

〈연구논문(학술)〉

설과제를 이용한 청색 항균 산성염료의 합성 및 나일론 소재에 대한 적용

홍진표 · 윤석한[†] · 김미경 · 손송이¹

한국염색기술연구소 연구개발팀, ¹경북대학교 공과대학 섬유시스템공학과

Synthesis of Blue Acid Dyes having Antimicrobial Property and its Application on Nylon Fiber

Jinpyo Hong, Seokhan Yoon[†], Mikyung Kim, Songi Son¹

Korea Dyeing Technology Center, Daegu, Korea

¹Department of Textile System Engineering, Kyungpook National University, Daegu, Korea

(Received: November 26, 2007/Revised: December 17, 2007/Accepted: January 14, 2008)

Abstract—Sulfadiazine and silver sulfadiazine are well-known bactericidal agent routinely used clinical settings. Antimicrobial acid dyes were synthesized by introducing sulfadiazine or silver sulfadiazine and applied on nylon fabric. The Chemical Structure of the Synthesized dyes was identified by HPLC-mass. The dyeability of synthesized acid dyes for nylon fabric was similar to commercial acid dyes. Resistance to washing, rubbing and lightfastness were good. Nylon fabrics dyed with synthesized acid dyes had good antimicrobial properties. Durable antimicrobial properties after 20 times washing have shown good result that reduction ratio of colonies is 99.9 %. Mixed dyeing were carried out using commercial acid dyes(leveling type) and synthesized dyes. The mixed dyeings have also shown good antimicrobial properties.

Keywords: antimicrobial, acid dyes, sulfadiazine, silver sulfadiazine, nylon

1. 서 론

대표적인 기능성 가공 중의 하나인 항균가공은 경제적으로 풍요로워지고 삶의 질이 향상됨에 따라 소비자들의 건강하고 쾌적한 삶에 대한 욕구가 커짐으로써 그 수요가 날로 증가하여 보편화 되고 있는 추세이다. 섬유산업에 있어서도 최근 10여 년 전부터 제품의 차별화 및 고부가가치화를 위해 종래의 기능성에 더하여 쾌적성의 관점에서 항균방취 제품개발이 많이 이루어지고 있다. 일반의류 뿐만 아니라 카펫, 소파지, 커튼 등의 가정용 소재에 대해서도 제품의 고급화와 well-being에 대한 관심의 증가로 항균가공이 보편화 되고 있다.

종래의 항균방취가공 방법에는 먼저 폴리머 단계에서 섬유에 항균방취제를 적용하는 원사개량 가공법이 있으며 염색가공 단계에서 적용하는 후처리 가

공법이 있다¹⁾. 하지만 원사개량 가공법의 경우 제품의 물성에 영향을 줄 수 있을 수 있으며 항균제에 의하여 색상에도 제한이 있어 흰색이나 밝은 색상 섬유제품의 적용에 한계가 있다. 후처리 가공법의 경우에도 침지나 패딩, 코팅의 추가 공정이 필요하거나 별도 항균조제의 사용으로 인한 생산성 및 경제성 저하의 우려가 있다.

설과제의 경우 항생제로 많이 사용되고 있는 물질로 인간에 해를 주지 않고 병원균을 죽일 수 있는 화합물로 알려져 있다²⁻⁶⁾. 이러한 설과제를 염료 합성에 적용하면 염색과정 중 색상 및 항균효과를 동시에 부여할 수 있으며 이러한 관점에서 최근 면섬유에 적용 가능한 항균성 반응염료에 대한 연구 및 특허가 발표되고 있다^{7,8)}.

나일론은 일반 의류에서 가정용(카펫, 소파지, 커튼 등), 산사용(자동차 내장재, 지퍼, 안전벨트 등)에

[†]Corresponding author. Tel.: +82-53-350-3730; Fax.: +82-53-350-3818; e-mail: seokhan@dyetec.or.kr

이르기까지 그 사용 범위가 매우 넓은 소재로 최근 기능성 소재의 개발에 대한 요구가 계속해서 높아지고 있으며, 나일론 소재의 항균방취가공에 대한 연구 개발 및 제품전개도 이러한 경향을 반영한다고 할 수 있다.

이에 본 논문에서는 항균성 물질로 알려진 sulfadiazine과 silver sulfadiazine을 이용하여 청색 항균 산성염료를 합성한 후 구조를 확인하였으며, 나일론 소재에 대한 조건별 염색성, 기존 염료와의 상용성 및 항균특성을 조사하여 항균 산성염료의 적용 가능성을 검토하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

2.1.1 시료

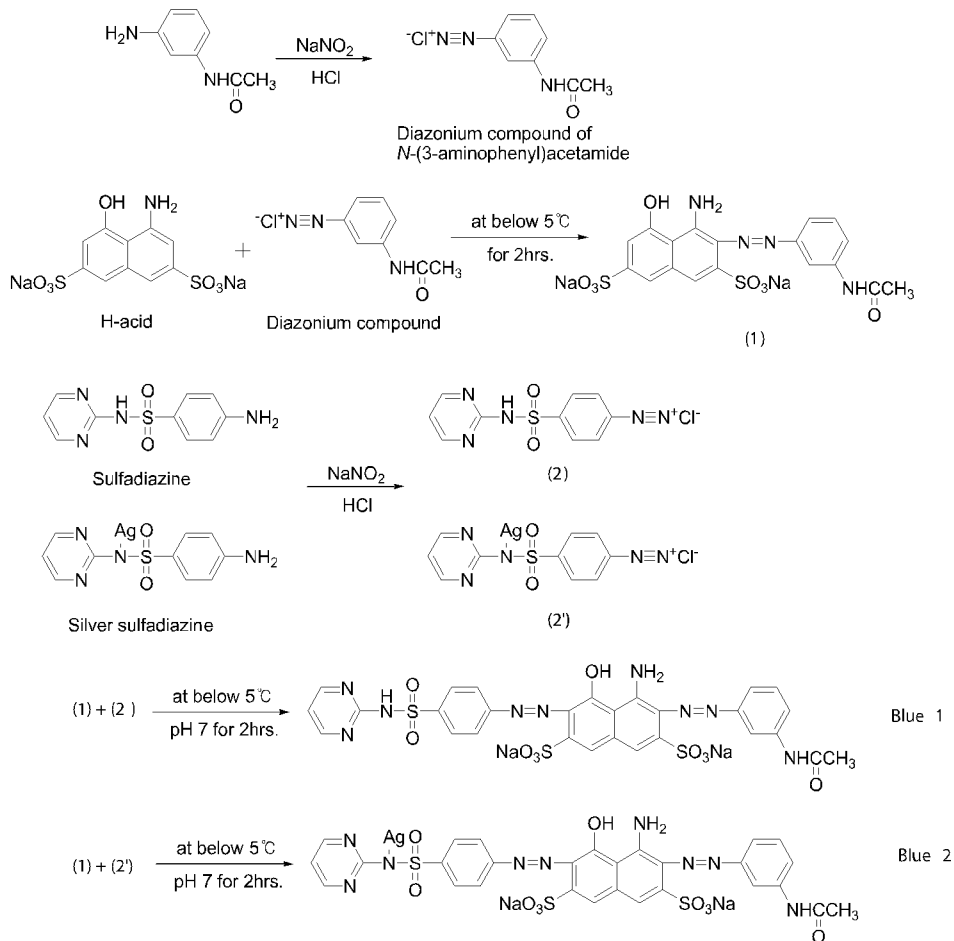
합성된 염료에 대한 염색성 및 항균특성을 조사하기 위해 KS K 0905에 규정된 시험용 표준 백나일론포를 사용하였다.

2.1.2 시약 및 염료

항균 산성염료 합성에 사용된 설파제는 silver sulfadiazine(순도 98%)과 sulfadiazine(순도 99%)이며 시약급의 약품을 사용하였다. 염료 합성에 사용된 중간체인 8-amino-1-naphthol-3,6-disulfonic acid(이하 H-acid, 순도 85%)는 공업용 약품을 사용하였고 합성공정 중 사용된 아질산나트륨(sodium nitrite), 설파민산(sulfamic acid), 염산, 탄산나트륨, 염화칼륨 등은 1급 시약을 사용하였다. 합성된 염료의 확인을 위해 요오드화칼륨 전분 시험지(KI starch paper, 디아조화 반응)와 PNA(p-nitroaniline diazonium salt, 커플링 반응)를 사용하였다. 염색조제로 사용된 황산암모늄과 아세트산의 경우에도 1급 시약을 그대로 사용하였다.

2.2 염료의 합성

항균 산성염료의 합성은 일반적인 디아조화 반응 및 커플링 반응에 의해 진행 되었으며 Scheme 1에 반응 개략도를 나타내었다. N-(3-aminophenyl)acet-



Scheme 1. Reaction scheme of the blue acid dyes having antimicrobial property.

amide 0.02mol을 35% HCl 6ml와 0.02mol NaNO₂ 수용액을 사용하여 디아조화 시키고 커플러인 H-acid와 산성조건에서 1차 커플링 반응을 진행하였다. 다음으로 항균성분으로 사용된 silver sulfadiazine 또는 sulfadiazine 0.02mol을 동일 방법으로 디아조화 시킨 후 1차 커플링 반응물에 투입하여 온도를 5°C 이하로 유지시키면서 pH가 중성이 될 때까지 Na₂CO₃ (15% w/v solution) 수용액을 첨가하였다. pH를 중성으로 맞춘 후, 2시간 동안 교반하여 2차 커플링 반응을 진행하고 반응을 종료하였다. 합성된 염료는 동결건조(freeze drying)에 의해 고형화 하였다.

2.3 HPLC-Mass 분석

합성된 항균 산성염료는 구조분석을 위해 HPLC (Hewlett Packard, series 1100)를 사용하여 성분별로 분리하였으며, 이때 사용된 column은 Shiseido Superionex ODS (4.6x150mm, 3.5 μ m) column이다. 성분별로 분리된 물질들은 질량분석기(Hewlett Packard, series 6410)의 분석결과를 통해 구조를 확인하였다.

2.4 염색성 평가

염색성 평가를 위해 Mathis사의 IR 염색기 LABO-MAT를 이용하였으며, 욕비 1:20에서 pH (3, 4, 5, 6, 7, 9, 11) 및 염색온도 조건(40, 60, 80, 90, 100°C)을 달리하여 40분간 염색하였다. 염색물의 색상강도는 Computer Color Matching system인 Color-7X (Kurabo, Japan)로 반사율을 측정, Kubelka-Munk식에 따라 K/S값으로 산출하였다.

2.5 견뢰도 평가

합성된 항균 산성염료를 사용하여 염색한 시료에 대해서 염색견뢰도를 조사하였으며, 이때 염색물의 세탁, 마찰, 일광에 대한 견뢰도 측정은 각각 KS K 0430 A-1, KS K 0650, ISO 105 B02의 규격에 따라 평가되었다.

2.6 항균성 평가

합성된 항균 산성염료의 항균성은 최소발육저지농도(minimum inhibition concentration, MIC)와 균수감소법으로 평가하였다. MIC는 균에 대해 약제가 항균작용을 보이기 위해 필요한 최소 농도를 의미하며, 세균들의 생육이 정지되는 농도를 측정한다. 균수감소법(KS K 1693법)은 균수를 측정한 균액을 염색한 시료의 표면에 접종하고 18시간 후의 균수를

측정한 후 대조군과 비교하여 감균율로 나타낸다. 이때 사용된 균주는 황색포도상구균(*Staphylococcus aureus*, ATCC 6538)과 폐렴균(*Klebsiella pneumoniae*, ATCC 4352)이다.

2.7 기존 산성염료와 상용성 검토

합성된 항균 산성염료와 기존의 산성염료와의 상용성을 평가하기 위한 염색곡선 측정은 Dye-O-meter 시스템을 이용하였으며, 염색공정은 colortec (Roaches, 영국)에 의해 진행되었고 DyeMax-L (Dyutex, 한국)을 이용하여 3분 간격으로 잔욕의 흡광도를 측정을 통해 염료농도 및 흡진률을 계산, 염착속도(%/min)와 반염시간(min) 등을 산출하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 염료합성 및 분석

2종의 항균성분(sulfadiazine, silver sulfadiazine)을 디아조화한 후 커플링반응을 통해 청색 항균 산성염료 2종(이하 Blue 1, Blue 2)을 합성하였으며, Scheme 1에 합성 메커니즘을 나타내었다.

합성된 염료는 HPLC-mass를 통하여 구조분석을 하였으며, Fig. 1은 분리된 성분 중 RT 1.366분의 Blue 1에 대한 mass 분석 결과이다. Fig. 1에 의하면 RT 1.366분에서 분리된 성분은 m/z 740.0의 질량분석 피크가 높게 나타나고 있다. HPLC/mass 분석에서 negative mode로 측정할 경우 일반적으로 proton이 하나가 빠진 형태로 측정되는데 여기에서 m/z 740.0은 exact mass가 785.04인 Blue 1의 원래 구조에서 2개의 나트륨이 수소원자로 치환된 형태임을 알 수 있다. Fig. 2는 RT 1.386min에서 분리된 Blue 2에 대한 mass 분석결과로 m/z 739.8의 질량분석 피크가 나타나고 있다. m/z 739.8은 exact mass가 890.93인 Blue 2의 원래 구조에서 1개의 은과 2개의 나트륨이 탈락되고 수소원자로 치환된 구조임을 확인할 수 있다.

3.2 항균 산성염료의 나일론 소재에 대한 염색특성

Fig. 3은 나일론 소재에 대한 합성된 항균 산성염료의 pH 조건별 색상강도를 나타낸 것으로 두 가지 염료 모두 기존 상업용 산성염료의 거동과 유사한 염색거동을 보였으며, 산성조건(pH 4)에서 대체로 높은 색상강도의 염색물을 얻을 수 있었고, pH 5 이

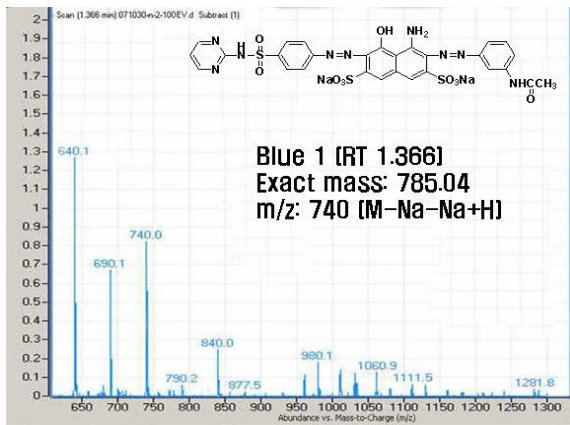


Fig. 1. Mass analysis of synthesized dye(Blue 1).

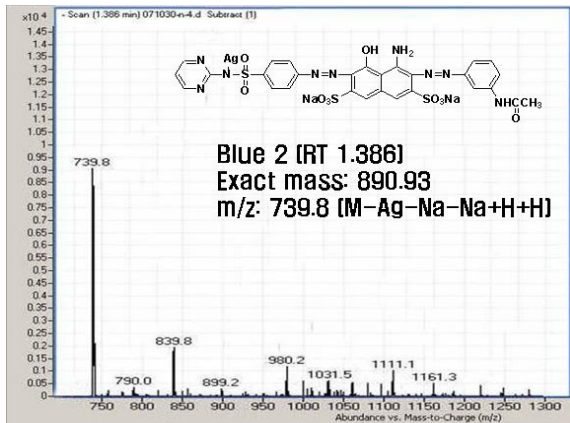


Fig. 2. Mass analysis of synthesized dye(Blue 2).

상에서는 염색물의 색상강도가 현저히 감소함을 알 수 있다. 이는 염색 시 산성조건에서 나일론 섬유의 아미노기가 양이온화되면서 염착좌석이 생성되고 이 때 염료의 음이온기와 이온결합에 의해 결합이 형성되는 기존 염색거동과 동일함을 확인할 수 있다.

Fig. 4는 염색온도(40, 60, 80, 90, 100℃) 조건별 나일론 염색물의 색상강도를 나타낸 것으로 예상대로 온도가 높아질수록 색상강도가 급격히 증가하였으며, 90℃ 이상의 염색온도 조건에서 충분한 색상을 얻을 수 있었다.

3.3 항균 산성염료의 견뢰도 특성

Table 1은 2종의 항균 산성염료(5% o.w.f.)를 이용한 염색물들의 세탁, 마찰, 일광에 대한 견뢰도 시험 결과를 나타낸 것으로 세탁견뢰도의 경우 대체로 4급 이상의 매우 양호한 결과를 나타내었으며, 마찰견뢰도의 경우에도 건조, 습윤 마찰에 대하여 4-5급 이상의 우수한 견뢰도 특성을 나타내었다. 일광견뢰도의 경우에는 두 염료 모두 4급 정도 수준으로 기존

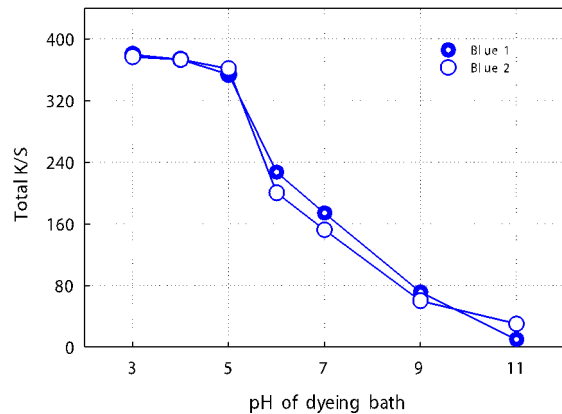


Fig. 3. The effect of pH on dyeability of antimicrobial acid dyes on to the nylon fabrics. (Dye ; 3.0% o.w.f., Liq. ratio ; 1:20, Dyeing Temp. : 100℃, Time ; 40min)

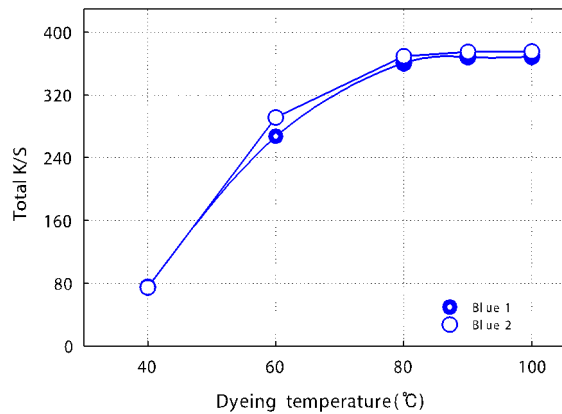


Fig. 4. The effect of dyeing temperature on dyeability of antimicrobial acid dyes on to the nylon fabrics. (Dye ; 3.0% o.w.f., Liq. ratio ; 1:20, pH 4, Time ; 40min)

고일광 염료와 상용할 경우 의류용뿐만 아니라 일부 산자용에도 적용 가능할 것으로 판단된다.

3.4 항균 산성염료 염색물의 항균특성

합성된 항균 산성염료에 대하여 액체배지희석법으로 MIC 테스트를 진행하여 항균성을 가지는 최소 농도를 측정하였다. Table 2는 MIC 테스트 결과로 sulfadiazine을 디아조체로 한 항균 산성염료(Blue 1)와 silver sulfadiazine을 디아조체로 한 염료(Blue 2) 모두 100- 500ppm 범위의 최소발육저지농도를 가짐을 알 수 있었다.

Table 3은 항균 산성염료를 이용한 염색물의 항균성 시험 결과를 나타낸 것으로 두 종(Blue 1, Blue 2)의 염료(1% o.w.f.)로 염색된 염색물에 대해 공시균 두 가지(황색포도상 구균, 폐렴간균) 모두에서 99.9%의 우수한 정균감소율을 나타내었으며, 20회 세탁 후

Table 1. Color fastness of antimicrobial acid dyes on the nylon fabrics (Dye ; 5.0% o.w.f., Liq. ratio ; 1:20, Dyeing Temp. : 100°C, pH 4, Time ; 40min)

Color fastness		Antimicrobial acid dyes		
		Blue 1	Blue 2	
Washing	Change in color	4-5	4-5	
	Staining	Acetate	4-5	4-5
		Cotton	4	4-5
		Nylon	4-5	4-5
		PET	4-5	4-5
		Acrylic	4-5	4-5
		Wool	4-5	4-5
Rubbing	Staining	Dry	5	4-5
		Wet	5	4-5
Light	Change in color	4	4	

Table 2. Minimum inhibition concentration of antimicrobial acid dyes (○ : the extinction of bacteria, △ : undistinguishable, × : the survival of bacteria)

Dyes	Bacteria	Concentration of antimicrobial acid dyes (ppm)						
		1000	500	100	50	10	5	1
Blue 1	Staphylococcus aureus	○	○	△	×	×	×	×
	Klebsiella pneumoniae	○	○	△	×	×	×	×
Blue 2	Staphylococcus aureus	○	○	△	×	×	×	×
	Klebsiella pneumoniae	○	○	△	×	×	×	×

에도 99.9%의 정균감소율을 나타내어 항균성 및 항균 내구성이 매우 우수함을 확인할 수 있었다.

3.5 기존 산성염료와의 상용성

Table 4는 기존 산성염료와의 상용성을 평가하기 위해 염료별 염착곡선을 측정 후 반염시간 및 염착속도를 비교한 결과로 Blue 2 염료는 기존 leveling 타입의 산성염료와 유사한 염착거동(반염시간, 염착속도)을 나타내었다.

Leveling 타입의 염료로 사용되고 있는 상업용 염료 중 Huntsman사의 Tectilon 시리즈(Blue 4R-01, 2% o.w.f.)와 합성된 Blue 2 (1% o.w.f.)를 혼용하여 염색한 결과 재현성과 균염성이 양호하였으며, Table 5는 염색물의 정균감소율(%)을 나타낸 것으로 Blue 2

Table 3. Reduction ratio of colonies on the nylon fabrics dyed with antimicrobial acid dyes

Dyes (1% o.w.f.)	Reduction ratio of colonies (%)		
	Staphylococcus aureus	Klebsiella pneumoniae	
Blue 1	No laundering	99.9	99.9
	20 times laundering	99.9	99.9
Blue 2	No laundering	99.9	99.9
	20 times laundering	99.9	99.9

Table 4. Dyeing behavior of synthesized acid dye(Blue 2) compared with commercial acid dyes

Dyes	Rate of dyeing (%/min)	Time of half dyeing (t1/2)
Tectilon Blue	1.97	25 min
Blue 2	1.91	25 min

Table 5. Reduction ratio of colonies on the nylon fabrics dyed with dye mixtures

Dye mixtures (3% o.w.f.)	Reduction ratio of colonies (%)	
	Staphylococcus aureus	Klebsiella pneumoniae
Tectilon B (2% o.w.f.) + Blue 2 (1% o.w.f.)	99.9	99.9

를 이용한 혼합염색물의 정균감소율이 99.9% 이상으로 우수한 항균효과를 나타내었다.

4. 결 론

염색공정에서 색상과 항균효과를 동시에 부여할 수 있는 방법으로 항균성분을 함유한 염료를 합성하였다. 합성된 항균 산성염료는 LC-mass를 통해서 구조분석을 하여 합성 결과물을 확인하였고, 나일론 소재에 적용할 경우 기존의 산성염료와 유사한 염색특성을 보였으며 염색물의 세탁 견뢰도 역시 양호한 결과를 나타내었다.

항균성분으로는 sulfadiazine과 여기에 은이 함유된 silver sulfadiazine을 사용하였으며, 항균테스트 결과 두 가지 항균성분으로 합성한 염료 모두 항균

효과가 우수하였다. 항균 산성염료 염색물의 항균 세탁내구성 결과 20회 세탁 후 정균감소율이 99.9% 이상으로 염색물의 항균효과 역시 세탁에 대한 내구성이 우수함을 알 수 있었다.

기존 상업용 염료와의 상용성 검토 결과 Blue 2의 경우 leveling 타입의 기존염료와 염착거동이 유사함을 확인하였으며, 합성된 항균 산성염료는 우수한 항균특성을 가지고 있어 기존 상업용 산성염료와 혼합하여 사용할 경우 충분히 경제성을 가질 것으로 판단된다.

감사의 글

이 연구는 산업자원부 지역산업 기초기술개발사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사를 드립니다.

참고문헌

1. Kimura Yoshikazu, 抗菌製品の開發動向と將來展望, 纖維機械學會誌, **57**, 251-256(2004).
2. J. Barry Wright, Kan Lam, Robert E. Burrell, Wound management in an era of increasing bacterial antibiotic resistance: A role for topical silver treatment, *AJIC*, **26**, 572-577(1998).
3. Ae-Ri Cho Lee, Hee Kyung Moon, Effect of topically applied silver sulfadiazine on fibroblast cell proliferation and biomechanical properties of the wound, *Archives of Pharmacal Research*, **26**, 855-860(2003).
4. Ae-Ri Cho Lee, Effect of silver sulfadiazine on the skin cell proliferation and wound healing process in hairless mouse 2nd degree burn model, *J. Kor. Pharm. Sci.*, **32**, 113-117(2002).
5. Ae-Ri Cho Lee, Preparation and characterization of alginate-chitosan microsphere for controlled delivery of silver sulfadiazine, *J. Kor. Pharm. Sci.*, **31**, 101-106(2001).
6. Hamilton-Miller JM, Shah S, Smith C, Silver sulphadiazine: a comprehensive in vitro reassessment, *Chemotherapy*, **39**, 405-409(1993).
7. Hee Cheol Cha, Jae Hoon Ko, Young Ho Kim, Synthesis of sulfadiazine type antibacterial reactive dyes, *Textile science and engineering*, **44**, 204-210 (2007).
8. Lee Jin Kim, Sam Soo Kim, Joon Ho Kim, Synthesis of antibiotic red reactive dye and its dyeing property, *J. korean soc. dyers and finishers*, **16**, 85-94(2004).