



## 자기구동형 광촉매 코팅에 의한 PU발포체의 항곰팡이 특성

최세영

청주대학교 이공대학 응용화학과

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

### Antifungal Properties of Self-actuated Photocatalyst Coated PU Foam

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 이산화티타늄에 산소의 2p궤도보다 높은 에너지를 갖고 있는 2종 이상의 전이금속을 도핑시켜 빛의 유무와 관계없이 광촉매 작용을 하도록 한 자기구동형 광촉매를 PU발포체에 코팅하였다. 그리고 자기구동형 광촉매가 코팅된 PU발포체에 대하여 항균성 및 항곰팡이 특성을 알아보았다. 항균성은 자기구동형 광촉매가 코팅된 PU발포체에서 균수가 99.9%이상 저감되는 것으로 나타났으며, 항곰팡이성도 96%이상의 곰팡이포자수가 감소함을 보여 항균성 및 항곰팡이성이 우수한 것으로 확인되었다. 또한 내구성은 자기구동형 광촉매가 코팅된 PU발포체에 대하여 Weather-O-meter로 test하고 test전과 후의 포름알데히드 분해율을 확인한 결과 96.5%에서 89.8%로 약 7%p로 미약하게 감소하였으며 전자현미경으로도 관찰한 표면상태도 그대로 고르게 부착되어 있음을 확인할 수 있어 표면부착강도가 우수한 것으로 확인되었다.

**ABSTRACT** : In this study, self-actuated photocatalyst that titanium dioxide doped by more than two transition metal was coated PU foam. The antibacterial and antifungal activity of self-actuated photocatalyst coated PU foam was characterized without light. The antibacterial property of self-actuated photocatalyst coated PU foam was shown to be reduced more than 96%, and the antifungal property was shown to be reduced more than 99.9%. The durability of self-actuated photocatalyst coated PU foam tested by Weather-O-meter showed the 7% reduction of formaldehyde decomposition from 96.5% before test to 89.8% after test. The observation of surface of PU foam coated with self-actuated photocatalyst showed that the catalyst was firmly attached to the surface of polyester fiber without separation.

**Keywords** : self-actuated photocatalyst, PU foam, antimicrobial, antifungal, weather-O-meter

### I. 서론

목재, 가죽, 섬유 등은 대부분 고분자물질의 다공질로 이루어졌으며, 인공적으로 만들어진 최초의 발포체는 Hans Pflumer에 의한 천연고무라텍스폼이었다. 이후 천연고무뿐만 아니라 합성고무라텍스 등이 발포체 원료로 사용되어<sup>1</sup> 제 2차 세계대전을 거치면서 EVA, PU, PE, PP, PVC 등 탄성이 있는 각종 플라스틱 발포체가 등장하였고, 최근에는 다양한 원료고무를 이용하는 발포기술도 크게 발전되고 있다.<sup>2</sup> 그중에서 PU발포체는 강인하며 인장파괴강도와 탄성이 우수하고 내마모성, 내유성 및 내용제성이 뛰어나 발포제품 재료로서 신발, 전자재, 자동차용품, 주형품 및 가구에 이르기 까지 다양하게 응용되고 있다.<sup>3,4</sup> 그럼에도 불구하고 PU발포체는 독특한 기공구조

때문에 습한 조건에서 습기를 빠르게 함유하고 이에 따라 세균의 번식이 용이하다는 단점을 갖고 있다.<sup>5,6</sup> PU발포체는 항균성 무기입자를 첨가하는 방식의 특허가 일부 보고되어 있기는 하나 항균성이 실제적으로 발현되는지에 대해서는 확인된 바가 없고, 그 외 다른 항균 처리방식에 관한 연구가 매우 미진한 편이다.<sup>7-9</sup>

최근에는 기술의 발달과 생활수준의 향상으로 항균, 항곰팡이, 소취 등의 기능을 갖는 제품에 대한 관심이 높아지고 있는 실정이다. 이러한 요구를 충족시키기 위해서 많은 연구가 진행되고 있으며 광촉매를 응용한 연구 또한 활발히 이루어지고 있다.<sup>10</sup>

광촉매는 1972년 Nature지에 소개된 Honda-Fujishima effect<sup>11</sup>의 연구를 시작으로 본격적으로 학계에 관심을 받게 되었으며, 소취, 항균, 각종 유기물질을 분해하는 장점을 가지고 있어 여러 방면으로 연구가 진행되고 있다. 이러한 장점에도

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

불구하고 광촉매는 400 nm 이하의 파장을 갖는 자외선이 조사되어야만 활성을 나타내는 단점을 갖고 있어 많은 연구자들이 바나듐, 크롬, 철과 같은 전이금속을 이산화티타늄에 도핑하여 자외선뿐만 아니라 가시광영역에서도 활성을 나타내는 가시광촉매 제조기술과 함께 산소의 2p궤도보다 높은 에너지를 갖고 있는 2종 이상의 전이금속을 도핑시켜 전이금속이 가전자대보다 위의 준위에 들어가 가전자대 상단의 레벨이 상승되도록 하고, 이산화티타늄으로부터 밴드갭에너지를 극복하여 전자가 생성되는 과정의 깃스자유에너지변화( $\Delta G$ ) 값을 음수( $\Delta G < 0$ )가 되게 함으로써 빛의 유무와 관계없이 전자가 자발적으로 이산화티타늄의 표면으로 계속 이행하여 광촉매 작용을 하도록 하는 연구를 수행하고 있고 상품화도 이루어지고 있다.<sup>12-19</sup>

본 연구에서는 이산화티타늄으로부터 밴드갭에너지를 극복하여 전자가 생성되는 과정의 깃스자유에너지변화( $\Delta G$ ) 값을 음수( $\Delta G < 0$ )가 되게 함으로써 빛의 유무와 관계없이 전자가 이산화티타늄의 표면으로 계속 이행하여 광촉매 작용을 하도록 하는 자기구동형 광촉매 Weltouch™를 신발 안창 등에 사용되는 PU발포체에 코팅한 다음, 항균성 및 항곰팡이성을 평가하고, Weather-O-meter test 전과 후의 가스분해성능과 PU발포체의 표면분석을 통해 표면부착성을 확인하여 신발제품 등에서의 활용 가능성을 살펴보고자 한다.

## II. 실험

### 1. 실험재료 및 시약

본 연구에서 사용된 시료는 국내 S사의 PU발포체(SH)를 선택하였고, PU발포체에 항균, 항곰팡이 특성을 부여하기 위한 자기구동형 광촉매는 넥스켄사(Korea)에서 제조, 판매되고 있는 Weltouch™를 그대로 사용하였다.

### 2. PU발포체에의 자기구동형 광촉매 처리

PU발포체에 자기구동형 광촉매 Weltouch™를 HVLP(high volume low pressure)방식의 스프레이코팅장비(Q3 PRO, FUJI 사)를 이용하여 15g/m<sup>2</sup>으로 스프레이코팅한 후, 상온(25±2°C)에서 24시간 건조시켰다.

### 3. 측정 및 분석

#### 3.1 항균성<sup>20</sup>

항균성은, 자기구동형 광촉매가 처리되지 않은 PU발포체와 자기구동형 광촉매가 코팅된 PU발포체에 대하여 필름밀착법(JIS-Z-2801-2000)으로 시험하였다. 시험균종은 대장균(*Escherichia coli*

**Table 1. The Rating System.**

Observed Growth on Specimens Rating	Rating
None	0
Traces of Growth (less than 10%)	1
Light Growth (10-30%)	2
Medium Growth (30-60%)	3
Heavy Growth (60% to complete coverage)	4

ATCC 8739) 및 황색포도상구균(*Staphylococcus aureus* ATCC 6538P)을 이용하였으며, 접종균의 농도는 대장균을 3.4×10<sup>5</sup> cells/mL로 하고 황색포도상구균을 3.2×10<sup>5</sup> cells/mL로 하여 빛이 차단된 조건에서 35±1°C, 24시간 배양 후 균수를 측정하였다.

#### 3.2 항곰팡이성<sup>21</sup>

자기구동형 광촉매가 코팅된 PU발포체에 대한 항곰팡이성은, ASTM-G-21-2009의 방법으로 하였으며 시험편은 50 mm×50 mm의 크기로 하였다. 시험에 사용된 곰팡이 균주는 *Aspergillus niger* ATCC 9642, *Penicillium pinophilum* ATCC 11797, *Chaetomium globosum* ATCC 6205, *Gliocladium virens* ATCC 9645, *Aureobasidium pullulans* ATCC 15233의 혼합균주로 포자수가 1,000,000±200,000spore/ml인 곰팡이 현탁액 30 mL를 접종한 다음, 27±2°C, 상대습도 85%의 빛이 차단된 조건에서 28일간 배양하였고 1주일 간격으로 곰팡이포자수를 측정 Table 1에 따라 평가하였다.

#### 3.3 내구성

자기구동형 광촉매가 코팅된 PU발포체에 대하여 내구성을 평가하기 위한 장비는, Weather-O-meter(Testing system for weathering performance CI5000, ATLAS)를 이용하였다. 시험은 무처리 PU발포체와 자기구동형 광촉매가 코팅된 PU발포체를 대상으로 광량이 1.10±0.03 W/m<sup>2</sup>인 Xenon Arc 램프를 사용하여 63±3°C, 습도 85%, 200시간의 조건으로 빛(light, 120분)과 빛 & 물스프레이(water spray, 18분)를 반복적으로 시행한 다음, 시험 전과 후의 무처리 PU발포체와 자기구동형 광촉매가 코팅된 PU발포체를 대상으로 가스분해성능을 비교하여 확인하였다. 가스분해성능은 대상가스를 포름알데히드로 하여 가스택검지관법으로 하였다. 시험은 Weather-O-meter test 전과 후의 시험편을 각각 100 mm×100 mm의 크기로 하여 각각의 테플러 백에 넣고 포름알데히드와 신선한 공기를 주입한 다음 밀봉하여 빛이 없는 무광조건에서 30분간 방치시킨 후, 포름알데히드 검지관(No. 91L, Gastec사)으로 측정하였다.

**Table 2. Antibacterial Activity of PU Foam Coated by Weltouch™.**  
(Unit : cells/mL)

		Early	After 24 hr
Escheruchia coli	Blank	$3.4 \times 10^5$	$5.2 \times 10^5$
	Coated	$3.4 \times 10^5$	<10
Staphylococcus aureus	Blank	$3.2 \times 10^5$	$4.5 \times 10^5$
	Coated	$3.2 \times 10^5$	<10

**Table 3. Fungi Activity of PU Foam Coated by Weltouch™.**  
(Unit : cells/mL)

	After 1 weeks	After 2 weeks	After 3 weeks	After 4 weeks
None-coated	4	4	4	4
Coated	0	0	0	0

또한 자기구동형 광촉매가 코팅된 PU발포체의 표면구조를 전자현미경(JEOL사, JSM-6200)을 이용하여 Weather-O-meter test 전과 후의 자기구동형 광촉매가 코팅된 PU발포체 표면에 대하여 비교·분석하였다.

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 항균성

자기구동형 광촉매가 코팅되지 않은 PU발포체와 자기구동형 광촉매가 코팅된 PU발포체에 대하여 필름직접법(JIS-Z-2801-2000)으로 대장균 및 황색포도상구균에 대한 항균성을 확인한 결과를 Table 2에 나타냈다. Table 2에서 보는바와 같이 대장균은 자기구동형 광촉매를 코팅하지 않은 시험편에서  $3.4 \times 10^5$  cells/mL에서 24시간 후  $5.2 \times 10^5$  cells/mL으로 균수가 현저하게 증가하는 것으로 나타났고, 자기구동형 광촉매가 코팅된 PU발포체의 시험편에서는  $3.4 \times 10^5$  cells/mL에서 24시간 후 <10 cells/mL으로 99.9%이상의 정균 감소를 보였다. 황색포도상구균은  $3.2 \times 10^5$  cells/mL에서 24시간 후  $4.5 \times 10^5$  cells/mL으로 균수가 현저하게 증가하는 것으로 나타났고, 자기구동형 광촉매가 코팅된 PU발포체의 시험편에서는  $3.2 \times 10^5$  cells/mL에서 24시간 후 <10 cells/mL로 이 또한 99.9%이상의 정균 감소를 보였다. 이러한 결과는 자기구동형 광촉매가 빛이 차단된 조건에서도 자발적으로 광촉매작용을 하여 항균성이 우수하게 발

현한다는 것을 의미하며, PU발포체에 자기구동형 광촉매를 코팅만하더라도 항균 특성을 부여할 수 있다는 것을 나타내는 것이다. 이것은 또한 신발의 안창, 내피 등에 적용한다면 신발 착용자의 무좀 예방효과 등의 기능성도 부여할 수 있을 것으로 사료된다.

#### 2. 항곰팡이성

자기구동형 광촉매가 코팅되지 않은 PU발포체와 코팅된 PU발포체에 대한 항곰팡이 특성을 확인하기 위하여, ASTM-G-21-2009의 방법으로 시험한 결과를 Table 3에 나타냈다. Table 3에 나타낸바와 같이 자기구동형 광촉매를 코팅하지 않은 PU발포체는, 곰팡이포자가 1주일만에 시험편의 접종한 부분에 인지되는 균사 발육부분의 면적이 전 면적의 60%으로 나타났으며, 자기구동형 광촉매가 코팅된 PU발포체는, 4주 후에도 시험편의 접종한 부분에 균사의 발육이 인지되지 않았다. 이 결과는 자기구동형 광촉매는 빛이 차단된 조건에서도 자발적으로 광촉매작용을 하여 항곰팡이 특성을 우수하게 발현한다는 것을 의미하며, PU발포체에 자기구동형 광촉매를 코팅만하더라도 항곰팡이 특성을 부여할 수 있다는 것을 나타내는 것이다. 이것은 온도  $27 \pm 2^\circ\text{C}$ , 상대습도 85%라는 고온다습한 조건에서 실시한 결과로 신발이나 피혁제품 등에 자기구동형 광촉매를 코팅만 하여도 생산 후 판매를 위하여 여름 장마철에 창고 등에 보관된 신발이나 피혁제품 등에서 곰팡이가 발생되어 제품불량의 피해를 보는 사례를 미리 예방할 수 있을 것으로 사료된다.

#### 3. 내구성

자기구동형 광촉매가 코팅된 PU발포체에 대하여 내구성을 평가한 결과를 Table 4에 나타냈고, 자기구동형 광촉매가 코팅된 PU발포체에 대하여 내구성을 평가하기 전과 후의 표면을 전자현미경으로 관찰한 결과를 Figure 1에 나타내었다. Table 4에 나타낸 바와 같이 자기구동형 광촉매가 코팅된 PU발포체에 대한 Weather-O-meter test 전과 후의 포름알데히드 분해율은 96.5%에서 89.8%로 약 7%로 감소하였다. 또한 Figure 1에 나타낸바와 같이 자기구동형 광촉매가 코팅된 PU발포체에 대하여, 내구성을 평가하기 전과 후의 표면을 전자현미경으로 관찰한 결과에서도, 자기구동형 광촉매가 탈리되지 않고 고르게 부착되어 있는 것을 확인하였다. 이러한 결과로 볼 때 PU발포체에 코팅된 자기구동형 광촉매는 부착력이 탁월하여 PU발포체와 같은 피착체에 견고하게 부착되어 탈락되지 않는다는 것을 나타내며, 가스분해성능이 약 7%의 미미한 감소를 나타낸 것으로 볼 때 자기구동형 광촉매의 효과 지속성이 우수하다는 것을 알 수 있다.

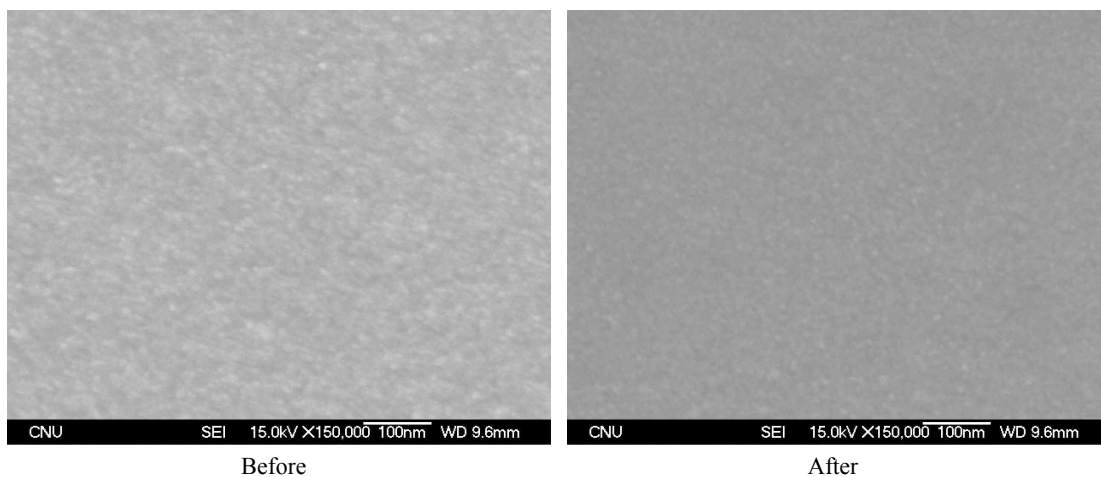
**Table 4. Comparison of Formaldehyde Decomposition Before and After Weather-O-meter During 200 hr.**

(unit : ppm)

Samples	Time(min)	0	30	60	90	120	R* (%)
Coated PU foam before test		80.0	19.0	12.6	6.2	2.8	96.5
Coated PU foam after test		80.0	25.2	19.1	12.8	8.1	89.8

Temperature(°C)/Humidity(RH%) : 24 / 50

R\* : Removal

**Figure 1.** SEM images of PU foam.

#### IV. 결론

자기구동형 광촉매가 코팅된 PU발포체에 대하여 항균성, 항곰팡이성 및 내구성을 평가하였으며, 전자현미경으로 내구성을 평가하기 전과 후의 표면변화를 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 자기구동형 광촉매가 코팅된 PU발포체의 대장균 및 황색포도상구균에 대한 항균성은 99.9%이상을 나타냈으며, 항곰팡이성은 아주 우수하였다.
2. 자기구동형 광촉매가 코팅된 PU발포체에 대하여 내구성을 평가하기 전과 후의 가스분해율은 약 7%의 미미한 감소를 나타냈으며 전자현미경을 이용하여 관찰한 표면상태도 그대로 고르게 부착되어 있어 내구성이 우수한 것으로 확인되었다.
3. 이상의 결과로서, 자기구동형 광촉매는 빛이 차단된 조건에서도 자발적으로 광촉매 작용을 할 수 있다는 것을 확인하였으며, 이와 같은 장점으로 신발이나 피혁제품 뿐만 아니라 다양한 제품에의 적용이 가능할 것으로 기대된다.

#### References

1. K. M. Jung, *Lucky Polym. Technol.*, **23**, 10 (1992).
2. D. Klempner and K. C. Frisch, *Handbook of Polymeric Foams and Foam*, p. 253, New York and Barcelona, 1991.
3. O. Bayer, *Rubber Chemistry and Technology*, **26**, 493 (1953).
4. G. Oretel, *Polyurethane Handbook*, Hauser Pub. Carl Hauser Verlag, Munich, 1985.
5. C. H. Hong, H. S. Kim, H. H. Park, Y. H. Kim, S. B. Kim, T. W. Hwang, "Development of Antimicrobial Polyurethane Foam for Automotive Seat Modified by Urushiol", *Polym. Kor.*, **30**, 5 (2006).
6. S. K. Kang, I. S. Cho, S. B. Kim, "Preparation and Characterization of Antimicrobial Polyurethane Foam Modified by Urushiol and Cardanol", *Elast. Compos.*, **48**, 2 (2008).
7. G. Woods, *The ICI Polyurethane Handbook*, Wiley, New York, 1990.
8. G. Oertel. *Polyurethane Handbook*, Hanser, New York, 1993.
9. D. Klempner and K. Frisch, *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*, Oxford Univ. Press, New York, 1991.

10. T. K. Kim, "광촉매 기술의 응용제품 및 광촉매 시장 현황", *Air Clean. Technol.*, **18**, 2 (2005).
11. A. Fujishima, K. Honda, "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode", *Nature*, **238**, 37 (1972).
12. W. Y. Choi, "Studies on TiO<sub>2</sub> photocatalytic reactions" *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 1011 (2003).
13. Y. C. Park "Photocatalyst coating can be applied to the automobile interior", *Textile Sci. Eng.*, **13**, 180 (2009).
14. S. Martin, C. L. Morrison, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.*, **98**, 13695 (1994).
15. L. Palmisano, V. Augugliaro, A. Sclafani, M. Schiavello, *J. Phys. Chem.*, **92**, 6710 (1988).
16. B. Ohtani, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 1788 (2014).
17. J. E. McMurry, R. C. Fay, *Chemistry* 5th edition, Pearson, Prentice Hall, 2008.
18. J. K. Kim, "Preparation and Characterization of Transition Metal-doped TiO<sub>2</sub> Photocatalysts by Sol-Gel Process", Inha Univ., 2004.
19. J. Zhu, W. Zheng, B. He, J. Zhang, M. Anpo, *J. Mol. Catal. A*, **216**, 35 (2004).
20. JIS-Z-2801, Antibacterial products-Test for antibacterial activity and efficacy, 2000.
21. ASTM-G-21, Standard Practice for Determining Resistance of Synthetic Polymeric Materials to Fungi, 2009.