

자외선차단 면 섬유제품의 개발 (2)

5. 일반적인 자외선 차단기공

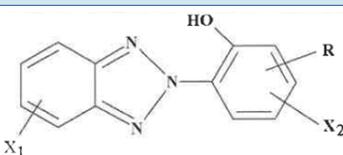
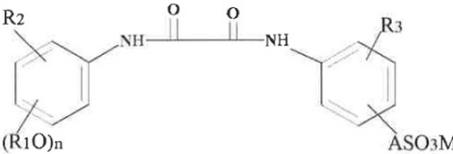
(1) 자외선 차단제

자외선 흡수제는 자외선 파장(290~360 nm)을 강하게 흡수하는 유기 또는 무기의 무색 물질이 사용된다. 섬유에 도입된 자외선 흡수제는 전자 여기 에너지(electronic excitation energy)를 열 에너지로 변환하고, 라디칼 스캐빈저(radical scavenger, 라디칼에 수소원자를 주어 라디칼을 소거하는 것) 및 일중항산소 제거제(singlet oxygen quencher; 들뜬 상태의 산소 분자를 제거하는 것)로서 기능한다. 단파장의 자외선에 의해 자외선 흡수제가 높은 에너지 상태로 여기되고 흡수된 에너지는 보다 장파장이 되면서 소멸된다. 선택적으로 이성질화(isomerization)가 발생할 수 있으며 자

외선 흡수제는 이후 파괴되어 자외선을 흡수하지 않는 이성질체가 될 수 있다. 자외선차단 화장품 물리적으로 자외선을 차단할 수 있는 흡수제를 포함하고 있다. 높은 굴절률을 지닌 2-에틸 헥실-4-메톡시 시나메이트(2-ethyl hexyl-4-methoxy cinnamate)는 가장 많이 사용되는 UV-B 차단제로서 피부의 굴절률과 유사하도록 기여한다. 효과적인 자외선 차단제는 모든 자외선 영역의 파장을 흡수할 수 있어야 하고, 자외선 영역의 파장에 대해 안정적이어야 하며, 흡수된 에너지를 약화시켜 색상의 분해 및 손실을 피해야 한다.

유기 자외선 차단제는 주로 O-히드록시벤조 페논(O-hydroxybenzo phenone), O-히드록시 페닐 트리아진(O-hydroxy phenyl triazine) 및 O-히드라진(O-hydrazine)계 유도체이다. 이 화합물에 포함된

(표 2) 면 섬유용 자외선 차단제의 화학적 구조

자외선 흡수제	화학 구조
벤조트리아졸 유도체	 <p>R = Alkyl, alkoxy, sulfonate X1 = H, sulphonate, halide, sulphonate arylalkyl X1 = X2</p>
옥살산 디아닐린 유도체	 <p>R1 = 치환 또는 미치환 알킬 벤질(alkyl benzyl) n = 0, 1, 2 R2 = H, 할로젠화물, 알킬, 페닐알킬(phenyl alkyl) R3 = R2 (동일 또는 다름) A = (직접결합 또는 알킬렌 결합) M = H 또는 알칼리 금속</p>

O-히드록실기는 자외선 흡수에 있어 필수적이며, 알칼리 용액에 용해될 수 있도록 한다. 일반적으로 사용되는 자외선 차단제는 2-히드록시벤조 페논(2-hydroxybenzo phenones), 2-히드록시 페닐 벤조트리아졸(2-hydroxy phenyl benzotriazoles), 2-히드록시 페닐-S트리아진(2-hydroxy phenyl-Striazines) 및 벤조산 에스터 및 힌더드 아민(hindered amine)과 같은 화합물이다. 근자외선 영역에 대해 강한 흡수력을 지닌 2, 4 디히드록시 벤조페논(2,4 dihydroxy benzophenone)은 O-히드록실기와 카보닐기간의 공액 킬레이트화 반응에 기여한다. 벤조트리아졸과 히드록시벤조 페논과 같은 유기 화합물은 광범위한 자외선 파장 영역에 대한 차단성능을 지니며, 주로 코팅 및 패딩 공정으로 처리된다.

자외선 흡수제와 향산화제의 적절한 조합에 의해 상승효과가 발휘될 수 있다. 벤조페논 유도체는 낮은 에너지 준위, 용이한 확산성, 낮은 승화전위성을 지닌다. 2-히드록시 페닐 및 디페닐트리아진 유도체는 우수한 승화전위성을 지니며 패딩법과 날염방식으로 고온 염색에 의해 적용이 가능하다.

자외선 차단제가 방사육에 도입되어 혼입방사된 경우와 침염 염색기에서 염색중에 도입된 경우, 파스텔 색상 염색시료의 일광견뢰도와 내후성을 향상시킨다. 일부 연구에 의하면 자외선 차단제 0.6~2.5 %는 충분한 자외선 차단성을 제공한다고 보고된바 있다.

혼입방사 또는 일부 가공으로 적용되는 많은 상용화된 자외선 흡수제와 가공 공정은 셀룰로스, 양모, 견, 합성섬유 등의 소재로 구성된 거의 모든 종류의 원단에 대해 높은 수준의 자외선차단성이 발휘될 수 있도록 개발되어 있다. 시판중인 대부분의 자외선 흡수제는 염료 및 각종 가공제와 호환성이 있으며 간단한 패딩법, 흡진법, 서머솔법(thermosol method), 패드-드라이-큐어법으로 처리가 가능하다.

일반적인 자외선 흡수제에 의한 섬유제품의 가공은 유해성, 낮은 기능성 및 세탁견뢰도가 떨어져 한계를 지니고 있다.

6. 새로운 자외선 차단기공

(1) 나노 입자를 이용한 면 섬유의 자외선 차단 기공

면 섬유에 다양한 특성을 부여하기 위한 기존의 기공법은 영구적인 효과를 부여하는 것이 어려우며 세탁 또는 사용중에 그 기능성이 손실된다. 나노 입자는 높은 표면적과 표면에너지를 지니어 섬유에 대해 향상된 친화성을 부여하며 내구성을 크게 증진시킨다. 최근 수년간 반도체와 금속의 나노 구조물의 새로운 특성 때문에 섬유 가공분야에서 이들의 적용은 급속히 증가하고 있다. 면 섬유에 대해 이러한 나노 구조물을 적용하여 소수성, 항균성, 자외선 차단성, 자기청정성(self-cleaning)과 같은 기능성의 부가가 매우 유용하다는 것이 증명되고 있다. 기공 원단은 혁신적인 다중 기능성을 지니게 되어 다양한 응용 분야에 적용이 가능하다.

(2) 산화아연(ZnO) 나노 입자를 이용한 자외선 차단 기공

산화아연 나노 입자는 광촉매성, 전기성, 광학성, 피부친화성 및 항균성과 같은 특성을 지니고 있어 널리 연구되고 있다.

최근 면 섬유제품에 나노-산화아연이 적용되어 향상된 자외선 차단성이 보고되고 있다. 자외선 흡수제로서 산화아연 나노 입자를 면 섬유 표면에 적용시켜 효과적인 성능이 발휘될 수 있다. 졸-겔, 습식 용액 및 마이크로 에멀션으로 산화아연 나노 입자를 합성하거나 산화아연 나노 입자를 구입하여 섬유제품에 적용하는 연구가 진행되고 있다. 이 연구의 주요 목적은 장시간 사용에도 산화아연이 유지될 수 있는 내구성의 부여로써 산화아연이 강하게 면 섬유에 부착될 수 있도록 하는 것이다. 한 연구에 의하면 면 섬유에 산화아연을 코팅하여 5 회 세탁한 후에도 UVB 파장(280~315 nm)에 대해 우수한 자외선 차단성과 항균성이 발휘되는 것이 보고된 바 있다. 이러한 산화아연 처리에 의해 다기능성 섬유제품이 될 수 있다. 내구성 부여를 위해 아크릴 또는 에폭시 바인더를 사용한 연구가 있다. 일부 연구에서는 산화아연 나노입자의 합성 방법의 개선 및 영구적

인 부착을 위한 다양한 연구가 진행되었다. 대부분은 면 원단의 표면이나 산화아연 나노입자의 표면의 개질에 대한 연구가 이루어졌다. 이와 관련하여 시판중인 산화아연 나노입자에 섬유 표면과 에스터 결합이 형성될 수 있도록 소형 에멀션 개질을 도입한 연구가 있다. 그리고, 덩벨 모양의 산화아연을 면 원단에 처리하여 UPF 800 이상의 결과를 얻은 연구도 있다. 이 연구에서 자외선 영역(400~280 nm)에 대해 완벽한 차단성이 관찰되었다. 초기 연구에 의하면 매우 높은 자외선 차단성과 자외선 영역 전반에 걸친 차단성을 얻는 것이 가능하다는 결과를 얻었다. 덩벨 모양의 산화아연은 산화아연 나노줄(352~280 nm)의 경우보다 광범위한 자외선 영역에 대한 차단성이 발휘된다. 따라서 이러한 구조의 산화아연 나노 입자는 우수한 자외선 차단성이 있어 상업화 가능성이 높다. 면 섬유 원단에서 나노-산화아연 결정을 성장시켜 자외선차단성을 얻은 연구도 있다.

한편 마이크로 에멀션 기술로 합성된 산화아연에 대한 접착성을 높이기 위해 상온 플라즈마 기술을 적용한 연구도 있다. 2 단계 수열법(hydrothermal method)을 통해 수산화나트륨으로 전처리된 면 섬유의 중기공(mesopore) 내부에 산화아연 나노 입자를 직접 합성하여 자외선차단성을 얻은 연구도 있다.

(3) 이산화티타늄(TiO₂) 나노 입자를 이용한 자외선 차단 가공

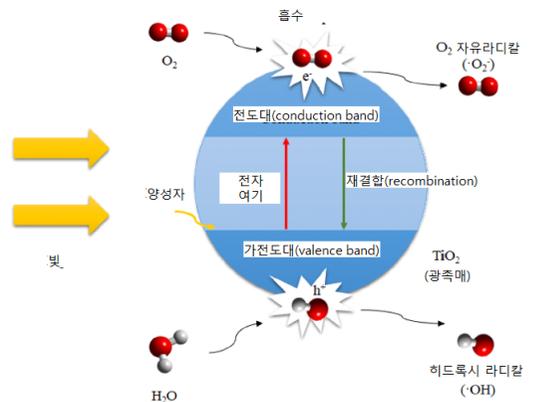
현재, 이산화티타늄 나노입자는 다기능 물질로서 주목받고 있다. 이산화티타늄은 안정성이 높고, 수명이 길고 안전하며, 광범위한 항체증(antibiosis)과 같은 독특한 특성을 가진다. 이산화티타늄 나노 입자의 광촉매 활성에 대한 관심이 매우 높다. 이산화티타늄의 이러한 특성에 의해 자가세정, 항균제, 자외선 차단제 및 환경정화제 등의 다양한 분야에 적용이 가능하다.

이산화티타늄은 아나타제(anatase), 루타일(rutile) 및 브루카이트(brookite)의 3 개의 결정 형태가 있다. 아나타제 결정 타입은 낮은 온도에서 준안정적이며 높은 표면적을 지니어 촉매, 광촉매에 많이 이용되고 있

다. 아나타제 타입은 루타일 결정 타입보다 광촉매 활성도가 높다. 아나타제와 루타일 타입의 TiO₂는 밴드갭 에너지가 각각 3.2 eV와 3.0 eV로서, 파장이 400 nm 이하인 자외선 영역에서 광촉매의 활성이 나타난다. <그림 4>와 같이 TiO₂ 표면에 밴드갭 에너지 이상의 빛 에너지가 조사되면 가전도대에 있는 전자가 전도대로 전이하면서, 전자(e⁻)와 정공(h⁺) 쌍이 생성된다. 가전도대에서 생성되는 정공은 산화반응에 기여하며, 표면에 흡착된 물 분자와 반응하여 히드록실 라디칼(·OH)을 생성시키거나 직접 반응을 통하여 유기물을 산화시킨다. 전도대에서 생성되는 전자는 산소분자의 환원반응을 일으켜 초과산화물(superoxide) 이온(·O₂⁻)을 형성하고, 몇 단계의 추가 반응을 통하여 히드록실 라디칼을 생성시킨다. 정공과 전자에 의해서 생성된 히드록실 라디칼에 의해 유기물이 이산화탄소와 물로 분해될 수 있다.

이산화티타늄 나노 입자 생산기술 중 가장 많이 적용되는 것은 졸-겔 공정이다. 졸-겔 공정으로 제조된 아나타제 타입의 이산화티타늄의 입자 크기는 pH와 이소-프로옥사이드(iso-propoxide)의 첨가 속도에 따라 민감하게 달라진다. 이산화티타늄 나노 입자는 항균, 자가세정(self-cleaning), 자외선차단, 친수성 또는 초소수성의 부여 및 염색폐수의 염료 분해 등에 응용되고 있다.

이산화티타늄 나노 입자는 매우 큰 비표면적과 높은



<그림 4> 자외선 노출시 이산화티타늄 나노입자의 광촉매 반응 메커니즘

표면 에너지 때문에 섬유에 양호한 접착성이 있다. 그러나 이산화티타늄 나노 입자의 흡수단 청색 이동(blue shift)은 자외선 차단제로서 사용할 경우 UVA 파장의 흡수를 감소시키기 때문에 다소 불리하다. 면 원단에 나노-이산화티타늄 졸(이하 nano-TiO₂ 졸)을 처리하여 양호한 자외선차단성을 얻은 연구가 있다. 이 연구에서 40 % nano-TiO₂ 졸 용액을 2 딥(dip)-2 패드(pad) 공정으로 처리하고 50 °C에서 5 분 동안 건조한 후 165 °C 에서 3분 동안 열처리하는 것이 가장 최적의 공정으로 보고되었다.

한편 다른 연구에서는 면 원단을 nano-TiO₂ 졸로 처리하여 UVB 파장에 대해 특히 우수한 자외선 차단성을 얻었다. 이산화티타늄 망상체의 히드록시기(OH)와 셀룰로스의 히드록시기(OH)간의 공유결합의 형성으로 인해 우수한 세탁내구성이 부여된다. 일부 연구에서는 이산화티타늄 나노 입자를 코팅 처리하여 반복세탁 후에 나노 입자의 감소가 있었으나 자외선차단성에는 영향이 없었다. 졸-겔 공정과 결합형성 기술을 비교해 볼 때 후자의 경우 미염색물과 염색물 모든 경우에 보다 나은 결과를 보였다. 또한 기존의 기계를 사용할 때 루타일 결정 형태를 사용하는 것이 효율적이기 때문에 상업적으로 보다 실현이 가능하다.

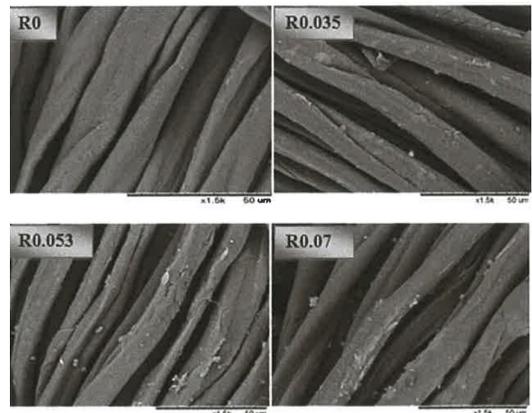
볼 밀링(ball-milling) 공정 중에 실란을 첨가하여 에탄올 용액중의 얇은 아미노 에틸 아미노 프로필 트리메톡시실란(amino ethyl amino propyl trimethoxysilane) 층을 이산화티타늄에 코팅한 연구가 있다. 초음파 조사에 의해 헵탄 용액중의 옥타데실트리 히드로실란(octadecyl trihydrosilane)을 이산화티타늄 표면에 도입한 연구가 있다.

최근 이산화티타늄의 광촉매 특성을 억제하고 자외선차단성을 유지하기 위해 주로 실리카 또는 실란으로 구성된 비활성 보호막을 이산화티타늄 코어에 코팅한 연구가 있다. 예를 들어 클로로포름 용액에 포함되어 있는 실리카 셸(silica shell)을 이산화티타늄에 코팅하여 이산화티타늄 광촉매작용 P-25를 억제한 연구가 있다. 에탄올 용액상의 테트라에틸 실리케이트(tetraethyl silicate, TEOS)를 출발물질로 한 졸-겔 공정(seeded

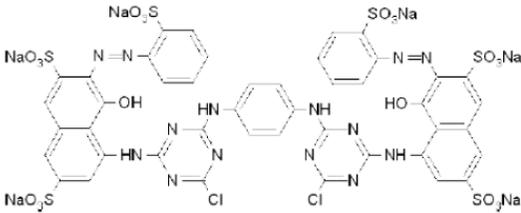
sol-gel process)에 의해 고밀도 실리카 셸을 코팅한 연구가 있다.

비록 상기 방법을 통해 성공적인 TiO₂-SiO₂ 코어-셸(core-shell) 입자가 준비가 가능하더라도 준비 절차에 아직까지 다소 한계가 있다. 첫째, TiO₂ 콜로이드 또는 TiO₂ 분산 실리카 코팅 공정 전에 준비가 이루어져야 한다. 둘째, 실리카 층은 일반적으로 과량의 유기 용매가 필요한 비수용성 환경에서 유도된다. 셋째, 상기 방법으로 합성된 코어-셸 입자는 상업적인 TiO₂ 분말의 응집 때문에 상대적으로 크다. 따라서 이러한 입자는 높은 투명성을 지닌 물질이 될 수 없다. 일부 연구에서는 용이한 미니에멀션과 졸-겔법의 결합을 통해 TiO₂-SiO₂ 혼성체(hybrid)를 준비한 사례가 있다. 이러한 혼성체는 혼성체 기반의 물질의 투명성에 영향을 주지 않으면서도 높은 자외선차단성을 발휘할 수 있다.

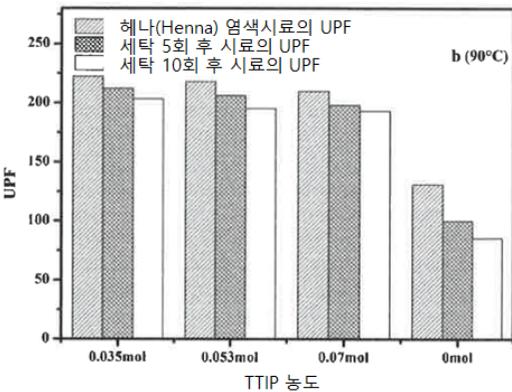
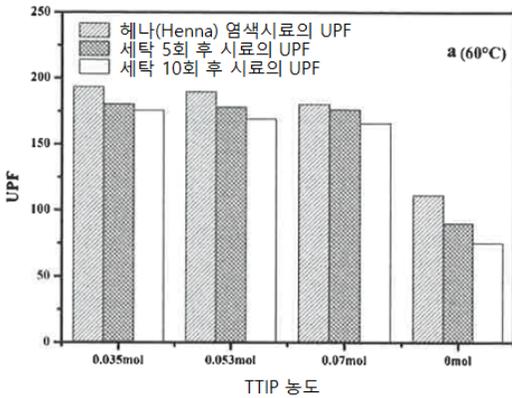
졸-겔 기술에 의해 TiO₂-SiO₂를 합성하고 이를 원단에 처리하여 실리카 입자 또는 미처리보다 향상된 자외선차단성을 얻은 연구가 있다. 이 연구에서 코팅된 나노입자는 유기물질에 대해 어떠한 광분해 효과를 보이지 않았다. TiO₂-SiO₂ 코어-셸(core-shell) 입자 구조는 유기물질의 광분해 효과를 피하면서 자외선차단 효과를 발휘할 수 있어 섬유제품과 화장품에 적용될 가능성이 있다.



〈그림 5〉 반응성 염료(CI reactive red 120)와 다양한 nano-TiO₂ 졸의 농도에 따라 처리된 면 원단의 전자현미경 사진



〈그림 6〉 Cl reactive red 120(triazine계 아조 염료)의 화학적 구조



〈그림 7〉 TTIP(Tetraisopropyl orthotitanate)의 농도(몰), 세탁횟수 및 염색온도(a) 60 °C 및 (b) 90 °C 가 염색 시료의 UPF값에 미치는 영향

상기 언급된 방법과 상이한 방법으로 이산화티타늄 나노입자와 반응성 염료 및 천연 염료와 결합하여 자외선 차단성을 얻은 연구가 있다. 양이온 개질 면 원단에 nano-TiO₂ 졸과 결합된 헤나(Henna) 추출물과 반응성 염료로 특수 가공 처리하였다. 염색된 원단은 다른 특성에는 영향을 주지 않고 매우 우수한 자외선차단성

과 내구성을 나타내었다. 이러한 자외선차단 성능은 nano-TiO₂ 졸과 염색온도에 기인한다. 반응성 염료와 이산화티타늄의 처리는 면 섬유의 표면을 크게 변화시켰다(그림 5). 그러나 nano-TiO₂ 졸의 농도에 따라 코팅 형태는 상이하였다. 확실히 nano-TiO₂ 졸의 농도가 높아질수록 TiO₂ 나노 입자의 응집이 더 커지며, 더 높은 UPF 값을 얻을 수 있었다.

〈그림 7〉에서 염색온도가 60 °C에서 90 °C로 상승할 경우 UPF값이 증가하는 것을 볼 수 있다. 〈그림 7〉(a) 와 (b)에서 보듯이 세탁 1회~10회 시료의 경우 UPF값이 약간 감소하는 것을 볼 수 있어 이산화티타늄이 섬유 표면에 잘 부착되어 있는 것을 알 수 있다. 이러한 우수한 세탁내구성은 이산화티타늄 망상체의 히드록시기(OH)와 셀룰로스의 많은 히드록시기(OH)간의 공유결합의 형성에 기인한다. 또한 셀룰로스 표면의 히드록시기로 인해 이산화티타늄의 확산, 이산화티타늄으로부터 셀룰로스의 수소 이동, 나노입자와 셀룰로스의 상호작용 강화에 의해 세탁내구성이 크게 증진된다.

(4) 층상 자기 조립법(layer by layer self assembly)을 이용한 섬유제품의 자외선 차단 가공

1990년대 초, Decher 그룹사의 다층 박막 적층법의 재발견 이후 반대로 하전된 교차층의 침착에 의해 박막 코팅을 구성하는 방법에 대해 다양한 과학 분야로부터 관심을 받고 있다.

이 기술의 경우 다층 필름을 지지하는 기질은 반드시 표면 전하가 있어야 한다. 만약 기질이 전하를 띠지 않는다면 기질에 적절하게 표면 전하가 형성되어야 한다. 이후 하전된 기질은 반대 전하의 고분자 전해질 희박용액에 침지된다. 기질에 대해 반대 전하를 가지는 고분자 전해질의 흡착에 의해 다층 박막 필름이 형성된다. 반대 전하의 다층 필름은 강한 정전기적 인력에 의해 강하게 함께 부착된다. 다층 박막 적층법은 양이온과 음이온을 가지는 물질 예를 들면 분자, 나노 입자, 염료, 단백질 및 기타 초분자 물질을 교대로 흡착하는 것이다(그림 8).

나노 입자를 포함한 다층 필름은 플라스틱, 센서, 발

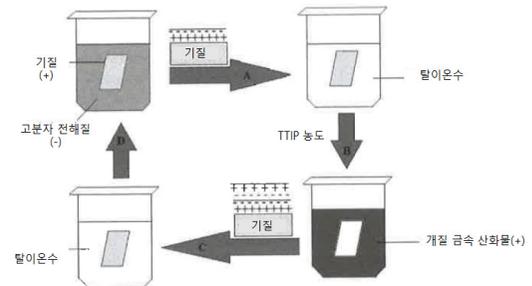
광 다이오드, 연료 전지, 고분자 캡슐 등의 정전기 방지 분야에 광범위하게 연구되고 있다. 섬유 소재의 경우 면, 폴리에스터, 견, 나일론 및 폴리프로필렌/폴리에스터 부직포 원단은 고분자 전해질 다층 필름 적층의 지지물로서 사용되었다. 전기방사와 정전기 층상 자기 조립법 기술의 결합에 의해 층상 자기 조립 초박막/폴리아크릴산 필름이 코팅된 셀룰로스 아세테이트 나노피브로스 매트르를 제조하였다. 초폴리아크릴산과 폴리알릴아민염소산(polyallylamine hydrochloride)로 구성된 극세 섬유가 다층 박막 적층 공정으로 전기방사 기술을 응용하여 제조하였다.

이산화티타늄의 다층 박막 적층은 자외선 차단 면 제품을 얻기 위한 유망한 방법이다. 즉 이산화티타늄으로 구성된 상이한 음이온 고분자층은 양이온 개질 면 원단에 적용되어 만족스러운 자외선차단성을 제공한다. 적층의 수가 많을수록 더 높은 자외선차단성이 커진다. 면 직물 원단에 nano-TiO₂계 필름을 적층하고 그 특성을 분석한 연구가 있다. 다층 박막 적층을 위해 초기에 염화 2,3-에폭시프로필 트리메틸암모늄(2,3-epoxy propyltrimethyl ammonium chloride)으로 면 섬유에 양이온을 부여하였다. 이렇게 처리된 원단은 자외선차단성 섬유제품으로 사용하기에 양호한 수준의 성능을 발휘하였다. 양이온 개질 면 원단에 16개의 나노 PU/TiO₂와 TiO₂/PDDA 층으로 적층하여 우수한 자외선 차단성을 얻었다. 적층의 수가 높아질수록 UPF값은 증가하였다. 이러한 다층 박막 적층 중에 용액의 pH 변화는 실의 인장강력에 영향을 미치지 않았다.

산화아연 나노 입자 다층 박막 적층 필름을 면 섬유에 도입한 연구가 있다. X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy)과 전자현미경을 통해 면 원단의 나노 복합재료 다층 박막필름을 조사하였다. 이러한 산화아연 나노 입자의 적층은 공기 투과성, 백도 및 인장강력에 크게 영향을 미치지 않는다. 이 연구에서 면 섬유에 적층된 나노 산화아연 다층막은 미처리보다 높은 자외선차단성을 부여한다는 결론을 얻었다.

면 섬유에 층상 자기 조립법을 기반으로 한 새로운 자외선차단 공정을 개발한 연구가 있다. 양이온화된 면 섬유

에 정전기적 층상 자기 조립법 기술을 이용하여 형광중백제와 다가양이온화제인 염화 폴리디알릴디메틸암모늄 (polydiallyldimethylammonium chloride, PDDAs)를 적층하여 자외선차단성을 얻었다. 이 연구에서는 면 섬유 표면의 염착성과 UPF 값의 자료를 통해 면 섬유 표면의 극성과 적층의 성장을 조사하였다. 적층된 면 원단은 우수한 자외선차단성과 양호한 세탁내구성을 나타내었다.



〈그림 8〉 필름 적층공정 모식도

7. 결론

본고에서는 자외선과 면 섬유 표면간의 상호작용을 요약하고 최근 관련 연구에 대해 소개하였다.

면 원단의 자외선 차단성은 원단 구성(조직, 실의 굵기, 위사/경사 밀도, 상대적인 원단의 밀도 또는 원단의 조임성, 피복 인자, 공극 및 두께), 사용된 염료 및 가공 공정에 따라 크게 변화되었다.

자외선으로부터 섬유제품을 보호하기 위해 일반적인 자외선 흡수제를 사용하였다. 그러나 이러한 약제는 유독성, 낮은 성능 및 세탁전뢰성 때문에 사용에 제한이 있다.

최근 면 제품에 자외선 차단성을 부여하기 위해 나노 입자를 사용하는 연구가 있다. 또한, 층상 자기 조립법을 사용하여 면 제품에 자외선 차단성과 더불어 노화방지성을 부여하려는 연구가 있다.