

나노 TiO₂로 가공한 폴리에스터와 나일론 직물의 광분해성에 관한 연구

홍경화 · 강태진[†]

서울대학교 재료공학부
(2005. 6. 28. 접수/2005. 8. 5. 채택)

The Photocatalytic Degradation Properties of PET and Nylon 6 Fabrics Treated with Nano TiO₂

Kyung Hwa Hong and Tae Jin Kang[†]

School of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

(Received June 28, 2005/Accepted August 5, 2005)

Abstract: In this study, we prepared TiO₂ nanoparticles (<~10 nm) whose crystalline structure were predominantly anatase. However, during the pad-dry-cure process, many of the TiO₂ particles aggregated on the surface of nylon and PET fabrics. The antimicrobial activities and photocatalytic degradation properties of the TiO₂ treated nylon and PET fabrics were analyzed and the results suggest that the TiO₂ promotes the degradation of the nylon and PET polymers.

Keywords: TiO₂, antimicrobial, photocatalytic degradation, nylon, PET

1. 서 론

최근 과학기술의 발달과 산업화의 결과로 인간생활이 윤택해진 반면 그에 따른 부산물로 다이옥신, 지구 온난화 등에 의한 환경파괴, 휘발성 유기화합물에 의한 시크하우스병, 병원성 세균 등에 의한 각종 질병 등이 만연하고 있다. 특히 현대인들의 생활환경이 쾌적해질수록 거주공간이 단열, 밀폐화되면서 곰팡이나 각종 세균들이 쉽게 생육할 수 있는 환경이 되었고 따라서 벽지나 카펫에 곰팡이나 세균이 증식함에 따라 제품이 손상되고 변색되거나 악취가 발생하며 더 나아가서는 거주민들에게 아토피성 피부염, 알레르기, 천식 등과 같은 각종 질병을 유발하고 있는 것이다. 따라서 최근 이러한 상황하에서 각 섬유제조업체에서는 지구환경에 해롭지 않은 공정기술의 개발과 생활 유해물질들로부터 인체를 보호하려는 친환경, 건강추구 상품들을 개발하는데 관심을 기울이고 있다.

이러한 관심으로 다양한 시도와 연구들이 이루어지고 있는 가운데 이산화티탄(TiO₂)의 광촉매적 특성이 1970년대 후반 Ollis와 Marinangelli에 의해 처음으로 연구되기 시작한 이래 최근 전세계적으로 활발한 연구가 진행되고 있다[1]. TiO₂ 광촉매는 태양광(특히 자외선)에 노출되었을 때 유기물에 대한 강한 분해력을 발휘하여 기재표면을 친수화하고

기재표면에서 발생하는 악취성분의 유기물이나 미생물을 분해함으로써 방오, 방취, 항균, 공기정화와 같은 기능을 발휘하게 된다. 이러한 TiO₂의 광촉매 반응의 메커니즘은 Figure 1과 같이 나타낼 수 있다. 공기중에 존재하는 TiO₂가 자외선을 조사받으면 가전자대(valence band)에서 전도대(conduction band)로 전자(e⁻)의 천이가 일어나고 가전자대에는 홀(hole, h⁺)이 형성된다. 이렇게 생성된 전자와 홀은 TiO₂ 입자의 표면으로 이동하여 산화환원반응을 일으키거나 재결합하여 열을 발생시킨다. 전도대의 전자는 산소와 같은 산화제를 환원시키고(O₂ + h⁺ + e⁻ → HO₂·) 가전자대의 홀은 환원제를 산화시킨다(H₂O + h⁺ → OH·

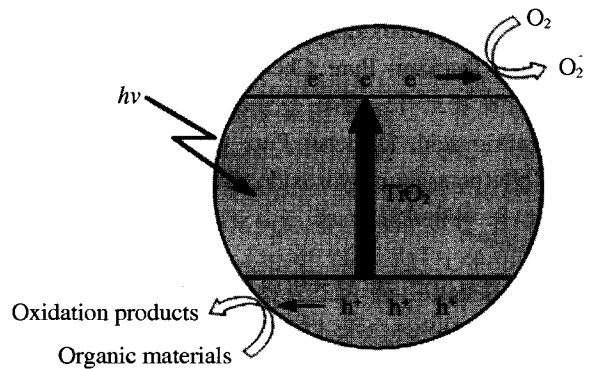


Figure 1. Schematic diagram of band energy levels of TiO₂ photocatalysts for organic material oxidation in an aerated system.

[†] Correspondence to Tae Jin Kang (taekang@snu.ac.kr)
©2005 The Korean Fiber Society 1225-1089/2005-4/235-06

+ H⁺). 특히 위의 과정에서 생성된 홀은 TiO₂ 표면에 흡착되어 있는 수분 또는 수산화이온(OH⁻)을 산화시킴으로써 하이드록시 라디칼(OH·)을 만들고 이때 형성된 OH·은 반응성이 매우 강하여 페놀 등 난분해성 유기물을 산화시켜 분해하는 특성을 발휘한다[2].

1990년대 이후 TiO₂에 대한 유기물 분해 효과에 대한 다양한 연구들이 행해져 왔는데 Fu 외[3]의 연구에 따르면 졸-겔법으로 제조된 TiO₂ 분말을 반응기에 넣고 4W-Black Light Blue(BLB)를 사용하여 자외선을 조사한 결과 발암 물질인 가스상태의 벤젠 95% 이상을 CO₂로 전환하였다고 하였으며, Mikula 외[4]는 페놀이 TiO₂ 코팅표면에서 20분 만에 완전히 분해되었다고 하였다. 이밖에도 대장균의 일종인 O-157에 대한 TiO₂의 멸균효과[5]와 악취의 원인물질 중 하나인 옥타데칸에 대한 TiO₂의 제거효과[6]에 관해서도 연구되어 왔다. 국내에서도 최근 TiO₂을 이용한 소취율에 관한 연구[7,8]와 TiO₂를 면직물에 처리한 연구결과[9]가 있으나 아직까지는 TiO₂의 광촉매 효과를 실질적으로 직물에 적용할 수 있는 연구는 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 자외선을 받으면 항균과 소취, 방오성, 유기물 분해성 등의 뛰어난 기능을 발휘하는 TiO₂를 나노크기의 입자들이 분산된 졸의 형태로 제조하고, 이것을 폴리에스터와 나일론 직물에 코팅시켜 항균성 및 유기물 분해성능과 각종 물성에 대해 연구함으로써 의류, 인테리어 및 위생용품의 소재가 되는 직물에서의 TiO₂ 활용 가능성에 대해 살펴보고자 한다.

2. 실험

2.1. 시료 및 시약

본 실험에 사용된 폴리에스터 직물(8.3 tex, 42×38/cm)과 나일론 직물(70×70 d, 43×30/cm)은 한국의류시험연구원에서 구입한 표준 시험포를 사용하였고, TiO₂ 콜로이드 졸을 제조하기 위한 선행물로는 티타늄 알콕사이드(TTIP, titanium tetraisopropoxide, Aldrich, 97%), 촉매로는 질산(nitric acid, Ducksan Pure Chemicals Co., Ltd.)을 사용하였다. 이밖에 콜로이드 졸의 산도(pH)를 조절하기 위해 시트릭산(citric acid, Ducksan Pure Chemicals Co., Ltd.)과 수산화칼륨(potassium hydroxide, Ducksan Pure Chemicals Co., Ltd.)을 사용하였다.

2.2. TiO₂ 콜로이드 졸 제조방법

270 cc의 탈이온화수에 1.22 cc의 질산을 잘 섞고 80 °C까지 승온한 후 24.04 cc의 TTIP를 첨가하고 온도를 유지시켜 준다. 이러한 조건하에서 TTIP는 물에 의해 가수분해되고 또 서로간에 응축되면서 약 2시간 후가 되면 반투명의 콜로이드 졸로 형성된다. 이렇게 제조된 TiO₂ 콜로이드

졸은 질산으로 인해 산도가 매우 낮으므로 직물에 처리하기 위해서는 중성화 과정이 필요하다. 하지만 일반적으로 강염기를 첨가해 주면 안정하게 분산되어 있던 콜로이드 졸에 침전이 발생하게 되는데 따라서 완충계를 형성할 수 있도록 강염기를 첨가하기전에 약산인 시트릭산을 첨가해 준 다음 강염기인 수산화칼륨을 첨가해 주어 TiO₂ 콜로이드 졸의 침전물 형성 없이 졸의 산도를 중성(pH ~7.2)으로 맞춰준다.

2.3. 폴리에스터와 나일론 직물에서의 TiO₂ 처리

위와 같이 제조된 TiO₂ 콜로이드 졸을 50배 희석하여 가공액으로 사용하였다. 가공액의 액량비는 각각의 직물 무게에 대하여 1:20(o.w.f.)으로 하였고, 가공처리는 2 dip-2 nip 방식으로 wet pick-up이 약 100%가 되도록 하였다. 침지는 25±5 °C에서 30분간 실시하였고, 열처리는 125 °C에서 3분간 텐터로 하였다.

2.4. 분석방법

TiO₂ 입자분석: TiO₂ 분말의 결정형태는 Cu K α Ni filtererd X-ray diffractor(XRD)(Rigaku Denki, RAD-C System)를 사용하여 측정하였고, 입자의 외관을 관찰하기 위해 transmission electron microscope(TEM) (Japan Electronic Optics Laboratory)를 사용하였다.

직물의 표면분석: TiO₂ 가공처리 한 폴리에스터와 나일론 직물의 표면을 분석하기 위해 field emission scanning electron microscope(FE-SEM)과 energy dispersive spectrometer(EDAX)를 통해 표면의 형태와 화학조성을 살펴보았다(장비의 모델: JSM-6330F, Japan Electronic Optics Laboratory).

항균성: 항균도 시험법은 Figure 2와 같이 필름 밀착법(평판의 크기: 5 cm×5 cm)을 이용해서 대장균류인 *E. coli* (1-3×10⁶ cfu/ml)를 BLB 램프(일본 Sankyo, UV-A: 315-380 nm, 10 W) 조사하에서 25 °C로 24시간 배양 후 균수를 측정하였다.

유기물 분해성: 직물 표면에 처리된 TiO₂의 유기물 분해성을 간접적으로 평가해 보기 위해 1 M 메틸렌블루(methylene blue; C₁₆H₁₈N₃SCl·3H₂O) 용액을 제조한 후 1/200로 희석하여 50 cc를 샬레에 붓고 4 cm×4 cm 크기의 코팅된 직물을 담근 후 BLB 램프를 3시간 조사한 후 UV-VIS spectroscopy (Hitachi U-3300, Japan & Shimadzu UV-240, Japan)로 메틸렌블루 피크의 강도변화를 측정하였다. 또한 TiO₂를 처리한 직물시료들의 화학적 변화를 살펴보기 위해 직물을 잘게 갈아 KBr pellet을 만들어 Fourier transform infrared(FTIR) spectroscopy(Perkin Elmer Spectrum 2000 FTIR spectrometer)를 관찰하였다.

기계적 특성: TiO₂ 가공한 폴리에스터와 나일론 직물의

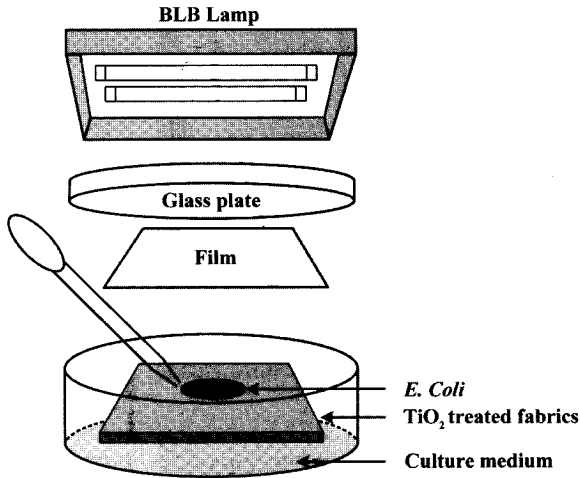


Figure 2. Schematic diagram of anti-microbial test.

광분해에 의한 기계적 특성의 변화를 알아보기 위해 BLB lamp 하에서 10일간 UV-A 조사 후 인장강도(KS K 0520-1995, C.R.E. Cut Strip Method)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TiO₂ 분말의 특성분석

TiO₂ 구형 분말의 결정상 (crystal structure) 특징을 알아보기 위해 XRD 분석을 실시해 보았다. Figure 3과 같이 XRD 분석을 20-33°의 범위에서 측정하였는데 그 이유는 그 범위 안에서 TiO₂의 세 동질이상인 아나타제 (anatase), 루타일 (rutile) 및 브루키트 (brookite) 상 (phase)의 피크가 모두 관찰되기 때문이다. 하지만 본 실험에서의 관찰결과 20-33°의 범위에서 두개의 피크만이 관찰되었는데 특히 가장 두드러지게 나타나는 주피크는 아나타제 상인 것으로 나타났으며 브루키트 상의 흔적이 약하게 보이고 있었다.

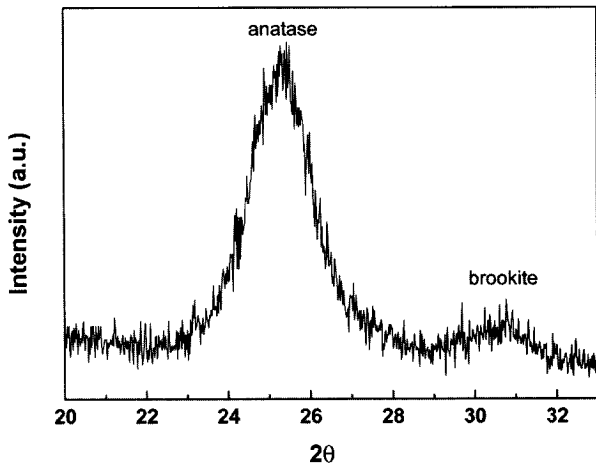


Figure 3. X-ray diffraction patterns of TiO₂ particles prepared.

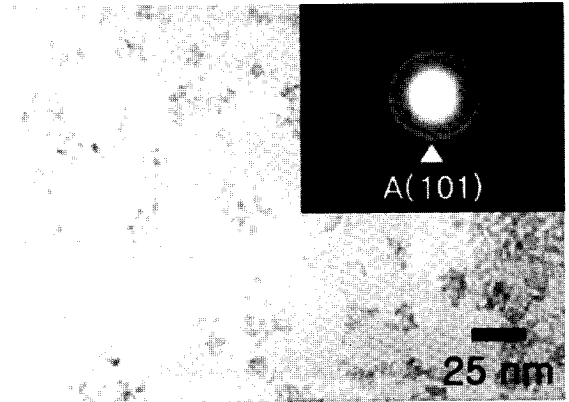


Figure 4. TEM image of TiO₂ particles.

따라서 본 실험에서 제조된 TiO₂ 분말의 결정상은 항균성에 효과가 가장 우수한 형태인 아나타제 형인 것을 확인할 수 있었다. 한편 입자의 크기는 다음의 Scherrer equation으로 계산하였다.

$$D = \frac{k\lambda}{B\cos\theta}$$

여기서 k 는 입자 형상에 관련된 상수로서 구형 TiO₂의 경우 보통 0.94의 값을 사용한다. λ 는 XRD 장비의 X선 파장으로 0.15405 nm이다. B 는 회절 피크에 대한 radian 단위의 반가폭으로 측정된 TiO₂ 분말의 아나타제 (101) 피크의 경우 0.029의 값을 가지고 θ 는 회절 피크의 회절각으로 12.64의 값을 가진다. 계산 결과 입자 크기는 대략 5.1 nm로 나타났다[10]. 또한 Figure 4는 제조된 TiO₂ 분말의 TEM 사진인데 다소 뭉침현상이 관찰되기는 하지만 1차 입자의 크기가 10 nm 미만의 미세한 크기임을 확인할 수 있었다. 이렇게 가공물질로 사용되는 TiO₂ 입자들의 크기가 작아지게 되면 기능성을 발휘하는 표면적이 커지게 되어 가공의 효과는 증대되며 특히 섬유가공시 기질이 되는 섬유의 비결정 영역내로 침투하여 기질과 TiO₂ 입자들간의 접촉성이 향상될 것으로 기대되었다.

3.2. TiO₂ 처리한 직물들의 표면 분석

Figure 5는 아무런 처리도 하지 않은 나일론 직물(Figure 5(a))과 폴리에스터 직물(Figure 5(c)) 그리고 이들을 각각 50배로 희석한 TiO₂ 콜로이드 졸에 30분간씩 침지시킨 후 2 dip-2 nip 방식으로 스쿼즈 한 다음 125°C에서 3분간 열처리 한 처리직물들을 SEM으로 관찰한 사진이다. TiO₂ 처리 후 나일론 직물(Figure 5(b))과 폴리에스터 직물(Figure 5(d))에는 입자들이 심하게 뭉쳐져 섬유 표면에 붙어 있는 것을 관찰할 수 있었다. 이와 같이 섬유 표면에 붙어 있는 입자들은 EDAX 분석결과 TiO₂임을 확인할 수 있었고, 따라서 콜로이드 졸 상태에서는 나노수준의 크기였던 TiO₂

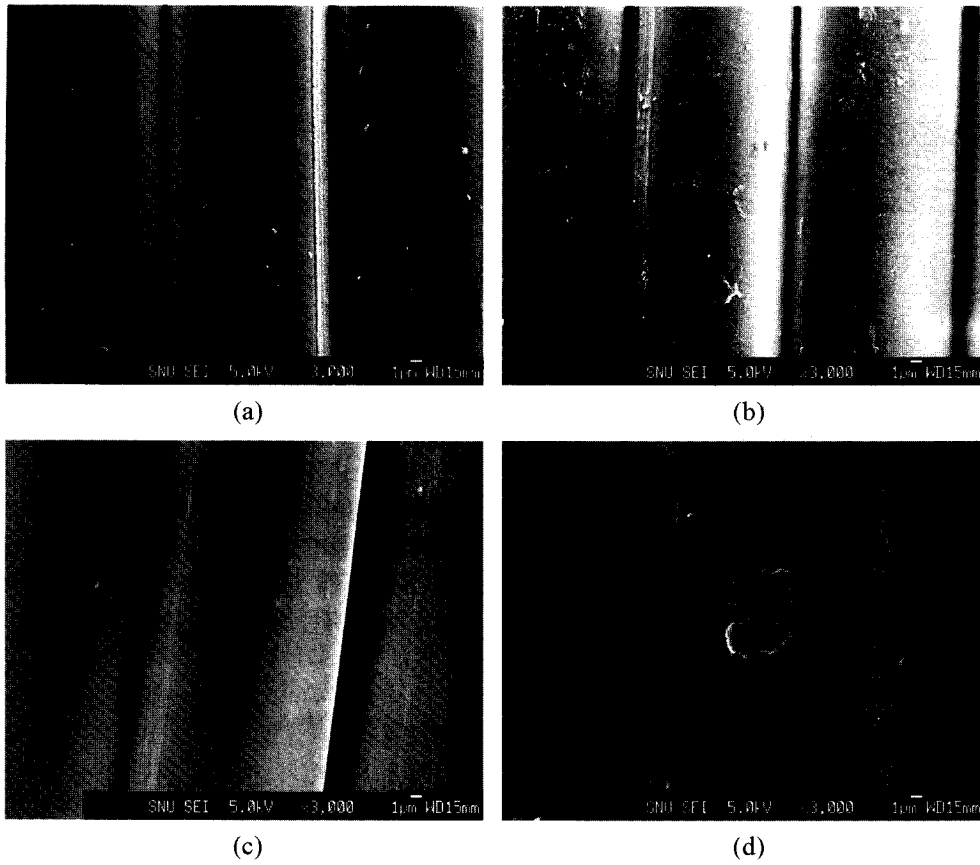


Figure 5. SEM images of (a) untreated nylon, (b) TiO₂ treated nylon, (c) untreated PET, and (d) TiO₂ treated PET.

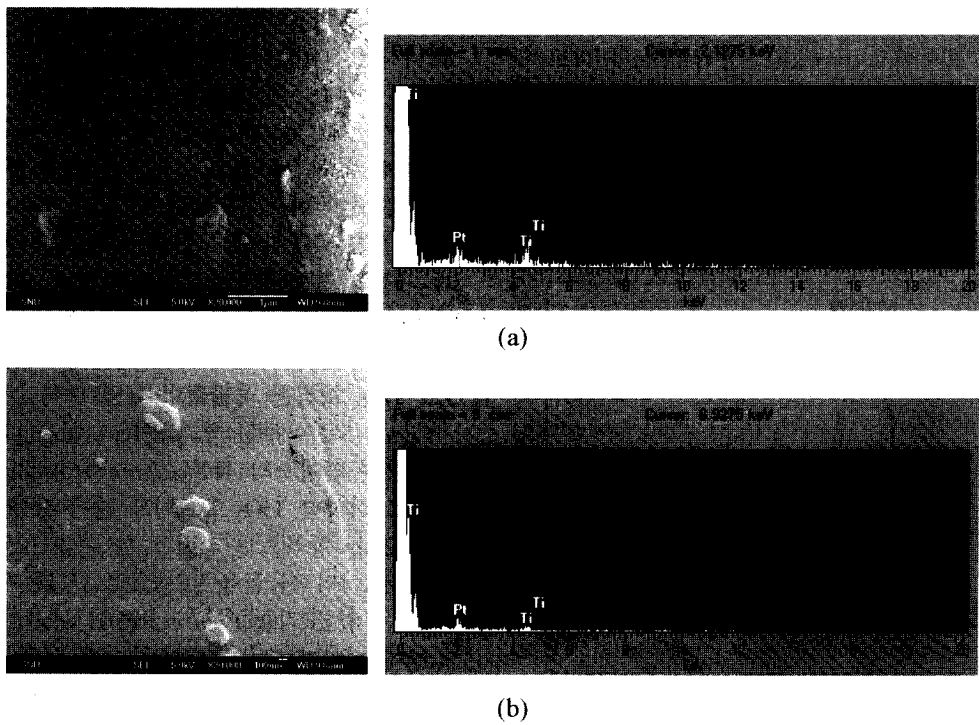


Figure 6. SEM images and EDAX data of (a) TiO₂ treated nylon and (b) TiO₂ treated PET.

1차 입자들이 직물에서의 가공시 심한 뭉침현상이 발생하여 섬유 표면에 부착됨을 확인할 수 있었다.

Figure 6은 TiO₂를 처리한 직물들을 충분히 수세한 후 비교적 접착이 견고하여 섬유 표면에 남아 있는 TiO₂의 정도를 SEM과 EDAX를 통해 분석한 결과이다. 수세후에도 TiO₂의 존재가 관찰되었는데 특히 나일론에 남아 있는 TiO₂의 양이 폴리에스터에 남아 있는 TiO₂ 보다 많은 것을 확인할 수 있었다. 이는 나일론의 경우 폴리에스터 보다 유리전이온도(T_g)가 낮고 비결정영역이 커서 가공중 열처리 과정에서 TiO₂가 섬유기질에 고착되는 정도가 크기 때문으로 생각된다. 하지만 별도의 접착제를 사용하지 않고 처리한 TiO₂ 가공직물의 표면에 존재하는 TiO₂의 양은 전반적으로 극히 적은 것을 알 수 있었다. 이는 pad-dry-cure 가공시 TiO₂의 입자가 심한 뭉침현상을 일으킴으로써 당초 10 nm 이하의 TiO₂ 입자들이 섬유 내부로 침투하여 표면에 고르게 분포할 것으로 기대했던 가공효과가 충분히 발휘되지 않은 것으로 보인다.

3.3. TiO₂ 처리한 직물들의 기능성 분석

Figure 7은 Figure 6에서 관찰한 TiO₂ 가공직물들의 대장균에 대한 항균성을 필름 밀착법을 통해 분석해본 결과이다. 나일론과 폴리에스터 모두에서 TiO₂로 가공한 직물들이 미가공 직물들에 비해 대장균수의 감소가 다소 관찰되었으나 그 차이가 미미하여 유의할만한 수준은 아닌 것으로 나타났다. 하지만 Figure 8에서 나타난 유기물 분해성을 간접적으로 측정하는 메틸렌블루 색소의 분해성을 분석한 결과를 보면 TiO₂를 처리한 나일론과 폴리에스터 직물 모두 메틸렌블루 색소를 거의 완벽하게 분해한 것을 확인할 수 있었다. 이는 본 실험에서 제조된 TiO₂가 처리된 나일론과 폴리에스터 직물에서 그 가공직물의 표면에 존재

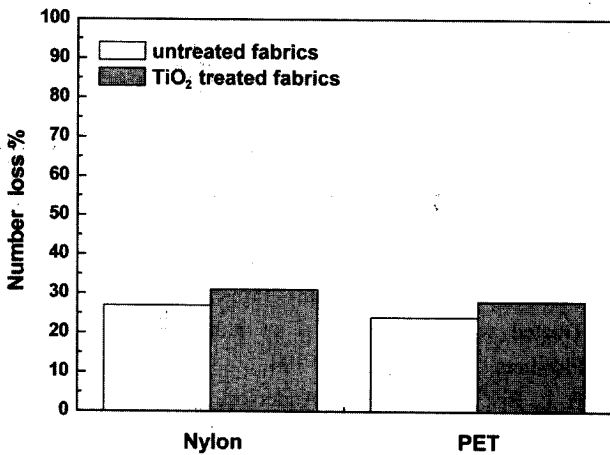


Figure 7. Antimicrobial activities (on *E. Coli*) of TiO₂ treated nylon and PET fabrics.

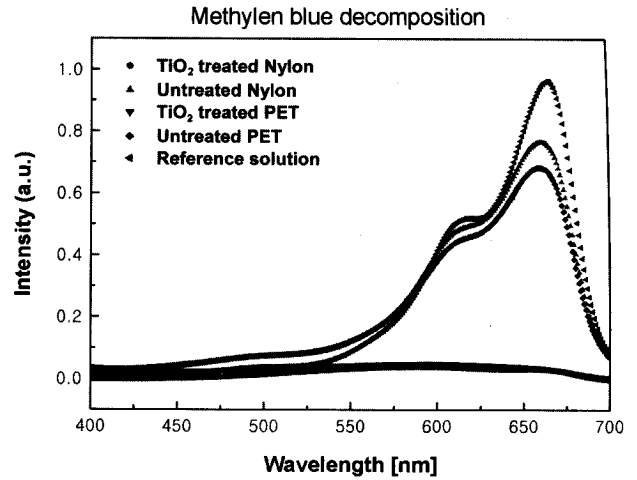


Figure 8. Degradation abilities of TiO₂ treated nylon and PET fabrics for methylene blue dye.

하는 TiO₂ 함량이 대장균에 대한 항균성을 발휘하는데는 부족하나 메틸렌블루 색소의 발색단 구조를 분해하기에는 충분한 양이기 때문으로 생각된다.

한편 Figure 9는 TiO₂를 처리한 나일론과 폴리에스터 직물을 각각 BLB 램프하에서 열흘간 조사한 후 인장강도를 측정된 결과이다. TiO₂를 처리한 나일론과 폴리에스터 직물 모두 인장강도가 감소하였는데 특히 고분자 자체의 내일광성이 낮은 나일론의 경우 그 감소율이 33% 정도로 폴리에스터 11.2%에 비해 현저한 감소를 보이는 것으로 나타났다. 이는 Figure 10과 같이 FTIR 분석결과에서도 확인할 수 있었는데 나일론과 폴리에스터 모두 3435-3440 cm⁻¹에서 나타나는 -OH 신축피크의 강도가 TiO₂를 처리한 이후에 강해진 것을 알 수 있었다. 또한 나일론의 경우 2865와 2930 cm⁻¹에서 나타나는 알데하이드의 C-H 신축피크의

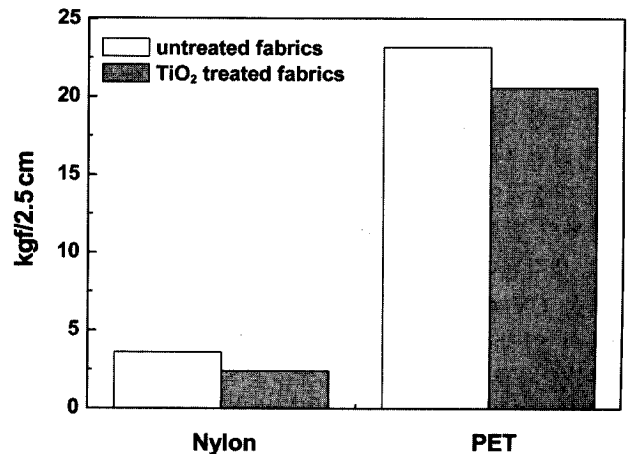


Figure 9. Tensile strengths of untreated nylon, TiO₂ treated nylon, untreated PET and TiO₂ treated PET fabrics after 10 days under UV-A irradiation.

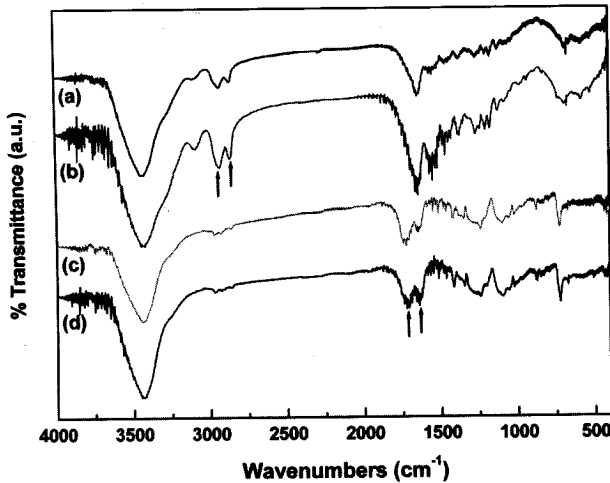


Figure 10. FTIR spectra of samples after 10 days under UV-A irradiation (a) untreated nylon, (b) TiO₂ treated nylon, (c) untreated PET and (d) TiO₂ treated PET.

강도가 TiO₂를 처리한 후에 월등히 강해졌고, 폴리에스터의 경우에는 TiO₂ 처리 이후에 1712 cm⁻¹의 키톤 C=O 피크의 강도는 상대적으로 줄어든 반면 1641 cm⁻¹의 알데하이드 C=O 피크는 강해진 것을 확인할 수 있었다. 따라서 TiO₂를 처리한 합성섬유는 광촉매작용에 의해 고분자 사슬의 분해가 촉진된다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

티타늄 알콕사이드를 선행물질로 하여 나노사이즈의 입자크기를 갖는 TiO₂ 졸을 제조하고, 이렇게 제조한 TiO₂ 졸을 나일론과 폴리에스터 직물에 각각 pad-dry-cure 법으로 가공 처리하였다. 가공된 TiO₂ 코팅 직물의 항균성과 색소(메틸렌블루) 분해성능 그리고 코팅직물 자체의 강도 변화에 대해 분석한 결과 항균성은 다소 향상되었으나 기대만큼의 충분한 효과는 발현되지 않았고, 색소 분해성능은 우수한 결과를 보였다. 이는 본 실험에서 제조된 TiO₂가 처리된 나일론과 폴리에스터 직물의 표면에서 TiO₂ 함량이 대장균에 대한 항균성을 발휘하는데는 부족하나 메틸렌블루의 발색단 구조를 분해하기에는 충분한 양이기 때문으로 생각된다. 또한 TiO₂가 처리된 나일론과 폴리에스터 직물을 UV-A 조사하에서 10일간 방치하였더니 그 처리직물들의 인장강도가 크게 감소하였는데 이는 TiO₂ 광촉매에 의한 광분해 효과가 합성섬유로 된 기질의 물성을 크게 저하시키기 때문이다. 따라서 TiO₂를 섬유에 활용함으로써 직접적인 항균작용을 통한 건강증진의 효과는 볼 수 없을 지라도 TiO₂의 광분해 효과로 일회용 기저귀나 물티슈 등

과 같이 단기간의 사용 후 버려짐으로써 쓰레기 매립으로 인한 환경부담이 큰 합성섬유 제품들의 생분해성을 높여 환경의 부담을 낮추고 위생적인 환경을 만들어 가는 데는 기여할 수 있을 것으로 보인다.

감사의 글: 본 연구는 과학기술부/한국과학재단 우수 연구센터 육성사업의 지원으로 수행되었음(R11-2005-065).

참고문헌

1. R. E. Marinangeli and D. F. Ollis, "Photoassisted Heterogeneous Catalysis with Optical Fibers EM Dash 1. Isolated Single Fiber", *AIChE Journal*, 1977, 23, 415-425.
2. C. H. He and J. Gong, "The Preparation of PVA-Pt/TiO₂ Composite Nanofiber Aggregate and the Photocatalytic Degradation of Solid-phase Polyvinyl Alcohol", *Polym Degrad and Stabil*, 2003, 81, 117-124.
3. W. A. Zeltner, X. Fu, and M. A. Anderson, "The Gas-phase Photocatalytic Mineralization of Benzene on Porous Titania-based Catalysts", *Appl Catal B, Environ*, 1995, 6(3), 209-224.
4. M. Mikula, V. Brezova, M. Ceppan, L. Pach, and L. Karpinsky, "Comparison of Photocatalytic Activity of Sol-gel TiO₂ and P25 TiO₂ Particles Supported on Commercial Fibreglass Fabric", *J Mat Sci Lett*, 1995, 14(9), 615-616.
5. K. Sunada, Y. Kikuchi, K. Hashimoto, and A. Fujishima, "Bactericidal and Detoxification Effects of TiO₂ Thin Film Photocatalysts", *Environ Sci & Tech*, 1998, 32(5), 726-728.
6. T. Minabe, P. Sawunyama, Y. Kikuchi, A. Fujishima, and K. Hashimoto, "Photooxidation of Long-Chain Organic Compounds on TiO₂ Thin Film", *Electrochemistry-Tokyo*, 1999, 67(12), 1132-1134.
7. S. W. Oh, Y. S. Kang, and S. M. Park, "Study for the Preparation of Deodorizing Fiber(III)-Preparations of Deodorizing Fibers Using TiO₂ and Effects of TiO₂ Sol Concentration on the Deodorant Activity-", *J of Korean Soc of Dyers & Finishers*, 2002, 14(3), 147-154.
8. O. K. Kwon, J. G. Moon, B. H. Son, and Y. H. Choi, "The Functional Properties of Cellulose Fabric Treated with TiO₂-Focusing on Antibacterial Activity, Deodorization & UV Cut Ability-", *J Korean Cloth Ind*, 2003, 5(4), 395-398.
9. J. J. Kim and J. D. Jang, "Properties of Cotton Fabric Treated with TiO₂/PEG", *J of Korean Soc of Dyers & Finishers*, 2002, 14(3), 189-194.
10. B. L. Bischoff and M. A. Anderson, "Peptization Process in the Sol-Gel Preparation of Porous Anatase (TiO₂)", *Chem Mater*, 1995, 7, 1772-1778.