

Glycidyltrimethylammonium Chloride(GTAC)를 이용한 양모 섬유 표면의 Silver Nanoparticle 부착

Attachment of Silver Nanoparticles to the Wool Fiber Using Glycidyltrimethylammonium Chloride(GTAC)

*Corresponding author

Jaewoong Lee
jaewlee@yu.ac.kr

이승영, 설인환¹, 이재웅*

영남대학교 융합섬유공학과, ¹금오공과대학교 소재디자인공학과

Seungyoung Lee, In Hwan Sul¹ and Jaewoong Lee*

Department of Textile Engineering and Technology, Yeungnam University, Gyeongsan, Korea

¹Department of Materials Design Engineering, Kumoh National Institute of Technology, Gumi, Korea

Received_April 29, 2016

Revised_May 19, 2016

Accepted_June 02, 2016

Abstract Silver nanoparticles(AgNPs) were attached to wool fibers using glycidyltrimethylammonium chloride(GTAC), which is a type of quaternary ammonium salt. GTAC, which contains an epoxy functional group that, under high temperatures, generates a ring-opening reaction with wool fibers, which contain the amine group. Then, the AgNPs are attached to the surface of the GTAC-treated wool fibers by treatment with a silver colloidal solution. The process involves the following procedures: (1) The wool fibers are immersed in the GTAC solution, followed by pre-drying at 80°C and curing at 180°C to induce an alteration in the chemical structure; and (2) the wool fibers treated with GTAC are immersed in the silver colloid at 40°C for 120 min to chemically induce a strong attachment of the AgNPs to the wool fibers. Scanning electron microscopy was used to analyze the influence of the concentrations of GTAC and the silver colloid, as well as the influence of the applied temperature of the silver colloid on the wool fibers, and the influence of the morphological changes in the wool fiber surfaces. As a result, the enhanced concentrations of GTAC and the silver colloid together with an elevated applied temperature of silver colloid have a tendency to increase in Ag atomic%.

Textile Coloration and Finishing

TCF 28-2/2016-6/70-76

©2016 The Korean Society of Dyers and Finishers

Keywords silver nanoparticles, quaternary ammonium salt, antibacterial, wool fiber, epoxy ring

1. 서론

양모 섬유는 케라틴으로 알려진 α -아미노산의 축합에 의해 형성되는 단백질 그룹으로 독특한 크립프 구조가 있어 탁월한 탄력성과 보온성을 가지고 있음과 동시에 특유의 포근한 색상감으로 의류 전반에 매우 애용되고 있다. 또한 보온성, 흡수성, 탄력성, 난연성 등을 가지고 있어 의류 제품, 카펫, 담요 등 사용 범위가 매우 넓으며 특히 양모 felt는 공업용으로도 널리 사용된

다¹⁾. 이러한 양모 섬유는 특성상 큰 표면적과 수분 흡수성 때문에 미생물에 의해 오염이 되기 쉬우므로 제품의 보호를 위해 항균처리는 필수적이다. 양모 섬유에 항균성을 부여하는 연구는 지속적으로 선행되었고 다양한 항균 물질을 적용해 왔다²⁻⁷⁾.

효과적인 항균 물질 중의 하나인 Silver Nanoparticles(AgNPs)는 인체에는 독성이 거의 없는 반면 박테리아, 바이러스, 조류, 곰팡이 등 일부 생명체에는 강한 독성을 나타내기 때문에 항균, 항생 처리에 사용

되어 왔다. 또한 AgNPs는 고무, 멤브레인, 필터 그리고 섬유 등 다양한 고분자 재료에 적용되고 있으며 특히 섬유 재료에 적용시키는 기술은 지속적이고 광범위하게 진행되고 있다⁸⁻¹⁵⁾. 하지만 AgNPs는 반응기가 없어서 직접적으로 섬유에 부착시키기에는 한계가 있으며, 이를 극복하기 위해 가교제를 사용하여 화학적으로 결합시키거나¹⁶⁾, Ag 이온을 환원시키는 방법¹⁷⁾ 또는 물리적으로 결합시키는 방법^{18,19)}을 사용해 왔다.

Glycidyltrimethylammonium chloride(GTAC)는 4급 암모늄염 화합물의 하나로 널리 사용되는 항균 물질이다. 4급 암모늄염 화합물은 암모늄 이온(NH_4^+)의 수소가 모두 알킬기나 아릴기로 치환된 화합물을 말하며 질소 원자에 수소가 붙어있지 않기 때문에 아민과 달리 그 수산화물은 강염기이다. 4급 암모늄염 화합물의 항균성은 음이온으로 하전된 미생물의 표면에 양이온인 4급 암모늄염 화합물이 흡착되어 세포벽을 통해 항균 물질이 확산된 다음 세포질 막이 파괴되면서 미생물의 생체활성을 방해함으로써 발현된다²⁰⁻²²⁾. 이러한 4급 암모늄염 화합물의 일종인 GTAC는 예폭시 링을 가지고 있어 고온에서 처리할 경우 개환반응이 일어나면서 티올기(-SH), 아민기(-NH₂), 수산기(-OH) 그리고 metal halide와 결합이 가능하다. 따라서 GTAC는 항균성을 가지는 동시에 티올기(-SH), 아민기(-NH₂), 수산기(-OH) 또는 metal halide를 가진 고분자 물질에 부착이 가능하므로 항균제뿐만 아니라 가교제 역할도 할 수 있다(Figure 1).

AgNPs의 경우 항균제로써 많은 연구가 선행되어 왔으나, 섬유에 화학적으로 결합시키기에는 그 적용 범위가 한정되어 있다. 그래서 본 연구에서는 아민기(-NH₂)를 가진 양모 섬유에 기존에는 적용되지 않은 방법 즉, GTAC를 처리한 뒤 양모 섬유 표면에 AgNPs를 효과적으로 부착시키는 것을 목적으로 하여 GTAC의

농도, AgNPs의 농도 및 AgNPs의 처리 온도에 따른 AgNPs의 부착량을 확인하여 면에서의 품질수준을 검토하고자 하였다.

2. 실험

2.1 Glycidyltrimethylammonium Chloride (GTAC) 처리

Glycidyltrimethylammonium Chloride(GTAC)를 증류수에 희석시킨 뒤 GTAC 수용액과 양모 표면의 효과적인 접착을 위하여 비이온계면활성제(triton X-100)를 1%(v/v)첨가한 용액에 양모 섬유(125g/m², ISO105-F01)를 30분간 침지시켰다. GTAC의 고착을 위해 80°C에서 20분간 예비건조 후 180°C에서 10분간 열처리를 시킨 후 증류수에 2번씩 수세하여 상온에서 24시간 건조시켰다.

2.2 Silver Nanoparticles(AgNPs) 부착

GTAC가 코팅된 양모 섬유를 Silver 콜로이드(30,000 ppm, Water base, Nanomix) 용액에 넣고 40°C에서 100rpm으로 셰이킹 한 뒤 증류수에 각각 2번씩 수세하여 상온에서 24시간 건조시켰다.

2.3 투과전자현미경 분석

양모 섬유에 AgNPs를 부착시키기 위해 사용한 Silver 콜로이드의 분산 상태 및 나노 입자의 크기를 확인하기 위해 투과전자현미경(H-7600, Hitachi, Japan)을 사용하여 가속전압 100.0kV하에서 관찰하였다.

2.4 주사전자현미경-에너지분산 X선 분광 분석

AgNPs가 부착된 양모 섬유의 표면 형상 및 부착된 성분 분석을 위해 시료를 백금으로 코팅한 뒤 주사전자

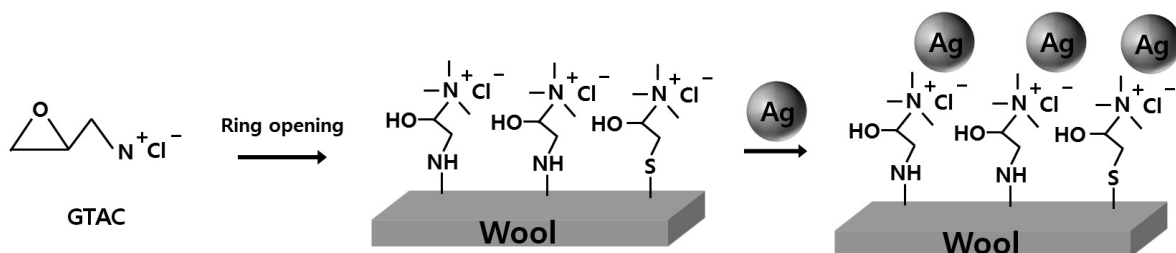


Figure 1. Reaction scheme between AgNPs and wool fiber treated with GTAC.

현미경(S-4100, Hitachi, Japan)을 사용하여 15kV의 가속 전압 하에서 2000배의 배율로 관찰하였다.

2.5 세탁견뢰도 평가

양모 섬유에 부착된 AgNPs의 견뢰도를 확인하기 위하여 견뢰도 시험기(Dong Yang Lab, D7-0850)를 사용하여 KS K ISO 105-C10:2006의 방법으로 세탁 견뢰도를 측정하였다. 세제용액 농도 0.5wt%, 세탁 온도 40°C, 세탁 시간 30분의 조건으로 총 5회 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Silver 콜로이드 특성 분석

양모 섬유에 AgNPs를 부착시키기 위해 사용한 Sil-

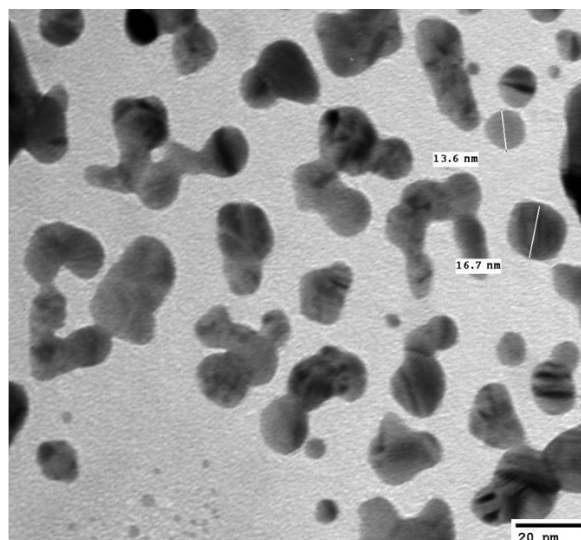


Figure 2. TEM image of silver nanoparticles in silver colloid solution.

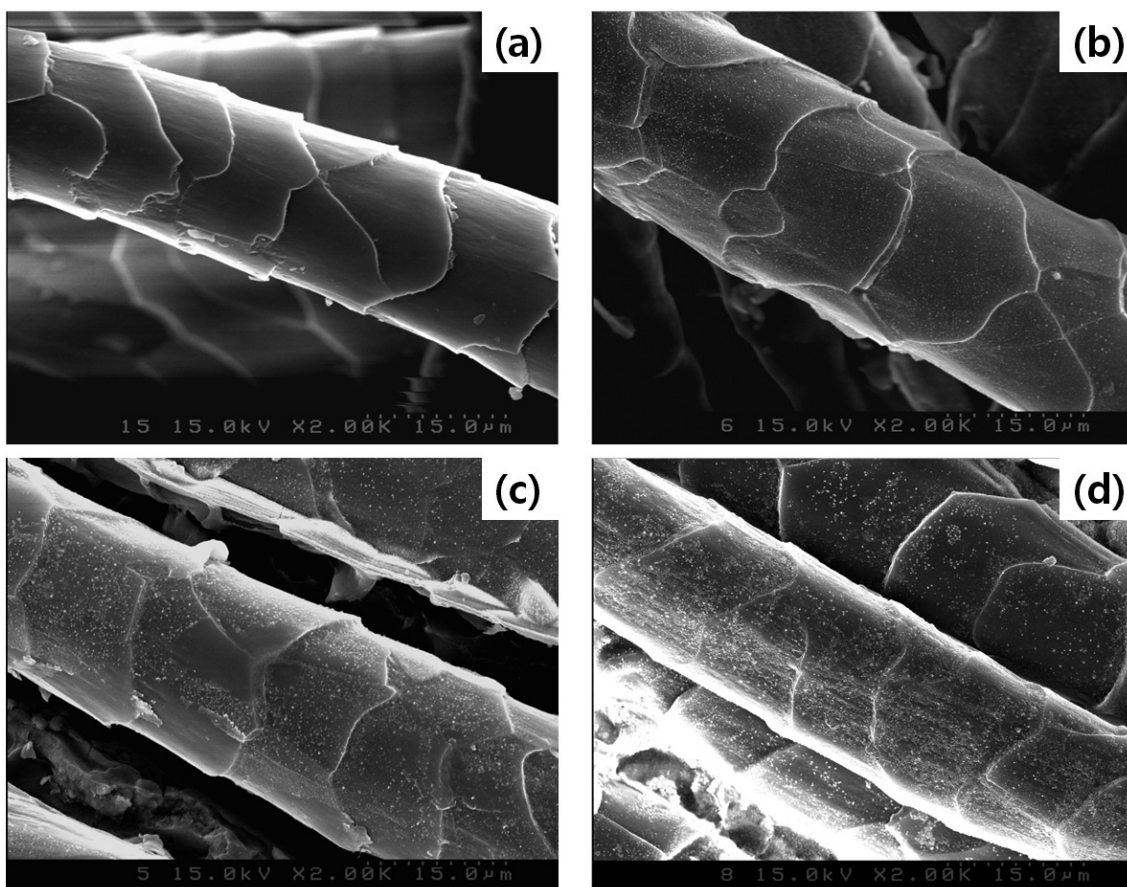


Figure 3. SEM micrographs of wool fibers: (a) treated with GTAC(30%, v/v), (b) treated with GTAC(30%, v/v) and AgNPs(5000 ppm), (c) treated with GTAC(30%, v/v) and AgNPs(10000 ppm), and (d) treated with GTAC(30%, v/v) and AgNPs(30000 ppm).

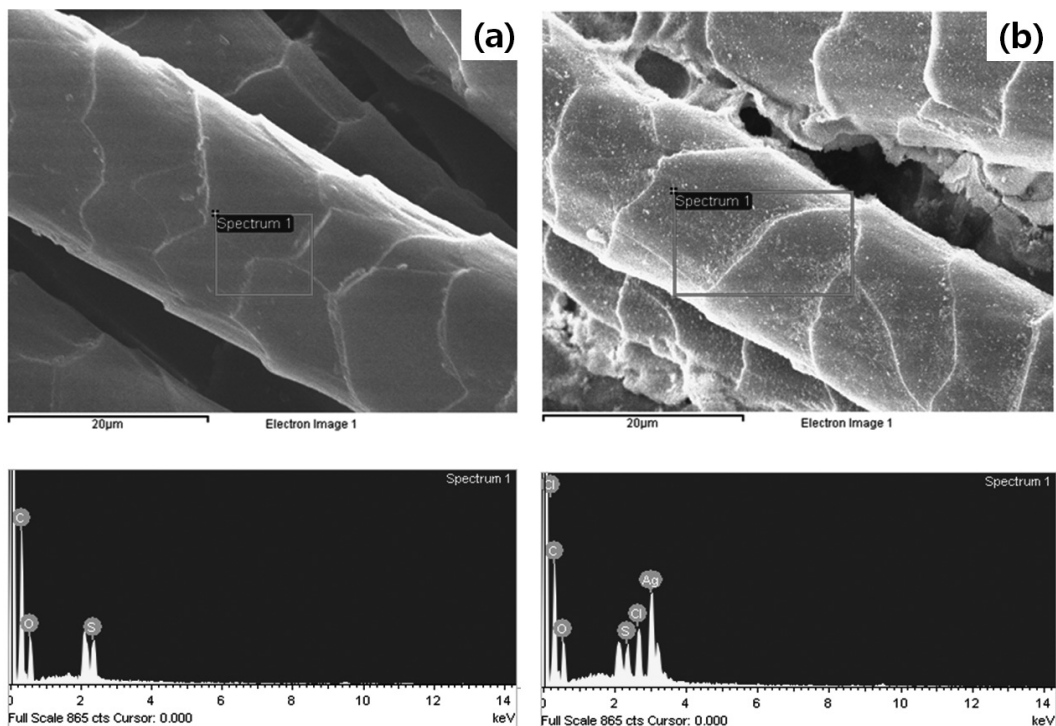


Figure 4. SEM-EDS micrograph of wool fibers: (a) naive wool fiber and (b) wool fiber treated with GTAC(30%, v/v) and AgNPs(30000 ppm).

ver 콜로이드 용액 내에 분산되어 있는 AgNPs의 분산과 크기를 확인하기 위해 투과전자현미경을 사용하여 100,000배의 배율로 관찰하여 Figure 2에 나타내었다.

Figure 2를 살펴보면 AgNPs의 크기는 9~25nm의 범위로 분산되어 있었으며, AgNPs의 평균 크기는 13 ± 4 nm로 관측되었다.

3.2 AgNPs가 부착된 양모 섬유 표면 특성 및 원소 분석

Silver 콜로이드 용액의 농도에 따른 AgNPs가 부착된 양모 섬유의 표면 특성을 확인하기 위하여 SEM을 측정하여 Figure 3에 나타내었다.

Figure 3의 (a)를 보면 GTAC만 처리한 시료의 표면이 평활한 것을 확인할 수 있었으며, (b), (c) 그리고 (d)는 AgNPs를 처리함으로써 표면의 평활성이 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 특히 10000ppm의 Silver 콜로이드로 처리한 (c)보다 30000ppm으로 처리한 (d)의 표면이 상대적으로 더 평활성이 저하된 것을 볼 수 있으며 이를 통해 Silver 콜로이드 용액의 농도가 증가할수록 처리한 양모 섬유의 표면이 상대적으로 부착물이 증가하는 것을 확인할 수 있다.

SEM-EDS를 사용하여 AgNPs가 부착된 양모 섬유

의 표면 원소 및 형태적 특성 분석과 GTAC의 농도, AgNPs의 농도, AgNPs의 처리 온도에 따른 양모 섬유에 부착된 Ag atomic% 측정하여, Figure 4와 Figure 5에 나타내었다.

Figure 4의 (b)를 보면 GTAC 및 AgNPs를 처리한 시료 표면에 Cl 및 Ag원소가 존재하는 것을 확인할 수 있으며, Cl은 GTAC에 포함된 원소로서 GTAC의 존재를 확인할 수 있었다.

3.3 처리 조건별 AgNPs 부착량 분석

3.3.1 GTAC 농도의 영향

증류수에 희석시켜 2, 4, 6, 8, 10, 20, 30, 40%(v/v) 농도로 제조한 GTAC용액에 양모 섬유를 처리한 후 30000ppm의 Silver 콜로이드 용액에 40℃에서 처리한 양모 섬유의 Ag atomic%를 측정하여 Figure 5의 (a)에 나타내었다.

GTAC의 농도가 증가할수록 Ag atomic%가 증가하였으며 특히 GTAC농도 6%(v/v)에서 8%(v/v) 그리고 10%(v/v)에서 20%(v/v)사이에서 급격하게 Ag atomic%가 증가하였고 20%(v/v)에서 40%(v/v)까지는 상대적으로 더디게 증가하였다. 이는 반응기인 에폭

시 링을 가진 GTAC의 농도가 증가할수록 에폭시 링의 개환반응에 의해 GTAC가 양모 섬유에 아민기(-NH₂) 혹은 티올기(-SH)와 결합하여 AgNPs와 결합할 수 있는 작용기가 증가하였기 때문이라고 추정되며, GTAC 농도 30%(v/v)정도가 임계치라고 여겨진다.

3.3.2 Silver 콜로이드 농도의 영향

30000ppm의 Silver 콜로이드 용액을 물에 희석시켜 각각 2500, 5000, 7500, 10000, 20000, 30000ppm으로 제조한 뒤 30%(v/v)의 GTAC 농도에서 처리한 양모 섬유에 넣어 40℃에서 처리한 시료들의 Ag atomic%를 측정하여 Figure 5의 (b)에 나타내었다. Silver 콜로이드의 농도가 증가할수록 양모 섬유표면에 부착된 Ag atomic%가 증가하였으며 Silver 콜로이드의 농도 20000ppm과 30000ppm에서 처리한 시료의 Ag atomic%는 큰 차이가 없었다. 이는 콜로이드내의 AgNPs의 농도가 증가함에 따라 양모 섬유에 처리된 GTAC에 부착된 AgNPs의 양이 증가된 것으로 여겨지며 Silver 콜로이드 농도 20000ppm이 임계치라고 생각된다.

3.3.3 처리 온도의 영향

Figure 5의 (c)는 30%(v/v)의 GTAC 농도에서 처리한 양모 섬유를 20000ppm의 Silver 콜로이드 용액에 침지시킨 뒤 각각 0, 20, 30, 40, 60, 80℃에서 처리한 양모 섬유 표면 Ag atomic%를 나타낸 것이다. 처리 온도가 높아질수록 Ag atomic%가 증가하는 경향을 보여 80℃에서 AgNPs가 가장 많이 부착되었으며 0℃에서는 상대적으로 소량 부착된 것을 확인할 수 있었다. 이는 높은 온도에서 처리할수록 GTAC와 AgNPs사이의 반응성이 증가되어 상대적으로 많은 AgNPs가 부착된 것으로 생각되며, 0℃에서도 AgNPs가 부착된 것을 보아 일정 온도 이상에서만 반응성이 일어난 것이 아니라 상대적으로 낮은 온도범위에서도 반응성이 있다는 것을 알 수 있다.

3.4 AgNPs가 부착된 양모 섬유의 부착 내구성

양모 섬유 표면에 부착된 AgNPs의 부착 내구성 평가를 위하여 세탁 견뢰도 실험을 실시한 후 그 결과를 Figure 6에 나타내었다.

총 5회 세탁을 실시한 결과, 양모 섬유에 부착된 AgNPs의 atomic%가 세탁횟수에 따라 점차적으로 감

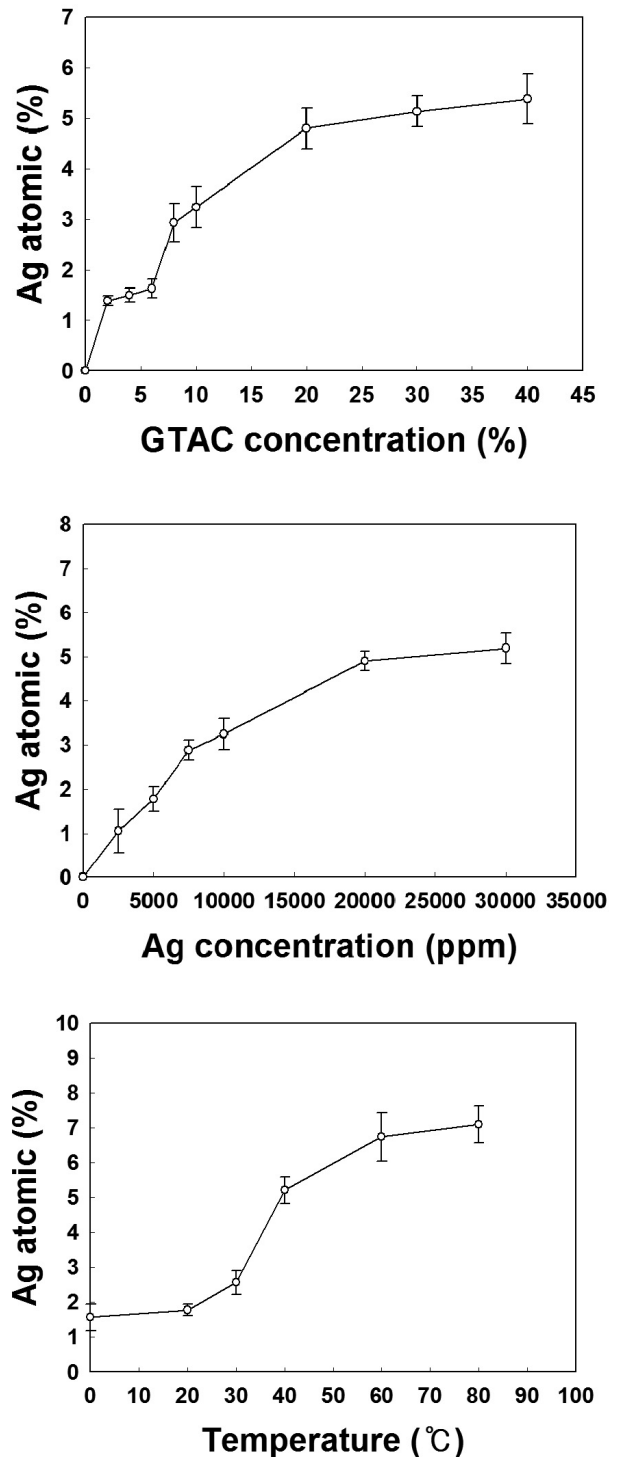


Figure 5. Different approaches to increase Ag atomic (%) on the wool fiber: (a) atomic (%) of Ag on wool fiber surface treated with GTAC and AgNPs at different GTAC concentration, (b) atomic (%) of Ag on wool fiber surface treated with GTAC and AgNPs at different Ag concentration, and (c) atomic (%) of Ag on wool fiber surface treated with GTAC and AgNPs at different temperatures.

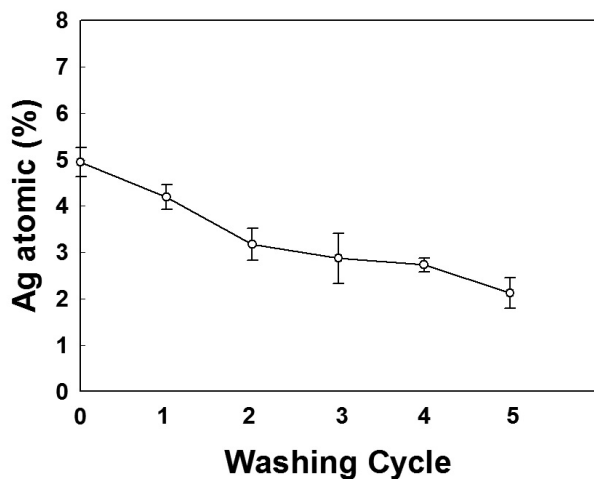


Figure 6. Atomic (%) of Ag on wool fiber surface treated with GTAC and AgNPs after washing.

소하는 것을 볼 수 있었으며 특히 세탁 2회까지는 양모 섬유에 부착된 AgNPs의 atomic%가 현저하게 감소하였다. 이에 반해 3회에서 5회까지는 상대적으로 적게 감소되었다. 마지막으로 5회 세탁한 양모 섬유의 경우 Ag atomic%가 2.12%였으며, 이는 세탁전의 함량대비 42%의 유지율에 해당함을 알 수 있었다. 이러한 유지율을 근거로 볼 때 양모 섬유에 GTAC처리후 부착된 AgNPs는 세탁 견뢰도가 현저히 높지는 않았으나, 단순한 미고착 수준의 부착은 아닌 것으로 여겨진다. 즉, 섬유상에 부착된 일부 나노입자($13 \pm 4\text{nm}$)가 세탁시 마찰에 의해 탈락이 이루어진 것으로 추정된다.

4. 결 론

GTAC를 사용하여 양모 섬유에 AgNPs를 효과적으로 부착하였다. GTAC의 농도, AgNPs의 농도가 증가할수록, 그리고 AgNPs의 처리 온도가 높아질수록 양모 섬유표면 Ag atomic%가 증가하였으며 특히 0°C에서도 GTAC와 AgNPs사이에 반응이 일어난다는 것을 확인함으로써 GTAC는 낮은 온도에서도 반응성이 있다는 것을 알 수 있었다. 이를 근거로 GTAC는 넓은 온도범위에서 사용이 가능한 효과적인 가교제라는 것을 검증하였으며 본 연구에서는 아민기(-NH₂) 및 티올기(-SH)를 가진 양모 섬유에 사용하였지만 에폭시 링과 반응할 수 있는 티올기(-SH), 아민기(-NH₂) 이외에 수산기(-OH)를 가진 물질에도 AgNPs를 효과적으로 부착하는 것이 가능할 것으로 여겨진다.

섬유 및 고분자 물질에 널리 사용되는 효과적인 항균제인 AgNPs를 GTAC용액에 침지시킨 양모 섬유 이외에 다양한 섬유소재에도 효과적으로 적용이 가능할 것으로 기대된다.

References

1. D. Kartofelev and A. Stulov, Propagation of Deformation Waves in Wool Felt, *Acta. Mech. Solida Sin.*, **225**, 3103(2014).
2. M. Pollini, F. Paladini, A. Licciulli, A. Maffezzoli, I. Nicolais, and A. Sannino, Silver-Coated Wool Yarns with Durable Antibacterial Properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **125**, 2239(2012).
3. F. S. Ghaheh, S. M. Mortazavi, F. Alihosseini, A. Fasihi, A. S. Nateri, and D. Abedi, Assessment of Antibacterial Activity of Wool Fabrics Dyed with Natural Dyes, *J. Clean. Prod.*, **72**, 139(2014).
4. G. Freddi, T. Arai, G. M. Colonna, A. Boschi, and M. Tsukada, Binding of Metal Cations to Chemically Modified Wool and Antimicrobial Properties of the Wool-Metal Complexes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 3513(2001).
5. M. Diz, M. R. Infante, P. Erra, and A. Manresa, Antimicrobial Activity of Wool Treated with a New Thiol Cationic Surfactant, *Textile. Res. J.*, **71**, 695(2001).
6. P. Zhu and G. Sun, Antimicrobial Finishing of Wool Fabrics Using Quaternary Ammonium Salts, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 1037(2004).
7. H. Y. Ki, J. H. Kim, S. C. Kwon, and S. H. Jeong, A Study on Multifunctional Wool Textiles Treated with Nano-Sized Silver, *J. Mater. Sci.*, **42**, 8020(2007).
8. C. H. Xue, J. Chen, W. Yin, S. T. Jia, and J. Z. Ma, Superhydrophobic Conductive Textiles with Antibacterial Property by Coating Fibers with Silver Nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 2468(2012).
9. C. Y. Chen and C. L. Chiang, Preparation of Cotton Fibers with Antibacterial Silver Nanoparticles, *Mater. Lett.*, **62**, 3607(2008).
10. D. Wei, W. Sun, W. Qian, Y. Ye, and X. Ma, The Synthesis of Chitosan-Based Silver Nanoparticles and Their

- Antibacterial Activity, *Carbohydr. Res.*, **344**, 2375(2009).
11. W. K. Jung, H. C. Koo, K. W. Kim, S. Shin, S. H. Kim, and Y. H. Park, Antibacterial Activity and Mechanism of Action of the Silver Ion in *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*, *Appl. Environ. Microb.*, **74**, 2171(2008).
 12. Z. M. Xiu, Q. B. Zhang, H. L. Puppala, V. L. Colvin, and P. J. J. Alvarez, Negligible Particle-Specific Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles, *Nano. Lett.*, **12**, 4271(2012).
 13. C. M. Jones and E. M. V. Hock, A Review of the Antibacterial Effects of Silver Nanomaterials and Potential Implications for Human Health and the Environment, *J. Nanopart. Res.*, **12**, 1531(2010).
 14. S. Shrivastava, T. Bera, A. Roy, G. Singh, P. Ramachandrarao, and D. Dash, Characterization of Enhanced Antibacterial Effects of Novel Silver Nanoparticles, *Nanotechnology*, **18**, 225103(2007).
 15. C. N. Lok, C. M. Ho, R. Chen, Q. Y. He, W. Y. Yu, H. Sun, P. K. H. Tam, J. F. Chiu, and C. M. Che, Silver Nanoparticles: Partial Oxidation and Antibacterial Activities, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **12**, 527(2007).
 16. S. S. Kim, J. E. Park, and J. Lee, Properties and Antimicrobial Efficacy of Cellulose Fiber Coated with Silver Nanoparticles and 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane(3-MPTMS), *J. Appl. Polym. Sci.*, **119**, 2261(2011).
 17. S. Ravindra, Y. M. Mohan, N. N. Reddy, and K. M. Raju, Fabrication of Antibacterial Cotton Fibres Loaded with Silver Nanoparticles Via “Green Approach”, *Colloid. Surface. A.*, **367**, 31(2010).
 18. H. J. Lee, S. Y. Yeo, and S. H. Jeong, Antibacterial Effect of Nanosized Silver Colloidal Solution on Textile Fabrics, *J. Mater. Sci.*, **38**, 2199(2003).
 19. S. T. Dubas, P. Kumlangdudsana, and P. Potiyaraj, Layer-by-Layer Deposition of Antimicrobial Silver Nanoparticles on Textile Fibers, *Colloid. Surface. A.*, **289**, 105(2006).
 20. Y. H. Xiao, J. H. Chen, M. Fang, X. D. Xing, H. Wang, Y. J. Wang, and F. Li, Antibacterial Effects of Three Experimental Quaternary Ammonium Salt(QAS) Monomers on Bacteria Associated with Oral Infections, *J. Oral. Sci.*, **50**, 323(2008).
 21. X. Wang and C. Wang, The Antibacterial Finish of Cotton Via Sols Containing Quaternaryammonium Salts, *J. Sol-Gel. Sci. Techn.*, **50**, 15(2009).
 22. G. Lu, D. Wu, and R. Fu, Studies on the Synthesis and Antibacterial Activities of Polymeric Quaternary Ammonium Salts from Dimethylaminoethyl Methacrylate, *React. Funct. Polym.*, **67**, 355(2007).