Polymer(Korea), Vol. 41, No. 5, pp. 860-866 (2017)
https://doi.org/10.7317/pk.2017.41.5.860

ISSN 0379-153X(Print)
ISSN 2234-8077(Online)

은 카바메이트를 이용한 항균성 플라스티졸/Ag 복합체의 제조와 그들의 성질

권혁진 · 차재령 · 공명선†

단국대학교 천안캠퍼스 나노바이오의과학과

(2017년 3월 30일 접수, 2017년 5월 3일 수정, 2017년 5월 4일 채택)

Facile Preparation of Antibacterial Plastisol/Ag Composites Based on Silver Carbamate and Their Properties

Hyuck-Jin Kwon, Jae-Ryung Cha, and Myoung-Seon Gong†

Department of Nanobiomedical Science, Dankook University Graduate School, Chungnam 31116, Korea

(Received March 30, 2017; Revised May 3, 2017; Accepted May 4, 2017)

초록: 최근 무독성 및 분해성을 가지는 새로운 가소제의 개발로 인하여 PVC 플라스티졸의 다양한 응용성이 재조명되고 있다. 본 연구에서는 은 카바메이트 화합물과 팽창성 미소구를 이용하여 PVC 플라스티졸/Ag 발포 복합재료를 열 환원 및 경화에 의하여 제조하였다. 은 나노 복합체에 사용한 은 나노 입자는 PVC 플라스티졸의 열 경화 및 발포와 동시에 은 카바메이트가 열 분해하여 생성되었으며 은 나노 입자의 직경은 20-50 nm의 크기를 보여주었다. PVC 플라스티졸/Ag 복합체는 실크 스크린 인쇄법에 의하여 면 직물 기재에 도포하였다. 은 나노 입자의 생성과 특성 분석은 UV-vis spectroscopy로 확인하였으며 transmission electron microscopy(TEM), scanning electron microscopy(SEM), X-ray diffraction(XRD) 및 energy dispersive X-ray spectroscopy(EDS)를 사용하였다. 발포된 PVC 플라스티졸/Ag은 복합체는 *Escherichia coli*와 *Staphylococcus aureus*에 대하여 우수한 항균 특성을 보여주었다. 이러한 열 환원법은 PVC 플라스티졸/Ag 복합체를 제조하는데 간단하고 효과적인 방법이며, 무기 이온이나 계면 활성제 및 환원제 등의 잔재가 남지 않는 위생적인 PVC 플라스티졸 응용을 위한 제품에 큰 가능성을 보여주었다.

Abstract: The diverse applications of PVC plastisol have been recognized and research has become robust due to development of new plasticizers having low toxicity and degradability. In this study, we prepared plastisol/silver nanoparticles foamed composites based on silver carbamate complex and expandable microsphere. AgNPs used in the plastisol were *in-situ* synthesized by thermal reduction of silver carbamate during expansion of microsphere and curing of plastisol, where the average size of the AgNPs was 20-50 nm. To obtain coatings of plastisol/Ag composites, a silkscreen printing technique over a cotton textile substrate was used. The formation of the AgNPs was easily monitored by UV-vis spectroscopy and characterized by TEM, SEM, XRD and EDS. The expanded plastisol/Ag composites showed excellent antibacterial activity against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*. This method provides facile and effective way to prepare antibacterial plastisol/Ag composites without any inorganic ions and additives such as surfactant and reductant and show a great deal of potential as designed materials for sanitized plastisol applications.

Keywords: PVC plastisol, silver carbamate, antimicrobial property, plastisol/Ag composites.

서 론

최근 유해한 가소제를 사용한 PVC 플라스티졸을 대신하여 실리콘, 라텍스 고무 등이 일부 대체되어 사용되고 있다. 그러나 PVC 플라스티졸에 친환경 가소제가 사용되어 과거의 용도를 되찾고 있으며 응용성이 확대되어 가고 있다.[1-3] 플라스티졸은 미크론 이하의 입자의 분말상 수지나 페이스트상의 PVC 레진을 가소제에 분산한 것으로 액체 상태로 상온에서 압력을 가하지 않고 성형이 가능하다. 또한 용융/가열하여 젤을 형성할 수 있으며 150-210 °C의 비교적 다양한 온도 범위에서 균일한 용융체로 전환될 수 있다.[4,5] 그러므로 플라스티졸은 직물(fabric, textile) 위에 실크스크린 인쇄를 할 수 있는 잉크로서 사용되어지며, 의복의 디자인으로 직물에 불투명한 그림 등을 인쇄하는데 특별히 유용하다.[4-6] 플라스티졸 잉크는 수용성이 아닌 PVC 입자가 가소화된 에멀젼 안에 떠 있는 것이기 때문에 실크스크린 위에서 오랜 기간 지나도 잘

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: msgong@dankook.ac.kr
©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

건조되지 않는다. 따라서 인쇄 후에도 스크린을 간단하게 세척하여 사용할 수 있는 장점이 있다.[7-9]

플라스티졸 잉크는 경화 과정이 필요하며 기류건조기(flash dryer) 또는 가정용 오븐(home oven)을 이용해서도 간단하게 진행할 수 있다. 대부분의 플라스티졸은 180 ºC에 도달하기까지 완전 경화가 일어나며 직물에 침투되어 흡수되는 대신에 직물의 표면 부분에 코팅되어 가소화가 된 질감으로 요철 인쇄가 가능하고 부드러운 느낌을 발현할 수도 있다.[4-6,8,10,11]

팽창성 미소구(expandable microsphere)는 인쇄 잉크, 종이, 직물, 폴리우레탄 및 PVC 플라스틱의 발포제로 사용되고 있다. 의복 등에 눈에 띄는 3D 이미지를 나타내기 위해 잉크 조성에 첨가하거나 양각(emboss) 인쇄, 벨벳 촉감의 벽지 및 독특한 상표 등의 인쇄에 사용되고 있다. 특히 소량의 발포제를 사용하여 직물에 인쇄할 때 발포되어 미끄럼 방지나 방수 등의 효과도 볼 수 있다.[12]

발포제를 이용한 직물의 용도는 상품에 따라 매우 조밀하거나 발포된 형태 또는 이런 두 가지 성질을 다양하게 조합한 형태로 생산된다. 팽창 발포된 상품은 기계적 발포(휘핑 크림같은 미세한 공기 방울이 분산된) 또는 화학적 공정(발포제의 분해)에 의하여 생산될 수 있다.[12,13] 주 용도로는 탄력이 있는 바닥제, 발포층, 내 마모층, 카펫 뒤판, 인조 가죽, 비닐 장판, 콘베이어 벨트, 방수포, 밀폐제 및 미끄럼방지 처리된 스크림 직물 등에 사용되고 있다.[14-18]

나노 입자의 다양한 응용이 인식되어 여러 가지 다양한 금속 나노 입자에 대한 제조방법을 포함한 나노 기술이 많이 개발되었다.[19] 그러나 그들의 제조에는 다양한 안정제 및 환원제와 같은 의학적으로 유독한 약품이 사용된다. 따라서 이러한 약점으로 인하여 의학적 및 약학적 응용이 제한되었다.[20] 최근에 은 나노 입자의 항균성과 다기능적인 성질에 대하여 많은 연구가 진행되었다. 은 나노 입자는 적절한 양이 사용되어지면 다른 독성이 있는 유기 항균제들보다 살균 및 인간의 세포에 대한 유해성이 적은 것으로 알려져 있으며 상처 치유 성질까지 알려져 있다.[21,22] 은을 생성시키는 방법 중에서 은의 무기염 전구체들은 플라스티졸과 혼합되지 않으며, 혼합이 된다 하여도 환원제가 균일하게 작용하여 나노 입자를 생성시켜야 하는 부분에 있어서 큰 어려움이 있다. 또한 분해된 무기 음이온 염들은 제거되지 않고 잔존하여 여러 가지 문제가 되고 있다. 특히 실리콘이나 라텍스같은 재료에는 은 나노 입자와 복합체 형성이 간단하지 않다. 간단한 과정을 통해 은 나노 입자를 제조할 수 있는 방법으로 은 카바메이트를 열 환원에 의하여 제조할 수 있는 방법이 최근 알려졌다.[23-25] 이 방법은 은 나노 입자의 생성과 동시에 무기 이온이 존재하지 않는 장점을 가지며, 더구나 용매, 계면 활성제, 환원제와 같은 여러 첨가제가 전혀 사용되지 않는다.[26] 이러한 간단한 열 환원법은 플라스티졸의 내에서 은 나노 입자를 생성시킬 수 있는 탁월한 방법이다.[27]

본 연구에서는 여러 가지 응용성을 가지는 항균성 PVC 플라스티졸 발포체를 제조하기 위하여 PVC 플라스티졸에 은 카바메이트 전구체를 용해하고 이 용액에 열 팽창성 미소구를 혼합하여 PVC 플라스티졸/Ag은 카바메이트/미소구 잉크를 제조하였다. 이 잉크를 사용하여 직물에 실크 인쇄하여 플라스티졸의 경화와 동시에 열 환원에 의하여 은 나노 입자를 형성하여 항균성 플라스티졸 코팅으로서의 성능을 평가하였다.

실 험

시약 및 기기. PVC 플라스티졸(Aonetex NP-4831 Socks base)은 ㈜에이원 산업(Korea)에서 구입하였다. 팽창성 미소구(expandable microsphere)는 Matsumoto Yushi-Seiyaku Co. Ltd(Japan)의 Microsphere FN-100S제품을 사용하였다. 은이 코팅된 팽창성 미소구는 문헌에 제시된 방법에 의하여 팽창성 미소구를 silver 2-ethylhexylcarbamate용액에 분산시킨 후 히드라진 용액으로 환원하여 제조하였다.[28] 주사전자 현미경 사진은 SEM(model JSM-5410LV, JEOL, Tokyo, Japan) 제품을 이용하여 얻었으며 은 나노 입자의 확인은 energy dispersive X-ray spectroscopy(EDS, ABT60, Topcon, Tokyo, Japan)를 사용하여 측정하였다. X-ray diffraction(XRD) 패턴은 Rigaku Rotaflex Rad-B diffractometer(Ultima IV, Rigaku Corp., Tokyo, Japan)로 측정하였으며 Cu target CuKα radiation(40 KV, 60 mA)을 사용하였고 5-90º 범위에서 측정하였다. 자외선-가시광 스펙트라는 Varian Cary 100 UV-Vis spectrophotometer(Agilent Technology, Santa Clara, CA 95051, USA)를 이용하여 측정하였다. 시료는 면적(1×1 cm)과 두께로 제작하여 200-800 nm 영역에서 측정하였다.

은 나노 입자가 포함된 PVC 플라스티졸/Ag를 코팅한 직물의 항균성은 그람 음성균 박테리아 *Escherichia coli* O157:H7(KACC 13821)와 그람 양성균 박테리아인 *Staphylococcus aureus*(KACC 13236)을 이용하여 평가하였다. 세균주는 37 ºC에서 Luria-Bertani(LB) agar를 이용하여 얻었다. 섬유 기재는 300 μm의 두께를 가지는 면 직물을 사용하였다. 실크 스크린 사양은 110目/90 mesh, 0.15 mm, 30 denier 제품을 사용하였다.

Silver 2-ethylhexylcarbamate 용액의 제조. 2-에틸헥실아민(30 mL)과 수분이 완전히 제거된 2-프로판올(60 mL)을 3구 플라스크(250 mL)에 넣고 건조된 CO_2(50 mL/min)를 2시간 동안 주입하였다. 더 이상 CO_2의 흡수가 일어나지 않았을 때, silver oxide(24.0 mmol, 5.52 g)을 넣고 균일하게 분산시켜 혼합 용액이 반응이 충분히 진행되도록 상온에서 24시간 동안 교반하였다. 분산된 입자가 모두 녹아 투명한 용액이 얻어지면 반응을 종결하여 은의 함량이 10 wt% 포함된 silver 2-ethylhexylcarbamate 용액을 제조하였다.

PVC 플라스티졸/은 카바메이트 전구체 잉크의 제조. PVC 플라스티졸/Ag 나노 복합체를 제조하기 위하여 은 전구체로

서 silver 2-ethylhexylcarbamate를 사용하였다. PVC 플라스티졸(20 g)에 silver 2-ethylhexylcarbamate(1, 3 및 5 wt% PVC 플라스티졸)을 혼합하고 30분 동안 균일한 용액이 되도록 기계식 교반기로 교반하여 제조하였다. 미소구를 이용하여 발포된 PVC 플라스티졸/Ag 나노 복합체는 상기 PVC 플라스티졸(20 g)에 silver 2-ethylhexylcarbamate를 혼합하고 30분 동안 교반하여 얻어진 용액에 팽창성 미소구(2 및 4 w% PVC 프라스티졸)를 투입하여 분산하여 제조하였다.

PVC 플라스티졸/Ag 카바메이트/팽창성 미소구 잉크의 실크인쇄. 스크린 판을 인쇄하려는 직물 위에 조절하며 하강하여 고정하였다. 알맞은 점도로 잘 혼합하여 인쇄할 PVC 플라스티졸/Ag 카바메이트/미소구 잉크를 사용할 만큼 덜어내어 스퀴지의 길이보다 약간 더 길게 실크 판의 이미지 위 부분의 여분의 공간에 충분한 양의 잉크를 길게 놓았다. 이 잉크 위에 스퀴지의 압력을 적당히 조절하여 균일하게 실크 프린팅을 진행하였다. 면 직물에 실크스크린 프린터에 의하여 원형(지름 10 mm, 두께 0.15 mm)의 형상을 인쇄하였다. PVC 플라스티졸의 경화는 열풍 오븐에서 160 ℃에서 10분간 가열하여 진행하였다. 얻어진 은 나노 입자가 포함된 PVC 플라스티졸은 은의 함량에 따라서 PVC 플라스티졸/Ag(1%), (3%) 및 (5%)로 표시하였다.

은 이온 방출 실험. 온 이온이 방출되는 것을 확인하기 위해서 PVC 플라스티졸/Ag이 코팅된 면 직물 시료(1×1 cm, 0.2 g)를 증류수에 넣고 20 ℃에서 1, 3, 5, 7, 14 및 20일 동안 방치하여 은 이온의 방출 실험을 진행하였다. 농도를 일정하게 하기 위하여 가끔씩 흔들어주어 용액을 혼합하였다. 그 후 ICP-MS(inductive coupled plasma mass spectrometer)를 이용하여 방출된 은 이온의 양을 측정하였다.

PVC 플라스티졸/Ag의 항균성 실험. PVC 플라스티졸/Ag 복합체의 항균성 측정은 한천 확산법(agar disc diffusion assay)과 MIC(minimum inhibitory concentration)법을 통해 평가하였다. 한천 확산법의 경우, 페트리접시에 200 μm의 *E. coli*와 *S. aureus* 박테리아를 Luria-Bertani(LB) Broth 배지한 천평판에 도포한 후 대조균 샘플과 농도별 PVC 플라스티졸/Ag 시료 직물(지름 10 mm의 원)을 올려놓고 37 ℃에서 24시간 배양한 후에 억제 띠가 생성되는 것을 확인하였다. MIC 항균 실험의 경우, 시험관에 세균이 잘 성장할 수 있는 약 5 mL의 액체배지를 넣고 배양한 시험 균주를 넣었다. 그 후 대조균 샘플과 농도별 PVC 플라스티졸/Ag를 넣고 6시간 동안 일정 시간 간격으로 OD(optical density) 값을 측정하여 생육 저해 곡선 값을 구하여 나타내었다.

결과 및 토론

PVC 플라스티졸/Ag 카바메이트 전구체 용액의 제조. 2-Ethylhexylammonium 2-ethylhexyl-carbamate를 2-에틸헥실아민과 CO_2로부터 합성하였으며 산화 은과 반응하여 최종 silver 2-ethylhexylcarbamate를 다음과 같은 반응식에 의하여 합성하였다. $Ag_2O + 2\ C_8H_{15}NH_2 \rightarrow AgOCONHC_8H_{15} + H_2O$. 반응 용매는 2-프로판올을 사용하였으며 은의 함량으로 10 wt%의 용액으로 제조하였다.

PVC 플라스티졸/Ag 복합재료를 제조하기 위하여 PVC 플라스티졸에 1, 3 및 5 wt%의 은이 포함되도록 silver 2-ethylhexylcarbamate 용액을 단순 첨가 혼합하여 PVC 플라스티졸/은 카바메이트 전구체 잉크를 제조하였다. PVC 플라스티졸과 silver 2-ethylhexylcarbamate의 2-프로판올 용액은 혼합할 때, 서로 균일하게 용해하였다. 이 혼합 용액에 2 및 4 wt%의 열 팽창성 미소구를 혼합하여 최종 PVC 플라스티졸/Ag 카바메이트/팽창성 미소구의 잉크를 제조하였다. 본 실험에서는 실크인쇄법을 사용하여 원형(지름: 10 mm, 두께: 0.15 mm)의 패턴을 실크스크린 인쇄하여 평가하였다. Figure 1에 면 직물 위에 PVC 프라스티졸의 실크스크린 인쇄 과정이 나타나있다.

혼합된 은 카바메이트는 PVC 플라스티졸 내에서 플라스티졸 경화 과정 중에 100-125 ℃ 부근에서 열 환원되며 이 과정에서 은 이온이 은으로 환원되고 유기물은 분해되어 2-에틸헥실아민과 CO_2로 방출하였다. 가열에 의하여 은이 생성되는 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.[29-32]

$$2\ Ag(OCONHC_8H_{15}) \cdot 2\ C_8H_{15}NH_2 + H_2O \rightarrow 2\ Ag + 4\ C_8H_{15}NH_2 + 2\ CO_2 + 1/2\ O_2.$$

발포제(blowing agents)로서 열 팽창성 미소구를 사용하였으며 플라스티졸 매트릭스에 균일하게 분산되었다. PVC 플라스티졸의 경화온도를 고려하여 125-135 ℃ 범위에서 발포되는 미소구를 선택하였으며 일반적으로 팽창성 미소구는 열 팽창에 의하여 발포 전의 부피보다 40배 이상 팽창하는 것으로 알려져 있다.

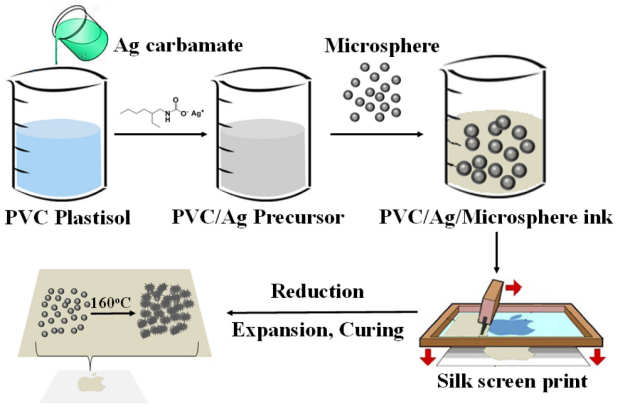


Figure 1. Schematic procedures of a preparation of silvered plastisol by printing on cotton textile using silver carbamate and expandable microsphere.

PVC 플라스티졸/Ag의 UV 흡수 스펙트럼. Figure 2에서 PVC 플라스티졸과 PVC 플라스티졸/Ag 필름의 자외선-가시광(UV-vis) 흡수 스펙트럼을 보여주고 있다. 은 전구체 처리를 하지 않은 PVC 플라스티졸 필름은 300 nm 이상에서 어떠한 흡수도 나타나지 않았으며 매우 좋은 투명도를 보여주었다. 반면에, 은 카바메이트를 용해하여 경화한 플라스티졸/Ag 복합체는 혼합한 은 카바메이트의 농도에 따라서 옅은 갈색에서 짙은 갈색의 외관을 보여주었다. 이것은 은 나노 입자의 플라즈몬 공명에 의하여 나타나는 현상으로 이것에 의한 UV-vis 흡수 스펙트럼은 최대 흡수파장이 425 nm에서 나타났다. 이것은 은 카바메이트 전구체가 PVC 플라스티졸에 혼합되어 있다가 플라스티졸의 경화와 동시에 열 분해가 일어나며 환원에 의하여 은 나노 입자가 생성되는 것으로 높은 온도에서 융착되어 나노미터 크기의 입자가 형성된 것으로 추정할 수 있다.

환원/발포/경화된 PVC 플라스티졸/Ag의 분석. PVC 플라스티졸 매트릭스 내에 생성된 은 나노 입자의 모양, 크기 및 분산 정도를 평가하기 위해 SEM을 측정하였다. Figure 3(a)와 3(b)는 각각 미소구와 은 코팅된 미소구의 SEM 사진이다. 미소구의 표면은 비교적 균일한 면을 보여주었으며 입자의 크기는 3-15 μm의 크기 분포를 가지고 있었다. 은 코팅된 미소구는 불균일한 면을 보여주며 코팅된 은 나노 입자는 10-100 nm 사이의 크기를 가진 다각형 형상을 보여주었다. Figure 3(c)-(e)는 PVC 플라스티졸 매트릭스 내에 팽창성 미소구와 은 카바메이트 전구체를 포함하는 잉크를 면 직물에 코팅한 발포/경화된 플라스티졸/Ag의 SEM 사진이다. Figure 3(c)는 팽창성 미소구가 포함되지 않고 5 wt%의 은 전구체를 포함하는 환원/경화된 PVC 플라스티졸/Ag(5%)의 표면은 800배의 배율에서도 부드럽고 균일한 표면 상태를 보여주었다.

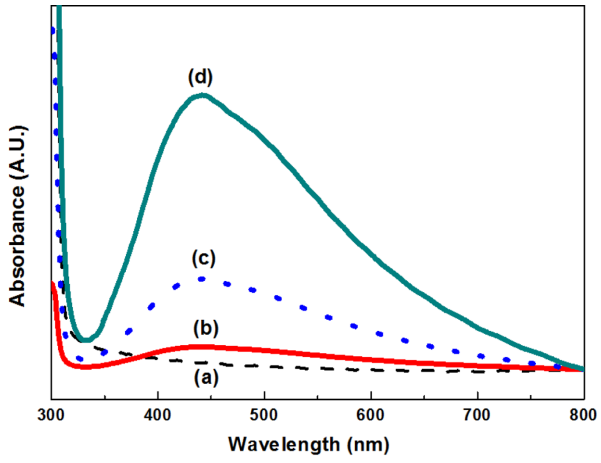


Figure 2. UV-visible spectra of (a) PVC plastisol; (b) PVC plastisol/Ag (1 wt%); (c) PVC plastisol/Ag (3 wt%); (d) PVC plastisol/Ag (5 wt%).

Figure 3(d)에서 2 wt%의 미소구를 포함하며 환원/발포/경화된 PVC 플라스티졸/Ag(5%)의 SEM 사진을 보여주고 있다. 팽창된 미소구는 프라스티졸/Ag 매트릭스 내에 10-100 μm의 크기로 구형을 유지하며 존재하는 것을 보여주었다. Figure 3(e)에서 4 wt%의 미소구를 포함하는 환원/발포/경화된 PVC 플라스티졸/Ag(5%)의 사진이며 팽창된 미소구들이 겹겹이 층을 이루며 나타남을 확인할 수 있었다. Figure 3(f)에서 환원/발포/경화된 PVC 플라스티졸/Ag(5%) 층의 단면을 나타내는 SEM 사진을 보여주고 있다. 단면을 절단하기 전에는 미소구가 뚜렷이 플라스티졸 매트릭스에 나타나 있으며 절단한 단면에는 절단된 반원 형태의 팽창된 미소구를 확인할 수 있었다.

플라스티졸 매트릭스 안에 분산된 은 나노 입자를 직접 SEM으로 확인하는 것은 불가능하였다. 고 배율에서 경화된 플라스티졸의 연화작용에 의하여 간접적인 방법을 사용하였다. 팽창성 미소구가 없이 경화된 플라스티졸을 용해할 수 있는 DMF에 용해하여 은 나노 입자를 추출하여 TEM을 사용하여 측정한 결과가 Figure 4에 나타나 있다.

얻어진 은 나노 입자는 구형 및 다각형으로 20-50 nm의 크기를 가지고 있음을 알 수 있었다. 이러한 현상은 PVC 플라

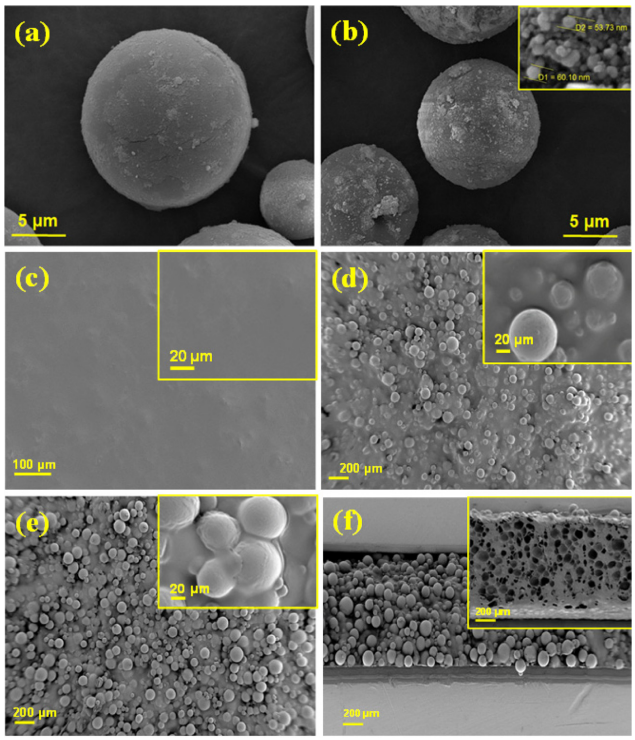


Figure 3. SEM images of PVC plastisol/Ag/microsphere composite cured at 160 °C for 5 min: (a) microsphere; (b) silvered microsphere; (c) PVC plastisol/Ag (5%)/microsphere (1%); (d) PVC plastisol/Ag (5%)/microsphere (2%); (e) PVC plastisol/Ag (5%)/microsphere (4%); (f) cross-section of PVC plastisol/Ag (5%)/microsphere (4%).

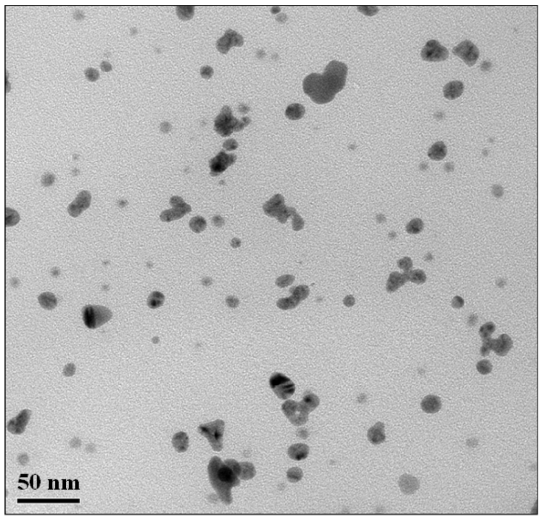


Figure 4. A TEM image of silver nanoparticles dispersed in PVC plastisol.

스티졸의 경화온도까지 승온하는 과정에서 나노 입자들이 응집에 일어나 성장하여 나타나는 현상으로 볼 수 있다.

은 카바메이트 용액을 이용한 단순 열 환원방법으로 다른 불순물 없이 은 나노 입자가 PVC 플라스티졸 매트릭스에 균일하게 분산된 것을 확인할 수 있었으며, 은 카바메이트 용액의 농도 조절을 통해 은 나노 입자의 농도를 조절할 수 있는 것을 확인하였다.

PVC 플라스티졸/Ag의 XRD 패턴 분석. Figure 5는 PVC 플라스티졸과 은 카바메이트 용액을 혼합한 플라스티졸을 처리하여 열 환원하여 얻어진 PVC 플라스티졸/Ag(1, 3 및 5%)의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. Figure 5(a)에서 아무것도 처리하지 않은 PVC 플라스티졸의 2θ 값이 18-30° 사이에서 넓은 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있다. Figure 5(b-d)의 피크에서는 Figure 5(a)에는 없는 4개의 피크가 더 존재하는 것을 확인할 수 있다. 또한 은의 함량이 증가할수록 피크의 크기가 점점 증가하였다. 각각의 2θ 값은 38.02°, 44.0°, 64.14° 및 77.36°에서 피크가 나타나는 것을 확인하였으며, 이는 Ag의 (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0) 및 (3 1 1)에 각각 해당되는 전형적인 Ag 입자의 특성 피크와 일치하는 것을 확인하였다.[33] 기본 PVC 플라스티졸의 넓은 피크가 변함없고 Ag 입자의 특성 피크가 분명하며 다른 피크가 존재하지 않는 것으로 보아 열 환원에 따른 Ag 나노 입자는 순수하고 결정성이 우수하게 형성되었다는 것을 확인하였다.

PVC 플라스티졸/Ag의 EDS 분석. Figure 6은 PVC 플라스티졸/Ag의 은 나노 입자의 함유 여부를 분석한 원소 분석 결과를 나타낸 EDS 스펙트럼이다. PVC 플라스티졸 매트릭스에 은 나노 입자가 분산된 것을 확인할 수 있었다. Ag 피크를 제외한 가장 높은 피크는 PVC 플라스티졸 성분으로 탄소와 염소가 나타났으며, PVC 플라스티졸 이외에 존재하는 것은 대기 중의 탄소(C)와 산소(O)가 같이 검출되었다. 3%의 은을 포함하는 PVC 플라스티졸/Ag(3%) 복합체의 표면에는 C, Ag 및 Cl 원소들은 각각 62.37, 1.07 및 15.70 wt%로 각각 존재하는 것으로 확인하였다.

PVC 플라스티졸/Ag의 은 이온 방출 분석. Figure 7은 증류수에 PVC 플라스티졸/Ag를 넣은 후 시간(1, 3, 5, 7, 14 및 20일)이 지남에 따라 Ag^+ 이온이 방출되는 것을 측정한 그래프이다. 플라스티졸/Ag에서 은 나노 입자들은 물과 반응하여 산화되고 그 후에 Ag^+로 천천히 방출 되어지는 것으로 추정할 수 있다. 은 이온은 시간이 지남에 따라서 점차적으로 많은 양이 방출되었으며, 방출되어진 은 이온은 세균의 세포막 안쪽 혹은 바깥쪽의 전자 공여기(electron donor group)인 S,

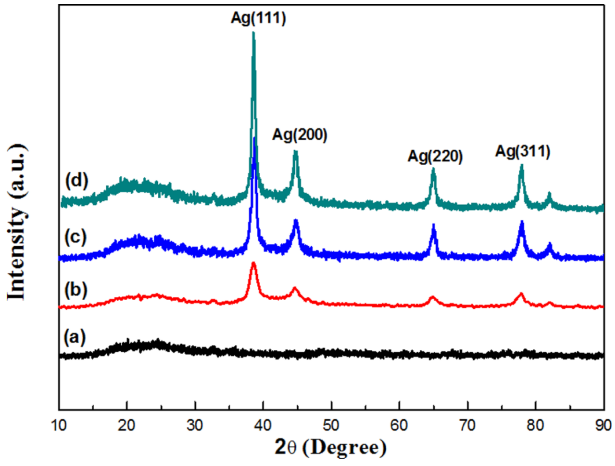
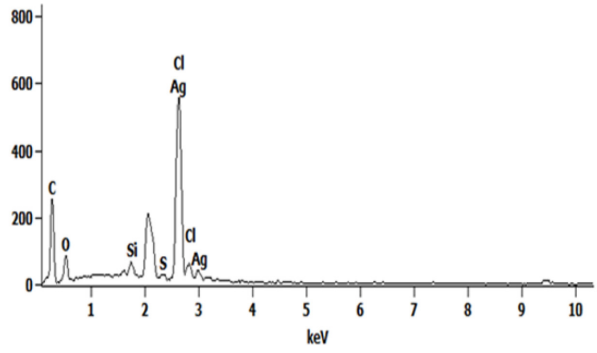


Figure 5. XRD patterns of (a) pristine PVC plastisol; (b) PVC plastisol/Ag (1 wt%); (c) PVC plastisol/Ag (3 wt%); (d) PVC plastisol/Ag (5 wt%).



Sample \ Elements (%)	C	O	Si	S	Cl	Ag
PVC plastisol/Ag (3%)	62.38	19.16	1.63	0.07	15.70	1.07
PVC plastisol/Ag (1%)	45.20	17.26	2.57	0.13	34.35	0.48

Figure 6. EDS spectrum of PVC plastisol/Ag (3 and 5 wt%) using silver 2-ethylhexylcarbamate.

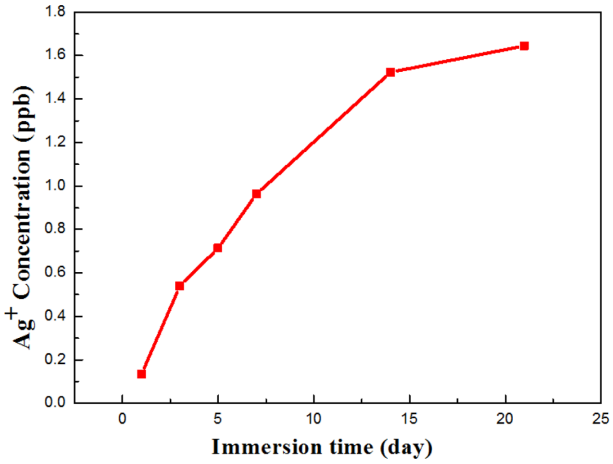


Figure 7. Concentrations of Ag ion released from PVC plastisol/Ag (3 wt%) after immersing sample in water at room temperature.

N 및 O 원소를 가진 작용기와 결합하는 것으로 알려져 있다.[34] 결합된 은 이온은 세포벽과 세포막에 손상을 일으킨 다음 세포 내로 침투해 박테리아를 파괴하여 세균에 대하여 성장 억제 및 살균 작용을 한다. 이러한 이유 때문에 은 이온은 강한 항균성뿐만 아니라 장기적인 과정을 가지고 있다고 알려져 있다.

PVC 플라스티졸/Ag의 항균성 테스트. PVC 플라스티졸/Ag의 항균성은 억제대법(zone of inhibition test)을 이용하여 확인하였다. 억제대법에 사용되어진 균은 그람양성균인 대장균(American type culture collection no.11303, *E. coli* O157:H7)과 황색 포도상 구균(American type culture collection no. 6538, *S. aureus*)을 사용하였다.

Figure 8에서 대장균과 황색포도상구균이 배양된 배지 위에 플라스티졸/Ag를 올려놓고 24시간 후에 억제 띠가 생기는 것을 확인하였다. 순수한 PVC 플라스티졸을 사용한 원형 시료를 control로 사용하였다. 순수한 PVC 플라스티졸의 경우 어떠한 항균성 효과도 보이지 않았으며 높은 세균성장 비율을 보였다. 반면에, 은의 농도가 3%로 제조된 PVC 플라스티졸/Ag의 경우 대장균과 황색포도상구균에 대해 각각 1.8, 1.5 mm의 원형 억제 띠가 생성된 것을 확인하였고, 은의 농도가 5%로 제조된 PVC 플라스티졸/Ag의 경우 대장균과 황색 포도상구균에 대해 각각 2.8, 1.7 mm의 원형 억제 띠가 생성된 것을 확인하였다. 이러한 억제 띠의 생성은 은 이온이 세균과 결합, 성장 억제 및 살균 작용을 하여 항균성을 나타내고 있다는 것을 의미한다.

Standard Antibacterial test "SNV 195920-1992"에 의하면 1 mm 이상의 억제띠가 생성이 되면 좋은 항균제로서 작용할 수 있다고 알려져 있다. 따라서 제조한 플라스티졸/Ag는 미생물에 대하여 효과적인 항균 작용을 한다고 할 수 있다. 또한 이전에 보고되어진 유기 항균제 보다 넓은 억제 띠를 가

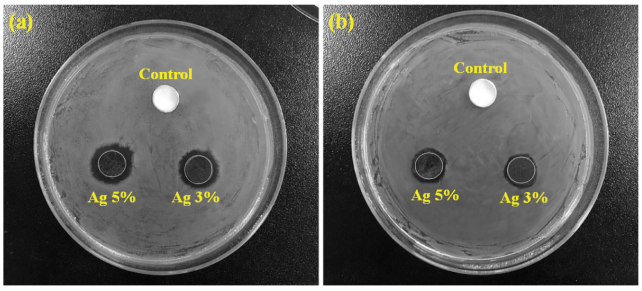


Figure 8. Antibacterial activity of different concentration metallized plastisol against (a) *E. coli*; (b) *S. aureus*.

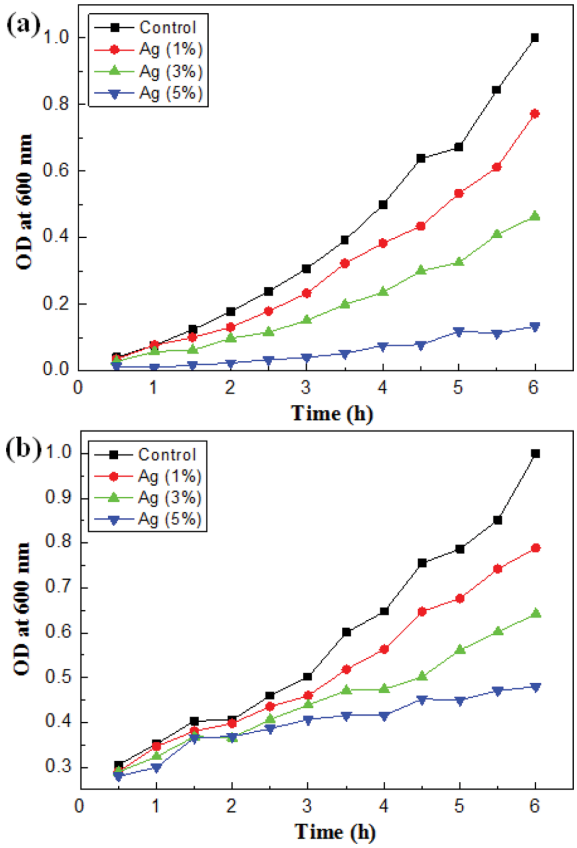


Figure 9. Growth curve of (a) *E. coli*; (b) *S. aureus* incubated with PVC plastisol/Ag. The number of bacterial cells was determined by ultraviolet measurement at 600 nm.

지고 있어 높은 항균성을 지니고 있다고 할 수 있다.[35]

Figure 9의 그래프는 배양시간에 따른 대장균과 황색포도상구균의 성장비율을 나타낸 것이다. 초기 6×10^8 CFU 수가 있던 배지는 배양 20분 후에 플라스티졸/Ag와 양성대조균의 균수는 둘 다 다소 감소하였다. 그러나 배양시간 40분 후에는 양성대조균과 비교했을 때 플라스티졸/Ag의 균수는 월등하게 많이 감소된 것을 확인하였고, 배양시간 120분이 지났을 때에는 대장균과 황색포도상구균 모두 콜로니가 없어진

것을 확인하였다. 이 결과로 보아서 수분과 접촉한 플라스티졸/Ag에서 은 이온이 효과적으로 방출되어 졌고 방출된 은 이온은 두 균에 대해서 강력한 항균 작용을 한 것을 확인하였다.

결 론

다용도로 사용할 수 있는 항균성 PVC 플라스티졸을 제조하기 위하여 은 전구체로서 silver 2-ethylhexylcarbamate를 PVC 플라스티졸에 혼합하여 플라스티졸의 경화와 동시에 은 카바메이트의 열 환원에 의하여 PVC 플라스티졸/Ag 복합체를 용이하게 제조하였다. 은 카바메이트는 PVC 플라스티졸에 용해할 뿐만 아니라 무기 음이온을 가지고 있지 않아서 100-125 ºC에서 분해하여 은 나노 입자가 생성되며, 아민 및 이산화탄소가 생성되어 방출되기 때문에 잔여 이온이 생성되지 않았다. 제조된 PVC 플라스티졸/Ag 복합체는 경화된 플라스티졸 매트릭스 상에 은 나노 입자가 생성되었다. 플라스티졸의 항균성을 측정하기 위하여 은 나노 복합체에 2 wt%의 은 카바메이트를 함유되었을 때 *E. coli*와 *S. aureus*에 대한 감균율 측정과 억제대법을 실시한 결과 은 나노 복합체는 100%에 가까운 항균능력을 보였다. 카바메이트 용액을 이용한 열적 환원방법은 PVC 플라스티졸/Ag 복합체를 제조하는데 매우 유용하고, 경화와 동시에 단순가열 방식이기 때문에 추가 공정이 필요하지 않아 실용 가능성을 지니고 있다.

감사의 글: 이 연구는 연구재단의 중점연구소(2009-0093829) 지원으로 연구되었음.

참 고 문 헌

1. O. Nordin and C. Nyholm, WO 2007/142593 A1 (2007).
2. A. Kron, P. Sjogren, and O. Bjerke, WO2001/083100 A1 (2001).
3. J. Lundqvist, EP 0 486 080 B1 (1996).
4. O. Fenollar, D. Garcia, L. Sanchez, J. Lopez, and R. Balart, *Eur. Polym. J.*, **45**, 2674 (2009).
5. C. Zhanga, T. F. Garrison, S. A. Madbouly, and M. R. Kessler, *Prog. Polym. Sci.*, **71**, 91 (2017).
6. P. Karmalm, T. Hjertberg, A. Jansson, R. Dahl, and K. Ankner, *Polym. Degrad. Stab.*, **94**, 1986 (2009).
7. J. A. Davidson and K. L. Gardner, "Vinyl Polymers (PVC), Poly(viny1 chloride)", in *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed., Kirk-Othmer, Editor, John Wiely, New York, Vol **23** (1983).
8. J. A. Davidson and K. L. Gardner, "Plastisols", in *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed., Kirk-Othmer, Editor, John Wiley, New York, Vol **23** (1983).
9. C. A. Brighton, G. C. Marks, and J. C. Benton, "Plastisols", in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley, New York, Vol **14** (1971).
10. N. Nakajima, D. W. Ward, and E. A. Collins, *Polym. Eng. Sci.*, **19**, 210 (1979).
11. N. Nakajima and S.-Y. Kwak, *J. Vinyl. Technol.*, **13**, 212 (1991).
12. I. Jurič, N. Kašković, M. Stančić, D. Novaković, G. Vladić, and I. Majnarić, *Appl. Thermal. Eng.*, **90**, 215 (2015).
13. M. Hübscher, C. Thiel, J. Schmidt, M. Bach, W. Banzer, and L. Vogt, *Gait Posture*, **33**, 740 (2011).
14. R. F. Grossman, *Handbook of Vinyl Formulating*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New Jersey, 2008.
15. M. Fujino, T. Taniguchi, Y. Kawaguchi, and M. Ohshima, *Chem. Eng. Sci.*, **104**, 220 (2013).
16. Y. Kawaguchi and T. Oishi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 505 (2004).
17. D. S. J. Morehouse and R. J. Tetreault, US Patent 3,615,972 (1971).
18. T. Yokomizo, K. Tanaka, and K. Niinuma, JP 09-019635 (1997).
19. W. Chen, W. Cai, L. Zhang, and G. Wang. *J. Colloid Interface Sci.*, **238**, 291 (2001).
20. D. S. Goodsell, *Bionanotechnology: Lessons from Nature*, Wiley-Liss, Inc., New Jersey, 2004.
21. J. Tian, K. K. Y. Wong, C. M. Ho, C. N. Lok, W. Y. Yu, C. M. Che, J. F. Chiu, and P. K. H. Tam, *Chem. Med. Chem.*, **2**, 129 (2007).
22. Y. H. Lin, J. H. Lin, S. H. Wang, T. H. Ko, and G. C. Tseng, *J. Biomed. Mater. Res. B*, **100**, 2288 (2012).
23. W. G. Kwak, M. H. Oh, S. Y. Son, and M. S. Gong, *Macromol. Res.*, **23**, 509 (2015).
24. W. G. Kwak, M. H. Oh, and M. S. Gong, *Carbohyd. Polym.*, **115**, 317 (2015).
25. H. Y. Ahn, J. R. Cha, and M. S. Gong, *Mater. Chem. Phys.*, **153**, 390 (2015).
26. K. A. Kim, J. R. Cha, and M. S. Gong, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **34**, 505 (2013).
27. K. A. Kim, M. S. Gong, and C. K. Park, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **33**, 3987 (2012).
28. T. H. Lim, Y. M. Jeon, and M. S. Gong, *Polym. Korea*, **33**, 33 (2009).
29. W. K. Kwak, J. R. Cha, and M. S. Gong, *Polym. Korea*, **41**, 309 (2017).
30. S. M. Hong, J. W. Kim, J. C. Knowlis, and M. S. Gong, *J. Biomater. Appl.*, **31**, 1026 (2017).
31. W. K. Kwak, J. R. Cha, and M. S. Gong, *Fibers Polym.*, **17**, 1146 (2016).
32. T. S. Kim, J. R. Cha, and M. S. Gong, *Fibers Polym.*, **18**, 453 (2017).
33. N. Agasti and N. K. Kaushik. *Am. J. Nanomater.*, **2**, 4 (2014).
34. S. Prabhu and E. Poulose, *Int. Nano Lett.*, **2**, 32 (2012).
35. F. Paladini, C. D. Franco, A. Panico, G. Scamarcio, A. Sannino, and M. Pollini, *Materials*, **9**, 411 (2016).