

1989. 5. 31

관리번호	891-1006-002-2
------	----------------

Zr(IV) complex와 항미생물제를 이용한 셀룰로오스의  
항미생물가공

Antimicrobial Finishes of Cellulose with Zr(IV) Complex and Antibiotics

연구기간 : 1987. 5. - 1989. 5.

연구기관명 : 서울대학교 공과대학

연구책임자 : 고 석 원

## 제 출 문

한국과학재단 이사장 귀하

본 보고서를 "Zr(IV) complex와 향미생물제를 이용한 셀룰로오스의 향미생물 가공"  
연구의 최종 보고서로 제출합니다.

1989. 5. 25.

연구 기관 : 서울대학교 공과대학

연구 책임자 : 고 석 원



## 요 약 문

연구 과제명	(국문)	Zr(IV) complex와 항미생물제를 이용한 셀룰로오스의 항미생물 가공		
	(영문)	Antimicrobial Finishes of Cellulose with Zr(IV) Complex and Antibiotics		
연구 책임자	소 속	서울대학교 공과대학	성 명	고 석 원
연구 비	7백만원		연구 기간	1987. 5월부터 1989. 5월까지

### 연구 내용

항미생물 가공은 미생물이 섬유 제품을 매개로 하여 인체내에 침입하는 것을 저지하고, 이것이 섬유 제품에 서식함에 의해 발생하는 악취를 방지해 주기 위하여 수행하며, 근래 관심 대상이 되고 있는 가공 가운데 하나이다.

본 연구는 셀룰로오스 직물에 항미생물성을 부여하기 위하여 수행된 것으로, 이를 위해 면직물을 ammonium zirconyl carbonate와 반응시켜 zirconium 의 ligand 를 도입하고, 이를 매개로 하여 몇가지 항미생물제를 반응시켜 준 다음 가공된 면직물의 항미생물성, 항미생물성을 주는 메카니즘, 부여된 항미생물성의 내구성등에 관하여 검토한 것이다.

그 결과, 가공 직물은 좋은 항미생물성을 보여주었고, 황산형 메카니즘에 의해 항미생물성을 부여하며 어느 정도 내세탁성도 있음을 확인했다.

# FINAL REPORT SUMMARY

Project Title     Antimicrobial Finishes of Cellulose with Zr(IV) Complex and Antibiotics			
Principal Investigator	Name	Organization & Address	Title
	Sohk Won Ko	College of Engineering Seoul National University	Professor
Counterpart Principal Investigator			
Duration & Amount of Grant	1st Year		2nd Year
	From '87. 5 To '88. 5 ( 4,000,000 Won)		From '88. 5 To '89. 5 ( 3,000,000 Won)
	Total ( 7,000,000 Won)		

## Summary of Completed Project

The major focus of this study was on imparting antimicrobial activity to cellulose fabrics. For this purpose cotton fabrics were reacted with ammonium zirconyl carbonate to introduce the ligand of zirconium, through which several antibiotics were bound. Treated fabrics were evaluated for antimicrobial activity, its mechanisms and durability to laundering.

The resultant fabrics showed good antimicrobial activity by the controlled-release mechanism and durability to laundering to some extent.

## 목 차

1. 머리말	-----	1
2. 배치방식에 의한 셀룰로오스 식물체의 Zirconium (IV) complex의 반응과 항미생물 가공	-----	3
2. 1 서 론	-----	3
2. 2 실험	-----	3
2. 2. 1 시료 및 시약	-----	3
2. 2. 2 실험 방법	-----	3
2. 3 결과 및 고찰	-----	6
2. 3. 1 Ammonium zirconyl carbonate 의 면직물과의 반응	-----	6
2. 3. 2 Ammonium zirconyl carbonate 로 처리한 면직물과 chloramphenicol 과의 반응	-----	13
2. 3. 3 Ammonium zirconyl carbonate 로 처리한 면직물과 tetracycline hydrochloride 와의 반응	-----	17
2. 3. 4 항미생물성	-----	21
2. 3. 5 내 세탁성	-----	27
2. 4 결 론	-----	30
3. 연속방식에 의한 셀룰로오스 식물체의 Zirconium(IV) complex 의 반응과 항미생물 가공	-----	31
3. 1 서 론	-----	31
3. 2 실험	-----	31
3. 2. 1 시료 및 시약	-----	31
3. 2. 2 실험 방법	-----	31
3. 3 결과 및 고찰	-----	34
3. 3. 1 면직물과 ammonium zirconyl carbonate 와의 반응	-----	34
3. 3. 2 Zirconium complex 로 처리한 면직물과 항미생물제와의 반응	---	41

3. 3. 3	항미생물성	-----	57
3. 3. 4	내 세탁성 시험	-----	64
3. 4	결 론	-----	70
4.	맺 음 말	-----	71
참 고 문 헌		-----	72

## 도 표 목 차

### 2. 의 도표 목차

Fig.1. Typical structure of zirconium compounds in aqueous systems. -----	8
Fig.2. Effect of reaction temperature on $ZrO_2$ content on cotton fabric. -----	9
Fig.3. Effect of reaction time on $ZrO_2$ content on cotton fabric. -----	10
Fig.4. Effect of concentration of ammonium zirconyl carbonate on $ZrO_2$ content on cotton fabric. -----	11
Fig.5. IR spectra of a ; cellulose, b,c ; cellulose treated with AZC. -----	12
Fig.6. Effect of reaction temp. on chloramphenicol content on cotton fabric. -----	14
Fig.7. Effect of reaction time on chloramphenicol content on cotton fabric. -----	15
Fig.8. Effect of chloramphenicol concentration on its content on cotton fabric. -----	16
Fig.9. Effect of reaction temperature on tetracycline content on cotton fabric. -----	18
Fig.10. Effect of reaction time on tetracycline content on cotton fabric. -----	19
Fig.11. Effect of tetracycline concentration on its content on cotton fabric. -----	20
Fig.12. Antimicrobial activity of cotton fabric treated with AZC and chloramphenicol.--	23
Fig.13. Effect of chloramphenicol concentration on width of clear zone. -----	24
Fig.14. Antimicrobial activity of cotton fabric treated with AZC and tetracycline. ---	25
Fig.15. Effect of tetracycline concentration on width of clear zone. -----	26
Table 1. Effect of laundering on antimicrobial activity of cotton fabric treated with AZC and chloramphenicol. -----	28
Table 2. Effect of laundering on antimicrobial activity of cotton fabric treated with AZC and tetracycline. -----	29

### 3의 도표 목차

Fig.1. Typical structure of zirconium compounds in aqueous systems. -----	36
Fig.2. Effect of bath conc. of AZC on $ZrO_2$ content of the cellulose fabric padded through the bath containing 0.2% Triton X-100 to a wet pickup of about 70%, cured at 125°C for 5 min. and rinsed for 5 min. -----	37
Fig.3. Effect of curing temperature on $ZrO_2$ content of the cellulose fabric padded through the bath containing 3%( $ZrO_2$ ) AZC and 0.2% Triton X-100 to a wet pickup of about 70%, cured for 5 min. and rinsed for 5 min. -----	38
Fig.4. Effect of $ZrO_2$ content of the cellulose fabric treated with AZC in various conc. at 125°C for 5 min. on the streptomycin sulfate content of the cellulose fabric. -----	39
Fig.5. Effect of curing temperature when zirconium complex was introduced on the streptomycin sulfate content of the cellulose fabric. -----	40
Fig.6. Structures of antimicrobial agents. -----	44
Fig.7. Effect of reaction temp. on streptomycin sulfate content of cellulose fabric ( $ZrO_2$ content : 30.9mg/g) treated with 2%(owf) streptomycin sulfate. -----	45
Fig.8. Effect of streptomycin sulfate conc. on its content of cellulose fabric. -----	46
Fig.9. Effect of reaction time on streptomycin sulfate content of the cellulose fabric treated with 2%(owf) streptomycin sulfate. -----	47
Fig.10. Effect of reaction temp. on gentamicin sulfate content of cellulose fabric treated with 2%(owf) gentamicin sulfate. -----	48
Fig.11. Effect of gentamicin sulfate conc. on its content of cellulose fabric. -----	49
Fig.12. Effect of reaction time on gentamicin sulfate content of cellulose fabric treated with 2%(owf) gentamicin sulfate. -----	50
Fig.13. Effect of bath conc. of streptomycin sulfate on its content of the cellulose fabric padded through the bath containing 0.2% Triton X-100 to a wet pickup of about 70%, cured at 120 °C for 5 min. and rinsed for 5 min. -----	53



Fig.14.	Effect of curing temperature of streptomycin sulfate content of the cellulose fabric padded through the bath containing 1% streptomycin sulfate and 0.2% Triton X-100 to a wet pickup of about 70%, cured for 5 min. and rinsed for 5 min. -----	54
Fig.15.	Effect of bath conc. of gentamicin sulfate on its content of the cellulose fabric padded through the bath containing 0.2% Triton X-100 to a wet pickup of about 70%, cured at 120°C for 5 min. and rinsed for 5 min. -----	55
Fig.16.	Effect of curing temperature of gentamicin sulfate content of the cellulose fabric padded through the bath containing 1% gentamicin sulfate and 0.2% Triton X-100 to a wet pickup of about 70%, cured for 5 min. and rinsed for 5 min. -----	56
Fig.17.	Results of antimicrobial activity against <i>Klebsiella pneumoniae</i> of the cellulose fabric treated successively with AZC and streptomycin sulfate/ gentamicin sulfate by the agar plate method. -----	59
Fig.18.	Effect of treating conc. of streptomycin sulfate on antimicrobial activity.--	60
Fig.19.	Effect of treating conc. of gentamicin sulfate on antimicrobial activity. ---	61
Fig.20.	Effect of bath conc. of streptomycin sulfate on antimicrobial activity.-----	62
Fig.21.	Effect of bath conc. of gentamicin sulfate on antimicrobial activity. -----	63
Fig.22.	Antimicrobial activity of the cellulose fabric treated with AZC and streptomycin sulfate(2.5% of) after laundering. -----	66
Fig.23.	Antimicrobial activity of the cellulose fabric treated with AZC and gentamicin sulfate(2.5% owf) after laundering. -----	67
Fig.24.	Antimicrobial activity of the cellulose fabric treated successively with AZC and streptomycin sulfate (2.5%) after laundering. -----	68
Fig.25.	Antimicrobial activity of the cellulose fabric treated successively with AZC and gentimicin sulfate (2.5%) after laundering. -----	69

# 1. 머 리 말

세균이나 곰팡이와 같은 미생물은 생활환경에 널리 분포되어 번식하는데, 이 중에는 유용한 것도 많지만 어떤 것들은 공기, 음식물 및 의류등을 매개로 하여 인체내에 침입하여 질환을 일으키고 인체에서 나는 악취의 원인이 될 뿐 아니라 섬유 제품을 착색 또는 변색시키거나 취화시켜 강도 저하를 초래하기도 한다.<sup>1 - 5)</sup>

따라서 섬유제품의 항미생물 가공의 목적은 크게 두가지로 나눌 수 있다. 그 하나는 미생물이 섬유제품을 매개로하여 인체에 침입하지 못하게 하는 것이고 다른 하나는 섬유제품 자체의 취화 및 오염을 방지하는 것이다.

섬유제품의 항미생물 가공의 대상이 되는 미생물은 무수히 많으나 그중 몇가지만 정가 대상 미생물로 제시하고 있다.<sup>6)</sup> 그람양성 세균으로 *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, *Corynebacterium ammoniagenes*, *Streptococcus pneumoniae*, *Mycobacterium tuberculosis* 등이 있고 그람음성 세균으로 *Escherichia coli*, *Klebsiella pneumoniae*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Proteus mirabilis*, *Salmonella typhi*, *Shigella dysenteriae* 등이 있고 진균류로는 *Candida albicans*, *Epidermophyton floccosum*, *Trichophyton interdigitale*, *Trichophyton rubrum*, 바이러스로는 *Poliomyelitis virus*, *Vaccina virus* 등이 있다.

섬유제품의 항미생물 가공은 항미생물제의 미생물에 대한 작용 메카니즘에 따라 확산형, 고정형, 재생형으로 나뉜다.<sup>6, 7)</sup> 확산형은 항미생물제를 지속적으로 방출함으로써 항미생물성을 가지는 것으로 5-nitrofurylacrolein 으로 처리한 PVA 섬유,  $\alpha$ -bromocinnaldehyde 와 2- [3,5-dimethylpyrazoyl-(1)- ] 6-hydroxy-4-phenyl pyrimidine 으로 처리한 나이론 섬유, Steri-septic 의 처리, Permox 처리등이 이에 속하며<sup>8 - 10)</sup> 대부분의 항미생물 가공은 확산형 메카니즘으로 설명된다. 고정형은 항미생물성을 갖는 양이온기가 고정되어 있어 미생물이 섬유와 접촉할때 살균, 제균되는 것으로 3-(trimethoxysilyl) propyldimethyloctadecylammonium chloride로 처리한 것이 이에 속한다.<sup>11)</sup> 재생형의 model 은 섬유를 화학적으로 처리하여 세탁시의 표백제의 첨가나 착용시의 자외선의 노출에 의하여 항미생물성을 갖는 작용기를 계속하여 재생시키는 원리인 데 실용례는 아직 없다.

섬유 제품에 향미생물성을 부여하는 방법에는 방사과정에서 향미생물제를 첨가하는 방법과 가공에 의한 방법이 있다. 방사과정에서 향미생물성을 부여하는 방법은 인조 섬유에만 적용이 가능한 방법으로 그동안 여러가지 방법이 제안되어 있고 최근에는 zeolite 에 살균력이 있는 금속이온을 도입한 무기 향미생물제 ( $\text{MO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , M : 금속이온) 를 혼합방사하여 향미생물성 폴리에스테르 섬유를 제조한 예가 있으나<sup>1, 2)</sup> 면과 같은 천연섬유는 가공에 의한 방법에 의존할 수 밖에 없다.

Zirconium 화합물들은 독성이 없고 이들 화합물 가운데 수용성인 어떤 것은 셀룰로오스의 반응성이 좋을 뿐 아니라 반응 후 잔여리간드를 가지고 있기 때문에 셀룰로오스의 향미생물가공에 매개체로 이용되어 왔다.<sup>1, 3)</sup> Zirconium(IV) complex 를 이용한 셀룰로오스식물의 향미생물 가공으로는 zirconyl acetate 와 peroxide의 무기고분자를 섬유상에 형성시키는 방법,<sup>1, 4)</sup> zirconyl acetate 와 copper borate, phenylmercuric acetate, sodium pentachlorophenate등을 이용한 연구가 있다.<sup>1, 5, 16)</sup> 최근에는 ammonium zirconyl carbonate 나 zirconyl acetate, zirconyl chloride 와 pyrithione, oxytetracycline 및 tetracycline과 같은 향미생물제를 처리하는 방법등이 보고되고 있다.<sup>1, 7)</sup>

본 연구는 셀룰로오스 식물에 zirconium(IV) complex 를 반응시켜 zirconium ligand를 도입한 다음 이를 매개로하여 향미생물제를 도입, 셀룰로오스 식물의 향미생물화를 시도한 것이다.

한편, zirconium(IV) complex 수용액은 그의 안정성이 온도에 민감하게 영향을 받기 때문에 셀룰로오스와 배치 방식에 의해 반응시킬 때 반응온도의 설정에 제약을 받을 뿐 아니라, 안정성이 크게 문제가 되지 않는 연속 방식에 의한 반응도 큐어링 조건에 따라 무기 고분자물을 형성, 발수성을 나타내기 때문에 향미생물제의 도입에 영향을 주게 된다.

따라서 본 연구에서는 zirconium(IV) complex 를 셀룰로오스 식물에 도입할 때 배치 방식과 연속으로 반응시킨 다음 향미생물제와 반응시켰으며 배치방식에 의한 것은 2. 에, 연속방식에 의한 것은 3. 에 기술하였다.

## 2. 뱃치방식에 의한 셀룰로오스 직물에의 zirconium(IV) complex 의 반응과 항 미생물 가공

### 2. 1 서 론

셀룰로오스 직물에 zirconium(IV) complex 를 반응시키는 가공 방법은 뱃치 방식 또는 연속방식에 의존할 수 밖에 없다. 본 연구는 ammonium zirconyl carbonate를 합성한 다음 이를 사용하여 뱃치방식으로 셀룰로오스 직물에 zirconium ligand 를 도입한 다음, 이를 매개로 하여 인체에 해가 없고 광범위 항미생물제로 알려진 chloramphenicol과 tetracycline을 반응시켜 항미생물성을 갖는 셀룰로오스 직물을 얻고자 한 것이다. 이를 위하여 zirconium(IV) complex 를 반응시킬 때 최적가공 조건과 항미생물제와의 반응성을 고찰하였고 처리된 셀룰로오스 직물의 항미생물성 및 그 효과의 세탁에 대한 내구성을 검토하였다.

### 2. 2 실험

#### 2. 2. 1 시료 및 시약

번수 20 Ne x 20 Ne, 밀도 138올/5cm x 138올/5cm, 무게 174.6 g/m<sup>2</sup>의 정련 표백된 면직물을 사용하였다.

zirconyl chloride octahydrate, ammonium bicarbonate, Triton X-100, chloramphenicol, tetracycline hydrochloride 등은 시약1급을 그대로 사용하였다.

#### 2. 2. 2 실험 방법

##### 2. 2. 2. 1 Ammonium zirconyl carbonate 의 합성

Morris<sup>1 7 )</sup> 가 제시한 방법에 따라 25% zirconyl chloride 수용액에 ammonium bicarbonate 와 zirconyl chloride 의 물비가 5:1이 되게 ammonium bicarbonate를 첨가하고 30℃에서 3시간 동안 교반하여 pH 7.5 정도의 맑은 수용액 형태의 ammonium zirconyl carbonate (이하 AZC 로 약함) 를 합성하였고 이를 증류수로 희석하여 사용하였다.

#### 2. 2. 2. 2 면직물과 ammonium zirconyl carbonate 외의 반응

3구 수지 반응조에 온도계, 자석식 교반기, 냉각관을 장치하고 시료를 넣은 다음 AZC 의 농도, 반응온도 및 반응 시간을 변화시켜 가면서 반응시켰다. 이때 액량비는 200:1 로 고정했고 반응이 끝나면 30분간 수세하여 미반응 물질을 제거했다.

#### 2. 2. 2. 3 AZC 로 처리한 면직물과 항 미생물제외의 반응

ZrO<sub>2</sub> 를 0.5% 함유하는 면직물을 사용하여 액량비를 100:1 로 고정하고 항온진탕기에서 반응시킨 다음 30분간 수세했다. 이때 반응 온도는 50℃-70℃ 까지 변화시켰고 반응시간은 30분-90분까지 변화시켰으며 반응 농도는 chloramphenicol의 경우 0.5%-2% owf, tetracycline 의 경우 2%-8% owf 까지 변화시켰다.

#### 2. 2. 2. 4 적외선 분광 분석

AZC 로 처리한 셀룰로오스 분말을 KBr 펠릿으로 만들어 resolution이 2cm<sup>-1</sup> 인 Bruker IFS-85 FT-IR 로 주사수를 64로 하여 IR 흡수 스펙트럼을 얻었다.

#### 2. 2. 2. 5 Zirconium 의 정량

zirconium(IV) complex 와 반응시킨 면직물을 전기로에서 분해시킨 후 남은 재를 녹말로 희석하여 disc 형태로 만들고 X-선 형광 분석법으로 정량하였다.<sup>18)</sup>

#### 2. 2. 2. 6 Chloramphenicol 의 정량

개량 연소 플라스크법<sup>19)</sup> 에 따라 Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 로 적정, 염소를 정량하여 환산하였다.

#### 2. 2. 2. 7 Tetracycline의 정량

Perkin-Elmer 551S UV/VIS-Spectrophotometer를 사용하여 약270nm

에서 미반응액의 흡광도를 측정하여 시료와 반응한 tetracycline  
의 함량을 정량하였다.

#### 2. 2. 2. 8 항 미생물성 시험

AATCC Test Method 90-1977 한천 평판배지법 (Halo Test) 에 따라  
시험하였고 공시균으로는 그람 음성 세균인 *Klebsiella pneumoniae*  
를 사용하였다. <sup>2 0 )</sup>

#### 2. 2. 2. 9 내 세탁성 시험

AATCC 세탁 시험법<sup>2 1 )</sup> 에 준하였으며 이때 액량비는 100:1  
로, 세제 (AATCC 표준세제 124) 농도는 0.14%로 하였고  
50℃ 에서 항온진탕기를 사용하여 시험했다.

## 2. 3 결과 및 고찰

### 2. 3. 1 Ammonium zirconyl carbonate 의 면직물과의 반응

수용액 상에서 AZC 는 ammonium 양이온과 complex carbonatozirconate 음이온 상태로 존재하며 계내의 온도가 상승함에 따라  $\text{NH}_3$  와  $\text{CO}_2$  를 잃고 Fig.1 과 같은 hydroxo bridges (A) 나 oxo bridges(B)를 가지는 oligomer형태의 hydrous zirconia가 된다. 배위수가 8인 Zr은 인접탄소에 각각 히드록시기를 갖는 화합물과 배위결합을 하며 셀룰로오스와는 D-glucopyranose 의 C-2 와 C-3 에 있는 히드록시기와 반응하는 것으로 알려져 있다.<sup>1 3 )</sup> 수용액 상에서 AZC 는 zirconyl acetate, zirconyl formate 등 다른 zirconium 화합물보다 complex anion 의 결합력이 약하기 때문에 hydrous zirconia의 생성효율이 높고 pH 7.5의 약 염기성이어서 처리로 인한 직물의 손상은 작으나 시간이 경과함에 따라 안정성이 떨어지고 반응성이 저하된다.<sup>1 3 ) , 2 2 )</sup>

Fig.2 는 반응시간과 농도가 각각 60분 및 6% owf 일때 반응온도가 AZC 와 면직물의 반응에 미치는 영향을 나타낸 것으로 50℃에서 부터 반응이 평형에 도달한 온도인 70℃까지 반응량이 급격하게 증가함을 알 수 있다. 이로부터 AZC 수용액의 온도가 상승함에 따라 매우 빠르게  $\text{NH}_3$  와  $\text{CO}_2$  를 방출, hydrous zirconia 를 생성한다는 것을 추정할 수 있으며 이는 AZC 의 성질을 연구한 기존 연구 결과와 부합됨을 알 수 있다.<sup>2 2 )</sup>

Fig.3 은 반응온도와 농도를 각각 70℃ 및 60% owf 로 고정하고 반응시간을 변화시켜 가면서 반응량을 측정한 것으로 초기에는 급격히 반응량이 증가하다가 60분 정도가 되면 평형에 도달함을 알 수 있다.

Fig.4 는 반응온도와 반응시간을 각각 70℃와 60분으로 고정하고 농도만을 변화시켜 가면서 반응량을 측정한 것으로 초기에는 급격히 반응량이 증가하다가 6% owf 에서 부터는 급격히 둔화 됨을 알 수 있다. 이는 수용액 내에서의 hydrous zirconia의 중합에 의한 것으로 추정된다.

이상의 결과로 부터 AZC 와 면직물의 반응은 액량비 200 : 1의 조건하에서 처리온도 70℃, 처리시간 60분 및 처리농도 6% owf 가 적정조건임을 알 수 있다.

Fig.5 는 TLC 분석용 셀룰로오스 분말을 AZC 와 반응시킨 시료의 적외선 분광분석으로 a 는 셀룰로오스 분말시료의 적외선 흡수 스펙트럼 이고, b는 액량비 200 : 1 셀룰로오스의 AGU 당 AZC 의 물비를 3 : 2, c는 AGU 당 AZC 의 물비를 1 : 1로 하여 70℃에서 60분 동안 반응시킨 시료이다. 셀룰로오스의 흡수 스펙트럼과 비교하면  $1550\text{ cm}^{-1}$ ,  $1403\text{ cm}^{-1}$  및  $850\text{ cm}^{-1}$  에서 새로운 peak가 나타났는데  $850\text{ cm}^{-1}$  는 C-O-Zr 배위 결합의 bending 에 의한 peak 이며  $1403\text{ cm}^{-1}$  는 Zr-O- stretching band에 의한 peak이고  $1550\text{ cm}^{-1}$  는 Zr 에 흡착된  $\text{H}_2\text{O}$  에 의한 peak로 생각된다. 이것으로 볼때 AZC 가 셀룰로오스에 반응할 때 셀룰로오스의 히드록시 기와 배위 결합을 주로 할 것이라 생각된다.



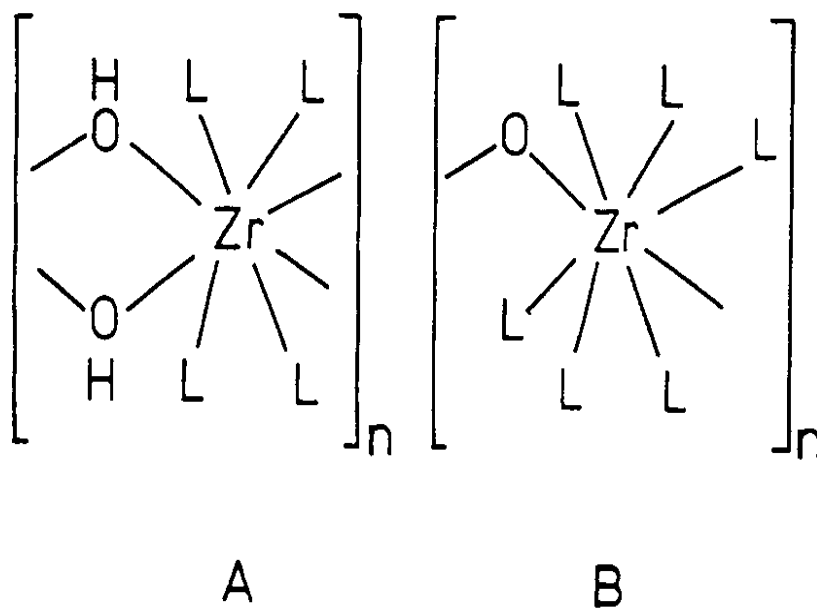


Fig.1. Typical structure of zirconium compounds in aqueous systems.

L ; Ligand

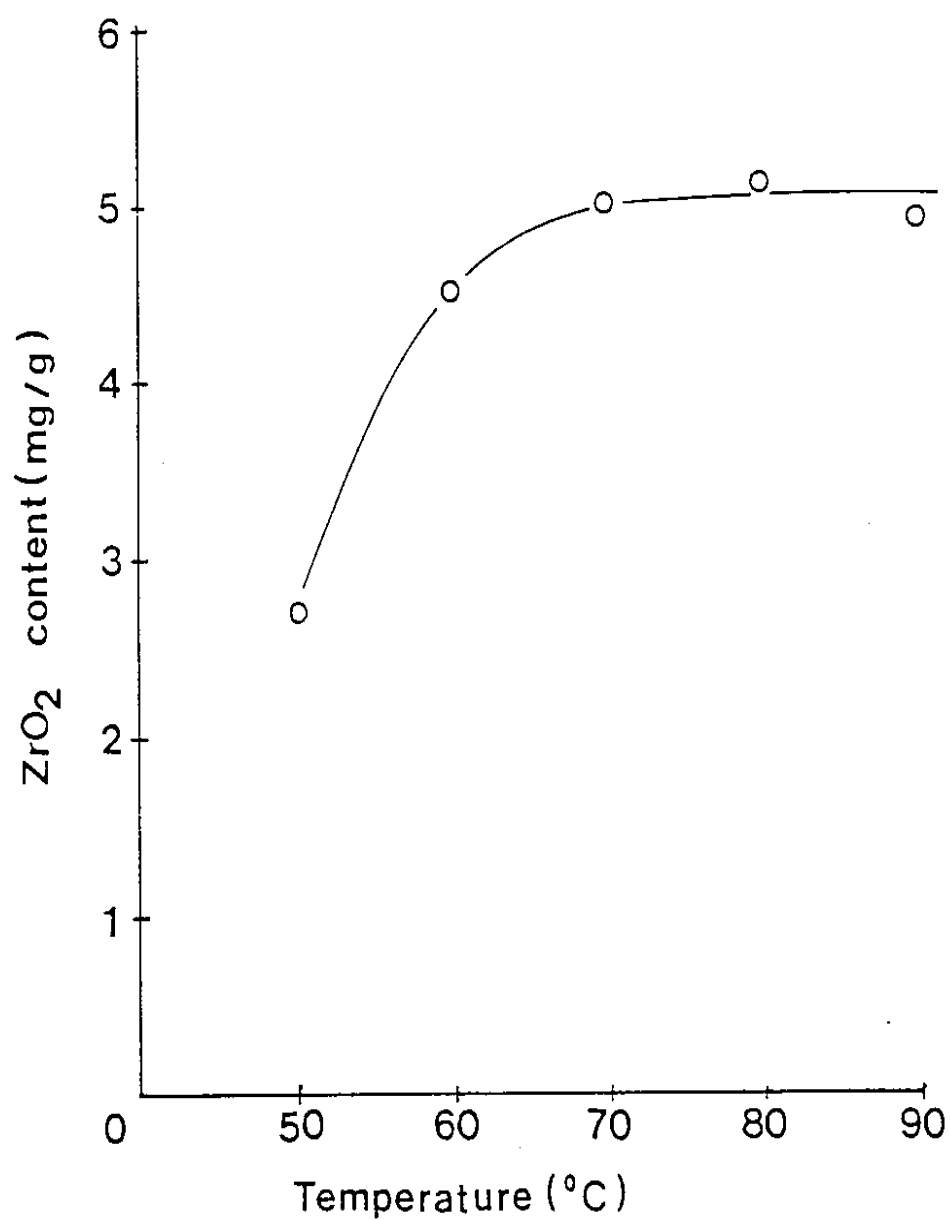


Fig.2. Effect of reaction temperature on ZrO<sub>2</sub> content on cotton fabric.

Concentration ; 6% owf

Liquor ratio ; 200:1

Time ; 60 min

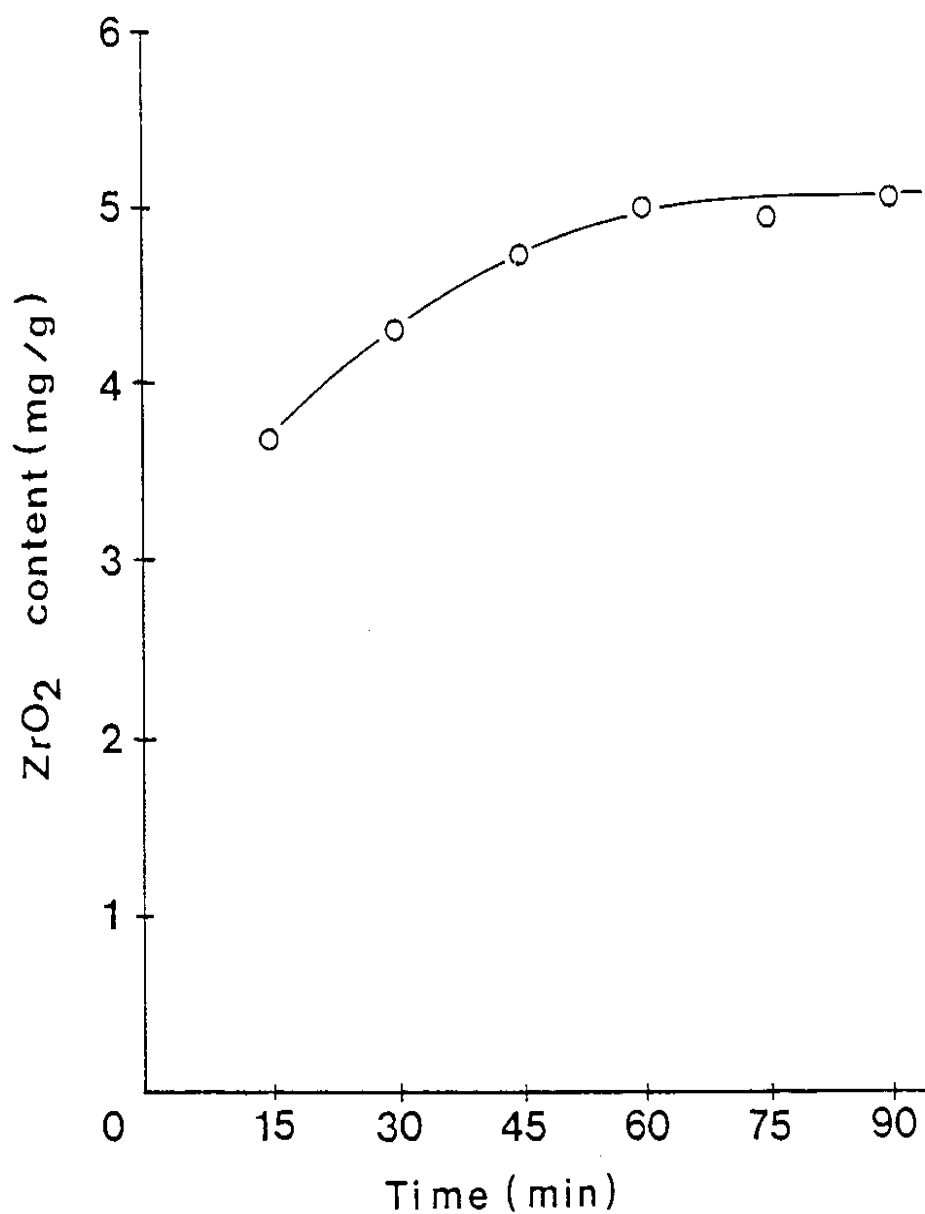


Fig.3. Effect of reaction time on ZrO<sub>2</sub> content on cotton fabric.

Concentration ; 6% owf

Liquor ratio ; 200:1

Temperature ; 70°C

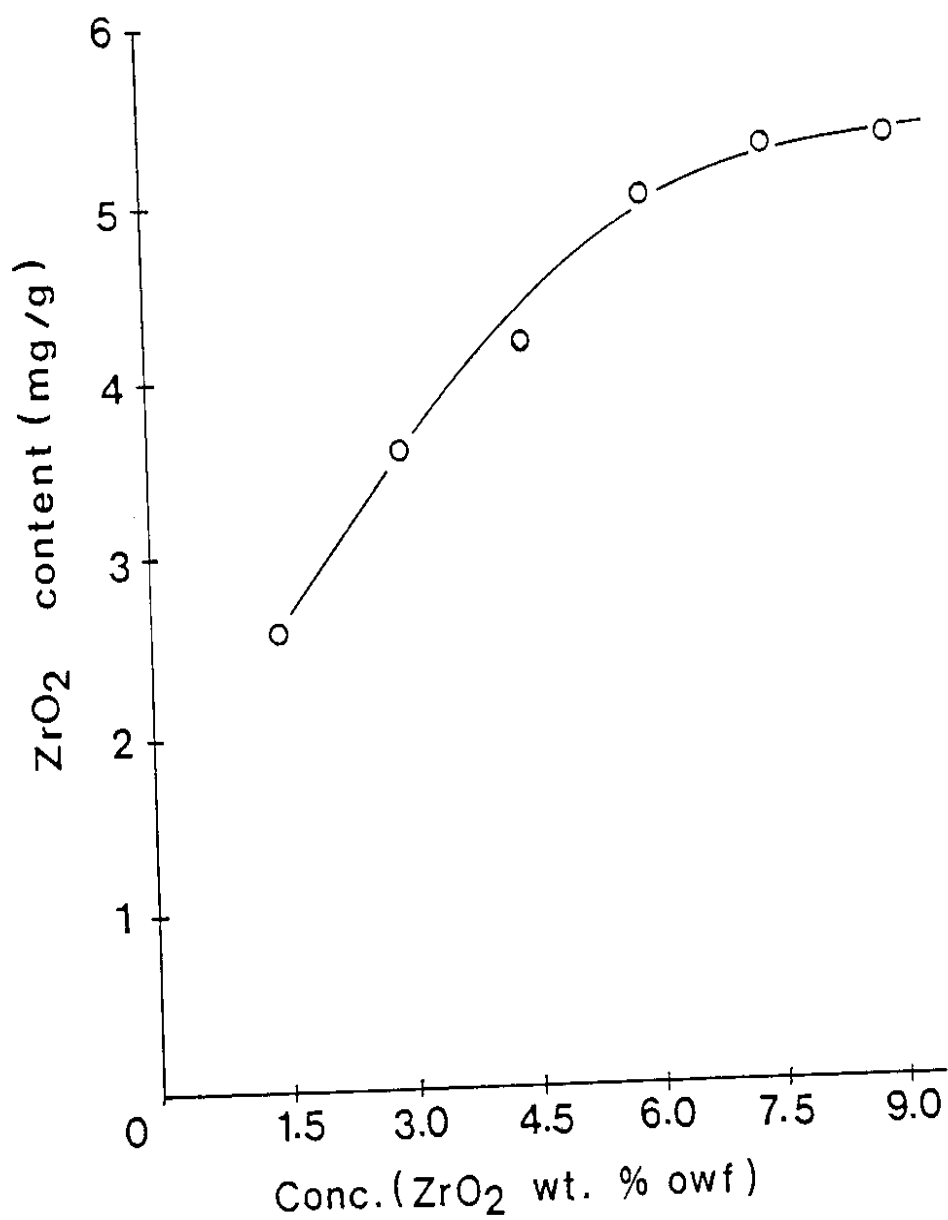


Fig.4. Effect of concentration of ammonium zirconyl carbonate on ZrO<sub>2</sub> content on cotton fabric.

Liquor ratio ; 200:1

Reaction temp. ; 70°C

Reaction time ; 60 min.

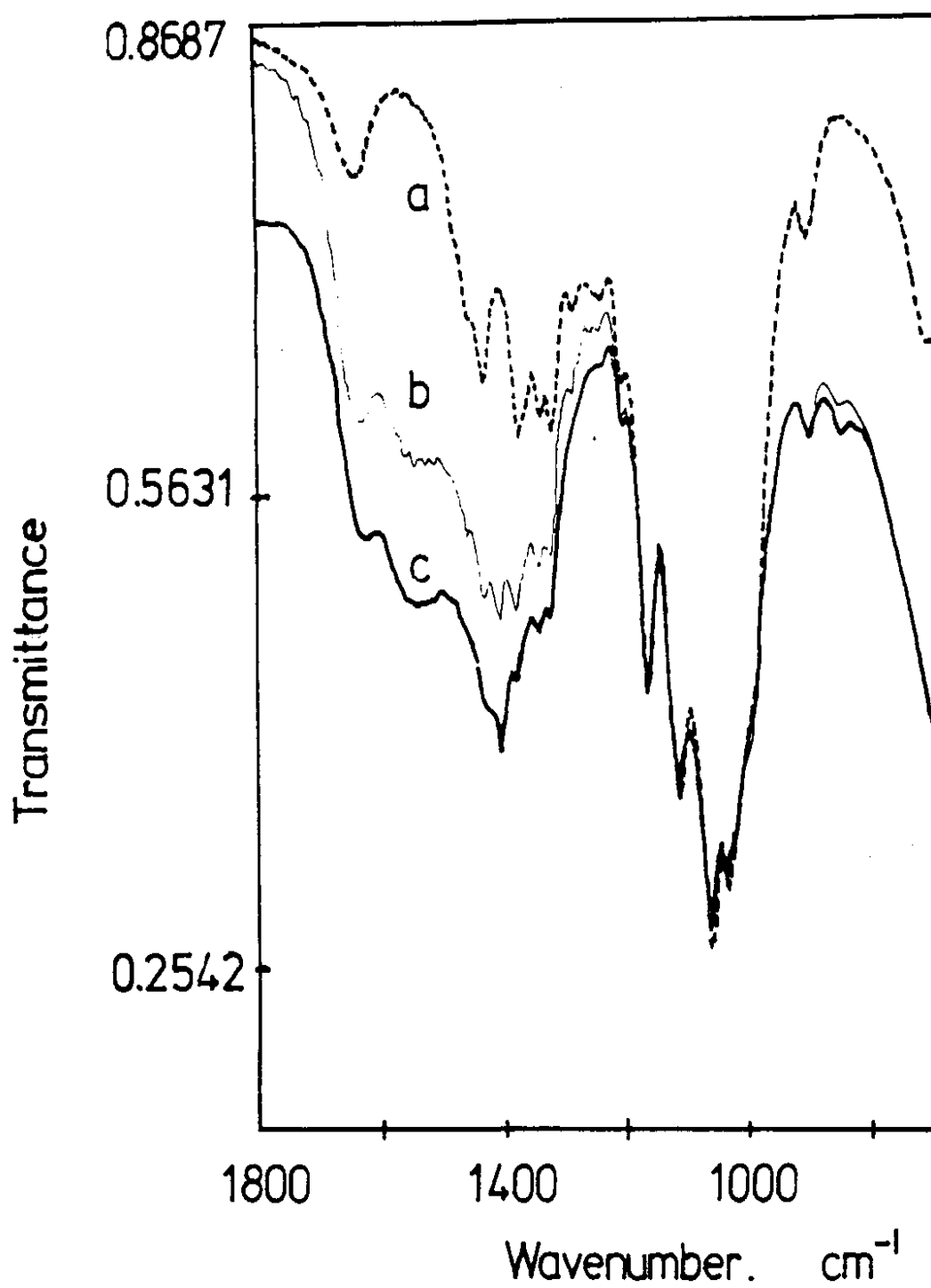


Fig.5. IR spectra of a ; cellulose.  
b,c ; cellulose treated with AZC.

### 2. 3. 2 Ammonium Zirconyl carbonate 로 처리한 면직물과 chloramphenicol의 반응

Chloramphenicol 은 두개의 비대칭 탄소원자를 가지고 있어서 4개의 입체 이성체를 가지는데 그중 D(-) threostereoisomer만이 좋은 항미생물성을 가진다. 이 isomer는 두 히드록시 기의 배치가 매우 가까이 존재하기 때문에 (약 2.74 Å) 수소결합을 강하게 하고 있다.<sup>23)</sup>

Fig.6 은  $ZrO_2$  약 0.5%를 함유하는 면직물을 사용하여 액량비, chloramphenicol 의 농도 및 반응시간을 각각 100:1, 2% owf 및 60분으로 고정하고 반응시켰을 때 반응온도의 변화에 따른 chloramphenicol 의 반응성을 나타낸 것으로 온도가 70℃일 때부터 반응은 평형에 도달한다.

평형점에서 약 20%의 chloramphenicol이 반응하였는데 chloramphenicol 의 히드록시 기가 인접탄소에 연속하여 결합되어 있지는 않으나 배좌로 인해 근접해 있어 Zr과 배위 결합을 잘 형성할 것으로 생각된다.

Fig.7 은  $ZrO_2$  약 0.5%를 함유하는 면직물을 사용하여 반응농도와 온도를 각각 2% owf, 70℃로 고정하고 반응시켰을 때 반응시간의 변화에 따른 chloramphenicol의 반응성을 나타낸 것으로 45분 정도에서 평형에 도달한다.

Fig.8 은  $ZrO_2$  약 0.5%를 함유하는 면직물을 사용하여 반응온도와 시간을 각각 70℃, 60분으로 고정하고 반응시켰을 때 반응농도의 변화에 따른 chloramphenicol의 반응성을 나타낸 것으로 chloramphenicol의 농도가 2% owf 일 때까지 직선적으로 증가함을 보여주고 있으며 이는 면직물 내에 있는 Zr에 비해 chloramphenicol의 최대 처리 농도가 훨씬 낮기 때문에 직선상을 나타내었으리라 생각된다.

이상의 결과로 부터 AZC 로 처리한 면직물과 chloramphenicol의 반응은 액량비 100:1 처리농도 2% owf 의 조건하에서 처리온도 70℃, 처리시간 45분이 적정조건임을 알 수 있다.

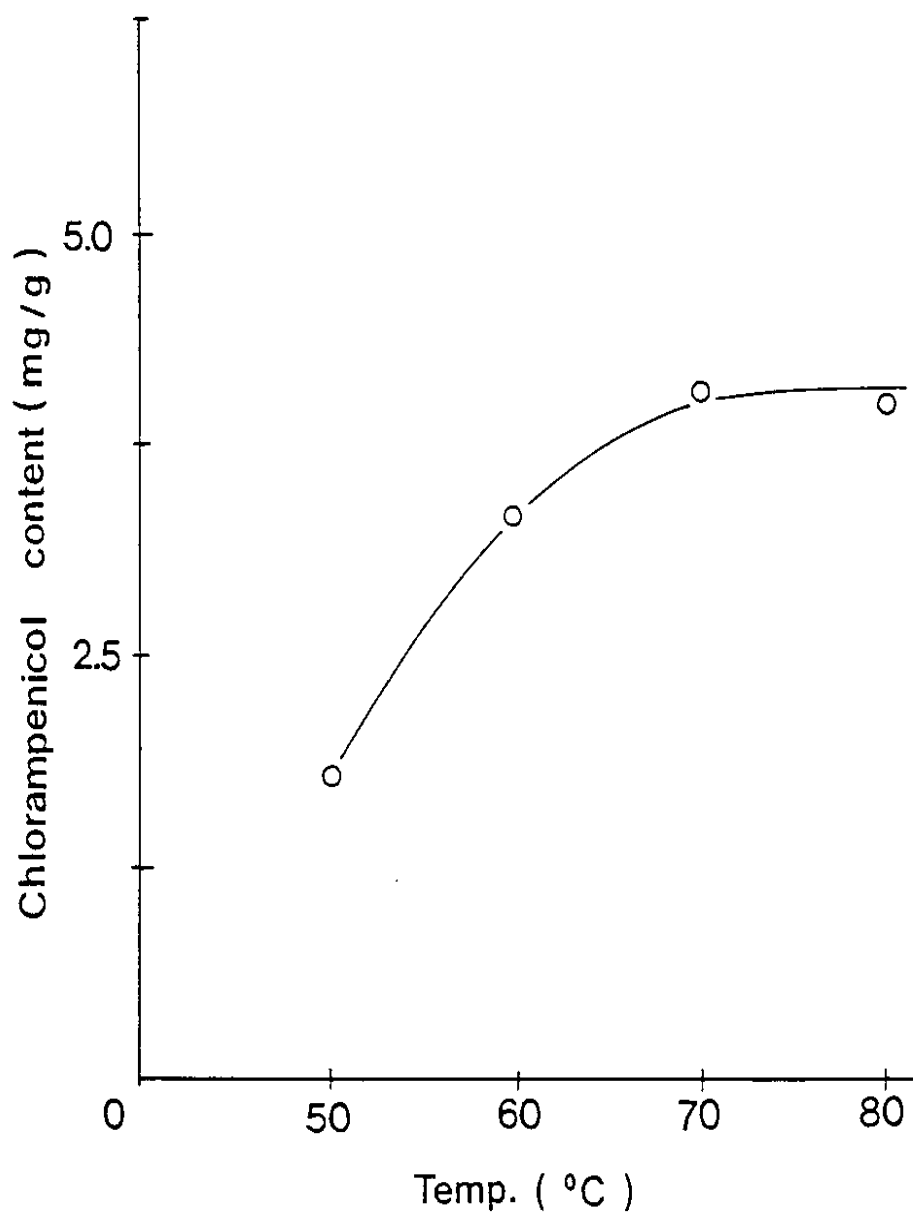


Fig.6. Effect of reaction temp. on chloramphenicol content on cotton fabric.

Liquor ratio ; 100:1

Conc. ; 2% owf

Time ; 60 min.

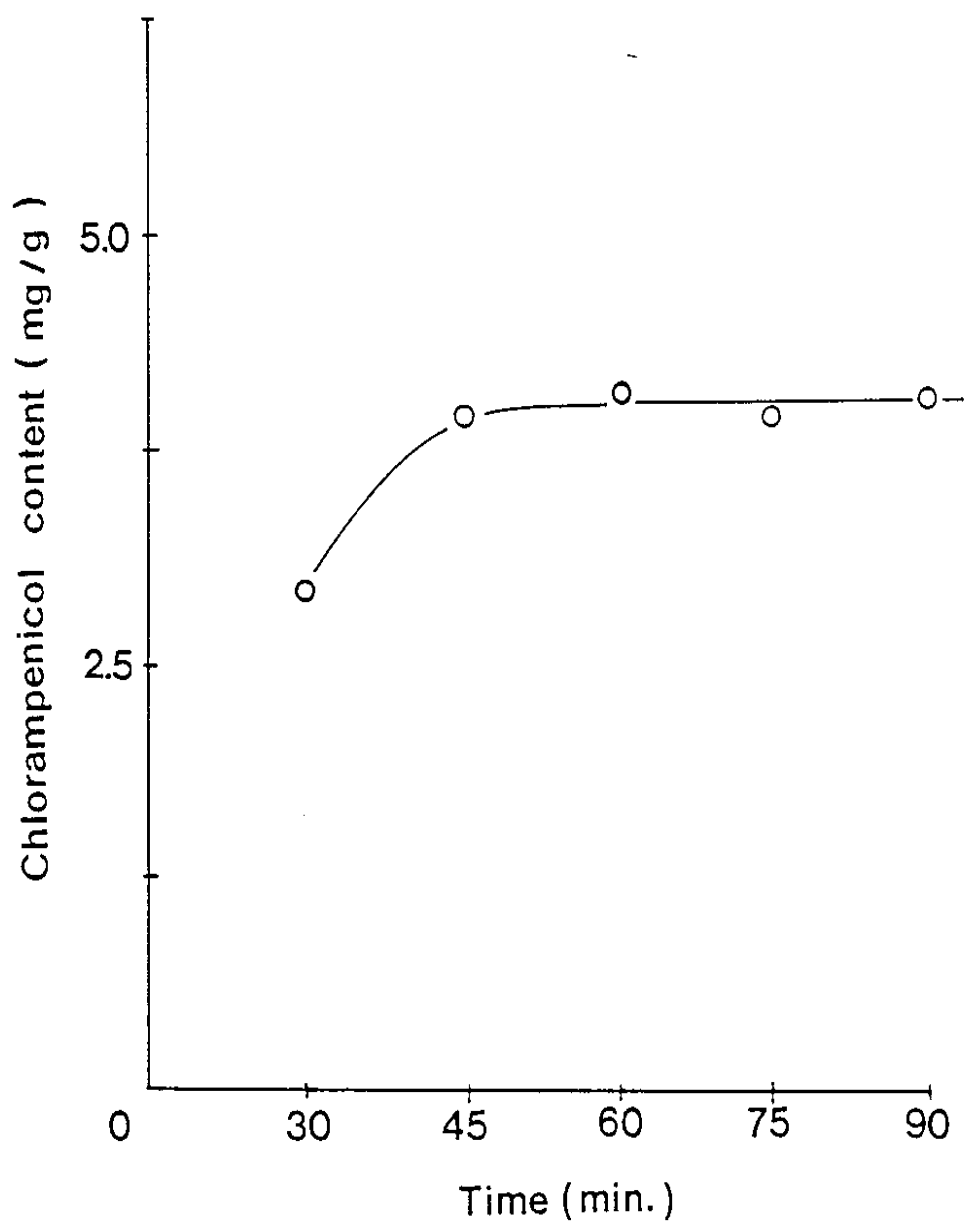


Fig.7. Effect of reaction time on chloramphenicol content on cotton fabric.

Conc. ; 2% owf., Temp. ; 70°C



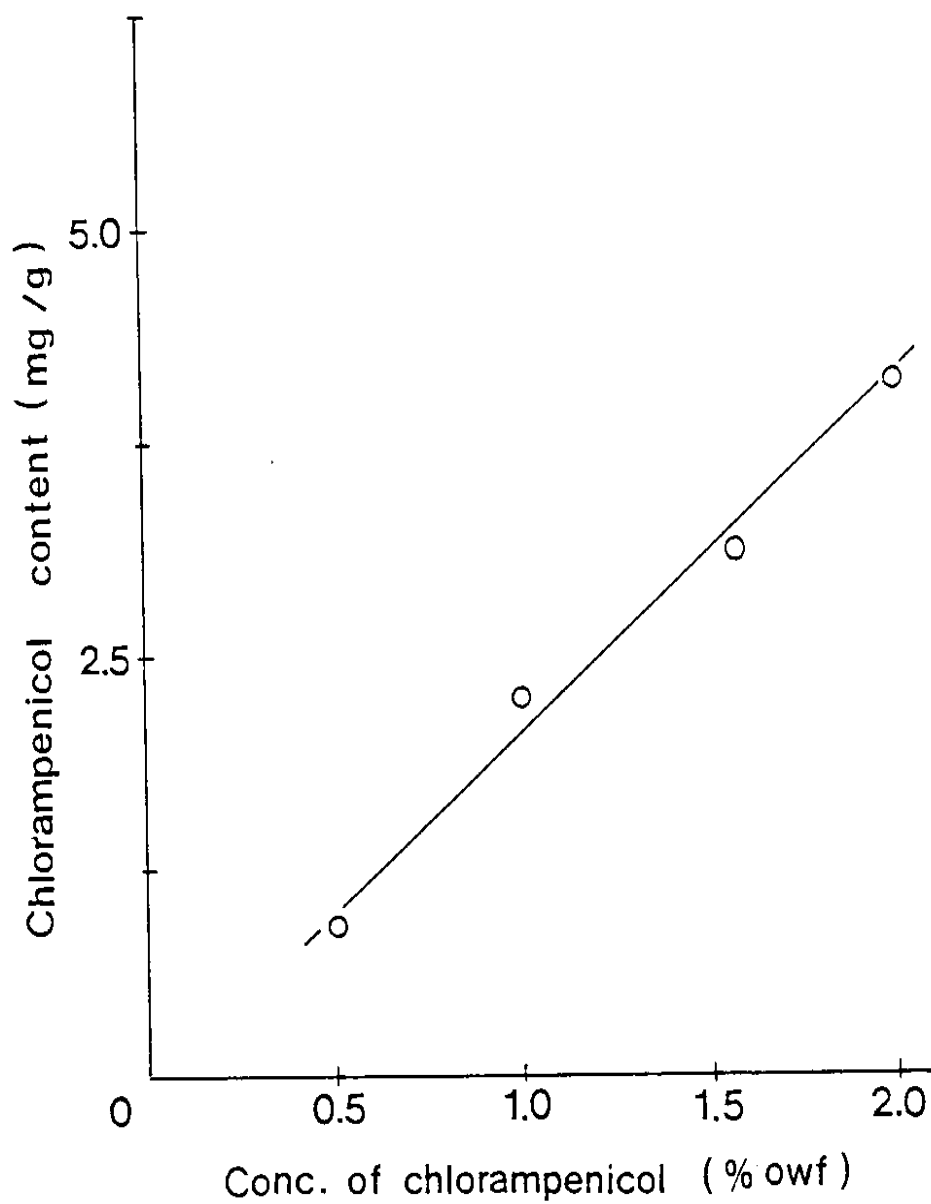


Fig.8. Effect of chloramphenicol concentration on its content on cotton fabric.

### 2. 3. 3 Ammonium Zirconyl Carbonate 로 처리한 면직물과 tetracycline hydrochloride 의 반응

Fig.9 는  $ZrO_2$  약 0.5%를 함유하는 면직물을 사용하여 액량비와 tetracycline의 농도 및 시간을 각각 100:1, 8% owf 및 60분으로 고정하고 온도 변화에 따른 tetracycline의 반응성을 나타낸 것으로 70℃까지 급격히 반응량이 증가하다가 평형에 도달한다. 평형점에서는 약 7.5%의 tetracycline이 반응하였는데 이는 chloramphenicol보다 반응성이 낮음을 알 수 있다. tetracycline은 5개의 히드록시기를 가지고 있으며 그중 2개의 히드록시기가 연속된 탄소에 결합되어 있으나 ring의 resonance effect 때문에 히드록시기가 카르보닐기로 변화된 형태를 띄는 경우도 예상할 수 있으므로 반응성이 상대적으로 낮을 것으로 생각된다. (24, 25)

Fig.10은  $ZrO_2$  약 0.5%를 함유하는 면직물을 사용하여 액량비와 반응농도 및 온도를 각각 100:1, 8% owf 및 70℃로 고정하고 반응시간의 변화에 따른 tetracycline의 반응성을 나타낸 것으로 60분부터 반응이 평형에 도달하였다.

Fig.11은  $ZrO_2$  약 0.5%를 함유하는 면직물을 사용하여 액량비와 반응온도 및 시간을 각각 100:1, 70℃ 및 60분으로 고정하고 반응농도의 변화에 따른 tetracycline의 반응성을 나타낸 것으로 농도가 8% owf 일 때까지 직선적으로 증가함을 보여주고 있으며 이는 면직물 내의 Zr 함량에 비해 tetracycline의 최대 처리 농도가 훨씬 낮기 때문에 직선성을 나타내었으리라 생각된다.

이상의 결과로 부터 AZC 로 처리한 면직물과 tetracycline hydrochloride 의 반응은 액량비 100:1, 처리농도 8% owf 의 조건하에서 처리온도 70℃, 처리시간 60분이 적정조건임을 알 수 있다.

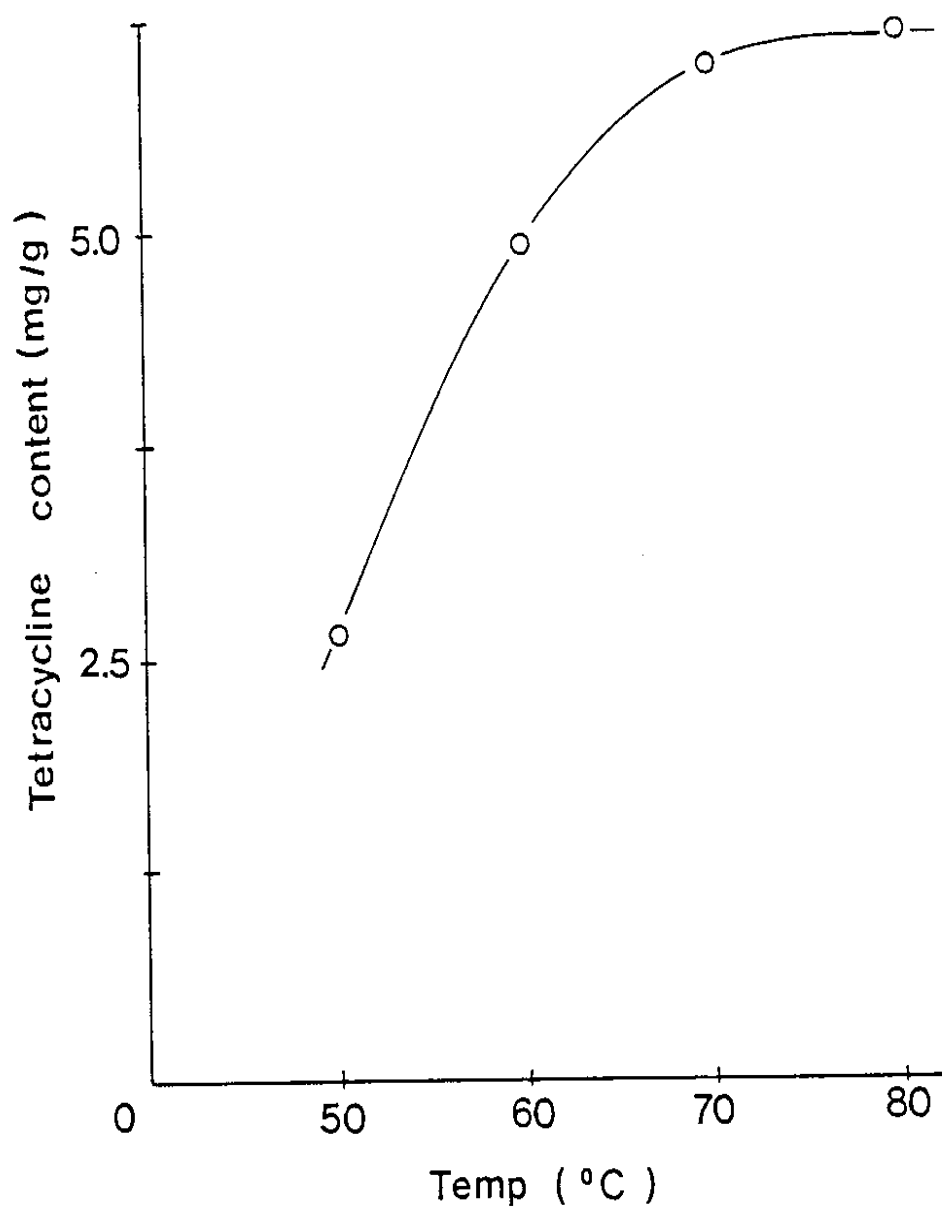


Fig.9. Effect of reaction temperature on  
tetracycline content on cotton fabric.  
Conc. ; 8% owf., Time ; 60 min.

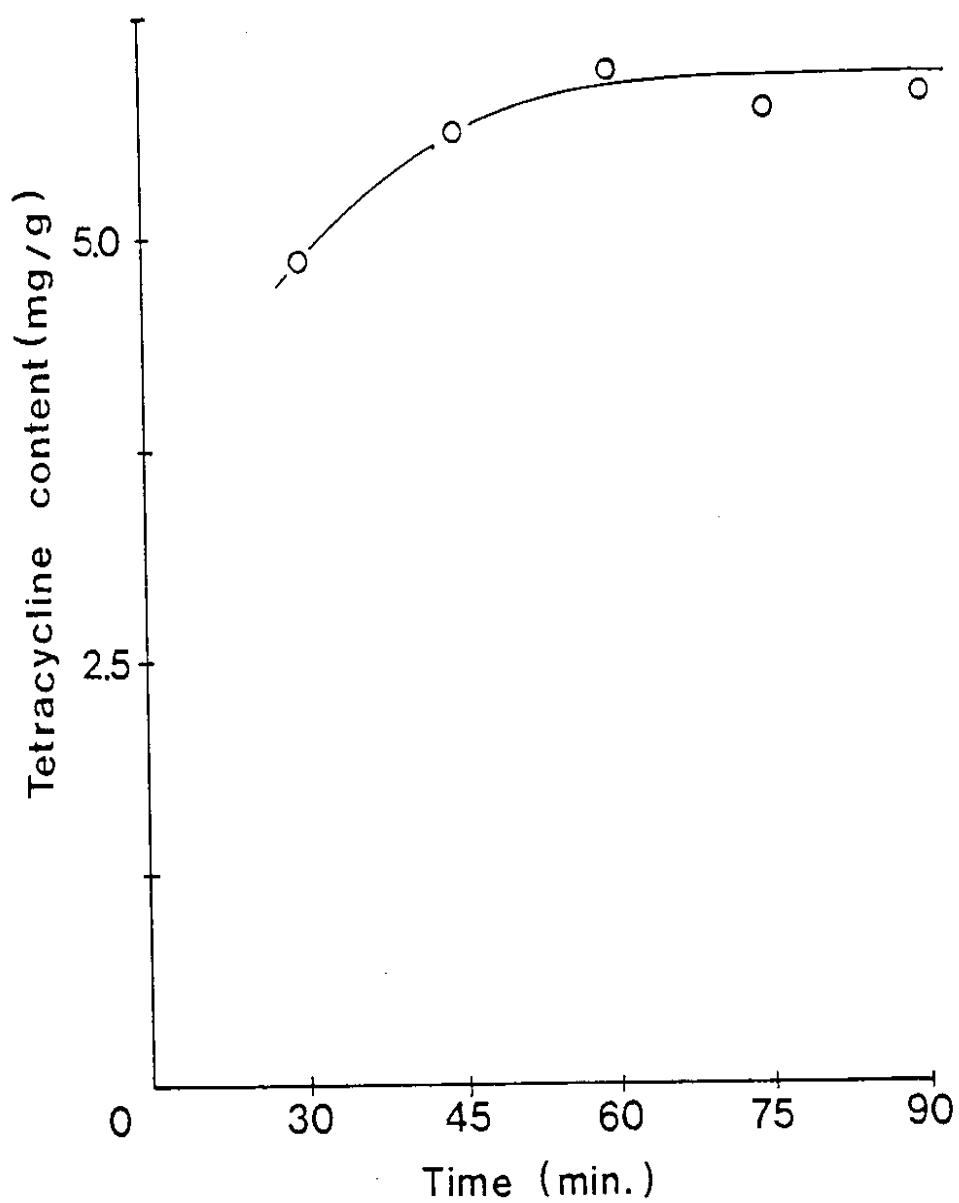


Fig.10. Effect of reaction time on tetracycline  
content on cotton fabric  
Conc. ; 8% owf., Temp. ; 70°C

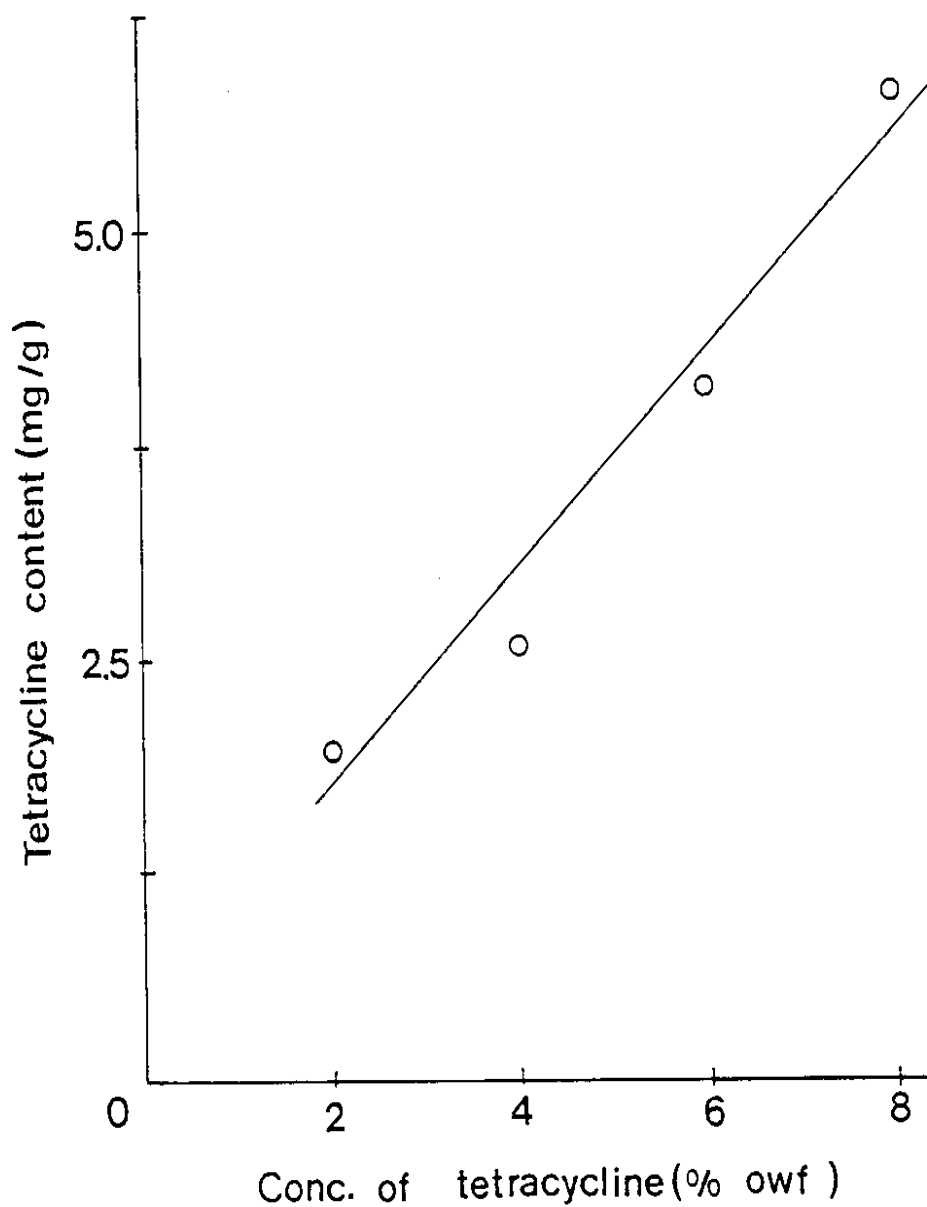


Fig.11. Effect of tetracycline concentration on its content on cotton fabric.

Liquor ratio ; 100:1

Reaction time ; 60 min.

Reaction temp.; 70°C

#### 2. 3. 4 항 미생물성

항 미생물성 시험은 한천 평판배지법으로 하였는데 시험편의 크기를 지름 1 inch 로 하고 배지 및 시험균을 brain heart infusion agar 와 American Type Culture Collection No. 4352 인 *Klebsiella pneumoniae* 로 하여 처리시료를 37℃에서 18-24시간 배양하였다.

Fig.12는 0.5%  $ZrO_2$  를 함유하는 면직물을 사용하여 액량비와 반응온도 및 시간을 각각 100:1, 70℃ 및 45분으로 고정하고 chloramphenicol 의 농도를 C-1은 0.5% owf, C-2 는 1% owf, C-3 은 1.5% owf, C-4 는 2% owf 로 변화시키면서 만든 시료의 항 미생물성 시험 결과를 사진으로 나타낸 것이다. 시험균인 *Klebsiella pneumoniae*에 대한 chloramphenicol 의 최소 저지 농도는 (MIC ; minimal inhibitory concentration) 약 0.5  $\mu\text{g/ml}$ 로 배양 후 세균의 저지대가 나타나는 것으로 보아 확산형 mechanism 에 의한 항 미생물 가공임을 알 수 있다. chloramphenicol은 그람 양성균, 그람 음성균, Rickettsiae, Spirochetes, Actinomycetes등에 효과가 있는 광범위 항생제로 주로 ribosome의 m-RNA 와 결합하여 미생물의 단백질 생합성을 저지하여 재균시키며 진균류인 *Aspergillus niger*, *Candida albicans*등에도 효과가 있고, 인체에 대한 유해성은 거의 없는 것으로 알려져 있다.<sup>23, 25)</sup>

Fig.13은 항 미생물 시험을 한 결과를 처리 농도 변화에 따른 세균 저지대의 폭을 나타낸 것인데 면직물 내 chloramphenicol의 함량이 증가할 수록 세균 저지대의 폭이 직선적으로 증가한다.

Fig.14는 0.5%  $ZrO_2$  를 함유하는 면직물을 사용하여 액량비와 반응 온도 및 시간을 각각 100:1, 70℃ 및 60분으로 고정하고 tetracycline의 농도를 T-1 은 2% owf, T-2는 4% owf, T-3 은 6% owf, T-4는 8% owf 로 변화시키며 만든 시료의 항 미생물성 시험결과를 사진으로 나타낸 것이다. 시험균인 *Klebsiella pneumoniae* 에 대한 tetracycline의 최소 저지 농도는 약 0.5  $\mu\text{g/ml}$ 로 배양 후 세균의 저지대가 나타나는 것으로 보아 chloramphenicol로 처리한 것과 같이 확산형 mechanism 에 의한 항 미생물 가공임을 알 수 있고 직물을

착색시키는 것이 단점으로 지적될 수 있다. tetracycline은 그람 양성균, 그람 음성균, Protozoa, Rickettsia등에 효과가 있는 광범위 항생제로 주로 미생물의 단백질 생합성을 저지하여 제균시키고 인체에 대한 유해성은 거의 없는 것으로 알려져 있다.<sup>24)</sup> 그러나 chloramphenicol과는 달리 tetracycline은 그람 음성균인 *Proteus mirabilis* 와 *Mycobacterium tuberculosis*, 진균인 *Candida albicans*등에는 효과가 없다.<sup>23, 24)</sup>

Fig.15는 항 미생물 시험을 한 결과를 처리 농도의 변화에 따른 세균 저지대의 폭을 나타낸 것으로 거의 일정한 세균 저지대의 폭을 나타낸다.

한편, 세균저지대 폭의 크기는 항 미생물성의 세기를 나타내는 것은 아니나 세균저지대의 폭이 크다는 것은 항미생물제의 확산이 쉽게 된다는 것을 뜻하기 때문에 내세탁성이 나쁠 가능성이 있음을 시사해주는 척도가 될 수 있는 것으로 생각된다. 따라서 tetracycline으로 처리한 것이 chloramphenicol의 그것보다 내세탁성이 클 것으로 기대된다.

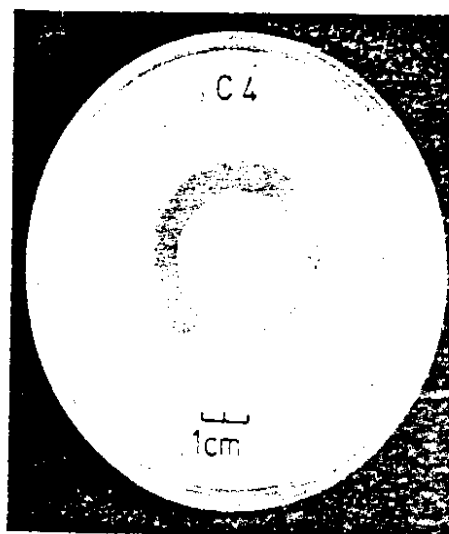
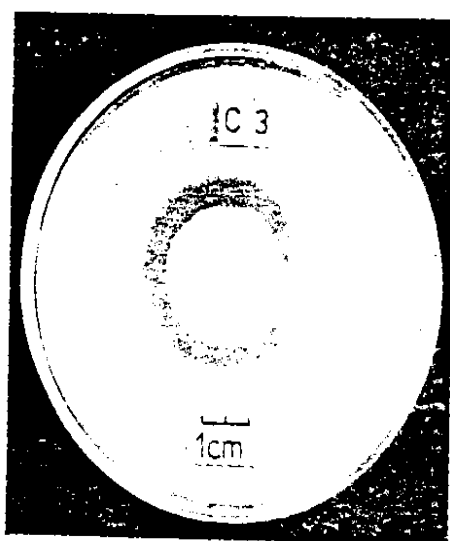
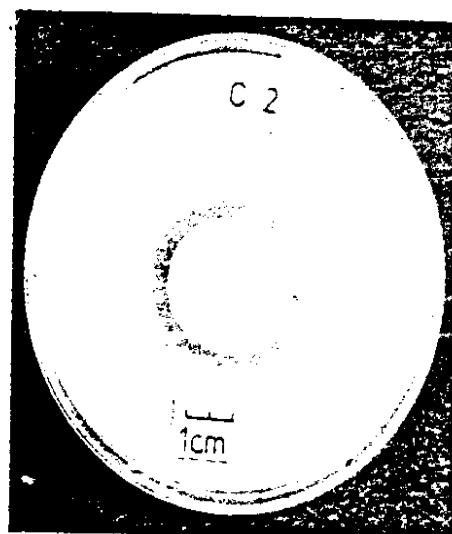
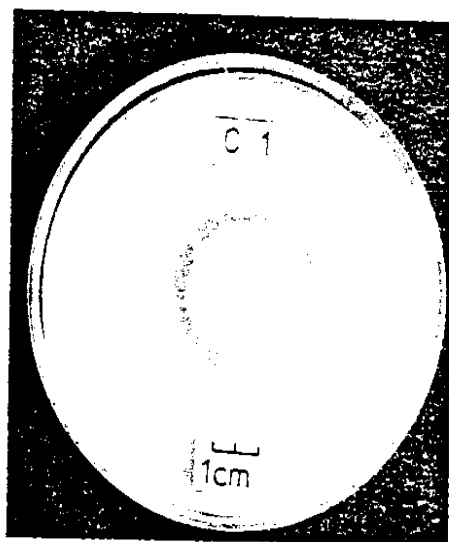


Fig.12. Antimicrobial activity of cotton fabric treated with AZC and chloramphenicol.



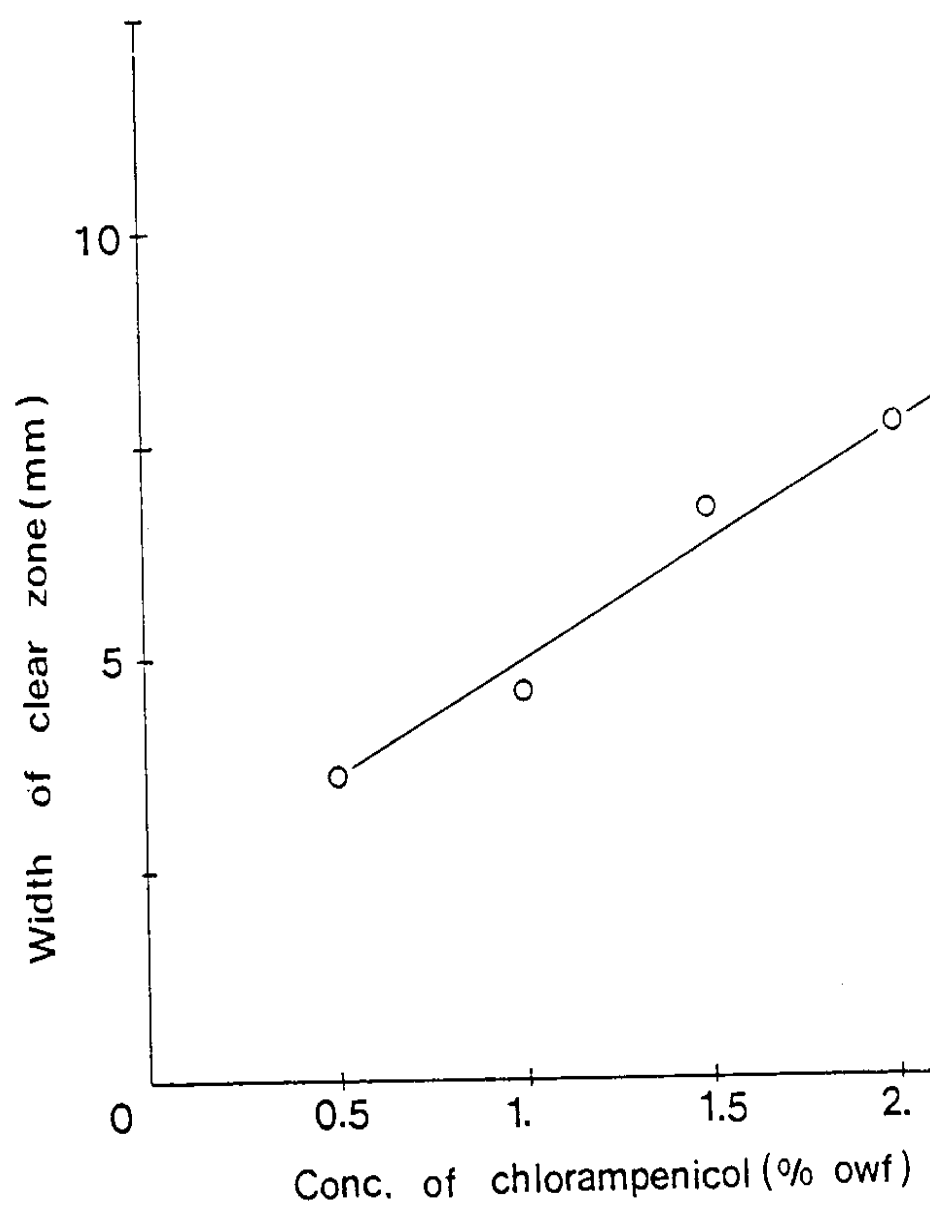


Fig.13. Effect of chloramphenicol concentration on width of clear zone.  
Test bacterium : *Klebsiella pneumoniae*

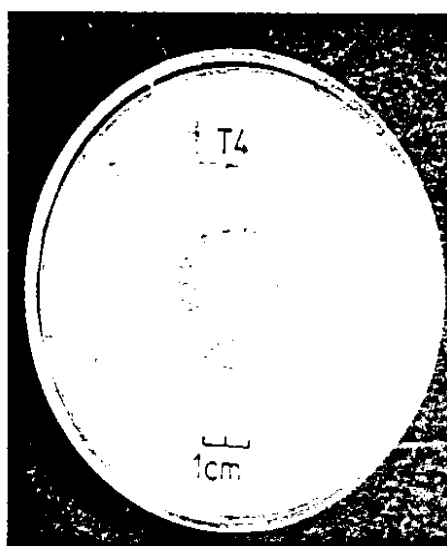
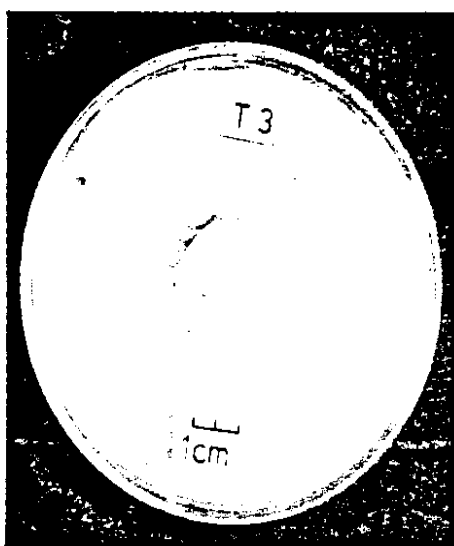
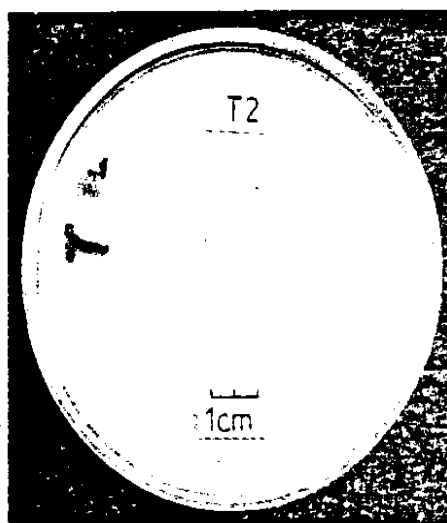
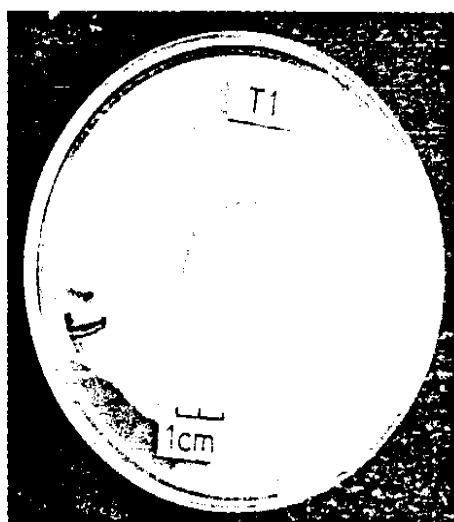


Fig.14. Antimicrobial activity of cotton fabric treated with AZC and tetracycline.

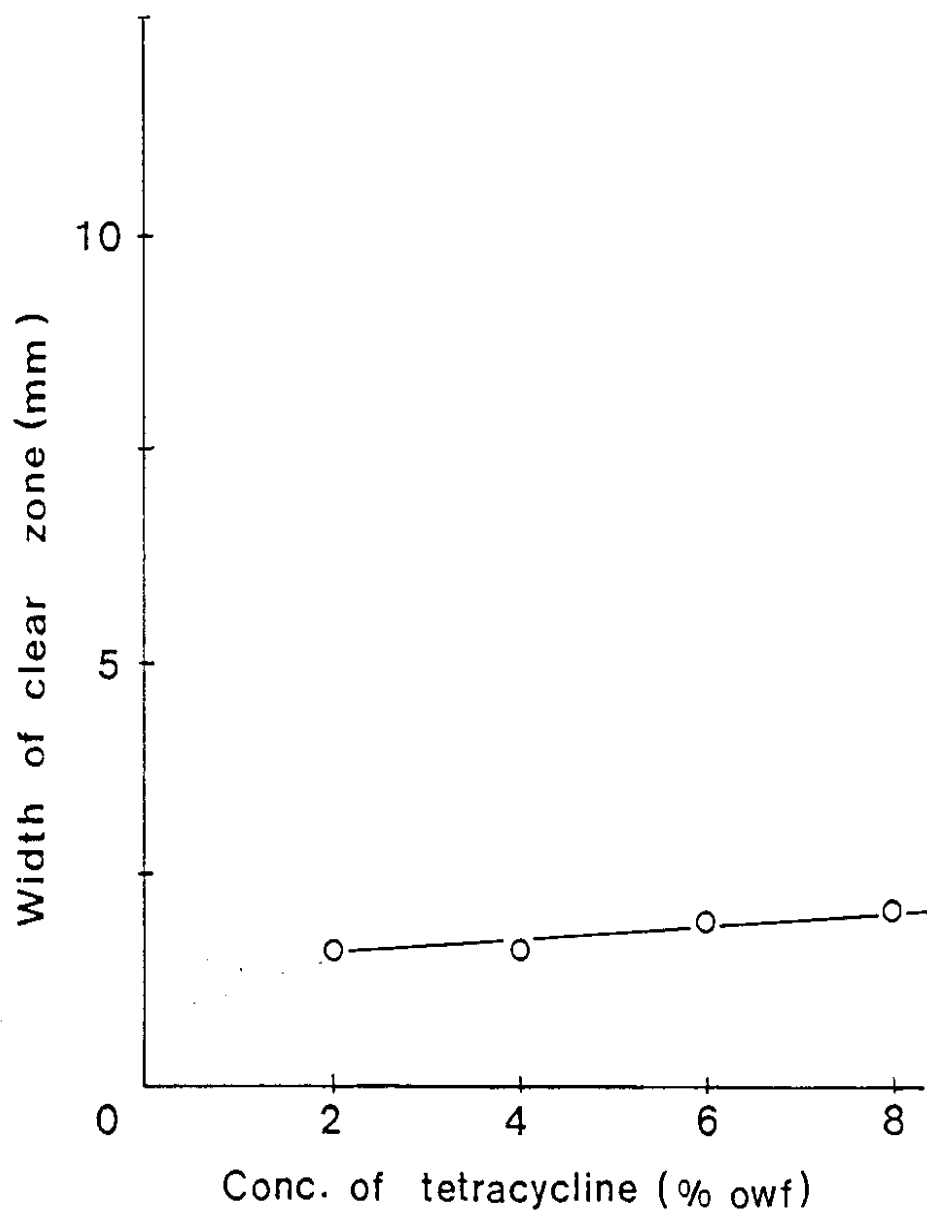


Fig.15. Effect of tetracycline concentration on width of clear zone.

Test bacterium : *Klebsiella pneumoniae*

### 2. 3. 5 내 세탁성

Chloramphenicol 2% owf 로 처리한 시료와 tetracycline 8% owf 로 처리한 것을 AATCC 표준세제 124, 0.14% 수용액을 사용하여 액량비와 온도를 100:1, 50℃로 고정하고 세탁시간을 변화시키면서 세탁하였다. AATCC 세탁 시험법에 의하면 일반적인 1회 세탁 시간을 8분으로 규정하고 있는데 Table 1의 chloramphenicol로 처리한 시료는 세탁시간 160분 후에도 시험군에 대하여 세균 저지대를 형성하는 것으로 보아 내 세탁성이 큰 것으로 생각된다. 또한, Table 2에서의 tetracycline으로 처리한 시료는 세탁시간 200분후에도 세균저지대를 형성하고 있어 chloramphenicol로 처리한 것보다 내 세탁성이 더 큼을 알 수 있다.

동일한 최소 저지 농도를 갖는 두 항 미생물제를 각각 함유하고 있는 시료를 한천 평판배지법으로 시험하였을 때, 기술한 바와 같이 세균 저지대의 폭이 넓은 시료가 항 미생물제의 확산량이 많다고 간주할 수 있다. 따라서 내 세탁성 시험과 처리 농도에 따른 세균 저지대 폭의 변화를 비교해 보면 chloramphenicol로 처리한 시료보다 tetracycline 으로 처리하였을 때 내세탁성이 큰 것으로 보아서 Fig.13과 Fig.15의 기울기와 세균 저지대의 폭이 클수록 내 세탁성이 작음을 알 수 있다. 그러나 초기 시료의 각 항 미생물제 함량이 chloramphenicol 은 약 4mg/g이며 tetracycline은 약 6mg/g임을 고려할 때 같은 조건 하에서 시험을 하였을 경우 내 세탁성의 차이는 좁아질 것으로 생각된다.

Table 1. Effect of laundering on antimicrobial activity of cotton fabric treated with AZC and Chloramphenicol.

Laundaring time, min.	Width of clear zone, mm.
0	7.5
20	7
40	6
60	5
80	3
100	2
120	1
140	1
160	+ 0

Table 2. Effect of laundering on antimicrobial activity of cotton fabric treated with AZC and Tetracycline.

Laundaring time, min.	Width of clear zone, mm.
0	3
40	1
80	1
120	1
160	1
200	1

## 2. 4 결 론

면직물을 ammonium zirconyl carbonate 수용액으로 처리하여 면직물에 zirconium ligand를 도입한 다음 이를 매개로 해서 chloramphenicol과 tetracycline hydrochloride를 반응시켜 항 미생물 가공을 하였다.

Ammonium zirconyl carbonate 수용액이 가열에 의해 생성한 hydrous zirconia는 셀룰로오스와 배위 결합을 하는 것으로 생각되며 처리된 셀룰로오스와 항 미생물제의 반응성은 chloramphenicol의 경우가 tetracycline보다 좋았다.

어느 경우나 확산형 mechanism에 의해 항 미생물성을 나타내며 좋은 항 미생물성을 보인다. 내 세탁성은 큰 것으로 생각되나 tetracycline으로 처리하였을 때는 가공 제품을 착색시키는 단점을 가지고 있다.

### 3. 연속방식에 의한 셀룰로오스 직물에의 zirconium(IV) complex 의 반응과 항 미생물가공

#### 3. 1 서 론

셀룰로오스 직물에 zirconium(IV) complex 를 반응시키는 가공 방법은 뱃치 방식 또는 연속 방식에 의존할 수 밖에 없다. 2. 에서 기술한 바와 같이 뱃치 방식에 의한 방법은 처리시 처리액의 안정성이 문제가 있음을 지적한 바 있다. 따라서 본 연구는 ammonium zirconyl carbonate 를 합성한 다음 pad-cure 방법으로 셀룰로오스 직물을 처리하여 zirconium ligand를 도입하고, 인체에 해가 없고 광범위 항 미생물제인 streptomycin과 gentamicin 을 뱃치 방법과 pad-cure 방법으로 반응시켜 항 미생물성을 갖는 셀룰로오스 직물을 얻고자 한 것이다. 이를 위하여 zirconium ligand를 도입하기 위한 최적 조건 및 항미생물제와의 반응성을 고찰하였고 처리된 셀룰로오스 직물의 항 미생물성 및 그 효과의 세탁에 대한 내구성을 검토하였다.

#### 3. 2 실험

##### 3. 2. 1 시료 및 시약

번수 20Ne x 20Ne , 밀도 138올/5cm x 138올/5cm, 무게 174.6 g/m<sup>2</sup>인 정련표백된 면직물을 사용하였다.

Zirconyl chloride octahydrate, ammonium bicarbonate, Triton X-100, streptomycin sulfate(potency ; 780  $\mu$ g/mg), gentamicin sulfate (potency ; 675  $\mu$ g/mg) 등은 시약1급을 그대로 사용하였고 분석용으로 사용된 시약은 특급 또는 시약1급을 그대로 사용 하였다.

##### 3. 2. 2 실험 방법

###### 3. 2. 2. 1 Ammonium zirconyl carbonate 의 합성

2. 2. 2. 1의 방법에 따랐다.



### 3. 2. 2. 2 Ammonium zirconyl carbonate 에 의한 면직물의 처리

습윤제 (Triton X-100) 0. 2%를 함유하는 AZC 용액을 wet pickup 이 약 70%가 되도록 패더 (일본 Yamaguchi Co제) 로 2회 패딩하고 열처리기 (일본 대영과학정기 (주) 제] Baking Test Apparatus, Pintenter Type Model DK-5E)로 5분간 열처리한 다음 온수로 약5분간 수세한 후 110℃에서 2분간 건조하였다.

AZC 처리액의 농도는  $ZrO_2$  함량으로 환산했을때 1-5% (w/v), 열처리 온도는 80-140℃로 변화시켰다.

### 3. 2. 2. 3 Ammonium zirconyl carbonate 로 처리된 면직물과 향 미생물제외의 반응

#### 3. 2. 2. 3. 1 Batch 방법에 의한 처리

AZC 의 농도를  $ZrO_2$  함량으로 환산했을 때 5% (w/v) 인 처리액으로 열처리 온도 110℃에서 5분간 열처리 한 다음 온수로 5분간 수세한 후 110℃에서 2분간 건조 하여 만든 셀룰로오스 직물을 액량비를 50:1로 고정하 고 향은 진탕기(Yamato co. 제 Water Bath Incubator Model BT-25)에서 반응온도, 향생제농도, 반응온도를 각각 0-80℃, 0. 5-2. 5% (owf) , 15-120분으로 변화 시켜 처리한 후 충분한 물로 3회 수세하여 건조기에서 건조하였다.

#### 3. 2. 2. 3. 2 Pad-cure 방법에 의한 처리

3. 2. 2. 3. 1에서와 같이  $ZrO_2$  함량이 5% (w/v)인 AZC 처리액으로 열처리 온도 110℃에서 5분간 열처리 한 다음 온수로 5분간 수세하고 110℃에서 2분간 건조 한 직물을 연속하여 습윤제 (Triton X-100)를 0. 2% 함유 하는 향 미생물제 용액으로 wet pickup이 70%가 되도록

2회 패딩하고 5분간 열처리한 후 온수로 약5분간 수세하고 110℃에서 2분간 건조하였다. 처리시의 항생제 농도는 0.5-2.5%, 열처리 온도는 60-140℃로 변화 시켰다.

#### 3. 2. 2. 4 Zirconium 의 정량

2. 2. 2. 5에 따라 정량했다.

#### 3. 2. 2. 5 반응된 항생제의 정량

처리된 셀룰로오스 식물에 함유된 질소를 정량하여 계산하였으며 질소의 정량은 micro-kjeldahl법에 의하였다.<sup>26)</sup>

#### 3. 2. 2. 6 항 미생물성 시험

##### 3. 2. 2. 6. 1 정성적 방법

2. 2. 2. 8에 따랐다.

##### 3. 2. 2. 6. 2 정량적 방법

Shake Flask C.T.M.0923 Test Method 에 따라 시험하였고  
공시균으로는 그람음성 세균인 *Klebsiella pneumoniae* 를  
사용하였다.<sup>27)</sup>

#### 3. 2. 2. 7 내 세탁성 시험

AATCC Test Method 61-1986 의 1A 법에 따라 Launder-O-meter  
(Modified Gyrowash, J.H. Heal & Co. Ltd. Halifax) 를 사용하여 세탁  
회수를 5회, 10회, 20회로 변화시켜 세탁하였다. 이 때 AATCC  
표준 세제 WOB(without optical brightener) 를 사용하였다.<sup>28)</sup>

### 3. 3 결과 및 고찰

#### 3. 3. 1 편직물과 ammonium zirconyl carbonate 외의 반응

Zirconium 은 탄산암모늄이나 탄산알칼리 금속과 반응하여 수용성의 double carbonate를 형성한다. AZC 수용액은 암모늄 양이온과 complex carbonatozirconate음이온 상태로 존재하며 zirconium 자체끼리 hydroxo bridge나 oxo bridge로 연결된 tetramer의 구조를 갖는다.<sup>1 3 )</sup>

Fig.1 은 수용액상에서 형성되는 zirconium complex 의 전형적인 구조이다. AZC 수용액은 계내의 온도가 상승하거나 시간이 경과함에 따라 암모니아와 이산화탄소를 잃고 hydrous zirconium oxide 를 형성한다.<sup>1 3 )</sup>

배위수가 8인 zirconium 은 5원환을 형성할 수 있는 chelating agent 와 강하게 배위 결합하기 때문에 셀룰로오스와는 D-glucopyranose 의 equatorial 위치로 존재하는 C-2, C-3의 히드록시기와 킬레이트를 형성하는 것으로 알려져 있다. AZC 는 zirconyl acetate, zirconyl formate 등의 다른 zirconium 화합물 보다 complex 음이온의 결합력이 약하기 때문에 hydrous zirconium oxide 의 생성효율이 높고 pH7.5 의 약 염기성 이어서 셀룰로오스 직물에 처리할 때 손상이 작으나 시간이 경과함에 따라 용액의 안정성이 떨어지고 반응성이 저하된다.<sup>1 3 ) , 2 2 )</sup>

Fig.2 는 침투제로 0. 2% Triton X-100을 첨가한 AZC 처리액의 농도에 따라 직물과 반응한 zirconium complex 의 양을  $ZrO_2$  함량으로 나타낸 것이다. 농도증가에 따라 거의 직선적으로 증가함을 보이는데 이는 셀룰로오스의 결합좌석이 충분하고 또한 zirconium 자체끼리의 중합도 가능하기 때문이라 생각된다.

Fig.3 은 처리액의 농도를 3% ( $ZrO_2$ ) 로 했을 때 열처리 온도에 따라 직물과 반응한 zirconium complex 의 양을 나타낸 것으로 반응한 zirconium 의 양이 거의 같음을 알 수 있다. 이는 열처리 온도 80-140℃의 범위내에서는 AZC 가 암모니아와 이산화탄소를 잃고 셀룰로오스와 반응하는데 충분한 열이 가해지기 때문이라 생각된다.

Fig.4 는 셀룰로오스에 zirconium complex 를 반응시킬때의 최적 농도를 찾기위해 AZC 의 농도를 변화시켜 가면서 125℃에서 5분간 처리한 직물을 액량비, streptomycin sulfate 농도, 반응온도, 반응시간을 각각 50:1, 1% owf, 60℃, 60분으로 하여 처리했을 때 반응한 직물을 액량비, streptomycin sulfate 의 함량을 나타낸 것이다. 직물 내에 도입된 zirconium 의 양이 증가함에 따라 반응량이 증가하다가 둔화됨을 알 수 있다.

Fig.5 는 Fig.3 에서와 같이 AZC 의 농도를 3%(ZrO<sub>2</sub>) 로 고정하고 열처리 온도를 80-140℃까지 변화시켜 처리한 직물을 액량비, streptomycin sulfate의 농도, 반응온도, 반응시간을 각각 50:1, 1% owf, 60℃, 60분으로 하여 처리했을 때 반응한 streptomycin sulfate 의 함량을 나타낸 것이다. 열처리 온도가 증가함에 따라 streptomycin sulfate 의 반응량이 약간 증가하다가 110℃에서 최대가 되고 그 이후에는 감소함을 보이고 있다.

한편 Fig.2 에서 보여준 바와 같이 80-140℃ 온도범위의 열처리 온도에서 반응한 zirconium complex 의 양은 일정하다는 점을 감안 할 때, 110℃에서 열처리한 것이 streptomycin과 가장 많이 반응했다는 사실은 이 온도에서 도입된 zirconium ligand의 구조가 가장 반응성이 큼을 시사해 주는 것이다.

이상에서 zirconium complex 를 반응시킬 때의 최적조건은 열처리 시간이 5분일 때 AZC 처리액의 농도가 약5%(ZrO<sub>2</sub>) 이었다. 이후 항생제와의 반응에 사용된 zirconium ligand 도입 셀룰로오스 직물은 이 처리조건으로 고정하였다.

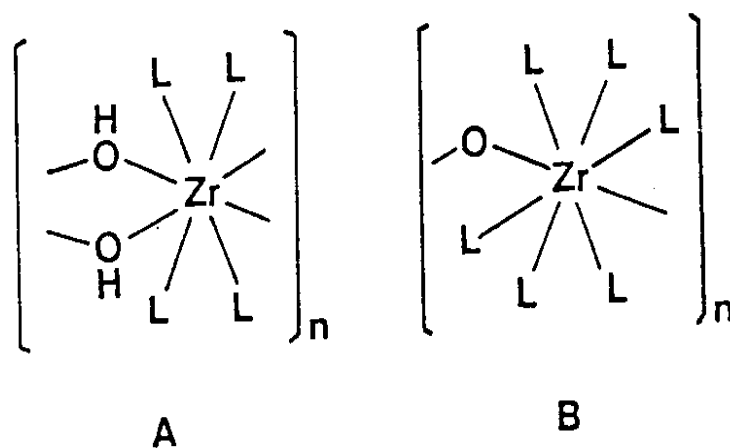


Fig.1. Typical structure of zirconium compounds  
in aqueous systems.  
L; ligand

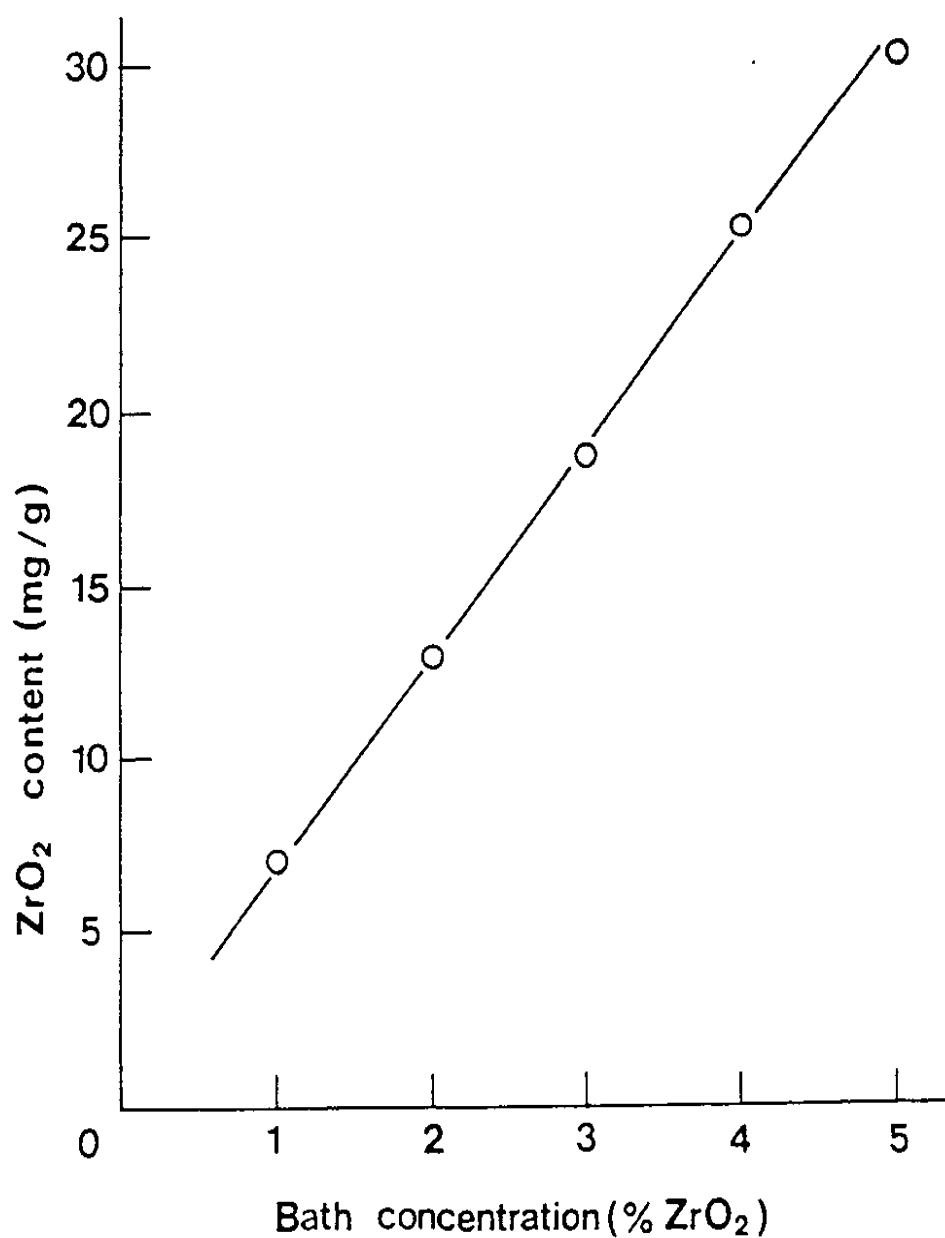


Fig.2. Effect of bath conc. of AZC on ZrO<sub>2</sub> content of the cellulose fabric padded through the bath containing 0.2% Triton X-100 to a wet pickup of about 70%, cured at 125 °C for 5 min. and rinsed for 5 min.

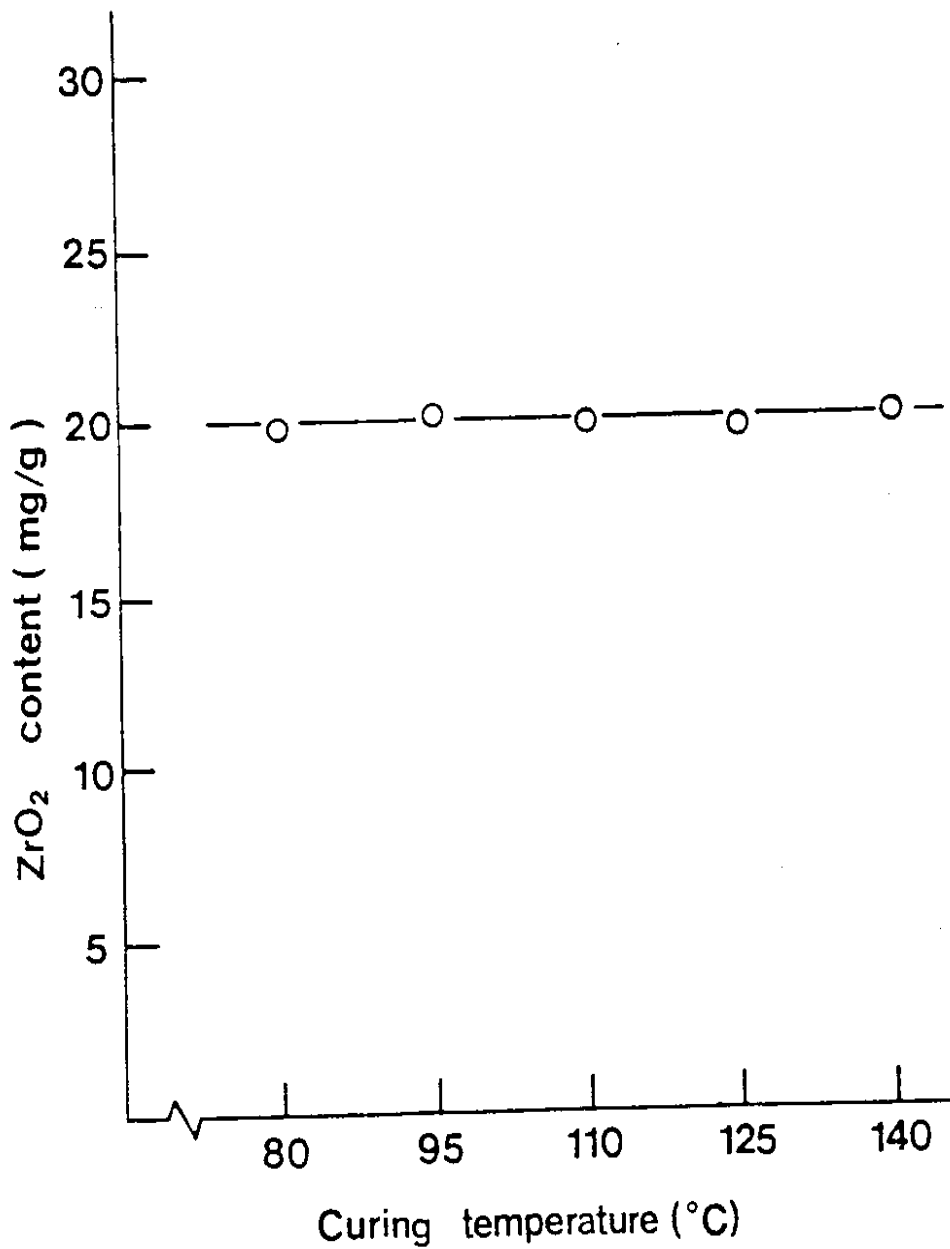


Fig.3. Effect of curing temperature on ZrO<sub>2</sub> content of the cellulose fabric padded through the bath containing 3 % (ZrO<sub>2</sub>) AZC and 0.2% Triton X-100 to a wet pickup of about 70%, cured for 5 min. and rinsed for 5 min.

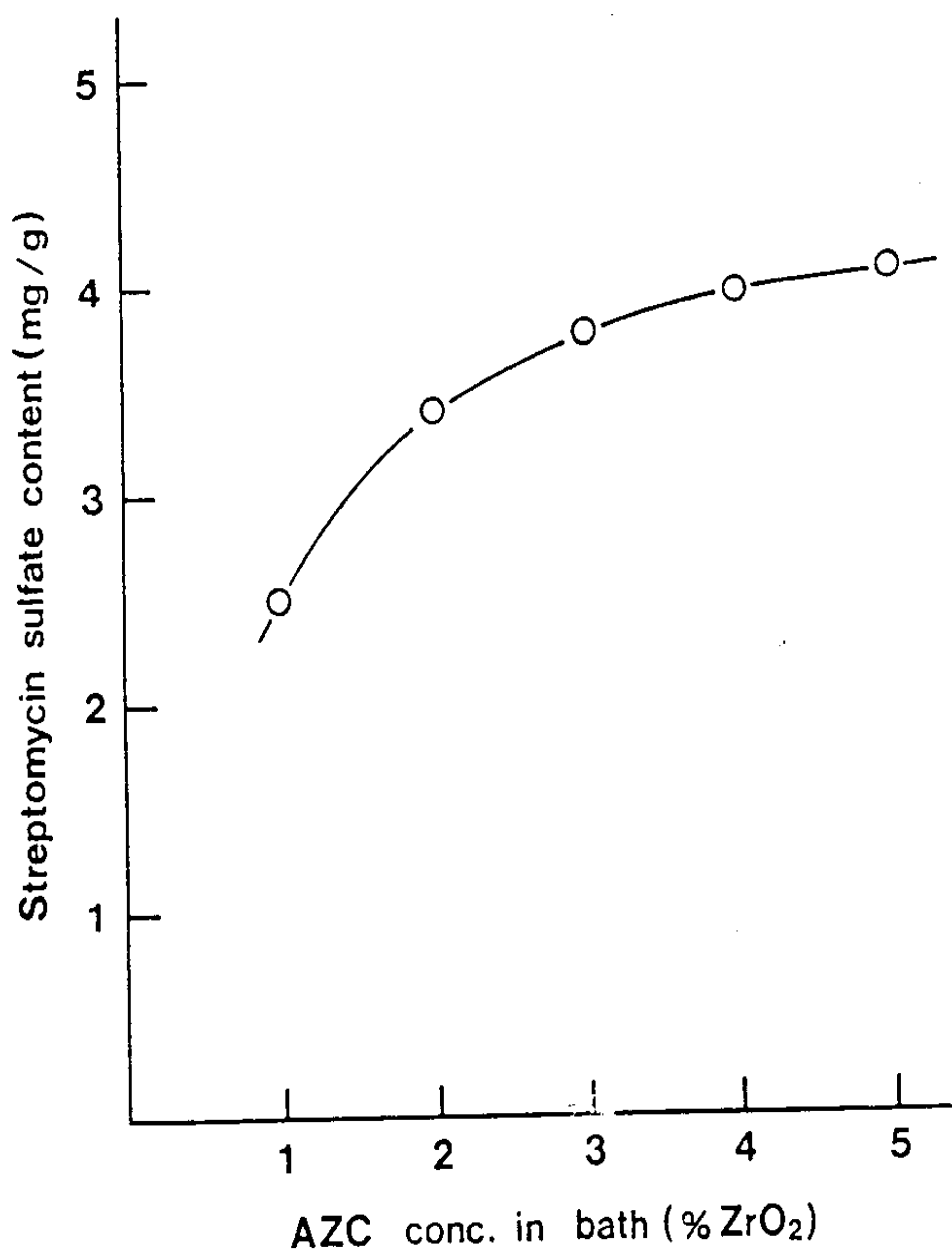


Fig.4. Effect of ZrO<sub>2</sub> content of the cellulose fabric treated with AZC in various conc. at 125°C for 5 min. on the streptomycin sulfate content of the cellulose fabric.



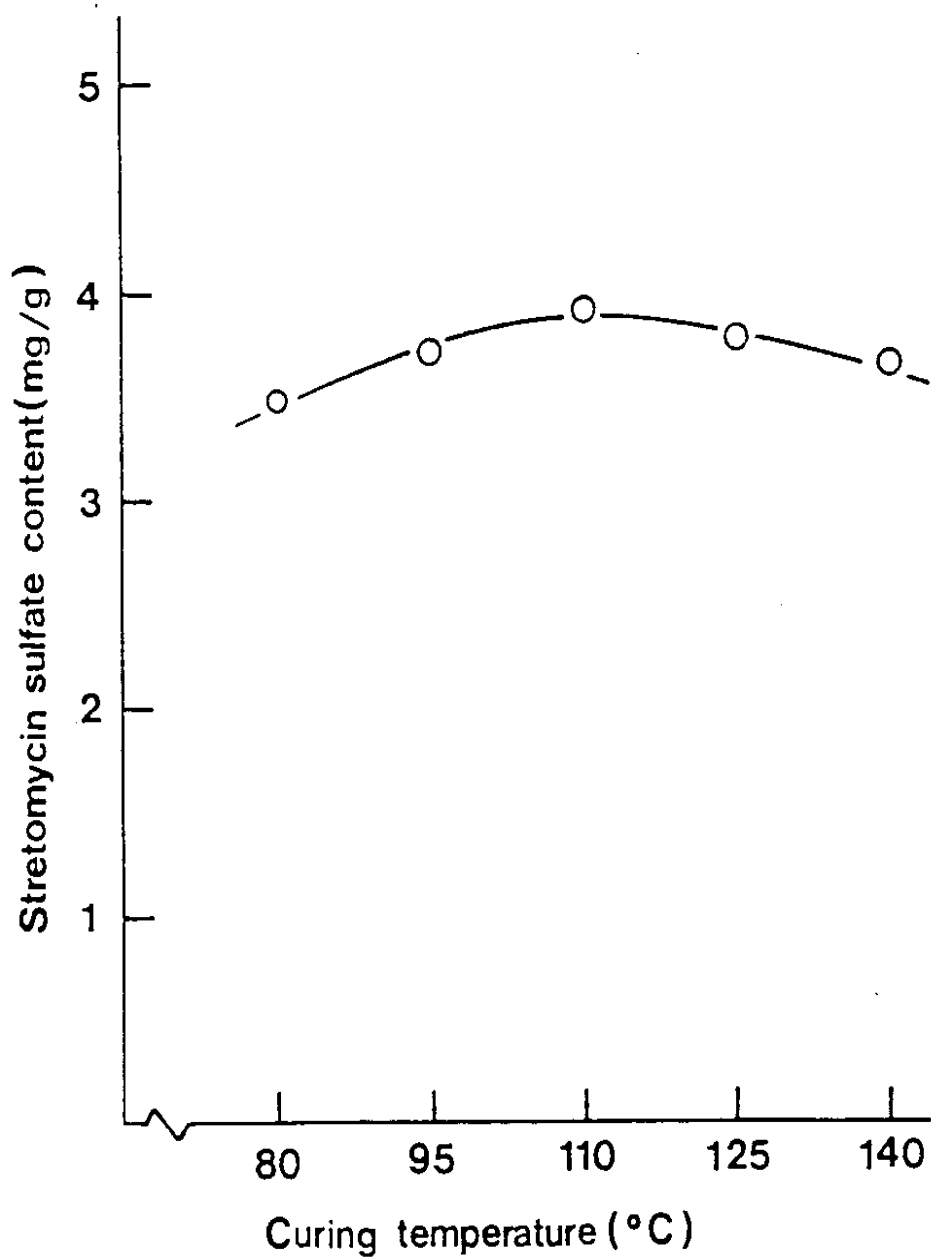


Fig.5. Effect of curing temperature when zirconium complex was introduced on the streptomycin sulfate content of the cellulose fabric. Liquor ratio 50:1, streptomycin sulfate conc. 1% (owf), temp. 60°C, time 60 min.

### 3. 3. 2 Zirconium complex 로 처리한 먼지물과 항미생물제와의 반응

#### 3. 3. 2. 1. batch 방법에 의한 반응

Zirconium complex는 인접한 탄소의 히드록시기와 결합할 뿐 아니라 알데히드, 카르복실기, 또는 펩티드 결합과 같은 카르보닐 radical 과 반응할 수 있고 3차원적인 구조가 이들과의 결합을 제한할 경우 무기물 또는 유기물의 N, S 와 같은 전자공여 원자와도 결합한다.<sup>1 3)</sup> Fig.6 은 본 연구에 사용된 항생제의 구조인데 (a) 는 streptomycin A 의 구조를 나타낸 것으로 구조 내에 히드록시기, 알데히드기, 아미노기등을 갖고 있다. (b) 는 gentamicin의 구조를 나타낸 것으로 히드록시기, 아미노기등을 갖고 있다.

Fig.7 은 zirconium complex 로 처리한 직물을 사용하여 액량비, streptomycin sulfate의 농도, 반응시간을 각각 50 : 1, 2% owf, 60분으로 했을 때 반응온도가 streptomycin sulfate 의 반응량에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 반응온도가 증가함에 따라 반응량이 증가하다가 40℃ 이후에서 감소함을 보이고 있다. 이는 온도가 증가함에 따라 반응이 활발히 일어나다가 40℃ 이상의 온도에서는 역반응이 촉진되는 것으로 생각된다.

Fig.8 은 zirconium complex 로 처리한 직물을 사용하여 액량비, 반응 온도, 반응시간을 각각 50 : 1, 40℃, 60분으로 했을 때 streptomycin의 농도 변화에 따른 streptomycin sulfate 의 반응량을 나타낸 것이다. 농도가 증가함에 따라 처음에는 급격히 증가하다가 점차 둔화됨을 알 수 있다. 이는 직물에 도입된 zirconium 의 함량이 일정하므로 반응할 수 있는 좌석이 한정되어 있기 때문에 생각된다.

Fig.9 는 zirconium ligand가 도입된 직물을 사용하여 액량비, 반응 온도, streptomycin sulfate 농도를 각각 50 : 1, 40℃, 2% owf로 할 때 반응시간에 따른 streptomycin sulfate의 반응

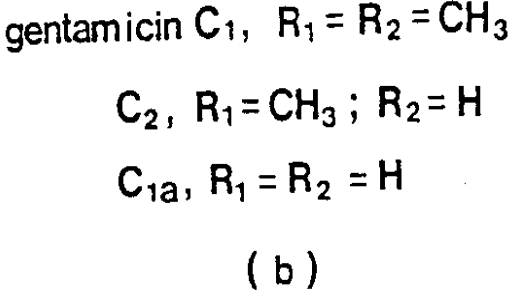
량을 나타낸 것으로 반응 초기에 급격히 증가하여 약 60분에서 평형에 도달함을 알 수 있다. 실제로 streptomycin sulfate와 AZC 용액을 상온에서 섞었을 때 곧 바로 침전이 생기는 것으로 보아 반응이 매우 빠르게 진행됨을 알 수 있고 교반효과가 작은 항온진탕기에서 반응시켰으므로 교반 조건에 따라 반응시간을 더 단축시킬 수 있을 것으로 생각된다.

Fig.10은 zirconium complex로 처리한 직물을 사용하여 액량비, gentamicin sulfate의 농도, 반응시간을 각각 50:1, 2% owf, 60분으로 했을 때 반응온도가 gentamicin sulfate의 반응량에 미치는 영향을 나타낸 것으로 온도가 증가함에 따라 반응량이 증가하다가 20℃ 이후에서 크게 감소함을 보이고 있는데 Fig.7의 streptomycin sulfate의 경우와 같은 원인 때문이라 생각된다.

Fig.11은 zirconium complex로 처리한 직물을 사용하여 액량비, 반응온도, 반응시간을 각각 50:1, 20℃, 60분으로 했을 때 gentamicin의 농도변화에 따른 반응량을 나타낸 것으로 농도증가에 따라 반응량이 증가하다가 점차 둔화되어 2.5% owf에서 거의 평형에 도달함을 알 수 있다. 또 streptomycin sulfate의 경우와 비교할 때 반응량이 훨씬 적은 것으로 보아 streptomycin의 반응성이 gentamicin보다 더 좋은 것으로 나타났다. 이러한 반응의 차이는 streptomycin의 구조에는 인접한 히드록시기와 알데히드기가 있기 때문으로 생각된다.

Fig.12는 zirconium complex로 처리한 면직물을 사용하여 액량비, 반응온도, gentamicin sulfate의 농도를 각각 50:1, 40℃ 2% owf로 할 때 반응시간에 따른 gentamicin sulfate의 반응량을 나타낸 것으로 반응초기에 급격히 증가하여 약 60분에서 평형에 도달함을 알 수 있다.

이상의 결과로부터 zirconium complex 로 처리한 식물과 항 미생물제와의 반응에서 최대도입 조건은 액량비가 50 : 1 이고 교반조건이 동일 할 경우 streptomycin sulfate은 2.5% owf, 40℃, 60분이고 gentamicin sulfate는 2.5% owf, 20℃, 60분 이었다.



(a) gentamicin  
(b) streptomycin A

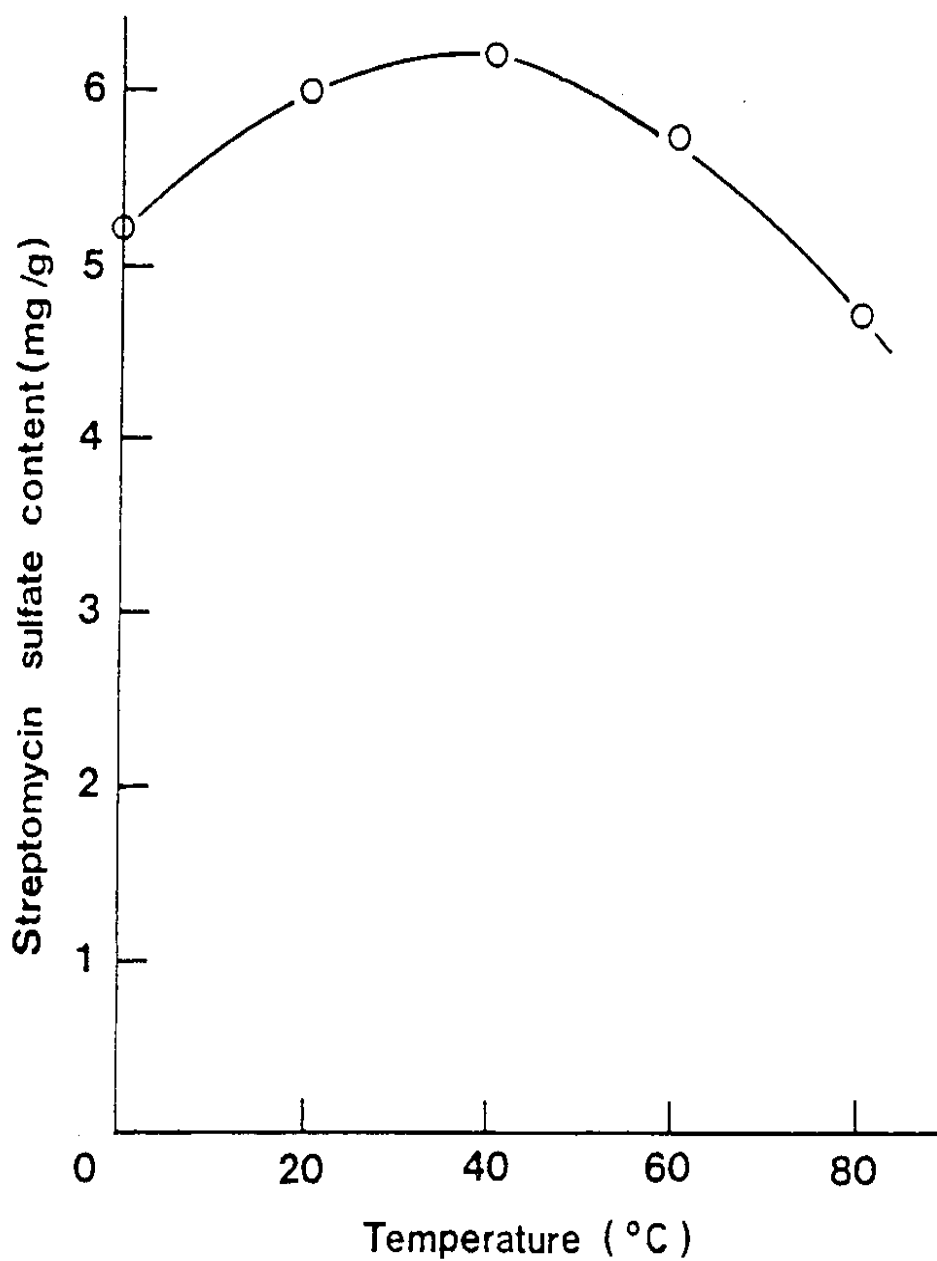


Fig.7. Effect of reaction temp. on streptomycin sulfate content of cellulose fabric ( $\text{ZrO}_2$  content: 30.9mg/g) treated with 2%(owf) streptomycin sulfate.  
Liquor ratio 50:1, time 60 min.

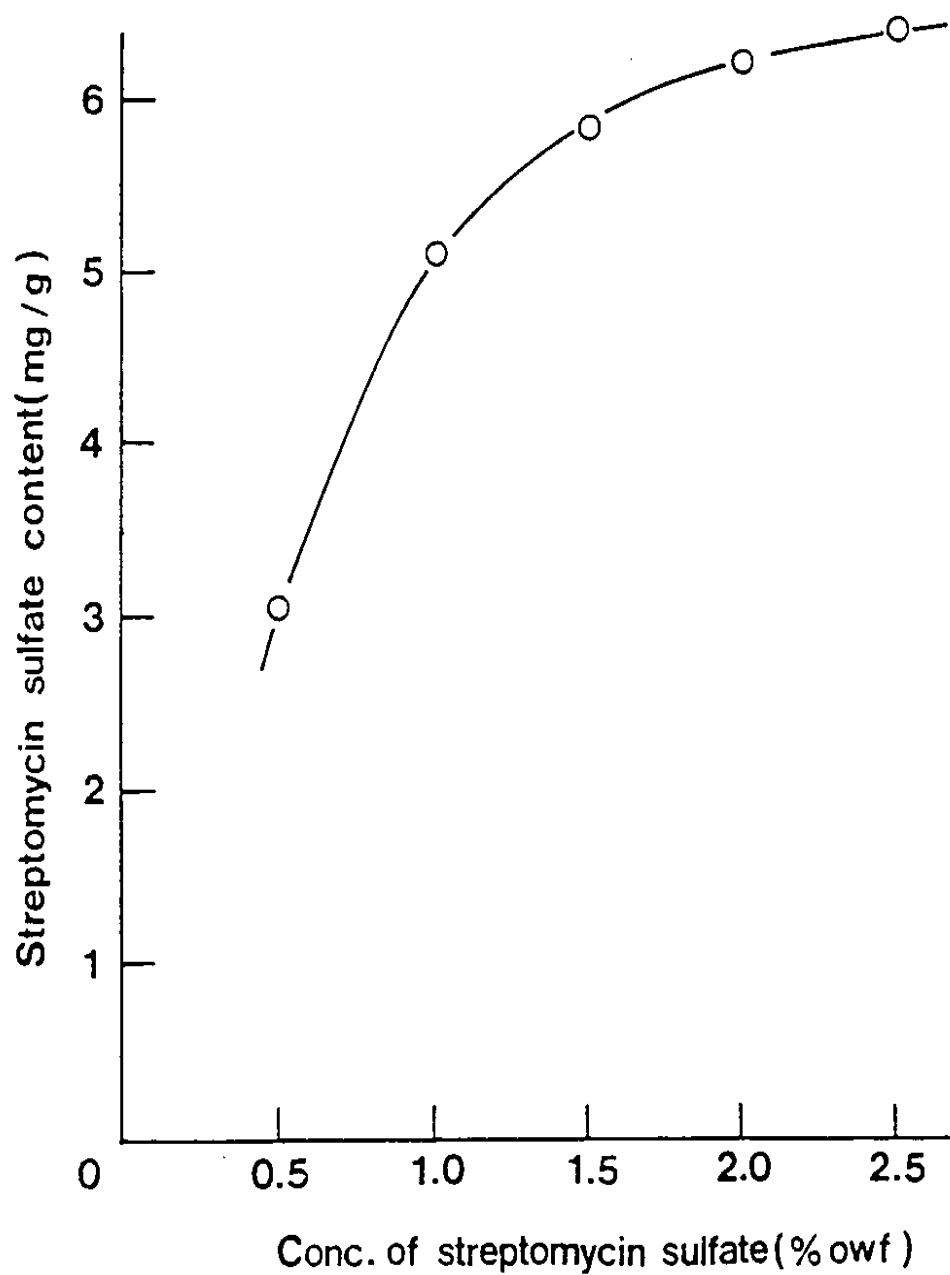


Fig.8. Effect of streptomycin sulfate conc. on its content of cellulose fabric.

Liquor ratio 50:1, temp. 40°C, time 60 min.

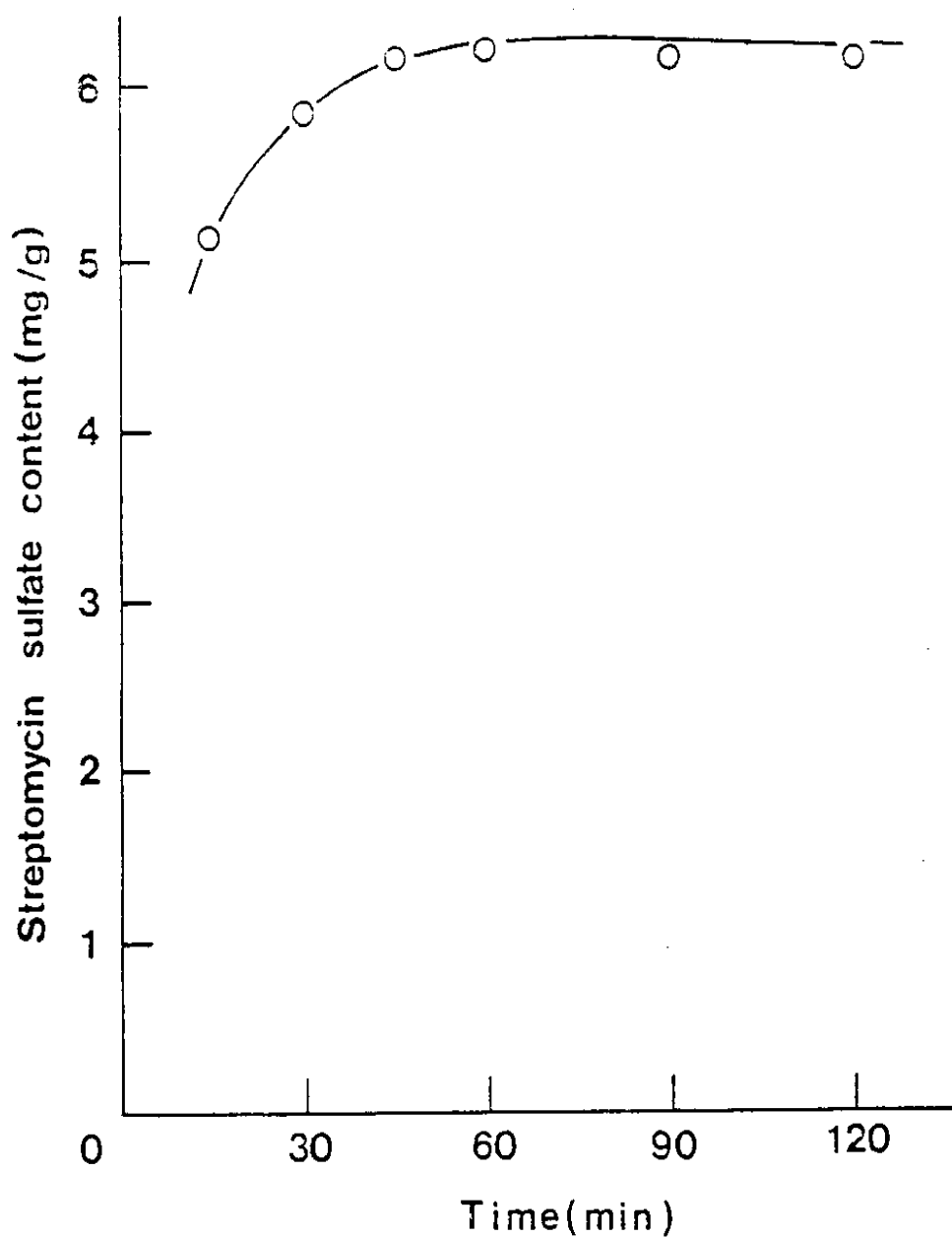


Fig.9. Effect of reaction time on streptomycin sulfate content of the cellulose fabric treated with 2%(owf) streptomycin sulfate. Liquor ratio 50:1, temp. 40°C



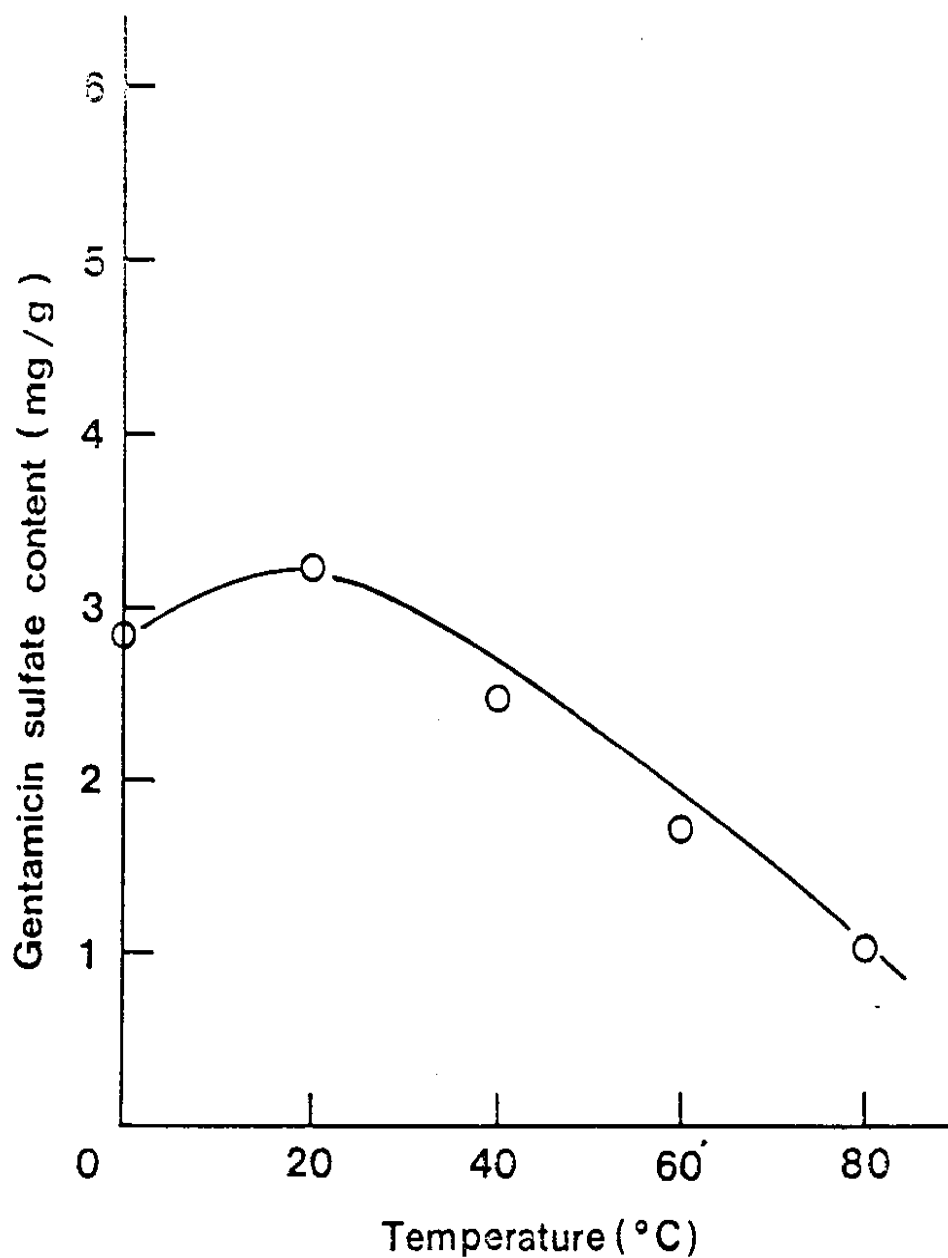


Fig.10. Effect of reaction temp. on gentamicin sulfate content of cellulose fabric treated with 2%(owf) gentamicin sulfate. Liquor ratio 50:1, time 60 min.

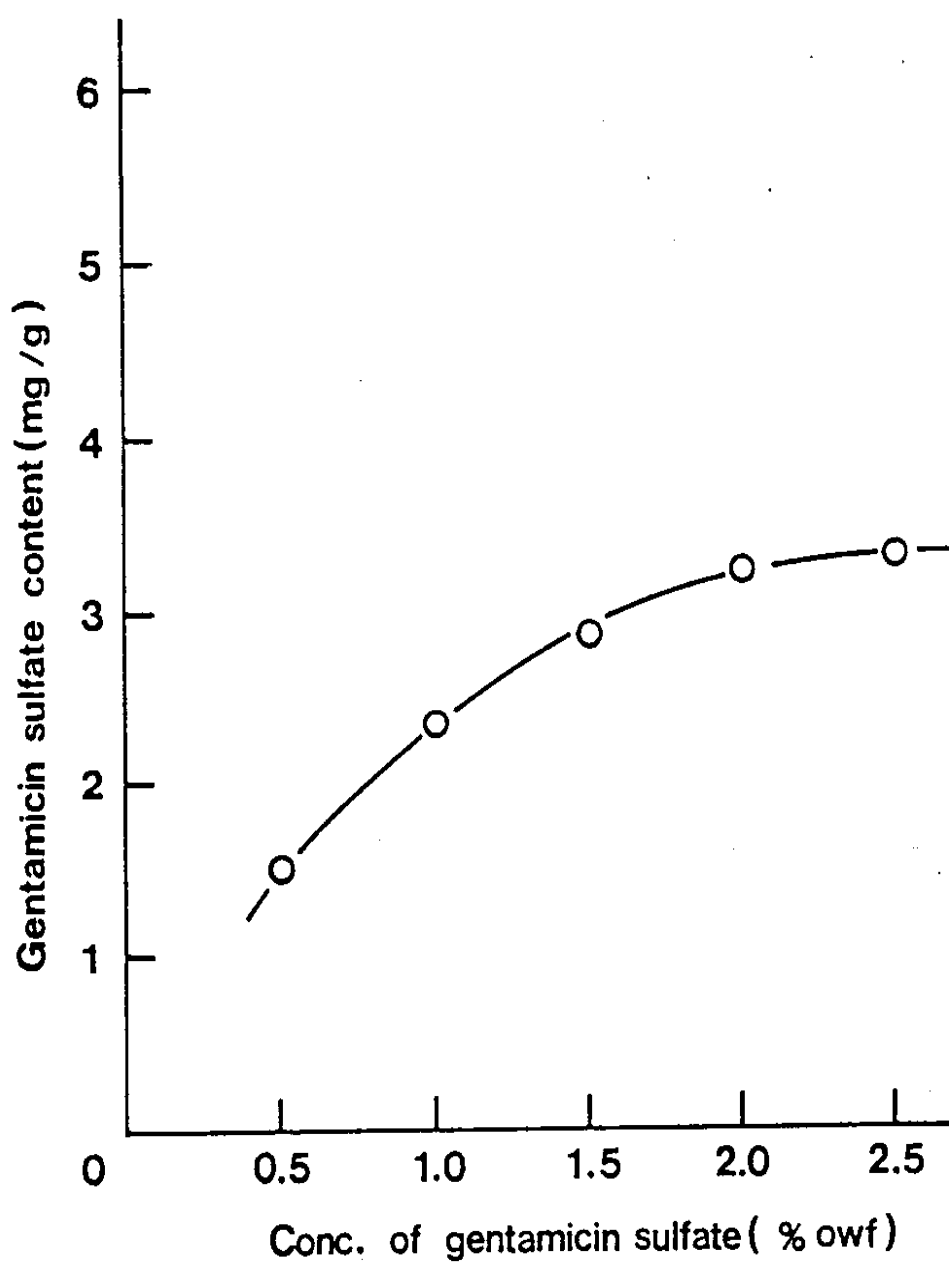


Fig.11. Effect of gentamicin sulfate conc. on its content of cellulose fabric.  
Liquor ratio 50:1, temp. 20°C, time 60 min.

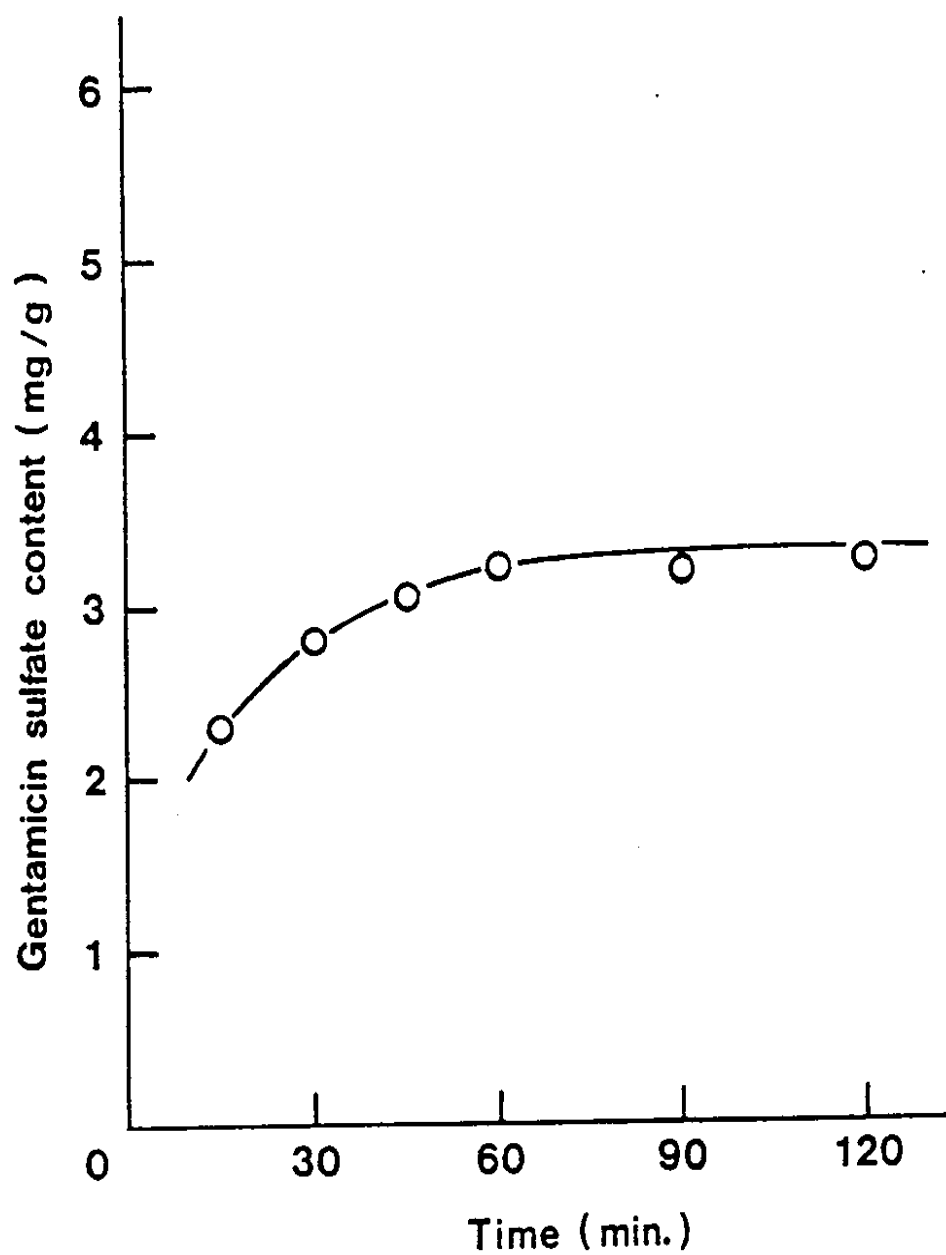


Fig.12. Effect of reaction time on gentamicin sulfate content of cellulose fabric treated with 2% (owf) gentamicin sulfate. Liquor ratio 50:1, temp. 20°C

### 3. 3. 2. 2 패드 열처리 방법에 의한 반응

Fig.13은 zirconium complex 로 처리한 직물을 열처리 시간을 5분으로 고정하고 streptomycin sulfate의 처리액 농도를 0.5-2.5%로하여 120℃에서 열처리했을 때 반응한 streptomycin sulfate 의 양을 나타낸 것이다. 농도에 따라 증가하다가 점차 둔화되어 2.5%에서 평형에 도달한다. 0.5% 농도 일때 wet pickup이 70이므로 100% 반응했을 경우 3.5mg 이어야 하나 반응량이 4mg을 넘는 것은 처리액에 침지되는 동안 반응이 어느정도 진행이 되었기 때문이라 생각된다.

Fig.14는 zirconium complex 로 처리한 직물을 열처리 시간을 5분으로 고정하고 streptomycin sulfate 처리액의 농도를 1%로 할때 열처리 온도에 따른 streptomycin sulfate의 반응량을 나타낸 것으로 열처리 온도가 증가함에 따라 약간 증가하다가 100℃ 이상에서 반응량이 거의 변화가 없음을 보이고 있다. 따라서 streptomycin이 반응하는데는 100℃ 이상의 열처리 온도는 필요치 않음을 알 수 있다.

Fig.15는 zirconium complex 로 처리한 직물을 열처리 시간을 5분으로 고정하고 gentamicin sulfate처리액의 농도를 0.5-2.5%로 하여 120℃에서 열처리했을 때 반응한 gentamicin sulfate 의 양을 나타낸 것이다. 농도에 따라 증가하다가 점차 둔화됨을 보이고 있다.

Fig.16은 zirconium complex 로 처리한 직물을 열처리 시간을 5분으로 고정하고 gentamicin sulfate처리액의 농도를 1%로 할 때 열처리 온도에 따라 gentamicin sulfate의 반응량을 나타낸 것으로 열처리 온도가 증가함에 따라 증가하다가 120℃ 이후부터 평형에 도달함을 알 수 있다.

이상의 결과로부터 pad-cure 방법에 의한 zirconium complex 처리 직물과 항미생물제외의 반응에서 열처리 시간이 5분일 때

최대 도입조건은 streptomycin의 경우 처리액의 농도 2.5%,  
열처리 온도 100℃이며 gentamicin의 경우 처리액의 농도  
2.5%, 열처리 온도 120℃였다.

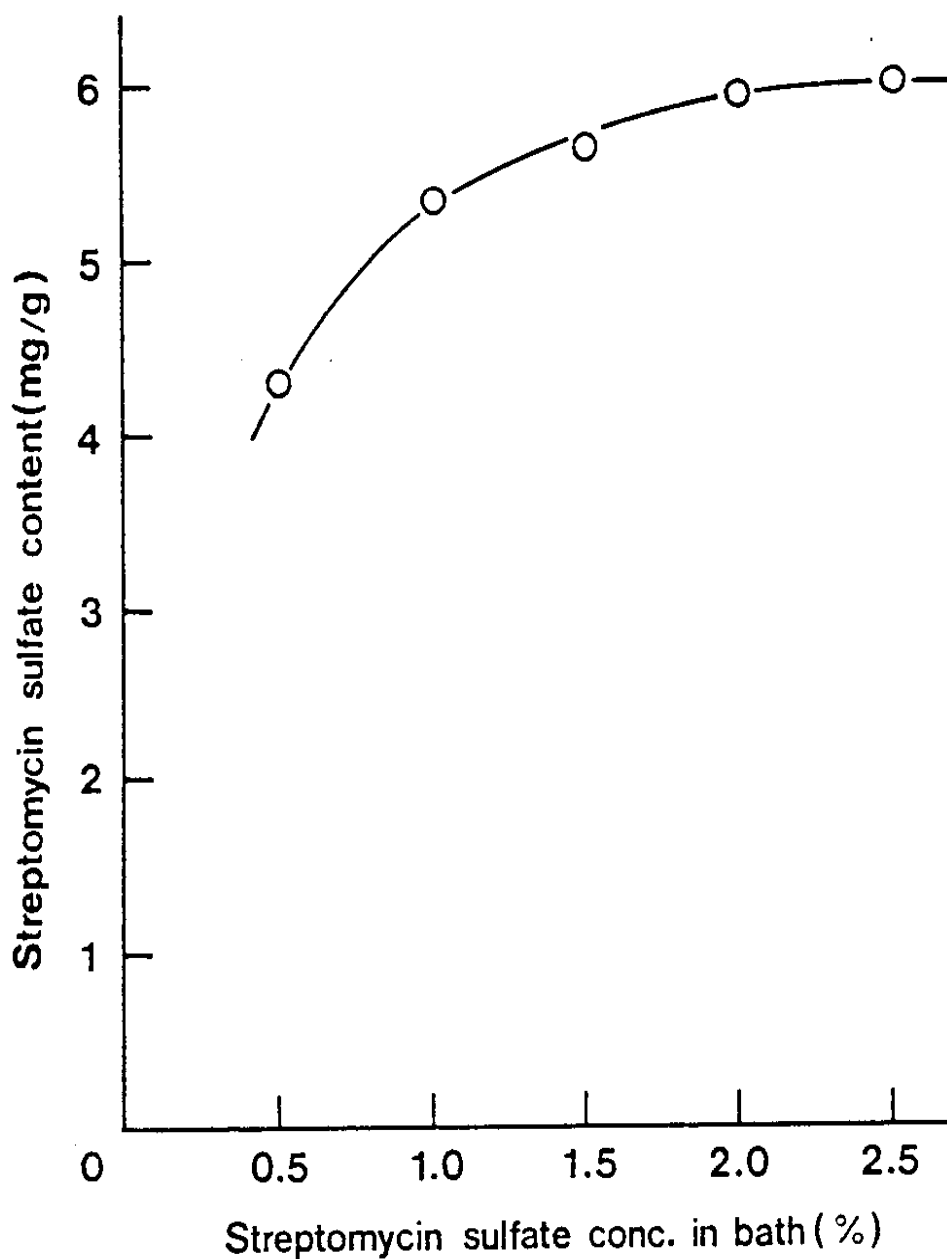


Fig.13. Effect of bath conc. of streptomycin sulfate on its content of the cellulose fabric padded through the bath containing 0.2% Triton X-100 to a wet pickup of about 70%, cured at 120°C for 5 min. and rinsed for 5 min.

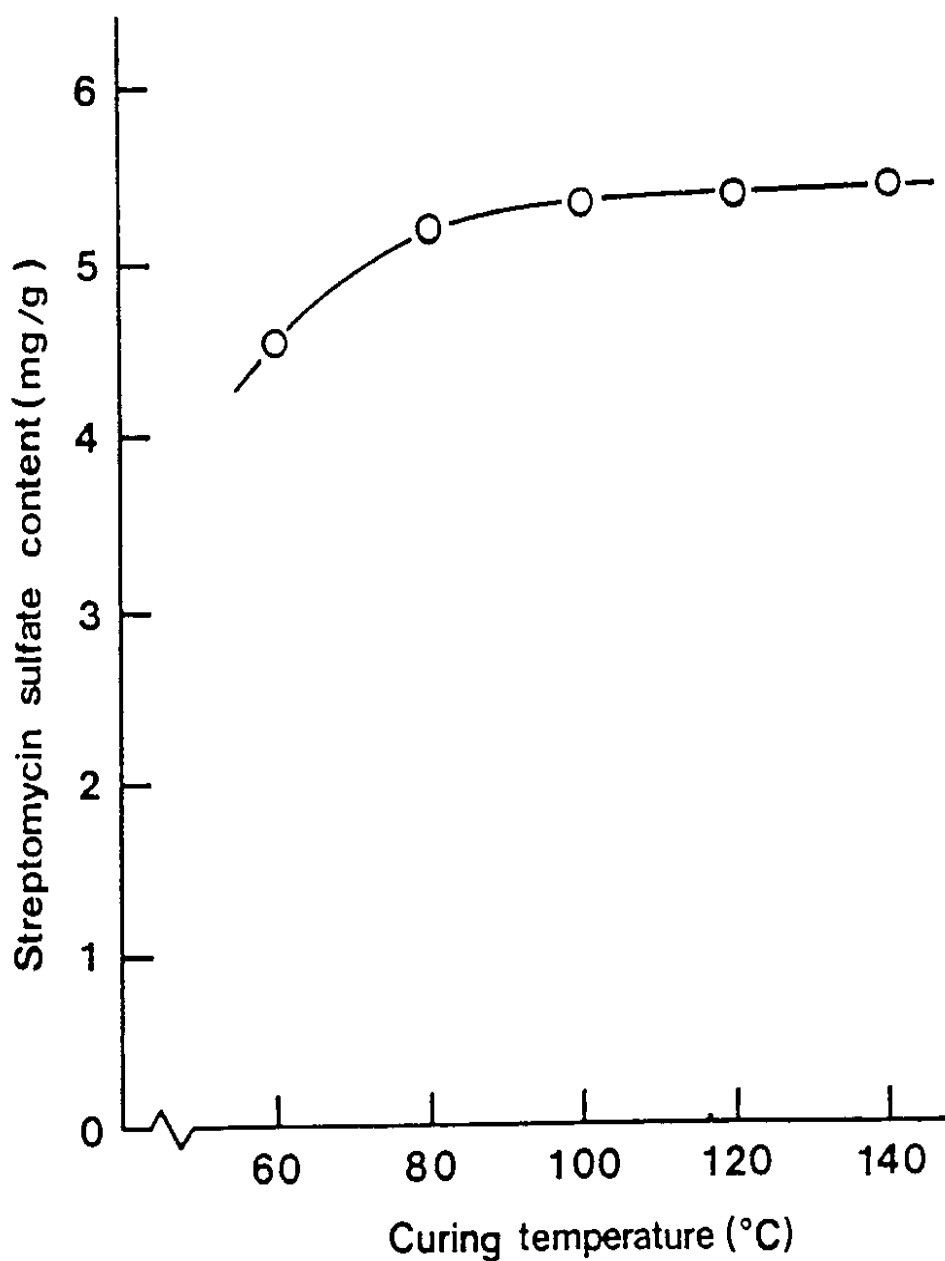


Fig.14. Effect of curing temperature on streptomycin sulfate content of the cellulose fabric padded through the bath containing 1% streptomycin sulfate and 0.2% Triton X-100 to a wet pickup of about 70%, cured for 5 min. and rinsed for 5 min.

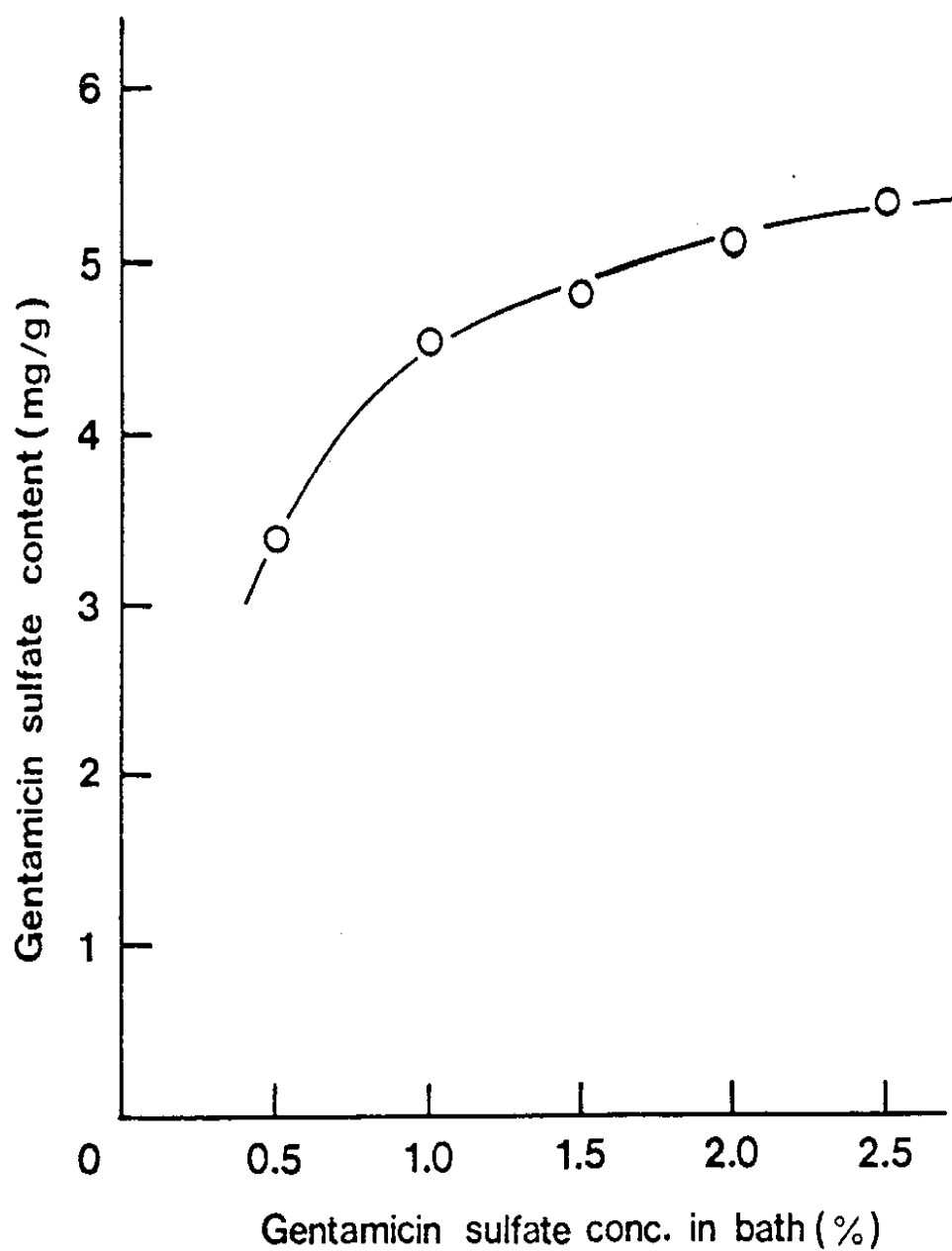


Fig.15. Effect of bath conc. of gentamicin sulfate on its content of the cellulose fabric padded through the bath containing 0.2% Triton X-100 to a wet pickup of about 70%, cured at 120°C for 5 min. and rinsed for 5 min.



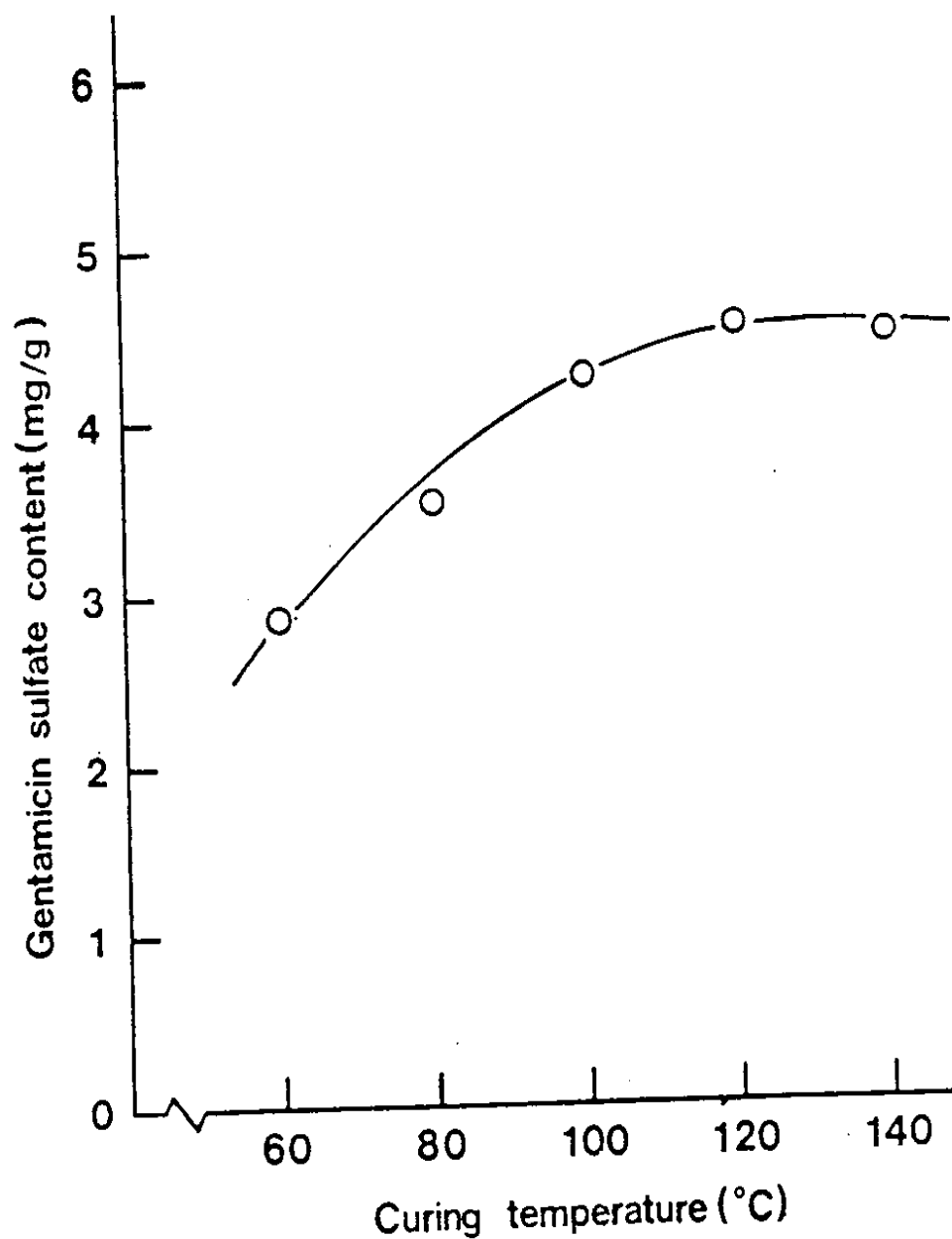


Fig.16. Effect of curing temperature on gentamicin sulfate content of the cellulose fabric padded through the bath containing 1% gentamicin sulfate and 0.2% Triton X-100 to a wet pickup of about 70%, cured for 5 min. and rinsed for 5 min.

### 3. 3. 3 항 미생물성

#### 3. 3. 3. 1 정성적 방법

한천평판배지법에 따라 공시균으로 그람 음성 세균인 *Klebsiella pneumoniae* (American Type Culture Collection No.4352)를 써서 37℃에서 24시간동안 배양하였다.

Fig.17은 시험편들의 항미생물성 시험결과를 나타낸 것이다. 여기에서 Zr은 zirconium complex 만 처리한 시료의 것이고 SS 2.5는 AZC 농도 5% ( $ZrO_2$ ) 로 처리한 후 2.5% streptomycin sulfate를 연속적으로 처리한 시료이며 GS2.5는 AZC농도 5% ( $ZrO_2$ ) 로 처리한 후 2.5% gentamicin sulfate를 연속적으로 처리한 시료이다.

항 미생물성의 유무는 배양 후 시험편 주위에 나타나는 세균 저지대로 판정하는데 halo라고 하는 이 저지대는 고정형메카니즘에 의한 항 미생물 가공에서는 나타나지 않고 확산형 메카니즘에 의한 항 미생물 가공에만 나타나는 것으로 알려져 있다. Fig.17에서 보듯이 항 미생물제로 처리한 경우만 저지대가 나타남을 알 수 있다. 이러한 사실로부터 zirconium complex 를 매개로하여 streptomycin과 gentamicin을 반응시킨 셀룰로오스 직물은 모두 확산형 메카니즘에 의한 항 미생물성을 갖는다는 것을 알 수 있다.

또한 streptomycin으로 처리한 면직물의 세균저지대는 넓은데 비해 gentamicin의 경우는 좁게 나타나는데 이는 처리 면직물로부터 유리, 확산되는 항 미생물제의 양과 그의 살균력에 의존하는 것으로 생각된다.

streptomycin과 gentamicin은 aminoglycoside계의 광범위 항생제로 세균의 단백질 생합성을 저지하여 살균하는 것으로 알려져 있다. (29, 30)

### 3. 3. 3. 2 정량적 방법

Shake Flask 법은 확산형, 고정형 약제 모두에 적용할 수 있는 방법으로 플라스크에 균액과 시험편을 넣고 진탕시켜 균을 강제로 접촉시킨다. 이때에도 공시균으로는 그람 음성 세균인 American Type Culture Collection No. 4352인 *Klebsiella pneumoniae*를 써서 37℃에서 24시간 동안 배양 후 균수를 계측하여 균감소율을 계산하였다.

Fig.18과 Fig.19는 각각 streptomycin sulfate와 gentamicin sulfate 와 gentamicin sulfate의 농도를 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5% (owf)로 변화시키고 반응온도는 streptomycin sulfate 인 경우 40℃, gentamicin sulfate 인 경우 20℃로 하여 60분간 처리한 직물의 항 미생물성을 나타낸 것인데 두 경우 모두 0.5% (owf) 이상에서 100%의 균감소율을 나타내었다.

Fig.20과 Fig.21은 각각 streptomycin sulfate와 gentamicin sulfate 의 처리액의 농도를 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5%로 변화시키고 100℃ 및 120℃에서 5분간 열 처리한 직물의 항미생물성을 나타내었다. 처리한 직물의 항 미생물성은 매우 우수함을 알 수 있다.

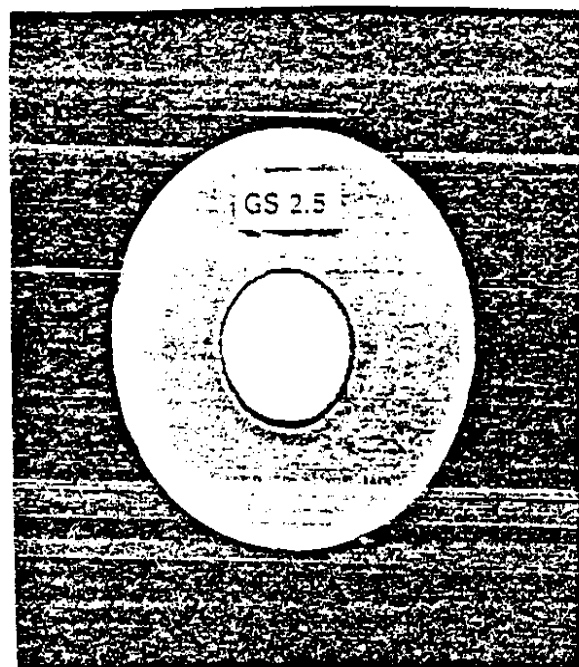
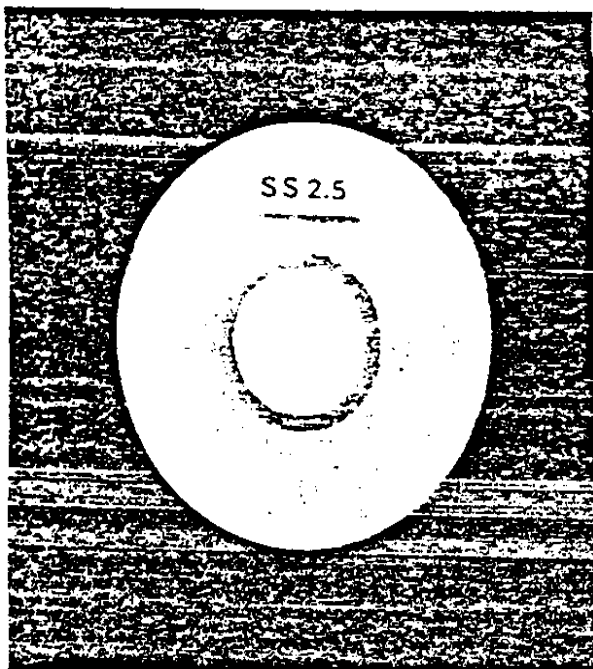
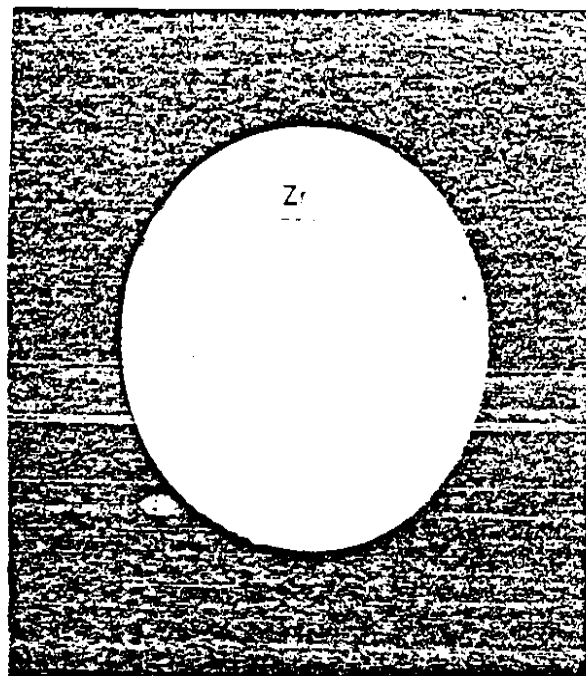


Fig.17. Results of antimicrobial activity against *Klebsiella pneumoniae* of the cellulose fabric treated successively with AZC and streptomycin sulfate/gentamicin sulfate by the agar plate method  
 Zr: AZC only, SS 2.5: streptomycin 2.5%  
 GS 2.5: gentamicin sulfate 2.5%

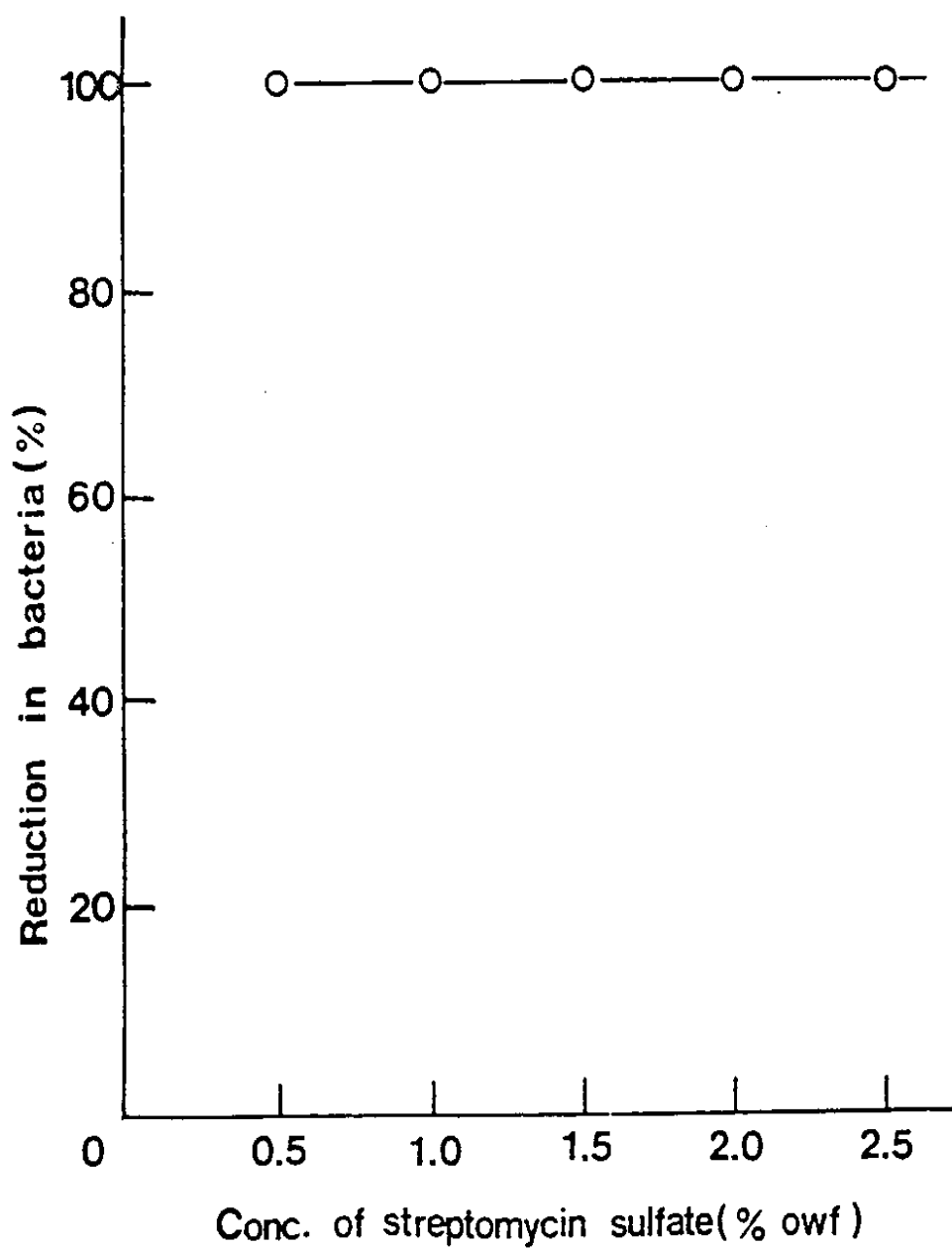


Fig.18. Effect of treating conc. of streptomycin sulfate on antimicrobial activity.  
Liquor ratio 50:1, temp. 40°C, time 60 min.  
Test bacterium: *Klebsiella pneumoniae*

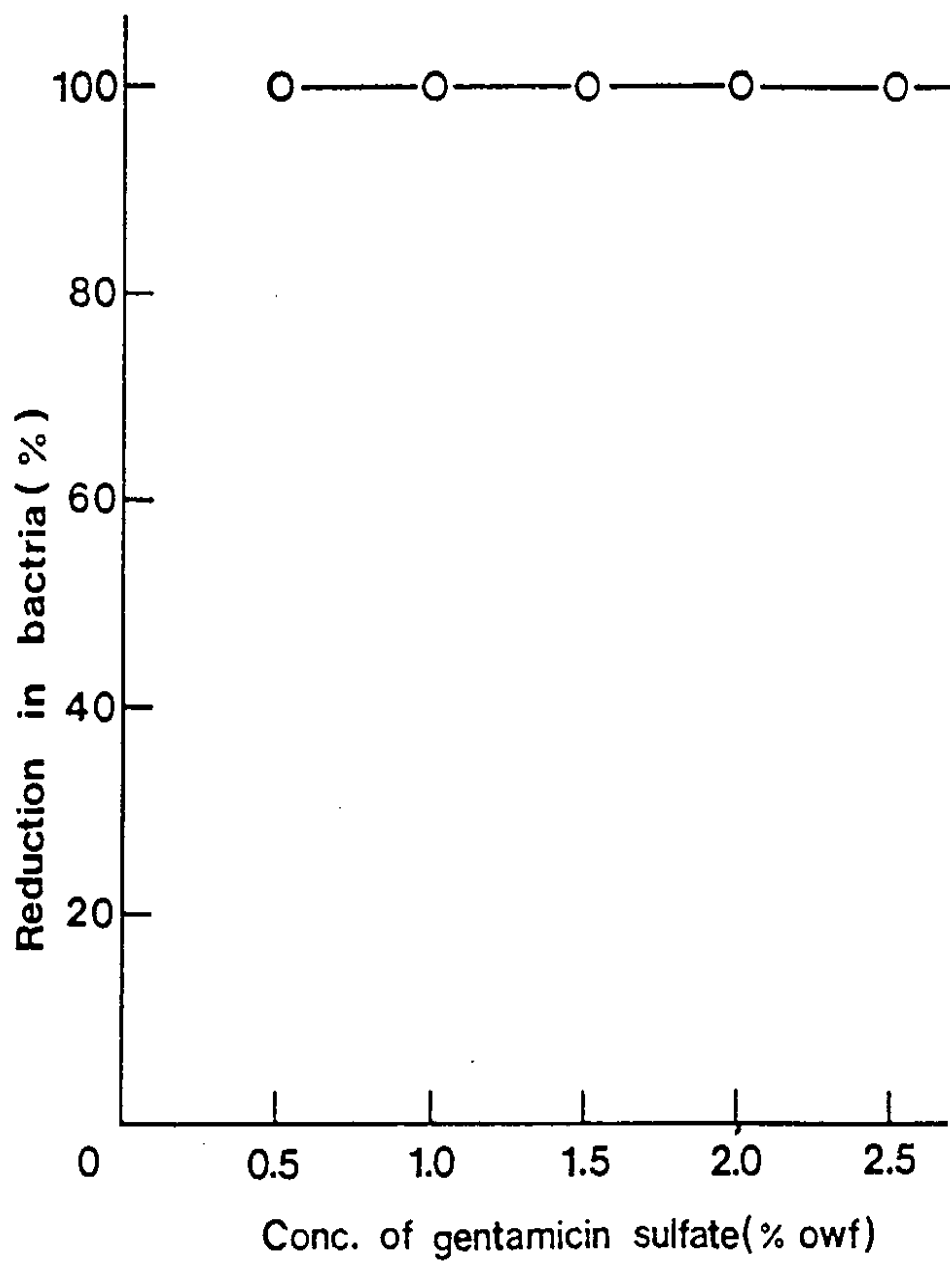


Fig.19. Effect of treating conc. of gentamicin sulfate on antimicrobial activity.  
Liquor ratio 50:1, temp. 20°C, time 60 min.  
Test bacterium: *Klebsiella pneumoniae*

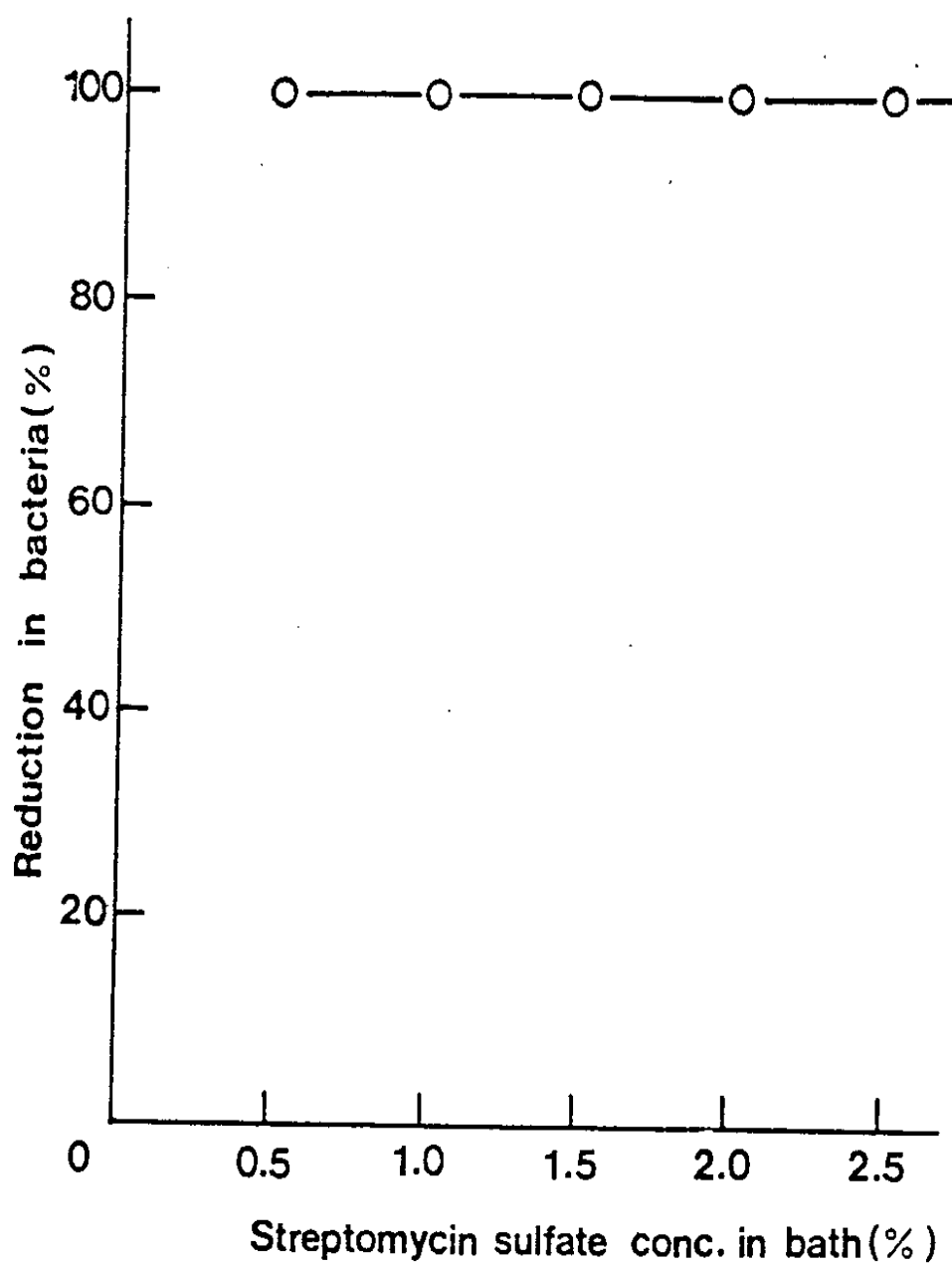


Fig.20. Effect of bath conc. of streptomycin sulfate on antimicrobial activity  
Curing temperature 120°C, time 5 min.  
Test bacterium: *Klebsiella pneumoniae*

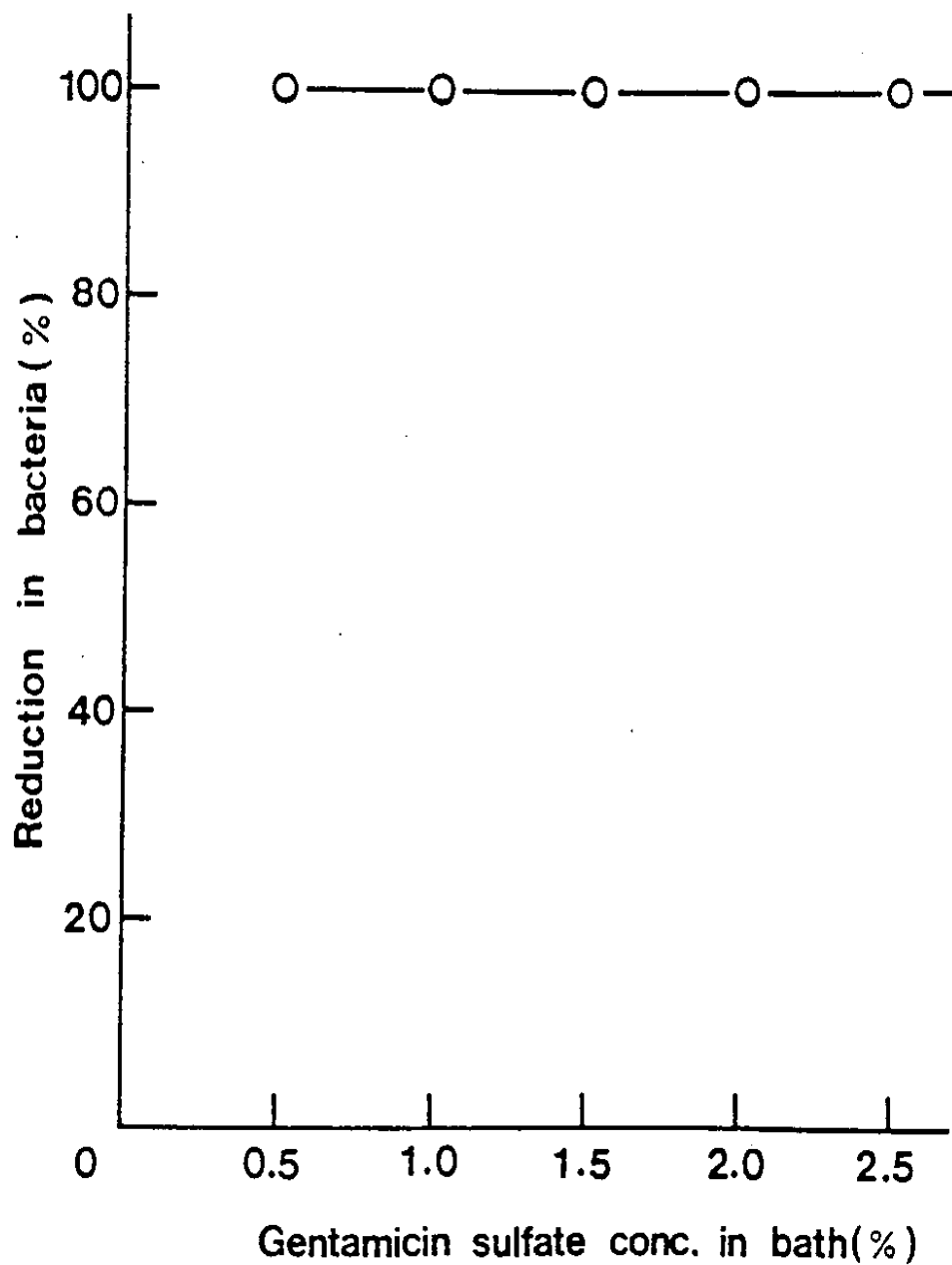


Fig.21. Effect of bath conc. of gentamicin sulfate on antimicrobial activity.  
Curing temperature 100°C, time 5 min.  
Test bacterium: *Klebsiella pneumoniae*



### 3. 3. 4 내 세탁성 시험

Fig.22는 zirconium complex 로 처리한 직물을 액량비, 반응온도 및 반응시간을 각각 50 : 1, 40℃, 60분으로 streptomycin sulfate의 처리농도를 2.5%(owf)로 처리한 다음 5회, 10회, 20회 세탁 후의 항 미생물성을 나타낸 것이다. 5회 세탁까지는 100%의 균감소율을 보이나 10회, 20회로 세탁회수가 증가함에 따라 급격히 균감소율을 떨어짐을 알 수 있다.

Fig.23은 zirconium complex 로 처리한 직물을 액량비, 반응온도 및 반응시간을 각각 50 : 1, 20℃, 60분으로 gentamicin sulfate의 처리농도를 2.5%(owf)로 처리한 다음 5회, 10회, 20회 세탁 후의 항 미생물성을 나타낸 것이다. 마찬가지로 5회 세탁까지는 100%의 균감소율을 유지하지만 그 이후에서 크게 항미생물성이 감소하고 있다.

Fig.24는 zirconium complex 로 처리한 직물을 연속적으로 2.5% streptomycin sulfate처리액으로 100℃에서 5분간 열처리한 다음 5회, 10회, 20회 세탁 후의 항 미생물성을 나타낸 것이다. 마찬가지로 5회까지는 100%의 균감소율을 유지하지만 그 이후에서 크게 항 미생물성이 감소하고 있다.

Fig.25는 zirconium complex 로 처리한 직물을 연속적으로 2.5% gentamicin sulfate처리액으로 120℃에서 5분간 열처리 한 다음 5회, 10회, 20회 세탁 후의 항미생물성을 나타낸 것이다. 5회 세탁까지 100%의 균 감소율을 유지하고 그 이후 감소하지만 streptomycin sulfate의 경우보다는 감소하는 정도가 작으며 20회 세탁후에도 70% 정도의 균감소율을 유지한다.

이상의 결과로 부터 gentamicin이 streptomycin보다 내구성이 우수하다는 것을 알 수 있는데 이는 반응한 절대량은 streptomycin이

많은 세탁초기에 streptomycin이 많이 유리되어 나오기 때문에 볼 수 있고 살균력에 있어 *Klebsiella pneumoniae* 에 대한 평균최소저지 농도 (MIC) 가 streptomycin의 경우  $4 \mu\text{g/ml}$  인데 비해 gentamicin의 경우  $1 \mu\text{g/ml}$  밖에 되지 않기 때문에 볼 수 있다.<sup>29)</sup>

이러한 결과는 한천평판배지법에서 streptomycin의 경우 halo가 크게 나타난 것으로 설명될 수 있다.

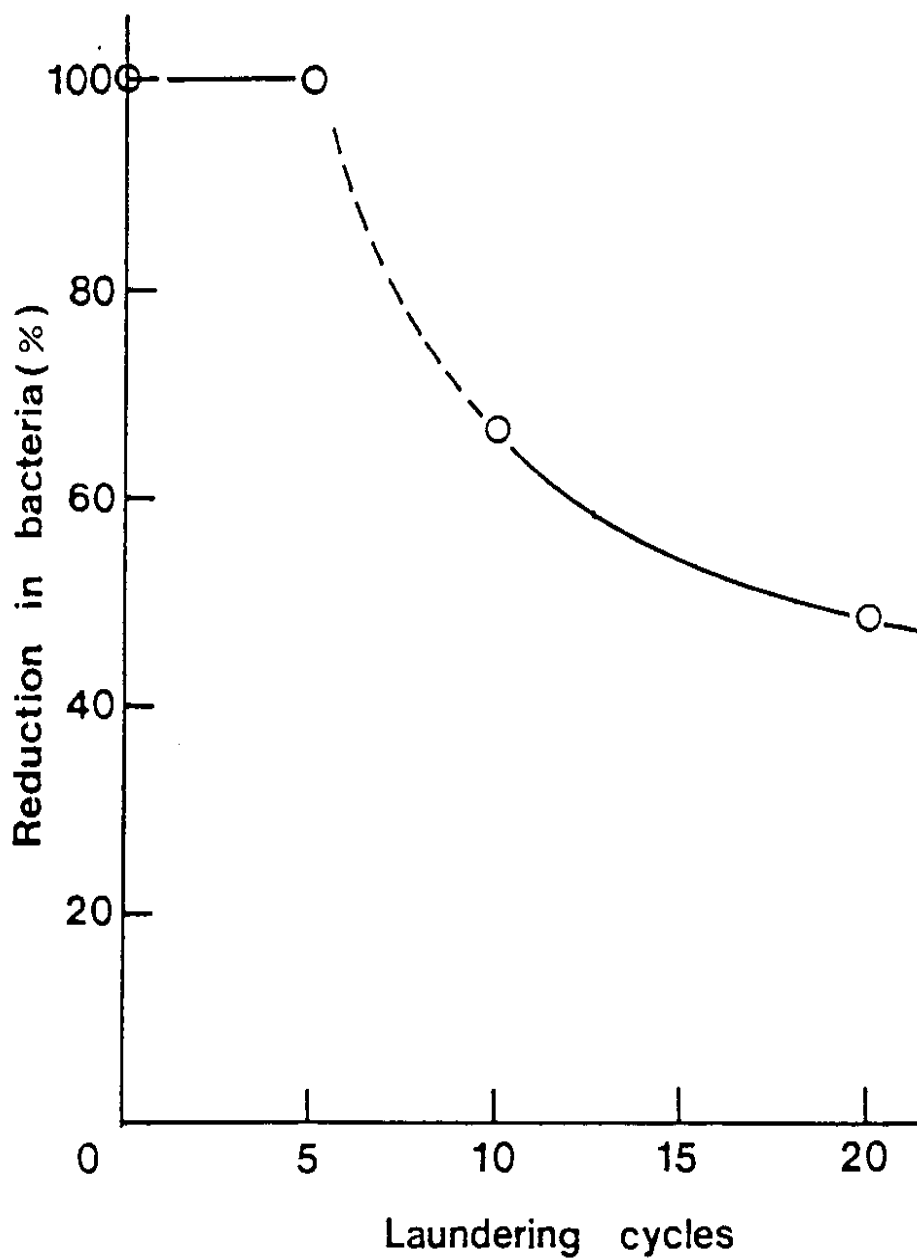


Fig.22. Antimicrobial activity of the cellulose fabric treated with AZC and streptomycin sulfate(2.5% owf) after laundering .  
Test bacterium: *Klebsiella pneumoniae*

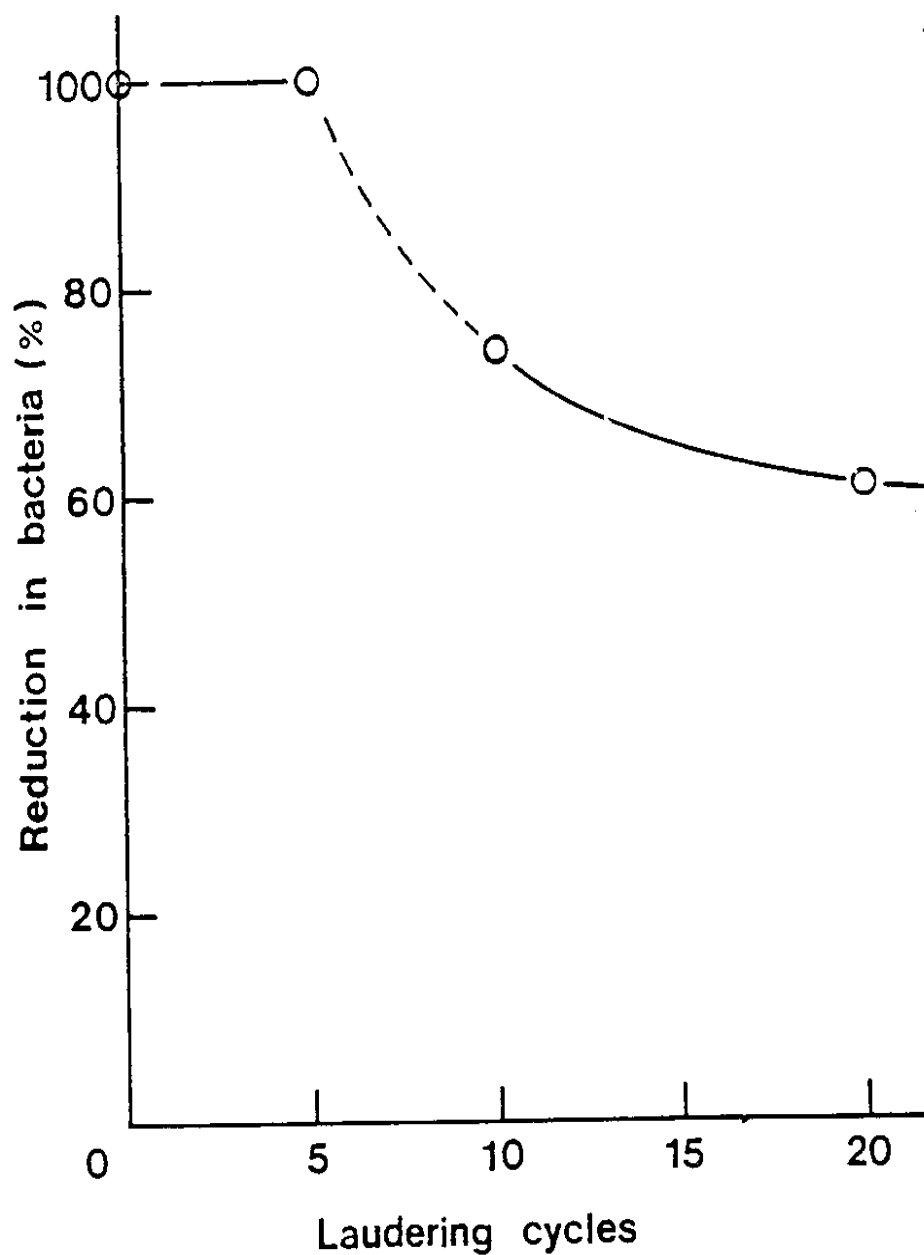


Fig.23. Antimicrobial activity of the cellulose fabric treated with AZC and gentamicin sulfate(2.5% owf) after laundering. Test bacterium: *Klebsiella pneumoniae*

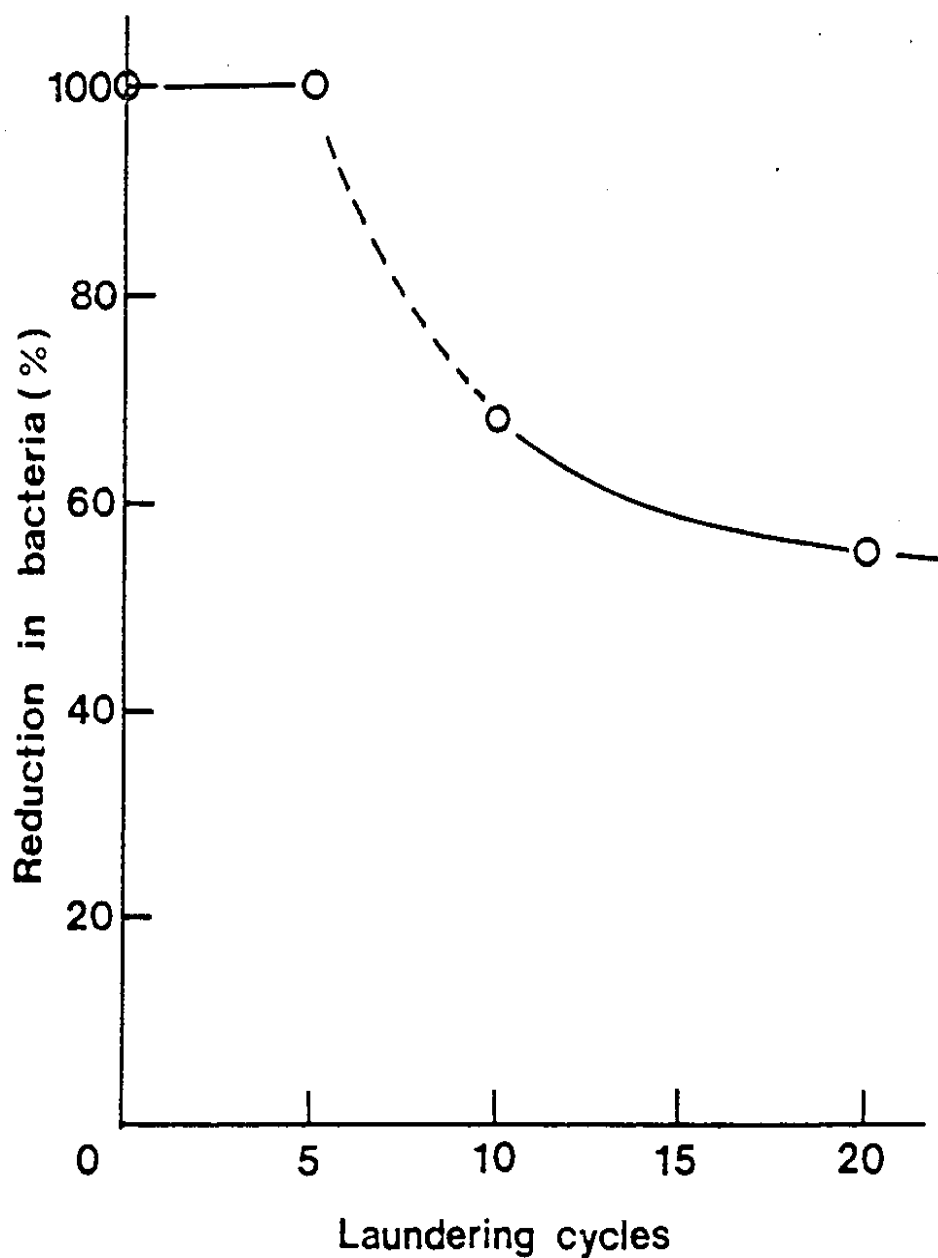


Fig.24. Antimicrobial activity of the cellulose fabric treated successively with AZC and streptomycin sulfate (2.5%) after laundering.

Test bacterium: *Klebsiella pneumoniae*

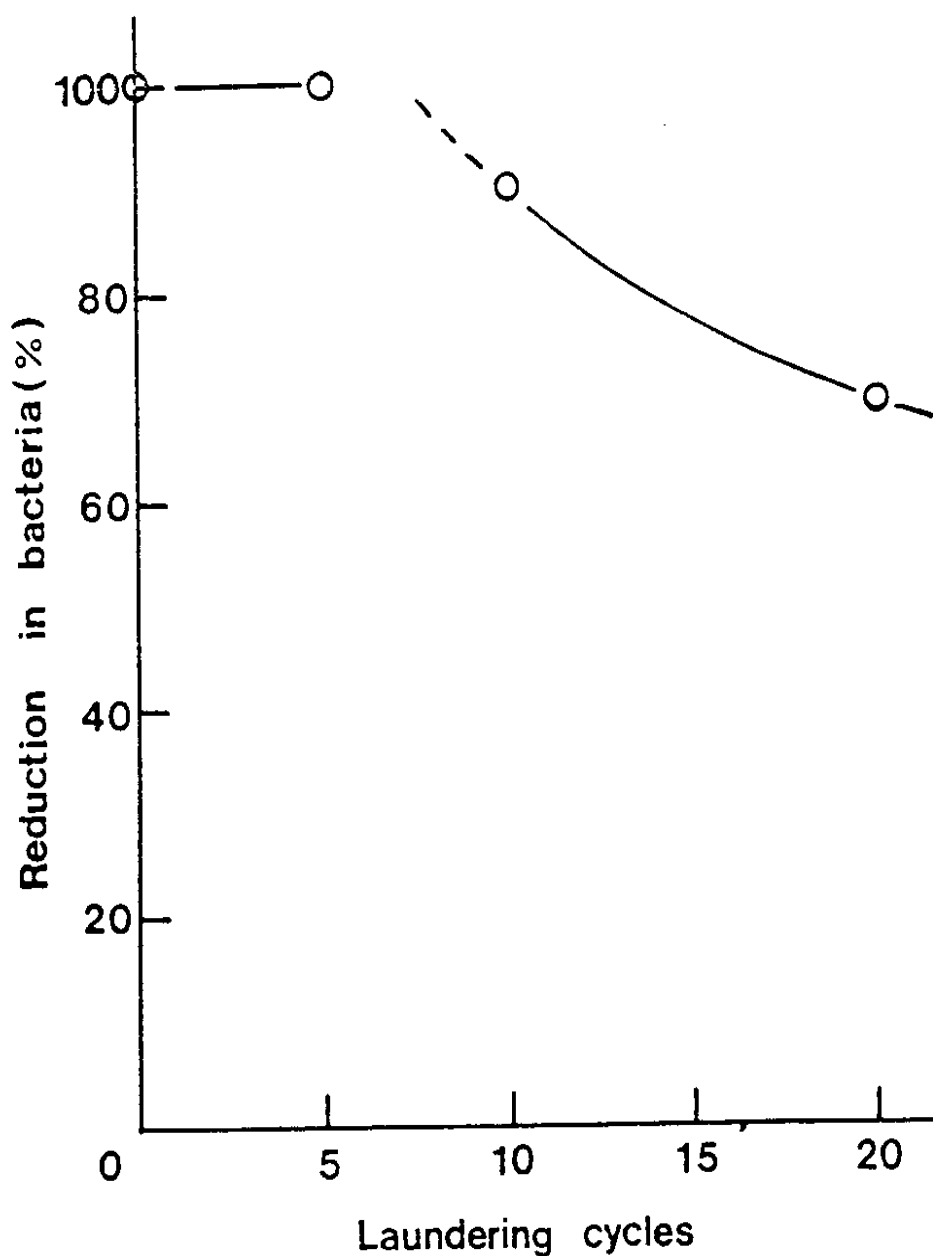


Fig.25. Antimicrobial activity of the cellulose fabric treated successively with AZC and gentamicin sulfate(2.5%) after laundering.  
Test bacterium: *Klebsiella pneumoniae*

### 3. 4 결 론

셀룰로오스 직물에 zirconium ligand를 도입하고 이를 매개로하여 이와 결합할 수 있는 구조로 생각되는 aminoglycoside계 항생제인 streptomycin sulfate와 gentamicin sulfate로 처리하여 내구성 항 미생물성 셀룰로오스 직물을 얻을 수 있었다.

Ammonium zirconyl carbonate 수용액을 열처리한 때의 최적조건은 열처리 시간 5분일 때 처리농도 및 열처리 온도는 각각 5% ( $ZrO_2$ ), 110℃ 였고 이때 zirconium 의 함량은 30.9mg/g( $ZrO_2$ ) 이었다.

같은 조건에서 gentamicin 보다 streptomycin의 반응성이 더 좋았고 두 경우 모두 확산형에 의한 항 미생물성을 나타내었으며 초기에 항 미생물성은 매우 우수하였으나 세탁에 의해 항 미생물성이 상당히 감소되었고 세탁후의 항 미생물성은 gentamicin으로 처리한 직물이 더 우수하였다.

Zirconium ligand를 매개로하여 셀룰로오스 직물에 항 미생물제를 도입하는 방법은 결합이 가능한 구조의 모든 항생제 특히 aminoglycoside 계통의 항생제에 적용이 가능할 것으로 생각된다.

## 4. 맺 음 말

셀룰로오스 직물을 ammonium zirconyl carbonate 수용액으로 뱃치 또는 연속 방식에 의해 처리하여, zirconium ligand 를 도입한 다음 이를 매개로 하여 몇가지 항 미생물제를 반응시켜 항 미생물화 셀룰로오스 직물을 얻었다.

Zirconium ligand가 도입된 셀룰로오스 직물은 이것과 결합할 수 있는 적절한 구조를 갖는 모든 항 미생물제까지 확대 적용이 가능할 것으로 기대되며 처리된 직물은 어느 것이나 확산형 mechanism에 의해 항 미생물성을 나타낼 것으로 생각된다.



## 참 고 문 헌

1. J.C.N. Westwood, M.A. Mitchell, and S. Legace, Hospital Sanitation : The Massive Bacterial Contamination of the Wet Mop, Appl. Microbial., 21, 693 (19).
2. W.E. Kloos and M.S. Musselwhite, Distribution and Persistence of Staphylococcus and Micrococcus Species and Other Aerobic Bacteria on Human Skin, Appl. Microbiol., 30, 381, (1975).
3. E. McNeil, J.M. Blandford, E.A. Choper, R.T. Graham, F.C. Hock, E.C. Oliva and J.C. Smith, The Role of Bacteria in the development of Perspiration Odor on Ffabrics, Am. Dyest. Rep., 52, 1010 (1963).
4. C. Barnes and J. Warden, Fiber Damage from Staphylococcus aureus, Text. Chem. Color., 3, 52 (1971).
5. J.W. Howard and F.A. McCord, Cotton Quality Study IV : Resistance to weathering, Text. Res. J., 30, 75 (1960).
6. T.L. Vigo, Protection of Textiles from Biological Attack, "Handbook of Fiber Science and Technology", Vol. II, part A (M. Lewin and S.B. Sello E.), Marcel Dekker, New York, 1984.
7. D.D. Gagliardi, Antibacterial Finishes, Text. Chem. Color., 51, 49, (1962).
8. Y. Charit and R. Barboy, Bioactive Nylon Fibers, J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp., 31, 351 (1977).
9. P. J. Radford, Application and Evaluation of Antimicrobial Finishes, Am. Dyest. Rep., 62, 48 (1973).
10. G.F. Danna, T.L. Vigo, and C.M. Welch, Permox - A Hydrogen Peroxide - Zinc Aacetate Antibacterial Finish for Cotton, Text. Res. J., 48, 173 (1978).
11. A.J. Isquith, E.A. Abbot, and P.A. Walters, Surface - Bonded Antimicrobial Aactivity of Organosilicon Quaternary Ammonium Chloride, Appl. Microbiol., 24, 859 (1972).
12. Technical Data on Antimicrobial Polyester BACTEKILLER Fiber, Kanebo, Ltd.
13. A.L. Hock, Zirconium Compounds : The Industrial Importance of Their Aqueous Chemistry, Chem. Ind., 2, 864 (1974).

14. T.L. Vigo, G.F. Danna, and C.N. Welch, Antibacterial Cotton Fabrics Containing Peroxide Complexes of Zirconyl Acetate, *Text. Chem. Color.*, 9, 77 (1977).
15. C.J. Conner, A.S. Cooper, Jr., W.A. Reeves, and B.A. Trask, Some Microbial - Resistant Compounds of Zirconium and Their Effect on Cotton, *Text. Res. J.*, 34, 347 (1964).
16. E.J. Gonzales, C.M. Welch, and J.D. Guthrie, The Bonding of Phenols to Cotton, *Text. Res. J.*, 33, 600 (1963).
17. C.E. Morris, T.L. Vigo, and C.M. Welch, Bonding of Organic Antimicrobial Agents of Cotton Fabrics as Zirconium Complexes, *Text. Res. J.* 51, 90 (1981).
18. V.W. Tripp, B. Piccolo, D. Mitcham, and R.T.O' Connor, X-Ray Fluorescence Analysis of Modified Cottons, *Text. Res. J.*, 34, 733 (1964).
19. M. Kinoshita and K. Hozumi, Quantitative Analysis of Halogens and Sulfur Using the Modified Combustion Flask, *Japan Analyst*, 14, 352 (1965).
20. Technical Manual of AATCC, AATCC Test Method 90-1977.
21. Technical Manual of AATCC, AATCC Test Method 135-1978.
22. J.F. Kennedy, Transition-Metal Oxide Chelates of Carbohydrate-directed Macromolecules, *Chem. Soc. Rev.*, 8, 221 (1979).
23. F.E. Hahn, Chloramphenicol, "Antibiotics", Vol. I, (D. Gottlieb and P.D. Shaw, Eds.), Springer-Verlag, New-York, 1967.
24. A.I. Laskin, Tetracycline, *ibid.*, (D. Gottlieb and P.D. Shaw, Eds.) Springer-verlag, New-York, 1967.
25. G. Lancini and F. Parenti, "Antibiotics", Spring-Verlag, New-York, 1982.
26. C. Earland and D.J. Raven, "Experiments in Textile and Fiber Chemistry", pp.23-25, Butterworths, London, 1971.
27. 한국섬유공학회, "염색가공 및 계측", 한국섬유공학회, 1986.
28. Technical Manual of AATCC, AATCC Test Method 61-1986.
29. H.G. Klein, "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 2, John Wiley & Sons, New York, 1978.
30. A.I. Laskin, "Antibiotics", Vol. I, (D. Gottlieb and P.D. Shaw, Eds.), Springer-Verlag, New York, 1967.

## 논문발표 실적 또는 계획

한국섬유공학회지에 두편으로 나누어 발표할 예정