

BTCA와 수용성 키토산 유도체를 이용한 면직물의 항미생물 가공

남창우, 최재원*, 김영호*, 고석원

서울대학교 섬유고분자공학과, *승실대학교 섬유공학과

Antimicrobial Finish of Cotton Fabrics Using BTCA and Water-soluble Chitosan Derivatives

Chang Woo Nam, Jae Won Choi*, Young Ho Kim*, and Sohk Won Ko

Dept. of Fiber and Polymer Science, Seoul National University, Seoul, Korea

**Dept. of Textile Engineering, Soongsil University, Seoul, Korea*

1. 서 론

키토산이 갖는 우수한 항미생물성을 섬유제품에 응용하기 위한 방법의 일환으로 키토산을 면직물에 부여하기 위한 여러 가지 연구가 진행되어 왔다. 예를 들어 수지를 사용하여 고분자량의 키토산을 면직물에 결합시키는 방법[1], 저분자화하여 결합시키는 방법[2] 또는 가교제를 이용하여 결합시키는 방법[3] 등을 들 수 있다. 그러나 키토산을 면직물에 처리하는 경우 약 2% 이상의 농도로 처리하여야 우수한 항미생물성을 나타내기 때문에 고분자량의 키토산인 경우에는 직물의 촉감에 악영향을 미치게 된다[3]. 한편 키토산에 glycidyltrimethylammonium chloride(GTMAC)를 반응시켜 수용성 키토산 유도체인 N-2-hydroxypropyltrimethylammonium chitosan chloride(HTCC)를 제조할 수 있는데, HTCC는 매우 우수한 항미생물성을 나타내며 이를 섬유 제품에 처리하는 경우 매우 낮은 농도로 처리하여도 우수한 항미생물성을 나타낸다[4]. 그러나 HTCC는 면섬유와 직접 결합할 관능기가 없는 고분자 물질이기 때문에 면섬유에 내구성 있는 결합을 부여하는 것이 용이하지 않다. 본 연구에서는 면섬유의 새로운 에스테르형 가교제인 1,2,3,4-butanetetracarboxylic acid(BTCA)를 사용한 DP 가공 시 소량의 수용성 키토산 유도체인 HTCC를 첨가하여 BTCA에 의한 셀룰로오스 분자와 HTCC 사이의 가교 결합을 형성시켜 DP 가공과 함께 내구성 있는 항미생물성을 부여하고자 하였다. 이를 위하여 BTCA와 HTCC를 여러 가지 비율로 혼합한 용액으로 면직물을 처리하여 최적 처리 조건을 고찰하였고, 처리된 면직물의 방추성과 항미생물성 및 내세탁성등을 평가하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

면직물은 정련, 표백된 40수의 면평직물을 사용하였으며, 키토산은 탈아세틸화도 84%, 분자량 476,000인 것을 사용하였다. GTMAC(80%) 및 BTCA(85%)는 공업용 약제

를 사용하였고, $Zn(BF_4)_2$, sodium acetate(SA) 등은 시약급을 정제하지 않고 사용하였다.

2.2 HTCC 합성

84%의 탈아세틸화도를 갖는 키토산을 50% NaOH 수용액으로 100℃에서 2시간 반응시켜 탈아세틸화도 90.5%의 키토산을 제조하고 재침전법에 의해 정제하였다. 정제된 키토산 2g에 물 40g을 넣고 교반하면서 촉매로서 $Zn(BF_4)_2$ 수용액을 0.1%(w/w) 첨가한 뒤 GTMAC를 키토산의 아민 당량의 4배로 투입하고 100℃의 질소기류하에서 20시간 동안 교반시키면서 반응하여 투명한 반응물을 얻었다. 이 반응물을 아세톤/에탄올 혼합액에 침전시켜 생성물을 얻은 후 수 회 세척하고 진공 건조하여 분말상의 HTCC를 얻었다.

2.3 가교제를 이용한 면직물 처리

가교제로 8% 농도의 BTCA와 일정량의 HTCC를 넣고 촉매로 SA를 BTCA에 대하여 0.6 몰비로 첨가한 뒤 0.1%(o.w.b.)의 농도의 침투제(Triton X-100)를 넣어 처리액을 준비하였다. 이 처리액에 면직물을 넣고 패더를 사용하여 직물을 1 dip 1 nip 방식으로 2회 반복하여 wet pickup이 $70 \pm 3\%$ 정도 되도록 패딩하였다. 패딩 후 90℃에서 3분간 건조하고 160℃에서 3분간 큐어링한 후 50℃의 온수에서 30분간 수세한 뒤 냉수로 수 회 수세하고 90℃에서 3분간 건조하였다.

2.4 측정 및 분석

합성된 HTCC의 치환도는 개량 연소플라스크법에 의한 염소함량으로부터 계산하였다. 처리직물의 방추도는 ASTM D 1295-67 방법, 강연도는 Handle-O-Meter법 중 JIS L-1004 시험방법에 따라 Handle-O-meter 시험기를 이용하여 측정하였으며, 시료의 백도지수는 분광광도계 (Color-eye 3000, Macbeth사)를 이용하여 측정하여 CIE whiteness index로 나타내었다. 인장강도는 ASTM D 1682-64 방법, 인열강도는 ASTM D 1424-83 방법에 따라서 측정하였다. 항미생물성 평가는 AATCC 100-1993에 따라 황색 포도상구균(*Staphylococcus aureus*)을 공시균으로 하여 시험하였다. 시료의 내세탁성 평가는 JIS L 0217의 방법에 따라 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 HTCC의 합성

탈아세틸화도 90.5%인 정제된 키토산을 에폭시기를 갖는 4급 암모늄화합물인 GTMAC와 반응시켜 키토산의 아민기에 4급 암모늄염이 결합된 HTCC를 합성할 수 있었다. Scheme 1은 HTCC의 반응기구를 나타낸 것이다. GTMAC를 키토산의 아민당량의 4배를 반응시켜 얻은 HTCC의 치환도는 0.95이고 GPC에 의해 측정된 분자량은 약 150,000이었다.

3.2 처리조건이 방추도와 기타 성질에 미치는 영향

기존의 연구[5]에서 알려진 바를 이용하여 BTCA의 농도를 DP성을 부여하는 최소농

도인 8%로 고정하고, HTCC의 농도를 0.1, 0.3, 0.5%로 변화시키면서 첨가하여 면직물에 처리하였다. Fig. 1은 HTCC의 농도에 따른 방추도값의 변화를 나타낸 것이다. HTCC의 농도가 증가함에 따라 방추도값이 약간 증가하는 경향을 보이는데, 이는 고분자량의 HTCC가 면직물의 표면에 존재하기 때문으로 보인다.

HTCC의 농도에 따른 황변 현상과 촉감의 변화를 평가하여 Fig. 2에 나타내었다. HTCC의 농도와 처리온도가 증가함에 따라 약간의 황변현상이 발생하나 그 차이는 미미하였다. 촉감을 나타내는 Max. load(g)의 경우 농도에 따라 증가하여 촉감이 약간 경화되는 경향을 보인다. 그러나 절대값으로 볼 때 그 값이 크지 않고 낮은 HTCC 농도에서 내구성 있는 항미생물성이 발현된다면 Max. load(g)의 증가는 큰 문제가 없을 것으로 보인다.

HTCC의 농도에 따른 처리직물의 인장 및 인열강도 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 가교제를 이용한 면직물의 DP 가공에서는 강도 저하가 크게 일어난다. 그런데 BTCA와 함께 소량의 HTCC를 함께 처리하게 되면 HTCC의 농도증가에 따라 인장강도의 변화는 거의 없었으나, 인열강도는 상승하는 경향을 보이고 있다. 따라서 HTCC를 BTCA와 함께 사용하게 되면 DP성과 항미생물성을 동시에 부여하면서도 방추도의 증가와 강도저하의 보완 등 부수적인 효과를 얻을 수 있을 것으로 보인다.

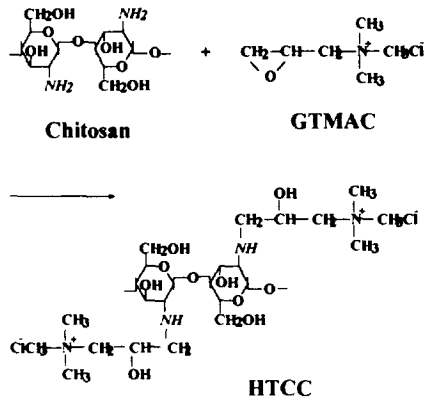
3.3 항미생물성 및 내세탁성 평가

Fig. 4는 BTCA와 HTCC를 함께 처리한 면직물을 0.1N NaOH 용액에 침지시켜 중화시킨 뒤 항미생물성을 평가한 결과를 나타낸 것이다. BTCA만 처리된 면직물의 경우 0.1N NaOH 용액으로 중화시키게 되면 약 45%의 균감소율을 보이는데 비하여 HTCC가 0.1% 이상 포함된 액으로 처리한 경우 98% 이상의 균감소율을 나타내어 소량의 HTCC 첨가만으로도 우수한 항미생물성을 부여할 수 있음을 확인하였다. 이는 키토산을 면직물에 처리하는 경우 약 2% 이상의 농도에서 100% 가까운 균감소율을 보이는 것[3]에 비하여 매우 우수한 결과로, HTCC의 항미생물성의 효과가 크다는 것을 다시 한번 보여주고 있다. Fig. 5는 BTCA와 HTCC가 처리된 면직물의 항미생물성에 대한 세탁 내구성을 나타낸 것이다. HTCC를 0.1% 이상 포함한 액으로 처리하는 경우 모두 20회 세탁후에도 90% 이상의 높은 균감소율을 보여 내세탁성이 우수함을 확인할 수 있다.

이상의 결과에서 BTCA를 이용하여 면직물의 DP 가공을 할 때 HTCC를 0.1% 정도 소량 첨가함으로써 내구성 있는 항미생물성을 부여할 수 있어 면직물에 DP성과 항미생물성을 동시에 부여하는 복합가공이 가능하였다.

4. 참고문헌

1. Jap. Pat., 3-213568(1991).
2. H.S. Seong, J.P. Kim, and S.W. Ko, *Text. Res. J.*, **69**, 483(1999).
3. J.W. Lee, C.W. Nam, H.S. Seong, and S.W. Ko, *J. Korean Fiber Soc.*, **35**, 649(1998).
4. Y.H. Kim, H.M. Choi, and J.H. Yoon, *Textile Res. J.*, **68**, 428(1998).
5. J.N. Im, E.S. Lee, and S.W. Ko, *J. Korean Fiber Soc.*, **34**, 517(1997).



Scheme 1. Reaction scheme for the synthesis of HTCC.

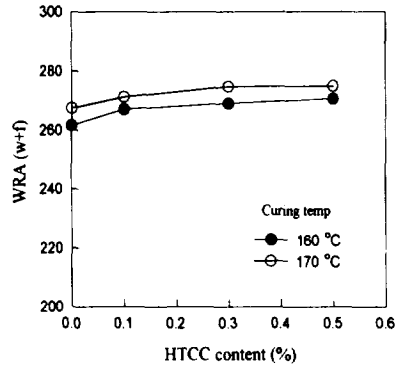


Figure 1. Effect of HTCC content on WRA of BTCA(8%)/HTCC treated cotton fabrics.

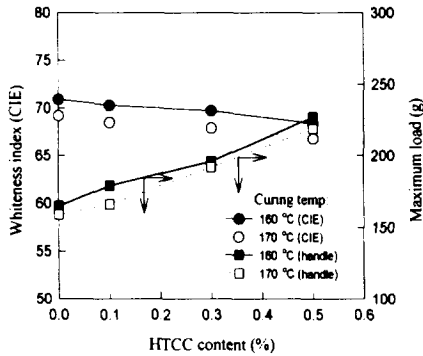


Figure 2. Effect of HTCC content on whiteness index and handle of BTCA(8%)/HTCC treated cotton fabrics.

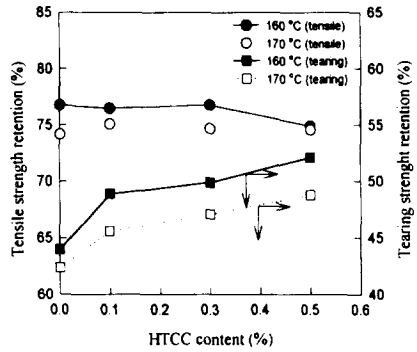


Figure 3. Effect of HTCC content on the strength of BTCA(8%)/HTCC treated cotton fabrics.

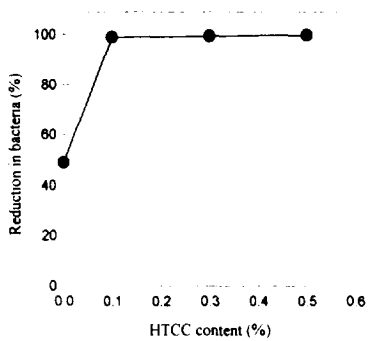


Figure 4. Effect of HTCC content on the antimicrobial activity of BTCA(8%)/HTCC treated cotton fabrics.

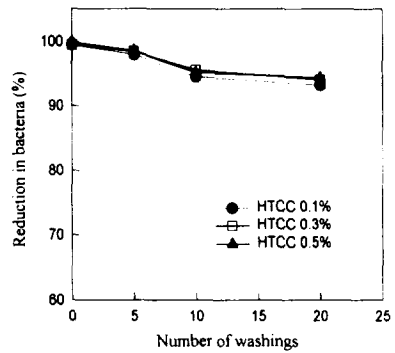


Figure 5. Durability of antimicrobial activity to washing after neutralization.