한국염색가공학회지 pISSN 1229-0033, eISSN 2234-036X
연구논문(학술) https://doi.org/10.5764/TCF.2019.31.4.276

ODDMAC를 이용한 항균성 및 발수성 동시 발현이 가능한 기능성 면섬유

Antimicrobial and Water Repellency Effect of Functional Cotton Fiber with ODDMAC(octadecyl dimethyl(3-triethoxy silylpropyl) ammonium chloride)

*Corresponding author
Jaewoong Lee
(jaewlee@yu.ac.kr)

전혜지, 이재웅*
영남대학교 파이버시스템공학과

Hyeji Jeon and Jaewoong Lee*
Department of Fiber System Engineering, Yeungnam University, Gyeongsan, Korea

Received_December 10, 2019
Revised_December 17, 2019
Accepted_December 20, 2019

Abstract In this study, cotton fibers were coated with a different weight percentage of octadecyl dimethyl(3-triethoxy silylpropyl) ammonium chloride(ODDMAC) to improve antimicrobial and water repellent properties. First, the ODDMAC dissolved in ethanol to prepare a solution. Then the cotton fibers were immersed in the ODDMAC/ethanol solution for 10 minutes at ambient temperature and dried at 80°C for 3 minutes followed by curing. The treated cotton fibers were characterized by scanning electron microscopy(SEM) and x-ray photoelectron spectroscopy(XPS). The treated cotton fibers revealed sufficient antimicrobial activity against *Klebsiella pneumoniae*(ATCC 4352) and *Staphylococcus aureus*(ATCCBAA-1707). The hydrophobic nature of the treated cotton fibers was characterized by contact angle measurement. The results showed that the cotton fibers treated with the ODDMAC showed excellent hydrophobic properties which improved to 121°.

Keywords *water repellent, quaternary ammonium, antimicrobial, cotton fiber, long alkly chain, hydrophobic surface*

Textile Coloration and Finishing
TCF 31-4/2019-12/276-287
©2019 The Korean Society of Dyers and Finishers

1. 서 론

경제 발전에 따른 소득의 증대로 생활 여건이 향상되면서 윤택한 삶을 추구하려는 인간의 요구에 따라 위생 및 건강, 각종 세균이나 질병에 대한 예방, 생활안전과 관련된 기능성 섬유제품에 대한 현대인들의 관심이 증가되고 있다[1,2]. 특히, 일상생활에서 비나 음식물 또는 액체 물질에 의한 오염을 줄이기 위하여 섬유상에 기능성을 부여하는 기술이 요구되고 있다. 이러한 관심으로 섬유 제품에 적용할 수 있는 다양한 항균제와 발수 또는 오염방지의 연구가 지속적으로 이루어져 왔다[3-5]. 항균가공은 섬유상 균의 증식을 억제시키는 섬유가공을 말한다. 항균가공의 목적은 일상생활환경이나 병원 등에서 전염성 질환 예방, 악취 제거, 위생보호를 향상 등의 목적으로 사용된다. 항균섬유가공에 이용되는 항균제로는 크게 유기계와 무기계로 나뉘어지며, 대표적으로 Ag, Zn 등과 같은 금속 항균제 및 키토산, 항균성 세라믹분말, 4급 암모늄염 등이 사용되고 있다[6-9]. 특히 은(Ag) 기반의 항균제인 은이온(Ag+)과 은화합물은 그람양성균과 그람음성균 및 효모균에 효력이 있는 광범위 항균제로 잘 알려져 있다[8-10]. 반면에 무기계 항균제인 금속산화물이나 유기금속 등은 인체에 유해한 것으로 알려져 있으며, 은(Ag) 기반 항균제의 경우 고가이며 응용면에서 상대적으로 제한적이다[3,10]. 4급 암모늄염 항균제는 다른 타입의 항균제에 비해서 우수한 항균성과 저독성을 가지면서 넓은 범위의 균에 효과

www.kci.go.kr

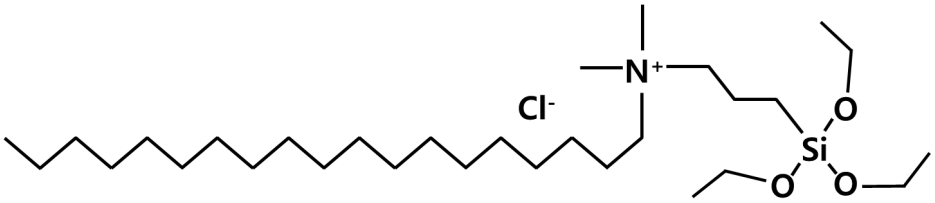

Figure 1. Structure of Octadecyl dimethyl(3-triethoxy silylpropyl) ammonium chloride(ODDMAC).

를 발휘하여 대표적인 유기계 항균제로 사용되고 있다[4,11-13]. 4급 암모늄염의 항균성 발현 매커니즘으로는 암모늄염 이온결합화합물의 양이온이 미생물 세포 표면의 음이온 부위에 정전기적으로 흡착하고, 소수성 상호작용에 의하여 세포 표층구조를 물리화학적으로 파괴하여, 세포내용물을 분출시켜 호흡기능을 정지시켜 사멸시키는 것으로 알려져 있다[14-17].

한편, 발수가공제는 발유성 및 소수성 등의 특수 기능을 가지므로 자가세척(self-cleaning), 오일/물 분리(oil/water separation), 유체 저항감소(fluid drag reduction) 등의 기능을 부여하는 표면개질제로 널리 이용되고 있다[9]. 섬유용 발수가공제로는 크게 알킬화된 silicone계와 fluoro계 가공제가 있으며, 불소계 발수제는 불소 원자가 가지는 여러 가지 특성 때문에 비접착성, 발수 · 발유성 등 섬유용 발수제에서 가장 우수한 발수제로 알려져 있다[15,18-20]. 하지만 가격이 비싸고 환경적으로 위험한 성질로 인해 사용이 제한되고 있다. 이는 발수제에 포함되어 있는 PFOA(perfluorooctanoic acid)나 환경 호르몬으로 분류되는 PFOS(perfluorooctane sulfonate)가 쉽게 동물이나 식물에 축적되며, 구강이나 흡입을 통해 인체에 쉽게 흡수되므로 간의 손상 및 암을 일으키는 독성물질로 분류되어 최근 전 세계적으로 PFOS/PFOA 관련 제품의 판매 및 제조에 대한 규제가 강화되고 있는 실정이다[16,21].

따라서 이러한 불소계 발수제의 대안으로 왁스, 파라핀, 폴리우레탄, 덴드리머, 실리콘 등의 물질이 사용되고 있다[21]. 그 중 실리콘계 물질은 실록산 고분자 또는 장쇄 지방산을 도입하여 발수코팅제를 제조하는 방법으로, 안정된 화학구조를 가지고 있어 발수성이 뛰어나고 부식성이 없으며 산화되지 않는 화합물이며, 불소계에서 얻을 수 없는 독특한 부드러운 촉감과 유연성을 부여할 수 있다는 점에 불소계 발수제의 대체제로 주목 받고 있다[22,23].

현재 이슈화 되고 있는 항균성과 발수성을 동시에 발현시키기 위해 불소계 발수제와 침상구조의 4급 암모늄 실란계 항균제를 섬유 표면에 고착하는 등 여러 연구들이 진행 중에 있다[14,15,22]. 다만, 불소계 발수제와 은계 항균제를 혼합하여 발수 및 항균처리를 한 경우에는 발수제에 의해 항균제가 봉쇄 되기 때문에 항균성에 상당한 제한이 있으며, 은이온을 과량 사용할 경우, 이온성에 의해 발수성이 저하되는 문제점이 발생하므로 이에 대한 추가적인 개발이 요구되고 있다[1,11]. 또한 이중 처리에 의한 원단의 코팅층이 두꺼워진다는 점에서 제품이 보다 슬림화되고 있는 추세에 부합하지 않다는 부수적인 문제점도 연구에 의해 개선되어져야 할 사항 중에 하나이다.

본 연구에서는 고분자 내에 4급 암모늄염과 긴 알킬체인이 함께 존재하는 Octadecyl dimethyl(3-triethoxy silylpropyl) ammonium chloride(ODDMAC) 를 활용하여 발수 및 항균 특성을 동시에 발현할 수 있는 기능성 면섬유를 개발하고, 그 특성을 분석하고자 한다.

본 연구에 적용된 유기 실리콘 제 4차 암모늄염인 ODDMAC는 양이온성 계면 활성제인 4급 암모늄염과 활성이 우수한 유기 실리콘이 결합된 것으로 항균 유효성분은 3-(trimethoxysilyl) propyl octadecyl dimethyl ammonium chloride이다.

ODDMAC의 구조식은 Figure 1에 나타내었다. 또한 본 연구에서는 항균성 및 발수성 처리에 따른 동시부여 가능한 최적 처리 조건을 확립하고, 각 처리에 의한 특성변화를 분석하였다.

2. 실 험

2.1 시료 및 시약

실험에 사용된 시료는 ISO 105-F02에 따라 면직물(Test Fabrics, InC., Korea))을 사용하였으며, 항균 및 발수제로는 Octadecyldimethyl-(3-trimethoxysilyl-

www.kci.go.kr

Table 1. Properties of fabrics used in this study

Test fabric	Properties of fabric
Cotton	Mass per unit : 115 ± 5 g/m^2 Whiteness value : Y_{10} = 89 ± 2 W_{10} = 80 ± 3 T_{10} = −1 ± 1 Fabric is desized and bleached

propyl) ammonium chloride(ODDMAC, 72% in ethanol, Biosafe SIO 6619.2)은 경인양행(KISCO, Korea)에서 제공받아 사용하였다. 또한 세탁견뢰도 측정시 사용된 중성세정제는 AATCC 1993를 사용하였다. 적용된 면섬유 시료의 특성은 Table 1에 나타내었다.

2.2 실험방법

항균성 및 발수성 동시부여 가능한 기능성 면섬유를 제조하기 위해서 면섬유에 ODDMAC와 에탄올 비율을 다양한 처리조건으로 적용하여 실험을 진행하였다.

농도는 Table 2와 같이 용액을 제조하여 10분간 침지시킨 후 맹글(mangle)을 사용하여 표면에 균일하게 ODDMAC 액을 도포 시켰다. 이때 wet-pick up은 100%를 유지 시켰으며, 80℃에서 3분간 건조하였다. 건조된 면직물을 텐터(Tenter)에서 Table 2의 기재에 따라 온도별 조건을 달리하여 고착(cure)을 진행하였다. 미고착된 가공제를 제거하기 위해 시료를 에탄올에 2회, 증류수에 2회 수세하여 상온에서 24시간 건조하였다.

2.3 분석

2.3.1 주사전자현미경(Scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy, SEM-EDS)

ODDMAC로 처리된 면섬유의 표면과 미처리 시료의 표면을 비교하기 위해, 주사전자현미경(SEM, S-4100, Hitachi Co. Ltd, Japan)을 사용하였다. 시료는 백금 진공 증착을 하여 가속 전압 15kV과 배율 2.00k로 표면 상태 및 배율 200으로 단면상태를 촬영하였다. X-ray 분광분석기(EDS, Horiba, EX-250, Japan)를 통해 면섬유 표면의 원소분석을 실시하였다.

2.3.2 광전자분광기(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

ODDMAC로 처리가 된 면섬유의 심층적 조성 C, O, Si, N 원소 분석을 위해 X-선 광전자 분광기(Quantera SXM, ULVAC-PHI., Japan)를 사용하여 관찰하였다.

2.3.3 적외선 분광기(Fourier transform infrared spectroscopy , FTIR)

면섬유와 ODDMAC의 curing 처리온도에 따른 functional group의 변화를 관찰하기 위해 ATR-FTIR(Spectrum100, Perkin Elmer, USA)을 이용하여 측정하였다. FTIR을 사용하여 resolution 2 cm^{-1}, 파장범위는 4000~400 cm^{-1}의 영역에서 24회 scan하여 측정하였다.

2.4 세탁견뢰도 측정

ODDMAC가 처리된 면섬유의 항균성 지속 여부를 관찰하기 위해 세탁 50회 실시하여 접촉각 및 항균성

Table 2. The condition treated condition of cotton.

ODDMAC Contents(%)	Curing Temperature(℃)	Curing Times(min)
1	130	3
3	150	
5	170	
7	180	
10	200	
20		

www.kci.go.kr

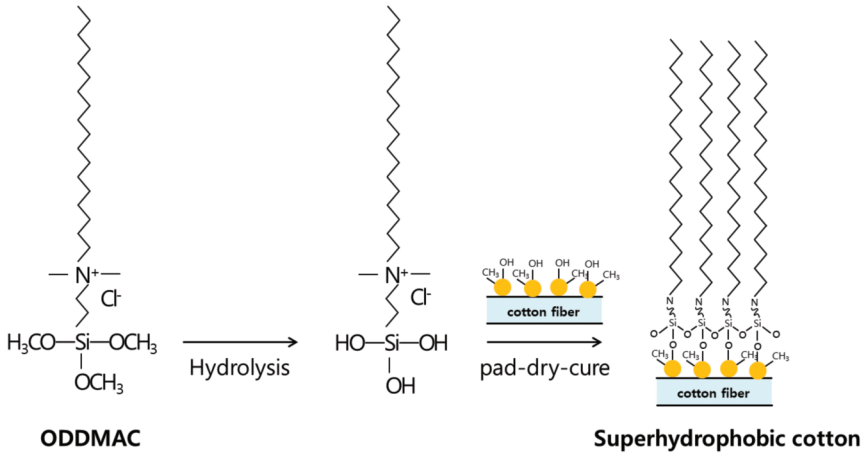

Figure 2. Suggested reaction mechanism of ODDMAC with cotton fiber.

테스트를 측정하였다. 세탁견뢰도는 KS K ISO 105-C10:2006 방법으로 진행하였다. 세정제는 AATCC 1993을 사용하였으며, 세정제의 농도는 5g/L, 세탁시 온도는 40℃±2에서 세탁되었다.

2.5 항균테스트

박테리아는 *Klebsiella pneumoniae*(ATCC 4352), *Staphylococcus aureus*(ATCCBAA 1707)을 시료에 적용시켜 균에 대한 저항성을 측정하였다. -80℃에서 동결된 글리세롤 스톡을 Luria-Bertani(LB) 액체배지(배지와 증류수의 비율 1:50)에 37℃에서 24시간동안 200rpm으로 활성화시켰다. 활성화된 LB 액체배지를 시료에 1mL 접종하고 24시간 동안 상온에서 방치한 후, 방치된 시료를 생리식염수(0.85%)에 넣고 voltex를 사용하여 희석하였다. 희석시킨 용액을 LB agar 고체배지에 0.1mL를 도말한 다음, 37℃에서 24시간 동안 배양시킨 뒤, 생존 박테리아의 수를 세어 colony-forming units(CFUs) 를 계산하여 항균성을 확인하였다[6,7,24].

항균성과 발수성을 동시에 지니는 최적 처리조건은 처리농도를 10%(o.w.f.)이상인 ODDMAC/ethanol 용액에 면섬유를 침지시켜 pad-dry-curing 가공공정을 통해 고착(cure)처리온도 170℃, 고착(cure)처리시간 3분으로 고정하여 실험을 진행했다. ODDMAC처리된 170℃(Pad-dry-curing) 면섬유를 에탄올 및 증류수 각각 2회 수세한 시료와 동일한 조건에서 50회 세탁한 시료, 미처리 시료 즉, 총 3개의 시료로 진행하였다.

2.6 접촉각 측정(Contact angle measurement)

ODDMAC로 코팅된 면섬유와 미처리 시료의 물리적 특성변화를 확인하기 위해 접촉각 측정기(Contact angle measurement OCA20, Jin Tech Trading Corp., Korea)를 사용하여 측정하였다. 각 측정에서 증류수를 10㎕의 양만큼 떨어뜨린 후 측정하였으며 디지털 카메라를 이용하여 사진으로 촬영하여 surface energy의 변화를 분석하였다. 동일한 시료를 3회 반복 측정한 후 평균값을 계산하여 비교하였다[12,15,18].

2.7 색상 변화 측정

CCM(Computer Color Machining, Korea)을 이용한 염색된 면섬유의 ODDMAC 가공처리 전후에 따른 색차 및 색변화를 비교분석하였다(Figure 2). 염료는 반응성 염료인 C.I.Reactive Red 147을 사용하였다. 염색한 직물의 색상은 색차계 CCM을 사용하여 D65 광원, 100시야에서 L*, a*, b*값을 동일 조건으로 4회 측정하여 평균값을 내었다. 그 평균치는 Kubelka-Munk식(1)에 따라 K/S값(λmax=520m)을 산출하였다[25,26].

$$K/S=(1-R)^2/2R \quad \cdots\cdots (1)$$

where,
K : Absorption coefficient
S : Scattering coefficient
R : Reflectance

www.kci.go.kr

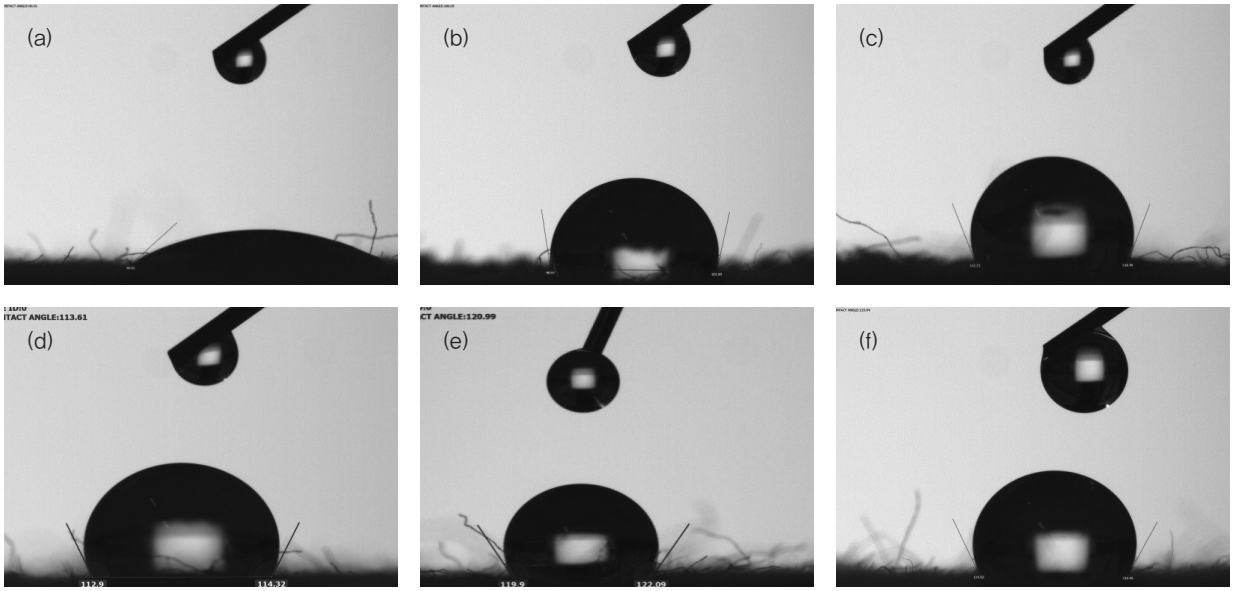

Figure 3. Contact angle of water droplets according to processing concentration; (a) ODDMAC 1%, (b) ODDMAC 3%, (c) ODDMAC 5%, (d) ODDMAC 7%, (e) ODDMAC 10%, (f) ODDMAC 20%.

Table 3. Contact angle of water droplets according to processing contents

Treatment conc. (%o.w.f)	1	3	5	7	10	20
Contact angle (deg)	40°	104°	111°	117°	121°	116°

*Curing condition : 170℃(3min)

3. 결과 및 고찰

3.1 발수특성 평가

ODDMAC 처리한 면섬유의 발수성을 확인하기 위해 접촉각 측정기를 사용하였으며, 이를 통해 접촉각의 변화를 비교 분석하여 Figure 3에 나타내었다. 일반적으로 접촉각이 $\theta < 90^\circ$인 경우 고분자의 표면이 친수성(hydrophilic)을 나타내며, $\theta > 90^\circ$인 경우 고분자 표면의 소수성(hydrophobic), $\theta > 110^\circ$일 때 초소수성(super-hydrophobic)으로 알려져 있다[18,202,21].

발수성 최적조건을 확인하기 위해 ODDMAC/ethanol 혼합액의 농도를 달리하여 면섬유에 처리한 후 접촉각을 측정하여 그 결과 값을 Table 3에 나타내었다.

추가적으로 초기 측정값과 20초 지난 후인 결과도 측정하여 최적 소수성 표면특성 유지조건을 확인하였다. Figure 3에서 나타나듯이 ODDMAC 1, 3 및 5%로 처리 면섬유의 초기 접촉각과 20초후 접촉각을 비교한 결과, 물방울이 면섬유에 서서히 흡수되어 $\theta > 90^\circ$ 인 친수성 표면을 확인하였고 ODDMAC 농도 7, 10 및 20%로 처리한 면섬유의 초기 측정값과 20초 후 오차범위가 $\theta \pm 5$로 접촉각이 $\theta > 110^\circ$로 소수성 표면을 확인하였다. 또한 접촉각 측정 결과 ODDMAC 농도 10%일 때 접촉각 121°로 측정되어 가장 super-hydrophobic한 성질이 확인되었으며, 이를 근거로 추가적 실험에 따른 ODDMAC/ethanol 용액의 농도는 10%로 진행하였다.

10%농도에 따른 고착(cure)처리온도를 달리하여 최적 발수조건을 확인하고자 실험을 진행하였다. 그 결과 Figure 4와 Table 4를 보면 10% ODDMAC/ethanol 용액에 침지한 면섬유를 150℃에서 처리 시접촉각은 119°, 170℃은 121°, 180℃은 124°, 200℃에서는 126°로 나타났으며, 처리온도가 높아질수록 접촉각이 증가하여 발수성이 증가함을 확인하였다. 다만 상대적으로 고온인 180, 200℃ 이상으로 고착(cure)시킨 후

www.kci.go.kr

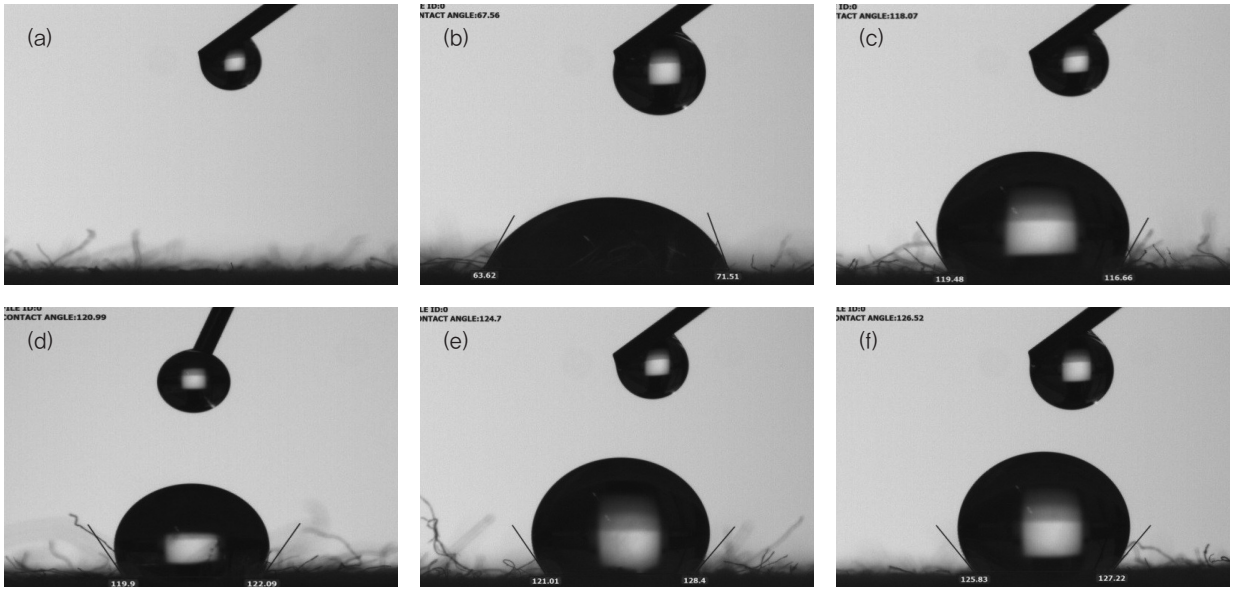

Figure 4. Contact angle of water droplets according to processing temperature; (a) untreated cotton, (b) 130℃ (3min), (c) 150℃(3min), (d) 170℃(3min), (e) 190℃(3min), (f) 200℃(3min).

Table 4. Contact angle of water droplets according to processing temperature

Treatment temp. (℃)	Control	130	150	170	180	200
Contact angle (CA˚)	–	68˚	119˚	121˚	124˚	126˚

에는 황변이 되며, 본래 면섬유의 특성으로 인해 200℃이상 고착시 현저한 색상변화를 확인하였다[1,22,24].

따라서 ODDMAC를 처리한 면섬유 색상 변화와 접촉각이 일정시간이 흐른 후에도 θ〉120˚로 유지되는 고착처리조건 170℃(3min)가 발수성 최적 처리조건으로 확인하였다.

3.2 ODDMAC 코팅된 특성분석

3.2.1 시료 표면 관찰 및 원소분석

전자주사현미경으로 ODDMAC 처리 전후 면섬유 표면구조를 확인하여 Figure 5에 나타내었다.

Figure 5를 살펴보면 (a)미처리 시료보다 (b), (c) ODDMAC가 처리된 면섬유의 표면이 비교적 매끈한 것을 확인 할 수 있다. 이는 ODDMAC의 에톡시 실란 부분이 면섬유의 하이드록실기와 일부 반응을 하고, 나머지 부분은 실록산으로 중합하여 섬유표면에 얇은 코팅 막을 형성하였기 때문으로 사료된다.

ODDMAC가 면섬유에 화학적으로 결합되어 있는지를 확인하기 위하여 SEM-EDS를 통해 표면 원소를 분석한 결과를 Figure 6에 나타내었다.

그 결과 Figure 6와 Table 5의 (a)미처리 면섬유의 표면에는 C, O의 고분자를 구성하는 기본원소를 확인할 수 있었으며, (b) ODDMAC 처리된 면섬유의 표면에는 C, O를 포함한 Si 원소가 존재하는 것을 확인하여 ODDMAC가 처리된 면섬유의 표면에 Si 원소가 부착되었음을 알 수 있었다.

3.2.2 시료 심층 구조 분석

광전자 분광기(XPS)를 이용하여 ODDMAC가 처리된 면섬유의 화학적 변화 및 심층적인 표면조성 원소를 분석한 Figure 7에 나타내었다.

Figure 7에 나타난 바와 같이 코팅되지 않은 면섬유에서는 Cellulose의 구성 원소인 C_{1s}와 O_{1s} peak 만 관찰 되었으나 ODDMAC로 코팅한 면섬유에는 C_{1s}, O_{1s} 뿐만 아니라 ODDMAC에 존재하는 Si_{2p}, N_{1s} 및 Cl_{2p}도

www.kci.go.kr

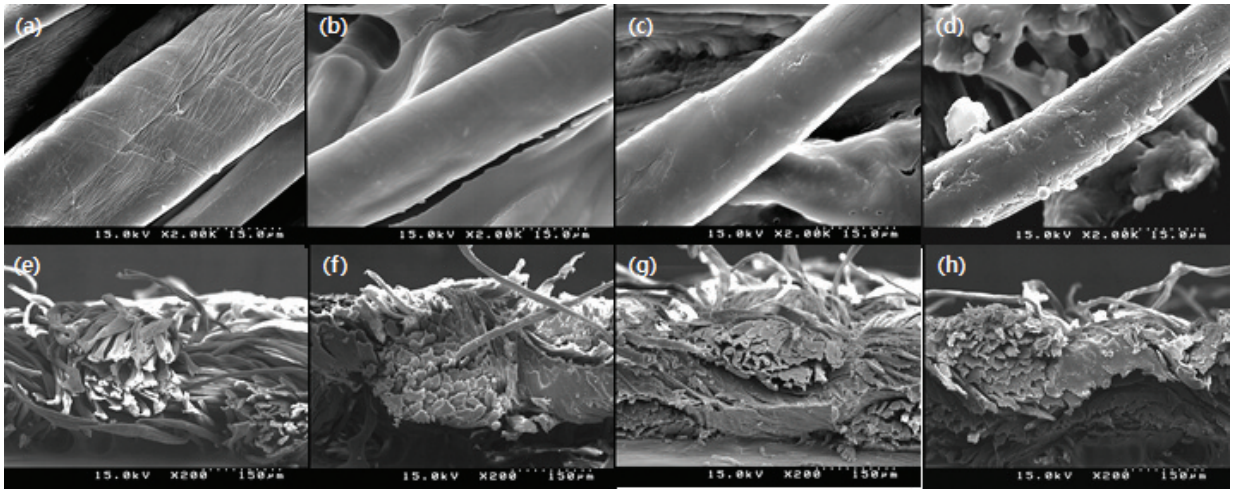

Figure 5. Surface and Cross-sectional SEM image of (a);(e) untreated cotton, (b);(f) treated cotton with ODD-MAC(150℃,3min), (c);(g) ODDMAC(170℃,3min), (d);(h) ODDMAC(170℃,3min) and 50 washing.

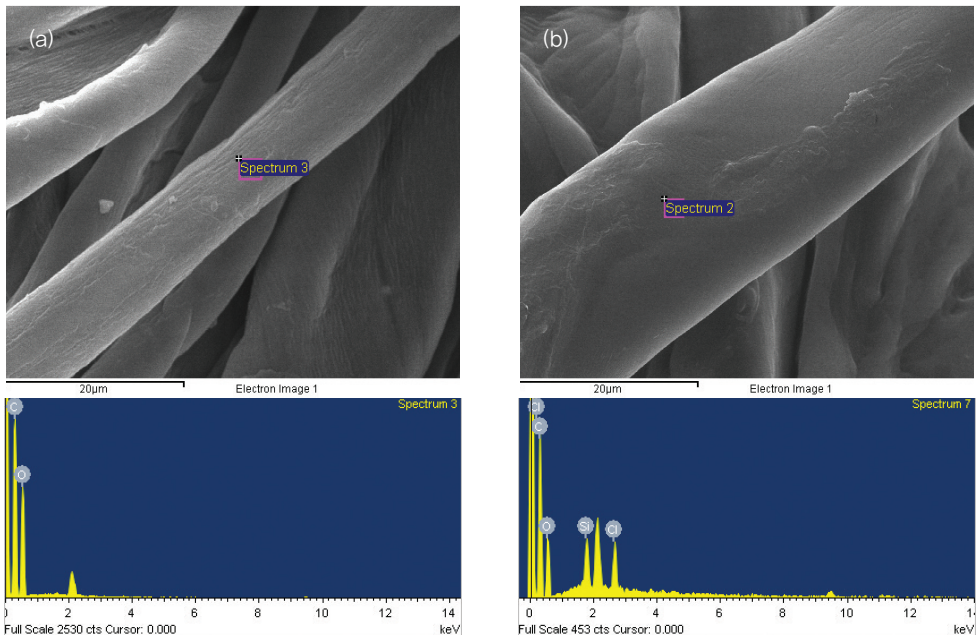

Figure 6. SEM-EDS analysis of (a) untreated cotton (b) treated cotton with ODDMAC(170℃, 3min).

Table 5. Analyzed elements of (a) untreated cotton (b) treated cotton with ODDMAC(170℃, 3min)

Element		Weight(%)	Atomic(%)
(a)	C K	54.02	61.01
	O K	45.98	38.99

Element		Weight(%)	Atomic(%)
(b)	C K	68.34	75.77
	O K	26.59	22.13
	Si K	1.91	0.91
	Cl K	3.16	1.19

www.kci.go.kr

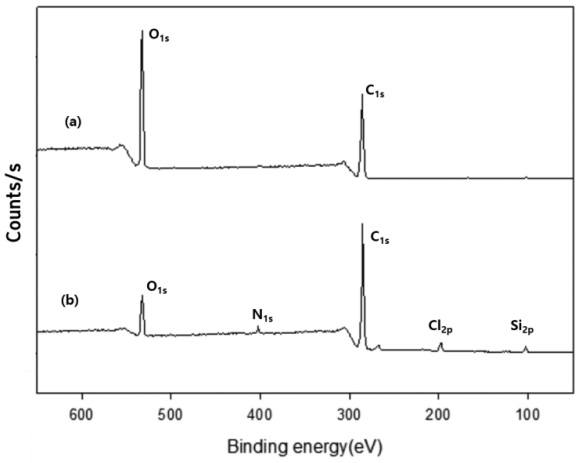

Figure 7. XPS spectra of (a) untreated cotton (b) treated cotton with ODDMAC(170℃, 3min).

존재하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 Table 6에 기재된 바와 같이 C_{1s}의 총 구성 비율이 63.73%에서 81.24%로 급격히 증가한 것을 볼 수 있는데 이는 면섬유 표면에 ODDMAC의 실록산의 유기 polymer가 면섬유와의 결합으로 인한 C_{1s} 함량의 증가로 사료된다. 표면특성변화를 확인하고자 O_{1s} 분자량 대비 C_{1s}분자량 비교 분석하여 그 결과를 Table 6에 나타내었다.

Table 6을 살펴보면 ODDMAC 미처리 시료는 O_{1s}/C_{1s}는 0.54이고, ODDMAC 처리한 시료의 O_{1s}/C_{1s}는 0.14이므로 표면에서의 C_{1s}의 상대적 분자량이 늘어나 소수화 되었다는 것을 확인하였다. 이는 ODDMAC의 처리에 의해 시료의 표면에 탄소를 포함하는 다양한 작용기들이 생겨나 표면화학조성이 변화한다고 여겨진다. 또한 ODDMAC 처리된 면섬유에서 Binding energy 101.78eV 의 Si와 401.61eV 의 N peak가 나타나는 것을 확인 할 수 있었다. 즉, SEM-EDS에서 살펴 볼 수 없었던 내용을 XPS 스펙트럼 분석을 통해 N원자를 추가적으로 확인함으로써 4급 암모늄염이 면섬유 표면에 부착됨을 확인할 수 있었다.

3.2.3 분자 구조 분석

면섬유와 ODDMAC와 고착처리온도에 따른 functional group의 변화를 확인하기 위해 FTIR로 분석하였다. FTIR 분석결과 Figure 8을 보면 (a) 미처리 시료에서 발견할 수 없었던 2950cm^{-1}에서 C-H stretch(s) 강한 흡수 피크가 ODDMAC 처리한 면섬유에서 관찰되며, 1400cm^{-1}에서 Si-CH_2-의 vibrational scissoring 및 symmetric bending 흡수 밴드가 관찰되어 합성한 실리콘 나노입자의 표면의 Octadecyl dimethyl 그룹으로 덮여 있는 것으로 추정된다.

동일한 Curing 처리시간(3min) 조건에서 Curing 온도가 커질수록 C-H stretch(s)에서 2950m^{-1}와 1400m^{-1}에 서 Si-CH_2-의 흡면섬유표면과 ODDMAC의 산소원자가 피크가 증가되어 실리카 코팅된 표면에서는 Hydrophobic한 특성이 증가됨을 확인하였다.

3.3 항균 특성

ODDMAC 처리한 면섬유의 항균성을 확인하기 위하여 KS K0693-2006 균소감소법에 따라 실험균주 그람음성균인 폐렴구균(*K.pneumoniae*)과 그람양성균인 황색포도상구균(*S.aureus*)을 사용하여 그 결과를 Table 7에 나타내었다. 섬유에 접종한 *K.pneumoniae*와 *S.aureus*에 대하여 ODDMAC 처리한 시료는 각 실험균주를 불성화시킨 고체배지는 깨끗하며, 반면에 미처리 시료는 균 활성이 현저히 많이 진행된 것을 확인할 수 있었다. 이를 근거로 ODDMAC 처리된 면섬유가 항균력을 가지고 있다고 추측할 수 있었다. 미처리시료와 ODDMAC로 처리한 면섬유의 균주에 대한 저항성을 분석하여 Table 7에 나타내었다. 표에 기재된 것과 같이 미처리 시료와 비교하였을때 농도 10% ODDMAC 처리한 면섬유는 그람양성균인 *S.aureus*

Table 6. Atomic percent of each element; (a) untreated cotton (b) treated cotton with ODDMAC(170℃, 3min)

Element	(a) Untreated cotton atomic(%)	(b) Treated cotton atomic(%)
O_{1s}	34.11	11.20
Si_{2p}	-	3.71
C_{1s}	63.73	81.24
N_{1s}	-	3.85
O_{1s}/C_{1s}	0.54	0.14

www.kci.go.kr

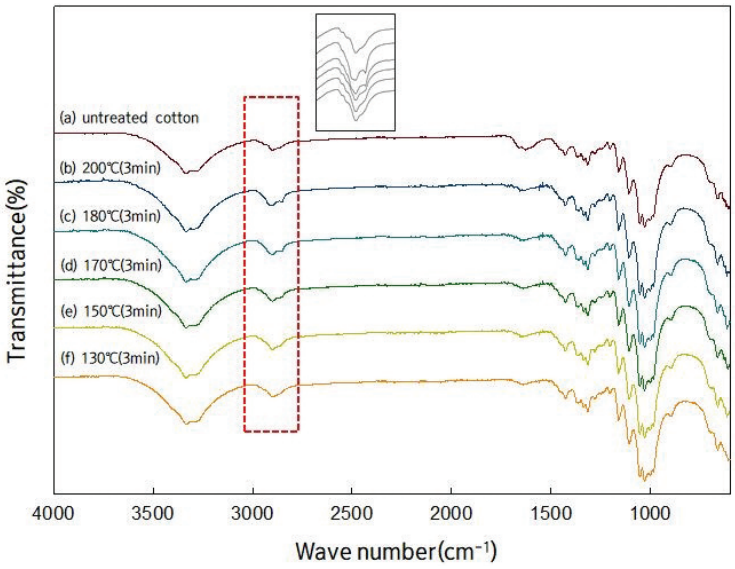

Figure 8. FTIR spectra of (a) untreated cotton (b), (c), (d), (e), (f) cotton fibers with ODDMAC.

과 그람음성균인 *K. pneumoniae*인 실험균주에서 정균감소율 99.9%로 매우 우수한 항균성을 나타내었다. 이러한 결과로 ODDMAC가 처리된 면섬유는 강력한 항균 기능성이 부여된다는 것을 확인할 수 있었다.

3.4 세탁견뢰도 및 내구성

ODDMAC가 처리된 면섬유의 항균성 지속 여부 및 내구성을 관찰하기 위해 세탁견뢰도 테스트를 실시하여 그 결과를 Table 7에 나타내었다.

정균감소율이 99.9%로 우수한 항균성을 나타낸 시료에 50회 세탁한 후 발수성은 저하되었으나, *K.pneumoniae*와 *S. aureus*에 대한 정균감소율 99.9%로 나타나 내세탁성이 우수함을 확인하였다. 이는 세탁 도중 발생한 섬유 간 마찰로 인해 면섬유표면에 부착된 ODDMAC의 일부가 면섬유 섬유상에서 탈락되는 것으로 추정되며, Figure 5에서 SEM이미지에서도 (b), (c) 세탁 이전의 ODDMAC가 처리된 면섬유의 표면과 (d) 50회 세탁 이후 ODDMAC가 처리된 면섬유의 표면을 확인하였을때 코팅된 일부가 떨어져나갔음을 확인 할 수 있었다. 따라서 잔존하는 ODDMAC로 인해 항균특성을 발현하는 것으로 확인되었다.

3.5 광원에 따른 색상 변화 측정

ODDMAC 처리시 면섬유의 표면색이 약간의 황변되는 성질을 가지고 있기 때문에 많은 유의가 필요하다. 따라서 섬유 표면색 및 색차를 알아 보기 위해 CCM을 사용하여 섬유 표면색 및 색차를 알아보기 위하여 염색된 면섬유에 ODDMAC처리 전후의 각 시료의 L* a* b*을 측정하여 ΔE* 값을 식(2)을 이용하여 구하였다[25].

$$\Delta E^* = \{(\Delta L)^2+(\Delta a)^2+(\Delta b)^2\}^{1/2} \cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

Table 7. Antimicrobial test results of cotton fibers treated with ODDMAC

Sample	Times(h.)	*Bacterial no.(cfu/sample)*	
		***S. aureus* ATCC6538**	***K. pneumoniae* ATCC 4352**
Untreated cotton	0	1.6E+04	1.6E+04
	18±1	1.3E+06	1.9E+07
10%,170(3min)	18±1	0.0E+00	0.0E+00
10%,170(3min)+50 washing	18±1	0.0E+00	0.0E+00

www.kci.go.kr

Table 8. Color difference of (a) untreated cotton, (b) cotton fibers with ODDMAC(170℃, 3min)

Fabric	L*	a*	b*	K/S
Untreated	39.95	55.94	0.90	0.05
10%, 170℃(3min)	39.02	56.21	1.33	0.08

색상변화를 비교 분석한 결과를 Table 8에 나타내었다. L은 white와 black 정도인 명도를 나타내고, a는 red와 green 정도인 적색도를 나타내며 b는 yellow와 blue의 정도인 황색도를 나타낸다[19,20,23]. ΔE^*값이 1보다 큰 경우 육안으로 색상 변화 인지가 가능한 수준이고, ΔE^*값이 3보다 작은 경우 천연색소가 함유된 소재로써 응용이 가능한 것으로 알려져 있다[2,13,17].

Table 8에서 표준광인 D65 광과 다른 3가지 광원과의 명도값 차이를 비교하였다. D65-10 광원하에서 명도 차이 값이 1이 넘지 않으므로 광원이 일치한다고 할 수 있다. 따라서 ODDMAC처리한 염색된 면섬유와 염색된 미처리 면섬유의 색차는 사실상 일치한다고 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 소수성 역할을 하는 octadecyl기와 항균성 효과를 띄는 4급 암모늄을 가진 ODDMAC를 이용하여 한 공정 내에서 항균성 및 발수성의 동시부여가 가능한 면섬유에 대한 연구를 진행하여 다음과 같은 결론을 얻었다[16,19].

ODDMAC가 처리된 면섬유의 XPS측정 결과로 ODDMAC의 long alkyl chain 부착으로 인하여 탄소(C)함량이 증가되었다. 또한 면섬유를 ODDMAC에 침지하여 Pad-dry-cure한 결과 접촉각이 θ=121°으로 측정되어 ODDMAC 처리 면섬유는 super-hydrophobic 표면특성으로 발수성이 발현되었다.

항균성은 ODDMAC가 처리된 면섬유가 그람양성균인 *S. aureus*와 그람음성균인 *K. pneumoniae*에 대하여 정균감소율 99.9로 우수한 항균 성능을 나타내었다. 뿐만 아니라 세탁 50회 이후 접촉각은 121°에서 100°으로 줄어들었으나, 세탁 50회 이후 항균성은 그람양성균인 *S. aureus*와 그람음성균인 *K. pneumoniae*에 대하여 여전히 정균감소율 99.9%로 나타나 ODDMAC 처리한 면섬유의 내세탁성 및 항균성을 확인하여 ODDMAC와 면 섬유의 상호작용을 통하여 강한 결합력을 나타내는 것을 확인하였다.

본 연구에서 ODDMAC를 처리된 면섬유에 처리할 경우 처리된 면섬유 제품은 항균성을 지님과 동시에 발수성이 발현됨을 확인하였으며, 이를 근거로 ODDMAC를 이용한 항균 및 발수가공은 공정 단계를 최소화 시켜 공정단가를 절감시킬 수 있을 뿐만 아니라, 발수 및 항균 특성 또한 우수하여 향후 발수 및 항균가공 분야에 폭넓게 적용될 것으로 기대된다.

References

1. S. Tarimala, N. Kothari, N. Abidi, E. Hequet, J. Fralick, and L. L. Dai, New Approach to Antibacterial Treatment of Cotton Fabric with Silver Nanoparticle-doped Silica using Sol-gel Process, *Journal of Applied Polymer Science*, **101**, 2938(2006).
2. S. J. Park, J. W. Lee, S. S. Kim, and S. O. Lee, Surface Characteristics, Antimicrobial and Photodegradation Effect of Cotton Fibers Coated with TiO_2Nanoparticles and 3-Mercapto-propyltrimethoxysilane(3-MPTMS), *Textile Coloration and Finishing*, **30**, 245(2018).
3. S. Ivan and S. Branka, Silver Nanoparticles as Antimicrobial Agent: a Case Study on E. coli as a Model for Gram-negative Bacteria, *Journal of Colloid and Interface Science*, **275**, 177(2004).
4. K. Pinar, W. Lynn, E. O. Dennis, and J. W. Kenneth, Highly Effective Contact Antimicrobial Surfaces via Polymer Surface Modifiers, *Langmuir*, **23**, 4719(2007).
5. K. Usami, S. Sugahara, M. Kobayashi, K. Sumimura, T. Hattori, and M. Matsumura, Preparation and Properties of Silica Films with Higher-alkyl Groups, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **260**, 199(1999).
6. Y. H. Kim, C. W. Nam, J. W. Choi, and J. H. Jang, Durable Antimicrobial Treatment of Cotton Fabrics

www.kci.go.kr

using N-(-hydroxy)propyl-3-trimethylammonium Chitosan Chloride and Polycarboxylic Acids, *Journal of Applied Polymer Science*, **88**, 1567(2003).

7. S. S. Kim, J. E. Park, and J. W. Lee, Properties and Antimicrobial Efficacy of Cellulose Fiber Coated with Silver Nanoparticles and 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane (3-MPTMS), *Journal of Applied Polymer Science*, **199**, 2261(2011).
8. Y. H. Kim and S. Gang, Durable Antimicrobial Finishing of Nylon Fabrics with Acid Dyes and a Quaternary Ammonium Salt, *Textile Research Journal*, **71**, 318(2001).
9. B. P. Mitesh, A. P. Samir, R. Arabinda, and M. P. Rajni, Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity of Acrylic Copolymers, *Journal of Applied Polymer Science*, **89**, 895(2003).
10. K. Akihiko, l. Tomiki, and E. Takeshi, Polymeric Phosphonium Salts as a Novel Class of Cationic biocides III, Immobilization of Phosphonium Salts by Surface Photografting and Antibacterial Activity of the Surface-treated Polymer Films, *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry*, **31**, 1467(1993).
11. E. Kenawy, F. I. Abdel-Hay, A. El-Raheem, R. El-Shanshoury, and M. H. El-Newehy, Biologically Active Polymers V. Synthesis and Antimicrobial Activity of Modified Poly(glycidyl methacrylate-co-2-hydroxyethyl methacrylate) Drivatives with Quaternary Ammonium and Phosphonium Salts, *Journal of Polymer Science: Part A Polymer Chemistry*, **40**, 2384(2002).
12. P. Kurt, L. J. Gamble, and K. J. Wynne, Surface Characterization of Biocidal Polyurethane Modifiers Having Poly(3,3-substituted)oxetane Soft Blocks with Alkylammonium Side Chains, *Langmuir*, **24**, 5816(2008).
13. J. Liang, K. Barnes, A. Akdag, S. D. Worley, J. Lee, R. M. Broughton, and T. S. Huang, Improved Antimicrobial Siloxane, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 18616(2007).
14. J. Isquith, E. A. Abbott, and P. A. Walters, Surface-Bonded Antimicrobial Activity of an Organosilicon Quaternary Ammonium Chloride, *Applied Microbioi*, **24**, 859(1972).
15. G. S. Cho, J. S. Cho, and M. Y. Sohn, A Study on the Development of Antimicrobial Finished and Water Repellent Nonwoven Fabrics using Organic Silicon Quaternary Ammonium Salt, *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, **14**, 216(1990).
16. J. Hazziza-Laskar, N. Nurdin, G. Helary, and G. Sauvet, Biocidal Polymers Active by Contact I, Synthesis of Polybutadiene with Pendant Quaternary Ammonium Froups, *Journal of Applied Polymer Science*, **50**, 651 (1993).
17. J. Liang, R. Wu, T. S. Huang, and S. D. Worley, Polymerization of a Hydantoinylsiloxane on Particles of Silicon Dioxide to Produce a Biocidal Sand, *Journal of Applied Polymer Science*, **97**, 1161(2005).
18. D. G. Kim, B. H. Lee, and K. C. Song, Preparation of Non-Fluorinated Water Repellent Coating Films Using Methyltrimethoxysilane and Trimethylethoxysilane, *Korean Chemical Engineering Research*, **57**, 177(2019).
19. P. K. Park, B. O. Lee, H. C. Kim, and H. Y. Kim, Flame Retardant and Water Repellent Finishing of Automobile Indoor Fabrics, *Journal of the Korean Society of Dyers and Finishers*, **11**, 7(1999).
20. S. M. Park, J. Y. Kim, I. J. Gwon, and N. S. Yun, Flame Resistant Water Repellent Antibacterial Finishing Method for Cotton Textiles, *Journal of the Korean Society of Clothing and Textiles*, **39**, 125(2008).
21. Y. C. Ko, B. D. Ratner, and A. S. Hoffman, Characterization of Hydrophilic-hydrophobic Polymeric Surfaces by Contact Angle Measurements, *Journal of Colloid and Interface Science*, **82**, 1(1981).
22. N. Veronovski, M. Sfiligoj-Smole, and J. L. Viota, Characterization of TiO_2/TiO_2-SiO_2 Coated Cellulose Textiles, *Textile Research Journal*, **80**(1), 55(2000).
23. L. Kou, J. Liang, X. Ren, H. B. Kocer, S. D. Worley, R . M. Broughton, and T. S. Huang, Novel N-halamine Silanes, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **345**, 88(2009).
24. Y. Y. Sun and G. Sun, Durable and Regenerable Antimicrobial Textile Materials Prepared by a Continuous Frafting Process, *Journal of Applied Polymer Science*, **84**, 1592(2002).
25. J. R. Kim, S. J. Lee, and S. S. Kim, Color Differences of Standard Samples according to Their Lightness Levels,

www.kci.go.kr

Textile Coloration and Finishing, **17**, 19(2005).
26. U. Hirobumi, V. Jayalakshmi, and V. Trithala, Color Stability of Dental Composites as a Function of Shade, *Journal of Prosthetic Dentistry*, **79**, 372(1998).

Authors

전혜지 영남대학교 파이버시스템공학과 석사과정 학생
이재웅 영남대학교 파이버시스템공학과 교수

www.kci.go.kr