creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

생활과학석사학위논문

TiO_2-CNT 가공을 통한 self-cleaning 소재 개발

2012년 8월

서울대학교 대학원

의류학과

이 현 정

TiO_2-CNT 가공을 통한 self-cleaning 소재 개발

지도교수 박 정 희

이 논문을 생활과학 석사학위논문으로 제출함

2012년 4월

서울대학교 대학원
의류학과
이 현 정

이현정의 석사학위논문을 인준함
2012년 6월

위 원 장 _____(인)

부위원장 _____(인)

위　　원 _____(인)

국 문 초 록

본 연구에서는 가시광선 조사 하에서도 광촉매 성능을 발휘하는 self-cleaning 소재를 개발하고자 하였다. 이를 위하여 광촉매 물질인 TiO_2에 CNT를 합성하여 CNT가 가지는 높은 감광성과 전자 수용체적 특성으로 가시광선에서도 TiO_2의 광촉매 성능이 발휘될 수 있도록 합성 물질을 제작하였다.

시료는 TiO_2와 CNT를 seed particle로 하는 아크릴레이트 현탁 중합을 통하여 직물에 접착할 수 있는 코팅 가공액을 제조하였으며, 이를 면과 나일론 표면에 코팅하였고, 합성된 CNT-TiO_2 광촉매 물질의 광분해 성능을 아크릴레이트 코팅시료 및 TiO_2 코팅시료와 비교하였다.

합성이 완료된 CNT-TiO_2-acrylate copolymer 가공액은 TiO_2 입자와 CNT가 얽혀져 평균 467nm의 균일한 입자를 형성하였고, FT-IR을 통하여 CNT와 TiO_2가 acrylate copolymer와 결합되어 있음을 확인하였다. 가공 시료의 add-on은 바닥직물의 특성에 따라 차이가 났으며, self-cleaning 성능을 효과적으로 비교하기 위하여 나일론 시료의 경우 dip-pad 과정을 2회 반복함으로써 add-on ratio를 면 시료와 비슷한 수준으로 조절하였다.

Self-cleaning 효과를 측정을 위해 메틸렌 블루 용액의 흡광도 변화를 측정한 결과 CNT-TiO_2-acrylate copolymer로 코팅된 면과 나일론 시료 모두 4시간 광 조사 이후 96%이상의 높은 분해성능을 보였고, 와인오구의 색변화에 따른 분해성능평가에서는 24시간 광 조사 이후 30%이상의

분해성능을 보여 바닥직물에 관계없이 가시광선 조사 하에서 광촉매 성능이 발휘됨을 확인하였다.

제작한 시료의 의류 소재로서의 성능을 평가한 결과 코팅 처리와 나노입자들의 삽입으로 인하여 표면 젖음성이 떨어져 접촉각이 증가하고 수분의 흡수도 느리게 진행되는 현상을 보였고, 공기투과도는 감소하였다. 특히 나일론 시료의 경우 가공처리의 영향력이 면 보다 크게 나타났다. CNT-TiO_2-acrylate copolymer로 코팅 처리한 직물은 미처리 시료와 비교하여 강도가 증가했으며, 48시간 광 노출 이후 인장강도가 감소하는 현상을 보였으나 TiO_2-acrylate copolymer 코팅 시료에 비하여 그 수준이 미미하였다. 따라서 TiO_2에 CNT가 첨가되었을 경우 우수한 광분해성과 작은 강도 변화로 self-cleaning fabric으로서의 활용 가능성을 확인하였다.

주요어 : 이산화티타늄, 탄소나노튜브, 광촉매, 광분해, 셀프클리닝

학 번 : 2010-23624

목 차

Ⅰ. 연구의 필요성 및 목적 01

Ⅱ. 이론적 배경 04

1. Self-cleaning 04
2. 이산화티타늄(TiO_2) 06
3. 탄소나노튜브(carbon nanotube : CNT) 11
4. 아크릴레이트 14

Ⅲ. 실 험 16

1. 시약 및 시료 16
2. 실험 19
   2.1. Copolymer의 제조 19
   2.2. Self-cleaning fabric의 제조 22
3. 시료 특성 분석 및 성능평가 24
   3.1. CNT-TiO_2-아크릴레이트 공중합체 분석 24
      3.1.1. 외관 특성 24
      3.1.2. 화학적 구조 특성 24
      3.1.3. 입자 크기와 분포 특성 24
   3.2. 가공 직물의 성질 분석 25

3.2.1. Add-on 25
3.2.2. 표면 특성 25
3.3. Self-cleaning 성능 평가 26
3.3.1. 메틸렌 블루 용액에 의한 분해성능 26
3.3.2. 와인얼룩의 분해성능 28
3.4. 의류소재로서의 성능 평가 29
3.4.1. 표면친수성 29
3.4.2. 공기투과도 29
3.4.3. 인장강도 30

Ⅳ. 결과 및 고찰 31
1. CNT-TiO_2-아크릴레이트 공중합체 특성 31
1.1. 외관 31
1.2. 화학적 구조 34
1.3. 입자 크기와 분포 36
2. 가공 직물의 성질 39
2.1. Add-on 39
2.2. 표면 특성 44
3. Self-cleaning 성능 48
3.1. 메틸렌 블루 용액에 의한 분해성능 48
3.2. 와인얼룩의 분해성능 54
4. 의류소재로서의 성능 60

4.1. 표면친수성 60
4.2. 공기투과도 65
4.3. 인장강도 69

Ⅴ. 결론 및 제언 75

Ⅵ. 참고문헌 79

Abstract 86

List of Tables

[Table 1] Characteristics of the fabric 18

[Table 2] Formulation for suspension polymerization of TiO_2/CNT/acrylate copolymer dispersion 20

[Table 3] Fabric specimens 23

[Table 4] The particle size in TiO_2-acrylate copolymer dispersion and CNT-TiO_2 Acrylate copolymer dispersion 36

[Table 5] Add-on of the treated fabrics 40

[Table 6] Average decomposition of the methylene blue solutions by the treated cotton fibers according to irradiation time 52

[Table 7] Average decomposition of the methylene blue solutions by the treated nylon fibers according to irradiation time 53

[Table 8] Photocatalytic decomposition rate of wine stain on the coated cotton specimens according to irradiation time 58

[Table 9] Photocatalytic decomposition rate of wine stain on the coated nylon specimens according to irradiation time 59

[Table 10] Air permeability of cotton specimens 66

[Table 11] Air permeability of nylon specimens 68

[Table 12] Tensile stress of the cotton specimens after irradiation 72
[Table 13] Tensile stress of the nylon specimens after irradiation 73

List of Figures

[Figure 1] Mechanism of self-cleaning action of fibrous materials .. 05

[Figure 2] Schematic diagram of photo-excitation process on TiO_2 surface 07

[Figure 3] Schematic diagram of TiO_2 photocatalysis 08

[Figure 4] Structures of carbon nanotubes 11

[Figure 5] The mechanism for the CNT-TiO_2 photocatalysis 12

[Figure 6] The morphology of the carbon nanotube 16

[Figure 7] The chemical structure of acrylate monomers 17

[Figure 8] SEM images of the fabrics 18

[Figure 9] Schematic diagram of suspension polymerization 20

[Figure 10] Process of suspension polymerization 21

[Figure 11] Schematic diagram of sample preparation process 22

[Figure 12] Schematic diagram of the experiment for photocatalytic decomposition 27

[Figure 13] The morphology of the acrylate copolymer modified TiO_2 and CNT 33

[Figure 14] FT-IR spectra of TiO_2, TiO_2-acrylate copolymer, CNT-TiO_2-acrylate copolymer, acrylate copolymer, and CNT..... 35

[Figure 15] The Size distribution of suspension 38

[Figure 16] Add-on ratio of the treated fabrics 40
[Figure 17] SEM images of untreated cotton surface 42
[Figure 18] SEM images of untreated nylon surface 43
[Figure 19] SEM images of cotton fiber surfaces treated with suspension 46
[Figure 20] SEM images of nylon fiber surfaces treated with suspension 47
[Figure 21] Chemical structure of methylene blue 48
[Figure 22] Photocatalytic decomposition rate of methylene blue solution with cotton specimens according to irradiation time 52
[Figure 23] Photocatalytic decomposition rate of methylene blue solution with nylon specimens according to irradiation time 53
[Figure 24] Picture of coated specimens according to irradiation time 57
[Figure 25] Photocatalytic decomposition rate of wine stain on cotton specimens according to irradiation time 58
[Figure 26] Photocatalytic decomposition rate of wine stain on nylon specimens according to irradiation time 59
[Figure 27] Contact angle of cotton specimens 63
[Figure 28] Contact angle of nylon specimens 64
[Figure 29] Air permeability of cotton specimens 66

[Figure 30] Air permeability of nylon specimens 68
[Figure 31] Tensile stress of the cotton against irradiation time 72
[Figure 32] Tensile stress of the cotton against irradiation time 73
[Figure 33] Reduction values of tensile stress any decomposition rate of wine stain on the treated fabrics 74

Ⅰ. 연구의 필요성 및 목적

전 세계적으로 환경문제는 오래도록 관심의 대상이 되어왔다. 국제적인 환경 규제들이 새로 만들어지거나 강화되고, 기업들은 저마다 환경부담을 줄이고 지속적인 소비가 가능한 친환경적인 제품을 개발하는 데 집중하고 있다.

최근 개발되고 있는 기능성 소재들 중에서 self-cleaning fabric, 즉 자가 세정 직물은 오염물질이 쉽게 부착되지 않도록 표면을 물리적으로 개질하거나 부착된 오구를 화학적으로 분해할 수 있는 기능을 가진 소재를 말한다. 그 중 화학적 분해를 이용한 self-cleaning fabric은 광촉매 물질의 성질을 통하여 구현한다[1, 2, 3].

빛으로 인하여 촉매 반응을 일으키는 광촉매 물질에는 반도체적인 특성을 가지는 ZnO, WO_3, CdS, $KnbO_3$, SnO_2, TiO_2 등이 있으며 이 중 TiO_2는 독성이 없고 화학적으로 안정하며 부식에 대한 내구성을 가지고 있어서 널리 사용되고 있다.

순수한 TiO_2(anatase상)의 밴드갭 에너지는 3.2eV로 380nm 부근의 자외선에서 반응을 일으킨다. 그러나 태양 빛 중 자외선은 5%에 불과하기 때문에 순수한 TiO_2만으로는 실생활에 적용하기에 한계가 따른다. 따라서 이를 극복하기 위하여 가시광선 영역에서도 반응할 수 있는 광촉매 물질에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

가시광선 영역에서도 반응하는 광촉매 물질을 개발을 위한 방법에는 TiO_2에 구리나 철, 백금과 같은 금속을 담지하여 TiO_2 밴드갭의 불순물

에너지 준위를 증가시키거나 실리카와 같은 결정성 물질과 혼합하여 TiO_2가 작용할 수 있는 표면적을 증가시키거나, 혹은 금속이온이나 질소 이온과 같은 제 2의 금속 이온을 도핑하여 전자와 정공의 재결합 시간을 연장시키는 방법들이 있다[1, 2, 3, 4, 5].

이렇게 TiO_2와 합성되는 물질 중, 최근에는 탄소나노튜브(CNT: carbon nano tube)에 대한 연구가 주목을 받고 있다. CNT는 그 자체의 기계적인 물성이 우수하고 넓은 비표면적을 가지고 있어서 표면의 화학적인 개질로 TiO_2와의 화학적인 결합이나 반데르발스 인력 등의 결합 특성을 조절할 수 있다. CNT가 TiO_2와 결합되면 CNT의 전자 수용체적 특성과 전도성이 이상적인 광 활성 전자 금속 이온 봉쇄제로서의 역할을 수행하여 전자와 정공의 재결합 시간을 연장시킬 수 있게 된다. 또한 넓은 비표면적의 제공으로 TiO_2의 광촉매 작용을 더욱 강화시키며 CNT가 가지는 감광성으로 광촉매의 활성범위를 자외선 뿐 만 아니라 가시광선 영역까지 넓힐 수 있게 된다[6, 7, 8, 9].

또한 CNT가 가지는 강한 기계적인 물성은 직물의 강도를 높여 TiO_2의 광분해성으로부터 바닥직물의 분해를 보호해 줄 수 있을 것으로 기대한다. TiO_2는 C-C나 C-H, C-O, O-H, N-H 등의 유기물을 구성하고 있는 분자들에 대한 분해력이 크다. 이러한 분자들은 오염물질 뿐만 아니라 섬유를 구성하기도 하므로, 섬유기질과 같은 유기물에도 광촉매가 매우 강한 산화력을 발휘하여 섬유 고분자 물질 자체를 분해할 수 있는 단점을 지닌다. 이러한 이유로 지금까지 TiO_2를 직물에 사용하기에는 제한이 있어왔다[2, 10]

따라서 CNT-TiO_2 복합체를 직물에 적용한다면 기존 TiO_2가 가진 한계를 극복하여 바닥직물의 물성 저하를 최소화 하면서도 가시광선 하에서도 광촉매 활성으로 오구를 분해할 수 있는 Self-cleaning fabric을 개발할 수 있을 것이라 기대한다.

본 연구의 목적은 유기오염물질에 대한 분해성능을 가지는 TiO_2를 CNT와 결합시켜 직물에 가공함으로써 가시광선에서도 효과를 발휘하고 강도저하의 단점을 개선할 수 있는 self-cleaning 소재를 개발하는 것이다. 이를 위하여 TiO_2와 CNT-TiO_2를 각각 아크릴레이트와 합성하여 코팅물질을 제조한 후, 면과 나일론 직물에 적용하였으며 광촉매 물질과 섬유 기질에 따른 Self-cleaning 효과를 비교, 관찰하였다.

Ⅱ. 이론적 배경

1. Self-cleaning

Self-cleaning 성능이란 자가 세정작용을 의미하며 표면의 구조적인 개질이나 코팅처리를 통하여 구현한다. Self-cleaning 표면은 소수성과 친수성의 두 가지로 분류할 수 있다.

소수성 표면은 연꽃잎이나 나비의 날개와 같은 자연적인 개체를 모사한 것으로 '연잎 효과(Lotus effect)'라고도 일컫는다. 화학적 혹은 구조적으로 표면을 개질하여 구현하며, 오염물질이 표면에 부착되기 어렵게 만들거나 이미 붙은 오염물질을 물방울의 roll-off 현상을 통하여 제거한다[1, 2].

친수성 표면은 '광촉매 효과(Photocatalytic effect)'라고 불리는 것으로 촉매 작용을 일으켜 정화기능을 가지는 광 활성 물질로 표면을 개질하여 이룬다. 이러한 물질은 Figure 1 과 같이 빛에 의하여 광산화, 광환원 반응을 일으키며, 이를 통하여 흡수된 오염물질을 화학적으로 분해한다. 광촉매를 이용한 self-cleaning 기능은 자가 세정뿐만 아니라 항균성과 탈취성능까지 발휘할 수 있다[1, 2].

광촉매를 이용한 환경오염물질의 분해나 광촉매의 기능성 코팅 기술에 대한 연구는 상당히 진행되었으며 의료용품, 주거용품, 건축물, 자동차, 의류 등 그 적용대상도 매우 광범위하고 종류도 다양하다[11]. 그 중 광촉매 self-cleaning 소재에 대하여 Wing Sze Tung과 Walid A. Daoud

는 “광촉매 self-cleaning 소재란 빛에 노출되었을 때 스스로 깨끗해질 수 있는 표면 기능화 처리를 통하여 광촉매 기능이 부여된 섬유 재료”라고 정의하고 있다.

광촉매는 균일계 광촉매와 불균일계 광촉매로 분류된다. 균일계 광촉매는 metal porphyrin이나 $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ 등의 염료, 혹은 금속착화합물들이며, 불균일계 광촉매에는 TiO_2와 같은 금속 산화물과 CdS와 같은 금속 황화물 등이 있다. Self-cleaning 소재에 주로 사용되는 TiO_2나 ZnO 등은 불균일계 광촉매의 일종으로 산화물 반도체이다[12].

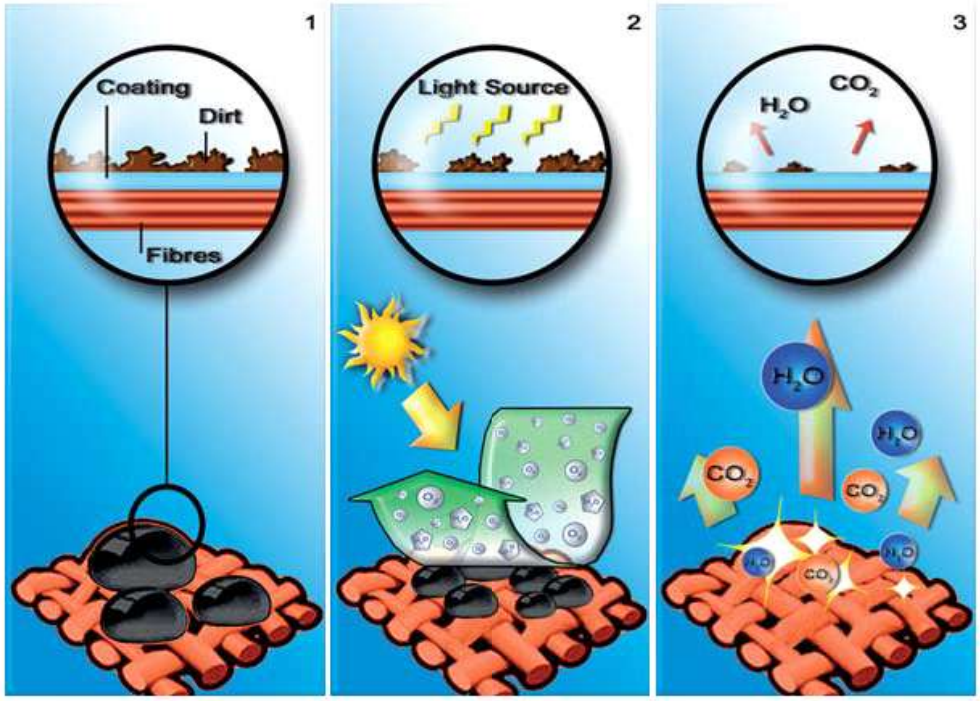


Figure 1. Mechanism of self-cleaning action of fibrous materials [1]

2. 이산화티타늄(TiO_2)

TiO_2는 백색의 안료로 도료, 고무, 제지 등으로 사용되며 1972년 일본의 Fujishima와 Honda가 TiO_2를 이용하여 물을 분해하여 수소를 제조하면서 광촉매 반응에 대한 연구가 주목을 받게 되었다[12]. TiO_2는 광촉매 특성을 가지는 여러 가지 산화물 중 물리, 화학적으로 안정하고 부식에 대한 내구성과 내열성, 생체적합성 등으로 실생활에서 가장 널리 사용되고 있는 친환경 소재이다. 특히 TiO_2는 난분해성 오염물질의 분해 반응에 있어서 그 성능을 인정받아 환경 정화용 촉매로서 각광을 받고 있다[11].

TiO_2는 n형 반도체로서 아나타제(anatase), 루타일(rutile), 그리고 브루카이트(brookite)의 3가지 결정구조를 지닌다. 이 중 브루카이트 상은 자연 상에만 존재하는 구조이고, 인공 합성이 가능한 아나타제 상과 루타일 상 중 아나타제 상이 상호 대칭적인 구조의 산소와 결합되어 있어 안정하고 밴드 갭 에너지가 3.2eV로 넓어서 산화・환원반응에 있어 전자와 정공의 재결합 시간이 길기 때문에 3가지 형태 중 광촉매 효과가 가장 높다[14, 15, 16].

TiO_2의 광촉매 반응의 메커니즘을 살펴보면, 일반적으로 불균일계 광촉매의 반응은 반도체 표면에서 진행된다. Figure 2 와 같이 TiO_2가 밴드 갭 에너지 이상의 빛 에너지를 흡수하게 되면 TiO_2의 가전자대(valence band)의 전자가 전도대(conduction band)로 여기되어, 가전자대에는 정공(h^+)이 전도대에는 전자(e^-)가 형성된다.

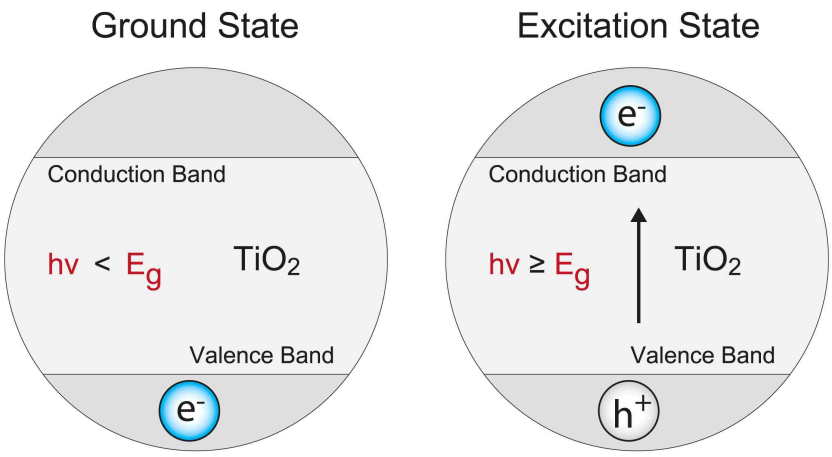


Figure 2. Schematic diagram of photo-excitation process on TiO_2 surface

이 때 형성된 전자와 정공은 Figure 3 과 같이 3가지의 각기 다른 반응을 일으킨다.

그 3가지 반응은

① 형성된 전자와 정공이 다시 표면에서 빠르게 재결합하는 경우

② 전도대로 여기된 전자가 주변에서 흡수된 산소 분자와 반응하여 superoxide radicals(-O, $-O_2$, $-O_3$)를 생성하는 경우

③ 가전자대에서 형성된 정공이 물 분자를 산화시키거나 수산화 이온을 흡수하여 반응성이 높은 hydroxyl radicals(-OH)을 생성하는 경우가 그것이다.

이렇게 전자와 정공의 반응으로 인하여 생성된 hydroxyl radicals과 superoxide radicals는 그와 접하는 유기화합물이나 바이러스 등을 산화・분해함으로써 광촉매 기능을 발휘하게 된다[1, 14].

$$TiO_2 + hv \rightarrow e^- + h^+$$

①	$e^- + h^+ \rightarrow TiO_2$	Recombination
②	$e^- + O_2 \rightarrow O_2^-$ $O_2^- + H^+ \rightarrow HO_2\bullet$	Photoreduction
③	$h^+ + H_2O \rightarrow \bullet OH + H^+$ $h^+ + O_2^- \rightarrow 2\bullet O$	Photooxidation

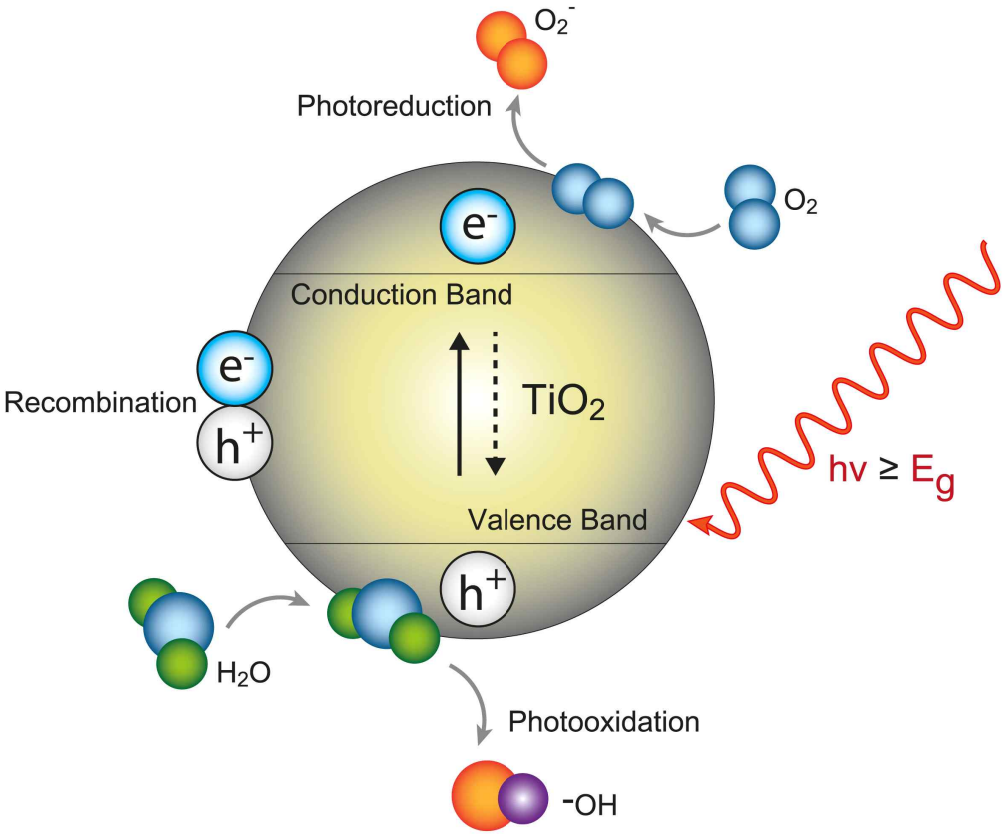


Figure 3. Schematic diagram of TiO_2 photocatalysis

TiO_2를 직물에 적용한 선행연구들에는 titanium tetraisopropoxide를 전구체로 하여 졸-겔 법으로 TiO_2졸을 만들고 이를 dip-pad-dry-cure 과정을 통하여 면직물 표면에 코팅 처리한 후, 광촉매 작용에 따른 박테리아에 대한 항균성과 와인, 커피 얼룩에 대한 광분해 성능을 확인[3]하거나 TiO_2 콜로이드 졸을 제조한 뒤 폴리에스터와 나일론 직물에 처리하여 자외선 조사 하에서 대장균류인 E.coli로 항균성을, 메틸렌 블루로 유기물 분해성을 관찰하고 그 결과를 섬유기질에 따라 비교[17]한 연구 등이 있다.

TiO_2 처리 직물의 내구성을 향상시키기 위하여 직물 표면과 TiO_2 나노 입자의 결합력을 높이고자 TiO_2에 고분자가 물리적으로 흡착될 수 있도록 고분자 중합으로 TiO_2와 아크릴레이트 공중합체를 합성한 경우도 있다. 이렇게 제작된 코팅 물질로 면직물을 처리하여 290~800nm의 스펙트럼 범위의 빛을 조사하여 시간에 따른 포도시럽 얼룩의 색 변화를 관찰하고 세탁 후 반복 실험을 통하여 TiO_2 입자가 직물 표면에 고정되어 광촉매 작용이 유지됨을 확인하였다[18].

그러나 가장 광촉매 기능이 뛰어난 아나타제 상의 TiO_2는 밴드 갭은 3.2eV로 넓기 때문에 광촉매로서 활성화되기 위해서는 380nm 이하의 자외선을 필요로 하게 된다. 하지만 태양광에는 자외선이 4~6%정도로 지극히 부족하므로 TiO_2를 광촉매로서 사용하기에는 많은 제약이 따른다. 많은 연구자들은 이러한 TiO_2의 한계를 극복하기 위하여 다양한 시도들을 하고 있다.

SiO_2 와 TiO_2의 혼합물을 제조하여 생성되는 입자의 사이즈를 순수한 TiO_2에 비해 작게 함으로써 표면적을 증가시키고 이에 백금을 첨가하여

전자와 정공의 재결합 시간을 연장시킴으로써 가시광선 하에서도 활성화되는 광촉매 물질을 개발하거나[4], TiO_2 표면에 가시광선을 흡수할 수 있는 염료를 흡착시켜서 광촉매 기능을 강화시키고 이를 가시광선 조사하에서의 methylene blue와 rhodamine B 염료 분해성을 확인하였다[5].

최근에는 TiO_2에 질소를 치환하여 면직물에 코팅하고 그 후에 다시 AgI 입자를 직물 표면에 부착시킴으로써 광촉매 물질의 밴드 갭 에너지를 낮춰 가시광선에서도 감응할 수 있는 self-cleaning cotton fabric을 개발한 연구[19]들도 잇따라 발표되고 있다.

그러나 여전히 TiO_2의 광촉매 작용에 의한 직물의 물성 변화는 풀어야할 과제로 남아있다. TiO_2를 함유한 PET와 nylon 필름의 광안정성을 관찰하거나, TiO_2를 PET와 nylon 직물에 도포하여 광분해성을 연구한 결과, TiO_2의 광촉매 작용으로 인하여 nylon과 PET의 아미드기와 에스테르기가 절단되어 고분자 사슬의 주쇄 절단이 일어남을 확인하기도 하였다[10, 17].

따라서 가시광선에서 감응하면서도 직물에 적용했을 때 오염물질에 대한 분해능은 우수하면서도 바닥직물에는 큰 영향을 끼치지 않는 광촉매 물질의 개발이 필요하다고 사료된다.

3. 탄소나노튜브 (carbon nanotube : CNT)

탄소나노튜브는 1991년 Iijima가 아크 방전법을 이용하여 플러린을 합성하던 중 발견된 탄소 간의 결합이 육각형으로 이루어진 튜브형태의 신소재이다. 이 탄소 간의 결합의 각도와 구조에 따라서 금속 혹은 반도체적인 특성을 지니게 된다. 탄소나노튜브는 벽의 수에 따라서 단일벽 탄소나노튜브(single-walled carbon nanotube), 이중벽 탄소나노튜브(double-walled carbon nanotube), 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube), 다발형 탄소나노튜브(rope carbon nanotube) 등으로 나눌 수 있다.

탄소나노튜브는 전기전도도가 구리와 비슷한 수준이고, 열전도율은 자연계에서 가장 뛰어난 다이아몬드와 같다. 강도는 철보다 100배 더 뛰어나다[19]. 이렇듯 탄소나노튜브는 기계적 물성이 우수하고 $150m^2g^{-1}$이상의 넓은 비표면적으로 가지고 있어서 자외선 영역대의 파장에서만 활성화되는 TiO_2의 단점을 극복하기 위하여 많이 선택되고 있는 물질이다.

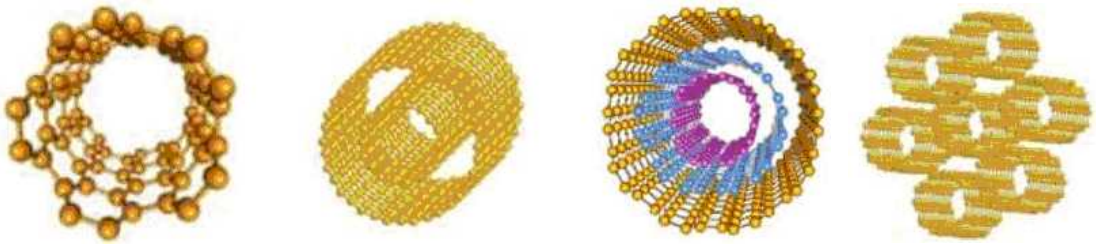


Figure 4. Structures of Carbon nanotubes [17]

CNT-TiO_2 복합체의 반응 메커니즘은 Figure 5 와 같이 설명할 수 있다. Wang 외의 연구에 따르면 감광제로 작용하는 CNT가 빛을 흡수하여 TiO_2의 전자를 여기 시키고 이렇게 생성된 전자가 TiO_2의 전도대로 이동하여 흡수된 산소 분자와 반응, superoxide radical을 형성하게 된다. 한편 양성화된 나노튜브는 TiO_2의 가전자대로부터 전자를 빼앗아 TiO_2에 정공을 남기고, 이 정공은 주변의 물과 반응하여 hydroxyl radicals을 형성, 오염 물질을 분해하게 되는 원리이다[6, 7].

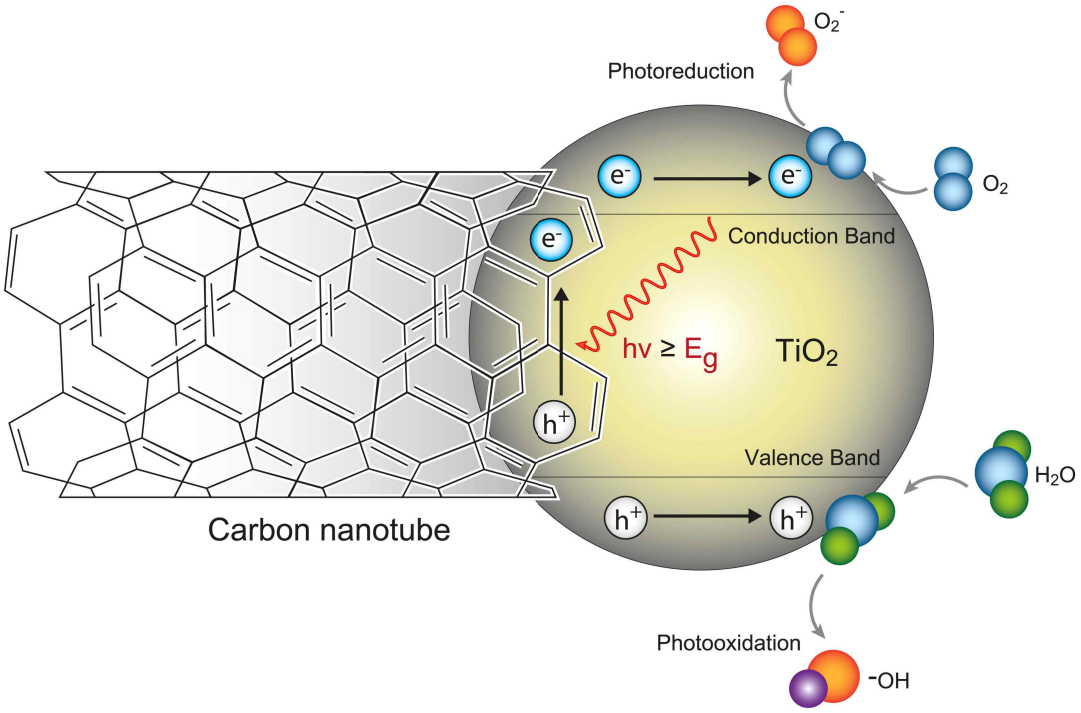


Figure 5. The mechanism for the CNT-TiO_2 photocatalysis

이러한 메커니즘을 통하여 TiO_2-CNT 복합체는 전자와 정공의 재결합 시간이 연장되고 증가된 표면적은 오염 물질의 흡수량을 증가시켜 광촉매에 의한 분해 작용을 더욱 활발하게 할 수 있다. 선행연구에서는 TiO_2와 표면적이 $775m^2g^{-1}$인 carbon을 합성하여 페놀의 흡수와 분해 성능에 따른 광촉매 작용의 상승효과를 증명하기도 하였다[21]. 또한 CNT의 큰 electron-storage capacity가 TiO_2에서 활성화된 전자를 받아들여 전자와 정공의 재조합 시간을 지연시키는 역할을 하게 된다. 감광제의 특성을 가지는 CNT는 TiO_2의 광촉매 작용을 강화시켜 그 활성의 범위를 가시광선 영역까지 확대시킬 수 있다.

다중벽 탄소나노튜브와 TiO_2 복합체를 제조하여 전도성이 있고 광촉매 활성이 강화된 필름을 개발하거나[8], 졸-겔 법으로 탄소나노튜브 표면에 TiO_2가 흡착된 나노복합체를 제조하여 가시광선 영역에서의 페놀에 대한 광촉매 분해 작용을 관찰한 연구[9]들은 CNT가 TiO_2의 광촉매 작용을 강화시킨다는 이론을 실험적으로 증명하였다.

하지만 이렇게 CNT가 TiO_2의 광촉매 기능을 강화시킬 수 있다는 연구들이 활발히 진행되었음에도 불구하고 CNT-TiO_2 복합체를 직물에 적용하였을 때의 효과를 관찰한 경우는 아직까지 미미한 실정이다. 이러한 이유로 본 연구에서는 가시광선에서도 감응하는 self-cleaning fabric 개발을 위하여 이미 성능이 확인된 CNT-TiO_2 복합체를 선택하였고 그 성능이 직물에서도 발휘될 수 있는지, 그리고 직물의 물성에 CNT가 기여하는지에 대하여 중점적으로 살펴보았다.

4. 아크릴레이트

본 연구에서 사용되는 아크릴레이트 공중합체는 주로 점착제로 사용되는 고분자 화합물이다.

아크릴레이트를 점착제로 사용하기 위해서는 유리전이온도가 낮고 유연하며 끈적한 성질이 요구된다. 주로 butyl acrylate나 ethyl acrylate 등의 단량체들이 사용되지만 이들의 약한 물성으로 인하여 단독 중합체로 사용하기 보다는 제 2의 공단량체들과 공중합하여 사용한다. 공단량체로는 vinyl acetate, ethyl acrylate 혹은 methyl metacrylate 등이 있으며 주 단량체의 유리전이온도를 높이는 역할을 한다. 보통 주단량체 50~90%, 공단량체 10~40% 정도가 일반적인 공중합체를 위한 단량체의 조성이지만, 다양한 주단량체와 공단량체의 선택에 따라 비교적 용이하게 원하는 물성의 점착제를 얻을 수 있다[22].

아크릴계 점착제는 무색투명하며 햇빛에 노출되어도 황변하지 않는다. 또한 내후성과 내유성, 그리고 내열성도 갖추고 있어 직물가공용, 직물 코팅용, 피혁 도장, 인쇄잉크용 등으로 광범위하게 사용되고 있다[23].

아크릴레이트를 중합하는 방법에는 라디칼 중합이 있다. 라디칼 중합이란 열, 빛, 방사선 혹은 개시제에 의하여 불안정한 라디칼이 발생하여 연쇄 반응적으로 중합이 진행되는 것을 말한다. 라디칼 중합은 단량체나 용매의 상태에 따라 괴상중합, 용액중합, 유화중합, 현탁중합으로 나눌 수 있고 이 중 본 연구에서 실행한 현탁중합은 물을 용매로 하여 물에 불용인 단량체를 개시제와 분산제를 이용하여 물속에서 고분자를 중합시키는 방법이다[24].

실리카 나노입자와의 친화성이 향상되도록 아크릴레이트 고분자 사슬을 개질하여 입자의 응집을 최소화 시킨 나노복합체를 제조하여 입자의 미세 분산과 그에 따른 특성을 관찰한 연구[24]나 현탁중합의 방법으로 ZnO-PMMA 복합체를 제조하여 무기물과 고분자 복합체 내에서 입자의 분산 안정성과 형태적인 특징을 연구[26]한 내용들을 통하여 고분자와 무기 입자들의 결합과 분산 안정성을 향상시킨다는 것을 확인할 수 있다.

특히 섬유 가공의 경우, TiO_2 나노 입자와 아크릴레이트 복합체를 유화중합과 현탁중합으로 제조한 뒤 면직물 표면에 코팅하여 중합 방법에 따른 입자 크기 분포와 열적 안정성을 관찰하고, 그에 따른 TiO_2의 광분해 특성을 비교, 분석한 연구[18]를 통하여 광촉매 물질과 고분자 복합체를 직물에도 적용 가능하며 이를 통하여 보다 직물 표면에 고르게 분산되는 가공제의 제작 가능성을 엿볼 수 있다.

이와 같이 TiO_2나 CNT와 같은 무기 물질 표면을 고분자 사슬로 물리적인 encapsulation하게 되면 무기 나노 입자가 고분자 매트릭스 안에 균일하게 분포되어 분산성이 좋아지며 아크릴레이트와 같은 접착성을 가진 고분자 물질은 직물 표면에 나노 입자를 고정시킬 수 있는 바인더의 역할을 함으로써 내구성을 향상시킬 수 있다[18, 27].

따라서 본 연구에서는 self-cleaning fabric 개발을 위하여 직물 표면에 접착할 수 있는 코팅 물질로 아크릴레이트 공중합체를 바인더로 하는 TiO_2-acrylate copolymer와 CNT-TiO_2-acrylate copolymer 혼합체를 중합하여 직물에 적용하였다.

Ⅲ. 실험

1. 시약 및 시료

광촉매 기능을 나타내는 copolymer를 제조하기 위하여 seed particle로 아나타제 상의 TiO_2 나노 입자와 CNT를 사용하였다. CNT는 표면에 카르복실기를 가지도록 H_2SO_4와 HNO_3로 강산처리 한 것을 한화나노텍으로부터 공급받아 사용하였으며, 본 연구에서 사용된 CNT는 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube)의 형태로 10~30nm의 직경과 수십 마이크로미터의 길이를 가진다.

Figure 6 은 본 연구에서 사용된 CNT의 TEM 사진으로 왼쪽은 저배율로 촬영한 것이며 오른쪽은 CNT의 다중벽을 관찰하기 위하여 고배율로 촬영한 것이다.

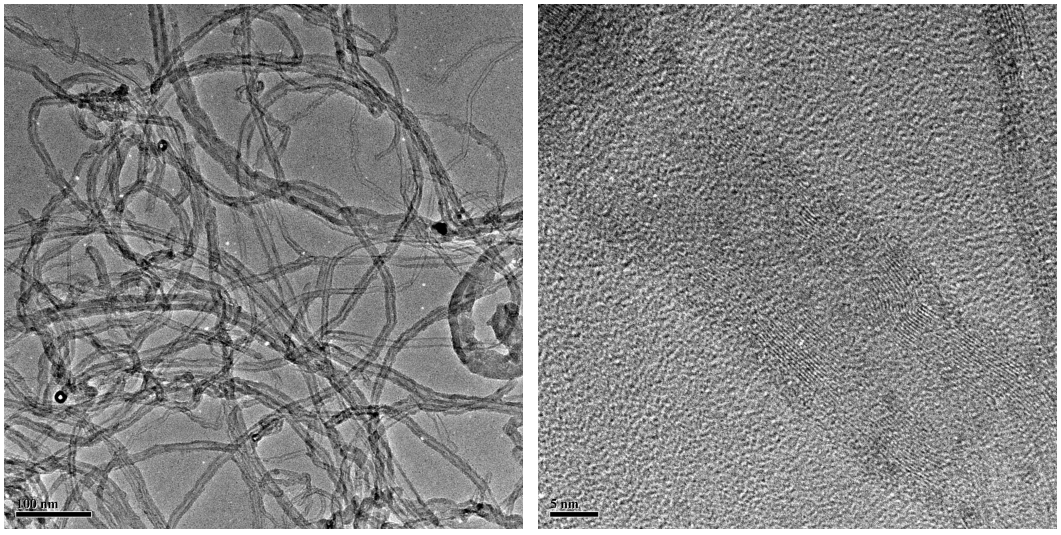


Figure 6. The morphology of the carbon nanotube

Copolymer 중합을 위한 단량체는 butyl acrylate(BA, DAEJUNG Co.)와 methyl methacrylate(MMA, DAEJUNG Co.)를 선택하였고 개시제로 2,2'-azobisisobutyronitrile(AIBN, DAEJUNG Co.), 분산제로 sodium dodecylbenzenesulfonate(SDS, DAEJUNG Co.)를 준비하였다. 모든 시료는 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

Figure 7 은 고분자 중합에 사용된 단량체의 분자구조이다.

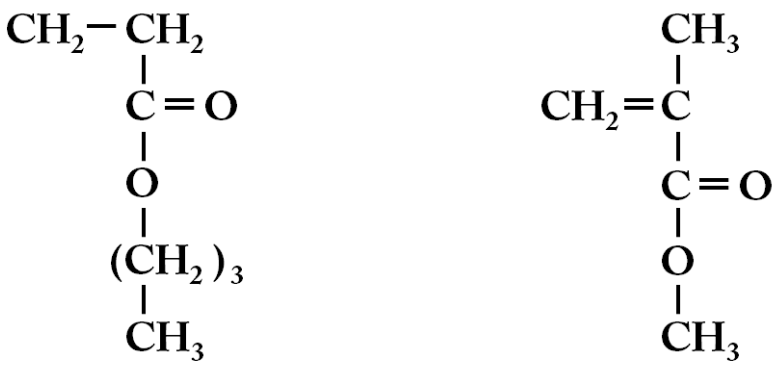


Figure 7. The chemical structure of acrylate monomers

Self-cleaning fabric 시료를 제조하기 위하여 면과 나일론을 선택하였고, 순수한 광촉매의 기능을 비교하기 위하여 면과 나일론의 중량과 두께, 밀도 등을 비슷한 수준으로 맞추었다. 시료로 사용된 직물에 대한 정보는 Table 1 과 같다.

Table 1. Characteristics of the fabrics

	cotton	nylon
yarn count	60′S	100D/24F
weight (g/m^2)	72.82	82.50
density (warp×weft)	122×72	97×89
thickness (mm)	0.143	0.199
weave type	plain	plain

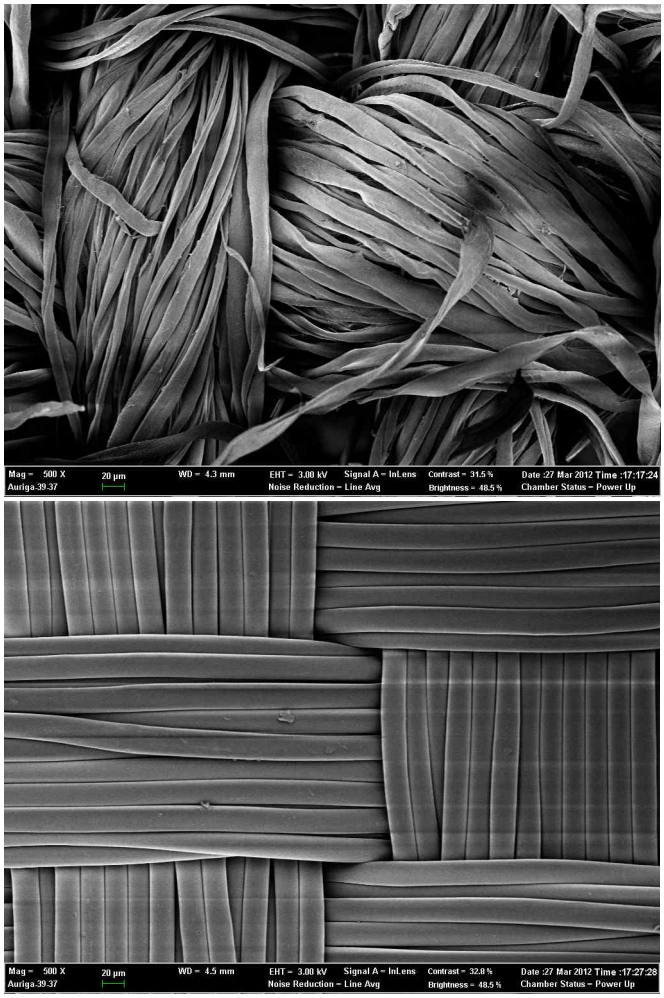


Figure 8. SEM images of the fabrics

2. 실험

2.1. Copolymer의 제조

본 연구에서는 CNT-TiO_2-acrylate copolymer를 제조하고 그에 대한 비교군으로 TiO_2-acrylate copolymer와 acrylate copolymer를 제조하여 총 3가지의 고분자 분산액을 제조하였다.

CNT의 경우 반데르발스 인력으로 인하여 분산이 어렵기 때문에 아크릴레이트와 중합시키기 전 15분 간 초음파처리하고, TiO_2 입자를 첨가한 후 다시 15분 간 초음파처리 하여 CNT와 TiO_2가 용매에 균일하게 분산될 수 있도록 처리한 후 중합을 시작하였다.

중합은 seed particles와 개시제인 2,2'-azobisisobutyronitrile(AIBN), 분산제인 sodium dodecylbenzenesulfonate(SDS)를 탈 이온수와 함께 냉각기가 장치된 3구 플라스크에 넣은 후 질소 환경 하에 위치시켜 진행하였다. 우선 혼합물을 20℃ 환경에서 30분 간 300rpm으로 교반시켜 안정화한 후 내부 온도를 70℃까지 점차 상승시켰다. 아크릴레이트 단량체인 butyl acrylate와 methyl metacarylate는 정량하여 주사기에 주입한 후 70℃에 도달된 혼합물에 2mg/s의 속도로 적하하였다. 단량체의 주입이 완료되면 반응조의 내부 온도를 70℃로 유지한 채 4시간 동안 반응시키고, 80℃에서 다시 1시간을 처리한 후 중합반응을 중지하였다.

Copolymer 합성에 사용된 시약과 그 과정을 Table 2 와 Figure 9, Figure 10 에 나타내었다.

Table 2. Formulation for suspension polymerization of TiO_2/CNT/Acrylate copolymer dispersion

Material		
seed particle	TiO_2 (anatase type : 230nm)	10g
	MW-CNT	1g
monomer	butyl acrylate	15g
	methyl metacrylate	5g
initiator	AIBN(2,2'-azobisisobutyronitrile)	0.2g
dispersion agent	SDS	1g
medium	water	1 ℓ

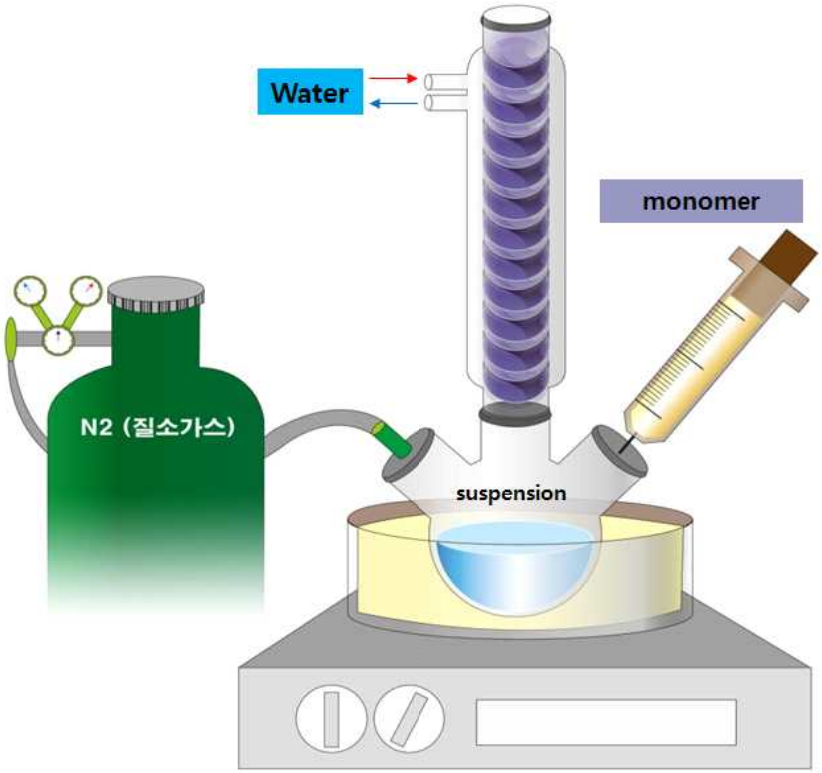


Figure 9. Schematic diagram of suspension polymerization.

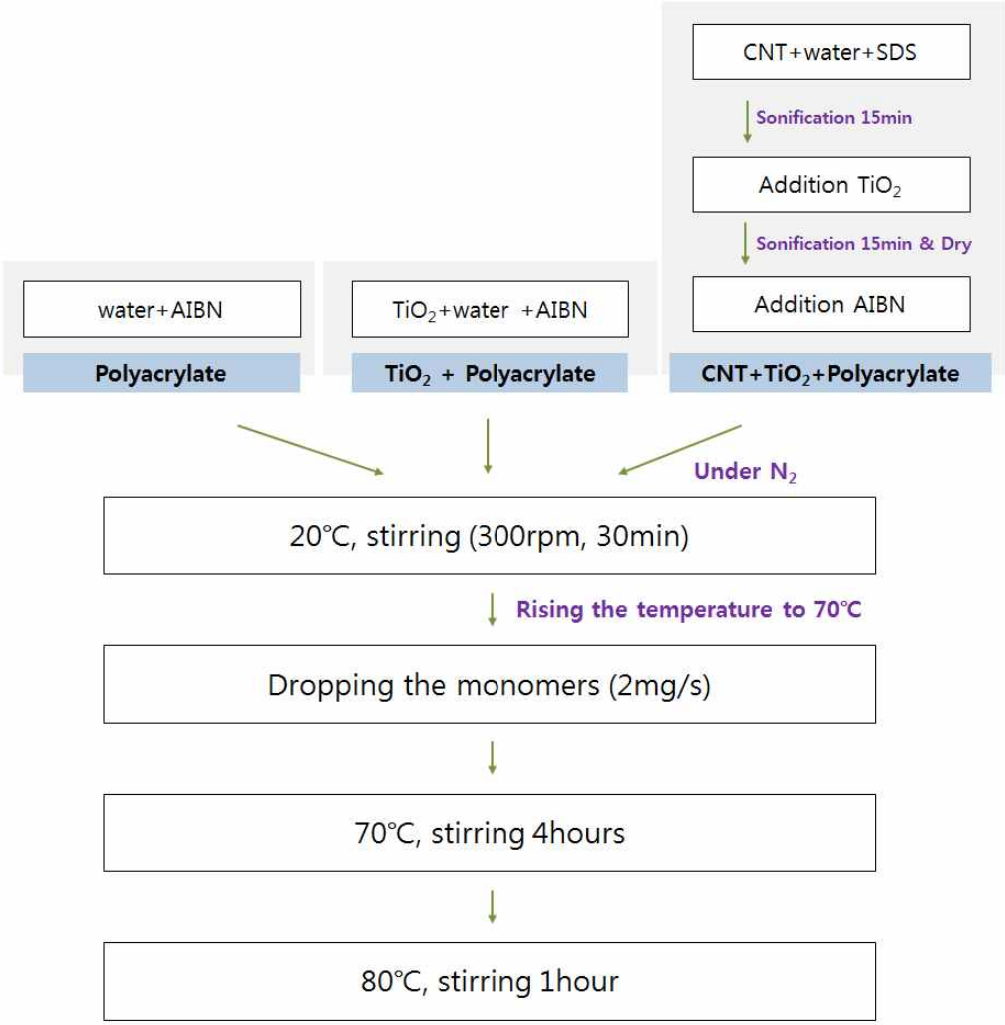


Figure 10. Process of suspension polymerization.

2.2. Self-cleaning fabric의 제조

Self-cleaning fabric의 시료는 dip-pad-dry 방법으로 중합 완료된 copolymer 분산 가공액에 직물을 침지하여 제작하였다. 시료로 사용된 직물은 정련 과정을 거친 것으로 20℃, 65% RH의 환경 조건에서 24시간 동안 컨디셔닝 하였다..

현탁중합과정을 거쳐 합성된 가공액에 면과 나일론 각 직물을 5분 간 침지한 후 50psi(4bar)압력과 15rpm 속도의 롤러에 통과시켰고, 50℃ 진공 오븐에서 6시간 처리하였다. 나일론의 경우 면과의 add-on을 맞추기 위하여 위의 과정을 2번 반복하였다. 가공된 시료는 질소 환경에서 탈이온수로 15분 간 세척한 후 40℃에서 12시간 동안 진공 건조 시켜 완성하였다.

이렇게 완성된 시료는 acrylate, TiO_2-acrylate, CNT-TiO_2-acrylate로 코팅된 면과 나일론의 총 6가지이며 각각 AC, AN, TC, TN, CC, CN으로 명명하였다. 별도로 미처리 시료의 경우 C와 N으로 명명하였다.

시료의 제작과정과 완성된 시료는 Figure 11, Table 3 과 같다.

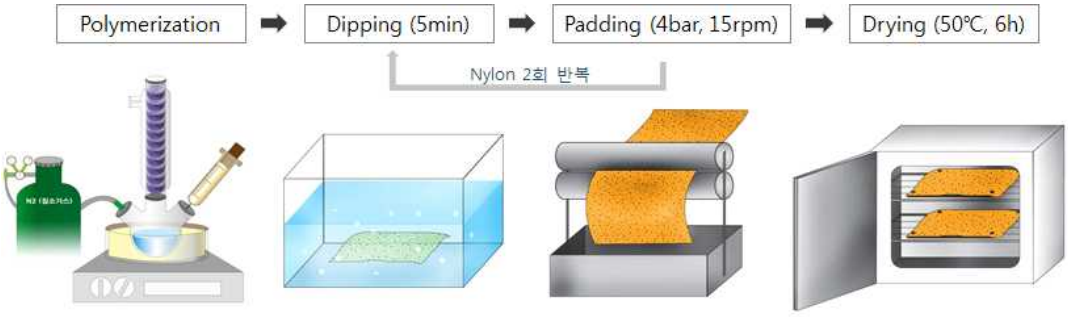
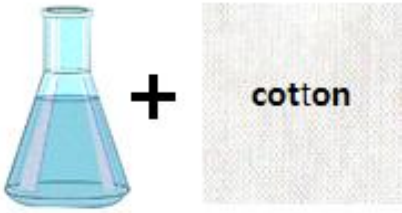
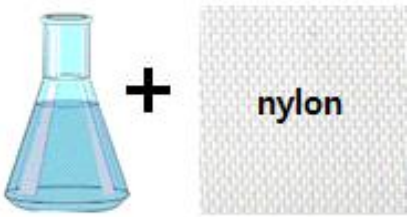
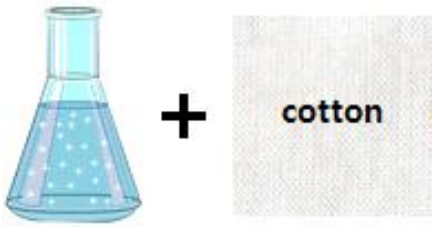
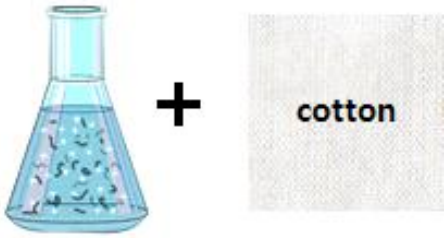
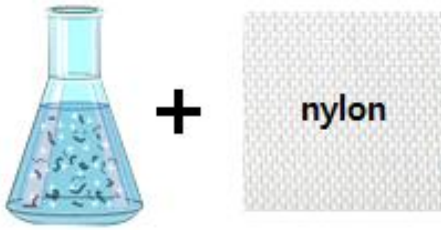


Figure 11. Schematic diagram of sample preparation process.

Table 3. Fabric specimens

	cotton	nylon
Untreated		
	C	N
Acrylate copolymer		
	AC	AN
TiO_2-acrylate copolymer		
	TC	TN
CNT-TiO_2-acrylate copolymer		
	CC	CN

3. 시료 특성 분석 및 성능평가

3.1. CNT-TiO_2-아크릴레이트 공중합체 분석

3.1.1. 외관 특성

합성된 copolymer, TiO_2 및 CNT 분산 가공액의 외관을 관찰하기 위하여 고성능 투과전자현미경(High resolution-transmission electron microscope, JEM-3010, JEOL, Germany)을 사용하여 입자의 크기 및 형태를 확인하였다.

3.1.2. 화학적 구조 특성

합성된 CNT와 TiO_2, 그리고 아크릴레이트의 화학적 구조를 알아보기 위하여 적외선 분광장치 FT-IR spectrometer(Nicolet 6700, Thermo scientific, USA)를 통하여 분광스펙트럼을 측정하였다. 이 때, 주사수는 32, 해상도는 8이며 4000-650cm^{-1} 범위를 조건으로 하였다.

측정을 위하여 합성된 고분자 분산 가공액을 3000rpm/min 속도로 원심분리하고 에탄올로 수세, 건조시켜 분말을 제작하여 사용하였다.

3.1.3. 입자 크기와 분포 특성

아크릴레이트로 개질된 TiO_2와 CNT의 입자 크기와 분포 특성을 살펴보기 위하여 입도 분석기(Nanotrac ultra, Microtrac, Japan)를 사용하였다. 측정은 합성된 고분자 분산 가공액을 그대로 사용하였으며, 1회에 10초 측정으로 총 3회 측정하여 평균하였다.

3.2. 가공 직물의 성질 분석

3.2.1. Add-on

합성된 TiO_2와 CNT 분산 가공액으로 면과 나일론을 처리한 후 add-on을 계산하였다. 진공 오븐(Wiseven Wov-30, Wisd laboratory instruments, Germany)으로 105℃에서 시료가 항량될 때까지 건조시킨 후 건조된 시료의 가공 처리 전과 후의 중량을 측정하여 식 (1)을 통해 add-on ratio를 계산하였다.

측정은 3장의 시료에 대하여 3회 반복 측정한 후 평균하였다.

$$Add-on\ ratio(\%) = \frac{(W_a - W_b)}{W_b} \times 100 \qquad (1)$$

where, W_a : dried weight of sample after treatment

W_b : dried weight of sample before treatment

3.2.2. 표면 특성

코팅 처리된 직물의 표면과 TiO_2 및 CNT의 부착 상태를 관찰하기 위하여 백금 코팅기(Sputter coater, BAL-TEC/SCD 005, Soft comp, Germany)를 사용하여 진공 상태에서 220초 간 시료를 코팅한 후 전계방출 주사전자 현미경(Field-emission scanning electronic microscopy, AURIGA, Carl zeiss, Germany)으로 시료의 표면을 관찰하였다.

3.3. Self-cleaning 성능 평가

TiO_2와 CNT-TiO_2의 광촉매 작용으로 인한 self-cleaning 성능을 평가하기 위하여 시간에 따른 유기물의 분해 작용을 관찰하였다.

3.3.1. 메틸렌 블루 용액에 의한 분해성능

산화·환원 반응으로 유기물을 분해시키는 광촉매 메커니즘에 따라 메틸렌 블루 용액을 유기물로 선택하여 그 분해성능을 파악하였다.

5mg/L의 농도로 제조한 메틸렌 블루 용액 50㎖에 4cm×4cm 크기의 시료를 침지하고 30분 간 빛을 차단한 상태로 흡·탈착 평형 상태에 도달시킨다. 그 후 1, 2, 3, 4시간 광 조사하여 시간마다 용액을 추출하였다. 광 조사는 태양광과 같은 300~1100nm 파장의 빛으로 장시간 테스트 할 수 있는 Solar cell reliability test system(K3600, McScience Inc. Korea)을 사용하여 20℃, 65%RH 환경을 유지한 상태로 진행하였다. 광원은 Sulfur PLS lamp 900W로 광 세기는 1000W/m^2(1SUN)이며, 광 조사 면적은 20cm×20cm이다. 시료와 광원 간의 거리는 100cm로 유지시켰다. 메틸렌 블루 용액의 분해성능 실험을 Figure 12 에 나타내었다.

Beer의 법칙에 따라 흡광도는 물질의 농도에 비례하므로 흡광도를 통해서 광분해 성능을 계산할 수 있다. 시간 별로 추출된 용액의 흡광도를 UV-Vis spectrometer(Lambad 20, Perkin elmer Inc., USA)를 이용하여 메틸렌 블루의 최대 흡수 파장인 664nm에서 3회 측정한 뒤 평균하여 유기물의 분해성능을 식(2)를 통해 계산하였다[4, 28].

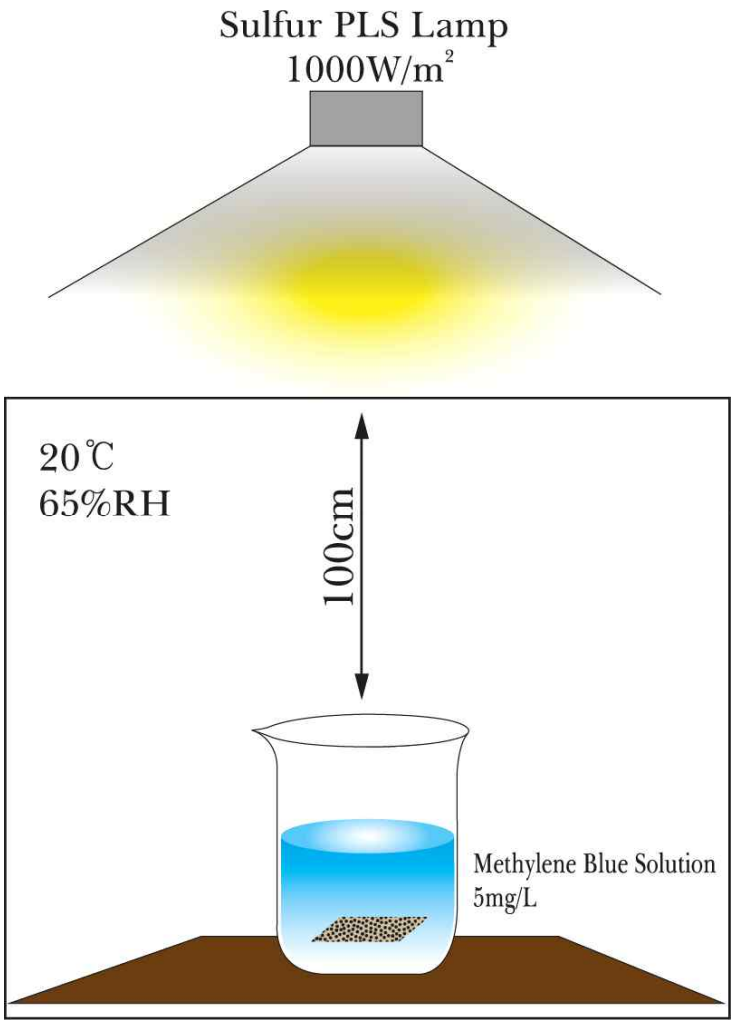


Figure 12. Schematic diagram of the experiment for photocatalytic decomposition.

$$Photocatalytic\ decomposion = \frac{(C_0 - C)}{C_o} = \frac{(A_0 - A)}{A_o} \quad (2)$$

where, C_0 : initial concentration of the solution

C : the concentration after illumination by light

A_0 : initial absorbance

A : variable absorbance

3.3.2. 와인얼룩의 분해성능

실생활에서 자주 오염되는 물질에 대한 self-cleaning 성능 평가를 위하여 레드와인을 시료 위에 떨어뜨려 시간에 따른 와인 얼룩의 색 변화를 관찰하고 이를 통하여 광촉매 성능을 추가로 확인하였다.

4cm×4cm 크기의 시료 위에 50%로 희석시킨 와인 0.5㎖를 떨어뜨린 후, 빛을 차단한 채 24시간 상온에 보관하여 직물에 와인이 완전히 흡수, 건조되도록 하였다. 메틸렌블루 분해실험과 동일한 광원을 사용하여 와인 얼룩이 묻은 시료를 4, 8, 16, 24시간 광 조사하고 시간에 따른 와인 얼룩의 변화를 색차계(CM-2600d, MINOLTA, Japan)로 측정하였다. 측정은 3회 반복하였고 이를 통해 얻은 Y값의 평균을 식(3)을 이용하여 K/S로 환산한 후 Kubelca-Munck equation에 의하여 분해율을 계산하였다[29].

$$K/S = \frac{(1-R)^2}{2R} \tag{3}$$

$$Decomposition(\%) = \frac{(K/S)_s - (K/S)_w}{(K/S)_s - (K/S)_o} \times 100 \tag{4}$$

where, R : 표면반사율, 색차계로 측정한 Y값

$(K/S)_s$: 와인얼룩으로 오염된 오염포의 K/S값

$(K/S)_w$: 광 조사 후 오염포의 K/S값

$(K/S)_o$: 가공 완료된 시료(백포)의 K/S값

실험은 동일한 조건에서 3번 실행하여 평균하였다.

3.4. 의류소재로서의 성능 평가

3.4.1. 표면친수성

코팅 처리로 본래 직물이 가지는 표면 특성의 변화 여부를 확인하기 위해 시료의 표면과 물방울이 이루는 정적 접촉각을 이용하여 표면친수성을 측정하였다. 측정기기는 접촉각 측정기(Theta lite, Attension, Finland)를 이용하였고, 컴퓨터 화면 상에 있는 가이드 라인에 맞춰 증류수 물방울의 유적을 동일하게 조절하여 시료 표면에 떨어뜨린 후 1초 후와 물방울이 완전히 흡수되어 접촉각이 0° 가 되는 시점을 측정하였다. 모든 시료는 각기 다른 위치의 접촉각을 각 10회씩 측정하였고, 측정 결과는 평균하여 나타내었다.

3.4.2. 공기투과도

공기투과도는 ASTM D 737 프래지어법에 의하여 Air permeability tester(FX3300, TEXTTEST, Switzerland)를 이용하여 측정하였다. 측정은 시료의 수직 방향으로 단위 면적(38.3cm^2)에 일정한 압력(125pa)을 가하여 공극으로 투과되는 공기의 양으로 하였으며 각각 다른 부위를 5회 측정하여 평균하였다.

모든 시료는 측정 전 20℃, 65% RH에서 24시간 컨디셔닝 한 후 실험을 진행하였다.

3.4.3. 인장강도

가공 처리에 따른 섬유의 강도 및 광촉매 작용에 따른 섬유의 취화도를 관찰하기 위하여 ASTM D 5035 스트립법에 의한 인장강신도 변화를 측정하였다. 시료는 폭 2.5cm, 길이 15cm이며 클램프 간격 7.6cm, 하중 10N, 인장속도 10cm/min으로 설정하여 만능재료시험기(Universal testing machine, Instron-5543, Instron, USA)를 통해 측정하였다.

가공처리에 따른 강도 변화를 보기 위하여 가공 전과 후의 인장강도를 측정하였고, 광촉매 작용에 의한 취화도를 평가하기 위하여 가공 처리한 시료를 48시간 광 조사하여, 광 조사 전과 후의 강도 변화를 비교하였다.

모든 시료는 20℃, 65%RH 환경에서 컨디셔닝 한 후, 경・위사 방향으로 각각 측정하였고, 각기 다른 부분으로 5회 반복 측정하여 10개의 측정값을 평균하였다.

Ⅳ. 결과 및 고찰

1. CNT-TiO_2-아크릴레이트 공중합체의 특성

1.1. 외관

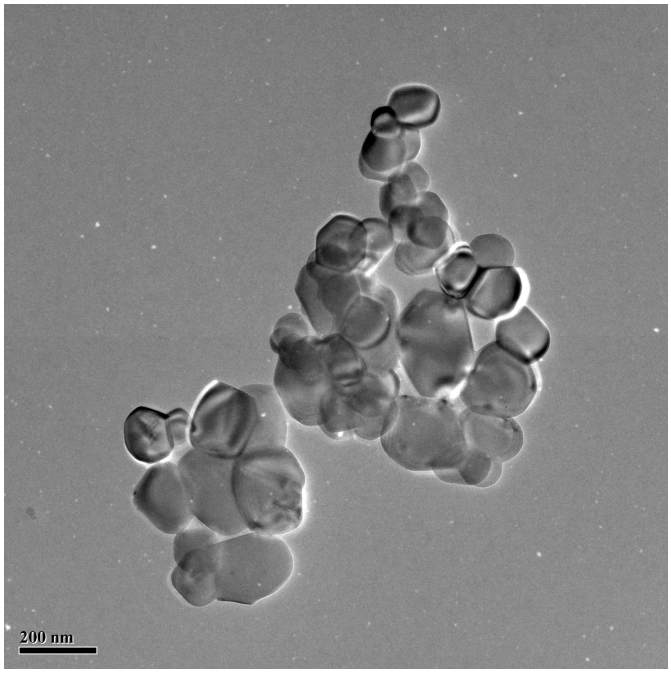
Figure 13 은 현탁중합을 통해서 합성 완료된 TiO_2-acrylate copolymer와 CNT-TiO_2-acrylate copolymer 분산액을 투과전자현미경으로 촬영한 모습이다. 검은색 원형으로 보이는 것이 TiO_2 입자이며, 주변에 회색으로 보이는 것이 acrylate copolymer이고, (b)에서 TiO_2 입자 사이로 가느다란 실처럼 보이는 것은 CNT의 모습이다.

TiO_2는 다소 입자들끼리 뭉쳐져 있는 모습이며 CNT와 함께 합성한 분산액의 경우 TiO_2 입자 사이로 CNT가 얽혀져 있는 것을 확인할 수가 있다. 이를 통해 CNT-TiO_2가 서로 결합하고 있어 TiO_2의 전자가 CNT로 이동하여 광촉매 기능을 발휘할 수 있을 것이라 기대할 수 있다.

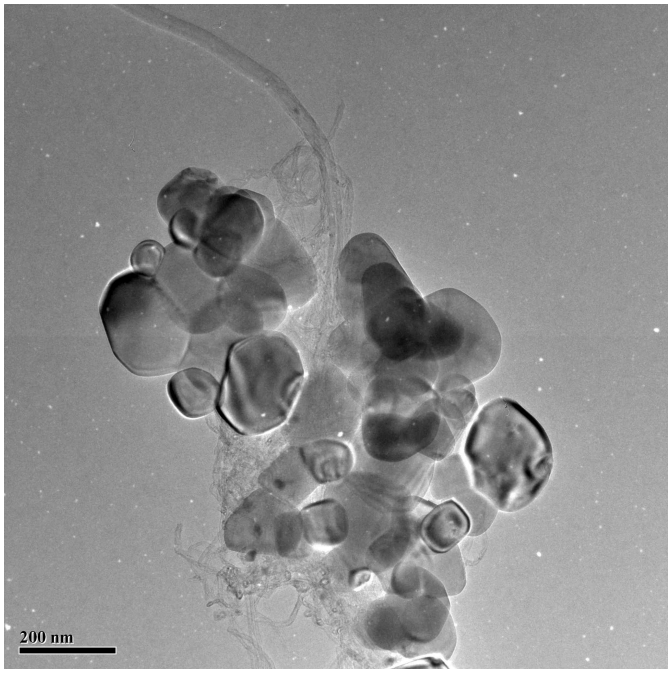
TiO_2 입자 크기의 경우 TiO_2-acrylate copolymer는 65~270nm을 가지는 반면 CNT-TiO_2-acrylate copolymer는 80~240nm였다. CNT와 합성했을 경우 입자 크기가 다소 크고 분포의 범위도 좁게 나타났다. 하지만 Figure 13 에서도 볼 수 있듯이 TiO_2의 크고 작은 입자들이 덩어리로 뭉쳐 큰 덩어리를 이루기 때문에 전반적으로 TiO_2-acrylate copolymer가 CNT-TiO_2-acrylate copolymer보다 입자 덩어리가 더 작아 입자의 응집

이 덜 발생했음으로 사료된다.

CNT는 직경이 10~30nm에 불과하기 때문에 TiO_2 주위를 감싸 얽혀 있는 형상이며, 이는 $Ti(OBu)_4$나 $Ti(OC_3H_7)_4$ 등과 같은 TiO_2 전구체를 이용하여 CNT 표면을 TiO_2 나노 입자로 개질했던 선행연구들[9, 30, 31]과는 외관에 있어서 다소 차이를 보인다. 본 연구에서는 직경이 250nm인 TiO_2 입자와 CNT를 혼합·분산시키고, 이를 아크릴레이트가 중합되는 과정에 encapsulation 시켰기 때문에 반데르발스 인력에 의한 나노 입자의 응집과 아크릴레이트 고분자 사슬이 얽히면서 사진과 같은 외관이 관찰되었을 것으로 생각된다[7, 18, 27, 32].



(a) TiO_2-acrylate copolymer



(b) CNT-TiO_2-acrylate copolymer

Figure 13. The morphology of the acrylate copolymer modified TiO_2 and CNT

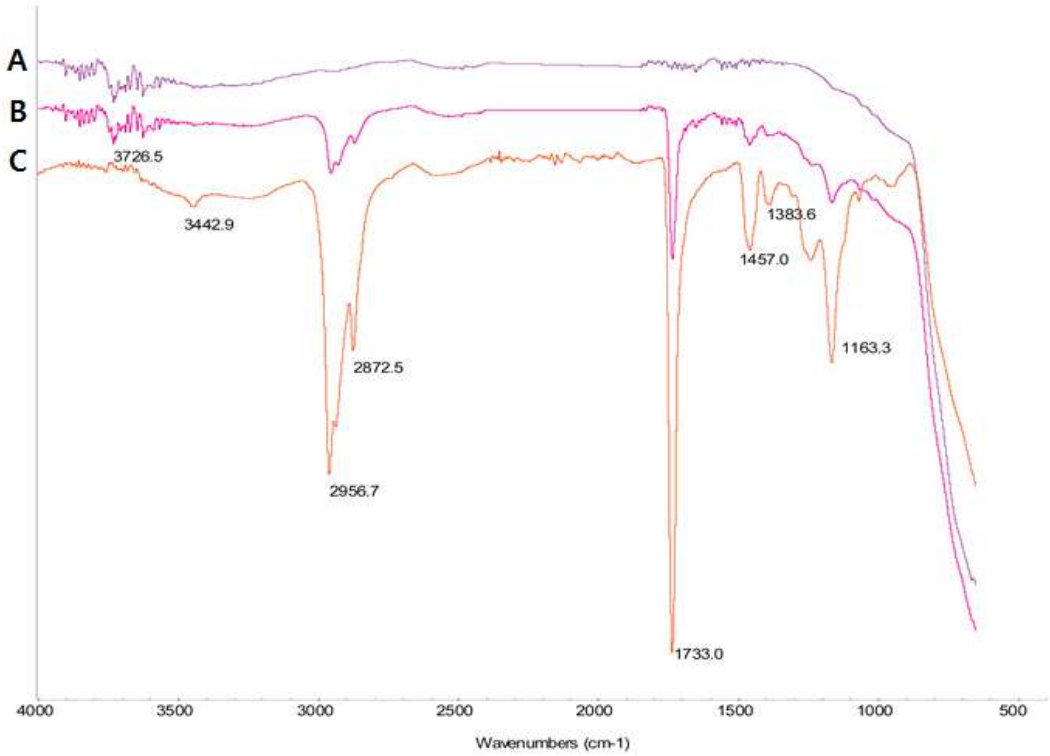
1.2. 화학적 구조

합성된 고분자 가공액의 화학적인 구조의 특성을 파악하기 위하여 FT-IR을 이용하여 평가하였다. Figure 14 는 순수한 TiO_2 분말과 합성한 TiO_2-acrylate copolymer, 그리고 CNT-TiO_2-acrylate copolymer 분말에 대한 FT-IR 스펙트럼이다.

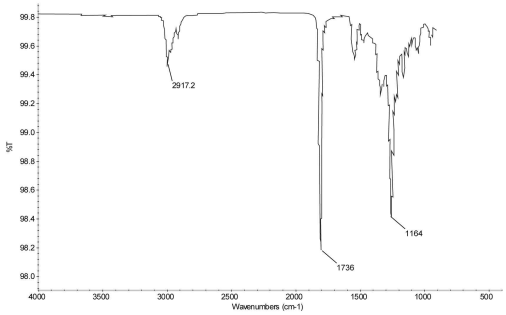
순수한 TiO_2는 스펙트럼 상에 피크가 전혀 보이지 않는 반면, TiO_2-acrylate copolymer와 CNT-TiO_2-acrylate copolymer의 경우 2956.7cm^{-1}과 1733.0cm^{-1}, 그리고 1163.3cm^{-1}에서 뚜렷한 피크가 관찰되었다. 2956.7cm^{-1}는 C-H 진동을 나타내는 피크이며, 1733.0cm^{-1}는 C=O 굽힘진동을, 1163.3cm^{-1}는 C-O 신축진동을 나타낸다[18, 33].

따라서 순수한 TiO_2와 비교했을 때, acrylate copolymer와 동일한 흡수 피크를 보인 TiO_2-acrylate copolymer 스펙트럼을 통하여 TiO_2와 아크릴레이트가 합성되어 TiO_2 표면이 개질되었음을 확인할 수 있다.

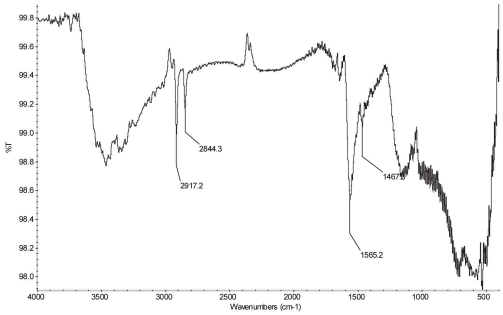
CNT-TiO_2-acrylate copolymer는 TiO_2-acrylate copolymer에 비하여 피크의 강도가 전반적으로 강해졌다. 가공하지 않은 CNT 분말은 산 처리로 인하여 2917.2cm^{-1}, 2844.3cm^{-1}에서 C-H진동과 1467.0cm^{-1}에서 방향족 C=C 흡수 피크를 보인다. 따라서 CNT-TiO_2-acrylate copolymer 스펙트럼에서 2956.7cm^{-}, 2982.5cm^{-}의 피크가 강해지고 1457.0cm^{-}과 1383.6cm^{-}에 새로운 피크가 생긴 것은 CNT 삽입으로 인한 결과라고 사료된다. 동시에 2956.7cm^{-1}과 2872.5cm^{-1}는 C-H를 나타내므로 가공액 상에 아크릴레이트의 함량이 더 많아졌다고 유추할 수 있다[18].



(a) A: TiO_2, B: TiO_2-acrylate, C: CNT-TiO_2-acrylate powder



(b) acrylate copolymer



(c) CNT

Figure 14. FT-IR spectra of TiO_2, TiO_2-acrylate copolymer, CNT-TiO_2-acrylate copolymer, acrylate copolymer, and CNT

1.3. 입자 크기와 분포

아크릴레이트 공중합체와 합성된 TiO_2와 CNT의 입자 크기 및 분포 특성을 살펴보기 위하여 광 산란법을 이용하여 입도 분석을 실시하였다. Table 4 는 TiO_2-acrylate copolymer와 CNT-TiO_2-acrylate copolymer 입자 크기의 구성 비율과 평균 지름을 나타낸 표이고, Figure 15 는 각각의 분산액에서 관찰된 입자 크기의 분포도를 나타낸 그림이다.

투과전자현미경(TEM)을 통해서 육안으로 관찰한 것과는 달리 입도 분석 결과, 입자의 평균 지름이 TiO_2-acrylate copolymer는 221nm, CNT-TiO_2-acrylate copolymer는 467nm로 CNT와 합성했을 때가 TiO_2 입자만 단독으로 사용했을 때보다 입자 크기가 약 2배 증가하였다.

본 연구에서 실시한 입도분석은 점탄성 광 산란법으로 알려진 DLS (dynamic light scattering) 방식으로 시료를 레이저 빔에 노출시켜 입자가 빛을 산란시킴으로 발생되는 파장 신호 변화를 통하여 입자의 크기를

Table 4. The particle size in TiO_2-acrylate copolymer dispersion and CNT-TiO_2 acrylate copolymer dispersion

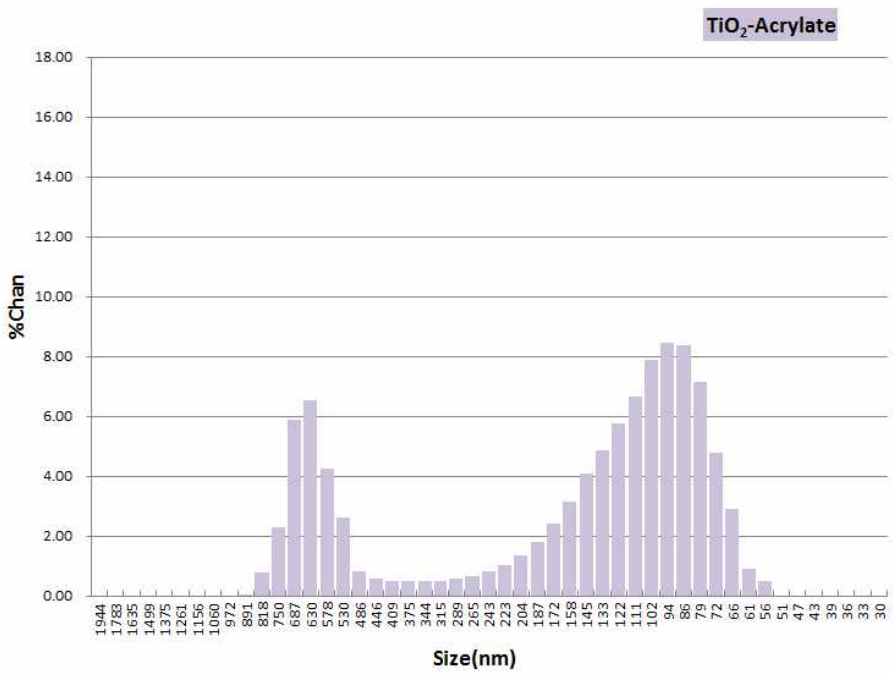
	diameter(nm)	vol %	average diameter(nm)
TiO_2 -acrylate copolymer	569	25.43	221
	103	74.57	
CNT-TiO_2 -acrylate copolymer	467	100.00	467

분석한다. DLS는 입자의 브라운 운동에 따른 확산 계수에 관한 Stoke-Ein-stein 관계식에 의하여 입도가 결정되며 반데르발스 인력에 대한 안정성 유지에 영향을 미치는 정전기적 층까지의 영역도 크기로 읽기 때문에 다른 측정법에 비해 좀 더 큰 값을 나타낸다. 또한 종횡비의 값이 다른 비구형의 입자는 정확한 값을 얻기 힘들다는 단점이 있다[34].

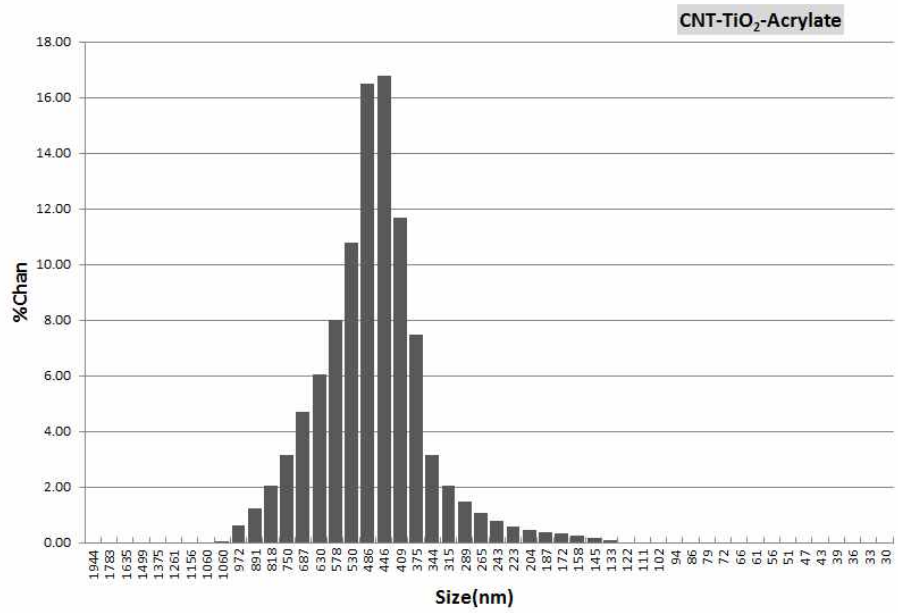
따라서 TiO_2-acrylate copolymer와 CNT-TiO_2-acrylate copolymer의 입도 분석 결과는 TiO_2 입자의 크기가 아니라 아크릴레이트 공중합체 중 분산되어 얽혀있는 TiO_2와 CNT-TiO_2 입자에 대한 크기를 측정한 결과라 유추할 수 있다. 따라서 입도 분석 결과를 통하여 TiO_2와 CNT가 반데르발스 인력의 물리적인 결합으로 입자들이 응집되어 덩어리를 이루면서 평균 입자 지름이 더 큰 값을 나타낸 것으로 사료된다.

입자 크기의 분포 정도를 보면 TiO_2-acrylate copolymer는 569nm가 25.43%, 103nm가 74.57%로 크고 작은 입자들이 불균일하게 생성되어 입자 크기 간의 편차가 크고 분포도가 넓은 반면, CNT-TiO_2-acrylate copolymer의 경우 평균 467nm의 지름을 가진 입자들이 균일하게 생성되어 입자 크기의 분포 범위가 비교적 좁다.

입자의 크기는 시료가 분산된 매질에 따라, 혹은 초음파 분산 과정을 거쳤는지에 따라 달라질 수 있다[33, 34]. 본 연구에서는 TiO_2 입자는 아크릴레이트와 합성할 때 개시제와 분산제를 함께 넣고 교반하여 별도의 분산 과정이 없었지만 CNT-TiO_2는 분산성이 좋지 않은 CNT를 용매에 안정적으로 분산시키기 위하여 30분의 초음파처리 과정을 실행하였기 때문에 오히려 TiO_2보다 분산성이 좋아져 아크릴레이트와 합성할 때 보다 균일한 크기의 입자 분포를 얻을 수 있었던 것으로 사료된다.



(a) TiO_2-acrylate copolymer



(b) CNT-TiO_2-acrylate copolymer

Figure 15. The size distribution of suspension

2. 가공 직물의 성질

2.1. Add-on

합성된 TiO_2-acrylate copolymer와 CNT-TiO_2-acrylate copolymer 분산 가공액으로 코팅 처리된 시료 상에 코팅 물질의 부착 정도를 확인하기 위하여 건조시료의 가공 전, 후 중량에 따른 add-on을 계산하여 Table 5 와 Figure 16 에 나타내었다. nylon_1과 cotton은 dipping과 padding을 1회 하였을 때의 add-on과 add-on ratio이고, nylon_2는 dipping과 padding을 2회 하였을 때의 값이다.

1회 dipping-padding 하였을 경우 면은 단위 중량 당 5.68%가 증가한 반면 나일론은 2.03% 증가에 그쳤다. 이는 가공 물질이 물속에 분산되어 있어 친수성을 가지고 있는 면과의 결합이 나일론보다 유리하게 작용했기 때문이다.

또한 add-on의 증가량은 가공액과 작용할 수 있는 접착 표면, 즉 직물의 밀도 그리고 비표면적과도 연관된다. 본 연구에서 사용한 면은 스테이플사로 구성된 천연 섬유이고 나일론은 필라멘트사로 구성된 합성 섬유이다. Figure 17 과 Figure 18 은 본 연구에서 사용한 면과 나일론 시료의 표면을 나타낸 사진이다. 스테이플사로 구성된 면은 실의 굵기가 평균 175㎛이며 섬유의 굵기는 6~16㎛에 지나지 않는다. 반면 24개의 멀티 필라멘트로 구성된 나일론은 실의 굵기가 283㎛, 필라멘트 섬유의

Table 5. Add-on of the treated fabrics

(unit : g/m^2)

	nylon_1	nylon_2	cotton
TiO_2-acrylate	1.67(±0.60)	3.47(±0.29)	3.89(±0.47)
CNT-TiO_2-acrylate	2.04(±0.11)	3.25(±1.00)	2.80(±0.34)

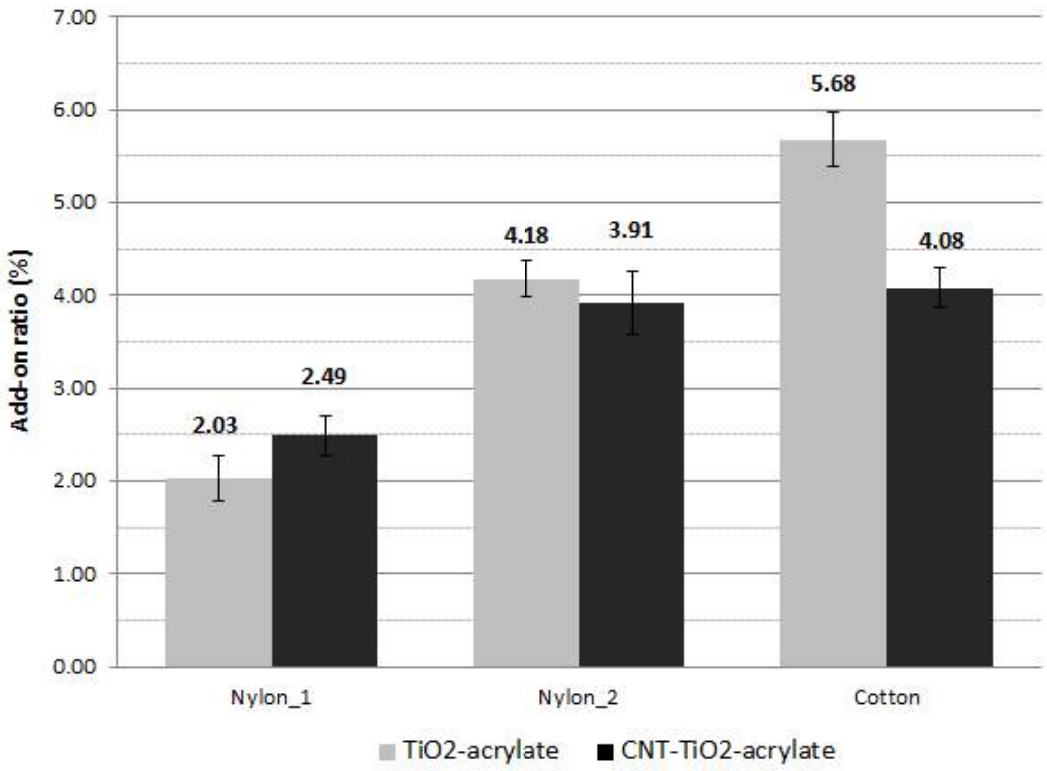
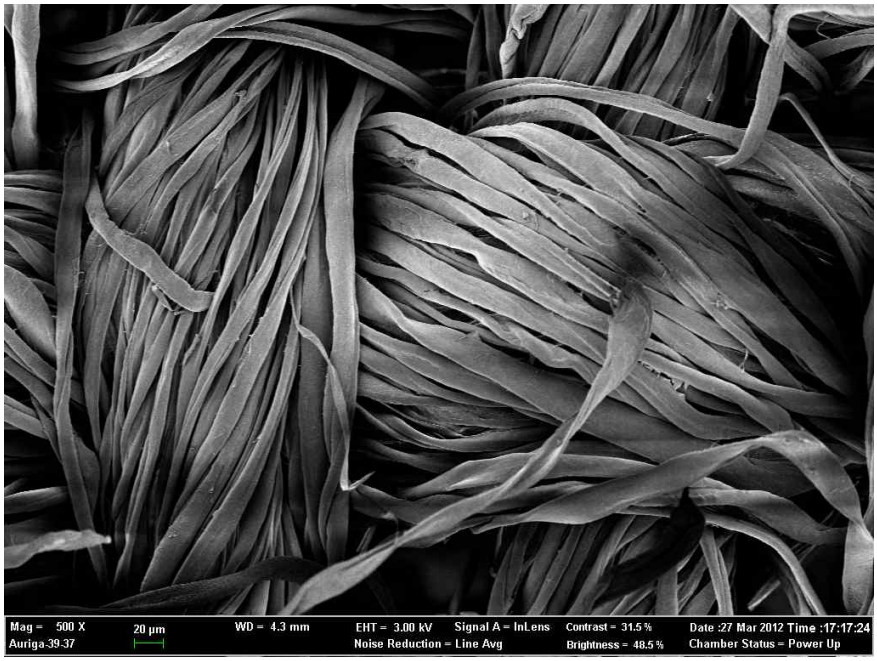


Figure 16. Add-on ratio of the treated fabrics

굵기는 23㎛이다. 두 시료의 밀도가 비슷함에도 불구하고 구성하고 있는 섬유 특성과 굵기의 차이로 인하여 가공액을 흡수할 수 있는 표면적이 차이가 남에 따라 add-on에 영향을 미친 것으로 사료된다[1, 35, 36].

이처럼 가공액에 대한 면과 나일론의 구조적인 결합 특성이 다르기 때문에 동일한 조건에서의 self-cleaning 성능을 비교하기 위하여 add-on을 비슷한 수준으로 조절해야만 했다. 따라서 나일론의 경우 코팅 처리를 2회 반복하는 방법으로 면과의 add-on을 비슷한 수준으로 조절하였다.

가공액에 따라 TiO_2-acrylate copolymer와 CNT-TiO_2-acrylate copolymer를 살펴보면 add-on을 맞추기 위하여 dipping과 padding을 2회 반복한 나일론 시료와 면 시료를 비교했을 때, TiO_2-acrylate copolymer 분산 가공액으로 처리한 시료의 add-on이 크게 나타났으며 나일론 시료보다는 면 시료 간의 차이가 더 컸다. 이는 TiO_2-acrylate copolymer 가공액의 입자 크기가 불균일하고 크기의 분포도가 더 넓어 TiO_2 입자들이 직물의 조직 사이로 침투하기에 더 용이하기 때문이다. 또한 나일론보다 면 시료 간의 add-on 차이가 더 크게 나타나는데 면 시료의 경우 스테이플 사로 직조되었고 섬유의 굵기가 나일론 보다 가늘어 입자들의 침투 공간이 더 많아 나일론보다 입자 크기의 영향력이 더 크게 나타난 것으로 사료된다.



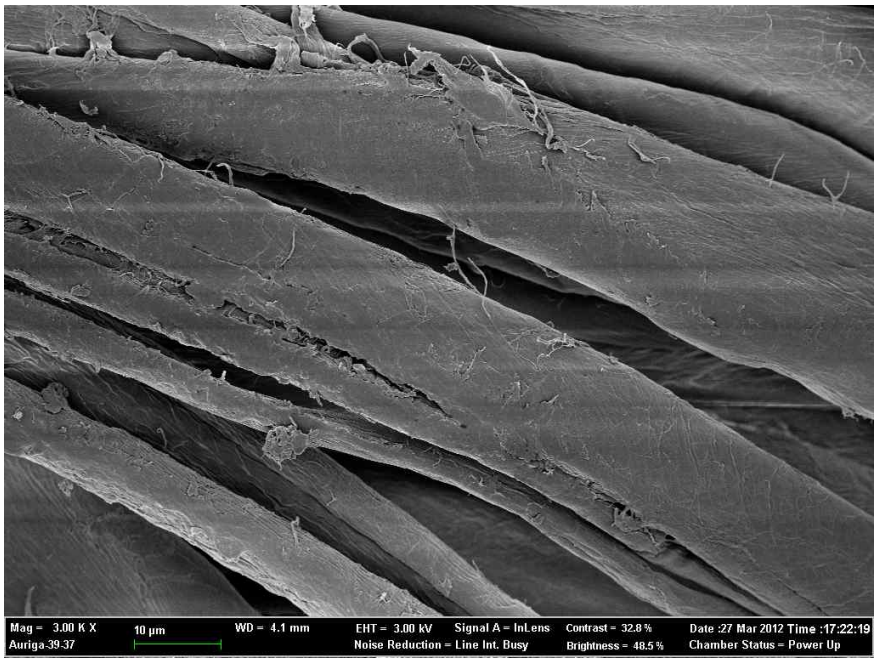
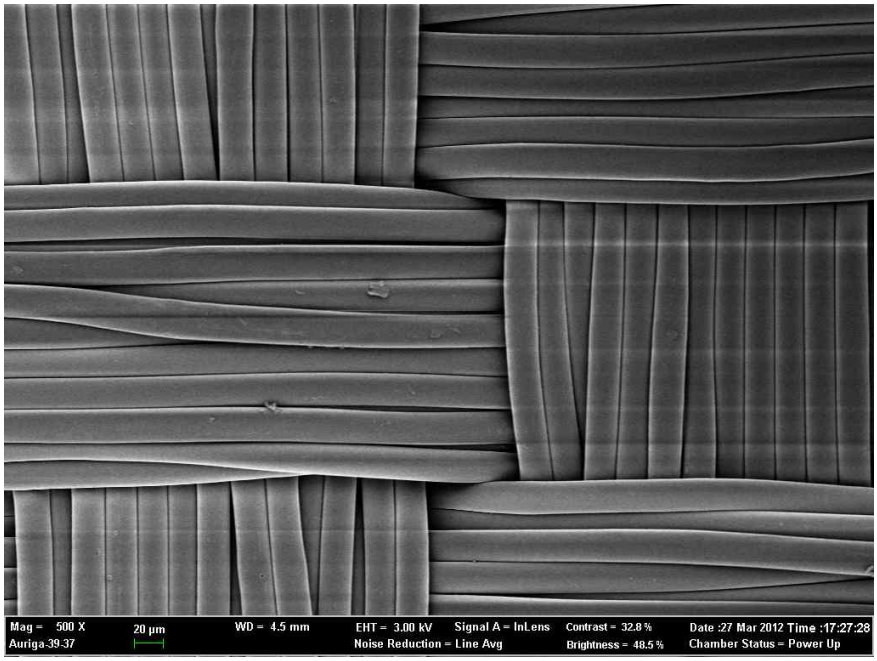


Figure 17. SEM images of untreated cotton surface



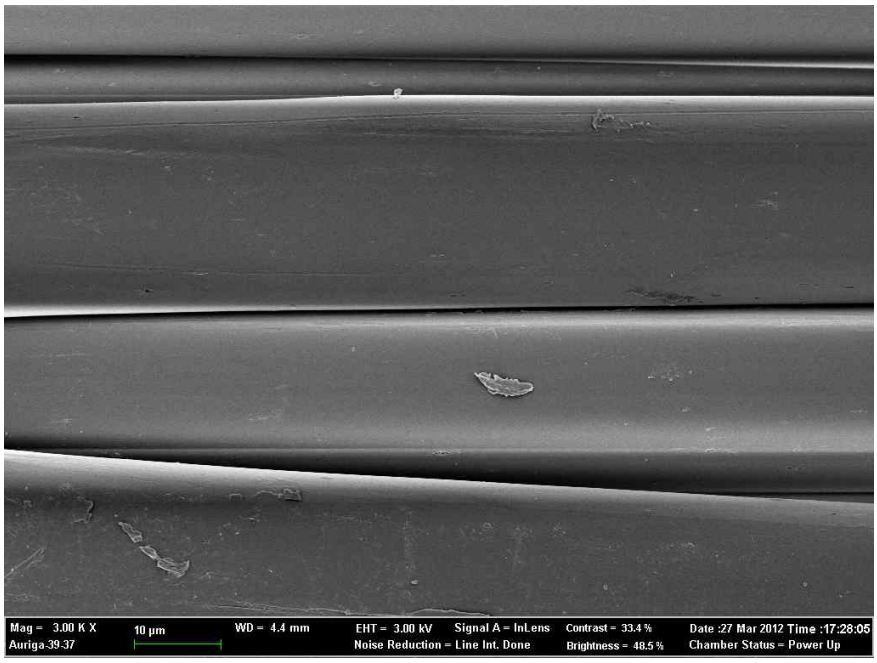


Figure 18. SEM images of untreated cotton surface

2.2. 표면 특성

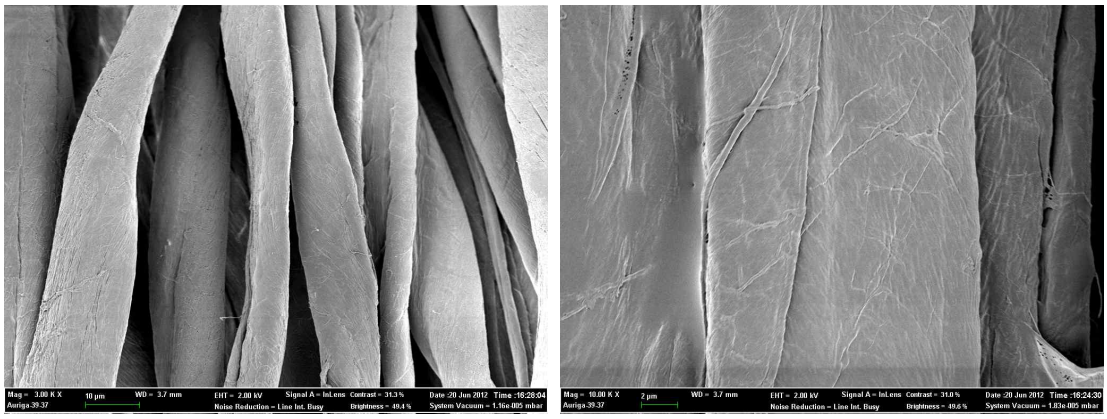
Figure 19 와 Figure 20 은 합성된 acrylate copolymer와 TiO_2-acrylate copolymer, 그리고 CNT-TiO_2-acrylate copolymer 분산액에 면과 나일론을 침지하여 표면에 코팅 처리 한 시료들의 표면을 관찰하기 위하여 주사전자 현미경(SEM)으로 3.00K과 10.00K 배율에서 촬영한 이미지이다.

(a)와 (d)의 아크릴레이트 분산액의 경우 입자들이 생성되지 않았기 때문에 면과 나일론 직물 모두 미처리한 직물과 비교하여 외관상으로 뚜렷한 특징을 보이지 않는다. 반면 TiO_2-acrylate copolymer로 처리된 (b)와 (e), 그리고 CNT-TiO_2-acrylate copolymer으로 처리한 (c), (f) 시료의 경우 섬유 표면상에 부착된 TiO_2 입자들과 CNT를 확인할 수 있다.

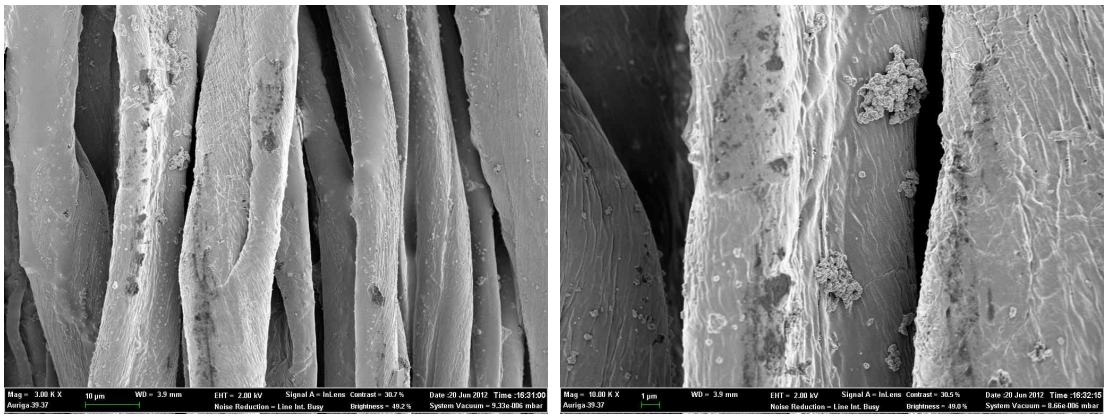
표면을 관찰한 결과 면은 TiO_2 입자들이 거친 섬유 표면의 틈이나 조직 사이사이로 깊숙하게 침투해 들어가 있는 모습이다. 스테이플사로 구성된 면직물은 섬유 표면이 매끄럽지 못하고 실의 꼬임이 불규칙적이다. 또한 가공액에 침지되면서 수분을 수착하여 부피가 증가하는 팽윤현상이 발생하고 drying 과정을 통하여 건조되면서 입자들이 섬유 사이로 침투한 것으로 보인다[37]. 반면, 나일론 직물은 필라멘트사로 구성되어 표면이 매끄럽고 균일하다. 따라서 면직물과는 달리 TiO_2 입자들이 섬유 방향을 따라 부착되어 있으며 섬유 표면보다는 섬유와 섬유 사이 틈에 비교적 많이 분포되어 있다.

입도분석을 통하여 상대적으로 입자의 크기는 작지만 균일한 분포를

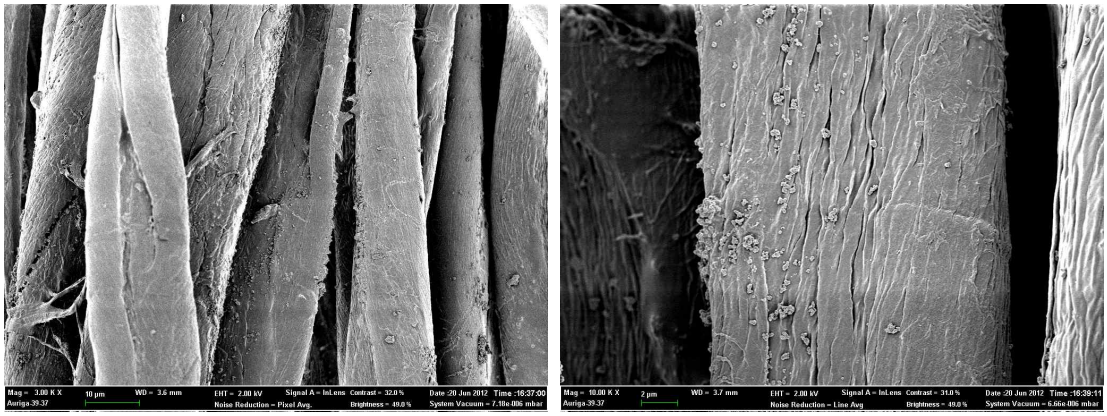
보이지 못했던 TiO_2-acrylate copolymer 분산액으로 처리한 면과 나일론 직물은 모두 표면에서 다소의 뭉침 현상을 보여 TiO_2 입자들이 고르게 부착되지 않은 반면 CNT-TiO_2-acrylate copolymer 분산액으로 처리한 시료의 경우 입자가 평균 470nm로 크지만 입자 크기의 편차가 작아 균일했으므로 직물에 처리한 후에도 직물 표면에 CNT-TiO_2 입자들이 비교적 골고루 분산되어 부착되어 있었다. TiO_2 입자들이 표면에 균일하게 도포되어 있을수록 광촉매로 인한 self-cleaning 효과가 좋아지므로 이와 같은 표면 특성이 self-cleaning test 결과에도 영향을 미칠 것으로 생각된다[35].



(a) Cotton fibers coated with acrylate 3.00K and 10.00K

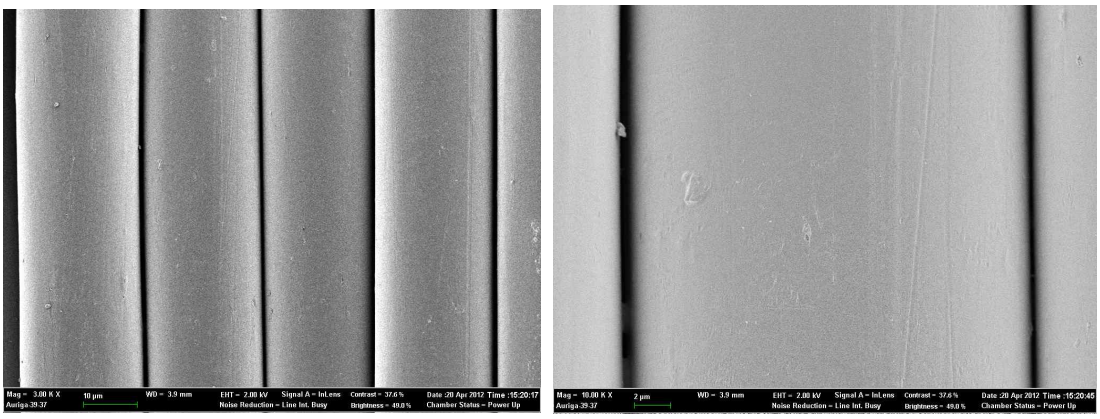


(b) Cotton fibers coated with TiO_2-acrylate 3.00K and 10.00K

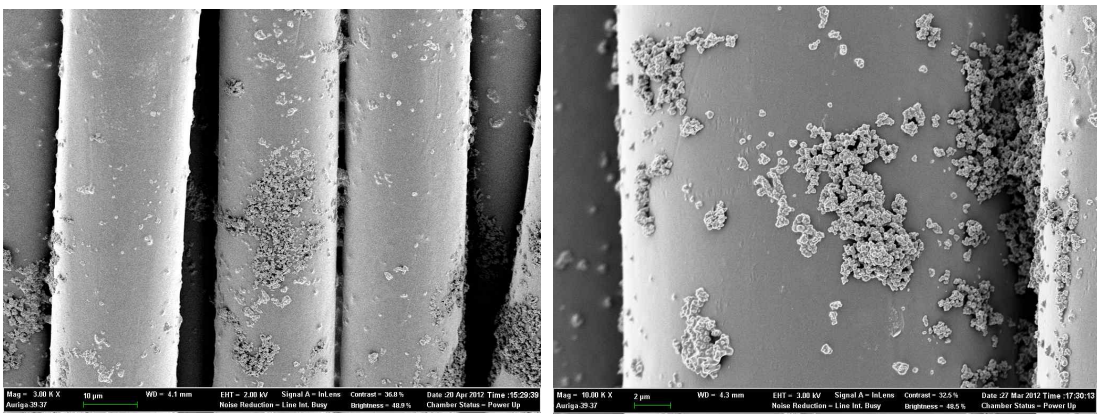


(c) Cotton fibers coated with CNT-TiO_2-acrylate 3.00K and 10.00K

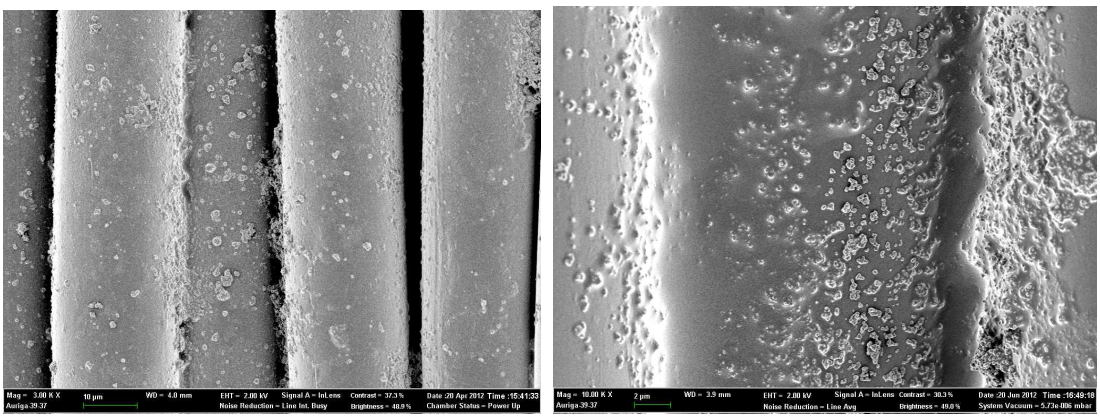
Figure 19. SEM images of cotton fiber surfaces treated with suspension.



(d) Nylon fibers coated with acrylate 3.00K and 10.00K



(e) Nylon fibers coated with TiO_2-acrylate 3.00K and 10.00K



(f) Nylon fibers coated with CNT-TiO_2-acrylate 3.00K and 10.00K

Figure 20. SEM images of nylon fiber surfaces treated with suspension.

3. Self-cleaning 성능

3.1. 메틸렌 블루 용액에 의한 분해성능

TiO_2와 CNT-TiO_2의 광촉매 작용으로 인한 self-cleaning 성능을 평가하기 위하여 시간 경과에 따른 메틸렌 블루의 흡광도 변화를 측정하였다. 메틸렌 블루는 Figure 22 와 같이 수용액 상태에서 청록색을 띄는 발색단 thiazin이 환원되면서 무색이 되어 색의 변화를 통해 물질의 상태를 쉽게 관찰할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 산화·환원 반응에 의하여 유기 물질을 분해하는 광촉매 작용의 self-cleaning 성능을 평가하기 위한 유기물로 메틸렌 블루를 선정하였다[38, 39, 40].

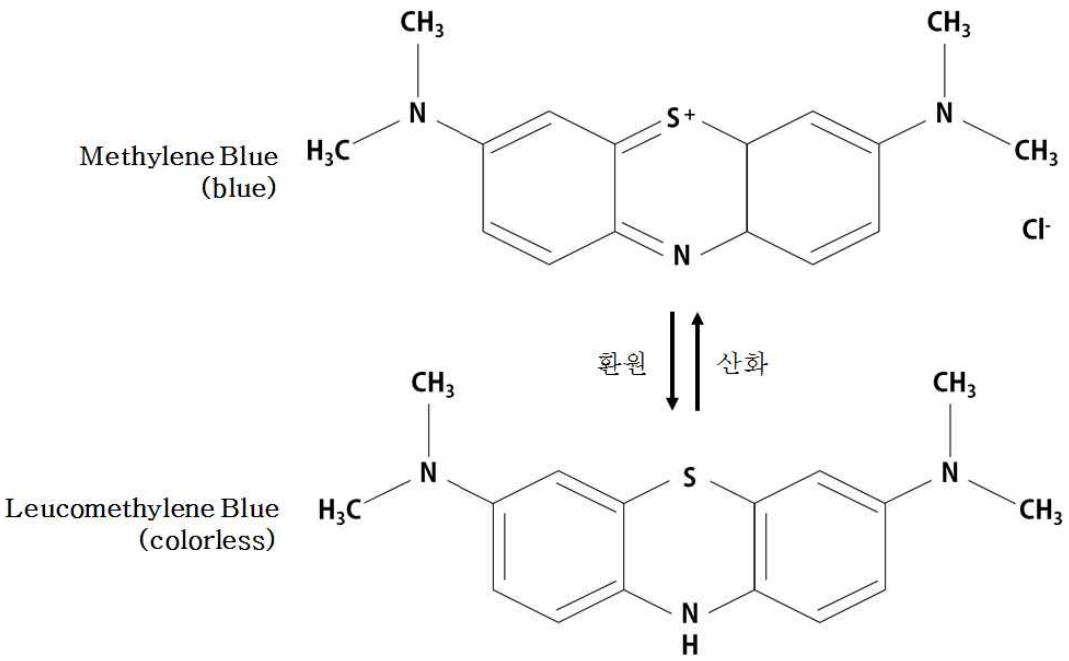


Figure 21. Chemical structure of methylene blue.

Figure 22 와 Table 6 은 가공한 면 시료를 solar cell reliability test system을 이용하여 광 조사한 후 측정된 메틸렌 블루 용액의 흡광도를 시간별로 나타낸 것으로 3회 실험에 대한 결과와 평균값이다. Figure 23과 Table 7 은 나일론 시료에 대한 분해성능을 나타낸 것이다. 표와 그림에서 시료가 침지되지 않은 메틸렌 블루 용액의 흡광도는 MB로 표기하였다.

모든 시료가 시간에 따라 선형적으로 분해율이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 4시간 광 조사 후 분해율이 76.05%인 메틸렌 블루 용액과 비교하여 각 시료의 평균 분해율은 AC 69.68%, TC 97.36%, CC 97.88%, AN 75.13%, TN 85.24%, CN 96.19%의 분해율을 나타내었다. 이러한 경향은 3회의 반복 실험에서도 비슷하게 나타났다.

광촉매 물질이 포함되지 않은 아크릴레이트로 코팅한 AC와 AN은 메틸렌 블루 용액과 비교했을 때 비슷하거나 낮은 수준의 경향을 보였다. 반면에 광촉매 물질인 TiO_2와 CNT-TiO_2가 포함된 가공액으로 코팅한 TC와 CC, TN와 CN의 경우는 광 조사로 인한 라디칼 이온의 발생으로 메틸렌 블루의 Thiazin이 환원되면서 흡광도를 낮추었고, 그 결과 높은 분해성능을 보였다.

특히 CNT가 삽입된 CC와 CN의 경우 100%에 가까운 높은 분해율을 보였는데, 이는 TiO_2와 결합된 CNT가 감광제로서 더 많은 빛 에너지를 흡수하여 가시광선과 같은 낮은 에너지에서도 TiO_2가 광촉매 성능을 발휘할 수 있도록 보조자적인 역할을 수행하고 TiO_2와 상호작용을 하면서 전자와 정공의 재결합 시간을 연장시켜 분해에 사용되는 라디칼 이온의

생성을 촉진하였기 때문으로 풀이된다[6, 7, 8, 9, 21].

TiO_2-acrylate copolymer로 처리된 TC와 TN의 경우도 85% 이상의 분해성능을 보였고, 특히 면 시료 TC의 경우 CC와 분해율에서 큰 차이가 나지 않았다.

TiO_2는 380nm 이하의 자외선 영역에서 광촉매 특성을 발휘한다. 본 실험에서 사용된 광원은 인공태양광으로 사용되는 Sulfur PLS Lamp로 300~1100nm의 파장을 가지기 때문에 실험 환경에 있어서 TiO_2가 광촉매 성능을 발휘하는 데 소량의 자외선이 메틸렌 블루 분해에 영향을 끼쳤을 것이라 사료된다. 또한 광분해 과정에서 광촉매 주변에 산소 분자나 수분이 있을 경우 라디칼 이온의 생성이 촉진되는데, 본 실험은 메틸렌 블루 용액에 시료를 침지하여 TiO_2가 반응할 수 있는 수분이 주변에 충분히 존재했기 때문에 메틸렌 블루를 환원시킬 수 있는 라디칼 이온의 생성이 많았을 것이라 추측된다. 특히, 친수성의 면이 소수성의 나일론보다 높은 분해율을 보인 것도 이와 같은 이유에 기인한다고 할 수 있다[1, 2, 41].

빛을 조사하고 3시간 이내에는 나일론 시료가 면 시료보다 큰 분해율을 보였다. 이는 표면 특성에서 살펴보았듯이 TiO_2와 CNT-TiO_2 입자들이 면 시료보다 나일론 시료 표면에 더 많이 분포했기 때문으로 생각된다. 표면에 분포된 광촉매 입자들이 많을수록 빛에 더 많이 노출되어 보다 많은 빛 에너지를 흡수할 수 있으므로 나일론 표면에 분산된 TiO_2와 CNT-TiO_2 입자들이 빛 에너지를 흡수하여 면 시료보다 높은 분해율을 보였을 것으로 추측할 수 있다[42].

하지만 4시간 광 조사 이후의 결과에서는 면 시료가 나일론 시료보다

높은 분해율을 보였다. Table 6 과 Table 7 에 있는 0시간의 초기 흡광도 결과를 보면 메틸렌 블루가 0.2213인 반면 면 시료인 TC와 CC는 0.1211, 0.1366 이었고, 나일론 시료인 TN과 CN은 0.1762, 0.1758 이었다. 각 시료는 빛을 조사하기 전 흡·탈착 평형 상태를 이루기 위하여 메틸렌 블루 용액에 30분 동안 침지되어 있었다. 이 때 메틸렌 블루의 분자는 면섬유의 수산기가 결합력을 보여 섬유 안으로 흡수되었으나 나일론은 메틸렌 분자와의 결합력이 약하고 표면 친수성도 낮아 두 시료 간의 흡광도 차이를 보인 것으로 사료된다[38, 39]. 따라서 면이 가지는 높은 흡수성과 표면젖음성이 나일론보다 많은 유기 물질과 수분을 흡착하여 초기 흡광도에 차이를 보였고, 그 결과 더 높은 분해율을 보였다고 유추할 수 있다.

Table 6. Average decomposition of the methylene blue solutions by the treated cotton fabrics according to irradiation time

		0h	1h	2h	3h	4h
MB	absorbance	0.221	0.197	0.148	0.113	0.053
	decomposition	0%	11%	35%	49%	76%
AC	absorbance	0.131	0.093	0.088	0.050	0.039
	decomposition	0%	29%	33%	62%	69%
TC	absorbance	0.121	0.064	0.053	0.043	0.003
	decomposition	0%	46%	56%	65%	97%
CC	absorbance	0.137	0.083	0.052	0.032	0.002
	decomposition	0%	39%	62%	77%	98%

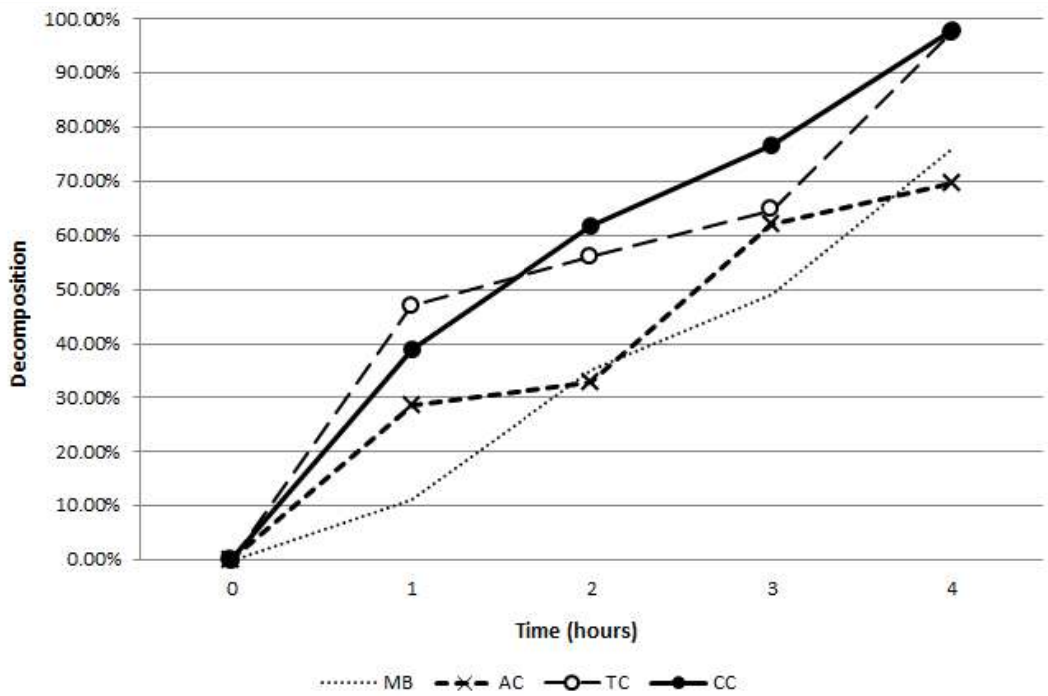


Figure 22. Photocatalytic decomposition rate of methylene blue solutions by the treated cotton fabrics according to irradiation time

Table 7. Average decomposition of the methylene blue solutions by the treated nylon fabrics according to irradiation time

		0h	1h	2h	3h	4h
MB	absorbance	0.221	0.197	0.144	0.113	0.053
	decomposition	0%	11%	35%	49%	76%
AN	absorbance	0.139	0.116	0.093	0.060	0.034
	decomposition	0%	17%	34%	56%	75%
TN	absorbance	0.172	0.087	0.077	0.049	0.026
	decomposition	0%	51%	56%	72%	85%
CN	absorbance	0.175	0.097	0.062	0.029	0.006
	decomposition	0%	45%	65%	83%	96%

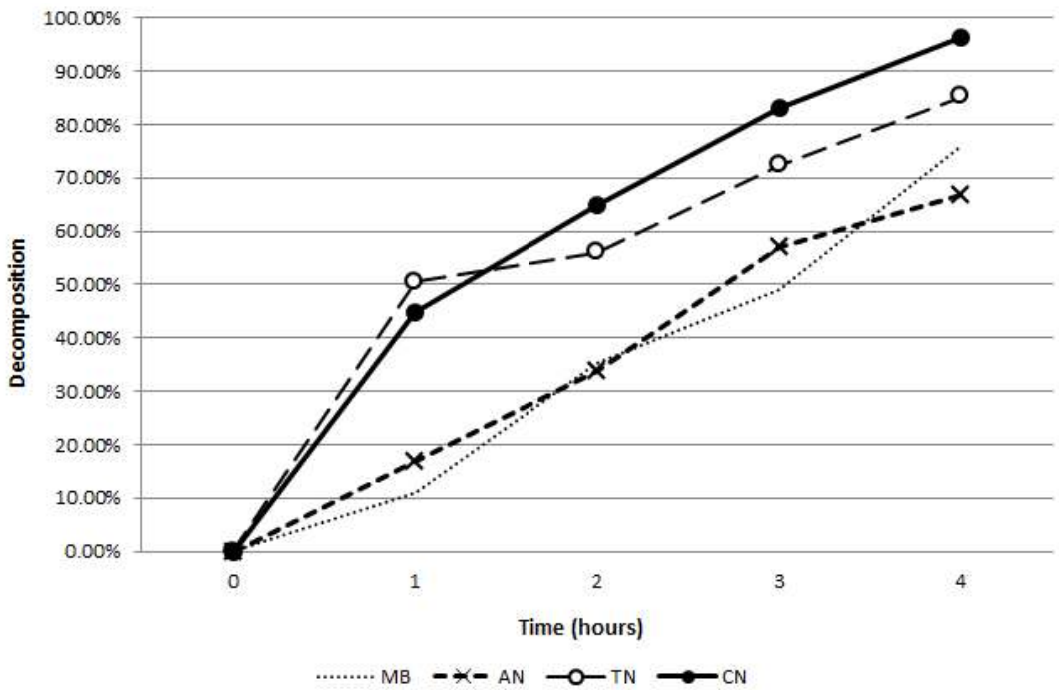


Figure 23. Photocatalytic decomposition rate of methylene blue solutions by the treated nylon fabrics according to irradiation time

3.2. 와인얼룩의 분해성능

메틸렌 블루용액의 분해성능 평가를 통하여 CNT-TiO_2-acrylate 코팅 시료의 self-cleaning 성능을 확인하였다. 하지만 메틸렌 블루는 햇빛에 노출되면 변질되는 특성이 있어 그 자체만으로도 높은 분해율을 보였고, self-cleaning fabric을 평가함에 있어 사용 환경과 적합한 실질적인 오구에 대한 self-cleaning 성능 평가가 필요하다고 사료되는 바, 본 연구에서는 레드와인 오구를 이용하여 시료에 묻은 와인 얼룩의 색 변화를 관찰하는 방법으로 광촉매 성능을 추가로 확인하였다[39, 40].

Figure 24 는 일정량의 와인을 시료 위에 떨어뜨리고 광원에 노출시킨 후 시간에 따른 시료의 표면을 나타낸 사진이며 Table 8 과 Table 9 그리고 Figure 25 와 Figure 26 은 시간에 따른 면과 나일론 시료 표면의 Y 값 변화를 색차계로 측정하여 K/S로 환산, 분해율을 계산하여 나타낸 것이다.

4시간, 8시간, 16시간, 24시간 동안 광원에 노출된 시료의 색 변화와 코팅 가공액에 따른 차이는 육안으로도 쉽게 관찰되었으며 그 분해율은 모든 시료에서 선형적으로 증가하였다.

TiO_2-acrylate copolymer로 처리된 TC와 TN은 CNT-TiO_2-acrylate copolymer와 비슷한 수준을 보였던 메틸렌 블루 용액의 분해성능 실험 결과와는 달리 아크릴레이트 코팅 시료와 큰 차이를 보이지 않았다. 따라서 TiO_2가 광촉매 작용을 발휘하지 못한 것으로 추측할 수 있다. 이는 면에 도포된 TiO_2의 광촉매 성능이 메틸렌 블루를 환원시키기에는 충분

한 이온을 발생시켰지만 와인오구를 분해하기에는 부족했기 때문으로 보인다. 하지만 AC와 TC가 유의한 차이를 보이지 않은 반면 TN은 AN과 비교하여 약 5% 정도 분해율이 상승하였다. 이는 TN 시료 표면에 TC보다 TiO_2가 많이 노출되어 있어 광원을 통해 빛 에너지를 흡수하기에 유리했기 때문에 광촉매 성능을 미세하게 발휘했을 것으로 사료된다.

CNT-TiO_2-acrylate copolymer로 처리된 CC와 CN은 36.19%와 30.59%의 높은 분해성능을 보였다. Figure 24 를 보면 와인 얼룩이 남아있는 다른 시료와는 달리 CC와 CN에서는 16시간 노출 이후부터 얼룩의 형상이 거의 사라지는 것을 육안으로 확인할 수 있다. 이는 CNT가 삽입됨으로써 시료의 표면 반사율이 상대적으로 낮아짐에 따라 빛 에너지의 흡수량이 늘어나 가시광선 하에서도 광촉매 성능을 발휘할 수 있었던 것으로 생각된다. 이와 같은 결과는 메틸렌 블루 용액의 분해 성능 실험 결과와도 일치하며, CNT가 TiO_2의 광촉매 기능을 강화시킨다는 것을 다시 한 번 확인할 수 있다.

바닥 직물에 따라 살펴보면 면 시료가 나일론 시료보다 높은 분해성능을 보였다. 이는 수분에 대한 섬유의 표면젖음성의 차이로 해석할 수 있다. 메틸렌 블루용액 실험 시 초기 흡광도에 차이를 보인 것과 마찬가지로, 와인얼룩의 분해성능 평가 실험에서도 초기 시료의 명도 차이를 확인할 수 있다. Figure 24 의 광 노출 0시간 일 때 시료의 상태를 보면 동일한 양의 와인 오구를 시료에 떨어뜨렸음에도 불구하고 친수성인 면과 소수성의 나일론은 오구흡수량에서 차이를 보였다. 일반적으로 흡수된 오구량이 많을수록 그 분해율도 높아지기 때문에 면의 분해율이 나일론보다 높은 것은 당연한 결과로 풀이된다.

또한 본 실험은 20℃, 65%RH 환경에서 진행되었기 때문에 섬유에 따른 흡습성이 최종 분해율에 영향을 미쳤으리라 사료된다. 면의 표준수분율은 7%로 3.5%~5%인 나일론에 비하여 1.5배~2배 높다[43]. 따라서 면 시료에 흡수된 수증기 상태의 수분이 광촉매 작용에서 라디칼 이온 생성에 개입하였고, 그 결과 면 시료가 나일론 시료에 비하여 광분해 작용이 더 적극적으로 일어날 수 있었을 것으로 생각된다[10]. 이와 같은 결과를 통하여 표준수분율이 다른 시료 간, 혹은 습도 조절에 따른 수분 환경의 차이에 기인한 분해 성능 또한 차이를 보일 것으로 예상되며 이에 대한 연구를 진행해 보는 것도 유용한 자료가 될 수 있을 것으로 사료된다.

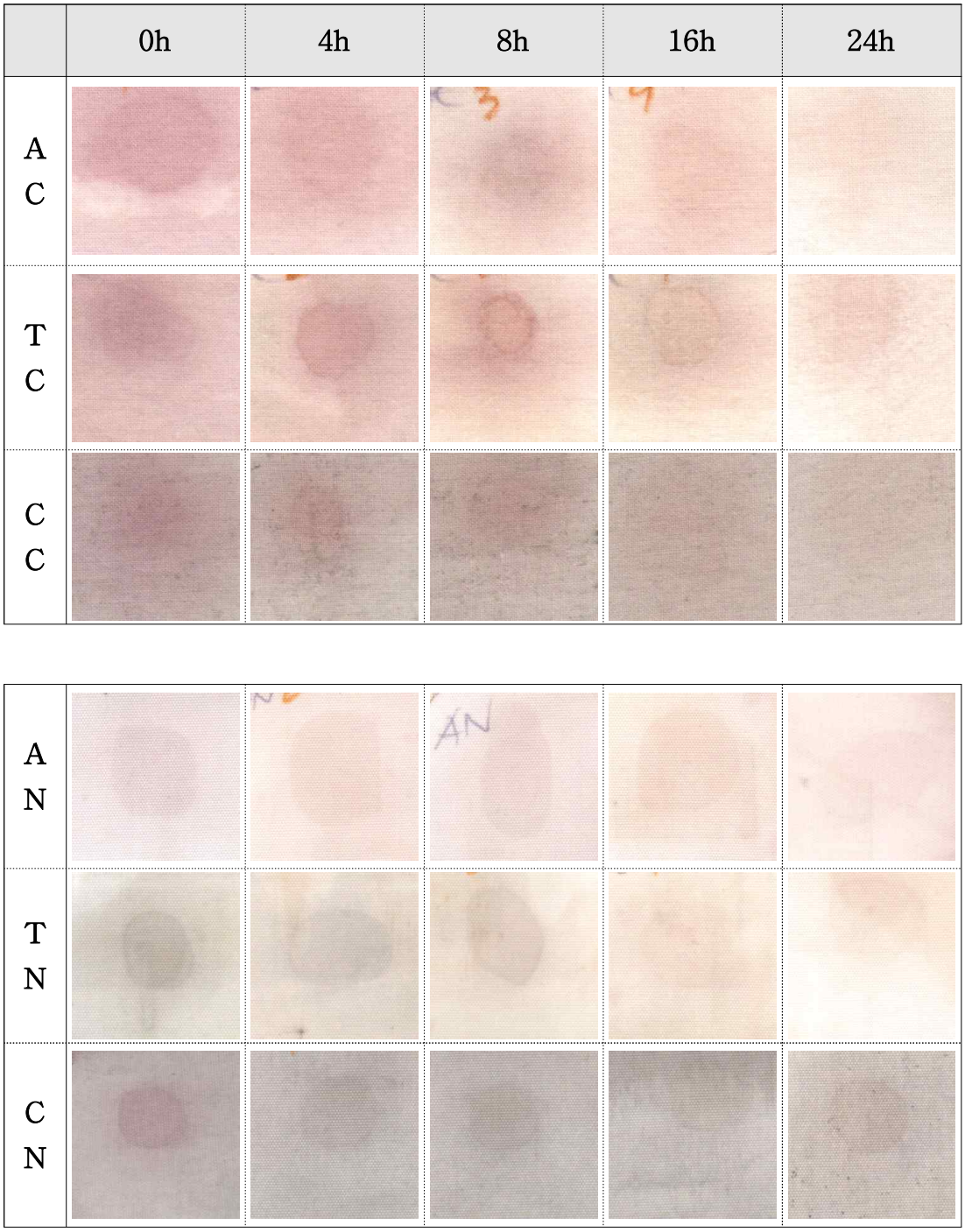


Figure 24. Picture of coated specimens according to irradiation time

Table 8. Photocatalytic decomposition rate of wine stain on the coated cotton specimens according to irradiation time

	0h	4h	8h	16h	24h
AC	0.00%	5.88%	11.23%	16.80%	27.67%
TC	0.00%	6.77%	10.20%	19.01%	27.93%
CC	0.00%	9.07%	14.42%	26.92%	36.19%

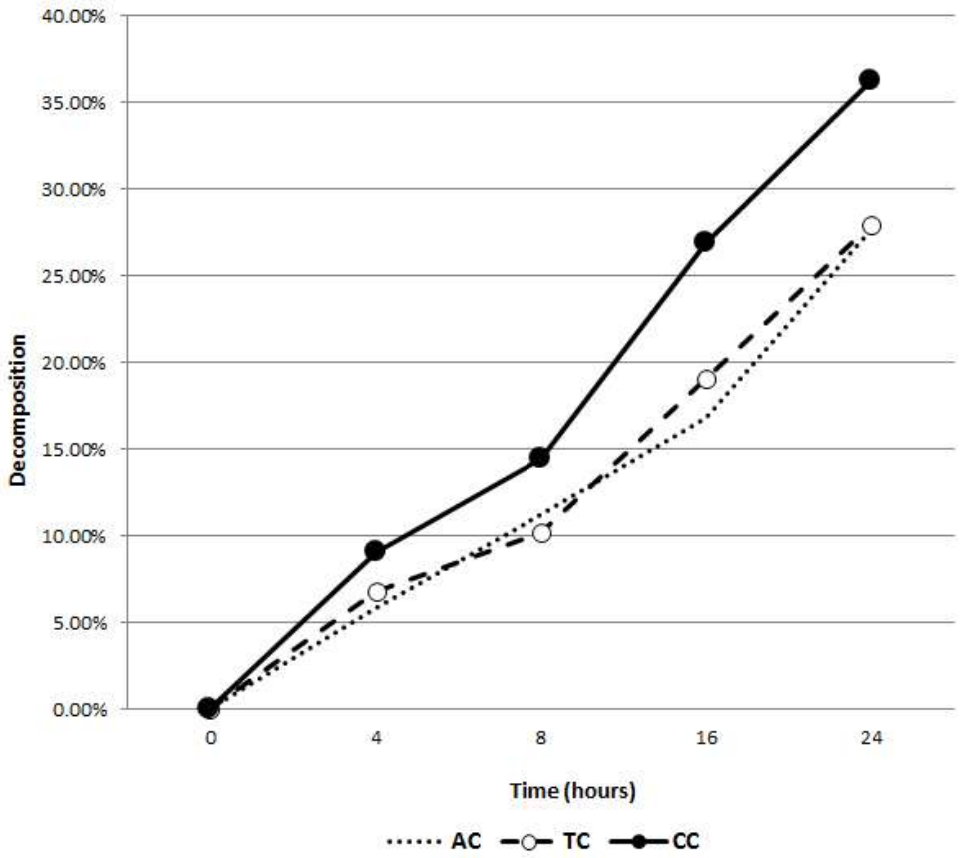


Figure 25. Photocatalytic decomposition rate of wine stain on cotton specimens according to irradiation time.

Table 9. Photocatalytic decomposition rate of wine stain on the coated nylon specimens according irradiation time

	0h	4h	8h	16h	24h
AN	0.00%	4.80%	4.01%	15.34%	17.38%
TN	0.00%	5.14%	6.18%	18.83%	22.26%
CN	0.00%	7.47%	10.97%	21.35%	30.59%

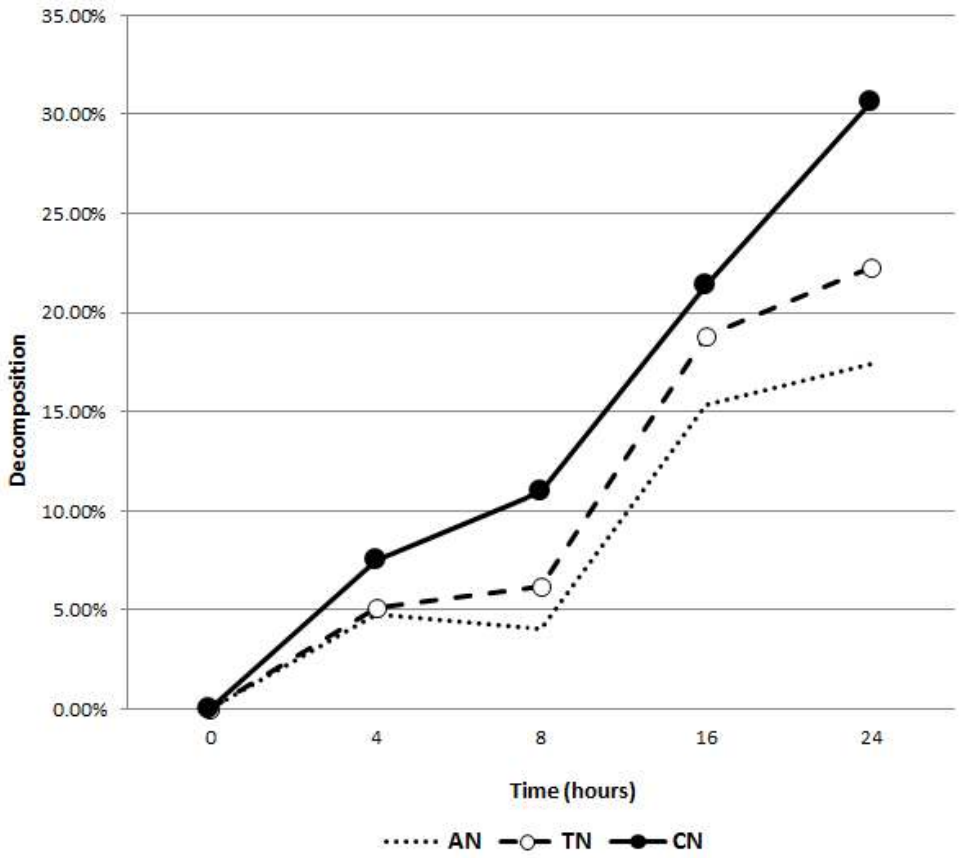


Figure 26. Photocatalytic decomposition rate of wine stain on nylon specimens according to irradiation time.

4. 의류소재로서의 성능

4.1. 표면친수성

소재 표면의 젖음성은 고체 표면에서 액체의 젖음 거동(wetting behavior)이며 이는 접촉각을 이용하여 표현할 수 있다. 접촉각이란 액체가 서로 섞이지 않는 물질과 접할 때 형성되는 경계면의 각을 말하며 시료의 접착성, 표면 처리의 여부, 혹은 고분자 물질 표면의 화학적인 성질을 규명하는데 폭 넓게 이용되고 있다[44, 45].

Figure 27 과 Figure 28 은 가공 처리된 시료들의 젖음성 및 화학적인 성질 변화를 살펴보기 위하여 접촉각을 측정한 결과로 Figure 27 은 시간에 따른 면의 접촉각과 그 변화를 나타낸 것이고, Figure 28 은 나일론 시료에 대한 결과이다.

면 시료의 경우 미처리 시료와 비교하였을 때, 아크릴레이트 코팅은 접촉각에 큰 변화를 미치지 않았으나, TiO_2-acrylate copolymer와 CNT-TiO_2-acrylate copolymer 가공액으로 코팅된 시료는 접촉각이 137.1˚와 141.3˚로 매우 크게 증가하였다. 또한 액적이 완전히 흡수되어 접촉각이 0°이 되는 시점은 AC가 10초, TC가 72초, CC가 230초로 가공으로 인하여 수분에 대한 흡수성이 크게 떨어지는 것을 확인하였다.

아크릴레이트는 발수 가공에도 사용되는 고분자 물질이지만 본 연구에서 사용된 면 시료는 조직이 느슨하고 기공이 많아 아크릴레이트 코팅만

으로는 면의 표면젖음성에 큰 영향을 끼치지 못했다. 하지만 TiO_2와 CNT가 삽입된 경우에는 이른바 연꽃잎 효과라고 하는 마이크로-나노의 이중구조가 생성되면서 물리적인 표면 구조 변화로 인하여 접촉각이 상승하였다고 사료된다. 특히 CC의 경우 코팅 가공액의 입자 크기가 본 실험에서 사용된 면 시료의 표면구조와 적절한 조화를 이루어 이중구조를 형성함으로써 접촉각을 상승시킨 것으로 보인다. 반면 TC는 CC와 동일하게 TiO_2 나노 입자가 삽입되었으나 생성된 입자의 크기가 작아 조직 사이사이로 침투함으로써 표면의 roughness를 CC만큼 형성하지 못하여 접촉각이 그 보다 낮은 결과를 가져왔다[45].

나일론 시료의 경우도 면 시료와 마찬가지로 가공 처리로 인하여 접촉각이 상승하였다. 특히 필라멘트사로 치밀한 조직을 가진 나일론 시료는 기공이 작고 소수성을 가진 특성으로 인해 액적을 적하 시킨 후에도 높은 접촉각을 유지했다. 액적이 완전히 흡수되는 시점은 AN이 124초였던 반면 TN은 17분 9초였고, CN은 9분 28초여서 가공 처리로 인하여 표면 젖음성이 매우 떨어졌다. 아크릴레이트 코팅의 경우 면 시료에서는 큰 영향을 끼치지 못했던 반면 나일론 시료에서는 30°의 접촉각 증가를 가져왔으며, TiO_2나 CNT와 같은 나노 입자들의 삽입이 추가될수록 표면의 구조적인 변화로 인하여 접촉각이 크게 증가하였고 코팅 물질이 모세관 현상을 방해하여 수분 흡수도 느리게 진행되었다.

이와 같은 젖음성의 차이가 면과 나일론의 self-cleaning 성능의 차이를 나타낸 것으로 사료된다. 본 연구를 포함한 다양한 연구들에서 실시된 self-cleaning 성능 평가는 메틸렌 블루 용액이나 메틸 오렌지 용액의 흡광도를 측정하거나 표면 위에 와인, 커피 오구를 떨어뜨려 얼룩의 색

상 변화를 관찰하는 등의 수용성 오구에 대한 평가가 주를 이루었다 [3, 16, 17, 18, 27]. 이러한 평가 방법에 준하여 친수성이 떨어지는 나일론이 면보다 self-cleaning 특성이 낮은 결과를 보였다. 따라서 이는 절대적인 차이라고 보기 어려우며 보다 객관적이고 다양한 바닥 직물 기질에 따른 self-cleaning 특성을 파악하기 위해서는 오구의 종류와 그 평가 방법의 개선이 필요할 것으로 보인다.

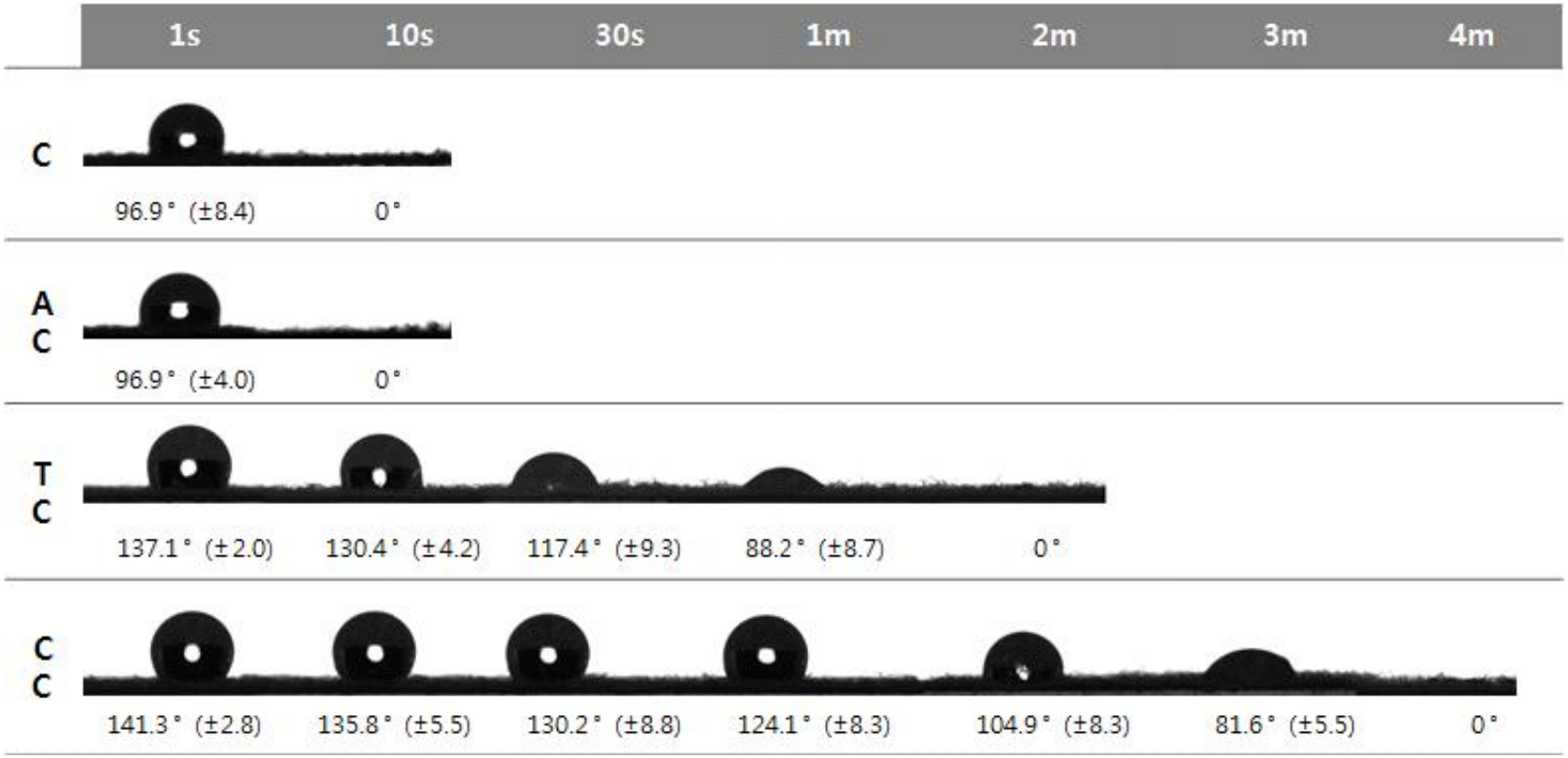


Figure 27. Contact angle of water on cotton fabrics

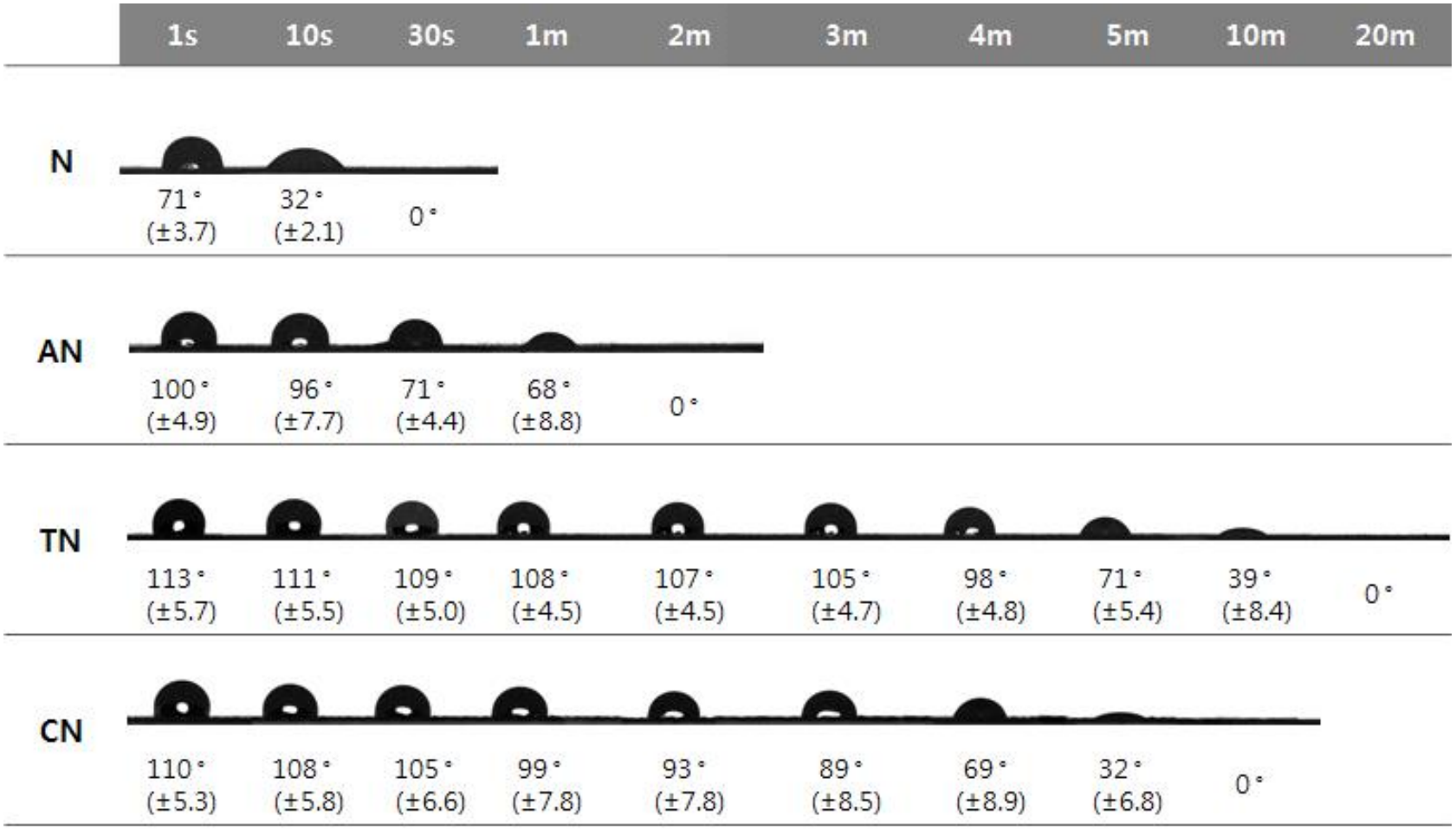


Figure 28. Contact angle of water on nylon fabrics

4.2. 공기투과도

직물에 있어서 공간의 분포는 보온성이나 방습성, 방수성, 공기저항 등과 같은 주요한 성질들에 있어 매우 중요하며, 이러한 공간의 분포는 직물을 구성하는 실의 굵기나 조직, 혹은 가공법에 따라 차이가 있다. 공기투과도는 직물의 일정한 면적에 일정 시간 동안 통과하여 흐르는 공기의 양을 측정하는 방법으로 본 연구에서는 코팅 가공으로 인한 직물의 물리적인 특성 변화를 살펴보기 위하여 실험을 실시하였다[46, 47].

Table 10 과 Figure 29 는 면 시료의 가공 후 공기투과도와 미처리 시료 대비 변화율을 나타낸 것이고, Table 11 과 Figure 30 은 나일론 시료의 가공 후 공기투과도와 변화율을 나타낸 것이다.

본 연구에서 사용한 면 시료는 조직이 느슨하고 표면이 불균일하여 높은 공기투과율을 보였으며 아크릴레이트와 TiO_2-acrylate copolymer, 그리고 CNT-TiO_2-acrylate copolymer 가공액으로 처리한 후에는 각각 154.0cfm, 140.4cfm, 145.4cfm으로 공기투과율이 감소하는 경향을 보였다. 아크릴레이트 코팅의 경우 앞 선 실험 결과와 같이 미처리 시료에 비해 직물의 물리적 특성에 크게 영향을 끼치지 않았으나, TC와 CC의 경우 TiO_2 입자와 CNT가 직물 표면에 부착되면서 기공을 막아 공기투과율을 12~15% 감소시켰다. 특히 TC가 CC보다 그 감소율이 더 크게 나타났는데, 이는 add-on과 표면 특성에서도 살펴보았듯이, 불균일한 입자 크기를 갖는 TiO_2-acrylate copolymer 가공액이 면 조직 사이로 침투하여 보다 많은 TiO_2 입자들이 표면에 부착되었기 때문으로 사료된다.

Table 10. Air permeability of cotton specimens

(Unit : cfm)

C	AC	TC	CC
163.6±5.0	154.0±2.1	140.4±1.2	145.4±1.0
100.00%	94.13%	85.82%	88.88%

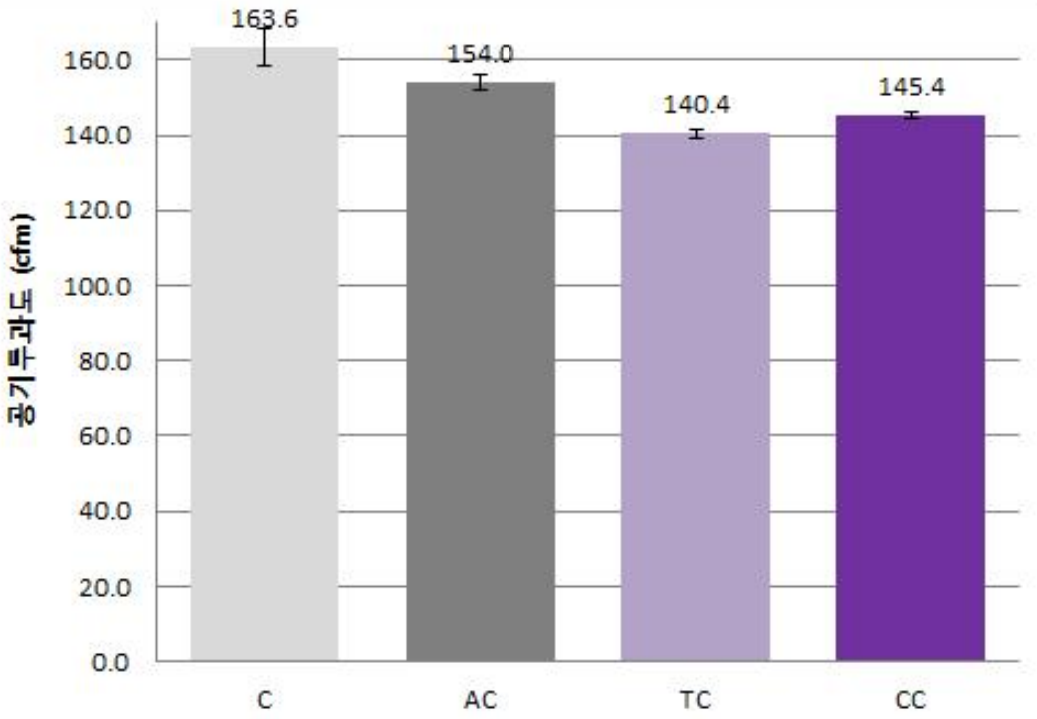


Figure 29. Air permeability of cotton fabrics

나일론 시료의 공기투과율은 면 시료에 비하여 큰 폭으로 변화하였다. 본 연구에서 사용된 나일론 시료의 경우 필라멘트사로 직조되어 표면이 매끄럽고 조직이 치밀하여 미처리 시료의 공기투과율 자체도 4.52cfm으로 상당히 낮은 것을 실험 결과로 확인할 수 있다.

아크릴레이트, TiO_2-acrylate copolymer, 그리고 CNT-TiO_2-acrylate copolymer의 코팅 처리 후 나일론 시료의 공기투과율은 2.34cfm, 2.75cfm, 2.94cfm였다. 미처리 시료를 100%라고 가정했을 때, 각각 51.77%, 60.79%, 64.90%로 약 35～49% 공기투과율이 감소하였다.

면 시료와는 달리 나일론 시료에서 AN의 공기투과도 감소율이 TN이나 CN보다 크게 나타났다. 아크릴레이트 코팅의 경우 고분자 중합 과정에서 나노 입자가 삽입되지 않았기 때문에 고분자 사슬이 선형적으로 생성된 반면, TiO_2-acrylate copolymer와 CNT-TiO_2-acrylate copolymer는 나노 입자가 삽입되었고, 이로 인하여 아크릴레이트 고분자 사슬이 벌키하게 형성됨으로써 평활한 나일론 직물 표면에 접착되었을 때 AN은 균일하게 아크릴레이트 분산액이 도포된 반면 TN이나 CN은 그러하지 못했기 때문으로 보인다.

또한 나일론 시료를 제작하는 과정에 있어서 면 시료와 비교하여 비슷한 수준의 add-on을 맞추기 위해 dip-pad 과정을 2회 반복하였기 때문에 면 시료와 대비하여 감소율이 두드러지게 커진 것으로 추정된다. 그러나 나일론 시료 자체의 공기투과율이 미세하므로 코팅 처리로 인한 공기투과도 감소율이 유의한 차이를 보이지는 않을 것으로 생각된다.

Table 11. Air permeability of nylon specimens

(Unit : cfm)

N	AN	TN	CN
4.52±0.12	2.34±0.09	2.75±0.21	2.94±0.06
100.00%	51.77%	60.79%	64.90%

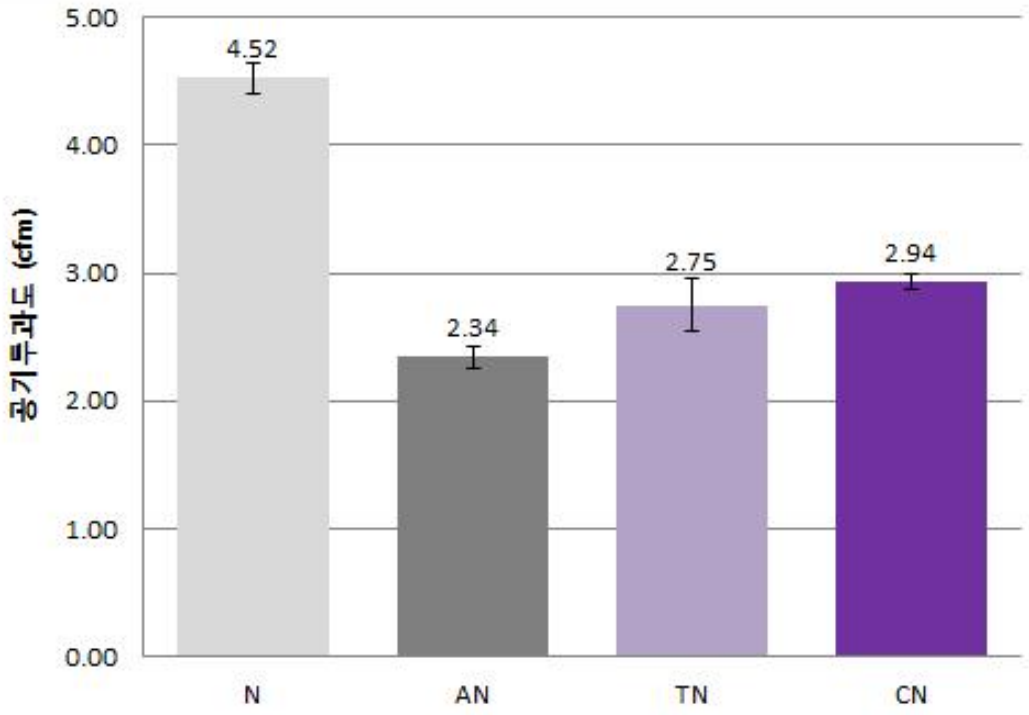


Figure 30. Air permeability of nylon fabrics

4.3. 인장강도

TiO_2의 큰 단점 중 하나는 광촉매 작용으로 인한 유기물 분해가 오염물질 뿐만 아니라 섬유 자체에도 영향을 끼친다는데 있다. 따라서 광촉매의 분해 작용이 오구의 분해에는 적극적이되, 바닥 직물의 분해에는 그 영향이 미미해야만 self-cleaning fabric으로서의 활용이 가능할 것이다.

하지만 선행연구들에서는 광촉매 물질인 TiO_2를 직물에 삽입하여 광분해성에 따른 직물의 self-cleaning 효과에만 집중했을 뿐, 그에 따른 바닥 직물의 물성 변화를 관찰한 연구는 미미한 실정이다. 그러나 self-cleaning fabric을 개발하기 위해서는 바닥 직물에 대한 물성 변화의 고찰이 필요하며 이러한 고찰을 통하여 직물의 물성은 유지하면서도 광분해 성능을 발휘할 수 있는 광촉매 물질의 개발이 촉진될 것이라고 생각한다.

따라서 본 연구에서는 가공 처리된 시료들의 인장강도와 광촉매 물질로 코팅 처리된 시료들을 48시간 동안 광원에 노출시킨 후의 인장강도를 측정하여 코팅에 따른 강도 변화와 광촉매 물질과 바닥 직물의 기질에 따른 섬유의 취화도를 살펴보았다.

Table 12 와 Figure 31 은 면 시료에 대한 미처리 직물과 가공 직물의 0시간, 48시간 광원 노출에 따른 인장강도 측정 결과이며, Table 13 과 Figure 32 는 나일론 시료에 대한 인장강도 측정 결과이다.

면 시료는 코팅 처리한 후 미처리 시료에 비하여 AC가 평균 10.39% 감소한 반면 TC는 8.72%, CC는 10.44%로 강도가 증가하였고, 나일론의 경우 AN 0.88%, TN 0.29%, CN 1.22%로 모든 시료가 코팅 처리 후 강도가 증가하였다. 일반적으로 코팅된 섬유의 인장강도는 미처리 시료와 비교하여 약 50% 더 높다[36].

TC와 CC, TN과 CN의 강도 증가는 TiO_2와 CNT의 삽입에 기인하는 것으로 사료된다. 고분자 물질에 무기 입자가 삽입되면 더 균일한 결정을 형성하는데 기여하여 고분자 매트리스를 보다 균일하게 조성할 수 있기 때문에 무기 입자가 삽입되지 않은 고분자 매트리스보다 기계적 강도를 더 증가시킬 수 있다[32, 48]. 특히 CNT-TiO_2-acrylate copolymer로 코팅한 CC의 경우 10.44%의 강도 증가를 보여 CNT가 가지는 높은 기계적 물성이 바닥 직물의 강도를 높이는데 기여했을 것으로 유추할 수 있다[32, 49]. 반면 CN은 강도 증가가 1.22%에 그쳤는데, 나일론의 경우 미처리 직물 자체의 강도가 매우 크기 때문에 CNT의 삽입으로 인한 기계적 물성 변화가 크게 효과를 발휘하지 못한 것으로 생각된다.

48시간 광원에 노출된 이후 각 시료들의 강도 변화를 살펴보면 면의 경우 미처리 시료인 C가 14.21%의 강도 저하를 보였고, 코팅 처리된 AC는 5.06%, TC는 11.26%, CC는 0.77%의 강도 저하를 보였다. 나일론 시료의 경우도 미처리 시료인 N이 0.53%의 강도 저하를 보인 반면, AN은 2.97%, TN 3.04%, CN 2.80%의 강도 저하를 보였다.

면의 경우 미처리 시료인 C와 비교했을 때, AC와 TC, CC는 표면 코팅 층으로 인하여 광원에 포함된 자외선에 의한 섬유의 취화를 다소 방지하였음을 알 수 있다.

나일론 시료의 경우, 48시간 광 조사 이후에도 미처리 시료 N의 강도 저하가 0.53%로 미미하게 나타났는데 이는 본 연구에서 사용한 나일론 시료의 섬유상에 감광제가 포함되어 자외선으로부터의 섬유 취화를 예방했기 때문으로 사료된다. 따라서 코팅 처리로 인하여 섬유상에 존재했던 감광제가 제 역할을 수행하지 못하게 됨으로써 코팅 시료의 강도 저하율이 미처리 시료에 비하여 더 크게 나타난 것으로 추측할 수 있다.

Figure 33 는 24시간 광 조사한 와인 오구의 분해율과 48시간 광 조사 이후 인장강도의 감소값을 나타낸 그래프이다. 이를 통하여 광촉매 물질에 따른 강도 변화를 살펴보면, 와인 얼룩 분해 실험에서 높은 광분해 성능을 보였던 CNT-TiO_2-acrylate copolymer로 처리된 CC와 CN의 경우 48시간 광 노출 이후 각각 0.1MPa와 3.4MPa의 강도 저하를 보여 광분해 성능이 미미했던 TiO_2-acrylate copolymer로 처리한 TC와 TN이 2.1Mpa와 3.7MPa 감소값을 보인 것에 비하여 높은 강도를 유지하였음을 알 수 있다. 이는 광촉매 물질을 감싸고 있는 아크릴레이트 고분자 사슬이 광촉매로 부터 직물이 광분해 되는 것을 보호했으며 CNT로 인하여 부여된 기계적 강도 증가의 영향으로 사료된다. 따라서 CNT의 첨가량을 조절하여 바닥 직물의 물성을 향상시킨다면 높은 광촉매 성능을 유지하면서도 바닥 직물의 취화는 예방할 수 있는 광촉매 물질을 개발할 수 있을 것으로 기대한다.

Table 12. Tensile stress of the cotton specimens after irradiation

(Unit : MPa)

C		AC		TC		CC	
0h	48h	0h	48h	0h	48h	0h	48h
16.8(±2)	14.5(±4)	15.1(±4)	14.4(±2)	18.4(±4)	16.3(±4)	18.7(±3)	18.5(±2)

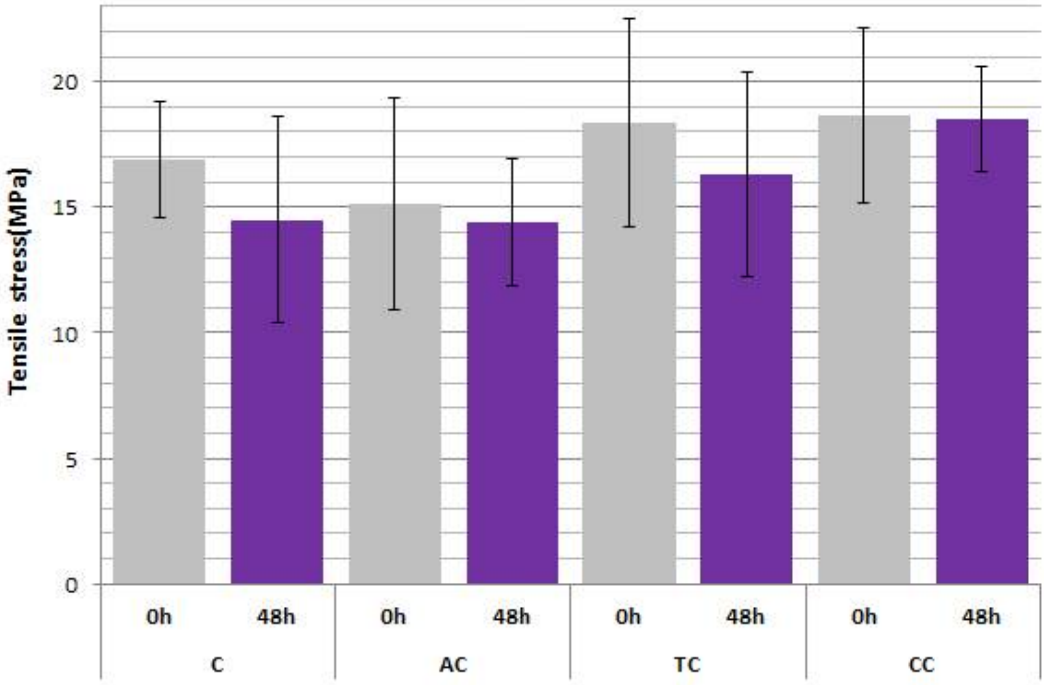


Figure 31. Tensile stress of the cotton against irradiation time

Table 13. Tensile stress of the nylon specimens after irradiation

(Unit : MPa)

N		AN		TN		CN	
0h	48h	0h	48h	0h	48h	0h	48h
120.7(±6)	120.1(±6)	121.8(±9)	118.2(±3)	121.1(±6)	117.4(±5)	122.2(±5)	118.8(±7)

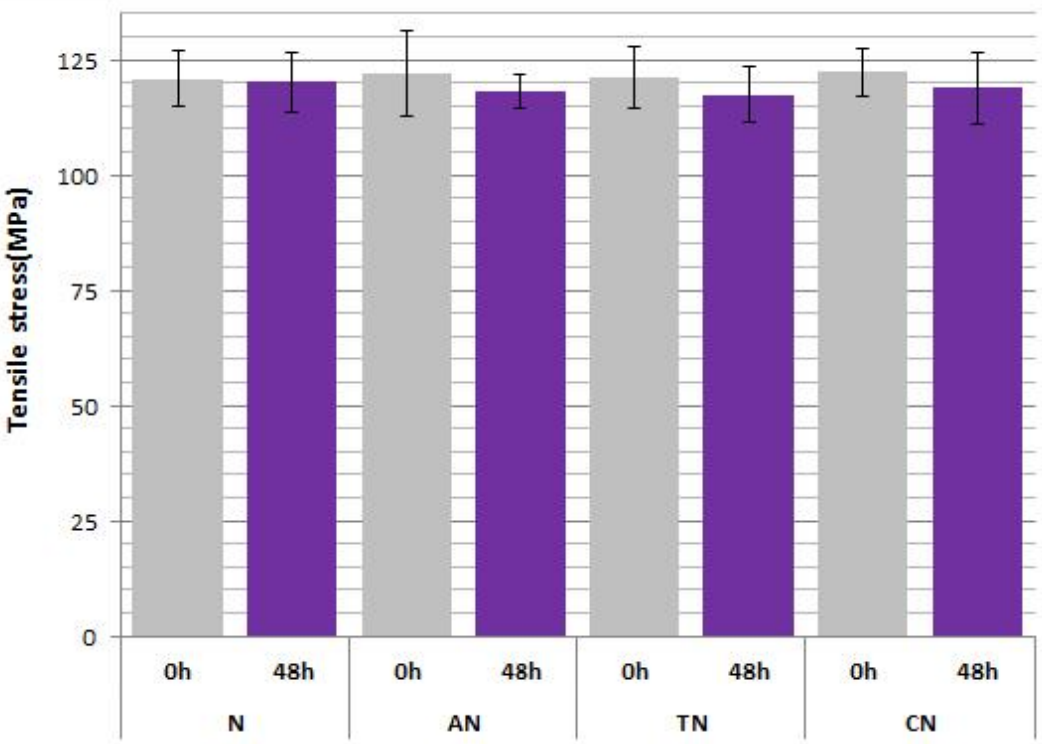


Figure 32. Tensile stress of the nylon against irradiation time

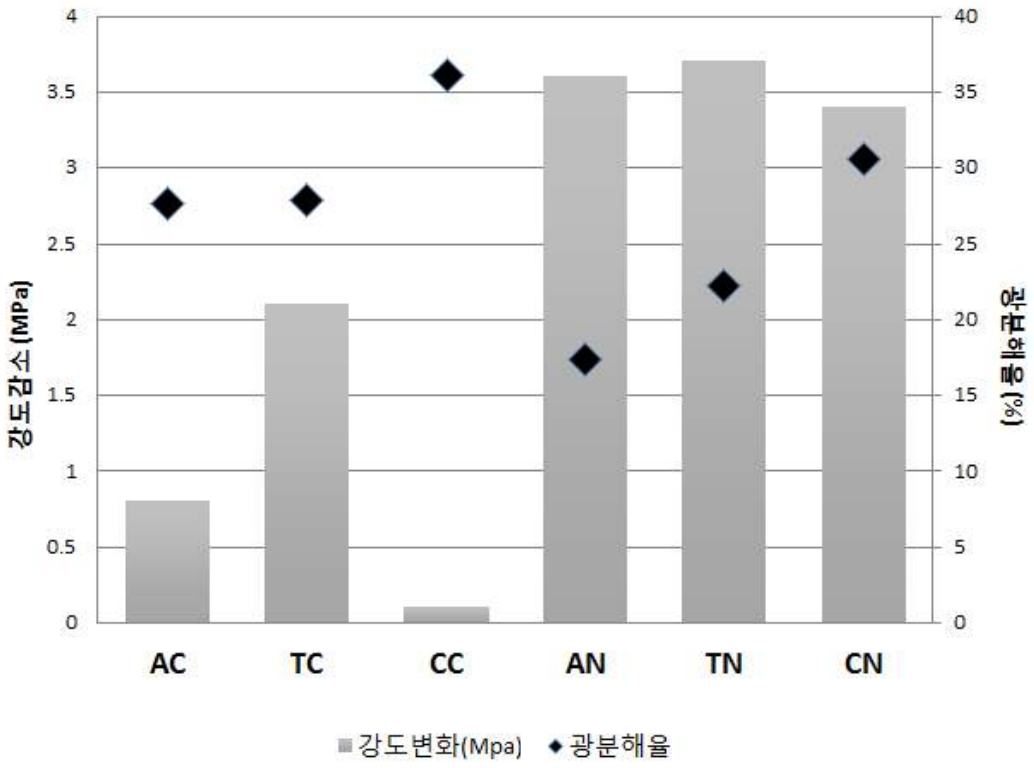


Figure 33. Reduction values of tensile stress any decomposition rate of wine stain on the treated fabrics

Ⅴ. 결론 및 제언

본 연구에서는 광분해 성능을 가지는 TiO_2를 아크릴레이트 중합을 통해 CNT와 결합시켜 직물에 코팅 가공함으로써 가시광선에서도 효과를 발휘하는 self-cleaning 소재 개발을 위한 연구를 진행하였다. 이를 위하여 현탁중합으로 아크릴레이트를 합성하여 CNT-TiO_2 나노 입자표면을 개질한 코팅 물질을 제조하였고, 이를 면과 나일론 직물에 적용하였다. 합성된 코팅 물질과 제작된 시료에 대하여 미처리 직물과 TiO_2 코팅 직물과 비교하여 광분해 특성을 평가하였고, 그 결과는 다음과 같다.

1. 합성된 copolymer는 TEM으로 외관을 관찰하고 FT-IR를 통하여 화학적 성분을 분석한 결과, 아크릴레이트 공중합체가 생성되어 TiO_2와 CNT가 결합되었음을 확인하였다.

2. 입자의 크기와 분포도 측정 결과, 평균 입자 크기는 TiO_2-acrylate copolymer가 221nm, CNT-TiO_2-acrylate copolymer는 467nm로 나타나 CNT와 합성했을 때가 TiO_2 입자만 단독으로 사용했을 때보다 약 2배 정도 입자 크기가 증가하였다. 그러나 입자 크기의 분포 범위는 CNT-TiO_2-acrylate copolymer가 좁아서 보다 균일한 결과를 보였다.

3. TiO_2-acrylate copolymer와 CNT-TiO_2-acrylate copolymer으로 처리된 면과 나일론 시료의 표면을 관찰한 결과, 입자 크기가 불균일한

TiO_2-acrylate copolymer는 면과 나일론 시료 모두에서 입자의 뭉침 현상을 보였고, CNT-TiO_2-acrylate copolymer로 코팅된 시료는 입자가 비교적 균일하게 도포되어 있음을 확인하였다.

4. Self-cleaning 효과를 측정하기 위하여 메틸렌 블루 용액의 분해 성능을 평가한 결과, 모든 시료가 시간에 따라 선형적으로 분해율이 증가하였고, 4시간 광조사 후 최종 분해율은 AC 69.68%, AN 75.13%, TC 97.36%, TN 85.24%, CC 97.88%, CN 96.19%으로 나타나 광분해 성능을 확인할 수 있었다.

5. 와인 오구에 대한 분해 성능을 평가한 결과, 광원에 노출된 시료의 색 변화와 코팅 가공액에 따른 차이는 육안으로도 쉽게 관찰되었으며 그 분해율은 모든 시료에서 선형적으로 증가하였다. CC와 CN은 36.19%와 30.59%의 높은 분해율을 나타내어 가시광선 하에서의 유기물 분해 성능을 발휘하였다.

6. 가공 처리 시료는 표면 젖음성이 떨어져 접촉각이 증가하는 현상을 보였고, 공기투과도는 미처리 시료 대비 면 5~15%, 나일론 35~49% 감소하였지만 본 직물의 조직과 기공도의 특성을 고려하였을 때, 직물의 물성을 바꿀 정도의 유의한 차이를 보이지 않았다.

7. 가공 처리 시료의 인장강도 변화를 관찰한 결과, 대부분의 시료가 코팅 처리 후 강도가 증가하였고, CNT가 첨가된 CC와 CN은 10.44%와

1.22%로 가장 강도 증가가 컸다. 이는 CNT가 가지는 높은 기계적 물성의 영향력으로 파악된다. 48시간 광원에 노출시킨 후에는 모든 시료에서 강도 저하 현상을 보였으나, 우수한 광촉매 활성을 보였던 CC와 CN의 인장강도 저하수준이 TC와 TN보다 낮아 self-cleaning fabric으로서의 활용 가능성을 보였다.

이상의 결과를 통하여 CNT-TiO_2-acrylate copolymer로 처리된 직물이 가시광선 하에서도 광촉매 기능을 발휘하며, CNT가 가지는 우수한 기계적 물성으로 인하여 광분해에 따른 섬유의 물성 변화를 작게 할 수 있는 가능성을 확인하였다.

면은 CNT-TiO_2 코팅을 통하여 일반 태양광 조사 하에서도 우수한 광분해 특성을 발휘하였다. 면은 의복 재료로서 가장 많이 사용되는 섬유이므로 만약 태양광에서도 효과를 발휘하는 광촉매 물질을 적용한다면 일상에서 흔히 발생할 수 있는 오구에 대하여 편리하게 제거할 수 있는 self-cleaning fabric으로서의 활용도가 높을 것으로 기대한다.

필라멘트로 구성된 나일론은 광촉매 물질을 직물 표면에 도포할 수 있기 때문에 단시간에 적은 오구량에 대한 분해성능이 우수하였으며 특히 CNT가 삽입됨으로써 섬유의 강도 변화는 작으면서도 가시광선에서도 감응하는 self-cleaning fabric으로의 가능성을 보여주었다.

단, 본 연구는 광분해 성능을 최대 48시간 이내에서 관찰하였기 때문에 결과가 한정적이며, 실용적인 self-cleaning fabric 개발을 위해서는 장시간 동안 빛을 조사하여 그에 따른 변화특성을 살펴봐야 할 필요가

있다. 또한 본 연구에서는 메틸렌 블루와 와인으로만 분해성능을 평가했으므로 실생활에 적합한 다양한 종류나 형태에 따른 오구들의 광촉매 분해 성능에 대한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

Ⅵ. 참고문헌

1. Wing Sze Tung and Walid A. Daoud. (2011). Self-cleaning fibers iva nanotechnology: a virtual reality. Journal of Materials Chemistry. Vol 21. p.7858-7869.
2. Ivan P. Parkin and Robert G. Palgrave. (2005). Self-cleaning coatings, Journal of Materials Chemistry. Vol 15. p.1689-1695.
3. Kaihong Qi et al. (2006). Self-cleaning cotton, Journal of Materials Chemistry. Vol 16. p.4567-4574.
4. S.Afshar et al. (2011). Degradation of malachite green oxalate by UV and visible lights irradiation using Pt/TiO_2/SiO_2 nanophotocatalyst. Scientia Iranica F. Vol 18. No. 3. p.772-779.
5. Debabrata Chatterjee and Anima Mahata. (2002). Visible light induced photodegradation of organic pollutants on dye adsorbed TiO_2 surface. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. Vol 153. p.199-204.
6. Karran Woan, Georgios Pyrgiotakis and Wolfgang Sigmund. (2009). Photocatalytic Carbon - Nanotube - TiO_2 Composites. Adbanced Materials. Vol 21. p.2233-2239.
7. Yuan Yao, et al. (2008). Photoreactive TiO_2/Carbon Nanotube Composites: Synthesis and Reactivity. Environmental Science & Technology. Vol 42. No. 13. p.4952-4957.

8. Kwadwo E. Tettey, Michael Q. Yee and Daeyeon Lee. (2010). Photocatalytic and Conductive MWCNT/TiO_2 Nanocomposite Thin Films. Applied Materials and Interfaces. Vol 2. No. 9. p.2646-2652.
9. Wendong Wang, Philippe Serp, Philippe Kalck and Joaquim Luis Faria. (2008). Visible light photodegradation of phenol on MWNT-TiO_2 composite catalysts prepared by a modified sol-gel method, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. Vol 235. p.194-199.
10. 진성우. (2006). TiO_2 광촉매 함유 고분자막의 광안정성에 관한 연구. 금오공과대학교 대학원 석사학위논문.
11. 최원용. (2003). TiO_2 광촉매 반응 연구. 공업화학. 제 14권 제 8호.
12. 권선화. (2005). 가시광선 감응 섬유상 티타니아 광촉매 제조 및 특성 조사. 전남대학교 석사학위논문.
13. A. Fujishima and K. Honda. (1972). Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. Nature. Vol 238. p.37-38.
14. 장기혁, 윤영일, 남영식, 박원호. (2008). TiO_2계 나노섬유의 제조 및 응용. 고분자과학과 기술 제 19권 1호.
15. 조진원. (2004). 항균・방취 기능을 부여한 직물의 제조 및 특성. 영남대학교 석사학위논문.
16. Akira Fujishima, Tata n. Rao., Donald A. Tryk. (2000). Titanium dioxide photocatalysis. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. Vol 1. p.1-21

17. 홍경화, 강태진. (2005). 나노 TiO2로 가공한 폴리에스터와 나일론 직물의 광분해성에 관한 연구. 한국섬유공학회지. Vol 42. No. 4, p.235-240.

18. Xue Jiang et al. (2011). Cotton fabric coated with nano TiO_2-acrylate copolymer for photocatalytic self-cleaning by in-situ suspension polymerization. Applied Surface Science. Vol 257. p.8451-8456.

19. Deyong Wu and Mingce Long. (2011). Realizing Visible-Light-Induced Self-Cleaning Property of Cotton through Coating N-TiO_2 Film and Loading AgI Particles. Applied Materials and Interfaces. Vol 3. p.4770-4774.

20. 윤창훈, 이헌상. (2007). 탄소나노튜브(CNT) 복합소재. Polymer Science and Technology. Vol 18. No. 1. p.4-7.

21. J.Matos, J.Laine, JM.Herrmann, (1998). Synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon. Appl Catal. B Environ. Vol. 18, p.281-291.

22. 박종건. (2005). 아크릴계 공중합체의 구조와 접착물성, 경북대학교 석사학위논문.

23. 윤근병, 노영주, 이동호. (2007). 실록산기를 함유한 아크릴 공중합체의 제조 및 점착특성. 공업학회. 제 18권. 제 2호. p.121-125.

24. 정평진. (2010). 고분자합성 화학실험. 범한서적주식회사.

25. 진선욱, 한건옥, 김형일. (2004). 폴리(에틸 아크릴레이트-co-t-부틸 아크릴레이트)/실리카 나노복합체 특성에 대한 계면 개질의 효과. Polymer(Korea). Vol 28. No. 6. p.487-493.
26. Jong-Won Shim et al. (2002). Zinc oxide/polymethylmethacrylate composite microspheres by in situ suspension polymerization and their morphological study. Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects. Vol 207. p.105-111.
27. Yu Rong, Hong-Zheng Chen, Gang Wu, Mang Wang. (2005). Preparation and characterization of titanium dioxide nanoparticle/polystyrene composites via radical polymerization. Materials Chemistry and Physics. Vol 91. p.370-374.
28. Hadi Fallah Moafi, Abdollah Fallah Shojaie, Mohammad Ali Zanjanchi. (2011). Titania and titania nanocomposites on cellulosic fibers: Synthesis, characterization and comparative study of photocatalytic activity. Chemical Engineering Journal. Vol 166. p.413-419
29. 김성련. (2008). 세제와 세탁의 과학. 교문사.
30. Wendong Wang, Philippe Serp, Philippe Kalck, Joaquim Luis Faria. (2005). Photocatalytic degradation of phenol on MWNT and titania composite catalysts prepared by a modified sol-gel method, Journal of Molecular Catalysis B: Environmental. Vol 56. p.305-312.

31. Li Chen et al. (2005). Preparation and characterization of CNT-TiO_2 composites. Powder Technology. Vol 154. p.70-72.
32. Dimitrios Tasis, et al. (2006). Chemistry of Carbon Nanotubes. Chemical Reviews. Vol 106. No 3. p.1105-1136
33. Mengjin Yang, Zengfeng Di, Jung-Kun Lee. (2012). Facile control of surface wettability in TiO_2/poly(methyl methacrylate) composite films. Journal of Colloid and Interface Science. Vol 368. p.603-607.
34. 조금실, 신진섭, 김중현. (2004). 입자 크기 분석 원리 및 연구 동향. 고분자과학과 기술. 제 15권. 제 2호.
35. Deyoun Wu, et al. (2009). Synthesis and characterization of self-cleaning cotton fabrics modified by TiO_2 through a facile approach. Surface & Coatings Technology. Vol 203. p.3728-3733.
36. Jerzy Wypych. (1987). Polymer modified textile materials. A Wiley-Interscience Publication.
37. 김상용. (2004). 섬유물리학. Info-tect Corea.
38. Chongrak Kaewprasit, et al. (1998). Application of Methylene Blue Adsorption to Cotton Fiber Specific Surface Area Measurement: Part I. Methodology. The Journal of Cotton Science. Vol 2. p.164-173.
39. R. Heiner Schirmer, Heike Adler, Marcus Pickhardt, Eckhard Mandelkow, (2011). Lest we forget you - methylene blue... Neurobiology of Aging. Vol 32. p.2325 e.7-2325 e.16.

40. Yulia Galagan, Wei-Fang Su. (2008). Reversible photoreduction of methylene blue in acrylate media containing benzyl dimethyl ketal. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. Vol 195. p.378-383.
41. Henrik Jensen, Alexei Soloviev, Zheshen Li, Erik G. Sogaard. (2005). XPS and FTIR investigation of the surface properties of different prepared titania nano-powders. Applied Surface Science. Vol 246. p.239-249.
42. N. M. Bedford and A. J. Steckl. (2010). Photocatalytic Self Cleaning Textil Fibers by Coaxial Electrospinning. ACS Applied materials & Interfaces. Vol 2. No. 8. p.2448-2455.
43. 김성련. (2010). 피복재료학. 교문사.
44. 김영호. (2005). 접촉각 측정 및 표면 에너지, 공업화학 전망. 제 8권. 제 3호. p.82-93
45. 임호선. (2012). 나노 구조를 이용한 초발수 표면 특성 제어 기술. KIC News. Vo 15. No. 1. p.11-17
46. A Yadav, et al. (2006). Functional finishing in cotton fabrics using zinc oxide nanoparticles. Bull. Mater. Sci. Vol 29. No. 6. p.641-645.
47. Kaihong Qi, Xiaowen Wang and Johm H Xin. (2011). Photocatalytic self-cleaning textiles based on nanocrystalline titanium dioxide. Textile Research Journal. Vol 81(1). p.101-110.

48. Fengmei Shi, Yuxin Ma, Jun Ma, Panpan Wang, Weixiao Sun. (2012). Preparation and characterization of PVDF/TiO_2 hybrid membranes with different dosage of nano TiO_2. Journal of Membrane Science. Vol 289. p.522-531.
49. Yuyang Liu, et al. (2008). Functionalization of cotton with carbon nanotubes. Journal of Materials Chemistry. Vol 18. p.3454-3460.

Abstract

Fabrication of self-cleaning textiles treated with TiO_2-CNT

Hyun Jung Lee
Department of Clothing and Textiles
The Graduate School
Seoul National University

The purpose of this study is to fabricate of self-cleaning textiles with photocatalysts that can be excited by visible light irradiation. Self-cleaning property of textiles was realized by coating CNT-TiO_2-acrylate copolymer suspension synthesized by suspension polymerization. The coating suspension was applied onto textiles which were cotton and nylon by dip-pad-drying process. Self-cleaning property of the specimens were compared to

fabrics treated with TiO_2-acrylate copolymer suspension and untreated.

The morphology, structure and particle size of the copolymer with CNT-TiO_2 were analyzed by TEM, FT-IR, and size analysis. TiO_2 nanoparticles and CNT were entangled by the polymer chains and the average diameter was about 467nm. The coated specimens had a different add-on ratio as textiles, so it was controlled for the comparison of the self-cleaning effect from photocatalysts. The structure and morphology of the coated specimens were characterized by the FE-SEM.

Self-cleaning properties of coated specimens were investigated through the decomposition of methylene blue (MB) aqueous solution and wine stain under visible light irradiation. The decomposition of MB solution increased by 98% with cotton and 96% with nylon under irradiation by photocatalytic activity of CNT-TiO_2. Wine stain decomposition also increased by 36% on cotton and 30% on nylon. It had greater self-cleaning activities than TiO_2 coated specimens under visible light independently of textiles.

Through the contact angle, air permeability and tensile strength test, CNT-TiO_2 coated specimens were ascertained the change of chemical and physical properties. The contact angle increased and the air permeability was reduced after CNT-TiO_2 treatment,

especially nylon fabrics which consisted of filaments and had hydrophobic surface and small pore size. The tensile strength of the specimens increased after CNT-TiO_2-acrylate coating treatment. After irradiation light, the tensile strength decreased because of the photocatalytic effect, but CNT-TiO_2 coated specimens had better self-cleaning effect and a little reduction of the strength than TiO_2 coated specimens. So it showed a possibility of applications as self-cleaning textiles.

Keywords : titanium dioxide, carbon nanotube, self-cleaning, photocatalytists, photodecomposition

Student Number : 2010-23624