

〈研究論文(學術)〉

Allylamine계 항균제의 합성 및 그 항균성에 관한 연구(I)

심재윤 · 조예경 · 조광호* · 윤남식

경북대학교 염색공학과

*삼일염직 주식회사

(1998년 11월 11일 접수)

A Study on the Antimicrobial Activity of Allylamine Polymers(I)

Jae Yun Shim, Ye Kyung Cho, Kwang Ho Cho*, and Nam Sik Yoon

Department of Dyeing and Finishing, Kyungpook National University, Taegu, 702-701 Korea

**Samil Dyeing & Finishing Co. Ltd., 2009-64, Bisandong, Taegu, Korea*

(Received November 11, 1998)

Abstract—The antimicrobial activities of the copolymer of N,N'-dimethyl-N,N'-diallyl ammonium chloride (DMDAAC) and acrylamide(AA) were investigated.

A series of copolymers with various ratios of DMDAAC and AA were prepared by free radical initiation via an intra-intermolecular propagation mechanism, ie, cyclopolymerization, and the antimicrobial activities of the prepared copolymers were measured by minimum inhibitory concentration(MIC) test. The copolymers were, then, methylolated under basic condition for reactivity with hydroxyl group of cellulose. Both antimicrobial activity and fastness to laundering of the cotton fabrics finished using the methylolated copolymers were evaluated.

From the results it was shown that the copolymers with different ratios of DMDAAC and AA have MIC values in the range of 1~100ppm. As the ratio of AA in the copolymers increases, the antimicrobial activity decreases. The fastness of the cotton fabric finished by the methylolated copolymers to 10 repeated launderings in anionic commercial detergent is good enough to show colony reduction above 90% regardless of DMDAAC and AA ratios.

1. 서 론

최근 기존 섬유에 부가가치를 높이기 위하여 특수한 기능을 가지는 섬유들에 대한 관심이 증가하고 있다. 이러한 기능성 섬유들 중 항미생물 특성을 가지는 섬유는 소비자들의 건강과 쾌적한 생활에

대한 욕구와 함께 다양한 분야에서 그 수요가 크게 증가하고 있으며, 따라서 상당수의 기업이 섬유상의 미생물의 증식을 억제시켜 악취의 발생을 방지하는 항균 방취가공에 관련된 섬유제품의 연구 개발이나 실용화에 주력하고 있다. 이와 함께 항미생물 특성을 가지는 항균가공약제의 개발에도 많은 연구가 되고

있다^{1,2)}.

항균가공의 미생물에 대한 살균 메카니즘은 항균제의 작용 메카니즘에 따라 확산형, 고정형 및 재생형으로 구별된다. 확산형이란 처리된 섬유로부터 미생물의 성장을 억제하거나 사멸할 수 있을 정도로 항균제를 지속적으로 방출되도록 함으로써 항균성을 갖는 것이고, 고정형은 항균성을 갖는 양이온기가 섬유표면에 고정되어 있어 미생물이 섬유와 접촉할 경우 미생물의 세포막을 물리적으로 파괴하여 살균 또는 제균하는 것이다. 재생형 메카니즘은 섬유를 화학적으로 처리하여 세탁시에 표백제의 첨가나, 착용시의 자외선으로의 노출에 의하여 항균성을 갖는 작용기 또는 기능기를 계속하여 재생시키는 원리이다³⁾.

이중 고정형 살균메카니즘을 가지는 제 4급 암모늄염은 1935년에 독일의 G. Domagk가 군복에 처리하여 부상후의 제 2차 감염을 방지한 것을 계기로⁴⁾ 그의 우수한 살균력이 알려졌으며, 1955년 Domagk⁵⁾의 보고 이후 그와 구조적으로 유사한 4급 암모늄염의 유도체들이 합성되어 이들의 항 미생물 작용이 연구되어 오고 있다.

본 연구에서는 제 4급 암모늄염인 N,N'-dimethyl-N,N'-diallylammonium chloride(DMDAAC)와 acrylamide(AA)의 공중합체를 합성하여 이의 항미생물성을 조사하고, 이 공중합체를 메틸올화 하여 섬유소 반응형의 비용출형 고분자 고정형 항균제를 합성하였다. 합성된 항균제를 면섬유에 pad-dry-curing과정에 의해 처리하고 항균성 및 세탁에 대한 내구성을 검토하였다.

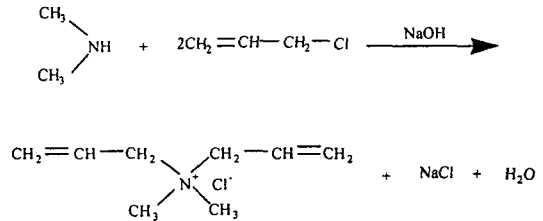
2. 실험

2.1 시료 및 시약

Allylchloride 및 dimethylamine은 Aldrich의 1급 시약을 그대로 사용하였으며, 개시제로 ammonium peroxodisulfate는 Katayama Chemical의 특급시약을 사용하였고 acrylamide는 Sigma사의 1급 시약을 사용하였다.

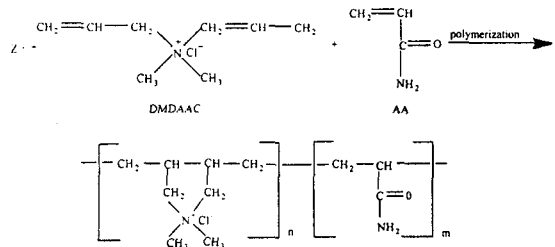
사용된 백면포는 KS K 0905에 지정된 염색 건뢰도 시험용 첨부 백면포를 사용하였다.

2.2 N,N'-dimethyl-N,N'-diallyl ammonium chloride(DMDAAC)단량체의 합성



문헌의 방법^{6~8)}에 따라 위 식에서와 같이 합성하여 감압건조하여 백색의 고체를 얻었으며 이를 아세톤/무수에탄올 혼합용매에서 재결정하여 흡습성의 백색결정을 얻었다. 합성된 생성물은 ¹H-NMR 스펙트럼으로 확인하였다.

2.3 DMDAAC와 acrylamide와의 radical 공중합



DMDAAC와 acrylamide단량체를 1 : 0.1~1 : 1의 비율로 혼합하여(초기 총 단량체 농도 : 30%), 총 단량체 대비 0.1 wt %의 개시제를 첨가한 후 질소로 치환된 중합반응기내에서 증류수를 매개로 하여 80°C에서 3시간 반응시켰다. 중합과정에서 DMDAAC는 cyclopolymerization을 거치면서 5-membered ring구조를 형성하는 것으로 알려져 있다^{9,10)}. 반응 종료후 중합 용액을 아세톤에 침전시켜 흡습성의 백색 고체를 얻었다.

생성된 중합물의 실제 공중합 비율은 원소분석으로 확인하였다.

2.4 DMDAAC-AA 공중합물의 메틸올화



각기 다른 조성을 가지는 공중합물에 대해 공중합물 내의 AA와 같은 몰수의 formaldehyde를 가한 후, 공중합물에 대해 1 wt%의 sodium carbonate를 가하여 60°C, 1시간동안 반응시켜 총 25% 수용액을 만들었다. 메틸올화된 고분자 용액을 초산으로 중화시켜 고분자 고정형 항균제를 제조하였다. 메틸올화는 FT-IR 스펙트럼으로 확인하였다.

2.5 항미생물 가공 처리

면직물 시료를 0.5%의 메틸올화 공중합체 수용액에 침지한 후 wet pick-up이 100%가 되도록 squeezing하여 80°C에서 3분간 예비건조후 150°C에서 4분간 열처리 하였다. 처리된 시료는 증류수로 2분씩 10회 이상 수세하여 자연건조 하였다.

2.6 내 세탁성 평가

KS K 430 A-1법의 방법에 따라 Launder-O-meter를 사용하여 40°C, 30분을 1회 세탁으로 하고 세제로는 음이온계 일반세제(사용표준농도 : 1g/l)를 사용하여 10회 세탁후의 항균성 변화를 관찰하였다.

2.7 항미생물성 평가

중합물의 공중합비율에 따른 항균성은 최소발육 저지농도(MIC : minimum inhibitory concentration)시험법중 하나인 액체배지 희석법¹¹⁾을 사용하여 그 항균성 변화를 탁도로써 관찰하였으며, 항균 가공포의 항균성은 shake flask법¹²⁾을 이용해 균감소율로 평가하였다.

사용된 대상균은 공식균으로서 gram양성균인 황색포도상 구균(*Staphylococcus aureus*)과 gram음성균인 폐렴간균(*Klebsiella pneumoniae*)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 단량체 비율에 따른 공중합 수율

단량체 DMDAAC와 AA의 몰 비에 따른 공중합 수율 및 원소분석에 의한 실제 공중합 비율을 Table

1에 나타내었다. 공중합시 DMDAAC와 AA의 비율이 비슷해질수록 수율이 증가함을 보이고 있는데, 이는 DMDAAC의 분자구조중에 알릴기 및 메틸기가 각각 2개씩 치환되어 bulky한 구조를 가지며 또한, 양이온을 가지는 DMDAAC간의 전하간 반발력으로 인해 중합에 상당한 어려움이 있지만 AA의 비율이 상대적으로 커짐에 따라 AA가 DMDAAC간의 입체장애를 완화하고 전하간의 반발력을 완충해주는 역할을 하기 때문에 중합이 보다 용이해져서 수율이 높아진 것이라 생각된다.

Table 1. Yield and composition of polymer in the copolymerization of N,N'-dimethyl-N,N'-diallylammonium chloride(DMDAAC) and acrylamide (AA)

Monomer ratio (AA/DMDAAC)	Yield (%)	Composition of polymer (AA/DMDAAC)
0.1	62.8	0.14
0.2	65.1	0.26
0.3	66.1	0.40
0.4	71.2	0.55
0.5	70.9	0.71
0.6	80.7	0.75
0.7	85.0	0.91
0.8	92.1	0.92
0.9	95.8	0.97
1.0	97.0	1.00

3.2 DMDAAC-AA 공중합물의 공중합 비율에 따른 항균 특성

Fig. 1은 공중합 비율에 따른 DMDAAC-AA공중합체의 항균성의 변화를 최소 발육 저지 농도(MIC)로 나타낸 것으로, 시험방법은 일정량(10⁵⁻⁶개/ml)의 시험 미생물을 접종하고, 37°C, 24시간 배양후 어느 정도의 희석 배율까지 미생물의 생육을 저지 하는가를 탁도로써 판정하는 액체배지 희석법을 사용하였다.

*Staphylococcus aureus*를 시험균으로 사용했을 경우 MIC값이 공중합물내의 acrylamide비율이

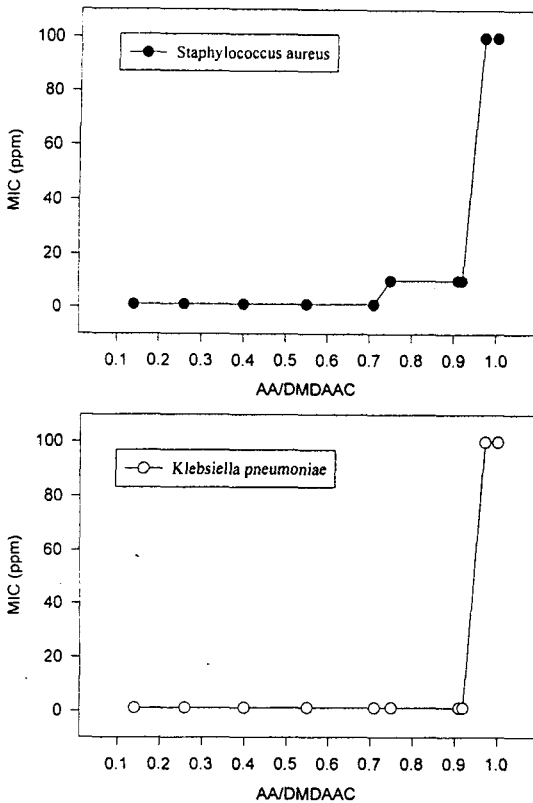


Fig. 1 MIC of DMDAAC/AA copolymer.

DMDAAC비율대비 0.7정도가 될때까지 1ppm을 유지하다가 0.7이상에서 0.9정도까지 10ppm, 그리고 0.9이상에서부터는 100ppm을 나타내며 단계적으로 증가하고 있음을 알 수 있다. 또한, 시험균으로 *Klebsiella pneumoniae*를 사용했을 경우에도 마찬가지로 acrylamide비율이 0.9정도가 될때 까지 1ppm을 유지하다가 그 이상부터는 100ppm을 나타내며 단계적으로 증가되었다.

이는 항균활성 부위인 제 4급 암모늄염 부분이 acrylamide의 공중합 비율이 증가하면서 상대적으로 감소하기 때문에 미생물의 발육 저지 농도가 증가된 것이라 생각된다. 일반적으로 항균 활성 작용을 가지는 것으로 알려진 합금속 유기계 항균제의 경우 12.5~100ppm정도, amine계 6.25~12.5ppm, 무기계 항균제 250ppm, 천연추출물이 100~3200ppm, 그리고 phenol계가 150~800ppm정도의 MIC값을 가지는 것과 비교해 우수한 항균성을 나타내고 있음을

알 수 있다.

실험결과로부터 공중합시 DMDAAC와 AA의 단량체 비율을 1 : 0.5정도로 함으로서 두 공시균에 대해 1ppm정도의 우수한 항균성을 가지는 항균제가 가능하였다.

3.3 메틸올화된 DMDAAC-AA 공중합물의 적외선 분광 분석

Fig. 2는 여러 공중합 비율을 가지는 공중합물중에 DMDAAC와 AA가 1 : 0.1비율로 공중합된 공중합물을 formaldehyde와 반응시켜 메틸올화하기 전후의 IR 스펙트럼이다. DMDAAC계 고분자는 중합시 cyclopolymerization에 의해 강직한 5-membered ring 구조를 형성하기 때문에 적외선에 의한 분자들의 진동에 상당한 제약을 주어 각각의 특성 피크들이 단분자 일때보다 상당히 단순화되고 약하게 나타난다.

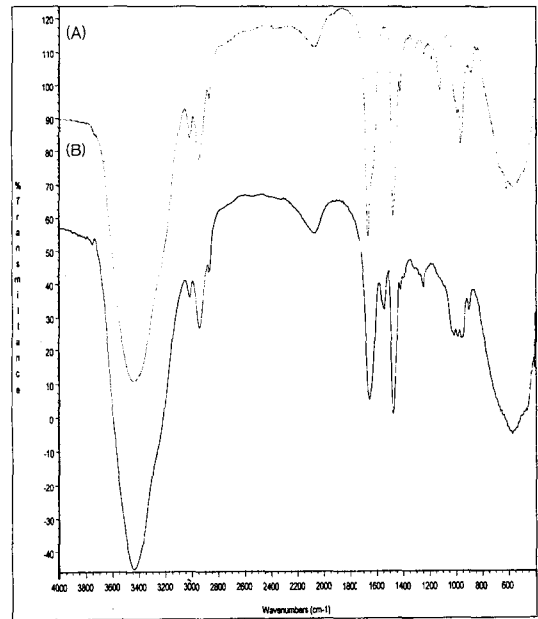


Fig. 2 IR spectra of DMDAAC-AA copolymer before(A) and after(B) reacted with formaldehyde.

(A)는 formaldehyde와 반응전의 DMDAAC-AA 공중합물의 흡수 스펙트럼으로, 이 공중합물은 매우

흡습성물질이기 때문에 3400cm^{-1} 부근에서 물 피크가 강하고 넓게 나타나고 $3200\sim 3180\text{cm}^{-1}$ 부근에서 NH_2 stretch 피크가 약하게 물 피크와 중첩되어 나타나며, $\text{C}=\text{O}$ stretch(Amide I band)피크가 1664cm^{-1} 부근에서, 또한 $1650\sim 1610\text{cm}^{-1}$ 부근에서 NH_2 deformation(Amide II band)피크가 $\text{C}=\text{O}$ 피크와 중첩이 되어 나타나는데, 이는 primary amide의 전형적인 피크형태들이다.

(B)는 formaldehyde와 반응후의 DMDAAC-AA 공중합물의 흡수 스펙트럼으로, 역시 흡습성 물질인 관계로 $3300\sim 3280\text{cm}^{-1}$ 에 걸쳐 NH stretch 피크가 물 피크와 중첩이 되어 나타나며, 1654cm^{-1} 에서 $\text{C}=\text{O}$ stretch(Amide I band)피크가 나타나고, (A)의 경우와는 달리, $1650\sim 1610\text{cm}^{-1}$ 부근의 NH_2 deformation(Amide II band)피크가 $\text{C}=\text{O}$ 피크에 중첩되어 나타나던 것이 사라지고 1543cm^{-1} 부근에서 NH bend(Amide II band)피크가 나타나는데, 이는 전형적인 secondary amide의 특성 피크들이다. 또한, $1030\sim 1015\text{cm}^{-1}$ 부근에서 primary alcohol의 특성 피크인 C-OH stretch 피크가 나타나는 것으로 미루어 보아 메틸올화가 이루어졌음을 확인하였다.

3.4 DMDAAC-AA copolymer처리 면직물의 항균성 및 세탁내구성

Fig. 3와 Fig. 4는 메틸올화된 DMDAAC-AA 공중합물로 처리된 면직물의 항균성 및 내세탁성을 나타낸 것으로, Staphylococcus aureus 및 Klebsiella pneumoniae를 시험대상균으로 하여 음이온계 일반세제에 의한 10회 세탁 전후의 항균성을 공중합 비율에 따라 나타내었다.

Fig. 3에서 알 수 있듯이, 시험균으로 Staphylococcus aureus를 사용했을 경우에 세탁전에는 공중합 비율에 관계없이 모두 100% 정도의 균감소율을 보이고 있으며 음이온계 일반세제로 10회 세탁한 경우에는 전체적으로 균감소율이 낮아지긴 했지만 모두 90% 이상의 균감소율을 가지는 우수한 항균성을 나타내고 있다. 시험균으로 Klebsiella pneumoniae를 사용했을 경우에도(Fig. 4) 중합체내의 AA 비율이 증가함에 따라 항균성이 약간 저하하는 것을

볼 수 있으나 10회 세탁 후에도 90% 이상의 균감소율을 나타내어 항균성이 지속되고 있음을 알 수 있다.

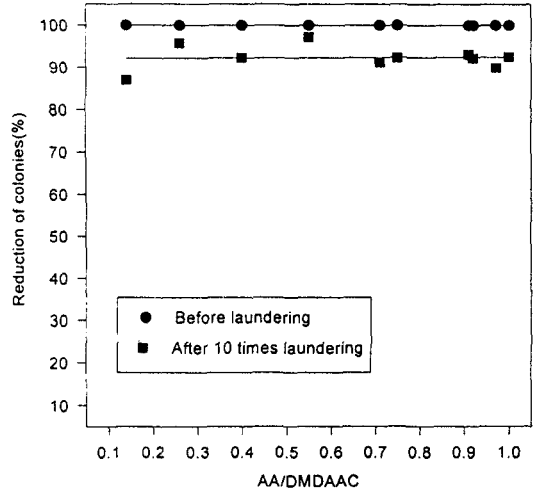


Fig. 3 Antimicrobial(S.aureus) properties of cotton fabrics treated with DMDAAC-AA copolymer.

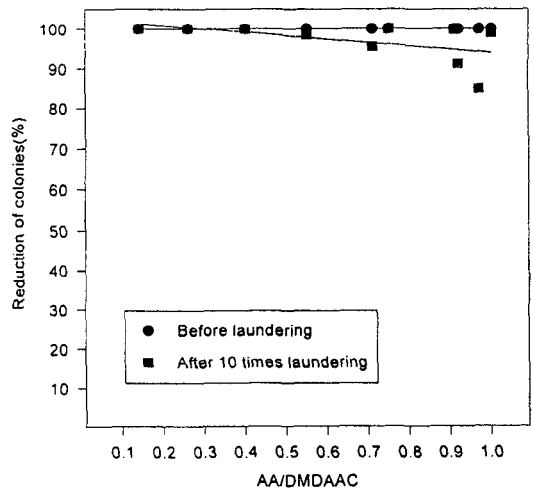


Fig. 4 Antimicrobial(K.pneumoniae) properties of cotton fabrics treated with DMDAAC-AA copolymer.

일반적으로 음이온계 일반세제로 세탁시 세제내의 음이온 부위와 항균활성 부위인 양이온성 제 4급

암모늄염간에 이온쌍(ion-pair)을 형성하여 항균성이 저하되는 것이 일반적이나 본 실험에서 사용한 DMDAAC계 고분자는 음이온계 세제내에서의 거둬진 세탁에도 항균성의 저하가 거의 일어나지 않았다. 이는 DMDAAC계 고분자가 디메틸로 치환된 암모늄염이기 때문에 세제와 고분자 사이에 이온결합의 Van der Waals 결합 혹은 수소결합등의 2차결합이 약하기 때문에 이온쌍을 형성하지 않아 수세에 의해 음이온인 세제가 쉽게 탈락하기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

서로 다른 공중합 비율을 가지는 일련의 DMDAAC-AA 공중합물을 제조하여 그 항균성의 변화를 MIC로 측정하였다. 또한 합성된 공중합물을 메틸올화에 의해 섬유소 반응기를 도입하여 면직물에 처리한 후, 처리된 직물의 항미생물성과 세탁내구성 시험하여 다음의 결과를 얻었다.

1. DMDAAC와 acrylamide와의 공중합 비율에 따른 항균성은 acrylamide의 비율이 높아질수록 항균 활성 부위인 제 4급 암모늄염 부분의 상대적인 감소로 인해 MIC값이 증가하였다.
2. DMDAAC-AA 공중합물로 처리된 면직물의 항균성 및 세탁 내구성은 공중합 비율에 관계 없이 세탁전이나 음이온계 일반세제로 10회 세탁후에도 우수한 항균성 및 세탁내구성을 나타낸다.

참고문헌

1. 新しい制菌加工·抗菌防臭加工, Part-1, 加工技術 (日本), 33, 487(1998)
2. 新しい制菌加工·抗菌防臭加工, Part-2, 加工技術 (日本), 33, 551(1998)
3. T. L. Vigo, *Handbook of Science and Technology*, Vol. II, Part A, Marcel Dekker, New York (1984)
4. G. Domagk. *Dert. Med. Wochenschr*, 61, 829 (1935)
5. G. Domagk. *Dert. Med. Wochescher*, 61, 829 (1955)
6. G. B. Butler and R. J. Angelo, *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 3128(1957)
7. J. E. Boothe, *U. S. Patent*, 3,461,163(1969)
8. J. E. Boothe, *U. S. Patent*, 3,472,740(1969)
9. N. O. Brace, *J. Polym. Sci. A-1*, 8, 2091(1970)
10. D. G. Hawthorne, S. R. Johns, D. H. Solomon, and R. I. Willing, *Chem. Commun.*, 982(1975)
11. 人にやさしい 繊維と加工, 繊維社, p. 48 (1995)
12. 人にやさしい 繊維と加工, 繊維社, p. 102 (1995)