

기능성 항균 나노입자를 이용한 친환경성 무기분체 제조에 관한 연구

이용원, 민동진, 조준형*, 김형진¹ 이종만²
 강원대학교 제지공학과, ¹국민대학교 임산공학과, ²(주)나노텍
 (jhcho@mail.kangwon.ac.kr*)

Preparation of Environment-friendly functional Powder by using of Antibiotic Nano-particle Ag

Yong-won Lee, Dong-jin Min, Jun-hyung Cho*, Hyung-jin Kim¹, Jong-man Lee²
 Dept. of Paper Science & Engineering, Kangwon National University
¹Dept. of Forest Products, Kookmin University, ²Nano Tech co., Ltd.
 (jhcho@mail.kangwon.ac.kr*)

서론

최근 항균제를 이용한 다양한 항균제품, 항균가전제품, 항균가공 내·건자재 및 항상 신선한 선도를 유지할 수 있는 제품들이 개발되고 있으며 그 수요는 급속도로 신장하고 있다. 항균기능이 부여된 제품이 호평을 받고 있음에도 불구하고 국내에서는 항균제품의 주 기능 역할을 하는 항균제에 대한 개발은 초기단계로 국내 시장에서 많은 연구가 이루어지고 있는 실정이다. 국내의 경우, 유기 항균제의 사용이 전체 사용량의 80%를 차지하고 있으며 제올라이트나 인산염을 무기 담체로 항균성 금속 이온(Ag, Zn)을 물리적으로 결합시킨 무기 항균제가 개발된 것이 최근의 기술 수준이다. 이러한 유기 항균제는 미생물의 번식을 억제 또는 사멸시키기 위한 것이지만, 생체의 피부 세포에도 영향을 줄 수 있는 피부 자극원의 하나로 그 사용이 점차로 제한되고 있다. 이에 반해 무기 항균제는 안전성이나 항균력에서는 유기 항균제보다는 뛰어나지만 가격이나 색(Color), 사용성(Application) 측면에서는 여러가지 문제를 나타내고 있다.

이에 본 연구에서는 천연 항생제로 익히 알려진 Ag, 즉 항균 및 전기적 기능이 우수한 은(Silver, Ag)을 나노(nm) 입자로 제조하고 이와 더불어 각종 제지용 무기안료의 입자 표면을 은 나노입자와 이산화티탄으로 표면개질 함으로써 항균 및 탈취 기능과 VOC(Volatile Organic Compounds)제거에도 우수한 다기능성 복합분체를 제조하고자 한다. 또한 기능성 복합 분체를 이용한 친환경성 특수지를 제조함으로써 환경친화적이며 각종 산업 분야에 활용 가능한 기능성 소재 개발에 연구내용을 두고 있다.

본론

① Ag Nano Particle의 제조

나노사이즈의 은(Ag) 제조에 있어서 AgNO₃ 용액을 출발원료로 사용하여 seed 부가법을 채택하여 제조하였으며 AgNO₃에 물을 첨가하고 교반을 행하였다. 교반 후 sodium citrate를 첨가하고 수분 경과 후에 NaBH₄를 첨가하고 교반시켜 Seed Sol을 제조하여 나노사이즈의 콜로이드 Ag를 제조하였다.

제조된 콜로이드 Ag 입자 크기는 전자현미경과 콜로이드 Ag 용액의 흡수도를 통하여 알 수 있는데, Fig. 1은 콜로이드 용액의 흡수도를 나타낸 것이다. 그림에 나타낸 바와

같이 AgNO_3 의 첨가와 시간의 경과에 따라 흡수도가 커지는 것으로 단위 중량당 입자의 크기가 커짐을 확인하였다. Fig. 2는 콜로이달 Ag의 전자현미경 사진을 나타낸 것이다. 그림에서 (A)는 0.1% AgNO_3 를 0.1ml 첨가한 것이고, 그림 (B)는 0.1% AgNO_3 를 0.3ml 첨가한 것이다. 그림에서 관찰할 수 있는 바와 같이 (A)는 평균 입자경이 10~20nm 정도임을 확인 할 수 있었으며, AgNO_3 의 첨가량이 많은 그림 (B)는 평균 입자경이 40~50nm 정도로 성장한 것을 알 수 있었다.

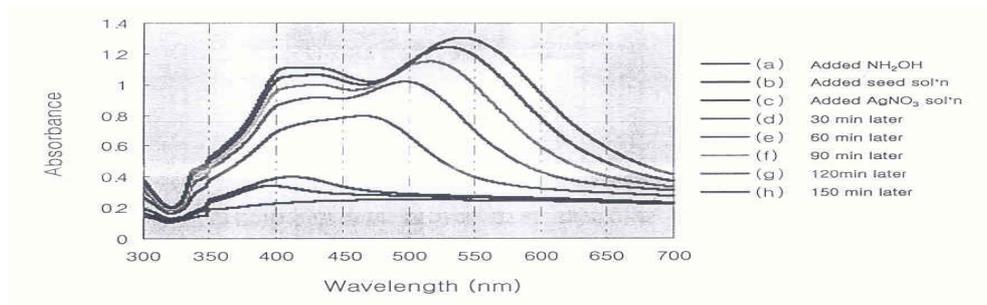


Fig. 1. Absorbance of Colloidal Ag Particle.

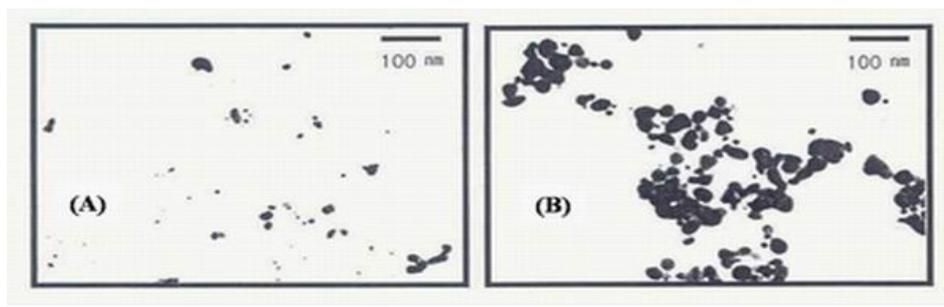


Fig. 2. SEM of Colloidal Ag Particle.

② Hybridization System

물리적(기계적, 열적) 방법을 이용하여 건식에서 미분체 끼리의 접합을 가능하게한 표면 개질 시스템은 O.M.dizer와 Hybridizer로 나뉜다. O.M.dizer에 투입된 모입자와 자입자는 O.M.dizer에서의 혼합 분산작용으로 모입자에 자입자를 묻힌 ordered mixture를 형성한 후 이것을 일정량 계량하여 Hybridizer에 공급한다. Hybridizer는 이를 기상 중에 분산시키면서 입자를 파괴하지 않을 정도의 충격력을 주체로 하는 기계적 열적 에너지를 입자에 부여하여 단시간에 고정화처리 또는 성막 처리를 행하고 그 후 포집기에 신속하게 개질 분체를 회수하는 원리이다. 실제적으로 미립자의 개질이 일어나는 부분은 Rotar와 stator와의 gap에 의한 힘에 의한 것이다.(Fig. 1)

③ Spray Coating Method

Spray Coating은 액상으로 제조된 원료를 시료 표면에 Coating하는 장치로서 Hybridizer에 설치하였다. 설치된 노즐의 분사각도는 보통 60~85°범위이며 Hybridizer의 로터회전(15,000rpm)에 따른 고속기류와 60°C이상의 stator에서 나오는 열풍에 의해 모입자표면에 은용액이 건식 코팅되는 매카니즘을 적용하였다. 용액의 분사량은 2min당 1ml씩 총 5회에 걸쳐 모입자(20g)에 분사하여 친환경적인 기능성 은입자를 제조하였다.(Fig. 2)

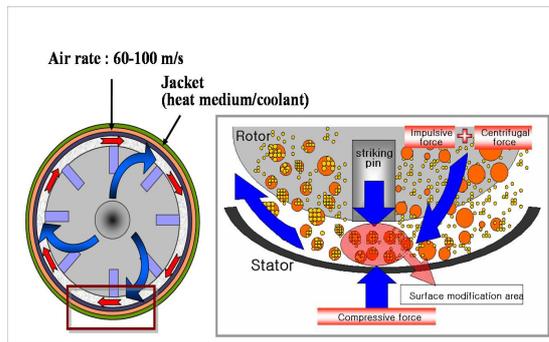


Fig. 3. Mechanism of Hybridizer.

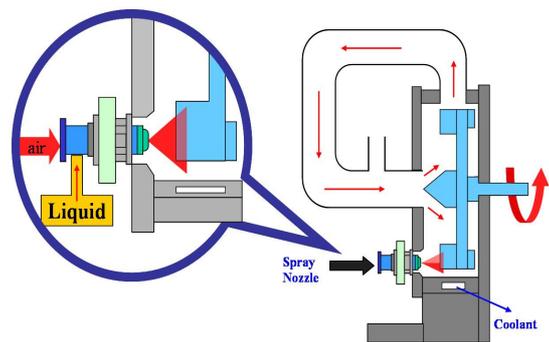


Fig. 4. Mechanism of Spray Coating.

③ 공시재료 및 Powder의 배합비

본 실험에 사용된 공시재료 및 Powder의 배합비를 아래의 표에 나타내었다.(Table 1, 2)

Table 1. Properties of Materials.

Materials	Species	Particle Size	Specific Gravity[-]
Clay	No.1	2.10 μ m	2.60
Clay	No.2	2.10 μ m	2.60
Talc	Sinho Paper	12.78 μ m	2.75
CaCO ₃	GCC(control)	6.31 μ m	2.65
Diato. Earth	Acid treatment	10.35 μ m	2.17
TiO ₂	Anatase	0.13 μ m	4.20
Ag	Colloidal	0.01 μ m	-

Table 2. Core Particle and TiO₂'s ratio.

Core Particle : TiO ₂	Compound Ratio
No.1 Clay : TiO ₂	62:38
No.2 Clay : TiO ₂	62:38
Talc : TiO ₂	84:16
CaCO ₃ : TiO ₂	57:43
Diato. Earth : TiO ₂	9:1

결론

상기의 본 실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. XRD 측정을 통하여 무기안료 표면에 Coating된 Ag 입자의 존재 유·무를 확인 할 수 있었다. 70ppm에서부터 peak가 나타나기 시작했고 30ppm과 50ppm에 포함된 Ag 입자의 양이 굉장히 미세하여 XRD측정에서는 나타나지 않은 것으로 사료된다.(Fig. 3)

2. 항균성 테스트에서는 Ag ppm의 농도가 올라갈수록 균의 성장억제가 잘 이루어졌다. 이는 Ag의 농도가 올라갈수록 항균성이 더 좋다는 경향을 보여주고 있으며 Ag 입자 위에 코팅된 TiO₂로 인하여 항균성이 저하되리라 예측되었지만 예상과는 달리 항균성이 우수하게 나타났다.(Fig. 4~7)

3. 은 입자가 10nm정도로 미세하여 SEM 사진에서는 모입자 표면의 Ag coating을 판별할 수 없었지만 TiO₂가 각 입자의 표면에 잘 개질 되었음을 볼 수 있었다.(Fig. 10~11)

4. Ag의 코팅 여부를 확인하기 위하여 TEM을 통해 측정한 결과 전반적으로 제지용 무기안료 표면에 Ag가 균일하게 코팅되어 있음을 확인 할 수 있었다.(Fig. 12~13)

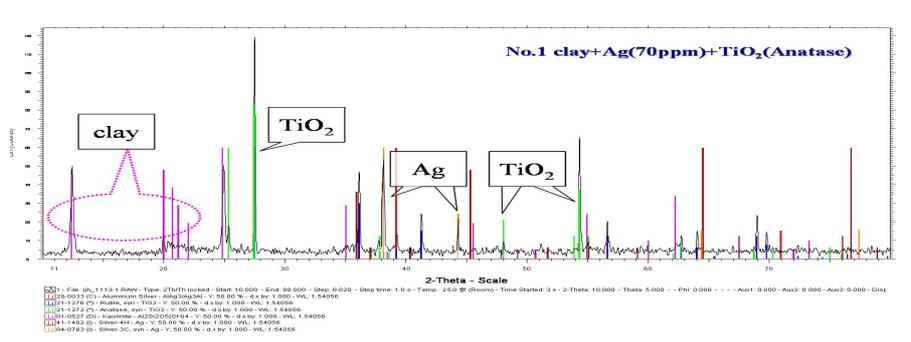


Fig. 5. XRD Analysis.

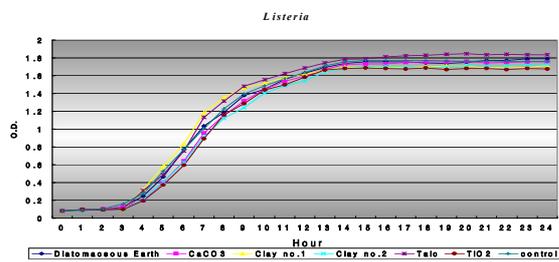


Fig. 6. Raw Material Antibacterial Test.

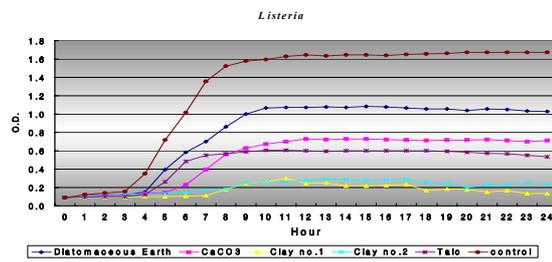


Fig. 7. Antibacterial Test of 30ppm.

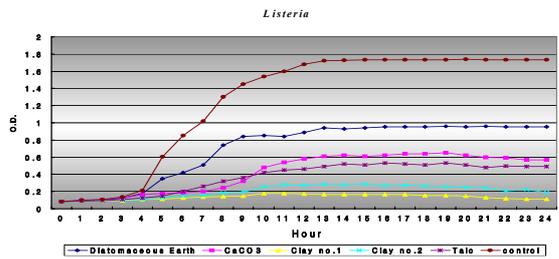


Fig. 8. Antibacterial Test of 50ppm.

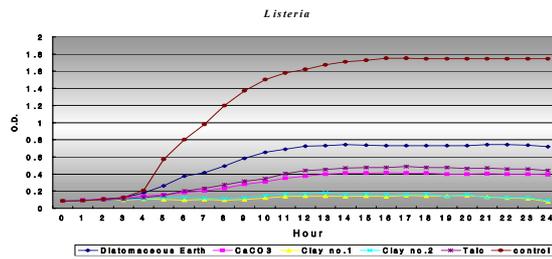


Fig. 9. Antibacterial Test of 70ppm.

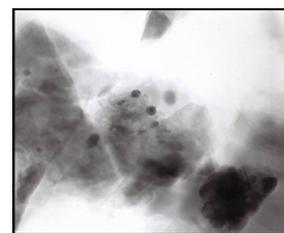
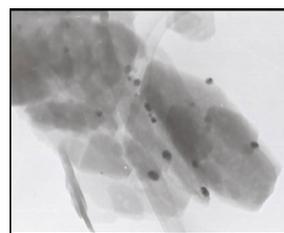
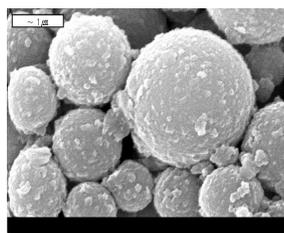
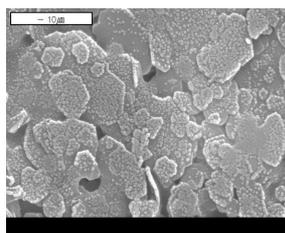


Fig. 10. SEM of Clay. Fig. 11. SEM of CaCO₃. Fig. 12. TEM of Clay. Fig. 13. TEM of Talc.

참고문헌

[1] M. A. Fox and M. T. Dulay, *Chem. Rev.* 93 (1993) 341.
 [2] Rosana M. Alberici, Wilson F. Jardim, *Applied Catalysis B* 14, 55 ~ 68 (1997)
 [3] A. Fujishima, Tada N. Rao, *Pure & Appl. Chem.* Vol. 70, No. 11, 2177 ~ 2187(1998)
 [5] J. Zhao and X. Yang, Photocatalytic oxidation for indoor air purification: a literature review, *Building and Environment*, 38, 645 (2003)