

Hydroxyapatite-키토산 복합재료에 관한 연구

정용식, 박병기, 이근완*,좌용호**

전북대학교 섬유공학과, *산업자원부 기술표준원 고분자섬유과

**한양대학교 산업경영대학원 생산공학과 신소재기술전공

1. 서론

Hydroxyapatite(HAp)는 인체의 뼈를 구성하는 주성분으로 생체친화성, 단백질 흡착성, 항균성 등이 우수하여 정형외과 분야의 골 대체제로 사용되어 오고 있다[3]. 하지만, HAp는 너무 딱딱하고 부서지기 쉬워 특별한 형태로의 성형이 어렵고, 이식된 부분으로부터 쉽게 떨어져 나오는 문제점을 갖고 있다[1,2]. 따라서 HAp의 이러한 기계적인 특성을 보완할 수 있는 HAp/유기물질 복합소재 개발에 대한 관심이 증대되고 있다.

키토산은 주로 해양에서 서식하는 갑각류의 껍질로부터 얻은 키틴을 탈아세틸화하여 얻을 수 있고, 그 생산량도 연간 1000억 톤 정도의 무한한 생물자원으로 인체에 무해한 천연 고분자로 항균성, 항곰팡이성, 생분해성, 생체친화성, 응집작용, 중금속 흡착작용 등 많은 기능을 보유하고 있으며, 키토산은 glucosamine pyranose환 1개당 1개의 아미노기와 2개의 히드록시기가 존재하고 있어 주로 중금속 흡착제로 사용되어지고 있다[3].

따라서, 기능성을 보유한 키토산을 지지체로 하는 HAp/키토산 복합체를 제조함으로써 충분한 기계적 강도와 성형성 및 생분해성과 더불어 HAp와 키토산의 우수한 특성을 이용하여 HAp의 기계적 특성에 의한 단점을 보완하고, 항균성 섬유제품 개발로의 응용 전개가 가능할 것으로 기대된다.

본 연구에서는 co-precipitation 방법으로 HAp/키토산 복합체 필름을 제조하였고, 키토산 지지체 상의 HAp 입자의 함량에 따른 특성에 대해 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

탈아세틸화도 92%, 점도 600 cps(0.5 % solution)의 키토산((주)태훈바이오)을 사용하였고,

calcium hydroxide, phosphoric acid, acetic acid, citric acid는 별도의 정제 없이 모두 시약 급을 사용하였다.

2.2 HAp/키토산 복합체의 제조(co-precipitation 법)

0.1 M 초산 용액으로 키토산을 용해시켜 제조한 2 wt.% 키토산 용액을 60 mM의 인산 용액에 혼합한다. 이렇게 얻어진 키토산/인산 용액을 100 mM의 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 현탁액에 피펫을 사용하여 3.2 ml/min의 속도로 적하시킨다. 이때 기계적 교반기를 사용하여 pH 9.0 ± 2 가 될 때까지 지속적으로 교반하며, 최종적으로 얻어진 slurry는 24 시간 교반·속성시킨 뒤 글래스 필터를 사용하여 여과하고 증류수로 수 차례 수세 후 건조하였다. 최종적으로 얻어진 복합체는 HAp와 키토산의 중량비가 80:20으로 제조하였다.

2.3 HAp/키토산 복합체 필름의 제조

80:20 HAp/키토산 복합체와 키토산 용액을 사용하여 HAp/키토산의 중량비가 각각 10:90, 20:80, 30:70, 40:60, 50:50, 60:40인 용액을 제조하고, HAp 함량에 대해 citric acid가 30 % 함유된 용액을 준비한다. 각각의 용액을 Teflon dish에 붓고, 30 °C에서 24시간 건조하였다. 건조되어 얻어진 필름을 다시 5 % NaOH 용액으로 중화 후 수세·재 건조(30 °C, 24 h)하여 두께 0.1-0.2 mm의 필름으로 제조하였다.

2.4 XRD 측정

필름상의 존재하는 입자들의 결정분석을 위해 XRD(PW1700, Philips. X-ray Diffractometer)를 사용하여 $\text{CuK}\alpha$ $0^\circ \sim 60^\circ$ 까지 측정하였다.

2.5 SEM-EDS 측정

SEM-EDS(Scanning Electron Microscope, JSM-6400, Jeol)을 사용하여 필름상의 존재하는 HAp 입자들의 형태 및 HAp의 Ca/P 비를 확인하였다.

2.6 FT-IR 측정

Nicolet사의 MAGNA-IR 560 Spectrophotometer를 사용하여 분해능 4cm^{-1} , scan number 32로 하여 박막으로 제조된 필름의 흡수 스펙트럼을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 HAp/키토산 복합체의 분석

80:20 HAp/키토산 복합체는 XRD 측정 결과 26° , 32° , 40° 부근의 peak로 볼 때 이 무기물질이 Hydroxyapatite임을 확인할 수 있었고(Fig. 1). FT-IR 측정결과 $1031, 963 \text{ cm}^{-1}$ 의 포스페이트(PO_4) 피크로부터 복합체에 HAp가 함유되어 있는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 2). Fig. 3과 4에는 80:20 HAp/키토산 복합체의 전자현미경 사진과 EDS 측정에 의한 원소 분석 결과를 나타내었다. HAp와 키토산사이의 상분리 현상은 확인 할 수 없었으며, Ca/P 값이 1.68로 이론 값인 1.67과 거의 일치하는 값을 나타내는 것으로부터 HAp가 형성된 것을 확인 할 수 있었다.

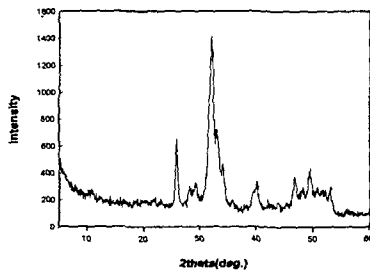


Fig. 1. XRD pattern of HAp/chitosan composite(80:20).

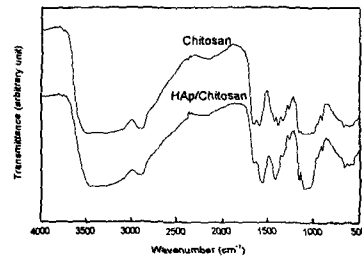


Fig. 2. FT-IR spectra chitosan film and HAp/chitosan composite.



Fig. 3. SEM photograph of HAp/chitosan composite.

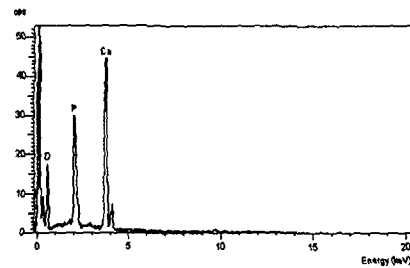


Fig. 4. EDS patterns of HAp/chitosan composite.

3.2 HAp/키토산 복합체 필름

Fig. 5에는 80:20 HAp/키토산 복합체로 제조한 60:40 HAp/키토산 필름의 전자현미경 사진을 나타내었고, Fig. 6에는 필름 제조시 HAp 함량에 대해 30 % citric acid가 첨가된 필

름의 전자현미경 사진을 나타내었다. Citric acid가 첨가되지 않았을 경우에는 HAp의 입자가 응집되어 있는 것을 확인 할 수 있으나, citric acid가 첨가된 경우에는 필름에 존재하는 HAp 입자가 고르게 분포하는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 7에는 키토산 만으로 제조한 필름의 XRD 패턴을 나타내었고, Fig. 8에는 60:40 HAp/키토산 복합체 필름의 XRD 패턴을 나타내었다. HAp/키토산 복합체 필름의 경우에 HAp의 고유한 회절피크와 키토산 필름의 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

EDS 측정에 의한 원소 분석 결과 Ca/P 값이 1.77로 이론 값인 1.67과 비슷한 값을 나타내는 것으로부터, 복합체로부터 필름이 형성될 때 HAp 입자가 안정하게 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

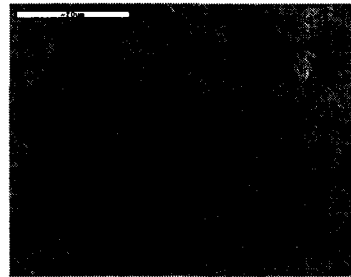
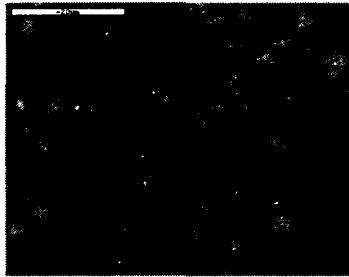


Fig. 5. SEM photograph of HAp/chitosan composite film.

Fig. 6. SEM photograph of HAp/chitosan composite film with citric acid.

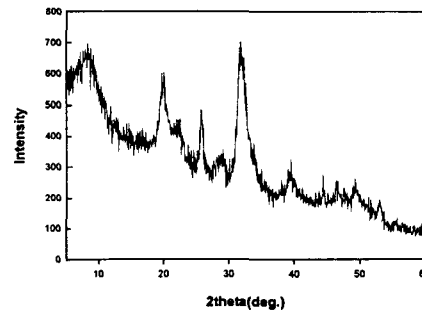
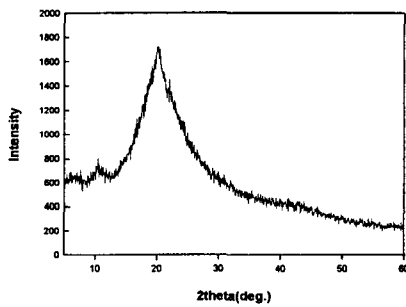


Fig. 7. XRD pattern of chitosan composite film.

Fig. 8. XRD pattern of HAp/chitosan composite film.

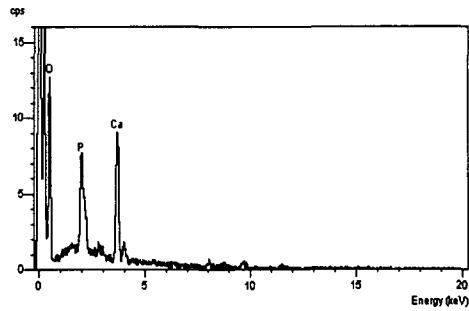


Fig. 4. EDS patterns of HAp/chitosan composite film.

4. 참고문헌

- 1) T. Furukawa, Y. Matsusue, T. Yasunaga, Y. Shikinami, M. Okuno, T Nakamura, *Biomaterial*. **21**. 889-898, 2000.
- 2) T. Taguchi, A. Kishida, M Akashi, *J. Biomater Sci Polym*. **10**. 331-339, 1999.
- 3) A. Uchida, N. Araki, Y. Shinto, H. Yoshikawa, K. Ono, E. Kurisaki, *J. Bone Joint Surg*. **72-B**. 298-302, 1990.