

<研究論文(學術)>

적색 항균성 반응염료의 합성과 염색특성

김이진 · ¹김삼수 · 김준호

영남대학교 섬유패션학부
(2004. 4. 8. 접수/2004. 4. 19. 채택)

Synthesis of Antibiotic Red Reactive Dye and Its Dyeing Property

Lee Jin Kim, ¹Sam Soo Kim, and Joon Ho Kim

School of Textile, Yeungnam University, Gyeongsan, Korea

(Received April 8, 2004/Accepted April 19, 2004)

Abstract—The antibiotic reactive dye was synthesized by coupling of reactive chromagen with diazotised silver sulfadiazine for an antibiotic property. The highly reactive MCT(monochlorotriazine) and DCT(dichlorotriazine) type functional groups which have heterocyclic ring and moderately reactive VS-type dye that has good dyeability were used for reactivity. The synthesized antibiotic reactive dye is expected to impart the antibiotic function with high durability on cotton fabric only by one-step dyeing process without further finishing treatment.

The synthesis of antibiotic dye was easily proceeded through diazotisation of silver sulfadiazine and coupling with suitable chromogen. The dyeability of synthesized dye for cotton fabrics was excellent and the dyed fabrics showed good level of lightfastness, resistance to washing and rubbing. The antibiotic tests revealed that the dyed cotton fabrics with the synthesized dye had very good antibiotic properties.

Keywords : antibiotic reactive dye, sulfadiazine, diazotisation, fastness

1. 서 론

최근의 섬유제품은 소비자의 건강과 위생에 대한 관심이 고조되면서 이와 관련된 소재의 개발 뿐만 아니라 염색가공 공정에서 후처리에 의한 건강·위생 제품의 개발이 활발히 진행되고 있다. 이러한 섬유제품 중에서 항균가공의 역할이 중요시되면서 많은 가공기술이 개발되고 있다. 1980년대 중반부터 항균가공에 대한 수요가 증가되면서 상품화 제품으로는 침류류¹⁾, 의류용²⁾, 인테리어³⁾ 및 의류용 등의 분야에서 다양하게 출현하고 있으며, 생활의 풍요와 함께 이 함께 이와 관련된 제

품의 수요증가가 기대된다. 한편, 일본에서는 1955년경 섬유제품에 악취를 발생하는 미생물의 억제를 목적으로 은, 동 및 아연을 주체로 하는 금속계 항균제 및 유기실리콘계 제 4급 암모늄염 등을 사용하여 위생가공 섬유제품을 개발하기 시작하였으며, 미국에서는 1980년경부터 항균방취 가공이 본격적으로 생산되기 시작하였다. 항균가공 섬유제품은 각 회사별로 성능, 효과, 안전성 등에 대해 일반 소비자에게는 물론, 실제 생산자 사이에서도 상당히 어려운 표현이 많이 사용되었으나, 가공효과, 내구성, 안전성, 가공제품의 분석방법의 확립과 표시를 통일한 일본의 SEK(섬유제품위생협회)가 출범하면서 위생가공으로 불리던 기존의 용어가 항균방취가공으로 바뀌어 사용되고 있다. 국내에서는 지난 1994년부터 발표되기 시작한 항균

¹Corresponding author. Tel. : +82-53-810-2784 ; Fax. : +82-53-810-4686 ; e-mail : sskim@yumail.ac.kr

방취 소재가 최근에 와서는 상품화의 진전이 절정에 달하고 있으며, 노년층을 상대로 하는 실버산업과 유아용품, 내의류, 병원용품 등을 겨냥한 항균방취 가공제품이 활발히 개발되고 있다. 이러한 섬유제품의 항균가공은 천연물 또는 천연색소를 이용하거나 계면활성제중에서 항균성을 갖고 있는 화합물을 선택하여 사용하고 있다^{4~10)}. 그러나 사용중 세탁 등의 외부작용에 의해 내구성이 저하되는 문제 등으로 인해 항균력이 감소되고 또 어느 시점 이후에는 항균 처리된 섬유제품의 항균력을 상실하는 현상까지 나타나고 있다. 또, 항균가공을 후가공방법으로 처리할 경우에는 염색공정이 끝난 후 항균처리공정을 거쳐야 하기 때문에 공정상의 효율성의 문제 뿐 만 아니라 처리공정에 따른 많은 문제를 갖고 있다고 볼 수 있다. 따라서 이 연구에서는 면직물에 대한 항균가공을 근본적인 단계에서부터 출발하고자 항균성 물질과 반응성 염료를 결합한 항균성 반응염료를 합성하고, 이 합성된 항균성 반응염료로 염색공정만으로도 우수한 항균성을 섬유제품에 부여하고 내구성이 우수한 항균가공 면직물을 얻고자 수행되었다. 사용된 항균성 물질은 sulfa제 항생제가 사용되었으며 이를 MCT 및 VS기를 갖고 있는 이중이관능형 적색반응성 염료와 반응시켜 항균성 적색반응염료를 합성하였다. 그리고 합성 결과를 적외선분광분석, 자외선분광분석, 액체크로마토그래피 및 질량분석 등을 통하여 구조를 확인하고 합성된 적색항균성 반응염료의 항균성과 염색특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

2.1.1 시료

합성한 적색항균반응염료의 항균성 및 염색성 평가를 위해 KSK 0905에서 정한 백색면포 (katri 3 1.4/41.7 Ne's, 밀도 75/67 tread/inch)를 사용하였다.

2.1.2 시약

적색항균성 반응염료의 합성에 사용된 시약은 H-acid, *m*-amino acetanilide, cyanuric chloride, *m*-phenylene diamine-3-sulfonic acid, p-base, silver sulfadiazine, Na₂CO₃, NaCl, NaNO₂, HCl, KCl 등을 사용하였다. 합성된 염료의 확인을 위한 지시약으로는 N,N-4-dime-thyl-amino-benzaldehyde, KI paper, Congo Red를 사용하였다. 또 TLC 전개액의 용매로 diet hylamine, pyridine, iso-amylalcohol 및 25% ammonia

water를 각각 사용하였다.

2.2 염료의 합성과 분석

2.2.1 염료합성

적색항균성 반응염료의 합성을 위해 반응성 염료로는 반응기가 MCT와 VS기를 갖는 이중 이관능형 적색반응성 염료(C.I. Reactive Red 195)구조에 sulfa제 항생제를 결합시켜 이중 이관능형 항균성 적색반응성 염료를 다음과 같이 합성하였다. 디아조화 반응을 위해 silver sulfadiazine 0.02mol을 100ml의 물과 함께 넣은 후 외냉 및 내냉으로 5℃ 이하에서 교반하였다. 그리고 35% HCl 7ml를 서서히 가한 후 NaNO₂ 0.02mol을 서서히 가하여 디아조화 반응을 진행하여 디아조화화합물을 얻었다. 한편, 커플링성분으로는 H-acid와 cyanuric chloride을 이용하여 1차 축합반응을 진행시켰다. 즉, 분산된 cyanuric chloride에 용해된 H-acid를 가하여 5℃ 이하로 유지하면서 2시간동안 교반하여 축합을 완료하였다. 이렇게 하여 얻은 디아조화합물과 1차축합물을 5℃ 이하로 유지하면서 중성의 pH가 될 때까지 Na₂CO₃를 계속 가하여 3시간동안 교반하여 커플링을 진행하여 이중 이관능형 적색반응성 염료를 합성하였다.

2.2.2 합성염료의 분석

2.2.2.1 적외선 분광분석

IR-분광분석은 Perkin-Elmer(Spectrum GX)를 사용하였으며, 분석 조건은 다음과 같다.

Beam splitter	: KCl
Resolution	: 4cm ⁻¹
Spectrum range	: 4000cm ⁻¹ ~400cm ⁻¹
Scan No.	: 10
Signal to noise	: 10000 : 1
Detector	: DTGS W/KCl
Source	: high intensity Ever - G10TM source

2.2.2.2 자외선 분광분석

자외선 분광분석은 Hewlett Packard(Diode Array Spectrophotometer 8452A)를 사용하였다.

2.2.2.3 HPLC 분광분석

HPLC 분광분석은 HP사의 제품을 사용하였으며 pump는 모델 515, detector는 모델 254, software는 Millenium 32)를 사용하였으며 분석 조건은 다음과 같다.

Column : HP사의 Eclipse XDB C18(4.6 x 150mm, 3.5- μ)
 Mobile Phase : acetonitrile : H₂O = 5.5 : 4.5
 Buffer : tetrabutylammonium bromide
 Temperature : 35°C
 Flow rate : 0.8ml/min
 Detector : 254

2.2.2.4 LC-Mass 측정

LC-Mass의 측정 조건은 API-ES mode Negative Fragment 100eV에서 CH₃COONH₄가 30mmol 첨가된 H₂O와 acetonitrile을 45 : 55로 한 용액을 전계액으로 사용하였고 flow rate는 0.8ml/min으로 하였다. 염료는 물에 용해하였으며, 0.8 μ l의 염료용액을 주입하였다.

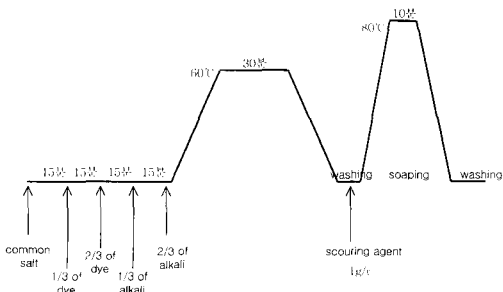
2.3 합성한 항균성 반응염료의 염색성

2.3.1 항균성 반응염료에 의한 면직물의 염색

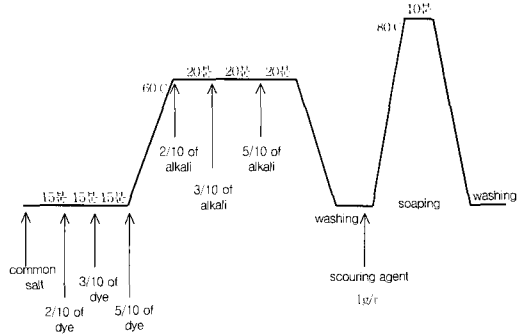
염색에 사용한 백색 면포는 머서화하지 않은 것으로 5g을 일률적으로 사용하여, 액비 1:10에서 염색하였으며, 염을 사용할 때는 완전히 용해시킨 상태에서 사용하였다. 염의 과다한 사용은 염착 농도가 증가되지만 균염성과 수세성이 감소될 수 있으므로, 사용 염료의 농도에 따라 Table 1과 같이 염과 알칼리의 사용량을 달리하였다. 염색공정은 남색의 경우와 중/농색의 경우를 달리하여 Scheme 1과 2에 나타난 방법으로 각각 진행하였다.

Table 1. Added amount of salt and alkali

Dye conc.(% owf)	Glauber's salt(g/ l)	Na ₂ CO ₃ (g/ l)
0.05	3~5	5~10
0.1	3~8	5~10
0.5	15~25	10~15
1.0	25~35	15~20
2.0	40~50	20
3.0	50 <	20



Scheme 1. Dyeing profile of pale shade dyeing.



Scheme 2. Dyeing profile of medium/heavy shade dyeing.

2.3.2 K/S치 측정

K/S 측정은 Computer color matching system(color eye 7000, Macbeth, 미국)을 사용하여 Kubelka-Munk 식에 의하여 K/S를 측정하여 이로부터 상대 염착량을 평가하였다. 분광 반사율 측정은 분광광도계(color eye 7000, Macbeth, 미국)를 이용하여 염색 시료들의 분광반사율을 측정하고 다음과 같은 Kubelka-Munk 식에 의해 포화 염색농도(K/S)를 계산하였다.

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

where, K : absorbance coefficient of dyed material
 S : scattering coefficient of dyed material
 R : reflectance

2.3.3 일광견뢰도

염색한 직물의 일광 견뢰도는 AATCC 16E 방법으로 1~5등급까지 측정하였다. xenon lamp로 40°C에서 20시간 동안 조사하여 변퇴색 측정용 표준 퇴색 색표로 등급을 판정하였다.

2.3.4 세탁견뢰도

세탁견뢰도 평가는 ISO CO6/C1S 방법으로 측정하였으며 변퇴색 측정용 표준 퇴색표와 오염판정용 표준 회색 색표로 등급을 판정하였다. 측정 조건은 50ml, 4g/l ECE detergent(Ciba Geigy사제), 1g/l sodium carbonate, pH 10.5±0.1, 25 steel balls, 60°C, 30분으로 하여 세탁하였다.

2.3.5 마찰견뢰도

염색한 혼방 직물의 마찰견뢰도는 AATCC test method 165 방법으로 Crock meter를 사용하여 측정하였다. 건, 습 마찰견뢰도를 측정하기 위한 두 개 색의 백포와, 5 × 10cm로 자른 염색포를 준비

하여 건, 습 모두 왕복 10회의 마찰건뢰도를 측정하였다.

2.4 합성한 항균성 반응염료의 항균성

2.4.1 Shake flask test

기존의 시험방법(Dow Corning Co. 시험방법)은 배양시간이 1시간으로 짧기 때문에 시험균이 거의 증식하지 않고, 피복의 착용시간과도 큰 차이가 있다. 또한, 진탕배양 온도도 25±5℃이므로 균의 배양조건에도 맞지 않으므로 이 실험에서는 착용 피복으로부터 부착하는 오염량에 가깝고, 의복착용 조건에 알맞게 조건을 설정하여 용출형이나 비용출형의 제품에 다 적용할 수 있는 조건으로 다음과 같이 실험하였다. 배지용액에 백금 loop로 균을 이식하고 37℃에서 18시간 진탕 배양하였다. 이 때, blank 시험으로 배지용액 3ml를 시험관에 넣고 475nm에서 투과율 100%로 맞추었다. 그리고 위의 시험관에 균을 0.5~2ml 넣어 투과율 52%로 맞추었다. 이때의 균수가 1.5~3 × 10⁸개/ml를 맞추기 위해서 인산 완충용액을 이용하여 Fig. 1에 나타낸 방법으로 1000배 희석하였다. 그리고 시료 1.5g±0.5g을 측정하여 각각 2개씩 준비하였다.

- 여기서, 0 time : 70ml 완충액 + 균 5ml
- 0-1 time : 대조포 1.5g + 70ml 완충액 + 균 5ml
- test time : 시험포 1.5g + 70ml 완충액 + 균 5ml

진탕전의 균수 측정은 : 0time, 0-1time, test time의 균수를 100~300개로 하기 위해서 Fig. 2와 같이 100배 희석하여 계측하였고 진탕 후의 균수 측정은: test time과 0-1 time(blank 시험)의 플라스크를 12시간 shaking한 후, 100배 희석하여 Fig. 3과 같이 하여 계측하였다. 그리고 균 감소율의 계산은 다음과 같이 하였다.

$$\text{Reduction ratio (\%)} = \frac{A-B}{A} \times 100$$

where,

- A : bacteria number per 1ml in flask before shaking(0-time)
- B : bacteria number per 1ml in flask before shaking(test-time)

이상에서 활성 상태의 확인을 위해 blank 2개의

균 감소율을 X라 하고 시료의 평균 감소율을 Y라 할 때 X<Y임이 확인되면 세균의 생육이 억제되고 있는 것으로 볼 수 있다.

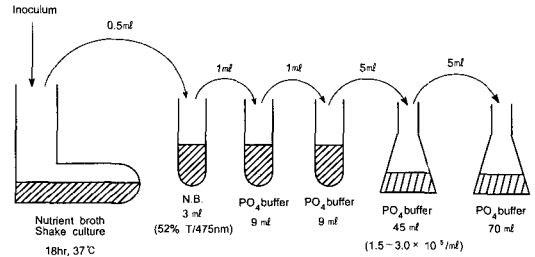


Fig. 1. Dilution method of inoculation bacteria.

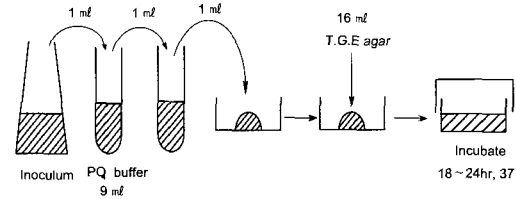


Fig. 2. Calculation method for bacteria number before shaking.

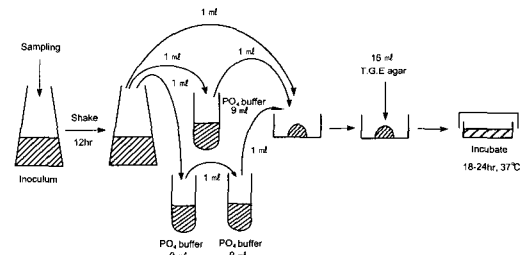


Fig. 3. Calculation method for bacteria number after shaking.

2.4.2 M.I.C. test

미생물에 대해서 화학약제가 항균작용을 보이기 위해 필요한 최소 약제 농도를 구해내는 방법으로 액체배지희석법과 한천배지희석법의 2종류가 있다. 여기에선 액체배지희석법을 사용하였으며 그 방법은 다음과 같다. 배지(nutrient broth) 8g/l를 사용하여 액체배지에서 세균을 37℃에서 24~48시간동안 배양시킨다. 약제를 1000ppm 농도로 액체배지에 희석한 것을 stock으로 하며, test tube에 stock을 10g, 1g, 0.1g, 0.01g씩 먼저 넣고, 액체배지를 0g, 9g, 9.9g, 9.99g을 넣어 각각의 농도를 1000, 100, 10, 1ppm으로 만들었다. 그리고 121℃ 15분간 고압증기 멸균을 시킨 후 6시간 정도 배양

된 균을 현탁액 0.1ml씩 접종시키고 37℃ 150rpm으로 24시간 배양 후 혼탁정도를 파악하여 판정하였다. 이 방법은 얼마나 적은 농도로도 항균력을 발휘할 수 있는지를 확인하기 위해서 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Red계 항균성 반응염료의 합성 및 분석

Red계 항균성 반응염료의 합성은 반응기를 MCT와 VS기를 각각 갖고 있는 이중 이관능형 반응성 염료 구조에 sulfa제 항생제를 결합시킨 Scheme 3에 나타낸 이중 이관능형 적색 항균성 반응염료를 다음의 방법으로 합성하였다. 디아조화 반응을 위해서 방향족 아민으로는 silver sulfadiazine 0.02mole을 300ml 비이커에 100ml의 물과 함께 넣은 후 외냉 및 내냉으로 5℃이하에서 교반하였다. 그리고 35% 농도의 HCl 7ml를 아주 서서히 가한 후, NaNO₂ 0.02mole을 서서히 가하여 Scheme 4에 나타낸 바와 같이 디아조화 반응을 진행하여 디아조화 화합물을 얻을 수 있었다. Coupling component로는 H-acid와 cyanuric chloride를 이용하여 아래의 Scheme 5에 나타낸 바와 같이 1차 축합반응을 진행하였다. 이 때 1차 축합 반응을 위해 우선 cyanuric chloride의 분산은 0.02mole의 cyanuric chloride를 약 100ml의 물에 넣고 외냉과 내냉으로 5℃이하로 냉각시킨 후 Nekal BX (0.01% 용액) 5ml를 가하여 분산시켰다. 또, H-acid의 용해를 위해 0.02mole의 H-acid (공업용 M.W=319.3, 80%)를 200ml 비이커에 넣고, 물 80ml를 가한 후 Na₂CO₃(15% T/V 용액) 8ml를 가하여 용해시켰다. 이렇게 각각 분산 및 용해시킨 cyanuric chloride와 H-acid의 축합공정은 분산된 cyanuric chloride에 용해된 H-acid를 서서히 가하고 온도를 5℃ 이하로 유지하여 2시간 동안 교반하여 축합을 완결하였다. 이때, cyanuric chloride와 amine 화합물과의 축합은 대개 중성 부근에서 일어나지만 H-acid의 경우 산(pH=2.0 이하)상태에서도 잘 일어나고 무리하게 중성으로 반응시키면 buffer가 발생될 가능성이 있다. 다음은 디아조 화합물과 1차 축합 화합물을 Scheme 6에 나타낸 바와 같이 coupling시켜 적색 반응성 염료를 합성할 수 있었다. 디아조화가 종결된 화합물과 1차 축합반응에서 얻어진 축합물을 coupling시킨 후 온도를 5℃이하로 유지하면서 pH를 중성으로 안정될 때까지 Na₂CO₃를 계속 가하여 pH가 중성에서 안정되었을 때 5℃ 이하에서 3시간 정도 교반하여 coupling을 완결하였다. 그리고 Scheme 6의 적색 반응성 염료와 sodium 4-

aminophenyl-β-sulfatoethyl sulphone을 축합반응시켜 이중 이관능성 적색 반응성 염료를 Scheme 7과 같이 합성 하였다. 이 반응은 1차 축합이 종결된 액에 silver sulfadiazine을 0.02mole 가하고 온도를 40℃까지 승온하고 pH를 중성으로 하여 반응을 종결하여 red계 항균성 반응염료를 합성하였다. 그리고 Scheme 7에 나타낸 합성한 적색 항균성 반응염료의 구조 확인을 위하여 적외선 분광분석한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4의 염료의 적외선 분광분석 스펙트럼에서 알 수 있는 바와 같이 염료 구조내의 SO₂기가 비대칭 진동 피크로 1320cm⁻¹에서 나타났으며, 적색 반응성 염료의 반응기인 MCT는 1484cm⁻¹와 1551cm⁻¹에서 각각 관측되어, 적색 반응성 염료의 반응기가 확인되었다. 그리고 합성한 적색 항균성 반응염료의 구조확인을 위하여 자외선 분광 분석한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. UV spectrum에 의하면 최대 흡수파장이 540nm 부근에서 나타나는 500~560nm에서 주 peak을 가지고 있어 적색의 반응염료임을 알 수 있고, triazine peak도 280nm 부근에서 선명하게 나타남을 알 수 있다. 한편 합성한 적색 항균성 반응염료의 구조 확인을 위하여 HPLC 분석결과를 Fig. 6에 나타내었다. HPLC spectrum에 의하면 이 연구에서 합성한 red 항균성 반응염료의 구조는 Scheme 8에 나타낸 C.I. Reactive Red 195의 것과 비슷한 양상을 띠는데, retention time이 불과 1min 정도 차이가 나는 정도로 주 peak는 retention time 6min

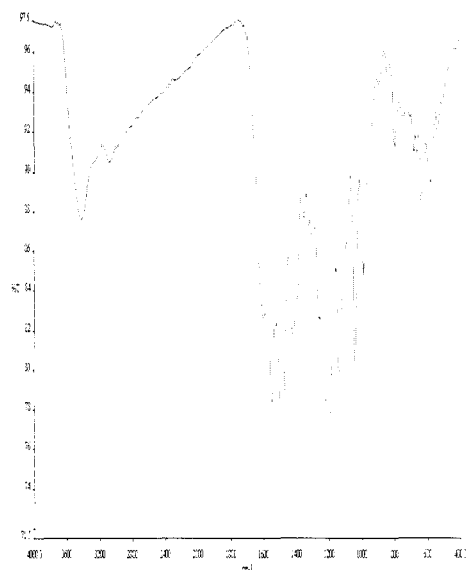


Fig. 4. IR spectrum of synthesized antibiotic red reactive dye.

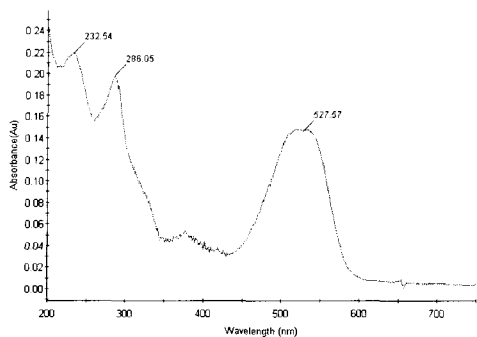


Fig. 5. UV spectrum of synthesized antibiotic red reactive dye.

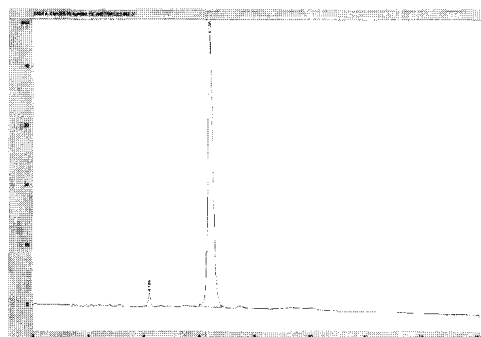
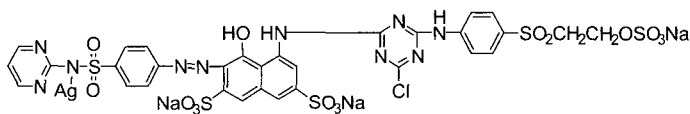
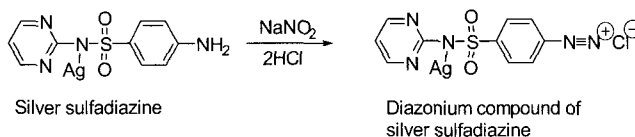


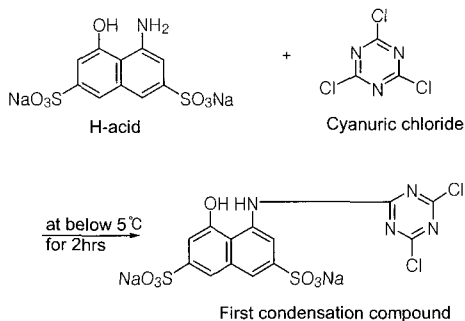
Fig. 6. HPLC chromatogram of synthesized antibiotic red reactive dye.



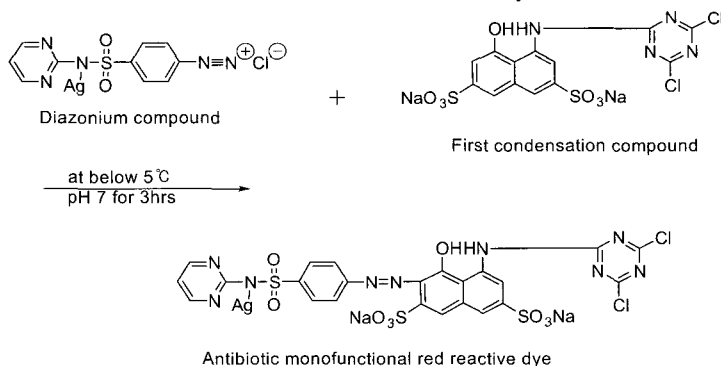
Scheme 3. Structure of antibiotic red reactive dye.



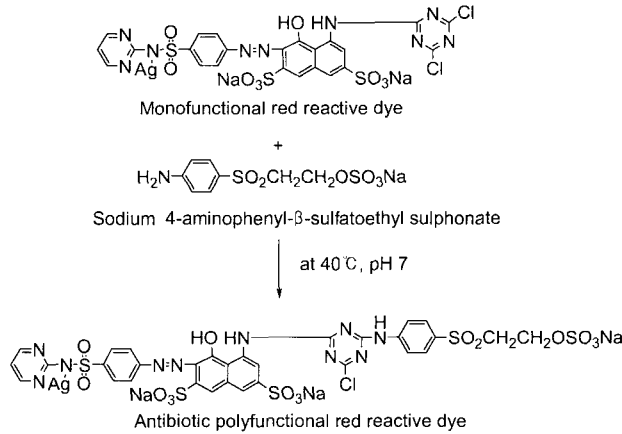
Scheme 4. Diazotization reaction of silver sulfadiazine.



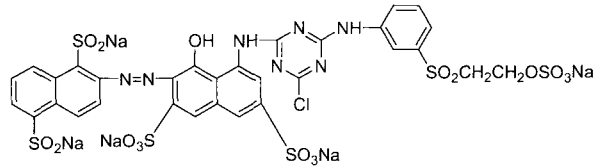
Scheme 5. The first condensation reaction between H-acid and cyanuric chloride.



Scheme 6. Coupling reaction between diazonium compound of silver sulfadiazine and first condensation compound.



Scheme 7. The second condensation reaction for antibiotic polyfunctional red reactive dye between monofunctional red reactive dye and sodium 4-aminophenyl-β-sulfatoethyl sulphate.



Scheme 8. Structure of C. I. Reactive Red 195.

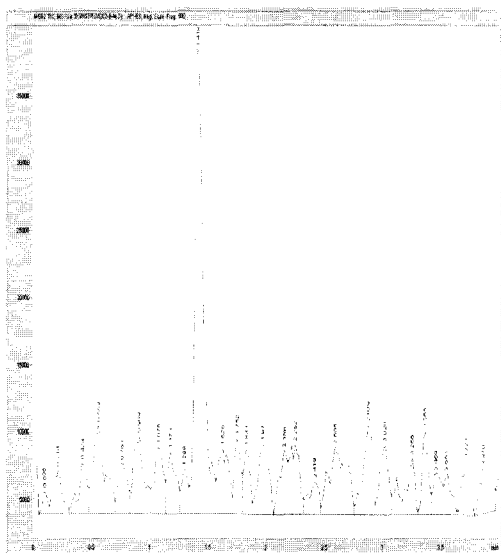


Fig. 7. LC-Mass of synthesized antibiotic red reactive dye.

부근에서 검출되었으며 다른 noise가 검출되지 않아 순도가 높은 합성염료를 확인할 수 있었다. 또한 합성한 항균성 반응염료 중 적색 염료에 대한 LC-mass를 측정하여 그 결과를 Fig. 7~8에 나타내었

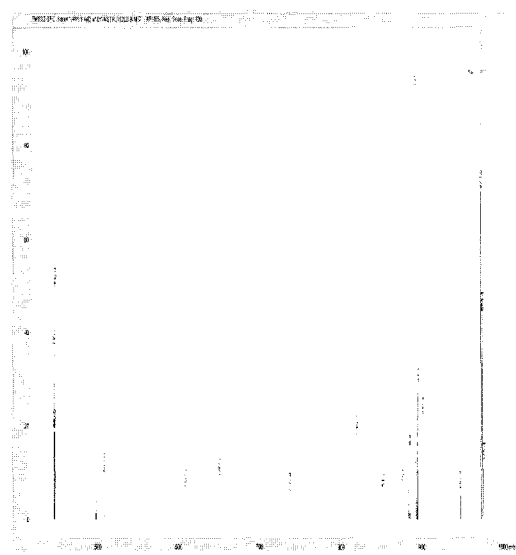


Fig. 8. LC-Mass of synthesized antibiotic red reactive dye.

다. 이들 스펙트럼에 의한 LC의 main peak인 1.418 min의 mass 분석결과, 가장 크게 검출된 것은 973.6g/mol인데 이것은 적색 항균염료의 분자량이 1146.17 이므로, 약 172.57의 차이가 난다. 그러므로 1개의

Ag와 3개의 Na가 H로 치환된 분자량의 차이와 동일한 것이어서 LC-Mass 측정 중 알칼리나 열의 작용에 의한 결과로 보여진다. 두 번째로 크게 검출된 peak의 분자량은 891.2g/mol인데, main peak인 973.6과 82.4의 차이가 생긴 것은 아마도 -OSO₃H가 탈락되어 검출된 peak으로 보여진다.

3.2 적색 항균성 반응염료의 염색성 및 견뢰도

3.2.1 Build-up성

합성한 항균성 반응염료의 염료 농도별 염색특성을 알아보기 위하여 염료농도 1,3,5,7,9 및 11% o.w.f. 농도로 build up성을 조사하여 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 알 수 있는 바와 같이 염료농도 5% o.w.f.의 중색농도까지는 우수한 build-up성을 나타냄을 알 수 있었다.

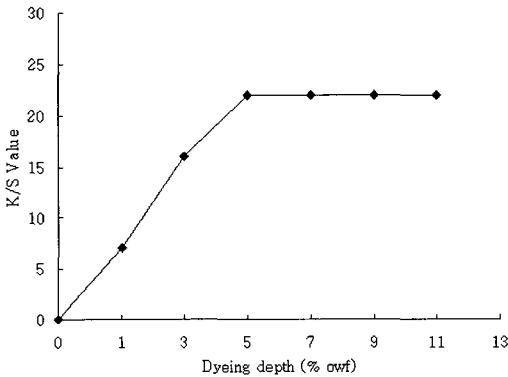


Fig. 9. Build-up property of antibiotic red reactive dye.

3.2.2 액비의존성

합성한 항균성 반응염료의 액비에 따른 염색특성을 알아보기 위하여 액비 1:10, 1:15, 1:20, 1:25 및 1:30에서 실험하여 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10에서 알 수 있는 바와 같이 Red계 반응성 염료는 일반적인 반응염료와 같이 액비의존성이 큼을 알 수 있었다.

3.2.3 알칼리 의존성

합성한 항균성 반응염료의 염색특성 중 염욕에 첨가한 알칼리 농도의 영향을 알아보기 위하여 Na₂CO₃ 농도를 5, 10, 15, 20, 25 및 30g/l로 변화시키면서 염색포의 상대농도를 측정하여 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 11에서 알 수 있는 바와 같이 알칼리 농도 15g/l 이전까지는 완만한 상승을 나타내지만 15g/l 이상에서는 더 이상의 염색농도가 증가하지 않아 15g/l의 알칼리 농도가 최적염색특성을 나타내었다.

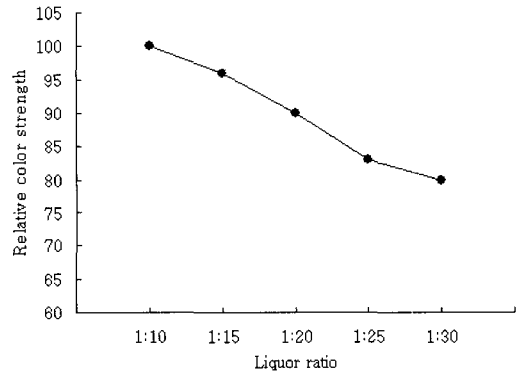


Fig. 10. Liquor ratio dependence on synthesized antibiotic red reactive dye.

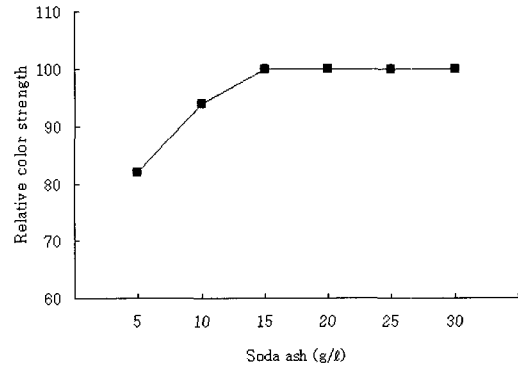


Fig. 11. Alkali sensitivity of antibiotic red reactive dye.

3.2.4 염 의존성

합성한 적색 반응성 염료의 염색특성 중 염욕에 첨가한 염 농도의 영향을 알아보기 위하여 중성염의 농도를 25, 50, 75, 100 및 125g/l로 변화시키면서 염색포의 상대농도를 측정하여 Fig. 12에 나타내었다. Fig. 12에서 알 수 있는 바와 같이 적색 반응성 염료의 염 농도에 의한 영향은 염 농도 75g/l 이상에서 염의 투입량에 따라 색 농도가 약간 증가됨을 알 수 있다.

3.2.5 온도 의존성

합성한 적색 반응성 염료의 염욕온도에 따른 염색특성을 알아보기 위하여 염색온도 45, 50, 55, 60, 65 및 70°C에서 각각 조사하여 이들 염색포의 상대 염착량을 Fig. 13에 나타내었다. Fig. 13에서 알 수 있는 바와 같이 염색온도의 변화에 따른 염착량의 차이가 크지 않으며, 비교적 고온의 염색 조건에서도 상대적인 color strength가 우수함을 알 수 있다.

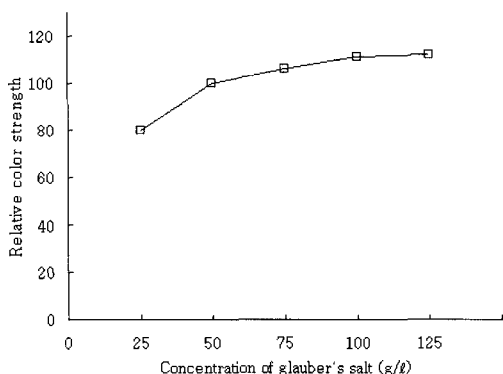


Fig. 12. Salt sensitivity of synthesized antibiotic red reactive dye.

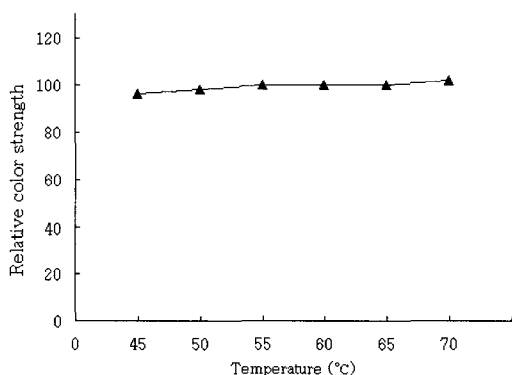


Fig. 13. Temperature dependence on synthesized antibiotic red reactive dye.

3.2.6 견뢰도

합성한 적색 반응성 항균염료를 소정조건에서 염색한 후, 이 염색포의 견뢰도를 측정하여 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 일광견뢰도는 4~5급 정도이며 땀, 산, 알칼리 모두에서 동일한 일광견뢰도 결과를 보였다. 염색포의 상대 섬유에 대한 오염 세탁견뢰도는 약 3~4급 정도의 대체로 양호한 세탁견뢰도를 보임을 알 수 있다.

Table 2. Results of light, washing, and crocking fastness of synthesized Red Reactive dye on cotton

Fastness	Conditions	Grade
	-	4-5
Light	perspiration/ light fastness	4-5(acid)/ 4-5(alkali)
Washing	W Ac P PA C CA	3 4 4 4 4 4
Crocking	dry	4
	wet	3-4

3.3 적색 항균성 반응염료의 항균성

합성한 적색 항균성 반응염료에 의한 염색포의 항균성을 shake flask test를 실시하여 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 염색농도 0.5% 이상에서 99.9% 이상의 균 감소율을 보였고, 세탁건뢰도 측정 후 변퇴포에서도 균 감소율에는 변화가 없는 것으로 보아 합성한 항균성 반응염료에 의한 염색포의 경우 탈색이 되지 않는 한 항균성을 유지하고 있는 것을 알 수 있다. 또 합성한 적색 반응성 염료의 항균성을 최소 발육 저지 농도(M.I.C.)시험으로 항균성을 측정하여 그 결과를 Table 4에 나타내었다. 염색한 면직물의 M.I.C. 시험결과는 최소 항균작용을 나타내는 농도가 Staphylococcus aureus의 경우는 1~10ppm, Klebsiella pneumoniae의 경우는 10~100ppm으로 나타나서 우수한 항균성을 보임을 알 수 있다.

Table 3. Results of antibacterial test

Dye concentration(%)	Reduction rate(%)
0.1	22.3
0.3	74.3
0.5	99.9
1.0	99.9
2.0	99.9
3.0	99.9
After washing	99.9

Table 4. Results of Minimum Inhibitory Concentration test

Classification	Staphylococcus aureus	Klebsiella pneumoniae
Concentration (ppm)	1~10	10~100

4. 결 론

항균 기능성을 가진 반응성 염료를 제조하기 위하여 항생제로 silver sulfadiazine을 선정하고, 이를 반응성 염료에 도입하여 적색 항균성 반응염료를 합성하였다. 그리고 합성한 적색 염료의 염색특성과 항균성 등을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Sulfa제 항생제로 널리 사용되고 있는 silver sulfadiazine은 디아조화 반응이 용이하였으며, 이의 diazonium염은 coupling 반응이 잘 진행

되어, 반응성 염료와 항균성을 갖고 있는 작용기와 결합하여 적색 항균성 반응염료의 합성이 가능하였다.

2. 합성한 염료는 면섬유에 대한 염색성이 우수하였으며 일광, 세탁 및 마찰에 대한 견뢰도가 일반 상용 반응성 염료와 유사한 수준을 나타내었다.
3. 합성한 염료로 염색한 면직물은 0.5%(o.w.f.) 이상의 염색농도에서 99.8%의 균 감소율을 보였으며, 최소 발육농도 시험에서도 우수한 항균성을 갖고 있음을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. 弓削 治, 抗菌防臭加工最近の動向, 染色工業(日), **32** (6), pp.260~265(1984).
2. 平松憲二, 抗菌纖維の開發, 纖維機械學會誌(日), **49**, pp.107~110(1996).
3. 早川博允, 石坂 昇, 纖維抗菌防臭加工「東洋紡バイオシル」について, 染色工業(日), **32** (6), pp.266~275(1984).
4. Jin Lu, Marcus A. Hill, Miriam Hood, Dale F. Greeson Jr., John R. Horton, Paul E. Orndorff, April S. Herndon, Alan E. Tonelli, Formation of antibiotic, biodegradable poly-mers by processing with Irgasan DP300R (triclosan) and its inclusion compound with cyclodextrin, *Journal of Applied Polymer Science*, **82**, 2, 300~309, 2001.
5. Satoshi Fukuoka, Hideki Obika, Hiroshi Kamishima, Yoshinari Kobayashi, Keishi Ten-ma, Fabrication of sodium alginate fiber and its application to antibiotic carrier, *Fiber, Sen-I Gakkai* (The Society of fiber science and technology, Japan), **48**, 1, 42~46, 1992.
6. Miranda, C. D.; Castillo, G., Resistance to antibiotic and heavy metals of motile aeromonads from Chilean freshwater, *Science of the total environment*, **224**, 167, 1998.
7. Uhrich, K.; Whitaker, K.; Schmeltzer, R., Poly (anhydride-ester) degradation: Mechanical changes and correlation to antibiotic release, *Polymeric materials science and engineering -Washington-*, **84**, 215, 2001.
8. Masao Senuma, Tatsuo Tashiro, masahiro Iwakura, Kyoji kaeriyama,, Tukiyo Shimura, Synthesis and Antibacterial Activity of Copolymers Having a Quaternary Ammonium Salt Side Group, *Journal Of Applied Polymer Science*, **37**, 10, 2837, 1989.
9. S. Augusta, H. F. Gruber, F. Streichsbier, Synthesis and Antibacterial Activity of Immobilized Quaternary Ammonium Salts, *Journal of Applied Polymer Science*, **53**, 9, 1149, 1994.
10. Nayef S. Al-Muaiikel, Salem S. Al-Diab, Ali A. Al-Salamah, Ali M. A. Zaid, Synthesis and characterization of novel organotin monomers and copolymers and their antibacterial activity, *Journal of Applied Polymer Science*, **77**, 4, 740~745, 2000.