향을 주지 않으며, 20회 반복 세탁 후에도 자외선 차단성능을 유지하는 것으로 나타나 내구성도 우수한 것으로 확인되었다. 또한 polyester에 처리된 이산화티타늄은 빛이 차단된 조건에서도 전자가 자발적으로 이산화티타늄의 표면으로 계속 이행하여 지속적으로 광촉매작용을 하는 것으로 사료된다.

4. Polyester 섬유에의 세탁에 따른 표면분석

이산화티타늄 광촉매가 처리된 polyester 섬유에 대하여, 세탁 전과 20회 반복하여 세탁한 시험편을 전자현미경 (JEOL사, JSM-6200)으로 표면을 비교-분석하여, 세탁으로 인한 표면변화를 확인하고 그 결과를 Figure 1에 나타냈다. Figure 1에 나타

넌바와 같이 polyester 섬유에 이산화티타늄 광촉매의 입자들이 고르게 부착되었음을 확인할 수 있었으며, 일부 입자들이 섬유 표면에 심하게 뭉쳐져 붙어 있는 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 졸 상태에서는 나노수준의 크기였던 이산화티타늄 광촉매의 1차 입자들이 섬유를 처리할 때 심한 뭉침현상이 발생하여 섬유 표면에 부착된 것으로 생각된다. 또한 이산화티타늄 광촉매가 처리된 polyester 섬유를 20회 반복 세탁한 후에도 광촉매가 탈락없이 견고하게 부착되어 섬유 표면에 그대로 부착되어 있는 것으로 볼 때, 약간의 뭉침현상은 기능성이나 섬유의 물성에는 크게 문제가 없고 세탁내구성이 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.

IV. 결론

빛이 차단된 조건에서도 전자를 자발적으로 이산화티타늄의 표면으로 계속 이행시켜, 광촉매 작용을 하도록 하는 이산화티타늄 광촉매 Weltouch™를 polyester 섬유에 처리하여 탈취성능, 향균, 자외선 차폐 등의 특성을 평가하였으며, 전자현미경을 이용하여 이산화티타늄 광촉매가 처리된 polyester 섬유의 세탁에 따른 표면변화를 관찰하여 세탁내구성을 확인하고, 다음의 결론을 얻었다.

1. 이산화티타늄 광촉매를 코팅한 polyester 섬유의 탈취성능은 세탁 전과 세탁 후 모두 97%이상을 나타냈으며, 세탁 전과 20회 반복 세탁 후에도 뛰어난 향균성을 유지하여 세탁 내구성이 우수함을 확인하였다.
2. 이산화티타늄 광촉매의 코팅에 따른 자외선 차폐성은 20회 반복 세탁 후에도 84%이상의 자외선 차단율을 보였다.
3. 이상의 결과로서, 이산화티타늄 광촉매를 적용하여 자외선 차단효과와 향균작용이 우수한 스포츠 의류나 아동복을 비롯한 다양한 섬유제품생산이 가능할 것으로 기대된다.
4. 이상의 결과로서, polyester에 처리된 이산화티타늄은 빛이 차단된 조건에서도 전자가 자발적으로 이산화티타늄의 표면으로 계속 이행하여 지속적으로 광촉매작용을 할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

References

1. S. Y. Choi, "The Functional Properties of Treated Fabrics with Visible-light Responsive Photocatalyst.", *J. Ind. Sci., Chongju Univ.*, 29, 1(2011).
2. S. W. Jin, J. H. Jang, "The UV/Ozone Stability of PET and Nylon 6 Nanocomposite Films Containing TiO₂ Photocatalysts.", *Textile Coloration and Finishing*, 26, 2 (2014).
3. S. M. Park, "Textile Finishing Using the Sol-Gel Process", *Dyeing & Finishing*, 2, 11 (2007).
4. J. Jang, "Textile Finishing Technology Using Ultraviolet Curing", *Fiber Technol Ind.*, 7, 303 (2003).
5. M. G. Lim, B. J. Jung, E. Y. Lee, N. Y. Lee, H. G. Park, W. J. Nam, Harold H. Schobert, "Emission Characteristics of VOCs and Formaldehyde Discharged from Car Sheet Cover Using Small Emission Chamber", *Korean J. of Odor Research and Eng.*, 7, 3, 147 (2008).
6. G. K. Boschloo, A. Goossens, J. Schoonman, *J. Electrochemical Chem.*, 428, 25 (1997).
7. Fedoruk M. J., Kerger B. D., "Measurement of Volatile Organic Compounds inside Automobiles", *J. Expo. Anal. Environ. Epidemiol.*, 13, 31 (2003).
8. S. Martin, C. L. Morrison, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, 98, 13695 (1994).
9. L. Palmisano, V. Augugliaro, A. Sclafani, M. Schiavello, *J. Phys. Chem.*, 92, 6710 (1988).
10. J. Zhu, W. Zheng, B. He, J. Zhang, M. Anpo, *J. Mol. Catal. A*, 216, 35 (2004)
11. P. V. Kamat, *Chem. Rev.*, 93, 267(1993).
12. L. Brus, *Appl. Phys. A.*, 53, 465 (1991).
13. S. S. Lee, "Preparation of Transition Metal Ion(Fe³⁺, W⁵⁺) Doped TiO₂ and Acetaldehyde Decomposition", Yonsei Univ., 2001.
14. J. K. Kim, "Preparation and Characterization of Transition Metal-doped TiO₂ Photocatalysts by Sol-Gel Process", Inha Univ., 2004.
15. O. K. Kwon, J. G. Moon, B. H. Son, Y. H. Choi, "The Functional Properties of Cellulose Fabric Treated with TiO₂-Focusing on Antibacterial activity, Deodorization & UV cut ability-", *J. Kor. Soc. Cloth. Ind.*, 5, 4(2003).
16. S. E. Yoo, J. H. Yun, T. E. Kim, "Standardization Trends of Voc's Emission Analysis Method for the Automotive Indoor Air and Interior Parts", *Auto Journal*, 33, 8, 18 (2011).
17. EN ISO DIN EN 20105-C01, Tests for Color Fastness of Textiles color Fastness to Washing: Test 1.,1989.
18. KS-K-0693, Test method for antibacterial activity of textile materials, 2011.
19. KS-K-0850, Test method for ultraviolet blocking and sun protection factor of textiles, 2009.
20. KS-K-ISO 139, Textile-standard atmospheres for conditions and testing, 2012.