

PET 기재 위에 항균성과 김서림 방지 기능을 갖는 코팅 도막 제조

권호찬 · 송기창[†]

건양대학교 의료신소재학과
35365 대전시 서구 관저동로 158 건양대학교 의료신소재학과
(2023년 3월 21일 접수, 2023년 7월 3일 채택)

Preparation of Coating Film with Antibacterial and Antifogging Function on PET Substrate

Ho Chan Kwon and Ki Chang Song[†]

Department of Biomedical Materials, Konyang University, 158 Gwanjeodong-ro, Seo-gu, Daejeon, 35365, Korea
(Received 21 March 2023; Accepted 3 July 2023)

요 약

본 연구에서는 질산은을 PVA로 환원시켜 은 나노입자를 합성하였으며, 얻어진 은 나노입자에 Carboxymethyl cellulose (CMC)를 첨가시켜 제조된 용액을 PET 기재 위에 코팅함에 의해 항균 특성과 김서림 방지 기능을 갖는 코팅 도막을 제조하였다. 코팅 도막을 80 °C의 수증기와 접촉 시 코팅되지 않은 PET 기체는 김서림 발생으로 인한 빛의 산란이 발생해 흐려진 결과를 보인 반면에 CMC가 첨가된 은 나노졸로 코팅된 도막은 수증기와 접촉에도 불구하고 투명한 상태를 유지하여 김서림 방지 기능이 우수하였다. 또한 코팅 도막의 항균성을 그래프 양성균인 포도상구균과 그람 음성균인 대장균에 대해 펄름 밀착법으로 측정하였다. 코팅되지 않은 PET 기재에서는 많은 포도상구균과 대장균의 집락이 관찰된 반면에 은 나노졸로 코팅된 도막은 포도상구균과 대장균의 성장이 크게 억제되어 항균 효과가 우수하였다.

Abstract – In this study, silver nanoparticles were synthesized by reducing silver nitrate with PVA, and the solution prepared by adding carboxymethyl cellulose (CMC) to the silver nanoparticles was coated on a PET substrate to prepare a coating film with antibacterial and antifogging function. When the coating films were in contact with water vapor at 80 °C, the uncoated PET substrate was blurred due to the scattering of light due to the occurrence of fog, while the coating film coated with silver nanosol with CMC remained transparent despite contact with water vapor, showing excellent antifogging function. In addition, the antibacterial properties of the coating films were measured by film adhesion method for *Staphylococcus aureus*, gram-positive bacteria, and *Escherichia coli*, gram-negative bacteria. The uncoated PET substrate showed a large number of colonies of *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*, while the coating film coated with the silver nanosol greatly inhibited the growth of *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*, resulting in excellent antibacterial effect.

Key words: Silver nanoparticles, Carboxymethyl cellulose, Coating film, Antifogging, Antibacterial

1. 서 론

김서림 현상은 공기 중에 부유하는 많은 양의 수분이 온도 차에 의해 플라스틱이나 유리와 같은 기재 표면에 응축되어 미세한 물방울들을 형성하기 때문에 발생된다[1]. 이러한 물방울들은 빛의 굴절과 난반사를 일으켜 기재 표면을 불투명하게 한다. 이러한 변화로 인해 의료기기, 광학렌즈, 고글 및 기타 광학 기기의 사용에 불

편함이 초래되고 있다[2]. 이를 방지하기 위하여 기재 위에 형성된 물방울들의 표면 장력을 저하시켜 물방울들이 기재 표면에 골고루 퍼지게 함에 의해 얇은 수막을 형성하여 김서림 현상을 방지할 수 있는 다양한 방법들이 개발되었다. 예를 들어 친수성 계면활성제인 Tween 20을 사용하여 기재 표면에 코팅함에 의해 내수성이 우수한 도막이 제조되었으며[1-4], 실리카 나노입자를 이용하여 기재 표면의 거칠기와 친수성을 증가시켜 초친수성 도막을 형성시키는 등의 [5-6] 연구가 수행되었다. 또한 흡수성 고분자를 김서림 방지 코팅에 적용하는 방법이 개발되었는데[7-8], 이때 기재 표면에 코팅된 흡수성 고분자에 존재하는 풍부한 수산기 그룹들은 물 분자와의 수소 결합에 의해 우수한 김서림 방지 특성을 부여하게 된다.

한편 일상생활에서 사용되는 컴퓨터 화면, 카메라 렌즈, 의료기

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: songkc@konyang.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

기 등의 기재 표면에는 대장균, 포도상구균 등의 다양한 세균들이 달라붙으므로 기재 표면에 항균 특성을 부여하는 것도 중요한 기능이다. 현재 폴리우레탄과 폴리실록산으로 구성된 고분자 전해질 필름[9], 히알루론산과 키토산으로 구성된 다층 복합 필름[10], 은(Ag) 나노입자를 포함하는 poly(vinyl alcohol) (PVA) 필름[11], 구리(Cu) 나노입자로 코팅된 셀룰로오스 필름[12]과 같은 항균 기능을 부여하기 위한 다양한 방법들이 보고되고 있다. 이러한 다양한 항균 소재 중에서도 은 나노입자는 뛰어난 항균 특성을 보이며, 전구체인 AgNO_3 의 환원이나 열처리 등에 의해 간단히 제조될 수 있다[13].

만약 김서림 방지 표면이 항균성을 가질 수 있다면 응용 분야는 더욱 넓어질 것이다. 그러나 지금까지 보고된 다양한 소재를 이용한 코팅 중에서 김서림 방지와 항균성을 동시에 구현하는 코팅 도막 제조에 관한 연구는 거의 없었다[14-15]. 따라서 본 연구에서는 AgNO_3 를 출발물질로 하여 PVA로 환원시킴에 의해 은 나노입자를 제조하여 항균성을 나타내었으며, 여기에 carboxymethyl cellulose (CMC)를 첨가하여 김서림 방지 기능을 부여하였다. 그 후 이 용액을 기재인 PET 필름에 코팅함에 의해 김서림 방지와 항균성을 동시에 나타내는 코팅 도막을 제조하였으며, 이 과정 중 AgNO_3 와 CMC 첨가량 변화와 같은 제조변수가 코팅 도막의 항균성과 김서림 방지 등의 물성에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실험

2-1. 시약 및 재료

본 실험에서는 은 나노입자를 합성하기 위한 전구체로서 AgNO_3 (silver nitrate, 99.5%, Samchun Chemical)를 정제 없이 사용하였다. AgNO_3 의 환원제인 poly (vinyl alcohol) (PVA, 87~90% 수화도, Mw 30,000-70,000)과 김서림 방지를 위해 첨가된 carboxymethyl cellulose (CMC, Mw 90,000), 실란커플링제로 사용된(3-aminopropyl) trimethoxysilane (APTES, 97%)은 Sigma Aldrich사에서 구입하였다. 또한 코팅용 기재로서 가로 50 mm × 세로 50 mm × 두께 1T인 poly (ethylene terephthalate) (PET)를 사용하였다.

항균 실험에 사용한 균주로서 그람 양성균인 포도상구균 (*Staphylococcus aureus*, ATCC : 6538P)와 그람 음성균인 대장균 (*Escherichia coli*, ATCC : 8739)을 한국미생물 보존센터(Korean Culture Center of Microorganisms)에서 분양받아 사용하였고, 균 실험을 위해 사용된 배지는 Biosesang사의 SOB Broth, Agar와 MB Cell사의 Tryptic Soy Broth (TSB)를 사용하여 제조하였으며 실험에 사용된 물은 3차 증류수를 사용하였다.

2-2. 은 나노졸 제조

먼저 일정량의 PVA를 증류수 25 g에 용해시켜 각각 1 wt%, 3 wt%, 5 wt%의 PVA 수용액을 제조하였다. 제조된 PVA 수용액에 AgNO_3 를 각각 0.5 mg, 1 mg, 5 mg, 10 mg, 25 mg 첨가하고, 100 °C에서 1시간 동안 반응시킴에 의해 다양한 농도의 은 나노졸을 제조하였다. 그 후 은 나노졸에 다양한 양의 CMC를 첨가하여 CMC 농도를 각각 0.25 wt%, 0.5 wt%, 1 wt%, 2 wt%로 유지함에 의해 항균성과 김서림 방지 특성을 동시에 나타내는 코팅 용액을 제조하였다.

2-3. 코팅 도막 제조

기재인 PET 필름을 에탄올에 담귀 30분 동안 초음파 세척한 후

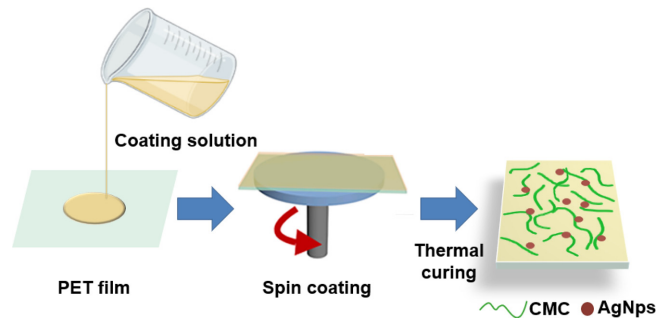


Fig. 1. Schematic representation of preparation of coating film with antibacterial and antifogging function.

증류수로 여러 번 세척하였다. 그 후 PET 기재 표면에 10분간 산소 플라즈마를 조사하여 기재 표면에 OH기를 형성하였다. 또한 김서림 방지를 위해 첨가되는 CMC를 PET 기재 표면에 그래프팅시키기 위한 전처리로 PET 기재를 증류수에 용해된 APTES 용액(1 v/v%)에 1시간 동안 침지시킨 후 건조시켰다[16]. 그 후 코팅 용액을 전처리된 PET 기재 위에 적당량 적하한 후 1분 동안 스핀 코팅(1,000 rpm/min)시킨 후 60 °C에서 5시간 동안 열경화시켜 최종의 코팅 도막을 제조하였으며, 이상의 제조공정의 개념도를 Fig. 1로 나타내었다.

2-4. 은 나노졸과 코팅 도막의 물성 측정

은 나노졸의 흡광도와 코팅 도막의 투과도를 가시광선 파장 영역에서 UV-visible spectrophotometer (UV-2450, Shimadzu)를 사용하여 측정하였다. 코팅 도막의 물 접촉각(water contact angle, WCA)은 카메라가 장착된 접촉각 측정기(Phoenix 10, Surface Electro Optics)를 사용하여 측정하였다. 한편 코팅 도막의 김서림 방지 특성은 비이커에 담긴 80 °C의 뜨거운 물 표면 5 cm 위에 시료를 올려 30초 후에 김서림 발생 여부를 관찰하여 평가하였다. 또한 antifogging이라고 인쇄된 종이를 비이커 아래에 놓아 김서림 발생으로 인한 코팅 도막의 투명도 변화를 관찰하였다. 코팅 도막의 자가 세척 능력은 코팅되지 않은 PET 기재와 코팅된 도막을 흑연 현탁액(흑연 분말 : 증류수 = 3 : 5)으로 오염시킨 후 건조된 시료를 45°로 기울인 후 시료 표면에 물방울을 떨어뜨려 시료 표면의 오염물이 제거되는지의 여부로 평가하였다.

제조된 은 나노졸의 항균성은 디스크 확산법(disk diffusion method)에 의해 측정되었다[11]. 시험균인 대장균 혹은 포도상구균을 3 mL의 액체 배지에서 37 °C에서 18시간 동안 배양한 후에, 배양된 액체 배지 30 μL 를 고체 배지 위에 스프레딩(spreading) 기법으로 도말하였다. 그 후 AgNO_3 첨가량을 조절하여 얻어진 은 나노졸을 6 mm 직경의 페이퍼 디스크 (paper disk)에 30 μL 를 점적하여 균 이 도말된 고체 배지 위에 페이퍼 디스크를 올린 후 37 °C의 incubator에서 24시간 동안 배양하였다. 그 후 페이퍼 디스크 주위의 균의 억제 영역을 2회에 걸쳐 측정하여 그 결과를 평균 값에 의해 항균성을 평가하였다.

또한 코팅 도막의 항균성은 ISO 22196 규정을 참고하여 필름 밀착법으로 평가하였다. AgNO_3 첨가량을 각각 0 mg, 0.5 mg, 1 mg으로 변화시켜 제조된 코팅 도막 위에 10^5 cfu/mL로 희석한 포도상구균과 대장균 용액 0.4 mL씩을 각각 적하한 뒤 멸균된 커버 필름

(가로 40 mm × 세로 40 mm)으로 덮어 페트리 접시를 닫고, 이 페트리 접시를 37 °C에서 24시간 동안 배양시켰다. 그 후 멸균된 액체 배지에 코팅 도막을 담지 하여 코팅 도막 표면에 부착된 균을 희석한 다음, 증류수를 이용하여 10배 연속 희석을 시행해 코팅 도막 표면에서의 균의 농도를 희석시켰다. 준비된 고체 배지에 희석된 균 1 mL를 접종하여 스프레딩(spreading) 기법으로 도말하고, 37 °C의 incubator에서 24시간 동안 배양한 후, 균 수의 상대적인 감소율을 아래 식에 의해 계산하였다.

$$\text{균 감소율 } R(\%) = (A-B)/A \times 100\% \quad (1)$$

A: 대조군의 24시간 배양 후 균주 수

B: 시험군의 24시간 배양 후 균주 수

3. 결과 및 토론

3-1. 은 나노졸 제조 및 물성 측정

AgNO₃를 출발물질로 하고 PVA를 환원제로 반응시키면 은 나노입자가 생성되는 것으로 알려져 있다[17]. 이때 PVA는 은 이온(Ag⁺)을 환원시켜 은(Ag⁰) 나노입자를 형성하며, 또한 형성된 은 나노입자가 응집되는 것을 방지하는 안정화제 역할을 한다[17]. Fig. 2는 은 나노입자의 생성 여부를 확인하기 위해 다양한 농도의 (1, 3, 5 wt%) PVA 수용액에 AgNO₃ 1 mg을 첨가하여 100 °C에서 1시간 동안 반응시켜 은 나노졸을 제조한 후, UV-vis spectrophotometer를 이용해 은 나노입자의 표면 플라즈몬 공명(surface plasmon resonance)을 측정된 결과이다. 모든 시료에서 은 나노입자의 특성 파장인 420 nm에서 최대 흡수파장을 나타내 은 나노입자가 형성되었음을 알 수 있었다[11,18,19]. 또한 환원제인 PVA 수용액의 농도가 증가할수록 흡광도 피크의 폭이 좁아지고 강도가 높아지는 경향이 나타나 생성된 은 나노입자의 크기와 농도가 증가했음을 알 수 있었다[18].

Fig. 3은 5 wt%의 PVA 수용액에 AgNO₃ 첨가량을 다양하게 변화시켜(0.5 mg, 1 mg, 5 mg, 10 mg, 25 mg) 제조된 은 나노졸의 색상을 나타낸 이미지이다. 비교적 적은 양인 0.5 mg의 AgNO₃를 첨가하였을 때는 투명한 색상을 얻을 수 있었으나, AgNO₃ 첨가량이 증가할수록 은 나노졸은 갈색으로 색상이 변화하는 것을 알 수

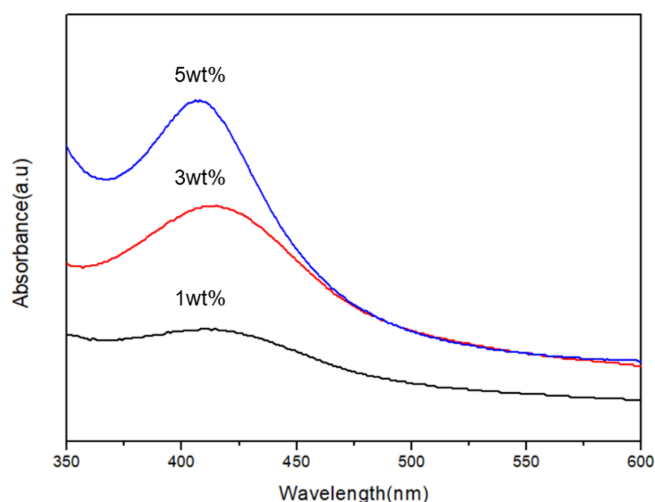


Fig. 2. UV-visible absorption spectra of silver nanosols prepared with different concentrations of PVA solutions.

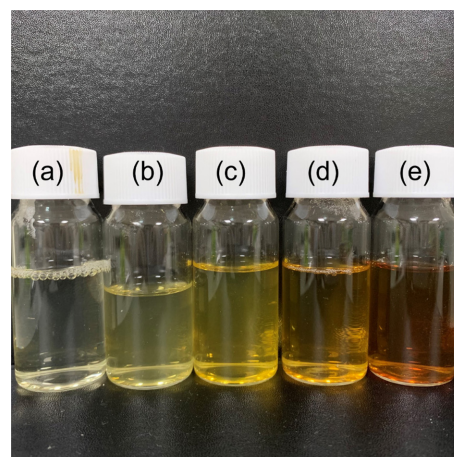


Fig. 3. Color difference of silver nanosols prepared by varying the amounts of AgNO₃ added to 5 wt% PVA aqueous solution. (a) 0.5 mg, (b) 1.0 mg, (c) 5.0 mg, (d) 10.0 mg, (e) 25.0 mg.

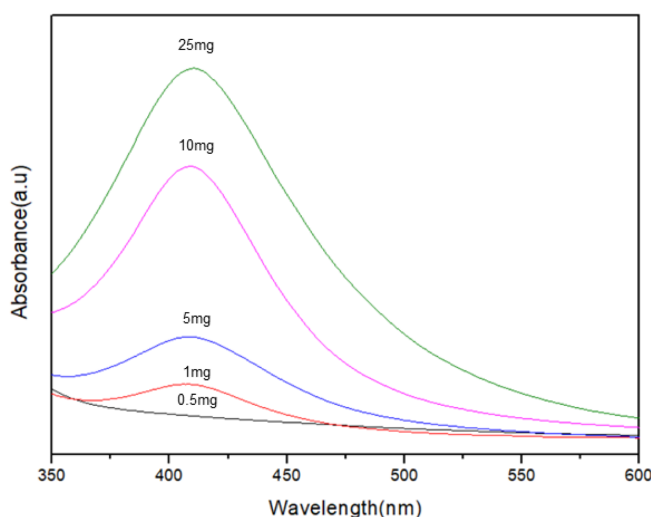


Fig. 4. UV-visible absorption spectra of silver nanosols prepared by varying the amounts of AgNO₃ added to 5 wt% PVA aqueous solution.

있었다. 이러한 색상의 변화는 은 이온(Ag⁺)의 환원에 의해 생성된 은 나노입자의 크기와 농도 변화에 의해 일어나며[20-22], AgNO₃ 첨가량이 증가할수록 생성된 은 나노입자의 크기와 농도가 증가하여 용액의 색이 갈색으로 진해짐을 알 수 있었다.

Fig. 4는 5 wt%의 PVA 수용액에 AgNO₃ 첨가량을 다양하게 변화시켜(0.5 mg, 1 mg, 5 mg, 10 mg, 25 mg) 반응시킴에 의해 은 나노입자를 생성하였으며, AgNO₃ 첨가량이 생성된 은 나노입자의 농도에 미치는 영향을 파악하기 위해 UV-vis spectrophotometer를 이용해 흡광도를 측정된 결과이다. AgNO₃ 첨가량이 증가할수록 은 나노입자의 특성 피크인 420 nm에서의 흡광도 강도가 증가함으로써 생성된 은 나노입자의 농도 및 크기가 증가함을 알 수 있었으며, 이로부터 위 Fig. 3의 은 나노졸의 색상 변화를 설명할 수 있었다.

생성된 은 나노입자의 항균력을 Fig. 5와 같이 그림 양성균인 포도상구균(*S. aureus*)과 그림 음성균인 대장균(*E. coli*)에 대해 페이퍼 디스크법을 사용해 확인하였다. 대조군인 멸균된 증류수를 분주한 페이퍼 디스크(a) 주변에서는 균 성장 억제영역이 전혀 나타나

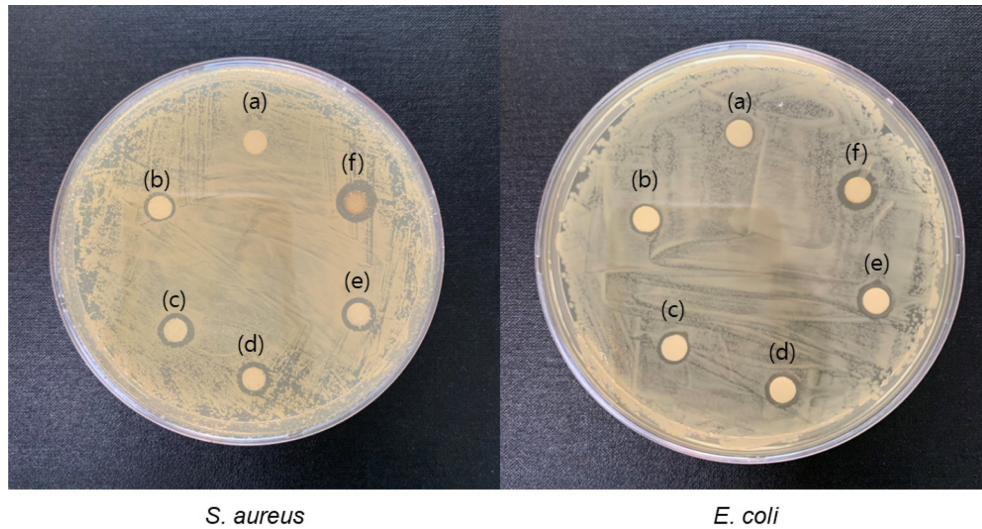


Fig. 5. Images of inhibition zones of silver nanosols prepared by varying the amounts of AgNO_3 added to 5 wt% PVA aqueous solution against *S. aureus* and *E. coli*. (a) negative control (distilled water), (b) 0.5 mg, (c) 1.0 mg, (d) 5.0 mg, (e) 10.0 mg, (f) 25.0 mg.

Table 1. Inhibition zones of silver nanosols prepared with different AgNO_3 content against *S. aureus*

Sample no.	AgNO_3 content				
	0.5 mg	1.0 mg	5.0 mg	10.0 mg	25.0 mg
1 plate	0.86	1.04	1.19	1.51	3.25
2 plate	0.94	1.06	1.00	1.61	2.33
Average	0.90	1.05	1.10	1.55	2.79

Table 2. Inhibition zones of silver nanosols prepared with different AgNO_3 content against *E. coli*

Sample no.	AgNO_3 content				
	0.5 mg	1.0 mg	5.0 mg	10.0 mg	25.0 mg
1 plate	0.64	1.00	1.03	1.20	1.65
2 plate	0.56	1.06	1.12	1.30	1.70
Average	0.60	1.03	1.07	1.25	1.67

지 않았다. 반면에 AgNO_3 첨가량을 다양하게 변화시켜 제조된 은 나노졸을 분주한 페이퍼 디스크에서는 그람 양성균인 포도상구균과 그람 음성균인 대장균 모두에 대해 AgNO_3 첨가량 증가에 따라 균 성장 억제 영역이 증가하여 항균성이 증가함을 알 수 있었다. 한편 Table 1과 2는 각각 그람 양성균인 *S. aureus*와 그람 음성균인 *E. coli*에 대해 AgNO_3 첨가량을 변화시켜 제조된 은 나노졸의 성장 억제환의 평균 길이를 나타낸 표이다. 한편 은 나노입자에 의한 항균 효과는 박테리아 세포막의 구조 파괴로 인한 세포 내 이온 및 여러 물질의 누출과 세포주기에 영향을 미침으로써 정상적인 출아 과정의 억제에 기인된다고 보고되고 있다[23].

3-2. 항균성과 김서림 방지 기능을 갖는 코팅 도막 제조

본 연구에서는 은 이온의 전구체인 AgNO_3 와 환원제인 PVA 수용액을 반응시켜 은 나노입자가 생성된 은 나노졸을 제조하였으며, 이 졸에 -OH기가 많이 함유된 CMC를 첨가하여 얻어진 용액을 기재인 PET 필름 위에 도포하여 스핀 코팅한 후 60 °C에서 열처리함에 의해 항균성과 김서림 방지 기능을 갖는 코팅 도막을 제조하였다. Fig. 6은 기재인 PET 필름과 AgNO_3 첨가량을 달리하여 (1 mg, 10 mg, 25 mg) 제조된 코팅 도막의 가시광선 투과도를 각각 나타낸 그림이다. 기재인 PET 필름의 최대 가시광선 투과율은 90.2%이

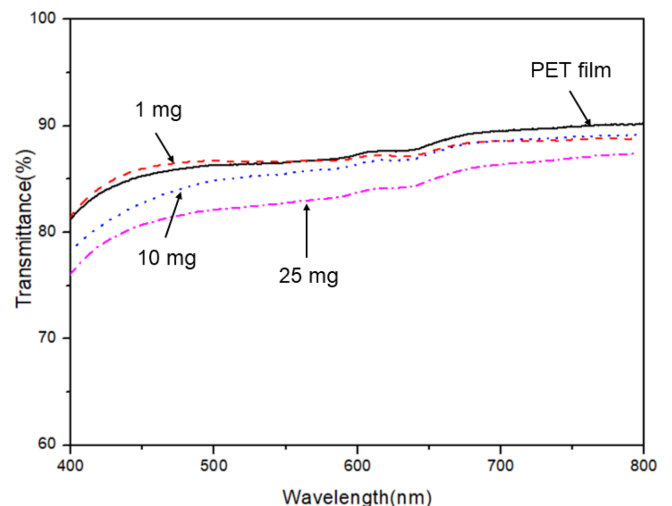


Fig. 6. Visible light transmittance of coating films prepared by varying the amounts of AgNO_3 added to 5 wt% PVA aqueous solution.

었고 평균 가시광선 투과율은 87.4%이었다. 반면에 AgNO_3 를 1 mg, 10 mg 첨가한 코팅 도막의 최대 가시광선 투과율은 모두 89.1%이었고 평균 가시광선 투과율은 각각 87.0%, 86.0%으로 PET 필름과

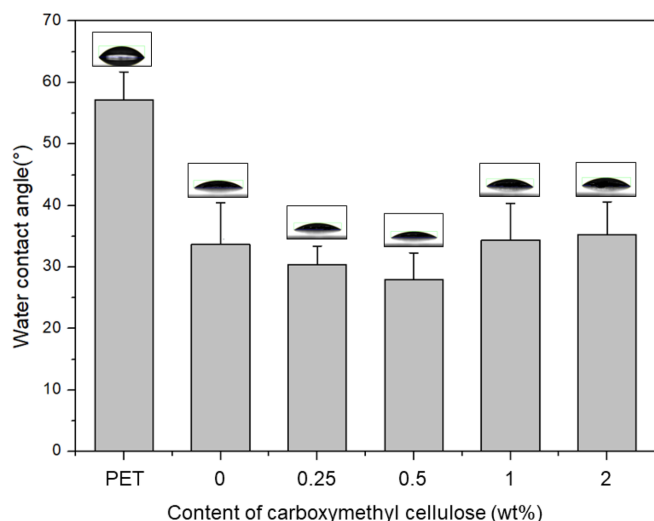


Fig. 7. Water contact angle (WCA) of coating films prepared by silver nanosols with various CMC concentrations.

유사한 투과율을 보였다. 한편 AgNO_3 를 25 mg으로 과량 첨가한 코팅 도막의 최대 가시광선 투과율은 87.4%, 평균 가시광선 투과율은 82.3%으로 감소하였으며 이때 코팅 도막은 투명한 색에서 옅은 노란색으로 색상이 변화하였다. AgNO_3 가 1 mg, 10 mg으로 적게 첨가된 코팅 도막은 코팅 되지 않은 PET 기재에 비해 평균 가시광선 투과율이 크게 저하되지 않았지만, AgNO_3 가 25 mg으로 과량으로 첨가된 경우에는 평균 가시광선 투과도가 5.1% 감소하였고, 코팅 도막의 색이 변화하였는데 이 결과는 은 나노입자의 과량 형성에 의한 평균 가시광선 투과도 감소 및 색상 변화를 발견한 이전의 보고와 일치한다[24].

Fig. 7은 5 wt%의 PVA 수용액에 AgNO_3 1 mg을 반응시켜 제조된 은 나노졸에 첨가되는 CMC 양을 각각 다르게 하여 은 나노졸 중의 CMC 농도를 각각 0 wt%, 0.25 wt%, 0.5 wt%, 1.0 wt%, 2.0 wt%로 유지한 후 60 °C에서 경화하여 제조된 코팅 도막의 물 접촉각(WCA)을 나타낸다. 코팅되지 않은 PET 기재는 57.2°, CMC가 첨가되지

않고 은 나노졸로만 제조된 코팅 도막은 33.7°의 WCA를 나타내었다. 그러나 은 나노졸 중의 CMC 농도가 0.25 wt%, 0.5 wt%, 1.0 wt%, 2.0 wt%로 증가함에 따라 코팅 도막의 WCA는 각각 30.4°, 28.0°, 34.0°, 35.3°로 감소하였다가 다시 증가하였다. 특히 CMC 농도가 0.5 wt%인 경우가 28.0°의 WCA를 보여 친수성이 가장 우수한 코팅 도막이 얻어졌다.

코팅 도막의 김서림 방지 성능을 시험하기 위해 코팅 도막을 비이커에 담긴 뜨거운 물(80 °C)로부터 방출되는 수증기와 접촉시켰다. Fig. 8a에서 알 수 있듯이 코팅되지 않은 PET 기재는 김서림 발생으로 인한 빛의 산란으로 빠르게 흐려지는 결과를 보였다. 반면에 CMC 농도가 0.5 wt%인 은 나노졸로 도포된 코팅 도막은 수증기와 접촉에도 불구하고 김서림이 발생되지 않아 코팅 도막 뒤에 있는 글자가 선명하게 보였다(Fig. 8b). 이는 코팅 도막 위에 포함되어 있는 CMC의 OH기와 수증기 분자 사이에 수소결합이 일어나 수증기가 응축되지 않고 기재 표면에 균일하게 분산되기 때문으로 판단된다[25]. 한편 Fig. 8c는 코팅되지 않은 PET 기재와 CMC가 함유된 은 나노졸로 도포된 코팅 도막이 수증기와 접촉 시 가시광선 투과율 변화를 UV-vis spectrophotometer를 사용해 측정된 결과이다. 수증기와 접촉 시 코팅되지 않은 PET 기재는 평균 가시광선 투과율이 35%로 현저하게 감소된 반면, CMC와 은 나노졸로 도포된 코

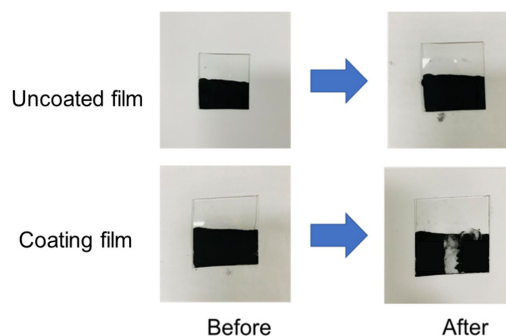


Fig. 9. Self-cleaning ability of uncoated PET substrate and the coating film prepared with silver nanosol with 0.5 wt% CMC concentration.

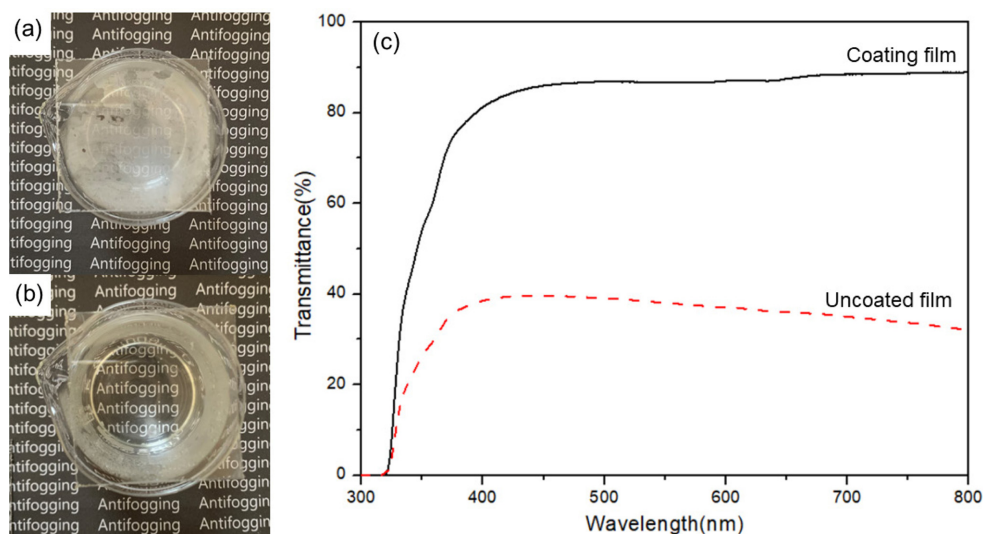


Fig. 8. Antifogging behaviors of (a) uncoated PET film and (b) coating film prepared with silver nanosol with 0.5 wt% CMC concentration. (c) Change in visible light transmittance when uncoated PET substrate and the coating film prepared with silver nanosol containing CMC are in contact with water vapor.

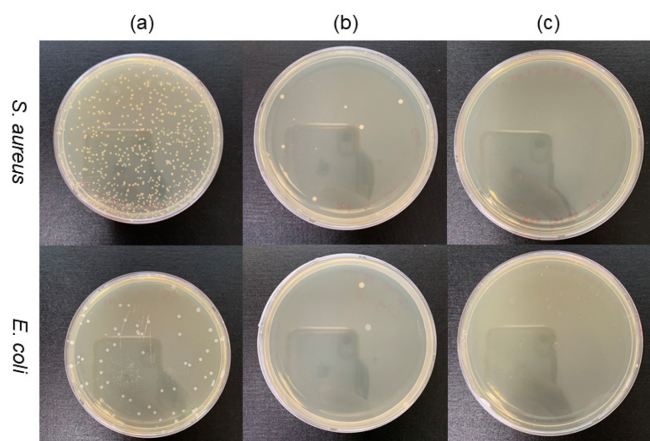


Fig. 10. Antibacterial activity against *S. aureus* and *E. coli* of (a) uncoated PET film and coating films prepared with (b) 0.5 mg AgNO_3 and (c) 1.0 mg AgNO_3 .

팅 도막의 평균 가시광선 투과율은 85%로 높은 투과율 수치를 보여 Fig. 8(a-b)의 결과와 잘 일치하는 경향을 보였다.

Fig. 9는 코팅되지 않은 PET 기재와 CMC 농도가 0.5 wt%인 은 나노졸로 코팅된 도막을 흑연 현탁액으로 오염시킨 후, 각각에 물방울을 떨어뜨려 시료 표면에 오염 물질이 제거되는지의 여부를 관찰함에 의해 자가 세척 능력을 측정된 결과이다. 코팅되지 않은 PET 기재는 물방울 투하에 의해 오염 물질이 거의 제거되지 않았으나, CMC와 은 나노졸로 코팅된 도막은 물방울의 흐름을 따라 오염 물질이 깨끗하게 제거되므로 자가 세척 성능이 우수함을 알 수 있었다.

Fig. 10은 5 wt%의 PVA 수용액에 AgNO_3 0.5 mg과 1.0 mg을 각각 반응시켜 제조된 은 나노졸에 CMC 농도를 모두 0.5 wt%로 유지시킨 용액으로 도포된 코팅 도막의 그램 양성균인 포도상구균 (*S. aureus*)과 그램 음성균인 대장균 (*E. coli*)에 대한 항균성을 필름 밀착법으로 측정된 결과이다. Fig. 10a에 알 수 있듯이 대조군인 코팅되지 않은 PET 기재에서는 다수의 포도상구균과 대장균의 집락이 관찰되었다. 반면에 AgNO_3 0.5 mg (Fig. 10b)과 1.0 mg (Fig. 10c)으로 제조된 코팅 도막은 포도상구균과 대장균의 성장이 억제되었으며 AgNO_3 첨가량이 많아질수록 성장 억제 정도가 커져 항균 효과가 우수함을 알 수 있었다. 또한 대조군 대비 균수의 상대적인 감소율은 AgNO_3 0.5 mg으로 제조한 코팅 필름에서는 포도상구균과 대장균에 대해 모두 98.5%이었고, AgNO_3 1.0 mg으로 제조한 코팅 필름은 포도상구균과 대장균에 대해 모두 99.9%를 보여 매우 우수한 항균력을 보였다.

4. 결 론

본 연구에서는 액상환원법에 의해 AgNO_3 와 PVA 수용액을 100 °C에서 1시간 동안 반응시킴에 의해 은 나노입자를 합성하였다. UV-vis spectrophotometer를 이용해 은 나노입자의 표면 플라즈몬 공명을 측정한 결과, 모든 시료에서 은 나노입자의 특성 파장인 420 nm에서 최대 흡수파장을 나타내 은 나노 입자가 형성되었음을 알 수 있었다. 생성된 은 나노입자의 항균력을 그램 양성균인 포도상구균과 그램 음성균인 대장균에 대해 페이퍼 디스크법을 사용해

확인한 결과, 대조군인 멸균된 증류수를 분주한 페이퍼 디스크 주변에서는 균 성장 억제영역이 전혀 나타나지 않았다. 반면에 AgNO_3 첨가량을 다양하게 변화시켜 제조된 은 나노졸을 분주한 페이퍼 디스크에서는 그램 양성균인 포도상구균과 그램 음성균인 대장균 모두에 대해 AgNO_3 첨가량 증가에 따라 균 성장 억제 영역이 증가하여 항균성이 증가함을 알 수 있었다.

은 나노졸에 CMC를 첨가하고 이 용액을 기재인 PET 필름 위에 스핀 코팅 후 60 °C에서 열처리함에 의해 항균성과 김서림 방지 기능을 갖는 코팅 도막을 제조하였다. 코팅 도막이 80°C의 수증기와 접촉 시 코팅되지 않은 PET 기재는 김서림 발생으로 인한 빛의 산란이 발생해 빠르게 흐려진 결과를 보였다. 반면에 CMC가 함유된 은 나노졸로 도포된 코팅 도막은 수증기와 접촉에도 불구하고 김서림이 발생되지 않았다. 코팅되지 않은 PET 기재와 CMC가 함유된 은 나노졸로 도포된 코팅 도막을 흑연 현탁액으로 오염시킨 후 물방울을 떨어뜨려 자가 세척 능력을 측정된 결과, 코팅되지 않은 PET 기재는 오염 물질이 거의 제거되지 않았으나, CMC가 함유된 은 나노졸로 코팅된 도막은 물방울의 흐름을 따라 오염 물질이 깨끗하게 제거되어 자가 세척 성능이 우수하였다. 코팅 도막의 그램 양성균인 포도상구균과 그램 음성균인 대장균에 대한 항균성을 필름 밀착법으로 측정된 결과, 코팅되지 않은 PET 기재에서는 다수의 포도상구균과 대장균의 집락이 관찰되었다. 반면에 CMC가 함유된 은 나노졸로 코팅된 도막은 포도상구균과 대장균의 성장이 억제되었으며 코팅 용액 중의 AgNO_3 첨가량이 많아질수록 성장 억제 정도가 커져 항균 효과가 우수하였다. 본 연구를 통해 개발된 코팅 도막은 김서림 방지, 자가 세척 및 항균의 기능이 있으므로 광학렌즈, 의료기기, 식품 포장재 등으로 폭 넓게 적용될 수 있다.

감 사

이 논문은 2023년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국산업기술평화원의 바이오융복합기술 전문인력 양성사업의 지원을 받아 수행된 연구임(No. P0017805).

References

1. Chang, C. C., Huang, F. H., Chang, H. H., Don, T. M., Chen, C. C. and Cheng, L. P., "Preparation of Water-Resistant Antifog Hard Coatings on Plastic Substrate," *Langmuir*, **28**, 17193-17201 (2012).
2. Chang, C. C., Lin, Z. M. and Cheng, L. P., "Preparation of Superhydrophilic Nanosilica/Polyacrylate Hard Coatings on Plastic Substrate for Antifogging and Frost-Resistant Applications," *J. Appl. Polym. Sci.*, **48144**, 1-8(2019).
3. Chang, C.-C., Tsai, T.-Y. and Cheng, L.-P., "Preparation of Nanosilica/Polyacrylate Antifog Coatings on Polycarbonate Substrates," *J. Appl. Sci. Eng.*, **22**, 153-162(2019).
4. Chang, C. C., Lin, Z. M. and Cheng, L. P., "Preparation of Organic-Inorganic Hybridized Dual-Functional Antifog/Antireflection Coatings on Plastic Substrates," *J. Appl. Polym. Sci.*, **48822**, 1-7(2019).
5. Bretler, S., Kanovsky, N., Iline-Vul, T., Cohen, S. and Margel, S., "In-Situ Thin Coating of Silica Micro/Nano-Particles on Polymeric Films and Their Anti-Fogging Application," *Colloids Surf.*

- A. Physicochem. Eng. Asp.*, **125444**, 1-9(2020).
6. Wei, H.-S., Liu, K.-T., Chang, Y.-C., Chan, C.-H., Lee, C.-C. and Kuo, C.-C., "Superior Mechanical Properties of Hybrid Organic-Inorganic Superhydrophilic Thin Film on Plastic Substrate," *Surf. Coat. Technol.* **320**, 377-382(2017).
 7. Xu, X., Zhu, T., Zheng, W., Xian, C., Huang, J., Chen, Z., Cai, W., Zhang, W. and Lai, Y., "A Robust and Transparent Hydrogel Coating for Sustainable Antifogging with Excellent Self-Cleaning and Self-Healing Ability," *Chem. Eng. J.* **137879**, 1-9(2023).
 8. Zhang, X. and He, J., "One-Step Construction of Antifogging and Frost-Resisting Coatings on Flexible Substrates," *Int. J. Nanosci.*, **1460015**, 1-4(2015).
 9. Xu, C.-A., Qu, Z., Lu, M., Meng, H., Zhan, Y., Chen, B., Wu, K. and Shi, J., "Effect of Rosin on the Antibacterial Activity Against *S.aureus* and Adhesion Properties of Uv-Curable Polyurethane/Polysiloxane Pressure-Sensitive Adhesive," *Colloids Surf. A. Physicochem. Eng. Asp.* **126146**, 1-10(2021).
 10. Pérez-Álvarez, L., Ruiz-Rubio, L., Azua, I., Benito, V., Bilbao, A. and Vilas-Vilela, J. L., "Development of Multiactive Antibacterial Multilayers of Hyaluronic Acid and Chitosan onto Poly(ethylene terephthalate)," *Eur. Polym. J.*, **112**, 31-37(2019).
 11. Bryaskova, R., Pencheva, D., Kale, G. M., Lad, U. and Kantardjiev, T., "Synthesis, Characterization and Antibacterial Activity of PVA/TEOS/Ag-Np Hybrid Thin Films," *J. Colloid Interface Sci.*, **349**, 77-85(2010).
 12. Jia, B., Mei, Y., Cheng, L., Zhou, J. and Zhang, L., "Preparation of Copper Nanoparticles Coated Cellulose Films with Antibacterial Properties Through One-Step Reduction," *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**, 2897-2902(2012).
 13. Fragal, V. H., Cellet, T. S., Pereira, G. M., Fragal, E. H., Costa, M. A., Nakamura, C. V., Asefa, T., Rubira, A. F. and Silva, R., "Covalently-Layers of PVA and PAA and in Situ Formed Ag Nanoparticles as Versatile Antimicrobial Surfaces," *Int. J. Biol. Macromol.*, **91**, 329-337(2016).
 14. Ren, J., Kong, R., Gao, Y., Zhang, L. and Zhu, J., "Bioinspired Adhesive Coatings from Polyethylenimine and Tannic Acid Complexes Exhibiting Antifogging, Self-Cleaning, and Antibacterial Capabilities," *J. Colloid. Interface. Sci.*, **602**, 406-414(2021).
 15. Min, T., Zhu, Z., Sun, X., Yuan, Z., Zha, J. and Wen, Y., "Highly Efficient Antifogging and Antibacterial Food Packaging Film Fabricated by Novel Quaternary Ammonium Chitosan Composite," *Food Chem.*, **125682**, 1-8(2020).
 16. Castillo, G. A., Dickey, M. D., Gorman, C. B., Genzer, J. and Efimenko, K., "Deposition of Silicate Coatings on Poly(ethylene terephthalate) for Improved Scratch and Solvent Resistance," *J. Appl. Polym. Sci.*, **139**(11), e51800(2022).
 17. Zielińska, A., Skwarek, E., Zaleska, A., Gazda, M. and Hupka, J., "Preparation of Silver Nanoparticles with Controlled Particle Size," *Procedia Chem.*, **1**(2), 1560-1566(2009).
 18. Lee, S. M., Lee, B. S., Byun, T. G. and Song, K. C., "Preparation and Antibacterial Activity of Silver-Doped Organic-Inorganic Hybrid Coatings on Glass Substrates," *Colloids Surf. A: Physicochem Eng. Asp.*, **355**, 167-171(2010).
 19. Lee, S. M., Song, K. C. and Lee, B. S., "Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles Prepared by a Chemical Reduction Method," *Korean J. Chem. Eng.*, **27**, 688-692(2010).
 20. Edison, T. J. I. and Sethuraman, M. G., "Instant Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Terminalia Chebula Fruit Extract and Evaluation of Their Catalytic Activity on Reduction of Methylene Blue," *Process Biochem.*, **47**, 1351-1357(2012).
 21. Darroudi, M., Ahmad, M. B., Abdullah, A. H., Ibrahim, N. A. and Shameli, K., "Effect of Accelerator in Green Synthesis of Silver Nanoparticles," *Int. J. Mol. Sci.*, **11**, 3898-3905(2010).
 22. Ahmed, S., Saifullah, Ahmad, M., Swami, B. L. and Ikram, S., "Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Azadirachta Indica Aqueous Leaf Extract," *J. Radiat. Res. Appl. Sci.*, **9**, 1-7(2016).
 23. Kim, J. Y., Kim, T. and Yoon, J., "Antimicrobial Activity and Mechanism of Silver," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **20**, 251-257(2009).
 24. Liu, S., He, J., Xue, J. and Ding, W., "Efficient Fabrication of Transparent Antimicrobial Poly(vinyl alcohol) Thin Films," *J. Nanopart. Res.*, **11**, 553-560(2007).
 25. Zhang, X. and He, J., "Hydrogen-Bonding-Supported Self-Healing Antifogging Thin Films," *Sci. Rep.*, **5**, 9227, 1-4(2015).

Authors

Ho Chan Kwon: Master's course, Department of Biomedical Materials, Konyang University, 158 Gwanjeodong-ro, Seo-gu, Daejeon 35365, Korea; 22806501@konyang.ac.kr

Ki Chang Song: Professor, Department of Biomedical Materials, Konyang University, 158 Gwanjeodong-ro, Seo-gu, Daejeon 35365, Korea; songkc@konyang.ac.kr