

# 알릴아민계 고분자를 이용한 면의 케티온화 및 그의 항균특성

곽동진, 송선훈, 최영주, 윤남식, 조광호\*

경북대학교 공과대학 염색공학과, \*삼일염직(주)

## 1. 서론

케티온화란 일반적으로 셀룰로오스계 섬유 등의 폴리머에 양이온성기 또는 화합물을 도입하는 것으로, 기능성 고분자 재료로서는 크로마토그래피의 충전제, 물의 정제, 이온교환수지, 금속의 흡착제 및 비닐 단량체의 그래프트 좌석부여 등에 이용하고 있으며, 섬유의 경우 음이온 염료의 염색성 개선, 초유연가공, 발수가공, 대전방지가공, 항균가공, 방염가공 및 DP가공 등에 응용되고 있다.<sup>1)</sup> 케티온화에 이용되는 저분자화합물 또는 고분자화합물을 케티온화제라고 하며 분자 내에 아미노기, 특히 제4급 암모늄기<sup>2,7)</sup>를 양이온성기로서 함유하고 있고, 대부분의 화합물은 반응형으로서 클로로하이드린기<sup>3,7)</sup>, 에폭시기<sup>4,7)</sup>, 클로로트리아진기<sup>5-7)</sup> 및 하이드록시아제티디늄 클로라이드기<sup>8,9)</sup> 등 폴리머의 활성수소에 반응하기 쉬운 반응성기를 함유하고 있다. 반응기와 양이온성기를 1개만 분자 중에 갖는 1관능형과 2개 이상 갖는 다관능형이 있으며, 반응기를 함유한 것과 반응기는 없고 대상 폴리머에 물리적 흡착으로 고정시키는 것 등이 있다.

면섬유에 케티온화제 처리 후 음이온성 염료(반응성염료, 직접염료, 산성염료 등)를 이용하면 다음과 같은 장점을 가진다. 첫째, 반응성 염료의 이용 시 중성염과 알칼리의 사용량을 감소시키거나 생략할 수 있어 폐수처리의 부담이 감소되며, 산성 또는 중성염색에서도 고농도의 염착이 가능해 미고착 염료 제거에 따르는 부담을 줄일 수 있다. 또, 교직물(N/C 또는 T/C) 염색시 일욕화가 가능하며, 염색 속도도 증가된다. 둘째, 직접염료 이용 시 면섬유와 염료간의 친화력이 향상되고 염료의 섬유 상으로의 확산이 용이하게 되어 염색속도가 증가한다. 마지막으로 산성염료로 염색이 가능해진다.<sup>9-14)</sup> 또한 날염에서의 흡착증가와 구김방지, 견뢰도 향상 등의 효과에 대한 보고도 알려져 있다.<sup>15-19)</sup> 반면 단점으로는 전처리 단계의 중

, 불균염이나 표면염착의 가능성, 탈락염료의 재부착에 따르는 오염, 일광 견뢰도의 저하 저분자량의 카티온화제에 비해서 고분자량 폴리머인 카티온화제의 경우가 일광견뢰도 저하가 크다고 알려짐) 등을 들 수 있다.<sup>9,11)</sup>

한편 N,N'-dialkyl-N,N'-diallyl ammonium chloride와 diallyl amine의 공중합물에 cyanuric chloride를 도입하여 섬유소계 섬유와 반응이 가능한 항균제를 합성하여, 면직물 및 안감지에 처리하여 항균성과 세탁내구성을 시험한 연구가 있었다.<sup>19,20)</sup>

이에 본 연구에서는 합성된 dichlorotriazinyl N,N'-dimethyl-N,N'-diallyl ammonium chloride를 면섬유의 카티온화제로써의 성질을 알아보기 위해서 이를 면에 Pad-Fixation법으로 처리하여 처리율에 따른 직접염료 염색에서의 염색속도, 흡착등온선 등을 측정하여 미처리 면과 비교하였고, 염색 시 첨가하게 되는 중성염 사용량에 대한 효과를 실험하였으며, 미처리포와 처리포의 염색 전후의 항균성을 shake-flask 시험법으로 알아보았다.

## 2. 실험

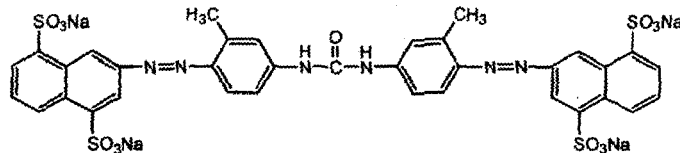
### 2.1 시료 및 시약

#### 2.1.1 시료

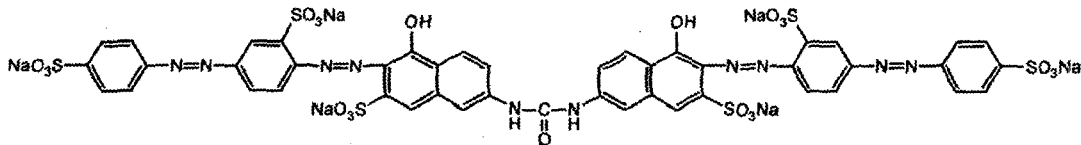
실험에 사용한 면은 KS K 0905의 첨부 백면포를 그대로 사용했다.

#### 2.1.2 염료

염료는 C. I. Direct Yellow 50와 C. I. Direct Red 80을 사용하였다.



Scheme 1. The chemical structure of C. I. Direct Yellow 50.

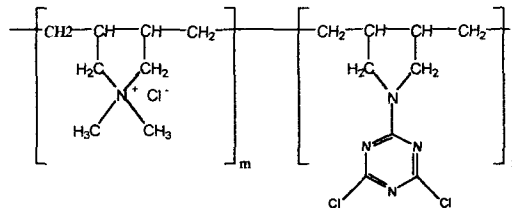


Scheme 2. The chemical structure of C. I. Direct Red 80.

#### 2.1.3 시약

카티온화제로 사용된 dichlorotriazinyl N,N'-dimethyl-N,N'-diallyl ammonium chl

는 Aldrich사의 diallyldimethylammonium chloride, diallylamine, cyanuric chloride를 이용하여 합성하였고 구조는 Scheme 3과 같다. 염색실험에서의 중성염 sodium sulfate는 동양화학공업주식회사의 특급시약을 사용하였다. 항미생물 실험에 사용한 Nutrient Agar는 Becton Dickinson(USA)사의 시약, Nutrient Broth는 DIFCO Laboratories(USA)사의 시약이고, 인산이수소칼륨(KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)은 Junsei Chemical Co., Ltd의 특급시약이다.



Scheme 3. Dichlorotriazinyl DMAAC-DA copolymer.

## 2.2 캐티온화 가공

### 2.2.1 Pad-fixation 법

합성한 캐티온화제 0.3% 수용액을 sodium carbonate 3g/L로 pH 11로 조정하고, 면직물을 침지시킨 후 wet pick-up 100%가 되도록 squeezing하여 pin-tenter에서 100℃로 4분간 처리한 후 증류수로 1분씩 10회이상 수세하여 잔류 알칼리를 충분히 제거하여 건조하였다.

## 2.3 염색실험

### 2.3.1 염색속도

캐티온화제를 처리한 면포(이하 처리포), 처리하지 않은 면포(이하 미처리포) 각각을 두 종류의 직접염료(C. I. Direct Yellow 50, C. I. Direct Red 80) 3%o.w.f, 중성염(sodium sulfate, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10H<sub>2</sub>O) 5g/L 농도, 욕비 1:20의 조건으로 온도를 30, 50, 70, 그리고 90℃로 달리하여 염색하고 시료의 K/S값을 구했다. 또한 염료의 흡착율을 계산하기 위하여 90℃에서 중성염의 첨가 없이 염색한 염액의 염색 전후 잔류의 염료농도를 비교했다. 사용한 기기는 대림엔지니어링의 DL-1001 IR염색기이며 이 기계는 다른 염색실험에서도 사용했다.

### 2.3.2 흡착등온선 측정

처리포와 미처리포 각각을 90℃에서 3시간 동안, 욕비 1:20의 조건에서 중성염 첨가 없이 두 가지의 직접염료로 농도별로 염색한 후 K/S값을 계산하여 흡착등온선을 구했다.

### 2.3.3 중성염의 농도 변화에 따른 염색

처리포와 미처리포 각각을 두 종류의 직접염료 3%o.w.f 농도로 욕비 1:20의 조건에서 중성염(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10H<sub>2</sub>O)의 농도를 0~60g/L로 조정하여 90℃에서 90분간 염색하였다.

### 2.3.4 케티온화제 처리율에 따른 염색

항균제 처리액 농도를 0.3~3g/L로 조정하여 wet pick-up 100%로 squeezing한 후 100℃ 4분간 curing한 처리포와 아무런 조작을 하지 않은 미처리포를 두 종류 직접염료 각기 다른 농도 0.5~4%o.w.f 조건으로 중성염 10g/L, 욱비 1:20의 조건으로 90℃, 90분 염색하였다.

### 2.3.5 염색성의 평가

모든 염색 시료의 염색성 평가는 염색 후 수 차례 열탕 수세하여 잔류 염료를 완전히 제거한 염색포의 반사율을 일정한 파장에서 측정하여 K/S값을 계산하였다. 또한 염색 전과 후의 염료 농도를 이용하여 섬유상의 염료의 비율을 UV/vis. 스펙트럼의 흡광도 차이로 계산하여 Exhaustion(%)으로 나타냈다.

## 2.4 염색에 따른 항균성 평가

먼저 염색에 따른 항균성 변화를 알아보기 위하여 미처리포와 처리포를 염료농도 4가지로 (0.05, 0.25, 1, 2g/L), 중성염 10g/L, 욱비 1:20의 조건에서 90℃, 90분간 염색을 행한 후 항균성 시험을 실시했다. 또한 이 조건에서 미처리포를 염색한 후에 케티온화제 처리를 하고 항균성 시험을 실시했다. 항균성 케티온화제 처리된 시험포의 항균성은 항균 가공제품의 시험법인 shake-flask법을 이용하였다. 사용된 균은 병원성 세균인 황색 포도상 구균 (*Staphylococcus aureus*, KCTC 1947)이며, 감균율의 계산은 아래와 같다.

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

단, A: 시료를 넣지 않은 진탕 전의 삼각 플라스크 내의 배양 용액 1ml 당 균수

B: 시료를 넣고 1시간 동안 진탕 후의 삼각 플라스크 내의 배양 용액 1ml 당 균수

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 염색속도

Fig. 1은 30, 50, 70, 그리고 90℃에서 5g/L의 중성염을 첨가하고 C. I. Direct Yellow 50에 의해 염색할 때 시간에 따른 염색속도를 나타낸 그림이다. 미처리포의 경우 염색온도가 증가함에 따라 염료의 흡착이 증가하지만 처리포의 경우 50℃이상에서는 염색속도 및 평형흡착이 일정해짐을 알 수 있다. Fig. 2은 중성염 첨가 없이 C. I. Direct Yellow 50염료에 의한 90℃염색에서의 염색속도를 K/S값은 물론 염료 흡착율로 나타낸 그림이다. 케티온화제 처리에 의해 겉보기 색농도는 물론 염료 흡착율도 증가함을 알 수 있다. 케티온화제 처리에 의해 염료의 섬유상 흡착율이 40%에서 75%까지 개선된다. Fig. 3은 30에서 90℃까지의 온

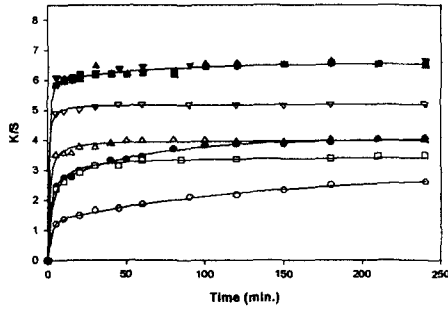


Fig. 1. Rate of dyeing of C. I. Direct Yellow 50 on untreated( $\circ, \square, \Delta, \nabla$ ) and cationized cotton ( $\bullet, \blacksquare, \blacktriangle, \blacktriangledown$ ) at varied temperatures. Dyeing temperature: 30°C( $\circ, \bullet$ ), 50°C( $\square, \blacksquare$ ), 70°C( $\Delta, \blacktriangle$ ) and 90°C( $\nabla, \blacktriangledown$ ).

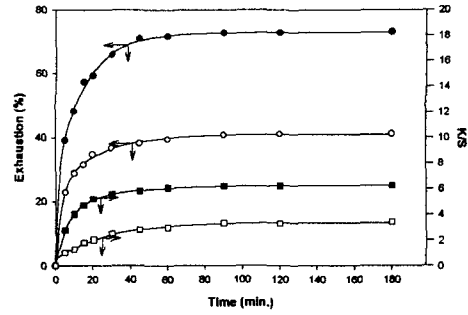


Fig. 2. Rate of dyeing of C. I. Direct Yellow 50 on untreated( $\circ, \square$ ) and cationized cotton( $\bullet, \blacksquare$ ) at 90°C.

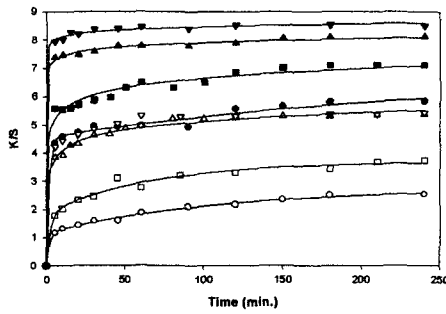


Fig. 3. Rate of dyeing of C. I. Direct Red 80 on untreated( $\circ, \square, \Delta, \nabla$ ) and cationized cotton ( $\bullet, \blacksquare, \blacktriangle, \blacktriangledown$ ) at varied temperatures. Dyeing temperature: 30°C( $\circ, \bullet$ ), 50°C( $\square, \blacksquare$ ), 70°C( $\Delta, \blacktriangle$ ) and 90°C( $\nabla, \blacktriangledown$ ).

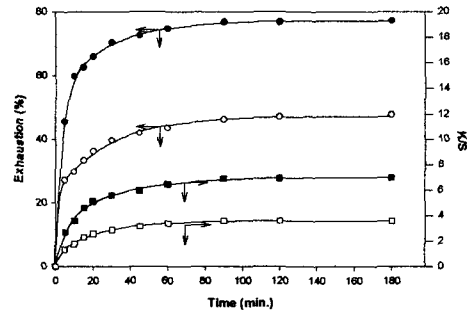


Fig. 4. Rate of dyeing of C. I. Direct Red 80 on untreated( $\circ, \square$ ) and cationized cotton( $\bullet, \blacksquare$ ) at 90°C.

도조건에서 5g/L의 중성염을 첨가하고 C. I. Direct Red 80으로 염색할 때의 염색속도를 나타낸 그림이다. 온도가 증가할수록 염색속도는 증가한다. 미처리포의 70°C 염색속도와 처리포 30°C의 염색속도가 유사함을 알 수 있다. Fig. 4는 중성염 첨가 없이 C. I. Direct Red 80으로 염색할 때 90°C에서의 염색속도를 K/S값은 물론 염료 흡착율로 나타내어 처리포와 미처리포를 비교한 그림이다. 캐티온화제 처리에 의해 90°C에서의 염료 흡착율이 50%정도에서 약 80%까지 증가함을 알 수 있다.

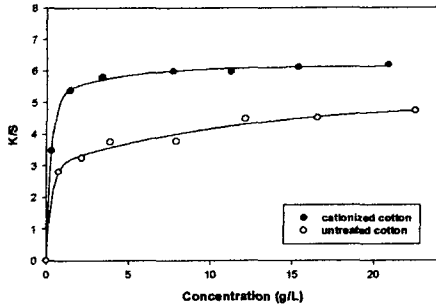


Fig. 5. Adsorption isotherms of C. I. Direct Yellow 50 on untreated and cationized cotton at 90°C for 3hrs without salt.

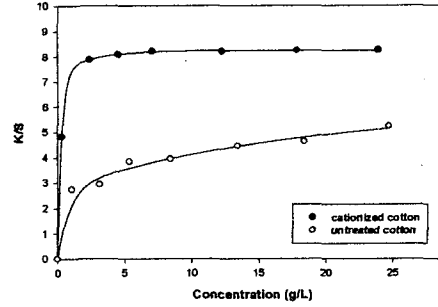


Fig. 6. Adsorption isotherms of C. I. Direct Red 80 on untreated and cationized cotton at 90°C for 3hrs without salt.

### 3.2 흡착등온선

Fig. 5은 C. I. Direct Yellow 50로 90°C에서 3시간 염색 시 흡착등온선을 나타내었다. Fig. 6는 C. I. Direct Red 80염료로 염색 시 흡착등온선을 나타내었다. 미처리포의 경우에는 두 염료 모두 Freundlich 흡착형을 보였고, 처리포의 경우에는 Langmuir형 흡착을 보였다.

직접염료를 섬유소계 섬유의 염착을 나타내는 Freundlich형 흡착은 염액 중의 염료농도가 증가함에 따라 평형염착량은 증가하지만 그의 증가폭은 지수관수로 감소되는 경우를 말한다. 염착좌석이 있다는 가정 하에 이론적으로 유도되는 Langmuir형 흡착은 양모, 나일론 등을 산성염료로 염색할 때 성립한다. 직접염료를 이용한 본 실험에서는 처리포의 캐티온 사이트를 염착좌석이라 가정하고 음이온성 염료가 흡착좌석에 염착이 되는 것으로 해석이 가능한 Langmuir형 흡착을 확인할 수 있다.

### 3.3 중성염 농도에 따른 염색성

Fig. 7은 C. I. Direct Yellow 50 염료의 중성염 농도 변화에 따른 염색성을 섬유상의 염료 흡착율과 K/S값으로 나타낸 그림이다. 처리포와 미처리포의 염색성 차이는 중성염 농도가 증가함에 따라 작아짐을 알 수 있다. 또한 중성염을 사용하지 않고 처리포를 염색하는 경우 20g/L 정도의 중성염을 사용하여 미처리포를 염색한 경우와 유사한 염료흡착율을 보인다. Fig. 8은 C. I. Direct Red 80 염료의 중성염 농도 변화에 따른 염색성을 흡착율과 K/S값으로 나타낸 그림이다. 이 경우에서도 처리포의 경우는 중성염 없이도 15g/L의 중성염을 첨가한 미처리포 염색과 같은 효과를 나타낼 수 있다.

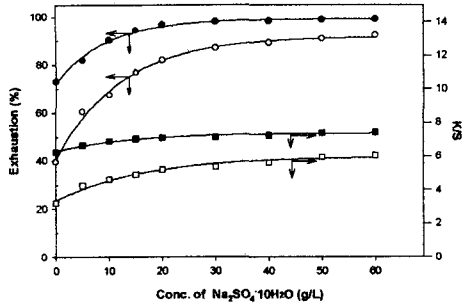


Fig. 7. Effect of added salt on the equilibrium adsorption of C. I. Direct Yellow 50 on untreated (○, □) and cationized cotton (●, ■) at 90°C.

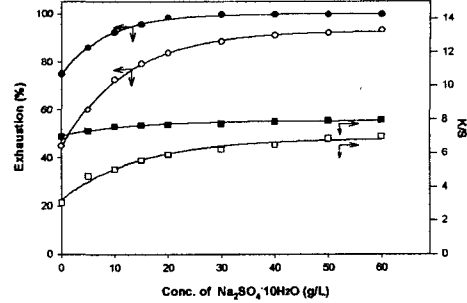


Fig. 8. Effect of added salt on the equilibrium adsorption of C. I. Direct Red 80 on untreated (○, □) and cationized cotton (●, ■) at 90°C.

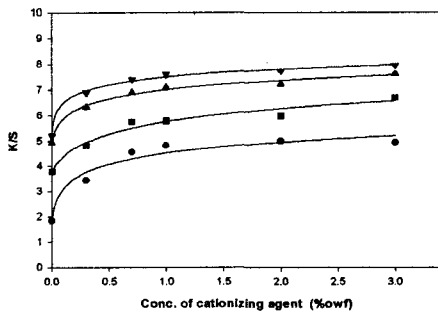


Fig. 9. Equilibrium adsorption of C. I. Direct Yellow 50 on cottons treated with cationizing agent at 90°C. Conc. of dye : 0.33g/L (●), 0.67g/L (■), 1.33g/L (▲), and 2.67g/L (▼).

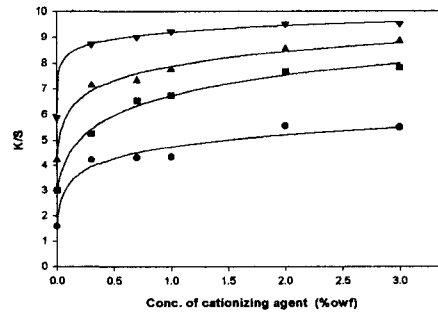


Fig. 10. Equilibrium adsorption of C. I. Direct Red 80 on cottons treated with cationizing agent at 90°C. Conc. of dye : 0.33g/L (●), 0.67g/L (■), 1.33g/L (▲), and 2.67g/L (▼).

염색을 고용체설로 설명함에 있어서 직접염료에 의한 면염색에서 중성염은 염료의 물에 대한 용해도를 감소시켜 상대적으로 섬유에 대한 염료의 용해도를 높여 염착을 촉진한다고 알려져 있다. 미처리포의 경우 중성염의 축염효과로 인해 중성염의 농도가 증가함에 따라 염색성의 증가를 보이지만, 처리포의 경우 중성염 없이도 염료의 섬유상에서의 이동이 캐티온화제에 의해 증대되었다고 판단된다.

### 3.4 캐티온화제 처리율 변화에 따른 염색성

캐티온화제 패딩액 농도를 0(미처리포), 0.3, 0.7, 1, 2, 3%로 조정하여 패딩한 처리포를 중성염 10g/L 농도, 욕비 1:20에서 두 가지 직접염료로 90°C, 60분간 염색한 후 K/S값을 구했

다. Fig. 9는 C. I. Direct Yellow 50염료에 대한 염색성을 비교한 것으로서 패딩액 농도가 증가할수록 염색성이 향상됨을 알 수 있다. Fig. 10은 C. I. Direct Red 80 염료에 대한 염색성을 비교한 그림이다.

### 3.5 염색에 따른 항균성 변화

미처리포와 처리포의 염색에 따른 항균성을 비교하고, 염색 후 캐티온화제 처리에 따른 항균성의 변화를 조사했다. Fig. 11는 처리포와 미처리포를 Yellow 염료로 염색함에 따른 항균성의 변화를 나타내었다. 또한 염색된 백면포에 캐티온화제를 처리함으로써 변화하는 항균성도 나타내었다. 같은 조건에서 Yellow 염료로 염색 시 처리포의 염색성이 미처리포의 그것보다 우수했다. 미처리포의 경우 염색의 정도와는 무관하게 항균성을 가지지 않았으나, 처리포의 경우 염색 전에는 100%의 항균성을 나타내지만 섬유상 염료 농도가 증가함에 따라 항균성은 감소함을 보였다. 염색된 미처리포에 캐티온화제를 처리한 경우 그렇지 않은 경우와는 달리 항균성이 약 100%로 증가함을 확인할 수 있다. 이와 같은 경향은 Fig. 12에 보듯이 Red 염료에서도 나타난다. 이로 미루어 볼 때, 처리포의 경우 염색정도에 따라 항균성이 감소하는 것은 섬유상의 염료 분자가 항균제의 항균활성을 방해하기 때문이라고 판단된다.

## 4. 결론

본 실험에서는 *N,N'*-dimethyl-*N,N'*-diallyl ammonium chloride와 diallyl amine을 중합시

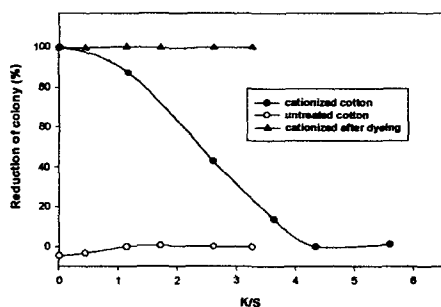


Fig. 11. Antimicrobial property of untreated and cationized cotton dyed by C. I. Direct Yellow 50.

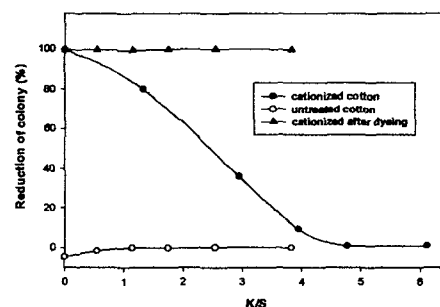


Fig. 12. Antimicrobial property of untreated and cationized cotton dyed by C. I. Direct Red 80.



킨 DMDAAC-DA copolymer에 cyanuric chloride를 반응시켜 섬유소 반응기인 트리아진환을 도입한 항균성 캐티온화제를 면직물에 처리함으로써 항균성 부여 및 음이온성 염료에 대한 염색성 증진을 시도하였다.

사용한 직접염료는 C. I. Direct Yellow 50, C. I. Direct Red 80이다. 각 염료에 대한 염색 속도, 흡착등온선, 중성염의 농도변화로 캐티온화제 처리 효과를 알아보았으며, 항미생물성을 측정할 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. N,N'-dimethyl-N,N'-diallyl ammonium chloride와 diallyl amine을 중합시킨 DMDAAC-DA copolymer에 cyanuric chloride를 도입하여 이를 Pad-fixation법으로 처리함으로써 면직물을 캐티온화 하였다. 미처리포와 캐티온화 한 처리포를 C. I. Direct Yellow 50과 C. I. Direct Red 80으로 염색할 때 처리포의 경우가 미처리포의 경우보다 각 온도에서의 염색속도와 평형흡착이 우수함을 알 수 있다.
2. 흡착등온선을 조사한 결과, 미처리포의 경우는 Freundlich형 흡착을 나타냈고, 처리포의 경우에는 Langmuir형 흡착을 나타냄을 확인할 수 있다.
3. 두 염료의 경우 모두 처리포 염색 시 중성염 첨가 없이도 충분한 효과를 얻을 수 있다.
4. 캐티온화제 처리율이 증가함에 따라 염색성도 증가하지만 두 염료 경우 모두 캐티온화제 1% 이상 처리에서는 그 증가가 둔화된다. 캐티온화제 처리에 의한 염색성의 향상은 특히 Red 염료의 경우가 더 뚜렷하다.
5. 처리포와 미처리포를 염색함에 따른 항균성과 염색된 면직물의 캐티온화에 따른 항균성 변화를 조사한 결과, 미처리포의 경우 염색의 정도와는 무관하게 항균성을 가지지 않으며, 처리포의 경우에는 염색 전에는 100%의 항균성을 나타내나 섬유 상 염료 농도의 증가에 따라 항균성은 감소함을 알 수 있다. 염색된 면직물을 캐티온화한 경우에는 항균성이 약 100%까지 증가한다. 처리포의 경우에서 염색 정도에 따라 항균성이 감소하는 것은 섬유상의 염료 분자가 항균제의 항균활성을 방해하기 때문이라고 판단된다.

#### 참고문헌

1. 정영희, 캐티온화한 면섬유에 대한 음이온염료의 염색성에 관한 연구, 부산대학교 박사학위논문(1995)
2. M.B. Robert, *SAWTRI Tech. Rep.*, 24, pp11(1978)
3. Kao Corp., *JP* 60-9980

4. Katsuaki Nakao, *JP* 60-134080
5. Bernd Berger-Lohr, Karl Heinz Schuendehuette, and Manfred Soell, *JP* 55-102571
6. Pierre Perrin, Gert Hegar, Gerald Siegrist, Herbert Seiler and Ulrich Horn, *JP* 52-155286
7. G.E. Evans, *J. Soc. Dyers Colour.*, **100**, 304(1984)
8. D.M. Lewis, *Tex. Chemist. Col.*, **21**, 23(1989)
9. 小谷 卓, *加工技術(日)*, **29**, 259(1994)
10. Woo Kyung Sung, Sang Joo Park, and Won Chul Lee, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **9**, 33(1997)
11. Hak Ro Lee, Myung Kyoon Kim, Kie Seo Bae, Rae Yohon Lee, Jin Woo Kim, and Jeong Min Lee, *J. Korean Fiber Soc.*, **33**, 11(1996)
12. Young Jin Jung, Young Hee Lee, Soo Min Park, and Kyung Hwan Kim, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **6**, 54(1994)
13. Young Jin Jung, Young Hee Lee, Myong Hane Lee, and Eon Pil Lee, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **7**, 1(1995)
14. Moon Sik Kim, Young Jin Jung, and Soo Min Park, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers*, **7**, 70(1995)
15. Mitsukazu Ohishi, Toshimi Kosugi, *Senshoku to Kako*, **23**, 17(1980)
16. R. Butnaru, E. Iliescu, *Cellul. Chem. Technol.*, **29**, 471(1995)
17. M. Kamel, M. M. Kamel, B. M. Youssef, G. M. Shokry, *J. Soc. Dyers Colour.*, **114**, 101(1998)
18. Q. Yang, L. Yang, Y. Duan, Z. Gu, *Fangzhi Xuebao*, **20**, 306(1999)
19. Jae Yun Shim, Ye Kyung Cho, Kwang Ho Cho, and Nam Sik Yoon, *J. Korean Soc. Dyers & Finishers* , **10**, 49(1998)
20. Yoon Jeong Kim and Nam Sik Yoon, *J. Korean Fiber Soc.*, **38**, 135(1999)