

# TiO<sub>2</sub> 나노입자와 3-MPTMS로 코팅 처리한 면섬유의 표면 특성과 항균성 및 광분해효과

## Surface Characteristics, Antimicrobial and Photodegradation Effect of Cotton Fibers Coated with TiO<sub>2</sub> Nanoparticles and 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane(3-MPTMS)

### \*Corresponding author

Sang Oh Lee  
(lso4015@ynu.ac.kr)

박수진, 이재웅, 김삼수, 이상오<sup>1\*</sup>

영남대학교 파이버시스템공학과, <sup>1</sup>영남대학교 의류패션학과

Sujin Park, Jaewoong Lee, Sam Soo Kim and Sang Oh Lee<sup>1\*</sup>

Department of Fiber System Engineering, Yeungnam University, Gyeongsan, Korea

<sup>1</sup>Department of Clothing and Fashion, Yeungnam University, Gyeongsan, Korea

Received\_July 31, 2018

Revised\_August 21, 2018

Accepted\_December 12, 2018

**Abstract** In this study, cotton fabrics were coated with TiO<sub>2</sub> nanoparticles using 3-mercaptopropyltrimethoxysilane(3-MPTMS), which is highly reactive to cotton fabrics, as a medium, and the characteristics, antimicrobial properties, and photodegradation properties of the fibers were measured. The manufacturing process is as follows. (1) 3-MPTMS was added to isopropanol, and TiO<sub>2</sub> colloid was added to the mixture to prepare a solution. (2) Cellulose fibers were immersed in the prepared 3-MPTMS/TiO<sub>2</sub> solution, stirred for 90 minutes at 45°C in a constant temperature water bath, and dried thereafter. In order to identify the morphology of the cellulose fibers coated with TiO<sub>2</sub> nanoparticles, the surface was observed with a scanning electron microscope(SEM), and SEM-EDS was measured to identify the adhesion of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. The SEM images showed TiO<sub>2</sub> nanoparticle and 3-MPTMS coated layers on the fibers and it was identified that TiO<sub>2</sub> nanoparticles were attached to the cellulose fibers. The antimicrobial activity of 3-MPTMS/TiO<sub>2</sub>-treated cotton fabrics was measured using a bacterial reduction method. 3-MPTMS/TiO<sub>2</sub> cellulose fibers which was irradiated by ultra violet light, showed antimicrobial activity against *Escherichia coli*(ATCC 43895) and *Staphylococcus aureus*(ATCCBAA-1707) unlike unirradiated fibers. The cellulose fibers were stained with methylene blue and the photodegradation performance of the stained fabrics was analyzed. The stained fabrics showed high degradation performance with photolytic reactions of TiO<sub>2</sub> nanoparticles.

### Textile Coloration and Finishing

TCF 30-4/2018-12/245-255

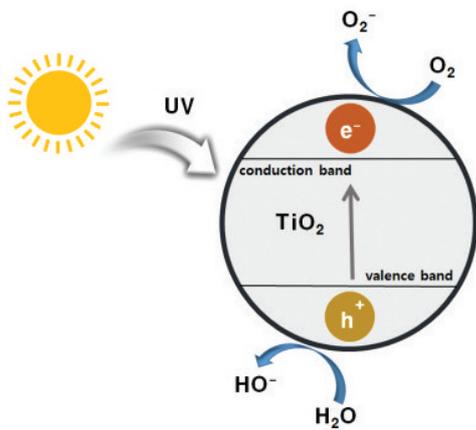
©2018 The Korean Society of Dyers and Finishers

**Keywords** cellulose fiber, polysiloxanes, TiO<sub>2</sub> nanoparticles, antimicrobial, self-cleaning, photodegradation

## 1. 서 론

산업화가 급격하게 발달함으로써 각종 세균이나 질병에 대한 현대인들의 관심이 증가되고 있으며 이러한 관심으로 섬유 제품에 적용할 수 있는 다양한 항균제와 자

가 세정 성능의 연구가 지속적으로 이루어지고 있다<sup>1-4)</sup>. 이들 가운데 이산화타이타늄(TiO<sub>2</sub>)은 대표적인 광촉매 물질로 빛을 받아들여 화학 반응을 촉진시킨다. 결정상은 크게 3가지로 분류되며 아나타제(anatase), 루타일(rutile), 브루카이트(brookite)가 있다. 이 중 아나타



**Figure 1.** Mechanism scheme of photocatalytic reaction of TiO<sub>2</sub>.

제의 항균 성능과 광촉매 반응의 활성이 높다<sup>5)</sup>. 그래서 자외선에 노출시켰을 때 화학 반응을 통해 유기물을 분해하는 친환경적인 특성과 동시에 곰팡이 및 세균 증식에 대한 저항성을 가지는 항균 성능을 부여할 수 있는 물질로 알려져 있다<sup>6-8)</sup>.

TiO<sub>2</sub>의 광촉매 반응 메커니즘은 Figure 1과 같이 나타내었다. TiO<sub>2</sub>를 자외선에 노출시키면 높은 전자 에너지 준위 상태의 가전자대(valence band)에서 낮은 에너지 준위 상태의 전도대(conduction band)로 전자(e<sup>-</sup>)의 천이가 일어나게 되고 가전자대에는 정공(hole, h<sup>+</sup>)이 형성된다. 이렇게 생성된 전자와 정공은 TiO<sub>2</sub> 나노입자의 표면으로 이동하여 산화 환원반응을 일으키게 된다.

전도대의 전자는 산소를 환원시키고(O<sub>2</sub>+H<sup>+</sup>+e<sup>-</sup>→HO<sub>2</sub>·) 가전자대의 정공은 환원제를 산화시킨다(H<sub>2</sub>O+h<sup>+</sup>→OH·+H<sup>+</sup>). 이 과정에서 생성된 정공은 TiO<sub>2</sub>표면에 있는 수산화이온(OH<sup>-</sup>)을 산화시켜 하이드록시 라디칼(OH·)을 만들고 이때 형성된 OH·은 반응성이 매우 크므로 유기물의 분자결합을 끊어 오염물질을 분해하게 된다<sup>9-11)</sup>.

TiO<sub>2</sub>를 이용한 자가 세정 기능에 대한 연구는 졸-겔법을 이용한 연구가 일반적이다. TiO<sub>2</sub>졸을 제조하여

나일론과 폴리에스터 직물에 pad-dry-cure법으로 가공 처리한 연구에서는 자가 세정 성능이 우수하였으며 코팅에 의한 물성변화 연구도 진행되었다<sup>6)</sup>. 또한 TiO<sub>2</sub> 나노 복합체 섬유를 제조하여 광분해 성능이 우수하였음을 확인하였다<sup>9)</sup>.

한편 TiO<sub>2</sub> 나노입자의 항균성을 나타낸 연구도 활발히 논의되고 있으며 무기계 항균제 중에서 금속인 이산화타이타늄의 항균 성능이 우수하다고 알려져 있어 다양한 방법으로 섬유에 적용되어 연구가 진행되고 있다<sup>12-20)</sup>. 면직물에 처리된 TiO<sub>2</sub>연구도 진행 중이나 항균성과 광촉매에 의한 유기물 분해가 섬유에 동시에 적용하여 검증된 연구는 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 TiO<sub>2</sub>의 적용으로 다소 향상된 항균성과 광분해 효과를 통해 유기물에 뛰어난 분해성을 발휘시켜 위생제품에 적용하고자 하였다. 즉, 3-MPTMS와 TiO<sub>2</sub> 나노입자를 화학적으로 부착시켜 면직물의 항균성과 광분해 성능에 대해 연구하였다. 3-MPTMS/TiO<sub>2</sub>가 코팅된 면직물의 표면과 원소를 분석하기 위해 주사현미경(SEM-EDS)을 사용하여 관찰하였고 코팅된 TiO<sub>2</sub> 나노입자의 부착 내구성을 확인하기 위하여 세탁견뢰도를 실시하였다. 또한 균수감소법을 이용하여 항균성을 측정하였으며 TiO<sub>2</sub> 나노입자가 부착된 면직물의 광 조사시간에 따른 광분해 성능을 분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

실험에 사용한 직물은 ISO 105-F02에 의해 규정된 면직물을 사용하였으며 그 특성을 Table 1에 나타내었다.

TiO<sub>2</sub> nanocolloid(Ticontent:100,000ppm)은 Nanomix(Goyang, Korea)에서 구매하였고 3-mercaptopropyltrimethoxysilane(3-MPTMS)는 sigma Aldrich(Yungin, Korea)에서 구매하였으며 Iso-propanol은 Daejung(Gyeonggi, Korea)에서 구매

**Table 1.** Characteristics of fabrics used in this study

Fabric	Characteristics of fabric
Cotton	Mass per unit, 115 ± 5 g/m <sup>2</sup> Whiteness value, 80 ± 3 Fabric is desized and bleached

하여 사용하였다.

## 2.2 실험방법

### 2.2.1 3-MPTMS 및 TiO<sub>2</sub> 나노입자 코팅

Isopropanol(Daejung Chemicals, 95%) 10mL에 3-mercaptopropyltrimethoxysilane(3-MPTMS)(sigma Aldrich, 95%) 0.1mL를 첨가한 후, 2mL의 TiO<sub>2</sub> colloid(100,000ppm, Waterbase, Nanomix)를 첨가하여 용액을 제조하였다. 제조된 용액에 Cotton fabric(115g/m<sup>2</sup>, ISO105-F02)(5cm×5cm)을 침지 후 항온수조(Shaking water bath) 45℃, 90min, 120rpm의 조건으로 교반하였다. 공정을 거친 시료는 Isopropanol과 증류수에 각각 2회 수세하여 미부착된 TiO<sub>2</sub> 나노입자 및 3-MPTMS를 제거하였고 상온에서 24시간 건조시켰다.

## 2.3 분석

### 2.3.1 투과전자현미경 (Transmission Electron Microscope, TEM)

면직물에 부착된 TiO<sub>2</sub>의 콜로이드 분산 상태 및 나노입자 크기를 확인하기 위해 투과 전자현미경(H-7600, Hitachi, Japan)을 사용하여 가속전압 100.0kV 하에서 100.0k 배의 배율로 관찰하였다.

### 2.3.2 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy -Energy Dispersive Spectroscopy, SEM-EDS)

주사전자현미경(S-4100, Hitachi Co., Ltd, Japan)을 사용하여 3-MPTMS와 TiO<sub>2</sub>가 부착된 면직물의 표면 형상 및 원소 분석을 위해 백금으로 시료를 코팅한 후, 15.0kV의 가속 전압 하에서 2.0k 배의 배율로 관찰하였다.

### 2.3.3 광전자분광기(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

3-MPTMS와 TiO<sub>2</sub>가 부착된 면직물의 심층적 조성 원소 분석을 위하여 X-선 광전자 분광기(Quantera SXM, ULVAC-PHI., Japan)를 사용하여 스펙트럼을 측정하였다.

### 2.3.4 원자간력 현미경(Atomic Force Microscope, AFM)

원자간력 현미경(NanoScope IIIa, Digital Instru-

ments, UK)을 사용하여 TiO<sub>2</sub> 나노입자가 부착된 면직물 표면 변화를 입체적으로 관찰하였다. 공진주파수 300kHz 하에서 약 5.0 μm scan size로 측정하였다.

## 2.4 세탁견뢰도 측정

면직물에 코팅된 TiO<sub>2</sub> 나노입자의 부착 내구성을 확인하기 위하여 KS K ISO 105-C10:2006의 방법으로 견뢰도 시험기(D7-0850, Dong Yang Lab, Korea)를 사용하여 세탁견뢰도 테스트를 실시하였다. 세제 농도는 5g/L, 세탁 온도는 40℃±1에서 세탁되었다. 세탁은 30분씩 총 10회 실시하였다.

## 2.5 항균테스트

3-MPTMS/TiO<sub>2</sub>가 처리된 면직물의 항균성 테스트를 위한 방법으로 정량시험법인 AATCC Test Method 100(Contact assay in liquid)을 이용하여 항균성을 측정하였다. 사용된 균주는 Gram-negative bacteria인 *Escherichia coli* O157:H7(ATCC 43895)를 사용하였으며, Gram-positive bacteria로는 *Staphylococcus aureus* MRSA(ATCC BAA-1707)를 사용하였다. 각각의 균들을 Luria-Bertani(LB; BD biosciences, USA) 배지에 접종 후 37℃에서 24시간 동안 활성화시켰다. 활성화된 1mL의 접종액을 0.1g의 시료에 접종하여 24시간 동안 방치한 뒤, 생리식염수(0.85%)에 넣고 vortex를 사용하여 강하게 교반시켜 부착되어 있는 균을 생리식염수에 분산시켰다. 이 분산액을 decimal dilution method로 희석 후, LB agar 고체배지에 도말하였다. 37℃에서 24시간 동안 배양시킨 뒤, 생존 박테리아의 수를 세어 colony-forming units(CFUs)를 계산하였다.

## 2.6 광분해 특성

면직물을 메틸렌블루로 오염시킨 후 오염된 직물에 대한 광분해 성능을 분석하였다. 면직물(5cm×5cm)을 0.1g/L의 메틸렌블루 용액 400mL에 30분간 침지시켰다. 빛을 차단한 상태에서 24시간 동안 자연 건조시킨 후 0, 1, 2, 3, 4, 24시간 동안 2개의 자외선램프(BLB lamp, λ<sub>max</sub>=365nm, 20W, Japan)에 노출시켰다. 색차계를 이용하여 조사 시간에 따른 색의 변화를 측정하였다. 시료의 광분해 성능 평가는 시료의 표면반사율을 측정하여 K/S값으로 환산하였다.

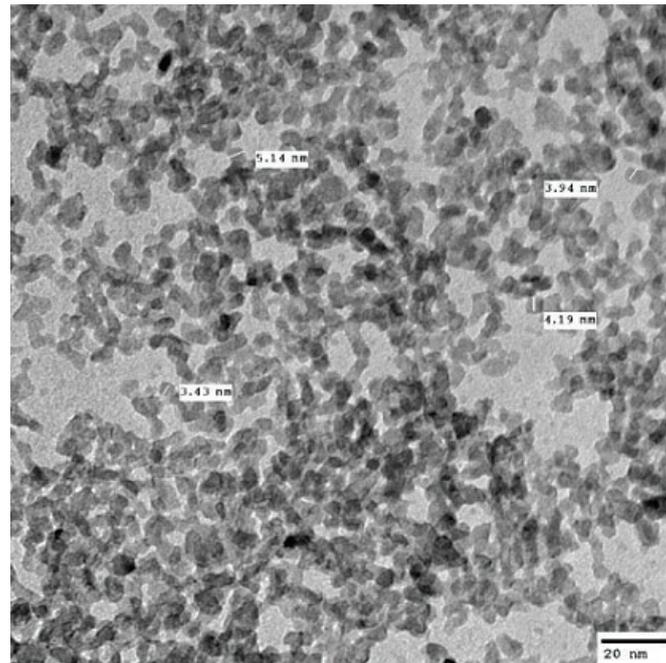


Figure 2. TEM image of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles in  $\text{TiO}_2$  colloid solution.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 $\text{TiO}_2$ 콜로이드 특성 분석

투과 전자현미경을 사용하여 면직물에 부착시키기 위해  $\text{TiO}_2$ 의 콜로이드 분산 상태 및 나노 입자 크기를 100.0k 배의 배율로 관찰하여 Figure 2에 나타내었다.

Figure 2를 살펴보면  $\text{TiO}_2$  나노입자의 크기는 대부분 3~6nm로 넓은 범위로 분포되어 있으며 평균 크기는  $4.18 \pm 0.96\text{nm}$ 로 확인되었다. 이러한 분석 결과를 근거로 볼 때 면섬유 표면 부착에 사용된  $\text{TiO}_2$  나노입자들이 colloid 내에서 골고루 분포되어 있는 것으로

사료된다.

#### 3.2 $\text{TiO}_2$ 나노입자와 3-MPTMS가 코팅된 면섬유 표면 형태 특성

주사전자현미경을 사용하여 처리 전 면섬유와 3-MPTMS 및  $\text{TiO}_2$  나노입자가 부착된 면직물의 표면 변화를 관찰하여 Figure 3에 나타내었다.

Figure 3의 (a)는 순수한 면섬유 표면을 관찰한 것이며, (b)는 3-MPTMS 용액에 의해  $\text{TiO}_2$  나노입자를 부착시킨 면섬유의 표면이다. 순수한 면섬유 표면은 비교적 평활한 상태를 보이며 3-MPTMS와  $\text{TiO}_2$  나노입

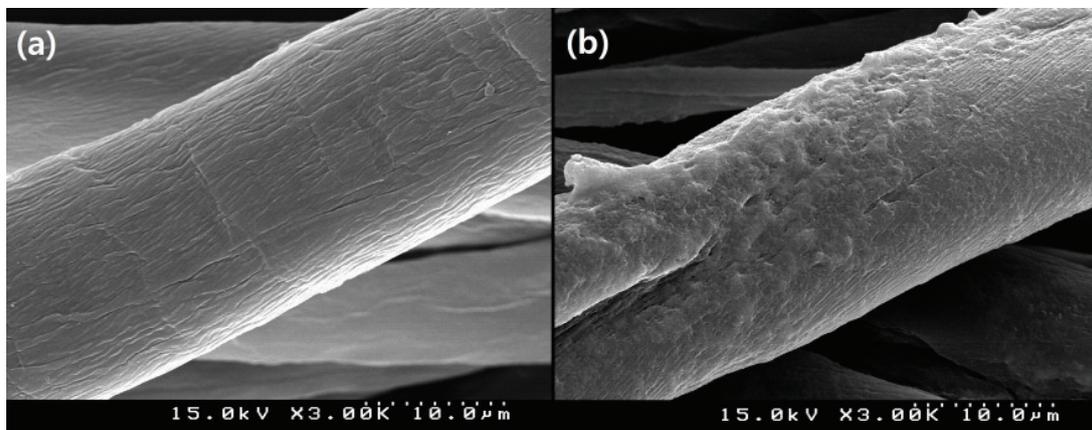


Figure 3. SEM micrograph of (a) naive cotton (b) treated cotton with  $\text{TiO}_2$  nanoparticles/3-MPTMS.

자가 처리된 면섬유는 상대적으로 거칠어진 표면을 확인할 수 있었다. 이를 통해 TiO<sub>2</sub> 나노입자로 추정되는 물질이 면섬유 표면에 코팅되어 표면이 개질되었음을 알 수 있었다.

TiO<sub>2</sub> 나노입자가 부착된 면직물 표면 변화를 2D 및 3D 이미지로 Figure 4에 나타내었다.

Figure 4의 (a)는 순수한 면섬유 표면으로 평활하게 나타나는 것을 확인하였고, (b)는 3-MPTMS와 TiO<sub>2</sub> 나노입자가 처리된 면섬유 표면으로 순수한 면섬유와 비교하였을 때 시각적으로 현저히 굴곡진 형상을 확인하였다. 이를 근거로 TiO<sub>2</sub> 나노입자 처리 후의 면섬유 표면은 표면 거칠기가 상대적으로 증가하였음을 알 수 있었다.

### 3.3 TiO<sub>2</sub> 나노입자와 3-MPTMS가 코팅된 면섬유 원소 분석

3-MPTMS와 TiO<sub>2</sub> 나노입자가 코팅된 면섬유의 표면 원소를 분석하기 위해 SEM-EDS를 측정하여 Figure 5에 나타내었다.

Figure 5의 (b)에서 3-MPTMS/TiO<sub>2</sub> 코팅된 시료 표면에 Si 및 Ti 원소가 존재하는 것을 확인하였으며,

Si는 3-MPTMS에 포함된 원소이고, Ti 원소는 TiO<sub>2</sub> 콜로이드에 포함된 원소로 여겨진다. 이로써 면섬유 표면에 Si 및 Ti 원소가 부착되었음을 알 수 있었다<sup>17,21)</sup>.

X-선 광전자 분광기(XPS)를 이용하여 순수한 면섬유와 3-MPTMS/TiO<sub>2</sub>가 코팅된 면섬유의 심층적인 표면조성 원소를 분석한 후, 그 스펙트럼을 Figure 6에 나타내었다.

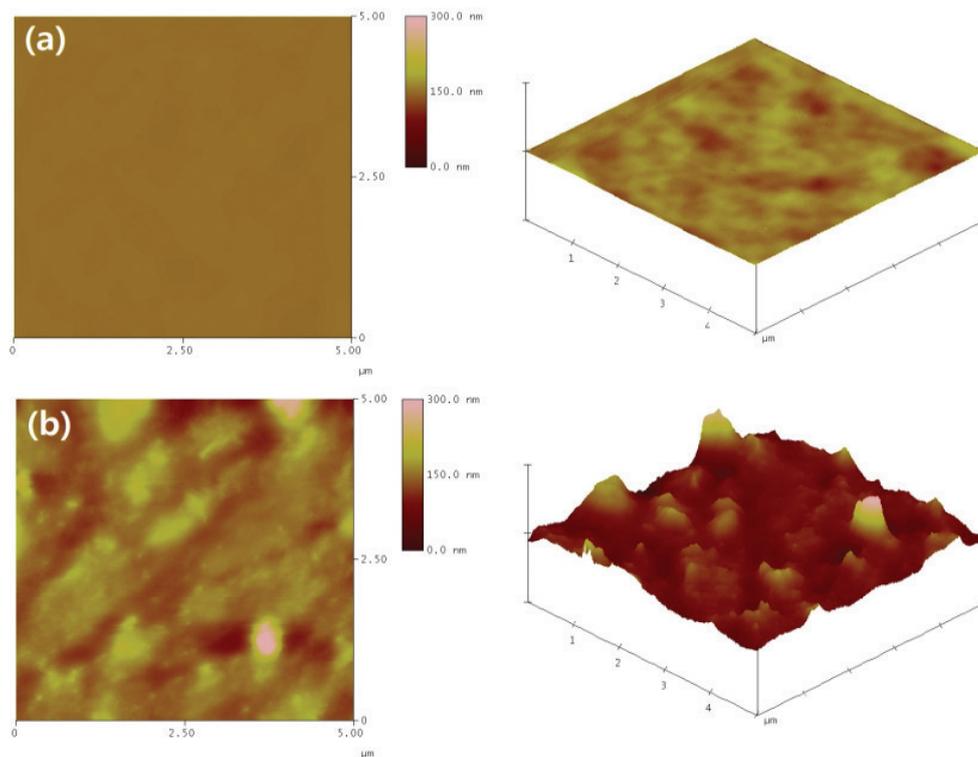
Figure 6의 (b)를 살펴보면 TiO<sub>2</sub> 나노입자를 부착시킨 면섬유의 XPS 스펙트럼에서 462eV의 미처리 면섬유에서 확인할 수 없는 피크가 나타나는 것을 알 수 있었다. Binding energy 462eV의 피크는 Ti 원자의 피크로 여겨진다<sup>22)</sup>.

따라서 XPS 스펙트럼 분석을 통해 면섬유의 화학구조에서는 존재하지 않는 Ti 원자를 확인함으로써 TiO<sub>2</sub> 나노입자가 면섬유 표면에 부착되어짐을 알 수 있었다.

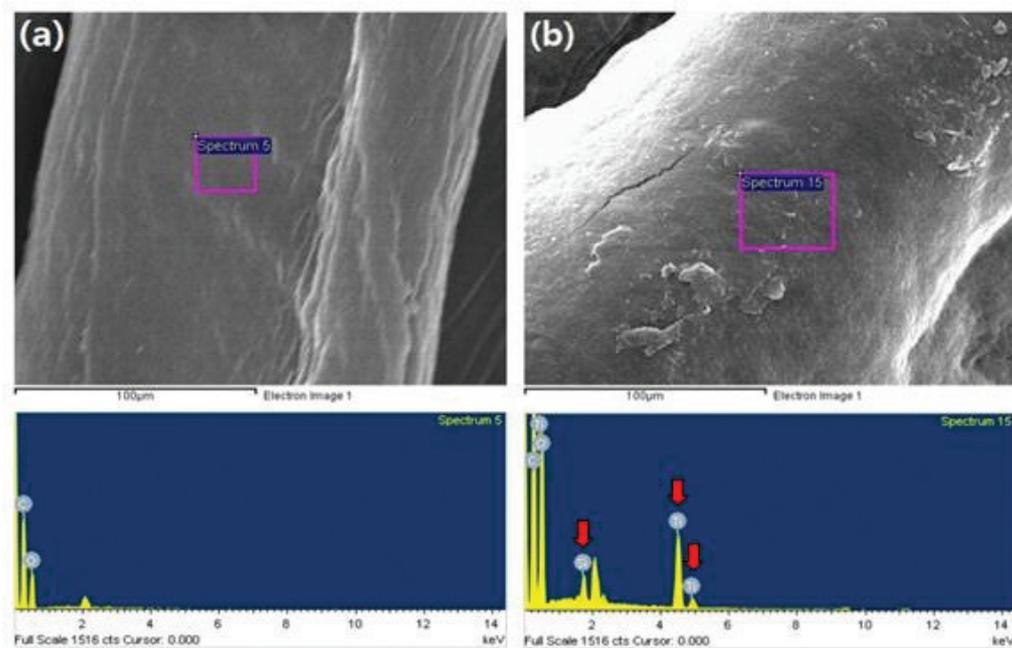
### 3.4 처리 조건별 TiO<sub>2</sub> 나노입자가 코팅된 면섬유 특성

#### 3.4.1 TiO<sub>2</sub> 콜로이드 농도의 영향

중류수에 희석시켜 0, 25000, 50000, 75000, 100000ppm 농도별로 제조한 TiO<sub>2</sub> 콜로이드 용액에



**Figure 4.** 2D(left) and 3D(right) AFM images of (a) naive cotton (b) treated cotton with TiO<sub>2</sub> nanoparticles/3-MPTMS.



**Figure 5.** SEM-EDS analysis of (a) naive cotton (b) treated cotton with  $\text{TiO}_2$  nanoparticles/3-MPTMS.

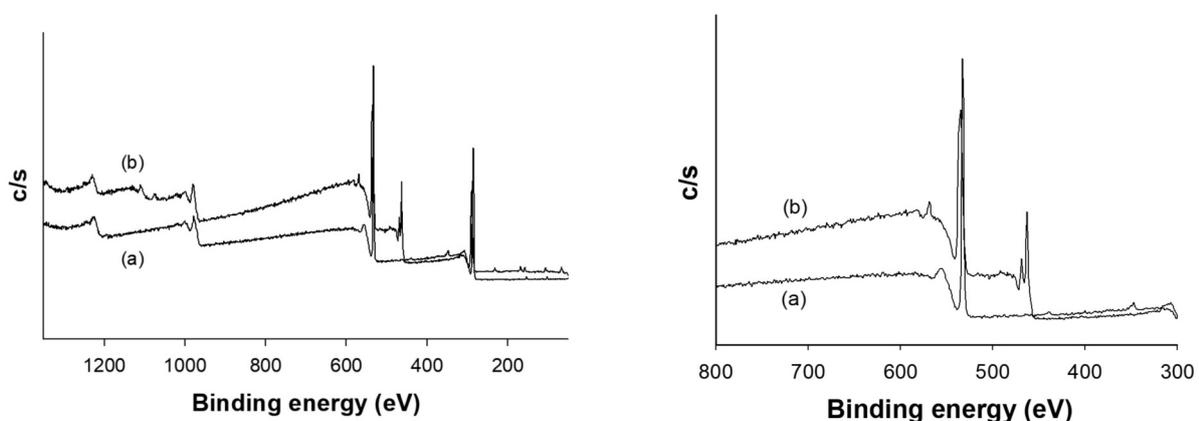
3-MPTMS를 첨가 후 섬유를 침지하여 항온수조에서  $45^\circ\text{C}$ , 90min, 120rpm의 조건으로 교반하여 처리된 면섬유의 Ti atomic%를 Figure 8의 (a)에 나타내었다.

0, 25000, 50000, 75000, 100000ppm 농도별 Ti atomic%는 각각 0, 0.2, 0.32, 0.97, 2.0 atomic%로  $\text{TiO}_2$  콜로이드 농도가 증가할수록 면섬유에 부착된 Ti atomic%가 현저하게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 75000ppm(0.97 atomic%)과 100000ppm(2.0 atomic%)에서 Ti atomic% 변화의 폭이 크게 상승하였으며 상대적으로 낮은 농도에서 처리된 시료의

Ti atomic%는 소폭 상승하였다.

Figure 7과 같이 3-MPTMS내의 티올기가 이황화 결합을 통해 금속인 Ti와 결합을 하게 되고 가수분해된 실록산은 면섬유 표면의 수산기와 반응하여 화학적 결합을 통해 3-MPTMS가 면섬유와 Ti 사이 가교 역할을 하게 된다고 여겨진다.

따라서  $\text{TiO}_2$ 농도가 높아질수록  $\text{TiO}_2$ 와 면섬유의 crosslinking agent(가교제)로 여겨지는 3-MPTMS와 결합할 수 있는  $\text{TiO}_2$ 가 증가하게 되어 면섬유 표면에 더 많은 Ti가 부착된 것으로 추정된다.



**Figure 6.** Total XPS spectra(left) and Ti region(right) XPS spectra of (a) naive cotton (b) treated cotton with  $\text{TiO}_2$  nanoparticles/3-MPTMS.

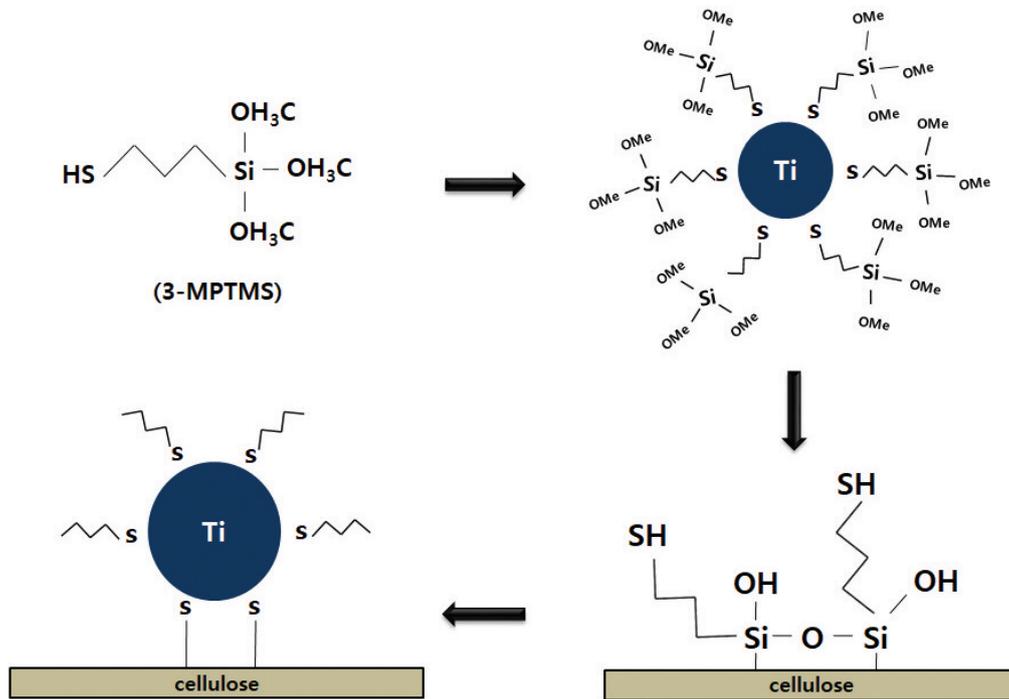


Figure 7. Reaction scheme between TiO<sub>2</sub> nanoparticles, 3-MPTMS and cotton.

### 3.4.2 처리 온도의 영향

면섬유를 3-MPTMS가 첨가된 100000ppm의 콜로이드 용액에 침지시켜 항온수조에서 각각 0, 15, 30, 45, 60℃에서 교반하여 처리한 면섬유 표면의 Ti atomic%를 Figure 8의 (b)에 나타내었다.

Figure 8(b)을 살펴보면, 초기에 온도가 증가할수록 Ti atomic%는 점차적으로 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 30℃에서 처리된 면섬유의 표면에서 Ti atomic%가 3.39 atomic%로 가장 높게 나타나는 반면, 그 이상의 온도에서는 감소하는 경향을 보였다. 온도가 증가함에 따라 함유되어 있는 TiO<sub>2</sub> 나노입자와 crosslinking agent 간의 운동에너지가 활발해지면서 둘 사이 반응성이 강하게 결합하여 30℃에서 가장 많은 TiO<sub>2</sub> 나노입자가 부착된 것을 확인하였다. 다만, 그 이상의 온도가 되면 약간의 황변이 일어나면서 섬유 표면에 부착된 TiO<sub>2</sub> 나노입자가 다시 활발한 운동에너지에 의해 떨어진 것으로 추정된다.

### 3.4.3 처리 시간의 영향

100000ppm의 농도인 TiO<sub>2</sub> 콜로이드 용액에 3-MPTMS를 첨가 후 면섬유를 침지시켜 항온수조에서 각각 0, 30, 60, 90, 120분에서 처리한 면섬유 표면

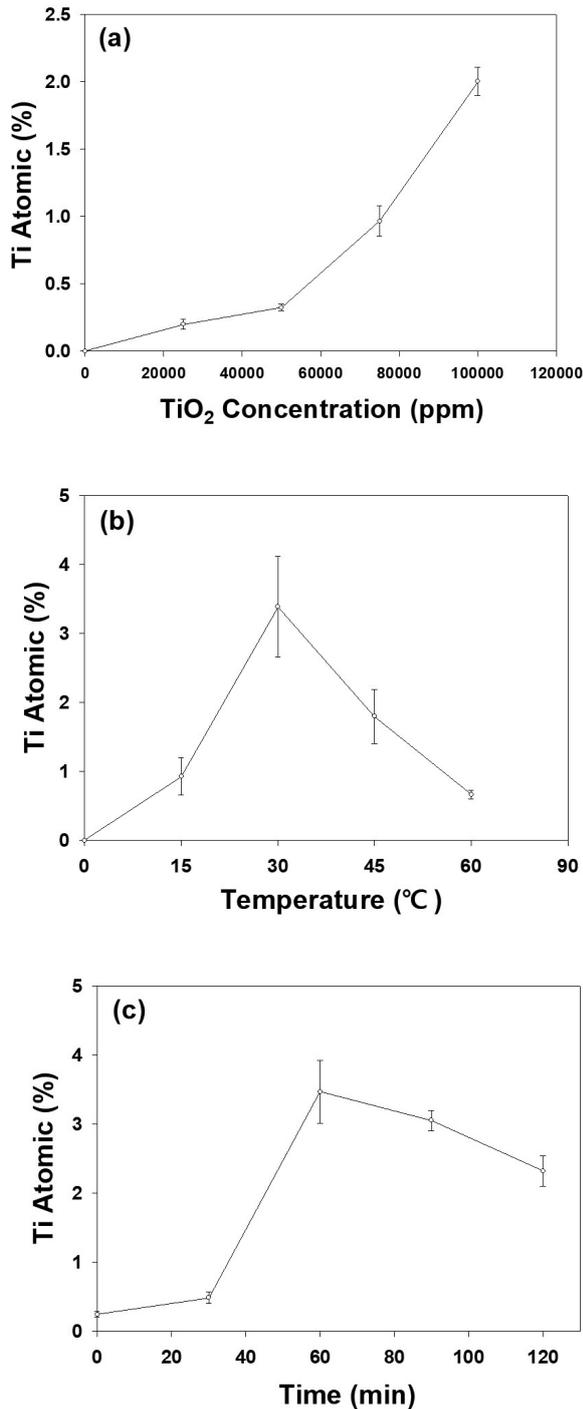
의 Ti atomic%를 Figure 8의 (c)에 나타내었다.

Figure 8(c)에서 보면 60분 동안 처리한 면섬유 표면에서 Ti atomic%가 3.47 atomic%로 가장 높게 나타났으며 이후 처리 시간이 증가할수록 Ti atomic%는 서서히 감소하는 것을 확인하였다. 이는 처리 시간의 증가에 따라 반드시 Ti 함량이 높아지는 것이 아님을 알 수 있었다. 다만, 처리시간이 길어질수록 교반에 의한 뭉쳐있던 TiO<sub>2</sub> 나노입자가 마찰에 의해 Ti atomic(%)의 양이 감소하는 것으로 추정된다.

### 3.5 세탁견뢰도 및 내구성

100000ppm의 TiO<sub>2</sub> 콜로이드 용액에 3-MPTMS를 첨가 후 면섬유를 침지시켜 항온수조에서 45℃, 90min, 120rpm의 조건으로 처리한 면섬유에 코팅된 TiO<sub>2</sub> 나노입자의 부착 내구성을 확인하기 위하여 세탁 견뢰도 테스트를 실시하였으며 그 결과를 Figure 9에 나타내었다.

총 10회 실시한 결과로 세탁횟수가 증가함에 따라 Ti 원소 비율이 감소하는 경향을 확인할 수 있었다. 세탁 전(3.39 atomic%)과 5회 세탁 후(0.37 atomic%)의 Ti atomic%를 비교하면 현저하게 감소하였으며 이후 10회까지의 감소량은 상대적으로 미미한 것으로 확인



**Figure 8.** Approach by treatment condition for Ti atomic(%) attachment to cotton fiber : (a) atomic(%) of Ti on cotton fiber surface treated with 3-MPTMS and TiO<sub>2</sub> nanoparticles at different Ti concentration, (b) atomic(%) of Ti on cotton fiber surface treated with 3-MPTMS and TiO<sub>2</sub> nanoparticles at different temperatures, and (c) atomic(%) of Ti on cotton fiber surface treated with 3-MPTMS and TiO<sub>2</sub> nanoparticles at different time.

되었다. 이러한 경향을 근거로 볼 때 3-MPTMS에 의해 면섬유에 부착된 TiO<sub>2</sub> 나노입자의 결합력은 크지 않음을 알 수 있었다. 이는 세탁 도중 발생한 섬유 간 마찰로 인해 TiO<sub>2</sub> 나노입자가 떨어진 것으로 사료된다. 다만, 3-MPTMS를 적용하지 않고 단순히 TiO<sub>2</sub> 콜로이드 입자만 적용하여 처리할 경우, 내구성이 없으므로 3-MPTMS에 의해 부착된 TiO<sub>2</sub> 나노입자의 원소 비율은 세탁횟수 증가에 따라 감소하였으나 Ti 원소가 완전히 미고착된 상태는 아닌 것으로 여겨진다.

### 3.6 항균 특성

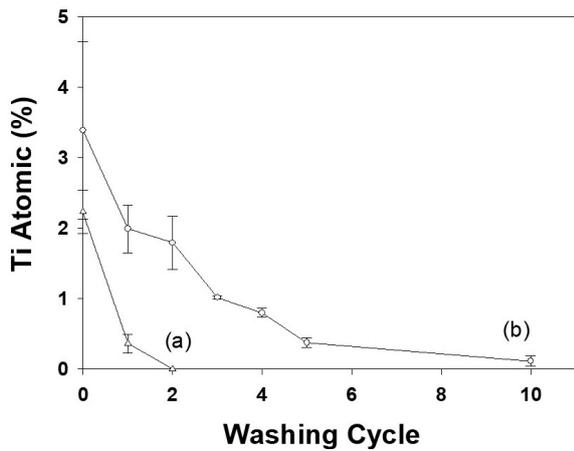
박테리아 *E. coli*, *S. aureus*를 사용하여 3-MPTMS를 첨가한 100000ppm의 TiO<sub>2</sub> 콜로이드 용액에 면섬유를 침지시켜 항온수조에서 45°C, 90min, 120rpm의 조건으로 처리한 면섬유를 균수감소법을 통해 확인한 박테리아 수의 변화를 Table 2에 나타내었다.

이 결과를 근거로 3-MPTMS와 TiO<sub>2</sub> 나노입자가 부착된 면섬유는 *Escherichia coli*(Gram-negative)와 *Staphylococcus aureus*(Gram-positive)에서 완벽하게 불활성화시키진 못하였으나 광 조사된 3-MPTMS/TiO<sub>2</sub>면섬유와 광 조사되지 않은 순수한 면섬유를 비교하였을 때 광 조사된 시료가 *E. coli*, *S. aureus*에 대하여 상대적으로 증가한 항균성을 보였다. 이는 TiO<sub>2</sub>처리된 표면이 자외선에 노출되어 생성된 OH 라디칼의 반응성이 매우 크게 나타나 유기물을 산화시켜 분해하여 현저하지는 않으나 TiO<sub>2</sub> 나노입자에 대한 항균 성능을 나타내는 것으로 사료된다.

### 3.7 광분해성 특성

100000ppm의 농도인 TiO<sub>2</sub> 콜로이드 용액에 3-MPTMS를 첨가하여 면섬유를 침지시킨 후 항온수조에서 45°C, 90min, 120rpm의 조건으로 처리한 면섬유를 메틸렌블루 염료로 오염시킨 후 UV 광을 조사시켜 색차 값을 측정하여 오염된 시료에 대한 분해 성능을 분석하여 Figure 10에 나타내었다.

Figure 10에서 알 수 있듯이, 광 조사 시간에 따라 상대적으로 염료의 염착량이 낮게 나타난 반면, 순수한 면섬유의 염착량은 일정하게 나타나지 않았다. 즉, 순수한 면섬유에서는 메틸렌블루 염료의 분해가 거의 나타나지 않았으나 광분해 성능을 가지는 것으로 추정되

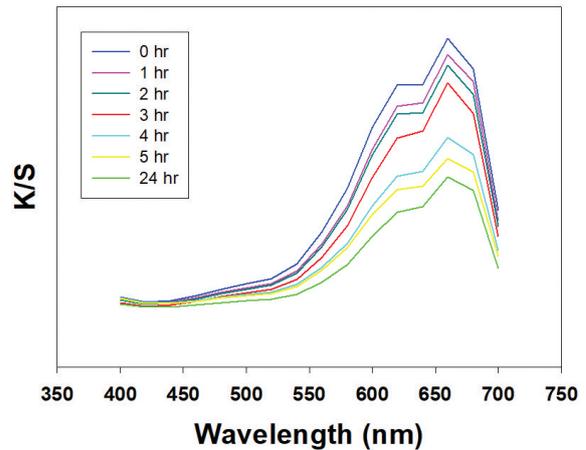


**Figure 9.** Atomic (%) of (a) Ti on cotton fiber surface, (b) treated with 3-MPTMS and TiO<sub>2</sub> nanoparticles after washing.

는 TiO<sub>2</sub> 나노입자를 처리한 면섬유에서는 자외선 조사 시간이 증가함에 따라 메틸렌 블루 염료의 분해가 증가하는 경향을 알 수 있었다. 이는 TiO<sub>2</sub>가 380nm 이하에서 활발하게 반응하여 빛 에너지를 흡수하여 분해된 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 3-MPTMS가 가교하는 역할로 면직물에 TiO<sub>2</sub> 나노입자를 성공적으로 부착시킨 것을 확인하였다. TiO<sub>2</sub>의 농도가 증가할수록, TiO<sub>2</sub> 나노입자의 처리 온도가 높아질수록 처리된 면섬유 표면의 Ti atomic%도 증가하는 경향을 보였으나 적정 기준 이상에서는 오히려 감소하는 현상을 보였다. 이를 근거로 TiO<sub>2</sub> 나노입자를 3-MPTMS와 같은 작용기를 적용하여 효과적으로 부착하는 것이 가능한 것으로 여겨진다. 또한 3-MPTMS 및 TiO<sub>2</sub> 코팅 처리된 면직물이 *E.*



**Figure 10.** K/S spectra of methylene blue solution under UV irradiation at different periods of time in the presence of treated cotton with TiO<sub>2</sub> nanoparticles/3-MPTMS.

*coli*와 *S. aureus*에 대해 항균 성능을 발휘하였고 광분해 성능은 높은 분해율을 가졌다. 특히 광 조사시간이 증가함에 따라 오염물질의 분해가 증가하는 경향을 보였다. 이는 면섬유에 3-MPTMS와 함께 처리된 TiO<sub>2</sub> 나노입자가 광촉매 반응을 일으켜 유기물의 분해가 가능하며 위생적 섬유산업에 적용 가능성이 높을 것으로 기대된다. 다만 항균성의 발현이 확인되었으나, 상업화에 적합한 수준에는 미치지 않은 것으로 여겨지므로 항균성 개선 방안의 추가적인 연구가 필요하다고 판단된다.

#### References

1. E. Allain, S. Besson, C. Durand, M. Moreau, T. Gacoïn, and J. P. Boilot, Transparent Mesoporous Nanocomposite Films for Self-cleaning Applications, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 549(2007).

**Table 2.** Antimicrobial test results of cotton fabrics treated with 3-MPTMS and 3-MPTMS/TiO<sub>2</sub> nanoparticles

Samples	Bacterial no.(cfu/sample)	
	<i>E. Coli</i> <sup>a</sup>	<i>S. Aureus</i> <sup>b</sup>
Naive cotton	3.0 × 10 <sup>6</sup>	5.16 × 10 <sup>6</sup>
Cotton treated with TiO <sub>2</sub> /3-MPTMS	6.0 × 10 <sup>3</sup>	3.37 × 10 <sup>3</sup>
UV - Naive cotton	2.4 × 10 <sup>5</sup>	1.44 × 10 <sup>6</sup>
UV - Cotton treated with TiO <sub>2</sub> /3-MPTMS	9.0 × 10 <sup>2</sup>	1.56 × 10 <sup>2</sup>

a: Total bacteria 1.36 × 10<sup>7</sup>cfu/ml  
 b: Total bacteria 2.90 × 10<sup>7</sup>cfu/ml

2. W. S. Tung and W. A. Daoud, Photocatalytic Self-cleaning Keratins: a Feasibility Study, *Acta. Biomater.*, **5**, 50(2009).
3. D. Wu, M. Long, J. Zhou, W. Cai, X. Zhu, C. Chen, and Y. Wu, Synthesis and Characterization of Self-cleaning Cotton Fabrics Modified by TiO<sub>2</sub> Through a Facile Approach, *Surf. Coat. Technol.*, **203**, 3728(2009).
4. M. I. Mejia, J. M. Marin, G. Restrepo, C. Pulgarin, E. Mielczarski, J. Mielczarski, Y. Arroyo, J. C. Lavanchy, and J. Kiwi, Self-cleaning Modified TiO<sub>2</sub>-cotton Pretreated by UVC-light(185nm) and RF-plasma in Vacuum and also under Atmospheric Pressure, *Appl. Catal. B: Environ.*, **91**, 481(2009).
5. S. M. Yun, J. Kim, E. Jeong, J. S. Im, and Y. S. Lee, Methylene Blue Photodegradation Properties of Anatase/brookite Hybrid TiO<sub>2</sub> Photocatalyst Prepared with Different Acid Catalysts, *Applied Chemistry for Engineering*, **22**(1), 21(2011).
6. K. H. Hong, T. J. Kang, The Photocatalytic Degradation Properties of PET and Nylon 6 Fabrics Treated with Nano TiO<sub>2</sub>, *Textile Science and Engineering*, **42**(4), 235(2005).
7. H. F. Moafi, A. F. Shojaie, and M. A. Zanjanchi, Titania and Titania Nanocomposites on Cellulosic Fibers: Synthesis, Characterization and Comparative Study of Photocatalytic Activity, *Chemical Engineering J.*, **166**, 413(2011).
8. K. Qi, X. Wang, and J. H. Xin, Photocatalytic Self-cleaning Textiles Based on Nanocrystalline Titanium Dioxide, *Textile Research J.*, **81**(1), 101(2011).
9. T. Y. Jeong and S. S. Lee, Photocatalytic Decomposition of Methylene Blue by Nanocomposite Fibers Containing TiO<sub>2</sub>, *J. Korean Soc. Living Environ. Sys.*, **22**(2), 245 (2015).
10. K. Lee and S. Lee, Fabrication and Evaluation of Electrospun TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Fibers for the Development of UV-protective Textile Materials, *J. of the Korean Society of Clothing and Textiles*, **34**(11), 1767 (2010).
11. N. Eronovski, M. S. Smole, and J. L. Viota, Characterization of TiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Coated Cellulose Textiles, *Textile Research J.*, **80**(1), 55(2010).
12. S. Y. Lee, I. H. Sul, and J. W. Lee, Attachment of Silver Nanoparticles to the Wool Fiber Using Glycidyltrimethylammonium Chloride(GTAC), *Textile Coloration and Finishing*, **28**(2), 70(2016).
13. D. K. Kang, J. W. Lee, and S. O. Lee, Antimicrobial Properties and Characteristic Changes of Nylon Treated with Glycidyltrimethylammonium chloride(GTAC) and Silver nanoparticles(AgNPs), *Textile Coloration and Finishing*, **28**(4), 271(2016).
14. M. Joshi, S. W. Ali, R. Purwar, and S. Rajendran, Ecofriendly Antimicrobial Finishing of Textiles using Bioactive Agents based on Natural Products, *Indian J. of Fibre and Textile Research*, **34**(3), 295(2009).
15. Y. Dong, Z. Bai, R. Liu, and T. Zhu, Decomposition of Indoor Ammonia with TiO<sub>2</sub>-loaded Cotton Woven Fabrics Prepared by Different Textile Finishing Methods, *Atmospheric Environment*, **41**(15), 3182(2007).
16. X. Yanjun, X. Yang, and J. Dai, Antimicrobial Finishing of Cotton Textile based on Water Glass by Sol-gel Method, *J. of Sol-gel Science and Technology*, **43**(2), 187(2007).
17. S. S. Kim, J. E. Park, and J. W. Lee, Properties and Antimicrobial Efficacy of Cellulose Fiber Coated with Silver Nanoparticles and 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane (3-MPTMS), *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 2261(2011).
18. X. Houa, M. Huanga, X. Wub, and A. Liub, Preparation and Studies of Photocatalytic Silver-loaded TiO<sub>2</sub> Films by Hybrid Sol-gel Method, *Chem. Eng. J.*, **146**, 42 (2009).
19. A. Mills and J. Wang, Simultaneous Monitoring of the Destruction of Stearic Acid and Generation of Carbon Dioxide by Self-cleaning Semiconductor Photocatalytic Films, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **182**, 181 (2006).
20. M. J. Uddin, F. Cesano, F. Bonino, S. Bordiga, G. Spoto, D. Scarano, and A. Zecchina, Photoactive TiO<sub>2</sub> Films on Cellulose Fibres: Synthesis and Characterization, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **189**, 286(2007).
21. O. K. Park and Y. S. Kang, Preparation and Characterization of Silica-coated TiO<sub>2</sub> Nanoparticle, *Colloids and*

- Surfaces A: Physicochem.*, **257**, 261(2005).
22. J. Liqiang, S. Xiaojun, C. Weimin, X. Zili, D. Yaoguo, and F. Honggang, The Preparation and Characterization of Nanoparticle TiO<sub>2</sub>/Ti Films and their Photocatalytic Activity, *J. of Physics and Chemistry of Solids*, **64**, 615(2003).

## Authors

---

- 박수진 영남대학교 피이버시스템공학과 석사과정 학생  
이재웅 영남대학교 피이버시스템공학과 교수  
김삼수 영남대학교 피이버시스템공학과 교수  
이상오 영남대학교 의류패션학과 교수