

<연구논문(학술)>

TiO₂ 광촉매를 함유한 PET와 나일론 6 나노복합체막의 자외선/오존에 대한 안정성

진성우¹ · 장진호[†]

¹(주)소포스, 금오공과대학교 소재디자인공학과

The UV/Ozone Stability of PET and Nylon 6 Nanocomposite Films Containing TiO₂ Photocatalysts

Sung-Woo Jin¹ and Jinho Jang[†]

¹SOFOS Co. Ltd., Seongju, Korea

Department of Materials Design Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Korea

(Received: March 19, 2014 / Revised: April 15, 2014 / Accepted: May 23, 2014)

Abstract: This study is to assess the photocatalytic degradation of PET and Nylon 6 films containing nano-sized TiO₂ powders of anatase and rutile types. The PET and Nylon 6 films containing six kinds of the nanoparticles were prepared by melt casting method using a heating press machine. Reflectance in visible region and water contact angles of the irradiated PET and Nylon 6 composite films decreased with increasing UV/O₃ irradiation. Also the enhanced hydrophilicity has a close relationship with the increase in the Lewis base parameter, which indicates more oxidized polymer surfaces. The photocatalytic degradation of the nanocomposite films increased with increasing TiO₂ content and UV energy, which is more significant with the anatase types rather than the rutile types. The amide linkages in the Nylon 6 seemed to be more susceptible to the UV light compared to the ester groups in the PET, particularly in the presence of the TiO₂ photocatalysts. The photoscission and photodegradation of the polymers in the composites produced more degraded structure assisted by the photocatalytic activity of the TiO₂ nanoparticles. Also the composite films can bleach the methylene blue dyes more easily under the UV/O₃ irradiation, suggesting the photobleaching activity of the TiO₂ nanoparticles.

Keywords: photocatalyst, PET, Nylon 6, nanocomposite, photodegradation

1. 서 론

광촉매는 자외선, 가시광 등 전자기스펙트럼을 이용하여 다양한 화학물질을 안전하고 용이하게 분해할 수 있는 장점과 항균·살균, 초친수성 등의 특성을 지니고 있는 재료로서 크게 각광받고 있다. 광촉매 효과는 1970년대 초 백금을 음극으로, TiO₂를 양극으로 하여 빛을 조사하면 광산화반응과 광환원반응에 의하여 물이 산소와 수소로 분리되는 것을 발견한 후 급속한 연구가 진행되었다^{1,2)}. 1970년대 후반 TiO₂의 광촉매적 특성이 처음 연구되기 시작하여 1990년대 초 이산화티탄의 박막 코팅 기술이 개발되고, 형광등 등 약한 자외선하에서도 호

과적으로 유기물이 분해되는 것이 알려지고, 자외선이 이산화티탄 표면에 조사되면 물방울이 접촉면에 얇게 퍼진다는 초친수성이 발견되었다. 또한 TiO₂에 대한 유기물 분해 효과에 대한 다양한 연구들이 행해져 왔는데 졸-겔법으로 제조된 TiO₂ 분말을 반응기에 넣고 자외선을 조사하며 유해 물질인 가스 상태의 벤젠을 95% 이상의 높은 수율로 이산화탄소로 변환할 수 있으며³⁾, TiO₂ 코팅표면에서 페놀의 완전분해⁴⁾, 대장균의 일종인 O-157에 대한 살균효과⁵⁾, 옥타데칸의 제거효과⁶⁾ 등 다양한 연구가 보고되었다. 국내에서도 TiO₂를 이용한 소취 연구⁷⁾, 면직물에 TiO₂를 처리한 연구⁸⁾ 등이 보고되었고, TiO₂ 광촉매의 기능성을 이용한 섬유제품 개발이 가능하다고 알려져 있다. 광촉매를 섬유에 혼입하면 섬유자체의 높은 흡습성으로 수산화라디칼을

[†]Corresponding author: Jinho Jang (jh.jang@kumoh.ac.kr)
Tel.: +82-54-478-7715 Fax.: +82-54-478-7710

©2014 KSDF 1229-0033/2014-6/88-98

만들기 용이하고, 다공성 구조인 직물은 함유한 TiO₂를 대기로 노출시키기 쉬워 우수한 유기물 분해 효과를 기대할 수 있다. TiO₂가 UV 광에 노출되면 표면의 전하이동이 일어나서 표면의 특성물질에 대한 우수한 양친매성(amphiphilic)을 나타낸다. 친수성을 갖는 TiO₂는 김서림 방지, 폼알데히드나 암모니아 가스의 탈취 제거, 항균, 자기정화 작용 등을 이용할 수 있어 다양한 분야에서의 응용되리라 예상된다⁹⁾.

TiO₂는 300nm이상의 자외선 영역에서 제한적으로 광촉매 활성을 나타내므로 일광 하에서는 기능성 발현에 문제가 없지만, 보다 장파장의 가시광선 하에서도 충분한 광활성을 나타내는 효과적인 광촉매 재료의 개발이 필요하므로, 최근에는 자외선 활성 TiO₂시스템의 문제점을 해결하기 위하여 ZnO¹⁰⁾, 고분자 Carbon nitride¹¹⁻¹³⁾, Co₃O₄ 나노입자를 함유한 흑연 Carbon nitride¹⁴⁾, Polyaniline/ Bi₂SnTiO₇¹⁵⁾ 등 새로운 가시광 활성형 나노 광촉매가 합성되어 물분해에 의한 수소 및 산소 제조, 이산화탄소의 환원 등 가시광 활성 광촉매의 다양한 응용이 보고되고 있다.

쾌적한 생활환경을 추구하는 현대인들은 의류제품이 유해성 오염물질, 악취, 병원균 등 심각한 환경오염에 노출됨에 따라 유해물질 제거가 절실히 요구되고 있다. 열분해에 의한 오염제거는 처리과정에서 화석 연료에 의한 에너지 소모가 크고 더 유해한 물질 발생이 수반되지만, 광촉매는 태양광 등 광 에너지를 이용하여 용이하게 유독성 유기 화합물을 효과적으로 분해할 수 있으므로 새로운 기능성 친환경소재라고 할 수 있다. 하지만 일반적인 섬유, 고무, 플라스틱 등 화학소재로의 응용하는 경우 광촉매의 강한 산화력으로 인해 고유의 기능성 발현과 더불어 유기고분자 자체가 분해되어 담체로서의 내구성을 가지지 못하는 단점이 발생한다. 그리고 PET, PPS 등 일부 열가소성 고분자의 경우 적절한 광개시제가 함유한 경우 자외선 조사에 의해 광분해와 더불어 광가교가 일어나 열안정성과 기계적 강도가 향상될 수 있지만^{16,17)}, 광개시제 등이 없는 경우 가교에 의한 고분자 네트워크 생성보다는 고분자 자체가 광분해되기 쉽다¹⁸⁾.

따라서 본 연구에서는 나노 크기의 TiO₂ 광촉매를 함유한 PET와 Nylon 6 복합체막을 제조하고 UV/O₃ 조사조건과 다양한 나노 광촉매의 함유량에 따른 고분자 소재의 광분해성과 표면특성 변화 등

자외선/오존에 대한 안정성을 고찰하고, 메틸렌블루의 광탈색 시험을 통해 광촉매 함유 나노복합체막의 광기능성 발현에 대해서도 살펴보고자 한다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

사용된 PET의 고유점도는 0.64이고 나일론 6의 상대점도가 2.6이며 (주)웅진케미컬에서 공급되었다. TiO₂는 알드리치에서 구입하였으며 입자 크기와 결정구조는 Table 1과 같이 범용 anatase TiO₂ (A300)를 비롯하여 rutile TiO₂ 3종(R5000, R40, R10), anatase 1종(A15), anatase와 rutile의 혼합형 1종(AR25)을 사용하였다. 일반적으로 TiO₂ 입자 제조 시 600°C에서 소결한 분말은 anatase상이고, 900°C 이상에서 소결한 분말은 rutile 상이다. 또한 광촉매의 유기물 분해성을 측정하기 위해 메틸렌블루(methylene blue, C.I. Basic Blue 9)를 사용하였다.

Table 1. Abbreviated names of TiO₂ particles

Abbreviated name	Crystal structure	Average particle size
R5000	rutile	5,000nm or less
R10	rutile	10nm×40nm
R40	rutile	40nm or less
A15	anatase	15nm
A300	anatase	300nm
AR25	anatase/rutile mixture	25~70nm

2.2 고분자 나노복합체 필름의 제조

PET와 Nylon 6의 중량에 대해 각각 0.5, 1.0, 2.0, 3.0%(w/w)의 TiO₂ 분말을 유리초자에 넣어 진공 하에서 녹이고 일정 시간 교반하여 균일하게 분산시킨 후, 용기에서 복합체를 분리하여 분쇄하였다.

PET와 Nylon 6 복합체는 각각 260°C와 235°C 이상으로 가열된 프레스(GE-PR200, 국제과학)를 이용하여 1,200Pa 압력을 가하여 100 μ m~200 μ m 두께의 막(10cm×10cm)을 제조하였다.

2.3 UV/O₃ 처리

자외선/오존 조사처리는 17.2mW/cm²의 출력을

갖는 조사기를(UVO-cleaner, Jelight) 사용하였다. 램프는 표면처리용(H-bulb)을 사용하였고 광원과 일정한 거리에서 조사시간을 달리하여 조사하였으며, 자외선 광량계(UV Power puck, EIT)로 전체 자외선 영역에 대해 조사에너지를 측정하였다.

2.4 표면 분석 및 평가

반사율 측정은 조사량을 달리하여 처리한 필름의 반사율은 반사율 분광광도계(GretagMacbeth, Coloreye 3100)를 이용하여 가시광선 영역에서 측정하였다.

TiO₂의 입도분석에는 입자를 각각 증류수와 *m*-Cresol 용매 중 30°C에서 30min간 초음파세척기(D300H, Daihan)로 분산시킨 후 전기영동광산란분광광도계(ELS-300, Otsuka, Japan)를 이용하여 측정하였다.

TiO₂의 결정구조 분석은 X-ray 회절분석기(XRD, Rigaku)를 사용하여 TiO₂ 분말로 측정하였다. UV/O₃ 조사 처리한 복합체 막의 접촉각 측정을 위해 CCD가 부착된 정적 접촉각 측정기(Phoenix 300, Ahtech)를 사용하여 sessile drop법으로 측정하였다. 접촉각 측정은 deionized water, glycerin, diiodomethane 등 세 가지 액체를 이용하여 항온항습 조건(20°C, RH 65%)에서 각 시편에 대해 5회 이상 접촉각을 측정 후 평균값을 구하였다. 표면에너지는 van Oss 등이 제안한 방법을 사용하여 계산하였다.

2.5 메틸렌블루의 광분해성 측정

TiO₂ 복합체 막의 광촉매 활성을 평가하기 위해, 항온항습 조건(20°C, RH 65%)에서 60°C에서 60분간 진공건조한 10cm×10cm 크기의 필름 위에 0.1% o.w.b의 메틸렌블루 희석액을 0.1mL를 떨어뜨리고 3cm×3cm 크기의 투명 PE 필름을 씌운 후, 페트리디쉬로 덮는다. 조사에너지를 0, 5.3, 10.6, 15.9, 21.2, 31.8J/cm²로 달리하여 UV/O₃ 조사한 후 Portable reflectance spectrophotometer(Minolta CR-11)를 사용하여 D₆₅ 광원에서 L^* , a^* , b^* 와 ΔE 를 측정하여 메틸렌블루의 광분해성을 측정하였다.

2.6 복합체막의 광분해성 측정

광촉매 미함유 막과 3.0%(w/w)의 A15를 함유한 복합체막의 광분해성은 자외선 에너지에 따른 무게감량율(%)로서 측정하였다.

2.7 ATR 및 FE-SEM 분석

ATR분석은 자외선 조사한 복합체막(3.0% TiO₂ 함유)을 FT-IR 분광분석기(Jasco FT-IR 300E)를 사용하여 막의 처리면에 KRS5 결정의 한 면에 접촉시키고 일정 압력을 가하여 밀착시킨 후 측정하였다. FE-SEM 분석은 주사전자현미경(JEOL 6500F)을 사용하여 3.0%의 TiO₂를 함유한 복합체 막을 UV/O₃ 조사처리 전후 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 TiO₂ 입자의 특성 분석

Table 2는 5개 타입의 TiO₂ 분말을 30°C에서 초음파 세척기로 30min 분산시킨 후 전기영동 광산란 분광광도계로 측정된 결과이다. 본 실험에서는 30분 분산 후에 실제 분산이 되는 입자의 크기를 측정하였고, 사용된 분산액에 따라 분산성에 영향이 있는지 확인하였다. Nylon에서의 TiO₂ 분산상태는 수소결합이 강한 물과 유사할 수 있고, *m*-Cresol은 메틸기와 히드록시기를 모두 가진 방향족 물질로서 PET에서의 TiO₂ 분산상태를 유추할 수 있다. 분산된 TiO₂ 입자의 크기가 *m*-Cresol의 경우 증류수에 비해 상당히 큼을 알 수 있다. 따라서 두 용매 분자 모두 기질 고분자의 반복단위와 일치하지 않아 두 고분자내 TiO₂의 분산상태를 정확히 알 수 없지만, 상대적으로 PET보다는 표면에너지가 높은 Nylon내에서 분산이 용이함을 알 수 있다.

Figure 1은 R5000, R10, A15, AR25 4종의 TiO₂ 분말의 결정구조를 측정된 것으로 2 θ 26°와 28°에

Table 2. Particle size of TiO₂ particles dispersed in distilled water and *m*-Cresol

TiO ₂	Particles size(nm)	
	Distilled water	<i>m</i> -Cresol
R5000	874±146	3814±394
R10	169±73	6145±2556
R40	1081±392	3699±1419
A15	544±213	2479±421
AR25	119±42	1152±516

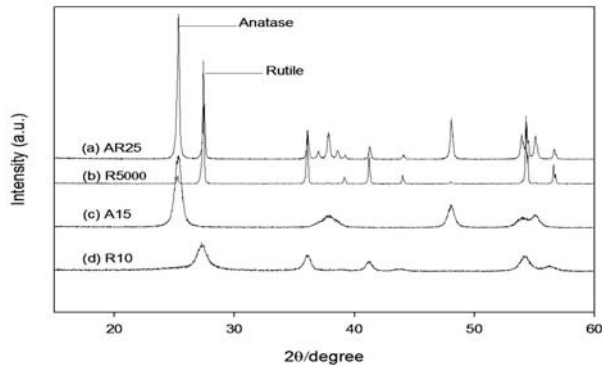


Figure 1. X-ray diffraction patterns of TiO₂ particles.

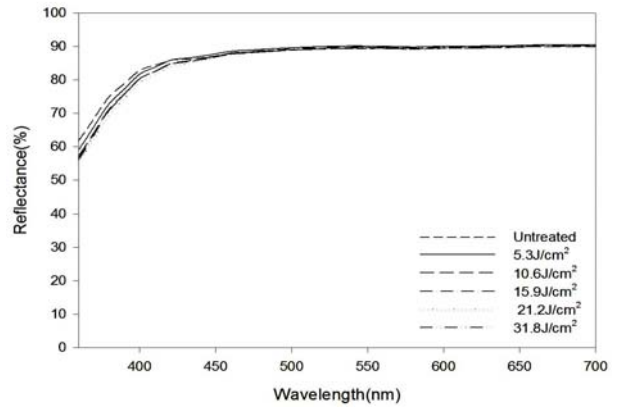
서 각각 anatase와 rutile의 대표적인 회절 피크가 관찰되었고 실험에서 제시된 결정구조가 확인되었다.

3.2 자외선 조사에 따른 복합체막의 표면특성 변화

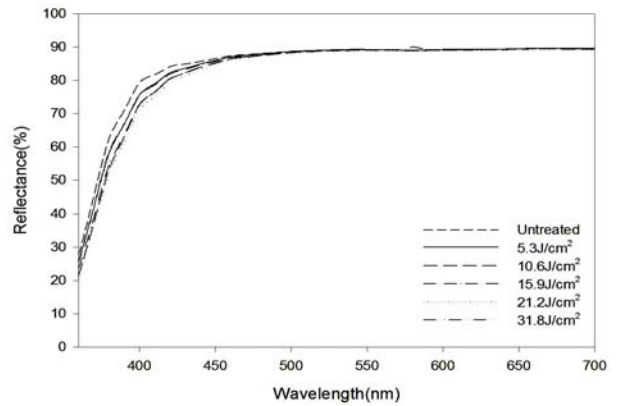
Figure 2(a)는 TiO₂가 함유되지 않은 PET막의 조사량에 따른 반사율의 변화이다. UV에너지 증가에 의해 반사율의 값이 약간 감소하였고 조사처리 시료와 미처리 시료의 반사율 차이는 450nm이하에서 현저하였다. 이는 UV/O₃ 조사에 의한 표면에 나노요철이 생성되어 단파장 영역에서의 반사율이 크게 변화한 것으로 예상된다.

Figure 3(a)는 TiO₂가 함유되지 않은 Nylon 6막의 조사량에 따른 반사율의 변화이다. Nylon 막의 경우 PET막에 비해 조사량의 증가에 의해 반사율이 감소하는 경향은 동일하나 동일한 조사에너지에서 감소 폭이 더 큰 데, 이는 Nylon이 PET에 비해 자외선에 의한 광분해에 더 취약함을 보여준다.

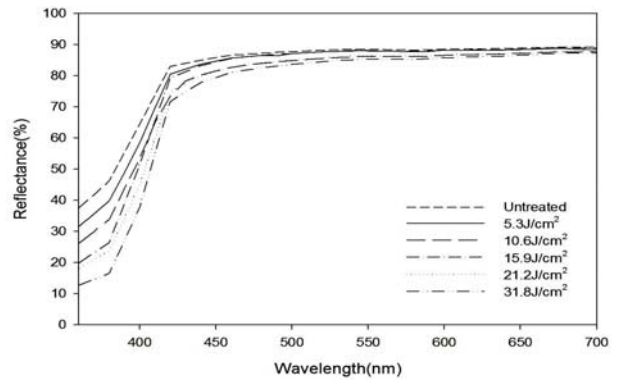
Figure 2(b)와 2(c)는 각각 0.3%의 A300와 0.5%의 R5000를 함유한 PET 복합체막으로 TiO₂가 존재함으로써 인해 미함유 PET막보다 반사율이 크게 감소하고 자외선 조사량에 비례하여 더 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 TiO₂ 광촉매에 의한 표면 광산화 반응에 의한 결과로 예상된다. Anatase형 TiO₂뿐 아니라 rutile형 TiO₂도 자외선 조사에 의해 순차적으로 표면반사율이 감소하지만 anatase의 경우 380nm 아래의 단파장 영역에서 변화가 크고 rutile의 경우 420nm의 파장의 영역에서 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 이는 anatase형 TiO₂가 380nm에 최고의 광흡수를 보여주지만, rutile형 TiO₂는 420nm에서 최고의 가시광 흡수를 보이기 때문이다. TiO₂의 결정형태가 반사율에 미치는 영향은 입자 크기와 상



(a)



(b)



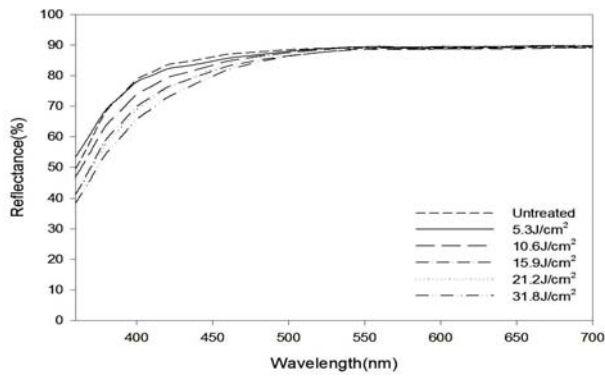
(c)

Figure 2. Effect of UV energy on the reflectances of (a) pristine PET and composite films containing (b) 0.3% A300 and (c) 0.5% R5000.

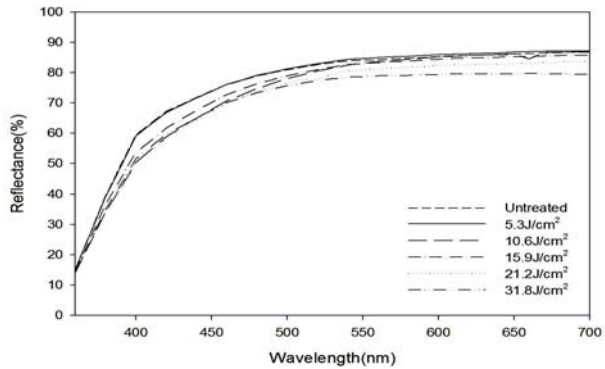
관없이 동일 농도에서 anatase의 경우가 반사율 감소가 더 크며, UV 에너지가 21.2J/cm²에서 최저의 반사율을 보였다. TiO₂ 입자가 함유된 막의 반사율 감소는 자외선 조사에 의해 표면 TiO₂ 입자가 인접

한 고분자를 산화분해하여 표면요철을 발생시키는데, 이 요철의 깊이가 커질수록 상대적으로 장파장 영역의 반사율 감소가 큰 것으로 생각된다.

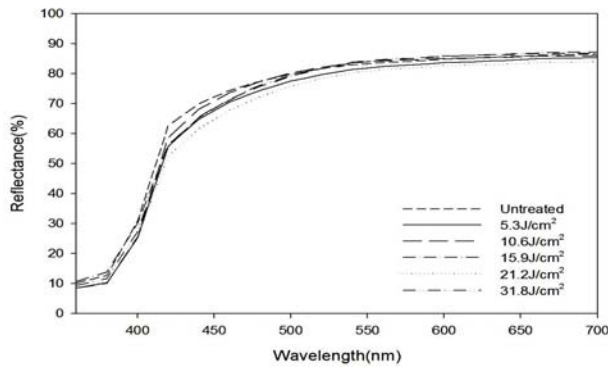
Figure 3(b)와 3(c)는 각각 1.0%의 A15와 R5000가 함유된 Nylon 복합체막의 반사율 변화이다. PET와 마찬가지로 TiO₂함유막이 미함유 막보다 반사율이 유사한 파장 영역에서 급격하게 감소하였지만, 자외선을 조사한 경우 PET보다 약간 더 장파장영역



(a)



(b)

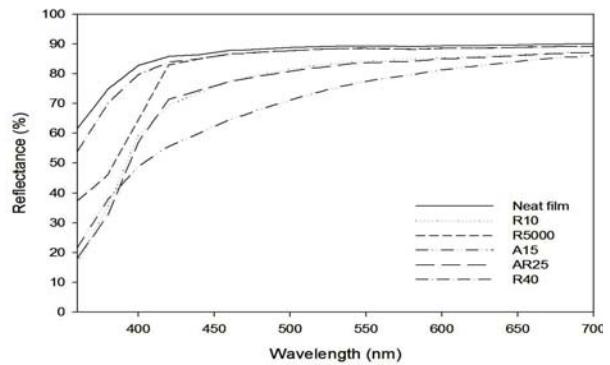


(c)

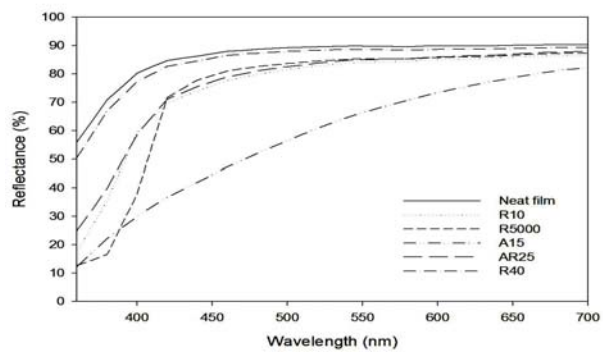
Figure 3. Effect of UV energy on the reflectances of (a) pristine Nylon 6 and composite films containing (b) 1.0% A15 and (c) 1.0% R5000.

에서 반사율 감소가 일어나는 것을 알 수 있다. 특히 A15의 경우 전체 가시광 영역에서 반사율 감소가 관찰되었고, R5000의 경우 420nm에서 급격한 감소를 보였다.

Figure 4는 여러 종류의 TiO₂가 각각 0.5% 함유된 PET 복합체막에 31.8J/cm²로 조사한 시료의 반사율 변화를 나타낸 것이다. 자외선 조사 전후 미함유 PET막에 비해 PET 복합체막의 반사율이 전체적으로 감소하였고 자외선이 조사된 경우에도 유사한 반사율 감소 경향을 보였으나 감소 폭이 더 컸다. 특히 rutile형 TiO₂를 함유한 경우에는 420nm에서 특징적인 급격한 반사율 감소 특성이 관찰되었다. 또한 anatase형 TiO₂가 rutile형보다 반사율 감소가 더 현저하였고 특히 입자 크기가 작은 A15의 경우 광산화에 의한 분해에 가장 효과적인 것으로 보인다. 이는 광촉매 효과 측면에서 anatase형의 가전자대와 전도대간 밴드갭(3.24eV)이 rutile형의 밴드갭(3.02eV)보다 커 해당 기질에 대한 산화효과가 크기 때문이다. Nylon 복합체막의 경우 유사한 결



(a)



(b)

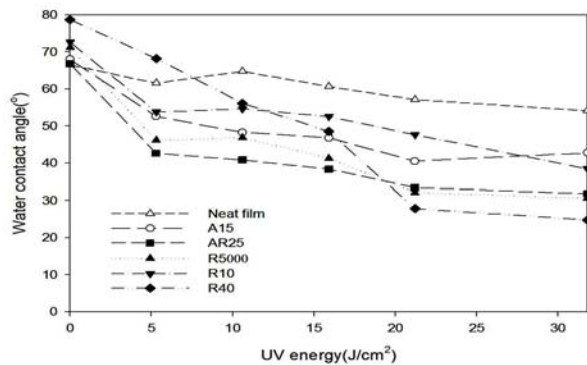
Figure 4. Effect of TiO₂ types on the reflectances of PET films containing 0.5% TiO₂ (a) without and (b) after the UV/O₃ irradiation(31.8J/cm²).

과를 보였으나 PET와는 달리 TiO₂ 함유에 의한 반사율 감소효과가 상대적으로 적었고 R5000의 반사율 감소가 가장 컸다. 이는 PET와는 달리 Nylon 6의 표면장력이 커 입자크기가 가장 큰 R5000의 분산성이 상대적으로 우수하고 광분해에 더 취약한 Nylon 6에 의해 표면에 입자가 용이하게 돌출되기 때문으로 판단된다.

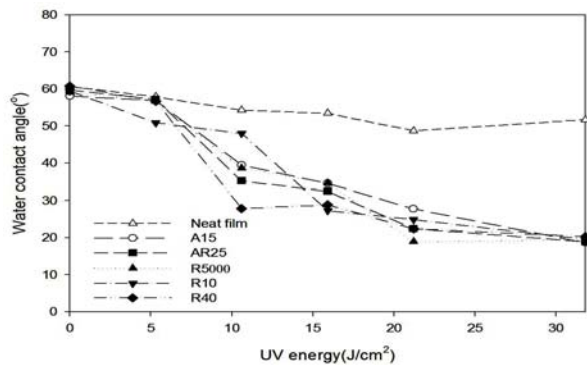
3.3 자외선 조사에 따른 물 접촉각 및 표면에너지 변화

TiO₂를 함유하지 않은 소수성인 PET와 Nylon 6 필름의 경우 UV가 조사되면 고분자 자체는 광분해와 산화반응에 의해 말단과 측쇄에 페놀성 히드록시기, 카르복실산 등 친수성기가 표면에 도입되어 친수성을 보이게 되지만, TiO₂를 함유한 경우 TiO₂가 자외선에 의해 활성화되어 인접한 고분자의 산화 및 분해를 촉진하므로 친수화 효과가 더 클 것으로 예상된다.

Figure 5는 TiO₂를 함유하지 않은 PET와 Nylon 6



(a)



(b)

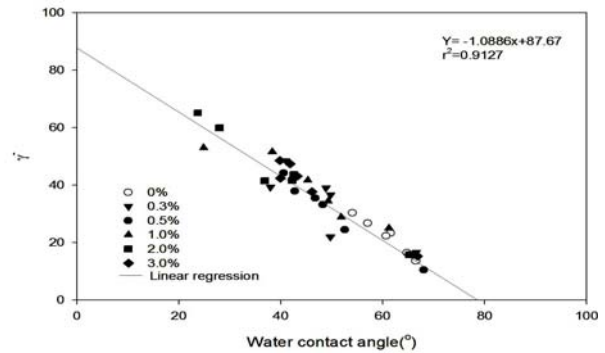
Figure 5. Water contact angles of UV/O₃-irradiated (a) PET and (b) Nylon 6 films containing 0.5% TiO₂.

막의 경우 UV 조사에 따라 약간의 표면 친수화가 관찰되었지만, 0.5%의 TiO₂를 함유한 복합체막의 경우 UV/O₃ 조사량이 증가함에 따라 물 접촉각이 더 현저하게 감소하였으며, 이는 광촉매가 함유막의 표면 친수화에도 크게 기여함을 알 수 있다. 친수화 원리는 TiO₂ 막의 표면에 히드록시기가 흡착하여 표면을 물분자의 흡착이 용이하게 변화시키고 표면 광산화를 촉진하기 때문으로 생각된다.

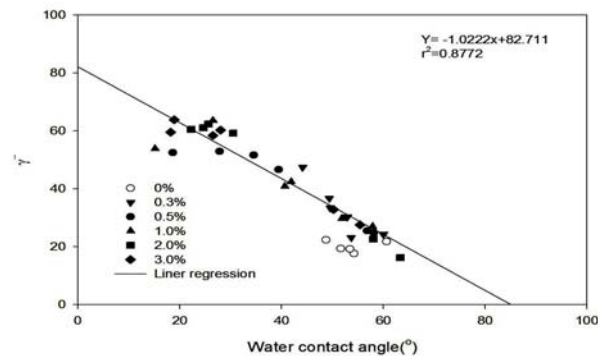
표면에너지 계산은 van Oss 등이 제안한 방법을 사용하였으며¹⁹⁾, Table 3는 0.5% A15를 함유한 PET 막과 Table 4는 3.0% R10를 함유한 Nylon 6막의 표면 에너지를 계산한 것이다. 표면 에너지 성분 중에서 γ_s^- 의 경우 UV/O₃의 조사량 증가에 의해 비례적으로 증가하였지만, 다른 표면에너지 구성성분과 인자의 경우 일관성있는 변화가 관찰되지 않았다.

따라서 표면에너지의 증가는 비극성 성분보다는 극성 산염기성분의 변화에 기인하고 특히 전자공여성 인자에 의한 영향이 가장 큼을 알 수 있다.

Figure 6은 A15의 함유량에 따른 PET막과 Nylon



(a)



(b)

Figure 6. Relationship between γ_s^- and water contact angles of UV/O₃-irradiated (a) PET and (b) Nylon 6 films containing A15.

Table 3. Surface energy(mJ/m^2) of PET films containing 0.5% A15 respectively

UV energy(J/cm^2)		PET-A15, 0.5%				
Surface energy	0	5.3	10.6	15.9	21.2	31.8
γ^{TOT}	47.6	49.6	47.3	45.2	49.8	46.8
γ^{LW}	44.3	45.7	45.5	45.0	46.3	45.5
γ^{AB}	3.3	3.3	1.7	0.24	3.4	1.3
γ^+	0.25	0.15	0.02	4×10^{-4}	0.06	0.01
γ^-	10.4	24.4	33.2	35.4	44.1	37.8

Table 4. Surface energy(mJ/m^2) of Nylon 6 films containing 3.0% R10 respectively

UV energy(J/cm^2)		Nylon-R10, 3.0%				
Surface energy	0	5.3	10.6	15.9	21.2	31.8
γ^{TOT}	45.2	51.7	45.7	54.4	52.3	52.4
γ^{LW}	44.1	45.0	41.9	45.1	43.8	45.5
γ^{AB}	1.0	6.6	3.7	9.2	8.43	6.97
γ^+	0.01	0.31	0.07	0.39	0.28	0.18
γ^-	20.3	35.3	50.0	54.4	63.3	66.0

6 막의 극성 표면에너지 성분 중 전자공여성 인자인 γ^- 의 변화를 나타낸 것으로, γ^- 가 증가하면 물 접촉각의 감소하는 일관된 경향을 나타내고 있다. 또한 회귀분석을 통해 상관성을 분석한 결과 물 접촉각과 γ^- 의 상관계수가 다른 표면에너지 인자에 비해 상대적으로 더 우수하였다. 또한 함유한 TiO_2 에 의해 유기물 분해로 표면 친수화를 촉진하고, 특히 극성성분인 중 전자공여성 인자가 증가한 것은 광촉매에 의해 표면에 유기산화물이 생성되기 때문인 것으로 사료된다.

3.4 광촉매함유 복합체막의 메틸렌블루 탈색성

Figure 7은 각각 3.0% R10나 A15를 함유한 PET와 Nylon 6 복합체막 상의 메틸렌블루의 자외선 조사와 광촉매에 의한 분해특성을 색상 변화를 통해 평가한 결과로²⁰⁾, TiO_2 미함유한 PET와 Nylon 6막의 경우에도 UV/ O_3 조사에 의해 색차값(ΔE)이 다소 증가하였지만, TiO_2 를 함유한 복합체막의 경우가 색차 증가가 더 컸다. 특히 anatase 구조인 경우가 rutile 구조에 비해 색차 값이 약간 더 커 anatase가 rutile 비해 메틸렌블루를 광표백시키는

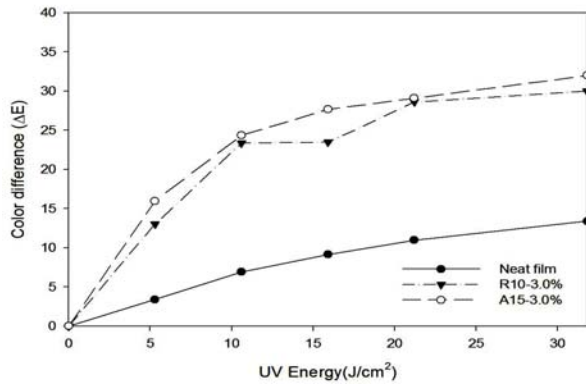
광촉매 활성이 더 우수함을 알 수 있다. 그리고 Nylon 6 복합체막이 PET 복합체막에 비해 상대적으로 효과가 미약하였는데 이는 일부 염료가 Nylon 6 복합체막을 오염시켰기 때문이다.

3.5 광촉매함유 복합체막의 광분해 안정성

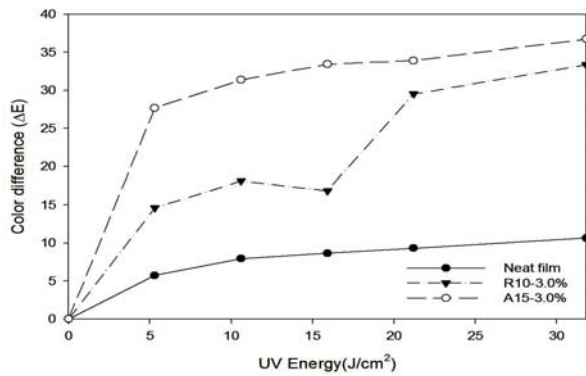
TiO_2 광촉매에 의한 우수한 성질, 즉 자정작용, 친수성, 항균, 소취 그리고 자외선 차단 등의 기능성 부여에 관한 연구에서 가장 큰 문제는 광촉매가 유기 고분자 섬유에 직접 고정되는 경우 섬유자체를 취하시키는 단점이 있다는 점이다. 이러한 관점에서 PET와 Nylon 6막 자체의 자외선에 의한 분해성 특성의 파악은 TiO_2 광촉매의 섬유에의 도입에 의한 영향을 파악할 수 있다.

Figure 8는 A15와 A300을 각각 함유한 PET와 Nylon 6막에 자외선을 조사하였을 때 조사량 증가에 따른 복합체막의 중량변화를 측정된 것이다.

미함유막의 경우 중량 감소가 없었으며 TiO_2 입자의 함유량의 증가에 따라 감량율이 증가하였다. TiO_2 타입에 따라 비교해 보면 rutile에 비해 anatase의 경우가 감량율이 컸고, 특히 TiO_2 의 입자크기

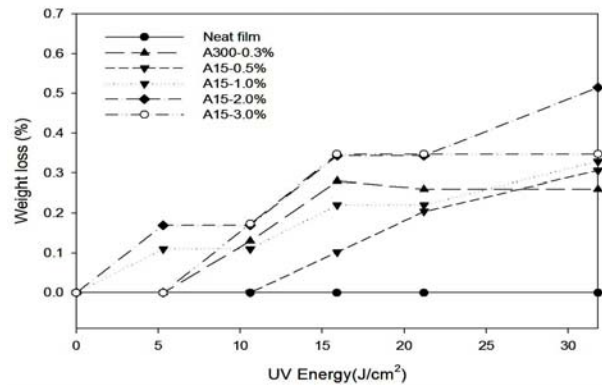


(a)

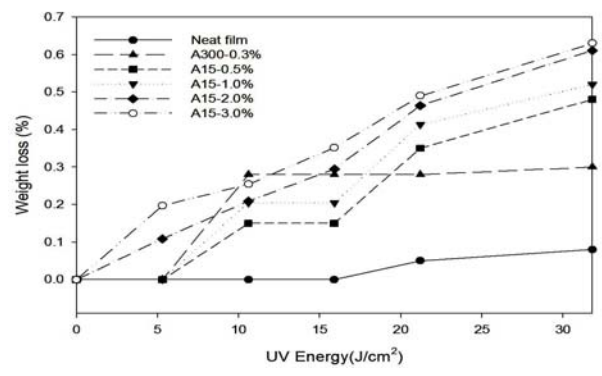


(b)

Figure 7. Color difference of UV/O₃-irradiated (a) PET and (b) Nylon 6 films containing 3% R10 or A15.

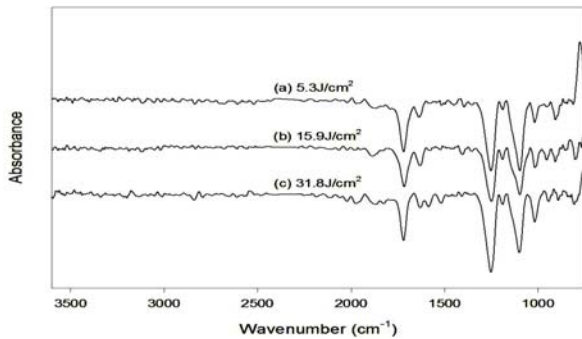


(a)

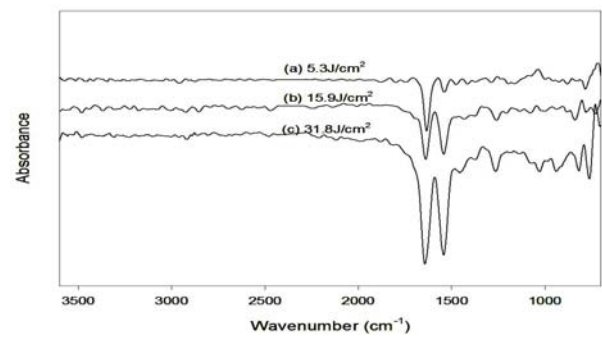


(b)

Figure 8. Photodegradation of UV/O₃-irradiated (a) PET and (b) Nylon 6 films.



(a)



(b)

Figure 9. Subtracted ATR spectra of (a) PET and (b) Nylon 6 films containing 3.0% A15.

자체보다는 결정구조에 따른 광활성의 차이가 더 현저하였다. PET 막과는 달리 TiO₂를 함유하지 않은 Nylon 6막의 경우 반사율 변화에서 예상되었듯이 UV/O₃ 조사에 의해 상당한 감량이 일어나며 이는 Nylon 6 자체의 광안정성이 PET보다 상대적으로 낮음을 알 수 있다. 그리고 TiO₂를 함유한 PET 막과 Nylon 6막의 광촉매 활성에 대한 안정성을 비교해 보

아도 PET막이 Nylon 6막보다 더 우수함을 알 수 있다.

3.6 ATR 및 FE-SEM 표면 분석

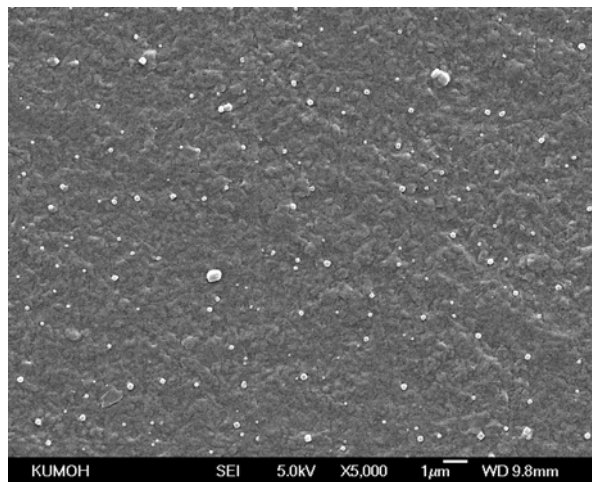
Figure 9는 각각 A15이 함유된 PET와 Nylon 6막의 ATR 차감 스펙트럼을 구한 것으로 PET의 에스테르 결합은 1714, 1239, 1093cm⁻¹에서 C=O, C-C-O, O-C-C의 신축진동으로 알 수 있다.

Nylon 6의 아미드 결합은 $3296, 1540\text{cm}^{-1}$ 에서 이차 아민의 신축 및 굽힘 진동이 나타나고 1635cm^{-1} 에서 C=O 신축진동을 통해 확인할 수 있다. ATR 차감 스펙트럼에서는 에스테르와 아미드 결합이 조사에너지 증가에 따라 비례하여 감소한 것을 알 수 있다. 이는 TiO_2 의 광산화 반응에 의해 특히 PET와 Nylon 6의 에스테르와 아미드 결합이 상대적으로 용이하게 분해되고 특히 아미드 결합이 에스테르결합에 비해 분해되기 쉽다는 것을 알 수 있다.

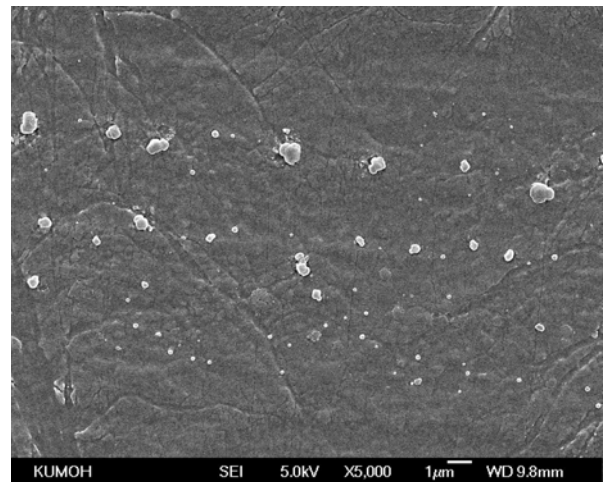
Figure 10은 3.0%(w/w) A15를 함유한 PET와 Nylon 복합체막에 자외선 조사 전후 표면을 분석한 것이다.

미조사된 고분자 내에 TiO_2 나노입자가 일부 응집된 것이 관찰(a, c)되었으나, 전반적으로 나노 스

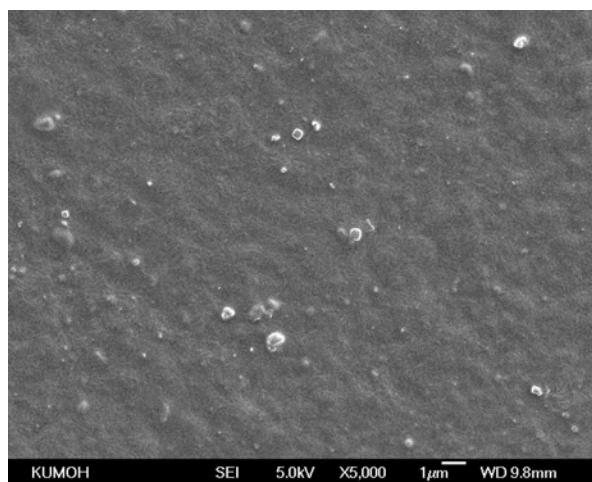
케일로 고르게 분산되어 있는 나노복합체임을 알 수 있다. $5.3\text{J}/\text{cm}^2$ 의 자외선 에너지로 조사한 막(b, d)의 경우 자외선 조사에 의해 활성화된 표면 TiO_2 가 기질 고분자를 광산화시켜 표면층이 일부 제거되어 표면 미세구조가 변화하고 일부 TiO_2 가 응집되어 입자 크기가 더 커진 것처럼 보인다. 조사에너지를 $31.8\text{J}/\text{cm}^2$ 까지 조사한 경우에도 표면 응집이 일어나고 PET에 비해 Nylon의 자체 광분해가 더 많아 입자 돌출과 요철도가 상대적으로 더 큰 것으로 보인다. 자외선 조사에 의해 표면 친수성이 증가하는 것은 표면 광산화와 함께 돌출된 친수성 TiO_2 입자도 더 많아지는 것도 일부 기여할 것으로 사료된다.



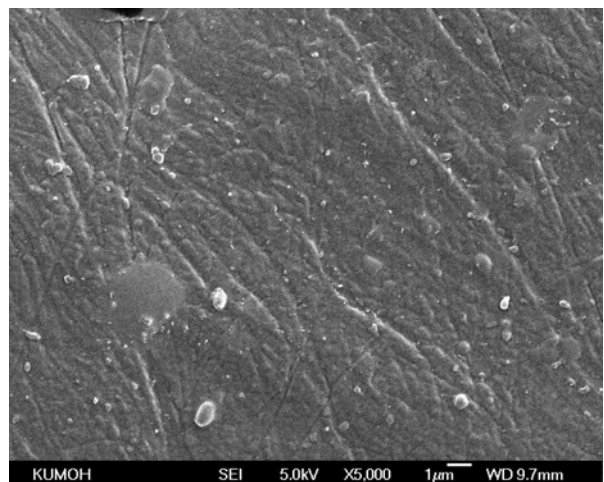
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 10. FE-SEM micrographs of composite films containing 3.0% A15: PET (a) $0\text{J}/\text{cm}^2$, (b) $5.3\text{J}/\text{cm}^2$; Nylon 6 (c) $0\text{J}/\text{cm}^2$, (d) $5.3\text{J}/\text{cm}^2$.

4. 결 론

나노 TiO₂를 함유시킨 고분자 복합체막에 UV/O₃을 조사 처리하여 반사율, 친수성, 표면에너지, 광분해성, 및 표면 분석을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. TiO₂를 함유한 PET와 Nylon 6막의 표면 반사율은 anatase의 경우 380nm 아래의 단파장 영역에서 변화가 크고, rutile의 경우 420nm 파장의 영역에서 급격히 감소하였는데, 이는 anatase와 rutile의 최대 광흡수 파장과 일치한다. 또한 복합체막의 반사율은 TiO₂ 농도와 UV/O₃ 조사량의 증가에 따라 감소하는데 이는 자외선 조사에 의해 표면의 TiO₂ 입자가 표면을 선택적으로 산화시켜 요철을 발생시키고, 요철 높이가 커질수록 반사율이 감소하는 것으로 사료된다. 자외선 조사 및 TiO₂ 농도 증가에 따른 물 접촉각은 PET와 Nylon 6막의 경우 각각 30°와 20°까지 감소하였고 그에 따라 총 표면에너지가 증가하였는데, 특히 전자공여성 표면장력 인자가 물접촉각 감소에 비례하여 증가함을 확인하였다. 표면 친수화는 주로 전자공여성을 갖는 산화물질을 표면에 광산화에 의해 생성하기 때문이다. 메틸렌블루의 광표백 현상은 TiO₂농도와 UV/O₃ 조사량의 증가에 따라 광탈색이 증가하고 특히 anatase형 TiO₂가 rutile형에 비해 광표백 활성이 우수하다는 것을 알 수 있다. 고분자 기질의 자체 광분해는 TiO₂를 함유하지 않은 경우 감량을 감소를 관찰할 수 없었지만, Nylon 6의 경우 TiO₂를 함유하지 않은 경우에도 상당한 감량이 일어났으며, TiO₂함유량 및 UV/O₃ 조사량의 증가에 따라 두 복합체막 모두 감량율이 증가하였다. 이는 자외선 조사에 의해 광촉매 입자가 활성화되어 PET의 에스테르기와 Nylon 6의 아마이드기가 TiO₂의 광산화 반응에 의해 절단되기 때문이다.

감사의 글

이 연구는 금오공과대학교 학술연구비에 의하여 지원된 논문임.

References

1. M. Anpo and P. V. Kamat, "Environmentally Benign Photocatalysts: Applications of Titanium Oxide-based Materials", Springer, New York, 2010.
2. M. A. Fox and M. T. Dulay, Heterogenous Photocatalysis, *Chem. Rev.*, **93**, 341(1993).
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.*, **6**, 209(1995).
4. M. Mikula, V. Brezova, M. Ceppan, L. Pach, and L. Karpinsky, Comparison of Photocatalytic Activity of Solgel TiO₂ and P25 TiO₂ Particles Supported on Commercial Fibreglass Fabric, *J. Mat. Sci. Lett*, **14**, 615(1995).
5. K. Sunada, Y. Kikuchi, K. Hashimoto, and A. Fujishima, Bactericidal and Detoxification Effects of TiO₂ Thin Film Photocatalysts, *Envir. Sci. and Tech.*, **32**(5), 726(1998).
6. T. Minabe, P. Sawunyama, Y. Kikuchi, A. Fujishima, and K. Hashimoto, Photooxidation of Long-chain Organic Compounds on TiO₂ Thin Film, *Electrochemistry*, **67**, 1132(1999).
7. O. K. Kwon, J. G. Mon, B. H. Son, and Y. H. Choi, The Functional Properties of Cellulose Fabric Treated with TiO₂ -Focusing on Antibacterial Activity, Deodorization and UV Cut Ability-, *J. Korean Cloth. Ind.*, **5**, 395(2003).
8. J. J. Kim and J. D. Jang, Properties of Cotton Fabric Treated with TiO₂/PEG, *Textile Coloration and Finishing*, **14**, 189(2002).
9. O. Carp, C. L. Huisman, and A. Reller, Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide, *Progress in Solid State Chemistry*, **32**, 33(2004).
10. R. Qiu, D. Zhang, Y. Mob, L. Song, E. Brewer, X. Huang, and Y. Xiong, Photocatalytic Activity of Polymer-modified ZnO under Visible Light Irradiation, *J. Hazardous Materials*, **156**, 80(2008).
11. X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J. M. Carlsson, K. Domen, and M. Antonietti, A Metal-free Polymeric Photocatalyst for Hydrogen Production from Water under Visible Light, *Nature Materials*, **8**, 76(2009).
12. Y. Guo, S. Chu, S. Yan, Y. Wang, and Z. Zou, Developing a Polymeric Semiconductor Photocatalyst with Visible Light Response, *Chem. Commun.*, **46**, 7325(2010).

13. K. Maeda, K. Sekizawa, and O. Ishitani, A Polymeric-semiconductor-metal-complex Hybrid Photocatalyst for Visible-light CO₂ Reduction, *Chem. Commun.*, **49**, 10127(2013).
14. J. Zhang, M. Grzelczak, Y. Hou, K. Maeda, K. Domen, X. Fu, M. Antonietti, and X. Wang, Photocatalytic Oxidation of Water by Polymeric Carbon Nitride Nanohybrids made of Sustainable Elements, *Chemical Science*, **3**, 443(2012).
15. Y. Yang and J. Luan, Synthesis, Property Characterization and Photocatalytic Activity of the Novel Composite Polymer Polyaniline/Bi₂SnTiO₇, *Molecules*, **17**, 2752(2012).
16. G. H. Koo and J. Jang, Preparation of Melting-free Poly(lactic acid) by Amorphous and Crystal Crosslinking under UV irradiation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **127**, 4515(2013).
17. Y. J. Jang and J. Jang, The Improvement of Thermal Stability and Tensile Toughness by the Photocrosslinking of Poly(phenylene sulfide) containing Acetophenone, *Textile Coloration and Finishing*, **24**, 281(2012).
18. M. S. Kim, Y. J. Jang, and J. Jang, Photo-oxidation and Dyeability of Poly Ketone by UV/O₃ Irradiation, *Textile Coloration and Finishing*, **25**, 25(2013).
19. C. J. V. Oss, R. J. Good, and M. K. Chaudhury, Additive and Non Additive Surface Tension Components and the Interpretation of Contact Angles, *Langmuir*, **4**, 884(1988).
20. J. Kasanen, J. Salstela, M. Suvanto, and T. T. Pakkanen, Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in Water Solution by Multilayer TiO₂ Coating on HDPE, *Applied Surface Science*, **258**, 1738(2011).