한국의류산업학회지
제5권 제4호, 2003
<연구논문>

J. Kor. Soc. Cloth. Ind.
Vol. 5, No. 4, pp.395-398(2003)

광촉매를 이용한 셀룰로오스섬유의 기능화에 관한 연구
- 항균 · 소취성 및 자외선 차폐성을 중심으로 -

권오경 · 문제기 · 손부헌 · 최영희
주식회사 청우섬유기술연구소

The Functional Properties of Cellulose Fabric Treated with TiO_2
- Focusing on Antibacterial activity, Deodorization & UV cut ability -

Oh-Kyung Kwon, Jae-Gi Moon, Bu-Hun Son and Young-Hee Choi
Chung Woo Textile Research Institute, Daegu, Korea

Abstract : In this study, we measured the antibacterial activities, deodorization, UV cut ability, whiteness and SEM, according to the size(5 μm, 15 μm) of TiO_2, concentration(3%, 5%, 10%) and dipping temperature(50°C, 70°C) with using anatase type of TiO_2 photocatalyst. Photocatalyst is the substance which carries out functions, such as decomposition, removal, deodorization, antibacterial, etc. of a contaminant, in a place with light based on an oxidation-reduction reaction. The results of this study were as follow. Antibacterial activities are increased with increasing of the TiO_2's concentration, and TiO_2 has high antibacterial activities for Staphylococcus aureus but it has low antibacterial activities for Klebsiella pneumoniae. The deodorization and UV cut ability is very good, therefore be able to get good effects with using only 3% of TiO_2. Every effects are increased by using small size of TiO_2 and high dipping temperature.

Key words : TiO_2 photocatalyst, antibacterial activity, deodorization, UV cut

1. 서 론

최근 과학기술 및 의료기술의 발달에 의해 우리 인간들의 생활은 윤택해진 반면, 인간들의 건강을 위협하는 존재가 새로이 출현하고 있는 것도 사실이다. 예를 들면, 과학기술의 발달에 의한 부산물이라고도 할 수 있는 다이옥신, 지구의 온난화 등에 의한 환경 파괴, 휘발성 유기화합물에 의한 시크하우스병, 병원성 세균 등에 의한 각종 질병 등 수없이 많다.

이러한 상황에서 각 섬유제조업체에서는 지구환경에 해롭지 않은 공정기술의 개발과 우리들의 건강한 생활을 위협하는 존재들로부터 인체를 보호하는 상품의 개발이 진행되고 있다. 그러한 상품 중의 하나로서 항균 가공제품을 들 수 있고, 최근 수년 동안 각종 항균가공제에 의한 섬유제품의 기능화에 관한 연구가 활발히 수행되어 오고 있다. 더욱이 항균 가공과 같은 위생가공에 대한 소비자 욕구는 점점 다양화되고 있으며 또한 복합기능이 요구되고 있다.

즉, 섬유 제품으로의 기본적 성능을 만족시키면서 고감성 · 다기능성을 요구하는 추세이다. 이러한 요구에 따라 광촉매에 대한 관심이 증가하고 있으며 앞으로 섬유 제품에 있어서의 광촉매의 시장성은 상당한 부분을 점할 것으로 예상된다.

광촉매는 자외선을 받게 되면 광활성 반응을 일으켜 강력한 산화 · 환원력을 가지게 되어 항균, 소취, 방오성 등의 작용을 갖게 되는 물질로 광촉매에는 TiO_2, ZnO, WO_3 등이 있으며 촉매 활성이 가장 뛰어난 것은 TiO_2이다(宮崎 등, 2002). TiO_2는 그 결정 구조에 따라 루칠형, 아나타제형, 블루카이트형으로 나누어지며, 루칠형 TiO_2는 현재 폴리에스테르 섬유의 소광제로 많이 이용되고 있다(山下, 1998). 아나타제형은 n형 반도체로 400 nm 이하의 자외선을 받게 되면 정공과 전자대로 분리되어 물과 산소로부터 활성 산소인 수산기(· OH)와 과산소이온(O_2-)을 생성한다. 생성된 수산기와 과산소이온이 강력한 산화 · 환원력을 가지고 있어 항균, 소취, 방오성 등의 작용을 하게 된다(有川, 2000).

국내에서도 최근 TiO_2를 이용한 소취율에 관한 연구(오선화 등, 2002), TiO_2를 면직물에 처리한 연구 결과(김정진 · 장정대, 2002)등이 발표되고 있으나, 촉매 활성이 가장 뛰어나다고 알려져 있는 아나타제형 광촉매를 일반 섬유에 적용한 연구 결과는 아직 발표된 바 없다.

국외의 광촉매에 대한 연구는 일본과 미국이 가장 많이 행하고 있으나, 독창적인 기술 개발을 중점으로 하는 일본이 세계 광촉매 관련 특허의 상당부분을 차지하고 있으며 이에 대한 연구 결과들도 많이 발표되어 있다(田中, 1999; 田中, 2001).

Corresponding author; Oh-Kyung Kwon
Tel. +82-53-551-3253, Fax. +82-53-551-3256
E-mail: rndok@chungwoo-textile.com

광촉매의 섬유제품에의 응용에 대해서는 섬유고분자내의 투입에 의한 방법(山下 등, 2000)과 표면 코팅에 의한 방법 등을 생각할 수 있는데, 이들 두 방법에 있어서 문제가 되는 것은 광촉매가 표면 반응이기 때문에 광촉매 기능을 어떻게 효율적으로 발현시키는가 하는 문제와 광촉매의 강한 산화력에 의한 섬유소재 혹은 바인더의 열화 문제이다. 이러한 문제에 대한 해결 방법으로 현재 연구되고 있는 주요 방향으로는 광촉매의 산화력을 저하시키는 방법, 광촉매의 강한 산화력을 견디는 유기 바인더의 개발, 광촉매를 무기질의 다공막으로 도포하는 방법 등이 있다.

본 연구에서는 빛을 받으면 항균 · 소취 · 방오성의 뛰어난 기능을 발휘하는 광촉매를 무기질 다공막으로 도포하는 방법으로 섬유 및 바인더의 열화를 막는 형태의 머스큐메론형 광촉매(有川, 2000)를 이용하여, 셀룰로오스 섬유와의 가공기술에 있어서 기능성 발현의 극대화를 위한 가공 방법 확립을 위해 광촉매의 입자 크기, 침지 온도, 농도 등에 따른 각종 기능성을 확인하고, 가공 공정의 표준화와 생산 현장의 적용으로 건강 · 쾌적 섬유의 상품 전개에 그 목적을 두었다.

2. 실 험

2.1. 시료 및 시약

실험용 시료는 100% 면직물로 경 · 위 번수 40's · 40's, 밀도(경×위) 84×68/in, 중량은 122 g/m^2, 두께 0.571 mm를 이용했다. 광촉매로는 아나타제형 TiO_2를 무기질 막으로 도포한 머스큐메론형(日本 : 明成商會)의 2종류 입자(5 μm, 15 μm)를 사용했으며, 광촉매를 Polyurethane Resin(Polytan 330R)과 1 : 1의 비율로 분산 콜로이드를 만든 후, 분산액을 3, 5, 10%의 농도로 가공액(욕비 1 : 20 o.w.f)을 만들어 사용하였다.

2.2. 시약의 적용 및 가공 방법

시약의 적용은 Table 1과 같으며 서로 다른 조건으로 12개의 샘플을 제작하여 그 기능성을 평가하였다.

가공처리는 1dip-1nip 방식으로 Wet pick up 80%로 했으며, 이때 dipping처리의 온도는 50°C, 70°C의 2조건이며, 처리시간은 모두 10분간으로 했다. 건조(열처리)는 150°C에서 3분간 텐터로 열처리 하였다.

3. 측정 및 분석

시약 농도, TiO_2의 입자 크기, dipping 온도에 따른 기능성의 변화를 항균성, 소취성, 자외선 차폐성, 백도의 변화, 전자현미경 사진을 통해 측정하였으며, 세탁 내구성을 확인하기 위해 Launder-O-Meter(KS K 0430)로 5회 세탁 후의 시료에 대한 측정 및 분석을 함께 실시하였다.

3.1. 항균성

항균성은 항균도 시험법(KSK 0693-2001)에 의했으며, 균주는 황색포도상구균(Staphylscoccus aureus)과 폐렴구균(Klebsiella pneumoniae)을 사용하여 각 균에 대한 정균감소율(%)로 평가했다.

3.2. 소취성

소취성능은 일본 KAKEN시험규격에 의해, 5리터의 테트라백에 가공시료(1 g)를 넣고, 초기농도로 조정한 암모니아가스 3 l를 주입한 후 2, 24시간 후 가스농도를 검지관으로 측정하였다.

3.3. 자외선 차폐성

자외선차폐성은 시험방법 AATCC183-1999에 의거, UV-A, UV-B에 대한 UPF(자외선 차단지수)로 평가했다. 시험에 사용된 광원은 Xenon Arc이며, 시험기기는 UV-VISIBLE- NIR Spectrophotomter을 사용하였다.

3.4. 백도

백도는 CCM(Gretag Macbeth사)을 이용하여 ASTM E 313에 의거하여 가공 및 세탁에 따른 변화를 측정하였다.

3.5. 전자 현미경 사진

가공 샘플의 세탁 전과 세탁 5회 후의 표면사진을 700배로 관찰, 비교하여 세탁에 따른 가공 샘플의 변화를 확인하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 항균성

항균성의 측정은 KS K 0693-2001에 의거하여 황색포도상구

Table 1. The application and treatment of TiO_2

Sample		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
TiO_2 size	5 μm	○	○	○	○	○	○						
	15 μm							○	○	○	○	○	○
Concent -ration	3%	○	○					○	○				
	5%			○	○					○	○		
	10%					○	○					○	○
Temperature	50°C	○		○		○		○		○		○	
	70°C		○		○		○		○		○		○

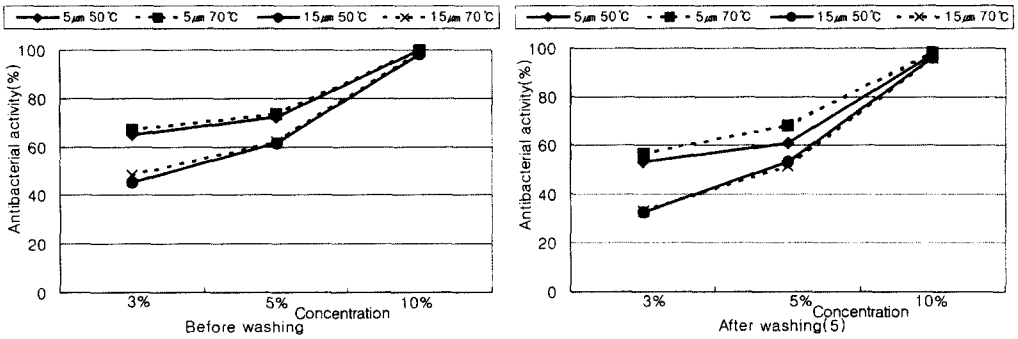

Fig. 1. Antibacterial activities according to dipping temperature, concentration and size.

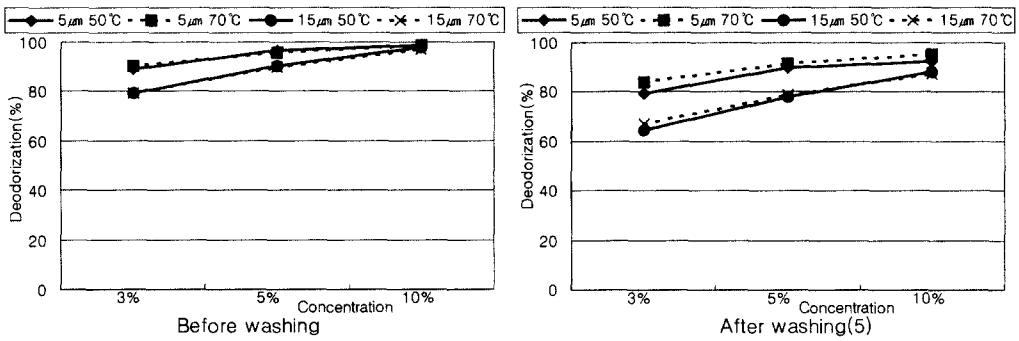

Fig. 2. Deodorization according to dipping temperature, concentration and size(After 2 hours).

균과 폐렴구균에 대해 실시하였으며, 각 균주에 대한 정균 감소율로 항균성을 측정하였다.

황색포도상구균에 대한 항균성은 광촉매를 10% 첨가시 99% 이상으로 뛰어난 결과를 보였으나, 폐렴구균에 대한 항균성은 48~73%정도로 낮았다. 또한 침지 온도가 높은 경우(70°C)와 광촉매 입자가 작은 경우(5 μm)에 높은 항균성을 보였으며, 농도가 증가할수록 뛰어난 항균성을 보였다.

이는 광촉매의 유기물에 대한 산화력은 접촉에 의해서만 이루어지므로 침지온도에 따른 광촉매의 섬유에 대한 접착량이 증가하고, 입자가 작을수록 접촉 면적이 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 또한 본 실험은 자외선의 조사가 극히 적은 환경에서의 결과이므로 태양이나 형광등 아래에서의 일상생활 환경에서는 더 높은 항균성을 나타낼 것으로 사료된다.

세탁(5회)에 따른 항균성의 변화에서도 다소의 감소는 보이나 침지 온도, 농도, 입자 크기에 따른 항균성의 변화경향은 세탁전과 거의 같았다. Fig. 1은 침지 온도, 농도, 입자 크기 및 세탁 전·후(5회)에 따른 황색포도상구균의 항균성을 나타낸 그림이다.

4.2. 소취성

소취성은 가스검지관법에 의해 암모니아 가스의 잔류 농도로 측정하였다. 광촉매의 소취성은 아주 뛰어나 세탁 전에는 Sample G에서 96%의 소취율(24시간 후)로 가장 낮은 소취율을 보였으며 그 외의 시료에서는 모두 99% 이상의 소취율을 보였다.

Fig.2는 암모니아 가스 주입 2시간 후의 소취율을 나타낸 것으로 세탁 전에는 3%의 농도에서 80~90%의 소취율을 나타내었으며, 10%의 농도에서는 95% 이상의 소취율을 보여 뛰어난 소취성을 확인 할 수 있었다. 또한 침지 온도가 높은 경우, 광촉매의 입자가 작은 경우, 농도가 높은 경우일수록 소취율도 높게 나타났다. 세탁 5회에 따른 소취율은 세탁 전에 비해 최대 15% 정도 감소했으나 침지 온도, 광촉매의 입자 크기, 농도에 따른 변화 경향은 비슷하게 나타났다.

4.3. 자외선 차폐성

자외선에 대한 차폐성은 AATCC 183-1999에 의거하여 자외선 차단 지수(UPF)로 비교하였다.

Fig. 3은 세탁 전 · 후(5회)에 따른 UPF를 나타낸 것이다. UPF가 14 이상이면 차단성이 우수한 것으로 UPF 14의 경우 실제 투과되는 자외선의 투과율은 6.7%이며 차단율은 93.3%

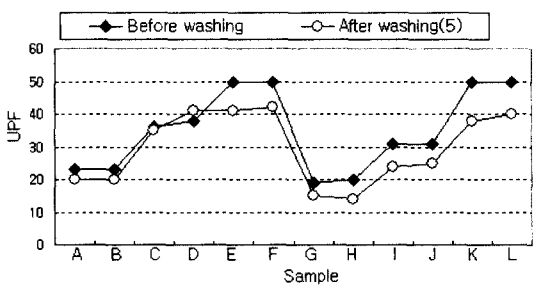

Fig. 3. Changes of UPF according to washing 5 times.

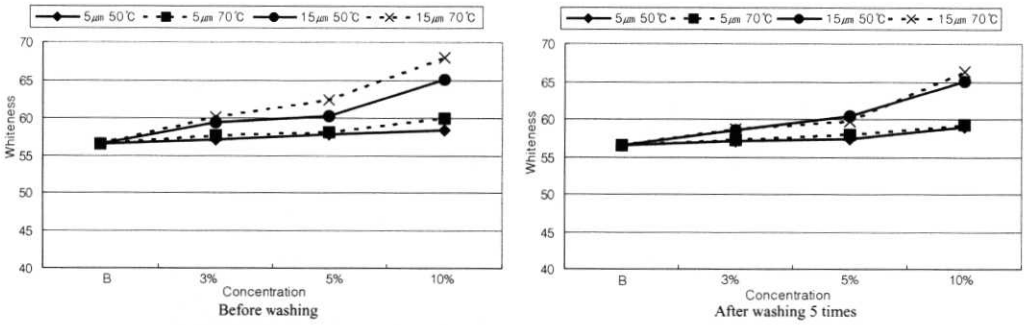

Fig. 4. The results of whiteness according to dipping temperature, concentration and size.

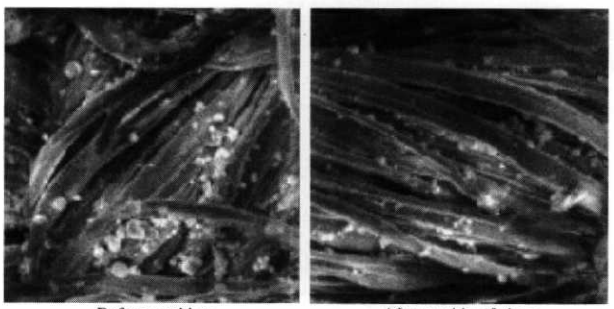

Fig. 5. SEM images of sample F(×700).

이다. 또한 UPF 25는 차단율이 96%이며, UPF 40이상이면 자외선 차폐성이 아주 우수한 것으로 97.5% 이상의 차단율을 나타낸다.

본 실험에서 가공된 직물의 자외선 차폐성은 세탁전의 시료에서는 UPF가 모두 19 이상이었으며, 세탁 5회 후에도 14이상으로 나타나 뛰어난 자외선 차폐성을 확인할 수 있었다.

4.4. 백도

백도는 CCM(Gretag Macbeth사)을 이용하여 ASTM E 313에 의거하여 가공 및 세탁에 따른 변화를 측정하였다.

각 시료에 대한 백도의 변화를 Fig. 4에 나타내었다.

광촉매가 백색 분말상이므로 그 접착량이 증가할수록 백도가 증가하는 것으로 나타났으며, dipping 온도가 높은 경우에 백도가 높아지는 것으로 보아 그 접착량이 많아진 것을 알 수 있었다.

4.5. 전자 현미경 사진

Fig. 5는 SEM을 이용하여 Sample F의 표면을 700배의 크기로 관찰한 것이다. Sample F는 5 μm의 광촉매를 10%의 농도로 가공액을 만들어 70°C에서 10분간 dipping시킨 것으로 세탁 5회 실시 후에도 많은 량의 광촉매가 섬유사이에 부착되어 있는 것을 확인 할 수 있었으며, 또한 가공에 의한 항균성, 소취성, 자외선 차폐성 등이 세탁 5회 후에도 높이 유지되는 것으로 보아 세탁 내구성을 알 수 있었다.

4. 결 론

빛을 받으면 광활성 반응이 일어나는 광촉매의 대표적인 TiO_2를 이용하여 섬유가공에 따른 항균성, 소취성, 자외선 차폐성 등의 특성을 평가하였다. 또한 백도와 전자현미경 사진을 통해 섬유 가공시의 침지온도, 광촉매 입자의 크기, 가공 농도에 따른 특성을 조사한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. 광촉매의 농도가 증가할수록 항균성은 증대되며, 황색포도상구균에 대한 정균율은 높으나, 폐렴구균에 대한 정균율은 낮았다.

2. 광촉매 가공에 따른 자외선 차폐성은 우수하여 농도 3%에서도 충분히 얻을 수 있었다.

3. 소취성은 3%의 농도에서 99% 이상의 성능(Sample G 제외)을 보여 아주 우수하였다.

4. 광촉매의 가공에 따른 기능성은 입자가 작을수록 높게 나타나며, 침지 온도가 높은 경우에 뛰어났다.

참고문헌

김정진 · 장정대 (2002) TiO_2/PEG처리 면직물의 특성. *한국염색공학회지*, **14**(3), 189-194.

김정진 · 장정대 (2002) TiO_2/PEG처리 면직물의 물성과 자외선 차단성능. *한국염색공학회지*, **14**(4), 223-228.

오선화 · 강영수 · 박수민 (2002) TiO_2 sol 용액의 농도가 소취율에 미치는 영향. *한국염색공학회지*, **14**(3), 147-154.

有川稔英 (2000) 維加工劑としての光触媒の適用. *加工技術*, **35**(4), 237-240.

有川稔英 (2000) 光触媒による繊維への抗菌・消臭加工. *加工技術*, **35**(9), 556-559.

宮崎孝司・堀照夫・山田有紀 (2002) 酸化チタン／アパタイト複合被覆PET繊維. *加工技術*, **37**(2), 85-89.

田中 敦(2001) ナノ粒子無機抗菌劑. *加工技術*, **36**(9), 564-574.

田中 敦(1999) 超微粒子コロイド状無機抗菌劑. *加工技術*, **34**(4), 247-255.

山下典男(1998) 光觸媒の繊維への應用. *加工技術*, **33**(9), 551-554.

山下典男・二村宏・林浩司・今泉茂巳 (2000) マスクメロン型光触媒とその応用事例. *加工技術*, **35**(8), 464-468.

(2003년 5월 14일 접수)