한국염색가공학회지
pISSN 1229-0033, eISSN 2234-036X
연구논문(기술)
https://doi.org/10.5764/TCF.2019.31.1.33

군사목적의 유해화학물질 제거용 보호복 소재 제조를 위한 섬유 후가공 처리

Preparation of Self-detoxifying Textile for Removal of Chemical Warfare Agents

*Corresponding author
Mun-hong Min
(red@dyetec.or.kr)

김한일, 최익성[1], 박성우[1], 한요한[2], 김성훈[3], 박현배[3], 민문홍*
DYETEC연구원, [1]한국섬유개발연구원, [2]한국화학연구원, [3]국방과학연구소

Hanil Kim, Ik-Sung Choi[1], Seong-Woo Park[1], Yo-han Han[2], Sung-Hun Kim[3], Hyun-Bae Park[3] and Mun-hong Min*
Textile Convergence Team, DYETEC Institute, Daegu, Korea
[1]Clothing Material Research Division, Korea Textile Development Institute(KTDI), Daegu, Korea
[2]Research Center for Green Carbon Catalysis, Korea Research Institute of Chemical Technology(KRICT), Daejeon, Korea
[3]Agency for Defense Development(ADD), Daejeon, Korea

Received_July 06, 2018
Revised_August 13, 2018
Accepted_December 13, 2018

Abstract In this report, nano-sized catalysts were introduced onto fabric surface to eliminate toxic chemicals assisted by physical adsorption. For chemical removal of toxic compounds, a series of zirconium-containing catalysts were synthesized and treated on fabric to catalyze the hydrolysis and oxidation of target molecules. Antimicrobial was also introduced for the research purpose to prove the compatibility of as-synthesized catalysts with other solutions. Zirconium ligated with hydroxyl group and MOF(Metal-Organic Frameworks) were exploited as catalyst for removal of toxic compounds, while zinc complex was used for an antimicrobial to culminate in a chemical shield. Once fabrics were functionalized, fabrics were washed 2 or 5 times for a washing durability test. The amount of catalyst in textile were measured by ICP-MS and weight increasing ratio of fabrics.

Keywords *metal-organic framework, zirconium hydroxide, Zr-MOF, catalysis, antimicrobial, padding, exhaust, chemical warfare agent, air-purification*

Textile Coloration and Finishing
TCF 31-1/2019-03/33-41
©2019 The Korean Society of Dyers and Finishers

1. 서 론

유해물질에 저항성을 가지는 보호복에 대한 수요는 화학, 의약, 보건 위생 등 각종 산업분야를 비롯하여 군사용도에 이르기까지 다방면에 걸쳐 요구되고 있다. 보호복의 용도는 대부분 화공산업 현장에서의 화학적 보호복이나 생물학적인 위험으로 부터의 보호, 그리고 군사용이나 경찰용도의 화학적 보호복이 있는데, 그 중에서도 인체에 가장 심각한 피해를 줄 수 있는 군사목적의 유해화학물질에 대한 저항성이 있는 보호복의 개발에 본 연구의 초점을 두었다.

군사적 목적으로 무기로도 사용되며 인체에 직접적인 피해를 주는 대표적인 화학작용제로 신경작용제인 GD(Soman gas, *O*-pinacolyl methylphosphonofluoridate)가 있는데, 지금까지는 이러한 유해화학물질 차단을 위해서는 탄소소재를 기반으로한 보호복의 흡착 효과를 응용한 사례가 대부분이다[1-5]. 이러한 경우 흡착이 된 유해화학물질이 완전히 제거되지 않고 보호복 소재에 그대로 남아 장시간 경과시 용출 등에 의해 인체에 피해를 입힐 수 있으므로, 단순 흡착이 아닌 화학적 분해효과가 있는 보호복의 개발이 필요하다.

유해화학물질의 화학적 분해가 가능한 소재중에서도 배위고분자 즉, metal-organic framework(MOF)은 열적 안정성과 기능성이 우수할 뿐만 아니라 알려진

www.kci.go.kr

표면적이 최대 7140㎡/g으로 매우 넓어, 유해가스 차단 소재로 주목을 받고 있다[6,7]. 이에 MOF를 이용한 보호복 소재 제조를 위한 연구가 이루어지고는 있으나 아직까지는 극복해야할 문제점들이 남아있어, 섬유로의 적용이 어려운 실정이다. Benzene-1,3,5-tricarboxylate을 이용한 MOF의 경우 유해물질의 분해 효과는 입증되었으나 촉매입자가 가수분해에 취약하다는 내구성 문제가 있다[8]. 이를 해결하기 위해 $Al_3(OH)F$-bdc-$NH_2)_2$, AlOH(bdc-NH_2)를 이용한 MOF의 개발로 가수분해 문제를 해결하였으나 유해화학물질 차단 효율이 제한적이라는 문제가 드러났다(bdc-NH_2 : 2-aminobenzene-1,4-dicarboxylate)[9-12]. 이러한 문제들을 해결한 후보물질로 UiO-66-NH_2이 있는데, 다만 25㎠ 미만의 소면적의 PP부직포 표면에 적용한 사례에 그치고 있으며, 촉매입자의 섬유표면 도입량이 30wt% 이하 수준으로 나타나 섬유 적용시 유해화학물질 제거 효율에는 한계가 있는 것으로 사료된다[13].

본 연구에서는 Zr계열 촉매를 섬유에 후가공 처리하여 보호복 소재를 제조하였으며, 추가적으로 보호복 소재에 항균성 부여를 위해 항균가공제를 섬유에 처리하였다. 섬유의 후가공처리는 섬유에 기능성 부여를 위해 일반적으로 사용되는 공정인 패딩법과 침염법을 이용하였다. 실험에 사용된 Zr 계열의 나노촉매물질로는 UiO-66-NH_2[14-17], $Zr(OH)_4$분산액[18-21], 그리고 항균가공제는 Zn 계열의 방향족 화합물을 사용하였다. $Zr(OH)_4$ 촉매의 경우 선행 연구 결과 여러 유해화학물질 중에서도 GD에 대한 분해성능이 우수한 것으로 나타나 본 연구의 촉매물질로 선정하였다[22].

본 실험에서는 $Zr(OH)_4$촉매, UiO-66-NH_2을 각각 단독 처리한 원단과 항균가공제를 함께 처리된 원단을 제조하여 유해화학물질의 분해성능 및 항균성능을 알아보았다. 또한 가공이 완료된 원단의 나노촉매물질들의 결합력을 알아보고자 세탁내구성에 관한 연구를 수행하였다.

2. 실 험

2.1 시료 및 재료

본 연구에 사용된 Zr 계열의 촉매물질로는 $Zr(OH)_4$, UiO-66-NH_2가 있다. $Zr(OH)_4$는 고형분 40%의 Zr40BL(Nissan Chemical Industries, Ltd., Japan)과 고형분 11%의 SG-ZRO30SPM(Sukgyung AT Co., Ltd, Korea)을 사용하였다. UiO-66-NH_2은 공동으로 연구를 수행한 한국화학연구원에서 합성한 시료를 사용하였으며, Zr(POSS)(Zirconium polyhedral oligomeric silsesquioxane)는 Hybrid Plastics Inc.의 제품을 구매하여 사용하였다. 나노촉매물질과 섬유의 결합력 향상을 위한 바인더는 무기계 실리콘 오일의 NTX-205SB(Chem Star Pacific Corp, Korea)를 사용하였고, 항균가공제는 Zn가 함유된 방향족 화합물인 NICCANON SKT (Nicca Korea Ltd, Korea)를 사용하였다. 실험에 사용된 시료원단은 Testfabrics Inc(USA)의 Cotton, PET(Polyethylene terephthalate) 표준백포, Jeonsan Textile Co. Ltd(Korea)에서 제작한 두께 1mm의 PP(Polypropylene) 부직포(101g/㎡), Tongkang Activated Carbon Fiber Co. Ltd.(China)에서 구입한 두께 1mm의 탄화섬유부직포(63g/㎡)를 사용하였다. 그리고 Al_2O_3항균 위사가 혼입된 PET 원단(경사: PET 150/48, 7,600본, 104T, 1000TM, 위사: PET 50/36, Al_2O_3 혼입, 86T)은 한국섬유개발연구원에서 제작한 시료를 제공받았는데, 약염기성을 띄는 $Zr(OH)_4$촉매와의 결합력 향상을 위해 0.5M의 H_3PO_4 용액에서 60분간 산처리를 한 후 실험에 사용하였다. 원단의 산처리 여부는 KS K ISO 3071:2009 시험규격에 따라 원단의 pH를 측정하여 초기 pH 7에서 처리 후 pH 5.5임을 확인한 후 사용하였다.

2.2 나노촉매물질과 항균제의 섬유 후가공처리

나노촉매물질과 항균제를 섬유에 후가공처리하기 위한 공정 모식도를 Figure 1에 나타내었다. Zr 계열의 나노촉매물질 후가공처리는 Figure 1(a)에 나타낸 패딩법을 사용하였고, 항균성 부여를 위한 항균제의 처리는 Zr 촉매물질과 동욕에서 패딩법으로 처리하는 방식(a)과 침염법으로 별도로 처리하는 방식(b) 두 가지를 수행하였다. 우선 Zr(POSS)촉매와 항균제를 침염법과 패딩법으로 각각 처리한 시료를 제조하여 항균성능을 비교하였다. 이후 추가로 $Zr(OH)_4$와 UiO-66-NH_2 촉매를 항균제와 함께 패딩법으로 후가공 처리한 부직포 시료를 제조하여 동일한 조건으로 항균성능을 분석하였다.

www.kci.go.kr

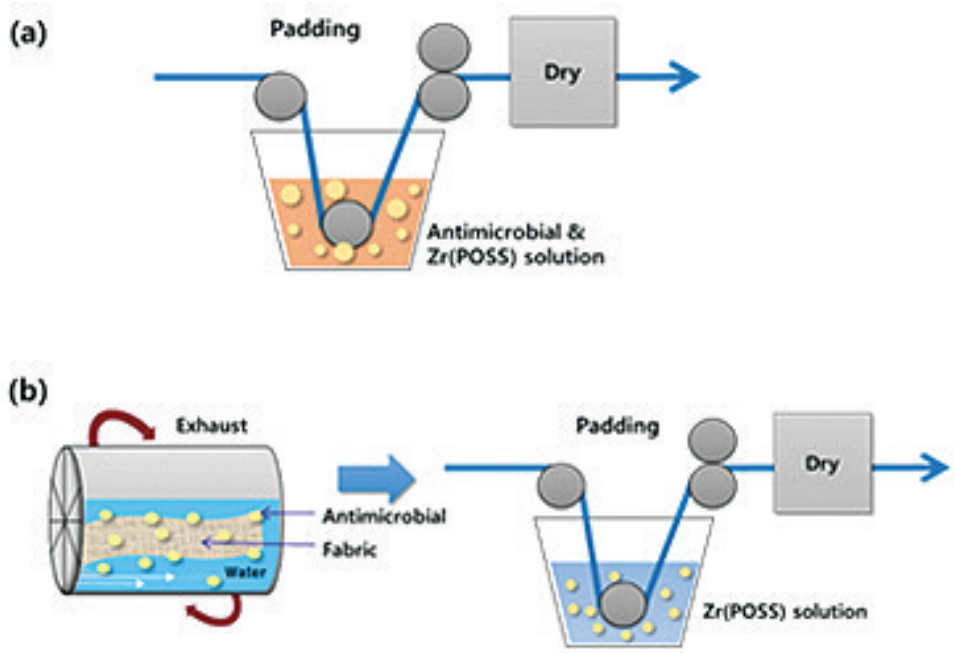

Figure 1. Schematic view of (a) pad-cure method, (b) exhaust and pad-cure method.

2.2.1 나노촉매물질 결합 및 항균제 처리 실험

나노촉매물질과 병행하여 사용된 항균제 NIC-CANON SKT는 염색공정에서 욕중 처리하였을 때 그 성능이 최대가 되는 것으로 알려져 있으나, 본 실험에서 개발하고자 하는 보호직물 소재의 경우 염색가공이 필요 없는 점을 고려해 Figure 1(a)에 나타난 Pad-cure 방식으로 나노촉매물질과 동욕에서 처리하였다. 단, 최종 항균성능의 비교를 위해 Figure 1(b)에 나타난 침염방식과 Pad-cure방식을 모두 수행하여 항균제 가공방식에 따른 항균성능의 차이를 비교하였다.

항균제의 사용량은 Table 1에 나타낸 것과 같이 1wt%, 2wt% 두 가지 조건으로 진행하여 처리 농도에 따른 항균성 변화를 확인하고자 하였다.

테스트 시료는 Testfabrics Inc의 PET 표준백포를 사용하였으며, 패딩 처리는 Lab. Padder(HVF500MM, Mathis, Switzerland)를 이용하여 mangle압력 2.5bar, 속도 2.5m/min, 1dip-1nip방식으로 처리한 후 Lab. Tenter(LTE-S, Mathis, Switzerland)장비로 140℃에서 90초 동안 건조하였다. 가공제 처리후 픽업률은 약 70~80%, dry add-on은 6~7%로 확인되었는데, 가공액의 고형분 함량으로 미루어볼 때 적절한 수준으로 처리된 것으로 판단된다.

두 가공방식에 사용된 가공액의 조성을 Table 1과 Table 2에 나타내었다.

동일한 작업 조건으로 항균가공제를 PP부직포 원단에 처리했을 때의 항균성능을 검증하기 위해 Table 3과 같이 가공액을 제조하였다. 직물과는 달리 부직포의 경우 원단 자체의 부피가 있어 작업성 편차 발생을 우려하였으나 앞서 사용된 PET 직물과 유사한 수준의 픽업량을 보여 후가공 처리를 성공적으로 수행하였다.

Table 1. Preparation of solutions for pad-cure method(Figure 1(a)), Zr(POSS) was used as a nano-catalyst

Sample	Antimicrobial solution(wt%)		Zr(POSS) solution(wt%)		Total amount (wt%)
	Antimicrobial	Water	Zr(POSS)	Ethanol	
A1	1	99	-	-	100
A2	2	98	-	-	100
A1-Zr	1	49	10	40	100
A2-Zr	2	48	10	40	100

www.kci.go.kr

Table 2. Preparation of solutions for exhaust and pad-cure method(Figure 1(b)), Zr(POSS) was used as a nano-catalyst

Sample	Antimicrobial solution(wt%)		Zr(POSS) solution(wt%)		Total amount (wt%)
	Antimicrobial	Liquor ratio	Zr(POSS)	Ethanol:H_2O=1:1	
B1	1% o.w.f	1:20	–	–	100
B2	2% o.w.f		–	–	100
B1-Zr	1% o.w.f		10	40	100
B2-Zr	2% o.w.f		10	40	100

Table 3. Preparation of pad-cure solution of antibacterial and nano-catalyst

Nanoparticle	Antimicrobial solution(wt%)		Nanoparticle solution(wt%)		Total amount (wt%)
	Antimicrobial	Water	Nanoparticle	Ethanol:H_2O=1:1	
Zr40BL	1	49	10	40	100
UiO-66-NH_2	1	49	11	39	100

2.2.2 나노촉매물질의 섬유 후가공처리 실험

Zr계열의 나노촉매물질 처리 실험에는 $Zr(OH)_4$ 기반의 Zr40BL, SG-ZRO30SPM과 bdc-NH_2 기반의 MOF인 UiO-66-NH_2 총 3종의 촉매를 사용하였다. 섬유기재로 사용된 항균위사 혼입 PET원단은 앞서 언급한 바와 같이 촉매와의 화학적 결합력을 최대화하기 위해 실험 시작에 앞서 산처리를 하였다. 또한 후가공처리시 촉매물질과 함께 바인더를 처리한 시료를 제조하여 섬유와의 결합력 향상 여부를 확인하고자 하였다.

바인더 사용량은 $Zr(OH)_4$ 촉매의 경우 5% o.w.s를 사용하였는데, UiO-66-NH_2의 경우 입자사이즈가 900nm수준으로 확인되어 37~76nm의 입자크기를 가지는 나머지 2종의 시료에 비해 매우 큰 점을 고려해 10% o.w.s를 사용하였다. 부직포 섬유의 후가공 처리시에는 부직포 자체의 두께를 고려해 패딩 공정시 망글의 속도를 1.5m/min, 압력 2bar로 처리한 후 120℃에서 4분간 Tenter 건조하였다.

2.3 나노촉매물질이 처리된 원단의 촉매물질 함량 분석

Zr 계열의 나노촉매물질이 처리된 원단에 함유된 촉매물질의 함량 분석은 후가공처리 전과 후의 원단의 무게변화율과 유도결합플라즈마질량분석으로 지르코늄 금속의 양을 측정하여 확인하였다.

2.4 나노촉매물질이 처리된 원단의 유해화학물질 제거 성능 분석

나노촉매물질이 처리된 원단의 유해화학물질 분해제거 성능은 Figure 2에 나타낸 모식도와 같이 Swatch test로 분석하였다. 나노촉매물질이 처리된 원단에 유해화학물질을 여과시켜 파과량을 측정하는 방식이다. 반응기의 상층부와 하층부 사이에 나노촉매물질이 처리된 내피원단과 외피원단이 적층된 시료를 삽입한 후 표면에 유해물질을 점적한다. 그리고 반응기 상층부로 주입된 공기가 유해화학물질과 함께 원단을 통과하여 하층부로 24시간 동안 파과된 유해화학물질의 양을 측정한다.

2.5 후가공처리 원단의 항균성능 분석

항균제가 처리된 원단의 항균성능 확인은 텍스타일 재료의 항균성 시험규격(KS K 0693:2016)에 따라 측정되었다. Zr(POSS)촉매 적용 샘플의 항균시험은 황색포도상구균과 폐렴균을 시험균으로 사용하였으며 각

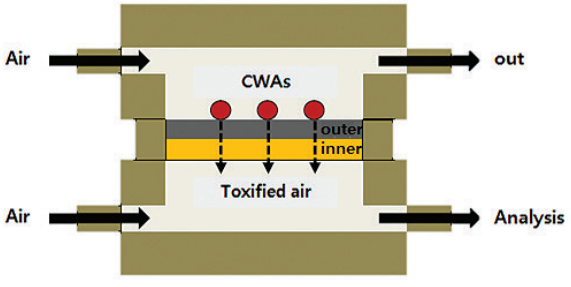

Figure 2. Schematic view of reactivity test of Zr catalysts on fabric. Once the air blows into upper side of test chamber, contaminated air passes through textile to lower side. After 24 hours, unreacted CWAs are accumulated at the bottom of the test chamber, then the amount of CWAs are analyzed by GC-FID.

www.kci.go.kr

Table 4. Pick-up and dry add-on ratio of fabrics(warp: PET, weft: PET/Al_2O_3)

Treatment	Measurement	Catalyst		
		Zr-40BL	SG-ZRO30SPM	UiO-66-NH_2
Blank	Pick-up%	86.7	81.8	81.6
	Dry add-on%	19.1	4.8	12.5
Acid-treated	Pick-up%	86.1	-	-
	Dry add-on%	18.8	-	-
Binder-added	Pick-up%	90.0	81.4	83.2
	Dry add-on%	19.5	5.8	15.0
Acid/binder	Pick-up%	93.9	-	-
	Dry add-on%	20.4	-	-

각의 농도는 1.2×10^5CFU/mL, 0.7×10^5CFU/mL이고, 비이온성 계면활성제 Tween 80(접종균액의 0.05%)을 첨가하였다. Zr40BL과 UiO-66-NH_2 촉매가 적용된 시료는 동일 균종을 사용하였으며 접종균액의 농도는 1.0×10^7CFU/mL이다. 시험 대조편은 PET 표준 백포를 사용하였다.

2.6 후가공처리 원단의 세탁내구성 분석

후가공처리된 원단에 포함되어 있는 나노촉매물질의 결합 내구성 확인을 위해 세탁전후의 무게변화와 유도결합플라즈마질량분석법으로 섬유에 함유된 지르코늄의 함량 변화를 측정하여 촉매입자의 탈락률을 분석하였다. 세탁 시험은 KS K ISO 105-C06: A1S 규격(AATCC 표준세제 WOB 0.4%, 쇠구슬 10ea, 용액 150ml, 40℃×30min)에 따라 2회, 5회 세탁하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 나노촉매물질의 후가공 처리 결과

Zr 계열의 나노촉매물질을 Al_2O_3항균위사가 혼입된 PET 원단에 패딩 처리한 결과를 Table 4에 나타내었다. 미처리한 원단과 산처리한 원단, 바인더 처리한 원단, 그리고 산처리와 바인더 처리가 함께 된 원단의 촉매물질 부착량을 비교해봤을 때 초기 결합량은 시료의 조건에 관계없이 모두 유사한 수준임을 볼 수 있다. 단 SG-ZRO30SPM 촉매의 경우 시료 건조후의 촉매 함량이 약 5%수준으로 관찰되었는데, 이는 시료 자체의 고형분 함량이 11.4%로 다른 2종(Zr-40BL: 41.4%, UiO-66-NH_2: 20.8%) 보다 낮기 때문인 것으로 확인되고 있다. 섬유에 처리된 촉매물질의 결합력은 이후 세탁내구성 실험에서 확인하였다.

나노촉매물질의 종류 및 원단 소재별 유해화학물질 제거 성능을 비교하기 위해 Table 5와 같이 후가공처리된 시료를 준비하였다. 가공액을 시료원단에 패딩 처리하였을 때 pick-up은 74~95%로 확인되었다. 일반적으로 섬유산업 현장에서의 직물 패딩공정 진행시 pick-up이 60~90% 범위인 것을 감안할 때 적절한 수준으로 처리된 것을 볼 수 있는 반면, 부직포 소재인 PP와 탄화섬유의 경우 pick-up은 직물에 비해 두 배 이상인 것으로 확인되고 있다. 이는 동일 조건으로 패딩 처리를 한다면 직물 보다는 부직포 소재가 고함량의 촉매입자를 담지하기에 유리하다고 볼 수 있다. 각각의 나노촉매물질이 처리된 원단시료는 이후 Swatch test

Table 5. Pick-up and dry add-on ratio of fabrics

Fabrics	Catalyst	Pick-up%	Dry add-on%
Cotton	SG-ZRO30SPM	74	10
Cotton	Zr40BL	84	40
Cotton	Zr40BL/POSS	93	30
PP non-woven	UiO-66-NH_2	272	169
Activated carbon fiber	UiO-66-NH_2	162	106

www.kci.go.kr

Table 6. Swatch test results of Zr catalyst-treated fabrics

Catalyst	Fabric	GD amount(μg/㎠)
Zr40BL	Cotton	2.04
Zr40BL/POSS	Cotton	1,287
UiO-66-NH_2	PP non-woven	41.9
Zr40BL	PP non-woven	45.2
UiO-66-NH_2	Activated carbon fiber	7.09

를 통해 유해화학물질 제거 성능을 확인하였다.

3.2 나노촉매물질 처리 원단의 유해화학물질 제거 성능 분석

나노촉매물질이 처리된 원단의 유해물질 제거 성능 분석결과를 Table 6에 나타내었다. 투여된 유해화학물질 GD의 잔량을 측정한 결과 Zr40BL과 UiO-66-NH_2의 성능이 가장 우수한 것으로 확인되고 있다.

다만, 섬유기재의 종류에 따라 촉매의 반응성은 다소 가변적인 것으로 보인다. 탄화섬유부직포의 경우 동일 조건에서 수행한 PP소재의 부직포와 비교해 볼 때 성능의 차이가 큰 것으로 관찰되었는데, 이는 탄화섬유부직포 자체의 강한 흡착성에서 비롯된 것으로 판단된다. 이러한 현상은 UiO-66-NH_2 촉매를 동일한 조건으로 처리한 두 원단시료의 성능 결과를 보면 알 수 있다. Zr40BL의 경우 유해물질 흡착을 위해 POSS를 함께 처리한 시료보다 단독으로 처리된 시료의 성능이 압도적인 것으로 확인되어, 별도의 첨가제를 사용할 필요는 없을 것으로 사료되는 부분이다.

3.3 항균처리된 원단의 항균성 검증

항균제 및 Zr(POSS)촉매가 처리된 섬유의 항균성 평가 결과는 Table 7에 나타낸 것과 같다. 우선 항균제를 침염법으로 먼저 처리한 후 패딩법으로 Zr(POSS)를 후처리한 시료와 두 물질을 동욕에서 패딩처리한 시료의 항균성을 측정한 결과 모두 시험균종 2종(황색포도상구균, 폐렴균)에 대해 99.9% 이상의 우수한 정균감소율을 가지는 것으로 확인되었다. 이와 같은 결과를 볼 때 항균성이 먼저 부여된 원단에 다른 촉매물질을 처리하기 위한 공정을 진행하여도 항균성이 유지되며, 촉매와 항균제를 동욕에서 처리가 가능함을 알 수 있었다. 또한 유해화학물질 제거 성능이 우수한 것으로 확인된 Zr40BL과 UiO-66-NH_2촉매 처리 부직포 소재에 대한 나노촉매입자의 섬유후가공 처리시 항균성 부여 가능성을 알아보고자 항균제와 나노촉매물질을 동욕에서 처리한 부직포시료의 항균성능을 분석하였다.

Zr40BL 촉매가 처리된 PP부직포의 경우 99.9%로 우수한 항균성을 나타내었으며, UiO-66-NH_2 촉매가 적용된 PP부직포는 황색포도상구균 94.4%, 폐렴균 98.4%의 정균감소율을 보였다. 본 실험 결과로부터 나노촉매입자와 항균제를 동욕에서 패딩 처리가 가능함을 알 수 있었다.

다만, UiO-66-NH_2 촉매가 적용된 시료의 경우 항균성능이 상대적으로 낮은 것으로 나타나, 이에 대한 추가적인 연구가 필요한 것으로 사료되는 부분이다. 또한 미처리 부직포 시료의 경우 어느 정도 항균성능이 있는 것으로 나타났는데, 이는 부직포 자체의 흡습성으로 인해 균의 배양 환경이 저해 되는데서 기인한 것으로 보여진다. Zr40BL, UiO-66-NH_2 촉매를 항균제와 동욕에서 패딩 처리한 시료의 항균성 시험 결과를 Table 8에 나타내었다.

Table 7. Antibacterial test of fabrics

Sample	Pad-cure				Exhaust and pad-cure				Blank
	A1	A2	A1-Zr	A2-Zr	B1	B2	B1-Zr	B2-Zr	
Test bacteria 1	99.9	99.9	99.9	>99.9	99.9	>99.9	99.9	99.9	0
Test bacteria 2	99.9	99.9	99.9	>99.9	99.9	>99.9	99.9	99.9	0

Test bacteria 1: *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, 1.2×10^5CFU/mL
Test bacteria 2: *Klebsiella pneumoniae* ATCC 4352, 0.7×10^5CFU/mL

www.kci.go.kr

Table 8. Antibacterial test of fabrics. Needle punched polypropylene non-woven fabrics were pad-cured with solutions that contains $Zr(OH)_4$, UiO-66-NH_2, antimicrobial

Sample	Zr40BL solution	UiO-66-NH_2 solution	Blank
Test bacteria 1	99.9	94.4	90.2
Test bacteria 2	99.9	98.4	81.5

Test bacteria 1: *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, 1.0×10^7CFU/mL
Test bacteria 2: *Klebsiella pneumoniae* ATCC 4352, 1.0×10^7CFU/mL

3.4 후가공처리 원단의 세탁내구성

항균위사가 혼입된 PET원단을 이용하여 Zr 계열의 나노촉매물질을 처리한 후 결합력을 확인하기 위한 세탁내구성 실험을 진행하였다. 각 촉매시료 별로 처리된 원단의 2회 세탁 및 5회 세탁후 나노촉매물질의 탈락률 분석 결과를 Table 9에 나타내었다.

단순히 잔존량을 고려했을 때에는 산처리 시료와 바인더 처리 시료를 동시에 적용한 원단의 Zr 함량이 가장 많은 것처럼 보인다.

그러나 종합적으로 봤을 때, 나노촉매물질의 섬유결합량 최대화를 위해 단순히 조제 투입량을 늘리는 것만으로는 결합내구성 확보에 한계가 있는 것으로 판단된다. 특히 2회 세탁 후에는 촉매시료 종류에 관계없이 대부분의 나노촉매물질이 탈락되는 것을 볼 수 있으며, 육안 상으로도 어렵지 않게 확인할 수 있었다(Figure 3). 2회 및 5회 세탁후 촉매 함량이 큰 차이가 없는 것으로 보아, 패딩방식으로 가공할 경우 섬유원단과 나노촉매물질이 실질적으로 결합할 수 있는 최대함량은 약 10,000ppm 수준인 것으로 추정되고 있다. 세탁 전에 결합된 나노촉매물질의 함량과는 관계없이 세탁 후의 Zr함량은 모두 유사한 수준으로 나타났다.

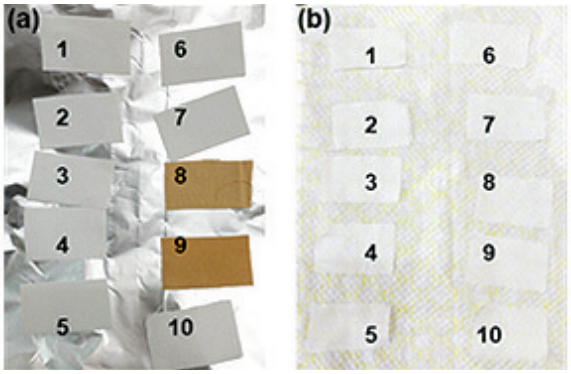

Figure 3. Zr catalyst-treated fabric samples: (a) before washing, (b) after washing twice.

4. 결 론

본 연구에서는 항균성 및 군사목적의 유해화학물질을 분해 제거하는 기능성물질을 섬유원단에 처리하기 위한 가공방법에 관한 연구를 수행하였으며, 그 기능을 발휘하기 위한 조건을 수립함으로써 후가공 공정의 기반을 마련하였다. 산업현장에 널리 쓰이는 염색설비와 패딩장비를 이용하여 항균제와 유해물질 제거를 위한 나노촉매물질 처리조건을 수립하였다. 실험결과로부

Table 9. Washing durability test of Zr catalyst-treated fabrics

No	Experiment		Initial		After washing×2		After washing×5	
	Catalyst	Process	Dry add-on	ppm(Zr)	Wt%	ppm(Zr)	Wt%	ppm(Zr)
1	Zr-40BL	-	19.1	83280	-16.6	8500	-23.9	-
2		Acid	18.8	73380	-19.1	8751	-10.6	7547
3		Binder	19.5	70250	-17.8	19871	-16.4	9601
4		Acid/Binder	20.4	82590	-16.3	19370	-21.0	10413
5	SG-ZRO30SPM	-	4.8	21460	-5.9	17900	-5.9	12760
6		Binder	5.8	22180	-5.7	20714	-11.8	13793
7	UiO-66-NH_2	-	12.5	-	-15.8	-	-17.3	-
8		Binder	15.0	-	-17.5	-	-16.8	-
9	Blank	-	-	250	-	-	-	-

www.kci.go.kr

터 항균제가 침염법으로 처리된 원단을 패딩으로 나노촉매물질을 후가공 처리하여도 항균성이 유지됨을 알 수 있었고, 항균제와 나노촉매를 동욕에서 패딩 처리가 가능함을 알 수 있었다.

나노촉매물질이 처리된 원단의 Swatch test 결과로부터 후가공 처리 된 원단의 유해물질 제거에 대한 반응성이 있음을 확인할 수 있었다. 특히, Zr40BL촉매처리된 시료가 GD에 대한 분해성능이 가장 우수함을 알 수 있었다. 단, 섬유의 소재나 원단의 조직 형태에 따라 유해화학물질 제거 성능이 달라지는 부분에 대한 추가연구를 진행할 필요가 있을 것으로 사료된다.

원단에 후가공 처리된 촉매물질의 결합력 분석 결과로부터 섬유 표면에 결합된 촉매 입자는 초기 1~2회 세탁시 대부분 탈락하는 것으로 관찰되었다. 촉매의 유해화학물질 분해제거 성능 극대화를 위해 과량으로 원단에 처리하여도 실질적으로 원단에 결합할 수 있는 양은 약 10,000ppm 수준인 것으로 추정된다. 패딩공정에서 과량의 촉매를 투입하여도 이미 섬유와 결합된 10,000ppm 가량의 촉매입자로 인해 결합 사이트가 포화상태에 이르게 되면서 나머지 촉매입자는 어떠한 물리적, 화학적 결합력을 유지할 수는 없는 것으로 사료되는 부분이다. 사용된 섬유 기재에 따라 결과가 다소 가변적일 수는 있으나 금속배위화합물 기반의 물질을 후가공 처리공정으로 원단 표면에 담지할 수 있는 최대함량은 제한적인 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 국방과학연구소 연구비 지원 “반응성 나노입자가 적용된 작용제 분해성 보호직물 제조”(UC140026ID) 과제로 수행하였음.

References

1. S. Bashkova and T. J. Bandosz, The Effects of Urea Modification and Heat Treatment on the Process of NO_2 Removal by Wood-Based Activated Carbon, *J. of Colloid Interface Science*, **333**, 97(2009).
2. M. Seredych and T. J. Bandosz, Reactive Adsorption of Hydrogen Sulfide on Graphite Oxide/$Zr(OH)_4$ Composites, *Chemical Engineering J.*, **166**, 1032(2011).
3. A. Ahmadpour, A. Okhovat, and M. J. D. Mahboub, Pore Size Distribution Analysis of Activated Carbons Prepared from Coconut Shell Using Methane Adsorption Data, *J. of Physics and Chemistry of Solids*, **74**, 886(2013).
4. M. Seredych, E. Deliyanni, and T. J. Bandosz, Role of Microporosity and Surface Chemistry in Adsorption of 4,6-Dimethyldibenzothiophene on Polymer-Derived Activated Carbons, *Fuel*, **89**, 1499(2010).
5. W. Yuan and T. J. Bandosz, Removal of Hydrogen Sulfide from Biogas on Sludge-Derived Adsorbents, *Fuel*, **86**, 2736(2007).
6. J. B. D. Coste and G. W. Peterson, Metal-Organic Frameworks for Air Purification of Toxic Chemicals, *Chemical Reviews*, **114**, 5695(2014).
7. E. Barea, C. Montoro, and J. A. R. Navarro, Toxic Gas Removal-Metal-Organic Frameworks for the Capture and Degradation of Toxic Gases and Vapours, *Chemical Society Reviews*, **43**, 5419(2014).
8. G. W. Peterson and G. W. Wagner, Detoxification of Chemical Warfare Agents by CuBTC, *J. of Porous Materials*, **21**, 121(2014).
9. A. Roy, A. K. Srivastava, B. Singh, D. Shah, T. H. Mahato, P. K. Gutch, and A. K. Halve, Degradation of Sarin, DECIP and DECNP over Cu-BTC Metal Organic Framework, *J. of Porous Materials*, **20**, 1103(2013).
10. A. Roy, A. K. Srivastava, B. Singh, D. Shah, T. H. Mahato, and A. Srivastava, Kinetics of Degradation of Sulfur Mustard and Sarin Simulants on HKUST-1 Metal Organic Framework, *Dalton Transactions*, **41**, 12346(2012).
11. C. Montoro, F. Linares, E. Q. Procopio, I. Senkovska, S. Kaskel, S. Galli, N. Masciocchi, E. Barea, and J. A. R. Navarro, Capture of Nerve Agents and Mustard Gas Analogues by Hydrophobic Robust MOF-5 Type Metal-organic Frameworks, *J. of American Chemical Society*, **133**, 11888(2011).
12. L. Bromberg, Y. Klichko, E. P. Chang, S. Speakman, C. M. Straut, E. Wilusz, and T. A. Hatton, Alkylaminopyridine-modified Aluminum Aminoterephthalate Metal-organic Frameworks as Components of Reactive

www.kci.go.kr

Self-detoxifying Materials, *ACS Applied Materials Interfaces*, **4**, 4595(2012).

13. D. T. Lee, J. Zhao, G. W. Peterson, and G. N. Parsons, Catalytic "MOF-Cloth" Formed via Directed Supramolecular Assembly of UiO-66-NH_2 Crystals on Atomic Layer Deposition Coated Textiles for Rapid Degradation of Chemical Warfare Agent, *Chemistry of Materials*, **29**, 4894(2017).
14. G. W. Peterson, J. B. D. Coste, F. F. Fard, and D. K. Britt, Engineering UiO-66-NH_2 for Toxic Gas Removal, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **53**, 701(2014).
15. E. L. Maya, C. Montoro, L. M. R. Albelo, S. D. A. Cervantes, A. A. L. Perez, J. L. Cenis, E. Barea, and J. A. R. Navarro, Textile/Metal Organic Framework Composites as Self-Detoxifying Filters for Chemical Warfare Agents, *Angewandte Chemie International Edition*, **54**, 6790(2015).
16. N. S. Bobbit, M. L. Mendonca, A. J. Howarth, T. Islamoglu, J. T. Hupp, O. K. Farha, and R. Q. Snurr, Metal-Organic Frameworks for the Removal of Toxic Industrial Chemicals and Chemical Warfare Agents, *Chemical Society Reviews*, **46**, 3357(2017).
17. 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**, 9449(2013).
18. M. Seredych and T. J. Bandosz, Effects of Surface Features on Adsorption of SO_2 on Graphite Oxide/$Zr(OH)_4$ Composites, *J. of Physical Chemistry C*, **114**, 14552 (2010).
19. T. J. Bandosz, M. Laskoski, J. Mahle, G. Mogilevsky, G. W. Peterson, J. A. Rossin, and G. W. Wagner, Reactions of VX, GD, and HD with $Zr(OH)_4$: Near Instantaneous Decontamination of VX, *J. of Physical Chemistry C*, **116**, 11606(2012).
20. I. V. Schweigert and D. Gunlycke, Hydrolysis of Dimethyl Methylphosphonate by the Cyclic Tetramer of Zirconium Hydroxide, *J. of Physical Chemistry A*, **121**, 7690(2017).
21. A. Roy, A. K. Srivastava, B. Singh, T. H. Mahato, D. Shah, and A. K. Halve, Degradation of Sulfur Mustard and 2-Chloroethyl Ethyl Sulfide on Cu-BTC Metal Organic Framework, *Microporous and Mesoporous Materials*, **162**, 207(2012).
22. Y. Han, H. Kim, Y. Hwang, S. Park, and M. Min, "Development of Chemical Protective Clothing Incorporated with Self-Detoxifying Nano-Particles", Project No. 411665-912412201-722, Project 3rd Report, Agency for Defense Development, Daejeon, 2017.

Authors

김한일 DYETEC연구원 연구원
최익성 한국섬유개발연구원 파트장
박성우 한국섬유개발연구원 본부장
한요한 한국화학연구원 책임연구원
김성훈 국방과학연구소 연구원
박현배 국방과학연구소 책임연구원
민문홍 DYETEC연구원 본부장

www.kci.go.kr