

항균성 및 발수성 부직포 소재의 개발에 관한 연구*

— 유기실리콘 제 4 차 암모늄염의 이용 —

조 길 수 · 조 정 숙 · 손 미 영

연세대학교 생활과학대학 의생활학과

A study on the Development of Antimicrobial Finished and Water Repellent Nonwoven Fabrics using Organic Silicon Quaternary Ammonium Salt

Gil Soo Cho, Jeong Sook Cho and Mi Young Sohn

Dept. of Clothing and textiles, College of Home Economics, Yonsei Univ., Seoul, Korea
(1990. 5. 22 접수)

Abstract

This study was performed for the development of antimicrobial finished nonwoven fabrics with water repellency. And it was aimed to examine the changes of moisture related properties and air permeability of the finished fabrics.

Viscose rayon nonwoven fabrics were treated with organic silicon quaternary ammonium salt having carbon numbers of 16, which was synthesized for this study. Antimicrobial activity was evaluated by shake flask method and the reactivity of antimicrobial agent was measured by degree of luminescence from inductively coupled plasma. Water repellency of treated specimen was evaluated by dynamic water absorption measurement and air permeability was measured by Frazier method.

The results obtained from this study were as follows:

1. Excellent antimicrobial activity was obtained for the high concentration of treatment and the durability of finishing after laundering was better as the treatment concentration was higher.
2. Silicon contents taken up by specimen increased with increased treatment concentration.
3. Dynamic water absorption of treated specimen decreased compared to that of untreated. And, it was lowered as the treatment of concentration increased and as the silicon content increased.
4. Moisture regain and uptake with lapse of time of treated specimen increased compared to those of untreated. But, air permeability of treated specimen decreased.

*본 연구는 산학협동재단의 연구비 지원에 의해 이루어진 연구임.

I. 서 론

현대인의 생활환경은 고도의 산업화와 도시화에 의해 매우 복잡하며 지속적으로 오염되고 있는 실정이다. 이에 현대인은 간편하고위생적인 생활 환경을 추구하게 되고 따라서 일회용 제품 및 위생처리된 제품에 대한 필요성이 대두되었다. 오늘날 부직포는 제조 공법의 다양화로 일회용 제품 뿐만 아니라 세탁후 재사용할 수 있는 내구성 제품에 이르기까지 매우 다양하며 광범위해 졌다.

항미생물 가공이란 섬유 제품에 미생물의 서식이나 증식을 억제하여 전염성 질환 예방, 악취 제거 등의 목적으로 실시되는 가공으로, 섬유의 물리, 화학적 성질을 가능한 한 변화 시키지 않으면서 미생물학적 성질을 개량하는 것이다¹⁻⁴⁾.

유기 실리콘 제 4 차 암모늄염은 양이온성 계면 활성제인 제 4 차 암모늄염과 활성이 우수한 유기 실리콘이 결합된 것으로 유효 성분은 3-(trimethoxysilyl) propyl dimethyl alkyl ammonium chloride이다. 긴 알킬 사슬을 갖는 제 4 차 암모늄염은 항미생물 작용이 우수한 대표적인 양이온 계면 활성제로 살균 작용기이며, 유기 실리콘을 가교제로 하여 섬유 표면에 결합한다. 섬유와 반응시 유기 실리콘이 섬유 표면에 이온결합 또는 공유 결합을 이루어, 제 4 차 암모늄염을 pendant group으로 갖는 siloxane 골격의 유기 polymer가 섬유에 결합하게 된다. 이와 동시에 실리콘 자체가 중합하여 단단하고 얇은 막을 섬유 표면에 형성하여 고정된다⁵⁾. 따라서 유기 실리콘 제 4 차 암모늄염을 섬유에 처리할 경우 섬유 제품은 항미생물성을 지님과 동시에 실리콘피막에 의한 발수성을 나타낼 것으로 추측된다.

최근 항미생물 가공이 선진 각국의 know-how로 되어 있고 직물이나 편물에 국한 실시되고 있는 현실에서 경제적이고 용도가 다양한 부직포에 적절한 항미생물성을 부여하여 그 용도를 확장시킬 필요가 있다. 또한 부직포에 항미생물성 뿐만 아니라 발수성을 부여함으로써 다기능성 소재로서 그 용도를 다양화 할 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 항미생물성 및 내세탁성, 액체 상태에서의 수분의 흡수 정도를 나타내는 동적 흡수율을 측정하여 항미생물성과 발수성을 동시에 지니는 부직포 개발

에 도움을 주고자 하였다. 또한 다기능 가공의 문제점인 쾌적감의 저하를 최소화하기 위하여 쾌적성과 관련된 수분 전달 특성인 수분율과 수분함유율 그리고 공기 투과도를 측정하여 최적의 기능성과 최소의 물성 저하를 보이는 가공조건 규명에 도움을 주고자 하였다.

II. 실험

1. 시료 및 시약

Viscose rayon 부직포를 시료로 사용하였으며 그 특성은 Table 1과 같다.

항미생물 가공제는 유기 실리콘 제 4 차 암모늄염 유도체인 3-(trimethoxysilyl) propyl dimethyl alkyl ammonium chlorides 중 선형 연구⁶⁾ 결과 항미생물성이 가장 우수한 것으로 나타난 알킬 탄소수 C₁₆의 암모늄 유도체를 합성하여 사용하였다. 시약의 화학 구조는 Fig. 1과 같다.

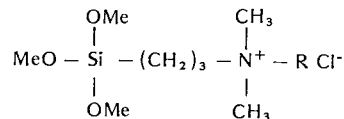
2. 가공 처리

Baking Test Apparatus(일본 대영 과학전기(주)제, Pintenter Type Model DK-5E)를 사용하여 pad-cure-dry법으로 처리하였다. 이때 액량비는 50 : 1로 고정하고 wet-pick-up이 100% 되도록 padder (Yamaguchi Co.제)로 2번 padding하고 100°C에서 2분간 열처리

Table 1. Characteristics of nonwoven fabric

Fiber content	Thickness* (mm)	Weight (g/m ²)	Manufacturing method
Viscose rayon 100%	1.942	152.03	Needle punching

* Measured under the conditions of 5 g/cm²



R ; C₁₆ Straight alkyl chain

Fig. 1. Chemical structure of antimicrobial agent.

한 다음, 흐르는 물에 20분간 수세하여 mangle에 짜서 50°C에서 30분간 오븐 건조하였다. 처리 조건은 선행 연구 결과⁷⁾와 예비 실험을 통해 비스코스 레이온 부직포의 최적 조건으로 밝혀진 침지 온도 40°C, 침지 시간 30분으로 고정하고 처리 농도를 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 3.0, 4.0% (o.w.f.)으로 변화시켰다.

3. 항미생물성 평가 및 내세탁성

항미생물성은 정량적인 방법인 shake flask법으로 균감소율을 측정하였으며, 시험 세균은 그람음성지정 세균인 klebsiella pneumoniae (ATCC 4352)를 사용하였다. 항미생물성의 내세탁성은 AATCC Test method 61-1986⁸⁾에 따라 Launder-Ometer (Modified Gyrowash, J.H. Heal & Co. Ltd. Halifax)를 사용하였으며, 1회, 5회 세탁후의 항균성 지속 여부를 평가하였다.

4. 실리콘 정량

1~2g의 처리시료를 백금 도가니에서 600°C로 탄화시킨 다음, 2g의 Na₂CO₃를 첨가하여 850°C에서 용융시킨 후, 증류수를 첨가하여 전량이 10 ml되도록 만든 다음, 유도성 결합 플라즈마 (Inductively Coupled Plasma, 일본 Seiko제)를 사용하여 251.611 nm에서 분광 방출도 (Degree of Luminescence)를 측정하였다.

5. 동적 흡수율⁹⁾

동적 흡수율 (Dynamic water absorption)은 KS K 0339에 준하여 측정하였다.

6. 수분율¹⁰⁾

수분율 (Moisture Regain)은 KS K 0221 오븐 밸런스법에 준하여 측정하였다.

7. 수분 함유율

수분 함유율 (Moisture Uptake)은 완전 건조시킨 시료를 25°C, 95% RH 항온 항습 chamber에 넣은 후 일정 시간 (10분, 30분, 1시간, 2시간, 6시간) 경과후 시료가 함유한 수분의 양을 측정하였으며, 다음 식에 의해 구하였다.

$$\text{수분 함유율 (\%)} = \frac{\text{일정시간 경과 후의 수분함유 무게} - \text{건조된 시료의 무게}}{\text{건조된 시료의 무게}} \times 100$$

8. 공기 투과도¹¹⁾

공기 투과도는 KS K 0570 Frazier법에 준하여 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 처리 시료의 항미생물성 및 내세탁성

항미생물성과 동시에 발수성을 지니는 비스코스 레이온 부직포를 개발하기 위해 선행연구⁷⁾에서 밝혀진 최적 처리조건인 처리온도 40°C, 처리시간 30분으로 고정하고, 처리농도를 0.5% (o.w.f.)이상의 고농도에서 처리했을 때 처리시료의 균감소율은 Fig. 2와 같이 전농도에서 모두 100%로 나타났다. 내구성 부직포 시료를 위해, 처리시료의 내세탁성을 평가한 결과 처리시료의 내세탁성은 Fig. 3과 같았다. 균감소율이 100%로 우수한 항미생물성을 나타낸 시료들이 세탁 횟수가 증가함에 따라 균감소율이 낮아졌다. 1회 세탁후 처리시료의 균감소율은 처리농도에 관계없이 대부분 80% 이하로 떨어졌으며, 5회 세탁후 균감소율은 50% 이하로 감소하였다. 5회 세탁시 높은 농도에서 처리한 시료일수록 세탁후 균감소율이 큰 값을 나타내 내세탁성이 우수함을 보였다. 이는 처리농도가 높을수록 시료와 견고하게 결합된 가공제의 양이 많기 때문에 균감소율의 저하 정도는 덜 줄어들 것이라 생각된다. 즉 가공제의 처리농도가 높을수록 시료와 결합한 실리콘의 양이 증가하여 실리콘피막 형성이 더 견고하게 형성되어 내세탁성이 증가한 것으로 사려된다.

2. 처리농도에 따른 실리콘 함량

처리농도별 부직포 시료내의 실리콘 함량은 Fig. 4와

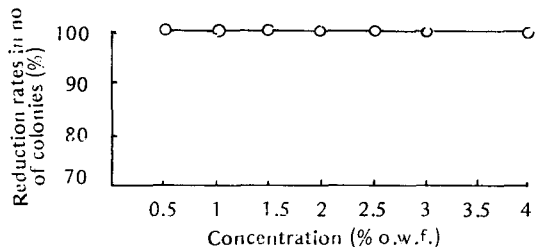


Fig. 2. Antimicrobial activity of treated specimen.

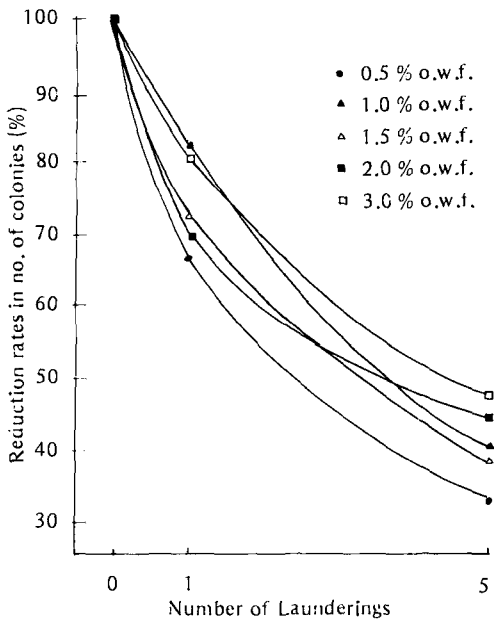


Fig. 3. Antimicrobial activity of specimen after Laundering.

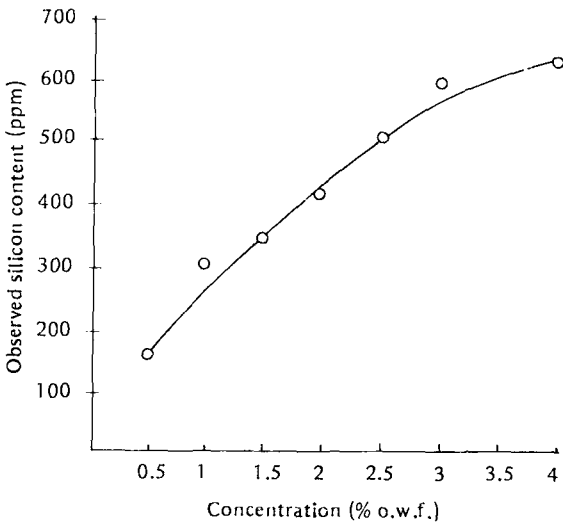


Fig. 4. Silicon content of specimen according to concentration of treatment.

같다. 처리농도 0.5%에서의 실리콘 함량은 152 ppm으로 이는 선행연구⁷⁾의 100 ppm 이상에서 균감소율 100% 이상을 나타내는 결과와도 일치하였다. 또한 처리농도 4%에서는 622 ppm으로 나타나 처리농도가 실리콘 함량

으로 커짐을 알 수 있다. 이처럼 농도 증가에 따른 실리콘 함량의 관계는 지속적인 증가경향을 보이나 3% 이상 농도에서는 그 증가 정도가 다소 둔화됨을 알 수 있었다. 이로부터 유기 실리콘 제 4 차 암모늄염 처리시 고농도 처리가 가능하고 반응성이 우수함을 알 수 있었다. 따라서 유기 실리콘 제 4 차 암모늄염의 고농도 처리로부터 항미생물성 이외의 부가적인 효과를 얻을 수 있을 것이다. 그러나 4% 이상의 고농도에서의 처리는 처리액의 유탁으로 인해 그 이상의 농도에서의 처리는 용이하지 않음을 알 수 있었다.

3. 처리농도 및 실리콘 함량에 따른 동적 흡수율

시료의 발수성 평가를 위해 spray test와 접촉각 측정을 시도해 보았으나, 처리시료의 요철 구조와 영성한 구조로 인해 직물 상태에서의 발수성은 볼 수 없었다. Slater¹²⁾에 의하면 부직포와 같이 bulky하고 영성한 구조를 이루고 있는 직물의 발수성은 직물을 침지시켜 액상의 흡수율을 평가하는 것이 효과적이다. 그러므로 섬유 상태에서의 발수성을 평가하기 위해 동적 흡수율을 측정하였으며 그 결과는 Fig. 5와 같다. 미처리 시료의 동적 흡수율은 82%였고 0.5% 처리시 76.8%, 4% 처리시 74.2%로 감소하여 시료의 동적 흡수율은 처리농도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다. 처리 부직포의 동적 흡수율의 감소는 처리시료에 발수성이 부여되었음을 의미하며, 이는 항미생물제인 유기 실리콘 제

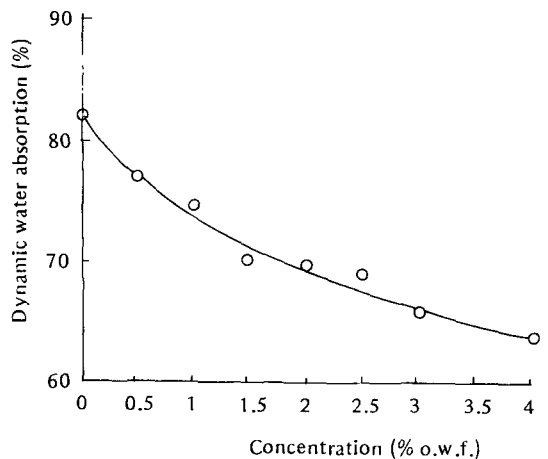


Fig. 5. Dynamic water absorption of specimen according to concentration of treatment.

4 차 암모늄염의 실리콘이 섬유표면에 형성한 실리콘 피막이 발수제의 역할을 하기 때문인 것으로 생각된다. 또한 처리농도 증가에 따른 동적 흡수율의 감소는 실리콘 함량과도 Fig. 6과 같은 관계를 나타내었다. 이는 실리콘 함량이 많을수록 실리콘 중합에 의해 형성된 피막층이 더 두껍고 균일하기 때문에 동적 흡수율은 감소하는 것이다. 그러나 본 실험에서 사용한 부직포 직물은 needle punching에 의한 물리적 결합력으로 이루어진 bulky하고 엉성한 구조를 이루고 있기 때문에 유기 실리콘 피막에 의해 섬유에 발수성이 부여되었음에도 불구하고 조밀한 구조를 이루고 있는 직물에 유기 실리콘 피막을 형성했을 때와 같은 뚜렷한 발수 특성은 얻을 수 없었다. 따라서 부직포 직물에 항균성과 더불어 발수성을 부여하고자 할 때는 조밀한 구조를 가지는 부직포의 선택과 발수제의 첨가가 보다 효과적일 것으로 사려된다.

4. 처리시료의 쾌적성 평가

(1) 수분율과 수분 함유율

처리농도에 따른 시료의 기체상태의 수분율에 관해 살펴본 결과 Table 2와 같았다. 미처리 부직포 시료의 수분율은 13.53%였으며, 유기 실리콘 제 4 차 암모늄염으로 처리하였을 때 처리시료의 수분율은 증가하는 경향을 나타내었다. 단 처리농도 2%에서 미처리 시료보다 낮은 수분율을 보인 것은 실험오차로 생각된다. 이처럼 처리시료의 수분율이 증가하는 것은 유기 실리콘 제 4 차 암모늄염이 양이온계 계면활성제로서 유연제와 같은 역할을 하여 시료의 구조가 bulky해져서 직물내 공간이 늘어나 수분율이 증가한 것으로 판단된다.

25°C, 95% R.H.에서의 시간경과에 따른 미처리 및 처리시료의 수분 함유율 변화는 Fig. 7과 같았다. 처리시료는 수분율과 같이 처리농도에 따른 차이가 없었기 때

문에 7개 처리농도 중 중간 값인 2% 농도를 선택하였다. 시간이 증가함에 따라 시료의 수분 함유율은 계속 증가하여 약 2시간 후에 평형에 도달하는 것을 알 수 있었다. 방치 시간이 경과함에 따른 처리시료의 수분함량

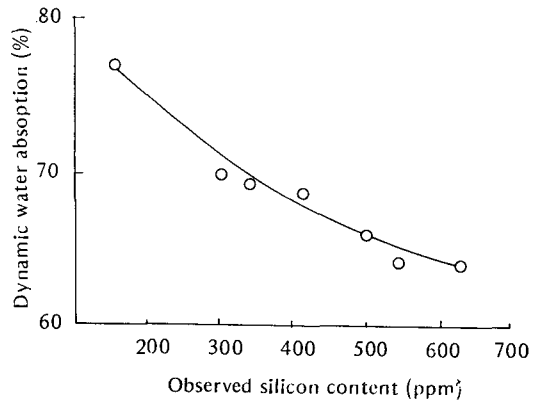


Fig. 6. Dynamic water absorption according to silicon content.

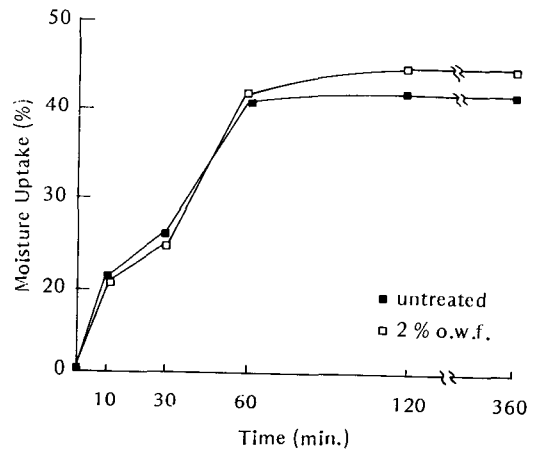


Fig. 7. Moisture uptake of untreated and treated specimen according to lapse of time.

Table 2. Moisture regain and air permeability of specimen according to concentration of treatment

Properties	Treatment conc. (% o. w. f.)	Control	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0
	Moisture regain (%)		13.53	14.48	14.42	14.12	13.32	14.49	14.48
Air permeability* (ft ³ / ft ² . min.)		272	257	267	265	267	262	256	249

* orifice size : 11mm

은 초기에는 미처리 시료보다 낮으나 시간이 1시간 이상 경과함에 따라 미처리 시료보다 큰 수분함유량을 나타내었다. 이는 유기 실리콘 제 4 차 암모늄염이 유연제와 같은 역할을 하여 bulky한 구조를 이룸으로 인하여 처리 시료의 구조가 초기에는 수분의 이동이 용이하여 미처리 시료보다 낮은 수분 함유량을 나타내나 시간이 경과함에 따라 시료의 수분함량이 평형에 도달하게 되고, 처리 시료의 구조가 보다 많은 양의 수분을 hold할 수 있는 구조로 작용하였기 때문이라고 생각된다.

(2) 공기 투과도

항미생물 처리시 처리농도 변화에 따른 부직포 시료의 공기투과도는 Table 2와 같다. 미처리 부직포 시료의 공기 투과도는 $272 \text{ ft}^3/\text{ft}^2\cdot\text{min}$ 이며 항미생물 처리시 처리농도에 따른 커다란 차이는 없었으나 대체로 감소하는 경향을 나타냈다. 직물의 공기투과도는 직물의 구조적 특성, 특히 pore size에 의해 좌우되는 특성¹²⁾이므로 항미생물 처리에 따른 부직포 시료의 공기 투과도 감소는 유기 실리콘 제 4 차 암모늄염에 의해 섬유 표면에 형성된 얇은 피막으로 인해 inter fiber space가 작아졌기 때문인 것으로 생각된다.

IV. 요약 및 결론

유기실리콘 제 4 차 암모늄염을 이용하여 비스코스 레이온 부직포에 고농도로 처리하여 항미생물성, 내세탁성, 발수성 및 흡수성을 고찰한 본 연구의 결론은 다음과 같다.

1. 처리시료의 항미생물성은 0.5% 이상의 농도에서 모두 100%의 균감소율을 나타내었으며, 세탁후의 항미생물성은, 처리농도가 높을수록 높게 나타났다. 이로부터 가공제의 농도가 높을수록 시료와 결합한 유기실리콘 피막이 견고하여 내세탁성이 증가됨을 알 수 있다.

2. 처리시료내의 실리콘 함량은 처리 농도가 증가함에 따라 증가하였다. 따라서 유기실리콘 제 4 차 암모늄염은 고농도 처리가 가능함을 알 수 있다.

3. 처리시료의 동적 수분율은 미처리 시료에 비해 감소하였으며, 처리 농도가 높을수록, 실리콘 함량이 많을수록 감소정도가 컸다. 이로부터 섬유표면에 발수성이 부여됨을 알 수 있다.

4. 처리시료의 수분율과 수분함유율은 미처리시료에 비해 증가하였으나 공기투과도는 감소하였다.

참 고 문 헌

- 1) Vigo T.L. in *Handbook of Fiber Science and Technology* (Lewin M., Sello S.B., Eds.), Vol. 2 Part A. Marcel Dekker, New York, 1984.
- 2) Mahond R.S. IN *Chemical Aftertreatment of Textiles* (Mark H., Wooding N.S., and Atlas S.M., Eds.), John Wiley & Sons, New York, 1971.
- 3) Galiardi D.D., *Text. Chem. Color.*, 51, 49 (1962).
- 4) Vigo T.L. and Benjaminson M.A., *Text. Res. J.*, 51, 454 (1981).
- 5) Isquith A.J., Abbot E.A., and Walters P.A., *Appl. Microbiol.*, 24, 859 (1972).
- 6) 양정화, "유기 실리콘 4차 암모늄염과 피리딘염을 이용한 셀룰로오즈 섬유의 항미생물 가공", 연세대학교 석사학위 논문, 1989
- 7) 조정숙, 조길수, "유기 실리콘 제 4 급 암모늄염을 이용한 비스코스 레이온 부직포의 항미생물 가공", 한국 섬유공학회지, 26(7), 57 (1989).
- 8) AATCC Test Method 61-1986.
- 9) KS K 0339.
- 10) KS K 0221.
- 11) KS K 0570.
- 12) Slater K., *Textile Progress: Comfort Properties of Textiles*, 9(4), 1977.
- 13) Joyner M.M., *Text. Chem. Color.*, 18, 34 (1986).