

Melt-blown법에 의해 제조된 Polypropylene 부직포의 방사 조건별 특성과 기능화된 Zr-MOF 함유량에 따른 소취율 변화에 대한 연구

Deodorization Rate according to Zr-MOF Content and the Properties from Spinning Conditions of Polypropylene Non-woven Fabric Manufactured by Melt-blown Method

*Corresponding author

Seong-Woo Park
(swpark@textile.or.kr)

최익성, 민문홍¹, 김한일¹, 이우승, 노경규, 박성우*
한국섬유개발연구원, ¹DYETEC연구원

Ik-Sung Choi, Mun-Hong Min¹, Han-Il Kim¹, Woo-Seung Lee, Kyung-Gyu Noh and Seong-Woo Park*

Textile Material R&D Headquarters, Korea Textile Development Institute(KTDI), Daegu, Korea

¹Textile Convergence Team, DYETEC Institute, Daegu, Korea

Received_July 23, 2018
Revised_August 21, 2018
Accepted_September 06, 2018

Textile Coloration and Finishing
TCF 30-3/2018-9/199-207
©2018 The Korean Society of
Dyers and Finishers

Abstract In this study, the properties of polypropylene(PP) non-woven fabric spun under various conditions by the Melt-blown method were verified, and the deodorant content and deodorization of PP non-woven fabric after deodorant-treatment were investigated. PP non-woven fabrics are manufactured by varying the temperature of spin beam, hot air temperature and amount, the RPM of collector R/O and the distance between collector and spinneret, which affects the structure of the non-woven fabric. After that, the structural characteristics and air permeability of the non-woven fabric were measured. The experimental results show that the amount of air, the distance between the collector and the spinneret significantly affect the structural characteristics and air permeability of the PP non-woven fabric. And, regardless of the weight of the PP non-woven fabric, the deodorizing effect of UiO-66 MOF deodorant add-on ratio and content was higher.

Keywords polypropylene, non-woven fabrics, Zr-MOF, deodorant, melt-blown, melt spinning, air permeability

1. 서 론

최근 여러 산업분야 및 일상생활에서 부직포가 응용된 제품의 소비가 증대되고 있는데, 그 용도는 토목, 건축, 자동차 그리고 의료분야에서 여과제로 많이 사용되고 있다. 급속한 사회발전과 더불어 생활의 질이 점점 더 높아짐에 따라, 여과제의 필터 분야는 미세먼지 문제의 대두로 위생분야의 이르기까지 부직포에 기능성 부가가 더 한층 요구되고 있어, 이에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다¹⁻⁴⁾.

인간이 사용하는 의복, 침구, 신발 등 신체와 접촉된

부위에서는 각종 미생물이 번식하며, 변색, 악취 발생 등의 불쾌한 환경이 조성되기 쉽다. 이는 미생물에 의해 때나 땀에 포함된 각종 유기물이 분해되어 암모니아, 아세트산 등을 생성시킨 결과로 말미암아 발생하게 되는데, 이와 같은 악취에는 체취, 담배 냄새, 신축 건물의 VOCs, 분뇨취, 부패취 등이 있다⁵⁾.

소취 섬유를 제조하는 방법으로는 소취 기능의 고분자 섬유를 합성하는 기술과 일반 고분자 섬유 원사에 소취제를 스프레이, 침적, 코팅^{6,7)} 및 고착⁸⁾하여 소취 기능을 갖게 하는 후처리 소취 기술이 있다. 이러한 후처리 가공에 사용하는 소취제는 다공질 구조를 통하여 악

취 성분을 물리적으로 흡착시키거나, 오존, 망간산칼륨, 광촉매 등의 산화제로 악취 물질을 산화 반응시켜 냄새를 소멸시키거나, 산성이나 알칼리성을 띠는 냄새 물질에 대해 알칼리성 또는 산성 관능기를 통해 중화 반응시켜 냄새를 제거한다.

본 실험에서는 소취제 용액의 패딩을 통해 후처리 가공을 진행하였으며, 사용된 소취제는 무기계 반응성 나노입자인 Zr-MOF(UiO-66-BDC-NH₂, Zirconium-Metal Organic Framework)이다.

본 나노입자는 다공질 구조를 가지며 알칼리성 또는 산성 관능기를 가짐으로써 물리적·화학적 소취 기능을 가지는 특징이 있다. 최근 이 물질은 이산화탄소의 흡착⁹⁾, 독성물질 전환 촉매¹⁰⁾, 화학 센서¹¹⁾로 연구가 활발히 진행되고 있으나, 소취섬유 중 소취 기능성 부직포 제조의 후처리 가공용 소취제로의 응용 연구는 보고된 바가 없다.

따라서 본 연구에서는 멜트브라운 방사공정의 여러 조건들 중 부직포의 구조에 영향을 주는 spin beam 온도, 열풍 온도와 공기량, 방사구금과 collector간의 거리와 collector 롤러 속도를 달리하여 PP부직포의 소취 기능에 영향을 주는 공기 투과도와 평균 기공직경에

대해 고찰하였고, 중량이 다른 PP 부직포의 후처리 가공시 소취제 용액의 농도에 따른 소취성 변화에 대해서도 연구하였다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

본 연구에서 부직포 제조에 사용된 polypropylene(PP)은 YUHWA POLYPRO(Korea Petrochemical Ind. Co., LTD., Korea)를 사용하였고, 기능성 항균·소취 후가공제로서 Zr-MOF(UiO-66-BDC-NH₂, Korea Research Institute of Chemical Technology, Korea)를 사용하였다. 또한 PP 부직포의 패딩시 소취제 용액과 부직포의 소취제 수용액 흡수성을 증대시키기 위해 용액에 음이온계 계면활성제(TWEEN-80, Shinyo Pure Chemicals, Japan)를 0.1% ows 첨가하였다.

2.2 멜트브라운 법에 의한 폴리프로필렌 부직포 제조

PP 부직포 제조에 필요한 멜트브라운 설비는 402 Hole, L/D(3.0/0.30mm) 구금을 선정하였으며,

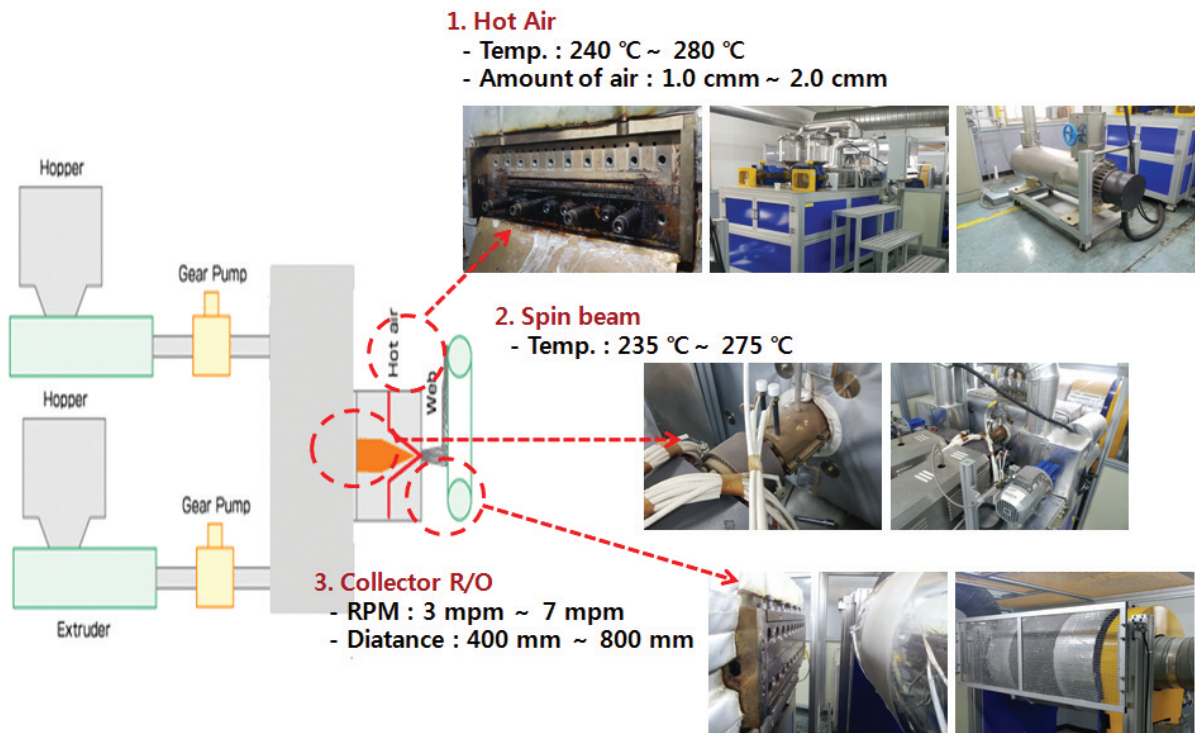


Figure 1. The scheme of the changed spinning condition process.

Table 1. Processing condition of melt-blown spinning system

Melt-blown	Unit	Fixed factor	Variable factor				
			1	2	3	4	5
Spin beam temp.	℃	255	235	245	255	265	275
Hot air temp.	℃	250	240	250	260	270	280
Amount	cmm	1.50	1.00	1.25	1.50	1.75	2.00
Collector R/O distance	mm	400	400	500	600	700	800
RPM	RPM	3	3	4	5	6	7

Figure 1에 공정도를 설명하고 Table 1에 시편별 부직포의 방사 공정조건은 variable factor를 변경할 때는 나머지 공정조건은 fixed factor로 고정하여 진행하였다.

2.3 PP 부직포의 중량 및 공기투과도 측정

PP 부직포의 중량은 KS K ISO 9073-1에 따라 측정하였으며, 공기투과도는 KS K ISO 9237 시험법에 따라 10cm X 10cm PP 부직포 시편을 제작하여 공기투과도 시험기(FX-3300, Textest, Switzerland)를 사용하여 측정되었다.

2.4 PP 부직포의 표면 구조 확인과 기공직경 분석

PP 부직포의 구조적 형상은 주사전자현미경 Scanning electron microscope(SEM S-4300, Hitachi, Japan)을 이용하여 1000배 관찰하였다.

2.5 소취제 용액 후처리 가공

제조된 PP 부직포 시편은 KS K 0901 기준의 섬유 시험실 표준상태(20±2℃, RH = 65±2%)에서 24시간 aging 시킨 후 준비된 소취제 수용액(1.25, 2.5, 5, 10, 20% ows, TWEEN-80 0.1% ows)에 약 1분간 침지하고 패딩 맵글(padding roll machine, PM-400E, Daiei, Japan), roller pressure : 1ton 의 조건으로 여분의 소취제 수용액을 부직포로부터 제거하였다. 여기서 부직포의 소취제 함유량을 최대화하고자 침지와 패딩을 3회 실시하였으며, 패딩 후 PP 부직포의 물 pick-up을 측정은 KS K ISO 9073-6에 의거하여 진행하였다. 그리고 패딩이 완료된 PP 부직포는 건조기(MOV-112, Sanyo, Japan)에서 80℃, 30min 동안 건조한 후 항온항습실에서 24시간 aging 하였다.

소취제 함유율(add-on율)은 소취제 처리 전후의 질

량 변화를 계산하여 다음 식(1)에 의해 산출하였다.

$$\frac{(W_2 - W_1)}{W_1} \times 100 = \text{Add-on ratio}(\%) \quad \dots\dots (1)$$

where,

W₁ : The weight of PP Non-woven fabrics before UiO-66 treatment

W₂ : The weight of PP Non-woven fabrics after UiO-66 treatment and drying

2.6 소취성 분석

소취제 처리된 PP 부직포의 소취성 시험은 KS K ISO 17299 시험법에 따라 암모니아를 사용한 가스 검지관법을 사용하였다. 부직포를 삽입 않는 병의 농도를 C₁으로 하고 삽입한 병의 농도를 C₂로 한다면, 다음의 산출법(2)에 따라 백분율로 환산된 소취율이 계산된다.

$$\frac{(C_1 - C_2)}{C_1} \times 100 = \text{Deodorization ratio}(\%) \quad \dots\dots (2)$$

3. 결과 및 고찰

3.1 Zr-MOF의 특징, 소취성 발현 원리

본 실험에서 소취제로 사용한 Zr-MOF는 UiO-66-BDC-NH₂로서 Zr⁴⁺와 2-Aminoterephthalic acid를 베이스로 제조된 다공성 구조체이다. 특히 Zr계 MOF는 제조방법이 간편하고 제조원가가 다른 다공성 구조체에 비해 저렴한 편이며 고다공성, 고열 안정성 그리고 가수분해 안정성을 가진다. 제조된 구조체는 Figure 2에서 확인할 수 있는데 단위 구조체의 말단에 amino와 carboxylic acid 기능을 가지게 되는데 이들이 3대 냄새 원인물질인 암모니아, 이소吉초산, 노

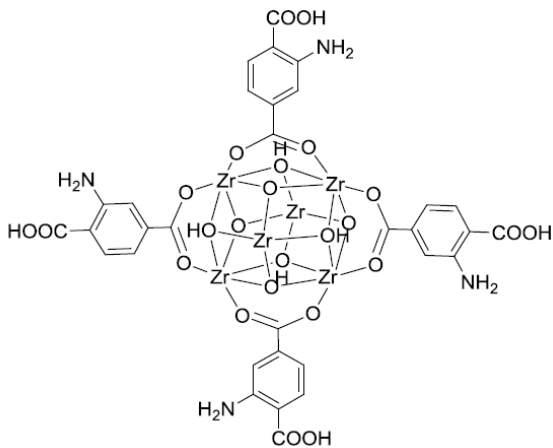


Figure 2. The chemical structure of Zr-MOF(UiO66-BDC-NH₂).

네달과 산·염기 중화반응을 하여 물질의 특성을 변형시킨다. 또한 MOF는 ~11 Å의 기공을 가지는 다공성 구조체¹²⁾이므로 냄새 원인물질 흡착 작용도 가능하여 화학적·물리적 소취 기능의 복합 작용을 통해 소취성을 발현한다.

3.2 PP 부직포의 방사조건에 따른 표면특성과 공기투과도

Hot air, spin beam 온도 그리고 collector와 방사 구름과의 거리에 따른 PP 부직포의 두께, 질량, 공기 투과도를 확인한 결과를 Figure 3, Figure 4, Figure 5에 나타내었다. Spin beam, hot air 온도가 증가함에도 불구하고 PP 부직포의 시편 질량과 두께는 일정함을 알 수 있다.

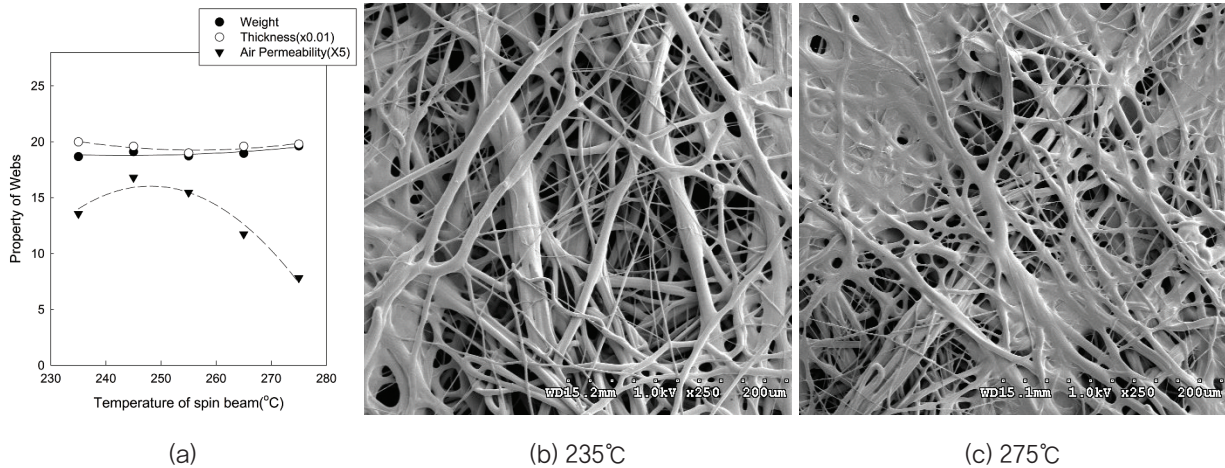


Figure 3. (a) The weight, thickness, air permeability and mean flow core diameter of the webs with processing conditions of amount of air, surface image of temperature of spin beam (b) 235°C, (c) 275°C.

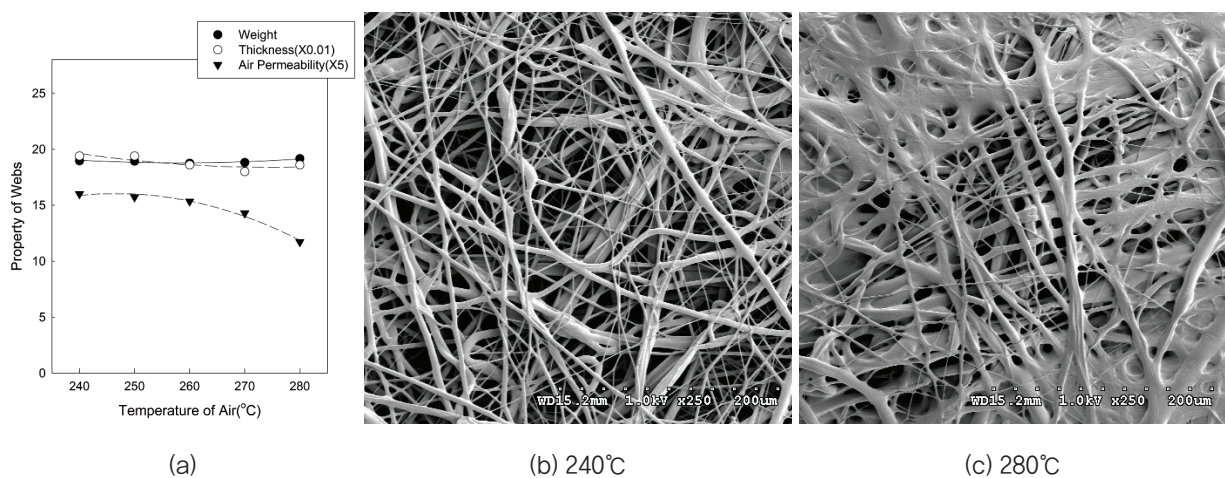


Figure 4. (a) The weight, thickness, air permeability and mean flow core diameter of the webs with processing conditions of amount of air, surface image of temperature of hot air (b) 240°C, (c) 280°C.

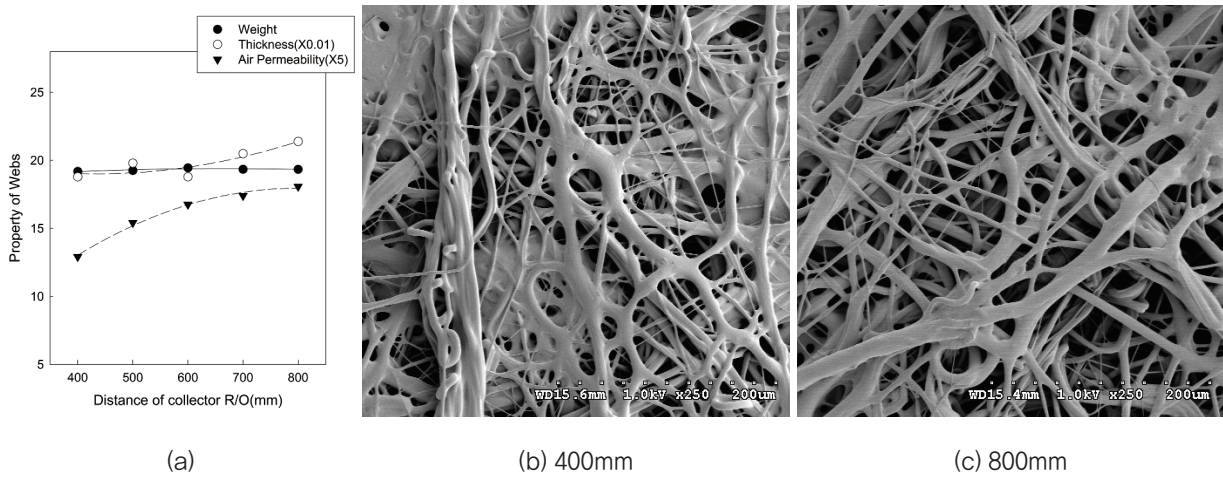


Figure 5. (a) The weight, thickness, air permeability and mean flow core diameter of the webs with processing conditions of distance of collector, surface image of distance of collector (b) 400mm, (c) 800mm.

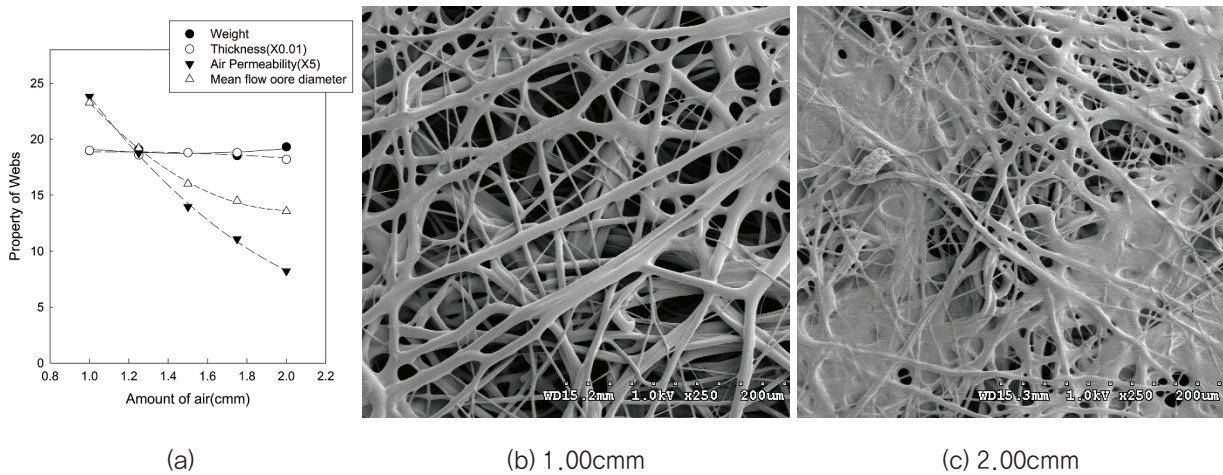


Figure 6. (a) The weight, thickness, air permeability and mean flow core diameter of the webs with processing conditions of amount of air, surface image of (b) mount of air(1.00cm), (c) amount of air(2.00cm).

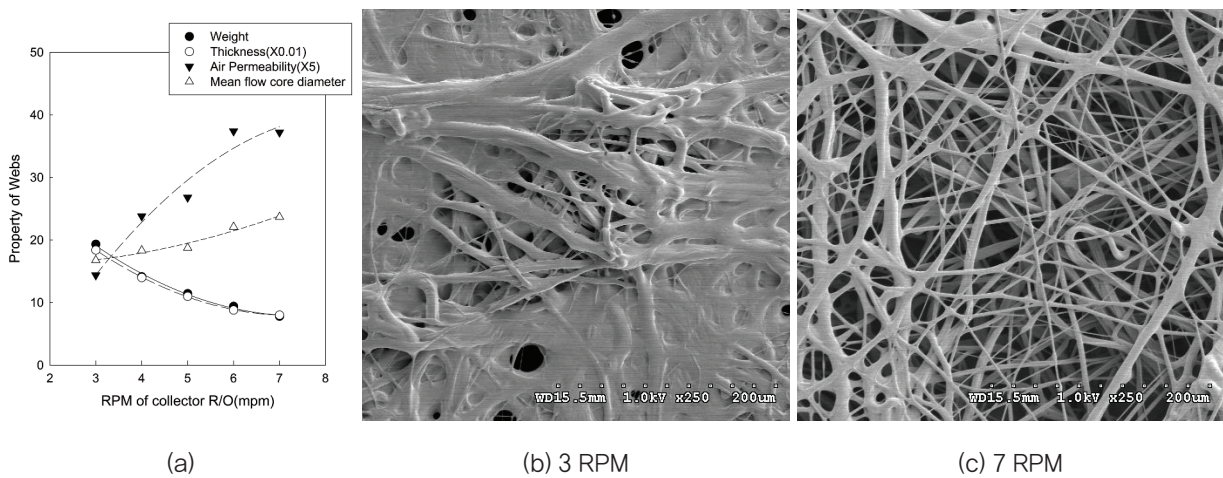


Figure 7. (a) The weight, thickness, air permeability and mean flow core diameter of the webs with processing conditions of RPM of collector R/O, surface image of (b) RPM of collector R/O(3RPM), (c) RPM of collector R/O(7RPM).

그러나 공기투과도는 spin beam 온도가 245℃에서 275℃로 변화함에 따라 공기투과도는 84cm³/cm²/sec에서 39cm³/cm²/sec로 54% 감소하고, hot air 온도가 240℃에서 280℃에 변화함에 따라 공기투과도는 80cm³/cm²/sec에서 59cm³/cm²/sec로 26% 감소하는 것을 확인할 수 있다.

Figure 3과 Figure 4의 제조 조건별 표면 이미지를 통해 확인할 수 있듯이, 부직포 형성시 용점 이상의 온도가 유지되어 섬유 간에 융착이 발생하여 기공이 작아짐에 기인한 것으로 보인다. 그리고 collector와 방사구금 간의 거리가 길어질수록 PP 부직포의 기공이 많아지고 공기투과도가 조건에 따라 28% 증가하는 것을 Figure 5를 통해 확인이 가능한데, 이는 거리가 길어질수록 방사구에서 토출된 섬유들이 collector에서 압착되는 정도가 완화된 발생되는 현상으로 추측된다.

열풍 공기량에 따른 PP부직포의 공기투과도, 평균 기공직경 그리고 표면구조를 Figure 6에 나타내었다. Figure 6(a)를 보면 열풍 공기량을 1cm에서 2cm로 2배 증가시키면 PP 부직포의 공기투과도는 119cm³/cm²/sec에서 41cm³/cm²/sec로 66% 감소하고 평균 기공직경은 23 μm에서 14 μm로 39% 감소하는 것으로 나타난다. Figure 6(b)와 Figure 6(c)의 SEM 이미지를 통한 표면특성을 보면 열풍 공기량에

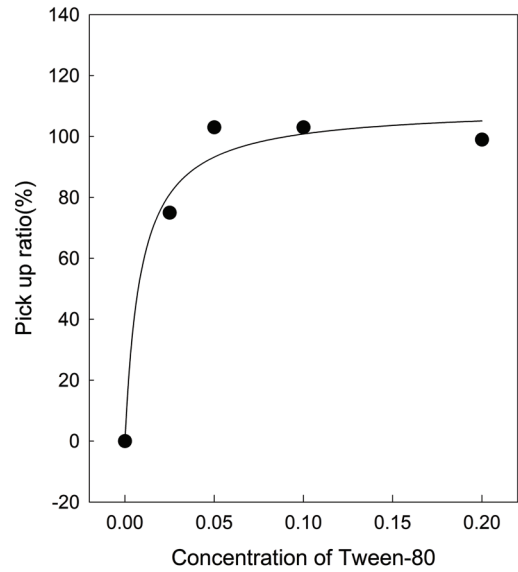


Figure 8. The pick-up ratio with the concentration of Tween-80.

따라 단위 시간당 안착하는 섬유의 양이 증가하여 부직포의 조밀함이 증대됨을 확인할 수 있다.

Figure 7(a)에서 확인할 수 있듯이 열풍 공기량 조건과는 반대의 경향으로, collector의 회전속도를 3RPM에서 7RPM으로 증가시키면 PP 부직포의 시편 중량과 두께가 줄어들고, 공기 투과도는

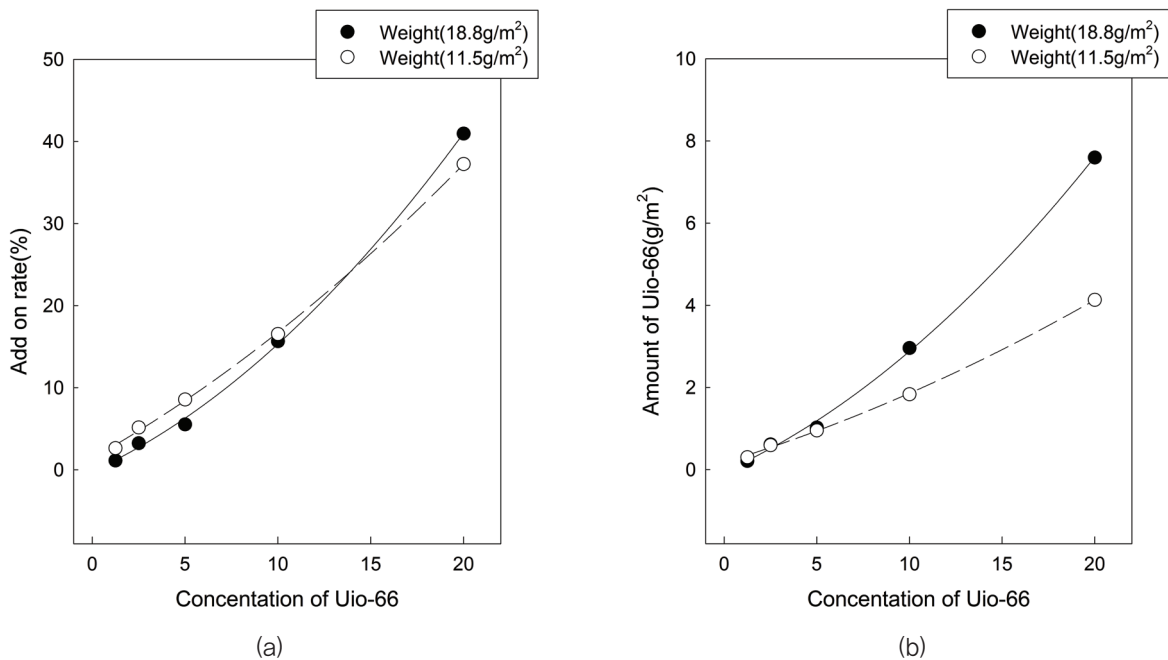


Figure 9. (a) Add-on rate and (b) the amount of deodorant with the concentration of deodorant aqueous solution.

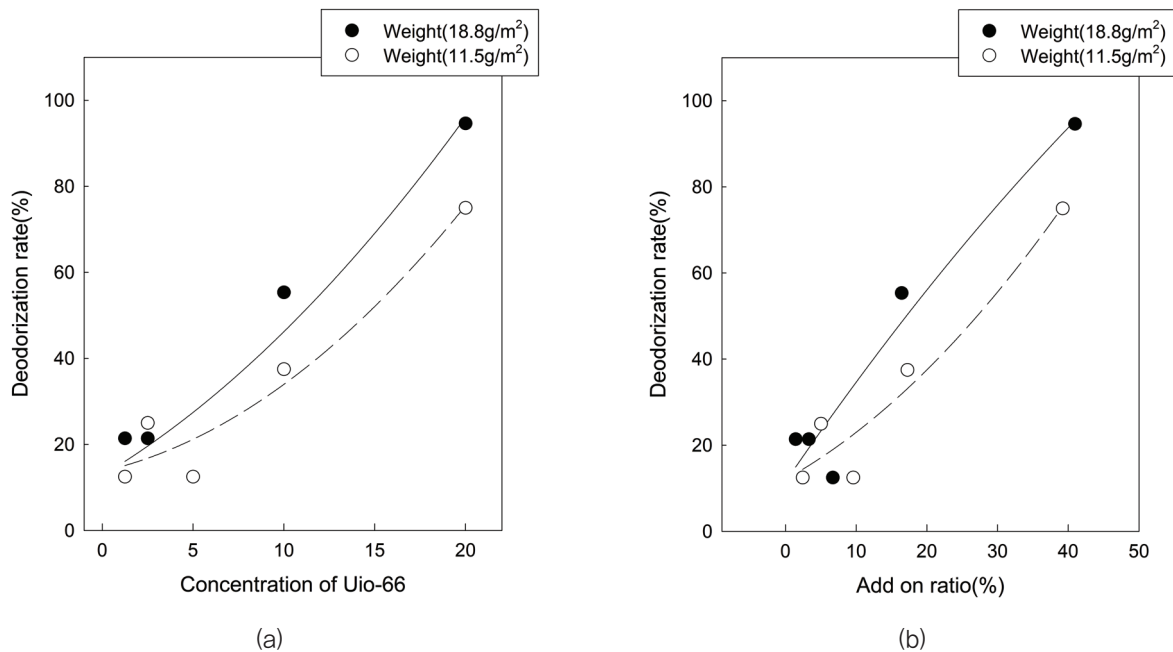


Figure 10. Deodorization rate as function of (a) the concentration of deodorant aqueous solution and (b) add-on ratio.

72cm³/cm²/sec에서 186cm³/cm²/sec로 158% 증가하며 평균 기공직경은 17 μm에서 24 μm로 41% 증가하는 것으로 나타난다. 이러한 현상은 SEM 이미지를 확인해보면 collector 속도가 빠른 조건에서 제조된 부직포일수록 기공직경이 커지는 것을 알 수 있는데, 이는 단위시간당 부착되는 부직포 원사의 부착량이 줄어들어 부직포의 조밀함이 감소하기 때문으로 판단된다.

용액에서 중량이 높은 부직포일수록 더 높은 경향을 보인다.

3.3 PP 부직포의 소취제 함유율

Figure 8은 패딩 시 계면활성제 농도별 pick-up율을 나타낸 것이다. pick-up율은 계면활성제의 농도가 증가할수록 높아지며 0.05% ows 이상의 농도에서는 포화상태에 이르는 것을 알 수 있다.

따라서 본 실험의 소취제 후처리 시 소취제 용액에 계면활성제를 0.1% ows 첨가하여 패딩하였다.

Figure 9는 중량이 다른 두 PP 부직포의 소취제 용액 농도별 add-on율과 소취제 함유량을 나타내었다. Figure 9(a)에서 확인할 수 있듯이 10% ows 이하 농도의 소취제 용액에서 제조된 부직포는 중량이 낮은 부직포일수록 add-on율이 더 높은 것으로 확인되며, 그 이상의 농도에서는 중량이 높은 부직포가 더 높은 add-on율을 가진다. 그리고 Figure 9(b)에서 확인할 수 있듯이 소취제 함유량(부착량)은 전 농도의 소취제

3.4 후처리 가공된 부직포의 소취 특성

Figure 10은 패딩 처리에 사용되는 소취제 용액의 농도와 add-on율에 따른 소취율을 나타낸다. Figure

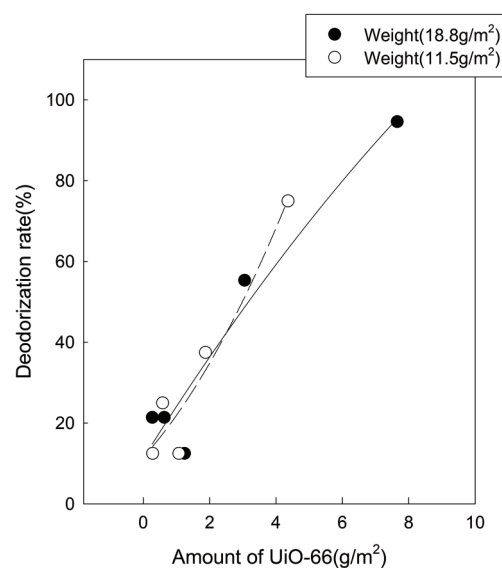


Figure 11. Deodorization rate with the amount of deodorant.

10(a)를 보면 동일한 농도의 소취제 용액에서 처리된 부직포 일지라도 중량이 높은 부직포일수록 소취율이 높은 것을 알 수 있으며, 5% ows 이하에서 처리된 부직포는 소취성을 발휘하지 못하는 것으로 판단된다. Figure 10(b)의 그래프에서 확인할 수 있듯이 부직포의 add-on율과 소취율은 정비례하며, 같은 add-on율을 가지는 부직포 중 중량이 더 높은 부직포가 소취율이 높음을 확인할 수 있다. 그리고 10% 이하의 add-on율을 가지는 부직포는 소취성이 발휘되지 않는 것으로 사료된다. 소취제 부착량에 따른 그리고 부직포의 중량과 관계없이 소취제 함유량과 소취율이 비례관계에 있는 것을 Figure 11을 통해 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 멜트브로운 법에 의해 다양한 조건에서 방사된 PP 부직포의 특성을 확인해보고, 소취제 후처리 한 부직포의 소취제 함유량과 소취율에 대하여 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

Hot air, spin beam의 온도 그리고 collector와 방사 구금과의 거리는 부직포의 시편 중량 및 두께에 영향을 거의 주지 않았으며, 공기투과도에서는 최대 26~54%의 감소가 있었다. 그리고 collector의 회전 속도에 따라서는 158% 증가가 있으나 부직포의 시료 중량과 두께 감소의 영향이 더해진 결과였다. 하지만 열풍 공기량에 따라서는 부직포의 질량과 두께의 변화 없이 66%의 가장 많은 공기투과도 차이가 있었다. 열풍 공기량은 다른 방사 조건과 현격한 차이를 보이므로 조건 중 가장 큰 의미가 있는 것으로 판단된다.

한편 PP 부직포의 중량이 높을수록 소취 효과가 큰 것으로 나타나는데, 소취제 후처리 가공을 한 PP 부직포의 소취성이 소취제의 양과 정비례하는 것으로 보아 이러한 경향은 중량이 높은 부직포일수록 소취제 부착량이 많아지기 때문으로 보인다.

감사의 글

본 연구는 국방과학연구소 연구비지원 “반응성 나노물질을 이용한 화생방 보호재료 개발” 과제(UC140026ID)로 수행되었습니다.

References

1. N. Sachinvala, Silver(I) Antimicrobial Cotton Nonwovens and Printcloth, *Polymers for Advanced Technologies*, **18**(8), 620(2007).
2. A. Watzl, Cost Saving in Production of Hygiene, Medical and Wipes Nonwovens, *Chemical Fibers International*, **56**(2), 127(2006).
3. D. Lickfield, Nonwoven Technology in Medical Applications : The Utility of Nonwoven Fabrics in Medical Settings is Determined by Manufacturing Processes, *Industrial Fabric Products Review*, **78**(9), 46(2002).
4. M. Kim, Preparation of Silver-ion-loaded Nonwoven Fabric by Radiation-induced Graft Polymerization, *Reactive and Functional Polymers*, **40**(3), 275(1999).
5. H. G. Jung, Research Trends of Healthcare Textile Materials, *Fiber Technology and Industry*, **8**(2), 103(2004).
6. C. C. Park, Effect of Hardness and Thickness of Midsole on the Bending Properties of Footwear, *Elastomer*, **41**(2), 125(2006).
7. C. C. Park and C. Y. Park, The Effect of Low Temperature Plasma Treatment Condition on the Peel Strength of EVA Foam for Shoe Mid-sole, *Elastomer*, **35**(4), 296(2000).
8. J. H. Hwang, C. N. Kim, J. S. Ma, H. S. Oh, and N. S. Yoon, Dyeability of Low-melting Hybrid Polyester at Low Temperature, *Textile Coloration and Finishing*, **24**(2), 113(2012).
9. J. Ethiraj, E. Albanese, B. Civaleri, J. G. Vitillo, F. Bonino, S. Chavan, and S. Bordiga, Carbon Dioxide Adsorption in Amine-Functionalized Mixed-Ligand Metal-Organic Frameworks of UiO-66 Topology, *ChemSusChem*, **7**(12), 3382(2014).
10. G. W. Peterson, S. Y. Moon, G. W. Wagner, M. G. Hall, J. B. DeCoste, J. T. Hupp, and O. K. Farha, Tailoring the Pore Size and Functionality of UiO-Type Metal-Organic Frameworks for Optimal Nerve Agent Destruction, *Inorganic Chemistry*, **54**(20), 9684(2015).
11. I. Stassen, B. Bueken, H. Reinsch, J. F. M. Oudenhoven, D. Wouters, J. Hajek, and D. DeVos, Towards Metal-Organic Framework based Field Effect Chemical Sen-

- sors: UiO-66-NH₂ for Nerve Agent Detection, *Chemical Science*, **7**(9), 5827(2016).
12. M. J. Katz, Z. J. Brown, Y. J. Colon, P. W. Siu, K. A. Scheidt, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, and O. K. Farha, A Facile Synthesis of UiO-66, UiO-67 and their Derivatives., *Chemical Communications*, **49**(82), 9449(2013).

Authors

- 최익성** 한국섬유개발연구원
의류소재연구본부 제품개발파트 파트장
- 민문홍** DYETEC연구원 기능성섬유본부 본부장
- 김한일** DYETEC연구원 기능성섬유본부 융합가공팀 연구원
- 이우승** 한국섬유개발연구원
의류소재연구본부 신소재연구팀 선임연구원
- 노경규** 한국섬유개발연구원
의류소재연구본부 신소재연구팀 연구원
- 박성우** 한국섬유개발연구원 의류소재연구본부 본부장