ISSN(Print) 1229-0033
ISSN(Online) 2234-036X
http://dx.doi.org/10.5764/TCF.2011.23.4.257

한국염색가공학회지 제23권 제4호 2011년
Textile Coloration and Finishing
Vol. 23, No. 4, 2011

〈연구논문(학술)〉

Zr함유 무기물 항균제를 사용한 클리너 제품의 항균내구성

구 강† · 마재혁[1] · 홍태일[1]

영남대학교 섬유패션학부, [1]영남대학교 섬유공학과

Antimicrobial Property for Durability of Cleaner using Inorganic Antimicrobial Agent Containing Zirconium

Kang Koo†, Jaehyuk Ma[1] and Taeil Hong[1]

School of Textiles, Yeungnam University, Gyeongsan, 712-749 Korea
[1]Department of Textile Engineering, Graduate School, Yeungnam University, Gyeongsan, 712-749 Korea

(Received: August 31, 2011/Revised: September 20, 2011/Accepted: December 5, 2011)

Abstract— The dish cloth requires antimicrobial activity for hygienic purpose. Until now, organic antimicrobial agents of low cost have been frequently used for the anitimicrobial finishing. However, a cleaner hving anitimicroial activity should be more durable considering consumers' ever-increasing expectation. In this study, the cleaner containing the bamboo fiber were finished with a formulation of a new zirconium-containing inorganic agent of zirconium phosphate and polyurethane binders. The optimum treatment condition was investigated. And its durability against repeated laundering cycles was assessed. The existence of Zr after the repeated laundering was verified and the antimicrobial effect did not decrease under 30 washing cycles.

Keywords: *inorganic antimicrobial agent, antimicrobial finishing, cleaner, washing durability, zirconium phosphate*

1. 서 론

최근 과학의 발달로 인하여 인류의 삶이 풍요로워 졌으며 그 과학 기술을 기반으로 하여 국가와 기업들은 초고속 성장을 하였다. 하지만 대량생산체제 기반 하에서의 고속 성장으로 인하여 자원고갈, 환경오염, 지구 온난화, 생태계 파괴와 같은 심각한 폐해를 낳게 되었다.

최근 친환경제품에 대한 소비자들의 요구가 늘고 있는 상황이며, 이것은 전 세계적 흐름이자 지향해야 할 방향이라고 할 수 있다. 그 중에서도 위생적인 측면의 요구가 매우 확대되었으며 이는 인간이 사용하는 주변물에 적극적으로 도입되는 사례가 되었다. 섬유의 경우도 예외가 아니어서 항미생물, 소취, 항균 등 위생가공에 대한 관심이 급격히 증가되고 있는 추세이다[2-5,11].

현재 우리가 쉽게 접할 수 있는 클리너는 주방에서 뿐만이 아니라 가정과 현장 등의 우리 생활 전반에서 없어서는 안될 중요한 역할을 담당하고 있다. 또 클리너는 그 목적이 물을 흡수한 상태에서 사용되는 것이 대부분이며 매우 빈번한 세탁에 노출되어 있다. 그러나 현재까지는 화학합성 유기항균제에 의해서 처리하여 왔으나, 문화생활의 영위와 함께 보다 인체 친화적이고 고급화된 생활용품의 요구가 급격히 늘어나고 있어서 클리너에 맞는 개선이 요구되고 있으며 우선 항균제에 대한 검토가 필요하게 되었다.

그러므로 이 논문에서는 고부가가치를 더욱 더 높이며 환경친화적이고 인체친화적인 클리너의 개발을 위해 클리너 소재에 무기물 항균제를 도입하고자 하였으며[1,5-7], 천연항균제 중에서도 가공공정에 강한 지르코늄 무기물항균제로 가공하고, 세탁내구성 부여를 위해 가장

†Corresponding author. Tel.: +82-53-810-2785; Fax.: +82-53-810-4684; e-mail: kkoo@ynu.ac.kr

ⓒ2011 The Korean Society of Dyers and Finishers 1229-0033/2011-12/257-262

www.kci.go.kr

적합한 바인더와 혼용하여 내구성 있는 항균성의 검토를 하고자 하였으며 그 가공효과에 대해서 조사하였다. 또 클리너 제품이 수많은 세탁에 노출되는 특성에서도 지속적인 항균성의 발현이 가능한 가에 대해서도 알아보고, 30회 이상의 세탁에서도 항균성을 유지하기 위한 항균 세탁내구성에 대해서도 검토하였다.

2. 실 험

2.1 시료

클리너 시료는 대나무 원사 40%, PET 42%, Nylon 18%의 극세사 혼방 니트소재로 (주)일심글로발에서 제공받아 사용하였으며 조성은 Table 1과 같다.

Table 1. Characteristics of sample fabric

Material	Composition of Fabric	Type
Microfiber NP conjugated yarn (160D/72F, DTY) Natural bamboo fiber (150D, viscose)	Bamboo 40% Polyester 42% Nylon 18%	Warp knitted

2.2 Zr 함유 항균제

Zr 함유 무기물 항균제는 실란계의 낮은 Tg를 가지는 유연한 고분자 주쇄에 산화반응에 의해 인산 지르코늄과 같은 항균성을 지니는 항균고분자를 제조하고, 항균제로 사용하기 위해서 각각 3%, 5%용액으로 희석하여 사용하였다.

주성분인 항균제의 기본 구조는 Fig. 1에 나타낸 바와 같다.

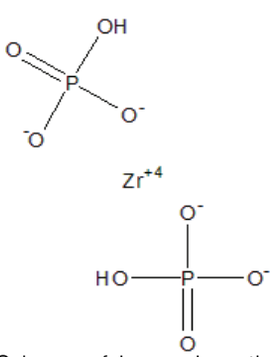

Fig. 1. Scheme of inorganic antimicrobial agent. (zirconium hydrogen phosphate)

2.3 항균가공

천연항균제를 3%와 5%로 처리한 시료와 5%의 바인더를 첨가하여 처리한 샘플을 각각 제조하였으며, 욕비 1:20으로 5분간 침지 후, Pick-up율을 70%로 조정하였다. 그리고 80°C에서 20분간 건조 후, 110°C에서 1분간 열처리 했다[2].

2.4 바인더

섬유와의 반응성과 접착성을 높이기 위하여 폴리우레탄계 바인더를 사용하였으며 5% 용액으로 희석하여 욕비 1:30으로 사용하였다.

Fig. 2에 폴리우레탄계 바인더의 기본구조를 나타냈다. 다음의 기본구조로부터 라디칼 중합하여 바인더로 사용하였다.

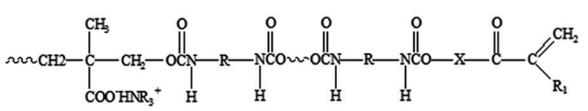

Fig. 2. Scheme of polyurethane binder.

2.5 항균내 구성 측정

항균 시험은 KS K 0693 : 2006, AATCC 100에 방법에 따라 균 감소율 및 정균 감소율을 구하여 항균성을 측정하였다. 공시균주는 폐렴구균(*Klebsiella pneumoniae* ATCC 4352)과 황색포도상구균(*Staphylococcus aureus* ATCC 6538)을 사용하였다.

내구성은 Launder-O-meter(Type D7-0850, Dongyang LAB. Instrument Co. Ltd., KOR)를 사용하여 5회, 10회, 20회, 30회 세탁하고 자연 건조한 후 KS K 0693법에 의거 항균내구성을 시험하였다.

2.6 흡수성

흡수성 측정은 KS K 0815 시험방법에 규정된 측정방법 중 바이렉법에 의하여 측정하였다. 200 mm × 25 mm의 시험편의 끝을 물에 침지했을 때 모세관 현상에 의해 흡수되는 높이를 측정하는 것으로 20℃의 물에서 10분정도 방치 후에 흡수하여 올라간 물의 높이를 측정하였다.

2.7 표면원소분석 및 전자현미경 관찰

시료의 표면성분분석을 위하여 에너지 분산형 X선분광법 (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)

www.kci.go.kr

으로 분석하고, 표면은 주사형 전자현미경 (Scanning Electron Microscope, SEM)을 통하여 5000배율로 관찰하였으며 FE-SEM/EDS (S-4100, Hitachi Co. Ltd., Japan)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 흡수성

클리너 제품은 흡수성의 효과가 지속적으로 유지되어야 그 용도에 적합하므로 가공에 의한 흡수성의 변화를 KS K 0815법에 규정된 측정방법 중에서 DIRECT법으로 측정하여 그 결과를 Fig. 3에 나타냈다. 미처리 시험포의 경우 흡수 높이가 120mm로 나타났다. 면 생지의 경우에도 90mm의 흡수 높이를 나타내었는데 면 생지에 비해 흡수율이 우수하게 나타난 것은 소재의 주성분이 대나무섬유이고 혼방사로 사용된 Nylon, PET가 극세사이므로 흡수성이 속건섬유와 유사한 흡수 메커니즘을 나타내어 상대적으로 우수할 것으로 추측되며 항균 가공을 거친 시료들의 흡수율은 미처리 시험포보다 17% 정도 흡수율이 낮게 나타났다. 이는 항균 가공 시 소수성 폴리우레탄계 바인더를 사용하여 친수성이 낮아져 흡수율이 떨어진 것으로 판단된다.

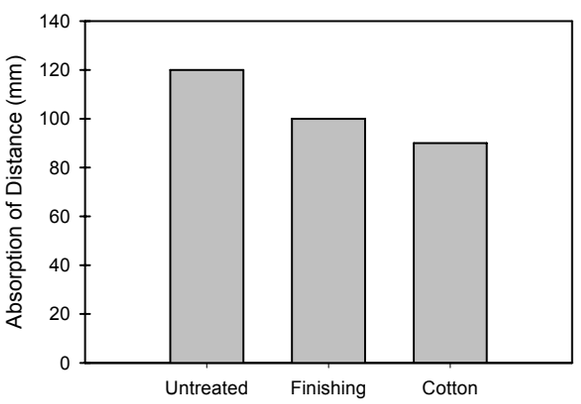

Fig. 3. Distance of absorption.

3.2 항균성

준비한 시료에 무기물 천연항균제를 처리하고, 항균성을 균수감소법(KS K 0693, AATCC 100)에 의하여 테스트하였으며 그 측정 결과를 Table 2에 나타냈다. 천연항균제로서 무기물항균제를 선택하여 실험한 결과, 황색포도상구균과 폐렴구균 모두에 대해서 항균성을 나타냈다. 이는 일반적으로 사용되는 유기물항균제의 경우 상대적으로 환경 변화나 처리조건에 따른 영향이 크고, 무기물 항균제에 비해 상대적으로 항균효과는 큰 차이를 보이지 않는다[8-10].

Table 2에 나타낸 바와 같이 무기물 항균제는 우수한 균감소율을 보였으며 항균제의 농도에 따라 균감소율이 증가함을 알 수 있는데 3%로 처리했을 때 황색포도상구균의 감소율은 98.3%로 나타났으며 5%로 처리했을 때 99.9%의 우수한 균감소율을 나타냈다[3].

무기물 항균제의 항균성 테스트를 진행한 결과 항균제의 농도에 따라 달라지는 균감소율을 확인할 수 있었다. 여기서는 항균제의 농도가 5%일 때 만족할 만한 우수한 항균성을 나타낸다. 항균제의 농도가 3%일 때에는 표면에서의 항균제 사용시 상대적으로 항균제의 밀도가 너무 낮아 항균성 발현이 다소 미약한 것으로 판단된다.

3.3 세탁 30회 항균내구성

시료의 세탁 내구성을 관찰하고자 KS K ISO 105 - C06의 방법으로 세탁 30회를 실시한 후 항균성을 평가하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다.

Table 3에서 나타낸 바와 같이 바인더를 사용하지 않고, 항균제만으로 처리하였을 때와 항균제 처리 후, 세탁 30회를 하였을 경우 황색포도상구균의 감소율이 99.8%를 나타내었다. 그러나 99.8%의 항균성은 아직까지 항균내구성의 부여라는 측면에서 부족하므로 세탁내구성을 향상시키기 위하여 PU 바인더(Polyurethane binder)

Table 2. Antimicrobial activity

Inorganic compound	Staphylococcus aureus	Klebsiella pneumoniae
3%	98.3%	99.9%
5%	99.9%	99.9%

Table 3. Bacteria reduction ratio after washing

Classification		Bacteria	
Agent conc.	Washing	St. aureus	K. pneumoniae
5%	×	99.9%	99.9%
5%	30 times	99.8%	99.9%

www.kci.go.kr

를 첨가하여 사용하였다. Table 4에는 바인더에 따른 세탁내구성을 나타낸 것이다.

Table 4에서는 5% PU 바인더를 사용한 경우에 세탁횟수에 관계없이 세탁 30회 까지는 세탁내구성이 뚜렷하게 유지되는 것을 확인한 결과를 나타냈다. 5%의 PU 바인더를 사용한 경우에는 세탁 5회는 물론이고, 30회 후에도 황색포도상구균과 폐렴구균 모두 99.9%의 균 감소율을 나타내어 우수한 세탁내구성을 나타냈다. 현재 일반적으로 가공 공정에서 주로 사용하고 있는 PU 바인더들의 경우에 친화성이 너무 좋아 수용액 중에서 쉽게 덩어리 지기도 하기 때문에, 가공공정에서 찌꺼기 등 불균일한 효과를 나타내는 경우가 많았던 것으로 알려져 있다. 여기에서 사용한 PU 바인더는 섬유가공에 사용하는 대부분의 친수성 바인더의 경우와 달리 소수성으로 수용액 중에서 친화성이 상대적으로 떨어지므로 덩어리 지지 않고 비교적 잘 분산되어 완만한 흡착이 표면에서 균일하게 되어 나타나는 것으로 생각된다. 그 기본 구조는 Fig. 2에 나타낸 바와 같다.

3.4 표면분석(EDS) 및 관찰(SEM)

EDS를 사용하여 시편 상에서 발생하는 미약한 X선을 검출하여 시편을 이루는 원소의 정성 및 정량분석을 하였다. Table 5와 Fig. 4는 천연항균제와 바인더 가공 처리한 시료를 5회, 10회, 20회, 30회 세탁한 시료 표면의 EDS 분석 자료를 나타낸 것이다. 천연항균제 처리한 시료의 세탁 후의 표면 변화를 알아보기 위하여 SEM으로 5,000배 확대하여 관찰하였다. 항균가공에 의한 섬유 표면의 변화는 SEM 상으로 명확하게 나타나지는 않았다. 그러나 EDS분석 결과 세탁을 거듭할수록 금속무기물인 Zr이 감소하면서 항균성도 감소하는 것을 판단할 수 있다. 또한 30회 세탁 후에도 여전히 Zr이 표면에 약 1%정도 존재하게 되어 5%보다는 많이 감소하나 항균력을 유지하기에는 충분한 것으로 판단된다.

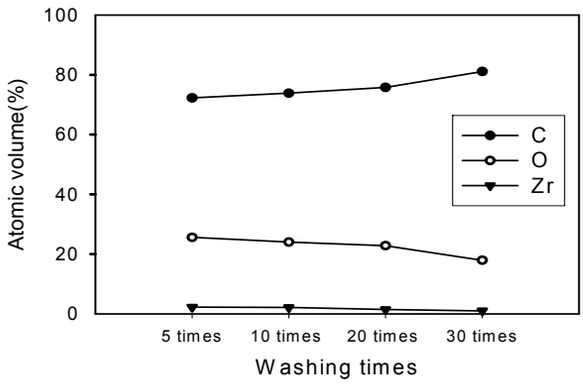

Fig. 4. Changes of atomic ratio after washing.

Fig. 5에는 세탁횟수의 증가에 따른 섬유표면의 형상을 나타낸 SEM 사진이다. SEM에 의한 관찰에서도 표면에서 바인더에 의해 흡착된 천연항균제가 세탁횟수가 증가함에 따라 서서히 탈

Table 4. Bacteria reduction ratio with binder addition

Classification			Bacteria	
Agent conc.	Binder	Washing	St. aureus	K. pneumoniae
5%	Polyurethane	×	99.9%	99.9%
5%	Polyurethane	5 times	99.9%	99.9%
5%	Polyurethane	30 times	99.9%	99.9%

Table 5. Results of EDS analysis depending on washing cycles

Atomic content \ Washing cycles		5	10	20	30
C	Weight ratio	58.75%	60.52%	64.74%	72.11%
	Atomic volume ratio	72.26%	73.86%	75.77%	81.09%
O	Weight ratio	27.61%	26.21%	25.94%	21.23%
	Atomic volume ratio	25.59%	24.01%	22.79%	17.92%
Zr	Weight ratio	13.63%	13.27%	9.31%	6.66%
	Atomic volume ratio	2.25%	2.13%	1.44%	0.99%

www.kci.go.kr

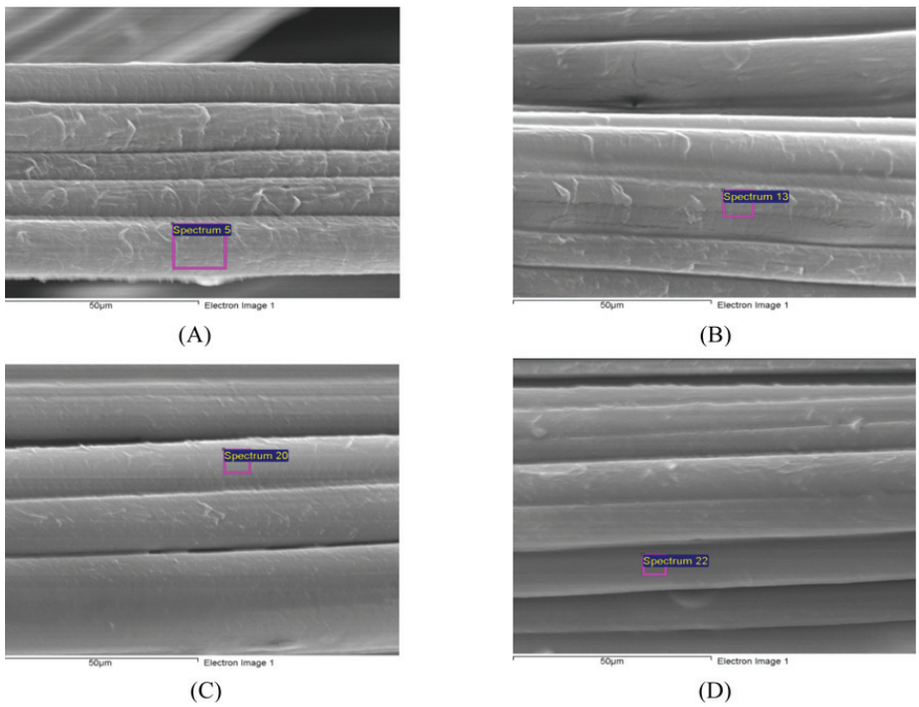

Fig. 5. SEM photographs of the cleaner fabric depending on washing cycles: (A) 5, (B) 10, (C) 20, (D) 30

락하고 있는 것으로 보여지며, 전술한 EDS 결과와 유사하게 항균제의 탈락이 일어나서 Zr이 감소한 결과를 나타낸다고 추측된다. 이는 전술한 바와 같이 PU 바인더가 항균제와 섬유 사이에서 접착성을 증가시켜 세탁내구성에 기여하고 있는 것으로 판단된다.

4. 결 론

이 연구에서 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. 천연항균제로 가공한 포의 흡수성은 동일한 소재의 경우 미가공포에 비해서 다소 약화되지만 일반적인 면포보다도 우수한 흡수성을 나타내었으며 blank 시료의 항균성은 확인할 수 없다.
2. Zr 함유 무기물 항균제가 항균성 효과는 뛰어나며 항균제의 농도가 높을수록 항균성이 우수하게 나타나며 가공공정에서도 타 항균제 보다도 상대적으로 취급이 수월하고 여기에서는 5% 항균제로 처리한 경우에 원하는 우수한 항균성을 나타냈다.
3. 금속무기물 항균제는 단독으로는 세탁에 대한 내구성이 부족하나 바인더를 사용함으로써 그 단점을 보완할 수 있었으며 그 중에서도 폴리우레탄계 바인더가 공정상에서 가장 효과적이며 30회 세탁에서도 99.9%의 우수한 항균성을 나타내어 바인더가 섬유와 항균제 사이에서 접착성의 향상에 기여하고, 그 결과 내세탁성의 증가로 나타나는 것으로 확인된다.
4. 30회 세탁한 후에 표면원소 분석에서 항균성을 나타내는 Zr 성분의 존재가 확인되어 내구성 있는 항균효과를 나타냈다.

참고문헌

1. J. Choe, Y. Kwon, J. You, C. Jung, and K. Koo, The Antimicrobial Effect of Cotton Fabric by Self-manifastation Natural Antimicrobial Agent Treatment, Proceedings of the Korean Society of Dyers and Finishers Conference, Vol. 19, No. 2, pp.57-58, 2007.
2. Y. Park, K. Koo and S. Kim, Healthy Fabrics for Natural-imageable Fashion Fabric Planning -Dyeability and Antimicrobial Activity of Dyeable Materials from Japan Bamboo Leaves Extract-, *Textile Coloration and Finishing*, **21**(6), 29-38(2009).
3. J. Choi, J. Ma, E. Kim, M. Ryu, and K. Koo, Antimicrobial Properties of Cleaner Treated

www.kci.go.kr

with Natural Antimicrobial Agent, Proceedings of the Korean Society of Dyers and Finishers Conference, Vol. 22, No. 2, p.43, 2010.
4. W. A. Rutala and Guidelines Committee, APIC Guideline for Selection and Use of Disinfactants, *Am. J. Infect. Control*, **24**(4), 313-342 (1996).
5. Allan C. R. and L. A. Hadwigen, The Fungicidal Effect of Chitosan on Fungi of Varying Cell Composition, *Exp. Mycology*, **3**, 285-287 (1979).
6. H. Sano, T. Matsukubo, N. Komiyama, H. Itoi, and Y. Takaesu, In Vitro Assessment of Chitin Derivatives for Anticaries Agents, *J. Dent. Res*., **64**, 250(1985).
7. Y. Uchida, M. Izume, and A. Ohtakara, Preparation of Chitosan Oligomers with Purified Chitosanase and Its Application, Proceedings from the 4th International Conference on Chitin and Chitosan, Trondheim, Norway, pp.373-382, 1988.
8. E. M. Williams, "The Physics and Technology of Xerographic Processes", Krieger Publishing Company, pp.214-215, 1993.
9. N. Gibson and F. C. Lloyd, Incendivity of Discharges from Electrostatically Charged Plastics, *Brit. J. Appl. Phys*., **16**, 1619-1631(1965).
10. Y. Tada and Y. Murata, Direct Charge Leakage through Humid Air, *Jpn. J. Appl. Phys*., **34**, 1926-1927(1995).
11. K. M. Jeong, I. S. Kang, and H. S. Bae, Functional Improvement of the Clothing Material for Patients by Chitosan/Nanosilver Mixed Solution -The Assessment of Mechanical Properties and Hand Value-, *Textile Coloration and Finishing*, **21**(1), 21-29(2009).

www.kci.go.kr