

기상분사법을 이용한 은나노 향균 기능지 개발에 관한 연구

조준형¹⁾, 이용원¹⁾, 김형진²⁾, 이종만³⁾

1) 강원대학교 제지공학과, 2) 국민대학교 임산공학과, 3) (주)나노텍 대표이사

1. 서 론

최근 생활수준 및 생활환경의 향상에 힘입어 청결 및 쾌적을 추구하는 웰빙(wellbeing)의 경향이 사회적 현상으로 나타나고 있다. 이러한 향균 가공제품이 호평을 받는 사회적 배경은 우리를 둘러싼 주변 삶의 경제 환경 신장에 따른 쾌적성 추구하고 밀접한 관련이 있을 것이다. 그럼에도 불구하고 국내에서는 향균제품의 주 기능 역할을 하는 향균제에 대한 개발은 초기단계로 국내 시장에서 많은 연구가 이루어지고 있는 실정이다. 국내의 경우 유기향균제의 사용이 전체 사용량의 80%를 차지하고 있고 일부에서 제올라이트나 인산염을 무기 담체로 하고 향균성이 뛰어난 금속이온(Ag, Zn 등)을 물리·화학적으로 결합한 미세 분말 형태의 무기 향균제를 개발한 것이 최근의 기술 수준이다. 이러한 문제점의 해결을 위해 많은 연구가 진행되어 왔고 그 방법 중의 하나가 오래 전부터 경험적으로 알려져 온 일부 금속들 중에 미생물에 대해 향균력을 발휘하는 사실을 이용하여 시도하는 연구이다. 무기 향균제는 안정성이나 향균력에서는 유기향균제 보다는 뛰어나지만 가격(경제성)이나 색(color), 사용성(application) 측면에서는 여러 가지 문제를 나타내고 있다. 귀금속이므로 가격이 고가이며, 금속고유의 색으로 회귀하려는 플라즈마 효과에 의해 색(color)의 조절이 불가능, 분말형태이므로 지류에 첨가시키는 방법 등이 큰 문제로 부각되고 있다.

이에 본 연구에서는 제지산업에서의 적용은 아직 초기 도입 단계에 있지만 천연의 재료인 펄프와 환경 친화적이며 향균 및 탈취, 전기적 기능이 우수한 기능성 안료인 은(silver, Ag) 나노입자 제조와 이산화티탄(TiO₂)을 이용하여 저가인 무기계 충전체에 기능성 나노입자를 기상 분사법으로 표면 개질시키는 방법으로 기능성 안료를 개발하고 또한 그 응용 방법을 동시에 진행시켜 환경 친화적인 새로운 기능성 안료

를 개발하고자 한다. 이러한 기능성 안료의 개발은 생활 위생 용지(유아, 여성용), 공기정화 필터지(가정, 자동차용), 벽지(항균 및 광촉매성 등), 전자파차폐지(휴대폰, TV브라운관 등), 포장지등 다양한 종류의 고부가가치 제품의 개발이라는 기술적 접근을 통하여 현재 무관세 수출입에 의한 무역 역조 현상에 대응할 수 있는 새로운 수요 창출 및 업계의 수익 향상에 큰 효과가 있으리라 판단된다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

본 실험에서는 기능성 항균 Ag 나노 입자를 각종 제지용 무기안료 표면에 기상 분사법으로 코팅한 후 표면을 다시 TiO₂(anatase form)으로 표면 개질함으로써 각종 유해 세균과 휘발성유기화합물(揮發性有機化合物, volatile organic compounds; V.O.C)의 제거가 가능한 기능성 무기안료를 제조하였다. 표면개질 실험을 위해 사용된 모입자(core particle)와 자입자(fine particle)의 각각의 특성은 아래 표와 같다.(Table 1.)

Table 1. Properties of materials.

Division	Powder	Species	Particle size(um)	Specific gravity[-]
Core particle	Clay no.1	Ultra gloss E10 [®] (Engel Hard, U.S.A)	1.8um	2.60
	Clay no.2	Ultra gloss KL [®] (Engel Hard, U.S.A)	1.8um	2.60
	Talc	Hydro gloss LV [®] (Huber, U.S.A)	2.1um	2.85
	PCC	HIT-1000 [®] (Baek Kwang, Korea)	1.2um	2.55
Fine particle	TiO ₂	P-25 [®] (Degusa, Germany)	0.025um	3.80
	Ag	Sarpu [™] -2KW [®] (Nano Tech, Korea)	0.015um	-

2.2 실험방법

2.2.1 Ag nano particle의 제조

나노 사이즈의 Ag 제조에 있어서 AgNO₃ 용액을 출발원료로 사용하여 seed 부가법

을 채택하여 제조하였으며 AgNO_3 에 물을 첨가하고 교반을 행하였다. 교반 후 sodium citrate를 첨가하고 수분 경과 후에 NaBH_4 를 첨가하고 교반시켜 seed sol을 제조하여 나노 사이즈의 콜로이드 Ag를 제조하였다.

2.2.2 제지용 무기안료의 Ag 표면개질

제지용 무기안료의 Ag 표면개질을 위해 hybridizer에 설치한 spray nozzle을 통해 고압기상분사로 각 시료 표면에 coating을 하였다. 설치된 spray nozzle의 분무각도는 90° , 오리피스 직경은 0.4 mm이고 분사압력은 14 kgf/cm^2 이다. 이후 모입자로 사용되는 제지용 무기안료를 hybridization system에 투입한 후 12,000 rpm으로 2분간 회전시키며 rotor door에 장착한 스프레이로 은 용액 5 mL를 투입한다.(Table 2.)

Table 2. Vapor-phase spray method.

Item	Method	Experimental condition	
		Spray nozzle	Hybridization
Nano Ag (Colloid)	Vapor-phase spray	<ul style="list-style-type: none"> ·Atomizing angle : 90° ·Diameter : 0.4 mm ·Pressure : 14 kgf/cm^2 	<ul style="list-style-type: none"> ·Compound ratio – Core : 20 g Fine : 5 mL ·rpm / min 12,000 rpm / 2 min

2.2.3 Ag로 코팅된 무기안료의 TiO_2 표면개질

기상 분사법을 통해 Ag로 표면이 코팅된 제지용 무기안료의 표면을 TiO_2 로 표면개질 하고자 실험에 사용되는 모입자와 자입자의 비중과 입자크기의 비율을 산출하여 표면개질시 투입되는 첨가량을 계산하였다(Table 3). 계산식을 통해 산출된 첨가량은 hybridization system에 투입하고 9,000 rpm에서 4분간 제지용 무기안료 표면을 TiO_2 로 표면개질 하였다.

Table 3. Core particle and TiO₂'s compound ratio.

Core particle : TiO ₂	Compound ratio(%)
Clay No.1	93 : 7
Clay No.2	93 : 7
Talc	92 : 8
PCC	88 : 12

2.2.4 표면개질된 무기안료의 광학적 특성 평가

표면개질된 제지용 무기안료의 입자 표면의 형태를 관찰하고자 FE-SEM(field emission scanning electron microscope; HITACHI, S-4300, Japan)과 TEM (transmission electron microscope; OXFORD, ISIS, U.K.)을 사용하여 표면개질시 모입자로 사용된 제지용 무기안료 표면의 Ag, TiO₂에 따른 변화를 측정하였다.

2.2.5 표면개질된 무기안료의 항균 특성 평가

제조된 기능성 무기안료의 항균성 측정은 균들의 생육 저해 효과를 확인하는 방법으로 MIC (minimal inhibitory concentration) bioscreen C를 이용한 inhibition growth test를 사용했다. 이는 해당 시료에 균주를 접종하고 24시간 동안 배양 후 600 nm 파장의 빛을 조사하여 균의 생육억제 정도를 관찰하는 것으로 균류의 성장에 따른 빛의 흡광량을 평가하여 균주에 대한 정성 및 정량 평가가 가능하다.

2.2.6 V.O.C(volatile organic compounds) 제거효율 측정

최근 사회적으로 큰 문제로 부각되고 있는 휘발성 유기화합물의 분해에 있어 본 실험에서 표면개질시 모입자로 사용된 TiO₂의 광촉매 효과를 확인하고자 GC (gas chromatograph; Hewlett Packard, HP6890, U.S.A)를 사용하여 V.O.C 탈취도를 측정하였다. 실험에 사용된 V.O.C로는 benzene gas를 1,000 ppm으로 제조하고 Air Gas를 사용하여 10 ppm으로 희석한 후 광촉매와 반응시켜 광분해 효율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 표면개질된 기능성 무기안료의 광학적 특성 평가

표면개질된 제지용 무기안료의 입자 표면 형태를 관찰하고자 FE-SEM과 TEM을 사용하여 표면개질시 모입자로 사용된 제지용 무기안료 표면의 Ag, TiO₂에 따른 변화를 측정하였다. Fig. 1과 2는 제지용 무기안료 표면에 Ag 나노 입자를 기상 분사법을 통해 습식 코팅한 후 측정한 TEM 사진이다. 무기안료 표면에 검은색의 점들로 Ag 입자가 잘 분포되어 있음을 확인할 수 있었다. Ag로 습식 코팅된 제지용 무기안료 표면을 TiO₂로 표면개질한 후 측정한 SEM 사진을 Fig. 3~6에 나타내었다. 그림에서도 확인할 수 있듯이 원시료에 비해 표면개질이 이루어지면서 TiO₂가 전반적으로 잘 분포되어 있음을 확인할 수 있었다.

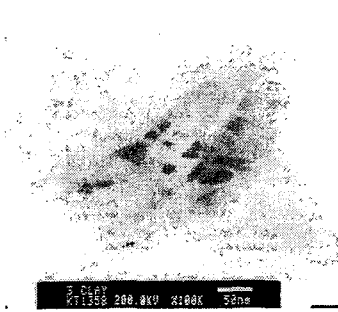


Fig. 1. TEM of modified clay No.1 with nano Ag.

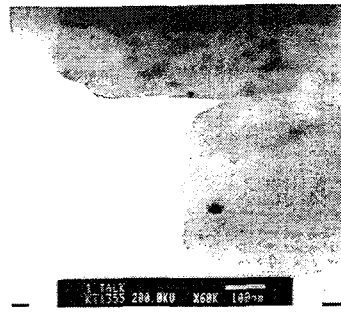


Fig. 2. TEM of modified talc with nano Ag.

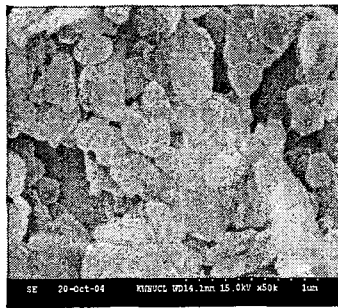


Fig. 3. SEM of clay No.1 with TiO₂.

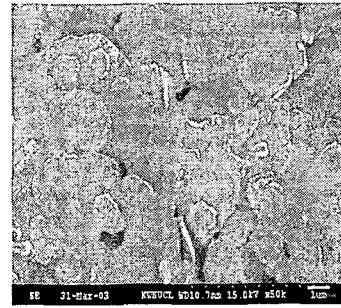


Fig. 4. SEM of modified clay No.1

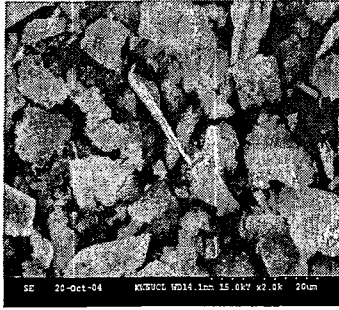


Fig. 5. SEM of talc.

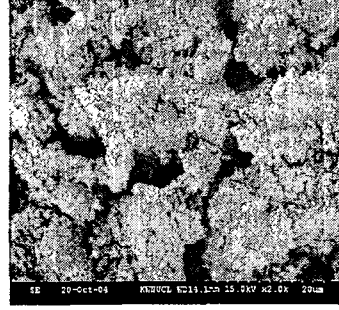


Fig. 6. SEM of modified talc with TiO₂.

3.2 표면개질된 기능성 무기안료의 항균성 측정

제조된 기능성 무기안료의 항균성 측정은 균들의 생육 저해 효과를 확인하는 방법으로 MIC bioscreen C를 이용한 inhibition growth test를 사용했다. 이는 해당 시료에 균주를 접종하고 24시간 동안 배양 후 600 nm파장의 빛을 조사하여 균의 생육억제 정도를 관찰하는 것으로 균류의 성장에 따른 빛의 흡광량을 평가하는 방법이다.

Fig. 7는 해당 균주에 따른 최적의 항균 활성발현에 따른 Ag 농도의 실험 결과이다. 그림에서도 알 수 있듯이 각각의 균에 대해 200~300 ppm으로 희석하여 제지용 무기안료 표면에 기상 분사법으로 습식 코팅하였을 때 가장 우수한 항균력이 발현되는 것을 확인할 수 있었다. 해당 균에 따른 최적의 항균 활성 실험을 통해 각각의 균에 대한 항균성 실험에 관한 결과는 아래의 Fig. 8~11과 같다. Fig. 8은 전처리를 하지 않은 안료들에 *Listeria monocytogenes* 균을 접종하고 배양하였을 때 시간에 따른 빛의 흡광량을 나타내고 있다. 전반적으로 시간이 증가함에 따라 모든 시료에서 흡광량이 증가하는 결과를 통해 균의 성장이 이루어짐을 확인할 수 있었다.

하지만 Fig. 9~11에서는 해당 균주에서 시간이 증가함에 따라 흡광량이 감소하면서 균의 성장이 억제되는 결과를 나타내었고 항균접종 실험 실시 후 5~7시간 안에 항균성이 발현되면서 일정한 시간 범위 내에서의 항균력이 우수한 것으로 측정되었다.

또한 제조된 각각의 기능성 무기안료의 항균력 활성비교에 있어서는 전반적으로 clay의 경우가 talc와 PCC보다 높은 항균성을 나타내었는데 이와 같은 결과는 clay의 입자의 형상면에서 판상의 형태로 균과의 접촉이 보다 원활하며 clay 자체로서의 항균력이 talc 보다는 우수한 것으로 사료된다.

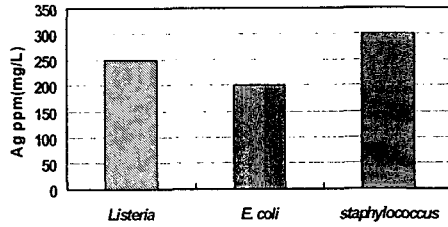


Fig. 7. Optimum antibiotic active test.

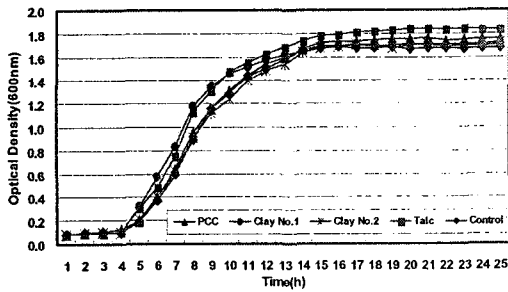


Fig. 8. Raw material antibiotic test of *Listeria monocytogenes*

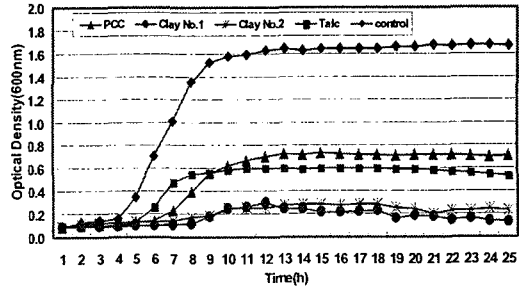


Fig. 9. Antibiotic test of *Listeria monocytogenes* (Ag Liquid 250 ppm)

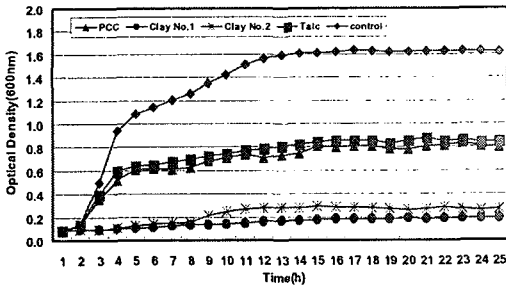


Fig. 10. Antibiotic test of *Escherichia coli* (Ag Liquid 200 ppm).

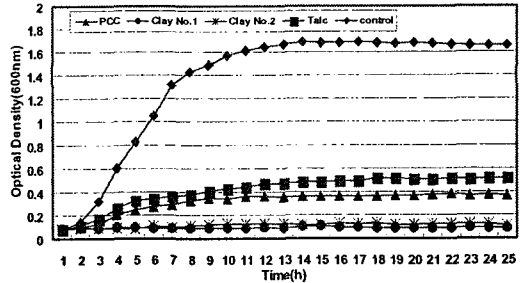


Fig. 11. Antibiotic test of *Staphylococcus aureus* (Ag Liquid 300 ppm).

3.3 V.O.C (volatile organic compounds) 제거효율 측정

최근 사회적으로 큰 문제로 부각되고 있는 휘발성 유기화합물의 분해에 있어 본 실험에서 표면개질시 모입자로 사용된 TiO_2 의 광촉매 효과를 확인하고자 GC를 사용하여 V.O.C 탈취도를 측정하였다. Fig. 12에 나타난 것처럼 benzene의 광분해 효율실험에

서 반응시간 80 min동안 60~70% 정도의 효율을 보였고, 반응시간 30 min 정도에서 이미 달성한 분해효율이 90% 이상에 도달해 있음을 알 수 있다.

또한 40 min 이후부터는 분해반응 효율 곡선의 형태가 완만한 지수곡선의 모양으로 이와 같은 결과는 Langmuir-Hinshelwood Kinetics를 잘 따르고 있는 것으로 사료되는데, 이 식에 의하면 “반응속도는 농도 의존성을 갖게 되며 특히 기상중의 물질이 저농도일 경우, 광분해 속도가 흡착속도보다 커지게 되고 반응속도는 기상 중 물질농도에 비례하게 되지만 분해효율의 한계점에 이르면 흡착속도가 광분해 속도보다 커지게 되고 반응속도는 기상중의 물질농도에 의존하지 않는 결과를 가져온다” 고 밝히고 있다. 즉, 분해효율 곡선의 후반부분에서 광분해 효율곡선이 평행하게 나타나는 이유는 초기에 주입된 benzene이 CO₂와 H₂O로 분해되어 광촉매가 coating된 분체 주위에 머무름으로써 나중에 주입된 benzene이 광촉매와 접촉하여 반응하지 못하면서 발생하는 결과라 사료된다.

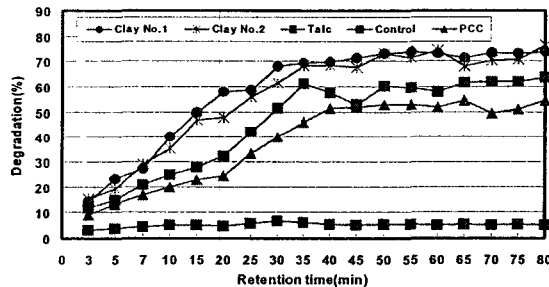


Fig. 12. Degradation efficiency of benzene at 10 ppm.

4. 결 론

본 연구에서는 제지용 무기안료 표면에 항균 기능과 광촉매 탈취 기능을 부여하기 위해 Ag 용액과 TiO₂으로 표면개질하여 기능성 무기안료를 제조하고 그 특성을 평가한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 표면개질된 제지용 무기안료의 입자 표면의 형태를 관찰한 결과 원시료에 비해 표면개질이 이루어지면서 Ag와 TiO₂가 전반적으로 잘 분포되어 있음을 확인할 수 있

었다.

(2) 제조된 기능성 무기안료의 항균성 측정은 균들의 생육 저해 효과를 확인하는 실험에서는 해당 균주에서 시간이 증가함에 따라 균의 성장이 억제되는 결과를 나타내었고 항균접종 실험 실시 후 5~7시간 안에 항균성이 발현되면서 일정한 시간 범위 내에서의 항균력이 우수한 것으로 측정되었다.

(3) 표면개질시 모입자로 사용된 TiO_2 의 광촉매 효과 측정 결과는 benzene의 광분해 효율실험에서 반응시간 80 min동안 60~70% 정도의 효율을 보였고, 반응시간 30 min 정도에서 이미 달성한 분해효율이 90% 이상에 도달해 있음을 알 수 있었다.

5. 참고문헌

1. J. H. Cho, D. J. Min, Theories and Applications of Chem. Eng., 6, 3569, (2000).
2. J. H. Cho, D. J. Min, J. M. Lee, K. Hmamda, Theories and Applications of Chem. Eng., 19, 13, (2001).
3. J. H. Cho, D. J. Min, Y. Ushijima, T. I. Yoo, Workshop Series of Chem. Eng., 2, 86, (2001).
4. Y. K. Lee, K. M. Jeong, Journal of Korea TAPPI, 32, 122, (2000).
5. C. K. Kim, Y. K. Lee, Journal of Korea TAPPI, 33, 157, (2001).
6. S. R. Lee, S. D. Seoul, J. Korean Ind. Eng. Chem., 13, 125, (2002).
7. W. R. Willets, R. T. Bingham, F. R. Maechetti, TAPPI Monograph, 20, 211, (1958).
8. 室井宗一, 紙塗工, 高分子刊行會, 弟V章, 弟VIII章, 118, (2001).
9. Pertti Ahonen, TAPPI J., 68, 232, (1985).
10. 小石眞純, 粉體工學會誌, 24, 18 (2000).
11. Powder surface modification. NARA MACHINEY CO., LTD.
12. J. Zhao, X. Yang, Building and Environment, 38, 645, (2003).
13. F. Honda, H. Honda, M. Koishi, Journal of Chromatography, 609, 52, (1992).