

흡진형 4급 암모늄염계 항균제를 이용한 PET의 항균가공

채효정, 윤남식, Mahmood Rashad, 조광호*, 허만우**

경북대학교 섬유시스템 공학과, *삼일염직(주), **경일대학교

1. 서 론

경제적인 풍요와 생활환경의 변화에 따라 소비자의 여가가 증대되고 정보화 등을 배경으로 한 정신적인 풍요로움의 큰 흐름에 동반하여 쾌적한 생활을 추구하는 시대가 도래되면서 종래의 기능성에 더하여 쾌적성의 관점에서 항균가공에 대한 제품개발이 이루어지고 있다.

하지만 안전성 내구성 안정성 및 제조방법등의 제약 요인으로 섬유용 항균제는 많지가 않다. 섬유용 항균제는 대부분이 면섬유가 주류를 이루고 있으며 합성섬유인 경우 항균제를 혼입방사가 많은데 후가공에서 항균제를 부여하는 것이 중요하다.

특히 PET섬유는 흡습성과 대전 방지성을 추구하는 아웃웨어의 안감지, 쾌적성 과 심미성을 표현하는 숙녀복, 그리고 의약, 식품등 산업용 필터로 많이 쓰이는데, 이러한 분야에서 사용되는 항균 방취처리에 대한 요구가 점점 높아지고 있다.

따라서 본 연구에서는 PET용 흡진형 항균가공제의 개선을 목표를 두고 *N*-(6-(4(benzoyl phenylamino)hexyl)-*N,N*-dimethyldodecylammonium bromide을 합성하여 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 aminobenzophenon부분은 폴리에스테르와 친화력이 있어 화합물이 섬유에 일단 흡착되면 우수한 내구성을 부여 할 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 않을것으로 예상된다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

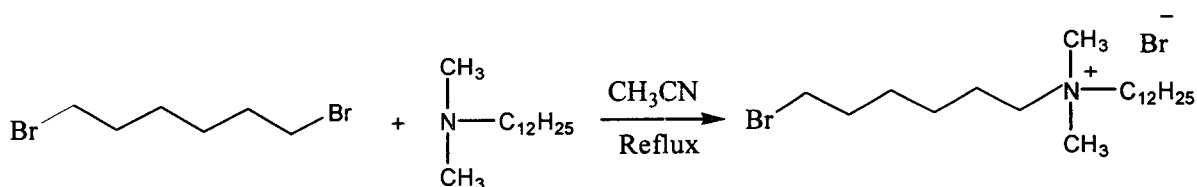
실험에 사용된 직물은 정련 처리된 100% PET직물을 사용하였으며 합성시에 사용된 시약은 4-aminobenzophenone(Aldrich, 1급)과 1,6-dibromohexane(Aldrich, 1급)은 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

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

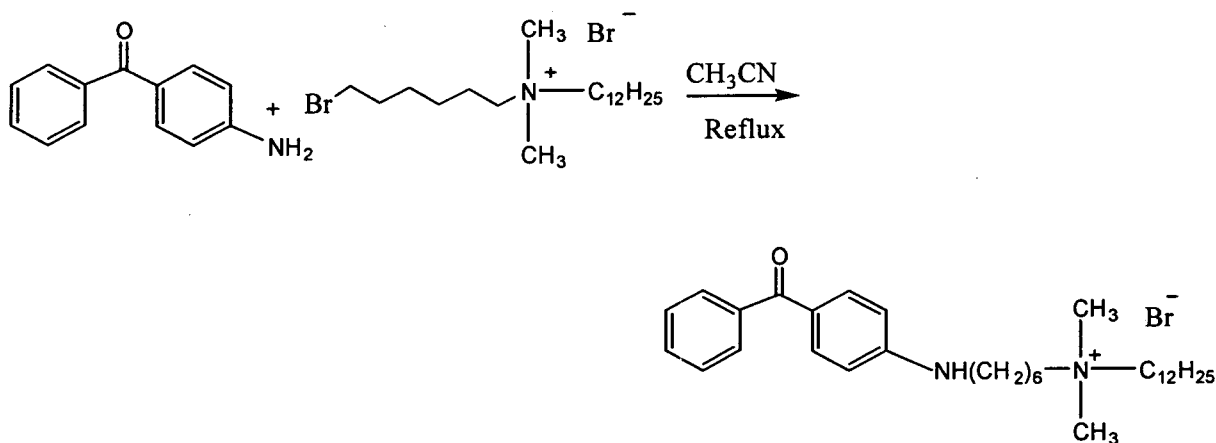
2.2 항균제의 합성 (Scheme 1, 2)

200-mL 둥근 플라스크에 1,6-dibromohexan (9.8g, 40 mmol)을 칭량하여 넣고 acetonitrile (15 mL)로 용해하였다. 이 용액에 dimethyldodecylamine (2.13g, 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(4.83g, 100%)을 얻었다.

100-ml 둥근 플라스크에 *N*-(6-bromohexyl)-*N,N*-dimethyldodecylammonium bromide(4.6g, 10 mmol)와 4-aminobenzophenone (3.0g, 15mmol)을 평량하여 넣고 아세토니트릴(20 ml)을 넣고 용해하였다. 무수염화칼슘건조관을 냉각기에 장착하고 72시간동안 환류반응하고 실온으로 냉각한 후, 탄산칼륨(1.4g, 10 mmol)을 넣고 1시간 교반하였다. 반응용매를 회전증발기로 증류하여 제거 하고 남은 오일상의 반응 혼합물을 디클로로메탄 (100 mL)에 녹이고 여과 보조제(celite)를 이용하여 디클로로메탄으로 여과하여 불용성 무기질을 제거하였다. 여액을 증발농축하여 얻어진 갈색 오일상의 잔류물을 칼럼크로마토그래피법(실리카겔, 디클로로메탄 → 메탄올/디클로로메탄 5:95)으로 생성물 (3.8g, 66%)을 분리하였다.



Scheme 1. Synthesis of *N*-(6-bromohexyl)-*N,N*-dimethyldodecylammonium bromide



Scheme 2. Synthesis of *N*-(6-(4(benzoylphenylamino)hexyl)-*N,N*-dimethyldodecylammonium bromide

2.3 항균제의 흡진처리

합성한 항균제의 PET직물에 대한 흡착여부를 확인하기 위하여 농도에 따른 항균제의 염착량을 고찰하였다. 처리농도1%~5% owf, 온도는 130℃, 염색시간 60분, 욕비 10:1조건에서 어떠한 조제도 첨가하지 않고 염욕에서 흡진처리 하였다. 염색이 끝난 PET시료는 아세톤으로 3회 세척한 후 진공건조시켜 보관하였다. 처리한 PET직물을 적당량 평량하여 DMF로 90℃에서 추출하고 분광광도계를 사용하여 흡광도를 측정하고 미리 작성한 검량선으로부터 흡진량을 계산하였다.

2.4 항균 시험

2.4.1 사용한 균주

사용된 대상 균은 공시 균으로써 썩는 냄새 등, 땀 냄새 등, 체취의 원인이 되는 병원성 세균으로 gram 양성 균인 황색 포도상 구균(*Staphylococcus aureus* ATCC 6538P)과 gram 음성 균인 폐렴 구균(*Klebsiella Pneumoniae* ATCC 4352)을 사용하였다.

2.4.2 항균 test방법

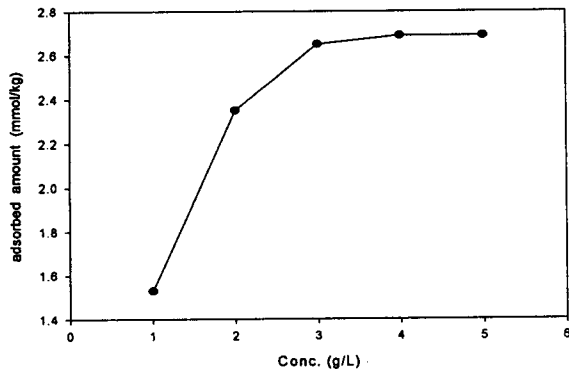
합성된 항균제의 MIC (최소발육 저지 농도, Minimum Inhibitory Concentration)를 측정하였다. 미생물에 대하여 화학약제가 항균작용(주로 정균작용과 증식저해작용)을 나타내기 위해 필요한 최소약제농도를 검출하는 기본적인 방법이다.

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℃, 15분간 멸균한 다음 세균을 일정량이 되도록 접종하고 37℃에서 24시간 진탕 배양 후 미생물의 증식을 탁도로 판정하여 발육을 저지하는 최소약제 농도를 검출하였다.

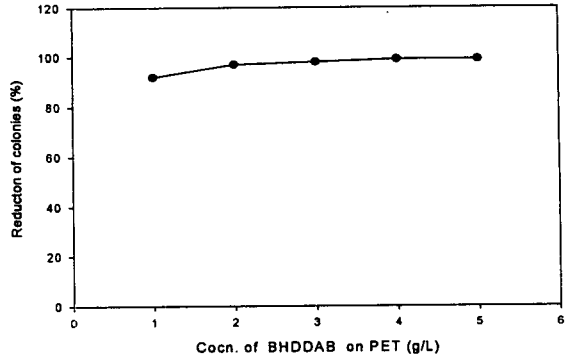
섬유상에서의 항균성은 균수측정법을 이용하였다. 균수 측정법은 항균방취 혹은 제균가공한 섬유제품의 고습도하에 있어서의 세균에 대한 저항성을 정균활성 혹은 살균활성치로 평가하는 세균 증식계의 정량시험방법이다. 균을 nutrient broth에 균농도가 $1 \pm 0.3 \times 10^5$ 개/ml가 되도록 배양조제하여 유리병중에 시험포 0.4g씩 넣고 $1 \pm 0.3 \times 10^5$ 개/ml의 균액 0.2ml를 접종하였다. $37 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 18시간배양하여 0.2% Tween 80의 생리식염수 20ml를 넣어 10배 100배 희석한 뒤 0.1ml씩 액체배지에 떨어 뜨려 잘 도마하여 24시간 incubator에서 보관후 colony를 카운트하였다.

3. 결과 및 고찰

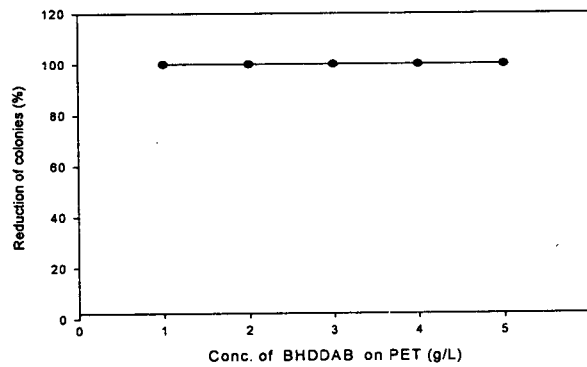
황색 포도상 구균(*Staphylococcus aureus*)와 gram 음성 균인 폐렴 구균(*Klebsiella Pneumoniae*)에 대해 10ppm이상의 농도에서 효과적으로 균을 억제 또는 사멸 시켰다.



Uptake of BHDDAB on PET



Antibacterial characteristic of PET treated with BHDDAB (Klebsiella Pneumoniae)



Antibacterial characteristic of PET treated with BHDDAB (Staphylococcus aureus)

4. 결 론

최종합성물질인 *N*-(6-(4(benzoylphenylamino)hexyl)-*N,N*-dimethyldodecylammonium bromide은 66%의 수율로 합성되었으며 최대 흡광파장은 343nm로 나타났다.

합성한 항균제는 수용성에도 불구하고 PET섬유에 흡진처리가 가능하였으며 농도가 증가할수록 흡착량도 증가하였지만 4% owf 이상에서는 더 이상 흡착량이 증가하지 않았다.

항균가공에 들어가기 앞서 MIC를 측정된 결과 황색 포도상 구균(*Staphylococcus aureus*)와 gram 음성 균인 폐렴 구균(*Klebsiella Pneumoniae*)에 대해 10ppm이상의 농도에서 효과적으로 균을 억제 또는 사멸 시킬 수 있었다. 정량시험인 균수측정법으로 항균시험을 한 결과 황색 포도상 구균(*Staphylococcus aureus*)에서는 100%의 항균율을 보였고 gram음성 균인 폐렴 구균(*Klebsiella Pneumoniae*)에서는 98%이상 항균율을 보아 합성된 화합물이 항균성이 우수하다는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 지역혁신 인력양성사업이 연구결과로 수행되었음.