한국염색가공학회지
pISSN 1229-0033, eISSN 2234-036X
연구논문(학술)
https://doi.org/10.5764/TCF.2018.30.4.288

광촉매와 초발수 처리를 이용한 셀프클리닝 섬유의 제조 및 평가

Preparation and Evaluation of Self-cleaning Fabrics using Photocatalyst and Superhydrophobic Finishing

*Corresponding author
Jin-Seok Bae
(jbae@knu.ac.kr)

정의경, 우희주, 조승빈, 배진석*
경북대학교 섬유시스템공학과

Euigyung Jeong, Heejoo Woo, Seungbin Cho and Jin-Seok Bae*
Department of Textile System Engineering, Kyungpook National University, Daegu, Korea

Received_November 30, 2018
Revised_December 11, 2018
Accepted_December 12, 2018

Abstract This study reported the dual functional self-cleaning PET fabrics prepared from TiO_2 and hexadecyltrimethoxysilane treatment, which have photodegradation and superhydrophobicity on the fabric surface. Phodegradation and superhydrophobicity of the resulting fabric were compared with TiO_2 or silane treated fabrics. The dual functional self-cleaning PET fabric showed less photodegradation than the TiO_2 treated fabric. However, the dual functional self-cleaning fabrics showed superior superhydrophobicity to silane treated fabric with increased water contact angle and significantly decreased roll-off angle. This suggested that the dual functional PET fabric has a great potential to be the commercialized self-cleaning fabric because it is repellent to soil or dust and even if soil or dust is adsorbed on the fabric surface, it can be removed by water rolling off on the surface or photodegradation by the photocatalyst.

Keywords *textile finishing, titanium dioxide, photodegradation, superhydrophobic, self cleaning*

Textile Coloration and Finishing
TCF 30-4/2018-12/288-293
©2018 The Korean Society of Dyers and Finishers

1. 서 론

최근 여러 산업 분야에서 오염물의 분해 또는 제거가 가능한 셀프클리닝 기능을 표면에 부여하는 연구가 크게 주목받고 있으며[1], 그 중에서도 특히 섬유 산업에서 중요성이 크게 부각되고 있다[2,3]. 이는 섬유의 특성상 외부환경으로부터 피부를 보호하고 있으므로 먼지, 분진 등의 이물질이나 생활오염에 노출되기 쉽기 때문이다. 또한, 방오 및 자가 세정 기능의 부여로 섬유 제품의 고부가가치화가 가능하고, 의류에 적용 시에는 세탁을 위해 사용되는 화학제품과 물의 소비가 감소되는 효과로 친환경 기술이라는 장점도 있다[4].

섬유에 셀프클리닝 기능을 부여하기 위한 방법으로는 크게 두 가지가 있다.

첫 번째는 연잎 효과를 이용하여 섬유 표면을 초발수화 시키고 초발수 섬유 표면의 오염물이 비나 물 등에 의하여 씻겨 나가도록 하는 방법이다[5]. 연잎 효과에서 착안한 셀프클리닝 특성은 유기 실란, 플루오르 실란, 규산염 등의 낮은 표면 에너지를 가지는 화합물을 섬유의 표면에 처리하면 표면 거칠기를 향상시키면서 표면 에너지 저하와의 시너지 효과로 초발수 기능이 부여되게 된다. 일반적으로 습식 화학반응, 졸-겔법, 플라즈마 처리 등을 이용하여 이러한 저 표면에너지 화합물이 섬유 표면에 적용된다[6].

두 번째는 섬유의 표면에 습식공정으로 광촉매를 처리하고 자외선 또는 가시광에 의하여 활성화된 광촉매의 광분해 작용으로 오염물을 제거하는 방법이다. 이러한 광촉매로는 주로 이산화티타늄(TiO_2)이 많이 사용되고 있는데, 기존의 연구들은 주로 섬유에 TiO_2를 처리하여 항균, 소취, 자외선 차폐, 초발수 기능에 의한

www.kci.go.kr

셀프클리닝을 중심으로 연구되어 왔다[7-9]. 최근에는 TiO_2를 면이나 나일론 등의 섬유에 적용하여 광분해에 의한 셀프클리닝 기능을 가지는 섬유 개발 연구가 보고된 바 있다[10,11].

이와 같이 섬유 표면의 초발수화 처리에 의한 셀프클리닝 기능성 섬유 연구와 섬유 표면에 TiO_2 처리하는 연구가 오랜 기간 보고되어 왔음에도 불구하고, 광촉매와 초발수 처리를 동시에 섬유표면에 적용하여 광분해 및 초발수 기능을 동시에 가지는 셀프클리닝 섬유의 연구는 거의 보고되지 않고 있다. 특히, 셀프클리닝 기능이 가장 중요한 아웃도어 의류 원단으로 주로 사용되는 폴리에스터 섬유에 광분해 및 초발수 셀프클리닝 기능을 부여하는 연구는 현재까지 보고된 바가 없다.

따라서 본 연구에서는 폴리에스터 직물에 TiO_2를 광촉매로 처리하고 헥사데실트리트리메톡시실란으로 초발수 처리하여 제조한 직물의 셀프클리닝 기능을 평가하고 그 원리를 고찰하고자 한다.

2. 실 험

2.1 시료 및 시약

본 연구에서 사용된 폴리에스터(PET) 섬유는 Test-fabrics 社에서 제조된 표준백포를 사용하였다.

TiO_2는 Acros-ogarnics 社의 Titanium(Ⅳ) oxide (98+%, anatase powder)를 사용하였다. 이는 파우더 형태로 평균 44㎛의 Mesh size를 가졌다. 초발수 처리에는 비불소계 실란 고분자의 전구체인 헥사데실트리메톡시실란(Sigma-Aldrich 社)을 사용하였다. 섬유에 도포된 광촉매의 광분해성을 실험하기 위한 오염물로 사용되는 표준 염료는 Methylene Blue Hydrate〉70%, TCI Co., Ltd., Japan)를 사용하였다.

2.2 광촉매 처리를 이용한 셀프클리닝 섬유의 제조

섬유에 광촉매를 적용하여 광분해형 셀프클리닝 섬유를 제조하였다. 이산화티타늄 광촉매의 농도에 따른 광분해 셀프클리닝 기능을 평가하기 위하여 물 25g에 각각 1, 3, 5wt%의 TiO_2를 첨가하고 30분간 교반한 다음 PET 1g을 30분간 침지하였다. TiO_2 수분산액이 침지된 PET는 Pad-Dry-Cure법(PDC)을 적용하여 패딩 후 90℃에서 30분간 건조하고 170℃에서 3분간 큐어링 하였다.

2.3 초발수 처리를 이용한 셀프클리닝 섬유의 제조

PET 섬유를 초발수 처리하여 초발수형 셀프클리닝 섬유를 제조하고자 하였다. 먼저 섬유에 실란 고분자를 적용시키기 전에 실란 고분자 용액을 제조하였다. 이때 실란 고분자의 용매는 물과 isopropanol의 1:9 혼합 용매 25g을 사용하였다. 헥사데실트리메톡시실란의 농도가 각각 1, 5, 10wt%가 되도록 혼합용매에 실란을 첨가하고 상온에서 8h 교반하여 실란의 가수분해 및 축합중합을 유도하였다. 교반된 용액에 PET섬유 1g(9cm×9cm)을 30분간 침지하여 실란 고분자를 도포하고 패딩 후 90℃에서 30분간 건조하고 170℃에서 3분간 큐어링 하였다..

2.4 광촉매 및 초발수 처리를 이용한 셀프클리닝 섬유의 제조

광촉매와 실란 고분자가 동시에 적용된 PET 시료를 제조하기 위해 PET 1g을 30분간 교반된 광촉매(1, 3, 5wt%) 수분산액 25g에 30분간 침지 하였다. 1h 동안 시료를 건조 한 후 실란 고분자 용액에 30분간 침지하고 패딩한 후 90℃에서 30분간 건조하고 170℃에서 3분간 큐어링 하였다. 처리된 PET 직물을 이소프로판올에서 2h 동안 세척한 다음 감압 조건 하에서 8h 건조하여 시편을 제조하였다.

2.5 제조된 셀프클리닝 섬유의 분석 및 성능 평가

광촉매 또는 초발수 처리된 PET 섬유 표면의 모폴로지는 FE-SEM(Hitachi SU8220, Japan)을 사용하여 분석하였다.

초발수 처리된 PET 섬유의 접촉각을 측정하기 위하여 측정하기 2h 전에 60℃에서 건조 하여 수분흡수에 의한 오차 발생을 최소화하였다. 정적 접촉각은 물방울의 부피를 10㎕로 고정하고 적하하여 한 시료당 5번의 섬유 표면과의 접촉각을 측정하고 그 평균값을 계산하였다. 동적 접촉각은 15㎕의 물방울을 섬유 표면에 적하하고 물방울이 구를 때의 각도를 측정하여 구하였다.

광촉매 처리된 PET 섬유의 광분해 실험에는 Methylene Blue 25㎛M 수용액 30ml에 각 섬유 0.25g을 8h 동안 180rpm으로 진탕한 후 60℃의 진공 오븐에서 4h 건조하여 시편을 준비하였다. 준비된 시편은 UV 하에서 0.5, 1, 2, 4, 8, 12h 노출시키고 노출시간에 따른 K/S값의 변화를 측정하여 광분해 진행 정도를 정량화 하였다. 시편을 UV 노출 시 6W, 365nm 램

www.kci.go.kr

프를 사용하였으며 시료와의 거리 8cm로 유지하였다. K/S값 측정에는 측색기(Spectrophotometer CM-3600d, Konica Minolta, Japan)를 사용하여 400에서 760nm의 영역 대에서 측정하고 아래의 Kubelka-Munk 식(1)에 이용하여 분해율을 계산하였다.

$$Decompostion(\%)= \frac{(K/S)_S-(K/S)_W}{(K/S)_S-(K/S)_0} \quad \cdots\cdots (1)$$

where,
$(K/S)_0$ = K/S of non-stained fabric
$(K/S)_S$ = K/S of Methylene Blue stained fabric
$(K/S)_W$ = K/S of Methylene Blue stained fabric after UV irradiation

3. 결과 및 고찰

3.1 광촉매 처리를 이용하여 제조된 셀프클리닝 섬유

아나타제 상의 TiO_2 광촉매는 자외선 응답형 이므로 UV에 0.5, 1, 2, 4, 8, 12h 동안 광촉매 처리 PET 섬유를 노출하여 분해율을 계산하였다. 각 시료의 광분해 결과를 Figure 1에 나타내었다.

일반적으로 광분해율이 80% 이상인 경우에 광분해 셀프클리닝 기능을 가지는 것으로 여겨지는데[12], 각 시료의 80% 이상의 효율을 보이는 노출시간은 1% TiO_2 수분산액 처리 시의 2h, 3% 처리 시 1h, 5% 처리 시 4h로 3% TiO_2 수분산액 처리된 PET 섬유의 광분해능이 가장 우수하고 5% 처리된 섬유의 광분해능이 가장

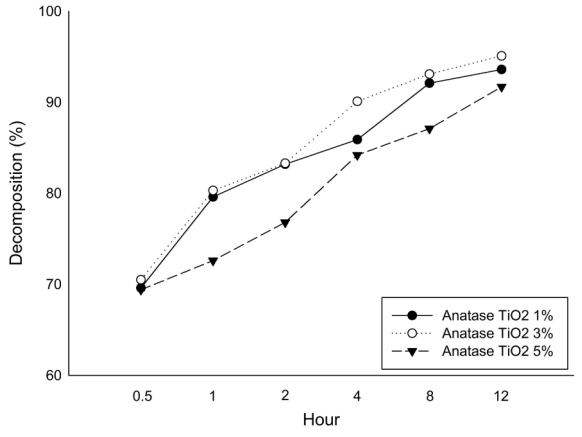

Figure 1. Methylene blue photo-decomposition(%) of anatase TiO_2 treated PET fabrics with various TiO_2 solution concentrations.

낮았다. 또한, 12h 노출 후의 최종 분해율도 3% TiO_2 수분산액 처리 시 95.1%로 제일 높았고 5% 처리 시 91.7%로 가장 낮은 분해율을 나타내었다.

가장 높은 농도인 5% TiO_2 수분산액 처리 시 광분해 효율이 가장 낮은 이유를 연구하기 위하여 wet pick-up율을 계산하였다. wet pick-up율은 다음의 식(2)을 이용하여 계산하였다.

$$W_p= \frac{W-W_0}{W_0} \quad \cdots\cdots (2)$$

where,
W_p: Wet pick-up ratio
W_0: Weight of the fabric before padding(g)
W: Weight of the fabric after padding(g)

1%와 3% TiO_2 수분산액을 패딩 시 각각 73.4%와 72.8%의 wet pick-up율을 나타내는 반면에 5% TiO_2 수분산액 패딩 시에는 15.8%의 낮은 wet pick-up율을 나타내었다. 이는 수분산액 제조 시 TiO_2가 과량 첨가되어 낮은 분산성을 나타내며 침전되어 섬유 표면에 TiO_2가 흡착되지 못하였기 때문인 것으로 판단된다.

낮은 wet pick-up율과 TiO_2의 섬유 표면 부착량의 상관관계를 분석하기 위하여 광촉매 처리된 PET 섬유 표면의 모폴로지를 분석하고 이를 Figure 2에 나타내었다. 앞서의 wet pick-up율 분석에서와 같이 5% TiO_2 수분산액 처리 시에는 광촉매 입자가 섬유 표면에 부착되지 못하여 가장 적은 양의 TiO_2가 관찰되는 반면에 3% TiO_2 수분산액 처리 시에는 가장 많은 양의 TiO_2가 관찰되었다. 따라서 5% TiO_2 수분산액을 PET 섬유에 처리 시에는 TiO_2의 과량 첨가로 인한 낮은 수분산성으로 섬유에 부착되지 못하는 것으로 판단된다. 또한, 섬유 표면의 TiO_2가 가장 많이 관찰되는 3% 처리 섬유가 가장 높은 광분해율을 나타내어 3% TiO_2 수분산액 처리가 가장 최적의 조건인 것으로 판단되었다.

3.2 초발수 처리를 이용하여 제조된 셀프클리닝 섬유

Table 1에 헥사데실트리메톡시 실란 용액의 농도에 따른 초발수 처리 PET 섬유의 접촉각을 나타내었다. PET 섬유 자체는 소수성이므로 접촉각이 120°이었다. 초발수 처리 시에는 실란 용액의 농도에 상관없이 150° 이상으로 초발수성을 나타내었다. 이는 표면에너

www.kci.go.kr

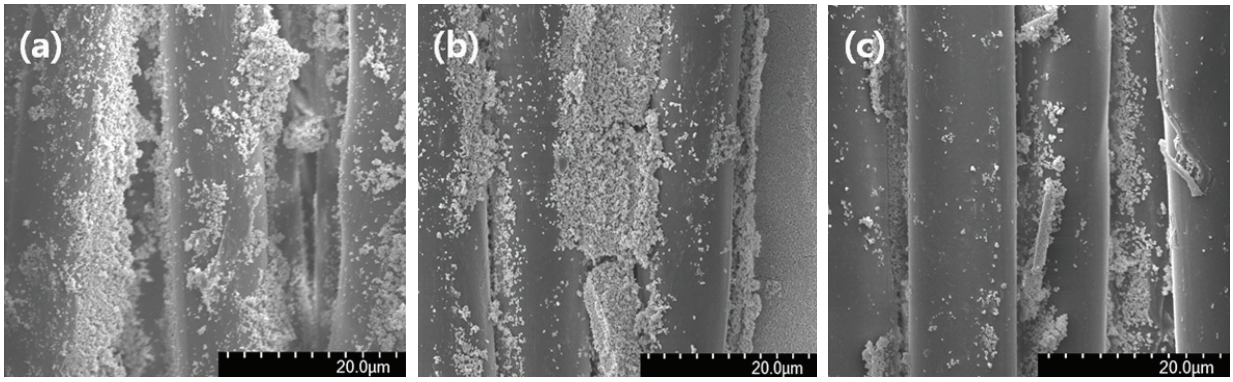

Figure 2. SEM images of the TiO_2 treated fabrics with various TiO_2 solution concentrations; (a) 1wt%, (b) 3wt%, (c) 5wt%.

지를 결정하는 주요 인자인 표면거칠기가 본 연구에서 실험한 실란의 농도에서는 유사하기 때문인 것으로 판단된다. 정적접촉각인 표면접촉각외에도 실제로 초발수성에 의한 셀프클리닝 기능을 나타내기 위해서는 낮은 roll-off angle이 중요하다.

본 연구에서 제조한 초발수 처리된 PET 섬유는 모두 샘플에 15μl의 물방울을 적하하고 약 23~25° 기울였을 때 물방울이 구르는 현상이 발생하여 유사한 초발수 셀프클리닝 기능을 나타내는 것으로 판단된다. 또한, 광분해와 초발수를 동시 구현 시에는 광촉매 표면을 실란이 코팅하여 광분해 성능이 저하될 수 있으므로 1% 농도의 실란 용액을 사용하는 것이 최적 조건인 것으로 여겨진다.

3.3 광촉매 및 초발수 처리를 이용하여 제조된 셀프클리닝 섬유

광촉매와 초발수 처리를 각각 수행한 결과를 바탕으로 광촉매 처리 용액의 농도는 3wt%, 초발수 처리 용액의 농도는 1wt%로 고정하여 PET 섬유에 광촉매 처리 후 초발수 처리를 진행하여 광분해 및 초발수 기능을 가지는 셀프클리닝 PET 섬유를 제조하였다. 제조된 PET 섬유의 Methylene blue 광분해 시험 결과를 광촉매만 처리된 PET 섬유의 광분해 시험 결과와 비교하여 Figure 3에 나타내었다. 광촉매와 초발수 처리 시에는 12h 노출 시에 84.7%의 광분해율을 나타내는 반면에 광촉매만 처리 시에는 95.1%의 광분해율을 나타내어 광촉매 및 초발수 처리 시의 광분해율이 낮게 나타났다. 또한, 광분해 속도에서도 광촉매만 처리 시에는 1h 이내에 80%이상의 광분해율을 나타내는 반면에 광촉매와 초발수 처리 시에는 12h 후에 80%이상의 광분해율을 나타내어 광촉매와 초발수 동시 처리 시에는 광분해 속도도 느린 것으로 나타났다.

일반적으로 TiO_2의 광분해능은 광촉매의 초친수화로부터 시작되어 발현된다[1]. 또한 광촉매의 광분해 반응은 오염물과의 접촉이 필수적이다.

따라서 본 연구에서와 같이 광촉매 처리 후에 소수성의 헥사데실트리메톡시실란을 처리하면 이론적으로는 광촉매와 오염물의 접촉이 차단되거나 소수화에 의하여 광분해가 일어나지 않을 위험성이 있다. 그러나 본 연구에서는 소수성의 실란 농도를 최소화 및 최적화하여 광촉매 표면의 실란코팅이 최소화되어 광분해능을 가지는 것으로 판단된다.

광촉매와 초발수 처리가 된 PET 섬유의 접촉각을 측정한 결과 155°(±4°)로 나타나 실란만 1wt% 처리했을 때의 접촉각 152°(±3°)과 유사한 것을 알 수 있다. 그러나 15μl의 물방울을 섬유 표면에 적하하고 섬유를 기울여서 구르기 시작할 때의 각도인 roll-off

Table 1. Contact angles of hexadecyltrimethoxysilane treated PET fabrics with various silane concentrations

	Hexadecyltrimethoxysilane concentration(wt%)			
	0	1	5	10
Contact angle(°)	123(±3)	152(±3)	150(±4)	153(±3)

www.kci.go.kr

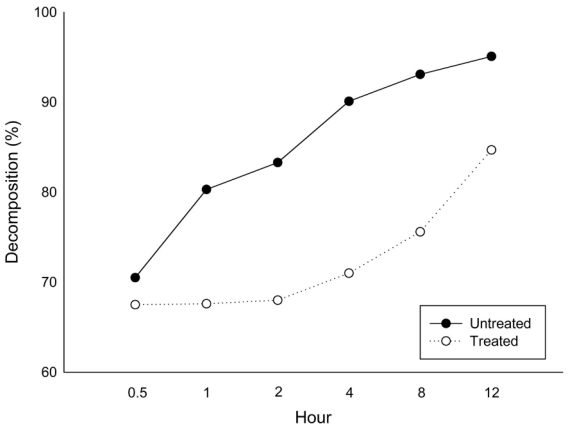

Figure 3. Methylene blue photo-decomposition(%) of anatase TiO_2 treated PET fabrics before and after hexadecyltrimethoxysilane treatment.

angle이 9°로 나타나 실란만 처리했을 때의 25° 보다 급격하게 감소한 것으로 나타났다. 이러한 roll-off angle의 급격한 감소는 초발수 표면의 오염물이 빗물이나 외부의 물방울로 세정될 때의 성능이 급격하게 향상된 것을 보여준다. 광촉매와 초발수 처리가 된 PET 섬유의 급격한 초발수 셀프클리닝 기능 향상의 원인을 분석하기 위하여 FE-SEM 분석을 수행하고 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에 나타난 바와 같이 섬유의 표면에 수백나노크기의 입자들이 응집하여 수마이크로크기의 입자를 이루는 계층구조를 형성하고 있음을 알 수 있다. 또한, 이미지가 얻어진 부분의 원소분석을 EDX를 통하여 수행하면 탄소(52.8 atomic %), 산소(31.9 atomic %), 실리콘(0.4 atomic %), 티타늄(15.0 atomic %)를 나타내어 TiO_2의 표면을 미량의 실란이 일부 덮고 있음을 알 수 있다.

따라서 광촉매와 초발수 동시 처리된 PET 섬유는 낮은 표면에너지의 실란과 TiO_2가 형성한 계층구조로 인하여 실란만 처리 시보다 높은 초발수 기반 셀프클리닝 기능을 가지는 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 PET 직물에 TiO_2 광촉매와 헥사데실트리트리메톡시실란으로 초발수 처리하여 제조한 직물의 광분해 및 광촉매 셀프클리닝 기능의 동시 구현 가능성을 평가하고 그것을 광촉매 또는 초발수 가공제만 처리된 PET 섬유의 셀프클리닝 기능과 비교하였다.

광촉매와 초발수 처리된 PET 섬유는 광촉매만 처리된 PET 섬유보다 낮은 광분해 섬유보다는 낮은 광분해 셀프클리닝 성능을 나타내었다. 반면에 초발수 처리만 된 PET 섬유보다는 낮은 roll-off angle을 나타내어 보다 우수한 초발수 셀프클리닝 성능을 나타내었다.

따라서 본 연구에서 제시된 광촉매와 초발수 처리된 PET 섬유는 우수한 초발수성으로 방오기능이 부여되었고 오염물의 부착이 발생하였더라도 빗물 또는 물방울로 씻겨 내려가는 초발수 셀프클리닝과 자외선에 의한 광분해 셀프클리닝으로 오염물이 제거가 가능한 것으로 판단되어 추후 대량처리 및 내구성 실험 등이 추가된다면 실용화 가능성이 높을 것으로 기대된다.

References

1. W. S. Tung and W. A. Daoud, Self-cleaning Fibers via Nanotechnology: a Virtual Reality, *J. of Materials*

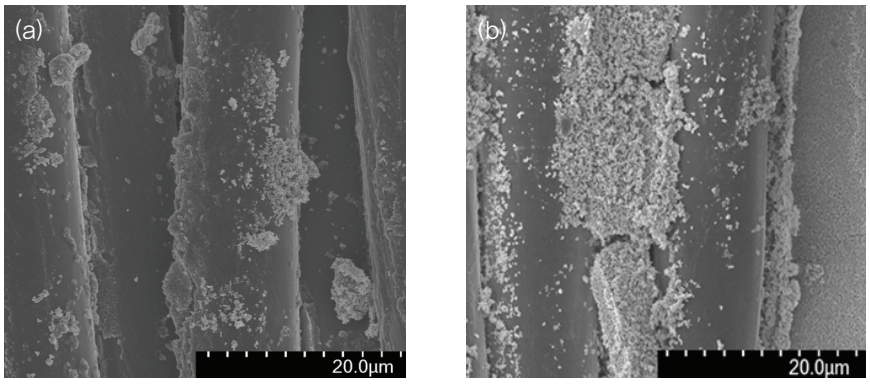

Figure 4. SEM images of anatase TiO_2 and hexadecyltrimethoxysilane treated PET fabrics with magnifications of 20,000(a) and 100,000(b).

www.kci.go.kr

Chemistry, **21**, 7858(2011).
2. M. Rehan, T. A. Khattab, A. Barohum, L. Gatjen, and R. Wilken, Development of Ag/AgX (X=Cl, I) Nanoparticles Toward Antimicrobial, UV-protected and Self-cleanable Viscose Fibers, *Carbohydrate Polymers*, **197**, 227(2018).
3. C. Jiang, W. Liu, M. Yang, C. Liu, S. He, Y. Xie, and Z. Wang, Facile Fabrication of Robust Fluorine-free Self-cleaning Cotton Textiles with Superhydrophobicity, Photocatalytic Activity, and UV Durability, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **559**, 235(2018).
4. M. S. Stan, M. A. Badea, G. G. Pircalabioru, M. C. Chifiriuc, L. Diamandescu, I. Dumitrescu, B. Trica, C. Lambert, and A. Dinischiotu, Designing Cotton Fibers Impregnated with Photocatalytic Graphene Oxide/Fe, N-doped TiO_2 Particles as Prospective Industrial Self-cleaning and Biocompatible Textiles, *Materials Science and Engineering: C*, **94**, 318(2019).
5. B. Bushan, Bioinspired Structured Surfaces, *Langmuir*, **28**(3), 1698(2012).
6. M. Zhang, S. Feng, L. Wang, and Y. Zheng, Lotus Effectin Wetting and Self-cleaning, *Biotribology*, **5**, 31 (2016).
7. S. M. Park, I. J. Kwon, J. Y. Kim, C. N. Kim, J. H. Yeum, and N. S. Yoon, A Study on the Super-hydrophobicity of Poly(ethylene terephthalate) Fabric by TiO_2 Nano-particles Coating, *Textile Coloration and Finishing*, **21**(1), 30(2009).
8. S. M. Park and S. W. Oh, Study for the Preparation of Deodorizing Fiber(IV) : Preparations of Deodorizing Fibers using TiO_2 and Effects of Calcination Temperature on the Deodorant Activity, *Textile Coloration and Finishing*, **15**(3), 35(2003).
9. K. H. Koo and J. H. Jang, The Deodorization and Antibacterial Activities of PLA Films Embedded with TiO_2 Nanoparticles, *Textile Coloration and Finishing*, **20**(6), 1(2008).
10. S. Afzal, W. Daoud, and S. J. Langford, Superhydrophobic and Photocatalytic Self-cleaning, *Cotton*, **2**, 18005 (2014).
11. F. Emami, S. Shekarriz, Z. Shariatinia, and Z. M. Mahdieh, Self-cleaning Properties of Nylon 6 Fabrics Treated with Corona and TiO_2 Nanoparticles under Both Ultraviolet and Daylight Irradiations, *Fibers and Polymers*, **19**(5), 1014(2018).
12. S. Banjeree, D. D. Dionysiou, and S. C. Pillai, Self-cleaning Applications of TiO_2 by Photo-induced Hydrophilicity and Photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental*, **176-177**, 396(2015).

Authors

정의경 경북대학교 섬유시스템공학과 교수
우희주 경북대학교 섬유시스템공학과 석사과정 학생
조승빈 경북대학교 섬유시스템공학과 석사과정 학생
배진석 경북대학교 섬유시스템공학과 교수

www.kci.go.kr