

나노 ZnO를 이용한 자외선 차단가공 직물

1. 서언

태양빛을 구성하는 가시광선, 자외선, 적외선 중 자외선에 인체가 과도하게 노출이 되면, 피부노화를 가속화시키고, 일광화상과 같은 급성 및 만성반응과 손상을 야기한다. 이러한 해로운 자외선으로부터 인체 보호가 가능하도록 기존의 섬유들이 가지지 못한 특성을 부여한 섬유를 자외선 차단 기능성 섬유라고 하며, 자외선으로부터 인체를 보호하는 것은 섬유산업의 주요한 관심사가 되고 있다.

성층권에 존재하는 오존층은 대부분의 해로운 자외선이 지구상의 생명체에 도달하는 것을 막아준다. 그러나 우리 사회는 염화 불화 탄소(CFCs)와 같은 온실가스의 방출과 화석연료의 연소로 인해, 태양으로부터 오는 해로운 자외선에 대하여 지구를 보호하고 있는 오존층을 손상시키고 있어, 이에 따라 지구상의 생명체에 대한 위협이 증가되고 있다. 오존층이 1 % 파괴될 때마다 지구를 강타하는 태양으로부터 지표에 도달하는 자외선 복사량이 증가되고, 이것은 결국 2~3 %의 피부암의 증가로 이어진다. 자외선에 대한 우려가 커지면서 자외선 차단 제품에 관한 연구가 증가하고 있으며, 특히 자외선 차단가공 중 섬유재료의 표면 기능화 분야의 광범위한 연구가 진행되고 있다. 그 중 나노입자를 이용한 섬유 및 의류표면을 코팅하는 연구가 많이 진행되고 있는데, 산화아연(zinc oxide, ZnO)은 표면적의 증가 및 UV영역에서 강한 흡수 특성 때문에 UV 차단 특성을 강화시킬 수 있는 물질이다. 또한 ZnO와 같은 금속산화물은 유기 차단제보다 더 안정적이다.

ZnO 나노입자의 합성은 수열법, 기계 화학적법, 음향 화학적법, 화학적 침전법, 졸-겔법, 전기증착법, 마이크로파법 등과 같은 다양한 합성방법을 통해 제조된다. 이 중 졸-겔법은 원하는 산화물의 유기 금속 전구체를 혼합할 수 있고, 특정 용매에 용해시킬 수 있으며, 고순도의 제품을 생산할 수 있는 장점이 있다.

따라서 본고에서는 이러한 다양한 합성법 중 졸-겔법을 사용하여 ZnO를 합성하였다. 합성을 위해 트리에탄올아민(triethanolamine, TEA)과 디메틸포름아미드

(dimethylformamide, DMF)용매를 사용하였고, 제조된 나노용액은 패드-건조-열처리(pad-dry-cure) 공정으로 직물에 가공하였다. 또한, 자외선 차단 특성은 AS/NZS 4399:1996법을 이용하여 평가하였다.

2. 실험

1) 시료

나노 ZnO의 합성에 사용된 모든 시약은 Sisco 연구소에서 구입된 순도가 높은 시약을 사용하였다. 정련/표백된 면 직물(60수 경사와 위사 실의 밀도는 각각 108올/인치, 86올/인치, 단위면적당 중량은 150 g/m^2)이 사용되었다. 직물의 CIE 백도는 65였다.

2) 실험방법

① 졸-겔법에 의한 Nanosol ZnO의 합성 -1

Nanosol ZnO-1의 제조를 위해, zinc acetate digydrate의 6.12 g을 2-methocyethanol 50 mL에 105°C 에서 30 분간 격렬하게 교반하였다. 그리고 triethanolamine은 드롭 방식으로 용액에 천천히 첨가되었다. 투명하고 균일한 용액이 제조되었고 이것을 105°C 에서 10 분간 교반시키고, 실온에서 밤새 보관하였다. 제조된 졸은 수분에 꽤 민감하였다.

② 졸-겔법에 의한 Nanosol ZnO의 합성 -2

Nanosol ZnO-2의 제조를 위해, zinc acetate의 13.16 g과 도펀트 염을 DMF 100 mL에 상온에서 5 시간동안 교반하면서 용해시켰다. 안정하고 균일한 상태의 용액이 제조되었고, 눈으로 관찰되는 입자는 없었으며, 몇 일 동안 용액 상태의 변화는 없었다. 준비된 졸은 면직물의 가공에 사용되었다.

③ 코팅공정

패드-건조-열처리(pad-dry-cure) 공정을 통해 면직물에 자외선 차단 가공액이 코

팅되었다. 면직물을 nanosol가공액에 1 분 동안 침지시킨 후, 2.75 kg/cm^2 의 압력으로 패딩하였다. 패딩된 면 직물은 30 분 동안 대기 건조하고, 130°C 에서 5 분간 열처리 하였다. 그리고 최종적으로 수세공정을 통해 고착되지 않은 나노입자들을 제거하였다.

3) 특성 및 성능평가

① 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 관찰

가공된 직물의 표면에서 나노입자의 존재를 관찰하였으며, 표면관찰은 3.5 nm 의 해상도를 갖는 주사전자현미경(S-3000H, Hitachi)을 사용하여 관찰하였다.

② 자외선 차단지수(Ultraviolet Protection Factor, UPF) 측정

미처리 직물과 가공 직물의 UPF 측정은 AS/NZS 4399:1996법에 따라 측정하였다. 이 시험법은 UV-VIS 분광광도계를 사용하여 직물에 자외선의 투과율 또는 차단율을 측정한다. UV-A와 UV-B의 파장범위는 각각 $315\text{-}400 \text{ nm}$, $280\text{-}315 \text{ nm}$ 로 하였다.

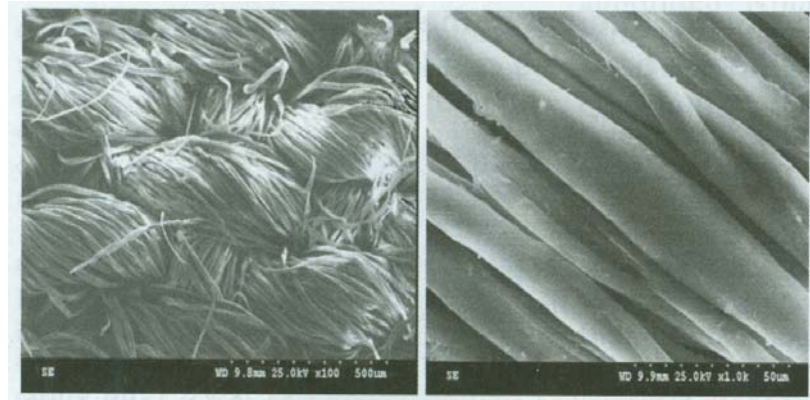
③ 직물의 백도

미처리 직물과 가공 직물의 백도는 컴퓨터 컬러매칭 기기를 사용하여 측정하였다.

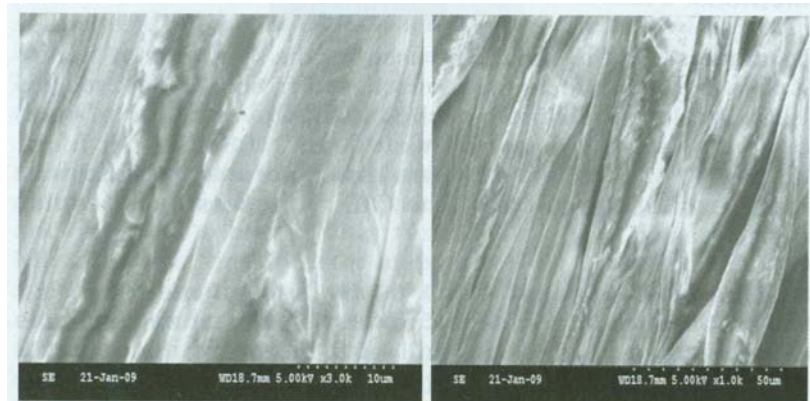
3. 결과 및 고찰

1) SEM

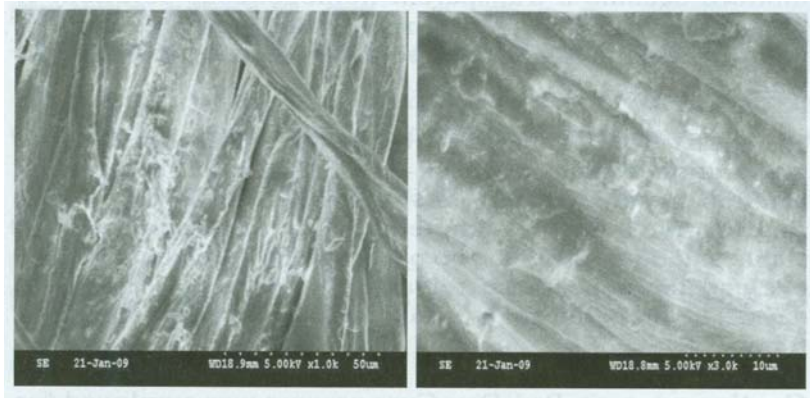
주사전자현미경으로 관찰한 결과, 가공된 직물의 표면에 ZnO가 코팅된 것을 확인할 수 있었다. 나노입자는 섬유표면에 잘 분산되어 있는 것으로 관찰되었으나, 일부 응집된 부분도 관찰되었다. 입자의 크기는 섬유에 고착 정도를 결정짓는 주요한 역할을 한다. 예를 들면, 크기가 큰 응집체는 섬유 표면에서 쉽게 제거될 수 있지만, 작은 크기의 입자는 섬유 매트릭스에 깊게 침투하여 강하게 고착될 것이다.



(a) 미처리 직물의 SEM 사진



(b) 나노 ZnO 졸이 코팅된 직물의 SEM 사진(TEA법)



(c) 나노 ZnO 졸이 코팅된 직물의 SEM 사진(DMF법)

<사진> 주사전자현미경 관찰 사진

2) UV 차단

UV 차단 매커니즘은 ZnO의 전자구조에 기인한다. ZnO의 밴드갭 에너지는 태양광 스펙트럼의 UV 영역에 있으며, ZnO는 자신의 밴드갭 에너지와 일치하거나 초과하는 에너지광을 흡수할 수 있다. 가공직물중 TEA 방법의 경우, UPF가

35인 반면, DMF 방법의 경우, UPF가 55로 높은 값을 나타내었다. 그 이유는 DMF로 제조된 나노 ZnO 졸 제조에서 최적화된 입자크기를 얻고, TEA 방법에서 보다 섬유에 균일하게 처리되었기 때문이다. 그 결과, 미처리 시료의 UPF 값이 5인 것과 비교하였을 때 매우 우수한 UV 차단 특성을 나타내는 것을 알 수 있다<표 1>. 가공된 직물은 UV-B의 전체 영역과 UV-A 영역의 340 nm까지 차단하는 것을 알 수 있었다.

3) 직물의 백색도

미처리 직물과 비교하였을 때, 가공 직물의 CIE 백색도 지수가 변하지 않은 것을 <표 1>의 결과에서 알 수 있다. 이것은 가공제가 pad-dry-cure 과정에서 어떠한 변화도 나타내지 않았기 때문이다.

<표 1> 미처리 직물과 가공 직물의 UPF와 백색도

시료	가공방법	UPF	CIE 백색도
1	미처리	5	65
2	졸-겔 DMF 방식	55	65
3	졸-겔 TEA 방식	35	64

4. 결론

DMF를 이용한 Nanosol ZnO 코팅 면직물은 상대적으로 TEA를 이용한 코팅 면직물보다 더 우수한 UV 차단성능을 보였다. DMF를 사용하여 합성한 나노 ZnO의 입자크기가 최적화되었고, 그 결과 직물에 더욱 균일하게 가공되었기 때문이다. SEM 관찰에서 균일하게 처리된 나노 코팅층을 관찰하였으며, 직물에 형성된 얇은 ZnO 가공층은 면섬유에 우수한 고착성능을 가지며, 본고에서 수행한 자외선 차단가공은 직물의 백색도에 영향을 끼치지 않는다. 우수한 UV 차단특성을 가지기 때문에 이 기술은 상용화의 잠재성을 가진다.