

기능성 항균 나노입자를 이용한 친환경성 제지용 무기안료의 개발

이용원¹⁾ · 조준형¹⁾ · 민동진¹⁾ · 김형진²⁾ · 이종만³⁾

1) 강원대학교 제지공학과 · 2) 국민대학교 임산공학과 · 3) (주)나노텍

1. 서 론

최근 생활수준 및 생활환경의 향상에 힘입어 청결 및 쾌적을 추구하는 것이 사회적 현상으로 나타나고 있다. 이에따른 항균제를 이용한 다양한 항균제품, 항균가전제품, 및 항상 신선한 선도를 유지할 수 있는 제품 등이 호황을 누리고 있는 것이 현실이다. 이처럼 항균제품이 호평을 받고 있음에도 불구하고 국내에서는 항균제품의 주 기능 역할을 하는 항균제에 대한 개발은 초기단계로 국내 시장에서 많은 연구가 이루어지고 있는 실정이다. 국내의 경우 유기항균제의 사용이 전체 사용량의 80%를 차지하고 있고 일부에서 제올라이트나 인산염을 무기담체로 하고 항균성이 뛰어난 금속이온(Ag, Zn 등)을 물리·화학적으로 결합한 미세분말 형태의 무기 항균제를 개발한 것이 최근의 기술 수준이다. 금속의 항균력은 1894년 Nageli나 Crystian의 실험을 통하여 본격적으로 연구되기 시작하였다. 일반적으로 항균력이 있는 것으로 알려진 금속은 금, 은, 수은, 구리, 카드뮴, 크롬, 니켈, 납, 코발트, 아연, 철 등이 있고, 이들의 화합물들도 항균력을 지니고 있다고 보고되고 있다.¹⁾ 외국의 경우 무기담체(Zeolite, silica, Bentonite 등)를 이용하여 여기에 항균력을 가지고 있는 금속이온(Ag, Cu, Zn 등)을 화학적으로 결합시켜 미립자의 무기 항균제를 선보여 항균제 시장을 석권하고 있다. 이에 본 실험에서는 기존 제지용 무기안료에 기능성 항균 나노입자를 이용하여 다양한 기능을 부여하는 복합 미립자를 설계·창출함으로써 고부가가치화를 가져올 수 있는 기초 자료를 제시하고자 한다.²⁾³⁾

2. 재료 및 방법

2.1 제지용 무기안료의 표면 개질

2.1.1 공시 재료

본 실험에서는 항균성 무기안료의 개발을 위한 모입자로 일반적으로 제지용 무기안료로 사용되고 있는 No.1 Clay, No.2 Clay, Talc, CaCO₃, 규조토의 5종류를 사용하고, 자입자로는 TiO₂(Anatase)를 사용하였다. 이후 모입자 표면에 액상의 Silver 용액을 도포한 후 TiO₂ 자입자를 사용하여 표면 개질함으로써 복합 무기 분체를 제조하였다. 이들 안료의 기본적인 물성을 Table 1.에 나타내었다.

Table 1. Properties of Inorganic pigments.

Division	Powder & liquid	particle size	Specific gravity(g/m ³)
Core particle	No.1 Clay	2.19 μ m	2.60
	No.2 Clay	2.24 μ m	2.60
	Talc	12.78 μ m	2.75
	CaCO ₃	6.31 μ m	2.65
	Diatomaceous Earth	10.35 μ m	2.17
Fine particle	TiO ₂	0.15 μ m	4.00
Silver coating	Ag colloid	10-15nm	10,000ppm

2.1.2 복합 무기분체 제조를 위한 시료 배합비

Table 1.에 표시한 무기안료 5종(No.1 Clay, No.2 Clay, Talc, CaCO₃, 규조토)을 모입자로 하고 TiO₂를 자입자로 하여 복합 무기 분체를 제조하였다. 복합 무기 분체 제조를 위한 각각의 표면 개질 안료의 배합비는 Table 2.와 같다.

Table 2. Core particle to Fine particle Modification ratio.

No	Method	Ingredients	Blending ratio
1	Modification	No.1 Clay : TiO ₂	62 : 38
2		No.2 Clay : TiO ₂	62 : 38
3		Talc : TiO ₂	84 : 16
4		CaCO ₃ : TiO ₂	57 : 16
5		규조토: TiO ₂	10 : 1

2.1.3 복합 무기 분체의 제조

본 실험에서는 Hybridization system을 이용하여 무기안료의 표면에 TiO₂로 표면 개질 처리하였다. Hybridization system은 O.M.(ordered mixing) dizer와 Hybridizer로 구성되어 있으며, 모입자와 자입자를 일정량 계량하고 O.M. dizer에 투입한 후 이를 Hybridizer에 공급하여 입자를 파괴하지 않을 정도의 충격력을 주체로 하는 기계적·열적 에너지를 입자에 부여하여 단시간(3~10min)에 고정화 처리를 행하였다.⁴⁾⁵⁾

2.2 기상 분사법을 이용한 Silver coating

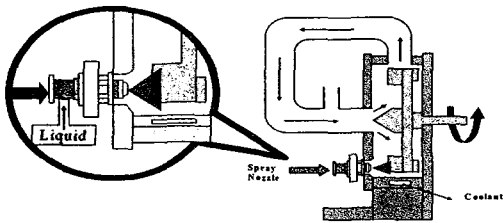


Fig. 1 Vapor-phase spray method.

Hybridizer에 설치한 spray nozzle을 통해 Ag 용액을 기상 분사법으로 각 시료 표면에 coating 한다. 모입자와 TiO₂를 각각의 비율로 Hybridizer에 7000rpm으로 4분 동안 개질 시킨 후 H.D를 작동시키고 로터의 door에 장착한 스프레이로 Ag 용액 4ml를 투입한다. 그 모식도를 Fig. 1에 나타내었다.⁶⁾

2.3 분체의 항균성 테스트(Antibacterial Test)

항균활성 검색실험으로 Minimal Inhibitory Concentration(MIC)와 Bioscreen C를 이용한 inhibition growth test를 실시하였다.⁷⁾

2.4 백색도 측정(Whiteness Test)

Hybridization system으로 제조된 silver powder를 Chromameter-310으로 백색도를 측정하였다.⁸⁾

2.5 XRD(X-ray diffraction pattern)

XRD는 결정면에 X-선을 주사하여 일어나는 회절현상을 이용하여 결정구조를 분석하는 장비로서 실버파우더에 함유된 성분을 분석한다.

2.6 SEM 사진 측정

Silver Coating을 한 뒤 TiO₂로 개질한 안료를 SEM 사진 측정을 통해 복합 분체의 표면개질 상태를 확인한다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Silver coating 안료의 XRD 측정

XRD를 통해 제조한 silver coating 안료에 함유된 성분을 분석하였다. 30, 50, 70ppm에서 측정하였으나 30ppm과 50ppm에서는 Ag가 측정되지 않고 70ppm에서 측정되었다. 이는 Ag의 입자경이 매우 미세하고 극히 적은 양을 투여하여 측정이 되지 않았고 실제 항균성을 위해 투입시에는 70ppm정도의 투여량이 필요할 것이라 사료된다. XRD 측정결과를 Fig. 2에 나타내었다.

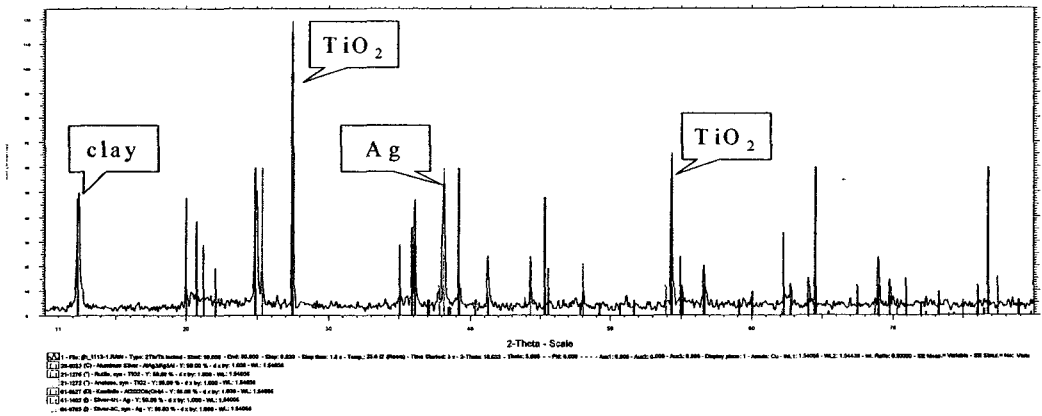


Fig. 2 XRD Analysis.

3.2 시료의 백색도 측정

Chromameter-310으로 백색도를 측정하였다. Silver colloidal의 ppm 수치가 상승함에 따라 백색도가 약 1%씩 저하되는 경향을 볼 수 있었다. 30ppm에서는 silver colloidal로 코팅된 안료를 TiO₂로 표면 개질을 시키게 되면 백색도는 기존의 수치 보다 향상되는 결과를 나타내었지만 50ppm과 70ppm에서는 silver colloidal의 첨가량이 늘어남에 따라 백색도는 조금씩 저하되는 경향을 나타내었다.

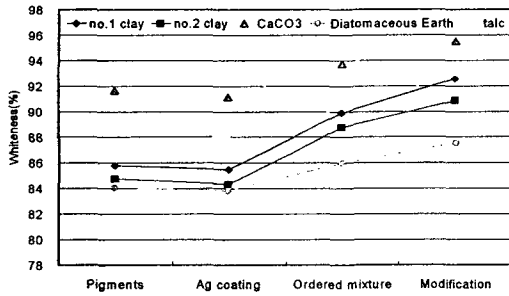


Fig. 3 Whiteness Test (30ppm).

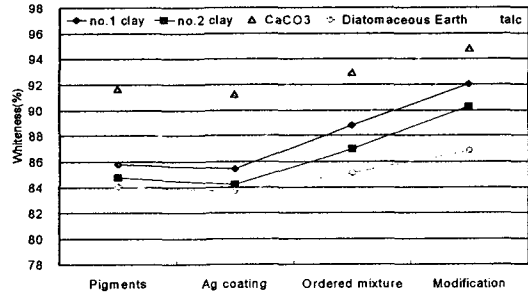


Fig. 4 Whiteness Test (50ppm).

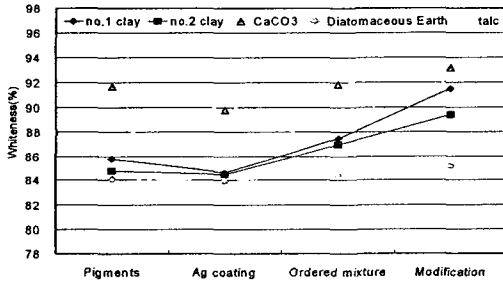


Fig. 5 Whiteness Test (70ppm).

3.3 항균성 테스트

항균성 테스트는 3종류의 균류를 넣고 하루동안 흡광도를 조사하여 균의 생육억제 정도를 관찰하였다. 전처리를 하지 않은 안료에 균을 넣었을 때는 균이 억제되거나 멸균되지 않고 증식하는 것을 볼 수가 있었다. 30ppm에서는 균류의 억제가 가장 낮았던 규조토의 흡광도가 1.0을 넘었던 것을 볼 수 있었다. 그리고 No.1 Clay, No.2 Clay가 가장 균류의 성장억제에 뛰어난 것을 보여주었는데 이는 Clay의 입자 크기가 사용된 안료 중 가장 작아 silver coating이 우수하기 때문에 뛰어난 항균성을 보여준 것이라고 사료된다. 반면 규조토는 비교적 입자가 크고 불균일하기 때문에 각각의 입자마다 Ag 용액이 coating되지 않아 항균력이 저하된 것으로 사료된다. 50ppm에서는 모든 그래프

가 30ppm일 때 보다 조금씩 흡광도가 내려갔는데 이는 silver colloidal의 농도가 올라감으로서 항균력의 효과가 상승했음을 알 수 있다. 그리고 70ppm 역시 50ppm보다 흡광도가 저하됨으로써 항균력이 증가된 것으로 사료된다.

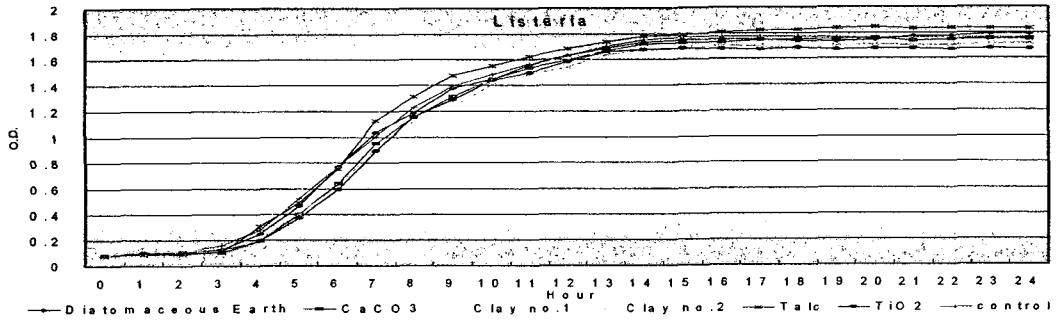


Fig. 6 Raw Material Antibacterial Test.

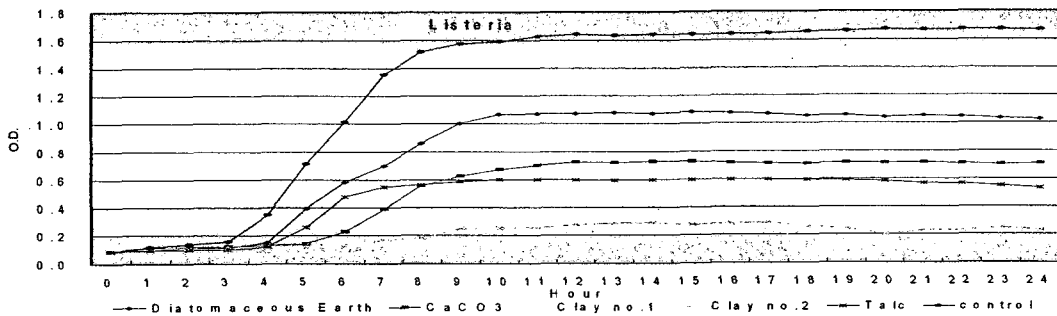


Fig. 7 Listeria-Antibacterial Test (30ppm).

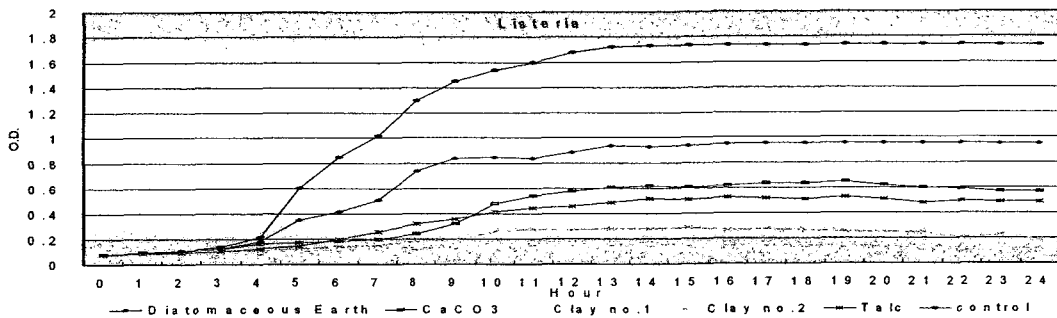


Fig. 8 Listeria-Antibacterial Test (50ppm).

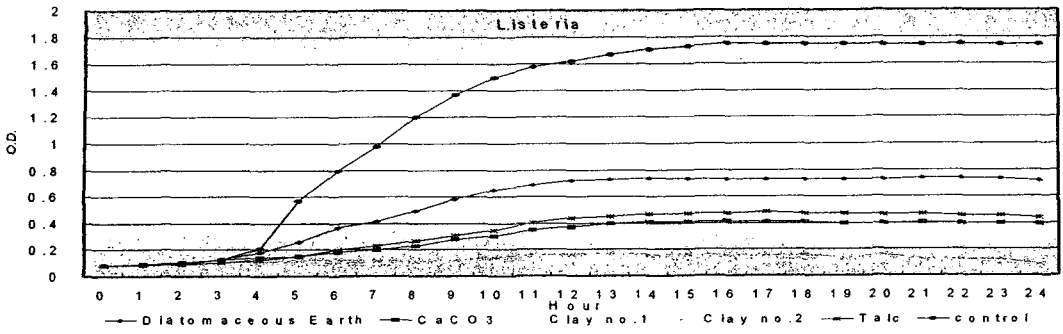


Fig. 9 Listeria-Antibacterial Test (70ppm).

3.4 SEM 측정 사진

Silver coating 후 무기안료를 표면 개질하여 각각의 특성을 확인하였다.



Fig. 10 SEM Picture of Clay.

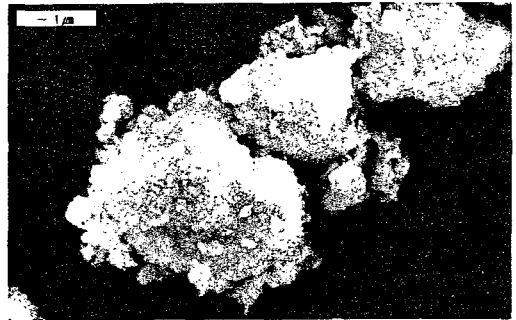


Fig. 10-1 SEM Picture of modify TiO₂.



Fig. 11 SEM Picture of Diatomaceous Earth.



Fig. 11-1 SEM Picture of modify TiO₂.

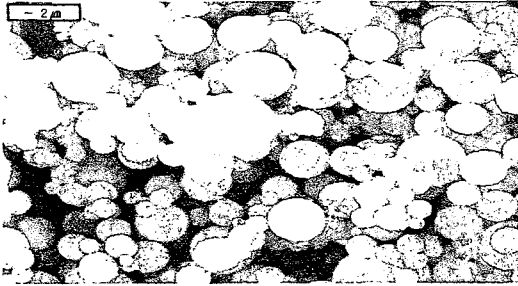


Fig. 12 SEM Picture of CaCO₃.



Fig. 12-1 SEM Picture of modify TiO₂.

4. 결 론

Hybridization system을 이용하여 제조된 기능성 항균 무기안료의 표면개질에 대한 연구 결과 및 고찰을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) XRD 측정에서는 70ppm에서부터 peak가 나타나기 시작했는데 그 이하의 ppm에서는 Ag 입자의 양이 미세하여 silver가 측정되지 않았다. 30ppm과 50ppm에서는 Ag 입자의 양이 매우 미세하므로 XRD측정에서는 나타나지 않은 것으로 사료된다.
- 2) 백색도 측정에서는 silver colloidal의 농도가 상승할 수록 백색도가 저하되었으나 TiO₂로 개질을 하였을 때 백색도가 향상되었고 혼합시 보다는 개질한 것이 백색도가 더 높았다. 이는 표면개질 처리를 통해서 Ag 입자로 코팅된 모입자 표면이 고백색도의 TiO₂로 효과적으로 개질 되었기 때문에 백색도가 향상된 것으로 사료된다.
- 3) 항균성 테스트에서 ppm의 농도가 올라갈수록 균의 성장억제가 잘 이루어졌다. 이것은 silver의 농도가 올라갈수록 항균성이 더 우수하다는 것을 보여주고 있다. Ag 입자 위에 코팅된 TiO₂로 인하여 항균성이 저하될 것이라 예측했으나 항균성이 우수하게 나타났다.

참 고 문 헌

- 1) S.Ohashi, K.Yamamoto, M.Aono, T.Kobuko, I.Yamachi(1995), "Antibacterial activity of silver ion implanted into silver filler", J Dent Res 74(3), 968(1995)
- 1) Cho. J. H., Min, D. J., Surface Modification of pigment for papermaking by hybridizer, Theories and Applications of Chem. Eng., Vol. 6, No. 2, 3569, 2000
- 2) Cho, J. H., Min, D. J., Lee, J. M. and Hmamda, K. " Fluidity consideration by surface modification of inorganic pigment" Theories and Applications of Chem. Eng., Vol. 19, No. 2, 13, 2001
- 3) Cho, J. H., Min, D. J., Ushijima, Y. and Yoo, T. I., Powder surface modification technology, Workshop Series of Chem. Eng., No. 2, 86, 2001
- 4) H. Honda와 3명. Perparation of composite and encapsulated powder particles by dry impact blending. Research Paper. (1992)
- 5) Powder surface modification. NARA MACHINEY CO., LTD.
- 6) Powder surface modification. NARA MACHINEY CO., LTD.
- 7) 이동현, 김상돈, Spray dryer를 이용한 석탄가스 탈황제 제조 , 화학공학의 이론과 응용. (1998)
- 8) F.Honda, H.Honda and M.Koishi 'Application of non-porous silica ultra micro pheres to high-performance liquid chromatographic column packings' Journal of Chromatography vol.609 p.49-59 Elsevier Scence Publishers B. V., Amsterdam (1992)