

〈研究論文(學術)〉

## Allylamine계 황균제의 합성 및 그 황균성에 관한 연구(II)

심재윤 · 조예경 · 윤남식 · 박태수\*

경북대학교 염색공학과

\*섬유기능대학 섬유가공과

(1999년 10월 26일 접수)

## A Study on the Antimicrobial Activity of Allylamine Polymers(II)

Jae Yun Shim, Ye Kyung Cho, Nam Sik Yoon, and Tae Soo Park\*

Department of Dyeing and Finishing, Kyungpook National University, Taegu,  
702-701 Korea

\*Textile Finishing Department, Textile Polytechnic College, Taegu, 704-170 Korea

(Received October 26, 1999)

**Abstract**—The antimicrobial activities of the copolymer of N,N'-dimethyl- N,N'-diallyl ammonium chloride(DMDAAC) and diallyl amine(DA) were investigated. The copolymer of DMDAAC and DA was prepared by free radical polymerization through an intra-intermolecular propagation mechanism, ie, cyclopolymerization. The copolymer was, then, reacted with cyanuric chloride for reactivity with hydroxyl group of cellulose. Cotton fabrics were finished by synthesized polymer, and their antimicrobial activities and fastness to launderings were tested.

Dichlorotriazinyl DMDAAC-DA copolymer has MIC value of 1ppm against *S. aureus* and 10ppm against *K. pneumoniae*. The antimicrobial fastness of the finished cotton to launderings were good enough to show colony reduction above 70% against *S. aureus* and *K. pneumoniae* after 50 repeated laundering in anionic commercial detergent. Optimum treatment concentrations of the polymer were 0.5% in cold pad-batch method, and 0.1% in pad-dry method.

### 1. 서 론

최근 메치시린 내성 황색 포도상구균(MRSA)과 메치시린 내성 피부상재 포도상 구균(MRSE) 등에 의한 원내감염의 문제, 빌딩 옥상의 cooling tower내의 냉각수 중에서 증식하는 레지오날레에 의한 폐렴감염병의 문제, 주택 환경내의 곰팡이

포자가 원인이 되는 천식, 의약품과 식품제조 line의 미생물 오염등에 의한 사고와 식중독, 공업제품과 화장품의 미생물오염에 의한 열화 등, 유해 환경미생물이 원인이 되는 문제들이 다발하고 있으며, 따라서 환경 중의 미생물의 제어에 대해 많은 연구가 되어왔다. 특히 과학기술이 발달함에 따라 기능성을 중시한 제품으로부터 여유와 오락

감각을 갖는 제품이나 위생적, 건강 지향적 제품을 선호하는 현대인의 경향에 따라 섬유공업에 있어서도 항균가공약제를 이용한 항균가공의 중요성이 부각되고 있다. 항균가공이란 섬유를 매개로 하여 인체에 침입하는 유해 미생물로부터 섬유제품 사용자를 보호하고 섬유제품의 변색, 취화, 오염등을 방지하기 위하여 섬유상에서 세균, 곰팡이 등의 미생물의 서식이나 번식을 억제시키는 가공을 말한다<sup>1)</sup>. 항균가공제는 은, 구리, 아연 등의 무기화합물과 4급 암모늄염을 비롯한 유기화합물로 나누어지며, 응용방법으로는 원사제조시 혼입하여 방사하거나 고분자 매트릭스내에 항균제를 담지하여 서방(slow release)시키는 방법, 혹은 항균제 자체가 수지화하거나 섬유와 결합을 형성하여 섬유상에 고착시키는 방법이 이용되고 있다.

본 연구에서는 전보<sup>2)</sup>에 이어 항균활성 기능기로서 제 4급 암모늄염인 N,N'-diallyl-N,N'-diallyl ammonium chloride 단량체와 diallyl amine을 radical 공중합시킨 후, 이 공중합체에 cyanuric chloride를 저온(0~5℃)에서 반응시켜<sup>3,4)</sup> 저온 섬유소반응형의 비용출형 고정형 항균제를 합성하고, 합성된 항균제를 면섬유에 cold pad-batch법과 pad-dry법에 의해 처리하여 항균성 및 세탁에 대한 내구성을 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

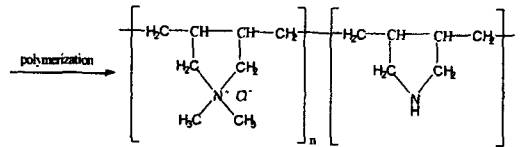
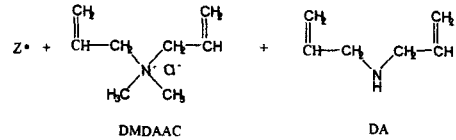
N,N'-dimethyl-N,N'-diallyl ammonium chloride (DMAAC)와 diallyl amine(DA), 그리고 cyanuric chloride는 Aldrich의 1급 시약을 그대로 사용하였으며, 개시제로 ammonium peroxodisulfate는 Katayama Chemical의 특급시약을 사용하였다.

사용된 백면포는 KS K 0905에 지정된 염색 견뢰도 시험용 첨부 백면포를 사용하였다.

### 2.2 DMAAC와 DA의 radical공중합

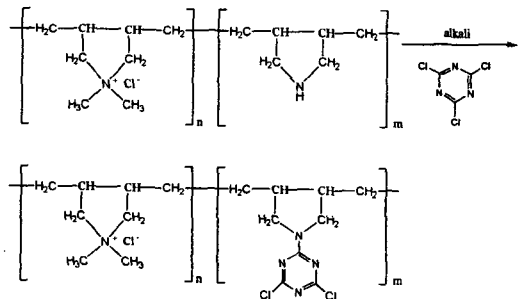
물에 불용성인 diallyl amine은 염산 산성에서 수용화 하였다. DMAAC와 diallyl amine 수용액을 1 : 0.1비율로 혼합하여(초기 총 단량체 농도 : 30%), 총 단량체 대비 0.5wt%의 개시제를 첨가하

고 질소로 치환된 중합 반응기내에서 증류수를 매개로 하여 60℃에서 6시간 반응시켰다. 중합과정에서 DMAAC와 DA는 cyclopolymerization을 거치면서 5-membered ring구조를 형성하는 것으로 알려져 있다<sup>5-7)</sup>. 반응 종료후 황색의 중합용액을 acetone에 침전시켜 흡습성의 수용성 황색고체를 얻었다. 생성된 중합물의 실제 공중합 비율은 원소분석으로 확인하였다.



### 2.3 DMAAC-DA copolymer와 cyanuric chloride와의 반응

Copolymer내의 DA 몰수에相当하는 cyanuric chloride를 0℃로 냉각된 acetone에 용해시켜 1% (w/v)용액을 만든 후 DMAAC-DA copolymer 10% 수용액에 30분 동안 서서히 적하시켰다. 반응중 용액의 pH는 2M sodium carbonate 수용액을 사용하여 중성으로 유지하였다. 3시간정도 반응하여 더 이상의 pH 변화가 일어나지 않음을 확인한 후 반응액을 acetone에 침전시켜 미황색의 수용성 저온 반응형 고분자 항균제를 제조하였다. 합성된 항균제는 미반응 cyanuric chloride를 제거해 주기 위해 acetone으로 수 차례 세척한 후 건조하였다. 합성된 항균제는 FT-IR 및 원소분석으로 확인하였다.



## 2.4 항미생물 가공

### 2.4.1 Cold pad-batch법

1, 0.5, 0.1, 0.05, 0.01, 0.005, 0.001% 의 농도로 준비된 합성 항균제 수용액을 sodium carbonate를 이용하여 pH 11로 조정하였다. 면직물을 침지하여 wet pick-up이 100%가 되도록 squeezing하고 유리 봉에 권취한 후 비닐로 밀폐하여 항온기 내에서 40°C로 24시간 유지시켰다. 처리된 시료는 증류수로 충분히 수세하여 잔존 알칼리를 제거하였다.

### 2.4.2 Pad-dry법

Cold pad-batch법에서 사용된 일련의 패딩액과 같이 조정된 패딩액에 면직물을 침지하여 wet pick-up이 100%가 되도록 squeezing한 후 pin-tenter에서 100°C, 4분간 열처리하였다. 처리된 시료는 증류수로 10회 이상 충분히 수세하였다.

## 2.5 내세탁성의 평가

KS K 430 A-1법의 방법에 따라 Launder-O-meter를 사용하여 40°C, 30분을 1회 세탁으로 하였으며, 세제로는 음이온계 일반세제(표준사용농도: 1g/l)를 사용하여 10, 30, 50회 세탁후의 항균성 변화를 관찰하였다.

## 2.6 항미생물성 평가

면직물에 처리전의 항균가공제의 항균성은 최소 발육 저지 농도(minimum inhibitory concentration, MIC) 시험법중 하나인 액체 배지 희석법<sup>8)</sup>을 이용하여 탁도로써 관찰하였으며 1~0.001%농도로 처리된 면직물의 항균성은 항균 가공 섬유제품의 시험법중 하나인 shake flask법<sup>9)</sup>을 이용하여 균감소율로 평가하였다. 사용한 대상균은 공시균으로서 gram 양성균인 황색포도상 구균(*Staphylococcus aureus*)과 gram 음성균인 폐렴간균(*Klebsiella pneumoniae*)이었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 Dichlorotriazinyl DMDAAC-DA copolymer의 적외선 분광 분석 및 원소 분석

DMDAAC 와 DA를 1 : 0.1의 비율로 공중합시

중합 수율은 60%정도로 비교적 낮은 값을 나타내었다. 이는 두 단량체 모두 산성조건에서 양이온성을 나타내게되어 단량체간의 반발력으로 인해 중합에 상당한 어려움이 있기때문이라 생각된다.

Fig. 1은 DMDAAC와 DA가 1 : 0.1비율로 공중합된 copolymer를 cyanuric chloride와 반응시키기 전후의 IR 스펙트럼이다. DMDAAC계 고분자는 중합시 cyclopolymerization에 의해 강직한 5-membered ring구조를 형성하기 때문에 적외선에 의한 분자들의 진동에 상당히 제약을 주어 각각의 특성 피크들이 단분자일 때보다 상당히 단순화되고 약하게 나타난다. (A)는 cyanuric chloride와 반응전의 DMDAAC-DA copolymer의 흡수 스펙트럼으로 1640cm<sup>-1</sup>부근에서 제4급 암모늄염의 특성피크가 나타나며 1470cm<sup>-1</sup>부근에서 -CH<sub>2</sub>의 특성피크가 나타났다. (B)는 cyanuric chloride와 반응후의 DMDAAC-DA copolymer의 흡수 스펙트럼으로, DMDAAC-DA copolymer의 특성피크와 함께 cyanuric chloride의 특성피크인 C-Cl stretching, 그리고 ring stretching이 각각 850~550cm<sup>-1</sup>, 1510~1560cm<sup>-1</sup>에 걸쳐 나타나고 있는 것으로 보아 반응이 되었음을 확인하였다.

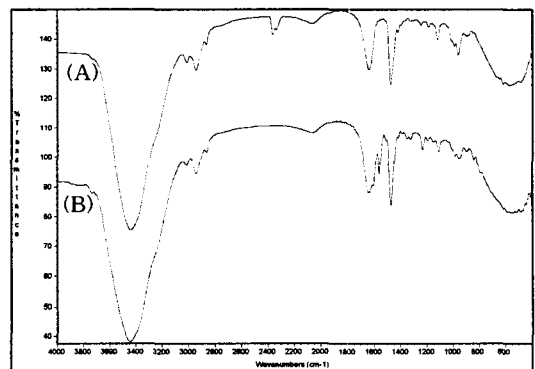


Fig. 1 IR spectra of DMDAAC-DA copolymer before(A) and after(B) reacted with cyanuric chloride.

Cyanuric chloride와 반응전후의 DMDAAC-DA copolymer의 원소분석 결과를 table 1에 나타내었다. Cyanuric chloride와 반응전의 DMDAAC-DA copolymer의 원소분석 결과로부터 DMDAAC와

DA의 단량체 비율을 1 : 0.1로 반응시켰지만 실제로는 1 : 0.08정도의 비율로 copolymer가 형성되었음을 알 수 있었다. 또한 cyanuric chloride와 반응된 고분자가 매우 흡습성인 관계로 정확한 칭량의 어려움으로 인해 원소 함량비의 측정값과 이론값이 상당한 차이를 보이고 있지만 C/N비를 비교해보면 거의 정량적으로 반응이 진행되었음을 알 수 있다.

**Table 1. Elemental analysis of DMDAAC-DA copolymers**

Sample		N %	C %	H %	C/N
DMDAAC-DA	measured	7.36	49.55	10.79	6.73
	calculated	8.8	59.01	9.91	6.71
Dichlorotriazinyl DMDAAC-DA	measured	7.57	45.15	9.41	5.96
	calculated	10.54	57.41	9.2	5.45

**3.2 Dichlorotriazinyl DMDAAC-DA copolymer의 최소 발육 저지 농도**

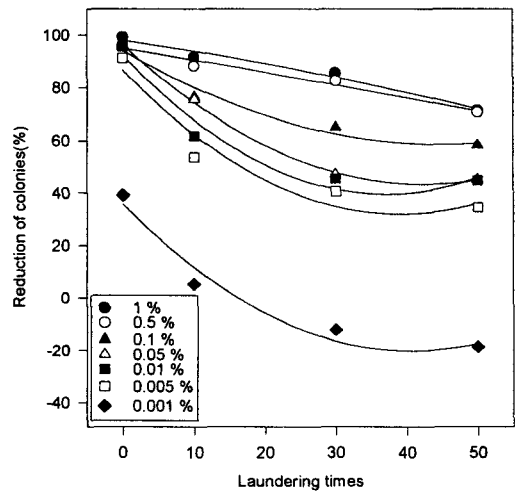
면직물에 처리하기전의 합성된 고분자 항균제의 항균성을 간단하게 알아보기 위해 화학약제에 대한 항균 활성 시험법인 최소 발육저지 농도(MIC) 시험법중 하나인 액체 배지 희석법을 이용해 항균성을 시험한 결과 시험 대상균으로 황색 포도상구균을 사용하였을 경우 1ppm, 그리고 폐렴균을 사용했을 경우 10ppm정도의 MIC값을 갖는 것으로 나타났다. 일반적으로 항균 활성 작용을 가지는 것으로 알려진 합금속 유기계 항균제가 12.5~100ppm정도, amine계가 6.25~12.5ppm, 무기계 항균제가 250ppm, 천연 추출물이 100~3200ppm, 그리고 phenol계가 150~800ppm정도의 MIC값을 가지는 것과 비교해 볼 때 합성된 항균제는 매우 우수한 항균활성을 나타내고 있음을 알 수 있다.

**3.3 Cold pad-batch법에 의한 dichlorotriazinyl DMDAAC-DA copolymer처리 면직물의 항균성 및 세탁내구성**

Fig. 2와 3은 cold pad-batch법에 의해 처리된

면직물의 항균성 및 내세탁성을 나타낸 것으로, *Staphylococcus aureus* 및 *Klebsiella pneumoniae*를 시험대상균으로 하여 음이온계 일반세제에 의한 10, 30, 50회 세탁 전후의 항균성을 항균제 처리 농도에 따라 나타내었다. 세탁전에는 사용농도가 0.005%까지 두 공시균에 대해 모두 90%이상의 균감소율을 보이고 있으며, 음이온계 일반세제로 50회 세탁한 경우에는 전체적으로 균감소율이 낮아지긴 했지만 사용농도가 0.5%까지 두 공시균에 대해 70%이상의 균감소율을 나타냄을 알 수 있다. 따라서 합성된 항균제의 적정 사용농도는 0.5%가 적합할 것으로 생각된다.

Fig. 4에 cyanuric chloride와 반응전후의 DMDAAC-DA copolymer를 cold pad-batch법에 의해 면직물에 0.5%의 농도로 처리한 후 세탁에 따른 항균성의 변화를 나타내었다. Cyanuric chloride 반응전의 copolymer로 처리된 시료는 세탁 전에는 90%이상의 균감소율을 보이지만 세탁에 의해 그 항균성은 거의 사라져서 처리된 항균제가 단순한 물리적 흡착에 의해 섬유상에 잔존함을 알 수 있다. 반면에 cyanuric chloride와 반응된 고분자는 50회의 세탁 후에도 70%이상의 항균성을 나타내어 섬유와 항균제간에 공유결합이 형성되어 내구성을 나타내었다. 항균제와 결합된 cyanuric chloride내의 1



**Fig. 2 Antimicrobial(*S. aureus*) fastness to laundering for cotton fabrics treated with triazinyl DMDAAC-DA copolymer by cold pad-batch method.**

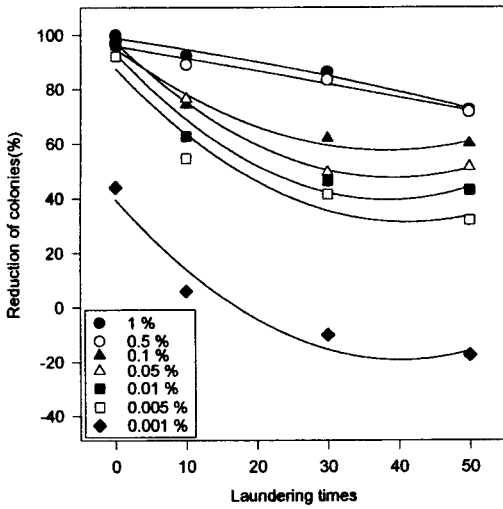


Fig. 3 Antimicrobial(*K. pneumoniae*) fastness to laundering for cotton fabrics treated with triazinyl DMDAAC-DA copolymer by cold pad-batch method.

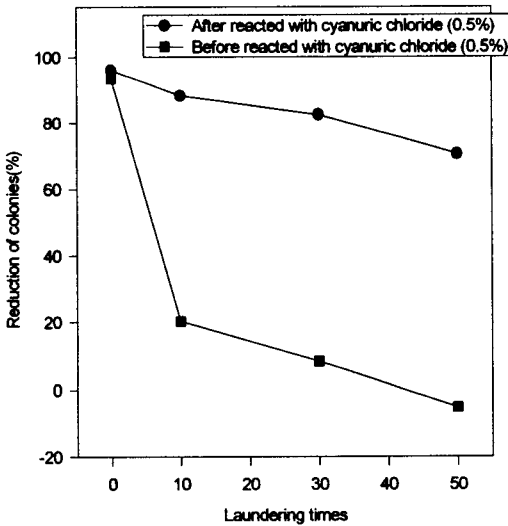


Fig. 4 Antimicrobial(*S. aureus*) fastness to laundering for cotton fabrics treated with DMDAAC-DA and triazinyl DMDAAC-DA copolymer by cold pad-batch method.

차 chlorine원자는 35~40℃, 2차는 80~85℃ 정도에서 반응성을 가지므로<sup>10)</sup> 합성된 cyanuric 환을 포함

하는 고분자 고정형 항균제는 40℃ 정도의 저온에서도 cellulose섬유와 강한 공유결합을 형성하는 것으로 생각된다.

### 3.4 Pad-dry법에 의한 dichlorotriazinyl DMDAAC-DA copolymer처리 면직물의 항균성 및 세탁 내구성

Fig. 5와 6은 합성된 항균제로 패딩한 후 100℃에서 건조에 의해 항균처리된 면직물의 항균 내세탁성을 나타낸 것으로, *Staphylococcus aureus* 및 *Klebsiella pneumoniae*를 시험대상균으로 하여 음이온계 일반세제에 의한 10, 30, 50회 세탁 전후의 항균성을 항균제 처리 농도에 따라 나타내었다. Cold pad-batch법으로 처리된 시료와 마찬가지로 세탁전에는 사용농도 0.005%까지 두 공시균에 대해 모두 95%이상의 균감소율을 보이고 있으며, 음이온계 일반세제로 50회 세탁한 경우에는 전체적으로 균감소율이 낮아지긴 했지만 사용농도가 0.1%까지 *Staphylococcus aureus*에 대해 70% 이상, *Klebsiella pneumoniae*에 대해서는 80% 이상의 균감소율을 나타내고 있다. 따라서 pad-dry법으로 처리할 경우의 적정 사용농도는 0.1%로 하였다. 이는 cold pad-batch법에서의 적정 사용농도인 0.5%보다 낮은 농도로, 100℃로 건조되는 과정에서 항균제 분자내의 cyanuric환의 2차 chlorine도 면과 공유결합을 형성할 수 있어 낮은 농도로도 더욱 우수한 항균성 및 세탁내구성을 나타내는 것으로 추정된다. 실제로 pad-dry법으로 처리된 시료들이 cold pad-batch법으로 처리된 시료에 비해 전반적으로 세탁에 대한 내구성이 증진됨을 알 수 있다.

Fig. 7은 cyanuric chloride와 반응전후의 DMDAAC-DA copolymer를 pad-dry법에 의해 0.1%로 처리한 면직물 시료의 세탁에 따른 항균성변화를 나타낸 것이다. Cold pad-batch법에서와 마찬가지로 cyanuric환을 가지지 못한 경우에는 단순한 물리적 흡착으로 세탁에 대한 내구성을 전혀 가지지 못하지만 cyanuric환의 도입에 따라 면과의 공유결합이 형성되어 내구성이 지속됨을 알 수 있다.

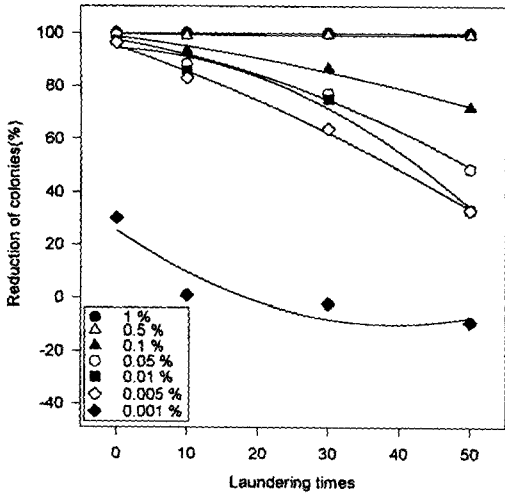


Fig. 5 Antimicrobial(*S. aureus*) fastness to laundering for cotton fabrics treated with triazinyl DMDAAC-DA copolymer by pad-dry method.

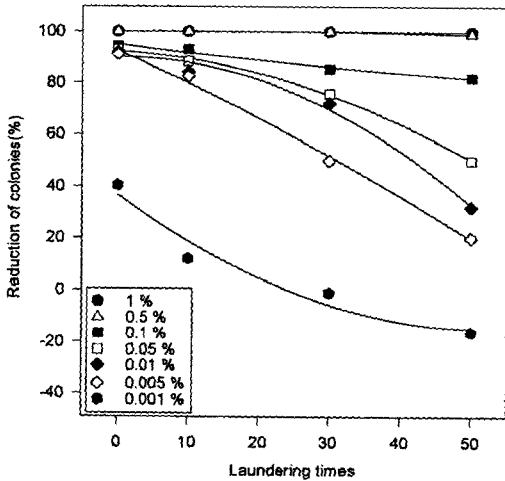


Fig. 6 Antimicrobial(*K. pneumoniae*) fastness to laundering for cotton fabrics treated with triazinyl DMDAAC-DA copolymer by pad-dry method.

4. 결 론

N,N'-dimethyl-N,N'-diallyl ammonium chloride

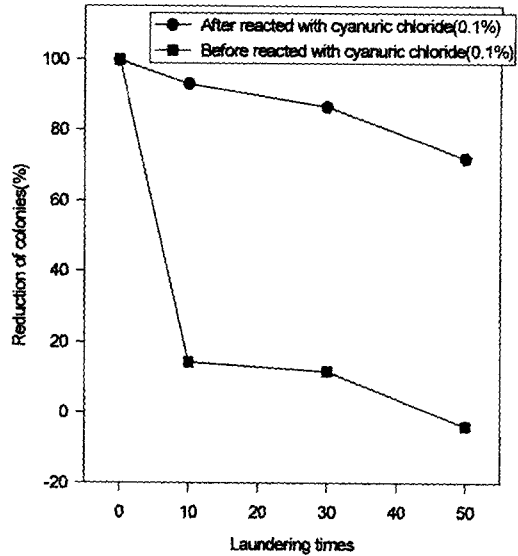


Fig. 7 Antimicrobial(*S. aureus*) fastness to laundering for cotton fabrics treated with DMDAAC-DA and triazinyl DMDAAC-DA copolymer by pad-dry method.

(DMDAAC)와 diallyl amine(DA)을 공중합시켜 DMDAAC-DA copolymer를 합성하고, cyanuric chloride와 반응시켜 섬유소 저온 반응형 항균제를 합성하였으며, 합성된 항균제로 처리된 면직물의 항균성 및 내 세탁성을 시험하여 다음의 결과를 얻었다.

1. DMDAAC와 DA단량체를 공중합하여 60%정도의 수율이 얻어졌으며, 공중합체 내의 DA와 cyanuric chloride는 거의 정량적으로 반응하였다.
2. 합성된 항균제는 gram양성균인 *Staphylococcus aureus*에 대해 1ppm, gram음성균인 *Klebsiella pneumoniae*에 대해서는 10ppm정도의 최소발육저지 농도를 나타내었다.
3. 합성된 항균제로 처리된 면직물은 음이온계 세제를 사용한 50회의 세탁 후에도 *S. aureus* 및 *K. pneumoniae*에 대해 70% 이상의 감균율을 나타내었으며, 최적 사용농도는 cold pad-batch법에서는 0.5%, pad-dry법에서는 0.1%로 나타났다.

## 참고문헌

1. T. L. Vigo and M. A. Benjaminson, *Text Res. J.*, **51**, 454(1981).
2. J. Y. Shim, Y. K. Cho, K. H. Cho, and N. S. Yoon, *J. Kor. Soc. Dyers and Finishers*, **10**, 373(1998).
3. H. E. Fierz, *J. Soc. Dyers and Colourists*, **53**, 424(1973).
4. P. Rys, *Textile Chem and Colourist*, **6**, No. 3, 35(1974).
5. J. E. Boothe, *U. S. Patent*, 3, 472, 740(1969).
6. N. O. Brace, *J. Polym. Sci. A-1*, **8**, 2091(1970).
7. D. G. Hawthorne, S. R. Johns, D. H. Solomon, and R. I. Willing, *Chem. Commun.*, 982(1975).
8. 高麗寬紀, "Hitoni Yasashii Sen-i to Kako", 纖維社(日), p.48(1995).
9. 中島照夫, "Hitoni Yasashii Sen-i to Kako", 纖維社(日), p.102(1995).
10. D. R. Waring and G. Hallas, "*The Chemistry and Application of Dyes*", Plenum Press, New York(1990).