

졸-겔법을 이용한 섬유가공

박성민

한국염색기술연구소

1. 서 론

현재 전 세계의 섬유시장규모는 \$4,000억 이상이고 매해 성장을 거듭하고 있다. 이에 따른 세계 전체 섬유수요는 1992년 약 3,900만 톤에서 연평균 2.8%정도씩 증가하여 2005년에는 5,600만 톤 이상이며, 그 중 고기능성 섬유의 비중은 1992년 7.4%에서 2000년 11.8% 2005년에는 15.1%로 연평균 5.6%의 고신장을 지속해 왔다¹⁾.

이는 일반적인 섬유제품이 고전을 거듭하고 있는 것과는 대조적으로, 고기능성 섬유제품의 성장이 실질적인 섬유제품의 시장성장을 주도하고 있다고 하여도 과언이 아니다. 고기능성 섬유재료의 비중 증대에 의해 산업용 및 비 의류용 용도가 더욱 확대될 전망으로, 선진국에서는 의류용 섬유소비에 있어서는 양적 포화상태를 나타내고 있는 반면에 실내용 인테리어용 산업용 분야에서는 소비 비율이 60~70%를 차지할 정도로 그 중요성이 확산되고 있다.

이러한 고기능성 섬유제품의 성장은 현재 섬유산업이 겪고 있는 산업구조의 재편과도 밀접한 관계가 있다. 고기능성 섬유제품에 의해 섬유 및 의류제품의 신선한 변화가 일어나고 있는 것이다. 고기능성 섬유는 섬유제품의 적용성과 활용도를 점차적으로 확대해 나아가고 있다.

한편, 한국의 섬유산업은 60년대부터 최근에 이르기까지 한국의 경제발전에 상당한 영향을 미쳐 왔으며 이와 같은 추세는 당분간 지속될 것으로 추정되나 후발 개발도상국의 추격과 국내여건의 악화, 국제환경 변화 등은 한국 섬유산업이 세계 정상으로 발전하기 어렵게 하고 있다.

이와 함께 국제 무역질서의 변화, 지구환경 보존에 대한 관심의 고조, 소비자 욕구의 개성화

및 다양화 등 섬유기술 외적인 측면에서도 많은 변화가 예상되고 있다. 따라서 한국의 섬유산업이 국가 경제면에서 주도적 위치를 유지하기 위해 21세기의 국제환경 변화에 능동적으로 대처할 수 있는 대책마련이 필수적인 시점에서 첨단 섬유산업 육성은 새로운 섬유기술의 전개와 더불어 한국의 섬유산업 발전 및 국가경제에 크게 기여할 것으로 예상된다.

이 첨단섬유산업은 새로운 기술개발이나 디자인 개발 등을 바탕으로 높은 부가가치 창출이 가능한 기술·지식이 집약된 고감성 패션 섬유제품과 고기능성 섬유재료 중심의 산업분야로써 특히 고기능성 섬유산업은 무한한 부가가치 창출을 가능케 함으로써 새로운 국가 전략 사업의 기반이 될 것이다. 현재 이러한 고기능성 의류제품은, 기존의 섬유제품이 추구했던 편안함, easy-care, 건강, 위생 뿐 만 아니라, 열, 압력, 유독물, 병원성 세균 등의 외부환경에 대한 물리적, 화학적인 보호기능이 요구되고 있다. 또한 이러한 고기능성 섬유제품은 일반의류 뿐 만 아니라, 자동차, 철도, 항공 및 홈 텍스타일 등의 섬유로서, 그 용도의 확대가 기대되고 있다. 이러한 고기능성 섬유제품의 궁극적인 목표는²⁾

- 역학적, 화학적, 물리적, 광학적, 열적인 파괴에 대한 안정성 증가
- 발수, 발유, 방오 기능의 향상
- UV, IR등의 반사 및 흡수 등의 기능향상
- 정전기 방지 및 전자파 차폐 등 기능향상
- 인체 성분의 고정 및 서방화에 의한 치료 및 향상효과 등이며 이와 함께 섬유제품의 외관, 촉감, 세탁내구성 또한 매우 중요한 부분이다.

앞서 언급한 고기능성 섬유를 제조하기 위해서는 새로운 기술이 필요하며, 새로운 기술에 의해

고기능 스마트 섬유의 제조가 가능하게 된다. 일반적으로 고기능성 섬유는 방사 등의 새로운 섬유 제조공정과 섬유의 개질 및 후 가공 약제 및 기술에 의해 가능해진다. 특히 최근 생활수준이 높아지고 패션의류에 대한 소비자의 요구가 다양화·고도화됨으로써, 부가가치가 높은 폴리에스테르 섬유의 개발이 더욱더 활발하게 진행되고 있다. 섬유의 고급화·고기능화를 달성하기 위한 방법으로는 원료단계에서부터 후 가공에 이르기까지 각 공정에서 다양한 방법으로 차별화·고부가 기술이 적용되고 있는데, 크게 섬유의 굵기, 단면형태, 권축부여, 극세화를 통한 소프트터치, 이형 중공화에 따른 경량 보온성부여, 권축발현에 따른 스트레치성 부여 등의 원사제조공정 중의 물리적 개질과 공중합 폴리머 블렌딩 기술을 활용한 중합물 개질과, 염색마무리 가공중의 코팅으로 대표되는 후 가공 개질 등의 화학적 개질로 구분할 수 있다. 마무리 가공에서 기능성을 부여하는 유력한 방법은 코팅이다. 지금까지는 수용성 가공제를 이용한 패딩처리나 용제를 기본으로 한 나이프, 롤 코팅이 주류였으나, 최근에는 EVA, PET공중합, 반응성 PU 등 용제를 사용하지 않는 핫멜트(hot melt) 방식으로 전환되고 있다. 로터리스크린, 슬롯다이 등으로 $2\text{g}/\text{m}^2$ 이하의 정도가 높은 박막도포가 가능해졌다. 지금까지 UV케어, 형상기억, 도전성 폴리머 등에서 기능성을 확대하는 것이 과제라 되어 있다.

미국이나 유럽에서는 나노기술을 기본으로 하는 기능성 코팅기술의 개발이 진행되고 있다. 독일의 프라운호퍼(Fraunhofer)연구소³⁾에서 개발한 나노크기의 유·무기를 혼합한 하이브리드 고분자는 한 번에 방오·제전·자외선차단·항균 등의 다양한 기능성을 부여하는 졸-겔 코팅으로 주목을 받고 있다.

이것은 오가노 알콕시실란과 알콕사이드를 기본으로 한 졸-겔로 물을 가하면 옥사이드 매트릭스를 형성한다. 즉, 올리고머 혹은 프리폴리머(prepolymer) 단위가 물 혹은 알코올 용액 중에 형성되어 있고, 여기서 용제를 제거하면 졸이 형성되며, 최종적으로 가교결합으로 유기 나노매트릭스가 형성된다. 이렇게 합성된 졸-겔 나노 코팅제는 수용성으로 침적, 스프레이, 원심력 등을 이용하여 생지에 부여 후 열

이나 광화적인 큐어(cure)로 $0.5\sim 5\mu\text{m}$ 의 박막이 가능하다. 이 막은 매우 얇고 투명하며 인장 및 마모 저항성 등 복합기능성을 갖는 획기적인 코팅으로 화제가 되고 있다.

앞서 언급한 졸-겔 나노코팅기술과 같이 염색가공 산업에 있어서의 나노기술은 직경 $1\sim 100\text{nm}$ 크기의 원자나 분자를 조작/제어하여 물질의 구조와 배열을 변화시켜, 새로운 기능이나 우수한 특성을 만들어내는 기술이라고 말할 수 있다.

입자가 나노화되면 비표면적이 상당히 넓어져서 나노재료의 접착력이 크게 강화되고, 내구성이 증가되며, 동시에 특별한 기능성이 나타나 최근 10여년에 걸쳐 이 분야의 기술이 전체 업종에까지 확산되어 실용화 연구가 활발한 실정이다.

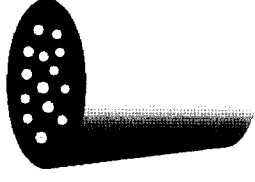
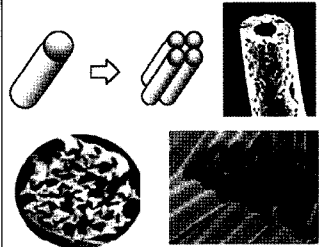

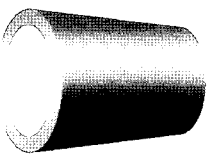
현재 염색가공 산업에 있어서 나노기술이 적용되거나 응용이 검토되는 분야는 스포츠 의류, 특수복, 군사용, 보호복, 산업용, 스마트섬유 등에 이르기까지 그 폭이 넓은데, 국내에서는 자체적으로 개발하여 상품화된 사례가 거의 없다.

아무튼 염색가공 산업에 대한 나노기술의 적용은 고부가가치 섬유 신제품 제조가 가능하고, 부가가치가 높아 우리나라 섬유산업의 또 다시 부흥을 이끌 수 있는 주요 상품화기술이라 생각된다.

저온에서 나노입자의 제조가 가능한 졸-겔법을 사용하면 고분자나 섬유를 용융 또는 탄화시키지 않고도 나노기술을 구사할 수가 있는데, 졸-겔 공정을 응용한 유·무기 혼성 복합체인 고분자 하이브리드는 무기세라믹의 강도, 내열성 및 안정성 등과 유기고분자의 경량, 연성, 탄성 및 성형성 등의 상충된 특성이 보완되는 새로운 특성의 재료를 개발할 수 있어서 유무기 하이브리드 재료의 합성, 공정, 응용에 이르기까지 다양하게 연구 개발되고 있다.

특히 유·무기 하이브리드 재료는 용액상태에서 제조되기 때문에 용액 코팅공정의 적용이 가능하여 다양한 코팅에 적극적으로 활용되고 있다. 그리고 코팅공정 온도가 상대적으로 낮아서, 유기물의 기능성 발현이 용이하여 매우 유용한 코팅재료이며, 섬유가공에 그대로 적용이 가능하고, 섬유고분자와 내구성 있게 직접 결합이 되어 실용성이 높다.

Table 1. 섬유의 고기능화 방법⁸⁾

개질 종류	특징	비고
폴리머 개질	이종 폴리머와의 공중합 등	
섬유의 방사 공정시 기능성 물질의 첨가	폴리머 중의 기능제(세라믹스 등)의 첨가 등 섬유의 방사 시 기능성 유기/무기물을 첨가하여 제조하는 방법이지만, 섬유의 인장, 인열, 드래이프성 등의 물성저하를 일으키거나, 공정상 첨가물의 탈락에 의한 결점발생 가능성이 높다. 또한 천연섬유에는 적용할 수 없는 방법이다.	
섬유형성 단계의 개질	단면 이형화, 중공화, 측면흡, 굽기 변화 등	
그라프팅에 의한 표면개질	그라프팅에 의한 기능성과 내구성을 나타내지만, 섬유의 관능기와 화학구조에 영향을 많이 받음	
마무리가공 고기능성 코팅	기능제의 패딩, 스프레이, 코팅, 라미네이트 등 일반적으로 가장 많이 사용하는 방법이며, 섬유의 종류에 상관없이 코팅하고자 하는 물질의 성질에 따라 최종제품의 물성 등이 나타난다. 여러 가지의 기능성을 가지는 화합물을 쉽게 혼합하여 각각의 물성을 나타내게 할 수 있음	

따라서 유·무기 하이브리드 재료 코팅에서는 졸-겔 공정⁴⁻⁷⁾을 기반으로 하여 어떻게 섬유, 플라스틱, 유리 등의 소재에 내마모성과 함께 부가적인 가치를 부여하느냐가 주요 관건이다. 무기 망목구조의 양 조절에 의한 경도와 유기가교의 성질 및 양에 따른 유연성의 자유로운 조합으로 유·무기 하이브리드 재료의 화학적 기능성화를 구현할 수 있다.

고기능성 섬유의 제조에 있어서 무기 졸 코팅이 새로운 기술로 각광을 받는 여러 가지 이유가 있다.

- 졸 형태의 개질 실리카나 금속산화물은 그 크기가 50nm이하로서 섬유상 처리 시 부착이 잘 될 뿐만 아니라 투명 옥사이드(oxide)층을 형성한다.
- 이러한 옥사이드 층은 빛, 열 뿐 만 아니라, 화학적, 미생물적인 침투에 안정하다
- 또한 옥사이드 층은 섬유의 인장, 인열, 마모 강도등의 물리적 특성을 향상시킬 뿐 만 아니라, 섬유표면 물성을 증가 시킨다.

- 옥사이드 코팅은 다공성을 가져 코팅시 첨가된 유기, 무기 및 생리 활성물질 등의 기능성 발산을 도울 뿐 만 아니라 촉매의 역할도 한다.

- 이러한 코팅은 상온, 상압의 조건에서 일반적인 코팅 및 패딩설비 뿐 만 아니라 스프레이 설비 등으로도 작업이 가능하다.

본 고에서는 이러한 나노크기의 개질실리콘이나 금속산화물을 이용한 섬유제품상 유·무기 졸-겔 코팅에 대하여 소개 하고자 한다.

2. 본 론

2.1 졸-겔 화학과 기술

졸-겔 반응(sol-gel reaction)은 지난 수년간 유리와 세라믹 분야에서 상당한 평가를 얻게 된 방법이다. 이 화학적인 과정은 실리콘이나 금속 알콕사이드 단위 전구체(monomer precursor)로부터 다양한 종류의 무기질 망상조직(network)을 만드

는 것이다. 이 방법은 1800년대 후반에 처음 발견되어 1930년대부터 활발히 연구되었으나 1970년대에 들어 단일 무기물로 구성된 겔을 만들어 높은 온도에서의 용융과정이 없이 저온에서 유리로 변환시킬 수 있게 되자 새로운 관심을 끌게 되었다.

이 과정을 이용하면 고온에서 용융과정을 거쳐 무기질 유리를 만드는 전통적인 방법과는 달리 상온에서 경도와 투명도, 화학적 안정도, 조절된 기공, 열전도도 등 좋은 성질의 균질한 무기질 산화물질을 만들 수 있다. 유리나 세라믹을 만드는 이러한 졸-겔 과정을 응용하여 겔 상태에서 다양한 모양으로 성형함으로써 단일 암체(monolith)나 박막, 섬유, 단일 크기의 분말 등을 얻을 수 있는 특수한 방법들이 개발되었다. 이 방법을 응용하면 광학재료, 보호막과 다공질막, 광학 코팅, 창절연재(window insulator), 유전체 및 전자재료 코팅, 고온 초전도체, 보강섬유, 충전재, 촉매 등을 만들 수 있다. 졸-겔 과정과 응용에 대한 전반적인 내용은 다음 도식을 통해 개괄할 수 있다. 졸-겔 과정(sol-gel process)은 이름이 의미하는 것처럼 콜로이드 부유상태(sol)를 만들고, 이 졸의 겔화 과정을 통해 액체상 망상조직(gel)으로 변화시켜 무기질 망상조직을 만드는 과정을 말한다.

졸-겔 과정은 가수분해, 알콜 응축, 물 응축의 3가지 반응과정을 거치는 것으로 알려져 있고, 실험실적으로 쉽게 수행이 가능한 분야지만, 반응에 영향을 주는 요소가 다양하므로 주의가 요구된다. 그 중에서 pH, 촉매의 성질과 농도, 물의 상대적 몰 비, 그리고 온도가 가장 중요한 것으로 알려져 있다.

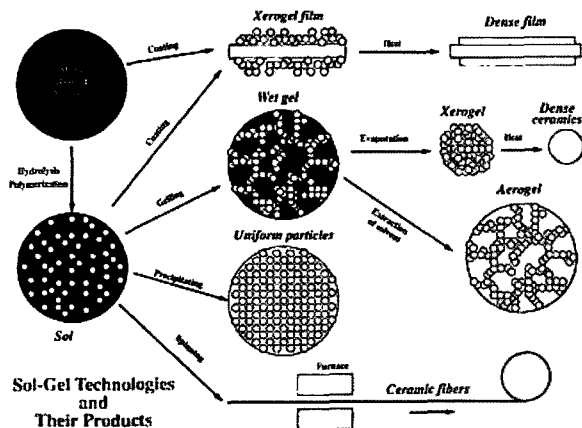


Fig. 1. 졸-겔 합성과정과 응용⁹⁾.

졸을 합성하기 위한 전구체는 금속이나 준금속 원소들이 다양한 반응성 배위체(reactive ligands)로 둘러싸인 물질로 구성되어 있다. 금속 알콕사이드들이 가장 많이 사용되는데, 이는 이들 물질들이 물과 쉽게 반응하기 때문이다. 가장 널리 이용되었던 금속 알콕사이드는 알콕시실란, 즉 tetramethoxysilane (TMOS)와 tetraethoxysilane (TEOS) 이다. 그러나 최근에는 고온초전도체나 강유전체 물질의 합성을 위해 다양한 종류의 금속 알콕사이드 들이 졸-겔 과정에 많이 이용된다. 이 경우에는 물질의 화학량론(stoichiometry)을 맞추기 위해 2종류 이상의 금속 알콕사이드 들을 혼합하여 반응시킨 졸을 만들게 된다. 이러한 나노졸은 투명하고, 안정화되어 있으며, 고형분이 4-20%정도인 나노(50nm)분산액이다. 알콕사이드를 출발물질로 할 경우 졸-겔 과정은 일반적으로 3가지의 반응으로 구분하여 기술한다: 즉, 가수분해(hydrolysis), 알콜 응축(condensation), 물 응축의 과정이다. 이러한 일반적인 반응과정을 Fig. 1에 나타내었다. 여기서 M은 금속원소이다¹⁰⁾.

이들 반응에 의해 형성된 졸 입자들은 중축합(polycondensation)에 의해 올리고머로 성장하게 된다. 이때 알콕사이드 금속원자의 반응기(functionality)의 수에 따라 선형 사슬이나 원형 또는 3차원 입체구조(반응기 수가 2이상의 경우)를 가진다. 실제 일반적인 나노졸은 알콜 응축의 형태로 제조된다. 이러한 알콜 응축의 형태는 분산안정성이 우수할 뿐만 아니라, 섬유의 종류에 상관없이 접착력이 우수하고, 낮은 온도에서 건조가 잘 되는 장점이 있다. 그러나 섬유의 가공공정 중 폭발이나, 인화의 문제로 인하여 실제로 사용하기 어려운 점이 있다. 따라서 섬유의 가공공정에 사용하기 위해서는 알콜을 물로 치환¹¹⁾하거나, 금속알라이드를 이용한 가수분해, 다른 염, 즉 예를 들면 $AlCl_3 \times 6H_2O$ ¹²⁾의 알루미늄나 또는, 티타늄 디옥사이드, $TiCl_3$ ¹³⁾, $TiCl_4$ ¹⁴⁾, TiF_4 ¹⁵⁾, titanium(IV) sulfite¹⁶⁾ 등을 이용한 가수분해를 하여야 한다.

실리콘 옥사이드나 금속옥사이드 나노졸을 함유한 용액으로 섬유상 처리를 할 경우 나노입자들은 부피에 비한 표면적이 넓을 뿐만 아니라 용매가 포함된 lyogel 층(III) 형태로 섬유의 표면에 부착되기 때문에 점점 응축하여 섬유표면상 삼차원의 망상구조를 형성한다.

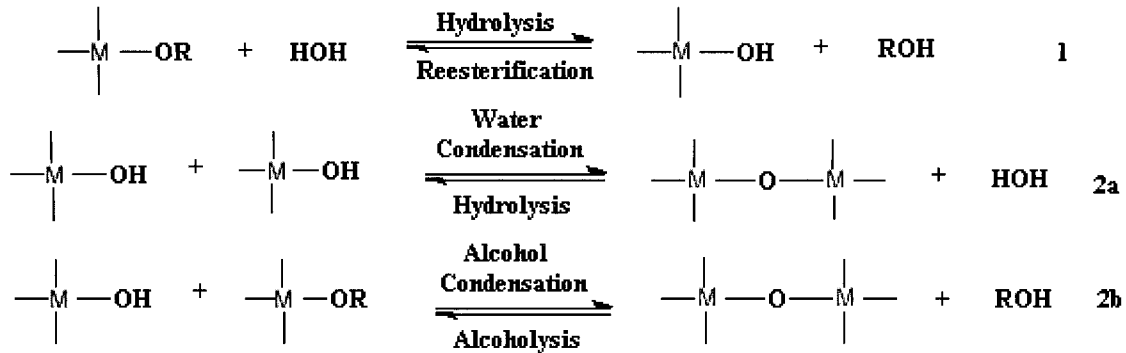


Fig. 2. 졸-겔 과정의 일반적인 3가지 반응¹⁰⁾.

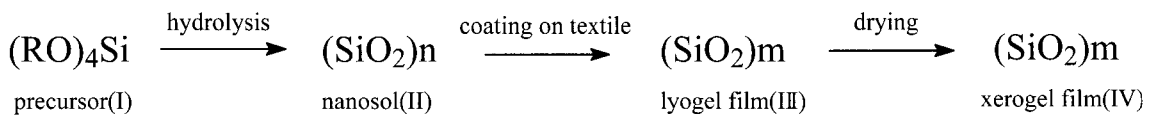


Fig. 3. sol-gel process를 이용한 나노졸 코팅.

그러나 졸-겔 무기질 망상조직의 특성과 성질은 다양한 요소들과 연관되어 있는데, 이들 요소들은 가수분해 및 응축반응에 영향을 준다. 이들 반응에 영향을 주는 요소들은 pH, 온도와 시간, 시약의 농도, 촉매의 성질과 농도, H₂O/금속원소 몰 비(R), 숙성온도와 시간, 건조 등을 들 수 있다. 여기서 언급한 것들 중에서 pH, 촉매의 성질과 농도, 물의 상대적 몰 비(R), 그리고 온도가 가장 중요한 것으로 밝혀져 있다. 따라서 이러한 요소들을 제어함으로써 졸-겔 무기질 망상조직의 구조와 성질들을 넓은 범위에 걸쳐 변화시킬 수 있다.

졸-겔 과정에 의한 SiO₂망상 조직은 일반적으로 산성 촉매 조건 하에서는 주로 선형 내지는 계 멧대로 연결된 가지구조의 중합체를 형성하는 반면, 염기성 촉매 조건 하에서는 겔이 되기 전에 서로 침투될 수 없을 정도의 덩어리들이 복잡하게 엉킨 구조를 만든다^{4,5)}.

Lyogel 층(III)의 내구성을 증진시키기 위해서는 열처리 공정이 필요하다. 열처리 시 시간 및 온도의 정도에 따라 lyogel 층(III)의 내구성 정도는 달라지며, 대부분의 섬유의 가공공정 열처리 온도가 180℃가 넘지 않음에도 열에 따른 파괴 현상이 일어난다.

Xerogel 층은 물리화학적으로 쉽게 개질이 가능하게 때문에 각각 다른 기능성을 부여하는 코팅층을 만들 수 있고 이를 이용한 다양한 고기능성 섬유제품의 생산이 가능하다^{17~22)}.

• Acid-catalyzed

- yield primarily linear or randomly branched polymer



• Base-catalyzed

- yield highly branched clusters



Fig. 4. 산성/염기성 조건 하에서의 형성된 나노졸의 망상조직 구조.

2.1.1 나노졸의 화학적 개질

화학적 개질은 첨가제를 이용한 축중합으로 가능하며, 이러한 축중합은 금속산화물질과 공유 결합을 형성한다(Fig. 5-(I)).

화학적 개질은 서로 다른 종류의 금속알콜 사이드간의 반응에 의해 일어난다. 예를 들면, tetraethoxysilane Si(OC₂H₅)₄(TEOS)와 다른 종류의 금속알콜사이드인 M(OR)_n(M=Al, Ti, Zr, Zn, etc.)²⁶⁾등과의 반응을 예로 들 수 있다(Fig. 5-(II)).

앞서 언급한 것처럼 서로 다른 시작물질이 혼합된 나노졸은 가수분해 속도가 서로 다르게 되며, 적절한 조합을 통한 반응속도의 조절이 필요하다.

다른 한편으로, 유기치환기 R을 가진 trialkoxysilane(R-Si(OR)₃, Fig. 5-(III))을 이용하면 또다른 화학적 개질이 가능하게 된다^{18,24,27,28)}. 치환기 R

이 alkyl, fluoralkyl일 경우 발수, 발유성 등이 증가되며, epoxyalkyl이나 acrylate일 경우 섬유상 코팅성이나 접착성이 증가된다.

2.1.2 나노졸의 물리적 개질

나노졸의 물리적 개질은 무기콜로이드금속^{29~32}, 산화물³³, 안료³⁴, 염료^{35~38}, 유기고분자^{39~41}, 생체고분자^{42~48} 등의 첨가제(Ad)를 나노졸의 제조 및 코팅과정^{42,48,49}에 혼합하여 사용함으로써 개질이 가능하다(Fig. 7).

이러한 물리적 개질은 이러한 첨가제들은 중합 과정에서 첨가되기 때문에 첨가제와 졸을 만드는 원료물질의 비(ratio)에 의해서 최종제품의 물성을 조절할 수 있다^{50~52}.

졸-겔 나노하이브리드의 장점은 다음과 같다⁵³.

- 출발물질의 정제에 의한 고 순도 재료의 제조 가능
- 분자단위에서 유기물과 무기물의 조작용을 통하여 특정한 성질을 유도
- 분자단위에서의 화학적 반응이기 때문에 이중 성분 간의 자유로운 혼합이 가능
- 유기물의 기능성과 무기물이 가질 수 있는 역학적 성질을 동시에 구현

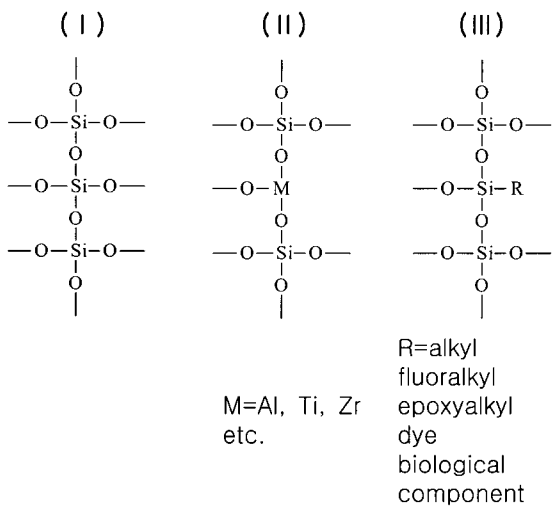


Fig. 5. 나노졸의 화학적 개질^{23~25}.

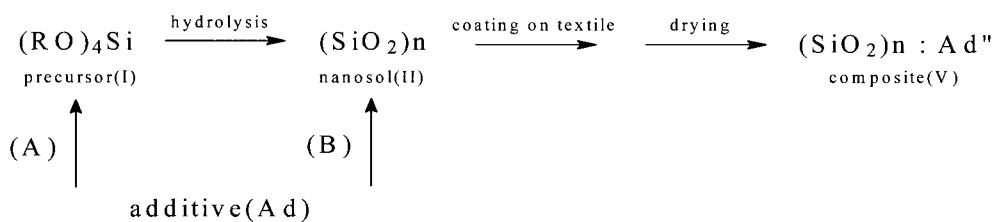


Fig. 7. 나노졸의 물리적 개질.

- 기존 소재의 변형 없이 표면에 코팅처리 하여 새로운 기능성을 부여
- 세라믹 재료에 비해 저온 성형가능(100~150°C)
- 기재의 제한성과 소재의 제한성이 없기 때문에 다양한 분야로의 응용이 가능

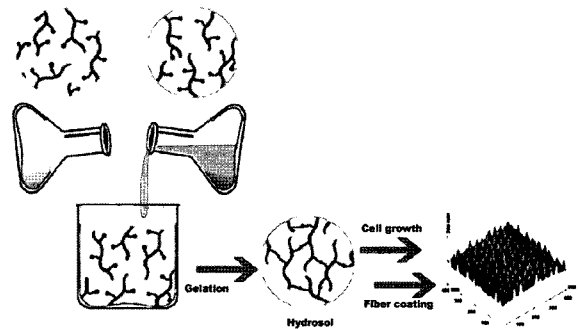


Fig. 6. 서로 다른 종류의 금속알콕사이드를 이용한 나노하이브리드 합성.

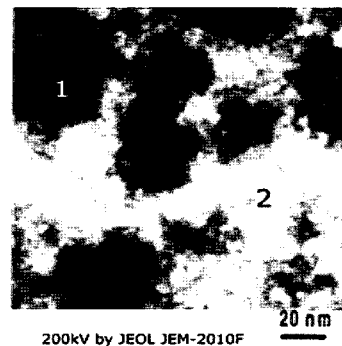


Fig. 8. 옥탄브릿지그룹을 이용하여 합성한 유·무기 나노하이브리드 멤브레인.

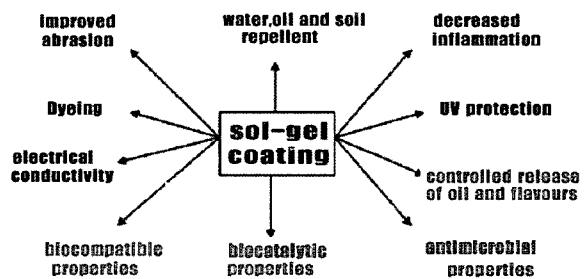


Fig. 9. 나노졸의 개질에 의한 섬유제품의 다양한 기능성 부여.

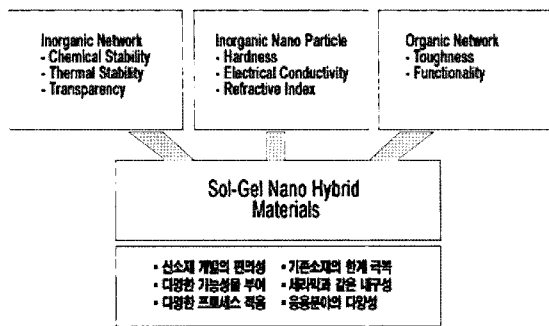


Fig. 10. Sol-gel Nano Hybrid Material 개략도.

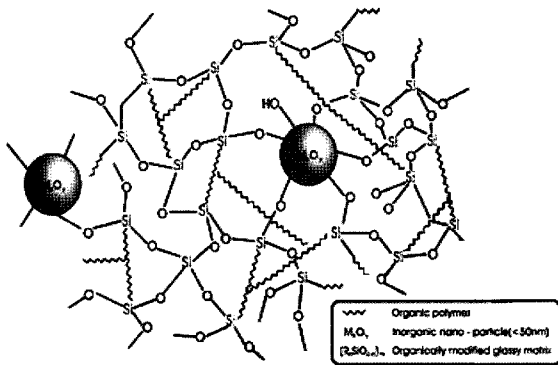


Fig. 11. 졸-겔 나노하이브리드 물질의 구조.

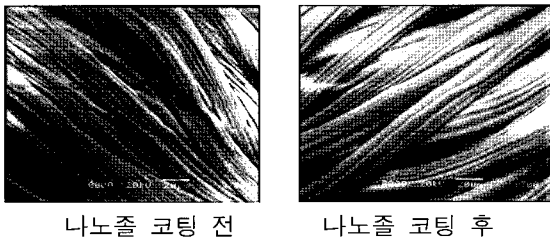


Fig. 12. 마모강도 시험후의 전자현미경 사진.

2.2 물리적 강도 및 내열성 증진

졸-겔 공정기술에 의해 실리카 입자를 섬유표면개질 부착시킴으로써 섬유의 물리적 성능이 월등히 증가되는 것이 확인되었다⁵⁴⁾.

Alkylmodified 실리카 나노졸을 폴리에스테르, 나일론, 면 등의 각종 섬유의 표면에 처리함으로써 섬유표면의 터치는 변화시키지 않으면서 마모강도 및 인장강도 등의 물성이 증가되었다⁵⁵⁾.

이 경우 졸을 만들 때 사용한 실리카를 glycidylpropoxytrimethoxysilane(GPTMS)와 같은 epoxy-silane를 첨가하여 개질해주면 접착내구성이 더욱 더 증가하여 물성이 월등히 올라갈 것이다.

이는 glycidylpropoxytrimethoxysilane(GPTMS)의 epoxy ring과 면섬유의 하이드록시 그룹(-OH)

간 결합에 의해서 가능해진다^{56,57)}. 또한 이러한 나노졸 코팅은 일반적인 폴리에스테르 직물의 강도를 급격히 증가시켜, 방검(防劍)이나 방탄(防彈) 기능도 부여할 수 있다⁵⁸⁾.

Diethylphosphite나 phenylphosphonic dichloride와 같은 화합물을 이용하여 실리카 나노졸을 개질할 경우 내열성이 급격히 증가하게 된다^{59,60)}. 또한 fluorinated silane 화합물을 이용한 실리카졸 가공도 나일론 카펫트의 방염성을 증진시킨다⁶¹⁾.

SiO₂-TiO₂나 SiO₂-Al₂O₃ 나노졸⁶²⁾을 이용한 섬유가공제품도 내열성이 300℃이상 증가되는 것으로 나타났다. 양모의 방염성은 가수분해된 TiCl₄-NH₄HF₂-dicarboxylic acid용액⁶³⁾으로 처리함으로써 증진시킬 수 있다. 또한 기존에 사용 중인 인산계열의 방염제를 나노졸 제조 및 가공 시 혼합함으로써 방염성의 증진을 기대할 수 있다⁶⁴⁾.

2.3 발수, 발유, 방오 기능의 향상

Perfluoroalkyl 화합물을 함유한 실리카 나노졸을 원단상에 처리함으로써 발수, 발유, 방오기능을 향상시킬 수 있다^{65,66)}. 또한 불소 치환기가 부착되어 있지 않은 alkylsilane 화합물을 이용하였을 경우에도 우수한 발수 성능을 발휘할 수 있다^{67,68)}.

2.3.1 발수 코팅

나노졸 코팅을 이용하면 섬유상 발수기능부여는 손쉽게 이루어 질 수 있다. 기본적으로 졸 제조 시 실리카나 티타늄 디옥사이드를 모노머 알킬실란이나 Fig. 13과 같은 소수성기를 가진 폴리실록산이나 불소치환기를 가진 perfluorooctyltriethoxysilane같은 화합물을 이용하여 졸을 제조하면 된다. 실제로 불소화합물은 단가가 높고, 피부트러블이나 인체유해성 및 환경유해성 등의 문제로 인하여 사용을 꺼려하기 때문에, 불소를 사용하지 않는 나노졸을 제조하기 위해서는 장쇄의 알킬실란모노머^{67,68)}를 사용하면 된다.

Methyltriethoxysilane을 사용함에도 불구하고 접촉각은 110°이상 나온다(Fig. 14).

2.3.2 발유 및 방오코팅

발유 및 방오기능을 가진 섬유제품은 이지케어 및 이지클린기능제품으로 소비자에게 각광을 받는 제품이다⁶⁹⁾. 나노졸을 이용한 발유 및 방오기능을 가지는 제품을 만들기 위해서는 나노졸을

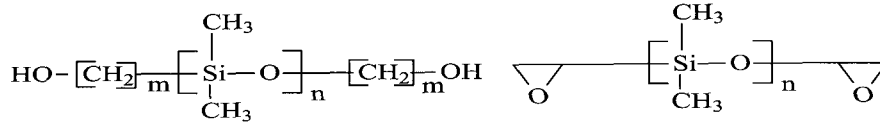


Fig. 13. 나노졸의 소수성을 증가시킬 수 있는 폴리실록산.

불소화합물로 개질하면 된다. 예를 들면 trifluoro-propyltrimethoxysilane과 같은 monomeric per-fluorinated alkylsilane 및 사이드 체인이 불소계 계면활성제로 치환된 polysiloxane이나 불소계 계면활성제등의 불소화합물을 이용하여 나노졸을 개질하면 된다. 이렇게 나노졸로 처리된 직물의 발유 및 방오성은 현재 시판되고 있는 발수 방오제에 비하여 성능이 우수할 뿐만 아니라 내구성이 탁월하다. 이렇게 불소화 나노졸로 제조된 직물은 병원과 같이 혈액이나 병원성 세균에 노출될 위험이 있어 항상 삶아서 사용해야만 하는 병원용 침구⁷⁰⁾ 및 환자복 등에 적합하다. 불소화 나노졸을 이용하여 코팅한 직물은 세탁내구성이 기존의 제품에 비하여 월등히 우수하여 140°C이상의 고온고압 살균세탁에도 내구성이 유지된다.

2.3.3 상처치료용 부착방지 원단

상처의 드레싱에 사용되는 거즈나 붕대용 원단은 화상이나 열상, 창상 등에 의한 상처가 공기중으로 노출되지 않도록 상처부위를 감싸는 용도로 많이 사용된다⁷¹⁾. 그러나 이러한 원단이 상처부위에 부착되어 제거 시 상처부위를 악화 시킨다던가, 환자에게 고통을 주는 경우가 많다. 특히 이러한 문제는 화상환자의 경우 심각한 손상을 일으키기 때문에 이의 개선이 절대적으로 필요하다. 상처드레싱용으로 사용되는 원단에 나노졸 기술을 응용하면 상처부위에 부착되지 않는 드레싱용 원단을 제조할 수 있다^{72,73)}. 이때 사용되는 나노졸은 장쇄의 alkyl-trialkoxysilane을 이용하면 되는데, 주로 hexadecyl-triethoxysilane를 이용한다. Fig. 17은 hexadecyl-triethoxysilane의 고형분에 따른 부착력을 나타낸 그림이다. 졸 농도에 따른 원단의 부착력은 점차 줄다가 늘어나는 경향을 나타내고 hexadecyl-triethoxysilane 고형분이 늘어날수록 수분흡착력은 저하되므로 조절이 필요하다.

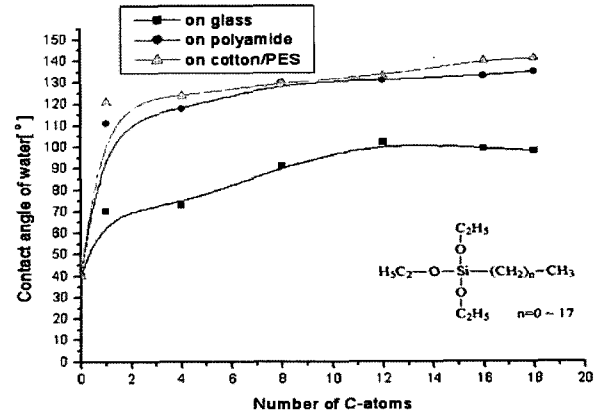


Fig. 14. 실리카 졸-겔 코팅물의 탄소사슬 길이에 따른 접촉각 변화.

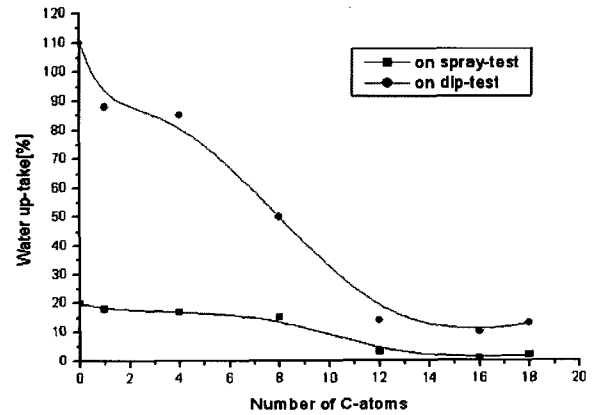


Fig. 15. 면/PET 직물 실리카 졸-겔 코팅 시 알킬실란 알킬기의 탄소수 변화에 따른 스프레이와 디핑 테스트 후 수분 흡착율 변화(미처리 직물의 스프레이 후 수분흡착율은 99%이며 디핑 후 157% 임).

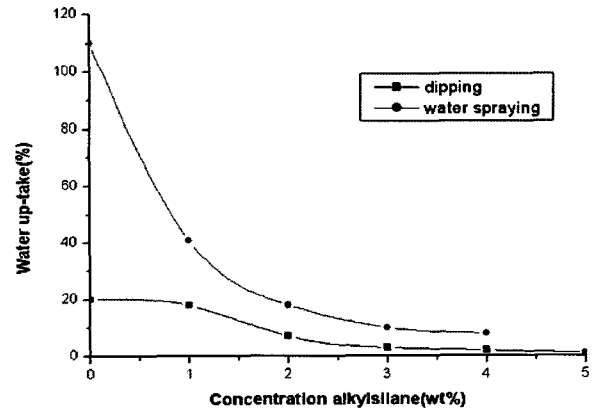


Fig. 16. 면/PET 직물의 실리카 졸-겔 코팅 시 헥사데실트리옥시실란 농도변화에 따른 스프레이와 디핑 테스트 후 수분흡착율 변화.

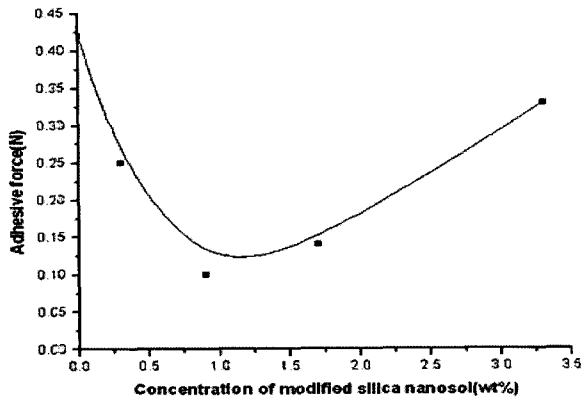


Fig. 17. 상처부위 드레싱용 원단의 실리카 나노졸 처리 농도에 따른 드레싱용 원단의 상처부위 접착강도 변화.

2.4 섬유제품의 광흡수량 변화

2.4.1 염색공정에서의 나노졸의 활용

나노졸에 염료나 안료를 혼합하여 코팅하는 착색코팅 또한 가능하다. 특히 값이 싸고 수용성인 염료는 나노졸 구조 안에 들어갈 수 있고, 착색 후에도 세탁내구성이 굉장히 우수한 특성을 나타낸다. 가교결합을 할 수 있는 silane화합물을 이용한 나노졸은 이러한 수용성 염료의 견뢰도를 획기적으로 개선할 수 있다. 이러한 염색가공에 대한 최초 논문은 2000년도에 아조염료⁷⁴⁾ 및 나노졸을 이용한 견뢰도 증진기술에 대한 내용으로 발표되었다. 나노졸 구조내부에 들어갈 수 있는 것은 비단 수용성 염료만은 아니다. 유기합성염료, 천연염료, 유기 UV흡수제, IR흡수제⁷⁵⁾, 무기화합물인 titanium dioxide⁷⁶⁾, 은 콜로이드⁷⁷⁾ 등도 나노졸 구조 안으로 넣을 수 있다. 나노졸에 의해 염료 및 각종 기능성 화합물 등의 내구성 및 성능이 좋아진다⁷⁸⁾.

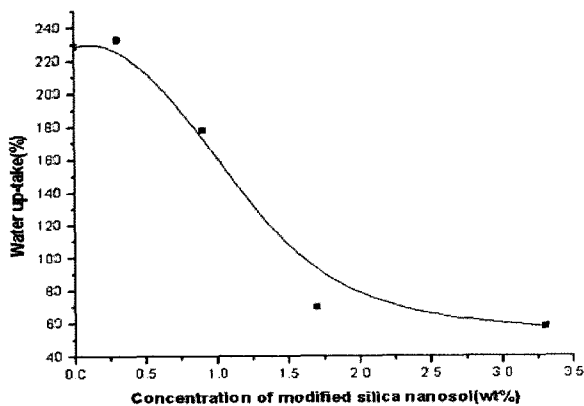


Fig. 18. 상처부위 드레싱용 원단의 실리카 나노졸 처리 농도에 따른 드레싱용 원단의 수분흡착율 변화.

2.4.2 나노졸 내부로 들어간 염료의 용출

나노졸 내부구조로 들어간 염료의 안정성에 대한 문제는 우선 첫 번째로 나노졸 내부구조로 들어간 염료가 나노졸 외부로 확산 승화하지 않아야 하며, 두 번째로는 나노졸 제조시 염료가 첨가됨으로서 코팅층이 박리가 되지 않아야 한다. 일반적으로 나노졸 제조시 첨가된 염료가 세탁이나 견뢰도 시험시 탈락되는 이유는 나노졸의 고착이 완전하지 않기 때문이다⁷⁴⁾. 섬유상 코팅된 나노졸의 고착력을 증가시키는 방법은 아래와 같다.

- Trialkoxysilane R-Si(OEt)₃ (R=hydroxy, epoxy, 또는 amino기가 들어간 물질)을 이용하여 나노졸을 코팅처리 하기 전에 미리 처리한다.
- 면직물의 hydroxyl기나 양모의 amino기와 반응할 수 있는 epoxysilane 화합물로 나노졸을 개질하여 사용한다.
- 나노졸로 코팅된 원단의 열처리 조건을 강화시킨다.

나노졸 층 바깥으로 확산되는 염료는 나노졸의 개질이나 선처리 및 후처리로 개선이 가능하다. 그렇지만 염료분자의 물성(전하, 분자량, 나노졸과의 복합구조 형성능력 등)또한 영향을 준다^{79,80)}. 나노졸 상의 염료가 빠져나오는 가장 큰 요인은 염료의 전하 값이다. 일반적으로 나노졸의 등전점은 pH4에서 나타나고, pH7에서는 음전하 값을 가진다⁸¹⁾. 그렇기 때문에 양전하 값을 가지는 염료의 경우 실리카주위를 둘러싸 결합을 하기 때문에 음전하 값을 가진 염료에 비해 상대적으로 견뢰도가 좋다^{79,80)}. 음전하 값을 가지는 염료의 경우 견뢰도를 증진하기 위해서는 알루미늄 (alumina)나 티타늄 과산화물(titanium dioxide)과 같은 금속산화 나노졸을 병용하여 사용하면 된다. 이러한 금속산화물들은 음이온성 염료와 결합을 할 수 있기 때문에 견뢰도 증진에 많은 역할을 할 수 있다. 예를 들면 음이온성 염료인 alizarin S Red 염료를 SiO₂-AlO₂ 나노졸 코팅에 사용하였을 경우 우수한 견뢰도를 나타내었다⁷⁹⁾. 또한 염료구조상 alkoxy silane 그룹을 가진 염료의 경우 TEOS의 가수분해 과정 중 silica와 화학적 결합을 형성함으로써 견뢰도가 우수하게 나타난다⁷⁴⁾.

2.4.3 일광견뢰도

일반적으로 염색물상의 염료의 일광견뢰도는 나노졸 처리를 함으로서 개선이 된다^{79,80)}.

또한 나노졸 합성시 염료를 나노졸 구조에 들어갈 수 있도록 하거나, UV-흡수제를 나노졸 제조공정에 첨가하여 나노졸 구조 내 UV-흡수제가 들어가 있는 형태로 나노졸을 만들어 사용하면 일광견뢰도가 월등히 개선된다(Fig. 19). 일광견뢰도가 개선되는 이유는 나노졸이 염료를 둘러싸고 있어 광분해 물질을 완벽하게 봉쇄할 뿐만 아니라 나노졸과의 이온결합을 형성함으로써 염료의 광 활성을 막기 때문이다^{80,82,83}.

2.4.4 UV 차단

UV광은 태양광에서 나오는 280-400nm의 단파장 고에너지의 광이다. 이러한 UV광에 노출이 되면, 화상, 알러지, 피부암등을 유발한다⁸⁴. 근래 들어 오존층의 파괴와 레이저문화 등의 확산으로 인한 UV광에 노출되는 시간이 점차 증가하고 있기 때문에 이에 대한 대책이 필요하다.

지구상 여러 지역에서 피부암의 발생빈도가 증가함에 따라 UV차단 섬유나 섬유의 UV차단 가공에 대한 연구가 활발해 지고 있다. 소량의 생활 자외선은 비타민의 합성을 도와주어 생체의 비타민 동화작용에 기여한다.

그러나 과도한 자외선에 노출되면 피부의 노화나 주름, 화상, 색소침착 등의 문제를 일으킨다. UV에 의한 화상은 인체의 DNA(데옥시리보솜 뉴클릭산), RNA(리보뉴클릭산), 단백질 등의 합성을 막아버리기 때문에 피부암의 주요원인이 된다.

우리가 착용하는 의복은 그 두께, 밀도, 등에 따라 UV를 차단하는 정도가 다르다. 그러나 대부분의 여름옷들은 그 두께 및 밀도가 낮아 UV를 차단하는 정도가 미약하다. 결과적으로 옷은 항상 UV를 적절하게 차단하지는 않기 때문에 섬유의 UV 차단지수(UFP)를 높일 수 있는 섬유용 UV차단약제를 개발하는 것이 중요하다. 특히 이러한 개발은 면섬유에 굉장히 중요하며, 나노합성기법인 졸-겔(sol-gel)공법으로 합성하면 면섬유에 아주 적합한 나노졸의 제조가 가능하다. 이러한 나노졸은 titanium dioxide⁸⁵나 phenyl-acrylate, benzotriazols, ZnO와 같은 UV흡수제 및 안료 등을 실리카졸 코팅기술에 사용 가능하다^{86,87}.

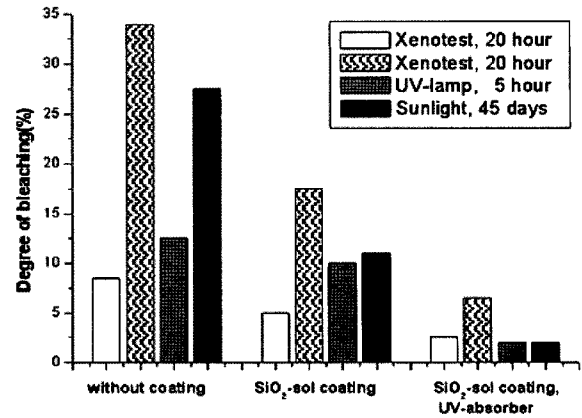


Fig. 19. 나노졸 및 UV-흡수제(SEMA 20163) 처리에 따른 면/폴리에스테르 원단의 광퇴색을 변화.

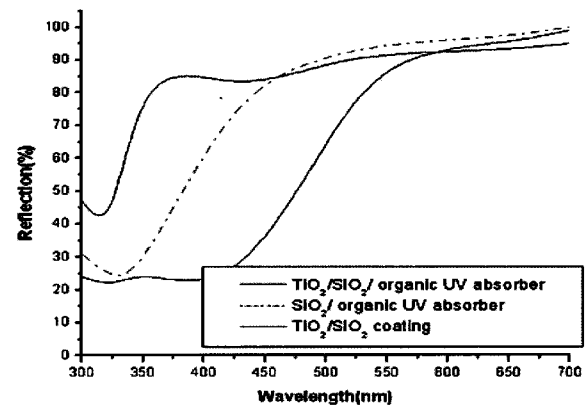


Fig. 20. 나노졸(TiO₂/SiO₂) 및 UV-흡수제 처리에 따른 면/폴리에스테르 원단의 반사율 변화.

2.5 졸-겔 나노코팅을 이용한 전기적 특성 개선

섬유는 본래 전기를 전달하지 않아 흔히 절연체로 사용되고 있는데 그 중에도 면, 양모 등의 천연섬유는 공기의 습도에 따라 어느 정도의 수분을 흡수하여 아주 약간의 전기를 전달한다. 한편 폴리에스테르, 나일론, 아크릴 등의 합성섬유는 흡수율이 아주 작아 미량의 전기도 전달하지 않는다. 따라서 합성섬유로 만든 제품은 마찰에 의해 발생한 정전기를 피할 수 없는 것이 사실이다. 나일론 슬립의 자락이 다리에 감기거나, 폴리에스테르 셔츠에 공기중의 먼지가 달라붙어 더러워지거나, 셔츠나 스웨터를 벗을 때 지지직 하는 소리가 나서 털이 곤두서는 것은 정전기가 발생하기 때문이다. 정전기를 방지하거나, 자기장을 만들거나, 열을 차단하는 직물의 중요성이 점차 증가되고 있다. 일반적인 직물의 표면저항(R)은 10¹⁴Ω이상 정도이고, 대전방지가공이 된 직물의 표면저항은 10¹⁰Ω이하

정도가 되고, 전자파차폐가공을 하였을 경우에는 $10^3\Omega$ 이하 정도를 나타낸다. 섬유제품상 전하가 발생하면 옷을 입고 벗을 때마다 정전기가 자주 발생할 뿐만 아니라, 주변의 먼지와 이물질을 섬유 표면상으로 끌어들이어 원단상의 오염을 발생시킨다. 이러한 문제점을 해소하기 위해서는 섬유표면에 정전기를 방지할 수 있는 대전방지제를 최종 마무리 공정에서 열고착하여 전류가 흐르도록 하여 정전기가 발생하는 것을 막는다. 그러나 내세탁성은 일반적으로 약해 그 효과는 일시적이다. 현재 합섬 100% 제품에는 특별히 표시가 없어도 대전방지 가공이 된 것이 많다.

최근까지는 졸-겔 가공기술을 이용한 대전방지가공기술은 없었다. 그러나 졸-겔나노 코팅기술의 경우에도 이러한 대전방지가공이 가능하다. 순수한 실리카의 경우, 가공 시 대전 방지성을 띄는 첨가제를 혼용하여 사용하면, 첨가된 첨가제를 잘 잡고 있는 성질이 있기 때문에 표면저항을 $10^{10}\Omega$ 이하 정도로 낮출 수 있다. 이때 사용가능한 첨가제는 주로 alkyl sulfonate(anionic), quaternary ammonium salts(cationic), 또는 PEG ester(nonionic) 등이 있는데, 이들의 소수성부분인 알킬체인은 고분자 부위에 부착되고, 친수성 부분인 poly(ether)부분은 대기 중의 수분을 흡착하여 대전 방지성을 나타낸다. 장시간의 전자파 및 열에 노출되는 경우에는 전자파를 막아 표면저항이 $10^3\Omega$ 이하가 되도록 가공을 하여야 하는데 이때는 카본블랙이나 Al, Cu, Ni, Ag 등의 금속분말, 석영 등을 혼입하거나 polypyrrol, polyaniline등의 섬유를 코팅층에 혼입하여 가공을 하여야 한다^{88,89)}. 졸-겔 나노코팅기술을 이용하여 전자파 차폐가공을 실시할 경우에는, 산화물과 은나노 입자를 혼합하여 적용이 가능하다.

Table 2. Conductivity of polyester foils coated with antistatics containing nanosols

Coating	Additive	Conductivity/S
Without		10^{-12}
SiO ₂	Without	10^{-12}
SiO ₂	15% Cetyltrimethylammonium bromide	10^{-10}
SiO ₂	30% Poly(styrene sulfonate)	10^{-9}
SiO ₂	4% Tween	10^{-9}

졸-겔 코팅기술에 의해 실리카 코팅 층에 소량의 은나노 입자만 첨가하더라도 이러한 성능은 나타나는 것으로 보고되고 있다. 또한 이러한 은나노 입자는 항균성도 가지기 때문에, 항균·대전기능을 가질 뿐만 아니라, 발수기능을 가진 나노 코팅층에 은나노 입자를 첨가하면, 항균·발수·대전성능도 가지는 것으로 보고되고 있다.

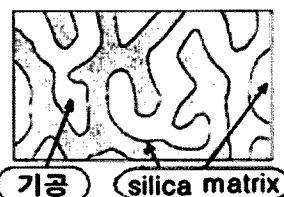
2.6 생활성(bioactive)물질 또는 방향물질을 이용한 졸-겔 나노코팅

2.6.1 생활성(bioactive) 졸-겔 층

졸-겔 공정은 생활성 물질이나, 생체분자 또는 살아있는 세포 등을 금속산화물 구조체⁴²⁻⁴⁹⁾ 속으로 넣을 수 있는 아주 적합한 공정기술이다. 유기물질과는 달리 무기 졸-겔 물질은 역학적, 물리적, 열적, 화학적, 광학적으로 아주 안정한 물질이며, 생리적 악 영향이나, 독성도 전혀 없다. 이러한 생활성 코팅은 생리적 과정을 빠르게 하거나 늦출 수 있기 때문에 많은 사람들의 연구가 집중되고 있는 분야이기도 한다. 하지만 아직까지 앞서 언급한 분야에 대한 연구개발은 초기 걸음마 단계이기 때문에 앞으로 많은 기대가 되는 분야이기도 하다.

졸-겔 공정기술에 의해 나노 코팅층에 함입된 생활성 물질 작용기전은 Fig. 22와 같이 세 가지로 표현할 수 있다.

- 첫 번째(Fig. 22-A)로 나노 코팅된 물질의 다공성이 낮아 생활성 물질이 코팅층에 함입이 되어있는 형태가이다. 이러한 경우에는 코팅층 자체가 생체활성물질⁹⁰⁾을 가지고 있기 때문에 인체친화성 코팅제품을 만들 수 있다. 예를 들면 졸-겔 나노 코팅층에 생체고분자인 콜라겐, 젤라틴, 키토산이나 동물의 조직 속에 들어 있는 산성 다당류의 하나로 수용액의 점도가 매우 크며, 조직을 보호하고 세균 침투를 막는 구실을 하는 히아루론산(hyaluronic acid) 등을 활용한 제품의 개발이 가능하다.



직경 1-2μm /nm크기의 미세기공을 지님

Fig. 21. 졸-겔 나노구조체의 기공의 구조모식도.

- 두 번째(Fig. 22-B)는 경우에는 첫 번째 보다는 기공도를 조금 더 크게 하고 졸-겔 나노 코팅층에 이 기공보다 큰 입자를 함입시키는 방법이다. 효소나 단백질과 같은 거대분자들은 졸-겔 나노 코팅층에 함입이 되면 빠져나올 수 없으면서 물이나 가스와 같은 물질들이 통과가 가능하도록 기공을 조절할 수 있다. 이러한 경우 실리카 나노졸 코팅층의 효소는 수용액 중에 있을 때와 마찬가지로 역할을 수행할 수 있기 때문에 이를 이용한 제품의 개발이 가능하다. 예를 들면 proteases를 졸-겔 나노 코팅층 으로 함입시켜 상처부위를 치료하는 제품을 만들 수 있다. 유가공 분야에서 사용되는 지방분해 효소인 candida cylindracea lipase제를 propyltrimethoxysilane-TEOS복합 하이브리드 나노코팅층에 함입시켜 식물에 처리하여, 초산을 이용해 geraniol의 에스테르화 반응을 하는 용액중에 촉매로서 투입하였을 경우 candida cylindracea lipase제를 용액 중에 직접 투입하여 사용하였을 경우보다 2.5배 이상의 활성도와 열안정성을 보였다⁹¹⁾.
- 세 번째(Fig. 22-C)는 첫 번째나 두 번째와는 달리 졸-겔 나노 코팅층의 기공사이로 생활성 물질이 서서히 조금씩 나와 그 기능을 발휘하는 형태이다. 이러한 예는 가구의 부식 및 충해를 막거나, 식물의 부패를 막을 수 있도록 나노 코팅층에 생활성 물질을 함입한다던가, 방향물질을 함입하여 기존의 마이크로캡슐의 세탁내구성을 뛰어 넘는 제품의 개발이 가능하다.

2.6.2 졸-겔 나노 코팅 기술을 이용한 항미생물 가공

우리가 착용하는 의류 및 직물은 항상 일정한 수분과 체온에 의한 따뜻함, 원단조직상의 일정 공간, 피부에서 떨어지는 유기물 등에 의해 미생

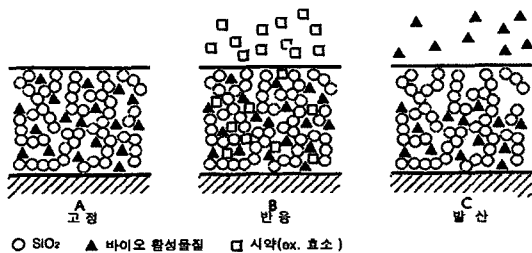


Fig. 22. 생(bio)활성 나노졸 코팅.

물이 서식하기 좋은 환경을 유지하고 있다. 따라서 이러한 미생물들은 의류나 직물에서 번식하면서, 각종 질병과 악취를 유발하기도 한다. 이러한 의류 및 직물상의 미생물의 번식을 막기 위해서는 미생물의 번식을 막을 수 있는 가공이 필요하다⁹²⁾. 유럽의 경우 2003년 항 미생물 가공한 직물의 양이 28000톤이나 되며, 제곱미터로 환산하면 1억 8000만 m²나 된다⁹³⁾(Table 3). 최근 새롭게 개발되는 직물 중에는 Fig. 23과 같은 유기살생물질을 포함한 직물들이 많이 개발되고 있다. 앞서 언급한 것처럼, 이렇게 활용가능성이 많음에도 불구하고, 항균제(antimicrobials) 분야는 많이 활용되고 있으나, 살생물제(biocide) 활용기술에는 아직까지 미흡한 점이 많다. 이에 나노 졸-겔 코팅기술을 이용한 살생물(biocidal)기능을 부여하는 기술 개발에 많은 연구개발이 필요하다.

Table 3. 2003년 유럽의 항 미생물가공 원단의 생산량

분야	백만 m ²
스포츠웨어	21.0
아웃웨어	14.0
양말류	32.0
언더웨어	41.2
홈텍스타일	34.0
충진물질 (filling materials)	21.0

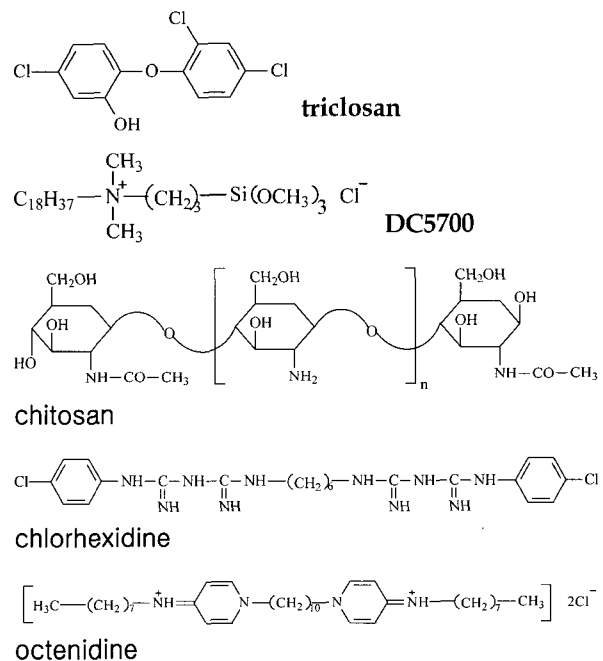


Fig. 23. 나노졸 코팅 활용가능한 유기살생물제.

2.6.3 광활성 나노졸 코팅

촉매란 화학반응에서 자신은 변화하지 않으면서 반응 속도를 변화시키거나 반응을 개선시키는 물질을 말한다. 광촉매는 촉매 작용이 빛 에너지를 받아서 일어나는 물질로, 일반적으로 태양광 중 자외선을 받아 물질 표면에서 강력한 산화반응을 일으키는 반도체 물질이다. 광촉매 반응에 사용하는 물질은 광학적으로 활성이 있으면서 부식이 없어야 하며, 생물학적으로나 화학적으로 비활성이어서 인체에 무해해야 한다. 이러한 광촉매 물질 중 제품화에 가장 적합한 것으로 인정된 것은 아나타제(Anatase) 결정상의 TiO_2 (이산화 티타늄)로 광촉매 기능이 우수하며, 특히 안전·무독성이 입증됐다. 이산화 티타늄은 빛과 반응하여 전자(e^-)와 정공(h^+)을 형성하며, 이렇게 형성된 전자와 정공은 강한 산화 및 환원작용에 의해 공기 중에 떠다니는 유해물질을 끌어당겨 산화시킴으로써 공기 정화와 살균, 냄새 제거, 수질 정화 등의 효과를 나타낸다. 이처럼 이산화티타늄 광촉매 제품은 빛에 의해 반응하며 '빛+이산화티타늄 전자, 정공 형성 광분해 재생'의 사이클에 의해 영속적인 기능을 발휘한다. 따라서 제대로 된 광촉매 제품을 적용할 경우, 반영구적인 공기정화 작용(VOCs 제거 등), 살균작용(병원성 대장균, 황색포도구균, O-157균 등 박멸), 냄새 제거 등의 효과가 있다⁹⁴⁾. 새롭게 개발된 광촉매는 기존 광촉매와는 달리 실내의 광원, 즉 형광등이나 백열등, 백색 LED만으로도 가시광 영역의 빛을 흡수해 새집증후군의 원인인 포름알데히드와 휘발성 유기화합물 등을 제거하고, 항균과 멸균, 냄새 제거, 아토피 예방, 해충으로부터 해방 등 건강한 실내 환경을 만들어 주는 것으로 알려졌다. 이러한 광촉매를 이용한 나노졸 코팅 제품의 생산도 가능하다⁹⁵⁾.

2.6.4 비확산 항균물질을 함유 나노코팅제

특정 다중양이온성(polycationic) 화합물을 실리카 나노 코팅층에 함입을 시켰을 경우, 양이온성을 띠는 살균성 화합물과 음이온성을 띠는 미생물간의 반응에 의해 미생물의 세포분열 저해, 인지질 생합성 저해, 세균막 성분의 합성 저해, 세포벽 키친 생합성 저해, 지방산 생합성 효모 저해, 전자전달계 저해, 단백질 합성 저해, 멜라닌 생합

성 저해, 에너지 대사 저해 등의 각종 생리활성이 저하되어, 결국에 미생물은 죽고 만다. 이러한 시스템을 일명 “나노크기의 검” 과 같다. 이와 같이 나노 코팅층에 영구적으로 부착되어 있는 살균성 화합물은 인체에는 전혀 영향을 미치지 않으면서, 의류나 직물에 부착된 미생물을 죽인다.

이러한 살균성 화합물이 나노 코팅층에 함입된 상태로 잘 고착되어 제품의 예를 들면,

(i) 긴 체인의 테트라알킬암모늄트리알콕시실란(tetraalkylammoniumtrialkoxysilane)이 있다. 이러한 형태는 섬유에 쉽게 활용할 수 있다. Fig. 5-(III)에 나타낸 구조의 가수 분해된 TEOS와 중축합이 가능하여 졸-겔 나노코팅용으로 적합하다. DOW Corning(Fig. 23)에서 생산된 이러한 구조의 반응성 실란(DC5700)은 면이나 폴리에스테르와 같은 직물에 사용이 가능하며,

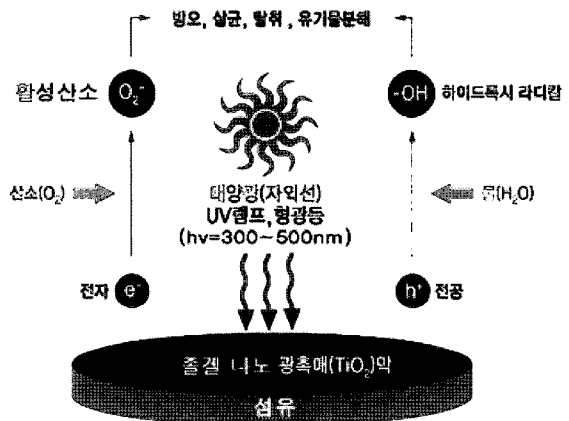


Fig. 24. 졸-겔 나노 광촉매 코팅의 방식, 살균, 탈취, 유기물 분해 원리도.

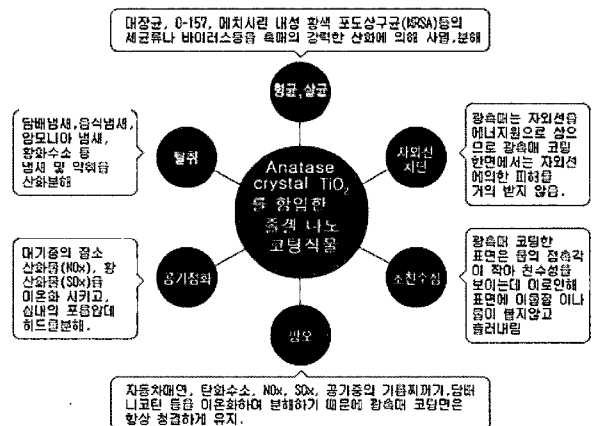


Fig. 25. Anatase crystal TiO_2 를 함유한 졸-겔 나노코팅식물의 기능.

수 회의 세탁 후에도 지속적인 살균성 및 살조류(algicidal)성을 띤다^{96,97}. 또 살생물성 구조인 QAS(긴 알킬체인을 가진 4급암모늄염)를 가진 또 다른 실란은 클로로알킬실란과 다른 트리알킬아민을 반응시켜 제조가 가능하다⁹⁸.

- (ii) 양이온성 바이오고분자, 키토산(chitosan). 가용성 키토산은 게나 가재, 새우 껍데기에 들어 있는 키틴을 탈아세틸화하여 얻어낸 물질을 말한다. 이러한 키토산은 키틴을 고온, 강알칼리의 조건하에서 탈아세틸화하여 얻어지며 글루코사민이 5000개 이상 결합한 천연 고분자 물질이다. 키토산이 널리 이용되는 이유는 이 탈아세틸화 과정에서 아미노기를 갖게 됨으로써 산에는 쉽게 용해되는 가용성을 갖게 되기 때문이다⁹⁹⁻¹⁰¹.

가장 이상적인 키토산은 글루코사민 잔기를 100% 포함하고 있는 키토산이다. 즉 키틴을 100% 탈아세틸화한 것을 말하는데 일반적으로 60%이상이면 키토산이라 부른다. 키토산은 바로 이 탈아세틸화도에 따라 그 효능에 결정적인 차이를 나타낸다. 이러한 키토산을 섬유제품에 활용하였을 경우 키토산은 분자량 조절, 정제도, 점성, 환원키틴키토산복합체, 특수가공 등의 기술적인 조절, 변형, 가공 등에 따라 다양한 기능과 특성을 나타내며 그 효능 또한 매우 독특하고 뛰어나 광범위 한 고기능성 섬유제품으로 활용이 가능하다.

키토산은 산성조건에서는 가용성의 성질을 가지기 때문에 섬유제품으로 활용 시 내구성 저하가 항상 문제가 되어 왔다. 그러나 졸-겔 실리콘 나노코팅에 함입하였을 경우 살생물성 최적 pH 5에서도 안정한 내구성을 가지면서 지속적인 살생물성을 띠는 제품의 생산이 가능해진다. 이러한 키토산을 이용한 졸-겔 실리콘 나노코팅은 앞서 언급한 DOW Corning에서 생산된 반응성 실란(DC5700)과 TEOS의 중축합 나노졸의 제조 공정 시 키토산을 함입함으로써 가능하다¹⁰².

2.6.5 함입된 살생물성 물질의 서방화 특성을 가진 나노졸 코팅

조절 가능한 서방화 시스템은 나노졸 코팅에 함입된 유·무기 살생물성 물질의 활용가능성을 증대시킨다. 또한 다른 종류의 살생물성 물질을

동시에 함입시킬 수도 있어 항균 및 항미생물 효과를 증대시킨다^{102,103}. 함입된 살생물성 물질의 서방화량 조절은 여러 가지 방법으로 가능하다. 그 방법을 살펴보면 아래와 같다.

- 실리카와 살생물성 물질 비(ratio)에 의해 졸-겔 나노 코팅층의 기공구조를 조절하는 첨가제(고분자 또는 기공형성 및 용해 가능한 saccharides)를 이용하여 기공의 크기는 함입된 살생물성 물질이 얼마나 방출가능한가를 결정한다⁵⁰⁻⁵². 즉, 기공의 직경이 서방화 정도를 결정한다. 기공의 크기가 작으면 확산이 천천히 일어날 것이고, 기공이 크면 확산이 빨리 일어날 것이다.

- 졸-겔 층(알킬실란)의 극성도(polarity)에 영향을 미치는 첨가제에 의해 서방화 량의 조절이 가능하다

가장 많이 사용되는 유기살생물성 화합물은 페놀구조에 기초를 둔 것(triclosan), biguanids(chloro -hexidine, poly(hexamethylene)-biguanide), QAS(긴 알킬체인을 가진 4급암모늄염)과 cetyltrimethyl ammonium-bromide(CTAB)화합물이다. 이와는 별개로 metallic silver나 구리처럼 나노화된 입자의 형태를 띠고 있는 무기살생물성 화합물은 박테리아를 파괴하고 그들의 성장을 막는(oligo-dynamics effect) 용도로 사용되어 왔다. 아무리 작은 양의 금속이온농도라도 미생물에게는 치명적일 수 있다. 예를 들면 NASA가 후원한 연구에서 50ppb이하의 은이온이 4시간 이상의 항균성을 나타내었다¹⁰⁴. 나노화 된 은입자는 그람양성균과 그람음성균에 대하여 0.006에서 0.5ppm의 농도만 폴리에스테르 직물에 처리되어도 항균성을 나타내었다^{105,106}.

졸-겔 나노코팅기술은 은이나 은 복합 무기계 항균제에 아주 적합하다. 졸-겔 나노코팅기술은 이러한 항균제를 실리카구조내로 함입시켜 서방화 기능을 발휘할 수 있게 하기 때문이다. 그 예는 Fig. 26과 같다.

또 다른 연구에서는 알콜을 이용한 콜로이드 은함입 나노졸을 제조하였을 경우, Ag⁺이온이 서서히 방출되는 것을 관찰할 수 있었으며, 은 아민 복합체(실리카 나노졸을 3-aminopropyl-N-(2-aminoethyl-3-aminopropyl)trimethoxysilane¹⁰⁷)와 축중합 하였을 경우에는 Ag⁺이온이 굉장히 빨리 방출되는 것을 볼 수 있었다. 예상대로 은을 함입한 모든 나노졸 코팅은 Ag⁺이온의 방출을 확인할 수 있었으며, oligodynamic 효과를

확신할 수 있었다.

은을 함유한 실리콘 졸-겔 나노 코팅을 섬유에 적용 하였을 경우에는, 열처리 조건이 150℃ 이상 일 경우 Ag⁺이온의 방출이 급격히 저하되는데, 이는 120℃ 이상의 온도에서부터 은입자가 실리콘 하이브리드 코팅층의 아래 부분으로 침전이 일어나기 때문이다(Table 4)^{103,108}. 열처리조건에 의해 Ag⁺이온 방출이 급격하게 감소되는 것은 졸-겔 나노 하이브리드 코팅시 organoalkoxysilane¹⁰⁹ 겔 층에 잔류하고 있던 알콜이 휘발하면서 은입자의 침전을 가속화 시키기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 물을 이용한 콜로이드 은 함유 나노졸을 제조 하였을 경우는 동일조건에서 organoalkoxysilane에서 은 나노입자의 형성이 잘되지 않는다¹⁰³.

나노 코팅층 안에 있는 은의 산화는 매우 천천히 일어나기 때문에 최소한의 살생물성을 띠는 은이온의 농도가 되기 위해서는 일정한 시간이 필요하다. 그래서 실제 은과 확산속도가 빠르며 살생물성을 띠는 CTAB나 octenidine과 같은 물질을 함께 사용하여야 한다. Fig. 26은 은 단독 사용 시와 기타 살생물성 약제를 병용하여 졸-겔 나노코팅을 하였을 경우에 대한 살생물성을 나타내고 있다^{102,110}.

2.6.6 식물상 오일 및 방향물질의 서방화 코팅

액상시료나 끓는점이 150℃ 이상인 오일도 앞서 Fig. 16에서 설명한 방법을 통하여 나노 졸-겔 코팅에 함유시킬 수 있으며 그 함유량도 실리카의 30%정도까지 가능하다¹¹¹. 이렇게 액상시료나 오일이 함유된 실리콘 나노졸은 끈적임이나 수분이 전혀 보이지 않는 완전히 건조된 형상을 나타낸다. 이와 비슷한 예가 니트로글리세린(nitroglycerin)이 마이크로 크기의 다공성물질인 kieselguhr에 함유된 다이너마이트이다.

Table 4. 폴리에스테르 직물의 나노겔 코팅후 열처리 조건에 따른 항균성의 변화¹⁰³

SiO ₂ 층에포함된 살생물성 첨가제 (10 wt%)	코팅된 원단의 열처리 온도 ℃	일정시간 경과후 살생물성(%)		
		1시간	4시간	24시간
AgNO ₃	80	74	88	92
AgNO ₃	120	63	73	72
AgNO ₃	180	0.3	0.5	1.4
Ag _{colloidal}	120	0	0.3	1.5

이러한 나노 졸-겔 물질은 액상이나 오일형태의 방향제를 함유시킬 수 있다¹¹². 지금까지의 연구 결과를 보면 나노 졸-겔 코팅층에 함유된 액상이나 오일상의 방향물질은 두 가지의 대기 중 확산 형태를 나타낸다¹¹¹.

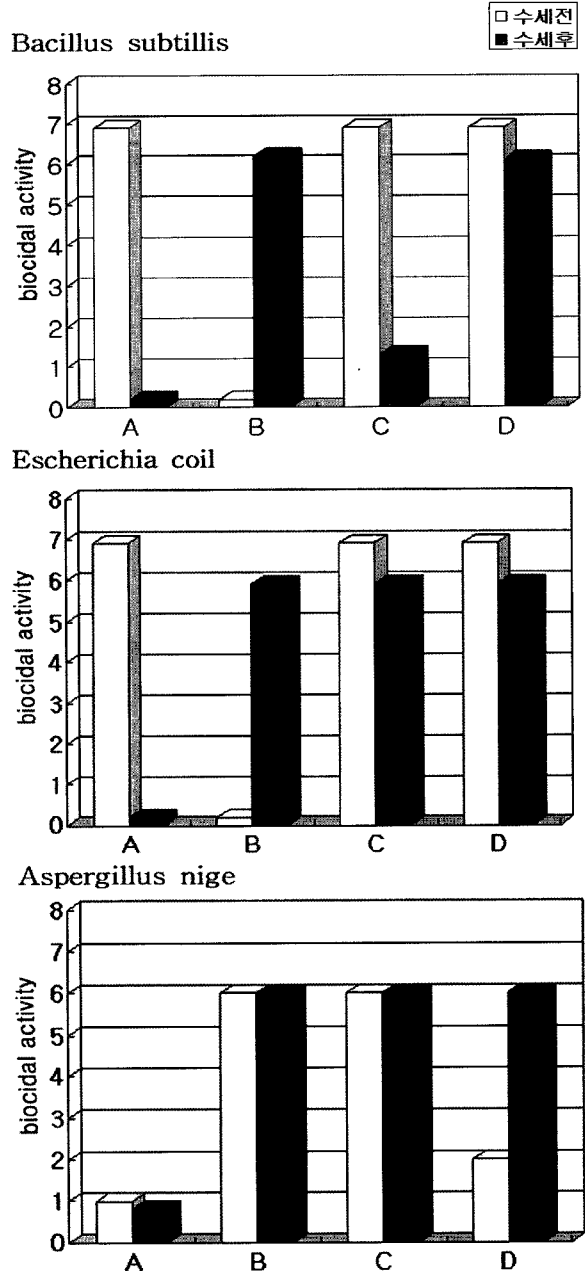


Fig. 26. 졸-겔 나노 광촉매 코팅의 방식, 살균, 탈위, 유기물 분해 원리도나노졸 코팅층에 함유된 다양한 살생물성 물질의 세탁(40℃, 10) 전·후 항균성 비교.

- A: SiO₂와 10%wt octenidine함입 코팅원단
- B: SiO₂와 8%wt 은콜로이드용액 함유 코팅원단
- C: SiO₂와 10%wt cetyltrimethylammonium-tosylat함입 코팅원단
- D: SiO₂와 20%wt octenidine과 은콜로이드 함유 코팅원단

- (1) 초기의 빠른 확산: 이는 나노기공의 입구부위에서의 액상이나 오일상 방향물질이 활성화되지 않은 상태에서 통풍 등의 주위환경에 의한 자유 확산을 나타내며
- (2) 초기 확산 후 느린 확산: 이는 나노기공 내부에 잔류하고 있던 액상 및 오일상의 방향물질이 활성화된 상태에서 기공의 내부에서 기공의 바깥으로의 확산을 나타낸다.

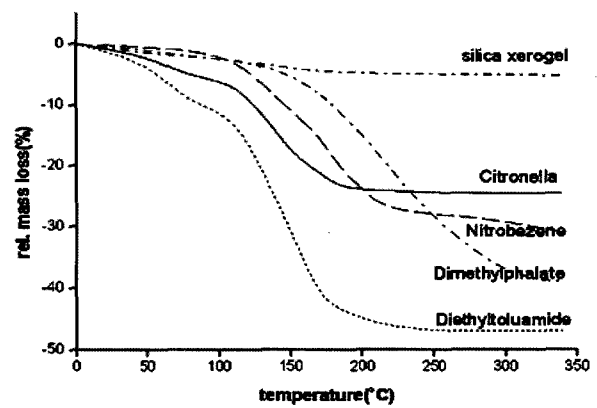
이러한 확산형태는 실리콘 xerogel(Fig. 27)과 코팅(Fig. 28)에 함유된 액상방향성 물질의 온도에 따른 무게변화를 실험한 결과 확인되었다.

실리콘 나노졸 코팅층에 함유된 액상의 방향물질의 휘발속도는 실리콘 나노졸의 합성시 실리카와 가용성이거나, 기공을 형성하는 물질과의 혼합비를 조절함으로써 조절가능하다¹¹³⁾. 이러한 기술에 의해 새로운 기능성을 가진 섬유제품의 개발이 가능하다. 예를 들면,

- (1) 치료기능을 가진 의료용 섬유: 화상치료용으로 사용되는 곁점도의 dexpanthenol, 산화방지제로 사용되는 유성 α -tocopherol(비타민 E), 경련완화 및 소염효과가 있는 액상 α -bisabolol 등이 나노졸 코팅층에 함유된 형태의 제품
- (2) 방충기능을 가진 섬유제품: 방충가공약제로 널리 사용되는 DETA(N,N-diethyl-m-toluamide)와 citronella가 복합적으로 나노졸 층에 들어있는 제품으로 아래의 Fig. 29는 원단 상에 방충제인 DETA(N,N-diethyl-m-toluamide)를 단독처리했을 경우와 실리콘 나노졸을 이용해 나노 코팅층에 DETA(N,N-diethyl-m-toluamide)를 함유시켰을 경우 시간경과에 따른 방충제의 잔류 농도를 나타내고 있다.

실리콘 나노 졸-겔 코팅기술을 접목하였을 때 월등히 우수한 지속력을 나타낸다. 실리콘 나노 졸 코팅 층의 세탁내구성을 증진시키기 위해서는 메타아크릴레이트 고분자를 혼합하여 사용하면 된다(Table 5).

- (3) 방향기능, 웰빙이나 치료효과를 가진 섬유: 에센스 오일(essential oils)은 향이 나는 식물에서 증류법에 의하여 추출한 100% 정제된 기름(精油, essential oil)을 이용하여 흡입법, 목욕법,



실리카 나노졸에 함유된 액상시료	wt%	bp/°C
Nitrobenzene	16	210
Formamide	30	211(dec.)
Citronella	24	222
Dimethylphalate	24	282
Diethyltoluamide(DETA)	32	278

Fig. 27. Xerogels에 함유된 액상 시료의 온도변화에 따른 무게 변화¹¹¹⁾.

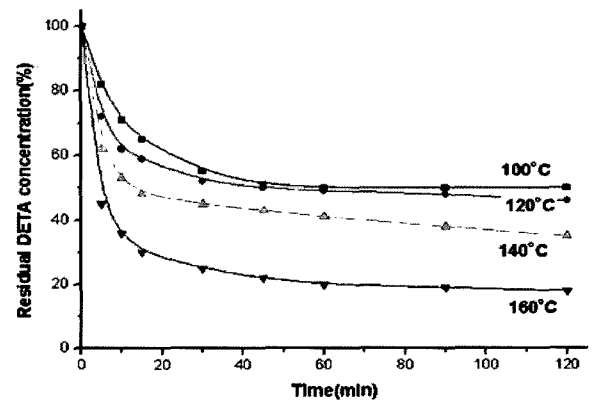


Fig. 28. 폴리에스테르 박지 직물의 나노졸 코팅 시 나노졸에 함유된 DETA의 열처리에 따른 잔류농도.

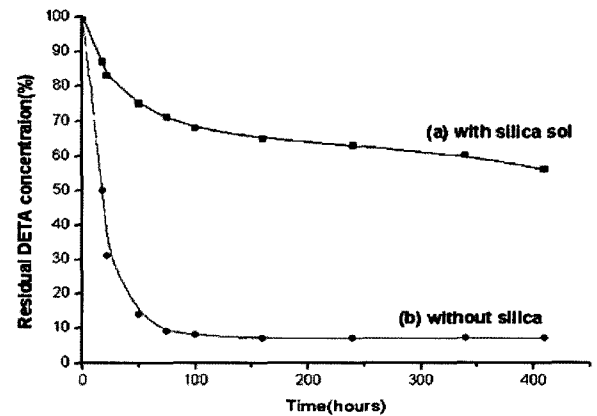


Fig. 29. 실리카 나노졸(DETA함입) 코팅처리 면직물 및 DETA단독처리 면직물의 통풍(1.25L/min)시간에 따른 DETA의 잔류량 변화.

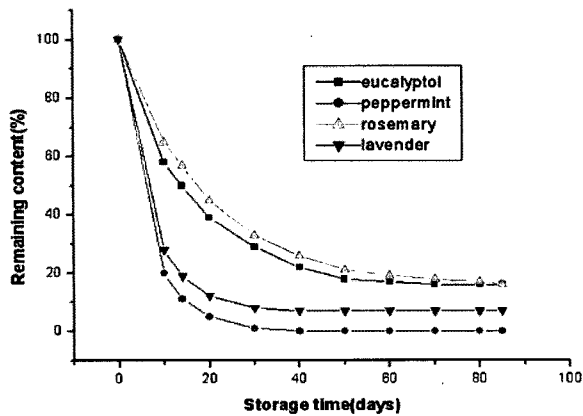


Fig. 30. 폴리에스테르 원단 상 패딩 처리된 방향성 화합물의 시간경과에 따른 함량변화(실온, 대기압).

Table 5. 나노졸 코팅 시 가교제 사용에 따른 코팅된 면직물상 방충제의 잔류량 변화

잔류량(%)	폴리메틸메타아크릴레이트가 30% 포함된 실리카 졸 나노코팅		폴리메틸메타아크릴레이트가 30% 포함된 실리카 졸 나노코팅	
	DETA	Citronella	DETA	Citronella
통풍, 18일	68	35	99	92
세탁, 1h, 40°C	9	10	99	97

맛사지법 등에 의하여 심신을 건강하게 하는 일종의 치료, 건강 증진법 으로 일종의 대체의학(보완의학)의 하나이다. 에센스 오일의 효과는 방부, 살균작용, 면역체계 강화, 신경 내분비계를 조절하여 신체 기능의 균형을 유지하게 하는 효과, 중추신경계를 통한 정신적 효과가 있다. 즉 그 식물의 생존에 중추적 기능을 담당하는데 동물에서 호르몬과 같이 생리적 기능과 정보를 전달하여 식물 자신을 병이나 해충으로부터 보호하고, 성장과 번식에 관여하며, 스트레스 상황에 대처하여 환경에 적응하는 역할을 하게 된다. 이러한 에센스 오일을 인체에 흡수시켜 보면 다양한 치료 반응을 일으키게 된다.

가장 많이 사용하는 에센스오일(essential oils)은 라벤더(lavender), 유칼립투스(eucalyptus), 타임(Thyme), 레몬밤(balm), 로즈마리(rosemary), 세이지(sage), 페퍼민트(peppermint), 바질(basil), 마조람(marjoram), 생강(ginger) 등이 있으며, 이들은 쉽게 졸-겔 나노졸 코팅층에 여러 가지를 동시에 함유하여 사용이 가능하다.

3. 결 론

개발된 실리콘을 이용한 졸-겔 나노코팅기술은 섬유제품의 고기능화에 크게 이바지 할 것이다. 졸-겔 나노코팅은 졸-겔 나노합성의 문제만 해결한다면, 기존의 발수나 코팅공정과 마찬가지로 간단하면서 신속한 코팅방법이다. 나노화된 입자는 섬유의 표면에 더 잘 부착이 되며, 열처리 공정을 거침으로서 완전히 고착이 되게 된다. 코팅층의 두께는 1 μ m이하로 섬유상 흡착되는 양이 극미량이며, 그 기능은 기존의 기능성 가공제의 성능을 월등히 뛰어 넘는다. 발수, 발유, 방오 뿐만 아니라 마모강도 증가, 광학적, 생리학적 기능도 증가 시킨다. 또한 앞서 언급한 각종 기능의 융복합화도 쉽게 이루어 질 수 있다. 이 글에서는 졸-겔 기술에 의한 섬유제품의 고기능화에 대한 예를 들어 설명하였는데, 졸-겔 나노가공기술을 응용하고자 하는 이들의 참고가 되었으면 한다. 졸-겔 코팅가공기술은 앞으로도 발전할 것으로 생각되나, 종래의 가공기술을 졸-겔 나노가공기술로 대체하고자 할 경우, 섬유제품의 성능 향상, 경제성, 생산성을 확인하는 일이 중요하리라 생각한다.

참고문헌

1. A. Giessmann, Substrat-und Textilbeschichtung, Springer-Verlag, Berlin, 2003.
2. P. Bajaj, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 631-659(2002).
3. <http://www.nano.fraunhofer.de/>
4. C. J. Brinker and G. Scherer, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel-Processing, Academic Press Inc., Boston, 1990.
5. Chemistry, Spectroscopy and applications of Sol-Gel Glasses, Monograph Series Structure and Bonding, Vol. 77, ed. R. Reisfeld and C. K. Jorgenson, Springer-Verlag, Berlin, 1992.
6. Sol-Gel Processing and Applications, ed. Y. A. Attia, Plenum Press, Mew York, 1994.
7. L. F. Francis, Sol-Gel Methods for Oxide Coatings, Intermetallic and Ceramic Coatings, M. Dekker, New York, 1999, pp.31-82.
8. <http://www.jcfa.gr.jp/f6-soza.html>
9. <http://www.chemat.com/html/solgel.html>

10. <http://phys.suwon.ac.kr/~jgyoon/lab/solgel.htm>
11. U. Soltmann, J. Raff, S. Selenska-Pobell, S. Matys, W. Pompe and H. Bottcher, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **26**, 1209-1212(2003).
12. Y. Kurokawa, T. Suga, S. Nakata, T. Ikoma and S. Tero-Kubem *J. Mater. Sci. Lett.*, **17**, 275-278(1998).
13. C.D. Lokhande, E.-H. Lee, K.-D. Jung and O.-S. Joo. *J. Mater. Sci.*, **39**, 2915-2918(2004).
14. N. Toshikazu, Y. Takayuki, N. Nobuyoshi and S. Makiko. *Thin Solid Films*, **467**, 43-49(2004).
15. K. Shimizu, H. Imai, H. Hirashima and K. Tsukuma, *Thin Solid Films*, **351**, 220-224(1999).
16. T. Kishimoto and H. Kozuka, *J. Mater. Res.*, **18**, 466-474(2003).
17. G. P. Thim, M. A. S. Oliveira, E. D. A. Oliveira and F. C. L. Melo, *J. Non-Cryst. Solids*, **273**, 124-128(2000).
18. R. Kasemann and H. Schmidt, *New J. Chem.*, **18**, 1117-1123(1994).
19. K.-H. Hass and H. Wolter, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **4**, 571-580(1999).
20. H. Schmidt, G. Jonschker, S. Goedicke and M. Nennig, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **19**, 39-51(2000).
21. H. Bottcher, *Mat.-Wiss. u. Werkstofftech*, **32**, 759-766(2001).
22. C. Sanchez, G. J. De, A.A. Soler-Illia, R. Ribot and D. Grosso, *C. R. Chim.*, **6**, 1131-1151(2003).
23. U. Schubert, H. Husing and A. Lorenz, *Chem. Mater.*, **7**, 2010-2027(1995).
24. K.-H. Hass, S. Amberg-Schwab and K. Rose, *Thin Solid Films*, **351**, 198-203(1999).
25. G. Schottner, *Chem. Mater.*, **13**, 3422-3435(2001).
26. L. F. Francis, *Sol-Gel Methods for Oxide Coatings, Intermetallic and Ceramic Coatings*, M. Dekker, New York, pp.31-82(1999).
27. T. Monde, H. Fukuba, F. Nemoto, T. Yoko and T. Konakahara, *J. Non-Cryst. Solids*, **246**, 54-64(1999).
28. J.-I. Jung, J. Y. Bae and B.-S. Bae, *J. Mater. Chem.*, **14**, 1988-1994(2004).
29. M. Mennig, M. Schmitt and H. Schmidt, *H. Sol-Gel Sci. Technol.*, **8**, 1035-1042(1997).
30. C. Weiping and Z. Lide, *J. Phys.: Condens. Matter*, **9**, 7257-7267(1997).
31. G. De, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **11**, 289-298(1998).
32. V. B. Prokopenko, V. S. Gurin, A. A. Alexeenko, V. S. Kulikauskas and D. L. Kovalenko, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 3152-3155(2000).
33. H. Schmidt, *Appl. Organomet. Chem.*, **15**, 331-343(2001).
34. M. R. Bohmer and T. A. P. M. Keursten, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **19**, 361-364(2000).
35. B. Dunn and J. I. Zink, *J. Mater. Chem.*, **1**, 903-913(1991).
36. D. Avnir, *Acc. Chem. Res.*, **28**, 328-334(1995).
37. B. Lebeau and C. Sanchez, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **4**, 11-23(1999).
38. R. Reisfeld, *Opt. Mater.*, **16**, 1-7(2001).
39. B. M. Novak, *Adv. Mater.*, **5**, 422-432(1993).
40. J. Wen and G. L. Wilkes, *Chem. Mater.*, **8**, 1667-1681(1996).
41. A. D. Pomogailo, *Usp. Khim.*, **69**, 60-89(2000).
42. G. Carturan, R. Camprostrini, S. Dire, V. Scardi and D. De Alteris, *J. Mol. Catal.*, **57**, L13-L16(1989).
43. D. Avnir, S. Braun, O. Lev and M. Ottolenghi, *Chem. Mater.*, **6**, 1605-1614(1994).
44. J. I. Zink, J. S. Valentine and B. Dunn, *New J. Chem.*, **18**, 1109-1115(1994).
45. I. Gill and A. Ballesteros, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 8587-8598(1998).
46. H. Bottcher, *J. Prakt. Chem.*, **342**, 427-436(2000).
47. I. Gill, *Chem. Mater.*, **13**, 3404-3421(2001).
48. J. Livage, T. Coradin and C. Roux, *J. Phys: Condens. Mater.*, **13**, R673-R691(2001).
49. H. Bottcher, U. Soltmann, M. Mertig and W. Pompe, *J. Mater. Chem.*, **14**, 2176-2188(2004).
50. H. Bottcher, K.-H. Kallies and H. Haufe, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **8**, 651-654(1997).
51. U. Kunzelmann and H. Bottcher, *Sens.*

- Actuators*, **B38-39**, 222-228(1997).
52. Y. Wei, J. Xu, H. Dong, J. H. Dong, K. Y. Qiu and S. A. Jansen-Varnum, *Chem. Mater.*, **11**, 2023-2029(1999).
53. http://www.gaematech.co.kr/sub2/sub2_main_02.html.
54. H.-K. Liu, *J. Mater. Sci.*, **31**, 5093-5099(1996).
55. H. Bottcher, *Textilveredlung*, **36**, 16-21(2001).
56. C. Schramm, W. H. Binder and R. Tessadri, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **29**, 155-165(2004).
57. O.-H. Park, Y.-J. Eo, Y.-K. Chio and B.-S. Bae, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **26**, 235-241(1999).
58. T. Textor, T. Bahnners and E. Schollmeyer, *Technische Textilien*, **47**, 85-87(2004).
59. S. Saka and T. Ueno, *Wood Sci. Technol.*, **31**, 457-466(1997).
60. C. Mai and H. Militz, *Wood Sci. Technol.*, **37**, 339-348(2004).
61. K. Satoh, H. Nakazumi and M. Morita, *Text. Res. J.*, **74**, 1079-1084(2004).
62. S. Benfer, S. Boehm, R. Hubner, E. Schmalz and G. Tomardl, German Pat. DE 10209667, 2002.
63. X. Jianzhong, Z. Xiaolong and Q. Hongqiang, www.chemistry-mag.org/cji/2004/06a074pe.htm.
64. A. R. Horrocks, M. Y. Wang, M. E. Hall, F. Sunmoni and J. S. Pearson, *Polym. Int.*, **49**, 1079-1091(2000).
65. T. Bahnners, H. Bottcher, E. Schollmeyer, K.-H. Kallies and T. Textor, German Patent DE19756906, 1997.
66. T. Textor, t. Bahnners and E. Schollmeyer, *Melliand Textilber. Int.*, **80**, 847-848(1999).
67. B. Mahltig and H. Bottcher, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **27**, 43-52(2003).
68. W. A. Daoud, H. H. Xin and X. Tao, *H. Amer. Ceram. Soc.*, **87**, 1782-1784(2004).
69. A. Bohringer, *Textilveredlyng*, **37**, 14-19(2002).
70. B. Lehmann, TU-Dresden, private communications.
71. L. G. Ovington, Home Healthcare Nurse, **19**, 622-631(2001).
72. B. Mahltig, H. Bottcher, G. Langen and M. Meister, German Patent DE10249874A1, 2002.
73. B. Mahltig, *Vak. Gorsch. Prax.*, **16**, 129-132(2004).
74. J. Trepte and H. Bottcher, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **19**, 691-694(2000).
75. L. Wang, X. Peng, G. Song, E. Lu, J. Cui and X. Gao, *Dyes Pigm.*, **61**, 103-107(2004).
76. J. H. Xin, W. A. Daoud and Y. Y. Kong, *Text. Res. J.*, **74**, 97-100(2004).
77. P.-W. Wu, B. Dunn, V. Doan, B. J. Schwartz, E. Yablonovitch and M. Yamane, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **19**, 249-252(2000).
78. M. Luo, X. L. Zhang and S. L. Chen., *Color. Technol.*, **119**, 297-300(2003).
79. B. Mahltig, H. Bottcher, D. Knittel and E. Schollmeyer, *Text. Res. J.*, **74**, 521-527(2004).
80. B. Mahltig, D Knittel, E. Schollmeyer and H. Bottcher, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **31**, 293-297(2004).
81. J.-E. Panitz and F. Geiger, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **13**, 473-477(1998).
82. L. L. Diaz-Flores, J. J. Perez-Bueno, R. Ramirez-Bon, F. J. Espinoza-Beltran, Y. V. Vorobiev and J. Gonzalez-Hernandez, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A18**, 1579-1583(2000).
83. J. Wegmann, *Melliand Textilber.*, **39**, 408-410(1958).
84. N. Lapidot, O. Gans, G. Biagini, L. Sosonkin and C. Rottman, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **26**, 67-72(2003).
85. W. A. Daoud and J. H. Xin, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **29**, 25-29(2004).
86. W. Dong, C. Zhu and H.-J. Bongard, *J. Phys. Chem. Solids*, **64**, 399-404(2003).
87. B. Mahltig, H. Bottcher, K. Rauch, U. Dieckmann, R. Nitsche and T. Fritz, *Thin Solid Films*, **485**, 108-144(2005).
88. A. Malinauskas, *Polymer*, **42**, 3957-3972(2001).
89. N. V. Bhat, D. T. Seshadri and S. Radhakrishnan, *Text. Res. J.*, **71**, 155-166(2004).
90. I. Brasack, H. Bottcher and U. Hempel, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **19**, 479-482(2000).

91. J. P. Chen, W.-S. Lin and M.-F. Chang, *J. Amer. Oil Chem. Soc.*, **79**, 309-314(2002).
92. H. Mycha, D. Hofer, S. ABfalg and M. Swrev, *Melliand Textilber.*, **82**, 238-243(2002).
93. U. Gurrbach, *Int. Text. Bull.*, **2**, 34-35(2003).
94. T. Watanave, *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier, New York, 1993.
95. A. A. Daoud and J. H. Xin, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **87**, 953-955(2004).
96. A. J. Isquith, E. A. Abbott and P.A. Walters, *Appl. Microbiol.*, **24**, 859-863(1972).
97. P. A. Walters, E. A. Abbott and A. J. Isquith, *Appl. Microbiol.*, **25**, 253-256(1973).
98. G. Sauvet, S. Dupond, K. Kazmierski and H. Chojnowski, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 1005-1012(2000).
99. A. Begin and M.-R. van Calsteren, *Int. J. Biol. Macromol.*, **26**, 63-67(1999).
100. S.-H. Lim and S. M. Hydson, *J. Macromol. Sci. Part C*, **43**, 223-269(2003).
101. E. I. Eabea, M. E.-T. Badawy, C. V. Stevens, G. Smagghe and W. Steurbaut, *Biomacromolecules*, **4**, 1457-1465(2003).
102. H. Haufe, A. Thron, D. Fiedler, B. Mahltig and H. Bottcher, *Surf. Coat. Int.*, **88**, 55-60(2005).
103. B. Mahltig, D. Giedler and H. Bottcher, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **32**, 219-222(2004).
104. D. O. Cliver. *Biocidal Effects of Silver: Contract NAS 9-9300 Final Technical Report*, University of Wisconsin, p.5(1971).
105. H. J. Lee, S. Y. Yeo and H. Jeong, *J. Mater. Sci.*, **38**, 2199-2204(2003).
106. H. J. Lee and S. H. Jeong, *Text. Res. J.*, **74**, 442-447(2004).
107. G. Suyal, M. Menning and H. Schmidt, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **29**, 11-18(2004).
108. S. Shibata, K. Miyajima, Y. Kimura and T. Yano, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **31**, 123-130(2004).
109. H. H. Hah, S. M Koo and S. H. Lee, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **26**, 467-471(2003).
110. H. Bottcher, B. Mahltig and A. Gischer, *Proceedings of the 5th World Textile Conference AUTEX 2005*, Desktop Publishing of Faculties of Technical Sciences, Maribor, Slovenia, pp. 97-101(2005).
111. H. Bottcher, K.-H. Kallies, H. Haufe and J. Seidel, *Adv. Mater.*, **11**, 138-141(1999).
112. C. Quellet, M. Schudel and R. Ringenberg, *Chimia*, **55**, 421-428(2001).
113. S. R. Veith, M. Perren and S. E. Pratsinis, *J. Colloid Interface Sci.*, **283**, 495-502(2005).

저 자 소 개

박 성 민



2002 경북대학교 염색공학과(박사과정)
 2007~현재 한국염색기술연구소
 연구개발실 시험분석팀 팀장,
 ILAC-MRA
 KOLAS국제공인인증시험소
 Technical manager

Tel: 053-350-3770; Fax: 053-350-3737
 E-mail : psungmin@empal.com