

## 습식방사를 이용한 Hydroxyapatite/PVA 복합섬유의 제조 및 특성

감성일, 정용식, 박병기, 김환철, 이근완\*

전북대학교 섬유공학과, \*산업자원부 기술표준원 고분자 섬유과

### Preparation of fiber and Characterization of Hydroxyapatite/PVA hybrid fiber in Wet spinning

**Seong-Il Kang, Yong-Sik Chung, Pyong-Ki Pak, Hwan-Chul Kim, Geun-Wan Lee\***

Department of Textile-engineering, Chonbuk National University, Chonju, Korea,

\*Agency for Technology and Standards, Ministry of Commerce, Industry and Energy, Kyunggi, Korea

#### 1. 서론

유기물질과 무기물질의 복합체 제조는 일찍이 1980년대 초부터 연구되어 오고 있고, 새로운 성능 및 기능 확대를 목표로 계속 이루어지고 있다[1-2]. 폴리비닐알코올(Poly(vinyl alcohol), PVA)은 분리막, 투석, 약물전달, 암세포 피사용 색전제 등 의료 및 산업용 섬유로 널리 사용되고 있는 비닐계 고분자이다[3-4]. 또한 무기화합물인 Hydroxyapatite(HAp)는 칼슘 포스페이트계 세라믹으로, 증금속 흡착성, 항균성, 생체 친화성 등이 우수하여 의료용 소재로 사용되어 오고 있다. 그러나 HAp 자체만으로는 너무 딱딱하고 부서지기 쉬워 성형가공이 어렵고 그 용도적용에 어려움이 있다. 따라서 HAp의 기계적인 단점을 보완할 수 있는 HAp/유기물질 복합소재 개발에 대한 관심이 증대되고 있다[3-4].

#### 2. 실험

PVA는 분말상태의 제품인 POVAL(DP=3500, Hydrolysis=99.3%, Unitika, Ltd., Japan)을 사용하였고, 무기화합물인 HAp는 수분산 상태로 합성된 것을 사용하였다. 수분산 상태인 HAp를 DMSO와 혼합한 후 PVA 분말을 넣어 90℃에서 2시간 동안 용해하여 DMSO/물의 중량비가 9/1이고 12 wt% HAp/PVA 혼합 방사액을 제조하였다. HAp의 함량은 PVA 대비 5, 10, 15 wt%로 제조하였다. 제조된 방사액은 탈포과정을 거친 후 습식방사기를 이용하여 직경 0.1 mm의 노즐을 통해 메탄올 용고속을 통과시켜 섬유를 제조하였다. 제조된 섬유는 DMSO를 완전히 제거하기 위하여 메탄올에 하루동안 침지시킨 후 건조하여 2~6배까지 연신하였다. 제조된 섬유시료의 특성분석을 위해 FT-IR(BIO RED사의 FTS 165), XRD(PW1700, Philips, X-ray diffractometer), TGA(TA Instruments 2050 TGA)를 측정하여 비교·분석하였다. 연신배율별 XRD 측정을 제외한 나머지는 4배 연신된 복합섬유를 사용하였다.

#### 3. 결과 및 고찰

습식방사를 이용하여 제조한 HAp/PVA 복합섬유의 HAp 함량별 FT-IR 측정결과를 Figure 1에 나타내었다. 순수 PVA 섬유에는 나타나지 않는 순수 HAp의 FT-IR 피크에 나타나는 -OH( $632\text{ cm}^{-1}$ ) 및  $\text{PO}_4$ ( $565\text{ cm}^{-1}$ ,  $1034\text{ cm}^{-1}$ ) 피크가 HAp/PVA 복합섬유에 나타 것을 알 수 있었고, HAp의 함량이 높아질수록 피크의 회절강도도 커짐을 확인할 수 있었다. Figure 2는 순수 PVA 섬유, HAp 및 HAp 함량별 복합섬유의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. PVA 섬유의 특성 피크가 HAp의 함량이 높아질수록 완화됨으로서, 무기세라믹의 함유가 높아짐으로서 PVA의 결정화도가 낮아짐을 알 수 있었다. 또한 복합섬유의 XRD 패턴에 HAp의 특성 피크가 나타나고 HAp의 함량이 높아질수록 회절강도도 커짐을 확인할 수 있었다. 그러나 순수 HAp의 특성 피크와 비교하였을 시 피크 강도가 낮게 나타났다. 이는 순수한 HAp는 완전 결정성 물질인 반면, 복합섬유에서 PVA에 비해 상대적으로 HAp의 함량비가 적고, 유기고분자인 PVA에 HAp가 묻혀 있음으로 인해 전체적인 회절강도가 낮게 나타난 것으로 판단된다. Figure 3은 10 wt% HAp를 함유하는 복합섬유의 미연신 및 2배~6배까지의 연신 배율별 XRD 패턴을 나타낸 것이다. 연신 배율이 높을수록 PVA의 특성 피크가 강하게 나타남으로서 연신으로 인해 결정

화도가 높아짐을 알 수 있었다. 반면 연신 배율이 높아질수록 HAp의 특성 피크는 완화되었다. 이는 PVA의 회절강도가 커짐으로서 상대적으로 약한 HAp의 특성피크가 묻히고 또한, 복합섬유가 연신되어 늘어나고 가늘어짐으로서 PVA에 포함되어있는 HAp 결정입자가 단위체적당 포함되는 양이 감소되어 나타난 것으로 판단된다. Figure 4는 순수한 PVA 섬유 및 HAp 함량별 복합섬유의 TGA 측정결과를 나타낸 것이다. 270 °C~400 °C에서 급격한 무게감소가 나타났다. 순수 PVA 섬유에 비해 HAp/PVA 복합섬유는 분해개시온도가 낮아졌다. 이는 HAp를 함유함으로써 PVA의 결정화도가 감소하여 나타난 것으로 판단된다. 또한 순수한 PVA 섬유에 비해 무기물질인 HAp를 함유하는 복합섬유는 분해 후 HAp 함량별로 잔량이 남았다.

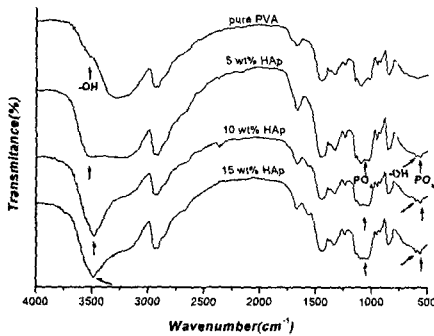


Figure 1. FT-IR spectrum of pure PVA fiber, HAp/PVA hybrid fibers with included amount of HAp.

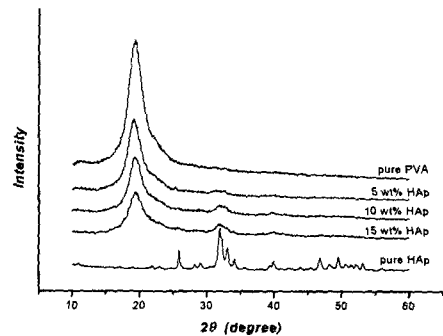


Figure 2. XRD diffraction analysis of pure HAp and PVA fiber, HAp/PVA hybrid fibers with included amount of HAp.

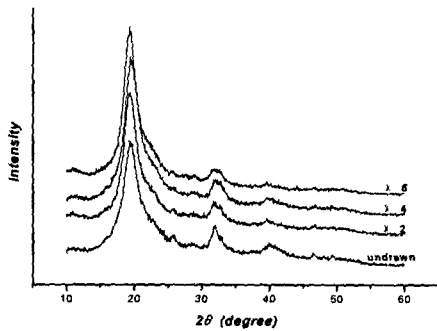


Figure 3. XRD diffraction analysis of HAp/PVA hybrid fiber included 10 wt% HAp with draw ratio.

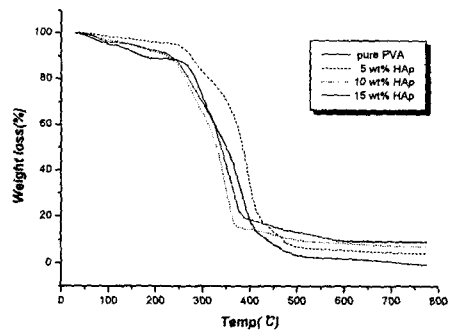


Figure 4. TGA curve of HAp/PVA hybrid fibers with included amount of HAp.

#### 4. 참고문헌

1. Wen, J.; Wilkes, G. L. *The Polymeric Materials Encyclopedia: Synthesis, Properties and Applications*; CRC Press: Boca Raton, FL, 1995.
2. I. Sakurada, in *Polyvinyl Alcohol Fibers*, M. Lewin(ed), Marcel Dekker, New York(1985).
3. A. Uchida, N. Araki, Y. Shinto, H. Yoshikawa, K. Ono, and E. Kurisaki, "The Use of Calcium Hydroxyapatite Ceramic on Bone Tumor Surgery", *J. Bone Joint Surg.*, **72-B**, 298(1990).
4. Y. S. Chong, C. Y. Choi, K. W. Lee, Y. H. Choa and P. K. Pak, *J. Korean Fiber Soc.*, **39**, 383(2002).