

# Silver Sulfadiazine을 도입한 항균염료의 합성과 그 특성 (I)

## -항균성 반응염료의 합성과 그 구조-

김이진, 신전철\*, 김삼수, 김준호

영남대학교 섬유패션학부, (주)명진섬유\*

### 1. 서론

1980년대 중반부터 항균가공에 대한 수요가 증가되면서 상품화 제품으로는 침구류, 의료용, 인테리어 및 의류용 등의 분야에서 다양하게 출현하고 있으며, 생활의 풍요와 함께 이와 관련된 제품의 수요 증가가 기대된다. 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 항균방취 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 계면활성제 중에서 항균성을 갖고 있는 화합물을 선택하여 사용하고 있다. 그러나 사용 중 세탁 등의 외부작용에 의해 내구성이 저하되는 문제 등으로 인해 항균력이 감소되고 또 어느 시점 이후에는 항균 처리된 섬유제품의 항균력을 상실하는 현상까지 나타나고 있다. 따라서 이 연구에서는 항균성 물질과 반응성 염료를 결합한 항균성 반응염료를 합성하고 그 구조를 확인하고자 한다.

### 2. 실험

#### 2.1 시약

적색항균성 반응염료의 합성에 사용된 시약은 H-acid, m-amino acetanilide, cyanuric chloride, m-phenylene diamine-3-sulfonic acid, p-base, silver sulfadiazine,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , NaCl,  $\text{NaNO}_2$ , HCl, KCl 등을 사용하였다. 합성된 염료의 확인을 위한 지시약으로는 N,N-4-dimethyl-amino-benzaldehyde, KI paper, Congo Red를 사용하였다. 또 TLC 전개액의 용매로 diethylamine, pyridine, iso-amylalcohol 및 25% ammonia water를 각각 사용하였다.

## 2.2 염료의 합성 및 분석

### 2.2.1 염료의 합성

염료의 합성은 상압에서 이루어지므로 반응기로 교반기와 hot plate가 장착된 반응기를 이용하였다. 그리고 적색항균성 반응염료의 합성을 위해 반응성 염료로는 반응기가 MCT와 VS기를 갖는 이중 이관능형 적색반응성 염료(C.I. Reactive Red)구조에 sulfa제 항생제를 결합시켜 이중 이관능형 항균성 적색반응성 염료를 합성하였다.

### 2.2.2 합성염료의 분석

#### 2.2.2.1 적외선 분광분석

기기는 Perkin-Elmer사의 Spectrum GX를 사용하였다.

#### 2.2.2.2 자외선 분광분석

기기는 Hewlett Packard(HP)사의 Diode Array Spectrophotometer 8452A를 사용하였다.

#### 2.2.2.3 HPLC 분광분석

HP사의 제품을 사용하였으며 pump는 모델 515, detector는 모델 254, software는 Millenium 32를 사용하였다.

#### 2.2.2.4 LC-Mass 측정

LC-Mass의 측정 조건은 API-ES mode Negative Fragment 100eV에서  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 가 30 mmol 첨가된  $\text{H}_2\text{O}$ 와 acetonitrile을 45 : 55로 한 용액을 전개액으로 사용하였고 flow rate는 0.8ml/min으로 하였다. 염료는 물에 용해하였으며, 0.8 $\mu\text{l}$ 의 염료용액을 주입하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 Red계 항균성 반응염료의 합성

Red계 항균성 반응염료의 합성은 반응기를 MCT와 VS기를 각각 갖고 있는 이중 이관능형 반응성 염료 구조에 sulfa제 항생제를 결합시킨 이중 이관능형 적색 항균성 반응염료를 다음의 방법으로 합성하였다. 디아조화 반응을 위해서 방향족 아민으로는 silver sulfadiazine 0.02 mole을 300ml 비이커에 100ml의 물과 함께 넣은 후 외냉 및 내냉으로 5°C 이하에서 교반하였다. 그리고 35% 농도의 HCl 7ml를 아주 서서히 가한 후,  $\text{NaNO}_2$  0.02mole을 서서히 가하여 디아조화 화합물을 얻을 수 있었다. Coupling component로는 H-acid와 cyanuric chloride를 이용하여 축합반응을 진행하였다. 이 때 1차 축합 반응을 위해 우선 cyanuric chloride의 분산은 0.02 mole의 cyanuric chloride를 약 100ml의 물에

넣고 외냉과 내냉으로 5°C 이하로 냉각시킨 후 Nekal BX (0.01% 용액) 5mℓ 를 가하여 분산시켰다. 또, H-acid의 용해를 위해 0.02mole의 H-acid (공업용 M.W=319.3, 80%)를 200mℓ 비이커에 넣고, 물 80mℓ 를 가한 후 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(15% T/V 용액) 8mℓ 를 가하여 용해시켰다. 이렇게 각각 분산 및 용해시킨 cyanuric chloride와 H-acid의 축합공정은 분산된 cyanuric chloride에 용해된 H-acid를 서서히 가하고 온도를 5°C 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. 그리고 디아조 화합물과 1차 축합 화합물을 coupling시켜 적색 반응성 염료를 합성할 수 있었다. 디아조화가 종결된 화합물과 1차 축합반응에서 얻어진 축합물을 coupling 시킨 후 온도를 5°C 이하로 유지하면서 pH를 중성으로 안정될 때까지 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 계속 가하여 pH가 중성에서 안정되었을 때 5°C 이하에서 3시간 정도 교반하여 coupling을 완결하였다. 그리고 적색 반응성 염료와 sodium 4-aminophenyl-β-sulfatoethyl sulphone을 축합반응 시켜 이중 이관능성 적색 반응성 염료를 합성하였다. 이 반응은 1차 축합이 종결된 액에 silver sulfadiazine을 0.02 mole 가하고 온도를 40°C까지 승온하고 pH를 중성으로 하여 반응을 종결하여 red계 항균성 반응염료를 합성하였다.

### 3.2 합성된 red계 항균성 반응염료의 분석

#### 3.2.1 적외선 분광분석 결과

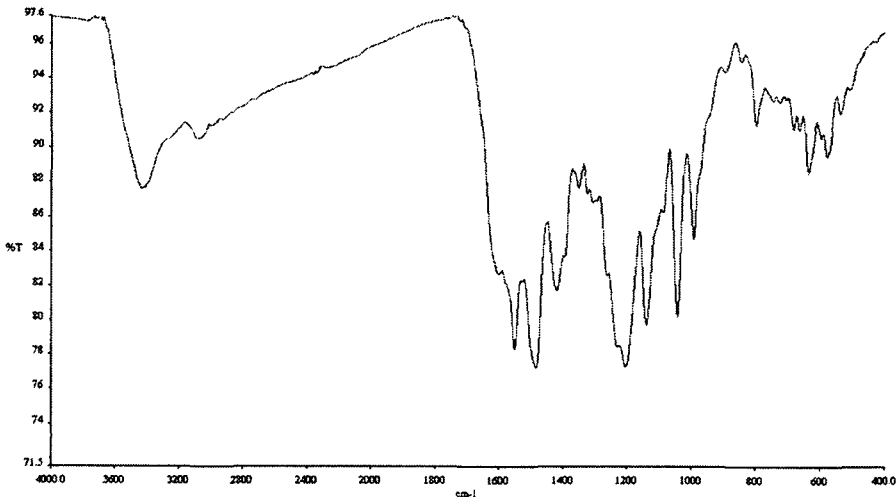


Fig. 1 IR spectrum of synthesized antibiotic red reactive dye.

Fig. 1의 염료의 적외선 분광분석 스펙트럼에서 알 수 있는 바와 같이 염료 구조내의 SO<sub>2</sub>기가 비대칭 진동 피크로 1320cm<sup>-1</sup>에서 나타났으며, 적색 반응성 염료의 반응기인 MCT는 1484cm<sup>-1</sup>와 1551cm<sup>-1</sup>에서 각각 관측되어, 적색 반응성 염료의 반응기가 확인되었다.

### 3.2.2 자외선 분광분석 결과

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.

### 3.2.3 HPLC 분석결과

HPLC 분석하였으며 HPLC spectrum에 의하면 이 연구에서 합성한 red 항균성 반응염료의 구조는 C.I. Reactive Red 195의 것과 비슷한 양상을 띠는데, retention time이 불과 1min 정도 차이가 나는 정도로 주 peak는 retention time 6min 부근에서 검출되었으며 다른 noise가 검출되지 않아 순도가 높은 합성염료를 확인할 수 있었다.

### 3.2.4 LC-mass 측정결과

합성한 항균성 반응염료 중 적색 염료에 대한 LC-mass를 측정하였다. 이들 스펙트럼에 의한 LC의 main peak인 1.418min의 mass 분석결과, 가장 크게 검출된 것은 973.6g/mol인데 이것은 적색 항균염료의 분자량이 1146.17이므로, 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 -OSO<sub>3</sub>H가 탈락되어 검출된 peak으로 보여진다. 위의 분석 결과 합성된 적색 항균염료의 구조는 Fig 2와 같다.

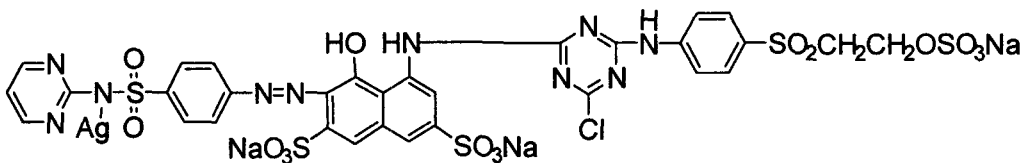


Fig. 2 Structure of antibiotic red reactive dye.

## 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, 抗菌纖維の開発, 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).