

기능성 미립자의 표면개질방법에 의한 위생지 제조

조준형[†] · 김연오^{*1} · 김원덕^{*2}

(2008년 3월 21일 접수:2008년 5월 22일 채택)

Making Hygiene Paper by Surface Modification Method of the Functional Particle

Jun-Hyung Cho[†], Yeon-Oh Kim^{*1}, Won-Duck Kim^{*2}

(Received March 21, 2008: Accepted May 22, 2008)

ABSTRACT

In order to give pulp surfaces anti-bacterial functionality and photo-catalytic deodorant ability, functional pulps was made using a surface modification method with Ag nano-colloidal solution and TiO₂ filler. Hygiene paper was made with the specially modified pulp, and anti-bacterial and deodorant tests were carried out. The Ag nano-colloidal solution was coated on the surface of the pulp using the high pressurized gas phase squirt through the spray nozzle mounted on the hybridization system. The surface modified functional pulp was hybridized with the optimum ratio of TiO₂(fine particle) to pulp(core particle) under the condition of 6,000~10,000 rpm for 3~7 minutes in the system. The anti-bacterial functionality of the hygiene paper was confirmed by the halo test in which the formation of the clear zone around the hygiene paper sample was observed. The inhibition growth test using MIC bioscreen C showed the inhibition growth effect of the bacteria as the reaction time was increased. The photo-catalytic effect measurement of the TiO₂ for 4 hours of the reaction showed 50~60% of decomposition rate, reaching over 60% for 5 hours of the reaction.

Keywords : surface modification, Ag nano-colloidal solution, hygiene paper, hybridization, bacteria

• 본 논문은 2007년도 강원대학교 산학협력단(캠퍼스공동연구) 지원에 의해 수행되었음.

*1 삼정펄프(Samjung pulp, Godeok-myeon, Pyengtaek-si, Gyeonggi-do, 451-843, Korea)

*2 강원대학교 삼척캠퍼스 공학대학 신소재화학공학부(Dept. of Advanced materials Engineering, Kangwon National University, Samcheok 245-711, Korea)

† 교신저자(Corresponding author): E-mail; jhcho@kangwon.ac.kr

1. 서론

최근 경제 발전에 따른 소득증가로 인해 주변 환경에 대한 쾌적한 삶을 추구하는 사회적 요구도는 급속도로 증가하고 있는 실정이다. 이에 따른 친환경 제품에 대한 수요가 폭발적으로 늘어나고 있으며 산업분야별로 다양한 항균제품, 항균가전제품, 항균가공 내·건자재 및 항상 신선한 선도를 유지할 수 있는 제품 등이 호황을 누리고 있는 것이 현실이다.¹⁾ 이처럼 항균기능이 부여된 다양한 제품이 개발되고 있음에도 불구하고 국내에서는 항균제품의 주 기능 역할을 하는 항균제에 대한 개발은 초기 단계에 있으며 국내의 경우 유기항균제의 사용이 전체 사용량의 80%를 차지하고 있고 일부에서 제올라이트나 인산염을 무기 담체로 하고 항균성이 뛰어난 금속이온을 물리·화학적으로 결합한 미세 분말 형태의 무기 항균제를 개발하고 있다. 특히 무기 항균제는 유기 항균제보다 항균력은 조금 낮지만 열안정성, 불용성 등의 제품 적용성이 뛰어나고 인체 안전성이 높으며 제품의 적용이 쉬운 장점이 있다. 반면에 유기 항균제는 항균성은 강하지만 액상으로 모든 제품에 적용하기가 어렵고 열안정성이 낮은 단점이 있다. 이에 본 연구에서는 펄프에 환경 친화적이며 항균 기능이 뛰어난 Ag 나노용액 및 광촉매 효과에 의한 탈취 기능을 갖고 있는 미립자 TiO₂ (Anatase형)를 표면 개질하여 항균·탈취 기능을 갖는 펄프를 제조하였고, 이를 목적에 따라 위생용지를 제조하여 제조된 위생용지의 물성 및 광학적 성질을 측정하였으며 항균성, 탈취성 평가를 실시하여 비교 고찰하였다.

2. 재료 및 실험방법

2.1 공시재료

본 실험에서는 TiO₂와 Ag 나노 입자를 각각 펄프 표면에 개질함으로써, 이를 이용하여 각종 유해 세균과 휘발성 유기화합물(Volatile Organic compound; V.O.C)의 제거가 가능한 고급 기능성 위생용지를 제조하였다.^{2,3)} 본 실험에서 모입자로 사용한 펄프는 활엽수 표백 크라프트 펄프(Hw-BKP)와 침엽수 표백 크라프트 펄프(Sw-BKP)를 7 : 3의 비율로 하였으며, 자입자로 사용한 TiO₂와 Ag나노입자의 특성은 아래 표와

Table 1. Properties of fine particles

Powder	Fine particles	
	TiO ₂	Ag
Particle size	0.25 μ m	0.015 μ m
Specific gravity[-]	4.2	-
Shape of particle	spherical shape	

같다(Table 1).

2.2 실험 방법

2.2.1 표면개질장치

물리적(기계적, 열적) 방법을 이용하여 건식에서 미분체끼리의 접합을 가능하게 한 표면 개질 장치는 O.M.dizer와 hybridizer로 나뉜다. O.M.dizer에 투입된 모입자와 자입자는 O.M.dizer에서의 혼합 분산에 의한 입자간의 정전기적 마찰력의 발생으로 인해 모입자에 자입자를 묻힌 ordered mixture를 형성한 후 이것을 일정량 계량하여 개질장치인 hybridizer에 공급한다. hybridizer는 이를 기상 중에 분산시키면서 입자를

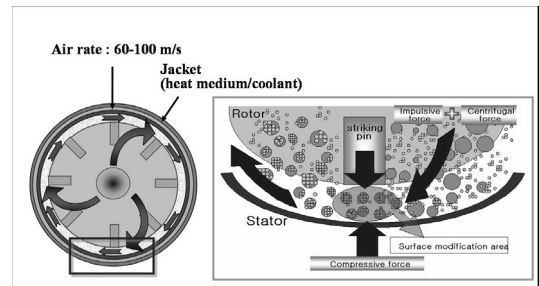


Fig. 1. Mechanism of hybridizer.

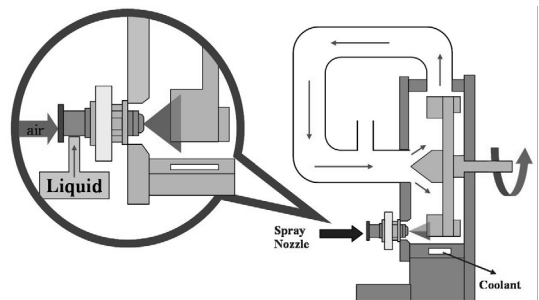


Fig. 2. Mechanism of spray coating.

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/cm² 	<ul style="list-style-type: none"> · Compound ratio - Core : 20 g, Fine : 5 ml · rpm / min 12,000 rpm / 2 min

Table 3. Modification Method

Powder	Powder ratio	Method	Experimental condition
Pulp powder : TiO ₂	100 : 30	Surface Modification	TiO ₂ : 3 min 6,500 rpm

파괴하지 않을 정도의 충격력을 주체로 하는 기계적, 열적 에너지를 입자에 부여하여 단시간에 고정화처리 또는 성막 처리를 행하고 그 후 포집기에 신속하게 개질된 입자를 회수하는 원리이다. 실제적으로 미립자의 개질이 일어나는 부분은 rotor와 stator와의 공간에서 발생하는 힘에 의한 것이다^{4,5)} (Fig. 1).

2.2.2 Spray coating 방법

Spray coating은 액상으로 제조된 원료를 시료 표면에 coating하는 장치로서 hybridizer에 설치하였다. 설치된 노즐의 분사각도는 보통 60~90°범위이며 hybridizer의 로터회전(7,000~15,000 rpm)에 따른 고속기류와 60℃ 이상의 stator에서 나오는 열풍에 의해 모입자 표면에 Ag 용액이 건식 코팅되는 매카니즘을 적용하였다. 용액의 분사량은 2분당 1ml 씩 총 5회에 걸쳐 모입자에 분사하여 기능성 항균 펄프를 제조하였다 (Fig. 2).

2.2.3 펄프의 Ag 표면개질

Hybridizer에 모입자로 사용한 펄프를 투입한 후 12,000 rpm으로 2분간 회전시키며 rotor door에 장착한 spray nozzle을 통해 고압기상분사로 Ag 용액 5ml를 펄프 표면에 coating을 하였다. 분무각도는 90°, 오리피스 직경은 0.4 mm이고 분사압력은 14 kgf/cm²이다 (Table 2).

2.2.4 펄프의 TiO₂ 표면개질

표면 개질된 기능성 펄프 제조를 위해 모입자로 사

용되는 펄프와 자입자인 TiO₂를 충전제의 사용 비율로 표면개질 장치에 투입한 후 6,000~10,000 rpm, 3~7분간 표면 개질하여 개질 효율이 가장 우수한 조건으로 기능성 펄프를 제조하였다 (Table 3).

2.2.5 제조된 기능성 펄프 표면 관찰

표면개질 된 기능성 펄프의 입자 표면의 형태를 관찰하고자 전계방사형 주사전자현미경 (Field Emission Scanning Electron Microscope, HITACHI, S-4300, Japan)을 사용하여 모입자로 사용된 펄프의 표면개질 결과를 관찰하였다.

2.3 표면개질 된 펄프를 이용한 위생용지 제조

위생용지는 TAPPI Standard T sp-2에 의거 원형 수초지를 이용하여 평량이 20 g/m²인 수초지를 제작하였으며, 그 조건은 다음에 나타내었다 (Table 4, 5).

Table 4. Handsheet condition

Item	Formation
Hw-BKP : Sw-BKP	7 : 3
Pulp : Filler(TiO ₂ , Ag)	10 : 3
Pulp weight	20g/m ²

Table 5. Pulp condition on handsheet

Control	Pulp
Ag	Modified Pulp (Ag)
TiO ₂	Modified Pulp (TiO ₂)

2.3.1 제조된 위생용지의 특성 평가

제조한 위생용지의 인장강도를 측정 하였으며, 분광광도계 (Photoelectric Spectrophotometer, Elrepho 3300, U.S.A)를 이용하여 백색도와 불투명도를 측정 하였다.

2.3.2 제조된 위생용지의 항균 특성 평가

제조된 기능성 위생용지의 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 선택 영역인 600nm 파장의 빛을 조사하여 균의 생육억제 정도를 관찰하는 것으로 균류의 성장에 따른 빛의 흡광량을 측정하여 균주에 대한 정성 및 정량 평가가 가능하다.^{6,7)}

2.3.3 Halo test

Halo test를 위해 LB agar 배지를 제조하여 121°C의 autoclave에서 40분간 습윤 살균시킨 후 공시균을 petri-dish에 분주하고 그 위에 LB agar 배지를 넣고 잘 혼합하여 항균 실험을 위한 배지를 제조하였다. 살균한 핀셋으로 항균 처리된 시험편을 올려놓고 37°C의 incubator에서 24시간 배양시킨 후 시험편 주위에 형성되는 균 저지대를 관찰하여 항균성 유무를 확인하였다.

본 연구에서 항균 활성 검색을 위하여 사용된 공시균은 Table 6과 같다.

2.3.4 VOCs(Volatile Organic Compounds) 제거효율 측정

최근 사회적으로 큰 문제로 부각되고 있는 휘발성 유기화합물의 분해에 있어 본 실험에서 표면개질 시 자 입자로 사용된 TiO₂의 광촉매 효과를 확인하고자 ISO 14184-2에 기초한 기상추출법에 의해 연속방식의 광

촉매 반응장치와 GC (gas chromatograph; Hewlett Packard, HP6890, U.S.A)를 사용하여 VOCs 탈취도를 측정하였다. 실험에 사용된 VOCs로는 benzene gas를 1,000 ppm으로 조제하고 air gas를 사용하여 100 ppm으로 희석한 후 광촉매와 반응시켜 광분해 효율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 제조된 표면개질 기능성 펄프의 표면 관찰

표면개질 된 펄프의 입자 표면의 형태를 관찰하고자 FE-SEM (field emission scanning electron microscope; HITACHI, S-4300, Japan)을 사용하여 모입자로 사용된 펄프의 표면개질 효율을 측정하였다.

Figs. 3~5는 표면개질에 따른 펄프의 표면을 나타

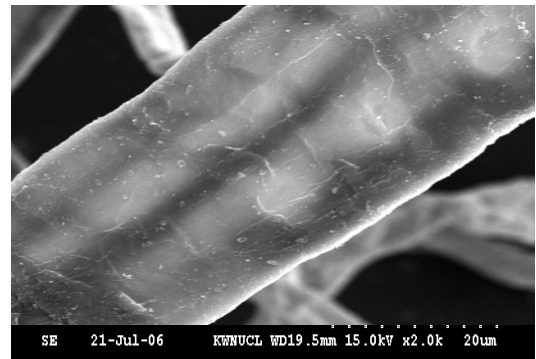


Fig. 3. SEM of Pulp.

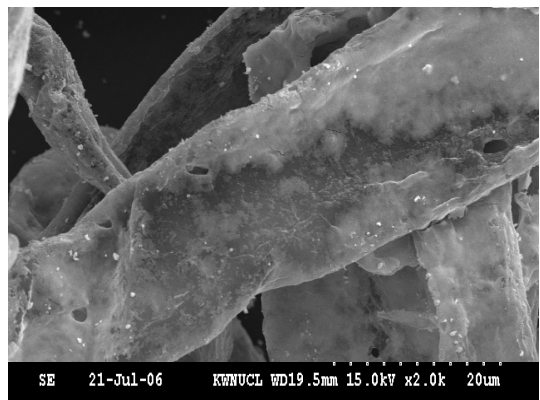


Fig. 4. SEM of Pulp with Ag.

Table 6. List of microorganism and media used for antibiotic experiment

Microorganisms	Media
<i>Staphylococcus aureus</i> IFO 13867	LB broth and agar
<i>Escherichia coli</i> K-12IFO3301	배지

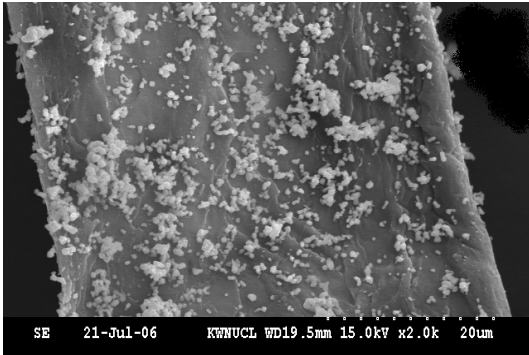


Fig. 5. SEM of Pulp with TiO₂.

낸 것이다. 표면개질 시 자입자로 사용된 Ag와 TiO₂가 모입자인 펄프 표면에 잘 분포되어 있음을 알 수 있었다.

3.2 제조된 위생용지의 특성 평가

제조된 위생용지의 광학적 및 물리적 성질의 측정 결과는 Figs. 6~7에 나타내었다. Ag와 TiO₂의 고유의 성질에 따라 제작된 수초지의 특성이 변하는 것을 확인

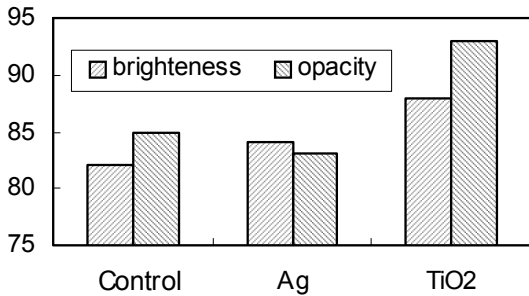


Fig. 6. Optical property of handsheet.

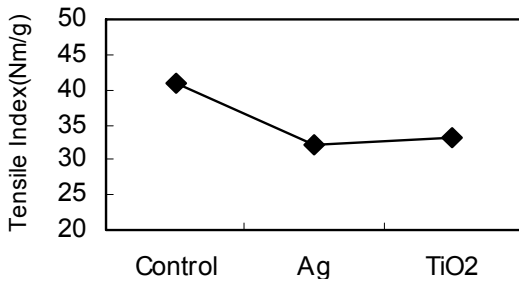


Fig. 7. Tensile strength of handsheet.

할 수 있었다. 일반적인 다른 안료에 비해 백색도와 불투명도가 높은 TiO₂의 조건에서 향상되는 것을 확인하였으며, 안료의 첨가에 따른 강도가 저하되었다.^{8,9)}

3.3 기능성 위생용지의 항균성 측정

제조된 기능성 위생용지의 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 선택 영역인 600 nm파장의 빛을 조사하여 균의 생육억제 정도를 관찰하는 것으로 균류의 성장에 따른 빛의 흡광량을 평가하는 방법이다.^{10,11)}

Fig. 8은 해당 균주에 따른 최적의 항균 활성발현에 따른 Ag 농도의 실험 결과이다. 그림에서도 알 수 있듯이 각각의 균에 대해 200~300 ppm으로 희석하여 펄프 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 Figs.

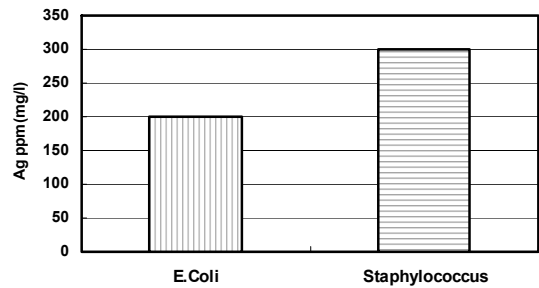


Fig. 8. Optimum antibiotic active test.

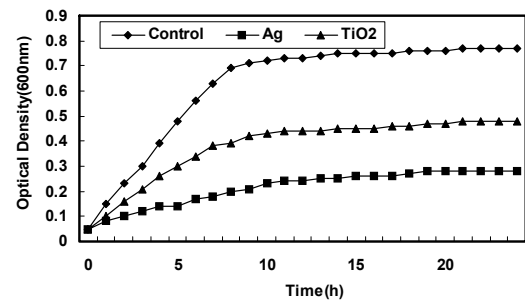


Fig. 9. Antibiotic test of *Staphylococcus aureus* (Ag Liquid 300 ppm).

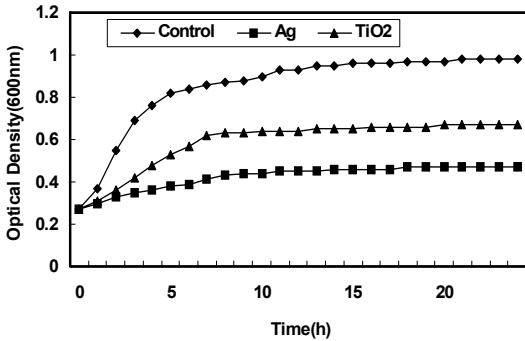


Fig. 10. Antibiotic test of *Escherichia coli* (Ag Liquid 200 ppm).

9~10과 같다.

전반적으로 시간이 증가함에 따라 시료에서 흡광량이 증가하는 결과를 통해 균의 성장이 이루어짐을 확인

할 수 있었다. 하지만 표면개질 된 기능성 펄프를 이용하여 제조한 위생용지의 경우 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.

3.4 Halo Test에 의한 평가

제조한 항균기능성 위생용지를 halo test에 의한 항균성 평가를 실시하였다. Fig. 11 및 12는 표면개질 처리한 펄프로 제조한 위생용지의 halo test 결과이다. 해당 균주들에 대해 시험편 주위로 선명한 clear zone이 형성됨을 관찰할 수 있었다. 이와 같은 결과는 Ag 콜로이달내의 thiol (sulphydryl, -SH) 그룹¹²⁾이 균들 내부의 세포벽과 DNA^{13,14)}를 손상시킴으로서 세균의 단백

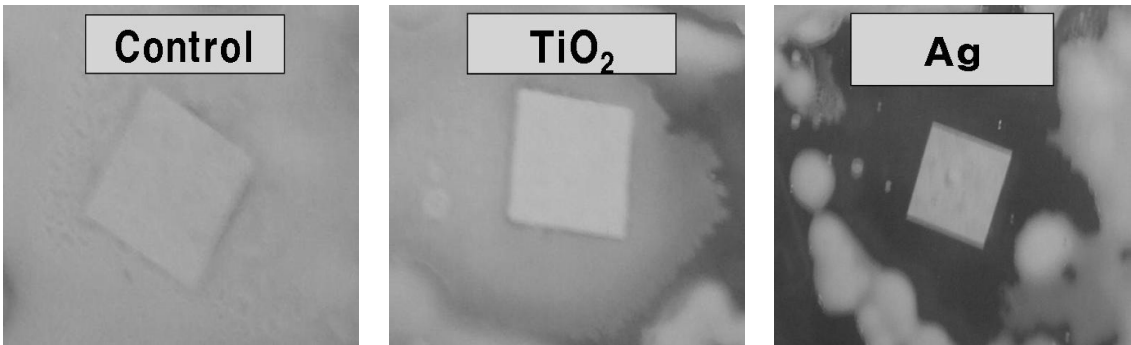


Fig. 11. Halo test of handsheet produced with Ag, TiO₂-modified Pulp against the *Staphylococcus aureus* IFO 13867.

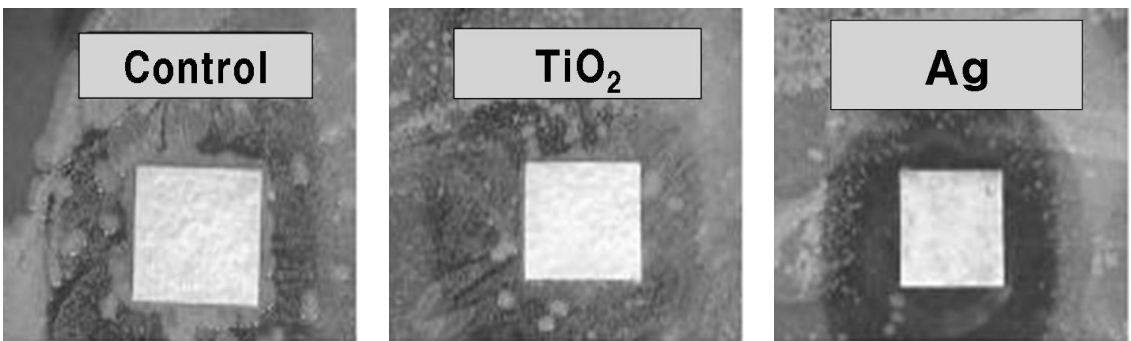


Fig. 12. Halo test of handsheet produced with Ag, TiO₂-modified Pulp against the *Escherichia Coli* KCTC 1924.

질 변성을 일으키고 활성화를 막아 결국 세포를 파괴하는 역할을 하는 것으로 사료된다.

3.5 기능성 위생용지의 VOCs (volatile organic compounds) 제거효율 측정

최근 사회적으로 큰 문제로 부각되고 있는 휘발성 유기화합물의 분해에 있어 본 실험에서 표면개질시 도입자로 사용된 TiO₂의 광촉매 효과를 확인하고자 GC를 사용하여 VOCs 탈취도를 측정하였다.

실험에 사용된 VOCs로는 benzene gas를 100 ppm으로 희석한 후 광촉매와 반응시켜 광분해 효율을 측정하였다.

Fig. 13에 나타난 것처럼 benzene의 광분해 효율실험에서 반응시간 4시간 동안 50~60% 정도의 효율을 보였고, 반응시간 5시간 정도에서 이미 달성한 분해효율이 60% 이상에 도달해 있음을 알 수 있다. 또한 3시간 이후부터는 분해반응 효율 곡선의 형태가 완만한 지수곡선의 모양으로 이와 같은 결과는 반응속도는 농도의존성을 갖게 되며 특히 기상중의 물질이 저농도일 경우, 광분해 속도가 흡착속도보다 커지게 되고 반응속도는 기상중 물질농도에 비례하게 되지만 분해효율의 한계점에 이르면 흡착속도가 광분해 속도보다 커지게 되고 반응속도는 기상중의 물질농도에 의존하지 않는 결과를 가져온다. 즉, 분해효율 곡선의 후반부분에서 광분해 효율곡선이 평행하게 나타나는 이유는 초기에 주입된 benzene gas가 CO₂와 H₂O로 분해되어 광촉매가 coating된 입자 주위에 머무름으로써 나중에 주입된 benzene gas는 광촉매와 접촉하여 반응하지 못하면서 발생하는 결과라 사료된다.

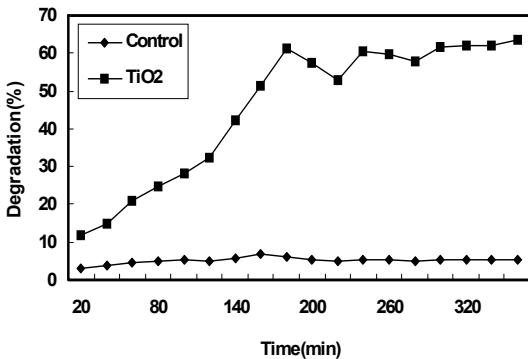


Fig. 13. VOCs degradation efficiency of handsheet.

4. 결론

본 연구에서는 펄프 표면에 항균기능과 광촉매 탈취 기능을 부여하기 위해 Ag 용액과 TiO₂로 표면 개질하여 기능성 펄프를 제조하고, 이를 이용하여 항균기능성 위생용지를 제조한 후 항균특성 및 탈취성을 평가하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 표면개질 된 펄프 표면의 형태를 관찰한 결과 원 시료에 비해 표면개질이 이루어지면서 Ag와 TiO₂가 전반적으로 잘 분포되어 있음을 확인할 수 있었다.

(2) 표면개질 펄프로 제조된 기능성 위생용지의 항균특성 평가는 halo test에서 해당 균주들에 대해 항균지 샘플 주위로 선명한 clear zone이 형성됨을 관찰할 수 있었으며, 균들의 생육 저해 효과를 확인하는 방법인 MIC bioscreen C를 이용한 inhibition growth test에서는 해당 균주에서 시간이 증가함에 따라 균의 성장이 억제되는 결과를 얻을 수 있었다.

(3) 표면개질시 도입자로 사용된 TiO₂의 광촉매 효과 측정 결과는 benzene의 광분해 효율실험에서 반응시간 4시간 동안 50~60% 정도의 효율을 보였고, 반응시간 5시간 정도에서 이미 달성한 분해효율이 60% 이상에 도달해 있음을 알 수 있었다.

따라서 상기의 연구 결과를 바탕으로 펄프 표면에 Ag용액과 TiO₂ 안료를 개질하여 항균성 및 탈취 기능을 갖는 미용화장지, 생리대, 티슈타올 등 고부가가치의 위생용지의 제조가 가능함을 확인할 수 있었으며 특수 기능을 갖는 용지 제조에 본 논문의 표면개질 방법이 적용 가능하리라 사료된다.

인용문헌

1. A. Fujishima and T. N. Rao, Interfacial Photochemistry: Fundamentals and Applications, Pure & Appl. Chem., 70 (11):2177 (1998).
2. 조준형, 이용원, 무기안료의 표면개질에 따른 물성 변화 및 정전기적 특성에 관한 연구, Theories and Applications of Chem. Eng., 10(2):1502 (2004).
3. Powder surface modification. NARA MACHINERY CO., LTD.
4. Cho Jun Hyung, Study on Preparation of Environment-Friendly Special Paper Using Functional Antibiotic

- Nano-Particle (I), Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry, 16(3):385-390 (2005).
5. Cho Jun Hyung, A study on preparation of functional antibiotic nano-particle using surface modification method, Proc. 43rd Intern, Symp. Powder Science Tech., 71 (2005).
 6. Choi Sang Keun , Kim Dong Joo, Cho Jun hyung , Kim Kyo Seon, Preparation of Nano-size TiO₂ Particles and Photo-degradation, Theories and Applications of Chem. Eng., 8(2):3725 (2002).
 7. Cho Jun Hyung, Preparation of functional antibiotic and deodorization pigments using surface modification method for special papermaking, Pan Pacific conference, pp.417-421(2006).
 8. Cho Jun Hyung, Surface Modification of Pigment by Hbridezer, Theories and Applications of Chem. Eng., 6(2):3569 (2000).
 9. R. M. Alberici, and W. F. Jardin, Photocatalytic de-struction of VOCs in the gas-phase using titanium di-oxide, Appl. Catalysis B., 14:55 (1997).
 10. 김은주, 이성규, Use of Duckweed(Lemna gibba) Growth-Inhibition Test to Evaluate the Toxicity of Chromate in Korea, 한국환경독성학회지, 16(4): 205-209 (2001).
 11. Cho Jun Hyung, 무기안료의 표면개질에 따른 유동성 고찰, Theories and Application of Chem. Eng., 7(1):1117 (2001).
 12. 박종문, 이진호, 이장호, 식품포장재를 이용한 항균지 제조, 펄프종이기술, 33(2):81-86 (2001).
 13. 남기석, 플라스틱제품에 미치는 미생물의 활성도 평가방법, 경희대 대학원 석사논문, pp.27-29 (2003).
 14. 이철재, 김동엽, 김병소, Study of Anti-bacterial Properties for Impregnated Activated Carbon by Silver Nano-particles, Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry, 18(4):396-399 (2007).