

# Silica-Gel의 표면개질에 의한 조습 및 탈취지 제조에 관한 연구

이용원 · 민동진 · 조준형

강원대학교 제지공학과

## 1. 서 론

최근 산업화 사회의 발달로 인한 각종 자원의 고갈 및 기존 자원의 재활용 측면에서 많은 연구가 이루어지고 있다. 이와 같은 연구는 폐기되는 자원의 기능성 측면에서의 확대개발 및 사용물질의 재활용을 통해 저부가가치의 물질을 고부가가치의 신물질로 개발함으로써 새로운 수요 및 경제적인 파급 효과를 유도하고 있다.

이에 본 연구에서는 표면개질 기술의 제지분야 적용에 대한 수 차례의 연구 결과<sup>1)~3)</sup>를 통해 확인된 가능성을 바탕으로 분체의 표면개질기술을 이용하여 정보화 사회가 진행됨에 따라 외부와 점점 기밀화, 밀폐화 될 것으로 예상되는 미래형 주거 공간내에서의 습도조절 및 각종 곰팡이나 균에 의한 오염, 악취 및 소음등의 문제가 발생할 것으로 예상되는바 이의 해결책으로 자율 조습 기능과 탈취기능을 갖는 복합 소재를 개발하고자 한다. 자율적 조습은 일정한 환경습도의 유지를 통한 최적의 환경을 제공하고 주위 환경이 고습도일 경우 수분의 흡수, 저습도일 경우 방습을 통해 환경습도 40~70% 범위를 자율적으로 유지하며 조습을 위한 재료로서는 시중에서 흔히 사용되는 나노기공을 갖는 다공성의 Silica - Gel의 재활용을 통해 비용 절감 및 환경오염 방지 효과를 유도하고자 한다.

또한 Volatile Organic Compounds(VOC) 및 향균기능의 측면으로 TiO<sub>2</sub>로 대표되는 광반응성 Powder를 이용하여 Silica-Gel 표면에 표면개질을 통해 복합 무기 분체의 제조로 자율적인 조습과 탈취기능을 부여하여 각종 곰팡이나 균에 의한 오염 방지를 통해 최적의 생활환경을 제공하고 제조된 복합 무기 분체를 이용하여 제지제조 공정에 적용함으로써 다기능성 고부가가치의 제지상품을 개발하고 실제 제지공정에서의 사용을 고찰하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 무기안료의 표면 개질

#### 2.1.1 공시 재료

본 실험에서는 자율적인 조습 능력의 변화를 측정하고자 주위에서 흔히 접할 수 있는 Silica-Gel을 모입자(Core Particle)로 선택하였다. 다기능성 복합분체 제조를 위하여 모입자 표면에 Coating을 위한 자입자(Fine Particle)로는 광촉매 효과가 우수한 각기 다른 4가지의  $TiO_2$ (Anatase Form)를 사용하였다. (Table 1.)

Table 1. Properties of materials.

Item	Species	Shape	Particle size( $\mu m$ )	Specific gravity
OCL Gel (Type B)	Gel	Spherical	2000	2.61
			9	
Titanium dioxide (Anatase)	N710-Sol*	Spherical	0.025	2.6
	PN730-Colloid*		2.5	3.1
	P25-Powder		0.021	2.9
	KA100-Powder		0.3	4.2

#### 2.1.2 Silica-Gel의 입도 제어

Silica-Gel을 모입자(Core Particle)로 사용하고 입도 제어에 따른 조습 능력변화를 측정하고자 입자의 크기가 약 2mm인 Silica-Gel을 15분간 700rpm으로 Ball mill을 사용하여 40 $\mu m$ 까지 분쇄한 후 Hybridization System에 투입하여 구형화 처리를 통해 9~10 $\mu m$ 로 입도를 제어하였다. (Table 2.)

**Table 2. Experimental conditions of Silica-Gel by the Hybridization system.**

Item	Experimental condition	
	rpm	min
Silica-Gel (Ball mill 40 $\mu$ m)	10,000	5, 10, 15
	12,000	5, 10, 15
	15,000	5, 10, 15
	17,000	5, 10, 15

**2.1.3 기능성 복합분체의 제조**

기능성 복합분체 제조를 위하여 모입자(Core Particle) 표면에 자입자(Fine Particle)로 각기 다른 4가지의 TiO<sub>2</sub>(Anatase Form)을 사용하여 건식 Coating과 습식 Coating을 통해 표면 개질하였다. 각각의 안료들의 배합비와 실험조건을 아래의 표에 나타내었다.

**Table 3. Silica-Gel and TiO<sub>2</sub>' Compound ratio.**

Item	Compound Ratio	
	Silica-Gel(g)	TiO <sub>2</sub> (g)
P25-Powder	150	6
KA100-Powder	15	9

**Table 4. Vapor-phase Spray Method.**

Item	Method	Experimental condition	
		Spray Nozzle	Hybridization
N710 (Sol)	Vapor-phase  Spray	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Atomizing angle : 90°</li> <li>• Diameter : 0.4mm</li> <li>• Pressure : 14kgf/cm<sup>2</sup></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Compound ratio</li> <li>Core : 20g</li> <li>Fine : 5ml</li> </ul>
PN730 (Colloid)			<ul style="list-style-type: none"> <li>• Rpm / Min</li> <li>12,000rpm / 2min</li> </ul>

**Table 5. Dry Impact Blending Method.**

Item	Method	Experimental condition	
		O.M. Dizer part	Hybridization part
P25 (Powder)	Dry-impact	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Compound ratio</b> Core : 25g, Fine : 1g</li> <li>• <b>Rpm / Min</b> 1,000rpm / 2min</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Rpm / Min</b> 9,000rpm / 4min</li> </ul>
KA100 (Powder)	Blending	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <b>Compound ratio</b> Core : 15g, Fine : 9g</li> <li>• <b>Rpm / Min</b> 1,000rpm / 2min</li> </ul>	

## 2.2 Silica-Gel의 조습력 측정

입도제어된 Silica-Gel의 자율적 조습 능력을 측정하고자 투습도 측정기(Water vapor transmission rate tester)로 분석하여 수분 흡·방습량을 관찰하였다.

## 2.3 TEM 사진 측정

Silica-Gel의 입도제어에 따른 pore size 및 입자내부의 pore 존재 유·무를 확인하고자 TEM(Transmission Electron Microscope)을 사용하여 관찰하였다.

## 2.4 FE-SEM 사진 측정

Ball mill과 Hybridization System에 의해 입도제어된 Silica-Gel의 표면과 제조된 기능성 복합분체의 모입자와 자입자간의 표면개질 효율성을 확인하고자 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope : S-4300/HITACH)을 사용하여 입자표면을 관찰하였다.

## 2.5 VOC(Volatile Organic Compounds) 탈취도 측정

모입자로 사용된 TiO<sub>2</sub>의 광촉매 효과를 확인하고자 GC(Gas Chromatograph : GC 6890)를 사용하여 VOC 탈취도를 측정하였다.

## 2.6 조습 및 탈취를 위한 기능성 특수지 제조

조습 및 탈취를 위한 기능성 특수지 제조를 위해 복합분체를 이용하여 수초지한 후

각각의 특성을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 Silica-Gel을 이용한 다기능성 복합분체의 제조

##### 3.1.1 입도제어 된 Silica-Gel의 SEM, TEM 사진 측정

각각 Ball mill과 Hybridization System으로 입도제어 된 Silica-Gel 외부의 표면과 내부에 pore 존재 유·무와 pore size를 확인하고자 SEM과 TEM을 이용하여 측정하였다. TEM을 통해 측정한 결과 입자의 내부에 아주 미세한 수많은 pore가 존재하며 개개의 pore size의 세공 면적은 5nm 이하인 것으로 사료된다.

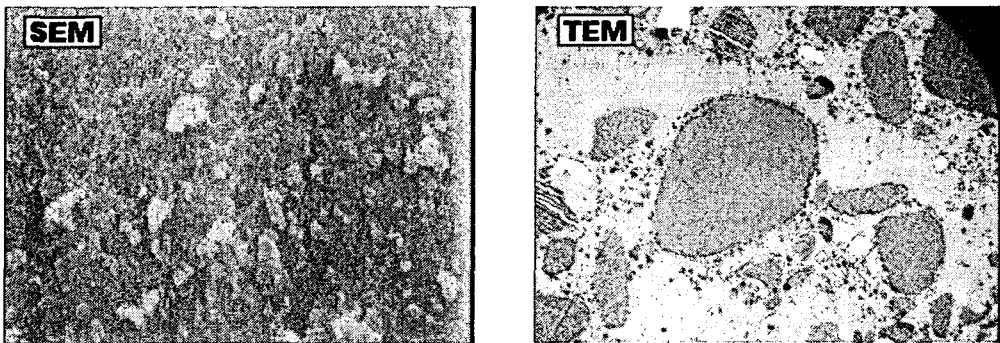


Fig. 1. SEM & TEM of crushed Silica-Gel by the Ball mill.

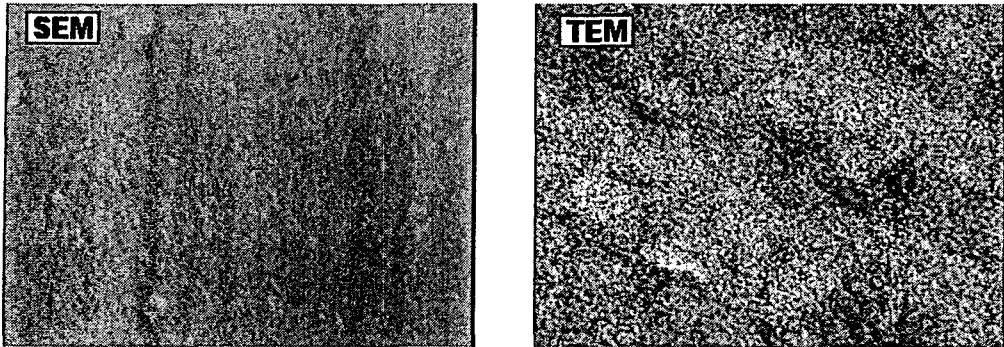


Fig. 2. SEM & TEM of crushed Silica-Gel by the Hybridization System.

### 3.1.2 입도제어 된 Silica-Gel의 조습력 측정

Fig. 3은 Silica-Gel의 입도제어에 따른 수분 흡·방습량을 투습도 측정기(Water vapor transmission rate tester)로 분석한 결과를 나타내었다. 본 측정은 복합분체 제조를 위해 수분의 흡·방습량을 측정하여 자율적 조습기능을 조사함으로써 모입자로서의 사용 가능성을 탐색, 관찰하고자 실시하였다.

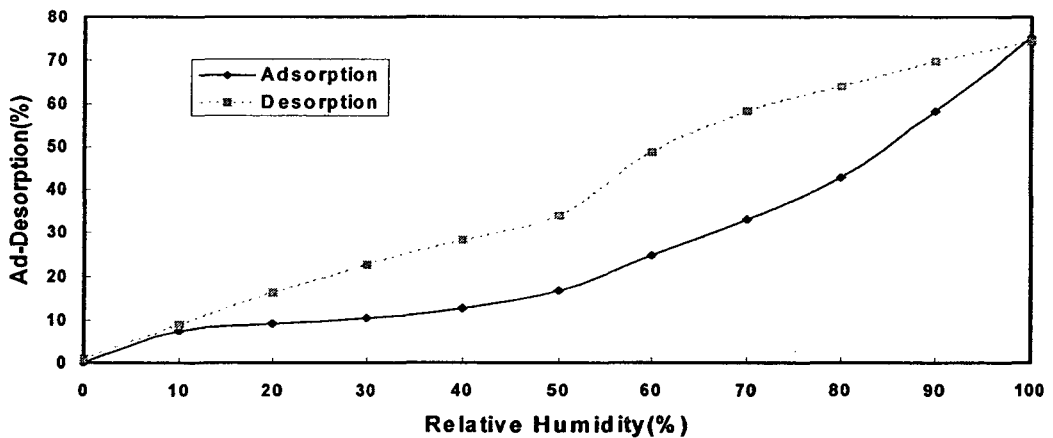


Fig. 3. Water vapor Ad-Desorption curves of crushed Silica-Gel by the Hybridization.

Fig. 3에서 알 수 있듯이 상대습도가 증가함에 따라 일정한 범위 이내에서 Silica-Gel 입자가 수분을 흡수·흡착하는 것을 알 수 있다. 수분의 흡수·흡착시에는 균일

한 형태의 S자형 등온선(sigmoid isotherm)을 이루며 이와 같은 형태의 등온선은 비다공성 고체에 대한 다분자층 물리흡착이 발생하는 경우에 생기는 형태와 일치하는 것<sup>5)</sup>으로 수분이 존재할 때 일정한 범위내에서의 수분의 조절이 가능한 것으로 사료된다.

### 3.1.3 표면개질 된 복합분체의 SEM 측정 사진

제조된 기능성 복합분체의 모입자와 자입자간의 표면개질의 상태와 효율성을 확인하고자 FE-SEM을 사용하여 입자표면을 관찰하였다. 측정 결과 전체적으로 표면개질이 잘 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

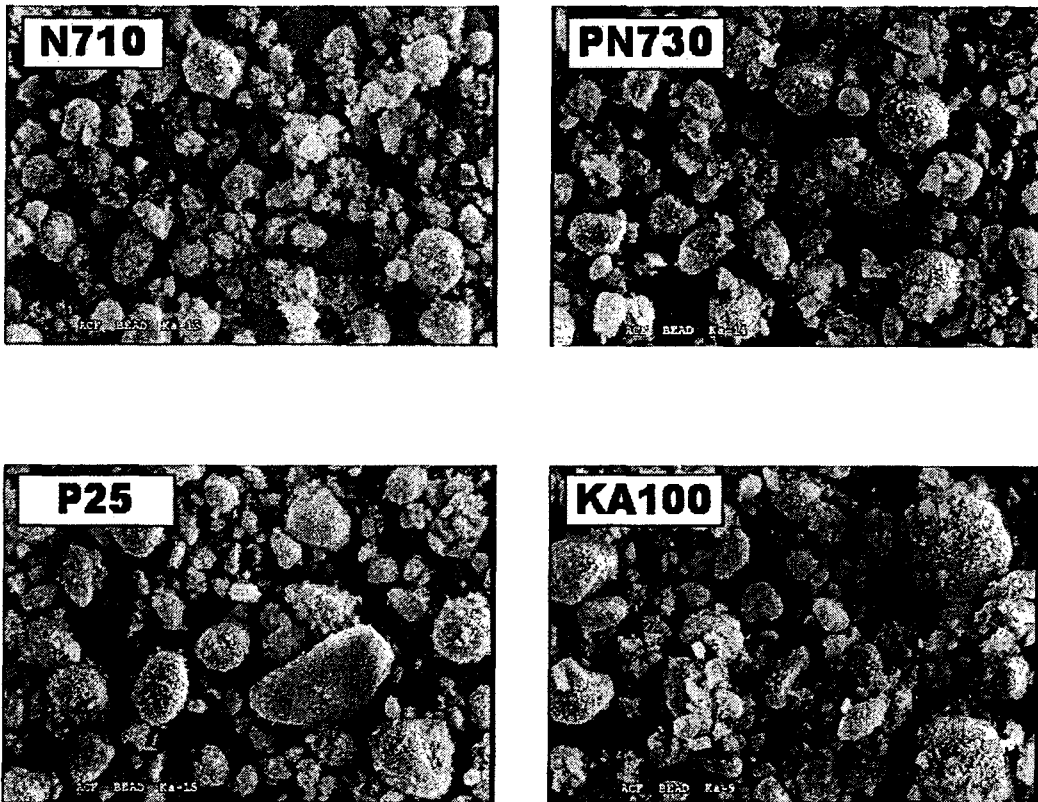
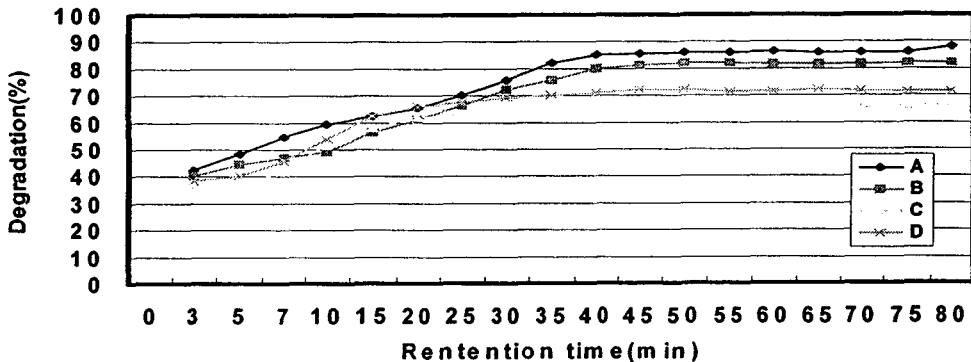


Fig. 4. SEM of Modification Silica-Gel by the each TiO<sub>2</sub>'s.

### 3.1.4 VOC(Volatile Organic Compounds) 탈취도 측정

기능성 복합 분체의 모입자로 사용된  $TiO_2$ 의 광촉매 효과를 확인하고자 GC(Gas Chromatograph : GC6890)를 사용하여 VOC 탈취도를 측정하였다. 본 실험에 사용된 VOC로는 Benzene gas를 사용하여 광촉매와 반응시켜 광분해 효율을 측정하였고 사용된 시료로서는 표면개질을 위한 각기 다른 4가지의  $TiO_2$ 가 사용되었다.



\* A :  $TiO_2$  Sol (N701).    B :  $TiO_2$  Colloid (PN730).  
 C :  $TiO_2$  Powder (P25).    D :  $TiO_2$  Powder (KA100).

Fig. 5. Degradation efficiency of the benzene at 10ppm.

Fig. 5에서 보이는 것처럼 benzene의 광분해 효율실험의 경우 반응시간 80min동안 80~90% 정도의 효율을 보였고, 반응시간 30min 정도에서 이미 달성한 분해효율이 90% 이상에 도달해 있음을 알 수 있다.

## 3.2 다기능성 복합분체를 이용한 조습 및 탈취지 제조

### 3.2.1 제조된 기능지의 조습력 측정

Fig. 6은 다기능성 복합분체를 이용하여 도공지로 제조한 후 조습특성에 따라 수분의 흡·방습량을 흡착등온선으로 나타낸 것이다. 측정결과에서 알 수 있듯이 상대습도가 증가함에 따라 일정한 범위 이내에서 Silica-Gel 입자가 수분을 흡수·방습하지만 Powder의 형태와 비교하여 그 효율이 저하되는 특성을 나타내었다.



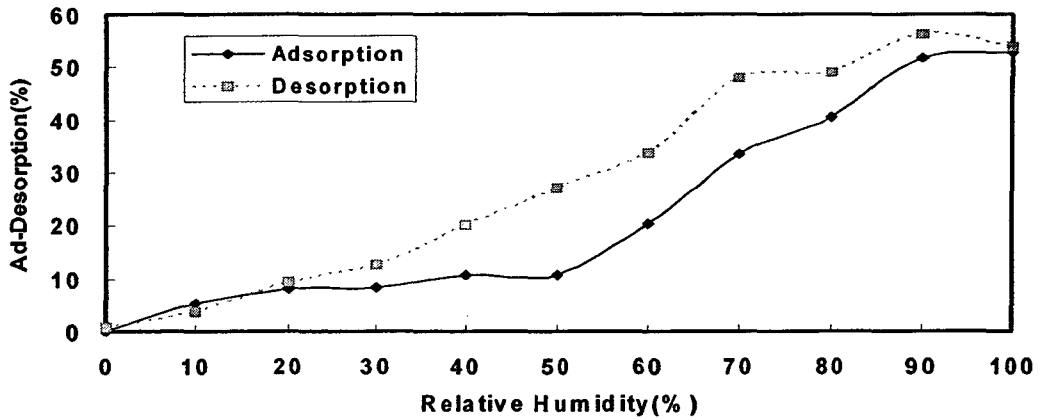
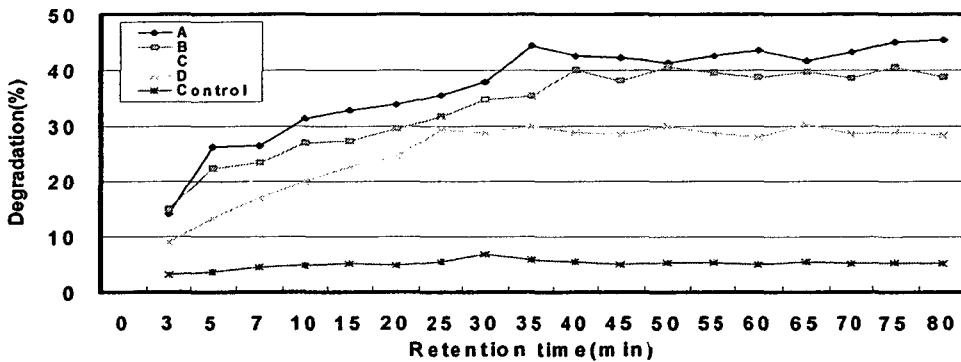


Fig. 6. Water vapor Ad-Desorption curves of base Paper.

### 3.2.2 VOC(Volatile Organic Compounds) 탈취도 측정

수초지 된 기능성 특수지의 광촉매 특성을 확인하고자 GC(Gas Chromatograph : GC6890)를 사용하여 VOC 탈취도를 측정하였다.

Fig. 7에서 보이는 것처럼 benzene의 광분해 효율실험의 경우 각각 농도에 대하여 반응시간 80min동안 50~60% 정도의 효율을 보였고, 반응시간 40min 정도에서 달성한 분해효율이 90% 이상에 도달해 있음을 알 수 있다.



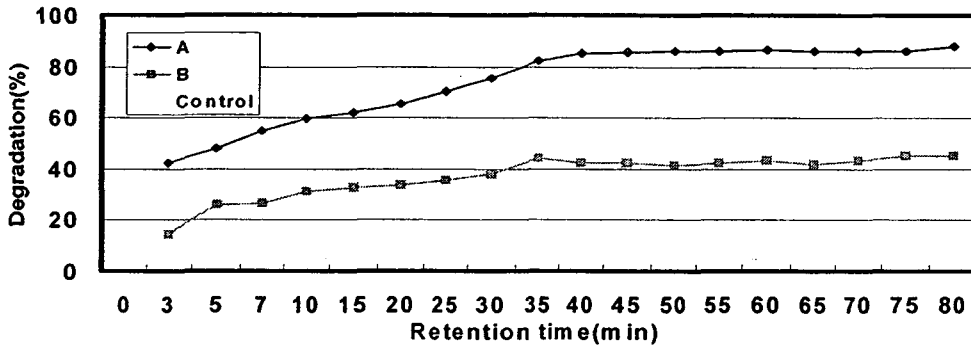
\* A : TiO<sub>2</sub> Sol (N701). B : TiO<sub>2</sub> Colloid (PN730).

C : TiO<sub>2</sub> Powder (P25). D : TiO<sub>2</sub> Powder (KA100). Control : Base Paper

Fig. 7. Degradation efficiency of the benzene at 10ppm.

### 3.3 VOC(Volatile Organic Compounds) 제거 효율 비교

Fig. 8에는 제조된 기능성 복합분체와 이를 이용하여 제작된 도공지와의 VOC분해 효율을 비교, 분석하여 나타내었다. 전반적으로 VOC 제거에서 Powder의 형태가 우수한 분해효율을 나타내었지만 이를 이용하여 제조된 도공지에서도 40%정도의 VOC분해효율을 관찰할 수 있었다.



\* A : TiO<sub>2</sub> Sol (N701). B : Coating Paper with N710. Control : Base Paper

Fig. 8. Degradation efficiency of the benzene at 10ppm.

## 4. 결 론

Hybridization System을 통해 제조된 Silica-Gel의 표면개질에 의한 조습 및 탈취지 제조에 대한 연구결과 및 고찰을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 입도제어 된 Silica-Gel의 SEM, TEM 사진 측정을 통해 표면과 내부에 pore 존재 유·무 및 pore size를 확인한 결과 내부에 아주 미세한 수많은 pore가 존재하며 개개의 pore size의 세공 면적은 5nm 이하인 것으로 사료된다.
2. 제조된 기능성 복합분체의 자율적 조습능력을 측정된 결과 수분의 흡·방습시에 균일한 형태의 S자형 등온선(sigmoid isotherm)을 이루며 이와 같은 형태의 등온선은

비다공성 고체에 대한 다분자층 물리흡착이 발생하는 경우에 생기는 형태와 일치하는 것으로 수분이 존재할 때 일정한 범위내에서의 수분의 조절이 가능한 것으로 사료된다.

3. VOC(Volatile Organic Compounds) 탈취도 측정에서는 benzene의 광분해 효율이 농도에 대하여 반응시간 80min동안 80~90% 정도의 효율을 보였고, 반응시간 30min 정도에서 이미 달성한 분해효율이 90% 이상에 도달해 있음을 알 수 있다.
4. 제조된 기능성 복합분체와 이를 이용하여 제작된 도공지와의 VOC분해 효율을 비교, 분석한 결과 전반적으로 VOC 제거에서 Powder의 형태가 우수한 분해효율을 나타내었지만 제조된 도공지에서도 40%정도의 VOC분해효율을 관찰할 수 있었다.

## 참 고 문 헌

1. Okatani, フ=ライト, 丸養株式會社(1986)
2. 유의연, "은축매상에서 에틸렌의 산화반응" 박사학위논문, 한양대학교.
3. H.Honda외 3명. Perparation of composite and encapsulated powder particles by dry impact blending. Research Paper. (1998)
4. D.N.Travers and R.C.White 'The mixing of micronized sodium bicarbonate with sucrose crystals' (1996)
5. F.Honda, H.Honda and M.Koishi 'Application of non-porous silica ultramicrospheres to high-performance liquid chromatographic column packings' Journal of Chromatography vol.609 p.49-59 (1999)