

칼슘 포스페이트계 세라믹을 이용한 N/P분할사 직물의 기능성 가공

김수봉·정용식·이경주*·박병기·이근원**

전북대학교 섬유공학과, *은성 코퍼레이션 기술 연구소, **산업자원부 기술표준원

1. 서론

최근 산업의 발달과 생활수준의 향상으로 쾌적한 생활환경에 대한 관심이 높아지고, 이와 관련하여 섬유 분야에서도 미생물에 대한 저항성이나 악취 등을 제거하는 섬유에 관심이 집중되고 있다. 일반적으로 합성 섬유의 항미생물 가공은 내세탁성이 우수하지 못하지만, 극세사의 경우 일반사에 비해 표면적이 커서 가공제의 흡착량이 많아져, 극세사 소재가 가지고 있는 고흡수성을 저하시키지 않으면서 항미생물성을 갖는 나일론/폴리에스테르(N/P) 복합극세사 소재에 대한 연구가 이루어지고 있다.

Calcium Hydroxyapatite($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HAp)는 생체의 뼈나 치아조직을 구성하는 칼슘 포스페이트계 세라믹으로 생체재료로의 응용이 활발히 진행되고 있다.[1] HAp는 우수한 생체친화력과 단백질 흡착능력을 가지고 있어, 합성된 HAp는 단백질과 핵산을 분리하는 크래마토그래피, 유전자 담체, 중금속을 흡착하는 필터[2]등 그 응용범위가 다양하다. 특히 HAp의 칼슘이온은 금속이온과 매우 빠르게 양이온 교환을 하여, 금속이온으로 치환된 HAp는 본래의 특성과 함께 은이온의 항균성이나 마그네슘이온의 소취성등 금속이온의 특성을 함께 발현할 수 있다.[3] 폴리우레탄(Polyurethane, PU)은 경화도, 유연성, 내마모성 등의 표면 특성을 제어하기 쉬워 고분자 코팅제로서 주목받고 있으며, 특히 수용성 폴리우레탄은 환경오염과 열 안정성, 방오성 등을 장점을 지니고 있다.[4]

따라서 본 실험은 고흡수성을 지닌 분할형 N/P 복합사 직물에 금속이온으로 치환한 HAp(MHAp)를 수용성 PU 코팅제를 이용하여 직물 표면에 가공처리 하여, 합성섬유에 항미생물성 및 소취성등 다양한 기능성을 부여하고 내세탁성을 향상시키고자 한다.

2. 실험

2.1 재료

HAp의 합성은 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Osaka Chemical Co.)와 H_3PO_4 (Samchun Pure Chemical Co.)를 별도의 정제 없이 사용하였다. 직물 시료는 분할형 N/P 복합사 멀티필라멘트사(20/80)를 사

용한 직물로 (주)은성코퍼레이션에서 생산한 제품을 사용하였으며, 가공 수지로(주)프로텍스코리아의 비이온 수용성 우레탄 수지(PROTESET NPUR)을 사용하였다.

2.2 Hydroxyapatite의 합성 및 금속이온 치환

Ca와 P가 화학양론비가 되도록 0.5 M의 수산화칼슘을 물과 혼합하여 현탁액을 만들고 기계적 교반기를 이용하여 교반하면서, 0.3 M의 인산용액을 수산화칼슘 현탁액에 3.2 ml/min의 속도로 적하시켜 침전물을 얻는다. 얻어진 침전물을 60℃의 온도에서 24시간동안 습식합성 처리하여 HAp를 제조하였다. 제조된 HAp 현탁액에 AgNO₃, Zn(NO₃)₂ · 6H₂O, Mg(NO₃)₂ · 6H₂O를 첨가한 후, 4시간동안 교반하여 양이온 치환하였다.

2.3 N/P 분할사 직물의 HAp 가공

금속이온으로 치환된 HAp와 수용성 우레탄 수지를 농도별로 혼합하여 N/P 분할사 직물을 침지한 후 80±5 %의 pickup율로 padding하고 80 °C에서 2분간 예비건조, 170 °C에서 1분간 curing하였다.

2.4 분석

합성된 HAp를 건조하고 XRD(PW1700, Philips, X-ray diffractometer)와 FTIR(FTS 165, BIO RED Co.)을 이용하여 상분석 및 결정성을 분석하였으며, EDS(energy dispersive spectroscopy)가 부착된 SEM(scanning electron microscope, JSM-6300, JEOL)을 이용하여 Ca/P 몰비와 치환율을 측정하였다. Particle analyser(Electrophoretic Light Scattering, ELS-8000, OTSUK ELECTRONECS)를 이용하여 입자 사이즈 분포를 측정하였다. 항미생물 시험은 Shake flask C.T.M. 0923 test method에 따라 시험하였고, 공시균으로는 황색포도상구균(*Staphylococcus aureus*)와 폐렴구균 (*Klebsiella pneumoniae*)을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Particle analyser를 사용하여 입자 사이즈 분포를 측정한 결과, HAp 입자의 평균 직경은 0.38 μm로 나타났다. 하지만 HAp 입자는 시간이 경과함에 따라 빠르게 응집되는 것으로 나타났다는데, 이는 HAp의 표면 전위가 매우 낮아 입자간에 전위차에 의한 반발력 보다 인력이 상대적으로 강하기 때문이라 생각된다. Table 1은 EDS를 이용하여 HAp와 금속이온으로 치환된 HAp(MHAp)의 원자 조성을 분말상태에서 측정한 것이다. 순수한 HAp의 경우 Ca/P의 몰비가 1.9로 화학양론적 몰비인 1.67보다 매우 높게 나타났다. 이는 합성중 인산용액의 손실되어 나타난 결과로 생각되며, 그에 따라 초과된 수산화칼슘이 CaO의 형태로 존재하게 된다.[5] 금속이온과 칼슘이온의 치환율은 4~5 % 정도로 나타났는데, 이는 HAp의

히드록시기가 상대적으로 적어 이온 교환과정에서 전하의 균형에 의해 칼슘이온과 만날 수 있는 금속이온의 양이 제한되기 때문이라 생각된다.[6]

Table. 1 EDS analysis of HAp and metal ions substituted HAp

Element	Atomic			
	HAp	AgHAp	MgHAp	ZnHAp
Ca	65.58	62.25	59.67	61.51
P	34.42	33.13	35.61	33.39
Metal	0.00	4.62	4.72	5.10
Total	100.00	100.00	100.00	100.00

Fig. 1은 HAp와 MHAp의 XRD 결정피크를 나타낸 것으로, HAp는 800℃에서 2시간동안 소결시켜 미반응물질을 제거하여 사용하였다. 소결과정 중에 HAp는 결정화가 이루어지는 것을 피크의 모양과 강도의 변화로 알 수 있으며, 금속이온으로 치환된 HAp의 경우 순수한 HAp의 특성 피크를 모두 나타내고 있어, 칼슘이온이 금속이온으로 치환되어도 HAp의 결정 구조를 유지하고 있음을 알 수 있다. Fig. 2는 FTIR 스펙트럼을 나타낸 것으로 HAp와 금속이온으로 치환된 HAp 모두에서 PO₄ (1100-1032, 963, 601, 565 cm⁻¹)와 OH (3571, 632 cm⁻¹)의 피크가 발견되어 합성이 이루어진 것을 확인할 수 있다. Table 2는 HAp와 은이온으로 치환된 AgHAp의 향미생물 시험을 분말상태에서 실시한 것으로, HAp 자체의 향미생물성이 매우 우수하고, 은 이온으로 치환할 경우, 은 이온 자체의 향미생물성이 더해져 더욱 우수한 성질을 나타낸다.

4. 결론

본 실험을 통하여 우수한 생체 친화력을 지니는 칼슘 포스페이트계 세라믹 HAp의 칼슘이온이 다양한 금속과 치환되고, 치환된 후에도 HAp와 유사한 결정구조를 지니고 있어 HAp의 특성과 금속이온의 특성을 모두 이용할 수 있음을 알 수 있었다. 따라서 수용성 우레탄 수지와 HAp를 현탁액 상태에서 혼합하여 N/P 분할사 직물에 가공하면, 직물 본래의 고흡수성의 저하 없이 직물에 항균성 및 소취성등 다양한 기능성을 부여할 수 있다.

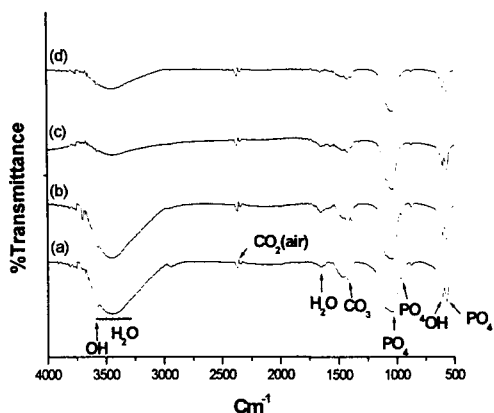


Fig. 1. FTIR spectra of the pure HAp(a), Mg(b), Ag(c), Zn(d) substituted HAp

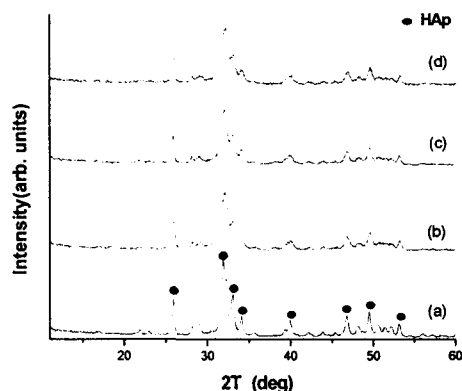


Fig. 2. XRD patterns of the pure HAp(a), Mg(b), Ag(c), Zn(d) substituted HAp

Table 2. Effect of antimicrobial activity of HAp, AgHAp

Sample	Test bacteria	Reduction of bacteria(%)
HAp	<i>S. aureus</i>	99.9
	<i>K. pneumoniae</i>	99.7
AgHAp	<i>S. aureus</i>	99.0
	<i>K. pneumoniae</i>	99.9

5. 참고 문헌

1. Larry L. Hench, June Wilson, *An Introductions to Bioceramics*, World Scientific, (1993)
2. Marina J. Gorbunoff, *Analytical Biochem.* **136**, 425-432 (1984)
3. P. Frayssinet, D. Hardy, J. S. Hanker, B. L. Giammara, *Cells Mater.* **5**, 125 (1995)
4. Szycher, M., *Handbook of Polyurethanes*, CRC Press, Boca Raton, (1999)
5. D.M. Liu, H.M. Chou, J.D. Wu, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **5**, 147 (1994)
6. D. Segal, *Chemical Synthesis of Advanced Ceramic Materials*. Cambridge University Press, Cambridge, U. K., (1989)