

〈研究論文(學術)〉

## Allylamine계 항균제를 이용한 인조스웨드 직물의 항균코팅에 관한 연구

김윤정 · 이종우\* · 윤남식

경북대학교 염색공학과, \*동양염공(주)  
(1999년 12월 30일 접수)

### A Study on the Antimicrobial Finishing of Artificial Suede by Allylamine Copolymers

Yoon Jeong Kim, Jong Woo Lee\*, and Nam Sik Yoon

Department of Dyeing and Finishing, Kyungpook National University, Taegu, 702-701 Korea  
\*Dongyang Dyeing & Finishing Co. Ltd., Shinmea 30, Taegu, Korea

(Received December 30, 1999)

**Abstract**—This study was carried out to develop antimicrobial artificial suede by coating with water soluble polyurethane resin and the copolymer of N,N'-dialkyl-N,N'-diallyl ammonium chloride (DADAAC) and acrylamide as a antimicrobial additive.

The copolymer of DADAAC and acrylamide was synthesized by free radical initiation and intra-intermolecular propagation, and the prepared copolymers had sufficient compatibility with water soluble polyurethane resin. The MIC values of the prepared copolymers and antimicrobial characteristics of the artificial suede coated by polyurethane were evaluated.

With the increase in the proportion of DADAAC, which is antimicrobially active part in the DADAAC/acrylamide copolymers, the MIC value becomes lower. The MIC value of DADAAC-AA (1 : 1) copolymer is below 30 ppm against *S. aureus*, and below 90 ppm against *K. pneumoniae*. The artificial suede coated by water soluble polyurethane resin with 1.0% owf concentration of DADAAC/acrylamide copolymer has good antimicrobial fastness as to show colony reduction of above 90% and 80% against *S. aureus* and *K. pneumoniae* respectively in the shake flask test after 10 times of washing, and above 95% and 85% after 10 times of dry-cleaning. The elastic recovery of coated suede fabric is not affected up to 1.0% owf concentration of DADAAC-AA copolymer in the polyurethane coating.

### 1. 서 론

인조 스웨드직물은 衣料 및 산업자재에 폭 넓게 사용되는 고부가가치 제품으로서 직물에 반발

탄성 및 투습방수성 등의 기능성을 부여하기 위해 디메틸포름아미드(DMF)를 용매로 한 polyurethane을 습식코팅 공법에 의해 직물에 부여함으로써 제조되어 왔다. 습식코팅시 물과 용제가 서서

히 치환되는 과정에서 미세한 다공성의 피막을 형성함으로써 smooth한 촉감의 탄성력 있는 스웨드 제품이 얻어진다. 그러나 이러한 습식코팅 과정에 있어서 작업자는 필연적으로 유기용매에 노출되게 되고, 용제의 회수에 상당한 비용이 소요되며, 폐수발생을 동반하게 되어 환경적으로는 많은 문제점을 내포하고 있어, 최근에는 물을 분산매로한 수분산 폴리우레탄이 각광을 받게 되었다.

한편 이러한 인조 스웨드류의 다공구조는 세균이 번식하기에 적합한 환경을 부여하며, 특히 인조스웨드의 용도가 의외용 코트 및 실내가구의 피혁대체품 등으로 자주 세탁을 할 수 없는 경우가 많아 세균번식을 막기 위한 항균가공의 필요성이 크게 요구된다.

항균가공제는 일반적으로 유기 및 무기계로 구분된다<sup>1)</sup>. 무기계는 자체로서 섬유에의 흡착력이 없기 때문에 합성섬유의 원사에 혼입하게 되며 천연섬유인 경우에는 바인더를 이용하여 섬유표면에 고착시키는 방법을 사용하지만 촉감의 저하로 인해 바람직하지 못하다. 유기계는 확산형과 고정형으로 다시 구분되는데 확산형은 무기계와 마찬가지로 바인더를 필요로 하게 되고, 인체에 흡수될 경우 유해성에 대한 논란이 있을 수 있다. 고정형 유기 항균제는 섬유와 반응하여 항균성능을 나타내게 되어 무기계 및 확산형 유기항균제에서와 같은 문제는 일어나지 않는다.

본 연구는 인조스웨드 직물에 항균성을 부여하기 위한 연구로, 알릴아민계 항균제를 수분산 폴리우레탄에 첨가하여 침지법에 의해 코팅한 후 코팅된 스웨드 직물의 항균성을 측정하고, 세탁 및 드라이크리닝에 대한 항균성의 내구성에 대해 실험하였다.

## 2. 실험

### 2.1 시료 및 시약

P/NP 분할형 복합사 직물(Hyosung Co., Ltd.)을 NaOH(50% solution) 4.0g/l, 유화 분산제 2.0 g/l 및 chelating제 1.0 g/l를 포함하는 혼합 용액을 사용하여 boil off 정련기에서 95℃에서 20분간 정련처리한 후 건조하여 시료로 사용하였다.

항균제의 함성에 이용된 시약으로서 allyl chlo-

**Table 1. Specifications of artificial suede greige**

Fabric construction		Satin
Yarn	warp	75/36 DTY
	weft	XF 150/72 SD Stretched ( nylon 20 : polyester 80)
Fabric density (threads/inch)		120 ×145 T

ride 및 dimethyldiallyl ammonium chloride, diethylamine, dipropylamine, dibutylamine은 Aldrich Co. 의 1급시약을 사용하였으며, 개시제로 사용된 ammonium peroxodisulfate는 Katayama Chemical의 특급시약을 사용하였다. Acrylamide는 SIGMA사의 1급시약을 사용하였다. 수분산 폴리우레탄 수지 및 촉매로는 NICCA Co., Ltd. (Japan)의 Evanfanol N과 NK catalyst CS를 사용하였으며 그 물성을 Table 2와 3에 나타내었다.

**Table 2. Specifications of Evafanol N**

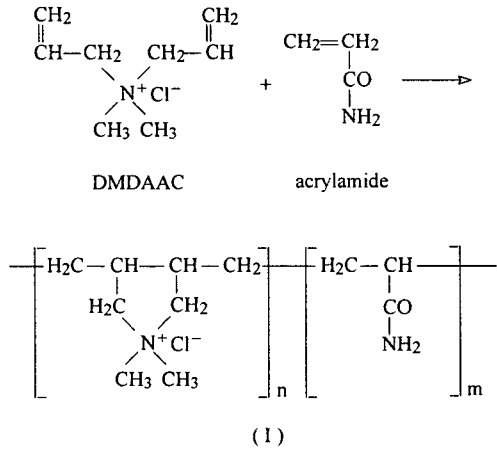
Maker	Nicca Co.,LTD
Physical appearance	Yellowish, transparent liquid
Chemical structure	Thermally reactive urethane resin (isocyanate is masked by oxime)
Ionic character	Nonionic
Solid contents	30.0 %
pH (10% solution)	7.0
M.W.	6,000

**Table 3. Specifications of NK catalyst CS**

Maker	Nicca Co., LTD
Appearance	White liquid
Composition	Organic tin compound Emulsion
Ionic character	Nonion
pH	6.0 (100%)

2.2 항균제의 합성

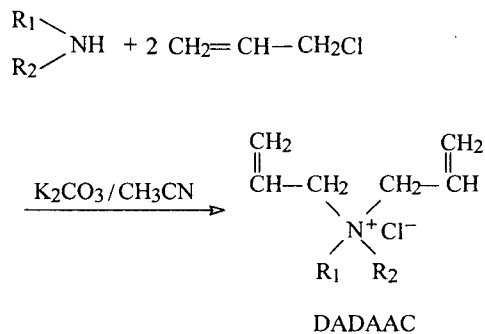
2.2.1 DMDAAC(dimethyldiallylammonium chloride)와 acrylamide의 radical 공중합



DMDAAC와 acrylamide를 전보<sup>2)</sup>의 방법에 의해 주어진 비율로 공중합한 후 아세톤에 침전시켜 항균성 고분자 (1)을 얻었다<sup>3)</sup>. 중합수율은 단량체의 비율에 따라 약간의 차이는 있었으나 80% 정도였으며, 얻어진 공중합체의 실제조성(n과 m의 비율)은 원소분석에 의해 구하였다.

2.2.2 DADAAC(dialkyldiallylammonium chloride)의 합성 및 acrylamide와의 공중합

메틸치환체인 DMDAAC 단량체는 시약급을 구입하여 사용하였으며 에틸, 프로필, 부틸 치환체는 합성한 후 중합에 사용하였다.



(R = ethyl, propyl, butyl)

Dialkylamine(1몰)과 potassium carbonate(과량)를 acrylonitrile를 용매로 하여 교반시키면서

allyl chloride(3몰, 50% 과량)를 적하시킨다. 상온에서 약 48시간동안 반응시킨 후 알칼리를 여과시킨다. 여액을 건조시킨 후 DEDAAC(R=ethyl)의 경우 acetone/ethanol 혼합용매로, DPDAAC (R=propyl) 및 DBDAAC(R=butyl)인 경우 ethyl-acetate/ethanol 혼합용매로 재결정하여 침상의 백색고체를 얻었다. 합성된 DADAAC의 수율은 치환기의 종류에 따라 45~65%였으며, 그 구조는 NMR로서 확인되었다.

이렇게 얻어진 DADAAC 단량체를 acrylamide와 같은 몰비로 2.2.1에서와 같은 방법으로 공중합하여 DADAAC계 항균성 고분자를 얻었다.

2.3 항 미생물 코팅 가공

10% ows의 수분산 폴리우레탄 용액에 합성된 항균제를 주어진 농도별로 첨가하여 완성한 코팅 수지액에 인조스웨드 원단직물을 침지시켜 70%의 wet pick-up으로 압착하여, 110℃에서 3분간 건조한 후 170℃에서 3분간 열처리하였다.

2.4 세탁 내구성 평가

KS K 0430 A-2법에 따라 Launder-O-meter를 사용하여 50℃에서 30분 세탁을 1회로 하고, 세제로는 가정용 약알칼리성 합성세제(사용 표준 농도 : 2.0g/l)를 사용하여 1, 10, 20회 세탁 후의 항균성 변화를 관찰하였다.

2.5 드라이클리닝 내구성 평가

KS K 0644 법에 따라 Launder-O-meter에서 perchloroethylene을 사용하여, 30℃에서 30분 드라이클리닝 처리를 1회로 하여, 1, 10, 20회 드라이클리닝 후의 항균성 변화를 관찰하였다.

2.6 항균성 평가

중합물의 공중합 비율에 따른 항균성은 최소 발육 저지 농도(MIC: minimum inhibitory concentration)시험법 중 하나인 액체배지 희석법을 사용하여 측정하였으며, 항균 가공포의 항균성은 shake flask test에 있어서 균감소율로 평가하였다. 공시균은 그람 양성균인 *Staphylococcus aureus*(황색포도상구균)와 그람 음성균인 *Klebsiella pneumoniae*(폐렴간균)를 사용하였다.

## 2.7 항균코팅 스웨드의 탄성회복률 평가

항균처리된 인조스웨드 직물의 반발탄성은 KS K 0541법을 이용하여 평가하였다.

$$\text{탄성회복률} = \frac{\Delta L'}{\Delta L} \times 100(\%)$$

$\Delta L'$ : 탄성변형,  $\Delta L$ : 전변형

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 DADAAC/acrylamide 공중합체의 항균성

DMDAAC/acrylamide 공중합물의 조성에 따른 최소발육저지농도(MIC)를 Table. 1에 나타내었다. 표에서와 같이 항균활성부위인 DMDAAC의 비율이 낮아짐에 따라 MIC값이 높아져 항균성이 낮아지는 하지만, 다른 항균제와 비교해 볼 때 전체적으로는 *Staphylococcus aureus*(황색포도상구균) 및 *Klebsiella pneumoniae*(폐렴간균) 모두에 대해 매우 높은 항균성을 나타냄을 알 수 있다.

**Table 4. Minimum inhibitory concentrations of the DMDAAC/acrylamide copolymers against *Staphylococcus aureus* and *Klebsiella pneumoniae***

Polymer composition (DMDAAC : acrylamide)	MIC(ppm)	
	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Klebsiella pneumoniae</i>
1.0 : 0.22	8	30
1.0 : 0.28	9	50
1.0 : 0.55	9	50
1.0 : 1.17	30	90
1.0 : 2.29	70	>100
1.0 : 3.54	>100	>100
1.0 : 4.65	>200	>200
1.0 : 11.65	>300	>300

일반적으로 항균제의 항균 메카니즘은 용출형과 고정형으로 나누어진다. 용출형은 항균제가 용

해하여 세균내부로 침투하여 대사과정을 방해하거나 유전인자를 손상시켜 사멸에 이르게 하며, 고정형은 세균의 외부에서 세포막을 파괴시켜 세균을 죽이는 것으로 알려져 있다. 현재 대부분의 고정형 항균제는 4급 암모늄염으로 이루어져 있으며 암모늄염의 양이온이 음전하로 대전된 세균을 정전기적 인력에 의하여 흡착시킨 후 암모늄염에 치환된 알킬치환기가 세포막과의 소수성 상호작용에 의해 세포를 파괴시킨다. 따라서 4급 암모늄염에 치환된 알킬기의 길이에 따라 항균성에 차이가 나타나게 되며, 항균제의 종류에 따라 최적의 알킬기의 길이가 존재하게 된다<sup>4-9)</sup>. 본 실험에서 합성된 알릴아민계의 항균제는 섬유와 반응하는 고정형은 아니지만 폴리우레탄 코팅시 첨가함에 따라 폴리우레탄이 바인더로 작용하여 내구성을 부여할 수 있을 것으로 예상되며, 전보<sup>2)</sup>에서의 결과에서와 같이 히드록시메틸화하여 섬유에 처리하였을 때 항균성을 나타내는 것으로 보아 고정형 항균제의 메카니즘을 따르는 것으로 판단된다. 따라서 4급 암모늄염의 일종인 본 항균제도 알킬기의 길이에 따라 항균력에 차이가 있을 것으로 예상되어 알킬의 변화에 따른 그의 항균성을 검토하였다.

Table 2는 알킬기가 메틸, 에틸, 프로필, 부틸로 치환된 DADAAC 단량체와 acrylamide를 1:1의 비율로 공중합하여 생성된 고분자의 황색포도상구균 및 폐렴간균에 대한 최소발육저지농도를 나타낸 것으로, 두 세균 모두에 대해 치환된 알킬이 메

**Table 5. Minimum inhibitory concentrations of the DADAAC/acrylamide(1:1) copolymers against *Staphylococcus aureus* and *Klebsiella pneumoniae***

Polymer (1:1 copolymer)	MIC(ppm)	
	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Klebsiella pneumoniae</i>
DMDAAC/acrylamide	30	90
DEDAAC/acrylamide	30	70
DPDAAC/acrylamide	30	60
DBDAAC/acrylamide	20	60

틸에서 부틸로 길어짐에 따라 최소발육저지농도가 낮아져서 항균력이 약간 증가하는 것으로 나타났으나 큰 차이는 보이지 않음을 알 수 있다.

3.2 항균제의 처리농도에 따른 항균성

Fig. 1은 Table 1에 나타낸 DMDAAC/AA 공중합체를 코팅 완료 후 인조스웨드 원단에 대해 1% owf의 농도가 되도록 코팅액에 첨가하여 제조된 인조스웨드 직물의 항균성의 변화를 나타낸 것으로, shake flask 시험시 DMDAAC와 acrylamide(AA)의 몰비(DMDAAC/AA)에 따른 감균율을 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 최소발육저지농도와는 달리 황색포도상구균 및 폐렴간균에 대해 유사한 감균율을 나타내었으며, DMDAAC/AA비율에 따라 항균성이 증가하는데 이는 DMDAAC의 4급 암모늄염 부분이 항균활성부위인 때문으로 DMDAAC/AA 비율이 약 0.45 이상에서 90%이상의 감균율을 나타내었다.

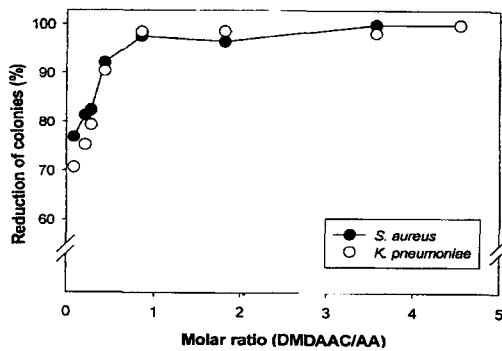


Fig. 1. The relationship between the molar ratios of DMDAAC/acrylamide and antimicrobial activities of the suedes coated by the polymer to 1.0% o.w.f.

Fig. 2와 3은 Table 2에 나타낸 DADAAC와 acrylamide의 1:1 공중합물을 첨가하여 코팅한 인조스웨드 직물의 항균성으로, 각각 황색포도상구균 및 폐렴간균을 시험 대상균으로 하여 항균제의 농도에 따른 감균율을 나타내었다. 황색 포도상구균의 경우 메틸로 치환된 경우(DMDAAC/AA) 항균성이 약간 저하하는 경향을 보이고 있지만 0.1% owf 이상의 실험한 전 농도에서 치환기의 종류에 관계없이 80% 이상의 감균율을 나타내

며, 페렴간균의 경우에도 부틸치환체(DBDAAC/AA)의 경우 항균성이 저하하였지만 메틸, 에틸, 프로필 치환체는 대부분의 농도범위에서 90%이상의 감균율을 나타내고 있어, 본실험에서 합성한 알릴아민계의 항균제가 인조스웨드의 항균가공에 매우 효과적임을 알 수 있다.

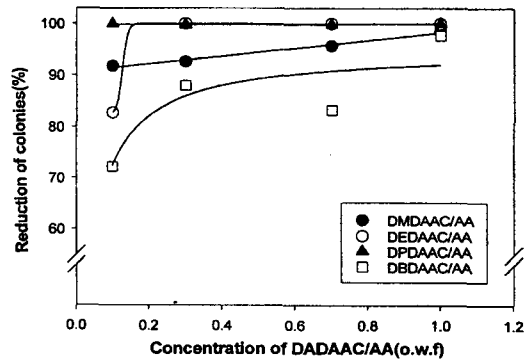


Fig. 2. The relationship between the concentrations of DADAAC/AA(1:1) copolymers and antimicrobial(*S.aureus*) properties of the suedes.

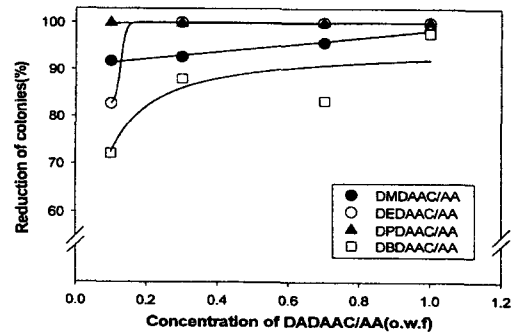


Fig. 3. The relationship between the concentrations of DADAAC-AA(1:1) copolymers and antimicrobial(*K.pneumoniae*) properties of the suedes.

3.3 항균가공포의 세탁 및 드라이클리닝에 대한 항균내구성

4급 암모늄염계 항균제는 자체의 양이온성에 의해 음이온계 세제를 사용한 세탁시 이온간의 결합에 의해 항균성을 소실하는 경우가 있어 세탁시의 항균내구성이 문제가 되며, 인조스웨드의 경우 물

세탁이 아닌 드라이클리닝을 하는 경우가 많아 드라이클리닝시의 항균성의 변화에 대해서도 고찰할 필요가 있다.

Fig. 4~7은 각 DADAAC/acrylamide 1:1 공중합물에 의해 1% owf로 처리된 인조스웨드 직물에 대해 세탁 및 드라이클리닝 횟수에 따른 항균성의 변화를 나타낸 것으로, 세탁의 경우 음이온계 일반세제를, 드라이클리닝의 경우는 퍼클로로에틸렌을 사용하여 항균내구성을 시험하였다. 황색 포도상구균 및 폐렴간균을 대상으로 한 세탁내구성 시험(Fig. 4, 5)에서 세탁전에는 양 시험균에 대해 모두 100%의 균 감소율을 보이나, 세탁이 반복됨에 따라 균감소율이 낮아지게 되어 10회 세탁까지는 80%이상의 감균율을 나타내지만 그 이상 세탁을 하면 항균성이 크게 저하되는 것을 알 수 있다. 또한 세탁 초기에 프로필 및 부틸 치환체에 비해 메틸 및 에틸 치환체의 항균성이 상대적으로 크게 감소함을 알 수 있는데, 이는 메틸 및 에틸 치환체가 상대적으로 알킬의 길이가 짧아 물에 대한 용해성이 크기 때문에 세탁이 반복됨에 따라 항균제의 용출속도가 크기 때문으로 생각된다. 반면에 퍼클로로에틸렌을 이용한 드라이클리닝 시험에서는 물을 이용한 세탁시험에 비해 항균내구성이 훨씬 우수하여, 메틸치환체의 항균내구성이 약간 떨어지지만 2종의 공시균에 대해 DADAAC계 모든 항균제가 20회 드라이클리닝 후에도 70% 이상의 항균성을 유지하는 것으로 나타났다.

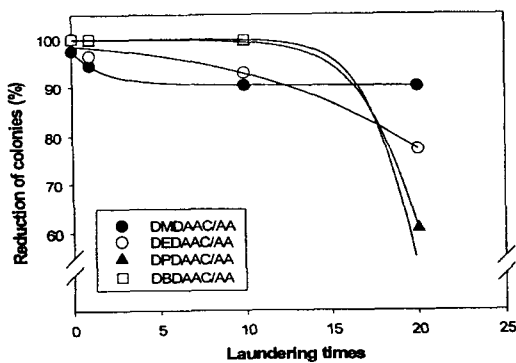


Fig. 4. The relationship between laundering times and antimicrobial (*S. aureus*) activities for 1.0% o.w.f DADAAC/acrylamide(1:1) coated suedes.

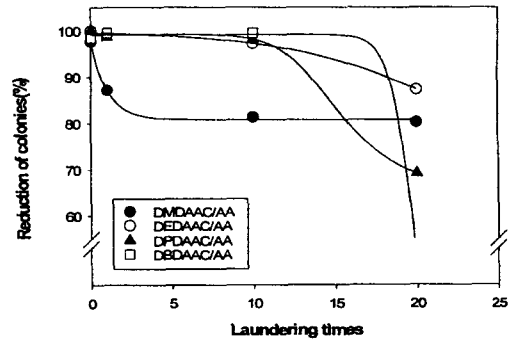


Fig. 5. The relationship between laundering times and antimicrobial (*K. pneumoniae*) activities for 1.0% o.w.f DADAAC/acrylamide(1:1) coated suedes.

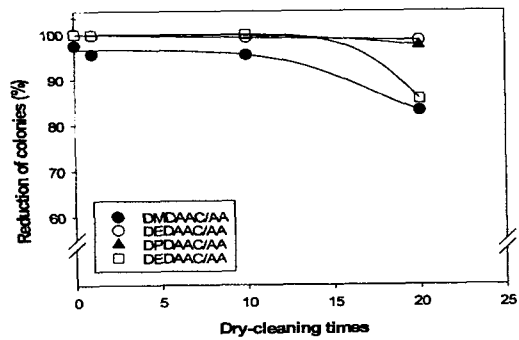


Fig. 6. The relationship between dry-cleaning times and antimicrobial (*S. aureus*) activities for 1.0% o.w.f DADAAC/acrylamide(1:1) coated suedes.

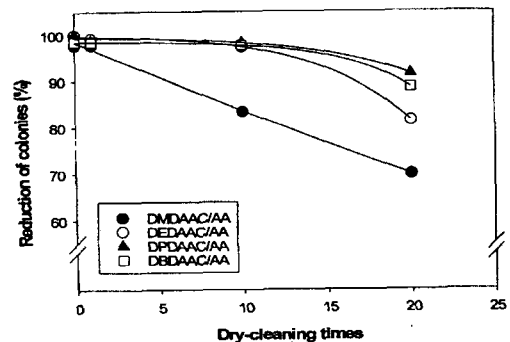


Fig. 7. The relationship between dry-cleaning times and antimicrobial(*K. pneumoniae*) activities for 1.0% o.w.f DADAAC/acrylamide(1:1) coated suedes.

Table 6. The elastic recovery of antimicrobial artificial suede

Sample No.		1	2	3	4	5	6
PU resin % (ows)		0	10	10	10	10	10
Coated weight of antimicrobial agent(owf)		0	0	0.1	0.3	0.7	1.0
Elastic recovery (%)	warp	80.0	89.0	91.0	90.0	88.0	88.0
	weft	75.0	80.0	80.0	80.0	80.0	80.0

### 3.4 항균가공된 인조스웨드 직물의 탄성회복율

인조스웨드 원단 및 항균 코팅된 인조스웨드 직물의 탄성 회복율을 Table 6에 나타내었다. 인조스웨드 원단은 폴리우레탄 코팅에 의해 경위사 방향으로 약 11~7% 정도 탄성회복율이 증가하며, 항균제의 첨가에 따른 탄성회복율의 변화는 오차범위 정도로, 첨가된 항균제가 인조스웨드 직물의 탄성에는 거의 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다.

## 4. 결 론

수용성 폴리 우레탄 수지와 상용성이 우수한 고분자 고정형항균제로서 dialkyldiallyl ammonium chloride(DADAAC)와 acrylamide를 라디칼 공중합시켜 합성한 후 항균제의 항균성을 MIC로 확인하고, 수지와 함께 인조스웨드 직물에 코팅 가공하였을 때 합성된 항균제의 공중합 비율 및 직물 처리농도별 항균성과 세탁 및 드라이클리닝 내구성 시험을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 합성된 DADAAC/acrylamide 공중합체는 황색포도상구균 및 폐염간균 모두에 대해 매우 높은 항균성을 나타내었으며, 치환된 알킬기에 따른 항균성의 변화는 크지 않다.
2. DADAAC/acrylamide 1:1 공중합체로 처리된 인조스웨드의 경우 알킬기의 종류에 따라 약간의 차이는 있지만 원단대비 0.5% owf 이상의 농도에서 90% 이상의 감균율을 나타낸다.
3. DADAAC/acrylamide 1:1 공중합체를 원단 대비 1.0% owf의 농도로 처리된 인조스웨드는 10회 세탁시까지 80% 이상의 감균율을 나타내었으며, 드라이클리닝 시험에서는 10회

반복 후에도 85% 이상의 높은 감균율을 나타낸다.

4. 합성된 항균제의 첨가에 의한 인조스웨드의 탄성회복율의 변화는 거의 없다.

## 참고문헌

1. H. Kourai, "Hitoni Yasasii Sen-i to Kako", Sen-i Sha, Osaka, Japan, P.65(1995).
2. J. Y. Shim, Y. K. Cho, K. H. Cho, and N. S. Yoon, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **10**(6), 373(1998).
3. N. O. Brace, *J. Polm. Sci. A-1*, **8**, 2091(1970).
4. H. Kourai, Y. Manabe, E. Matsutani, Y. Hasegawa, and K. Nakagawa, *J. Antibact. Antifung. Agents*, **23**(5), 271(1995).
5. K. Okazaki, T. Maeda, H. Nagamune, Y. Manabe, and H. Kourai, *Chem Pharm Bull.*, **45**(12), 1970(1997).
6. F. Devinsky, L. Masarova, I. Lacko, and D. Mlynarcik, *J. Biopharmaceutical Sci.*, **2**(1), 1(1991).
7. H. Kourai, K. Oda, H. Takechi, and K. Nakagawa, *J. Antibact. Antifung. Agents*, **22**(9), 519(1994).
8. M. Pavlikova, I. Lacko, F. Devinsky, L. Masarova, and D. Mlynarcik, *Folia Microbiol.*, **39**(3), 176(1994).
9. K. Okazaki, M. Yoshida, T. Maeda, H. Nagamune, and H. Kourai, *Biocontrol Sci.*, **4**(1), 17(1999).