

Guanidine계 화합물과 Melamine 수지의 혼합물로 처리한 직물의 항균성

손 지현, 천 태일

동의대학교 생활과학대학 의상학과

1. 서 론

최근의 항균가공법을 대별하면 후가공법과 원사 개량법이 알려져 있으며 제품의 특성에 따라 선택되고 있다. 원사개량법은 항균 내구성을 확보할 수 있으나 합섬 원사 제조업체만 개발 가능한 방법으로 원사 구입의 어려움과 구입 단가가 높으며 섬유자체의 물성 및 염색성 등의 문제점이 있다. 한편 일반적인 가공법인 후가공법은 일반 제조업체에서 선호하는 가공법이나 항균효과의 내구성이 부족하며 사용수지 및 가공 환경상의 문제로 유리포르말린 및 중금속함량, 염색건뢰도 저하 등의 문제점을 가지고 있다. 후가공용 항균가공제로는 유기실리콘 제4급 암모늄염계, 암모늄염계, 페닐아미드계, 구리 및 은 화합물, 무기 항균계 화합물 등 수십 종의 항균제가 시판되고 있으나 실제로 섬유제품에 적용되기 위해서는 섬유가공법으로 적용 가능한 약제여야 한다. 염색가공 현장에서는 일반적으로 가공수지 혼입법과 함침법, 도포법 등이 생산에 응용되고 있으나 세탁 내구성이 없는 것이 결점으로 남아있다. 또한 피부와 접촉시 독성 및 알레르기 등의 문제가 없어야 하며 중금속이 잔류하고 있지 않아야 한다. 본 연구에서는 일반 생산공정에서 용이하게 적용할 수 있도록 하기 위하여 범용성인 멜라민 수지와 이와 반응 가능한 항균제로 Guanidine계 화합물을 선정하고 이를 혼합 적용하여 이들 간의 3차원 가교결합형 반응에 의해 세탁내구성을 가지는 저가의 수지가공에 의한 항균가공법을 개발하고자 하였다. 이들 화합물간의 축합반응을 적외선 분광 분석 및 열분석으로 반응 여부를 살펴보고 최적 유효농도로 일반 가공공정에 적용하여 처리 직물의 항균성 및 인체 피부 적합성을 평가하였다.

2. 실 험

2.1. 시료 및 시약

시약은 시판 Trimethylol melamine(이하 TMM, 국내 T사 제품, 고형분 70%), Poly(Hexamethyl Biguanide)·Hydrochloride(이하 PHMB, Avitex사 제품)을 사용하였다. 항균처리 섬유는 Nylon/cotton 혼방 편성물(중량 42.5g/yd)를 사용하였다.

2.2. 혼합 수지 처리

TMM과 PHMB를 동 몰비로 혼합한 다음 이를 유리판 위에 2-3 μm 두께로 도포하고 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1분-5분간 건조, 160 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1분-5분간 열처리하였다. 이들 혼합물간의 반응여부를 확인하기 위하여 FT-IR(Nicolet Impact 400D) spectrometer (32 scan/ cm^{-1})를 사용하여 측정하였다.

섬유에 적용 시는 섬유중량 대해서 TMM 3% owf 와 PHMB 1 wt % owf 혼합용액을 원료로 사용하였으며 반응촉매는 0.1~ 0.3% NH_4Cl 을 사용하였다. pick up 을 90-100%, 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1분-5분간 건조, 160 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1분-5분간 curing처리를 기준으로 하였다. 한편 실제 생산 조건에 준하여 padding-squeezing-drying- curing-heat setting공정 적용 실험하였다. 처리조건은 다음과 같다.

Pick up : 70-75% (맹글 압력4 kg/m^2)

Tenter 온도 : max 180 $^{\circ}\text{C}$ (온도분포 110 $^{\circ}\text{C}$ -180 $^{\circ}\text{C}$)

Tenter 속도 : 35m/min (처리시간 약 1 min 30)

수축율 : 15 \pm 1 %

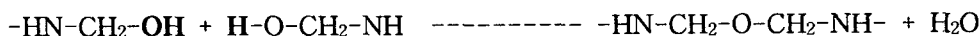
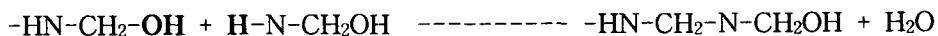
2.3. 물성평가

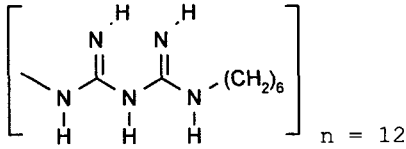
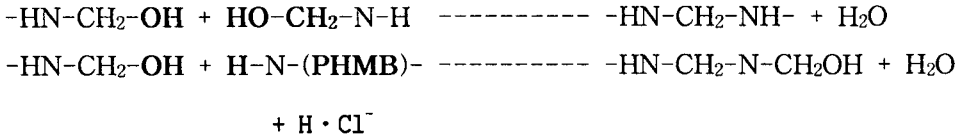
항균성은 KS K 0693-2001법, 유리 포르말린 함량분석은 KS K 0611 (아세틸아세톤법)법, 염색물 견뢰도는 KS K 0430 A-1 Launder-O-meter법(A법), 가공처리 후 섬유제품에 대한 인체 피부 patch 시험을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TMM과 PHMB간의 반응

멜라민 수지는 그 기능과 구조에 대해 자세히 알려져 있는 범용성 섬유가공 수지이며 비교적 저가로 널리 적용되고 있는 섬유가공용 수지이며 이와 반응 가능한 구조를 가진 항균약제로서 Guanidine 계열의 항균제인 PHMB를 선택하여 이들 화합물간의 축합반응을 FT-IR을 이용하여 그 반응 여부를 살펴보았다. FT-IR로 TMM과 PHMB과의 부분적인 반응 여부를 확인하였다. Fig.1 에 서처럼 3300 cm^{-1} 근방의 Guanidine 염의 N-H 신축, 1500, 1350, 810 cm^{-1} 에서의 melamine의 triazine 고리의 흡수피크, 1560, 1460, 1315 cm^{-1} 근방의 triazine의 C-N간 신축진동, 1680 cm^{-1} 부근 방향족 2치환 Guanidine 염의 C=N 신축진동, 2100 cm^{-1} 부근의 방향족 불포화 아민염의, 2900, 2800 cm^{-1} 근방의 -CH₂-의 신축진동 등이 나타났다. TMM과 PHMB간의 반응 경로는 다음과 같은 기구로 추정된다.





Poly(Hexamethyl Biguanide) · Hydrochloride

PHMB의 이미노기가 잔류 포르말린과 반응하여 methylol 기를 형성하고 이들이 다시 다른 관능기들과 반응하게 되는 것으로 보여지며 이와 같은 이유로 TMM내 존재하는 미반응 포름 알데히드의 함량을 감소시키는 역할을 하는 것으로 보여진다.

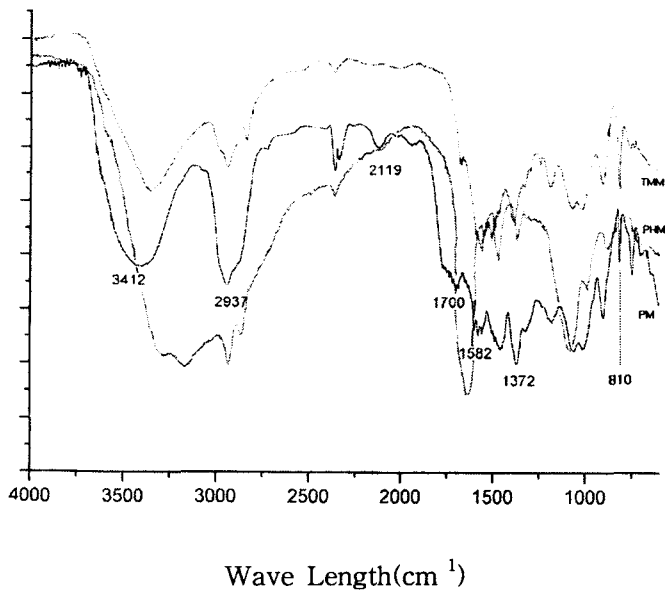


Fig 1. FT-IR Spectrum of The Reaction Products between Poly(Hexamethyl Biguanide) hydrochloride and Trimethylol Melamine.

3.2. 항균성

PHMB과 TMM 수지가공 처리 섬유의 항균성은 KS K 0693-2001법으로 측정한 결과 대장균, 황색포도구균, 폐렴구균, 녹농균에 대하여 균감소율 99.9%를 나타내었으며 세탁내구성 시험결과 처리 후 세탁 20회까지 부분적인 내구성을 가지는 것으로 나타났다.

Table 1. Antibacterial Activities of Antimicrobial agent-treated Samples

Colonies	Reduction Ratio(%)		
	Untreated	Treated*	After laundering**
Escherichia coli ATCC 25922	25.5	99.9	84
Staphylococcus aureus ATCC 6583	22.9	99.9	73
Klebsiella pneumoniae ATCC 4352)	15.9	99.9	47
Pseudomonas aeruginosa ATCC 27853)	22.7	99.9	64

*Controlled Samples after laundering 10 times, **Samples after 10 more times laundering of the treated.

Table 2. Skin Patch Test Results for Antimicrobial agent-treated Samples

No	Name of required item	Shower towel(Antimicrobial agent-treated)			
	Method of Judgement	Hi-Scope judgement			Macroscopical judgement
	Name of test subject	A-Stage Round ridges	B-Stage Deep ridges	C-Stage ※	D-Stage Erythema, Edema, Papule
1	LOO	(-)	(-)	(-)	(-)
2	HOO	(-)	(-)	(-)	(-)
3	MOO	(-)	(-)	(-)	(-)
4	COO	(-)	(-)	(-)	(-)
5	HOO	(-)	(-)	(-)	(-)
6	JOO	(-)	(+)	(-)	(-)
7	YOO	(-)	(-)	(-)	(-)
8	HOO	(-)	(±)	(-)	(-)
9	OOO	(-)	(-)	(-)	(-)
10	KOO	(-)	(∓)	(-)	(-)
11	LOO	(-)	(-)	(-)	(-)
12	JOO	(-)	(+)	(-)	(-)
13	JOO	(-)	(-)	(-)	(-)
14	BOO	(-)	(-)	(-)	(-)
15	LOO	(-)	(-)	(-)	(-)
16	KOO	(-)	(-)	(-)	(-)
17	LOO	(-)	(-)	(-)	(-)
18	KOO	(-)	(-)	(-)	(-)
19	SOO	(-)	(±)	(-)	(-)
20	KOO	(-)	(-)	(-)	(-)
Results	Stimulation index of test substance	.	2B	OC	OD
	Stimulation index of Control	.	1B	OC	OD
	Difference in stimulation index	.	1B	OC	OD
Judgement		Negative, Almost Negative, Almost Positive, Positive	Almost-negative		

※ Shallow furrow, Vanishing furrow, Irregular ridges and furrows, Creased ridges, Lamellar scales.

한편 인체 피부에 Patch 시킨 후 일정기간 동안 방치한 후에 피부에 나타나는 가역적인 염증 변화 발생정도를 조사한 결과 준 음성 1B를 나타내었다. 일반적인 항균시료 기준에 적합한 것으로 판정되었다. TMM과 PHMB로 처리한 섬유의 경우 유리포르말린 함량이 0.01ppm 이하로 검출되어 유리 포르말린 감소 효과가 있는 것으로 나타났다.

4. 결 론

1. Trimethylol melamine과 항균제인 Poly(Hexamethyl Biguanide) hydrochloride간의 축합 반응생성물을 확인하였다.
2. 가공된 섬유의 항균시험결과 대장균, 황색포도구균, 폐렴구균, 녹농균에 대하여 균감소율 99.9%를 나타내었으며 세탁내구성 시험결과 처리 후 20회까지 부분적인 내구성을 가지는 것으로 나타났다.
3. 인체 피부에 Patch 시킨 후 일정기간 동안 방치한 후에 피부에 나타나는 가역적인 염증 변화(홍반, 부종등)의 발생정도를 조사한 결과 준 음성 1B를 나타내었으며 일반적인 항균시료 기준에 적합한 것으로 판정되었다.
4. TMM과 PHMB의 혼합물로 가공 처리한 섬유에 잔류하는 포르말린 함량의 수치가 0.01ppm 이하로 나타났으며 잔류 중금속 함량은 거의 없는 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. Instrumental Analysis of Cotton Cellulose and Modified Cotton Cellulose, Edited by Robert T. O'Connor, Marcel Dekker, INC, New York, 1972
2. 織物の樹脂加工, 松崎清一郎 著, 丸善株式會社, 昭和30年
3. 抗菌防臭, 弓削治 監修, 株式會社 纖維社, 1990
4. Handbook of Fiber Science and Technology:Chemical Processing of Fiber and Fabrics, Vol II, Part A, Meachem Lewin, Stephen B. Sello, International Fiber, Marcel Dekker,INC., NY,(1983).
5. 合成樹脂事典, 朝倉書店, 宮坂啓象 外 編輯, 1992