벤조페논계 흡진형 항균제를 이용한 PET의 항균가공

채효정 · 윤남식 · Mahmood Rashad · 김태경 · 허만우*

경북대학교 섬유시스템 공학과, *경일대학교 섬유패션학과

1. 서 론

우리는 경제발전과 함께 기능성 제품이 주위에 많아지고 여유나 건강을 생각하는 사회가 되어 일상생활 환경의 청결성이나 쾌적성을 중요시하게 되었다.

각 기업은 이런 세계 동향을 빨리 착안하고 건강 위생이라는 관점부터 주위 미생물의 번식을 억제하고 악취발생을 방지하는 항균방취 가공제품의 개발 연구에 몰두하면서 의류에서 가전제품에 이르기까지 항균제품이 늘어나고 있다.

미생물로부터 우리의 몸을 보호하기위해 시작된 항균가공은 면섬유뿐만 아니라 PET섬유에도 적용되고 있지만 의류의 안감지나 산업용필터에 사용되는 PET섬유의 항균제는 안전성, 내구성, 안정성 및 제조방법등의 제약으로 인해 소수에 불과하다. 항균제의 종류에는 무기계, 유기계, 천연물계가 있으며 가공법에는 혼입방사하는 원사개량법과 후가공에서 부여하는 후처리계가 있다. 후처리 가공법은 제조직후의 천을 사용목적이나 용도에 맞게 성능을 부여하기 위하여 각종의 마무리 가공을 행하는 것으로 후처리가공을 종류별로 설명하면 섬유와 항균제성분을 가교결합시켜 반응성수지로 섬유표면에 열고정시키는방법과, 항균제를 섬유표면에 흡착시키는 방법과 유기실리콘계 4급 암모늄염을 섬유표면의 관능기와 트리메톡시기와의 공유결합에 의하여 고정화시키는 방법이 있다.

본 연구에서는 유기계 4급 암모늄염계 항균제인 *N*-(6-4(benzoyl phenylamino)hexyl)-*N*-*N*-dimethyldodecyylammonium bromide합성하고 후처리가공하여 그에 따른 항균성 및 내구성을 평가하고 고찰하였다. 소수성인 4-aminobenzophenone은 폴리에스테르와 친화력이 있어 화합물을 섬유에 고정하는 역할을 하며 4급 암모늄염 부분은 폴리에스테르 표면에 배향되어 항균작용을 하는 것으로 나타나고 있다. 구조중 소수성인 Aminobenzophenone부분은 폴리에스와 친화력이 있어 화합물이 섬유에 일단 흡착되면 우수한 내구성을 부여할 수 있을 것으로 생각된다.

설계한 모델 화합물은 수용성이고 또한 흡진방법에 의해 처리하므로 처리된 피염물은 내구성 뿐만 아니라 균염성 및 촉감도 양호할것으로 기대되며, 무색의 가공제로 섬유의 색상에는 아무런 영향을 미치지 않을것 으로 예상된다.

2. 실 험

2.1 시료 및 시약

실험에 사용된 직물은 정련 처리된 100% PET직물을 사용하였으며 합성시에 사용된 시약은 4-amino-benzopenone(Aldrich, 1급)과 1,6-dibromohexane(Aldrich, 1급)은 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

N,N-dimethyldodecylamine(Aldrich, 97%, 1급)과 용매로 사용한 acetone nitrile(덕산, 1급) n-hexane(덕산, 1급)은 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

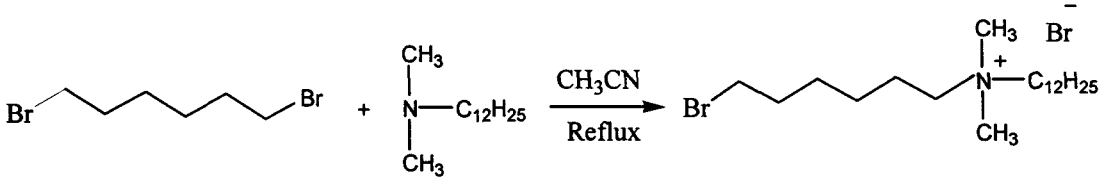
2.2 항균제의 합성 (Scheme 1,2)

200-mL 둥근 프라스크에 1,6-dibromohexan(9.8g, 40 mmol)을 칭량하여 넣고 acetonitrile(15 mL)로 용해하였다. 이 용액에 dimethyldodecylamine(2.13 g, 10 mmol)용액(acetonitrile, 5 mL)을 교반하면서 가하고 무수염화칼슘건조관을 냉각기에 장착하고 3 시간 동안 환류 가열하였다. 반응물을 냉각한 후 회전증발기로 반응용매를 제거하여 점성의 반응 잔류물을 얻었다. 이 혼합물에 헥산(170 mL)를 가하고 잘 교반하면 잔류물을 슬러리상으로 잘 분산시키고, 이를 정치하여 반응물을 침전시키고 상등액을 경사법으로 제거하여 과잉의 1,6-dibromohexane을 추출 제거하였다. 이 조작을 3회(100 mL x 3) 더 실시하고, 침전물을 진공건조하여 옅은 갈색의 점성생성물(4.83 g, 100%)을 얻었다.

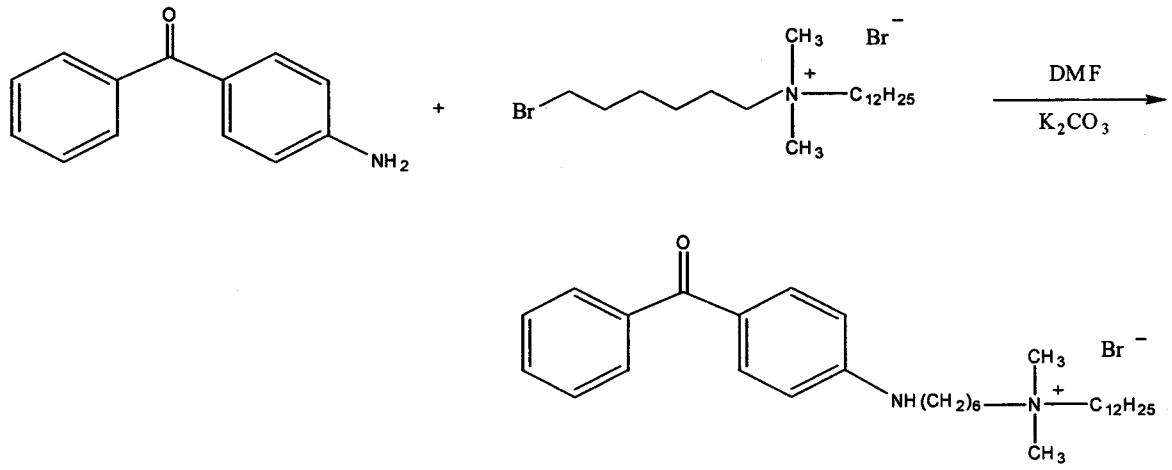
100-ml 둥근 프라스크에 *N*-(6-bromohexyl)-*N*-*N*-dimethyldodecylammonium bromide(4.6 g, 10 mmol) 와 4-aminobenzophenone (3.0 g, 15mmol)을 평량하여 넣고 DMF(20 ml)을 넣고 용해하였다. 무수염화칼슘건조관을 냉각기에 장착하고 72시간동안 95℃에서 반응하고 실온으로 냉각한 후, 탄산칼륨(1.4 g, 10 mmol)을 넣고 1시간 교반하였다. 반응용매를 진공증류하여 제거 하고 남은 오일상의 반응 혼합물을 디클로로메탄 (100 mL)에 녹이고 여과 보조제(celite)를 이용하여 디클로메탄으로 여과하여 불용성 무기질을 제거하였다. 여액을 증발농축하여 얻어진 갈색 오일상의 잔류물을 칼럼크로마토그라피법 (실리카겔, 디클로로메탄 →에틸아세테이트→메탄올/크로로포름 1:2)으로 분리 후 디클로로메탄와 포화된 sodium bromide의 혼합물을 이용하여 분액 분리하면 생성물은 유기상으로 이용하여 추출이 가능하지만 생성물은 소량을 얻었다.

2.3 항균제의 흡진처리

합성한 항균제의 PET직물에 대한 흡착여부를 확인하기 위하여 농도에 따른 항균제의 염착량을 고찰하였다. 처리농도 0.1~0.5% owf, 온도 130℃, 염색시간 60분, 욕비 10:1조건에서 어떠한 조제도 첨가하지 않고 염욕에서 흡진처리 하였다. 염색이 끝난 PET시료는 아세톤으로 3회 세척한 후 진공건조시켜 보관하였다. 처리한 PET 직물을 적당량 평량하여 DMF로 90℃에서 추출하고 분광광도계를 사용하여 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검량선으로부터 흡진량을 계산하였다.



Scheme 1. Synthesis of N-(6-bromohexyl)-N-N-dimethyldodecyylammonium bromide



Scheme 2. Synthesis of N-(6-4(benzoylphenylamino)hexyl)-N-N-dimethyldodecyylammonium bromide

2.4 항균시험

2.4.1 사용한 균주

사용된 대상 균은 공시 균으로써 썩는 냄새, 땀 냄새 등, 채취의 원인이 되는 병원성 세균으로 gram양성 균인 황색 포도상 구균(*Staphylococcus aureus* ATTC653P)과 gram음성균인 폐련구균(*Klebsiella Pneumoniae* ATCC4352)을 사용하였다.

2.4.2 항균 시험방법

합성된 항균제의 MIC (최소발육 저지 농도, Minimum Inhibitory Concentration)를 측정하였다. 미생물에 대하여 화학약제가 항균작용(주로 정균작용과 증식저해 작용)을 나타내기 위해 필요한 최소약제농도를 검출하는 기본적인 방법이다.

시험방법은 37℃에서 24~48시간 정치 배양된 세균을 nutrient broth(사용량: 8g/1)액체 배지를 이용하여 1000ppm의 약제 용액을 제조하고, 이 용액을 액체 배지에 단계 희석하여 100, 10, 1ppm 희석 용액을 제조하였다. 고온 고압 멸균기에서 121℃, 15분가 멸균한 다음 세균을 일정량이 되도록 접종하고 37℃에서 24시가 진탕 배양 후 미생물의 증식을 탁도로 판정하여 발육을 저지하는 최소약제 농도를 검출하였다.

섬유상에서의 항균성은 균수측정법을 이용하였다. 균수 측정법은 항균방취 혹은 제균가공한 섬유제품의 고습도하에 있어서의 세균에 대한 저항성을 정균활성 혹은 살균활성치로 평가하는 세균 증식계의 정량시험방법이다. 균을 nutrient broth에 균농도가 $1\pm0.3\times10^5$개/ml가 되도록 배양조제하여 유리병중에 시험포 0.4g씩 넣고 $1\pm0.3\times10^5$개/ml의 균액 0.2ml를 접종하였다. 37±1℃에서 18시간배양하여 0.2% Tween 80의 생리식염수 20ml를 넣어 10배 100배 희석한 뒤 0.1ml씩 액체배지에 떨어 뜨려 잘 도마하여 24시간 incubator에서 보관후 colony를 카운트하였다.

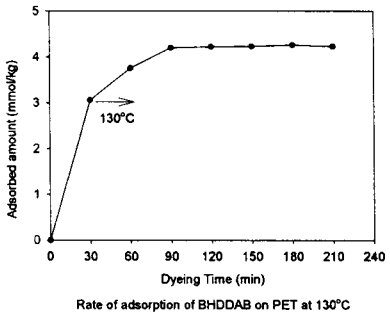
$$\text{균 감소율}(\%) = \frac{(A-B)}{A} \times 100$$

A : 초기 blank각각의 평균

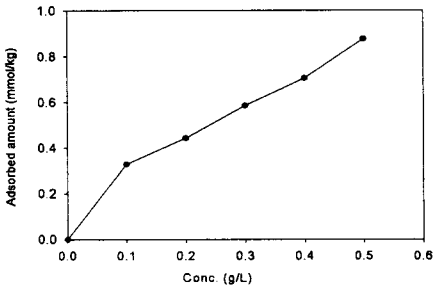
B : 시료 각각의 평균

3. 결과 및 고찰

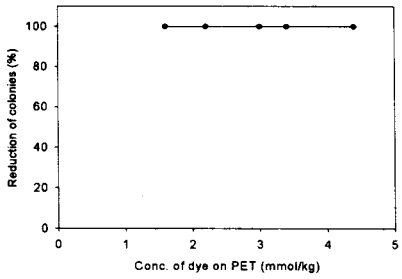
황색 포도상구균(*Stapylococcus aureus*)와 gram음성균인 폐렴구균(*Klebsiella Pneumoniae*)에 대해 10ppm이상의 농도에서 효과적으로 균을 억제 또는 사멸 시켰다.



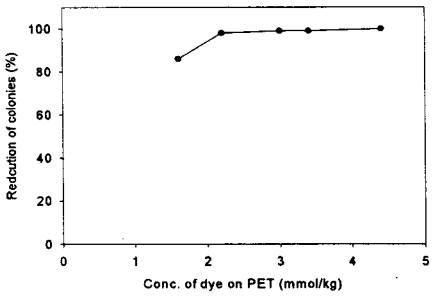
Rate of adsorption of BHDDAB on PET at 130°C



Adsorption of BHDDAB on PET at different concentraion



Antibacterial Properties (against S.aureus) of PET treated with BHDDAB



Antibacterial propeties (against K. Pheumoniae) of PET treated with BHDDAB

4. 결 론

최종합성물질인 *N*-(6-4(benzoyl phenylamino)hexyl)-*N*-*N*-dimethyldodecyylammonium bromide은 최대 흡광파장은 344nm로 나타났다. 합성한 항균제는 수용성에도 불구하고 PET섬유에 흡진처리가 가능하였으며 농도가 증가할수록 흡착량도 증가하였다.

항균가공에 들어가기 앞서 MIC를 측정한 결과 황색 포도상 구균(*Staphylococcus aureus*)와 gram음성 균인 폐렴 구균(*Klebsiella Pneumoniae*)에 대해 10ppm이상의 농도에서 효과적으로 균을 억제 또는 사멸 시킴을 알 수 있었다. 130℃에서 30분간격으로 시간에 따른 흡착력을 보면 60분에서 어느정도 염착이 이루어지는것을 볼수 있으며 시간이 지날수록 거의 조금씩 증가하여 130℃에서 60분의 흡진조건으로 하였다. Halo 시험을 한 결과 저지대가 거의 나타나지 않아 합성물질은 용출형이 아닌 고정형인것으로 추측 할 수 있다. 정량시험인 균수측정법으로 항균시험을 한 결과 황색 포도상 구균(*Staphylococcus aureus*)에서는 100%의 항균율을 보였고 gram음성 균인 폐렴 구균(*Klebsiella Pneumoniae*)에서는 86%의 항균율을 보아 합성된 화합물의 항균성이 gram음성 균인 폐렴 구균(*Klebsiella Pneumoniae*)보다는 황색 포도상 구균(*Staphylococcus aureus*)항균력이 더 우수하였다. 10회에서의 세탁내구성을 보면 황색 포도상 구균(*Staphylococcux aureus*)가 거의 100%의 항균력을 보여 내구성이 있는 것으로 나타났다.